

# Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose by Using Sonication Combination with Phosphotungstic Acid

Qianqian Shang<sup>1,2</sup>, Chengguo Liu<sup>1,2</sup>, Lihong Hu<sup>1</sup>, Yun Hu<sup>1</sup>, Yonghong Zhou<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing Jiangsu

<sup>2</sup>Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing Jiangsu

Email: [zyh@icifp.cn](mailto:zyh@icifp.cn)

Received: Oct. 3<sup>rd</sup>, 2017; accepted: Oct. 18<sup>th</sup>, 2017; published: Oct. 26<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

A fast and effective method was used for the synthesis of nanocrystalline cellulose (NCC) from microcrystalline cellulose (MCC) by combination of sonication and phosphotungstic acid catalyst. The yield of NCC is about 84% under the reaction condition of phosphotungstic acid concentration of 75%, sonication power of 250 W and 15 min reaction time. The morphological, crystal structure and spectrum properties of NCC were characterized using Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), respectively. The results indicated that rod-like NCC with the size of 19.6~94.0 nm in width and 112.4~639.7 nm in length was obtained. The XRD result confirmed that the NCC is cellulose type I model with the crystallinity of about 82.9%. The results of FTIR analysis showed that the basic chemical structure of cellulose is maintained.

## Keywords

Microcrystalline Cellulose, Sonication, Phosphotungstic Acid, Nanocrystalline Cellulose

# 超声辅助磷钨酸催化制备纳米纤维素及其表征

尚倩倩<sup>1,2</sup>, 刘承果<sup>1,2</sup>, 胡立红<sup>1</sup>, 胡云<sup>1</sup>, 周永红<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京

<sup>2</sup>江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京

Email: [zyh@icifp.cn](mailto:zyh@icifp.cn)

\*通讯作者。

文章引用: 尚倩倩, 刘承果, 胡立红, 胡云, 周永红. 超声辅助磷钨酸催化制备纳米纤维素及其表征[J]. 化学工程与技术, 2017, 7(6): 241-248. DOI: [10.12677/hjct.2017.76034](https://doi.org/10.12677/hjct.2017.76034)

## 摘要

在超声作用下,以磷钨酸为催化剂水解微晶纤维素,高效快速的制备纳米纤维素(NCC)。超声功率为250 W及磷钨酸浓度为75%的情况下,室温下超声15 min, NCC产率约为84%。采用透射电子显微镜、X射线衍射仪和傅里叶变换红外光谱仪对NCC的形貌、晶型结构及光谱性质进行分析。结果表明:超声辅助磷钨酸催化制备的NCC呈棒状结构,直径分布在19.6~94.0 nm,长度分布在112.4~639.7 nm,晶型结构仍属于纤维素I型,结晶度为82.9%,NCC仍然具有纤维素的基本化学结构。

## 关键词

微晶纤维素, 超声, 磷钨酸, 纳米纤维素

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

纤维素是自然界蕴藏最为丰富的天然高分子聚合物。当纤维素具有纳米尺度时,称为纳米纤维素(nanocrystalline cellulose, NCC),其直径在5~100 nm之间,长度从几十到几百纳米,呈棒状结构[1]。纳米纤维素具有高强度和弹性模量、高结晶度、超精细结构、大的比表面积、良好的透明性、较高的表面活性等优良特性,同时还具有天然纤维素的轻质、低毒、生物可降解和可再生等性质,使其在制药、生物、化妆品及塑料等领域显示出广阔的应用前景[2]。目前纳米纤维素的制备及性能研究已成为之一。天然纤维中的纤维素分子是由 $\beta$ -(1,4)-D-葡萄糖基构成的线性链。纤维素纤维由向列有序的结晶区和无序的非结晶区构成。在一定物理化学处理手段下,纤维素的非结晶区域优先于结晶区域发生反应,生成小分子而被去除,留下纳米尺度的纤维素晶须。比较主流的制备方法是浓硫酸水解法[3],但使用强酸处理对环境污染大,而且产品后处理复杂,反应后的残留物难以回收。

具有Keggin结构的磷钨酸[4]是一种绿色环保且可重复使用的固体酸,可在制备NCC的过程中代替无机酸[5]。而超声处理引起的“空化效应”能够促进物理和化学反应速率,从而提高纤维素的可及度[6]。本文利用超声辅助磷钨酸水解纤维素的方法制备NCC,将超声的作用应用于整个酸水解的过程中,提高磷钨酸水解效率,以期高效快速的制备NCC。与常规酸水解方法相比,该方法具有反应时间短、对设备腐蚀性小、环保等优点。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料和仪器

微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)购于Sigma-Aldrich,直接使用未处理。磷钨酸( $H_3PW_{12}O_{40}$ )、乙醇、乙醚和四氢呋喃购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。所用超纯水(18.25 M $\Omega$ ·cm)为实验室自制。超声波细胞破碎仪(Scientz-IIID型)和冷冻干燥机(Scientz-10N型)购于宁波新芝生物科技股份有限公司。

## 2.2. NCC 的制备

配制浓度为 70% (w/w) 的磷钨酸水溶液, 随后按照 MCC 与超纯水 1:10 (w/v) 的比例向磷钨酸溶液中加入 MCC, 搅拌均匀后, 在室温下超声处理。超声波细胞破碎仪探头采用  $\phi 3$ , 功率设为 250 W, 超声时间为 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min。反应结束后, 将过量乙醚与纤维素溶液混合, 静置后分为三层, 下层为乙醚和磷钨酸混合液, 收集后除去乙醚可以回收磷钨酸; 上层是乙醚和水的混合液; 中间层是 NCC 和水的混合物。用过量的乙醚萃取两次, 留下中间层离心洗涤后得到 NCC。

## 2.3. NCC 膜的制备

将浓度为 2.5% 的 NCC 悬浮液超声分散 5 min, 以确保 NCC 均匀分散在水中。然后取 6 ml 置于培养皿中, 室温下干燥 3 天即得到 NCC 膜。

## 2.4. NCC 气凝胶的制备

NCC 悬浮液稀释至 0.6%, 超声分散 5 min, 置于  $-60^{\circ}\text{C}$  冷冻 12 h, 然后冷冻干燥, 即得到 NCC 气凝胶。

## 2.5. NCC 得率的计算

取一定量的 NCC 悬浮液于称量瓶, 冷冻干燥。根据公式(1)计算 NCC 得率, 测量三次取平均值:

$$Y = \frac{(m_1 - m_2)V_1}{m_3V_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $Y$ —NCC 得率, %;  $m_1$ —干燥后样品与称量瓶的质量, mg;  $m_2$ —称量瓶的质量, mg;  $m_3$ —原料的质量, mg;  $V_1$ —所制备 NCC 溶液的总体积, mL;  $V_2$ —移取 NCC 溶液的体积, mL。

## 2.6. 分析与表征

采用日本 HITACHI 公司的 S-4800N 型扫描电子显微镜(SEM)和荷兰 FEI 公司的 Tecnai G2 型透射电子显微镜(TEM)表征 MCC 和 NCC 的形貌特征。

采用德国 BRUKER, AXS 公司的 D8-FOCUS 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对产物进行物相分析( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 扫描角度范围:  $2\theta = 10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ , 扫描步长为  $0.01^{\circ}/\text{step}$ , 扫描速度为  $0.05 \text{ s/step}$ , 灯管电压 40 kV, 电流 40 mA。MCC 和 NCC 的结晶度按照公式(2)进行计算。

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (2)$$

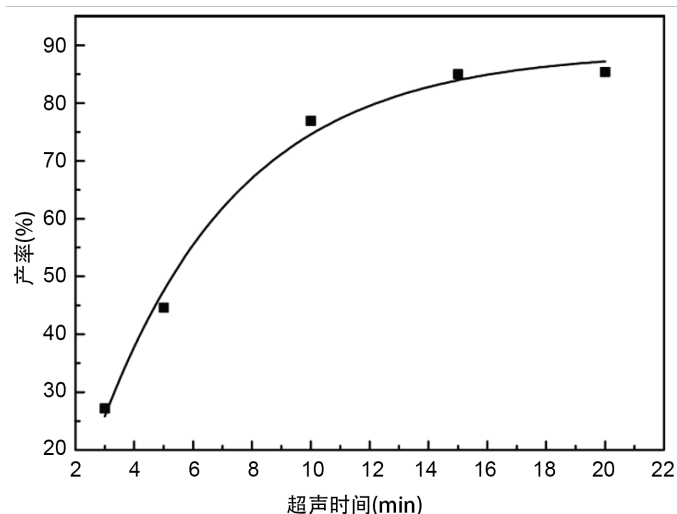
式中:  $CrI$ —样品的结晶度, %;  $I_{002}$ —002 峰的强度;  $I_{am}$ — $2\theta = 18^{\circ}$  的无定形区衍射强度。

采用美国 P-E 公司的 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品表面进行特征基团分析, 将样品和 KBr 粉末一起研磨压制成片, 用于测试, 测试范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 超声时间对 NCC 得率的影响

磷钨酸表面存在大量的 B 酸位, 能够催化纤维素水解。Liu 等[7]在未加超声的条件下, 利用 70% 的磷钨酸催化纤维素水解制备 NCC 需要大约 30 h, 产率为 60%。本实验采用超声辅助磷钨酸水解纤维素的方法制备 NCC, 并考察不同超声时间对 NCC 产率的影响。图 1 显示 NCC 的产率随着超声时间的延长而提高。在超声反应 15 min 时, NCC 的产率就达到 84% 左右, 大大缩短了反应时间。这是因为超声产生的



**Figure 1.** The effect of ultrasound time on the NCC yield  
**图 1.** 超声时间对 NCC 产率的影响

空化泡在水相中瞬间发生破裂，由此产生强烈的冲击波，并释放出大量的机械和热能。这样的液体高能泡能够与纤维表面产生强烈的碰撞从而导致纤维素分子内和分子间氢键的破坏和纤维素糖苷键的断裂。这使得纤维内部变得松散而有益于酸的渗透，增加了磷钨酸和纤维反应的机会，从而提高酸水解效率[8]。

### 3.2. NCC 的形貌和粒径分析

MCC 的扫描电镜图如图 2(a)所示。从图中可以看出，MCC 具有不规则的形状，宽度约为 50  $\mu\text{m}$ ，长度约为 50~200  $\mu\text{m}$ 。在超声条件下经 75%磷钨酸水解 15 min 后，得到形状较规整的短棒状 NCC，宽约为几十纳米，长度达数百纳米(图 2(b))。磷钨酸催化制备的 NCC 在 11,000 rpm 的转速下离心 15 min 后呈白色凝胶状，如图 2(c)所示。图 2(d)为固含量在 1.5%的 NCC 悬浮液的照片。可以看出，磷钨酸催化制备的 NCC 在水中具有较好的分散性。

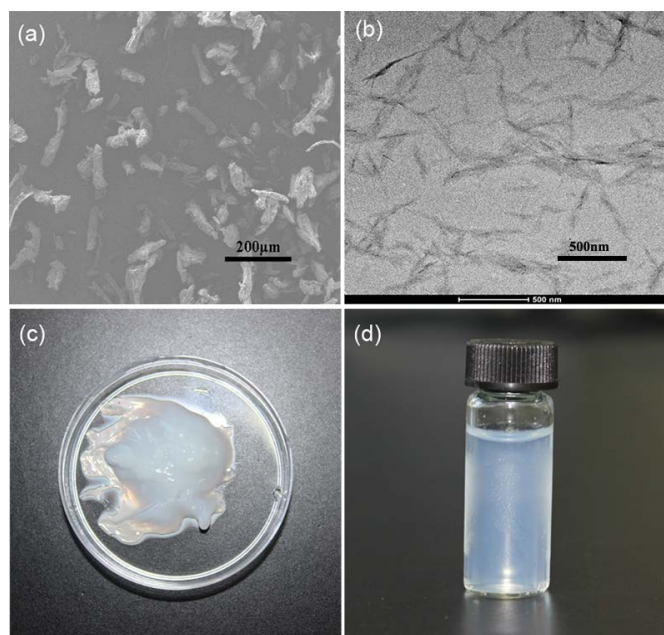
选取透射电镜图中的 100 根样品，通过 Nano measurer 粒径分布统计软件对 NCC 的尺寸进行测量统计，结果表明 NCC 直径和长度主要分布在 19.6~94.0 nm 和 112.4~639.7 nm (图 3)。

### 3.3. XRD 分析

MCC 和 NCC 的 XRD 表征如图 4 所示。MCC 的 XRD 谱图中，在  $2\theta = 16^\circ$  附近出现一个衍射峰，该峰是  $14.6^\circ$  (101)和  $16.6^\circ$  (110)衍射峰的合并峰。此外，在  $2\theta = 22.8^\circ$  附近出现了(002)衍射的极大峰值，这些衍射峰是纤维素 I 所对应的特征峰。从图中可以看出，NCC 的 XRD 图谱中的几个衍射峰的位置与 MCC 基本相同。这表明 NCC 保持了纤维素 I 的晶型结构，其结晶晶胞构造与 MCC 是相同的，都属于单斜晶系。经计算得到 MCC 的结晶度为 70.4%，而 NCC 的结晶度为 82.9%，两者的结晶度相差 12.5%。这是因为在超声和磷钨酸催化的共同作用下，纤维素分子间氢键发生断裂，MCC 中的无定形区和部分具有缺陷的结晶区被破坏，而对具有规整结晶结构的区域影响不大，从而使结晶度增大，相应的特征峰较为尖锐，衍射强度增加。

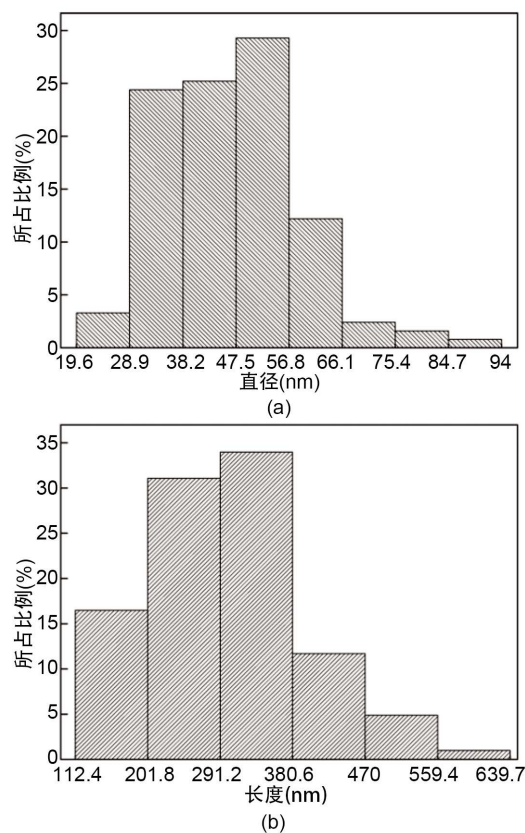
### 3.4. FTIR 分析

MCC 和 NCC 的红外吸收光谱如图 5 所示。纤维素大分子中每个重复单元都含有三个醇羟基，可使纤维分子链间及分子链与表面水分子间形成氢键。图中  $3340\text{ cm}^{-1}$  位置出现的强吸收带，可以归属为



**Figure 2.** (a) SEM image of MCC; (b) TEM image of NCC; Photographs of NCC gel (c) and suspension (d)

**图 2.** (a) MCC 的扫描电镜; (b) NCC 的透射电镜; (c) 凝胶状 NCC; (d) NCC 悬浮液



**Figure 3.** Particle size distribution of NCC

**图 3.** NCC 的尺寸分布图

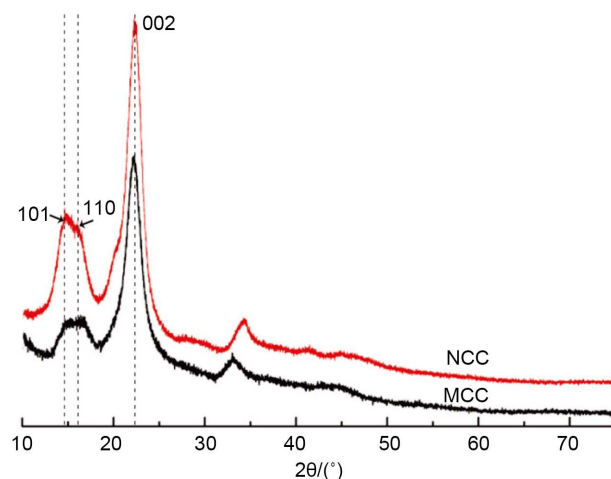


Figure 4. XRD curves of MCC and NCC

图 4. MCC 和 NCC 的 XRD 图

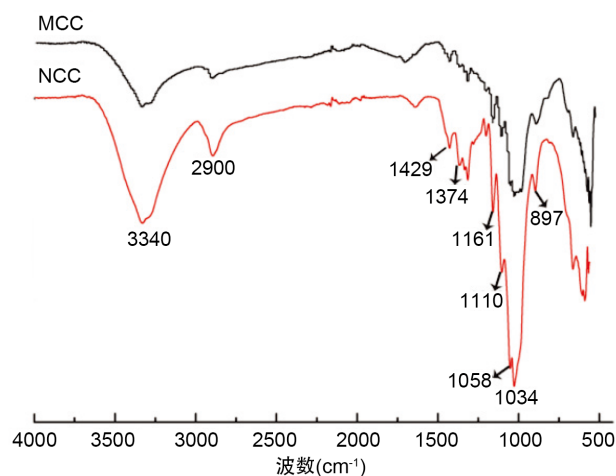


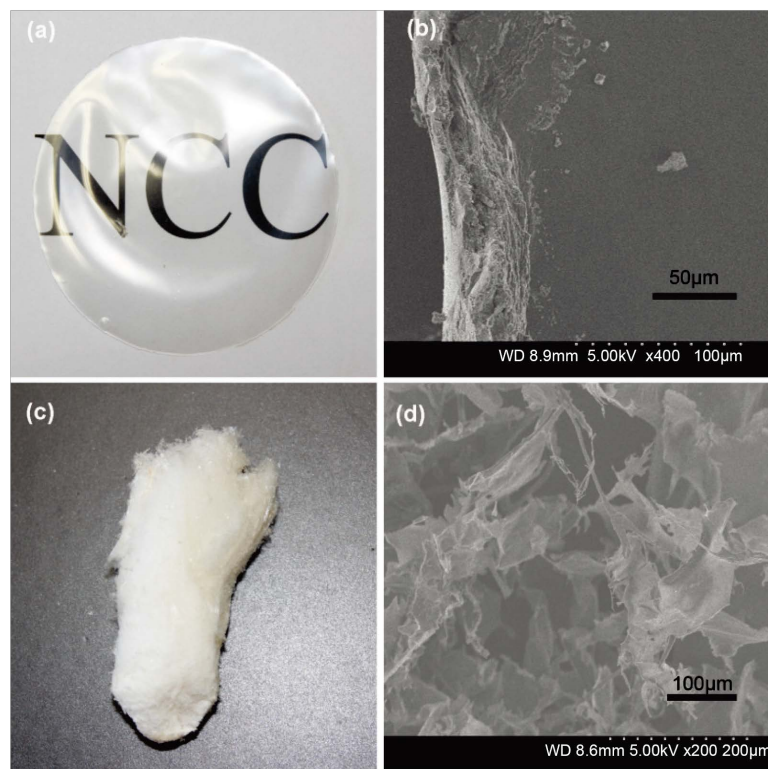
Figure 5. FT-IR spectra of MCC and NCC

图 5. MCC 和 NCC 的红外吸收光谱图

纤维素分子内—OH的伸缩振动峰。2900  $\text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰为纤维素中亚甲基(— $\text{CH}_2$ —)对称伸缩振动的吸收峰。1429  $\text{cm}^{-1}$ 处为纤维素亚甲基(— $\text{CH}_2$ —)的剪式振动吸收峰。1034和1058  $\text{cm}^{-1}$ 对应于纤维素醇的C—O伸缩振动,且在其附近有很多较弱的肩峰,其中1161  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为纤维素C—O—C不对称伸缩振动的吸收峰,而1110  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰代表了纤维素分子内酯键伸缩振动。897  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰体现了纤维素分子的 $\beta$ -D葡萄糖基特性。1429、1161、1110和897  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰被认为是纤维素I型的特征峰[6]。与MCC的红外谱图对比,磷酸水解制备的NCC的特征峰并没有发生明显的变化,说明NCC仍然具有纤维素的基本化学结构,这一结果与XRD结果一致。

### 3.5. NCC膜和气凝胶的形貌表征

干燥方式对纳米纤维素的形貌和微观结构具有很大的影响。将NCC悬浮液置于PS培养皿中,室温蒸发干燥得到的是透明的NCC膜。从图6(a)可以看到,NCC膜具有较高的透明度。图6(b)是NCC膜的扫描电镜,图中显示NCC膜具有光滑的表面。NCC悬浮液冷冻干燥后得到的是白色的纤维素气凝胶(图6(c))。其扫描电镜图(图6(d))显示纤维素气凝胶具有多孔的三维微观结构,其内部结构由二维的片状结构



**Figure 6.** Photograph (a) and SEM image (b) of NCC film; Photograph (c) and SEM image (d) of NCC aerogel

**图 6.** NCC 膜的数码照片(a)和扫描电镜(b); NCC 气凝胶的数码照片(c)和扫描电镜(d)

组成, 这些片层结构是由 NCC 聚集而成, 与文献报道的结果一致[9]。这是因为在冷冻干燥过程中, 随着水分的移走, 相邻的 NCC 表面的羟基之间产生氢键作用, 相互靠近, 最终聚集形成片状结构。

#### 4. 结论

在超声条件下, 采用磷钨酸为催化剂水解 MCC, 制备 NCC, 通过透射电镜观察发现所制备的 NCC 呈棒状结构, 直径和长度分别分布在 19.6~94.0 nm 和 112.4~639.7 nm。NCC 的产率随着超声时间的延长而提高, 在超声反应 15 min 时, NCC 的产率就达 84%, 与不加超声相比, 大大缩短了反应时间。XRD 分析结果可知 NCC 的几个衍射峰的位置与 MCC 基本相同, 表明 NCC 保持了纤维素 I 的晶型结构, 结晶度为 82.9%。FTIR 分析结果表明, 磷钨酸水解制备的 NCC 的特征峰没有发生明显的变化, 说明 NCC 仍然具有纤维素的基本化学结构。干燥方式对 NCC 的形貌和结构具有很大影响, 室温干燥下 NCC 形成透明的膜, 而冷冻干燥下形成具有三维多孔结构的气凝胶。

#### 基金项目

江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金(JSBEM201509), 江苏省自然科学基金(BK20150072), 国家自然科学基金(31700522)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. and Kenny, J.M. (2013) Production of Nanocrystalline Cellulose from Lignocellulosic Biomass: Technology and Applications. *Carbohydrate Polymers*, **94**, 154-169.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>
- [2] Abitbol, T., Rivkin, A. and Cao, Y.F. (2016) Yuval Nevo EldhoAbraham, Tal Ben-Shalom, Shaul Lapidot, Oded Shoseyov. Nanocellulose, a Tiny Fiber with Huge Applications. *Current Opinion in Biotechnology*, **39**, 76-88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- [3] Qiao, C.D., Chen, G.X., Zhang, J.L. and Yao, J.S. (2016) Structure and Rheological Properties of Cellulose Nanocrystals Suspension. *Food Hydrocolloids*, **55**, 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.005>
- [4] 曹俊霞, 刘春丽, 廖莉玲. Keggin 型磷钨酸盐的制备、表征及其光催化性能[J]. 吉林大学学报(理学版), 2013, 51(5): 944-948.
- [5] Li, X.T., Jiang, Y.J., Wang, L.L., Meng, L.Q., Wang, W. and Mu, X.D. (2012) Effective Low-Temperature Hydrolysis of Cellulose Catalyzed by Concentrated  $H_3PW_{12}O_{40}$  under Microwave Irradiation. *RSC Advance*, **2**, 6921-6925.
- [6] Li, W., Yue, J.Q. and Liu, S.X. (2012) Preparation of Nanocrystalline Cellulose via Ultrasound and Its Reinforcement Capability for Poly (Vinyl Alcohol) Composites. *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, 479-485. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.007>
- [7] Liu, Y.F., Wang, H.S., Yu, G., Yu, Q.X., Li, B. and Mu, X.D. (2014) A Novel Approach for the Preparation of Nanocrystalline Cellulose by Using Phosphotungstic Acid. *Carbohydrate Polymers*, **110**, 415-422. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.040>
- [8] Hamid, S.B.A., Zain, S.K., Das, R. and Centi, G. (2016) Synergic Effect of Tungstophosphoric Acid and Sonication for Rapid Synthesis of Crystalline Nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, **138**, 349-355. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.023>
- [9] Chen, W.S., Li, Q., Wang, Y.C., Yi, X., Zeng, J., Yu, H.P., Liu, Y.X. and Li, J. (2014) Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers. *ChemSusChem*, **7**, 154-161. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300950>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)