



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105778497 B

(45)授权公告日 2017.12.08

(21)申请号 201610262358.0

COBK 3/22(2006.01)

(22)申请日 2016.04.25

COBG 73/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

CO1G 45/02(2006.01)

申请公布号 CN 105778497 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2016.07.20

CN 105070527 A, 2015.11.18, 说明书第5-12段.

(73)专利权人 南京理工大学

CN 104993111 A, 2015.10.21, 说明书第4-27段.

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

(72)发明人 孙东平 顾焱 自强 孙汴京

CN 103014888 A, 2013.04.03, 说明书第9-17段.

朱春林 杨加志

CN 105428080 A, 2016.03.23, 说明书第4-17段.

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心

CN 102219997 A, 2011.10.19, 说明书第4-6段.

32203

代理人 邹伟红

审查员 杨欣

(51)Int.Cl.

CO8L 79/04(2006.01)

CO8L 1/02(2006.01)

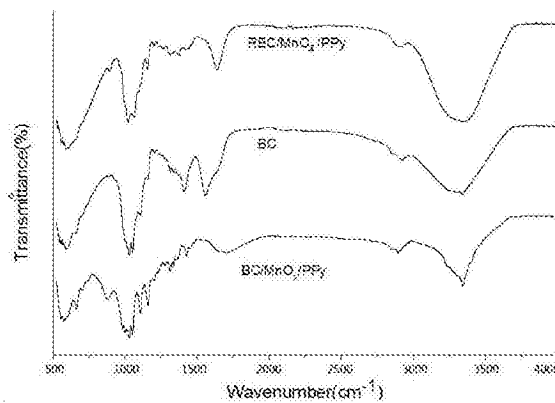
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜及其制备方法。所述的复合膜由絮状细菌纤维素经碱浸泡、除杂预处理后,添加高锰酸钾和吡咯经氧化还原后得二氧化锰和聚吡咯,最终抽滤制得。本发明利用空气稳定性好、易于电化学制备成膜、低毒害的聚吡咯,在中性的水系电解液中、较宽的电位窗口下表现出良好的电容性质的二氧化锰,以及高强度材料细菌纤维素进行复合,方法简单易行。聚吡咯负载在细菌纤维素上,增强了膜的导电性能,同时二氧化锰良好的电容性质,进一步提高了复合膜的电学性质。本发明的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜可应用于锂离子电池负极材料、超级电容器、电子器件及生物传感器包覆材料等领域中。



1. 一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜,其特征在于,所述的复合膜通过以絮状细菌纤维素为基体,经碱浸泡、除杂预处理后,加入高锰酸钾溶液和吡咯氧化还原成二氧化锰和聚吡咯,最终抽滤后制得,所述的复合膜中聚吡咯、二氧化锰均匀分散于细菌纤维素纳米纤维基体中,所述的复合膜中高锰酸钾与吡咯的质量比为1:2~10,细菌纤维素和高锰酸钾的质量比为1:10~20。

2. 根据权利要求1所述的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

步骤1,将絮状细菌纤维素经碱处理脱色、除杂后干燥;

步骤2,按高锰酸钾与吡咯的质量比为1:2~10、细菌纤维素和高锰酸钾的质量比为1:10~20在质量浓度为0.2%~1%的高锰酸钾溶液中加入吡咯和干燥的细菌纤维素,超声搅拌反应,使细菌纤维素、二氧化锰和聚吡咯充分混合;

步骤3,将步骤2所得的混合液进行减压过滤,制得细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜。

3. 根据权利要求2所述的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的絮状细菌纤维素为由葡糖杆菌动态发酵、经灭菌、除杂以及脱色后制得的固态絮状细菌纤维素,所述的干燥时间为2~5h。

4. 根据权利要求2所述的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述的超声时间为20~30min。

5. 根据权利要求2所述的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的制备方法,其特征在于,步骤3中,所采用的过滤面密度为10~15g/m²。

一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜及其制备方法,属于材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 纤维素主要来源于植物的光合作用、人工合成和细菌发酵。植物光合作用合成的纤维素伴有木质素和半纤维杂质,需经复杂的预处理才能应用。人工合成的纤维素由于其聚合度较低,利用率低。细菌纤维素(BC)是细菌分泌物,由单纯的葡萄糖缩聚而成,其纤维含量和聚合度都较高,且不含木质素等杂质。

[0003] 近年来,各种方法用于细菌纤维素与导电物质的复合,如掺杂、表面包覆及原位培养等。文献1(Haihua Wang, etc.. Preparation and characterization of polypyrrole/cellulose fiber conductive composites doped with cationic polyacrylate of different charge density. Cellulose, 2015, 22: 3305-33)报道了一种以阳离子聚丙烯酸酯作为掺杂剂, FeCl_3 作为氧化剂,将聚吡咯和纤维素掺杂在一起的方法,所制备的微米级复合材料具有很好的导电性,但是操作条件不易控制,复合程度不高,材料的强度欠佳,制备过程中能量损失较大。中国专利201310280034.6公开了一种聚吡咯PPy纳米纤维素NCCs复合膜电极材料的制备方法,将植物纤维素依次在NaOH、NaClO和 H_2SO_4 溶液中加热,经过电解反应制得复合膜,然而该方法采用植物纤维素,预处理繁杂,需反复加热、电解,能耗高,影响因素较多,不易操控。中国专利申请201510323596.3公开了一种用于钠离子电池的二氧化锰/掺氮碳纤维负极复合材料及其制备方法,细菌纤维素经过热处理碳化后,加入高锰酸钾和含氮化合物,得到含有二氧化锰的导电复合膜,但是二氧化锰只附着在细菌纤维素表面,未能产生包覆效果,同时碳化的细菌纤维素失去了原有的强度,膜容易破碎。

[0004] 综上所述,现有的纤维素导电复合膜导电效果均不理想,复合过程中掺杂量不易调控,同时存在力学强度差,不适于后期应用等问题,因此研制一种掺杂效果好、力学强度优异的复合膜十分必要。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的不足,本发明提供了一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜及其制备方法,该复合膜中二氧化锰和聚吡咯均匀分散于絮状细菌纤维素基体中,提高了复合膜的导电性能的稳定性及电阻均匀性,同时保持了絮状细菌纤维素基体的力学强度。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜,所述的复合膜通过以絮状细菌纤维素为基体,经碱浸泡、除杂预处理后,加入高锰酸钾溶液和吡咯氧化还原成二氧化锰和聚吡咯,最终抽滤后制得,所述的复合膜中聚吡咯、二氧化锰均匀分散于细菌纤维素纳米纤维基体中,所述的复合膜中高锰酸钾与吡咯的质量比为1:2~10,细菌纤维素和高锰酸钾的质量比为1:10~20。

[0008] 上述复合膜中,聚吡咯稳定性好、易于电化学制备成膜且低毒害,二氧化锰在中性的水系电解液中、较宽的电位窗口下表现出良好的电容性质,复合膜具有较好的亲水性以及力学强度。

[0009] 一种细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的制备方法,利用絮状细菌纤维素,在碱处理脱色、除杂预处理后的絮状细菌纤维素中添加高锰酸钾和吡咯,高锰酸钾和吡咯氧化还原成二氧化锰和聚吡咯,超声搅拌使细菌纤维素、二氧化锰和聚吡咯充分混合,最终抽滤成膜,具体步骤如下:

[0010] 步骤1,将絮状细菌纤维素经碱处理脱色、除杂后干燥;

[0011] 步骤2,按高锰酸钾与吡咯的质量比为1:2~10、细菌纤维素和高锰酸钾的质量比为1:10~20在质量浓度为0.2%~1%的高锰酸钾溶液中加入吡咯和干燥的细菌纤维素,超声搅拌反应,使细菌纤维素、二氧化锰和聚吡咯充分混合;

[0012] 步骤3,将步骤2所得的混合液进行减压过滤,制得细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜。

[0013] 步骤1中,所述的细菌纤维素膜为由葡糖杆菌动态发酵、经灭菌、除杂以及脱色后制得的固态絮状细菌纤维素,所述的干燥时间为2~5h。

[0014] 步骤2中,所述的超声时间为20~30min。

[0015] 步骤3中,所采用的过滤面密度为10~15g/m²。

[0016] 本发明利用分散性更好的絮状细菌纤维素作为原料,与静态培养的薄膜状细菌纤维素相比,该絮状细菌纤维素拥有更大的比表面积,其与二氧化锰、聚吡咯复合更加均匀紧密,复合后不易脱落;采用高锰酸钾氧化,还原产物二氧化锰直接负载于基体中。复合膜中,二氧化锰被聚吡咯所包覆,导致单片膜具有可导电性质,两片膜同时使用时,又可实现良好的电容性质。复合膜中细菌纤维素以及聚吡咯表面丰富的含氮官能团使得聚吡咯作为交联剂为纤维素的连接提供了更多的连接点,从而提高了纤维素膜基体的强度。聚吡咯、二氧化锰均匀分散在细菌纤维素膜基体中,这种结构特点使得纤维的导电性更加稳定,电阻更为均匀。复合膜具有三维纳米网状结构,纤维直径均一,且具有可调性,生物相容性好,可应用于锂离子电池负极材料、超级电容器、组织工程及生物传感器包覆材料中。

附图说明

[0017] 图1是再生纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜、膜状细菌纤维素和实施例1制得的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的红外图。

[0018] 图2是细菌纤维素(a)和实施例2制得的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜(b)的SEM图。

[0019] 图3是实施例3得到的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜进行充放电测试结果图。

[0020] 图4是实施例4得到的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜的循环伏安曲线图。

[0021] 图5是不同KMnO₄含量的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜机械强度测试曲线图。

具体实施方式

[0022] 以下结合实施例和附图对本发明作进一步详述。

[0023] 实施例1

[0024] 将动态发酵所得粗品细菌纤维素放入1mol/L的NaOH中煮沸60分钟,用去离子水洗净直至纤维素变成白色,干燥2小时。

[0025] 在500ml的质量浓度为0.2%高锰酸钾溶液中加入吡咯2g,搅拌混合,此过程中,吡咯被高锰酸钾氧化聚合形成聚吡咯,高锰酸钾被还原成二氧化锰。向上述混合液中加入干燥的细菌纤维素0.1g,超声搅拌混合20min,最终得到混合均匀的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯混合液。最后将混合液进行负压过滤,过滤面密度为10g/m²,用75%的乙醇冲洗所得滤饼直至滤液变为无色透明,且pH呈中性,最终制得细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜。

[0026] 对实施例1得到的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜进行红外表征,结果如图1所示。图1中,BC表示细菌纤维素,RBC表示再生纤维素,PPy表示聚吡咯。从图中可以看出,细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯的红外峰中,与单纯细菌纤维素相比,在3417cm⁻¹处C-O伸缩振动的峰的变宽以及相应强度变化表明BC中的氢键受到干扰,显示了BC与二氧化锰之间的强烈相互作用。同时,与单纯的BC相比,复合膜在1300cm⁻¹左右出现明显的C-N伸缩振动峰,说明BC负载了聚吡咯以及聚吡咯和BC之间的相互作用。同样条件下以再生纤维素(木质纤维素溶解所得)为基体,复合二氧化锰和聚吡咯得到再生纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜,其红外图谱和单纯的BC相近,说明再生纤维素的复合效果不佳。

[0027] 实施例2

[0028] 将动态发酵所得粗品细菌纤维素放入1mol/L的NaOH中煮沸60分钟,用去离子水洗净直至纤维素变成白色,干燥4小时。

[0029] 在200ml质量浓度为0.5%的高锰酸钾溶液中加入吡咯5g,搅拌混合,此过程中,吡咯被高锰酸钾氧化聚合形成聚吡咯,高锰酸钾被还原成二氧化锰。向上述混合液中加入干燥的细菌纤维素0.07g,超声搅拌混合25min,最终得到混合均匀的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯混合液。最后将混合液进行负压过滤,过滤面密度为15g/m²,用75%的乙醇冲洗所得滤饼直至滤液变为无色透明,且pH呈中性,最终制得细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜。

[0030] 扫描电镜下观察原始BC以及复合膜的微观形貌,结果如图2所示,其中a为原始BC形貌图,b为细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜形貌图。图中显示原始BC膜表面可以看见明显的细菌纤维素纹理,细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜表面被一层致密的聚吡咯膜所覆盖,聚吡咯膜的表面均匀的包覆着聚集的二氧化锰颗粒。

[0031] 实施例3

[0032] 将动态发酵所得粗品细菌纤维素放入1mol/L的NaOH中煮沸60分钟,用去离子水洗净直至纤维素变成白色,干燥5小时。

[0033] 在100ml质量浓度为1%高锰酸钾溶液中加入吡咯10g,搅拌混合,此过程中,吡咯被高锰酸钾氧化聚合形成聚吡咯,高锰酸钾被还原成二氧化锰。向上述混合液中加入干燥的细菌纤维素0.05g,超声搅拌混合20min,最终得到混合均匀的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯混合液。最后将混合液进行负压过滤,过滤面密度为10g/m²,用75%的乙醇冲洗所得滤饼直至滤液变为无色透明,且pH呈中性,最终制得细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜。

[0034] 对制得的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜进行充放电测试,检测其电学性质,结果如图3所示,充放电测试图所示,结果显示该复合膜具有较大的初始电容量。

[0035] 实施例4

[0036] 将动态发酵所得粗品细菌纤维素放入1mol/L的NaOH中煮沸60分钟,用去离子水洗净直至纤维素变成白色,干燥2小时。

[0037] 在200ml质量浓度为0.5%的高锰酸钾溶液中加入吡咯4g,搅拌混合,此过程中,吡咯被高锰酸钾氧化聚合形成聚吡咯,高锰酸钾被还原成二氧化锰。向上述混合液中加入干燥所得细菌纤维素0.1g,超声搅拌混合30min,最终得到混合均匀的细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯混合液。最后将混合液进行负压过滤,过滤面密度为15g/m²,用75%的乙醇冲洗所得滤饼直至滤液变为无色透明,且pH呈中性,最终制得细菌纤维素/二氧化锰/聚吡咯复合膜。

[0038] 将所得复合膜进行循环伏安测试,结果如图4所示。从图中可以看出,显示窗口较大,且总体形状接近矩形,说明复合膜电化学性质稳定。

[0039] 改变复合膜中KMnO₄含量,将所得复合膜进行机械强度测试,结果如图5所示。从图中可以看出,复合膜的断裂伸长率和拉伸强度均随着KMnO₄含量的增加稍有降低,但是降低程度不明显。当高锰酸钾掺入量为1.0g时,复合膜拉伸强度为13.88MPa,断裂伸长率为25.1%,说明本发明的制备方法可以很好的保持细菌纤维素的原始力学强度。

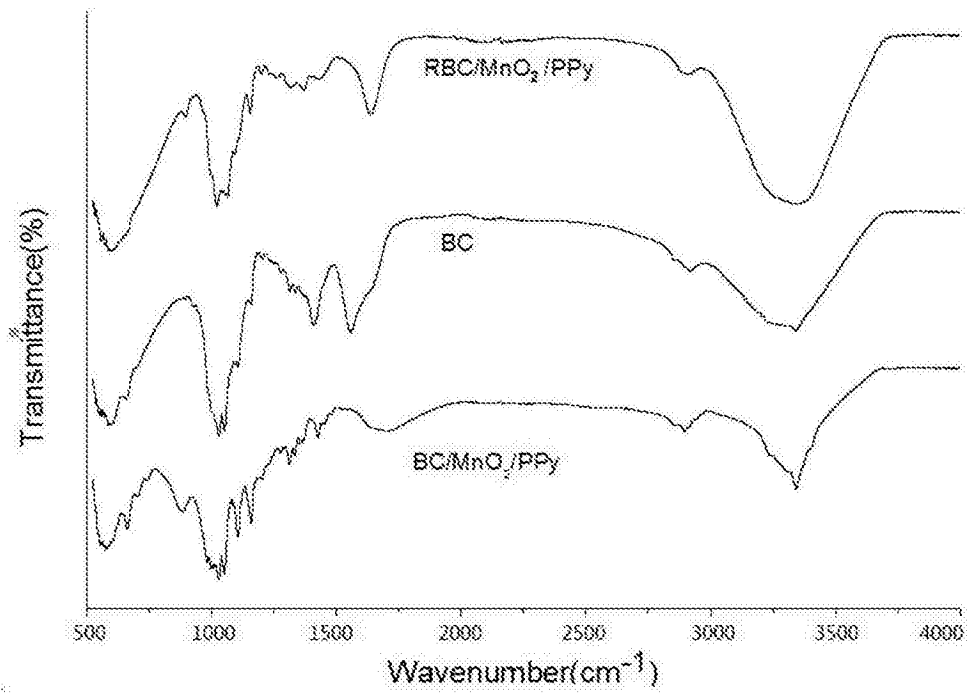


图1

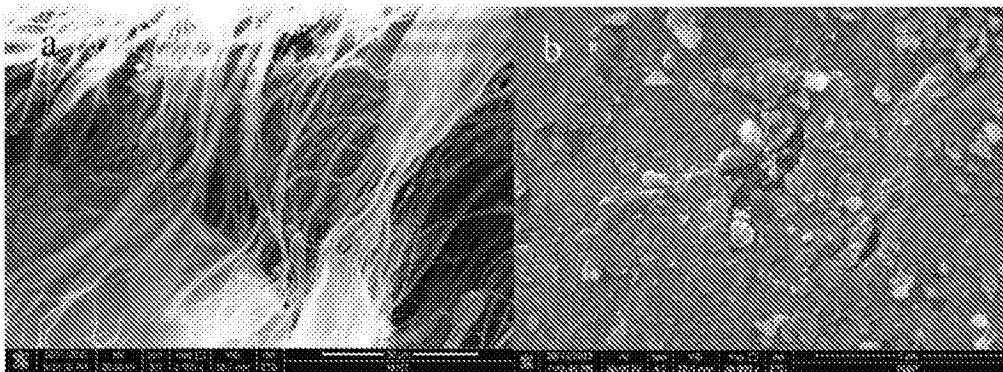


图2

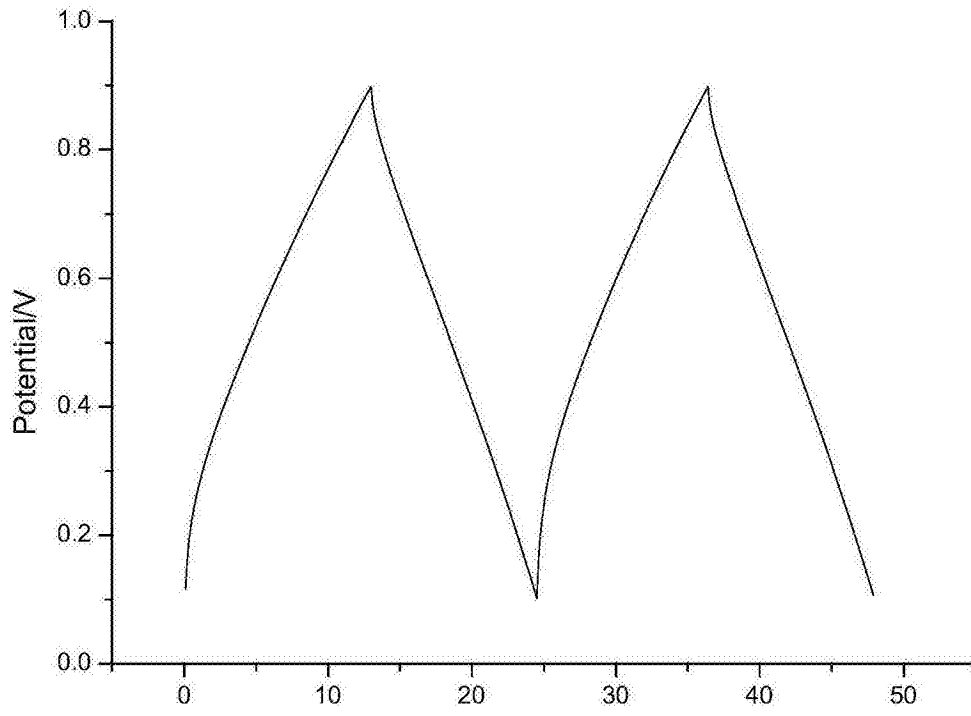


图3

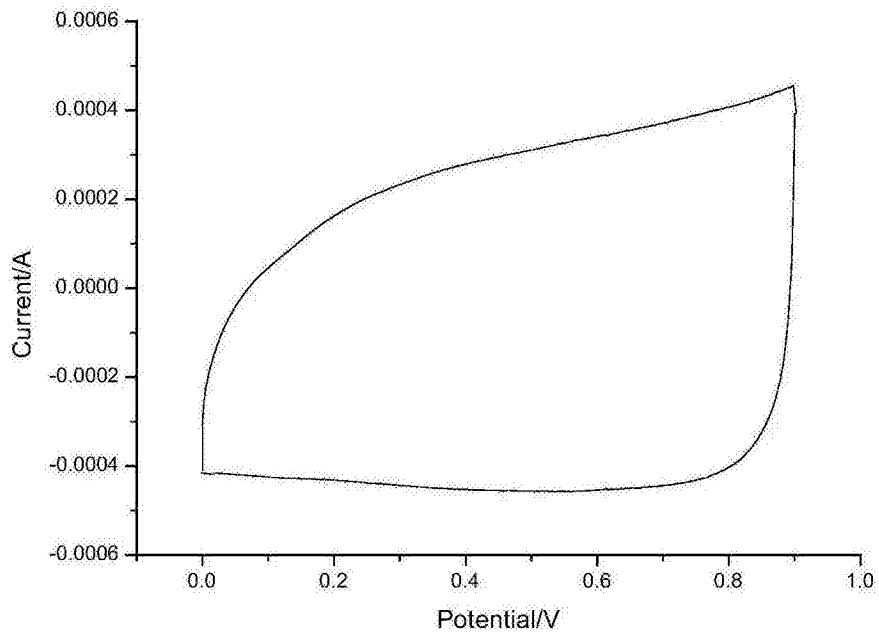


图4

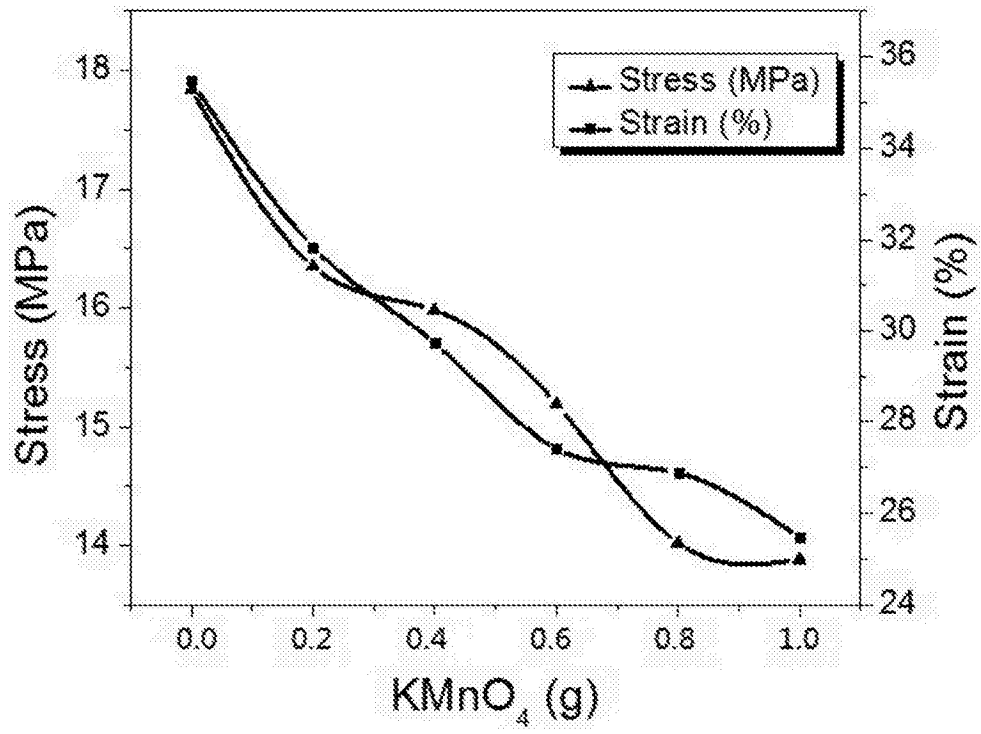


图5