

# 利用离子液体制备纤维素基气凝胶

余 坚<sup>1\*</sup>, 米勤勇<sup>1</sup>, 袁 斌<sup>1,2</sup>, 吕玉霞<sup>1,2</sup>, 张 军<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 中科院工程塑料重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学化学化工学院, 北京 100049)

**摘要:**纤维素基气凝胶材料的研究在近年来吸引了人们极大的关注,这是因为这类新型材料具有通常无机气凝胶的典型结构特点,如超轻、高孔率、高比表面积等,同时具有天然生物质材料的原料丰富、可再生、可生物降解的优点。本文首先简要介绍了纤维素基气凝胶材料及其发展概况,进而主要介绍了以离子液体为溶剂制备再生纤维素基气凝胶的研究进展,包括纤维素基气凝胶的制备方法、结构及其功能性。最后对离子液体法制备的纤维素基气凝胶材料的前景进行了简要的展望。

**关键词:**纤维素; 离子液体; 气凝胶; 溶解-再生

## 引言

气凝胶(aerogel)是一类发明于20世纪30年代的低密度固体材料,它的制备是通过特殊的干燥方式将凝胶中的溶液除去,从而保持了三维固体骨架结构不坍塌。气凝胶通常具有纳米尺寸的开孔结构,它的高孔隙率和极大的比表面积赋予了这类材料优异的隔音、绝热和吸附等性能。以二氧化硅为代表的无机气凝胶和以间苯二酚/甲醛及三聚氰胺/甲醛缩聚物为代表的合成聚合物气凝胶是典型的化学交联型气凝胶材料,它们的研究和开发得益于上世纪七十年代以来溶胶-凝胶技术的发展而逐渐活跃起来,并取得了重要应用。目前,已有一些综述对这些气凝胶材料的制备和应用进行了很好的总结<sup>[1~6]</sup>。

## 1 纤维素基气凝胶的发展简况

纤维素是自然界储量最为丰富的天然高分子,特殊的化学结构使其具有大量的分子内和分子间氢键,借助这些氢键的物理交联作用可以方便地得到纤维素的物理凝胶及气凝胶。纤维素气凝胶不仅具有传统气凝胶的高孔率特性与聚合物的良好的成型加工性和力学性能,而且具有天然高分子的可再生性、生物相容性和可生物降解性,被认为是继无机气凝胶和合成聚合物气凝胶之后的新一代气凝胶<sup>[7, 8]</sup>。

第一篇较系统地报道纤维素气凝胶制备的工作发表于1971年, Weatherwax 和 Caulfield<sup>[9]</sup>将湿的木浆粕用乙醇进行溶剂交换后,以CO<sub>2</sub>为介质进行超临界干燥后得到高比表面积(~200m<sup>2</sup>/g)的纤维素气凝胶。而在三十年后的2001年, Tan 等<sup>[10]</sup>以纤维素乙酸酯和纤维素乙酸丁酸酯为原料,以异氰酸酯为化学交联剂,采用超临界CO<sub>2</sub>干燥技术,成功地制备了比表面积在300m<sup>2</sup>/g左右、密度在0.1~0.4g/cm<sup>3</sup>的高抗冲的纤维素衍生物气凝胶,其冲击强度为相同密度的间苯二酚/甲醛缩聚物气凝胶的10倍;而相同条件下,二氧化硅气凝胶因为太脆而无法测得强度数据。之后于2004年, Jin 等<sup>[11]</sup>首次报道了再生纤维素气凝胶的制备,他们以熔融的硫氰化钙水合物为溶剂,采用冷冻干燥技术,得到的气凝胶比表面积最高为190m<sup>2</sup>/g。2006年起,随着纳米纤维素逐渐受到研究者的关注,这种分离自天然纤维素原料的纳米材料也被广泛用于纤维素基气凝胶的制备<sup>[12, 13]</sup>。自此,与纤维素基气凝胶相关的研究论文数量快

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.012

收稿:2016-06-13;修回:2016-07-26;

基金项目:国家自然科学基金项目(51273206, 51425307);

作者简介:余坚(1972-)男,副研究员,从事聚合物材料结构与性能研究;

\* 通讯联系人, E-mail: yuj@iccas.ac.cn; jzhang@iccas.ac.cn.

速增长。陶丹丹<sup>[7]</sup>、马书荣等<sup>[8]</sup>分别从不同角度对纤维素基气凝胶材料的研究进展进行了综述。

到目前为止,采用纤维素直接溶解法制备的再生纤维素基气凝胶和水相分散法制备的纳米纤维素气凝胶是两类主要的纤维素基气凝胶材料。而前者因为对溶剂的溶解能力要求不高,而且无需对纤维素进行复杂的处理,原料简便易得,方法适用性广,气凝胶性能可在较大范围进行调节而得到研究者的重视。

用于制备再生纤维素气凝胶的溶剂可进一步分为含水溶剂体系和无水溶剂体系,基本囊括了文献报道的纤维素直接溶剂的所有类型<sup>[8, 14]</sup>。2016年,另一种早期报道的纤维素溶剂——熔融的氯化锌水合物也被用于纤维素气凝胶的制备<sup>[15]</sup>。

在再生纤维素材料的研究中,离子液体(ionic liquid, IL)是一类新兴、高效的纤维素溶剂<sup>[16]</sup>。离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的有机盐,在室温下通常为液态,也被称为室温离子液体。离子液体具有高的化学稳定性和热稳定性、很低的蒸汽压,因此可以方便地回收进行循环使用。以离子液体为溶剂可以制备不同类型的再生纤维素材料,本文将对以离子液体为溶剂制备纤维素基气凝胶及其结构与性能的研究进展进行综述。

## 2 以离子液体为溶剂的再生纤维素基气凝胶的制备

在溶解-再生法中,经过纤维素基溶液、纤维素凝胶和纤维素基气凝胶等三个阶段,具体包括溶解、凝胶化及凝固再生、溶剂交换、干燥等步骤,制备过程如图 1 所示。本文将从这三个阶段对纤维素基气凝胶的制备过程进行描述。需要说明的是,本文未对“气凝胶”和“泡沫(foam)”、“海绵(sponge)”、“支架(scaffold)”等进行严格的区分,因此涉及的文献也包括仅具有微米级泡孔的多孔纤维素材料。

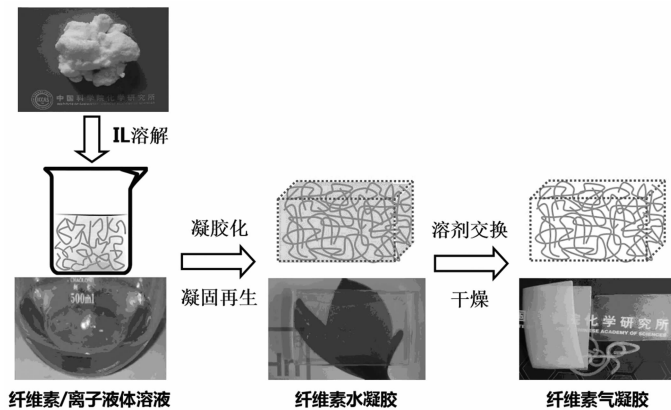


图 1 再生纤维素气凝胶的制备过程示意图

Figure 1 Schematic illustration of the preparation of regenerated cellulose aerogels

### 2.1 纤维素基溶液

离子液体做为纤维素溶剂的历史可以回溯到上世纪 30 年代<sup>[17]</sup>。但直到 2002 年分别由美国 Alabama 大学的 Rogers 课题组<sup>[18]</sup>最早提出 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BmimCl)以及本课题组<sup>[19~21]</sup>最早发现 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl)和 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐(EmimAc)对纤维素有优异的溶解能力之后,离子液体在纤维素材料中的应用才得以迅速发展<sup>[16]</sup>。直到目前,仍然有新的离子液体被开发用来溶解和加工纤维素及其它的生物物质,并进行纤维素的均相衍生化,同时研究者对纤维素在离子液体中的溶解机理的认识也越来越深入。

在以离子液体为溶剂制备纤维素气凝胶的文献中,我们总结了所用离子液体种类以及溶解条件,如表 1 所示。使用最为广泛的离子液体仍是上述的 AmimCl<sup>[22~35]</sup>、BmimCl<sup>[25, 36~43]</sup>和 EmimAc<sup>[25, 38, 44, 45]</sup>。为降低体系的黏度,有研究还加入有机溶剂,如二甲基亚砜(DMSO)<sup>[45, 46]</sup>,做为离子液体的共溶剂。研究表明,加入适量的 DMSO 不仅可以降低溶解的温度<sup>[46]</sup>,还不会影响离子液体对纤维素的溶解<sup>[45, 47]</sup>。

表 1 用于制备纤维素基气凝胶的离子液体及其溶解条件\*

Table 1 IL used for preparing cellulose-based aerogels and corresponding dissolution conditions\*

出版年	离子液体	组分	组分浓度/ [% (wt)]	溶解温度/ °C	溶解时间/ h	参考 文献
2008	AmimCl	纤维素 (DP=1283)	1.5	80~90	5	[22]
2009	BmimCl	木质纤维素	3~7.4	130	4~27	[36]
2009	BmimCl	MCC (DP=196)	1, 4	130	3.5	[37]
2010	AmimCl	纤维素	2.5~7.5	100	12	[23]
		纤维素/PVP	5/5			
2010	EmimAc	MCC	0.2~8	20~90		[44]
2011	AmimCl	纳米纤维素	4	80	24	[24]
	BmimCl					
2011	AmimCl	木粉	5	130	4	[25]
	EmimAc					
2011	AmimCl	木粉	0.8	80	4	[26]
2011	AmimCl	纤维素 (DP=650)	0.5~4	70		[27]
	EmimAc					
2011	BmimCl	MCC (DP=180)	3~15	80	48	[38]
2012	AmimCl	木粉	8	80		[28]
2012	BmimCl/DMSO (1/1)	MCC/agar	1.5/1.5~3	95		[46]
2013	AmimCl	纤维素	5	100	12	[29]
		纤维素/PEG,PVA、卡拉胶、可溶性淀粉	5/7.5~22.5			
2013	HmimCl	纤维素 ( $M_w=80.3k$ )	1~3	100	<2	[48]
2014	AmimCl	纤维素 (DP=850)/壳聚糖/无水硫酸钠	3/0~2/300	110	0.5	[30]
2014	BmimCl	纤维素 ( $M_n=37.5k, M_w=58.6k$ )	8	100	24	[39]
2014	AmimCl	纤维素	2~6	90		[31]
2014	BmimCl	MCC	2	90		[40]
		MCC/PANI	2/0.4			
2015	EmimAc/DMSO (80/20)	纤维素 (DP=600)	3	70	16	[45]
2015	AmimCl	废旧报纸		80	4	[32]
2015	BmimCl	纤维素	1~4	130	2	[41]
2015	BmimCl	纤维素/rGO	5/0~15	110		[42]
2016	AmimCl	废旧打印纸	4	100		[33]
2016	BmimCl	MCC (DP=280) 纤维素 (DP=884)	3~6	110	4~6	[43]
2016	AmimCl	纤维素	2	80	1	[34]
2016	AmimCl	纤维素 (DP=650)	2	80	2	[35]

\* agar: 琼脂; hmimCl: 1-己基-3-甲基咪唑氯盐; MCC: 微晶纤维素;  $M_n$ : 数均分子量;  $M_w$ : 重均分子量; PANI: 聚苯胺; PEG: 聚乙二醇; PVA: 聚乙烯醇; PVP: 聚乙烯吡咯烷酮; rGO: 还原氧化石墨烯。

另一方面,由于 AmimCl 和 BmimCl 还能高效溶解含有不同比例纤维素、木质素、半纤维素的木质纤维素 (lignocellulose)<sup>[49, 50]</sup>, 因此直接使用廉价的原木<sup>[25, 26, 28, 36]</sup>及废旧纸<sup>[32, 33]</sup>为原料制备木质纤维素气凝胶成为离子液体体系有别于其它溶剂体系的一大特色。

由于纤维素原料的差异,为保证原料完全溶解,文献中采用的纤维素溶解条件差别较大,溶解温度在70~130℃之间,搅拌的时间最短仅0.5h,最长达到48h。相比之下,AmimCl的溶解条件比BmimCl更为温和。通过偏光显微镜(POM)可以观察及判断纤维素的溶解状态<sup>[37, 48]</sup>。为减小纤维素在溶解中的降解程度,有文献采用氮气<sup>[42, 43]</sup>或氩气<sup>[24]</sup>进行保护。溶解后,得到的离子液体溶液倒入一定形状的容器或模具进行成型,用超声<sup>[42, 43]</sup>、减压<sup>[32, 35]</sup>或离心<sup>[34]</sup>等方法可以加速溶液中气泡的脱除。

在制备纤维素基复合气凝胶中,可以在溶解阶段将除纤维素或木质纤维素外的第二组分同时溶解<sup>[23, 30]</sup>或分散<sup>[40, 42, 48]</sup>在离子液体溶液中。为得到大孔的纤维素基海绵,可以将无水硫酸钠<sup>[30]</sup>或尺寸为210 $\mu\text{m}$ ~270 $\mu\text{m}$ 的氯化钠颗粒<sup>[31]</sup>等无机盐做为致孔剂加入离子液体溶液,将得到的悬浮液浸泡在水中,一方面纤维素再生形成水凝胶,另一方面,无机盐的溶解在凝胶中留下微米尺寸的泡孔。

## 2.2 纤维素基凝胶

文献报道的以离子液体为溶剂得到的纤维素基凝胶均为物理凝胶。主要采用反溶剂为凝固浴直接使离子液体溶液凝胶化,将纤维素再生出来。也可以先将溶液冷却到室温以下进行凝胶化<sup>[22~24, 29, 31, 39, 41, 46]</sup>,或将溶液放在潮湿的环境中,通过缓慢地吸收空气中的湿气进行凝胶化<sup>[36]</sup>后,再用凝固浴将纤维素再生出来。文献<sup>[23, 25, 26, 28, 29]</sup>还使用一种被称为冷冻-解冻法(freezing-thawing)的特别的低温处理方法用于离子液体溶液的凝胶化,该方法将溶液直接冷却到离子液体的熔点以下,再升温使离子液体熔融,通常要进行多次循环。纤维素溶液凝固后通常得到块体材料,也有将溶液挤出到凝固浴中成型为纤维素珠粒<sup>[33]</sup>。通常纯纤维素凝胶有好的透明性<sup>[27, 43]</sup>,而随纤维素含量及聚合度的提高,透明性降低<sup>[43]</sup>。

在纤维素溶液中加入第二组分,如石墨烯,能够加速了水凝胶的形成<sup>[42]</sup>。这一方面是因为石墨烯通过纳米片层与纤维素的氢键相互作用及自身的 $\pi$ - $\pi$ 堆砌和疏水相互作用参与了水凝胶中物理交联的形成,另一方面这些作用又促进了溶剂(离子液体)与非溶剂(水)的扩散,导致溶液中富纤维素相和贫纤维素相两相的分离。

用于溶解纤维素的离子液体均有很好的水溶性,因此水被广泛用作纤维素离子液体溶液的凝固浴<sup>[22, 23, 26~33, 37, 38, 40~42, 44, 46]</sup>,乙醇及乙醇水溶液<sup>[24, 25, 27, 29, 36, 43, 45, 48]</sup>、甲醇<sup>[22, 27, 39]</sup>等也是常用的凝固浴。本课题组在研究中发现<sup>[34, 35]</sup>,以高浓度的离子液体水溶液(20%~60%)做为凝固浴,得到的纤维素凝胶透明性好,是获得高透明的纯纤维素及纤维素复合气凝胶的先决条件。纤维素基凝胶通常会进行彻底的水洗,直至用稀 $\text{AgNO}_3$ 溶液检测不出洗涤水中有来自离子液体的 $\text{Cl}^-$ 离子存在<sup>[26, 27, 34, 35, 37, 39, 41~43]</sup>。凝固浴和洗涤液中的离子液体可以通过蒸馏进行有效的回收<sup>[22, 30, 32]</sup>。

纤维素从离子液体溶液的凝固再生是个扩散控制的过程<sup>[38]</sup>。凝固浴的组成和温度会影响该过程,进而影响得到的凝胶的网络结构<sup>[27, 34, 38]</sup>,以及纤维素凝胶的动态流变行为<sup>[27]</sup>。离子液体在低黏度的凝固浴中扩散较快,纤维素分子链的运动被快速冻结,形成的网络结构不完善和致密,凝胶的模量小。而对于黏度相似的溶剂,极性越接近于离子液体,得到的凝胶越致密,储能模量越高<sup>[27]</sup>。

一些纤维素基复合气凝胶的制备是在纤维素基凝胶中对纤维素进行改性(如疏水化改性<sup>[44]</sup>)或引入第二组分(如二氧化硅<sup>[45]</sup>)。

纤维素基凝胶在干燥前会通过多次溶剂交换,将凝胶中的溶剂完全交换为另一种单一溶剂,得到水凝胶<sup>[23, 31, 37, 39, 40, 42~44]</sup>,或绝对乙醇凝胶<sup>[24, 25, 34~36, 45, 48]</sup>、甲醇凝胶<sup>[22]</sup>、叔丁醇凝胶<sup>[32]</sup>、丙酮凝胶<sup>[26~28, 33, 38]</sup>等有机凝胶用于进一步的干燥。

## 2.3 纤维素基气凝胶

气凝胶的制备主要有三种干燥方式:冷冻干燥、超临界干燥和常压干燥<sup>[3]</sup>。制备纤维素气凝胶以前两种干燥方式为主。

对得到纤维素基水凝胶<sup>[23, 29~31, 37, 39~43, 46]</sup>或叔丁醇凝胶<sup>[32]</sup>进行常规冷冻或用液 $\text{N}_2$ 冷冻<sup>[37, 39]</sup>,然后将冷冻的溶剂在真空条件下升华除去进行干燥。相比于常规冷冻,液 $\text{N}_2$ 冷冻的冷却速率快,形成的冰晶尺寸小,干燥后得到的气凝胶有更小的泡孔和更为均匀的泡孔形貌<sup>[37]</sup>。

纤维素基有机溶剂凝胶更多采用超临界干燥方式<sup>[22, 24~28, 33~36, 38, 45, 48]</sup>,通常先用液体 CO<sub>2</sub> 对凝胶中的有机溶剂进行置换,再升温到临界点以上对凝胶进行干燥,这时液-气的界面消失,有利于减小样品的收缩<sup>[24~26, 28, 36, 45]</sup>;或直接将样品用超临界 CO<sub>2</sub> 处理并进行连续的萃取<sup>[22, 27, 34, 35, 38, 48]</sup>。超临界干燥后需要缓慢卸压以避免样品开裂。

值得一提的是,Rein 等<sup>[44]</sup>将纤维素水凝胶经过硅烷化处理后得到疏水凝胶,可以直接通过真空干燥得到气凝胶,凝胶在干燥过程中的收缩小于 20%。

Tsiptsias 等<sup>[22]</sup>将纤维素水凝胶用一定温度和压力的 CO<sub>2</sub> 进行饱和后,快速卸压使之发泡,进一步水洗和冷冻干燥得到具有微米尺度泡孔的纤维素发泡材料。

得到的纤维素气凝胶可以进一步通过液相法<sup>[39, 41]</sup>或气相法<sup>[32]</sup>对纤维素进行改性。

### 3 以离子液体为溶剂的再生纤维素基气凝胶的结构和性能

#### 3.1 纤维素气凝胶的化学及结晶结构

比较纤维素原料和再生纤维素气凝胶的傅里叶变换红外(FTIR)曲线可以知道,离子液体对纤维素的溶解是纯物理过程,没有发生化学反应<sup>[25, 29, 30, 41, 45, 46]</sup>,但与氢键有关的特征峰强度和波数会发生变化,表明纤维素间的氢键经过溶解-再生后会减弱<sup>[25, 30, 41]</sup>。通过 FTIR 曲线,可以发现纤维素与其他组分之间的相互作用<sup>[23, 28~30, 40, 46, 48]</sup>。

在 X 射线衍射(XRD)曲线中,纤维素原料通常会在  $2\theta$  约为 15、16、22 和 34°处出现明显的归属于纤维素 I 晶的衍射峰。溶解-再生后,纤维素气凝胶在  $2\theta=19\sim 22^\circ$ 处出现宽的衍射峰,说明发生了从纤维素 I 晶到纤维素 II 晶的转变,而且结晶度也随之降低<sup>[30, 31, 37, 39~43]</sup>。在纤维素复合气凝胶中,纤维素与第二组分间强的相互作用会影响第二组分的某些性质,如限制聚苯胺的结晶<sup>[40]</sup>、显著降低琼脂的熔点<sup>[46]</sup>。

但有研究认为对于冷冻-解冻法制备的木质纤维素气凝胶,其 XRD 特征峰与原料相似,仍为纤维素 I 晶<sup>[26, 28]</sup>。可能是溶解时仍处于玻璃态的木质素分子限制了纤维素分子的溶胀和溶解,保留下的一些平行取向的纤维素链在纤维素再生时促进了纤维素 I 晶的形成。

#### 3.2 纤维素气凝胶的形貌及孔结构

扫描电子显微镜(SEM)可用于观察不同放大倍数下气凝胶的表面和断面形貌。通常纤维素气凝胶具有从几十纳米到几微米的多尺度泡孔结构;在高放大倍数下,可以看到纤维素基气凝胶具有纳米尺寸纤维组成的、开孔的、三维固体网络结构<sup>[24, 32, 34, 36, 38, 44, 45]</sup>,典型的断面形貌照片如图 2 所示。采用冷冻干燥法得到的气凝胶,容易形成膜状的固体骨架<sup>[30, 31, 37, 41, 46]</sup>。

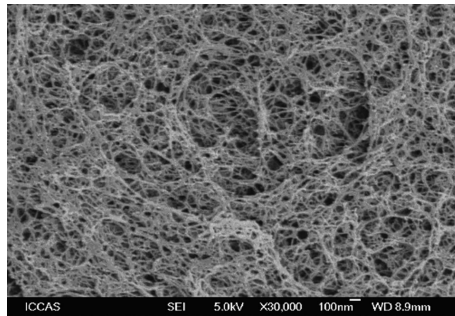


图 2 再生纤维素气凝胶断面形貌的 SEM 照片

Figure 2 SEM image of the cross-section of regenerated cellulose aerogel

随纤维素浓度的提高,纤维素气凝胶中孔尺寸降低<sup>[27, 44]</sup>,孔结构更为均匀<sup>[27, 44]</sup>,同时网络结构变细<sup>[27, 37, 38, 44]</sup>。减缓纤维素溶液的凝胶化过程,有利于减小泡孔尺寸,得到均匀的孔形貌<sup>[27, 34]</sup>。同样制备条件下,纤维素的聚合度对气凝胶的形貌影响不大<sup>[43]</sup>,而疏水化改性的纤维素气凝胶的骨架尺寸比纯

纤维素气凝胶的高一个数量级<sup>[24]</sup>。加入均匀分布的纳米尺度的第二组分通常不会影响纤维素气凝胶的孔形貌<sup>[42, 48]</sup>,但无机组分有利于降低凝胶在溶剂交换和干燥过程中的收缩率<sup>[42, 48]</sup>。

纤维素基气凝胶的 N<sub>2</sub> 等温吸附/解吸曲线通常可归属于类型 IV (type IV)<sup>[22, 28, 34, 35, 37, 48]</sup>, 或类型 II (type II)<sup>[26]</sup>, 表明气凝胶具有纳米尺寸的介孔。从曲线可进一步对介孔进行分析, 获得 BET 比表面积、BJH 孔尺寸分布等孔结构参数。根据气凝胶的制备方法与纤维素浓度的不同, 文献报道的以离子液体为溶剂的纤维素基气凝胶的 BET 比表面积低至 5~6m<sup>2</sup>/g, 高到 810m<sup>2</sup>/g 不等。另外, 这些气凝胶的密度在 0.025~0.22g/cm<sup>3</sup> 之间, 一般与纤维素浓度成线性关系<sup>[38]</sup>, 孔隙率通常在 90% 以上。

水压法也被用于纤维素气凝胶孔尺寸分布的测量<sup>[38]</sup>。但气凝胶会在测量压力下被压实, 使汞难以进入气凝胶的小孔中, 导致测量结果不准确。

使用冷冻-解冻法制备气凝胶中, 气凝胶的孔结构及密度与冷冻的方式和循环次数有很大关系<sup>[26, 28]</sup>。次数少时, 随着循环次数的增加, 孔尺寸变小, 孔结构变得均匀, 比表面积增大, 气凝胶密度降低。在循环次数超过 6 次后, 出现了膜状的网络结构, 气凝胶密度随循环次数的增加而增大<sup>[26, 28]</sup>。

通过 CO<sub>2</sub> 发泡法<sup>[22]</sup>或在纤维素溶液中加入无机盐做为致孔剂, 可以将孔径大大提高到几百微米的尺寸<sup>[30, 31]</sup>。

### 3.4 纤维素气凝胶的力学性能

压缩应力-应变测试常用于研究纤维素基气凝胶的力学性能。从应力-应变曲线可以推测气凝胶孔结构在压缩过程中的变化, 并获得杨氏模量、压缩屈服强度、最大压缩应变、吸收能等数据<sup>[38]</sup>。纤维素气凝胶的最大压缩应变均在 60% 以上, 比无机的二氧化硅气凝胶要高一个数量级以上, 但在大变形后一般无法回复到初始的形状。杨氏模量、压缩屈服强度和吸收能均与密度成指数关系<sup>[38]</sup>。

高聚合度棉浆粕制备的气凝胶比低聚合度微晶纤维素制备的气凝胶有更高的模量<sup>[43]</sup>。而无机纳米组分的加入提高了纤维素基气凝胶的模量和强度<sup>[35, 42, 45, 48]</sup>。以离子液体水溶液为凝固浴得到的纤维素气凝胶的模量和强度随凝固浴中离子液体浓度的提高而增大<sup>[34]</sup>。

本课题组以高浓度的离子液体 AmimCl 水溶液做为凝固浴, 制备出了如图 3 所示的柔性、可弯折的再生纤维素气凝胶<sup>[34]</sup>。

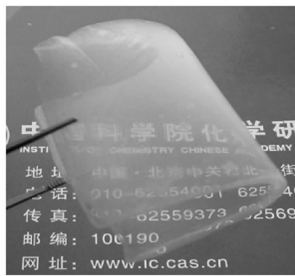


图 3 利用离子液体 AmimCl 制备的柔性再生纤维素气凝胶

Figure 3 Flexible regenerated cellulose aerogel prepared with ionic liquid AmimCl

### 3.5 纤维素气凝胶的热性能

热失重分析(TGA)研究表明, 纤维素气凝胶的热稳定性略低于纤维素原料<sup>[23, 27, 41]</sup>, 这可能归结于溶解-再生后纤维素原料的高结晶度结构被破坏, 以及纤维素降解导致的聚合度降低。

由于纤维素有很好的亲水性, TGA 曲线在 100℃ 附近常见与吸附水有关的失重<sup>[24, 26]</sup>。经过疏水化改性后, 这部分失重会减小甚至消失<sup>[24]</sup>。

纤维素中加入有较高热稳定性的聚苯胺后, 热降解速率降低, 残炭量提高<sup>[40]</sup>。无机的还原氧化石墨烯会提高纤维素的最高降解温度<sup>[42]</sup>。

纤维素气凝胶的隔热性能与传统的隔热材料, 如二氧化硅气凝胶、玻璃棉、聚苯乙烯泡沫、聚氨酯泡

沫相当<sup>[28]</sup>。文献报道的纤维素基气凝胶的导热系数为 0.026~0.054W/(m·k),并与气凝胶的组分及密度有关<sup>[28,45,34]</sup>。

### 3.6 纤维素气凝胶的光学性能

文献报道的纤维素气凝胶通常为白色不透明的块体材料,含有木质素的气凝胶表现为棕色<sup>[36]</sup>。

Wang 等<sup>[48]</sup>将量子点均匀分散在纤维素的离子液体溶液中,制得纤维素基荧光气凝胶。进一步的超临界干燥很大程度上保持了凝胶材料的荧光特性。凝胶及气凝胶在紫外光下,表现出明亮的从绿到品红的较宽颜色范围。

本课题组发现随着凝固浴中离子液体浓度的升高,纤维素气凝胶的孔尺寸变得更为均一,从而使气凝胶的透明性明显提高(见图 4)<sup>[34]</sup>。在优化条件下,我们制备的高透明性的纤维素气凝胶在 2mm 的厚度时对 800nm 波长可见光的透光率可达到 80.0%<sup>[34]</sup>,并在此基础上得到了良好透明性的纤维素复合气凝胶,含 56%(wt)氢氧化铝的 3mm 厚度纳米复合气凝胶在 800nm 波长下的透光率仍可达到 67.3%<sup>[35]</sup>。

### 3.8 纤维素气凝胶的其它物理性能

以离子液体为介质通过均相酯化在纤维素葡萄糖单元的 C-6 位引入长的硬酯酸链,即使在很小的取代度(0.07)下纤维素的疏水性就有显著的提高,得到的改性纤维素气凝胶的水接触角从纯纤维素气凝胶的 0°提高到 124°,而且能保持较长时间<sup>[24]</sup>。

用三甲基氯硅烷通过气相法对废旧报纸气凝胶进行疏水化改性,水接触角可高达 136°。对油和有机溶剂的吸附量可达到气凝胶自重的 12~22 倍<sup>[32]</sup>。

由于气凝胶的多孔性和纤维素的两亲性,纯纤维素气凝胶本身对油和有机溶剂也有一定的吸附量,可达到自重的 10 倍左右<sup>[43]</sup>。有报道纯纤维素气凝胶对大豆油的吸附量为自重的 9.7~22.4 倍,并随着纤维素浓度的升高而降低<sup>[41]</sup>。

Lu 等<sup>[28]</sup>研究了木质纤维素气凝胶的吸音降噪性能。在 1000Hz 中频下的吸音系数为 87.7%,而在 2000Hz 的高频下也能达到 76.2%。

在纤维素凝胶中通过原位的溶胶-凝胶反应引入纳米尺寸的氢氧化铝,大大降低纤维素复合气凝胶在燃烧的热释放速率和总放热量,并提高残炭量,从而提高了气凝胶的阻燃性,使气凝胶具有自熄性<sup>[35]</sup>。

在纤维素的离子液体溶液中加入壳聚糖,可以制成有良好抗菌性的纤维素/壳聚糖多孔海绵<sup>[30]</sup>。

加入导电的聚苯胺可以使纤维素气凝胶具有光催化特性,可用来催化降解废有机染料。气凝胶的多孔结构对提高聚苯胺的催化活性起到关键作用<sup>[40]</sup>。

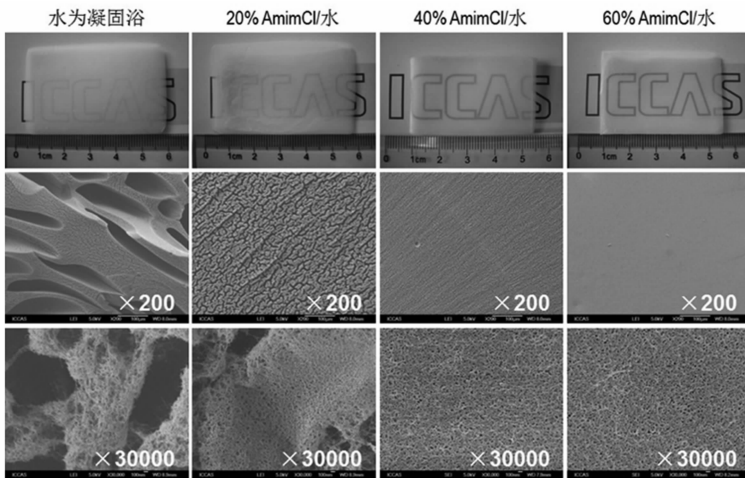


图 4 不同凝固浴制备的再生纤维素气凝胶及 SEM 照片<sup>[34]</sup>

Figure 4 Photographs and SEM images of regenerated cellulose aerogels prepared from different coagulation baths<sup>[34]</sup>

## 4 总结和展望

离子液体做为结构可设计和性能可调的绿色溶剂,在纤维素基气凝胶的制备中表现出很好的应用前景。通过已有的研究报道,提高了我们对从(木质)纤维素溶解、再生到纤维素基凝胶干燥的整个气凝胶的制备过程的了解,并深化了对纤维素基气凝胶的结构和性能的认识。在今后对以离子液体为溶剂的纤维素基气凝胶的研发中,一方面需要对气凝胶的制备工艺进行改进,缩短制备周期,降低制备工艺成本,如开发纤维素气凝胶的常压干燥新工艺;另一方面,需要开发珠粒、囊泡、纤维、膜等不同形状的纤维素气凝胶产品,并通过对纤维素进行化学和物理改性,引入电、磁、光等功能性,以扩展纤维素气凝胶材料在生物医用、水处理、空气净化、能源和建筑材料等与人们生活息息相关的领域的应用。

## 参考文献:

- [1] Gesser H D, Goswami P C. *Chem Rev*, 1989, 89 (4): 765~788.
- [2] Husing N, Schubert U. *Angew Chem Int Edit*, 1998, 37 22~45.
- [3] Fricke J, Emmerling A. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1998, 13 (1~3): 299~303.
- [4] Pierre A C, Pajonk G M. *Chem Rev*, 2002, 102 (11): 4243~4265.
- [5] Akimov Y K. *Instrum Exp Tech*, 2003, 46 (3): 287~299.
- [6] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. *Energy Build*, 2011, 43 (4): 761~769.
- [7] 陶丹丹, 白绘宇, 刘石林, 刘晓亚. *纤维素科学与技术*, 2011, 19 (2): 64~75.
- [8] 马书荣, 米勤勇, 余坚, 何嘉松, 张军. *化学进展*, 2014, 26 (5): 796~809.
- [9] Weatherw R C, Caulfiel D F. *Tappi*, 1971, 54 (6): 985.
- [10] Tan C B, Fung B M, Newman J K, Vu C. *Adv Mater*, 2001, 13 (9): 644~646.
- [11] Jin H, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2004, 240(1~3): 63~67.
- [12] Maeda H, Nakajima M, Hagwara T, Sawaguchi T, Yano S. *Kobunshi Ronbunshu* 2006, 63 (2): 135~137.
- [13] Paakko M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, Kosonen H, Ankerfors M, Lindstrom T, Berglund L A, Ikkala O. *Soft Matter*, 2008, 4 (12): 2492~2499.
- [14] 吕昂, 张俐娜. *高分子学报*, 2007, (10): 937~944.
- [15] Schestakow M, Karadagli I, Ratke L. *Carbohydr Polym*, 2016, 137 642~649.
- [16] 张金明, 吕玉霞, 罗楠, 武进, 余坚, 何嘉松, 张军. *高分子通报*, 2011, (10): 138~153.
- [17] Graenacher C. *UP Patent*, 1943176. 1934.
- [18] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (18): 4974~4975.
- [19] 张军, 任强, 何嘉松. *中国专利*, ZL02147004. 9. 2002.
- [20] Wu J, Zhang J, Zhang H, He J S, Ren Q, Guo M. *Biomacromolecules*, 2004, 5 (2): 266~268.
- [21] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. *Macromolecules*, 2005, 38 (20): 8272~8277.
- [22] Tsiptsias C, Stefopoulos A, Kokkinomalis I, Papadopoulou L, Panayiotou C. *Green Chem*, 2008, 10 (9): 965~971.
- [23] Hu X Y, Hu K, Zeng L L, Zhao M M, Huang H H. *Carbohydr Polym*, 2010, 82 (1): 62~68.
- [24] Granstrom M, Paakko M K N, Jin H, Kolehmainen E, Kilpelainen I, Ikkala O. *Polym Chem*, 2011, 2 (8): 1789~1796.
- [25] Chen C, Li J. *Adv Mater Res*, 2011, 280 191~195.
- [26] Li J, Lu Y, Yang D J, Sun Q F, Liu Y X, Zhao H J. *Biomacromolecules*, 2011, 12 (5): 1860~1867.
- [27] 吕玉霞, 李小艳, 米勤勇, 王德修, 余坚, 张军. *中国科学:化学*, 2011, 41 (8): 1331~1337.
- [28] Lu Y, Sun Q F, Yang D J, She X L, Yao X D, Zhu G S, Liu Y X, Zhao H J, Li J. *J Mater Chem*, 2012, 22 (27): 13548~13557.
- [29] Hu X Y, Wang J, Huang H H. *Cellulose*, 2013, 20 (6): 2923~2933.
- [30] Lv F B, Wang C X, Zhu P, Zhang C J. *Cellulose*, 2014, 21 (6): 4405~4418.
- [31] Shin E J, Choi S M, Singh D, Zo S M, Lee Y H, Kim J H, Han S S. *Cellulose*, 2014, 21 (5): 3515~3525.
- [32] Jin C D, Han S J, Li J P, Sun Q F. *Carbohydr Polym*, 2015, 123 150~156.
- [33] Voon L K, Pang S C, Chin S F. *Mater Lett*, 2016, 164 264~266.
- [34] Mi Q Y, Ma S R, Yu J, He J S, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4 (3): 656~660.
- [35] Yuan B, Mi Q Y, Yu J, Song R, Zhang J M, He J S, Zhang J. *Sci China Chem*, 2016, DOI: 10.1007/s11426-016-0188-0.

- [36] Aaltonen O, Jauhiainen O. *Carbohydr Polym*, 2009, 75 (1): 125~129.
- [37] Deng M L, Zhou Q, Du A K, van Kasteren J, Wang Y Z. *Mater Lett*, 2009, 63 (21): 1851~1854.
- [38] Sescousse R, Gavillon R, Budtova T. *Carbohydr Polym*, 2011, 83 (4): 1766~1774.
- [39] Oshima T, Sakamoto T, Ohe K, Baba Y. *Carbohydr Polym*, 2014, 103 62~69.
- [40] Zhou Z H, Zhang X X, Lu C H, Lan L D, Yuan G P. *RSC Adv*, 2014, 4 (18): 8966~8972.
- [41] Liu X Y, Chang P R, Zheng P W, Anderson D P, Ma X F. *Cellulose*, 2015, 22 (1): 709~715.
- [42] Xu M M, Huang Q B, Wang X H, Sun R C. *Ind Crop Prod*, 2015, 70 56~63.
- [43] Xu M M, Bao W Q, Xu S P, Wang X H, Sun R C. *BioResources*, 2016, 11 (1): 8~20.
- [44] Rein D M, Cohen Y, Novel method for manufacturing of aerocellulose, in *High Performance Structures and Materials V*, W. P. DeWilde, C. A. Brebbia, and U. Mander, Editors. 2010. p. 63~68.
- [45] Demilecamps A, Beauger C, Hildenbrand C, Rigacci A, Budtova T. *Carbohydr Polym*, 2015, 122 293~300.
- [46] Shamsuri A A, Abdullah D K, Daik R. *Cell Chem Technol*, 2012, 46 (1~2): 45~52.
- [47] Lv Y X, Wu J, Zhang J M, Niu Y H, Liu C Y, He J S, Zhang J. *Polymer*, 2012, 53 (12): 2524~2531.
- [48] Wang H Q, Shao Z Q, Bacher M, Liebner F, Rosenau T. *Cellulose*, 2013, 20 (6): 3007~3024.
- [49] Kilpelainen I, Xie H, King A, Granstrom M, Heikkinen S, Argyropoulos D S. *J Agric Food Chem*, 2007, 55 (22): 9142~9148.
- [50] Zavrel M, Bross D, Funke M, Buchs J, Spiess A C. *Bioresour Technol*, 2009, 100 (9): 2580~2587.

## Cellulose-based Aerogels Prepared with Ionic Liquids

YU Jian<sup>1\*</sup>, MI Qin-yong<sup>1</sup>, YUAN Bin<sup>1,2</sup>, LÜ Yu-xia<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun<sup>1,2\*</sup>

(1. *Beijing National Laboratory for Molecular Science (BNLMS), CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences (UCAS), Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Cellulose-based aerogel is a new kind of functional biomass material, which combines the advantages of typical inorganic aerogels with ultralight weight, very high porosity and specific surface area and renewable biopolymers with abundance in nature, biocompatibility and biodegradability. This review first briefly introduced cellulose-based aerogels. Then the preparation of cellulose-based aerogels by using ionic liquids as solvents are discussed in detail, followed by their structure and properties. Finally, a perspective on this promising family of materials and the research that needs to be done in the future are briefly discussed.

**Key words:** Cellulose; Ionic liquid; Aerogel; Dissolution-regeneration