http://pmse.scu.edu.cn

剥离蒙脱石/纤维素基超疏水气凝胶的构建及高效油水分离的应用

胡 雅[1], 金学群[2], 汤 睿[1], 徐诗琪[3], 张海凤[3], 陆颖琦[3]
江露莹[3], 廖丹葵[1], 张寒冰[3], 童张法[1]

(1. 广西大学 化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室,广西 南宁 530004;2. 崇左南方水泥有限公司 广西钙基材料协同创新中心,广西 崇左 532200;3. 广西大学 资源环境与材料学院,广西 南宁 530004)

摘要:为了解决纤维素气凝胶存在的制备成本高、力学性能差、油水分离效率低等问题,将价廉易得且具有大比表面积的剥离蒙脱石(MMT_{ex})引入到羧甲基纤维素钠(CMC)与羧基化纳米纤维素(CNF-C)的交联网络结构中,通过简单的冷冻干燥、常温浸渍法制备了超疏水的剥离蒙脱石/纤维素基气凝胶(MMT_{ex}/CMC/CNF-C)。结果表明,剥离蒙脱石的添加,进一步调控了纤维素气凝胶的孔结构,构建了致密、连续、稳定的三维蜂窝网络结构,孔隙率高达97.60%,从而协同提升了纤维素气凝胶的力学性能和吸附性能。此外,MMT_{ex}/CMC/CNF-C还表现出优越的回弹性(在60%应变下迅速恢复形变)、良好的耐酸碱盐特性和超轻且超疏水性(接触角为150.4°),保证了气凝胶在恶劣环境下的高效油水分离性能以及可循环使用性。对正己烷、环己烷、二氯甲烷、花生油和废弃机油等不同油品的吸附量达到24.6~53.8 g/g,且5次循环使用后吸附量仍能维持在原始吸附量的85%,吸收的油可以被简便回收。其研究为构建具有高成本效益且高效的油水分离材料提供了参考。

关键词:剥离蒙脱石;纤维素;气凝胶;超疏水;力学性能;油水分离
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2024)06-0056-10

油类产品作为全球主要能源资源之一,在人类的生产和生活中发挥了重要的作用。然而在其开采与应用过程中产生的大量含油废水造成了严重的水污染,威胁着生态环境和人体健康。因此,如何有效分离油水混合物是当前研究者关注的焦点[1]。在油污处理方法中,吸附法因其易于操作、经济可行、绿色环保而被认为是解决油水分离最有效的技术之一[2]。在众多吸附材料中,气凝胶因其较大的比表面积和高孔隙率等独特优势而备受青睐[3]。

近年来,研究人员已经开发了石墨烯气凝胶、碳气凝胶、二氧化硅气凝胶和三聚氰胺海绵等诸多材料用于油水分离[4],但由于原料来源有限、成本高、不可降解等问题限制了其进一步的应用。与其他材料相比,纤维素是一种丰富易再生且可降解的环境友好型生物质材料,且相互之间缠绕交联的纤维素可以作为一种载体材料[5]。羧甲基纤维素钠(CMC)是一种来源广泛的纤维素衍生物,具有良好的生物相容性,但CMC纤维素形成的气凝胶存在交联度不够、结构较脆、容易坍塌、力学强度不理想等问题[6]。故使用比表面积高,富含大量羧基和羟基的羧基化纳米纤维素(CNF-C)与其进行交联形成网络结构,可以在一定程度上改善CMC气凝胶的力学性能。然而,纤维素气凝胶本身存在结构不稳定、易碎、吸附性能较弱等问题仍限制了其在油水分离领域的应

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0098
收稿日期:2023-07-20
基金项目:国家自然科学基金资助项目(22168004,22378084);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金(2022Z005);广西钙基材料协同创新研究中心项目(GJZX2022-2)
通讯联系人:童张法,主要从事化工环保材料制备及污染物治理研究,E-mail: zhftong@sina.com

用[7]。目前,有研究人员在纤维素气凝胶中添加无机黏土等增强材料,来改善纤维素气凝胶的结构稳定性,以进一步提升其力学性能和吸附性能[8]。

蒙脱石(MMT)源自我国储量丰富、价格低廉的层状黏土矿物材料膨润土(BT),具有比表面积大、力学性能优良等优点,被广泛应用于污染物的吸附领域[9]。经过超声法剥离的层状蒙脱石(MMT_{ex})可以将其内表面暴露在外部,进而增加了MMT的比表面积,显示出更多的反应活性位点,从而增强其吸附性能[10]。剥离蒙脱石稳定的晶体结构具有增强凝胶力学强度的作用。Wang等[11]将剥离蒙脱石片层边缘的羟基与壳聚糖链上的氨基进行结合,制备出具有三维结构的剥离蒙脱石水凝胶,其吸附效果远高于未剥离的蒙脱石水凝胶。Tang等[12]采用简单的水热法,通过纳米纤维素、聚乙烯亚胺和剥离膨润土构建了新型多功能气凝胶,发现膨润土的添加有助于形成气凝胶的海绵状形态,并增强了油的吸附性能。此外,因剥离蒙脱石表面的含氧基团易与纤维素分子链上的羟基、羧基形成氢键作用,这种氢键作用能够增强纤维素链之间的交联度,使纤维素链缠结更紧密,形成更加稳定的网络结构[13,14]。因此,本文将MMT_{ex}引入到CMC和CNF-C的交联网络结构中,构建了三维蜂窝网络状结构,从而增强了纤维素气凝胶结构稳定性,并协同提升了纤维素气凝胶的力学性能和吸附性能。

本文综合了2种纤维素CMC、CNF-C和无机材料MMT_{ex}的优良特性,制备出一种超轻、超疏水的MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶。采用SEM、BET、MIP、XRD、FT-IR、接触角测试、压缩性能试验等方法对气凝胶的形貌结构、力学性能和稳定性进行了分析,并评价了其油水分离和循环使用性能。得益于三维蜂窝网络结构的保护作用,MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶具有较强的耐酸碱盐特性,可实现在恶劣环境中的高效油水分离,快速去除腐蚀性废水中的油品,并且可以多次循环使用,具有一定的应用潜能。本文为设计合成绿色、经济、高性能的油水分离材料提供了新思路。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

羧甲基纤维素钠:实验纯,麦克林生物科技有限公司;羧基化纳米纤维素:99.6%,桂林奇宏科技有限公司;钠基膨润土(SBT):85%,河北鑫铖矿物产品有限公司;正己烷、环己烷、二氯甲烷和十八烷基三氯硅烷(OTS,$C_{18}H_{37}Cl_3Si$,M_w=388):均为分析纯,上海阿拉丁有限公司;花生油:购自当地超市;机油:由恒信石油化工股份有限公司提供。

1.2　制备方法

1.2.1　*剥离蒙脱石的制备*:称取5.0 g SBT溶解于1 L的超纯水中,以400 r/min的速度对SBT悬浮液机械搅拌3 h。搅拌结束后,将杯中悬浮液静置30 min,而后将上层白色乳液转移至离心瓶中进行离心。最后,将离心得到的纯化SBT于65 ℃鼓风烘干,破碎,并研磨,过200目筛,得到MMT。

采用超声法剥离MMT获得MMT_{ex}。称取5.0 g MMT和500 mL超纯水于烧杯中,置于超声波粉碎机中,超声破碎3 h后离心获得白色沉淀,最后将固体沉淀物于65 ℃鼓风烘干。取出后磨成粉,得到MMT_{ex}。

1.2.2　*MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的制备*:称取1 g CMC粉末加入到99 g超纯水中,室温搅拌分散均匀后形成1%的CMC溶液,采用相同的方法获得1%的CNF-C溶液。将1% CNF-C溶液和1% CMC溶液按4: 3的质量比混合,再加入适量超纯水稀释,于65 ℃水浴搅拌1 h,然后加入质量分数10%的MMT_{ex}恒温水浴搅拌4 h,之后将混合溶液于600 W功率下超声1 h除去反应过程中产生的小气泡。最后,将混合溶液在−70 ℃冷冻干燥36 h得到MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶。MMT_{ex}/CMC,MMT_{ex}/CNF-C和CMC/CNF-C气凝胶使用相同的方法制得。

最后采用浸渍法,对制备的气凝胶进行疏水改性。使用正己烷配置质量分数1%的OTS溶液,将气凝胶样品浸渍于疏水剂溶液中1 h,取出后用正己烷溶液洗去多余的OTS,而后干燥,即得疏水型气凝胶。

1.3　测试与表征

1.3.1　*形貌表征*:通过扫描电子显微镜(FESEM,日本日立,S-3400N)在5 kV的加速电压下观察气凝胶材料的微观形态特征。制样时,首先在样品台上贴上导电胶带,接着用小刀将气凝胶切出薄薄的一层,选出一小块,贴于导电胶上喷金后,再用扫描电镜对

样品进行分析。

1.3.2 孔径分析：通过全自动比表面和孔径分析仪(BET，美国麦克，ASAP2460)测量材料的比表面积和孔径分布。

1.3.3 孔隙率和密度测试：采用压汞仪测试材料的孔隙率和密度(MIP，美国麦克，Micromeritics 9620)。

1.3.4 结晶结构表征：利用X射线衍射仪(XRD，日本理学，Rigaku D/MAX 2500V)表征材料的晶型与晶体结构。

1.3.5 化学结构分析：通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR，美国赛默飞，Nicolet iS 50)分析材料官能团与化学键组成，确定其分子结构。

1.3.6 压缩性能测试：使用微机控制万能试验机(Stable Micro Systems Ltd，Inston3367)测试气凝胶的压缩性能，测试标准参照国标GB/T 20467-2006，加载速率为2 mm/min。

1.3.7 不同油品的吸附性能测试：取不同种类的油品(正己烷、环己烷、二氯甲烷、花生油和废弃机油)测试气凝胶的吸油能力。首先取一块适当大小的气凝胶称量，并标记为M_0；随后，将气凝胶浸入油相中，吸附至饱和后用镊子取出，用滤纸将气凝胶表面的残余液体吸净后迅速称重，标记为M_1。每个吸附实验至少测量3次，取平均值。根据式(1)计算气凝胶的吸附容量(Q，单位g/g)

$$Q = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \tag{1}$$

式中：M_0——吸附油品前气凝胶的净重，g；M_1——吸附油品至饱和后气凝胶的质量，g。



Fig. 1 Physical image of hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogel on plant leaf

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

Fig.1为所制备的MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶立在叶片上的照片。从材料的宏观形貌图可以看出气凝胶为形状规整的圆柱体，表明MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶具有良好的成型能力，可以在不同模具下获得不同的宏观形貌，满足不同场景下的应用需求。当将其置于叶片上面时，叶尖略微弯曲，证明气凝胶的超轻特性，密度计算仅为0.03 g/cm^3。扫描电镜图能够从微观反映材料的结构和形态特征，Fig.2分别为MMT_{ex}/CMC/CNF-C，OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C，OTS-CMC/CNF-C和OTS-CMC 4种气凝胶的SEM图。与OTS-CMC/CNF-C气凝胶相比，OTS-CMC气凝胶为链状骨架结构(Fig.2(d))，交联不够紧密，孔径更大而孔的数量更少，因此CMC气凝胶孔结构很脆，容易塌陷。而OTS-CMC/CNF-C气凝胶则为片层骨架结构(Fig.2(c))，表明CMC与CNF-C高分子长链的交联作用形成网络结构，可以在一定程度上改善CMC气凝胶的力学性能[15]。经过OTS包覆的OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶片层出现褶皱(Fig.2(b))，纤维素骨架上产生了很多毛刺。且MMT_{ex}通过氢键有些黏附在纤维素基体表面，有些嵌入纤维素气凝胶的孔结构中，使多孔骨架表面变得粗糙，进一步增强了气凝胶表面的疏水性。此外，MMT_{ex}的添加，使气凝胶更加疏松多孔且孔径大小分布均匀，促进气凝胶形成致密、连续、稳定的三维蜂窝网络结构[13]。另外，OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶相对较厚的孔壁有助于增强孔隙的结构强度，减少了制备过程中孔结构的塌陷，保持了气凝胶的结构完整性[16]。CMC/MMT_{ex}/CNF-C气凝胶中可见交织紧密的三维网络结构(Fig.2(a))，骨架表面较为光滑，且含有大量相互连通的均匀圆孔。可能是由于MMT_{ex}和纤维素高分子链之间形成氢键作用加强了纤维素链之间的交联密度，促进链间的自聚集和缠绕，进一步增强气凝胶的结构稳定性[14]。

材料的孔结构对其密度、强度、力学性能、吸附性能等性质会产生影响[17]。从气凝胶的N_2吸附-解吸等温线(Fig.3(a))可以看出MMT_{ex}/CMC/CNF-C和CMC/CNF-C气凝胶均符合IV型等温线，且具有明显的滞后环，表明所有气凝胶材料均具有多孔结构，包括微孔、介孔和大孔。此外，CMC/CNF-C的比表面积为4.07 m^2/g，平均孔径为8.55 nm，得益于

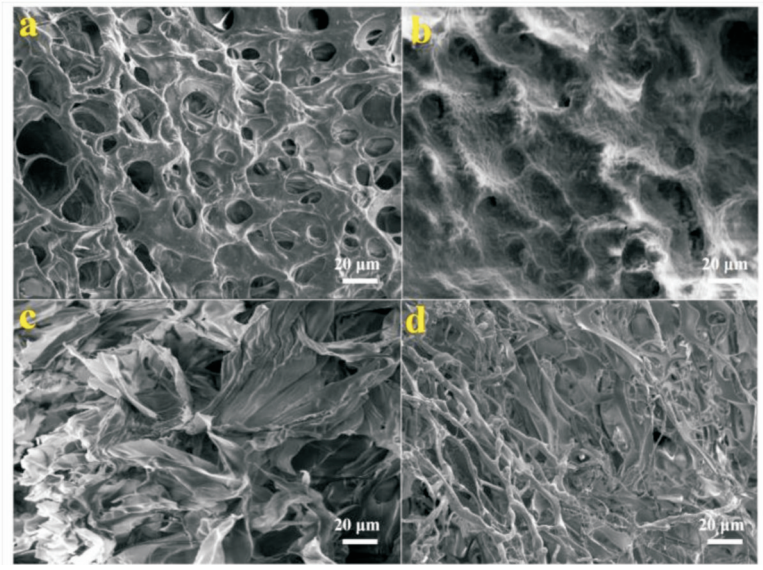


Fig. 2 SEM images of (a) MMT_{ex}/CMC/CNF-C, (b) OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C, (c) OTS-CMC/CNF-C and (d) OTS-CMC aerogels

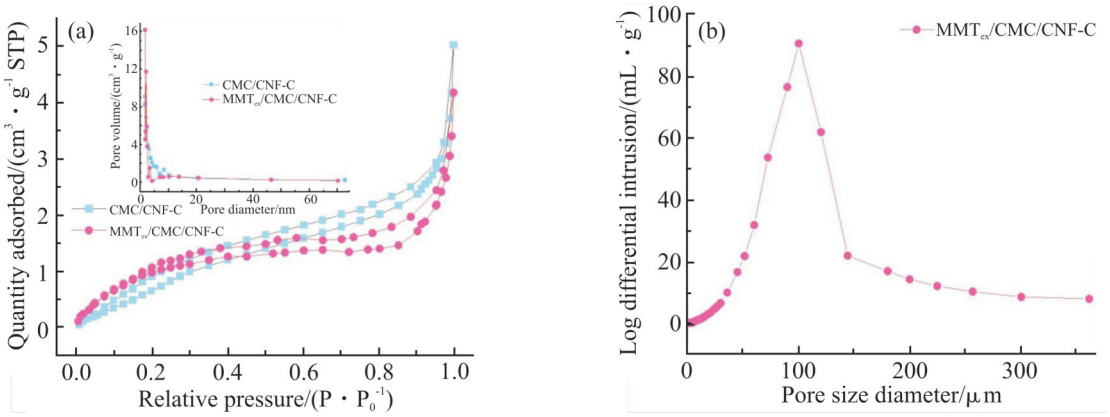


Fig. 3 (a) N_2 adsorption-desorption isothermal curves and pore width distribution of MMT_{ex}/CMC/CNF-C and CMC/CNF-C; (b) pore size distribution curve of MMT_{ex}/CMC/CNF-C tested by mercury intrusion porosimetry(MIP)

MMT_{ex}的引入，MMT_{ex}/CMC/CNF-C具有更大的比表面积为8.63 m²/g，BJH的孔径分布曲线也呈现出更大的平均孔径为9.34 nm，且孔径分布更集中。采用MIP测试了MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的大孔结构(Fig.3(b))，发现其孔隙率高达97.60%。孔径主要分布在50~150 μm之间，而在100 μm处出现的高峰说明其大孔含量极为丰富，这主要是由于蒙脱石的大孔结构被保留下来。以上表征结果与SEM相互印证了MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶具有良好的孔径、超大的孔隙率、超低的密度和较大的比表面积，这十分有利于油污的吸附，因此具有较大的吸附能力和高效的油水分离性能。

2.2　X射线衍射分析

采用XRD对MMT，MMT_{ex}，CMC，CNF-C和OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C，MMT_{ex}/CMC/CNF-C2种气凝胶整体结晶度和晶相进行了评估。Fig.4表明，MMT的(001)特征衍射峰以及2θ位于22.0°和61.8°的SiO_2石英特征峰仍保留在MMT_{ex}结构中，证明剥离过程不会破坏MMT的成分及晶型，也表明了MMT具有稳定的晶体结构[9]。另外，经过插层剥离，MMT的(001)特征峰由6.3°负移至6.1°，且石英特征峰强度增大，表明层间距变大，初步证实MMT剥离成功[18]。CMC和CNF-C的图谱显示，在10°~30°范围内存在1个宽衍射峰，证实了非晶相的存在，而19.8°，21.7°处的特征峰分别对应这2种纤维素的(002)晶面，说明CMC和CNF-C均呈现半结晶结

构[6]。在OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C，MMT_{ex}/CMC/CNF-C的图谱中均出现了MMT_{ex}的特征峰，表明MMT_{ex}成功引入到纤维素的交联网络结构当中。同时，MMT_{ex}/CMC/CNF-C中出现了与CMC，CNF-C类似的衍射峰，但其峰的强度明显降低，这可能是由于CMC/MMT_{ex}/CNF-C气凝胶的成功制备导致纤维素的形貌变化而暴露出不同的晶面。

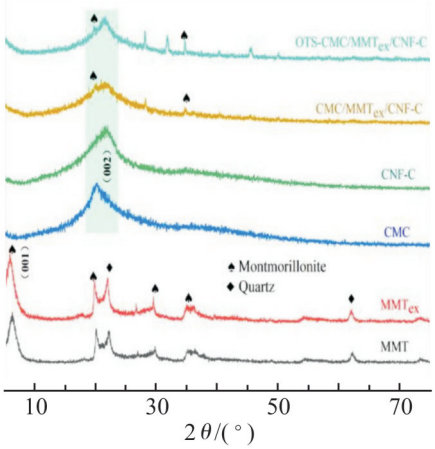


Fig. 4 XRD patterns of MMT, MMT_{ex}, CMC, CNF-C, MMT_{ex}/CMC/CNF-C and OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C

2.3 红外光谱分析

通过FT-IR分析了MMT，MMT_{ex}，CNF-C，CMC，OTS-MMT_{ex}/CMC，OTS-CMC/CNF-C，OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C和MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶在400~4000 cm^{-1}波数范围内的官能团与化学键组成。如Fig.5所示，MMT在3626 cm^{-1}和1643 cm^{-1}的吸收峰分别与水分子在其表面和夹层间的伸缩振动有关，位于1030 cm^{-1}，522 cm^{-1}和468 cm^{-1}处的主要特征峰，分别代表Si—O，Si—O—Al和Si—O—Si的伸缩振动峰[19]。MMT_{ex}和MMT的主要特征峰位置大都相同，在OTS-MMT_{ex}/CMC和MMT_{ex}/CMC/CNF-C的红外光谱中可以看到同样的特征峰，说明MMT_{ex}成功引入气凝胶结构中。由于OTS在气凝胶中的修饰遮盖了MMT_{ex}的特征峰，所以，在OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C结构中的MMT_{ex}特征峰不明显。图中，3000~3600 cm^{-1}的宽峰代表各材料中—OH的伸缩振动，而1600~1660 cm^{-1}，1422 cm^{-1}和1325 cm^{-1}处的吸收峰分别为羧酸盐的不对称和对称伸缩振动[12,20]。在OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C和MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶中，这些吸附带的强度都有明显的减弱，表明分子间氢键增加[21]。同时，纤维素原本位于1049 cm^{-1}处的多糖骨架C—O键的特征拉伸振动峰发生偏移且峰强减弱，可能是由于MMT_{ex}的羟基基团和CMC，CNF-C高分子链中的羟基、羧基基团之间形成的氢键增加了纤维素之间的交联密度，构筑成稳定的三维蜂窝网络结构[14]。这一结果也和SEM图相互印证。此外，OTS改性后的气凝胶在1745 cm^{-1}处出现了新的酯羰基的吸收峰，同时，在2922 cm^{-1}和2850 cm^{-1}出现了分别代表—CH_3和—CH_2的伸缩振动的强吸收峰，可能是由于OTS与气凝胶中的羟基发生脱水缩合增加了C—H的数量[6,20]。这些结果均证明OTS接枝到气凝胶表面。

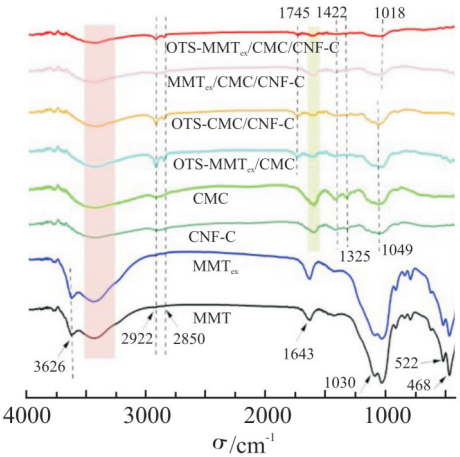


Fig. 5 FT-IR patterns of MMT, MMT_{ex}, CNF-C, CMC, OTS-MMT_{ex}/CMC, OTS-CMC/CNF-C, MMT_{ex}/CMC/CNF-C and OTS-MMT_{ex}/CMC/CNF-C

2.4 润湿性分析

通常使用接触角(CA)来评估材料的润湿性。材料表面的润湿性可分为亲水(CA<90°)、疏水(CA>90°)、高疏水(CA>120°)和超疏水性(CA>150°)。接触角越大，疏水性越好[22]。由于OTS的疏水改性，MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的水接触角达到150.4°，具有超疏水特征。将蓝色的水和红色的油滴在未疏水的MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶表面，水和油滴都很容易渗透到气凝胶的内部(Fig.6(a))，表明气凝胶的亲水亲油两亲性特征。相反，水和油滴在疏水改性的MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的表面上时，只有油滴可以轻易地渗透到气凝胶中，而水滴以稳定的球形保留在气凝胶表面(Fig.6(b))。即使疏水气凝胶被切成两半(Fig.6(c))，新鲜切割的表面仍然表现出

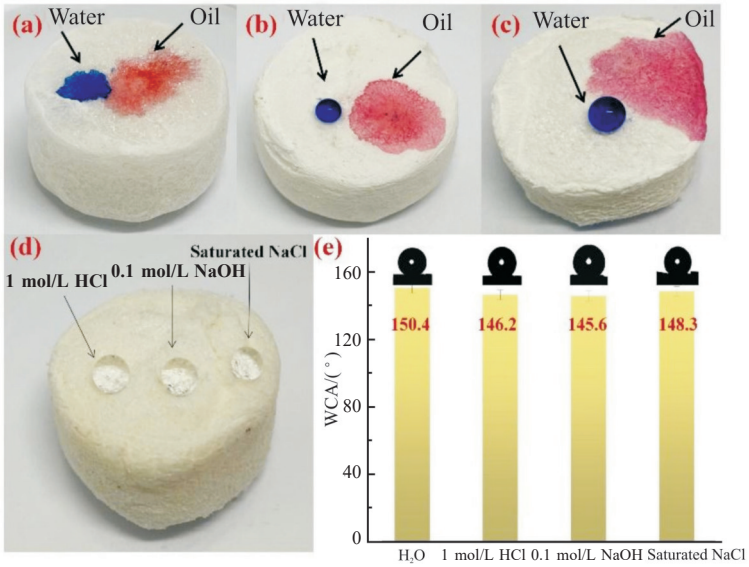


Fig. 6 Surface wettability of the aerogels. Photographs of oil (dyed red with oil red 0) and water (dyed blue with methylene) droplets on the surface of (a) MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogel, (b) hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogel and (c) freshly cut surface of hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogel; (d) photographs and (e) contact angle of different liquid droplets on the surface of hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogel

对油的高亲和力和对水的排斥性。由此可知,通过简单的浸渍法疏水处理后的气凝胶不仅外表面得到改性,而且其内表面也改性成功,表明气凝胶整体具有良好的超疏水和超亲油性。在实际应用过程中,吸油材料可能会暴露在一些腐蚀性水体环境中。为了进一步研究MMT_{ex}/CMC/CNF-C疏水气凝胶的环境稳定性。将1.0 mol/L HCl,0.1 mol/L NaOH和饱和NaCl液滴分别滴在疏水改性气凝胶的表面,液滴都保持着稳定的球形(Fig.6(d)),测量这3种溶液的表面接触角,分别为146.2°,145.6°和148.3°(Fig.6(e)),依然具有优异的疏水性,表明气凝胶对酸性、碱性和含盐水溶液具有良好的抵抗力和稳定性,进一步扩展了气凝胶在实际水体中的应用。

2.5　力学性能分析

力学性能是评价吸附材料可循环利用性的关键因素之一。本文测试了CMC/CNF-C和MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的抗压性和弹性恢复性,Fig.7显示了2种气凝胶的应力-应变曲线。当压缩应变为60%时,MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的压缩应力为34.48 kPa,对比没有添加MMT_{ex}的CMC/CNF-C气凝胶,压缩应力增加了14.27 kPa,弹性抗压性能提升了70.6%。究其原因可能是在CMC/CNF-C单网络结构的基础上引入MMT_{ex},加强了纤维素链之间的交联密度,形成更加稳定的三维蜂窝网络结构,从而增强了气凝胶的力学性能,有利于其在反复挤压时保持良好的结构稳定性[23]。对比说明,加入蒙脱石的气凝胶力学性能更好。对MMT_{ex}/CMC/CNF-C疏水气凝胶做水下循环实验,Fig.8展示了气凝胶的水下回弹性能。试验过程中将质量为500 g的砝码压在MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶上,当停止施压后其能迅速恢复到原高度,且经过5次水下循环实验后,MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶结构没有发生坍塌,说明其具有良好的回弹性和力学稳定性,有利于气凝胶的循环利用。且MMT_{ex}/CMC/CNF-C疏水气凝胶仍漂浮在水面上,也进一步证明了复合气凝胶具有超疏水和超轻的特性。

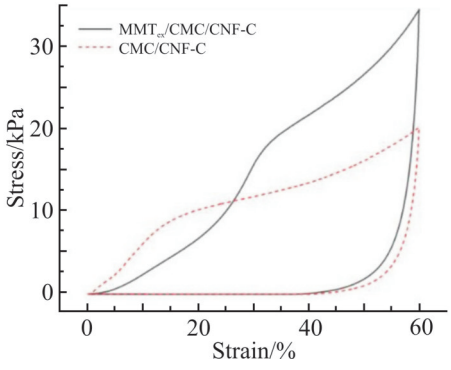


Fig. 7 Strain-stress curves of hydrophobic CMC/CNF-C and hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogels

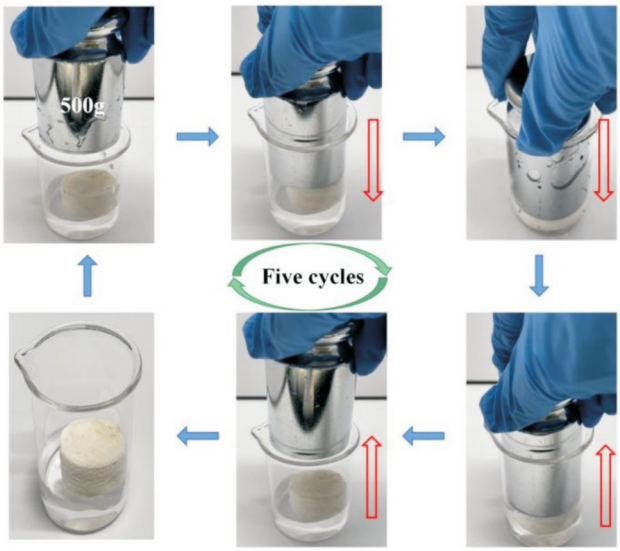


Fig. 8 Spring-back test of hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogel in water solution

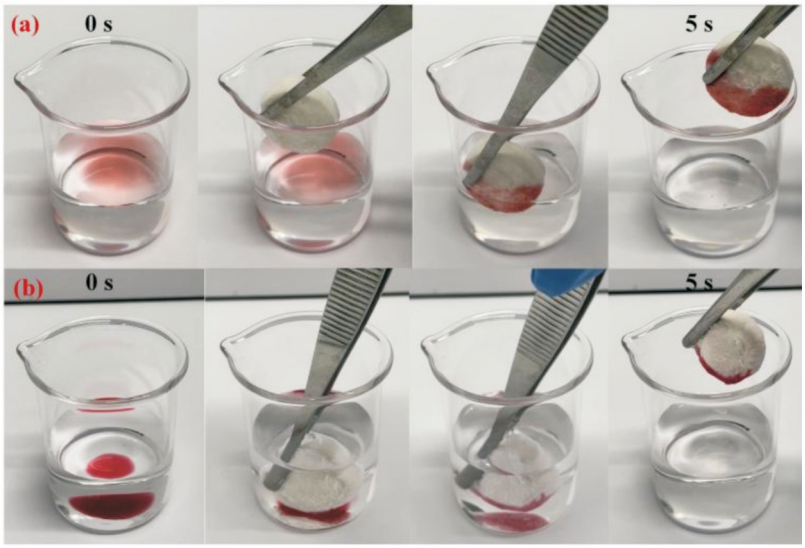


Fig. 9 Photographs of (a) removal of red- colored n- hexane on the surface of water; (b) removal of red- colored dichloromethane at the bottom of water using hydrophobic MMT_{ex}/CMC/CNF-C aerogels

2.6 吸油性能分析

Fig.9显示了超疏水气凝胶从水中快速选择性吸附油品的完整过程，选择用油红0试剂染成红色的正己烷和二氯甲烷溶液作为油相，与水相混合制成油水混合物。当超疏水MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶与油水混合物接触时，能在5 s内迅速吸附漂浮在水面上的正己烷(Fig.9(a))和水底的二氯甲烷(Fig.9(b))。接触界面由红色变成无色，吸附油相后的水面保持清澈透明，这表明了MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶具有油水选择性分离性能。

选取5种不同的油品，分别对CMC/CNF-C和MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶的吸附性能进行研究。Fig.10可以看出，MMT_{ex}/CMC/CNF-C气凝胶对正己烷、环己烷、二氯甲烷、花生油、废弃机油等不同油品的吸附容量分别为24.6 g/g，27.4 g/g，53.8 g/g，38.5 g/g和40.8 g/g，而CMC/CNF-C气凝胶的吸附容量仅分别为13.5 g/g，15.2 g/g，38.5 g/g，24.4 g/g和27.5 g/g，对比发现加入MMT_{ex}后气凝胶的吸油性能明显增强。主要原因是MMT_{ex}的引入，增加了气凝胶的比表面积和吸附反应位点，有效提升了吸油量，并提供了足够的空间来储存污染物[18]。同时，MMT_{ex}与纤维素之间形成了相互连接的的蜂窝状网络结构，提供

了更加丰富的官能团(—OH和—COOH),这既增强了分子间的相互作用,又改善材料的孔隙结构,从而产生大量相互连通的油水传输孔道,这有助于油污在材料内部的扩散传质,因此提高了油水分离效率。

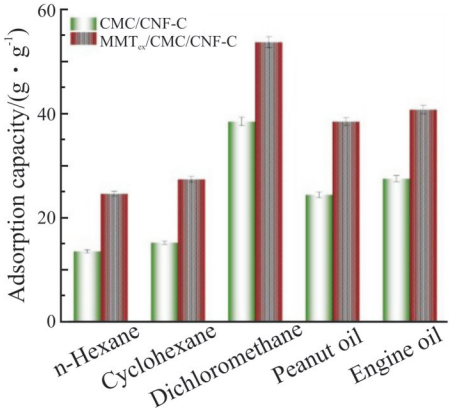


Fig. 10 Adsorption capacities of hydrophobic CMC/CNF- C and hydrophobic MMT$_{ex}$/CMC/CNF-C aerogels for various oils

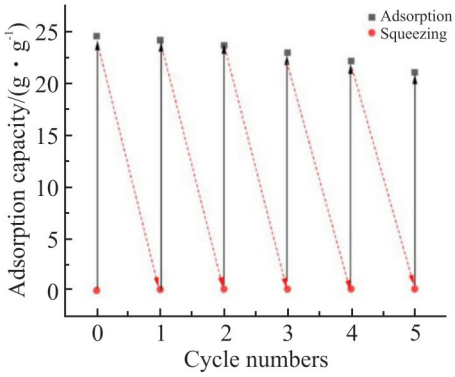


Fig. 11 Recyclability of hydrophobic MMT$_{ex}$/CMC/CNF-C aerogels

2.7 循环性能分析

使用挤压法对MMT$_{ex}$/CMC/CNF-C气凝胶进行了5次吸附-脱附循环实验,结果如Fig.11所示。经5次挤压后气凝胶对正己烷溶液吸附量下降趋势较小,仅从24.6 g/g下降到21.3 g/g,稳定在原始吸附量的85%。结合力学性能测试的结果表明剥离蒙脱石能够有效增强纤维素气凝胶的结构稳定性[12]。因此,MMT$_{ex}$/CMC/CNF-C疏水气凝胶具有良好的循环使用性,被吸收的油可以通过简单的机械挤压进行回收。

3 结论

本文受MMT$_{ex}$和纤维素特性的启发,创新性地使用MMT$_{ex}$来调控纤维素气凝胶的孔结构,通过简便绿色的合成策略制备了超轻、超疏水的MMT$_{ex}$/CMC/CNF-C气凝胶,构建了更加稳定的三维蜂窝网络状结构,为气凝胶的性能和应用提供了强有力的支撑[24]。该结构在提高纤维素气凝胶力学性能(提升了70.6%,可承受35.48 kPa的压缩应力而不损伤)的基础上,进一步改善其吸附性,对正己烷、环己烷、二氯甲烷、花生油和废弃机油等不同油品的吸附容量在24.6~53.8 g/g。此外,制备的MMT$_{ex}$/CMC/CNF-C气凝胶表现出良好的耐酸碱盐特性,保证了其在恶劣环境中也能实现稳定、高效的油水分离,重复5次循环试验后气凝胶仍能保持较高的吸油能力(吸附量稳定在原始吸附量的85%),显示出良好的可循环使用性。被吸收的油可以通过简单的机械挤压进行回收,能够有效地避免油类资源的浪费,拓展其在油水分离等水治理领域的应用。

参考文献:

[1] 李明星, 谢慧红, 李帅, 等. 高疏水型纤维素纳米纤/聚乳酸杂化气凝胶用于高效油水分离[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 104-112.

Li M X, Xie H H, Li S, *et al.* Highly hydrophobic cellulose nanofiber/polylactic acid hybrid aerogel for efficient oil- water separation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 104-112.

[2] 戴国琛, 张泽天, 高文伟, 等. 油水乳液分离吸附材料的分离原理、构建方法和分离性能[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1785-1793.

Dai G C, Zhang Z T, Gao W W, *et al.* Separation principle, fabrication strategies and performance of sorbents for oil- water emulsions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1785-1793.

[3] 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: 4442-4451.

[4] 赵志扬, 孔勇, 江幸, 等. 具有可逆形变的弹性气凝胶研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(5): 175-184.

Zhao Z Y, Kong Y, Jiang X, *et al.* Recent advances in flexible

aerogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36 (5): 175-184.

[5] 叶旭, 李娴, 申月琴, 等. 可注射改性羧甲基纤维素水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(8): 75-81.
Ye X, Li X, Shen Y Q, *et al.* Preparation and properties of injectable carboxymethyl cellulose based hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(8): 75-81.

[6] Fan K H, Zhang T J, Xiao S Y, *et al.* Preparation and adsorption performance of functionalization cellulose- based composite aerogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 211: 1-14.

[7] 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, 2018, 25: 3533-3544.

[8] Chen Y M, Zhang L, Yang Y, *et al*. Recent progress on nanocellulose aerogels: preparation, modification, composite fabrication, applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2005569.

[9] Liu K, Wang L X, Fu T, *et al*. Oxygen-functionalized Ti_3C_2 MXene/exfoliated montmorillonite supported S- scheme BiOBr/Bi_2MoO_6 heterostructures for efficient photocatalytic quinolone antibiotics degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141271.

[10] Liu K, Zhang H B, Fu T, *et al.* Construction of BiOBr/Ti_3C_2/exfoliated montmorillonite schottky junction: new insights into exfoliated montmorillonite for inducing MXene oxygen functionalization and enhancing photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135609.

[11] Wang W, Zhao Y, Yi H, *et al.* Pb(II) removal from water using porous hydrogel of chitosan-2D montmorillonite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 128: 85-93.

[12] Tang R, Xu S Q, Hu Y, *et al.* Multifunctional nano- cellulose aerogel for efficient oil-water separation: vital roles of magnetic exfoliated bentonite and polyethyleneimine[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123557.

[13] Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, *et al.* Mechanism of forming organic/inorganic network structures during in- situ free- radical polymerization in PNIPA- clay nanocomposite hydrogels[J]. Macromolecules, 2005, 38: 3482-3490.

[14] Long L Y, Li F F, Weng Y X, *et al*. Effects of sodium montmorillonite on the preparation and properties of cellulose aerogels[J]. Polymers, 2019, 11: 415.

[15] Chen B, Zheng Q F, Zhu J L, *et al*. Mechanically strong fully biobased anisotropic cellulose aerogels[J]. RSC Advances, 2016, 6: 96518-96526.

[16] Gong C, Ni J P, Tian C, *et al.* Research in porous structure of cellulose aerogel made from cellulose nanofibrils[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 172: 573-579.

[17] 范龄元, 张梅, 郭敏. 二氧化硅气凝胶的制备、氨基改性及低温吸附CO_2性能研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(15): 5-12.
Fan L Y, Zhang M, Guo M. Preparation and amino modification of silica aerogel and its low temperature adsorption of CO_2: a review[J]. Materials Reports, 2022, 36(15): 5-12.

[18] Kim J, Hlaing S P, Lee J, *et al.* Exfoliated bentonite/alginate nanocomposite hydrogel enhances intestinal delivery of probiotics by resistance to gastric pH and on- demand disintegration[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118462.

[19] Zhang Z L, Luo H J, Jiang X L, *et al.* Synthesis of reduced graphene oxide- montmorillonite nanocomposite and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solutions[J]. RSC Advance, 2015, 5: 47408-47417.

[20] Ye S, Jiang L, Su C, *et al*. Development of gelatin/bacterial cellulose composite sponges as potential natural wound dressings [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 133: 148-155.

[21] Yu M, Li J, Wang L J. Preparation and characterization of magnetic carbon aerogel from pyrolysis of sodium carboxymethyl cellulose aerogel crosslinked by iron trichloride

[J]. Journal of Porous Materials Volume, 2016, 23: 997-1003.

[22] Hossein S, Savaloni H, Shahraki M G. Design and engineering of sculptured nano-structures for application in hydrophobicity[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 45: 391-403.

[23] Zhang L, Liu B, Gu Y, *et al.* Modelling and characterization of mechanical properties of optimized honeycomb structure[J]. International Journal of Mechanics and Materials in Design, 2020, 16: 155-166.

[24] Qi C, Jiang F, Yang S. Advanced honeycomb designs for improving mechanical properties: a review[J]. Composites Part B, 2021, 227: 109393.

Construction of Exfoliated Montmorillonite/Cellulose Superhydrophobic Aerogel and Its Application in Efficient Oil-Water Separation

Ya Hu[1], Xuequn Jin[2], Rui Tang[1], Shiqi Xu[3], Haifeng Zhang[3], Yingqi Lu[3]
Luying Jiang[3], Dankui Liao[1], Hanbing Zhang[3], Zhangfa Tong[1]
(*1. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*;
2. Guangxi Cooperative Innovation Centre for Calcium-Based Materials (GCICCM), ChongZuo South Cement Co. LTD, Chongzuo 532200, China;*3. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

ABSTRACT: In order to solve the current problems of cellulose aerogels, such as high preparation cost, poor mechanical properties and low oil-water separation efficiency, exfoliated montmorillonite (MMT_{ex}) with low cost and large specific surface area was introduced into the cross-linking network structure of sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and carboxylcellulose nanofibers (CNF-C). Superhydrophobic exfoliated montmorillonite/cellulose aerogels (MMT_{ex}/CMC/CNF-C) were constructed by simple freeze-drying and ambient temperature impregnation method. The results show that with the addition of exfoliated montmorillonite, the pore structure of cellulose aerogels was further regulated, and the compact, continuous and stable 3D cellular network structure was constructed. The porosity of aerogel is as high as 97.60%. Thus the mechanical and adsorption properties of cellulose aerogels are synergistically improved. In addition, MMT_{ex}/CMC/CNF-C also exhibits superior elastic recovery (rapid recovery of deformation at 60% strain), excellent resistance to acids, alkalis and salts, in the meantime, ultra-light and superhydrophobicity (contact angle of 150.4°). These ensure the efficient oil-water separation performance of aerogel and recyclability in harsh environments. The adsorption capacities could reach 24.6~53.8 g/g in the adsorption of n-hexane, cyclohexane, dichloromethane, peanut oil and waste engine oil. Furthermore, the adsorption capacity remains at 85% of the original adsorption capacity after 5 cycles and the absorbed oil could be easily recovered. This study provided references for the construction of cost-effective and efficient oil-water separation materials.

Keywords: exfoliated montmorillonite; cellulose; aerogel; superhydrophobic; mechanical properties; oil-water separation