

纤维素基气凝胶智能传感包装材料的研究进展

孙斌¹, 何忠², 马晓军^{1*}, 张伟², 赵宇²

(1. 天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300457;

2. 江苏航宇重型包装有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要: **目的** 实现纤维素基气凝胶传感材料在智能包装领域的应用。**方法** 通过梳理纤维素基气凝胶传感材料的传感机理及其适用的智能包装范围, 总结和综述国内外压敏式、湿敏式、气敏式及重金属离子传感等纤维素基气凝胶传感材料的研究及应用现状。**结论** 纤维素气凝胶传感材料展现出优异的设计性、稳定的循环性以及多样化的应用场景等优势, 在绿色智能包装领域具有广阔的发展前景。通过分析智能包装的需求, 展望未来纤维素基气凝胶传感包装材料的发展方向。

关键词: 智能包装; 纤维素气凝胶; 传感; 研究进展

中图分类号: TB48; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)17-0019-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.17.003

Research Progress of Cellulose-based Aerogel Intelligent Sensing Packaging Materials

SUN Bin¹, HE Zhong², MA Xiaojun^{1*}, ZHANG Wei², ZHAO Yu²

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Jiangsu Hangyu Heavy-duty Packaging Co., Ltd., Jiangsu Zhangjiagang 215600, China)

ABSTRACT: The work aims to realize the application of cellulose-based aerogel sensing materials in intelligent packaging. By reviewing the sensing mechanism of cellulosic aerogels and the range of intelligent packaging, the research and application status of pressure sensitive, humidity sensitive, gas sensitive and heavy metal ion sensing materials at home and abroad were summarized. Cellulose aerogel sensing materials show advantages of excellent design, stable circulation, diversified application scenarios, etc., and have broad development prospects in the field of green intelligent packaging. By analyzing the demand of intelligent packaging, the development direction of cellulose-based aerogel sensing packaging materials is forecasted.

KEY WORDS: intelligent packaging; cellulose aerogel; sensing; research progress

近年来,随着消费者对产品质量与包装安全的高要求,产品包装逐步向着智能化方向发展。不同于传统包装,智能包装可以感知并告知用户环境变化。采用光敏、温敏、湿敏、气敏等传感材料,智能包装能够检测和提供有关包装产品的功能和特性的信息,例如提示消费者产品受损的外部或内部指示器^[1]。虽然以金属、半导体为主要材料的传感器^[2]已被逐渐应用于包装领域的质量控制,然而传统传感器在包装应用

中有着无法实时检测、无法即时传递信息等缺点。因此,在我国“双碳”等政策背景下,结合具有高性能、低成本、可降解、可再生等特点的新型传感材料^[3-5]对智能包装的产业化有着重要意义。

材料的智能化拓宽了包装的应用范围,一种材料的成功研制往往会改善包装的多项性能。但是,由于新型智能材料的研发投入大、周期长,往往作为长期研究的计划。为此,寻找一类研究热点众多、传感应

收稿日期: 2024-05-31

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目(23JCZDJC00620); 张家港市科技计划项目(ZKYY2310)

*通信作者

用广泛的新型材料与包装领域有机结合,将有效地推进智能包装行业的发展。气凝胶有着低密度、高比表面积、高孔隙率等特点^[6],从而在催化材料^[7]、油水分离^[8]、分子吸附^[9]、吸声隔音^[10]与电化学传感^[11-12]等诸多领域有着广阔的应用前景。其中,具有平行状多聚糖链状晶体结构的纤维素除了具有广泛的原料来源、低廉的成本与环保绿色的优点外,其优异的力学性能、丰富的羟基基团、良好的可加工性与生物相容性也使得以纤维素材料作为基材的纤维素基气凝胶成为了智能包装材料领域的研究热点。3D 多孔纤维素基气凝胶传感材料有着低密度、易修饰、高孔隙率、良好的生物相容性和柔韧性以及优异的力学性能。通过调控纤维素气凝胶的内部孔隙结构与功能基团的定向修饰,可以实现智能包装对压力、湿度、气体等环境变化下的灵敏传感。同时,纤维素基气凝胶传感材料易于控制形状与加工,可以组装为二维薄膜或三维立体形状的传感器与包装有机结合且不影响其检测性能。本文系统地综述纤维素气凝胶在压力传感、湿度传感、气体传感以及重金属离子传感检测领域的应用,重点关注其前沿进展,并分析其在智能包装领域的应用潜力。

1 纤维素基气凝胶传感材料的种类

多样的储运场景对智能包装的传感能力提出了要求。因此,高灵敏、操作简单的纤维素基气凝胶材料为智能包装的研究提供了丰富的选择。通过多种方法调控孔隙结构、接枝功能基团、改善理化性质,使得纤维素基气凝胶传感材料在智能包装领域具有广阔的应用潜力^[4]。

1) 压敏式纤维素基气凝胶传感材料。低脆值的包装内容物在储运过程中容易因冲击振动而破损,使用压敏式传感材料可以实现实时监控。通过纤维的炭化处理、与导电材料(如碳纳米管、石墨烯、二维无机化合物(MXene)、炭黑等)的复合、不同导电材料协同作用或两两相结合的方法可以提高纤维的导电性,使得纤维素基气凝胶在受到外界机械作用时,引发结构的致密化,从而改变材料的电导性^[13],以达到检测压力的目的^[14]。同时,通过增强纤维素分子间作用力与化学键作用,或者添加助剂(海藻酸钠、壳聚糖等)还可以有效地提高纤维素基气凝胶的压缩性能,以提高材料的耐久性与传感限。

2) 湿敏式纤维素基气凝胶传感材料。在包装破损的情况下,食品、易潮解化学药品等内容物在湿度环境下易变质或破损,湿敏式传感材料可以及时示警。其工作原理是气凝胶对环境水分的快速吸收与解吸,使得材料内部的导电性能发生变化或者出现电位变化^[15]。采用定向冷冻等方法控制气凝胶的孔隙率,或增加纤维素上的亲水基团以提高气凝胶的吸湿率,同时搭载导电材料(碳纳米管、石墨烯衍生物等)增

强导电性;在此基础上,将高导电性基团引入纤维素分子中,实现湿度梯度环境下电子的定向转移。常见的湿度传感气凝胶材料是通过检测湿度环境下自身电阻、电容的变化,或者是自发电的电位变化以实现传感^[16]。

3) 气敏式纤维素基气凝胶传感材料。目前,研究较多的是电导式、比色式2种。通过在纤维素基气凝胶上搭载聚苯胺(PANI)、QCM或PANI-金属氧化物(ZnO)的纳米杂化物^[17]等气敏单元,可以实现目标气体环境下精确快速的检测。与纤维素共混或接枝了对目标气体敏感的发色化合物,智能包装也能通过纤维素基气凝胶的颜色变化进行目标气体浓度的检测。

4) 重金属离子式传感气凝胶材料。除了电导式,现有研究主要集中在荧光化学传感。由于纤维素的易修饰性,纤维基气凝胶材料可以搭载有机或无机的荧光基团^[18](碳量子点、银纳米颗粒等),基于孔隙尺寸的设计与高循环压缩性能,提高材料对水体中重金属离子的吸附效率,并通过荧光或荧光强度检测重金属离子浓度^[19],实现智能包装对重金属污染的预警。

本文将重点综述压力传感、湿度传感、气体传感及重金属离子传感等领域中具有代表性的研究。

2 纤维素基气凝胶传感材料的研究进展

2.1 纤维素基压力传感气凝胶

纤维素基压力传感气凝胶材料主要以制备工艺简单和性能稳定的压阻式传感器为主,具有宽检测范围与高灵敏度的压敏式传感材料通过退火处理与导电材料的复合实现传感响应。对于冲击振动已损坏的产品,通过压力传感材料与智能包装的有机结合实现力学环境检测,完成产品安全的实时监控。

Lai等^[20]以TEMPO氧化纳米纤维素纤维制备了可压缩弹性碳气凝胶,在50%应变下循环50000次,具有84%的高度保持率。稳定的片层结构和高导电性使碳气凝胶具有2Pa的低检测限,但是压力范围(0.002~7kPa)与灵敏度(6.63kPa⁻¹)并不理想。以壳聚糖作为辅料,Hu等^[21]成功制备了纳米纤维素复合气凝胶上搭载FeCl₃制备的高灵敏度(103.5kPa⁻¹)的碳气凝胶,金属纳米材料的加入实现了更低检测限(1Pa)与更宽检测范围(0~18kPa)。

炭黑(CB)、MXene材料与石墨烯类材料具有高电子迁移能力、较高的比表面积和丰富的表面官能团^[22],可以提升气凝胶的循环性能与灵敏度。Zhang等^[23]利用CB纳米颗粒与SMF的静电相互作用,通过组装SMF和CB/SMF复合纤维的双重冰模板法成功地开发了一种超弹性导电气凝胶。根据DITA技术构筑的分级多孔纳米结构使得该复合气凝

胶具有低检测限(20 Pa)、宽工作范围(20~6 500 Pa), 极短的响应时间(7.7 ms)和恢复时间(12.8 ms)。Xu 等^[24]探讨了定向冷冻技术对MXene/CNF气凝胶性能的影响, 结果表明 CNFs 和 MXene 纳米片的重新排列使得该气凝胶传感材料具有宽检测范围(0~17 kPa), 快速响应性(0.48 s)与高规整因子 GF=3.3。此外, 在自然环境下 5 个月内气凝胶可被真菌完全降解, 显示出纤维素气凝胶作为生物降解材料的巨大潜力。然而, 同样以氧化石墨烯(GO)为原料, TEMPO 纤维素纳米纤维(TOCNF)为骨架, Chen 等^[25]制备了 TOCNF-rGO 气凝胶作为压力传感器, 图 1 为该气凝胶的设计理念与合成策略。根据定向冷冻技术构筑的各向异性使得该气凝胶表现出 0~80% 的宽检测范围, 高达 1 500 次的压缩循环稳定性(应变为 50%、应力保持率为 91%), 以及低于 100 ms 的快速响应时间, 然而压力灵敏度(1.12 kPa^{-1})则略有不足。结合上述方法, Yao 等^[26]通过搭载 rGo 和退火处理制备多孔导电气凝胶, 显著提升了 rGo/CNF 碳气凝胶的灵敏度, 该碳气凝胶在低压力范围(0~100 Pa)内的灵敏度可达 17.2 kPa^{-1} 。

值得一提的是, Li 等^[27]发现, 利用甲基纤维素与还原氧化石墨烯的化学键合可以显著提高碳气凝胶压力传感器的检测范围(0~17 kPa)。同时, MXene 与退火处理的结合也可以提升气凝胶材料的灵敏度。相较于 Xu 等^[24]的工作(GF=3.3), Zhou 等^[28]实现了低应变(0.1%)下的高应变传感(GF=25.3), 通过搭载 MXene 兼退火处理制备的多孔导电碳气凝胶

在宽检测范围($0.05 \sim 10 \text{ kPa}^{-1}$)内具有更高的灵敏度(114.6 kPa^{-1}), 体现了纤维素纤维的炭化对于灵敏度的积极影响。此外, Qin 等^[29]报道了一种醋酸纤维素纳米纤维/海藻酸钠协同增强的 MXene 复合气凝胶显著提升了其传感性能。以海藻酸钠作为黏结剂, CNF 作为气凝胶骨架, 通过单向冷冻提高气凝胶内部有序排列的导电微孔数量, 使得该复合气凝胶具有宽压力范围(0~21.78 kPa)与超高灵敏度(114.55 kPa^{-1})。这些性能灵敏、宽检测范围、工艺简单的压力传感材料可以满足不同产品的力学环境检测, 为智能包装拓宽了选择。

2.2 纤维素基湿度传感气凝胶

湿度环境会影响电子元件、食品、易潮解化学物等产品的质量, 包装内部的湿度环境在储运过程中却难以检测。而纤维素基湿度传感气凝胶材料可以随着环境湿度的变化快速地吸收和解吸水分子, 从而导致输出电容、电阻的变化, 实现检测或预警包装内部的湿度变化。为了实现高效的电容式湿度传感, Yang 等^[30]基于纳米纤维素(NFC)、氧化石墨烯(GO)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)经冷冻干燥技术制备了具有高灵敏度的电容式湿度气凝胶, 具体过程见图 2。该传感器经 NFC 与 GO 相互交联构建的多孔网络结构与气凝胶表面存在的大量亲水基团, 获得了优异的离子扩散通道和较大的活性接触面积。当 GO 质量分数为 30% 时, 湿敏元件表现出优异的湿敏性能, 单位相对湿度变化下电容量差值高达 $6\,576.41 \text{ pF}$; 在温度

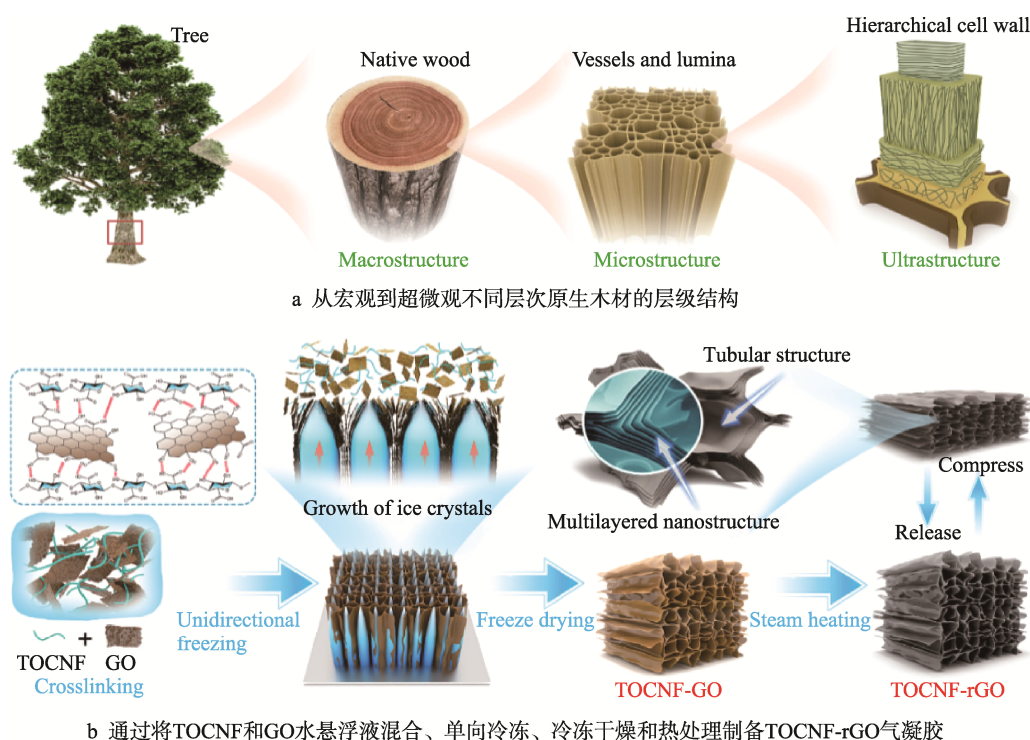


图 1 轻质弹性气凝胶的设计理念 and 合成策略^[25]

Fig.1 Design philosophy and synthetic strategy of lightweight and elastic aerogel^[25]

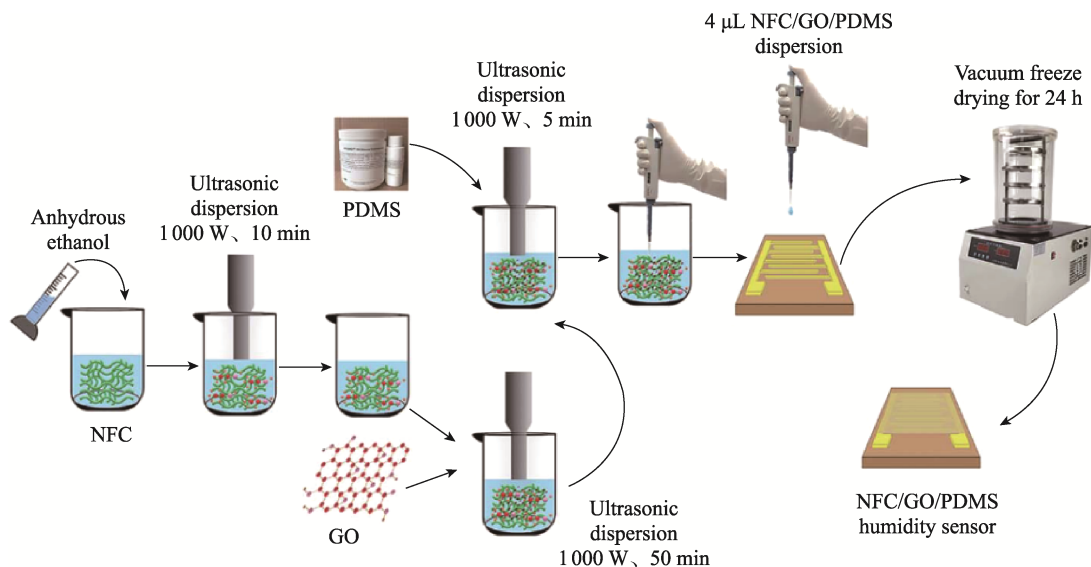


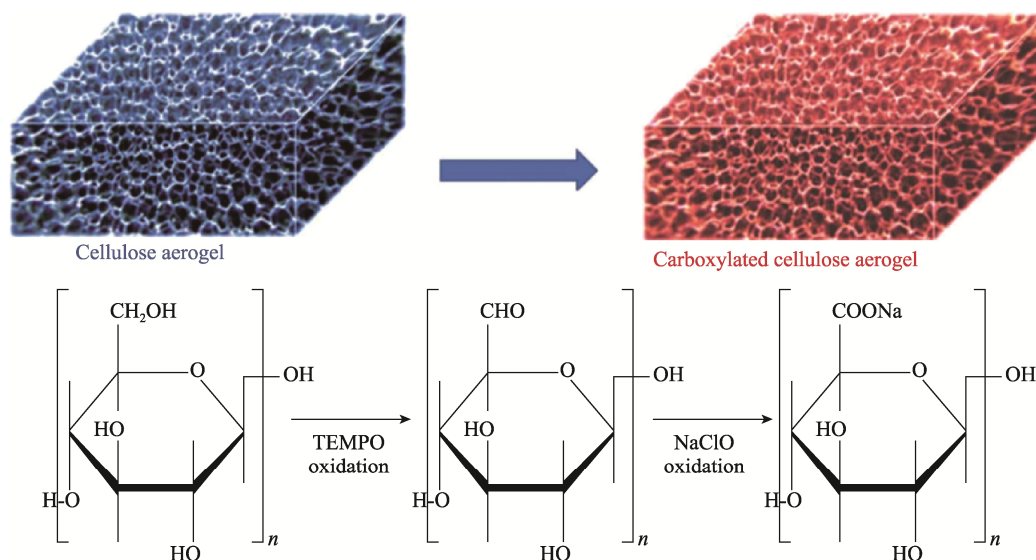
图2 湿度传感器的制作过程^[30]
Fig.2 Fabrication process of humidity sensor^[30]

为 25 °C、相对湿度为 1%~97% 范围内其快速响应和恢复时间分别为 57 s 和 2 s, 实现了对于宽线性范围的湿度快速响应。近年来, 关于电阻式湿度传感器的大量研究都集中在导电纤维素复合材料^[31-32]。碳纳米管材料 (CNTs)、氧化石墨烯 (Go) 与还原氧化石墨烯 (rGo) 由于具有优秀的导电性能, 在传感器领域有着广阔的应用。Zou 等^[31]报道的原位化学还原氧化石墨烯/纤维素纳米复合膜在相对湿度为 86% 时, 相对电阻响应 (R_{rel}) 可达到 40%。Pallares 等^[32]涂覆聚丙烯酸的 CNT/纸复合材料在相对湿度 51% 的水平下其电阻展现出指数增长的趋势。Liu^[33]制备一种以棉短绒纤维、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 与多壁碳纳米管 (CNTs) 为材料, 经过凝胶化、再生与冷冻干燥技术制备的纤维素复合气凝胶电阻式湿度传感器。在相对湿度 97% 下经过 8 次重复相对湿度/干燥循环测得的 R_{rel} 最大值为 1 000%, 表现出优异的湿敏性能。此外, 湿度传感器在柔性传感领域也有着丰富的应用前景。Xu 等^[34]报道了一种可用于实时检测呼吸波形与频率且长时间佩戴的 Go/BC 气凝胶。得益于具有亲水性 with 高优秀电子迁移率的氧化石墨烯^[35], 气凝胶比表面积与导电性的提高使得传感器在高湿度 (75%) 环境具有较短的响应与恢复时间 (130 s/19 s), 表明该湿度传感器在高湿度环境下拥有较好的响应能力。Zhong 等^[36]报道了以 2 种带相反电荷的季铵化纤维素纳米纤丝 (Q-CNF)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 和单壁碳纳米管 (SWCNT) 为原料, 通过分层定向冷冻干燥法制备了非对称纤维基气凝胶湿度传感材料。通过对气凝胶的孔隙结构设计获得大量吸附位点, 使得上下层间形成水分梯度, 产生电离与定向转移。在温度为 25 °C、相对湿度为 50% 的条件下, 该湿度传感器可实现快速响应 (0.34 s) 和恢复 (0.28 s)。

2.3 纤维素基气体传感气凝胶

2.3.1 纤维素基 VOCs 气体传感气凝胶

在食品贮藏过程中, 醇类、酯类等挥发性有机气体 (VOCs) 的浓度可以作为食品质量的评价标准^[37], 具有良好检测性能的 VOCs 传感材料^[38-40]可以实现气调包装对 VOCs 的智能检测。食品包装与新型 VOC 传感材料结合, 可以即时检测产品的新鲜度。Wang 等^[41]首次制备了一种以生姜为纤维来源的羧基化纳米纤维素和聚苯胺在绿色水性介质中超分子自组装的轻质 3D 纳米纤维素气凝胶。PANI 为电子传导提供了连续的快速路径。该 VOCs 传感器检测限为 200 mg/m³ (CHCl₃) 与 10 mg/m³ (C₂H₅OH)。然而该传感器对甲苯和甲醛气体的浓度变化不敏感, 在上述研究的基础上, Wang 等^[42]报道的基于柚子皮制备的气凝胶成功负载 ZnO 纳米棒和聚苯胺 (PANI NPs), 制备了 PANI-ZnO@GPA 气体传感器, 表现出高灵敏度和可持续的气体检测能力。当 ZnO 和 PANI 的负载量分别为 42.97% 和 11.29% 时, PANI-ZnO @GPA 表现出优异的气敏性能 (乙醇、乙酸、氨水、甲醛) 以及在太阳光照射下快速自恢复的气体检测能力。特别地, 该气凝胶对低浓度范围 (10~1 000 mg/m³) 的甲醛气体最为敏感, 灵敏度为 0.134 %·mg⁻¹·m³, 实现了高效、可持续的气体检测。为了快速检测苯胺, Wang 等^[43]制备 TEMPO 氧化的羧基化纤维素 (TOCNF) 气凝胶作为 QCM 传感材料, 图 3 为纤维素氧化过程示意图。研究发现, 次氯酸钠浓度影响 TOCNF 气凝胶的孔隙率与可供反应的羧基位点, 其中在 5 mmol/g 下的 QCM 传感器在不同浓度的苯胺蒸气中表现出较大的响应。传感器的响应和恢复时间分别低至 13 s 和 8 s, 检测限低于 1 mg/m³。

图 3 纤维素气凝胶的 TEMPO 氧化过程^[43]Fig.3 Schematic process for TEMPO oxidation of cellulose aerogel^[43]

2.3.2 纤维素基还原性气体传感气凝胶

生鲜食品腐败变质会散发出氨气。在食品智能包装中使用氨比色传感材料可以通过颜色变化测定气相和水相中的氨浓度来指示食品的新鲜程度,实现食品信息对消费者的即时传递。Al-Qahtani 等^[44]报道了将一种新型的卤色化的脘(Ha)发色化合物掺入羧甲基纤维素(CMC)气凝胶中,制备了一种简单、可逆的氨比色检测工具。负载水合脘的气凝胶在接触 NH_3 的瞬间从原来的黄色转变为蓝色, $\text{NH}_3(\text{aq})$ 的检测范围为 $1\sim 250\ \mu\text{g/L}$,并具有良好的可逆性。该传感器由于便携性、高灵敏度、操作与加工的简便,展示了气体比色检测传感器的巨大潜力。Jin 等^[45]报道了一种细菌纤维素/碳化钛 MXene 3D 多孔生物气凝胶,可以对局部释放的 NH_3 做出灵敏的选择性响应。在 $100\ \text{mg/m}^3$ 下对 NH_3 进行检测,该传感器的气体响应高达 6.0% ,显示了 BC/MXene 气凝胶对 NH_3 分子显著的选择性。该气凝胶传感器的检测限为 $20\ \text{mg/m}^3$,响应和恢复时间分别为 $34\ \text{s}$ 和 $17\ \text{s}$,表现了对 NH_3 分子的快速响应。

2.4 纤维素基重金属离子传感气凝胶

开发具有重金属检测能力的智能包装材料对食品安全有着重要意义^[46]。重金属离子(Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Al_3^+ 、 Fe_3^+ 、 Cu^{2+} 等)具有高毒性和生物蓄积性,在化工产品储运过程中,使用诸如荧光传感材料的智能包装将有效地检测重金属离子的泄漏^[47]。通过将纳米材料纤维素纳米晶和牛血清蛋白功能化的金纳米簇(BSA-AuNCs)与环氧氯丙烷交联,Peng 等^[48]开发了一种纤维素基荧光气凝胶可用于检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 。由于 BSA-AuNCs 在气凝胶中的高度分散,在紫外光照射下,气凝胶在非边缘区域表现出强烈的均一红色荧光,且其荧光可被 $\text{Hg}(\text{II})$ 猝灭。在 $0\sim 1\ 000\ \mu\text{g/L}$ 的质

量浓度范围内实现了 $\text{Hg}(\text{II})$ 的灵敏检测,检测限低至 $12.7\ \mu\text{g/L}$ 。此外,以 AgNPs 作为比色探针,Bandi 等^[49]制备了一种微波辅助同步合成银纳米颗粒(AgNPs)和 AgNPs 修饰的综纤维素纳米纤维气凝胶(AgNPs/HCNF)。基于 AgNPs 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的选择性识别,在线性范围 $10\sim 200\ \mu\text{g/L}$ 内,检出限降低至 $1.16\ \mu\text{g/L}$,实现了低浓度范围内 $\text{Hg}(\text{II})$ 的灵敏检测。为了实现 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的荧光传感,Peng 等^[50]通过交联纤维素纳米晶和聚乙烯亚胺包裹的银簇,制备了一种新型多功能气凝胶(MFA)。X 射线光电子能谱证实了静电相互作用和螯合作用是 MFA 在低 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度范围($0\sim 400\ \text{mg/L}$)内得到灵敏检测的原因,检测限为 $5\ \text{mg/L}$,为现场检测样品提供了便利的选择。Sharma 等^[51]制备了半纤维素基气凝胶($\text{CS}@DAHCA$),可用于水相中 $\text{As}(\text{III})$ 的痕量检测。由于醛基半纤维素的醛基与壳聚糖上的胺基发生了席夫碱反应,使得气凝胶获得高孔隙率提高了吸附能力。大比表面积席夫碱的存在不仅赋予气凝胶超强的荧光,还能与金属离子 $\text{As}(\text{III})$ 发生相互作用,检测限低至 $3.52\ \text{mg/L}$ 。不仅是单种重金属离子,气凝胶传感材料对多种重金属离子的检测也得到了实现。以 SRh6G 为荧光分子探针,PVA/GA 为结合交联剂,An 等^[52]制备了一种检测废水中金属离子的纳米纤维素基复合气凝胶,图 4 为制备示意图。纳米纤维素基杂化气凝胶在吸附含有金属离子的废水(Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Al_3^+ 、 Fe_3^+ 、 Cu^{2+})后,气凝胶内搭载的 SRh6G 经太阳光照射下会出现不同颜色的变化,紫外光照射下会出现不同的荧光强度,实现了复合气凝胶对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的选择性识别。不同于上述研究,Song 等^[53]报道了一种新型 CQDs 复合气凝胶。该研究首次表明 CQDs 的荧光强度可用于检测 NFC 气凝胶的重金属离子吸附行为。该气凝胶吸附 Cr^{3+} (检测限为 $100\ \text{mg/L}$)后,

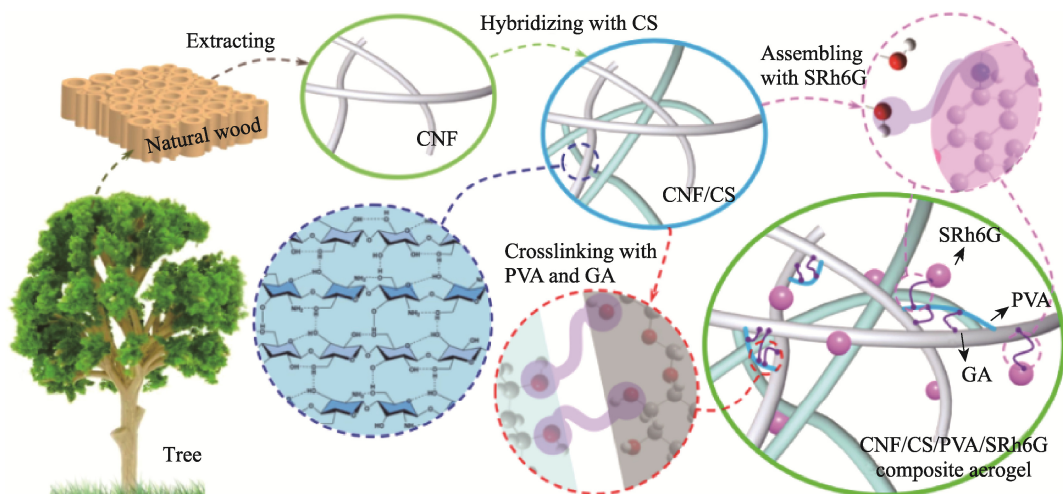


图4 CNF/CS/PVA/SRh6G 复合气凝胶作为重金属离子荧光探针的制备示意图^[52]

Fig.4 Schematic illustration on preparation of CNF/CS/PVA/SRh6G composite aerogel as fluorescent probe for heavy metal ions detection^[52]

在紫外光 (365 nm) 下发出明显荧光, 且荧光强度与 Cr^{3+} 吸附量存在线性拟合的负相关函数行为。这些研究为预防重金属离子污染的拓展了新思路。

3 结语

纤维素气凝胶传感材料展现出较好的设计性、较稳定的循环性能以及多样化的应用场景等优势。然而, 将纤维素基气凝胶传感材料应用于智能包装仍将面对诸多挑战。

1) 优化流程。冷冻干燥条件对纤维素基气凝胶孔隙结构的形成至关重要, 但其生产时间长、能耗大等缺点也限制了其大规模生产和工业化推广。另一方面, 冷冻工艺条件对传感性能的具体影响机制还有待进一步探究。

2) 增强纤维素与功能材料的整合与改性。一些功能材料 (例如, 碳纳米填料、导电聚合物、MXene 等) 已被证明可以赋予纤维素基气凝胶独特的功能。但需要注意的是, 纳米组分不易加工, 与纤维素的相互作用有限, 降低了纤维基气凝胶材料的传感灵敏度。考虑到纤维素易于改性的特性, 可以进一步优化纤维素的表面改性, 增强功能体之间的界面结合, 有利于促进基体与填料的有机结合。

3) 拓展纤维素基气凝胶传感材料在智能包装领域的应用。以纤维素基气凝胶为基材研究开发生物分子、光学和温度等领域的传感器, 有效促进智能包装材料的多功能化发展。综上, 随着灵敏度更高、检测限更低和选择性更好的纤维素基气凝胶传感材料的出现, 必将推动智能包装技术不断发展和创新。

参考文献:

[1] OSMÓLSKA E, STOMA M, STAREK-Wójcicka A.

Application of Biosensors, Sensors, and Tags in Intelligent Packaging Used for Food Products—A Review[J]. Sensors, 2022, 22(24): 9956.

[2] KURUGUNDLA G K, SAIDIREDDY P, NAGARAJU P, et al. Nanostructured Metal Oxide Semiconductor-Based Gas Sensors: A Comprehensive Review[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2022, 341: 113578.

[3] LIAO W, XIAO K, TIAN T, et al. Carbon Aerogel Monoliths from Polymers: A Review[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 437: 140736.

[4] BARRIOS E, FOX D, LI SIP Y Y, et al. Nanomaterials in Advanced, High-Performance Aerogel Composites: A Review[J]. Polymers, 2019, 11(4): 726.

[5] WU C W, LI P H, WEI Y M, et al. Review on the Preparation and Application of Lignin-Based Carbon Aerogels[J]. RSC Advances, 2022, 12(17): 10755-10765.

[6] S S S, RAI N, CHAUHAN I. Multifunctional Aerogels: A Comprehensive Review on Types, Synthesis and Applications of Aerogels[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 105(2): 324-336.

[7] ZHI M, TANG H, WU M, et al. Synthesis and Photocatalysis of Metal Oxide Aerogels: A Review[J]. Energy & Fuels, American Chemical Society, 2022, 36(19): 11359-11379.

[8] YAN Z F, ZHU K X, LI X Q, et al. Recyclable Bacterial Cellulose Aerogel for Oil and Water Separation[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30(7): 2774-2784.

[9] LI J J, LI X G, ZHANG X Y, et al. Development of Graphene Aerogels with High Strength and Ultrahigh Adsorption Capacity for Gas Purification[J]. Materials & Design, 2021, 208: 109903.

- [10] RUAN J Q, XIE K Y, LI Z X, et al. Multifunctional Ultralight Nanocellulose Aerogels as Excellent Broad-band Acoustic Absorption Materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(2): 971-982.
- [11] FU Q J, CUI C, MENG L, et al. Emerging Cellulose-Derived Materials: A Promising Platform for the Design of Flexible Wearable Sensors Toward Health and Environment Monitoring[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(5): 2051-2091.
- [12] JI F, SUN Z X, HANG T Y, et al. Flexible Piezoresistive Pressure Sensors Based on Nanocellulose Aerogels for Human Motion Monitoring: A Review[J]. *Composites Communications*, 2022, 35: 101351.
- [13] WANG X F, YU J H, CUI Y X, et al. Research Progress of Flexible Wearable Pressure Sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 330: 112838.
- [14] HE J, ZHANG Y F, ZHOU R H, et al. Recent Advances of Wearable and Flexible Piezoresistivity Pressure Sensor Devices and Its Future Prospects[J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(1): 86-101.
- [15] KANO S, JARULERTWATHANA N, MOHD-NOOR S, et al. Respiratory Monitoring by Ultrafast Humidity Sensors with Nanomaterials: A Review[J]. *Sensors*, 2022, 22(3): 1251.
- [16] LI Z X, WANG J, XU Y J, et al. Green and Sustainable Cellulose-Derived Humidity Sensors: A Review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118385.
- [17] KANG Y L, YU F, ZHANG L, et al. Review of ZnO-Based Nanomaterials in Gas Sensors[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 360: 115544.
- [18] BIRANJE A, AZMI N, TIWARI A, et al. Quantum Dots Based Fluorescent Probe for the Selective Detection of Heavy Metal Ions[J]. *Journal of Fluorescence*, 2021, 31(5): 1241-1250.
- [19] DE ACHA N, ELOSÚA C, CORRES J M, et al. Fluorescent Sensors for the Detection of Heavy Metal Ions in Aqueous Media[J]. *Sensors*, 2019, 19(3): 599.
- [20] LAI H, ZHUO H, HU Y, et al. Anisotropic Carbon Aerogel from Cellulose Nanofibers Featuring Highly Effective Compression Stress Transfer and Pressure Sensing[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(29): 9761-9769.
- [21] HU Y J, ZHUO H, CHEN Z H, et al. Superelastic Carbon Aerogel with Ultrahigh and Wide-Range Linear Sensitivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40641-40650.
- [22] 姚黎明, 张研柔, 刘振华, 等. 纳米纤维素/MXene 柔性电子器件的制备及应用研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2023, 38(3): 9-17.
- YAO L M, ZHANG Y R, LIU Z H, et al. Progress in the Preparation and Application of Nanocellulose/MXene Flexible Electronic Devices[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2023, 38(3): 9-17.
- [23] ZHANG Y F, ZHU P H, SUN H, et al. Superelastic Cellulose Sub-Micron Fibers/Carbon Black Aerogel for Highly Sensitive Pressure Sensing[J]. *Small*, 2024, 20(13): 2310038.
- [24] XU W W, WU Q L, GWON J, et al. Ice-Crystal-Templated "Accordion-Like" Cellulose Nanofiber/MXene Composite Aerogels for Sensitive Wearable Pressure Sensors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(8): 3208-3218.
- [25] CHEN F B, LIAO Y, WEI S, et al. Wood-Inspired Elastic and Conductive Cellulose Aerogel with Anisotropic Tubular and Multilayered Structure for Wearable Pressure Sensors and Supercapacitors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 250: 126197.
- [26] YAO C, YI J, LAI H, et al. Enhancing the Mechanical Performance of Reduced Graphene Oxide Aerogel with Cellulose Nanofibers[J]. *ChemNanoMat*, 2021, 7(8): 950-957.
- [27] LI G, CHU Z, GONG X, et al. A Wide-Range Linear and Stable Piezoresistive Sensor Based on Methylcellulose-Reinforced, Lamellar, and Wrinkled Graphene Aerogels[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 7(5): 2101021.
- [28] ZHOU H, HU Y J, CHEN Z H, et al. A Carbon Aerogel with Super Mechanical and Sensing Performances for Wearable Piezoresistive Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8092-8100.
- [29] QIN Z, CHEN X Y, LV Y H, et al. Wearable and High-Performance Piezoresistive Sensor Based on Nanofiber/Sodium Alginate Synergistically Enhanced MXene Composite Aerogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138586.
- [30] YANG Y T, SU G T, LI Q L, et al. Performance of the Highly Sensitive Humidity Sensor Constructed with Nanofibrillated Cellulose/Graphene Oxide/Polydimethylsiloxane Aerogel via Freeze Drying[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(3): 1543-1552.
- [31] ZOU X X, CHANG K, ZHAO J, et al. Bubble-Template-Assisted Synthesis of Hollow Fullerene-Like MoS₂ Nanocages as a Lithium Ion Battery Anode Material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(1): 51-58.
- [32] PALLARES R M, SU X D, LIM S H, et al. Fine-Tuning of Gold Nanorod Dimensions and Plasmonic Properties Using the Hofmeister Effects[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(1): 53-61.

- [33] LIU C Y, CHEN S P, XU L, et al. Humidity Sensitive Cellulose Composite Aerogels with Enhanced Mechanical Performance[J]. *Cellulose*, 2020, 27(11): 6287-6297.
- [34] XU H, ZHANG Z, JIANG W, et al. Multifunctional Amphibious Superhydrophilic-Oleophobic Cellulose Nanofiber Aerogels for Oil and Water Purification[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 330: 121774.
- [35] LATORRATA S, BALZAROTTI R. Advances in Graphene and Graphene-Related Materials[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(15): 8929.
- [36] ZHONG H, WANG S J, WANG Z G, et al. Asymmetric Self-Powered Cellulose-Based Aerogel for Moisture-Electricity Generation and Humidity Sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150203.
- [37] GUO X, XU D, YUAN H M, et al. A Novel Fluorescent Nanocellulosic Hydrogel Based on Carbon Dots for Efficient Adsorption and Sensitive Sensing in Heavy Metals[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(47): 27081-27088.
- [38] ZHANG L, DAI L, LI X Y, et al. 3D Structured TiO₂-Based Aerogel Photocatalyst for the High-Efficiency Degradation of Toluene Gas[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(5): 2272-2281.
- [39] YU Y X, MA Q Y, ZHANG J B, et al. Electrospun SiO₂ Aerogel/Polyacrylonitrile Compositated Nanofibers with Enhanced Adsorption Performance of Volatile Organic Compounds[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145697.
- [40] ALI HAIDRY A, WANG Y C, FATIMA Q, et al. Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanomaterials for Sensing Environmental Volatile Compounds (VOCs): A Review[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 170: 117454.
- [41] WANG D C, YU H Y, QI D M, et al. Supramolecular Self-Assembly of 3D Conductive Cellulose Nanofiber Aerogels for Flexible Supercapacitors and Ultrasensitive Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(27): 24435-24446.
- [42] WANG C, YU H Y, MIAO Z, et al. Interface Growth of Pani-Zno Nanohybrids on a Self-Formed Grapefruit Peel Aerogel to Construct A Quick Self-Restored Gas Sensor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(20): 6573-6583.
- [43] WANG L Y, WANG B, SONG J. A Carboxylated Cellulose Aerogel for the Rapid Detection of Aniline Vapor[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(36): 23169-23175.
- [44] AL QAHTANI S D, SNARI R M, AL-AHMED Z A, et al. Novel Halochromic Hydrazone Chromophore Immobilized into Rice-Straw Based Cellulose Aerogel for Vapochromic Detection of Ammonia[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 350: 118539.
- [45] JIN X J, LI L L, ZHAO S F, et al. Assessment of Occlusal Force and Local Gas Release Using Degradable Bacterial Cellulose/Ti₃C₂T_x MXene Bioaerogel for Oral Healthcare[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 18385-18393.
- [46] DAS S, BERA S, MAJI A, et al. A Compact Prospective Investigation on the Colorimetric Recognition of Hg²⁺ Ion and Photostimulated Degradation of Discharged Toxic Organic Dyes Motivated by H. Mutabilis Directed Silver Nanoparticles[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(44): 17188-17199.
- [47] YAN F Y, ZOU Y, WANG M, et al. Highly Photoluminescent Carbon Dots-Based Fluorescent Chemosensors for Sensitive and Selective Detection of Mercury Ions and Application of Imaging in Living Cells[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 488-495.
- [48] PENG C Z, LONG T T, LUO S, et al. Visualizing and Sorbing Hg(II) with a Cellulose-Based Red Fluorescence Aerogel: Simultaneous Detection and Removal[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 264: 130563.
- [49] BANDI R, ALLE M, PARK C W, et al. Rapid Synchronous Synthesis of Ag Nanoparticles and Ag Nanoparticles/Holocellulose Nanofibrils: Hg(II) Detection and Dye Discoloration[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 240: 116356.
- [50] PENG C Z, LONG T T, HUANG X H, et al. A Novel Cellulose Nanocrystal-Based Antifungal Aerogel for Fluorometric Detection and Efficient Removal of Cr(VI)[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 189: 115743.
- [51] SHARMA K, KAUR M, TEWATIA P, et al. Ultra-Sensitive Detection and Scavenging of Arsenic Ions and Ciprofloxacin Using 3D Multipurpose Hemicellulose Based Aerogel: Adsorption Mechanism and RSM Optimization[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 389: 129825.
- [52] AN C C, ZHANG M, XIAO Z H, et al. Lignocellulose/Chitosan Hybrid Aerogel Compositated with Fluorescence Molecular Probe for Simultaneous Adsorption and Detection of Heavy Metal Pollutants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111205.
- [53] SONG Z H, CHEN X Q, GONG X C, et al. Luminescent Carbon Quantum Dots/Nanofibrillated Cellulose Composite Aerogel for Monitoring Adsorption of Heavy Metal Ions in Water[J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109642.