

功能材料

乙酰化木聚糖/多壁碳纳米管分散液涂层纸基 导电材料的构建及电化学性能

刘晓欣, 邝玥琳, 宋 涛, 项舟洋*

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 利用乙酸酐/4-二甲基氨基吡啶 (DMAP)/LiCl 均相体系对粉单竹经碱提提取的单竹木聚糖进行乙酰化, 制备了乙酰化木聚糖 (AX), 将其作为分散剂配制多壁碳纳米管 (MWCNT) 分散液, 并涂布至纸张表面制成了纸基导电材料。基于 ^1H NMR、GPC、XRD、动态光散射纳米颗粒分析仪、FESEM 表征, 考察了 AX 的乙酰基取代度对 MWCNT 分散液分散性能的影响, 通过电化学工作站评价了导电纸的循环伏安、交流阻抗、恒电流充放电和循环稳定性等电化学性能。结果表明, 乙酰基取代度为 0.2960 时, 由乙酸酐加入量为 2.4 mL 制备的 AX4 用于分散质量浓度为 1 g/L 的 MWCNT 分散液, 其分散效率为 64.4%, 水合粒径为 348.8 nm; 以 AX4 为分散剂配制的 MWCNT 分散液涂布的导电纸电导率最高, 为 17.89 S/cm, 质量比电容为 4.37 F/g, 循环 1000 次后比电容保留率为 50%。

关键词: 木聚糖; 乙酰化; 分散; 碳纳米管; 纸基导电材料; 功能材料

中图分类号: TQ352 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1917-07

Construction and electrochemical properties of paper-based conductive materials coated with acetylated xylan/ multi-wall carbon nanotube dispersions

LIU Xiaoxin, KUANG Yuelin, SONG Tao, XIANG Zhouyang*

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Acetic anhydride/4-dimethylaminopyridine (DMAP)/LiCl homogeneous system was employed to acetylate *Bambusa chungii* McClure xylan via alkali extraction to obtain acetylated xylan (AX), which was then used to disperse multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), and the MWCNT dispersions formed were further coated on paper surface to fabricate paper-based conductive materials. The effect of acetyl substitution degree of AX on the dispersion performance of MWCNT was analyzed through ^1H NMR, GPC, XRD, dynamic light scattering nanoparticle analyzer and FESEM characterization, while the cyclic voltammetry, alternating current impedance, constant current charge-discharge and cyclic stability of the conductive paper were evaluated by electrochemical workstation. The results showed that when AX4 with an acetyl substitution degree of 0.2960 prepared in acetic anhydride of 2.4 mL was used to disperse MWCNT with a mass concentration of 1 g/L, the dispersion efficiency reached 64.4% and the hydrated particle size was 348.8 nm. The conductive paper coated with MWCNT dispersion liquid with AX4 as dispersant exhibited the highest conductivity of 17.89 S/cm, a mass specific capacitance of 4.37 F/g, and a capacitance retention rate of 50% after 1000 cycles.

Key words: xylan; acetylation; dispersion; carbon nanotubes; paper-based conductive materials; functional materials

收稿日期: 2024-10-09; 定用日期: 2024-11-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240767

基金项目: 广州市科技计划项目 (2023B03J1365)

作者简介: 刘晓欣 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 1689780174@qq.com. 联系人: 项舟洋 (1986—), 男, 副教授, E-mail: fezyxiang@scut.edu.cn.

半纤维素是木质纤维生物质的主要组分,木聚糖是半纤维素最主要的类型之一。木聚糖广泛存在于阔叶木、甘蔗渣、玉米芯、农作物秸秆等生物质原料中,上述相关生物质原料全球每年产量达 7 亿 t,含近 2 亿 t 的木聚糖。目前,木聚糖成熟的工业应用形式主要为降解生产木糖、低聚木糖、木糖醇、糠醛等小分子化学品,但是这些小分子化学品的市场有限,产量仅为百万吨级,仅利用了潜在在木聚糖资源的一小部分。绝大部分木聚糖在农林业采伐及加工副产物中被废弃或当成低质能源烧掉,造成了巨大的资源浪费。大分子木聚糖具有较好的水分散性及流变性能,在精细化学品,如分散剂、乳化剂、功能涂料^[1-3]等中具有极大的应用潜力。

木聚糖主链是由(1→4)- β -D-吡喃式木糖基组成的,根据植物来源不同,具有由 α -L-呋喃式阿拉伯糖基、 α -D-吡喃式葡萄糖醛酸基和/或 4-O-甲基- α -D-吡喃式葡萄糖醛酸基等糖基构成的支链^[4]。除了支链结构外,木聚糖主链上的羟基可部分乙酰化,即乙酰基通过醋酸酯键与木聚糖主链糖基的部分 C3 和/或 C2 位连接。阔叶木中木聚糖的乙酰基取代度 (DS_{AC}) 为 0.3~0.7,禾本科植物木质部中木聚糖的 DS_{AC} 约为 0.3,针叶木中的木聚糖通常没有乙酰化结构^[5]。乙酰化木聚糖能够在纤维素纤维表面形成致密与坚硬的吸附层^[6],连接上的乙酰基团具有疏水性,植物体可通过调节木聚糖的乙酰化程度来控制纤维素表面的亲疏水性以及纤维素-木聚糖复合体的流变性与力学性能,并进一步影响木质纤维的宏观理化性质^[7]。基于该原理,本课题组前期采用乙酰化改性方法,调控木聚糖的亲疏水性,赋予其优异的两亲性能,使其能够高效地在水中分散为油滴,成功制备出具有极高稳定性的油水乳液^[3]。研究还表明,通过羧甲基改性的方式赋予木聚糖极佳的两亲性,可以使其在水中稳定地分散碳纳米管(CNT)^[1]。

近年来,功能性纳米材料,如 CNT、TiO₂ 纳米颗粒,在电子、储能、紫外屏蔽材料等方面具有极强的应用潜能^[8-11]。但是,纳米材料具有较大的比表面积,易引发强烈的团聚倾向,其有效分散一直是应用的难题^[12],因此,需要分散剂来解决纳米材料的分散问题。目前,常用的分散剂主要为石油基分散剂,如十二烷基硫酸钠(SDS)^[13]、聚羧酸醚(PCE)^[14]等,它们不可再生、难以降解。

本文拟通过均相乙酰化法制备出具有不同 DS_{AC} 的木聚糖,赋予木聚糖良好的两亲性能,将其作为无机纳米材料 CNT 的分散剂,考察 DS_{AC} 对木聚糖 CNT 分散性的影响,并探究利用乙酰化木聚糖/CNT 分散液作为导电涂料制备纸基导电材料的潜

能,以期在木聚糖在绿色纳米材料分散剂中的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

粉单竹(*Bambusa chungii* McClure)由广西壮族自治区林业科学研究院提供和鉴定。

乙酸酐、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、LiCl、NaOH、乙酸、十二烷基硫酸钠(SDS)、多壁碳纳米管(MWCNT),分析纯,NaClO₂(质量分数 80%),上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇,分析纯,上海泰坦科技有限公司;双圈定性滤纸,思拓凡生物科技有限公司。

211-101J 螺旋测微仪,日本三量公司;AVANCE III HD 600 MHz 型全数字化超导核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司;1260 Infinity II 型高压液相色谱仪(搭配凝胶色谱柱),美国安捷伦仪器公司;JY99-II DN 型超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;UV-2600 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;LabRAM Aramis 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman),法国 Horiba Jobin Yvon 公司;SZ-100Z 型动态光散射纳米颗粒分析仪,日本 Horiba 公司;XT-300 型实验室涂布机,上海怡森仪器有限公司;Agilent 720ES 型等离子体电感耦合发射光谱仪(ICP-OES),美国 Agilent 公司;X'Pert3 Powder 型多功能 X 射线衍射仪(XRD),荷兰 PANalytical B V 公司;MERLIN Compact 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss 公司;CHI600E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;F18B+型万能电阻计电表,上海福祿克测试仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 粉单竹综纤维素制备

首先,将粉单竹用植物粉碎机切片、粉碎后,过筛,取 40~60 目竹材,备用。然后,在索氏抽提器抽提管中加入 3 g 竹材,在圆底烧瓶中加入 150 mL 无水乙醇,调节加热器功率至索氏抽提器每小时回流 4 次,抽提 6 h 后得到固体竹料,在通风橱中风干 24 h,得到脱蜡竹料。再后,按照固液比(g:mL)1:25,将脱蜡竹料加入质量分数 6%的 NaClO₂ 溶液中混合均匀,用乙酸调节体系 pH=4.5,用油浴升温至 60 °C,磁力搅拌(400 r/min)下反应 2 h。反应过程中,每隔 1 h,用乙酸重新调节 pH=4.5。反应结束后,用布氏漏斗和 100 目滤布进行真空抽滤,取滤渣。再用相同体质量的质量分数 6%的 NaClO₂ 溶液对滤渣重复进行脱蜡竹料的处

理。反应结束后, 真空抽滤, 取滤渣, 用去离子水通过真空抽滤洗涤滤渣3次, 随后冷冻干燥36 h(冷阱温度 $-82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), 得到黄色颗粒状粉单竹综纤维素, 得率为84.00%。

1.2.2 粉单竹木聚糖提取

按照固液比(g:mL)1:15, 将粉单竹综纤维素加入质量分数4%的NaOH水溶液中, 在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和400 r/min磁力搅拌下反应3 h。反应结束后, 经真空抽滤得到滤液, 用乙酸调节滤液的pH至5.5后, 缓慢地倒入3倍体积的无水乙醇, 静置12 h, 在8500 r/min下离心处理10 min后用无水乙醇洗涤, 重复离心、醇洗过程3次, 得到的固体经冷冻干燥36 h(冷阱温度 $-82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), 粉碎, 得到浅黄色粉末状粉单竹木聚糖, 记为DX, 得率(即木聚糖的绝干质量与综纤维素的绝干质量的百分数)为26.62%。

1.2.3 乙酰化木聚糖制备

首先, 将2 g的DX加入到100 mL质量分数5%的LiCl-DMF溶液中, 加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌直至木聚糖完全溶解。然后, 降温至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加入1 g的DMAP和2.4 mL乙酸酐, 升温至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和400 r/min磁力搅拌下反应6 h。反应结束后, 冷却至室温, 搅拌下将300 mL无水乙醇缓慢地加入到反应液中, 静置, 沉淀后, 以9000 r/min离心处理10 min, 再加入无水乙醇洗涤固体, 重复离心、洗涤多次, 最后经冷冻干燥36 h(冷阱温度 $-82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), 得到白色粉末状乙酰化木聚糖, 记为AX4, 得率(即乙酰化木聚糖绝干质量与木聚糖DX绝干质量的百分数)为4.94%。

采用上述相同的方法和步骤, 调整乙酸酐加入量分别为0、0.4、0.8、1.2和2.8 mL, 制备得到的乙酰化木聚糖分别记为AX0、AX1、AX2、AX3和AX5。

1.2.4 MWCNT分散液制备

首先, 将0.1 g或4.0 g分散剂(乙酰化木聚糖或SDS)与MWCNT按照质量比1:1加入到100 mL去离子水中。然后, 用超声波细胞粉碎机以体积功率5 W/mL超声处理10 min, 得到分散均匀的质量浓度分别为1和40 g/L的MWCNT分散液。

1.2.5 导电纸制备

以质量浓度40 g/L的MWCNT分散液作为涂料, 使用实验室涂布机, 将MWCNT分散液涂布至定性滤纸表面。第1次使用2 mL的MWCNT分散液单面涂布, 涂布完成后, 于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥1 min, 随后固定在玻璃板上继续在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥8 min, 干燥完成后, 重复上述步骤进行第2次涂布, 干燥完成后, 制得导电纸。以SDS为分散剂制备的涂布导电纸记为SDS-导电纸, 以AX0~AX5为分散剂制备的涂布导电纸记为AX0-导电纸~AX5-导电纸。

1.3 表征与测试

1.3.1 ^1H NMR 表征

将约30 mg乙酰化木聚糖溶解在0.6 mL的DMSO- d_6 溶剂中得到待测液, 用核磁共振波谱仪测定其 ^1H NMR, 并根据式(1)计算乙酰化木聚糖的 $\text{DS}_{\text{AC}}^{[15-16]}$ 。

$$\text{DS}_{\text{AC}} = \frac{6 \times I_{\text{methyl}}}{3 \times I_{\text{carbohydrate}}} \quad (1)$$

式中: I_{methyl} 为 ^1H NMR谱图中 δ 1.9~2.0处对应于乙酰基上甲基质子的峰面积; $I_{\text{carbohydrate}}$ 为 ^1H NMR谱图中 δ 3.2~5.3处对应于木聚糖上质子的峰面积。

1.3.2 相对分子质量测定

采用搭配凝胶色谱柱的高压液相色谱仪测定木聚糖的相对分子质量(简称分子量)。以浓度0.1 mol/L的 NaNO_3 溶液和浓度0.001 mol/L的 Na_2HPO_4 溶液作为流动相, 将约6 mg的木聚糖样品溶解在1.5 mL流动相中, 用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水相针式过滤器过滤。参数设置为: 柱温 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $50\text{ }\mu\text{L}$, 流速 0.6 mL/min 。

1.3.3 XRD 表征

采用对称反射模式, 靶材Cu, 管电压40 kV, 管电流40 mA, K_{α} 射线, $\lambda=0.1541\text{ nm}$, 扫描速率 $8\text{ }(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $0^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

1.3.4 粒径测定

通过动态光散射纳米颗粒分析仪测试MWCNT水分散液的粒径及其分布, 折光率设置为1.29。

1.3.5 木聚糖的MWCNT分散效率测定

分散效率(DE)定义为稳定分散的CNT与初始CNT的质量之比, 用来衡量分散剂稳定分散CNT的能力。将制备的MWCNT分散液以4000 r/min的转速离心20 min, 取上层分散液, 通过紫外-可见分光光度计测定其在253 nm处的吸光度。根据式(2)计算DE。

$$\text{DE} = A/A_0 = \rho/\rho_0 \quad (2)$$

式中: ρ 为离心处理后MWCNT在上层分散液中的质量浓度, g/L; ρ_0 为如1.2.4节所述离心前MWCNT在分散液中的初始质量浓度, 1 g/L; A_0 、 A 为离心处理前后分散液的吸光度。

1.3.6 FESEM 表征

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察质量浓度分别为1和40 g/L的MWCNT分散液及其涂布纸的形貌结构。

1.3.7 纸张导电率测定

将导电纸裁剪成 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的试样, 采用螺旋测微器(精度为 $1\text{ }\mu\text{m}$)和万能电阻计电表测量涂布导电纸的涂层厚度和电阻, 根据式(3)计算涂布导电纸的导电率。

$$\sigma = L/(R \times S) \quad (3)$$

式中： σ 为电导率，S/cm； L 为涂层厚度，cm； R 为电阻， Ω ； S 为导电纸面积， cm^2 。

1.4 电化学性能测试

采用电化学工作站测试以涂布导电纸作为三电极超级电容器柔性电极的工作性能。工作电极为涂布导电纸，参比电极为 Ag/AgCl，辅助电极为铂片；电解液为浓度 0.25 mol/L 的 LiPF_6 溶液（溶剂为体积比 1 : 1 的碳酸乙烯酯和碳酸二亚酯）。

循环伏安（CV）测试：扫描速率分别为 10、50 和 100 mV/s，电压窗口为 0.2~0.8 V。

交流阻抗（EIS）测试：电压振幅 0.01~1.00×10⁵ Hz。

恒电流充放电（GCD）测试：质量电流 2 A/g，电压窗口 0~1.5 V。

循环稳定性测试：循环次数为 1500 次。

根据 CV 曲线，结合公式（4）计算比电容（ C_p ）。

$$C_p = \frac{\int IdV}{2 \times m \times k \times \Delta U} \quad (4)$$

式中： C_p 为三电极工作体系下工作电极的质量比电容，F/g； $\int IdV$ 为 CV 闭合曲线的面积积分，V·A； m 为工作电极的质量，g； k 为扫描速率，V/s； ΔU 为放电过程中的电压降，V。

2 结果与讨论

2.1 乙酰化木聚糖表征结果分析

图 1 为乙酰化木聚糖的 ¹HNMR 谱图；表 1 为乙酰化木聚糖的 DS_{AC} 及相对分子量分布。

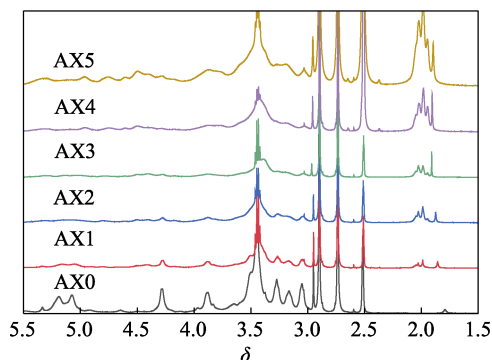


图 1 乙酰化木聚糖的 ¹HNMR 谱图
Fig. 1 ¹HNMR of acetylated xylan

从图 1 可以看出， δ 1.9~2.0 处为乙酰基上甲基的质子峰（—CH₃）； δ 3.2~5.3 处为乙酰化木聚糖环上的质子峰。根据出峰位置归属， δ 3.1、3.3、3.4、3.5、3.6 处分别为木聚糖的 H-5a、H-4、H-5e、H-1、H-2 质子峰。AX0 在反应过程中没有加入乙酸酐，因此在 δ 1.9~2.0 没有乙酰基信号峰，表明碱提木

聚糖的乙酰基几乎被完全脱除，这与 PENG 等^[17]的研究结果相符。随着乙酸酐加入量的增加，AX1~AX5 在 δ 1.9~2.0 处的信号峰逐渐增强（表 1）。

表 1 乙酰化木聚糖的 DS_{AC} 及相对分子量分布
Table 1 DS_{AC} and relative molecular mass distribution of acetylated xylan

指标	样品名称					
	AX0	AX1	AX2	AX3	AX4	AX5
乙酸酐加入量/mL	0	0.4	0.8	1.2	2.4	2.8
DS _{AC}	0	0.0348	0.1062	0.1498	0.2960	0.3332
数均分子量	32143	33218	35511	35948	37626	38379
重均分子量	51942	35914	54388	66600	54407	82371
多分散指数	1.616	1.081	1.532	1.853	1.446	2.146

从表 1 还可以看出，随着 DS_{AC} 的提高，木聚糖的数均分子量增大。数均分子量的增加来源于 C2 和 C3 位上接入的乙酰基。部分样品多分散性系数变大，相对分子量区间变宽，表明乙酰基团在木聚糖分子上分布不均匀。

图 2 为乙酰化木聚糖的 XRD 谱图。

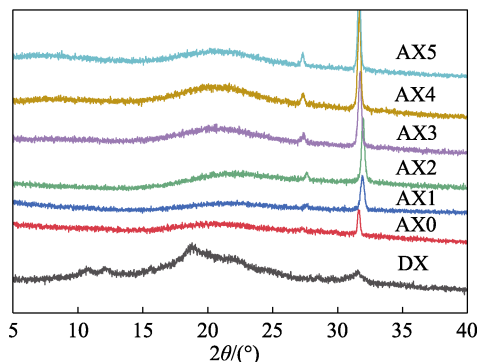


图 2 乙酰化木聚糖的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of acetylated xylan

从图 2 可以看出，DX 具有明显的木聚糖水合晶特征峰（ $2\theta=18^\circ\sim 20^\circ$ ），这是由于碱提取将木聚糖原生乙酰基脱除，并去除了一些支链，使木聚糖具有水合结晶能力^[15-18]。经乙酰化改性后的木聚糖样品 XRD 谱图变化为无定形。这是因为，乙酰基取代羟基，减少了分子间氢键，致使水合晶结构消失。AX0 样品经历了与其他乙酰化样品一样的均相化过程，但在反应过程中未加入乙酸酐，其 XRD 谱图为无定形。这是因为，乙酰化在无水的均相体系中进行，干燥后水含量过低，不能有效形成水合物晶体^[4]。AX0~AX5 在 $2\theta=25^\circ\sim 35^\circ$ 存在结晶峰，可能是由于木聚糖乙酰化过程中残留盐分的影响。对比不同 DS_{AC} 的木聚糖 XRD 谱图可知，结晶峰随着 DS_{AC} 的增加而增强。

2.2 乙酰化木聚糖的分散性能分析

图 3 为乙酰化木聚糖的分散效率和稀释 50 倍的

初始质量浓度 1 g/L 的 MWCNT 分散液的水合粒径数据。

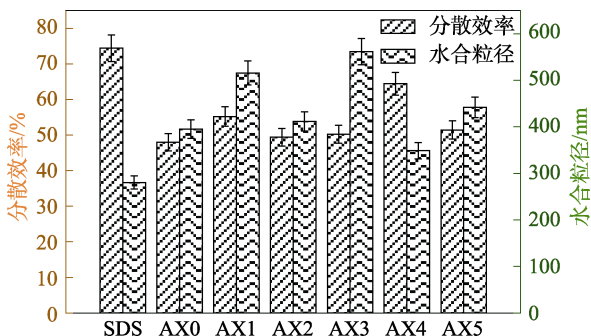


图 3 乙酰化木聚糖的 MWCNT 分散效率及粒径分布图
Fig. 3 MWCNT dispersion efficiency and particle size distribution of acetylated xylan

从图 3 可以看出, 作为常用合成分散剂, SDS 分散 CNT 的分散效率和水合粒径分别是 74.4% 和 280.5 nm。比较不同 DS_{AC} 木聚糖的分散效率和水合粒径可知, 随着 DS_{AC} 的增大, 粒径呈先增加后减少再增加的反反复复波动趋势, 在 AX4 处达到最小值; 分散效率除 AX4 外, 均在 48%~55% 之间, 远低于 AX4 (64.4%) 和 SDS (74.4%)。这是因为, DS_{AC} 较小时, 羟基数量较多, 分子间氢键作用较强, 木聚糖倾向于团聚, 难以实现较好的分散作用。 DS_{AC} 较大时, 羟基数量减少, 亲水性降低, 木聚糖与水分子形成的氢键减少, 难以在水中稳定大量的 MWCNT。结果显示, 乙酰化木聚糖在 $DS_{AC}=0.2960$ 时 (AX4) 分散效率 (64.4%) 最佳, MWCNT 水合粒径 (348.8 nm) 最小。表明 AX4 具有较适宜的亲疏水性或两亲性, 既能避免木聚糖的聚集, 又能保证木聚糖的疏水与亲水区域分别与 MWCNT 及水分子具有较好的结合。这与前人研究中乙酰化木聚糖在 DS_{AC} 约为 0.2 时具有最佳乳化性能的结果相符^[3]。

图 4 为不同 DS_{AC} 的乙酰化木聚糖配制的 MWCNT 分散液 (质量浓度为 40 g/L) 的黏度。

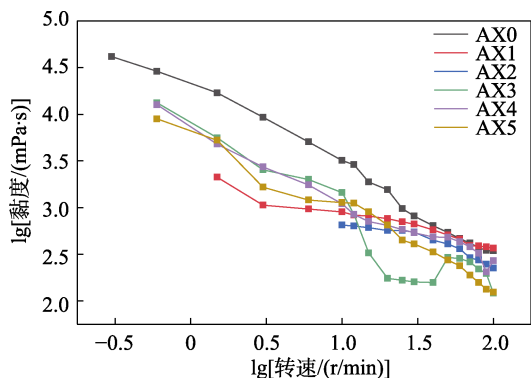


图 4 乙酰化木聚糖配制的 MWCNT 分散液的黏度
Fig. 4 Viscosity of MWCNT dispersion prepared by acetylated xylan

从图 4 可以看出, MWCNT 分散液的黏度随着转速的增加而骤降, 出现了剪切变稀现象。表明 MWCNT 分散液是非牛顿流体, 其黏度主要依赖于浓度。在转速 < 10 r/min 时, 不同样品之间的黏度差异较为明显。AX0 样品的黏度最大, 这是由于 DS_{AC} 为 0 的木聚糖具有大量的羟基, 易于在木聚糖分子间及与水分子形成氢键, 形成网络结构, 导致黏度较大。当发生乙酰基取代时, 分子链上羟基变少, 与水及其他木聚糖分子的氢键作用减弱, 低水溶性导致黏度下降^[19]。当 $DS_{AC}=0.2960$ 时, 乙酰化木聚糖 AX4 的 MWCNT 分散液黏度处于中间值, 具有最好的分散性能 (图 3)。表明 MWCNT 分散液只有在合适的 DS_{AC} 下才能够平衡其疏水性和亲水性, 有利于 CNT 的分散。

2.3 涂布纸的导电性能分析

图 5 为 SDS-导电纸和 AX4-导电纸的 FESEM 图。

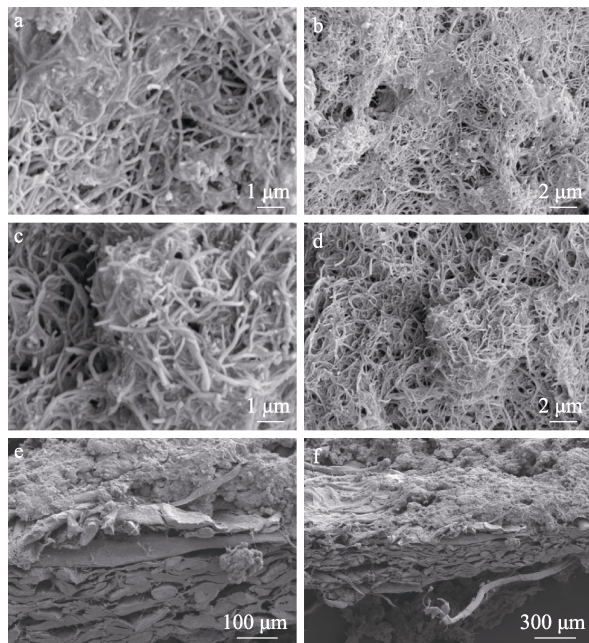


图 5 SDS-导电纸表面 (a, b)、AX4-导电纸表面 (c, d) 和截面 (e, f) 在不同放大倍数下的 FESEM 图

Fig. 5 FESEM images of SDS-conductive paper surface (a, b), AX4-conductive paper surface (c, d) and cross-section (e, f) at different magnifications

从图 5 可以看出, MWCNT 在纸面上分布较均匀, AX4 颗粒均匀地分布在 MWCNT 之间, 表现出与 SDS-导电纸相似的分散涂布效果 (图 5a~d)。MWCNT 分散液没有渗透进纸张 (图 5e, f)。这是因为, AX4 亲水端与纸张表面纤维进行氢键结合, 疏水端分散锁定 MWCNT, 在纸张表面形成了亲疏水平衡的 MWCNT 吸附层。

经公式 (3) 计算出, SDS-导电纸的电导率为 21.25 S/cm; AX0-导电纸~AX5-导电纸的电导率分别

为 11.33、13.60、15.45、14.17、17.89、14.17 S/cm (表 2)。可以看出,随着木聚糖 DS_{AC} 的增大,涂布纸电导率总体呈先增大后波动的变化趋势。以 DS_{AC}=0.2960 的 AX4 为分散剂制备的涂布导电纸表现出最佳的导电效果 (17.89 S/cm),是 SDS-导电纸电导率的 84.2%,高于部分利用 CNT 制备导电纸的电导率 (约 6~7 S/cm)^[20-21],与本课题组前期利用羧甲基化木聚糖分散 CNT 制备的导电纸的电导率 (15~58 S/cm) 接近^[1]。结果表明,利用乙酰化木聚糖分散 MWCNT,并利用乙酰化木聚糖与纤维素的亲水性将 MWCNT 锚固在纸基表面,能够制备出导电性优异的导电纸。与分散效率和粒径数据 (图 3) 进行对比发现,涂布纸电导率受到分散效率和 MWCNT 粒径分布的影响,分散效率高及 MWCNT 粒径小的分散液涂布的纸张具有较大的电导率。这是因为, MWCNT 分散效率越高, MWCNT 越不易聚集,这有利于形成三维多层次导电网络^[22],因此,制备的导电纸具有较好的导电性能。

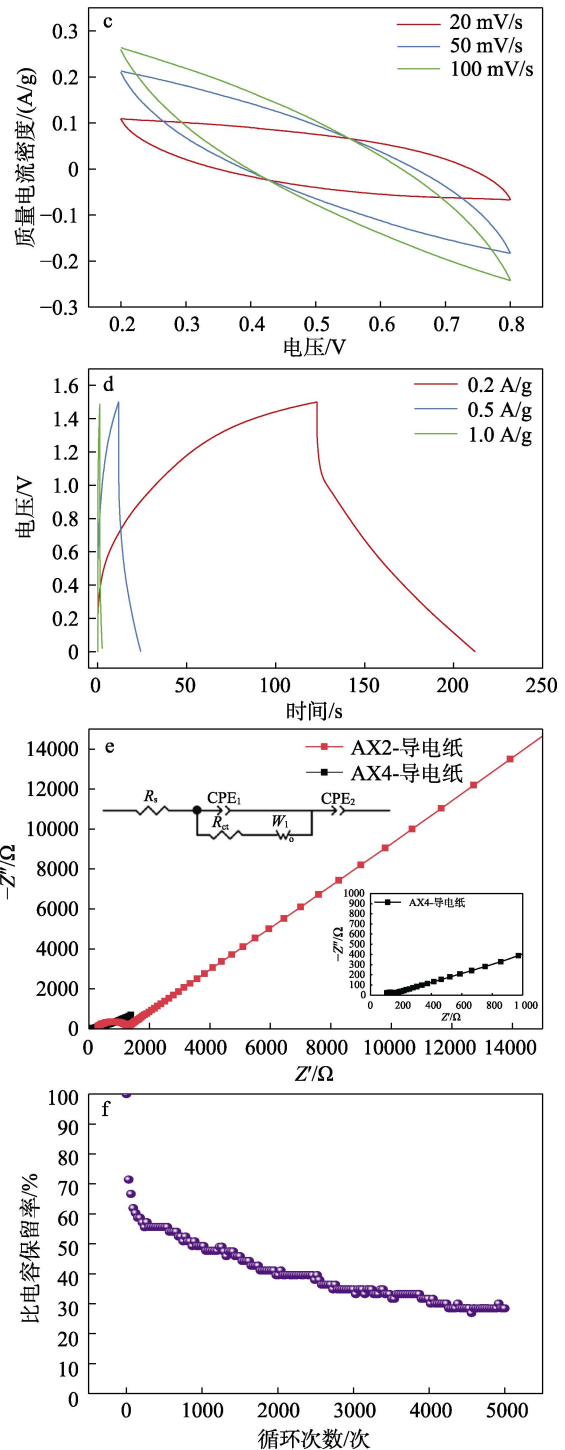
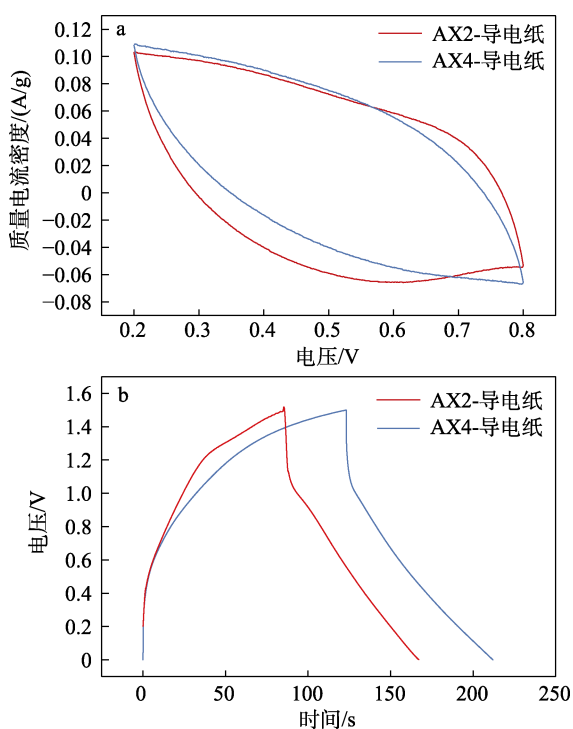
表 2 不同分散剂制备的涂布导电纸的电导率

Table 2 Conductivity of coated conductive paper prepared with different dispersants

	分散剂						
	SDS	AX0	AX1	AX2	AX3	AX4	AX5
电导率/ (S/cm)	21.25	11.33	13.60	15.45	14.17	17.89	14.17

2.4 导电纸的电化学性能分析

图 6 为 AX2-导电纸和 AX4-导电纸的电化学性能。



a—扫描速率 10 mV/s 时的 CV 曲线; b—质量电流密度 0.2 A/g 时的 GCD 曲线; c—不同扫描速率下 AX4-导电纸的 CV 曲线; d—不同质量电流密度下 AX4-导电纸的 GCD 曲线; e—EIS 曲线(插图为 AX4-导电纸在图中的放大部分); f—AX4-导电纸的循环性能

图 6 AX2-导电纸和 AX4-导电纸的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical properties of AX2-conductive paper and AX4-conductive paper

从图 6a 可以看出, AX2-导电纸和 AX4-导电纸的 CV 曲线形状类似于平行四边形,表明电极涂层中的 MWCNT 具有良好的电容性能。根据式 (4) 计算, AX2-导电纸的质量比电容为 5.14 F/g, AX4-

导电纸的质量比电容为 4.37 F/g。

从图 6b 可以看出, 当质量电流密度为 0.2 A/g 时, AX2-导电纸和 AX4-导电纸的电压降均较大, 约为 0.4 V。AX4-导电纸放电时间较 AX2-导电纸长, 表现更佳。

从图 6c 可以看出, 随着扫描速率的提高, CV 曲线的形状发生改变, 主要是由于 MWCNT 表面缺陷处官能团导致的法拉第电容。

从图 6d 可以看出, AX4-导电纸的 GCD 曲线有向右弯曲的趋势, 表明充放电可逆性较差^[23]。

通过 ZView 拟合得到图 6e, 可以看出 AX4-导电纸高频区处截距、半圆直径、低频区处直线斜率均较小, 分别对应等效串联电阻 ($R_s=79.91 \Omega$)、电荷传递电阻 ($R_{ct}=56.99 \Omega$) 和 Warburg 阻抗都比 AX2-导电纸小, 表现出更佳的充电性能。通过 ZView 拟合, AX4-导电纸的 R_s 为 79.91Ω , R_{ct} 为 56.99Ω ; AX2-导电纸的 R_s 为 218.60Ω , R_{ct} 为 136.25Ω 。AX2-导电纸电阻较大, 可能由于导电涂层较厚, 导致涂层表面不均匀, 影响电路传输的连续性。

从图 6f 可以看出, AX4-导电纸经过 1000 次循环后, 比电容保持率达 50%, 经 5000 次循环后, 比电容保持率仍有 30%, 说明该纸基电容器具有较好的循环性能。WANG 等^[1]制备的羧甲基化木聚糖分散 CNT 的涂布导电纸, 经过 5000 次循环后比电容保持率为 93%。羧甲基化改性主要用于提高木聚糖的亲水性能, 与其结晶的局部疏水区域构成两亲性结构; 而均相乙酰化改性主要提高木聚糖疏水性, 与其羟基构成两亲性结构。两者均可通过调控木聚糖的亲疏水性能达到良好的分散性效果。羧甲基化木聚糖分散 CNT 导电纸的比电容 (113.2 F/g)^[1] 远高于 AX2-导电纸的比电容 (5.14 F/g)。这可能是因为, 羧甲基化木聚糖亲水性更好, 导致离子交换能力增强。

3 结论

采用均相衍生化法制备了不同 DS_{AC} 的乙酰化木聚糖, 将其作为分散 MWCNT 的分散剂, 考察了 DS_{AC} 对 MWCNT 分散液分散性能的影响。并将 MWCNT 分散液作为导电涂料涂布至纸张表面制备了导电纸, 评价了其电化学性能。结论如下:

(1) 乙酰化改性有效改善了木聚糖在水中分散 MWCNT 的性能。当 $DS_{AC}=0.2960$ 时, 经 AX4 分散的质量浓度为 1 g/L 的 MWCNT 分散液分散效率最高, 为 64.4%, 水合粒径最小, 为 348.8 nm。此时, 乙酰化木聚糖达到较适宜的亲疏水平衡和两亲性, 既能避免木聚糖的聚集, 又能保证木聚糖的疏水与亲水区域分别与 MWCNT 及水分子具有较好的结合。

(2) 涂布导电纸上乙酰化木聚糖亲水端与纸张表面纤维进行氢键结合, 疏水端分散锁定 MWCNT, 在纸张表面形成了亲疏水平衡的 MWCNT 吸附层。涂布纸电导率受 MWCNT 分散液分散效率和水合粒径的影响。AX4-导电纸电导率最高, 为 17.89 S/cm, 是 SDS-导电纸的 84.2%。乙酰化木聚糖具有接近 SDS 的分散性能。

(3) 涂布导电纸可用作超级电容器的柔性电极, AX4-导电纸表现出一定的电化学性能, 不存在赝电容。

本文制备的 AX4 ($DS_{AC}=0.2960$) 在天然木聚糖乙酰化取代度的区间内, 未来将对天然分离的乙酰化木聚糖的 MWCNT 分散性能进行进一步研究, 以制备更加绿色的纸基导电材料, 同时进一步优化导电纸的电化学性能, 探究适宜的应用领域。

参考文献:

- [1] WANG S, SONG T, QI H, *et al.* Exceeding high concentration limits of aqueous dispersion of carbon nanotubes assisted by nanoscale xylan hydrate crystals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129602.
- [2] WANG S, XIANG Z. Highly stable pickering emulsions with xylan hydrate nanocrystals[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2558.
- [3] WANG S, GAO W, WANG Y, *et al.* Emulsifying properties of naturally acetylated xylans and their application in lutein delivery emulsion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119927.
- [4] LI L, XIANG Z. Crystallization properties of acetylated β -(1-4)-D-xylan[J]. *Cellulose*, 2021, 29(1): 107-115.
- [5] MORAIS DE CARVALHO D, MARTÍNEZ-ABAD A, EVTUGUIN D V, *et al.* Isolation and characterization of acetylated glucuronoarabinoxylan from sugarcane bagasse and straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 223-234.
- [6] JAAFAR Z, MAZEAU K, BOISSIÈRE A, *et al.* Meaning of xylan acetylation on xylan-cellulose interactions: A quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D) and molecular dynamic study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 226: 115315.
- [7] PAWAR P M A, KOUTANIEMI S, TENKANEN M, *et al.* Acetylation of woody lignocellulose: Significance and regulation[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2013, 4: 118.
- [8] PUGACHEVSKII M A. Ultraviolet absorption spectrum of laser-ablated titanium dioxide nanoparticles[J]. *Technical Physics Letters*, 2013, 39: 36-38.
- [9] YANG F, WANG M, ZHANG D, *et al.* Chirality pure carbon nanotubes: Growth, sorting, and characterization[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(5): 2693-2758.
- [10] LIU D, SHI L, DAI Q B, *et al.* Functionalization of carbon nanotubes for multifunctional applications[J]. *Trends in Chemistry*, 2024, (4): 186-210.
- [11] GUPTA S, TAI N H J C. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band[J]. *Carbon*, 2019, 152: 159-187.
- [12] CHOI Y J, NACPIL E J C, HAN J, *et al.* Recent advances in dispersant technology for carbon nanotubes toward energy device applications[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2024, 5(4): 2300219.
- [13] XU Z, YANG X, YANG Z. A molecular simulation probing of structure and interaction for supramolecular sodium dodecyl sulfate/single-wall carbon nanotube assemble[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(3): 985-991.