

· 综 述 ·

细菌在超级电容器电极材料应用的研究进展

王乐¹, 冉艳朋¹, 袁其朋², 惠明¹, 王金水¹

1 河南工业大学 生物工程学院, 河南 郑州 450001

2 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验, 北京 100029

王乐, 冉艳朋, 袁其朋, 等. 细菌在超级电容器电极材料应用的研究进展. 生物工程学报, 2018, 34(10): 1556–1566.

Wang L, Ran YP, Yuan QP, et al. Bacteria in super capacitor electrode materials: a review. Chin J Biotech, 2018, 34(10): 1556–1566.

摘 要: 作为决定超级电容器电化学性能的主要因素, 电极材料近年来获得了广泛关注。细菌以其廉价、丰富、环保、自然界可提供等优点成为了很有前景的生物材料。以细菌及其相关产物为基础的复合电极材料, 以其比表面积大、循环稳定性好、电容量高等优点已成为超级电容器电极材料领域的最前沿的研究热点。文中对细菌不同部位及不同种类细菌在超级电容器电极材料制备方面各自的特点和涉及的相关技术进行梳理和归纳, 系统阐述了以细菌为基础的复合电极材料的最新研究进展, 并对超级电容器前景进行了展望。

关键词: 超级电容器, 电极材料, 细菌, 复合材料, 生物材料, 生物能源

Bacteria in super capacitor electrode materials: a review

Le Wang¹, Yanpeng Ran¹, Qipeng Yuan², Ming Hui¹, and Jinshui Wang¹

1 School of Biological Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China

2 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: As a major factor in determining performances of the electrochemical super capacitor, electrode materials have received wide attentions recently. Bacteria, with their advantages of low cost, abundance, environmental protection and easy to get from nature, have become the promising biomaterials. The composite electrode materials based on bacteria or their related products, have the advantages of large specific surface area, good cycle stability and high capacitance, and become the research focus in the field of super capacitor electrode materials. Herein, the characteristics and related technology of different bacteria on the preparation of electrode materials for super capacitor were summarized. This review systematically elaborates the latest research progress of bacterial composite electrode materials. Moreover, the prospect of super capacitors has been discussed.

Keywords: super capacitor, electrode material, bacteria, composites, biomaterials, bioenergy

Received: January 15, 2018; **Accepted:** May 28, 2018

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 21306040), Natural Science Foundation of Henan Province, China (No. 162107000043), Key Scientific Research Project of Colleges and Universities in Henan Province, China (No. 16A416001), Key Young Teachers Project of Henan Province, China (No. 2016GGJS-069), State Key Laboratory of Cotton Biology Open Fund (No. CB2016A05).

Corresponding author: Jinshui Wang. Tel: +86-371-67756512; E-mail: jinshuiw@163.com

国家自然科学基金 (No. 21306040), 河南省科技厅自然科学基金项目 (No. 162107000043), 河南省教育厅自然科学基金项目 (No. 16A416001), 河南省高等学校青年骨干教师培养计划 (No. 2016GGJS-069), 棉花生物学国家重点实验室开放课题 (No. CB2016A05) 资助。

如今, 超级电容器已引起了广泛的关注, 因其可以比充电电池在更短时间内运送更高的电能, 且比传统介质电容器具有更高的能量密度^[1], 使其得到了越来越多的应用, 如作为电动汽车和电源系统的备用/辅助电源^[2-5]。然而, 商业超级电容器受到较低能量密度^[2,6]及某些领域如负载均衡和大型工业设备需要较高的电容器的能量和功率密度的限制^[7]。因此, 有必要优化超级电容器的性能提高它的能量密度, 从而满足紧迫的需求。

由于储能机理的不同, 超级电容器一般可分为双电层电容器与法拉第赝(准)电容器^[8], 前者电极材料主要为多孔碳材料, 以双电层形式储存能量; 后者电极材料为金属氧化物和导电聚合物, 以活性物质表面及体相中的二维或准二维空间

上发生高度可逆的氧化还原反应的形式储存能量^[9]。能量密度和功率密度是衡量超级电容器性能的主要指标, 而电极材料的性质是决定电容器能量密度、功率密度等电化学性能的关键因素。

近年来, 随着超级电容器应用领域的不断拓展, 超级电容器电极材料的研究已受到世界各国的高度重视。如今超级电容器的电极材料主要包括: 碳基电极材料、金属氧化物电极材料、导电聚合物电极材料和复合电极材料。由表 1 可见, 4 种电极材料有各自适用的应用领域和作用特点。但综合比较来看, 细菌生物材料是一种集绿色、安全实用、应用范围广、效率高于一身的新型电极材料, 具有巨大的应用和发展潜力。当前对细菌复合的电极材料的主要研究内容包括: 对适宜于作为电极材料菌体的选择、细菌复合电极材料

表 1 四种电极材料比较

Table 1 Four types of electrode materials

Electrode material	Raw material	Advantage	Shortcoming
Carbon-based electrode material	Activated carbon, carbon nanotubes, carbon black nano-carbon fibers, glassy carbon, carbon aerogels, organic carbides	High specific surface area, good corrosion resistance, controlled pore structure, good compatibility with other materials.	Large internal resistance, poor conductivity. The positive electrode specific capacity is relatively low.
	Graphene	Large specific surface area and high conductivity (Theoretical ratio capacitance 550 is F/g).	Complex process, high cost, difficult to achieve macro preparation.
Metal oxide electrode material	RuO ₂	Extremely low resistance (10 ⁻⁵ Ω/cm) and good chemical stability.	Ru is a precious metal, scarce resources, expensive, difficult to commercialize civil.
	NiO, MnO ₂ , CO ₃ O ₄ , SnO ₂ , V ₂ O ₅	Capacitance, low cost, abundant resources.	Large internal resistance, large crystal grains as the electrode material. Low utilization rate during the electrode reaction.
Conductive polymer electrode material	Polyaniline (PANi), Polypyrrole (PPy), Polythiophene (PTH) and derivative, Polyphenylene (PPP), Polyacene (PAS)	High conductivity, fast redox reaction and high energy density.	Less effective n-type doping, own expansion and contraction may lead to its own degradation during the cycle. Poor thermal stability and performance in the long-term cycle.
Composite electrode material	Carbon-based, metal oxide, and conductive polymer materials combine in pairs	The selections and preparation methods of materials are diversified.	Tedious preparation method, high energy consumption and few mature model.
	Bacterial composites	Low mass density, continuous porosity, high specific surface area, high conductivity and high cycle stability.	The process remains at the stage in laboratory, few products in large scale industrialization.

高电容量机理的探究、细菌合成电极材料方法的探究、细菌复合电极材料电化学性能测定的探究等。本文将主要论述细菌相关产物、不同部位及不同种类细菌在超级电容器电极材料制备方面的最新研究进展。

1 细菌适宜作为电极材料的特殊属性

微生物作为一种很有前景的生物材料,已越来越多地被应用于生产尺寸在微米到纳米、具有一些特殊属性的材料之中。

在大多数革兰氏阳性细菌中,由吡喃葡萄糖基磷酸甘油组成的带负电荷的细胞壁聚合物网络,叫作磷壁酸(TAs),存在于细胞膜。墙磷壁酸(WTAs)是由一个磷酸基共价结合N-乙酰胞壁酸组成的肽聚糖,而脂磷壁酸(LTAs)是被细胞质膜的糖脂类固定。糖醛酸磷壁酸是另一个与磷壁酸相似的阴离子聚合物,但磷酸基团是被羧基取代^[10]。此外,据报道^[11],表面层蛋白(S-layer)作为细胞壁最外层的成分,被认为是进化中最简单的生物膜,其中规则地分布着尺寸和形状相同的孔,可在膜表面及固体支持物上组装成单分子阵列。一些革兰氏阳性细菌如枯草芽胞杆菌由于缺乏荚膜和S-layer,肽聚糖和磷壁酸(TAs)位于细胞及环境之间的接口。因此,这种细菌的细胞壁主要是表面覆盖着羧基(R-COOH)磷壁单脂(R-OPO₃H₂)、磷酸二酯(RO)₂-P(OH)₂、胺(R-NH₃⁺)和羟基官能团(R-OH)^[12]。这些表面官能团与多离子网络和相关肽聚糖有关,并且可以促进细胞的高度负表面电荷;也就是说,阳离子很容易被捕捉到细菌表面^[13-14]。细菌的这些特定属性表明它在超级电容器电极材料方面应用潜力巨大。

Yang等^[15]报道称,细菌可以被用作模板生产表面性能优良的银微球体。这些银微球不仅有窄粒度分布且具有中空和多孔结构。使用2-巯基吡啶(2-Mpy)作为示踪分子的表面增强拉曼散射

(SERS)实验表明,这些中空多孔微球可以作为性能优良的超灵敏检测的底物。Shim和他的同事^[16]证实了直接用枯草芽胞杆菌制造纳米结构的多孔Co₃O₄可应用于高度可逆的锂存储器。使用革兰氏阳性细菌-枯草芽胞杆菌作为温和的生物材料,通过生物矿化过程制备一个简单高产的多孔Co₃O₄材料,这些材料具有高比表面积,表现出优良的可充电锂离子电池的电化学性能。吴慧^[17]将氧化石墨烯(GO)与碳化细菌纤维素(CBC)(7:3, W/W)超声复合,用水合肼原位还原制得了碳化细菌纤维素/石墨烯(CBC/CCG)复合材料。结果表明,在10 mA/cm²电流密度下,CCG比容量为87.79 F/g, CBC/CCG复合材料的比容量达到168.99 F/g, CBC/CCG复合材料的电化学性能要优于CCG,具有良好的应用前景。这些研究表明,细菌以其特定的菌体结构和化学性质,可以用于制备性能优良的电极材料。随着对细菌材料的不断研究探索,终将为创造一系列新颖特征和属性的材料开辟一条全新的道路。

2 细菌复合电极材料

细菌用于电极材料的制备是目前超级电容器领域的研究前沿,它使得电极材料具有比表面积大、孔径分布宽及导电性能好等特点。就目前而言,利用细菌纤维素(包含氮和磷双掺杂碳材料)、细菌S-layer蛋白亚层、产电细菌等制备超级电容器电极材料方面的研究成果较为丰富。

2.1 细菌纤维素在复合电极材料方面的应用

2.1.1 细菌纤维素的概况及其复合材料

细菌纤维素(BC)是在微生物发酵过程中产生的天然纤维物质^[18-20]。细菌纤维素聚合物结构和真空冷冻干燥细菌纤维素膜结构分别如图1和图2所示。近年来,作为一种新型高效的生物纳米材料,BC因其价格便宜、机械强度大、比表面高及充足的孔隙率、自然界可获取等优势迅速引

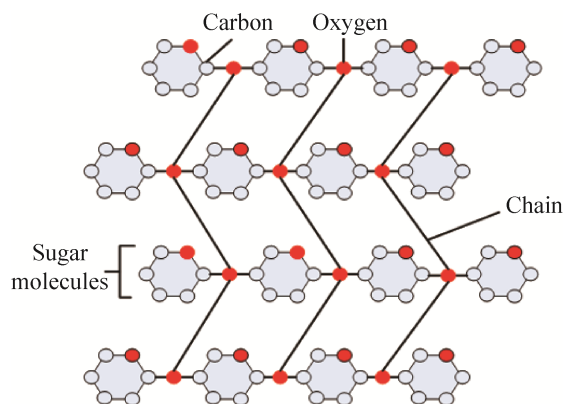


图 1 细菌纤维素聚合物结构

Fig. 1 The polymerization structure of BC.

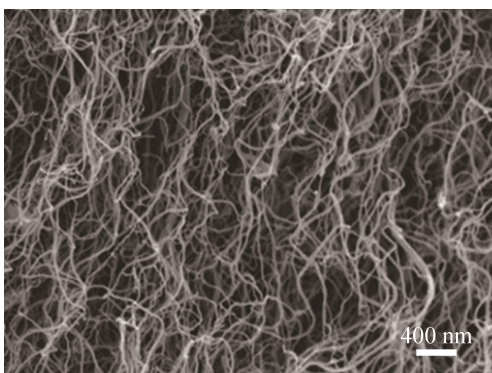


图 2 真空冷冻干燥细菌纤维素膜结构^[45]

Fig. 2 Structure of BC using vacuum freeze-drying way^[45].

起广泛的关注^[21-24]。随着生物与纳米技术的进展,细菌纤维素因其良好的生物相容性、一维型的纳米结构等优势,而被越来越多的应用在功能材料领域,如生物功能材料^[25-26]、催化材料^[27-28]、光电材料^[29-30]等等。作为多孔碳纳米材料^[21,31-35]及其和导电聚合物^[36-40]、金属化合物^[41-44]合成的复合纳米材料,细菌纤维素复合电极材料迅速在电化学领域得到推广。

1) 细菌纤维素碳纳米纤维: BC 是从微生物发酵过程中制备的一种典型生物质,是一种具有一维多孔网状结构的材料,且具有丰富的孔结构。近年来,作为新型碳纳米纤维 (CNFs),受到各国研究学者的重视和关注。将 BC 制成碳纳米纤维

材料能够被广泛应用于超级电容器,而且一些杂原子 O、N、P、S 等的掺杂也提升了细菌纤维素碳纳米纤维的性能。Chen 等^[33]利用 BC 材料存在丰富的官能团的特性,制备了杂原子掺杂(如 P、N、P、B、P)的碳纳米材料。将 N、P 掺杂的碳纳米纤维作为超级电容器的电极材料,测试结果表明,该组装的对称超级电容器展现出较高的功率密度与优越的循环稳定性。

BC 因其能够制成三维 (3D) 多功能纳米材料而被广泛应用于储能和转化等领域。Hao 等^[46]开发了一种二氧化硅辅助热解制备三维多孔的碳纳米纤维的新方法,制备出了一种无粘结剂电极的高性能超级电容器。所合成的细菌纤维素碳纳米纤维具有三维网状结构、大的表面积 ($624 \text{ m}^2/\text{g}$)、以中孔为主的分级孔隙率和高石墨化度的特征。制备的电极 (CN-BC) 在电流密度为 0.5 A/g 、高倍率能力和良好循环性的情况下显示出最大的比电容为 302 F/g ,证明了细菌纤维素碳纳米纤维作为超级电容器的电极材料的突出优势。

2) 细菌纤维素/金属化合物复合材料: 金属化合物,如金属氧化物和金属硫化物、金属氢氧化物等。由于其为赝电容材料,同时比容量很大,在与碳材料复合后,它的电化学性能提升幅度很大。Yu 等^[47]将 BC 利用一步碳化法合成了 CNFs,并利用简单的水热法将它和 Ni_3S_2 成功地复合制备成了 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNFs}$ 复合材料。电化学测试结果显示, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNFs}$ 的比容量达到 883 F/g , 这比 CNFs (108 F/g) 的比容量高出约 7 倍。此外,经过 2 500 次循环测试后,此超级电容器的电容保留率为 97%,展现出良好的循环稳定性。Chen 等^[45]把 3D 的 p-BC 网状纳米纤维和 MnO_2 的复合材料 (p-BC@ MnO_2) 用作正极材料,以尿素作为氮源,利用水热法合成的氮掺杂 p-BC (p-BC/N) 作为负极材料,二者组装成非对称超级电容器。将其放入 2.0 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中进行电化学性能测试。该自组装的超级电容器充放电电压为 2 V ,

比能量达到 32.91 Wh/kg, 而最大的比功率高达 284.63 kW/kg, 经过 2 000 次循环, 它的比电容依然保持初始电容的 95.4%。另外, 该电极材料具有易合成、成本低等优势, 符合大规模生产条件, 表明了此电极材料在组装高级的超级电容器设备方面将具有极大的潜力。

3) 细菌纤维素/聚合物复合材料: 聚合物材料具备较高的比电容, 而碳材料则具备快速充放电的双电层电容, 二者结合形成的复合材料不仅可以提高比电容, 而且有的复合导电膜^[36]在用作电极材料时不需要任何粘合剂、集流体及导电添加剂, 这样还能够降低成本。高可政等^[48]制备出结构微观可控的 PPy/CNFs 气凝胶, 其具有高达 402 m²/g 的 BET 比表面积。PPy/CNFs 超级电容器的最大质量比电容高达 215 F/g (0.19 mA/cm²)。循环 5 000 次后, PPy/CNFs (25%) 仍能保持原来 81.6% 的比电容。Bu 等^[18]研究开发了一种适用于固态超级电容器的薄柔性纳米纤维纸电极 (厚度仅为 12 μm), 它结合了 BC 的三维多孔结构的特点和聚乙二醇双噻吩 (PEDOT) 高度有序的导电聚合物链的优点。充分利用了 BC 纳米纤维表面均匀涂覆的导电聚合物 PEDOT 的容量和导电性, 纸电极组装的柔性对称超级电容器装置表现出优良的电化学性能 (106.3 F/cm³, 0.83 A/cm³), 以及优异的循环稳定性。Luo 等^[39]采用逐层原位生长法, 利用石墨烯 (Ge) 纳米片在 BC 的三维基质中制备出了具有高度分散的三维多孔含石墨烯的纳米复合材料 (BC/GE), 然后用聚苯胺 (PANI) 沉积 BC/GE 纳米复合材料, 从而形成 BC/GE/PANI 纳米复合材料。此纳米复合材料具有出色的机械强度和灵活性, 且不需任何镍泡沫或不锈钢丝即可直接用作电极, 在 1 A/g 的电流密度下, 比电容为 645 F/g, 优于大多数先前报道的基于 PANI 的电极。该 BC/GE/PANI 电极的优异电化学性能归功于其独特的 3D 多孔结构, GE 纳米片在 BC 基体中均匀分布, 甚至在 BC 纳米纤维和 GE 纳米片上均匀

分布 PANI, 这使得它应用在多种柔性能量存储设备上具有很大的前景。这项工作提出的方法可以扩展到其他基于 BC 的纳米复合电极的制备中。此外, Long 等^[40]利用 BC 作为模板与前驱体制备了氮掺杂活性炭材料 (a-CBP) 及碳-MnO₂ 杂化材料 (c-BP/MnO₂)。以此杂化材料作为电极正极, 将氮掺杂活性炭材料作为电极负极组装成非对称超级电容器。将其放入电解液为 1.0 mol/L 的 Na₂SO₄ 水溶液中, 该组装成的超级电容器充放电电压为 2.0 V, 比能量达到 63 Wh/kg, 而比功率高达 227 kW/kg。而且此超级电容器还展现出良好的循环稳定性, 在 5 000 次循环后, 其比电容只衰减了 8%。这些均表明, 细菌纤维素/聚合物复合材料作为超级电容器的电极材料具有优良的性能和重要的应用价值^[49]。

2.2 细菌细胞壁外层 S-layer 蛋白亚层在电极材料方面的应用

2.2.1 S-layer 蛋白层的来源及位置

耐辐射奇球菌被称为防辐射的生物, 它易于培养, 且拥有独特的结构。此外, 还具有亲电、化能有机营养且非致病的特征^[48]。尽管其细胞壁类似于革兰氏阴性细菌的细胞壁, 但是球菌往往可以被革兰氏试剂着色^[50]。细菌细胞膜由等离子体和外膜组成, 外膜包括六大层^[51]。第一层是细胞质膜; 第二层是刚性的包含多孔的肽聚糖层, 第三层是区划层, 这一层似乎分隔成许多碎片, 下一层是外膜, 第五层是一个独特的低电子密度区。最后, 第六层由规则排列的六角形的蛋白亚单位组成 (S 层, 或六角排列的中间层), 含有类胡萝卜素、脂质、蛋白质和多糖。最近, S-layer 蛋白质被用作金属和半导体纳米阵列^[52]。

2.2.2 耐辐射奇球菌-NiO 金属氧化物复合纳米材料

为获得性能良好的超级电容器, 提高材料的表面积参数是非常重要的。利用耐辐射奇球菌制备的具有高表面积体积比率的金属物纳米材料已

获得成功。耐辐射奇球菌细胞膜模型图如图 3 所示。研究证实,耐辐射奇球菌的 S-layer 蛋白可为其形成的纳米材料提供较高表面体积比^[51],尤其是表层蛋白质的形态特征使它们成为一种理想的基质。这种基质可以达到直接化学合成纳米材料的效果,使得耐辐射奇球菌在 NiO 复合电极材料的制备上拥有明显的优势^[53]。制备耐辐射奇球菌-NiO 活性电极材料的方法简便高效,即通过培养、金属混合、高温处理、研磨造粒等过程,可操作性强。且制备的复合材料电容量高,在 6 mol/L KOH,恒定放电电流为 0.8 A/g 时,最高的比电容为 237 F/g。

金属离子沉淀细菌法也可用作增加材料的比表面积。类似的方法已通过薄垫片等方法^[16]应用在 Co₂O₃ 空心结构材料制备上。研究者利用枯草芽胞杆菌的细菌具有管状结构,并且他们测得材料表面积为 73.3 m²/g, 20 循环周期后库仑效率为 69%。而通过利用具有椭球形结构的耐辐射球菌的细菌获得的复合电极材料,表面积为 120 m²/g,在 0.8 A/g 条件下,2 000 个循环周期过后库仑效率 83%^[52]。之前的报道,利用枯草芽胞杆菌的细菌循环制备 NiO 超小型电子管,750 个周期后的库仑效率能够保持在 74% 以上^[54]。这些结果表明, NiO 纳米电极材料的循环稳定性是适当的。

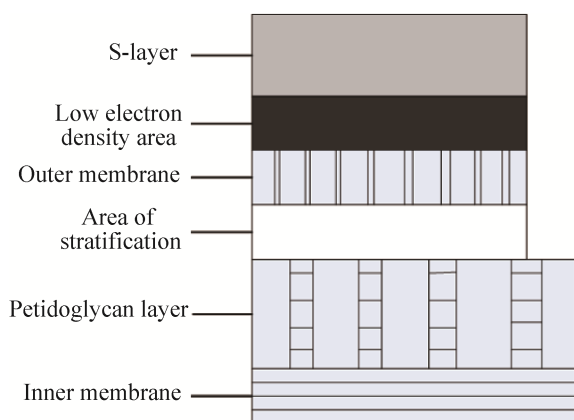


图 3 耐辐射奇球菌细胞膜模型图
Fig. 3 Cytomembrane model of *Deinococcus radiodurans*.

2.3 产电细菌-石墨烯复合材料在超级电容器方面的应用

2.3.1 产电细菌在超级电容器中的应用

生物赅电容^[55-58],包括在生物体内部的氧化还原辅酶因子,由于其丰富、可再生和环境友好等特点,可以取代传统以氧化还原为基础的、由不可再生化合物形成的赅电容器,将成为很有前途的能源存储材料。然而,微生物赅电容器往往不能在生物体和电极之间转移电子。一个例外是用于微生物电化学技术的特定种类细菌,以产电细菌命名。它们独特的功能允许其在细胞外和电极之间转移电子来完成它们的呼吸过程,此过程称为胞外电子转移 (EET)。产电菌群已经在许多微生物电化学技术 (METs) 中广泛应用,如微生物燃料电池^[59-60] (MFCs),微生物电解池^[61] (MECs),微生物细胞反向电渗析 (MRCs) 等^[62-65]。最近,一些报道表明产电菌群如地杆菌、希瓦式菌和变形门菌,能存储电子,可被用在电容器上^[66-75],而且电流密度达到 1.2-90 A/m²。在这些报道中观测到的高电流密度表明了可以使用微生物赅电容作为一个碳平衡与可再生方法来生成和存储能源。

2.3.2 产电细菌-石墨烯复合电极材料

对于一个碳平衡再生能源转换和储存装置,研究人员提出了一个新颖的仿生微生物超级电容器,利用由产电菌群生成的独特赅电容^[76]。这种菌群是一种特殊的细菌,它们被固定在单层石墨烯薄层和三维石墨烯支撑的电极上,通过产电菌群的呼吸作用来完成充放电。在最初阶段的菌膜,醋酸盐的流通量在整个电子转移步骤是最慢的,而在成熟阶段的菌膜,醋酸盐流通量和来自产电菌群内部到细胞外氧化还原反应的辅酶因子的电子转移是速度控制步骤。

Ren 等^[76]提出了一种新型高性能微生物与单层石墨烯和三维石墨烯支撑作阳极的超级电容

器, 它可以通过产电细菌新陈代谢来存储和释放电子。微生物超级电容器的充放电特性允许在没有明显损坏生物膜的情况下研究电子转移的动力学。通过拟合初始阶段和完全成熟生物膜微生物超级电容器动力学模型的放电电流的分布, 给我们提供动力学参数的定量测量方法, 这对理解产电菌群电子转移特点及超级电容器至关重要。最大电流和功率密度分别为 31.2 A/m^2 ($1\ 060\ 000 \text{ A/m}^3$)、 197.5 W/m^2 ($395\ 000 \text{ W/m}^3$), 微生物超级电容器在超过一百万次的充放电中显示高的循环稳定性, 已经证实其一个电容单位为 $(17.85 \pm 70.91) \text{ mF/cm}^2$ 。这比之前报道的石墨烯超级电容器高 4.4 倍到 2 个数量级, 充分表明产电细菌-石墨烯复合电极材料是一个有潜在价值的新能源储能装置。

3 总结

超级电容器是继锂离子电池之后又一极具广泛应用潜力的新型高效储能器件, 由于它们的充放电速度快、能量密度适中、使用寿命长、功率密度高, 被广泛认为是一类非常有前途的储能器件, 具有广阔的应用前景和巨大的经济价值。发展低成本、环保、高能量密度的超级电容器是未来趋势。电极材料是制约超级电容器发展的关键因素之一。利用细菌的性质和特征而制备的电极材料由于能量密度高、分布广泛、成本低、化学性质稳定等优点, 已经成为超级电容器电极材料领域的新热点。本文叙述的细菌纤维素、细菌 S-layer 蛋白亚层及产电细菌复合材料的研究开发克服了单一电极材料存在的功率密度及能量密度低、导电聚合物稳定性差、贵金属氧化价格高等缺点, 大力开发复合电极材料已成为超级电容器电极材料领域的研究重点。以细菌及其相关产物为基础的复合电极材料, 因其能够实现廉价生物的高价值利用, 使其在绿色和大规模生产能源存储领域具有重要的研究意义。

4 展望

越来越多的环境问题已经促使研究人员更多地关注可再生、可生物降解和环境友好的超级电容器电极材料。而细菌纤维素是一种具有吸引力的新兴可再生材料, 具有成本低、可用性广泛和可生物降解等优点。细菌纤维素是由微生物发酵过程产生的典型生物产品, 其生产不需要苛刻的化学和机械处理, 并可通过发酵工艺批量生产, 与植物基纤维素相比, 具有较高的结晶度但不含木质素或半纤维素。细菌纤维素因其具有相互关联的三维网络结构, 能够提供巨大的比表面积和丰富的孔隙率, 以及表现出的包括亲水性、良好的机械强度和富含氧的基团等优越性质, 使其成为超级电容器领域中制备理想的、多功能的纳米电极材料的重要基材。研究和开发新型的以细菌及其相关产物为基础的电极材料, 充分挖掘其具有的独特性能, 如制备出可再生的产电细菌-石墨烯复合电极, 制备出具有高电化学性能和良好机械性能的柔性和独立电极, 用于生产高性能超级电容器的无粘结剂和导电添加剂的电极材料, 在能量储存和转换领域中显现出重要的研究价值, 将成为超级电容器电极材料领域的研究热点。

REFERENCES

- [1] Wang ZH, Tammela P, Strømme M, et al. Cellulose-based supercapacitors: material and performance considerations. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(18): 1700130.
- [2] Simon P, Gogotsi Y, Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] Miller JR, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 2008, 321(321): 651-652.
- [4] Zhai YP, Dou YQ, Zhao DY, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Adv Mater*, 2011, 23(42): 4828-4850.
- [5] Fan ZJ, Yan J, Wei T, et al. Asymmetric

- supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Adv Mater*, 2011, 21(12): 2366–2375.
- [6] Wu ZS, Ren WC, Wang DW, et al. High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5835–5842.
- [7] Lee SW, Kim J, Chen S, et al. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3889–3896.
- [8] Liu HJ, Xia YY. Research progress of hybrid supercapacitor. *Prog Chem*, 2011, 23(2/3): 596–604 (in Chinese).
刘海晶, 夏永姚. 混合型超级电容器的研究进展. *化学进展*, 2011, 23(2/3): 596–604.
- [9] Conway BE, Chen A, Wu MQ, et al. *The Scientific Principle and Technology Application of Electrochemical Super Capacitor*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005 (in Chinese).
Conway BE, 陈艾, 吴孟强, 等. *电化学超级电容器——科学原理及技术应用*, 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [10] Chen J, Hong M, Chen JF, et al. Fabrication of hierarchical porous hollow carbon spheres with few-layer graphene framework and high electrochemical activity for supercapacitor. *Appl Surf Sci*, 2018, 443: 367–373.
- [11] Shenton W, Pum D, Sleytr UB, et al. Synthesis of cadmium sulphide superlattices using self-assembled bacterial S-layers. *Nature*, 1997, 389(6651): 585–587.
- [12] Jiang W, Saxena A, Song B, et al. Elucidation of functional groups on gram-positive and gram-negative bacterial surfaces using infrared spectroscopy. *Langmuir*, 2004, 20(26): 11433–11442.
- [13] Kern T, Giffard M, Hediger S, et al. Dynamics characterization of fully hydrated bacterial cell walls by solid-state NMR: evidence for cooperative binding of metal ions. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(31): 10911–10919.
- [14] Swoboda JG, Campbell J, Meredith TC, et al. Wall teichoic acid function, biosynthesis, and inhibition. *Chembiochem*, 2010, 11(1): 35–45.
- [15] Yang DP, Chen SH, Huang P, et al. Bacteria-template synthesized silver microspheres with hollow and porous structures as excellent SERS substrate. *Green Chem*, 2010, 12(11): 2038–2042.
- [16] Shim HW, Jin YH, Seo SD, et al. Highly reversible lithium storage in *Bacillus subtilis*-directed porous Co₃O₄ nanostructures. *ACS Nano*, 2011, 5(1): 443–449.
- [17] Wu H, Ma YJ, Zhu DS, et al. Preparation and electrochemical properties of carbonated bacterial cellulose/graphene (CBC/CCG) composites. *J Funct Mater*, 2013, 44(8): 1073–1076, 1080 (in Chinese).
吴慧, 马拥军, 朱东升, 等. 碳化细菌纤维素/石墨烯(CBC/CCG)复合材料的制备及电化学性能研究. *功能材料*, 2013, 44(8): 1073–1076, 1080.
- [18] Bu Y, Cao ML, Jiang YY, et al. Ultra-thin bacterial cellulose/poly(ethylenedioxythiophene) nanofibers paper electrodes for all-solid-state flexible supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2018, 271: 624–631.
- [19] Shah J, Brown RM Jr. Towards electronic paper displays made from microbial cellulose. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2005, 66(4): 352–355.
- [20] Wang LF, Li Z, Jia SR, et al. The research progress in characteristics and applications of bacterial cellulose. *Microbiol China*, 2014, 41(8): 1675–1683 (in Chinese).
汪丽粉, 李政, 贾士儒, 等. 细菌纤维素性质及应用的研究进展. *微生物学通报*, 2014, 41(8): 1675–1683.
- [21] Yuan DS, Huang XJ, Yan J, et al. Porous carbon nanofibers derived from bacterial cellulose for sustainable energy storage. *Sci Adv Mater*, 2013, 5(11): 1694–1700.
- [22] Liang HW, Guan QF, Zhu Z, et al. Highly conductive and stretchable conductors fabricated from bacterial cellulose. *NPG Asia Mater*, 2012, 4: e19.
- [23] Wu ZY, Li C, Liang HW, et al. Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose. *Angew Chem*, 2013, 52(10): 2925–2929.
- [24] Elkhatat AM, Al-Muhtaseb SA. Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater*, 2011, 23(26): 2887–2903.
- [25] Wang L, Liu N, Guo Z, et al. Nitric acid-treated carbon fibers with enhanced hydrophilicity for *Candida tropicalis* immobilization in xylitol

- fermentation. *Materials*, 2016, 9(3): 206.
- [26] Niu H, Wu WG. Progress in nanomaterials modified anodes of microbial fuel cell. *Chin J Biotech*, 2016, 32(3): 271–283 (in Chinese).
牛浩, 吴文果. 纳米材料修饰微生物燃料电池阳极的研究进展. *生物工程学报*, 2016, 32(3): 271–283.
- [27] Yoon SH, Jin HJ, Kook MC, et al. Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1280–1284.
- [28] Wang L, Ma C, Ru XL, et al. Facile synthesis of ZnO hollow microspheres and their high performance in photocatalytic degradation and dye sensitized solar cells. *J Alloy Compd*, 2015, 647: 57–62.
- [29] Zhang JM, Zhang J. Advanced functional materials based on cellulose. *Acta Polym Sin*, 2010(12): 1376–1398 (in Chinese).
张金明, 张军. 基于纤维素的先进功能材料. *高分子学报*, 2010(12): 1376–1398.
- [30] Yang JZ, Yu JW, Fan J, et al. Biotemplated preparation of CdS nanoparticles/bacterial cellulose hybrid nanofibers for photocatalysis application. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1/2): 337–383.
- [31] Cai ZJ, Zhang RH, Fan YN. Preparation and characterization of bacterial cellulose/silver nanoparticle composite porous scaffold. *Polymer Mater Sci Eng*, 2013, 29(1): 144–148 (in Chinese).
蔡志江, 张睿晗, 樊亚男. 细菌纤维素/银纳米粒子复合多孔支架材料的制备与表征. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(1): 144–148.
- [32] Wang L, Ma C, Guo Z, et al. In-situ growth of g-C₃N₄ layer on ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performances under visible light irradiation. *Mater Lett*, 2017, 118: 347–350.
- [33] Chen LF, Huang ZH, Liang HW, et al. Three-dimensional heteroatom-doped carbon nanofiber networks derived from bacterial cellulose for supercapacitors. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(35): 5104–5111.
- [34] Wu ZY, Liang HW, Li C, et al. Dyeing bacterial cellulose pellicles for energetic heteroatom doped carbon nanofiber aerogels. *Nano Res*, 2014, 7(12): 1861–1872.
- [35] Chen LF, Huang ZH, Liang HW, et al. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(11): 3331–3338.
- [36] Li SH, Huang DK, Yang JC, et al. Freestanding bacterial cellulose-polypyrrole nanofibres paper electrodes for advanced energy storage devices. *Nano Energy*, 2014, 9: 309–317.
- [37] Wang HH, Bian LY, Zhou PP, et al. Core–sheath structured bacterial cellulose/polypyrrole nanocomposites with excellent conductivity as supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2012, 1(3): 578–584.
- [38] Lin ZD, Guan ZX, Huang ZY. New bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite film with one conductive side through constrained interfacial polymerization. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(8): 2869–2874.
- [39] Luo HL, Dong JJ, 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. *Chem Eng J*, 2017, 334: 1148–1158.
- [40] Long CL, Qi DP, Wei T, et al. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(25): 3953–3961.
- [41] Wang JF, Niu H, Wu WG. Detection of toxic substances in microbial fuel cells. *Chin J Biotech*, 2017, 33(5): 720–729 (in Chinese).
王洁芙, 牛浩, 吴文果. 微生物燃料电池在毒性物质检测中的应用. *生物工程学报*, 2017, 33(5): 720–729.
- [42] Sai HZ, Xing L, Cui LJ, et al. Flexible aerogels based on an interpenetrating network of bacterial cellulose and silica by a non-supercritical drying process. *J Mater Chem A*, 2013, 1(27): 7963–7970.
- [43] Wang B, Li XL, Luo B, et al. Pyrolyzed bacterial cellulose: a versatile support for lithium ion battery anode materials. *Small*, 2013, 9(14): 2399–2404.
- [44] Zhang YQ, Liu X, Wang SL, et al. Bio-nanotechnology in high-performance supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(21): 1700592.
- [45] Chen LF, Huang ZH, Liang HW, et al.

- Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber[®]MnO₂ and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials: an asymmetric supercapacitor with high energy and power density. *Adv Mater*, 2013, 25(34): 4746–4752.
- [46] Hao XD, Wang J, Ding B, et al. Bacterial-cellulose-derived interconnected meso-microporous carbon nanofiber networks as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *J Power Sources*, 2017, 352: 34–41.
- [47] Yu WD, Lin WR, Shao XF, et al. High performance supercapacitor based on Ni₃S₂/carbon nanofibers and carbon nanofibers electrodes derived from bacterial cellulose. *J Power Sources*, 2014, 272: 137–143.
- [48] Gao KZ. Basic and applied research on the cellulose nanofibers-based energy storage materials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
高可政. 纤维素纳米纤维在储能材料上的基础研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.
- [49] Moon RJ, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3941–3994.
- [50] Sun XX, Shen XL, Jain R, et al. Synthesis of chemicals by metabolic engineering of microbes. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(11): 3760–3785.
- [51] Kübler O, Baumeister W. The structure of a periodic cell wall component (HPI-layer of *Micrococcus radiodurans*). *Cytobiologie*, 1978, 17(1): 1–9.
- [52] Allred DB, Sarikaya M, Baneyx F, et al. Electrochemical nanofabrication using crystalline protein masks. *Nano Lett*, 2005, 5(4): 609–613.
- [53] Atalay FE, Asma D, Aya H, et al. The fabrication of metal oxide nanostructures using *Deinococcus radiodurans* bacteria for supercapacitor. *Mater Sci Semicon Proc*, 2015, 38: 314–318.
- [54] Atalay FE, Asma D, Aydogmus E, et al. The fabrication of nio microtubes using *Bacillus subtilis* bacteria. *Acta Phys Pol*, 2014, 125(2): 235–237.
- [55] Munch E, Launey ME, Alsem DH, et al. Tough, bio-inspired hybrid materials. *Science*, 2008, 322(5907): 1516–1520.
- [56] Wegst UGK, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials. *Nat Mater*, 2015, 14(1): 23–36.
- [57] Sanchez C, Arribart H, Guille MMG. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nat Mater*, 2005, 4(4): 277–288.
- [58] Darder M, Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. *Adv Mater*, 2007, 19(10): 1309–1319.
- [59] Huang LP, Cheng SA. Biomass energy utilization in microbial fuel cells: potentials and challenges. *Chin J Biotech*, 2010, 26(7): 942–949 (in Chinese).
黄丽萍, 成少安. 微生物燃料电池生物质能利用现状与展望. *生物工程学报*, 2010, 26(7): 942–949.
- [60] Cui JX, Wang X, Tang JC. Application of microbial fuel cell (MFC) in solid waste composting. *Chin J Biotech*, 2012, 28(3):295–304 (in Chinese).
崔晋鑫, 王鑫, 唐景春. 微生物燃料电池在固体废物堆肥中的应用进展. *生物工程学报*, 2012, 28(3): 295–304.
- [61] Guo K, Zhang JJ, Li HR, et al. Hydrogen production by microbial electrolysis cells. *Progr Chem*, 2010, 22(4): 749–753 (in Chinese).
郭坤, 张京京, 李浩然, 等. 微生物电解池制氢. *化学进展*, 2010, 22(4): 749–753.
- [62] Cusick RD, Kim Y, Logan BE. Energy capture from thermolytic solutions in microbial reverse-electrodialysis cells. *Science*, 2012, 335(6075): 1474–1477.
- [63] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5181–5192.
- [64] Logan BE. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nat Rev Microbiol*, 2009, 7(5): 375–381.
- [65] Kim Y, Logan BE. Hydrogen production from inexhaustible supplies of fresh and salt water using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108(39): 16176–16181.
- [66] Lovley DR. Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more. *Geobiology*, 2008, 6(3): 225–231.
- [67] Malvankar NS, Mester T, Tuominen MT, et al. Supercapacitors based on c-type cytochromes using conductive nanostructured networks of living

- bacteria. *ChemPhysChem*, 2012, 13(2): 463–468.
- [68] Li F, Song H. Promoting efficiency of microbial extracellular electron transfer by synthetic biology. *Chin J Biotech*, 2017, 33(3): 516–534 (in Chinese).
李锋, 宋浩, 微生物胞外电子传递效率的合成生物学强化. *生物工程学报*, 2017, 33(3): 516–534.
- [69] Uría N, Berbel XM, Sánchez O, et al. Transient storage of electrical charge in biofilms of *Shewanella oneidensis* MR-1 growing in a microbial fuel cell. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(23): 10250–10256.
- [70] You T, Liu JH, Liang RB, et al. Survival elongation of *Pseudomonas aeruginosa* improves power output of microbial fuel cells. *Chin J Biotech*, 2017, 33(4): 601–608 (in Chinese).
游婷, 刘季华, 梁如冰, 刘建华, 铜绿假单胞菌存活时间延长可提高生物燃料电池的产电量. *生物工程学报*, 2017, 33(4): 601–608.
- [71] Deeke A, Sleutels THJA, Hamelers HVM, et al. Capacitive bioanodes enable renewable energy storage in microbial fuel cells. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(6): 3554–3560.
- [72] Esteve-Núñez A, Sosnik J, Visconti P, et al. Fluorescent properties of c-type cytochromes reveal their potential role as an extracytoplasmic electron sink in *Geobacter sulfurreducens*. *Environ Microbiol*, 2008, 10(2): 497–505.
- [73] Gardel EJ, Nielsen ME, Grisdela PT Jr, et al. Duty cycling influences current generation in multi-anode environmental microbial fuel cells. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(9): 5222–5229.
- [74] Schrott GD, Bonanni PS, Robuschi L, et al. Electrochemical insight into the mechanism of electron transport in biofilms of *Geobacter sulfurreducens*. *Electrochim Acta*, 2011, 56(28): 10791–10795.
- [75] Bonanni PS, Schrott GD, Robuschi L, et al. Charge accumulation and electron transfer kinetics in *Geobacter sulfurreducens* biofilms. *Energy Environ Sci*, 2012, 3(3): 6188–6195.
- [76] Ren H, Tian H, Lee HS, et al. Regulating the respiration of microbe: a bio-inspired high performance microbial supercapacitor with graphene based electrodes and its kinetic features. *Nano Energy*, 2015, 15: 697–708.

(本文责编 陈宏宇)