

# 纤维素纳米纤维气凝胶的制备方法及应用进展

廖望, 高建领, 刘治国

(西华大学理学院, 四川 成都 610039)

**摘要:** 纤维素气凝胶作为继无机气凝胶和聚合物气凝胶之后的第三代气凝胶, 在兼具第一、二代气凝胶共性的同时融入自身优异的特性, 如绿色可再生性、生物相容性和降解性。纤维素气凝胶中的天然纳米纤维素气凝胶由于其优良的柔韧性和抗压缩性而备受研究者的青睐。本文综述了近年来纤维素纳米纤维(NFC)气凝胶的制备方法及其在隔热、储能和吸附等领域的功能化应用进展。最后, 本文对 NFC 气凝胶的未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 纤维素纳米纤维; 气凝胶; 纤维素气凝胶; 无机气凝胶; 聚合物气凝胶

中图分类号: TQ427.26; TQ351.011 文献标志码: A 文章编号: 1673-159X(2020)03-0068-08

doi:10.12198/j.issn.1673-159X.3631

## Preparation and Application of Cellulose Nanofiber Aerogel

LIAO Wang, GAO Jianling, LIU Zhiguo

(School of Science, Xihua University, Chengdu 610039 China)

**Abstract:** Cellulose aerogels are the third generation aerogels after inorganic aerogels and polymer aerogels, which combination the excellent characteristics of the first and the second generation aerogels in common with their own excellent features, such as renewable, good biocompatibility, easy degradation, excellent flexibility and compression resistance. These features make them promising environmentally friendly materials. Among the cellulose aerogels, In this paper, recent researches on nanofibrillated cellulose (NFC) aerogels, including the preparation and applications in the fields of heat insulation, energy storage and adsorption applications are reviewed. Finally, the future development trend of NFC aerogel is prospected.

**Keywords:** nanofibrillated cellulose (NFC); aerogel; cellulose aerogel; inorganic aerogel; polymer aerogel

纤维素气凝胶作为第三代气凝胶<sup>[1]</sup>, 在兼具无机气凝胶和聚合物气凝胶一些共性的同时融入自身优异的特性, 如绿色可再生性、生物相容性和降

解性, 使其成为环保型材料中的翘楚, 有望代替石化资源生产各种高附加值功能材料。天然纳米纤维素是指纤维直径在 1~100 nm、长度从几百纳米

收稿日期: 2020-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51603130); 国家留学基金委“清洁能源拔尖人才培养计划”; 西华大学“青年学者”支持计划; 四川省大学生创新创业训练计划。

第一作者: 廖望(1986—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为功能气凝胶、高分子材料。

ORCID: 0000-0002-8588-3492 E-mail: leowon@yeah.net

引用格式: 廖望, 高建领, 刘治国. 纤维素纳米纤维气凝胶的制备方法及应用进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2020, 39(3): 68-75.  
LIAO Wang, GAO Jianling, LIU Zhiguo. Preparation and Application of Cellulose Nanofiber Aerogel[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2020, 39(3): 68-75.

至几微米之间的新型纤维素材料的统称。天然纳米纤维素按照制备方法和形态结构的差异,可分为纤维素纳米晶体(nanocrystalline cellulose, NCC)和纤维素纳米纤维(nanofibrillated cellulose, NFC)两大类<sup>[2]</sup>。其中,NCC为酸水解除去纤维素中无定形区而保留结晶区的棒状晶体,直径在1~100 nm,长度在1~800 nm<sup>[3]</sup>。由于其结晶度高、刚性大,所制备的气凝胶耐变形能力差,故较少用于制备纳米纤维素气凝胶。

NFC是通过将纤维素浆料经过预处理和高强度机械处理,得到的一种直径在3~100 nm,长度可

达到微米的纳米材料,故又称微纤化纤维素(microfibrated cellulose, MFC)<sup>[4]</sup>。NFC呈现为高长径比、高比表面积的不规则柔性丝状纤维缠结而成的三维网状形态(图1),结晶度相对较低。因此,由其制备的气凝胶具有更好的柔韧性和抗压缩变形能力,是目前制备天然纳米纤维素气凝胶材料的主要原料<sup>[5-6]</sup>。NFC气凝胶由于其优良的柔韧性和抗压缩性而备受研究者的青睐。基于此,本文对NFC气凝胶的制备方法及其在隔热、储能、吸附和生物医用等领域的功能化应用进展进行综述。

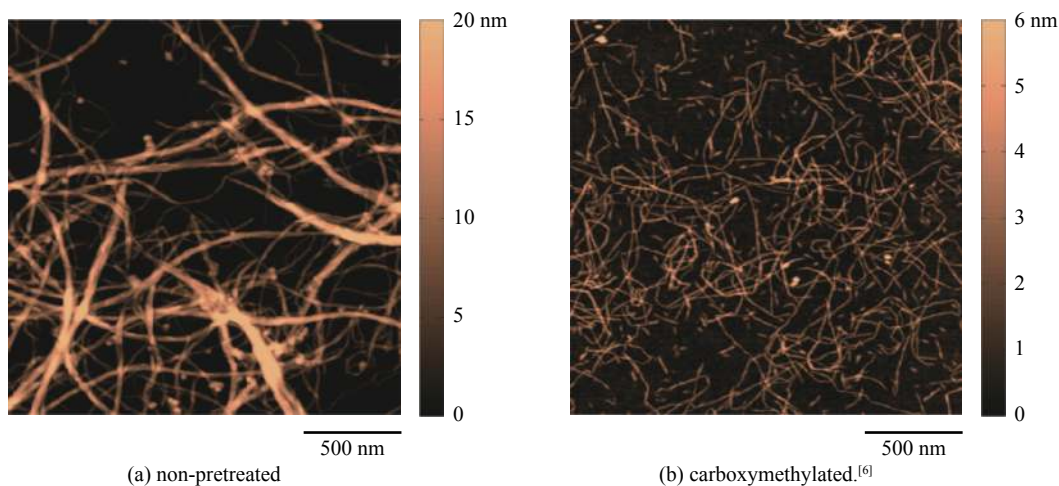


图1 NFC的AFM高度图像(使用均质化的硬木硫酸盐浆制成)

## 1 NFC气凝胶的制备

NFC气凝胶制备的基本过程为:1)对原料进行生物或化学预处理;2)高能机械处理得到纳米级纤维素纤维<sup>[7]</sup>;3)溶剂置换;4)干燥处理得到NFC气凝胶。NFC被包裹在植物纤维复杂的层状结构内部,需要高能机械处理使纤维细胞壁层与层之间产生滑动和位移,使大量水分子进入纤维内部,使纤维之间发生切断、润胀和纤维细化等现象,从而降低纤维内部氢键作用力<sup>[8]</sup>。当前,制备NFC采用的机械处理方法有高压均质处理、超声波法、冷冻粉碎法、微射流均质处理和研磨法(表1)<sup>[9-14]</sup>。

然而,单纯采用机械处理法消耗能量巨大,并且由于植物纤维素复杂的聚集态结构,难以得到均一、单独的NFC。在进行机械处理之前进行化学或生物预处理,可有效降低生产成本并得到性能更优异的NFC(图2)。研究表明,NFC制备过程中经过TEMPO氧化后,所消耗的能量从700 MJ/kg降

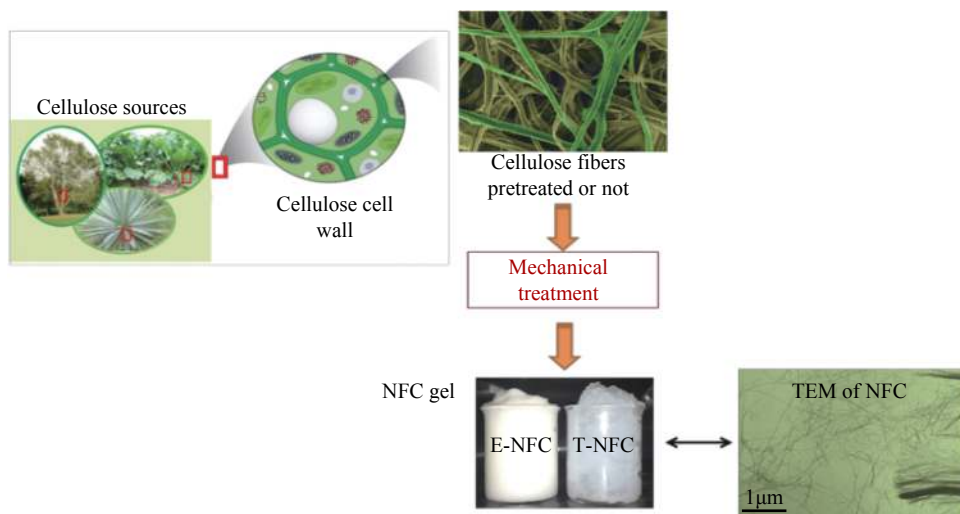
低至7 MJ/kg<sup>[15]</sup>,有效促进了NFC气凝胶的制备<sup>[16]</sup>。

预处理一般是在纤维素表面引入化学基团,减小纤丝之间的结合力,或者直接利用生物酶进行切割,即破坏纤丝之间的连接达到分离纤维束的目的,再通过机械处理,从而使纤维素的粒径降低,达到纳米级的尺度。常用的处理方法包括酶水解<sup>[17]</sup>、TEMPO介导氧化<sup>[18]</sup>、羧甲基化<sup>[19]</sup>、磺化处理<sup>[20]</sup>等。通过化学预处理降低微纤之间的结合力的同时,还可以赋予NFC不同的功能化单体,使其有更大的加工空间,获得与其他材料的复合相容性。

NFC悬浮液具备比表面积大孔隙率高的特点,在干燥过程中受毛细管压力作用,容易引起收缩、毛细管张力和破裂。因此,选择合适的干燥方式是制备纤维素气凝胶至关重要的一步,常用干燥方法包括超临界干燥、冷冻干燥和常压干燥<sup>[21]</sup>。超临界干燥方法使用大量的溶剂,过程繁琐,尽管能够很好地保持孔形貌,但是成本较高,也是限制气凝胶广泛应用的主要原因。出于成本考虑,常压干燥法

表1 机械处理方法分类及特点

机械处理方法	原理	特点
高压均质法	纤维素悬浮液在封闭阀通过高压作用,由于强烈的剪切、撞击而产生的空穴作用,从而使纤维素纤维之间作用力降低,得到NFC <sup>[9]</sup>	1)操作方便、不需要有机溶剂等;2)处理能耗高;3)由于工作阀的孔径容易发生堵塞,悬浮液需要预处理降低粒径 <sup>[10]</sup>
超声波法	超声波能量高于25 Hz,会产生空化效应,即悬浮液中产生大量气泡,它们在破裂时能释放出巨大的能量,通过高密度的碰撞使线型高分子链间氢键破坏,从而将生物质纤维分解成NFC <sup>[11]</sup> 。	1)处理量小且能耗较高;2)直径分布较大,不均一
冷冻粉碎法	通过液氮冷冻纤维素浆中液体成分,然后通过叶轮的高速旋转反复冲击、碰撞、剪切、摩擦,进而使纤维达到微细化的效果 <sup>[12]</sup>	1)不能得到足够小尺寸的纳米纤维素;2)不能大规模应用
微射流均质法	微射流均质机利用高压将纤维悬浮液射入孔径为几十到几百微米的阀体,进入曲型反应腔,经多次剪切实现纤维分离 <sup>[13]</sup>	1)纤维素粒径需要足够小,否则会堵塞阀孔;2)能耗较大
研磨法	研磨机通过静态磨石与动态磨石产生剪切力使通过的纤维细化至纳米级 <sup>[4]</sup> 。	1)能耗较小;2)NFC结晶度会有所降低

图2 NFC的制备流程图<sup>[16]</sup>

近年来受到关注,但尚不能保持孔隙的完整形貌。NFC气凝胶的干燥一般采用冷冻干燥法,其成本介于上述2种手段之间。近年来研究者以松木纤维<sup>[22]</sup>、稻草纤维<sup>[23]</sup>、甘蔗渣浆<sup>[24]</sup>和天然芦苇<sup>[25]</sup>等原料借助冷冻干燥技术制备了性能优异的NFC气凝胶。

NFC气凝胶进一步功能化主要通过2种方式:1)作为其他材料的载体<sup>[26]</sup>;2)功能单体接枝。纤维素每个葡萄糖单元上有3个可反应羟基,可以通过分子共价键接枝聚合物<sup>[27-28]</sup>、利用电荷作用<sup>[29]</sup>物理吸附或与大分子<sup>[30-31]</sup>形成交联网络等方法来功能化NFC。功能化复合气凝胶的制备过程可分为3种<sup>[32]</sup>:1)先将前驱体加入到溶剂,通过形成稳定的稳定的分散液,然后与另一化合物共混,再经过凝胶化、老化和干燥处理。这种方法制备的复合气凝胶材料被称为“微观复合材料(micro-composite)”。Wong等<sup>[33]</sup>通过在凝胶化前将NFC分散到PEDS-

$P_{750}E_{20}$ 溶胶中制备了二氧化硅气凝胶复合材料。2)利用溶胶-凝胶法先制备凝胶,然后浸泡在另一种前驱体分散液中一段时间进行老化和干燥,这种方法称为“后凝胶-聚合”(post-gelation polymerization)。Fu等<sup>[34]</sup>采用两步溶胶-凝胶法(先水解正硅酸乙酯(TEOS),然后缩合二氧化硅颗粒)将NFC气凝胶浸入二氧化硅溶液中,制备了NFC-二氧化硅复合气凝胶。3)先将2种前驱体分别制备分散液均匀共混后,通过条件的控制使其同时凝胶,形成互穿的网络后再进行老化、干燥,被称为“伴生合成”(cosynthesis)。因此,通过多种化学修饰NFC或在成型NFC气凝胶基础上进行修饰改性,可以有效丰富NFC气凝胶的功能性。

## 2 NFC气凝胶的应用

### 2.1 保温隔热材料

NFC气凝胶具有高孔隙率和低导热系数,使其

具有优异的隔热性能。隔热材料在不少应用领域还需具备火安全性。黏土纳米粒子具有增强和促进成炭作用,被广泛应用于难燃气凝胶的设计制备。如蒙脱土(MMT)/聚乙烯醇(PVA)/NFC复合气凝胶<sup>[35]</sup>、MMT/三聚氰胺甲醛树脂(MF)/NFC复合气凝胶<sup>[36]</sup>、MMT/硼酸(BA)/NFC复合气凝胶<sup>[37]</sup>等。MMT的引入极大地提高了复合气凝胶的极限氧指数,使最高分解温度也得到了相应的提升,在阻燃过程中展现协同效应,使复合气凝胶成为高机械强度的阻燃材料。此外,Guo等<sup>[38]</sup>以N-羟甲基二甲基膦酰丙胺(MDPA)和丁烷三羧酸(BTCA)为共添加剂,采用后交联方法制备了阻燃NFC海绵状气凝胶。该气凝胶具有良好的隔热性能,导热系数低至32.58 mW/(m·K)。与纯NFC气凝胶相比,NFC/BTCA/MDPA气凝胶具有较好的阻燃性能、优异的自熄性能和显著提高的残炭率(268%)。这些特性使得基于NFC的气凝胶成为潜在的热防护装备的材料。

## 2.2 储能材料

由于NFC气凝胶材料的高比表面积以及易于再加工性使得其在电极材料、电容器和摩擦学纳米发动机(TENG)上具有潜在应用,作为储能材料成为NFC气凝胶的研究热门方向之一。

### 2.2.1 电极材料

NFC气凝胶具有高比表面积及三维多孔结构,不仅有利于离子的扩散,而且极大地增加了与电解液的有效接触面积。同时,耐酸碱、柔韧性好等特性,使其成为非常理想的电极材料。纤维素电极材料最常见的方法之一就是以纤维素为前驱体,通过炭化得到电极材料<sup>[39]</sup>。Yang等<sup>[40]</sup>将纳米纤维化纤维素的结构块自组装成可控的大孔和中孔结构,制备了碳纳米纤维气凝胶。其在20 A/g的大电流下显示169 F/g的高比电容,在0.2 A/g(231 F/g)时保持73%。此外,对称超级电容器在长期充放电过程中表现出较高的电容保持率。该炭气凝胶具有结构简单、易于分级的孔结构和较大的离子可及比表面积,其性能与已有的多孔生物炭电极相当。Lyu等<sup>[41]</sup>提出了以NFC气凝胶作为电活性材料聚苯胺(PANI)、羧基多壁碳纳米(CMWCNTs)的骨架和氧化石墨烯(GO)通过逐层组装(LbL)制备结构有序的聚合物-无机杂化纳米复合电极。Chen等<sup>[42]</sup>

采用聚吡咯(PPy)在NFC和气相生长碳纤维(VGCF)复合气凝胶上原位聚合的方法制备了高导电性的电极材料。由于VGCF的双层结构与PPy的协同效应,极大地提高了电极材料的电容。该气凝胶电极在比面积为8.61 F/cm<sup>2</sup>,比重量电容为678.66 F/g,并在2 000次循环后保持了初始电容的91.38%。上述材料优异的电化学性能暗示其广阔应用前景。

### 2.2.2 电容器

均匀分布的多层纳米结构、互连网络和电极的亲水性提供了高比表面积、优良的离子扩散通道和较大的有效接触面积,可用于大容量柔性超级电容器。Yang等<sup>[43-44]</sup>以6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)-氧化纤维素纳米纤维(TOCN)和氧化石墨烯(GO)为前驱体得到的TOCN/GO气凝胶并在Ar气氛中进一步炭化,制备出导电性较好的纳米碳纤维,并转化为还原氧化石墨烯(RGO)。炭化TOCN/RGO(CTRGO)气凝胶在电流密度为0.5 A/g的条件下,其比电容达到398.47 F/g,并且在1万次充放电循环后,其初始容量仍保持在99.77%,显示出优异的循环稳定性。N原子是提高超级电容器用炭材料电容性能的重要杂原子,N掺杂炭材料保持着相互连接的多层多孔结构和较大的比表面积,N掺杂炭气凝胶具有体积大、润湿性好、导电性好等优点。Missoum等<sup>[46]</sup>以NFC气凝胶为碳源和模板,制备了掺氮炭气凝胶。由于气凝胶的介孔性和掺氮的正效应,所制备的掺氮炭气凝胶具有较高的比电容(比碳气凝胶高152%)和良好的循环稳定性(1万次循环后电容保持率为94.5%)。由于该气凝胶具有优异的电化学性能,加上其简单的电化学性质和环境友好的合成方法,N掺杂碳气凝胶在超级电容器中具有很强的应用潜力。

### 2.2.3 摩擦学纳米发电机(TENGs)

TENGs利用质轻、低密度的材料通过摩擦起电和静电感应耦合把微小的机械能转换为电能<sup>[45]</sup>。为了寻找提高TENGs性能的新方法,Mi等<sup>[46]</sup>制备一种由多孔NFC-聚乙烯亚胺(PEI)气凝胶薄膜与聚偏氟乙烯(PVDF)纳米纤维垫组合而成的新型柔性TENG。PEI改性NFC改善了NFC/PEI气凝胶的力学性能,从而提高了其摩擦学性能,其功率

密度提高了 14.4 倍。用 NFC/PEI 气凝胶与四层 PVDF 毡复合制成的 TENG,其输出电压和功率密度分别比用一层 PVDF 毡制成的 TENG 提高了 18.3 倍和 97.6 倍。此外,新的 TENG 显示出非凡的灵敏度,它不仅可以检测人体的运动,如手臂弯曲和脚步声,还可以检测手指敲击、滴水等微小的力,以及附着在其上的基板的振动。Liu 等<sup>[47]</sup>首次将二氧化硅纤维、人发、兔毛等高摩擦学性能材料作为填料应用于 NFC 复合材料 TENG 的制备中,以提高材料的摩擦学电性能。其中,以 NFC-兔毛复合气凝胶为基础的 TENG 具有最佳的能量产生能力。该 TENG 具有生物相容性、低成本、高柔性、高发电性能和高传感灵敏度,为高性能 TENG 的设计和制造提供了新的策略。

### 2.3 吸附材料

由于传统的无机矿物类、纳米炭基材料类和合成高分子类等吸附材料存在着吸附量不佳、成本太高和不可生物降解等缺点,近年来发展高效、低成本、可生物降解的“绿色环保型”吸附材料备受瞩目<sup>[47]</sup>。NFC 是从天然纤维中分离得到的一种多孔结构和大量羟基化合物,NFC 气凝胶对处理石油和化学品泄漏<sup>[48-54]</sup>、重金属离子的吸附<sup>[55-57]</sup>都具有广阔的应用前景。

NFC 气凝胶多孔网络结构提供了大量的吸附位点,并且丰富的羟基使纤维素气凝胶易于功能化,制备出针对不同污染物的功能分离材料。Zhang 等<sup>[58]</sup>制备了一种抗盐的超脂壳聚糖 (CS)/NFC 气凝胶。相比传统的超疏水超亲油性表面涂层材料,它的高盐度环境下,力学性能不会受到损伤,超亲油性也不会减弱,且其制备工艺更简单。NFC 增强三维互连网络结构保证了 CS/NFC 气凝胶的力学性能,壳聚糖固有的亲水性与气凝胶的粗糙微结构结合起来,获得了优良的水下超亲油性。这些优良特性足以使其成为治理海洋污染吸附材料的新一代替代品。Mi 等<sup>[59]</sup>利用冷冻干燥和化学气相沉积改性制备由氧化石墨烯 (GO)、纤维素纳米纤维 (NFC) 和二氧化硅纳米颗粒组成的氟化混合气凝胶 (FHA)。FHA 中的 NFC 阻止了体积收缩,大大降低了体积密度,增大了表面积。GO 则保持了 FHA 的机械强度和自立特性,二氧化硅颗粒和 NFC 在孔壁上形成了层次结构,接枝的氟链降低

了表面能。层次结构和低表面能的协同作用使 FHA 具有优异的超疏水性(水接触角  $157^\circ$ ,接触角滞后小于  $1^\circ$ )。同时,FHA 保持了超亲油性,对各种油类和化学溶剂的吸附效率高达 100%,吸附量高达 39~68 倍,在多次反复使用中仍然保持高吸附能力。

在重金属离子吸附净化方面,一方面 NFC 气凝胶是具有高孔隙率、高比表面积的介孔材料,本身就具有一定的吸附能力。除此以外,NFC 易于改性,可通过物理吸附或化学改性的方式引入能与重金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等) 发生螯合反应的官能团<sup>[60]</sup>。She 等<sup>[61]</sup>制备了可重复使用的聚乙烯醇 (PVA)/NFC/丙烯酸 (AA) 复合气凝胶。PVA 与 AA 的结合赋予 NFC 气凝胶有效吸附重金属离子的能力,对  $\text{Cu}^{2+}$ 和  $\text{Pb}^{2+}$ 的最大吸附量分别接近 30.0 mg/g 和 131.5 mg/g。游离的羰基和羟基为重金属离子提供了附着位点,而气凝胶的三维多孔结构提供了物理吸附的基础,化学和物理吸附的结合,使其成为十分优良的吸附剂。Song 等<sup>[62]</sup>制备了碳量子点 (CQDs)/NFC 复合气凝胶,并将其用于水中重金属离子 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 的吸附和检测。随着吸附重金属离子 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 量的增加,材料中 CQDs 的荧光效应减弱,从而达到对  $\text{Cr}^{3+}$ 吸附效果的实时监测。

## 3 展望

随着能源危机和环境恶化的加剧,可持续发展成为了未来材料发展的重要考量。纤维素作为自然界分布最广、储量最大的天然高分子,因其可完全生物降解、生物相容性好、化学性质稳定及可再生性,对 NFC 气凝胶的开发,不仅符合绿色化学的要求,而且对促进人类的可持续发展有着重要意义。高性能 NFC 也已应用于隔热、储能和吸附等领域,进一步提升其性能和拓展其应用领域还需思考以下问题: 1) 纤维素的机械处理工艺繁琐、成本较高,相比其他同类型原料而言,可开发性大打折扣;要实现 NFC 气凝胶的工业化生产,必须降低 NFC 的提取成本。2) 对于 NFC 的预处理,溶液体系种类繁多,各具特色,但也存在着在提高其溶解效率的同时,难以保证该方法的绿色环保和低成本要求;因此,寻找一种满足低成本、绿色环保前提下,溶解效率高的溶解体系是解决该问题的关键。

3) 由于 NFC 具有易燃本质, 而添加型阻燃设计往往会损害材料的机械性能。4) 相比商品化  $\text{SiO}_2$  气凝胶, NFC 气凝胶的强度、韧性和生物相容性更佳。然而, 在化学改性 NFC 气凝胶并赋予其新性能时, 可能会破坏 NFC 的一些固有属性 (如生物相容性)。

### 参 考 文 献

- [1] 陶丹丹, 白绘宇, 刘石林, 等. 纤维素气凝胶材料的研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2011, 19(2): 64 – 75.
- [2] DUFRESNE A. Nanocellulose: a new ageless biomaterial[J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220 – 227.
- [3] ELAZZOUZI H S, NISHIYAMA Y, PUTAUX J. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 57 – 65.
- [4] HERRICK F W, CASEBIER R L, HAMILTON J K, et al. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility[J]. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 1983, 37(9): 797 – 813.
- [5] 刘宏治, 陈宇飞, 耿璧垚, 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.
- [6] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M, BRAS J, et al. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances[J]. *Elsevier*, 2016, 93(2): 25.
- [7] CAO Y, JIANG Y Q, SONG Y Y, et al. Combined bleaching and hydrolysis for isolation of cellulose nanofibrils from waste sackcloth[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 131: 152 – 158.
- [8] 李关莲. 化学与机械协同处理制备纳米纤维素[D]. 南京: 南京林业大学, 2016.
- [9] HERRICK F W, CASEBIER R L, HAMILTON J K. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility[J]. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 1983, 37: 797 – 813.
- [10] GUO T, PEI Y, ZHENG X J, et al. Influence of pretreatment on the structure and properties of microfibrillated celluloses[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(1): 1049 – 1052.
- [11] CHEN P, YU H, LIU Y, et al. Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing[J]. *Cellulose*, 2013, 20: 149.
- [12] ABDUL KHALIL H P S, DAVOUDPOUR Y, SUDESH K, et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review[J]. *Polym*, 2014, 99: 649.
- [13] SADEGHIFAR H, FILPPONEN I, CLARKE S P, et al. Production of cellulose nanocrystal using hydrobromic acid and click reactions on their surface[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(22): 7344 – 7355.
- [14] ZHOU S K, MAO J Z, XU F. Preparation and applications of microfibrillated cellulose[J]. *Progress In Chemistry*, 2014, 26(10): 1752 – 1762.
- [15] LSOGAI T, SAITO T, LSOGAI A. TEMPO mediated oxidation of some polysaccharides including regenerated cellulose fiber[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6): 1593 – 1599.
- [16] MISSOUM K, BELGACEM M N, BRAS J, et al. Nanofibrillated cellulose surface modification: a review[J]. *Materials*, 2013, 6(5): 1745 – 1766.
- [17] SIQUEIRA G, TAPIN LINGUA S, BRAS J, et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers[J]. *Cellulose*, 2010, 17: 1147 – 1158.
- [18] SAITO T, HLIROTA M, TAMURA N, et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(7): 1992 – 1996.
- [19] WÅGBERG L, DECHER G, NORGRÉN M, et al. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes[J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 784 – 795.
- [20] LIIMATAINEN H, VISANKO M, SIRVIO J, et al. Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment[J]. *Cellulose*, 2013, 20: 741 – 749.
- [21] HARRELD J H, DUNN B, NAZAR L F, et al. Design and synthesis of inorganic-organic hybrid microstructures[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 1999, 1(2): 135 – 146.
- [22] GUPTA P S, BALWANT A. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application[J]. *Materials & Design*, 2018, 158: 224 – 236.
- [23] FENG J, HSIEH Y L. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, 2: 6637 – 6342.

- [24] KENAWY S H, HSSAN M L. Synthesis and characterization of high purity alumina nanorods by a novel and simple method using nanocellulose aerogel template[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(10): 8831 – 8834.
- [25] WAN C C, JIAO Y, SUN Q F, et al. Preparation, characterization, and antibacterial properties of silver nanoparticles embedded into cellulose aerogels[J]. *Applied Physics A-Materials Science*, 2016, 37(4): 1137 – 1142.
- [26] GUA J, HU C S, ZHANG W W, et al. Reagentless preparation of shape memory cellulose nanofibril aerogels decorated with Pd nanoparticles and their application in dye discoloration[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 482 – 490.
- [27] ZUO K M, WU J G, CHEN S Q, et al. Superamphiphobic nanocellulose aerogels loaded with silica nanoparticles[J]. *Cellulose*, 2019, 26: 9661 – 9671.
- [28] WU Y, ZHANG Y, CHEN N Q, et al. Effects of amine loading on the properties of cellulose nanofibrils aerogel and its CO<sub>2</sub> capturing performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 194: 252 – 259.
- [29] GE Z, CHEN Z Y, WU B L, et al. Dual-enhancement effect of electrostatic adsorption and chemical cross-linking for nanocellulose-based aerogels[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 181: 139.
- [30] TRAGER A, CARLMARK K, WAGBERG L, et al. Interpenetrated networks of nanocellulose and polyacrylamide with excellent mechanical and absorptive properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(5): 1700594.
- [31] CHEN Y, FAN D B, LYU S Y, et al. Elasticity-enhanced and aligned structure nanocellulose foam-like aerogel assembled with cooperation of chemical art and gradient freezing[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1): 1381 – 1388.
- [32] ZHANG X M, ZHANG L, HE X Y, et al. Fabrication and application of new polymer-based materials by freeze-drying[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(11): 1832 – 1839.
- [33] WONG J C, KAYMAK H, TINGAUT P, et al. Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites[J]. *Microporous and Mesoporous Material*, 2015, 217: 150 – 158.
- [34] FU J J, WANG S Q, HE C X, et al. Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 89 – 96.
- [35] LIU A D, MEDINA L, BERGLUND L A. High-strength nanocomposite aerogels of ternary composition: poly(vinyl alcohol), clay, and cellulose nanofibrils[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2017, 9: 6453 – 6461.
- [36] WANG L, CUI L Y, SANCHEZ-SOTO M, et al. Highly flame retardant melamine-formaldehyde cross-linked cellulose nanofibrils/sodium montmorillonite aerogels with improved mechanical properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(10): 379 – 383.
- [37] WANG L, SANCHEZ SOTO M, FAN J, et al. Boron/nitrogen flame retardant additives cross-linked cellulose nanofibril/montmorillonite aerogels toward super-low flammability and improved mechanical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(7): 1807 – 1817.
- [38] GUO L M, CHEN Z L, LYU S Y, et al. Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 179: 333 – 340.
- [39] DU K F, QIAO L Z. Cellulose-based functional materials[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(3): 41 – 47.
- [40] YANG X, KONG L Y, MA J F, et al. Facile construction of hierarchically porous carbon nanofiber aerogel for high-performance supercapacitor[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019, 49(3): 241 – 250.
- [41] LYU S Y, CHEN Y P, ZHANG L F, et al. Nanocellulose supported hierarchical structured polyaniline/nanocarbon nanocomposite electrode via layer-by-layer assembly for green flexible supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(31): 17824 – 17834.
- [42] CHEN Y P, LYU S Y, HAN S J, et al. Nanocellulose/polypyrrole aerogel electrodes with higher conductivity via adding vapor grown nano-carbon fibers as conducting networks for supercapacitor application[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(70): 39918 – 39928.
- [43] YANG Q L, YANG J W, GAO Z D, et al. Carbonized cellulose nanofibril/graphene oxide composite aerogels for high-performance supercapacitors[J]. *ASC Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 1145 – 1151.
- [44] ZHANG H, LI Y Q, SHI R H, et al. A robust salt-tolerant superoleophobic chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel for highly efficient oil/water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 611 – 615.
- [45] 王中林. 纳米发电机作为可持续性电源与有源

传感器的商业化应用[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(6): 759 – 762.

[46] MI H Y, JING X, ZHENG Q F, et al. High-performance flexible triboelectric nanogenerator based on porous aerogels and electrospun nanofibers for energy harvesting and sensitive self-powered sensing[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 327 – 336.

[47] MI H Y, JING X, CAI Z Y, et al. Highly porous composite aerogel-based triboelectric nanogenerators for high performance energy generation and versatile self-powered sensing[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(48): 23131 – 23140.

[48] 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.

[49] GUAN H, CHENG Z Y, WANG X Q. Highly compressible wood sponges with a spring-like lamellar structure as effective and reusable oil absorbents[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10365 – 10373.

[50] 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.

[51] GAO R N, XIAO S L, GAN W T, et al. Mussel adhesive-inspired design of superhydrophobic nanofibrillated cellulose aerogels for oil/water separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 6(7): 9047 – 9055.

[52] ZHANG H, LI Y Q, SHI R H, et al. A robust salt-tolerant superoleophobic chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel for highly efficient oil/water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 611 – 615.

[53] YANG J, XIA Y F, XU P, et al. Super-elastic and highly hydrophobic/superoleophilic sodium alginate/cellulose aerogel for oil/water separation[J]. *Cellulose*, 25(6): 3533 – 3544.

[54] LIU K, CHEN L H, HUANG L L, et al. Adsorption behaviors of acidic and basic dyes by thiourea-modified nanocomposite aerogels based on nanofibrillated cellulose[J]. *Bioresources*, 2018, 13(3): 5836 – 5849.

[55] YU Z C, HU C S, DICHIARA A B, et al. Cellulose nanofibril/carbon nanomaterial hybrid aerogels for adsorption removal of cationic and anionic organic dyes[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 326 – 376.

[56] TIAN C H, SHE J R, WU Y Q, et al. Reusable

and cross-linked cellulose nanofibrils aerogel for the removal of heavy metal ions[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(12): 4442 – 4451.

[57] MO L T, PANG H W, TAN Y, et al. 3D multi-wall perforated nanocellulose-based polyethylenimine aerogels for ultrahigh efficient and reversible removal of Cu(II) ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122157.

[58] 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 and Engineering*, 2019, 7(1): 332 – 340.

[59] MI H Y, JING X, HUANG H X, et al. Superhydrophobic graphene/cellulose/silica aerogel with hierarchical structure as superabsorbers for high efficiency selective oil absorption and recovery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(5): 1745 – 1755.

[60] ZHANG X, CHUI S, TANG X L, et al. Application research progress of cellulose-based aerogels[J]. *Materials China*, 2017, 36: 7 – 8.

[61] SHE J R, TIAN C H, WU Y Q, et al. Cellulose nanofibrils aerogel cross-linked by poly(vinyl alcohol) and acrylic acid for efficient and recycled adsorption with heavy metal ions[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(6): 4167 – 4175.

[62] MASSIMO B, CHIDAMBARA B B, MARCIA I, et al. Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(2): 831 – 836.

## 作者介绍



廖望(1986—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为功能气凝胶、高分子材料。国家留学基金委“清洁能源拔尖人才培养计划”首批入选者(四川省唯一)、四川省海外高层次留学人才、西华大学“青年学者”人才计划入选者。作为负责人或主研开展国家级科研项目3项, 作为负责人主持省部级教改项目3项, 以第一作者或通信作者发表SCI收录论文16篇, 以第一申请人申请中国发明专利5项。

(编校: 叶超)