

新材料技术

纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管电极的制备

杨旖旎, 冯前, 李大纲
(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 以纳米纤维素/碳纤维复合膜为导电基底, 制备纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管超级电容器电极。**方法** 利用超声处理和真空抽滤制备纳米纤维素/碳纤维复合膜; 利用原位聚合法制备聚苯胺和聚苯胺/碳纳米管复合材料; 通过真空抽滤法制备纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺电极和纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管电极。**结果** 在纳米纤维素/碳纤维复合膜中, 碳纤维形成了互穿导电网络结构, 是良好的超级电容器电极导电基底; 纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管电极具有良好的电化学性能, 在扫描速率为 5 mV/s 的条件下, 质量比电容为 380.74 F/g, 且在 1000 次循环测试后, 电容保留率为 88.05%。**结论** 以纳米纤维素/碳纤维导电复合膜作为基体制备的纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管电极具有良好的电化学性能, 可以作为超级电容器电极。

关键词: 碳纤维; 纳米纤维素; 超级电容器电极; 聚苯胺; 碳纳米管

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)01-0100-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.01.015

Preparation of CNFs/CFs-PANI/CNTs Electrode

YANG Yi-ni, FENG Qian, LI Da-gang
(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the cellulose nanofibers/carbon fibers-polyaniline/carbon nanotubes (CNFs/CFs-PANI/CNTs) supercapacitor electrode, with CNFs/CFs composite film as the conductive substrate. CNFs/CFs composite film was prepared by ultrasonic treatment and vacuum filtration. In-situ polymerization was performed to prepare polyaniline (PANI) and polyaniline/carbon nanotubes (CNTs) composites. CNFs/CFs-PANI and CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes were prepared through vacuum filtration method. CFs formed conductive interpenetrating networks in the CNFs/CFs composite film, which was a good conductive substrate of supercapacitor electrode. The CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes exhibited good electrochemical performances. When the scan rate was 5 mV/s and the capacitive performance was 380.74 F/g, the stable cycling performance was 88.05% of initial capacitance after 1000 cycles. With the CNFs/CFs conductive composite film as the substrate, the CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes prepared have good electrochemical performance and can be used as the supercapacitor electrodes.

KEY WORDS: carbon fibers; cellulose nanofibers; supercapacitor electrode; polyaniline; carbon nanotubes

随着便携式电子设备、柔性电子设备和可穿戴电子设备的迅速发展, 人们对于储能元件的需求越来越

多。近年来, 除了锂离子电池以外, 超级电容器也逐渐成为了能源存储与转化领域研究的热点。与锂离子

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (31670555, 31370557)

作者简介: 杨旖旎 (1994—), 女, 南京林业大学硕士生, 主攻纳米纤维素复合电极的制备。

通信作者: 李大纲 (1959—), 男, 博士, 南京林业大学教授, 主要研究方向为纳米纤维素复合材料。

电池相比, 超级电容器具有更长的使用寿命和更快的充放电时间, 因此, 超级电容器在需要快速充电、高功率密度和长使用寿命的设备中具有良好的发展前景^[1-2]。

目前, 国内外在超级电容器电极材料方面已做了大量研究, 尤其在近几年, 纤维素等生物质可再生材料在超级电容中的应用有了较多突破^[3-4]。Lyu 等将纸浆纤维素作为骨架材料, 与短切碳纤维进行复合, 制备出内部具有互穿导电网络结构的复合纸, 该复合纸通过浸渍和原位聚合的方法复合石墨烯与聚吡咯得到四元复合电极, 该电极面积比电容可达 363 mF/cm^2 , 经过 600 次折叠后电极的性能保持良好^[5]。纤维素与碳纤维的复合材料也被应用于锂离子电池的制备中。Lu 等将碳纤维作为集流体, 与纳米纤维素复合, 制备出锂离子电池的柔性基材, 该基材与金属集流体相比具有更好的柔性^[6]。Mo 等将纳米纤维素作为增强剂和空间分散剂, 通过湿法纺丝的方法制备出性能优异的纳米纤维素-还原氧化石墨烯/聚吡咯线状超级电容电极, 该电极面积比电容可达 334 mF/cm^2 ^[2]。除了纤维素, 碳材料也是超级电容器电极材料研究的热点^[7-8]。碳纤维具有良好的导电性, 短切碳纤维可以与纤维素复合作为导电基底, 且长碳纤维可以直接作为基底和集流体制备纤维状超级电容器的电极材料。Liu 等将单根碳纤维作为线状基材, 分别制备了二氧化锰-聚吡咯-碳纤维和五氧化二钒-聚苯胺-碳纤维线状电极, 将其组装成为线状非对称超级电容器, 表现出能量密度为 0.340 mWh/cm^2 和功率密度为 30 mW/cm^2 的电化学性能^[9]。聚苯胺是常见的赝电容材料, 其因制备方法简单、电化学性能优异等特点常被用于超级电容器电极材料。碳纳米管具有优良的导电性能和化学稳定性, 是常用的双电层超级电容器材料^[1,10]。

文中拟以纳米纤维素 (CNFs) 作为胶黏剂, 碳纤维 (CFs) 作为集流体, 聚苯胺 (PANI) 和碳纳米管 (CNTs) 作为活性物质, 采用真空抽滤法制备纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺超级电容器电极 (CNFs/CFs-PANI) 和纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管超级电容器电极 (CNFs/CFs-PANI/CNTs), 并对其微观形貌、组成和电化学性能进行对比和研究。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料有竹粉 (60 目), 中国浙江; CNTs (直径为 $10\sim 30 \text{ nm}$, 长度为 $10\sim 30 \mu\text{m}$), 深圳纳米港有限公司; CFs (直径为 $8 \mu\text{m}$, 长度为 $10\sim 100 \mu\text{m}$), 日本; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、苯胺、过硫酸铵 (APS)、盐酸、无水乙醇、硫酸等均为分析纯, 南京化学试剂有限公司。

主要设备有集热式恒温加热磁力搅拌器 DF-101S, 南京大卫仪器设备有限公司; 超声波细胞破碎仪 (XO-1200D)、冷冻干燥机 (XIANOU-10), 南京先欧仪器制造有限公司; 真空泵 (Rocker300), Rocker 公司。

1.2 试样制备

1.2.1 PANI 的制备

配置浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液, 取 200 mL , 随后加入 5 mmol 苯胺单体, 在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下密封搅拌 1 h 。取 1 mol/L 的盐酸溶液 100 mL , 加入 5 mmol 过硫酸铵, 搅拌至溶解。将上述过硫酸铵溶液逐滴加入搅拌的苯胺溶液中, 于 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 磁力搅拌 4 h 进行聚合反应。待聚合反应完成, 将所得固体物质用去离子水和乙醇反复清洗, 计算样品产率和含水量。此外, 剩余样品密封待用。

1.2.2 PANI/CNTs 的制备

取 200 mL 去离子水, 加入一定量的 CNTs 和 SDBS (CNTs 和 PANI 的质量比为 $5:100$, CNTs 和 SDBS 质量比为 $1:5$), 将悬浮液置于超声波细胞破碎仪中, 在 960 W 条件下超声处理 30 min 。超声处理结束后, 在上述溶液中加入 20 g 盐酸 (分析纯) 和 5 mmol 苯胺单体, $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 密封搅拌 1 h 。取 1 mol/L 的盐酸溶液 100 mL , 加入 5 mmol 过硫酸铵, 搅拌至溶解。将上述过硫酸铵溶液逐滴加入搅拌的苯胺溶液中, 于 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 磁力搅拌 4 h 。待聚合反应完成, 将所得固体物质用去离子水和乙醇反复清洗, 计算样品含水率并密封待用。

1.2.3 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的制备

利用化学法和机械研磨法制备质量分数为 1% 的 CNFs 悬浮液^[11-12]。称取 10 mg PANI/CNTs 固体, 加入 100 mL 去离子水超声处理 30 min 得到 PANI/CNTs 溶液, 待用。称取 45 mg CFs 和 225 mg SDBS 于 200 mL 去离子水中超声处理 30 min , 处理结束后加入 0.5 g 质量分数为 1% 的 CNFs 悬浮液继续超声处理 30 min , 得到 CNFs/CFs 溶液。将上述 CNFs/CFs 溶液置于真空抽滤装置中抽滤成膜, 待其溶液剩余 2 mL 时, 加入 PANI/CNTs 溶液直至完全抽滤成膜, 取出于无水乙醇中浸泡 24 h 并冷冻干燥得到 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极, 制备过程见图 1。利用相同方法, 将 PANI/CNTs 溶液替换为 PANI 溶液, 制备 CNFs/CFs-PANI 电极。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 扫描电子显微镜分析

利用场发射扫描电子显微镜 (S-4800 型, 日本 HITACHI 公司) 观察样品的微观形貌。样品断面结构为液氮中脆断所得, 使用电压为 5 kV 。

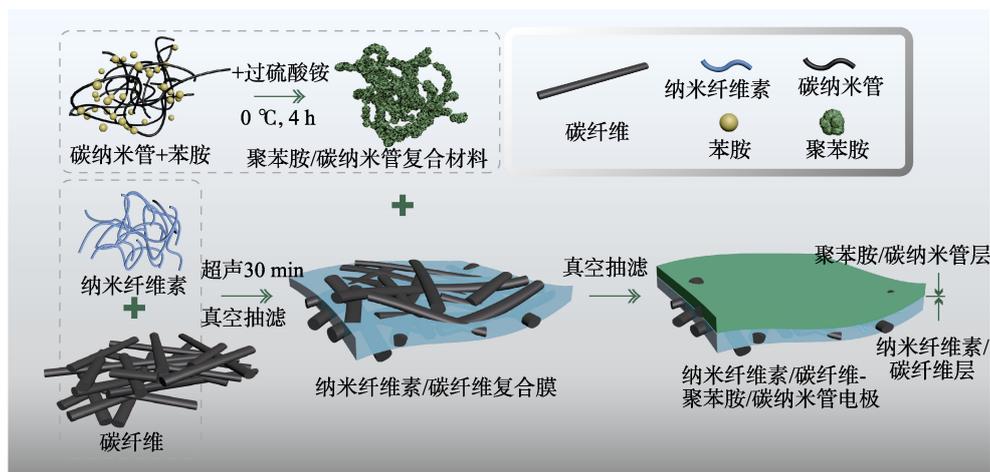


图1 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的制备流程

Fig.1 Fabrication process of CNFs/CFs-PANI/CNTs electrode

1.3.2 拉曼光谱分析

利用拉曼光谱仪(DXR型,美国 Thermo Scientific 公司)对分子结构进行研究及物质进行鉴定。实验条件:激发波长为 532 nm,功率为 10 MW,测试范围为 500~4000 cm^{-1} 。

1.3.3 电化学性能测试

利用电化学工作站(CHI660E)对电化学性能进行测试。循环伏安测试(CV)的电压窗口设定为 -0.2~0.8 V,扫描速率为 5~100 mV/s;恒电流充放电测试(G-CD)电压窗口为 -0.2~0.8 V,电流密度为 0.2~2 A/g;交流阻抗测试(EIS)的频率范围为 0.01~100000 Hz。工作电极为实验所制备的 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极(1 cm \times 2 cm),

对电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解液为 1 mol/L 的硫酸溶液。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜分析

CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极断面的扫描电子显微镜照片见图 2a—b,可以看出,样品上层分别是 PANI 膜和 PANI/CNTs 膜,下层是 CNFs/CFs 膜。由于超声处理,CFs 均匀分散在 CNFs 形成的薄膜骨架中,并相互堆叠成导电通路^[5-6],从而使得 CNFs/CFs 膜可以作为薄膜状集流体。活性物质(PANI 和 PANI/CNTs)通过真空抽滤均匀牢固地分布在 CNFs/CFs 膜的表面,再结合 CNFs 的粘合作

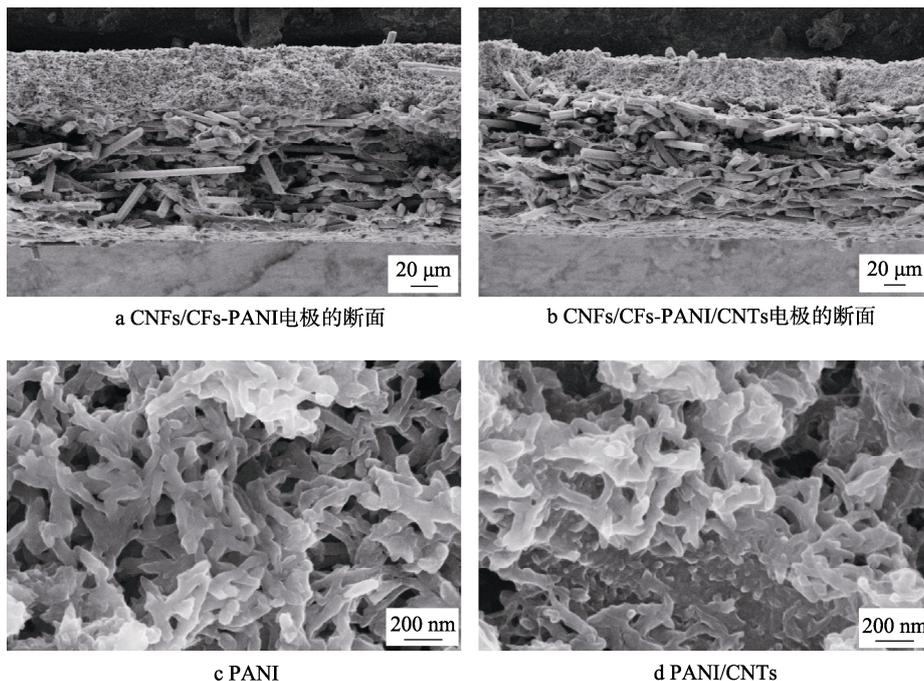


图2 扫描电子显微镜照片
Fig.2 SEM images

用^[2]，因此活性物质不易脱落，为电极提供了良好的导电性和电化学性能。CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极上表面的 SEM 照片见图 2c—d。由图 2c 可知，PANI 为短棒状结构，直径约为 50 nm，长度在 150~200 nm 之间。由图 2d 可知，CNTs 的加入未改变 PANI 的结构，同时 CNTs 无法被明显识别，说明 CNTs 被包裹在 PANI 内，从而为材料内部提供了更多的导电通路，有利于电容性能的提升^[13]。

2.2 拉曼光谱分析

利用激光拉曼测试仪对 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的表面进行分析，结果见图 3。CNFs/CFs 膜为电极的基底层，其中 1361 cm^{-1} 和 1588 cm^{-1} 处分别为 CFs 的 D 峰和 G 峰^[14]，2887 cm^{-1} 处为纤维素分子中 C—H₂ 的伸缩振动峰^[4]，而纤维素的其他特征峰均被 CFs 的 D 峰与 G 峰掩盖。CNFs/CFs-PANI 电极的上表面为 PANI 层，其中 1158 cm^{-1} 处对应 PANI 分子醌环中 C—H 的面内弯曲振动，1341 cm^{-1} 和 1492 cm^{-1} 处分别对应醌环中 C—N 和 N=Q=N 的伸缩振动，1577 cm^{-1} 处的峰是由 C=C 的伸缩振动所致^[15-16]。CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极上表面出现 1333 cm^{-1} 和 1569 cm^{-1} 等 2 处 PANI 特征峰，说明 PANI/CNTs 复合物中的 PANI 与纯 PANI 具有相同的结构。由于 PANI 在

1341 cm^{-1} ，1492 cm^{-1} 和 1577 cm^{-1} 处的特征峰与 CNTs 的 D 峰和 G 峰波长相近，导致 PANI 的特征峰被覆盖，说明 PANI 和 CNTs 结合较好，为良好的电化学性能提供了基础。

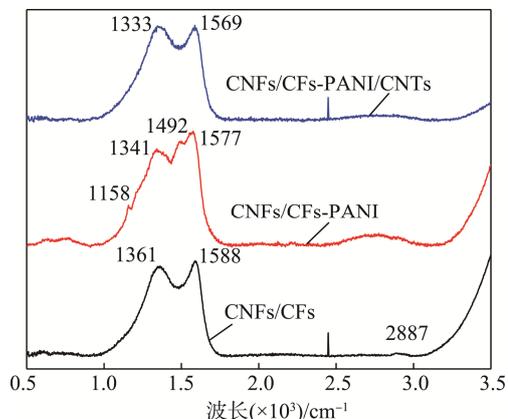


图 3 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectroscopy of CNFs/CFs-PANI and CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes

2.3 电化学性能分析

CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的 CV 测试曲线见图 4a—b，可以看出，2 个电极有着相似的电化学性能，随着扫描速率的增大，CV

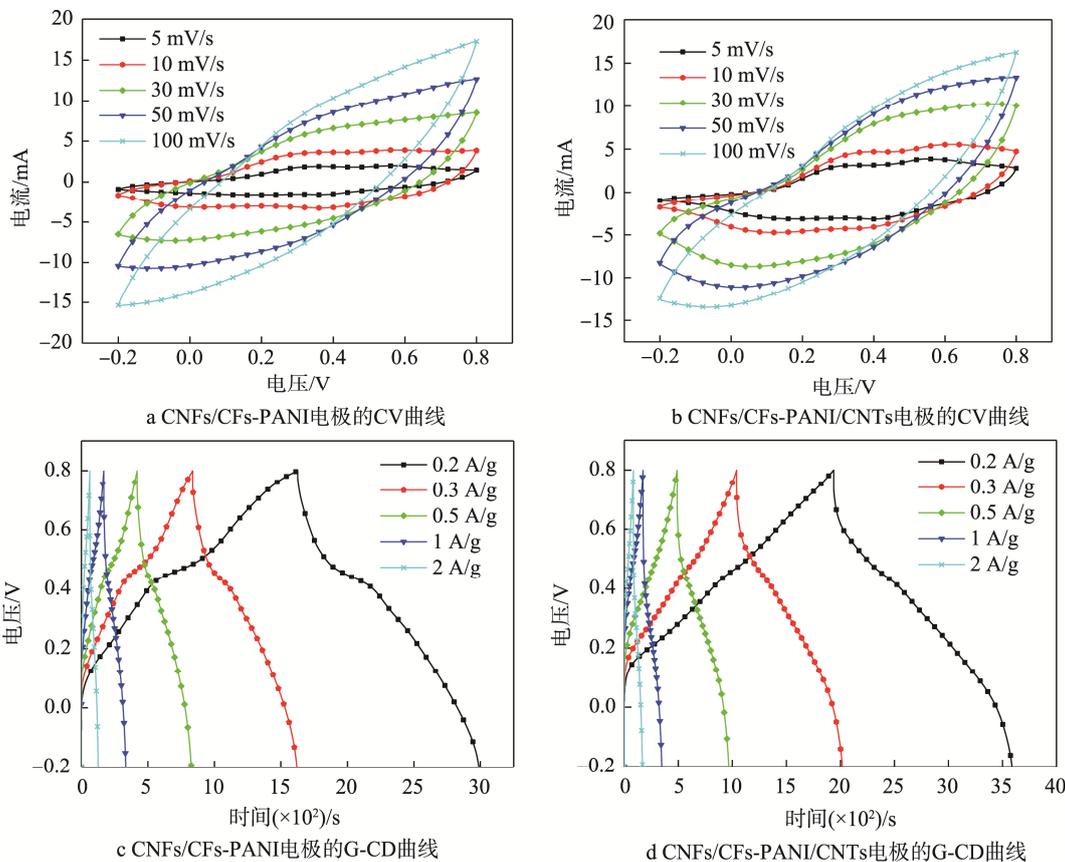


图 4 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的 CV 与 G-CD 曲线
Fig.4 CV and G-CD curves of CNFs/CFs-PANI and CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes

曲线的面积增大。图 4a, b 中, 0.2~0.6 V 间出现了 2 对明显的氧化还原峰, 这是 PANI 在充放电时氧化态聚苯胺-中间态聚苯胺-还原态聚苯胺转变的过程^[17]。在图 4b 中, 这一转变过程更为明显, 说明 PANI 和 CNTs 的协同作用改变了 PANI 发生氧化还原反应时的电压^[18]。扫描速率为 5 mV/s 时, CNFs/CFs-PANI 电极的质量比电容为 332.60 F/g, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的质量比电容为 380.74 F/g, 可见 CNTs 的加入对质量比电容具有一定提升作用。电极的 G-CD 测试曲线见图 4c—d。在不同的电流密度下, 2 电极都表现出良好的充放电特性, 随着电流密度增大, 充放电时间减小。相同的电流密度下, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极呈现出更长的充放电时间, 但表现出比 CNFs/CFs-PANI 电极更优异的电化学性能。电流密度为 0.2 A/g 时, CNFs/CFs-PANI 电极的质量比电容为 272.27 F/g, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的质量比电容为 329.74 F/g, 说明 CNTs 优异的导电性为材料中电荷转移提供了基础^[19]。

CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的 EIS 测试结果见图 5。利用 Zview 软件进行拟合, 得到 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的内阻分别为 9.82 Ω 和 7.40 Ω , 电荷转移阻抗分别为 11.25 Ω 和 8.99 Ω 。CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的阻抗相对于 CNFs/CFs-PANI 电极有所减小, 可见加入 CNFs 后, 活性物质导电性增加, 利于电荷转移^[20]。结合 CV 测试和 G-CD 测试可知, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极拥有更好的导电性和电化学性能。

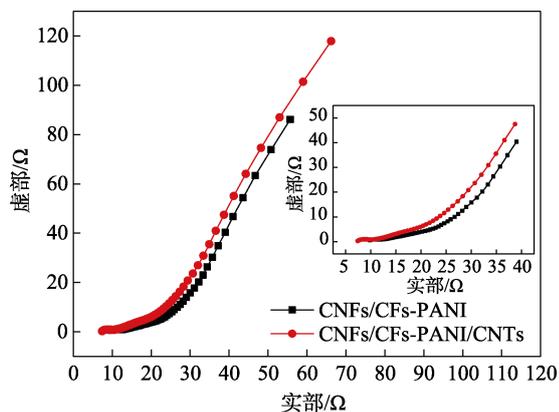


图 5 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的 EIS 曲线

Fig.5 EIS curves of CNFs/CFs-PANI and CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes

在电流密度为 2 A/g 条件下, 对 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极进行循环寿命测试, 结果见图 6。在该电流密度条件下经过 1000 次循环充放电测试, 2 个电极的库仑效率分别保持在 98.21% 和 99.69%, 电容保留率分别为 75.34% 和 88.05%。相比于 CNFs/CFs-PANI 电极, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极具有更好的电容保留率, 即具有更好

的循环寿命, 原因在于 CNTs 具有很好的稳定性, 可以提高电极的使用寿命。

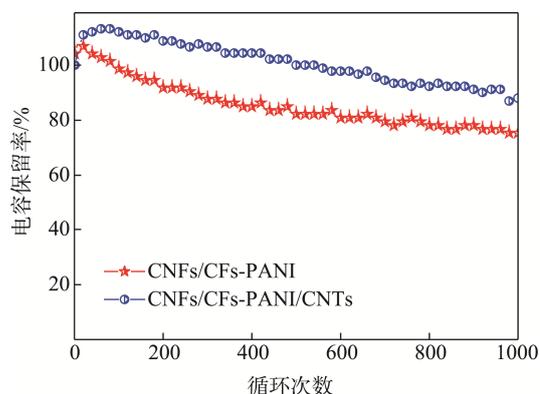


图 6 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的循环寿命测试

Fig.6 Cycle life test of CNFs/CFs-PANI and CNFs/CFs-PANI/CNTs electrodes

3 结语

文中将碳纤维作为导电材料、纳米纤维素作为成膜物质来制备导电基底, 利用原位聚合法制备 PANI 和 PANI/CNTs 复合材料, 随后通过真空抽滤法得到 CNFs/CFs-PANI 电极和 CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极。结果显示, 碳纤维在复合膜中形成互穿导电网络, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极比 CNFs/CFs-PANI 电极具有更好的电化学性能和循环寿命。当扫描速率为 5 mV/s 时, CNFs/CFs-PANI/CNTs 电极的质量比电容为 380.74 F/g, 是良好的超级电容器电极材料。

参考文献:

- [1] XIONG P, ZHU J, ZHANG L, et al. Recent Advances in Graphene-based Hybrid Nanostructures for Electrochemical Energy Storage[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 340—374.
- [2] MO M, CHEN C, GAO H, et al. Wet-spinning Assembly of Cellulose Nanofibers Reinforced Graphene/ Polypyrrole Microfibers for High Performance Fiber-shaped Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 11—20.
- [3] WANG Z, TAMLELLA P, STROMME M, et al. Cellulose-based Supercapacitors: Material and Performance Considerations[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1—22.
- [4] YANG C, CHEN C, PAN Y, et al. Flexible Highly Specific Capacitance Aerogel Electrodes Based on Cellulose Nanofibers, Carbon Nanotubes and Polyaniline[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 264—271.
- [5] LYU S, CHANG H, FU F, et al. Cellulose-coupled Graphene/Polypyrrole Composite Electrodes Contain-

- ing Conducting Networks Built by Carbon Fibers as Wearable Supercapacitors with Excellent Foldability and Tailorability[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 438—446.
- [6] LU H, HAGBERG J, LINDBERGH G, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Flexible, Lightweight Electrodes Based on Cellulose Nanofibrils as Binder and Carbon Fibers as Current Collectors for Li-ion Batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 140—150.
- [7] 何水剑, 陈卫. 碳基三维自支撑超级电容器电极材料研究进展[J]. *电化学*, 2015, 21(6): 518—533.
HE Shui-jian, CHEN Wei. Progress of Self-supported Supercapacitor Electrode Materials Based on Carbon Substrate[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(6): 518—533.
- [8] SEVILLA M, MOKAYA R. Energy Storage Applications of Activated Carbons: Supercapacitors and Hydrogen Storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(14): 1250—1280.
- [9] LIU W J, LIU N S, SHI Y L, et al. A Wire-shaped Flexible Asymmetric Supercapacitor Based on Carbon Fiber Coated with a Metal Oxide and a Polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(25): 13461—13467.
- [10] WANG Y, SONG Y, XIA Y. Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications[J]. *Chemical Society Review*, 2016, 45(21): 5925—5950.
- [11] CHEN C, MO M, CHEN W, et al. Highly Conductive Nanocomposites Based on Cellulose Nanofiber Networks via NaOH Treatments[J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 156: 103—108.
- [12] CHEN C, LI D, ABE K, et al. Formation of High Strength Double-network Gels from Cellulose Nanofiber/Polyacrylamide via NaOH Gelation Treatment[J]. *Cellulose*, 2018, 25(9): 5089—5097.
- [13] 孙晓文, 杨鹏, 张文光. 掺杂磺酸聚苯胺/碳纳米管复合膜电极制备及其应用[J]. *上海交通大学学报*, 2016, 50(2): 228—234.
SUN Xiao-wen, YANG Peng, ZHANG Wen-guang. Synthesis of Sulfosalicylic Acid Doped Polyaniline/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Film Modified Electrode and Its Applications[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2016, 50(2): 228—234.
- [14] KOSTOGLU N, KOCZWARA C, PREHAL C, et al. Nanoporous Activated Carbon Cloth as a Versatile Material for Hydrogen Adsorption, Selective Gas Separation and Electrochemical Energy Storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 49—64.
- [15] 高珍珍, 佟浩, 陈建慧, 等. 聚苯胺共价接枝碳纳米管复合材料的制备及其超电容性能的研究[J]. *化学学报*, 2014, 72(11): 1175—1181.
GAO Zhen-zhen, TONG Hao, CHEN Jian-hui, et al. Preparation and Supercapacitive Performance of Polyaniline Covalently Grafted Carbon Nanotubes Composite Material[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(11): 1175—1181.
- [16] WANG H, LIU J, CHEN Z, et al. Synergistic Capacitive Behavior Between Polyaniline and Carbon Black[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230: 236—244.
- [17] XU J, WANG K, ZU S Z, et al. Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5019—5026.
- [18] 江奇, 陈建康, 陈姿, 等. 碳纳米管网/聚苯胺复合材料的制备及电化学储能性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(1): 73—78.
JIANG Qi, CHEN Jian-kang, CHEN Zi, et al. Preparation and Electrochemical Energy Storage Performances of Carbon Nanotube Network/Polyaniline Composite[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(1): 73—78.
- [19] 郭凤娇, 骆建敏, 李志伟, 等. 聚苯胺/多壁碳纳米管复合物的原位合成及其电容性能[J]. *功能材料*, 2017, 48(12): 12110—12114.
GUO Feng-jiao, LUO Jian-min, LI Zhi-wei, et al. In-situ Synthesis and Capacitance Performance of Polyaniline/Multi-walled Carbon Nanotube Composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(12): 12110—12114.
- [20] 杨静云, 杨闯, 李大纲. 甲壳素/碳纳米管复合电极的制备及其性能(英文)[J]. *林业工程学报*, 2016, 1(3): 73—79.
YANG Jing-yun, YANG Chuang, LI Da-gang. Facile Process of Binder-free Chitin Nanofibers/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Electrode[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2016, 1(3): 73—79.