

青年园地

## 纤维素基气凝胶材料及其应用研究进展

张鑫<sup>1,2</sup>, 崔升<sup>1,2</sup>, 唐祥龙<sup>1,2</sup>, 林本兰<sup>1</sup>, 吴琪<sup>3</sup>, 张鑫<sup>3</sup>, 沈晓冬<sup>1,2</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

(2. 江苏省先进无机功能复合材料协同创新中心, 江苏 南京 210009)

(3. 南京总医院神经外科, 江苏 南京 210002)

**摘要:** 现代工业的快速发展, 石油基聚合物过度消耗引发了非可再生资源短缺和环境污染双重危机, 同时也激发人类利用天然高分子材料创造绿色新材料。纤维素作为地球上当今自然界中储量最大的天然高分子原材料, 由于其极强的可再生性, 广泛的应用, 低廉的成本, 良好的生物相容性和易降解性备受关注。与此同时, 纤维素气凝胶作为继无机气凝胶及杂化聚合物气凝胶之后逐渐兴起的第三代气凝胶材料, 在兼具传统气凝胶高比表面积、高孔隙率、低密度性质基础上融入纤维素材料可重复再生、易降解、相容性好等特性, 同时还具备了良好的机械性能和延展性, 在隔热、吸附、催化、电磁、生物医药等领域具有广泛的应用前景, 成为了新材料研究的热点之一。从纤维素的溶解及纤维素基气凝胶材料的制备与改性入手, 介绍了纤维素基气凝胶的性能提升及功能性开发最新研究结果, 综述了纤维素基气凝胶材料在不同领域应用进展, 并对纤维素基气凝胶材料的未来发展进行展望。

**关键词:** 纤维素; 气凝胶; 功能化; 材料; 应用

**中图分类号:** O636.11; TQ427.26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0512-09

## Application Research Progress of Cellulose-Based Aerogels

ZHANG Xin<sup>1</sup>, CUI Sheng<sup>1,2</sup>, TANG Xianglong<sup>1</sup>, LIN Benlan<sup>1</sup>, WU Qi<sup>3</sup>,  
ZHANG Xin<sup>3</sup>, SHEN Xiaodong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing 210009, China)

(3. Department of Neurosurgery, Nanjing General Hospital, Nanjing 210002, China)

**Abstract:** With the rapid development of modern industry, the dual threats of the depletion of nonrenewable energy and the environmental pollution caused by petroleum-based polymers motivate utilization of naturally occurring polymers to create new “green” materials. Cellulose, as the most abundant natural polymer on earth, has attracted attention due to its renewability, wide availability, low-cost, biocompatibility and biodegradability, etc. Meanwhile, Cellulose aerogel, as the new generation succeeding the inorganic and hybrid polymer-based aerogel, has attracted extensive interest from both academia and industry, attributing to the combination of the advantages of highly porous materials and the characteristics of natural-polymer materials. It possesses a high surface area, high porosity and extremely low density as same as previous aerogel, but also shows some unique properties such as renewability, easy degradability and biocompatibility, good

mechanical properties and ductility, which give it potential value in the field of heat insulation, adsorption, catalysis, electricity and magnetism, biomaterial and pharmaceutical, etc. This review aims to describe new research progress of cellulose aerogel on the performance and functionality, and summarize the recent development of cellulose-based aerogel in various regions based on dissolving cellulose, preparation and modification.

**Key words:** cellulose; aerogel; functionalization; materials; application

收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(81471183); 江苏省科技项目临床医学科技专项(BL2014074); 江苏省科技支撑计划(工业)项目(BE2014128); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(15KJA430005); 江苏省重点研发(社会发展)项目(BE2015672)

第一作者: 张鑫, 男, 1991年生, 硕士研究生

通讯作者: 崔升, 男, 1980年生, 教授, 博士生导师, E-mail: scui@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.04

## 1 前言

气凝胶材料是一类以气体为分散介质、具有连续三维纳米多孔网络结构的新型材料,凭借自身独特的性能,主要包括超低密度、高比表面积、超高孔隙率、极低的传热系数、低光折射率、低介电常数等<sup>[1]</sup>,现已广泛应用于军事、建筑、能源、生物制药及环境保护等方面<sup>[2-4]</sup>。纤维素气凝胶作为第三代气凝胶,在兼具无机气凝胶和聚合物气凝胶一些共性的同时融入自身优异的特性,如绿色可再生性、良好的生物相容性和易降解性,在生物制药、化妆品及污水净化领域具有极其广阔的应用前景<sup>[5,6]</sup>。相比于无机气凝胶及杂化聚合物气凝胶,纤维素基气凝胶还具备较好的机械性能和延展性<sup>[7]</sup>。同时,纤维素气凝胶是以世界上含量最为丰富且可持续再生的纤维素为原料,在气凝胶材料逐步进入产业化的今天,纤维素基气凝胶相比于其他类气凝胶在原材料来源和成本控制具有无法比拟的优势。日前,深圳加新科技突破技术难题成功进入到纤维素气凝胶工业化生产中试阶段,以回收的废纸浆材料为原材料,利用常温差压干燥技术实现了纤维素气凝胶的绿色生产。随着纤维素科学发展与气凝胶材料研究的不断深入,纤维素基气凝胶材料的功能化应用已经成为一个研究热点。一方面可将纤维素基气凝胶材料作为其他无机纳米材料制备的载体或模版,制备结构可控的功能性纳米材料;另一方面通过向纤维素微纳米结构中引入新的官能团或加入新的化学物质,进一步提升纤维素气凝胶的诸如疏水性能、电学性能、机械性能以及磁性性能等,从而满足纤维素基气凝胶材料在实际应用中的各类需求,拓展纤维素基气凝胶在生物医学、催化、载药、环境保护、能源开发利用与存储等领域的应用与潜在应用<sup>[6,8]</sup>。本文主要从纤维素基气凝胶材料的不同应用领域入手,结合不同类别纤维素气凝胶制备方法及其改性手段浅析功能化纤维素基气凝胶材料在吸附、隔热、载药、催化、电磁、载体等领域应用现状以及未来发展方向。

## 2 纤维素基气凝胶材料

### 2.1 纤维素原料溶解

纤维素是由葡萄糖结构单元通过 $\beta$ -1,4-D-糖苷键连接而成的线性高分子聚合物,纤维素分子链每个葡萄糖苷中都含有3个羟基,在其分子间和分子内存在极强的氢键作用、较高的结晶度和复杂的聚集态结构,导致纤维素很难溶解于大多数普通溶剂,同时也不能熔融,极大地限制了纤维素材料的开发与应用。因而对于纤维素的利用在很大程度上取决于溶解纤维素的溶剂。随着

众多科学研究者不懈努力,纤维素的溶剂与溶解取得了长足发展,纤维素的非衍生化溶剂已从早期传统的溶解体系过渡到了如今纤维素新型溶解体系。传统的溶解体系主要包括铜铵法、黏胶法和酸溶剂法三大类,上述溶解体系在使用过程中会有二硫化碳或氨等有毒物质的残留,易引发环境污染,现已基本被淘汰<sup>[9]</sup>。为了进一步拓宽纤维素的应用,目前相关研究者已开发出多种新的溶解体系,又可分为水溶解体系和无水溶解体系,水性体系以低温碱尿体系为主,囊括了NaOH水溶液、NaOH/Urea水溶液、LiOH/Urea水溶液、NaOH/Thiourea水溶液、NaOH/Urea/Thiourea水溶液、NaOH/PEG水溶液等,所使用的原料均无毒并可回收循环利用,是一种绿色的溶解途径。新型无水溶解体系主要以离子液体溶解体系和有机溶解体系为代表,其中有机溶解体系主要包括氯化锂/二甲基亚砷、氯化锂/二甲基乙酰胺、多聚甲醛/二甲基亚砷等,这类复配溶剂具有较好的溶解效果,无降解,溶液粘度稳定、过滤容易等优点,但是均需对纤维素进行活化预处理。离子液体体系是近年新开发出的一种新型绿色溶剂。在室温下即可熔融,溶解能力极强、化学性质稳定和热稳定性强,无需活化预处理就能够对各种纤维素实现高效溶解,但其成本十分高昂。在所有纤维素非衍生化溶剂中,N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)是目前工业化生产中应用最为广泛的纤维素新溶剂,具有很大的应用前景。在温度高于85℃时NMMO能够很快破坏纤维素的分子间的氢键,同时与纤维素的羟基作用从而溶解纤维素,但是该体系仅能在一个很狭窄的范围和有限条件下发生溶解。

### 2.2 纤维素基气凝胶材料的制备

纤维素气凝胶最早的研究起始于气凝胶的发明人Kistler,在制备出SiO<sub>2</sub>气凝胶的同时他曾尝试利用纤维素溶胶和纤维素硝酸酯制备纤维素气凝胶,最终利用纤维素硝酸酯溶液制得气凝胶<sup>[10]</sup>。根据纤维素气凝胶的化学组成结构、聚集态结构以及合成方式的不同,大体上可以将其划分为纤维素衍生物气凝胶、再生纤维素气凝胶、天然纳米纤维素气凝胶以及纤维素基复合气凝胶<sup>[11]</sup>。纤维素气凝胶材料的制备过程一般可划分为三个关键步骤:纤维素原料的溶解,凝胶与溶剂置换与凝胶的干燥。通常纤维素气凝胶的获得是将纤维素基水凝胶或有机凝胶分别通过冷冻干燥和CO<sub>2</sub>超临界干燥来获得的,这是由于纤维素与水会形成很强的氢键并由此产生极强的毛细管力,直接干燥纤维素湿凝胶通常会导致纤维素凝胶孔隙结构的完全坍塌。

纤维素凝胶化行为依据凝胶性质的不同可划分为化学交联和物理交联两大类。化学致凝胶化是通过向溶解

液中加入一些交联剂,如异氰酸酯、环氧氯丙烷、戊二醛等通过与纤维素发生反应,纤维素链之间形成了不可逆的共价键从而产生化学交联效应。而物理交联是纤维素链之间形成了可逆的氢键、链缠结和纤维素 II 微晶水合物从而形成物理交联三维网络结构。能溶于水或有机溶剂的纤维素衍生物通常可通过与异氰酸酯发生化学交联形成湿凝胶, Tan 等<sup>[12]</sup>以纤维素醋酸酯、纤维素醋酸丁酸酯为原料,丙酮为溶剂,吡啶为催化剂,分别与甲苯-2,4-二异氰酸酯反应形成化学交联的纤维素酯衍生物气凝胶。Fischer 等<sup>[8]</sup>同样以纤维素醋酸酯为原料,丙酮为溶剂,二月桂酸二丁基锡为催化剂,与多亚甲基多苯基多异氰酸酯发生化学交联反应制备纤维素醋酸酯有机凝胶。由于这类纤维素衍生物在制备过程中使用了金属化合物和异氰酸酯等有毒的有机溶剂因而限制了此类凝胶在生物材料等领域的应用。如图 1 所示, Cai 等<sup>[13]</sup>以 LiOH/Urea 水溶液溶解天然纤维素,以环氧氯丙烷为交联剂,在一定条件下形成化学交联的一重三维网络结构(i 环氧氯丙烷化学交联),在乙醇溶液中再基于氢键、链缠结和纤维素 II 微晶水合物形成第二重物理交联三维网络(ii 乙醇浴物理交联),最终制备出了高强度、高韧性的双网络纤维素水凝胶。

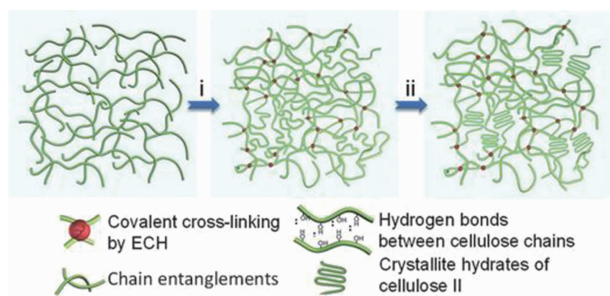


图 1 双交联纤维素水凝胶制备示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Preparation of double cross-linking cellulose hydrogels<sup>[13]</sup>

再生纤维素气凝胶形成多是物理交联,不需要使用异氰酸酯等交联剂,因此制备的纤维素气凝胶是安全、无毒的环境友好型材料。Jim 等<sup>[14]</sup>以  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  水溶液溶解纤维素,甲醇为再生浴,冷冻干燥制备了再生纤维素气凝胶,然而由于该法溶解纤维素能力有限,得到的纤维素气凝胶的机械强度比较低。Liebner 等<sup>[15]</sup>以 NMMO 水溶液为溶剂溶解纤维素,分别以水、甲醇和二甲基亚砜为再生溶剂,以丙酮为置换溶剂再通过  $\text{CO}_2$  超临界干燥制备再生纤维素气凝胶。该法制备的纤维素凝胶在再生、溶剂置换和干燥过程中都会发生一定的体积收缩,比表面积分布范围  $50 \sim 420 \text{ m}^2/\text{g}$ ,需要比较高的纤维素初始浓度来减少收缩。Cai 等<sup>[7]</sup>以  $\text{NaOH}/\text{Urea}$  水溶液为溶剂溶解纤维素,流延成型后以稀硫酸、乙

醇、甲醇为再生浴再生纤维素水凝胶,以冷冻干燥或  $\text{CO}_2$  超临界干燥介质得到了再生纤维素气凝胶,其中冷冻干燥介质为水或叔丁醇。其中以叔丁醇为冷冻干燥介质和  $\text{CO}_2$  为干燥介质所得纤维素气凝胶保持了纤维素纳米纤维形成的三维网络结构,比表面积分别高达  $332$  和  $392 \text{ m}^2/\text{g}$ ,远高于以水为冷冻干燥介质所制备纤维素气凝胶的比表面积( $142 \text{ m}^2/\text{g}$ )。但是该法制备纤维素气凝胶受纤维素溶剂的限制,对于高聚合纤维素需降解后才能溶解。Wang 等<sup>[16]</sup>以  $\text{LiCl}/\text{DMSO}$  为溶剂溶解纤维素,乙醇为再生浴,以乙醇和 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷为置换溶剂,通过冷冻干燥的方式制备纤维素气凝胶,该法所制备的气凝胶的比表面积并不太高( $190 \sim 213 \text{ m}^2/\text{g}$ ),且纤维素需经乙二醇预处理后才能够得到纤维素溶液。

纳米纤维素(NCC)气凝胶一般是由天然纤维素经过物理或化学处理后得到纤维素纳米纤维,进而制得气凝胶材料。根据制备方式的不同,可将纳米纤维素气凝胶主要分为纤维素纳米晶须(CNC)气凝胶、微纤化纤维素(MFC)气凝胶、细菌纤维素(BC)气凝胶。CNC 气凝胶是将纤维素在强酸中水解成短棒状纤维素纳米晶须,经分散之后冷冻干燥或  $\text{CO}_2$  超临界干燥得到 CNC 气凝胶。Thielemans 等<sup>[17]</sup>用 64% 的硫酸溶液酸解脱脂棉得到纤维素晶须,经超声分散后通过氢键作用形成具有三维网络结构的 CNC 水凝胶,乙醇溶剂置换后再经  $\text{CO}_2$  超临界干燥得到 CNC 气凝胶,密度介于  $0.08 \sim 0.14 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,孔隙率高达  $91 \sim 95\%$ ,比表面积介于  $216 \sim 605 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

MFC 气凝胶将纤维素经高速机械研磨或高压均质处理在水中分散形成一定浓度的 MFC 溶液,由纤维素纳米纤维的相互缠结形成凝胶,最后干燥得到气凝胶。Ikkala 等<sup>[18]</sup>利用酶处理微晶纤维素,再经高压均质得到 NFC 悬浮分散液,依靠氢键作用在水媒介中形成稳定凝胶,再经冷冻干燥制备出海绵状的水凝胶。NFC 气凝胶,孔隙率高达  $98\%$ ,密度低至  $0.02 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为  $66 \text{ m}^2/\text{g}$ 。纳米纤维化纤维素 NFC 气凝胶是 MFC 中极具代表的一类 NCC 气凝胶,利用 TEMPO 氧化法或酶处理将纤维素的仲羟基氧化成羧基,再经过高压均质处理在水中分散形成一定浓度的纳米纤维化 NFC 分散液,纤维素纳米纤维依靠分子内部的氢键作用相互缠结形成三维结构的凝胶网络,2 wt% 的 NFC 就能够形成稳定凝胶,再经冷冻干燥得到纳米纤维素气凝胶。Silva 等<sup>[19]</sup>以木材纤维素用原材料,利用 TEMPO 氧化法制备羧基化改性纳米纤维素悬浮液,高速离心后得 NFC 水凝胶,再经冷冻干燥获得羧基化改性纳米纤维素气凝胶,制备的气凝胶孔隙率高达  $99\%$ ,密度介于  $0.008 \sim$

0.0098 g/cm<sup>3</sup>,但是比表面积较低,介于14~18 m<sup>2</sup>/g。和纤维素衍生物气凝胶、再生纤维素气凝胶相比,纳米纤维素的比表面积和密度要低很多,这是由于纳米纤维素气凝胶受到纤维尺度的影响具有更大孔洞结构,同时对NFC气凝胶而言,仅能以水作为冷冻干燥介质,干燥过程造成了一定结构上的变化。但是通过TEMPO氧化法将纤维素结构中的仲羟基氧化成羧基,纳米纤维之间会产生更高的静电斥力,使制备的纤维素气凝胶的孔结构更加完整有序,孔径尺寸分布也要更加的均匀。同时所得到羧基化纤维素相比于再生纤维素具有更高反应活性,为纤维素气凝胶进一步功能化改性提供更多可能。

细菌纤维素(BC)是由微生物发酵合成的天然纳米纤维,其化学结构与植物纤维素是完全一样的,但是细菌纤维素相比于植物纤维素具有更高的纯度(>99%)、结晶度和结构完整性,细菌纤维素的弹性模量为一般植物纤维的数倍至十倍以上,并且抗张强度高,而且细菌纤维素在进行人工合成时还具有高度可控性,这些都是植物纤维素无法比拟的。Liebner等<sup>[20]</sup>通过人工合成细菌纤维素,经灭菌后进一步得到细菌纤维素水凝胶,以乙醇为置换溶剂将凝胶中水分替换成乙醇,利用CO<sub>2</sub>超临界干燥得到细菌纤维素气凝胶,制得气凝胶密度仅为0.008 g/cm<sup>3</sup>,比表面积为200 m<sup>2</sup>/g。Berglund等<sup>[21]</sup>以木醋杆菌人工合成细菌纤维素制备得到细菌纤维素水凝胶,经冷冻干燥制备细菌纤维素气凝胶并作为制备磁性纳米材料的载体。Yu等同样把细菌纤维素水凝胶经冷冻干燥获得细菌纤维素气凝胶,并经进一步高温碳化处理制备了高碳含量的碳气凝胶<sup>[22,23]</sup>。因此纳米纤维素气凝胶未来将是颇具竞争力的一种纳米多孔材料。

### 3 功能化纤维素基气凝胶材料及应用

#### 3.1 隔热用纤维素基气凝胶材料

气凝胶的实际应用起始于航天领域。从结构上讲,气凝胶是一种具有三维开孔网状结构的纳米材料,其90%以上的体积都是空气,因而具有极低的导热系数、优异的绝热性能。目前为止,气凝胶材料最广泛应用是其优异的绝热性能的体现,气凝胶材料在工业管网、窑炉、建筑、石油化工设备、低温设备及保冷领域均有应用。而纤维素气凝胶恰好综合了纤维素低热率与气凝胶三维多孔结构的特点,高孔隙率、良好的柔韧性和稳定性以及极低的导热系数使得纤维素气凝胶在隔热应用领域具有非常好的应用潜能。Shi等<sup>[24]</sup>以氢氧化钠/尿素水溶液为溶剂在低温下溶解短绒棉纤维素,通过冷冻干燥技术和CCl<sub>4</sub>冷等离子改性技术制备出隔热效果优异疏

水纤维素气凝胶,其热导率低至0.029 W/(mK)。研究发现密度和孔隙率是影响隔热效果的最主要因素,热导率随密度降低和孔隙率的增加而降低;且冷等离子疏水改性并不会破坏气凝胶隔热效果。Shi等<sup>[25]</sup>还以正硅酸四乙酯为硅源,以纤维素水凝胶为模版,在酸催化剂的作用下原位制备出纤维素/SiO<sub>2</sub>复合气凝胶,SiO<sub>2</sub>的引入一方面增加气凝胶结构中小孔数目,使得气体的流动性进一步减弱,另一方面SiO<sub>2</sub>本身就具有极低的热导率,使得复合纤维素/SiO<sub>2</sub>热导率降至0.026 W/(mK),隔热效果更加优异。

由于纤维素骨架本身耐热温度有限(≤200℃),在350℃时几乎会完全裂解,一般只能应用于中低温隔热或保冷。研究发现,将纤维素气凝胶进一步碳化处理成碳气凝胶,能够显著提升耐温性能。Shopsowitz等<sup>[26]</sup>将纤维素纳米晶与四甲氧基硅烷混合制备NCC-SiO<sub>2</sub>复合薄膜,并在900℃氮气氛围下进一步碳化得到C/SiO<sub>2</sub>复合薄膜,再经选择性碱刻蚀Si得到无定形碳气凝胶。Yu等将细菌纤维素经冷冻干燥制得细菌纤维素气凝胶,后置于700~1300℃的氩气氛围进一步热解得到具有三维纳米纤维互连网络结构的碳气凝胶。由于细菌纤维素气凝胶碳含量高达44.4%,且具有三维纳米纤维网络结构,是制备三维碳基气凝胶的理想前驱体<sup>[22]</sup>。纤维素气凝胶经碳化处理后,耐热性能得到很大的提升,碳气凝胶在真空或惰性氛围下耐高温高达2200℃。因此将纤维素基气凝胶进一步碳化处理成碳气凝胶有望实现极端环境下的隔热需求。

#### 3.2 吸附用纤维素基气凝胶材料

气凝胶孔结构的一个重要性质是其具备特有开孔性和相互连通性。在该开孔材料中,气体或液体可以轻易地从一个孔流向另一个孔,最后通过整块材料。正是这种性质使气凝胶材料成为气相催化剂、吸附剂和化学气相渗滤很有效的材料。气凝胶的开孔结构以及高孔隙率和高比表面积特点保障其极强的吸附能力,在应用于废水处理、空气净化和药物载体等领域中均有很好的应用前景。

Korhonen等<sup>[27]</sup>用原子层沉积技术在纳米纤维素气凝胶的纳米骨架结构上均匀沉积约7 nm TiO<sub>2</sub>层,成功制备出具有核壳结构的疏水纤维素气凝胶材料,孔隙率高达98%。疏水角测试该气凝胶与甘油和水的表面接触角均超过90°,具有显著的疏水亲油性。该气凝胶材料能够在1~3 s快速吸收有机液体,通过吸附液体石蜡和矿物油实验,其吸附量高达自身重量的20~40倍。还可通过乙醇等溶剂洗涤以及干燥的方式除去吸附有机液体,多次重复吸附仍然具有非常好的吸附效果。



Duong 等<sup>[28]</sup>以废纸原料, 3-环氧丁腈树脂为交联剂制备出再生纤维素气凝胶, 并以三甲基氯硅烷为疏水改性剂通过气相沉积法制备出疏水纤维素气凝胶。0.25 wt% 纤维素气凝胶吸附剂对油性物质的吸附能力为吸附剂本身质量的 95 倍。

在重金属离子吸附净化方面, 纤维素基气凝胶材料也有诸多应用。一方面纤维素气凝胶是具有高孔隙率、高比表面积的多孔材料, 本身就具有一定的吸附能力, 另一方面, 纤维素基材料易于改性, 可通过物理复合或化学修饰的方式引入能与重金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等) 发生螯合反应的官能团。Lu 等<sup>[29]</sup>以纳米纤维素为基材, 通过自由基聚合反应, 合成出聚酰胺-胺型树枝状高分子接枝纤维素纳米纤维, 再分散液经冷冻干燥制备出聚酰胺-胺型树枝状高分子接枝纤维素纳米纤维气凝胶。该吸附剂拥有大量的胺型官能团和丰富的孔洞结构以及高比表面积, 对铬离子的最大吸附量高达

377.36 mg/g, 是目前报道生物质吸附剂的最大吸附量。TEMPO 氧化法制备羧基化改性纳米纤维素用于重金属吸附研究也是目前吸附领域研究的重点。Isogai 等<sup>[30]</sup>开发出 TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> 氧化体系, 能够在较温和的水体系中引入羧基, 羧基含量可达 1.87 mmol/g。与羧甲基纤维素粉相比, TEMPO 氧化纤维素粉对金属离子和阳离子聚合物的吸附能力更强。Gong 等<sup>[31]</sup>采用 TEMPO 氧化法制备羧基化改性纳米纤维素, 羧基化含量为 0.64 mmol/g, 并与聚乙烯醇质量比一比一复合, 以戊二醛为交联制备出化学交联的聚乙烯醇/纳米纤维素复合气凝胶, 经化学气相沉积法硅烷化改性后, 显示出超疏水超亲油性, 对原油和有机溶剂都具有非常好的吸附效果, 见图 2 所示, 吸附量为自身重量的 44~96 倍, 同时对重金属离子 ( $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ ) 均具有很强的吸附能力, 吸附量分别高达 157.5、110.6、151.3 和 114.1 mg/g, 还具有很好循环吸附能力。

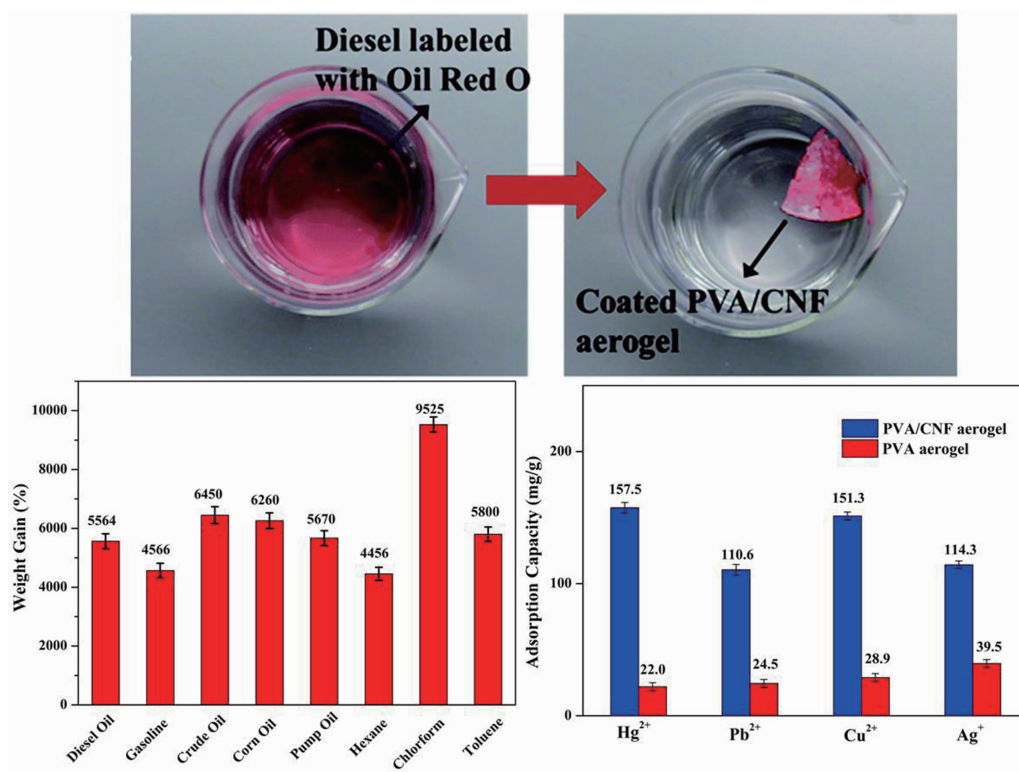


图2 超疏水超亲油聚乙烯醇/纳米纤维素复合气凝胶吸附原油、有机溶剂及金属溶液<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Absorption capacity of the superhydrophobic and superoleophilic PVA-CNF aerogels for various organic solvents, oils and metallic solution<sup>[31]</sup>

由于纤维素具有高的碳含量, 纤维素气凝胶因此可作为良好的碳气凝胶前驱体, 通过热处理等方式可以得到碳产率较高的碳气凝胶, 应用于有机物吸附研究。Yu 等<sup>[20]</sup>将细菌纤维素气凝胶在 700~1000 °C 氩气气氛中热解形成无定形碳, 继续升温至 1300 °C 将非晶碳转化为石墨得到细菌纤维素碳基气凝胶。该气凝胶的接触

角为 129°, 能够在高温下保持良好的化学惰性, 且具有很好的形变性能。对化学染料和有机溶剂显示出极好的吸附能力, 对有机溶剂的吸附量相当于自身重量的 106~312 倍, 可以作为一种对有机溶剂的高效吸附剂。

### 3.3 催化用纤维素基气凝胶材料

纤维素基气凝胶材料具有高比表面积和高孔隙率的

特点,因此可作为催化反应的理想载体。Koga 等<sup>[32]</sup>利用离子交换法将  $\text{Cu}^+$  负载到纤维素气凝胶中用于 Huisgen 点击反应研究。先利用 TEMPO 氧化法将纤维素纳米纤维氧化成 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维素,再与经 L-抗坏血酸将  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^+$  离子形成稳定透明的悬浮液,经冷冻干燥后制备得到 Cu-纤维素纳米纤维素气凝胶,该气凝胶的比表面积由于大量  $\text{Cu}^+$  负载仅为  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ,但恰好高密度的  $\text{Cu}^+$  暴露在高结晶态的纤维

素纳米纤维的表面,使得反应物能够有效的接触到催化剂进行催化反应,因此该气凝胶可作为  $[3+2]$  环加成 Huisgen 点击反应的有效催化剂,叠氮苄在该催化剂上的反应仅需 20 min,相比于粉末或颗粒状  $\text{Cu}^+$  催化剂,该 Cu-纤维素纳米纤维素气凝胶催化剂显示出了高效的催化能力,如图 3 中所示,而且该催化剂为固态块状结构,相比于粉末或颗粒状催化剂在液态介质中更具有高效回收及循环使用的优势。

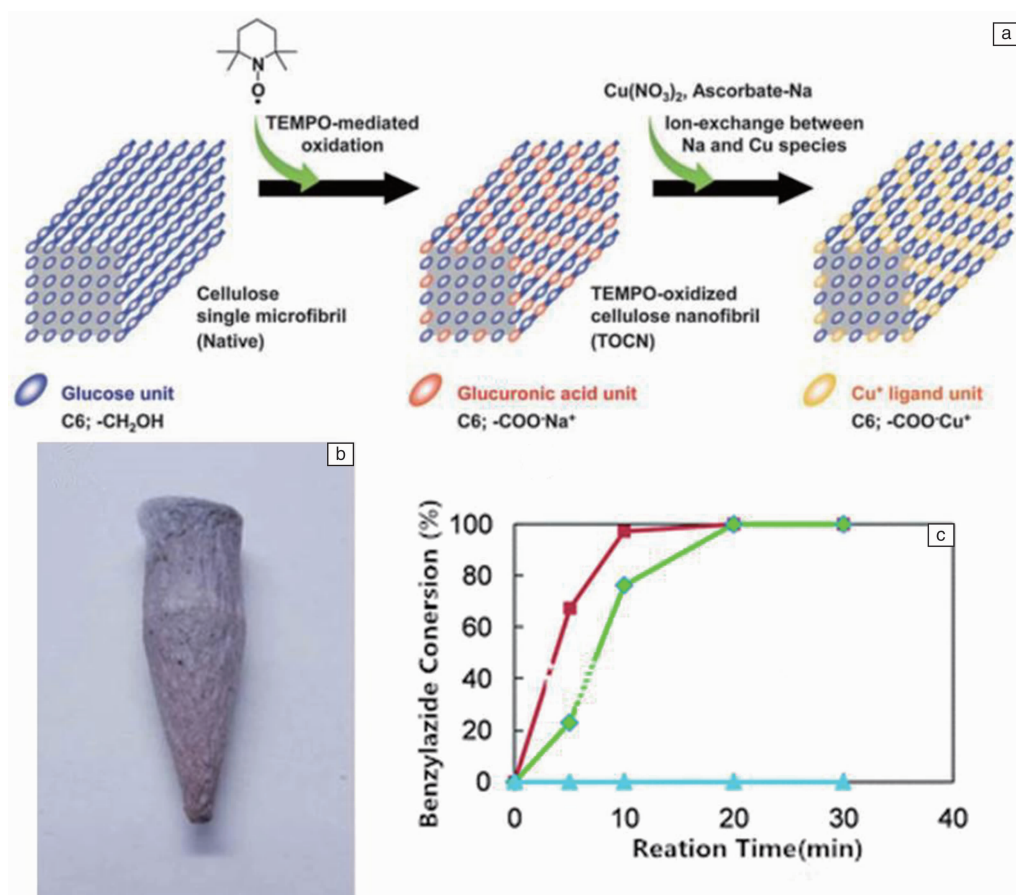


图3 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维负载  $\text{Cu}^+$  示意图(a), Cu-纤维素纳米纤维素气凝胶(b), 叠氮苄转化率随时间的关系(c)<sup>[32]</sup>

Fig. 3 Schematic of the topological loading of  $\text{Cu}^+$  ions on crystalline TOCNs (a), optical images of aerogels prepared from TOCNs-COONa treated with  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and sodium L-ascorbate for 2 h (b), time course of benzylazide conversion: homogeneous  $\text{Cu}^+$  catalyst (squares), TOCNs-COONa aerogel (triangles), Cu-TOCN aerogel (diamonds) (c)<sup>[32]</sup>

光催化技术作为处理气态、液态有机污染物的手段,具有高效、广谱、稳定、无二次污染特点,是一种绿色节能降解技术。目前,相关研究人员将纤维素基气凝胶材料与光催化剂( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{WO}_3$ 等)材料有机组合用于提升光催化效果。Ikka<sup>[33]</sup>通过化学气相法在纳米纤维素气凝胶表层沉积一层 7 nm  $\text{TiO}_2$  薄膜,实现了纳米纤维素气凝胶超吸水和憎水的光控调节。该气凝胶的疏水角高达  $140^\circ$ ,但是在紫外光的照射条件下,表面沉积的  $\text{TiO}_2$  产生晶格缺陷,使气凝胶的疏水角逐渐

降到 0 并显示出超吸水性,最大吸水量为自身重量的 16 倍。当该气凝胶置于非光照条件下,该材料能够逐渐恢复其初始的超疏水性。通过对亚甲基蓝催化降解显示出很好的光降解能力,24 h 后,接近 70% 的亚甲基蓝被降解掉。Lu 等<sup>[34]</sup>利用聚苯胺修饰纤维素气凝胶用于提升光催化效果,将纤维素气凝胶作为支撑材料有效防止聚苯胺颗粒发生聚集,聚苯胺-纤维素气凝胶用于降解亚甲基蓝显示出很好的光催化活性,2 h 后的降解效率高达 95%。

### 3.4 纤维素基气凝胶材料在电磁方面的应用

在纤维素纳米纤维表面利用化学修饰或涂布方式聚合聚吡咯或聚苯胺再分散形成水性分散溶液, 经过  $\text{CO}_2$  超临界干燥或冷冻干燥后可以制备出具有导电性能的纤维素复合气凝胶。Ikkala 等<sup>[18]</sup>以柔性纳米纤维素气凝胶为模版, 利用浸泡法将导电的聚合物聚苯胺和掺杂剂引入到 CNF 气凝胶结构中, 通过冷冻干燥得到了导电聚苯胺-纤维素复合气凝胶。由纤维素纳米纤维缠结组成了三维网络结构为导电聚合网络模版, 因此能够在低聚苯胺含量 ( $< 0.1\text{vol}\%$ ) 的情况下表现出很高的电导率 ( $\sim 10^{-2}\text{S/cm}$ )。Maria 等<sup>[35]</sup>通过化学方法把聚吡咯聚合到 TEMPO 氧化纳米纤维素上, 分别通过水冷冻干燥、叔丁醇冷冻干燥以及  $\text{CO}_2$  超临界干燥的方式制备出纤维素-聚吡咯复合气凝胶, 不同干燥方式得到的复合气凝胶的比电容在扫描速度为  $1\text{ mV/s}$  时  $212 \sim 226\text{ C/g}$ , 并随扫描速度增加而略有提升。通过对比还原时和氧化时

的电流曲线发现, 无论是氧化过程还是还原过程, 纤维素-聚吡咯导电气凝胶和空气干燥的导电膜间存在明显的差异, 如图 4 中所示。这种纤维素-聚吡咯复合气凝胶在超级电容器、离子交换膜以及血液透析等方面具有潜在应用价值。

将纤维素基凝胶或气凝胶浸泡在金属盐溶液中, 通过化学或电化学还原反应, 能够在纤维素三维骨架上原位生物无机纳米颗粒, 形成具有电磁性能的功能气凝胶材料。Berglund 等<sup>[19]</sup>以细菌纤维素为模版, 将细菌纤维素气凝胶浸泡到  $\text{FeSO}_4/\text{CoCl}_2$  溶液中, 利用纤维素凝胶骨架结构上的氧原子与金属阳离子之间的离子-偶极相互作用, 在  $\text{NaOH}/\text{KNO}_3$  的作用下诱使铁钴磁性纳米粒子在纤维素纳米纤维气凝胶表面生成磁性  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 冷冻干燥后制备出轻质柔性的磁性纤维素气凝胶, 可用于小型家用磁铁驱动。该磁性气凝胶经进一步压缩后还制成高纳米颗粒含量、高磁性的磁性纳米纸。

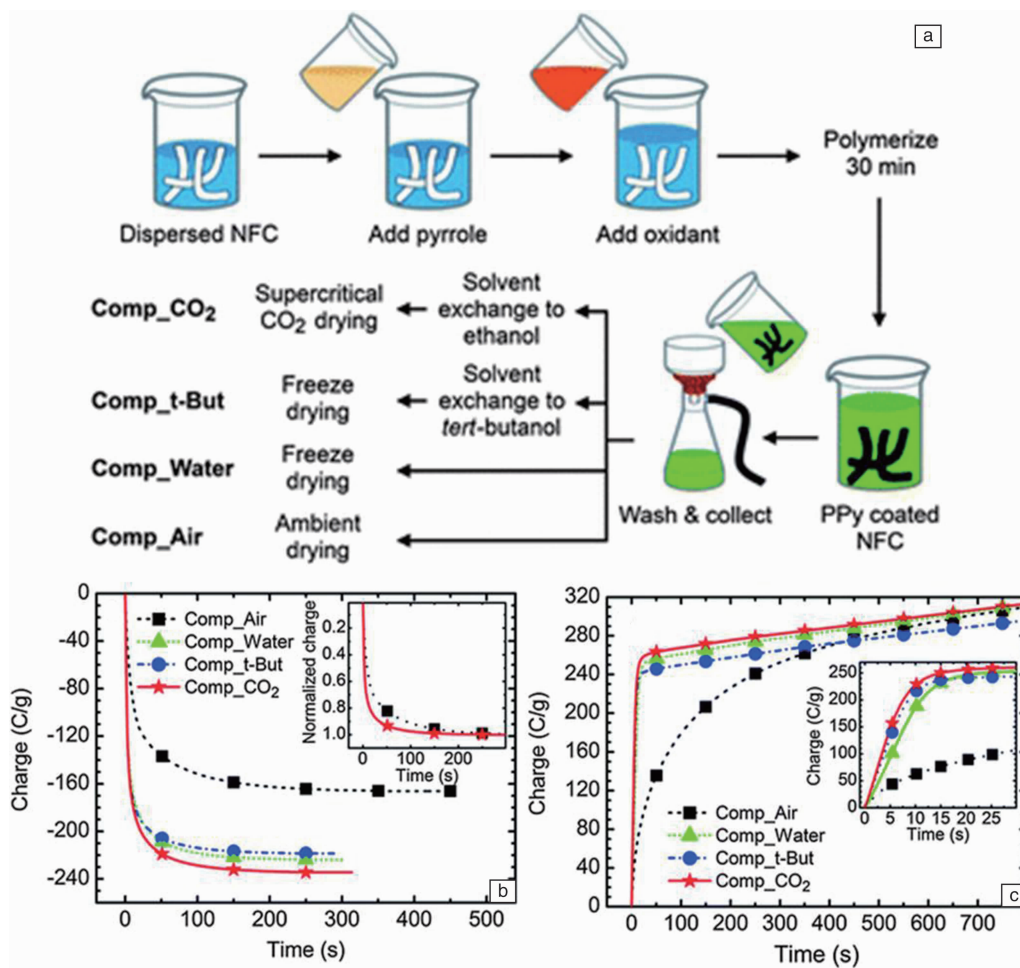


图 4 纤维素-聚吡咯复合气凝胶制备示意图(a), 导电气凝胶在  $0.8\text{ V}$  时的计时还原电流相对于还原时间的关系(b), 导电气凝胶在  $0.3\text{ V}$  时的计时氧化电流相对于氧化时间的关系(c)<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Overview of the synthesis and procedures of the NFC-PPy composites(a), chronoamperometric reduction charges vs. reduction time at  $0.8\text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  for the cellulose-PPy sample(b), oxidation charges vs. oxidation time at  $0.3\text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  for the cellulose-PPy sample(c)<sup>[35]</sup>



### 3.5 纤维素基气凝胶材料在生物医学上的应用

纤维素作为一种天然高分子原材料,与传统的合成高分子材料相比,纤维素还具有完全生物降解、无毒、无污染、生物相容性好的特点<sup>[36]</sup>,进一步凸显了纤维素气凝胶相比其他气凝胶材料在用作载药载体和生物支架方面的优势,常见的药丸解崩剂的原材料就是微晶纤维素。Laaksonen等<sup>[37]</sup>分别以红辣椒、细菌纤维素、柑橘种子、TEMPO氧化桦树纤维素、微晶纤维素为原料制备了多种纳米纤维纤维素水凝胶,后经冷冻干燥制备出纳米纤维纤维素气凝胶,利用疏水性两亲性蛋白包覆的二丙酸氯地米松能够很好的与纳米纤维纤维素气凝胶融为一体。药物释放试验显示,由红辣椒和微晶纤维素形成的纳米纤维素支架能够立即释放药物,而由细菌纤维素、柑橘种子和TEMPO氧化桦树纤维素形成的纳米纤维素气凝胶显示出了缓释效果,能在一定时间内持续释放。通过控制纳米粒子、纤维素模版以及调节模版框架能够实现药物的可控释放。Zhang等<sup>[38]</sup>通过化学修饰把聚乙烯亚胺接枝到纤维素纳米纤维上,结合冷冻干燥制备出聚乙烯亚胺-纤维素纳米纤维气凝胶,以水溶性的水杨酸钠为药物模型研究药物负载及释放性能,聚乙烯亚胺-纤维素纳米纤维气凝胶对水杨酸钠的有效负载量高达287.39 mg/g,药物吸附过程符合Langmuir等温吸附模型和准二级动力学模型。通过控制释放时pH和温度条件能够实现水杨酸钠可控缓释,聚乙烯亚胺-纤维素纳米纤维气凝胶有望成为新一代可控释放的药物载体。

Xu等<sup>[39]</sup>利用细菌纤维素气凝胶为模版,在无水极性介质中,通过控制二水合醋酸锌水解和溶剂热晶化过程制备ZnO/BC有机凝胶,以叔丁醇为置换溶剂利用冷冻干燥制备出ZnO/BC复合气凝胶材料,该复合气凝胶材料孔隙率高达98.7%,密度低至0.02 g/cm<sup>3</sup>,比表面积为92 m<sup>2</sup>/g,其中ZnO在复合气凝胶所占最大质量分数为70%,显示出了非常优秀的抗菌能力,有望作为自支撑伤口敷料或水体消毒材料。

### 3.6 纤维素基气凝胶作为制备无机纳米材料模版

纤维素基气凝胶具有高比表面积和丰富的纳米级孔洞结构,且纤维素基气凝胶在有氧气氛下在高温下易烧蚀,因此可以作为制备无机纳米材料的理想模版。Cai等<sup>[40]</sup>以再生纤维素水凝胶为支架和模版,以正硅酸四乙酯为硅源,结合溶胶凝胶法和CO<sub>2</sub>超临界干燥技术制备出纤维素-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶,SiO<sub>2</sub>纳米颗粒均匀的分布在纤维素纳米纤维组成的三维网络中,比表面积介于409~652 m<sup>2</sup>/g,通过500℃高温煅烧除去纤维素模版,SiO<sub>2</sub>纳米颗粒最终形成直径约为10 nm的纤维状网络结

构SiO<sub>2</sub>气凝胶,比表面积高达664 m<sup>2</sup>/g,接近溶胶凝胶法制得纯SiO<sub>2</sub>气凝胶比表面积。Liu等<sup>[41]</sup>以多孔再生纤维素水凝胶作为模版,在一定浓度的CoCl<sub>2</sub>溶液中浸泡一定时间,利用原位共沉淀法在纤维素凝胶的三维孔洞结构中原位生成Co(OH)<sub>2</sub>纳米粒子,通过在500℃有氧环境下进一步煅烧制备出磁性Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子,该法制备的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>不含任何杂质,且粒径尺寸位于34~67 nm,且具有一定饱和磁化强度。Liu等<sup>[42]</sup>同样以多孔再生纤维素水凝胶薄膜为牺牲模版,以FeCl<sub>3</sub>和FeCl<sub>2</sub>为铁盐溶液,以NaOH为沉淀剂在再生纤维素凝胶孔洞结构中原位共沉淀合成了γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米离子,进一步煅烧制备出纯净的γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子。以纤维素气凝胶模版法制备磁性纳米离子直接在纤维素凝胶的孔结构中生成,因而有效抑制磁性纳米粒子的高团聚现象、分散的更加均匀,同时纤维素凝胶中的微孔结构还能有效抑制材料纳米离子的生长、起到控制粒径尺寸的作用。

## 4 结 语

纤维素基气凝胶作为第三代原生物聚合物材料,不仅具备了传统无机气凝胶材料高比表面积、低密度、高孔隙率、低介电常数、低热导率特性,同时融合了纤维素材料自身优异性能,良好的生物相容性、可降解性、较好的机械强度与可延展性等,因此在催化剂载体、药物负载、吸附材料、医用生物材料、电磁材料、隔热材料以及模版材料方面具有非常大的应用前景。通过物理复合或化学改性手段制备出具有特殊性质的杂化或复合型功能化纤维素基气凝胶材料,如抗菌性、超疏水性、高透明性、高机械强度、导电性等,有望进一步挖掘出纤维素基气凝胶材料的应用潜能。但是,纤维素基气凝胶材料实际应用之路并不平坦,还存在许多需要克服的问题,主要表现在以下4个方面:①纤维素的“绿色溶剂”,无论是碱/脲体系、NMMO溶剂还是离子液体系,都存在着自身的局限性,如上文提到的,离子液昂贵的价格,碱/尿素水溶液有限的溶解能力,以及NMMO水溶液苛刻的溶解条件、狭窄的溶解范围,进一步开发出更加清洁高效、溶解能力突出、成本低廉的纤维素溶解体系是纤维素基气凝胶走向应用之路的重要途径;②纤维素气凝胶的制备过程复杂,时间冗长,特别是在溶剂交换过程中使用的大量醇类(甲醇、乙醇等)作为置换溶剂且需置换多次,寻找到合适置换手段快速置换出胶结构中水有助于缩短气凝胶的制备周期,降低制备成本,为工业化铺平道路;③纤维素气凝胶的干燥手段主要依靠冷冻干燥和CO<sub>2</sub>超临界干燥,冷冻干燥所需时间长,少则24 h,多则96 h;而CO<sub>2</sub>超临界干燥需高压,持续



不断通入 CO<sub>2</sub> 气体, 造成能源极大浪费。若能开发出常温常压干燥纤维素气凝胶技术, 且能保证气凝胶结构不坍塌, 性能不减退, 从而实现规模化生产; ④纤维素气凝胶的进一步功能化也有一些问题亟待解决, 如功能化复合过程中分散性问题, 化学修饰过程纤维素表面官能团的化学反应活性等, 选择合适的改性手段, 合成制备更多性能优越的纤维素基气凝胶功能化材料, 从而实现实验室向工业化过渡。这些都将是纤维素基气凝胶材料未来进一步发展的主要方向。

## 参考文献 References

- [1] Lin B L, Cui S, Liu X Y, et al. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*[J], 2013, 28(5): 916-920.
- [2] Ulker Z, Erkey C. *Journal of Controlled Release*[J], 2014, 117: 51-63.
- [3] Stergar J, Maver U. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2016, 77(3): 738-752.
- [4] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. *Energy and Buildings*[J], 2011, 43(4): 761-769.
- [5] Ma S R, Mi Q Y, Yu J, et al. *Progress in Chemistry*[J], 2014, 26(5): 796-809.
- [6] Wang S, Lu A, Zhang L. *Progress in Polymer Science*[J], 2016, 53: 169-206.
- [7] Cai J, Kimura S, Wada M, et al. *ChemSusChem*[J], 2008, 1(1-2): 149-154.
- [8] Fischer F, Rigacci A, Pirard R, et al. *Polymer*[J], 2006, 47(22): 7636-7645.
- [9] Gao Yandong(高延东), Zhou Mengyi(周梦怡). *Paper Science & Technology(造纸科学与技术)*[J], 2013, 04: 38-43.
- [10] KISTLER S. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1932, 36(1): 52-64.
- [11] Cai Jie(蔡杰), Lu Ang(吕昂), Zhou Jinping(周金平), et al. *Cellulose Science and Materials(纤维素科学与材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [12] Tan C B, Fung B M, Newman J K, et al. *Advanced Materials*[J], 2001, 13(9): 644-646.
- [13] Zhao D, Huang J, Zhong Y, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(34): 6279-6287.
- [14] In H, Nishiyama Y, Wada M, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2004, 240(1-3): 63-67.
- [15] Liebner F, Potthast A, Rosenau T, et al. *Holzforschung*[J], 2008, 62(2): 129-135.
- [16] Wang Z, Liu S, Matsumoto Y, et al. *Cellulose*[J], 2012, 19(2): 393-399.
- [17] Heath L, Thielemans W. *Green Chemistry*[J], 2010, 12(8): 1448-1453.
- [18] P K K M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, et al. *Soft Matter*[J], 2008, 4(12): 2492-2499.
- [19] Silva T C F, Habibi Y, Colodette J L, et al. *Cellulose*[J], 2012, 19(6): 1945-1956.
- [20] Liebner F, Haimer E, Wendland M, et al. *Macromolecular Bioscience*[J], 2010, 10(4): 349-352.
- [21] Olsson R T, Samir M A S, Salazar-Alvarez G, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2010, 5(8): 584-588.
- [22] Wu Z Y, Li C, Liang H W, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(10): 2925-2929.
- [23] Wu Z Y, Liang H W, Chen L F, et al. *Accounts of Chemical Research*[J], 2015, 49(1): 96-105.
- [24] Shi J, Lu L, Guo W, et al. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2013, 130(5): 3652-3658.
- [25] Shi J, Lu L, Guo W, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2013, 98(1): 282-289.
- [26] Huang Xing(黄兴), Feng Jing(冯坚), Zhang Sizhao(张思钊) et al. *Materials Review(材料导报)*[J], 2016, 30(4): 9-16.
- [27] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H A, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2011, 3(6): 1813-1816.
- [28] Feng J, Nguyen S T, Fan Z, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 270: 168-175.
- [29] Zhao J, Zhang X, He X, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(28): 14703-14711.
- [30] Hirota M, Tamura N, Saito T, et al. *Cellulose*[J], 2009, 16(5): 841-851.
- [31] Zheng Q, Cai Z, Gong S. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(9): 3110-3118.
- [32] Koga H, Azetsu A, Tokunaga E, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(12): 5538-5542.
- [33] Kettunen M, Silvennoinen R J, Houbenov N, et al. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(3): 510-517.
- [34] Zhou Z H, Zhang X X, Lu C H, et al. *Rsc Advances*[J], 2014, 4(18): 8966-8972.
- [35] Carlsson D O, Nyström M G, Zhou Q, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(36): 19014-19024.
- [36] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. *Angewandte Chemie*[J], 2005, 117(22): 3422-3458.
- [37] Valo H, Arola S, Laaksonen P, et al. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*[J], 2013, 50(1): 69-77.
- [38] Zhao J, Lu C, He X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(4): 2607-2615.
- [39] Wang P P, Zhao J, Xuan R F, et al. *Dalton Transactions*[J], 2014, 43(18): 6762-6768.
- [40] Cai J, Liu S, Feng J, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(9): 2076-2079.
- [41] Liu S, Hu H, Zhou J, et al. *Cellulose*[J], 2011, 18(5): 1273-1283.
- [42] Liu S, Zhou J, Zhang L. *Cellulose*[J], 2011, 18(3): 663-673.

(编辑 吴琛)