

细菌纤维素/碳纳米管柔性纳米复合膜的制备及其导电性能研究

陆可钰¹ 吕鹏飞²

(1.江南大学食品科学与技术国家重点实验室,无锡 214122;
2.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 以细菌培养生成的细菌纤维素(BC)为基材,碳纳米管(CNTs)为导电填充物,通过简单的物理吸附法制备出了 BC/CNTs 纳米复合膜。利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR)、热重分析仪(TG)和四探针测试仪(FPT)对其形貌、结构、热学以及导电性能进行了表征。结果表明:CNTs 均匀负载在 BC 膜上,CNTs 的掺入使 BC 膜的热学性能得到很大改善;同时制备出的柔性纳米复合膜在不同弯曲角度下均具有很好的导电性能,导电率为 $0.32 \pm 0.003 \text{ S/cm}$,且性能稳定。这表明合成的纳米复合膜可作为柔性基材在生物传感器、超级电容器及其锂电材料等领域得到很好应用。

关键词 细菌纤维素,碳纳米管,柔性,纳米复合膜,导电率

Preparation and conductive property of BC/CNTs flexible nanocomposite film

Lu Keyu¹ Lv Pengfei²

(1.State Key Laboratory of Food Science and Technology,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Key Laboratory of Eco-Textiles,Jiangnan University,Wuxi 214122)

Abstract BC/CNTs nanocomposite films were prepared by a simple physical adsorption method using biosynthesized bacterial cellulose (BC) as a substrate and carbon nanotubes (CNTs) as conductive fillers. Scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analyzer (TG) and four-probe tester (FPT) were used to characterize their morphology, structure, thermal and electrical properties. The results showed that the CNTs were uniformly supported on the BC film, and the incorporation of CNTs greatly improved the thermal properties of the BC film. Meanwhile, the prepared flexible nanocomposite films had good electrical conductivity at different bending angles. The conductivity was about $0.32 \pm 0.003 \text{ S/cm}$, and the performance was stable. This indicated that the film can be widely used as a flexible substrate in the fields of biosensors, supercapacitors and lithium battery materials.

Key words bacterial cellulose, carbon nanotube, flexibility, nanocomposite film, conductivity

随着绿色环保可持续概念的提出,越来越多的研究学者和专家已将研究重心逐步转向环保和可持续资源的再利用方面,其中纤维素是一类最具有潜力的可再生高分子聚合物^[1-2]。细菌纤维素(BC)是由微生物发酵合成、与植物纤维素具有类似性质的一种独特类型的超细纳米纤维,它拥有很多优异的物理化学性能,如高的结晶度、良好的机械性能、大的比表面积、高透气性和可生物降解等^[3-4]。同时,由细菌纤维素所形成的天然纤维素膜具有很好的柔

韧性和生物相容性,已被广泛应用于生物医疗方面,例如人造皮肤、人造血管和伤口敷料等^[5-7]。另外,BC 的纤维素分子内因存在大量的亲水性基团而具有很强的吸水和持水能力,比植物纤维素具有更强的亲水性^[8]。此外,BC 内部有大量的小孔结构和“孔道”,是一种可为其他纳米材料负载提供很好载体的材料^[9]。因此,它受到了国内外广大学者的高度关注。

将细菌纤维素与电导性材料(如石墨烯、纳米金

基金项目:国家自然科学基金(51641303);江苏省自然科学基金青年项目(BK20150155)

作者简介:陆可钰(1984-),男,硕士,实验师,主要从事大分子及纳米材料功能研究。

属氧化物等)结合可以赋予其一些特殊的性能,从而作为导电材料应用在电催化、电池材料和传感器等方面。例如,Mi 等^[10]通过原子沉积法实现了 Pt 纳米颗粒在碳化的细菌纤维素(BCF)上的超低负载量从而减少了贵金属催化剂的使用量。Zhang 等^[11]通过原位组装法制备了 MoS_2 /碳纳米管细菌纤维素(cBC)复合材料并将其用作锂离子电池的电极材料。Dursun 等^[12]通过在 BC 培养基中加入 SnO_2 制备出 SnO_2 /BC 复合材料可作为钠离子电池的负极材料。Pourreza 等^[13]通过原位合成法将 Ag 纳米粒子嵌入到 BC 纳米膜中从而制备出生物复合等离子体传感器。但是利用碳纳米管与细菌纤维素制备出复合导电材料的相关研究却比较少见。

本研究以细菌培养生成的 BC 为基材,具有优异导电性和大表面积的碳纳米管(CNTs)作为填充剂,通过简单的物理吸附法制备出了具有良好导电性和热稳定性的 BC/CNTs 柔性纳米复合膜,结果发现其在不同弯曲角度下均具有很好的导电性能,导电率大约为 $0.32 \pm 0.003 \text{ S/cm}$,且性能稳定。所制得纳米复合膜可作为柔性导电基材应用于超级电容器、锂电材料和生物传感器等领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳纳米管(CNTs,直径 $<8\text{nm}$,纯度 $>95\%$)、酵母浸膏、甘露醇、胰蛋白胨,阿拉丁试剂(上海)有限公司;木醋杆菌(*Gluconacetobacter xylinum*),东华大学馈赠;细菌纤维素(BC),实验室自制;NaOH、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(AL204 型),瑞士梅特勒-托利多有限公司;无菌操作台,苏州净化设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NICOLET IS10 型),赛默飞世尔科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型),日本日立公司;四探针测试仪(SZT-2A 型)苏州同创电子有限公司;热重分析仪(TG/DTG, WRT-12 型),北京北光宏远仪器有限公司;数控超声波清洗机(KQ-300DE 型),昆山禾创超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 细菌纤维素的制备

用去离子水混合酵母浸膏 5g/L 、胰蛋白胨 3g/L 和甘露醇 25g/L 制备出细菌培养液,在 120°C 下高压灭菌。在无菌操作台向培养液中接种木醋杆

菌种,在 30°C 生化培养箱中静置培养。7d 后取出 BC 膜用去离子水进行反复冲洗,放入 4g/L NaOH 溶液中于 80°C 水浴锅中处理 4h,以洗去膜表面的大量杂质和培养液。去离子水冲洗 3 次后,浸泡备用。

1.2.2 BC/CNTs 纳米复合膜的制备

将 5mg CNTs 分散到 5mL 0.3% (wt, 质量分数)表面活性剂 CTAB 溶液中,然后放入备用的 BC 膜,使用数控超声波清洗机(100kHz)在室温下处理约 8h,使 CNTs 均匀分散在 BC 膜上。处理后的纳米复合膜用去离子水洗涤 3 次,以除去未完全结合上的 CNTs。

1.3 测试与表征

对 BC 以及 BC/CNTs 纳米复合膜进行测试,包括 SEM、FT-IR、TG/DTG 和导电性(FPT)。通过比较 CNTs 复合前后 BC 膜形貌、性能的变化,探究不同弯曲角度对 BC/CNTs 复合膜导电性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 BC 和 BC/CNTs 纳米复合膜的实物图和 SEM 图。由图可见,纯 BC 呈现出厚薄均匀的白色,具有三维网状结构且呈现出多孔结构,纤维直径大约在 40nm ,长径比高,同时具有很高的比表面积,其独特的结构特征与高的比表面积为 CNTs 的负载提供了很好的载体。CNTs 紧密吸附在细菌纤维素的表面,形成了 BC/CNTs 纳米复合膜,具有均匀的形貌结构,这也说明采用物理吸附的方法固定 CNTs 取得了较好的效果。BC 和 BC/CNTs 纳米复合膜中的 BC 呈现出随机定向的三维网状结构,表面孔隙大小不一,细长的 CNTs 随机填充于细菌

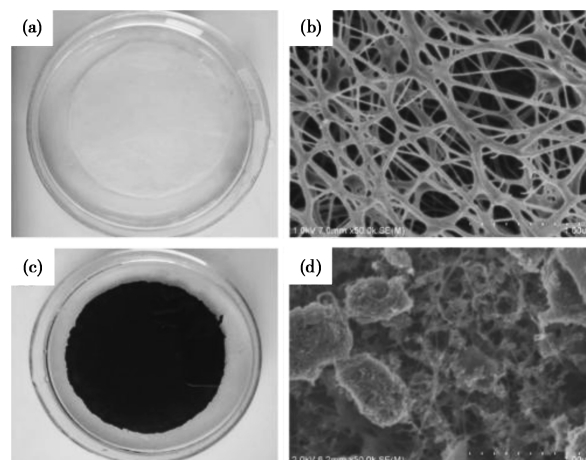


图 1 BC 和 BC/CNTs 纳米复合膜的实物图和 SEM 图 [(a)BC 实物图; (b)BC 的 SEM 图, $\times 50000$; (c)BC/CNTs 纳米复合膜实物图; (d)BC/CNTs 纳米复合膜的 SEM 图, $\times 50000$]

纤维素的纤维空隙间,这为提高导电复合膜提供了必要的条件。

2.2 FT-IR 分析

BC、CNTs 和 BC/CNTs 纳米复合膜的 FT-IR 谱图见图 2。由图可见,在 $C=O$ 的伸缩振动区域, 1659cm^{-1} 和 1061cm^{-1} 的吸收峰分别对应 $C=O$ 非对称伸缩振动和吡喃糖环骨架振动^[14], 2973cm^{-1} 处是由 $C-H$ 振动造成的, 3465cm^{-1} 处是由 $-OH$ 基团对称伸缩振动造成的。加入 CNTs 后, FT-IR 谱图高峰在 2973cm^{-1} 处微量增强, 在 3465cm^{-1} 处明显增强, 这是因为 CNTs 的加入使 $C-H$ 键叠加引起的伸缩振动增强, 同时引入了大量 $-OH$ 基团^[15-16]。因此, BC 和 CNTs 之间只有物理相互作用且没有形成新的化学键。

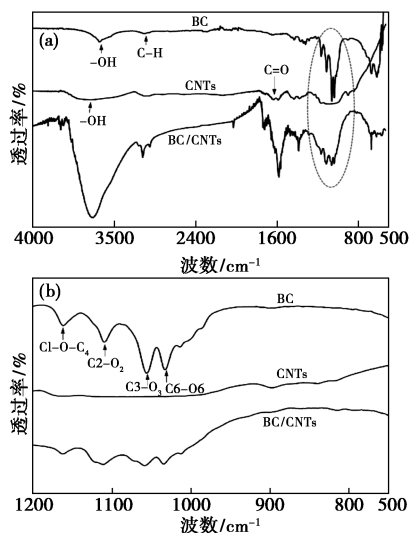


图 2 BC、CNTs 和 BC/CNTs 纳米复合膜的 FT-IR 谱图
(图 b 为图 a 的局部放大图)

2.3 TG/DTG 分析

BC、CNTs 和 BC/CNTs 纳米复合膜的 TG/DTG 曲线见图 3。如图所示, BC 和 BC/CNTs 纳米复合膜的 TG 曲线主要分为 3 个阶段, 第一个阶段发生在 227°C 之前, 主要为 BC 和 BC/CNTs 中存在的自由水失去, 其质量损失率为 9.8%。第二阶段发生在 $220\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之间, 产生了主要的热分解活动, 在这一阶段 BC/CNTs 纳米复合膜质量损失较快, 质量损失率达 60%; 这一部分主要是 BC 和 CNTs 中有机成分的裂解和结构水的失去。从 DTG 曲线可以看到 BC 和 BC/CNTs 有两个明显的失重峰, 分别对应 324°C 和 353°C , 说明在 324°C 左右时 BC 热分解速率达到最大, 而 BC/CNTs 纳米复合膜在 353°C 热分解速率达到最大。对比可得, 相

比纯 BC 膜, BC/CNTs 纳米复合膜的起始失重温度提高了约 30°C 。综上所述, 掺入 CNTs 的 BC 纳米复合膜的热稳定性能得到很大提高。

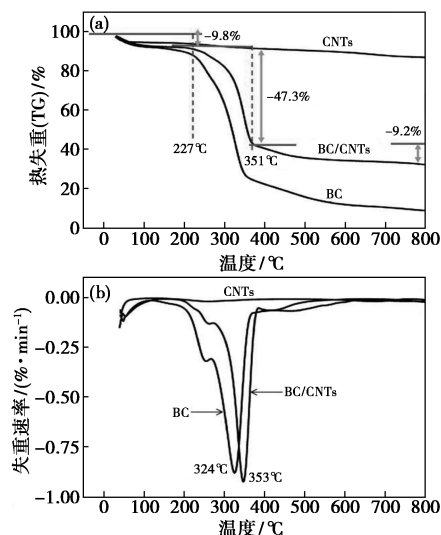


图 3 BC、CNTs 和 BC/CNTs 纳米复合膜的 TG/DTG 曲线图
[(a) TG; (b) DTG]

2.4 FPT 分析

利用四探针测得 BC/CNTs 纳米复合膜的表面电阻率、方块电阻和电阻, 通过电阻率和电导率的关系算出纳米复合膜的导电率, 从而更加直观地了解其导电性能。电阻率和导电率^[17]的关系见式(1), 在不同弯曲角度下, BC/CNTs 纳米复合膜的 ρ 、 κ 实验结果见图 4。

$$\kappa = (\rho \times 100)^{-1} \quad (1)$$

式中, κ 为导电率, S/cm ; ρ 为电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

由图 4(a) 可见, ρ 降低时, κ 提高, 导电性增强。BC/CNTs 纳米复合膜在自然状态下(0)的导电率为 $0.32 \pm 0.003\text{S}/\text{cm}$, 电阻率为 $3.15 \pm 0.036\Omega \cdot \text{cm}$; 当 BC/CNTs 纳米复合膜弯曲角度为 180° 时, 导电率和电阻率分别为 $0.35 \pm 0.004\text{S}/\text{cm}$ 和 $2.86 \pm 0.039\Omega \cdot \text{cm}$ 。在不同的弯曲状态下, BC/CNTs 纳米复合膜的导电率波动范围很小, 在 $0.32\sim 0.36\text{S}/\text{cm}$ 之间, 电阻率的波动范围在 $2.78\sim 3.15\Omega \cdot \text{cm}$ 之间。因此, 弯曲角度对 BC/CNTs 纳米复合膜导电性的影响不大, 其原因可能是 CNTs 和 BC 在氢键作用下, 形成了稳定的纳米复合结构^[18-19]。由图 4(b) 可见, BC/CNTs 纳米复合膜在自然干燥状态下, CNTs 均匀负载在 BC 表面。由图 4(c) 可见, BC/CNTs 纳米复合膜为柔性基材。综上, C/CNTs 纳米复合膜良好的导电性和柔性, 为其在导电材料、超级电容器和生物传感器等

领域的应用奠定了很好的基础。

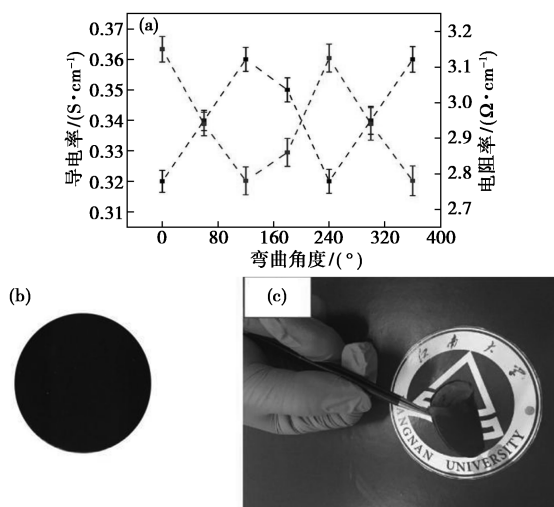


图 4 弯曲角度对 BC/CNTs 纳米复合膜导电率和电阻率的影响(a, 弯曲角度范围 $0 \sim 360^\circ$)及 BC/CNTs 纳米复合膜在自然干燥(b)与弯曲状态(c)下的实物图

3 结论

以细菌培养生成 BC 作为基材,具有优异的导电性和大的比面积的 CNTs 作为填充剂,结合两者材料的各自优点,利用 BC 和 CNTs 之间的氢键作用,通过简单的物理吸附法制备出 BC/CNTs 纳米复合膜,对其形貌、结构、热学以及导电性能进行了研究,结果表明 CNTs 很好负载到细菌纤维素的表面及其纤维间, CNTs 沿着纳米纤维素的径向形成了稳定、连续的导电“桥梁”,不仅使复合材料具有较好的热学稳定性且赋予了复合材料很好的柔性以及稳定的导电性,可作为很好的柔性导电基材在超级电容器、锂电材料和生物传感器等领域得到广泛应用。

参考文献

- [1] Wu X, Lu C, Zhou Z, et al. Green synthesis and formation mechanism of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with enhanced catalytic performance[J]. Environmental Science Nano, 2014, 1(1): 71-79.
- [2] Zihare L, Blumberg D. Market opportunities for cellulose products from combined renewable resources[J]. Environmental & Climate Technologies, 2017, 19(1): 33-38.
- [3] 杨群,代正伟,董军,等.细菌纤维素/聚乙烯醇/胶原蛋白复合膜的制备及表征[J].高分子材料科学与工程, 2017, 33(11): 178-182.
- [4] Wang S, Li T, Chen C, et al. Transparent, anisotropic biofilm with aligned bacterial cellulose nanofibers[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(24): 1707491.
- [5] Petersen N, Gatenholm P. Bacterial cellulose-based materials

- and medical devices: current state and perspectives[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2011, 91(5): 1277-1286.
- [6] Dahman Y. Nanostructured biomaterials and biocomposites from bacterial cellulose nanofibers[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2009, 9(9): 5105-5122.
- [7] Dugan J M, Gough J E, Eichhorn S J. Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering[J]. Nanomedicine, 2013, 8(2): 287-298.
- [8] Charpentier P A, Maguire A, Wan W K. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6360-6367.
- [9] Abiral H, Lawrensius V, Handayani D, et al. Preparation of nano-sized particles from bacterial cellulose using ultrasonication and their characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 191: 161-167.
- [10] Mi Y, Wen L Y, Wang Z J, et al. Ultra-low mass loading of platinum nanoparticles on bacterial cellulose derived carbon nanofibers for efficient hydrogen evolution[J]. Catalysis Today, 2016, 262: 141-145.
- [11] Zhang F, Tang Y B, Yang Y, et al. In-situ assembly of three-dimensional MoS_2 nanoleaves/carbon nanofiber composites derived from bacterial cellulose as flexible and binder-free anodes for enhanced lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 211: 404-410.
- [12] Dursun B, Sar T, Ata A, et al. Pyrolyzed bacterial cellulose-supported SnO_2 nanocomposites as high-capacity anode materials for sodium-ion batteries[J]. Cellulose, 2016, 23(4): 2597-2607.
- [13] Pourreza N, Golmohammadi H, Naghdi T, et al. Green in-situ synthesized silver nanoparticles embedded in bacterial cellulose nanopaper as a bionanocomposite plasmonic sensor[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 74: 353-359.
- [14] Marta K, Andrew C S, Michael J G, et al. Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 2002, 337(12): 1145-1153.
- [15] Zhou T, Chen D, Jiu J, et al. Electrically conductive bacterial cellulose composite membranes produced by the incorporation of graphite nanoplatelets in pristine bacterial cellulose membranes[J]. Express Polymer Letters, 2013, 7(9): 756-766.
- [16] Zhao B, Hu H, Yu A P, et al. Synthesis and characterization of water soluble single-walled carbon nanotube graft copolymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(22): 8197-8203.
- [17] 吕鹏飞,王清清,李国辉,等.织物表面修饰细菌纤维素对碳纤维织物性能的影响[J].纺织学报, 2015, 36(7): 50-54.
- [18] Yoon S H, Jin H J, Kook M C, et al. Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(4): 1280-1284.
- [19] Park W I, Kim H S, Kwon S M, et al. Synthesis of bacterial celluloses in multiwalled carbon nanotube-dispersed medium[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(3): 457-463.

收稿日期: 2018-07-19

修稿日期: 2018-10-18