

# 氧化石墨烯/蒙脱土协同增强纤维素纳米纤维气凝胶的制备与表征

陈洋<sup>1\*</sup>, 蔡博文<sup>2</sup>, 孟小林<sup>3</sup>

<sup>1</sup>重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆

<sup>2</sup>中国科学技术大学苏州高等研究院, 江苏 苏州

<sup>3</sup>重庆交通大学机电与车辆工程学院, 重庆

收稿日期: 2024年2月7日; 录用日期: 2024年3月18日; 发布日期: 2024年3月26日

## 摘要

纳米纤维素基气凝胶因其材料天然可再生的特点受到广泛的关注, 但其易燃、机械性能差的缺点使其实际应用受到限制。本文以纳米纤维素为基底, 氧化石墨烯(GO)与钠基蒙脱土(Na-MMT)为填料, 通过定向冷冻干燥制备了CNF/GO/MMT复合气凝胶。定向冷冻的方法使得复合气凝胶保持了较低的热导率( $37.43 \text{ mW mK}^{-1}$ ), 同时与纯CNF气凝胶相比, 复合气凝胶的抗压强度提高了6倍(达到669 KPa), 阻燃性能也得到了显著的提升。这些测试结果表明通过GO/MMT的加入, 成功地提高了复合气凝胶的综合性能, 为建筑隔热材料提供了新的选择。

## 关键词

纳米纤维素, 蒙脱土, 气凝胶, 隔热, 阻燃

# Preparation and Characterization of Graphene Oxide/Montmorillonite Synergistically Reinforced Cellulose Nanofiber Aerogels

Yang Chen<sup>1\*</sup>, Bowen Cai<sup>2</sup>, Xiaolin Meng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing

<sup>2</sup>Suzhou Institute for Advanced Study, University of Science and Technology of China, Suzhou Jiangsu

<sup>3</sup>School of Electro-Mechanical and Vehicle Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing

文章引用: 陈洋, 蔡博文, 孟小林. 氧化石墨烯/蒙脱土协同增强纤维素纳米纤维气凝胶的制备与表征[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(2): 132-138. DOI: 10.12677/hjct.2024.142015

Received: Feb. 7<sup>th</sup>, 2024; accepted: Mar. 18<sup>th</sup>, 2024; published: Mar. 26<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Nanocellulose-based aerogels have received widespread attention due to the natural and renewable nature of the material, but their flammability and poor mechanical properties have limited their practical application. In this paper, CNF/GO/MMT composite aerogels were prepared by directional freeze-drying using nanofibrillated cellulose as the substrate and graphene oxide (GO) with sodium-based montmorillonite (Na-MMT) as the filler. The method of targeted freezing allowed the composite aerogel to maintain a low thermal conductivity (37.43 mW mK<sup>-1</sup>). Meanwhile, compared with the pure CNF aerogel, the compressive strength of the composite aerogel has been increased by 6 times (up to 669 KPa), and the flame-retardant property has also been significantly improved. These test results indicate that the comprehensive performance of the composite aerogel has been successfully improved by the incorporation of GO/MMT, which provides a new option for building insulation materials.

## Keywords

Nanocellulose, Montmorillonite, Aerogel, Thermal Insulation, Flame Retardant

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着社会的快速发展,用于建筑隔热材料的消耗日益增加,全球 40% 以上的能源用来维持建筑舒适的室内温度。日益严峻的环境问题迫使人们开发新型环保节能的保温绝缘材料。气凝胶凭借其高孔隙率、低密度以及高的比表面积在隔热、阻燃、吸附、电容器等方面获得广泛的关注[1] [2] [3]。但是传统有机气凝胶因其易燃、力学性能差的缺点在实际应用中受到了许多的限制。而纤维素气凝胶凭借其天然可再生的优势获得广泛的关注[4]。但纤维素其本身也是一种可燃材料,因此如何增强纤维素气凝胶的阻燃性能与力学性能是研究的重点。

钠基蒙脱土(Na-MMT)作为一种广泛使用的无机阻燃填料,具有高模量和易于获得的特点,同时其表面丰富的氢键吸附可以在纤维素底物表面,嵌入其空隙结构当中,增加材料的阻燃性能[5]。先前的工作已经表明使用二维材料例如剥落黏土[6]可以通过产生声子势垒从而降低固体热传导[7]。基于这些特性许多研究都选择 Na-MMT 作为复合材料的阻燃剂。

氧化石墨烯(GO)为石墨烯的一种重要衍生物,具有优异的物理性能与化学结构。有研究发现粘土和石墨烯等纳米材料能够为有机聚合物复合材料提供良好的阻燃性能与机械性能[8] [9],另外氧化石墨烯(GO)可以通过与 MMT 之间的物理相互作用提高 MMT 在聚合物基质中的均匀分散[10],以便提高复合气凝胶的整体性能。

基于此,本文采用 GO 与 MMT 协同增强 CNF 基气凝胶,通过定向冷冻干燥的方法制备了一系列 CNF/GO/MMT 复合气凝胶,与纯 CNF 气凝胶相比,复合气凝胶在保持低热导率的前提下,阻燃性能与力学性能得到了极大的提高。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验主要原料

石墨粉, 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ), 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )购买于阿拉丁工业有限公司。羧基化纤维素(CNF, 直径 50 nm, 长度 1~3  $\mu\text{m}$ )、钠基蒙脱土(K-10)购买自麦克林试剂有限公司, 以上试剂都直接使用未经过进一步纯化。所有实验均使用去离子水。

### 2.2. 实验主要设备

分析天平(BS124S, 赛多利斯), 恒温水浴锅(DK420, 上海精宏实验设备有限公司), 磁力搅拌台(RCT 基本型, IKA)薄膜 X 射线衍射仪(X Pert, G3051, 荷兰), 热重分析仪(SDT Q600, TA), 恒热分析仪(Hot Disk TPS 2500S)测量气凝胶的热导率, 红外热成像仪(Fluck Tis75, 美国)。

### 2.3. 样品制备

GO 的制备: 称量 1 g 石墨粉放入圆底烧瓶中, 取 48 mL 浓硫酸倒入其中, 然后冰浴搅拌 2 h, 搅拌过程中要一直保证冰浴的温度低于  $10^\circ\text{C}$ , 然后在十分钟的时间内缓慢均匀的加入 6 g 的高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ), 加入后继续冰浴搅拌四个小时, 在  $35^\circ\text{C}$  的水浴中搅拌 2 个小时, 之后在 30 分钟内缓慢加入 40 ml 去离子水, 加入后在油浴中( $95^\circ\text{C}$ )搅拌 30 min, 然后加入 100 去离子水, 最后加入 10 ml 质量分数为 30%的过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 加入后溶液立即变为金黄色。之后将得到的溶液分别用 10%的 HCl 去离子水离心洗涤 3 次。将得到的沉淀放入真空烘箱中  $60^\circ\text{C}$  烘 24 小时得到制备的 GO。

CNF, CNF/GO/MMT 复合气凝胶的制备: CNF, CNF/GO/MMT 气凝胶通过定向冷冻干燥的方法制备而成。称取 0.5 g 的纳米纤维素加入到 50 ml 去离子水中搅拌 20 min 获得均匀的纳米纤维素溶液, 然后将分别加入 GO 粉末和蒙脱土粉末, 搅拌十分钟后超声 30 min 以获得均匀的混合溶液, 将得到的复合溶液倒入磨具中, 放在被液氮淹没的铜块上面快速冷冻 20 min, 然后将样品放入冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h, 得到复合气凝胶。其中 GO 的含量不变(0.25 g), MMT 的含量分别为 5%、10%、15%, 样品命名为 CNF/GO/MMT-X (其中 X 为 5%、10%、15%), 采用同样的方法制备了纯 CNF 气凝胶作为对比。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. CNF/GO/MMT 复合气凝胶的宏观与微观形貌分析

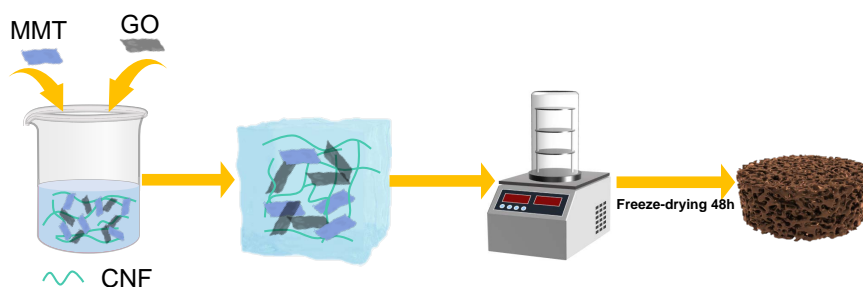


Figure 1. Flow chart of CNF/GO/MMT composite aerogel preparation

图 1. CNF/GO/MMT 复合气凝胶制备流程图

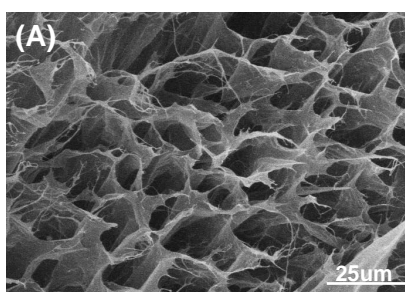
图 1 为 CNF/GO/MMT 复合气凝胶制备流程图, CNF/GO/MMT 复合气凝胶的密度如表 1 所示, 制备的气凝胶具有超轻的特质, 其中, CNF/GO/MMT-10%的密度最低为  $0.0647 \text{ g/cm}^3$ , 造成这个现象的可能解释为当 MMT 含量为 10%时, GO 与 MMT 的协同分散最好, 所得的气凝胶的孔隙率最高。同时与热导

率测试数据相契合。图 2 为 CNF/GO/MMT 气凝胶的 sem 图像，由图可以看出气凝胶中形成了顺着冰晶生长方向的均匀孔洞的形成，同时通过气凝胶轴向的 sem 可以看到由下往上气凝胶壁层的形成，同时在壁层之间形成了纳米纤维素的交联，形成了更多的孔洞，增加了气凝胶的孔隙率。

**Table 1.** Density of composite aerogel samples

**表 1.** 复合气凝胶样品的密度

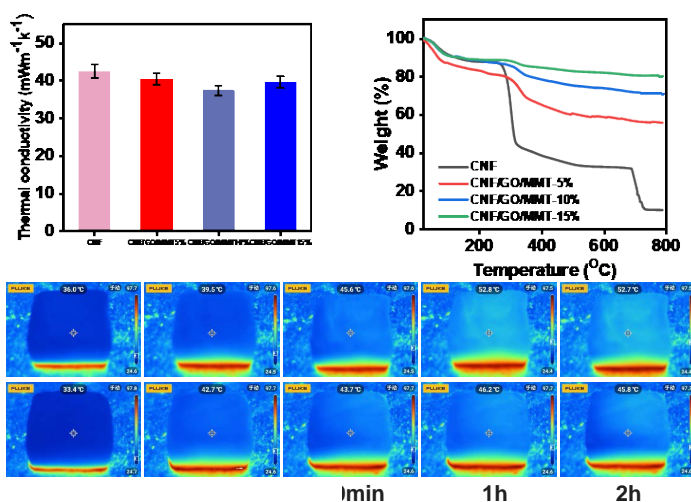
样品	密度(g/cm <sup>3</sup> )
CNF	0.0063
CNF/GO/MMT-5%	0.0647
CNF/GO/MMT-10%	0.0832
CNF/GO/MMT-15%	0.1132



**Figure 2.** Sem images of CNF/GO/MMT-10% aerogels

**图 2.** CNF/GO/MMT-10% 气凝胶的 sem 图像

### 3.2. CNF、CNF/GO/MMT 气凝胶热稳定性分析



**Figure 3.** (A) Thermal conductivity of CNF and CNF/GO/MMT aerogels, (B) Thermogravimetric curves of CNF and CNF/GO/MMT aerogels, (C) Infrared thermography images of CNF and CNF/GO/MMT aerogels

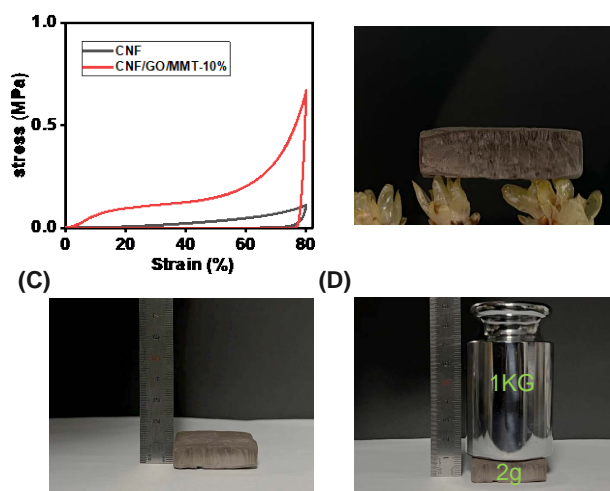
**图 3.**(A) CNF、CNF/GO/MMT 气凝胶热导率，(B) CNF、CNF/GO/MMT 气凝胶热重曲线，(C) CNF、CNF/GO/MMT 气凝胶红外热成像图像

图 3 为气凝胶的热导率图片，可以看出随着 GO 和 MMT 的加入，气凝胶的热导率并没有受到明显

的下降,其中,CNF/GO/MMT的热导率最低( $37.43 \text{ mW mK}^{-1}$ ),另外通过红外热成像仪探究气凝胶的热稳定性,如图3(B)所示,将CNF与CNF/GO/MMT-10%放置在 $100^\circ\text{C}$ 的恒温加热板上观察其温度变化,发现相比于CNF气凝胶,CNF/GO/MMT复合气凝胶的温度上升更为缓慢,同时,其达到热平衡时的温度也比CNF气凝胶低 $6^\circ\text{C}$ 。图3(C)为气凝胶的热重曲线分析,CNF和CNF/GO/MMT气凝胶的质量损失可以分为三个阶段,在从室温加热到 $200^\circ\text{C}$ 左右,所有样品都呈现出释放水分的趋势。复合气凝胶第二损失阶段来自GO的分解( $290^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ ),而最终的质量损失为CNF的热分解反应造成。阻燃剂GO与MMT的加入明显的降低了材料的质量损失,由纯CNF的90%提升为80%,同时降低了气凝胶的热分解速率。

### 3.3. CNF、CNF/GO/MMT 气凝胶力学性能分析

图4(A)所示为CNF,CNF/GO/MMT-10%气凝胶的应力应变曲线,复合气凝胶的力学行为分为三个阶段,5%~15%的线弹性阶段、15%~60%的长应变阶段以及60%~80%的致密化过程。在80%应变时复合气凝胶的抗压强度达到了669 Kpa,是纯CNF气凝胶(110 KPa)的6倍,说明GO与MMT的加入显著地提高了气凝胶的力学性能。图4(B)所示,制备的CNF/GO/MMT复合气凝胶能够很轻易的被花瓣支撑,同时在承受超过自身500倍的重量时不发生形变(图4(C)、图4(D))。

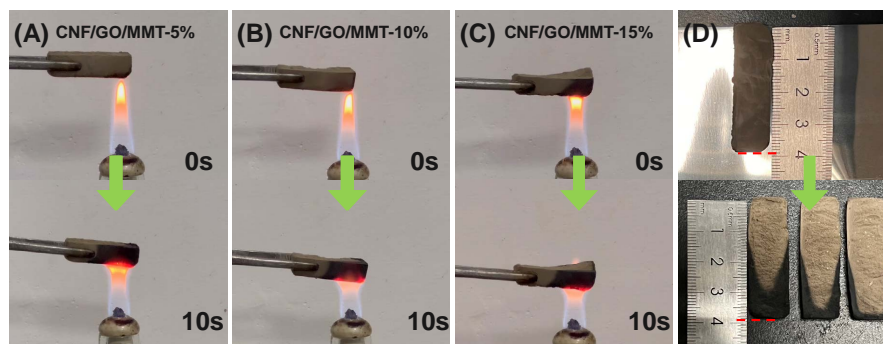


**Figure 4.** (A) Stress-strain curves of CNF and CNF/GO/MMT-10% aerogel, (B) Physical drawing of CNF/GO/MMT-10% aerogel, (C, D) Comparison of CNF/GO/MMT-10% aerogel before and after subjecting it to 1 kg weights

**图 4.** (A) CNF、CNF/GO/MMT-10%气凝胶应力应变曲线, (B) CNF/GO/MMT-10%气凝胶实物图, (C、D) CNF/GO/MMT-10%气凝胶承受1 kg砝码前后对比图

### 3.4. CNF、CNF/GO/MMT 气凝胶阻燃性能分析

采用酒精灯燃烧气凝胶评价GO和MMT对复合气凝胶阻燃性能的影响,燃烧过程如图5所示,制备的样品长1 cm,宽4 cm,样品在酒精灯上燃烧10 s后拿出,通过燃烧后可以发现样品的变化有明显的区别,燃烧后样品表面有变黑的现象,这是因为GO与纤维素的碳化造成的,但随着MMT含量的增加可以看出样品变黑的长度逐渐减少,同时样品内部没有受到明显影响,另外图5可以看出,经过燃烧之后,虽然有变黑的现象出现,但复合气凝胶并没有出现形变或塌陷的现象,燃烧前后的长度保持一致,证明了GO/MMT的加入提高了气凝胶的阻燃性能,同时,随着MMT含量的增加,阻燃效果更明显,但是10% MMT含量的分散性更好,过多的加入MMT并不会增加复合气凝胶的其他性能。



**Figure 5.** (A, B, C) Comparison of CNF/GO/MMT-5%, CNF/GO/MMT-10%, and CNF/GO/MMT-15% aerogels before and after combustion, (D) Comparison of the length of composite aerogels before and after combustion

**图 5.** (A, B, C) CNF/GO/MMT-5%、CNF/GO/MMT-10%、CNF/GO/MMT-15% 气凝胶燃烧前后对比图, (D) 复合气凝胶燃烧前后长度对比图

#### 4. 结论

以纤维素纳米纤维为基底, GO 与 MMT 作为增强相, 结合定向冷冻的方法制备了 CNF/GO/MMT 复合气凝胶。对复合气凝胶进行了 SEM 表征, 同时对复合气凝胶进行了密度、热重、力学、阻燃等性能的测试, 发现 GO/MMT 的加入能够在保持气凝胶低热导率的情况下 ( $37.43 \text{ mW mK}^{-1}$ ), 显著的增强其力学性能与阻燃性能。其中 CNF/GO/MMT-10% 复合气凝胶的抗压强度从纯 CNF 气凝胶的 110 Kpa 提升为 669 Kpa, 能够承受超过自身 500 倍的重量而不发生变形, 同时阻燃性能也显著提升, GO/MMT 的加入使得复合气凝胶在燃烧时不会发生收缩与坍塌的现象, 同时复合气凝胶的内部并没有燃烧的迹象。这些结果表明合成的复合气凝胶在隔热阻燃材料领域具有潜在的应用价值。

#### 参考文献

- [1] Zhou, S., Apostolopoulou-Kalkavoura, V. and TavaresCosta, M.V. (2020) Elastic Aerogels of Cellulose Nanofibers@Metal-Organic Frameworks for Thermal Insulation and Fire Retardancy. *Nano-Micro Letters*, **12**, Article No. 9. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0343-4>
- [2] Hu, Y., Cao, M. and Xu, J. (2023) Thermally Insulating and Electroactive Cellulose Composite Cryogels from Hybrid Nanofiber Networks. *Chemical Engineering Journal*, **455**, Article 140638. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140638>
- [3] Zhang, Y.-G., Zhu, Y.-J. and Xiong, Z.-C. (2018) Bioinspired Ultralight Inorganic Aerogel for Highly Efficient Air Filtration and Oil-Water Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 13019-13027. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02081>
- [4] De France, K.J., Hoare, T. and Cranston, E.D. (2017) Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. *Chemistry of Materials*, **29**, 4609-4631. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>
- [5] Long, L.-Y., Li, F.-F. and Weng, Y.-X. (2019) Effects of Sodium Montmorillonite on the Preparation and Properties of Cellulose Aerogels. *Polymers, Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, **11**, Article 415. <https://doi.org/10.3390/polym11030415>
- [6] Losego, M.D., Blitz, I.P. and Vaia, R.A. (2013) Ultralow Thermal Conductivity in Organoclay Nanolaminates Synthesized via Simple Self-Assembly. *Nano Letters, American Chemical Society*, **13**, 2215-2219. <https://doi.org/10.1021/nl4007326>
- [7] Losego, M.D., Grady, M.E. and Sottos, N.R. (2012) Effects of Chemical Bonding on Heat Transport across Interfaces. *Nature Materials*, **1**, 502-506. <https://doi.org/10.1038/nmat3303>
- [8] Li, J., Zhou, M. and Cheng, G. (2019) Fabrication and Characterization of Starch-Based Nanocomposites Reinforced with Montmorillonite and Cellulose Nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, **210**, 429-436. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.051>
- [9] Wang, H., Cao, M. and Zhao, H.-B. (2020) Double-cross-Linked Aerogels towards Ultrahigh Mechanical Properties and Thermal Insulation at Extreme Environment. *Chemical Engineering Journal*, **399**, Article 125698.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125698>

- [10] Zuo, L., Fan, W. and Zhang, Y. (2017) Graphene/Montmorillonite Hybrid Synergistically Reinforced Polyimide Composite Aerogels with Enhanced Flame-Retardant Performance. *Composites Science and Technology*, **139**, 57-63.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.008>