

纳米纤维素的分类制备及其在电化学应用中的研究进展

许凯瑞, 官庆华, 周国伟*

(山东省高校轻工精细化学品重点实验室, 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 济南 250353)

摘要: 纳米纤维素(nanocellulose, NC)是一种具有独特结构、优异力学性能、质轻、高比表面积、可再生、可生物降解等特性的新型纳米材料。本文概述了纤维素纳米晶、纤维素纳米纤维和细菌纤维素三种主要 NC 的特性及其主要制备方法, 同时介绍了 NC 衍生材料在超级电容器、锂离子电池、传感器、锂硫电池、钠离子电池等电化学领域中的最新研究进展, 并对以 NC 为主体成分的新型纳米复合材料的应用前景进行了展望。

关键词: 纳米纤维素; 超级电容器; 锂离子电池; 传感器

引言

当前, 全球气候变化和石油资源短缺等一系列环境能源问题促使研究人员更加关注于研究可再生、可持续和环境友好型的生物质材料。在许多生物质材料中, 纤维素是一种具有吸引力的新兴可再生材料^[1], 其具有成本低、可用性广的优点。纤维素被认为是自然界中最丰富的生物基聚合物。纤维素已广泛经用于不同的传统工业, 其中大部分纤维素以木材^[2]、棉花^[3]或其它植物纤维的形式用于生产建筑材料、家具、纸张、服装等, 其中具有纳米尺度结构的纤维素因其兼备天然纤维素和纳米材料的优良特性, 使其显示出更为广阔的应用前景。纳米纤维素(nanocellulose, NC)是指至少有一维空间尺寸在纳米尺度(1~100nm)内的纤维素。与宏观尺度的纤维素相比, NC 具有高比表面积、高抗拉伸强度、高杨氏模量、高亲水性和高结晶度等特性, 是一种极具发展潜力的新型纳米材料^[4,5]。由于 NC 独特的纳米结构及性能优势, 使得从纤维原料中开发 NC 并利用其制备具有功能性、高强度的生物质基纳米复合材料受到极大关注^[6~8], 许多研究者对其在电化学领域的应用进行了相关研究^[9~12]。

制备 NC 导电材料的途径主要是将 NC 与导电材料进行复合, 如碳材料、金属材料和导电高分子材料。与碳材料复合, 如与导电的一维碳纳米管(CNTs)和二维石墨烯(GO)复合, 可形成 NC 基导电复合材料, 已被广泛研究, 如: GO 纳米片比表面积低于理论值, 在制备过程中产生自堆积现象。NC 具有适当的纳米结构和良好的亲水性, 可以有效阻止石墨烯片层间的堆积, 增大其比表面积。因此将 NC 与石墨烯复合, 还可以诱导高分子取向, 增强界面结合力, 提高复合材料的机械性能。还可将其与金属材料复合, 如银纳米线、氧化锌(ZnO)、二氧化锰(MnO₂)等, 将这些金属材料与 NC 复合形成的导电复合材料应用于电化学领域, 不但降低了成本, 而且材料间物理或化学相互作用的协同效应也赋予了材料良好的机械性能和导电性能。许多研究者们还将其与导电高分子复合, 主要的导电高分子材料有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)等。由于导电高分子具有耐腐蚀性强、密度小以及电导率可大范围调节等优点, 使得其可广泛用作超级电容器、锂离子电池、锂硫电池、传感器的电极材料^[13~17]。但是导电高分子材料存在的加工成型和机械性能方面的问题严重限制了其实际应用。NC 具有优异的机械性能, 其分子间强大的氢键作用, 使其极易形成薄膜, 因此将 NC 与导电高分子材料复合,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.10.002

收稿: 2019-02-27; 修回: 2020-06-22;

基金项目: 国家自然科学基金项目(51972180, 51572134), 山东省重点研发计划(2019GGX102070), 济南市高校院所创新团队(2018GXRC006);

作者简介: 许凯瑞, 女, 硕士研究生, 研究方向为高分子基复合材料;

* 通讯联系人: 周国伟, 男, 教授, 主要研究高分子基复合材料的制备及应用。Tel: 0531-89631696; E-mail: gwzhou@qlu.edu.cn.

不仅为复合材料提供了足够氢键解决了其加工成型的问题,同时也增强了复合材料的机械性能。本文主要综述了 NC 的分类制备以及 NC 基导电材料在电化学领域的应用,包括超级电容器、锂离子电池、传感器、锂硫电池和钠离子电池中的最新研究进展。

1 纳米纤维素的分类与制备

NC 来源(包括植物、动物和微生物)广泛、储量丰富,是人类近期难以人工合成的材料之一。根据材料来源、制备方法及纤维形态不同,NC 可分为纤维素纳米晶(Cellulose nanocrystal,CNC)、纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibers,CNF)、细菌纤维素(Bacterial cellulose,BC)和静电纺丝纤维素(Electrospun cellulose,ECC)四大类,该四类 NC 均是由具有重复 β -1,4 糖苷键的线性链组成,经过机械处理、酸水解和酶水解得到,结构上没有很大区别。目前应用于电化学领域的主要是前三类。

表 1 纳米纤维素的类型及特征
Table 1 Types and characteristics of nanocellulose

纳米纤维素类型	直径/nm	长度/nm	结晶度/%
纤维素纳米晶(CNC)	5~70	>100	<70
纤维素纳米纤维(CNF)	2~60	50~500	>80
细菌纤维素(BC)	20~100	100~1000	~70
静电纺丝纤维素(ECC)	~200	60~750	~70

1.1 纤维素纳米晶

CNC 是指纤维原料在一定的反应温度、时间和适宜的浆浓度等条件下,采用酸水解纤维原料制备得到的具有纳米尺寸的刚性棒状结构的纤维素。通常用于酸水解制备 CNC 的酸主要有盐酸、硫酸、磷酸及磷钨酸等,其中以硫酸水解法制备 CNC 的研究最多。Ahmad 等^[18]从稻壳中提取纤维素纤维和 CNC,它们的直径范围为 15~20nm,长度范围为 75~100nm。对工业稻米作物用碱(NaOH)进行漂白处理来获得纤维,后使用酸(H₂SO₄)水解处理该纤维从而提取 CNC。CNC 具有高结晶度和热稳定性,具有热稳定性的 CNC 也可以通过其它酸(如磷酸、草酸)水解生产。基于氯化胆碱/草酸二水合物的低共熔溶剂(Deep eutectic solvents,DES)预处理和高强度超声波处理工艺相结合,Liu 等^[19]实现了棉花中强氢键的有效裂解和 CNC 的超快制备,产率高达 74.2%。获得的 CNC 的直径为 3~25nm,长度范围为 100~350nm,相对结晶度为 82%,如图 1 所示以环境友好的方式实现从棉花中制造 CNCs。

采用盐酸水解法所制备的 CNC 表面电荷较小,CNC 颗粒之间容易发生团聚;采用硫酸水解法制备 CNC,可使 CNC 表面电荷增大,从而增加了表面电荷之间的相互排斥有利于提高 NC 悬浮液的稳定性;而磷酸化的纳米纸则表现出了良好的机械性能。但是,酸水解法制备 NC 会有大量的酸残留在反应物中,对 NC 悬浮液需要反复离心洗涤和透析才可得到纯净的悬浮液,纯化时间长,耗水量大,且酸法对设备要求高,对环境会产生不利影响。没有任何预处理也没有使用刺激性化学品或有机溶剂来制备 CNC,通过用水球磨纤维素然后离心制备 CNC,该方法很简单、绿色,优于通过酸水解制备的 CNC。Kang 等^[20]使用球磨的方法制备商业微晶纤维素,没有任何预处理或使用化学品来制备 CNC。通过溶液浇铸制备聚乙烯醇(PVA)/CNC 复合膜,该复合膜具有良好的透明性和热稳定性。Wang 等^[21]通过绿色工艺制备了具有羧基的 CNC,并用作聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)纳米复合材料的增强剂。得到具有低 CNC 含量的纳米复合材料膜,该膜具有更好的机械性能和更高的透射率,因此,通过绿色工艺制备的具有羧基的 CNC 有助于增强透明 PMMA 纳米复合材料的各种性能。

1.2 纤维素纳米纤维

纤维素是地球上最丰富的可再生天然聚合物,CNF 是一类新的可再生功能纳米材料,厚度为 5~



图 1 棉花通过低共熔溶剂处理和高强度超声波处理最终得到 CNCs 示意图^[19]
Figure 1 Schematic diagram of the CNCs is finally obtained by deep eutectic solvents treatment and high-intensity ultrasonic treatment^[19]

20nm,纵向尺寸为几微米,CNF 不仅保留了纤维素的大部分特性(低密度、可再生性、生物降解性和生物相容性),还具有纳米级效应和许多其它优异性能(高比表面积、大纵横比、高结晶度、高表面活性和良好的流变性),传统上使用均化器^[22]、微流化器^[23]或研磨机^[24]生产,为解决 CNF 生产过程中能量消耗大的问题,研究者们提出了两种新的方法,即新的机械方法和 CNF 的化学改性方法。通常,CNF 通过机械压力过程使木浆分解而产生,Paakkö 等^[25]使用酶水解结合机械剪切和高压均质化制备 CNF,所得 CNF 主要由宽度为 5~6nm 的纳米纤维和宽度约为 10~20nm 的纳米纤维聚集体组成。最近,Chen 等^[26]使用如图 2 所示的棉秆作为原料制备了由 CNF、活性炭(AC)和炭黑(CB)按一定比例混合组成的集成纸电极。

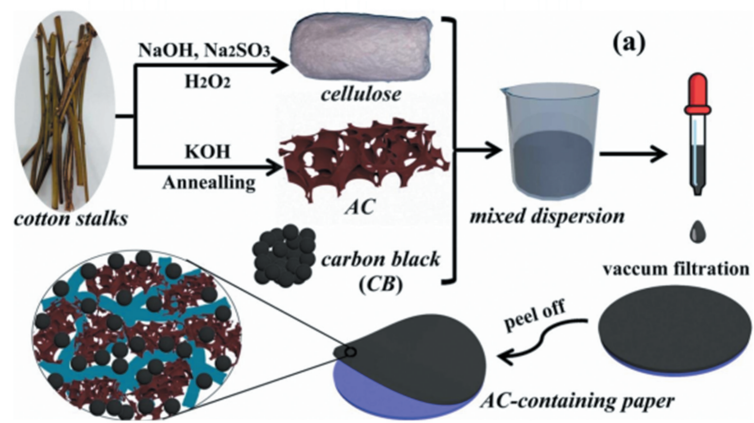


图 2 棉秆制备 CNF、AC 和 CB 组成的集成纸电极示意图^[26]
Figure 2 Schematic diagram of integrated paper electrode composed of cotton stalk preparation CNF, AC and CB^[26]

目前,报道了一种化学纯化的方法,即酶和化学预处理用于削弱纤维素纤维并促进纳米原纤化,从而降低所用能量并制备具有官能团(羟基、羧基)的 CNF。最近,酶水解作为酸水解的环保替代物已经迅速增长,与酸水解相比,由酶水解产生的 CNF 具有更高的纵横比(10~100),增强了纳米复合材料的性能。Yasin 等^[27]用超声处理然后通过固定化纤维素酶进行酶水解,从蔗渣浆中成功分离出 CNF,所得 CNF 具有高纵横比。

除此之外,CNF 也可通过静电纺丝技术制备。Chen 等^[28]通过简便的静电纺丝,成功合成了 3D 互连的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CNFs}$ 框架。Qian 等^[29]通过静电纺丝技术制备聚合物前驱体又结合连续退火工艺合成了负

载二硫化钼的碳纳米纤维($\text{MoS}_2\text{-CNF}$)。Jia 等^[30]通过静电纺丝和随后的热处理方法制备了与还原氧化石墨烯(rGO)结合的 SnSb@CNF 复合材料,用于钠离子电池(SIB)的负极。

另外,Isogai 等^[31]开发了 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)介导的氧化方法,以制备分散均匀的 CNF。经过 TEMPO 氧化纤维素纤维的温和机械分解处理,在静电排斥/渗透效应下,生成阴离子带电的 CNF,使 CNF 在水中均匀分散。Gberg 等^[32]通过羧甲基化纤维素纤维的高压均质化,开发了一种制备羧化 CNF 悬浮液的方法。经过 TEMPO 氧化制备的羧化 CNF 是柔性锂离子电池(LIB)中电极组件的良好粘合剂。Lu 等^[33]使用上述方法制备的 CNF,具有不同表面电荷密度和均质化程度,可作为柔性磷酸铁锂(LiFePO_4)电极的粘合剂。

1.3 细菌纤维素

BC 是由特定种类的微生物细菌通过生物诱导合成的 NC。BC 具有较高的结晶度和化学纯度、弹性模量和抗拉强度高、持水能力强、力学性能稳定性好,且 BC 在生物合成的过程中具有可调控性。BC 是一种生物质纳米材料,拥有如图 3 所示的分层结构,由一些细菌合成并具有由纯 NC 形成的 3D 结构。其生物相容性和优异的机械性能促进了其在生物医学、电化学等领域的应用。

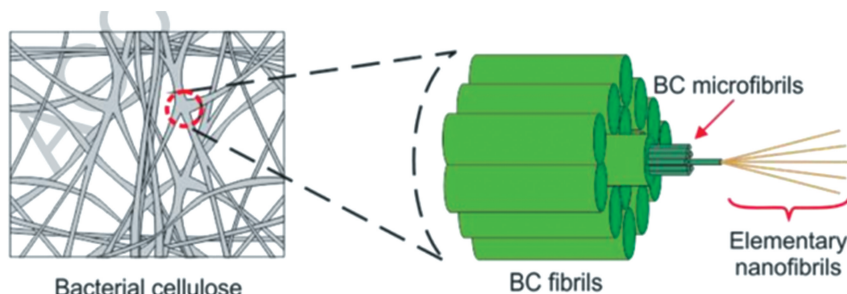


图 3 BC 的分层结构及组成示意图^[38]

Figure 3 Schematic diagram of BC layer structure and composition^[38]

Yuan 等^[34]通过简单的逐层组装工艺制备了镍-锰层状双氢氧化物(NiMn-LDH)/(聚吡咯)PPy/BC 电极材料,将 NiMn-LDH 涂覆于 BC 表面形成共轭聚合物更容易制造互连的导电网络。Hu 等^[35]通过苯胺的原位氧化聚合合成 BC/PANI 纳米复合材料。与 PANI 复合后,BC 的杨氏模量和拉伸强度分别从 20GPa 和 357.3MPa 降至 5.6GPa 和 95.7MPa。Yao 等^[36]制备了基于柔性纤维的多个纳米级聚吡咯(PPy)@碳纳米管(CNT)/BC 电极材料,并用该电极材料组装了具有多孔结构的柔性全固态超级电容器。Luo 等^[37]通过新型逐层原位培养(LBLC)以及苯胺的原位化学聚合制备了具有高机械强度和高柔韧 3D 多孔结构的 BC/GO/PANI 纳米复合材料。

2 纳米纤维素在电化学领域中的应用

2.1 超级电容器

超级电容器被广泛认为是一类非常有前景的能量存储装置,因为它们具有快速的充放电性能、适中的能量密度、长的工作寿命和高功率密度。最近,许多研究致力于探索具有高电化学性能和良好机械性能的柔性独立式电极,将 NC 作为活性导电物的机械增强材料,获得的柔性导电材料用于超级电容器电极是十分理想的。与目前使用的许多超级电容器相比,NC 基超级电容器在成本、灵活性、多功能性和环境友好性方面显示出显著的固有优势。

Chen 等^[26]开发了一种集成纸电极,它由纤维素、AC 和 CB 按一定比例均匀混合组成。在含 AC 纸电极和纤维素隔膜的基础上,组装了一个柔性对称超级电容器装置,具有良好的能量和功率密度($0.89\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $209\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$),以及良好的循环稳定性(10000 次循环后保留 97.1%的初始电容)。

Wu 等^[39]在 BC 上连续包裹 PANI 和镍-钴层状双氢氧化物(NiCo-LDH),制备了高度灵活、可折叠和可拉伸的分层 NiCo-LDH/PANI/BC 电极材料。此外,NiCo-LDH/PANI/BC 在柔性电极中具有很大的潜力,如优异的可折叠性、高拉伸强度($90.8 \pm 4.9 \text{ MPa}$)、高断裂伸长率($7.2 \pm 0.7\%$)、弯曲时具有优异的循环稳定性(在 150° 下弯曲 1000 次后的电容保持率为 94.2%)和拉伸性(CV 在 4.5% 伸长率内的微小变形)。该研究中采用 NiCo-LDH/PANI/BC 作为正极、碳化后的 PANI/BC/碳布(N-CBC/CC)作为负极、氢氧化钾-聚乙烯醇(KOH-PVA)凝胶作为电解质,组装柔性全固态超级电容器。其提供最大比电容为 $133.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,功率密度为 $828.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的高能量密度为 $47.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 并且具有优异的循环稳定性(3000 次循环后电容保持率为 91.4%)。Luo 等^[37]通过新型逐层原位培养(LBLC)以及苯胺的原位化学聚合制备了具有高机械强度和高柔韧 3D 多孔结构的 BC/GO/PANI 纳米复合材料。由于存在大量中孔以及大的比表面积,因此实现了优异的比电容(在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下为 $645 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和循环稳定性(在 1000 次循环后电容保持率为 82.2%)。Chen 等^[40]报道了一种简单、环保、通用且有效的方法来大规模制备 3D 杂原子掺杂碳纳米纤维网络。利用该方法,将 BC 热浸在磷酸(H_3PO_4)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)中,成功制备了 3D 磷(P)掺杂、氮/磷(N/P)共掺杂和硼/磷(B/P)共掺杂碳纳米纤维网络,所制备的 N/P-CNF 可用作高性能超级电容器的电极材料,最大功率密度为 $186.03 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Zou 等^[41]通过 GO 与银-氨络合物的反应制备 $400 \mu\text{m}$ 厚的柔性、独立的纤维素/RGO/银纳米粒子(AgNPs)复合膜,然后通过过滤将所得复合物脱水,得到 GO 到 RGO 的薄膜。由于其出色的导电性,这种纤维素/RGO/AgNPs 薄膜可直接用作工作电极,在三电极设置中释放出最大比电容为 $1242.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (相当于 $31.1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$),并且在 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下连续充电/放电超过 10000 次循环,具有出色的循环性能。此外,还组装了纤维素/RGO/AgNPs//纤维素/RGO/AgNPs 的对称柔性全固态超级电容器,在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下面积比电容为 $683.8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (相当于 $8.6 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$),在 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下面积比电容仍高达 $347.9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,将电流密度从 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电容保持率为 50.1% ,这表明了具有理想的倍率性能。弯曲时其电化学性能没有显著变化,功率密度为 $2.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,能量密度为 $95.0 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ (相当于 $1.19 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$),比最近报道的其它基于 GO 的对称柔性超级电容器和许多不对称柔性超级电容器要好得多。Ravit 等^[42]使用电化学技术成功制备了 PEDOT/纳米晶纤维素(NCC)薄膜用于超级电容器。NCC 浓度和沉积时间显著影响 PEDOT/NCC 超级电容器的性质。PEDOT/NCC 的形态学研究表明,形成了相互连接的网状结构且有 PEDOT 包裹的 NCC。将 NCC 引入 PEDOT 提高了材料的比电容,与 PEDOT 相比具有更低的电荷转移电阻和更优异的循环稳定性,在 1000 次循环后具有 86% 的初始比电容保持率,使得 PEDOT/NCC 成为超级电容器有前景的材料。Fang 等^[43]已经开发出一种经济有效且可持续的策略来制造用于超级电容器的高性能电极材料。以棉秆为原料,纤维素纤维(CF)从中提炼并转化为碳纤维,它表现出很好的赝电容性能、高比电容以及良好的循环性。

2.2 锂离子電池

无处不在的电子设备的主要电源是 LIB,它具有高比容量、高库仑效率和长寿命。LIB 主要包括四个功能组件:正极、负极、电解质和隔膜,LIB 的充电和放电过程通过在正极和负极材料之间传输的锂离子(Li^+)的嵌入/脱出来实现。NC 具有分级微孔-中孔结构和高表面积,这可以增强电极-电解质的接触面积,降低 Li^+ 的扩散阻力,缩短扩散长度 Li^+ 的一部分,为电子传输提供了坚实而连续的通路。NC 衍生的碳材料可以直接用作 LIB 的电极,NC 也可以与其它活性材料结合或转化为碳材料,以进一步开发作为 LIB 的电极。

基于 NC 一系列优异的性能,近年来 NC 基材料在 LIB 隔膜的应用研究广泛。Zhang 等^[44]用漂白的软木牛皮纸(NBSK)纤维、聚磺酰胺(PSA)纤维和纳米原纤化纤维素(NFC)成功制造了多孔复合膜,用作 LIB 隔膜。与商用 LIB 隔膜相比,复合膜表现出更高的电解质吸收(294%)和更高的电解质润湿速率。更重要的是,BSK/PSA/NFC 复合膜具有优异的耐热性,在 180°C 下热处理 1h 后没有观察到尺寸变化。Wang 等^[45]在造纸工艺制备的聚酰亚胺(PI)分离器上吸附 BC 来制备 PI/纤维素复合隔膜。PI/纤

纤维素复合隔膜增强了电解质的吸收性,电解质吸收量为 108.72%,增加了 80.5%。普通商用隔膜在 100℃下卷曲,在 150℃下收缩,PI 隔膜和 PI/纤维素隔膜在 200℃时不收缩,表明其具有出色的热稳定性。除了将 NC 基导电材料直接用作 LIB 电极,还可以将 NC 作为黏结剂用于 LIB 电极。Lu 等^[33]使用 TEMPO 氧化制备的羧化 CNF 是柔性 LIB 中电极组件的良好粘合剂。该研究中使用了具有不同表面电荷密度和不同均质化程度的 CNF 作为柔性 LiFePO_4 电极的粘合剂。最高电荷密度($1550\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)和最低均质化程度的 CNF 实现了总体最佳性能,包括大约 311MPa 的高杨氏模量和具有稳定特异性的良好倍率性能,容量为 $116\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,甚至高达 1C。Liu 等^[46]使用简单的水热法设计并合成了锚定在 3D 碳纳米纤维结构上的花状硫化锡(SnS_2)。作为 3D 碳纳米纤维的热解,BC 不仅可以提供 Li^+ 和电子的连续通路,而且还可以缓解在充电和放电期间迁移 SnS_2 的严重体积变化。制备的复合材料即使在 $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 1500 次循环后也显示出 $408.8\text{mAh}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,并且在前 20 次循环后几乎没有比容量衰减,保留率为 97.5%。

2.3 传感器

传感器是能够感受规定的被测量并按照一定规律转换成可用输出信号的器件或装置。通过简便、低成本和可扩展的方法可制造基于可持续生物质衍生材料的高度灵活和各向异性的应变传感器。NC 是一种具有纳米级直径、高力学强度、高长径比、可降解、可再生、原料来源丰富的天然生物质纳米材料。以其为基底构建的 NC 纸具有基底平整、孔隙小、透明、比表面积大等优点,是传统生物传感器基底的潜在替代材料。

Chen 等^[47]用纤维素制成的市售绉纸通过碳化转化成导电网络。基于该碳化绉纸(CCP)制造的应变传感器表现出高灵敏活性、快速响应性($<115\text{ms}$)、高耐久性(10000 次循环)和可忽略的滞后。特别是,CCP 应变传感器在垂直和平行于纤维方向的拉伸弯曲之间显示出显著不同的规格因子(分别为 10.10 和 0.14)。Zhang 等^[48]通过原位合成方法在 BC 基质中均匀组装钒掺杂的氧化锌(V-ZnO)微流器来设计混合压电纸,V-ZnO/BC 混合纸基压电纳米发电机(PENG)的输出电压,电流密度和功率密度分别可达 1.5V , $80\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $60\text{nW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。当用作自供电运动传感器时,设备可以识别前后翻页运动,响应时间为 0.1s,生成的信号可以直接驱动 LCD 屏幕。Jeevarathinam 等^[49]描述了一种基于纤维素的光声传感器,用于肝素检测。对于全血样本,传感器的周期为 6min,而血浆样本的周期为 3min,未稀释血浆中的检出限为 $0.28\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$,相对标准偏差 $<8.2\%$;全血液中的检出限为 $0.28\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$,该范围内的相对标准偏差 $<17.5\%$ 。Nawaz 等^[50]制备了一种新型纤维素荧光化学传感器,具有出色的选择性和灵敏度,可快速可见地检测 Fe^{2+} 。荧光模式下 Fe^{2+} 的检测限为 2.6ppb(46nM),非仪器可见模式下的检测限为 50ppb(890nM),这是第一次在水介质中观察到低检测限和可见的 Fe^{2+} 检测。Paulraj 等^[51]使用逐层组装技术制备了基于植物细胞壁多糖、CNF、苹果果胶(AP)和木葡聚糖-淀粉样蛋白(XYG)的环保型仿生微胶囊。制备的胶囊是多孔的且具有弹性和开放的纳米纤维结构,中小分子可在胶囊壁上非常快速地传输。将葡萄糖氧化酶(GOX)固定多孔微胶囊中(包封效率为 $68\pm 2\%$)制备生物传感器,可检测葡萄糖浓度范围为 0.01~10mM。Wu 等^[52]基于柔性液晶聚合物(LCP)基板通过碳纳米线圈制备快速、高分辨率和可逆的湿度传感器。与 LCP 基板的微孔结构耦合的 CNC 具有独特螺旋结构,有助于提高灵敏度。湿度传感器显示快速响应(1.9s)和恢复时间(1.5s),且具有低至 4%相对湿度(RH)的低检测限和宽 RH 检测范围(4%~95%)。Anju 等^[53]使用 CNF、PANI 和 PVA 制备用于监测湿度和氨气的有效传感器。与 PANI/NFC/PVA 复合材料相比,PANI/CNF/PVA 复合材料具有更高的灵敏度,更短的响应时间(41s)和更好的恢复时间(46s)。在 100Hz 频率下,CNF 基复合材料的灵敏度变化为 290%~6570%。室温下在 0~100ppm 范围内,根据不同湿度水平的电容变化研究了传感器对氨气的响应性,发现 PANI/CNF/PVA 复合材料对氨气具有更好的响应时间(46s)和检测灵敏度。

2.4 其它

NC 基于以上应用外,在钠离子电池(SIBs),锂硫电池(LSB)等方面也有广泛应用。由于钠价格低储

量大,因此被认为是大规模可再生能源储存的有希望的候选者。Jia 等^[30]制备了锡锑合金(SnSb)@rGO@CNF 复合材料作为 SIBs 的高性能负极,电化学性能结果表明,SnSb@rGO@CNF 复合材料具有大的放电容量(第 10 次循环时容量为 $490\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),经过 200 次循环充放电后,容量保持率为 87.2%,库仑效率为 97.9%。这项工作表明,SnSb@rGO@CNF 复合材料是下一代高能 SIBs 的潜在且有吸引力的负极材料。

Xu 等^[54]通过热解含有十二烷基苯磺酸(DBSA)的纤维素/PANI 微球制备得到 N 和 S 双掺杂的碳微球,将其用作 SIBs 负极。第一原理计算表明,扩展的夹层和掺杂的 N/S 杂原子不仅有利于 Na^+ 的吸附,还可以降低其扩散势垒,提高其电子传导性,从而在 N/S 共掺杂碳微球(NSC-SP)中快速储存钠。因此,NSC-SP 负极表现出高容量(在 $30\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 $\approx 280\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和优异的倍率性能(在 $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 $\approx 130\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),以及超过 3000 次循环的长循环寿命。Chen 等^[23]通过简便的静电纺丝制备了具有逐层结构的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CNFs}$ 纸电极,成功合成了 3D 互连的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CNFs}$ 框架以容纳硫,将其用作高负载 LSB 的正极,3D-CNfS 赋予硫基电极更好的电子和离子传输。此外, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CNFs}$ 正极可以通过物理和化学诱导产生的协同效应,减轻多硫化锂的溶解和穿梭。通过堆叠几层 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNF}/\text{S}$,面积硫负载和可逆面积容量分别提高到 $11.0\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $8\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$,同时通过调整硫负载量和面积容量来提高复合材料的比容量。

3 结 论

NC 是自然界中来源最广泛的绿色纳米材料,拥有精细的纳米结构、独特的网络结构和优异的理化性能,在绿色隔膜材料、新型电极材料等储能领域具有极为广阔的应用前景。在这篇综述中,我们特别关注了 NC 的分类及制备,以及 NC 应用于先进电化学领域的最新进展。由于纳米尺寸、高比表面积、高相对结晶度、含有羟基的反应性表面、缠结的网状结构以及有利的机械和热性能,NC 可用于以下几个方面:(1)构建高强度电极或多功能隔膜;(2)开发柔性装置的柔性基板/支架;(3)开发碳基多孔材料和碳杂化材料;(4)与其它电化学活性材料的复合,构建使用各种 NC 及其杂化物作为结构单元的多种材料或装置。今后,我们除了要尝试在电化学领域更广泛的应用外,重点需要放在 NC 为主体成分的新型纳米复合材料的开发以及性能的提升。同时,我们也想相信,NC 为主体成分的新型纳米复合材料在未来产业化应用中能发挥其独特优势,特别是在降低材料成本和提高形貌稳定性方面。

参考文献:

- [1] Rol F, Naceur B M, Gandini A, Bras J. Prog Polym Sci, 2019, (88):241~264.
- [2] Berglund L A, Burgert I. Adv Mater, 2018, 30(19):1704285.
- [3] Wang M J, Tu L L, Lin M, Lin Z X, Wang P C, Yang Q Y, Ye Z X, Shen C, Li J Y, Zhang L, Zhou X L, Nie X H, Li Z H, Guo K, Ma Y Z, Huang C, Jin S X, Zhu L F, Yang X Y, Min L, Yuan D J, Zhang Q H, Lindsey K, Zhang X L. Nat Genet, 2017, 49(4):579~587.
- [4] Xin Q, Shah H, Nawaz A, Xie W J, Akram M Z, Batool A, Tian L Q, Jan S U, Boddula R, Guo B, Liu Q, Gong J R. Adv Mater, 2018, 10:1804838.
- [5] Zhang S J, Pelligra C I, Feng X D, Osuji C O. Adv Mater, 2018, 30:1705794.
- [6] Peng J S, Cheng Q F. Adv Mater, 2017, 29(45):1702959.
- [7] Lavoinea N, Bergströma L. J Mater Chem A, 2017, 5:16105~16117.
- [8] Li J J, Cha R, Mou K W, Zhao X H, Long K Y, Luo H Z, Zhou F S, Jiang X Y. Adv Healthc Mater, 2018, 7(20):1800334.
- [9] Gao L F, Bao Y, Gan S Y, Sun Z H, Song Z Q, Han D X, Li F H, Niu L. ChemSusChem, 2018, 8(11):2547~2553.
- [10] Kim H, Beack S, Han S L, Shin M, Lee T, Park Y, Kim K S, Yetisen A K, Yun S H, Kwon W, Hahn S K. Adv Mater, 2018, 30(10):1804826.
- [11] Chen W S, Yu H P, Lee S Y, Wei T, Lia J, Fan Z J. Chem Soc Rev, 2018, 47(8):2837~2872.
- [12] Chen C J, Xu S M, Kuang Y D, Gan W T, Song J W, Chen G G, Pastel G, Liu B Y, Li Y J, Huang H, Hu L B. Adv Energy

- Mater, 2019, 9(9):1802964.
- [13] Niu Q Y, Guo Y Q, Gao K Z, Shao Z Q. RSC Adv, 2016, 6(110):109143~109149.
- [14] Malhotra B D, Chaubey A, Singh S P. Anal Chim Act, 2006, 578(1):59~74.
- [15] Wu Z S, Parvez K, Li S, Yang S, Liu Z Y, Liu S H, Feng X L, Müllen K. Adv Mater, 2015, 27(27):4054~4061.
- [16] Liu P T, Wang Y Y, Liu J H. J Energy Chem, 2019, 34:171~185.
- [17] Xu J Q, Zhou K, Chen F, Chen W, Wei X F, Liu X W, Liu J H. ACS Sus Chem Eng, 2016, 4(3):666~670.
- [18] Johar N, Ahmad I, Dufresne A. Ind Crop Prod, 2012, 37(1):93~99.
- [19] Liu Y Z, Guo B T, Xia Q Q, Meng J, Chen W S, Liu S X, Wang Q W, Liu Y X, Li J, Yu H P. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(9):7623~7631.
- [20] Kang X Y, Kuga S, Wang C, Zhao Y, Wu M, Huang Y. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(3):2954~2960.
- [21] Wang W, Liang T, Zhang B K, Bai H Y, Ma P M, Dong W F. Carbohydr Polym, 2018, 202:591~599.
- [22] Sun J K, Zhan W W, Akita T, Xu Q. J Am Chem Soc, 2015, 137(22):7063~7066.
- [23] Selkälä T, Sirvie J A, Lorite G S, Liimatainen H. ChemSusChem, 2016, 9(21):3074~3083.
- [24] Samal M, Panda J, Biswal B P, Sahu R. CrystEngComm, 2018, 20(18):2486~2490.
- [25] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykanen A, Ahola O M, Ruokolainen J; Laine J, Larsson P T, Ikkala O, Lindstrom T. Biomacromolecules, 2007, 8(6):1934~1941.
- [26] Chen J Z, Fang K L, Chen Q Y, Xu J L, Wong C P. Nano Energy, 2018, 53:337~344.
- [27] Yasin M A, Gad A A M, Ghanem A M, Abdel Rehim M H. Carbohydr Polym, 2019, 205:255~260.
- [28] Chen X, Yuan L X, Hao Z X, Liu X X, Xiang J W, Zhang Z R, Huang Y H, Xie J, ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(16):13406~13412.
- [29] Mei Q W, Ding Y P, Li L, Wang A Q, Duan D D, Zhao Y J. J Electroanal Chem, 2019, 833:297~303.
- [30] Jia H, Dirican M, Chen C, Zhu J D, Zhu P, Yan C Y, Li Y, Dong X, Guo J S, Zhang X W. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(11):9696~9703.
- [31] Saito T, Nishiyama Y, Putaux J-L, Vignon M, Isogai A. Biomacromolecules, 2006, 7(6):1687~1691.
- [32] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A. Biomacromolecules, 2009, 10(1):162~165.
- [33] Lu H, Guccini V, Kim H, Alvarez G S, Göran L, Cornell A. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(43):37712~37720.
- [34] Yuan Y, Zhou J, Rafiq M I, Dai S M, Tang J, Tang W H. Electrochim Acta, 2019, 295:82~91.
- [35] Hu W L, Chen S Y, Yang Z H, Liu L T, Wang H P. J Phys Chem B, 2011, 115(26):8453~8457.
- [36] Yao J J, Ji P, Sheng N, Guan F Y, Zhang M Z, Wang B X, Chen S Y, Wang H P. Electrochim Acta, 2018, 283:1578~1588.
- [37] Luo H L, Dong J J, Zhang Y, Li G, Guo R S, Guifu Zuo, Ye M D, Wang Z R, Yang Z W, Wan Y Z. Chem Eng J, 2018, 334:1148~1158.
- [38] Torres F G, Arroyo J J, Troncoso O P. Mat Sci Eng C-Mater, 2019, 98:1277~1293.
- [39] Wu H, Zhang Y N, Yuan W Y, Zhao Y X, Luo S H, Yuan X W, Zheng L X, Cheng L F. J Mater Chem A, 2018, 6:16617~16626.
- [40] Chen L F, Huan Z H, Liang H W, Gao H L, Yu S H. Adv Funct Mater, 2014, 24(32):5104~5111.
- [41] Zou Z H, Zhou W J, Zhang Y H, Yu H, Hu C B, Xiao W. Chem Eng J, 2019, 357:45~55.
- [42] Ravit R, Abdullah J, Ahmad I, Sulaiman Y. Carbohydr Polym, 2019, 203:128~138.
- [43] Fang K L, Chen M F, Chen J Z, Tian Q H, Wong C P. Appl Surf Sci, 2019, 475:372~379.
- [44] Zhang H, Liu J, Guan M, Shang Z, Sun Y W, Lu Z H, Li H L, An X Y, Liu H B. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(4):4838~4844.
- [45] Wang S S, Zhao C S, Han W J, Jiang Y F. E3S Web of Conferences, 2019, 79:03004.
- [46] Liu X J, Li S X, Zai J T, Jin Y, Zhan P, Huang Y, Tie X Y, Qi R R, Qian X F. Dalton Trans, 2019, 48(3):833~838.
- [47] Chen S, Song Y J, Ding D Y, Ling Z, Xu F. Adv Funct Mater, 2018, 28(42):1802547.
- [48] Zhang G J, Liao Q L, Ma M Y, Gao F F, Zhang Z, Kang Z, Zhang Y. Nano Energy, 2018, 52:501~509.
- [49] Jeevarathinam A S, Pai N, Huang K, Hariri A, Wang J X, Bai Y T, Wang L, Hancock T, Keys S, Penny W, Jokerst J V. Biosens Bioelectron, 2019, 126:831~837.
- [50] Nawaz H, Tian W G, Zhang J M, Jia R N, Chen Z Y, Zhang J. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(2):2114~2121.
- [51] Paulra T, Wennmalm S, Riazanova A V, Wu Q, Crespo G A, Svagan A J. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(48):41146~41154.
- [52] Wu J, Sun Y M, Wu Z X, Li X, Wang N, Tao K, Wang G P. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(4):4242~4251.
- [53] Anju V P, Jithesh P R, Narayanankutty S K. Sensor Actuat A-Phys, 2019, 285:35~44.

[54] Xu D F, Chen C J, Xie J, Zhang B, Miao L, Cai J, Huang Y H, Zhang L N. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(6):1501929.

Progress on Preparation of Nanocelluloses and Its Applications in Electrochemistry

XU Kai-rui, GONG Qing-hua, ZHOU Guo-wei*

(*Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China*)

Abstract: Nanocellulose (NC) is a new type of nanomaterials with unique structure, excellent mechanical properties, light weight, high specific surface area, renewable, and biodegradable properties. The characteristics and main preparation methods for the three types of nanocellulose, including cellulose nanocrystal (CNC), cellulose nanofibers (CNF), and bacterial nanocellulose (BC), were discussed. At the same time, we introduce recent advances of NC derived materials in the field of electrochemistry, including supercapacitors, lithium-ion batteries, sensor, lithium-sulfur batteries, and sodium-ion batteries. The application prospect of new nanocomposites with NC as the main component is prospected.

Key words: Nanocellulose; Supercapacitor; Lithium-ion battery; Sensor