

• 综合评述 •

纳米纤维素基超级电容器的研究进展

姜志洁*

(陕西学前师范学院 化学化工学院 陕西 西安 710100)

摘要: 不可再生能源的快速消耗和可再生能源的低功率转换效率以及分散的能源生产, 迫使人将注意力集中在基于绿色和可持续资源的电化学储能(EES)设备, 如超级电容器。纳米纤维素(NC)因其独特的结构和性能, 如高比模量、在大多数溶剂中的优异稳定性、低毒性和天然丰度, 成为一种可持续发展的纳米材料。低成本和简单的合成技术进一步使NC成为制造可再生能源储存装置的潜在替代材料。本文综述了开发用于超级电容器的NC材料的最新研究成果, 简要介绍了NC的类型、合成方法和超级电容器元件。基于NC的电极、分离器和电解质作为超级电容器组件的研究结果是本综述的重点。

关键词: 纳米纤维素; 超级电容器; 电极; 分离器; 电解质; 综述

中图分类号: O621

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjssc.1005-4511.21299

Research Progress of Nanocellulose – based Supercapacitors

JIANG Zhijie*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China)

Abstract: The creed of mankind is to constantly seek the possibilities of energy and its storage. The rapid consumption of non-renewable energy sources and the low power conversion efficiency of renewable energy sources as well as decentralized energy production force people to focus on electrochemical energy storage (EES) devices based on green and sustainable resources, such as supercapacitors. Nanocellulose (NC) has emerged as a sustainable nanomaterial due to its unique structure and properties, such as high specific modulus, excellent stability in most solvents, low toxicity, and natural abundance. Low cost and facile synthesis techniques further make NCs a promising alternative material for the fabrication of renewable energy storage devices. In this paper, the latest research results on the development of NC materials for supercapacitors are reviewed, and the types of NCs, synthesis methods and supercapacitor components are briefly introduced. The findings of NC-based electrodes, separators, and electrolytes as supercapacitor components are the focus of this review.

Keywords: nanocellulose; supercapacitors; electrodes; separators; electrolytes; review

电化学电容器也称为超级电容器(SCs), 是储能仪器领域的创新方向之一。近年来, 由于不可再生资源的不断利用带来的能源短缺和生态危害, 研究人员开始更加关注清洁和可再生能源。

超级电容器因其更好的性能, 如优异的可逆性、高功率密度、长循环寿命、较宽的工作温度范围和较低的维护成本而备受关注。然而, 电子技术在环境中的各种应用导致稀缺元素的耗尽, 并引发了

收稿日期: 2021-12-26; 修订日期: 2022-02-22

基金项目: 陕西省教育厅项目(21JK0589)

第一作者简介: 姜志洁(1989-), 女, 汉族, 陕西西安人, 博士, 讲师, 主要从事自由基化学以及电化学研究。E-mail: 25035@sn-sy.edu.cn

不可降解电子产品的处置问题。为了增强可持续性,未来电子产品的绿色环保要求进一步提高。因此,越来越多低成本且环保的纤维素基材料开始作为能源材料中铝、铁、钒、镓和铟等传统材料的替代品^[1-2]。

纳米纤维素(NC)是纳米级尺寸的纤维素。纳米尺度的纤维素具有杰出的物理、化学和热性能,在能源、传感器、医疗、复合材料和部分交叉应用中有潜在价值^[3-5]。NC包括纤维素纳米纤维(CNF)、纤维素纳米晶体(CNC)和细菌纤维素(BCs)等3类。NC在电化学和储能方面的应用主要包括:(1)反应表面上丰富的羟基使得与不同活性材料杂交时可以构建基于NC的复合电极和分离器;(2)较高纵横比以及良好的机械性能使NC对柔性储能设备极具吸引力;(3)高长径比、高碳含量和易于表面改性使其成为生产具有大表面积和可调节微观结构、孔结构和掺杂结构的各种碳电极的优良起始材料;(4)良好的热稳定性和结构稳定性,以及在宽电位窗口内各种电解质中的良好润湿性,使其成为电化学储能(EES)应用的候选材料^[6]。

超级电容器被认为是下一代功率器件的希望候选者。这些设备有望在混合动力电动汽车和其他电力设备系统中找到许多未来的应用。超级电容器由两个电极组成,通过作为分离器的半透膜与电接触隔离。电极和隔板浸渍有电解质溶液,这使得离子电流能够在电极之间流动,同时防止电流从电池中释放出来。

1 超级电容器是一种很有前途的储能装置

1.1 超级电容器的分类

根据储能机理,超级电容器可分为3种类型,即双电层电容器(EDLC)、赝电容器和混合型超级电容器^[7-11]。由于组件内使用的材料不同,每种类型的储能机制也不同。为了提高超级电容器的性能,特别是在电极的开发方面,复合材料仍在以各种形式引起研究人员的兴趣^[12]。混合型超级电容器致力于最大限度地发挥EDLC和赝电容器的总体优势,并缓和其总体劣势,从而表现出更好的性能。混合型超级电容器的存储原理是由EDLC和赝电容器两种电容器的存储原理共同决定的。它们的集成往往掩盖了组合组件的局限性,并可提供更大容量。EDLC组件提供高功率

密度,赝电容器组件提供高能量密度。混合型超级电容器由不同的氧化还原和EDLC材料(如金属氧化物、活性炭、石墨烯或石墨)以及导电聚合物耦合产生。这种组合产生了更好的工作电位和电容,是EDLC和赝电容的2~3倍^[13]。

当混合型超级电容器由两个不同材料制成的电极组成时,显示出比单个电极更好的电化学行为。混合型超级电容器根据电极的配置分为对称型、非对称型或电池型。当将类似的EDLC和赝电容的超级电容器电极组装起来时,称为对称混合型超级电容器。两个不同电极的排列形成了一个不对称的混合型超级电容器。电池式混合动力车组合了两个不同的电极;然而,电池型混合动力车在超级电容器电极与电池电极的结合方面是独一无二的^[14-15]。对称系统优于普通的EDLC或法拉第电容器,但非对称系统是最好的。电池型混合动力车复制了对更高能量超级电容器和更高功率电池的需求;结合了电池的能量特性及其性能和循环寿命,以及超级电容器的特性及其充电时间^[16-17]。

1.2 超级电容器的材料

超级电容器的材料选择至关重要。一些材料已被用作超级电容器系统中的电极和电解质。为了提高电化学性能,研究电极-电解质界面的物理化学性质和电荷储存机理至关重要。可以通过开发具有大表面积、良好电子导电性和最大电化学活性中心的先进结构来提高能量密度,以实现更好的离子传输^[8]。内阻是任何超级电容器限制其理想电容动作的障碍。内阻是任何超级电容器限制其理想电容行为的障碍。超级电容器的功率密度取决于其内阻,内阻对应于电解质电阻、集电器和电极电阻,称为等效串联电阻(ESR)。混合超级电容器的整体性能取决于电极和电解质材料,从而为给定的电极材料选择正确类型的电解质以从混合超级电容器中获得更好的整体性能具有非常重要的意义^[13]。

混合超级电容器的电极材料分为3类。第一类是碳材料,包括碳纳米管、石墨烯和活性炭;第二种是无机材料,如锰氧化物、钛氧化物和锂基材料;第三类是导电聚合物,如聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPY)等。大多数市售混合超级电容器都是不对称的,主要关注具有导电聚合物电极的超级电容器。在基于导电聚合物的杂化系统中,导电聚

合物经历氧化还原反应来存储和释放电荷。在基于导电聚合物的混合系统中,导电聚合物通过氧化还原反应来存储和释放电荷。氧化或掺杂过程,离子转移到聚合物主链上;还原或脱掺杂过程中,离子回到溶液中。充电发生在聚合物基体上,而不是在碳电极的表面上。导电聚合物的使用为获得更高的比电容提供了机会^[18]。

1.3 超级电容器中纤维素与 NC 的比较

纤维素变成纳米级尺寸时,一些性质会发生变化。例如,NC 在以下特性方面优于块状纤维素:纳米级效应、生物相容性、比表面积、结晶度、纯度、纵横比、两亲性、表面化学反应性、阻隔性和机械强度^[19]。此外,通过减少纤维素纤维,可以获得具有改进机械性能的材料^[20]。纤维素和 NC 之间的这些特性变化导致了超级电容器的性能差异。

2 纳米纤维素基超级电容器

就增强效应和反应性而言,所有形式的 NCs 都被认为比宏观纤维更有效。这是因为纳米材料具有高表面积体积比、高杨氏模量、高抗拉强度、热稳定性、氢键能力、生物相容性、生态友好性和无毒性等优点。将具有特定功能的多个组件组合在一起,并将其集成到单个设备中,是下一代柔性电子产品的一种有效制备方法^[21]。NC 衍生薄膜/气凝胶已被研究作为结构基底,可适应后期的沉积导电或电活性材料,以生产电极片和超级电容器系统。此外,NC 已被用作通过热解获得的碳材料的前体^[22]。NC 用于制造超级电容器组件,包括分离器、电解质、粘合剂和基板材料。NC 衍生的碳材料可制成高导电性材料,并已被广泛用作可持续能源储存中的电极材料或集电器^[6]。NC 在超级电容器材料中的应用有效改善了其电化学性能。超级电容器的电化学性能通常用比电容、循环寿命、速率能力、能量密度(单位质量/体积/面积/长度存储的能量)和功率密度(单位质量/体积/面积/长度产生的功率)来表示^[22]。

不仅超级电容器,其他电化学设备都需要更快的离子和电子传输才能获得最佳性能。纳米纤维素多孔,重量轻,机械强度高。因此,基于 NC 的超级电容器组件可以为导电材料提供高质量负载,以及更有效的离子和电子传输。用于存储电化学能量的电极的开发应受益于 NC 和导电电极

的使用,其中电活性材料作为薄涂层或作为大表面结构上的固定颗粒存在。2017 年,在 Zheng 等的工作中^[23],电流密度为 1 A/g 时,当 CNF 负载从 0% 增加到 20% 时,复合电极[PANI/CNF/石墨纳米片(GNP)]的电容从 210 F/g 增加到了 421 F/g。NC 还可以用于生产具有可调节孔隙率、孔分布和功能表面层的新型分离器,这些设备的性能可以得到显著提升^[24]。由于材料和器件的电化学性能很大程度上取决于所用纤维素的类型,因此对 NC 的选择和作为超级电容器组件的定制进行适当考虑是很重要的。

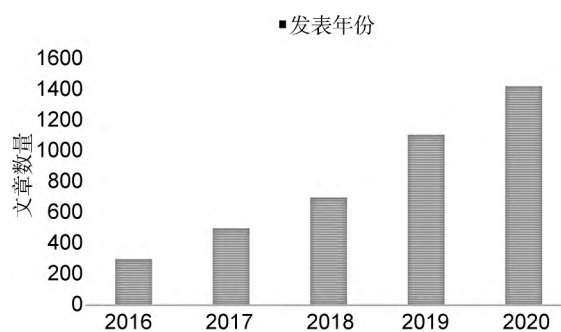


图 1 使用“纳米纤维素和超级电容器”一词发表的研究成果

Figure 1 Published research works using the phrase “nanocellulose and supercapacitor”

NC 及其衍生材料在绿色电子领域,特别是在超级电容器方面引起了广泛的研究兴趣。究其原因是对可持续、低成本、安全和高性能超级电容器的需求,这可以通过加入 NC 等材料来实现。图 1 展示了已发表的关于基于 NC 的超级电容器的研究工作在过去五年中增加了近 5 倍。

2.1 纳米纤维素基电极

NC 材料本身不导电。因此,在将其用作储能电极材料之前,应进行预处理以转化为导电材料。NC 预处理分为两种情况:与导电材料制备 NC 基复合材料或使用 NC 作为碳前体。将 NC 与导电材料相结合主要有两种策略。一种是在 NC 基体上涂覆导电材料,它可以通过涂层、沉积和其他工艺来制造复合材料。另一种是 NC 和导电材料直接混合,主要包括原位聚合和混合。NC 基复合材料中使用的导电材料主要包括碳材料(导电炭黑、碳纳米管、石墨烯等)、金属颗粒和导电聚合物^[25]。在电极中引入 NC 具有成本低、稳定性好、性能优异等特点^[1]。

(1) NC 与导电聚合物的结合

导电聚合物通常是具有高度 p -共轭聚合物链的聚合物。这些导电聚合物在传感器、电化学电容器和致动器、燃料电池电极、电池、电致变色器件、存储器件和场发射器件中的应用得到了广泛的研究。然而, 纳米结构导电聚合物的能力受到其溶解度差、机械完整性差和制造困难的影响^[26]。为了增强 NC 的性能, 近年来研究人员致力于通过将导电聚合物(如 PPy 和 PANI) 与 NCs 结合来制备导电纳米复合材料。通常在 NCs 和导电聚合物的二元体系中, 以 NCs 结构为基体, 通过原位聚合加入导体作为填料。NC 基导电混合材料的导电性、稳定性、机械强度和柔韧性是导电复合材料制造考虑的重要方面。影响混合材料电导率的因素很多, 包括质量/摩尔/体积比、温度、反应时间等^[1]。导电聚合物和 NC 基板之间的亲和力是产生稳定复合材料的重要因素。导电聚合物的官能团(如 Py 环的 NH) 可以直接与 NC 表面的羧酸根和羟基单元相互作用, 形成组分之间具有高亲和力的物质。此外, 对 NCs 进行了表面修饰, 进一步丰富了 NC 表面的功能单元。TEMPO 氧化的 NC 表面上的众多单元可以改善聚合过程中带正电的 PPy 骨架的吸附过程, 有利于 PPy 与 TEMPO 氧化的 NC 基材之间亲和力的增加^[27]。2016 年, Wang 课题组报道的 TEMPO 氧化 BC 电极用于 SCs。该电极可提供 153 F/g 的比电容、21.22 Wh/kg 的能量密度以及 93% 的超级电容器电容保持率。

由于大多数导电聚合物(如聚苯胺和聚吡咯) 很难找到良好的溶剂, 简单的溶液涂覆工艺不适用于制备高性能 NC 导电膜。由于热降解影响导电性, 溅射涂层和气相沉积工艺也不适用于基于导电聚合物的 NC 薄膜。因此, 原位聚合是将导电聚合物引入 NC 基体中制备导电复合材料的最佳方法。对于原位聚合工艺而言, 使用 NCs 作为前驱体材料的主要优点是制造简易、成本低、易于形成机械强度高且均匀的三维网状结构, 这对复合材料最终的机电性能非常重要^[26]。

(2) NC 与导电碳的结合

由于碳材料比导电聚合物具有更高的导电性, 因此可以用碳-NC 复合材料制备较高导电性的 NC 膜。大多数导电碳/NCs 复合材料使用碳纳米管和石墨烯, 但偶尔也有关于炭黑(CB) 或纳米炭黑(NCB) 的报道。NC/碳基复合材料往往表

现出更好的机械性能和导电性能。这些具有大的表面积的颗粒, 本质上是可导电的。碳纳米管具有迄今为止发现的最高拉伸强度和模量^[28], 以及 3500 W/mK 的优良导热性^[29]。石墨烯是一种具有原子厚度的二维碳材料。它具有高导电性和高强度, 杨氏模量为 1 TPa, 抗拉强度为 130 GPa, 导热系数约为 5000 W/mK。与 CNT 相比, 它是一种具有杰出机械性能的材料^[30-31]。这些特性使碳纳米管和石墨烯成为通过涂层或混合将导电性并入非导电 NCs 模板的完美材料。虽然简单的碳纳米材料涂层是一种方便的方法, 可以使 NC 箔比导电聚合物基 CN 箔具有更高的导电性, 但通常不可能通过增加涂层的厚度或数量来进一步增加导电性, 因为在碳涂层中, 碳颗粒的结合力通常很弱。因此, 层脱落是一个问题^[1]。

与表面涂层相比, 混合可以将更多碳颗粒带入基体, 因为大量的碳颗粒可能被物理捕获在 CN 基体中。导电复合材料可以通过用无限连接的碳材料网格填充 NCs 模板来制造。这些特殊的复合材料在拉伸和弯曲过程中表现出较高的导电性和机电稳定性。另一种导电碳材料 GO 及其衍生物 rGO 也被用作导电剂来制备导电复合材料^[32]。

(3) NC 与金属颗粒的结合

金属颗粒的电导率($\sim 10^5$ S/cm) 高于石墨纤维和颗粒($\sim 2.2 \times 10^4$ S/cm)。这使得它们可以与 NC 结合使用, 以获得导电性更强的物质。金属颗粒/NC 混合物通常通过将纳米颗粒结合到 NC 基体中或将颗粒直接涂覆在纳米纸表面上来制备^[33]。2015 年, Song 等使用压力挤压造纸工艺制造了超薄导电纳米纸。他们使用交联剂在多尺度 NFC 网格的表面涂覆银纳米线。

此外, 金属纳米粒子可以通过喷墨打印技术应用于 NC 基板。高温处理可以提高纳米油墨的导电性。2013 年, Xie 等在 NFC 纳米纸上喷涂银纳米颗粒, 以形成高导电性电路。与传统的纤维素纸相比, NFC 纳米纸没有空腔, 因此印刷的银纳米颗粒可以更好地保持在表面^[34]。其他一些金属纳米颗粒(铁、铜等) 也可以通过混合或溶剂交换加入至 NC 基体中, 从而制备高性能导电复合材料^[35-36]。总之, 由于金属颗粒的优异的固有导电性, 与其他材料相比, 金属颗粒涂覆在纤维素纳米纸的表面上或者嵌入 NC 基质中, 都可能会导致较好性能的导电纸^[37]。

3 基于 NC 的电解质和分离器

3.1 NC 基电解质

电解质是一种液体或凝胶类型,它包含特定的导电离子,允许电极之间的电荷电离或流动。电解质是 EES 器件的关键材料之一,对于电子传导起着重要作用。选择合适的电解质是储能装置能够获得高电压和高比能的基础。虽然液体电解质具有较高的离子导电性和稳定的电化学性能,但在实际应用过程中存在安全隐患(电解液泄漏、电池燃烧/爆炸等)。液体电解质固有的局限性迫使我们寻找新的替代品,如凝胶型电解质和固体型电解质。这些电解液具有极好的灵活性和稳定性,这使得它们能够防止液体泄漏,并获得能量密度高、体积小的储能装置。固体电解质主要包括固体聚合物电解质(SPE)和无机固体电解质。凝胶电解质是通过吸收聚合物基质中的电解质而获得的。在关于这些电解质的众多研究中,NC 也被用作固体聚合物或凝胶电解质的构建块。对于 SPE,研究工作聚焦聚氧化乙烯(PEO)和聚氧乙烯(POE)及其衍生物。这些聚合物单体可以为金属盐的溶解提供良好的环境,并且可以与阳离子发生作用^[38]。研究表明,NC 基纳米填料可以起到机械强化的作用,在 POE 等聚合物电解质中添加 NC 将大大提高纳米复合材料的机械强度。与未填充的电解质相比,这些填充聚合物电解质的电导率几乎保持不变^[38]。

凝胶聚合物电解质(GPE)是通过将大量液体电解质吸入聚合物基体而形成的。GPE 因其优越的离子导电性、较宽的电化学窗口、良好的热稳定性以及在循环过程中与两种电极的相容性而受到越来越多的关注^[38]。NC 衍生物提供更高的孔隙率,从而改善基质对液体电解质的吸收。此外,高极性和介电常数进一步增加了基质对液体电解质的亲和力。Nair 等使用热诱导聚合工艺制备了一种含有纳米 NFC 的聚合物材料,并将其作为 GPE 在锂硫(Li-S)可充电电池中进行了性能测试^[39]。如上所述,NC 及其衍生物在聚合物电解质的设计中起着重要作用。在聚合物基体中引入 NC 材料不仅提高了系统的机械性能,还增加了离子导电性^[40]。其中一个原因可能是 NC 的多孔结构导致复合聚合物的孔隙率增加,这使得凝胶聚合物吸收液体电解质从而促进离子迁移;另一个原因是 NC 表面有一些基团,例如羟基,它们倾

向于与六氟磷酸盐(PF₆)和其他阴离子形成氢键^[41]。

3.2 基于 NC 的膜/分离器

分离器被认为是防止故障发生的关键部件,因为其主要功能是保持阴极和阳极之间的电气绝缘。分离器的存在可以防止电极之间的内部短路,从而大大降低自燃的可能性,提高储能系统的整体安全性。分离器的另一个重要作用是允许离子通过其充满液体电解质的孔传输。分离器的孔隙率和极性在很大程度上决定了离子的传输,这在储能装置用于大功率应用时有很大的影响。目前,使用最广泛的分离器由聚烯烃制成,主要是聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)。由于其良好的电化学稳定性,在实际应用中显示出一定的优势。然而,由于聚烯烃的不可再生性,在下一代储能系统中,聚烯烃必然会被其他材料所取代。此外,现有的聚烯烃分离器难以满足大功率储能装置应用的需要。主要原因是聚烯烃分离器具有相对较低的熔点和较大的热收缩性能。如果储能装置的内部温度过高,分离器容易收缩甚至熔化,这可能会导致电极短路。除了固有的疏水性外,低孔隙率还引起了人们对电解质可湿性不足的严重关注,这会直接影响离子通过分离器^[42-43]。为了寻找传统分离器的替代材料,人们做出了巨大的努力。如前所述,NC 在分离器设计中发挥着不可忽视的作用,因为它是一种资源丰富、可再生的绿色纳米材料。另一方面,NC 具有非凡的热稳定性和机械性能,极大地满足了储能设备在大功率条件下工作的需要。NC 型分离器也比目前的商用分离器具有更好的电解质可湿性,因为它们具有亲水性。基于 NC 的分离器的开发成本远低于基于化石来源(如聚烯烃)的分离器。

可以看出,NC 基膜在许多方面优于商用膜,这可以归因于 NC 具有更好的机械、热和亲水性。2012 年,Chun 等在早期研究了基于 NFC 的薄膜以替代商业隔膜^[44]。该薄膜完美地利用了 CNFs 优异的机械/热性能和纳米孔结构。NC 叠层分离器有可能显示出异常孔隙结构。为了克服这个问题,Kim 等提出了一种基于胶体二氧化硅纳米颗粒的新策略来控制结构。SiO₂ 纳米颗粒可以使 NC 疏松,形成更多的多孔结构^[45]。在全固态(所有成分均为固态)超级电容器的情况下,聚合物基质与酸、碱、离子液体和盐混合。这种混合

表 1 基于 NC 的超级电容器电极性能
Table1 Electrode performance of NC-based supercapacitors

NC 基电极	比电容 (F/g)	功率密度 (W/kg)	能量密度 (Wh/kg)	电容保持率 (%)
CNF/VGCF/PPy (原位聚合)	678.66	334.57	15.08	2000 次循环后 91.3
PPY/PVP/CNC (涂层)	322.6	-	-	2000 次循环后 87.3
PANI-CNF (溶胶-凝胶和静电纺丝)	234	500	32	1000 次循环后 90
BP/CNT@ CNF	380.8	3975.0	28.2	12000 次循环后 91
NC 金属(氧化物) CNF/MnO _x	269.7	2750.0	37.5	1000 次循环后 80
CNF/多孔 Co ₃ O ₄ (LBLA)	594.80	799970.00	18.75	-
MnCo ₂ O ₄ (碳化)	871.50	125.00	30.26	5000 次循环后 89.3
石墨烯纤维素纸 (GCP)	120.00	-	3.75	5000 次循环后 >99

的固体聚合物既可作为电解质,也可作为分离器。这种超级电容器被认为是安全的,因为没有液体电解质泄漏。另一方面,由于电解液是固化的,并与低导电聚合物复合,因此避免了两个电极之间的短路。总的来说,以 NC 为基体制造的分离器具有更好的机械性能、热性能和更低的生产成本。

4 基于 NC 的超级电容器的潜力和挑战

超级电容器是一种特殊的储能装置,从小容量到大规模储能,可以与电池或燃料电池集成。超级电容器由于其优异的性能,被广泛应用于交通、工业、军事、家电等领域。然而,这些设备也存在一定的缺陷。

对大容量便携式电源的需求变得越来越重要的同时,世界各地的人们也越来越重视能源消耗和环境保护。人们渴望使用清洁能源,而超级电容器具有低 ESR、低泄漏电流、高寿命、高可用容量、工作温度范围宽等优点。电信、混合动力汽车、轨道交通、智能仪表、风力涡轮机、电网设备等都是超级电容器的应用领域,并将进一步扩展^[46]。

在电子纺织品、智能纺织品和可穿戴电子产

品的应用中,需要体积小但电化学性能高的柔性超级电容器。这可以通过纳米异质结构的特殊设计来实现,纳米异质结构提供了多余的氧化还原反应位点和较大的表面积。2016 年,Zhao 等组装了一种氮、磷、氧共掺杂的石墨烯柔性全固态超级电容器^[47]。组装后的柔性全固态对称超级电容器纸状结构的质能密度为 25.3 Wh/kg,体积能量密度为 25.2 Wh/L。一年后,Zhong 等通过掩膜过滤辅助获得了硫掺杂石墨烯微电极,并以高压离子液体凝胶为电解质成功制备了高比能全固态超级电容器。制造的全固态平面 SC 表现出高度稳定的赝电容行为,即使在速度为 2000 V/s 的超高速率下也是如此。因此,柔性高性能电极可以将超级电容器的应用拓展到可穿戴、微电子产品等领域。

由锂/钠/钾/镁离子电极等金属离子制成的混合电池型超级电容器结合了电池和超级电容器的优点,其同时具有超级电容器的高功率密度和电池的高能量密度。此外,这些设备还具有稳定的长周期和低成本等优点^[4]。2019 年,Ma 等设计了一种新型的极其安全、高速率和超长寿命的新型混合超级电容器,该电容器以 Zn²⁺ 为活性载

体表现出优良的电化学性能^[48]。混合型超级电容器具有高功率密度和高能量密度,是一种广泛应用的理想电源。在这种情况下,超级电容器作为一种储能设备与可充电电池竞争激烈,甚至可以成为更好的替代品。此外,具有电致变色、形状记忆甚至自愈能力的超级电容器的集成也具有一定的吸引力。

储能设备需要非常高的能量和功率密度,然而大多数超级电容器的能量密度低于电池。目前,超级电容器(<20 Wh/kg)与电池(30~200 Wh/kg)在能量密度方面存在一定差距。因此,提高能量密度仍然是超级电容器领域研究的重点和难点^[4]。超级电容器的能量密度可以通过以下方法增加:增加双层电容器中电极材料的有效表面积;增加工作电压窗口;两者兼而有之。目前正在广泛的研究以开发具有较大表面积的新材料,并使用能够承载更大电压窗口的合适有机电解质。如果这些尝试可以成功,超级电容器的能量密度将与电池相媲美。

尽管基于 NC 的超级电容器较低的成本实现了高性能、长寿命、安全性和可持续性,但与基于金属的电极相比,其比电容仍然很弱。例如,表 2 中基于 NC 的电极的比容量低于以下电极值:纳米晶钒酸铟^[49]、钨纳米混合物^[37]、碳包覆氧化铁^[49]、rGO/氮化镓纳米复合材料^[50],含 rGO 280 的 MIL53(Al)^[51]。

45 结论与展望

NC 可以从木质纤维素植物中获得,也可以通过使用某些类型的细菌获得。由于 NC 具有许多独特的性能,例如非常小的尺寸、过量的羟基反应表面、缠结的网络结构、良好的机械性能,因此 NC 可以作为基体或纳米填料应用于储能领域。另一方面,它可以作为碳纳米管和石墨烯等昂贵碳材料的前驱体。为了制备电极,NC 需要与其他导电材料结合或转化为碳材料。与 NC 结合使用的导电材料包括导电聚合物、导电碳和金属纳米颗粒。碳材料的电化学性能可以通过在碳化过程中进行温度控制、活化处理和杂原子掺杂来调控。基于 NC 的电极材料已被广泛研究用于超级电容器和锂离子电池等 EES 设备。除此之外,NC 还可以用作分离器,具有高离子扩散能力和良好的电解质亲水性,满足超级电容器在高电流密度下运行

的需要。NC 因其优异的机械强度,也可用作 GPE 的补强剂。尽管在超级电容器和其他存储设备的 NC 应用方面已经做了大量的工作,但仍存在需要填补的空白。目前,NC 及其衍生物已被广泛用于 SCs、锂离子电池(LIB)、锂硫电池(LSB)和钠离子电池(SIB)。然而,有关其在其他金属离子电池(K、Zn、Al 等)中应用的报道仍然很少。考虑到 NC 及其衍生物独特的结构和性能,相信 NC 将在未来的储能等领域发挥更重要的作用。总之,NC 为 EES 领域带来了巨大的好处。尽管还需要进一步的努力,但世界正在进入一个生态友好的新时代,NC 将发挥其重要作用。

参考文献

- [1] DU X, ZHANG Z, LIU W, *et al.* Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices—a review [J]. *Nano Energy*, 2018, **35**: 299–320.
- [2] GUO Y, ZHU Z, CHEN Y, *et al.* High-performance supercapacitors of ruthenium-based nanohybrid compounds [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **842**: 155798–155812.
- [3] DE FRANCE K J, HOARE T, CRANSTON E D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose [J]. *Chem Mater*, 2017, **29**: 4609–4631.
- [4] HUANG J, MA X, YANG G, *et al.* Introduction to nanocellulose [J]. *Nanocellulose Mcc*, 2019: 1–20.
- [5] TAVAKOLIAN M, JAFARI S M, VAN DE VEN T G M. A review on surface-functionalized cellulosic nanostructures as biocompatible antibacterial materials [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, **12**: 1–23.
- [6] CHEN C, HU L. Nanocellulose toward advanced energy storage devices: Structure and electrochemistry [J]. *Acc Chem Res*, 2018, **51**: 3154–3165.
- [7] VANGARI M, PRYOR T, JIANG L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods [J]. *J Energy Eng*, 2013, **139**: 72–79.
- [8] DE B, BANERJEE S, PAL T, *et al.* Transition metal oxide-/carbon-/electronically conducting polymer-based ternary composites as electrode materials for super capacitors [J]. *Springer Series in Materials Science*, 2020, **302**: 6–15.
- [9] NYHOLM L, NYSTROM G, MIHRANYAN A, *et al.* Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices [J]. *Adv Mater*, 2011, **23**: 3751–3769.
- [10] WANG F X, WANG X, CHANG Z, *et al.* A quasi-

- solid-state sodium-ion capacitor with high energy density [J]. *Adv Mater* 2015 **27**: 6962 – 6968.
- [11] VILELA C , SILVESTRE A J D , FIGUEIREDO F M L , *et al.* Nanocellulose-based materials as components of polymer electrolyte fuel cells [J]. *J Mater Chem A* 2019 **7**: 20045 – 20074.
- [12] NOOR I , RAHEEK I. A review on supercapacitors: Types and components [J]. *Journal of Physics: Conference Series* 2021 **1**: 12015.
- [13] Muzaffar A , AHAMED M B , DESHMUKH K , *et al.* A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design , fabrication and applications [J]. *Renew Sustain Energy Rev* 2018 **101**: 123 – 145.
- [14] DUBAL D P , AYYAD O , RUIZ V , *et al.* Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries [J]. *Chem Soc Rev* ,2015 ,**44**: 1777 – 1790.
- [15] CERICOLA D , RUCH P W , KOTZ R , *et al.* Simulation of a supercapacitor/Li-ion battery hybrid for pulsed applications [J]. *J Power Sources* 2010 ,**195**: 2731 – 2736.
- [16] AFIF A , RAHMAN S M , TASFIAH A , *et al.* Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage—a review [J]. *J Energy Storage* 2019 **25**: 100852.
- [17] MISRA M , VIVEKANANDHAN S , MOHANTY A K , *et al.* 4. 10-nanotechnologies for agricultural bio-products [J]. 3rd Ed. Pergamon Moo-Young ,2011: 119 – 127.
- [18] CHEN C , HU L. Nanocellulose toward advanced energy storage devices: Structure and electrochemistry [J]. *Acc Chem Res* 2018 **51**: 3154 – 3165.
- [19] TRACHE D , TARCHOUN A F , DERRADJI M , *et al.* Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications [J]. *Frontiers in Chemistry* 2020 **8**: 1 – 33.
- [20] NASIR M , HASHIM R , SULAIMAN O , *et al.* Nanocellulose: Preparation methods and applications ,cellulose-reinforced nanofibre composites: Production ,properties and applications [J]. Elsevier Ltd ,2017: 261 – 276.
- [21] DIAS O A T , KONAR S , LEO A L , *et al.* Current state of applications of nanocellulose in flexible energy and electronic devices [J]. *Front Chem* 2020 **8**: 1 – 15.
- [22] KIM J H , LEE D , LEE Y H , *et al.* Nanocellulose for energy storage systems: Beyond the limits of synthetic materials [J]. *Adv Mater* 2019 **31**: 1 – 16.
- [23] ZHENG W , LV R , NA B , *et al.* Nanocellulose-mediated hybrid polyaniline electrodes for high performance flexible supercapacitors [J]. *J Mater Chem A* , 2017 **5**: 12969 – 12976.
- [24] WANG Q , WANG T , XIA X , *et al.* Honeycomb-structured carbon aerogels from nanocellulose and skin secretion of *Andrias davidianus* for highly compressible binder-free supercapacitors [J]. *Carbohydr Polym* 2020 **245**: 116554.
- [25] SHI S , ZHUANG X , WANG X. Solution blowing of ZnO nano flake-encapsulated carbon nano fibers as electrodes for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2013 **1**: 13779 – 13788.
- [26] SHI Y , PENG L , DING Y. Ding , Y , *et al.* Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage [J]. *Chem Soc Rev* 2015 **44**: 6684 – 6696.
- [27] WU X , LUC V , KIHUN B , *et al.* Electrochimica acta cost-effective and scalable chemical synthesis of conductive cellulose nanocrystals for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochim Acta* ,2014 , **138**: 139 – 147.
- [28] YU M F , LOURIE O , DYER M J , *et al.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [J]. *Science* 2000 **287**: 637 – 640.
- [29] POP E , MANN D , WANG Q , *et al.* Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature [J]. *Nano Lett* 2006 **6**: 96 – 100.
- [30] LEE C , WEI X , KYSAR J W , *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science* 2008 **321**: 385 – 388.
- [31] BALANDIN A A , GHOSH S , BAO W , *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Lett* 2008 **8**: 902 – 907.
- [32] NAZ S , ALI J S , ZIA M. Nanocellulose isolation characterization and applications: A journey from non-remedial to biomedical claims [J]. *Bio-Design Manuf* , 2019 **2**: 187 – 212.
- [33] LIU Y , TREADWELL D R , KANNISTO M R , *et al.* Titanium nitride/carbon coatings on graphite fibers [J]. *J Am Ceram Soc* ,1997 **80**: 705 – 716.
- [34] HSIEH M C , KIM C , NOGI M , *et al.* Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible electrical devices [J]. *Nanoscale* ,2013 ,**5**: 9289 – 9295.
- [35] HSIEH M C , KIM C , NOGI M , *et al.* Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible e-

- lectrical devices [J]. *Nanoscale* ,2013 ,**5**: 9289 – 9295.
- [36] GUTIERREZ J , FERNANDES S C M , MONDRAGON I , *et al.* Conductive photoswitchable vanadium oxide nanopaper based on bacterial cellulose [J]. *Chem Sus Chem* 2012 **5**: 2323 – 2327.
- [37] GUO R , ZHANG L , LU Y , *et al.* Research progress of nanocellulose for electrochemical energy storage: A review [J]. *J Energy Chem* 2020 **51**: 342 – 361.
- [38] AHMED M , AZIZI S , ALLOIN F , *et al.* Nanocomposite polymer electrolytes based on poly (oxyethylene) and cellulose nanocrystals [J]. *J & Dufresne A* , 2004: 10845 – 10852.
- [39] HE W , CUI Z , LIU X , *et al.* Electrochimica acta carbonate-linked poly (ethylene oxide) polymer electrolytes towards high performance solid state lithium batteries [J]. *Electrochim Acta* ,2017 ,**225**: 151 – 159.
- [40] XUE Z , XIE X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem A* , 2015: 19218 – 19253.
- [41] LI W , PANG Y , LIU J , *et al.* A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries [J]. *RSC Advances* 2017 **7**: 23494 – 23501.
- [42] PAN R , CHEUNG O , WANG Z , *et al.* Mesoporous cladophora cellulose separators for lithium-ion batteries [J]. *J & Edstr K* 2016 **321**: 185 – 192.
- [43] XU Q , KONG Q , LIU Z , *et al.* Cellulose/polysulfonamide composite membrane as a high performance lithium-ion battery separator [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014: 194 – 199.
- [44] CHUN S J , CHOI E S , LEE E H , *et al.* Eco-friendly cellulose nanofiber paper-derived separator membranes featuring tunable nanoporous network channels for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem* 2012 **22**: 16618 – 16626.
- [45] KIM B , LEE S. Functionalized nanocellulose-integrated heterolayered nanomats toward smart battery separators [J]. *J Am Chem Soc* 2017 **139**: 4506 – 4512.
- [46] GAUTHAM G , NIDHEESH S , SIMRAN T. Supercapacitor technology and its applications: A review supercapacitor technology and its applications [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2019.
- [47] ZHAO Y , HUANG S , XIA M , *et al.* N-P-O co-doped high performance 3D graphene prepared through red phosphorous-assisted “cutting-thin” technique: A universal synthesis and multifunctional applications [J]. *Nano Energy* 2016 **28**: 346 – 355.
- [48] MA X , CHENG J , DONG L , *et al.* Multivalent ion storage towards high-performance aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Energy Storage Mater* , 2019 **20**: 335 – 342.
- [49] SUBRAMANIAN B , VEERAPPAN M , RAJAN K , *et al.* Fabrication of hierarchical indium vanadate materials for supercapacitor application [J]. *Global Challenges* 2020: 1 – 10.
- [50] ISHWARCHAND W , LAHA S , SWAIN B P. Reduced graphene oxide/gallium nitride nanocomposites for supercapacitor applications [J]. *J Phys Chem Solids* 2020.
- [51] MAJUMDER M , CHOUDHARY R B , THAKUR A K , *et al.* Aluminum based metal-organic framework integrated with reduced graphene oxide for improved supercapacitive performance [J]. *Electrochim Acta* , 2020 **353**: 136609.