文章编号: 1007 - 4252(2021)03 - 0003 - 191

一种基于 CNT/石墨烯复合气凝胶的振动能量收集器

陈 鑫[1], 周小双[2], 袁宁一[1,*]
(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

摘要: 机械能收集器因在收集海洋能、人类运动机械能、自供电等领域具有广泛的应用前景而得到了迅速的发展。为了收集环境中的低频振动机械能, 我们设计了一种基于 CNT/石墨烯复合气凝胶的振动能量收集器。由于石墨烯气凝胶内部大量片层会与电解液构成双电层, 且在机械往复压缩过程中扩散层中的溶剂化阴离子发生迁移, 这会使电子在外电路中发生移动, 从而产生电能。结果表明, 该能量收集器在 0.2 Hz 的低频环境下, 可稳定提供 215.6 mV 的输出电压与 2.12 mW/g 的输出功率密度, 且经 10,000 次的压缩后, 仍保持有 161 mV 的输出电压, 实现了将机械能以电化学的形式转换成电能。本文对器件的性能影响因素进行了详细分析, 并总结了最佳工作条件。此外, 还将该器件用于收集人体活动时的机械能, 可产生 240 mV 的输出电压, 进一步表明了其在人体运动能量收集领域的应用价值。

关键词: CNT/石墨烯复合气凝胶; 振动能量收集器; 人体运动能量收集; 石墨烯发电
中图分类号: TH619 **文献标志码**: A

A vibration energy harvester based on the CNT/graphene composite aerogel

CHEN Xin[1], ZHOU Xiao-shuang[2], YUAN Ning-yi[1,*]
(1. School of materials science and engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Mechanical energy harvesters have been rapidly developed because of their promising applications in the fields of ocean energy harvesting, human motion mechanical energy, and self-powered energy. In order to collect low-frequency vibrational mechanical energy from the environment, we designed a vibration energy harvester based on CNT/graphene composite aerogel. Since the sheets of graphene aerogel will form double electric layers with electrolyte and the solvated anions in the diffusion layer migrate during the mechanical reciprocating compression process, it will make electrons to move in the external circuit to generate electricity. The results show that the energy harvester can provide a stable output voltage of 215.6 mV with an output power density of 2.12 mW/g at a low frequency of 0.2 Hz, and main-

收稿日期: 2021-04-10; **修订日期**: 2021-04-25
作者简介: 陈 鑫(1995-), 男, 硕士, 研究方向为石墨烯材料与能量收集技术 (E-mail: cx19950802@163.com).
通信作者: 袁宁一(1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向为低维材料微纳器件、新能源材料与器件 (E-mail: nyyuan660211@163.com).

tains an output voltage of 161 mV after 10,000 compressions, realizing the conversion of mechanical energy into electrical energy in the form of electrochemistry. In this paper, the performance influencing factors of the device are analyzed in detail, and the optimal operating conditions are summarized. In addition, the device is also used to collect mechanical energy during human activity, which can produce an output voltage of 240 mV, further demonstrating its application value in the field of human motion energy harvesting.

Key words: CNT/graphene composite aerogel; Vibration energy harvester; Human movement energy harvesting; Graphene power generation

0 引言

近年来,随着集成电路技术、无限传感技术、纳米技术的快速发展,电子产品向微型化、集成化、智能化转变。此时,传统的电化学电池受限于使用空间与寿命,存在充电慢、更换电池难、废弃电池污染环境等问题,难以满足微电子器件的需求。因此,开发出体积小、能量密度高、可持续供电的微型能源器件成为解决传统电池问题的重要突破口。而振动能量收集器(VEH)是一种自供电器件,因其能够将环境中的振动机械能直接转换成电能而受到越来越多的关注[1,2]。

与此同时,自碳纳米管能在流动液体中产生电流这一理论被提出以来,已有众多实验证明了这种作用[3-6]。而在 2017 年,Xu 等[7]研究了碳纳米管纤维在流动液体中的能量收集。测试结果表明,当水流流速为 160 cm/s,氯化钠电解液浓度为 3.5 mol/L 时,可产生 80 mV 的输出电压。之后,Kim 等[8]通过湿法纺织将碳纳米管制备成碳纳米管纱线,并用于能量收集。其测试结果表明,在振动频率为 30 Hz 下,振动幅度为 4 mm 时,输出的最大峰值电压为 250 mV;在 400 Ω 的负载电阻下,输出功率密度为 250 W/g。在海水能量收集实验中,每次循环拉伸可以收集 41.2 J 的海水能量。无论是 Xu 还是 Kim 都是在 CNT 发电的基础,将 CNT 材料三维化转换成纤维与纱线从而设计了新型能量收集器。最近,Yin 等[9]详细研究了石墨烯与离子液体界面间存在的双电层现象,并发现:当离子液滴在石墨烯片表面移动时会产生几毫伏的电压。与碳纳米管相比,石墨烯的能量收集性能远远不如。

本文在石墨烯发电的基础上,将二维石墨烯材料三维化合成石墨烯气凝胶,研发了一种基于 CNT/石墨烯复合气凝胶的振动能量收集器(GCA-VEH)。其能在外界振动条件下,利用石墨烯气凝胶的压缩与回复促使电子移动产生电流,从而将振动机械能转换成电能。

1 实验部分

1.1 石墨烯气凝胶及其复合材料的合成

首先,采用改进 Hummers 法[10]制备 5 mg/mL 氧化石墨烯溶液(GO);其次,将 CNT 粉末超声分散于去离子水中,形成 2.5 mg/mL CNT 分散液;然后,通过水热还原法[11-14],以氧化石墨烯与 CNT 的混合溶液为前驱体,添加 30 μL 的乙二胺作为辅助还原剂,在 120 ℃下水热 6 h,形成石墨烯水凝胶。之后,通过 8% 水醇溶液置换后,浸泡 12 h。最后,使用冷冻干燥机冷干 48 h 后,得到实验所用的石墨烯气凝胶(GA)与 CNT/石墨烯复合气凝胶(GCA),其中 GCA-2,GCA-5 与 GCA-8 分别对应氧化石墨烯与 CNT 质量比为 2:1,5:1 与 8:1 时所制备的复合气凝胶。在本文中,一般采用 GCA-5 作为 GCA-VEH 的基底材料进行能量收集性能测试。

1.2 振动能量收集器的电极及器件制备

图 1 为 GCA-VEH 的结构示意图。其中,图 1(a)与 1(b)分别是电极连接外电路与气凝胶的两部分结构示意图;图 1(c)为器件整体连接外电路的结构示意图。

在图 1(a)中,在铝箔表面涂抹导电银胶,并连接银丝(两根银丝捻在一起),然后用导电碳胶将两片铝箔粘在一起,电极外电路连接端完成。在图 1(b)中,准备两片铝箔,分别在两片铝箔的正面均匀涂抹导电银胶(提高粗糙度与导电性),在 120 ℃的真空干燥箱中真空烘干 4 h。然后,在两片铝箔的背面用导电银胶各粘上两根银丝(图 1(a)中的银

丝) ,并烘干; 最后用导电碳胶将两片铝箔的背面分别粘在压缩盖上与容器底部,电极气凝胶连接端完成。

在图 1(c) 中,使用 3D 打印机,打印器件的外壳,分别是上盖与底盒; 然后在底盒内的 4 个角落安装 4 个弹簧,弹簧可以帮助气凝胶在受到外力压缩后回复形状,防止气凝胶因过分压缩而损坏。将 GCA 与电极气凝胶连接端(图 1(b)) 连接,并固定在底盒中; 注入电解液(海水或氯化钠溶液等) ,将泡沫镍作为另一端电极浸泡在电解液中。将电极外电路连接端(图 1(a)) 与泡沫镍另一端分别连接外电路,通过对器件的压缩振动使石墨烯气凝胶发生形变,从而产生电能。

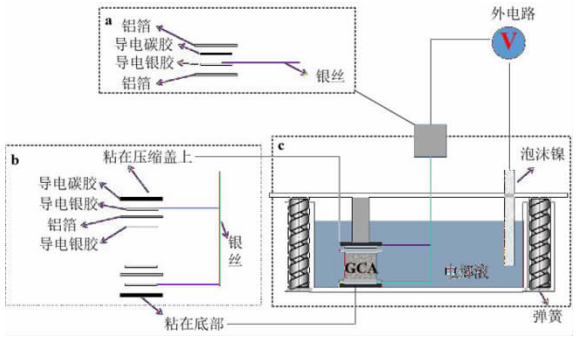

图 1　(a-c) GCA-VEH 结构示意图

Fig. 1 (a-c) Schematic diagram of GCA-VEH

1.3　材料表征分析

利用 X 射线衍射分析物质的成分及晶型的结构。本实验中使用 X 射线来分析石墨烯及碳纳米管材料,研究水热反应前后石墨层间距的变化。采用日本 Shimadu 公司生产的 D/Max-2500 pc 型 X 射线衍射仪进行测试。扫描条件为: 电压 40 kV,电流 100 mA,Cu/K_α靶,扫描速率为 0.2 °/s。

1.4　电化学性能测试

图 2 为振动能量收集器的电化学测试系统结构图。使用可编程的自动化控制器给交流伺服驱动器编程,使压缩部件能够以匀速上下周期性循环运动,以模拟外部环境振动; 使用透明的石英盒作为测试容器。将电极气凝胶连接端(图 1(b)) 中的两片铝箔分别固定在压缩盖上与容器底部,连接实验所用的气凝胶并注入电解液,并用泡沫镍作为辅助电极,AgCl 电极作为参比电极。通过电化学工作站,采用 3 电极法,测试器件电压的变化,并计算输出电压。当连接负载电阻时,采用两电极法,测试器件电压的变化并计算输出电压与输出功率密度; 在器件应用中,也采用两电极法测试。

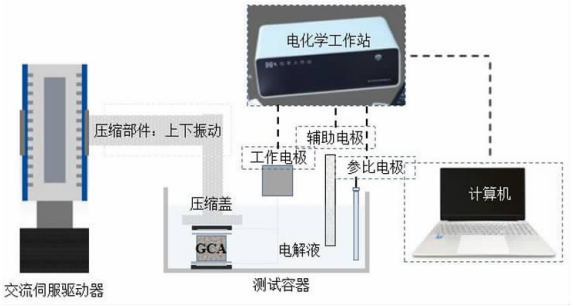

图 2　电化学测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical testing

1.5　计算公式

1.5.1 晶面间距计算

根据公式(1) ,计算晶面间距,其中:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

式中,d 为晶面间距,Å; θ 为入射线与反射晶面之间的夹角,°; λ 为波长,Å; n 为反射级数。本实验中,λ 为 1.5416 Å,n 为 1。

1.5.2 输出电压计算

在外力振动条件下,利用电化学工作站,进行电压-时间测试,得到同一振动周期内的电压-时间曲线,并根据公式(2) ,计算输出电压(V_o) ,其中:

$$V_o = V_{max} - V_{min} \tag{2}$$

式中,V_o为输出电压,mV; V_{max}与 V_{min}分别为在电压-时间曲线中,一个循环周期内的电压最大值与电压最小值,mV。

1.5.3 输出功率密度计算

在不同负载电阻(R) 下,测试输出电压(V_o) ,并根据公式(3) 计算其质量输出功率密度(P_o) ,简称输出功率密度。其中:

$$P_o = \frac{Vo^2}{R \times m} \times 10^{-3} \tag{3}$$

式中,P_o为输出功率密度,mW/g; V_o为输出电压,mV; R 为负载电阻,Ω; m 为石墨烯气凝胶的质量,g。

1.5.4 质量比电容计算

在不同静态应变下,以 5 mV/s 的扫速对器件进行循环伏安测试,并根据公式(4) 计算质量比电容

(C_o)。其中:

$$C_o = \frac{S}{m \times V \times \Delta U} \quad (4)$$

式中,C_o为质量比电容,F/g; S 为曲线面积,V×A; m 为气凝胶质量,g; V 为扫速,V/s; ΔU 为电压区间,V。

2 测试结果与分析

2.1 XRD 材料表征分析

图 3 是材料的 X 射线衍射测试图,根据公式(1)可计算出晶面间距,根据晶面间距的变化研究材料官能团变化。在图中可发现,CNT 在 26.1°处有一个强衍射峰(d = 3.414 Å),这是石墨的(002)峰; GO 在 9.8°处有一个衍射峰,其面间距为 9.026 Å,这暗示了含氧官能团的存在[15]; GO 被还原成 GA 之后,在 9.8°的衍射峰消失,表示 GO 被还原,失去了含氧官能团; 同时,一个新的加宽衍射峰出现在 GA 的 26°处(d = 3.427 Å),这远小于 GO(d = 9.026 Å),但是略大于天然石墨(d = 3.4 Å)。这表示在 GO 被制备成 GA 后,石墨烯片层的无序结构和缺陷得到了改善[16]。GCA 在 25.8°处存在一个衍射峰,对应面间距为 3.453 Å,这大于 GA 的层间距,说明了 CNT 的插层提高了石墨层间距,证明了 CNT 插层成功。

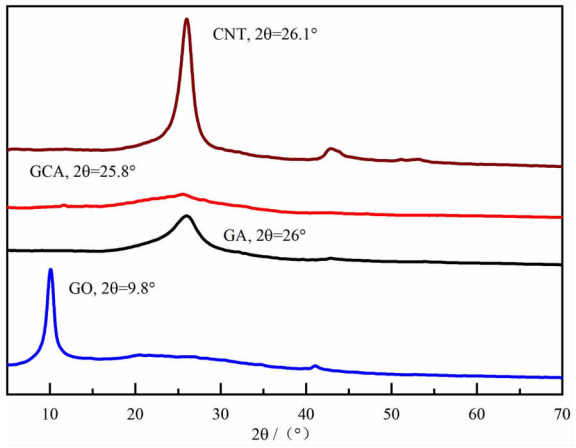

图 3 GO,CNT,GA 与 GCA 的 XRD 测试图

Fig. 3 XRD image of GO, CNT, GA and GCA

2.2 输出电压与输出功率密度分析

根据 1.4 中的测试方法,通过压缩盖的上下周期性运动,研究基于 GCA 的振动能量收集器(GCA-VEH)的输出性能。图 4 为 GCA-VEH 在频率为0.2 Hz,振幅为 3 mm,0.5 M 氯化钠电解液的条件下的电压信号变化,可知: GCA-VEH 可产生 215.6 mV 的输出电压。之后,在图 5 中对 GCA-VEH 的输出功率密度进行研究。可发现,随着负载电阻的增加,输出电压也逐渐增大,而输出功率密度先升后降,存在最大峰值功率密度。当负载电阻为 150 Ω时,GMA-VEH 的输出功率密度为 2.12 mW/g。

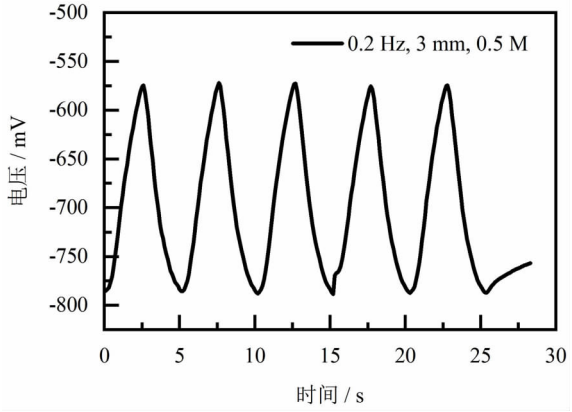

图 4 GCA-VEH 在频率为 0.2 Hz,振幅为 3 mm,0.5 M 氯化钠为电解液时产生的电压信号

Fig. 4 The voltage signal curve for GCA-VEH at 0.2 Hz, 3 mm amplitude and 0.5 M sodium chloride

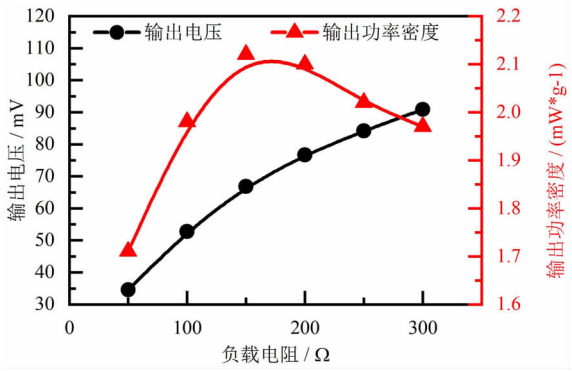

图 5 在不同负载电阻下,GCA-VEH 的输出功率密度

Fig. 5 Output power density of GCA-VEH under different load resistances

2.3 性能影响因素分析

2.3.1 振幅与频率对 GCA-VEH 的性能影响

为了研究振幅与频率对输出性能的影响,对 GCA-VEH 在不同频率与振幅下,进行了输出电压测试。如图 6 所示,在频率为 0.2 ~ 1 Hz,振幅为 1 ~ 3 mm 的范围内,随着频率的提高,输出电压逐渐

降低; 随着振幅的提高,输出电压随之提高。由于阴离子是被挤压离开气凝胶孔道的,因此阴离子的转移需要一定的时间。当频率提高后,溶剂化阴离子的转移时间相对减少,导致部分阴离子无法及时转移至另一极就因为气凝胶的形状回复而重新返回气凝胶中,导致输出电压降低; 而振幅的提高使 GCA 形变增大,孔道进一步被挤压,导致双电层中的阴离子转移数量提高,因此输出电压提高。

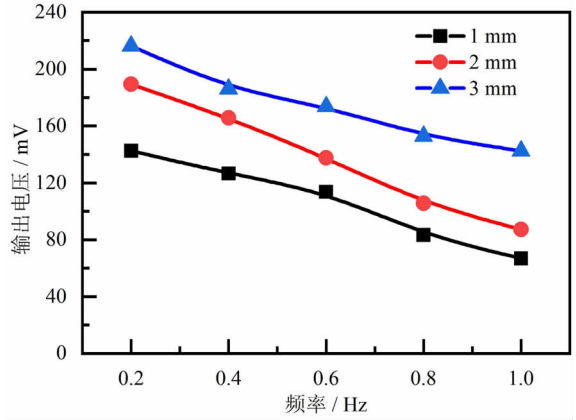

图 6　振幅与频率对输出电压的影响关系曲线

Fig. 6 The relationship between amplitude and frequency on the output voltage curve

2.3.2 CNT 含量对 GCA-VEH 的性能影响

本文中,通过 CNT 的插层提高了振动能量收集器的输出电压。在图 7 中,对 CNT 含量不同时所制备的 GCA-VEH 的输出电压进行了对比分析,可发现: 当 GO 与 CNT 质量比为 5:1 时,GCA-VEH 的输出性能最佳。此时,产生的输出电压为 215.6 mV,远远大于 GA-VEH 的输出电压(165.7 mV) 。但是,当 GO 与 CNT 质量比为 2:1 时,所制备的 GCA-VEH 输出性能却不如未插层 CNT 的 GA-VEH,这是因为过多 CNT 插层将石墨烯片紧紧连接,导致气凝胶孔道塌陷、比表面降低,影响了气凝胶与电解液离子形成双电层。

由于 GCA-VEH 是通过气凝胶的压缩与回复收集能量的,因此气凝胶的循环性能非常重要。在图 8 中,对 GCA-VEH 的循环性能进行了测试,并与 GA-VEH 对比分析。如图 8 所示,GCA-VEH 在最初的 2 000 次循环后,输出电压从 200 mV 降到了 161 mV,衰减了 19.5%,而后基本保持稳定; 与之相比,GA-VEH 在最初的 2,000 次循环后,输出电压

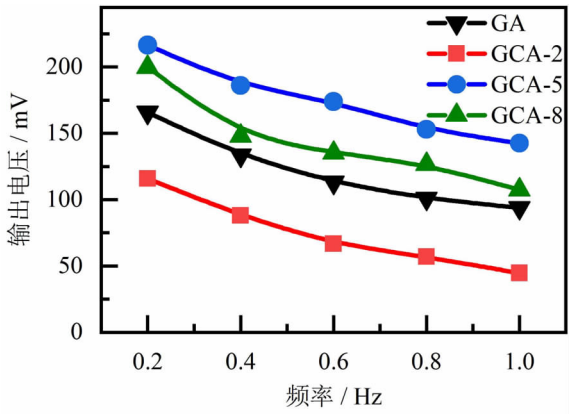

图 7　CNT 插层对输出电压的影响

Fig. 7 The effect of CNT intercalation on output voltage

由 150 mV 变成了 65 mV,衰减了 56.7%,而后保持稳定。由此可见,CNT 的插层提高了振动能量收集器的循环性能。

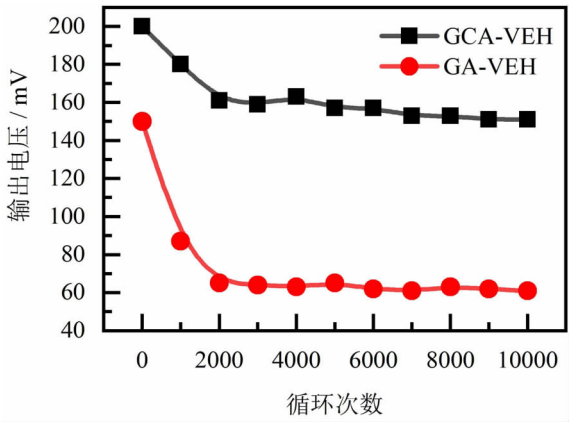

图 8　能量收集器的循环稳定性图

Fig. 8 Cycle stability for energy harvesters

结合图 7 与图 8 的结果,可知: 与 GA-VEH 相比,CNT 的插层既提高了振动能量收集器的输出性能也改善了循环性能。这是因为 CNT 插层提高了石墨烯气凝胶的比表面积,构成的双电层电容面积增大,导致同等条件下阴离子转移数量增加,输出电压提高; 同时 GCA 中的 CNT 能作为石墨烯气凝胶中的骨架[17],起到支撑石墨烯片层的作用,这提高了石墨烯层间距,改善了循环性能。

2.3.3 电解液离子的影响

此外,为了更好的理解能量收集器的工作原理,研究了电解液中阴阳离子对 GCA-VEH 输出电压的影响。如图 9 所示,在阴离子均为 Cl^- 的不同电解液

中,当阳离子半径大小增加时($Li^+ < Na^+ < K^+$) ,输出电压变化很小(212.2 mV,215.6 mV,218.1 mV) 。而在图 10 中,当阳离子相同时,随着阴离子半径大小的增加($F^- < Cl^- < Br^-$) ,输出电压呈明显地递增趋势(142.7 mV,215.6 mV,251.1 mV) 。这是因为阴离子半径越大,体积越大、电负性越弱,越不容易被阳离子吸附,此时的阴离子更容易离开双电层发生迁移导致输出电压提高; 而阳离子在此过程中由于石墨烯材料的负电性一直被吸附在石墨烯表面,难以影响电荷的转移,故对输出电压影响小。

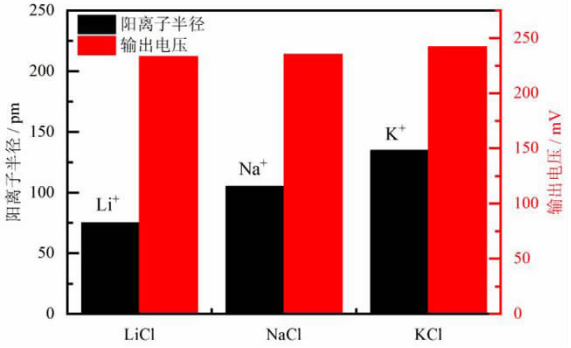

图 9 在不同阳离子的电解液中产生的输出电压对比

Fig. 9 The comparison for output voltage generated by in electrolytes with different cations

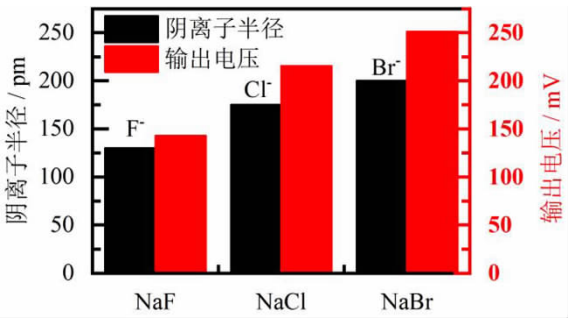

图 10 在不同阴离子的电解液中产生的输出电压对比

Fig. 10 The comparison for output voltage generated by in electrolytes with different anions

通过对阴阳离子的研究,验证了石墨烯气凝胶发电的机理。在图 11 中对能量收集原理进行了详细解释。

如图中 11(a) 所示,在石墨烯气凝胶未被压缩时,电解液中的阴阳离子均匀分散在电解液中,并在石墨烯表面构成双电层[18] 。其中,由于石墨烯气凝胶的负电性(Zeta 电位测试结果为-13 ~ 15 mV) ,气凝胶会在石墨烯片层表面吸附大量阳离子形成一个双电层,而此时阴离子主要存在于双电层的扩散层中。

当石墨烯气凝胶被压缩时,如图中 11(b) 所示,扩散层中的阴离子气凝胶孔道被挤压离开双电层移动至泡沫镍电极,而阳离子由于石墨烯气凝胶的吸附无法迁移。此时,因电荷平衡作用,外电路电子向气凝胶移动,形成电流;

当石墨烯气凝胶形状回复时,如图 11(c) 所示,迁移到泡沫镍电极的阴离子由于毛细作用重新回到气凝胶电极构成双电层,此时,电子由石墨烯气凝胶通过外电路转移至泡沫镍电极,达成电荷平衡。

因此,宏观上,石墨烯气凝胶利用气凝胶的形变将外界环境中的低频振动机械能转换成电能; 微观上,石墨烯气凝胶利用大量石墨烯片与电解液构成双电层,且在振动时扩散层中的溶剂化阴阳离子运动存在差异(阴离子易迁移,阳离子难迁移) ,诱导电子通过外电路转移产生电流。

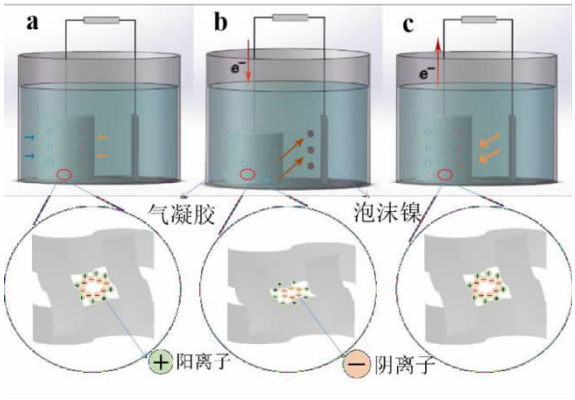

图 11 (a-c) 能量收集示意图

Fig. 11 (a-c) Schematic diagram of energy harvesting

为了进一步了解原理中的双电层吸附现象,对 GCA-VEH 补充了循环伏安测试,如图 12 所示。在图 12 中,可观察到 GCA-VEH 在不同应变下的伏安曲线均没有氧化还原峰,这是典型的双电层吸附曲线。在 0 ~ 3 mm 的应变下,对应的静态质量比电容分别是 6.484 F/g,7.24 F/g,10.358 F/g,12.694 F/g。由此可知,随着 CNT/石墨烯气凝胶形变量的增加,双电层吸附电容也随之增加。而在不同应变状态之间 (即在 1 mm,2 mm,3 mm 的振幅下) ,对应的质量比电容变化量分别是 0.756 F/g,3.874 F/g 与 6.21 F/g,这就是 “随着振幅增加,输出电压提

高”的原因。尤其值得注意的是,质量比电容的大小与输出电压并无直接关系; 而在不同应变状态之间,质量比电容的变化量才是决定输出电压的直接因素。

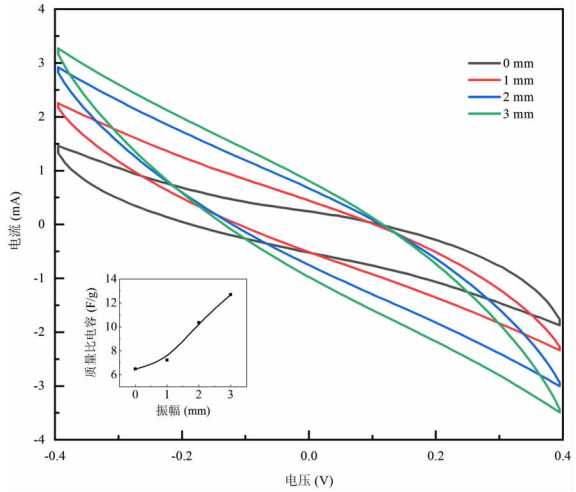

图 12　GCA-VEH 在不同应变下的循环伏安测试图

Fig. 12 Cyclic voltammograms of GCA-VEH in different strain

2.4　GCA-VEH 收集人体运动能量

在图 13 中,用 GCA-VEH 尝试收集了手指按压时的振动机械能。从图 14 的电压信号图中,可发现: 在手指随机按压下,这种 GCA-VEH 最多可产生 240 mV 的输出电压(由按压频率与按压幅度决定) 。这种简单的微型 GCA-VEH 可以通过串联提高输出电压,并与储能器件连接将外界环境中的振动能转换成电能进行储存。目前,可放置于鞋垫或地板中,收集人行走时的振动能; 也可用于收集道路上车辆行驶的振动机械能。

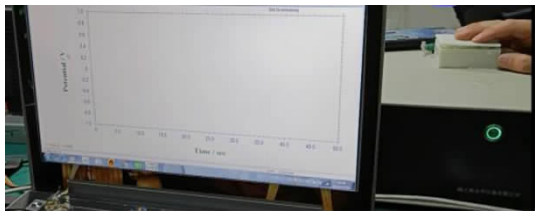

图 13　GCA-VEH 收集手指按压机械能演示图

Fig. 13 Demonstration Diagram for GCA-VEH harvesting finger pressing mechanical energy

3　结论

本文采用 CNT 材料对石墨烯气凝胶进行插层,合成了 CNT/石墨烯复合气凝胶,并以此制备了基

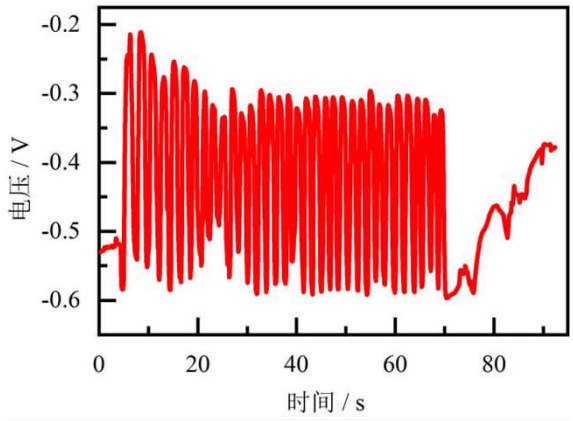

图 14　GCA-VEH 在手指按压时产生的电压信号

Fig. 14 The voltage signal produced by GCA-VEH pressed by one finger

于 CNT/石墨烯复合气凝胶的振动能量收集器。在对 GCA-VEH 进行了性能测试分析后,还研究了振动能量收集器的性能影响因素,并尝试用于收集人体运动能量。得到以下结论:

(1) GCA-VEH 能在频率为 0.2 Hz,振幅为 3 mm,0.5 M 氯化钠电解液的条件下,产生 215.6 mV 的输出电压; 并在 150 Ω 的负载电阻下,产生 2.12 mW/g 的输出功率密度。

(2) CNT 的插层能够同时改善振动能量收集器的输出性能与循环性能,且 GO 与 CNT 最佳质量比为 5∶1。

(3) 随着振幅的增加,输出电压提高; 随着频率的提高,输出电压降低。

(4) 电解液中阴离子半径大小的提高使输出性能提高; 而阳离子半径大小对输出性能几乎无影响。

(5) 在收集手指按压机械能的测试中,可发现: 随着手指按压频率与幅度的改变,输出的电压也会随之改变,最大可产生 240 mV 的输出电压。这意味着,GCA-VEH 可以应用于人体运动能量收集中,并为微型电子器件供电。

参考文献:

[1] Mitcheson P D, Yeatman E M, Rao G K, et al. Energy Harvestingfrom Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices [J]. Proceedings of the IEEE, 2008, 96 (9): 1457-1486.

[2] Wang Z L, Wu W Z. Nanotechnology-enabled energyharvesting for self-powered micro-/nanosystems [J]. Ange-

wandte Chemie – International Edition, 2012, 51(47): 11700–11721.

[3] Ghosh S, Sood A K, Kumar N. Carbon Nanotube Flow Sensors [J]. Science, 2003, 299(5609): 1042–1044.

[4] Ghosh S, Sood A K, Ramaswamy S, et al. Flow–induced voltage and current generation in carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 2004, 70(20): 205423.

[5] Lee B S, Lin S C, Wu W J, et al. Piezoelectric MEMS generators fabricated with an aerosol deposition PZT thin film [J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2009, 19(6): 065014.

[6] Zhao Y C, Song L, Deng K, et al. Individual Water–Filled Single–Walled Carbon Nanotubes as Hydroelectric Power Converters [J]. Advanced Materials, 2008, 20(9): 1772–1776.

[7] Xu Y F, Chen P N, Zhang J, et al. A One–Dimensional Fluidic Nanogenerator with a High–Power Conversion Efficiency [J]. Angewandte Chemie – International Edition, 2017, 56(42): 12940–12945.

[8] Kim S H, Haines C S, Li N, et al. Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist [J]. Science, 2017, 357(6353): 773–778.

[9] Yin J, Li X M, Yu J, et al. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 378–383.

[10] Yang C X, Liu N S, Zeng W, et al. Superelastic and Ultralight Electron Source from Modifying 3D Reduced Graphene Aerogel Microstructure [J]. Nano Energy, 2013, 33: 280–287.

[11] Xu Y X, Sheng K X, Li C, et al. Self–assembled graphene hydrogel via a one–step hydrothermal process [J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4324–4330.

[12] Tang Z H, Shen S L, Zhuang J, et al. Noble–metal–promoted three–dimensional macroassembly of single–layered graphene oxide [J]. Angewandte Chemie–International Edition, 2010, 49(27): 4603–4607.

[13] Li D, Muler M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(2): 101–105.

[14] Fan Z, Tng D Z Y, Son T N, et al. Morphology effects on electrical and thermal properties of binderless graphene aerogels [J]. Chemical Physics Letters, 2013, 561: 92–96.

[15] Kabiri S, Tran D N H, Altalhi T, et al. Outstanding adsorption performance of graphene – carbon nanotube aerogels for continuous oil removal [J]. Carbon, 2014, 80: 523–533.

[16] Chen W F, Yan L F. In situ self–assembly of mild chemical reduction graphene for three–dimensional architectures [J]. Nanoscale, 2011, 3(8): 3132–3137.

[17] WenW C, Zhang R Y, Li W, et al. Graphene–carbon nanotube aerogel as an ultra–light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes [J]. Environmental Science–Nano, 2016, 3(1): 107–113.

[18] Yin J, Zhang Z H, Li X M, et al. Waving potential in graphene [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3582.