



# TEMPO 介导氧化纤维素模板 Zr/Si 气凝胶的合成和测试

葛文斌<sup>1</sup>, 冯新星<sup>2</sup>, 张华鹏<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学, 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018;

2. 军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所, 北京 100010)

**摘要:** 为了制备孔隙率高、降解性良好, 并且在高温环境中性能良好的纤维素气凝胶, 首先利用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)介导氧化漂白的硫酸盐软木浆, 制备纤维素微纤维(CMF); 然后通过  $Zr^{4+}$  和  $Zr^{4+}/SiO_2$  溶胶前体溶液改性处理 CMF 以制备纤维素水凝胶; 最后将水凝胶冷冻干燥获得 Zr 和 Zr/Si 杂化纤维素气凝胶。结果表明: 制备得到的气凝胶, 在高温化境下,  $Zr^{4+}$  能转化为耐热的氧化物, 添加的  $SiO_2$  既能增加传统气凝胶结构, 又能提升耐热性能;  $Zr^{4+}$  金属阳离子诱导 CMF 纤维自交联形成水凝胶化, TG 和 XRD 表明  $Zr^{4+}$  和  $Zr^{4+}/SiO_2$  附着在纤维素表面上, 形成了耐高温层; Zr/Si 纤维素气凝胶在高温环境下比 Zr 纤维素气凝胶具有更好的隔热性和耐高温性能。

**关键词:** 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO); 交联; Zr/Si 杂化纤维素; 气凝胶; 热性能

**中图分类号:** TS111.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2021) 07-0437-08

## Synthesis and test of Zr/Si hybrid aerogel from TEMPO-oxidized cellulose templates

GE Wenbin, FENG Xinxing, ZHANG Huapeng

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Institute of Quartermaster Engineering & Technology, Institute of Systems Engineering, Academy of Military Science, Beijing 100010, China)

**Abstract:** To prepare cellulose aerogels with high porosity, good degradability and good performance in high temperature environment, first of all, we prepare cellulose microfibers (CMF) from bleached sulfate softwood pulp by means of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO) mediated oxidation, then prepare cellulose hydrogels by modifying CMF using  $Zr^{4+}$  and  $Zr^{4+}/SiO_2$  sol precursor solutions, and finally freeze-dry the hydrogel, so as to obtain Zr and Zr/Si hybrid cellulose aerogels. The results show that in the prepared aerogel, under high temperature conditions,  $Zr^{4+}$  can be converted into heat-resistant oxide. The added  $SiO_2$  can not only raise the traditional aerogel structure, but also improve the heat-resistant performance.  $Zr^{4+}$  metal cations induce the self-crosslinking of CMF to form hydrogel. TG and XRD show that  $Zr^{4+}$  and  $Zr^{4+}/SiO_2$  are attached to the surface of cellulose, forming a heat-insulating layer. Under high temperature conditions, Zr/Si cellulose aerogel has better thermal insulation and heat resistance than Zr cellulose aerogel.

**Key words:** 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO); cross-linking; Zr/Si hybrid cellulose; aerogel; thermal performance

收稿日期: 2020-12-07 网络出版日期: 2021-03-03

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52003242)

作者简介: 葛文斌(1996-), 男, 浙江金华人, 硕士研究生, 主要从事纤维素气凝胶保暖纺织品开发方面的研究。

通信作者: 张华鹏, E-mail: roczhp@163.com

## 0 引言

气凝胶是一种密度小、孔隙率高的材料,其内部可以储存大量空气,从而具有良好的保暖隔热性能<sup>[1]</sup>。传统的二氧化硅气凝胶在各个领域都有广泛应用<sup>[2-4]</sup>。随着应用要求的提高,二氧化硅气凝胶由于颗粒较小、无法塑形等缺点逐渐限制了发展。近年来,开发更高性能的有机材料气凝胶成为新的方向,其中纤维素兼具天然绿色、环保可降解等特点,与传统无机材料具有很好的相容性,可以通过改性负载特殊功能,因而成为气凝胶材料的新选择<sup>[5-7]</sup>。常用的制备纤维素气凝胶的方法主要有两种:一种是直接加入金属离子,使纤维素表面的羟基通过氢键交联形成水凝胶,进而制备气凝胶;另一种方式是加入尿素等交联剂,在碱性条件下形成水凝胶,再制备气凝胶<sup>[8-9]</sup>。这两种方法都有缺陷:直接加入金属离子是通过物理方法交联,形成的氢键较弱,水凝胶结构不稳定;加入交联剂是在碱性环境下进行,对进一步改性纤维素造成困难<sup>[10-11]</sup>。

天然纤维素都有不同程度的团聚、卷曲等缺点,要形成高孔隙率的气凝胶结构,在形成气凝胶前,需要将纤维素分散处理,使其形成单根纤维素微纤维(CMF)<sup>[12]</sup>。常用的方法有酸水解、酶水解、和机械分散等<sup>[13-14]</sup>。一种新型的方法是使用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)介导氧化,在温和条件下,选择性地使醇羟基转化成醛、酮、羧基<sup>[15]</sup>。在 TEMPO 在 pH 值 10~11 条件下使针叶木浆和其他天然纤维分散,进而制备 CMF 纤维,该方法已被证实可行,并且性能优异<sup>[16-19]</sup>。使用 TEMPO 介导氧化后的纤维素,可以不加入交联剂,通过氢离子或金属离子发生自交联,产生强相互作用,形成稳定的水凝胶,在分散纤维素的同时,并有效克服了传统制备纤维素水凝胶时结构不稳定、改性困难的缺点<sup>[20]</sup>。

近年来,余沁堃<sup>[21]</sup>以棉纤维为模板,制备了耐热性能和隔热性能良好的氧化锆陶瓷中空纤维。Melone 等<sup>[22]</sup>以天然纤维素为模板制备无机中空纤维或陶瓷气凝胶,该方法将传统与新型气凝胶相结合,以 TEMPO 介导氧化得到的 CMF 纤维为模板,用溶胶凝胶法制备的二氧化钛/二氧化硅陶瓷气凝胶,应用于吸附催化领域。

纤维素气凝胶优点多,但其耐热性能不佳,无法在高温环境下使用,而通过金属和无机杂化改性可以改善其耐高温差的缺点。本文建立一种简单有效

的制备耐热纤维素复合气凝胶的方法。首先采用 TEMPO 介导氧化的 CMF 模板制备 Zr/Si 杂化纤维素气凝胶;然后将漂白的硫酸软木浆通过 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)介导氧化,制备纤维素微纤维(CMF),并将 CMF 纤维与  $Zr^{4+}$  和  $Zr^{4+}/SiO_2$  前体溶液混合形成水凝胶;最后通过冷冻干燥得到 Zr/Si 杂化纤维素气凝胶。表征制备的 Zr/Si 杂化纤维素气凝胶的孔隙率、比表面积、化学交联和微观结构,并通过热成像测定其隔热和耐高温性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

漂白硫酸盐软木纸浆(大连阳润贸易有限公司),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(上海阿拉丁试剂有限公司),四乙氧基硅烷(99%,天津科密尔化学试剂有限公司),浓盐酸(杭州双林化学试剂有限公司),次氯酸钠溶液和氢氧化钠(12%,杭州高晶精细化工有限公司),溴化钠、聚乙烯吡咯烷酮 PVP K-30、八水合氧氯化锆、六水合硝酸钇和氯化锡均购自上海麦克林生化有限公司。

### 1.2 TEMPO 介导的氧化制备纤维素微纤维

TEMPO 介导氧化纤维的方法参考 Isogai 等<sup>[18]</sup>的方法,并进行改进。将溴化钠(0.50 g)和 TEMPO(0.05 g)溶于 150.0 mL 去离子水中,并用磁力搅拌均匀配制成浓度为 0.03%的 TEMPO 溶液。将小片漂白硫酸盐针叶木浆(2.00 g)悬浮在 TEMPO 溶液中,加入 8.0 mL 次氯酸钠(12%),并用盐酸(0.10 mol/L)将 pH 值调至 10.5 以引发反应。反应过程中,通过加入氢氧化钠溶液(0.50 mol/L)保持溶液 pH 值为 10.5。反应至 pH 值保持 15 min 不变,加入盐酸将溶液 pH 值降至 7.0 停止反应。过滤出纤维,用去离子水反复洗涤 5 次。加入 100.0 mL 去离子水,将洗涤后的纤维配制成 2%的纤维素微纤维悬浮液(CMF)。磁力搅拌 40 min 后放入 4℃冰箱保存。

### 1.3 $Zr^{4+}$ 和 $Zr^{4+}/SiO_2$ 溶胶前体溶液的制备

将 PVP(0.50 g)溶于 10.0 mL 水中,并磁力搅拌 4 h。把所得的 PVP 溶液分别滴入 100.0 mL 四种不同浓度的氯化锆溶液(4%、6%、8%和 10%)中,并加入 0.30 g 氯化锡和氯化锆质量 4%的硝酸钇。将配置好的氯化锆溶液在 30℃的水浴中搅拌 4 h,以制备  $ZrO_2(Z)$  前体溶液。将所得溶液编号为 Z04、Z06、Z08 和 Z10。

按 Si 和 Zr 的摩尔比为 1:2 的比例,将正硅酸乙酯(TEOS)加入之前制备的四种不同浓度的氯化锆溶液中,用盐酸(0.10 mol/L)将溶液的 pH 值调到 1.0,促进 TEOS 水解形成硅氧链,制备 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(ZS)的前体溶液。将所得溶液编号为 ZS04、ZS06、ZS08 和 ZS10。

1.4 CMF 水凝胶和气凝胶的制备

将 10.0 mL 质量分数为 2% 的 CMF 溶液和同样体积的 Z 或 ZS 前驱体溶液均匀混合,并加入到圆柱形模具中,静止 6 h,使 CMF 交联,形成水凝胶。将所得水凝胶在 -20 ℃ 的冷柜中冰冻 12 h 后,放入冷冻干燥机中,在 -80 ℃ 下干燥 24 h,以制备 CMF 气凝胶。

1.5 物理化学表征

气凝胶的实际堆积密度( $\rho_b$ )由样品的质量和体积决定。根据式(1)计算孔隙率( $P$ ):

$$P/\% = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_e}\right) \times 100 \tag{1}$$

其中: $\rho_e$  是有效材料堆积密度,1000 ℃ 以下的氧化锆  $\rho_e$  为 5.68 g/cm<sup>3</sup>。<sup>[23]</sup>

通过 3H-2000PS1 型比表面积及孔径分析测试仪(BET,北京贝士德仪器科技有限公司)测试样品的比表面积,分析交联程度以及两种气凝胶的差别。

使用傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国热电公司)分析 CMF 气凝胶与 CMF 纤维基团间的变化。通过热场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd),在 SE 分辨率为 1 nm(15 kV)、1.7 nm(1 kV)和 4 nm(0.1 kV)条件下分析气凝胶界面与表面形貌,分析气凝胶结构。

1.6 耐热性和隔热性分析

使用热重分析仪(TG,美国珀金埃尔默公司)对气凝胶进行热稳定分析,测试温度为 20~600 ℃,升温速度为 20 ℃/min。

将气凝胶样品放在管式炉中,用 TG 所得温度在空气中进行灼烧,通过 X 射线衍射仪(XRD,瑞士 Thermo ARL 公司,光管 2 kW,Cu 靶)对组分进行分析,测试角度  $2\theta$  为 10°~70°,速率为 5 (°)/min。

对 ZS04、ZS06、ZS08 和 ZS10 用热成像仪进行光热红外图像分析,并用样品 Z10 样品作为对照组。将完整的气凝胶样品放置在热板上,将温度设置为 TG 所得温度,使用热成像仪在 0、5 min 和 10 min 分别生成样品的光热红外图像,进行隔热性能分析。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的比表面积及孔径分析

测量气凝胶样品的尺寸,根据圆柱体体积公式计算,其平均体积约为 9.40 cm<sup>3</sup>,质量为 0.50~0.80 g;根据密度和孔隙率的计算公式,气凝胶的平均密度为 0.089 g/cm<sup>3</sup>,孔隙率均大于 98%。从 BET 的数据(见表 1)可以看出,随着前体溶液浓度的增加,比表面积下降明显,Z 气凝胶从 8.48 m<sup>2</sup>/g 下降至 3.78 m<sup>2</sup>/g,而 ZS 气凝胶从 9.39 m<sup>2</sup>/g 下降至 4.54 m<sup>2</sup>/g,相同 Zr 含量下,ZS 气凝胶的比表面积均要大于 Z 气凝胶,说明 SiO<sub>2</sub> 的加入对气凝胶内部产生孔洞,增加比表面积有明显影响。

表 1 纤维素气凝胶样品的孔隙率和孔径

样品 编号	组分	孔隙 率/%	BET / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Z04	ZrO2(4%)	>98	8.48
Z06	ZrO2(6%)	>98	7.33
Z08	ZrO2(8%)	>98	5.29
Z10	ZrO2(10%)	>98	3.78
ZS04	ZrO2/SiO2(4%:2%)	>98	9.39
ZS06	ZrO2/SiO2(6%:3%)	>98	7.44
ZS08	ZrO2/SiO2(8%:4%)	>98	5.29
ZS10	ZrO2/SiO2(10%:5%)	>98	4.54

2.2 气凝胶的 FTIR 分析

TEMPO 介导氧化纤维以及氧化后纤维素在金属阳离子诱导下交联的原理如图 1 所示<sup>[16]</sup>。TEMPO 在 NaClO 的作用下,氧自由基与 N 形成双键,使得 N 原子带正电,NaClO 在 NaBr 作用下,形成 NaBrO;在 NaBrO 和 TEMPO 共同作用下,纤维素上的 C6 羟基先被氧化成醛基,在两者过量的情况下,部分醛基又被氧化成羧基,在碱性条件下,形成—COO<sup>-</sup>,分子间产生斥力,分散均匀。在金属阳离子诱导过程中,被氧化的纤维素先在酸性条件下形成羧基,在金属阳离子的作用下,羧基负离子与 Zr<sup>4+</sup> 产生作用力,纤维素分子链间发生交联<sup>[16]</sup>。

图 2 是 Z 和 ZS 气凝胶以及原 CMF 纤维的 FTIR 光谱图,将数据进行均一化处理后,对各样品的化学官能团进行分析。图 2 表明:在 3420~3440 cm<sup>-1</sup> 处,CMF 原纤维和 Z、ZS 样品均具有一个—OH 宽峰;在 2920 cm<sup>-1</sup> 处,受到交联作用的影响 CH<sub>2</sub> 反对称伸缩振动峰在 Z、ZS 样品中消失;在 855~897 cm<sup>-1</sup>,三者均具有糖苷键(—C—OC—C)的峰,但受到金属离子的诱导作用,在 Z 和 ZS 峰出现明显的偏移,并且不清晰;在 Z 样品中,1386~





图 3(a)和图 3(b)显示的是两种 Z、ZS 气凝胶的表面结构,Z 气凝胶纤维之间的孔洞明显比 ZS 气凝胶的大,但孔洞数量和孔洞密度比后者要小,从表面可以看出,纤维之间,在交叉处,也有发生交联作用,使其联系更紧密,气凝胶结构更稳定。

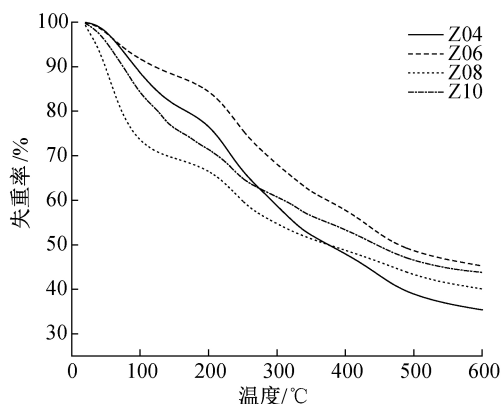
图 3(c)和图 3(d)显示的是两种气凝胶的截面结构。图 3(c)和图 3(d)显示:纤维之间的交联作用,Z 气凝胶的孔洞依然大于 ZS 气凝胶;纤维之间的交联作用 ZS 气凝胶要明显好于 Z 气凝胶,整体更像传统气凝胶,表明  $\text{SiO}_2$  的加入,可以使纤维素纤维在微观结构上也具有气凝胶的结构。

图 3(e)和图 3(f)显示的是纤维簇的表面结构,Z 气凝胶表面受到在金属离子负载以及诱导交联的作用下,出现大量褶皱;整体看来,Zr 离子负载均匀,为后期耐热打下基础;ZS 气凝胶表面除了有大量褶皱,还有冷冻干燥后  $\text{SiO}_2$  微气凝胶形成的孔洞,大小为  $\sim 1\ \mu\text{m}$ ,进一步说明  $\text{SiO}_2$  的加入对气凝胶的孔洞具有积极作用。

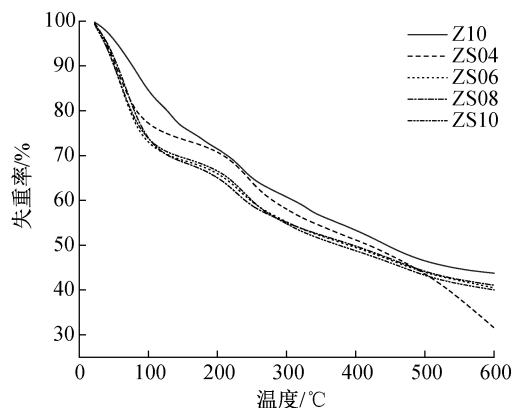
## 2.4 气凝胶的热性能

两种气凝胶的随温度上升质量的变化曲线如图 4 所示。图 4 表明,Z 和 ZS 气凝胶的 TG 曲线,大致走向相同,在  $20\sim 100\ ^\circ\text{C}$ ,曲线均下降的较快,这部分主要损失的是纤维素及表面物质吸附的结晶水。由于在  $260\ ^\circ\text{C}$  左右纤维素趋近于完全分解,所

以  $100\sim 300\ ^\circ\text{C}$  主要损失的是纤维素的质量。图 4(a)为不同含量 Z 气凝胶的 TG 曲线。由图 4(a)可知,除了 Z04 曲线以外,其他三条曲线走势相同。导致 Z04 不同的主要原因是,ZrOCl<sub>2</sub> 含量低,形成的  $\text{ZrO}_2$  质量少,气凝胶在高温区失重明显,接近 70%;由于  $\text{ZrOCl}_2$  的含量对气凝胶吸水有一定作用,在  $20\sim 100\ ^\circ\text{C}$  的区间内,失重速度逐渐加快,失重从 Z06 的 20% 增加到 Z08 的 30%,在  $100\sim 300\ ^\circ\text{C}$ ,趋势有所减缓,但仍然损失比较快,损失了约 20%,到了  $300\ ^\circ\text{C}$  以后质量损失不明显,仅为 10%。图 4(b)为不同含量 ZS 气凝胶的 TG 曲线。由图 4(b)可知,ZS04 曲线依旧异常,其他三条曲线走势基本重合,前半部分依旧很快,但失重均为 30%, $\text{SiO}_2$  的加入是的是三种气凝胶的吸水性趋于相同,在纤维素分解区,ZS 气凝胶整体失重速率变低,并且失重率只有 10%,这说明,ZS 的耐热性能比 Z 气凝胶要优异。综合 TG 曲线可以看出,对于气凝胶的热分析温度,选在  $300\ ^\circ\text{C}$  比较适宜。在  $300\ ^\circ\text{C}$  条件下,纤维素刚好分解完全,分解产生的气体,将生成的氧化物层撑开,使得纤维素表面形成耐高温层;在实际用途中, $300\ ^\circ\text{C}$  是纤维素气凝胶适用的极端条件,温度继续升高,测试出来的性能基本已经与纤维素本身无关,但表面形成的氧化物陶瓷气凝胶依然能保持良好的隔热性能<sup>[21]</sup>。



(a) Z 纤维素气凝胶



(b) ZS 纤维素气凝胶

图 4 Z、ZS 气凝胶的 TGA 图

将 Z、ZS 气凝胶在  $300\ ^\circ\text{C}$  管式炉中灼烧,灼烧后所得物质进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示。图 5 表明,在  $2\theta = 30.27^\circ(011)$  和  $50.38^\circ(112)$  出现了代表  $\text{ZrO}_2$  四方相的峰,在  $300\ ^\circ\text{C}$  下,气凝胶表面的 Zr 顺利转换成了耐高温的氧化物;曲线中有少量杂峰,明显的峰是  $38.96^\circ(111)$  和  $61.87^\circ(310)$  的  $\text{SnO}_2$  四方相特征峰,是  $\text{SnCl}_4$  水解产物热分解产生的,分解过程中释放的氧气与高聚物产生的气体对稳定氧化层的形成有积

极作用,灼烧后  $\text{ZrO}_2$  纯度较高;对比 Z 和 ZS,峰强度降低, $300\ ^\circ\text{C}$  下灼烧的  $\text{SiO}_2$  为非结晶相,样品结晶度下降,间接证明了 ZS 样品中包含  $\text{SiO}_2$ 。

图 6 为气凝胶在  $300\ ^\circ\text{C}$  的热板上的光热红外热成像图,在 0 min 时,所有样品整体温度均为  $48.5\ ^\circ\text{C}$ 。图 6(a)为 Z08 样品的热成像图,在热板上加热 5 min 后顶端温度为  $56.9\ ^\circ\text{C}$ ,中段为层状分布,初步显示一定的高温隔热性能,加热 10 min 后,

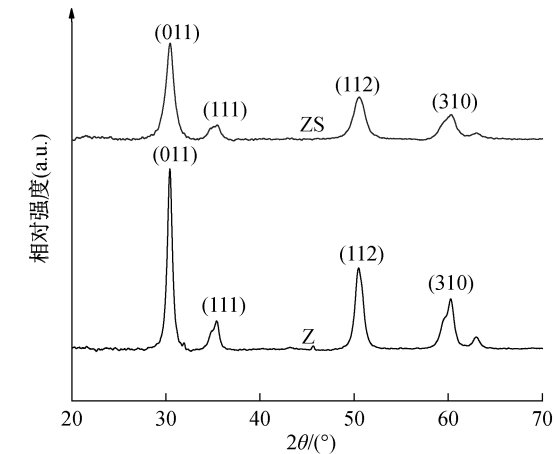
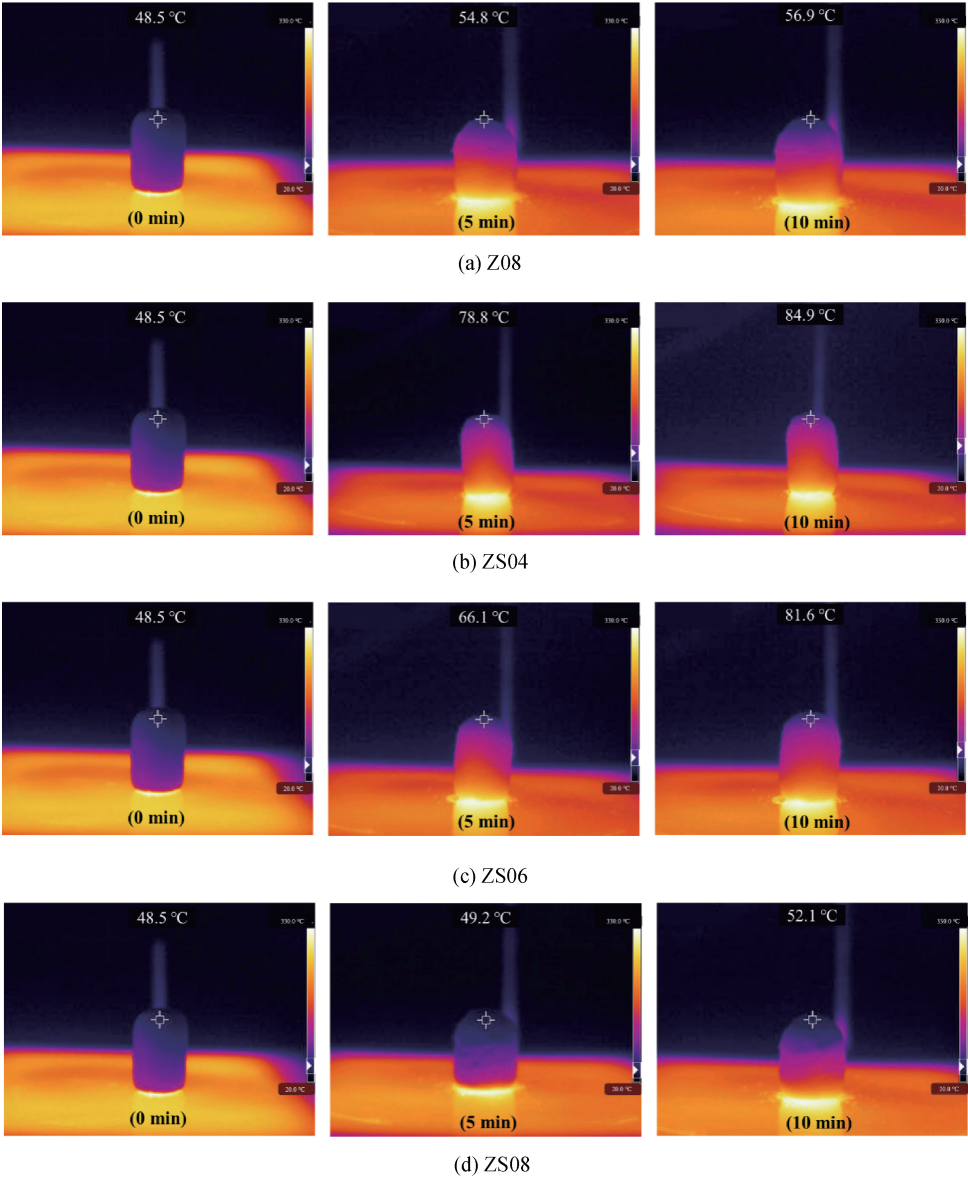


图5 Z、ZS气凝胶的XRD图

变化不大,说明稳定性好。图6(b)—(e)为ZS气凝胶至于热板上加热0、5 min和10 min后的红外热成像图。图6(b)表明,ZS04样品升温很快,加热

5 min后顶端温度就达到了78.8℃,而下方温度更高;加热10 min后,顶端温度达到84.9℃,下方温度基本与热板相当。图6(c)表明,ZS06样品加热5 min时温度较ZS04低,顶端为66.1℃,但下方温度相差不大;加热到10 min时,与ZS04样品结果相差不大,说明持久隔热性能不佳。随着SiO<sub>2</sub>含量的升高,ZS气凝胶的高温隔热性能逐步升高。图6(d)表明,ZS08样品在加热5 min后顶端温度几乎与初始阶段相同,并且下端温度也不高。加热10 min后,顶端温度升高不明显,为52.1℃,温度成层状分布,底端接触面温度高。图6(e)表明,ZS10样品的总体趋势与ZS06相差不大,说明ZS06样品为最佳。ZS06和ZS08在顶端温度上,与Z08相差不明显,但在中段温度分布上,ZS样品温度为层状分布,热传导更均匀,而Z样品中段温度过高。



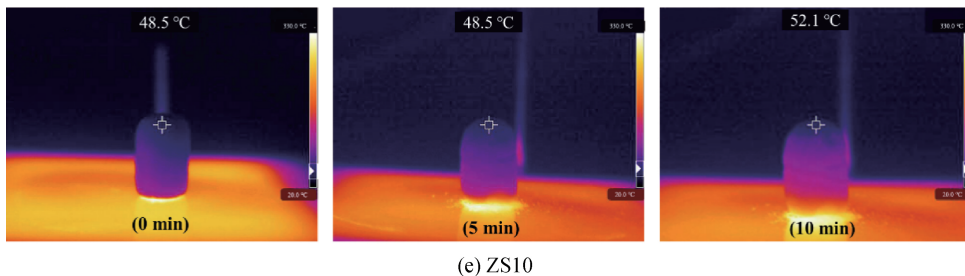


图 6 气凝胶在 300 °C 热板上的红外热成像图

### 3 结 论

本文为了制备耐高温的纤维素气凝胶,分析 TEMPO 介导氧化针叶硫酸盐漂白纸浆制备 CMF 纤维的原理,探究  $\text{Zr}^{4+}$ /Si 溶液诱导 CMF 交联制备气凝胶的条件,测试得到气凝胶的性能,得到以下主要结论:

a)分析 Z、ZS 样品以及 CMF 纤维的 FTIR 数据并结合原理可以得出,阳离子诱导 CMF 纤维上的一 $\text{COO}^-$ 交联,形成结构稳定的气凝胶。

b)Z、ZS 样品的有很多孔洞,并且 ZS 样品的孔洞更小更致密;ZS 气凝胶比表面积更大,孔隙更多,能容纳更多的空气;ZS 气凝胶随着温度的升高,热稳定性更好,在高温化境下失重更少,表面生成了高耐热性能的  $\text{ZrO}_2$ 。

c)S 样品在高温环境下隔热性能更好,自下而上,温度逐渐降低,高浓度条件下改性的 ZS08 和 ZS10 在高温环境下具有优良的隔热性能。

### 参考文献:

- [1] 何雅玲,谢涛.气凝胶纳米多孔材料传热计算模型研究进展[J].科学通报,2015,60(2):137-163.
- [2] 王燕,王思怡,冯需.硅基气凝胶保温隔热材料与建筑节能技术的融合分析[J].粘接,2020,41(11):39-42.
- [3] 孟晶,高珊,卢业虎.石墨烯气凝胶复合防火面料防护性能的影响因素[J].纺织学报,2020,41(11):116-121.
- [4] 王学沛,魏颖娜,李润康,等.PVP 辅助常压干燥制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的研究[J].江苏陶瓷,2020,53(5):14-16.
- [5] 降帅,张美玲,刘丽芳,等.前驱体浓度对交联纤维素气凝胶性能的影响[J].纺织科学与工程学报,2020,37(4):43-47.
- [6] 朱莹,刘涛,丁新波,等.氧化纤维素气凝胶的制备及其吸附性能[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2020,37(6):806-814.
- [7] 殷晓春,思广慧,师玉卓,等.纳米纤维素的改性及其吸附重金属离子的应用研究[J].高分子通报,2019(11):15-25.

- [8] 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.
- [9] Widiyastuti W, Balgis R, Setyawan H. Production of cellulose aerogels from coir fibers via an alkali-urea method for sorption applications [J]. Cellulose, 2019, 26(18):9583-9598.
- [10] Wang Z, Song L, Wang Y, et al. Lightweight UiO-66/cellulose aerogels constructed through self-crosslinking strategy for adsorption applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371:138-144.
- [11] Liu H, Wang A, Xu X, et al. Porous aerogels prepared by crosslinking of cellulose with 1, 4-butanediol diglycidyl ether in NaOH/urea solution [J]. RSC Advances, 2016, 6(49): 42854-42862.
- [12] Renneckar S, Zink-Sharp A, Esker A R, et al. Cellulose Nanocomposites: Processing, characterization and properties [C]// ACS Symposium Series. Washington DC: American Chemical Society, 2006: 78-96.
- [13] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(6):1934-1941.
- [14] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis [J]. Cellulose, 2006, 13(2): 171-180.
- [15] de Nooy A E J, Besemer A C, van Bekkum H. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans [J]. Carbohydrate Research, 1995, 269(1):89-98.
- [16] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2485-2491.
- [17] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by

TEMPO-mediated oxidation[J].Biomacromolecules,2009,10(1):162-165.

[18] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J].Nanoscale,2011,3(1):71-85.

[19] Fukuzumi H,Saito T,Iwata T,et al.Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J].Biomacromolecules,2009,10(1):162-165.

[20] Masruchin N,Park B D,Causin V,et al.Characteristics of TEMPO-oxidized cellulose fibril-based hydrogels induced by cationic ions and their properties [J].Cellulose,2015,22(3): 1993-2010.

[21] 余沁堃.基于植物纤维模板的中空隔热陶瓷纤维的制备及表征[D].南京:南京理工大学,2018:40-50.

[22] Melone L,Altomare L,Alfieri I,et al.Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: Synthesis,characterization and photocatalytic properties [J].Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2013,261:53-60.

[23] INGEL R P,Iii D L.Lattice parameters and density for  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  [J].Journal of the American Ceramic Society,1986,69(4): 325-332.

(责任编辑:廖乾生)