

细菌纤维素@聚吡咯-单壁碳纳米管导电膜的制备与表征

董丽攀, 李政*, 王福迎, 丁英杰, 巩继贤, 张健飞*

(天津工业大学 纺织科学与工程学院 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要: 为了获得柔性高电导率导电材料, 以细菌纤维素(BC)、吡咯(Py)和单壁碳纳米管(SWCNTs)为原料, 在不添加任何黏合剂的情况下, 通过简单的原位氧化聚合和真空过滤法制备了 BC@聚 Py-SWCNTs (BC@PPy-SWCNTs)新型导电膜。通过 SEM、FTIR 对 BC@PPy-SWCNTs 复合膜的表面形貌、化学成分进行表征。研究了 BC@PPy-SWCNTs 膜的电化学性能。结果表明, 在 SWCNTs 添加量为 4.7%(质量比)时, BC@PPy-SWCNTs 复合膜的电导率可达 $6.42 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比 BC@PPy 有了很大提高, 在充电电流为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 其面积电容可达 $0.53 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其能量密度达 $0.036 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 功率密度达到 $1.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。BC@PPy-SWCNTs 膜拓宽了电极材料的种类, 有望应用于超级电容器、电池及传感器等领域。

关键词: 细菌纤维素; 聚吡咯; 单壁碳纳米管; 电极复合材料膜; 电导率; 面积电容

中图分类号: TB334; TM242 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)03-0723-07

Preparation and characterization of bacterial cellulose@polypyrrole-single wall carbon nanotube conductive films

DONG Lipan, LI Zheng*, WANG Fuying, DING Yingjie, GONG Jixian, ZHANG Jianfei*

(Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, School of Textiles Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to obtain flexible high conductivity conductive materials, a novel conductive film of bacterial cellulose@polypyrrole-single wall carbon nanotubes(BC@PPy-SWCNTs) composite films was prepared by simple in situ oxidative polymerization and vacuum filtration using BC, pyrrole (Py) and SWCNTs as the raw materials without any adhesive. The surface morphology and chemical composition of BC@PPy-SWCNTs composite films were characterized by SEM and FTIR. The electrochemical properties of BC@PPy-SWCNTs composite films were studied. The results demonstrate that when the 4.7% mass ratio of SWCNTs is added, the conductivity of BC@PPy-SWCNTs film can reach $6.42 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is much higher than that of BC@PPy film. When the charging current is $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the area capacitance of BC@PPy-SWCNTs composite films can reach $0.53 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ with an energy density of $0.036 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a power density of $1.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. The film widens the variety of BC@PPy-SWCNTs composite films electrode composite films, which has a great possibility for use in supercapacitors, batteries, and sensors.

Keywords: bacterial cellulose; polypyrrole; single-walled carbon nanotubes; electrode composite films; electrical conductivity; area capacitance

传统的导电材料如金属导体(Cu、Ag 等)虽然具有较高的导电性, 但是不能满足柔性电子设备对

材料弹性、拉伸及弯曲的要求, 不能满足燃料电池、离子电池、柔性超级电容器等电化学装置对导

收稿日期: 2018-06-01; 录用日期: 2018-08-29; 网络出版时间: 2018-09-14 10:20

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.007>

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0309800; 2016YEC0400503-02); 国家自然科学基金(31200719; 51403152; 51473122); 天津市科技特派员项目(16JCTPJCA44400); 天津市应用基础及前沿技术研究计划(14JCQNJC14200); 新疆自治区重大项目(2016A03006-3); 中国纺织工业联合会科技指导性项目(2017011)

通讯作者: 李政, 博士, 副教授, 研究方向为纺织生物技术 E-mail: lizheng_nx@163.com
张健飞, 博士, 教授, 研究方向为纺织材料 E-mail: zhangjianfei1960@126.com

引用格式: 董丽攀, 李政, 王福迎, 等. 细菌纤维素@聚吡咯-单壁碳纳米管导电膜的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 723-729. DONG Lipan, LI Zheng, WANG Fuying, et al. Preparation and characterization of bacterial cellulose@polypyrrole-single wall carbon nanotube conductive films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 723-729 (in Chinese).

电电极材料的要求,因此,制备出高电导率的柔性导电材料是科学发展的趋势^[1]。

自从20世纪70年代以来,导电聚合物(ECP)因具有优异的导电性、可控的合成过程和低密度等性能,而引起人们对其作为柔性电极的关注^[2-3]。在ECP中,聚吡咯(PPy)具有较高的导电性、良好的稳定性、可逆的氧化还原性、合成简便且无毒等特点,在电池^[4]、电容器^[5]、电磁屏蔽、光电器件及生物技术等领域受到研究者的格外重视^[6]。然而,PPy的可加工性差和力学性能不足,限制了其商业应用^[7]。通过将PPy沉积在纤维上可以解决这一问题。其中,细菌纤维素(BC)由于具有相互连接的多孔性网状纳米级超细结构而备受关注,BC是由微生物发酵合成的生物高分子聚合物,具有充足的孔隙率和比表面积、较高的杨氏模量及拉伸强度,可作为支撑其它功能材料的基体材料,其表面存在大量的羟基,可以与PPy形成氢键^[8-10]。大量研究者基于此制备了柔性导电材料,2011年,Mueller等^[7]以氯化铁为氧化剂,通过在干燥的BC纳米膜上原位氧化聚合PPy制备了BC@PPy导电复合材料,其电导率达到 $1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。祝立根^[12]通过控制反应物的比例用同样的方法制得BC@PPy复合材料,使其电导率增加到 $3.9\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Lay等^[13]通过原位氧化聚合法制备了BC@PPy膜,使PPy纳米粒子在BC模板表面均匀涂覆,其电导率达 $3.59\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

然而,BC@PPy膜存在电导率低的问题。随着人们对能源需求量的增加,需要制造出具有更高能量密度的储能装置,要求电极材料具有较高的导电性能。有研究者开始研究BC@PPy膜与另一种材料共同制备导电材料,Li等^[14]通过简单的真空过滤法将BC@PPy纳米纤维和多壁碳纳米管(MWCNTs)分散液混合制备了BC@PPy-MWCNTs导电膜,其中MWCNTs的负载量为 $11.23\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,电导率高达 $7.78\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,组装对称超级电容器具有高的比电容($590\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)和良好的循环稳定性。Ma等^[15]用同样的方法制得BC@PPy-还原氧化石墨烯(RGO)复合膜,RGO的负载量为 $13.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,具有高的导电性,组装为超级电容器后实现了在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流下的 $3.66\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和在 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流下的 $2.59\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高面积电容。Liu等^[16]将PPy包覆在BC-氧化石墨烯(GO)杂化材料上,制备了BC-GO@PPy复合材料,电导率达到 $13.2\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Peng等^[17-19]制备

了BC@PPy-CuS、BC@PPy-NiS、BC@PPy-CoS柔性电极材料,CuS、NiS、CoS的加入提高了BC@PPy基电极材料电导率,使其分别达到 $8.2\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $5.1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $6.6\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,比电容达 $580\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $713\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $614\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。研究者证明,两种材料之间的协同作用可以提高电极材料的导电性能和电化学性能。

碳纳米管(CNTs)具有高电导率、优异的电催化活性、高电子迁移率、良好的光学透明度、良好的机械强度和弹性,是提高能量转换和存储的良好材料,但是目前对于单壁碳纳米管(SWCNTs)复合导电材料的研究还很少^[20]。本文以BC为基底材料,在不添加黏合剂的情况下,将PPy聚合在BC纤维的表面,并协同SWCNTs制备柔性的、高电导率、良好电化学性能的电极材料,并有望将其应用在储能装置如超级电容器中。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

细菌纤维素(BC,厚度为2 mm,孔径为20~100 nm),购自中国海南亿德食品有限公司;单壁碳纳米管(SWCNTs,纯度为75%),购于国药集团化学试剂有限公司;吡咯(Py),上海科丰实业有限科技;FeCl₃、HCl,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 BC@PPy复合电极材料的制备

图1为BC@PPy-SWCNTs复合电极制备流程及BC纳米纤维悬浮液和BC@PPy纳米纤维悬浮液照片。首先将BC膜切成小立方体,然后使用豆浆机打浆5 min,再使用高速分散机在10 000 r/min下分散10 min,制成1.5 mg/mL的BC纳米纤维悬浮液(如图1(b))。随后取50 mL BC悬浮液加入到50 mL HCl(2 mol/L)和FeCl₃(10 mmol/L)混合溶液中,在功率为100 W的超声波清洗仪中超声15 min,再搅拌15 min并冷却至4℃。随后将0.35 mL Py单体加入混合物中,并在4℃下,分别反应60 min、120 min、180 min、300 min,得到BC@PPy复合浆(如图1(c))。将反应后浆液以8 000 r/min离心20 min,随后在8 000~14 000 Da的透析袋中进行透析48 h,每6~12 h换一次水,以除去未结合的Py。透析过后的BC@PPy浆抽滤可得BC@PPy复合膜。

1.3 BC@PPy-SWCNTs复合电极材料制备

称取3 mg SWCNTs和0.15 g阳离子表面活

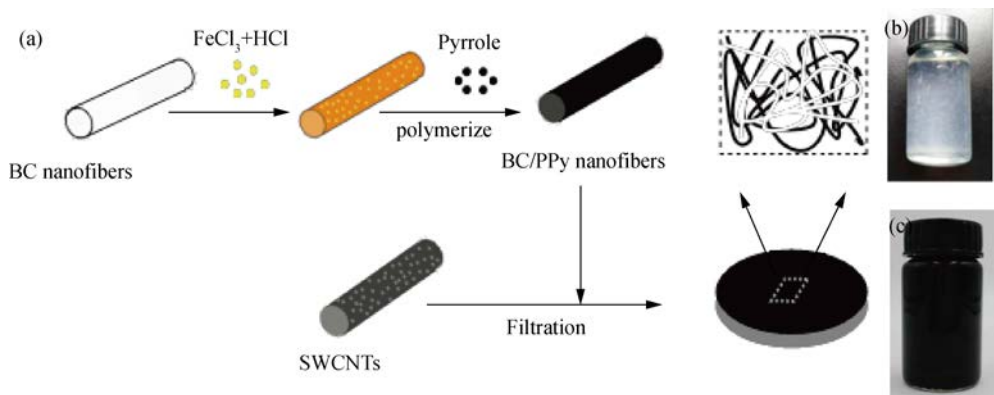


图1 细菌纤维素@聚吡咯-单壁碳纳米管(BC@PPy-SWCNTs)复合膜的制备流程示意图(a)及 BC 纳米纤维悬浮液(b)和 BC@PPy 纳米纤维悬浮液(c)照片

Fig. 1 Schematic of synthesis procedure of bacterial cellulose@polypyrrole-single wall carbon nanotubes (BC@PPy-SWCNTs) hybrid membrane (a) and optic images of BC nanofibre suspension (b) and BC@PPy nanofibre suspension (c) photo

性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 加入到 50 mL 水中, 先使用超声波清洗仪超声分散 30 min, 随后在超声频率为 20 kHz、超声功率为 170 W 下细胞粉碎超声 30 min 得到 SWCNTs 分散液。将上述 BC@PPy 浆加入到 SWCNTs 分散液中, 搅拌 30 min, 随后使用真空过滤器抽滤成膜, 得到 BC@PPy-SWCNTs 复合膜(如图 1(a)^[14]所示)。

1.4 测试与表征

使用数码相机观察 BC@PPy-SWCNTs 复合膜的表面形貌。采用 SEM(Hitachi S-4800, 日本日立公司)观测冷冻干燥后 BC@PPy-SWCNTs 复合膜的表面形貌。采用美国 Thermo Scientific 公司的 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪(光谱范围为 $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$)进行复合膜官能团分析。

采用 ST2263 型双电测数字式四探针测试仪进行电导率测试, 将样品剪成 $2\text{ cm}\times2\text{ cm}$ 膜。

采用上海辰华仪器有限公司的 CHI 电化学分析仪/工作站进行电化学测试。将 BC@PPy-SWCNTs 导电膜($0.5\text{ cm}\times1\text{ cm}$)浸入 2.0 mol LiCl 电解液中, 作为工作电极, Pt 板和 Ag/AgCl 分别用作对电极和参比电极, 在三电极体系下测试循环伏安(CV)和恒电流充放电(GCD)测量, 其电位范围为 $-0.2\sim0.5\text{ V}$; 电化学阻抗谱(EIS)测量频率范围为 $0.01\sim10\,000\text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BC@PPy-SWCNTs 的形态微观结构

图 2 为纯 BC、BC@PPy-SWCNTs 膜和弯曲的 BC@PPy-SWCNTs 膜照片。由图 2(a)和图 2(b)可

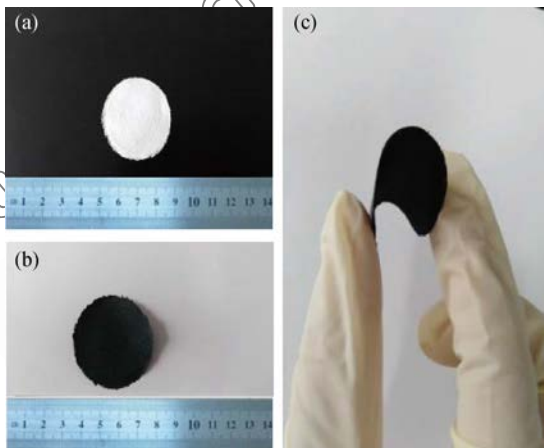


图2 纯 BC 膜(a)、BC@PPy-SWCNTs 膜(b)和弯曲的 BC@PPy-SWCNTs 膜(c)照片

Fig. 2 Optical images of BC (a) and BC@PPy nanofibres-SWCNTs (b) membranes and bending state of BC@PPy nanofibres-SWCNTs membrane (c) photo

见, 纯 BC 膜为直径 4 cm 的白色薄膜, BC@PPy-SWCNTs 复合膜呈黑色。由图 2(c) 可见, BC@PPy-SWCNTs 复合膜具有一定的柔性。

图 3 为纯 BC、BC@PPy 膜及 BC@PPy-SWCNTs 复合膜的 SEM 图像。可以观察到, BC 纤维表面光滑, 直径为 $20\sim100\text{ nm}$ 。BC@PPy 膜表面粗糙, BC 表面附着一层 PPy 聚合物, 形成核-壳结构, 这是由于 BC 纤维在氧化剂和掺杂剂作用下, 通过氧化聚合反应在表面形成 PPy 的原因。由图 3(c) 可见, SWCNTs 均匀附着或镶嵌在 BC@PPy 膜上。

图 4 为 BC、BC@PPy 和 BC@PPy-SWCNTs 膜的 FTIR 图谱。可知, 由于 BC 纤维表面具有大量

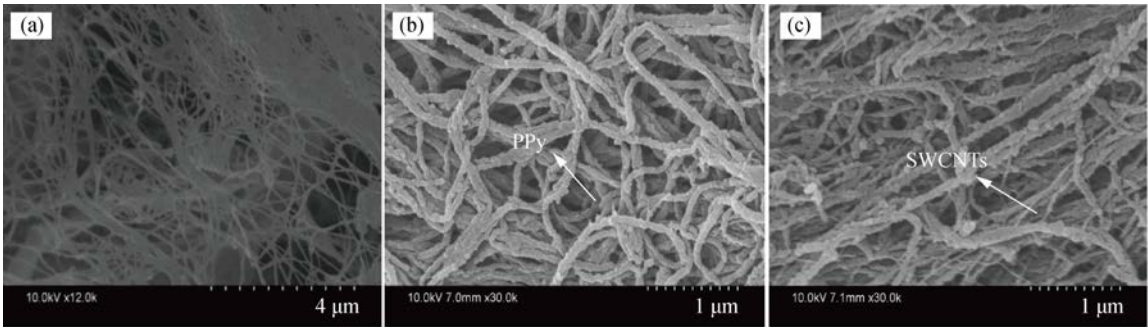


图3 纯BC膜(a)、BC@PPy膜(b)和BC@PPy-SWCNTs复合膜(c)的SEM图像
Fig. 3 SEM images of BC membrane (a), BC@PPy nanofibres membrane (b) and BC@PPy-SWCNTs hybrid membrane(c)

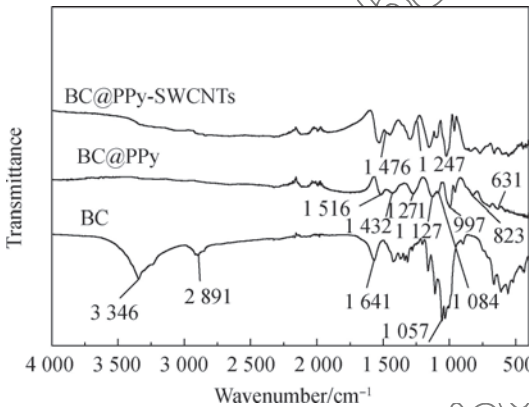


图4 BC、BC@PPy和BC@PPy-SWCNTs膜的FTIR图谱
Fig. 4 FTIR spectra of BC, BC@PPy and BC@PPy-SWCNTs membrane

的—OH, Py 单体含有一NH 基, BC 与 PPy 通过氢键结合。在 3 346 cm^{-1} 和 2 891 cm^{-1} 处对应 BC 的 O—H 伸缩振动峰和 C—H 不对称伸缩振动峰, 1 641 cm^{-1} 处对应 C=O 伸缩峰, 1 057 cm^{-1} 处对应 BC 的 C—O—C 伸缩峰。在 997 cm^{-1} 、1 084 cm^{-1} 、1 516 cm^{-1} 处分别对应 PPy C—H 面外弯曲振动峰、C=C、C—C 环内伸缩峰。在 1 271 cm^{-1} 和 1 432 cm^{-1} 处对应 PPy 上的 C—N 伸缩振动峰。在 1 127 cm^{-1} 处对应 N—H 面内弯曲振动峰。在

963 cm^{-1} 处对应 C—C 环面外弯曲, 823 cm^{-1} 处对应 C—H 面外弯曲; 在 631 cm^{-1} 处对应 N—H 面外振动峰。在 1 476 cm^{-1} 和 1 247 cm^{-1} 处出现的特征峰为 SWCNTs 的附加峰, 由于 SWCNTs 的添加量较少, 因此此峰不太明显。

2.2 BC@PPy-SWCNTs 的电导率

表1为BC和BC@PPy-SWCNTs膜的参数及电导率。可知, BC膜本身不导电, 表面附着PPy后, 其电导率可以达到 0.94~3.39 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [13, 21-22]。添加SWCNTs后, BC@PPy-SWCNTs膜的电导率提高到 6.42 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。SWCNTs的添加提高了导电膜的电导率。在一定反应时间内, 随着反应时间的增加, 电导率先增加后减少, 这是由于在反应为 180 min 时, Py 单体在 BC 表面聚合成 PPy, 并与 BC 以氢键结合达到饱和, 通过抽滤生成具有一定孔隙度的致密膜。反应 300 min 时, PPy 不再与 BC 结合, 而是生成 PPy 纤维, 通过抽滤生成导电膜, 由于 PPy 纤维的存在, 可能使 BC@PPy 膜的孔隙度减小, 导致电导率下降。

2.3 BC@PPy-SWCNTs 的电化学性能

BC@PPy-SWCNTs 具有优异的电容性能, 图 5 为 BC@PPy-SWCNTs 膜的循环伏安 (CV) 曲线 (电压范围为 -0.2~0.5 V)。可知, 各 CV 曲线均

表 1 BC 和 BC@PPy-SWCNTs 膜的参数和电导率

Table 1 Properties and conductivity of BC and BC@PPy-SWCNTs membrane

Sample	<i>t</i> /min	<i>M</i> ₀ /g	<i>M</i> ₁ /g	W/wt%	Thickness/mm	Square resistance/(Ω·sq ⁻¹)	Conductivity/(S·cm ⁻¹)
BC	0	0.051	—	—	—	—	—
BC@PPy-SWCNTs-1	60	0.061	0.010	19.61	0.20	11.57	4.32±0.02
BC@PPy-SWCNTs-2	120	0.062	0.011	21.57	0.18	12.22	4.55±0.05
BC@PPy-SWCNTs-3	180	0.063	0.012	23.53	0.16	9.73	6.42±0.02
BC@PPy-SWCNTs-4	300	0.064	0.013	25.49	0.20	8.92	5.61±0.03

Notes: *t*—Reaction time of PPy; *M*₀, *M*₁—Initial mass and mass loading; *W*—Mass fraction.

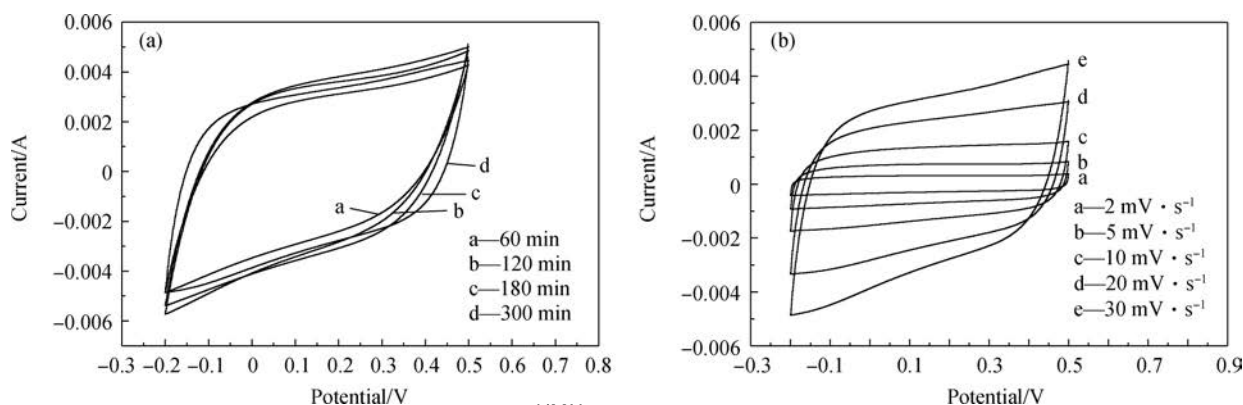


图5 BC@PPy-SWCNTs 导电膜在扫描速率为 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同反应时间下的循环伏安曲线(CV)(a)及反应时间为 300 min 不同扫描速率下 CV 曲线(b)

Fig. 5 Cyclic voltammetry (CV) curves of BC@PPy-SWCNTs conductive film with different reaction times at scan rate of $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a) and with 300 min reaction time at different scan rates (b)

呈现出类矩形状, 并且曲线关于零电流基线基本对称, 说明 BC@PPy-SWCNTs 膜材料在充放电过程中所发生的氧化还原过程基本可逆, 其具有良好的电容行为。由图 5(a) 可见, CV 曲线的面积随着 PPy 聚合时间的增加而增加, 表明电极电容性能也增加。由图 5(b) 可见, 随着扫描速率增加, 曲线的形状没有很大的变形, 表明电极的倍率性能好。

图 6 为 BC@PPy-SWCNTs 膜的恒电流充放电 (GCD) 曲线。可知, BC@PPy-SWCNTs 膜充电曲线与放电曲线成镜像对称, 近似呈等边三角形, 说明 BC@PPy-SWCNTs 膜材料在充放电过程中所发生的氧化还原过程基本可逆, 充放电过程中有良好的可逆性。

图 7 为 BC@PPy-SWCNTs 膜的交流阻抗 (EIS) 曲线。可知, BC@PPy-SWCNTs 电极的 Nyquist 曲线由高频部分的半圆环和低频部分的垂直线组成, 其中高频区阻抗的实部 (Z') 反映了带电粒子在孔隙内扩散的难易程度, 低频段的直线则反映了电极的赝电容性能。在反应时间为 300 min 时, BC@PPy-SWCNTs 膜的 EIS 曲线偏离虚轴 (Z'') 最近, 赝电容性能最好, 电荷传递阻抗最小, 且电荷传递阻抗随聚合时间的增加而减小。

图 8 为 BC@PPy-SWCNTs 膜电极材料的面积电容与放电电流的关系。可知, 在低的放电电流下, 反应时间为 180 min 时, BC@PPy-SWCNTs 电极的面积电容最好。在放电电流为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 反应时间为 180 min 时, 其面积电容可达 $0.53 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能量密度达 $0.036 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 功率密度达到 $1.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在高的放电电流下,

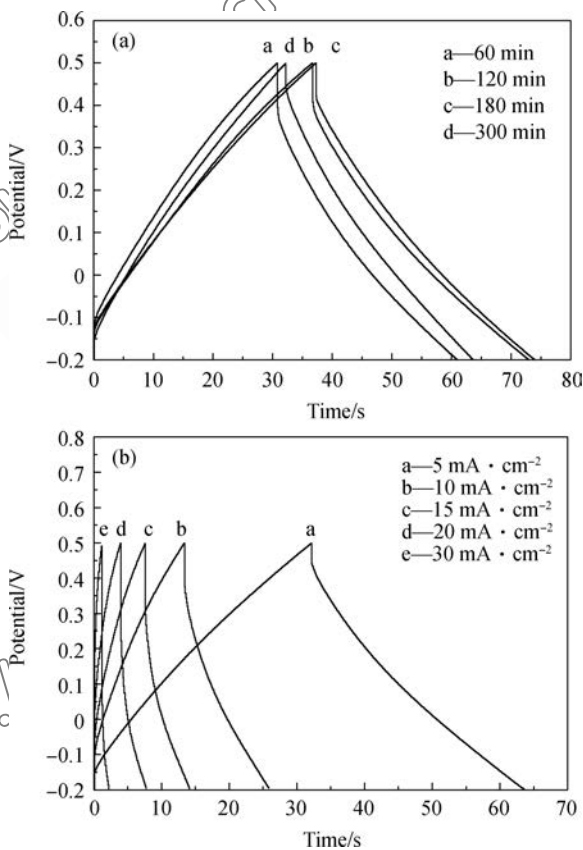


图6 BC@PPy-SWCNTs 膜在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 不同反应时间下的恒电流充放电(GCD)曲线(a)及反应时间为 300 min 在不同电流密度下的 GCD 曲线(b)

Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves of BC@PPy-SWCNTs film with different reaction times at current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a) and with 300 min reaction time at different current densities (b)

反应时间为 300 min 时, BC@PPy-SWCNTs 膜的面积电容最好。在电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 反

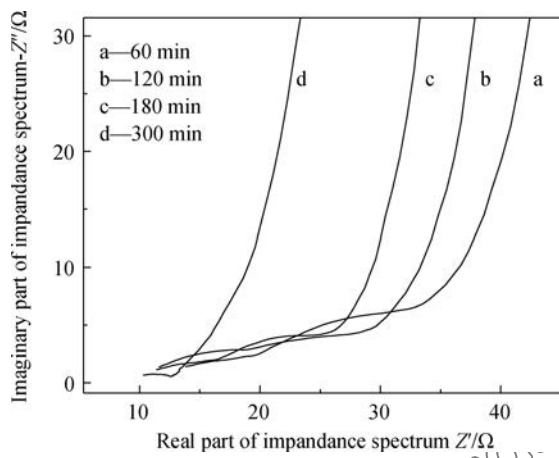


图7 不同反应时间的BC@PPy-SWCNTs导电膜的EIS图谱
Fig. 7 EIS spectra of BC@PPy-SWCNTs conductive films with different reaction times.

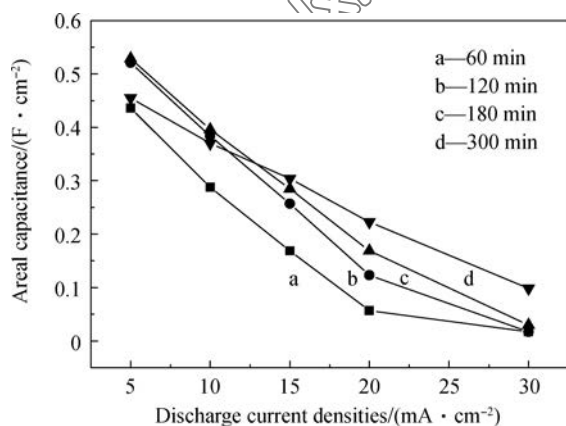


图8 不同反应时间的BC@PPy-SWCNTs导电膜的放电电流密度与面积电容的关系曲线

Fig. 8 Areal capacitances versus different discharge currents of BC@PPy-SWCNTs films with different reaction times

应时间为300 min时,BC@PPy-SWCNTs面积电容达到 $0.30 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 高电流密度下,反应时间为300 min时BC@PPy-SWCNTs膜的电极仍保留了 $0.1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积电容,其电容留利率为22%。

3 结 论

(1) 在不添加任何黏合剂的情况下,通过简单的原位聚合法和真空过滤法合成了具有高电导率的细菌纤维素@聚吡咯-单壁碳纳米管(BC@PPy-SWCNTs)导电复合材料,其电导率达 $6.42 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(2) 合成的BC@PPy-SWCNTs导电复合材料具有较好的电化学性能,在充电电流为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,其面积电容可达到 $0.53 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,

能量密度达 $0.036 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$,功率密度达到 $1.75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。BC@PPy-SWCNTs膜有望应用于超级电容器的电极材料。

参考文献:

- [1] LIANG H W, GUAN Q F, ZHU Z, et al. Highly conductive and stretchable conductors fabricated from bacterial cellulose[J]. NPG Asia Materials, 2012, 4(6): 1-9.
- [2] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [3] RAMYA R, SIVAUBRAMANIAN R, SANGARANARAYANAN M V. Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors: Progress and prospects[J]. Electrochimica Acta, 2013, 101: 109-129.
- [4] 任丽, 韩杨. 聚吡咯/磷酸铁锂复合正极材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 41-46.
REN L, HAN Y. Preparation and characterization of PPy/LiFePO₄ composite material as cathode[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 41-46 (in Chinese).
- [5] 付长璟, 李爽, 宋春来, 等. 聚吡咯/氧化石墨复合材料的制备及其电容性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 572-579.
FU C J, LI S, SONG C L, et al. Preparation of polypyrrole/graphite oxide composite and its capacitive properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 572-579 (in Chinese).
- [6] 汤娴. 细菌纤维素/聚吡咯柔性导电复合膜材料的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2013.
TANG L. Preparation and characterization of bacterial cellulose/polypyrrole flexible conductive composite membrane material[D]. Shanghai: Donghua University, 2013 (in Chinese).
- [7] MULLERA D, RAMBOB C R, RECOUVREUX D O S, et al. Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers[J]. Synthetic Metals, 2011, 161(1-2): 106-111.
- [8] 汪丽粉, 李政, 贾士儒, 等. 细菌纤维素性质及应用的研究进展[J]. 微生物学通报, 2014, 41(8): 1675-1683.
WANG L F, LI Z, JIA S R, et al. The research progress in characteristics and applications of bacterial cellulose[J]. Microbiology China, 2014, 41(8): 1675-1683 (in Chinese).
- [9] 董丽攀, 李政, 夏文, 等. 细菌纤维素复合材料的研究新进展[J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(1): 88-96.
DONG L P, LI Z, XIA W, et al. The new research progress on composite material of bacterial cellulose[J]. Material Science and Technology, 2018, 26(1): 88-96 (in Chinese).
- [10] KIZILTAS E E, KIZILTAS A, RHODES K, et al. Electrically conductive nano graphite-filled bacterial cellulose com-

- posites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 1144-1151.
- [11] 夏文, 李政, 华嘉川, 等. 细菌纤维素复合材料的应用进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(11): 20-22.
- XIA W, LI Z, HUA J C, et al. Research progress on composite material of bacterial cellulose[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(11): 20-22 (in Chinese).
- [12] 祝立根. 用于超级电容器的聚吡咯复合织物电极材料的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2014.
- ZHU L G. Investigations of polypyrrole-coated textile substrate as supercapacitor electrode[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2014 (in Chinese).
- [13] MAKARA L, ISRAEL G T, TARRÉS J A, et al. High electrical and electrochemical properties in bacterial cellulose/polypyrrole membranes [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 91: 1-9.
- [14] LI S H, HUANG D K, YANG J Q et al. Freestanding bacterial cellulose-polypyrrole nanofibres paper electrodes for advanced energy storage devices[J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 309-317.
- [15] MA L, LIU R, NIU H J, et al. Freestanding conductive film based on polypyrrole/bacterial cellulose/graphene paper for flexible supercapacitor: Large areal mass exhibits excellent areal capacitance [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 429-437.
- [16] LIU Y, ZHOU J, TANG J, et al. Three-dimensional, chemically bonded polypyrrole/bacterial cellulose/graphene composites for high-performance supercapacitors[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(20): 7034-7041.
- [17] PENG S, FAN L L, WEI C Z, et al. Flexible polypyrrole/copper sulfide/bacterial cellulose nanofibrous composite membranes as supercapacitor electrodes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 344-352.
- [18] PENG S, FAN L L, WEI C Z, et al. Polypyrrole/nickel sulfide/bacterial cellulose nanofibrous composite membranes for flexible supercapacitor electrodes[J]. *Cellulose*, 2016, 23(4): 2639-2651.
- [19] PENG S, FAN L L, WEI C Z, et al. Flexible polypyrrole/cobalt sulfide/bacterial cellulose composite membranes for supercapacitor application[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 222: 285-292.
- [20] KUMARA S, NEHRAAB M, KEDIA D, et al. Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 64: 210-253.
- [21] TANG L, HAN J L, JIANG Z L. Flexible conductive polypyrrole nanocomposite membranes based on bacterial cellulose with amphiphobicity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 230-235.
- [22] MULLERA D, RAMBOB C R, PORTO L M, et al. Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 655-662.