

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.01.003

## 纤维素气凝胶的制备与应用研究进展

段一凡<sup>1</sup>, 张光磊<sup>1</sup>, 史新月<sup>1</sup>, 张雪莲<sup>2</sup>, 秦国强<sup>1</sup>

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;

2. 呼伦贝尔学院 化学与化工学院, 内蒙古 呼伦贝尔 021008)

**摘要:**天然纤维素是一种自然界分布广、储量大的绿色材料。以纤维素为基体,采用冷冻干燥等技术制备的纤维素气凝胶不仅具有二氧化硅气凝胶的三维结构特征,同时还具有生物相容性、生物降解性、吸附性等优异特性。本文从纤维素气凝胶不同的原料及制备工艺出发,综述了纳米纤维素气凝胶、细菌纤维素气凝胶、再生纤维素气凝胶和纤维素衍生物气凝胶的特点、制备以及在吸附分离、生物医学、电学、载体材料等方面的应用,提出了当前纤维素气凝胶面临的问题,并对纤维素气凝胶材料的应用前景进行了展望。

**关键词:**纤维素气凝胶; 冷冻干燥; 吸附和分离; 生物医用材料

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)01-0036-08

## Research Progress in Preparation and Application of Cellulose Aerogels

DUAN Yifan<sup>1</sup>, ZHANG Guanglei<sup>1</sup>, SHI Xinyue<sup>1</sup>, ZHANG Xuelian<sup>2</sup>, QIN Guoqiang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hulunbuir University, Hulunbuir 021008, Neimongol, China)

**Abstract:** Natural cellulose is a green material with wide distribution and large reserves in nature. Cellulose aerogels prepared by freeze-drying technology with cellulose as matrix have not only three-dimensional structural characteristics of silica aerogels, but also excellent properties such as biocompatibility, biodegradability and adsorbing capability. From the view point of raw materials and fabrication technology, characteristics, preparation and application of nano-cellulose aerogels, bacterial cellulose aerogels, regenerated cellulose aerogels and cellulose derivative aerogels are summarized in this article. The problems faced by cellulose aerogels are put forward and the application prospect of cellulose aerogels is prospected.

**Key words:** cellulose aerogels; freeze drying; adsorption and separation; biomedical materials

## 0 引言

气凝胶是一种具有纳米多孔结构的固体材料,具有超低密度、高比表面积、绝热等特性,受到了航空、石油、医疗、建筑等领域的广泛关注。20 世纪 30 年代, Kistler 教授以硅酸钠为原料,采用超临界干燥方法首次制备出了气凝胶。20 世纪 70 年代,随着制备技术的快速发展,尤其是溶胶凝胶法的出现极大地简化了气凝胶的制备过程;同时,有机气凝胶的出现,在很大程度上克服了二氧化硅气凝胶易碎的缺点。但是,在当前

可持续发展战略达成全球共识的环境下,合理的开发以及高效利用自然可再生资源日益受到人们的关注。

纤维素作为植物细胞壁的组成成分,它的结晶结构与其他碳水化合物组织构成了植物细胞壁的基础,同时也是自然界内分布最为广泛、现存量也最多的一种多糖类物质,其广泛存在于植物、部分海洋背囊动物以及细菌等体内<sup>[1]</sup>,是人类最宝贵的可再生绿色生物质材料。在结构上,它是一种由 d-葡萄糖与 1,4-糖苷键连接而成的线性聚合物<sup>[2]</sup>,其分子链的长度取决于纤维素的来源和提取

收稿日期: 2020-09-22。

修订日期: 2020-10-23。

基金项目: 河北省自然科学基金(E202010076)。

通信联系人: 张光磊(1975-),男,博士,教授。

Received date: 2020-09-22.

Revised date: 2020-10-23.

Correspondent author: ZHANG Guanglei (1975-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhgl@stdu.edu.cn

过程<sup>[3]</sup>。以纤维素为原料制备的纤维素气凝胶被认为是第三代气凝胶材料,其密度( $0.0005\text{ g/cm}^3$ - $0.3500\text{ g/cm}^3$ )、比表面积( $10\text{ m}^2/\text{g}$ - $975\text{ m}^2/\text{g}$ )和孔隙率(80.0%-99.9%)与传统  $\text{SiO}_2$  气凝胶相当,同时还具有比传统  $\text{SiO}_2$  气凝胶更好的力学性能、生物降解性以及生物相容性,而且原料来源广泛,容易加工成型。因此,纤维素气凝胶作为一种环境友好、多功能的新型材料,在隔热、吸附分离、生物医用、电学、金属纳米粒子载体等领域具有广阔的应用前景。

## 1 纤维素气凝胶的制备

纤维素的来源广泛,同时,纤维素的性能特征如分子链长短、聚合程度、尺寸、结晶度和热稳定性<sup>[4]</sup>取决于其来源的植物种类,以及其生产中使用的提取工艺。因此,纤维素气凝胶的结构和性能与纤维素的来源与制备工艺有较大关系。因此,纤维素气凝胶据此可分为四类:纳米纤维素气凝胶、细菌纤维素气凝胶、再生纤维素气凝胶和纤维素衍生气凝胶。

### 1.1 纳米纤维素气凝胶

纳米纤维素纤维的直径小于  $100\text{ nm}$ ,可采用机械或化学方法从纯纤维素中分离出来。根据分离方法的不同,纳米纤维素可分为两类:(1) 纤维素纳米晶(CNC)或纤维素晶须;(2) 纤维素纳米纤维(CNF),又称纳米纤维纤维素(NFC)或微纤化纤维素(MFC)<sup>[5]</sup>。与其他类型的纤维素相比,纳米纤维素具有更高的结晶度和更大的长径比,制备出的纤维素气凝胶收缩率较低。

制备纳米纤维素气凝胶首先是对纳米纤维素水性悬浮液使用冷冻干燥技术制备,然而,冷冻干燥期间经历升华过程会发生明显聚集,因此,为了降低纤维素纳米纤维的聚集程度,可以先将纤维素纳米纤维水性悬浮液转化为水凝胶,然后,用表面张力较小的溶剂交换溶剂,通过冷冻干燥制备出气凝胶。此法制备出的纳米纤维素气凝胶与由二氧化硅制成的气凝胶相比,具有更好的柔韧性和更佳的延展性<sup>[6,7]</sup>。但是,由于在纳米纤维素的化学分离过程中需要添加大量的化学试剂从而增加了纳米纤维素气凝胶的制备成本,在一定程度上阻碍了纳米纤维素气凝胶的发展。

Zhang 等<sup>[8]</sup>通过对微晶纤维素(MCC)酸水解得到的纤维素纳米晶(CNC)进行处理,制备出了一种球形 CNC 水凝胶,并采用水相热处理方法,将 3-(2-

氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(Acmapds)制备接枝到球形 CNC 水凝胶上。最后,采用叔丁醇置换和冷冻干燥法制备气凝胶样品。其制备的气凝胶虽然比表面积为  $77\text{ m}^2/\text{g}$ ,但热稳定性较好且在常温常压条件下,对  $\text{CO}_2$  吸附容量可达  $1.68\text{ mmol/g}$ 。

Luo 等<sup>[9]</sup>在  $\text{NaOH}$ -尿素溶液的基础上将微晶纤维素(MCC)与高直链玉米淀粉(HACS)混合,并采用真空冷冻干燥技术,制备出了 MCC 气凝胶,在溶解和再生过程中,晶体形态从纤维素 I 转变为纤维素 II。制备过程如图 1 所示,其中,淀粉的重量比对气凝胶的性能有很大的影响。当比例为 10%和 15%时,制备的气凝胶密度较低且孔隙丰富,材料不仅具有最高的泵油和亚麻油吸收比(分别为  $10.63\text{ g/g}$  和  $11.44\text{ g/g}$ ),而且具有良好的力学性能。

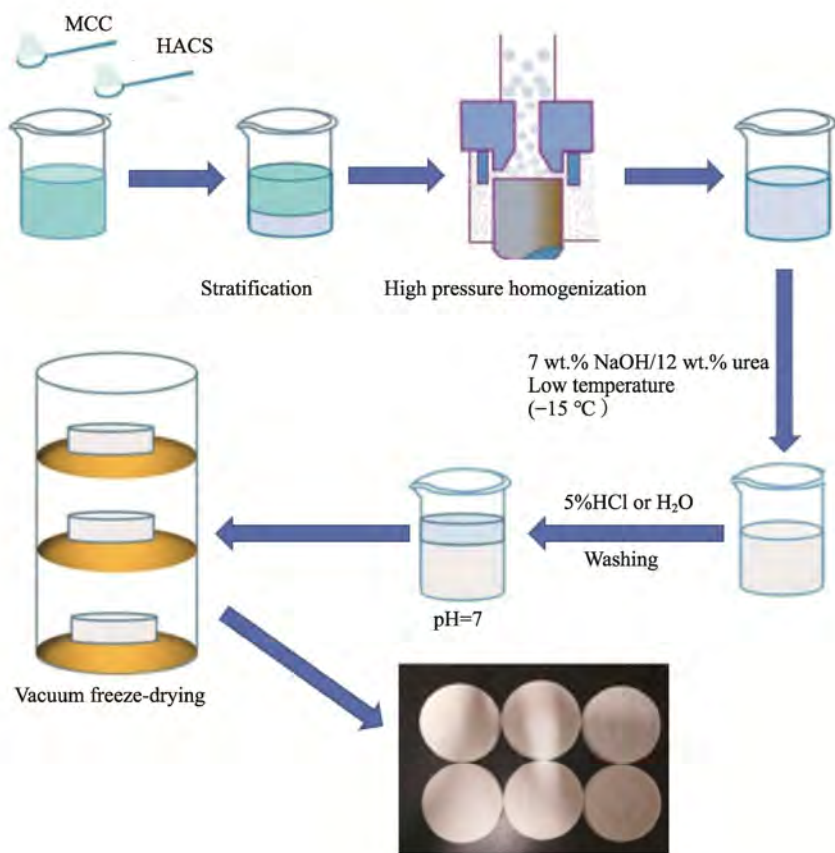
### 1.2 细菌纤维素气凝胶

细菌纤维素从静态细菌培养物中收集,具有天然的三维网络凝胶结构<sup>[10]</sup>。在去除细菌和其他杂质并干燥后,就可以得到纤维素气凝胶。细菌纤维素的化学结构与植物纤维素相似<sup>[9]</sup>,但细菌纤维素不含木质素和半纤维素等有机杂质,具有纯度高、聚合度高、结晶度高等优点。因此,与植物纤维素相比,细菌纤维素具有良好的生物相容性、生物可降解性、生物适应性、高持水性以及高结晶度、高拉伸强度和高弹性模量等独特的物理化学和力学性能。但是,细菌纤维素的生长期长、产量低、成本高等缺点也降低了其对研究人员的吸引力。

Blaise 等<sup>[11]</sup>以啤酒工业废渣为培养基,使用价格低廉的醋酸杆菌制备出细菌纤维素,再经过溶剂交换通过  $\text{CO}_2$  超临界干燥制备出性能优异的细菌纤维素气凝胶,其热导率为  $13\text{ mW/mK}$ ,达到了已知天然纤维素的最低热导率,将来在隔热方面具有广阔应用前景。

### 1.3 再生纤维素气凝胶

再生纤维气凝胶近年来发展迅速,再生纤维素气凝胶的制备主要有四个步骤:纤维素溶解、纤维素再生、溶剂交换和干燥。制备方法主要有两种,一种是先将纤维素直接溶解在溶剂中,然后在非溶剂(水、醇)中再生,再通过冷冻干燥或者  $\text{CO}_2$  超临界干燥得到再生纤维素气凝胶;另一种是使用纤维素纳米纤维(细菌纤维素或微纤化纤维素),以富含水的纤维素 I 型纳米纤维的网络作为起始材料,采用冷冻干燥或超临界  $\text{CO}_2$  干燥把网络结构中的水除去得到再生纤维素气凝胶<sup>[12-15]</sup>。

图 1 MCC 气凝胶制备过程<sup>[9]</sup>Fig. 1 Preparation process of MCC aerogel<sup>[9]</sup>

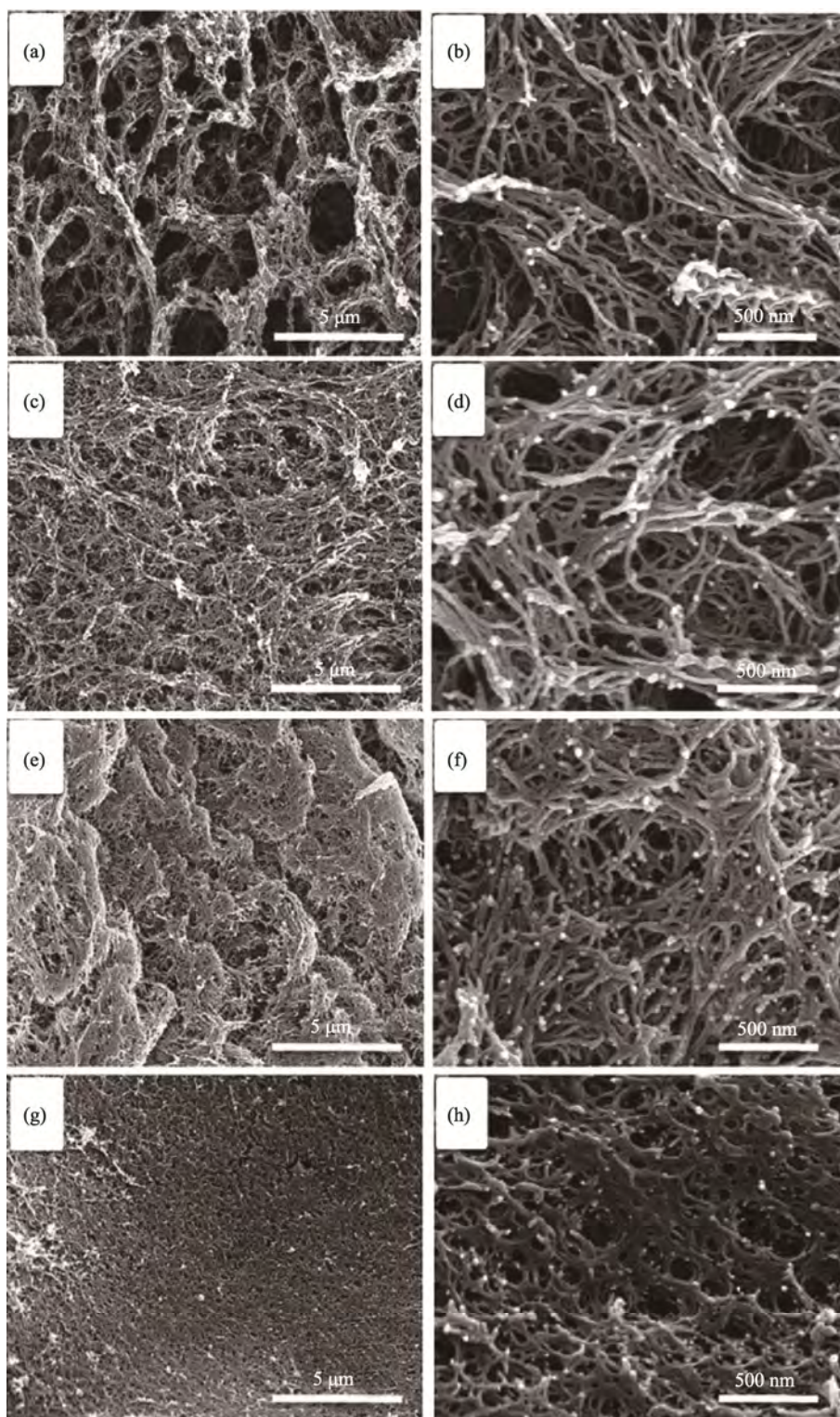
以对环境友好的碱体系为例, Fan<sup>[16]</sup>等以废旧报纸作为原料, 采用氢氧化钠和亚氯酸钠进行处理, 通过冷冻干燥工艺合成了轻质、疏水和多孔纤维素基气凝胶。经过戊二醛交联和三甲基氯硅烷(TMCS)处理后, 采用简单的热化学气相沉积工艺, 得到疏水亲油性能优异的纤维素气凝胶。此外, 制备的纤维素气凝胶具有较低的密度( $17.4 \text{ mg/cm}^3$ - $28.7 \text{ mg/cm}^3$ )和介孔结构。这些特性不仅使新型气凝胶对油和有机溶剂具有良好的吸附能力, 而且对油烟具有优良的过滤能力。

对于不同溶剂对气凝胶的影响, Schestakow 等<sup>[17]</sup>做了相关研究, 以微晶纤维素为原料制备纤维素气凝胶, 并采用水、乙醇、丙酮等常见溶剂将气凝胶再生, 制备了纤维素浓度为 1 wt.%-5 wt.%的纤维素气凝胶。通过对这些气凝胶的密度、比表面积、力学性能和微观结构的表征, 发现在丙酮中再生的纤维素气凝胶比表面积约为  $340 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比在水中再生的纤维素气凝胶比表面积高 60%。丙酮再生气凝胶在压缩载荷下的不可逆塑性变形开始在 0.8 MPa 左右, 与乙醇再生气凝胶相比, 塑性变形的系数较大。

#### 1.4 纤维素衍生物气凝胶

纤维素衍生物是一种以纤维素为原料, 通过纤维素葡萄糖单元中呈极性的羟基与化学试剂反应生成的具有不同功能特性的衍生物。化学修饰作为纤维素气凝胶功能化的重要途径, 其能够改变纤维素物理和化学性质。

Fang<sup>[18]</sup>等以三醋酸纤维素(TAC)为原料开发了一种高效便捷的制备 TAC 气凝胶的方法。其将三醋酸纤维素在  $70^\circ\text{C}$  下搅拌溶于二氧六环中, 再向混合液中滴加异丙醇溶液, 其在冷却过程中形成凝胶并保持老化一天, 由于相分离和热诱导凝胶化以及二氧六环/异丙醇在超临界干燥中的良好溶解度, 因而不需要再生和溶剂交换, 随后, 直接采用  $\text{CO}_2$  超临界干燥方法干燥凝胶。以此法制备了四组不同密度的 TAC 气凝胶, 气凝胶的 SEM 图如图 2 所示。所有气凝胶都有均匀的开放多孔三维网络, 该网络由相互连接的长纤维组成。从 SEM 图像看, 所有气凝胶的纤维宽度约 20 nm-30 nm, 当纤维之间的距离较大时, 气凝胶的微观结构较松散, 纤维段长度较小; 而密度较大时, 纤维之间的距离较小, 微观结构较致密。

图 2 不同密度 TAC 气凝胶的 SEM 图像<sup>[18]</sup>Fig. 2 SEM images of the TAC aerogels with different densities<sup>[18]</sup>

### 1.5 纤维素气凝胶制备中存在的问题

虽然纤维素气凝胶作为一类新生代材料有着诸多独一无二的特性,但是其在制备过程中依然存在着较多问题。首先,纳米纤维素和细菌纤维素的价格较高,纳米纤维素在干燥过程中容易自

聚从而影响成型;其次,在再生纤维素气凝胶的制备过程中,纤维素溶剂难以回收,同时,溶剂交换过程往往非常耗时从而延长了制备周期;再者,一些纤维素气凝胶的改性(如硅烷偶联剂的改性)的成本较高,不利于将来的大规模生产;

最后,纤维素气凝胶的结构强度和稳定性(如热稳定性和重复吸附能力)仍然不能满足许多实际应用的要求。

## 2 纤维素气凝胶的应用

纤维素的化学反应活性较高、功能衍生物多,同时,其制备工艺灵活、改性手段丰富,在隔热材料、吸附分离材料、生物医用材料、电学材料、载体材料等方面都具有广阔的前景。

### 2.1 隔热材料

气凝胶的热传导一般分为固体热传导、孔结构中的气体热传导和辐射热传导。其传热性能又与气凝胶密度、孔径分布和表面结构密切相关。所以在保证其力学性能达到要求的前提下降低密度和提高孔隙率都可以在一定程度上降低其热传导。Sun 等<sup>[19]</sup>发现了一种简单的方法,可直接从天然木材中通过结构优化制备出了轻质木材纤维素气凝胶。以小块轻木为原料,通过去除轻木块中的木质素和半纤维素,经冷冻干燥制备出了木材纤维素气凝胶。由于木质素和半纤维素的去除,气凝胶的密度低至  $32.18 \text{ mg/cm}^3$ ,同时,比表面积也高达  $31.68 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于其内部大量的纳米孔限制了气体分子的运动,使天然木材的热导率从  $0.113 \text{ W/(mK)}$ 降低到木材气凝胶的  $0.033 \text{ W/(mK)}$ 。Sun 通过简单的工艺将木质素和半纤维素去除,优化了天然木材的结构,使其成为潜在的隔热材料。

$\text{SiO}_2$  气凝胶是一种常见的绝热材料,但由于其力学性能较差而极大地限制了其应用。通过浸渍和溶胶-凝胶等方法制备的  $\text{SiO}_2$ /纤维素复合气凝胶具有优异的力学性能、疏水性以及隔热性能。Fu 等<sup>[20]</sup>将 CNF 气凝胶浸入不同浓度的正硅酸乙酯(TEOS)中通过常压干燥制备出了热稳定性和疏水性都十分优异的复合气凝胶。发现在  $2.5 \text{ mol/L}$  的 TEOS 浓度下制备的复合气凝胶具有较好的综合性能,与 CNF 气凝胶相比,虽然其力学性能略有下降,但是其热解温度由  $317^\circ\text{C}$ 提高至  $348^\circ\text{C}$ ,疏水角达  $152.1^\circ$ 。

### 2.2 吸附分离材料

纤维素气凝胶可广泛应用于吸附分离领域,一种是对纤维素气凝胶进行表面改性即烷硅化处理,得到具有疏水性能的纤维素气凝胶,这种方法改性的气凝胶可以利用它进行油水分离;第二种是在气凝胶的制备阶段使用特定的交联剂制得具有优良吸附性能的纤维素气凝胶。

工业生产中易产生重金属离子,若排放至饮用水源中将对人类生命安全构成威胁。传统的处理废水方法虽操作简单、材料易得,但是效果一般。Bo 等<sup>[21]</sup>研究了水中重金属离子的低成本吸附处理的方法,并找到了一种将纤维素气凝胶和金属有机骨架两种新兴材料结合成一种高功能气凝胶的简便方法,得到的复合纤维素气凝胶具有高度多孔结构,沸石咪唑酯骨架负载量可达到  $30 \text{ wt.}\%$ ,同时,复合纤维素气凝胶对 Cr 具有良好的吸附能力。

Gu<sup>[22]</sup>研制了一种可利用永磁体回收的纳米纤维素气凝胶,其通过高速混合和冷冻干燥工艺制备了密度仅为  $9.2 \text{ mg/cm}^3$  的三维多孔网络磁性纳米纤维素气凝胶,该磁性纳米纤维素气凝胶吸附剂对乙酸乙酯、环己烷和真空泵油的吸附容量分别为  $56.32 \text{ g/g}$ 、 $68.06 \text{ g/g}$  和  $33.24 \text{ g/g}$ 。此外,这种气凝胶吸附剂具有良好的磁响应性,在吸附后可被永磁体回收。

Li<sup>[23]</sup>等以壳聚糖(CS)和纳米纤维素(NFC)为原料,采用定向冷冻干燥方法研制了具有高度取向微通道结构的 CS/NFC 气凝胶,其定向冷冻过程如图 3 所示。该特殊结构使 CS/NFC 气凝胶缩短了金属离子的扩散途径,实现了快速吸附。所研制的气凝胶对 Pb(II)具有较好的吸附能力,可达  $248.5 \text{ mg/g}$ 。更重要的是,气凝胶可以在  $10 \text{ min}$  内实现 Pb(II)的快速吸附,比大多数传统吸附剂都快得多。此外,经过 5 次吸附-解吸循环后,气凝胶能保持较高的 Pb(II)去除效率。

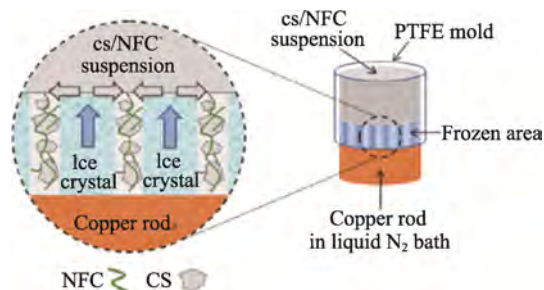


图 3 定向冻结过程示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration of directional freezing process<sup>[23]</sup>

### 2.3 生物医用材料

气凝胶典型的低密度、高孔隙率和高比表面积的特点使其适用于许多生物医学领域,包括药物传递、组织工程、植入装置、生物医学成像和生物传感<sup>[24, 25]</sup>。

Jyoti 等<sup>[26]</sup>人以盐酸苯达莫司汀作为研究药

物,将采用冷冻干燥法制备的 CNF 气凝胶运用物理吸附法进行载药,通过透析来评估药物释放。结果表明,约  $69.205\% \pm 2.500\%$  的药物在  $\text{pH}=1.2$  的培养基中 24 h 释放,大约  $78.00\% \pm 2.28\%$  的药物在  $\text{pH}=7.4$  的培养基中释放。体内研究结果表明,生物利用率增加了 3.25 倍。因此, CNF 气凝胶为提高生物利用率的药物传递领域提供了很大的可能性。

Weng 等<sup>[27]</sup>将杂化纳米纤维气凝胶应用于颅骨再生。杂化纳米纤维素气凝胶由聚乳酸-羟基乙酸共聚物胶原明胶纳米纤维和铜共掺杂生物玻璃纳米纤维组成,经冷冻干燥并用无水乙醇进行处理得到杂化纳米纤维气凝胶。得到的气凝胶被引入到活性肽的溶液中,植入大鼠颅骨的缺陷区域。通过计算机扫描监测颅骨的愈合情况,8 周后,缺损骨闭合率为 65%,缺损区覆盖率为 68%。该研究成功地提出了一种潜在的骨再生技术。

Zhang 等<sup>[28]</sup>利用  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  溶液通过原位矿化对排列的细菌纤维素(BC)均匀地掺入高矿物质含量的羟基磷灰石(HAP)进行矿化,矿化过程如图 4 所示。矿化细菌纤维素复合材料的弹性模量和硬度分别为  $10.91 \text{ GPa} \pm 3.26 \text{ GPa}$  和  $0.37 \text{ GPa} \pm 0.18 \text{ GPa}$ ,弹性模量提高了 210%,硬度提高了 95%。这些数值与小鼠小梁骨和有史以来最好的矿化有机材料相当,为骨替代物的开发提供了一种新的思路。

## 2.4 电学材料

纤维素基气凝胶已被用作阳极材料和 LIBs 中聚合物电解质的基质。纤维素气凝胶用作阳极材料,通常作为电活性纳米粒子如氧化铁的载体。

例如, Wan 等<sup>[29]</sup>通过用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子修饰细菌纤维素气凝胶,制备了柔性和无粘结剂的自由阳极。这些电极是通过水热处理( $120^\circ\text{C}$ , 10 h)细菌纤维素薄膜在  $0.05 \text{ M Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液中制备的。然后将其冷冻干燥并碳化。通过与纤维素上的羟基基团的相互作用使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子均匀地附着在其表面。从大约  $1000.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的存储容量开始,这些电极在充放电循环中表现出良好的稳定性,在 100 次循环后依旧保持了大约 75% 的初始容量。

Liao 等<sup>[30]</sup>通过将羟乙基纤维素气凝胶涂覆在聚丙烯(PP)膜上制备了聚合物隔膜。与传统的聚合物隔膜相比,复合膜具有良好的热稳定性、良好的电导率和较高的电解质吸收保留能力。纤维素气凝胶也被用作 LIBs 的聚合物电解质基质<sup>[31]</sup>。该气凝胶基质具有较好的离子电导率和电解质吸收和保留能力,100 次循环后容量损失可忽略不计。与使用标准电解质基质的 LIB 电池相比,具有纤维素气凝胶基质的 LIBs 的比速率容量从  $70.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  以下提高到  $80.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

## 2.5 金属纳米粒子载体材料

金属纳米粒子的电子和化学性质使它们在电子器件、光学材料、传感器和催化剂中有着广泛的应用<sup>[32, 33]</sup>。然而,将金属纳米粒子固定在固体衬底上并进行分离和加工的困难限制了金属纳米粒子的发展和应用。纤维素气凝胶的极性表面富含含氧基团(羟基、羧基和酯基),可促进致密成核为金属纳米粒子提供大量稳定的附着点<sup>[34]</sup>。因此,孔隙率高、比表面积大、力学性能好的纤维素气凝胶是合成和负载金属纳米粒子的理想介质。

目前,用水热法或  $\text{NaBH}_4$  还原法还原纤维素

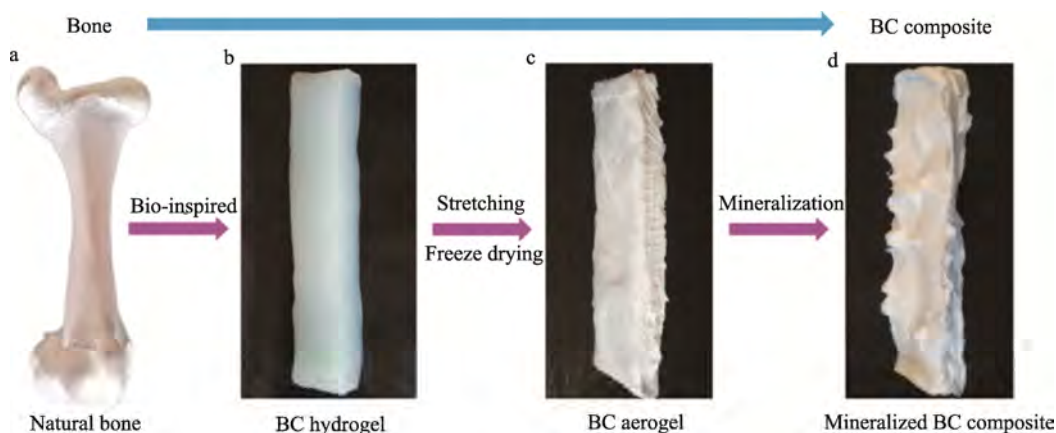


图 4 矿化过程的示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of mineralization process<sup>[28]</sup>

气凝胶纳米结构中的金属盐。干燥后就可以得到负载金属纳米颗粒的纤维素气凝胶。这些金属纳米粒子的直径通常在 100 nm 左右, 它们的数量和尺寸可以通过控制金属盐浓度、温度和反应时间来确定。金属纳米粒子可以提供纤维素气凝胶, 具有优异的性能。此外, 气凝胶独特的三维网络结构也能增强金属颗粒的催化和导电能力。在再生气凝胶表面沉积金属纳米粒子, 得到高效催化苯乙烯环氧化(96%, 1 h)的催化剂<sup>[35]</sup>。

Song 等<sup>[36]</sup>以细菌纤维素气凝胶作为载体和分散金属纳米粒子(Cu 和 Ni)的基板, 制备出了性能优异的金属负载催化剂。在催化剂制备过程中发现溶胀诱导的吸附过程可以同时控制金属的尺寸和分散效果, 能有效的将 Cu 和 Ni 纳米粒子限制在细菌纤维素的三维网络结构中。用 0.5 wt.% CuSO<sub>4</sub> 溶液制备的最佳金属负载催化剂样品在对硝基苯酚还原反应中表现出良好的催化性能。

### 3 结语与展望

纤维素气凝胶既具有纤维素的环保可再生性、生物相容性和生物降解性, 又具有低密度、高孔隙率、高比表面积等优良性能, 特别适合应用于生物医学、隔热绝热等领域的吸附和分离。但目前纤维素气凝胶的研究和开发还需从以下几个方面进行重点开展:

(1) 研究开发高效、廉价、环保、无毒的纤维素溶剂体系, 进一步提高纤维素溶解效率;

(2) 进一步探索针对不同种类纤维素的合成工艺, 加快溶胶凝胶和溶剂交换过程, 缩短生产周期, 降低生产成本;

(3) 寻找适用于不同种类纤维素气凝胶的简单、安全的凝胶干燥方法;

(4) 评估通过物理混合或化学改性提高纤维素气凝胶性能和稳定性的潜力。

#### 参考文献:

- [1] SIQUEIRA G, BRAS J, DUFRESNE A. cellulosic BIONANOCOMPOSITES: a review of preparation, properties and applications [J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 728-765.
- [2] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [3] STICKLEN M B. Plant genetic engineering for biofuel production: Towards affordable cellulosic ethanol [J]. *Nature Reviews Genetics*, 2008, 9: 433-443.
- [4] TRACHE D, HUSSIN M, CHUIN C T H, et al. Microcrystalline cellulose: isolation, characterization and bio-composites application a review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 93: 789-804.
- [5] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances [J]. *Industrial Crops and Products*. 2015, 93: 2-25.
- [6] CHEN K, XUE D. In-situ electrochemical route to aerogel electrode materials of graphene and hexagonal CeO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 446(15): 77-83.
- [7] REES A, POWELL L C, CHINGA-CARRASCO G, et al. 3D bioprinting of carboxymethylated-periodate oxidized nanocellulose constructs for wound dressing applications [J]. *BioMed Research International*, 2015, 2015: 1-7.
- [8] ZHANG T, ZHANG Y, JIANG H, et al. Aminosilane-grafted spherical cellulose nanocrystal aerogel with high CO<sub>2</sub> adsorption capacity [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(16): 16716-16726.
- [9] LUO Q, HUANG X, GAO F, et al. Preparation and characterization of high amylose corn starch-microcrystalline cellulose aerogel with high absorption [J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1420.
- [10] BARUD D O, GOMES H, SILVA D, et al. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 406-420.
- [11] FLEURY B, ABRAHAM E, CRUZ J D L, et al. Aerogel from sustainably grown bacterial cellulose pellicle as thermally insulative film for building envelope [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(30): 34115-34121.
- [12] QIU K, NETRAVALI A. N. A review of fabrication and applications of bacterial cellulose based nanocomposites [J]. *Polymer Reviews*, 2014, 54(4): 598-626.
- [13] GAN S, ZARIA S, CHEN R S, et al. Autohydrolysis processing as an alternative to enhance cellulose solubility and preparation of its regenerated bio-based materials [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 192: 181-189.
- [14] CUI S, WANG X, ZHANG X, et al. Preparation of magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-cellulose aerogel composite and its kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption [J]. *Cellulose*, 2018, 25(1): 735-751.
- [15] REN F, LI Z, TAN W Z, et al. Facile preparation of 3D regenerated cellulose/graphene oxide composite aerogel with high-efficiency adsorption towards methylene blue

- [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 58-67.
- [16] FAN P, YUAN Y, REN J, et al. Facile and green fabrication of cellulose based aerogels for lampblack filtration from waste newspaper [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 162: 108-114.
- [17] SCHESTAKOW M, KARADAGLI I, RATKE L. Cellulose aerogels prepared from an aqueous zinc chloride salt hydrate melt [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 642-649.
- [18] FANG Y, CHEN S, LUO X, et al. Synthesis and characterization of cellulose triacetate aerogels with ultralow densities [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 54054-54059.
- [19] SUN H, BI H, LIN X, et al. Lightweight, anisotropic, compressible, and thermally-insulating wood aerogels with aligned cellulose fibers [J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 165.
- [20] FU J, HE C, WANG S, et al. A thermally stable and hydrophobic composite aerogel made from cellulose nanofibril aerogel impregnated with silica particles [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(9): 7072-7082.
- [21] BO S, REN W, LEI C, et al. Flexible and porous cellulose aerogels /zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) hybrids for adsorption removal of Cr (IV) from water [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 262: 135-141.
- [22] GU H, ZHOU X, LYU S, et al. Magnetic nanocellulose-magnetite aerogel for easy oil adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560: 849-856.
- [23] LI Y, GUO C, SHI R, et al. Chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel with highly oriented microchannel structure for rapid removal of Pb (II) ions from aqueous solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 223: 115048.
- [24] JIA H, TIAN Q, XU J, et al. Aerogels prepared from polymeric cyclodextrin and graphene aerogels as a novel host-guest system for immobilization of antibodies: A voltammetric immunosensor for the tumor marker CA 15-3 [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(11): 517.
- [25] SHAO L, CAO Y, LI Z, et al. Dual responsive aerogel made from thermo/pH sensitive graft copolymer alginate-g-P (NIPAM-co-NHMA) for drug controlled release [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 1338-1344.
- [26] BHANDARI J, MISHRA H, MISHRA P K, et al. Cellulose nanofiber aerogel as a promising biomaterial for customized oral drug delivery [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2017, 12: 2021-2031.
- [27] WENG L, BODA S K, WANG H, et al. Novel 3D hybrid nanofiber aerogels coupled with BMP-2 peptides for cranial bone regeneration [J]. *Advanced Healthcare Mater*, 2018, 7(10): 1701415.
- [28] CHENG Z, YE Z, NATAN A, et al. Bone-inspired mineralization with highly aligned cellulose nanofibers as template [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(45): 42486-42495.
- [29] WAN Y, YANG Z, XIONG G, et al. A general strategy of decorating 3D carbon nanofiber aerogels derived from bacterial cellulose with nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high-performance flexible and binder-free lithium-ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(30): 15386-15393.
- [30] LIAO H, ZHANG H, HONG H, et al. Novel cellulose aerogel coated on polypropylene separators as gel polymer electrolyte with high ionic conductivity for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 332-339.
- [31] WAN J, ZHANG J, YU J, et al. Cellulose aerogel membranes with a tunable nanoporous network as a matrix of gel polymer electrolytes for safer lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 24591-24599.
- [32] KORHONEN J T, HIEKKATAIPALE P, MALM J, et al. Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 1967-1974.
- [33] PARK J E, KIM K, JUNG Y, et al. Metal nanoparticles for virus detection [J]. *ChemNanoMat*, 2016, 2: 927-936.
- [34] SCHESTAKOW M, MUENCH F, REIMUTH C, et al. Electroless synthesis of cellulose-metal aerogel composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(21): 10-14.
- [35] KESHIPOUR S, KHEZERLOO M. Gold nanoparticles supported on cellulose aerogel as a new efficient catalyst for epoxidation of styrene [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2017, 14(5): 1107-1112.
- [36] SONG L, SHU L, WANG Y, et al. Metal nanoparticle-embedded bacterial cellulose aerogels via swelling-induced adsorption for nitrophenol reduction [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 143: 922-927.