



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105355450 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510990574. 2

H01G 11/40(2013. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 25

H01G 11/86(2013. 01)

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大
直街 92 号

(72) 发明人 黄玉东 马丽娜 刘荣 刘丽
王芳 黎俊

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 侯静

(51) Int. Cl.

H01G 11/22(2013. 01)

H01G 11/32(2013. 01)

H01G 11/34(2013. 01)

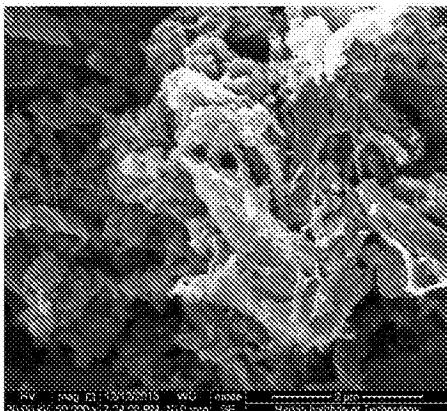
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤
维素膜材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤
维素膜材料的制备方法及其应用,本发明涉及一
种膜材料的制备方法及其应用,本发明是要解决
现有方法制备柔性电极材料的不具备良好的稳
定性、循环性能及力学性能的问题,方法为:制备
细菌纤维素浆料;制备细菌纤维素石墨烯复合材
料,制备聚吡咯包覆细菌纤维素石墨烯复合材料,
高温碳化制备氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合
材料,制备氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯分散液,
将细菌纤维素浆料真空抽滤成膜,然后加入分散
液继续抽滤成膜,真空干燥,即完成;本发明对设
备腐蚀低、成本低、可规模化生产,膜材料循环性
能及力学性能好,制备成对称性超级电容器具有
很好的电容性。本发明属于纳米材料技术领域。



1. 一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法，其特征在于该方法按以下步骤进行：

一、将细菌纤维素浸泡在去离子水中超声洗涤，然后均匀分散在去离子水中，再转移到匀浆机中高速搅拌，得到细菌纤维素浆料；将氧化石墨烯超声分散在去离子水中，得到石墨烯分散液；向细菌纤维素浆料中加入石墨烯分散液，边加边搅拌，得到混合液 A；

二、取吡咯单体分散在去离子水中，搅拌使其分散均匀，将混合液 A 加入到吡咯分散液中，边加边搅拌，得到混合液 B；

三、将氧化剂溶解在去离子水中，得到氧化剂溶液；将氧化剂溶液滴加到混合液 B 中，原位氧化聚合生成聚吡咯包覆细菌纤维素石墨烯复合材料，过滤，将固相物冷冻干燥，制得前驱体；将前驱体至于管式炉中高温裂解碳化，获得氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料；将氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料和表面活性剂超声分散在去离子水中，得到分散液 C；

四、将细菌纤维素浸泡在去离子水中超声洗涤，然后均匀分散在去离子水中，再转移到匀浆机高速搅拌，得到基底用细菌纤维素浆料，将基底用细菌纤维素浆料真空抽滤成膜，然后加入分散液 C 继续抽滤成膜，再置于真空干燥箱中进行干燥，制成氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料；

其中所述的氧化剂为过硫酸铵；步骤三中氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料中氮掺杂碳纤维与氮掺杂石墨烯的质量比为 (2 ~ 20) : 1；吡咯单体与氧化剂的摩尔比为 (0.2 ~ 6) : 1；步骤四制得的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料中氮掺杂碳纤维和氮掺杂石墨烯的总质量与细菌纤维素的质量比为 (0.1 ~ 1) : 1。

2. 根据权利要求 1 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料，其特征在于所述的超声的频率为超声功率是 1000W，频率是 30KHz。

3. 根据权利要求 1 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料，其特征在于步骤一和步骤四所述的超声洗涤的条件为超声时间 1 ~ 10h。

4. 根据权利要求 1 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料，其特征在于步骤三所述的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料与表面活性剂的质量比为 1 : (0.2 ~ 5)。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料，其特征在于所述的表面活性剂为十二烷基硫酸钠。

6. 根据权利要求 1 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料，其特征在于步骤三所述的所述的高温裂解碳化是在温度为 600 ~ 900℃ 条件下裂解 1 ~ 4h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料，其特征在于步骤四所述的高速搅拌的速度为 8000 ~ 15000r/min，搅拌时间 3 ~ 30min。

8. 如权利要求 1 所述的制备方法得到的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的应用，其特征在于该膜材料应用于超级电容器中。

9. 根据权利要求 8 所述的一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的应用，其特征在于该膜材料作为负极材料应用于超级电容器中或者以两片该膜材料组装成对称性超级电容器。

一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 超级电容器结合了电池与传统电介质电容器的优势，其能量密度和功率密度填补了电池和传统电介质电容器之间的空白。碳材料作为超级电容器的电极材料具有良好的循环性能、高的稳定性，在碳材料中掺杂氮、磷、氧、硫等杂原子可以有效的改善碳材料的电化学性能和材料表面性能。

[0003] 随着柔性、可弯曲电子器件的发展，开发具有弯折稳定性的柔性电极材料已成为目前储能领域研究的重要方向。但现有柔性电极材料制备工艺复杂、成本高，不具备良好的稳定性、循环性能及力学性能。因此，采用一个低成本、有效、简单、环保、适用于规模化生产的制备方法制备高性能的柔性电极材料尤其重要。

发明内容

[0004] 本发明是要解决现有方法制备柔性电极材料的不具备良好的稳定性、循环性能及力学性能的问题，提供一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法及其应用。

[0005] 本发明一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法按以下步骤进行：

[0006] 一、将细菌纤维素浸泡在去离子水中超声洗涤，然后均匀分散在去离子水中，再转移到匀浆机中高速搅拌，得到细菌纤维素浆料；将氧化石墨烯超声分散在去离子水中，得到石墨烯分散液；向细菌纤维素浆料中加入石墨烯分散液，边加边搅拌，得到混合液A；

[0007] 二、取吡咯单体分散在去离子水中，搅拌使其分散均匀，将混合液A加入到吡咯分散液中，边加边搅拌，得到混合液B；

[0008] 三、将氧化剂溶解在去离子水中，得到氧化剂溶液；将氧化剂溶液滴加到混合液B中，原位氧化聚合生成聚吡咯包覆细菌纤维素石墨烯复合材料，过滤，将固相物冷冻干燥，制得前驱体；将前驱体至于管式炉中高温裂解碳化，获得氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料；将氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料和表面活性剂超声分散在去离子水中，得到分散液C；

[0009] 四、将细菌纤维素浸泡在去离子水中超声洗涤，然后均匀分散在去离子水中，再转移到匀浆机高速搅拌，得到基底用细菌纤维素浆料，将基底用细菌纤维素浆料真空抽滤成膜，然后加入分散液C继续抽滤成膜，再置于真空干燥箱中进行干燥，制成氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料；

[0010] 其中所述的氧化剂为过硫酸铵；步骤三中氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料

中氮掺杂碳纤维与氮掺杂石墨烯的质量比为(2~20):1;吡咯单体与氧化剂的摩尔比为(0.2~6):1;步骤四制得的氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料中氮掺杂碳纤维和氮掺杂石墨烯的总质量与细菌纤维素的质量比为(0.1~1):1。

[0011] 细菌纤维素是通过微生物的发酵获得的,资源丰富、环境友好,其具有超精细网状结构、高持水性能和良好的生物降解性,在食品工业,纳米材料,生物传感器,光电器件等领域得到了应用。细菌纤维素的多孔结构及含有大量的羟基,可以有效的与吡咯单体形成氢键,制备均匀的原位聚合的包覆纤维材料。同时细菌纤维素具有高结晶度、高纯度、高机械强度。

[0012] 石墨烯具有大的比表面积和非常高的导电性,从而成为电容器较有前景的电极材料。

[0013] 本发明氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料的应用是指应用于超级电容器中。

[0014] 本发明的有益效果:

[0015] 1、细菌纤维素资源丰富、成本低廉,利用其微观结构可直接碳化制备掺杂碳纤维,利用氧化石墨烯较好分散性,负载在细菌纤维素上,高温使得氧化石墨烯转化为还原石墨烯,同时完成了一步制备氮掺杂的碳纤维石墨烯。细菌纤维素具有优异的力学特性,杨氏模量可达10Mpa,经热压处理后,杨氏模量可达30Mpa,以此为柔性基底负载活性物质,制得的掺杂碳纤维石墨烯/细菌纤维素柔性电极材料力学性能优异,可制备成超级电容器用自支撑柔性电极;

[0016] 2、纯碳材料亲水性较差的缺点限制了其在超级电容器中的应用。在碳纳米材料中掺杂N杂原子可以明显的改变材料的表面结构、增强其亲水性、调变其孔道结构、改善材料的电子传输速率,显著增加电容特性。同时碳纤维引入杂原子之后,可以更好的与膜材料形成氢键,循环性能增加;应用氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料制成超级电容器后,循环20000后,比容量没有下降,循环性能优异。

[0017] 3、制备工艺简单,可规模化生产;

[0018] 4、直接用做超级电容器电极具有很好的电容性。

附图说明

[0019] 图1为实施例1所获得的氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料的扫描电镜照片;

[0020] 图2为实施例1所获得的以氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料制备的工作电极在6M氢氧化钾电解液中的不同扫描速度下的循环伏安曲线;其中a为20mV/s,b为50mV/s,c为100mV/s;

[0021] 图3为实施例1所获得的以氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料制备的工作电极,组装成对称性超级电容器在6M氢氧化钾电解液中的不同扫描速度下的循环伏安曲线;其中a为20mV/s,b为50mV/s,c为100mV/s;

[0022] 图4为实施例1制得的氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料的弯曲性能测试图;

[0023] 图5为实施例2所获得的以氮掺杂碳纤维/氮掺杂石墨烯/细菌纤维素膜材料制

备的工作电极在 6M 氢氧化钾电解液中的不同扫描速度下的循环伏安曲线 ; 其中 a 为 20mV/s, b 为 50mV/s, c 为 100mV/s ;

[0024] 图 6 为实施例 2 所获得的以氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料制备的工作电极, 组装成对称性超级电容器在 6M 氢氧化钾电解液中的不同扫描速度下的循环伏安曲线 ; 其中 a 为 20mV/s, b 为 50mV/s, c 为 100mV/s。

具体实施方式

[0025] 具体实施方式一 : 本实施方式一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法按以下步骤进行 :

[0026] 一、将细菌纤维素浸泡在去离子水中超声洗涤, 然后均匀分散在去离子水中, 再转移到匀浆机中高速搅拌, 得到细菌纤维素浆料 ; 将氧化石墨烯超声分散在去离子水中, 得到石墨烯分散液 ; 向细菌纤维素浆料中加入石墨烯分散液, 边加边搅拌, 得到混合液 A ;

[0027] 二、取吡咯单体分散在去离子水中, 搅拌使其分散均匀, 将混合液 A 加入到吡咯分散液中, 边加边搅拌, 得到混合液 B ;

[0028] 三、将氧化剂溶解在去离子水中, 得到氧化剂溶液 ; 将氧化剂溶液滴加到混合液 B 中, 原位氧化聚合生成聚吡咯包覆细菌纤维素石墨烯复合材料, 过滤, 将固相物冷冻干燥, 制得前驱体 ; 将前驱体至于管式炉中高温裂解碳化, 获得氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料 ; 将氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料和表面活性剂超声分散在去离子水中, 得到分散液 C ;

[0029] 四、将细菌纤维素浸泡在去离子水中超声洗涤, 然后均匀分散在去离子水中, 再转移到匀浆机高速搅拌, 得到基底用细菌纤维素浆料, 将基底用细菌纤维素浆料真空抽滤成膜, 然后加入分散液 C 继续抽滤成膜, 再置于真空干燥箱中进行干燥, 制成氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料 ;

[0030] 其中所述的氧化剂为过硫酸铵 ; 步骤三中氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料中氮掺杂碳纤维与氮掺杂石墨烯的质量比为 (2 ~ 20) : 1 ; 吡咯单体与氧化剂的摩尔比为 (0.2 ~ 6) : 1 ; 步骤四制得的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料中氮掺杂碳纤维和氮掺杂石墨烯的总质量与细菌纤维素的质量比为 (0.1 ~ 1) : 1 。

[0031] 本实施方式步骤一和步骤四所述的细菌纤维素为细菌纤维素粒状料。

[0032] 细菌纤维素是通过微生物的发酵获得的, 资源丰富、环境友好, 其具有超精细网状结构、高持水性能和良好的生物降解性, 在食品工业, 纳米材料, 生物传感器, 光电器件等领域得到了应用。细菌纤维素的多孔结构及含有大量的羟基, 可以有效的与吡咯单体形成氢键, 制备均匀的原位聚合的包覆纤维材料。同时细菌纤维素具有高结晶度、高纯度、高机械强度。

[0033] 石墨烯具有大的比表面积和非常高的导电性, 从而成为电容器较有前景的电极材料。

[0034] 本实施方式的有益效果 :

[0035] 1、细菌纤维素资源丰富、成本低廉, 利用其微观结构可直接碳化制备掺杂碳纤维, 利用氧化石墨烯较好分散性, 负载在细菌纤维素上, 高温使得氧化石墨烯转化为还原石墨烯, 同时完成了一步制备氮掺杂的碳纤维石墨烯。细菌纤维素具有优异的力学特性, 杨氏模

量可达 10Mpa, 经热压处理后, 杨氏模量可达 30Mpa, 以此为柔性基底负载活性物质, 制得的掺杂碳纤维石墨烯 / 细菌纤维素柔性电极材料力学性能优异, 可制备成超级电容器用自支撑柔性电极;

[0036] 2、纯碳材料亲水性较差的缺点限制了其在超级电容器中的应用。在碳纳米材料中掺杂 N 杂原子可以明显的改变材料的表面结构、增强其亲水性、调变其孔道结构、改善材料的电子传输速率, 显著增加电容特性。同时碳纤维引入杂原子之后, 可以更好的与膜材料形成氢键, 循环性能增加; 应用氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料制成超级电容器后, 循环 20000 后, 比容量没有下降, 循环性能优异。

[0037] 3、制备工艺简单, 可规模化生产;

[0038] 4、直接用做超级电容器电极具有很好的电容性。

[0039] 具体实施方式二: 本实施方式与具体实施方式一不同的是: 所述的超声的功率是 1000w, 频率是 30KHz。其它与具体实施方式一相同。

[0040] 具体实施方式三: 本实施方式与具体实施方式一或二不同的是: 步骤一和步骤四所述的超声洗涤的条件为超声时间 1 ~ 10h。其它与具体实施方式一或二相同。

[0041] 具体实施方式四: 本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是: 步骤三所述的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料与表面活性剂的质量比为 1:(0.2 ~ 5)。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0042] 具体实施方式五: 本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是: 所述的表面活性剂为十二烷基硫酸钠。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0043] 具体实施方式六: 本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是: 步骤三所述的所述的高温裂解碳化是在温度为 600 ~ 900℃ 条件下裂解 1 ~ 4h。其它与具体实施方式一至五五一相同。

[0044] 具体实施方式八: 本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是: 步骤四所述的高速搅拌的速度为 8000 ~ 15000r/min, 搅拌时间 3 ~ 30min。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0045] 具体实施方式九: 本实施方式氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的应用是指应用于超级电容器中。

[0046] 具体实施方式十: 本实施方式与具体实施方式九不同的是: 该膜材料作为负极材料应用于超级电容器中或者以两片该膜材料组装成对称性超级电容器。其它与具体实施方式九相同。

[0047] 通过以下实施例验证本发明的有益效果:

[0048] 实施例 1: 本实施例一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法按以下步骤进行:

[0049] 一、将 20g 市售细菌纤维素粒状料浸泡在去离子水中超声洗涤 5h, 然后均匀分散在去离子水中, 再转移到匀浆机中以 12000r/min 的速度搅拌 10min, 得到细菌纤维素浆料; 将 20mg 氧化石墨烯超声分散在去离子水中, 得到石墨烯分散液; 向细菌纤维素浆料中加入石墨烯分散液, 边加边搅拌, 得到混合液 A;

[0050] 二、取 0.5mL 吡咯单体分散在去离子水中, 搅拌使其分散均匀, 将混合液 A 加入到吡咯分散液中, 边加边搅拌, 得到混合液 B;

[0051] 三、将 1.68g 过硫酸铵溶解在去离子水中, 得到过硫酸铵溶液; 将过硫酸铵溶液滴加到混合液 B 中, 原位氧化聚合生成聚吡咯包覆细菌纤维素石墨烯复合材料, 过滤, 将固相物冷冻干燥 6h, 制得前驱体; 将前驱体至于管式炉中在 900℃ 裂解碳化 2h, 获得氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料; 取 0.04g 氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料和 0.02g 十二烷基硫酸钠超声分散在去离子水中, 得到分散液 C;

[0052] 四、将 5g 市售细菌纤维素粒状料浸泡在去离子水中超声洗涤 5h, 然后均匀分散在去离子水中, 再转移到匀浆机中以 12000r/min 的速度搅拌 10min, 得到基底用细菌纤维素浆料, 将基底用细菌纤维素浆料真空抽滤成膜, 然后加入分散液 C 继续抽滤成膜, 再置于真空干燥箱中进行干燥, 制成氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料;

[0053] 经过步骤四真空抽滤和真空干燥后得到的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料中细菌纤维素基底的质量为 150mg。

[0054] 将制得的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料裁剪成 2cm×1.5cm 长方形, 1、直接用作超级电容器工作电极, 铂片作为对电极, 以汞 / 氧化汞电极为参比电极, 测试自支撑柔性膜电极材料的电容特性。测试样品标记为 N-CNF-1。2、将两片 2cm×1.5cm 长方形氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料组装成对称性超级电容器, 测试可弯曲超级电容器的电容特性。测试样品标记为 D-N-CNF-1。

[0055] 对本实施例所获得的膜材料进行测试。由图 1 可以看出氮掺杂碳纤维与石墨烯紧密结合, 并均匀分散。图 2 中显示出不同扫速的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的扫描电位窗口为 -0.8 ~ 0.2V。随着扫描速度的增加, CV 曲线均具有准矩形的形状, 显示了较好的倍率性能。图 3 中显示出对称性超级电容器不同扫速的电位窗口为 0 ~ 1V。

[0056] 对比实施例 : 细菌纤维素 / 活性碳纤维 / 石墨烯膜材料的制备方法如下 :

[0057] 一、将细菌纤维素剪切成块浸泡在去离子水中超声洗涤 10h, 且每一小时更换去离子水, 液氮冷冻后转移到冷冻干燥机干燥 20h, 获得备用细菌纤维素;

[0058] 二、将备用细菌纤维素置于瓷舟中, 然后放入管式炉; 向管式炉中通入氮气除氧气 6h, 并作为保护气, 首先将管式炉以 4℃ /min 的速率升温至 270℃, 之后 0.3℃ /min 的速率升温至 390℃, 然后以 4℃ /min 的速率升温至 900℃, 保持 2h; 再以 5℃ /min 的速率降温至 400℃, 最后再自然降至室温, 即得活性碳纤维, 然后向 50mg 活性碳纤维中加入 15mg 十二烷基硫酸钠, 再分散在去离子水中, 得到活性碳纤维分散液;

[0059] 三、将 10g 细菌纤维素剪切成块后浸泡在去离子水中超声洗涤 10h, 且每一小时更换去离子水, 然后置于去离子水中, 搅拌使其分散均匀, 再转移到匀浆机中以 12000r/min 的速度, 搅拌 5min, 得到细菌纤维素浆料;

[0060] 四、向 10mg 酸化的石墨烯中加入 10mg 十二烷基硫酸钠, 然后分散在去离子水中, 得到石墨烯分散液; 将石墨烯分散液加入到活性碳纤维分散液中, 搅拌使石墨烯和活性碳纤维分散均匀, 得到复合材料分散液;

[0061] 五、将步骤三的细菌纤维素浆料真空抽滤成膜, 然后加入复合材料分散液继续抽滤成膜, 再放入真空干燥箱中进行干燥, 制成细菌纤维素 / 活性碳纤维 / 石墨烯膜材料。

[0062] 经过真空抽滤和真空干燥后细菌纤维素 / 活性碳纤维 / 石墨烯膜材料中细菌纤维素的质量为 300mg。

[0063] 将获得的细菌纤维素 / 活性碳纤维 / 石墨烯膜材料裁剪成 $1.5\text{cm} \times 2\text{cm}$ 长方形，直接用作超级电容器工作电极，铂片作为对电极，以汞 / 氧化汞电极为参比电极，测试自支撑柔性膜材电极材料的电容特性。测试样品标记为 BC-ACF-CN-1。

[0064] 对 N-CNF-1 和 BC-ACF-CN-1 的循环性能进行测试，1、N-CNF-1 膜材料具有更好的倍率性能，这是因为石墨烯细菌纤维素与吡咯原位聚合，使得氮掺杂碳纤维石墨烯分散更加均匀。2、NP-CNF-1 的碳纤维掺杂引入杂原子，使得材料与细菌纤维素基底形成氢键，结合力更好，具有更佳的循环性能，循环 20000 圈后比容量没变化。而 BC-ACF-CN-1 循环 10000 圈后电解液有颜色变化，比电容有少量的下降，而说明本实施例制备的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料具有优异的循环性能。3、N-CNF-1 中使用细菌纤维素量减少了一半，得到更薄的底膜。4、N-CNF-1 具有更高的比电容，对材料进行循环伏安测试，在 20mV/s 扫描速度时，比电容量提高了 11%，由 171 到 190。

[0065] 实施例 2：本实施例一种氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的制备方法按以下步骤进行：

[0066] 一、将 20g 市售细菌纤维素粒状料浸泡在去离子水中超声洗涤 5h，然后均匀分散在去离子水中，再转移到匀浆机中以 12000r/min 的速度搅拌 10min，得到细菌纤维素浆料；将 30mg 氧化石墨烯超声分散在去离子水中，得到石墨烯分散液；向细菌纤维素浆料中加入石墨烯分散液，边加边搅拌，得到混合液 A；

[0067] 二、取 0.3mL 吡咯单体分散在去离子水中，搅拌使其分散均匀，将混合液 A 加入到吡咯分散液中，边加边搅拌，得到混合液 B；

[0068] 三、将 1g 过硫酸铵溶解在去离子水中，得到过硫酸铵溶液；将过硫酸铵溶液滴加到混合液 B 中，原位氧化聚合生成聚吡咯包覆细菌纤维素石墨烯复合材料，过滤，将固相物冷冻干燥 10h，制得前驱体；将前驱体至于管式炉中在 900°C 裂解碳化 2h，获得氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料；取 40mg 氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯复合材料和 30mg 十二烷基硫酸钠超声分散在去离子水中，得到分散液 C；

[0069] 四、将 5g 市售细菌纤维素粒状料浸泡在去离子水中超声洗涤 5h，然后均匀分散在去离子水中，再转移到匀浆机中以 10000r/min 的速度搅拌 10min，得到基底用细菌纤维素浆料，将基底用细菌纤维素浆料真空抽滤成膜，然后加入分散液 C 继续抽滤成膜，再置于真空干燥箱中进行干燥，制成氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料；

[0070] 经过步骤四真空抽滤和真空干燥后得到的氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料中细菌纤维素基底的质量为 150mg。

[0071] 将氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料裁剪成 $2\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 长方形，1、直接用作超级电容器工作电极，铂片作为对电极，以汞 / 氧化汞电极为参比电极，测试自支撑柔性膜材电极材料的电容特性。测试样品标记为 N-CNF-2。2、将两片 $2\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 长方形氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料组装成对称性超级电容器，测试可弯曲超级电容器的电容特性。测试样品标记为 D-N-CNF-2。

[0072] 图 5 中显示出氮掺杂碳纤维 / 氮掺杂石墨烯 / 细菌纤维素膜材料的扫描电位窗口为 $-0.8 \sim 0.2\text{V}$ 。随着扫描速度的增加，CV 曲线均具有准矩形的形状，显示了较好的倍率性能。图 6 中显示出对称性超级电容器不同扫速的电位窗口为 $0 \sim 1\text{V}$ 。

[0073] 实施例 1 ~ 2 利用细菌纤维素与石墨烯的稳定结合及其超精细网状微观结构原位

聚合含有杂原子的高聚物，直接碳化制备掺杂碳纤维石墨烯，碳化后保留了网状的多孔结构，同时再利用材料与碳材料的稳定结合性能及优异的力学特性，以此为柔性基底负载活性物质，制备成超级电容器用自支撑柔性电极；制备工艺简单，可规模化生产；直接用做超级电容器电极具有很好的电容性。

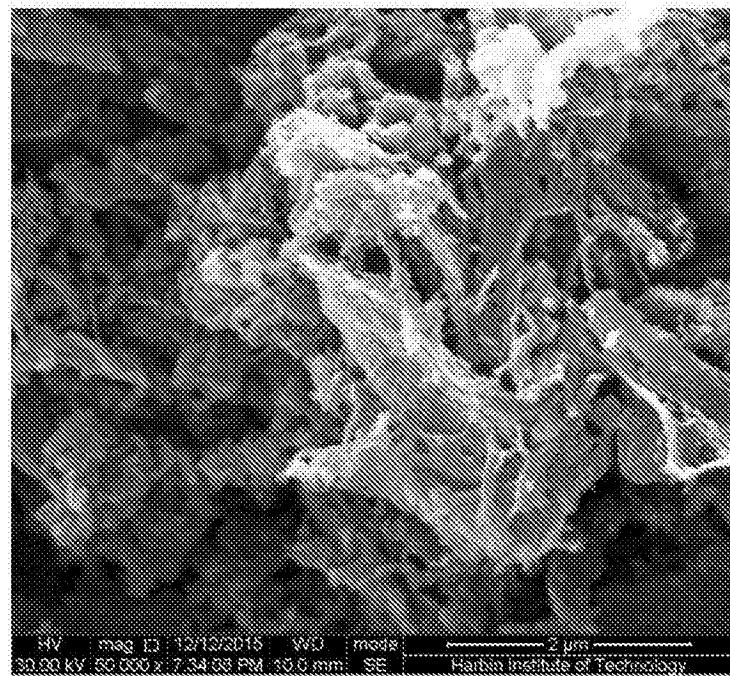


图 1

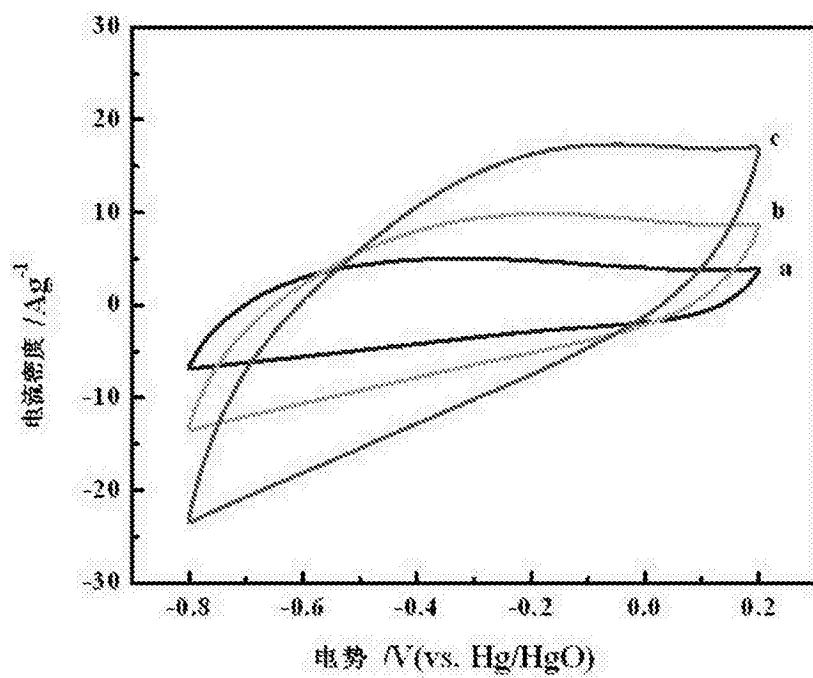


图 2

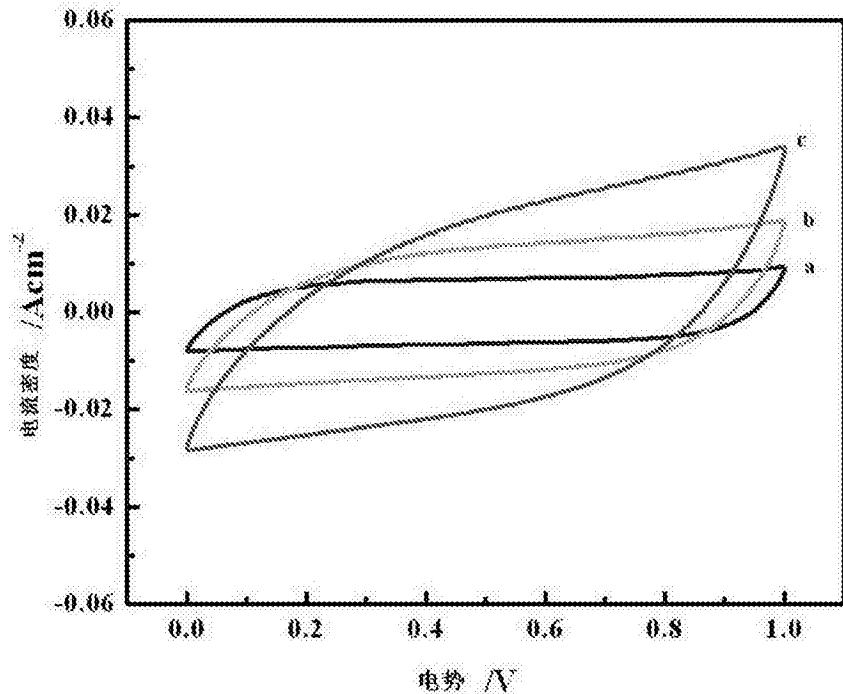


图 3

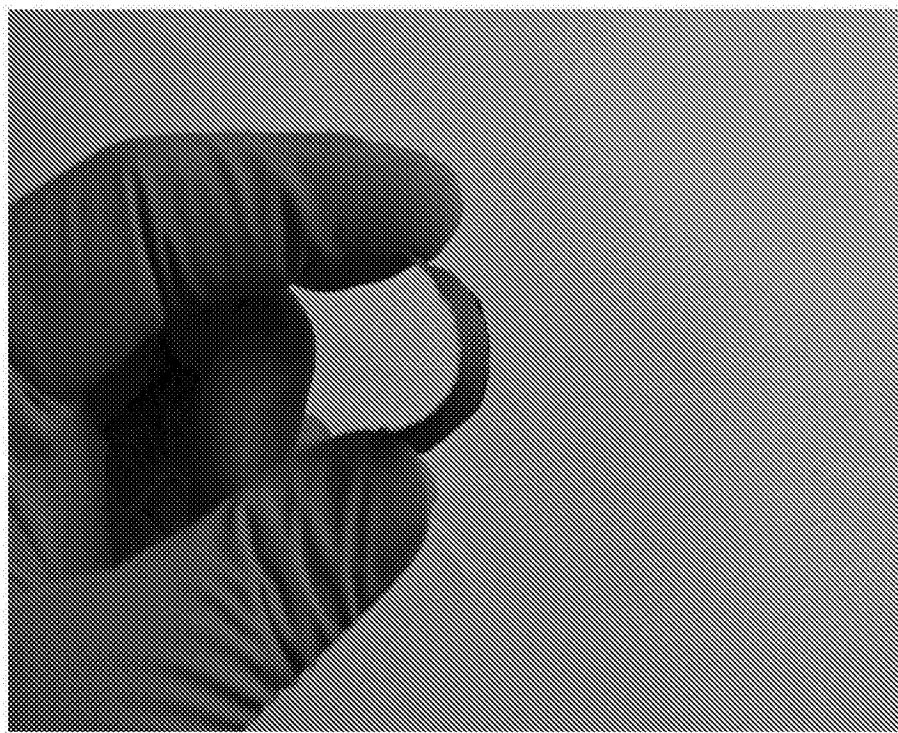


图 4

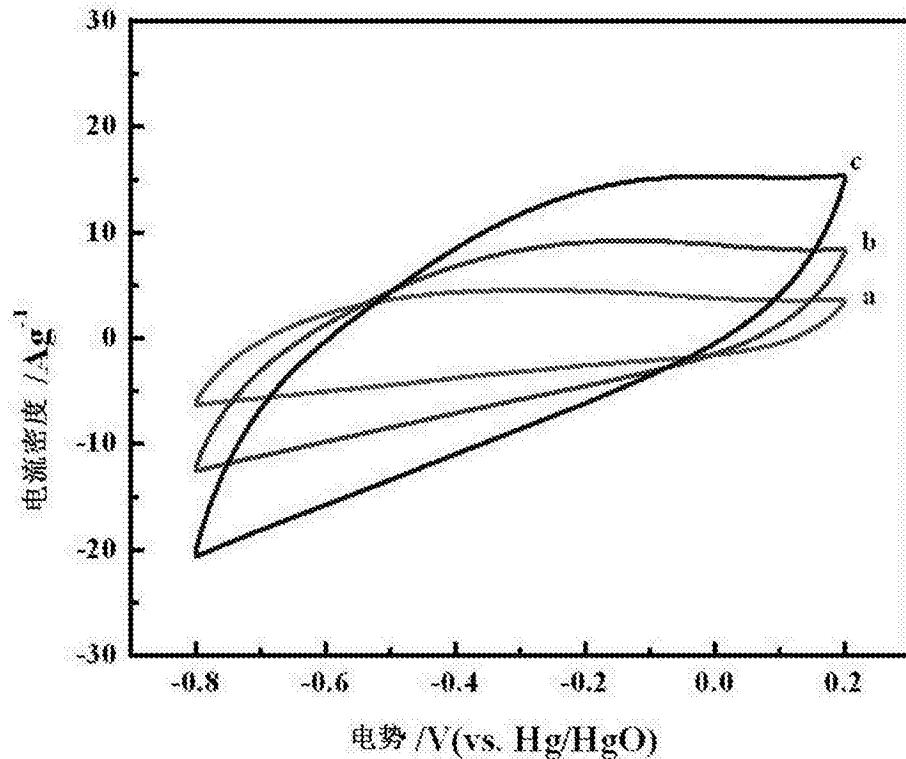


图 5

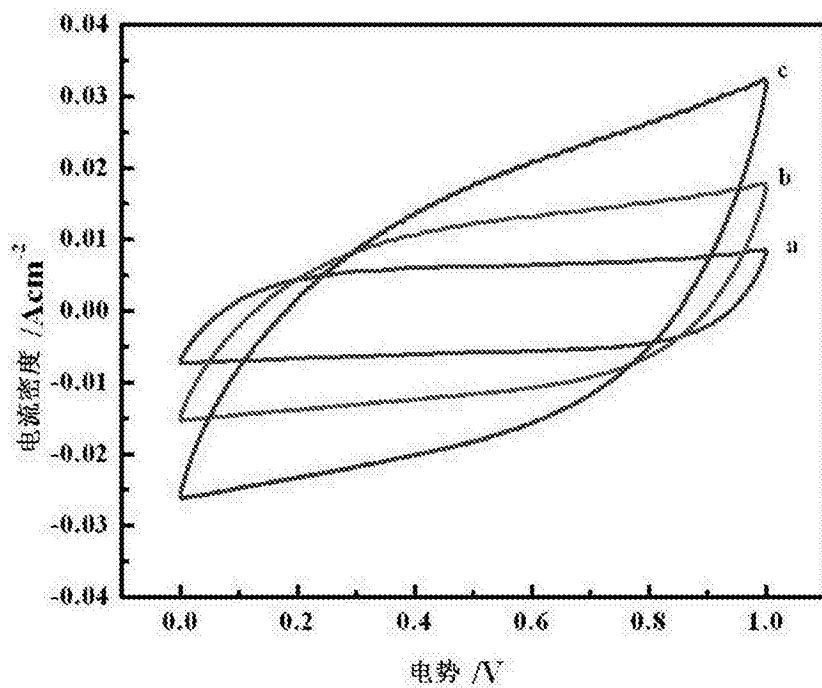


图 6