



## 超疏水纤维素复合气凝胶的制备及其油水分离

尚倩倩, 胡云, 刘承果, 杨晓慧, 周永红

引用本文:

尚倩倩, 胡云, 刘承果, 等. 超疏水纤维素复合气凝胶的制备及其油水分离[J]. 林业工程学报, 2019, 4(3): 86-92.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2019.03.013>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 超疏水磁性纤维素气凝胶的制备及其吸油性能

Fabrication and oil absorbency of superhydrophobic magnetic cellulose aerogels

林业工程学报. 2019, 4(6): 105-111 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2019.06.015>

#### 纳米纤维素基吸油气凝胶的制备及性能

Preparation and properties of nanocellulose-based oil-absorbing aerogels

林业工程学报. 2019, 4(1): 67-73 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2019.01.010>

#### 液氮冷冻干燥法制备纳米纤维素气凝胶

Fabrication of nano-cellulose aerogels by drying liquid nitrogen freeze

林业工程学报. 2017, 2(4): 109-114 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2017.04.018>

#### 叔丁醇冷冻干燥法制备纳米纤维素气凝胶

Fabrication of nano-cellulose aerogels by freeze drying using tert-butyl alcohol as displacement solvent

林业工程学报. 2017, 2(1): 103-107 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2017.01.018>

#### CNF/CNC混合气凝胶的特性研究

Characterization of CNF/CNC composite aerogel

林业工程学报. 2018, 3(5): 91-96 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2018.05.014>

# 超疏水纤维素复合气凝胶的制备及其油水分离

尚倩倩<sup>1</sup>, 胡云<sup>1,2</sup>, 刘承果<sup>1,2</sup>, 杨晓慧<sup>1</sup>, 周永红<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 南京林业大学, 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210037)

**摘要:** 纤维素气凝胶因具有强亲水性和低油水选择性, 且目前纤维素气凝胶表面的疏水化处理过程较冗长, 限制了其在油水分离领域的应用。为了解决上述问题, 笔者以硫酸水解微晶纤维素制备得到的纳米纤维素(CNC)为原料, 利用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)在水相中对其进行硅烷化改性, 通过冷冻干燥得到了硅烷化纤维素复合气凝胶。结果表明: 所制备的纤维素复合气凝胶具有轻质、多孔特性, 随着MTMS添加量的增加, 密度逐渐升高( $\leq 0.0120 \text{ g/cm}^3$ ), 孔隙率略有下降; MTMS的加入对纤维素复合气凝胶的微观形貌影响不大, 其骨架结构以二维片层形貌为主, 聚甲基硅氧烷均匀地包覆在纤维素片层表面; MTMS的加入使纤维素复合气凝胶的热稳定性明显提高, 且未改变纤维素气凝胶的晶型结构, 但导致其结晶度逐渐下降。纤维素复合气凝胶的表面接触角随着MTMS添加量的增加而升高, 最高达到 $153.7^\circ$ , 表现出优异的超亲油/超疏水性能。作为吸油材料, 超疏水纤维素复合气凝胶不仅可以吸附多种油类和有机溶剂(吸附容量达到 $52\sim 121 \text{ g/g}$ ), 而且表现出很好的循环使用性能。

**关键词:** 纳米纤维素; 聚甲基硅氧烷; 气凝胶; 超疏水; 油水分离

**中图分类号:** O636.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2096-1359(2019)03-0086-07

## Fabrication of superhydrophobic cellulose composite aerogels for oil/water separation

SHANG Qianqian<sup>1</sup>, HU Yun<sup>1</sup>, LIU Chengguo<sup>1</sup>, YANG Xiaohui<sup>1</sup>, ZHOU Yonghong<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Due to the hydrophilicity and low oil/water absorption selectivity, the unmodified cellulose-based aerogels are limited for the oil/water separation application. Furthermore, the surface hydrophobic modification process of cellulose aerogels is time-consuming, which limits the large-scale production of aerogel-based absorption materials. In order to solve these problems, the authors fabricated superhydrophobic cellulose composite aerogels by freeze-drying the suspensions of cellulose nanocrystals (CNC), a natural nanomaterial isolated by sulfuric acid hydrolysis of microcrystalline cellulose, in the presence of methyltrimethoxysilane (MTMS) with various concentrations. The modified cellulose composite aerogels displayed ultralight property and porous structure with the density ranging from  $0.0052 \text{ g/cm}^3$  to  $0.0120 \text{ g/cm}^3$  and the porosity ranging from 99.66% to 99.30%. The SEM images showed that the addition of MTMS had little effect on the morphology of the cellulose composite aerogels with 2D-sheet-like skeleton structure. The polymethylsiloxane formed a thin layer on the cellulosic substrate and did not change the porous structure of the cellulose aerogel. Compared with the unmodified cellulose aerogel, the modified cellulose composite aerogels remained the cellulose I structure, while the crystallinity of the composite aerogel decreased with the increase of MTMS usage. Meanwhile, the thermal stability of the cellulose composite aerogel was enhanced with the increase of MTMS usage. The surface contact angle of the modified cellulose composite aerogels increased with the increase of MTMS usage. The highest surface contact angle was up to  $153.7^\circ$ . The modified cellulose composite aerogel could float on the water surface and displayed good oil/water absorption selectivity because of its excellent superhydrophobic/superoleophilic properties. As the oil absorption material, the superhydrophobic cellulose composite aerogel not only efficiently absorbed a wide range of oils and organic solvents with absorption capacities in the range of  $52\sim 121 \text{ g/g}$ , but also exhibited remarkable recyclability.

收稿日期: 2018-10-10

修回日期: 2018-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(31700522); 江苏省自然科学基金(BK20150072); 国家重点研发计划资助(2017YFE0106800); 江苏省“双创计划”资助(苏人才办(2016)32号)。

作者简介: 尚倩倩, 女, 副研究员, 研究方向为纤维素基功能材料。通信作者: 周永红, 男, 研究员。E-mail: zyh@icifp.cn

**Keywords:** cellulose nanocrystals; polymethylsiloxane; aerogel; superhydrophobicity; oil/water separation

频繁发生的石油泄漏事故和工业含油污水的违规排放给水体带来的污染日趋严重,对人体健康和海洋生态环境造成了巨大的危害。因此,发展从含油污水中快速、大量地收集和回收有机污染物的方法成为当今世界亟待解决的环境问题。在众多的油水分离方法中,投放高性能的多孔吸附材料不仅可以快速吸附水体中的油污,还可以通过简单挤压实现油品的回收和吸附材料的重复利用,是处理大面积含油污水的有效途径<sup>[1-3]</sup>。理想的油水分离吸油材料需要满足吸油量大、油水选择性高、价格低廉、可生物降解、可回收利用、无二次污染等条件。因此,以天然纤维素为原料的气凝胶吸油材料的研究引起了人们的广泛关注<sup>[4]</sup>。

纤维素气凝胶是继无机气凝胶和合成聚合物气凝胶之后的第三代气凝胶,其不仅具有纳米多孔材料的高孔隙率、高比表面积等优点,同时融入了天然纤维素自身的无毒、原料来源广泛、可再生、可生物降解、易于表面修饰等优良特性,因此是一种极具开发前景的绿色环保型吸附材料<sup>[5-7]</sup>。但纤维素分子中大量存在的羟基使其具有很强的吸水性,将纤维素气凝胶材料直接用于处理含油污水,在吸油的同时也会吸附大量的水,油水选择性不高,分离效率低,影响使用效果。通过物理或化学方法,引入低表面能基团对纤维素分子链上的羟基进行疏水化修饰是提高纤维素气凝胶油水选择性吸油速率的有效途径<sup>[8-10]</sup>。Rafieian等<sup>[8]</sup>以十六烷基三甲氧基硅烷为改性剂,利用化学气相沉积(CVD)法对纤维素气凝胶进行疏水改性,得到的疏水气凝胶最高可吸附自身质量78.8和162.4倍的机油和食用油。Sai等<sup>[9]</sup>将细菌纤维素气凝胶浸渍于含有三甲基氯硅烷/三乙胺的二氯甲烷混合溶液中,在加热回流状态下对气凝胶进行疏水改性,然后依次经洗涤、溶剂置换、冷冻干燥步骤,得到水接触角为146.5°的疏水化细菌纤维素气凝胶。然而上述纤维素气凝胶硅烷化改性过程需在醇溶液或其他有机溶剂中进行,且通常在气凝胶制备完成后,造成工艺过程冗长,不利于大规模制备。

笔者采用一种简单的超疏水纤维素复合气凝胶的制备方法,以浓硫酸水解微晶纤维素制备的纳米纤维素(cellulose nanocrystal, CNC)为原料,三甲氧基硅烷(MTMS)为改性剂,采用溶胶-凝胶法在水相中制备了MTMS修饰的纳米纤维素,随后通过冷冻干燥得到聚甲基硅氧烷改性的超疏水

纤维素复合气凝胶。通过改变MTMS的添加量,对纤维素复合气凝胶的疏水性能进行调控,并考察所得超疏水纤维素复合气凝胶对油类吸附和油水混合物分离的能力。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料和仪器

微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)和三甲氧基硅烷(MTMS, 95%),购于美国Sigma-Aldrich公司;浓硫酸(98%),分析纯,购于中国药集团化学试剂有限公司;透析袋(MD34, 分子量 $M_w = 8\ 000 \sim 14\ 000$ ),购于美国联合碳化物公司;所用超纯水( $\sim 18.25\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )为实验室自制。

### 1.2 纳米纤维素(CNC)的制备

根据文献[11]报道的方法制备CNC,具体过程如下:取5 g MCC、50 mL质量分数为64%的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 加入三口烧瓶,于45 °C水浴搅拌反应2 h。加入500 mL超纯水停止反应,产物经多次超纯水洗涤-离心分离纯化,得到的下层乳白色沉淀置于超纯水中透析约7 d,直至水溶液呈中性。将透析后的乳白色胶状沉淀物重新分散在超纯水中得到CNC悬浮液(1.1 g/mL),置于4 °C冰箱中备用。

### 1.3 超疏水纤维素复合气凝胶的制备

取一定量上述制备的CNC悬浮液,pH调整为4,并用细胞破碎仪(Scientz-II D型)超声分散1 min备用。单独配制MTMS的水溶液,具体过程如下:取一定量超纯水,用盐酸调节pH为4,然后滴加MTMS,在350 r/min的转速下机械搅拌10 min。将该MTMS的酸溶液滴加至CNC悬浮液中,并在室温下搅拌2 h,随后超声分散2 min,得到硅烷化的CNC悬浮液。将制备的硅烷化CNC悬浮液倒入模具(50 mL的离心管和圆柱形塑料盒(直径( $D$ )为3.4 cm,高度( $H$ )为3 cm))中,在冰箱中冷冻24 h,随后置于-60 °C的冻干燥机(Scientz-10N型)中冷冻干燥,得到超疏水的纤维素复合气凝胶。按照上述步骤,制备了加入不同MTMS量的纤维素复合气凝胶,具体实验参数见后。

### 1.4 结构表征

#### 1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析

采用美国P-E公司的Nicolet iS10型FT-IR对样品的红外光谱进行测定。将样品和KBr粉末一起研磨压制成片,用于测试,测试范围为 $500 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。



( $\rho_{\text{aerogel}}$ ) 从 0.005 2 g/cm<sup>3</sup> 逐渐升高至 0.012 0 g/cm<sup>3</sup>, 孔隙率也略有下降。但所有复合气凝胶的

孔隙率均高于 99%, 表明硅烷化修饰并没有破坏纤维素气凝胶轻质、多孔的特性。

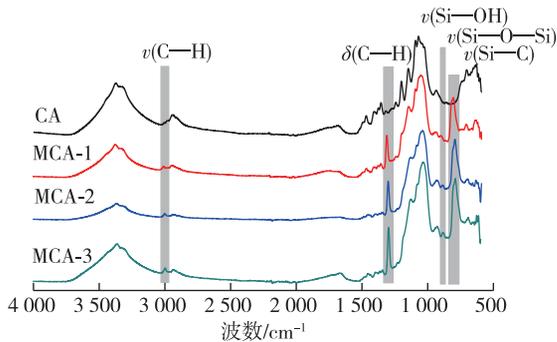
表 1 纤维素复合气凝胶的实验方案及各样品的物理参数

Table 1 Experimental scheme and physical parameters of CNC aerogels

样品	CNC 水分散液/g	MTMS/g	超纯水/g	$\rho_{\text{aerogel}}/(g \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_s/(g \cdot \text{cm}^{-3})$	孔隙率/%
CA	50	0.00	58.30	0.006 3	1.500	99.58
MCA-1	50	0.57	57.73	0.005 2	1.506	99.66
MCA-2	50	1.13	57.17	0.006 2	1.551	99.60
MCA-3	50	2.26	56.04	0.012 0	1.667	99.30

注: $\rho_{\text{aerogel}}$ 为气凝胶的固体密度; $\rho_s$ 为气凝胶的骨架密度。

纤维素复合气凝胶的 FT-IR 光谱图如图 2 所示。与未修饰纤维素气凝胶(CA)相比,纤维素复合气凝胶的 FT-IR 曲线中均出现了聚甲基硅氧烷的特征峰,其中 2 970 cm<sup>-1</sup>处为甲基中 C—H 键的伸缩振动特征峰,1 270 cm<sup>-1</sup>处为甲基中 C—H 键的弯曲振动特征峰,850 cm<sup>-1</sup>处为 Si—OH 键的伸缩振动特征峰,830~730 cm<sup>-1</sup>处为 Si—C 键和 Si—O 键的伸缩振动特征峰,这说明聚甲基硅氧烷成功修饰在纤维素表面。



$\nu$  代表伸缩振动, $\delta$ 代表弯曲振动

图 2 纤维素复合气凝胶的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of MCA aerogels

进一步对纤维素复合气凝胶的热稳定性能进行表征,结果如图 3 所示。从图中可知,未修饰纤维素气凝胶在低温区域(30~120 °C 段)有一个小的失重区域,这是样品内部水分蒸发造成的;在 120~400 °C 区域有一个质量下降区域,为纤维素气凝胶的热分解阶段;温度高于 400 °C 时,纤维素气凝胶进入炭化阶段,800 °C 时纤维素气凝胶的热解剩余物百分比为 25%。与之相比,纤维素复合气凝胶的热分解温度呈递增趋势,这说明聚甲基硅氧烷修饰使纤维素复合气凝胶的热稳定性明显提高。而且 800 °C 时聚甲基硅氧烷修饰的纤维素气凝胶的热解剩余物百分比明显高于未修饰的纤维素气凝胶,并随着 MTMS 添加量的增加而增加,分别为 47.9%、58.9%和 75.3%。

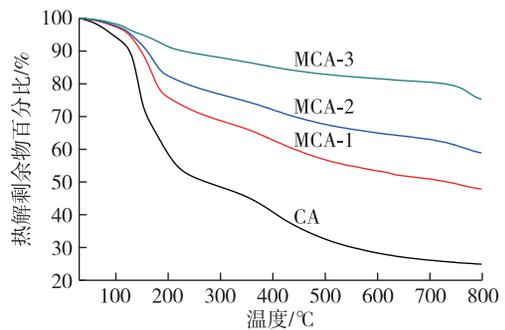


图 3 纤维素复合气凝胶的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of MCA aerogels

XRD 结果显示,未经修饰纤维素气凝胶在  $2\theta = 14.6^\circ$  和  $16.6^\circ$  处出现了(101)和(110)衍射峰,在  $2\theta = 22.8^\circ$  附近出现了(002)衍射的极大峰值,这些衍射峰是纤维素 I 所对应的特征峰(图 4)。纤维素复合气凝胶 XRD 图谱中的几个衍射峰的位置与未修饰纤维素气凝胶基本相同,这表明复合气凝胶保持了纤维素 I 的晶型结构。只是随着 MTMS 用量的增加,纤维素气凝胶的特征峰逐渐被聚甲基硅氧烷的无定型特征峰覆盖,造成气凝胶的结晶度逐渐降低。图中除了纤维素和聚甲基硅氧烷的特征峰外,并无其他特征峰出现,说明聚甲基硅氧烷在纤维素复合气凝胶中均匀分布。

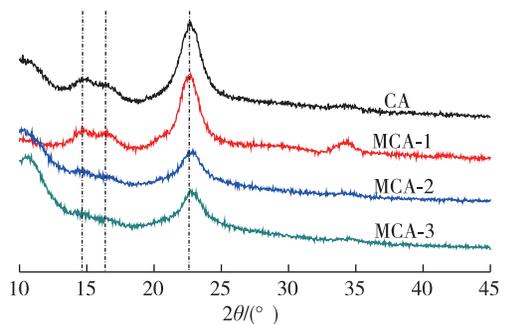


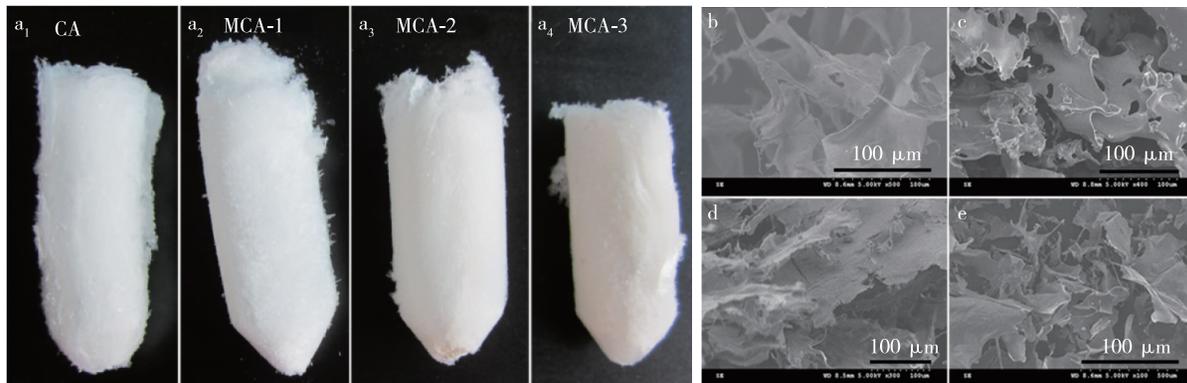
图 4 纤维素复合气凝胶的 XRD 图

Fig. 4 XRD spectra of MCA aerogels

不同 MTMS 添加量的纤维素复合气凝胶的宏观照片见图 5a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>,4 种纤维素气凝胶均呈三维多

孔的白色海绵状。图 5b~e 为不同纤维素气凝胶的 SEM 图。从图中可以看出,4 种纤维素气凝胶的内部结构相似,气凝胶骨架主要以二维片状结构构成,这些二维片状结构是由于相邻的棒状纳米纤维素在干燥过程中通过氢键作用相互聚集而形成

的,这一现象经常在冷冻干燥的纤维素气凝胶样品中见到<sup>[15]</sup>。但是随着 MTMS 的加入,二维片层的表面略微粗糙,厚度增加,说明聚甲基硅氧烷不是以颗粒状态存在,而是均匀包覆在纤维素片层表面。



a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>. 纤维素复合气凝胶的宏观照片;b~e. 纤维素复合气凝胶的 SEM 图(b. CA; c. MCA-1; d. MCA-2; e. MCA-3)

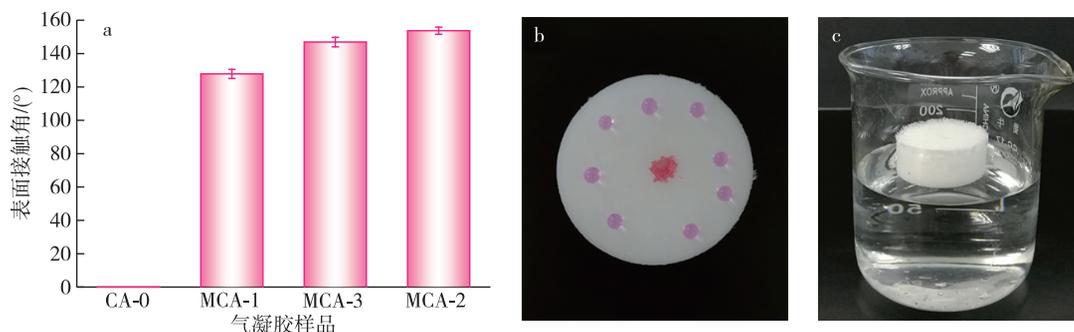
图 5 纤维素复合气凝胶的宏观、微观图

Fig. 5 Macro- and micrographs of MCA aerogels

## 2.2 纤维素复合气凝胶的表面润湿性

通过测量纤维素复合气凝胶的水接触角来考察样品的表面润湿性,结果如图 6 所示。图 6a 为不同 MTMS 添加量的纤维素复合气凝胶的表面接触角,图中显示,未修饰的纤维素气凝胶表面接触角为 0,这是纤维素表面存在亲水羟基造成的。随着 MTMS 添加量的增加,纤维素复合气凝胶的表面接触角随之增加,当 MTMS 添加量为 2.26 g 时,样品 MCA-3 的表面接触角达到了 153.7°,呈超疏水状态。图 6b

为水滴和油滴在样品 MCA-3 上的浸润效果图,图中染成红色的大豆油在 MCA-3 表面很快铺展开来并渗透至气凝胶内部,而染成粉色的水滴在 MCA-3 表面形成球形水珠,说明 MTMS 的硅烷化改性使纤维素气凝胶具有较强的超疏水和超亲油的特性,从而使得 MCA-3 具备良好的油/水选择性。图 6c 显示 MCA-3 可以漂浮在水面上,也进一步证明了复合气凝胶具有超疏水和轻质的特性。



a. 纤维素复合气凝胶样品的水接触角;b. 水滴和油滴在 MCA-3 表面的润湿效果;c. MCA-3 在水面漂浮的状态

图 6 纤维素复合气凝胶的超疏水性能

Fig. 6 The superhydrophobic properties of MCA aerogels

## 2.3 超疏水纤维素复合气凝胶的吸附性能

优异的超疏水/超亲油性能使 MCA-3 有望成为油或有机溶剂的吸附材料。MCA-3 吸附水面油层的演示实验的过程见图 7。油相为环己烷,用红油 0 染色,以示区别。从图中可见,MCA-3 接触到红色油层时,迅速发生吸收,可以在 5 s 内将油层完全从水面去除。

为了系统地研究纤维素复合气凝胶的吸附性能,开展了一系列的油水分离试验,考察了 MCA-3 对不同类型的油类和有机溶剂(泵油、硅油、汽油、乙醇、环己烷、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲苯和氯仿)的吸收性能(图 8)。图 8a 显示,MCA-3 对常见油类和有机溶剂的吸附量为 52~121 g/g,大于许多合成聚合物基吸油材料<sup>[16-17]</sup>。同时它的吸附

容量与其他的纤维素基气凝胶的吸附量接近,如CVD法改性的纤维素气凝胶( $78.8 \sim 162.4 \text{ g/g}$ )<sup>[8]</sup>,硅烷化细菌纤维素气凝胶( $86 \sim 185 \text{ g/g}$ )<sup>[9]</sup>,硅烷化纳米纤维泡沫( $49 \sim 102 \text{ g/g}$ )<sup>[12]</sup>,微纤化纤维素气凝胶( $116 \sim 260 \text{ g/g}$ )<sup>[14]</sup>。

MCA-3的吸油量-时间关系曲线如图8b所示。

由于MCA-3的超亲油性,在吸附过程中,液体能够快速渗透到气凝胶的三维多孔结构中,而且能够快速达到吸附平衡。对于低黏度的有机溶剂(乙醇、环己烷、氯仿)可以在10 s内就能达到吸附平衡,对于高黏度的硅油也能够在60 s内达到吸附平衡。

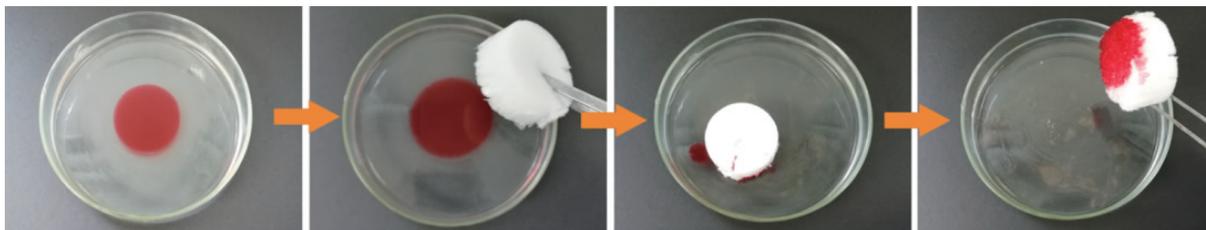
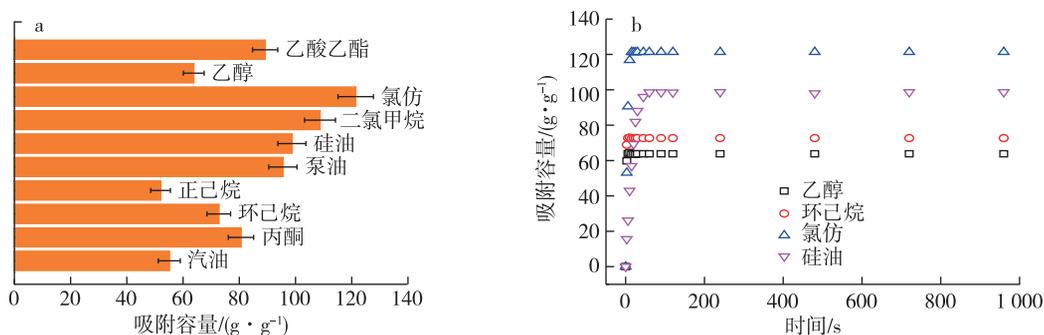


图7 MCA-3对油(环己烷,红色)的选择性吸附过程

Fig. 7 Absorption process of oil (cyclohexane dyed with red oil) using MCA-3



a. MCA-3对不同类型油品和有机溶剂的吸附能力; b. MCA-3吸油量随时间变化曲线

图8 MCA-3的吸附容量及吸附容量和时间的关系

Fig. 8 Adsorption capacities and adsorption capacity-adsorption time relationship of MCA-3

在实际应用中,吸附材料不仅需要快速而有效地从油水混合物中实现油水的分离,同时还需要能够高效地循环回收被吸收的油类或者有机溶剂。为了考察MCA-3的循环使用性,将MCA-3浸入环己烷中,待吸附饱和后,取出称重,计算气凝胶的吸附量。经甲苯洗涤和真空干燥后,再次重复吸收,如此循环5次,比较每次的吸附量变化。从图9中可以看出,循环使用5次后,MCA-3的吸附量仅有

少量下降,仍然保持在 $65 \text{ g/g}$ 以上,展现出很好的吸附稳定性和优异的循环性能。因此,疏水性气凝胶在处理各种油类和有机溶剂泄露方面具有巨大的潜在应用价值。

### 3 结论

以CNC为原料,利用MTMS在水相中的水解缩聚作用,对CNC进行高效的硅烷化修饰,经冷冻干燥后得到具有三维网络结构和特性的超疏水纤维素复合气凝胶。随着MTMS用量的增加,纤维素复合气凝胶的密度升高,孔隙率略有下降,但是所有纤维素复合气凝胶的孔隙率仍然高于99%,说明MTMS的加入没有破坏纤维素气凝胶轻质、多孔的特性。气凝胶的骨架结构以CNC相互聚集而形成的二维片层形貌为主,聚甲基硅氧烷均匀地包覆在这些纤维素片层表面。纤维素复合气凝胶的热性能随着MTMS用量的增加呈递增趋势,但是结晶度逐渐降低。与亲水性的纯纤维素气凝胶相比,纤维素复合气凝胶显示出疏水特性,当MTMS加入量为 $2.26 \text{ g}$ 时,气凝胶样品MCA-3的

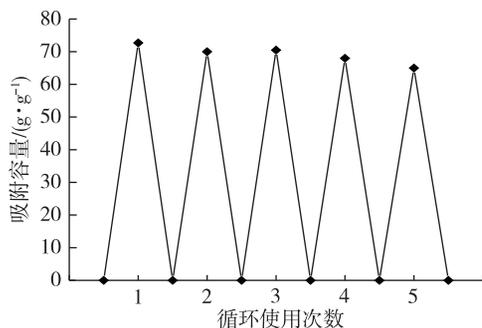


图9 MCA-3对环己烷的吸附能力和循环使用次数之间的关系

Fig. 9 Adsorption capacities of MCA-3 versus the recycle number by taking the cyclohexane as an example

接触角达到  $153.7^\circ$ , 具有超疏水性, 可以快速吸收油类物质, 表现出较好的油/水选择性。油水分离测试结果表明, MCA-3 对多种油品和有机溶剂展现出了较高的吸附能力, 吸附量为  $52 \sim 121 \text{ g/g}$ , 循环使用 5 次后吸附量仅有少量下降, 表现出很好的吸附稳定性和优异的循环性能。

#### 参考文献(References):

- [ 1 ] GE J, ZHAO H, ZHU H, et al. Advanced sorbents for oil-spill cleanup; recent advances and future perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 ( 47 ): 10459 – 10490. DOI: 10.1002/adma.201601812.
- [ 2 ] JIANG S H, AGARWAL S, GREINER A. Low-density open cellular sponges as functional materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2017, 56(49): 15520 – 15538. DOI:10.1002/anie.201700684.
- [ 3 ] WAHI R, CHUAH L A, CHOONG T S Y, et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent; an overview[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 113: 51 – 63. DOI:10.1016/j.seppur.2013.04.015.
- [ 4 ] LIU H Z, GENG B Y, CHEN Y F, et al. Review on the aerogel-type oil sorbents derived from nanocellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 49–66. DOI:10.1021/acssuschemeng.6b02301.
- [ 5 ] 马书荣, 米勤勇, 余坚, 等. 基于纤维素的气凝胶材料[J]. *化学进展*, 2015, 26(5): 796–809. DOI:10.7536/PC131032.
- [ 5 ] MA S R, MI Q Y, YU J, et al. Cellulose based aerogel materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 26(5): 796–809.
- [ 6 ] LAVOINE N, BERGSTROM L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(31): 16105 – 16117. DOI: 10.1039/C7TA02807E.
- [ 7 ] 刘宏治, 陈宇飞, 耿璧壺, 等. 纤维素基气凝胶型吸油材料的研究进展[J]. *高分子学报*, 2016(5): 545 – 559. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2016.15328.
- [ 7 ] LIU H Z, CHEN Y F, GENG B Y, et al. Research progress in the cellulose based aerogel-type oil sorbents[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(5): 545–559.
- [ 8 ] RAFIEIAN F, HOSSEINI M, JONOBI M, et al. Development of hydrophobic nanocellulose-based aerogel via chemical vapor deposition for oil separation for water treatment[J]. *Cellulose*, 2018, 25:4695–4710. DOI:10.1007/s10570-018-1867-3.
- [ 9 ] SAI H Z, FU R, XING L, et al. Surface modification of bacterial cellulose aerogels' web-like skeleton for oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13): 7373–7381. DOI:10.1021/acsami.5b00846.
- [ 10 ] LAITINEN O, SUOPAJÄRVI T T, ÖSTERBERG M, et al. Hydrophobic, superabsorbing aerogels from cholinechloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 25029–25037. DOI:10.1021/acsami.7b06304.
- [ 11 ] SHANG Q Q, LIU C G, HU Y, et al. Bio-inspired hydrophobic modification of cellulose nanocrystals with castor oil[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 191: 168–175. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.012.
- [ 12 ] ZHANG Z, SÈBE G, RENTSCH D, et al. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2659–2668. DOI:10.1021/cm5004164.
- [ 13 ] ZHOU S K, YOU T T, ZHANG X M, et al. Superhydrophobic cellulose nanofiber-assembled aerogels for highly efficient water-in-oil emulsions separation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1: 2095–2103. DOI:10.1021/acsnan.8b00079.
- [ 14 ] ZHOU S K, LIU P P, WANG M, et al. Sustainable, reusable, and superhydrophobic aerogels from microfibrillated cellulose for highly effective oil/water separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6409–6416. DOI:10.1021/acssuschemeng.6b01075.
- [ 15 ] MARTOŇA F, COCHEREAU T, DUMONT P J J, et al. Cellulose nanofibril foams; links between ice-templating conditions, microstructures and mechanical properties[J]. *Materials & Design*, 2016, 104: 376–391. DOI:10.1016/j.matdes.2016.04.088.
- [ 16 ] PAN Y, SHI K, PENG C, et al. Evaluation of hydrophobic polyvinyl-alcohol formaldehyde sponges as absorbents for oil spill[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8651–8659. DOI:10.1021/am5014634.
- [ 17 ] ZHANG A, CHEN M, DU C, et al. Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(20): 10201–10206. DOI:10.1021/am4029203.

(责任编辑 李琦 葛华忠)