

功能材料

硫酸铜助催化制备纳米纤维素晶须^{*}

李金玲, 周刘佳, 叶代勇^{*}

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:以 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 64\%$ 的硫酸为催化剂, 加入 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) = 0 \sim 3\%$ 的硫酸铜作助催化剂, 水解脱脂棉, 考察了制备纳米纤维素晶须 (NCW) 反应中反应温度、反应时间及硫酸铜加入量对纳米纤维素晶须产率、颗粒横截面直径、颗粒长度、颗粒长度与横截面直径之比和扫描电镜形貌的影响。结果表明, 反应温度 50、反应时间 120 min、催化剂投入量以 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) = 1/100$ 为最佳工艺条件, 纳米纤维素晶须对于脱脂棉的产率达 58% 左右, 粒子的长径比为 20~50, 在原子力显微镜下观测到产品所成膜最高峰为 27.95 nm。加入了硫酸铜之后, 缩短了反应时间, 提高了反应效率和产率, 减小了产物的颗粒直径, 改善了纳米纤维素晶须的形状, 因此, 硫酸铜可以作为助催化剂有效地改善制备出的纳米纤维素晶须的形貌和尺寸分布。

关键词: 纳米纤维素晶须; 硫酸铜; 助催化剂; 脱脂棉; 晶须粒径; 功能材料

中图分类号: TQ352.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2009)09-0844-06

Preparation of Nano-cellulose Whiskers Using Copper Sulfate as Cocatalyst

L I J in-ling, ZHOU Liu-jia, YE Dai-yong^{*}

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Nano-cellulose whiskers (NCW) were prepared from the absorbent cotton with 64% (by mass fraction) sulfuric acid used as catalyst and copper sulfate as cocatalyst. The effects of reaction time and temperature, the cocatalyst to cellulose ratio on the yield, the cross sectional diameter and length of NCW, the ratio of length and diameter of NCW, and the morphology of NCW by Scanning Electron Microscope were investigated. Experimental results showed that the optimal reaction temperature and time are 50 and 120 minutes respectively; and the optimal cocatalyst to cellulose ratio is $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{cellulose}) = 1/100$. The yield of NCW with the absorbent cotton is about 58%. The length to diameter ratio of whiskers ranges from 20 to 50, while the peak height of NCW film observed by Atomic Force Microscope is 27.95 nm. NCW with the better modified morphology and smaller size can be produced in a shorter time when an appropriate amount of copper sulfate was used, in case that the yield of NCW and the reaction efficient increased. It is proved that copper sulfate can be used as a cocatalyst to modify the morphology and size distribution of NCW.

Key words: nano-cellulose whiskers; copper sulfate; cocatalyst; absorbent cotton; size of cellulose whiskers; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation (20646003); Guangdong Province Natural Science Foundation (07300767)

由于纤维素的无定形区的可及性和反应活性比 结晶区的大, 在固、液两相以酸作为催化剂进行水解

* 收稿日期: 2009-02-16; 定用日期: 2009-06-04

基金项目: 国家自然科学基金 (20646003); 广东省自然科学基金 (07300767)

作者简介: 李金玲 (1984-), 女, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 师从叶代勇副教授, 主要从事精细化工的研究, 电话: 020-87110949, 15989118225, E-mail: jinlingli2010@163.com

联系人: 叶代勇 (1972-), 男, 湖北麻城人, 副教授, 博士, 主要从事绿色精细化学工程的研究, 电话: 020-87114919, 13570595503, E-mail: cedyye@scut.edu.cn

反应时,无定形区的纤维素可以全部参加反应而降解,而结晶区的纤维素只有晶体表面参与反应^[1],因此,通过设计反应时酸的种类和浓度、优化反应温度、反应物的浓度以及反应时间,控制大部分的水解反应都只是在无定形区发生,从而留下表面已水解的纤维素晶体,这种晶体在一定反应条件下,呈纳米尺寸的胡须状^[2-9],长度为 10 nm ~ 1 μm,横截面尺寸只有 5 ~ 20 nm,长度与横截面尺寸之比大约为 4 ~ 100,称为纳米纤维素晶须(NCW)^[7],具有非常高的强度:杨式模数为 150 GPa左右^[10]。

纳米纤维素晶须的几何尺寸和形貌,依赖于最初的纤维素原料和酸水解处理条件,例如强酸的种类、温度、酸的浓度、纤维素的用量、反应时间等水解条件,均影响纳米纤维素晶须的性质^[5-8]。用硫酸、盐酸或其他强酸在中等温度(60 左右)水解不同的纤维素原料(棉花、木浆、细菌纤维素、被囊类动物纤维素等),然后用硅烷等对纳米纤维素晶须进行物理和化学表面改性^[2],避免因为高比表面积而重新团聚,可以制备出直径在 1 ~ 100 nm 的纳米纤维素晶须^[3-5,7,8]。最早的纳米纤维素胶体悬浮液由 Nickerson 和 Habrle 在 1947 年用硫酸水解木材和棉絮制得^[8]。Grunert 在博士论文里描述了纳米纤维素晶体的制备和表面改性^[2]。William 等用醋酸酯、马来酸酯、硫酸酯、三甲基硅烷表面化学修饰纳米纤维素晶体^[11]。Bumer 等通过转糖基酶以化学和酶同时改性的方式活化纳米纤维素晶体表面^[12],从而不至于在纤维素晶体表面修饰的同时破坏单元原纤和晶体内部结构。

Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子能促进纤维素水解反应^[13,14],有助于纤维素大分子降解,这启发作者在制备纳米纤维素晶须的水解过程中加入 CuSO_4 ,考察其作助催化剂对纳米纤维素晶须的制备及性能的影响。实验证明, CuSO_4 能促进水解过程,还能有效地改善纳米纤维素晶须的形貌,本文方法简单易行,反应工艺条件易控制, CuSO_4 能作为助催化剂用于制备纳米纤维素晶须,为将来纳米纤维素晶须的中试和工业生产研究提供了参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

医用脱脂棉($w(\text{纤维素}) = 95\%$,聚合度为 1 300);质量分数 98% 的硫酸、氢氧化钠、质量分数 95% 的乙醇,广州化学试剂厂,均为 CP。

分析电子天平,型号 BS-124S,德国 Sartorius 有限公司;高速台式离心机,型号 TG16-2,长沙平凡仪器仪表有限公司;超声波细胞粉碎机,型号 JY92-

2DN,宁波新芝生物科技股份有限公司;马尔文粒度分析仪,型号 ZS Nano S,英国 Malvern 仪器有限公司;傅立叶变换红外光谱仪(FTR),型号 Spectrum 2000,美国 Perkin Elmer 公司;场发射扫描电镜(SEM),JSM-6460LV 型,日本电子株式会社(JEOL);原子力显微镜(AFM),型号 CSM-2003,日本本原纳米仪器公司;小型喷雾干燥器,B-290 型,瑞士 Buchi 实验室仪器公司;数字式酸度计,PHS-3C 型,上海精密科学仪器公司雷磁仪器厂。

1.2 纳米纤维素晶须(NCW)的制备

1.2.1 酸解法制备纳米纤维素晶须的反应原理

纤维素是由 D 吡喃葡萄糖环彼此以 -1,4 糖苷键 C_1 椅式构象连接而成的直链多糖线形高分子,包括无定形区和结晶区^[1]。水解过程中,酸起到催化剂的作用,它提供的高浓度氢离子首先进入纤维素的无定形区,破坏氢键,使无定形区先水解生成水溶性糖类物质;结晶区中存在晶形缺陷的部分逐渐水解,而规整的晶区结构得到保留^[4]。同时,连接糖环的 -1-4 糖苷键在适合的氢离子浓度下发生一定程度的裂解,使纤维素分子链断开,纤维素聚合度明显下降。因此,控制合适的反应条件,由酸降解天然纤维素高分子得到的 NCW 结晶度高,晶粒的排列整齐规则,晶体内部缺陷少,具有优良的结构和性能。另外,以硫酸作催化剂时,硫酸中的磺酸基团与纤维素链上的部分羟基发生酯化反应,生成硫酸酯,减少了晶须表面上羟基的数量,降低了氢键强度,使 NCW 的水分散体稳定性增强^[5]。

1.2.2 纳米纤维素晶须的制备

用蒸馏水稀释质量分数 98% 的浓硫酸至 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 64\%$,将 100 mL 的 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 64\%$ 的硫酸加入到四口烧瓶中,在分析电子天平上称量 5 g 脱脂棉和一定量的硫酸铜粉末,转移到四口烧瓶中,在搅拌下,使脱脂棉在 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 64\%$ 的硫酸中室温浸润 30 min。然后在恒温水浴中分别加热并保温到 45、60 和 75 ,并分别反应 30、45、60、90、120、150 和 180 min,冷却降温的同时加入 100 mL 室温的蒸馏水,使反应停止。用离心分离机在 5 000 r/min 的转速下分离 20 min,丢弃上层清液,得到下层不溶于水的白色乳状悬浮液,然后用 $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$ 的水溶液中和至 $\text{pH} = 7$,再反复离心水洗 2 ~ 3 次,取下层白色乳液,再次在 5 000 r/min 的转速下分离 20 min,丢弃上层清液,分离出下层不溶于水的白色乳状悬浮液,同法洗涤 5 次,向得到的纤维素加入蒸馏水配制成 $w(\text{纤维素}) = 1\%$ 的稀悬浮液。用超声波细胞粉碎机在 100 W、工作 2 s 间隔 4 s 的条件下分散 20 min,即得到白色泛蓝的 w (纳米纤维素

晶须) = 1% 稀悬浮液, 将其喷雾干燥得到白色粉末, 即为产品纤维素晶须。然后分析 w (纳米纤维素晶须) = 1% 悬浮液中晶须的粒径、红外谱图、原子力显微镜和扫描电镜的形貌图等。

1.3 主要分析方法

1.3.1 红外光谱分析

将纤维素悬浮液在真空中干燥, 研磨得粉末, 然后将样品与 K 粉混合研磨, 经压片后在红外灯下加热 15 min, 除去吸附的水分, 然后按 GB/T 6040—2002 红外光谱分析方法通则测试。

1.3.2 粒度分析

取 100 mL 的纳米纤维素悬浮液, 加入占溶液质量 0.1% 的羧甲基纤维素钠, 用于稳定纳米纤维素晶须, 然后用马尔文粒度分析仪测试纳米纤维素悬浮液的粒径和粒度分布, 每个样品测试 3 次, 取算术平均值。

1.3.3 纳米纤维素形貌分析

先将双面胶纸粘结在样品座上, 再均匀地把纤维素粉末样撒在上面, 用洗耳球吹去未粘住的粉末, 再用离子溅射镀上一层金膜, 用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米纤维素晶须的表面微观形貌。

1.3.4 原子力显微镜形貌分析

取 50 mL 纳米纤维素晶须悬浮液, 加入占其质量 0.1% 的羧甲基纤维素钠, 用于稳定纳米纤维素晶须, 将悬浮液滴到载玻片上, 真空干燥后, 用 CSEM-2003 型原子力显微镜 (AFM) 观察 NCW 膜的表面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 NCW 的红外光谱分析

纤维素的红外光谱图中, $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 左右是羟基吸收峰; $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 左右是 C—H 吸收峰; $1\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 左右是纤维素葡萄糖上 $-\text{CH}_2$ 吸收峰^[1]。由酸解脱脂棉得到的 NCW 的红外光谱图如图 1 所示, 可以看到 NCW 在 $3\ 357$ 、 $2\ 902$ 、 $1\ 640$ 、 $1\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 处有较强吸收峰, 与纤维素的峰值吻合, 说明所得产品是纤维素类物质。

表 1 天然纤维素傅立叶变换红外光谱的特征峰^[1]

Table 1 Characteristic peaks of FTR spectra of natural cellulose

		波数 / cm^{-1}				
		3488 ~ 3350	2933	1635	2850	1430
基团振动说明	OH 伸缩	CH ₂ 不对称伸缩	H ₂ O 的吸收	CH ₂ 对称伸缩	CH ₂ 弯曲	

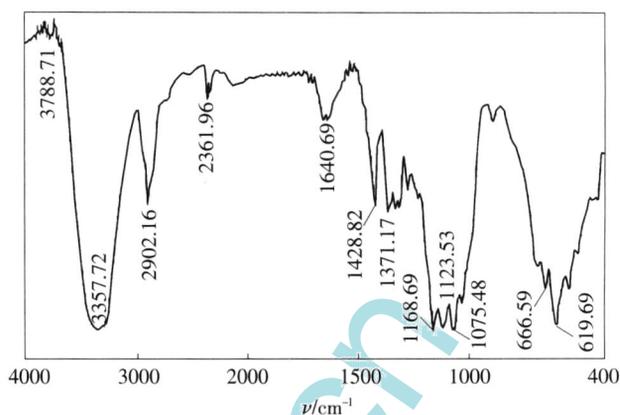


图 1 硫酸水解脱脂棉所得 NCW 的傅立叶变换红外光谱图
Fig 1 FTR spectrum of NCW prepared from absorbent cotton by sulfuric-acid hydrolysis method

2.2 温度对 NCW 产率及粒径的影响

未加入 CuSO_4 时, 分别于 50、55、60 反应 300 min, 于不同时间取样分析, 产物经中和水洗后喷雾干燥得到白色粉末, 称取质量, 计算其产率 X , 产率随时间的变化如图 2 所示。

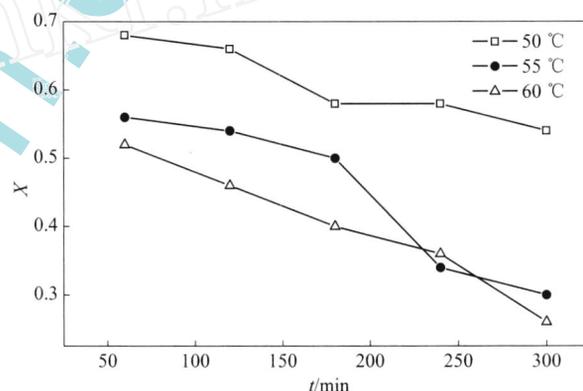


图 2 不同温度下 NCW 的产率随时间的变化

Fig 2 Yields of NCW with different temperatures

由图 2 可见, 产率随着温度的升高和反应时间的延长而降低, 其原因是水解过程中纤维素非结晶区逐步降解为水溶性的糖类, 导致纳米纤维素晶须的产率减小。产率按下式计算:

$$\text{产率 } X/\% = \frac{m_t}{m_0} \times 100$$

式中: m_t 是不同反应时刻所得 NCW 的质量, m_0 是加入的脱脂棉的初始质量。

图 2 显示 NCW 产率随着温度的增加而减小, 这是因为随着温度升高, 纤维素水解生成糖类物质的速率加快, 部分纳米纤维素晶须也降解为可溶性的多聚糖或单糖等糖类物质, 导致 NCW 减少。当温度保持在 50 时, 每一阶段的产率均保持在 50% 以上; 当温度高于 50 后, NCW 产率下降明

显。对比 3 条曲线,50 时降解速率较快,并且产率随时间的降低速率较小。综合考虑产率和反应速率,反应温度选取 50 。

2.3 反应时间对 NCW 产率及粒径的影响

反应时间也是影响 NCW 产率和形状尺寸的重要因素。控制合适的时间,能使纤维素无定形区水解程度较高而晶形区得到保留,从而使 NCW 结晶度较高且尺寸分布均匀^[8]。

2.3.1 反应时间对产率的影响

由图 2 看出,同一温度下的 NCW 的产率随时间的延长而降低。主要原因是随着时间的延长,NCW 继续降解为水溶性的葡萄糖等物质,导致产率下降^[9]。应选择合适反应时间,使反应速率加快,产率又较高。

2.3.2 反应时间对 NCW 粒径的影响

反应温度为 50 时,取不同反应阶段的产物,离心、超声波处理后配制成 $w(\text{NCW}) = 1\%$ 的水分散体,用马尔文粒度分析仪进行粒径分析,结果如图 3 所示。

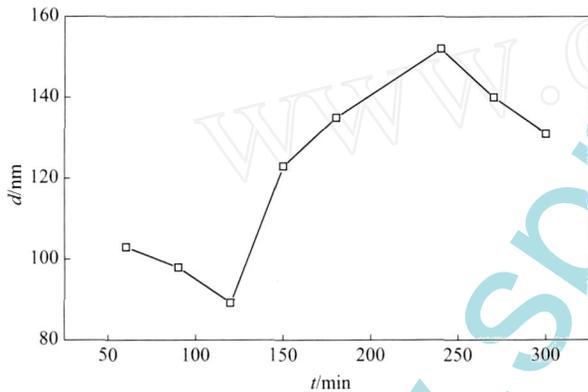


图 3 NCW 的粒径随反应时间的变化
Fig 3 Diameters of NCW at different time

产物的粒径先随着时间的延长而减小,当时间超过 120 min 后,粒径明显增大;250 min 后,粒径又趋减小。这是因为在水解反应初期,纤维素大分子逐步断裂生成小的晶体颗粒,随着反应时间的延长,比表面积大的颗粒易团聚形成粒径较大的颗粒。在水解反应的后期,纤维素晶体大部分完全水解成糖类物质及其他可溶于水的产物,NCW 粒径变小。可见,水解时间选在 120 min 左右时,所得产物的粒径较小。

2.4 助催化剂 CuSO₄ 的影响

2.4.1 CuSO₄ 添加量对 NCW 产率的影响

反应温度为 50、反应时间为 120 min 时,考察了不同 CuSO₄ 添加量时 NCW 的产率,结果如图 4 所示。

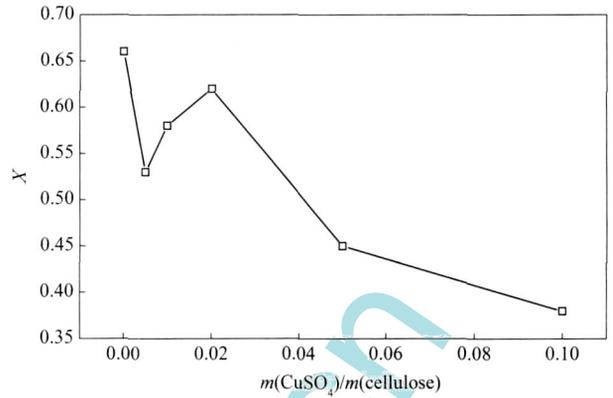


图 4 NCW 产率随 CuSO₄ 加入量的变化
Fig 4 Yields of NCW in different m(CuSO₄)/m(cellulose)

实验表明,加入适量 CuSO₄ 后,NCW 的产率 X 降低,这是因为 Cu²⁺ 带有大量正电荷,能破坏纤维素氢键之间的电荷平衡,有助于氢键的断裂,加快了纤维素大分子链断裂生成小的纤维素分子;同时,CuSO₄ 也能促进纤维素小分子降解为水溶性葡萄糖等物质,缩短了反应时间,证明 CuSO₄ 在水解过程中起到了助催化作用。为得到较高 NCW 产率,必须控制 CuSO₄ 的添加量和水解反应时间。由图 4 可知,当 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{脱脂棉}) = 1\% \sim 3\%$ 时,NCW 产率较高,均在 55% 以上。

2.4.2 CuSO₄ 对 NCW 粒径的影响

调整 CuSO₄ 的添加量,分别于 50、55 反应 2 h,得 NCW 乳液。配制得到质量分数 1% 的 NCW 乳液,在马尔文粒度分析仪测得不同反应条件所得产品粒径,如图 5 所示。

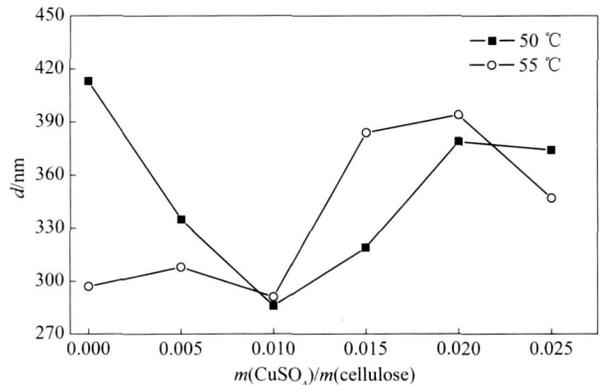


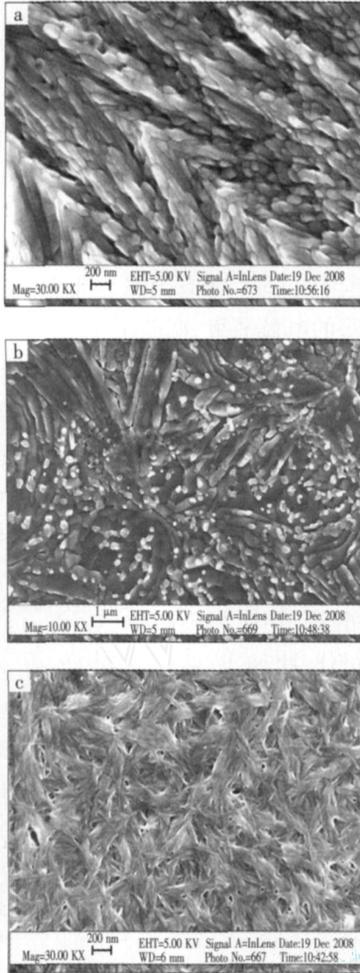
图 5 NCW 粒径随 CuSO₄ 加入量的变化
Fig 5 Diameters of NCW of different m(CuSO₄)/m(cellulose)

当 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) < 1\%$ 时,NCW 的粒径随着的 CuSO₄ 质量的增大而减小;当 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) > 1\%$ 时,NCW 的粒径随着 CuSO₄ 质量的增大而增大。当 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) = 1\%$

时,于 50 和 55 反应所得产品的粒径均最小,故选择 $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 1\%$ 为制备 NCW 的最佳工艺条件。

2.4.3 CuSO_4 对 NCW 颗粒形貌的影响

将在 50、不同 CuSO_4 添加量时反应 120 min 得到的 NCW 乳液在 60 恒温干燥制膜,在场发射扫描电镜 (SEM) 下观察,得到图 6。



(a) 50 未加入 CuSO_4 反应 120 min 后的 NCW 膜的 SEM 图; (b) 50 加入 $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 5\%$ 的 CuSO_4 反应 120 min 后 NCW 膜的 SEM 图; (c) 50 加入 $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 1\%$ 的 CuSO_4 时反应 120 min 后 NCW 膜的 SEM 图

图 6 不同 CuSO_4 添加量所得 NCW 膜的 SEM 图

Fig 6 SEM photographs of NCW films in different reaction conditions

不同硫酸铜添加量得到 NCW 的尺寸分布如表 2 所示。加入适量 CuSO_4 后,NCW 尺寸分布更均匀,长度与横截面尺寸之比增大,棒状结构更明显。由图 6 可看出,加入 $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 5\%$ 时,水解程度增加导致部分棒状 NCW 降解生成球形纤维素颗粒,NCW 产率降低;而 $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 1\%$ 时所得 NCW 颗粒尺寸分布均匀,长径比 L/d 增大至 20 ~ 50,颗粒呈须状。实验表明, m

$(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 1\%$ 时 NCW 尺寸分布均匀,并能有效改善 NCW 形貌,使 NCW 更趋向须状。

表 2 不同 CuSO_4 添加量对 NCW 的尺寸分布的影响

Table 2 Size distribution of NCW of different $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{cellulose})$ ratio

$m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素})$	晶须长度 /mm	晶须直径 /mm	长径比 L/d	形状
0	100 ~ 500	50 ~ 100	1 ~ 10	球状、短棒状
1%	200 ~ 500	10 ~ 20	20 ~ 50	须状
2%	200 ~ 300	10 ~ 30	10 ~ 20	棒状
3%	200 ~ 300	20 ~ 30	10 ~ 15	棒状
5%	200 ~ 500	20 ~ 50	10 ~ 25	棒状

2.5 NCW 膜的表面形貌表征

在 $m(\text{CuSO}_4) / m(\text{纤维素}) = 1\%$ 条件下,将脱脂棉在 50 反应 120 min 后得到的 NCW 干燥后得到的膜,用原子力显微镜 (AFM) 进行观测,得到其表面形貌的三维图,观察到膜的最高峰值为 27.95 nm,表明薄膜表面光滑均匀,说明产品颗粒极细且分布均匀,所形成的膜平整致密,既能加入到塑料、橡胶和树脂中作为增强剂,也能应用于一些对膜有特殊要求的领域^[3,11],见图 7、8。

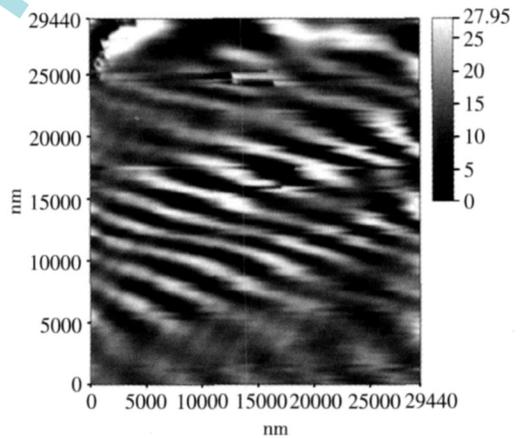


图 7 NCW 膜表面形貌的二维平面图

Fig. 7 Two-dimensional diagram of NCW film

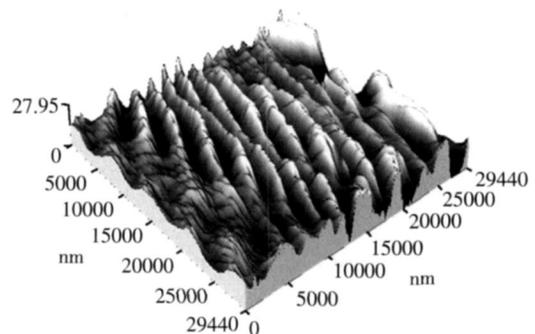


图 8 NCW 膜表面形貌的三维立体图

Fig. 8 Three-dimensional diagram of NCW film

3 结论

按 $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) = 1\%$ 将硫酸铜加入到用硫酸水解制备纳米纤维素晶须的实验中后,缩短了反应时间,硫酸铜本身不参与反应,经优化实验条件后,提高了反应效率和产率,减小了晶须直径,改善了目标产物纳米纤维素晶须的形状,因此, $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{纤维素}) = 1\%$ 的硫酸铜可以作为助催化剂有效地改善制备出的纳米纤维素晶须的形貌和尺寸分布。

硫酸铜为助催化剂制备纳米纤维素晶须的较佳水解条件为: $m(\text{CuSO}_4)/m(\text{脱脂棉}) = 1/100, 50$ 反应 120 min。NCW 对于脱脂棉的产率为 58%,晶须直径为 10 ~ 20 nm,晶须长度为 200 ~ 500 nm,长径比为 20 ~ 50,NCW 成膜平整致密。

参考文献:

- [1] 高洁,汤烈贵. 纤维素科学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 50 - 58.
- [2] Grunert M. Cellulose nanocrystals preparation, surface modification and application in nanocomposites [D]. New York: State University of New York, 2002: 34 - 44.
- [3] 叶代勇. 纳米纤维素的制备 [J]. 化学进展, 2007, 10 (19): 1568 - 1575.
- [4] Elazzouzi-Hafraoui S, Nishiyama Y, Putaux J, *et al* The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9 (1): 57 - 65.
- [5] De Souza Lima M M, Borsali R. Rodlike cellulose microcrystals structure, properties, and applications [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 771 - 787.
- [6] Beck-Candanedo S, M Roman, Gray D G Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (2): 1048 - 1054.
- [7] Samir M A S A, Albin F Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (2): 612 - 626.
- [8] Bondeson D, Mathew A, Oksanen K Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis [J]. *Cellulose*, 2006, 13 (2): 171 - 180.
- [9] Klemm D, Schumann D, Kramer F, *et al* Nanocelluloses as innovative polymers in research and application [J]. *Advances in Polymer Science*, 2006, 2005/2006: 49 - 96.
- [10] Sturcova A, Davies R G, Eichhorn J S Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1055 - 1061.
- [11] Roman M, Winter W T Cellulose nanocrystals for the moplastic reinforcement: effect of filler surface chemistry on composite properties [J]. *ACS Symposium Series-Cellulose Nanocomposites*, 2006, 938: 99 - 113.
- [12] Bruner H, Zhou Q, Baumann M J, *et al* Activation of crystalline cellulose surfaces through the chemoenzymatic modification of xyloglucan [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5715 - 5721.
- [13] 颜涌捷, 任铮伟. 纤维素连续催化水解研究 [J]. *太阳能学报*, 1999, 20 (1): 55 - 57.
- [14] 伯永科, 崔海信, 刘琪, 等. 基于金属盐助催化剂的秸秆纤维素稀酸水解研究 [J]. *中国农学通报*, 2008, 24 (9): 435 - 438.
- [7] Hiroyuki O, *Macromol Symp*. Design of ion conductive polymers based on ionic liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 249 - 250: 551 - 556.
- [8] Hiroyuki O, Masahiro Y, Wataru O. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50: 255 - 261.
- [9] Noriyoshi M, Kazunori S, Masafumi M, *et al* Polymerized ionic liquids via hydroboration polymerization as single ion conductive polymer electrolytes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 9: 1 - 5.
- [10] Hirao M, Ito K, Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts; *N*-alkylimidazolium salt derivatives [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1291 - 1294.
- [11] 郭建平, 黄雪原, 尹笃林. MMA 在路易斯酸性离子液体 [BM M]Cl-ZnCl₂ 中原位聚合 [J]. *应用化学*, 2008, 25 (6): 685 - 688.
- [12] Minato E, Hirota T, Nobuko Y. Lithium ion conduction in ionic liquid-based gel polymer electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178: 729 - 735.
- [13] Bruce P G, Vincent C A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells [J]. *J Electroanal Chem*, 1987, (225): 1 - 17.
- [14] Ravdel B, Abraham KM, Gitzendanner R, *et al* Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes [J]. *Power Sources*, 2003, 119 (121): 805 - 810.
- [15] Gerardine G Botte, Ralph E White, Zhang Zhengning Thermal stability of LiPF₆-EC: EMC electrolyte for lithium ion batteries [J]. *Power Sources*, 2001, 97 (98): 570 - 575.
- [16] 汪国杰. 聚四基丙烯酸四酯电解质的研究 [D]. 广州: 华南理工大学博士学位论文, 2002: 47.
- [17] 赵峰, 钱新明, 汪尔康. 离子导电聚合物电解质的研究 [J]. *化工进展*, 2002, 14 (5): 374 - 383.

(上接第 837 页)