

# 纸纤维基柔性还原氧化石墨烯、聚苯胺超级电容器 复合电极材料的制备与性能研究

苏海波<sup>1,2</sup> 朱朋莉<sup>1</sup> 李廷希<sup>2</sup> 孙 蓉<sup>1</sup> 汪正平<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

<sup>2</sup>(山东科技大学材料与科学学院 青岛 266590)

<sup>3</sup>(香港中文大学工程学院电子工程系 香港 999077)

**摘 要** 文章研究了一种石墨烯复合电极材料制备方法,以低成本的纸纤维材料为柔性基板,结合双电层电容碳材料氧化石墨烯和赝电容导电聚合物聚苯胺的互补优势,通过超声分散和真空抽滤的方法,实现了纸纤维基-聚苯胺-还原氧化石墨烯复合电极材料的制备。采用场发射扫描电子显微镜、Zahner 电化学工作站对电极材料的循环伏安曲线、充放电性能进行测试分析。结果表明,柔性电极材料在 100 次弯曲测试后,没有发生明显分层和活性物质剥落现象,在电流密度为 1 A/g 时比电容为 458 F/g, 10 A/g 电流密度下比电容为 250 F/g,经过 1 000 次充放电循环后,比电容仍能保持 80% 左右。这种高性能低成本的柔性复合电极材料在可穿戴式电子设备领域具有广阔的应用前景。

**关键词** 超级电容器; 柔性复合电极; 纸纤维; 氧化石墨烯; 聚苯胺

**中图分类号** TQ 152 **文献标志码** A

## Preparation and Study of the Paper Fiber-Based Flexible Supercapacitors Electrode with Reduced Graphene Oxide and Polyaniline Hybrid Materials

SU Haibo<sup>1,2</sup> ZHU Pengli<sup>1</sup> LI Tingxi<sup>2</sup> SUN Rong<sup>1</sup> WONG Chingping<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

<sup>3</sup>(Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, the Chinese University of HongKong, Hong Kong 999077, China)

**Abstract** A flexible paper fiber-reduced graphene oxide-polyaniline hybrid electrode was investigated in this article. Using low-cost paper fiber as flexible substrate, the electrode was prepared through ultrasonic dispersion and vacuum filtration. It combined the advantages of graphene oxide electric double layer with polyaniline conductive polymer pseudo-capacitance. The obtained electrode was characterized and tested by various instrumentations such as scanning electron microscope, cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. In the bending test experiments, the obtained electrode was not separated into individual layers after hundreds of bending cycles. The flexible paper fiber-reduced graphene oxide-polyaniline hybrid electrode

收稿日期: 2016-08-08 修回日期: 2016-10-11

**作者简介:** 苏海波, 硕士研究生, 研究方向为柔性储能材料的制备与应用; 朱朋莉(通讯作者), 副研究员, 研究方向为电子封装用无机纳米材料的制备与性能研究, E-mail: pl.zhu@siat.ac.cn; 李廷希(通讯作者), 教授, 研究方向为功能高分子材料的研究, E-mail: litx@sdust.edu.cn; 孙蓉, 研究员, 研究方向为高密度电子封装材料与产业化; 汪正平, 美国工程院院士/中国工程院外籍院士, 研究方向为高密度电子封装材料。

also exhibits excellent capacitance (458 F/g at a discharge current density of 1 A/g and 250 F/g at a discharge current density of 10 A/g) and remarkable cycling stability with capacitance degradation about 20% after 1 000 charge-discharge cycles at a current density of 3 A/g. The proposed flexible electrode has great potentials in the development of flexible energy-storage devices for wearable electronic products.

**Keywords** supercapacitor; flexible hybrid electrode; paper fiber; graphene oxide; polyaniline

## 1 引言

随着可穿戴电子设备和电子器件的快速发展, 对于其能量存储设备的轻量化、高的功率密度、低成本和环境友好等性能的要求也越来越高<sup>[1-3]</sup>。超级电容器作为一种新的电化学能量存储设备, 凭借其较高的功率密度、能量密度和较长的使用周期等优异性能而备受关注<sup>[4-6]</sup>。在过去的十几年里, 超级电容器的研究朝着超薄、柔性、轻量化等方向发展, 使其被认为是智能手表、手机, 平板电脑等便携式电子设备能源供应装置的最佳候选者。电极材料作为超级电容器的重要组成部分之一, 其发展趋势也趋于柔性化、轻量化<sup>[7,8]</sup>。

目前, 很多的柔性材料被用来作为电极的基板材料, 如石墨烯纸、聚二甲基硅氧烷、纤维素等。纤维作为一种廉价、环境友好的有机材料, 其表面含有大量的亲水性官能团, 如羟基、羧基等, 能够很好地和石墨烯、碳纳米管等其他碳材料通过氢键作用牢牢地结合在一起, 同时其优异的柔韧性为其成为可穿戴式储能设备提供了可能。近年来, 国内外的一些课题组尝试将生物纤维素和一些储能导电聚合物材料结合, 制备了具备较高电化学活性的超级电容器电极材料, 其质量比电容可达 200~500 F/g<sup>[9-12]</sup>。纤维素的亲水性使其电极材料和电解液充分接触, 并保证了电解液中离子高效、快速扩散, 从而进一步提升超级电容器的电化学性能<sup>[13,14]</sup>。然而, 生物纤维素的价格相对较高, 在一定程度上成本限制了其发展。

石墨烯作为一种典型的二维碳材料, 具备优异的导电导热、机械性能和较大的比表面积, 同样在电极材料中显示出较高的竞争力, 并已有学者证明了石墨烯作为电极材料在太阳能电池、超级电容器中的应用价值<sup>[3,7,15,16]</sup>。另外, 一些导电聚合物组成的赝电容电极材料, 如聚苯胺 (Polyaniline, PANI)、聚吡咯、聚噻吩等, 凭借制备方法简单、环境稳定和较高的比电容同样引起了研究学者的广泛关注<sup>[8,17-19]</sup>。本文主要研究了以环保、廉价的纸纤维 (Paper Fiber, PF) 作为柔性基板材料, 并结合了双电层电容碳材料-氧化石墨烯的高功率密度和赝电容导电聚合物-聚苯胺的高能量密度的双重优势, 制备了柔性的纸纤维基-聚苯胺-还原氧化石墨烯 (PF-Reduced Graphene Oxide-PANI, PANI-RGO/PF) 复合电极材料, 并对其进行微观结构的表征和电化学、循环稳定等性能研究。

## 2 实验

### 2.1 试验材料

石墨粉 (325 目), 硝酸钠 ( $\text{NaNO}_3$ , 99%), 苯胺 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \geq 99.5\%$ ), 氢碘酸 (HI, 55%), 购于美国阿拉丁公司; 高锰酸钾、硫酸、滤纸, 购于国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2 复合电极材料的制备

#### 2.2.1 纸纤维的制备

称取滤纸 3 g 于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 150 mL 去离子水, 室温下机械搅拌 12 h; 然后

将打碎的纸纤维浸入 pH 为 10 的 NaOH 水溶液中处理 6 h, 再用去离子水冲洗至中性后, 冷冻干燥, 备用。

### 2.2.2 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯的制备方法是在 Hummers<sup>[20]</sup>的基础上进行改进。首先, 称取 1 g NaNO<sub>3</sub>、50 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、2 g 石墨粉于 250 mL 三口烧瓶中, 冰浴 30 min; 然后缓慢加入 7 g KMnO<sub>4</sub>, 保持体系温度低于 20℃, 反应 60 min。然后撤走冰浴, 35℃ 水浴反应 120 min 后, 加入 90 mL 去离子水, 升温至 90℃, 保持该温度反应 15 min。再缓慢加入 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液, 混合液变至亮黄色。最后, 混合液用 5% 的 HCl 水溶液和去离子水洗涤数次, 直至中性, 再冷冻干燥, 得到棕黄色氧化石墨烯备用。

### 2.2.3 纸纤维基柔性石墨烯、聚苯胺复合电极材料的制备

取 20 mg 氧化石墨烯、60 mg 纸纤维、150 mL 去离子水于 250 mL 三口烧瓶中, 超声分散 60 min, 得到氧化石墨烯和纸纤维的分散液, 然后加入 3 mL 55% 氢碘酸, 在 100℃ 下磁力搅拌反应 90 min, 得到还原氧化石墨烯和纸纤维 (RGO/PF) 的分散

液。将分散液倒入 300 mL 烧杯中继续超声 10 min 后, 用 0.22 μm 的水系混合膜进行真空抽滤成膜, 最后将得到的膜放置于 60℃ 的真空烘箱中干燥 6 h, 得到 RGO/PF 复合电极。PANI-RGO/PF 电极的制备方法与上述流程基本一致, 区别在于将 RGO/PF 分散液抽膜之后, 再继续抽滤一层一定浓度的聚苯胺溶液即得。

### 2.3 PANI-RGO/PF 复合电极材料的表征

采用 NOVASEM 450 型号场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行分析, 加速电压为 5 kV。采用德国 Zahner 电化学工作站对电极材料的循环伏安曲线、恒电流充放电性能进行测试分析, 制备的 PANI-RGO/PF 为工作电极, 铂片、饱和甘汞电极分别为对电极和参比电极, 电解液为 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

## 3 结果与讨论

图 1 为 PANI-RGO/PF 复合电极材料的制备流程。如图 1(a) 所示, 将制备的纸纤维和氧化石墨烯在超声作用下分散均匀, 同时带负电的氧化石墨烯能够通过静电作用吸附在带有大

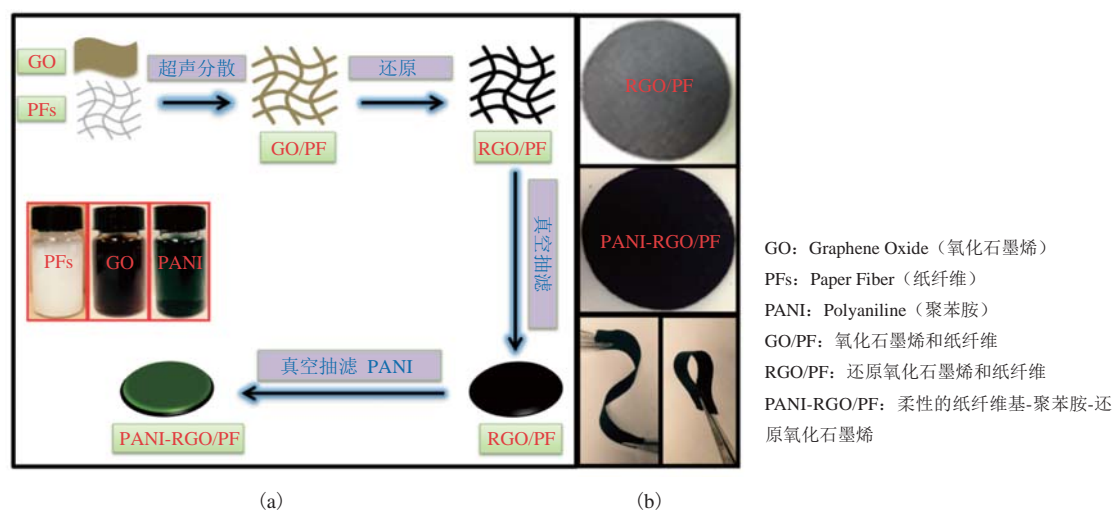


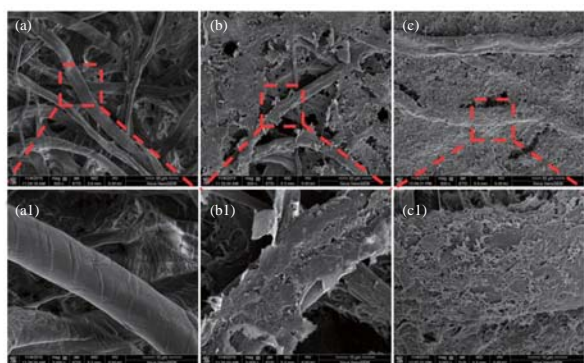
图 1 (a) PANI-RGO/PF 复合电极材料的制备流程, (b) 柔性 PANI-RGO/PF 电极

Fig. 1 (a) Schematic of the fabrication process of a PANI-RGO/PF electrode, (b) Flexible PANI-RGO/PF electrode

量亲水性官能团的纸纤维表面, 从而形成致密的包覆层<sup>[16]</sup>。通过氢碘酸还原剂将包覆纤维的氧化石墨烯还原成导电的石墨烯, 然后加入聚苯胺的分散液, 再经过真空抽滤, 得到了三维结构的 PANI-RGO/PF 复合电极材料。抽滤成膜后, 聚苯胺和还原氧化石墨烯不仅能够通过氢键和范德华力包覆在纸纤维表面, 而且多余的导电还原氧化石墨烯和聚苯胺还能够均匀地分散在纸纤维的孔隙处, 从而进一步提高三维结构的 PANI-RGO/PF 复合电极材料的导电性和电解液离子的扩散和电子的传输效率<sup>[10,21]</sup>。由于纸纤维和还原氧化石墨烯之间具有很好的结合力, PANI-RGO/PF 表现出很高的柔性和机械稳定性, 在进行 100 次的弯曲测试后, 没有发现明显的分层和活性物质的剥落现象, 结果如图 1(b) 所示。

### 3.1 电子扫描分析

图 2 为纸纤维、还原氧化石墨烯和聚苯胺-还原氧化石墨烯包覆的纸纤维分别在低倍和高倍下的扫描电镜图。如图 2(a) 和图 2(a1) 所示, 未经处理的裸纤维表面十分平滑, 纤维间交错分布, 平均直径为 10~20  $\mu\text{m}$ , 形成密集的网状结构, 为氧化石墨烯的包覆提供了较大表面积。图 2(b) 和图 2(b1) 为用氢碘酸还原后形成的



(a, a1)、(b, b1) 和 (c, c1) 分别为纸纤维、还原氧化石墨烯和聚苯胺-还原氧化石墨烯包覆的纤维在不同倍率下的扫描电镜图

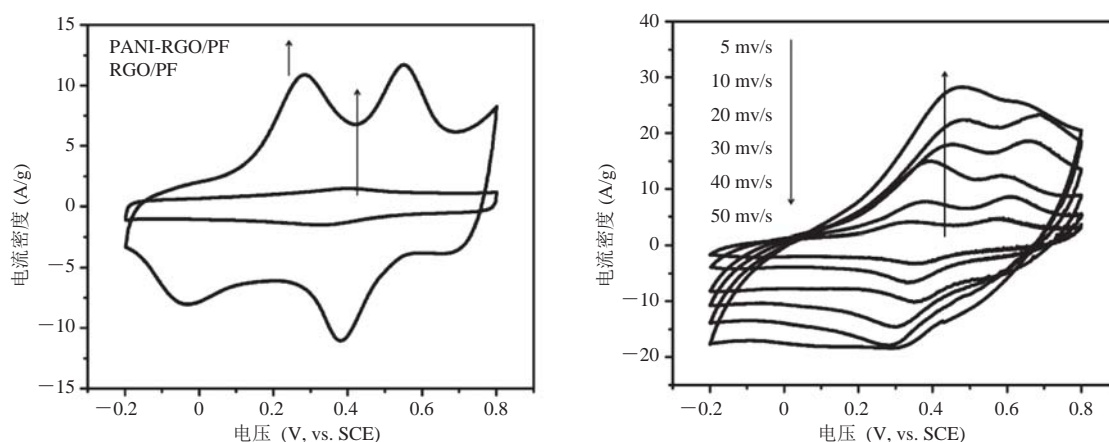
图 2 制备电极材料的扫描电镜图

Fig. 2 Representative FE-SEM images of the cleaned paper fibers and RGO, PANI coated on carbon fibers

RGO/PF 形貌图。从图中可以看出, 还原氧化石墨烯不仅在纸纤维的表面进行了致密的包覆, 同时还在纸纤维网络的孔隙处进行了填充。分析原因可能是由于多官能团的纸纤维表面和带负电的还原氧化石墨烯形成了强的静电作用引起的<sup>[13,22]</sup>。图 2(c) 和图 2(c1) 显示了聚苯胺均匀地分散在还原氧化石墨烯片层和纸纤维的孔隙中, 聚苯胺和还原氧化石墨烯对纸纤维的包覆和填充以及纸纤维亲水性的网状结构为电解液的浸入和电子传输的效率提供了必要的保障<sup>[23]</sup>。

### 3.2 循环伏安分析

图 3 为 RGO/PF 和 PANI-RGO/PF 电极在电位窗为  $-0.2\text{ V}\sim 0.8\text{ V}$ , 扫描速率为  $10\text{ mV/s}$  下的循环伏安曲线。从图 3(a) 可以看出, RGO/PF 电极材料的循环伏安曲线是类矩形状, 表现出典型的碳材料的双电层电容特性。而 PANI-RGO/PF 电极的循环伏安图中出现了两对氧化还原特征峰: 推测在  $0.3\text{ V}$  的氧化峰是反应时电极材料由还原态聚苯胺向中间价态转变引起的, 而  $0.55\text{ V}$  的氧化峰则是由中间态的聚苯胺向氧化态聚苯胺的转变引起的; 同理地, 曲线上对应的两个还原峰则是由氧化态聚苯胺向中间态和还原态聚苯胺过渡引发的<sup>[19,24]</sup>。而且, 很明显地可以看出, 在相同的扫描速率下, PANI-RGO/PF 的循环伏安曲线积分面积远大于 RGO/PF, 这说明 PANI-RGO/PF 复合电极具有更高的比电容。图 3(b) 为 PANI-RGO/PF 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。图 3(b) 结果显示, 随着扫描速率的增大, 电流密度也随之增大, 同时聚苯胺的氧化还原峰依然十分明显, 表明电极材料中还原氧化石墨烯和聚苯胺导电性很好, 并在其包覆后纸纤维的交叉网络中形成了很好的导电通路。扫描速率增大的同时, PANI-RGO/PF 的阳极氧化峰向高电位右移, 而阴极还原峰向低电位左移。分析原因是由于扫描速率的增大, 电极通过的电流密度越大, 电极电位偏离平衡电极电位, 产生



注: RGO/PF: 还原氧化石墨烯和纸纤维; PANI-RGO/PF: 柔性的纸纤维基-聚苯胺-还原氧化石墨烯;

SCE: Saturated Calomel Electrode(饱和甘汞电极); 同图4

(a) RGO/PF和PANI-RGO/PF电极分别在1 mol/L  $H_2SO_4$  电解液中以10 mV/s的扫描速率的循环伏安曲线

(b) PANI-RGO/PF在不同扫描速率下的循环伏安曲线

图3 制备电极材料的循环伏安性能测试

Fig. 3 The cyclic voltammetry tests of the electroad

电极极化现象, 阴极极化使阴极电极电位向负方向偏移; 阳极极化使电位向正方向偏移<sup>[6,15]</sup>。

### 3.3 充放电性能分析

为了进一步探索 RGO/PF 和 PANI-RGO/PF 电极的电化学性能, 文中主要对电极材料进行了恒电流充放电测试和弯曲循环测试。图 4(a) 是 RGO/PF 和 PANI-RGO/PF 在 1 A/g 的电流密度下的充放电曲线。可以看出, 几乎对称的类三角形曲线表明了两种电极材料具备良好的电容特性, 而 PANI-RGO/PF 曲线形状与线性的三角形有微小的差异, 分析原因是由聚苯胺赝电容材料的本质特性引起的<sup>[7,17]</sup>。图中还可以看出 PANI-RGO/PF 的质量比电容远大于 RGO/PF, 这是因为 PANI-RGO/PF 复合电极材料中聚苯胺和还原氧化石墨烯分别作为赝电容和双电层储能材料的协同作用造成的<sup>[5]</sup>。图 4(b)、(c) 是 PANI-RGO/PF 电极在不同电流密度下的充放电特性曲线以及对应电流密度下的质量比电容: 在电流密度为 1 A/g 时, 比电容高达 458 F/g, 而且在电流密度为 10 A/g 时, PANI-RGO/PF 的比电容还能保持在 54.6% (250 F/g) 左右, 表明

PANI-RGO/PF 电极能够承受较高充放电范围。循环稳定性作为衡量超级电容器电极材料重要的指标之一。图 4(d) 是电流密度在 3 A/g 下, PANI-RGO/PF 电极在经过 1 000 次充放电循环后的比电容。很显然, 在 200 次循环后比电容保持在 80% 左右, 而在 200~1 000 次的充放电循环后, 比电容基本没有明显的降低。损失的比电容可能归因于不稳定聚苯胺纳米棒和还原氧化石墨烯片层的失效接触, 从而降低了电子的转移和离子的扩散效率<sup>[1,17]</sup>。图 4(e) 研究了电极材料在弯曲测试过程中对比电容的影响, 结果表明, 在 500 次的弯曲测试循环后, 电极材料的剩余比电容相对弯曲前仅降低了 24%, 表明了纸纤维基柔性电极在弯曲状态下具有良好的循环稳定性。此外, Zheng 等<sup>[10]</sup>报道了一种纳米纤维素-还原氧化石墨烯-碳纳米管复合电极材料, 在 0.5 A/g 下的比电容为 252 F/g。Lei 等<sup>[15]</sup>研究了一种柔性聚苯胺修饰的碳纤维复合材料, 在 5 mV/s 的扫描速率下的比电容为 113 F/g, 并在 1 000 次的循环稳定性测试后基本没有减少。Xu 等<sup>[25]</sup>报道的柔性细菌纤维素-聚吡咯复合材料, 表现出很好的

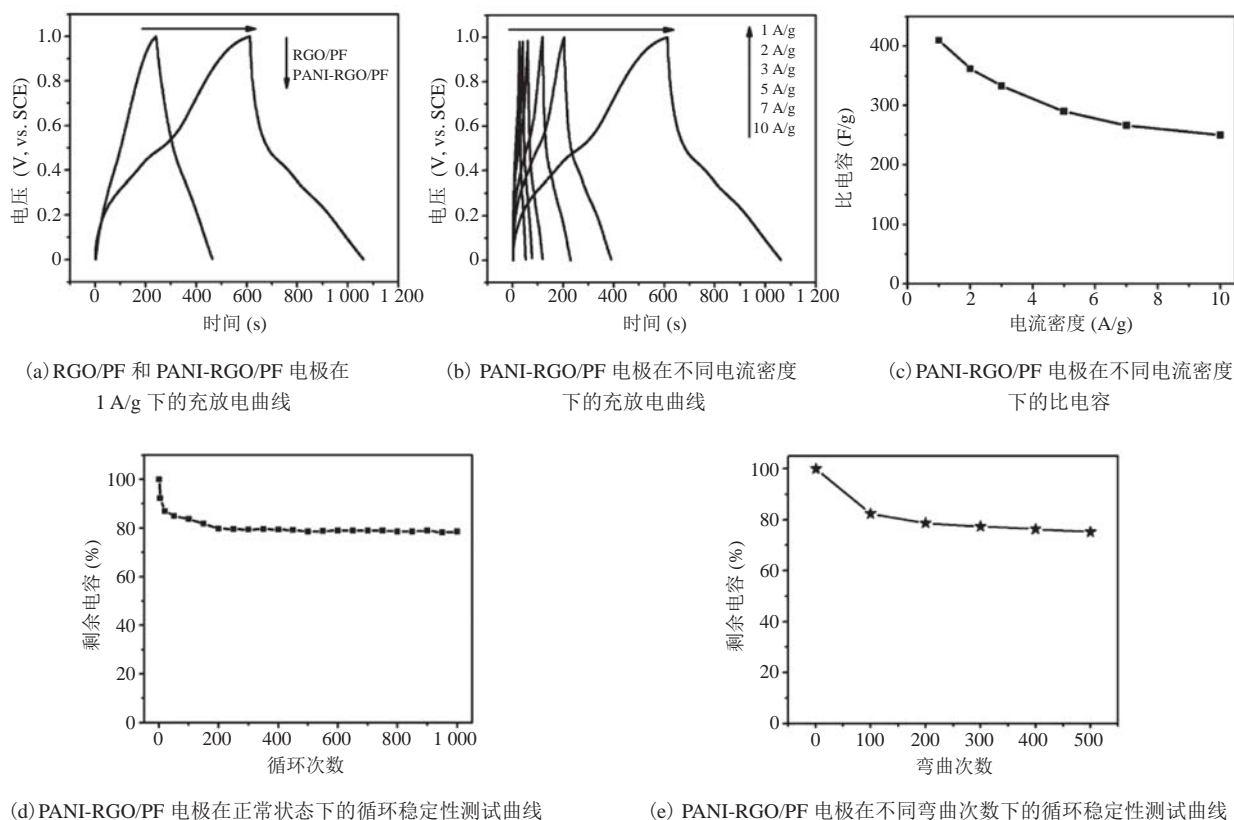


图 4 制备电极材料的充放电和循环稳定性测试

Fig. 4 The galvanostatic charge-discharge and cycle stability tests of the electrode

导电性, 并且在 0.16 A/g 下的比电容为 459.5 F/g。通过与国内外相关研究的对比, 表明柔性的 PANI-RGO/PF 复合电极材料表现出了较高的比电容以及很好的循环稳定性。

### 3.4 电化学阻抗分析

电化学阻抗谱是一种有效分析电极内部电阻和电荷转移动力学的测试, 图 5 为 PANI-RGO/PF 复合电极的尼奎斯特曲线。在放大区域可以看出, 即等效串联电阻(包括电解液溶液电阻、活性物质内部电阻、活性物质的界面电阻和集流体的电阻之和)约为 8.5 Ω, 高频区的半圆曲线可以得到电荷转移电阻约为 8 Ω, 较小的等效串联电阻和电荷转移电阻表明电解液在 PANI-RGO/PF 电极的 3D 网状结构之间形成了很好的导电通路<sup>[21]</sup>。从低频区的直线斜率(约为 5)可以看出, 离子在电

解液中具有较高的扩散速率。因此, 通过以上分析, 能够合理地解释了该电极具备高比电容和优异的倍率性<sup>[17]</sup>。

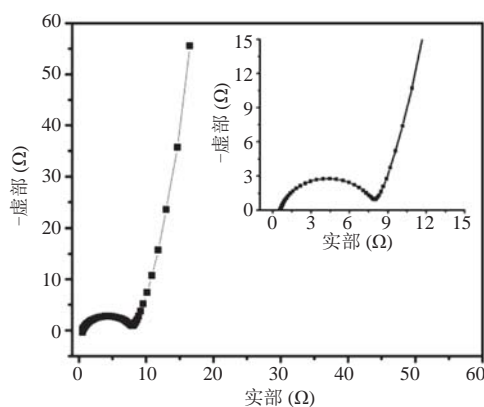


图 5 PANI-RGO/PF 电极的电化学阻抗测试曲线  
Fig. 5 Nyquist plots of PANI-RGO/PF electrodes

## 4 结 论

通过简单的超声分散和真空抽滤的方法制备了性能优异的柔性 PANI-RGO/PF 复合电极材料。该复合电极在弯曲 100 次后能够保持很好的机械性能: 在电流密度为 1 A/g 时, 其比电容高达 458 F/g; 在充放电循环 1 000 次后, 其剩余比电容仍保持在 80% 以上, 体现出很好的循环稳定性。该柔性复合电极材料在很大程度上能够在可穿戴电子设备上得到很好应用。

## 参 考 文 献

- [1] Ameen S, Akhtar MS, Shin HS. Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on in situ electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 177-183.
- [2] Liu S, Liu XH, Li ZP, et al. Fabrication of free-standing graphene/polyaniline nanofibers composite paper via electrostatic adsorption for electrochemical supercapacitors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(2): 369-374.
- [3] Zhang K, Zhang LL, Zhao XS, et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(4): 1392-1401.
- [4] Kim T, Jung G, Yoo S, et al. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6899-6905.
- [5] Sawangphruk M, Suksomboon M, Kongsupornsak K, et al. High-performance supercapacitors based on silver nanoparticle-polyaniline-graphene nanocomposites coated on flexible carbon fiber paper [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(34): 9630-9636.
- [6] Cong HP, Ren XC, Wang P, et al. Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1185-1191.
- [7] Chi K, Zhang Z, Xi J, et al. Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 16312-16319.
- [8] Yu P, Li Y, Yu X, et al. Polyaniline nanowire arrays aligned on nitrogen-doped carbon fabric for high-performance flexible supercapacitors [J]. *Langmuir*, 2013, 29(38): 12051-12058.
- [9] Gao KZ, Shao ZQ, Li J, et al. Cellulose nanofiber-graphene all solid-state flexible supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(1): 63-67.
- [10] Zheng QF, Cai ZY, Ma ZQ, et al. Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3263-3271.
- [11] Wu X, Tang J, Duan Y, et al. Conductive cellulose nanocrystals with high cycling stability for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19268-19274.
- [12] Gui Z, Zhu HL, Gillette E, et al. Natural cellulose fiber as substrate for supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6037-6046.
- [13] Yang C, Li DG. Flexible and foldable supercapacitor electrodes from the porous 3D network of cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline [J]. *Materials Letters*, 2015, 155: 78-81.
- [14] Feng JX, Ye SH, Wang AL, et al. Flexible cellulose paper-based asymmetrical thin film supercapacitors with high-performance for electrochemical energy storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014,

- 24(45): 7039-7101.
- [15] Lei D, Devarayan K, Seo MK, et al. Flexible polyaniline-decorated carbon fiber nanocomposite mats as supercapacitors [J]. *Materials Letters*, 2015, 154: 173-176.
- [16] Weng Z, Su Y, Wang DW, et al. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 917-922.
- [17] Wang SY, Ma L, Gan MY, et al. Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 347-355.
- [18] Das AK, Karan SK, Khatua BB. High energy density ternary composite electrode material based on polyaniline (PANI), molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) and graphene nanoplatelets (GNP) prepared by sonochemical method and their synergistic contributions in superior supercapacitive performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 1-15.
- [19] Xin GX, Wang YH, Liu XX, et al. Preparation of self-supporting graphene on flexible graphite sheet and electrodeposition of polyaniline for supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167(11): 254-261.
- [20] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [21] Zhou QQ, Li YR, Huang L, et al. Three-dimensional porous graphene/polyaniline composites for high-rate electrochemical capacitors [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, 2(41): 17489-17494.
- [22] Molina J, Zille A, Fernández J, et al. Conducting fabrics of polyester coated with polypyrrole and doped with graphene oxide [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 204: 110-121.
- [23] Li SH, Huang DK, Zhang BY, et al. Flexible supercapacitors based on bacterial cellulose paper electrodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(10): 867-872.
- [24] Liu XB, Shang PB, Zhang YB, et al. Three-dimensional and stable polyaniline-grafted graphene hybrid materials for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(37): 15273-15278.
- [25] Xu J, Zhu LG, Bai ZK, et al. Conductive polypyrrole-bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(12): 3331-3338.