

氨基功能化纳米纤维素气凝胶的制备及性能

刘双¹, 张洋^{*1}, 张天蒙¹, 江华², 姚远¹

(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037)

摘要: 选用 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(AEAPMDS)对球形纤维素纳米纤维(CNF)湿凝胶进行化学修饰,探讨了改性反应条件对氨基纳米纤维素中 N 含量的影响,选用叔丁醇溶液为置换溶剂,采用冷冻干燥制备了一种新型的生物质气凝胶。对所制备的 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷-纤维素纳米纤维(AEAPMDS-CNF)气凝胶的微观形貌、结构特征、力学强度及 CO₂ 的吸附等性能进行表征和分析。结果表明:反应时间为 10 h、反应温度为 90℃、AEAPMDS 溶液的质量分数为 12wt%时,是 AEAPMDS-CNF 气凝胶的最佳制备方案。改性后的纤维素气凝胶具有三维网络孔结构、质轻($\rho \leq 0.0573 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、高孔隙率($\epsilon > 90\%$)等特点,其压缩强度为 0.46 MPa, CO₂ 吸附量高达 $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出优异的 CO₂ 吸附性能,具有很大的应用前景。

关键词: 纳米纤维素; 气凝胶; 化学修饰; CO₂ 吸附材料; 生物质复合材料

中图分类号: TB332; TQ427.26 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-3180-09

Preparation and characterization of 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane-nano cellulose aerogels

LIU Shuang¹, ZHANG Yang^{*1}, ZHANG Tianmeng¹, JIANG Hua², YAO Yuan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: A novel cellulose nanofibers (CNF) aerogels were prepared based on the spherical cellulose nanofiber gel modified with 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane (AEAPMDS) in combination by solvent displacement and freeze drying. The change of its N content was investigated under different reaction conditions. The resultant spherical nano cellulose aerogels were characterized with respect to microscopic morphology, structural characteristics, mechanical properties and CO₂ adsorption properties. The results show that the best preparation condition of the AEAPMDS-CNF aerogel is for 10 h at 90℃ and 12wt% AEAPMDS. The prepared AEAPMDS-CNF aerogel is a mesoporous material with 3D network pore structure, light mass ($\rho \leq 0.0573 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) and high porosity ($\epsilon > 90\%$). Its compressive strength can reach 0.46 MPa with a high CO₂ adsorption capacity of up to $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. It is a promising material for CO₂ adsorption in the future.

Keywords: cellulose nano fibers; aerogels; chemical modification; CO₂ adsorption; biomass composites

近年来,由于以 CO₂ 为主的温室气体的大量排放,“温室效应”造成的气候变化变得越来越严重,已成为全球性环境问题^[1]。从目前形势来看,在未来的几十年内人类并不能找到完全取代化石燃料的新型清洁能源,仍然需要大量的化石燃料供给,因此,为了避免“温室效应”的再恶化并提高环

境质量,需要采取措施来控制 CO₂ 等温室气体在大气中的含量。CO₂ 的捕集和封存技术(CCS)被认为是能够最有效减少 CO₂ 含量的措施之一^[2-3]。CCS 主要包括溶剂吸收法、固体吸附法、膜分离法、深冷分馏法等,其中固体吸附法由于其设备工艺流程简单、产品纯度高、自动化程度高、能耗低、

收稿日期: 2017-12-10; 录用日期: 2018-02-09; 网络出版时间: 2018-03-20 11:10

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.004>

基金项目: 林业公益化行业科研专项 (201504603)

通信作者: 张洋,教授,研究方向为木质及非木质复合材料人造板、胶粘剂、生物质材料等应用 E-mail: yangzhang31@126.com

引用格式: 刘双,张洋,张天蒙,等. 氨基功能化纳米纤维素气凝胶的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3180-3188.

LIU Shuang, ZHANG Yang, ZHANG Tianmeng, et al. Preparation and characterization of 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane-nano cellulose aerogels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3180-3188 (in Chinese).

节能效果明显等优点而备受研究者关注,是一种具有巨大应用潜能的方法。该方法的主要吸附原理是利用高效稳定的固体吸附材料对环境中的 CO_2 直接进行吸附以达到 CO_2 捕集分离的目的,固体吸附材料中的固体胺吸附材料是现今研究的热点,主要是由于这种材料表现出吸附量大、选择性高、脱附能耗低等优异特点,特别是氨基改性的介孔材料^[4]。固体胺吸附材料的制备原理是通过物理浸渍法或化学嫁接法将有机胺和固体载体复合从而得到优秀的 CO_2 吸附材料,到目前为止这种材料已有许多文献报道^[5-7]。

纳米纤维素气凝胶材料是以纳米纤维素为原料,经过溶剂再生、水相分散、溶剂置换、干燥等步骤制备的一种新型生物质材料。这种新型材料不仅具有生物相容性、生物可降解性、制备原材料来源广泛、丰富的特点,而且还具备传统气凝胶的高孔隙率、高比表面积、低密度的特点,是一种很好的介孔材料^[8-10]。同时纳米纤维素气凝胶还表现出了优异的力学强度,研究者们已经制备出压缩强度优于易碎的 SiO_2 气凝胶的纳米纤维素气凝胶^[8, 10-11]。由于纳米纤维素气凝胶是由纳米纤维素制备而成,其表面与纤维素一样拥有大量活性基团,使纳米纤维素气凝胶易于表面修饰,从而可以进一步增强其性能,实现纳米纤维素气凝胶的功能化应用。纳米纤维素气凝胶的上述特点也使它具备成为优秀的生物质固体吸附剂材料的潜能。

在已有的研究中,以纳米纤维素气凝胶作为基体的固体吸附剂材料表现出了优异的吸附性能和稳定性^[12-13]。在疏水吸油方面,研究者们对纳米纤维素进行甲基化处理,将纳米纤维素的亲水基团变为疏水基团,然后经过成型、冷冻干燥处理,最终得到了具有优秀的油吸附性能的固体材料^[14-16],在 CO_2 吸附方面,人们将纳米纤维素氨基化处理,得到了具有很好的 CO_2 吸附性能、优异的再生性和稳定性的吸附剂材料^[17-19]。Sehaqui 等^[19]利用胺化剂聚乙烯亚胺(PEI)与纳米纤维素纤维(NFC)复合成功制备了多孔的 PEI-NFC 泡沫,这种材料对 CO_2 具有优异的吸附能力。Gebald 等^[17]将有机胺 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(AEAPMDS)成功地嫁接到 NFC 表面,最后经冷冻干燥得到了 AEAPMDS-NFC 吸附剂,其对 CO_2 的吸附容量可达 $1.39 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据上述发现,本研究以自制的纤维素纳米纤维(CNF)为原材料,制备

得到球形 CNF 湿凝胶,然后用 AEAPMDS 做改性剂对 CNF 湿凝胶进行修饰,再经溶剂置换和冷冻干燥,最终得到了球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶,探讨了不同改性条件对修饰的球形气凝胶 N 含量的影响,对这种新型生物质材料的微观结构、力学强度、物理特性、 CO_2 吸附等性能进行了分析研究,为拓展纳米纤维素气凝胶的应用领域提供了理论基础,对生物质材料的工业化应用具有重要意义。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

纤维素纳米纤维(CNF,质量分数为 2wt%),自制。3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(AEAPMDS,纯度>97%)、叔丁醇、 CaCl_2 均为分析纯,购于南京化学试剂有限公司。

1.2 氨基化球形纤维素气凝胶的制备

以自制的 2wt% 的 CNF 为原料,根据文献^[20]的方法制备得到球形 CNF 湿凝胶并置于培养皿中待用,用 100 mL 的烧杯分别配置质量分数为 0wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、8wt%、10wt%、12wt%、14wt% 的 AEAPMDS 溶液,溶液的总质量均为 60 g,然后用药勺将 10 g 的球形 CNF 湿凝胶等量地转移至上述配置好的 AEAPMDS 溶液中,并用保鲜膜将烧杯口封好后置于恒温水浴锅内进行加热,加热温度为 90°C ,加热时间为 10 h,10 h 后将烧杯取出并用胶头滴管将反应剩余液移除,最后向烧杯内倒入适量的叔丁醇进行溶剂置换,每隔 8 h 换一次叔丁醇,共换 3 次叔丁醇,完成溶剂置换后进行冷冻干燥,12 h 后即可得到不同样品的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。其样品编号见表 1。

根据上述方法配置好 5wt% 的 AEAPMDS 溶液后,将球形 CNF 湿凝胶等量地转移至烧杯内,然后将烧杯置于 90°C 的恒温水浴锅内进行加热反应,加热反应的时间分别设置为 8 h、10 h、12 h、14 h,反应结束后按照上述方法进行溶剂置换、冷冻干燥,最后即可得到改性时间不同的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。

同样根据上述方法配置好 5wt% 的 AEAPMDS 溶液后,将球形 CNF 湿凝胶等量地转移至烧杯后,将溶液移至高压反应釜的四氟内杯里,然后将四氟内杯放进高压反应釜内再将反应釜放入干燥箱内进

行加热反应，干燥箱温度分别设置为 80℃、90℃、100℃、110℃、120℃，反应时间均为 10 h，待反应结束后按照上述步骤进行溶剂置换和冷冻干燥即可制备出反应温度不同的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。

表 1 含有不同 N 质量分数的球形 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷-纤维素纳米纤维 (AEAPMDS-CNF) 气凝胶的样品编号及制备条件

Table 1 Samples and preparation conditions of different N mass fraction spherical 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane-cellulose nanofibers (AEAPMDS-CNF) aerogel

Sample	Mass fraction of N/wt%	Mass fraction of AEAPMDS/wt%	t/h	T/℃
CNF-aerogel	0	0	10	90
3-90-aerogel	3.132	3	10	90
5-90-aerogel	5.248	5	10	90
12-90-aerogel	7.233	12	10	90

Notes: t—Heating time; T—Heating temperature.

1.3 性能表征

采用元素分析仪 (EA-3000, 意大利) 测试球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N 含量，每种样品测试 3 次取平均值。

采用 FTIR (VERTEX 80V, 德国布鲁克公司) 对气凝胶进行定性分析，用 KBr 粉末进行制样。

采用 FESEM (JSM-7600, 日本株式会社) 观察 AEAPMDS-CNF 气凝胶内部的空间结构，测试电压为 500 V~30 kV。

采用美国麦克公司的 ASAP-2020 测试气凝胶的比表面积、孔容和平均孔径，活化温度为 80℃，N₂ 氛围，温度为 77 K。

采用日本理学 D/Max2550VB/PC 型 XRD 进行介孔分子筛样品的物相分析，使用 CuKα 为射线源，管电压为 40 kV，管电流为 200 mA，小角扫描区间为 5°~50°。

采用 CMT-4204 型电子万能力学试验机 (深圳市世纪天源仪器有限公司) 测试 AEAPMDS-CNF 气凝胶的压缩性能，测试时加载速率为 1 mm/min。由于本试验的测试样品为球形，当压缩测试时，样品与力学实验机的接触面积 S 会随行程 l 的变化而改变，因此试验需要通过下式进行计算：

$S = \pi[R^2 - (R - l)^2] = \pi(dl - l^2)$

式中：R 为气凝胶球的半径；d 为气凝胶球的直径。

则压缩强度 $P = F/S$ ，F 为万能力学试验机的加载量。形变量 $s = l/d \times 100\%$ 。

根据下式计算球形 CNF 气凝胶的密度 ρ ：

$\rho = \frac{m}{V}$

式中：m 为 50 颗球形 CNF 气凝胶的总质量；V 为 50 颗球形 CNF 气凝胶的总体积 (根据测量直径算得)。

根据下式计算气凝胶的孔隙率 ϵ [14]：

$\epsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \times 100\%$

式中， ρ_s 为气凝胶的实质密度。

但考虑到 AEAPMDS-CNF 气凝胶为复合气凝胶，即 AEAPMDS 与纤维素气凝胶的复合物，因此根据相关文献复合纤维素气凝胶实质密度 ρ_s 的计算方法推导如下 [14]：

$\rho_s = \left(\frac{W_c}{\rho_c} + \frac{W_A}{\rho_A}\right)^{-1} = \left(\frac{1 - W_A}{\rho_c} + \frac{W_A}{\rho_A}\right)^{-1}$

式中： W_c 是复合气凝胶中纤维素的质量分数； W_A 是 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 AEAPMDS 的质量分数； ρ_c 是纤维素的实质密度 (1.60 g·cm⁻³)； ρ_A 是 AEAPMDS 的密度 (取值 0.94 g·cm⁻³)。 W_A 按下式计算：

$W_A = \frac{W_N}{W}$

式中： W_N 是 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 元素的质量分数 (通过元素分析仪测得)。 W_A 经计算，为 15.91%。

综上可得球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的孔隙率 ϵ 的计算公式如下：

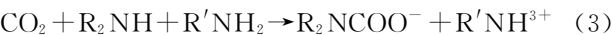
$\epsilon = \left[1 - \frac{\rho \rho_A \rho_c}{\rho_A + \frac{W_N}{W}(\rho_c - \rho_A)}\right] \times 100\%$

CO₂ 吸附性能分析：吸附温度为 25℃，在美国麦克公司的 ASAP-2020 物理吸附仪上测试不同压力下样品的吸附量，测试前对样品进行脱气处理，脱气条件为 80℃，脱气时间为 10 h。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶 N 含量的影响

固体胺吸附材料吸附 CO₂ 的主要原理为 [21-22]



可以看到, 在吸附 CO_2 过程中, 吸附剂中氨基扮演着重要的角色, 固体胺吸附剂中氨基的质量分数对吸附剂的 CO_2 吸附性能起着关键的作用, 而 N 元素的质量分数直接反映了氨基质量分数的多少, 因此探讨和研究改性条件对吸附剂中 N 含量的影响是非常必要的。图 1 是球形 CNF 湿凝胶与胺化剂溶液的质量比为 1 : 6 时, 不同反应条件下球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数变化情况。由图 1(a) 可以看到, 当反应时间小于 10 h 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数逐渐增大, 当时间大于 10 h 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 含量基本保持不变, 即当反应时间为 10 h 时球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 含量达到最大值。图 1(b) 是反应温度为 90°C 、时间为 10 h 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 含量随着改性剂 AEAPMDS 质量分数的变化。可以看到, 当 AEAPMDS 质量分数小于 12wt% 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N 含量逐渐增大, 在 AEAPMDS 的质量分数大于 12wt% 时, CNF 气凝胶中 N 含量基本保持不变, 即在 AEAPMDS 的质量分数为 12wt% 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 含量达到最大值为 7.233wt%。由图 1(c) 可以看到, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数随着温度升高先增大后减小, 这可能是因为当反应温度过高时, 使 AEAPMDS 中的氨基被破坏扩散到水溶液中或是温度太高使胺化剂挥发, 导致参与反应的 AEAPMDS 减少, 所以制备球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的反应温度不宜过高, 90°C 时较适宜。从上述结果可以得到, 当球形 CNF 湿凝胶与胺化剂溶液的质量比为 1 : 6 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数达到最高时,

最佳试验条件为: 反应时间为 10 h, 反应温度为 90°C , AEAPMDS 的质量分数为 12wt%。

2.2 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶微观形貌

图 2 是球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 SEM 图像。可以看到, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的内部结构是由纳米纤维素细线和纳米纤维素薄片共同搭建而成的三维网络多孔结构(如图 2(a)~2(d)所示)。这些纳米纤维素薄片在冷冻过程中由 CNF 聚集成^[23]。但未修饰的 CNF 气凝胶内部的薄片结构相对较少, 且这些薄片上含有许多小孔(如图 2(e)和图 2(i)所示), 而修饰后的 CNF 气凝胶内部薄片结构相对较多且伴随着 N 的质量分数的增加变得越来越多, 同时薄片上的小孔也变得越来越少(如图 2(f)~2(h)、图 2(j)~2(l)所示)。这是因为在冷冻过程中胺化剂 AEAPMDS 能够促进 CNF 的聚集, 使更多的 CNF 黏结在一起^[17], AEAPMDS 的质量分数越多这种效果就越明显, 所以 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数越高, 纤维素薄片结构越明显。

2.3 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶物理性能

图 3 为球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布。表 2 为球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的物理性能。由图 3(a)可知, 改性前后球形 CNF 气凝胶均展现出典型的 IV 吸附曲线, 在压力为 13.3~102.6 kPa 之间出现了明显的滞后环, 滞后环的形状归属于 H3 型, 表明球形 CNF 气凝胶是一种介孔结构材料且孔结构为狭缝状^[24]。伴随着球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 质量分数的增加, 孔道逐渐被填充, 其滞后环的形状也变得越来越狭窄。由图 3(b)和表 2 可知, CNF 气凝胶的平均孔径中心由 18 nm 减小至 10 nm, 比

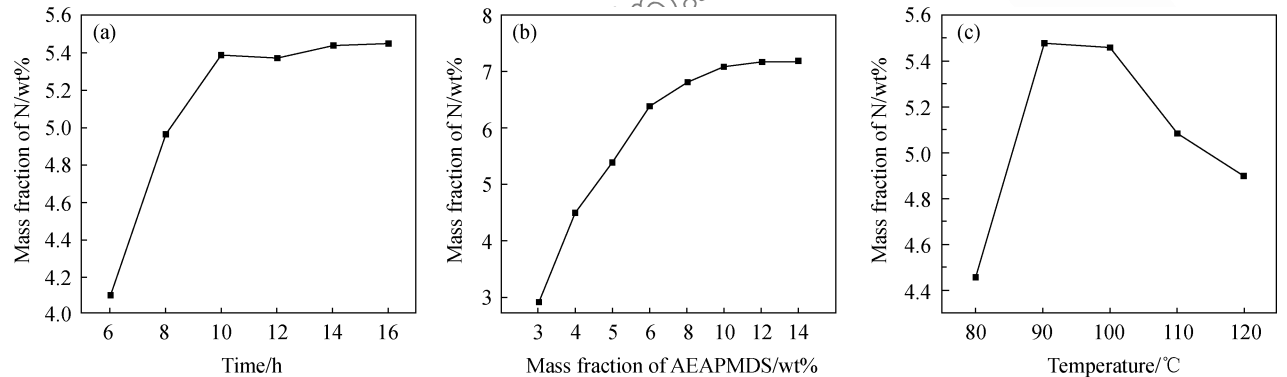


图 1 反应时间、AEAPMDS 质量分数及反应温度对球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N 质量分数的影响

Fig. 1 Influence of reaction time, mass fraction of AEAPMDS, reaction temperature on N mass fraction of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

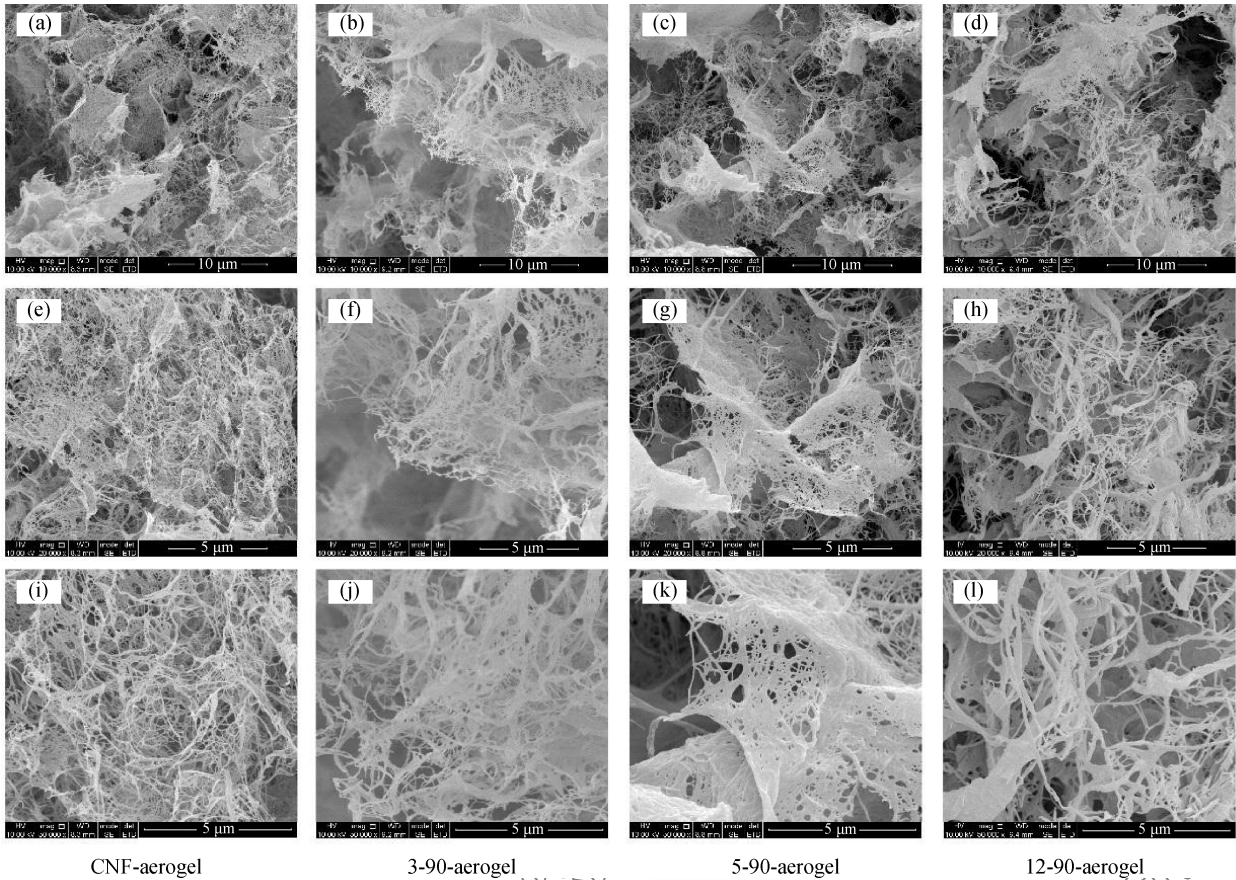


图 2 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

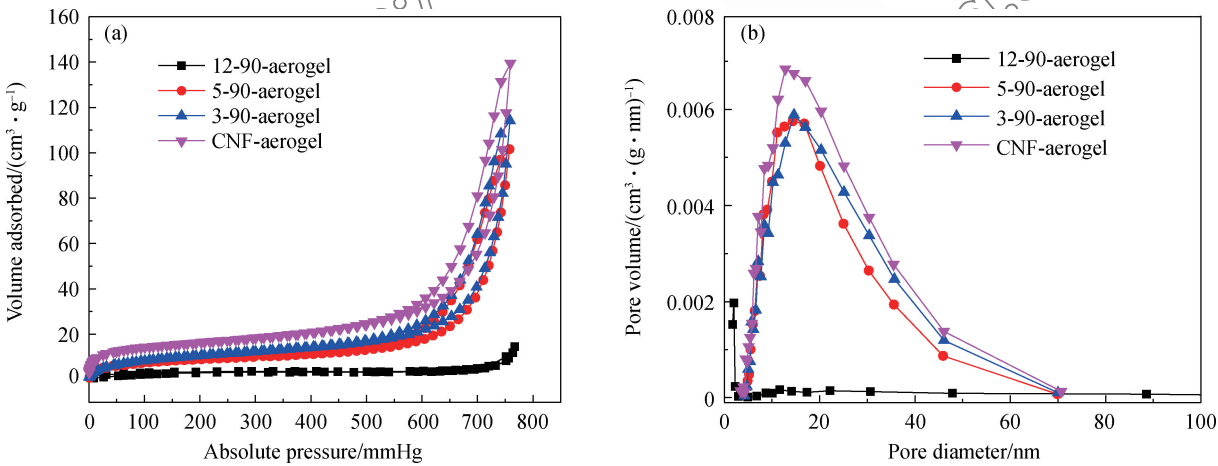


图 3 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N₂ 吸附-脱附等温曲线图和孔径分布
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

表面积从 $52.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小至 $10.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容从 $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $0.019 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 未改性的 CNF 气凝胶 (CNF-aerogel) 的孔容是改性样品 12-90-aerogel 的 10 倍多, 这可能是由于随着 AE-APMDS 的修饰和 N 的质量分数的增加 (0 增至

7.233wt%), 越来越多的 AEAPMDS 填充到 CNF 气凝胶的孔道内, 使 CNF 气凝胶的比表面积、孔容变小。然而 CNF 气凝胶的平均孔尺寸是伴随着 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 质量分数增加先增大后减小的过程, 即从 16.45 nm 先增至 21.21 nm 后

又减小至 8.24 nm, 这可能是由于 AEAPMD 的加入促进了 CNF 在冷冻过程中的聚集使 CNF 气凝胶内部的微孔、介孔数减少, 大孔结构变多, 平均孔尺寸变大, 伴随着 N 质量分数的增加 CNF 的聚集越明显, 一些大孔又变成了新的小孔结构, 因此球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的平均孔尺寸反而变小。另外, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的孔尺寸仍然大于 CO₂ 分子的运动学直径(0.33 nm), 因此其仍具备 CO₂ 的吸附能力。

由表 2 可以看到, 球形 CNF 气凝胶的胺基化修饰并不会影响到 CNF 气凝胶的形状大小, 它们的直径在 5.5 mm 左右。但被 AEAPMDS 修饰的 CNF 气凝胶的密度随其 N 质量分数的变大而变大, 孔隙率随 N 质量分数增大而减小, 这是由于 AE-APMDS 的引入使 CNF 气凝胶的质量变大从而密度变大, 同时 CNF 气凝胶内部结构的空隙变小而使孔隙率变小。但修饰的 CNF 气凝胶仍然为质轻的高孔隙率材料($\rho < 0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\epsilon > 90\%$)。

表 2 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的物理性能
Table 2 Physical properties of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

Sample	<i>d</i> /mm	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\epsilon/\%$	BET sureface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore width/nm	Total pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CNF-aerogel	5.489	0.0229	98.43	52.43	16.45	0.220
3-90-aerogel	5.509	0.0278	98.00	36.35	21.21	0.170
5-90-aerogel	5.485	0.0448	96.54	30.45	19.43	0.150
12-90-aerogel	5.513	0.0573	93.17	10.98	8.24	0.019

Notes: *d*—Diameter; ρ —Density; ϵ —Porosity.

图 4 为球形 CNF 气凝胶被胺基化修饰前后的 XRD 图谱。可以看到, 改性前后球形 CNF 气凝胶均在 $2\theta = 16.10^\circ$ 、 22.42° 、 34.40° 附近出现了明显的衍射峰, 对应的衍射晶面分别为 (110)、(002) 和 (040), 是典型的纤维素 I 型结构^[25], 说明 CNF 气凝胶的氨基化改性并不会改变 CNF 的晶型结构。根据 Turley 法的公式计算出样品 CNF-aerogel、3-90-aerogel、5-90-aerogel、12-90-aerogel 的结晶度分别为 61.21%、58.33%、56.16%、55.98%, 氨基化改性后 CNF 气凝胶的结晶度略有降低, 说明 AEAPMDS 与 CNF 结合会使 CNF 的有序程度降低。

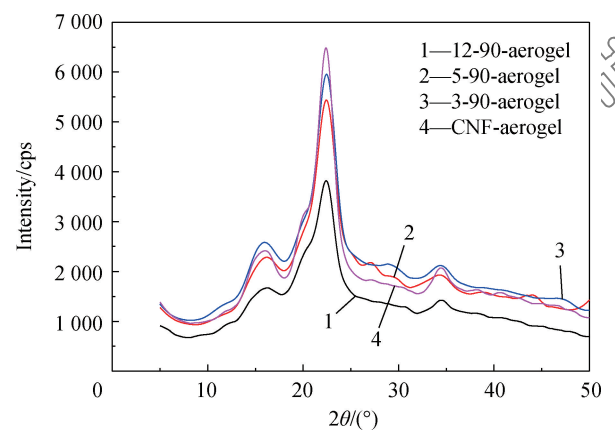


图 4 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

2.4 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶力学性能

图 5 是球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶改性前后的应力-应变曲线。可以看到, 在压缩形变小于 70% 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的形变量随着压缩强度的增大缓慢增加, 当压缩形变大于 70% 时, 压缩形变呈指数增加。在形变量为 70% 时, 样品 CNF-aerogel、3-90-aerogel、5-90-aerogel、12-90-aerogel 对应的压缩强度分别为 0.11 MPa、0.21 MPa、0.33 MPa、0.46 MPa, 表明球形 AE-APMDS-CNF 气凝胶的氨基化改性能够增加 CNF 气凝胶的力学强度, 且其力学强度伴随着 CNF 气凝胶中 N 质量分数的增加而增大, 当 AEAPMDS

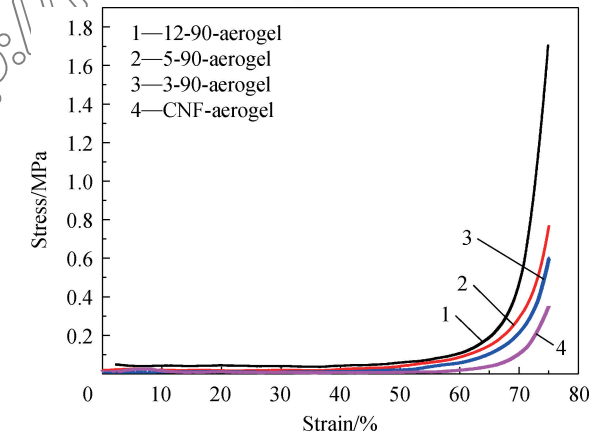


图 5 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的应力-应变曲线
Fig. 5 Compressive stress-strain curves of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

的用量为 12wt%、气凝胶的 N 质量分数为 7.233wt%时, AEAPMDS-CNF 气凝胶的压缩强度是未改性的 4 倍, 高于已有文献报道的纳米纤维素气凝胶的压缩强度^[14, 26-27]。因为一方面胺化剂 AEAPMDS 嫁接在 CNF 气凝胶的表面或孔道表面, 并没有破坏 CNF 之间形成的氢键反而与 CNF 形成了新的键能, N 质量分数的增多也意味着形成了更多的键能, 另一方面 AEAPMDS 的加入促进了 CNF 在冷冻过程中的聚集使 CNF 气凝胶内部产生了更多的氢键, 所以改性的 CNF 气凝胶的压缩强度变得更大。

2.5 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶 CO₂ 吸附性能

图 6 是温度为 25℃ 时, 不同样品的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶在不同压力下的 CO₂ 吸附等温曲线。可以看到, 样品 CNF-aerogel、3-90-aerogel、5-90-aerogel、12-90-aerogel 在常压(760 mm-Hg)下的 CO₂ 吸附容量分别为 0.16 mmol·g⁻¹、0.64 mmol·g⁻¹、0.93 mmol·g⁻¹、1.54 mmol·g⁻¹, 球形 CNF 气凝胶经 AEAPMDS 修饰后由于氨基的作用 CO₂ 吸附容量明显增加, 吸附量接近未改性的 10 倍, 也高于许多文献中报道的吸附剂的吸附容量^[1, 17, 28]。从 CNF 气凝胶的吸附曲线可以看到, 未改性的 CNF 气凝胶的吸附容量变化仅呈现一个阶段, 即吸附容量平缓地增加, 而改性的 CNF 气凝胶的吸附容量变化明显有两个阶段, 第一阶段为吸附容量急剧的线性增加, 且这个阶段随 N 质量分数的增加变化明显, 第二阶段同未改性的 CNF 气凝胶类似, 呈平缓增加。未改性的球形 CNF 气凝胶的吸附主要为物理吸附即为 CO₂ 缓慢地扩散

到气凝胶内部^[29], 经过氨基化改性后, 球形 CNF 气凝胶既存在物理吸附又存在化学吸附, 因此在压力很低物理吸附基本不存在的情况下^[1], 由于氨基与 CO₂ 发生化学反应使吸附容量呈现出陡增的情况, 当 CO₂ 与氨基充分反应后, 气凝胶的吸附主要为物理吸附, 吸附容量呈现平缓增加。

2.6 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶化学结构

图 7 是球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶改性前后及其吸附 CO₂ 后的 FTIR 图谱。可以看到, 改性前后的球形 CNF 气凝胶在 3 413 cm⁻¹、2 928 cm⁻¹、1 432 cm⁻¹、1 379 cm⁻¹、1 317 cm⁻¹、1 162 cm⁻¹、1 058 cm⁻¹、896 cm⁻¹ 附近均出现了明显的吸收峰, 这些峰都归属于纳米纤维素的红外特征峰^[30], 说明修饰后的 CNF 气凝胶仍是以纤维素为基体的材料。不同的是修饰后的 CNF 气凝胶在 1 578 cm⁻¹、1 479 cm⁻¹、1 261 cm⁻¹、797 cm⁻¹ 附近出现了新的吸收峰, 1 578 cm⁻¹ 处为 -NH₂ 的特征峰, 1 479 cm⁻¹ 处为 -NH 的特征峰, 1 261 cm⁻¹ 处为归属于 C—Si 的伸缩振动峰^[17, 31], 在 797 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 Si—O 伸缩振动峰^[32-33], 证明 AEAPMDS 成功地接枝到 CNF 气凝胶上。未改性的 CNF 气凝胶在 1 638 cm⁻¹ 附近出现了明显的吸收峰, 这是纳米纤维素与周围环境中的水分结合形成的氢键导致的^[30], 而改性后的气凝胶在此处的峰很弱, 说明改性后的 CNF 气凝胶的亲水性要比未改性的差。

在吸附 CO₂ 后球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 FTIR 图谱中, 2 360 cm⁻¹ 和 2 341 cm⁻¹ 处为 C=O 的吸收峰, 1 568 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 (N)COO⁻ 不对称的伸缩振动峰, 1 469 cm⁻¹ 处为 NH₄⁺ 变形振动峰, 1 411 cm⁻¹ 处为 (N)COO⁻ 对称的伸缩振动峰^[32]。说明 CO₂ 与改性后的 CNF 气凝

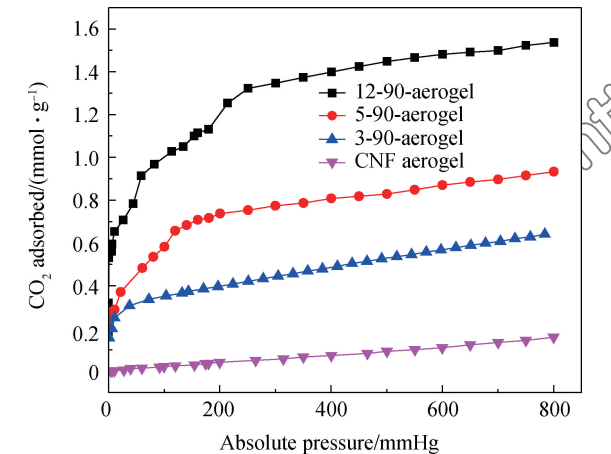


图 6 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 CO₂ 吸附等温曲线

Fig. 6 CO₂ adsorption isotherms curves of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

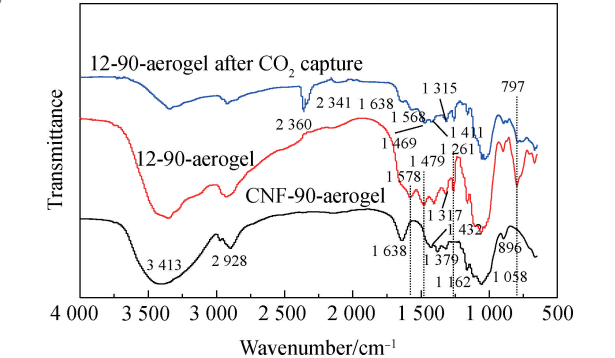


图 7 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 FTIR 图谱

Fig. 7 FTIR spectra of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

胶中的氨基发生反应生成了氨基甲酸、氨基甲酸酯等物质,正如在 2.1 节中提到的固体胺吸附材料的反应机制,再次证明改性后的 CNF 气凝胶材料在吸附过程存在化学吸附。

3 结 论

(1) 用胺化剂 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(AEAPMDS)修饰球形纤维素纳米纤维(CNF)凝胶,经过溶剂置换、冷冻干燥制备了新型的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。该材料具有三维网络空间结构、低密度($<0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、高孔隙率($\geq 93.17\%$)。

(2) 研究发现比较合理的制备工艺为 $12\text{wt}\%$ AEAPMDS + $10 \text{ h} + 90^\circ\text{C}$, 此时得到的 AEAPMDS-CNF 生物质气凝胶中 N 的质量分数可达 $7.233\text{wt}\%$ 。

(3) 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的晶型结构仍然为纤维素 I 型结构,其压缩强度随着 N 质量分数的增加而增大,是未改性的 4 倍,可达到 0.46 MPa 。

(4) 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶对 CO_2 的吸附量随 N 的质量分数增加而增大,当 N 质量分数为 $7.233\text{wt}\%$ 时,其吸附量可达到 $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,在 CO_2 吸附方向具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 赵会玲,胡军,汪建军,等.介孔材料氨基表面修饰及其对 CO_2 的吸附性能[J].物理化学学报,2007,23(6):801-806. ZHAO H L, HU J, WANG J J, et al. CO_2 capture by the amine-modified mesoporous materials[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(6): 801-806 (in Chinese).
- [2] HASZELDINE R S. Carbon capture and storage: How green can black be? [J]. Science, 2009, 325(5948): 1647-1652.
- [3] 黄黎明,陈康良.二氧化碳的回收利用与捕集储存[J].石油与天然气化工,2006,35(5):354-358. HUANG L M, CHEN G L. The recovery, utilization, capture and storage of carbon dioxide[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2006, 35(5): 354-358 (in Chinese).
- [4] 李勇,李磊,闻霞,等.二次嫁接法制备氨基修饰的硅基二氧化碳吸附剂[J].燃料化学学报,2013,41(9):1122-1128. LI Y, LI L, WEN X, et al. Synthesis of amine modified silica for the capture of carbon dioxide by a twice grafting method [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2013, 41(9): 1122-1128 (in Chinese).
- [5] WANG L, YANG R T. Increasing selective CO_2 adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density[J].

Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (43): 21264-21272.

- [6] YAN X, ZHANG L, ZHANG Y, et al. Amine-modified SBA-15: Effect of pore structure on the performance for CO_2 Capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(6): 3220-3226.
- [7] QI G, FU L, CHOI B H, et al. Efficient CO_2 sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7368-7375.
- [8] 郭玉超,马寅魏,石多奇,等.莫来石纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料的力学性能试验[J].复合材料学报,2016,33(6):1297-1304. GUO Y C, MA Y W, SHI D Q, et al. Mechanical property tests of mullite fiber-reinforced SiO_2 aerogel composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6): 1297-1304 (in Chinese).
- [9] JIMÉNEZ-SAELICES C, SEANTIER B, CATHALA B, et al. Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 105-113.
- [10] 米春虎,姜勇刚,石多奇,等.陶瓷纤维增强氧化硅气凝胶复合材料力学性能试验[J].复合材料学报,2014,31(3):635-643. MI C H, JIANG Y G, SHI D Q, et al. Mechanical property test of ceramic fiber reinforced silica aerogel composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 635-643 (in Chinese).
- [11] PÄÄKKÖ M, VAPAAVUORI J, SILVENNOINEN R, et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities[J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2492-2499.
- [12] JIN C, HAN S, LI J, et al. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123: 150-156.
- [13] GEBALD C, WURZBACHER J A, TINGAUT P, et al. Stability of amine-functionalized cellulose during temperature-vacuum-swing cycling for CO_2 capture from air[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 10063-10070.
- [14] ZHANG Z, SÈBE G, RENTSCH D, et al. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water[J]. Geographical Research, 2009, 26(8): 2659-2668.
- [15] CERVIN N T, AULIN C, LARSSON P T, et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids[J]. Cellulose, 2012, 19(2): 401-410.
- [16] FENG J, NGUYEN S T, FAN Z, et al. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 168-175.

- [17] GEBALD C, WURZBACHER J A, TINGAUT P, et al. Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 9101-9108.
- [18] GEBALD C, WURZBACHER J A, BORGSCHULTE A, et al. Single-component and binary CO₂ and H₂O adsorption of amine-functionalized cellulose[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2497-2504.
- [19] SEHAQUI H, BECATINNI V, CHENG N Y, et al. Fast and reversible direct CO₂ capture from air onto all-polymer nanofibrillated cellulose-polyethyleneimine foams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 3167-3174.
- [20] WANG X, ZHANG Y, JIANG H, et al. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology[J]. *Materials Letters*, 2016, 183: 179-182.
- [21] SHARMA P, BAEK I H, PARK Y W, et al. Adsorptive separation of carbon dioxide by polyethyleneimine modified adsorbents[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, 29(2): 249-262.
- [22] ZHANG X, ZHENG X, ZHANG S, et al. AM-TEPA impregnated disordered mesoporous silica as CO₂ capture adsorbent for balanced adsorption-desorption properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(46): 15163-15169.
- [23] SEHAQUI H, ALLAIS M, ZHOU Q, et al. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro and nanoscale[J]. *Composites Science & Technology*, 2011, 71(3): 382-387.
- [24] LIU S, YAN Q, TAO D, et al. Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 551-557.
- [25] NELSON M L, O'CONNOR R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type part II: A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 8(3): 1325-1341.
- [26] YANG X, CRANSTON E D. Chemically cross-linked cellulose nanocrystal aerogels with shape recovery and superabsorbent properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(20): 6016-6025.
- [27] JIANG F, HSIEH Y L. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6337-6342.
- [28] VILARRASA-GARCIA E, MOYA E M O, CECILIA J A, et al. CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 209: 172-183.
- [29] NIU M, YANG H, ZHANG X, et al. Amine-impregnated mesoporous silica nanotube as an emerging nanocomposite for CO₂ capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27): 17312.
- [30] SHI J, LU C, GUO W, et al. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose-SiO₂ composite aerogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 282-289.
- [31] FU J, WANG S, HE C, et al. Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 89-96.
- [32] BACSIK Z, AHLSTEN N, ZIADI A, et al. Mechanisms and kinetics for sorption of CO₂ on bicontinuous mesoporous silica modified with n-propylamine[J]. *Langmuir*, 2011, 27(17): 11118-11128.
- [33] 付菁菁, 何春霞, 陈永生, 等. 纳米纤维素增强 SiO₂ 气凝胶力学性能与微观结构[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2593-2599.
- FU J J, HE C X, CHEN Y S, et al. Mechanical properties and microstructure of SiO₂ aerogel reinforced with cellulose nanofibrils[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2593-2599 (in Chinese).