

纳米 TiO₂/聚乙烯醇复合水凝胶膜材料的性能及抗老化应用

易 苏 陈建芳* 廖 欢 周 亭 陈思颖 青 玄

(湖南工程学院化学化工学院,湘潭 411104)

摘 要 为探索纳米 TiO₂/聚乙烯醇(PVA)复合水凝胶膜对纺织材料的保护作用,以纳米 TiO₂ 对 PVA 水凝胶膜进行改性,改变纳米 TiO₂ 含量,考察了这一系列膜的结构与性能。结果表明:纳米 TiO₂ 的加入量为 5.0% 时,其综合性能较佳,此时复合水凝胶膜的拉伸强度为 9.41MPa,最大紫外透过率仅为 74.94%,透明度达 69.82%,选取纳米 TiO₂ 含量为 5% 的复合水凝胶膜,以白棉为例,将合成的复合水凝胶对纺织材料样品进行处理,发现处理后的样品在经紫外光照射一段时间后,其性能变化不大,而未处理的样品在经紫外光照射后,其纤维结构有明显损伤,失重率达 6.77%、力峰值损失达 18.28%、白度值也明显下降,这表明合成的水凝胶对纺织材料具有保护作用。

关键词 聚乙烯醇水凝胶,纳米 TiO₂,复合水凝胶,白棉,光老化

Performance and anti-aging of nano-TiO₂/PVA composite hydrogel

Yi Su Chen Jianfang Liao Huan Zhou Ting Chen Siying Qing Xuan

(College of Chemistry, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104)

Abstract In order to explore the protective effect of nano-TiO₂/PVA composite hydrogel on cotton fabric relics, used nanometer titanium dioxide (nano-TiO₂) as modifier to modify PVA hydrogel, a series of nano-TiO₂/PVA were synthesized by changing the content of nano-TiO₂, and its structure and properties were characterized. It was found that when the amount of nano-TiO₂ was 5%, its comprehensive performance was better, and tensile strength was 9.41MPa, the maximum ultraviolet transmittance was only 74.94%, the transparency reached 69.82%. Using the hydrogel to deal with white cotton textile material samples, the results showed that the fiber structure of samples that were not treated by the hydrogel in after uv irradiation time, compared with white cotton sample treated with hydrogel had obvious damage, its weightlessness rate was 6.77%, the peak power loss of 18.28%, whiteness values were significantly decreased. It proved that the hydrogel for protective textile materials.

Key words PVA hydrogel, nanometer titanium dioxide, composite hydrogel, white cotton, light aging

目前,聚乙烯醇(PVA)水凝胶具备吸水、保水、缓释^[1-5]及对外界刺激的敏感性响应、低毒性,物理力学性能好以及生物相容性优良等优点^[6-11]。同时,由于纳米 TiO₂ 作为常用的无机紫外反射剂^[11-15],具有较高的折射率,对紫外光能起到折射与反射作用^[16-19],在 PVA 水凝胶中添加纳米 TiO₂ 粉体,能使 PVA 水凝胶既具有水凝胶保水、缓释的性能又有防紫外线的功能,将其用于纺织材料抗老化应用具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

聚乙烯醇-124(PVA-124,聚合度 2350±50),上海化学试剂分装厂;纳米 TiO₂,自制;硅烷偶联剂 KH550、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;纯棉织物,白色商售机织纯棉布。

紫外分光光度计(UV1800 型),长沙市八方科

基金项目:湖南省自然科学基金(2018JJ4049);湖南省高校创新平台开放基金项目(16K023);湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(湘教通【2016】283 号第 544 项)

作者简介:易苏(1989-),男,硕士,讲师,主要研究方向为纺织化学与染整工程。

联系人:陈建芳(1965-),女,教授,博士,主要研究方向为功能高分子。

学仪器有限公司;测厚仪(YG142型)、智能数字白度仪(WSB-II型),宁波纺织仪器厂;棒式涂膜涂布器(QTS型),天津市精科材料试验机厂;电子万能拉伸试验机(WDW-20型),济南恒瑞试验机有限公司;防紫外线透过及防晒测试仪(HD902C型),北京卓川电子科技有限公司;紫外光光照培养箱(GZX-150BS-Ⅲ型)、纤维细度仪(CU-2型),上海光学仪器六厂;电子织物强力仪(HD026N型),南通宏大实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 TiO₂/PVA 复合水凝胶膜的制备

称取 2g PVA,量取 30mL 蒸馏水,加入三口瓶中,在 95℃下溶解 4h。量取 10mL PVA 溶液加入圆底烧瓶中,加入一定量 SDBS,少量 KH550 搅拌溶解,用电子天平分别称取质量为 PVA 质量分数 0.0%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3.75%、5%、7.5%、15.0%(wt,质量分数,下同)的纳米 TiO₂ 加入到圆底烧瓶中,超声波分散处理 30min。将分散处理后的纳米 TiO₂ 缓慢加入到 PVA 溶液中,加速搅拌 2h,使其均匀混合,每搅拌 1h 后用超声波处理 20~30min。保温 10min,然后用超声波处理去除气泡。采用棒式涂膜涂布器,涂膜成型,将涂膜后的玻璃板密封,在 -18℃下冷冻 18h 后于室温解冻 6h,反复冷冻解冻操作 5 次,55℃下选择厚度均一的复合膜干燥保存。

1.2.2 TiO₂/PVA 复合水凝胶用于白棉材料的保护

将白棉样品分成 a、b 两组,分别直接和用 TiO₂/PVA 复合水凝胶膜包裹好置于紫外光光照培养箱中,25℃,光照强度为 40Lx,每天光照持续 24h,光照 7d,取出避光密封保存。

1.3 分析测试

按照 GBT 1040—1992 测定不同凝胶膜的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别按式(1)和式(2)计算。

$$P = \frac{F}{b \times d} \quad (1)$$

$$\epsilon = (L/L_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, P 为抗拉强度,又称拉应力,MPa; b 为试样宽度,mm; d 为试样厚度,mm; ϵ 为断裂伸长率,%; L 为试样被拉伸的长度,mm; L_0 为试样未拉伸时的长度,mm。

按照 GB/T 18830—2002 标准,将试样放入防紫外线透过及防晒测试仪内,测定不同复合水凝胶

膜的抗紫外性能;按照 GB 2410—80,采用紫外分光光度计在 400~700nm 范围内对复合水凝胶膜的透光性进行检测;采用纤维细度仪观察白棉样品纤维结构并拍摄成像,保存;采用电子天平称量白棉样品质量,每块样品称量 3 次,计算平均值;采用电子织物强力仪,按 GB/T 3923.1—2004 标准测定断裂强力。每块白棉样品经向测量 3 次,计算平均值;采用智能数字白度仪测定样品的白度,将织物折叠成 4 层(织物经、纬方向保持一致),测量同一块织物的 3 个不同点,计算算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

使用多功能电子织物强力仪测定复合水凝胶膜的力学性能,表 1 为不同 TiO₂/PVA 复合水凝胶膜的力学性能。

表 1 不同 TiO₂/PVA 复合水凝胶膜的力学性能

试样	拉伸强度/MPa	伸长率/%
0% TiO ₂ /PVA 膜	12.92	178.58
0.5% TiO ₂ /PVA 膜	14.33	186.46
1.0% TiO ₂ /PVA 膜	16.01	176.68
1.5% TiO ₂ /PVA 膜	13.88	164.34
2.0% TiO ₂ /PVA 膜	13.68	158.52
2.5% TiO ₂ /PVA 膜	9.18	142.38
3.75% TiO ₂ /PVA 膜	9.55	154.66
5.0% TiO ₂ /PVA 膜	9.41	120.62
7.5% TiO ₂ /PVA 膜	6.80	115.24
15% TiO ₂ /PVA 膜	4.93	89.48

由表 1 可见,当加入纳米 TiO₂ 含量为 1.0% 时,复合水凝胶膜的拉伸强度有很大的提高,断裂伸长率略有下降;随着纳米 TiO₂ 含量的提高,复合水凝胶膜的拉伸强度提高,当纳米 TiO₂ 含量达到 1.5% 时,复合水凝胶膜的拉伸强度迅速下降,断裂伸长率下降。当纳米 TiO₂ 含量为 1.0% 时,复合水凝胶膜的拉伸强度比纯 PVA 水凝胶膜提高了 34.6%。这由于 PVA 水凝胶的力学强度由三维网络结构决定;弹性则由水凝胶中大量 PVA 无定形区所决定,在对复合水凝胶膜进行拉伸时,PVA 的长链分子将沿拉伸方向伸直取向,同时晶区也随应力方向重组,从而导致其拉伸强度和断裂伸长率升高。同时,在一定范围内纳米 TiO₂ 又能起到应力集中点和物理交联点的双重作用,此时纳米 TiO₂ 可以承受一定的应力又可以防止基体间裂纹的生长^[7],所以水凝胶的拉伸强度有了很大的提高,最后

纳米 TiO_2 的加入使水凝胶孔洞结构较为均匀,网络相互作用增强,水凝胶的力学性能得到提高,当纳米 TiO_2 含量超过 2.5% 时,由于颗粒团聚,形成应力集中点,从而使裂纹容易生长,水凝胶的拉伸强度下降。同时,随 TiO_2 含量增加,模板效果增强,水凝胶孔隙率增加,导致其强度降低。纳米 TiO_2 的尺寸过大、表面改性情况不完善也会造成复合水凝胶膜力学性能下降^[20]。

2.2 抗紫外性能分析

TiO_2 是常用的无机紫外反射剂,它具有较高的折射率,加入 PVA 水凝胶中,可以增加 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜表面对紫外线的反射和折射,从而具有抗紫外线的性能。图 1 为 TiO_2 加入量对 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜紫外透过率的影响。由图可见,在 280~300nm 范围内,随着波长的增大,紫外线的透过率也随之增大,但是,在 300~400nm 之间时, TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜对紫外线的吸收效果并不理想。加入 TiO_2 后, TiO_2 /PVA 水凝胶薄膜紫外线透过率有明显地下降,抗紫外线功能明显提高,而且 TiO_2 含量越多此性能越明显。当加入 0.5% 纳米 TiO_2 时,其最大紫外透过率达 95.85%,当加入 5.0% 纳米 TiO_2 后其最大紫外透过率仅为 74.94%,当加入 30% 纳米 TiO_2 时,其最大紫外透过率降至 34.71%。因此,随着纳米 TiO_2 含量的增加, TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜的抗紫外线性能增强。

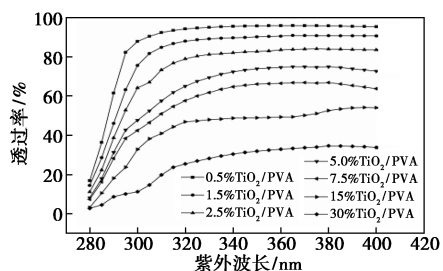


图 1 TiO_2 加入量对 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜紫外透过率的影响

2.3 透光性分析

TiO_2 加入量对 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜透光率的影响见表 2。

由表 2 可知,当添加少量纳米 TiO_2 时, TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜的透明度有所降低,但是降幅不大,这是由于水凝胶中纳米 TiO_2 的存在,对可见光的散射作用很剧烈,导致透光率有所降低。要减少散射作用,只有满足纳米 TiO_2 粒子的尺寸越小,折射率与高分子本体越接近这两个要求才能达到。

表 2 TiO_2 加入量对 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜透光率的影响

试样	光波长/nm				
	400	475	550	625	700
0% TiO_2 /PVA 膜	95.45	95.49	95.42	95.48	95.45
0.5% TiO_2 /PVA 膜	89.31	89.14	89.91	89.53	89.22
1.0% TiO_2 /PVA 膜	84.82	84.96	84.12	84.85	84.61
1.5% TiO_2 /PVA 膜	78.62	77.21	77.75	79.20	78.56
2.0% TiO_2 /PVA 膜	74.54	75.09	74.86	74.92	75.18
2.5% TiO_2 /PVA 膜	72.63	73.27	73.09	73.54	73.82
5.0% TiO_2 /PVA 膜	68.85	69.82	68.27	67.67	68.08
7.5% TiO_2 /PVA 膜	22.94	23.25	22.43	27.65	19.69
15% TiO_2 /PVA 膜	15.66	16.53	16.51	15.25	16.91

影响复合薄膜透明性的因素如下:(1)无机纳米 TiO_2 光折射率很低,在水凝胶中纳米 TiO_2 的光折射率的大小与其透明度是息息相关的;(2)由于纳米 TiO_2 的异相成核作用,影响聚合物的结晶性能,从而降低复合膜的透光率;(3)纳米 TiO_2 粒径大小对复合膜的透明性也有影响^[21]。

由表 2 还可知,加入少量纳米 TiO_2 后, TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜仍有较透明的状态,这可能是由于 TiO_2 以纳米尺度分散在聚合基体中,其最大形状尺寸比可见光波长小或接近,光在传输过程中很容易绕过粒子,所以具有较高的光透过率。因此, TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜用于材料保护时,既起到了保护作用,又不会失去原来的色彩,但随 TiO_2 含量的增加, TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜的透明度将降低。

2.4 棉织物纤维结构分析

为了加速白棉样品的老化速率,将其直接置于紫外光下进行光老化实验,采用纤维细度仪观察(a)、(b)两组样品的纤维结构,结果见图 2。

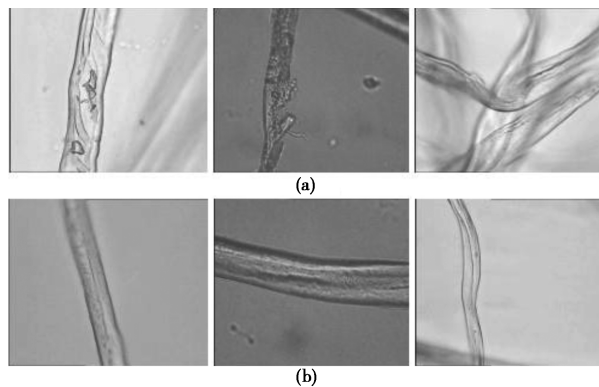


图 2 白棉纤维的结构图($\times 200$)

[a)直接置于紫外光光照培养箱;(b)用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后于紫外光光照培养箱]

由图可见,未经 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理的白棉样品,在经紫外光照射一段时间后纤维表面结构有明显损伤,而用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后的白棉样品,在经紫外光照射一段时间后纤维表面几乎没有什么损伤,这说明 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜具有抗紫外线的功能,对纺织材料能起到保护作用。

2.5 失重分析

将光老化 7d 后的(a)、(b)两组样品置于恒温恒湿箱中平衡 24h 后,测得光老化条件下(a)(直接置于紫外光光照培养箱)、(b)(用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后于紫外光光照培养箱)两组样品的质量损失情况见表 3。

表 3 不同条件下白棉样品的质量损失

组别	老化时间/d	老化前质量/g	老化后质量/g	损失质量/g	失重比/%
(a)	7	1.0056	0.9375	0.0681	6.77
(b)	7	0.9958	0.9862	0.0096	0.96

由表 3 可见,未经 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理的白棉样品,在经紫外光照射一段时间后,其质量有明显的损失,失重比达 6.77%,这是由于棉纤维素受到紫外光的影响发生了不同程度的分解反应,如还原-氧化反应、异构反应、光敏反应等几大类反应,致使棉纤维素受到强烈破坏和分离出挥发性的分解产物,主要包括 CO_2 、CO 以及水分等。因此,棉纺织品的质量会有所下降,而用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后的白棉样品,在经紫外光照射一段时间后其质量几乎没有什么损失,这表明 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜对白棉样品具有保护作用。

2.6 力学性能分析

光老化条件下(a)(直接置于紫外光光照培养箱)、(b)(用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后于紫外光光照培养箱)两组样品老化前后的力学性能测试结果见表 4,每组试样进行 3 次实验。

表 4 不同条件下白棉样品的力学性能

时间/d	力峰值/N							
	(a)				(b)			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
0	724.80	721.20	719.60	721.88	724.80	721.20	719.60	721.88
7	564.50	603.40	601.80	589.90	698.10	713.60	709.20	706.97

从表 4 可知,将样品直接置于紫外光灯照射一

段时间后,其力峰值损失率达 18.28%,而用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后的白棉样品,在经紫外光照射相同时间后其力峰值损失率仅为 2.06%,这说明白棉样品在经过处理后得到了很好的保护,从而可以证明 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜对白棉样品具有保护作用。

2.7 白度分析

观察光老化条件下(a)、(b)两组样品,发现部分样品表面有一定程度的泛黄,为了得出光老化对棉织物白度影响的情况,对(a)、(b)两组棉织物老化样品进行白度测试,结果见表 5。

表 5 不同条件下白棉样品的白度值

时间/d	白度值/%	
	a	b
0	92.7	92.7
7	86.5	92.4

从表 5 可知,未经 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理的白棉样品,在经紫外光照射一段时间后,其白度明显降低,这是由于紫外光作用于棉织物表面,引起棉织物表面的大分子链发生断裂,聚合度降低,甚至发生炭化,从而导致白度下降和棉织物泛黄。而 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜处理后的白棉样品,在经紫外光照射一段时间后,其白度几乎没什么变化,这也证明了 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜对白棉样品起到了保护作用。

3 结论

(1)以纳米 TiO_2 对 PVA 水凝胶膜进行改性,改变纳米 TiO_2 含量,合成了一系列 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜。

(2)当纳米 TiO_2 加入量为 5.0% 时,其综合性能较佳,此时 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜的拉伸强度为 9.41MPa,最大紫外透过率仅为 74.94%,透明度达 69.82%。

(3)选取纳米 TiO_2 含量为 5% 的 TiO_2 /PVA 复合水凝胶膜对纺织材料样品进行处理,发现处理后的样品在经紫外光照射一段时间后,其性能变化不大,而未处理的样品在经紫外光照射后,其纤维结构有明显损伤,失重率达 6.77%、力峰值损失达 18.28%、白度值也明显下降,这表明用 TiO_2 /PVA 复合水凝胶对白棉样品进行处理后,白棉样品的物理化学性能得到了很好的保护,也证明了合成的 TiO_2 /PVA 复合水凝胶对纺织材料具有保护作用。

参考文献

- [1] 黄赞. 聚乙烯醇/合成硅酸镁锂纳米复合水凝胶膜的研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [2] 赵世怀, 张翠翠, 杨紫博, 等. PVDF/PVA 复合膜的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(5): 60-63.
- [3] 宣正伟. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合膜的性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(4): 47-49.
- [4] 朱芬. 聚乙烯醇复合凝胶的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
- [5] Kobayashi M, Chang Y S, Oka M. A two year in vivo study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus[J]. Biomaterials, 2005, 26(16): 3243-3248.
- [6] 吴景梅, 杨超. 壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶的制备及其溶胀性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(12): 161-163.
- [7] 疏瑞文, 喻港, 甘颖, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 85-87.
- [8] 王春红, 李洪昌, 王利军. 海藻酸钠/聚乙烯醇纳米纤维的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 182-184.
- [9] 周雯婷, 郭吟竹, 李兴茂, 等. 键合型抗菌水凝胶敷料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(6): 226-229.
- [10] 邹小兵, 郑丹, 于光磊, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钙水凝胶的制备及其力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 118-120, 123.
- [11] 梁真真, 白绘宇, 张胜文, 等. 载银聚乙烯醇/纳米晶纤维素/氧化石墨烯复合膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 87-91.
- [12] 王海东. 用聚乙烯醇溶胶-凝胶法制备纳米氧化锆薄膜[J]. 材料保护, 2006(12): 10-14.
- [13] 吕鲲鹏, 张庆竹. 纳米二氧化钛光催化技术与大气污染治理[J]. 中国环境科学, 2018(3): 852-861.
- [14] 蒋彩云, 严卫东, 李国玉, 等. 醇热法制备球形 TiO_2 及其光催化活性研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 194-197.
- [15] 吴蕾, 陈慧, 李学硕, 等. 纳米 TiO_2 光催化技术在生态道路中的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 33-37.
- [16] 焦钰, 朱晓东, 文桂岚, 等. 不同形貌 Ag 修饰 TiO_2 的制备及其光催化性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 59-62.
- [17] 杨晓龙, 张义, 刘子森, 等. 纳米光催化剂处理难降解性有机物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 38-41, 50.
- [18] 周婷婷, 林红, 陈宇岳. 纳米银的制备及其对涤纶织物抗菌整理[J]. 纺织学报, 2011, 32(12): 98-102.
- [19] 李明, 李元庆, 付绍云. 蒙脱土/二氧化钛/聚酰亚胺纳米杂化薄膜低温力学及热稳定性研究[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 69-74.
- [20] 高素照, 陈际达. 高强度聚乙烯醇水凝胶微球的制备[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2437-2440.
- [21] 郝喜海, 李慧敏. 不同型号 PVA 对纳米 TiO_2 /PVA 复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 88-93.
- 收稿日期: 2019-02-23
- =====
- (上接第 251 页)
- [17] Liu Y, Zhou X, Liu R, et al. Preparation of three-dimensional compressible MnO_2 @ carbon nanotube sponges with enhanced supercapacitor performance[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(10): 14906-14913.
- [18] Liu T, Jiang C, You W, et al. Hierarchical porous C/ MnO_2 composite hollow microspheres with enhanced supercapacitor performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(18): 8635-8643.
- [19] Gui Z, Zhu H, Gillette E, et al. Natural cellulose fiber as substrate for supercapacitor[J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 6037-6046.
- [20] Nabais J V, Carrott P, Carrott M M L R, et al. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: the coffee endocarp[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 7224-7231.
- [21] Wei X, Wan S, Jiang X, et al. Peanut-shell-like porous carbon from nitrogen-containing poly-N-phenylethanolamine for high-performance supercapacitor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(40): 22238-22245.
- [22] Chen Q, Chen J, Zhou Y, et al. Enhancing pseudocapacitive kinetics of nanostructured MnO_2 through anchoring onto biomass-derived porous carbon[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 1027-1036.
- [23] Jin H, Hu J, Wu S, et al. Three-dimensional interconnected porous graphitic carbon derived from rice straw for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 384: 270-277.
- [24] Liu D, Zhang W, Lin H, et al. Hierarchical porous carbon based on the self-templating structure of rice husk for high-performance supercapacitors[J]. RSC Advances, 2015, 5(25): 19294-19300.
- [25] Yuan C, Lin H, Lu H, et al. Synthesis of hierarchically porous MnO_2 /rice husks derived carbon composite as high-performance electrode material for supercapacitors[J]. Applied Energy, 2016, 178: 260-268.
- [26] Lei Z, Shi F, Lu L. Incorporation of MnO_2 -coated carbon nanotubes between graphene sheets as supercapacitor electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 1058-1064.
- [27] Prabunathan P, Sethuraman K, Alagar M. MnO_2 -doped, poly-aniline-grafted rice husk ash nanocomposites and their electrochemical capacitor applications[J]. RSC Advances, 2014, 4(88): 47726-47734.
- 收稿日期: 2019-01-20
修稿日期: 2020-02-20