复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

电化学储能及传感用细菌纤维素及其复合材料的研究进展

王静 李彩云 万怡灶

Research progress of bacterial cellulose and its composites for electrochemical energy storage and sensing

WANG Jing, LI Caiyun, WAN Yizao

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.006

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

细菌纤维素及其复合材料在环境领域应用的研究进展
Research progress on the application of bacterial cellulose and its composites in environmental field
复合材料学报. 2021, 38(8): 2418–2427 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210402.002

一种细菌纤维素/姜黄素复合材料的制备及表征
Preparation and characterization of bacterial cellulose/curcumin composites
复合材料学报. 2018, 35(7): 1897–1902 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170911.001

细菌纤维素-ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能
Preparation and properties of bacterial cellulose-ZnO/waterborne polyurethane composite films
复合材料学报. 2020, 37(12): 3026–3034 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200407.001

用于空气过滤的改性大豆蛋白-细菌纤维素复合材料的制备及性能
Preparation and properties of modified soy protein-bacterial cellulose composites for air filtration
复合材料学报. 2021, 38(3): 843–853 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.001

细菌纤维素@聚吡咯-单壁碳纳米管导电膜的制备与表征
Preparation and characterization of bacterial cellulose@polypyrrole-single wall carbon nanotube conductive films
复合材料学报. 2019, 36(3): 723–729 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.007

结构储电碳纤维复合材料研究进展
Recent progress in carbon fiber reinforced composites for electricity storage
复合材料学报. 2021, 38(1): 16–24 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.006

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 41 卷 第 6 期 6 月 2024 年
Vol. 41 No. 6 Jun 2024

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.006

电化学储能及传感用细菌纤维素及其复合材料的研究进展

分享本文

王静*[1,2]，李彩云[1,2]，万怡灶*[3]

（1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387；2. 天津工业大学 复合材料研究院 先进纺织复合材料教育部重点实验室，天津 300387；3. 华东交通大学 先进材料研究院，南昌 330013）

摘　要：细菌纤维素 (Bacterial cellulose，BC) 来源丰富，是一种绿色环保的可再生材料。BC 具有优异的物理化学特性，是具有多样性应用潜力的生物聚合物材料，随着能源和生态环境的持续恶化，对于开发先进储能技术亟待实现，BC 在电化学储能、传感及能源转换领域展现出广阔的应用前景，受到诸多关注。本文对 BC 做了简要介绍，以 BC 及其复合材料在电化学储能及传感领域的种类、不同处理及改性手段对 BC 结构与性能的影响为线索，系统地对 BC 在电化学储能及传感领域的应用进展进行了概述，对其在新型电子器件及能源转换领域的发展也有所涉及，最后对 BC 在电化学储能及传感材料的研究进展及发展方向进行了总结和展望。

关键词：细菌纤维素；复合材料；储能；传感；研究进展

中图分类号: TQ352.4；TB332　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1000-3851(2024)06-2745-16

Research progress of bacterial cellulose and its composites for electrochemical energy storage and sensing

WANG Jing*[1,2], LI Caiyun[1,2], WAN Yizao*[3]

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials, Institute of Composite Materials, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. Institute of Advanced Materials, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Bacterial cellulose (BC) is a green and renewable material with abundant sources. BC has outstanding physical and chemical properties and is considered to be a biopolymer material with diverse application potential. With the continuous deterioration of energy and ecological environment, it is urgent to develop advanced energy storage technology. BC shows broad application prospects in the fields of electrochemical energy storage, sensing and energy conversion, and has gained a lot of attention. In this review, BC is briefly introduced. Based on the types of BC and its composites in the field of electrochemical energy storage and sensing, as well as the effects of different treatments and modification methods on the structure and properties of BC, the application progress of BC in the field of electrochemical energy storage and sensing is systematically summarized. In addition, in terms of the composite matrix and reinforcement concept, the construction process of BC and its composites was systematically introduced. The application status of BC in the field of electrochemical energy storage and sensing is mainly reviewed, and the strengths and weaknesses of its application are analyzed and summarized. Meantime, the different applications of BC in new electronic devices and energy conversion are also involved. Finally, the existing challenges and prospects of BC in electrochemical energy storage and sensing are summarized.

Keywords: bacterial cellulose; composite; energy storage; sensing; application progress

收稿日期：2023-10-26; **修回日期**：2023-12-17；**录用日期**：2023-12-23；**网络首发时间**：2024-01-04 17:34:28
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.006
通信作者：王静，博士，副研究员，博士生导师，研究方向为先进纺织复合材料、生物材料　E-mail: jingwang@tiangong.edu.cn；
万怡灶，博士，教授，博士生导师，研究方向为生物医用材料　E-mail: yzwan@ecjtu.edu.cn
引用格式：王静，李彩云，万怡灶. 电化学储能及传感用细菌纤维素及其复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(6): 2745-2760.
WANG Jing, LI Caiyun, WAN Yizao. Research progress of bacterial cellulose and its composites for electrochemical energy storage and sensing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(6): 2745-2760(in Chinese).

纤维素是地球上最广泛存在的绿色材料之一，其中细菌纤维素 (Bacterial cellulose，BC) 作为细菌分泌发酵的产物，一经发现便引起了各界的广泛关注。研究人员对 BC 采取了不同的处理技术使其活跃于诸多领域，例如美妆日化、生物医药及食品包装领域等。现阶段，随着全球对清洁可再生能源的不断追求，结构性能优异及生产来源绿色丰富的 BC 恰能满足可再生和可持续发展生物聚合物的需求，同时纤维素和纤维素基材料具有独特的机械物理和化学性能[1]。诸多优势使 BC 在储能及传感等电化学领域崭露头角。

BC 具有类似于植物纤维素的天然纳米结构[2]，因而拥有与植物纤维素相似的特性，例如：无毒性、可生物降解性、三维纳米网络结构等。然而，BC 的纯度却远远高于植物纤维素，同时具有比植物纤维素更高的结晶度 (70%~80%) 和聚合度 (高达 8 000)。纳米级纤维直径 (~20~100 nm) 使 BC 具有较大的纵横比，从而具有高孔隙率和三维网络结构。同时，高取向度和排列良好的纳米纤维结构使 BC 具有较高的拉伸强度和杨氏模量[3]。此外，BC 还拥有许多独特的性能：亲水性、低密度、优异的生物相容性及合成后的可塑性。这些结构特点和优异物理性能为 BC 在功能材料的制造 (例如穿戴式传感器、电极材料等) 提供了更强的柔韧性和良好的机械耐久性[1-5]。

近几年，高效储能、结构轻量化的生物电化学技术及柔性电子器件的研究越来越多[6]，Maureira 等[7] 概述了生物电化学系统 (Bioelectrochemical systems，BESs) 在工业废物增值中的应用，讨论了与 BESs 可扩展性相关的主要问题，例如电极构造、氧化还原介质的添加和电池的设计参数等，以确定 BESs 当前的局限性和未来前景。在过去 20 年里，纳米结构已经成功地应用于电化学储能及传感领域，这是由于其独特的化学、机械和电器特性决定的。然而这些特性是通过限制尺寸、结合体积及表面特性的贡献而赋予的[8]。BC 作为天然的生物纳米纤维素，拥有许多具有吸引力的特性可应用于电化学储能及传感领域。

值得注意的是，BC 常常以基体或增强体的角色存在于众多复合材料的构建过程中[9]，为了进一步探讨 BC 及其复合材料在电化学储能及传感领域的研究，本文对 BC 作了简要介绍，以 BC 及其复合材料在电化学储能及传感领域的种类、不同处理及改性手段对 BC 结构与性能的影响为线索，系统地对 BC 在电化学储能及生物传感领域的应用进展进行了概述，对其在新型电子器件及能源转换领域的发展也有所涉及，最后对 BC 在电化学储能及传感材料的研究进展及发展方向进行了总结和展望。

1 BC

BC 最初由英国科学家发现报道，后续研究发现其可由醋酸菌属、根瘤菌属、八叠球菌属等多种不同的细菌分泌而成[5, 10-11]。BC 是由好氧菌自下而上所合成的一种胞外多糖膜[12]，其聚合合成离不开碳源，主要涉及聚合、转运及葡聚糖链的组装或聚集/结晶 3 个步骤[13]。在 BC 的合成过程中，除了常见的几种培养基，现阶段研究人员基于可持续绿色发展的需求，尝试采用了来源绿色丰富的替代培养基，即改变碳源，例如玉米培养基[14]、桑叶培养基[15] 等。该种方法在电化学领域也有所发展，Hamsan 等[16] 将细菌和酵母共生 (Symbiotic culture of bacteria and yeast，SCOBY) 的 BC 基聚合物优化为电极和电解质，用以制造柔性和独立的超级电容器。

BC 的培养方式主要有两种，分别是静态培养法和动态培养法。在静态培养过程中，营养液表面会堆积一层纤维素凝胶膜，经纯化后用于后续研究。成本高和产量低是静态培养存在的两个主要问题。对于动态培养，该方法支持星状、球形或不规则块状的 BC 宏观形态的产生。不同于静态培养，动态培养提高了培养基的供氧速率，更适合于经济规模的生产。培养条件的变化不仅影响纤维素的宏观结构，同时也会影响其分子间和分子内结构，有利于后续的改性和应用。其培养方法的选择，可由 BC 的实际用途决定[5, 10, 17]。此外，BC 的生产具有遗传可编程性，编程过程的可操纵性使一些 BC 功能材料的开发过程展现出可控性[13, 18-19]。

随着细菌纤维素发展研究的深入，目前其基础产品及纤维素膜可在市场上便捷购买，在食品等领域应用广泛。尽管如此，BC 的生产培养方式仍可为其结构设计及调控提供思路。

2 电化学储能及传感用 BC 及其复合材料

电化学科学主要研究电和化学反应之间的相

互关系，侧重于两类导体的界面性质及界面变化，在机械、医学、材料、能源存储与转化、环境等领域都有着广泛的应用[20]。BC 作为生物高分子聚合物，基于 BC 及其复合材料制备而成的电化学器件，隶属于生物电化学领域。随着绿色环保主题的持续深入发展，BC 吸引人的特性及优异表现使开发电化学储能及传感用 BC 及其复合材料成为生物电化学领域瞩目的科研课题之一。董丽攀等[21]以 BC、吡咯 (Pyrrole，Py) 和单壁碳纳米管 (Single wall carbon nanotubes，SWCNTs) 为原料，制备了一种新型的导电膜，有望应用于超级电容器、电池及传感器领域。

BC 的处理及改性方法很多，图 1 总结展示了 BC 主要的处理方法及可改性的手段。BC 的处理及改性是对其微观结构进行设计的主要手段。BC 不同处理及改性手段的选择及与之进行复合的材料的选择存在着性能、结构及属性上的差别，这主要依据最终应用进行不同的设计。因此，合理的依据实验方案选择适宜的方法对 BC 进行处理及改性，会为后续的工作带来诸多便利。这里基于 BC 的生物特性及控制配置/结构设计的方法，依据 BC 在电化学储能及传感领域各异的应用表现，对其作为基体或增强体时，不同处理及改性手段下合成的复合材料结构及性能的影响进行了总结，并重点关注了电化学方面的表现。此外，BC 及其复合材料在新型电子器件的设计及能源转换领域的应用也有所涉及。

2.1　电化学储能装置

近年来，电化学储能装置不断追求更高的能量密度、更快的动力学、更长的循环寿命、更高的安全性和更低的成本，并致力于推动此目标的长足发展[3, 8]。

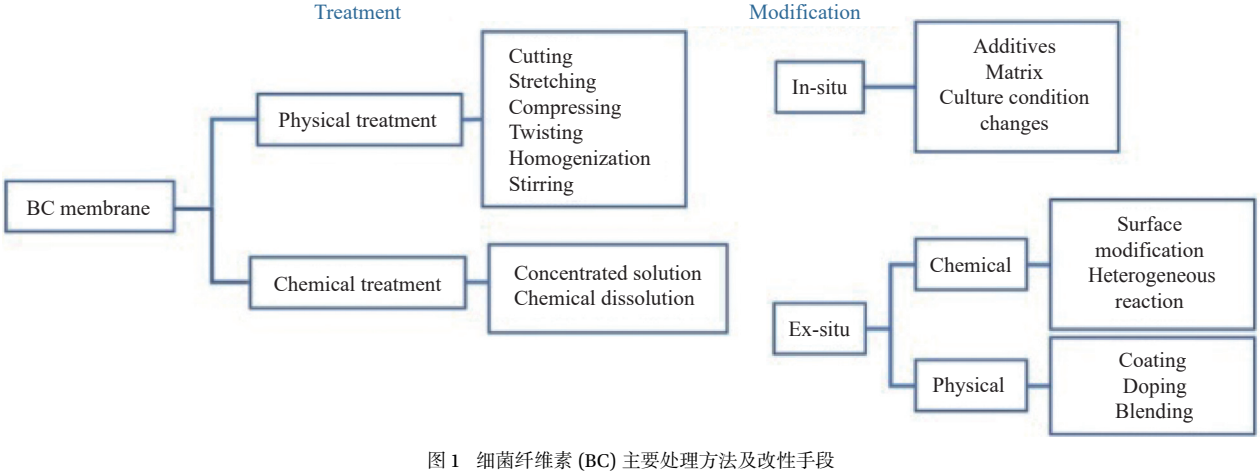


图 1　细菌纤维素 (BC) 主要处理方法及改性手段

Fig. 1　Main processing methods and modification methods of bacterial cellulose (BC)

BC 具有独特的纳米网络结构，易于设计及调控，而材料结构的变化与其性能表现存在相互关联。此外，BC 纳米复合材料作为一种具有广泛应用前景的高附加值材料，从聚合物到金属、碳基材料和陶瓷均可与其复合，获得的 BC 纳米复合材料在电化学储能及传感领域显示了额外的功能。这里通过电池及超级电容器两种典型的储能设备对 BC 及其复合材料实现结构-功能的设计流程及产生的影响进行详细的介绍，图 2 展示了 BC 在电化学储能及传感领域的主要应用。

2.1.1　电池

电池的组成成分主要有电极 (正极、负极)、隔膜及电解质 (电解液)[22]。现有研究报道发现，

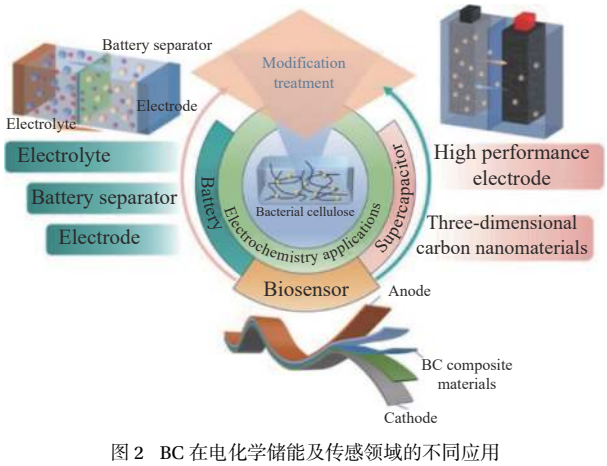


图 2　BC 在电化学储能及传感领域的不同应用

Fig. 2　Different applications of BC in the field of electrochemical energy storage and sensing

BC 已参与了电池各组成成分的构建，同时 BC 还是一种很有前途的隔膜材料和电解液的绿色来源[23]，例如：Bharti 等[24]使用自支撑的碳化 BC (Carbonized BC，CBC) 作为钾硫电池的独立阴极主体及阳极的保护夹层；最近的一项研究[25]分析了基于生物反应器发酵生产的 BC 水凝胶膜 (BC hydrogel，BCH) 作为质子交换膜的可能性，认为 BCH 一旦被功能化，就可成为微生物燃料电池质子交换膜的良好替代品。

BC 是现阶段电池电极材料的候选者之一。相互连接的 BC 纳米纤维之间的强分子间作用力确保了具有强层间键合的独立多层和多材料电极的形成。然而，在电极中直接利用 BC 受限于其固有的绝缘性和电化学惰性，理论上会导致器件的内部电阻增加和比电容降低[26]。因而研究人员采取了不同的方法对 BC 进行设计，以构建 BC 复合电极。其中对纤维素材料涂覆是较常用的方法，主要为真空抽滤法、浸渍法及原位合成法几种[27]。

Dursun 等[28]报道了一种可用作钠离子电池的高容量阳极材料。该电极通过热解 BC (Pyrolyzed BC，PBC) 这一简单、低成本和环境友好的合成方法获得。其中，氧化锡 (Stannic oxide，SnO_2) 纳米颗粒与菌株共培养，得到包覆 SnO_2 纳米颗粒的 BC 复合材料 (SnO_2@PBC)，在 500℃ 下热解后，得到 SnO_2@PBC 复合材料。Mashkour 等[27]通过真空抽滤法将碳纳米管 (Carbon nanotube，CNT) 涂覆在 BC 上形成导电电极 (BC-CNT)，然后通过快速简便的脉冲恒电流技术在电极上合成了聚苯胺 (Polyaniline，PANI)，获得 BC-CNT/PANI 电极。同时首次将此电极作为生物阳极应用于超电容微生物燃料电池中。结果显示，在生物膜形成后，BC-CNT/PANI 的电容是 BC-CNT 的 2 倍。Wang 等[29]则采用化学沉积法在 BC 表面生长镍磷 (Ni-P) 合金，获得了稳定的无粘结剂电极。该电极电导率的获得没有经历任何碳化过程，同时保持了纤维素优异的机械性能。BC 纤维较细，有利于生长细小均匀分布的 Ni-P 颗粒。此外，Wang 等[30]通过浸渍法制备了 BC 衍生的多孔氮掺杂碳纳米片 (N-doped carbon nanosheet，NCS)/MnO_2。BC 被浸渍于尿素溶液中以获得氮源，然后将其碳化得到具有纳米片形貌的多孔 NCS。MnO_2 的沉积是通过 NCS 和 $NaMnO_4$ 之间的反应实现的。其中，BC 在热解过程中所吸附的尿素分解后可以为 NCS 创造高孔隙率。

电池隔膜作为电池中至关重要的部件之一，虽不直接参与电化学反应，但会影响电极之间的离子传输及电极与电解液之间的均匀性。目前常用的电池隔膜 (如聚乙烯 (Polyethylene，PE) 和聚丙烯 (Polypropylene，PP)) 与锂负极的相容性差，对离子的传输选择性低，因而研究人员将目光转向了 BC 的开发[31-32]。

纤维素基隔膜的显著优势包括良好的热稳定性，可提高安全性能的高机械强度及分子链中存在的羟基能够调节电池中的离子传输过程[33]。BC 具有较高的机械强度和灵活性，可直接用作电池的隔膜。Jiang 等[34]制备了用于锂离子电池的 BC 纳米纤维隔膜。BC 膜在高达 180℃ 的温度范围内表现出优异的尺寸稳定性。此外，BC 隔膜表现出优于 Celgard®聚烯烃隔膜的循环性能、电解液亲和性和倍率性能。这些优点使 BC 膜有望作为高安全性和高性能的锂离子电池隔膜应用。

纤维素基隔膜的形貌和结构对电池性能也很重要。BC 独特的三维交织网络结构可以为离子的传输提供更多的通道，因而调控 BC 的孔隙率是提高离子传输效率进而强化电池电化学性能有效途径。物理掺杂是常用的方法之一，在 BC 中掺杂其他材料，降低 BC 之间的交错程度，可以有效提高 BC 隔膜的孔隙率[35]。Yang 等[36]将芳纶纳米纤维 (Aramid nanofibers，ANFs) 作为纳米填料加入 BC 基质中，通过简单的造纸法，制备了 ANFs/BC 复合膜。ANFs 作为新的纳米级构建单元，由于其高界面键合，纤维尺寸匹配和 ANFs 中的极性芳纶基团，BC 膜的机械性能和离子电导率均得到了提高。

值得注意的是，BC 的原位改性提供了新思路，此种方法通过改变培养基或者调控培养条件可以对 BC 的结构进行定制构建 (例如改变孔径大小和孔隙率等)。同时，引入的添加材料参与 BC 的生物合成过程，进而成为纤维素网络的一部分，这使 BC 具有各异的物理、化学、机械或形态特征[2, 5, 17, 37]。Zhang 等[31]比较了 BC 隔膜与 PP 隔膜的电化学性能，其中 BC 隔膜是在微生物发酵阶段控制其厚度，随后进行冷冻干燥处理。与 PP 隔膜相比，BC 隔膜展现出更高的孔隙率和更多的内部孔隙，这使 BC 隔膜能够存储更多的电解质。另外，纤维素的结构中含有大量的羟基和其他极

性官能团，增强了 BC 隔膜与电解质之间的相互作用，界面相容性的提高促进了锂离子的传输。

此外，BC 分子链表面丰富的羟基及醚键使其可以与多种活性材料反应并形成氢键从而易于表面修饰及调控。Cheng 等[35] 将壳聚糖 (Chitosan，CS) 接枝到 BC (产物命名为 OBCS) 上，制备了具有优良孔结构和可调孔径的高性能 OBCS 隔膜。在 BC 表面接枝 CS 提高了 OBCS 的间距和分散均匀性，从而改善了 OBCS 隔膜的孔结构和孔隙率。结果表明，OBCS 隔膜具有优异的理化性能，拥有比 PP 隔膜更高的电化学性能。BC 隔膜的这些独特特性使其具有优异的电池性能，为功能性纤维素基隔膜在高级二次电池中的使用和设计提供了有用的理论依据。

电池电解质通常是一种盐溶液，在正极和负极之间提供离子传输机制。传统电化学装置中的液体电解质具有高导电性，但随之而来的是泄露和腐蚀的高风险，因而研究人员将目光投入到来源绿色丰富的生物聚合物[22]。Yue 等[38] 对 BC 进行磺化改性得到磺化纤维素 (Sulfonated BC，SBC)，然后通过 PANI 在 SBC 上的氧化聚合，原位合成了一种新型 SBC/PANI 复合凝胶聚合物电解质 (Gel polymer electrolyte，GPE)。Yuan 等[39] 从天然 BC 水凝胶中通过溶剂交换和直接干燥的方法，获得可扩展的 BC 骨架。进一步地，通过原位聚合法成功制备了 BC 骨架支撑的 BC-复合聚合物电解质 (Composite polymer electrolyte，CPE)。在该 CPE 中，丁二腈 (Succinonitrile，SN) 被用于提高离子电导率。

BC 的物理处理方法 (例如剪碎、研磨、搅拌、冷冻干燥等) 常用于 BC 电池电解质的制备。经过物理处理，BC 的宏观尺寸变小，但其性能特征并未发生改变，仅为后续的相关处理及改性提供了更多的接触面。这主要是由于 BC 较大的比表面积能够为离子液体电解质 (Ionic liquid electrolytes，ILEs) 及离子传输通道提供丰富的附着位点。

Yan 等[40] 通过球磨法成功设计了一种基于 BC 的新型准固体电解质。BC 分子链中的羟基与离子液体电解质中的阴离子相互作用，形成氢键，从而促进了分子间的相互作用及盐的离解。所制备的准固态电解质具有较高的热稳定性 (热分解温度大于 300°C)、较宽的电化学稳定窗口、较高的电导率和良好的界面相容性。

冷冻干燥技术可减少纤维素链间由氢键起决定性作用的角化现象。相关团队通过快速冷冻干燥方法制备了一种基于高强度内交联 BC 网络的新型 GPE[41]。BC 链上的羟基、醚基团 (Ether groups，EO) 和糖苷键捕获有机溶剂并提供锂离子通道，在室温下能产生优异的离子电导率 (4.04×10^{-3} S·cm^{-1})。BC 内部交联网络结构使 BC-GPE 具有突出的机械强度和热稳定性，极大地抑制了锂枝晶的垂直生长。相较于使用液态电解质的电池，使用 BC-GPE 的电池表现出更好的循环性能、倍率性能和耐热性能，表明了将低成本 BC 应用于高性能储能设备的潜力。

BC 也被用作其他基体聚合物电解质的增强体。例如：Li 等[42] 通过使用负载 PANI 的石墨烯 (Graphene，GE) 包覆的聚酯纤维作为柔性电极及 BC 纳米纤维增强的聚丙烯酰胺作为水凝胶电解质设计了高性能的全固态柔性超级电容器 (All-solid-state supercapacitors，ASC)。BC 的羟基和 PANI 的氨基之间的物理相互作用有助于三维水凝胶电解质的形成，PANI 水凝胶作为典型的高性能柔性储能的超级电容器凝胶电解质，力学性能一直较低，BC 纳米网络的机械鲁棒性使 BC/PANI 具有较高的机械强度而不影响其柔韧性，同时稳定了离子传输通道，此外，BC 的亲水性骨架可以提高水凝胶的保水能力。该 ASC 将具有任意形变能力的纺织电极与具有高离子电导率、高拉伸强度和超弹性的 BC 增强水凝胶相结合，使电极与电解质之间具有高稳定性/兼容性，并与柔性电子兼容。因此，该 ASC 具有高达 564 mF·cm^{-2} 的面积比电容、优异的倍率性能及良好的能量/功率密度。其优异的机械性能，在反复弯曲后没有明显的电容退化，证实了该 ASC 在机械变形下的功能性。

此外，热碱法处理有助于 BC 参与电解质的构建过程。微生物合成的纤维素属于纤维素 I 型结构，处于浓碱液加热条件下会转变成热力学稳定的纤维素 II 型结构，其间 BC 的理化性能不会发生很大程度的改变[43]。而良好的热稳定性及结构稳定性结合 BC 独特的三维多孔结构利于离子传输的同时在各种电解液中具有宽电位窗口的良好润湿性[33]。

BC 是易于降解的生物质材料，这使基于 BC 制备的电池电解质具备了环境友好和可持续的特点，进一步拓宽了电池电解质的范围，为探索安

全环保材料提供了新的途径。尽管如此，生物聚合物的本征离子电导率低仍是开发新型电化学能源器件的一个限制因素[22]，需要进一步探索。

2.1.2 超级电容器

电容器能够瞬间传送更高的能量，拥有比传统介质更高的能量密度。当电容器的能量密度得到大幅度提高，能够得到超级电容器，即电化学电容器。电化学电容器被认为是未来能源储存领域有潜力的候选人，可在极短的时间内瞬间传输比传统电容器更大的功率，可应用于大型工业设备和电力负载均衡系统[8, 44-45]。

超级电容器由两个电极组成，半透膜充当隔膜与电接触起到隔离效果。超级电容器通过电化学过程使用高密度离子存储电能，从而弥合了传统电容器和可充电电池之间的差距[44]。此外由于其高充放电效率、能量转换效率及较长的循环寿命，而被认为是兼顾传统电容器及锂离子电池优势的新型电容器。超级电容器通常分为 3 种类型：电化学双层电容器、赝电容器及由双层电容器和赝电容器组合而成的混合型电容器[33]。涉及 BC 参与超级电容器的研究综述有很多，主要集中于 BC 的热解碳化处理及构建合成策略，例如：Lei 等[46] 总结了碳化 BC 在电化学储能领域的发展；Prilepskii 等[47] 对碳化 BC 复合材料存在的机械强度降低、孔隙度降低等提出了对应的解决方案，包括在生物合成阶段或在 BC 结构中添加具有所需性能的 (纳米) 材料来处理；Huang 等[48] 则是对碳化 BC 功能性材料研究进展进行了总结。少部分是基于 BC 在电容器及电池等储能领域的发展进行了对比，例如：夏文等[49] 综述了 BC 在超级电容器电极中的发展。这些合成的 BC 是优良的介电材料，碳化后的 BC 发生了不同程度上的石墨化，这些对于 BC 在电化学领域的发展显得尤为重要。值得注意的是，现阶段 BC 的热解碳化达到石墨化效果已经成为赋予 BC 导电性能常用的处理方式之一，且能保持其三维网络结构不崩塌，因此 BC 在三维碳纳米材料具有巨大的发展前景。

遗憾的是，大部分综述主要着墨于 BC 的热解碳化处理，对于 BC 参与的其他三维碳纳米材料的总结较少，同时考虑到 BC 用于制备超级电容器的工作研究较多，因而这里基于 BC 参与构建合成的高性能电极及三维碳纳米材料在电容器方面的应用进行了综述。

2.1.2.1 高性能电极

碳材料 (CNT、GE)[50]、金属氧化物 (MnO_2、NiO)[51] 和导电聚合物 (如 PANI、聚吡咯 (Polypyrrole，PPy) 和聚乙烯二氧噻吩 (Polyethylenedioxythiophene，PEDOT))[33] 是常见的 3 种超级电容器电极材料，其中不同形式碳材料是电容器中研究和应用最广泛的电极材料。

CNT 和 GE 等碳材料具有高比表面积、高电导率、高机械强度及低质量密度等优点[50]，且循环稳定性好，综合优势十分明显，被认为是最有吸引力的电活性材料。Wang 等[52] 将 CNT 包覆的 BC 纤维与不锈钢 (Stainless steel，SS) 纤维直接加捻，制备了微米级 CNT@BC 导电纱线，添加了羧甲基纤维素 (Carboxymethyl cellulose，CMC) 的 CNT 在 BC 上粘附良好，实现了均匀涂覆。然后将 PPy 电化学沉积在 CNT@BC 纱线上。使用 PPy@CNT@BC 纱线作为电极组装了全固态纱线超级电容器 (Yarn supercapacitors，YSC)，其表现出高的面电容和优异的循环稳定性，该纳米-微米分级结构有望在超级电容器应用中表现出高性能。Jiang 等[51] 基于 BC 可以作为活性二维材料渗入的理想层状基质这一理论，提出了在层状 BC 的生长过程中将氧化石墨烯 (Graphene oxide，GO) 片材掺入其中的原位生长新策略。在 BC 生长的过程中，GO 薄片可以在纳米纤维素网络中互锁，从而轻松实现 GO 薄片的化学还原，从而有效防止 GO 的重新堆放和有效面积损失，并且赋予其出色的能量存储性能及机械柔韧性，同时该方法可扩展到其他二维纳米材料。Nopparut 等[53] 制备了多层 BC (Multilayered BC，MBC)/还原氧化石墨烯 (Reduced graphene oxide，rGO) 薄膜作为有机电极，研究其电化学性能。其中 MBC 水凝胶通过原位合成，收集并经过纯化处理得到 MBC 水凝胶。对其化学处理，将 GO 分散到干燥的 MBC 薄膜上，经还原反应，得到柔性导电 MBC/rGO 薄膜。

与碳基材料和金属氧化物相比，导电聚合物具有电容大、柔韧性优越、导电性好、质量轻、成本低等优点[54]。将导电聚合物与 BC 进行复合形成具有高性能的超级电容器电极材料是当前的选择之一。例如：Bu 等[55] 利用 PEDOT 高度有序导电的聚合物链结合 BC 的三维多孔结构，将导

电聚合物 PEDOT 均匀涂覆在 BC 纳米纤维表面，充分发挥了 PEDOT 的容量和导电性，开发了一种用于全固态超级电容器的薄型柔性纳米纤维纸电极 (厚度仅约 12 μm)，由纸电极组装的柔性对称超级电容器器件展示了显著的电化学性能 (在 0.83 A·cm^{-3} 的电流密度下，体积比电容为 106.3 F·cm^{-3}) 和出色的循环稳定性。

PPy 具有优异的电容性，电位窗口较宽，其电子传导性在可控的范围内，易于加工且毒性较低。然而 PPy 在反复循环中容易发生结构粉碎，循环稳定性较差[44]。BC 的三维纳米纤维网络，可以促进其他物质或导电剂与纳米颗粒的包覆和整合，PPy 常通过沉积、渗入的方式负载于 BC 骨架。Li 等[56] 通过水热法得到了氮原子掺杂的纳米颗粒 (Nitrogen-doped graphene) 并形成了 rGO，即产物 N-rGO。此外，通过原位聚合法将 Py 沉积在 BC 纤维上作为 PPy 赝电容导电层，并用 N-rGO 过滤，制备了厚度可控的自支撑柔性纸电极。合成的纸电极具有高达 441.9 F·g^{-1} 的质量比电容、长循环寿命 (经过 3 000 次循环后，保持率为 96%) 和优异的倍率性能。

此外，PPy 常被阴离子掺杂，掺杂的聚合物骨架带有负电荷，可以静电吸引阳离子。纤维素的阳离子化学改性是提高纤维素对阴离子吸附能力的最有效策略之一，具体取决于相互吸引的表面电荷特性。具有高比表面积和正电荷的阳离子 BC 可以有效、牢固地固定阴离子掺杂的 PPy。然而，阳离子 BC 纳米纤维在 PPy 基电极制备中的应用尝试较少。Zheng 等[57] 对 BC 进行表面阳离子化，通过界面静电自组装过程，将阴离子掺杂的 PPy 掺入到阳离子 BC 纳米纤维的表面。所获得的 PPy 掺杂 BC 纳米纤维电极表现出优异的电化学性能，在 1.0 mA·cm^{-2} 下的面积比电容为 3 988 mF·cm^{-2}，经过 10 000 次循环后电容保持率为 97%。

PANI 具有高导电性、低毒性、亲水性、较好的环境稳定性和纳米结构的表面特性。然而，PANI 的低降解率和较差的可加工性使目前的应用受到限制[58]。诸多方法被应用于提高 PANI 的电化学性能。Hou 等[59] 提出了一种简便的一步共掺杂电沉积的方法制备了可变形的具有改进电化学电容效果的 PANI 电极，机械柔韧性较高，同时具有较好的电化学稳定性，在柔性电化学储能方面具有很高的潜力。Lyu 等[60] 采用收缩辅助蒸发图案化 (Shrinkage-assisted patterning by evaporation，SHAPE) 的方法，合成了具有可控蒸发收缩性能的 PANI 修饰的 BC 水性油墨作为图案化油墨材料，可用于制备用于柔性电子的自支撑多材料多层电极。在过滤膜上图案化 PANI/BC 电极后，水分蒸发导致印刷电极与过滤膜之间的收缩应变不匹配，从而降低了它们的界面结合。当比面积应变能高于电极-膜界面的临界能量释放率时，可蒸发收缩 PANI/BC 基电极发生自分离过程，可以很容易地从过滤膜中释放出来。此外，打印的 PANI/BC 电极是机械增强的，允许使用羟基进行强烈的层间结合，这适用于制备多层和多材料电极。SHAPE 制造的微型超级电容器具有可拉伸的凹入蜂窝结构，可以获得 400% 的拉伸应变，同时经过 10 000 次循环能够保持 94.2% 的体积电容。同时，PANI/BC 复合材料的自粘合性能允许多个设备的便捷组装。集成的微型超级电容器可以由 500 层垂直堆叠的微型超级电容器制成，其在 50 mA·cm^{-3} 的电流密度下具有 502 F·cm^{-2} 的增强面电容，比传统的三维微型超级电容器高两个数量级。

此外，碳材料常与导电聚合物的填充相辅相成，有效地提升 BC 在电容器中的性能表现。例如：Li 等[44] 报道了一种基于 BC/PPy/多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotubes， MWCNTs) 的高导电独立式膜，其中经过纯化的 BC 膜被物理切碎，经机械均质成纳米纤维悬浮液。该复合膜可以很容易地用作超级电容器电极，而无需使用任何粘合剂、导电添加剂和集流体。Luo 等[61] 通过一种新颖的层层原位培养的方法，制备了具有高度分散的 GE 纳米片的三维多孔含 GE 纳米复合材料。将 BC-GE 纳米复合材料与 PANI 沉积，形成 BC-GE/PANI 纳米复合材料。机械测试表明，所制备的 BC-GE/PANI 纳米复合材料具有出色的鲁棒性和柔韧性，可直接用作电极。

值得注意的是，随着 BC 处理工艺的进一步提升，由 BC 参与构建的电容器电极得到了相应的技术发展。化学试剂溶解处理常与纺丝技术 (干法纺丝、湿法纺丝、静电纺丝等)相辅相成，进而使 BC 实现宏观形态的巨大变化。

Liang 等[62] 以 BC 为基体，以 CNT 和 PEDOT 为活性材料，采用湿法纺丝和卷绕工艺制备了自

拉伸的 PEDOT@BC/CNT 杂化螺旋纤维。溶解的 BC 具有很好的可纺性，当用作基体时，可作为粘合剂粘合其他材料，而未溶解的 BC 纳米纤维不仅起到自增强组分的作用，而且还赋予了长纤维以刚性，使螺旋纤维展现出优异的自拉伸性。同时，自拉伸 PEDOT@BC/CNT 杂化螺旋纤维电极在 1 mol/L H_2SO_4 中表现出更高的质量比电容 255.3 F/g，固态超级电容器电极的质量比电容为 175.1 F/g，器件的能量密度和功率密度分别为 4.0 W·h/kg 和 120.1 W/kg。

相关团队开发了一种柔性聚吲哚 (Polyindole，PIn)/CNT/BC 纳米纤维无纺布电极，采用“静电纺丝和电喷雾”工艺和恒电位聚合两步法相结合制备而成[63]。PIn/CNT/BC 电极具有由 BC 静电纺丝纳米纤维、CNT 涂层和 PIn 纳米颗粒层组成的西兰花状粗糙表面的层次构型，分别起到支撑基底、导电路径和电极活性材料的作用。独特的结构确保了柔性 PIn/CNT/BC 纳米纤维无纺布电极具有更大的比电容，高达 552.6 $F\cdot g^{-1}$；更长的使用寿命，5 000 次循环后电容保持率为 95.6%；更好的导电性，电荷转移电阻的拟合值为 9.87 Ω；出色的柔韧性和稳定性，在 1 500 次弯曲循环后比电容保持率超过 96.4%。图 3 展示了 PIn/CNT/BC 纳米纤维非织造布电极的制备工艺。

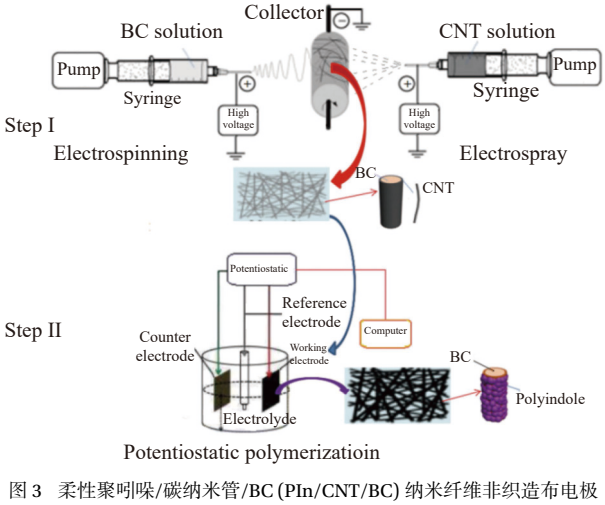


图 3　柔性聚吲哚/碳纳米管/BC (PIn/CNT/BC) 纳米纤维非织造布电极的制备工艺示意图[63]

Fig. 3　Schematic diagram of the preparation process of polyindole/carbon nanotube/BC (PIn/CNT/BC) nanofiber nonwoven electrode[63]

令人遗憾的是，化学溶解处理受制于 BC 有限的溶解度，文献中仅仅报道了少数溶剂系统及化合物能溶解 BC，例如：N-甲基吗啉-N-氧化物 (NMMO)、离子液体、$ZnCl_2\cdot 3H_2O$、NaOH、LiOH/尿素/硫脲等[4]。

这些显著的结果证明了相对容易合成、低成本和宏观尺度的 BC 电极材料在制造用于实际应用的高品质超级电容器器件方面具有巨大的潜力。不过需要指出的是，常见的导电聚合物结构稳定性较差，因而，增强导电聚合物修饰的 BC 电极的结构稳定性及提高循环稳定性是需要进一步深入解决的问题。

2.1.2.2　三维碳纳米材料

三维碳纳米材料在电化学储能及传感领域具有巨大的应用潜力。目前制备三维碳纳米材料的方法较多，如有机凝胶碳化、化学气相沉积、纳米碳砌块自组装等，这些方法不可避免地存在一些缺点，如前驱体昂贵且有毒、设备和工艺要求复杂、生产能力低等。尽管如此，碳纳米材料由于尺寸效应而呈现出的优异电学性能及独特结构所带来的影响是不可忽视的，因而，依据三维碳结构探索高效制备多功能纳米材料的策略仍然是十分有利的[64]。

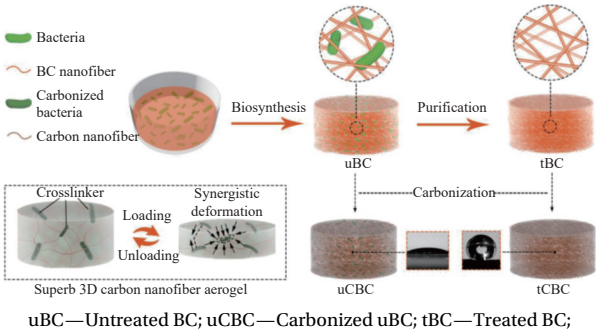
考虑到 BC 的绝缘特性，BC 通常被碳化以提高导电性和化学耐受性。BC 在惰性气体的保护下高温热解，可以保持 BC 完整的纤维结构和三维多孔网。这种多孔结构有利于加速电解质的进入和离子的迁移扩散[29, 48, 65]。BC 分子链具有丰富的表面羟基，有利于 BC 的化学改性及功能化，可用于生产多种不同三维功能碳基纳米材料[64]。Bai 等[66] 以海藻酸钠和 BC 的复合物为原料，通过碳化和 KOH 活化制备了多级多孔活性碳材料 (Activated carbon material，AC)。AC 具有由片状连接颗粒组成的三维互连网络结构，具有丰富的含氧官能团。有趣的是，该碳材料具有较高的石墨化程度和良好的导电性。所得材料的独特结构和化学成分显示出在超级电容器电极材料中的良好应用潜力。

以 BC 为原料，经冷冻干燥后、高温热处理可获得高导电性的石墨碳，碳化所形成的三维碳纳米材料，即所谓的碳纳米纤维 (Carbonized nanofiber，CNF) 气凝胶。CNF 气凝胶密度较低，化学稳定性好，环境相容性好，具有较高的比表面积、良好的体积回弹性和超疏水性、高导电性及良好的耐腐蚀性。

Xia 等[26] 开发了具有高电容性的双非对称超

级电容器(Dual-asymmetric supercapacitor，DASC)。该电容器直接利用 BC 热解碳化的 CNF 气凝胶作为独立的正极。该 CNF 气凝胶的多孔结构使其与氧化还原活性电解质具有良好的界面效应。

一般情况下，BC 衍生的 CNF 气凝胶在碳化之前，通常采用热 NaOH 溶液去除 BC 网络中的细菌。Wang 等[67] 摒弃了传统的 NaOH 处理，采用一种新的路线生产 BC 膜，使细菌原位保存在 BC 网络中。同时设立了对照组，其中采用常规程序进行纯化，得到处理后的 BC 样品 (tBC)。去除杂质，保留细菌负载的 BC 样品为未经处理的 BC 样品 (uBC)。然后将 uBC 样品进行碳化，产生一种新型的三维 CNF 基气凝胶，并将其与碳化细菌进行修饰，而 tBC 样品则直接进行碳化。其中 tBC 和 uBC 碳化后分别转化为 tCBC (tCBC) 和 uCBC (uCBC) 气凝胶。这些碳化细菌作为交联剂加强气凝胶和缓冲剂吸收能量，通过协同效应保护 CNF 免于屈曲，从而赋予 CNF 气凝胶以超高的可压缩性、精确的压力传感行为、优异的蠕变和抗疲劳性能。此外，这种 CNF 气凝胶，没有任何进一步的表面功能化，不仅展现出上述优异特性，而且具有超亲水性，是意想不到的全碳材料，这使这种独特的 CNF 气凝胶在传感器、高性能电极应用中非常有前途。图 4 展示了这种新型三维 CNF 气凝胶制备过程。



uBC—Untreated BC; uCBC—Carbonized uBC; tBC—Treated BC; tCBC—Carbonized tBC

图 4　BC 衍生碳纳米纤维气凝胶的制备工艺示意图[67]

Fig. 4　Preparation process diagram of BC-derived carbonized nanofiber aerogel[67]

碳材料的结构特征很大程度上受原料的影响，因而具有特殊结构的生物质材料作为较好的前驱体受到了诸多关注，这主要是由于生物质碳材料在经历特定化学和物理处理后仍能保持其原始的形态/结构，同时在拉伸和弯曲应变下表现出优异的力学稳定性[45-46, 48, 64]。作为生物质碳材料，BC 是制备三维碳基纳米材料的合适的前驱体，这主要得益于 BC 较高含碳量 (约 44.4%)，利于石墨化的特性及其三维互连的纳米纤维网络微观结构[33, 64]。Wang 等[68] 通过对 BC 前驱体进行硫酸剪裁和两步碳化得到 BC 基硬碳，同时基于循环伏安法中的平台区和斜坡区的角度研究了钠离子在多孔碳材料中的存储行为。结果表明，通过硫酸处理对 BC 前驱体进行预碳化，在 BC 基质和 BC 衍生碳中引入了氧基团，有利于提高斜率和平台能力。由此得到的 BC 基碳材料具有合理的闭孔和微-介孔结构，这些性质使 BC 基硬碳表现出更好的倍率性能、更大的平台容量和更高的斜率容量。

此外，CBC 也可以作为制备电活性纳米粒子包埋/包覆杂化材料的可靠平台。将碳材料、导电聚合物、金属/金属复合纳米颗粒等材料修饰到 CBC 的骨架上，可以带来 CBC 或原始纳米颗粒无法实现的多种功能或协同改善性能。

Chen 等[69] 构建了一个不对称超级电容器，由相互连接的纳米线组成的 BC 膜 (BC pellicles，p-BC) 衍生的碳纳米材料负载 MnO_2 及氮掺杂碳纳米纤维充当电极材料，制备了一种无粘结剂的不对称超级电容器。其中被 MnO_2 物理包覆的三维 p-BC 纳米纤维网络 (p-BC@MnO_2) 作为正极，在室温下通过化学氧化还原法制备的氮掺杂的 p-BC (p-BC@MnO_2) 纳米材料作为负极，由 p-BC 和尿素在温和条件下通过简单的水热反应得到。此超级电容器表现出良好的循环稳定性，2 000 次循环后比电容仍保持 95.4%。更重要的是，BC 衍生的碳纳米纤维负载 MnO_2 和氮掺杂的碳纳米纤维电极材料具有成本低、制作简单等特点。

Hao 等[70] 采用 SiO_2辅助策略，以 BC 为支架，通过限制可持续 BC 的纳米空间制造了一种相互连接的三维介孔-微孔碳纳米纤维网络。经过后续热解处理得到的碳纳米纤维网络 (以纳米碳材料为例命名为 CN-BC) 展现了相互连接的三维网络架构、较大的比表面积 (624 $m^2 \cdot g^{-1}$)、以介孔为主的分级孔隙和高的石墨化程度的特点。所制备的电极在 6 mol/L KOH 电解液中，0.5 $A \cdot g^{-1}$ 的电流密度下显示出 302 $F \cdot g^{-1}$ 的最大比电容、高倍率性能和良好的循环性，可用作高性能超级电容器的无粘结剂电极。图 5 展现了 SiO_2 辅助 BC 衍生的互联三维介孔-微孔碳纳米纤维网络 (即 CN-BC) 生成的过程及宏观展现。

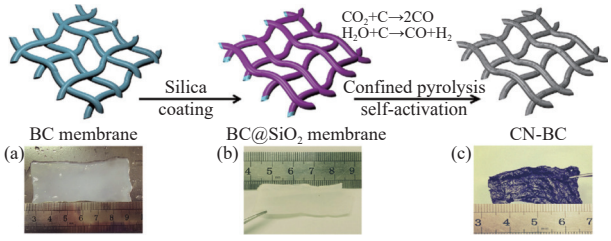


图 5　碳纳米纤维 (CN)-BC 合成示意图及宏观展现照片：(a) 初始凝胶状 BC 膜；(b) 干燥的 BC@SiO_2 膜；(c) 碳化的 BC@SiO_2 膜[70]

Fig. 5　Carbon nanofiber (CN)-BC synthesis schematic diagram and macroscopic display photos: (a) Initial gel-like BC film; (b) Dry BC@SiO_2 film; (c) Carbonized BC@SiO_2 film[70]

三维碳纳米材料可以支撑导电聚合物，限制其膨胀和收缩，充分利用导电聚合物的赝电容。导电聚合物和碳纳米材料的协同作用，可以增强复合材料的电化学性能[65]。相关研究以 BC 为载体和骨架，创造性地实现了 PPy 在其纳米纤维表面的复合[71]。从 PPy 中引入氮掺杂可以提高碳复合材料的导电性，提供丰富的活性位点，同时提高负极材料的综合性能，结果表明，CBC@PPy 的容量是由氮掺杂和缺陷碳复合材料及赝电容贡献的。

BC 可功能化设计的空间较大。高长径比和益于表面改性使 BC 具备生产高比表面积、结构可调控的多孔及掺杂结构的各种碳电极的能力。此外，BC 可大规模工业化生产的可得性较高，工业化规模生产能力意味着，基于 BC 生成的 CNF 气凝胶基纳米材料可以实现超低成本的大规模生产。然而，碳化后的 BC 往往失去了 BC 原有的优良力学性能，变得易碎[29]。因此，开发高性能的 BC 及 BC 基电极仍具有挑战性。

2.2　生物传感器

作为典型的生物高分子材料， BC 的高长径比及良好的机械性能对于柔性可穿戴器件的构建具有很高的吸引力。Zhang 等[72] 证明了纯天然 BC 水凝胶纤维具有良好的生物离子导电性和光导性能，在传感器和电子领域具有很大的应用前景。不仅如此，高强度纤维为材料提供了更强的力学性能，弥补了传统天然水凝胶 (包括多糖 (例如透明质酸、海藻酸盐、CS 和纤维素)、蛋白质 (胶原蛋白、明胶)、DNA 等在内的多种天然亲水聚合物衍生的未经任何处理及改性的水凝胶[73]) 强度低、韧性差的缺点，可应用于柔性可穿戴式传感器的制备[74]。Huang 等[75] 采用聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol，PVA) 和海藻酸钠 (Sodium alginate，SA)，通过冷冻-解冻工艺和 Ca^{2+}交联法制备了一种具有微孔结构的 BC 增强的双物理交联水凝胶。其中分散均匀的羧基化改性碳纳米管 (Modified CNT，MCC) 和 Hummers 法改性的炭黑 (Carbon black，CB) 被掺入杂化水凝胶中，用于应变和压力传感。此外 PVA/SA/BC/MCC 和 CB 水凝胶组装成压阻式应变传感器和电容式压力传感器，表现出优异的机械载荷和电信号同步性，在各种应变和压力下具有良好的稳定性，能够区分应变和压力，在装卸工艺期间具有非凡的循环重复性和耐久性。图 6 展示了该水凝胶作为应变传感材料在不同应变下的相对电阻变化。这种基于 PVA/SA/BC/MCC 水凝胶的双模式传感材料对人体运动表现出了出色的检测性能，表明其在柔性和可穿戴设备中的巨大潜力。Wang 等[76] 为了还原 BC，将搅碎的 BC 纳米纤维与聚乙烯亚胺 (Polyethyleneimine，PEI) 水溶液混合得到还原后的 BC/PEI 混合悬浮液，随后添加 $HAuCl_4$，形成 Au-BC 纳米复合材料。结果表明，Au-BC 纳米复合材料为生物分子提供了生物相容性和导电性的网络结构，可以促进电子输运，提高其机械稳定性。

众所周知，响应和回复行为是重要的评价传感材料优劣的特征指标。事实上，提高传感器的灵敏度可以通过提高材料的比表面积来实现，对于拥有多孔结构的 BC 而言，其较大的比表面积及分子链富含的羟基基团使不同分子可通过材料表面及孔隙中发掘出更多的吸附位点，进而达到传感材料较好的响应行为[77]。

Wang 等[78] 通过单向冷冻干燥技术制备了具有三维互连蜂窝状结构的纳米纤维气凝胶，同时引入 $(NH_4)_2SO_4$ 显著抑制了 BC 纳米纤维气凝胶在碳化过程中的收缩和变形，使碳化后的三维结构得以保留。由该 CNF 气凝胶衍生的传感器在宽压力范围 (0~28 kPa) 和快速响应时间 (~100 ms) 下具有高灵敏度 (5.66 kPa^{-1})，从而可以检测人体信号、空间压力和语音识别。Ma 等[79] 通过溶剂蒸发诱导自组装和电解质渗透两步法制备了一种 BC 基湿度传感器。其中有机溶剂的快速蒸发诱导 BC 表面纳米孔的形成，并促进结构致密化。此外，KOH 被成功地嵌入到 BC 网络中，有效增强了传感性能。由于 BC 超细的纤维网络和丰富的亲水官能团，该传感器在 36.4%~93% 的相对湿度范围内表现出超过 10^3 的优异湿敏响应，并具有较强的柔韧性 (66.4 MPa)。

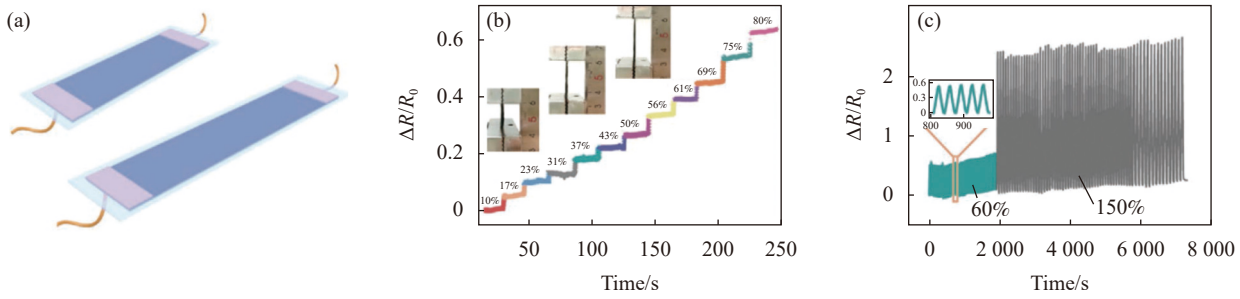


图 6　聚乙烯醇/海藻酸钠/BC/羧基化改性碳纳米管 (PVA/SA/BC/MCC) 水凝胶作为应变传感器：(a) 拉伸前后组装成压阻应变传感器的水凝胶示意图；(b) 拉伸应变范围为 10% 至 80% 的相对电阻变化 ($\Delta R/R_0$) (插图显示了拉伸过程中的压阻应变传感器的不同状态)；(c) 在 60% 和 150% 应变下重复拉伸/释放循环的传感器的相对电阻变化[75]

Fig. 6　Polyvinyl alcohol/Sodium alginate/BC/Carboxylated modified carbon nanotubes (PVA/SA/BC/MCC) hydrogels as strain sensors: (a) Schematic of hydrogels assembled into piezoresistive strain sensors before and after stretching; (b) Relative resistance changes ($\Delta R/R_0$) within the stretching strain range of 10% to 80% (Illustrations showing different states of the piezoresistive strain sensors during stretching); (c) Relative resistance changes of the sensors during repeated stretching/releasing cycles at 60% and 150% strain[75]

多孔 BC 基质可以填充溶液或颗粒悬浮液，液体和微小物质固体颗粒则很容易穿透或被多孔 BC 基质物理吸附。纤维素链上羟基的存在会导致 BC 分子与吸附分子之间形成较强的氢键[37]。

最近的一项研究中，Farooq 等[80] 报道了一种利用 BC 多孔、高比表面积结构特性，活性固定噬菌体的电化学检测传感器。BC 膜被浸入羟基化多壁碳纳米管 (Carboxylated MWCNTs, c-MWCNTs) 悬浮液中进行物理吸附，而 PEI 沿 BC 纤维的聚合方向在其表面引入正电荷。这种生物纳米材料作为一种传感器的定位装置可实现活跃的、高密度的噬菌体颗粒固定，从而提高了生物传感器的灵敏度，并可用作电化学生物传感器用于检测 BC/c-MWCNTs-PEI 与溶液界面 (即电极-溶液界面) 上的电流-电压变化。Xiang 等[81] 以 GO 和 GE 纳米片为导电元件，BC 纳米纤维为基础骨架，CS 为增强剂，通过静电和氢键相互作用的协同作用，形成了均匀的杂化气凝胶。该气凝胶呈现出独特的片层及纤维交替结构，具有良好的结构稳定性。同时，基于该气凝胶组装的压力传感器表现出高线性灵敏度 (150 kPa^{-1})、快速响应/恢复时间 (120/90 ms) 及出色的稳定性 (>3 000 次压缩循环)。

BC 优异的结构性能，使其不仅本身可以作为传感材料，同时也可以作为基底与其他活性材料结合。令人遗憾的是，由于 BC 膜的高纯度及高致密性，使反应物难以融入，较强的分子内和分子间氢键使 BC 网络结构非常紧密，难以溶解。而化学处理过程中的溶剂会对 BC 的性质及环境造成影响[3, 12]，这使物理处理方法展现出更突出的优势。因而，BC 作为基体或者增强体参与构建的生物传感材料，如何与活性添加物结合，进而达到较好的传感效果是当前所需要持续攻克的关键技术。

2.3　新型电子器件及能源转换

尽管 BC 的结构及物理、化学性质十分惹人青睐，然而原始的 BC 缺乏某些性质，例如磁性、导电性、抗氧化性和抗菌性等。BC 纳米复合材料则为材料功能的优化提供了思路。例如：现阶段赋予 BC 以磁性可以通过掺入几种类型的磁性纳米粒子，而基于 CNT 的磁性 BC-CNT 纳米复合材料除了具有原始 CNT 的优异性能外，还具有额外的磁性功能，使其在各种医疗、环境和先进电子器件中具有潜在的应用前景。值得注意的是，磁性 BC 可以减少电子设备中常见污染材料的使用[82]。

近期的一项研究提出了在 BC 片的纳米结构中物理掺杂 $BaFe_{12}O_{19}$ 纳米粒子 (Nanoparticles, NPs) 进而制备硬磁膜的方法[83]。通过该方法制备的纳米复合材料显示 $BaFe_{12}O_{19}$ 纳米颗粒在 BC 基体中的均匀分布，从而使磁性膜具有 BC 基体优异的柔韧性和 $BaFe_{12}O_{19}$ 纳米颗粒的硬磁行为，即它们在被永磁体磁化后可以保持其磁性。这些特性为在各个领域使用这些材料提供了可能性，例如信息存储、防腐蚀或电磁屏蔽。张艳等[84] 将 BC 与 $Ti_3C_2T_x$ MXene 分散液采用磁力搅拌的方式分散均匀，并将其混合体系通过液氮定向冷冻-冷冻干燥工艺得到 MXene/BC 复合气凝胶，可应用于电磁屏蔽领域。

低品位热量 (地热、太阳光、工业管道、人体等) 无处不在，激发了高效利用余热将其转化为

有价值能源的需求。合理高效利用自然界中的低品位热能是能源可持续发展的选择[85]。而将 BC 应用于热电领域，可实现环境热电能量转换。相关研究从可持续发展的角度出发，将 BC 和离子液体相结合，采用一种简便、通用的改性共溶剂挥发法，制备了一种透明、灵活、稳定的离子凝胶 (BC based ionic gels，BCIGs)[86]。该离子凝胶具有较高的拉伸强度、类皮肤机械拉伸性和明显的粘附性。BCIGs 的热稳定性高达 250℃。此外，BCIGs 还具有高离子电导率 (2.88×10^{-2} S·cm^{-1})、高的离子电导热生电动势 (18.04 mV·K^{-1}) 和低热导率 (0.21 W·m^{-1}·K^{-1})，室温下的离子优值 (ZT_i) 为 1.33，拥有巨大的热电特性，可应用于热电领域。

BC 纳米纤维素原纤 (BC nanofiber，BCNF) 具有大的比表面积、高机械性能、良好的热机械性能及可形成高孔网络的能力[19]。此外，处于干燥形态下的 BCNF 没有酸水解及中和产出的杂质及残留物。Li 等[87] 以 BCNF 和低毒热电材料 CuI 为原料制备复合热电薄膜。通过浸泡在烷基烯酮二聚体 (Alkylketene dimmer，AKD) 乳液中获得的复合热电薄膜，具有良好的机械柔韧性、高生物相容性及较好的疏水性能。同时通过纤维素酶模拟降解过程，可以成功回收 CuI 颗粒，完成制备-循环的闭环。实验发现，在 11 K 的温差下，它还实现了 3.2 mV 的开路电压和 76.70 nW 的输出功率。这项工作证实了 CuI/BCNF 热电薄膜的环保性，并为热电设备的回收利用提供了策略。

尽管这些由 BC 制备而成的器件可应用于能源转换，不同物质的添加及制备手段赋予了这些复合材料更多的可能性，而不仅仅只局限于单一应用。例如：Lei 等[88] 开发了一种用于界面光热水蒸发的自支撑膜，该膜采用 BC 作为弹性亲水骨架材料，并负载 PPy 和银纳米颗粒 (Ag NPs)。Ag NPs 的添加不仅增强了材料的抗菌性能，而且通过等离子体共振提高了光吸收，从而提高了光热转换效率。实验结果表明，BC/Ag/PPy 杂化膜表现出出色的光热蒸发效率，高达 91%。此外，该膜保持稳定的蒸发速率和良好的机械性能。凭借其卓越的性能，这种 BC/Ag/PPy 膜为长期海水淡化应用提供了实用的解决方案。

3 总结及展望

细菌纤维素 (BC) 可以实现简单、低成本、可循环工业生产。作为来源丰富的绿色生物质高分子聚合物，BC 呈现天然的柔性水凝胶的状态，拥有独特的纳米纤维多孔网络结构，比表面积高，持久的化学稳定性、机械强度和高保水性在内的优异机械性能，这使其在电化学储能、传感及能源转换领域得到了广泛关注。此外，能源枯竭等问题使研究人员将目光逐渐投放到新能源、新材料的开发工作，因而近些年来 BC 在电化学领域得到了较多发展。

众所周知，组成成分和微观结构对材料的性能有着重要的影响，因而合理设计和开发具备目标功能的 BC 及其复合材料是实现结构-功能关系的第一步，这里以 BC 在电化学储能及传感领域的种类为线索，结合 BC 的独特特性及其处理及改性的手段，重点概述了 BC 及其复合材料在电化学储能及传感领域的研究进展。

在复合材料的合成中，BC 既可以作为基体也可以作为增强体。前期的处理及改性对 BC 的微观结构产生影响同时使 BC 具备了目标特性，这里基于功能-结构-功能的设计流程，对 BC 及其复合材料的合成技术类型进行了总结。

(1) 共培养阶段所合成的 BC 薄膜可被用作骨架，作为一个化学反应器，在其多孔结构及高比表面积上反应及合成。这种原位合成最为有利的是，BC 的微观结构几乎不会发生大的改变，其主要的功能变化受到反应后产物性能的影响。此外，通过对不同培养方式的选择及调控，可以调整加工参数来控制添加物大小及分布；

(2) BC 复合材料中通过物理改性导入纳米填料，填料的设计主要依据复合材料所需的特性和性能进行调整，此外填料的尺寸是需要注意的，这是由于较大的颗粒无法渗透到 BC 内部；

(3) BC 可以通过化学溶解处理，当 BC 溶解成离子水溶液形式时，其微观结构被破坏，此时就可以在 BC 复合材料中添加各种材料，并能够有效地渗透到 BC 网络结构内部。

尽管取得了上述的成功，但值得注意的是，BC 在电化学领域的应用进展处于早期的研究阶段，未来仍然面领着困难及巨大的挑战。例如：产品仍旧缺乏普适性，目前主要集中于高附加值的产品；技术上的局限性，BC 的难溶性使其难溶于一般的有机溶剂；大规模商业化生产的挑战，目前仍然需要探索更好的发酵设备及处理工艺。为了实现不同性质 BC 的广泛应用，需要开发更多新

的、高效的合成策略，为此需要付出更多的努力。

参考文献：

[1] ARSERIM-UÇAR D K, KOREL F, LIU L, et al. Characterization of bacterial cellulose nanocrystals: Effect of acid treatments and neutralization[J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127597.

[2] DE AMORIM J D P, DE SOUZA K C, DUARTE C R, et al. Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(3): 851-869.

[3] HUANG J, ZHAO M, HAO Y, et al. Recent advances in functional bacterial cellulose for wearable physical sensing applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 7(1): 2100617.

[4] DE ASSIS S C, MORGADO D L, SCHEIDT D T, et al. Review of bacterial nanocellulose-based electrochemical biosensors: Functionalization, challenges, and future perspectives[J]. Biosensors, 2023, 13(1): 142.

[5] 张艳, 孙怡然, 于飞, 等. 细菌纤维素及其复合材料在环境领域应用的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2418-2427.
ZHANG Yan, SUN Yiran, YU Fei, et al. Research progress on the application of bacterial cellulose and its composites in environmental field[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2418-2427(in Chinese).

[6] 陈少杰, 徐海兵, 张雪辉, 等. 复合材料结构超级电容器碳纤维电极的制备与改性方法研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6010-6028.
CHEN Shaojie, XU Haibing, ZHANG Xuehui, et al. Recent progress in carbon fiber electrodes for structural supercapacitors composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6010-6028 (in Chinese).

[7] MAUREIRA D, ROMERO O, ILLANES A, et al. Industrial bioelectrochemistry for waste valorization: State of the art and challenges[J]. Biotechnology Advances, 2023, 64: 108123.

[8] LIU N, LI W, PASTA M, et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage[J]. Frontiers of Physics, 2014, 9(3): 323-350.

[9] SHAH N, UL-ISLAM M, KHATTAK W A, et al. Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(2): 1585-1598.

[10] WANG J, TAVAKOLI J, TANG Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods - A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 219: 63-76.

[11] SRIPLAI N, PINITSOONTORN S. Bacterial cellulose-based magnetic nanocomposites: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117228.

[12] PANAITESCU D M, FRONE A N, CHIULAN I, et al. Structural and morphological characterization of bacterial cellulose nano-reinforcements prepared by mechanical route[J]. Materials & Design, 2016, 110: 790-801.

[13] SWINGLER S, GUPTA A, GIBSON H, et al. Recent advances and applications of bacterial cellulose in biomedicine[J]. Polymers, 2021, 13(3): 412.

[14] COSTA A F S, ALMEIDA F C G, VINHAS G M, et al. Production of bacterial cellulose by gluconacetobacter hansenii using corn steep liquor as nutrient sources[J]. Frontiers in Microbiology, 2017, 8: 1-12.

[15] CHEN J, CHEN C, LIANG G, et al. In situ preparation of bacterial cellulose with antimicrobial properties from bioconversion of mulberry leaves[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 220: 170-175.

[16] HAMSAN M H, HALIM N A, DEMON S Z N, et al. Multifunction web-like polymeric network bacterial cellulose derived from SCOBY as both electrodes and electrolytes for pliable and low-cost supercapacitor[J]. Polymers, 2022, 14(15): 3196.

[17] 朱晓东, 杜昀怡, 原续波, 等. 细菌纤维素的最新研究进展 [J]. 高分子通报, 2022(5): 17-26.
ZHU Xiaodong, DU Yunyi, YUAN Xubo, et al. Recent progress on bacterial cellulose[J]. Polymer Bulletin, 2022(5): 17-26(in Chinese).

[18] TAJIMA K, IMAI T, YUI T, et al. Cellulose-synthesizing machinery in bacteria[J]. Cellulose, 2022, 29(5): 2755-2777.

[19] KAWEE N, LAM N T, SUKYAI P. Homogenous isolation of individualized bacterial nanofibrillated cellulose by high pressure homogenization[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179: 394-401.

[20] 梁琳. 低维功能纳米材料的合成及其在电化学领域的应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
LIANG Lin. Synthesis and electrochemical applications of low-dimensional functional nanometerials [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014(in Chinese).

[21] 董丽攀, 李政, 王福迎, 等. 细菌纤维素@聚吡咯-单壁碳纳米管导电膜的制备与表征 [J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 723-724.
DONG Lipan, LI Zheng, WANC Fuying, et al, Preparation and characterization of bacterial cellulose@polypyrrole-single wall carbon nanotube conductive films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 723-729 (in Chinese).

[22] TORRES F G, DE-LA-TORRE G E, GONZALES K N, et al.

Bacterial-polymer-based electrolytes: Recent progress and applications[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(12): 11500-11515.

[23] MA L, BI Z, XUE Y, et al. Bacterial cellulose: An encouraging eco-friendly nano-candidate for energy storage and energy conversion[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(12): 5812-5842.

[24] BHARTI V K, SHARMA C S, KHANDELWAL M. Carbonized bacterial cellulose as free-standing cathode host and protective interlayer for high-performance potassium-sulfur batteries with enhanced kinetics and stable operation[J]. Carbon, 2023, 212: 118173.

[25] RAMÍREZ-CARMONA M, GÁLVEZ-GÓMEZ M P, GONZÁLEZ-PEREZ L, et al. Production of bacterial cellulose hydrogel and its evaluation as a proton exchange membrane[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(6): 2462-2472.

[26] XIA Y, GUAN J, DU X. Bacterial cellulose derived carbon nanofiber aerogel assembled with redox active hydrogel and alpha-MoO_3 nanoplate for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72(Part E): 108776.

[27] MASHKOUR M, RAHIMNEJAD M, MASHKOUR M, et al. Electro-polymerized polyaniline modified conductive bacterial cellulose anode for supercapacitive microbial fuel cells and studying the role of anodic biofilm in the capacitive behavior[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 228822.

[28] DURSUN B, SAR T, ATA A, et al. Pyrolyzed bacterial cellulose-supported SnO_2 nanocomposites as high-capacity anode materials for sodium-ion batteries[J]. Cellulose, 2016, 23(4): 2597-2607.

[29] WANG W, KHABAZIAN S, CASAS-PAPIOL M, et al. Nanoarchitectonics of bacterial cellulose with nickel-phosphorous alloy as a binder-free electrode for efficient hydrogen evolution reaction in neutral solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(69): 29753-29761.

[30] WANG W, BLACK A P, LIU C, et al. High performance N-doped carbon nanosheet/MnO_2 cathode derived from bacterial cellulose for aqueous Zn-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(32): 17272-17281.

[31] ZHANG Z, LI Y, CUI X, et al. Understanding the advantageous features of bacterial cellulose-based separator in Li-S battery[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 10(1): 2201730.

[32] 边文杰, 钟宇光, 钟春燕, 等. 细菌纤维素在电池应用中的研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2021, 29(2): 48-54.
BIAN Wenjie, ZHONG Yuguang, ZHONG Chunyan, et al. Progress of bacterial cellulose in battery application[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2021, 29(2): 48-54(in Chinese).

[33] TAFETE G A, ABERA M K, THOTHADRI G. Review on nanocellulose-based materials for supercapacitors applications[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 48: 103938.

[34] JIANG F, YIN L, YU Q, et al. Bacterial cellulose nanofibrous membrane as thermal stable separator for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 279: 21-27.

[35] CHENG C, YANG R, WANG Y, et al. A bacterial cellulose-based separator with tunable pore size for lithium-ion batteries[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 304: 120489.

[36] YANG Y, HUANG C, GAO G, et al. Aramid nanofiber/bacterial cellulose composite separators for lithium-ion batteries[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116702.

[37] STUMPF T R, YANG X, ZHANG J, et al. In situ and ex situ modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering[J]. Material Science and Engineering: C, 2018, 82: 372-383.

[38] YUE L, XIE Y, ZHENG Y, et al. Sulfonated bacterial cellulose/polyaniline composite membrane for use as gel polymer electrolyte[J]. Composites Science and Technology, 2017, 145: 122-131.

[39] YUAN B, CONG Z, CHENG Z, et al. Bacteria cellulose framework-supported solid composite polymer electrolytes for ambient-temperature lithium metal batteries[J]. Nanotechnology, 2022, 33(41): 415401.

[40] YAN M, QU W, SU Q, et al. Biodegradable bacterial cellulose-supported quasi-solid electrolyte for lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12): 13950-13958.

[41] XU D, WANG B, WANG Q, et al. High-strength internal cross-linking bacterial cellulose-network-based gel polymer electrolyte for dendrite-suppressing and high-rate lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(21): 17809-17819.

[42] LI X, YUAN L, LIU R, et al. Engineering textile electrode and bacterial cellulose nanofiber reinforced hydrogel electrolyte to enable high-performance flexible all-solid-state supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(12): 2003010.

[43] 杨敬轩, 陈仕艳, 王华平. 细菌纤维素制备技术与应用 [J]. 高分子通报, 2013(10): 115-128.
YANG Jingxuan, CHEN Shiyan, WANG Huaping. Progress on bacterial cellulose fermentation technology and application[J]. Polymer Bulletin, 2013(10): 115-128(in Chinese).

[44] LI S, HUANG D, YANG J, et al. Freestanding bacterial cellulose-polypyrrole nanofibres paper electrodes for advanced energy storage devices[J]. Nano Energy, 2014, 9: 309-317.

[45] 马丽娜, 石川, 赵宁, 等. 细菌纤维素基纳米生物材料在储能领域的应用 [J]. 无机材料学报, 2019, 35(2): 145-157.
MA Lina, SHI Chuan, ZHAO Ning, et al. Bacterial cellulose based nano-biomaterials for energy storage applications[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 35(2): 145-157(in Chinese).

[46] LEI W, JIN D, LIU H, et al. An overview of bacterial cellulose in flexible electrochemical energy storage[J]. ChemSusChem, 2020, 13(15): 3731-3753.

[47] PRILEPSKII A, NIKOLAEV V, KLAVING A. Conductive bacterial cellulose: From drug delivery to flexible electronics[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 313: 120850.

[48] HUANG Y, HUANG X, MA M, et al. Recent advances on the bacterial cellulose-derived carbon aerogels[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(3): 818-828.

[49] 夏文, 李政, 徐银莉, 等. 超级电容器用细菌纤维素基电极材料 [J]. 化学进展, 2016, 28(11): 1682-1688.
XIA Wen, LI Zheng, XU Yinli, et al. Bacterial cellulose based electrode material for supercapacitors[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(11): 1682-1688(in Chinese).

[50] WU H, ZHANG Y, YUAN W, et al. Highly flexible, foldable and stretchable Ni-Co layered double hydroxide/polyaniline/bacterial cellulose electrodes for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16617-16626.

[51] JIANG Q, KACICA C, SOUNDAPPAN T, et al. An in situ grown bacterial nanocellulose/graphene oxide composite for flexible supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27): 13976-13982.

[52] WANG W, YANG Y, CHEN Z, et al. High-performance yarn supercapacitor based on directly twisted carbon nanotube@bacterial cellulose membrane[J]. Cellulose, 2020, 27(13): 7649-7661.

[53] NOPPARUT K, THANAKORN W, SRIKULKIT K. Multilayered bacterial cellulose/reduced graphene oxide composite films for self-standing and binder-free electrode application[J]. Heliyon, 2022, 8(8): e10327.

[54] ZHENG W F, FAN L L, MENG Z H, et al. Flexible quasi-solid-state supercapacitors for anti-freezing power sources based on polypyrrole@cation-grafted bacterial cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 324: 121502.

[55] BU Y, CAO M, JIANG Y, et al. Ultra-thin bacterial cellulose/poly(ethylenedioxythiophene) nanofibers paper electrodes for all-solid-state flexible supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2018, 271: 624-631.

[56] LI Q, TANG R, ZHOU H, et al. A high-performance and flexible electrode film based on bacterial cellulose/polypyrrole/nitrogen-doped graphene for supercapacitors[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 311: 120754.

[57] ZHENG W F, FAN L L, ZHOU J G, et al. Flexible, ultrathin and integrated nanopaper supercapacitor based on cationic bacterial cellulose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 256(Part 2): 128497.

[58] RANA A K, SCARPA F, THAKUR V K. Cellulose/polyaniline hybrid nanocomposites: Design, fabrication, and emerging multidimensional applications[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187(Part A): 115356.

[59] HOU L, ZHI X, ZHANG W, et al. Boosting the electrochemical properties of polyaniline by one-step co-doped electrodeposition for high performance flexible supercapacitor applications[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 863: 114064.

[60] LYU Z, WANG C, WAN C, et al. Strain-driven auto-detachable patterning of flexible electrodes[J]. Advanced Materials, 2022, 34(30): 2202877.

[61] LUO H, DONG J, ZHANG Y, et al. Constructing 3D bacterial cellulose/graphene/polyaniline nanocomposites by novel layer-by-layer in situ culture toward mechanically robust and highly flexible freestanding electrodes for supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1148-1158.

[62] LIANG Q, WAN J, JI P, et al. Continuous and integrated PEDOT@bacterial cellulose/CNT hybrid helical fiber with “reinforced cement-sand” structure for self-stretchable solid supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131904.

[63] WU J, DU Z, XIONG P, et al. Fabrication of flexible polyindole/carbon nanotube/bacterial cellulose nanofiber nonwoven electrode doped by D-tartaric acid with high electrochemical performance[J]. Cellulose, 2020, 27(11): 6353-6366.

[64] WU Z Y, LIANG H W, CHEN L F, et al. Bacterial cellulose: A robust platform for design of three dimensional carbon-based functional nanomaterials[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 49(1): 96-105.

[65] KONG D, QIN C, CAO L, et al. Synthesis of biomass-based porous carbon nanofibre/polyaniline composites for supercapacitor electrode materials[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(1): 265-279.

[66] BAI Q, XIONG Q, LI C, et al. Hierarchical porous carbons from a sodium alginate/bacterial cellulose composite for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 795-807.

[67] WANG J, WAN Y, XUN X, et al. Engineering bacteria for high-performance three-dimensional carbon nanofiber aerogel[J]. Carbon, 2021, 183: 267-276.

[68] WANG F, ZHANG T, RAN F. Insights into sodium-ion batteries through plateau and slope regions in cyclic

voltammetry by tailoring bacterial cellulose precursors[J]. Electrochimica Acta, 2023, 441: 141770.

[69] CHEN L F, HUANG Z H, LIANG H W, et al. Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber@MnO_2 and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials: An asymmetric supercapacitor with high energy and power density[J]. Advanced Materials, 2013, 25(34): 4746-4752.

[70] HAO X, WANG J, DING B, et al. Bacterial-cellulose-derived interconnected meso-microporous carbon nanofiber networks as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2017, 352: 34-41.

[71] LIU Z, YUE L, WANG C, et al. Free-standing carbon nanofiber composite networks derived from bacterial cellulose and polypyrrole for ultrastable potassium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(11): 14865-14873.

[72] ZHANG M, CHEN S, SHENG N, et al. Spinning continuous high-strength bacterial cellulose hydrogel fibers for multifunctional bioelectronic interfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(21): 12574-12583.

[73] SHI Z, GAO X, ULLAH M W, et al. Electroconductive natural polymer-based hydrogels[J]. Biomaterials, 2016, 111: 40-54.

[74] PAN X, LI J, MA N, et al. Bacterial cellulose hydrogel for sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 142062.

[75] HUANG J, ZHAO M, CAI Y, et al. A dual-mode wearable sensor based on bacterial cellulose reinforced hydrogels for highly sensitive strain/pressure sensing[J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 6(1): 1900934.

[76] WANG W, ZHANG T J, ZHANG D W, et al. Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of heme proteins on gold nanoparticles-bacteria cellulose nanofibers nanocomposite[J]. Talanta, 2011, 84(1): 71-77.

[77] 胡伟立. 细菌纤维素的表面修饰及功能化 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
HU Weili. Surface modification and functionalization of bacterial cellulose [D]. Shanghai: Donghua University, 2013(in Chinese).

[78] WANG B, YIN X, CHENG R, et al. Compressible, superelastic and fatigue resistant carbon nanofiber aerogels derived from bacterial cellulose for multifunctional piezoresistive sensors[J]. Carbon, 2022, 199: 318-328.

[79] MA H, LI X, LOU J, et al. Strong bacterial cellulose-based films with natural laminar alignment for highly sensitive humidity sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(2): 3165-3175.

[80] FAROOQ U, ULLAH M W, YANG Q, et al. High-density phage particles immobilization in surface-modified bacterial cellulose for ultra-sensitive and selective electrochemical detection of Staphylococcus aureus[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 157: 112163.

[81] XIANG Q, ZHANG H, LIU Z, et al. Engineered structural carbon aerogel based on bacterial cellulose/chitosan and graphene oxide/graphene for multifunctional piezoresistive sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 147825.

[82] DE SOUZA T C, AMORIM J D P D, SILVA JUNIOR C J G D, et al. Magnetic bacterial cellulose biopolymers: Production and potential applications in the electronics sector[J]. Polymers, 2023, 15(4): 853.

[83] SALIDKUL N, MONGKOLTHANARUK W, FAUNGNAWAKIJ K, et al. Hard magnetic membrane based on bacterial cellulose - Barium ferrite nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 264: 118016.

[84] 张艳, 马忠雷, 李桢, 等. 轻质高强 MXene/细菌纤维素复合气凝胶的制备及其电磁屏蔽性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6407-6415.
ZHANG Yan, MA Zhonglei, LI Zhen, et al. Preparation and EMl shielding properties of light weight and mechanically strong MXene/bacterial cellulose composite aerogels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6407-6415 (in Chinese).

[85] ZONG Y, LOU J, LI H, et al. Bacterial cellulose-based dual chemical reaction coupled hydrogel thermocells for efficient heat harvesting[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 294: 119789.

[86] LIU K, LYU J, FAN G, et al. Flexible and robust bacterial cellulose-based ionogels with high thermoelectric properties for low-grade heat harvesting[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 32(6): 2107105.

[87] LI H, ZONG Y, LI X, et al. Biodegradable CuI/BCNF composite thermoelectric film for wearable energy harvesting[J]. Cellulose, 2021, 28(17): 10707-10714.

[88] LEI Y, WANG J, JIANG B, et al. Revolutionary solar evaporation system: Harnessing the power of bacterial cellulose/Ag NPs/polypyrrole with its promoted antibacterial applications[J]. Applied Surface Science, 2024, 644: 158751.