

DOI: 10. 13475/j. fzxb. 20171201007

石墨烯/蚕丝复合材料研究进展

赵 兵^{1 2 3}, 祁 宁¹, 徐安长⁴, 钟 洲², 车明国²

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215006; 2. 超美斯新材料股份有限公司, 江苏 苏州 215000;
3. 苏州吉晟信纺织有限公司, 江苏 苏州 215000; 4. 武汉纺织大学 纺织科学与工程学院, 湖北 武汉 430200)

摘 要 为进一步提高蚕丝材料的附加值, 扩大蚕丝材料的应用范围, 将具有优异的光、电、热、力学性能的二维石墨烯材料与蚕丝材料相结合, 得到具有导电、抗菌、抗紫外线等性能的石墨烯/蚕丝复合材料, 以近些年来国内外的相关研究为基础, 综述了石墨烯/蚕丝复合材料的最新研究进展。依据制备方法的不同, 主要介绍了基于喂食法(石墨烯喂食、氧化石墨烯喂食、石墨烯复合材料喂食)的石墨烯/蚕丝复合材料和基于后整理法的石墨烯/蚕丝复合材料。根据蚕丝材料获得的功能, 将基于后整理法的石墨烯/蚕丝复合材料细分为导电、抗菌、防紫外线、阻燃、电极材料。最后介绍了石墨烯/蚕丝复合材料研究领域存在的不足及其未来的研究方向。

关键词 石墨烯; 蚕丝纤维; 喂食法; 后整理; 复合材料
中图分类号: TS 141; TB 332 文献标志码: A

Research progress on graphene/silk composite materials

ZHAO Bing^{1 2 3}, QI Ning¹, XU Anchang⁴, ZHONG Zhou², CHE Mingguo²

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China;
2. X-FIPER New Material Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China; 3. Suzhou Jctex Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China; 4. School of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430200, China)

Abstract In order to further improve the added value and expand the application range of silk materials, the graphene/silk composite materials with excellent conductivity, bacterial resistance and UV resistance were prepared by combination of silk materials and graphene two-dimensional nanomaterials with excellent optical, electrical, thermal and mechanical properties. On the basis of relevant research at home and abroad in recent years, the latest progress in graphene/silk composite materials was reviewed. According to the different preparation methods, graphene/silk composite materials were reviewed based on feeding methods (the feeding of graphene, graphene oxide and graphene composite materials) and post-finishing methods. According to the function obtained by silk materials, graphene/silk composite materials prepared by post-finishing methods were divided into conductive, antibacterial, UV-resistant, flame-retardant and electrode materials. Finally, the deficiencies and the future research direction of graphene/silk composite materials were introduced.

Keywords graphene; silk fiber; feeding method; post-finishing; composite material

自 2004 年英国曼彻斯特大学 2 位学者发现石墨烯后, 石墨烯的研究热潮方兴未艾^[1]。石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道形式组成的六角型蜂巢晶格的二维纳米材料, 是构成零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨等碳材料的基本单元^[2]。石墨烯是目前世界上最薄的二维材料, 拥有极其优异的光、电、

热、力学性能, 在光电器件、生物医学材料、吸附材料领域有大量的研究和应用^[3-5]。

石墨烯从发现到现在仅有十多年的历史, 却已经成为极具应用潜力、可广泛服务于经济和社会发展的新材料, 被誉为“黑黄金”。工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部联合下发的

收稿日期: 2017-12-06 修回日期: 2018-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503137)

第一作者简介: 赵兵(1984—), 男, 讲师, 博士。主要研究方向为功能纳米材料制备及其应用。

通信作者: 祁宁, E-mail: qining@suda.edu.cn。

《关于加快石墨烯产业创新发展的若干意见》指出: 发展石墨烯材料具有重要的现实意义, 有利于带动石墨烯下游产业的技术进步, 有利于提升创新能力和加快转型升级。

蚕丝光泽绚丽柔和, 手感细腻、滑爽, 悬垂性好, 吸湿和透气性好^[6], 在我国的国民经济和对外交流中发挥了重要的作用。但是蚕丝及其制品在使用过程中仍然存在易皱、不耐磨、泛黄、褪色、抗菌和抗紫外线性能差等缺陷。特别是随着智能可穿戴设备的盛行^[7-8], 传统的真丝产品已经难以满足人们对智能服装的要求, 因此, 为扩大蚕丝的适用范围, 提高蚕丝制品的附加值, 使用纳米材料对蚕丝进行改性成为研究热点^[9]。将石墨烯材料用于改性蚕丝纤维, 能够赋予蚕丝优异的导电、抗菌和抗紫外线等性能^[10], 提高蚕丝特性, 拓展蚕丝功能, 从而使得蚕丝能够应用于生物、医学、光电材料、可穿戴器件等更多领域。本文依据制备方法的不同, 主要介绍了基于喂食法(石墨烯喂食、氧化石墨烯喂食、石墨烯复合材料喂食)和基于后整理法的石墨烯/蚕丝复合材料(导电纤维、抗菌纤维、防紫外线纤维、阻燃纤维、电极材料)的研究进展。

1 基于喂食法的石墨烯/蚕丝复合材料

传统的石墨烯/纺织纤维复合材料主要是基于后整理法, 将石墨烯材料附着在纺织纤维表面, 从而赋予纺织材料功能性^[11-13]。但是后整理法的主要不足在于纺织纤维和石墨烯之间缺乏有效的键合作用, 其结合牢度和耐洗牢度有待提高, 因而有研究者提出了采用绿色、环保、可持续的喂食石墨烯材料法改性蚕丝纤维^[14-16]。

1.1 石墨烯喂食

家蚕属于完全变态发育, 经过卵、幼虫、蛹和成虫 4 个发育阶段。家蚕幼虫时期又分为一龄蚕、二龄蚕、三龄蚕、四龄蚕、五龄蚕 5 个阶段, 期间经历 4 次眠期、4 次蜕皮。石墨烯喂食法主要分为 2 种: 一是将石墨烯材料喷洒在桑叶上或将桑叶浸渍在石墨烯溶液中; 另外一种是将石墨烯材料混在家蚕的人工饲料中, 家蚕在进食过程中摄入石墨烯材料, 一旦被吸收后, 石墨烯材料有可能到达并聚集在丝腺器官中, 最终在成丝过程中进入蚕丝纤维。

Wang 等^[17]使用第 1 种喂食法改性蚕丝。首先分别将 0.2、2 g 的石墨烯纳米片与 5 g 木质磺酸钙(LGS)混合, 然后添加 100 mL 的去离子水, 配制成质量分数 0.2%、2.0% 的石墨烯溶液, 其中石墨烯纳米片的厚度为 6~8 nm、宽度为 5 μm 。然后从

家蚕的三龄期开始使用上述石墨烯材料喂食家蚕。结果显示: 给家蚕喂食质量分数为 0.2% 的石墨烯, 蚕丝的断裂强度提高了 58%, 断裂伸长率提高了 10%。但是使用质量分数为 2.0% 的石墨烯喂食后, 蚕丝纤维的断裂强度和断裂伸长率显著降低。这是因为少量的石墨烯喂食可阻止 α -螺旋和无规卷曲向 β -折叠构象转变。但是当石墨烯的喂食量过多, 则易形成结块缺陷, 从而导致蚕丝纤维的力学性能降低。

1.2 氧化石墨烯喂食

蔡凌月^[18]分别研究了 2 种喂食法对蚕丝的影响。在五龄期给家蚕喂食涂覆氧化石墨烯的桑叶, 分析得出氧化石墨烯对蚕丝的力学性能有提升作用, 蚕丝的 α -螺旋和无规卷曲构象的含量增加, 而 β -折叠构象降低。

此后在家蚕的五龄期, 将 4 种质量分数为 0.005%、0.010%、0.025%、0.050% 的氧化石墨烯添加在家蚕的人工饲料中。结果显示: 氧化石墨烯对蚕丝形态几乎没有影响, 对蚕的毒性小。氧化石墨烯喂食后, 蚕丝的无规卷曲和 α -螺旋构象增多, 且随着氧化石墨烯浓度的增加而增加, β -折叠构象降低。当氧化石墨烯的质量分数较低(0.005%、0.010%)时, 氧化石墨烯对蚕丝力学性能改善不明显, 当氧化石墨烯浓度增加(0.025%、0.050%)时, 蚕丝力学强度明显增加, 而断裂伸长率有所降低。

1.3 石墨烯基纳米复合材料喂食

相比于给家蚕喂食单一的石墨烯和氧化石墨烯, 喂食石墨烯复合材料的研究较少。如蔡凌月^[18]初步研究了喂食二氧化钛和氧化石墨烯 2 种混合纳米材料对蚕丝纤维的影响, 喂食后的蚕丝纤维断裂强度显著增强, 纤维表面的杂质比空白蚕丝纤维有所减少。

2 基于后整理法的石墨烯/蚕丝复合材料

通过浸渍、喷涂、旋涂、化学交联等方法, 将石墨烯材料附着在纺织纤维表面, 赋予纺织纤维/面料导电、抗菌、抗紫外线、阻燃等功能。本节按照蚕丝纤维获得的功能进行分类, 并详细介绍每种功能蚕丝纤维的制备方法。

2.1 导电石墨烯/蚕丝纤维

随着 iWatch、智能手环、虚拟现实头盔等电子设备的出现, 智能可穿戴器件逐渐成为流行趋势。但目前绝大多数智能可穿戴设备的便携性远不如“去佩戴化”的智能服装, 智能服装将成为未来可穿戴领域的主流产品。

导电纤维或织物是智能服装的基础和理想载体^[19-20],主要用于传输电子信号。蚕丝是一种电绝缘材料,无法作为导电材料。近年来,基于导电材料的导电蚕丝纤维成为研究的热点^[21],常用的导电材料有导电聚合物、金属纳米线、金属纳米颗粒等。在蚕丝表面原位聚合聚苯胺等导电聚合物可使蚕丝具有导电功能。但是导电聚合物在实际应用中电阻偏大,而且会影响蚕丝纤维原有的优异性能。石墨烯优异的物理化学性能使其成为制备导电蚕丝的理想材料^[22]。氧化石墨烯是石墨烯的衍生物,由于表面含有大量羟基、羧基和环氧基团,其水溶性较好,易于接触到蚕丝纤维的表面^[23]。因而使用氧化石墨烯整理蚕丝,然后再进行还原成为制备石墨烯导电蚕丝纤维最常用的方法^[24-25]。

Liang 等^[26-27]将石墨烯包裹在蚕丝表面制备了导电蚕丝纤维。首先将蚕丝置于碳酸钠溶液(0.05 mol/L)中进行脱胶,然后将脱胶后的蚕丝纤维浸渍在 1 g/L 氧化石墨烯溶液中进行染色,将氧化石墨烯吸附在蚕丝纤维表面,最后通过 10 g/L 抗坏血酸对氧化石墨烯进行还原,得到石墨烯包裹的柔性导电蚕丝纤维。在整个制备过程中,蚕丝颜色变化明显。脱胶后的蚕丝纤维呈现白色,经氧化石墨烯染色后,蚕丝纤维的颜色从白色转变为黄色,抗坏血酸还原后,颜色由黄色变成黑色,并可以清晰看出包裹在蚕丝纤维表面的褶皱石墨烯纳米片。该石墨烯包裹蚕丝纤维还具有良好的柔性,经过 1 000 次的弯曲实验后,电阻未发生明显变化,使其在穿戴电子器件、柔性导线和柔性电极领域具有良好的应用前景。

Lu 等^[28]使用石墨烯层层包裹-还原的方法制备了导电蚕丝纤维:首先将蚕丝浸泡在带有正电荷的牛血清白蛋白(BSA)溶液中进行改性,BSA 改性后的蚕丝纤维带有正电荷;然后将 BSA/蚕丝纤维浸入到氧化石墨烯溶液中,氧化石墨烯由于表面含有羧基、羟基等含氧基团,其表面电位呈现负值。通过正负电荷相互吸引,能够更有效地将氧化石墨烯附着到蚕丝纤维表面;最后使用水合肼将氧化石墨烯还原为石墨烯。重复上述氧化石墨烯浸涂-水合肼还原的过程,即可得到石墨烯导电蚕丝织物。

通过增加氧化石墨烯浸涂-水合肼还原的次数,可将更多的石墨烯固着在蚕丝纤维上^[29-30],蚕丝纤维表面的石墨烯可起到桥梁作用,将邻近的石墨烯进行桥接,填补了蚕丝纤维表面石墨烯之间的缝隙,从而大大提高电子在石墨烯导电蚕丝织物上的传输。Lu 等^[28]的实验结果表明:每次重复氧化石墨烯浸涂-水合肼还原过程都能够有效降低蚕丝织物

的电阻,氧化石墨烯浸涂-水合肼还原的最佳次数为 7 次,此时电阻值 1.5 kΩ/m²,能够满足可穿戴电子器件的要求。此外石墨烯未对蚕丝的二级结构产生影响。

Cao 等^[31]同样研究了浸渍-还原次数对真丝织物性能的影响。首先使用浸渍法将氧化石墨烯涂覆在蚕丝织物表面,然后使用连二亚硫酸钠还原得到石墨烯涂覆的真丝织物。9 次浸渍-还原处理后,真丝织物的电导率为 3.24 kΩ/cm。此外,石墨烯整理能显著改变真丝织物的亲水性,接触角从 65.54° 增加到 120° 以上。

2.2 抗菌石墨烯/蚕丝纤维

大自然中的微生物群落广泛存在,滋生在蚕丝纤维上的微生物不仅影响蚕丝的服用性能,而且还会损害用户健康。如何杀灭附着在蚕丝表面的微生物成为研究的热点。抗菌蚕丝织物能够满足人们对健康、舒适、绿色、环保的需求,受到广泛的重视,市场潜力巨大。2010 年 Hu 等^[32]提出石墨烯材料具有抗菌性能。将石墨烯材料整理到蚕丝纤维上即可制备抗菌蚕丝。相对于传统的纳米银、纳米金、纳米氧化锌、纳米二氧化钛等无机纳米抗菌剂,石墨烯材料细胞毒性小,更适宜与人体直接接触^[33]。

王曙东^[34]将浸润后的蚕丝面料浸渍在 4 种不同质量分数的氧化石墨烯(0.5、1.0、1.5、2 mg/mL)水溶液中一定时间,取出后烘干、清洗。研究了氧化石墨烯的质量分数和添加不同化学试剂对氧化石墨烯附着效果的影响。发现氧化石墨烯质量分数越高,整理到蚕丝纤维表面的氧化石墨烯越多。采用添加质量分数为 10% 的乙醇和乙酸的氧化石墨烯水溶液整理蚕丝纤维,可吸附更多的氧化石墨烯,说明乙醇和乙酸可促进氧化石墨烯在蚕丝表面的附着。氧化石墨烯在蚕丝表面均匀分布,且未对蚕丝的微观结构造成破坏。氧化石墨烯和蚕丝之间存在氢键结合。氧化石墨烯整理后的蚕丝面料抗菌线能显著提高。采用 2 g/L 氧化石墨烯整理后,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率为 86% 和 95%,具有良好的抗菌性能。

纳米银具有高效、广谱、安全性高、不易产生耐药性等优点,是纺织领域最常用的纳米抗菌材料之一^[35]。大量研究结果表明,纳米银改性后的纺织品具有优异的抑菌、防紫外线、防静电、防黄变、防电磁辐射等性能^[36-38]。但是纳米银整理仍然存在附着牢度低、耐洗性能差的缺点^[39-40]。此外,纳米银材料具有潜在的毒性,存在一定的安全隐患^[41]。

工业上常用的电缆材料通常由内层导线和外层绝缘保护层组成,受电缆结构的启发,Xu 等^[42]提出

了由分子定向自组装方法得到的同轴电缆结构的氧化石墨烯包裹的纳米银蚕丝纤维, 首先将蚕丝纤维浸渍在端氨基超支化聚酰胺-胺(HBPAA)修饰的纳米银溶液中^[43], 在 95 °C 反应 2 h, 清洗、干燥后浸渍在氧化石墨烯溶液中于 90 °C 反应 3 h, 然后用去离子水清洗、120 °C 干燥后, 即可得到氧化石墨烯包裹的纳米银蚕丝纤维, HBPAA 有效连接了纳米银层和氧化石墨烯层, 起到类似于双面胶带的作用。氧化石墨烯包覆提高了纳米银涂层的化学稳定性和生物安全性。此外, 氧化石墨烯还能够发挥抗菌协同作用, 进一步提高了蚕丝纤维的抗菌效果。

2.3 防紫外线蚕丝纤维

人体长时间照射紫外线, 易导致皮肤产生强烈的光损伤, 出现红肿、炎症、红斑、水泡、皮肤老化、白内障、皮肤癌等症状。而蚕丝纤维对太阳光非常敏感, 受到紫外线的照射后, 会发生光氧化作用, 导致老化现象产生, 因而对真丝进行抗紫外线整理, 对保护人体健康和蚕丝纤维都具有重要的作用^[44]。

可用紫外线防护系数(UF 值)来评价织物/面料的紫外线防护能力^[45]。王曙东^[34]使用浸渍法将氧化石墨烯整理到蚕丝纤维的表面, 整理后的蚕丝纤维抗紫外线性能显著提高。采用 2 g/L 氧化石墨烯整理后的蚕丝织物 UF 值高达 230, 具有优异的抗紫外线性能。不同于王曙东使用氧化石墨烯进行抗紫外线整理, Cao 等^[31]首先使用浸渍法将 2 g/L 氧化石墨烯涂覆在蚕丝织物表面, 然后使用连二亚硫酸钠还原得到石墨烯涂覆的真丝织物。石墨烯整理后真丝织物的 UF 值从 10.4 增加到 24.45, 紫外线防护能力较好, 并且经过 10 次洗涤后, UF 值变化不大。但是其 UF 值(24.45)远远小于氧化石墨烯整理后的真丝织物(UF 值 230)。

2.4 阻燃蚕丝纤维

随着生活水平的日益提高, 鉴于火灾引发的事故频繁发生, 人们对阻燃纺织品的要求越来越高。蚕丝作为一种高档纺织材料, 主要用于对阻燃有较高要求的睡衣、领带、室内装饰等产品。蚕丝极限氧指数为 23%, 属于可燃性纤维, 不能通过垂直燃烧测试, 因此, 对蚕丝进行阻燃整理, 提高蚕丝阻燃性能具有重要意义。

蚕丝作为天然纤维, 无法通过与阻燃剂共混纺丝制备阻燃纤维, 只能通过后整理来实现阻燃效果。为提高石墨烯整理到蚕丝纤维上的数量, Ji 等^[46]以天然鳞片石墨为原料, 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯。然后使用去离子水透析 3 d(透析袋截留分子量 8 000 ~ 14 000 Da), 制得氧化石墨烯水溶胶。然后使用涂布机在蚕丝织物的正反面涂覆氧

化石墨烯水溶胶(25 g/L), 随后使用 0.25 mol/L 的 L-抗坏血酸 90 °C 还原 1.5 h, 最终得到石墨烯涂覆的蚕丝织物。使用该方法可涂覆高达相当于 19.5% 蚕丝质量的石墨烯, 单侧涂覆的石墨烯厚度为 0.25 mm, 极限氧指数达(43.5 ± 2.0)%, 方块电阻为 0.13 kΩ/sq, 经过 10 次水洗后, 极限氧指数为(42.3 ± 2.0)%, 仅下降 2.76%, 说明石墨烯涂覆后的蚕丝织物具有优异的阻燃性能、导电性能和耐洗牢度。

此外, 石墨烯涂覆后的蚕丝织物不仅可以在正常的环境条件下作为导线使用, 而且在燃烧的条件下依然可以使用。该课题组将连接了 LED 的石墨烯包覆蚕丝织物(质量分数为 19.5% 石墨烯)放置在燃烧的酒精灯上, LED 发光可持续 60 s。

2.5 石墨烯/蚕丝电极材料

超级电容器是一种新型储能装置, 具有功率密度高、循环寿命长、充电时间短、安全系数高、使用温度范围宽等特点。但是超级电容器的能量密度仍然相对较低, 制约了其在实际中的应用, 因此, 进一步提高超级电容器的能量密度, 制备出具有高比表面积、高导电率和结构稳定性的电极材料成为关键。石墨烯具有比表面积大(理论值高达 2 630 m²/g)、导电性能好(电阻率低至 10⁻⁶ Ω/cm)、力学性能好等特点使其成为理想的电极材料^[47]。但是在制备石墨烯电极的过程中易发生堆叠, 导致石墨烯材料的比表面积和电导率下降, 因此, 将石墨烯与其他材料(导电聚合物、金属氧化物等)复合是一种有效的解决方案^[48-49]。

Liu 等^[50]首先将蚕丝浸渍在 1 g/L 的氧化石墨烯水溶液中 1 h, 取出后于 40 °C 干燥 12 h, 通过浸渍的方法在蚕丝表面附着氧化石墨烯, 然后在 600 °C 的 N₂ 气氛中热处理 2 h, 热处理后石墨烯片紧密包覆在碳纤维的表面, 形成多级孔道, 从而得到具有高比表面积(115 m²/g)、高氮含量、良好导电性的氮掺杂碳纤维。氮掺杂碳纤维作为电极材料展现出良好的比电容量(196 F/g)、倍率性能(92 F/g)和稳定性(1 万次循环后剩余 107%)。

3 结束语

石墨烯喂食法作为一种低成本高效的绿色改性方法, 具有巨大的研究价值。值得关注的是, 除石墨烯材料外, 还需要进一步研究喂食其他类型的纳米材料, 特别是无机纳米材料喂食对蚕丝纤维的影响。此外, 如何保证石墨烯等外源性材料对家蚕无害, 对丝产量不产生影响也是喂食法需要解决的难点所

在。对于后整理法制备的石墨烯/蚕丝复合材料,其关键在于将石墨烯材料与蚕丝纤维有效结合,并且经过多次使用和洗涤后,在蚕丝纤维上的石墨烯纳米材料不会大量脱落。石墨烯和蚕丝纤维之间主要通过范德华力和氢键结合,其结合牢度有待提高。引入化学交联剂虽然可提高二者之间的结合力,但是化学交联剂的使用会对蚕丝纤维本身拥有的优良性能产生不良影响。总之,石墨烯/蚕丝复合材料领域空间广大,值得深入研究。 **FZXB**

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] 赵兵, 祁宁, 祁汝峰, 等. 我国石墨烯领域专利分析 [J]. *现代化工*, 2017, 37(8): 11-14.
ZHAO Bing, QI Ning, QI Rufeng, et al. Analysis on patents in China's graphene sector [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(8): 11-14.
- [3] CHENG C, LI S, THOMAS A, et al. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 1826-1914.
- [4] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(9): 5464-5519.
- [5] 肖长发, 陈凯凯. 石墨烯系吸附与分离功能材料研究进展 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(10): 162-169.
XIAO Changfa, CHEN Kaikai. Research progress of graphene-plus adsorption and separation functional materials [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(10): 162-169.
- [6] 赵兵, 祁宁, 张克勤. 蚕丝作为光电材料应用进展 [J]. *印染助剂*, 2017, 34(4): 1-5.
ZHAO Bing, QI Ning, ZHANG Keqin. Application progress of silk used in photoelectric materials [J]. *Textile Auxiliaries*, 2017, 34(4): 1-5.
- [7] STOPPA M, CHIOLERIO A. Wearable electronics and smart textiles: a critical review [J]. *Sensors*, 2014, 14(7): 11957-11992.
- [8] CAI G, YANG M, XU Z, et al. Flexible and wearable strain sensing fabrics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 396-403.
- [9] 刘慧, 徐英莲. 纳米 ZnO 整理对蚕丝织物抗紫外线性能的影响 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(7): 104-108.
LIU Hui, XU Yinglian. Influence of nano-ZnO finishing on anti-UV properties of silk fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(7): 104-108.
- [10] MOLINA J. Graphene-based fabrics and their applications: a review [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(72): 68261-68291.
- [11] 丁晨, 赵兵, 祁宁. 基于银纳米线导电网络的电子纺织品 [J]. *化学进展*, 2017, 29(8): 892-901.
DING Chen, ZHAO Bing, QI Ning. Electronic textiles based on silver nanowire conductive network [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(8): 892-901.
- [12] BERENDJCHI A, KHAJAVI R, YOUSEFI A A, et al. Surface characteristics of coated polyester fabric with reduced graphene oxide and polypyrrole [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 36-42.
- [13] MOLINA J, FERNANDEZ J, DELRIO A I, et al. Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 46-54.
- [14] CAI L, SHAO H, HU X, et al. Reinforced and ultraviolet resistant silks from silkworms fed with titanium dioxide nanoparticles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(10): 2551-2557.
- [15] CHENG L, HUANG H, CHEN S, et al. Characterization of silkworm larvae growth and properties of silk fibres after direct feeding of copper or silver nanoparticles [J]. *Materials & Design*, 2017, 129: 125-134.
- [16] WU G, SONG P, ZHANG D, et al. Robust composite silk fibers pulled out of silkworms directly fed with nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104(ptA): 533-538.
- [17] WANG Q, WANG C, ZHANG M, et al. Feeding single-walled carbon nanotubes or graphene to silkworms for reinforced silk fibers [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6695-6700.
- [18] 蔡凌月. 基于纳米粒子添食育蚕法改性家蚕丝 [D]. 上海: 东华大学, 2016: 40, 46.
CAI Lingyue. Functional silks from silkworms fed with nanoparticles-containing diet [D]. Shanghai: Donghua University, 2016: 40, 46.
- [19] CATALDI P, CESERACCIU L, ATHANASSIOU A, et al. Healable cotton-graphene nanocomposite conductor for wearable electronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 13825-13830.
- [20] HANSORA D P, SHIMPI N G, MISHRA S. Performance of hybrid nanostructured conductive cotton materials as wearable devices: an overview of materials, fabrication, properties and applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 107716-107770.
- [21] 王蜀, 刘祖兰, 蒋瑜春, 等. 碳纳米管导电蚕丝的制备及其性能 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(10): 12-18.
WANG Shu, LIU Zulan, JIANG Yuchun, et al. Preparation and properties of carbon nanotube conductive silk [J]. *Journal of Textile Research*, 2014, 35(10): 12-18.

- [22] 夏凯伦, 蹇木强, 张莹莹. 纳米碳材料在可穿戴柔性导电材料中的应用研究进展 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(10): 2427–2446.
XIA Kailun, JIAN Muqiang, ZHANG Yingying. Advances in wearable and flexible conductors based on nanocarbon materials [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(10): 2427–2446.
- [23] MOLINA J, FERNANDEZ J, INES J C, et al. Electrochemical characterization of reduced graphene oxide-coated polyester fabrics [J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 44–52.
- [24] CAI G, XU Z, YANG M, et al. Functionalization of cotton fabrics through thermal reduction of graphene oxide [J]. Applied Surface Science, 2017, 393: 441–448.
- [25] REN J, WANG C, ZHANG X, et al. Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide [J]. Carbon, 2017, 111: 622–630.
- [26] LIANG B, FANG L, HU Y, et al. Fabrication and application of flexible graphene silk composite film electrodes decorated with spiky Pt nanospheres [J]. Nanoscale, 2014, 6(8): 4264–4274.
- [27] 梁波. 电化学石墨烯微纳葡萄糖生物传感器的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 72.
LIANG Bo. Study of electrochemical graphene micro-nano glucose biosensors [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 72.
- [28] LU Z, MAO C, ZHANG H. Highly conductive graphene-coated silk fabricated via a repeated coating-reduction approach [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3: 4265–4268.
- [29] CHATTERJEE A, KUMAR M N, MAITY S. Influence of graphene oxide concentration and dipping cycles on electrical conductivity of coated cotton textiles [J]. Journal of the Textile Institute, 2017, 108(11): 1910–1916.
- [30] SHATERI-KHALILABAD M, YAZDANSHENAS M E. Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1): 190–195.
- [31] CAO J, WANG C. Multifunctional surface modification of silk fabric via graphene oxide repeatedly coating and chemical reduction method [J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 380–388.
- [32] HU W, PENG C, LUO W, et al. Graphene-based antibacterial paper [J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4317–4323.
- [33] 田甜, 吕敏, 田旻, 等. 石墨烯的生物安全性研究进展 [J]. 科学通报, 2014, 59(20): 1927–1936.
TIAN Tian, LV Min, TIAN Yang, et al. Progress in biological safety of graphene [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(20): 1927–1936.
- [34] 王曙东. 蚕丝氧化石墨烯复合功能材料的制备及性能研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2016: 47.
WANG Shudong. Preparation and properties of the silk/graphene oxide blended functional materials [D]. Suzhou: Soochow University, 2016: 47.
- [35] YUE X, LIN H, YAN T, et al. synthesis of silver nanoparticles with sericin and functional finishing to cotton fabrics [J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(4): 716–722.
- [36] SHAHID M, CHENG X, TANG R, et al. Silk functionalization by caffeic acid assisted in-situ generation of silver nanoparticles [J]. Dyes and Pigments, 2017, 137: 277–283.
- [37] 张德锁, 陈岭, 赵敏. 改性活性棉织物的纳米银原位组装抗菌整理 [J]. 纺织学报, 2017, 38(6): 169–174.
ZHANG Desuo, CHEN Ling, ZHAO Min. In-situ assembling of silver nanoparticles on modified active cotton fabric for antibacterial finishing [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(6): 169–174.
- [38] WU M, MA B, PAN T, et al. Silver-nanoparticle-colored cotton fabrics with tunable colors and durable antibacterial and self-healing superhydrophobic properties [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(4): 569–576.
- [39] ZHANG Y, XU Q, FU F, et al. Durable antimicrobial cotton textiles modified with inorganic nanoparticles [J]. Cellulose, 2016, 23(5): 2791–2808.
- [40] XU Q, XIE L, DIAO H, et al. Antibacterial cotton fabric with enhanced durability prepared using silver nanoparticles and carboxymethyl chitosan [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 177: 187–193.
- [41] 施畅, 徐丽明, 邵安良. 纳米银的毒理学研究现状 [J]. 药物分析杂志, 2013(12): 2025–2033.
SHI Chang, XU Liming, SHAO Anliang. A brief review on toxicity of silver nanoparticles [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2013(12): 2025–2033.
- [42] XU S, SONG J, ZHU C, et al. Graphene oxide-encapsulated Ag nanoparticle-coated silk fibers with hierarchical coaxial cable structure fabricated by the molecule-directed self-assembly [J]. Materials Letters, 2017, 188: 215–219.
- [43] XU S, CHEN S, ZHANG F, et al. Preparation and controlled coating of hydroxyl-modified silver nanoparticles on silk fibers through intermolecular interaction-induced self-assembly [J]. Materials & Design, 2016, 95: 107–118.
- [44] 王炳硕, 林红, 陈宇岳. 改性纳米氧化锌对真丝织物抗紫外整理研究 [J]. 丝绸, 2017, 54(7): 18–23.
WANG Bingshuo, LIN Hong, CHEN Yuyue. Research on anti-ultraviolet finishing of silk fabrics treated with modified zinc oxide nanoparticles [J]. Journal of Silk, 2017, 54(7): 18–23.

- [45] 刘勇, 马威, 唐炳涛, 等. 棉织物抗紫外线整理研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 549–558.
LIU Yong, MA Wei, TANG Bingtao, et al. Developments of anti-UV finishing for cotton fabric [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(3): 549–558.
- [46] JI Y, LI Y, CHEN G, et al. Fire-resistant and highly electrically conductive silk fabrics fabricated with reduced graphene oxide via dry-coating [J]. Materials & Design, 2017, 133: 528–535.
- [47] 刘明贤, 缪灵, 陆文静, 等. 多孔碳材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用[J]. 科学通报, 2017, 62(6): 590–605.
LIU Mingxian, MIAO Ling, LU Wenjing, et al. Porous carbon materials: design, synthesis and porous application in energy storage and conversion devices [J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(6): 590–605.
- [48] 杨德志, 沈佳妮, 杨晓伟, 等. 石墨烯基超级电容器研究进展[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(1): 1–8.
YANG Dezhi, SHEN Jiani, YANG Xiaowei, et al. Progress in graphene based supercapacitors [J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(1): 1–8.
- [49] ZHANG X, LAI Y, GE M, et al. Fibrous and flexible supercapacitors comprising hierarchical nanostructures with carbon spheres and graphene oxide nanosheets [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(24): 12761–12768.
- [50] LIU R, PAN L, JIANG J, et al. Nitrogen-doped carbon microfiber with wrinkled surface for high performance supercapacitors [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21750.