

玉米秸秆纳米纤维素的制备及应用研究进展

李海瑞¹ 李智芳^{2,3} 纪 帅¹ 杨长龙^{1,2,3*}

(1. 齐齐哈尔大学化学与化工学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006;

3. 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 我国是世界玉米主产地之一, 玉米秸秆资源丰富。一直以来, 玉米秸秆焚烧现象较为严重, 不仅对环境造成了危害, 还导致了玉米秸秆资源的严重浪费。通过大量研究发现, 从玉米秸秆中可以提取并制备纳米纤维素。近年来, 纳米纤维素依靠其优良的特性得到了广泛的关注。简要介绍了以玉米秸秆废弃物为原料提取纳米纤维素的制备技术, 并对由玉米秸秆制备的纳米纤维素材料的应用进行了综述。

关键词 玉米秸秆, 纳米纤维素, 制备, 应用, 综述

Progress in preparation and application of nanocellulose from corn straw

Li Hairui¹ Li Zhifang^{2,3} Ji Shuai¹ Yang Changlong^{1,2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006;

2. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006;

3. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Polymeric Composite Material, Qiqihar 161006)

Abstract China is one of the main corn producing areas in the world. The burning of corn stalk has been a serious problem, which not only harms the environment, but also leads to the serious waste of corn stalk resources. Research shows that the corn straw contains a lot of cellulose, through extraction can be prepared nanocellulose. In recent years, nanocellulose has received extensive attention due to its excellent properties. The preparation technology of nanocellulose extracted from corn straw waste was briefly introduced, and summarized their application.

Key words corn straw, nanocellulose, preparation, application, summary

玉米秸秆作为农作物废弃物, 它的存在严重影响了土地利用效率。将玉米秸秆废弃物就地进行焚烧处理的方式虽然加快了秸秆废弃物的处理, 但是, 这样做不仅危害人体健康, 还造成了严重的大气污染, 诸如雾霾、酸雨、PM2.5 严重超标和温室效应等。研究表明, 焚烧玉米秸秆会蒸发地表的水分, 而且使土壤层的抗旱保湿效果变差。由玉米秸秆废弃物提取并制备纳米纤维素, 可以有效地解决这些问题, 并且符合国家绿色、环保及可持续性发展的基本理念。

众所周知, 纤维素作为地球上天然高分子资源中来源最广、最廉价的资源, 并且具有一些高分子聚合物不具备的优点, 诸如可降解性、可再生性等特性。研发纤维素作为原料的新型化工产品用来替代

目前所使用的不可再生资源制造的产品, 将会变成未来可持续发展化学工程研究领域中的重要方向^[1-2]。由于纤维素当中存在纳米纤维素(CNC)与无定型的纤维素, 并且 CNC 与无定型的纤维素在分子内氢键、分子间氢键和范德华力的作用下以大分子结构存在^[3-4]。通过工艺技术手段将纤维素当中无定型的纤维素去除后就得到了 CNC。CNC 具有优良的结构特性和优越的力学性能, 因其可降解性及生物相容性好等特点, 在生物医疗、电化学、制备增强复合材料等领域引起了广泛的关注^[5]。

1 玉米秸秆制备 CNC 的主要方法

在进行提取前应对玉米秸秆进行预处理, 这是

基金项目: 国家自然科学基金(51708309); 黑龙江省自然科学基金(QC2017065); 黑龙江省教育厅基本科研业务专项(135109103); 黑龙江省教育厅“植物性食品加工技术特色学科”专项(YSTSXK201872); 齐齐哈尔大学创新科研项目(YJSCX2018-032X)

作者简介: 李海瑞(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为绿色化工与过程强化。

联系人: 杨长龙(1964-), 男, 教授, 主要从事功能高分子材料工作。

玉米秸秆提取 CNC 过程中必不可少的步骤,因为通过预处理可以将玉米秸秆中的半纤维素、木质素、灰分等杂质除去。

1.1 机械法制备微纤化纤维素(MFC)

机械法包括高压均质法和化学机械法两种。MFC 是指将玉米秸秆纤维素经过高压机械处理后得到一种高度润胀的胶体状纤维素。在扫描电镜中可以观察到 MFC 是由一些长的线状微细纤维组成的不具有规则形状的网状物,其纤维直径约为 10~50nm,大小约为直径的 10~20 倍^[6]。由于通过机械法制备的 MFC,在过程中不需要使用任何化学试剂,这种方法对环境污染很小。但采用机械法制备 MFC 的方法应用相对较少,是因为粉碎的 MFC 粒径分布不均匀,而且制备设备复杂,能量消耗高。

1.1.1 高压均质法

高压均质法是将纤维素放入高压均质机中依靠高压和高速转动粉碎纤维素,使纤维素碎成纳米尺寸的一种制备方法。Turbak 等^[7]用 5% 的氢氧化钠进行预处理木浆,并成功制备出了 MFC。Dufresne 等^[8]以甜菜为原料采用高压均质法制备出 MFC,并对甜菜纤维素薄膜的力学性能进行了测试。Zimmermann 等^[9]用高压均质法,以羟丙基纤维素(HPC)为基体,不同比例的 MFC 为增强剂,制备了复合薄膜,并提出对纤维素进行适当的预处理可以降低能耗。结果表明,CNC 易发生团聚现象,并且网状结构的匀度较差。

1.1.2 化学机械法

因为在高压均质法制备纤维素的过程中容易出现堵塞均质机的问题,无法实现连续制备,所以出现了化学机械法。先对纤维素做氧化降解处理,然后再用高压均质机进行均质化处理的方法被称为化学机械法。Mishra 等^[10]用超声波辅助漂白硬木硫酸盐浆,机械分离制备出 MFC。Alemdar 等^[11]用化学机械法从农作物秸秆中提取 CNC,通过预处理还能去除纤维结构中的半纤维素和木质素得到较为纯净的 MFC。Wang 等^[12]用化学机械法从大豆原料药中提取 CNC,并且研究了纳米纤维的组成、分散和形态特性,并与大麻纳米纤维进行了性能比较。

1.2 化学法制备 CNC

通过酸水解法或酶解法对玉米秸秆纤维素进行处理得到 CNC。CNC 为直径一般在 1~100nm 之间、长度约几十到几百纳米不等的刚性棒状纤维素,并且具有天然纤维素 I 的晶型^[13]。用化学法制备 CNC 的过程中通过对其表面进行改性,得到的

CNC 具备不同的特性。因此,研究人员通过深入研究 CNC 的制备过程以及探究其结构特点,寻求更便捷、快速的制备 CNC 方法。

1.2.1 硫酸水解法

硫酸水解法作为一种比较成熟的 CNC 制备方法,使用浓硫酸溶液在一定条件下对玉米秸秆纤维素进行处理,然后经过高速离心、透析等步骤,最终得到 CNC 的方法被称为硫酸水解法。唐丽荣等^[14]通过硫酸水解制得短棒状的 CNC,直径大约 2~50nm,CNC 在水分散体系中可形成非常稳定的胶状溶液,并呈现不规则形状。王海英等^[15]用硫酸水解桉木浆制备 CNC,并表征了桉木浆 CNC 的形貌,得出结论,硫酸浓度 55%,反应温度 50℃,水解时间 2h,所得 CNC 约为 70.05%。黎国康等^[16]用硫酸水解棉短绒得到了纳米纤维素 I(CNC-I),经 1% NaOH 处理后就得到纳米纤维素 II(CNC-II),研究证明 CNC 具有十分明显的纳米效应。由于在实际操作中酸水解方法存在一些问题,如反应物水解不完全、水解程度不高等,所以大大限制了玉米秸秆 CNC 的大规模生产和应用。

1.2.2 纤维素酶解法

将纤维素当中的无定形区用纤维素酶催化水解去除,并且保留一定长径比且致密的结晶区的方法称为酶解法。Hayashi 等^[17]用酶解法制备 CNC,说明其具有发展潜力,可作为增强各种材料力学性能的填料。Zhou 等^[18]首先采用立式打浆机(PFI)对竹子溶解浆进行预处理,以竹溶浆为原料,采用纤维素酶解法制备出了 CNC,还研究了纤维素的酶解时间、温度以及纤维素酶用量对 CNC 产率的影响。由于纤维素酶解法相较于其他工艺方法安全程度高,反应过程中所用化学试剂的数量少,而且制得 CNC 的纯度较高,符合绿色化学的要求。但是纤维素酶解法的反应条件相对比较复杂,对反应过程中 pH 的调控、温度的控制等都需要精确地把握,因此没有较为先进的技术条件支持很难进行制备。

2 CNC 的应用

与其他植物 CNC 相比,玉米秸秆制备的 CNC 直径在 1~100nm 之间,具有比表面积大、结晶程度较高、机械强度较高的优点^[19]。

2.1 生物医学领域的应用

CNC 由于其具有生物相容性、比表面积大、无毒性等优良特性,是作为生物医学材料尤为重要的条件,因此 CNC 在生物医学领域具有广阔的应用

前景^[20]。

2.1.1 抗菌性药物的研究

对 CNC 表面进行改性,可制备抗菌性的药物。Dhar 等^[21]用氧化锌纳米粒子和 CNC 对 3-羟基丁酸酯(PHB)进行改性,获得了更好的抗菌性能,研究表明,无论添加多少 CNC 都能保持 PHB-CNC 纳米复合材料的热稳定性、结晶度和熔融行为,但其硬度、强度和抗菌活性均有显著地提高。Kolakovic 等^[22]用 CNC 为基质,采用过滤法制备了载药质量在 20%~40%之间的膜状基质体系,这种简单的制备方法具有良好的封装率,为薄膜厚度的调整提供了可能,并且可应用于热敏化合物的掺入。

2.1.2 细胞工程的研究

研究表明 CNC 具有加速细胞增殖的能力,近些年广泛应用于细胞增殖领域和组织再生领域^[23]。Xu 等^[24]首次用双交联的 CNC 水凝胶支架的 3D 打印技术, Ca^{2+} 交联和 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDE)化学交联打印 CNC 水凝胶支架,利用 1% CNC 水凝胶成功打印出支架细胞,实验结果表明,3D 打印和 BDDE 交联的 CNC 水凝胶支架支持纤维细胞的增殖,且硬度增强。Fragal 等^[25]以 CNC 为原料,采用模拟体液浓度为 1.5 mol/L 的仿生方法使羟磷灰石(HAp)生长,CNC 表面的磺酸基和膦基直接影响 HAp 的成核和生长,并将 HAp/CNC 与化学沉淀法制备的 HAp 纳米粒子物理混合法进行了比较。

2.1.3 生物分子传递的研究

CNC 的胶体稳定性可以作为生物分子传递媒介。Loh 等^[26]研究了细菌纳米纤维素/丙烯酸(BNC/AA)水凝胶在细胞和分子水平上对人皮肤成纤维细胞(HDFs)行为的影响,并将其用于细胞载体和伤口敷料的应用,结果表明,BNC/AA 水凝胶是一种潜在的生物材料,可以作为伤口包扎材料,加入 HDFs 促进伤口愈合。Liu 等^[27]研究了一种用可逆加成破碎链转移(RAFT)聚合法稳定 CNC 的绿色颗粒代替表面活性的乳液,采用这种乳液成功地合成了分子量可控的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),所使用的 CNC 易于回收再利用,绿色环保。

2.2 催化领域的应用

2.2.1 活性催化剂

CNC 由于比表面积大的特点,也广泛应用于催化领域。Cirtiu 等^[28]制备了一种催化苯酚与环己酮加氢反应的活性催化剂,CNC 是一种高度结晶、有序且易于从木浆中获得的绿色材料,同时也证明了

利用胶体 CNC 作为催化有效载体的可能性。Reddy 等^[29]制备了纤维素负载的钨催化剂,分别用烯烃和苯乙炔处理芳基碘化物,制备了相应的偶联产物,并将其应用于偶联反应,得到了良好的偶联产物,同时证明该催化剂经简单过滤回收,可循环使用。

2.2.2 低温催化剂

Leung 等^[30]证明了 CNC 的热稳定性较低(热重分析表明,小于 250℃时降解率为 95%),因此限制了其在高温催化反应中的应用。Wang 等^[31]用 CNC 制备了稳定的单层和多层石墨烯薄片高浓度水分散体,CNC 是一种可生物降解的可再生资源,即使在低浓度的情况下也被证明是非常有效的石墨烯稳定剂,同时也证明了石墨烯/CNC 的比值较高。

2.3 电化学领域的应用

2.3.1 超级电容器的应用

CNC 由于具有比表面积大的特点可以大量存储电荷,因此在超级电容器领域具有广泛的应用前景。Liew 等^[32]描述了聚吡咯(PPy)和 CNC 的厚纳米复合材料的制备和性能,材料的电容(CE)随着膜厚的增加呈线性增加,达到 1.24 F/cm²,经过 50000 次充放电循环后,其保持了一半的初始容量,证明了超级电容器电极材料具有良好的稳定性。Tam 等^[33]用羧酸基团通过温度介导氧化接枝到 CNC 上,形成强氢键,增强吡咯单体的吸附,在 1 mol/L H₂SO₄ 电解质中显示出 352 F/g 的高电容。

2.3.2 导电膜的应用

CNC 是绝缘体材料,将 CNC 负载于聚合物中可以降低材料的渗透阈值有助于导电膜的制备。Al-Dulaimi 等^[34]采用原位聚合法制备了 CNC 导电聚吡咯(PPy)纳米复合材料,将新型水分散样品(PPy-CNC)作为导电纸薄膜沉积在纸基板上,发射扫描电镜(FESEM)图清晰地显示了 PPy-CNC 样品的形态调制和均匀性,研究了不同酸掺杂值下导电纸的电性能,随着 pH 的降低,材料的导电性能提高。Xiong 等^[35]制备了高机械强度、高刚度和高韧性的纳米膜,是通过交替沉积一维 CNC 和二维氧化石墨烯纳米薄片,采用自旋辅助逐层组装技术制备的这种一维和二维增强纳米结构的独特组合形成了层状纳米材料。

2.3.3 电池的应用

CNC 可用于电池当中,使电池隔板的发展取得了突破。Gopakumar 等^[36]通过苯胺单体在 CNC 上的原位聚合,制备了一系列柔性、轻质、高导电性

的 CNC 粒子,其基本原理是在 8.2~12.4GHz(X 波段)范围内衰减电磁辐射,在原位聚合过程中,聚苯胺(PANI)在 CNC 上形成连续的涂层,通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射分析,证明了该材料具有良好的导电性,也为 CNC 的利用开辟了新的途径。Lu 等^[37]使用 CNC/聚合物复合膜在碱性燃料电池中作为电解质,CNC 作为碱性燃料电池固体电解质的关键部件,优于传统聚合物,这表明 CNC 在保持现有阴离子交换膜导电性的同时,在改善尺寸稳定性方面具有巨大的潜力。

2.4 复合材料

2.4.1 增强复合材料

CNC 可与其他材料共混做增强复合材料,在复合材料的应用极其广泛。Qiu 等^[38]通过溶解在 LiOH/尿素体系中的纤维素获得了超强全纤维素多丝,同时引入 CNC 进行增强,含 3% CNC 的全纤维素复合长丝(CF)具有较高的取向,赫尔曼参数为 0.89,CNC 可同时增强和增韧 CF。Chazeau 等^[39]用 CNC 增强的增塑型聚氯乙烯基体制备了新型纳米复合材料。Anlovar 等^[40]以 CNC 为原料,采用可逆性加成破碎链转移(RAFT)剂对其进行改性,得到颗粒长度为 100~500nm 的 CNC。大量研究表明用 CNC 增强复合材料使其力学性能提升明显。

2.4.2 过滤复合材料

由于 CNC 分子链上存在大量羟基,亲水性良好,同时具有高强度和高模量,在聚合物中加入 CNC 用于改善聚合物滤膜的性能,因此可作为过滤材料来使用。Li 等^[41]用 CNC 改善聚砜(PS)膜的亲水性和渗透性,以纤维素浆为原料,采用酸催化水解和高压均质法在 PS 膜溶液中加入 CNC,得到了 PS/CNC 共混物的铸型溶液,并采用相转化法制备了复合膜。Desmaisons 等^[42]通过在制片前将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)微纤维引入到 CNC 悬浮液中,制备出具有显著改善撕裂和抗皱性的混合纳米颗粒,PET 微纤维在 CNC 悬浮液中分散良好,并均匀地分布在成型板材中,加入 10%(wt,质量分数,下同)的 PET 纤维,PET 纤维耗散了能量,从而限制了裂纹的扩展。Liu 等^[43]以工业用石墨烯(GN)粉为原料,制备了拉伸强度为 31.3MPa、电导率为 16800S/m 的纤维素纳米晶须(CNWs),采用 GN/CNWs 独立纸浸渍法制备了夹芯薄膜,夹层膜的抗拉强度比纯树脂提高了 2 倍以上。

2.4.3 基体模板材料

CNC 还可以作为基材模板材料。Lomeli-

Ramírez 等^[44]从龙舌兰植物中提取制备了 CNC 增强环保型淀粉基纳米复合材料,研究了干燥和水合纳米复合材料的拉伸、弯曲和冲击力学性能,并对纳米复合材料的吸水性能进行了测试和评价,结果表明,少量 CNC 的存在改善了材料的力学性能。Li 等^[45]采用物理超声法制备了 CNC 气凝胶,以气凝胶为基体,可以抑制铁磁 CoFe_2O_4 纳米粒子的生长和聚集。Gunji 等^[46]用温度氧化纤维素纳米纤维(TOCN)为模板,制备了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维。

3 展望

随着全球煤、石油、天然气等不可再生资源的不断减少,石油化工原料的价格节节升高,加上对环境污染问题的日益重视和对绿色化学的呼吁,迫切需要研发新型资源来代替工业中对不可再生资源的依赖。对于玉米秸秆废弃物的合理利用,直接焚烧秸秆不仅不能产生价值,而且还会造成大气污染等一系列问题,将玉米秸秆中的纤维素资源加以利用更符合节能环保的理念。由此可见,研发出快捷、高效、绿色、环保的 CNC 制备方法尤为重要,解决 CNC 易发生团聚的现象,并克服酶解法中存在的问题都可以加速 CNC 的制备。玉米秸秆提取出的 CNC 在众多领域都有广泛的应用前景,与此同时,在未知的领域中探索 CNC 的应用是一种挑战也是机遇。应改变玉米秸秆资源利用的方法,并呼吁群众保护环境,禁止焚烧玉米秸秆污染环境。CNC 作为一种新型材料,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 周良.对国内秸秆利用现状的思考[J].安徽农业科学,2012,40(32):15853-15855.
- [2] 来水利,国雅娜,肖雨晨,等.小麦秸秆中纤维素提取工艺的研究[J].纸和造纸,2016,35(2):11-14.
- [3] 董春燕,朱美静,张鹏飞,等.棉秸秆提取纤维素纤维的预处理工艺及结构研究[J].上海纺织科技,2017,45(8):37-40.
- [4] 黄思维.玉米秆纳米纤维素的提取、表征及应用[D].南京:南京林业大学,2017.
- [5] 刘长水.玉米秸秆中半纤维素的提取[D].济南:齐鲁工业大学,2016.
- [6] Ahola S, Salmi J, Johansson L S, et al. Model films native cellulose nanofibrils. prepare, swelling, and surface interaction [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(4): 1273-1284.
- [7] Turbak A, Snyder F, Sandberg K. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product, properties, uses and commercial potential [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 37: 815-827.
- [8] Dufresne A, Cavaille J Y, Vignon M. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils [J].

- Journal of Applied Polymer Science, 2015, 64(6): 1185-1194.
- [9] Zimmermann T, Bordeanu N, Strub E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(4): 1086-1093.
- [10] Mishra Shree P, Manentetal Anne S, Chabot B, et al. Production of nanocellulose from native cellulose-various options utilizing ultrasound[J]. Bioresources, 2011, 7(1): 422-436.
- [11] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soyhulls[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1664-1671.
- [12] Wang B, Sain M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix[J]. Polymer International, 2007, 56(4): 538-546.
- [13] 李伟, 王锐, 刘守新. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2010, 22(10): 2060-2070.
- [14] 唐丽荣, 黄彪, 李玉华, 等. 纳米纤维素超微结构的表征与分析[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(2): 1-4.
- [15] 王海英, 刘志明, 毕晓欣, 等. 桉木浆纳米纤维素制备优化条件初探[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(7): 242-245.
- [16] 黎国康, 丁恩勇, 李小芳, 等. 纳米晶体纤维素 II 的制备与表征研究[J]. 纤维素科学与技术, 2002(2): 12-19.
- [17] Hayashi N, Kondo T, Ishihara M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose *I β* crystalline domains[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(2): 191-249.
- [18] Zhou Zhifei, Fang Guigan, Wang Ge, et al. Study on preparation of nano-crystalline cellulose from enzymolysis of bamboo dissolving pulp[J]. Paper Science & Technology, 2014, 33(3): 6-8.
- [19] 王慧, 蒋春丰. 生物质纳米纤维素制备及其应用研究[J]. 资源节约与环保, 2019, 4(2): 59-60.
- [20] 祝晓, 魏晓奕, 李积华, 等. 纳米纤维素的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2): 212-214.
- [21] Dhar P, Bhardwaj U, Kumar A, et al. Poly (3-hydroxybutyrate)/cellulose nanocrystal films for food packaging applications: barrier and migration studies[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(10): 2388-2395.
- [22] Kolakovic R, Peltonen L, Laukkanen A, et al. Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery[J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics Official Journal of Arbeitsgemeinschaft Für Pharmazeutische Verfahrenstechnik EV, 2012, 82(2): 308-315.
- [23] 袁彩霞. 纤维素纳米晶/聚乳酸原位复合材料的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
- [24] Xu C, Zhang B, Wang X, et al. 3D printing of nanocellulose hydrogel scaffolds with tunable mechanical strength towards wound healing application[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(43): 7066-7075.
- [25] Fragal E H, Cellet T S P, Fragal V H, et al. Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxiapatite on cellulose nanowhiskers [J]. Carbohydr Polym, 2016(152): 734-746.
- [26] Loh E Y X, Fauzi M B, Ng M H, et al. Cellular and molecular interaction of human dermal fibroblasts with bacterial nanocellulose composite hydrogel for tissue regeneration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(29): 1-58.
- [27] Liu B, Yang D, Man H, et al. A green Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals via RAFT polymerization[J]. Cellulose, 2017, 25(1): 1-9.
- [28] Cirtiu C M, Dunlop-Brière A F, Moores A. Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions[J]. Green Chemistry, 2011, 13(2): 288-291.
- [29] Reddy K R, Kumar N S, Reddy P S, et al. Cellulose supported palladium catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 252(1-2): 12-16.
- [30] Leung A C W, Hrapovic S, Lam E, et al. Characteristics and oroperties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure[J]. Small, 2011, 7(3): 302-305.
- [31] Wang N, Ding E, Cheng R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups[J]. Polymer, 2007, 48(12): 3486-3493.
- [32] Liew S Y, Walsh D A, Thielemans W. High total-electrode and mass-specific capacitance cellulose nanocrystal-polypyrrole nanocomposites for supercapacitors[J]. RSC Advances, 2013, 3(24): 9158-9162.
- [33] Tam K C, Wu X, Chabot V L, et al. Cost-effective and scalable chemical synthesis of conductive cellulose nanocrystals for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2014, 138(25): 139-147.
- [34] Al-Dulaimi A A, Daud W R W, Abdulrazak L F, et al. Preparation of nanocomposite polypyrrole/cellulose nanocrystals for conductive paper[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal 2018, 33(2): 309-316.
- [35] Xiong R, Hu K, Grant A M, et al. Ultrarobust transparent cellulose nanocrystal graphene membranes with high electrical conductivity[J]. Advanced Materials, 2015, 28(7): 1501-1509.
- [36] Gopakumar D A, Pai A R, Beeran P Y, et al. Cellulose nanofiber-based polyaniline flexible papers as sustainable microwave absorbers in the X-band[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018(8): 4549-4567.
- [37] Lu Y, Armentrout A A, Li J, et al. A cellulose nanocrystal-based composite electrolyte with superior dimensional stability for alkaline fuel cell membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(25): 13350-13356.
- [38] Qiu Cuibo, Zhu Kunkun, Yang Weixing, et al. Super strong all-cellulose composite filaments by combination of inducing nanofiber formation and adding nanofibrillated cellulose[J]. Subscriber Access Provided by Nagoya Univ, 2018, 28(9): 1-31.