

半纤维素的化学改性研究进展

任俊莉, 孙润仓, 刘传富

(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: 简要介绍了半纤维素的结构及其化学改性原理和方法, 综述了近几年国内外半纤维素化学改性的研究状况; 详细介绍了非离子半纤维素、阳离子半纤维素、阴离子半纤维素的合成方法。为了满足不同需要, 半纤维素通过化学改性改善了其水溶性、热塑性、表面活性等, 从而扩大了半纤维素的应用领域, 使得改性半纤维素广泛应用于医药、造纸助剂、塑料、污水处理等众多领域。

关键词: 半纤维素; 化学改性; 衍生物; 应用

中图分类号: TQ352.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0068-04

Advances in chemical modification of hemicelluloses

REN Jun-li, SUN Run-cang, LIU Chuan-fu

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

Abstract: The structure, principles and methods of chemical modification of hemicelluloses are briefly introduced, and the latest development of chemical modification of hemicelluloses is reviewed. The synthesis of nonionic hemicelluloses, cationic hemicelluloses and anionic hemicelluloses is described in detail. To meet different needs of application, the chemical modified derivatives of hemicelluloses have been improved in water solubility, thermoplastic property, and tensionmetric property and so on, so that the application of hemicelluloses can be expanded to many fields, such as medicine industry, paper chemicals, plastic industry, and the disposal of waste water and the like.

Key words: hemicellulose; chemical modification; derivatives; application

半纤维素在植物资源中的含量仅次于纤维素, 是一种取之不尽、用之不竭的再生性植物资源。半纤维素的含量在植物资源中占 1/4 ~ 1/3, 这种相对高的半纤维素含量使它们可作为工业聚合物的新型原料来取代对环境有害的石化产品。研究人员对木材半纤维素的研究比较早, 但主要以提取工艺选择和结构测定研究为主。但在后来的 30 年中, 对半纤维素的研究甚少。直到 10 年前, 随着世界森林面积的急剧减少和木材价格的提高, 第一次掀起了研究和开发利用农林废弃物的高潮, 特别是对半纤维素方面的研究。近年来由于半纤维素的提取技术^[1-5]、改性技术^[6-8]及应用技术^[9-10]等方面不断拓宽及进步, 使得这一研究领域备受关注。

1 结构特点

半纤维素是植物纤维原料的主要化学组分之一, 它们不同于纤维素, 仅有 D-葡萄糖基相互以 $\beta-1 \rightarrow 4$ 连接方式形成具有直链结构的均一聚糖的

单一形式。半纤维素即可成为均一聚糖也可成为非均一聚糖, 还可以由不同的单糖基以不同的连接方式连接成结构互不相同的各种聚糖。然而, 在木材及非木材植物的细胞壁里, 半纤维素是最复杂的组分, 它们通过氢键与纤维素连接, 以共价键(主要是 α -苯甲基醚键)与木素连接, 以酯键与乙酰基单元和羟基肉桂酸连接。另外, 半纤维素通过生物合成路径形成, 是低分子质量的支链聚合物, 其聚合度为 80 ~ 200, 分子式为 $(C_5H_8O_4)_n$ 和 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 分别是戊聚糖和己聚糖。按照不同比例和不同取代基^[11], 半纤维素是由不同糖单元组成, 这些糖是 D-木糖、L-阿拉伯糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、4-*o*-甲基-D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸和少量的 L-鼠李糖、L-岩藻糖和不同的 *o*-甲基化的中性糖。这些结构单元在构成半纤维素时, 一般不是由一种结构单元构成一种均一的聚糖, 而是由 2 ~ 4 种结构单元构成的不均一聚糖。

收稿日期: 2005-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30271061 和 30430550)和广东省自然科学基金(No. 013034)资助项目

作者简介: 任俊莉(1978-), 女, 博士生; 孙润仓(1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事资源化学的研究, 通讯联系人, 020-87114858,

waterlilyjinan@126.com。

2 改性原理及其方法

随着石油、煤炭等不可再生资源总量的日趋减少,由农林废弃物可再生资源转化获得新材料、高热值能源、化工原料及药物正成为一种重要的发展趋势,而半纤维素改性成为农林废弃物可再生资源研究利用中的一个重要分支。虽然半纤维素广泛分布于植物中,但是因为结构的复杂性限制了其在工业中的应用^[11]。

为了克服半纤维素的缺点,需要对其进行化学改性,使其可广泛应用。通常的方法是对其进行官能团的衍生化,衍生化方法根据取代基与半纤维素成键的方式不同可分为氧化、醚化、酯化等^[12]。根据取代基种类的不同半纤维素可分为非离子半纤维素、阳离子半纤维素、阴离子半纤维素。改性半纤维素的一个重要技术指标就是取代度(DS),所谓取代度是指糖单元上被取代基团的平均数目,取代度越大,被改性的半纤维素越多,就有越多的取代基物质接枝到半纤维素链上。半纤维素的改性为最大限度开发半纤维素的不为人知的宝贵特性提供必要条件,为其成为一种新型的可降解聚合物提供了很大的应用空间^[12]。

3 合成及应用

3.1 非离子半纤维素

为了赋予半纤维素的抗水性能或增加半纤维素的热塑性,可将半纤维素酰化。半纤维素与长链酰基氯反应可以生成热塑性材料,半纤维素的乙酰化是一种改善聚合物疏水性能应用最广泛的方法。酰化反应通常用酸酐或酰基氯作乙酰化试剂,这也是研究得最为成熟的一种改性方法。

近年来,Thicbaud等^[13]比较了橡树木屑和小麦糠中的半纤维素与辛酰基氯的酯化反应,考察了在无溶剂和在有机溶剂条件下的酯化反应。发现在无溶剂条件下,利用过量的辛酰氯代替有机溶剂,半纤维素比木屑的反应活性大,且易水解,可得到高取代度的低聚糖和聚合物,酯化后的半纤维素有48%是可溶性的。而有机溶剂吡啶的使用限制了聚糖链的酸水解,因此也限制了它们的可溶性。实验中还发现,在无溶剂条件下,从小麦糠中提取的半纤维素的质量增加很小。而以吡啶作溶剂时,小麦糠半纤维素的质量增加较大,因此说明了在吡啶中进行酯化反应可提高反应速率。然而吡啶存在有毒问题,需要洗涤和抽提吡啶盐,从而增加了成本。

目前大部分化学改性反应在异相介质中进行,且未对半纤维素进行预活化处理,因而改性反应的产品产率低、成本高,限制了其工业应用。研究发现,在均相系统对半纤维素进行改性,可以获得满意的得率且可减少半纤维素主链的解聚,反应速度可提高5~10倍,且提高了产量,降低了生产成本。

华南理工大学孙润仓教授首次提出了半纤维素的均相改性技术,并研究了从速生杨^[14]和麦草^[15-16]中提取的半纤维素在均相体系*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/氯化锂中与各种酰氯(C_{3-18})的酯化反应,发现在均相体系(DMF/LiCl)中半纤维素的酯化改性是一种快速而有效的半纤维素改性方法,可以通过改变酯化试剂、催化剂用量、反应条件等来控制半纤维素的取代度。例如从麦草提取的半纤维素的酯化反应取代度可以控制在0.38~1.75。当酰氯与木聚糖单元摩尔比为3:1、TEA质量分数150%(相对半纤维素质量)、在75℃下反应30 min,半纤维素上大约有95%的羟基都参与了酯化反应。从气相色谱(GPC)分析结果可以看出,在均相体系中改性后的半纤维素分子质量变化很少,说明均相体系可以减少半纤维素的解聚。通过热分析发现,改性后的半纤维素热稳定性提高,可以作为热塑性材料。此外他还对从蔗渣提取的半纤维素与油酰氯的酯化反应进行了研究^[17],实验使用*N*-溴丁二酰亚胺(NBS)作催化剂在DMF/氯化锂均相体系中使半纤维素与油酰氯进行了反应,发现油酰氯与半纤维素的摩尔比为3:1时最为适合。通过热分析检测,酯化的半纤维素热稳定性降低,但是下降得不是很明显。

孙润仓教授还对半纤维素的乙酰化反应进行了研究,发现强的极性非质子溶剂如DMF,能够阻止柔韧的半纤维素主链聚集,促进底物和溶剂之间的相互作用。在DMF/氯化锂均相体系中,首次以NBS为催化剂将从蔗渣中分离的半纤维素与乙酸酐进行了乙酰化反应^[6,18],并且与其他4种叔胺催化剂[吡啶、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、*N*-甲基吡咯烷、*N*-甲基吡咯烷酮]和0.5%(质量分数)的硫酸催化剂对半纤维素乙酰化反应的影响进行了研究。乙酰化反应一般采用酸酐或酰基氯在叔胺(如吡啶和4-二甲氨基吡啶)催化剂存在的条件下进行。然而,乙酰化催化剂价格昂贵且容易吸水^[19]。研究发现,NBS不仅是一种快速高效的乙酰化催化剂,可在几乎中性的温和反应条件下催化反应,而且还具有价格便宜、原料易得等优点^[20]。通过热分析发现,乙酰化的半

纤维素热稳定性随着取代度的增加而增加;使用 NBS 作催化剂得到的半纤维素乙酸酯取代度较低,一般在 0.41 ~ 0.82。同时,他们还从麦草中提取的半纤维素进行了乙酰化改性,在 DMF/氯化锂均相体系中,以 DMAP 为催化剂与乙酸酐进行反应,得到较高取代度(0.59 ~ 1.25)的产物^[21],同时还对乙酰化反应机理进行了研究。

乙酰基比羟基更加疏水,因此半纤维素的乙酰化是一种改善聚合物疏水性能应用最广泛的方法。用乙酸酐对半纤维素进行乙酰化反应,能够增强半纤维素的抗水性能。半纤维素羟基基团的衍生化作用还可以减少半纤维素形成强氢键结合网络的倾向,能提高半纤维素膜的柔韧性。这种疏水性的增加能提高酯化半纤维素在塑料生产中的应用潜力,特别是用于生产食品工业中的生物降解塑料和环境降解塑料、树脂、薄膜和涂料等。

取代度对聚合物物理性能影响较大,如水溶性、溶胀性等,取代度的均一性主要在于半纤维素链上的等同的衍生化反应。羟基的相对反应活性主要在于空间因子和反应的均一性。均相体系醚化反应提供了反应的均一性和比多相反应产生更为均匀分布的产物,可以获得满意的得率并可减少半纤维素主链的解聚。在均相体系中,半纤维素的羟基与试剂接触机会是均等的。为了实现这个目的,半纤维素的甲基化反应可以在均相体系中实现。英国 Fang 等^[8]对从麦草提取的半纤维素进行了均相醚化反应研究,用 NaH 作催化剂在二甲基亚砷体系中与甲基碘进行醚化反应,生成甲基化的半纤维素。通过热分析发现,麦草半纤维素醚通过甲基化后热稳定性增加。Fang 等还探讨了甲基化反应机理,包括甲基亚磺酰离子从半纤维素上的羟基吸收一个质子使半纤维素变成醇盐,然后与甲基碘反应生产甲基化的半纤维素。这将为半纤维素均相醚化改性提供了理论基础,并为半纤维素醚化反应开创了新天地。

苯甲基醚是有效的多羟基化合物的取代基团,在酸性、碱性条件下较稳定。Vincendon 等^[22]研究了木聚糖与苯甲基溴的醚化反应,在碱性条件下使用冠醚作催化剂,木聚糖与苯甲基溴反应,利用两步法合成出了木聚糖-2,3-双(苯甲基醚),由于木聚糖 2 个羟基参与反应,使得它的物理性能(如溶解性和热性能等)得到很大改变。热分析检测结果表明,在 205 ~ 225 °C 无聚合物链降解,这些衍生物可以作为热塑性原料用于工业生产。

3.2 阴离子半纤维素

羧甲基半纤维素的合成一直是人们热衷研究的重点。将半纤维素羧甲基化便可得到羧甲基变性半纤维素(CMMH),其制备方法类似于羧甲基淀粉(CMS):把半纤维素悬浮在碱性乙醇溶液中,再加入醚化剂一氯醋酸,反应完毕后过滤出产物,用乙醇洗至无氯离子^[23]。

国内全金英等^[10]对从麦草碱制浆黑液中提取的变性半纤维素改性进行了研究,通过羧甲基化反应制备了羧甲基变性半纤维素。可以通过调节一氯醋酸和氢氧化钠的用量来控制反应产物的取代度。为使产品 DS 达到 0.3 ~ 0.6 的要求,一氯醋酸的用量为 5 ~ 10 mol(以 1 mol 糖基计),氢氧化钠的用量为一氯醋酸的 2 倍。经多方药理验证,产品具有提高免疫功能的作用,能够防止放疗引起的骨髓抑制,迅速增加白细胞。羧甲基变性半纤维素在药用方面的效果优于其他天然多糖羧基化衍生物,具有广阔的药用前景。

一般,半纤维素与长链酰氯类酯化剂反应可赋予半纤维抗水性能。相反,半纤维素与丁二酸反应可赋予半纤维素亲水性能。另外,半纤维素侧链高密度的羧基能够表现出优良的性能,如金属螯合作用。孙润仓教授研究了从麦草中提取的半纤维素与丁二酸酐的酯化反应。通常,丁二酰化反应在碱存在条件下进行,如用吡啶、DMAP 共同催化进行化学改性半纤维素,但是这些催化剂价格昂贵,限制了其在工业上的应用。利用 NBS(价格是 DMAP 的 1/170)作为半纤维素酯化催化剂^[6,24-25]来催化半纤维素与丁二酸酐的酯化反应,改性后的半纤维素羧基含量明显增加。由于在侧链上产生了大量的羧基,因此改性后的半纤维素亲水性增强,而且具有良好的金属螯合能力^[9],这为半纤维素的工业化应用提供了理论基础。

为了增加半纤维素的溶解性,Ebringerová 等^[26]对山毛榉木聚糖进行了改性,使其木聚糖大分子上接枝对羧基苯甲基,可以在改善木聚糖的水溶性同时又使其具有适度的疏水性,通过控制反应条件来降低木聚糖大分子链的降解。在碱性溶液中使得半纤维素与对羧基苯甲基溴在室温下反应 24 h。通过改变反应条件可以得到取代度为 0.03 ~ 0.22 的半纤维素改性物,发现对羧基苯甲基木聚糖具有表面活性,还具有乳化和泡沫稳定的性能,可作为表面活性剂。

3.3 阳离子半纤维素

改性对于增加或改进基团的功能是很有用的。季铵化的半纤维素能够增加它们的水溶性、得率及其阳离子性或两性离子性等,并具有较高的取代度和与阳离子聚合物、两性聚合物相似的化学特性。因此有许多学者对半纤维素的季铵化^[27-29]产生很大兴趣,尤其是羟烷基阳离子半纤维素的合成。

羟烷基阳离子半纤维素的合成方法与阳离子淀粉相似,在碱催化下与3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵反应,经加热、搅拌、过滤、洗涤、中和和干燥得产品。

木聚糖在造纸工业中是一种优良的添加剂。因此对木聚糖及其改性物的研究成为热点。Ebringerová等^[28]利用从山毛榉中提取的半纤维素在碱性条件下与3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵进行醚化反应,得到较低取代度的阳离子型半纤维素。通过控制醚化剂与木聚糖单元摩尔比、碱用量、反应条件等可以得到取代度为0.10~0.59的阳离子型半纤维素。通过碱来活化半纤维素,以便发生亲核反应,增加木聚糖超微结构的可及度。对半纤维素的预处理(即在热水中预溶胀)是为了使木聚糖快速转变成更加均一的凝胶。如果不进行预处理,仅仅木聚糖颗粒外层高度溶胀,直接与加入的碱接触,那么反应物进入到木聚糖颗粒内部将会延缓。所以,半纤维素的预处理对于半纤维素改性来说是十分重要的。Ebringerová还发现阳离子木聚糖具有抗菌性,能够抵抗某些革兰氏阴性和革兰氏阳性细菌^[30],使植物原料抵抗细菌侵蚀的能力增加。

4 结语

随着石化资源的相对枯竭、世界森林面积的急剧减少和木材价格的提高,全球掀起了研究和开发利用农林废弃物的高潮,特别是对半纤维素改性方面的研究。半纤维素因其独特的化学结构,较高的环保价值而在众多领域中被广泛应用,必将成为人们关注的热点。半纤维素的改性为进一步开发利用半纤维素的性质提供了新机会,将对有效地利用天然再生资源、减少环境污染具有重要意义,并为工业化利用农林废弃物等植物资源开创一条新路。

参考文献

[1] Sun R C, Mark L J, Banks W B. Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw[J]. *Industrial Crops and Products*, 1998, 7(2/3): 121 - 128.

[2] Kitayama T, Morimoto M, Takatani M, et al. Isolation of hemicellulose

from a sorghum, *Andropogon sorghum* Brot, Kumadake no 263, and determination of its constituent sugars[J]. *Carbohydrate Research*, 2000, 32(3): 230 - 232.

[3] Sun R C, Sun X F. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(4): 415 - 423.

[4] Jacobs A, Palm M, Zacchi G, et al. Isolation and characterization of water-soluble hemicelluloses from flax shive[J]. *Carbohydrate Research*, 2003, 338(18): 1869 - 1876.

[5] Geng Z C, Sun R C, Sun X F, et al. Comparative study of hemicelluloses released during two-stage treatments with acidic organosolv and alkaline peroxide from *caligonum monogolicum* and *tamarix spp polym* [J]. *Degradation and Stability*, 2003, 80(2): 315 - 325.

[6] Sun X F, Sun R C, Tomkinson J, et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulose succinates using NBS as a catalyst [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(4): 483 - 495.

[7] Sun J X, Sun R, Zhao C L, et al. Acetylation of sugarcane bagasse hemicelluloses under mild reaction conditions by using NBS as a catalyst [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(1): 53 - 61.

[8] Fang J M, Fowler P, Tomkinson J, et al. Preparation and characterization of methylated hemicelluloses from wheat straw [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 47(3): 285 - 293.

[9] Sun R C, Tomkinson J. Chemical modification of hemicelluloses from cereal straws as novel materials for industrial utilization [C]//Conference of Polymers in the Third Millennium, Montpellier, France, 2001.

[10] 全金英, 王佩卿. 羧甲基变性半纤维素的制备及应用前景 [J]. *林产化学与工业*, 1997, 7(4): 25 - 31.

[11] Sun R C, Sun X F, Tomkinson J. Hemicelluloses and their derivatives [C]//Paul G, Maija T. ACS Symposium Series 864: Hemicelluloses: Science and Technology, Washington D C: American Chemical Society, 2004.

[12] Ebringerova O, Heinze T. Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(9): 542 - 556.

[13] Thicbaud S, Borredon M E. Analysis of the liquid fraction after esterification of sawdust with octanoyl chloride-production of esterified hemicelluloses [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 63(2): 139 - 145.

[14] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Fractional isolation, physicochemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 44(1): 29 - 39.

[15] Fang J M, Sun R C, Fowler P, et al. Esterification of wheat straw hemicelluloses in the *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride homogeneous system [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 47(9): 2301 - 2311.

[16] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J. Stearoylation of hemicelluloses from wheat straw [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67(2): 345 - 353.

[17] Sun X F, Sun R C, Sun J X. Oleoylation of sugarcane bagasse hemicelluloses using *N*-bromosuccinimide as a catalyst [J]. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 2004, 84(8): 800 - 810.

年来相关的研究做一评述。

1 不同 Mn、Co、Ni 摩尔比的层状 Li-Mn-Ni-Co 的性能

Lu 等^[1]首次合成了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 1/4, 3/8$), 其在 2.5 ~ 4.4 V 时具有 160 mAh/g 的容量, 在热稳定方面优于 LiCoO_2 。当 $x = 3/8$ 时, 最高截止电压降到 4.2 V, 循环稳定性得到提高。Chen 等^[2]合成了 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3, y = 0.2$), 经验证它们是纯相的。所合成的 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$ 的电化学性能较好, 初始容量达 150 mAh/g。Wang 等^[3]合成了 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$ 和 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, 循环稳定性一般, 具有 140 ~ 180 mAh/g 的容量, 放电电压低于 LiCoO_2 ; $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$ 具有与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相同的电化学行为。Koyama 等^[4]用“第一理论”研究了 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 的晶体结构和电子结构。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中 Co、Ni 和 Mn 的价态分别是 +3、+2 和 +4。对于 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 充-放电氧化还原反应在 $0 \leq x \leq 1/3$ 、 $1/3 < x \leq 2/3$ 和 $2/3 < x \leq 1$ 分别对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化-还原电对; 晶胞体积变化比 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 的小。经计算预测其具有超晶格结构, 是有前景的正极材料。Kim 和 Chung^[5]研究了在电化学操作下过渡金属在层状 $\text{Li}[\text{Ni}、\text{Co}、\text{Mn}]\text{O}_2$ 中的作用。具有最低 Ni/

(Mn + Co) 摩尔比的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/10}\text{Ni}_{2/10}\text{Co}_{3/10}\text{Mn}_{4/10}]\text{O}_2$ 在 30 次循环实验里具有最好的容量保持性。为获得良好的电化学性能, 应该降低 Ni/(Mn + Co) 摩尔比; 不充分的 Ni^{4+} 到 Ni^{2+} 的还原可能是首次循环容量损失的原因。

Oh 等^[6]合成了 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.33, x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.33$), 经验证它们是单相的, 放电容量随 Co 含量的增加而线性增加。 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在 2.8 ~ 4.4 V 时具有 175 mAh/g 的初始容量, 进行到 30 次循环时仍具有很好的容量保持性, Co 的掺入使阻抗降低。Todorov 和 Numata^[7]研究了 Li 与 (Mn + Co + Ni) (简称 M) 摩尔比对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能的影响。结果表明, 增加 Li/M 摩尔比, 特别是 $1.10 < \text{Li}/\text{M}$ 摩尔比 < 1.15 时可以得到电化学性能很好的材料, 最佳 Li/M 摩尔比在 1.10 左右。Lee 等^[8]合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 2.8 ~ 4.3、2.8 ~ 4.4 V 和 2.8 ~ 4.5 V 时分别具有 159、168 mAh/g 和 177 mAh/g 的容量。在高温 (55℃) 条件下也有 168 mAh/g 的容量, 且循环性能很好。Li 等^[9]合成了 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$), 发现 Co 的掺入似乎有利于相形成, 也使电池极化度降低, 可逆容量增加。这些材料表现出优异的循环稳定性和高倍率性能, 经 50 次循环后仍具有较高的容量, 特别是 $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 在高温下表现出优异的循环稳定性。Cho 等^[10]通过对合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 用 X 射线光电子能谱

(上接第 71 页)

- [18] Xu F, Sun R C, Sun X F, *et al.* Analysis and characterization of acetylated sugarcane bagasse hemicelluloses [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2004, 9(4): 1 - 16.
- [19] Chavan S P, Anand R, Pasupathy K, *et al.* Catalytic acetylation of alcohols, phenols, thiols and amines with zeolite H-FER under solventless conditions [J]. *Green Chemistry*, 2001, 3(6): 320 - 322.
- [20] Karimi B, Seradj H. *N*-bromosuccinimide (NBS), a novel and highly effective catalyst for acetylation of alcohols under mild reaction conditions [J]. *Synlett*, 2001, 4(7): 519 - 520.
- [21] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, *et al.* Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide/LiCl solvent system [J]. *Industrial Crops and Products*, 1999, 10(3): 209 - 218.
- [22] Vincendon M. Xylan derivatives: Benzyl ethers, synthesis, and characterization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67(3): 455 - 460.
- [23] Lukanoff B. Characterization of hemicellulose from spent liquors and derivatives based on them [J]. *Khlim Drev*, 1991, 4(1): 45 - 47.
- [24] Sun R C, Sun X F, Zhang F Y. Succinylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride systems [J]. *Polymer International*, 2001, 50(7): 803 - 811.
- [25] Sun R C, Sun X F, Bing X. Succinylation of wheat straw hemicelluloses with a low degree of substitution in aqueous systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(4): 757 - 766.
- [26] Ebringerová Z, Hromádková A, Malovíková V, *et al.* Structure and properties of water-soluble *p*-carboxybenzyl polysaccharide derivatives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(6): 1181 - 1199.
- [27] Antal M, Ebringerová A. Struktur und papierherstellung von amionalkylxylanen [J]. *Das Papier*, 1997, 51(5): 223 - 226.
- [28] Ebringerová Z, Hromádková M, Kačuráková M, *et al.* Quaternized xylylans: Synthesis and structural characterization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1994, 24(4): 301 - 308.
- [29] Antal M, Ebringerová A, Micko M M, *et al.* Hemi-cellulosen aus espenholzmehl and ihr einsatz in der papierherstellung [J]. *Das Papier*, 1991, 45(5): 232 - 235.
- [30] Ebringerová A, Belicová A, Ebringer L. Antimicrobial activity of quaternized heteroxylylans [J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1995, 10: 640 - 643. ■