

特约专栏

基于离子液体溶解-超临界干燥技术制备 纤维素基气凝胶材料的研究进展

余 坚, 米勤勇, 袁 斌, 张 军

(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室 中国科学院分子科学科教融合卓越中心, 北京 100190)

摘 要: 作为自然界储量最为丰富、可持续、可再生、环境友好的一种天然原材料, 纤维素已成为高分子材料领域的研究热点之一。其中纤维素气凝胶兼具超高孔隙率、超低密度纳米多孔材料的优点和高分子材料韧性好、易加工的特性, 有诸多优异的性能, 是继无机气凝胶和合成高分子气凝胶之后新一代气凝胶材料, 正受到人们广泛的关注。介绍了作者课题组利用离子液体溶解纤维素气凝胶方面的研究进展, 主要包括: 利用离子液体溶解结合超临界 CO_2 干燥技术制备纤维素气凝胶; 纤维素基复合气凝胶材料的制备; 以及纤维素气凝胶材料作为锂离子电池凝胶聚合物电解质的应用。

关键词: 纤维素; 气凝胶; 离子液体; 超临界干燥

中图分类号: TQ352 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)01-0042-07

Progress on Cellulose-Based Aerogels Prepared via Combing Ionic Liquids Dissolving and Supercritical Drying Technique

YU Jian, MI Qinyong, YUAN Bin, ZHANG Jun

(Key Laboratory of Engineering Plastics, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Cellulose is the most abundant natural raw materials on the earth, and this sustainable, renewable and environmentally friendly biomass has been one of hot topics in the field of polymer materials. Cellulose aerogels, as the new generation succeeding the inorganic and synthetic polymer-based aerogels, have many excellent properties and are gaining the attention of researchers due to the combined extremely high porosity and ultralow density of nanoporous aerogel and good flexibility and excellent processability of biopolymer. In the present review, the research of our group on regenerated cellulose aerogels has been summarized, including the preparation of cellulose aerogels via a dissolution/regeneration route using ionic liquid as cellulose solvent followed by supercritical CO_2 drying, the preparation of cellulose-inorganics composite aerogels, and the application of cellulose-based aerogels as a matrix of gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries.

Key words: cellulose; aerogels; ionic liquid; supercritical drying

1 前 言

气凝胶材料是近年来受到人们广泛关注的一类前沿新材料^[1-3], 其内部大量纳米级尺寸的开孔结构赋予了材料超高孔隙率(80%~99.8%)、高比表面积(100~1600 m^2/g)、超低密度(0.004~0.5 g/cm^3)、极低导热

性和高声控性等诸多特性, 使之在光学、电学、声学、热学、环境和催化等众多领域具有广阔的应用前景^[3, 4]。高性能的气凝胶材料在国防军工、航空航天和众多民用领域已经取得了重要的应用。气凝胶材料主要包含无机气凝胶材料和有机气凝胶材料。其中二氧化硅气凝胶材料是研究和应用最多的无机气凝胶材料。但二氧化硅气凝胶材料的强度很差、易碎, 只能通过填充或复合才能使用, 这极大地限制了其广泛使用。相对于无机气凝胶而言, 有机气凝胶材料具有易加工、韧性较好的特点, 是气凝胶材料研究的一个重要发展方向。近年来, 纤维素基气凝胶材料引起了人们极大的兴趣^[5, 6], 这是因为纤维素是地球上储量最丰富的一种生物质资源, 具有来

源广泛、可再生、易降解和绿色无污染等特点,使得纤维素类气凝胶成为一类应用前景良好、极具开发价值的功能材料。另一方面,纤维素的分子链间存在的丰富的氢键,容易形成三维的物理交联的网络结构,无需进行化学交联即可获得凝胶材料,进一步结合超临界干燥等特殊干燥方法,可以制备得到性能优良的纤维素气凝胶材料。因此,纤维素气凝胶是继无机气凝胶和合成高分子气凝胶之后综合性能更好的新一代气凝胶材料^[5]。

纤维素气凝胶的制备方法包括两种:①采用从天然纤维素原料中分离出的纳米纤维素(纤维素纳米纤维或纤维素纳米晶体)制备的纳米纤维素气凝胶^[7-9];②采用溶解-再生法制备的再生纤维素气凝胶^[10-14]。其中,溶解-再生法制备纤维素气凝胶的过程相对简便、高效、成本低,引起了人们较多的关注^[5,6]。但由于纤维素分子链间存在丰富的氢键网络使得纤维素很难溶解于一般的溶剂中,因此高效的纤维素溶剂是制备这类材

料的前提条件。室温离子液体(RTILs)是近年来兴起的一类极具应用前景的绿色溶剂,具有良好溶解性、强极性、不挥发、不氧化、易回收等优异性能,在化学合成、电化学、萃取分离、材料制备等诸多领域得到应用。2002年,Rogers课题组报道了1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BmimCl)可以溶解纤维素^[15],作者课题组也发现1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl)和1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EmimAc)对纤维素有优异的溶解能力^[16]。这3种离子液体目前也是文献中使用最多的用于溶解纤维素的离子液体^[17]。其中,AmimCl是纤维素的高效溶剂,具有制备过程简单、溶解能力强、熔点低、液态范围宽等特点,在纤维素加工和衍生化方面具有良好的应用前景^[10,17-20]。已有综述文章对利用包括AmimCl在内的离子液体为溶剂制备纤维素气凝胶的工作进行了总结^[10]。以离子液体为溶剂制备纤维素气凝胶及纤维素复合气凝胶的流程如图1所示。

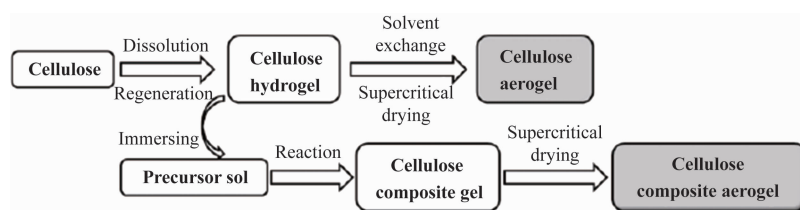


图1 溶解-再生法制备纤维素气凝胶及纤维素复合气凝胶的流程

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of cellulose and cellulose-based composite aerogels by dissolution-regeneration route

从2011年起,作者课题组以AmimCl为溶剂,结合超临界CO₂干燥的方法制备了一系列的纤维素气凝胶,并研究了纤维素溶液性质及再生过程对纤维素气凝胶结构和性能的影响^[21,22],通过工艺参数的调控和无机纳米材料的复合,可获得柔性、透明、阻燃的功能性纤维素气凝胶^[23,24],还探索了纤维素气凝胶材料的应用^[25]。本文将介绍作者课题组用离子液体为溶剂制备再生纤维素气凝胶方面的研究进展。

2 以离子液体为溶剂制备纤维素气凝胶

通过对纤维素AmimCl溶液及由其得到的水凝胶的流变性能研究发现^[21],纤维素浓度(质量分数)为0.5%时,溶液中纤维素分子链不发生缠结,溶液更多表现为黏性,得到的水凝胶储能模量 G' 仅为 10^3 Pa,水凝胶强度较弱。纤维素浓度增加到2%时,纤维素分子链出现缠结,缠结程度随着浓度的升高而增加。相应地,水凝胶强度显著提高到 10^5 Pa(浓度2%)和 10^7 Pa(浓度8%)(图2)。另外,凝固浴的溶剂种类会影响纤维素溶液中的AmimCl在凝固浴中的扩散速率,从而影响纤维素的凝固过程,使湿凝胶中形成的网络结构存在

差异,进而影响所得的湿凝胶的储能模量。与此对应地,当纤维素溶液浓度为0.5%时,得到的再生纤维素气凝胶微观形貌比较松散,孔体积和孔尺寸都较大,而孔径分布宽;随着浓度的升高,得到的气凝胶网络结构更为致密,孔尺寸明显减小,且孔径分布趋于均匀。

凝固浴组成也会影响溶剂AmimCl和非溶剂水的扩散和纤维素的凝胶化过程^[22]。以AmimCl水溶液为凝固浴,提高凝固浴中的AmimCl含量,凝固浴与纤维素溶液的相容性更好,纤维素溶液的凝胶化过程变慢,纤维素链有更长的时间堆砌形成更为密实的固体网络结构,并且固体网络在得到的湿凝胶中均匀分布。在随后的超临界干燥过程中避免了湿凝胶中孔洞的坍塌,保持了三维固体网络结构,得到的气凝胶有更好的透明性(图3)。降低凝固浴的温度,也可以减慢纤维素溶液的凝胶化过程,有助于提高气凝胶的透明性。SEM照片(图4)验证了不同凝固浴中得到的气凝胶的微观结构:透明性好的纤维素气凝胶,在200倍的放大倍数下可看到断面上的孔很小,甚至看不到;而在30 000倍的放大倍数下,才能看到大量均匀分布的、尺寸均匀的纳米孔。气凝胶优异的透明性是因为其中的孔结构单元尺寸小于可见光波长。

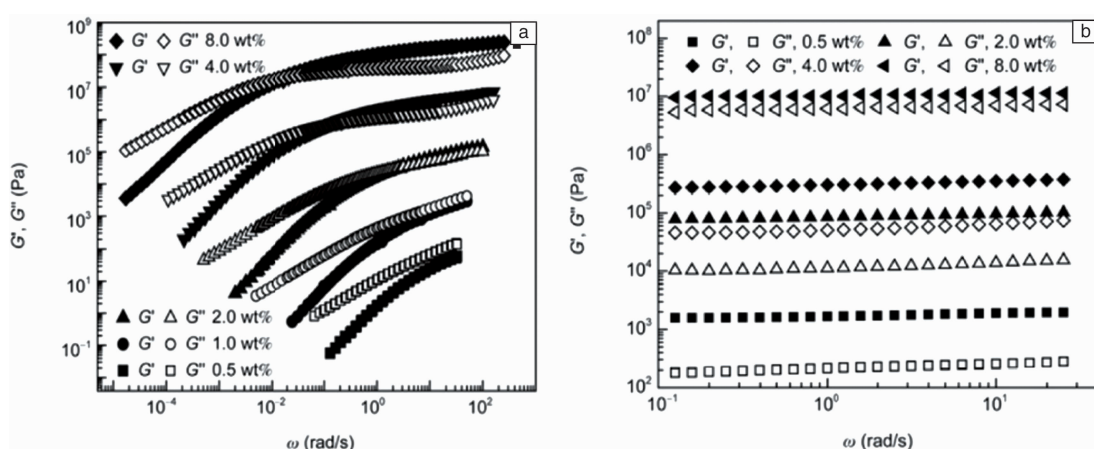


图 2 不同浓度纤维素 AmimCl 溶液 (a) 及其制备的纤维素水凝胶 (b) 的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随角频率 ω 的变化^[21]

Fig. 2 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of frequency (ω) for cellulose-AmimCl solutions (a) and the corresponding cellulose hydrogels (b)^[21]

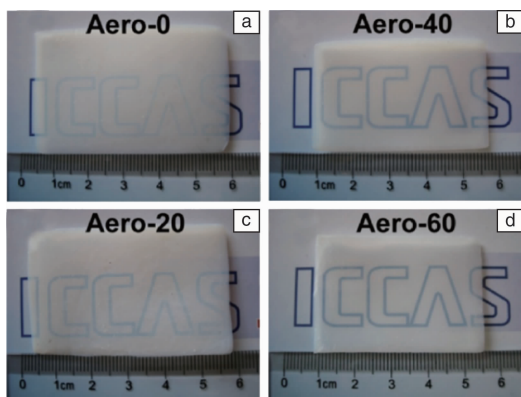


图 3 从不同凝固浴得到的纤维素气凝胶: (a) 水; (b) 20% 的 AmimCl 水溶液; (c) 40% 的 AmimCl 水溶液; (d) 60% 的 AmimCl 水溶液 (纤维素溶液浓度 (质量分数): 2%, 气凝胶厚度: 2 mm)^[22]

Fig. 3 Photographs of cellulose aerogels made from different regeneration baths: (a) deionized water, (b) 20% AmimCl aqueous solution, (c) 40% AmimCl aqueous solution, and (d) 60% AmimCl aqueous solution (cellulose concentration in cellulose-AmimCl solution: 2wt%; aerogel thickness: 2 mm)^[22]

除了透明性外,通过调控凝固浴组成获得的纤维素气凝胶还有较好的力学性能(表 1)^[22]。需要指出的是,该气凝胶有很好的柔性,可以弯曲而不发生断裂(图 5a)。图 5b 所示为压缩条件下的应力-应变曲线,可以看出,气凝胶的压缩过程可以分成明显的 3 段:在低于 2% 的应变下,气凝胶位于线性弹性区,杨氏模量比文献报道的同密度的纤维素 I 晶气凝胶高两个数量级;在屈服点以上,曲线有个平台区,压缩应力随着应变的增加而略有增大,说明此阶段气凝胶的孔结构逐渐

在外力作用下坍塌;当孔结构完全坍塌时,压缩应力迅速增大,此时气凝胶完全被压实,最大压缩应变超过 50%,但样品保持完整不发生破碎。以 AmimCl 水溶液为凝固浴得到的纤维素气凝胶的压缩应变明显优于无机气凝胶,这和气凝胶孔结构有关,均匀的孔结构有利于提高气凝胶的抗压性能。

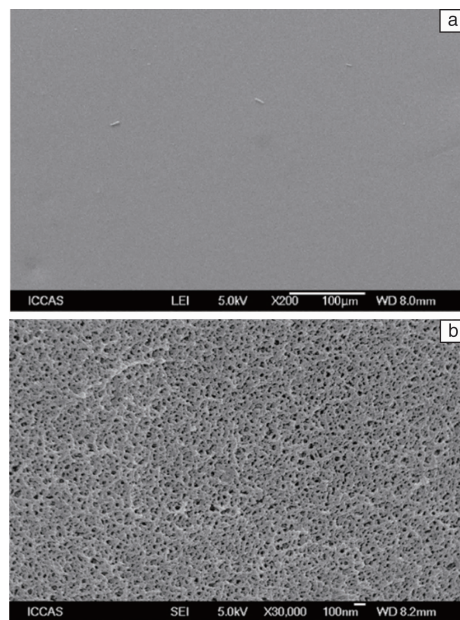


图 4 以 60% 的 AmimCl 水溶液为凝固浴得到的纤维素气凝胶的断面 SEM 照片 (纤维素溶液浓度 (质量分数): 2%, 气凝胶厚度: 2 mm)^[22]

Fig. 4 SEM images of cellulose aerogels made from 60% AmimCl aqueous solution as regeneration bath (cellulose concentration in cellulose-AmimCl solution: 2wt%; aerogel thickness: 2 mm)^[22]

表1 再生纤维素气凝胶物理性质^[22]Table 1 Physical properties of regenerated cellulose aerogels^[22]

Sample	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Porosity/ %	S_{BET} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ^a / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size ^a / nm	Young's modulus/ MPa	Compressive stress at 50% strain/MPa	Transmittance at 800 nm ^b /%
Aero-0	0.024	98.6	233.6	1.28	22.7	15.2	1.28	48.4
Aero-20	0.030	98.1	244.0	1.38	24.8	23.4	1.40	67.0
Aero-40	0.030	98.1	175.5	0.99	25.8	23.7	1.58	78.1
Aero-60	0.029	98.2	227.2	1.27	24.9	27.3	1.99	80.0

Notes: Aero-0, 0 and other numbers refer to the AmimCl aqueous solution concentration used in the regeneration bath (wt%); a: the values were obtained from desorption isotherms by BJH method; b: For aerogels with 4 mm thick.

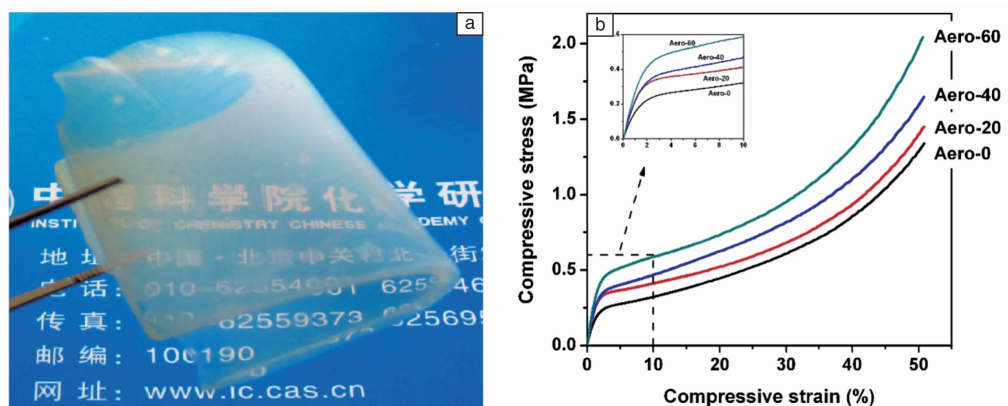
图5 以60%的AmimCl水溶液为凝固浴制备的纤维素气凝胶(a); 纤维素气凝胶的压缩应力-应变曲线(b)^[22]

Fig. 5 Cellulose aerogel made from 60% AmimCl aqueous solution as regeneration bath (a); Compressive stress-strain curves for the cellulose aerogels (cellulose concentration in cellulose-AmimCl solution; 2wt%; aerogel thickness; 4 mm) (b)^[22]

3 以离子液体为溶剂制备纤维素基复合气凝胶材料

在以上工作基础上, 作者课题组在以浓度60%的AmimCl水溶液为凝固浴制备的纤维素湿凝胶中, 进一步通过原位反应引入无机纳米材料, 结合超临界干燥技术得到了纤维素/无机纳米复合气凝胶。研究中, 分别选择了氢氧化铝^[23](图6a)和二氧化硅^[24](图6b)作为无机

氢氧化物和无机氧化物的代表。所得纤维素复合气凝胶在保持良好透明性和力学性能的同时具有很好的阻燃性。

SEM照片和EDS元素分析的结果表明, 复合气凝胶的断面结构均匀, 引入的无机组分以纳米颗粒的形式均匀地分布在复合气凝胶中。同样的, 复合气凝胶的结构单元尺寸小于可见光波长, 使气凝胶具有好的透明性。在800 nm波长的可见光下, 对于3 mm厚度的纤维素/无机纳米复合气凝胶, 氢氧化铝含量(质量分数)为

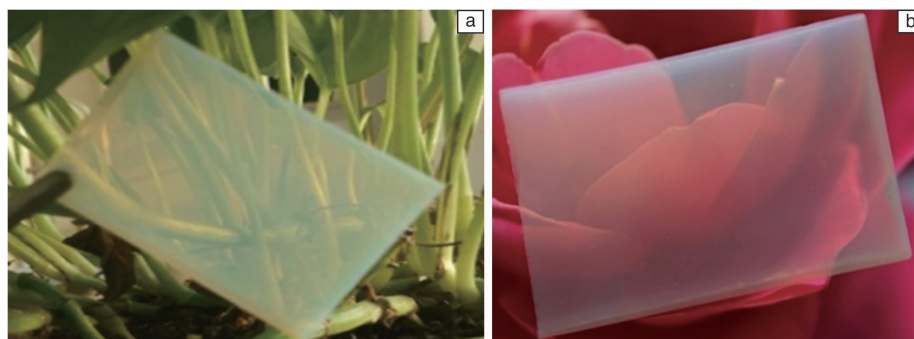
图6 纤维素/氢氧化铝复合气凝胶^[23](a); 纤维素/二氧化硅复合气凝胶^[24](b)

Fig. 6 Cellulose/aluminum hydroxide (AH) composite aerogel with an AH content of 66.6wt%^[23](a); Cellulose/silica composite aerogel with a silica content of 59.1wt%^[24](b)

55.8% 时的纤维素复合气凝胶的透光率达到 67.3%，而二氧化硅含量为 59.1% 时的气凝胶透光率达到 78.4%，甚至高于纯纤维素气凝胶。而文献中对纤维素/无机纳米复合气凝胶的透明性研究很少，仅在纤维素/二氧化硅体系中报道了 0.35 mm 厚度、含 39% 二氧化硅的复合气凝胶在 800 nm 波长时的透光率为 79%^[26]。

压缩应力-应变曲线显示，纤维素基复合气凝胶的压缩行为与纯纤维素气凝胶的类似，也可以分为明显的 3 个阶段。两种无机组分引入后，均显著提高气凝胶的杨氏模量和 50% 应变时的压缩强度，提高了气凝胶对外界负载的承受能力。虽然复合气凝胶中无机组分的含量超过纤维素，但仍然具有很好的韧性，最大压缩应变均超过 50%。

同时，二氧化硅的引入提高了复合气凝胶的热稳定性(N_2 气氛)和热氧稳定性(空气氛围)^[24]。与纯纤维素气凝胶相比，起始分解温度、最大分解温度和残余量均有明显提高。而在空气氛围中，纤维素/氢氧化铝复合气凝胶在 100 °C 以上就开始分解，样品失重一直持续到 600 °C，其最大分解温度低于纯纤维素气凝胶^[23]。

在燃烧实验中，纯纤维素气凝胶容易被点燃，而且离火后还可以持续燃烧直至烧尽(图 7a)。相比之下，含有 55.8% 的氢氧化铝(图 7b)和 33.6% 的二氧化硅(图 8a)的复合气凝胶样品均为离火自熄的材料，无机组分显著地提高了纤维素气凝胶的阻燃性能。对于纤维素/二氧化硅复合气凝胶，在燃烧后，样品保持了多孔的微结构，主要由二氧化硅纳米颗粒的聚集体组成。EDS 分析结果显示，燃烧后碳元素含量显著降低，说明大多数纤维素被烧尽，由于二氧化硅纳米颗粒的保护作用，仍有少量的碳元素残留(图 8b)。

在微型量热实验中，测量了样品的热释放速率随温度的变化，并获得了总热释放(THR, kJ/g)、热释放速率峰值(PHRR, W/g)及对应的温度(T_{PHRR} , °C)等与燃烧性能有关的定量分析数据。对于纤维素/氢氧化铝体系，热释放峰的 THR、PHRR 和 T_{PHRR} 均明显低于纯纤维素气凝胶^[23](图 7c)；而在纤维素/二氧化硅体系中，随着二氧化硅含量的升高，THR 和对纤维素含量进行归一化处理后的 THR 以及热释放峰的 PHRR 均显著降低，但 T_{PHRR} 却向高温方向移动^[24]。这是因为二氧化硅作为无机不燃物，一方面降低固相可燃组分的含量，另

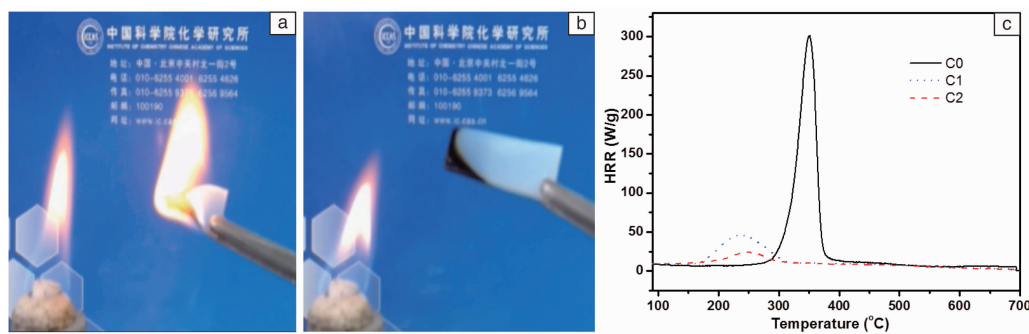


图 7 纤维素气凝胶(C0)、氢氧化铝含量(质量分数)为 55.8% (C1) 和 66.6% (C2) 的纤维素/氢氧化铝复合气凝胶: (a) C0 的点燃照片; (b) C1 的点燃照片; (c) 热释放速率(heat release rate, HRR) 曲线^[23]

Fig. 7 Neat cellulose aerogel (C0) and cellulose/aluminum hydroxide (AH) composite aerogels with an AH content of 55.8wt% (C1) and 66.6wt% (C2): digital photo of C0 (a) and C1 (b) after ignition, and their heat release rate (HRR) curves (c)^[23]

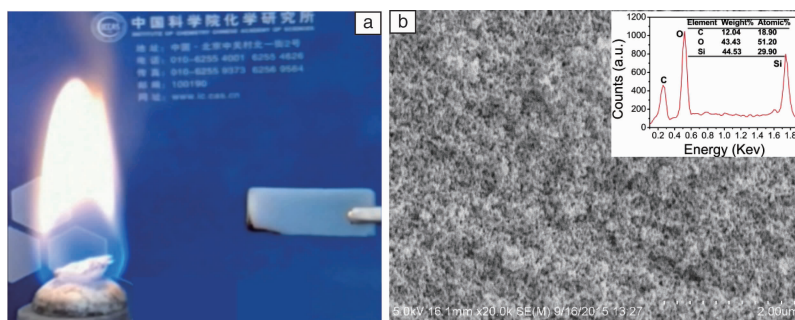


图 8 二氧化硅含量为 33.6% 的纤维素/二氧化硅复合气凝胶: (a) 点燃照片; (b) 燃烧后的断面 SEM 照片及 EDS 结果^[24]

Fig. 8 Cellulose/silica composite aerogel with a silica content of 33.6wt%: (a) digital photo and (b) SEM image and EDS spectrum (inset) after ignition^[24]

一方面对纤维素产生阻隔作用,使纤维素/二氧化硅复合气凝胶的 THR 降低。而氢氧化铝在 300 ℃ 以下会分解并产生大量的蒸汽,稀释了气相中的可燃组分并降低其温度,另外,分解产生的氧化铝也有类似二氧化硅的固相阻燃机理,在固相和气相两种阻燃机理的共同作用下,不仅使纤维素/氢氧化铝体系的 T_{PHRR} 降低,而且 THR 远低于无机组分含量相近的纤维素/二氧化硅复合气凝胶。虽然氢氧化铝能够更有效地降低气凝胶的热释放速率,但氢氧化铝在较低温度下的分解也降低了气凝胶的热稳定性^[23, 24]。

这些柔性、透明、阻燃的纤维素气凝胶在汽车、建筑等领域有潜在的应用。

4 以离子液体为溶剂制备的纤维素气凝胶材料在锂离子电池隔膜中的应用

随着锂离子电池在手机、电脑以及新能源交通工具中的广泛使用,锂离子电池的安全问题越来越受到人们的重视。隔膜作为锂离子电池的重要部件,对于电池的安全性能有着重要的影响。现在使用的聚烯烃

材质的电池隔膜具有强度高、化学稳定性好等优点,但是聚烯烃隔膜存在高温下易收缩、与电解液亲和性差等缺点,是造成锂离子电池安全事故的重要原因。最近,作者课题组利用离子液体溶解-超临界 CO_2 干燥技术制备了纤维素气凝胶薄膜,利用气凝胶中三维纳米孔结构作为锂离子传输通道,成功地将纤维素气凝胶膜应用于锂离子电池,其优势有^[25]: ① 纤维素分子链上的大量羟基以及纤维素气凝胶膜纳米孔结构的毛细管效应(图 9),使纤维素气凝胶膜对有机电解液有强的亲和性,并可快速吸收大量有机电解液,吸液率可达 325%;得到的纤维素基凝胶聚合物电解质的离子电导率可达 2.81 mS/cm,远高于商业隔膜;② 以纤维素气凝胶膜组装的锂离子电池具有优异的循环稳定性和高倍率性能(图 10);③ 纤维素特有的耐热性赋予了纤维素基锂离子电池隔膜良好的高温稳定性,组装得到的锂离子电池在 120 ℃ 下仍可以正常工作(图 11)。另外,三维纳米孔结构的存在有助于防止锂离子电池自放电以及短路的发生,并抑制锂枝晶的形成。

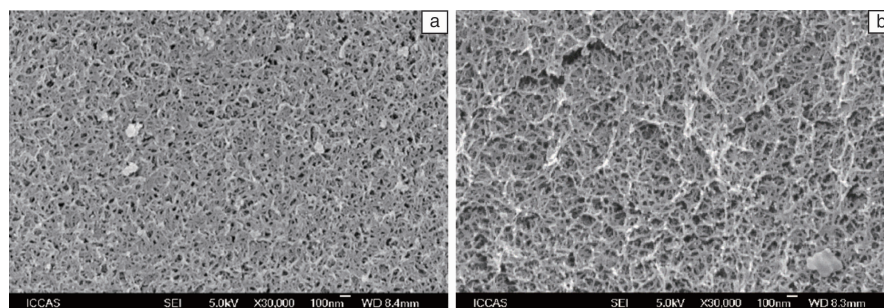


图 9 用浓度(质量分数)4%的纤维素-AmimCl 溶液制备的纤维素气凝胶膜的表面(a)和断面(b)的 SEM 照片^[25]

Fig. 9 SEM images of surface morphology (a) and cross-section morphology (b) of cellulose aerogel membrane prepared from 4wt% cellulose-AmimCl solution^[25]

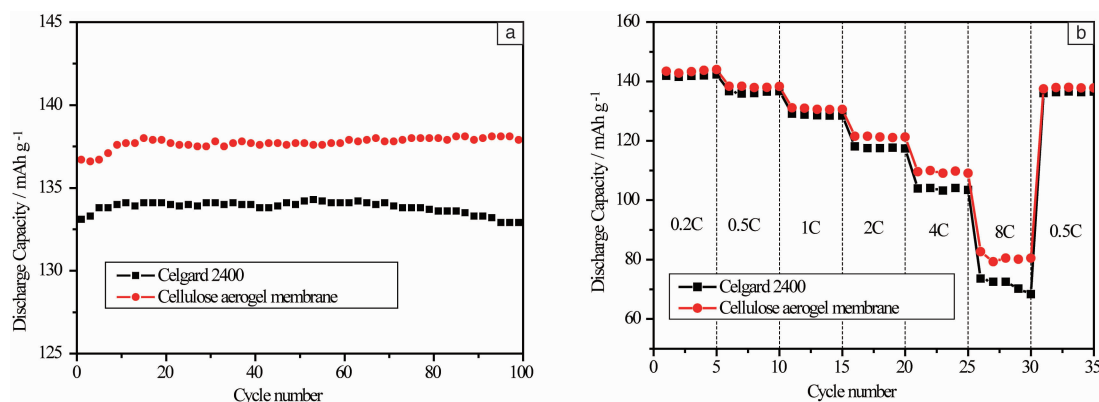


图 10 LiFePO_4 //电池隔膜//Li 半电池的循环性能(a)及其倍率性能(b)(Celgard 2400 为商业的聚烯烃隔膜)^[25]

Fig. 10 LiFePO_4 //battery separator//Li half-cell: (a) cycling performance and (b) rate capability (Celgard 2400: commercial polyolefin separator)^[25]

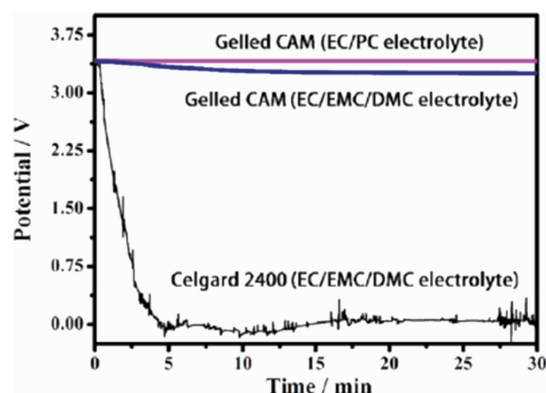


图 11 使用纤维素气凝胶膜的锂离子电池在 120 °C 下的开路电压曲线 (Celgard 2400 为商业的聚烯烃隔膜, EC 为碳酸乙烯酯, EMC 为碳酸甲乙酯, PC 为碳酸丙酯, DMC 为碳酸二甲酯)^[25]

Fig. 11 Open-circuit voltage curves of cells employing gelled cellulose aerogel membranes (CAM) and commercial Celgard 2400 separator at 120 °C (Celgard 2400: commercial polyolefin separator; EC: ethylene carbonate, EMC: ethyl methyl carbonate, PC: propylene carbonate, DMC: dimethyl carbonate)^[25]

5 结 语

纤维素气凝胶材料具有良好的应用前景, 为纤维素的高值化利用提供新的应用形式。自从人们发现一定结构的离子液体可以高效地溶解纤维素以来, 以离子液体为溶剂制备再生纤维素气凝胶越来越得到研究者的重视。纤维素离子液体溶液有很好的成型性能, 可以根据需要将气凝胶做成块体、纤维、膜、珠粒等形式多样的材料, 显著拓展了气凝胶材料的应用领域。但纤维素气凝胶在大规模商业化应用上还存在很大的挑战, 需要解决一些重要的理论和技术问题。一方面需要开发低成本的工业制备技术, 特别是高效、低能耗的凝胶干燥和离子液体回收工艺; 另一方面需要根据不同应用, 借助物理共混或化学改性的手段, 开发集高性能、多功能于一体的杂化或复合气凝胶, 如柔性、透明性、阻燃性、疏水性、导电性、隔热性、抗菌性、磁性、吸音性等。随着纤维素气凝胶结构-功能-加工三者之间关系相关研究的深入和发展, 纤维素气凝胶必将成为促进纤维素这一自然界储量最大的生物质资源进行有效应用的一个重要的新材料。

参考文献 References

- [1] Gesser H D, Goswami P C. *Chemical Reviews*[J], 1989, 89(4): 765-788.
- [2] Husing N, Schubert U. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 1998, 37(1-2): 22-45.
- [3] Pierre A C, Pajonk G M. *Chemical Reviews*[J], 2002, 102(11): 4243-4266.
- [4] Akimov Y K. *Instruments and Experimental Techniques*[J], 2003, 46(3): 287-299.
- [5] Ma Shurong(马书荣), Mi Qinyong(米勤勇), Yu Jian(余 坚), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2014, 26(5): 796-809.
- [6] Yu J, Zhang J. *Nanocellulose and Sustainability-Production, Properties, Applications and Case Studies*[M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2018: 217.
- [7] Pääkkö M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, et al. *Soft Matter*[J], 2008, 4: 2492-2499.
- [8] Chen W S, Li Q, Wang Y C, et al. *ChemSusChem*[J], 2014, 7(1): 154-161.
- [9] Heath L, Thielemans W. *Green Chemistry*[J], 2010, 8(12): 1448-1453.
- [10] Yu Jian(余 坚), Mi Qinyong(米勤勇), Yuan Bin(袁 斌), et al. *Polymer Bulletin*(高分子通报)[J], 2016(9): 140-148.
- [11] Gavillon R, Budtova T. *Biomacromolecules*[J], 2008, 9(1): 269-277.
- [12] Sescousse R, Gavillon R, Budtova T. *Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(3): 759-765.
- [13] Karadagli I, Schulz B, Schestakow M, et al. *Journal of Supercritical Fluids*[J], 2015, 106: 105-114.
- [14] Jin C D, Han S J, Li J P, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2015, 123: 150-156.
- [15] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2002, 124(18): 4974-4975.
- [16] Zhang Jun(张 军), Ren Qiang(任 强), He Jiasong(何嘉松). China, 02155945[P]. 2006-06-28.
- [17] Zhang J M, Wu J, Yu J, et al. *Materials Chemistry Frontiers*[J], 2017, 7(1): 1273-1290.
- [18] Wu J, Zhang J, Zhang H, et al. *Biomacromolecules*[J], 2004, 5(2): 266-268.
- [19] Zhang Jinming(张金明), Lv Yuxia(吕霞), Luo Nan(罗 楠), et al. *Polymer Bulletin*(高分子通报)[J], 2011(10): 138-153.
- [20] Zhang Jinming(张金明), Chen Weiwei(陈韦韦), Feng Ye(丰 晔), et al. *Science Bulletin*(科学通报)[J], 2015, 60(16): 1513-1521.
- [21] Lv Yuxia(吕霞), Li Xiaoyan(李小艳), Mi Qinyong(米勤勇), et al. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学: 化学)[J], 2011, 41(8): 1331-1337.
- [22] Mi Q Y, Ma S R, Yu J, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2016, 4(3): 656-660.
- [23] Yuan B, Zhang J M, Yu J, et al. *Science China: Chemistry*[J], 2016, 59(10): 1335-1341.
- [24] Yuan B, Zhang J M, Mi Q Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2017, 5(11): 11117-11123.
- [25] Wan J Q, Zhang J M, Yu J, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(29): 24591-24599.
- [26] Cai J, Liu S, Feng J, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2012, 51(9): 2076-2079.