

纳米纤维素的制备及在生物医药领域 应用研究进展

刘文迎 张 静* 郭亮亮 刘泽员

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘 要 纳米纤维素是从天然纤维素中提取的一种独特且具有应用前景的天然材料, 由于具有可再生性、良好的生物相容性、优异的机械性能以及可改变的表面化学性质, 纳米纤维素已成为材料科学和生物医学工程等领域的研究热点。介绍了纳米纤维素的分类、制备以及在生物医药领域的潜在应用, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 纳米纤维素, 制备, 生物医药

Research on preparation of nanocellulose and its application in biomedicine

Liu Wenying Zhang Jing Guo Liangliang Liu Zeyuan

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Nanocellulose, a unique and promising natural material extracted from native cellulose, has become a hot spot for a range of applications relevant to the fields of material science and biomedical engineering, because of its renewable nature, excellent mechanical properties, good biocompatibility and tailorable surface chemistry. Preparation of nanocellulose, it's the potential applications in biomedicine and prospects for its future development were focused.

Key words nanocellulose, preparation, biomedicine

在可再生资源中, 纤维素是自然界中最丰富的生物聚合物, 产量为 1.5×10^{12} t/a^[1]。与高分子材料相比, 纤维素具有可再生、可降解、成本低廉、储量丰富等优点, 具有巨大的开发利用价值。

纳米纤维素通常指天然纤维素中至少有一个维度是纳米尺寸的材料。可以利用不同的方法从不同纤维素中提取纳米颗粒, 但提取的纳米颗粒具有不同的结晶度、表面化学性质和机械性能。总体而言, 根据尺寸、功能、制备方法及纤维素来源可以将纳米纤维素分为 3 种类型: (1) 纤维素纳米晶体(CNC), 也被称为纳米晶体纤维素(NCC)和纤维素纳米晶须(CNW); (2) 纤维素纳米纤维(CNF), 也被称为纳米原纤化纤维素(NFC); (3) 细菌纤维素(BC)^[2]。目前, 通过酸水解、氧化法、高压均质法等可以提取和制备纳米纤维素。从天然纤维素中提取的纳米纤维素具有可持续性、生物降解性、密度低、强度高、可用性强、成本低等优势, 被广泛应用于生物医药、可降解包装材料、废水处理等领域^[3-4]。

1 纳米纤维素的分类及制备

1.1 CNC 的制备

CNC 是一种直径为 1~100nm、长度为几十到几百纳米的刚性棒状的纳米晶体, 具有天然纤维素 I 的晶型, 可在水中形成稳定的悬浮液。与普通非纳米纤维素相比, CNC 因具有表面积大、密度低、易于获得、可再生和机械性能优良等特点在纳米复合材料领域受到广泛关注。

CNC 可由纤维素经酸水解、酶解等处理后分离产生, 酸水解法是最常用的方法。该方法技术成熟, 已经实现工业化生产。刘永政^[5]采用盐酸水解法制备了长度 200~300nm、宽度 10~50nm 的棒状结构 CNC。Yu 等^[6]在水热条件下利用盐酸水解得到产率高达 93%、结晶度为 88.6%, 具有良好稳定性的 NCC。Feng 等^[7]利用硫酸水解法从海藻残留物中成功分离出 CNC, 收率达 9.6%。陈珊珊等^[8]用硫酸水解葵花籽壳制备了 NCC, NCC 长度为 150~

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(17A530004)

作者简介: 刘文迎(1990-), 女, 硕士, 研究方向为功能材料与药物研制。

联系人: 张静(1974-), 女, 副教授, 主要从事生物化工与抗肿瘤药物研究工作。

300nm, 直径为 10~30nm, 为纤维素 I 型的棒状晶体。除了常用的硫酸和盐酸, 其他酸如磷酸、硝酸或一些酸混合物也可用于制备 CNC。Zhang 等^[9]对比了用硫酸、磷酸、盐酸、乙酸和硝酸混合物制备的 CNC 透射电子显微镜图及放置 12h 的胶体悬浮液, 发现用不同酸制备的 CNC 在形貌、尺寸方面有差异, 胶体悬浮液的稳定性也不同; 带电的针状 CNC 在稳定胶体悬浮液方面发挥了重要作用。

1.2 CNF 的制备

与接近完美结晶度(约 90%)的 CNC 不同, CNF 含有无定形和结晶纤维素结构域, 一般是直径 5~60nm 及长度为几个微米的微原纤维或纤维素聚集体。可以通过 3 种方法提取 CNF: 机械处理、化学处理以及化学和机械结合处理。Alemдар 等^[10]使用化学机械冷冻粉碎技术得到了宽度为 10~80nm 的麦草 NFC 及宽度为 20~120nm 的大豆皮 NFC。谢文雅等^[11]用次氯酸钠氧化法制备椰壳纳米纤维素, 制备的椰壳纳米纤维素原纤直径为 6~10nm, 长度为 0.5~1.5 μ m, 微原纤维直径为 20~40nm, 长度为 0.5~3 μ m。X 射线衍射分析表明所制椰壳纳米纤维素的结晶形式为纤维素 I 型, 结晶度约为 52%。Saito 等^[12]用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)氧化木材纤维素再通过机械处理成功制备出 NFC, 所制 NFC 尺寸均一, 分散性良好。张坤等^[13]首先用丙烯酰胺和氢氧化钠处理阔叶木纤维素, 然后引入羧乙基基团, 最后用高压均质法制备出 NFC。在此基础上, 课题组还研究了羧乙基化程度对 NFC 性能的影响, 结果发现随着羧乙基化程度的加深, 羧乙基含量及透过率提高, NFC 尺寸缩小, 聚合度降低。

1.3 BC 的制备

BC 由微生物胞外产生, 其中葡糖醋杆菌是微生物中生产 BC 最有效的碳源。BC 直径为 20~100nm, 长度为几微米的带状原纤维, 其特征是可缠结并形成稳定的三维网络结构。与植物纳米纤维素相比, BC 不需要预处理去除木质素和半纤维素, 合成的是纯纤维素且结构均一, 具有亲水性、高结晶度以及高相对分子质量的特点。关晓辉等^[14]以葡糖醋杆菌为菌株制备了具有高纯度和晶区强度的 BC, 其直径为 20~100nm。张名楠等^[15]采用静态发酵培养方法成功制备了具有多孔三维网状结构的 BC, 其纤维直径为 35~200nm, 具有良好的吸湿性与持水能力, 持水率达 141g/g。吕鸿皓等^[16]选用大豆糖蜜为发酵基质, 利用木醋杆菌发酵制备 BC, 研究了大豆

糖蜜浓度等发酵条件对 BC 合成量、持水性及复水率的影响。结果表明制备的 BC 具有较好的持水性和复水率, 合成量达 1.17g/100mL。

2 纳米纤维素在生物医药领域的应用

2.1 在药物输送系统的应用

药物输送的主要目标之一是设计有效的治疗输送装置, 允许以合适的浓度持续稳定地将靶向药物释放出来, 同时也能达到治疗效果, 提高药物疗效。纳米纤维素具有比表面积大、弹性模量高、质轻、生物相容性好等诸多优点, 在药物输送系统备受关注。Kolakovi 等^[17]利用纳米纤维素成膜性好以及网状结构的特点, 将药物包裹在膜材料内部。结果表明纳米纤维素膜的载药量为 40%~50%, 药物的包封率在 90%以上, 并且药物缓释的周期超过 3 个月。李德贵^[18]就 NFC 羧基含量和均质次数对药物缓释的影响进行了研究。研究发现, 与 NFC 基莫西沙星膜材料相比, NFC 基庆大霉素膜材料中庆大霉素的释放速率易受羧基含量和均质次数影响; 随着羧基含量和均质次数的增加, NFC 基庆大霉素膜材料的药物释放周期延长, 最终释放率下降。Zhao 等^[19]用聚乙烯亚胺(PEI)接枝 CNF 制备 CNFs-PEI 气凝胶, 以水溶性水杨酸钠为模型药物, 研究载药量和释药性能。结果表明, CNFs-PEI 气凝胶不仅表现出较高的载药量(287.39mg/g), 而且具有独特的 pH、温度响应性以及优异的生物降解性和生物相容性。Alkhatib^[20]将泊洛沙姆并入三维细菌纳米纤维素(BCN)网络中, 获得可持续释放奥替尼啶 8d 的抗菌剂, 通过选择泊洛沙姆的类型和浓度来控制药物扩散及释放的速度, 进而可以用于皮肤伤口的长期治疗。

目前在制药工业中, 大约 40% 的市售药物和 70% 的候选药物显示出较差的水溶性, 因此输送不溶于水的药物是药物输送系统面临的主要难题。Gunathilake 等^[21]研究发现, 利用 CNC 增强的壳聚糖水凝胶可以实现姜黄素的输送和释放, 姜黄素释放后能够保持结构的完整性, 释放动力学也符合 Ritger-Peppas 模型。Meneguín 等^[22]在抗性淀粉/果胶(RS/P)薄膜中加入 BCN 或 CNF 设计了纳米复合药物递送系统。体外药物释放研究表明, 所形成的 RS/P-BCN 和 RS/P-CNF 复合膜在 150min 内释放约 80% 的结肠甲氨蝶呤(MTX), 而且材料中所含 BCN 或 CNF 一定程度上可以改善 MTX 的释放速度。这些都反映出纳米纤维素作为难溶性药物

载体具有改善药物利用效果的潜力。

2.2 在伤口敷料中的应用

伤口愈合的过程通常是非常有序的,其特征在于止血、炎症、增殖和重塑这4个截然不同但又交叉的阶段^[23]。而理想的伤口敷料在达到快速止血目的的同时可能还需要具有其他优良的性能进而加快伤口愈合,改善伤口治疗。Basu等^[24]利用体外全血模型及无血小板血浆的测定结果研究了 Ca^{2+} 交联的NFC基水凝胶作为伤口敷料的潜在应用,结果发现NFC基水凝胶能有效引发凝血并迅速形成凝块。刘长瑜^[25]开发了不同剂型的氧化纳米纤维素/海藻酸钠复合材料。研究表明开发的复合海绵在159s可止血,复合膜在172s即可止血,复合材料都具有良好的抑菌性和降解性。Lu等^[26]利用高碘酸钠将NCF氧化成二醛NCFs,之后与胶原蛋白交联形成NCF/胶原复合气凝胶,该气凝胶密度低、孔隙率高、吸水强,具有良好的生物相容性以及较高的细胞活性和增殖能力。Hakkarainen等^[27]对小鼠及9名烧伤患者施加NFC敷料,该敷料能很好地粘附在伤口上,上皮生成速度也比Suprathel[®]伤口敷料快,在皮肤恢复后较容易从伤口表面脱离。除此之外,伤口的水分环境和血管生成条件也是影响伤口愈合的2个重要因素。Basu等^[28]制备的NFC水凝胶不仅能使伤口保持适宜的潮湿环境,而且还具有细胞的生物相容性及非促炎特性,突出了NFC水凝胶用于伤口高级敷料的巨大潜力。Wang等^[29]研究发现,将含Cu的纳米介孔生物活性玻璃结合到NFC基质中制备的生物复合材料具有促进血管生成的能力,该研究为开发新型功能敷料奠定了基础。

2.3 在骨生长中的应用

随着人类预期寿命的不断延长以及诸如感染、肿瘤和外伤等引起骨丢失发病率的增加,人们对修复骨缺损材料的要求也越来越高。理想的材料不仅能够促进细胞分化成长,将骨生长引导到期望的区域并且刺激新生长的骨融入周围骨骼,还要能够承受待修复组织内的机械应力。纳米纤维素因表面积大、机械性能强、亲水性和细胞相容性优异等特性,被认为是骨组织工程中一种比较有前途的生物材料。

Fragal等^[30]利用不同酸分别水解纤维素得到纳米纤维素,在SBF模拟体液培养基中通过羟基磷灰石(HAp)的仿生生长来合成杂化材料。研究发现所有杂化材料不仅具有改进的机械性能,同时还保持与纯HAp相似甚至更好的生物活性。Chen

等^[31]的研究表明,纤维素纳米晶体-生物活性玻璃(CNCs-BG)涂层显著加速了细胞附着、铺展、增殖、分化和细胞外基质的矿化。Saska等^[32]在大鼠胫骨非临界骨缺损模型中评价了细菌纤维素-羟基磷灰石(BC-HAp)复合膜的生物学行为。体内试验显示BC-HAp复合膜1周后无炎症反应;4周后观察到缺陷被新骨组织完全填满,能够有效促进骨再生。陈小明^[33]制备的羟基磷灰石/纳米微晶纤维素/丝素蛋白(HA/CNC/SF)复合支架具有可降解性和骨诱导再生能力,其降解速率与骨缺损部分的再生速率相匹配。除此之外,复合支架还具有良好的热稳定性和力学性能,压缩应力和压缩模量分别为 $(200.7 \pm 15.3) \text{ kPa}$ 和 $(617.5 \pm 25.2) \text{ kPa}$ 。

2.4 在固定化酶载体中的应用

纳米纤维素作为一种无毒、生物相容性好、对生物环境无害的材料,可满足固定化酶载体严格的医学要求。Mahmoud等^[34]研究了CNC/Au作为固定化酶催化反应的应用潜力,结果表明CNC/Au表现出优异的生物催化活性和稳定性,未出现明显的活性损失,而且回收的环糊精糖基转移酶和醇氧化酶的特异活性分别为70%和95%左右。Sampaio等^[35]发现笼状结构的BNC可以使包埋的漆酶保持一定的灵活性,有利于质量传递和底物的可接近性,而且固定在BNC上的漆酶表现出抗菌作用,无细胞毒作用,可用于伤口敷料。黄宇美^[36]采用沉降-交联技术将洋葱假单胞菌脂肪酶(PCL)固定在磁性CNC上,制备出一种带有磁性的、高活性和高稳定性的新型纳米级酶制剂PCL@MCNC。PCL@MCNC酶蛋白负载量可达 82.2 mg/g ,酶活力回收率高达95.9%。

2.5 在生物传感器中的应用

由于独特的多功能特性,纳米纤维素为生物传感器的构建及应用提供了可能。Esmacili等^[37]采用共价结合法将葡萄糖氧化酶(GOx酶)固定在聚吡咯/纤维素纳米晶体(PPy/CNC)膜上制备葡萄糖生物传感器。电化学分析表明,GOx酶的性质和生物催化活性保持不变。所制靶向葡萄糖生物传感器在 $1.0 \sim 20 \text{ mmol/L}$ 的浓度范围内灵敏度高,检测限为 0.05 mmol/L 。Fu等^[38]用漆酶改性的苯胺/羧甲基纤维素/纤维素纳米纤维毡作为生物传感器检测儿茶酚。在最佳条件下,该生物传感器响应时间快(8s以内),灵敏度高,线性响应范围为 $0.497 \sim 2.27 \text{ mmol/L}$,此线性范围比其他方法检测的线性范围要宽,既适用于检测低浓度儿茶酚,也适用于未

稀释的高浓度提取物。Liu 等^[39]以石墨烯-花-3,4,9,10-四羧酸纳米复合物(GR-PTCA)为平台,引入 NFC-Au 复合物作为第二抗体的载体,并利用 Au 和碱性磷酸酶(ALP)的催化性质,进一步放大检测到的信号,开发了一种超灵敏三明治型电化学免疫传感器。该免疫传感器在检测 J 亚型禽白血病毒时显示出优异的性能,如高灵敏度和选择性以及高重现性和操作稳定性,在临床诊断中具有潜在的应用价值。

3 结语

纳米纤维素来源丰富,具有优异的机械性能、可生物降解性和生物相容性,因此纳米纤维素材料在生物医药领域具有应用潜力。然而,在材料制备中面临的主要挑战是纳米纤维素的亲水性,由于纳米纤维素在疏水聚合物基质中分散性较差,从而影响了其制备和广泛应用。为了改善纳米纤维素的亲水性,对纳米纤维素表面改性的关注度会持续增加。尽管 NCC 材料在生物医药领域的应用有进展,但仍处于起步阶段,尤其近几年研究发现,纳米纤维素能够引起氧化应激、炎症反应、基因毒性等生物学反应。因此,在研究纳米纤维素应用潜力的同时还要关注不利影响,但总体而言,纳米纤维素是一种前景广阔的新型环保材料。

参考文献

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink H, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [2] Abitbol T, Rivkin A, Cao Y, et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 76-88.
- [3] 张思航, 付润芳, 董立琴, 等. 纳米纤维素的制备及其复合材料的应用研究进展 [J]. *中国造纸*, 2017, 36(1): 67-74.
- [4] 乐志文, 凌新龙. 纳米纤维素的制备及应用研究进展 [J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016, 33(4): 105-113.
- [5] 刘永政. 基于纳米纤维素的功能材料制备及其应用 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [6] Yu H, Qin Z, Liang B, et al. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(12): 3938-3944.
- [7] Feng X, Meng X, Zhao J, et al. Extraction and preparation of cellulose nanocrystals from dealginated kelp residue: structures and morphological characterization [J]. *Cellulose*, 2015, 22(3): 1763-1772.
- [8] 陈珊珊, 陶宏江, 王亚静, 等. 葵花籽壳纳米纤维素制备工艺优化及其表征 [J]. *农业工程学报*, 2015, 31(15): 302-308.
- [9] Zhang P P, Tong D S, Lin C X, et al. Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2014, 9(5): 686-695.
- [10] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1664-1671.
- [11] 谢文雅, 于伟东, 杜赵群. 椰壳纳米纤维素晶须的氧化法制备 [J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016, 33(2): 21-25.
- [12] 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.
- [13] 张坤, 刘金刚, 胡云. 羧甲基化法制备纳米纤维化纤维素 [J]. *纸和造纸*, 2015, 34(2): 30-33.
- [14] 关晓辉, 尹宗杰, 鲁敏, 等. 细菌纤维素发酵条件的优化及结构分析 [J]. *中国酿造*, 2010, 29(10): 68-71.
- [15] 张名楠, 刘海芳, 韩亚丽, 等. 细菌纤维素的合成及表征 [J]. *精细化工*, 2014, 31(4): 409-412; 417.
- [16] 吕鸿皓, 黄莉, 党苗苗, 等. 利用大豆糖蜜制备细菌纤维素 [J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(20): 165-169.
- [17] Kolakovic R, Peltonen L, Laukkanen A, et al. Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery [J]. *European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics*, 2012, 82(2): 308-315.
- [18] 李德贵. 纳米纤维素基药物缓释材料的制备及表征 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [19] Zhao J, Lu C, Xu H, et al. Polyethylenimine-grafted cellulose nanofibrillar aerogels as versatile vehicles for drug delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2607-2615.
- [20] Alkhatib Y, Dewaldt M, Moritz S, et al. Controlled extended octenidine release from a bacterial nanocellulose/poloxamer hybrid system [J]. *European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics*, 2016, 112: 164-176.
- [21] Gunathilake T M S U, Ching Y C, Cheng H C. Enhancement of curcumin bioavailability using nanocellulose reinforced chitosan hydrogel [J]. *Polymers*, 2017, 9(2): 64.
- [22] Meneguín A B, Ferreira Cury B S, Dos Santos A M, et al. Resistant starch/pectin free-standing films reinforced with nanocellulose intended for colonic methotrexate release [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 157: 1013-1023.
- [23] Mast B A, Schultz G S. Interactions of cytokines, growth factors, and proteases in acute and chronic wounds [J]. *Wound Repair & Regeneration*, 1996, 4(4): 411-420.
- [24] Basu A, Hong J, Ferraz N. Hemocompatibility of Ca⁽²⁺⁾-crosslinked nanocellulose hydrogels: toward efficient management of hemostasis [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2017, 17(11): 1700236.
- [25] 刘长瑜. 氧化纳米纤维素/海藻酸钠复合止血材料制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [26] Lu T, Li Q, Chen W, et al. Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as

- wound dressing and tissue engineering scaffold[J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 94(4):132-138.
- [27] Hakkarainen T, Koivuniemi R, Kosonen M, et al. Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site treatment [J]. *Journal of Controlled Release*, 2016, 244:292-301.
- [28] Basu A, Lindh J, Ålander E, et al. On the use of ion-crosslinked nanocellulose hydrogels for wound healing solutions: physicochemical properties and application-oriented biocompatibility studies[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174:299-308.
- [29] Wang X, Cheng F, Liu J, et al. Biocomposites of copper-containing mesoporous bioactive glass and nanofibrillated cellulose: biocompatibility and angiogenic promotion in chronic wound healing application[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 46:286-298.
- [30] Fragal E H, Cellet T S, Fragal V H, et al. Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxiapatite on cellulose nanowhiskers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152:734-746.
- [31] Chen Q, Garcia R P, Munoz J, et al. Cellulose nanocrystals bioactive glass hybrid coating as bone substitutes by electrophoretic Co-deposition; in situ control of mineralization of bioactive glass and enhancement of osteoblastic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(44):24715-24725.
- [32] Saska S, Barud H S, Gaspar A M M, et al. Bacterial cellulose-hydroxyapatite nanocomposites for bone regeneration[J]. *Int J Biomater*, 2011, 2011(2011):175362.
- [33] 陈小明. 羟基磷灰石/纳米微晶纤维素/丝素蛋白复合支架的制备及其用于颅骨修复的研究[D]. 广州: 南方医科大学, 2016.
- [34] Mahmoud K A, Male K B, Hrapovic S, et al. Cellulose nanocrystal/gold nanoparticle composite as a matrix for enzyme immobilization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(7):1383.
- [35] Sampaio L M, Padrao J, Faria J, et al. Laccase immobilization on bacterial nanocellulose membranes: antimicrobial, kinetic and stability properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 145:1-12.
- [36] 黄宇美. 磁性纤维素纳米晶固定化脂肪酶的制备、表征及其应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [37] Esmaeili C, Abdi M M, Mathew A P, et al. Synergy effect of nanocrystalline cellulose for the biosensing detection of glucose[J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2015, 15(10):24681-24697.
- [38] Fu J, Pang Z, Yang J, et al. Fabrication of polyaniline/carboxymethyl cellulose/cellulose nanofibrous mats and their biosensing application[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349:35-42.
- [39] Liu C, Dong J, Waterhouse G, et al. Electrochemical immunosensor with nanocellulose-Au composite assisted multiple signal amplification for detection of avian leukosis virus subgroup[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 101:110-115.
- 收稿日期: 2018-01-23
修稿日期: 2019-02-11
- *****
- (上接第 12 页)
- [38] Yin W, Liu C, Li J, et al. High-quality conductive polypyrrole within a secondary crosslinked interpenetrating polymer network[J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, 65(1):1-4.
- [39] Kim D Y, Kim J K, Lee J Y, et al. Effect of electrolytes on redox reactivity of polypyrrole[J]. *Polym Adv Technol*, 2015, 8(4):184-188.
- [40] Fan L Q, Liu G J, Wu J H, et al. Asymmetric supercapacitor based on graphene oxide/polypyrrole composite and activated carbon electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 137(8):26-33.
- [41] Zhu J, Feng T, Du X, et al. High performance asymmetric supercapacitor based on polypyrrole/graphene composite and its derived nitrogen-doped carbon nano-sheets [J]. *J Power Sources*, 2017, 346:120-127.
- [42] Peng Y J, Wu T H, Hsu C T, et al. Electrochemical characteristics of the reduced graphene oxide/carbon nanotube/polypyrrole composites for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *J Power Sources*, 2014, 272(272):970-978.
- [43] Sun K J, Peng H, Mu J J, et al. High energy density asymmetric supercapacitors based on polyaniline nanotubes and tungsten trioxide rods[J]. *Ionics*, 2015, 21(8):2309-2317.
- [44] Mak W F, Wee G, Aravindan V, et al. High-energy density asymmetric supercapacitor based on electrospun vanadium pentoxide and polyaniline nanofibers in aqueous electrolyte [J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(9):1481-1488.
- [45] Zhou C, Zhang Y, Li Y, et al. Construction of high-capacitance 3D CoO@polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(5):2078-2085.
- [46] Tao J, Liu N, Li L, et al. Hierarchical nanostructures of polypyrrole@MnO₂ composite electrodes for high performance solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(5):2922-2928.
- [47] Grote F, Lei Y. A complete three-dimensionally nanostructured asymmetric supercapacitor with high operating voltage window based on PPy and MnO₂ [J]. *Nano Energy*, 2014, 10:63-70.
- [48] Wang C H, Hsu H C, Hu J H. High-energy asymmetric supercapacitor based on petal-shaped MnO₂ nanosheet and carbon nanotube-embedded polyacrylonitrile-based carbon nanofiber working at 2 V in aqueous neutral electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2014, 249(1):1-8.
- [49] Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon-MnO₂ nanofiber electrodes[J]. *Carbon*, 2013, 61(11):190-199.
- 收稿日期: 2018-01-31
修稿日期: 2019-02-19