



WTU



<http://www.wtu.edu.cn>

Filtration & Separation Industry Seminar (FSA2024)

BC基气凝胶的制备及其在分离与吸附中的应用

Preparation of BC based Aerogels and their Applications in Separation and Adsorption

刘延波¹, 胡晓东^{1,2,3}, 郝铭^{1,2}, 刘雅楠¹, 姚金波²

¹武汉纺织大学, ²天津工业大学, ³湖南工程学院



Preparation of BC based Aerogels and their Applications in Separation and Adsorption

Yanbo Liu¹, Xiaodong Hu^{1,2,3}, Ming Hao^{1,2}, Yanan Liu¹ and Jinbo Yao²

1.School of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan,China;

2.School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin, China;

3.School of Materials and Chemical Engineering, Hunan Engineering College, Xiangtan, China

Abstract

The concept about aerogel and its features and applications are introduced. Although cellulose is the most abundant fiber resource in nature, and the resultant aerogel product is biodegradable, environmentally friendly, however, the preparation of regenerated cellulosic fiber-based aerogels will use harsh chemicals and the processing procedures are very complicated. Hence, the bacterial cellulose (BC) nanofiber-based aerogels gained more and more attentions in the aerogel research field. This lecture deals with the preparation methods and characterization results regarding a highly elastic hydrophobic BC nanofiber-based aerogel, and a highly elastic hydrophilic BC nanofiber-based aerogel. They have potential applications in oil adsorption, water-oil separation, dye adsorption, as well as thermal insulation.



细菌纤维素气凝胶制备及在吸附分离上的应用

1. 研究背景及思路

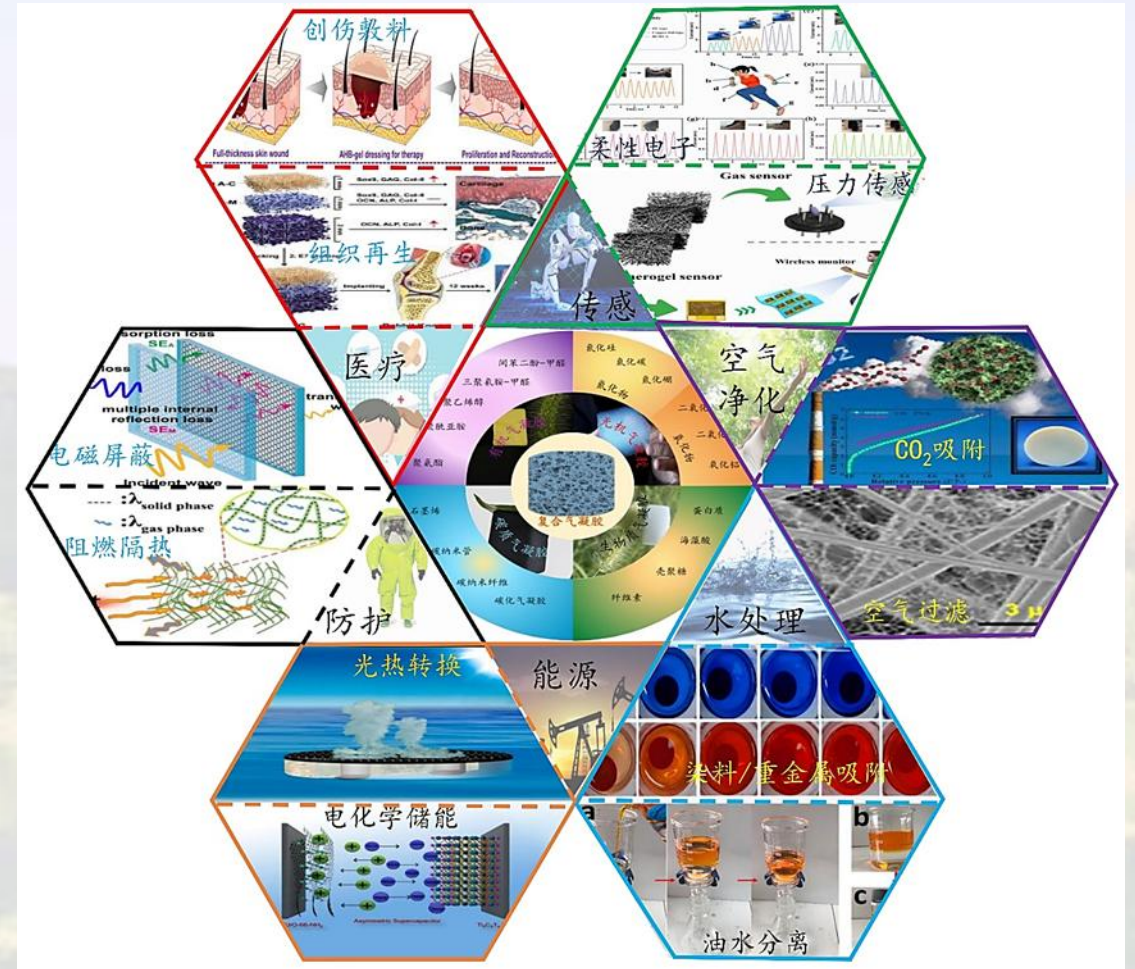
2. 高弹性疏水型BC气凝胶研制

3. 高弹性亲水型BC气凝胶研制

4. 结论

气凝胶的制备方法

- 气凝胶**材料具有超高的孔隙率（大于99%）和极低的密度（可低至0.16 mg/cm³），被誉为世界上最轻的固体。
- 溶胶-凝胶法**：将适量的水或醇的溶胶经凝胶化、干燥等步骤制备而成。利用BC纤维素分散液可以直接制备纳米纤维素气凝胶。
- 冷冻干燥法**：液氮冷冻干燥，耗时较短但能耗大，结构稳定、不易坍塌。
- 常压干燥法**：普通大气压下干燥。耗时长、能耗低
- 超临界干燥法**：通过压力和温度控制，使溶剂在干燥过程中达到其本身的临界点，处于超临界状态的**溶剂无明显表面张力**，从而在干燥过程中保持完好骨架结构，去除凝胶内的液体而制得气凝胶。耗时长、成本高，过程复杂。



气液过滤、个体防护、能源存储与转换、生物医疗、吸附阻隔分离、柔性传感等

01 研究背景



天然纤维素蕴藏于树木、青草、棉花、竹子、麻类等植物体内；或是由微生物合成的细菌纳米纤维素。

每年地球上靠光合作用生产的纤维素高达数万亿吨。

纤维素制品包括：纤维素纤维、纤维素球、纤维素水凝胶、纤维素气凝胶、纤维素膜和纤维素衍生的碳材料。

除在纺织、造纸、建筑和化工等领域广泛应用外，纤维素基功能材料应用领域还涉及吸附分离、生物医学、电池隔膜、美容面膜等。

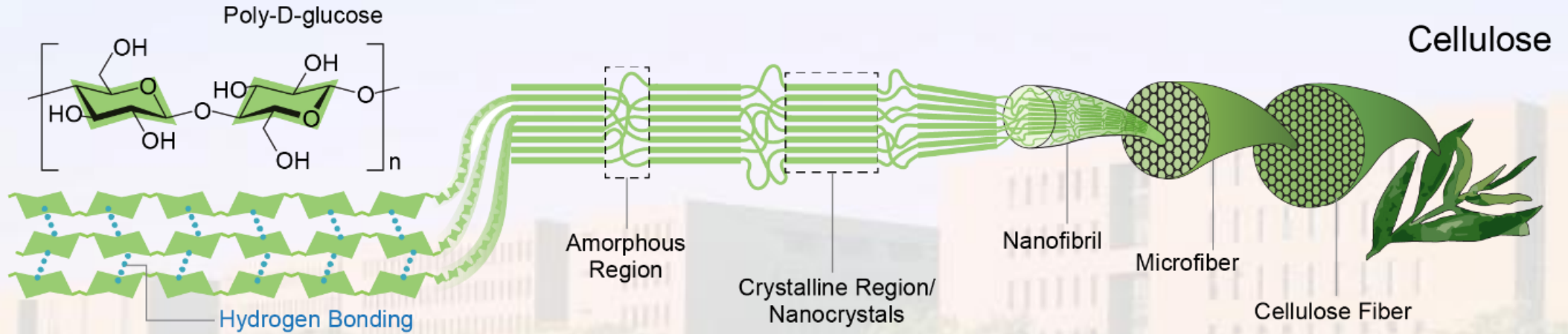


纤维素气凝胶

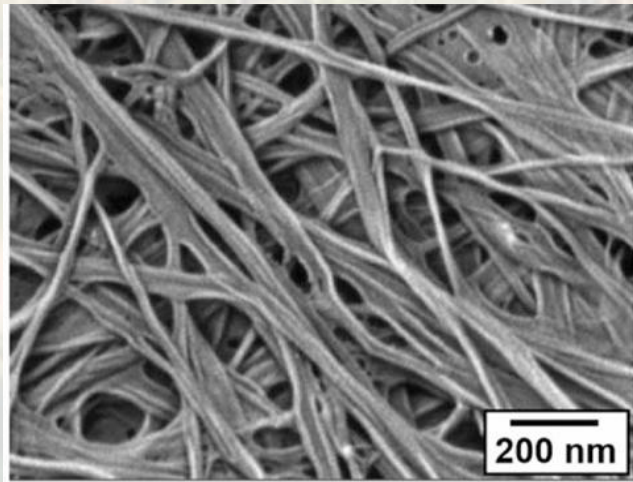
纤维素气凝胶兼具无机气凝胶与聚合物气凝胶的低密度、高比表面积、高孔隙率等特点，同时又具有纤维素的本质理化特征如高亲水性、低导热性、易再生、易降解、易改性等，使其在医疗卫生、吸附分离、保温隔热、吸音降噪、催化、储能、传感等方面有广阔的应用前景。

研究背景

纤维素纤维：纤维素大分子通过氢键和范德华力等作用形成的复杂**多级结构**。纤维素的高值化研究与利用：
(1) 纤维素的溶解再生与应用； (2) 细菌纳米纤维素纤维的制备与应用。



BC纳米纤维素属于I型纤维素，具有理论上的高强度，但其水凝胶强度很低；这是由于纳米纤维素在水中相互作用较弱，纤维之间不能形成完整而稳固的网络，故其分散液的凝胶强度较低。因此，其纤维素气凝胶的机械性能普遍极差。



BC纳米纤维素 (20-100nm)



BC纳米纤维素气凝胶

BC纳米纤维素纤维特点

由纳米纤维素相互穿插、堆积而成，**整体性较弱**。

纳米纤维素**结晶度较高**，交联困难。

BC气凝胶制备过程更**环保**，一般用水分散液即可。

✦ BC纳米纤维素气凝胶的**缺陷**可概括为保形能力较差。高保形纳米纤维素纤维基气凝胶应体现在如下几个方面：

- 1、不易变形（**高模量**）；
- 2、变形后易恢复（**高弹性**）；
- 3、不易解体（重点是**耐溶胀能力**）。

(a)



↓ 压缩变形



(b)



↓ 吸水坍塌

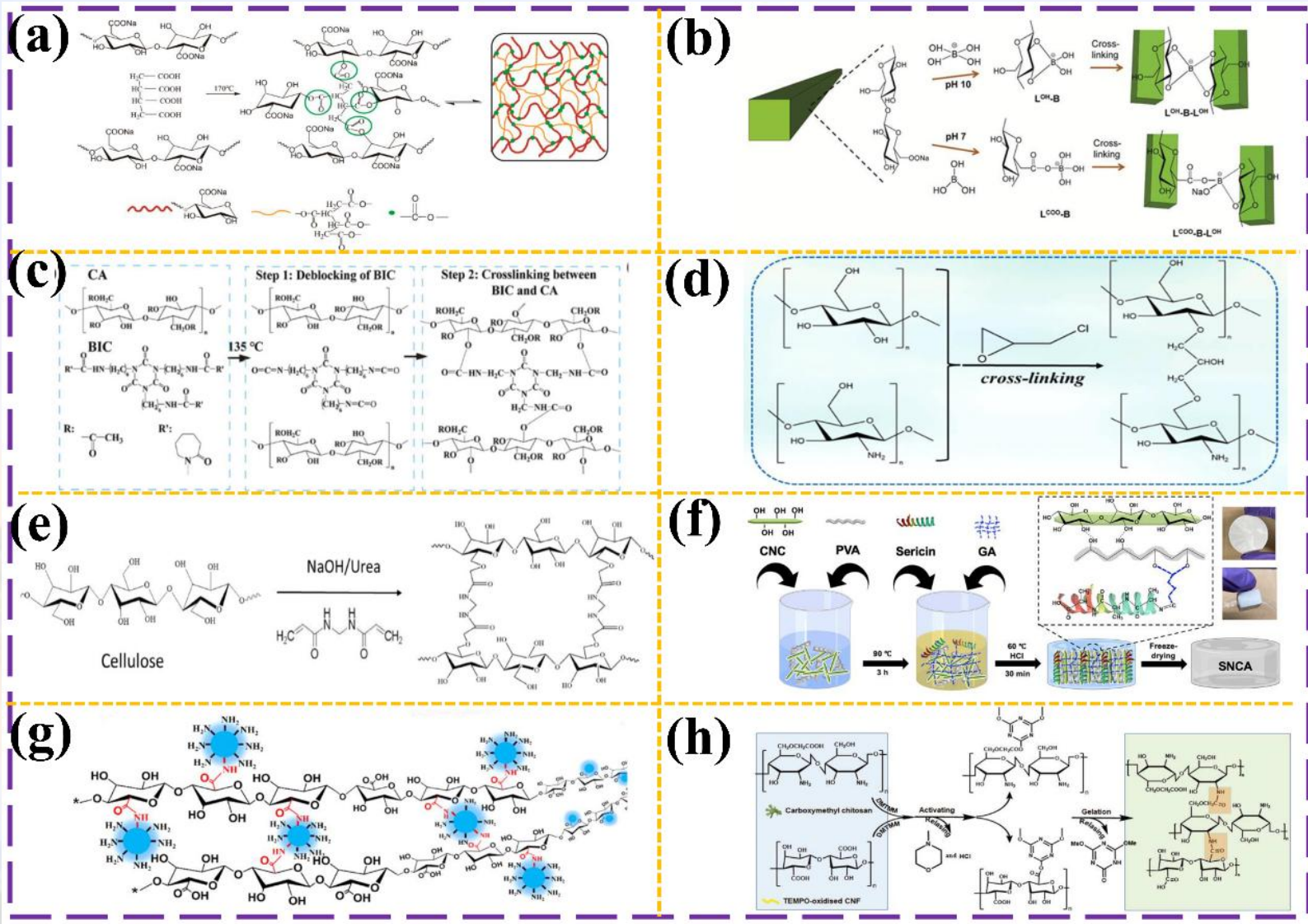


(c)



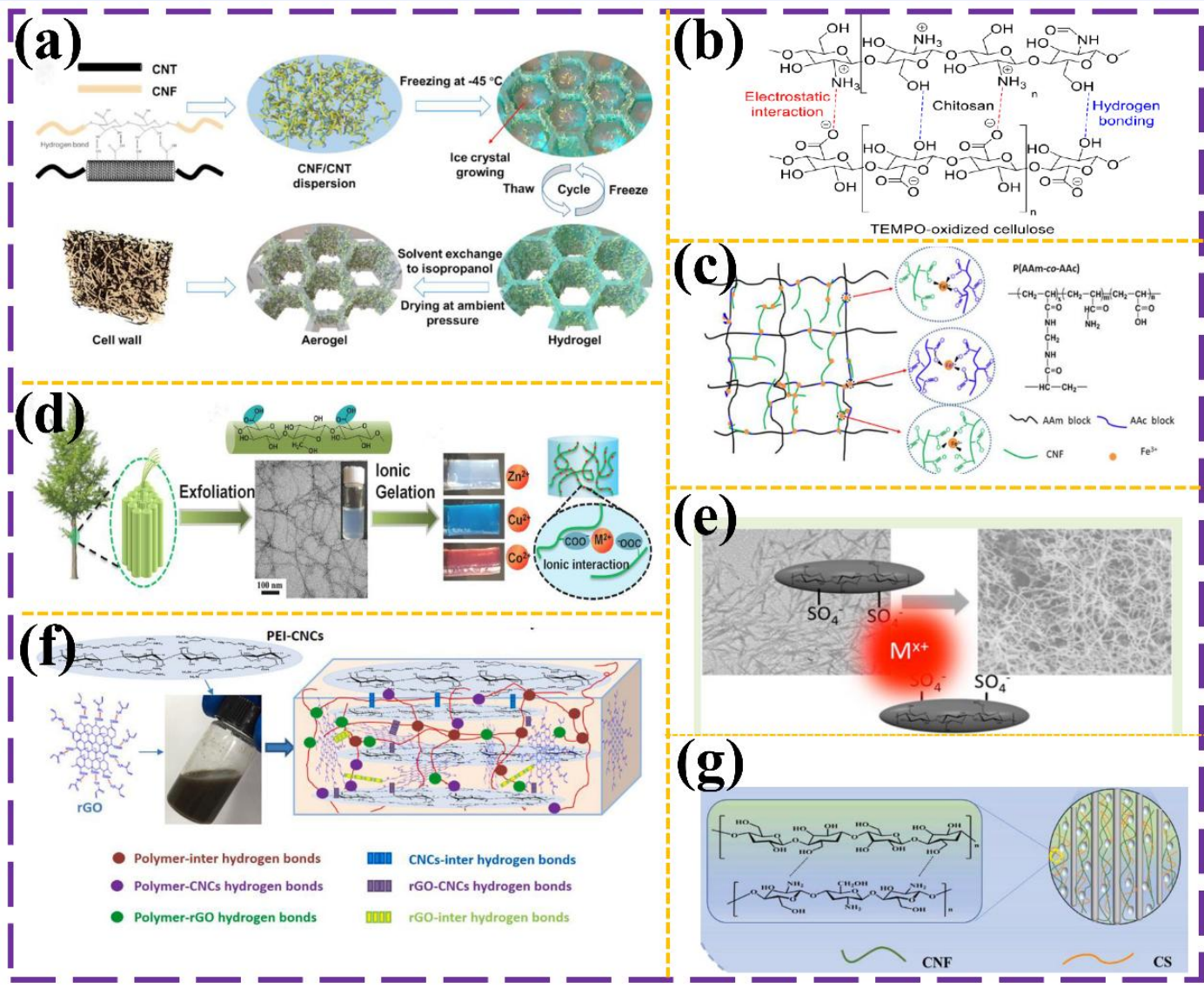
↓ 泡水解体





✦ 共价交联效果最显著，但大多数反应耗能费时，并且涉及许多有毒化学药品以及污染物排放。
 ✦ 共价交联多为小分子反应，更适合在溶液体系中实现分子间交联，而对纳米纤维素纤维的效果不显著。

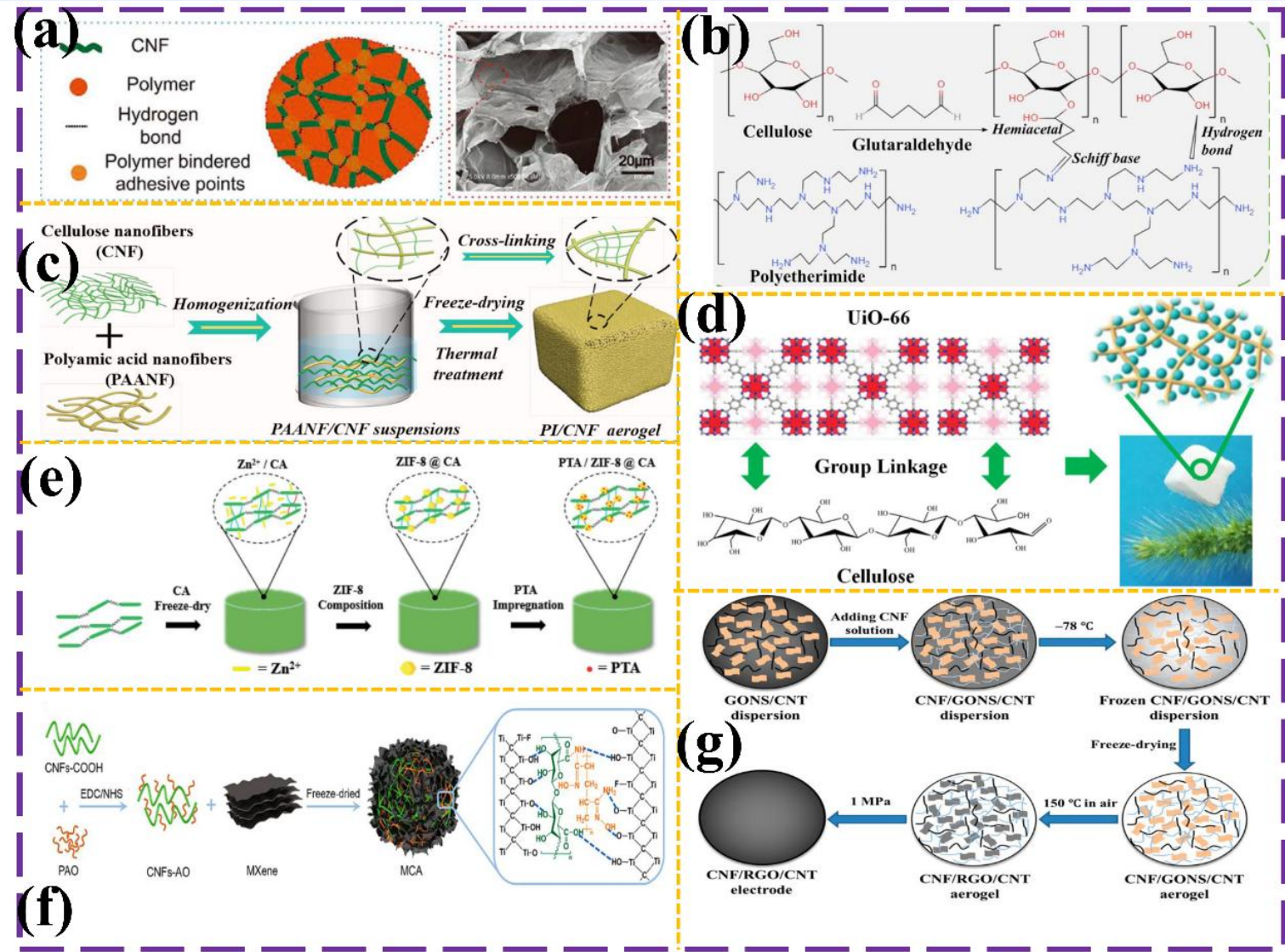
(a) BTCA (1,2,3,4-丁烷四羧酸)；(b) 硼酸交联；(c) 异氰酸酯交联；(d) 环氧氯丙烷交联；(e) N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联；(f) 戊二醛交联；(g) EDC和NHS催化的酰胺键交联；(h) DMTMM (4-(4,6-二甲氧基[1.3.5]三嗪-2-酰基)-4-甲基酰氯盐合物) 催化的酰胺键交联



静电力、离子键、氢键等

✦ 纳米纤维素纤维气凝胶本身即存在非共价交联。
 ✦ 非共价交联最大的缺陷是其强度不足，稳定性不高，易受温度、湿度、pH值等环境因素的影响。

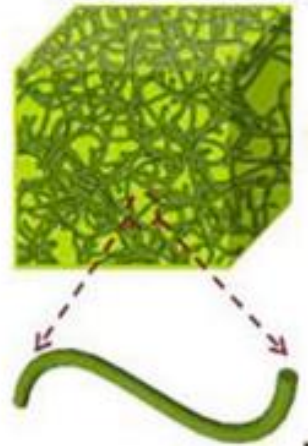
(a) 反复冻融法; (b) 壳聚糖的氨基与纤维素的羧基之间的静电相互作用; (c) 铁离子交联; (d) 锌离子、铜离子和钴离子交联; (e) 金属离子交联硫酸纤维素; (f) 氢键相互作用增强的CNC/PEI/rGO复合凝胶; (g) 壳聚糖的氨基与纤维素的羟基之间的氢键相互作用



✦ 聚合物的强度较高，
 但能和纳米纤维素水体系
 搭配的聚合物并不多。
 ✦ 纳米材料与纤维素体系
 相容性好，但对气凝胶的
 机械性能提升有限。

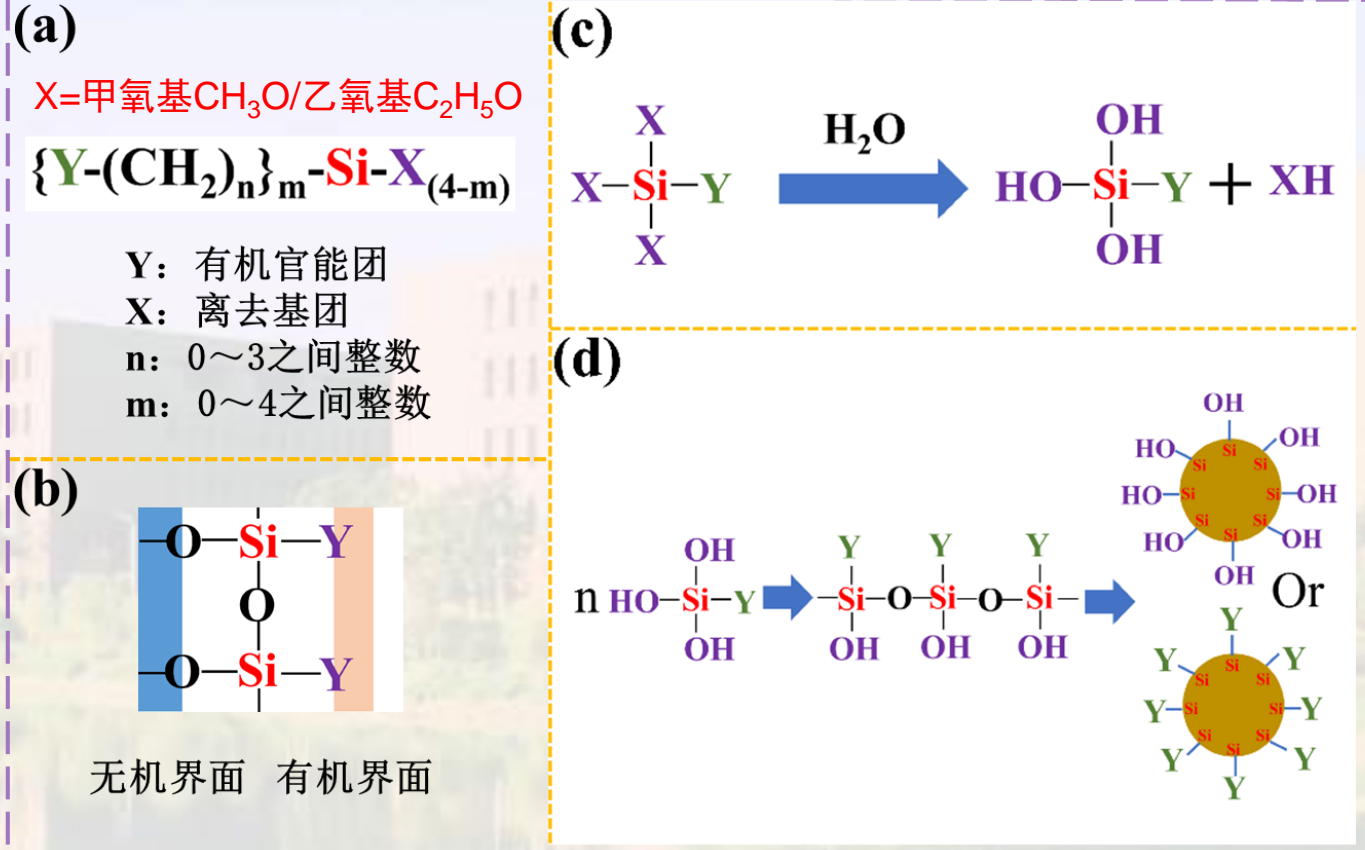
(a) 皮克林乳液法制备疏水聚合物/纤维素复合气凝胶；(b) 纤维素/PEI复合气凝胶；(c) CNF/PI复合气凝胶；(d) 纤维素/UIO-66复合气凝胶；(e) 纤维素/ZIF-8复合气凝胶；(f) CNF/Mxene复合气凝胶；(g) CNF/GO/CNT复合气凝胶。

★ 纳米纤维素纤维相互穿插、交织构成气凝胶



★ 纳米纤维素纤维的**结晶度高**，且纤维之间的平均**距离较远**，很难通过一般的交联方式获得足够的强度，因此能够实现**长程交联**的大分子交联剂的效果可能更好。

★ 硅烷偶联剂水解后含有丰富的**硅醇羟基**，不仅可能**自交联**，还可能与**纤维素结合**。此外，引入的**有机官能团**还可能进一步被用来进行更**深度的交联**。这些键合方式可能为在纳米纤维素纤维之间构造**长程**而广泛的交联提供基础。



(a) 硅烷偶联剂结构通式；(b) 硅烷偶联剂在有机-无机界面可能的连接方式；(c) 硅烷偶联剂的水解；(d) 可能的硅醇(脱水)缩合自聚方式



WTU

2. 高弹性疏水型BC气凝胶研制

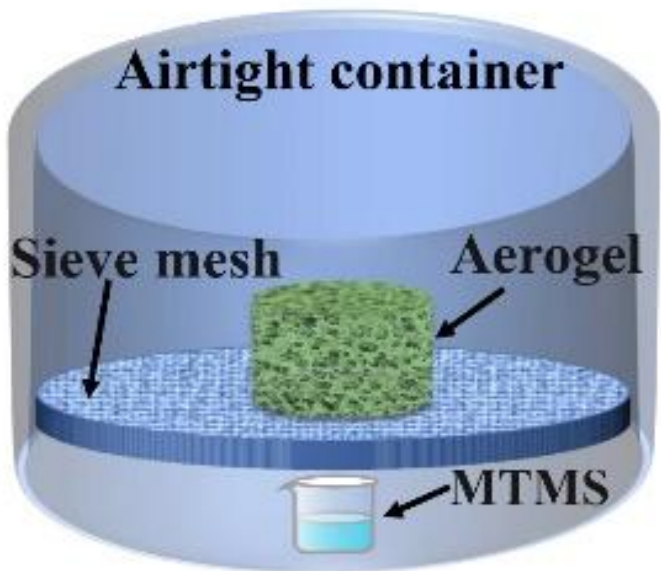


<http://www.wtu.edu.cn>

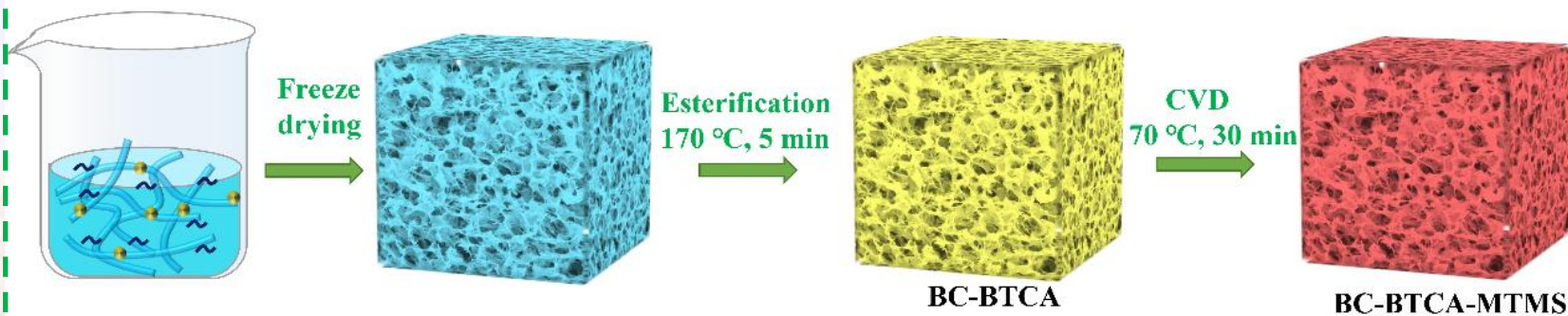
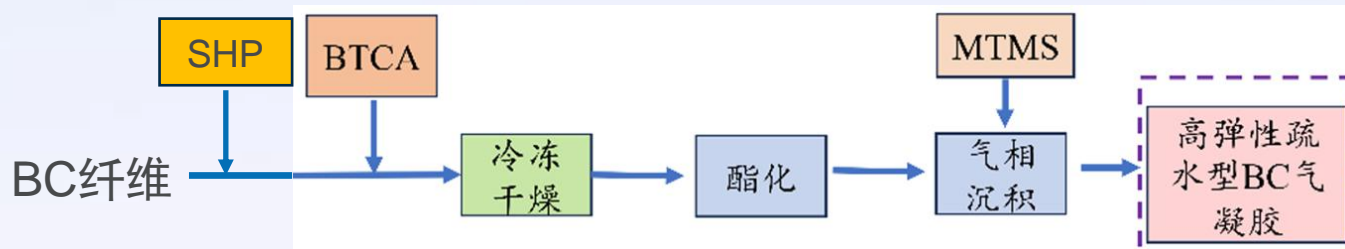
BC aerogel based on crosslinking with BTCA and MTMS, adjusted by solid state acids

02 高弹性疏水型BC气凝胶研制

BTCA=丁烷四羧酸；pBC=纯BC；
MTMS=甲基三甲氧基硅烷；
SHP=催化剂，次亚磷酸钠。



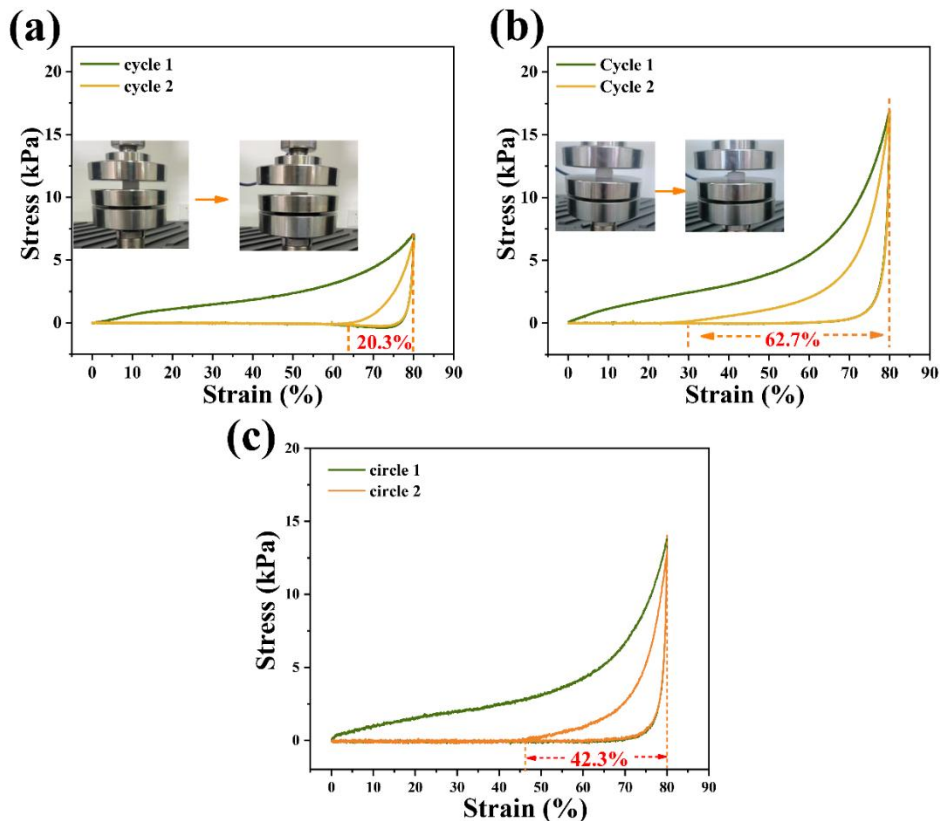
热化学气相沉积示意图



BC-BTCA-MTMS气凝胶的制备流程

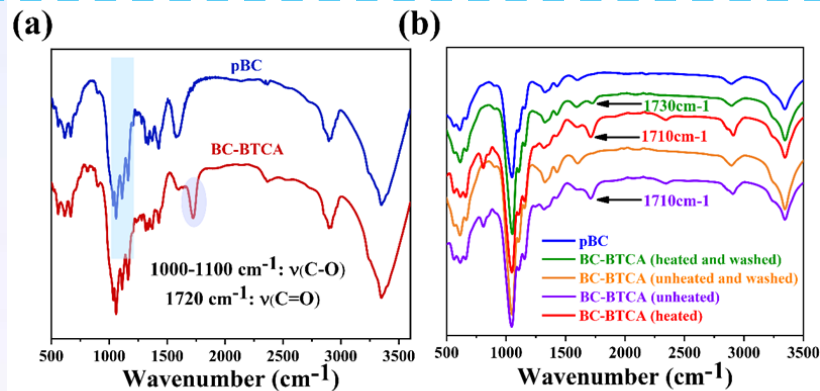
研究表明，酸可以加快硅烷偶联剂的水解与聚合，但在气相沉积过程中却很难实现。

拟通过BTCA与纤维素的酯化反应及其催化MTMS高效热化学气相沉积，制备双网络交联的细菌纤维素（BC）气凝胶。

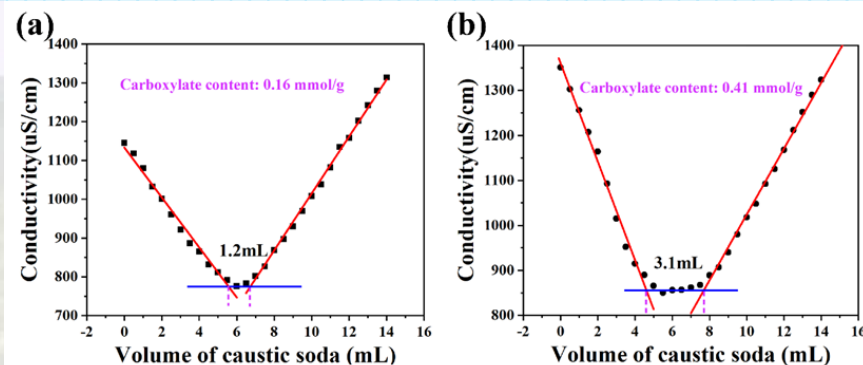


BTCA酯化对BC气凝胶耐压缩性能的影响。(a) pBC; (b) BC-BTCA; (c) 洗涤后的BC-BTCA气凝胶

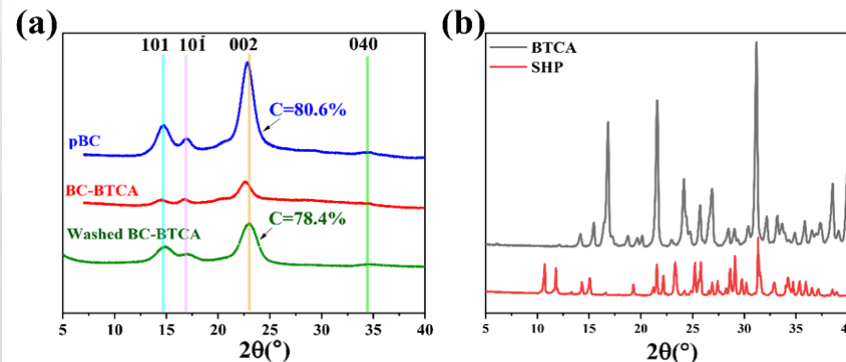
- ★ BC结晶度较高，BTCA仅能在一定程度上交联BC气凝胶，并略微降低其结晶度；
- ★ 大量多元羧酸BTCA未反应，且BTCA上的羧基也不能全部反应（右图）。



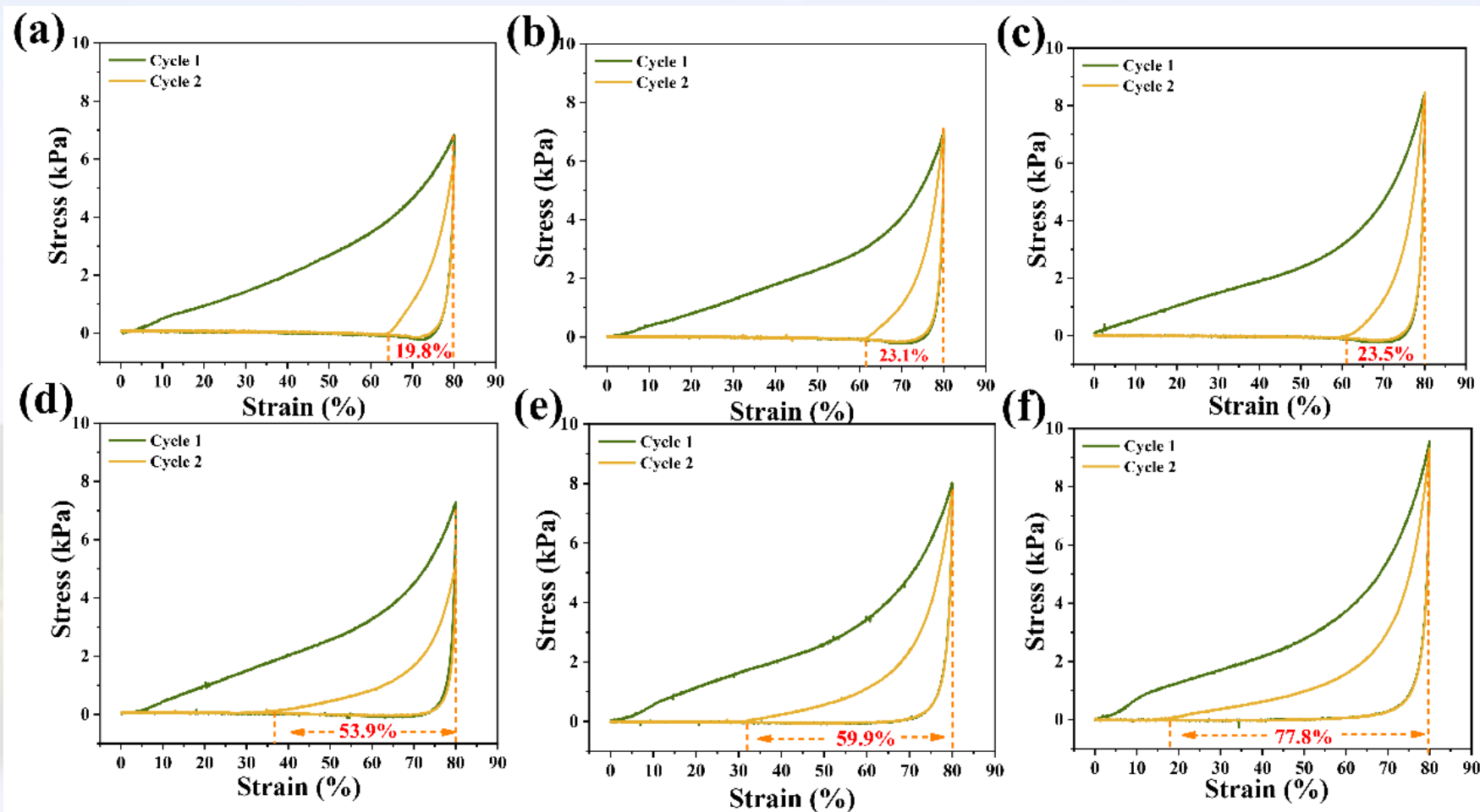
BTCA
交联过
程红外



BC气凝胶上的羧基含量。(a) pBC; (b) 经洗涤后的BC-BTCA气凝胶

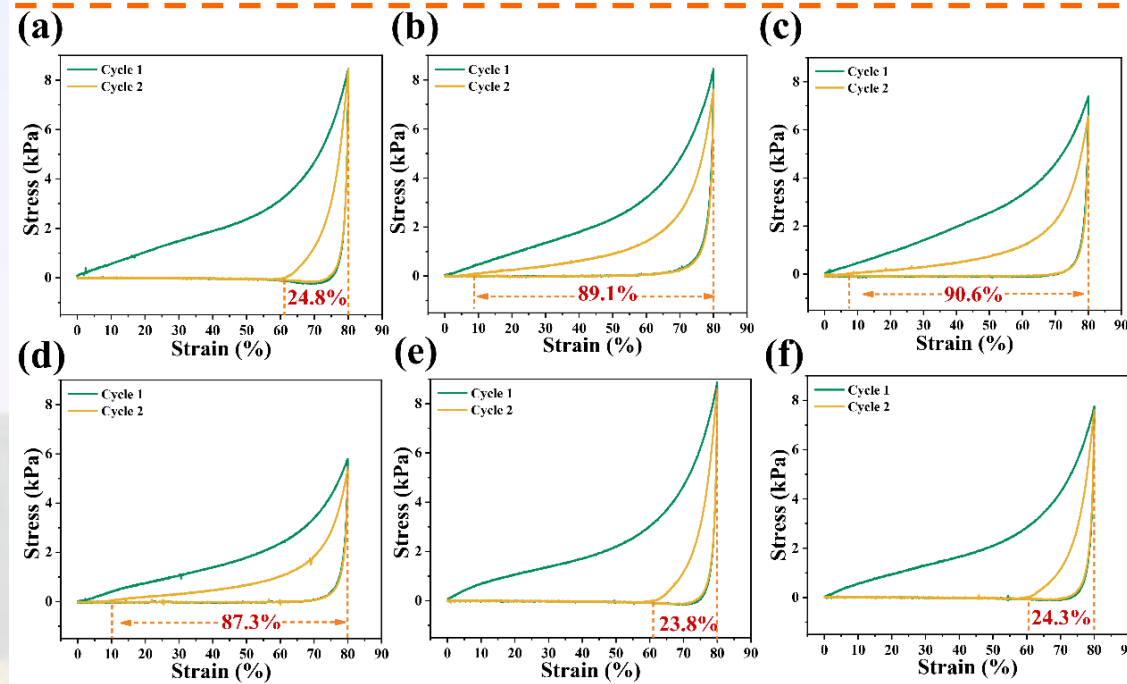
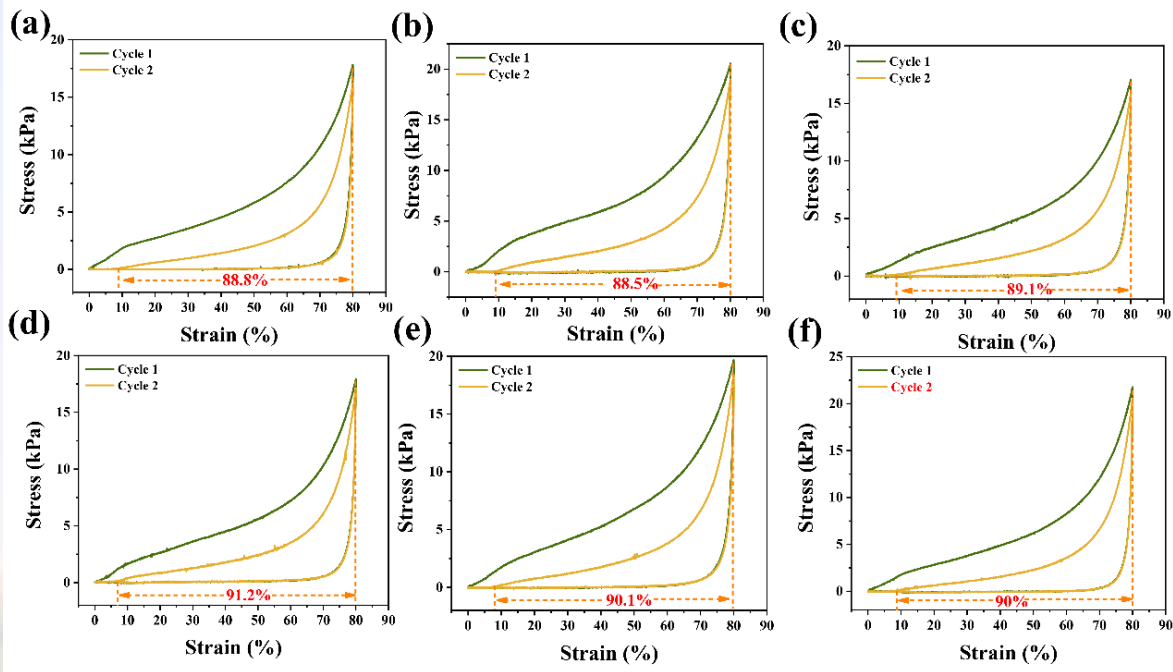
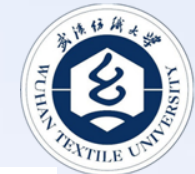


(a) BTCA交联过程的气凝胶的XRD; (b) BTCA与SHP本身的XRD



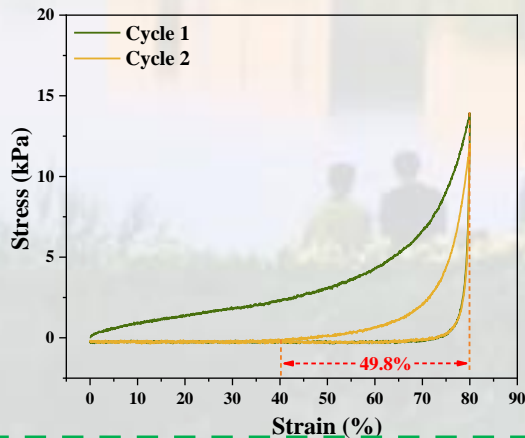
热化学气相沉积时间对气凝胶压缩性能的影响。(a) 20 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 6 h; (e) 12 h; (f) 24 h

✦ 在无催化剂下，MTMS的热化学气相沉积过程较为缓慢，通常需要耗时12 h以上才能实现一定程度的交联增强作用。



热化学气相沉积时间对BC-BTCA气凝胶压缩性能的影响。
(a) 20 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 6 h; (e) 12 h; (f) 24 h

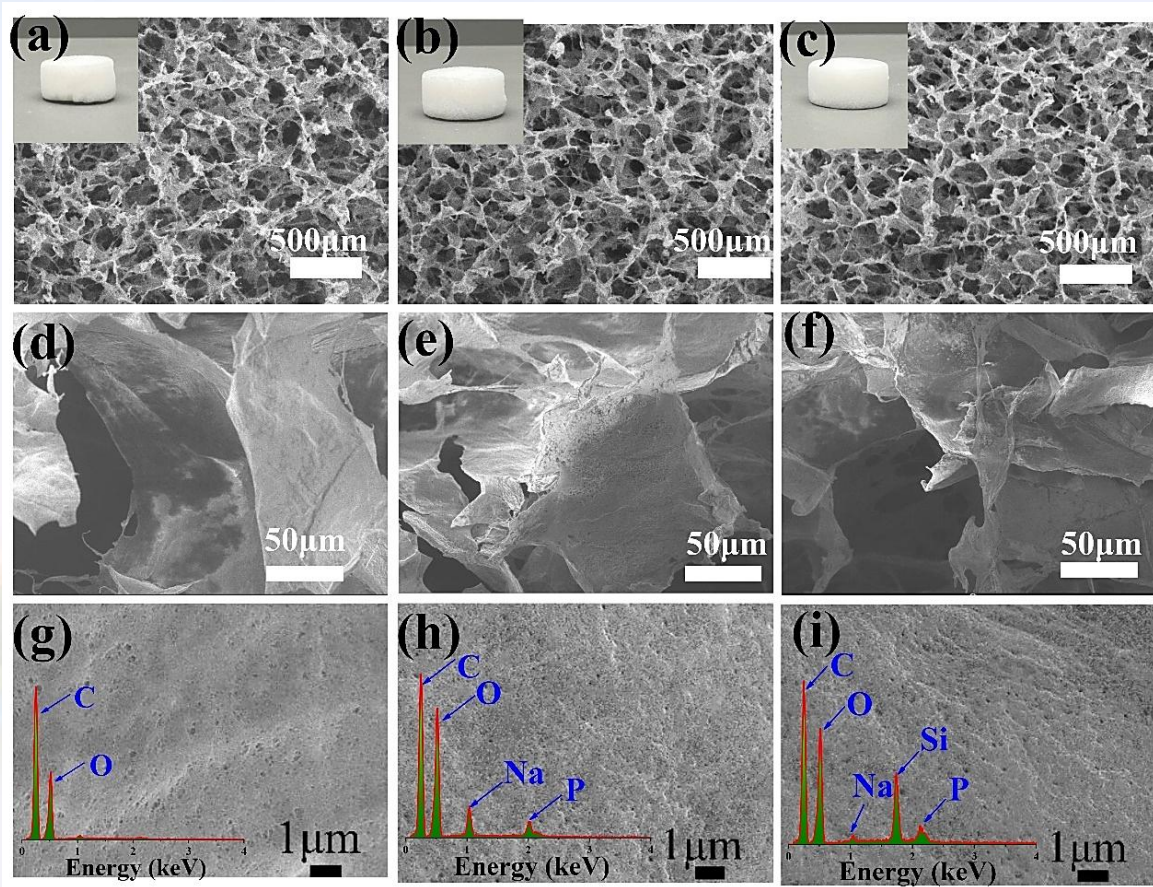
固体酸或盐单独存在对热化学气相沉积MTMS的影响。(a) pBC; (b) BTCA; (c) 柠檬酸; (d) 抗坏血酸; (e) SHP; (f) 硫酸钠



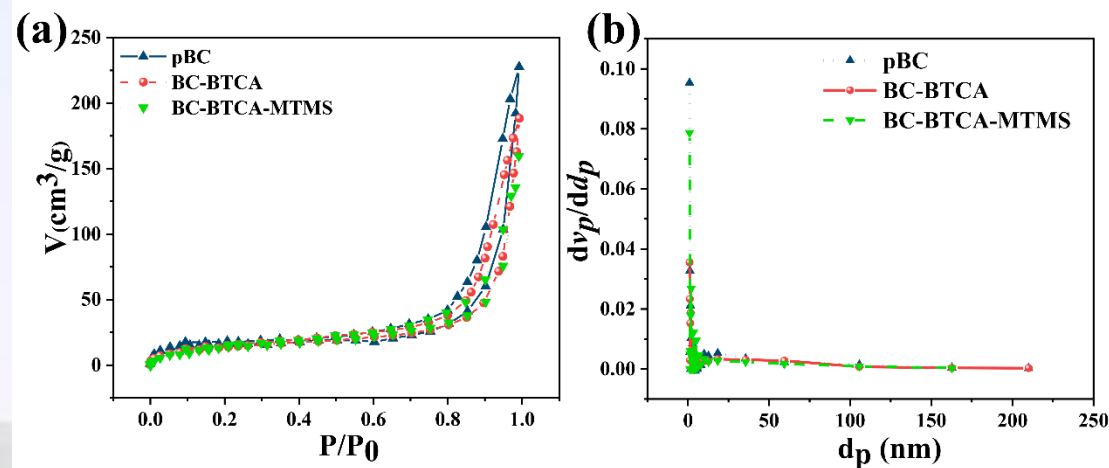
✦ BC-BTCA气凝胶洗涤后再进行热化学气相沉积，催化效果被显著削弱

✦ 经过BTCA酯化交联的气凝胶催化加快了MTMS的热化学气相沉积过程，**仅需要30 min**，气凝胶的弹性回复率均增加至90%左右；

✦ 其它固体酸单独存在时也有催化效果；盐无作用



(a)、(d)、(g), (b)、(e)、(h)和(c)、(f)、(i) 分别为pBC、BC-BTCA和BC-BTCA-MTMS的不同放大倍率下的扫描电镜图



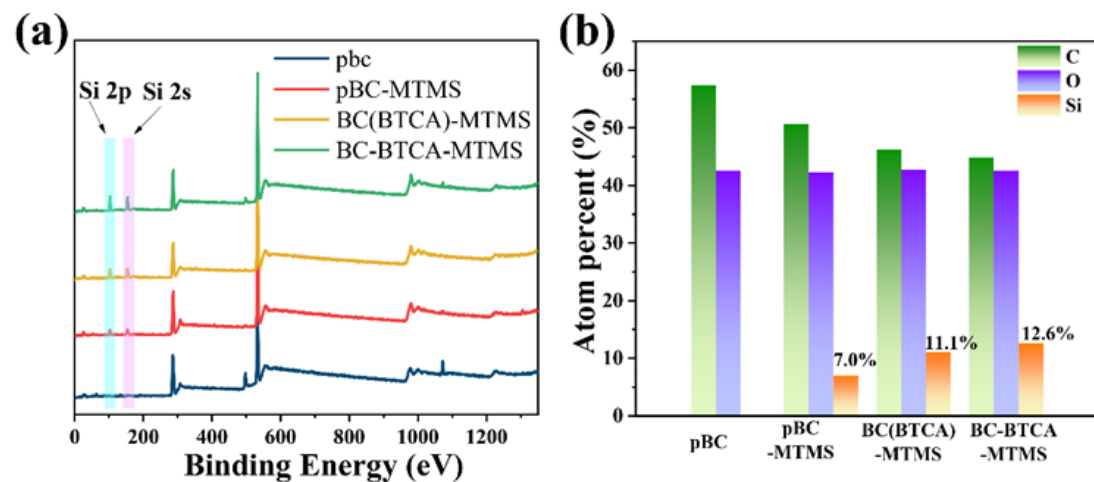
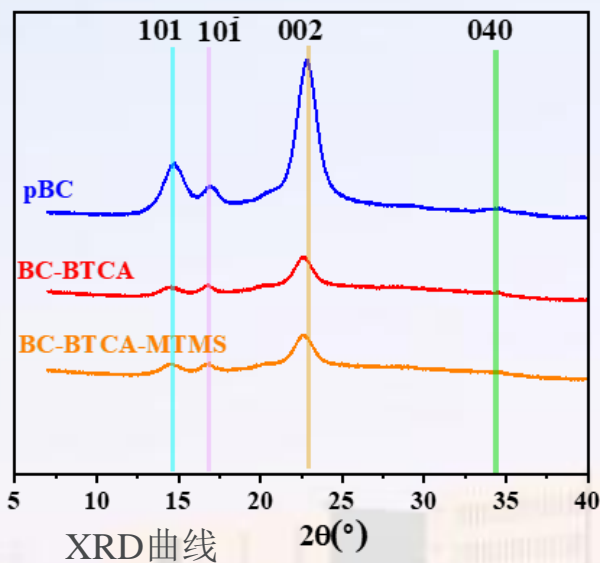
	比表面积 (m ² g ⁻¹)	微孔体积 (cm ³ g ⁻¹)	平均孔径 (nm)
BC	63.4	0.36	12.23
BC-BTCA	49.7	0.30	12.19
BC-BTCA-MTMS	47.5	0.26	8.78

✦ 大尺寸冰晶生长留下微米级孔洞，并“排挤”纳米纤维素，从而形成气凝胶的骨架；

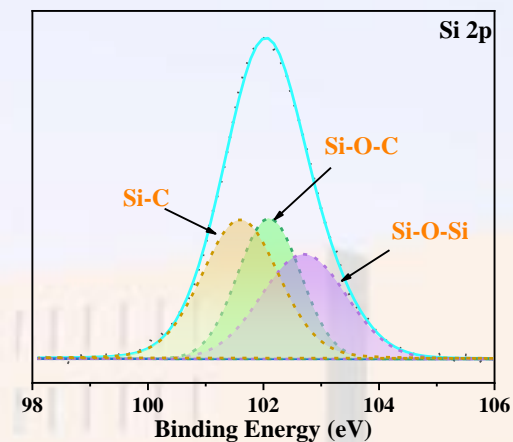
✦ 气凝胶的微观形貌并没有因两步交联处理而发生明显的变化，仅元素组成不同；

✦ BTCA和SHP引起比表面积下降；

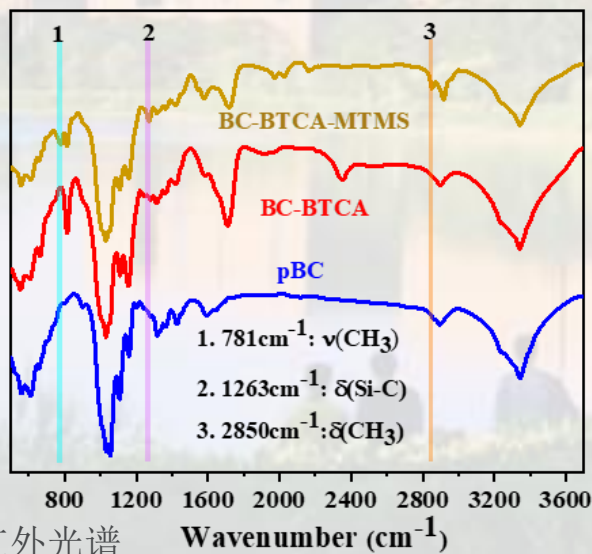
✦ MTMS在气相沉积后造成孔径下降；



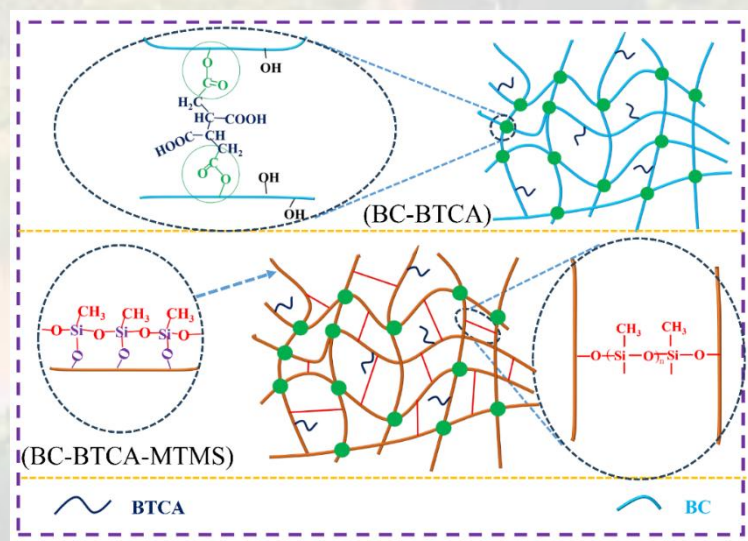
(a) 气凝胶的XPS全谱图；(b) 不同气凝胶中C、O和Si元素的含量



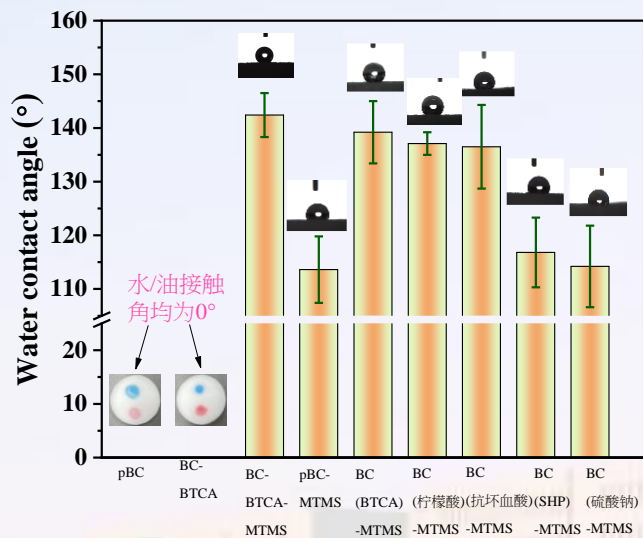
BC-BTCA-MTMS的Si 2p分峰拟合



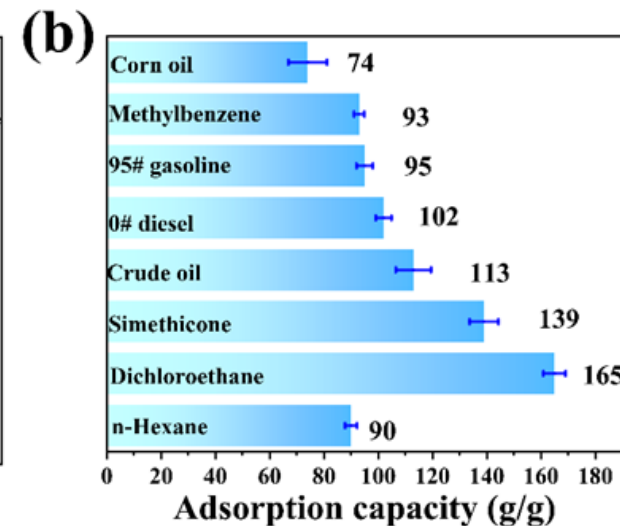
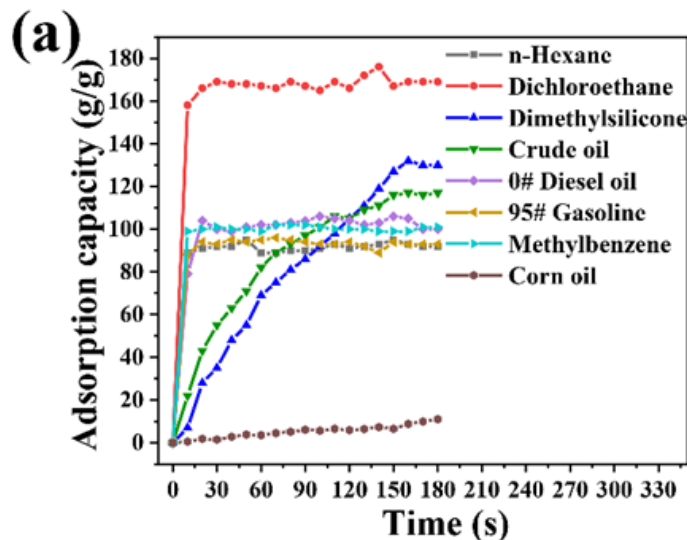
红外光谱



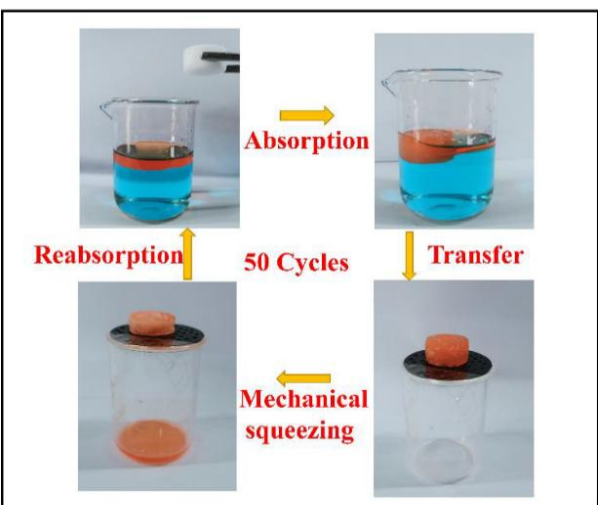
- ★ MTMS沉积在纳米纤维表面，未对纤维素聚集态结构造成明显影响；
- ★ BTCA的存在提高了MTMS在气凝胶上的沉积量；
- ★ MTMS可以与纤维素反应或者自交联，分别形成Si-O-C和Si-O-Si结构；



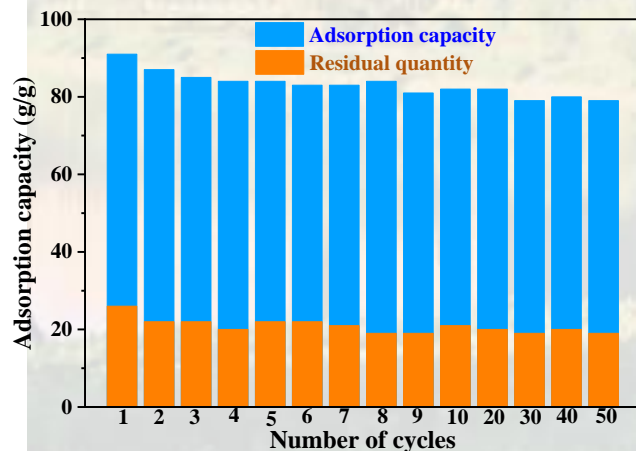
气凝胶的水接触角



(a) 对不同油的吸附量随时间的变化曲线；(b) 吸附倍率



机械挤压法吸附-脱附循环示意图

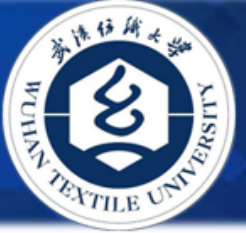


对正己烷50次的循环吸附-脱附结果

✦ BC-BTCA-MTMS气凝胶具备较高的疏水性能和弹性，在油水分离领域有一定应用潜力，并能采用机械挤压的方式进行循环使用。

小结

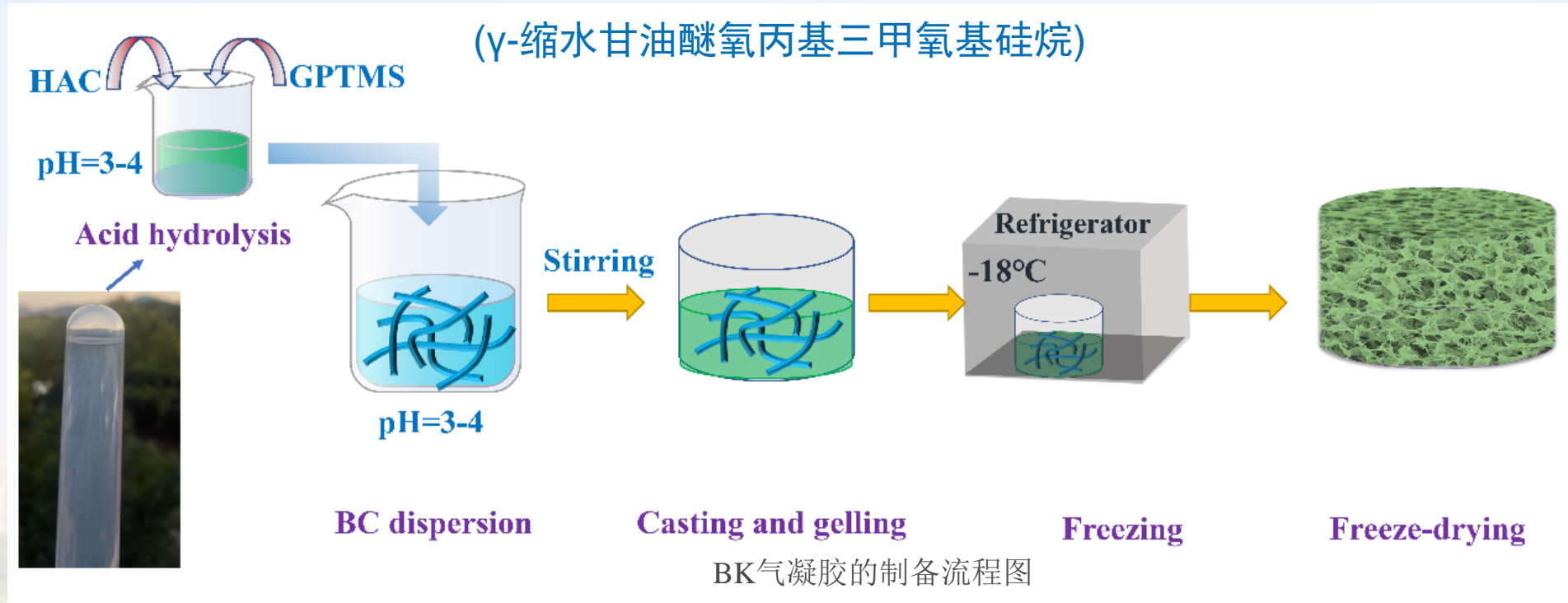
- (1) BTCA酯化反应形成“短程”交联，增强BC气凝胶；单纯的MTMS热化学气相沉积过程也可以增强BC气凝胶，但耗时长。
- (2) BTCA可以催化MTMS的热化学气相沉积过程，并形成“长程”网状交联，可将气相沉积反应时间缩短至30 min，且其气凝胶的弹性和疏水性能显著提高。
- (3) 其它固体酸如柠檬酸、抗坏血酸等酸性物质也具有催化MTMS气相沉积过程的能力。
- (4) 高弹性疏水型气凝胶适用于挤压法循环吸油，从而实现高效油水分离。



3. 高弹性亲水型BC气凝胶研制

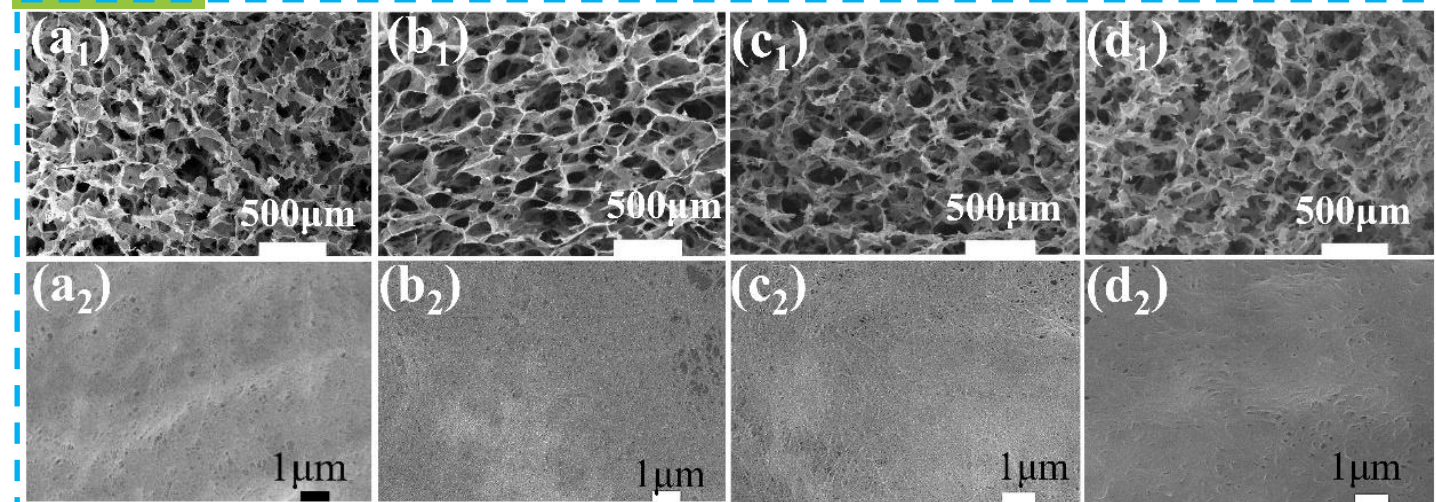


前面通过对MTMS的TCVD法制备了以高弹性为特征的高保形细菌纤维素气凝胶。然而它的疏水性却限制了其应用范围，如对染料、重金属离子、抗生素等水溶性成分的吸附，以及对水中颗粒物以及水包油乳液的分离。

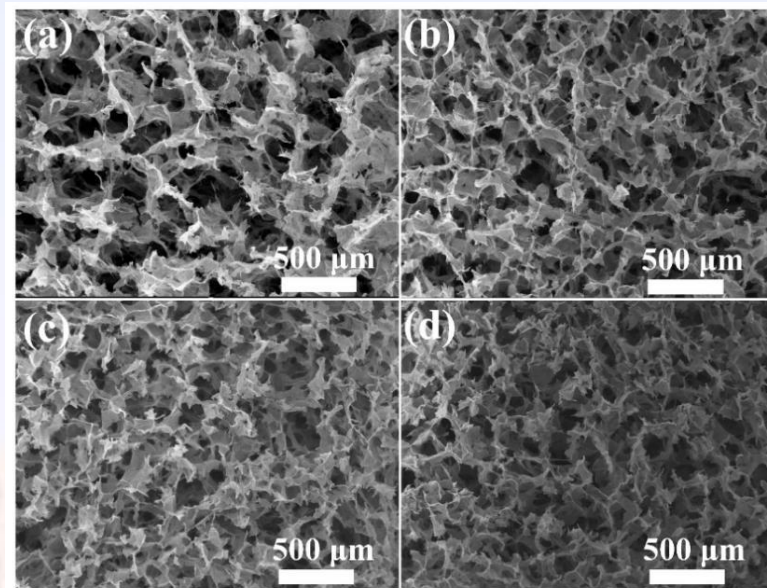


γ -缩水甘油醚氧丙基=Y, 具有环氧基活性基团、可与BC上的OH基团交联反应, 环氧基打开生成醚键和羟基, 有亲水功能; 甲氧基=X (水解缩合, 离去基团)

本章以 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 为交联剂, 制备基于GPTMS自聚合及其与纤维素交联而形成长程联接的高强度亲水型细菌纤维素气凝胶 (BK气凝胶)。



不同GPTMS含量下BK气凝胶的扫描电镜图(a) 0%；(b) 50%；(c) 100%；(d) 200%

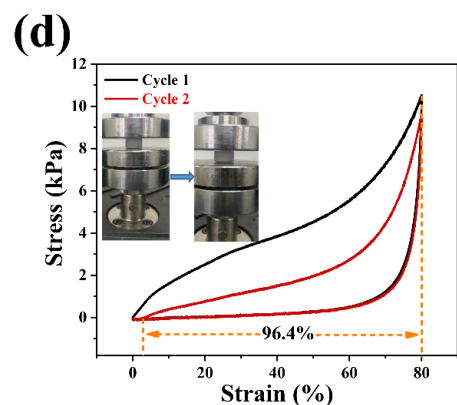
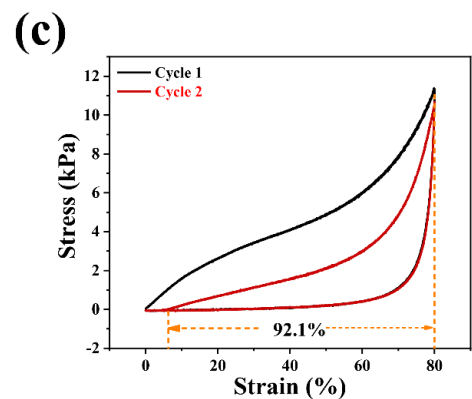
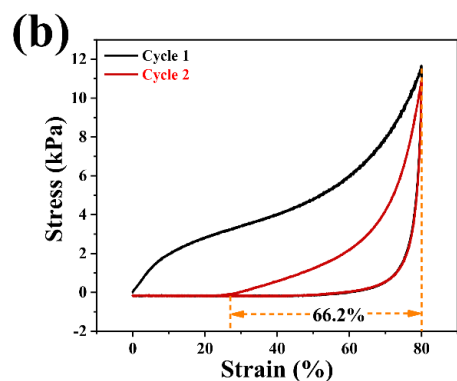
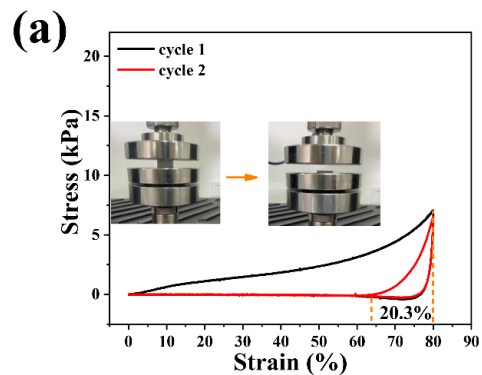


不同BC浓度下BK气凝胶的扫描电镜图。(a) 0.2%；(b) 0.4%；(c) 0.6%；(d) 0.8%

随着GPTMS含量的增加，气凝胶的片层结构逐渐变得**厚实**，纤维有“**变粗**”迹象，且纤维间的界限逐渐模糊；

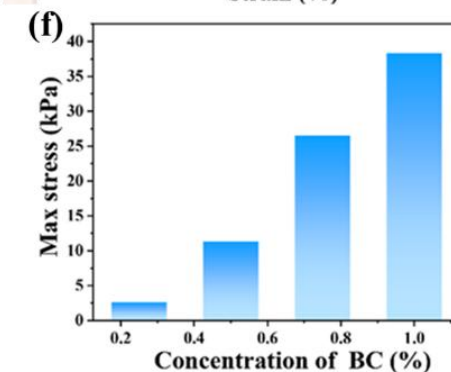
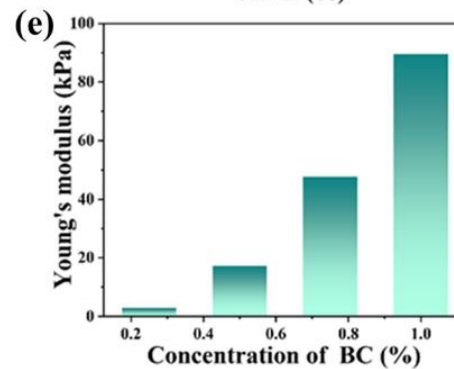
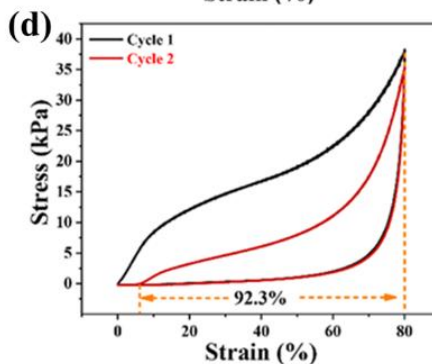
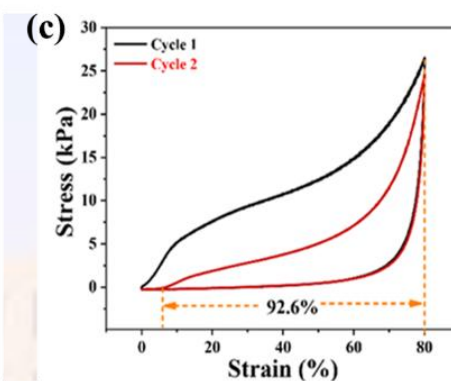
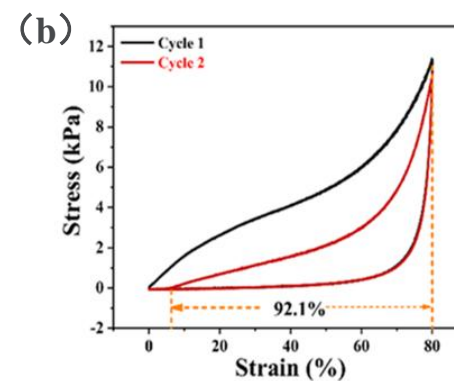
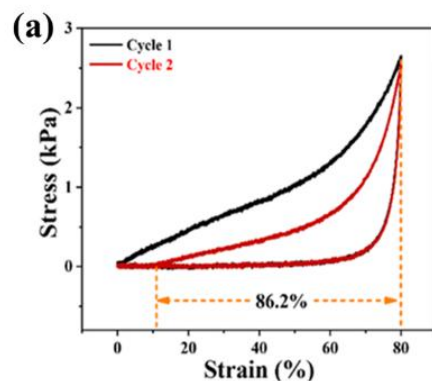
BC浓度低时，其凝胶强度较低，故易生长**大冰晶**，导致大空腔体积增大；

随着GPTMS含量的增加，BK气凝胶的**比表面积**随之下降，与电镜观测结果一致。



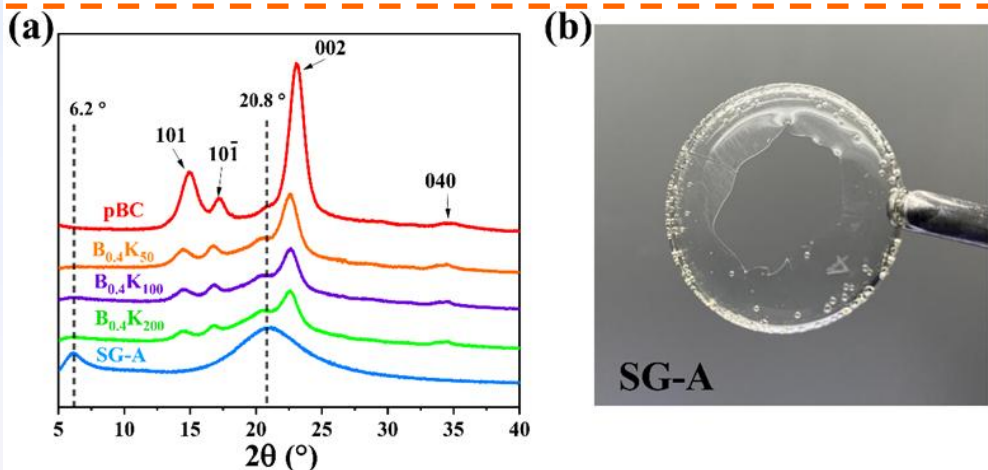
GPTMS含量对BK气凝胶压缩性能的影响（BC浓度为0.4%）(a) 0%；(b) 50%；(c) 100%；(d) 200%

✦ GPTMS提高BK气凝胶的弹性。

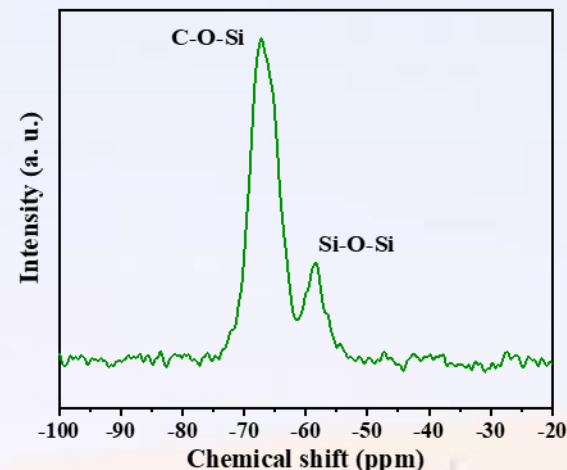


BC浓度对BK气凝胶压缩性能的影响（GPTMS含量为100%）。(a) 0.2%；(b) 0.4%；(c) 0.6%；(d) 0.8%；(e) 杨氏模量随BC浓度的变化；(f)最大压缩应力随BC浓度的变化

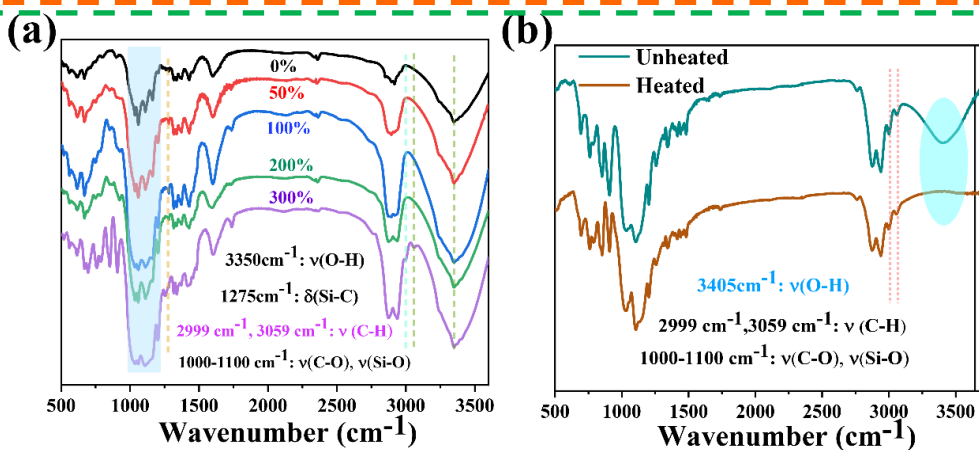
✦ 提高BC浓度主要增加BK气凝胶的模量。



(a) 不同GPTMS含量BK气凝胶的XRD曲线；(b) 固体SG-A的照片

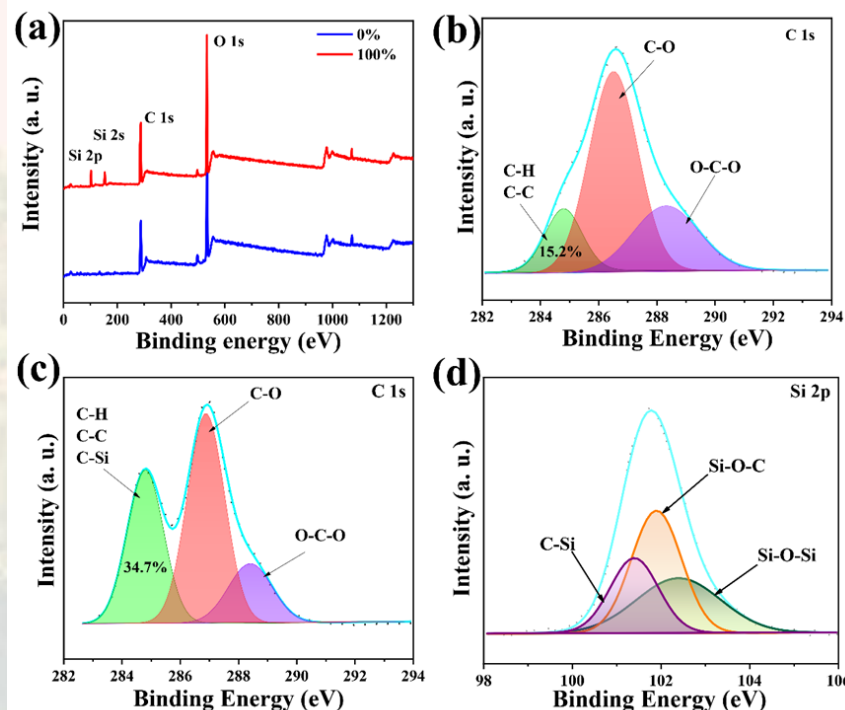


Si元素固态核磁共振

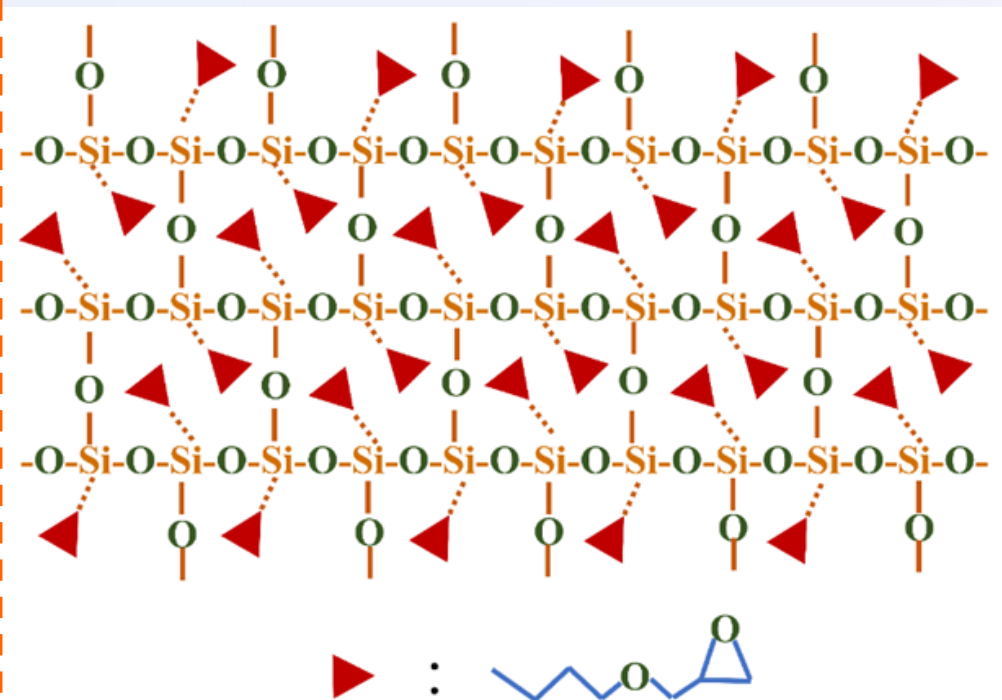


(a) 不同GPTMS含量BK气凝胶的红外光谱；(b) SG-A在加热前后的红外光谱

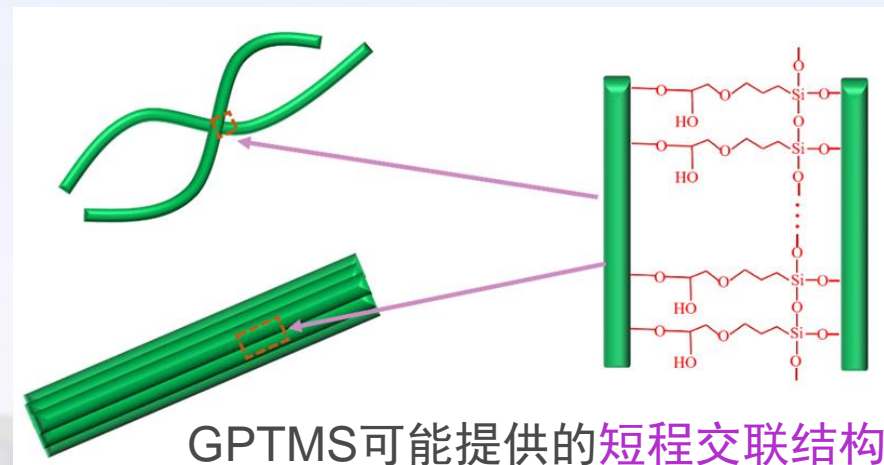
- ✦ GPTMS自交联过程中，环氧基团未参与反应；
- ✦ GPTMS可以与纤维素反应或者自交联，分别形成Si-O-C和Si-O-Si结构；



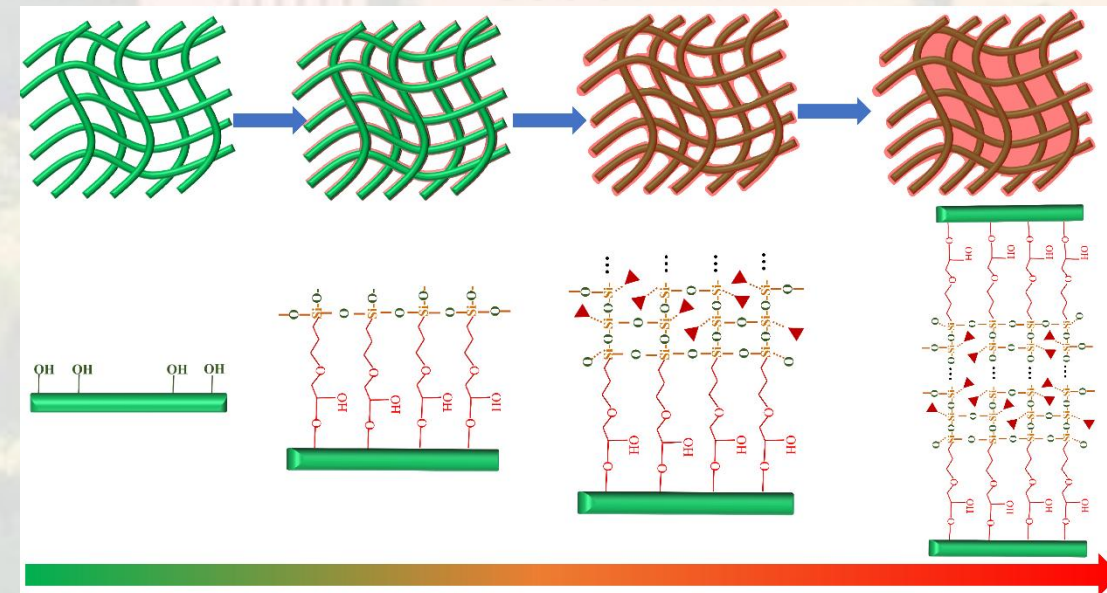
(a) PS全谱；(b) pBC的C1s分峰拟合；(c) BK气凝胶的C1s分峰拟合；(d) BK气凝胶的Si2p分峰拟合



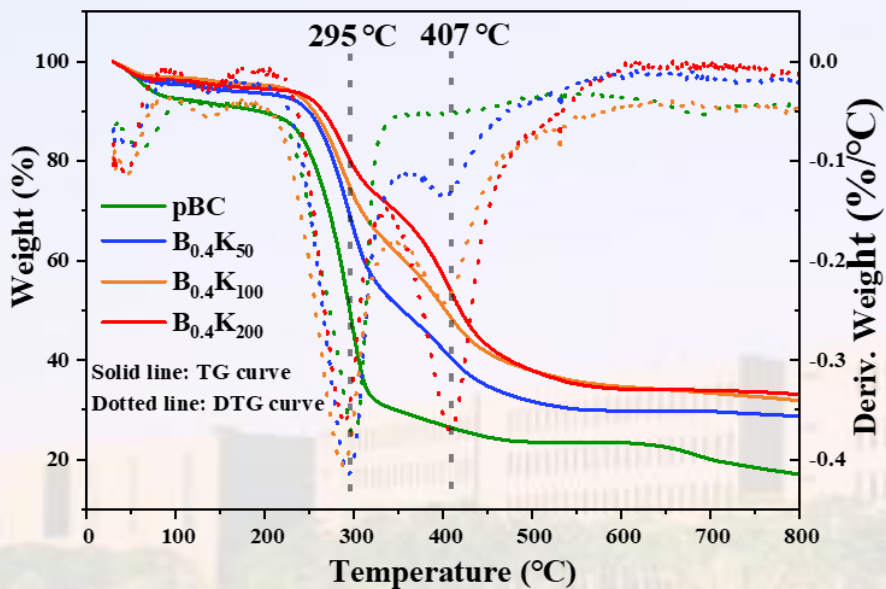
GPTMS可能的自交联结构



GPTMS可能提供的短程交联结构

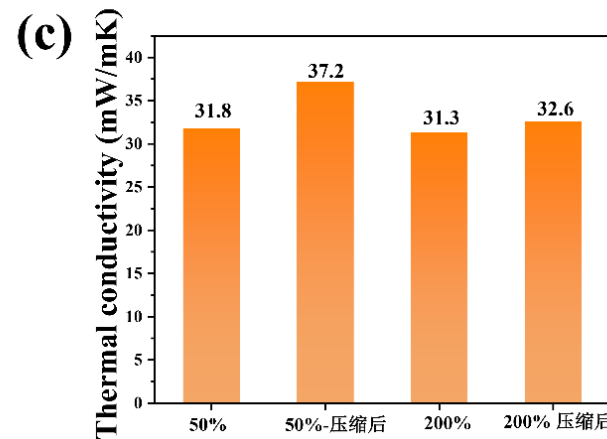
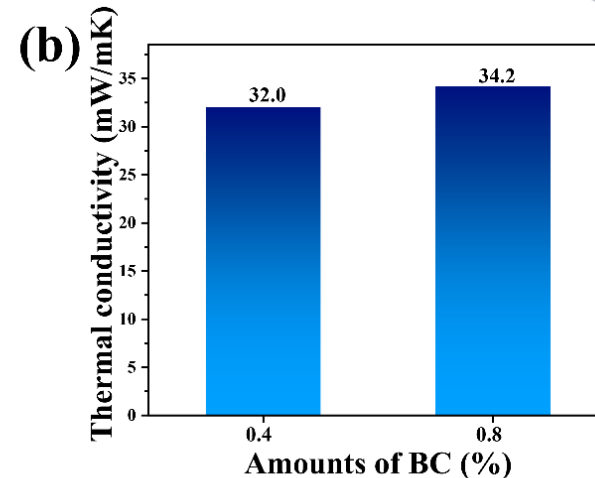
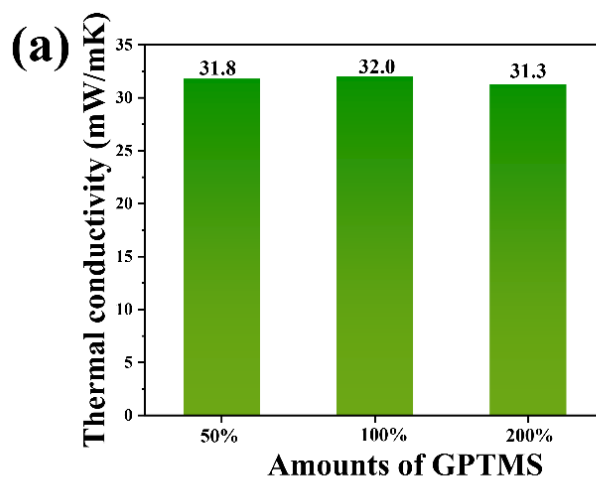


GPTMS可能提供的长程交联结构



BK气凝胶的热重曲线

✦ 存在纤维素与GPTMS聚合物的热降解峰，再次说明GPTMS可能存在于纳米纤维素表面。

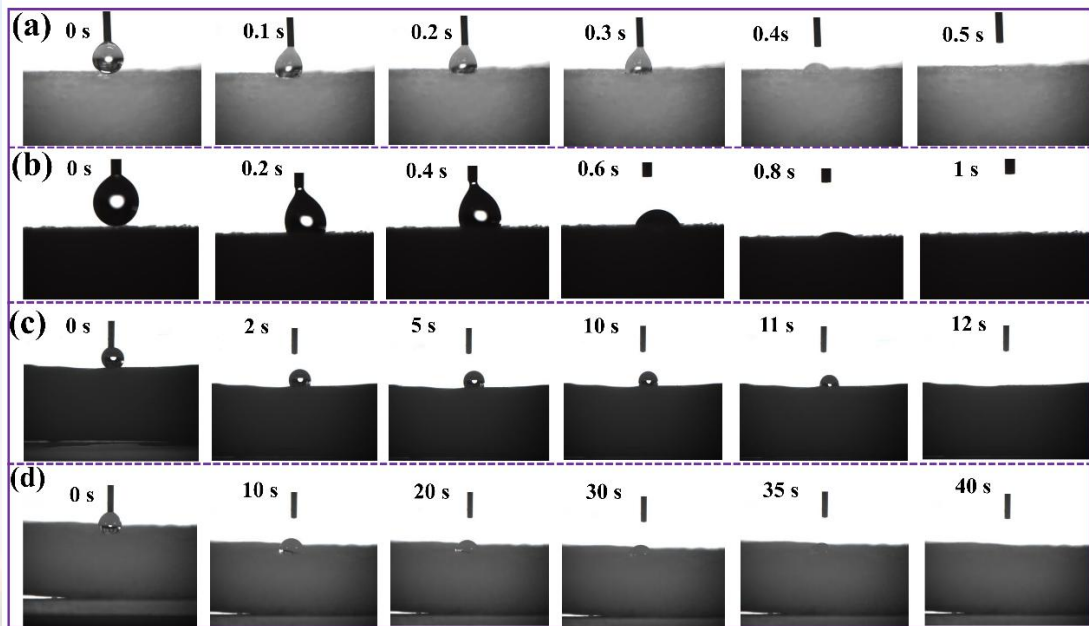


(a) 不同GPTMS含量的BK气凝胶的导热系数；(b) 不同BC浓度的BK气凝胶的导热系数；(c) 压缩后BK气凝胶的导热系数

✦ BK气凝胶可以作为高弹性保温隔热材料。

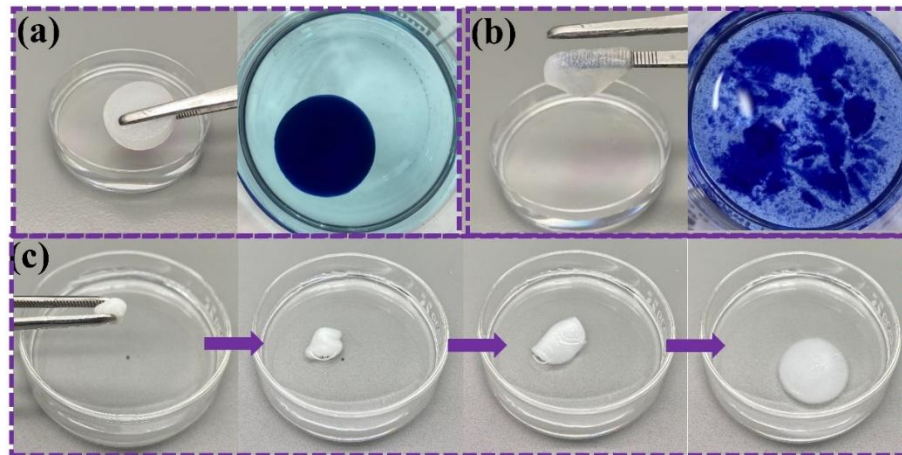
03 高弹性亲水型BC气凝胶研制

染料吸附性能

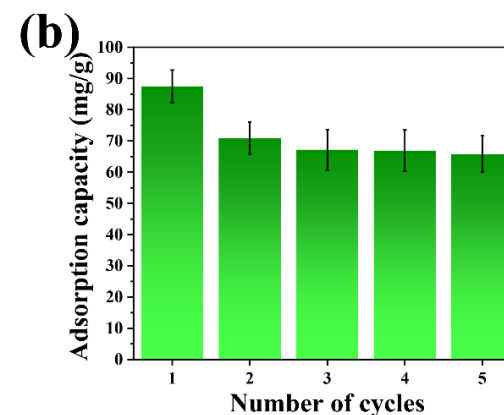
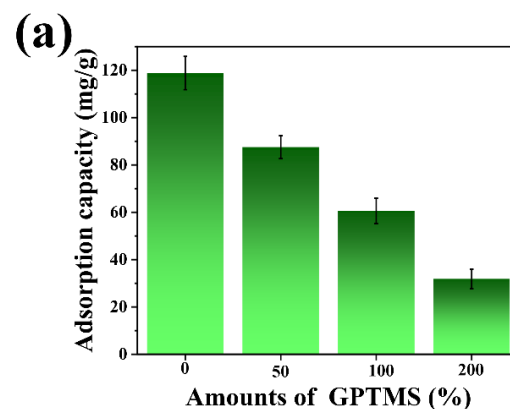


不同 GPTMS 含量气凝胶的水接触角。(a) 0%；
(b) 50%；(c) 100%；(d) 200%

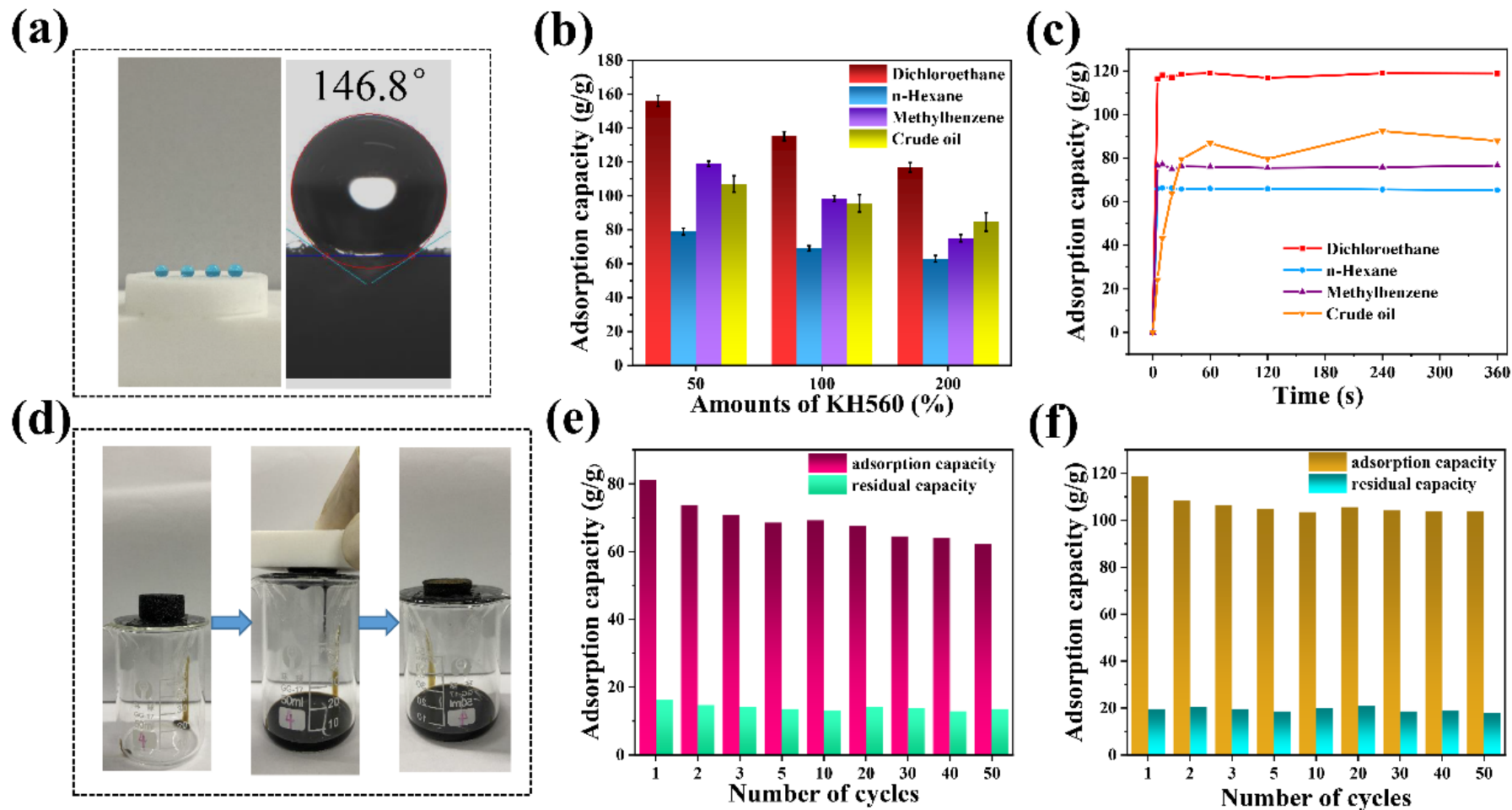
- ✦ GPTMS的加入降低气凝胶的吸水速率。
- ✦ 由于GPTMS的增强作用，BK气凝胶的耐水性能也得到显著提升，并可实现对阳离子染料亚甲基蓝的吸附。



(a) BK气凝胶吸水后和吸附MB的照片；(b) pBC气凝胶吸水后和吸附亚甲基蓝后的照片；(c) 吸水后BK气凝胶经极限挤压后重新吸水溶胀回复过程



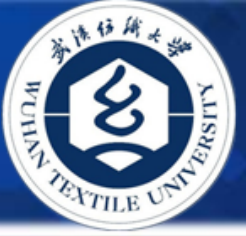
(a) GPTMS 含量对BK气凝胶对MB的吸附能力的影响；
(b) B0.4K50气凝胶对MB的循环吸附-解吸性能



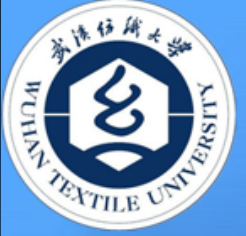
(a) HBK气凝胶的水接触角；(b) GPTMS含量对HBK气凝胶的油/溶剂吸附量的影响；(c) HBK对几种油/溶剂的吸附动力学曲线；(d) 机械挤出法解吸示意图；(e) 对原油吸附-解吸50个循环的吸附量以及残留量变化；(f) 对二氯乙烷吸附-解吸50个循环的吸附量以及残留量变化

小结

- (1) GPTMS的加入显著提高了BK气凝胶的弹性，增加BC的浓度可显著提高BK气凝胶的压缩模量，有助于制备高弹高模气凝胶。
- (2) 当GPTMS足够时，可通过自聚合的方式实现“链增长”，实现长程且广泛的交联。
- (3) BK气凝胶保留了亲水性，且耐水性能得到显著提升，可直接用于水中的阳离子染料吸附。
- (4) BK气凝胶的导热系数低至31.8 mW/mK左右，在保温隔热领域有一定的应用潜力。
- (5) 作为一种高弹性基材，经过简单疏水整理，HBK气凝胶也可用于油水分离。



- BTCA不但可以与BC发生酯化交联反应，也可以催化MTMS的TCVD过程，可将时间缩短至30 min，且其气凝胶的弹性和疏水性能显著提高。
- 其它固体酸如柠檬酸、抗坏血酸等酸性物质也具有催化MTMS气相沉积过程的能力。
- GPTMS可显著提高BK气凝胶的弹性。
- BK气凝胶保留了亲水性，且耐水性能得到显著提升，可直接用于水中阳离子染料吸附。
- BK气凝胶在保温隔热领域有一定的应用潜力。
- 作为一种高弹性基材，经过简单疏水整理，HBK气凝胶也可用于油水分离。



WTU

Acknowledgement

<http://www.wtu.edu.cn>

Thanks for financial support from NSFC
(Approval No. 51973168)



Thanks for your time and attention