复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

高雾度透明纤维素薄膜制备、性能及其太阳能电池应用

侯高远 李冠辉 胡招湘 李玉洁 张德健 崔锦怡 方志强

Preparation, properties and application of highly hazy and transparent cellulose films for solar cells

HOU Gaoyuan, LI Guanhui, HU Zhaoxiang, LI Yujie, ZHANG Dejian, CUI Jinyi, FANG Zhiqiang

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.002

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高透明羧甲基纤维素/纤维素纤维复合薄膜的制备及其力学性能

Preparation and mechanical properties of highly transparent carboxymethyl cellulose/cellulose fiber composite films

复合材料学报. 2018, 35(6): 1574–1581 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.002

(PEDOT–PSS)–碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT–PSS)–carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385–2391 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001

纳米纤维素分散的高稳定性单片层黏土分散液的制备及其在透明柔性薄膜的应用

Preparation of nanofibrillated cellulose dispersed monolayer clay nanoplatelet dispersion with high stability and its application in transparent flexible films

复合材料学报. 2018, 35(9): 2573–2578 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171227.007

氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of all–cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose

复合材料学报. 2020, 37(7): 1657–1666 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.003

细菌纤维素–ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能

Preparation and properties of bacterial cellulose–ZnO/waterborne polyurethane composite films

复合材料学报. 2020, 37(12): 3026–3034 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200407.001

基于纤维素纤维的多孔碳材料的制备及应用

Preparation and application of cellulose fiber derived highly porous carbon materials

复合材料学报. 2020, 37(3): 724–730 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190612.002

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 39 卷 第 5 期 5 月 2022 年
Vol. 39 No. 5 May 2022

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.002

高雾度透明纤维素薄膜制备、性能及其太阳能电池应用

分享本文

侯高远，李冠辉，胡招湘，李玉洁，张德健，崔锦怡，方志强*

（华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室，广州 510640）

摘 要：将可持续的纤维素材料与电子器件结合是当今学术界的研究热点。高雾度透明纤维素薄膜是一种具有特殊光学性能的纸张。它除了具有普通纸张的优点 (可降解、成本低、柔性、质轻等) 外，还呈现出高的透光率和优异的光散射性能，可作为绿色光学透明材料应用于太阳能电池，提升电池的光电转化效率。本文首先简要介绍了高雾度透明纤维素薄膜的发展历程；接着，详细总结了高雾度透明纤维素薄膜的制备方法及其性能 (如光学、力学、热稳定性、耐水等)；然后论述了现阶段这类薄膜在太阳能电池中的应用进展；最后，总结了高雾度透明纤维素薄膜存在的科学技术问题，并对其今后的研究方向以及应用前景进行了展望。

关键词：高雾度；高透光率；纤维素薄膜；光散射；太阳能电池

中图分类号: TB383.2; TM914.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-1907-17

Preparation, properties and application of highly hazy and transparent cellulose films for solar cells

HOU Gaoyuan , LI Guanhui , HU Zhaoxiang , LI Yujie , ZHANG Dejian , CUI Jinyi , FANG Zhiqiang*

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Integrating sustainable cellulose materials into electronic devices is a hot research topic in academic communities. Highly transparent cellulose film with high transmission haze is a kind of paper with special optical properties. In addition to the advantages (degradability, low cost, flexibility, light weight, etc.) of ordinary paper, it also presents high transparency and strong light scattering behavior (high transmission haze), and has the potential to use in solar cells as a green optical transparent material to improve the power conversion efficiency. In this review, the development process of highly hazy and transparent cellulose film was first introduced. Then, the preparation and properties (such as optical properties, mechanical properties, thermal stability and water resistance) of highly transparent and hazy cellulose films were summarized in detail. After that, the progress in the use of transparent and hazy cellulose film in solar cells was discussed. Finally, scientific and technical problems of highly transparent and hazy cellulose films for solar cells were summarized, and their challenges and future research direction were provided as well.

Keywords: high transmission haze; high transparency; cellulose film; light scattering; solar cells

由二氧化碳等温室气体大量排放引起的全球气候变暖已成为 21 世纪人类面临的最大挑战之一。碳中和是应对全球气候变暖的最根本举措，我国已宣布力争在 2030 年前达到碳达峰，努力争取 2060 年前实现碳中和。太阳能发电具有清洁安全、取之不尽、高效等特点[1-2]，是我国实现碳中和目标的希望之光，将在中国碳中和目标实现过程中起主导作用。据国家能源局统计，2020 年太阳能电

收稿日期：2021-04-08; **修回日期**：2021-05-20 ; **录用日期**：2021-06-03 ; **网络首发时间**：2021-06-09 13:17:31
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.002
基金项目：国家重点研发计划 (2018YFD0400701); 国家自然科学基金 (21978103; 31700508); 广东省自然科学基金 (2020B1515020021); 广州市珠江科技新星专项 (201806010141); 中央高校基本科研业务费 (2019MS083)
通信作者：方志强，博士，副研究员，硕士生导师，研究方向为纤维素基材料及其高值化利用 E-mail: mszhqfang@scut.edu.cn
引用格式：侯高远，李冠辉，胡招湘，等. 高雾度透明纤维素薄膜制备、性能及其太阳能电池应用 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 1907-1923.
HOU Gaoyuan, LI Guanhui, HU Zhaoxiang, et al. Preparation, properties and application of highly hazy and transparent cellulose films for solar cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 1907-1923(in Chinese).

池的发电量约占中国全年总发电量的 3.5%[3]，未来发展的空间和潜力巨大。

降本增效是提升太阳能发电比重的重中之重。光电转化效率 (Power conversion efficiency, PCE) 的提高是降低太阳能电池成本的主要途径之一。为了提高电池效率，首先需要保证照射到电池表面的太阳光尽可能多的被太阳能电池半导体层 (又称光吸收层) 所吸收。常用方法是对电池表面进行修饰 (如沉积具有渐变折射率的抗反射涂层[4]，构建表面微纳结构[5-6])，借助抗反射、散射以及陷光等方式提高电池对光线的吸收效率[7-8]。然而，这些表面修饰方法存在工艺复杂、加工效率较低等问题，导致其生产成本较高。

高雾度透明纤维素薄膜是近年来兴起的一种绿色的光学透明材料[9-10]，展现出在太阳能电池中的应用潜力。它除了高的透光率外，还具有高的光散射性能 (即高雾度)[11-14]，可通过简单、低成本的覆膜工艺应用于太阳能电池的表面修饰，赋予太阳能电池在可见光区全波段、不同入射角的情况下优异的光线捕集性能，从而提升电池的 PCE [15-17]。透明塑料薄膜或玻璃通常作为衬底用于构建太阳能电池。透明塑料具有高的透光率，但光散射性能有限，无法同时实现高雾度和高透光率。此外，塑料存在热膨胀系数高和不可降解的问题，容易劣化器件性能以及造成环境问题[18-19]。玻璃可以通过表面粗糙处理 (如金刚砂打磨或氢氟酸侵蚀) 实现高的雾度和透光率。但玻璃具有密度高、柔韧性差等缺陷[15,20]。相比之下，纤维素基高雾度透明薄膜具有质轻、柔韧、良好的热稳定性和可生物降解等优点，有望推动太阳能电池朝着柔性、绿色、低成本的方向发展。

本文全面综述了过去五年全球科学家在高雾度透明纤维素薄膜及其太阳能电池应用方面的研究进展。首先，简述了高雾度透明纤维素薄膜的发展历程。接着，重点介绍了高雾度透明纤维素薄膜的制备方法及其性能。然后，阐述了该薄膜在太阳能电池中的应用进展。最后，凝练了高雾度透明纤维素薄膜应用于太阳能电池所面临的重要科学技术问题，并对今后的研究工作和方向进行了展望。

1 高雾度透明纤维素薄膜的发展历程

当一束光射向纤维素薄膜时，光与纤维素薄膜之间会发生各种各样的相互作用，如反射、透射、折射、吸收、散射等[21]。图 1 显示了光照射纤维素薄膜时的光线路径图。光在薄膜内部遇到纤维与其他物质 (主要是空气) 的交界面时，由于两者对光的折射率不同 (纤维 1.5，空气 1.0)[21]，会使光发生正向散射和背向散射，其中正向光散射构成了散射光通量 (偏离入射光 2.5°以上的透射光)，其与总透射光通量的百分比称为雾度[22-23]。透光率是指通过薄膜的总透射光通量与入射光通量的百分比[24]。

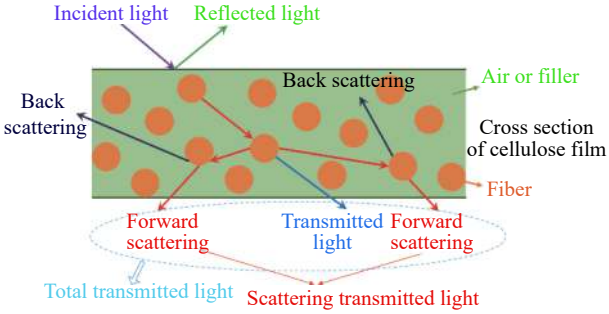


图 1 光照射纤维素薄膜时的光线路径图

Fig. 1 Diagram of light path when a light passes through the cellulose film

薄膜的透光率和雾度通常采用带有积分球的紫外/可见/近红外分光光度计测试，测试机制示意图如图 2 所示，计算公式如下：

$$透光率(\%)=\frac{T_2}{T_1}\times 100\% \tag{1}$$

$$雾度(\%)=\left(\frac{T_4}{T_2}-\frac{T_3}{T_1}\right)\times 100\% \tag{2}$$

式中：T_1 为入射光通量；T_2 为通过试样的总透射光通量；T_3 为仪器散射光通量；T_4 为仪器和试样的散射光通量。

高雾度透明薄膜能够在保证高的透光率的条件下，增加光的正向散射[25]。这种特殊的光散射性使得高雾度透明纤维素薄膜可以作为功能层用于太阳能电池的光管理，提升太阳能电池对光线的扑集能力，从而提升太阳能电池的光电转化效率[10,21]。

普通纸张是一种具有高雾度、低透光率的材料，其雾度接近 100%。在过去几百年间，科学家着重于提高纸张的透明度以及发展低成本、规模化的制备方法[26-27]。雾度这一指标并未引起重视，尤其是透明纤维素薄膜的雾度。究其原因主要是在传统的知识体系里高雾度与高透明被认为是一对相互矛盾的指标。直到 2009 年日本科学家报道了具有雾度的透明纤维素纳米纤丝 (CNF) 薄膜，

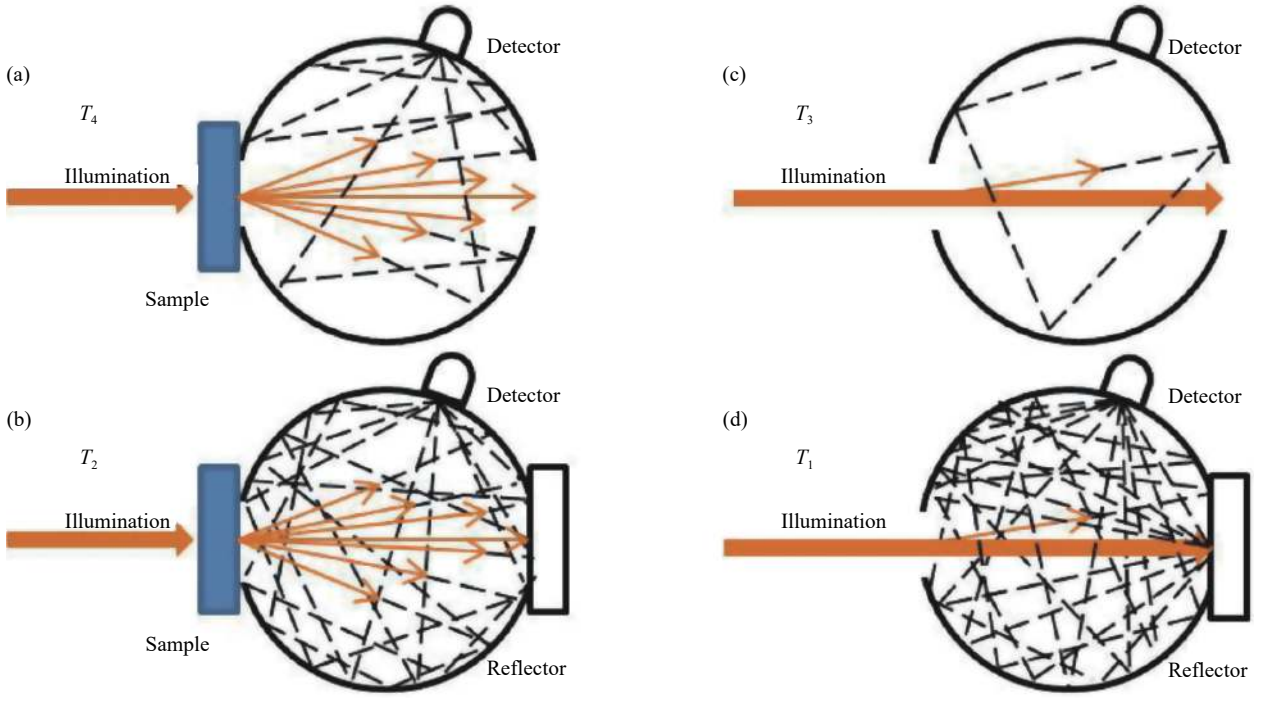


图 2　利用紫外/可见/近红外分光光度计检测雾度的装置示意图[29]

Fig. 2　Experimental haze measurement setup with the UV/vis/NIR spectrophotometer[29]

并通过表面光滑处理显著降低薄膜的雾度 (提高清晰度)[28]。然而，他们在文中仅提到了透光率，并未提及雾度。美国斯坦福大学崔屹教授研究团队[30] 首次提出透明 CNF 薄膜的雾度 (但并未给出具体的数值)，并指出这一独特光学性能有望推动 CNF 薄膜在太阳能电池领域的应用。

在此基础上，美国马里兰大学胡良兵教授团队[30] 探究了 CNF 薄膜雾度的影响因素。CNF 直径增大、薄膜厚度和孔隙率的增加均会导致雾度的上升。受此启发，在 2014 年，他们以微米级木质纤维为原料，通过 TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物) 改性和抄造工艺成功制备出高雾度高透明薄膜，其透光率>90%，雾度达到 60% (550 nm)，并首次展示了其在提高太阳能电池效率方面的潜力。之后，研究人员发展了多种制备方法 (如纤维表面选择性溶解法[31] 或“自上而下”法[32-33])，制备出雾度和透光率均大于 90% 的纤维素薄膜。

前期研究主要集中于发展高雾度透明纤维素薄膜的制备方法，缺乏对透明纤维素薄膜雾度形成机制的研究。因此，Hou等[34] 开始深入研究透明纤维素薄膜的雾度形成机制，以期能更好的指导高雾度透明纤维素薄膜的规模化制备，加速它的产业化进程，推动其在太阳能电池领域的应用 (图 3)。

2　高雾度透明纤维素薄膜的制备方法

根据纤维素原料尺度的不同，高雾度透明纤维素薄膜可分为三类：(1) 由微米级纤维素纤维结合纳米纤维素或分子级纤维素制备的透明薄膜；(2) 由微米级纤维制备的透明薄膜；(3) 由木头直接制备的透明薄膜。本文主要讨论纯纤维素薄膜。制备方法涉及真空抽滤法、铸涂法、涂布法、浸渍法、纤维表面选择性溶解法和“自上而下”法 (脱木素技术结合加压工艺)。

2.1　真空抽滤法

真空抽滤法 (Vacuum filtration) 是一种常用的透明纤维素薄膜制备方法，具有操作简单等优点。如图 4(a) 所示，该方法先将纤维素原料稀释并搅拌使其均匀分散，再通过真空抽滤获得成型的滤饼，最后通过冷压干燥、热压干燥或真空干燥制备出高雾度透明纤维素薄膜。对于高雾度透明纤维素薄膜而言，由于采用具有较高保水值的纤维素原料 (如纳米纤维素[35-38] 或化学预处理后的木浆纤维 (如 TEMPO 氧化预处理后的微米纤维[9,29,39]，羧甲基化预处理后的微米纤维[40])，在制备的过程中存在滤水性差的问题。此外，由于采用微米级木质纤维为原料，并使用具有微米级孔洞的滤膜实现纤维素原料与水的分离，导致高雾度透明纤维素薄膜的表面粗糙度达到微米级尺度。

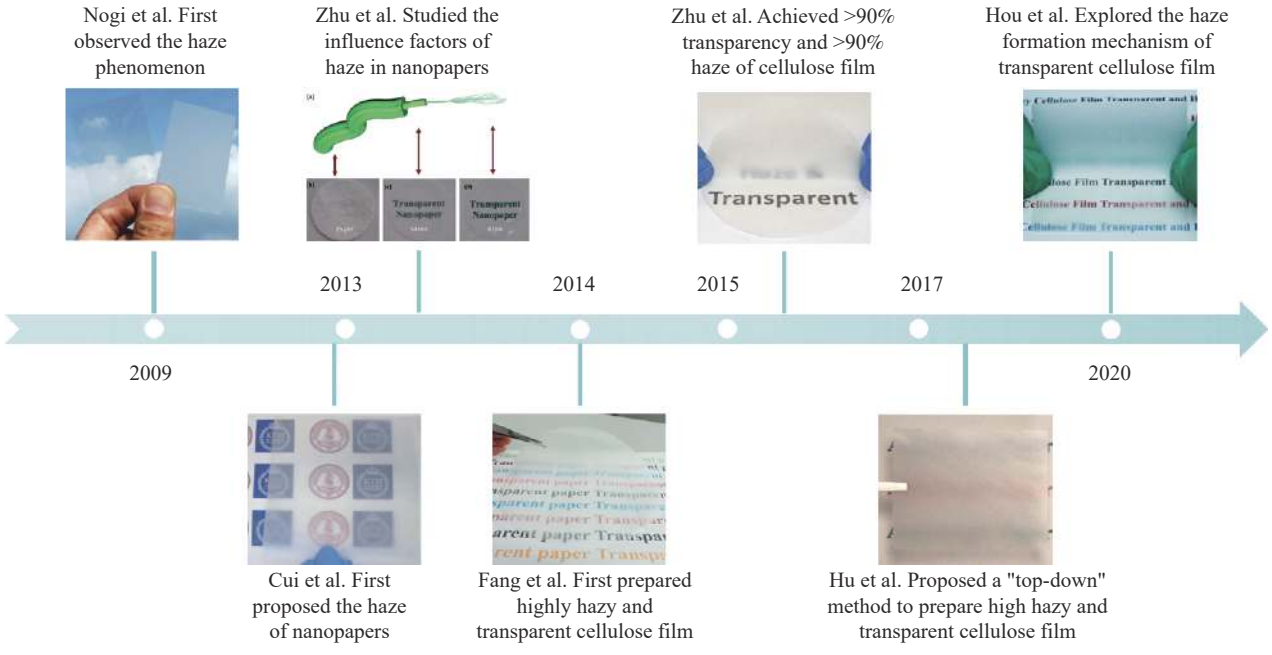


图 3　高雾度透明纤维素薄膜的发展历程[9,10,28,30-32,34]

Fig. 3　Development process of highly hazy and transparent cellulose films[9,10,28,30-32,34]

2.2　铸涂法

铸涂法 (Casting) 也可用于制备高雾度透明纤维素薄膜[25,39]。其流程如图 4(b) 所示。以 TEMPO 氧化木质纤维为原料，加入水稀释并充分搅拌得到均匀分散的纤维悬浮液，最后倒入玻璃或塑料器皿中 (或涂在玻璃板表面)，在一定温度和湿度下干燥，得到高雾度透明纤维素薄膜。相比于真空抽滤法，铸涂法制备的薄膜具有纳米级的表面粗糙度，但其雾度却低于真空抽滤法制备的薄膜，这主要是由于铸涂法得到的透明纤维素薄膜表面更加光滑，减少了光在薄膜表面的散射，从而使薄膜的雾度下降。该方法的制备时间较长，通常超过 24 小时。

2.3　涂布法

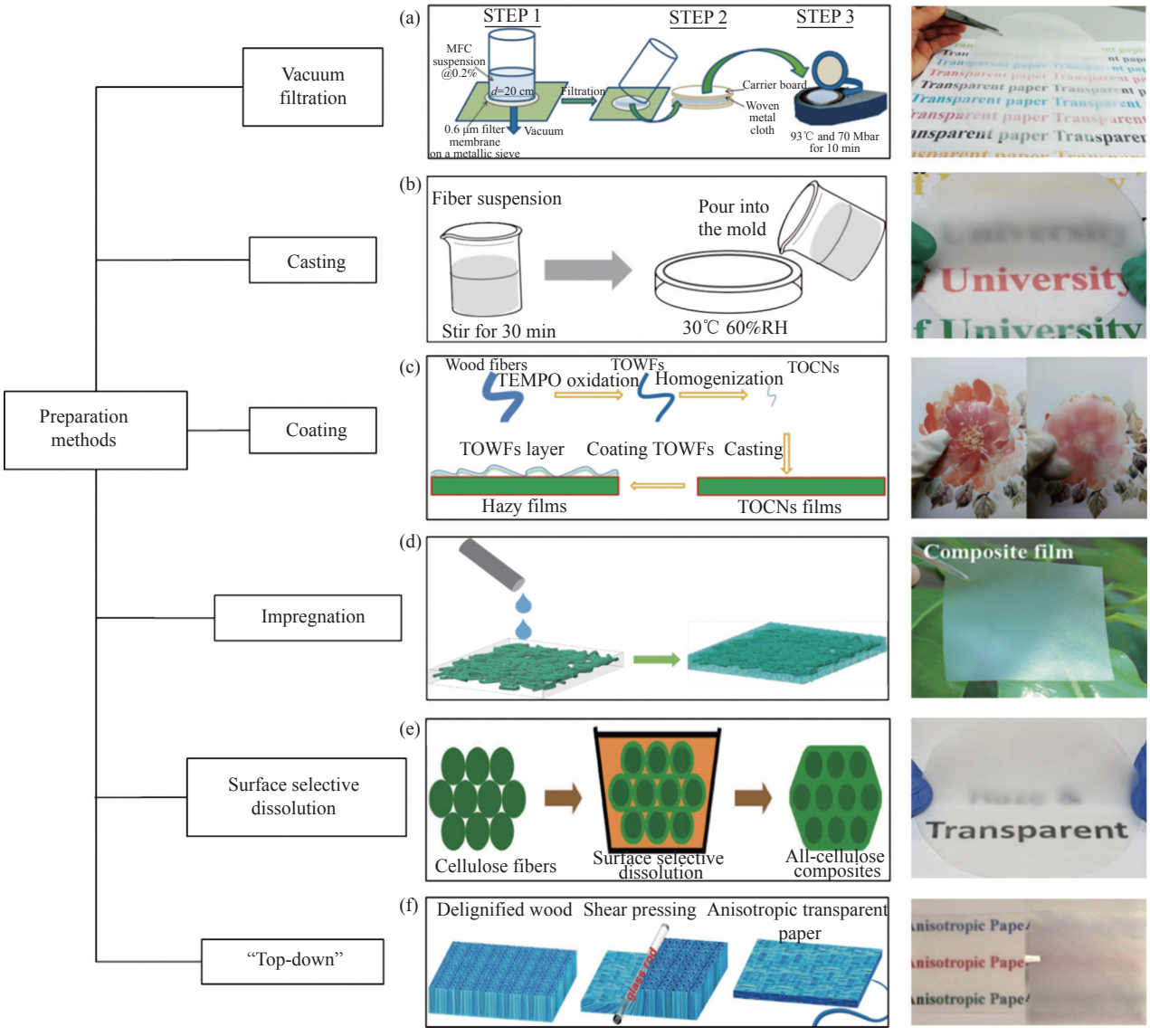
涂布法 (Coating) 是一种通过改变薄膜的表面形貌来制备高雾度透明纤维素薄膜的方法。其操作工艺主要包括：喷涂法 (Spray-coating)、旋涂法 (Spin-coating)、浸涂法 (Dip-coating)、刮涂法 (Doctor blade) 以及滴涂法 (Drop-coating)[41]。如图 4(c) 所示，以 TEMPO 氧化 CNF(TOCNFs) 为原料，通过铸涂法得到 TOCNF 薄膜，最后通过涂布法在 TOCNF 薄膜表面涂上一层 TEMPO 氧化木浆纤维制备出高雾度透明纤维素薄膜。薄膜的透光率达到 85%，雾度达到 62%[12]。涂布法操作简单，能耗低，但不容易精确控制透光率和雾度，因此难以获得光学性能均匀的薄膜。此外，该纤维素薄膜的雾度较低，与透光率数据相差较大。

2.4　浸渍法

浸渍法 (Impregnation) 是一种绿色、高效且适用性广的制备高雾度透明纤维素薄膜的方法。一般使用折射率和纤维相近的物质 (如树脂、纳米纤维素、矿物油、清漆等) 来填充纸张中的孔洞，得到致密的结构，从而减少光在纸张内部空气与纤维交界处的光散射，提高纸张的透光性[42]，同时保留纸张原有的纤维网络交织结构，使入射光发生较多的正向散射，从而使薄膜呈现出较高的雾度。Hu 等[43] 通过浸渍法将羧甲基纤维素 (CMC) 与普通纸相结合制备出高雾度透明纤维素薄膜 (图 4(d))。先将 CMC 粉末在 70℃，1 200 r/min 的转速下加入到去离子水中，制备一定浓度的 CMC 分散液，然后将 CMC 分散液浸渍到预先抄造好的纸张中，最后在一定温度和湿度下干燥，获得 CMC/木质纤维复合薄膜。薄膜具有 90% 的透明度和 82% 的雾度 (550 nm)，同时还有极低的表面粗糙度 (0.9 nm)，而且通过改变 CMC 的浸渍量可以调控透明薄膜的雾度[44]。相比于过滤、铸涂等方法，浸渍法呈现出较高的制备效率。

2.5　纤维表面选择性溶解法

纤维表面选择性溶解法 (Surface selective dissolution) 是将多孔的纸张浸泡在可以溶解纤维素的



TEMPO—2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical; TOCN—2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical oxidized cellulose nanofibrils; TOWFs—TEMPO-oxidized wood fibers

图 4　高雾度透明纤维素薄膜的制备方法：(a) 真空抽滤法[9,35]；(b) 铸涂法[39]；(c) 涂布法[12]；(d) 浸渍法[43]；(e) 纤维表面选择性溶解法[31,45]；(f) "自上而下" 法[32]

Fig. 4　Preparation methods of highly hazy and transparent cellulose films: (a) Vacuum filtration[9,35]; (b) Casting[39]; (c) Coating[12]; (d) Impregnation[43]; (e) Surface selective dissolution[31,45]; (f) Top-down[32]

溶剂中，将纤维表面的纤维素溶解出来填充纸张的多孔结构，从而制备出高雾度透明纤维素薄膜(图 4(e))。Zhu 等[31] 以离子液体 (BMIMCL) 为溶剂来选择性溶解纸张中纤维表面的纤维素来制备高雾度透明纤维素薄膜。首先将普通纸在 90 ℃ 下浸泡在离子液体中 15 min，然后热压 1 h，之后将样品在甲醇溶液中浸泡 8 h 来去除残留的离子液体，随后用去离子水冲洗干净，最后冷压干燥得到厚度约 40 μm 的高雾度透明纤维素薄膜。薄膜具有 90% 的透光率以及 91% (400 nm) 的雾度。该方法主要是利用离子液体溶解的纤维填充纸张中的孔洞，使纸张变透明的同时保持强烈的正向光散射。但该方法在制备过程中使用的离子液体成本较高，且离子液体去除也是一个耗时的过程。

2.6　自上而下法

以纤维为原料制备高雾度透明薄膜涉及流程较多，生产效率低，能耗高。美国马里兰大学胡良兵团队提出了一种 "自上而下" 法 (Top-down) 来制备高雾度透明纤维素薄膜[32-33](图 4(f))。该方法首先使用次氯酸钠 (NaClO) 对木头进行处理，

脱除纤维间的“黏结剂”-木素，同时保留纤维有序排列的结构；接着通过机械热压将木头内部的孔洞压实，从而制备出高雾度透明纤维素薄膜。其透光率和雾度都达到 90%，且呈出各向异性的特性。该方法具有操作简单，制备效率高等优点。但是该方法较难制备出厚度小于 100 μm 的薄膜，导致薄膜柔性较差；此外，该方法制备的薄膜尺寸受到原料的限制较大，离规模化生产还存在一定的距离。

总体而言，前期研究侧重于如何改进原有制备方法或发展新制备方法来同时提升纤维素薄膜透光率和雾度。然而，这些制备方法还处于实验室阶段，离产业化生产还有一定的距离。如何实现高雾度透明纤维素薄膜的低成本、高效、绿色以及规模化的制备应是未来的研究重心。过滤法和浸渍法是两种比较有发展潜力的产业化制备高雾度透明纤维素薄膜的方法。

3 高雾度透明纤维素薄膜的性能

3.1 光学性能

透光率和雾度是纤维素薄膜两个重要的光学性能。如图 5(a) 所示[43]，当一束光射向普通纸时，由于纸张表面粗糙，结构疏松，内部存在大量孔洞，会引起入射光发生大量的反射和背向散射，导致普通纸不透明 (透光率≤50%)[21]。如图 5(b) 所示，由纳米纤维素和/或纤维素溶液制备的超清晰薄膜具有纳米级的表面粗糙度，且结构紧密，利于入射光透过，从而使透光率≥90%，且几乎所有的透射光都沿着入射光方向传播，呈现出低的雾度 (≤10%)。高雾度透明纤维素薄膜具有微米级的表面粗糙度 (通常<5 μm) 和较高的紧度 (0.8~1.2 g/cm^3)，可以使大部分入射光透过薄膜，呈现高的透光率 (≥85%)，同时薄膜内部少量的微米级和亚微米级孔洞以及交织的微米级纤维网络结构，会造成折射率的不匹配，导致透射光发生强烈的正向散射，从而使薄膜呈现较高的雾度 (≥60%)(图 5(c))。

使用离子液体处理普通纸张，使纤维表面部分溶解，并结合热压工艺制备的高雾度透明纤维素薄膜如图 5(d) 所示[31]。由于离子液体溶解的纤维填充了纸张中大的孔洞，同时热压使纸张表面和内部结构变得致密，提高了纸张的紧度，有效减少光的背向散射，使薄膜具有 90% 的高透光率，和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、柔性玻璃 (Flexible glass) 的透光率相近 (图 5(e))。同时由于薄膜内部残留

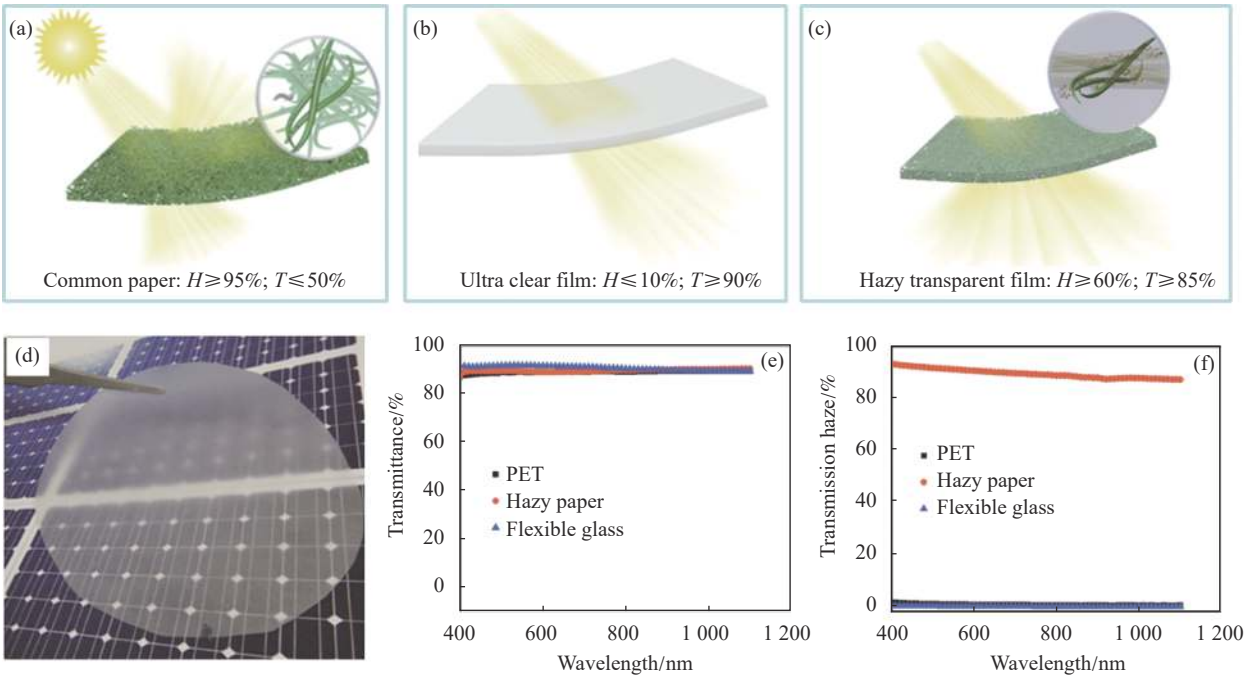


图 5 一束光分别通过普通纸 (a)、超清晰膜 (b)、高雾度透明薄膜 (c) 所发生的反射、折射及散射现象[43]；(d) 高雾度透明纤维素薄膜的照片[31]；高雾度透明纤维素薄膜 (Hazy paper) 与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、柔性玻璃 (Flexible glass) 的透光率 (*T*) (e) 及雾度 (*H*) 对比 (f)[31]

Fig. 5 Reflection, refraction, and scattering of a beam of light through common paper (a), ultra clear film(b), and highly hazy and transparent film[43]; (d) Photograph of highly hazy and transparent cellulose film[31]; Comparison of transmittance (*T*) (e) and haze (*H*) (f) of highly hazy and transparent cellulose film (Hazy paper), poly (ethylene terephthalate) (PET) and flexible glass[31]

的孔洞、表面微米级粗糙度 (相比于纳米纤维素薄膜) 以及内部微米级纤维尺度会引起强烈的正向光散射，从而使透明薄膜的雾度达到 91% (400 nm)，远高于 PET 和柔性玻璃 (图 5(f))。

目前，通过发展各种制备技术，纤维素薄膜的透光率和雾度已经可以同时达到 90% 或更高。为了阐明透明纤维素薄膜的雾度形成机制，研究人员开始依据几何光学原理探究纤维直径[39]、纤维取向程度[46]、薄膜厚度[30]、孔隙率[31]、表面粗糙度[47]、表面微观形貌[12] 等因素对雾度的影响。结果表明：增加纤维直径和取向程度、薄膜厚度、孔隙率以及表面粗糙度均可提高透明纤维素薄膜的雾度。

在上述研究的基础上，Hou 等[34] 提出以含有未溶解结晶纤维束的再生纤维素 (RC) 溶液浸渍普通纸张，制备高雾度透明全纤维素薄膜。在保证透光率达到 90.1% 的条件下，透明纤维素薄膜的雾度高达 95.2%，该数值接近理论极限值 (~100%)。并初步探究了雾度的形成机制。研究发现：高的雾度主要归因于微米级纤维结晶区和非结晶区、RC 中未溶解的结晶原纤维束以及薄膜内部少量的孔引起的折射率的不规则分布。

3.2 力学性能

高雾度透明纤维素薄膜力学性能的提升对其实际应用以及应用领域的拓展具有重要意义[48]。本小节主要讨论薄膜的拉伸性能和耐折性能。就拉伸强度而言，结晶纤维拉伸强度的理论值可达 7.5~7.7 GPa[49-52]，单根纳米纤维的拉伸强度约为 1.6~3 GPa[53]，单根木质纤维的拉伸强度介于 0.3~1.4 GPa 之间[49,54]。纤维素原料的优异力学性能为构建高强高雾度透明纤维素薄膜奠定基础。目前，TEMPO 氧化浆制备的高雾度透明薄膜的拉伸强度约为 100 MPa[39]，与单根木质纤维的拉伸强度存在较大的差距，而造成这种差距主要有两个原因：(1) 木质纤维随机排布形成交叉网络结构，导致无法充分利用木质纤维本身优异的力学性能；(2) TEMPO 氧化使木质纤维优异的力学性能发生严重损伤。

为了进一步提升拉伸强度同时又不影响薄膜的光学性能，Hu 等[43] 提出由未处理的木质纤维制备的纸张浸渍 CMC 来制备高雾度透明纤维素薄膜。由于木质纤维未做化学处理，保留了木质纤维优异的力学性能，从而使薄膜的最高拉伸强度达到 140 MPa (图 6(a))。此外，还可通过对木质纤维打浆处理来提升高雾度透明纤维素薄膜的拉伸性能。然而，打浆处理木质纤维会导致雾度的下降。自上而下法可实现木质纤维的有序排布，进而可以较为充分的利用木质纤维本身的强度，从而提升高雾度透明纤维素薄膜的拉伸强度。首先进行脱木素处理，再经过机械加压由木头直接制备的高雾度透明纤维素薄膜，其拉伸强度达到了 350 MPa (图 6(b))，远高于普通的纳米纤维素薄膜 (150 MPa)，接近普通建筑用钢的拉伸强度[33,54]。

相比常见的塑料，高雾度透明纤维素薄膜在伸长率和耐折性能方面存在较大的差距。以耐折为例，TEMPO 氧化纸的耐折度<20 次，这与塑料几万次耐折相比，相差几个数量级。通过浸渍法将 CMC 和普通纸张结合制备的高雾度透明纤维素薄膜的耐折度最高可达到 3 342 次 (9.8 N)，相比于普通纸提升了两个数量级 (图 6(c))，但与塑料相比还有一个数量级的差距。这种浸渍方法制备的高雾度透明纤维素薄膜具有优异的韧性，将其折叠后在 1 kg 的砝码下压 1 分钟后展开，并未发现折痕 (图 6(d))，而对比 TEMPO 氧化浆制备高雾度透明薄膜，其处理后出现明显的折痕。

高雾度透明纤维素薄膜的拉伸强度性能已经可以媲美塑料。但是在延展性和耐折方面，与塑料还存在较大的差距。因此，进一步提升高雾度透明纤维素薄膜的韧性和耐折性能是未来的一个重要的研究内容。

3.3 热稳定性

天然纤维素纤维存在较多的结晶结构 (结晶度通常高于 50%)，从而赋予其低的热膨胀系数和高的热稳定性。天然纤维素纤维的分解温度 (T_d) 通常高于 250℃[26]，热膨胀系数 (CTE) 通常小于 2×10^{-5} K^{-1}[55]。因此，相比于塑料，纤维素薄膜材料能够在温度≤200℃ 时保持优异的尺寸稳定性。纤维素薄膜优异的热稳定性对其在电子器件领域的应用是一个显著的优势。大部分电子器件都需要通过热处理 (处理温度≥150℃) 来提高器件的性能[56]。而多数塑料的 CTE 较高 (2×10^{-5}~5×10^{-5} K^{-1})[57]，在高温下容易发生尺寸形变，使器件失效。

目前关于高雾度透明纤维素薄膜的热稳定性方面的研究不多。图 7(a) 为由木质纤维和 CMC 组成的高雾度透明薄膜、普通纸、纯 CMC 薄膜以及由 TEMPO 氧化木浆组成的高雾度透明薄膜的热重分析曲线。可以看出普通纸具有最高的热

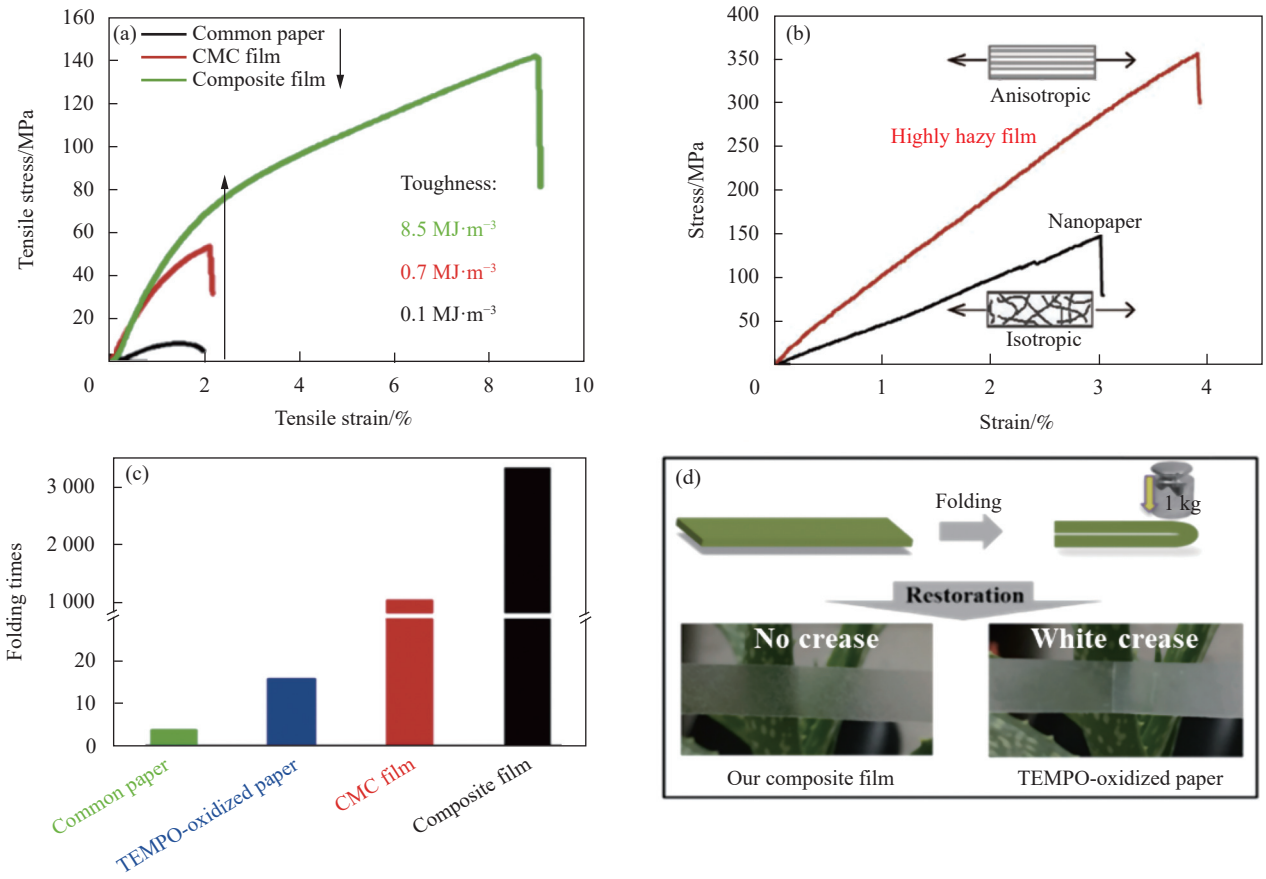


图 6 (a) 普通纸、羧甲基纤维素 (CMC) 膜以及高雾度透明复合膜的应力-应变曲线[43]；(b) 各向异性高雾度透明薄膜和各向同性纳米纸的应力-应变曲线[33]；(c) 普通纸、TEMPO-氧化纸、CMC 膜以及高雾度透明复合膜的耐折度[43]；(d) 高雾度透明复合膜和 TEMPO-氧化纸的耐折性能比较[43]

Fig. 6 (a) Stress-strain curves of common paper, carboxymethyl cellulose (CMC) film and highly hazy and transparent composite film[43]; (b) Stress-strain curves of anisotropic highly hazy and transparent film and isotropic nanopaper[33]; (c) Folding endurance of common paper, TEMPO-oxidized paper, CMC film, and highly hazy and transparent composite film[43]; (d) Folding measurement of highly hazy and transparent composite film and TEMPO-oxidized paper[43]

稳定性，这主要是由于组成普通纸的木质纤维未经改性，较好的保留了纤维素优异的热稳定性。接着是由木质纤维和 CMC 组成的高雾度透明薄膜，其初始降解温度为 254℃，高于 CMC 膜 (253℃) 和 TEMPO 氧化木浆制备的高雾度透明薄膜 (240℃)[43]。

除了热分解温度，也对高雾度透明纤维素薄膜的阻燃性能进行了研究。通过极限氧指数 (LOI) 分析发现 (图 7(b))：由木质纤维和 CMC 组成的高雾度透明薄膜呈现出最高的极限氧指数 (30%)，高于 CMC 薄膜 (24%)、TEMPO 氧化木浆组成的高雾度透明薄膜 (22%) 和普通纸 (16%)[43]。将上述四种膜进行垂直燃烧实验，如图 7(c) 所示，发现接触火焰五秒时，由木质纤维和 CMC 组成的高雾度透明薄膜的火焰最小，且移去火源后，其剩余样品量最多，表明其具有较好的阻燃性。

3.4 耐水性能

纤维素含有丰富的羟基，使得纤维素材料容易出现吸湿现象，表现出较差的尺寸稳定性[26,58]。纤维素改性是解决纤维素膜亲水性强的常用途径之一。纤维素中葡萄糖 C2、C3 以及 C6 位上的羟基具有良好的反应活性，可通过酯化[59]、酰胺化[60]、聚合物接枝[61-62]、添加表面活性剂[63-64]、阳离子交联[65-66] 等改性方法提高纤维素的疏水性能。

Hu 等[67] 提出质子化处理来降低高雾度透明纤维素薄膜的亲水性能。将高雾度透明 CMC/木质纤维复合薄膜浸泡在 98% 的醋酸中，通过质子交换将 CMC—Na 转化为 CMC—H，从而提高薄膜的耐水性，同时又可保持薄膜原有优异的光学和力学性能。李冠辉等[68] 将壳聚糖与普通纸结合制备高雾度透明复合薄膜，并通过碱处理使带正电荷的铵根离子转化为中性的氨基，降低了壳聚

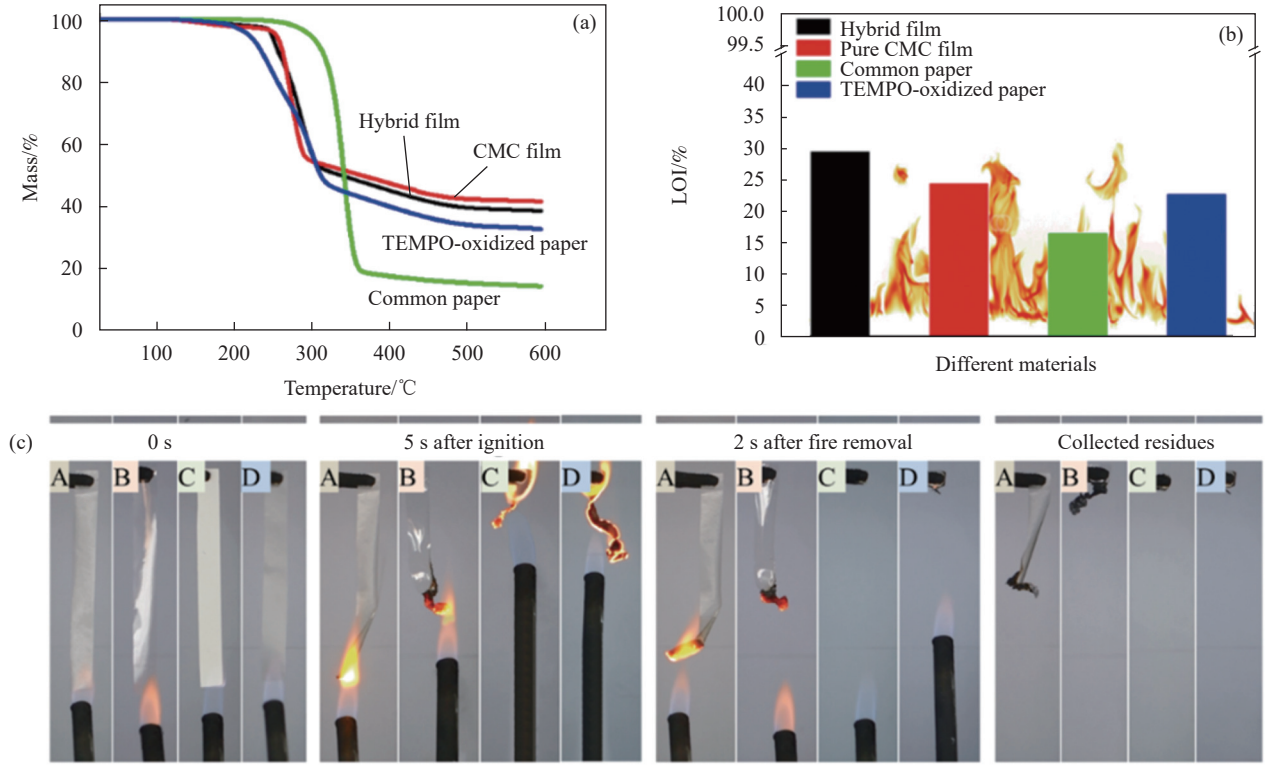


图 7　高雾度透明纤维薄膜的热稳定性：由木质纤维和 CMC 组成的高雾度透明薄膜、纯 CMC 薄膜、普通纸以及由 TEMPO 氧化木浆组成的高雾度透明薄膜的热重分析 (a) 和极限氧指数分析 (LOI) (b)；(c) 由木质纤维和 CMC 组成的高雾度透明薄膜 (A)、纯 CMC 膜 (B)、普通纸 (C) 由 TEMPO 氧化木浆组成的高雾度透明薄膜 (D) 的垂直燃烧测试[43]

Fig. 7　Thermal stability of highly hazy and transparent cellulose film: Thermogravimetric (a) and Limiting oxygen index (LOI) (b) analysis of highly hazy and transparent composite film made by wood fibers and CMC, CMC film, common paper and TEMPO-oxidized paper; (c) Vertical flame testing of highly hazy and transparent composite film (A), CMC film (B), common paper (C) and TEMPO oxidized paper (D)[43]

糖的溶解性，从而提高复合薄膜的耐水性能。上述方法主要通过后处理来提高纤维素薄膜的耐水性，涉及工艺较为复杂。

Hou 等[34] 采用浸渍法将普通纸和含有少量未溶解原纤维束的再生纤维素 (RC) 结合，直接制备出具有较好耐水性能且雾度接近理论极限的高雾度透明纤维素薄膜。如图 8(a) 所示，薄膜在水中浸泡 4 小时后，其厚度仅增加 30%，吸水率低于 60%。而且其长度和宽度的变化率均小于 4%(图 8(b))，呈现较好的尺寸稳定性。同时该薄膜的初始水接触角 (WCA) 为 76.0°，高于普通纸的 16.1°(图 8(c))，这是由于该高雾度透明纤维素薄膜的致密结构以及 RC 不溶于水的特性有效地阻止了水的渗透。图 8(d) 展示了高雾度透明纤维素薄膜和普通纸在水中浸泡 2 h 后的形貌。湿的普通纸被提起来后完全变形，而湿的薄膜还维持原来的形貌，表明其较好的耐水性能。如图 8(e) 所示，高雾度透明纤维素薄膜的湿强为 20 MPa，远高于普通纸 (0.1 MPa) 和再生纤维素薄膜 (6.7 MPa)。该高雾度透明纤维素薄膜较高的湿强主要归因于其紧密的结构阻止了水的渗透以及交织的木质纤维网络结构提供了较好的强度。此方法有望为制备高性能的高雾度透明纤维素薄膜提供新的思路。

4　高雾度透明纤维素薄膜在太阳能电池中的应用

高雾度透明纤维素薄膜是一种新兴的绿色柔性光学薄膜材料，具有优异的透光率和高的光散射性能，在光电器件、光催化等领域具有潜在应用前景[69-72]。本文着重介绍其在太阳能电池光管理中的应用。

纤维素薄膜或纸张通常作为衬底应用于太阳能电池领域，为太阳能电池提供机械支撑[73]。尤其是近年来纳米纤维素薄膜 (如 CNF 薄膜[20,30]、纤维素纳米晶 (CNC) 薄膜[74-75] 和细菌纤维素 (BC) 薄膜[76-77]) 凭借其优异的力学性能、高的透明度以及极低的表面粗糙度，成为太阳能电池的理想衬底之一。随着对纤维素薄膜光学性能的深入了解，

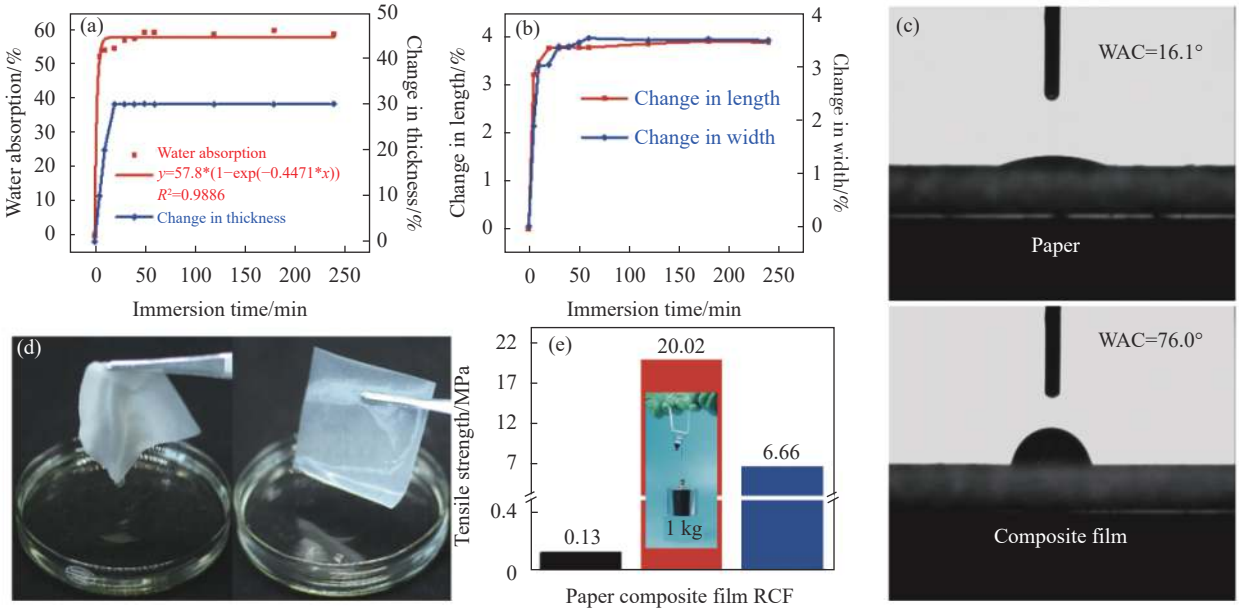


图 8　高雾度透明纤维复合薄膜的耐水性能：(a) 高雾度透明纤维素薄膜吸水率和厚度随时间的变化以及吸水率的拟合曲线；(b) 高雾度透明纤维素薄膜长度和宽度随浸泡时间的变化；(c) 普通纸和高雾度透明纤维素薄膜的初始水接触角 (WCA)；(d) 普通纸和高雾度透明纤维素薄膜在水中浸泡 2 小时后的照片；(e) 普通纸、高雾度透明纤维素薄膜以及再生纤维素薄膜 (RCF) 的湿强度[34]

Fig. 8　Water resistance of highly hazy and transparent cellulose composite film: (a) Water absorption and thickness change of composite film as a function of immersion time and corresponding fitting curves of time-dependent water absorption based on Box Lucas1 model; (b) Changes in length and width of composite film with increasing immersion time; (c) Original water contact angles (WCA) of paper and composite film; (d) Digital images of paper and composite film after immersing into water for two hours; (e) Wet strength of paper, composite film and RCF[34]

研究者发现高雾度透明纤维素薄膜特殊的光学性能使其不仅可作为太阳能电池的衬底材料，而且还能作为功能层 (光管理层) 来提升太阳能电池的光电转化效率。

Fang 等[9] 最早将高雾度透明纤维素薄膜作为功能层用于有机太阳能电池的光管理。将 TEMPO 氧化后的纤维直接抽滤制备高雾度透明薄膜，并将其作为光管理层用于提升电池的效率 (图 9(a))，使 PCE 从 5.35% 提高到了 5.88%(提升幅度约 10%) (图 9(b))。Ha 等[16] 研究了高雾度透明纤维素薄膜提升太阳能电池效率的作用机制。将 TEMPO 氧化纤维制备的高雾度透明纤维素薄膜直接贴附于砷化镓太阳能电池的表面，其电流密度显著上升 (图 9(c))。相比于空白电池，砷化镓电池的效率从 13.55% 提升到 16.79%。电池效率提升的主要原因有两个：第一是纤维素薄膜的折射系数小于 1.5，将其贴附在电池表面能够显著降低光的反射。如图 9(d) 所示，与空白电池相比，高雾度透明纤维素薄膜可以实现太阳能电池宽光谱、广角度入射角的光反射降低。第二是使大部分入射光以正向散射的方式透过薄膜，增加了光在电池光吸收层的传播路径，利于光被太阳能电池所吸收，达到提升电池 PCE 的目标。由木头直接制备的各向异性高雾度透明薄膜同时具有大于 90% 的雾度和透光率，将其作为光管理层应用于砷化镓太阳能电池时，可以明显增加光的正向散射 (图 9(e))，大幅提高了光吸收层对光的捕获和吸收，所以使太阳能电池的短路电流提高了 18%，PCE 提高了 14% (图 9(f))[32]。

5　本领域的重要科学技术问题

高雾度透明纤维素薄膜除了具有传统纸张的优点 (如生物可降解、可再生、质量轻等)，还呈现出优异的光学、力学、热稳定性以及耐水性能，有望作为功能层应用于太阳能电池，助力于推动太阳能电池朝着低成本、高性能、绿色方向发展。表 1 列出了近年来高雾度透明纤维素薄膜的制备方法与性能。高雾度透明纤维素薄膜在制备方法、性能调控以及太阳能电池领域的应用等方面还面临诸多挑战：

(1) 高雾度透明纤维素薄膜的规模化制备是其商业应用面临的重要挑战。目前制备方法有真空过滤法、铸涂法、涂布法、浸渍法、纤维表面选择性溶解法、“自上而下”法等，这些方法存在

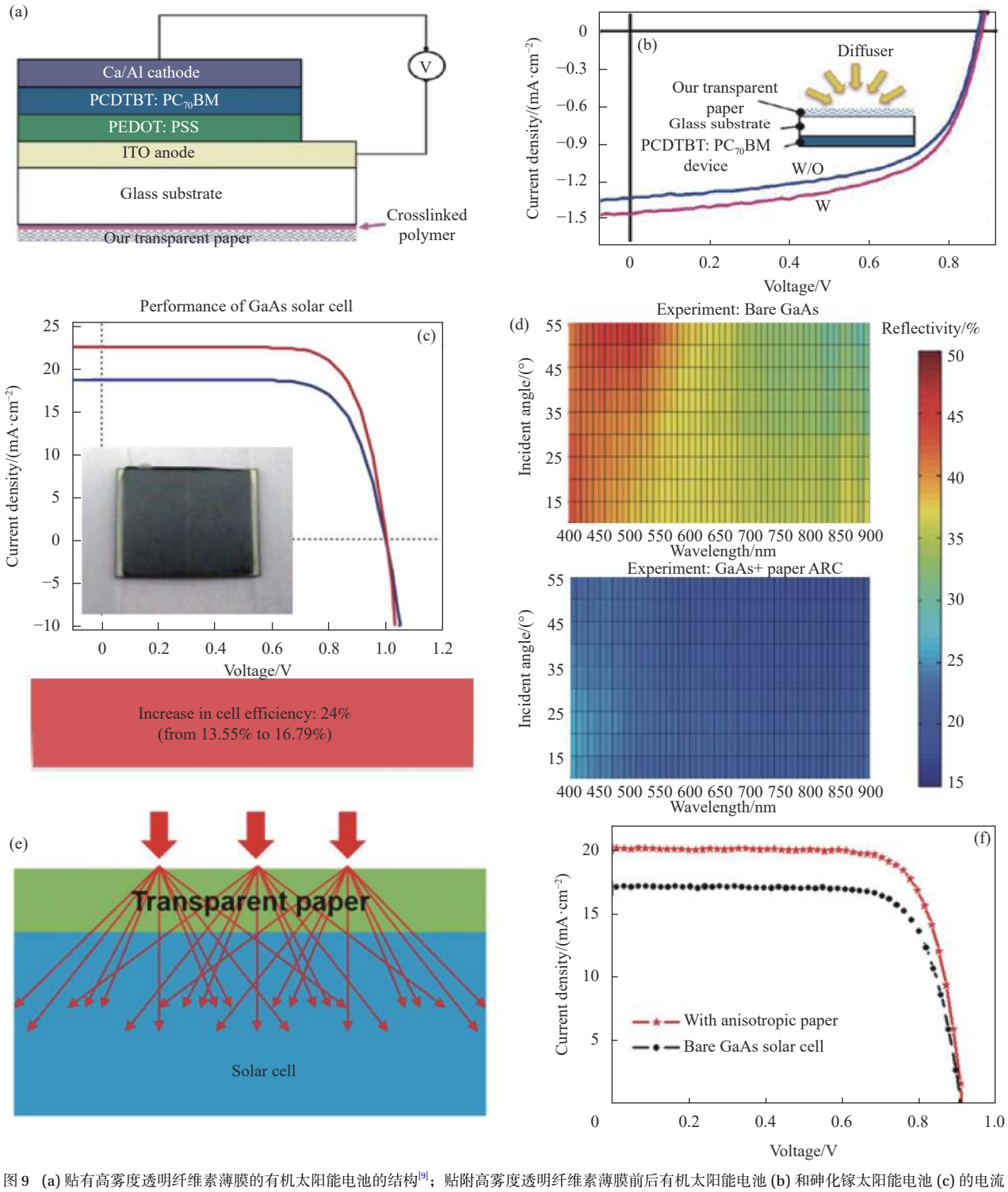


图 9 (a) 贴有高雾度透明纤维素薄膜的有机太阳能电池的结构[9]；贴附高雾度透明纤维素薄膜前后有机太阳能电池 (b) 和砷化镓太阳能电池 (c) 的电流密度-电压曲线 (W 和 W/O 分别代表未贴膜有和贴薄[9]，插图为贴附高雾度透明纤维素薄膜的砷化镓太阳电池)；(d) 贴附高雾度透明纤维素薄膜前后砷化镓太阳电池在全可见光波段、不同入射角条件下的光反射率；(e) 太阳能电池上入射光分布的示意图[32]；(f) 贴附高雾度透明纤维素薄膜前后砷化镓太阳能电池的电流密度-电压曲线[32]

Fig. 9 (a) Structure of organic solar cells coated with highly hazy and transparent cellulose films[9]; Current densities-voltage curves of organic solar cells (b) and gallium arsenide (GaAS) solar cells (c) with (W) and without (W/O) highly hazy and transparent cellulose film[9]; (d) Optical reflectance of GaAs solar cells at different incidence angles and at all visible wavelengths before and after attaching highly hazy and transparent cellulose film[32]; (e) Schematic diagram of incident light distribution on a solar cell[32]; (f) Current densities-voltage curves of GaAs solar cells before and after attaching highly hazy and transparent cellulose film[32]

表 1　高雾度透明纤维素薄膜的制备与性能

Table 1　Preparation and properties of highly hazy and transparent cellulose films

Material	Film name	Pretreat-ment	Preparation method	Preparation time	*T* and *H*	Mechanical property	Thermo-stability	Water resistance	Ref.
Northern wood pulp and CMC	All-cellulose composite films	—	Impregnation	>5 h	*T*: 90%; *H*: 82%	Tensile stress: 140 MPa; Toughness: 8.5 MJ·m^{-3}; Folding times: 3 342	T_d: 254℃; LOI: 30%	CA: 43°	[43]
Northern wood pulp and CMC	Transparent and hazy paper	—	Impregnation + protonation	>10 h	*T*: 91%; *H*: 84%	Tensile stress: 108 MPa; Folding times: 994	—	CA: 72°; Saturated water Absorptivity: 60%; Change in thickness: 25%	[67]
Bleached softwood kraft pulp	Hazy TOCN films	TEMPO oxidation + homogeni-zation	Casting + coating	>24 h	*T*: 85%; *H*: 62%	—	—	—	[12]
Bleached softwood kraft pulp	Highly translucent and light-diffusive film	TEMPO oxidation + homogeni-zation	Casting	>12 h	*T*: 90%; *H*: 78%	—	—	—	[25]
Bleached softwood kraft pulp	Ag NW paper	TEMPO oxidation + homogeni-zation	Vacuum filtration	—	*T*: 91%; *H*: 65%	—	—	—	[29]
Bleached softwood pulp	Highly transparent and hazy paper	—	Surface selective dissolution	>8 h	*T*: 90%; *H*: 91%	—	—	—	[31]
Bleached softwood kraft pulp	Nanostruc-tured paper	TEMPO oxidation	Vacuum filtration	>10 h	*T*: 96%; *H*: 60%	Tensile stress: 105 MPa	—	—	[9]
Basswood	Anisotropic transparent paper	—	“Top-down”	>8 h	*T*: 90%; *H*: 90%	Tensile stress: 350 MPa; Toughness: 7.38 MJ·m^{-3}	—	—	[32]
Basswood	Anisotropic wood film	—	“Top-down”	>8 h	*T*: 90%; *H*: 80%	—	—	—	[33]
Northern wood pulp	Highly transparent paper	TEMPO oxidation	Vacuum filtration	>5 h	*T*: 90%; *H*: 84%	Tensile stress: 89.2 MPa; Bursting strength: 85 MPa; Young's modulus: 7.73 GPa	—	—	[39]
Northern wood pulp	Highly transparent paper	TEMPO oxidation	Casting	41-53 h	*T*: 88%; *H*: 72%	Tensile stress: 85.3 MPa; Bursting strength: 124 MPa; Young's modulus: 12.89 GPa	—	—	[39]
Bleached softwood kraft pulp	Highly hazy and transparent cellulose film	Carboxy-methylation	Vacuum filtration	>2.5 h	*T*: 89%; *H*: 85%	Tensile stress: 138 MPa	T_d: 179℃	—	[40]
Pine dissolving pulp	Highly hazy transparent cellulose film	TEMPO oxidation + ultrasoni-cation	Casting	—	*T*: 90%; *H*: 76%	Tensile stress: 22 MPa	T_d: 295-305℃; CTE: 8.5-10.6 ppm/K	—	[78]
Cellulose pulp	Hazy transparent cellulose nanopaper	Alkali treatment + homogeni-zation	Vacuum filtration	>10 h	*T*: 90%; *H*: 90%	—	—	—	[38]

续表 1

Material	Film name	Pretreat-ment	Preparation method	Preparation time	*T* and *H*	Mechanical property	Thermo-stability	Water resistance	Ref.
Bleached softwood pulp and CNF	Bilayer hybrid paper	TEMPO oxidation + homogeni-zation	Vacuum filtration	—	*T*: 92%; *H*: 70%	—	—	—	[23]
Bleached softwood kraft pulp	Nanostruc-tured paper	Microfibrilla-tion	Vacuum filtration	>2.3 h	*T*: 83%; *H*: 89%	Tensile stress: 18.5 MPa; Young's modulus: 3.04 GPa	—	—	[79]
Bleached softwood kraft pulp	Transparent and hazy all-cellulose composite films		Impregnation	>12 h	*T*: 90%; *H*: 95%	Tensile stress: 37.03 MPa; Young's modulus: 1.90 GPa; Toughness: 2.78 MJ·m^{-3}	—	CA: 76°; Saturated water Absorptivity: 59%; Change in thickness: 30%	[34]

Notes: CNF—Cellulose nanofibrils; Ag NW—Silver nanowire; T_d—Thermal decomposition temperature; CTE—Coefficient of thermal expansion; CA—Contact angle.

耗时、耗能或工艺复杂等问题，还处在实验室阶段，无法和传统纸张一样实现卷对卷生产；

(2) 高透明纤维素薄膜的雾度形成机制尚不明确。传统薄膜材料的透光率与雾度是一对相互矛盾的指标，而纤维素薄膜却能很好的解决这一个矛盾。前期的研究主要集中于高雾度透明纤维素薄膜的制备与应用，缺乏对高透明纤维素薄膜的雾度形成机制的系统研究；

(3) 高雾度透明纤维素薄膜的性能 (如热稳定性、耐水性等) 有待进一步优化与提升，以提高其与太阳能电池的兼容性。例如，太阳能电池的使用寿命一般都在十年以上，因此，要求所使用材料具有优异的耐久性。如何提高高雾度透明纤维素薄膜的性能非常重要，直接关系到电池的使用寿命和成本。

6 结论与展望

本文详细总结了高雾度透明纤维素薄膜的制备方法如真空过滤法、铸涂法、涂布法、浸渍法、纤维表面选择性溶解法、“自上而下”法等，及其主要性能 (如光学性能、力学性能、热稳定性以及耐水性能)，并阐述了近年来该类薄膜作为功能层应用于太阳能电池光管理中的研究进展。随着研究的深入，未来高雾度透明纤维素薄膜主要有如下几个潜在的研究方向：

(1) 深入系统地研究高雾度透明纤维素薄膜雾度的影响因素，阐明高雾度透明纤维素薄膜的雾度形成机制，解决高雾度与高透明之间的矛盾；

(2) 在高雾度透明纤维素薄膜的雾度形成机制指导下，开发出低成本、高效、绿色的大规模制备技术；

(3) 进一步优化和提升高雾度透明纤维素薄膜的性能 (如热稳定性、耐水性、抗老化性、尺寸稳定性、柔韧性等)，提高其与太阳能电池的兼容性；

(4) 在保证高雾度透明纤维素薄膜优异光学性能的基础上，结合其他材料，赋予其新的功能 (如形状记忆、导电等)；

(5) 探究直接在高雾度透明纤维素薄膜上构筑高性能太阳能电池，使电池性能媲美现有基于塑料的太阳能电池；

尽管高雾度透明纤维素薄膜在太阳能电池领域的应用还面临诸多的挑战，但是随着世界各国科学家对该领域研究的深入与拓展，相信会在高雾度透明纤维素薄膜的雾度形成机制、低成本和大规模制造技术、薄膜的高性能化或多功能化以及兼容性等方面获得突破，不断推进高雾度透明纤维素薄膜在太阳能电池中的实际应用，促进太阳能电池朝着高效率、低成本、绿色的方向发展，实现太阳能高效、低碳的转变，助力于实现碳达峰和碳中和的目标。

参考文献：

[1] LEWIS N S. Toward cost-effective solar energy use[J]. Science，2007，315(5813)：798-801.

[2] POLMAN A, KNIGHT M, GARNETT E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges[J]. Science，2016，352(6283)：4424.

[3] 赵紫原. 中电联报告: 2020年全国并网风电、太阳能并网发电量快速增长[EB/OL]. [2021-02-02]. http://guangfu.bjx.com.cn/news/20210202/1133995.shtml.

ZHAO Ziyuan. China Electricity Federation: China's grid-connected wind and solar power generation grew rapidly in 2020[EB/OL]. [2021-02-02]. http://guangfu.bjx.com.cn/news/20210202/1133995.shtml(in Chinese).

[4] BRONGERSMA M L, CUI Y, FAN S. Light management for photovoltaics using high-index nanostructures[J]. Nature Materials, 2014, 13(5): 451-460.

[5] YAO Y, YAO J, NARASIMHAN V K, et al. Broadband light management using low-Q whispering gallery modes in spherical nanoshells[J]. Nature Communications, 2012, 3(1): 1-7.

[6] TANG J, HUO Z, BRITTMAN S, et al. Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(9): 568-572.

[7] LIN Q, HUA B, LEUNG S F, et al. Efficient light absorption with integrated nanopillar/nanowell arrays for three-dimensional thin-film photovoltaic applications[J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2725-2732.

[8] KANG G, YOO J, AHN J, et al. Transparent dielectric nanostructures for efficient light management in optoelectronic applications[J]. Nano Today, 2015, 10(1): 22-47.

[9] FANG Z, ZHU H, YUAN Y, et al. Novel nanostructured paper with ultrahigh transparency and ultrahigh haze for solar cells[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 765-773.

[10] HU L, ZHENG G, YAO J, et al. Transparent and conductive paper from nanocellulose fibers[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(2): 513-518.

[11] SIRÓ I, PLACKETT D, HEDENQVIST M, et al. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(5): 2652-2660.

[12] YANG W, JIAO L, LIU W, et al. Morphology control for tunable optical properties of cellulose nanofibrils films[J]. Cellulose, 2018, 25(10): 5909-5918.

[13] 胡稳, 陈港, 方志强, 等. CMC/木质纤维复合纸的制备及性能[J]. 造纸科学与技术, 2017(6): 1-3.
HU W, CHEN G, FANG Z Q, et al. Preparation and properties of CMC/ lignocellulosic fiber composite paper[J]. Paper Science and Technology, 2017(6): 1-3(in Chinese).

[14] ZHU H, FANG Z, PRETON C, et al. Transparent paper: Fabrications, properties, and device applications[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 269-287.

[15] YAO Y, TAO J, ZOU J, et al. Light management in plastic-paper hybrid substrate towards high-performance optoelectronics[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(7): 2278-2285.

[16] HA D, FANG Z, HU L, et al. Paper-based anti-reflection coatings for photovoltaics[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(9): 1079-1098.

[17] SEMMLER J, BLEY K, KLUPP TAYLOR R N, et al. Particulate coatings with optimized haze properties[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(4): 1806025.

[18] MCALPINE M C, AHMAD H, WANG D, et al. Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors[J]. Nature materials, 2007, 6(5): 379-384.

[19] ROCHMAN C M, HOELLEIN T. The global odyssey of plastic pollution[J]. Science, 2020, 368(6496): 1184-1185.

[20] NOGI M, KARAKAWA M, KOMODA N, et al. Transparent conductive nanofiber paper for foldable solar cells[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 17254.

[21] JACUCCI G, SCHERTEL L, ZHANG Y, et al. Light management with natural materials: From whiteness to transparency[J]. Advanced Materials, 2021, 33(28): 2001215.

[22] LEONARD G L M, PAEZ C A, RAMÍREZ A E, et al. Interactions between Zn^{2+} or ZnO with TiO_2 to produce an efficient photocatalytic, superhydrophilic and aesthetic glass[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 350: 32-43.

[23] FANG Z, ZHU H, PRESTON C, et al. Highly transparent and writable wood all-cellulose hybrid nanostructured paper[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(39): 6191-6197.

[24] 中国国家标准化管理委员会(标准制定单位). 透明塑料透光率和雾度的测定: GB/T 2410—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Transparent plastics-determination of transmittance and haze: GB/T 2410—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[25] WU W, TASSI N G, ZHU H, et al. Nanocellulose-based translucent diffuser for optoelectronic device applications with dramatic improvement of light coupling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(48): 26860-26864.

[26] BRUNETTI F, OPERAMOLLA A, CASTRO-HERMOSA S, et al. Printed solar cells and energy storage devices on paper substrates[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(21): 1806798.

[27] BIERMANN, CHRISTOPHER J. Handbook of pulping and papermaking (Second edition) [M]. Salt Lake City: Academic Press, 1996: 379-394.

[28] NOGI M, IWAMATO S, NAKAGAITO A N, et al. Optically

transparent nanofiber paper[J]. Advanced Materials, 2009, 21(16): 1595-1598.

[29] PRESTON C, FANG Z, MURRAY J, et al. Silver nanowire transparent conducting paper-based electrode with high optical haze[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(7): 1248-1254.

[30] ZHU H, PAVINIAN S, PRESTON C, et al. Transparent nanopaper with tailored optical properties[J]. Nanoscale, 2013, 5(9): 3787-3792.

[31] ZHU H, FANG Z, WANG Z, et al. Extreme light management in mesoporous wood cellulose paper for optoelectronics[J]. ACS Nano, 2015, 10(1): 1369-1377.

[32] JIA C, LI T, CHEN C, et al. Scalable, anisotropic transparent paper directly from wood for light management in solar cells[J]. Nano Energy, 2017, 36: 366-373.

[33] ZHU M, WANG Y, ZHU S, et al. Anisotropic, transparent films with aligned cellulose nanofibers[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21): 1606284.

[34] HOU G, LIU Y, ZHANG D, et al. Approaching theoretical haze of highly transparent all-cellulose composite films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(28): 31998-32005.

[35] SEHAQUI H, LIU A, ZHOU Q, et al. Fast preparation procedure for large, flat cellulose and cellulose/inorganic nanopaper structures[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(9): 2195-2198.

[36] YE D, LEI X, LI T, et al. Ultrahigh tough, super clear, and highly anisotropic nanofiber-structured regenerated cellulose films[J]. ACS Nano, 2019, 13(4): 4843-4853.

[37] YANG W, JIAO L, MIN D, et al. Effects of preparation approaches on optical properties of self-assembled cellulose nanopapers[J]. RSC Advances, 2017, 7(17): 10463-10468.

[38] HSIEH M C, KOGA H, SUGANUMA K, et al. Hazy transparent cellulose nanopaper[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-7.

[39] ZHOU P, ZHU P, CHEN G, et al. A study on the transmission haze and mechanical properties of highly transparent paper with different fiber species[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 2051-2061.

[40] 方志强, 吴彬, 李冠辉, 等. 基于羧甲基化木质纤维的高雾度, 高透明纸[J]. 造纸科学与技术, 2018, 37(6): 1-5.
FANG Zhiqiang, WU Bin, LI Guanhui, et al. Investigation on the highly transparent and hazy paper with carboxymethylated wood fibers[J]. Paper Science and Technology, 2018, 37(6): 1-5(in Chinese).

[41] VICENTE A T, ARAÚJO A, MENDES M J, et al. Multifunctional cellulose-paper for light harvesting and smart sensing applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(13): 3143-3181.

[42] BACHMANN K. The treatment of transparent papers: A review[J]. The Book and Paper Annual, 1983, 2: 3-13.

[43] HU W, CHEN G, LIU Y, et al. Transparent and hazy all-cellulose composite films with superior mechanical properties[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(5): 6974-6980.

[44] 陈港, 胡稳, 朱朋辉, 等. 高透明羧甲基纤维素/纤维素纤维复合薄膜的制备及其力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1574-1581.
CHEN Gang, HU Wen, ZHU Penghui, et al. Preparation of highly transparent carboxymethyl cellulose/cellulose fiber composite films and mechanical properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1574-1581(in Chinese).

[45] FANG Z, ZHU H, PRESTON C, et al. Development, application and commercialization of transparent paper[J]. Translational Materials Research, 2014, 1(1): 015004.

[46] WANG S, LI T, CHEN C, et al. Transparent, anisotropic biofilm with aligned bacterial cellulose nanofibers[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(24): 1707491.

[47] CHENG Y, TIAN W, MI Q, et al. Highly transparent all-polysaccharide composite films with tailored transmission haze for light manipulation[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(9): 2000378.

[48] 杨蕊, 曹清华, 梅长彤, 等. 高孔隙率三维结构木材构建功能复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2020, 37(8): 1796-1804.
YANG Rui, CAO Qinghua, MEI Changtong, et al. Research progress of functional composite materials constructed from high porosity three-dimensional structural wood[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(8): 1796-1804(in Chinese).

[49] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3941-3994.

[50] DIDDENS I, MURPHY B, KRISCH M, et al. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering[J]. Macromolecules, 2008, 41(24): 9755-9759.

[51] ŠTURCOVÁ A, DAVIES G R, EICHHORN S J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 1055-1061.

[52] LAHIJI R R, XU X, REIFENBERGER R, et al. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals[J]. Langmuir, 2010, 26(6): 4480-4488.

[53] SAITO T, KURAMAE R, WOHLERT J, et al. An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: The strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation[J]. Biomacromolecules, 2012, 14(1): 248-253.

[54] FANG Z, LI B, LIU Y, et al. Critical role of degree of polymerization of cellulose in super-strong nanocellulose films[J]. Matter, 2020, 2(4): 1000-1014.

[55] ZHU H, XIAO Z, LIU D, et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(7): 2105-2111.

[56] YAGYU H, SAITO T, ISOGAI A, et al. Chemical modification of cellulose nanofibers for the production of highly thermal resistant and optically transparent nanopaper for paper devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(39): 22012-22017.

[57] LUO Y, ZHANG J, LI X, et al. The cellulose nanofibers for optoelectronic conversion and energy storage[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014: 11.

[58] 王瑞平, 袁长龙, 陶劲松. 纳米纤维素改性及其在柔性电子方面的应用[J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2949-2957.
WANG Ruiping, YUAN Changlong, TAO Jinsong. Modification of cellulose nanofibrils and its applicationin flexible electronics[J]. Materials Reports, 2019, 33(17): 2949-2957(in Chinese).

[59] 王文俊, 崔小月, 朱海东, 等. 纳米纤维素纤维的表面改性及其对硝化纤维素膜力学性能的影响[J]. 兵工学报, 2016, 37(2): 260-264.
WANG Wenjun, CUI Xiaoyue, ZHU Haidong, et al. Surface modification of cellulose nano-fiber and its effect on mechanical properties of nitrocellulose film[J]. Acta Armamentarii, 2016, 37(2): 260-264(in Chinese).

[60] JOHNSON R K, ZINK-SHARP A, GLASSER W G. Preparation and characterization of hydrophobic derivatives of TEMPO-oxidized nanocelluloses[J]. Cellulose, 2011, 18(6): 1599-1609.

[61] 田晨. 纳米纤维素改性及其增强环境响应复合材料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
TIAN Chen. Modification of nanocellulose and its enhancement for environmental response nanocompasites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015(in Chinese).

[62] MELONE L, ROSSI B, PASTORI N, et al. TEMPO-oxidized cellulose cross-linked with branched polyethyleneimine: Nanostructured adsorbent sponges for water remediation[J]. ChemPlusChem, 2015, 80(9): 1408-1415.

[63] RATTAZ A, MISHRA S P, CHABOT B, et al. Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation[J]. Cellulose, 2011, 18(3): 585.

[64] KALIA S, BOUFI S, CELLI A, et al. Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(1): 5-31.

[65] SAITO T, ISOGAI A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(2): 183-190.

[66] SHIMIZU M, SAITO T, ISOGAI A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 500: 1-7.

[67] HU W, FANG Z, LIU Y, et al. Protonation process to enhance the water resistance of transparent and hazy paper[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 12385-12392.

[68] 李冠辉, 莫奇勇, 胡稳, 等. 壳聚糖/纤维素纤维复合纸的制备及性能研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 1-9.
LI Guanhui, MO Qiyong, HU Wen, et al. Study on preparation and properties of chitosan/cellulose fiber composite paper[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(11): 1-9(in Chinese).

[69] KANG G, BAE K, NAM M, et al. Broadband and ultrahigh optical haze thin films with self-aggregated alumina nanowire bundles for photovoltaic applications[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(9): 2650-2656.

[70] MAHPEYKAR S M, ZHAO Y, LI X, et al. Cellulose nanocrystal: Polymer hybrid optical diffusers for index-matching-free light management in optoelectronic devices[J]. Advanced Optical Materials, 2017, 5(21): 1700430.

[71] LIM Y W, KWON O E, KANG S M, et al. Built-in haze glass-fabric reinforced siloxane hybrid film for efficient organic light-emitting diodes (OLEDs)[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(33): 1802944.

[72] LIN C J, YANG W T, CHOU C Y, et al. Hollow mesoporous TiO_2 microspheres for enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen in water[J]. Chemosphere, 2016, 152: 490-495.

[73] FANG Z, GONG A S, HU L. Lignocellulosics: Wood cellulose paper for solar cells [M]. Amsterdam: Elsevier, 2020: 279-295.

[74] ZHOU Y, FUENTES-HERNANDEZ C, KHAN T M, et al. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal sub-

strates[J]. Scientific Reports，2013，3：1536.

[75] NAJAFABADI E, ZHOU Y, KNAUER K, et al. Efficient organic light-emitting diodes fabricated on cellulose nanocrystal substrates[J]. Applied Physics Letters，2014，105(6)：124.

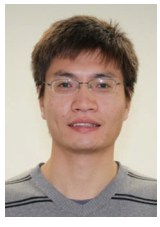
[76] VOGGU V R, SHAM J, PFEFFER S, et al. Flexible $CuInSe_2$ nanocrystal solar cells on paper[J]. ACS Energy Letters，2017，2(3)：574-581.

[77] NOGI M, YANO H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry[J]. Advanced Materials，2008，20(10)：1849-1852.

[78] LIN C, WANG Q, DENG Q, et al. Preparation of highly hazy transparent cellulose film from dissolving pulp[J]. Cellulose，2019，26(6)：4061-4069.

[79] LI G, YU D, SONG Z, et al. Reducing formation time while improving transparency and strength of cellulose nanostructured paper with polyvinylpyrrolidone and Laponite[J]. Carbohydrate Polymers，2020，230：115580.

作者简介



方志强，工学博士，副研究员。从事透明纤维素薄膜的设计、制备、性能调控及其在柔性电子、能源、环境领域的应用研究。主持国家自然科学基金、广东省杰出青年基金、广州市珠江科技新星专项等多个纵向项目课题。已在 *EES*, *Matter*, *ACS Nano*, *Nano Letters* 等国内外期刊上发表 SCI 文章 80 余篇，被引 5 400 余次 (Google citation)，授权 15 项中国发明专利，2 项美国发明专利，参编英文专著 2 部，获广东省技术发明奖一等奖 (12/15)，在国内外会议上做口头报告 20 余次