

基于自组装技术的纳米纤维素基功能材料研究进展

陈艳萍^{1,2}, 吕少一¹, 韩申杰¹, 陈志林¹, 王文俊², 王思群³

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091;

2. 北京理工大学材料学院; 北京市纤维素及其衍生材料工程技术研究中心, 北京 100081;

3. 美国田纳西大学可再生碳材料中心, 诺克斯维尔 37996)

摘要: 层层自组装技术, 具有原理简单、易于操作、可调控纳米尺度上组装物质的形貌等优点, 在多种制备纳米纤维素基复合功能材料的方法中脱颖而出。基于此原理, 以纳米纤维素作为研究对象, 按其在复合功能材料中承担的不同角色, 详细阐述纳米纤维素基功能复合材料的制备过程、结构特征和功能特性, 并提出了层层自组装技术在纳米纤维素基功能复合材料制备中进一步的研究方向。

关键词: 纳米纤维素; 层层自组装; 组装材料; 膜; 气凝胶

中图分类号: O636.11; TS6 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2018) 05-0014-05

Progress of Functional Materials Based in Layer-by-Layer Assembled Nanocellulose

CHEN Yan-ping^{1,2}, LV Shao-yi¹, HAN Shen-jie¹, CHEN Zhi-lin¹, WANG Wen-jun², WANG Si-qun³

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Key Laboratory of Wood Science and Technology

of State Forestry Administration, Beijing 100091, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Cellulose and Its Derivatives,

School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Center for Renewable Carbon, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996, USA)

Abstract: The layer-by-layer (LbL) assembly method comes to the fore in many methods of preparation of nanocellulose-based functional composites for it possesses many advantages such as simple principle, easy operation and adjustable structure. Herein, the principle and existing approaches of the LbL assembly technique were presented. According to the role that nanocellulose plays in functional nanocomposites, three parts were then divided to elaborate preparation technics, structural and functional characteristics. Future research and development of the LbL assembled nanocellulose-based functional composites were proposed.

Key words: nanocellulose; layer-by-layer assembly (LbL); assembled materials; film; aerogel

层层自组装 (layer-by-layer assembly) 技术, 指

在基体上通过交替沉积带相反电荷物质制备多层薄膜材料的技术, 最早由美国杜邦有限公司^[1]提出, 到1997年, 有研究者利用该技术, 以静电相互作用为驱动力, 在聚乙烯 (PE) 膜上交替沉积带相反电荷的物质制备复合材料^[2], 使该技术被广泛认知。

层层自组装技术的驱动力还包括组装物质之间

收稿日期: 2017-12-29; 修改日期: 2018-08-02

基金项目: 林业公益性行业科研专项经费重大项目“纳米纤维素绿色制备和高值化应用技术研究”(201504603)。

作者简介: 陈艳萍 (1993—), 女, 北京理工大学材料学院硕士研究生。

责任作者: 吕少一, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

的非共价键相互作用力,如氢键、共价键、配位键等。但静电相互作用易于与多种基体材料(如石英、硅或黏土)相结合,而成为最具代表性的作用力,也是构建纳米结构材料研究领域中的热点^[3-4]。

层层自组装技术具有操作简单、可调控纳米尺度上组装物质的厚度,及可广泛选择基体材料和组装物质等优点,在聚合物膜组装、电池、超级电容器、生物医药等领域应用广泛。

近年来,自然界来源最为丰富的一类纳米材料——纳米纤维素因具有良好的生物相容性、可生物降解等优点,受到广泛关注,并在医学、造纸、无机物复合等领域均有应用^[5]。纳米纤维素具有良好的成膜性和粘结性,可作为大多数无机纳米材料(TiO_2 等)、金属及其氧化物、纳米碳材料(石墨烯、碳纳米管等)、有机导电高分子材料(聚苯胺 PANI、聚吡咯 PPy 等)的基体材料、粘结材料或骨架材料,复合形成性能优良的新型纳米复合功能材料^[6-7]。

常用的纳米纤维素与材料复合方法主要包括:共混、涂覆、沉积或掺杂等,方法虽简单易行,但材料间仅是物理混合,易导致纳米材料团聚堆积,有序性差,且难以实现纳米复合功能材料的结构可控。层层自组装技术的操作简便快捷,不仅能够有效控制纳米复合功能材料的微观形貌,获得致密的层级化结构,还能保持纳米材料自身的结构和形态;最主要的是,纳米纤维素晶体(CNC)和TEMPO氧化法制备的纳米纤维素纤丝(CNF),其自身带有负电荷,因此,CNC或CNF既可作为纳米组装机材料,参与层层自组装过程,又可作为承载各种组装机材料的基体(CNC或CNF形成的薄膜),在构建多层功能薄膜材料等领域发挥重要作用^[8-9]。

目前,基于层层自组装技术的纳米纤维素基复合功能材料的相关综述文章还鲜有报道。因此,笔者根据纳米纤维素在复合功能材料中扮演的不同角色,对纳米纤维素基复合功能材料展开讨论,重点阐述制备方法、结构性能及潜在应用,旨在拓展纳米纤维素基功能材料的研究和应用领域提供参考。

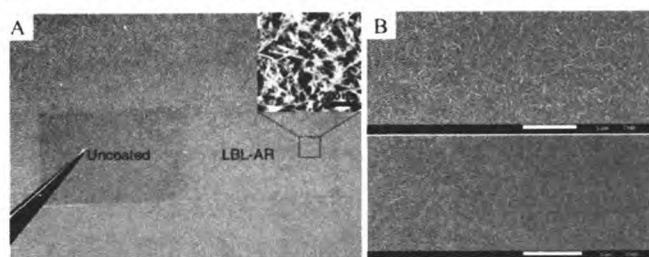
1 纳米纤维素作为组装机材料

纳米纤维素作为层层自组装的组装机材料时,多在二氧化硅、有机玻璃或氧化铟锡(ITO)基体上以

悬浮液的形式,通过沉积、涂覆或浸渍等方式,与多种带电粒子材料进行复合,形成多层纳米纤维素基功能材料。

如有研究者将CNC和阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA),交替沉积在载玻片基体上,组装成CNC/PDDA薄膜。该薄膜单次沉积后的厚度仅为11 nm,具有高强度、高度均匀性和致密性等优点^[10]。

该研究者再次用CNC和另一种阳离子聚电解质聚乙烯亚胺(PEI),在载玻片上层自组装成纳米纤维素增透型薄膜(图1A)。沉积了PEI/CNC复合膜的载玻片具有良好的透明性,且复合膜的抗反射性好,透光率可接近100%(在某一特定沉积次数下,波长 $\lambda=400$ nm)。微观结构图显示,复合增透膜具有多孔状火柴棒堆叠结构。由此可见,将CNC与其他刚性轴向胶体(如半导体纳米纤丝等)混合,可改善复合膜的机械性能,并制备出具有多功能性(如电驱动响应性)的光学活性涂层,在光电器件、太阳能电池等方面具有潜在应用^[11]。



A PEI/CNC 复合膜的光学照片和显微结构图(右上)^[11];
B 喷金(上)和未喷金处理(下)的 PAH-SWCNT/CNC 复合膜的扫描电镜图^[14]。

图1 纳米纤维素基复合功能材料
Fig.1 Nanocellulose-based functional composites

另一研究者以PDDA为结构连接和增强层,将溶剂型木质素(OL)与CNF以OL、PDDA、CNF的顺序,层层自组装在醋酸纤维素基体上,得到OL/PDDA/CNF膜,该膜在0~120℃范围内,具有良好的动态热力学性能^[12]。

利用层层自组装技术将纳米纤维素与导电活性物质相结合,形成先进导电储能材料,表现出良好的电化学性能,可应用在超级电容器、锂离子电池等能源器件上,且其纳米活性物质的大小、尺寸等微观形貌,均可得到有效控制。

如以 ITO 玻璃为基体, 层层自组装 PANI 和含硫酸酯基的 CNF 形成的纳米复合薄膜, 逐层沉积厚度可控, 电化学性能表现 PANI 的氧化还原特性^[13]。如分散性好的 CNC 与羧基化单壁碳纳米管 (SWCNT) 混合, 可形成稳定的悬浮液, 与阳离子聚电解质聚丙烯胺盐酸盐 (PAH) 层层复合, 而形成 PAH-SWCNT/CNC 多层纳米复合薄膜。该薄膜厚度可控, 单层厚度约 17 nm, 且 CNC 和 SWCNT 分布均匀, SWCNT 贯穿于整个复合薄膜中 (图 1B), 使其具有良好的导电性能^[14]。

有研究者将硅片基体沉浸在 PAH 溶液中, 再沉浸在处于磁场里的 CNC 手性向列型悬浮液中。在外加磁场的作用下, 具有抗磁各向异性的 CNC 发生取向排列, 并通过静电作用力吸附在 PAH 表面, 从而制得 CNC 取向排列的 CNC/PAH 复合薄膜^[15]。

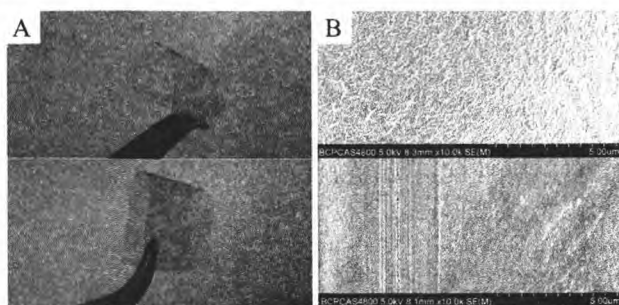
2 纳米纤维素膜作为基体

纳米纤维素为层层自组装的组装机材料时, 可充当骨架材料或特异材料, 在组装过程中仍需要 ITO 薄膜、导电玻璃等作为组装机材料的基体。上述基体材料本身的特点, 使得组装后纳米复合功能材料的刚硬、脆性大, 且不环保, 不符合部分功能材料如光电储能材料的柔性、便携式、环保等特点。

以 CNC 或 CNF 形成的薄膜, 具有柔性、质轻等特点, 作为层层自组装的柔性基体时, 经过多种组装机材料的层层自组装后, 既能得到柔性、轻便、可弯曲的复合膜, 又能使其结构具有层级性、可控性等特点; 同时, 还表现出良好的电化学性能, 在电子器件、智能可穿戴设备、小型便携传感器等产品制造方面, 具有潜在应用价值。

有研究以 CNF 薄膜为基体, 将基体反复多次分别浸渍在二价铜 (Cu^{2+}) 溶液和氧化石墨烯 (GO) 分散液中, 得到 $\text{CNF}/[\text{Cu}^{2+}\text{-GO}]_n$ 薄膜 (n 代表组装次数, 下同), 而后再将 GO 还原成还原氧化石墨烯 (RGO), 如图 2A 所示。

$\text{CNF}/[\text{RGO}]_{20}$ 复合薄膜具有良好的透明性和可弯曲柔性, 拉伸强度可达 136 MPa; 方块电阻为 $2.45 \text{ K}\Omega/\square$, 经 200 次反复弯曲后几乎不变, 电导弯曲稳定优异^[16]。随后, 将其组装成柔性透明的超级电容器, 表现出良好的电化学性能, 比电容达到 1.73



A 复合薄膜^[16]; B 复合薄膜的扫描电镜图^[18]。

图2 纳米纤维素膜复合功能材料

Fig.2 Nanocellulose film-based functional composites

mF/cm^2 , 经 5 000 次循环后, 电容保持率仍超过 80%, 在柔性透明电子器件方面, 具有应用潜力^[17]。

另一研究者同样以 CNF 薄膜为基体, 将带正电荷的 PANI 纳米颗粒和带负电荷的 GO 或聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT), 与聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 掺杂形成的 PEDOT:PSS 层层组装到基体上, 再将 GO 还原成 RGO, 得到具有柔性、可弯曲、可电致变色的 $\text{CNF}/[\text{PANI-RGO}]_n$ 和 $\text{CNF}/[\text{PANI-PEDOT:PSS}]_n$ 导电复合薄膜 (图 2B)^[18]。

用类似的方法将 GO 层层组装到 CNF 薄膜基体上, 在络合剂 Cu^{2+} 的作用下, 形成 $\text{CNF}/[\text{Cu}^{2+}\text{-GO}]_n$ 薄膜; 再将 PANI 和 PEDOT:PSS 层层组装到 $\text{CNF}/[\text{Cu}^{2+}\text{-GO}]_n$ 薄膜上, 可得到 $\text{CNF}/[\text{Cu}^{2+}\text{-GO}]_n/[\text{PANI-PEDOT:PSS}]_n$ 复合薄膜, 再将 GO 还原, 最终得到 $\text{CNF}/[\text{RGO}]_n/[\text{PANI-PEDOT:PSS}]_n$ 复合薄膜^[19]。

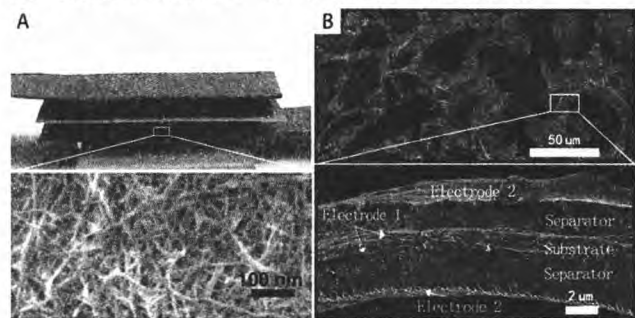
上述研究不难发现, 几种复合薄膜均具有柔性、均匀性和透明性; 将其作为柔性电极组装成全固态超级电容器器件, 具有良好的柔性和电化学性能, 并具有一定的电致变色性能, 有望应用于柔性电致变色器件上。

3 纳米纤维素气凝胶作为基体

受膜材料结构致密的限制, 在层层自组装过程中, 纳米纤维素膜基复合材料的组装机材料大部分只能沉积在纳米纤维素膜表面, 难以进入内部。因此, 相比于纳米纤维素膜或纳米纤维素纸, 纳米纤维素气凝胶具有高比表面积、多孔性、低密度等优点^[20], 以其为基体层层自组装时, 多孔结构有利于吸附和沉积更多的组装机材料, 特别是在储能领域, 这一优势将更加突出。

以气凝胶为基体组装导电活性物质,可形成气凝胶电极,其多孔结构不仅能够吸附更多的电解液,还可为电子传输、离子扩散提供更多的通道。目前,大部分纳米纤维素气凝胶功能材料的制备方法,是先将功能材料与纳米纤维素混合,再制成气凝胶。然而,这种方法要求功能材料能够在纳米纤维素悬浮液中良好分散,且二者具有良好的相容性。但是,多数无机类的功能材料无法与纳米纤维素形成良好的分散,容易出现团聚现象,且部分功能材料被纳米纤维素包裹其中,导致利用率大大降低。由此可见,传统混合型制备方法,无法有效控制功能材料的微观特性,更无法实现纳米层级的尺度可控。而层层自组装技术则解决了上述问题。

如有研究以CNF气凝胶作为基体,分别用PAH、PEI、PEDOT:PSS、SWCNT、透明质酸(HA)、水溶性噻吩多聚物(ADS2000P)组装了纳米纤维素气凝胶功能材料。其中CNF/[PEI/SWCNT]_n气凝胶具有多孔结构,将其组装为超级电容器时(图3A),比电容为(419±17) F/g,高于将SWCNT涂覆在纸张及碳纸上的比电容,说明以层层自组装技术制备的气凝胶电极材料,有利于提高电化学性能^[21]。



A 超级电容器器件(上)和气凝胶扫描电镜图(下)^[21];
B 气凝胶电极材料组装的超级电容器器件断面扫描电镜图^[22]。

图3 纳米纤维素气凝胶复合功能材料
Fig.3 Aerogel-based functional composites

也有研究者利用带正电荷的PEI和带负电荷的SWCNT,在CNF气凝胶骨架结构上层层自组装了可弯曲、具有层次结构的CNF/[PEI/SWCNT]_n气凝胶电极材料(图3B)。该电极材料具有三维网络多孔结构,将其组装为超级电容器时,比电容为25 F/g,可稳定循环400次。即便将该器件压缩至75%时,其电化学性能仍保持良好^[22]。

另一研究则以CNF气凝胶微球为基体,层层自

组装PEI和聚2-(3-噻吩基)乙氧基-4-丁基磺酸钠(SPTBS)及SWCNT,得到CNF/[PEI/SPTBS]_n和CNF/[PEI/SWCNT]_n两种功能气凝胶材料。发现其中CNF/[PEI/SWCNT]₅气凝胶微球的导电率,可达1.6 mS/cm,电流密度可达2 kA/cm²,组装为超级电容器时,比电容为9.8 F/g;在50次充、放电循环后,比容量损失较少,循环稳定性好。将该气凝胶微球压缩至45%时,结构仍保持完整,导电性能也未受到材料压缩的影响^[23]。

笔者团队以木纤维/CNC气凝胶为基体,将带正电荷的PANI和带负电荷的羧基化多壁碳纳米管(MWCNT)或GO,交替沉积在气凝胶骨架上^[24-25]。所得气凝胶电极材料的比表面积及导电率较高,电化学性能良好。表明层层自组装技术应用于纳米纤维素气凝胶基体上,可实现快速、简易、结构可控的超级电容器器件的构建。

多种组装材料交替沉积在气凝胶骨架之上,可形成三维立体结构的电极材料,其良好的电化学性能,有望促进层层自组装技术在电池、电容器等电子器件上的应用研究。

4 结论与展望

层层自组装技术原理简单,易于操作,能够有效控制复合材料的微观形貌,尤其是以纳米纤维素气凝胶为基体时,该技术使具有复杂网络结构的三维立体功能气凝胶材料的制备成为可能。

但层层自组装技术仍受自身驱动组装原理的限制,如静电力作用驱动的方法,虽对基体材料和组装物质的选择性更加广泛,但只适用于带电荷的、对外界刺激敏感的水溶性,或可分散于水的聚电解质或带电荷粒子,在一定程度上限制了组装复合功能材料的种类、结构与性能。

今后研究重点:

1) 与共混、“自上而下”等制备方法相结合,扬长避短,制备出高性能低成本、具有新型纳米结构的功能材料,拓宽在各领域尤其是在电子器件、储能领域的应用。

2) 优化层层自组装技术工艺路线,提高实用性,确保功能材料性能优异,同时尽可能满足商业化及工业化需求。

3) 在现有的层层自组装技术主客体驱动作用力的基础上, 寻找一种新颖的、行之有效的驱动作用力, 既能实现多层复合材料的可控制备, 又能制备出具有新型结构及特异性能的功能材料。

参考文献:

- [1] Iler R K. Multilayers of colloidal particles[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1966, 21(6): 569-594.
- [2] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. Science, 1997, 277(5330): 1232-1237.
- [3] Vuorema A, Shariki S, Sillanpää M, et al. Enhanced TiO₂ surface electrochemistry with carbonised layer-by-layer cellulose-PDDA composite films[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2011, 13(20): 9857-9862.
- [4] Liu W, Yan X, Lang J, et al. Influences of the thickness of self-assembled graphene multilayer films on the supercapacitive performance[J]. Electrochimica Acta, 2012, 60: 41-49.
- [5] Osong S H, Norgren S, Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review[J]. Cellulose, 2016, 23(1): 1-31.
- [6] 吕少一, 傅峰, 王思群, 等. 纳米纤维素基导电复合材料研究进展[J]. 林业科学, 2015, 51(10): 117-125.
- [7] Du X, Zhang Z, Liu W, et al. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review[J]. Nano Energy, 2017, 35: 299-320.
- [8] Gui Z, Zhu H, Gillette E, et al. Natural cellulose fiber as substrate for supercapacitor[J]. Acs Nano, 2013, 7(7): 6037-6046.
- [9] Wu X, Lu C, Zhang X, et al. Conductive natural rubber/carbon black nanocomposites via cellulose nanowhisker templated assembly: tailored hierarchical structure leading to synergistic property enhancements[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(25): 13317-13323.
- [10] Podsiadlo P, Choi S Y, Shim B, et al. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(6): 2914-2918.
- [11] Podsiadlo P, Sui L, Elkasabi Y, et al. Layer-by-layer assembled films of cellulose nanowires with antireflective properties[J]. Langmuir: the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2007, 23(15): 7901-7906.
- [12] Pillai K V, Rennecker S. Dynamic mechanical analysis of layer-by-layer cellulose nanocomposites[J]. Industrial Crops & Products, 2016, 93: 267-275.
- [13] Shariki S, Liew S Y, Thielemans W, et al. Tuning percolation speed in layer-by-layer assembled polyaniline-nanocellulose composite films[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(11-12): 2675-2681.
- [14] Olivier C, Moreau C, Bertoncini P, et al. Cellulose nanocrystal-assisted dispersion of luminescent single-walled carbon nanotubes for layer-by-layer assembled hybrid thin films[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(34): 12463-12471.
- [15] Cranston E D, Gray D G. Formation of cellulose-based electrostatic layer-by-layer films in a magnetic field[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2006, 7(4): 319-321.
- [16] Gao K, Shao Z, Wu X, et al. Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide flexible transparent conductive paper[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(1): 243-251.
- [17] Gao K, Shao Z, Wu X, et al. Paper-based transparent flexible thin film supercapacitors[J]. Nanoscale, 2013, 5(12): 5307-5311.
- [18] Wang X, Gao K, Shao Z, et al. Layer-by-Layer assembled hybrid multilayer thin film electrodes based on transparent cellulose nanofibers paper for flexible supercapacitors applications[J]. Journal of Power Sources, 2014, 249: 148-155.
- [19] 郝红英, 王茜, 邵自强, 等. 纤维素纳米纤维基层层自组装透明柔性导电膜及其电致变色柔性超级电容器[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(9): 1838-1845.
- [20] Guo L, Chen Z, Lyu S, et al. Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179(1): 333-340.
- [21] Hamed M, Karabulut E, Marais A, et al. Nanocellulose aerogels functionalized by rapid layer-by-layer assembly for high charge storage and beyond[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(46): 12038-12042.
- [22] Nyström G, Marais A, Karabulut E, et al. Self-assembled three-dimensional and compressible interdigitated thin-film supercapacitors and batteries[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7259.
- [23] Erlandsson J, Durán V L, Granberg H, et al. Macro- and mesoporous nanocellulose beads for use in energy storage devices[J]. Applied Materials Today, 2016, 5: 246-254.
- [24] 吕少一, 常焕君, 傅峰, 等. 电极材料的制备方法和由其制备的电极材料: 中国, 105206431 A[P]. 2015-12-30.
- [25] Lyu S, Chen Y, Han S, et al. Layer-by-layer assembled polyaniline/carbon nanomaterial-coated cellulosic aerogel electrodes for high-capacitance supercapacitor applications[J]. RSC Advances, 2018, 8(24): 13191-13199.

(责任编辑 孟凡丹、向 琴)

亨斯迈在华最大项目投产

近日, 亨斯迈 (Huntsman) 公司在上海漕泾工厂的 MDI 二期扩建项目已投入运营, 预计 2018 年内将释放全部产能。

亨斯迈是一家上市的全球性化学品制造和销售企业, 1996 年正式进入中国。上海工厂一期 16 万 t

MDI 项目于 2006 年建成投产, 此次投产的二期项目总投资约 7.5 亿美元, 设计产能为 24 万 t。

至此, 亨斯迈在华总产能已达 40 万 t。此次扩建后, 亨斯迈的全球 MDI 总产能将达到 120 万 t。

劳万里