复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

纳米纤维素基功能性复合电极材料的研究进展

张冬妍 杜珂珂 吴晓峰 张双保

Research progress of functional composite electrode materials based on nanocellulose

ZHANG Dongyan, DU Keke, WU Xiaofeng, ZHANG Shuangbao

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230228.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于界面相互作用构建纳米纤维素-羧基化碳纳米管-石墨/聚吡咯柔性电极复合材料

Construction of nanocellulose-carboxylated carbon nanotube-graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction

复合材料学报. 2020, 37(9): 2105-2116 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002

Ti基MXene及其复合材料在金属离子电池中的进展

Research progress of Ti-based MXene and its composites in metal-ion batteries

复合材料学报. 2020, 37(12): 2984-3003 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200717.001

聚苯胺/(蒙脱土-纳米纤维素)三元复合电极材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of polyaniline/(montmorillonite-cellulosenanofibers) composite electrodes

复合材料学报. 2021, 38(4): 1242-1251 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200807.001

纳米纤维素对两性蠕虫胶束线性黏弹性的影响

Effect of nanocellulose on linear viscoelastic behavior of zwitterionic wormlike micelle

复合材料学报. 2019, 36(2): 514-521 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180328.004

纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚苯胺气凝胶柔性电极复合材料的制备与性能

Preparation and properties of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/polyaniline composite aerogels as flexible electrodes

复合材料学报. 2019, 36(7): 1583-1590 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181121.001

氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose

复合材料学报. 2020, 37(7): 1657-1666 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.003

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 8 期 8 月 2023 年
Vol. 40 No. 8 Aug 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20230228.001

纳米纤维素基功能性复合电极材料的研究进展

分享本文

张冬妍[1,2], 杜珂珂[1,2], 吴晓峰[1,2], 张双保[*1,2]

(1.北京林业大学 木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京 100083；2.北京林业大学 木材科学与工程北京市重点实验室，北京 100083)

摘 要：日益增长的能源需求与不断加剧的环境危机使高性能储能装置成为近些年来的研究热点。根据功率和能量密度，储能设备可分为电化学电容器、二次电池和燃料电池等，其中电极材料在制备绿色环保和高性能储能器中起着重要作用。纳米纤维素来源丰富、环境友好、制备方法多样、高比表面积、优异的力学性能和良好的生物相容性等优点使得其在储能材料的制备及其性能提高方面具有巨大的应用潜力和发展前景。本文针对纳米纤维素的分类、制备方法、改性及纳米纤维素基复合材料进行了总结，重点介绍了纳米纤维素与电活性物质混合及基于纳米纤维素制备的水凝胶、气凝胶、纸/膜复合材料和作为碳前驱体在电极材料的应用和研究进展。

关键词：纳米纤维素；电极材料；储能装置；可持续发展；电化学性能

中图分类号：TK6；TB332 **文献标志码**： A **文章编号**： 1000-3851(2023)08-4318-09

Research progress of functional composite electrode materials based on nanocellulose

ZHANG Dongyan[1,2], DU Keke[1,2], WU Xiaofeng[1,2], ZHANG Shuangbao[*1,2]

(1. Key Laboratory of Wood Material Science and Application, Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The ongoing surge in demand for energy and the increasing environmental crisis makes the high-performance energy storage device become a research hotspot in recent years. Based on the power and energy density, energy storage devices can be divided into electrochemical capacitors, secondary batteries, and fuel cells, etc. Electrode materials play an important role in the preparation of energy storage with green environment protection and high performance. Nanocellulose has great application potential and development prospect in the preparation and performance improvement of energy storage materials due to their natural abundance, environmental sustainability, high specific surface area, excellent mechanical properties and biocompatibility. In this paper, the classification, preparation, modification of nanocellulose and nanocellulose composites were summarized, the application and research progress of the mixing of nanocellulose with electroactive substances and the preparation of hydrogel, aerogel, paper/film composites based on nanocellulose and as carbon precursors in electrode materials were mainly introduced.

Keywords: nanocellulose; electrode material; energy storage; sustainable development; electrochemical properties

收稿日期：2022-12-09; **修回日期**：2023-02-10；**录用日期**：2023-02-16；**网络首发时间**：2023-03-01 11:14:01
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230228.001
基金项目：国家自然科学基金 (32171707); 北京市自然科学基金 (6202024)
National Natural Science Foundation of China (32171707); Beijing Natural Science Foundation of China (6202024)
通信作者：张双保, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为木质复合材料与胶黏剂 E-mail: shuangbaozhang@163.com
引用格式：张冬妍, 杜珂珂, 吴晓峰, 等. 纳米纤维素基功能性复合电极材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4318-4326.
ZHANG Dongyan, DU Keke, WU Xiaofeng, et al. Research progress of functional composite electrode materials based on nanocellulose[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(8): 4318-4326(in Chinese).

环境保护和能源问题是当今世界所面临的重大挑战，化石燃料的耗竭及由此造成的环境污染和全球变暖问题，使开发可持续能源及可再生能源储存和转换系统的技术至关重要，因此，开发储能装置成为近些年来研究的热点[1]。储能系统由电极、电解质、隔膜和集流体等组成，电极材料作为储能设备的关键部件直接影响着储能装置的电化学性能[2]。传统的电极材料多以无机化合物及石油衍生物等为基底，这些不可再生资源无法满足日益增长的需求，因此人们对来源于植物的纳米材料及其独特性质的兴趣不断增长。

纳米纤维素 (Nanocellulose，NC) 是世界上最丰富的天然纳米有机聚合物，其具有大的比表面积、优异的力学强度、良好的生物相容性及降解性，被广泛应用于储能和传感器等诸多领域。独特的一维结构和物理、化学性质使 NC 在绿色高性能的储能设备中显示出巨大的潜力，可作为生产制备电极材料的核心元件[3]。然而，NC 是刚性并且高度各项异性的，同时较差的导电性限制了其在储能领域的发展和应用，因此，利用电活性材料 (如碳材料、导电聚合物、金属氧化物等) 复合制备具有优异机械和电化学性质的 NC 基复合电极材料被广泛研究与应用。

本文全面讨论了 NC 在电极材料方面的研究现状，首先介绍了 NC 的分类、制备方法和改性，然后阐述了 NC 基复合材料在电极方面的研究现状，最后讨论了 NC 基功能材料发展的挑战和未来前景。

1 纳米纤维素

1.1 纳米纤维素分类

根据纳米纤维素的主要来源及性质，其通常可分为 3 类：纳米纤维素纤维 (Cellulose nanofiber，CNF)、纳米纤维素晶 (Cellulose nanocrystals，CNC) 及细菌纤维素 (Bacterial nanocellulose，BC)[4]。

CNF 由结晶区和无定形区组成，通常由化学和机械法结合制备，木材、竹材、稻草和马铃薯块茎均可作为原材料。CNF 具有较大的长径比、不规则缠结纤维的 3D 网络结构，因此具有良好的柔韧性，具备低成本和环境友好的优势，在实现高性能储能系统而备受关注。

CNC 呈现出棒状或针状纳米粒子，具有高度结晶的性质，提取来源广泛，可从木浆、藻类纤维素、微晶纤维素和棉绒等原料中提取[5]，相比 CNF 表现出较低的纵横比、更高的刚性。CNC 的高比表面积、高结晶度和手性向列结构，有利于与活性材料集成或转化为碳材料制备出具有新型结构和性能的电极材料，实现高性能储能。

BC 是由特定的微生物，如根瘤菌属、醋酸菌属、农杆菌属和八叠球菌属等合成的纤维素[6]。细菌纤维素不具备半纤维素、木质素和果胶；超精细的网状结构使其具有高结晶度和聚合度、良好的生物相容性和可降解性，弹性模量和抗张强度比植物纤维好。

1.2 纳米纤维素制备

纤维素是一种由束状原纤维组成的天然高分子材料，通过逐层剥离原纤维，可获得纳米纤维素[7]，从而制备出不同结构和潜在应用价值的 NC (图 1)。常用的制备方法包括机械法、蒸汽爆炸法、酸水解法、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (TEMPO) 氧化法、酶处理法、低共熔溶剂 (DES)、离子液体法 (IL) 和静电纺丝法等。

机械处理制备的 NC 通常会保留无定形区，因而具有较好柔韧性，CNF 一般由此方法得到。20 世纪 40 年代已经有学者对 NC 制备过程进行了研究，Herrick 等[8] 在 1983 年以木浆为原材料，经高压均质机处理，首次制备出直径小于 100 nm 的 CNF。为降低 CNF 制备成本，提高生产效率，可通过 TEMPO 氧化法和机械法相结合的方式制备出 CNF。TEMPO 氧化法操作简单、反应条件温和且成本低，是较成熟的制备方法。蒸汽爆炸法使纤维素在高温高压和热力作用下分离成单根纤维，环境污染小且成本低，可用于生物医学领域。

酸水解作为 CNC 最常用的制备方法，是指利用硫酸或盐酸等强酸从各种纤维素原料中提取 NC[9]，其生产成本低，水解过程中可去除无定形区，制备出的 CNC 具有大比表面积、高结晶度和良好的生物相容性，一系列独特性能使酸水解的 CNC 在新型环保功能材料具有广阔的应用前景，包括复合材料、超级电容器和电子设备模板等领域。

酶处理法由纤维素酶选择性地将纤维素无定形区进行酶解，使纤维素分子间相互作用强度降低，制备出的 NC 长径比小、结构完整，保留原始分子量。此过程由微生物通过大量的纤维素合成酶精准调控反应而成，多与机械法相结合制备出具有大量活性羟基的 NC，从而作为传统材料的

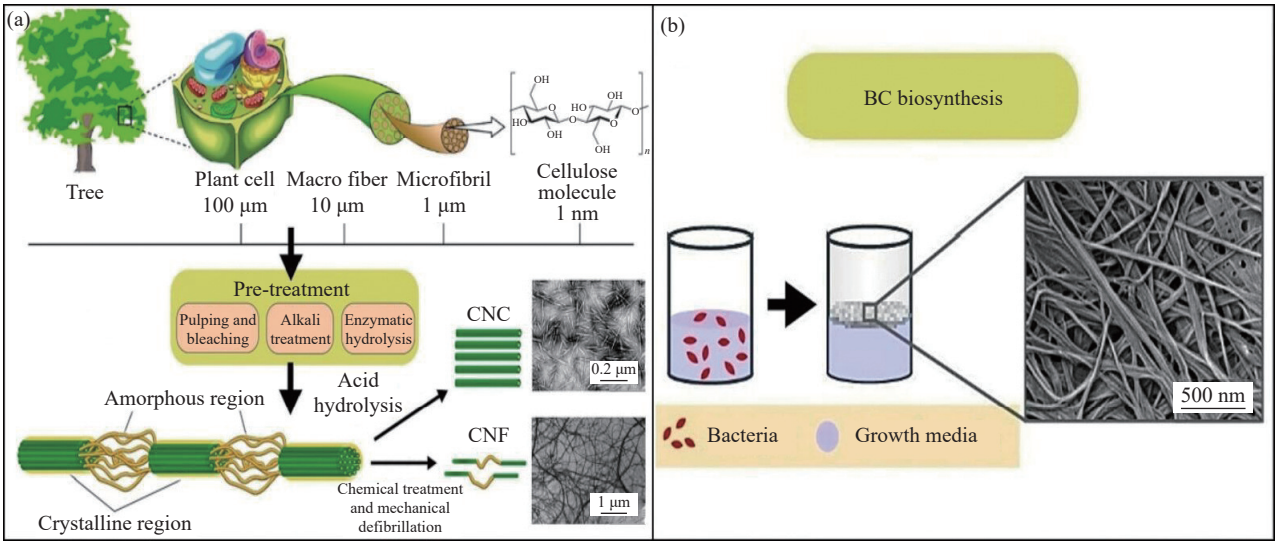


图 1　纳米纤维素制备过程[1]：(a) 纳米纤维素纤维 (CNF) 和纳米纤维素晶 (CNC) 制备；(b) 细菌纤维素 (BC) 制备

Fig. 1　Nanocellulose preparation process[1]: (a) Preparation of cellulose nanofiber (CNF) and cellulose nanocrystals (CNC); (b) Preparation of bacterial nanocellulose (BC)

添加剂来提高材料的力学强度。

IL 法是通过有机阳离子和有机或非极性阴离子结合成液态盐化合物，具备高热、化学稳定性、易回收和毒性低等优点。该绿色溶剂体系广泛用于纤维素溶解且制备出的 CNC 结晶度高。DES 与 IL 法性质相似，均被赋予“新型离子液体”之称[10]，多用于 CNC 的制备和 CNF 的预处理方法。

静电纺丝法利用静电相互作用，在强电场作用下将纤维素溶液通过针状注射器进行喷射，拉伸固化后形成较高纵横比和孔隙率的纳米纤维素。

1.3　纳米纤维素改性

纳米纤维结构中存在大量羟基从而造成 NC 湿强度、热稳定性差及与疏水物质结合性不好等缺点，基于此，对 NC 进行温和的表面化学改性来提高其化学、物理性能，开发功能化改性的 NC 在储能领域的应用潜力。改性过程主要对结构中 C6 伯羟基、C2 和 C3 仲羟基进行反应[11]，引入电荷或新基团，常用的改性方法有表面羧甲基化、接枝共聚、酯化、磺化、表面活性剂等方法，其中 TEMPO 氧化法反应条件温和、操作简单。其反应原理为碱性条件下将纤维素 C6 位伯醇羟基选择性氧化成醛基和羧基，通过减少氢键来削弱纤维间结合力，同时羧基在水中经过电离，在分子间产生静电斥力，所得纤维具有大比表面积、稳定性和分散性，可作为基底与导电物质结合制备导电材料，已被广泛应用于储能领域；酯化改性是指羧基和羟基在 NC 表面经过缩合反应引入酯官能团，该方法是减少羟基数量的最简单、最常用的方法。

2　纳米纤维素基复合材料

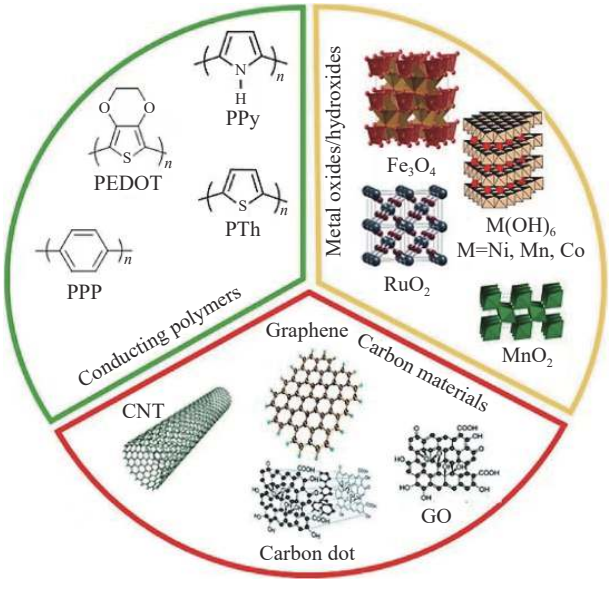
电极材料是提高电化学性能的关键，储能设备的典型候选电极材料有碳材料 (如氧化石墨烯 (GO)、碳纳米管 (CNT) 等)、导电聚合物 (聚吡咯 (PPy)、聚 3-4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT)、聚对苯 (PPP) 和聚噻吩 (PTh)) 及金属氧化物，如图 2 所示。将 NC 与常用电极材料重新组合制备出的复合材料兼具二者的优良特性，常被用作电荷存储设备的电极。

2.1　碳材料/NC 复合材料

碳材料 (如石墨烯、碳纳米管、碳纤维等) 具备优异的电化学性、力学柔韧性和大比表面积，既可直接作为电极材料的基底，也可与电活性物质结合，在储能领域中被广泛应用。Mo 等[13] 将石墨烯/聚吡咯和纤维素纳米纤维制作成复合材料应用于超级电容器中，利用石墨烯的高导电性、高比表面、强度高和导热性好的优点，而 NC 可以很好地防止石墨烯片层之间的聚集，提高了离子扩散的效率，表现出高比容、循环稳定性和较高的能量密度。

2.2　导电聚合物/NC 复合材料

导电聚合物 (Conductive polymers，CPs) 是一种具有导电性质的有机聚合物，被称为“合成金属”[14]。其单键和双键交替存在于聚合物主链中，该结构



PPy—Polypyrrole; PEDOT—Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene); PTh—Polythiophene; PPP—Poly(p-phenylene); CNT—Carbon nanotubes; GO—Graphene oxide

图 2　用作储能电极的 3 种不同材料[12]

Fig. 2　Schematic diagram of three different types of materials used as supercapacitor electrodes[12]

可促进电子运动。CPs 具有较高比电容、高电子亲和性、可控电导率、低电离势及优异的伪电容特性，被广泛应用于电容器的电极材料中。常见导电聚合物包括 PPy、聚苯胺 (PANI) 和 PEDOT 等。Wang 等[15] 采用简单的原位聚合生产 PPy 覆盖的 NC 纤维增强 3D 纳米结构聚吡咯纳米复合材料，从而获得了大比表面积、良好力学强度和高电化学性能的复合材料，可用于储能电池中的独立电极，且成本较低。

2.3　金属/NC 复合材料

金属 (Cu、Fe、Al、Ni 等) 和金属氧化物 (NiO_x、RuO_2、MnO_2 等) 具备多种优点，包括高比电容、高成本效益、制备工艺简单和环境友好等，已作为超级电容器的电极材料而被广泛研究。但 CPs 的导电性和循环稳定寿命较差，工作过程中易出现团聚、体积变化较大引起开裂的现象，因此多通过金属掺杂或与其他导电碳材料相结合或来提高其性能[16]。例如，Wu 等[17] 将镍有机骨架 (NiOF) 碳化，并负载 Ni 纳米颗粒，制备出部分石墨化多孔碳作为超级电容器的电极材料，显著加快电子传输速度并提高了电容量。

3　纳米纤维素基电极材料

为提高储能设备的性能并实现可持续生产，人们对利用天然生物质材料制备电化学电极的兴趣日益浓厚。NC 作为当今纳米技术中极为重要的自然资源，具有可再生和易于获取的优势 (图 3)。同时具有传统材料无法比拟的独特的一维结构和化学功能[18]。因此，纳米纤维素基复合材料在储能电极材料中具有广泛应用前景。

3.1　纳米纤维素水凝胶

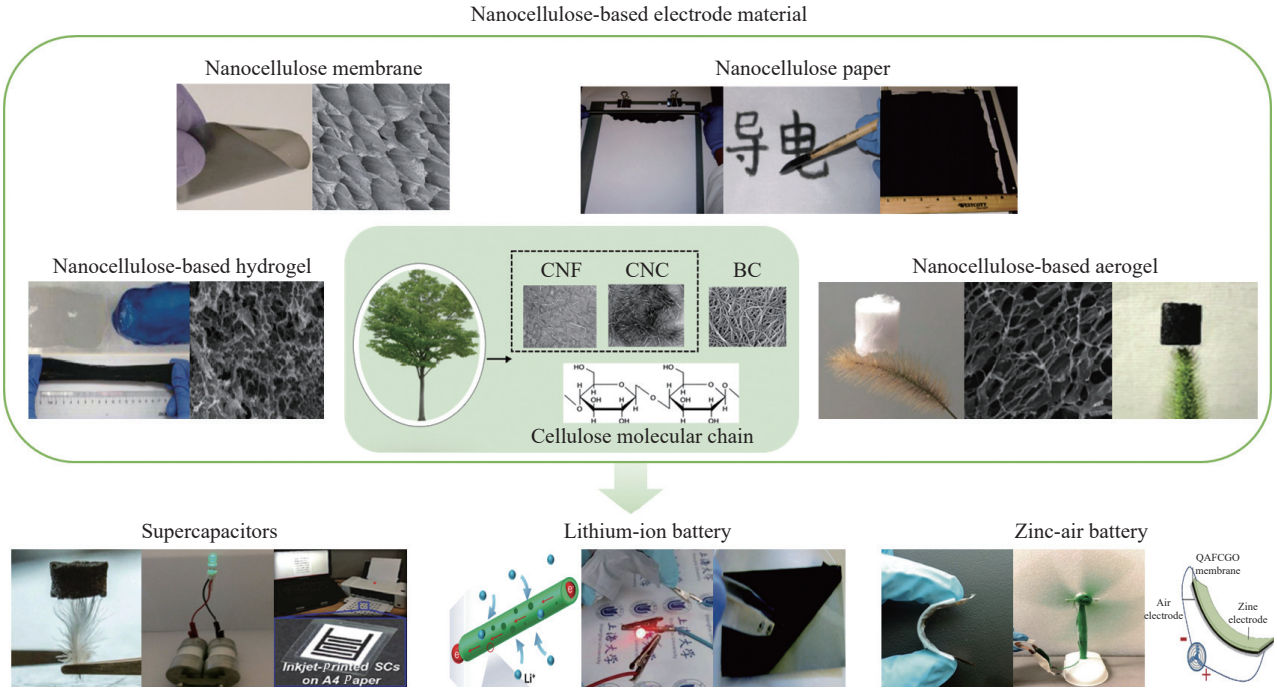
纳米纤维素基水凝胶具有三维交联网络结构、优异的亲水性、良好力学性能和生物相容性等特点。将导电材料掺杂到纤维素基质中可制备导电纤维素水凝胶，基于优异的导电性和可持续性等优点，在能源和穿戴电子设备等领域中被广泛研究。

Chen 等[19] 将 TEMPO 氧化纳米纤维素分散到聚丙烯酸水凝胶中，随后加入 PPy 制备出具有层次状三维网络结构的复合水凝胶，其具备理想的导电性、固有自愈能力和良好的力学性能，应用于监测人体运动的可穿戴应变传感器电极。Hsu 等[20] 选用 CNC、明胶甲基丙烯酸酯和单宁酸结合制备出具有自主自愈能力的水凝胶作为超级电容器的电极。结果表明，该储能设备不仅具备生物相容性，还表现出良好的电化学性能，经一次切割愈合后其比电容和功率密度均具有较高保持率。Han 等[21] 将 PANI/CNF 配合物分布到硼砂和交联聚乙烯醇 (PVA) 水凝胶体系中制备出 PANI/CNF-PVA 水凝胶，其具备优异的电化学性能、生物相容性和可塑性，可应用于传感器或电极材料。Li 等[22] 将羧基改性纳米纤维素添加到聚乙烯醇水凝胶中制备出的复合水凝胶的热稳定性和力学性能有所改善，并应用于锌空气电池 (F-ZAB)。结果显示，F-ZAB 表现出优异的柔性、循环稳定性和放电能力。

3.2　纳米纤维素气凝胶

纤维素作为自然界最丰富的生物聚合物，由于其特殊的性能，制备出的纳米纤维素气凝胶由相互连接的纳米颗粒三维网络构成，具有可再生性、低密度、低导热、高比表面积和高孔隙率等优点，作为电极材料优于复合膜电极，因此纳米纤维素气凝胶在可再生能源和环境科学等领域被广泛应用，成为储能方向的研究热点。

为满足低成本、高质量密度存储设备的厚电极要求，He 等[23] 将木材脱木素后沉积 PPy 并选用不同 TEMPO 氧化周期进行处理，通过保持分层孔隙结构将天然木材转化为气凝胶，构建出蓬



CNC—Cellulose nanocrystals; CNF—Cellulose nanofiber; BC—Bacterial nanocellulose; QAFCGO—Quaternary ammonium-functionalized nanocellulose/graphene oxide; SCs—Supercapacitors

图 3　纳米纤维素在储能系统的应用

Fig. 3　Application of nanocellulose in energy storage system

松的纳米纤维素网络结构。选用聚吡咯原位生长于气凝胶内部，构建导电三维网络，制备出木质气凝胶/聚吡咯复合电极材料。如图 4 所示该材料比电容高达 206 F/g，在 1 000 次循环中电容保持率可达 82.6%，并且具有出色的能量密度和功率密度。

碳材料和金属氧化物在储能领域均表现出良好的应用前景，每种材料都具有独特的性能，为充分利用二者的特性，综合提升电极材料性能，葛溢[24]选用 CNF 与石墨纳米片 (GNP) 混合制备

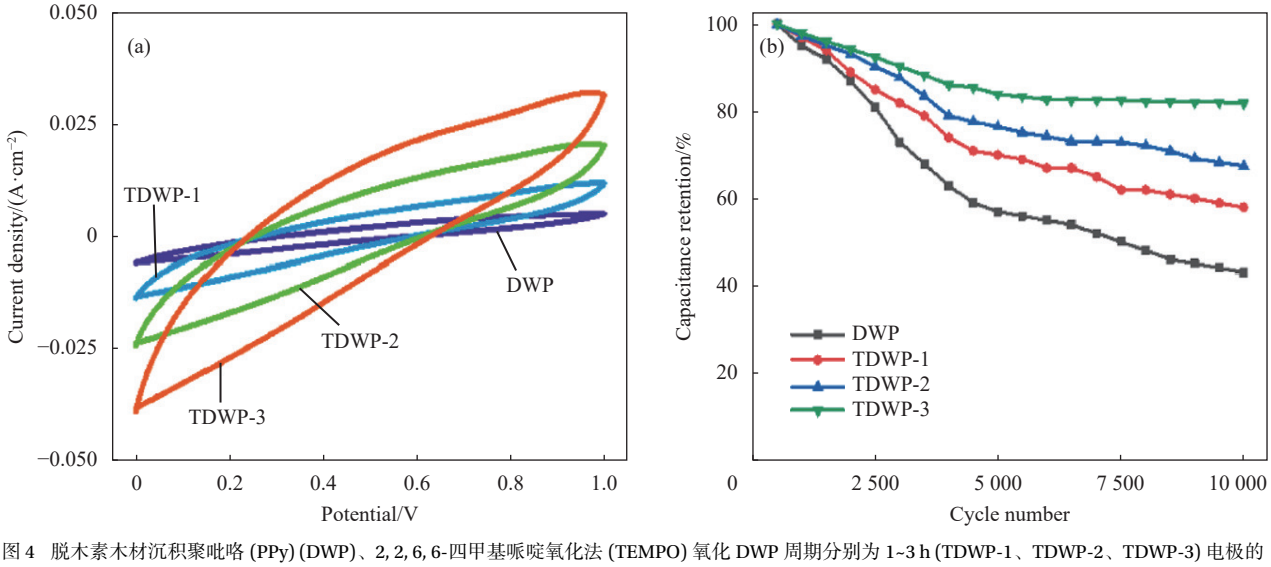


图 4　脱木素木材沉积聚吡咯 (PPy) (DWP)、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化法 (TEMPO) 氧化 DWP 周期分别为 1~3 h (TDWP-1、TDWP-2、TDWP-3) 电极的电化学性能[23]：(a) 10 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线；(b) 扫描速率为 30 mA/cm^{-2} 时的电容保持率

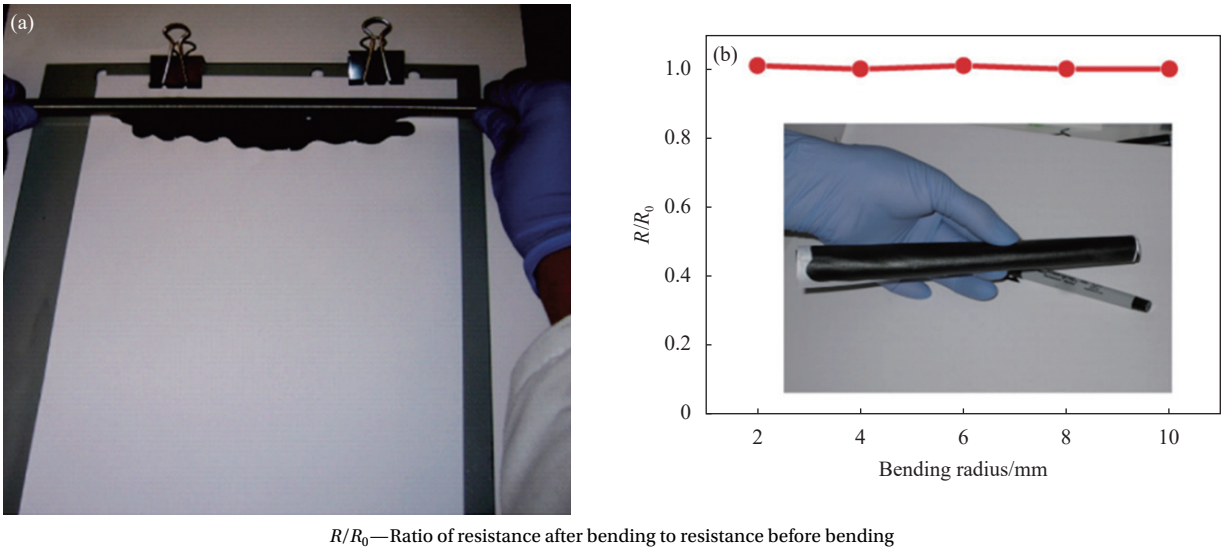
Fig. 4　Electrochemical performance of delignified wood deposits polypyrrole (PPy) (DWP), the period of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine oxidation (TEMPO) oxidizing DWP is 1-3 h (TDWP-1, TDWP-2, TDWP-3) electrodes[23]: (a) CV curves at 10 mV/s scan rate; (b) Capacitance retention rate at scan rate of 30 mA/cm^{-2}

CNF/GNP 复合气凝胶，并通过原位聚合使 PPy 在其骨架空隙中生长作为水系锌离子电池正极。结果表明，该电极材料结晶度低、高亲水性，具备优异的力学性能和导电性。

3.3 纳米纤维素纸/膜

以纤维素为原料制备出的纸张已经在日常生活中得到普及，其具备吸收能力的表面特性及独特的分层多孔结构，使其便于与电活性材料结合后获得导电性，从而作为储能设备的电极材料。由纳米纤维素基纸经涂层各种导电材料后制备的储能器件在可穿戴电子产品中具有巨大的吸引力。Hu 等[25] 在纸上涂覆碳纳米管制备出高导电性的碳纳米管纸 (图 5)，并利用金属纳米线集成，进一步提高其导电性，导电纸弯曲后与弯曲前电阻比值 (R/R_0) 大小如图 5(b) 所示。含有碳纳米管纸的超级电容器表现出良好的电化学性能，实现了质量轻、低成本和高性能的储能装置。Jabbour 等[26] 选用 CNF 作为锂离子电池 (LIB) 的阴极黏合剂，与 $LiFePO_4$ 和炭黑组合制备纸质阴极。该纸阴极表现出较高电容量、良好力学性能及稳定循环性能，同时也证明了全纸 LIBs 的可行性。

纳米纤维素膜是由 NC 制成的新型特种纸[27]，在制备具有高电化学性的轻质柔性复合膜电极方面具有广阔的应用前景，将纳米纤维素基复合膜负载导电材料后组装成的储能器件具有质量轻、体积小、电化学性能好和寿命长等特点。通过在膜基底上负载大量导电材料，如碳、聚合物和金属颗粒可以提高电极膜的电化学性能。Wang 等[28] 选用 CNF 和 PPy 制备氧化还原活性复合层，该方法相比传统的聚乙烯隔膜在热稳定性和电解质润湿性有明显优势，由于 PPy 的存在，锂离子电池储能系统的容量有显著提高。



R/R_0—Ratio of resistance after bending to resistance before bending

图 5 高导电性碳纳米管纸[25]：(a) 在商业纸上直接印刷碳纳米管；(b) 不同半径弯曲导电纸后的薄层电阻变化

Fig. 5 Highly conductive carbon nanotube paper[25]: (a) Direct printing of carbon nanotubes on commercial paper; (b) Sheet resistance changes after bending the conductive paper at different radii

3.4 纳米纤维素碳前驱体

传统的储能系统使用的碳质材料多以化石燃料为前驱体，但现代工业迅速发展导致的环境污染和能源危机促使人们寻求更加绿色环保的原材料生产制备碳材料。NC 作为可持续的碳前驱体材料引起了广泛关注。NC 衍生碳经改性后可制备为碳复合材料、杂原子掺杂碳及多孔碳，均可作为导电碳材料用于电极的制备。目前，人们针对 NC 衍生碳的碳化条件及碳化后的材料性质进行了大量研究。

Walters 等[29] 采用溶胶-凝胶法将金属锗引入手性向列纤维素纳米晶气凝胶中，并改变水和 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的配比制备 CNC/GeO_2 复合介孔气凝胶并进行碳化 (图 6)，得到的气凝胶保留了原有手性和高表面积，作为对称超级电容器的电极。双层电容与赝电容的结合使该材料显示出良好的比电容，扫描速率 50 mV/s 下，经过 300 次循环后保持率高达 95%。

Fe_3O_4/C 复合材料常作为锂离子电池负极材料，但碳基复合材料理论电容量较低且二者存在团聚

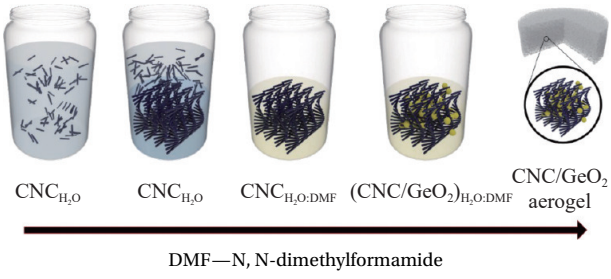


图 6　纳米纤维素晶 (CNC)/GeO_2 气凝胶制备过程[29]

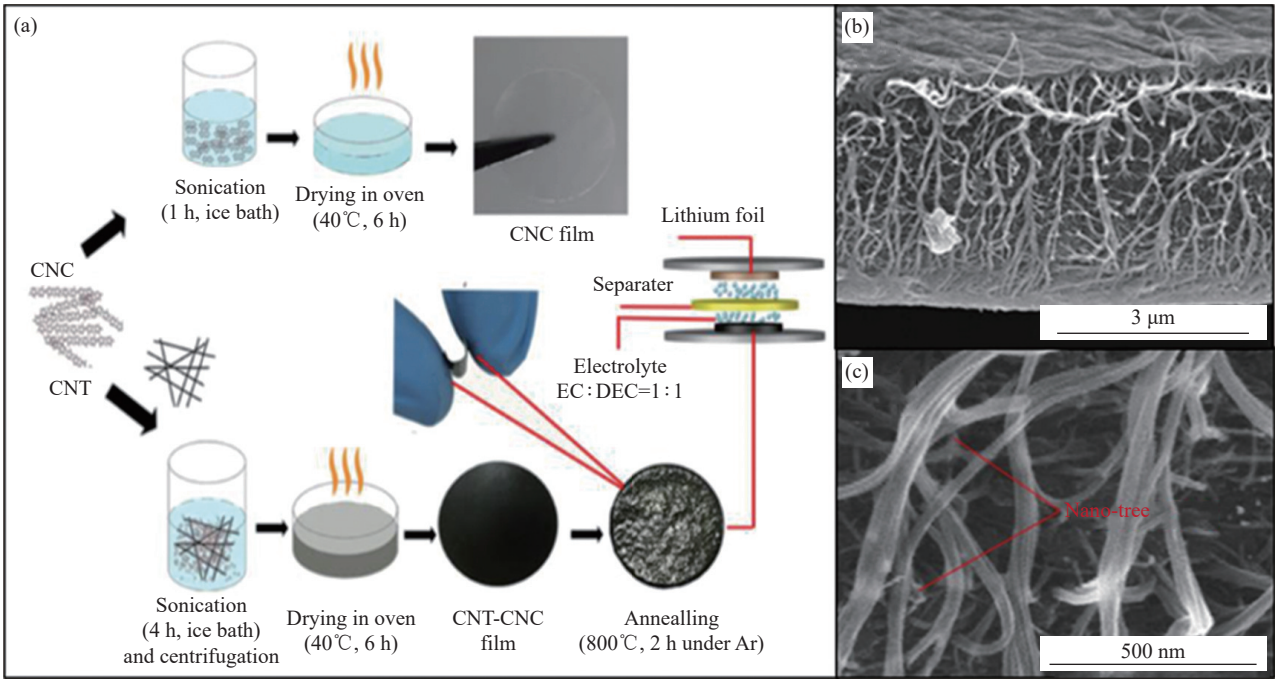
Fig. 6　Aerogel preparation process of cellulose nanocrystals (CNC)/GeO_2[29]

现象，锂化过程出现体积膨胀严重和低导电性等问题，制约了复合材料的电化学性能，因此 Liu 等[30] 选用 TEMPO 氧化纳米纤维素混合后热解制备出 Fe_3O_4/碳纳米纤维气凝胶，提高了孔隙率，从而改善了锂离子的储存和运输，将其作为锂离子电池阳极表现出超高可逆容量和倍率性能。

Nguyen 等[31] 利用水基制备法将碳纳米管和结晶纳米纤维素分散体沉积生成复合薄膜 (图 7)，并对其进行碳化作为锂离子电池阳极，其中电解液溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)：碳酸二乙酯 (DEC)= 1：1 构成，制备出的复合膜作为电极表现出优异的电化学性能。BC 具有力学强度好、孔隙率高及热稳定性好等优点，因此以 BC 为原料进行碳化作为电极材料已被广泛应用[32]。Yu 等[33] 在不同温度下将 BC 进行碳化制备出的网络多孔碳纳米纤维具有高比电容和循环稳定性，随后利用水热法将 Ni_3S_2 成功生长在 BC 碳纳米纤维上，具有 883 F/g 的高比电容和循环稳定性，作为 Ni_3S_2/CNF//CNF 非对称超级电容器的正极表现出优异的电化学性能。

4　结论与展望

作为一种天然的纳米生物材料，纳米纤维素 (Nanocellulose，NC) 具有资源丰富、环境友好及力学性能优异等优点，被广泛应用在储能领域。当前，NC 在电极材料方面的理论研究与技术生产得到不断发展和提高，基于此，本文对 NC 的分类、制备、改性进行了简要介绍，同时重点阐述了 NC 基功能材料在电极方面的应用与研究现状。基于 NC 和电活性物质制备出的水凝胶、气凝胶、纸材料和薄膜具有两个关键优势：(1) 高导电性的三维互联网络结构为电子传输提供了连续路径；(2) 分层孔结构提高了离子的转移速度，微孔的存在为电荷储存提供了丰富的活性位点。因而作为储能设备的电极材料，NC 可以最大限度地提高柔性和电化学性能。



EC—Ethylene carbonate; DEC—Diethyl carbonate

图 7　纳米纤维素在薄膜应用[31]：(a) 独立电极制造工艺示意图；((b), (c)) 碳纳米管 (CNT)-CNC800 的截面形貌

Fig. 7　Nanocellulose in thin film applications[31]: (a) Schematic illustration of the free-standing electrode fabrication process; ((b), (c)) Cross-section morphologies of carbon nanotube (CNT)-CNC800

然而，目前还没有NC基功能材料制备的工业电极产品。因此，实现从实验室到工业化的平稳过渡，是未来研究中需要解决的关键问题。实际上，考虑到目前NC材料的大规模生产和工业化成熟性，认为基于NC功能性材料的电化学电极将能够实现商业化。除此以外，对于储能设备未来发展的主要挑战是利用获取大量绿色丰富的原材料及实现环保工艺生产，同时基于NC搭载的导电物质可能存在难降解等问题，因此有必要开发易于回收和可扩展的系统。

参考文献：

[1] NARGATTI K I, SUBHEDAR A R, AHANKARI S S, et al. Nanocellulose-based aerogel electrodes for supercapacitors: A review[J]. Carbohydrate Polymers，2022，297：120039.

[2] CAO L H, LI H L, XU Z X, et al. Comparison of the heteroatoms-doped biomass-derived carbon prepared by one-step nitrogen-containing activator for high performance supercapacitor[J]. Diamond and Related Materials，2021，114：108316.

[3] KIM J H, SHIM B S, KIM H S, et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology，2015，2(2)：197-213.

[4] NOREMYLIA M B, HASSAN M Z, ISMAIL Z. Recent advancement in isolation, processing, characterization and applications of emerging nanocellulose: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2022，206：954-976.

[5] YANG Y, CHEN Z, ZHANG J, et al. Preparation and applications of the cellulose nanocrystal[J]. International Journal of Polymer Science，2019，2019：1767028.

[6] 贺晓凌, 张先楠, 孟红艳, 等. 响应面法优化产细菌纤维素菌发酵条件[J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(3)：54-60.
HE Xiaoling, ZHANG Xiannan, MENG Hongyan, et al. The response surface method optimizes the fermentation conditions of bacteria-producing cellulose bacteria[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University，2020，39(3)：54-60(in Chinese).

[7] WANG J, LIU X, JIN T, et al. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review[J]. Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition，2019，30(11)：919-946.

[8] HERRICK F W, CASEBIER R L, HAMILTON J K, et al. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility[J]. Journal of Applied Polymer Science,1983, 37: 797-813.

[9] WANG Q, ZHAO X, ZHU J Y. Kinetics of strong acid hydrolysis of a bleached kraft pulp for producing cellulose nanocrystals (CNCs)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2014，53(27)：11007-11014.

[10] LIU Y, GUO B, XIA Q, et al. Efficient cleavage of strong hydrogen bonds in cotton by deep eutectic solvents and facile fabrication of cellulose nanocrystals in high yields[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2017，5(9)：7623-7631.

[11] 杨严仲, 高旭, 席蓓, 等. 纳米纤维素在复合材料领域的研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(16)：118-120.
YANG Yanzhong, GAO Xu, XI Bei, et al. Research progress of nanocellulose in the field of composite materials[J]. Shandong Chemical Industry，2022，51(16)：118-120(in Chinese).

[12] KULANDAIVALU S, SULAIMAN Y. Recent advances in layer-by-layer assembled conducting polymer based composites for supercapacitors[J]. Energies，2019，12(11)：2107.

[13] MO M M, CHEN C C, GAO H, et al. Wet-spinning assembly of cellulose nanofibers reinforced graphene/polypyrrole microfibers for high performance fiber-shaped supercapacitors[J]. Electrochimica Acta，2018，269：11-20.

[14] EL-SAID W A, ABDELSHAKOUR M, CHOI J H, et al. Application of conducting polymer nanostructures to electrochemical biosensors[J]. Molecules，2020，25(2)：307.

[15] WANG Z H, TAMMELA P, ZHANG P, et al. Freestanding nanocellulose-composite fibre reinforced 3D polypyrrole electrodes for energy storage applications[J]. Nanoscale，2014，6(21)：13068-13075.

[16] MA Y P, XIE X B, YANG W Y, et al. Recent advances in transition metal oxides with different dimensions as electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials，2021，4(4)：906-924.

[17] WU M S, XU W H. Nickel nanoparticles embedded in partially graphitic porous carbon fabricated by direct carbonization of nickel-organic framework for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources，2015，274：1055-1062.

[18] WEI Q L, XIONG F Y, TAN S S, et al. Porous one-dimensional nanomaterials: Design, fabrication and applications in electrochemical energy storage[J]. Advanced Materials，2017，29(20)：1602300.

[19] CHEN Y, LU K, SONG Y, et al. A skin-inspired stretchable, self-healing and electro-conductive hydrogel with asynergistic triple network for wearable strain sensors applied in human-motion detection[J]. Nanomaterials(Basel)，2019，9(12)：1737.

[20] HSU H H, LIU Y Q, WANG Y, et al. Mussel-inspired

autonomously self-healable all-in-one supercapacitor with biocompatible hydrogel[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(18): 6935-6948.

[21] HAN J Q, DING Q Q, MEI C T, et al. An intrinsically self-healing and biocompatible electroconductive hydrogel based on nanostructured nanocellulose-polyaniline complexes embedded in a viscoelastic polymer network towards flexible conductors and electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2019, 318: 660-672.

[22] LI Z Y, LI X, JIANG Y F, et al. Nanocellulose composite gel with high ionic conductivity and long service life for flexible zinc-air battery[J]. Polymer Testing, 2021, 104: 107380.

[23] HE W, QIANG H, LIANG S, et al. Hierarchically porous wood aerogel/polypyrrole (PPy) composite thick electrode for supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446(5): 137331.

[24] 葛溢. 基于纤维素/石墨烯复合气凝胶的水系锌离子电池正极材料制备与性能[D]. 南昌: 东华理工大学, 2018: 73.
GE Yi. Preparation and properties of zinc ion battery cathode materials based on cellulose/graphene composite aerogel[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2018: 73(in Chinese).

[25] HU L, CHOI J W, YANG Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(51): 21490-21494.

[26] JABBOUR L, DESTRO M, CHAUSSY D, et al. Flexible cellulose/$LiFePO_4$ paper-cathodes: Toward eco-friendly all-paper Li-ion batteries[J]. Cellulose, 2013, 20(1): 571-582.

[27] FANG Z, HOU G, CHEN C, et al. Nanocellulose-based films and their emerging applications[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2019, 23(4): 100764.

[28] WANG Z, PAN R, RUAN C, et al. Redox-active separators for lithium-ion batteries[J]. Advanced Science (Weinh), 2018, 5(3): 1700663.

[29] WALTERS C M, MATHARU G K, HAMAD W Y, et al. Chiral nematic cellulose nanocrystal/germania and carbon/germania composite aerogels as supercapacitor materials[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(13): 5197-5209.

[30] LIU Y, CHEN J, LIU Z, et al. Facile fabrication of Fe_3O_4 nanoparticle/carbon nanofiber aerogel from Fe-ion cross-linked cellulose nanofibrils as anode for lithium-ion battery with superhigh capacity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829: 154541.

[31] NGUYEN H K, BAE J, HUR J, et al. Tailoring of aqueous-based carbon nanotube-nanocellulose films as self-standing flexible anodes for lithium-ion storage[J]. Nanomaterials, 2019, 9(4): 655.

[32] HUANG Y, ZHU C L, YANG J Z, et al. Recent advances in bacterial cellulose[J]. Cellulose, 2014, 21(1): 1-30.

[33] YU W D, LIN W R, SHAO X F, et al. High performance supercapacitor basedon Ni_3S_2/carbon nanofibers and carbon nanofibers electrodes derived from bacterial cellulose[J]. Journal of Power Sources, 2014, 272: 137-143.