

纳米纤维素基气凝胶的制备及其吸附性能研究进展

朱文凯, 张 洋, 徐 欢, 任梓瑞, 王晓宇, 张天蒙, 季美秀

(南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 在可持续发展已成为全球各国共识的今天, 合理且高效地研发及利用可再生生物质能源成为国内外各大课题组研究的热点及方向。而纳米纤维素作为典型的生物质可再生材料, 将其应用到环境治理领域成为再好不过的选择。同时, 以纳米纤维素为基体制备的气凝胶作为第三代气凝胶材料, 具有高孔隙率、高比表面积、低密度、低介电常数和较高的吸附性等性能, 在染料吸附、油污吸附、重金属离子吸附、CO₂ 气体吸附等吸附领域有着广阔的应用前景。综述了纳米纤维素的制备方法、纳米纤维素基气凝胶的制备工艺及其在吸附领域的应用, 探讨了纳米纤维素基气凝胶在研发中存在的问题, 展望了纳米纤维素基气凝胶在吸附领域的未来发展方向。

关键词: 纳米纤维素; 纳米纤维素基气凝胶; 吸附性能; 应用; 吸附领域

中图分类号: TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)04-0304-11

Progress in Preparation and Adsorption Properties of Nano-Cellulose Based Aerogel

ZHU Wenkai, ZHANG Yang, XU Huan, REN Zirui,
WANG Xiaoyu, ZHANG Tianmeng, JI Meixiu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Nowadays, sustainable development has become the consensus of all countries in the world. Reasonable and efficient research and development of renewable biomass energy for reuse has become a hot research topic and direction of major research groups at home and abroad. As a typical biomass renewable resource, nano-cellulose has become a good choice in the field of environmental treatment. Meanwhile, nano-cellulose based aerogel as the third generation aerogels, has the advantages of high porosity, high specific surface area, low density, low dielectric constant and high absorbability. It has broad application prospects in dye adsorption, oil adsorption, heavy metal ions adsorption, CO₂ gas adsorption and other fields. The preparation methods of nano-cellulose, the preparation technology of nano-cellulose based aerogel and its applications in the field of adsorption are reviewed in this paper. The problems existing in the research and development of nano-cellulose based aerogel are discussed, and the future development direction of nano-cellulose based aerogel in the field of adsorption is prospected.

Key words: nano-cellulose; nano-cellulose based aerogel; adsorption properties; application; adsorption field

1 前 言

气凝胶作为世界上最轻的固体之一, 于 1931 年被美国学者 Kistler^[1]采用超临界干燥方法成功制得, 由于其具备高孔隙率、高比表面积、低密度、低介电常数及高

吸附等特性^[2-4], 一经发现便引起了专家学者的争相研究, 其种类也得到了极大的丰富, 有硅系、碳系、硫系、金属氧化物系以及金属系等。纳米纤维素基气凝胶在具备传统气凝胶特性的基础上, 融入了纳米纤维素的可再生、低密度、低生物降解性、低成本和无毒等特性^[5-7], 成为了继无机气凝胶和有机聚合物气凝胶后的新一代气凝胶材料。纳米纤维素基气凝胶作为天然高分子气凝胶, 在催化剂载体、隔音材料、过滤材料、模板材料、超级电容器和吸附剂等领域被广泛应用^[8-11]。随着经济的高速持续发展, 工业污染以及温室效应的加剧使得废水、废气污染治理被提上了日程, 开发高效、廉价和可循环利用的绿色吸附材料成为国内外研究的热点, 而利用纳米纤维素基气凝胶丰富的多孔网络结构制备功能型气凝

收稿日期: 2019-02-13 修回日期: 2019-05-18

基金项目: 苏北科技专项(SZ-SQ2018018); 南京林业大学大学生
创新训练计划(2018NFUSPITP178)

第一作者: 朱文凯, 男, 1992 年生, 博士研究生

通信作者: 张 洋, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yangzhang31@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201902004

胶吸附材料则成为国内外课题组争相研究的新领域。同时, 国内外学者也在该领域取得了一定的研究进展。

本文主要从纳米纤维素基气凝胶的国内外制备工艺及现状入手, 结合不同功能型纳米纤维素基气凝胶的改性工艺方法及其应用, 以及固体、液体及气体吸附领域的行业研究现状进行分析, 并对未来纳米纤维素基气凝胶吸附材料的开发和应用前景进行了展望。

2 纳米纤维素基气凝胶的制备

2.1 纳米纤维素的制备

纳米纤维素的种类繁多, 叫法也不同, 在常见的文献中大多描述为3类, 分别是纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤维(CNF或NFC)和细菌纤维素(BC)。其中, CNC又被称为纳米晶体纤维素、纤维素晶体和纤维素晶须等, CNF则被称为纳米纤维化纤维素和微纤丝化纳米纤维素等^[12, 13]。纳米纤维素的制备原理是采用不同的处理工艺破坏纤维素大分子中的糖苷键, 使其断裂进而发生降解反应, 得到至少一维尺寸在1~100 nm之间的纳米纤维颗粒^[14]。根据降解纤维素所采用方法的不同, 将纳米纤维素的制备方法分为机械法、化学法和酶处理法。

2.1.1 机械法

机械法又被称为物理法, 通常首先对纳米纤维素原料采用化学预处理, 再利用机械外力破坏天然纤维素使其链段长度达到纳米级别或将植物细胞壁中的纤维素纳米纤维释放出来^[15]。实验室常用的机械法有物理研磨法、高压均质法、高强度超声波法、高剪切法和微射流法等, 通常采用机械法制备CNF, 其直径可达3~50 nm, 长度为几微米, 同时机械法也被作为CNC生产的后处理和纯化步骤。CNF成功商业化需要克服的主要障碍是纤维素纤维机械分解成纳米纤维过程中的高能耗、低得率以及纤维长度急剧下降等问题^[16]。然而, 研究人员已经表明, 通过将机械处理与某些预处理相结合, 可以显著改善这些问题^[17]。常用的预处理方法有纤维素酶水解法和TEMPO氧化法, 预处理法不仅降低了机械处理的条件, 而且在改善能耗及提高得率等方面也有显著的效果。

2.1.2 化学法

化学法是采用化学试剂破坏纤维素的无定形区域使分子链内部的氢键断裂, 并保留规整结构的结晶区, 从而制得纳米纤维素晶体的方法。化学法用于分离纤维素纤维以产生纳米纤维素, 现常用的化学处理方法主要包括酸水解、羧化、羧甲基化、季铵化、磺化、离子液体和溶剂辅助预处理等。酸水解是用于从纤维素中提取CNC的常用技术, 制备的CNC直径可达5~70 nm, 长度

为100~250 nm^[18]。由于酸水解法等化学法制备纳米纤维素工艺复杂、周期较长、产率较低且后续废液处理成本较高, 因此采用无废酸法^[19]和离子液体法^[20]制备纳米纤维素成为未来的研究新方向。

2.1.3 酶处理法

为了解决机械法带来的高能量运行成本和化学法带来的废液处理问题, 酶处理法应运而生。酶处理法又被称为生物法, 是指在内切酶的协同作用下去除纤维素的非结晶区, 保留结晶区从而制备纳米纤维素的方法。通常采用酶处理法制备BC, 其直径可达20~100 nm, 长度则不确定, 常用的制备BC的酶主要有纤维素酶、果胶酶和木聚糖酶等^[21]。由于酶处理法制备的纳米纤维素结构、尺寸容易调控且生物相容性极高、机械性能好且绿色无污染, 因此在生物医学、生物复合材料等领域具有巨大的潜在应用价值。但是国内对于BC的研究尚处在基础阶段, 对提高其高效性、工业化生产等的研究亟待开展^[22]。

纵观国内外研究现状, 可知目前CNF和CNC的制备方法主要依靠于机械法和化学法将来源广泛的天然纤维素降解成为纳米级别的纤维素^[23]。随着产业化发展, 开发高效、绿色的纳米纤维素制备工艺俨然成为未来发展的热点, 其研发方向主要包括以下几点: ①天然纤维素的新型溶剂开发; ②纳米纤维素附加值产品的研究; ③可工业化生产工艺的开发; ④制定纳米纤维素的使用规范及标准, 方便其在业内推广。

2.2 纳米纤维素基气凝胶的制备工艺

所谓纳米纤维素基气凝胶, 是以纳米纤维素为原料, 采用溶解法、分散法、有机溶剂衍生法等方法将其溶解分散, 然后通过化学交联形成水凝胶并采用有机溶剂置换其中的水溶液, 最后采用冷冻干燥、超临界CO₂干燥、常压干燥等干燥方法将样品中的溶剂脱除得到三维网络结构的气凝胶(如图1所示)^[24]。纳米纤维素基气凝胶由于具有密度低、强度高、孔隙率高、热导率低、绿色环保可降解等特点, 被国内外科研团队所追捧, 对其制备工艺的研究也相对来说比较成熟^[25, 26]。

早在2001年, Tan等^[27]便以醋酸纤维素和丁酸纤维素为原料, 采用超临界CO₂干燥法成功制得了具有较强抗冲击强度的纤维素基气凝胶。该气凝胶具有高孔隙率、可再生、易加工、韧性好等特性, 成为了专家学者热门研究的新一代气凝胶。2006年, Innerlohinger等^[28]采用传统工艺制备了纤维素基气凝胶, 并对其内部结构进行了详细的研究。结果表明, 纤维素基气凝胶具备较高的比表面积和孔隙率, 在干燥水凝胶的过程中若采用直接干燥法会导致纤维素基凝胶空隙的坍塌、收缩, 因此要

采用特殊的干燥技术。因此,选择合适的干燥技术成为制备纤维素基气凝胶必不可少的工艺,各种关于干燥工艺技术的研究型论文也不断增加。Wang 等^[29]以微晶纤维素为原料,采用硫酸水解法制备了 CNC,然后根据无机盐促凝胶化原理制备 CNCs 水凝胶,并分别采用无水乙醇和叔丁醇作为取代溶剂进行置换反应,最后分别采用超临界 CO₂ 干燥法和冷冻干燥法制备了 CNCs 气凝胶。

研究表明,采用超临界 CO₂ 干燥法得到的气凝胶内部结构相对均一; Jiang 等^[30]采用 TEMPO 氧化法制备了 CNF 水凝胶,随后以叔丁醇将水凝胶中的溶剂进行置换,然后经过冷冻干燥制得 CNF 气凝胶,该气凝胶的密度可低至 8.0 mg/cm³,孔隙率可达 99.5%,力学性能优异,吸水性能超强(图 2); Leitch 等^[31]利用 BC 制备了细菌纳米纤维素气凝胶(BNCA),并以其作为模板材料合成气凝

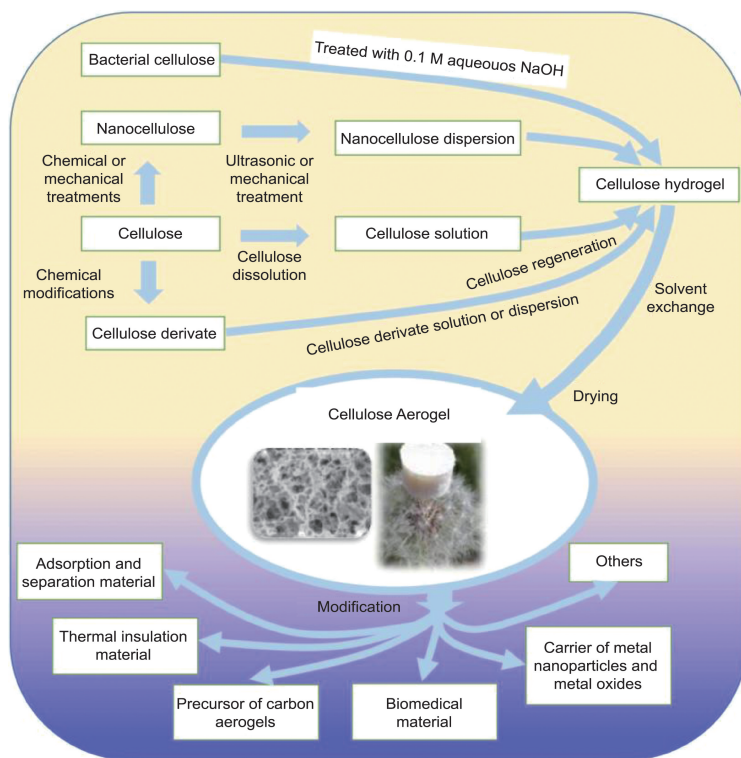


图 1 三维网络状纳米纤维素基气凝胶的制备方法及其应用^[24]

Fig. 1 Schematic of the preparation and application of 3D network nano-cellulose based aerogel^[24]

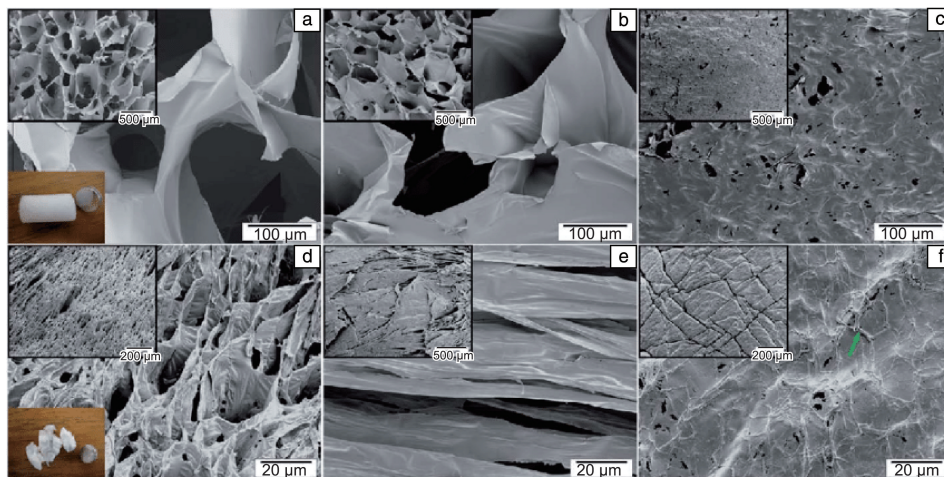


图 2 采用 TEMPO 氧化法在 -20 °C (a~c) 和 -196 °C (d~f) 下冷冻干燥后得到的 CNF 气凝胶的 SEM 照片^[30]: (a, d) 径向横切面; (b, e) 纵截面; (c, f) 表面

Fig. 2 SEM images of CNF aerogels after freeze-drying by TEMPO method at -20 °C (a~c) and -196 °C (d~f)^[30]: (a, d) radial cross section; (b, e) longitudinal section; (c, f) external surface

胶薄膜, 然后以三氯生 (TCS) 为改性剂采用化学气相沉积法制备了疏水性 BNCA 膜。研究表明, 该气凝胶膜不

仅具备超疏水性能, 同时还具有较高的孔隙率和低的热导率, 是下一代膜蒸馏材料的基础 (图 3)。

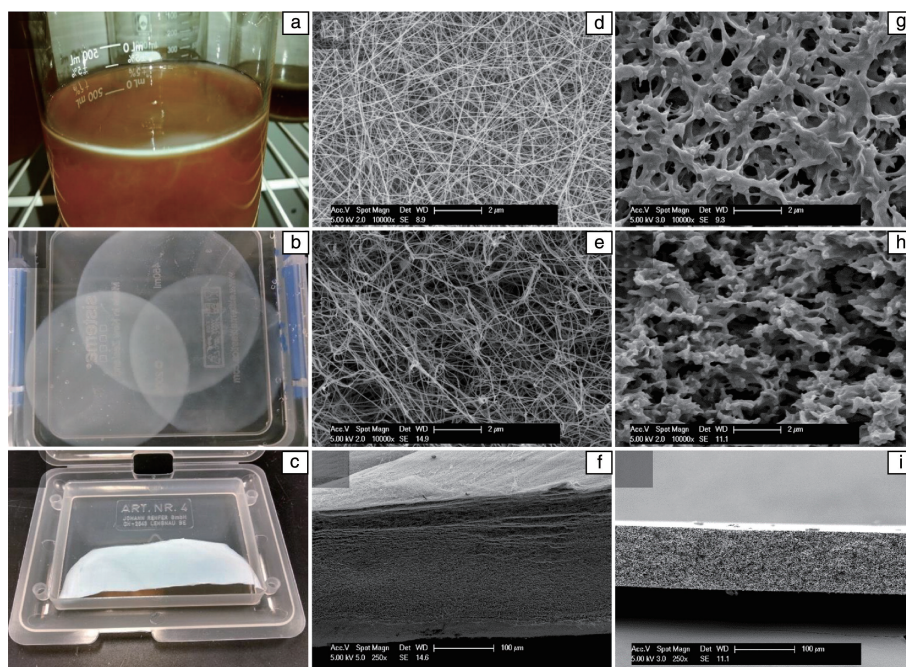


图3 BNCA膜和二氟乙烯(PVDF)膜的宏观照片及微观SEM照片对比^[31]: (a)培养基中的BC生物膜, (b)BC水凝胶, (c)超临界干燥的BNCA膜, (d)BNCA膜的表面形貌, (e, f)BNCA膜截面形貌; (g)二氟乙烯膜的表面形貌, (h, i)二氟乙烯膜的截面形貌

Fig. 3 Comparison of macro photographs and micro SEM images of BNCA membrane compared to PVDF membrane^[31]: (a) BC biofilm growth in medium, (b) BC gels in deionized water, (c) supercritically dried BNCA, (d) surface morphology of BNCA membrane, (e, f) cross sectional morphology of BNCA membrane; (g) surface morphology of PVDF membrane, (h, i) cross sectional morphology of PVDF membrane

近年来, 国内外学者对纳米纤维素基气凝胶的制备原料来源、凝胶工艺、溶剂置换工艺、干燥工艺、功能化应用等的研究已经相当深入, 并且其应用也已经扩展到了制药、生物材料以及化妆品等领域^[32-35]。但由于纳米纤维素基气凝胶的制备周期较长、可重复性差、干燥周期长且设备要求高等问题, 限制了其工业化生产, 使其在包装、装饰以及食品等民用领域应用欠缺。因此, 随着纳米纤维素基气凝胶工艺的不断完善, 这些都将成为未来的研究热点和研究方向。如何将纳米纤维素基气凝胶应用到更广泛的领域中, 创造出社会价值及经济价值, 是其未来发展必须要解决的问题。

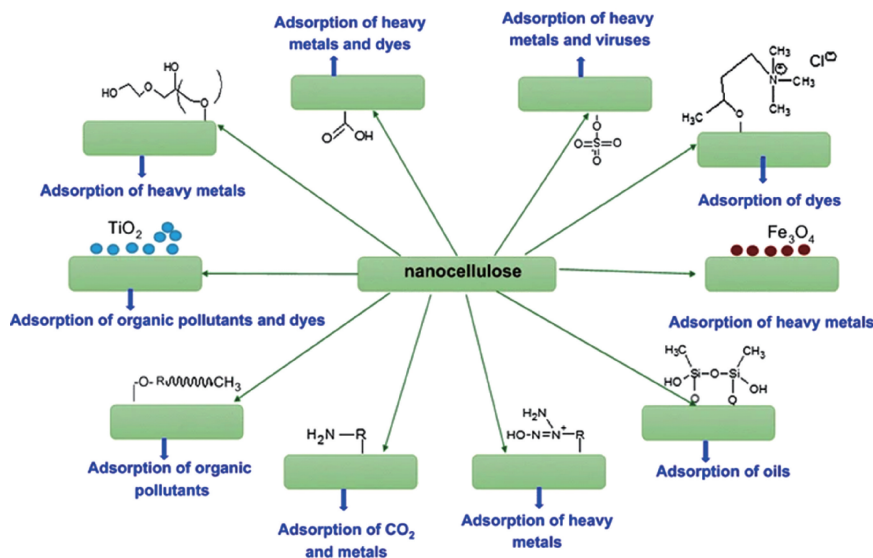
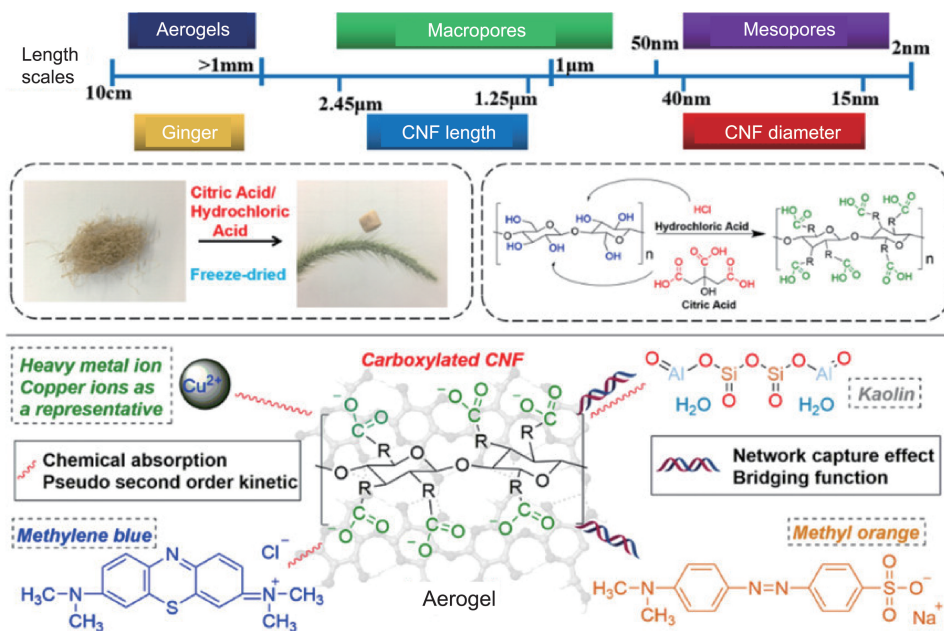
3 纳米纤维素基气凝胶的吸附性能研究

由于纳米纤维素基气凝胶所具有的独特结构以及表面大量活性羟基的存在, 使其可以发生表面络合、离子交换及氧化还原等化学反应, 从而在其表面引入活性基团, 实现对离子捕捉和交换的吸附过程。通过在纳米纤维素羟基位置引入不同的活性基团, 可以达到对不同离子的吸附效果, 因此可根据吸附目的选择合适的改性剂

对纳米纤维素进行改性, 制备具有相应吸附性能的气凝胶。根据污染物类别的不同, 可采用如图4所示不同的表面改性机理^[36]。比如Wang等^[37]以生姜为纳米纤维素的生物质来源, 创新性地采用柠檬酸和盐酸混合水解法制备了CNF, 该CNF具有较高的长径比, 表面具有丰富的羧基; 然后采用冷冻干燥法将制备的CNF通过物理交联形成气凝胶 (如图5所示), 相对于化学交联形成的气凝胶, 其具有更好的机械性能及抗压强度。研究结果表明, 该气凝胶具有强凝结/絮凝能力、高MB染料吸收能力、优秀的 Cu^{2+} 吸收能力和快速油-水分离能力, 在超级电容器、吸附剂、分离器和压力传感器等科学研究和商业生产领域都有着广阔的前景。

3.1 染料吸附

我国作为纺织印染第一大国, 染料废水污染已经成为亟待解决的环境问题。染料本身具有降解性差、毒性大、有机物含量高等特点, 使其不仅对水体有严重污染, 同时也较难处理, 成为我国工业废水处理的焦点与难点。吸附法作为处理染料废水最常用的方法之一被大量使用, 而生物质纳米纤维素自身不仅可以物理吸附, 对污水脱

图 4 针对不同污染物类别的功能化纳米纤维素改性机理^[36]Fig. 4 Modification mechanism of functionalized nano-cellulose for different pollutants^[36]图 5 CNF 气凝胶的制备工艺及其应用研究^[37]Fig. 5 Preparation and application of CNF aerogel^[37]

色, 还可以通过引入活性基团对染料分子进行静电吸附, 因此作为解决工业染料污染的途径之一被国内外学者大量研究。由于纳米纤维素基体形貌不同, 所以对染料吸附的改性原理也大不相同, 可以分为 CNF 基染料吸附剂、CNC 基染料吸附剂和 BC 基染料吸附剂 3 类。其中 BC 基染料吸附剂的制作成本较高, 用于染料吸附的研究较少, 故在本文中不做讨论^[38]。

CNF 长径比较高且易形成网络状结构, 因此 CNF 气凝胶不仅对染料具备优异的吸附性能同时还具备较高的

力学性能。Gu 等^[39]以木浆为原料采用 TEMPO 氧化法制备了 CNF, 然后以温和的水热条件将钯纳米颗粒 (PdNP) 组装到 CNF 表面上, 最后经冷冻干燥制备了 CNF-PdNP 气凝胶。研究表明, 该气凝胶具有优异的催化活性且对阴离子 (刚果红, CR) 和阳离子 (亚甲基蓝, MB) 染料溶液具有优异的脱色性能, 在重复使用 5 个循环后依然可以达到 91.1%~99.0% 的脱色效率, 因此在实际环境修复和催化应用方面具有很大的潜力。不同于传统 CNF 气凝胶的制备方法, Chen 等^[40]以竹子牛皮纸纸浆为原料, 首

先采用机械研磨法预处理, 然后将 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵混入其中, 经化学处理和高压均质得到季铵化的纳米原纤化纤维素(Q-NFC), 最后在一定条件下将其与壳聚糖(CS)复合并经冷冻干燥后制得 CS/Q-NFC 复合气凝胶。研究表明, 该复合气凝胶孔隙率大于 99%, 且三甲基铵基团的引入有助于提高其对阴离子染料的吸附能力。此外, 该复合气凝胶显示出优异的可重复使用性, 即使在 5 次吸附—脱附循环后其对阴离子染料的吸收率仍可达 98%, 并且可以有效地分离阳离子染料和阴离子染料, 该复合气凝胶用作环境友好的生物吸附剂时, 可以高选择性地除去阴离子染料。NFC 基气凝胶染料吸附剂具有较大的比表面积, 因此吸附效果较好, 但其刚性大, 不利于回收, 所以常将其负载到其他基材表面或制得复合材料以提高吸附效果。

不同于 CNF 的制备方法, 由于 CNC 大多采用酸水解法制得, 故其表面具有羧基($-\text{COO}-$)等带负电荷的基团, 因此 CNC 基气凝胶染料吸附剂常被用来吸附阳离子染料。Liu 等^[41]以牛皮纸软木浆为原料, 经硫酸水解法制得了 CNCs, 随后在交联剂(MBA)和氧化还原引发体系(APS/TMEDA)的作用下, 将 CNCs 和丙烯酸(AA)自由基接枝共聚制备了 CNCs-g-AA 水凝胶, 最后采用冷冻

干燥法将该水凝胶干燥制成 CNCs-g-AA 气凝胶(图 6)。研究表明, CNCs-g-AA 气凝胶对亚甲基蓝(MB, 阳离子染料)的吸附量最高可达到 400 mg/g, 且经 5 次吸附—脱附试验后其对 MB 的去除率仍大于 83.1%, 吸附量仍大于 99.7 mg/g, 显示出良好的重复再生能力, 可将此复合气凝胶应用到染料污染和农业废水的吸附净化中。此复合气凝胶制备工艺复杂、操作要求较高、对仪器有较高挑战, 而 Yang 等^[42]同样以软木牛皮纸浆片为起始纤维素材料, 经高碘酸盐和亚氯酸盐氧化并进行水热处理, 制备了具有双官能团(羧基和醛基)的纳米晶体纤维素, 最后将其与羧甲基壳聚糖(CMCT)共混形成水凝胶并采用冷冻干燥法制备了纳米纤维素基气凝胶。此复合气凝胶制备工艺相对简单, 在实验室条件下即可制备完成。从研究结果可知, 壳聚糖上的胺基和纳米纤维素晶体上的醛基能够通过席夫碱反应形成共价亚胺键, 从而赋予气凝胶优异的吸附性能。该气凝胶对 MB 染料的吸附容量可高达 785 mg/g, 且经过 6 次吸附—脱附的循环试验后仍可达到初始吸附容量的 83.5%, 表明该气凝胶具有优异的可重复使用性, 作为绿色环保的气凝胶时, 在可降解吸附染料方面具有潜在的应用价值。

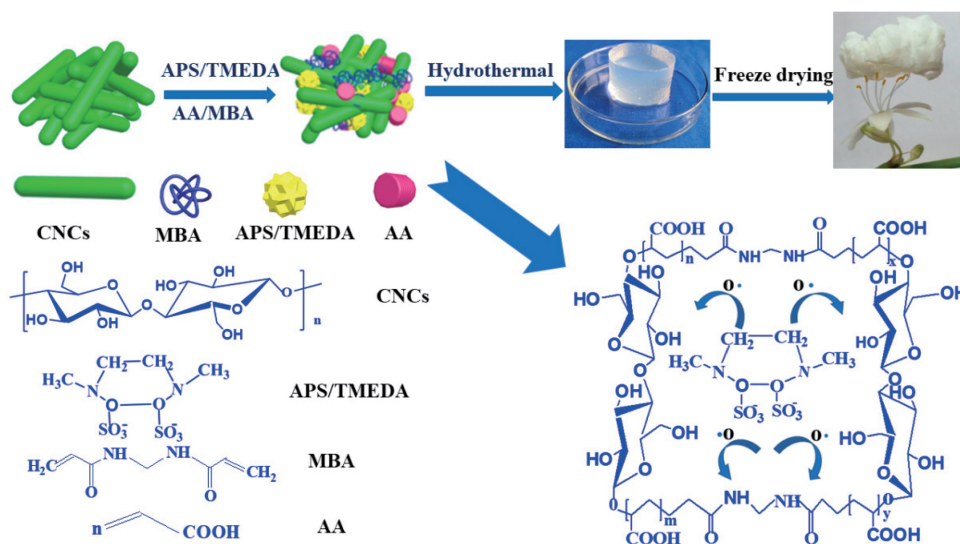


图6 CNCs-g-AA 气凝胶制备机理示意图^[41]

Fig. 6 Mechanistic diagram of the preparation of CNCs-g-AA aerogel^[41]

3.2 油污吸附

随着世界经济的高速发展, 人类社会对石油的需求日益增加, 在石油的开采、运输、装卸、加工和使用过程中由于石油的泄露容易造成大面积的水体环境污染。同时, 含油污的工业废水污染也严重影响着人们健康和生态环境, 因此高效解决油污污染问题迫在眉睫。而纳

米纤维素基气凝胶由于其特有的吸附性能, 已然成为极具潜力的环境友好型吸附材料, 为解决油污污染问题提供了新的途径。

由于 CNC 大都采用酸水解法制备, 故其长径比小、刚性大、呈棒状且结晶度高, 因此采用 CNC 制备的气凝胶性能远不如 CNF 基制备的。而 CNF 基气凝胶作为常

用的油污吸附剂,通常采用适合的疏水改性剂对其进行疏水处理进而达到油水分离的效果。常用的疏水改性剂有甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、甲基三氯硅烷(MTCS)、三甲基氯硅烷(TMCS)、二氧化钛(TiO_2)和正辛基三氯硅烷(OTCS)等^[43]。为制备具有吸油效果的纳米纤维素基气凝胶,周丽洁等^[44]以竹粉为原料,采用酸、碱交替处理制备了 CNFs 悬浮液,然后在酸性条件下以聚乙烯醇(PVA)为增强相并采用冷冻干燥法制备了 PVA/CNFs 复合气凝胶,并以 TMCS 为改性剂对复合气凝胶进行疏水处理,随后将其浸渍到还原氧化石墨烯(rGO)悬浮液中,最终得到了疏水型 rGO/PVA/CNFs 复合气凝胶。该方法制备的复合气凝胶虽然密度低(6.78 mg/cm^3)、疏水性能优异(水接触角为 138°)且对油及有机溶剂具有高吸附性能和吸油倍率,但是制备周期较长、工艺繁琐且生产原料成本较高,不利于工业化生产。而 Gao 等^[45]则从仿生学的角度出发,以聚多巴胺(PDA)为中间介质、十八胺(ODA)为疏水改性剂,将 NFC 简单浸入 PDA/ODA 乳液中,经冷冻干燥后,得到具有超疏水性(水接触角可达到 152.5°)、超低密度(6.04 mg/cm^3)、高孔隙率等良好特性的复合气凝胶(如图 7 所示)。该工艺简单可行,在实验室条件下就可操作完成,对工业生产具有一定的指导意义,且制备的复合气凝胶具有优异的油/水分离选择性,可以从油和水的混合物中快速地吸收油,其最大吸收容量可达 176 g/g ,但经过 4 次循环吸收—挤压测试后该气凝胶结构出现坍塌,因此该气凝胶的循环利用性能不能达到使用要求,但是该新型超疏水气凝胶在油和溶剂溢出物的吸附剂以及作为油水分离器等方面显示出巨大的潜力。不同于以上研究,Fatemeh 等^[46]则以不同浓度的 CNF 为研究对象,采用冷冻干燥法制备了低密度、高孔隙率气凝胶,然后采用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)的化学气相沉积(CVD)对其进行疏水改性,制

备了对机油和食用油吸附能力较高的纳米纤维素基气凝胶,该方法不仅简单易行,而且所制备的气凝胶具有较广阔的应用价值,可广泛应用于商业生活及工业生产等领域中。

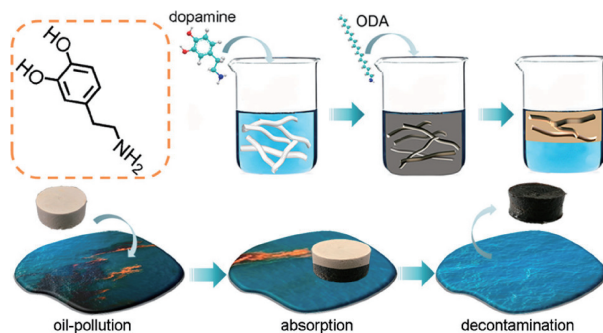


图 7 用于高效油/水分离的超疏水性 NFC 气凝胶的制备示意图^[45]

Fig. 7 Schematic illustration of the fabrication of superhydrophobic NFC-based aerogels for highly efficient oil/water separation^[45]

由于 BC 具有与 CNF 相似的三维网络结构且具备优异的力学及保水性能,故将其应用于油污吸附的研究也颇多。例如 Sai 等^[47]在 BC 表面通过液相三甲硅烷与三甲氯硅烷的三甲基硅基化反应进行改性,然后进行冷冻干燥,获得疏水亲油型细菌纤维素气凝胶(HBCAs,如图 8 所示),该气凝胶具有低密度、高比表面积、高孔隙度及疏水亲油等性能,对油以及有机溶剂的吸收率可高达 185 g/g ,经 10 次对柴油的吸附—脱附循环试验后,吸附性能仍可稳定在 120 g/g 并且宏观形貌保持不变,具有可回收利用性,故而成为海洋污染治理中理想的吸油剂。同时该团队还研究了 BC/ SiO_2 复合气凝胶的制备工艺^[48,49],最终均制得了柔韧性良好的疏水性复合气凝胶。该课题组的 BC 基气凝胶制备工艺成熟、简单易于操作且获得的气凝胶具有良好的疏水性能和优异的油污吸附性能,在油污污染领域具有潜在的应用价值。

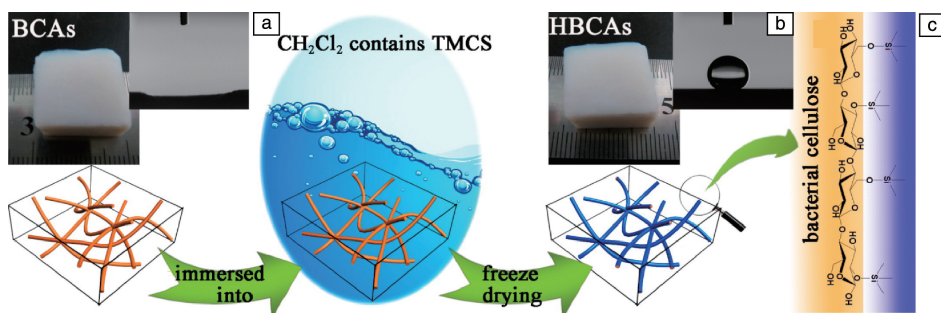


图 8 疏水亲油型细菌纤维素气凝胶的制备示意图^[47]: (a) BCAs 的照片和接触角测试, (b) HBCAs 的照片和接触角测试, (c) 改性细菌纤维素的化学结构示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the preparation of hydrophobic and oil-wet bacterial cellulose aerogels^[47]: (a) image and contact angle test of BCAs, (b) image and contact angle test of HBCAs, (c) schematic of chemical structure of modified bacterial cellulose

3.3 重金属离子吸附

由于重金属离子的毒性大且难降解, 不仅会对土壤环境造成污染, 还会对生物、人类的健康安全产生严重的威胁。重金属污染治理已被国家写入“十二五”专项规划。通过对纳米纤维素表面化学修饰引入活性基团, 进而达到对重金属离子静电吸附、络合反应吸附以及磁性吸附, 已成为国内外课题组争相研究的热点, 也取得了一定的科研成果。

CNF 基气凝胶作为重金属离子吸附领域的重要一员被广泛研究, 其吸附机理是由离子交换机制驱动的, 在特定的情况下则通过配位进行特定的吸附作用。与 CNF 基气凝胶吸附重金属离子的原理相同, CNC 基气凝胶对重金属离子的吸附主要依靠其表面大量的羟基, 可以通过引入化学活性基团增强其对重金属离子的吸附能力。为突破纯纳米纤维素气凝胶作为吸附剂时吸附能力相对较低的局限, Li 等^[50]以纸浆为原料, 采用 TEMPO 氧化法制备了 NFC, 然后采用静电结合无化学交联将其与聚

乙烯亚胺(PEI)复合制备了水凝胶, 最终采用冷冻干燥法制得了 NFC/PEI 复合气凝胶。研究表明, 所制备的气凝胶对重金属离子 Cu(II) 和 Pb(II) 的最大吸附量分别为 175.44 和 357.44 mg/g, 经 3 次吸附—解吸循环后该气凝胶的吸附容量仍保持在 90% 以上, 这种具有高性能的环保型混合气凝胶有望解决污水处理和金属处理等难题。Tian 等^[51]以桉木浆为原料, 采用化学法和机械法相结合的方法制备了 CNF 悬浮液, 并以过硫酸铵作为氧化剂, 然后加入丙烯酸(AA)进行交联反应, 最后经冷冻干燥制得了交织多孔和表面羧基丰富的 CNFs-AA 气凝胶(CA 气凝胶, 如图 9 所示)。研究表明, CA 气凝胶与重金属离子形成表面络合、离子交换以及静电作用等 3 种作用, 从而达到对重金属离子的吸附, 对 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 等重金属离子具有优异的吸附性能。该气凝胶在污水回收、水净化和土壤修复领域的实际应用中被认为是传统吸附剂的潜在替代品。不同于 CNF 基气凝胶用于金属离子吸附改性工艺, Liu 等^[52]以微晶纤维素

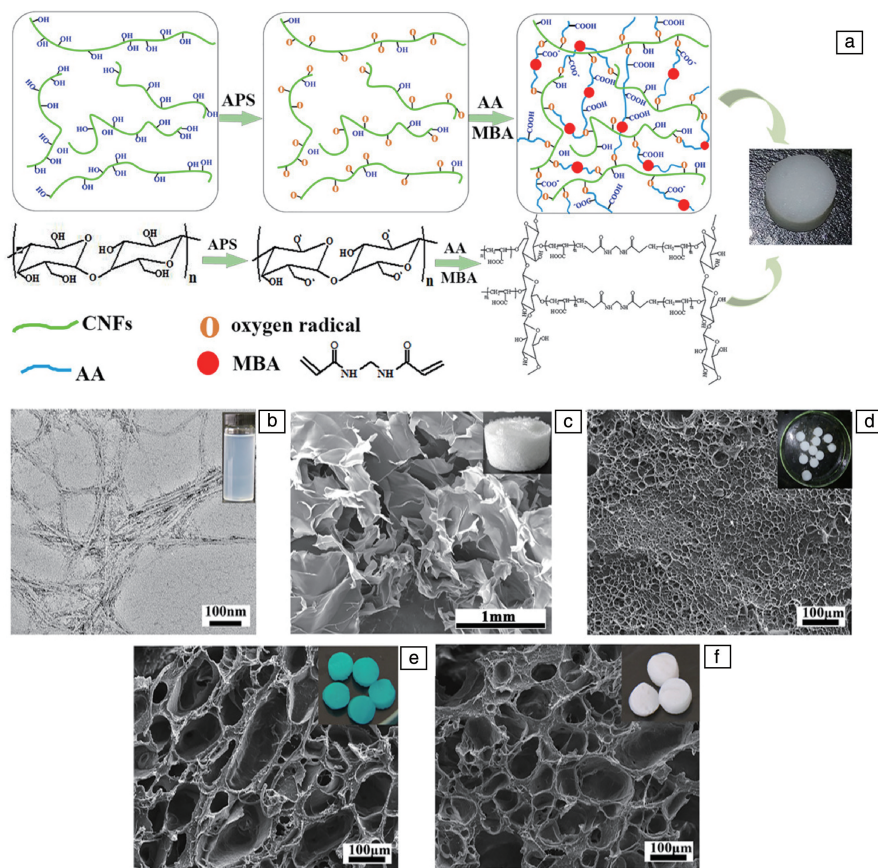


图9 CNFs-AA(CA)气凝胶的形成机理示意图与微观形貌照片^[51]: (a) CA 气凝胶的形成机理示意图, (b) CNFs 的 TEM 照片, (c) CNFs 气凝胶的 SEM 照片, (d) 化学交联 CA 气凝胶, (e) 用铜(II) (Ca-Cu(II)) 吸附的 CA 气凝胶, (f) 用 Pb(II) (CA-Pb(II)) 吸附的 CA 气凝胶

Fig.9 Formation mechanism and micrograph of CNFs-AA (CA) aerogel^[51]: (a) schematic of formation mechanism of CA aerogel, (b) TEM image of CNFs, (c) SEM images of CNFs aerogel, (d) chemically cross-linked CA aerogel, (e) CA aerogel adsorbed with Cu(II) (CA-Cu(II)), (f) CA aerogel adsorbed with Pb(II) (CA-Pb(II))

为原料制得了羧化纳米纤维素晶体(CCN),并通过硅烷偶联剂 PEI 接枝到 CCN 表面形成复合材料。研究表明,该气凝胶对 Cr(VI)的吸附容量可高达 358.42 mg/g,经 5 次吸附—解吸循环试验后其对 Cr(VI)离子的吸附容量约为 (185.19 ± 2.59) mg/g,表明该气凝胶在重复使用时具有良好的耐久性和效率。为研究纳米纤维素基气凝胶对金属离子的选择性吸附效率,Liu 等^[53]将磷酸盐基团作为绿色生物催化剂引入 CNC 中,研究磷酸基团改性前后对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等重金属离子的吸附性能。研究表明,与原始 CNC 相比,改性后的 CNC 对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等重金属离子的吸附容量分别达到 136、117 和 115 mg/g,磷酸化纳米纤维素气凝胶作为一种高效的生物材料,可同时清除工业废水中的多种金属离子,具备将工业废水中的 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度降低至饮用水水平的能力,这些技术工艺不仅提供了用于水净化的环境友好选择,而且提供了对金属离子独特的吸附效率和吸附速率。

BC 作为酶促合成的纤维素可通过表面改性达到对重金属离子的吸附效果。然而,由于其表面不存在表面电荷,通常需要在纳米纤维表面引入官能团从而提高其吸附容量。Ma 等^[54]通过在 BC 表面原位生长金属有机骨架(MOF)纳米粒子,制备了层状多孔的活性 MOF 气凝胶,该复合气凝胶对工业废水中的 Pb^{2+} 离子污染物的去除率可达 81%。虽然 BC 可作为重金属离子的吸附剂,但是其制作成本较高,目前只应用于生物医学等领域,如何将其应用到金属离子吸附领域仍有待研究。

3.4 CO_2 气体吸附

目前,随着全球经济的持续高速发展,大量的能源消耗使得 CO_2 的排放量急剧增加,导致全球气候向着消极的方向发展, CO_2 引发的温室效应问题也得到世界各国的关注。以 CO_2 为主的温室气体的大量排放致使全球生态系统严重失衡,因而对 CO_2 的捕集与分离变得愈加重要,传统 CO_2 捕集材料易造成二次污染或难以进行后期处理,因此利用天然生物质纳米纤维素材料处理 CO_2 温室气体一直是人们关注和研究的重点和难点。

纳米纤维素基气凝胶作为固体吸附剂,具有制备工艺简单、选择吸附性较高、化学性质稳定等特性,因而被广泛应用于对 CO_2 吸附的研究中,通常对纳米纤维素进行氨基化改性以达到对 CO_2 吸附的目的(如图 10 所示)^[55]。其中 CNF 基气凝胶相对于 CNC 基气凝胶和 BC 气凝胶具有结构稳定、孔隙率大等特性,因此将其应用到 CO_2 吸附领域被国内外科研团队大量报道。为解决废弃生物质纤维的利用问题,Mohd 等^[55]以含木质素的油棕空果串(OPEFB)废弃物为原料,采用酸水解法制备了

纳米晶纤维素(NCC),并使用 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基硅烷(AEAPDMS)对其进行修饰,揭示了氨基化改性后纳米纤维素对 CO_2 吸附的机理。不同于对 CO_2 吸附机理的研究,张天蒙等^[56]以二甲氧基硅烷为改性剂对 CNF 基球形水凝胶进行接枝改性,采用冷冻干燥法制备了 CNF 气凝胶,研究了制备工艺对提高 CNF 气凝胶 CO_2 吸附性能的影响。最终得到的改性 CNF 气凝胶对 CO_2 吸附量可高达 1.80 mmol/g,且经过 10 次吸附—解吸循环试验后气凝胶吸附性能稳定,表现出良好的再生能力,具有较大的应用前景。为了进一步研究改性剂浓度对纳米纤维素基气凝胶吸附 CO_2 性能的影响,Liu 等^[57]以桉木纸浆为原料,将化学法与机械法相结合制备了纤维素纳米纤维悬浮液,并采用不同浓度的改性剂对其进行改性,通过冷冻干燥最终制备了对 CO_2 具有优异吸附性能的可再生 CNF 气凝胶。而 Wu 等^[58]则研究了胺负荷对 CNFs 性能及其 CO_2 捕集吸附性能的影响,研究表明,胺的负载越高,CNFs 气凝胶表面越粗糙,平均孔径越大,越有利于 CO_2 的捕获。

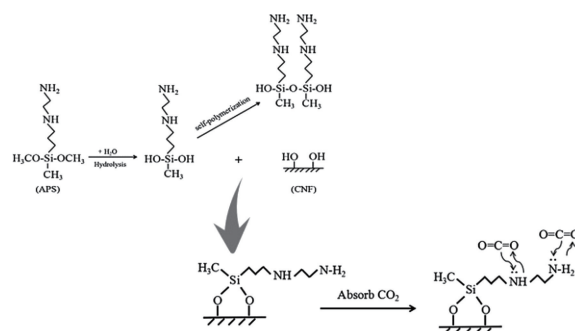


图 10 氨基化改性 CNFs 气凝胶的合成路线及吸附机理示意图^[55]

Fig. 10 Schematic description of synthesis route of amino modified CNFs aerogel and its adsorption mechanism^[55]

4 结 语

综上所述,本文简要介绍了纳米纤维素的制备方法以及纳米纤维素基气凝胶的制备工艺及其应用到染料吸附、重金属离子吸附、油污吸附以及 CO_2 气体吸附等领域研究进展。可以通过选择合适的表面改性剂来对纳米纤维素进行改性调整,以在其表面产生适量分布的新结合位点,从而增强其对特定种类污染物的吸附。将纳米纤维素作为一种吸附剂应用到在环境修复、污染治理中,是当前和未来研究的一个极具潜力的领域。然而,当前将纳米纤维素基气凝胶应用到吸附领域还有一系列的问题亟待解决:

(1) 制备工艺方面。在制备纳米纤维素的过程中,纤维素溶解体系的制作成本较高、周期较长、局限性大,

进一步开发高效、绿色环保、性价比高的纤维素溶剂体系,是纳米纤维素基气凝胶工业化应用的根基;在制备纳米纤维素基气凝胶的工艺过程中,溶剂置换耗时耗力且大量使用醇类溶剂,寻找合适的置换工艺不仅可以降低气凝胶的制备周期,同时也能降低成本,为工业化制备铺平道路。

(2)实际应用方面。虽然纳米纤维素基气凝胶在多种污染物中的有效吸附性已经得到证实,但在多种可能被吸附的物质存在的条件下,吸附选择性是如何受到影响的,仍需进一步研究;大多数吸附研究仅限于静态状态,很少有研究工作针对动态状态下的吸附性能,尤其是对工业废水的处理;将纳米纤维素基气凝胶在纳米尺度上与不同物质相互作用形成混合结构,以便开发能够同时吸附多种化学物质的复合吸附剂也亟待研究;虽然纳米纤维素基气凝胶已经被证明了其对多种污染物的吸附效果,但还需要对改性后的纳米纤维素基气凝胶形成的副产品的稳定性进行实验和分析,以确定其可行性、成本和循环利用性能。

相信随着对纳米纤维素基气凝胶研究的不断深入,其将成为下一代绿色环保材料并被应用到各个领域,为社会创造更大的经济价值。

参考文献 References

- [1] KISTLER S S. *Nature*[J], 1931, 127(3211): 741.
- [2] DU A, ZHOU B, ZHANG Z H, *et al.* *Materials*[J], 2013, 6(3): 941-968.
- [3] WANG Z, HAN N M, WU Y, *et al.* *Carbon*[J], 2017, 123: 385-394.
- [4] AL-BILOUSHI, MOHAMMAD I, MILLIMAN H, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2018, 135(6): 45844.
- [5] TAN K W, HEO S K, FOO M L, *et al.* *Science of the Total Environment*[J], 2019, 650: 1309-1326.
- [6] HANNINEN A, SARLIN E, LYYRA I, *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2018, 202: 418-424.
- [7] THOMAS B, RAJ M C, ATHIRA K B, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2018, 118(24): 11575-11625.
- [8] TAN S, LI J, ZHOU L, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(16): 11648-11658.
- [9] KONTTURI E, LAAKSONEN P, LINDER M B, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(24): 1703779.
- [10] MI H Y, JING X, ZHENG Q, *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 48: 327-336.
- [11] HAJIAN A, FU Q, BERGLUND L A. *Composites Science and Technology*[J], 2018, 159: 1-10.
- [12] TRACHE D, HUSSIN M H, HAAFIZ M K M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2017, 9(5): 1763-1786.
- [13] 吴清林, 梅长彤, 韩景泉, 等. *林业工程学报*[J], 2018, 3(1): 1-9.
- [14] WU Q L, MEI C T, HAN J Q, *et al.* *Journal of Forestry Engineering*[J], 2018, 3(1): 1-9.
- [15] SEPPALA V. *Express Polymer Letters*[J], 2012, 6(4): 257.
- [16] 张思航, 付润芳, 董立琴, 等. *中国造纸*[J], 2016, 36(1): 67-74.
- [17] ZHANG S H, FU R F, DONG L Q, *et al.* *China Pulp & Paper*[J], 2016, 36(1): 67-74.
- [18] AHUJA D, KAUSHIK A, SINGH M. *International Journal of Biological Macromolecules*[J], 2017, 107(Pt A): 123-129.
- [19] SACUI I A, NIEUWENDAAL R C, BURNETT D J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(9): 6127-6138.
- [20] TRACHE D, HUSSIN M H, HAAFIZ M K M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2017, 9(5): 1763-1786.
- [21] 李彩新, 梁小容, 古菊. *高等学校化学学报*[J], 2017, 38(7): 1286-1294.
- [22] LI C X, LIANG X R, GU J. *Chemical Journal of Chinese Universities*[J], 2017, 38(7): 1286-1294.
- [23] 曹菲, 赵鑫, 胡英成, 等. *林产化学与工业*[J], 2017, 37(5): 139-145.
- [24] CAO F, ZHAO X, HU Y C, *et al.* *Chemistry and Industry of Forest Products*[J], 2017, 37(5): 139-145.
- [25] SANI A, DAHMAN Y. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*[J], 2010, 85(2): 151-164.
- [26] 李鑫, 邓立高, 俸斌, 等. *纸和造纸*[J], 2018, 37(4): 11-16.
- [27] LI X, DENG L G, FENG B, *et al.* *Paper and Paper Making*[J], 2018, 37(4): 11-16.
- [28] 杜海顺, 刘超, 张苗苗, 等. *化学进展*[J], 2018, 30(4): 448-462.
- [29] DU H S, LIU C, ZHANG M M, *et al.* *Progress in Chemistry*[J], 2018, 30(4): 448-462.
- [30] LONG L Y, WENG Y X, WANG Y Z. *Polymers*[J], 2018, 10(6): 623.
- [31] 张天蒙, 张洋, 江华, 等. *东北林业大学学报*[J], 2018, 46(8): 91-96.
- [32] ZHANG T M, ZHANG Y, JIANG H, *et al.* *Journal of Northeast Forestry University*[J], 2018, 46(8): 91-96.
- [33] 刘双, 张洋, 张天蒙, 等. *复合材料学报*[J], 2018, 35(11): 207-215.
- [34] LIU S, ZHANG Y, ZHANG T M, *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica*[J], 2018, 35(11): 207-215.
- [35] TAN C B, FUNG B M, NEWMAN J K, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2001, 13(9): 644-646.
- [36] INNERLOHINGER J, WEBER H K, KRAFT G. *Macromol Symp*[J], 2006, 244: 126-135.
- [37] WANG X Y, ZHANG Y, WANG S Q, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(18): 13304-13315.
- [38] JIANG F, HSIEH Y L. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(2): 350-359.
- [39] LEITCH M E, LI C, IKKALA O, *et al.* *Environmental Science Technology Letters*[J], 2016, 3(3): 85-91.
- [40] 沈晓冬, 吴晓栋, 孔勇, 等. *中国材料进展*[J], 2017, 37(9):

- 671–680.
- SHEN X D, WU X D, KONG Y, *et al.* Materials China[J], 2017, 37 (9): 671–680.
- [33] ERLANDSSON J, FRANÇON H, MARAIS A, *et al.* Biomacromolecules[J], 2019, 20(2): 728–737.
- [34] SHAK K P Y, PANG Y L, MAH S K. Beilstein Journal of Nanotechnology[J], 2018, 9: 2479–2498.
- [35] 张天蒙, 张洋, 江华, 等. 林业工程学报[J], 2018, 3(5): 91–96.
- ZHANG T M, ZHANG Y, JIANG H, *et al.* Journal of Forestry Engineering[J], 2018, 3(5): 91–96.
- [36] MAHFOUDHI N, BOUFI S. Cellulose[J], 2017, 24: 1171–1197.
- [37] WANG D C, YU H Y, FAN X M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10: 20755–20766.
- [38] 茹静, 耿璧垚, 童聪聪, 等. 化学进展[J], 2017, 29(10): 1228–1251.
- RU J, GENG B Y, TONG C C, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2017, 29(10): 1228–1251.
- [39] GU J, HU C, ZHANG W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 237: 482–490.
- [40] CHEN Y F, RU J, GENG B Y, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2017, 174(15): 841–848.
- [41] LIU X H, YANG R, XU M C, *et al.* Polymers[J], 2018, 10: 1168.
- [42] YANG H, SHEIKHI A, VAN T G M. Langmuir[J], 2016, 32(45): 11771–11779.
- [43] 刘宏治, 陈宇飞, 耿璧垚, 等. 高分子学报[J], 2016, 5: 544–559.
- LIU H Z, CHEN Y F, GENG B Y, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2016, 5: 544–559.
- [44] 周丽洁, 周欢, 李佳佳, 等. 林业工程学报[J], 2019, 4(1): 67–73.
- ZHOU L J, ZHOU H, LI J J, *et al.* Journal of Forestry Engineering[J], 2019, 4(1): 67–73.
- [45] RUNAN G, SHAOLIANG X, WENTAO G, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6: 9047–9055.
- [46] FATEMEH R, MALEKSADAT H, MEHDI J, *et al.* Cellulose[J], 2018, 25: 4695–4710.
- [47] SAI H, FU R, XING L, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(13): 7373–7381.
- [48] SAI H, XING L, XIANG J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(27): 7963–7970.
- [49] SAI H, XING L, XIANG J, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(57): 30453–30461.
- [50] LI J, ZUO K, WU W, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2018, 196: 376–384.
- [51] TIAN C H, SHE J R, WU Y Q, *et al.* Polymer Composites[J], 2018, 39(12): 4442–4451.
- [52] LIU C, JIN R N, OUYANG X K, *et al.* Applied Surface Science[J], 2017, 408: 77–87.
- [53] LIU P, BORRELL P F, BOŽIĆ M, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2015, 294: 177–185.
- [54] MA X T, LOU Y, CHEN X B, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 356: 227–235.
- [55] MOHD N H, ARMAN ALIM A A, ZAHARI J I, *et al.* Materials Science Forum[J], 2017, 888: 284–289.
- [56] 张天蒙, 张洋, 刘双, 等. 西南林业大学学报(自然科学)[J], 2018, 38(3): 181–187.
- ZHANG T M, ZHANG Y, LIU S, *et al.* Journal of Southwest Forestry University(Natural Sciences)[J], 2018, 38(3): 181–187.
- [57] LIU S, ZHANG Y, JIANG H, *et al.* Environmental Chemistry Letters[J], 2018, 16: 605–614.
- [58] WU Y, ZHANG Y, CHEN N, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2018, 194: 252–259.

(编辑 吴 锐)