

·综述·

石墨烯/纤维素杂化材料的制备及应用

梁帅 刘克 杨帆 胡洁 段咏欣*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要: 杂化材料是由两种或两种以上的组分在纳米或分子级别形成的具有新的功能或性能增强的多组分材料。基于二者的结构特点及存在的相互作用, 石墨烯与纳米级纤维素可以杂化, 形成具有优异性能的石墨烯/纤维素杂化材料。石墨烯/纤维素杂化材料兼具两组分的优点, 如高比表面积、优良的导电性、热稳定性等, 也可产生新的功能, 如各向异性的导电、导热特性, 与其他材料复合时更为优良的分散性等。基于其特性, 石墨烯/纤维素杂化材料在能量存储、水处理及传感等领域具有巨大的应用潜力。本文对石墨烯/纤维素杂化材料的制备方法、杂化作用机理(氢键、静电作用及疏水相互作用等)及应用领域进行了介绍, 并对石墨烯/纤维素杂化材料未来的发展方向进行了展望。

关键词: 石墨烯; 纤维素; 杂化材料

Preparation and Application of Graphene/Cellulose Hybrid Materials

LIANG Shuai, LIU Ke, YANG Fan, HU Jie, DUAN Yong-xin*

(Key Laboratory of Ministry of Education for Rubber and Plastic Materials and Engineering,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Hybrid materials are formed by combination of two or more components at least one dimension on the nanometer scale of molecular scale. Hybrid materials have new functionalities or superior properties to the components. Graphene and nanocellulose can be hybridized to form graphene/cellulose hybrid materials with outstanding properties. Graphene/cellulose hybrid materials can combine the advantages of both components, such as high specific surface area, excellent conductivities, and thermal stabilities, which also exhibit new properties, such as anisotropic electrical and thermal conductivities, and improved dispersion when combined with other materials. Given these attributes, graphene/cellulose hybrid materials hold significant potential in various fields, such as energy storage, water treatment, and sensing applications. This review provides an introduction to the preparation methods of graphene/cellulose hybrid materials, the mechanisms of hybridization (hydrogen bonding, electrostatic interactions and hydrophobic interactions), and discusses the future prospects of graphene/cellulose hybrid materials.

Keywords: Graphene; Cellulose; Hybrid materials

引用: 梁帅, 刘克, 杨帆, 胡洁, 段咏欣. 石墨烯/纤维素杂化材料的制备及应用. 高分子通报, 2024, 37(1), 52–72

Citation: Liang, S.; Liu, K.; Yang, F.; Hu, J.; Duan, Y. X. Preparation and application of graphene/cellulose hybrid materials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 52–72

1 石墨烯/纤维素杂化材料概述

杂化材料(hybrid material)^[1,2]是一种均匀的多组分材料,其中至少一相的尺寸在纳米数量级,不同组分间通过化学或物理相互作用,在纳米水平上结合杂化。杂化材料在自然界中广泛存在,如增塑高岭土、玛雅蓝颜料、粘土矿物等^[3]。杂化材料^[4]通常是由无机组分和有机组分组成的,它们与通常意义上的混合物的差异在于一般的混合是宏观量级(微米或者毫米)的,而在纳米量级或分子级别的杂化则使物质体现出远优于两种成分的性能甚至是一些新的功能。杂化材料的性能并不简单地等同于其成分各自贡献的总和,还来源于杂化材料界面所产生的强大协同作用^[5,6],相较于其他功能化手段,如混合和改性,杂化具有简单高效的特点,是实现多功能、高性能材料构筑的有效手段^[7]。

自被发现以来,石墨烯(GN)由于超高电流密度、超高载流子迁移率、化学惰性、极高的导热率、优异的透光率、超疏水性、超高的机械强度等诸多优异的性能^[8-10],被研究者广泛关注。GN的制备方法可以分为“自上而下”和“自下而上”两种途径,自下而上主要包括外延生长法^[11,12]、化学气相沉积法^[13,14]、有机合成法^[15]、机械剥离法^[16]等,由于传统的自下而上法制备成本较高,逐渐被人们所放弃。自上而下法主要包括液相剥离法^[17,18]、氧化还原法^[19,20]、电化学剥离法^[21]等。这些自上而下的方法更易于大规模实施,且成本较低,因此应用较为普遍^[22]。通过在GN表面和边缘引入其他原子,可得到功能化石墨烯或改性石墨烯,如氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、羧基化石墨烯、氟化石墨烯等,目前应用较为广泛的是GO、rGO及GN。

如图1(a)所示,分别为GN、GO及rGO的结构示意图。石墨烯^[23]结构完整,单层碳原子以 sp^2 杂化键接形成蜂窝状平面六边形晶体,独特的单片层结构赋予其优异的电学^[24,25]、热学^[26,27]、力学^[28]和光学^[29,30]等性能。GN自身存在疏水平面,较易与其他材料(如纤维素)通过疏水相互作用结合在一起,得到石墨烯杂化材料^[31]。图1(b)为球磨石墨制备石墨烯的示意图,通常所制备的GN并非完美的石墨化晶体,会存在少量的缺陷,因制备工艺不同,GN的片层边缘及缺陷处也会存

在少量的含氧基团,从而具有形成氢键的可能性。目前,如何采用简单绿色的方法大批量制备GN仍是一大挑战,如何发挥GN的优异性能并使其规模化应用也是目前亟待解决的问题。

氧化石墨烯(GO)^[32,33]是石墨经氧化剥离得到的产物,通常采用的方法是改良的Hummers法,由石墨制备GO和rGO的路线如图1(c)所示。GO中的氧主要以基底面上的羟基和环氧基团的形式存在,而少量的羧基、羰基、苯酚、内酯和醌主要存在于片层边缘。正是因含氧官能团的存在使得GO较易与其他材料形成氢键,制备石墨烯基杂化材料。GO由于氧化及官能团的存在使得层间距较宽,因此制备效率较高,但破坏了GN完整的六元环结构,导致诸多性能下降。rGO是GO经过还原得到的,使得GO中的缺陷部分恢复 sp^2 键合的状态,因此rGO中的缺陷较GO少,片层结构较为完整。目前,关于羧基化石墨烯、氟化石墨烯的研究较少,二者也存在制备成本高、制备流程复杂的问题。

纤维素^[36]是一种可再生、可降解的绿色材料,是地球上含量最丰富的天然聚合物,广泛存在于植物的茎、藻类、细菌中。在天然纤维素材料中,纤维素分子链通过氢键和范德华力聚集在一起,平行排列,紧密结合形成更复杂的结构^[37]。按照制备方法及结构不同,纤维素可分为再生纤维素、纤维素衍生物、纳米纤维素等。再生纤维素是指通过使用反溶剂与溶解的纤维素接触,诱导纤维素絮凝得到的。纤维素衍生物指的是天然纤维素与化学试剂通过醚化或酯化反应得到的产物,主要有羧甲基纤维素钠、甲基纤维素等。根据形态和来源不同,纳米纤维素可分为:纤维素纳米晶(CNC)、原纤化纳米纤维素(NFC)和细菌纳米纤维素(BNC)。

上述纳米纤维素常用的制备流程及微观形貌如图2所示,CNC和NFC是通过自上而下的方法获得的,天然纤维素材料中同时存在结晶区和非晶区,使用化学试剂配合超声等机械力破坏脱除无定形区,通过改变试剂种类、用量、反应时间、超声强度等调控非晶区脱除的程度和所得纳米纤维素的结晶度及长径比等参数,得到CNC和NFC。其中CNC具有较高结晶度(超过80%),呈短棒状,其直径几到几十纳米,长度200~300 nm,表面带有丰富的羟基。CNC具

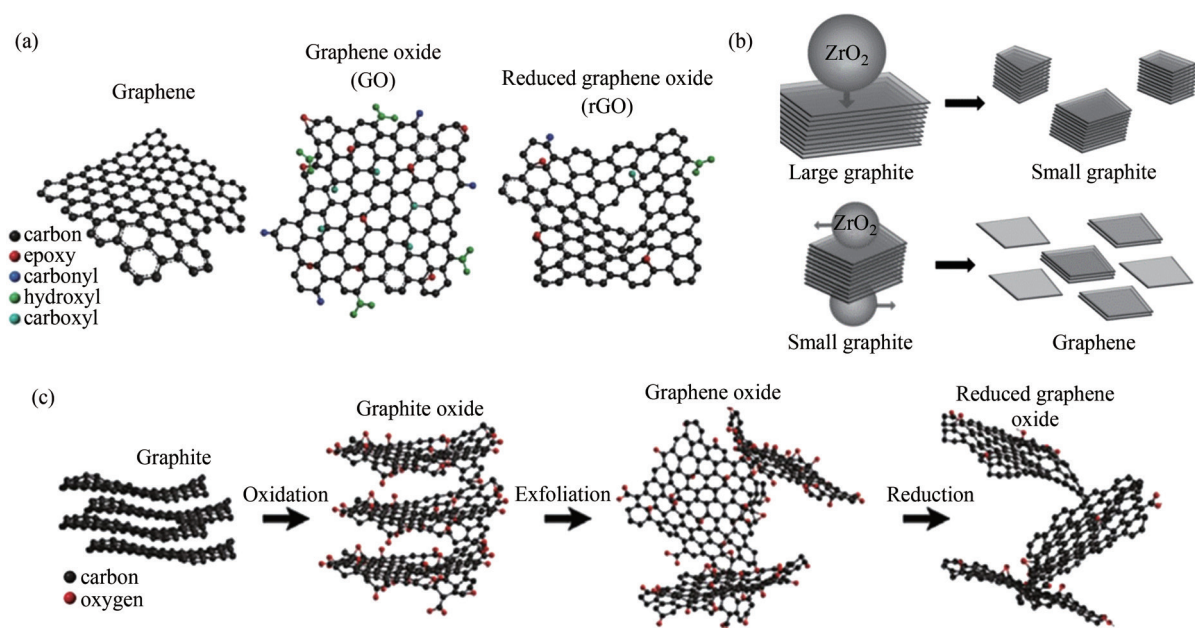


图1 (a) 石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯化学结构的示意图^[35](2016 Intech Open 版权许可); (b) 球磨石墨制备石墨烯的示意图^[34](2017 Wiley Online Library 版权许可); (c) 石墨制备氧化石墨烯、还原氧化石墨烯的路线图^[35](2016 Intech Open 版权许可)

Figure 1 (a) Schematic diagram of the chemical structures of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2016 Intech Open); (b) Structural diagram of the top-down synthesis route from graphite to graphene oxide and reduced graphene oxide (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2017 Wiley Online Library); (c) Roadmap for the preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide from graphite (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2016 Intech Open)

备高轴向刚度(105~168 GPa)、高杨氏模量(20~50 GPa)、低热膨胀系数(0.1 ppm/K)、高热稳定性(260 °C)、高长径比(10~70)、低密度(1.5~1.6 g/cm³)、溶致液晶行为等优异性能,因此被广泛用于医疗、清洁能源、食品和化妆品行业。与CNC相比,NFC的结晶度(10%~20%)较低^[38,39],宽度在十几纳米到几百纳米不等,长度在微米级别的长链状。与CNC类似,NFC表面含有丰富的羟基,赋予其较高的表面活性,可以通过不同的后处理引入不同的活性基团,被广泛用于仿生、储能、医疗行业及包装领域。BNC则是采用微生物法合成的^[40,41],其结构和性质可由营养源、菌种类型、培养时间等培养条件控制。BNC的主要结构跟CNC相似,也是由葡萄糖环组成的分子链,宏观上由交织的长纤维素微纤维形成,随机分布。据相关文献^[40]可知,BNC具有低表观密度、高比表面积以及优异的磁性、光学和机械性能,有望在功能材料中应用。BNC具备高物理机械强度、极高的亲水表面和互穿结构,在生物医学领域有广泛的应用,如人造皮肤、保护神经元、引导组织再

生、药物载体等。

石墨烯与纤维素各自所具有的优良特性以及相互间可能存在的多种相互作用,为将二者结合在一起得到具有更为优异性能的石墨烯/纤维素杂化材料提供了可能^[47~51]。初步研究发现石墨烯与纤维素具有显著的协同效应,可产生明显的一加一大于二的效果,使得二者组成的杂化材料具有更为优异的导电导热性能、机械性能及光学性能等特性及功能性,在能量存储^[52]、热界面材料^[53]、去污吸附材料^[54]、补强填料^[55,56]及传感^[57,58]等领域具有极大的应用潜力。因此在未来的科研探索中,石墨烯/纤维素杂化材料将是非常重要的一个研究对象。

2 石墨烯/纤维素杂化材料的制备

目前,见诸报道的石墨烯/纤维素杂化材料的制备方法主要有两大类——多步法和一步法。

2.1 多步法

多步法是指先制备出石墨烯或纳米纤维素其中的一种或者两种,然后再把两种材料杂化。多

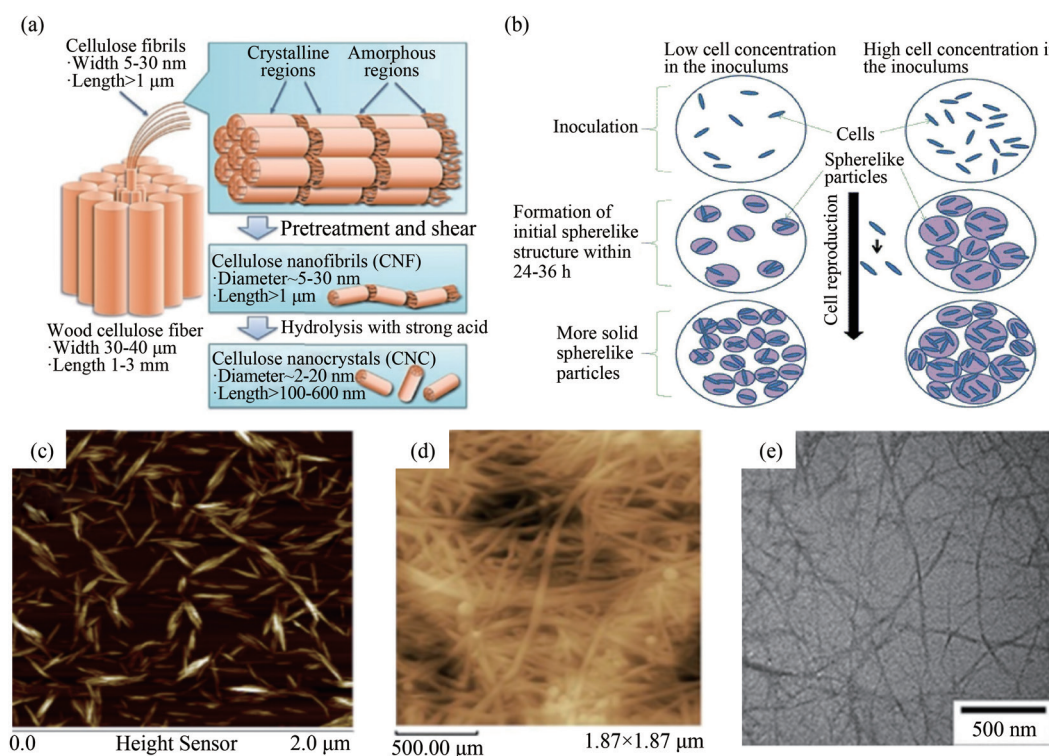


图2 (a) CNC及CNF的制备流程^[42](2016 American Chemical Society 版权许可);(b) BC的制备流程^[43](2019 Elsevier 版权许可);(c) CNC^[44](2020 Elsevier 版权许可);(d) BC^[45](2018 Springer 版权许可);(e) NFC的微观形貌^[46](2012 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 (a) CNC and CNF preparation process (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2016 American Chemical Society); (b) BC preparation process (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2019 Elsevier); (c) CNC (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright 2020 Elsevier); (d) BC (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2018 Springer); (e) NFC microscopic morphology (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright 2012 American Chemical Society)

步法又可以分为两种类型,其中一种是先制备石墨烯、氧化石墨烯以及纳米级的纤维素,再将两者杂化。杂化过程中,结合真空辅助抽滤、层层组装及模板法等方式实现两种组分的自组装,构建具有有序微纳米结构的石墨烯/纤维素杂化材料,为制备具有特种功能的材料提供了新思路。Li等^[59]首先制备了GN和CNF后,采用如图3(a)所示的交替真空过滤工艺,制备了具有交替结构的GN/CNF柔性异质多层膜。由于CNF层的保护和支撑作用以及GN和CNF之间形成优良的界面相互作用,将导电石墨烯集中并高度定向在GN/CNF层中,并在两相界面处形成均匀分散的GN/CNF杂化材料。Hou等^[60]则采用图3(b)所示的多步法,先分别制得GO和NFC,后通过真空过滤法层层自组装得到“三明治”结构的各向异性GO/NFC薄膜。GO片与NFC之间存在相互作用力,形成杂化材料使得两者紧密粘合,在顶层和底层

形成连续的导电网络。

另一种则是先制备纳米级纤维素,再利用纳米纤维来辅助剥离石墨并阻止石墨烯聚集,进而实现石墨烯与纳米纤维素的杂化,如Carrasco等^[61]先采用硫酸水解制备了I晶型的CNC,再将CNC与石墨共同超声,通过两者之间的疏水相互作用。将石墨剥离的同时实现CNC与所得石墨烯的杂化,获得了浓度>1 mg/mL的GN/CNC纳米杂化材料,但产率较低。Li等^[51]用TEMPO法氧化纸浆制得NFC,以膨胀石墨为原料制备石墨烯纳米片(GNPs),通过超声搅拌得到了均匀分散的GNP/NFC纳米杂化材料分散液,后将其真空过滤制备了杂化材料薄膜。在NFC的存在下,石墨纳米片在杂化材料内规则地排列,从而沿着平面内方向形成有效的热传输路径。得益于NFC的引入所产生的增强作用,薄膜在保持其高导热性的同时,表现出显著增强的抗拉强度。

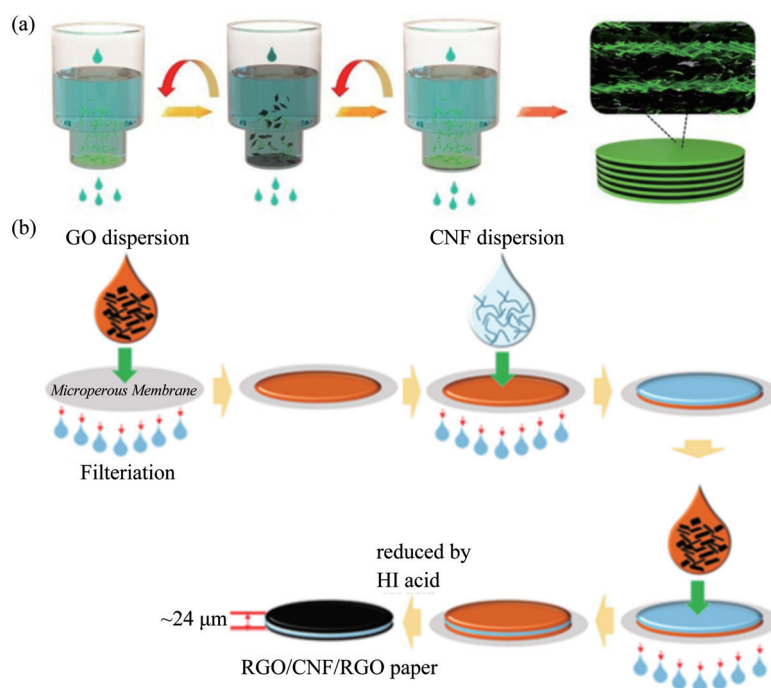


图3 (a) GN/CNF 杂化材料的制备流程^[59](2020 Elsevier 版权许可); (b) RGO/NFC/RGO 的制备流程^[60](2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 (a) The preparation flow of GN/CNF hybrids (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2020 Elsevier); (b) The preparation of RGO/NFC/RGO hybrids (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2017 American Chemical Society)

2.2 一步法

近几年发展起来的一步法,操作简单且方便。一步法也可以简单地分为两种类型,其中一类是一锅法共氧化制备石墨烯/纤维素杂化材料,将石墨的氧化与纤维素的杂化同时进行,如Wang等^[62]采用如图4(a)所示的方法,一锅法制备氧化石墨烯/纳米纤维素杂化材料,将石墨和硝酸钠在冰浴环境中缓慢加入到浓硫酸中,在搅拌的同时逐渐加入高锰酸钾,再移除冰浴,在35℃保持30 min。随后,将硫酸的浓度稀释至适合制备纤维素纳米晶的浓度,并将漂白的纸浆纤维直接加入机械混合,一锅法实现了氧化石墨烯纳米纤维素复合材料(GNCC)杂化材料的制备。Zaman等^[63]同样利用改进的Hummers方法在单个反应容器中原位同步实现了石墨的氧化剥离以及其与CNC的原位杂化。

另一部分则是以石墨或氧化石墨和微晶纤维素(MFC)为原料,一锅法共球磨或超声制备石墨烯/纤维素杂化材料,在将石墨剥离的同时,实现纤维素材料的纳米化,并同时使纳米化的纤维素和石墨烯原位杂化,得到石墨烯/纤维素杂化材

料^[64]。例如,Liu等^[65]采用如图4(b)所示流程,一步球磨法实现了产率100%的低氧化度石墨烯/纳米纤维素(LGENC)的制备。通过将低氧化度石墨(LOEG)与MFC共球磨的策略,同时实现了大尺寸石墨的剥离、纤维素的纳米化及二者的原位杂化,为制备高性能、多用途的石墨烯/纤维素杂化材料提供了一种更加简单、高效的制备方法。Yu等^[17]采用如图4(c)所示的流程,首先将微纤化纤维素(MCC)置于碱尿素体系中溶解搅拌,得到透明的纤维素溶液。在上述纤维素溶液中加入一定量的石墨,超声处理,离心30 min以去除未剥离的石墨,实现了MCC辅助剥离石墨并与得到的石墨烯杂化,得到了石墨烯/纤维素杂化材料。

表1所示为石墨烯/纤维素杂化材料制备方法的总结,列出了制备过程的类型、工艺条件及所制备杂化材料的性能特点。综上,多步法制备过程较复杂,耗费成本较高,难以实现规模化制备。而一步法兼具成本效益高和简单高效的工艺路线,大大简化了杂化材料的生产过程,具有大规模应用的潜力,对实际生产具有重大意义。

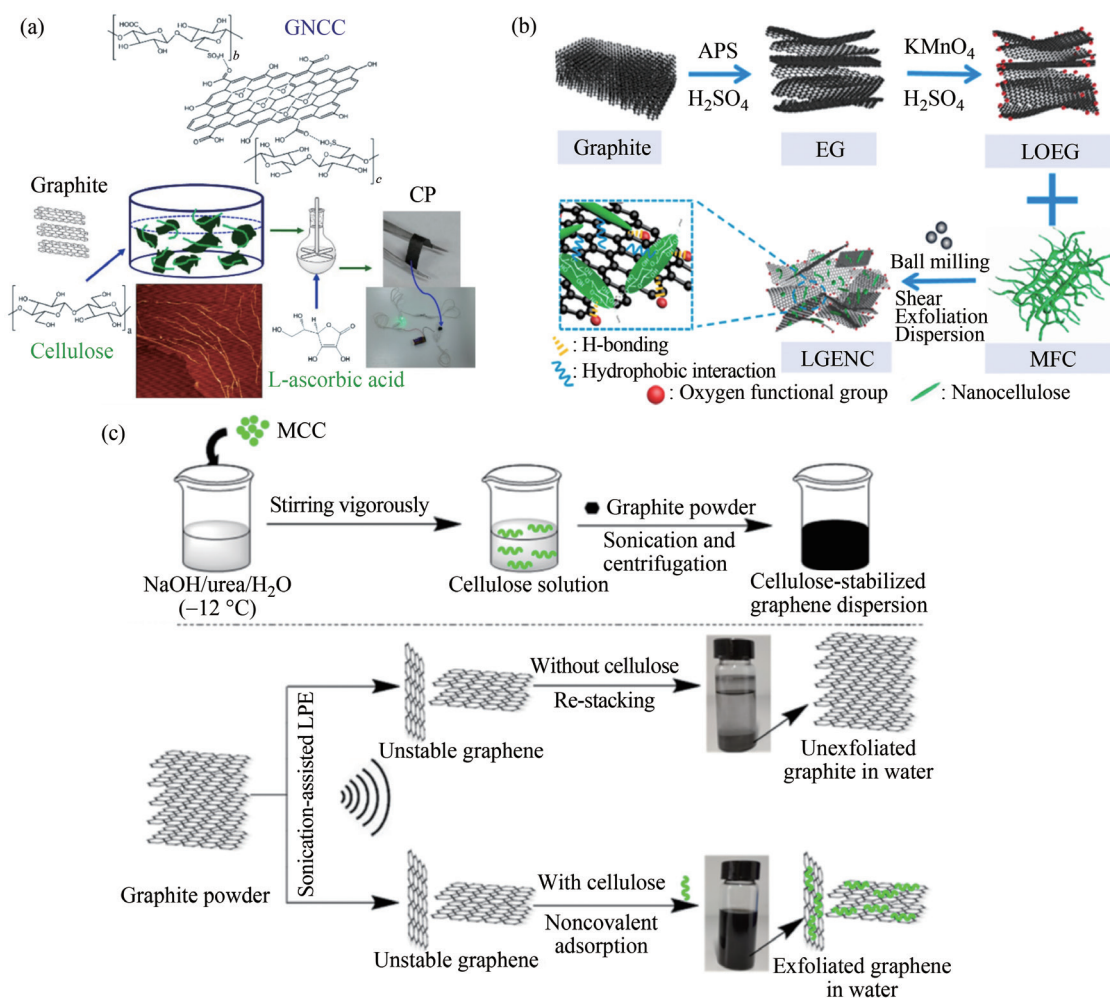


图4 (a) 一锅法制备 GNCC 的流程^[63](2018 Elsevier 版权许可);(b) LGENC 的制备流程^[65](2021 Elsevier 版权许可);(c) MCC 辅助剥离石墨烯示意图^[17] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 4 (a) The process of GNCC preparation by one-pot method (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2018 Elsevier); (b) The preparation process of LGENC (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright 2021 Elsevier); (c) Schematic diagram of graphene exfoliation assisted by MCC (Reprinted with permission from Ref. [17]; Copyright 2021 Elsevier)

表1 石墨烯/纤维素杂化材料的制备方法及材料的性能

Table 1 The preparation methods and properties of graphene/cellulose hybrids

类型	名称	工艺方法	性能	文献
多步法	FLG/CNF	湿法球磨	优异机械性能、高导电性、高电磁屏蔽	[66]
多步法	GN/NFC	超声分散	优异的导电性能	[67]
多步法	GO/NFC	搅拌分散	高吸附能力	[68]
多步法	GO/NFC	超声搅拌	超快透水性	[69]
多步法	GO/NFC	高速剪切	吸附稳定性	[70]
一步法	GN/NFC	超声搅拌	优异机械性能	[71]
一步法	GN/BC	原位生长杂化	优异机械、电学性能	[72]
一步法	GO/NFC	搅拌超声	优异导电性	[62]
一步法	GN/CN	湿法球磨	出色再分散性能	[73]
一步法	GN/CNC	搅拌超声	高吸附能力	[63]

3 石墨烯/纤维素杂化的机理

探明石墨烯与纳米纤维素杂化的机理, 对于此类杂化材料的微观及亚微观结构设计、制备以及材料的应用都具有重要的意义。而两组分间相互作用是实现杂化的驱动力, 在此, 从两组分间相互作用的角度对石墨烯与纳米纤维素杂化的机理进行探讨。

3.1 氢键

氢原子与其他电负性大的原子之间通过共价作用结合的同时, 与另外一个电负性大的原子形成的弱键相互作用被称为氢键^[74,75]。氢键具有方向性和饱和性, 通常每个氢原子只能与邻近的两

个电负性大的原子结合,存在电荷转移现象。通过氢键相互作用来设计制备石墨烯/纳米纤维素杂化材料是一种常用的手段^[76,77]。如前所述,纤维素表面有许多羟基,当纤维素分散液与氧化石墨烯(GO)混合时,纤维素羟基上的氢原子和GO所带电负性的氧原子结合在一起,形成氢键,并且由于GO和纳米纤维素都具有较高的比表面积,使得两者之间形成较多的氢键相互作用,促进两者在纳米尺度的结合杂化。由于rGO上依然存在少量氧官能团,因此可与纤维素上的羟基形成大量氢键;而采用物理剥离法制备的石墨烯由于力学作用会形成少量氧官能团,因此也具备与纤维素形成氢键的能力。如图5所示,Dhar等^[78]利用氧化还原石墨烯和细菌纤维素(BC),通过原位杂化的方式,得到了rGO/BC杂化材料。在细菌纤维素生长的同时加入rGO,利用纤维素的羟基与rGO表面的含氧官能团发生相互作用,形成氢键。氢键有效提高了两者的界面相互作用,使得GO均匀分散在BC网络的夹层中,并与BC紧密结合,形成rGO/BC杂化材料。在Xie等^[79]的工作中,以

GO、再生纤维素(RCE)、聚乙烯醇(PVA)为原料,成功在碱尿素体系中制备了GO增强的再生纤维素/聚乙烯醇(GO-RCE/PVA)三元杂化材料水凝胶。在碱尿素体系中,GO层之间的静电排斥被破坏,导致GO在溶液中聚集,而加入RCE/PVA后,GO可以同时与PVA和纤维素形成氢键,有效降低了GO层间的团聚,从而形成均匀分散的三元杂化材料水凝胶。

3.2 疏水相互作用

疏水相互作用是指水溶液中两种非极性分子彼此间的吸引力,当水与非极性基团接触时,为减少水与非极性实体的界面面积,疏水基团之间进行缔结,这种作用就被称为疏水相互作用^[80,81]。疏水相互作用可有效促进纤维素和石墨烯的杂化,已被证明可以显著提高石墨烯基杂化材料的结构稳定性。在石墨烯/纤维素杂化材料中,疏水相互作用主要存在于石墨烯的非极性表面和纤维素多糖的疏水分子链之间^[82,83],在促进石墨烯剥离的同时,促进两种材料之间形成高度致密的结构。如图6所示,Yao等^[84]使用CNF与rGO杂化,

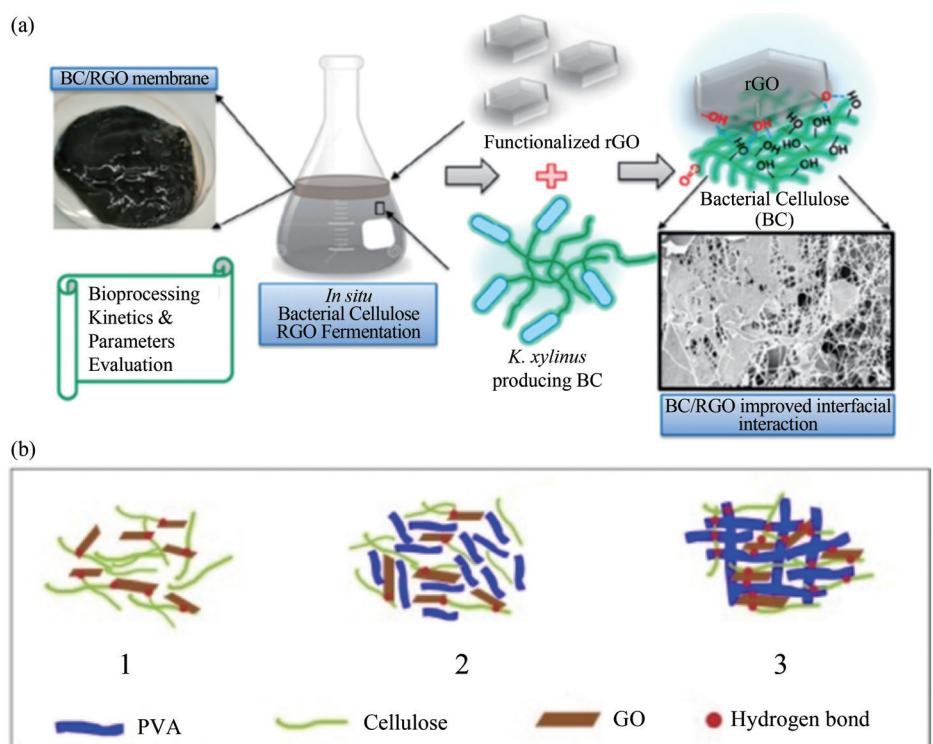


图5 (a) BC和rGO纳米片原位杂化^[78](2019 American Chemical Society 版权许可)及(b) GO/RCE/PVA杂化水凝胶氢键相互作用^[79](2016 Elsevier 版权许可)

Figure 5 Schematic diagram of *in situ* hybridization of BC and rGO (Reprinted with permission from Ref. [78]; Copyright 2019 American Chemical Society) and (b) GO/RCE/PVA hybrid hydrogel hydrogen bonding interactions (Reprinted with permission from Ref. [79]; Copyright 2016 Elsevier)

以增强rGO的机械性能。rGO纳米片通过疏水相互作用与CNF杂化,限制了rGO纳米片在水平面上的滑动,提高了制备的纤维气凝胶的力学强度和抗疲劳性。

石墨烯片层是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六边形结构,具有较强的疏水性,而纳米纤维素由于亲疏水性基团的有序排列,兼具疏水和亲水性区域,如纤维素纳米晶,亲水性的羟基排列在(010)晶面,而疏水性的疏水基团(C-H)则排列在(200)晶面。当与疏水性的石墨烯杂化时,疏水基团的(200)晶面与石墨片层彼此靠近^[86, 87],并发生相互作用紧密结合,而亲水性的(010)晶面则朝向水中,从而使得石墨烯/纤维素纳米晶杂化材料具有良好的水分散性。例如,Zhang等^[88]采用纤维素/离子液体的混合物及GO为原料,一锅法制备了具有高强度和高韧性的再生纤维素/石墨烯薄膜,进一步研究并证明了疏水相互作用对石墨烯片和纤维素链自组装的影响,图7(a)所示为再生CNF在水中的结构演变示意图。将纤维素/离子液体的混合物加入去离子水中时,混合物之间的氢键会因水分子的加入被削弱甚至破坏,这是因

为水分子优先与离子液体混合物形成氢键,导致纤维素链之间形成氢键并从水中沉淀出来。当加入GN时,纤维素和GN之间的疏水相互作用会促使纤维素链和GN的组装,并均匀分散在溶液中。在另一项工作中,Pan等^[89]以石墨烯和纤维素为原料,通过简单的机械搅拌将石墨烯分散在纤维素水溶液中,无需任何表面活性剂,制备了稳定分散的石墨烯/纤维素杂化材料水性油墨,并成功通过湿法纺丝技术生产导电纤维,如图7(b)所示。如图7(c)所示,利用GN和纤维素之间的疏水相互作用所形成的杂化材料,具有独特的结构,疏水相互作用存在两组分之间,杂化材料内部具有疏水性,而极性的亲水性基团则分布于杂化材料的表面,与水具有较强的氢键作用,从而使其可以稳定地分散于水中。此外,如图7(d)所示,仿真模拟证明GN的疏水平面与纤维素疏水面之间的疏水相互作用是二者杂化的驱动力,在疏水相互作用的驱动下,两组分间的疏水面紧密结合,驱使亲水性基团分布于杂化材料的表面,从而增加了杂化材料与水形成氢键的可能性,提高其在水中的分散稳定性。以该杂化材料为原料所制备的纤

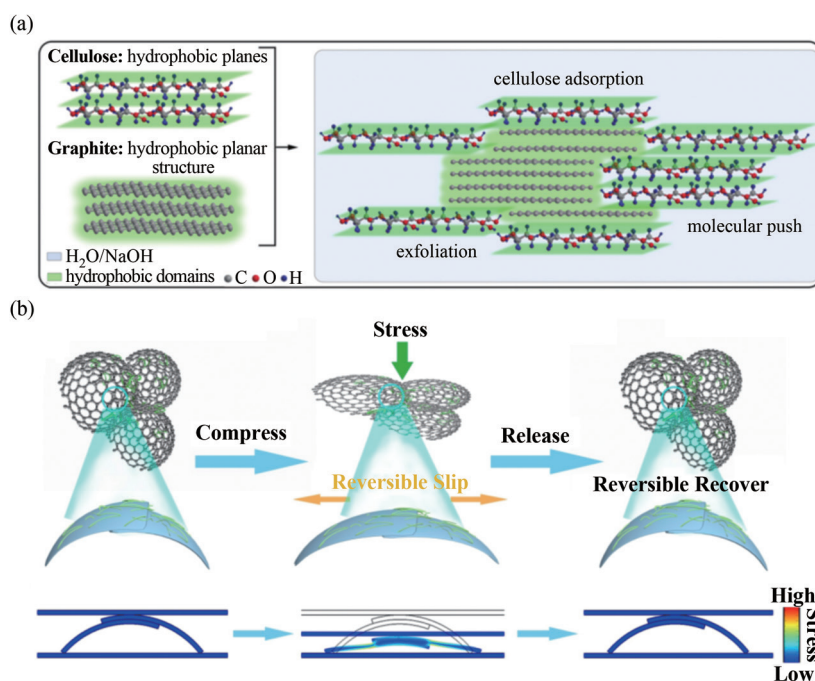


图6 (a) 纤维素剥离石墨烯的结构示意图^[85](2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可); (b) 为rGO/CNF杂化材料气凝胶受力机制示意图^[86](2021 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic diagram of the structure of cellulose exfoliated graphene (Reprinted with permission from Ref. [85]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry); (b) Schematic diagram of force mechanism for aerogel of rGO/CNF hybrid material (Reprinted with permission from Ref. [86]; Copyright 2021 The Royal Society of Chemistry)

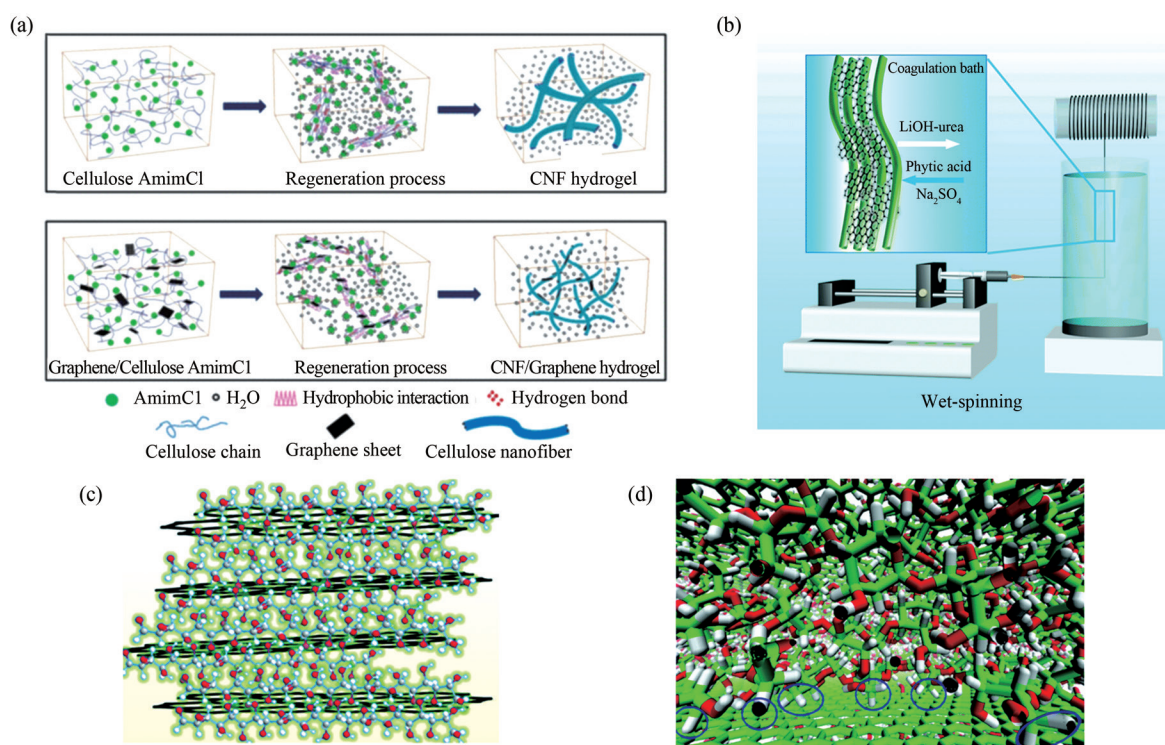


图7 (a) 再生 CNF 在水中的结构演变示意图^[87](2018 American Chemical Society 版权许可); (b) CG 纤维湿法纺丝过程的示意图; (c) 石墨烯均匀分散示意图; (d) 石墨烯表面的纤维素链的构型^[88](O: 红色; C: 绿色; H: 白色)(2021 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 7 (a) Schematic of the structural evolution of regenerated CNF in water (Reprinted with permission from Ref. [87]; Copyright 2018 American Chemical Society); (b) Schematic of the wet spinning process of CG fibers; (c) Schematic of the uniform dispersion of graphene; (d) Conformation of the cellulose chains on the surface of graphene (O: red; C: green; H: white) (Reprinted with permission from Ref. [88]; Copyright 2021 The Royal Society of Chemistry)

维同时具有高机械强度和良好的导电性。

3.3 静电相互作用

静电相互作用主要是由分子与分子、分子与材料间所带的电荷不同引起的。分子间静电相互作用又被称为范德华力,也叫分子间作用力,主要有取向力、诱导力和色散力三种^[90]。范德华力在促进杂化材料的形成及稳定分散方面起着至关重要的作用^[91]。石墨烯在某些溶剂中或经硅烷偶联剂改性处理后可以带正电,而表面带有羧基的纤维素纳米晶或者纤维素纳米纤维及氧化处理后的纳米纤维素则带有负电荷。当带有正电荷的改性石墨烯与带负电荷的纤维素同时存在时,正负电荷之间会产生静电吸引,纤维素和石墨烯之间会发生强烈的静电相互作用^[92-94]。例如, Kwahaja 等^[95]报道了以 GO 和纤维素(CEL)为原料,以 Cu 离子为桥连,通过静电相互作用成功构筑了 GO/CEL/Cu 杂化材料。如图 8 所示,将 GO-Cu 添加到纤维素中, GO-Cu 上的正电荷与纤维素上所带负

电荷产生强烈的静电相互作用,从而制备了具有良好吸附性能的石墨烯/纤维素杂化材料。

3.4 多种相互作用机制

通常,在纤维素/石墨烯杂化材料的形成过程中同时存在多种相互作用,而不仅仅只存在一种相互作用^[96-98]。这些相互作用密切相关,相辅相成,相互协同,促进了纤维素和石墨烯的结合。Layek 等^[99]开发的 GO/甲基纤维素(MC)复合膜表现出增强的机械性能和气体阻隔性能。GO 具有大量的含氧官能团和未氧化的疏水石墨结构域,与 MC 之间同时存在氢键位点和疏水相互作用,促进了 GO 在 MC 基体中的均匀分散和规整排列,有效提高了杂化材料的气体阻隔性能。如图 9 所示, Dhar 等^[100]使用废弃甘蔗秸秆水解物制备了具有网络结构的 BC/rGO 纳米杂化材料。由于 rGO 的表面负电荷和疏水相互作用,使得 rGO 成为 BC 生长的位点,在 BC 生长的同时与 rGO 杂化在一起。分子内氢键和疏水相互作用使得 BC 纳

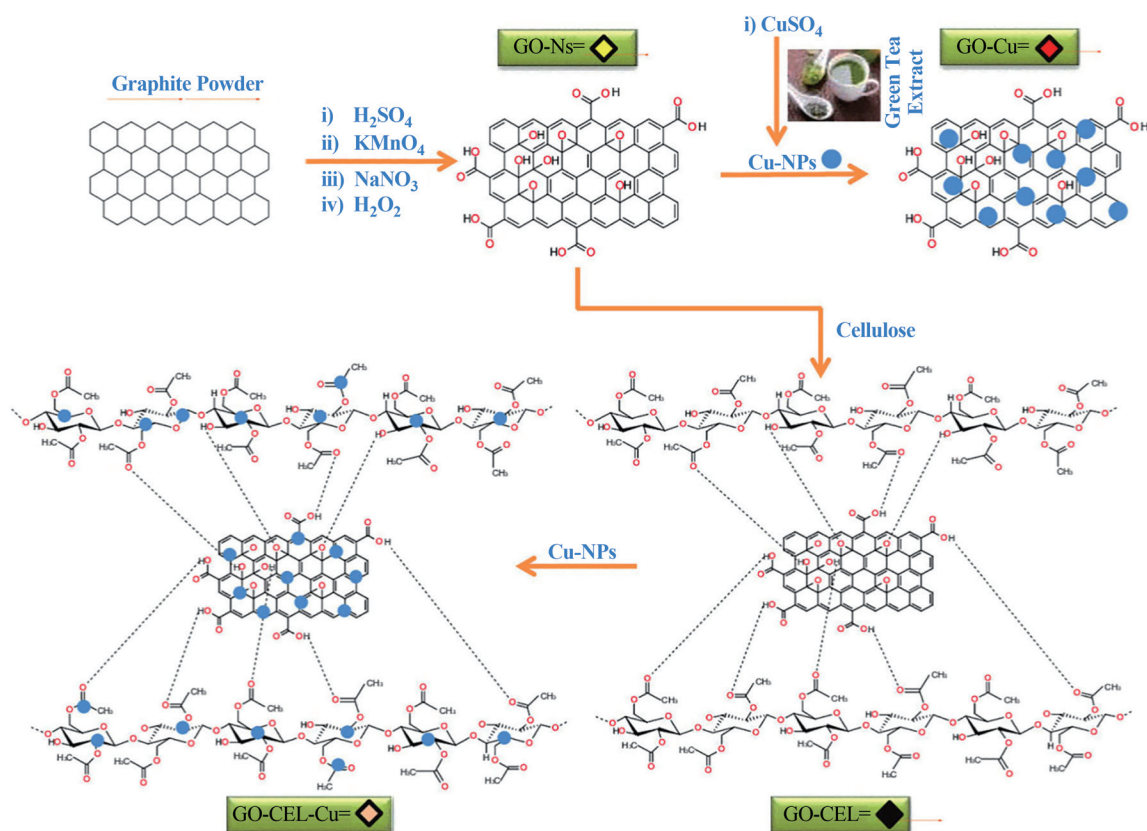


图8 GO/CEL/Cu 杂化材料中静电相互作用示意图^[96](2021 Elsevier 版权许可)

Figure 8 Schematic diagram of electrostatic interactions in GO/CEL/Cu hybrid materials (Reprinted with permission from Ref. [96]; Copyright 2021 Elsevier)

米网络和rGO纳米片交织在一起,形成均匀网络结构,从而达到改善理化性能的目的。Zhou等^[71]采用GN和NFC制备了具有优异机械性能的GN/NFC杂化材料,证实了GN与NFC之间通过二次键(包括疏水相互作用和氢键)相互作用在一起。石墨烯片层的表面上吸附着纤维素,从而防止了石墨烯片层的重新堆叠、团聚。纤维素本身是柔性的纳米材料,与石墨烯片杂化后会形成石墨烯、纤维素的夹层结构^[101],从而提高了材料的韧性,并使杂化材料表现出优异的力学性能。

4 石墨烯/纤维素杂化材料的应用

基于石墨烯/纤维素杂化材料所具有的优异性能,研究者开发了其在能量存储^[102]、水处理及传感领域的应用。

4.1 能量存储

随着能源体系结构的更新升级,人类对能量存储材料提出了更高的要求。石墨烯/纤维素杂化材料具有高电容、高机械强度等优势,研究者

探索了其在电化学电容器^[103, 104]、锂离子电池及太阳能蒸汽发电^[105]等储能领域的应用。

电化学电容器是一种利用电极和电解界面上的纳米电荷分离来存储和释放能量的高效储能装置^[106]。电极材料的导电性、质量密度等性能是影响电化学电容器储能性能的重要因素。在Tagliaferri等^[107]的研究中,制备了石墨烯/羧甲基纤维素钠(GN/CMC)杂化材料水性油墨,如图10(a)所示,羧甲基纤维素钠具有明显的增黏作用,并有效促进了石墨烯的分散,GN/CMC杂化材料水性油墨具有剪切变稀的流变特性,很好地满足了3D打印对墨水流变性能的要求。他们进一步将所制GN/CMC水性油墨采用3D打印技术制备了具有超高比表面积的多孔电极,实验证明这种多孔电极在能量存储过程中提供了离子快速扩散和电荷快速传输的途径,使得以其为电极的电容器的电容达到 $1.57 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,比最近报道的碳基超级电容器更有竞争力。

锂离子电池具有高能量密度及无记忆效应

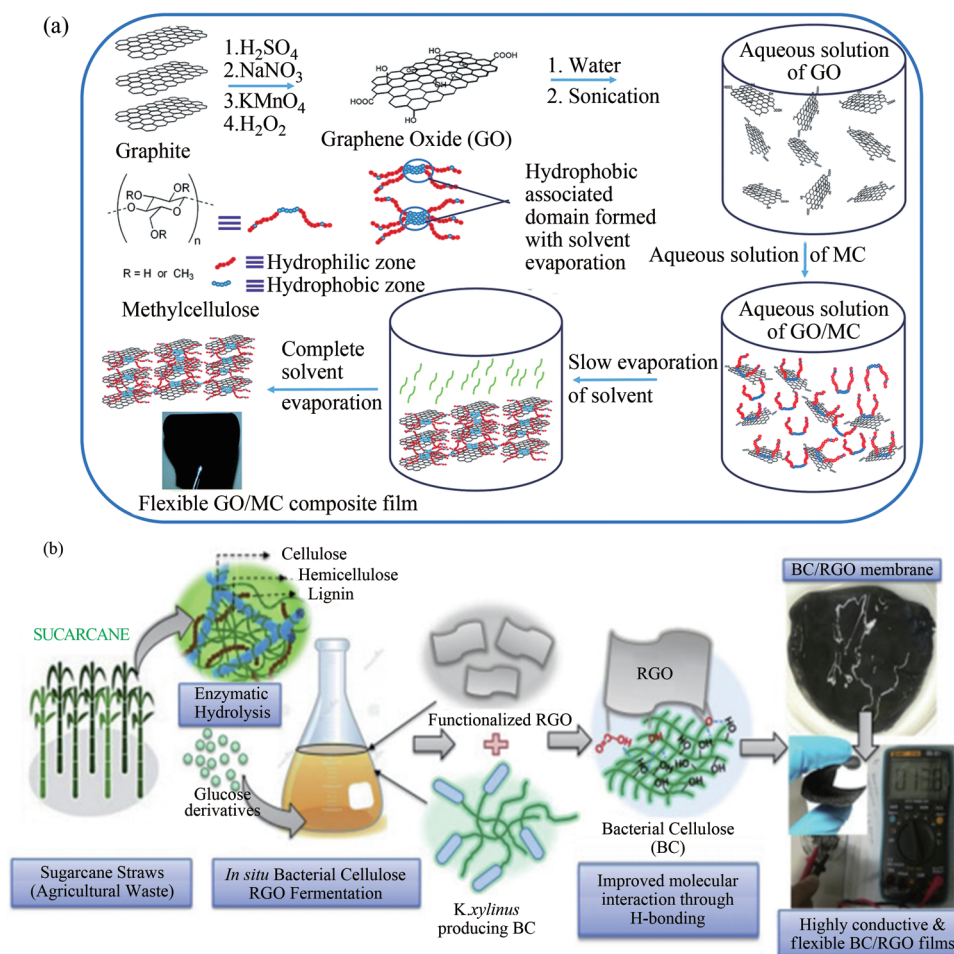


图9 (a) GO/MC 杂化材料制备流程图^[99](2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可); (b)甘蔗秸秆水解产物形成 BC/RGO 杂化复合薄膜的示意图^[100](2019 Elsevier 版权许可)

Figure 9 (a) Flow diagram of the preparation of GO/MC hybrid materials (Reprinted with permission from Ref. [99]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry); (b) Schematic diagram of the formation of BC/RGO hybrid composite films from the hydrolysis products of sugarcane straw (Reprinted with permission from Ref. [100]; Copyright 2019 Elsevier)

的优点,因此大多数便携式电子产品以锂离子电池为电源^[108]。电极材料的导电性能是影响锂离子电池能量和功率密度的关键因素^[108]。石墨烯的碳原子以独特的sp²杂化轨道成键,具有超高的电荷载流子密度^[104],而良好的分散性是实现石墨烯独特性质的基本前提,通过与纤维素杂化可有效提高其分散性,因此GN/CMC杂化材料可作为制备锂离子电池电极材料的导电浆料。如Wu等^[109]采用以石墨烯和羧甲基纤维素钠为原料,通过球磨结合超声分散,成功制备了高稳定性、高导电性、浓度达10 mg/mL的石墨烯/羧甲基纤维素钠导电浆料,并将其用于制备锂离子电池的电极,所制锂离子电池的第一次充放电容量为1273.8/1723.7 mAh/g,如图10(b)所示,在100 mA/g电流下库仑效率为73.9%。CMC不仅

能有效抑制电极浆料制备过程中石墨烯与活性材料碰撞引起的团聚,还为石墨烯发挥比表面积大、导电性优良的特点创造了条件。

石墨烯因其优异的光吸收能力、化学稳定性及热稳定性等,被广泛用于高效太阳能转换和储存技术。纯石墨烯材料制备的器件力学性能不能满足实际应用需要,多与其他材料杂化,在满足力学性能的同时具备较好的光热转换效率。Wu等^[110]通过将三聚氰胺海绵浸渍在纤维素纳米纤维/石墨烯杂化材料溶液中,成功制备出纤维素纳米纤维/石墨烯/三聚氰胺海绵(CG@MF)。纤维素的骨架结构确保了材料的柔韧性,同时改性石墨烯(GNP)的加入,使其沿着MF骨架形成了连续的导热网络,降低了界面热阻,三种材料之间强的界面相互作用确保了CG@MF具备高效的光/

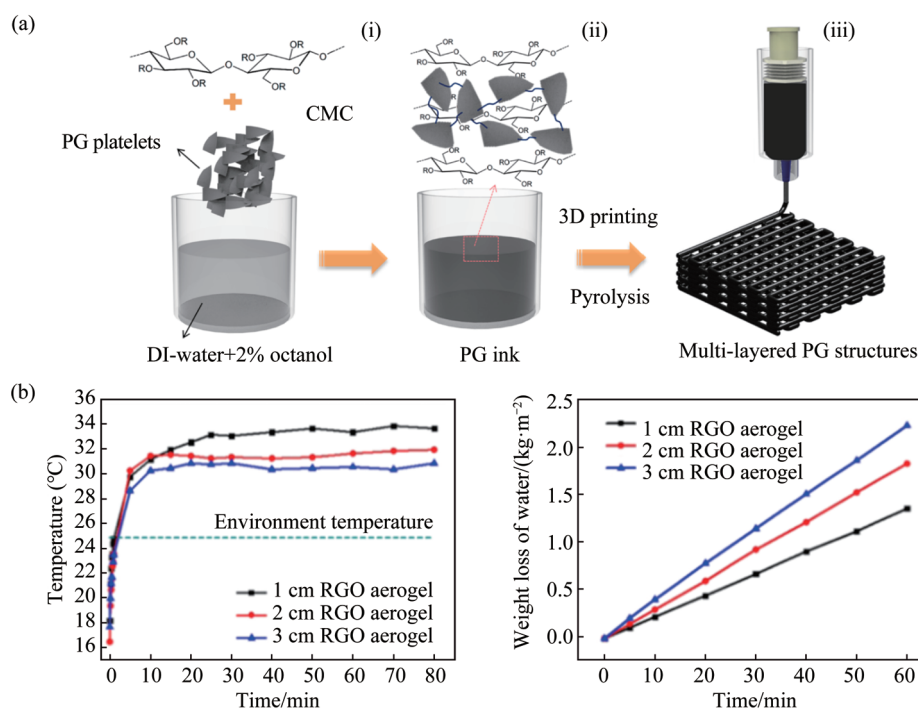


图 10 (a) 石墨烯水性油墨 3D 打印制造电极材料示意图^[107](2021 American Chemical Society 版权许可); (b) 光热 RGO/SA/纤维素气凝胶的蒸发性能^[111](2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 (a) Schematic diagram of electrode material fabricated by 3D printing of graphene aqueous ink (Reprinted with permission from Ref. [107]; Copyright 2021 American Chemical Society); (b) The evaporation performance of photothermal RGO/SA/cellulose aerogel (Reprinted with permission from Ref. [111]; Copyright 2020 American Chemical Society)

电热转换的能力。由 CG@MF 海绵制造的器件的电热转换效率为 66.13%，光热转换效率为 88.9%。Storer 等^[111]以 rGO 纳米片、废弃的生物质稻草纤维和海藻酸钠(SA)为原料，制备了 rGO-SA-纤维素 3D 杂化材料气凝胶，rGO 纳米片均匀分散并固定在纤维素纳米纤维表面，rGO 纳米片桥接了相邻的纤维素纳米纤维，增强了 3D 多孔结构的稳定性和柔韧性；在光热转换方面，rGO-SA-纤维素 3D 杂化材料气凝胶具有快速的光热转换速率和高的水蒸发效率(图 10b)。

4.2 水处理

工业生产及居民生活产生大量废水，废水中所含的染料及重金属离子等污染物对环境构成巨大威胁^[112,113]。石墨烯/纤维素杂化材料具有比表面积大、活性位点多的特点，有较强吸附能力^[114]，特别是对于工业废水中的污染物具有高的吸附能力，因此可将其作为吸附材料，用于废水处理和净化^[115]。例如，Ren 等^[116]开发了一种制备 GO/纤维素气凝胶用于水处理的新方法。如图 11(a)所示，将 GO 分散到再生纤维素(RCE)溶

液中以形成 RCE/GO 杂化材料。通过溶剂交换和冷冻干燥，获得了具有良好热稳定性的 RCE/GO 气凝胶。通过比较纯 RCE 气凝胶和 RCE/GO 气凝胶，他们发现具有较大比表面积的杂化材料气凝胶呈现出更疏松的多孔结构，RCE 和 GO 之间的强烈相互作用使其保持了 3D 网状结构。RCE/GO 杂化材料气凝胶的吸附机理如图 11(d)所示。GO 的表面有大量的羧基，这些羧基可以通过静电相互作用与染料阳离子结合。同时 RCE 的加入使得所制备的 RCE/GO 杂化材料气凝胶具有出色的染料消除效率及良好的可重复使用性，对亚甲基蓝(MB)的消除效率达到 99.0%，如图 11(e)所示，在振荡吸附下重复使用 5 次后仍保持在 90.5%。Sajab 等^[117]制备了一种由 CNF 与 GO 组成的杂化材料气凝胶。GO/CNF 杂化后提供的高比表面积及活性位点是纳米杂化材料快速吸附性能的主要原因，由 GO 和 CNF 组成的气凝胶纳米杂化材料相比单一组分材料，对 MB 具有更快的吸附速率和更大的吸附能力，最大吸附量为 142.3 mg·g⁻¹，吸附容量相比纯材料提高了约 16%。Wei 等^[118]

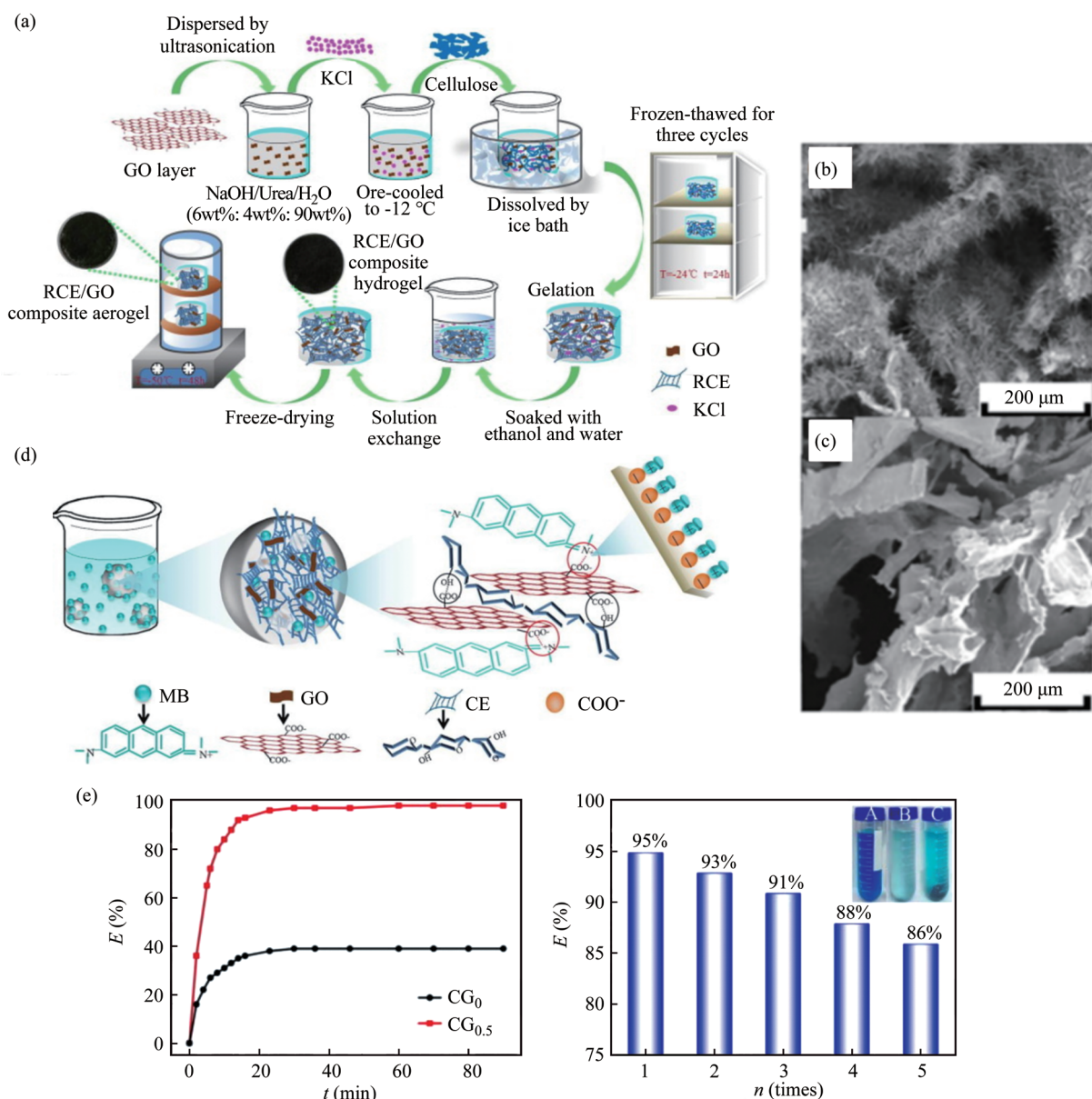


图 11 (a) RCE/GO 合成气凝胶制备示意图; (b) 纯 RCE 气凝胶 (CG₀) 及 (c) RCE/GO 复合气凝胶的 SEM 图像; (d) RCE/GO 气凝胶对 MB 染料的吸附机理; (e) CG₀ 和 CG_{0.5} 对 MB 的吸附效率以及 CG_{0.5} 的再利用能力^[116](2018 Elsevier 版权许可)

Figure 11 (a) Schematic diagram of the preparation of RCE/GO synthetic aerogel; SEM images of (b) pure RCE aerogel (CG₀) and (c) RCE/GO composite aerogel; (d) Adsorption mechanism of RCE/GO aerogel on MB dye; (e) Adsorption efficiency of CG₀ and CG_{0.5} on MB and reuse capacity of CG_{0.5} (Reprinted with permission from Ref. [116]; Copyright 2018 Elsevier)

制备了由 GO 和微晶纤维素组成的杂化材料气凝胶。相比纯 GO 气凝胶, GO/MCC 杂化材料气凝胶对 MB 的吸附能力大大增强, 使得吸附量高达 2630 mg·g⁻¹。

淡水是人类赖以生存和发展的基本要素, 然而全球淡水仅约占全球水资源的 2.5%, 开发高效率分离膜将海水中的水与盐类物质进行分离, 对于水资源的有效利用具有重要意义。氧化石墨烯具有精确筛分特性, 可以提高聚合物薄膜的整体

选择性, 而孔隙率高度可调的纤维素薄膜具有较高的渗透性, 因此石墨烯/纤维素杂化材料可以用于海水淡化及有机溶剂的分离。Ghaseminezhad 等^[119]制备了由聚酯无纺布支撑的 GO/醋酸纤维素(CA)纳米杂化膜。GO 与 CA 基质的物理化学相互作用改变了薄膜的孔隙结构, 对盐类物质的截留能力增加, 从而使得 GO/CA 杂化材料膜的海水淡化性能提高, 在室温下对 2.5×10^4 mg/L NaCl 溶液的脱盐率为 90%, 比原始 CA 膜的脱盐

率高80%。GO的加入同时提高了GO/CA膜的机械强度、热稳定性和脱盐性。长期以来,有机溶剂的分离也是人们关注的焦点。由于全球工业化的快速发展,大量含油和有机溶剂的工业用水的产生^[120],造成了严重的生态问题,并威胁着生物的生存。开发高效率分离膜将水与有机污染物进行分离,对于水资源的有效利用及环境保护具有重要意义。Mohammed等^[121]采用如图12(a)所示的方法,以GO和CNF为原料,通过简单真空过滤法制备了GO/CNF杂化材料交联膜。根据GO片层之间形成的分子筛作用和带负电的薄膜与溶质之间的静电排斥作用来分离水溶液和有机溶液。将GO纳米片掺入CNF基质中提高了CNF网络的分子选择性。另一方面,GO/CNF之间的相互作用以及纳米纤维的柔性和致密性膜使得杂化膜比纯CNF膜具有更好的分子选择性。Fang等^[122]通过真空过滤制备了以GO和BC为原料的高性能分离膜。如图12(b)所示,该膜中BC的组分作为支撑骨架,GO纳米片则散布在BC多孔骨架上。BC多孔网络与GO纳米片紧密堆积形成的

通道被认为可以有效截留有机大分子。与纯GO膜相比,GO/BC杂化材料薄膜可以快速分离纳米级和埃级离子,大大提高了薄膜的分离性能。

4.3 传感

应变传感器利用材料的电阻或电容随机械变形而产生变化的特性,通过检测材料电阻或电容的变化,从而获得材料机械变形的相关信息^[123]。

基于GN高比表面积、高的电子迁移率和可在宽温度范围下工作的特性,GN/纤维素杂化材料可用于制造应变和压力传感器^[124]。Zheng等^[125]开发了一种可高倍拉伸的石墨烯/纳米纤维素/聚乙烯醇(GN/CNF@PVA)杂化材料水凝胶。如图13(a)所示,CNF可作为分散剂,辅助GN分散并制备GN/CNF水分散体,PVA和GN/CNF之间的氢键相互作用以及多重交联构筑的网络,使GN/CNF@PVA凝胶具有良好的柔韧性、高抗压强度(148.1 ± 10.4 kPa)和理想的电导率(高达 3.55 ± 0.1 S·m⁻¹)。GN/CNF纳米杂化材料形成了完善的导电通路,使得该水凝胶集成的应变传感器具有良好的响应性、稳定性和可重复性,在可穿戴应用方

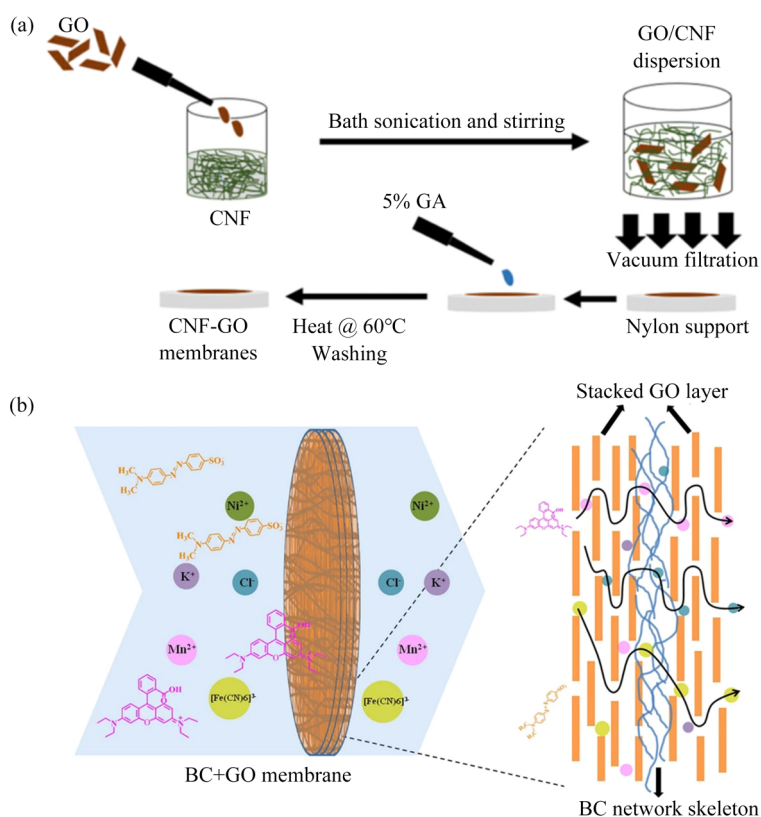


图12 (a) GO/CNF杂化材料制备示意图;(b)不同离子渗透过程示意图^[122](2016 Springer 版权许可)

Figure 12 (a) Schematic diagram of GO/CNF hybrid material preparation; (b) Schematic diagram of different ion permeation processes (Reprinted with permission from Ref. [122]; Copyright 2016 Springer)

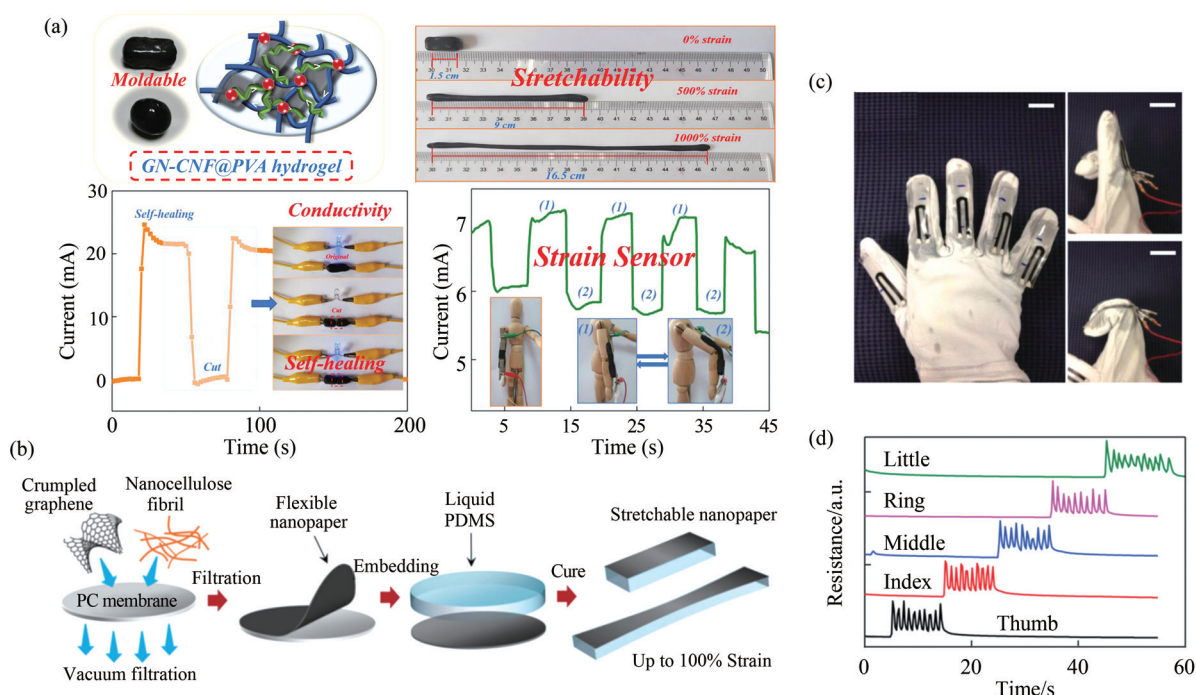


图 13 (a) GN/CNF@PVA 复合材料结构及传感响应^[125](2019 Molecular Diversity Preservation International 版权许可); (b) 可拉伸石墨烯/纤维素杂化材料的制造工艺示意图; (c, d) 可拉伸石墨烯杂化材料的信号响应^[127](2014 Wiley Online Library 版权许可)

Figure 13 (a) The structure and sensing response of GN/CNF@PVA composite (Reprinted with permission from Ref. [125]; Copyright 2019 Molecular Diversity Preservation International); (b) The schematic diagram of the fabrication process of the stretchable graphene/cellulose hybrid material; (c, d) The signal response of the stretchable graphene hybrid material (Reprinted with permission from Ref. [127]; Copyright 2014 Wiley Online Library)

面具有良好的应用前景。Franco 等^[126]开发了一种基于绿色纤维素分散石墨烯的方式,制备了环境友好型的功能性石墨烯/纤维素导电油墨。以石墨烯和羧甲基纤维素钠为原料,通过搅拌超声,成功制备了石墨烯/羧甲基纤维素钠导电油墨,经过丝网印刷工艺制备了杂化材料薄膜。得益于羧甲基纤维素钠的增黏及促进石墨烯分散的作用,GN/CMC 杂化材料导电油墨在满足墨水流变性能要求的同时形成完整的导电通路,由其制备的传感器具有高灵敏度(GF 约为 5),为新一代可打印传感器提供了一种环境友好的方法。在另一项工作中, Yan 等^[127]报道了一种基于石墨烯和纳米纤维素制造的应变传感器的创新方法,如图 13(b)所示,以石墨烯和纳米纤维素为原料,采用真空过滤法制备了石墨烯/纤维素杂化材料薄膜,将其嵌入弹性基体聚二甲基硅氧烷(PDMS),成功制备了超高拉伸比的石墨烯传感器。纳米纤维素的加入使石墨烯分散均匀,该应变传感器具备较高的灵敏度,在 100% 应变下的应变因子为 7.1,比可拉

伸碳纳米管(CNT)和银纳米线(AgNW)传感器高 10 倍,并可进行全方位传感检测。这种简单、低成本和易于制造的传感器有望用于人体健康监控。

5 结语和展望

在过去十几年间,石墨烯/纤维素的相关研究得到了快速的发展,通过调控石墨烯和纤维素之间的协同作用,研究人员已经成功地设计和制备出多种具有不同结构和性能的石墨烯/纤维素杂化材料,并展示了其在多个领域的应用。我们从石墨烯/纤维素杂化材料的制备方法、杂化机理、结构与性能间关系及应用几个方面对石墨烯/纤维素杂化材料进行了介绍。

虽然石墨烯/纤维素杂化材料应用前景广阔,但实现其工业化生产和应用依然存在许多问题和挑战。首先石墨烯/纤维素杂化材料的制备效率及产率还有待提高,在制备方面需要重点考虑以下问题:原材料的选择、杂化工艺流程的设计、两组分相互作用的调控、杂化材料微纳米结构及宏

观结构的调控等。以上问题的解决以对不同组分间杂化的机理及材料结构与性能间关系的理解为基础, 因此采用多种表征方法在分子水平上对纤维素和石墨烯之间的相互作用进行研究, 有助于设计和制备功能性石墨烯/纤维素杂化材料。探索新的高效率制备方法及应用新型加工设备的应用, 将会大大促进石墨烯/纤维素杂化材料的发展。

对于石墨烯/纤维素杂化材料的应用, 可重点考虑以下几个方向: (1) 生物成像等生物学方面的应用, 石墨烯具有独特的光学和电学性能, 在体内成像方面具有显著优势。纤维素的生物相容性将杂化材料的生物毒性降至最低, 石墨烯与纤维素材料的组合用于生物传感、生物成像和靶向药物递送等生物学应用仍然是一个非常有趣的话题。(2) 在消防安全方面的应用, 石墨烯和纤维素都具有较高的耐热性, 可通过调整两者的比例来实现阻燃和隔热, 在多功能阻燃材料的设计和制备方面也具有较大的应用潜力。(3) 石墨烯/纤维素杂化材料可以用作高性能吸附剂, 将杂化材料进一步改性, 以吸收空气中的污染物或病毒, 如有毒气体、PM_{2.5} 和有害病毒等, 解决实际生活中的问题。相信在轻量化、柔性化、微型化的工业发展背景下, 未来石墨烯/纤维素杂化材料将对环境科学、生物学和纳米技术中功能膜的设计和工业应用产生重大影响。

参考文献

- 1 Afshari, R.; Shaabani, A. Materials functionalization with multicomponent reactions: state of the art. *ACS Comb. Sci.*, **2018**, 20(9), 499–528.
- 2 Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of organic-inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(27), 1704158.
- 3 Kickelbick, G. Hybrid materials—past, present and future. *Hybrid Mater.*, **2014**, 1(1), 39–51.
- 4 Fahmi, A.; Pietsch, T.; Mendoza, C.; Cheval, N. Functional hybrid materials. *Mater. Today*, **2009**, 12(5), 44–50.
- 5 Wang, K.; Ma, Q. Y.; Pang, K.; Ding, B. B.; Zhang, J. M.; Duan, Y. X. One-pot synthesis of graphene/chitin nanofibers hybrids and their remarkable reinforcement on poly(vinyl alcohol). *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 194, 146–153.
- 6 Ahmed, A.; Adak, B.; Bansala, T.; Mukhopadhyay, S. Green solvent processed cellulose/graphene oxide nanocomposite films with superior mechanical, thermal, and ultraviolet shielding properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(1), 1687–1697.
- 7 Peng, Y. W.; Zhao, M. T.; Chen, B.; Zhang, Z. C.; Huang, Y.; Dai, F. N.; Lai, Z. C.; Cui, X. Y.; Tan, C. L.; Zhang, H. Hybridization of MOFs and COFs: a new strategy for construction of MOF@COF core-shell hybrid materials. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(3), 1705454.
- 8 Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**, 306(5696), 666–669.
- 9 Bellani, S.; Petroni, E.; Del Rio Castillo, A. E.; Curreli, N.; Martín-García, B.; Oropesa-Núñez, R.; Prato, M.; Bonaccorso, F. Scalable production of graphene inks via wet-jet milling exfoliation for screen-printed micro-supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(14), 1807659.
- 10 Zhang, M. H.; Wang, H. T.; Su, Z. W.; Tian, C.; Zhang, J. T.; Wang, Y.; Yan, F.; Mai, Z. H.; Xing, G. Z. Enhanced thermal conductivity and lower density composites with brick-wall microstructure based on highly oriented graphite nanoplatelet: towards manufacturable cooling substrates for high power density electronic devices. *Nanotechnology*, **2019**, 30(24), 245204.
- 11 Seyller, T.; Bostwick, A.; Emtsev, K. V.; Horn, K.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Riley, J. D.; Rotenberg, E.; Speck, F. Epitaxial graphene: a new material. *Phys. Stat. Sol. (B)*, **2008**, 245(7), 1436–1446.
- 12 Lu, H.; Liu, W. J.; Wang, H. L.; Liu, X.; Zhang, Y. Q.; Yang, D. R.; Pi, X. D. Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy study of 2D layered materials on epitaxial graphene/silicon carbide. *Nanotechnology*, **2023**, 34(13), 132001.
- 13 Vlassiouk, I.; Fulvio, P.; Meyer, H.; Lavrik, N.; Dai, S.; Datskos, P.; Smirnov, S. Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. *Carbon*, **2013**, 54, 58–67.
- 14 Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, **2009**, 324(5932), 1312–1314.
- 15 Ye, R. Q.; James, D. K.; Tour, J. M. Laser-induced graphene. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(7), 1609–1620.
- 16 Antonatos, N.; Ghodrati, H.; Sofer, Z. Elements beyond graphene: current state and perspectives of elemental monolayer deposition by bottom-up approach. *Appl. Mater. Today*, **2020**, 18, 100502.

- 17 Yu, P. X.; Wang, X.; Zhang, K. M.; Zhou, D. J.; Wu, M. Y.; Wu, Q. Y.; Liu, J. Y.; Yang, J. J.; Zhang, J. N. Aqueous cellulose solution assisted direct exfoliation of graphite to high concentration graphene dispersion. *Mater. Lett.*, **2021**, 285, 129081.
- 18 Ciesielski, A.; Samori, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(1), 381–398.
- 19 Poorali, M. S.; Bagheri-Mohagheghi, M. M. Comparison of chemical and physical reduction methods to prepare layered graphene by graphene oxide: optimization of the structural properties and tuning of energy band gap. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 27(1), 260–271.
- 20 Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, 4(4), 217–224.
- 21 Yang, Y. C.; Hou, H. S.; Zou, G. Q.; Shi, W.; Shuai, H. L.; Li, J. Y.; Ji, X. B. Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials. *Nanoscale*, **2019**, 11(1), 16–33.
- 22 吕俊毅, 李亚格, 蔡伟杰, 李韬, 许晴, 张海军. 剥离法制备石墨烯的研究进展. *耐火材料*, **2022**, (56), 1–10.
- 23 Abergel, D. S. L.; Apalkov, V.; Berashevich, J.; Ziegler, K.; Chakraborty, T. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Adv. Phys.*, **2010**, 59(4), 261–482.
- 24 Zhuang, Y. F.; Zheng, K.; Cao, X. Y.; Fan, Q. R.; Ye, G.; Lu, J. X.; Zhang, J. N.; Ma, Y. M. Flexible graphene nanocomposites with simultaneous highly anisotropic thermal and electrical conductivities prepared by engineered graphene with flat morphology. *ACS Nano*, **2020**, 14(9), 11733–11742.
- 25 Gangopadhyay, R.; De, A. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview. *Chem. Mater.*, **2000**, 12(3), 608–622.
- 26 Shahil, K. M. F.; Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: applications in thermal interface materials. *Solid State Commun.*, **2012**, 152(15), 1331–1340.
- 27 Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Mater.*, **2011**, 10(8), 569–581.
- 28 Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.*, **2017**, 90, 75–127.
- 29 Yang, J.; Zhou, Y. Z.; Sun, L.; Zhao, N.; Zang, C. L.; Cheng, X. N. Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258(12), 5056–5060.
- 30 Kumar, S.; Koh, J. Physiochemical and optical properties of chitosan based graphene oxide bionanocomposite. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2014**, 70, 559–564.
- 31 王自泉, 刘彦君, 郭超, 周超, 周淑艳, 袁源. 石墨烯原位物理剥离法分析及其应用展望. *信息记录材料*, **2022**, 23(9), 1–4.
- 32 Wang, Y.; Li, S. S.; Yang, H. Y.; Luo, J. E. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv.*, **2020**, 10(26), 15328–15345.
- 33 Feng, L. Y.; Wu, L.; Qu, X. G. New horizons for diagnostics and therapeutic applications of graphene and graphene oxide. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(2), 168–186.
- 34 Teng, C.; Xie, D.; Wang, J. F.; Yang, Z.; Ren, G. Y.; Zhu, Y. Ultrahigh conductive graphene paper based on ball-milling exfoliated graphene. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(20), 1700240.
- 35 Jimenez-Cervantes, E.; López-Barroso, J.; Martínez-Hernández, A. L.; Velasco-Santos, C. Graphene-based materials functionalization with natural polymeric biomolecules. Nayak, P. K., Ed. *Recent Advances in Graphene Research*. Rijeka: InTech, **2016**.
- 36 Mokhena, T. C.; John, M. J. Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues. *Cellulose*, **2020**, 27(3), 1149–1194.
- 37 Tarchoun, A. F.; Trache, D.; Klapötke, T. M. Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: extraction and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 138, 837–845.
- 38 赵冬梅, 初小宇, 魏丽娜, 贾连莹, 郑秀君. 纳米纤维素在食品包装材料中的应用研究进展. *高分子通报*, **2021**, (11), 11–20.
- 39 殷晓春, 思广慧, 师玉卓, 王新华, 顾永娥, 孟军亮, 张娜娣. 纳米纤维素的改性及其吸附重金属离子的应用研究. *高分子通报*, **2019**, (11), 15–25.
- 40 朱晓东, 杜昀怡, 原续波, 赵瑾, 侯信. 细菌纤维素的最新研究进展. *高分子通报*, **2022**, (5), 17–26.
- 41 于靖, 孙莺, 王鹏, 陈鹏, 张永刚. 细菌纤维素纳米纤维的改性及其复合材料研究进展. *高分子通报*, **2019**, (5), 1–8.
- 42 Rajala, S.; Siponkoski, T.; Sarlin, E.; Mettänen, M.; Vuoriluoto, M.; Pammo, A.; Juuti, J.; Rojas, O. J.; Franssila, S.; Tuukkanen, S. Cellulose nanofibril film as a piezoelectric sensor material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(24), 15607–15614.
- 43 Wang, J.; Tavakoli, J.; Tang, Y. H. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods—a review. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 219, 63–76.
- 44 Liu, Y. X.; Zhou, L. J.; Wang, L.; Pan, X. L.; Wang, K. T.; Shu, J.; Liu, L. H.; Zhang, H.; Lin, L. Y.; Shi, X. Y.; Schlarb, A. K.; Zhang, J. M. Air-dried porous powder of polymethyl methacrylate modified cellulose nanocrystal

- nanocomposite and its diverse applications. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 188, 107985.
- 45 Revin, V.; Liyaskina, E.; Nazarkina, M.; Bogatyreva, A.; Shchankin, M. Cost-effective production of bacterial cellulose using acidic food industry by-products. *Braz. J. Microbiol.*, **2018**, 49, 151–159.
 - 46 Wang, T.; Drzal, L. T. Cellulose-nanofiber-reinforced poly(lactic acid) composites prepared by a water-based approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(10), 5079–5085.
 - 47 Smith, R. J.; King, P. J.; Lotya, M.; Wirtz, C.; Khan, U.; De, S.; O' Neill, A.; Duesberg, G. S.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Chen, J.; Wang, J. Z.; Minett, A. I.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Adv. Mater.*, **2011**, 23(34), 3944–3948.
 - 48 Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z. M.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(10), 3611–3620.
 - 49 Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z. Y.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun' Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3(9), 563–568.
 - 50 Tshikovhi, A.; Mishra, S. B.; Mishra, A. K. Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 152, 616–632.
 - 51 Li, G. H.; Tian, X. J.; Xu, X. W.; Zhou, C.; Wu, J. Y.; Li, Q.; Zhang, L. Q.; Yang, F.; Li, Y. F. Fabrication of robust and highly thermally conductive nanofibrillated cellulose/graphite nanoplatelets composite papers. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, 138, 179–185.
 - 52 Zhang, Y. H.; Hao, N. K.; Lin, X. J.; Nie, S. X. Emerging challenges in the thermal management of cellulose nanofibril-based supercapacitors, lithium-ion batteries and solar cells: a review. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 234, 115888.
 - 53 Nie, S. X.; Mo, J. L.; Zhang, Y. H.; Xiong, C. Y.; Wang, S. F. Ultra-high thermal-conductive, reduced graphene oxide welded cellulose nanofibrils network for efficient thermal management. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 250, 116971.
 - 54 Xiong, R.; Kim, H. S.; Zhang, L. J.; Korolovych, V. F.; Zhang, S. D.; Yingling, Y. G.; Tsukruk, V. V. Wrapping nanocellulose nets around graphene oxide sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(28), 8508–8513.
 - 55 El Miri, N.; El Achaby, M.; Fihri, A.; Larzek, M.; Zahouily, M.; Abdelouahdi, K.; Barakat, A.; Solhy, A. Synergistic effect of cellulose nanocrystals/graphene oxide nanosheets as functional hybrid nanofiller for enhancing properties of PVA nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 137, 239–248.
 - 56 Cao, J.; Zhang, X. X.; Wu, X. D.; Wang, S. M.; Lu, C. H. Cellulose nanocrystals mediated assembly of graphene in rubber composites for chemical sensing applications. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 140, 88–95.
 - 57 Fu, W. L.; Dai, Y. Q.; Meng, X. Y.; Xu, W. L.; Zhou, J. E.; Liu, Z. G.; Lu, W. B.; Wang, S. M.; Huang, C. B.; Sun, Y. M. Electronic textiles based on aligned electrospun belt-like cellulose acetate nanofibers and graphene sheets: portable, scalable and eco-friendly strain sensor. *Nanotechnology*, **2019**, 30(4), 045602.
 - 58 Li, Z. X.; Wang, J. A.; Dai, L.; Sun, X. H.; An, M.; Duan, C.; Li, J.; Ni, Y. H. Asymmetrically patterned cellulose nanofibers/graphene oxide composite film for humidity sensing and moist-induced electricity generation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(49), 55205–55214.
 - 59 Li, L.; Ma, Z. G.; Xu, P. H.; Zhou, B.; Li, Q. T.; Ma, J. M.; He, C. G.; Feng, Y. Z.; Liu, C. T. Flexible and alternant-layered cellulose nanofiber/graphene film with superior thermal conductivity and efficient electromagnetic interference shielding. *Compos. A*, **2020**, 139, 106134.
 - 60 Hou, M. J.; Xu, M. J.; Li, B. Enhanced electrical conductivity of cellulose nanofiber/graphene composite paper with a sandwich structure. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(3), 2983–2990.
 - 61 Carrasco, P. M.; Montes, S.; García, I.; Borghei, M.; Jiang, H.; Odriozola, I.; Cabañero, G.; Ruiz, V. High-concentration aqueous dispersions of graphene produced by exfoliation of graphite using cellulose nanocrystals. *Carbon*, **2014**, 70, 157–163.
 - 62 Wang, R. B.; Ma, Q. L.; Zhang, H. L.; Ma, Z. Q.; Yang, R. D.; Zhu, J. Y. Producing conductive graphene-nanocellulose paper in one-pot. *J. Polym. Environ.*, **2019**, 27(1), 148–157.
 - 63 Zaman, A.; Orasugh, J. T.; Banerjee, P.; Dutta, S.; Ali, M. S.; Das, D.; Bhattacharya, A.; Chattopadhyay, D. Facile one-pot *in-situ* synthesis of novel graphene oxide-cellulose nanocomposite for enhanced azo dye adsorption at optimized conditions. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 246, 116661.
 - 64 Montes, S.; Carrasco, P. M.; Ruiz, V.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Labidi, J.; Odriozola, I. Synergistic

- reinforcement of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with cellulose nanocrystal-stabilized graphene. *Compos. Sci. Technol.*, **2015**, 117, 26–31.
- 65 Liu, K.; Hu, J.; Kong, Z. Q.; Hu, J. W.; Tian, Z. S.; Hou, J. R.; Qin, J. L.; Liu, C. S.; Liang, S.; Wu, H. P.; Zhang, J. M.; Zong, L.; Duan, Y. X. High-yield, high-conductive graphene/nanocellulose hybrids prepared by co-exfoliation of low-oxidized expanded graphite and microfibrillated cellulose. *Compos. B*, **2021**, 225, 109250.
 - 66 Zhang, X. F.; Lu, Z. X.; Zhao, J. Q.; Li, Q. Y.; Zhang, W.; Lu, C. H. Exfoliation/dispersion of low-temperature expandable graphite in nanocellulose matrix by wet co-milling. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 157, 1434–1441.
 - 67 Shao, C.; Li, X. P.; Lin, S. G.; Zhuo, B.; Yang, S.; Yuan, Q. P. Characterization of nanocellulose-graphene electric heating membranes prepared *via* ultrasonic dispersion. *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55(1), 421–437.
 - 68 Wang, Z. G.; Song, L.; Wang, Y. Q.; Zhang, X. F.; Yao, J. F. Construction of a hybrid graphene oxide/nanofibrillated cellulose aerogel used for the efficient removal of methylene blue and tetracycline. *J. Phys. Chem. Solids*, **2021**, 150, 109839.
 - 69 Liu, P.; Zhu, C. T.; Mathew, A. P. Mechanically robust high flux graphene oxide–nanocellulose membranes for dye removal from water. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, 371, 484–493.
 - 70 Valencia, L.; Monti, S.; Kumar, S.; Zhu, C. T.; Liu, P.; Yu, S.; Mathew, A. P. Nanocellulose/graphene oxide layered membranes: elucidating their behaviour during filtration of water and metal ions in real time. *Nanoscale*, **2019**, 11(46), 22413–22422.
 - 71 Zhou, Y. B.; Chen, C. J.; Zhu, S. Z.; Sui, C.; Wang, C.; Kuang, Y. D.; Ray, U.; Liu, D. P.; Brozena, A.; Leiste, U. H.; Quispe, N.; Guo, H.; Vellore, A.; Bruck, H. A.; Martini, A.; Foster, B.; Lou, J.; Li, T.; Hu, L. B. A printed, recyclable, ultra-strong, and ultra-tough graphite structural material. *Mater. Today*, **2019**, 30, 17–25.
 - 72 Luo, H. L.; Xiong, G. Y.; Yang, Z. W.; Raman, S. R.; Si, H. J.; Wan, Y. Z. A novel three-dimensional graphene/bacterial cellulose nanocomposite prepared by *in situ* biosynthesis. *RSC Adv.*, **2014**, 4(28), 14369–14372.
 - 73 Hu, J. W.; Hou, J. R.; Huang, S. S.; Zong, L.; Li, X. D.; Zhang, Z. J.; Duan, Y. X.; Zhang, J. M. One-pot preparation of zwitterionic graphene nanosheets with exceptional redispersibility and its application in Pickering emulsions. *Carbon*, **2020**, 157, 448–456.
 - 74 Blanco, S.; Pinacho, P.; López, J. C. Hydrogen-bond cooperativity in formamide₂–water: a model for water-mediated interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(32), 9331–9335.
 - 75 Liu, B.; Jiang, M.; Zhu, D. Z.; Zhang, J. M.; Wei, G. Metal-organic frameworks functionalized with nucleic acids and amino acids for structure- and function-specific applications: a tutorial review. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 428, 131118.
 - 76 Kumar, A.; Rao, K. M.; Han, S. S. Mechanically viscoelastic nanoreinforced hybrid hydrogels composed of polyacrylamide, sodium carboxymethylcellulose, graphene oxide, and cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 193, 228–238.
 - 77 Opalade, A. A.; Hessefort, L.; Day, V. W.; Jackson, T. A. Controlling the reactivity of a metal-hydroxo adduct with a hydrogen bond. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(37), 15159–15175.
 - 78 Dhar, P.; Etula, J.; Bankar, S. B. *In situ* bioprocessing of bacterial cellulose with graphene: percolation network formation, kinetic analysis with physicochemical and structural properties assessment. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2019**, 2(9), 4052–4066.
 - 79 Xie, R. H.; Ren, P. G.; Hui, J.; Ren, F.; Ren, L. Z.; Sun, Z. F. Preparation and properties of graphene oxide-regenerated cellulose/polyvinyl alcohol hydrogel with pH-sensitive behavior. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 138, 222–228.
 - 80 Qiu, B. W.; Sun, T.; Li, M. X.; Chen, Y.; Zhou, S. T.; Liang, M.; Zou, H. W. High micromechanical interlocking graphene oxide/carboxymethyl cellulose composite architectures for enhancing the interface adhesion between carbon fiber and epoxy. *Compos. A*, **2020**, 139, 106092.
 - 81 Wang, L.; Gong, C. C.; Yuan, X. Z.; Wei, G. Controlling the self-assembly of biomolecules into functional nanomaterials through internal interactions and external stimulations: a review. *Nanomaterials*, **2019**, 9(2), 285.
 - 82 Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(6), 3479–3500.
 - 83 Wei, W. W.; Guan, Q. B.; You, C. T.; Yu, J. Y.; Yuan, Z. H.; Qiang, P. R.; Zhou, C. X.; Ren, Y.; You, Z. W.; Zhang, F. Highly compact nanochannel thin films with exceptional thermal conductivity and water pumping for efficient solar steam generation. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(28), 13927–13934.
 - 84 Yao, C. F.; Yi, J. W.; Lai, H. H.; Shi, G.; Hu, Y. J.; Chen, Z. H.; Zhai, J. Y.; Wang, X. H.; Zhong, L. X.; Liu, C. F. Enhancing the mechanical performance of reduced graphene oxide aerogel with cellulose nanofibers. *ChemNanoMat*, **2021**, 7(8), 950–957.
 - 85 Ferreira, E. S.; da Silva, D. S.; Burgo, T. A. L.; Batista,

- B. C.; Galembeck, F. Graphite exfoliation in cellulose solutions. *Nanoscale*, **2017**, 9(29), 10219–10226.
- 86 Reyssat, M.; Richard, D.; Clanet, C.; Quéré, D. Dynamical superhydrophobicity. *Faraday Discuss.*, **2010**, 146, 19.
- 87 Xiong, R.; Kim, H. S.; Zhang, L. J.; Korolovych, V. F.; Zhang, S. D.; Yingling, Y. G.; Tsukruk, V. V. Wrapping nanocellulose nets around graphene oxide sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(28), 8508–8513.
- 88 Zhang, T. P.; Zhang, X. F.; Chen, Y. W.; Duan, Y. X.; Zhang, J. M. Green fabrication of regenerated cellulose/graphene films with simultaneous improvement of strength and toughness by tailoring the nanofiber diameter. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(1), 1271–1278.
- 89 Pan, S. X.; Wang, P.; Liu, P. Y.; Wu, T. Q.; Liu, Y. C.; Ma, J. H.; Lu, H. B. Stable cellulose/graphene inks mediated by an inorganic base for the fabrication of conductive fibers. *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(17), 5779–5788.
- 90 Wei, W. W.; Vekariy, R. L.; You, C. T.; He, Y. F.; Liu, P.; Wu, D. Q.; Zhang, F. Concisely modularized assembling of graphene-based thin films with promising electrode performance. *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3(7), 1462–1470.
- 91 Zhou, Y. X.; Saito, T.; Bergström, L.; Isogai, A. Acid-free preparation of cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation and subsequent cavitation. *Biomacromolecules*, **2018**, 19(2), 633–639.
- 92 Yang, X. N.; Xue, D. D.; Li, J. Y.; Liu, M.; Jia, S. R.; Chu, L. Q.; Wahid, F.; Zhang, Y. M.; Zhong, C. Improvement of antimicrobial activity of graphene oxide/bacterial cellulose nanocomposites through the electrostatic modification. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 136, 1152–1160.
- 93 Liu, Y. R.; Wang, Y. L.; Nie, Y.; Wang, C. L.; Ji, X. Y.; Zhou, L.; Pan, F. J.; Zhang, S. J. Preparation of MWCNTs-graphene-cellulose fiber with ionic liquids. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(24), 20013–20021.
- 94 Yu, H.; Hong, H. J.; Kim, S. M.; Ko, H. C.; Jeong, H. S. Mechanically enhanced graphene oxide/carboxymethyl cellulose nanofibril composite fiber as a scalable adsorbent for heavy metal removal. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 240, 116348.
- 95 Khawaja, H.; Zahir, E.; Asghar, M. A.; Asghar, M. A. Graphene oxide decorated with cellulose and copper nanoparticle as an efficient adsorbent for the removal of malachite green. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 167, 23–34.
- 96 Jia, W.; Wu, P. Y. Stable functionalized graphene oxide–cellulose nanofiber solid electrolytes with long-range 1D/2D ionic nanochannels. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(36), 20871–20877.
- 97 Anaya-Plaza, E.; Shaukat, A.; Lehtonen, I.; Kostiaainen, M. A. Biomolecule-directed carbon nanotube self-assembly. *Adv. Healthcare Mater.*, **2021**, 10(1), 2001162.
- 98 Wang, X. D.; Yin, R. L.; Zeng, L. X.; Zhu, M. S. A review of graphene-based nanomaterials for removal of antibiotics from aqueous environments. *Environ. Pollut.*, **2019**, 253, 100–110.
- 99 Layek, R. K.; Ramakrishnan, K. R.; Sarlin, E.; Orell, O.; Kanerva, M.; Vuorinen, J.; Honkanen, M. Layered structure graphene oxide/methylcellulose composites with enhanced mechanical and gas barrier properties. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(27), 13203–13214.
- 100 Dhar, P.; Pratto, B.; Gonçalves Cruz, A. J.; Bankar, S. Valorization of sugarcane straw to produce highly conductive bacterial cellulose/graphene nanocomposite films through *in situ* fermentation: kinetic analysis and property evaluation. *J. Clean. Prod.*, **2019**, 238, 117859.
- 101 Khalifa, M.; Wuzella, G.; Lammer, H.; Mahendran, A. R. Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor. *Synth. Met.*, **2020**, 266, 116420.
- 102 许凯瑞, 宫庆华, 周国伟. 纳米纤维素的分类制备及其在电化学应用中的研究进展. *高分子通报*, **2020**, (10), 12–20.
- 103 Kucinskis, G.; Bajars, G.; Kleperis, J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review. *J. Power Sources*, **2013**, 240, 66–79.
- 104 Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81(1), 109–162.
- 105 Chen, G. Y.; Chen, T.; Hou, K.; Ma, W. J.; Tebyetekerwa, M.; Cheng, Y. H.; Weng, W.; Zhu, M. F. Robust, hydrophilic graphene/cellulose nanocrystal fiber-based electrode with high capacitive performance and conductivity. *Carbon*, **2018**, 127, 218–227.
- 106 Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X. B.; Wang, L. Z.; Zhang, A. Q.; Xia, T. C.; Dong, H. C.; Li, X. F.; Zhang, L. S. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2009**, 34(11), 4889–4899.
- 107 Tagliaferri, S.; Nagaraju, G.; Panagiotopoulos, A.; Och, M.; Cheng, G.; Iacoviello, F.; Mattevi, C. Aqueous inks of pristine graphene for 3D printed microsupercapacitors with high capacitance. *ACS Nano*, **2021**, 15(9), 15342–15353.
- 108 Manthiram, A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3(10), 1063–1069.

- 109 Wu, Y. J.; Tang, R. H.; Li, W. C.; Wang, Y.; Huang, L.; Liu, O. Y. A high-quality aqueous graphene conductive slurry applied in anode of lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, **2020**, 830, 154575.
- 110 Wu, H. Y.; Deng, S.; Shao, Y. W.; Yang, J. H.; Qi, X. D.; Wang, Y. Multiresponsive shape-adaptable phase change materials with cellulose nanofiber/graphene nanoplatelet hybrid-coated melamine foam for light/electro-to-thermal energy storage and utilization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(50), 46851–46863.
- 111 Storer, D. P.; Phelps, J. L.; Wu, X. A.; Owens, G.; Khan, N. I.; Xu, H. L. Graphene and rice-straw-fiber-based 3D photothermal aerogels for highly efficient solar evaporation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(13), 15279–15287.
- 112 Raya, I.; Widjaja, G.; Mahmood, Z. H.; Kadhim, A. J.; Vladimirovich, K. O.; Mustafa, Y. F.; Kadhim, M. M.; Mahmudiono, T.; Husein, I.; Kafi-Ahmadi, L. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies on Cr(VI) adsorption using cellulose acetate/graphene oxide composite nanofibers. *Appl. Phys. A*, **2022**, 128(2), 1–9.
- 113 罗业荣, 谢炎坤, 郭玉玥. 纤维素吸附剂相关进展. 高分子通报, **2017**, (8), 67–71.
- 114 田甜, 付义乐, 关丽, 王溢源, 周军. 海藻酸钠-羧甲基纤维素-氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其对pb(II)的吸附. 复合材料学报, **2023**, 40(10), 5792–5802.
- 115 Kyzas, G. Z.; Deliyanni, E. A.; Bikiaris, D. N.; Mitropoulos, A. C. Graphene composites as dye adsorbents: review. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2018**, 129, 75–88.
- 116 Ren, F.; Li, Z.; Tan, W. Z.; Liu, X. H.; Sun, Z. F.; Ren, P. G.; Yan, D. X. Facile preparation of 3D regenerated cellulose/graphene oxide composite aerogel with high-efficiency adsorption towards methylene blue. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 532, 58–67.
- 117 Sajab, M. S.; Chia, C. H.; Chan, C. H.; Zakaria, S.; Kaco, H.; Chook, S. W.; Chin, S. X.; Noor, A. M. Bifunctional graphene oxide-cellulose nanofibril aerogel loaded with Fe(III) for the removal of cationic dye via simultaneous adsorption and fenton oxidation. *RSC Adv.*, **2016**, 6(24), 19819–19825.
- 118 Wei, X.; Huang, T.; Yang, J. H.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhou, Z. W. Green synthesis of hybrid graphene oxide/microcrystalline cellulose aerogels and their use as superabsorbents. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 335, 28–38.
- 119 Ghaseminezhad, S. M.; Barikani, M.; Salehirad, M. Development of graphene oxide-cellulose acetate nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination. *Compos. B*, **2019**, 161, 320–327.
- 120 赵宁, 钱振超, Yang, Q., Su, Y., Chi, C., Cherian, C. T., Huang, K., Kravets, V. G., Wang, F. C., Zhang, J. C., Pratt, A., Grigorenko, A. N., Guinea, F., Geim, A. K., Nair, R. R. 氧化石墨烯薄膜首次实现有机分子筛分. 高分子通报, **2018**, (1), 2.
- 121 Mohammed, S.; Hegab, H. M.; Ou, R. W. Nanofiltration performance of glutaraldehyde crosslinked graphene oxide-cellulose nanofiber membrane. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2022**, 183, 1–12.
- 122 Fang, Q. L.; Zhou, X. F.; Deng, W.; Zheng, Z.; Liu, Z. P. Freestanding bacterial cellulose-graphene oxide composite membranes with high mechanical strength for selective ion permeation. *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 33185.
- 123 Chen, Y. A.; Pötschke, P.; Pionteck, J.; Voit, B.; Qi, H. S. Smart cellulose/graphene composites fabricated by *in situ* chemical reduction of graphene oxide for multiple sensing applications. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(17), 7777–7785.
- 124 Zhang, H.; Sun, X. H.; Hubbe, M. A.; Pal, L. Highly conductive carbon nanotubes and flexible cellulose nanofibers composite membranes with semi-interpenetrating networks structure. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 222, 115013.
- 125 Zheng, C. X.; Yue, Y. Y.; Gan, L.; Xu, X. W.; Mei, C. T.; Han, J. Q. Highly stretchable and self-healing strain sensors based on nanocellulose-supported graphene dispersed in electro-conductive hydrogels. *Nanomaterials*, **2019**, 9(7), 937.
- 126 Franco, M.; Alves, R.; Perinka, N.; Tubio, C.; Costa, P.; Lanceros-Méndez, S. Water-based graphene inks for all-printed temperature and deformation sensors. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2020**, 2(9), 2857–2867.
- 127 Yan, C. Y.; Wang, J. X.; Kang, W. B.; Cui, M. Q.; Wang, X.; Foo, C. Y.; Chee, K. J.; Lee, P. S. Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(13), 2022–2027.