

# NiTe/Ni@CC//AC/CC 全固态柔性超级电容器的性能研究

钱 豪, 刘涪涪, 聂仲武, 陈曙光\*

(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**采用电镀和水热反应两步法制备了一种高柔性 NiTe/Ni@CC 超级电容器正极材料。利用 X 射线衍射、扫描电镜、能谱仪和电化学工作站对 NiTe/Ni@CC 电极进行了表征与分析。结果表明,该电极具有 CC-Ni-NiTe 的层次结构;在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时,电极的面积比电容达到 2.85 F/cm<sup>2</sup>;由该电极组装的 NiTe/Ni@CC//AC/CC 全固态柔性超级电容器在 5.57 mW/cm<sup>2</sup> 的面功率密度下可提供高达 0.50 mW·h/cm<sup>2</sup> 的面能量密度,并且在 0~90° 的 2 000 次弯曲循环后,具有 77.20% 的初始电容保持率。

**关键词:**电镀;水热反应;超级电容器;柔性;层次结构

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0108-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.023

## Study on performance of NiTe/Ni@CC//AC/CC all-solid-state flexible supercapacitor

QIAN Hao, LIU Tian-tian, NIE Zhong-wu, CHEN Shu-guang\*

(College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** A highly flexible NiTe/Ni@CC electrode material for supercapacitor is fabricated via a two-step approach including electroplating and in situ growth. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and electrochemical workstation are employed for the characterization and analysis of NiTe/Ni@CC electrode material. It is shown that the electrode material has a CC-Ni-NiTe hierarchical structure. As the current density is 5 mA·cm<sup>-2</sup>, the areal specific capacitance of the electrode reaches 2.85 F·cm<sup>-2</sup>. NiTe/Ni@CC//AC/CC all-solid-state flexible supercapacitor assembled by this electrode can provide an area energy density as high as 0.50 mWh·cm<sup>-2</sup> at an area power density of 5.57 mW·cm<sup>-2</sup>, and has a capacitance retention rate of 77.20% after 2,000 bending cycles from 0° to 90°.

**Key words:** electroplating; hydrothermal reaction; supercapacitor; flexible; hierarchical structure

高柔性的可穿戴超级电容器(SC)因其在可穿戴晶体管、可卷起屏幕、电子纸和可穿戴传感器器件等柔性电子领域的潜在应用而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。与传统 SC 相比,柔性超级电容器(FSC)具有体积小、质量轻、操作方便、柔韧性好、耐磨性好、安全性高等优点<sup>[4-7]</sup>。尽管研究人员对 FSC 进行了大量的研究<sup>[5,8-14]</sup>,但制备具有优异电化学性能和机械稳定性的高柔性、方便携带的 FSC 是一个亟待解决的问题<sup>[7,15-17]</sup>。对于 FSC 的电化学性能,电极的电化学性能和结构是关键因素<sup>[1]</sup>。因此,设计和制备具有高比容量和优异机械柔韧性的 FSC 电极仍然是一个挑战。

因此,提出了一种合成高柔性电极的简便方法。首先在碳布(CC)上电镀 Ni 层,然后在 Ni 层上水热

反应出 NiTe 活性材料,得到 NiTe/Ni@CC 电极。所制备的电极不仅继承了 CC 的高柔韧性,还改善了基底与 NiTe 活性材料的结合力,保证了电极在恒流充放电和弯曲测试过程中活性材料不会脱落。最后,利用该电极组装成 FSC 对其实际使用效能进行了评价。

## 1 试剂与仪器

碳布(CC), W0S1009 型,碳能科技股份有限公司生产;活性炭 AC, YP-80F 型,天津艾维信化工科技有限公司生产;氢氧化钾、六水合硫酸镍、六水合氯化镍,分析纯,国药集团化学试剂公司生产;聚乙烯醇、硼酸、乙醇胺,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;泡沫镍 NF,湖南科力远新能源股

收稿日期:2020-08-28;修回日期:2021-05-16

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51701022)

作者简介:钱豪(1996-),男,硕士研究生,研究方向为超级电容器,1104533817@qq.com;陈曙光(1977-),男,博士,副教授,研究方向为超级电容器正极材料,通讯联系人,csustcsg@yahoo.com。

份有限公司生产; 碲粉, 四川鑫龙碲业科技开发有限责任公司生产; 十二烷基硫酸钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

电子天平, AUY120 型, 岛津有限公司生产; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9076A 型, 上海精宏实验设备有限公司生产; 高压反应釜, KH-25ml 型, 上海科升仪器有限公司生产; 超声波清洗机, SB-5200D 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司生产; 恒温磁力搅拌器, DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 真空干燥箱, DZ-2BC11 型, 天津市泰斯特仪器有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 NiTe/Ni@CC 电极的制备

#### 2.1.1 Ni/CC 基体的制备

Ni/CC 通过电镀法制得。将 197.83 mmol  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、33.66 mmol  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.14 mmol  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$  和 129.39 mmol  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶于 200 mL 的去离子水中, 搅拌下得到镍的电镀液。通过 1 个阴极 2 个阳极的电镀方法在电镀机器上电镀镍。CC 作阴极与直流电源负极相连, 2 片作为阳极的 NF 并联与直流电源正极相连。镀液温度保持在  $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ , NF 阳极和 CC 阴极浸入镀液的深度均为 3 cm。电镀过程在电流为 1 A 下持续 90 s 后, 取出阴极, 用去离子水多次清洗后待用。

#### 2.1.2 NiTe/Ni@CC 电极的制备

通过水热反应合成 NiTe/Ni@CC 电极。将上述 Ni/CC 基体和 20 mg 碲粉加入到 25 mL 反应釜中, 并倒入 12 mL 乙醇胺和 2 mL 的 3 mol/L KOH 混合溶液, 随后密封在  $130^\circ\text{C}$  下保持 20 h, 用去离子水冲洗, 在  $80^\circ\text{C}$  的空气中干燥 12 h 后待用。

#### 2.1.3 NiTe/Ni@CC//AC/CC 全固态 FSC 的制备

首先在 60 mL 去离子水中加入 136.21 mmol PVA 和 71.29 mmol KOH, 在  $90^\circ\text{C}$  搅拌 2 h, 制备 PVA-KOH 凝胶。以  $1\text{ cm}^2$  的 NiTe/Ni@CC 为正极,  $1\text{ cm}^2$  的 AC/CC 为负极, 将 2 个电极浸入 PVA-KOH 凝胶中 0.5 h, 面对面组装并在  $50^\circ\text{C}$  真空干燥 8 h, 以固化凝胶电解质。

### 2.2 NiTe/Ni@CC 电极的表征

利用 X-射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 确定电极的晶相和种类; 利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova NanoSEM 230) 观察电极的结构和形貌; 利用元素映射 (EDS, Oxford INCA model 7421) 分析电极各个元素的位置; 利用电化学工作

站 (CHI 660E) 测定电极的性能。

### 2.3 NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 性能的测试

通过不同弯折角度和弯折次数评价 NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 的机械性能。弯折角度分别为  $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $135^\circ$  和  $180^\circ$ ; 弯折次数分别为 1 000 次和 2 000 次。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 分析

CC、Ni/CC 和 NiTe/Ni@CC 的 XRD 谱图如图 1 所示。

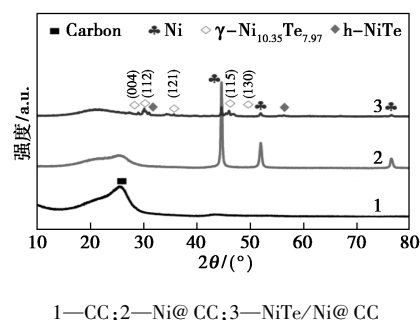
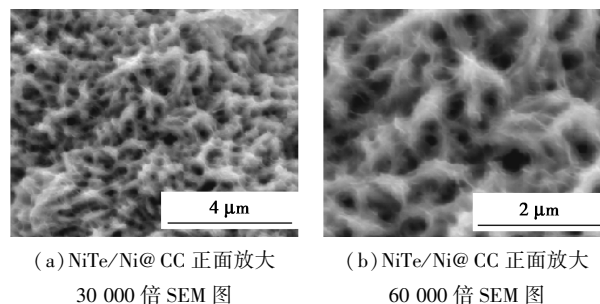


图 1 CC、Ni/CC 和 NiTe/Ni@CC 样品的 XRD

从图 1 中可以看出, 镀 Ni 后的样品在  $44.8^\circ$ 、 $52.3^\circ$  和  $76.8^\circ$  处观察到与 Ni (JCPDS NO. 04-0850) 对应的 (111)、(200) 和 (220) 晶面衍射峰。同时, CC 保持着 1 个宽的衍射峰, 在  $20 \sim 30^\circ$  之间。随着反应的进行, 在  $2\theta$  分别为  $28.9^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $35.5^\circ$ 、 $45.3^\circ$  和  $45.9^\circ$  处出现新的衍射峰, 与四方晶系  $\gamma\text{-Ni}_{10.35}\text{Te}_{7.97}$  (JCPDS NO. 19-0846) 的 (004)、(112)、(121)、(115) 和 (130) 晶面衍射峰的位置一致, 同时还出现了其他较弱的峰, 与标准卡片比较发现, 其与六方结构 NiTe (JCPDS NO. 89-2019) 一致。而且, 还保留了碳的衍射峰和降低较多的 Ni 衍射峰。通过 XRD 分析证明反应后 CC 和 Ni 的存在以及 NiTe 活性物质的生成。

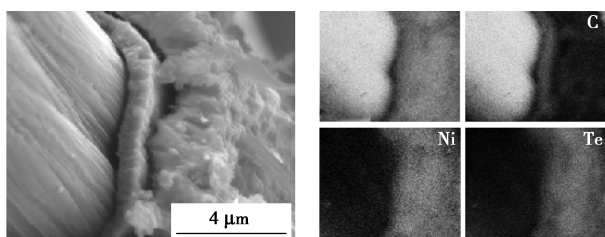
### 3.2 SEM 分析

NiTe/Ni@CC 电极正面和截面的 SEM 图如图 2 所示。



(a) NiTe/Ni@CC 正面放大 30 000 倍 SEM 图

(b) NiTe/Ni@CC 正面放大 60 000 倍 SEM 图



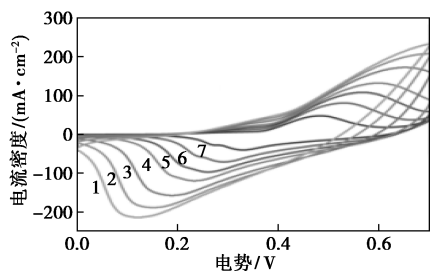
(c) NiTe/Ni@CC 截面 SEM 图  
(d) NiTe/Ni@CC 截面的元素分布图

图 2 NiTe/Ni@CC 电极正面、截面 SEM 图及其面扫元素分布图

由图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出, 样品表面呈现出一种由 NiTe 纳米薄膜构成的纳米薄膜多孔网络结构。由图 2(c) 中可以看出, NiTe/Ni@CC 电极呈层状结构, 也显示出在原位合成后 Ni 与 CC 的紧密结合。此外, 测量得出中间 Ni 层厚约 678 nm, Ni 层与 CC 很小的间隙表明了 Ni 在 CC 上的强附着力。同样, NiTe 在 Ni 层上原位生长形成的 NiTe 层厚度约为 2 μm。由图 2(d) 中可以看出, Ni、Te、C 元素的存在和位置证明 Ni 层的存在, 也证实了 NiTe 层没有向 Ni 层扩散, 按照 CC-Ni-NiTe 逐层生长, 最终形成 NiTe/Ni@CC 电极的层状结构。

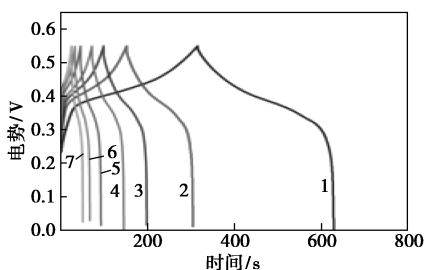
### 3.3 NiTe/Ni@CC 电极性能分析

利用电化学工作站并通过三电极体系在 6 mol/L KOH 溶液中进行循环伏安法 (CV) 和恒流充放电 (GCD) 测试, 结果如图 3 所示。



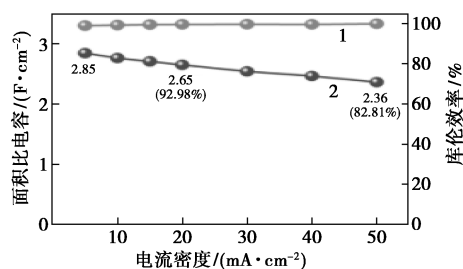
1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—15 mV/s; 4—20 mV/s;  
5—30 mV/s; 6—40 mV/s; 7—50 mV/s

(a) 不同扫速下的 CV 曲线

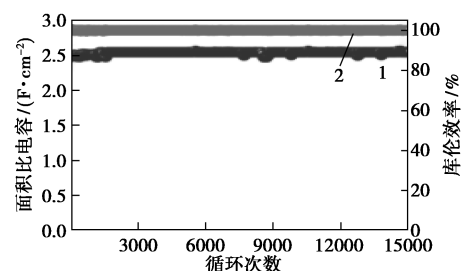


1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—15 mV/s; 4—20 mV/s;  
5—30 mV/s; 6—40 mV/s; 7—50 mV/s

(b) 不同电流密度下的 GCD 曲线



1—库伦效率; 2—面积比电容  
(c) 面积比电容和库伦效率



1—面积比电容; 2—库伦效率

(d) 15 000 次 GCD 循环对应的面积比电容和库伦效率

图 3 NiTe/Ni@CC 的 CV、GCD、比电容和循环性能图

由图 3(a) 中可以看出, 在 0~0.7 V (vs. Hg/HgO) 的电压范围内, 由于 NiTe 活性材料的 battery-like 电容特性, 在 NiTe 样品的每条 CV 曲线中都可以看到明显的氧化还原峰, 其中, 氧化峰位于 0.4~0.6 V (vs. Hg/HgO), 还原峰位于 0.15~0.35 V。该反应遵循的法拉第反应方程式为<sup>[18]</sup>:



随后, 在 0~0.55 V (vs. Hg/HgO) 的电压窗口中以 5~50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度进行 GCD 测试, 其面积比电容 ( $C_A$ ) 计算式为:

$$C_A = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times S) \quad (2)$$

其中:  $I$  为电流密度;  $\Delta t$  为放电时间;  $\Delta V$  为电压窗口;  $S$  为工作电极的面积。

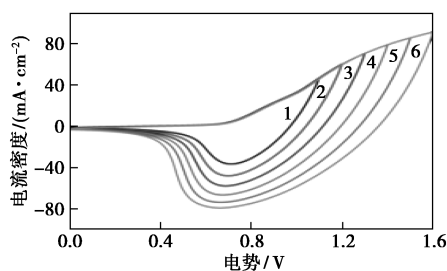
在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电极的  $C_A$  为 2.85 F/cm<sup>2</sup>; 电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电极的  $C_A$  为 2.36 F/cm<sup>2</sup> 的高值, 并在 50 mA/cm<sup>2</sup> 下显示出高的电容保持率, 约为 5 mA/cm<sup>2</sup> 的 82.81%。此外, 电流密度从 5 mA/cm<sup>2</sup> 增长到 50 mA/cm<sup>2</sup>, 库伦效率从 99.05% 增加到 100%。

在 0~0.55 V (vs. Hg/HgO) 的电压窗口内, 以 40 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度对电极进行 15 000 次 GCD 循环。随着循环的进行,  $C_A$  和库伦效率的结果如图 3(d) 所示。由图 3(d) 中可以看出, 在最初的 1 000 个循环内, 电极的  $C_A$  缓慢上升; 在 1 500 次循环后

达到其最高  $C_A$  的 100%。 $C_A$  的缓慢上升来源于离子传输通道的开放和  $\text{OH}^-$  深入材料内部提升物质利用率。1 000 次循环之后,由于电极表面纳米薄膜结构和电极层状结构稳定,使得电极的电容保持率一直维持 100%左右直至第 15 000 个循环。在此可以推测,高比电容和优异的循环稳定性与电极的结构密不可分:①电镀使得镍层和碳布之间紧密结合,在此后的反应过程中并不会脱落,提供稳定的反应基体;②NiTe 具有纤细薄片结构,使其在循环过程中体积应变更加均匀;③NiTe 纳米片相互连接形成一个多孔的纳米薄膜网络结构,充分利用了 NiTe 层的结构协同作用。

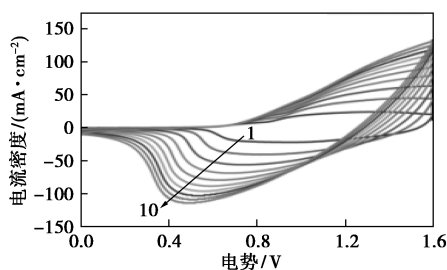
### 3.4 NiTe/Ni@CC//AC/CC 全固态 FSC 电化学性能和机械性能分析

NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 的电压窗口图、扫速图、GCD 图和 Ragon 图如图 4 所示。



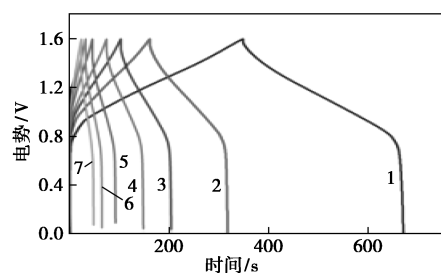
1—0~1.1 V; 2—0~1.2 V; 3—0~1.3 V; 4—0~1.4 V;  
5—0~1.5 V; 6—0~1.5 V

(a) 不同电压窗口 CV 图



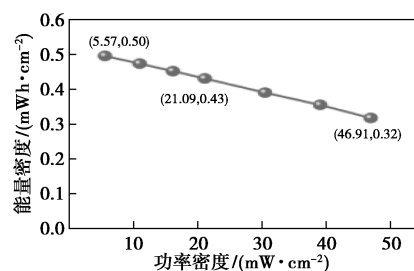
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s;  
6—60 mV/s; 7—70 mV/s; 8—80 mV/s; 9—90 mV/s; 10—100 mV/s

(b) 不同扫速 CV 图



1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—15 mV/s; 4—20 mV/s; 5—30 mV/s;  
6—40 mV/s; 7—50 mV/s

(c) 不同电流密度下 GCD 图



(d) FSC 的 Ragon 图

图 4 NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 的电压窗口图、扫速图、GCD 图和 Ragon 图

从图 4(a) 中可以看出, CV 曲线在电压上升到 1.6 V 时仍未出现极化现象,说明可以将器件的电压窗口拓宽至 0~1.6 V,进而存储更多的能量。由图 4(b) 可以看出,随着扫速的增加, CV 曲线没有明显畸变,说明该器件具有快速的电子和离子传输能力。该器件在 5~50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度以及 0~1.6 V 的电压窗口下进行 GCD 测试,其结果如图 4(c) 所示。图 4(c) 中近似对称的 GCD 曲线表明,该装置具有较高的库伦效率和较好的可逆性。该器件的能量密度 ( $E_A$ ) 和功率密度 ( $P_A$ ) 的计算式为:

$$E_A = \left( \int V \times Idt \right) / S \quad (3)$$

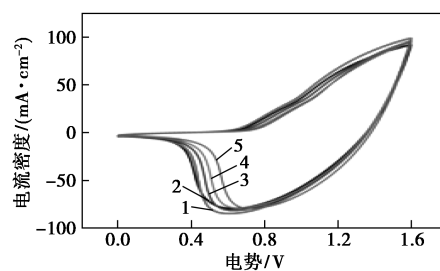
$$P_A = E_A / \Delta t \quad (4)$$

其中:  $I$  为电流密度;  $t$  为放电时间;  $V$  为电压窗口;  $S$  为工作电极的面积。

由图 4(d) 中可以看出,在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时,  $E_A$  可达 0.50 mW·h/cm<sup>2</sup>,且  $P_A$  也达到了 5.57 mW/cm<sup>2</sup>; 电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup> 时,  $P_A$  高达 46.91 mW/cm<sup>2</sup>,  $E_A$  仍然达到 0.32 mW·h/cm<sup>2</sup>。

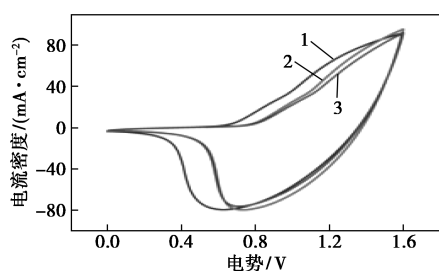
NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 弯曲测试和长循环测试结果如图 5 所示。

由图 5(a) 中可以看出,在 50 mV/s 扫速下,对 FSC 进行 45°、90°、135° 和 180° 弯曲后的 CV 测试,其面积分别是原始 0° 的 93.60%、91.88%、86.77% 和 85.37%。证明该器件在不同的弯曲角度下有着优秀的性能保持能力。由图 5(b) 中可以看出,该器件

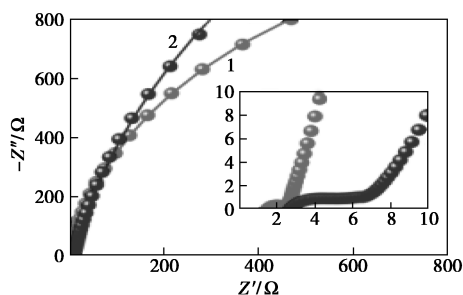


1—0°; 2—45°; 3—90°; 4—135°; 5—180°

(a) 不同弯曲角度 CV 曲线

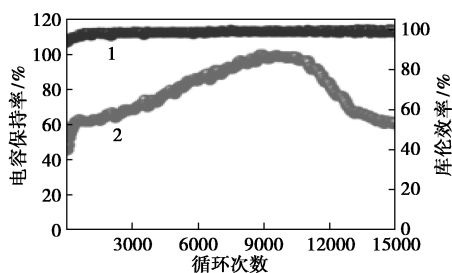


1—弯折之前;2—1 000 次弯折后;3—2 000 次弯折后  
(b) 弯曲之前、1 000 次和 2 000 次的 CV 曲线



1—循环前;2—15 000 次 GCD 循环后

(c) FSC 15 000 GCD 循环前后的 Nyquist 图



1—库伦效率;2—电容保持率

(d) FSC 15 000 GCD 循环对应的电容保持率和库伦效率

图 5 NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 弯曲测试和长循环测试结果

在 0~90° 的 1 000 次和 2 000 次弯曲后仍能分别保持着 81.32% 和 77.20% 的原始面积占比。测试结果表明该器件在可穿戴柔性器件中有着很大的应用潜力。

由图 5(c) 可以看出, Nyquist 图由 1 个半圆(高频区域)和 1 条直线(低频区域)组成。通过拟合, 该器件的等效串联电阻( $R_s$ )为  $1.01\Omega$ , 法拉第电荷转移电阻( $R_{CT}$ )为  $1.56\Omega$ , 而 15 000 次 GCD 循环后  $R_s$  为  $2.51\Omega$ ,  $R_{CT}$  为  $5.74\Omega$ <sup>[1]</sup>。表明该器件具有良好的电导率和高效电化学反应能力。此外, 在  $20\text{ mA/cm}^2$  的电流密度下进行 15 000 次 GCD 循环, 以此评估了器件的循环稳定性。由图 5(d) 中可以看出, 在约 10 000 次循环后达到 100% 面积比电容保持率, 在 15 000 次循环后仍能保持 63.26%, 并且整个循环的库伦效率超过 93.4%。结果证明该器件具有良好的循环稳定性。

## 4 结论

XRD 和 SEM 分析结果表明, 通过简单的电镀和水热反应, 成功构建了层次结构 NiTe/Ni@CC 电极。这种稳定的结构能提供电极长久的循环稳定性和良好的机械柔韧性, 也确保了由此装配的 NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 具有高能量密度 ( $0.50\text{ mW}\cdot\text{h/cm}^2$ )、优异的循环稳定性 (15 000 次 GCD 循环后电容保持率为 63.26%) 和突出的抗弯折能力 (在不同弯曲角度下性能基本不变)。表明 NiTe/Ni@CC//AC/CC FSC 在高性能可穿戴电子领域有着广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Balamurugan J, Li C, Aravindan V, *et al.* Hierarchical Ni-Mo-S and Ni-Fe-S nanosheets with ultrahigh energy density for flexible all-solid-state supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(35): 1803287.
- [2] Zhou Y, Wang X, Acauan L, *et al.* Ultrahigh-areal-capacitance flexible supercapacitor electrodes enabled by conformal P3MT on horizontally aligned carbon-nanotube arrays [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1901916.
- [3] Choi Y J, Jung D S, Han J H, *et al.* Nanofiber cellulose-incorporated nanomesh graphene-carbon nanotube buckypaper and ionic liquid-based solid polymer electrolyte for flexible supercapacitors [J]. *Energy Technology*, 2019, 7(5): 1900014.
- [4] Lu X, Yu M, Wang G, *et al.* Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2160-2181.
- [5] Zhang X, Wang L, Peng J, *et al.* A flexible ionic liquid gelled PVA-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> polymer electrolyte for semi-solid-state supercapacitors [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(15): 1500267.
- [6] Zhao Y, He X, Chen R, *et al.* A flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors based on hierarchical carbon cloth@CoMoO<sub>4</sub>@NiCo layered double hydroxide core-shell heterostructures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 29-38.
- [7] Chodankar N R, Dubal D P, Gund G S, *et al.* Bendable all-solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films [J]. *Energy Technology*, 2015, 3(6): 625-631.
- [8] Wang S, Sun C, Shao Y, *et al.* Self-supporting gan nanowires/graphite paper: Novel high-performance flexible supercapacitor electrodes [J]. *Small*, 2017, 13(8): 1603330.
- [9] Zhou H, Lu Y, Wu F, *et al.* MnO<sub>2</sub> nanorods/MXene/CC composite electrode for flexible supercapacitors with enhanced electrochemical performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 802: 259-268.

(下转第 117 页)

加,表明在吸附材料上已成功吸附了单宁,双重直观的证据共同证实了改性PP无纺布材料对单宁的吸附作用。

因此,通过静电自组装/叠氮法技术能够成功将明胶分子固定于PP无纺布的表面制备得到一种新型吸附材料,并证实其对植物多酚单宁有较好的吸附作用,改性后的吸附材料对单宁的最佳吸附量 $Q_T$ 为82.05 mg/g。与传统的单宁脱除工艺相比,该工艺方法符合食品加工领域的绿色、环保要求,且脱除效率高,所用的原料价廉易得,在一定程度上减少了经济成本,在未来的单宁吸附材料领域内,有望发展为一种适用于各类食品控制单宁含量的有效方法。

### 参考文献

- [1] Shirmohammadli Y, Efhamisisi D, Pizzi A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 126: 316–332.
- [2] 任雪峰, 齐亚娥, 吴冬青, 等. 牛蒡叶单宁提取工艺及大孔树脂吸附性能的研究 [J]. *河西学院学报*, 2018, 34(2): 29–40.
- [3] Shimozu Y, Hirai T, Hatano T. A trimeric hydrolysable tannin with dehydrodigalloyl and valoneoyl groups as linking units, and accompanying dimeric hydrolysable tannins from *Coriaria japonica* [J]. *Phytochemistry*, 2018, 151: 110–118.
- [4] Chen H, Xing X, Tan H, *et al.* Covalently antibacterial alginate-chitosan hydrogel dressing integrated gelatin microspheres containing tetracycline hydrochloride for wound healing [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 70(1): 287–295.
- [5] Mohamad N A, Mustafa S, El Sheikh A F, *et al.* Modification of gelatin-DNA interaction for optimised DNA extraction from gelatin and gelatin capsule [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(7): 2344–2351.
- [6] Liu J B, Ding Y S, Zhang Y, *et al.* Anti-inflammatory hydrolyzable tannins from *Myricaria bracteata* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78: 1015–1025.
- [7] 沈博. UV 辐照辅助下聚合物固载引发剂的合成与应用研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [8] Maha Ibrahim. Preparation of cellulose and cellulose derivative azo compounds [J]. *Cellulose* 9, 2002, 9(3–4): 337–349.
- [9] 孙剑, 黄建, 王晓琳. 聚乙二醇重氮树脂在聚乙烯醇膜材料表面的自组装及亲水性 [J]. *南京工业大学学报*, 2007, 29(2): 1–5.
- [10] Hasine Kasgöz, Saadet Özgümüş, Murat Orbay. Preparation of modified poly-acrylamide hydrogels and application in removal of Cu (II) ion [J]. *Polymer*, 2001, 42(18): 7497–7502.
- [11] 寿王鸽. 基于亚胺参与的有机合成新反应和新方法研究 [D]. 杭州: 浙江大学理学院, 2007.
- [12] Bhuvanesh G, Christopher P, Isabelle B, *et al.* Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly (ethylene terephthalate) films: Characterization and human smooth muscle cell growth on grafted films [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(3): 863–871.
- [13] Li J J, Dou Y, Yang J, *et al.* Surface characterization and biocompatibility of micro- and nano-hydroxyapatite/chitosan-gelatin network films [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29(4): 1207–1215.
- [14] Muyonga J H, Cole C G B, Duodu K G. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*) [J]. *Food Chemistry*, 2004, 86(3): 325–332.
- [15] Sclavons M, Laurent M, Devaux J, *et al.* Maleic anhydride-grafted polypropylene: FT-IR study of a model polymer grafted by ene-reaction [J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8062–8067. ■
- .....
- (上接第 112 页)
- [10] Hong W L, Lin L Y. Design of nickel cobalt oxide and nickel cobalt oxide@nickel molybdenum oxide battery-type materials for flexible solid-state battery supercapacitor hybrids [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 435: 226797.
- [11] Cherusseri J, Sambath Kumar K, Pandey D, *et al.* Vertically aligned graphene-carbon fiber hybrid electrodes with superlong cycling stability for flexible supercapacitors [J]. *Small*, 2019, 15(44): 1902606.
- [12] Zhang N, Li Y, Xu J, *et al.* High-performance flexible solid-state asymmetric supercapacitors based on bimetallic transition metal phosphide nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10612–10621.
- [13] Hyeon S E, Seo J Y, Bae J W, *et al.* Faradaic reaction of dual-redox additive in zwitterionic gel electrolyte boosts the performance of flexible supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 672–681.
- [14] Shen J, Wang Q, Zhang K, *et al.* Flexible carbon cloth based solid-state supercapacitor from hierarchical holothurian-morphological NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiMoO<sub>4</sub>/PANI [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134578.
- [15] Sami S K, Siddiqui S, Shrivastava S, *et al.* The pine-needle-inspired structure of zinc oxide nanorods grown on electrospun nanofibers for high-performance flexible supercapacitors [J]. *Small*, 2017, 13(46): 1702142.
- [16] Pan Z, Yang J, Zhang Q, *et al.* All-solid-state fiber supercapacitors with ultrahigh volumetric energy density and outstanding flexibility [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1802753.
- [17] Chen Z, Zheng L, Zhu T, *et al.* All-solid-state flexible asymmetric supercapacitors fabricated by the binder-free hydrophilic carbon cloth@MnO<sub>2</sub> and hydrophilic carbon cloth@polypyrrole electrodes [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(3): 1800721.
- [18] Manikandan M, Subramani K, Sathish M, *et al.* NiTe nanorods as electrode material for high performance supercapacitor applications [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(31): 9034–9040. ■