

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20181121.001

纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚苯胺气凝胶 柔性电极复合材料的制备与性能

刘馨月, 齐晓俊, 管宇鹏, 徐阳, 刘红霞*

(桂林理工大学 材料科学与工程学院 有色金属(材料加工)新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘 要: 利用高长径比的纤维素纳米纤丝(CNF)与层结构的氧化石墨烯(GO)形成的 CNF-GO 复合水凝胶经抗坏血酸还原制备出 CNF-还原氧化石墨烯(rGO)复合水凝胶材料。通过冷冻干燥法得到 CNF-rGO 复合气凝胶, 并进一步通过苯胺单体在 CNF-rGO 复合气凝胶的孔道内原位聚合制备出 CNF-rGO/聚苯胺(PANI)气凝胶柔性电极复合材料。研究了不同苯胺、CNF 与 rGO 的质量比对 CNF-rGO/PANI 气凝胶柔性电极复合材料的结构形貌和电化学性能的影响。结果表明, 原位聚合后所得 CNF-rGO/PANI 复合气凝胶仍具有紧密的三维多孔网络结构。与 rGO/PANI 气凝胶电极复合材料相比, CNF-rGO/PANI 气凝胶电极复合材料具有更理想的电容行为。当 CNF 与 GO 质量比为 60:40, PANI 添加量为 0.1 mol 时, CNF-rGO/PANI 气凝胶电极复合材料比电容可达 85.9 F·g⁻¹, 且其电化学性能几乎不受弯曲程度的影响, 展现出了良好的柔韧性和电化学性能。

关键词: 柔性电极复合材料; 纳米纤维素; 聚苯胺; 石墨烯; 复合气凝胶

中图分类号: TQ127.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)07-1583-08

Preparation and properties of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/polyaniline composite aerogels as flexible electrodes

LIU Xinyue, QI Xiaojun, GUAN Yupeng, XU Yang, LIU Hongxia*

(Key Lab of New Processing Technology for Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The cellulose nanofiber-reduced graphene oxide (CNF-rGO) composite aerogel was prepared by ascorbic acid reduction of CNF-graphene oxide (GO) composite hydrogel which was prepared from CNF with high aspect ratio and GO with nanosheet. By the freeze-drying method, CNF-rGO composite aerogel was obtained. By the in situ polymerization of aniline monomer, CNF-rGO/polyaniline (PANI) composite aerogels as flexible electrode materials were prepared. The effects of different dosage mass ratio of aniline, CNF and rGO on the structure and electrochemical properties of CNF-rGO/PANI aerogels electrode composites were studied. The results show that the CNF-rGO/PANI composite aerogels still have relatively close 3D network structure after in situ polymerization of aniline. Compared with rGO/PANI aerogel electrode composites, the CNF-rGO/PANI aerogel electrode composites have more excellent capacitance behavior. When the mass ratio of CNF and GO is 60:40 and the amount of PANI is 0.1 mol, the specific capacitance of the CNF-rGO/PANI aerogel electrode composites is 85.9 F·g⁻¹, and its electrochemical properties are hardly affected by bending degree. So, the CNF-rGO/PANI aerogel electrode composites show good electrochemical performance and excellent flexibility.

Keywords: flexible electrode composites; cellulose nanofiber; polyaniline; graphene; composite aerogels

收稿日期: 2018-08-08; 录用日期: 2018-10-08; 网络出版时间: 2018-11-23 13:39
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181121.001>
基金项目: 广西自然科学基金(2015GXNSFAA139256); 国家自然科学基金(21664006)
通讯作者: 刘红霞, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子材料 E-mail: aozihx@foxmail.com
引用格式: 刘馨月, 齐晓俊, 管宇鹏, 等. 纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚苯胺气凝胶柔性电极复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7): 1583-1590.
LIU Xinyue, QI Xiaojun, GUAN Yupeng, et al. Preparation and properties of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/polyaniline composite aerogels as flexible electrodes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(7): 1583-1590 (in Chinese).

近年来,柔性超级电容器在可穿戴及便携性电子器件方面具有巨大的潜在应用和市场需求^[1-3]。而柔性电极作为柔性超级电容的核心部分,其电化学性能至关重要。目前关于制备柔性电极的研究有很多。如将导电聚苯胺(PANI)、石墨烯、碳纳米管(CNTs)、金属(Pt、Au、Ag等)附着在不导电的柔性基体(如纸张、纺织布、海绵等)上,使之变成导电性良好的柔性电极^[4-8]。或将电化学活性物质直接生长在柔性的导电基板(如碳布、石墨烯、多孔Au薄膜等)上^[9-11]。或将活性物质与导电优异的材料,如CNTs、石墨烯等,通过共同超声抽滤的方法,制备具有良好柔性的电极^[12-14]。由此可见,石墨烯被广泛用作超级电容器的电极材料。然而,由于石墨烯纳米片层之间,在强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用,使上述方法中石墨烯纳米片层在自堆积的作用下易形成具有石墨烯特征的石墨烯基电极材料,从而导致其许多优势得不到发挥。另一方面,石墨烯基多孔碳材料普遍存在硬度大、结构脆弱等缺点^[15-16],限制了其在可穿戴及便携性电子器件方面的应用。

纤维素纳米纤丝(CNF)具有1D的纳米结构,近年来在柔性电极材料方面的应用引起了广泛关注^[17-20]。CNF具有良好的亲水性,当其和石墨烯形成电极复合材料后,可以显著改善石墨烯电极材料被电解质所浸润的性能,提高宏观石墨烯电极材料中介孔的利用率^[21],同时还可用作阻止石墨烯纳米片层间产生不可逆、堆积的纳米阻隔材料^[22]。同时,CNF的存在可以大大提高复合电极材料的柔韧性^[19-20,23]。

因此,本文首先利用CNF和氧化石墨烯(GO)形成复合水凝胶结构来快速地构筑具有多孔结构的CNF-还原氧化石墨烯(rGO)复合气凝胶,并利用其多孔结构,使苯胺单体在其表面和孔道内部聚合,从而制备出具有良好电化学性能的CNF-rGO/PANI气凝胶柔性电极复合材料。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

剑麻纤维,广西剑麻集团;H₂SO₄、HCl、过硫酸铵(APS)、乙酸(Acetic acid)、九水硫化钠(Na₂S·9H₂O)、NaNO₃、苯胺(AN)、水合肼(Hydrazine hydrate)、30% H₂O₂、KMnO₄、NaOH,AR,汕头市西陇化工厂有限公司;NaClO₂,CP,天津市光复

精细化工研究所;天然石墨鳞片,青岛利昊峰石墨有限公司,44 μm(325目);抗坏血酸(VC),阿拉丁试剂有限公司。

1.2 材料制备

纤维素纳米纤丝(CNF)的制备:按文献[24]的方法从剑麻纤维提取制备而得。配制成固含量为0.27%的水分散液备用。

氧化石墨烯(GO)的制备:按文献[25]的改进Hummers法制备得到浓度为0.8%的GO水分散液。

CNF-还原氧化石墨烯(rGO)复合气凝胶的制备:室温下,将一定体积的8 mg/mL的GO水分散液加入到一定体积的6 mg/mL的CNF水分散液中,并持续搅拌直至GO和CNF均匀分散在水中。然后加入一定量的VC,搅拌至VC完全溶解。再将混合溶液倒入20 mL的玻璃瓶中超声10 min,室温静置2 h后,于90℃下放置1.5 h即得CNF-rGO复合水凝胶。加去离子水反复浸泡清洗至CNF-rGO复合水凝胶的pH值呈中性,最后冷冻干燥得到CNF-rGO复合气凝胶。具体实验配方及样品标记见表1所示。

微米纤丝-还原氧化石墨烯(CNF-rGO)复合气凝胶实验配方

Samples	CNF-rGO composite aerogels	
	CNF/mg	VC/mg
CNF60-rGO	40	20
CNF50-rGO		25
CNF40-rGO	60	30
rGO	100	50

Notes: Graphite oxide; rGO VC—Ascorbic acid.

CNF-rGO/聚苯胺(PANI)复合气凝胶的制备

将上述所得的CNF-rGO复合气凝胶和rGO气凝胶浸入一定浓度AN单体的HCl溶液中(pH=2),密封低温放置2天。然后再加入一定量APS于0℃下反应12 h。再经过滤、洗涤,HCl气氛静置2 h后,于最后将样品置50℃下烘干即得CNF-rGO/PANI和rGO/PANI复合气凝胶。具体实验配方及样品标记如表2所示。

1.4 测试与分析

采用日本JEOL公司S-4800FE-SEM型SEM对样品进行测试(喷金后,加速电压为5 kV)。采用日本JEOL公司高分辨JEM-2100F型TEM对

表 2 CNF-rGO/聚苯胺(PANI)复合气凝胶实验配方及样品

Table 2 Experimental formula and samples of CNF-rGO/ polyaniline (PANI) composite aerogels		
Samples	AN/mol	APS/ 10^{-3} mol
rGO-PANI1	0.01	0.39
CNF40-rGO/PANI1	0.01	0.39
CNF50-rGO/PANI1	0.01	0.39
CNF60-rGO/PANI1	0.01	0.39
CNF60-rGO/PANI3	0.03	1.18
CNF60-rGO/PANI5	0.05	1.97

Notes: AN—Aniline; APS—Ammonium persulphate.

样品进行测试。采用 NT-MDT Ntegra Prima 型 AFM 在轻敲模式下对样品进行测试(室温)。采用美国热电公司的 Thermo Fisher Scientific DXR 型激光共聚焦显微 Raman 光谱仪对样品进行测试, 激发波长为 325 nm。

以压成片状的样品(质量为 1~2 g/cm²)作为工作电极, Pt 电极作为对电极, 1 mol/L H₂SO₄ 溶液为电解质, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。采用北京华科普美 CHI660 型电化学工作站进行循环伏安曲线测试, 扫描速率为 10~100 mV·s⁻¹; 恒电流充放电性能测试, 充放电电流密度为 0.5~2 A·g⁻¹; 循环稳定性测试, 充放电电流密度为

1 A·g⁻¹, 循环扫描次数为 1 000 次。

2 结果与讨论

2.1 CNF 和 GO 的微观形貌

图 1 为 CNF 和 GO 的 TEM 图像和 GO 的 AFM 图像。从图 1(a)可以看出, 在铜网上交叉分散着直径约为 10 nm 的纤维素纳米长纤, 虽然并不能确定 CNF 的长度, 但可以确定其具有很高的长径比。而从图 1(b)~1(d)可以明显看出, GO 的片层结构, 且片层厚度仅有 1 nm 左右。由此可见, 所制得的 CNF 和 GO 分别具有理想的纳米长纤丝和纳米片层结构, 为下一步复合水凝胶的制备奠定了基础。

2.2 CNF-rGO/PANI 复合气凝胶形貌

图 2 为 CNF-rGO 和 CNF-rGO/PANI 复合气凝胶的 SEM 图像。从图 2(a)可知, CNF-rGO 复合气凝胶具有疏松的多孔网络结构。从图 2(b)可以清晰看出, CNF-rGO 复合气凝胶的孔壁表面较光滑平整。经苯胺在 CNF-rGO 复合气凝胶孔道内原位聚合后制得的 CNF-rGO/PANI 复合气凝胶仍展现出较为紧密的三维网络结构(图 2(c))。与 CNF-rGO 复合气凝胶相比, CNF-rGO/PANI 复合

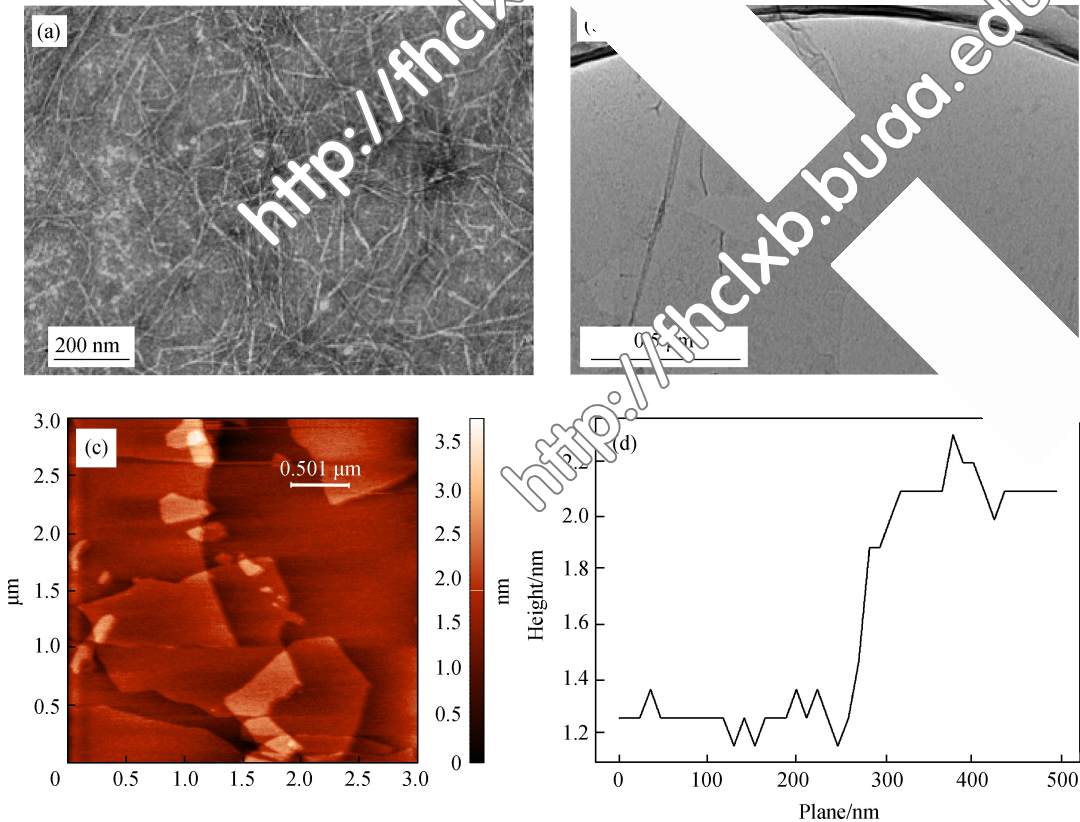


图 1 CNF(a)、GO(b)的 TEM 图像和 GO 的 AFM 图像(c)及图(c)中白色线条处的高度分析(d)

Fig. 1 TEM images of CNF (a) and GO (b), AFM image (c) of GO and height analysis (d) of white line in Fig. (c)

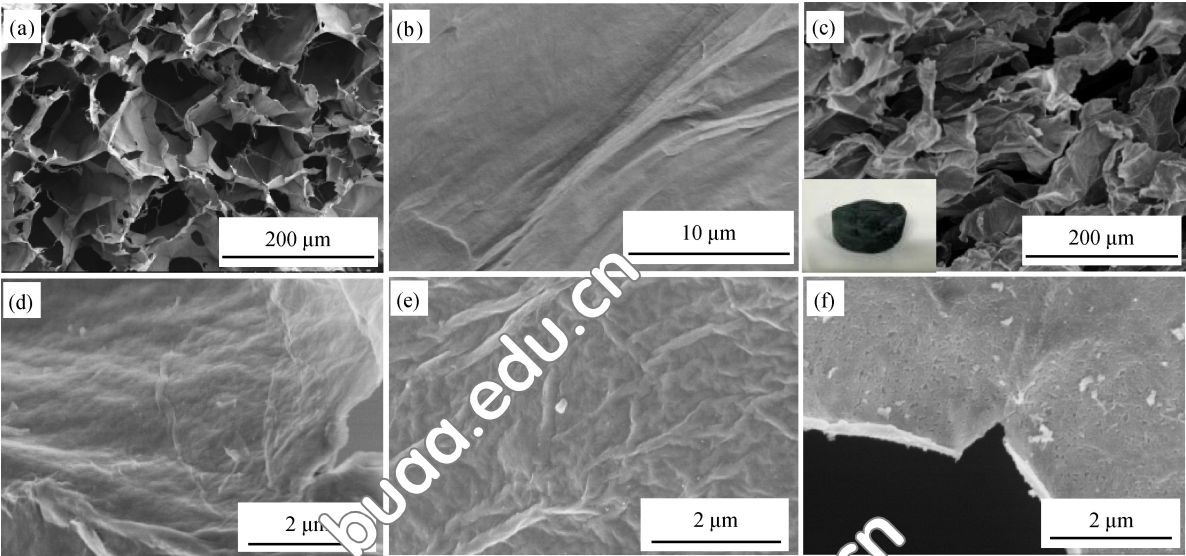


图2 CNF-rGO和CNF-rGO/PANI复合气凝胶的SEM图像(内置图为CNF-rGO/PANI复合气凝胶的数码照片)

Fig.2 SEM images of CNF-rGO and CNF-rGO/PANI composite aerogels (Inset is digital photo of CNF-rGO/PANI composite aerogels)
(a), (b) CNF-rGO; (c), (d) CNF60-rGO/PANI1; (e) CNF60-rGO/PANI3; (f) CNF60-rGO/PANI5

气凝胶的孔壁表面则变得粗糙不光滑，初步表明 PANI 在复合气凝胶的孔壁上聚合，且随着苯胺用量的增多，孔壁表面越粗糙(图 2(d)~2(f))，棒状的 PANI 颗粒堆积越紧密。

图 3 为 rGO 气凝胶、CNF60-rGO 气凝胶和不同苯胺含量下的 CNF60-rGO/PANI 复合气凝胶的 Raman 图谱。rGO 的拉曼光谱的特征峰主要是 G 峰、D 峰和它们的倍频峰。G 峰对应于有序的 sp² 杂化状态下的碳原子区域。D 峰对应于石墨烯纳米片层上无定形结构区域。从 rGO 的图谱中可以清楚看到，位于 1 340 cm⁻¹ 处的 D 峰强度大于 1 598 cm⁻¹ 处的 G 峰强度，这是由于经过还原后，GO 表面的含

氧基团被除去，导致无定型结构增加。CNF60-rGO/PANI1 气凝胶图谱中在 1 53 cm⁻¹ 和 481 cm⁻¹ 处出现 PANI 的特征峰。且随着苯胺用量增加，这两个特征峰的强度明显加强，进一步证明 PANI 成功复合到复合气凝胶结构中。

2.3 CNF60-rGO/PANI 气凝胶电极的电化学性能

图 4 为 rGO 气凝胶及 CNF-rGO/PANI 气凝胶电极的循环伏安(CV)曲线。可知，rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的 CV 曲线(图 4(a))呈梭形，扫描速率增加到 100 mV·s⁻¹ 时 CV 曲线轮廓几乎无变化，说明 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合。图 4(b)呈矩形轮廓，且随着扫描速率增加，曲线轮廓并未出现变形，仍呈现出对称，说明 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合。r 作为电极展现出理想的电容行为。这可能是 rGO-PANI1 气凝胶电极复合材料中 rGO 片层由于 π-π 作用发生堆叠，导致电极内阻增加，且 rGO 和 PANI 本身的疏水性使电解液不易进入到电极内部，降低了活性物质吸附电解质离子的表面积。而 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料中，CNF 的 1D 纳米结构能够有效阻止 rGO 片层之间发生不可逆的自堆积。且 CNF 的亲水基团能较好地吸附电解液中电解质离子，可以明显缩短电解质离子扩散的距离，使 rGO 和 PANI 被电解质离子浸润的表面积大大增加，从而显著提高电解质离子扩散的有效性。

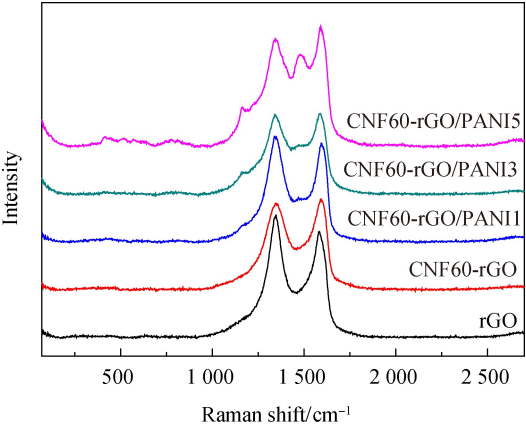


图3 rGO气凝胶、CNF60-rGO和CNF60-rGO/PANI复合气凝胶的拉曼谱图谱

Fig.3 Raman spectra of rGO aerogels, CNF60-rGO and CNF60-rGO/PANI composite aerogels

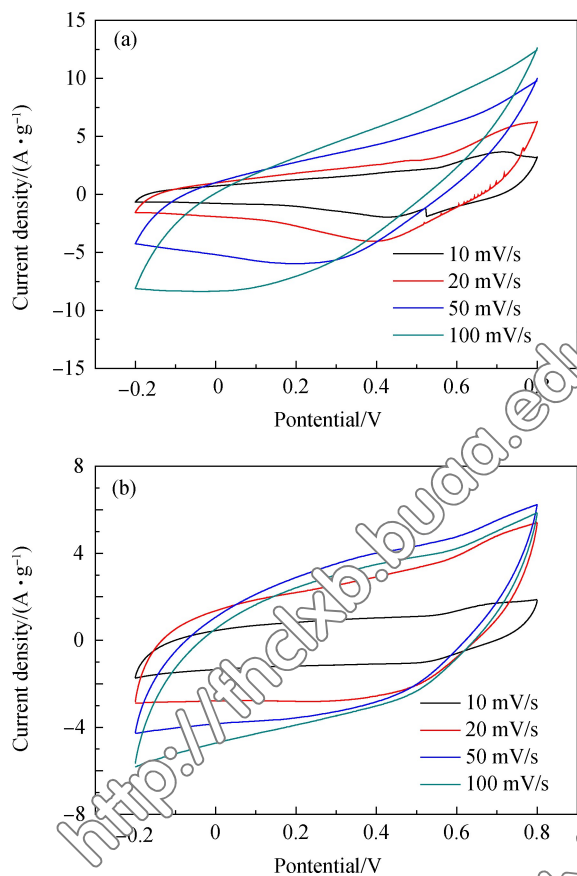


图 4 rGO/PANI1(a)和 CNF60-rGO/PANI1(b) 气凝胶电极复合材料的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of rGO/PANI1 (a) and CNF60-rGO/PANI1 (b) aerogel electrode composites

图 5 为不同 CNF 含量的 CNF-rGO/PANI 气凝胶电极复合材料和不同苯胺含量的 CNF60-rGO/PANI 气凝胶电极复合材料在扫描速率为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线。由图 5(a)可以看出, 相比 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的矩形 CV 曲线, CNF50-rGO/PANI1 和 CNF40-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的 CV 曲线则呈不规则的梭形。同时, CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的 CV 曲线面积比 CNF50-rGO/PANI1 和 CNF40-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的 CV 曲线面积大, 表明 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料比 CNF50-rGO/PANI1 和 CNF40-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料具有理想的电容行为及较高的比电容。这可能是由于当 1D 纳米结构的纤维素纳米纤维比例小于或等于石墨烯纳米片时不能充分抑制石墨烯纳米片层间产生的不可逆自堆积。虽然 CNF 可以看作是水溶性电解液的纳米储存场所,

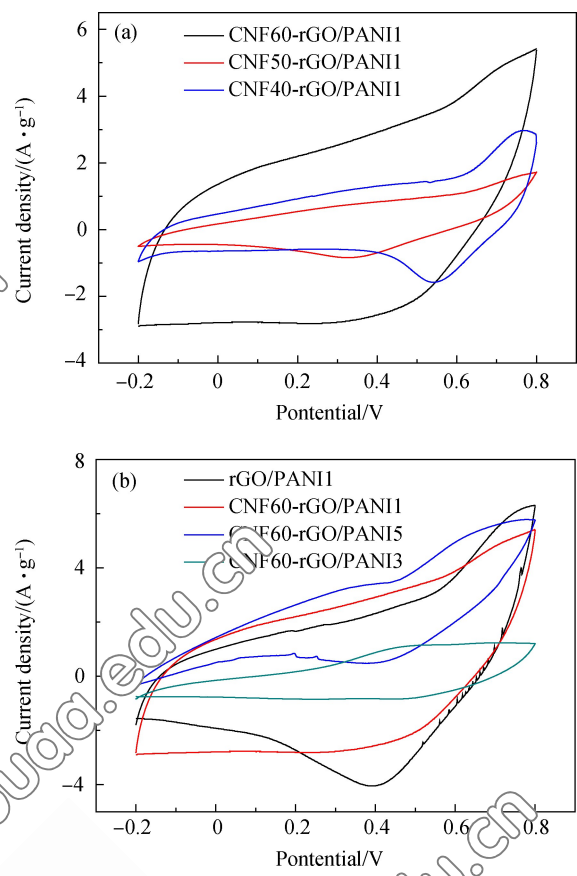


图 5 不同 CNF 含量的 CNF-rGO/PANI1 (a) 与不同苯胺含量的 CNF60-rGO/PANI1 (b) 气凝胶电极复合材料的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of CNF-rGO/PANI1 (a) with different CNF concentrations and CNF60-rGO/PANI1 (b) aerogel electrode composites at different PANI concentrations

可以有效减少电解质离子在孔道内的不可逆吸附, 提高孔道被浸润和利用率, 但另一方面, 当 CNF 含量较高时, 由于 CNF 具有不导电性, 当其含量较低时在提高电导率方面更有效。因此, 当 CNF 含量较低时, 其导电性能不能充分发挥, 反而有可能降低复合电极的电学性能。因此, CNF 与 GO 质量比为 60 : 40 时, CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料表现出更好的电化学性能。

由图 5(b)可看出, 气凝胶电极复合材料的 CV 曲线面积大小依次为 $\text{rGO/PANI1} \approx \text{CNF60-rGO/PANI1} > \text{CNF60-rGO/PANI3} > \text{CNF60-rGO/PANI5}$ 。表明 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的比电容比 CNF60-rGO/PANI3 和 CNF60-rGO/PANI5 气凝胶电极复合材料的比电容大, 这可能是由于过量的 PANI 在气凝胶孔道和表面内聚合, 一方面导致气凝胶的孔道堵塞, 使 CNF-rGO

复合气凝胶易吸收电解液的多孔结构优势得不到发挥；另一方面，CNF 表面的亲水基团被 PANI 完全覆盖后，使 CNF 不能有效吸附电解液从而缩短电解质离子扩散距离。这两方面都会使电解液中电解质离子与导电活性物质的接触面积减少，从而导致电化学性能的降低。另外，虽然 rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料与 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的比电容相差不大，但如前所述，CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的曲线呈对称的矩形轮廓，表现出理想的电容行为。

图 6 为 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料在不同电流密度下的恒电流充放电曲线及电化学循环稳定性曲线。由图 6(a)可以看出，充放电曲线呈三角形对称分布，说明 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料作为电极在宽的电流范围内具有良好的稳定性与可持续性，其在电流密度为

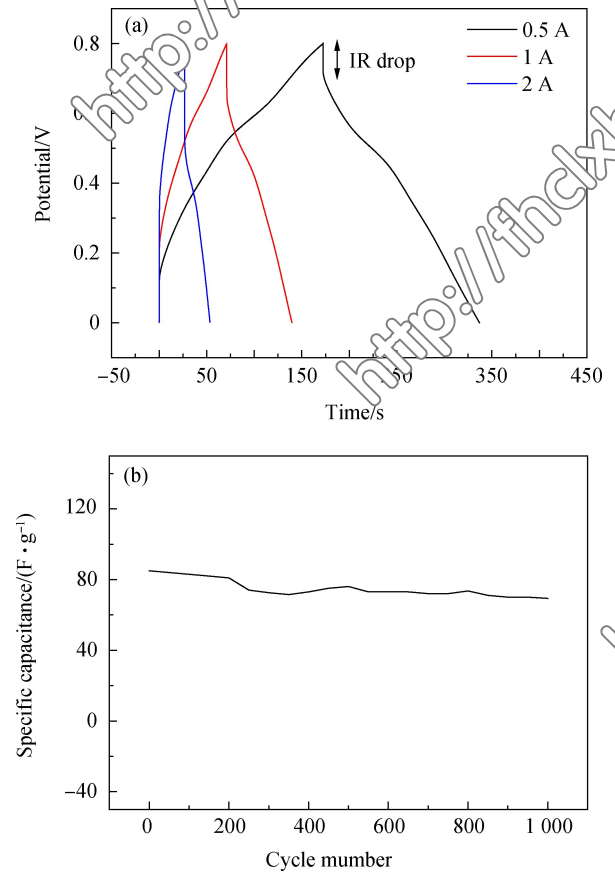


图 6 CNF60-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料的恒电流充放电曲线(a)和循环稳定性曲线(b)(电流密度为 1 A·g⁻¹)

Fig. 6 Gavanostatic charge-discharge curves (a) and cycle performance (b) of CNF60-rGO/PANI1 aerogel electrode composites (Current density is 1 A·g⁻¹)

1 A·g⁻¹下的质量比电容可达 85.9 F·g⁻¹。由图 6(b)可以看出，经 1 000 次恒流(电流密度为 1 A·g⁻¹)充放电后，CNF60-rGO/PANI1 气凝胶柔性电极复合材料的质量比电容从初始的 85.9 F·g⁻¹降至 69.4 F·g⁻¹，仍能保持起始电容的 80.8%。表明 CNF-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料具有良好的电化学循环稳定性能。

图 7 为 rGO-PANI1 和不同 CNF 含量的 CNF-rGO/PANI1 气凝胶柔性电极复合材料在扫描速率为 10 mV·s⁻¹时不同弯曲状态下的 CV 曲线。可以看出，rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料在弯曲 45°和 90°时与不弯曲状态下的 CV 曲线面积几乎一致，而当其弯曲程度达到 135°和 180°时，CV 曲线面积明显减少，弯曲 180°时的质量比电容仅为初始比电容的 84%，说明弯曲过程降低了电极的电化学性能。这是由于石墨气凝胶本身结构较为脆弱，在弯曲过程中三维网络结构遭到破坏，从而减少了导电通路。而 CNF60-rGO/PANI1、CNF50-rGO/PANI1 和 CNF40-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料分别在弯曲 45°、90°、135°和 180°时与不弯曲状态的 CV 曲线几乎重合在一起，说明其复合气凝胶作为电极具有良好的柔韧性，其电化学性能几乎不受弯曲程度的影响，这主要归因于 CNF 具有良好的柔韧性能，在弯曲过程中电极结构不易破坏。

3 结 论

在纤维素气凝胶中引入氧化石墨烯(CNF-rGO)复合气凝胶，采用原位聚合的方法成功制备出 CNF-rGO/PANI 复合气凝胶。(1) CNF-rGO/PANI 复合气凝胶为三维多孔结构，苯胺在 CNF-rGO 表面和孔道内聚合且随着苯胺浓度的增加，GO/PANI 复合气凝胶片层上 PANI 的含量也增加。

(2) CNF-rGO/PANI 复合气凝胶的电化学性能研究结果表明：当 CNF 与 GO 质量比为 60 : 40，PANI 添加量为 0.1 mol 时，CNF-rGO/PANI 气凝胶电极复合材料具有理想的电容行为，且其比电容可达 85.9 F·g⁻¹。

(3) 同时，凭借 CNF 良好的柔韧性能，CNF-rGO/PANI 气凝胶电极复合材料具有优异的柔韧性，其电化学性能几乎不受弯曲程度的影响。因此，所制备的 CNF-rGO/PANI 复合气凝胶可成为理想的柔性电极材料。

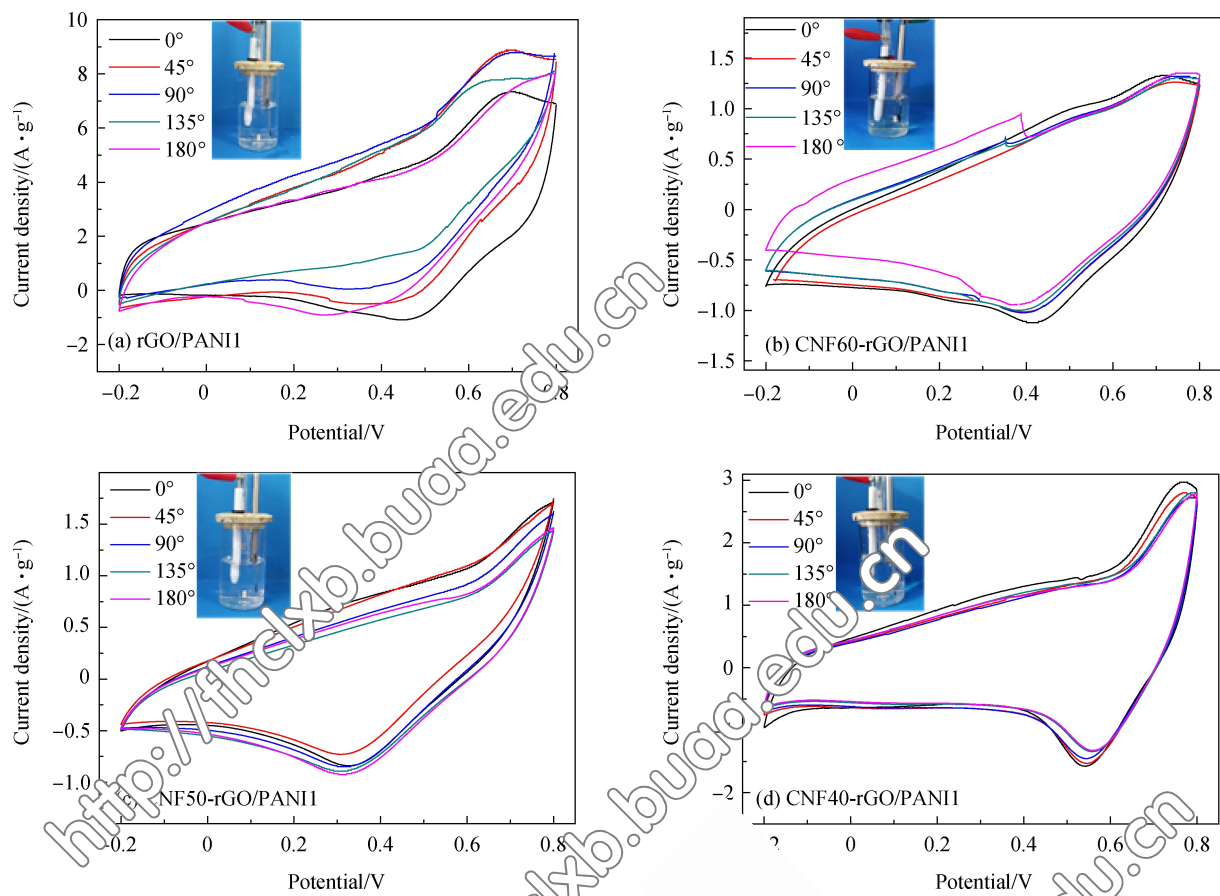


图 7 rGO/PANI1 和 CNF-rGO/PANI1 气凝胶电极复合材料在不同弯曲角度下的循环伏安曲线
(内置图: 各对应样品弯曲 180° 时的、电化学测试照片)

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of rGO/PANI1 and CNF-rGO/PANI1 aerogel at different bending angles
(Inset: Electrochemical test photos of corresponding samples)

参考文献:

[1] WEI L, SEVILLA M, FUERTES A B, et al. Polypyrrole-derived activated carbons for high-performance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(4): 827-834.

[2] ZHANG X Y, ZHANG H Z, LIN Z Q, et al. Recent advances and challenges of stretchable supercapacitors based on carbon materials[J]. Science China Materials, 2016, 59(6): 475-494.

[3] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 673-674.

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

[5] MA L N, 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]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 222: 429-437.

[6] 潘媛媛, 刘国良, 滕佑. 银纳米线/碳纳米管/纳米银气凝胶电极的制备[J]. 复合材料学报, 2017, 30(1): 80-85.

[7] 熊宇, 杨宇宁, 滕佑. 聚苯胺/碳纳米管/纳米银气凝胶电极的制备[J]. 复合材料学报, 2017, 30(1): 80-85 (in Chinese).

[8] 苏中淮, 陶国良, 吴海平, 等. 银纳米线-聚对苯二甲酸乙二醇酯透明导电胶膜[J]. 复合材料学报, 2013, 30(5): 55-60.

[9] SU Z H, TAO G L, WU H P, et al. Silver nanowires-polyethylene terephthalate conductive film[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 55-60 (in Chinese).

[10] XIONG Z Y, LIAO C L, HAN W H, et al. Mechanically tough large-area hierarchical porous graphene films for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(18): 2980-2988.

- performance flexible supercapacitor applications [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(30): 4469-4475.
- [10] NIU Z Q, DONG H B, ZHU B W, et al. Highly stretchable, integrated supercapacitors based on single-walled carbon nanotube films with continuous reticulate architecture [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(7): 1058-1064.
- [11] CONG H P, REN X C, WANG P, et al. Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1185-1191.
- [12] MALHO J M, LAAKSONEN P I, WATHER A, et al. Facile method for stiff, tough, and strong nanocomposites by direct exfoliation of multilayered graphene into a flexible nanocellulose matrix [J]. *Biomacromolecules*, 2013, 13(4): 1093-1099.
- [13] WANG G K, SUN X, LU F Y, et al. Flexible pillared graphene-paper electrodes for high performance electrochemical supercapacitors [J]. *Small*, 2012, 8(3): 452-459.
- [14] WU Q, XU Y X, XIAO C, et al. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1963-1970.
- [15] MAITI U, CHIM J, LEE K E, et al. Three-dimensional shape engineered, interfacial gelation of reduced graphene oxide for high rate, large capacity supercapacitors [J]. *Advanced Mater*, 2014, 26(4): 615-619.
- [16] SUMBOJA A, FOO C Y, WANG X, et al. Large areal mass, flexible and free-standing reduced graphene oxide/manganese dioxide paper for asymmetric supercapacitor device [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(20): 2810-2815.
- [17] YANG C, LI D G. Flexible and foldable supercapacitor electrodes from the porous 3D network of cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline [J]. *Materials Letters*, 2015, 155: 78-81.
- [18] LIU Q Z, JING S S, WANG S, et al. Flexible nanocomposites with ultrahigh specific areal capacitance and tunable properties based on a cellulose derived nanofiber-carbon sheet framework coated with polyaniline [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(34): 13352-13362.
- [19] 韩景泉, 王绍霖, 岳一莹, 等. 纳米纤维素-聚吡咯/天然橡胶柔性导电弹性体的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(10): 2612-2623.
- HAN J Q, WANG S L, YUE Y Y, et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibers-polypyrrole/natural rubber flexible conductive elastomer [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(10): 2612-2623 (in Chinese).
- [20] 韩景泉, 王慧祥, 岳一莹, 等. 纤维素纳米纤维-碳纳米管/聚乙烯醇硼酸盐复合导电水凝胶 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(10): 2312-2320.
- HAN J Q, WANG H X, YUE Y Y, et al. Cellulose nanofiber-carbon nanotube/polyvinyl alcohol-borax hybrid conductive hydrogel [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(10): 2312-2320 (in Chinese).
- [21] YANG C, CHEN X C, PAN Y Y, et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 264-271.
- [22] XU S Y, YU W J, YAO X L, et al. Nanocellulose-assisted conversion of graphene to fabricate poly(vinylalcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 131: 67-76.
- [23] LIU Q Z, LIU R, NIU H J, et al. Flexible and free-standing supercapacitor electrodes based on nitrogen-doped carbon nanotubes/graphene/bacterial cellulose with ultrahigh areal capacitance [J]. *ACS Applied Materials & Interface*, 2016, 8(4): 2452-2459.
- [24] 周昌兵, 王立, 等. 可降解麻纤维纳米纤维的制备及表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(10): 130-134.
- ZHOU C B, XU Y, LIU X, et al. Fabrication and characterization of a nanofibrillar cellulose sisal fiber [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2017, 33(10): 130-134 (in Chinese).
- [25] HUMMERS W S, OFFEMAN J E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.