

纤维素基气凝胶的制备及功能材料构建

刘亚迪, 裴莹*, 郑学晶*, 汤克勇

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:气凝胶是将凝胶中的溶剂或水分被除去后, 其空间网状结构的介质变为气体, 外表呈固体状的一类材料。它们具有超低密度、均一纳米级孔径、高孔隙率和高比表面积的特性, 同时又融入了自身优异性能, 是一类具有广阔发展前景的功能材料。纤维素作为地球上储量最大的多糖大分子, 具有安全、稳定、无毒、可生物降解等优点。以纤维素为基体的气凝胶除具备传统气凝胶的结构特征和优势外, 通过结构设计或复合改性可构建为各种高性能材料。本文主要介绍近年来纤维素基气凝胶的制备方法以及各种功能改性。着眼催化、电磁、隔热、医用、分离纯化等方面的应用, 综述纤维素基气凝胶的构建及最新研究进展, 并针对纤维素基气凝胶在材料构建中的问题及应用前景进行了展望。

关键词:纤维素; 气凝胶; 构建; 功能化

引言

1931 年, Kistler 首次提出气凝胶的概念^[1, 2], 气凝胶是一种用气体取代凝胶中的液体溶剂, 但仍保留其本身的三维网络结构和体积的特殊凝胶材料。拥有相互贯穿的三维网状结构、高孔隙率、巨大表面积和低密度是气凝胶材料的显著特征。根据基体材料类型, 气凝胶可分为无机气凝胶、有机气凝胶以及杂化复合气凝胶。

1966 年, Peri 采用溶胶-凝胶化学法制得 SiO_2 气凝胶^[3]。该法避免了乙醇置换水的过程以及凝胶中存在无机盐类杂质的问题, 使实验过程得以简化, 缩短了干燥时间, 从而推动了气凝胶科学的发展。Pekala 等^[4]采用超临界干燥法制备了具有无序枝状网络结构和良好力学性能的有机气凝胶。20 世纪 90 年代后, 美国国家航天局(NASA)逐渐将气凝胶应用在漫步者火星车(Pathfinder)和星尘任务中^[5], 推动了气凝胶在空间探测中应用技术研究和开发。

纤维素是自然界中含量最多的天然多糖, 广泛存在于植物细胞壁中。每年地球上经光合作用生产的植物约为 5000 亿吨, 可利用的植物资源约为 2000 亿吨。纤维素由于可再生、价格低廉并且具有良好的生物降解性而成为一种名副其实的绿色材料。近年来, 以纤维素为基体的气凝胶逐渐成为研究热点, 广泛应用于催化^[6]、吸附^[7]、分离^[8]和生物医用^[9]等领域。

1 纤维素基气凝胶的制备方法

1.1 纤维素气凝胶材料来源

1.1.1 纳米纤维素 天然纤维素具有较为规整的聚集态结构(结晶度高, 微纤聚集成束), 经过机械^[10]、超声^[11]、高压均质^[12]或化学处理^[13, 14], 可获得具有微米或纳米尺度的纤维素形态, 如纤维素晶须(Cellulose Whiskers, CW)、微纤化纤维素(Microfibrillated Cellulose, MFC)、纳米纤维素(Nanofibrillated

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.09.002

收稿: 2018-01-25; 修回: 2018-08-21;

基金项目: 国家自然科学基金(U1404509, 51473150), 河南省高校科技创新人才支持计划(17HASTIT009);

作者简介: 刘亚迪(1996-), 女, 本科生, 主要研究方向为纤维素气凝胶的制备;

* 通讯联系人, 裴莹(1983-), 女, 副教授, 主要从事天然高分子材料的研究。E-mail: peiying@zzu.edu.cn; 郑学晶(1974-), 女, 副教授, 主要从事纤维素功能化改性方面的研究。E-mail: x.zheng@zzu.edu.cn,

Cellulose, NFC)。这些经过拆分后的纤维素一般具有巨大的比表面积,其表面的羟基或修饰后的基团可通过一定相互作用(例如氢键^[15]、静电吸引^[16]和化学交联^[17]等)驱动微纳纤维自组装形成网络结构,这是制备气凝胶材料的先决条件之一。将纤维素修饰上其它基团,可进一步增加纤维素分子链或纤维素微纤之间的相互作用,进而得到具有良好性能的纤维素气凝胶。

采用四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化纤维素纳米纤维,得到的纤维素纳米纤维上有大量的羟基和羧基基团,这些基团可通过氢键作用自组装,再经过循环冻融得到水凝胶,继而冷冻干燥得到纳米纤维素气凝胶^[18]。所得气凝胶具有低密度(8.0mg/cm)、高孔隙率(99.5%)和高吸水能力(104g/g)。此工作作为首次通过纤维自组装而非化学交联构建具有超吸水性的纤维素气凝胶。

Cranston 等将纤维素纳米晶分别修饰上醛基和氨基,将纤维素间相互作用部分转化为席夫碱作用,进而构建具有三维网络结构的气凝胶和水凝胶^[19]。Hong 等^[15]用 TEMPO 氧化木浆得到纤维素纳米微纤,通过二价或三价(如 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+})的金属盐离子交联作用,形成相互贯穿的纤维素纳米纤维网络,继而通过冷冻干燥可得到具有多孔胶的孔隙率为 98%,密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$,且具有结构的气凝胶。以聚酰胺 3,3-环氧丁腈树脂为交联剂,与针叶木浆拆分得到的纤维素纳米纤维反应后可得到化学交联的纤维素气凝胶^[20]。该气凝具有很好的柔韧性,在外力作用下产生形变后,可迅速(10s 内)在水中恢复其原始形状及体积(见图 1)。

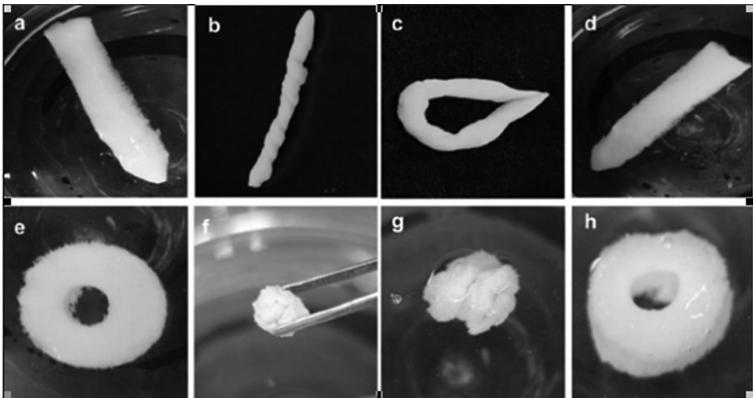


图 1 外力形变后的 NFC/MFC 气凝胶在水中的快速回复

(a)棒状气凝胶在水中的初始形貌;(b)湿的气凝胶在外力作用下扭曲变形;(c)扭曲变形后的气凝胶再次被弯折;(d)在水中 10s 后气凝胶可恢复到初始形貌;(e)环形纤维素纳米微纤气凝胶在水中的初始形貌;(f)环形气凝胶在扭曲和挤压作用下严重变形;(g)变形后的气凝胶在水中 2s 后的形貌;(h)气凝胶在水中 10s 后迅速恢复为初始形状^[20]。

Figure1 Quick shape recovery of the NFC/MFC aerogel in water

(a)Wet aerogel in water; (b)wet aerogel was twisted to a rope; (c)the twisted aerogel rope was bent into a loop; (d)the aerogel loop recovered its original shape in water in 10 s; (e)a ring-shaped cellulose nanofibrillar aerogel in water; (f) the ring-shaped aerogel was compressed into a ball; (g) the ball was dropped in water at 2 s; (h) the ring-structured aerogel recovered its original shape in 10 s in water^[20].

1.1.2 再生纤维素 再生纤维素气凝胶是一类发展较为成熟的纤维素气凝胶,其制备过程主要分三步:首先将纤维素溶解在诸如 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 水溶液^[21]、碱/尿素水溶液^[22]、 $\text{LiCl}/N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAc)^[23]、 $\text{LiCl}/$ 二甲亚砜(DMSO)^[24]、 N -甲基- N -氧化吗啉(NMMO)^[25]以及离子液体^[25~27]等溶剂中,然后通过凝固、再生形成水凝胶,进一步以水或乙醇置换即可形成再生纤维素气凝胶。再生纤维素气凝胶的性能与纤维素的来源、溶剂、再生溶液及温度等因素密切相关。

将纤维素溶解在甲基吗啉一水合物($\text{NMMO}\cdot\text{H}_2\text{O}$)体系中,之后将溶液注入模具中,用乙醇作为凝固浴驱动纤维素分子链聚集得到细孔结构的Ⅱ型纤维素,经超临界 CO_2 干燥得到纤维素气凝胶^[28]。所得纤维素气凝胶具有 9~12nm 的均一孔径,比表面积可达 $190\sim310\text{m}^2/\text{g}$,密度比重为 $0.046\sim0.069\text{g}/$

cm^3 。Cai 等^[29]将天然纤维素溶解在预冷到 -12°C 的氢氧化锂/尿素水溶液中形成质量分数为 6% 的纤维素溶液,离心除去气泡,并通过乙醇再生得到纤维素水凝胶。向该体系内引入正硅酸乙酯使硅纳米粒子附着在纤维素气凝胶上,并通过水解-缩合原位制备 Si/纤维素复合凝胶,最终经超临界 CO_2 方法进行干燥得到 Si/纤维素复合气凝胶。该复合气凝胶具有良好的力学强度(拉伸模量 72MPa ,压缩模量 7.9MPa)和优异的柔韧性、巨大的表面积($474\text{m}^2/\text{g}$)、半透明性和低热导率($0.045\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。这种溶胶-凝胶原位合成的方法为得到各类纳米多孔材料提供了可能。

Hoepfner 等^[30]用硫氰酸钙溶解纤维素,在乙醇中再生,通过用水冲洗、冷冻干燥凝胶或者用乙醇冲洗、超临界 CO_2 干燥除去凝胶多孔结构中的液体得到气凝胶。该气凝胶具有纳米网络结构,其弯曲强度可达 2MPa 。

1.1.3 纤维素衍生物 纤维素分子链的羟基与化学试剂发生酯化或醚化反应后可获得纤维素衍生物。2001 年,Fung 等以纤维素衍生物为原料成功制备了纤维素基气凝胶^[31]。由于纤维素衍生物具有良好的加工性,带有特定官能团,也是被广泛用于制备气凝胶的材料来源。

Lu 等^[32]将金属离子 Fe^{3+} 作为交联剂,通过冷冻干燥方法制备出羧甲基纤维素气凝胶(见图 2)。实验表明, Fe^{3+} 对羧甲基纤维素气凝胶的结构、结晶度和形貌有很大的影响,通过改变 Fe^{3+} 的质量分数,可以得到具有不同密度和孔隙率的纤维素气凝胶。该气凝胶具有较低的密度(低至 $0.0568\text{g}/\text{cm}^3$)和高孔隙率(高至 90.45%)。通过改变金属离子类型,可得到磁性或具有光学性能的羧甲基纤维素气凝胶。

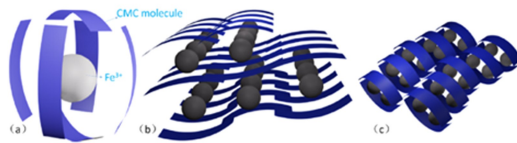


图 2 CMC 和 Fe^{3+} 协同作用的结构模型^[32]

Figure 2 Structure models for the coordination patterns of CMC and Fe^{3+} ^[32]

采用硅修饰气凝胶可提高纤维素基材料力学强度^[33],最常用的方法是用酸催化四烷氧基硅烷,然后使中间物进行缩合,形成纤维素和硅相互渗透的网络结构^[34]。研究发现,在低酸性环境下硅修饰能在极大程度上保持纤维素气凝胶中纤维素的完整性和孔隙网络结构^[35]。正硅酸乙酯(TEOS)和三甲基硅基环戊二烯(CPTMS)的共水解和缩合作用使气凝胶具有均一的孔隙结构和较高的孔隙率。

1.2 气凝胶加工成型中的干燥技术

无论采用何种纤维素来源构建具有网络结构的气凝胶,其制备过程中通常会使用水或有机溶剂作为介质。气凝胶制备的最后环节便是将液体介质去除,同时尽可能保持其已形成的多孔结构。常用干燥方式有冷冻干燥、超临界 CO_2 干燥、常温干燥等干燥技术。

1.2.1 冷冻干燥 冷冻干燥通常是指将纤维素水凝胶置于低温下(冷冻或浸泡液氮)预冷冻,然后在真空或极低温度下($-80^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$)干燥后得到具有三维网状结构的气凝胶。

将纤维素溶解在 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 溶液中,经过再生和不同方式干燥,可得到由纳米尺寸纤维素微纤形成的高度多孔网络结构^[36]。Kuga 等对三种干燥进行比较:(1)传统冷冻干燥;(2)溶剂交换干燥(与超临界 CO_2 干燥方法不同,该方法是在溶剂置换后直接冷冻干燥);(3)快速冷冻干燥。结果表明,水-丁基乙醇交换溶剂干燥方法比传统冷冻干燥能够更有效地保持网状结构;溶剂干燥气凝胶的氮吸附表面区域的范围为 $160 \sim 190\text{m}^2/\text{g}$,相比传统冷冻干燥方法得到的气凝胶有极大的提高。快速冷冻技术也可极大地保持凝胶初始的网状结构。

Christoph 等^[37]通过冷冻干燥的方法得到具有多孔结构的黏土/纤维素晶须复合气凝胶。纤维素晶须的加入大大提高了黏土气凝胶的力学强度,而且可以通过改变晶须含量调节气凝胶的结构和力学性能。具有梯度层次的纳米网络结构的纤维素赋予了气凝胶良好的力学性能,其高抗压强度和模量

(360kPa)是纯黏土气凝胶的 40 倍。采用冷冻干燥方法可利用纤维素微纤和纳米沸石制备出复合气凝胶,该复合气凝胶具有可调的热导率和力学性能^[38]。纳米沸石的加入使其孔隙尺寸低于 100nm,而且气凝胶孔隙率和骨架结构得到改善,得到的气凝胶的热导率低至 18mW/(m·K)。而纳米纤维的加入使复合气凝胶的强度大幅提高。这项工作为优化纳米纤维素气凝胶的热导率和力学性能提供了新的思路。

木质纤维素微纤化得到纳米纤维素,通过酸化、超声波处理和冷冻干燥得到纤维素气凝胶^[39](见图 3)。该气凝胶具有相互贯穿的纤维网络结构和低密度与高吸水性。通过改变纳米纤维的含量,气凝胶可从较为开放稀松的 3D 纳米纤维网络结构转变为 2D 片状网络结构。

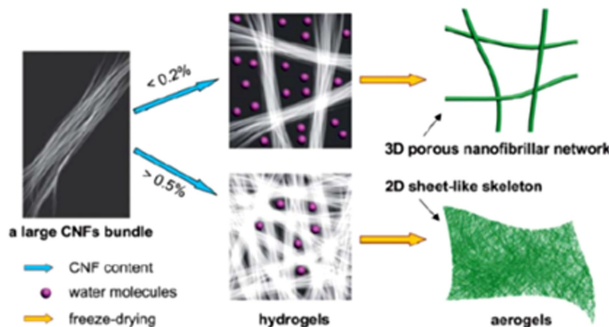


图 3 水凝胶中 CNF 的含量对气凝胶微结构的影响示意图^[39]

Figure 3 Scheme of the effect of CNF content in hydrogels on the microstructure of aerogels^[39]

1.2.2 超临界 CO₂ 干燥 超临界 CO₂ 干燥是指当温度和压力达到或超过凝胶孔隙中液体溶剂的临界值时,孔隙中气-液界面消失,表面张力变得很小甚至为零,此时当超临界流体从凝胶孔隙中排出时,不会导致其网络结构的收缩及结构坍塌,极大地保持了凝胶结构的完整性,通过超临界 CO₂ 干燥可得到具有完善三维网状结构的气凝胶材料。

Liebner 等^[28]用 NMMO·H₂O 体系溶解纤维素,随后用乙醇再生,超临界 CO₂ 干燥得到纤维素气凝胶。该气凝胶有均一的孔隙结构,孔隙平均尺寸在 9~12nm,比表面积为 190~310m²/g。他们进一步研究了加工过程中的参数对纤维素气凝胶性能的影响^[40]。结果表明,用极性低的溶剂(如异丙醇或丁醇)比乙醇或水更能保持气凝胶的网络结构。在再生和超临界 CO₂ 干燥过程中,加入的二油酰磷脂酰乙醇胺(DOPE)的含量加倍时,可使气凝胶的平均收缩率从 30~35%降为 10~20%。

先将纤维素溶解在氢氧化钠/水溶液中,然后进行凝胶、再生、超临界 CO₂ 干燥得到气凝胶^[41]。气凝胶的孔隙率高达 95%,孔的尺寸范围从几十纳米到几十微米,比表面积为 200~300m²/g,密度为 0.06~0.3g/cm³。同样地,将微晶纤维素和木质素溶解在 8%氢氧化钠/水溶剂中。纤维素-木质素凝胶在酸浴中再生并且通过超临界 CO₂ 干燥得到气凝胶^[42]。木质素的存在使纤维素形成了富集区域,加速了凝胶化过程。木质素含量越高,得到的气凝胶孔隙越大。

将纤维素溶解在咪唑鎓盐离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAc)或 1-丁基-3-甲基咪唑中,通过再生和超临界 CO₂ 干燥得到纤维素气凝胶^[43]。所得气凝胶孔径尺寸为 10~20nm,比表面积为 150~200m²/g,密度为 0.06~0.20g/cm³,有趣的是,气凝胶的结构呈现球状聚集体(见图 4)。

1.2.3 常温干燥 Pour 等^[44]设计了一种在常温环境中干燥的方法。首先将纤维素用疏水基团进行醚化改性,将改性纤维素进行溶解、凝固,最后在外界环境中通过简单的蒸发过程干燥,得到的气凝胶与超临界 CO₂ 干燥得到的气凝胶有相似的高孔隙率和低密度。该方法与其它两种方法相比操作更加简便,具有良好的发展前景。

冷冻干燥和超临界干燥的方法虽然可以在很大程度上保留凝胶的三维网络结构。然而,从成本及工业角度,发展开发成本低、易实施、节能环保的干燥技术,是拓展气凝胶材料应用的关键技术问题。

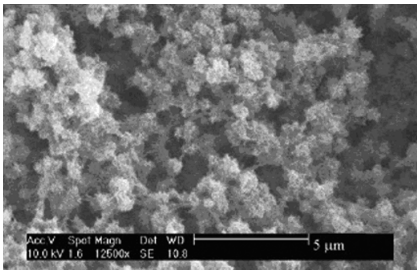


图 4 纤维素气凝胶扫描电镜图片^[43]

Figure 4 SEM images of aerocellulose from 3% cellulose-EMIMAc solutions^[43]

2 应用

气凝胶的功能特点不仅表现在其本身高密度的多孔结构,也可通过复合其它功能性材料,拓展其在更多领域的应用。

2.1 模版材料

纤维素气凝胶微球是制备二氧化钛催化材料的理想模板^[45]。将二氧化钛和纤维素在离子液体中共混可得到 TiO₂/纤维素复合气凝胶^[6],纤维素基体中孔隙结构和羟基官能团通过静电和氢键作用结合 TiO₂。TiO₂/纤维素复合气凝胶在紫外光照射下对于罗丹明 B 的降解展现出良好的光催化活性(见图 5),是一种轻便柔韧的光催化剂。

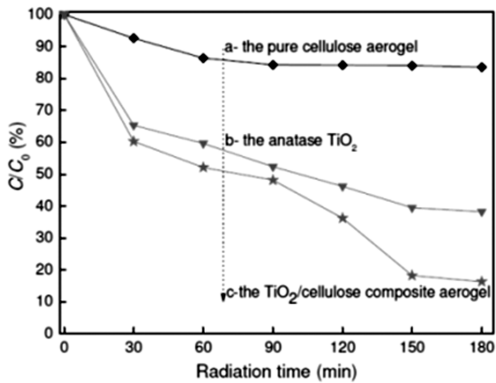


图 5 (a)纤维素气凝胶,(b)锐钛矿型 TiO₂ 和(c)TiO₂/纤维素复合气凝胶各自的光催化活性^[45]

Figure 5 Photocatalytic activity of (a) cellulose aerogel, (b) the anatase TiO₂, and (c) TiO₂/cellulose composite aerogel, respectively^[45]

金属纳米粒子拥有表面等离子体吸收和催化等独特的性能,尤其当金属纳米粒子与碳结合时,由于其巨大的表面积在加氢、氧化、还原、分解和燃料电池等方面有广泛的应用。然而,金属纳米粒子很难均匀分散到惰性的碳上。但是,金属纳米粒子可以通过与纤维素基体上氧原子的产生偶极相互作用而附着在纤维素上。Nam 等^[46]用二醋酸纤维素作为纳米反应器,通过热解得到高负载的铂纳米粒子的碳棒。同样,利用纤维素乙酸酯微纤气凝胶为反应器也可以制备银纳米粒子^[47],所得银纳米粒子均匀分散在纤维素气凝胶多孔材料上。通过该方法制备的银纳米粒子平均直径为 2.8nm,并且负载的质量含量高达 6.98%,远远高于传统银纳米粒子的制备方法。

2.2 电磁材料

以甘蔗渣为原材料,分离出纤维素,可制备具有分级多孔结构的纤维素气凝胶,用于制作超级电容器电极^[48]。将该电极装配成固态不对称电极以评估分级微孔碳对超级电容器性能的影响,结果显示,该电

极有极好的电容保留,5000 次循环保留 93.9%。分级微孔碳的高能量储存能力归因于其分级多孔结构。这项研究表明,利用可再生的生物质资源是制备低成本能量储存器件的有效方法。

通过化学聚合的方法使吡咯结合到 TEMPO 氧化的纤维素纳米纤维上得到聚吡咯/纳米纤维素复合气凝胶,具有良好的导电性能^[49]。该气凝胶在扫描速度为 1mV/S 时充电容量达到 220C/g,可用于结构电池的电极材料。

以生物纳米纤维气凝胶为模板通过原子逐层沉积的方法制得 TiO₂、ZnO 和 Al₂O₃ 纳米管气凝胶,然后煅烧去掉有机部分,得到具有无机中空纳米管网络结构^[50](见图 6)。水凝胶表面吸水率变化影响体系电导率,因此湿敏电阻可通过气凝胶表面的吸水率调节,该气凝胶可作为灵敏的湿敏电阻传感器。

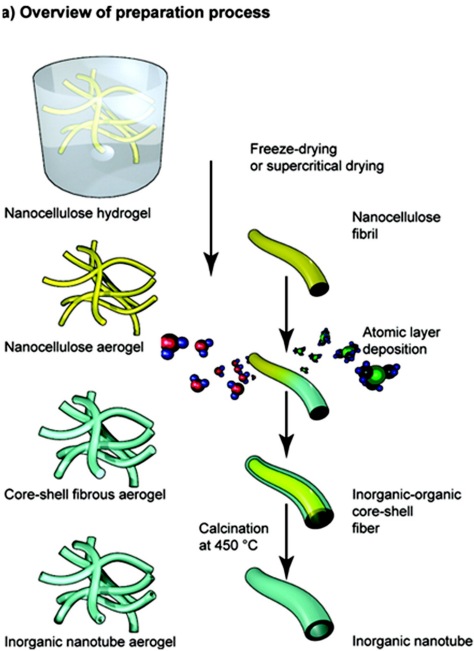


图 6 利用原子层沉积方法制备有机/无机复合纳米纤维气凝胶,进而得到无机中空纳米管的制备过程示意图^[50]
Figure 6 Schematic representation of the preparation processes First nanocellulose hydrogel is dried to aerogel, which is then coated with inorganic oxides using ALD to form composite organic/inorganic nanofibers, and finally calcinated to inorganic hollow nanotubes^[50]

在纳米纤维素中引入丁烷四羧酸与纤维素中羟基反应形成酯键得到带阴离子的,加入其它带有相反电荷的聚电解质通过层层自组装的方法制备表面带有各种功能基团的气凝胶(见图 7),10 个双分子层的 PEI/PEDOT:PSS(聚乙烯磺酸)作为电极展现出远距离的高导电率,其体电导率为 $1.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$;5 个双分子层的 PEI/SWCNT 的体导电率为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。用能量储存装置来展示 LbL 涂层和溶液之间巨大的可用的界面面积,在水性超级电容器中单壁碳纳米管功能化的气凝胶作为电极,其电极电容密度为 $419 \pm 17 \text{ F/g}$,远远高于单壁碳纳米管在滤纸基质上的电容密度(200 F/g),因此,其在电子器件方面有良好的应用前景。

Ikkaal 等^[10]通过冷冻干燥制得碳纳米管/纳米纤维素复合气凝胶。纳米纤维素作为基体成分赋予气凝胶广泛可得和易加工优点,碳纳米管作为分散相赋予气凝胶导电性,通过将纳米纤维素和碳纳米管复合在一起可制成用于电活性响应和压力传感的气凝胶功能材料。

用纳米微纤纤维素作为支架可增强硅气凝胶,通过在水悬浮液中用超临界 CO₂ 干燥得到 Si/微纤纤维素复合气凝胶^[52](见图 8)。得到的气凝胶热力学性能明显提高,同时仍保持其高绝缘性能($\lambda \leq 20 \text{ mW/(m} \cdot \text{K)}$)。

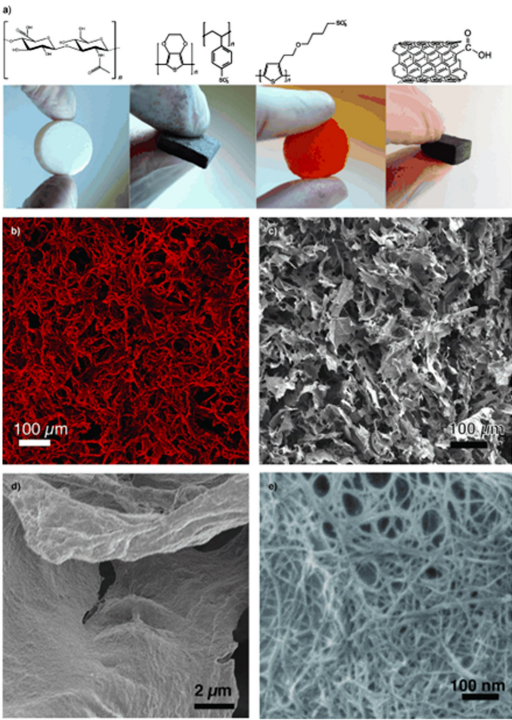


图 7 a)层层自组装功能化的气凝胶干燥状态的光学显微照片,功能化聚阴离子层层自组装相应的化学式,气凝胶横截面展示出其内部结构。从左到右以次是:(PAH/HA)₅, (PEI/PEDOT:PSS)₁₀, (PEI/ADS2000P)₁₀, (PEI/SWCNT)₅; b)从干燥状态的层层自组装多层(PEI/ADS2000P)₁₀荧光图像中通过共聚焦显微镜得到的 3D 照片; c) (PEI/PEDOT:PSS)₁₀气凝胶内部截面的扫描电镜图像; d) (PEI/CNT)₅气凝胶内部截面的扫描电镜图像^[51]。

Figure 7 a) Optical micrographs of LbL-functionalized aerogels in the dry state, and the corresponding chemical formulas of the functional polyanion used in the LbL. Aerogel intersections were cut with a razor to display the interior part. The LbL coating from left to right shows: (PAH/HA)₅, (PEI/PEDOT:PSS)₁₀, (PEI/ADS2000P)₁₀, (PEI/SWCNT)₅. b) 3D picture reconstructed from slice images obtained by confocal microscopy from the fluorescence of LbL multilayers of (PEI/ADS2000P)₁₀ taken in dry state. SEM images are all taken at intersections inside coated aerogels, and show (PEI/PEDOT:PSS)₁₀ (c and d) and (PEI/CNT)₅ (e)^[51].

2.3 隔热、隔音材料

传统上,有机单体缩聚后通过溶胶-凝胶的方法得到有机气凝胶,进而碳化得到碳气凝胶^[53]。该方法合成的碳气凝胶密度大、易脆、有毒并且对环境的污染较大,极大地阻碍了碳气凝胶在工业上的应用。Wan 等^[54]通过高温分解再生纤维素气凝胶制备出碳气凝胶,该方法克服了传统合成方法的不足。该碳气凝胶孔隙尺寸在 1~60nm,极大地保持了凝胶的三维网状结构,BET 吸附等温线呈 IV 型吸收等温线。所制得的碳气凝胶有很强的疏水性、导电性和耐火性,在防水、导电和防火方面有巨大的潜力(见图 9)。

Doung 等^[55]首次以纤维素和甲氧基三甲基硅烷前驱体为原材料制备出 Si/纤维素复合气凝胶。该气凝胶具有超疏水性且水面接触角为 151°,热导率为 0.04W/(m·K),由于硅材料的引入其热降解温度比纤维素气凝胶提高了 25℃。10mm 厚的复合气凝胶吸声系数为 0.39~0.50,比纤维素气凝胶(0.30~0.40)高,该气凝胶在隔热和隔音方面有良好的应用前景。

通过 SiO₂ 微粒和纤维素气凝胶将 SiO₂ 和纤维素复合在一起,形成具有高孔隙率网状结构的气凝胶^[56]。该复合气凝胶具有良好的绝热性能,随着密度的降低和孔隙率的增加,热导率明显降低,最低热导率可达到 0.026W/(m·K)(见图 10)。其热导率明显低于传统多孔热绝缘材料例如泡沫塑料、泡沫玻璃等热导率。因此,SiO₂/纤维素复合气凝胶在热绝缘材料领域具有巨大应用潜力。

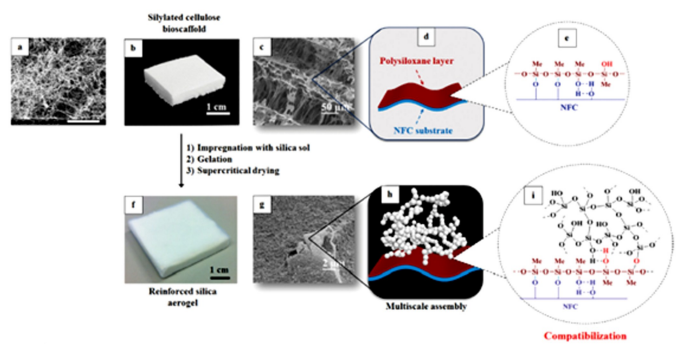


图 8 (a)纳米原纤纤维素扫描电镜图像(基准尺:10 μm);(b)甲烷硅基化的纳米原纤纤维素;(c)生物支架的扫描电镜图像(NFC有规律地排列成管状);(d)覆盖着聚硅氧烷层的 NFC 片材结构示意图;(e)甲烷硅基化的 NFC 化学结构;(f)甲烷硅基化的 NFC 加强硅气凝胶照片;(g)复合气凝胶扫描电镜图像;(h)图解多尺度自组装介孔氧化硅/纳米微纤纤维素表面;(i)图解介孔硅网络结构和 NFC 表面的化学相容性^[10]。

Figure 8 (a) SEM image of Nanofibrillated Cellulose (scale bar:10 μm); (b) Photograph of the as-prepared silylated NFCs; (c) SEM image of the bioscaffoldshowing a regular arrangement of NFC sheets into tubular structures; (d) Schematic of a NFC sheet structure covered with an MTMS-based polysiloxanelayer; (e) Proposed chemical structure of silylated NFCs; (f) Photograph of a silica aerogel reinforced with silylated NFCs; (g) SEM micrograph unveiling the internal hybrid structure of the hybrid aerogel; (h) Schematic illustrating the multiscale-assembled mesoporous silica/NFCs interface; (i) Schematic illustrating the chemical compatibilization between mesoporous silica network and NFCs surface^[10]

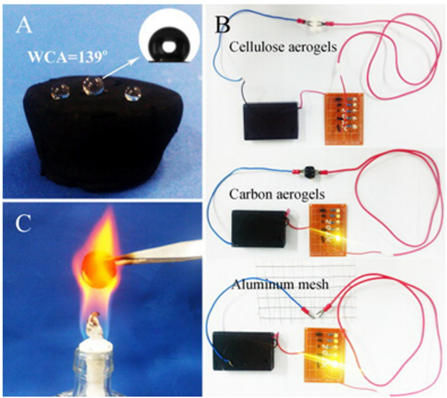


图 9 (A)表面有水滴的疏水碳气凝胶,图中为水的接触角;(B)纤维素气凝胶、碳气凝胶和铝网丝的导电测试;(C)碳气凝胶在酒精灯高温火焰中的数码照片^[53]。

Figure 9 (A) Hydrophobic carbon aerogels with several water drops on the surface, and the inset showed the water contact angle measurement; (B) Electrical conductivity tests of the cellulose aerogels, the carbon aerogels and the aluminum mesh; (C) Digital photograph of the carbon aerogels in a hot flame of an alcohol burner^[53]

2.4 生物医用

Deng 等^[17]通过喷嘴喷射和冷冻干燥的方法得到超轻气凝胶纳米微球。该气凝胶微球具有极高的孔隙率,密度低至 0.0018g/cm³。原生纳米纤维和交联剂(碱性熟化阳离子树脂)之间的共价键交联使得气凝胶半球在恶劣环境中可保持稳定,在水中搅拌 6h 仍能保持其三维结构。在该气凝胶微球上培养 3T3 NIH 细胞,细胞能够快速增殖(见图 11),结果表明该气凝胶微球是无毒和生物相容的,多孔纳米结构为细胞的粘附、渗透、分化、增殖、营养物质和氧气的供给以及新陈代谢提供了便利。这些性质使得气凝胶微球在细胞培养方向有良好的应用前景。

表面涂覆有两亲疏水性蛋白的二丙酸倍氯米松(BDP)纳米粒子能够很好地与纳米纤维素气凝胶结

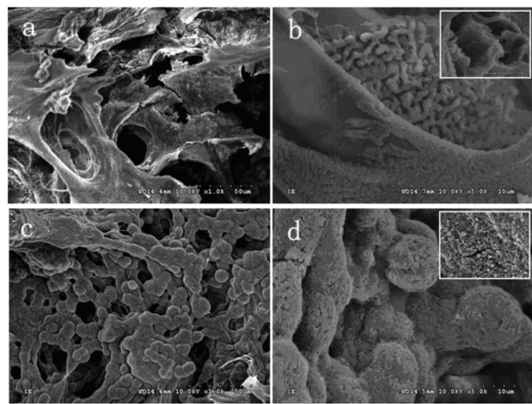


图 10 5%纤维素-11% SiO₂ 复合气凝胶的横截面(a 和 b)和表面(c 和 d)的扫描电镜图像^[56]

Figure 10 SEM images of cross-section (a and b) and superficies (c and d) of 5% cellulose-11% SiO₂ composite aerogel^[56]

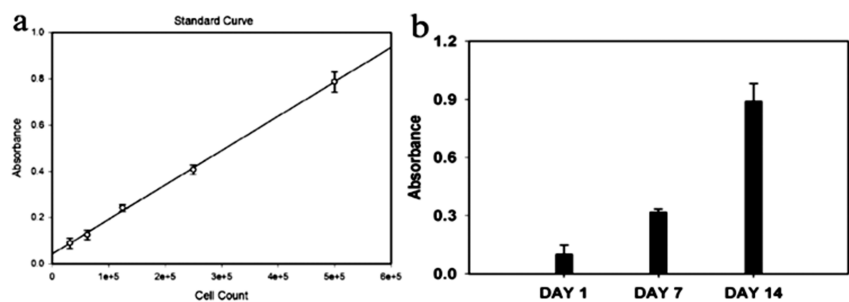


图 11 在纤维素气凝胶微球上生长的 3T3NIH 细胞的 MTT 数据
(a) 标准曲线;(b) 生长在纤维素半球上的细胞的定量数据^[17]。

Figure 11 MTT data of 3T3 NIH cells seeded on cellulose aerogel microspheres
(a) standard curve and (b) quantitative data for cells seeded on cellulose microspheres^[17].

合,该复合气凝胶可用于药物释放^[9]。从红辣椒中得到的纳米纤维素复合气凝胶支架可快速释放药物,而从细菌纤维素、柑橘种子和 TEMPO 氧化的桦树中得到的复合气凝胶则可持续地释放药物。药物的释放受气凝胶的结构以及 BDP 纳米粒子和纤维素基体相互作用的影响,因此可以通过调控冷冻干燥过程中基体的框架结构来控制药物的释放速率。而且,这四种气凝胶可以用于多种药物纳米粒子的控制释放,具有良好的发展前景。

用聚乙酰亚胺接枝的纤维素纳米纤维通过冷冻干燥制备的气凝胶可用于药物输送^[57]。用水溶性的水杨酸钠检测该气凝胶的药物负载和释放行为,结果显示,该气凝胶有很强的药物负载能力(287.39mg/g),并且药物吸附过程符合朗格缪尔等温线;药物释放过程是持续的,并可通过调节温度和 pH 来控制释放速率。由于该气凝胶独特的温度和 pH 响应行为以及良好的生物相容性和生物可降解性,可成为新一代的药物输送载体。

在纤维素水溶液中用化学方法(化学交联剂)或物理方法(pH 或温度)引发交联得到纤维素气凝胶。该气凝胶可用不同方法负载药物用于药物输送,例如,在溶胶-凝胶过程中、合成气凝胶的后处理过程中或直接负载在气凝胶上^[58](见图 12)。

高压均质和 TEMPO 氧化的纤维素微纤通过真空冷冻干燥得到纳米原纤纤维素气凝胶^[59]然后加入羟基磷灰石使其具有骨细胞相容性。TEMPO 将纤维素中的羟甲基氧化为羧基,形成的氢键加强了纤维之间的联系,有助于形成更均一的网络结构,氧化和加入羟基磷灰石都能增强气凝胶的强度。该气凝胶

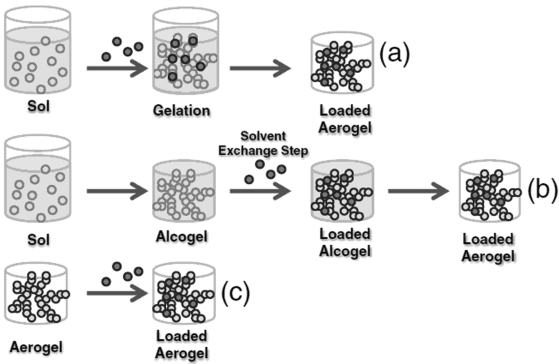


图 12 气凝胶负载药物的过程

(a)在溶胶-凝胶过程中(凝胶前)加入药物;(b)在溶胶-凝胶过程中(陈化过程)加入药物;(c)在干燥的气凝胶中通过吸附/沉淀负载药物^[58]。

Figure12 Preparation routes of drug loaded aerogels

(a) Addition of the drug during the sol-gel process (before the gelation); (b) Addition of the drug during the sol-gel process (during aging); (c) Addition of the drug through adsorption/precipitation in the already dried aerogel^[58].

可用于人造骨和组织支架等,提供了一种生物材料平台进一步应用的方法。

吡咯蒸汽在凝胶上原位反应后得到纳米多孔聚吡咯/纤维素复合水凝胶,通过超临界 CO₂ 干燥得到密度为 0.41~0.53g/cm³、具有高力学稳定性的复合气凝胶,电导率高达 0.08S/cm^[60](见图 13)。体外研究发现,聚吡咯附在纳米多孔纤维素凝胶上,提高了 PC12 细胞的粘附和增殖,并且气凝胶上掺杂十二烷基苯磺酸后培养 PC12 细胞可延长细胞神经突。因此,该复合气凝胶在神经再生领域有非常好的应用前景。

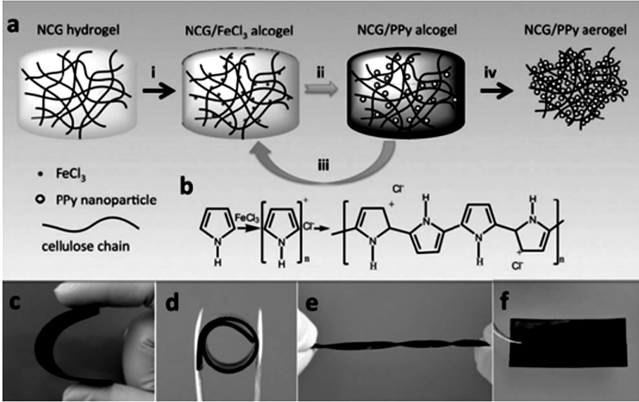


图 13 a)NCG/PPy 复合气凝胶的形成过程:1)具有互相联系纳米纤维网络结构的 NCG 水凝胶是首先通过乙醇溶剂交换,然后用 FeCl₃ 乙醇溶液浸透形成的,2)吡咯单体作为蒸汽通过原位蒸汽相聚合反应形成 PPy 纳米粒子,进而形成 NCG/PPy-1 复合醇凝胶,3)多次重复第二步分别形成 NCG/PPy-2 和 NCG/PPy-3 复合气凝胶,4)通过超临界 CO₂ 干燥形成 NCG/PPy-3 复合气凝胶;b)吡咯和 FeCl₃ 的聚合反应示意图;NCG/PPy-3 复合水凝胶的 c)弯曲(63mm×28mm×0.9mm),d)卷曲(直径为 10mm),e)扭曲(63mm×5mm×0.9mm)示意图;f)NCG/PPy-3 气凝胶(63mm×28mm×0.9mm)^[60]。

Figure 13 a) Preparation of NCG/PPy composite aerogels: 1)The NCG hydrogel with interconnected nanofibrillar network is solvent-exchanged with ethanol, and then impregnated with a solution of FeCl₃ in ethanol to form the NCG/FeCl₃ alcogel. 2) PPy nanoparticles are formed by in situ vapor-phase polymerization of pyrrole monomers supplied as vapor, giving the NCG/PPy-1 composite alcogel. 3) Repeating the second step two or three times gives NCG/PPy-2 and NCG/PPy-3 composite alcogels, respectively. 4) Drying with supercritical CO₂ gives NCG/PPy composite aerogel. b) Schematic representation of pyrrole polymerization with FeCl₃. Macroscopic views of NCG/PPy-3 composite hydrogels under c) bending (63mm×28mm×0.9mm), d) rolling (internal diameter of 10mm), and e) torsional loading (63mm×5mm×0.9mm), and f) NCG/PPy-3 composite aerogel (63mm×28mm×0.9mm)^[60].

高碘酸钠氧化纳米纤维素得到二醛纳米纤维素纤维,醛基提供了胶原结合的活性位点,通过席夫碱作用进行化学交联可得到胶原/纳米纤维素纤维复合气凝胶^[61]。该气凝胶的密度范围为 0.02~0.13g/cm³,孔隙率在 90.48%和 95.45%之间,平均吸水率达到自身重量的 4000%。由于其高孔隙率和吸水率,可以引发外源性凝血协助内源性凝血,因此非常适用于伤口敷料。用该气凝胶作为支架培养 L929 细胞,开始时细胞分散在气凝胶基体上,5 天后,形成了多细胞团簇,而且细胞的平均活性为 96.79%(见图 14),这表明该支架对细胞的生长和增殖没有负面影响,在细胞培养方面有良好的应用前景。

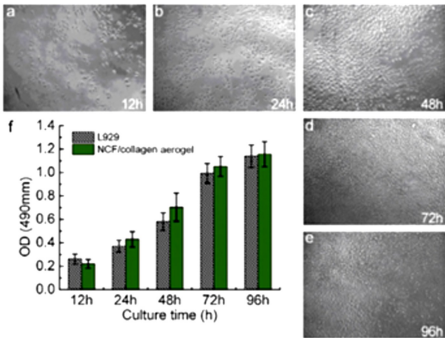


图 14 (a-e)在试管内培养的 L929 细胞的增殖光学显微镜图像;(f)MTT 毒性测试结果^[61]。
Figure 14 (a-e) Optical microscopic graphs of L929 cells proliferation after in vitro culture.
(f) The result of cytotoxicity test by MTT assays^[61].

2.5 分离纯化

将 Fe₃O₄ 通过原位反应结合到纤维素气凝胶上,之后在气凝胶表面涂覆一层薄的 TiO₂ 可得到疏水磁性气凝胶^[62]。该气凝胶可以快速、选择性地吸收水表面的油,10min 内可吸收自重 28 倍的油,并且可用磁铁轻松从水表面移走该气凝胶。该气凝胶通过乙醇清洗可以循环利用,因此在油水分离方向有良好的应用前景。

用废纸中回收的纳米纤维和碱性熟化阳离子树脂交联剂可制备纤维素气凝胶^[63]。将甲基三甲氧基硅烷沉积在气凝胶表面,得到超疏水气凝胶,该气凝胶可以保持超疏水性质 5 个月以上,吸油能力高达 95g/g(见图 15),是漏油吸附剂的理想材料。

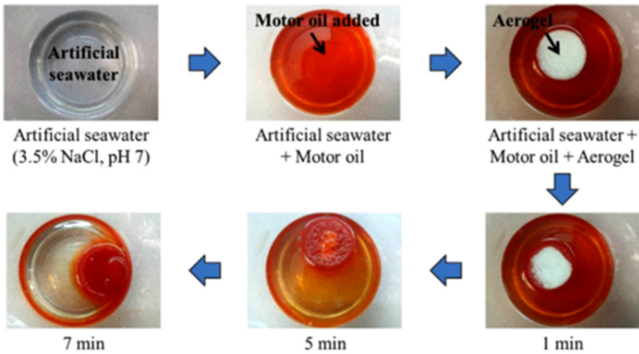


图 15 含有质量分数为 5.0%纤维素微纤的可循环纤维素气凝胶在人造海水(3.5% NaCl,且 pH=7)和机油混合物中的吸油过程,气凝胶在测试前用苏丹红染色^[63]

Figure 15 Oil absorption process of the recycled cellulose aerogel having 5.0 %(wt) of the cellulose fibers in the artificial seawater (3.5% NaCl and pH=7) mixed with the 5w40 motor oil and dyed with Sudan Red G before testing^[63]

用化学气相沉积法在纳米纤维素气凝胶(NCA)表面涂覆一层 TiO₂,通过紫外光照射可以得到在超吸水和疏水之间转换的气凝胶^[64]。TiO₂ 涂覆得到的气凝胶具有疏水性,水接触角达到 140°,经过紫外

光照射后,气凝胶可以吸收自重 16 倍的水。此外,该气凝胶还有光催化活性(用亚甲蓝(MB)的分解速率来表示),可以分解有机物(见图 16),再加上气凝胶本身的多孔结构,可以用作水净化器。

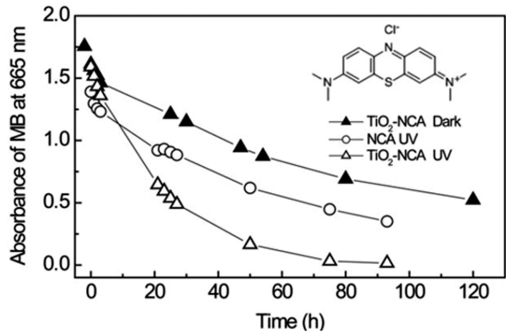


图 16 MB 的吸光度和 MB 的化学结构^[64]

Figure 16 Absorbance of MB and the chemical structure of MB^[64]

Cranston 等^[19]在纤维素纳米晶体分别修饰上氨基和醛基,通过溶胶-凝胶法得到具有交联结构的纳米纤维素气凝胶。该气凝胶具有超轻质量($5.6\text{mg}/\text{cm}^3$)(见图 17)和极高的孔隙率(99.6%),在水中显示出很好的回复性能,在 20 次压缩回复循环以后,压缩 80%后仍能回复 85%以上。该气凝胶具有超强的吸水能力($160\pm10\text{g}/\text{g}$),可用于油水分离。



图 17 CNC 气凝胶立在蒲公英顶部的微光照片^[19]

Figure 17 A low-light photograph of a piece of CNC aerogel (prepared from a 0.5 % (wt) CNC suspension) standing on top of a dandelion flower^[19]

纳米微纤纤维素水悬浮液经冷冻干燥后得到超轻($\rho\leq17.3\text{mg}/\text{cm}^3$)和高孔隙率($\geq99\%$)的纤维素气凝胶,随后用甲基三甲氧基硅烷修饰,得到表面带有聚硅氧烷的气凝胶^[65]。该气凝胶具有良好的亲油疏水的性质,能够将十二烷和水有效分离(见图 18)。此外,该气凝胶对有机溶剂具有很高的选择性,可吸收的有机溶剂高达自重的 100 倍。同时,该气凝胶具有良好的重复使用性能,而且在空气中体积被压缩 50%后可回复初始体积的 96%以上。

从稻秆中分离出纤维素纳米纤维,通过组装可得到具有超轻质量($1.7\sim8.1\text{mg}/\text{cm}^3$)和极高孔隙率(99.5~99.9%)的气凝胶^[8]。将辛基三乙氧基硅烷通过气相沉积覆于气凝胶表面,可得到疏水亲油性质的气凝胶,该气凝胶能吸收自重 139~356 倍的油(根据油的密度而定),其吸收能力是传统碳气凝胶的 2~20 倍,由于其可以选择性地吸收油,因此可用作油水分离剂。

将辛基三氯硅烷通过气相沉积的方法沉积在纳米纤维素气凝胶上可制备超疏水气凝胶^[66]。水在该气凝胶上的前进接触角为 150° ,该气凝胶可快速吸收非极性液体,最高达到自重的 45 倍。非极性液体排出后,气凝胶仍能保持完好的结构,循环利用后其吸附/解吸附的能力不变。该气凝胶具有超疏水性并且能够漂浮在水面,因此非常适合作为分离媒介。

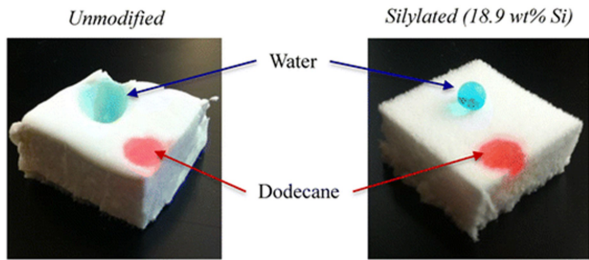


图 18 甲烷硅基化的 NFC 海绵疏水和亲油性质的证明

十二烷和水分别被染成红色(苏丹Ⅲ染料)和蓝色(宜和兰布劳染料)^[65]

Figure 18 Demonstration of the combined hydrophobic and oleophilic properties of the silylated NFC sponge
In comparison, the untreated NFC sponge displayed amphiphilic character. Dodecane and water were colored red
(Sudan III dye) and blue (NeolanBlau dye), respectively^[65]

3 展望

纤维素研究、开发与利用已经成为全球可持续发展的主要课题,其革新需要纤维素科学与其它如生物与工程、化学和物理学等学科紧密结合和深度研究。利用可再生的纤维素资源通过非共价键作用或“绿色”途径构建具有新型结构和高性能的纤维素气凝胶材料是未来发展趋势。然而,当前纳米纤维素气凝胶的发展还有一些问题亟待解决。如气凝胶三维多孔结构的精准调控、以微纤化纤维素为来源的气凝胶构建中纳米纤维素大规模生产和标准化等问题。此外,开发更为高效的、低成本的干燥技术也是影响纤维素或其它气凝胶材料广泛应用的重要因素。

参考文献:

[1] Kistler S S. Nature, 1931, 127(3211): 741.
[2] Kistler S S. Rubber Chem Technol, 1932, 5(4): 600~603.
[3] Peri J. J Phys Chem, 1966, 70(9): 2937~2945.
[4] Pekala R W. J Mater Sci, 1989, 24(9): 3221~3227.
[5] Tsou P. J Non-Cryst Solids, 1995, 186: 415~427.
[6] Lu Y, Sun Q F, Li J, Liu Y X. Key Eng Mater, 2014, 609~610: 542~546.
[7] Sai H, Fu R, Xing L, Xiang J, Li Z, Li F, Zhang T. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(13): 7373~7381.
[8] Jiang F, Hsieh Y-L. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(18): 6337~6342.
[9] Valo H, Arola S, Laaksonen P, Torkkeli M, Peltonen L, Linder M B, Serimaa R, Kuga S, Hirvonen J, Laaksonen T. Eur J Pharm Sci, 2013, 50(1): 69~77.
[10] Wang M, Anoshkin I V, Nasibulin A G, Korhonen J T, Seitsonen J, Pere J, Kauppinen E I, Ras R H, Ikkala O. Adv Mater, 2013, 25(17): 2428~2432.
[11] Chinga-Carrasco G. Nanoscale Res lett, 2011, 6(1): 417.
[12] Li M, Wang L J, Li D, Cheng Y L, Adhikari B. Carbohydr Polym, 2014, 102: 136~143.
[13] 汪恽翔, 张俐娜. 高分子通报, 2008, (7): 66~76.
[14] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2485~2491.
[15] Dong H, Snyder J F, Williams K S, Andzelm J W. Biomacromolecules, 2013, 14(9): 3338~3345.
[16] Saito T, Uematsu T, Kimura S, Enomae T, Isogai A. Soft Matter, 2011, 7(19): 8804~8809.
[17] Cai H, Sharma S, Liu W, Mu W, Liu W, Zhang X, Deng Y. Biomacromolecules, 2014, 15(7): 2540~2547.
[18] Jiang F, Hsieh Y-L. J Mater Chem A, 2014, 2(2): 350~359.
[19] Yang X, Cranston E D. Chem Mater, 2014, 26(20): 6016~6025.
[20] Zhang W, Zhang Y, Lu C, Deng Y. J Mater Chem, 2012, 22(23): 11642~11650.
[21] Aaltonen O, Jauhiainen O. Carbohydr Polym, 2009, 75(1): 125~129.

- [22] Cai J, Zhang L. *Macromol Biosci*, 2005, 5(6): 539~548.
- [23] Duchemin B J, Staiger M P, Tucker N, Newman R H. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(1): 216~221.
- [24] Wang Z, Liu S, Matsumoto Y, Kuga S. *Cellulose*, 2012, 19(2): 393~399.
- [25] Innerlohinger J, Weber H K, Kraft G. *Macromolecular Symp*, 2006, 244(1): 126~135.
- [26] Tingaut P, Zimmermann T, Sèbe G. *J Mater Chem*, 2012, 22(38): 20105~20111.
- [27] 余坚, 米勤勇, 袁斌, 吕玉霞, 张军. *高分子通报*, 2016, (9): 140~148.
- [28] Liebner F, Haimer E, Potthast A, Loidl D, Tschegg S, Neouze M-A, Wendland M, Rosenau T. *Holzforschung*, 2009, 63(1): 3~11.
- [29] Cai J, Liu S, Feng J, Kimura S, Wada M, Kuga S, Zhang L. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 124(9): 2118~2121.
- [30] Hoepfner S, Ratke L, Milow B. *Cellulose*, 2008, 15(1): 121~129.
- [31] Tan C, Fung B, Newman J, Vu C. *Adv Mater*, 2001, 13(9): 644~646.
- [32] Lin R, Li A, Lu L, Cao Y. *Carbohydr Polym*, 2015, 118: 126~132.
- [33] Aljaberi A, Chatterji A, Shah N H, Sandhu H K. *Drug Dev Ind Pharm*, 2009, 35(9): 1066~1071.
- [34] Maeda H, Nakajima M, Hagiwara T, Sawaguchi T, Yano S. *J Mater Sci*, 2006, 41(17): 5646~5656.
- [35] Litschauer M, Neouze M-A, Haimer E, Henniges U, Potthast A, Rosenau T, Liebner F. *Cellulose*, 2010, 18(1): 143~149.
- [36] Jin H, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S. *Colloids Surf A*, 2004, 240(1/3): 63~67.
- [37] Gawryla M D, van den Berg O, Weder C, Schiraldi D A. *J Mater Chem*, 2009, 19(15): 2118.
- [38] Bendahou D, Bendahou A, Seantier B, Grohens Y, Kaddami H. *Ind Crop Prod*, 2015, 65: 374~382.
- [39] Chen W, Yu H, Li Q, Liu Y, Li J. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 10360.
- [40] Schimper C, Haimer E, Wendland M, Potthast A, Rosenau T, Liebner F. *Lenzing Ber*, 2011, 89: 109~117.
- [41] Gavillon R, Budtova T. *Biomacromolecules*, 2007, 9(1): 269~277.
- [42] Sescousse R, Smacchia A, Budtova T. *Cellulose*, 2010, 17(6): 1137~1146.
- [43] Sescousse R, Gavillon R, Budtova T. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(4): 1766~1774.
- [44] Pour G, Beauger C, Rigacci A, Budtova T. *J Mater Sci*, 2015, 50(13): 4526~4535.
- [45] Cai H, Mu W, Liu W, Zhang X, Deng Y. *Inorg Chem Commun*, 2015, 51: 71~74.
- [46] Luong N D, Lee Y, Nam J-D. *J Mater Chem*, 2008, 18(36): 4254.
- [47] Luong N D, Lee Y, Nam J-D. *Eur Polym J*, 2008, 44(10): 3116~3121.
- [48] Hao P, Zhao Z, Tian J, Li H, Sang Y, Yu G, Cai H, Liu H, Wong C P, Umar A. *Nanoscale*, 2014, 6(20): 12120~12129.
- [49] Carlsson D O, Nyström G, Zhou Q, Berglund L A, Nyholm L, Strømme M. *J Mater Chem*, 2012, 22(36): 19014.
- [50] Korhonen J T, Hiekkataipale P, Malm J, Karppinen M, Ikkala O, Ras R H. *ACS nano*, 2011, 5(3): 1967~1974.
- [51] Hamed M, Karabulut E, Marais A, Herland A, Nystrom G, Wagberg L. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(46): 12038~12042.
- [52] Zhao S, Zhang Z, Sèbe G, Wu R, Rivera Virtudazo R V, Tingaut P, Koebel M M. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(15): 2326~2334.
- [53] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar F. *Carbon*, 2005, 43(3): 455~465.
- [54] Wan C, Lu Y, Jiao Y, Jin C, Sun Q, Li J. *Carbohydr Polym*, 2015, 118: 115~118.
- [55] Feng J, Le D, Nguyen S T, Tan Chin Nien V, Jewell D, Duong H M. *Colloids Surf A*, 2016, 506: 298~305.
- [56] Shi J, Lu L, Guo W, Zhang J, Cao Y. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(1): 282~289.
- [57] Zhao J, Lu C, He X, Zhang X, Zhang W, Zhang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(4): 2607~2615.
- [58] Ulker Z, Erkey C. *J Control Release*, 2014, 177: 51~63.
- [59] Silva T C F, Habibi Y, Colodette J L, Elder T, Lucia L A. *Cellulose*, 2012, 19(6): 1945~1956.
- [60] Shi Z, Gao H, Feng J, Ding B, Cao X, Kuga S, Wang Y, Zhang L, Cai J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(21): 5380~5384.
- [61] Lu T, Li Q, Chen W, Yu H. *Compos Sci Technol*, 2014, 94: 132~138.
- [62] Chin S F, Binti Romainor A N, Pang S C. *Mater Lett*, 2014, 115: 241~243.
- [63] Feng J, Nguyen S T, Fan Z, Duong H M. *Chem Eng J*, 2015, 270: 168~175.
- [64] Kettunen M, Silvennoinen R J, Houbenov N, Nykänen A, Ruokolainen J, Sainio J, Pore V, Kemell M, Ankerfors M, Lindström T, Ritala M, Ras R H A, Ikkala O. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(3): 510~517.
- [65] Zhang Z, Sèbe G, Rentsch D, Zimmermann T, Tingaut P. *Chem Mater*, 2014, 26(8): 2659~2668.
- [66] Cervin N T, Aulin C, Larsson P T, Wågberg L. *Cellulose*, 2011, 19(2): 401~410.

Preparation and Functionalization of Cellulose-based Aerogels: A Review

LIU Ya-di, PEI Ying^{*}, ZHENG Xue-jing^{*}, TANG Ke-yong

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Aerogels is a type of intriguing material prepared by replacing the liquid solvent in a gel with air without substantially altering the network structure or the volume of the gel body. These materials have porous structure with high porosity, low-density, high specific surface area, low dielectric permittivity and extraordinarily low thermal conductivity. Cellulose as a biodegradable polysaccharide is the most abundant biopolymer on plants. Cellulose has gained interesting research because it safe, stable, nontoxic, biodegradable, renewable, low cost. Cellulose aerogel as the new generation of materials promise not only a very low density as typical for aerogels but also a comparatively high strength and ductility compared with inorganic or polymeric aerogels. This paper introduced the preparation and drying technologies of cellulose aerogels. More applications are evolving as the scientific and engineering community becomes familiar with the unusual and exceptional physical properties of cellulose aerogels, focusing on catalysis, electromagnetism, heat insulation, biomedical application and purification. Moreover, the current problems and future development about cellulose-based aerogel were also mentioned.

Key words: Cellulose; Aerogels; Construction; Functionalization