http://pmse.scu.edu.cn

纤维素基三维多孔材料在电化学储能器件中的应用研究现状

罗明轩[1]，梁 环[2]，王欣雨[1]，李玉光[3]，杨雨尘[1]，胡 欣[1]

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院 材料化学工程国家重点实验室，江苏 南京 211800；2. 南京工业大学 生物与制药工程学院，江苏 南京 211800；3. 南京先进生物材料与过程装备研究院，江苏 南京 211200)

摘 要：随着我国“双碳”战略的实施，电化学储能技术（如超级电容器、锂离子电池等）得到蓬勃发展。作为电化学储能器件的关键部件，电解质、电极和隔膜材料对储能器件的能量密度、循环稳定性等具有决定性作用。纤维素基三维多孔材料（包括水凝胶、气凝胶和海绵），由于具有高比表面积、高孔隙率、高离子导通率及可控掺杂等特点，已作为电解质、电极和隔膜等广泛地应用于储能器件。文中系统介绍了近年来纤维素基三维材料分别作为电解质、电极及隔膜在超级电容器、锂离子电池、锂硫电池、燃料敏化太阳能电池等电化学储能器件中的应用，综述了不同纤维素基三维复合材料的结构（如孔隙率、比表面积、孔容等）及应用于不同电化学储能器件时的储能机制及储能性能（能量密度、循环性能等），并对新能源和储能技术领域面临的挑战与发展前景进行了展望。

关键词：纤维素；储能技术；隔膜；电解质；电极

中图分类号：TM91 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0168-11

随着我国“双碳”战略的实施，以煤炭、石油和天然气等不可持续化石资源在能源消费结构中的比重进一步降低，而以风能、太阳能、潮汐能等为代表的新能源在电力系统中的占比日益提高。新能源的高效存储、转换与稳定输出成为一项重要的研究课题。超级电容器、锂离子电池等电化学储能设备由于具有能量密度高、循环性能好等优点受到了广泛的关注和研究。作为化学储能器件的关键材料，电解质、电极和隔膜的结构对于储能器件的储能性能至关重要。发展具有高能量密度、安全稳定、柔性且环保的储能器件关键材料，对满足储能系统高效化与集成化具有重要意义。

传统石化基聚合物(如聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)等)由于具有质轻、可规模化制备、性能稳定等特点，已被广泛地应用于储能器件的关键材料。然而，传统石化基聚合物的制造与废弃物处理使得资源短缺和环境污染等矛盾日益突出。纤维素是地球上储量最大、分布最广的天然高分子材料，相较于传统石化基聚合物，纤维素基高分子材料具有廉价易得、无毒无污染且良好的生物可降解性等优点。通过功能化改性纤维素材料可以实现纤维素性能的调控。功能化改性纤维素制备的水凝胶、气凝胶等三维多孔材料，可兼备高比表面积、高孔隙率、低密度和易加工的特性，是用于电化学储能器件中隔膜、电解质与电极的理想候选材料，可以满足未来开发高效化、便捷化、轻量化新型电化学储能系统的需求。

本文综述了纤维素基三维材料应用于化学储能器件(超级电容器、锂离子电池等)电解质、电极和隔膜材料的最新研究进展，系统介绍了不同纤维素基三维复合材料结构(如孔隙率、比表面积、孔容等)、电化学储能机制及储能性能(能量密度、循环性

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0002
收稿日期：2023-03-06
基金项目：中国石化科技部基础前瞻研究项目（421100-5）；国家自然科学基金资助项目（21604037）；国家重点研发计划（2021YFC2101900）；江苏省科技计划项目产业前瞻与关键核心技术-竞争项目（BE2021083）
通讯联系人：胡欣，主要从事光诱导可控聚合方法学、纳米复合储能材料和生物基功能高分子材料研究，E-mail: xinhu@njtech.edu.cn

Tab. 1 Summary of cellulose-based three- dimensional porous material modifications

Devices	Materials	Cellulose/fillers	Porosity /%	Specific surface /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Specific capacitance /($F \cdot g^{-1}$)	Reversible discharge capacity /($mAh \cdot g^{-1}$)	Cycle number	Capacity retention /%	Ref.
Battery	Electrolyte	BC/LLTO NWs	85	19.7			151.7	100	98.5	9
	Electrode	CNF/SnO_2		144.2	0.208		619	200	96	21
	Separator	BC/UiO-66		266.9	0.51		739	100	85	38
	Separator	CAM	79.4	223.8			131.8	100		35
	Separator	CNF/Fe_3O_4	97.5			0.031	1635	200	98.7	20
	Electrolyte	CNF/MnOx	80.25	219.3	0.16	138.4		1000	80	6
	Electrolyte	Cellulose		0.16	0.55	381			90	8
Supercapacitor	Electrode	CNF/PB	94		1.2	236.9		1500	86	17
	Separator	Cellulose/Lig	40	150		292		100	78	31
	Electrode	N-CFs/MOS_2		32.78		572		5000	98	18

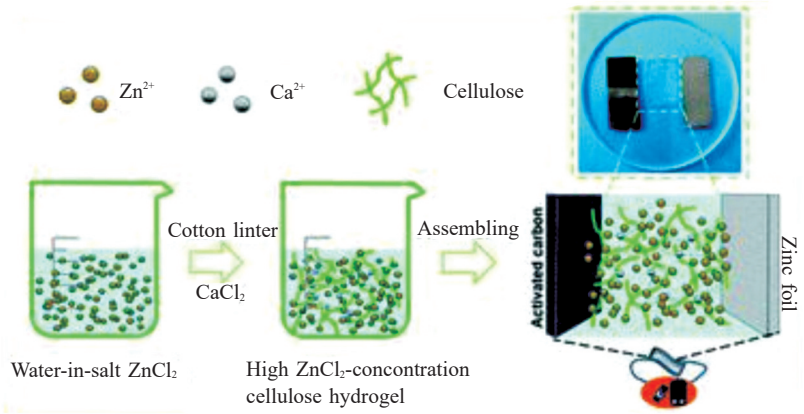


Fig. 1 Schematic of the fabrication of the cellulose hydrogel containing a high concentration of $ZnCl_2$ and its application as zinc-ion hybrid supercapacitor[4]

能等)(总结于Tab.1),并对未来纤维素基三维材料在新能源和储能技术领域面临的挑战和发展前景进行了展望。

1 纤维素基三维多孔材料作为电解质材料的应用

纤维素基三维多孔材料的高比表面积、高孔隙率等特点,使其作为电解质材料应用于储能设备(锂离子电池、超级电容器)时,电子和离子能更稳健更快速地传输到电极表面。

1.1 纤维素基三维多孔材料作为电解质应用于超级电容器

Lin等[1]制备了具有高韧性、可愈合性和导电性的双物理交联(DP)羧甲基纤维素(CMC)水凝胶。所制备的超级电容器具有309 F/g的比电容和2.60 F/cm^3的体积电容。该超级电容器在1000次循环后的循环稳定性为84.6%。

Zhang等[2]合成的聚丙烯酰胺/锂柳烷/水溶性醋酸纤维素(PAM/LiCl/WSCA)水凝胶,其拉伸强度和韧性分别提高到341 kPa和1.2 MJ/m^3。以该水凝胶为电解质组装的超级电容器经过500次折叠循环和1×10^4次充放电测试后,电容保持依旧稳定。

Lu等[3]采用$LiClO_4$水/甘油混合溶液取代羟丙基纤维素/聚乙烯醇(HPC/PVA)水凝胶中的部分水分



Fig. 2 Schematic illustration of the preparation procedure of 3D porous carbonized nanocellulose fibers (CNF)/MnOx composite electrodes for supercapacitor applications[6]

子，制备了有机水凝胶电解质应用于柔性超级电容器。即使在－40 °C时，其超级电容器也可以提供143.6 F/g的比电容，库仑效率接近100%。Yang等[4]在纤维素水凝胶中加入高浓度$ZnCl_2$用作柔性锌离子杂化超级电容器(ZHS)电解质(Fig.1)。柔性ZHS在0.5 A/g的电流密度下具有193 mAh/g的容量，499 W/kg的功率密度和192 Wh/kg的能量密度。该ZHS在5000次循环后容量保持率为94.7%，并且具有－20 °C低温耐受性。

Ko等[5]用羟丙基纤维素作为基体，通过连接磺酸官能团对纤维素进行改性用作全固态超级电容器的电解质。在室温和100%相对湿度下表现出172 mS/cm的质子电导率，在75%的相对湿度下表现出高达135.14 F/g的比电容，超级电容器至少可达1000次充放电循环。

Guo等[6]通过煅烧将制备复合气凝胶的炭化纳米纤维素纤维(CNF)和混合价锰氧化物(MnOx)(Fig.2)，用于超级电容器的电解质材料。CNF/MnOx复合材料的多孔结构使电解质离子能够稳定地传输到电极表面。基于该复合材料的对称超级电容器的能量密度和功率密度分别为37.5 Wh/kg和2.75 kW/kg。

Jiang等[7]以α-纤维素为原料的凝胶聚合物电解质制备了简单的全固态超级电容器，所得器件在0.5 A/g具有133.0 F/g较高的比电容和1×10^4次循环后，得到90.4%的理想电容保持率。该器件的能量密度为18.5 Wh/kg，功率密度为500.0 W/kg。

Yang等[8]采用氢氧化钠/尿素溶液溶解竹纤维素纤维制备纳米多孔气凝胶用于超级电容器电解质材料。交联纤维骨架具有910 m^2/g的大比表面积，在23 kPa的压缩应力下具有86%的柔韧性。在6 mol/L KOH水电解质中，气凝胶的比电容为381 F/g。

1.2 纤维素基三维多孔材料作为电解质应用于锂离子电池

Ding等[9]将细菌纤维素(BC)和$Li_{0.33}La_{0.557}TiO_3$纳米线(LLTO NWs)合成气凝胶作为基质，设计了一种可以有效稳定LMBs离子沉积的超坚固复合凝胶电解质(CGE)。配备CGE的超对称锂金属电池即使在5 mA/cm^2的高电流密度下也具有1200 h的长循环寿命和高度稳定的性能。

Su等[10]使用金属Li离子取代羧甲基纤维素(CMC)中的羧基氢制备CMC-Li，通过孔板和冷冻干燥法将CMC-Li粉末制备成三维多孔气凝胶框架，孔隙率高达98.5%，通过吸附聚环氧乙烷（PEO）-LiTFSI-琥珀腈（SN）制备得到PEO-LiTFSI-SN-CMC-Li电解质应用于锂离子电池。Li离子电导率为2.59×10^{-4} S/cm，对称Li//Li电池稳定运行至少800次循环，Li//$LiFePO_4$充满电池的容量为142.2 mAh/g，可循环150次。

Zhang等[11]以木质素磺酸盐/纤维素纳米纤维(LS-CNF)为生物模板，成功制备了一种由三维（3D）互连的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)骨架和聚(环氧乙烷)-$LiC_2F_6NO_4S_2$-(PEO-LiTFSI)聚合物组成的柔性复合固态电解质(CSE)。所制备的CSE具有高达1.37×

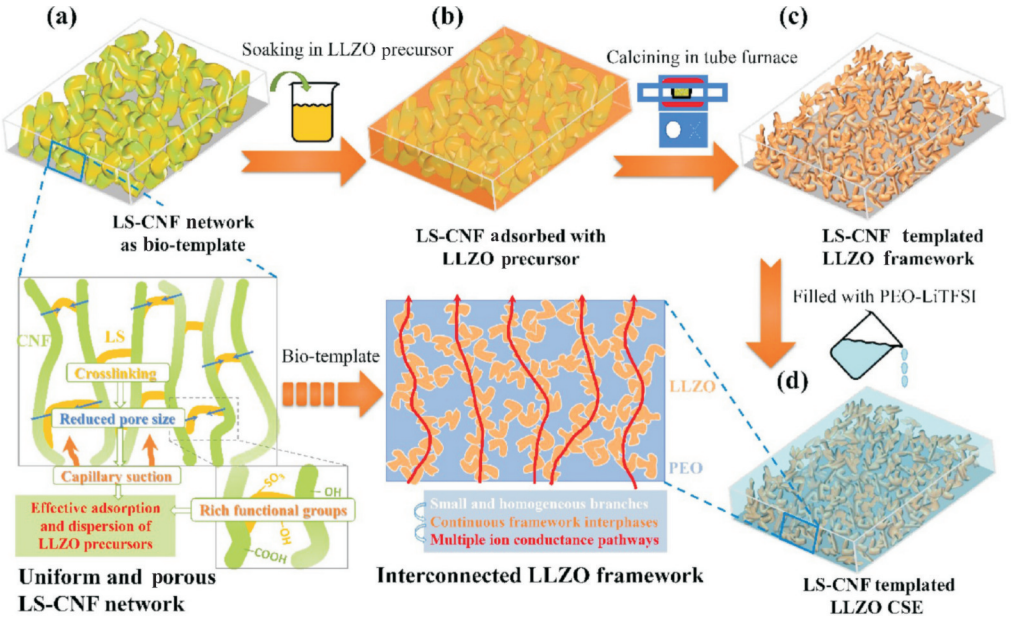


Fig. 3 Schematic illustration of the synthesis of LLZO framework derived CSEs with LS-CNF network as bio-template:(a) LS-CNF network as bio-template, the enlarged vertical section diagram showing the interaction of LS and CNF; (b) LLZO precursor infiltration into the LS-CNF network; (c) LLZO framework model after calcination; (d) CSEs fabrication by infiltrating PEO-LiTFSI polymer into LLZO framework, the enlarged vertical section diagram showing the interconnected ion conductance pathways[11]

10^{-4} S/cm的离子电导率,组装后的锂离子电池在0.5 C,100次循环后仍表现出134 mAh/g的高初始容量。

1.3　纤维素基三维多孔材料作为电解质应用于染料敏化太阳能电池

Tyler等[12]将共价交联的纤维素纳米晶体(CNC)和聚甲基丙烯酸低聚乙二醇(POEGMA)组成的气凝胶薄膜用作染料敏化太阳能电池(DSSC)的电解质吸收剂。用CNC-POEGMA气凝胶制备的DSSC与液体电解质设备相比,达到了相似的功率转换效率,表明气凝胶不会干扰设备的运行。

Miettunen等[13]将纳米纤维素水凝胶膜丝网印刷在对电极上并进一步冷冻干燥以形成高度多孔的纳米纤维素气凝胶,作为染料太阳能电池的液体电解质。纳米纤维素气凝胶用作电解质的吸收剂,阻止其在基板上扩散,并且由于气凝胶由对电极支撑,因此膜可以制成高度多孔且非常薄。此外,在40 ℃加速老化1000 h的实验表明,纳米纤维素气凝胶与传统的染料敏化太阳能电池一样稳定。

Bella等[14]由羧甲基纤维素作为绿色凝胶剂,水和碘化物/三碘化物氧化还原介质等组成了第1个100%水凝胶电解质应用于水性染料敏化太阳能电池(DSSC),在−25~70 ℃的温度范围内,含有不同量CMC的0.50 mol/L水性NaI凝胶的电导率约为10^{-2} S/cm,水性DSSC在60 ℃热老化长期稳定运行约800~875 h。

2　纤维素基三维多孔材料作为电极材料的应用

纤维素基三维多孔材料在作为电极材料应用于储能设备时,表现出高可逆容量、高循环能力,此外,相对于非纤维素基材料,纤维素基三维多孔材料的热稳定性和化学稳定性同样优异,这也给予储能设备高稳定性和高导电的能力。

2.1　纤维素基三维多孔材料作为电极应用于超级电容器

Zhang等[15]在多孔纤维素水凝胶中原位植入连续的中空聚吡咯导电网络,设计出具有双相多孔结构的中空聚吡咯/纤维素复合水凝胶用作超级电容器电极材料。超级电容器可提供255 F/g的高比电容、20.4 Wh/kg的高能量密度,在30 A/g的高电流密度下具有77%的电容保持率,在10 A/g下循环1×10^4次后电容保持率为80%,且在弯曲变形时电容不会降低。

Hsu等[16]通过甲基丙烯酸明胶(GelMA)、纤维素

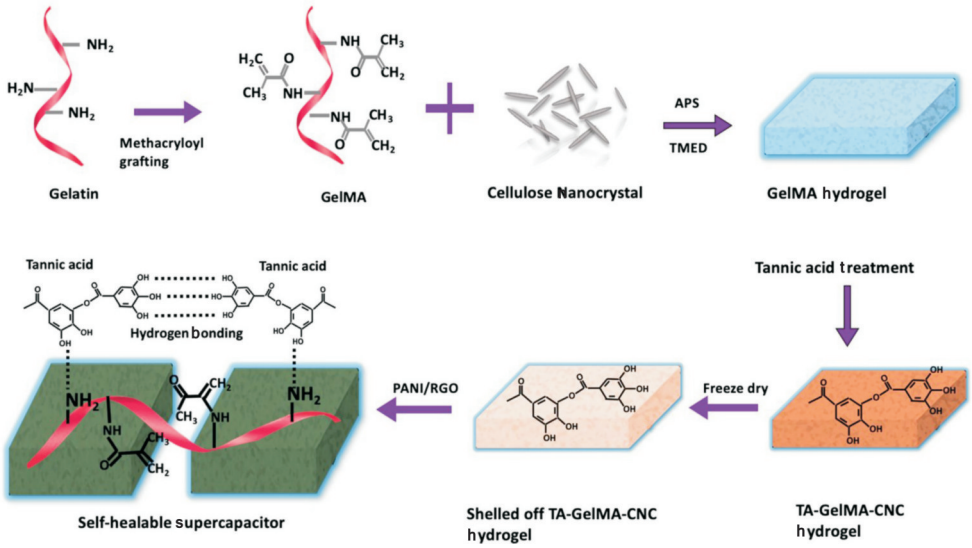


Fig. 4 Schematic illustration of fabricating an all-in-one self-healing SC and the internal mechanism of self-healing[16]

纳米晶(CNC)和单宁酸(TA)的混合系统开发了一种具有自主自愈能力的生物相容性SCs(Fig.4)。SCs的比电容、能量密度和功率密度分别达到1861.21 mF/cm^3，20.65 mW/cm^{3}和595.59 mWh/cm^3，经过1次折叠后分别保持96%，100%和82%的原始值。

Ding等[17]开发了基于黏弹性聚乙烯醇(PVA)-硼砂(PB)凝胶基质和CNFs-PPy(纤维素纳米纤维聚吡咯)复合物的多功能杂化导电聚合物水凝胶CPHs(Fig.3)应用于超级电容器电极材料。电导率为3.65 S/m，最大比电容为236.9 F/g，1500次循环后比电容保持86%。

Lv等[18]通过热合成制备了一种新型的氮掺杂碳纤维/二硫化钼(N-CFs/MoS_2)杂化电极材料(Fig.5)。N-CF_3/MoS_2杂化物在0.75 A/g的电流密度下，比电容高达572.6 F/g，在2.5 A/g的电流密度下进行5000次充放电测试后，比电容保留了初始电容的98%。

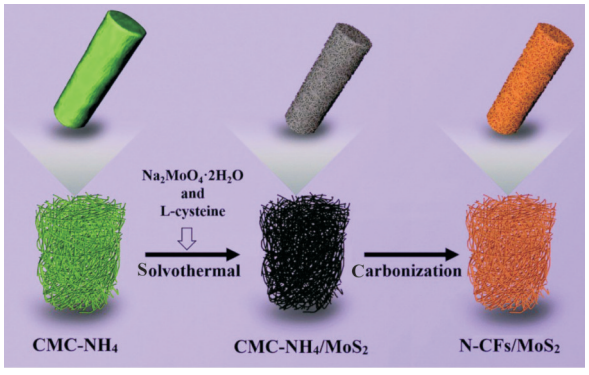


Fig. 5 Diagrammatic sketch of the preparation process of the N-CFs/MoS_2 hybrid electrode materials[18]

Zheng等[19]通过在肼蒸汽处理过程中诱导氧空位和氮掺杂制备三维氧化锰纳米线(MnOxNy)-还原氧化石墨烯(RGO)-纤维素纳米原纤维(CNF)气凝胶电极。这种新型气凝胶电极显示出455.8 F/g的高电容和出色的速率处理能力。

2.2 纤维素基三维多孔材料作为电极应用于锂离子电池

Liu等[20]通过将藻酸盐与Fe^{3+}交联，然后炭化得到藻酸铁气凝胶，来构造项链状的Fe_3O_4/碳纳米纤维原气凝胶(Fe_3O_4/CNF)(Fig.6)。该复合材料在1 A/g的200个循环中显示出1176 mAh/g的高可逆容量和稳定性，在4 A/g时显示615 mAh/g的高倍率性能。

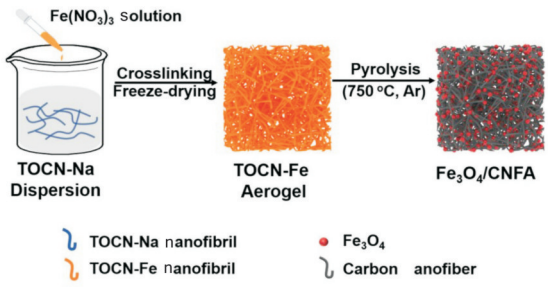


Fig. 6 Fabrication process of the 3D Fe_3O_4/CNFA[20]

Choi等[21]利用氧化锡(SnO_2)纳米粒子包埋在纤维素纳米纤维(SnO_2-CNFi)中制备了一种纳米复合材料在锂离子电池中用作电极。SnO_2-CNFi纳米复合电极在100 mAh/g的电流倍率下，经过200次工作循环后，具有619 mA/g的比放电容量。

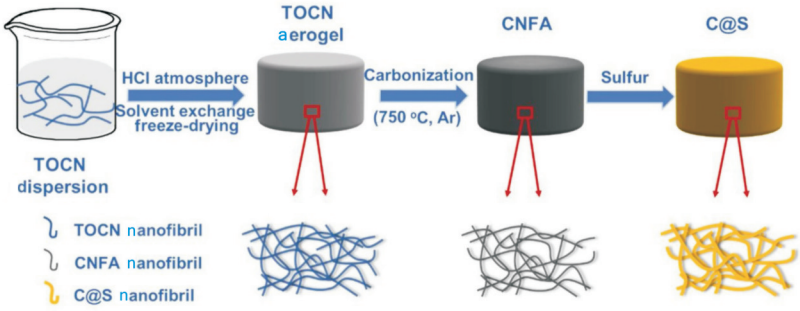


Fig. 7 Fabrication process of the 3D C@S[24]

Shao 等[22]以钠离子为例，通过羧甲基纤维素（CMC）黏合剂引入锂钛氧化物（LTO）阳极。在充电/放电循环后，离子掺杂到LTO晶格中，改善了阳极的锂离子扩散率和电子导电性，有利于锂离子电池的电化学性能。

2.3 纤维素三维多孔材料作为电极应用于锂硫电池

Liu 等[23]将2种不同类型的纤维素纳米纤维(TEMPO介导的氧化纤维素纳米纤维和阳离子纤维素纳米纤维)与分层-MXene(d-MXene)结合，制备了2种复合气凝胶——MT和MC。MT-4气凝胶作为锂硫电池的正极在1.1 C电流密度下表现出容量为848 mAh/g²的倍率性能，MC-6气凝胶正极1.0 C时表现出1573.7 mAh/g的容量，3200次循环后的容量保持率为96%。

Chen 等[24]描述了一种通过碳2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基(TEMPO)氧化纤维素纳米原纤维(TOCN)气凝胶制备了特殊的三维(3D)类网状碳@硫(C@S)复合材料(Fig.7)用作Li-S电池的阴极时，在0.5 C的200个循环中具有590 mAh/g的可逆电容，并具有390 mAh/g的负载性能。

以纤维素为基体，碳气凝胶[25, 26]应用于储能设备电极材料的相关研究，不再赘述。

2.4 纤维素基三维多孔材料作为电极应用于微生物燃料电池

提高阳极性能是提高微生物燃料电池(MFC)的功率输出和能量存储的关键步骤。Wang 等[27]使用聚吡咯-羧甲基纤维素（PPy-CMC）复合膜涂覆氮掺杂的碳纳米管(N-CNT)/海绵(S)以用于MFC。配备PPy-CMC/N-CNT/S电容式生物阳极的MFCs的最大功率密度为4.88 W/m³。

Wang 等[28]开发了一种纤维素-NaOH-尿素混合物气凝胶衍生的多级多孔碳纤维素气凝胶(CPC)，CPC-6的孔径小于100 nm，而CPC-12的孔径约为几百纳米，CPCs的孔径随着前体中尿素含量的增加而增大。CPC-6阳极和CPC-12阳极的最大功率密度分别为408 mW/cm²和381 mW/cm²。

Trindade 等[29]开发了用于微生物燃料电池(MFC)的碳纤维嵌入细菌纤维素/聚苯胺(CF/BC/PANI)纳米复合多孔水凝胶材料的阳极电极。BC/PANI纳米复合材料的电导率为10^{-6} S/cm，使用CF/BC/PANI电极组装的MFC，产生的最大电流密度为0.009 mA/cm²。

Wang 等[30]制备了一种导电自支撑聚吡咯-羧甲基纤维素-氮化钛/碳刷水凝胶(PPy-CMC-TiN/CB)作为生物负极，用于提高MFCs的能量输出。扫描电镜显示PPy-CMC-TiN/CB复合负极具有三维大孔结构，具有较大的比表面积，采用PPyCMC-TiN/CB水凝胶阳极的MFC的最大功率密度为14.11 W/m³，峰值电流为0.4 A/m²。

3 纤维素基三维多孔材料作为隔膜材料的应用

纤维素基三维多孔材料独特的高孔隙率和高比表面积，当其应用于储能设备的隔膜材料时，展现了出色的电化学性能，具体为高离子电导率、良好的电解质吸收性以及高可逆容量，相比于非纤维素基材料，其尺寸稳定性、成本效益和高效性也不可忽略。

3.1 纤维素基三维多孔材料作为隔膜应用于超级电容器

Peng 等[31]利用纤维素和电活性木质素构建生物质基柔性超级电容器FSCs。使用纤维素水凝胶作为电解质隔膜组装FSC。组装的基于生物质的FSC

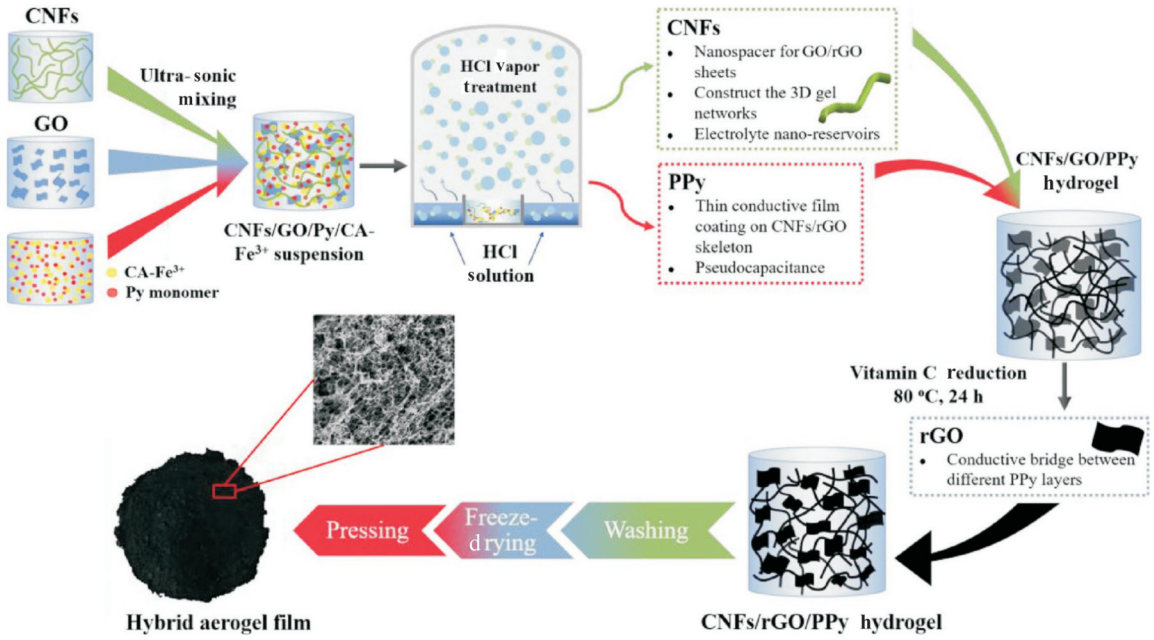


Fig. 8 Preparation of the CNFs/rGO/PPy composites electrode: mixing of CNFs, GO, Py, and CA-Fe^{3+}; controllable forming of the CNFs/GO/PPy hydrogel; reduction of GO; freeze-drying to form the CNFs/rGO/PPy aerogel; pressing to obtain the CNFs/rGO/PPy hybrid aerogel film[33]

在0.5 A/g的电流密度下显示出292 F/g的高比电容，能量密度功率密度分别为17.1 Wh/kg和324 W/kg。

Lei等[32]以薄纤维素气凝胶为隔膜，纤维素碳气凝胶和RuO_2/纤维素碳气凝胶分别作为超厚阳极和阴极，成功组装了全纤维素基碳气凝胶不对称超级电容器（ACAS）器件。得益于三维多层次多孔渗流网络结构(总孔体积为0.77 cm^3/g，微孔体积为0.24 cm^3/g)，ACAS器件具有6.18 F/cm^3的高体积电容、3.4 Wh/L的高能量密度以及23 W/L的最大功率密度。

Zhang等[33]制备了具有明确三维多孔结构的柔性纤维素纳米纤维/还原氧化石墨烯/聚吡咯（CNFs/rGO/PPy）气凝胶电极，然后通过CNFs/rGO/PPy气凝胶薄膜电极和聚乙烯醇(PVA)/H_2SO_4凝胶电解质和隔膜制备了柔性全固态超级电容器。最大面电容为720 mF/cm^2(单电极为405 F/g)，2000次循环后的电容保持率为95%。

Li等[34]以聚多巴胺(PDA)作为纤维素与聚丙烯酰胺(PAM)的交联剂，采用简单的溶液相法制备了具有多级最大80%孔隙率的纤维素基柔性双交联水凝胶。通过将活性炭材料直接沉积到C-4-DM-40水凝胶膜上来制造集成的微型超级电容器，该器件在10 mV/s时的面电容为275.8 mF/cm^2，体积电容为394.1 F/cm^3。

3.2 纤维素基三维多孔材料作为隔膜应用于锂离子电池

Wan等[35]通过溶解-再生-超临界干燥路线从纤维素离子液体溶液中获得纤维素气凝胶膜(CAMs)组装的LIB。使用凝胶化CAM-4作为GPE的电池在0.5 C的充放电速率下显示出138.1 mAh/g的高放电容量，以及出色的循环稳定性。在8 C速率下，凝胶化CAM-4电池的比速率容量高达80.5 mAh/g。

Raafat等[36]开发了一种高柔韧性和环保的纤维素-纳米纤维气凝胶(CNF-AG)隔膜，具有99.5%的介孔，大孔隙率以及良好的机械稳定性。可实现1.2×10^4%的电解质吸收，有效扩散系数为1.70× 10^{-10} m^2/s，仅比本体电解质低16%，离子电导率为2.64 mS/cm，作为隔膜应用到锂离子电池，界面电阻达到380 Ω，200次循环后依旧保持良好的循环稳定性。

Zhou等[37]将硅纳米颗粒通过氢键均匀地锚定在2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)-氧化细菌纤维素(TOBC)气凝胶表面，附着在硅纳米颗粒上的石墨微片（GMs）使多孔气凝胶网络在各个方向上保持良好的电连接。TOBC增强二氧化硅气凝胶被制造为先进的隔膜应用于柔性一体化锂离子电池，电池在1.0 A/g下循环400次后的容量仍为639.4 mAh/g，展

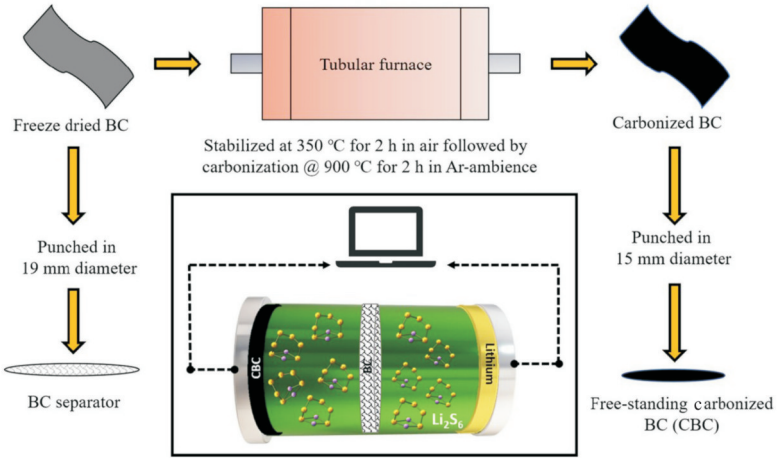


Fig. 9 Schematic of using CBC as cathode substrate and BC as separator in Li-S cell[39]

现出不俗的稳定性。

3.3 纤维素基三维多孔材料作为隔膜应用于锂硫电池

Ma等[38]通过将MOF纳米粒子与BC纳米纤维穿线制备的BC@MOFs复合气凝胶膜作为柔性锂硫电池中间层，在630 ℃，0.5 C时100个循环中达到631 mAh/g的高可逆容量。在BC@UiO-66@PDA复合气凝胶薄膜相同条件下可逆容量可达739 mAh/g。

Bharti等[39]以炭化细菌纤维素(CBC)作为阴极主体、BC作为隔膜(CBC@BC)制造Li-S电池，BC隔膜显示出94%的孔隙率，在1 C时，锂硫电池的可逆容量为740 mAh/g，即使在4 C下，也能保持310 mAh/g的容量，经过500次循环后容量仍能保持82%。

Li等[40]通过氧化BC膜(o-BC)制备锂硫电池隔膜材料，氧化过程是削弱BC中氢键并将BC分离成更薄纳米纤维的有效方法，较薄的纤维素纳米纤维还可以在真空过滤过程中产生更均匀的膜，薄膜内部的孔分布更好。组装的锂硫电池在0.1 ℃时的比容量为1300 mAh/g，硫负载为4 mg/cm^2。比容量在超过100次循环后仍可以在0.3 ℃保持在1000 mAh/g以上的水平。

Liao等[41]通过冰分离诱导的自组装(ISISA)在基于PP的隔膜上涂上了基于羟乙基纤维素(HEC)的纤维素气凝胶应用于锂离子电池。涂覆的隔膜和未涂覆的隔膜中都出现了大量直径小于0.5 μm的多孔结构，PP和PP-HEC隔膜的离子电导率分别为0.95 mS/cm和2.03 mS/cm，PP-HEC隔膜在100次循环后保持98%的初始容量，循环性能优于PP隔膜，PP隔膜仅保留其初始容量的88%。

3.4 纤维素基三维多孔材料作为隔膜应用于染料敏化太阳能电池

Borghei等[42]以细菌纤维素(BC)、纤维素纳米纤维(CNF)、甲壳素纳米纤维(ChNF)和Tempo氧化的CNF(TOCNF)为材料制备了生物基气凝胶，用于正量子点敏化太阳能电池(QDSC)中作为独立、多孔、环保的电解质保持膜。气凝胶能保持太阳能电池的性能与传统的无膜参考电池的性能相同。

4 结语与展望

研究开发资源丰富、价格低廉、环境友好的可再生天然高分子作为聚合物基体，设计制备新型高性能材料用于电化学储能器件，对缓解资源短缺与环境污染之间的矛盾，推动可持续发展具有重要意义。纤维素基三维多孔材料有高孔隙率、高比表面积、低密度、优异电解液浸润性能等特点，是应用于化学储能器件中电解质、电极与隔膜的理想材料。通过功能化改性(如物理共混、化学修饰、复合等)，可以显著提高材纤维素基三维多孔材料应用于储能器件时的能量存储密度和稳定性。Tab.1总结了不同纤维素基三维多孔材料孔隙率、比表面积孔容及其分别作为电池/超级电容器电解质、电极与隔膜的离子电导率及储能性能表现(能量密度、循环稳定性等)。均匀稳定的微孔结构为纤维素三维多孔材料进行离子迁移和电荷传输提供了通道，纤维素表面丰富的官能团也提供了丰富的反应活性位点，可加快电荷转移，提高电化学稳定性，为纤维素基三维多

孔材料的广泛应用奠定了坚实的基础。

尽管作为电化学储能器件关键材料的纤维素三维材料具有显著优势，但仍存在着一些挑战有待深入研究：(1)天然高分子三维材料通常力学强度较低，可通过结构设计与功能改性策略以开发具有优异力学性能的电极、电解质及隔膜材料，在保持离子导通率的情况下改善三维材料的力学性能；(2)基于纤维素表面丰富的官能团对其进行灵活设计与功能化改性，开发新型功能化纤维素制备三维材料，从而提高纤维素三维材料的电学性能，如拓宽器件的电位窗口、提高器件的输出电压和能量密度等；(3)开发更多种类的纤维素材料基体，如氰基取代纤维素等，以适用于有机溶剂存在下的功能化改性体系，拓展纤维素的功能化改性方法(包括但不限于光诱导反应、功能化聚合反应，“click”反应等)，以获得结构与性能更加丰富的电极、电解质与隔膜材料，推动电化学储能器件关键材料的发展。

参考文献：

[1] Lin X, Wang M, Zhao J, *et al*. Super-tough and self-healable all-cellulose-based electrolyte for fast degradable quasi-solid-state supercapacitor[J]. Carbohydrate Polymers. 2023, 304: 120502.

[2] Zhang K F, Pang Y J, Chen C Z, *et al*. Stretchable and conductive cellulose hydrogel electrolytes for flexible and foldable solid-state supercapacitors[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 293: 119673.

[3] Lu N, Na R Q, Li L B, *et al.* Rational design of antifreezing organohydrogel electrolytes for flexible supercapacitors[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3: 1944-1951.

[4] Yang L Y, Song L, Feng Y, *et al*. Zinc ion trapping in a cellulose hydrogel as a solid electrolyte for a safe and flexible supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 12314-12318.

[5] Ko J, Kim S K, Yoon Y, *et al.* Eco-friendly cellulose based solid electrolyte with high performance and enhanced low humidity performance by hybridizing with aluminum fumarate MOF[J]. Materials Today Energy, 2018, 9: 11-18.

[6] Guo X Y, Zhang Q, Li Q, *et al*. Composite aerogels of carbon nanocellulose fibers and mixed-valent manganese oxides as renewable supercapacitor electrodes[J]. Polymers, 2019, 11: 14129.

[7] Jiang T B, Zhang W W, Wu K L, *et al*. An aqueous, wide-voltage window and biodegradable all-solid-state supercapacitor with an ultrahigh energy density[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115516.

[8] Yang X, Fei B H, Ma J F, *et al*. Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogels by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 385-392.

[9] Ding C F, Fu X W, Li H, *et al*. An ultrarobust composite gel electrolyte stabilizing ion deposition for long-life lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29: 1904547.

[10] Su L W, Zhu Y J, Liu L H, *et al*. Highly porous CMC-Li aerogel frameworks supported polymer solid electrolytes for lithium metal batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2022, 140: 107336.

[11] Zhang H, An X Y, Lu Z H, *et al*. A three dimensional interconnected $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ framework composite solid electrolyte utilizing lignosulfonate/ cellulose nanofiber bio-template for high performance lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 477: 228752.

[12] Or T, Miettunen K, Cranston E D, *et al.* Cellulose nanocrystal aerogels as electrolyte scaffolds for glass and plastic dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2: 5635-5642.

[13] Miettunen K, Vapaavuori J, Tiihonen A, *et al.* Nanocellulose aerogel membranes for optimal electrolyte filling in dye solar cells[J]. Nano Energy, 2014, 8: 95-102.

[14] Bella F, Galliano S, Falco M, *et al*. Approaching truly sustainable solar cells by the use of water and cellulose derivatives[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 1043-1051.

[15] Zhang X F, Zhao J Q, Xia T, *et al.* Hollow polypyrrole/cellulose hydrogels for high-performance flexible supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2020, 31: 135-145.

[16] 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: 6935-6948.

[17] Ding Q Q, Xu X W, Yue Y Y, *et al*. Nanocellulose-mediated electroconductive self-healing hydrogels with high strength, plasticity, viscoelasticity, stretchability, and biocompatibility toward multifunctional applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 27987-28002.

[18] Lv Y Y, Zhou Y, Shao Z Q, *et al*. Carboxymethylcellulose ammonium-derived nitrogen-doped carbon fiber/molybdenum disulfide hybrids for high-performance supercapacitor electrodes [J]. RSC Advances, 2018, 8: 28944-28952.

[19] Zheng Q F, Xie R S, Fang L M, *et al*. Oxygen-deficient and nitrogen-doped MnO_2 nanowire-reduced graphene oxide-cellulose nanofibril aerogel electrodes for high-performance

asymmetric supercapacitors[J], Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 24407-24417.

[20] Liu Y, Chen J S, Liu Z K, *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.

[21] Tran Q N, Choi H W. Development of cellulose nanofiber-SnO_2 supported nanocomposite as substrate materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 1080.

[22] Shao D, Rao D W, Wu A H, *et al*. How the sodium cations in anode affect the performance of a lithium-ion battery[J]. Batteries, 2022, 8: 78.

[23] Liu Y E, Zhang M G. Investigation of the effect of anion/cation-modified cellulose nanofibers/MXene composite aerogels on the high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Ionics, 2022, 28: 2805-2815.

[24] Chen J S, Liu Y, Liu Z K, *et al.* Carbon nanofibril composites with high sulfur loading fabricated from nanocellulose for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603: 125249.

[25] Mao H, Liu L M, Shi L, *et al.* High loading cotton cellulose-based aerogel self-standing electrode for Li-S batteries[J]. Science Bulletin, 2020, 65: 803-811.

[26] Zhang X C, Li X L, Gao W, *et al*. Calixarene-functionalized porous carbon aerogels for polysulfide capture: cathodes for high performance lithium-sulfur batteries[J]. ChemPlusChem, 2019, 84: 1709-1715.

[27] Wang Y Y, Pan X, Chen Y, *et al*. A 3D porous nitrogen-doped carbon nanotube sponge anode modified with polypyrrole and carboxymethyl cellulose for high-performance microbial fuel cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2020, 50: 1281-1290.

[28] Wang D, Wang Y, Yang J, *et al*. Cellulose aerogel derived hierarchical porous carbon for enhancing flavin-based interfacial electron transfer in microbial fuel cells[J]. Polymers, 2020, 12: 664.

[29] Trindade E C A, Antonio R V, Branded R, *et al.* Carbon fiber-embedded bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite with tailored for microbial fuel cells electrode[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: e49036.

[30] Wang Y Y, Wen Q, Chen Y, *et al*. Conductive polypyrrole-carboxymethyl cellulose-titanium nitride/carbon brush hydrogels as bioanodes for enhanced energy output in microbial fuel cells [J]. Energy, 2020, 204: 117942.

[31] Peng Z Y, Zou Y B, Xu S Q, *et al.* High-performance biomass-based flexible solid-state supercapacitor constructed of pressure-sensitive lignin-based and cellulose hydrogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 22190-22200.

[32] Lei E, Gan W T, Sun J M, *et al.* High-performance supercapacitor device with ultrathick electrodes fabricated from all-cellulose-based carbon aerogel[J]. Energy & Fuels, 2021, 35: 8295-8302.

[33] Zhang Y H, Shang Z, Shen M X, *et al.* Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide/polypyrrole aerogel electrodes for high-capacitance flexible all-solid-state supercapacitors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 11175-11185.

[34] Li L Y, Lu F X, Wang C, *et al.* Flexible double-cross-linked cellulose-based hydrogel and aerogel membrane for supercapacitor separator[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 24468-24478.

[35] Wan J Q, Zhang J M, Yu J, *et al.* Cellulose aerogel membranes with a tunable nanoporous network as a matrix of gel polymer electrolytes for safer lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 24591-24599.

[36] Raafat L, Wicklein B, Majer G, *et al.* Shape-conformable, eco-friendly cellulose aerogels as high-performance battery separators [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4: 763-774.

[37] Zhou X M, Liu Y, Du C Y, *et al*. Layer-by-layer engineered silicon-based sandwich nanomat as flexible anode for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 39970-39978.

[38] Ma X T, Lou Y, Chen X B, *et al*. Multifunctional flexible composite aerogels constructed through in-situ growth of metal-organic framework nanoparticles on bacterial cellulose[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 227-235.

[39] Bharti V K, Pathak A D, Sharma C S, *et al.* Flexible and free-standing bacterial cellulose derived cathode host and separator for lithium-sulfur batteries[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 293: 119731.

[40] Li W, Wang S, Fan Z, *et al.* Functionalized bacterial cellulose as a separator to address polysulfides shuttling in lithium-sulfur batteries[J]. Materials Today Energy, 2021, 21: 100813.

[41] Liao H Y, Zhang H Y, Hong H Q, *et al.* Novel cellulose aerogel coated on polypropylene separators as gel polymer electrolyte with high ionic conductivity for lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 332-339.

[42] Borghei M, Miettunen K, Greca L G, *et al*. Biobased aerogels with different surface charge as electrolyte carrier membranes in quantum dot-sensitized solar cell[J]. Cellulose, 2018, 25: 3363-3375.

Application of Cellulose-Based Three-Dimensional Porous Materials in Electrochemical Energy Storage Devices

Mingxuan Luo[1], Huan Liang[2], Xinyu Wang[1], Yuguang Li[3], Yuchen Yang[1], Xin Hu[1]

(*1. College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Materials Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 3. Institute of Nanjing Advanced Biomaterials and Processing Equipment, Nanjing 211200, China*)

ABSTRACT: With the implementation of China's "dual carbon" strategy, the field of electrochemical energy storage technologies, including supercapacitors and lithium-ion batteries, is witnessing an exuberant surge. As the pivotal constituents of electrochemical energy storage devices, electrolytes, electrodes and membrane materials exert decisive influence on critical parameters such as energy density and cycling stability. Cellulose-based three-dimensional porous materials, encompassing hydrogels, aerogels and sponges, have garnered widespread utilizations as electrolytes, electrodes and separators in energy storage devices due to their exceptional attributes comprising elevated specific surface area, porosity, ion conductivity, and controllable doping. This scholarly discourse systematically expounded on the recent strides in the application of cellulose-based three-dimensional materials, acting as electrolytes, electrodes and separators, across diverse electrochemical energy storage devices, such as supercapacitors, lithium-ion batteries, lithium-sulfur batteries and fuel-sensitized solar cells. Moreover, it presented an exhaustive synthesis of the intricate structures of diverse cellulose-based three-dimensional composite materials, delineating facets like porosity, specific surface area, and pore volume, alongside elucidating their energy storage mechanisms and performance metrics encompassing energy density, cycling stability, and more, when harnessed within distinct electrochemical energy storage devices. Furthermore, this article proffered a visionary outlook on the challenges confronting the realms of new energy and energy storage technologies, while simultaneously illuminating the prospects for their future development, thus furnishing a cogent reference and a fount of inspiration for advancements in this domain.

Keywords: cellulose; energy storage technology; diaphragms; electrolytes; electrodes