

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2024.04.007

综述评论——生物质材料

## 纳米纤维素的制备及功能应用

贾丽佳<sup>1,2</sup>, 王汉琛<sup>1,2</sup>, 黄彪<sup>1</sup>, 吕建华<sup>1,3</sup>, 卢麒麟<sup>2\*</sup>

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002; 2. 闽江学院 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室, 福建 福州 350108; 3. 中国科学院 福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002)

**摘要:** 本文概述了纳米纤维素的多层级结构特点, 介绍了目前通过多层级结构拆解制备纳米纤维素的方法, 有机械法、化学法、生物法和机械化学法, 并对各种制备方法的优缺点进行了讨论。同时本文对纳米纤维素分级结构的重组及其功能应用进行了总结, 重点介绍了纳米纤维素在生物矿化过程中的调控作用、对凝胶材料及复合材料的强度增强作用以及在新兴智能电子器件方面应用的最新进展, 对纳米纤维素的制备途径、结构重组方法和功能应用前景进行了展望, 提出了将其与超分子结合构筑功能性超分子聚合物的设想, 并指出了纳米纤维素的绿色高效制备及功能应用方面需要解决的主要问题及今后的发展方向。

**关键词:** 纳米纤维素; 分级结构拆解; 绿色制备; 结构重组; 功能应用

中图分类号: TQ353

文献标志码: A

文章编号: 1673-5854(2024)04-0043-14

引文格式: 贾丽佳, 王汉琛, 黄彪, 等. 纳米纤维素的制备及功能应用[J]. 生物质化学工程, 2024, 58(4): 43-56.

## Preparation and Functional Application of Nanocellulose

JIA Lijia<sup>1,2</sup>, WANG Hanchen<sup>1,2</sup>, HUANG Biao<sup>1</sup>, LYU Jianhua<sup>1,3</sup>, LU Qilin<sup>2</sup>

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 3. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** The review began with an overview of the multilayered structural features of nanocellulose. The present methods for the preparation of nanofibrillar cellulose by multilayer structural disassembly were presented, including mechanical, chemical, biological and mechanochemical methods, and the advantages and disadvantages of the various preparation methods were also discussed. Secondly, the restructuring of the hierarchical structure and functional applications of nanocellulose were also reviewed, and the regulatory role of nanocellulose in the biomineralization was mainly introduced. The strengthening effect of nanocellulose on gel materials and composite materials was presented. Recent advances in the application of emerging smart electronic devices was summarized. Finally, an outlook on the preparation pathway, structural reorganization methods and functional application prospects of nanocellulose was presented. The idea of combining it with supramolecules to construct functional supramolecular polymers was proposed. The main problems needed to be solved and the future development direction in the green and efficient preparation and functional application of nanocellulose were put forward.

**Key word:** nanocellulose; green preparation; nanomaterials; restructuring; functional application

纳米纤维素是指至少有一维空间尺寸在 1 ~ 100 nm 范围内的纤维素, 包括微纤化纤维素 (MFC)、纳米纤维素晶体 (CNCs)、细菌纳米纤维素 (BNC) 等, 其有多个名称如纳米纤丝纤维素 (NFC)、纤维素纳米晶须 (CNW)、纤维素纳米颗粒 (CNP) 等<sup>[1]</sup>。与宏观尺度的纤维素相比, 纳米纤维素具有高比表面

收稿日期: 2023-11-22

基金项目: 福建省科技创新重点项目 (高校类) (2021G02011); 福建省自然科学基金面上项目 (2021J011034); 国家自然科学基金项目 (32301529)

作者简介: 贾丽佳 (2000—), 女, 湖北襄阳人, 硕士生, 主要从事生物质传感材料的研究

\* 通讯作者: 卢麒麟, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究领域: 功能纤维低碳材料; E-mail: qilinlu@mju.edu.cn.

积、高抗拉强度、高杨氏模量、高透明性和高结晶度等特性,是一种极具发展潜力的新型纳米材料<sup>[2]</sup>。由于纳米纤维素独特的纳米结构及性能优势,使得从纤维原料中提取纳米纤维素并利用其制备高强度、多功能性的生物质基纳米复合材料,成为近年来国内外纤维素研究领域的前沿和热点。本文主要论述了纳米纤维素的制备工艺,介绍了纳米纤维素的酯化改性和接枝共聚改性以及在调控纳米粒子形成、凝胶材料、复合材料和电子器件领域中的应用,并提出研究中存在的问题,以期开发出性能满足要求的新型纳米复合材料及柔性电子设备。

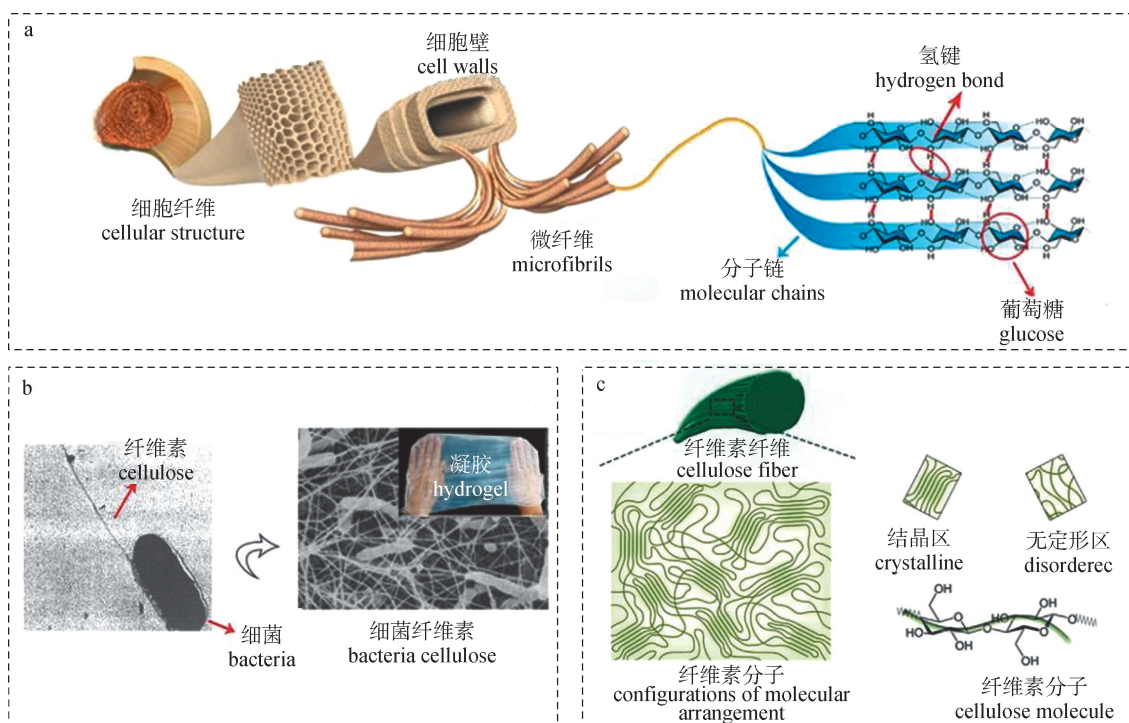
## 1 纳米纤维素的制备方法

按照纳米纤维素的形貌、粒径大小及原料来源的不同,纳米纤维素主要分为3种类别,如表1所示。纤维素的结构分为无定形区和结晶区,见图1。

表1 纳米纤维素的分类

Table 1 Classification of nanocellulose

纳米纤维素类别 nanocellulose category	别称 alias	原料 raw materials	制备方法 preparation method	直径/nm diameter	长度/nm length	文献 reference
微纤化纤维素(MFC) microfibrillated cellulose	纤维素微纤丝 cellulose microfibrils	木材,甜菜,大麻,亚麻 beet, hemp, flax, timber	化学-物理法 chemical-physical	2 ~ 100	< 10 000	[3 ~ 4]
纳米纤维素晶体(CNCs) cellulose nanocrystals	纤维素纳米晶须,纤维素微晶 cellulose nanowhiskers, cellulose microcrystals	木材,棉花,亚麻,麦秆 wood, cotton, linen, wheat stalks	酸水解 acid hydrolyzed	5 ~ 70	100 ~ 250	[5]
细菌纳米纤维素(BNC) bacterial nanocellulose	细菌纤维素,微生物纤维素 bacterial cellulose, microbial cellulose	低分子质量糖,醇类 low molecular weight sugars, alcohols	细菌合成 bacterial synthesis	20 ~ 100	< 1 000	[6 ~ 7]



a. 从植物细胞壁提取纤维素 cellulose extracted from the plants cell walls; b. 细菌纤维素的合成 synthesis of bacterial cellulose; c. 纤维素分子结构 molecular structure of cellulose

图1 纤维素及其衍生纤维素材料的分层纤维结构和形态<sup>[8-9]</sup>

Fig. 1 Hierarchical fibril structure and morphologies of cellulose and derived cellulosic materials<sup>[8-9]</sup>

无定形区在纤维素分子中排列松散。制备纳米纤维素的原理:天然纤维素在各种机械处理或者化学试剂的作用下,无定形区会比结晶区更早地发生反应,反应进行到一定程度后无定形区降解,结晶区结构保留,最终获得具有较高结晶度的纳米尺度纤维素。基于对国内外研究现状的总结,本文介绍了制备纳米纤维素的几种方法和研究成果。

### 1.1 机械法制备纳米纤维素

机械法制备纳米纤维素主要是指采用高压均质、微射流、机械球磨或高强度超声处理纤维原料,制得直径小于 100 nm,长度为几微米的微纤化纤维素(MFC)<sup>[7,10]</sup>。常见的几种机械处理方法见图2。

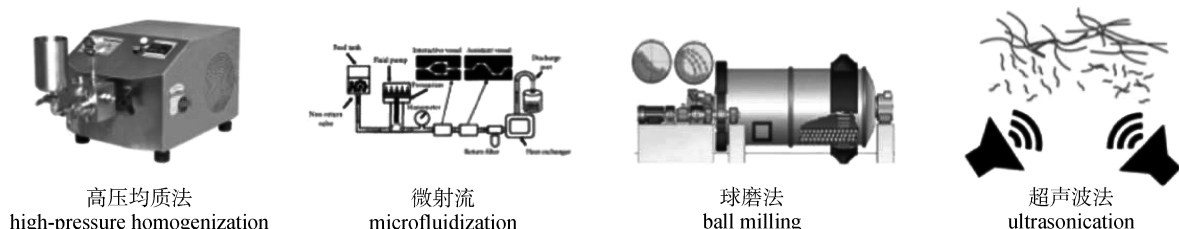


图2 制备纳米纤维素的机械处理方法<sup>[11]</sup>

Fig.2 The mechanical treatment processes used in the preparation of CNCs<sup>[11]</sup>

**1.1.1 高压均质法** 高压均质法是通过均质机内的纤维原料施加压力,使其以高压高速的状态喷出撞击在碰撞环上,利用产生的空穴、撞击、剪切等物理作用来破碎纤维原料,经过多次循环即可得到MFC。1983年采用高压均质法制备MFC的研究首次被报道,随后发展了基于高压均质处理,以不同纤维为原料,制备微纤化纤维素的方法,如Spence等<sup>[12]</sup>采用高压均质,在55 MPa压力下,分别对0.7%的针叶木浆和阔叶木浆进行均质处理,制备了直径60~100 nm(针叶浆)和55~85 nm(阔叶浆)的MFC。Habibi等<sup>[13]</sup>以高压均质处理纤维原料,50 MPa、循环15次、低于95℃条件下,制备了直径2~5 nm的MFC。高压均质法能够使纤维素在纳米尺度上实现高度均匀的分散,有效地将其粒径减小到纳米级别。尽管高压均质法在材料细化和制备纳米复合材料方面具有许多优点,但它也存在设备成本高、对材料的损耗较大以及设备操作的复杂性等缺点。

**1.1.2 微射流** 微射流是通过在管道中的纤维素悬浮液施加高压,使其受到高速剪切力和撞击力的作用,经多次循环制得MFC。与高压均质相比,微射流所需压力更高,制备的MFC直径(2 μm)更短。如Lee等<sup>[14]</sup>在138 MPa压力下,用微射流处理微晶纤维素,制得了MFC,但当循环次数超过20次时,MFC开始出现絮凝,可能是随着处理次数的增加,MFC暴露出更多羟基,羟基之间的强氢键作用导致团聚。微射流虽然能够用于制备MFC,但其需要高压、多次循环,并且能耗较高,难以用于工业化生产。

**1.1.3 机械球磨** 机械球磨是使纤维原料在小球高速、强烈的碰撞挤压产生的强剪切力、摩擦力作用下,纤维细胞壁被破坏,纤维分子间及分子内氢键断裂,纤维超分子结构解聚,聚合度下降,进而发生纤维化拆解,得到MFC。王超<sup>[15]</sup>在MFC的制备过程中,使用机械球磨法时,在没有添加溶剂的情况下,制备得到的MFC易团聚,但添加了水或硅油后,制得的MFC分散性明显提高,说明添加适当的分散剂可以促进MFC的分离,提高球磨效率。球磨法虽然绿色环保,但也存在效率低、能耗高的问题。

**1.1.4 超声波法** 高强度超声处理是基于超声波空化效应产生瞬时高温(可达5 000 K)、高压(可达500 MPa)、高速(高达400 km/h)的微射流<sup>[16]</sup>,促使纤维素纤维化拆解,从而分离出MFC。Chen等<sup>[17]</sup>采用高强度超声处理木质纤维原料,超声波频率20~25 kHz,超声波功率1 000 W,超声波作用时间30 min条件下,制得了直径10~40 nm、结晶度高于60%的MFC。Wang等<sup>[18]</sup>研究发现高强度超声制备MFC过程中,纤维浓度过高和超声探头浸入液面太深均不利于纤维素的微纤化,提高温度和增加超声波功率均有利于纤维素微纤化。高强度超声处理虽然方法简单、操作方便、环境友好,但存在处理不均一、得率低、能耗高的问题。

## 1.2 化学法制备纳米纤维素

**1.2.1 酸催化** 化学法制备纳米纤维素,主要是纤维原料在酸作为催化剂的作用下进行水解得到纳米纤维素晶体。纤维原料来源不同,制备得到的纳米纤维素的尺寸分布也不同,以棉花、木材、微晶纤维素为原料制备的纳米纤维素粒径分布较窄,宽度5~10 nm,长度100~300 nm,结晶度较高<sup>[19]</sup>;以细菌、被囊类动物纤维为原料制备的纳米纤维素粒径分布较宽,宽度5~60 nm,长度几微米<sup>[20]</sup>。酸催化水解是工业上使用的方法,在该方法中,使用高浓度硫酸、盐酸、氢溴酸和硝酸,都可以水解纤维原料制备纳米纤维素。使用的酸不同,得到的纳米纤维素的性能也有差异。盐酸水解制备的纳米纤维素表面电荷较少,容易发生团聚<sup>[20]</sup>;硫酸水解制备的纳米纤维素表面带有大量的硫酸酯基团<sup>[21]</sup>,电荷间会产生静电排斥作用,因此悬浮液的稳定性较好。De Carvalho Benini等<sup>[22]</sup>以巴西银柳为原料,使用硫酸对植物中提取的纤维素浆进行酸水解,采用无氯法制备了纳米纤维素,该纳米纤维素在悬浮液中表现出优异的稳定性,结晶度为65%,纤维素降解温度约为117℃。卢麒麟<sup>[23]</sup>以巨菌草为原料,磷酸锆为助催化剂,制备了纳米纤维素,当磷酸锆与巨菌草的质量比为1:2,反应温度65℃,反应时间4.8 h,纳米纤维素得率可达50%;制备的纳米纤维素呈颗粒状,直径约20~30 nm,长度约40~50 nm,结晶度为75%。磷酸锆作为助催化剂能够显著提高纤维素的水解速率,减少反应时间,绿色环保,同时其稳定性好,可重复使用。

**1.2.2 四甲基吡啶氧化物(TEMPO)氧化法** TEMPO氧化技术是最常用的化学预处理方法,常被用于在水和温和条件下选择性地修饰天然纤维素的表面。TEMPO作为一种温和的氧化剂,可与其他物质如NaClO或NaBrO一起形成共氧化剂。TEMPO氧化技术不会影响纳米纤维素的结构,其可以选择性地将多糖的C6伯羟基通过C6醛基团转化为带电荷的羧基实体,而不会氧化仲羟基。Haniffa等<sup>[24]</sup>对纤维素进行TEMPO氧化和快速冷却处理,制备出的高品质纳米纤维素具有惊人的热稳定性,分解温度为380℃,结晶度为87%。TEMPO氧化法在制备纳米纤维素时能够大大降低机械分解的能耗。Chen等<sup>[25]</sup>采用两步法,将聚丙烯酸(PAA)处理和TEMPO氧化相结合,无需进行剧烈的机械分解,从纤维素原料中直接得到高羧基含量、小尺寸的纳米纤维素,其含羧基2.2 mmol/g,长度400~685 nm,直径5.9 nm,能够作为纳米复合材料的优良填料,并且该纳米纤维素还具有更好的透明度和再分散性,以及更高的力学性能。

## 1.3 生物法制备纳米纤维素

细菌纳米纤维素(BNC)具有弹性模量高、结晶度高、化学纯度高、机械稳定性好、比表面积大、生物相容性和可降解性好等特点,在食品、包装材料、生物医药等领域具有潜在的应用价值<sup>[26]</sup>。Dubey等<sup>[27]</sup>以甜石灰纸浆废渣(SLPW)为原料,通过静态分批培养和静态间歇投喂分批培养,得到了较高产量的BNC,此方法得到的BNC产量高,并且原材料价格低廉,生产工艺对环境友好,适合工业大规模生产。Kuo等<sup>[28]</sup>利用醋酸缓冲液培养基,在静态培养条件下培养木葡萄糖醋酸杆菌制备BNC,得到的BNC产量和转化率较高。Sadralage等<sup>[29]</sup>利用纤维素水解菌群对各种木质纤维素生物质(LCB)进行增殖,从而制备BNC,可产生平均长度为30~62.47 nm的纳米级BNC。生物法制备的BNC的形貌、尺寸、晶体结构等理化性质易于调控,性能优异,制备过程不污染环境,但是其制备周期较长,反应条件苛刻,得率低,制备成本高,不适用于工业化大规模生产中。

## 1.4 机械力化学法制备纳米纤维素

由于直接采用物理法制备纳米纤维素存在能耗高、效率低的问题,目前发展出了通过化学试剂或纤维素酶对纤维原料进行预处理,再结合物理法制备纳米纤维素的化学-物理法。预处理过程可使纤维素充分润胀或发生部分降解,有效降低机械处理过程的能耗、提高处理效率。Lu等<sup>[30]</sup>以磷酸处理竹纤维,通过球磨、超声波等机械力作用制备了纤维Ⅱ型纳米纤维素,其研究表明机械力作用可以降低磷酸用量,纳米纤维素得率高,在81%磷酸、反应时间2.5 h、反应温度50℃、超声波作用2 h条件下,纳米纤维素得率可达77%。磷酸对纤维素的润胀能力强,不易因反应时间过长而导致纤维素的过度降解,因此,以该方法制备纳米纤维素对纤维素损伤小,且操作简单、效率高、成本低。Saito等<sup>[31]</sup>采用TEMPO氧化的方法处理纤维原料,使纤维素C6羟基被氧化为羧基,然后进行高压均质处理,获得了纳

米纤维素,显著降低了能耗,提高了反应速率。Lu 等<sup>[32]</sup>采用氯化锌溶解纤维原料,结合机械剪切及超声波处理制备了纳米纤维素,得率高达90%以上。氯化锌能够使纤维素超分子结构解聚,分子间氢键断裂,容易在机械剪切及超声波作用下分离出纳米纤维素。制备的纳米纤维素为纤维II型,呈颗粒状,平均粒径25 nm,该方法反应条件温和,纳米纤维素得率高,制备过程见图3。Zhang 等<sup>[33]</sup>基于纤维素纳米纤维的高纵横比和杨木的纳米有序单元互连网状结构,先采用蒸汽爆破法对杨木进行预处理,然后采用酶解辅助超声法制备纳米纤维素,在最佳条件下,纳米纤维素得率约为13.2%。制备过程中纳米纤维素结构未被破坏,晶体形态保持纤维素I型,结晶度为61.98%,比杨树纤维素高9.15%。宽度在20~50 nm之间,具有高长宽比和网状纠缠结构。该方法制备的纳米纤维素是一种理想的增韧材料,可应用于复合材料。

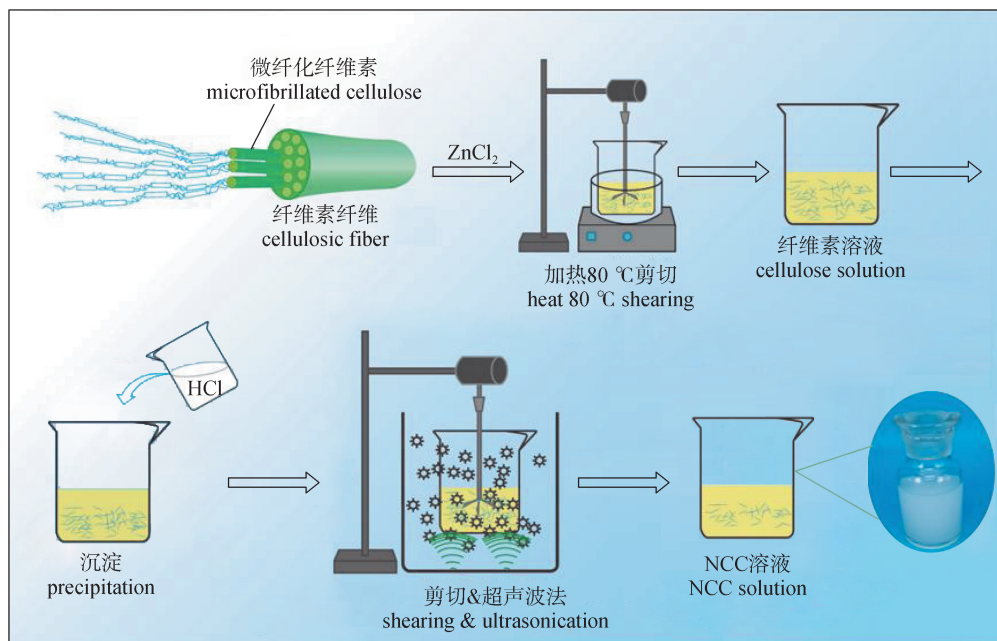


图3 机械剪切和超声波处理结合制备纳米纤维素<sup>[32]</sup>

Fig. 3 Preparation of nanocellulose by combining mechanical shearing and sonication<sup>[32]</sup>

Niu 等<sup>[34]</sup>采用混合酸水解和超声波联合处理法制备了轴形纳米纤维素颗粒,用硫酸和盐酸的混合物在超声波处理下水解微晶纤维素,制备了一种新型的球形纳米纤维素悬浮液,制备得到的纳米纤维素具有很好的稳定性和分散性,在悬浮液中的结晶度达到72.31%。近年来,Lu 等<sup>[35-36]</sup>采用固体酸结合机械力化学作用实现了纳米纤维素的绿色高得率制备,取得了一系列的研究成果;以磷钨酸(PTA)作为催化剂,结合球磨、超声波处理过程产生的机械力化学作用,得到了直径25~50 nm,长度200~300 nm的棒状纳米纤维素晶体,得率达到88%,磷钨酸易回收,可重复利用,无废液产生,对设备腐蚀小,该方法反应时间短、效率高,实现了纳米纤维素的绿色高效制备(图4);以氯化铁为催化剂,结合超声波处理制备了纳米纤维素,以甘油为反应溶剂,隔绝空气条件下,氯化铁能够有效催化纤维素的水解反应,提高反应速率,缩短反应时间,产生废液少,对环境影响小,制备的纳米纤维素呈棒状,直径约为20~30 nm,长度约为100~200 nm,结晶度达到78%,纤维之间相互交织成网状结构,其热稳定性较硫酸水解制备的纳米纤维素显著提高。Chen 等<sup>[37]</sup>使用金属盐作为助催化剂与硫酸共同催化,开发出一种简便的水解纤维素制纤维素微晶的技术,有助于从天然纤维素中获得纳米尺寸的纤维素微晶。过渡金属盐能够选择性降解纤维素生成具有微晶尺寸的无定形结构,与天然纤维素相比,其结晶尺寸提高了12~27.8 nm,结晶度提高了65.5%~70.3%。Douard 等<sup>[38]</sup>将机械化学法和天然深共晶溶剂(NADES)两种技术的优点结合,一步制得纳米纤维素,NADES由二水合草酸和氯化胆碱制备而成,两者都有无毒、便宜、天然可用的优点,纤维素纳米晶体(CNCs)长度约为143 nm,收率65%。

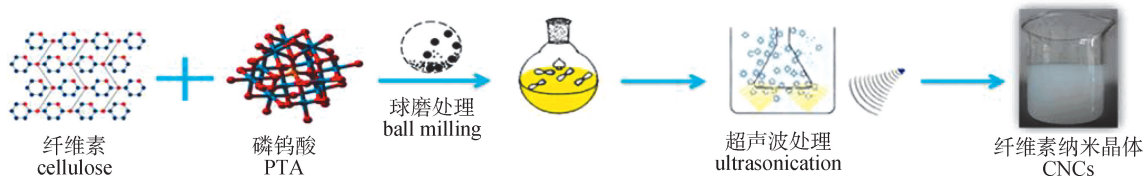


图4 机械力化学法制备纳米纤维素<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Preparation of nanocellulose by mechanochemistry<sup>[35]</sup>

## 2 纳米纤维素的改性

基于纳米纤维素的高强度、高比表面积、优异的力学性能、良好的生物相容性及可降解性,将纳米纤维素与聚合物结合制备新型纳米复合材料,是纳米纤维素应用研究的热点。纳米纤维素与极性聚合物如淀粉、聚乙烯醇、水性聚氨酯、明胶、壳聚糖等具有很好的亲和力,可通过羟基之间的强氢键作用结合在一起,形成“自适应结构”,达到减弱界面局部应力的效果<sup>[3]</sup>。纳米复合材料在受到外界应力时,纳米纤维素能够沿着聚合物表面进行滑移,移动到新的位置后,已经被打断的键又重新联结形成新的键(主要为氢键),使纳米纤维素和聚合物之间仍能保持一定的结合强度,可有效减缓应力对纳米复合材料的破坏<sup>[39]</sup>。另外,具有丝状结构的纳米纤维素(MFC、BNC),其独特的丝状结构与聚合物分子链彼此之间相互缠结形成稳固的三维网络结构,使其在纳米复合材料中具有吸收一定冲击载荷的能力,同时对复合材料起到了一定的增韧作用。在非极性聚合物中,如聚乳酸、环氧树脂、聚羟基烷酸酯等,纳米纤维素表面的羟基可与聚合物分子链上的羰基等官能团形成氢键,由纳米纤维素和聚合物分子链的纠缠而产生机械互锁式的紧密结合可有效增强纳米复合材料的力学性能。另一方面,基于纳米纤维素表面羟基的性质,可对其进行多种化学修饰,引入各种功能性基团,提高纳米纤维素与非极性聚合物之间的界面相容性,使纳米纤维素与聚合物之间形成牢固稳定的化学键,通过共结晶形成网络状结构,制备高强度纳米复合材料<sup>[40-41]</sup>。如果在分子水平上对纤维素纳米结构进行设计与剪裁,调控纤维素纳米结构的形成,选择性构筑并组装出纳米结构的纤维素功能材料,发展可控制造纤维素材料纳米结构的定向设计与构筑的理论和方法,在此基础上研发出绿色、高效制备纤维素高值化材料的方法具有重要的研究意义,这也正是纤维素科学的发展趋势<sup>[8-10]</sup>。

### 2.1 纳米纤维素的酯化改性

酯化改性是一种化学改性方法,通常用于有机化合物,特别是高分子材料的表面或结构改性。酯化改性可以通过引入新的官能团或改变分子结构来改善材料的某些性能,如亲水性、生物相容性、机械性能等。Tang等<sup>[42]</sup>基于“一锅法”反应机理,采用球磨和超声波处理纤维原料,使纤维素在机械力、热力与化学力的协同作用下,发生降解,体系处于活化状态,从而激发化学反应的发生,纤维素水解的同时同步实现化学修饰,一步获得马来酸酐酯化纳米纤维素,该酯化纳米纤维素呈短棒状,直径约为20~100 nm,长度200~960 nm,结晶度为80%,取代度达到0.35左右。Lu等<sup>[43]</sup>以4-二甲氨基基吡啶(DMAP)为催化剂,催化纤维原料与乙酸一锅法反应实现了乙酰化纳米纤维素的制备,制得的乙酰化纳米纤维素,长度约为130~230 nm,直径约为20~40 nm,结晶度为77%,取代度达到0.25,其热稳定性较纤维原料显著提高。该方法解决了纳米纤维素的传统改性方法中的反应过程复杂难以控制、中间产物分离困难、产物得率低、后续处理困难等问题;减少了中间产物的分离步骤,节约了反应时间,提高了反应效率,操作简单,成本低。Wu等<sup>[44]</sup>以香蒲叶为原料,采用碱和过氧化氢-乙酸(HPA)两步法提取全纤维素,然后用有机/无机混合酸对羧化纳米纤维素进行水解,通过与柠檬酸(CA)的酯化反应,在纳米纤维素上引入羧基,使纳米纤维素具有较高的热稳定性(315~318 ℃)和良好的透光性(>80%)。形态学分析表明,纳米纤维素具有直径在5~20 nm之间的蛛网状结构。

### 2.2 纳米纤维素的接枝共聚改性

纳米纤维素的表面有大量羟基,这些羟基能够与聚合物进行接枝共聚,从而在纳米纤维素中形成

有独特性质的聚合物链。接枝共聚不仅增强了纳米纤维素在极性和非极性介质中的分散稳定性,还赋予其独特的功能特性。纳米纤维素的接枝共聚物既能保持纤维素的固有性质,又能够使其具有良好的吸水性、吸附性、耐酸性等特性。唐丽荣<sup>[45]</sup>利用 *L*-亮氨酸的羧基与纳米纤维素的羟基发生酯化反应,将氨基酸接枝到纳米纤维素上,然后以 *L*-亮氨酸作为连接臂,使纳米纤维素与 5(6)-羧基-2',7'-二氯荧光素(CDCF)连接,设计了荧光标记的纳米纤维素材料(图5),该材料发光性能稳定,具有较好的光响应特性。

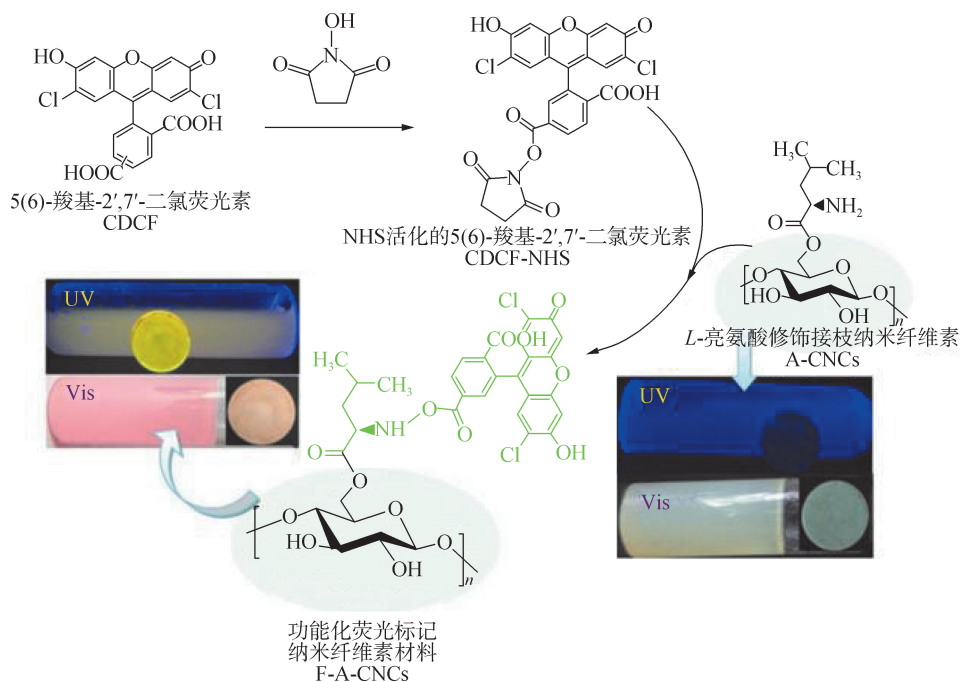


图5 *L*-亮氨酸修饰接枝纳米纤维素(A-CNCs)的荧光素修饰反应过程<sup>[45]</sup>

Fig.5 Schematic illustration of the fluorescent functionalization of A-CNCs<sup>[45]</sup>

Araki等<sup>[46]</sup>以碳二亚胺为催化剂,室温条件下,将TEMPO氧化法制备的纳米纤维素与端氨基聚乙二醇进行接枝反应,由于纳米纤维素上接枝的聚合物分子链之间的空间位阻排斥作用,接枝后的纳米纤维素在多种介质中都具有良好的分散性,而且其分散稳定性不受介质离子强度的影响。Hu等<sup>[47]</sup>分别以水和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为反应溶剂,以1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺(EDC)和 *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)为催化剂,将羧基纳米纤维素与二乙烯三胺进行接枝反应,制备了氨基纳米纤维素,均呈短棒状,直径约为10~40 nm,长度约为50~300 nm,接枝率分别为5.05%(水为溶剂)和6.29%(DMF为溶剂),晶型均为纤维素I型,结晶度分别为79.52%和77.96%。

Qu等<sup>[48]</sup>采用微波辅助合成方法合成了聚乙烯亚胺接枝纳米纤维素(PEIMW@NCMW),并将其用于清除水中的Pb(II)和磷酸盐,PEIMW@NCMW对Pb(II)的最大吸附量为916.02 mg/g,对磷酸盐的最大吸附量为278.89 mg/g,比原纳米纤维素的吸附性能有显著提高。此外,PEIMW@NCMW对多种共存离子具有较高的耐受性,在4次再生循环中均能保持94%以上的去除率。PEIMW@NCMW是一种能够高效去除水中Pb(II)和磷酸盐的吸附剂。

## 3 纳米纤维素的应用

### 3.1 纳米纤维素调控纳米粒子的形成

纳米纤维素作为一种天然多糖,可用于调控无机纳米粒子的形成过程,通常被作为还原剂、结构导向剂或稳定剂。Liu等<sup>[49]</sup>以TEMPO氧化后的纳米纤维素作为支架,通过 $\text{NaBH}_4$ 还原银离子制备了纳米银颗粒,氧化纳米纤维素表面的羧基和羟基具有吸附银离子的作用,促进了 $\text{NaBH}_4$ 对银离子的还原。

类似地,高碘酸盐氧化后的纳米纤维素表面因含有醛基,在碱性条件下也能够还原  $\text{Ag}^+$  形成纳米  $\text{Ag}$  颗粒。以纳米纤维素为还原剂,将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加热至  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,可制备纳米  $\text{Pt}$  粒子,反应完成后通过燃烧的方法去除纤维素,在合成过程中引入了碳载体,有可能形成碳负载的  $\text{Pt}$  粒子。Gebauer 等<sup>[50]</sup> 制备了由纳米  $\text{CaCO}_3$  颗粒和纳米纤维素构成的均一的杂化纳米材料,尽管杂化材料中的纳米  $\text{CaCO}_3$  颗粒不是由纳米纤维素作为模板调控形成的,但是  $\text{CaCO}_3$  纳米粒子和纳米纤维素颗粒在其中均匀交错分散,形成了光学透明的坚硬表面。魏国锋等<sup>[51]</sup> 将纸筋纤维加入到糯米灰浆中,制备了性能较好的杂化胶凝材料,可用于古建筑的修复,随着纤维的加入,胶凝材料的抗压强度、收缩性能和耐冻融性能得到了显著提高;分析表明纸筋纤维能够提供  $\text{CaCO}_3$  碳化过程早期所必需的水分,调控  $\text{CaCO}_3$  晶体的形成,提高其碳化程度,赋予胶凝材料更致密的结构,同时纤维在  $\text{CaCO}_3$  颗粒中交错分布,进一步增加了其力学强度。Huang 等<sup>[52]</sup> 将纳米纤维素用于磁性纳米材料的制备,其中纳米纤维素作为模板,硅涂层首先包裹在纳米纤维素表面,铁蛋白与硅表面的羟基和氨基形成分子间共价键结合而附着在纤维表面,  $\text{Fe}^{3+}$  经还原形成  $\text{Fe}^{2+}$ ,重新形成铁蛋白,煅烧去除纳米纤维素,得到硅包裹的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子,该材料具有超强磁性,制备流程见图 6。

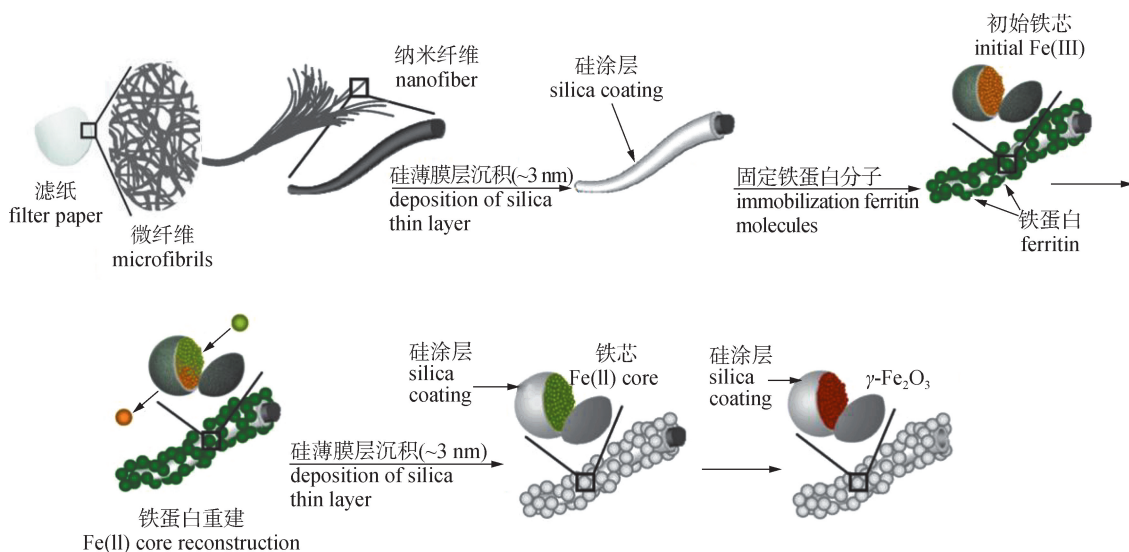


图 6 通过在天然纤维素纳米纤维上固定铁蛋白制备超顺磁性分层材料<sup>[52]</sup>

Fig. 6 Superparamagnetic hierarchical material prepared by ferritin immobilization on natural cellulose nanofibers<sup>[52]</sup>

Sathasivam 等<sup>[53]</sup> 将氨基功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  磁性颗粒 (MNP- $\text{NH}_2$ ) 与聚乙烯亚胺 (PEI) 接枝的纤维素纳米纤维 (CNF) 结合,合成了一种新型磁性复合材料,通过肽偶联反应对 PEI-CNF 进行修饰,使 MNP- $\text{NH}_2$  颗粒 (286.7 nm) 在 PEI-CNF 表面均匀分散。该复合材料对重金属的吸附性能优异,对  $\text{Pb}$  的吸附能力为  $16.73\text{ mg/g}$ ,对  $\text{Cu}$  的吸附能力为  $16.12\text{ mg/g}$ ,对  $\text{Co}$  的吸附能力为  $12.53\text{ mg/g}$ 。这些显著的吸附能力归因于金属离子与 PEI-CNF-MNP 表面的氨基、羧基和羟基之间的复杂相互作用,PEI 的引入显著增强了其吸附能力。PEI-CNF-MNP 复合材料在解决水污染挑战方面具有巨大潜力。

### 3.2 纳米纤维素在凝胶材料中的应用

将纳米纤维素与聚合物基质结合制备纳米复合凝胶,可以提高凝胶的结构稳定性,增强其弹性模量,目前纳米纤维素已被用于与聚乙烯醇 (PVA)、聚丙烯酰胺、聚氨酯等结合来制备复合凝胶材料。Yang 等<sup>[54]</sup> 采用原位聚合的方法制备了纤维素纳米晶体/聚丙烯酰胺 (CNC/PAM) 水凝胶,考察了纳米纤维素的表面电荷含量及长径比对复合水凝胶机械强度的影响,结果表明 CNC 对复合水凝胶的存储模量增强符合渗流模型,具有较高长径比的 CNC 的增强效果是较短晶体的 1.4 倍,长径比越大对水凝胶的存储模量增强作用越明显。Wang 等<sup>[55]</sup> 采用冻融循环的方法将纳米纤维素嵌入到淀粉/聚乙烯醇纳米海绵中,经多次冻融循环促使淀粉和聚乙烯醇分子链之间发生物理交联,形成的复合凝胶生物相

容性好,能够应用于细胞增生和生产纳米海绵。Shao 等<sup>[56]</sup>采用共价交联和多重配位交联的方法制备了具有优异机械性能、自愈性和自黏性的纳米纤维素增强离子凝胶,纳米纤维素显著提高了水凝胶的韧性、拉伸性能和压缩性能。Lu 等<sup>[57]</sup>发现将 MFC 和少量硼砂添加到 PVA 中,可构筑基于氢键和动态共价键作用的 pH 值响应自愈水凝胶,MFC 的加入显著提高了复合水凝胶的储能模量,MFC 添加量为 5% 的纳米复合水凝胶的储能模量较 PVA 水凝胶提高了 10 倍,通过改变 pH 值可以调控纳米复合水凝胶中双-二醇硼酸酯键的动态平衡,从而实现其溶胶-凝胶转换,受到外力破坏后,基于凝胶体系中的氢键作用和动态可逆双-二醇硼酸酯键,可以实现纳米复合水凝胶的自愈。Lin 等<sup>[58]</sup>将单宁酸包覆的纳米纤维素加入到 PVA、硼砂形成的动态网络中,制备了具有快速自愈能力的高韧性水凝胶,纳米纤维素的加入显著提高了水凝胶的力学性能和自愈能力。Zhu 等<sup>[59]</sup>以纤维素纳米原纤维(CNFs)和纤维素纳米晶体(CNCs)两种典型的纳米纤维素为底物,采用溶胶-凝胶和冷冻干燥的方法制备了氨基功能化气凝胶,CNC 气凝胶和 CNF 气凝胶均表现出三维网状多孔结构,在 CO<sub>2</sub> 吸附、可循环利用、热稳定性和疏水性等方面均表现出良好的性能。在 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合体系中,氨基功能化气凝胶可以选择性吸附 CO<sub>2</sub>,见图 7。此外,由于 CNF 气凝胶中氢键交联结合位点的增加,其相应的气凝胶明显比 CNC 气凝胶更适合于 CO<sub>2</sub> 的吸附。制备的氨基功能化气凝胶在密闭空间空气净化、天然气净化、气体分离、选择性捕获 CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附应用方面均表现出了良好的潜力。

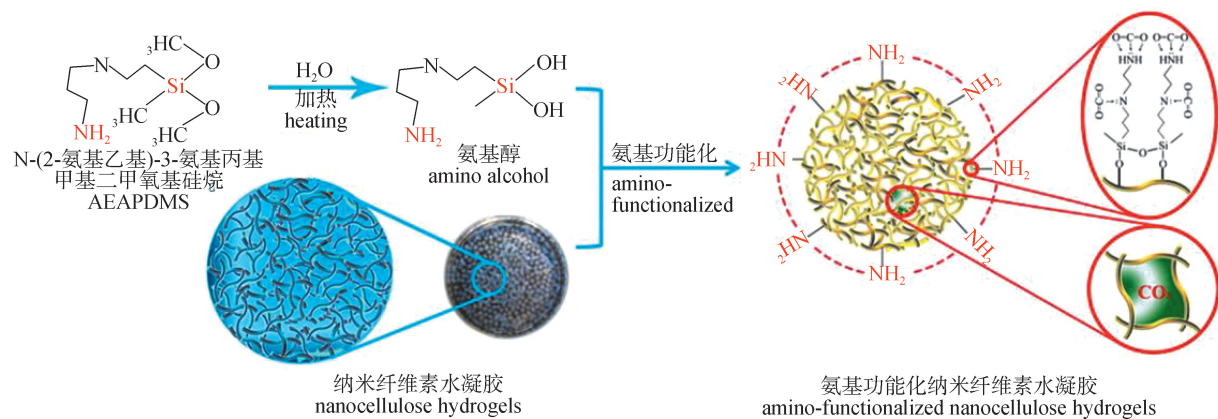


图 7 CNF 气凝胶捕获二氧化碳的示意<sup>[59]</sup>

Fig. 7 Illustration of CO<sub>2</sub> capture by the CNF aerogels<sup>[59]</sup>

### 3.3 纳米纤维素在复合材料中的应用

纳米纤维素的结构其实是生物质的固有结构,对存在于复合材料中的天然纤维表现出优异的亲和性,能够形成一个“自适应的结构”,从而有效地降低界面的局部应力;并且,纳米纤维素没有固定形态,纳米纤维素聚合物的比表面积很高,使得纳米纤维素粒子可以通过吸附或扩散等方式进入到树脂体系中,提高树脂基体与填料之间的结合能力。另外,由于受到应力的作用,纳米纤维素粒子可以在填充材料的表面滑动,当它们移动到新的位置时,之前断裂的键会重新连接,形成新的化学键,这确保了高分子基材与填充材料之间仍有一定的黏合力,从而延缓了复合材料的损坏过程。另外由于纳米纤维素具有很高的结晶度,所以它也是一种优良的填料,可以提高复合材料的热稳定性、力学性能以及加工性能。在纳米尺度上,复合材料的断裂强度可以得到最大限度的优化,同时对复合材料的缺陷变得不那么敏感,这在一定程度上实现了“自然修复”,防止裂缝和破坏的扩大,因此纳米纤维素可以作为增强复合材料的材料。

纳米纤维素与生物可降解的高分子复合可制备高强度、可降解的功能纳米复合材料。Xu 等<sup>[60]</sup>通过过滤 2,2,6,6-四甲基-1-氧代哌啶纤维素纳米纤维(TOCNF)/部分去乙酰化 α-几丁质纳米纤维(α-DECHN)混合悬浮液制备纳米纤维素/纳米几丁质膜,当两者的质量比为 1:1 时,复合膜的抗拉强度达到 115.7 MPa,透光率为 77.6%。原子力显微镜(AFM)图像(图 8)显示,纳米纤维素和纳米甲壳素相互交联,宽度为 5~20 nm,长度为 400 nm~1.1 μm。利用十六氟-1,1,2,2-四氢癸基二甲基氯硅烷

(HFTD)修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  ( $\text{F-SiO}_2$ ) 通过丝网印刷在复合膜表面构建粗糙的微/纳米结构,形成高强度、透明、超疏水的纳米纤维素/纳米几丁质膜,该膜的接触角为  $150.1^\circ$ ,透光率为  $70.4\%$ 。Capadona 等<sup>[61]</sup>发现纳米纤维素不仅可以提高纳米复合材料的拉伸模量,还可以通过氢键诱导进行自组装和分离作用。通过仿生海参的应激行为,将纳米纤维素加入到聚乙酸乙烯酯(PVAC)或聚氧化乙烯-表氯醇(P(EO-EPI))中,构筑基于纳米纤维素的氢键诱导作用来控制复合材料体系的刺激响应行为。纳米纤维素的加入提高了复合材料的力学性能,改变了复合材料的相对湿度,可以调整纳米纤维素间氢键的强弱,进而调控复合材料刚性“开-关”的相互转换。干燥条件下,该复合材料中的纳米纤维素在氢键作用下形成相互交叉的网络结构,对复合材料起到骨架支撑作用,因此复合材料呈“刚性”状态;溶胀条件下,纳米纤维素间的氢键被破坏,此时复合材料呈“疲软”状态。Yu 等<sup>[62]</sup>将纳米纤维素作为增强相加入到聚  $\beta$ -羟基戊酸酯(PHBV)中制备了生物质基纳米复合材料,复合材料中的纳米纤维素能够促进 PHBV 成核,随着纳米纤维素含量的增加,PHBV 球晶体的尺寸迅速减小,而且纳米纤维素显著改善了 PHBV 的亲水性,随着纳米纤维素含量的增加,复合材料的接触角从  $60.1^\circ$  降低到  $32.5^\circ$ ,亲水性的改善有利于水分子扩散进入复合材料的非结晶区,在一定程度上促进其生物降解。

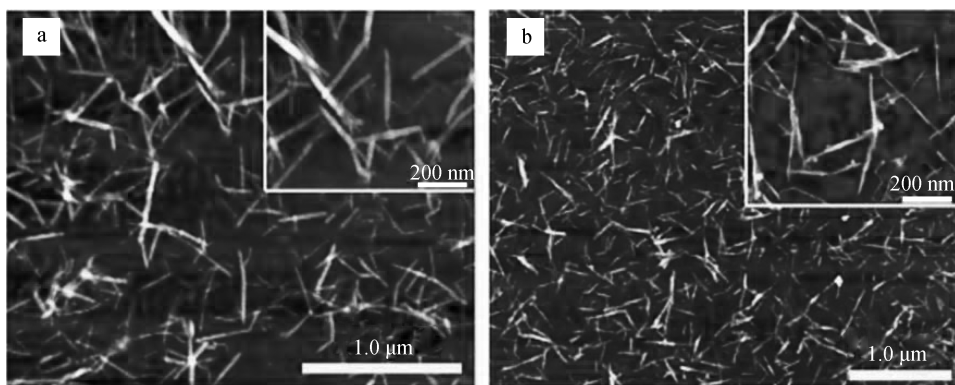


图8  $\alpha$ -DECHN(a)和 TOCNF(b)的 AFM 图像<sup>[60]</sup>

Fig. 8 AFM image of  $\alpha$ -DECHN(a) and TOCNF(b)<sup>[60]</sup>

基于纳米纤维素作为纳米粒子的优良特性,可将其作为环氧树脂的增强相,纳米纤维素可与环氧树脂形成充足的胶接界面,因其纳米尺寸和高比表面积,纳米纤维素可与环氧树脂的极性基团形成较强的相互作用力,抵抗微裂纹、吸收能量的作用较为显著,因此复合材料的抗拉伸强度和杨氏模量都将显著提高。Lu 等<sup>[63]</sup>以二乙烯三胺改性纳米纤维素,将其作为环氧树脂的固化剂,利用氨基与环氧树脂的环氧基团发生交联反应,制备了环氧树脂复合材料,纳米纤维素的添加量为  $1\%$  时,环氧树脂复合材料的导热系数提高了约  $120\%$ ,热膨胀系数降低了  $78\%$ ,杨氏模量增加了  $108\%$ ,改性纳米纤维素表现出了显著的增强潜力和有效的应力传递行为。Zhang 等<sup>[64]</sup>结合溶剂置换和熔融共混法制备了纤维素纳米纤维/聚  $\epsilon$ -己内酯(CNF/PCL)/环氧树脂纳米复合材料,CNF 不仅可以增强纳米复合材料的力学性能,还可提高其热修复效率。当 CNF 添加量仅为  $0.2\%$  时,纳米复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度分别提高了  $27\%$ 、 $38\%$ 、 $38\%$ ,自修复效率提高了  $26\%$ 。主要是由于 CNF 与 PCL 之间的相互作用使得 PCL 在加热愈合过程中运动较慢,表面较为平滑,CNF 较大的长径比,使其能够渗透到断裂处与高分子形成分子间氢键,从而提高其愈合效率。

欧文<sup>[65]</sup>将纳米纤维素用于纸张增强,加入 CNC 后纸张的抗张指数、耐破指数显著增加。这是因为纸张的抗张指数和耐破指数主要取决于纸张纤维之间的结合力,而 CNC 的表面有丰富的羟基且具有高比表面积,能够与纸浆纤维的羟基形成强氢键结合,增加了纤维之间的交织面积,使纤维间的结合力提高;另一方面,CNC 尺寸小、比表面积大,易于结合纸浆中的细小纤维,提高了抄纸过程中细小纤维的留着率,使得纸张中纤维之间交织形成的网络结构更为致密,因此能够提高纸张的强度。

Tseng 等<sup>[66]</sup>开发了微藻和细菌的共培养方法,创造出一种高效除氨的生物复合材料,该生物复合

材料应用于废水处理时,对氨的去除率为  $91.64\% \pm 1.27\%$ 。这种共培养衍生的生物复合材料为可持续的环境生物修复提供了一种环保、可回收和有效的解决方案。

### 3.4 纳米纤维素在电子器件中的应用

纳米纤维素具有良好的热稳定性、适当的机械强度、化学稳定性等优点,由纳米纤维素制备的具有电化学活性的衍生材料在各种储能系统应用中表现出显著优势,包括超级电容器、水锌离子电池、锂离子电池、钾离子电池等<sup>[67]</sup>。Gao 等<sup>[68]</sup>开发了一种柔性、透明的纳米纤维素纸(NCP)基钙钛矿太阳能电池(PSCs)。纳米纤维素纸基钙钛矿太阳能电池具有优异的防水性能、热稳定性、透明度、柔韧性,表面光滑,利于电荷的传输与收集,并且这种电池功能层和电极的数量很少,其处理对环境的污染很小,是一种柔性绿色环保、低成本的电子产品。

Luo 等<sup>[69]</sup>利用霍夫迈斯特效应制备了具有优异刚度的纳米纤维素摩擦电气凝胶,该摩擦电气凝胶具有优越的力学性能,即使在拉伸后也不会变形,能够承受的质量是其自身 6 600 倍。作者使用该材料开发了一种用于跟踪人体运动的自供电传感器,用于监测人体运动。该自供电传感器具有高压响应能力和 33 ms 的快速响应时间,能够对人体运动进行精确反馈,并且该传感器的输出电压在不同湿度和温度条件下保持稳定,为传感器在复杂环境中的应用奠定了基础。这项研究提供了一种设计摩擦电气凝胶的新方案,并促进了可穿戴设备在智能医疗领域的使用。

Liu 等<sup>[70]</sup>以羧化纳米纤维素为碳源,利用其富含碳的主链和表面丰富的羟基,制备了  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ /碳和多孔碳杂化电极。利用不同的电化学电位窗口,以  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ /碳杂化材料和多孔碳为正极和负极制备了非对称器件,由于  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米晶与导电碳网络的协同作用, $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ /碳杂化物(NCS/C)电极表现出优异的电化学性能。对于非对称超级电容器,NCS/C/多孔碳(PC)在实际应用中有显著的比容量、优异的能量密度和出色的循环稳定性,优于许多其他基于硫化镍钴的非对称器件。此研究开发了简单、可扩展、低成本和绿色的方法来制造电极,使用纤维素作为不对称超级电容器的碳前体,为利用可持续资源制备高性能储能系统电极提供了新的途径。

Koga 等<sup>[71]</sup>开发出基于木质纤维素纳米纤维纸(CNP)的三维网络结构半导体纳米材料,该材料具有三维结构的纳米-微观-宏观跨尺度可设计性和导电率的宽可调性。利用纤维素纳米纤维作为纳米构建块,可以构建出大面积三维纳米纤维网络结构的 CNP。CNP 还具有类似纸张的机械性能,如柔韧性和可塑性,因此,其在结构设计的可扩展性方面显示出极好的效果。这种半导体纳米材料具有高导电性、高磁导率和大表面积等各种出色的特性,有利于吸附、分离和传感应用。通过 CNP 的温控渐进热解,这种半导体的导电性被广泛而系统地调整,其电性能优异,大大超过了其他先前报道的具有 3D 网络的纳米材料。此研究为实现结构和功能可设计的半导体纳米材料提供了一条途径,并且有助于研发可持续发展的电子产品。

## 4 展望

本文综述了目前纳米纤维素的主要制备方法和近年来纳米纤维素的应用状况和最新进展,重点介绍了纳米纤维素在纳米粒子形成过程中的调控作用、对凝胶材料及复合材料的强度增强作用和电子器件中的应用。虽然对纳米纤维素已经有大量相关的研究,其制备技术已经趋于成熟,但未来仍有一些问题需要解决。目前在纤维素纳米化过程中,化学法通常需要使用强酸等化学试剂,容易产生废液,后续处理困难且污染环境;机械法则能耗高,对设备有特别的要求,操作过程难以精确控制,并且成本相对较高。因此,寻找新的提取和分离技术,以及高效、对环境友好、低碳的纳米纤维素制备方法,成为了现在需要解决的关键问题。

纳米纤维素表面含有大量的羟基,存在羟基之间的氢键作用,导致纳米纤维素很容易产生自团聚现象,使其在基质中易发生聚集,分散性变差,从而导致其与基质之间的界面相容性变差,这一不足限制了纳米纤维素的应用进展。因此,对纳米纤维素进行表面化学修饰,引入各种活性功能基团,通过这些功能基团之间的相互作用以及功能基团与基质之间的相互作用,进一步将材料与其它活性材料整

合,尽量减少纳米纤维素的自团聚,提高纳米纤维素与聚合物界面之间的相容性,实现与聚合物材料的复合,以诱导纳米纤维素及其衍生物产生新型物理化学性质和强大的协同效应,赋予纳米纤维素复合材料特殊的光、电、磁等功能特性,从而拓宽纳米纤维素复合材料的应用领域。

迄今为止,纳米纤维素已经被广泛应用于填充增强材料、赋形稳定材料、生物可降解膜等方面,虽然取得了很多优秀的成果,但其相关的基础科学和实际应用问题仍然存在,并且其在基于多羟基纳米纤维素的超分子智能材料方面研究的报道很少。超分子聚合物结合是指将具有强共价键结合的纳米纤维素与弱非共价键结合,在氢键作用和超分子化学理论的基础上,利用纳米纤维素表面羟基和超分子间的氢键相互作用构建一个以多重氢键相互作用为基础的超分子体系,优化其多功能维度和形态,继而研发出高值化的功能性纳米纤维素材料,来获得更多的潜在价值与应用。未来研究应聚焦于开发以纳米纤维素为主体成分的新型功能化纳米复合材料,最大限度发挥纳米纤维素结构与性能的优势。

随着智能化设备的普遍应用,纳米纤维素作为一种理想的材料,被应用于开发具有环保、轻量化、低成本和储能性能优的先进柔性储能设备,但复合电极中引入绝缘的纳米纤维素组分会降低电极的电导率,阻碍电子在电极中的传递,对储能装置的电化学性能尤其是速率性能会产生负面影响。因此,需要采用材料成分的合理设计、构建活性材料等方法来弥补纳米纤维素电导率的不足。此外,新型电极材料如金属有机框架(MOF)和钛碳化铝粉(MXenes)也能够与纳米纤维素复合,获得更高的电化学性能。因此,通过对纳米纤维素的结构和特性的控制,纳米纤维素可被作为绿色材料用来开发高储能性能和高柔韧性的新一代柔性电子设备。

#### 参考文献:

- [1] KLEMM D, KRAMER F, MORITZ S, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(24): 5438–5466.
- [2] WÅGBERG L, DECHER G, NORGRÉN M, et al. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes[J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 784–795.
- [3] PETERSSON L, KVIEN I, OKSMAN K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11): 2535–2544.
- [4] DE SOUZA LIMA M M, BORSALI R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(7): 771–787.
- [5] KLEMM D, SCHUMANN D, KRAMER F, et al. Nanocellulose materials: Different cellulose, different functionality[J]. *Macromolecular Symposia*, 2009, 280(1): 60–71.
- [6] CZAJA W K, YOUNG D J, KAWECKI M, et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(1): 1–12.
- [7] SANI A, DAHMAN Y. Improvements in the production of bacterial synthesized biocellulose nanofibres using different culture methods[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85(2): 151–164.
- [8] SIRÓ I, PLACKETT D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. *Cellulose*, 2010, 17: 459–494.
- [9] MANTIA F P L, MORREALE M. Green composites: A brief review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(6): 579–588.
- [10] SIQUEIRA G, BRAS J, DUFRESNE A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications[J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 728–765.
- [11] ZHANG F R, SHEN R, LI N, et al. Nanocellulose: An amazing nanomaterial with diverse applications in food science[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 304: 120497[2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120497>.
- [12] SPENCE K L, VENDITTI R A, ROJAS O J, et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods[J]. *Cellulose*, 2011, 18: 1097–1111.
- [13] HABIBI Y, MAHROUZ M, VIGNON M R. Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits[J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(2): 423–429.
- [14] LEE S Y, CHUN S J, KANG I A, et al. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(1): 50–55.
- [15] 王超. 酶处理结合机械法分离纳米纤维素的特性研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2015.
- [16] HORVATH A E, LINDSTR M T. The influence of colloidal interactions on fiber network strength[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(2): 511–517.
- [17] CHEN W S, YU H P, LIU Y X, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-

- ultrasonic process[J]. *Cellulose*,2011,18:433-442.
- [18] WANG S Q, CHENG Q Z. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part I: Process optimization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2009,113(2):1270-1275.
- [19] BOLUK Y, LAHIJI R, ZHAO L, et al. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals(CNC)[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,2011,377(1):297-303.
- [20] DE SOUZA LIMA M, WONG J, PAILLET M, et al. Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers[J]. *Langmuir*,2003,19(1):24-29.
- [21] ROSA M, MEDEIROS E, MALMONGE J, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior[J]. *Carbohydrate Polymers*,2010,81(1):83-92.
- [22] DE CARVALHO BENINI K C C, VOORWALD H J C, CIOFFI M O H, et al. Preparation of nanocellulose from *Imperata brasiliensis* grass using Taguchi method[J]. *Carbohydrate Polymers*,2018,192:337-346.
- [23] 卢麒麟. 巨菌草制备纳米纤维素的研究[D]. 福州:福建农林大学,2013.
- [24] HANIFFA M A C M, CHING Y C, CHUAH C H, et al. Effect of TEMPO-oxidation and rapid cooling on thermo-structural properties of nanocellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*,2017,173:91-99.
- [25] CHEN C X, XI P Y, ZHANG S B, et al. Nanocellulose with unique character converted directly from plants without intensive mechanical disintegration[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*,2022,293:119730[2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119730>.
- [26] FORESTI M, CERRUTTI P, VAZQUEZ A. Bacterial nanocellulose: Synthesis, properties and applications[M]//MOHANTY S, NAYAK S K, KAITH B S, et al. *Polymer nanocomposites based on inorganic and organic nanomaterials*. Hoboken, New Jersey: Wiley,2015:39-61.
- [27] DUBEY S, SINGH J, SINGH R P. Biotransformation of sweet lime pulp waste into high-quality nanocellulose with an excellent productivity using *Komagataeibacter europaeus* SGP37 under static intermittent fed-batch cultivation[J]. *Bioresource Technology*,2018,247:73-80.
- [28] KUO C H, CHEN J H, LIOU B K, et al. Utilization of acetate buffer to improve bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* [J]. *Food Hydrocolloids*,2016,53:98-103.
- [29] SADALAGE P S, PAWAR K D. Production of microcrystalline cellulose and bacterial nanocellulose through biological valorization of lignocellulosic biomass wastes [J/OL]. *Journal of Cleaner Production*,2021,327:129462[2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129462>.
- [30] LU Q L, LIN W Y, TANG L R, et al. A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Materials Science*,2015,50:611-619.
- [31] SAITO T, KIMURA S, NISHIYAMA Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose [J]. *Biomacromolecules*,2007,8(8):2485-2491.
- [32] LU Q L, LU L N, LI Y G, et al. Facile manufacture of cellulose nanoparticles in high yields by efficient cleavage of hydrogen bonds via mechanochemical synergy[J]. *Cellulose*,2019,26(13/14):7741-7751.
- [33] ZHANG Y, CHEN J N, ZHANG L, et al. Preparation of nanocellulose from steam exploded poplar wood by enzymolysis assisted sonication [J/OL]. *Materials Research Express*,2020,7(3):035010[2023-11-10]. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7b28>.
- [34] NIU F G, LI M Y, HUANG Q, et al. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance[J]. *Carbohydrate Polymers*,2017,165:197-204.
- [35] LU Q L, CAI Z H, LIN F C, et al. Extraction of cellulose nanocrystals with a high yield of 88% by simultaneous mechanochemical activation and phosphotungstic acid hydrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2016,4(4):2165-2172.
- [36] LU Q L, TANG L R, LIN F C, et al. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals via ultrasonication-assisted FeCl<sub>3</sub>-catalyzed hydrolysis[J]. *Cellulose*,2014,21(5):3497-3506.
- [37] CHEN Y W, LEE H V, ABD HAMID S B. Preparation and characterization of cellulose crystallites via Fe(III)-, Co(II)- and Ni(II)-assisted dilute sulfuric acid catalyzed hydrolysis process[J]. *Journal of Nano Research*,2016,41:96-109.
- [38] DOUARD L, BELGACEM M N, BRAS J. Extraction of carboxylated nanocellulose by combining mechanochemistry and NADES[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2022,10(39):13017-13025.
- [39] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*,2011,40(7):3941-3994.
- [40] WANG Y X, CHANG C Y, ZHANG L N. Effects of freezing/thawing cycles and cellulose nanowhiskers on structure and properties of biocompatible starch/PVA sponges[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*,2010,295(2):137-145.
- [41] KORHONEN J T, KETTUNEN M, RAS R H, et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2011,3(6):1813-1816.
- [42] TANG L R, HUANG B, YANG N T, et al. Organic solvent-free and efficient manufacture of functionalized cellulose nanocrystals via one-pot tandem reactions[J]. *Green Chemistry*,2013,15(9):2369-2373.
- [43] LU Q L, LI X Y, TANG L R, et al. One-pot tandem reactions for the preparation of esterified cellulose nanocrystals with 4-dimethylaminopyridine as a catalyst[J]. *RSC Advances*,2015,5(69):56198-56204.
- [44] WU Y Y, LUO C X, WANG T J, et al. Extraction and characterization of nanocellulose from cattail leaves: Morphological, microstructural and thermal properties[J/OL]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2023,255:128123[2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128123>.
- [45] 唐丽荣. 功能化纳米纤维素的设计,构建及其在药物缓控释中的应用研究[D]. 福州:福建农林大学,2013.

- [46] ARAKI J, WADA M, KUGA S, et al. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension[J]. *Journal of Wood Science*, 1999, 45: 258–261.
- [47] HU Y, ZHAN Y, XU M H, et al. One-step preparation of flexible nanocellulose-based composite hydrogel supercapacitors with high specific capacitance[J/OL]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230: 109725 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109725>.
- [48] QU J H, BI F X, LI S Z, et al. Microwave-assisted synthesis of polyethylenimine-grafted nanocellulose with ultra-high adsorption capacity for lead and phosphate scavenging from water[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127819 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127819>.
- [49] LIU H, WANG D, SONG Z Q, et al. Preparation of silver nanoparticles on cellulose nanocrystals and the application in electrochemical detection of DNA hybridization[J]. *Cellulose*, 2010, 18(1): 67–74.
- [50] GEBAUER D, OLIYNYK V, SALAJKOVA M, et al. A transparent hybrid of nanocrystalline cellulose and amorphous calcium carbonate nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(9): 3563–3566.
- [51] 魏国锋, 张秉坚, 方世强. 添加剂对传统糯米灰浆性能的影响及其机理[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011, 33(5): 143–149.
- [52] HUANG J G, GU Y Q. Self-assembly of various guest substrates in natural cellulose substances to functional nanostructured materials[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, 16(6): 470–481.
- [53] SATHASIVAM T, LIM K B, ANDERSEN I M, et al. Green nanocellulose/PEI-grafted magnetic nanoparticles for effective removal of heavy metal ions[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2023, 18(24): e202300842 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1002/asia.202300842>.
- [54] YANG J, ZHAO J J, HAN C R, et al. Tough nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals/poly(acrylamide) clusters: Influence of the charge density, aspect ratio and surface coating with PEG[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 541–551.
- [55] WANG Y X, CHANG C Y, ZHANG L N. Effects of freezing/thawing cycles and cellulose nanowhiskers on structure and properties of biocompatible starch/PVA sponges[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295(2): 137–145.
- [56] SHAO C Y, WANG M, MENG L, et al. Mussel-inspired cellulose nanocomposite tough hydrogels with synergistic self-healing, adhesive, and strain-sensitive properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(9): 3110–3121.
- [57] LU B L, LIN F C, JIANG X, et al. One-pot assembly of microfibrillated cellulose reinforced PVA-borax hydrogels with self-healing and pH-responsive properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 948–956.
- [58] LIN F C, WANG Z, SHEN Y P, et al. Natural skin-inspired versatile cellulose biomimetic hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26442–26455.
- [59] ZHU W K, CHEN M L, JANG J, et al. Amino-functionalized nanocellulose aerogels for the superior adsorption of CO<sub>2</sub> and separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture gas[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 323: 121393 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121393>.
- [60] XU J F, DENG X L, DONG Y Y, et al. High-strength, transparent and superhydrophobic nanocellulose/nanochitin membranes fabricated via crosslinking of nanofibers and coating F-SiO<sub>2</sub> suspensions[J/OL]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116694 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116694>.
- [61] CAPADONA J R, SHANMUGANATHAN K, TYLER D J, et al. Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis[J]. *Science*, 2008, 319(5868): 1370–1374.
- [62] YU H Y, QIN Z Y, ZHE Z. Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21(6): 478–484.
- [63] LU J, ASKELAND P, DRZAL L T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications[J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1285–1296.
- [64] ZHANG Y, SONG P A, LIU H Z, et al. Morphology, healing and mechanical performance of nanofibrillated cellulose reinforced poly( $\epsilon$ -caprolactone)/epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 125: 62–70.
- [65] 欧文. ZnCl<sub>2</sub> 解离法制备纳米晶体纤维素及其作为纸张增强剂的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- [66] TSENG Y S, PATEL A K, HALDAR D, et al. Microalgae and nano-cellulose composite produced via a co-culturing strategy for ammonia removal from the aqueous phase[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2023, 389: 129801 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129801>.
- [67] CHEN W S, YU H P, LEE S Y, et al. Nanocellulose: A promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(8): 2837–2872.
- [68] GAO L, CHAO L F, HOU M H, et al. Flexible, transparent nanocellulose paper-based perovskite solar cells[J/OL]. *npj-柔性电子(英文)*, 2019, 3(1): 4 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1038/s41528-019-0048-2>.
- [69] LUO B, CAI C C, LIU T, et al. Multiscale structural nanocellulosic triboelectric aerogels induced by hofmeister effect[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(42): 2306810 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1002/adfm.202306810>.
- [70] LIU C Y, WANG H L, ZHAO X C, et al. Cellulose-derived carbon-based electrodes with high capacitance for advanced asymmetric supercapacitors[J/OL]. *Journal of Power Sources*, 2020, 457: 228056 [2023-11-10]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228056>.
- [71] KOGA H, NAGASHIMA K, SUEMATSU K, et al. Nanocellulose paper semiconductor with a 3D network structure and its nano-micro-macro *trans-scale* design[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 8630–8640.