

细菌纤维素/聚吡咯导电复合膜制备与探讨

郭琳, 邓龙芝, 余杰, 潘家乐, 朱雄伟*

(武汉工程大学 环境生态与生物工程学院, 武汉 430200)

摘要: 超级电容器是一种新型的储能装置,由载体、高分子导电材料、氧化剂等组成,细菌纤维素膜韧性好、孔隙率优良,现已作为一种载体材料。本研究选用葡萄糖杆菌在特定培养基培养生长形成细菌(BC)纤维素膜,提取加工后与聚吡咯(PPy)和氧化剂原位聚合,以 FeCl_3 作为氧化剂使不同浓度的吡咯聚合附着在其表面形成超级电容器,通过傅里叶红外光谱分析,再根据渗流理论探讨膜的电导率与孔隙率的变化规律,最后测出含电量的变化。研究结果表明:BC/PPy复合膜孔隙率与电导率并不成正比关系,孔隙率在25%~30%内,其电导率最大,0.01 mol/L浓度聚吡咯的孔隙率最大为60.05%,电导率却最小(1×10^{-6} S/m),0.06 mol/L浓度聚吡咯孔隙率为23.04%,却获得了最大的电导率(2.6×10^{-1} S/m)。

关键词: 细菌纤维素膜; 聚吡咯; 孔隙率; 渗流理论

中图分类号: TQ3117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0118-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.015

纤维素因其高强度和刚度、可再生性、生物相容性和可生物降解性等重要特性而成为非常有前途的导电添加剂支撑材料。植物纤维素外,近几年来,通过特殊微生物高效合成的纤维素——细菌(Bacterial Cellulose, BC)纤维素,成为研究和开发纤维素产品的热点^[1]。BC纤维素直接从细菌中获得,纤维素表面有大量的羟基,具有易于改性等优势,有成为超级电容器原材料的潜力。

聚吡咯(PPy)具有良好的导电性能和易合成的特点,在电容器、电池、传感器和生物材料方面都得到广泛的应用。以吡咯为导电前驱体,通过原位聚合的方式合成聚吡咯修饰BC材料,可赋予其导电的功能性^[2]。渗流理论认为,在复合材料体系中,只有当导电填料之间距离为零时,电子才会在导电填料之间进行迁移,因此,当聚合物基体中导电填料的填充量达到一定比例时,体系才会发生电子迁移,呈现

出导电特性。在聚合物基体中,电子发生渗流的现象普遍存在,这就对BC膜与PPY原位聚合提出更高的要求^[3]。

1 实验部分

1.1 材料和设备

材料: 葡萄糖杆菌(为实验室保存);培养基(葡萄糖 20 g/L、酵母膏 10 g/L、蛋白胨 5 g/L、十二水磷酸氢二钠 6.8 g/L、一水柠檬酸 1.15 g/L和七水硫酸镁 0.51 g/L, pH 值 6.0),吡咯溶液,乙炔黑,聚四氟乙烯,NaOH, FeCl_3 ,所有化学品和溶剂均为分析纯等级,实验用水均为去离子水,所有溶液均为室温 25 °C 条件下配置^[3]。

设备: Scientz-18SN 型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技有限公司;DF-101S 型集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;ME204型电子分析

收稿日期: 2023-07-26; 修改稿收到日期: 2023-09-20

第一作者简介: 郭琳(1999-),女,山西长治人,硕士研究生,研究方向工业微生物。* 通讯作者, E-mail: 624355742@qq.com

引用本文: 郭琳, 邓龙芝, 余杰, 等. 细菌纤维素/聚吡咯导电复合膜制备与探讨[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 118—124.

Citation: Guo L, Deng L Z, Yu J, et al. Preparation and discussion of bacterial cellulose/polypyrrole conductive composite film[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 118—124.

天平,梅特勒-托利多上海仪器公司;DZF-6062型真空干燥箱,上海精宏仪器厂;JSM-5510LV型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;XD-5AX型射线衍射仪,Shimadzu公司.电化学测试均在武汉科思特仪器电化学工作站上进行,电解液为1 mol/L的H₂SO₄溶液,使用三电极体系,BC/PPy复合材料作为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,Pt电极为辅助电极.

1.2 细菌纤维素膜的制备与纯化

将活化后的菌种接种至灭菌后的HS培养基中,于30℃恒温培养箱中静置培养7 d.用去离子水反复冲洗收集到的BC膜,其后浸泡在0.1 mL/L NaOH溶液中,并煮沸1 h以除去膜中残留的菌体和培养基^[4].将纯化后的纤维素膜置于清水中浸泡,沥干后用液氮浇灌微生物纤维素样品,然后置于真空冷冻干燥机内,设置温度-40℃,真空度8 Pa,干燥48 h后,将样品取出密封于样品罐中^[5].

1.3 BC/PPy复合膜的制备

将干燥后的BC膜于不同浓度的吡咯溶液中浸泡2 h,使吡咯单体与膜充分接触,将取出的复合膜于冰浴条件下,浸泡0.225 mol/L FeCl₃溶液4 h,用蒸馏水反复洗涤^[6].将复合膜移入200 mL的高压反应釜,滴加水合肼,在120℃高温蒸汽还原10 h,自然冷却后取出,冻干得到聚吡咯/微生物纤维素复合膜,吡咯单体的摩尔浓度分别控制为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07及0.08 mol/L,分别记为BC/PPy1、BC/PPy2、BC/PPy3、BC/PPy4、BC/PPy5、BC/PPy6、BC/PPy7、BC/PPy8^[7].

1.4 复合材料孔隙率与电导率数学模型构建

根据Bueche的导电网络模型,导电填料在聚合物内部呈现相互连接的聚集体形式,将聚集体展开得到类似分子链的结构,新添加的导电颗粒导入到聚集体中的概率满足式(1)、式(2):

$$W = 1 - \frac{(1-\alpha)^2}{(1-y)^2\alpha} \quad (1)$$

$$\alpha(1-\alpha)^{f-2} = y(1-y)^{f-2} \quad (2)$$

式中:W为导电颗粒导入到聚集体中的概率,y是方程(1)的最小根,f为导电粒子的配位数或功能因子,即一个导电粒子中与其他粒子的配位数, α 为一种粒子发生接触的概率.

对于球形导电粒子,复合材料的电导率 σ 与导电粒子体积分数 φ 之间的关系如式(3)所示:

$$\sigma_m/\sigma = [1 - \varphi_1 + \xi \times W(\sigma_p/\sigma)]^{-1} \quad (3)$$

式中: σ 为复合材料电导率, σ_m 为基体电导率, σ_p 为导电粒子的电导率, φ_1 为导电粒子体积分数, ξ 为孔隙率^[8].

细菌纤维素原膜由无数直径为10~100 nm的纤维交叉而成,形成了一个精细的纳米三维网络结构.将BC/PPy复合材料视作一种导电网络模型,聚吡咯填料的体积分数与数量满足(4)式.

$$N_1 = \frac{\varphi_1 V}{(4/3)\pi R_1^3} \quad (4)$$

式中:球体半径为 R_1 ,基体中球状均匀导电填料的体积分数为 φ_1 ,导电填料数量为 N_1 .

单位体积材料比表面积S即材料聚吡咯填料总表面积(A)与多孔介质总体积(V)之比,单位体积材料比表面积S的计算公式如式(5)所示:

$$S = A/V \quad (5)$$

根据基本假设可将填料都看成相同均匀的球体,因此材料的总表面积(A)的计算公式如式(6)所示:

$$A = 4\pi R_1^2 \times N_1 \quad (6)$$

$$S = \frac{4\pi R_1^2 \times N_1}{V} \quad (7)$$

式中:填料半径为 R_1 ,填料数量为 N_1 .

根据式(3)、(7)可得基体电导率与基体比表面积和孔隙率的计算公式如式(8)所示:

$$\sigma_m/\sigma = [1 - S \times R_1/3 + \varphi_2 \times W(\sigma_p/\sigma)]^{-1} \quad (8)$$

1.5 BC/PPy电极材料的制备

取80 mg复合膜样品磨成粉末,将其与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液按80:15:5的质量比混合,在研钵中研磨均匀,擀成薄片,在10 MPa的压力下,和已称重的钢网在压片机上压制1 min左右,再烘干至恒重^[9].

1.6 BC/PPy复合膜材料的理化性能

将干燥后的复合材料剪成2 cm×2 cm大小的片状,分别称取BC/PPy_n(n=1、2、3、4、5、6、7和8)的质量,复合材料中聚吡咯质量分数(w_t ,%)的计算公式如式(9)所示:

$$w_t = (M_n - M_0)/M_n \times 100\% \quad (9)$$

式中: M_0 、 M_n 分别是各组样品未聚合和聚合聚吡咯后的质量,g.

将干燥后的复合材料剪成2 cm×2 cm大小的片状,通过四探针测试仪对其进行电导率测试^[1].

将干燥的复合材料样品裁剪成2 cm×2 cm大小的片状,称其质量,用游标卡尺精确的测量其长、

宽、高. 每组样品最少测试 3 块材料, 求其平均值^[10], 样品表观密度(ρ)的计算公式如式(10)所示:

$$\rho=M/(a \times b \times c) \quad (10)$$

式中: M 为各样品的质量, g , a, b, c 分别为个样品的长、宽、高, mm .

将干燥的复合样品裁剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小的块状, 用游标卡尺精确测量其长、宽、高, 分别为 $a, b, c(mm)$. 用热压机将其压实, 再次用游标卡尺精确的测量其长、宽、高, 分别为 $a_1, b_1, c_1(mm)$. 每组样品最少测试 3 块材料, 求其平均值, 样品孔隙率(ϕ)按式(11)的计算:

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\rho_1 - \rho}{\rho_1} \times 100\% = (1 - \rho/\rho_1) \times 100\% \\ &= \{1 - [M/(a \times b \times c)]/[M/(a_1 \times b_1 \times c_1)]\} \times 100\% \\ &= [1 - (a_1 \times b_1 \times c_1)/(a \times b \times c)] \times 100\% \quad (11) \end{aligned}$$

式中: ρ, ρ_1 分别为各样品的表观密度和真实密度, $(a \times b \times c), (a_1 \times b_1 \times c_1)$ 分别为各样品的表观体积和真实体积, mm^3 ^[11].

1.7 BC/PPy 复合膜材料电化学性能测试

将具有较高电导率的复合电极以及细菌纤维素膜, 浸泡在 1 mol/L 的 H_2SO_4 电解液 12 h , 使电解液能够充分浸透电极材料. 三电极测试过程中, 以制备的电极材料为工作电极, $Ag/AgCl$ 电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极, 电化学测试均在上海辰华 CHI-660D 型电化学工作站上进行.

2 结果讨论

2.1 细菌纤维素膜的结构表征

采用 FTIR 对 BC 膜进行表征, 探究膜表面的官能团和化学键组成, 结果如图 1 所示. BC 膜的光谱显示出主要的特征波段在 $3\ 420\text{ cm}^{-1}$ (由于 O-H 基团的拉伸振动), $2\ 905\text{ cm}^{-1}$ (由于吡喃环中 C-H 键的拉伸振动) 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ (由于 C-O 键的拉伸振动), 这些特异吸收峰与文献中报道的细菌纤维素的特异吸收峰一致. 如图 2 所示, 由于细菌纤维素的结晶结构导致, BC 膜的 XRD 衍射峰 2θ 值在 14.6° 和 22.8° 处出现了明显的衍射峰, 分别对应于纤维素 I 的 (110) 和 (200) 晶面^[12-14].

2.2 BC/PPy 复合膜的孔隙率与电导率数学模型

根据公式可得 BC/PPy 复合膜的比表面积和电导率随孔隙率 F 变化如图 3 所示. 电导率随着孔隙率的增加先增加后减小, 孔隙率在 $25\% \sim 30\%$ 有最大的比表面积和电导率. 选取孔隙率在 $25\% \sim 30\%$

内的 BC/PPy 复合膜材料可达到优化电极的目的^[15].

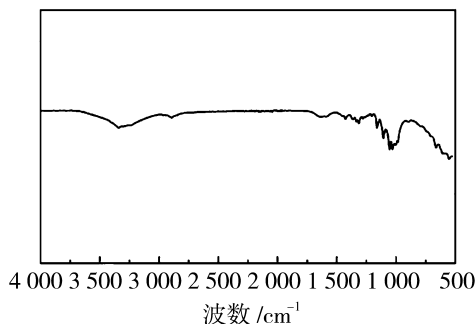


图 1 BC 膜的傅里叶红外光谱图

Fig. 1 FTIR analyzes the structure of BC membranes

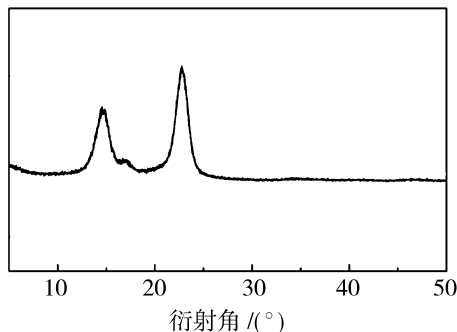


图 2 BC 膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of BC membranes

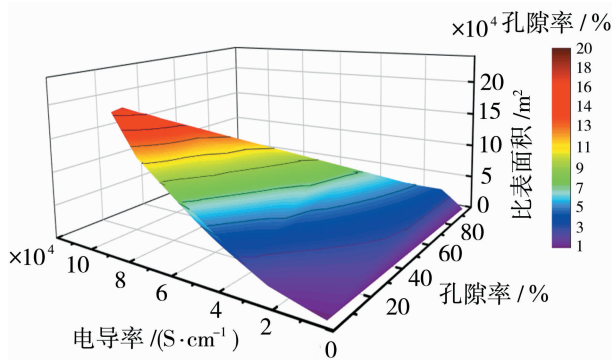


图 3 BC 膜的电导率随孔隙率变化图

Fig. 3 Graph of conductivity as a function of porosity

2.3 BC/PPy 复合膜材料的成膜机理

图 4 显示了 BC/PPy 复合膜的形成过程^[16]. 首先, 细菌纤维素膜浸泡在吡咯溶液中, 细菌纤维素膜开始溶胀, 吡咯单体通过细菌纤维素三维多孔网络进入膜内部; 同时, 细菌纤维素表面大量的羟基作为活性位点, 与吡咯环中的 N、H 原子通过氢键相互作用, 使吡咯吸附在细菌纤维素表面上. 之后, 吡咯单体在氧化剂的作用下, 以已吸附的吡咯单体作为活性位点, 在纤维素表面聚合成聚吡咯.

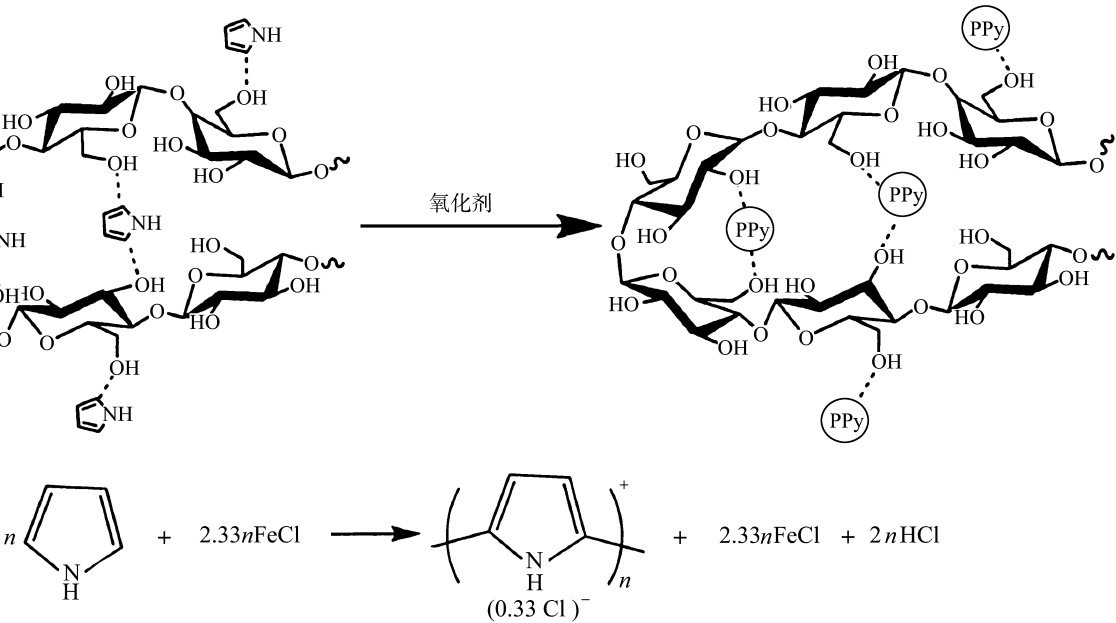


图 4 BC/PPy 导电复合膜形成过程^[13]

Fig. 4 BC/PPy conductive composite film formation process^[13]

2.4 BC/PPy 复合膜材料的理化性能

表 1 为不同浓度 BC/PPy 复合膜材料的理化性能. 由表 1 可以看出, 不同浓度的吡咯单体对于在 BC 膜表面的聚合具有一定的影响. 随着吡咯单体浓度的升高, BC/PPy 复合膜材料的聚吡咯含量也相应增加. 随着吡咯单体浓度升至 0.08 mol/L, 聚吡咯质量分数也高达 45.32%, 远远高于 0.01 mol/L 浓度时的聚吡咯质量分数(8.82%); 并且随着吡咯单体浓度的增加, BC/PPy 复合膜材料的密度也在增加^[17]. 图 5 为吡咯单体浓度与 BC/PPy 复合膜电导率和孔隙率之间的关系. 由表 1 和图 5 可以看出, 孔隙率的变化与吡咯浓度的变化成反比, 但电导率的变化却不与其成正比关系^[7]. 其中 BC/PPy1 的孔隙率最大为 60.05%, 导电率却最小为 1×10^{-6} S/m, BC/PPy6 的孔隙率为 23.04%, 却获得了最大的导

电率(2.6×10^{-1} S/m). 这是由于最开始低浓度的聚吡咯无法充分覆盖基材的表面, 导致导电通道数量不足, 导电性能较差, 不连续的聚吡咯粒子随着浓度的增加逐渐沿着细菌纤维素模板成长为一个连续的纳米鞘结构; 当浓度适宜时聚吡咯分布均匀能够获得最佳的导电性. 聚吡咯有 3 种可能的连接方式, 其浓度的改变, 很可能影响了其分子间的连接方式、构型乃至构象, 进而改变了材料分子内部的结构分布, 最终引起了导电性能的变化^[18]. 同时, 可以看出孔隙率在 25%~30% 内, BC/PPy 复合膜能够获得最大的电导率. 从微观角度出发, 这是由于原子的非简谐振动效应会引起材料的热膨胀或收缩, 使原子组成结构和相互作用发生变化, 导致复合材料自由能发生改变, 从而影响 BC/PPy 复合膜材料的电导率^[19].

表 1 各浓度 BC/PPy 复合膜材料的理化性能

Table 1 Physical and chemical properties of BC/PPy film materials of various concentrations

样品编号	密度/(g·cm ⁻³)	聚吡咯质量分数/%	孔隙率/%	电导率/(S·m ⁻¹)
BC/PPy1	0.031	8.82	60.05	1×10^{-6}
BC/PPy2	0.046	11.36	56.43	2.9×10^{-5}
BC/PPy3	0.052	19.17	41.02	1.1×10^{-4}
BC/PPy4	0.065	26.54	34.98	2.8×10^{-3}
BC/PPy5	0.074	31.71	25.31	3.1×10^{-2}
BC/PPy6	0.085	38.39	23.04	2.6×10^{-1}
BC/PPy7	0.094	41.82	19.58	2.3×10^{-3}
BC/PPy8	0.107	45.32	17.32	1.7×10^{-4}

该结果与本研究上述模型优化结论具有一定的相似性,但在孔隙率的模拟数据上存在一定的偏差,这可能是由材料的制备方法、孔隙形状和吡咯分布的不均匀性等导致的^[20].但这证实了孔隙率是影响多孔材料附着聚吡咯导电性的重要因素之一,且当聚吡咯浓度适当时,孔隙率和导电性可以达到最优值,对于优化导电材料的产电性能具有重要意义^[10].

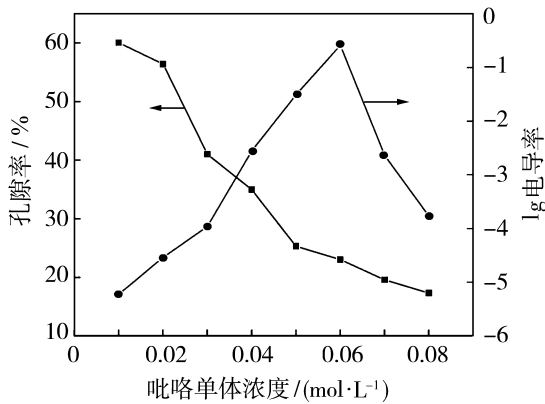


图 5 吡咯单体浓度与 BC/PPy 复合膜电导率
和孔隙率之间的关系

Fig. 5 Relationship between pyrrole monomer
concentration and conductivity and porosity of BC/PPy
composite films

2.5 BC/PPy 复合膜材料电化学性能测试

对 BC/PPy6 复合膜进行循环伏安曲线(CV)测试,如图 6 所示,选用硫酸溶液作为电解质溶液.由图 6 可知,BC 所形成的类矩形曲线几乎合并成一条直线,通过电流约等于 0 A,无导电性.与 BC 相比,BC/PPy6 复合结构材料的电极峰值电流明显增大,

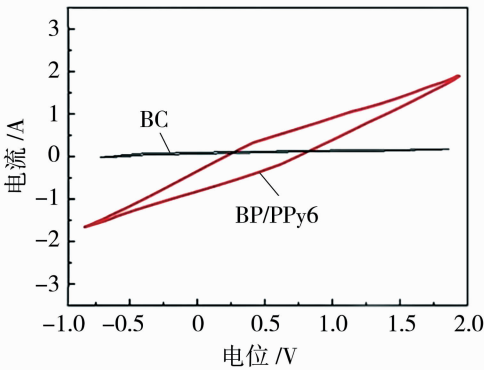


图 6 BC 膜与 BC/PPy6 复合膜在硫酸
电解质中的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of BC membrane and BC/PPy6
composite membrane in sulfuric acid electrolyte

反映出沉积了 PPy 的复合网络结构具有更好的电
化学活性,且充电段和放电段曲线对称度较高,表现
出良好的电化学充放电可逆性.

图 7 是 BC/PPy6 电极在不同扫描速率下,电解
液为硫酸时所测 CV 曲线.可以看出,不同扫描速率
下曲线形状基本保持一致,并且呈对称状态,说明电
极具有良好的电荷传递特性和可逆性等理想电容器
行为;并且随着扫描速率的增加,曲线的形状仍能保
持不变,较快的扫描速率下仍具有良好的充放电性
能,说明 BC/PPy6 倍率性能良好.

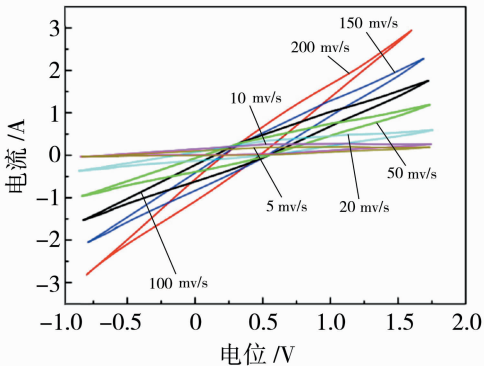


图 7 BC/PPy6 复合膜在不同扫描速率下的 CV 曲线
Fig. 7 CV curves of BC/PPy6 composite film
at different scanning rates

图 8 为 BC/PPy6 电极组白天和夜间 LED 灯被
点亮的情况图,经过计时发现灯泡能持续点亮约
5 min,以上实际应用检测证明了 BC/PPy6 复合材
料作为超级电容器的应用价值,表明该复合材料具
有一定的应用前景.

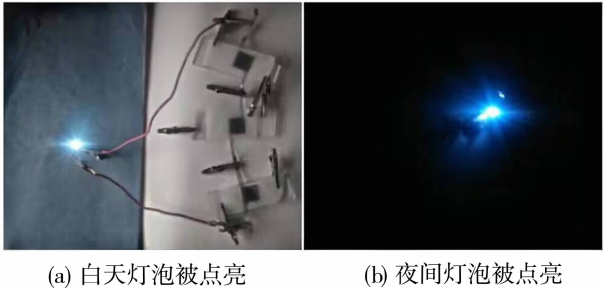


图 8 BC/PPy6 电极组点亮 LED 灯泡

Fig. 8 BC/PPy6 electrode set lighting LED bulb

3 结论

基于渗流理论建立了 BC/PPy 复合材料数学模
型,提出了计算方法,研究了以细菌纤维素膜为基
材、聚吡咯为填料的模型中电导率随孔隙率的变化

规律^[19]。计算结果表明:BC/PPy 复合材料电导率随着孔隙率的增加先增加后减小,孔隙率在 25%~30% 有最大的比表面积和电导率^[20],给后续 BC/PPy 复合材料导电性能的优化提供了理论基础。研究不同浓度吡咯单体聚合形成的 BC/PPy 复合材料其电导率随 PPy 含量与孔隙率的变化规律,结果表明:(1)吡咯单体的浓度是影响复合材料的电导率重要因素,适宜浓度的吡咯单体能够与细菌纤维素相互作用,形成完整的导电通路^[21]。(2)孔隙率是影响多孔材料附着聚吡咯导电性的重要因素之一:复合材料的电导率不直接与孔隙率成正比,只有当吡咯单体浓度适当时,孔隙率和导电性可以达到最优值^[22]。(3)细菌纤维素能够成为一种天然的基体材料,但还需要对其进行不同方式的改性,以提升其电催化催化性、离子导电能力、机械强度、离子选择性等性能,使其展示出更大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Seid L, Lakhdari D, Berkani M, *et al.* High-efficiency electrochemical degradation of phenol in aqueous solutions using Ni-PPy and Cu-PPy composite materials [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423:126986.
- [2] Coste B, Xiao B, Santos JS, *et al.* Piezo proteins are pore-forming subunits of mechanically activated channels[J]. *Nature*, 2012, 483(7388):176—181.
- [3] Worthington S R H. Estimating effective porosity in bedrock aquifers[J]. *Ground Water*, 2022, 60(2):169—179.
- [4] Kumar R, Raizada P, Ahamad T, *et al.* Polypyrrole-based nanomaterials: A novel strategy for reducing toxic chemicals and others related to environmental sustainability applications[J]. *Chemosphere*, 2022, 303:134993.
- [5] Tan L, Zhang W, Zhu X, *et al.* Porous fibrous bacterial cellulose/La(OH)(3) membrane for superior phosphate removal from water[J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 298:120135.
- [6] 郑若时. 聚吡咯纳米球及聚吡咯复合导电聚合物的制备与性能研究[D]. 北京:清华大学, 2012.
- [7] 焦海山, 宋悦宁, 黄健, 等. 改性壳聚糖基导电复合材料神经导管的体内降解及组织相容性观察[J]. *中国修复重建外科杂志*, 2021, 35(6):769—775.
- [8] 彭旭冬. 多孔复合材料导电性能理论建模与数值模拟[D]. 郑州:郑州大学, 2020.
- [9] Lee K S, Kim J Y, Park J, *et al.* Two-dimensional heterostructure of PPy/CNT-E. coli for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(17):5084—5084.
- [10] Prominski A, Shi J, Li P, *et al.* Porosity-based heterojunctions enable leadless optoelectronic modulation of tissues[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(6):647—655.
- [11] Mbarki M, Sharrock P, Fiallo M, *et al.* Hydroxyapatite bioceramic with large porosity[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 76:985—990.
- [12] 萧欣彤. 细菌纤维素/聚吡咯基导电材料的制备与性能研究[D]. 无锡:江南大学, 2021.
- [13] Wang S S, Han Y H, Chen J L, *et al.* Insights into bacterial cellulose biosynthesis from different carbon sources and the associated biochemical transformation pathways in komagataeibacter sp. W1[J]. *Polymers*, 2018, 10(9):963.
- [14] Segal L, Creely J J, Martin A E, *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*. 1959, 29(10):786—794.
- [15] Werner A D, Jazayeri A, Ramirez-Lagunas M. Sedi-ment mobilisation and release through groundwater discharge to the land surface: Review and theoretical development[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 714:136757.
- [16] 汤廉. 细菌纤维素/聚吡咯柔性导电复合膜材料的制备与表征[D]. 上海:东华大学, 2013.
- [17] Ateh D D, Navsaria H A, Vadgama P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues[J]. *J R Soc Interface*, 2006, 3(11):741—752.
- [18] Loh D M, Nava M, Nocera D G. Polypyrrole-silicon nanowire arrays for controlled intracellular cargo delivery[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(1):366—371.
- [19] 高君华, 黄浩, 曾冲, 等. 孔隙率对传感器多孔电极材料导电性能的影响[J]. *材料导报*, 2021, 35(18):18018—18023.
- [20] Rim H, Chen Y, Tokgo J, *et al.* Time-dependent effect of seepage force on initiation of hydraulic fracture around a vertical wellbore[J]. *Materials (Basel)*, 2023, 16(5):2012—2012.
- [21] Tang N, Zhang S, Si Y, *et al.* An ultrathin bacterial cellulose membrane with a Voronoi-net structure for low pressure and high flux microfiltration [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(38):17851—17859.
- [22] Gamal H, Elkatatny S, Alsaihati A, *et al.* Intelligent prediction for rock porosity while drilling complex lithology in real time[J]. *Comput Intell Neurosci*, 2021, 2021:9960478.

Preparation and discussion of bacterial cellulose/polypyrrole conductive composite film

GUO Lin, DENG Longzhi, YU Jie, PAN Jiale, ZHU Xiongwei

(Wuhan Institute of Technology, School of Environmental Ecology and Bioengineering,
Wuhan 430200, China)

Abstract: Supercapacitor is a new type of energy storage device, consisting of carrier, polymer conductive material, oxidant, etc. In terms of carrier, bacterial cellulose film with good toughness and excellent porosity has been used as a substrate material. In this study, *Bacillus glucoaceticus* was selected to grow in specific medium to form bacterial cellulose material film, extracted and processed with polypyrrole (PPy) and oxidant in situ polymerization, FeCl_3 was used as oxidant. The membrane was then extracted and processed with polypyrrole (PPy) and oxidant in situ, and FeCl_3 was used as the oxidant to polymerise and attach different concentrations of pyrrole to its surface to form a supercapacitor. The results show that the porosity and conductivity are not proportional to each other, with the maximum conductivity within 25%–30% porosity, the maximum porosity of 60.05% for 0.01 mol/L concentration polypyrrole but the minimum conductivity (1×10^{-6} S/m), and the maximum conductivity obtained for 0.06 mol/L concentration polypyrrole with 23.04% porosity (2.6×10^{-1} S/m).

Key words: bacterial cellulose membrane; polypyrrole; porosity; seepage theory

武汉大学热流科学与交叉技术研究所 在《纳米快报》和《德国应用化学》发表最新研究成果

近日,国际著名期刊《纳米快报》(Nano Letters)在线发表武汉大学热流科学与交叉技术研究所刘抗教授课题组研究成果,论文题为《高突破压力水凝胶实现高浓度废水的超稳定处理》(High Breakthrough Pressure in Hydrogels Enabled Ultrastable Treatment of Hypersaline Wastewaters). 武汉大学为第一通讯单位,动力与机械学院硕士生马艳妮、博士生庾泽华为论文共同第一作者,刘抗教授为通讯作者。

面对当前淡水短缺问题,海水和内陆微咸水淡化是重要的解决方案之一。膜蒸馏是一种热驱动分离过程,仅允许水分子通过微孔疏水滤膜,几乎可以完全排除水中的非挥发性溶质,有望实现高通量零液体排放。然而,高浓盐废水中的污染物在蒸发表面积累很容易导致滤膜润湿,进而造成结垢阻塞。刘抗教授团队发现水凝胶材料内部特殊孔隙使其具有高突破压力,特别是在表面活性剂存在的情况下,突破压力几乎不发生变化。通过在疏水性聚四氟乙烯膜上修饰水凝胶薄膜,可有效改善蒸发界面和超盐溶液中的滤膜润湿问题。在盐浓度为 5 M 和表面活性剂浓度为 8 mM 的溶液中,水凝胶复合膜表现出显著的稳定性,其突破压力达到 20 bar,比商用疏水膜高出一到两个数量级。该研究通过分子动力学模拟揭示了水凝胶链网络与表面活性剂之间的相互作用抑制表面活性剂的界面效应,减小后者在三相接触线处的聚集,并破坏表面活性物质在蒸发表面的有序分布,保护滤膜免于润湿。这些结果表明,水凝胶具有较强的水分束缚和防污性能,水凝胶复合膜在超咸水处理和零液体排放应用中具有广泛潜力。

水凝胶具备优良的离子输运调控能力,在水系电池中有本征优势。然而,传统方法制备的水凝胶电解质往往无法确保与电极有良好的接触,在电极表面进行原位聚合可以有效提高电解质与电极界面兼容,降低界面阻抗。基于此,该团队提出了一种原位电聚合方法来构建水凝胶电解质。在电池循环过程中,界面电化学反应产生自由基,从而自发诱导前驱体溶液聚合成凝胶电解质。电聚合过程中,单体分子直接参与电极表面的氧化还原反应,并在表面发生交联聚合,形成的水凝胶电解质与电极具有深度渗透的物理接触和良好化学结合。以 Zn-MnO_2 电池为例,原位电聚合形成的水凝胶电解质具有双重作用:它促进了阳极界面的锌离子扩散,限制了枝晶生长;在阴极稳固的水凝胶界面有利于电荷转移,提高了电极动力学性能和器件稳定性。

上述研究得到了科技部重点研发计划、国家自然科学基金和中央高校基本科研业务费等资助,并获得了武汉大学超算中心和武汉大学科研公共服务条件平台的支持。

论文链接:

<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c00219>

<https://doi.org/10.1002/anie.202400230>

(武汉大学动力与机械学院官网)