

再生竹纤维球形介孔气凝胶的表征

刘志明, 杨少丽, 吴鹏

东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040

摘要 为获得均一稳定的纤维素气凝胶,以再生竹纤维为原料,采用滴定悬浮和真空冷冻干燥的方法制备球形纤维素气凝胶。傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)分析结果表明,球形纤维素气凝胶为纤维素II型结构,内部为疏松多孔的网络状结构。球形纤维素气凝胶的比表面积均在240 m²/g以上,且孔径均在15 nm以下,最小密度可达37 mg/cm³,这表明球形纤维素气凝胶具有较高的比表面积、较小的孔径。热重分析(TG)结果表明,纤维素气凝胶大球的最大热失重温度为364.4℃,纤维素气凝胶中球的最大热失重温度为357.3℃,纤维素气凝胶小球的最大热失重温度为354.2℃,而再生竹纤维的最大热失重温度为354.0℃。球形纤维素气凝胶在污水处理、海水除油、重金属离子吸附等领域具有开发价值。

关键词 纤维素气凝胶;球形;介孔

中图分类号 TQ352;O636.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.011

Characterization of Spherical Mesoporous Aerogels from Regenerated Bamboo Fiber

LIU Zhiming, YANG Shaoli, WU Peng

College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract To obtain uniform and stable cellulose aerogels, spherical cellulose aerogels were prepared by titration suspension and vacuum freeze drying method using regenerated bamboo fiber as the raw material. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) show that spherical cellulose aerogels are typical cellulose II structure, and the internal structure was a porous network-like one. The specific surface areas of all spherical cellulose aerogels exceed 240 m²/g. Besides, the pore sizes of spherical cellulose aerogels are below 15 nm, and the minimum density of spherical cellulose aerogels is up to 37 mg/cm³. These data indicate that spherical cellulose aerogels have high specific surface areas and small pore sizes. The results of thermal gravimetric (TG) analysis show that the maximum heat loss temperatures of large, middle and small cellulose aerogels are 364.4, 357.3 and 354.2℃, respectively, while the maximum heat loss temperature of regenerated bamboo fiber is 354.0℃. Spherical cellulose aerogels have potential applications in sewage treatment, sea oil removal and heavy metal ion adsorption.

Keywords cellulose aerogel; spherical; mesoporous

20世纪30年代,由Kistler采用超临界干燥制备了SiO₂气凝胶,由于制备周期长、成本高且脆性较大,仅限于实验室范围。20世纪70年代,美国劳伦斯·里弗莫尔国家实验室将其研制的SiO₂气凝胶应用于Cerenkov探测器,气凝胶的应用研究成为研究热点之一^[1-3]。气凝胶根据其成分可分为无机气凝胶(以硅气凝胶为代表)、有机气凝胶(纤维素气凝胶等)和无机-有机复合气凝胶3类^[4]。纤维素具有生物相容性和可

降解性,是一种环境友好型材料。纤维素气凝胶密度可达0.008 g/cm³^[4]。纤维素气凝胶通过氢键构筑多级孔道结构,具有较高的比表面积和多孔率,干燥过程易受毛细管压力作用而引起结构塌陷,因此,超临界CO₂干燥是较常用的干燥方法。纤维素气凝胶一般可分为天然纤维素气凝胶、再生纤维素气凝胶和纤维素衍生物气凝胶3类^[1,5-10]。超临界干燥一般采用二氧化碳、甲醇、乙醇等为干燥介质,工艺复杂,安全系

收稿日期:2013-12-12;修回日期:2014-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(31070633);人力资源和社会保障部留学回国人员科技活动择优资助项目(07041311401)

作者简介:刘志明,教授,研究方向为生物质材料化学、纤维素气凝胶和纳米纤维素、木质素及其复合功能材料,电子信箱:zhimingliuwh@126.com

引用格式:刘志明,杨少丽,吴鹏.再生竹纤维球形介孔气凝胶的表征[J].科技导报,2014,32(4/5):69-73.

数低,成本较高,难以实现工业化规模生产。常压干燥工艺需经过纤维素表面改性等步骤,成本低,对设备要求低,已成为目前气凝胶制备的研究热点之一。真空冷冻干燥、蒸馏干燥、常压干燥等气凝胶干燥方法为气凝胶的产业化提供了可能^[11-14]。中国纤维植物资源丰富,纤维素气凝胶在催化、吸附等领域的应用前景广阔。本项研究以再生竹纤维为原料,采用滴定悬浮和真空冷冻干燥的方法制备球形纤维素气凝胶并对其结构等进行表征,为纤维素气凝胶的产业化提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

再生竹纤维,浙江省永康市明通纺织有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;尿素,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;三氯甲烷,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;乙酸乙酯,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司;冰乙酸,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙醇,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;叔丁醇,分析纯,天津市博迪化工有限公司。

冷冻干燥机,FD-1A-50型,北京博医康实验仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),MAGNA-IR560型,美国NICOLET仪器有限公司;扫描电镜(SEM),QUANTA 200型,美国FEI公司;热重分析仪(TG),TG209F3型,德国NETZSCH仪器有限公司;X射线衍射仪(XRD),D/MAX-RB型,日本RIGAKU仪器有限公司;全自动物理吸附分析仪,ASAP2020型,美国MICROMETRICS公司。

1.2 方法

以再生竹纤维为原料,采用滴定悬浮的方法制备球形纤维素水凝胶,真空冷冻干燥的方法制备球形纤维素气凝胶。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱分析

图1为不同样品的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图,其中a为再生竹纤维,b为大球的纤维素气凝胶,c为中球的纤维素气凝胶,d为小球的纤维素气凝胶。从图1可知,4种样品在3340、2900、1640、1367、1060、895 cm^{-1} 都有吸收峰,说明球形纤维素气凝胶与再生竹纤维一样,都具有纤维素II型的特征吸收峰^[15,16]。其中,3380 cm^{-1} 处为—OH的伸缩振动峰,由于纤维素是一种多羟基化合物,分子中具有多个羟基,羟基能够自由叠加在一起,所以各个样品中的—OH吸收峰都比较宽^[17];2900 cm^{-1} 处为亚甲基中C—H的对称伸缩振动吸收峰^[18,19];1640 cm^{-1} 处为H₂O的吸收峰,吸收峰的强度不大,这可能是由于试样吸收了空气中的水蒸气导致了红外图中出现了水的吸收带^[20];1367 cm^{-1} 处为C—H的对称伸缩振动吸收峰;1162 cm^{-1} 处为纤维素中C—C骨架的伸缩振动吸收峰;从图1还可以看到一个比较突出的小吸收峰,即894 cm^{-1} 处的吸收

峰,该处即为纤维素异头碳(C₁)的振动频率^[20]。

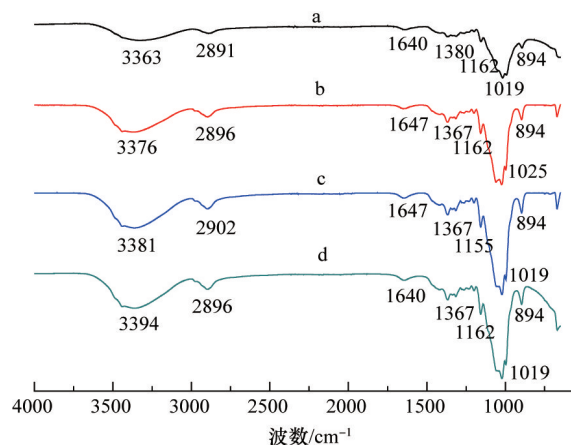


图1 不同样品的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different samples

2.2 X射线衍射分析

从图2可知,在 $2\theta=12.08^\circ$, 20.30° 和 21.78° 处的衍射峰,分别对应II型纤维素晶面(101)、(101)和(002)的衍射峰^[21-23],表明球形纤维素气凝胶为II型纤维素,印证了FTIR谱图的分析结果,进一步说明球形纤维素气凝胶为纤维素II型结构。

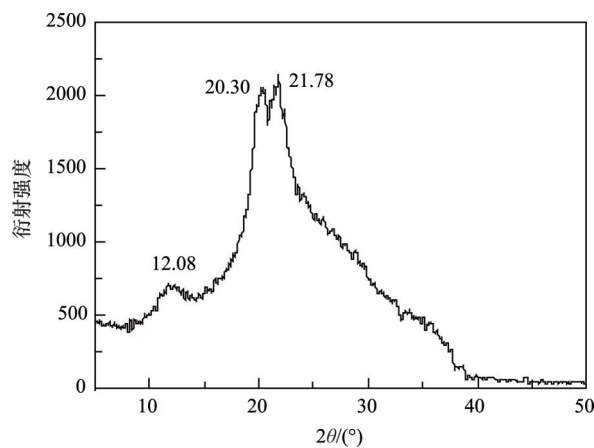


图2 球形纤维素气凝胶的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of spherical cellulose aerogel

2.3 扫描电镜图分析

从图3可以看出,在纤维素球形气凝胶的内部,各纤维素纤维间彼此交织缠绕在一起,形成一种疏松多孔的网络结构,且孔隙的大小均匀,无结构塌陷^[24]。中等尺寸的纤维素球形气凝胶表面具有均匀的孔隙,可以很明显地看到内部的网状结构;球形纤维素气凝胶的表面形貌和边缘形貌均受到尺寸大小的影响,但它们内部的网状结构却极为相似,均是疏松多孔的网络状结构。

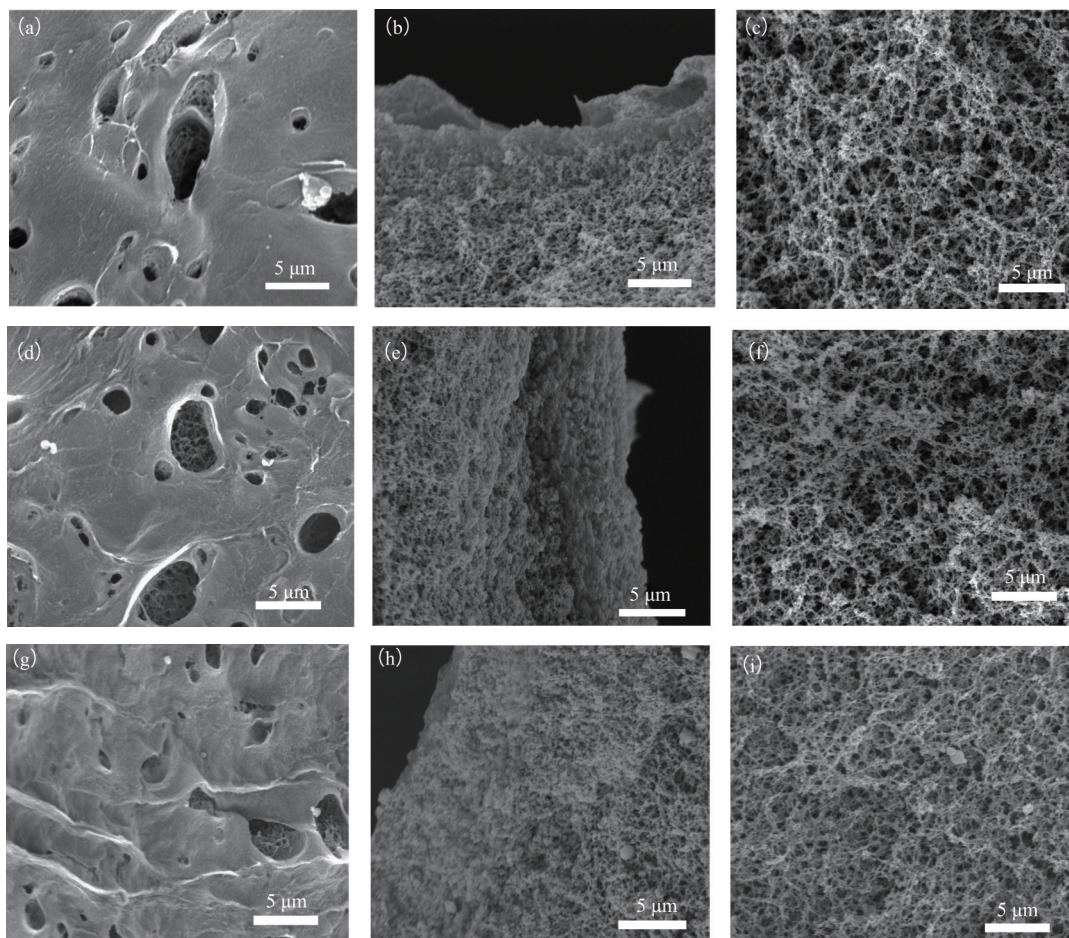


图3 不同样品的表面形貌、边缘形貌和断面形貌

Fig. 3 Surface morphology, edge morphology and cross-section morphology of different samples

注:图(a)、(b)、(c)为球形纤维素气凝胶—大球;图(d)、(e)、(f)为球形纤维素气凝胶—中球;图(g)、(h)、(i)为球形纤维素气凝胶—小球;图(a)、(d)、(g)为表面形貌;图(b)、(e)、(h)为边缘形貌;图(c)、(f)、(i)为断面形貌

2.4 密度分析

表1为不同尺寸的球形纤维素气凝胶的直径与密度。从表1可以看出,球形纤维素气凝胶的密度随尺寸大小的不同而不同,其波动范围在 $0.037\sim 0.294\text{ g/cm}^3$,中等尺寸的球形纤维素气凝胶的密度最低,为 0.037 g/cm^3 ,与普通的纤维素气凝胶相比具有较低的密度^[25];而尺寸最小的纤维素气凝胶的密度反而最大,这可能是因为在小球气凝胶的形成过程中,乙酸的作用较强,使其产生致密的结构,导致密度增大。

表1 不同尺寸的球形纤维素气凝胶的直径与密度

Table 1 Diameter and density of different-sized spherical cellulose aerogel

样品	直径/mm	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
球形纤维素气凝胶—大球	3.433 ± 0.005	0.0640 ± 0.00033
球形纤维素气凝胶—中球	3.252 ± 0.003	0.0370 ± 0.0001
球形纤维素气凝胶—小球	1.118 ± 0.003	0.294 ± 0.0023

2.5 孔隙分布和比表面积分析

图4为不同尺寸的球形纤维素气凝胶的氮气吸附/脱附等温线和BJH孔径分布曲线图。从图4(a)、(b)和(c)可以看出,3种不同尺寸的球形纤维素气凝胶均具有典型的II型吸附/脱附等温线的特点,且都在 $0.6\sim 1.0$ 的范围内出现一个滞后环,根据滞后环的形状来看,3种样品均具有典型的H3(形状和尺寸非均匀的狭缝状孔道)滞后环,说明3种样品都是具有狭长裂口型孔状结构的介孔固体^[26-29]。另外,3种样品出现滞后环的起始压力有所差异,其中图4(a)>图4(b)>图4(c),这将引起3种样品的孔径略有不同,当滞后环起始压力较小时,介孔就较小,反之介孔越大,因此,大球的孔径最大,其次为小球,最后为中球。从图4(a)、(b)和(c)的孔径分布曲线显示,3种不同尺寸的球形纤维素气凝胶的孔径分布均较窄,且都在中空区。

表2列出了不同尺寸的球形纤维素气凝胶的孔结构数据,从表2可以看出:1) 3种尺寸不同的球形纤维素气凝胶的比表面积均在 $240\text{ m}^2/\text{g}$ 以上,且孔径均在 15 nm 以下,说明球

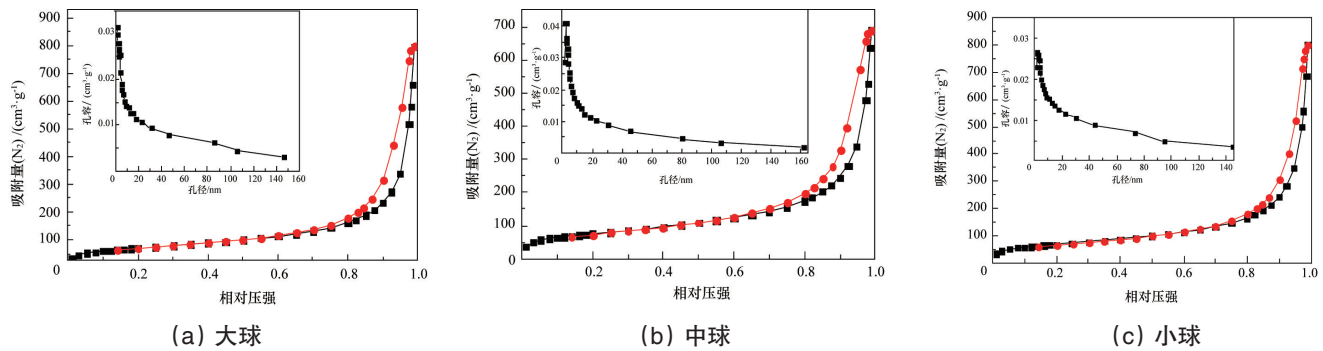


图4 不同尺寸的球形纤维素气凝胶的氮气吸附/脱附等温线和BJH孔径分布曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and BJH pore size distribution curve of spherical cellulose aerogels with different sizes

表2 不同尺寸的球形纤维素气凝胶的孔结构数据

Table 2 Pore structure data of different-sized spherical cellulose aerogels

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
	总比表面积	微孔比表面积	介孔比表面积		
大球	245.34	18.31	227.03	0.8011	13.06
中球	267.25	16.71	250.54	0.7412	11.09
小球	241.69	12.27	229.42	0.7765	12.85

形纤维素气凝胶具有较高的比表面积、较小的孔径,有望在催化领域发挥巨大的作用;2) 中等尺寸的球形纤维素气凝胶的比表面积最大,而孔容和孔径却最小,分别为267.25 m²/g、0.7412 cm³/g、11.09 nm,这种差异正好与扫描电镜和密度存在差异的原因相同,均由纤维素在成球的过程中乙酸对凝胶产生的影响引起;3) 大球的孔径为13.06 nm,中球的孔径为11.09 nm,小球的孔径为12.85 nm,可见大球的孔径高于小球的,小球的孔径高于中球的,这与氮气吸附/脱附曲线上滞后环出现的起始压力的不同将会引起孔径的相应变化的解释一致。

2.6 热学性能分析

图5为再生竹纤维与不同尺寸的球形纤维素气凝胶的热重曲线图。从图5可知,运用Proteus Analysis分析软件对4种样品的质量损失的起始点、中点、拐点和质量变化的热失重数据进行分析,分析结果表明,再生竹纤维与3种不同尺寸的球形纤维素气凝胶均表现出两个不同的失重区:100~

200℃为吸附水蒸发过程,该区间中再生竹纤维的失重率要稍微高于球形纤维素气凝胶的失重率,这可能是由于再生竹纤维长期放置于空气中,吸附了空气中的水蒸气才导致该区间的失重率较大些;250~370℃为纤维素主链降解过程,该区域为主要的失重区,其中再生竹纤维的失重率为68%,球形纤维素气凝胶的失重率较高,大球的失重率为82%,中球的失重率为78%,小球的失重率为78%。虽然4种样品有相似的失重区间,但它们的热分解温度还是略有差异:1) 球形纤维素气凝胶的起始分解温度与再生竹纤维的起始热分解温度相近,均为315℃左右,说明纤维素成球后的起始热稳定性并没有降低^[30];2) 与再生竹纤维相比,球形纤维素气凝胶的最大热失重温度较高,其中大球的为364.4℃,中球的为357.3℃,小球的为354.2℃,而再生竹纤维的为354.0℃;3) 与再生竹纤维相比,600℃时的球形纤维素气凝胶的炭含量较高,较高的炭残余质量使球形纤维素气凝胶有可能用作纤维素基介孔炭材料的前驱体^[30]。

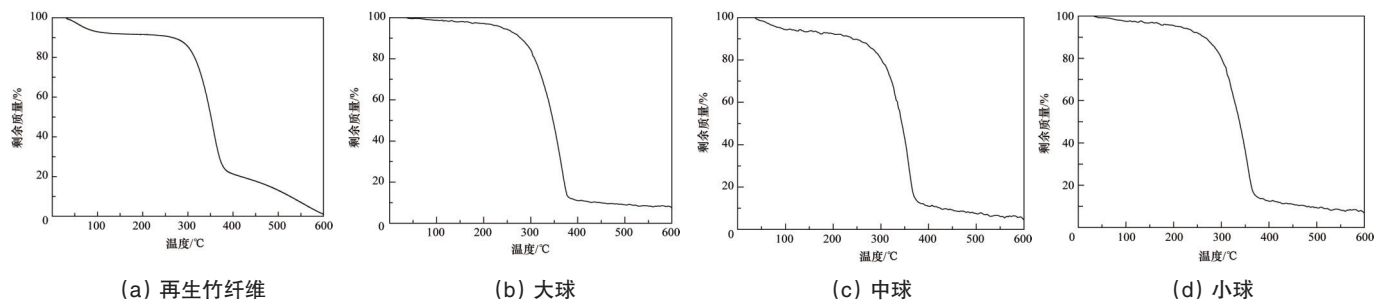


图5 再生竹纤维和不同尺寸的球形纤维素气凝胶的热重曲线

Fig. 5 Thermogravimetric curve of regenerated bamboo fiber and spherical cellulose aerogels with different sizes

3 结论

以再生竹纤维为原料,采用滴定悬浮的方法制备球形纤维素气凝胶。

1) 分析结果表明,球形纤维素气凝胶与原料再生竹纤维一样,均为纤维素 II 型结构,且内部为疏松多孔的网络状结构。

2) 球形纤维素气凝胶具有较高的比表面积、较小的孔径。3 种尺寸不同的球形纤维素气凝胶的比表面积均在 240 m²/g 以上,且孔径均在 15 nm 以下,最小密度可达 37 mg/cm³。中等尺寸的球形纤维素气凝胶的比表面积最大,而孔径和孔径却最小,分别为 267.25 m²/g、0.7412 cm³/g、11.09 nm。

3) 热重分析结果表明,纤维素气凝胶大球的最大热失重温度为 364.4℃,中球的最大热失重温度为 357.3℃,小球的最大热失重温度为 354.2℃,而再生竹纤维的最大热失重温度为 354.0℃。

综上,采用滴定悬浮法制备的球形纤维素气凝胶具有较高的比表面积、较小的孔径和较高的热稳定性,有望应用于催化、吸附等行业领域。

参考文献 (References)

- [1] 陶丹丹,白绘宇,刘石林,等. 纤维素气凝胶材料的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2011, 19(2): 64-75.
Tao Dandan, Bai Huiyu, Liu Shilin, et al. Research progress in the cellulose based aerogels materials[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2011, 19(2): 64-75.
- [2] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127(3211): 741.
- [3] Kistler S S. Coherent expanded aerogels[J]. Journal of Physical Chemistry, 1932, 36(1): 52-64.
- [4] Liebner F, Haimer E, Wendland M, et al. Aerogels from unaltered bacterial cellulose: Applications of scCO₂ drying for the preparation of shaped, ultra-lightweight cellulosic aerogels[J]. Macromolecular Bioscience, 2010, 10(4): 349-352.
- [5] Wang Z, Liu S, Matsumoto Y, et al. Cellulose gel and aerogel from LiCl/DMSO solution[J]. Cellulose, 2012, 19(2): 393-399.
- [6] Jin H, Nishiyama Y, Wada M, et al. Nanofibrillar cellulose aerogels[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2004, 240(1-3): 63-67.
- [7] Hoepfner S, Ratke L, Milow B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels[J]. Cellulose, 2008, 15(1): 121-129.
- [8] 徐雁. 功能性无机-晶态纳米纤维素复合材料的研究进展与展望[J]. 化学进展, 2011, 23(11): 2183-2199.
Xu Yan. Functional Inorganic-cellulose hybrid nanocomposites[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(11): 2183-2199.
- [9] 张菁. 基于纤维素的高性能材料制备[D]. 上海: 复旦大学, 2012: 1-94.
Zhang Jing. Preparation of high performance materials based on the cellulose[D]. Shanghai: Fudan University, 2012: 1-94.
- [10] 卢芸,孙庆丰,李坚. 高频超声法纳米纤维化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.
Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(15): 17-22.
- [11] 王宝和,李群. 气凝胶制备的干燥技术[J]. 干燥技术与设备, 2013, 11(4): 18-26.
Wang Baohe, Li Qun. Drying technology for preparation of aerogels[J]. Drying Technology and Equipment, 2013, 11(4): 18-26.
- [12] 田野,吴敏,孟令蝶,等. 天然纤维素纤维改性及其对水中砷的吸附[J]. 科技导报, 2010, 28(22): 29-32.
Tian Ye, Wu Min, Meng Lingdie, et al. Modification of natural cellulose fibers for arsenic adsorption from water[J]. Science &

- Technology Review, 2010, 28(22): 29-32.
- [13] 陈砾,邓丽华,严宗诚,等. 木质纤维素水解制化学品的研究进展[J]. 科技导报, 2011, 29(34): 68-72.
Chen Li, Deng Lihua, Yan Zongcheng, et al. Research progress of lignocellulose hydrolysis of chemicals[J]. Science & Technology Review, 2011, 29(34): 68-72.
- [14] 樊国栋,康丽,李刚辉. 离子液体在糖酯合成中的研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(2): 70-73.
Fan Guoding, Kang Li, Li Ganghui. Progress of the synthesis of sugar esters in ionic liquids[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(2): 70-73.
- [15] Nelson M L, O'connor R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(3): 1311-1324.
- [16] 张俊,潘松汉. 微晶纤维素的 FTIR 研究[J]. 纤维素科学与技术, 1995, 3(1): 22-27.
Zhang Jun, Pan Songhan. Study on the FTIR of microcrystalline celluloses[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 1995, 3(1): 22-27.
- [17] 唐丽荣,黄彪,戴达松,等. 纳米纤维素碱法制备及光谱性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1876-1879.
Tang Lirong, Huang Biao, Dai Dasong, et al. Preparation and spectrum properties of cellulose nanoparticles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(7): 1876-1879.
- [18] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1664-1671.
- [19] Oh S Y, Yoo D I, Shin Y, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(15): 2376-2391.
- [20] 陈嘉翔,余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1989: 5-6.
Chen Jiexiang, Yu Jialuan. The research methods of chemical structure of plant fibers[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1989: 5-6.
- [21] Kaplan D L. Biopolymers from renewable resources[M]. Berlin: Springer, 1998: 1-439.
- [22] 张帅,袁彬兰,李发学,等. 新型纤维素纤维的结构和性能[J]. 国际纺织导报, 2008(12): 4-7, 11.
Zhang Shuai, Yuan Binlan, Li Faxue, et al. Structure and properties of novel cellulose fibers[J]. Melland China, 2008(12): 4-7, 11.
- [23] 罗晓刚. 再生纤维素微球的制备、结构和功能[D]. 武汉: 武汉大学, 2010: 1-136.
Luo Xiaogang. Preparation, structure and function of regenerated cellulose microspheres[D]. Wuhan: Wuhan University, 2010: 1-136.
- [24] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, et al. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying[J]. Carbon, 1999, 37(12): 2049-2055.
- [25] 关倩. 木材纤维素气凝胶的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012: 14-19.
Guan Qian. Preparation and properties study of aerogels based on cellulose from wood[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2012: 14-19.
- [26] Liu F, Lu J, Shen J, et al. Preparation of mesoporous nickel oxide of sheet particles and its characterization[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 18-20.
- [27] Chu M Q, Liu G J. Synthesis of liposomes-templated CdSe hollow and solid nanospheres[J]. Materials Letters, 2006, 60(1): 11-14.
- [28] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 69(1-3): 25-29.
- [29] Zhang Q, Li W, Liu S X. Controlled fabrication of nanosized TiO₂ hollow sphere particles via acid catalytic hydrolysis/hydrothermal treatment[J]. Powder Technology, 2011, 212(1): 145-150.
- [30] 吕玉霞,李小艳,米勤勇,等. 以纤维素/AmimCl 溶液制备纤维素气凝胶[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(8): 1331-1337.
Lü Yuxia, Li Xiaoyan, Mi Qinyong, et al. Cellulose aerogels prepared from cellulose/AmimCl solutions[J]. Scientia Sinica (Chimica), 2011, 41(8): 1331-1337.

(责任编辑 吴晓丽)