

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230098

数字出版日期: 2023-09-28; 数字出版网址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20230927.1441.003>

## 纤维素及纤维素纤维气凝胶的制备及其 在油水分离中的应用研究进展

孔凡功, 倪庆润, 李 阳, 刘忠明, 王守娟

(齐鲁工业大学(山东省科学院)轻工学部, 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 济南 250353)

**摘要:** 近年来, 研究者们制备了各种吸附材料应用于溢油处理, 其中气凝胶作为地球上最轻的合成固体, 具有超低密度、高孔隙率和高比表面积等优点, 在油水分离处理方面得到了广泛关注。纤维素作为一种廉价而丰富的天然聚合物, 是制备气凝胶材料的良好原料。本文综述了纤维素气凝胶的制备方法、干燥方法以及疏水改性方法, 并对纤维素气凝胶在油水分离领域的应用现状进行分析总结。

**关键词:** 纤维素气凝胶; 油水分离; 制备方法; 疏水改性

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2024)02-0001-07

### Research Progress on the Preparation of Cellulose and Cellulose Fiber Aerogel and Their Application in Oil-Water Separation

KONG Fangong, NI Qingrun, LI Yang, LIU Zhongming, WANG Shoujuan

(Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), State Key Laboratory of Bio-Based Materials and Green Papermaking, Faculty of Light Industry, Jinan 250353, China)

**Abstract:** In recent years, researchers have prepared various adsorbent materials for oil spill treatment. Among them, aerogel, as the lightest synthetic solid on earth, has the advantages of ultra-low density, high porosity and high specific surface area, and has received a wide attention in oil-water separation treatment. As a cheap and abundant natural polymer, cellulose is a good raw material for preparation of aerogel materials. In this article we review preparation methods, drying methods and hydrophobic modification methods of cellulose aerogel, also analyse and summarize the application status of cellulose aerogel in oil-water separation field.

**Key words:** cellulose aerogel; oil-water separation; preparation method; hydrophobic modification

#### 引文格式:

孔凡功, 倪庆润, 李阳, 等. 纤维素及纤维素纤维气凝胶的制备及其在油水分离中的应用研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(2): 1-7.

KONG F G, NI Q R, LI Y, et al. Research progress on the preparation of cellulose and cellulose fiber aerogel and their application in oil-water separation[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(2): 1-7.

石油作为一种不可再生能源, 是燃料以及各种工业化产品的主要来源, 各大行业以及各种交通工具都离不开石油。目前, 石油泄漏和含油废水的排放引发了严重的水污染和其他环境问题<sup>[1]</sup>, 这不仅对海洋和生态系统造成巨大污染, 导致大量海洋生物死亡或畸

形生长, 而且给捕鱼行业造成巨大的经济损失。这些海产品通过食物链传递到人类体内, 对人们的健康造成了巨大危害。例如 2021 年 10 月 2 日, 发生在太平洋沿岸的大规模漏油事故, 在距离加利福尼亚海岸近 5 km 的海上钻井平台“Elly”约有 3 000 桶原油溢出,

收稿日期: 2023-04-25; 修回日期: 2023-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31971605); 齐鲁工业大学科教产项目(2022JBZ01-05)

作者简介: 孔凡功(1976—), 男, 山东德州人, 教授; 通信作者: 王守娟, 教授, [nancy5921@163.com](mailto:nancy5921@163.com)

造成了严重的环境污染。因此,含油废水的泄漏和排放已成为地球上主要的环境问题之一。如何有效地实现油水分离是一个世界性的挑战,人们为解决这一问题进行了大量的工作<sup>[2]</sup>。

目前,含油废水的处理方法主要有物理法、化学法和生物法<sup>[3]</sup>。化学法一般采用化学活性剂处理或直接燃烧油水混合物,但其存在潜在的二次污染,如燃烧产生的颗粒物、氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳以及活性剂再排放引起的二次污染。生物法一般采用生物材料降解污染物,无二次污染,然而存在费用高、经济效益低等缺点<sup>[4]</sup>。物理吸附作为一种相对环保、经济成本低、操作简单的方法被人们广泛用于油污处理,具有可回收、环保等优点的气凝胶引起了研究人员的广泛关注。

气凝胶是地球上最轻的合成固体,是一种将湿凝胶中的液体成分用气体取代而得到的超轻多孔材料,这种独特的结构赋予了气凝胶密度低、孔隙率高和比表面积大等特点。气凝胶是由美国科学家 Kistler 首先发现的,他在制备过程中通过超临界流体技术从湿凝胶中提取液体制造孔隙,形成了内部充满气体的三维气凝胶<sup>[5]</sup>。近年来,随着材料制造技术的发展,气凝胶的应用也扩展到其他行业,如阻燃剂、原油泄漏处理和化学染料废水处理。虽然 Kistler 使用了不同的前驱体制备气凝胶,但大多数气凝胶主要由无机物或石油基有机物组成,制备工艺相当复杂,且无论是原料还是制备的气凝胶都不能降解,所以需要进一步处理。纤维素是一种可再生、可生物降解的天然聚合物。与无机气凝胶相比,纤维素气凝胶具有可再生性、生物相容性和可生物降解性,同时还具有密度低、孔隙率高、比表面积大等优点,在吸附、油水分离、隔热、生物医学等领域具有广泛的应用前景<sup>[6-7]</sup>。本文综述了纤维素气凝胶的制备方法、干燥方法以及纤维素气凝胶的疏水改性方法,并对其在油水分离领域的应用现状进行分析总结。

## 1 纤维素气凝胶的制备工艺

传统气凝胶主要采用溶胶-凝胶法制备,如  $\text{SiO}_2$  气凝胶的制备。刘昌宇等<sup>[8]</sup>用正硅酸乙酯作溶质,无水乙醇作溶剂,在催化剂作用下形成凝胶体系,通过干燥去除溶剂得到气凝胶。与传统的气凝胶相比,大多数生物质气凝胶,如纤维素气凝胶的制备工艺与传统方法相似(如图 1<sup>[9]</sup>所示),主要分为两个步骤:溶胶-凝胶过程和干燥。

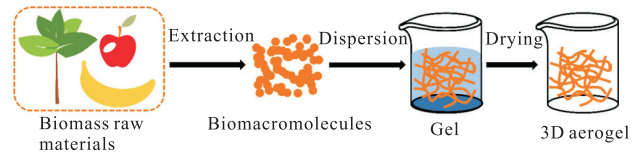


图 1 生物基气凝胶制备方法示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation method of bio-based aerogel

### 1.1 溶胶-凝胶的制备

溶胶是固体颗粒或大分子充分分散在液体中形成的均匀分散体系。当聚合颗粒在溶胶体系中形成链骨架结构时,凝胶就形成了。在通过干燥过程形成纤维素气凝胶之前,凝胶化过程是一个非常关键的步骤。在凝胶化过程中,纤维素气凝胶会形成三维网络结构。根据凝胶化过程中是否发生化学反应,凝胶形成机制可分为物理交联和化学交联。对于物理交联而言,分子内或分子间的氢键以及纤维素分子间的物理缠结作用是形成凝胶交联结构的主要原因。对于化学交联而言,需要添加额外的交联剂,以诱导交联纤维素网络的形成<sup>[10-11]</sup>。Wang 等<sup>[12]</sup>通过自交联法制备了具有分层孔和低密度的金属有机骨架(MOF)/纳米纤维素(NC)复合气凝胶。MOF 材料 UiO-66 通过自交联相互作用形成的纳米颗粒通过自交联相互作用集成到 NC 网络中,不需要化学黏合剂和表面修饰。通过机械颤动获得的纤维素具有丰富的活性羟基,UiO-66 具有含氧基团,在均质气凝胶中,UiO-66 (Zr-OH) 上的含氧基团通过氢键与纤维素中的羟基产生物理交联(图 2<sup>[12]</sup>)。刘延波等<sup>[13]</sup>为了提高细菌纤维素(BC)气凝胶结构的稳定性和可循环性,以 BC 为原料,以丁烷四羧酸(BTCA)为交联剂,通过化学交联制备了 BC 气凝胶,提高了材料的力学性能和热稳定性,同时增强了材料结构的稳定性。在通常情况下,化学交联不仅比物理交联形成凝胶的速率快,还可以形成更稳定的凝胶结构。

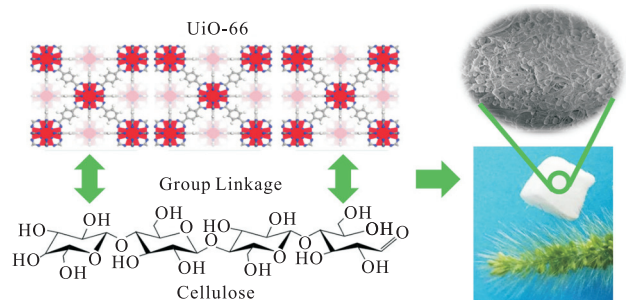


图 2 MOF/NC 气凝胶的制备工艺和轻量化 MOF/NC 的照片

Fig. 2 Preparation process of MOF/NC aerogel and photograph of lightweight MOF/NC

## 1.2 凝胶干燥

在常规干燥过程中,由于湿凝胶中固体含量低以及液体表面张力的存在,气凝胶会出现收缩和塌陷,其网络结构会遭到破坏。为了解决这一问题,气凝胶的干燥处理通常采用冷冻干燥和超临界干燥的方法。这两种方法不仅能维持气凝胶结构和形状的稳定性,还能保证气凝胶中各组分的均匀分布。

### 1.2.1 冷冻干燥

冷冻干燥法是制备气凝胶最常用的干燥方法之一,用该方法制备的纤维素气凝胶质量好、收缩率低。冷冻干燥通过构建气-固界面避免气-液界面处的表面张力<sup>[14]</sup>。然而,冷冻过程中晶体生长不受控制,导致冷冻效率较低、气凝胶结构易被破坏、孔径过大和产品质量不可控等问题,严重限制了气凝胶的制备效率和性能,此外冷冻干燥对设备和工艺的要求较高<sup>[15]</sup>。Nguyen等<sup>[16]</sup>将从白竹中提取的纤维素溶解到NaOH/尿素体系中,经过溶胶凝胶化,再利用冷冻干燥技术制备了白竹原纤维(MWBF)气凝胶,其孔隙率高达94.5%,密度为0.084 g/cm<sup>3</sup>。Huang等<sup>[17]</sup>以微胶囊化聚磷酸铵(MCAPP)为膨胀阻燃剂,采用冷冻干燥法制备了聚乙烯醇(PVA)/纤维素纳米纤维(CNF)杂化气凝胶,该气凝胶具有较低的密度(约为0.06 g/cm<sup>3</sup>)和优异的力学性能(负载0.8% MCAPP时杨氏模量增加到1.045 MPa)。Zhang等<sup>[18]</sup>采用冷冻干燥法制备了水下超疏油的纳米原纤化纤维素(NFC)/壳聚糖(CS)复合气凝胶,用于油水分离;制备过程中采用软冰冷冻技术,以此来构建多孔隙、高力学性能的气凝胶,同时增强冷冻干燥的传质能力。

结果表明,制备的NFC/CS气凝胶具有良好的力学性能,80%应变时应力可达87.16 kPa,此干燥方法可节省40%以上的干燥时间,冷冻干燥的传质过程和传热过程同时得到增强。

### 1.2.2 超临界CO<sub>2</sub>干燥

气凝胶是通过空气取代凝胶中的溶剂制成的。如果想去溶剂并保持材料的介孔属性,可以使用超临界CO<sub>2</sub>干燥<sup>[19]</sup>。在大多数情况下,多糖的溶剂与二氧化碳不混溶(除非气凝胶是基于可溶于丙酮的纤维素酯),溶剂应替换为与CO<sub>2</sub>混溶的液体<sup>[20]</sup>。超临界CO<sub>2</sub>干燥可在室温下进行,所得气凝胶具有收缩率低、骨架结构损伤小、孔径分布均匀等优势;缺点是成本高、设备要求高、实验周期长。Zhao等<sup>[21]</sup>以微晶纤维素和氢氧化钠/尿素溶液为原料,采用溶胶-凝胶法和烷基化疏水混凝浴合成疏水微晶纤维素气凝胶,随后通过超临界CO<sub>2</sub>干燥技术得到比表面积为180.28 m<sup>2</sup>/g、平均孔径为22.28 nm的微晶纤维素气凝胶。Wang等<sup>[22]</sup>将纤维素溶液滴入氯化钙溶液中,通过超临界CO<sub>2</sub>干燥形成纳米纤维素气凝胶,所制备的气凝胶主要为介孔组成的纳米多孔网络结构,比表面积高达353 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为8.86 nm,显示出4.03%的微弱收缩。Ciftci等<sup>[23]</sup>分别采用超临界CO<sub>2</sub>干燥和冷冻干燥制备纳米纤维素气凝胶,对初始水凝胶质量分数在1%~2%范围获得的气凝胶进行评估,结果见表1<sup>[23]</sup>。超临界CO<sub>2</sub>干燥在气凝胶形成方面更有优势,在初始水凝胶质量分数相同的条件下,超临界CO<sub>2</sub>干燥所得气凝胶的密度更低(0.009~0.050 g/cm<sup>3</sup>),比表面积更大(72~115 m<sup>2</sup>/g)。

表1 不同干燥方法获得的纤维素纳米纤维气凝胶的性能比较

Tab. 1 Comparison of cellulose nanofiber aerogel properties obtained via different drying methods

干燥方法	质量分数/%	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	孔隙率/%	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm	孔隙体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
超临界CO <sub>2</sub> 干燥	1.0	0.009 <sup>a</sup> (0.001)	99.4 <sup>a</sup> (0.3)	115 <sup>a</sup> (4)	8.0 <sup>a</sup> (2.2)	0.32 <sup>a</sup> (0.03)
	1.5	0.019 <sup>b</sup> (0.001)	98.8 <sup>b</sup> (0.5)	93 <sup>b</sup> (7)	11.7 <sup>b</sup> (1.7)	0.36 <sup>a</sup> (0.02)
	2.0	0.050 <sup>c</sup> (0.001)	96.9 <sup>c</sup> (0.5)	72 <sup>c</sup> (5)	7.1 <sup>c</sup> (2.1)	0.17 <sup>b</sup> (0.05)
冷冻干燥	1.0	0.023 <sup>a</sup> (0.001)	98.6 <sup>a</sup> (0.3)	20 <sup>a</sup> (1)	10.8 <sup>a</sup> (1.8)	0.08 <sup>a</sup> (0.01)
	1.5	0.030 <sup>b</sup> (0.001)	98.1 <sup>a</sup> (0.5)	18 <sup>b</sup> (1)	10.9 <sup>a</sup> (1.4)	0.09 <sup>a</sup> (0.02)
	2.0	0.054 <sup>c</sup> (0.001)	96.6 <sup>b</sup> (0.3)	16 <sup>c</sup> (2)	9.4 <sup>b</sup> (1.9)	0.09 <sup>a</sup> (0.02)

注:每种干燥方法中,同一列的不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ );括号中的数据值为标准偏差。

### 1.2.3 常压干燥

由于上述两种干燥方法需要极端的条件和专用设备,因此不适合大规模生产。常压干燥是将纤维素气凝胶在常压条件下升高温度,通过凝胶空隙的液态溶剂蒸发以达到干燥目的的方法<sup>[24]</sup>。这种方法操作简单、干燥成本低、对设备要求低,但得到的纤维素

气凝胶强度低、易碎。Ebrahimi等<sup>[25]</sup>以滤纸纤维为原料、萘晶体作为造孔剂通过常压干燥技术制备了纤维素基气凝胶。该方法大幅缩短了气凝胶的制备时间,制备的气凝胶具有低密度(0.058 g/cm<sup>3</sup>)、高孔隙率(96.5%)、一定的机械强度和较小的收缩率(10%)。Li等<sup>[26]</sup>以纳米纤维素为原料,利用3-缩水甘油基氧



基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 和支化聚乙烯亚胺 (b-PEI) 的交联作用增加了三维网络的交联程度, 最后通过常压干燥制备了纳米纤维素气凝胶。尽管与冷冻干燥法制备的纤维素气凝胶在压缩应力上存在差异, 但是所得气凝胶表现出了出色的厚度恢复能力, 在去除压缩应力后, 原始厚度恢复了 70%。

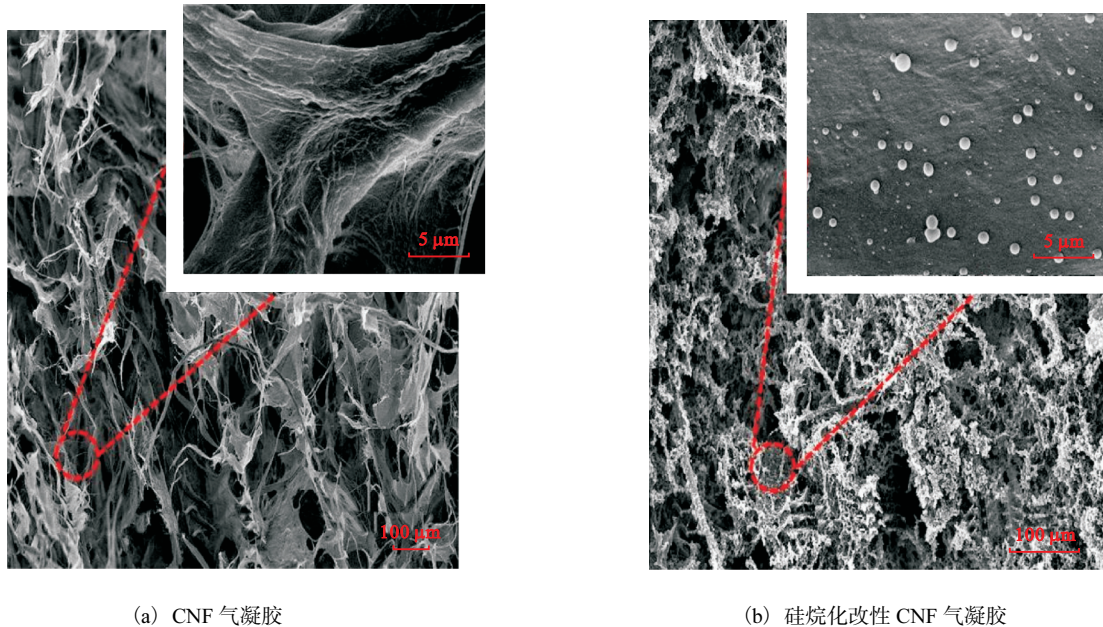
## 2 纤维素气凝胶的疏水改性及其在油水分离领域的应用

目前, 纤维素气凝胶主要应用于隔音隔热、催化剂和催化剂载体、药物传递的载体、吸附和油水分离等方面, 其中纤维素气凝胶在油水分离领域的应用具有紧迫性和实际应用前景。由于纤维素气凝胶表面含有大量的羟基, 因此表现出两亲性(既亲水又亲油), 这大大限制了纤维素气凝胶在油水分离领域的应用<sup>[27]</sup>。纤维素具有丰富的羟基和较大的表面积, 以此为基础可以实现对纤维素气凝胶的疏水改性。常用的改性方法有浸渍涂层法、化学气相沉积法 (CVD) 和酸水解硅烷改性 (AHSM) 法<sup>[28]</sup>。

### 2.1 浸渍涂层法

浸渍涂层法是一种通过分子间相互作用将疏水材料涂覆在基材上的高效、经济的方法, 广泛用于制

造疏水材料, 包括海绵、气凝胶、纳米颗粒等<sup>[29]</sup>。浸渍涂层法工艺简单、快捷, 将纤维素气凝胶浸入浸渍溶液中几分钟到几个小时后, 将其取出放入恒温干燥箱中进行干燥, 即可获得疏水性的纤维素气凝胶。Chhajed 等<sup>[30]</sup>通过 NFC 和 PVA 的物理交联, 制备了用于油水分离的 NFC/PVA 气凝胶。为了使复合气凝胶具有超疏水性, 采用硬脂酸氯化物 (SAC) 溶液浸渍该气凝胶, 得到具有超疏水和亲油特性的 SAC 偶联气凝胶, 其与水的接触角达到 159°, 与油的接触角几乎为 0°。Hasan 等<sup>[31]</sup>以 CNF 为原料制备了疏水 CNF 气凝胶。通过浸渍法将得到的 CNF 气凝胶浸泡在 50 mL 含 5% 硅烷的乙醇溶液中进行疏水改性。通过硅烷化改性, 在 CNF 气凝胶表面成功形成聚硅氧烷颗粒, 得到了水接触角大于 130°的疏水 CNF 气凝胶。从二者的扫描电子显微镜 (SEM) 图 (图 3<sup>[31]</sup>) 可以看出, CNF 气凝胶和硅烷改性 CNF 气凝胶的微观结构高度相似, 表明硅烷化处理不会影响 CNF 气凝胶的多孔结构。在 CNF 气凝胶表面形成了聚硅氧烷颗粒, 使其表面变得粗糙, 增强了气凝胶的疏水性。浸渍涂层法疏水改性的纤维素气凝胶很少用于油水分离, 因为这些气凝胶大多力学性能较弱, 浸涂工艺可能导致干燥过程中孔隙塌陷和比表面积减小。



(a) CNF 气凝胶

(b) 硅烷化改性 CNF 气凝胶

图 3 CNF 气凝胶和硅烷化改性 CNF 气凝胶的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of CNF aerogel and silane-modified CNF aerogel

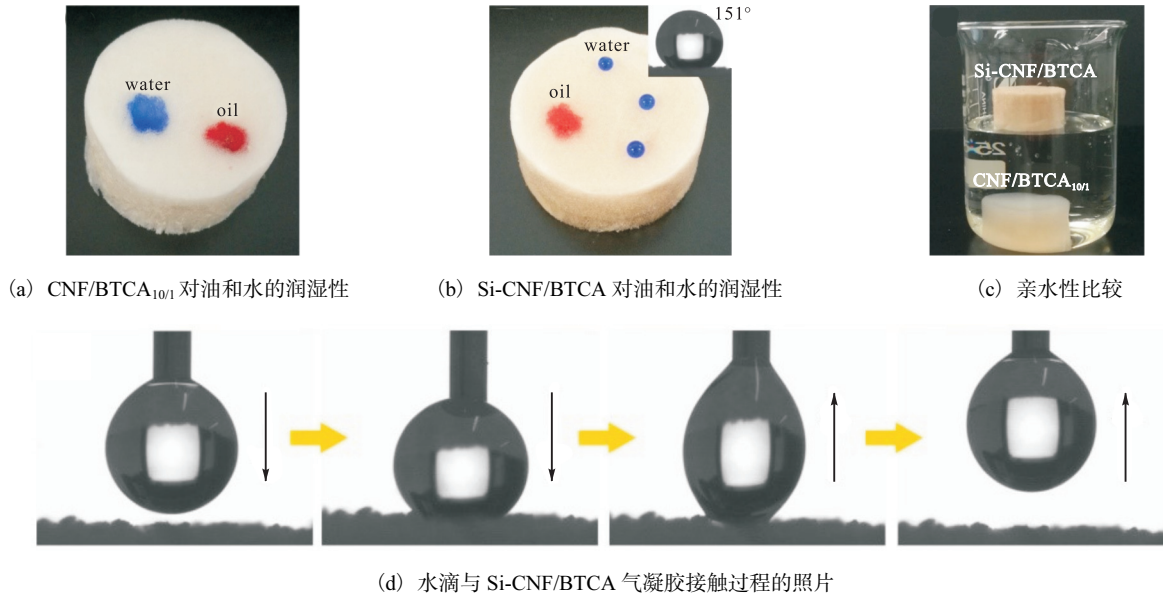
### 2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法是一种基于气体物质在基质上产生化学反应并合成固体沉积物的方法<sup>[32]</sup>。由于化

学气相沉积法操作简单, 所以该方法是制备疏水纤维素气凝胶较为常用的方法。与浸渍涂层方法相比, 化学气相沉积法避免了去除疏水溶剂这一不可控过

程。Shang 等<sup>[33]</sup>制备的纳米纤维素气凝胶经十六烷基三甲氧基硅烷 (HTMS) 化学气相沉积改性后, 纳米纤维素气凝胶表现出稳定的超疏水性和超亲油性 (如图 4<sup>[33]</sup>所示), 水接触角达  $151^\circ$ , 对各种油类和有机溶剂

均有优异的吸附性能, 吸附容量为  $77 \sim 226 \text{ g/g}$ , 即使经过 30 次循环, 该纳米纤维素气凝胶对氯仿的吸附量也高达  $170 \text{ g/g}$ , 具有良好的可重复利用性。



(d) 水滴与 Si-CNF/BTCA 气凝胶接触过程的照片

图 4 不同样品的疏水、亲油性能比较

Fig. 4 Comparison of hydrophilic and lipophilic properties of different samples

Sun 等<sup>[34]</sup>以 CS 和 CNF 为原料制备的气凝胶经甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 的化学气相沉积改性之后, 具有了高度疏水性, 水接触角为  $146^\circ$ , 表现出了优异的油水分离能力。化学气相沉积是目前应用最广泛的一种方法, 但其存在操作复杂、能耗大且疏水改性不均匀的缺点。

### 2.3 酸水解硅烷改性 (AHSM)

目前, 酸水解硅烷改性是用于油水分离的纳米纤维素气凝胶的常用改性方法之一。酸水解硅烷改性的优点是纳米纤维素和硅烷混合后不仅有助于气凝胶的疏水改性, 而且改善了气凝胶的孔隙率和力学性能。一般来说, 在酸性条件下, 有机硅烷水解有利于生成活性更强的硅醇基团, 并减缓其缩合速率, 使其能够与纤维素的羟基反应; 纳米纤维素表面的脱水和自缩合反应可以形成聚硅氧烷层; 将纳米纤维素水凝胶冷冻干燥后, 可获得疏水的纳米纤维素气凝胶<sup>[35]</sup>。Zanini 等<sup>[36]</sup>将 CNF 悬浮液通过真空系统过滤, 加入乙酸, 并不断搅拌 5 min, 将渗透液的 pH 调至 3 后, 加入体系质量 2% 的 MTMS, 将所得样品冷冻干燥即可获得疏水 CNF 气凝胶。样品与水的接触角为  $133.51^\circ$ , 在非均质介质中的吸附容量为  $16.78 \text{ g/g}$ , 除油效率达到 87.9%。Shang 等<sup>[37]</sup>采用单宁酸 (TA) 和蓖麻油基硅氧烷 (ICO) 在 CNF 表面共沉淀, 冷冻干

燥制备 CNF/TA/ICO 气凝胶。油水分离测试实验表明, 当 ICO 用量为  $0.9 \text{ g}$  时, CNF/TA/ICO 气凝胶对各种油类和有机溶剂的吸附量为  $53.2 \sim 113.8 \text{ g/g}$ , 循环 10 次后表现出良好的可回收性。此外, CNF/TA/ICO 气凝胶可用于油包水乳液的高效分离, 分离效率高于 94.4%。Laitinen 等<sup>[38]</sup>以废纸纤维为原料, 通过酸水解两种硅烷化试剂进行疏水改性制备了超吸收、低成本、可重复使用的纳米纤维素气凝胶。Zhang 等<sup>[39]</sup>在水解的 MTMS 体系中, 通过冷冻浇铸聚乙二醇和纳米纤维素的水悬浮液, 制备了高性能的纤维素气凝胶。该方法制备的气凝胶具有优异的油水分离能力, 水接触角达到  $140^\circ$ , 能够吸收比其自身重  $45 \sim 99$  倍的油和有机溶剂。但是, 由于酸水解硅烷改性的改性过程需要通过酸水解完成, 因此在大规模应用时还存在一些问题需要解决。

### 2.4 其他类型的油水分离纤维素气凝胶

He 等<sup>[40]</sup>将纸浆纤维进行精制微纤化, 然后冷冻干燥制备纤维素气凝胶。采用化学气相沉积对纤维素气凝胶进行硅烷化改性, 赋予其疏水性, 最后加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒制备磁性疏水纤维素气凝胶。改性后的气凝胶保持了原有的蓬松多孔结构, 具有良好的超疏水性、磁响应性和超顺磁性。气凝胶的最低密度为  $0.0167 \text{ g/cm}^3$ , 孔隙率为 98.81%, 最高吸油率为



181 g/g, 吸附油后的气凝胶在循环吸附 10 次后仍保持较高的油吸附率。Gu 等<sup>[41]</sup>将油酸(OA)、纳米磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和纳米纤维素水溶液进行高速机械混合, 结合冷冻干燥法制备了磁性纳米纤维素气凝胶 NCA/OA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 样品具有  $9.2 \text{ mg/cm}^3$  的低密度和三维网络结构, 可作为油类物质和有机溶剂的吸附剂。这种气凝胶吸附剂可以很容易地被永磁体回收(如图 5<sup>[41]</sup>所示)。采用 NCA/OA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  气凝胶对真空泵油、环己烷、乙酸乙酯等有机溶剂进行吸附, 该磁性纳米纤维素气凝胶的吸附性能优于其他磁性纤维素气凝胶的吸附性能。将纤维素气凝胶赋予磁响应特性后, 可以在不接触气凝胶的情况下将其聚集到污染区域。不仅避免了污染区对人体的危害, 还有利于气凝胶后期的收集和回收。



图 5 被永磁体吸引的 NCA/OA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Fig. 5 NCA/OA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  attracted by a permanent magnet

### 3 结语与展望

本文综述了近年来纤维素气凝胶在油水分离领域的研究进展, 先从制备工艺等基础研究方面对不同纤维素气凝胶的干燥、改性的工艺特点进行比较, 随后在应用方面讨论了纤维素气凝胶在油水分离领域的应用。对比发现经疏水改性后的纤维素气凝胶作为油类吸附剂, 具有高孔隙度的三维网络结构、优异的吸油性能、生物可降解性能以及成本低、环保等优点, 在大规模油水分离方面优于其他油吸附剂。虽然科研工作者在纤维素气凝胶用于油水分离领域取得了许多优异的成果, 但仍存在一些需要解决的问题:

(1) 纤维素气凝胶与其他气凝胶相比有很好的生物可降解性, 但在用于油水分离之前需要对其进行疏水改性, 这增加了二次污染的风险, 降解性也会受到影响。此外, 实验室制备的纤维素气凝胶尺寸比较小, 结构强度和稳定性需要进一步提高。因此, 需要探索出性能更加优异稳定、可大规模生产的纤维素气凝胶制备工艺。

(2) 干燥方法是影响纤维素气凝胶结构和性能的关键。目前常用的 3 种干燥方法中, 冷冻干燥和超临界干燥对条件和设备有较高的要求。常压干燥是获得纤维素气凝胶的一种常见、简单且经济有效的方法, 但该方法难以避免毛细管力引起的孔隙结构收缩和塌陷, 所以应加大在这方面的研究, 使湿凝胶常压干燥的基础理论更加系统, 产品达到或超过真空冷冻干燥、超临界干燥产品的质量。

(3) 现有的纤维素气凝胶疏水改性工艺通常复杂且耗能大。虽然酸水解硅烷法和浸渍涂层法等疏水改性方法制备纤维素气凝胶具有产业化的潜力, 但是这些化学改性方法的制备成本仍旧偏高, 而且有些疏水材料会对环境产生一定的危害。因此, 为了使纤维素气凝胶朝着产业化方向发展, 仍需要开发更经济环保的疏水改性方法和材料制备方法, 并用这些方法制备用于油水分离的纤维素气凝胶。

### 参考文献:

- [1] SCHROPE M. Researchers debate oil-spill remedy[J]. Nature, 2013, 493(7433): 461.
- [2] BARBIER E B. Protect the deep sea[J]. Nature, 2014, 505(7484): 475-477.
- [3] DENG Y Y, DAI M, WU Y N, et al. Emulsion system, demulsification and membrane technology in oil-water emulsion separation: a comprehensive review[J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2023, 53(12): 1254-1278.
- [4] SALEEM J, RIAZ M A, GORDON M K. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: a review[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 341: 424-437.
- [5] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127(3211): 741.
- [6] 武煜航, 黄子淳, 沈烈. 纤维素气凝胶在油水分离领域的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(2): 347-354.
- [7] LONG L Y, WENG Y X, WANG Y Z. Cellulose aerogels: synthesis, applications, and prospects[J]. Polymers, 2018, 10(6): 623.
- [8] 刘昌宇, 孙永祥, 张成俊, 等. 二氧化硅气凝胶制备条件对热导率的影响[J]. 热科学与技术, 2022, 21(3): 221-226.
- [9] YANG W J, YUEN A C Y, LI A, et al. Recent progress in bio-based aerogel absorbents for oil/water separation[J]. Cellulose, 2019, 26: 6449-6476.
- [10] 段玉洁, 梁程耀, 朱浩彤, 等. 纤维素气凝胶的制备及

- 应用[J]. 塑料科技, 2021(5): 93-98.
- [11] 段一凡, 张光磊, 史新月, 等. 纤维素气凝胶的制备与应用研究进展[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(1): 36-43.
- [12] WANG Z G, SONG L, WANG Y Q, et al. Lightweight UiO-66/cellulose aerogels constructed through self-crosslinking strategy for adsorption applications[J]. Chemical engineering journal, 2019, 371: 138-144.
- [13] 刘延波, 陈云霞, 陈倩, 等. 可循环使用改性细菌纤维素气凝胶性能分析[J]. 棉纺织技术, 2022, 50(11): 44-50.
- [14] XIAO H, LV J B, TAN W, et al. Ultrasound-assisted freeze-drying process for polyimide aerogels[J]. Chemical engineering journal, 2022, 450: 138344.
- [15] 阿拉腾沙嘎, 郭凯月. 冷冻干燥法制备气凝胶材料研究进展[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(6): 17-25.
- [16] NGUYEN D D, VU C M, VU H T, et al. Micron-size white bamboo fibril-based silane cellulose aerogel: fabrication and oil absorbent characteristics[J]. Materials, 2019, 12(9): 1407.
- [17] HUANG Y J, ZHOU T, HE S, et al. Flame-retardant polyvinyl alcohol/cellulose nanofibers hybrid carbon aerogel by freeze drying with ultra-low phosphorus[J]. Applied surface science, 2019, 497: 143775.
- [18] ZHANG S, PAN Y Q, WANG W, et al. Preparation of cellulose/chitosan superoleophobic aerogel with cellular pores for oil/water separation[J]. Industrial crops and products, 2023, 194: 116303.
- [19] LIU Y T, ROBERTSON M, QIANG Z, et al. Ambient drying route to aramid nanofiber aerogels with high mechanical properties for low- $k$  dielectrics[J]. ACS Applied polymer materials, 2022, 5(1): 866-876.
- [20] BUDTOVA T. Cellulose II aerogels: a review[J]. Cellulose, 2019, 26: 81-121.
- [21] ZHAO Y F, ZHONG K, LIU W, et al. Preparation and oil adsorption properties of hydrophobic microcrystalline cellulose aerogel[J]. Cellulose, 2020, 27: 7663-7675.
- [22] WANG X Y, ZHANG Y, JIANG H, et al. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO<sub>2</sub> drying technology[J]. Materials letters, 2016, 183: 179-182.
- [23] CIFTCI D, UBEYITOGULLARI A, HUERTA R R, et al. Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO<sub>2</sub> and freeze drying[J]. The journal of supercritical fluids, 2017, 127: 137-145.
- [24] 刘双, 张洋, 江华, 等. 纤维素气凝胶干燥方法的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2017, 25(1): 75-82.
- [25] EBRAHIMI A, DAHRAZMA B, ADELIFARD M. Facile and novel ambient pressure drying approach to synthesis and physical characterization of cellulose-based aerogels[J]. Journal of porous materials, 2020, 27: 1219-1232.
- [26] LI Y Z, GRISHKEWICH N, LIU L L, et al. Construction of functional cellulose aerogels via atmospheric drying chemically cross-linked and solvent exchanged cellulose nanofibrils[J]. Chemical engineering journal, 2019, 366: 531-538.
- [27] SETYAWAN H, FAUZIYAH M, TOMO H S S, et al. Fabrication of hydrophobic cellulose aerogels from renewable biomass coir fibers for oil spillage clean-up[J]. Journal of polymers and the environment, 2022, 30(12): 5228-5238.
- [28] GAO J K, WANG J Q, CAI M M, et al. Advanced superhydrophobic and multifunctional nanocellulose aerogels for oil/water separation: a review[J]. Carbohydrate polymers, 2022: 120242.
- [29] GU J T, ZHENG M R, ZHU T X, et al. Electrostatic-modulated interfacial crosslinking and waterborne emulsion coating toward waterproof, breathable, and antifouling fibrous membranes[J]. Chemical engineering journal, 2023, 454: 140439.
- [30] CHHAJED M, YADAV C, AGRAWAL A K, et al. Esterified superhydrophobic nanofibrillated cellulose based aerogel for oil spill treatment[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 226: 115286.
- [31] HASAN M, GOPAKUMAR D A, ARUMUGHAN V, et al. Robust superhydrophobic cellulose nanofiber aerogel for multifunctional environmental applications[J]. Polymers, 2019, 11(3): 495.
- [32] PARK G H, NIELSCH K, THOMAS A. 2D transition metal dichalcogenide thin films obtained by chemical gas phase deposition techniques[J]. Advanced materials interfaces, 2019, 6(3): 1800688.
- [33] SHANG Q Q, CHEN J Q, HU Y, et al. Facile fabrication of superhydrophobic cross-linked nanocellulose aerogels for oil-water separation[J]. Polymers, 2021, 13(4): 625.
- [34] SUN Y, YE W J, XI J F, et al. Ultralight and shape recovery bio-based aerogel for oil-water separation[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2022, 10(6): 108822.

- From machine to machine: an OCT-trained deep learning algorithm for objective quantification of glaucomatous damage in fundus photographs[J]. *Ophthalmology*, 2019, 126(4): 513–521.
- [3] LI X L, WANG Y Y, TANG Q S, et al. Dual U-Net for the segmentation of overlapping glioma nuclei[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 84040–84052.
- [4] BACCOUCH W, OUESLATI S, SOLAIMAN B, et al. A comparative study of CNN and U-Net performance for automatic segmentation of medical images: application to cardiac MRI[J]. *Procedia computer science*, 2023, 219: 1089–1096.
- [5] YU S, XIAO D, FROST S, et al. Robust optic disc and cup segmentation with deep learning for glaucoma detection[J]. *Computerized medical imaging and graphics*, 2019, 74: 61–71.
- [6] JUNEJA M, SINGH S, AGARWAL N, et al. Automated detection of Glaucoma using deep learning convolution network (G-net) [J]. *Multimedia tools and applications*, 2020, 79: 15531–15553.
- [7] WU Y L, WANG G L, WANG Z Y, et al. DI-Unet: DImensional interaction self-attention for medical image segmentation[J]. *Biomedical signal processing and control*, 2022, 78: 103896.
- [8] 苏润. 基于 U-Net 框架的医学图像分割若干关键问题研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [9] SIMONYAN K, ZISSERMAN A. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition [EB/OL]. (2015–04–10) [2023–02–20]. <https://arxiv.org/abs/1409.1556>.
- [10] 李亚. 多任务学习的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [11] WANG S J, YU L Q, YANG X, et al. Patch-based output space adversarial learning for joint optic disc and cup segmentation[J]. *IEEE Transactions on medical imaging*, 2019, 38(11): 2485–2495.
- [12] ORLANDO J I, FU H, BREDA J B, et al. Refuge challenge: a unified framework for evaluating automated methods for glaucoma assessment from fundus photographs[J]. *Medical image analysis*, 2020, 59: 101570.

责任编辑: 周建军

(上接第7页)

- [35] XIE Y J, HILL C A S, XIAO Z F, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review[J]. *Composites part A: applied science and manufacturing*, 2010, 41(7): 806–819.
- [36] ZANINI M, LAVORATTI A, LAZZARI L K, et al. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension[J]. *Cellulose*, 2017, 24: 769–779.
- [37] SHANG Q Q, CHENG J W, HU L H, et al. Bio-inspired castor oil modified cellulose aerogels for oil recovery and emulsion separation[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2022, 636: 128043.
- [38] LAITINEN O, SUOAJÄRVI T, ÖSTERBERG M, et al. Hydrophobic, superabsorbing aerogels from choline chloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2017, 9(29): 25029–25037.
- [39] ZHANG X X, WANG H K, CAI Z Y, et al. Highly compressible and hydrophobic anisotropic aerogels for selective oil/organic solvent absorption[J]. *ACS Sustainable chemistry & engineering*, 2018, 7(1): 332–340.
- [40] HE X H, CHEN T T, JIANG T Y, et al. Preparation and adsorption properties of magnetic hydrophobic cellulose aerogels based on refined fibers[J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 260: 117790.
- [41] GU H B, ZHOU X M, LYU S Y, et al. Magnetic nano-cellulose-magnetite aerogel for easy oil adsorption[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2020, 560: 849–856.

责任编辑: 周建军