

纤维素-壳聚糖复合气凝胶的制备及其对甲醛的吸附性能

尚 尉¹, 潘康康¹, 王启成², 孙墨杰¹

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 吉林 132012; 2. 牡丹江恒丰纸业股份有限公司, 黑龙江 牡丹江 157013)

摘 要: 甲醛是一种主要的室内污染物, 严重危害人们的身体健康, 如何高效去除甲醛越来越受到人们的重视。以杨木粉和壳聚糖为原料, 溴化锂(LiBr)水溶液为溶剂, 通过溶胶-凝胶法制备水凝胶, 再经过冷冻干燥得到纤维素-壳聚糖复合气凝胶, 并进行甲醛吸附测试。对气凝胶的化学组成、微观形貌、比表面积、孔体积和氨基含量等进行了研究。结果表明, 经壳聚糖修饰的纤维素基气凝胶成功地引入了氨基, 纤维素晶体出现了 II 型晶体结构, 并且产生了更为丰富的孔隙结构, 比表面积和介孔体积分别提高 59.43% 和 50.56%, 实现了纤维素-壳聚糖复合气凝胶的制备。在吸附平衡时, 复合气凝胶的最大甲醛吸附量为 15.681 mg/g, 是纤维素基气凝胶 6.7 倍。可见, 纤维素-壳聚糖复合气凝胶能够有效去除空气中的甲醛。

关键词: 纤维素; 壳聚糖; 气凝胶; 甲醛

中图分类号: O647 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1971-10

网络出版时间: 2025-05-27



甲醛(HCHO)是一种在室温下无色、具有特殊和辛辣性的室内挥发性有机化合物, 是主要的室内污染物和一类致癌物^[1-3]。甲醛通常来自建筑材料、家具产品和室内燃烧过程。长期暴露在高浓度的甲醛(>0.08 mg/m³)环境会引发多种疾病, 如皮肤和黏膜刺激、呼吸道炎症、肝毒性病变, 甚至癌症^[4-6]。目前较为常见的去除室内甲醛的方法有催化氧化^[7]、物理吸附^[8]、植物过滤^[9]等, 然而目前减少室内甲醛的方法仍为较为传统的方法, 如源头控制和空气净化。植物和物理吸附剂对甲醛的去除较慢, 吸附剂对甲醛的吸附能力不强。催化方法是昂贵和不切实际的, 特别是在家庭应用中。传统方法在甲醛去除上不尽如人意, 因此, 有必要设计一种能够快速去除、选择性好、不可逆和高容量吸附室内甲醛的材料。

气凝胶作为一种固体材料, 其具有多孔网络或蜂窝状结构, 展现出低密度、高孔隙率、大比表面积等属性^[10-13]。由于这些独特结构和物理性质, 气凝胶在吸附领域具有很好的应用前景。纤维素是最丰富和可持续的有机聚合物来源, 因其具备储存稳定性、无毒性、良好的生物相容性, 以及可生物降

解性等潜在优势而得到了广泛的研究^[14-18], 目前已经使用多种方法开发了纤维素基材料, 其中包括纤维素气凝胶^[19-20]。目前已有不少从生物质当中直接转化纤维素及其应用的研究, 如从植物当中提取纤维素制备气凝胶, 使其应用在水处理领域^[21-27]。壳聚糖是几丁质的脱乙酰化产物, 是 D-氨基葡萄糖的聚合物^[28-30]。由于氨基的存在, 壳聚糖已在各种应用得到了广泛的研究。例如, 胺功能化活性炭纤维作为有效的结构化吸附剂^[31], 可去除甲醛。Yang 等^[32]开发了一种壳聚糖接枝的 β -环糊精吸附剂, 其在高浓度甲醛的环境下可吸收高达 15.5 mg/g 的甲醛, 但是材料的比表面积仅为 10.8 m²/g。Song 等^[33]将微晶纤维素溶于 LiBr 水溶液从而制备了纤维素气凝胶, 并采用聚乙烯亚胺改性, 使其具有甲醛吸附效果, 但对甲醛的吸附效果有限。

因此, 高吸附量的氨基功能化纤维素基气凝胶在实际应用中具有巨大的开发潜力。但是上述研究中的甲醛吸附材料存在着比表面积低、吸附效果差等缺点。为了避免传统的纤维素提取步骤, 简化纤维素基气凝胶的制备流程, 并显著降低生产成本,

收稿日期: 2024-12-10。 修订日期: 2024-12-29。

基金项目: 氨基功能化纤维素气凝胶的制备及吸附甲醛性能研究; 吉林省教育厅项目(JJKH20210107KJ); 吉林省科技发展计划重点研发项目(20210201058GX)。

第一作者: 尚 尉(1981—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 尚 尉(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-10. Revised date: 2024-12-29.

First author: SHANG Wei (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sw-d@163.com

Correspondent author: SHANG Wei (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sw-d@163.com

同时提高气凝胶的饱和吸附量和比表面积, 本研究以生物质杨木粉代替微晶纤维素, 以 LiBr 水溶液为溶剂, 通过溶胶-凝胶法, 并经冷冻干燥, 制备了纤维素-壳聚糖复合气凝胶。利用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和比表面积分析 (BET) 等表征方法, 探究了纤维素-壳聚糖复合气凝胶的化学组成、结构形态以及纤维素-壳聚糖复合气凝胶对甲醛的吸附效果。

1 实验

1.1 原料

杨木粉[目数: 200 目(75 μm)]; 壳聚糖(脱乙酰化, 质量分数 $\geq 90.0\%$, 购自上海蓝季生物试剂有限公司); 硝酸银(购自天津市天感化工技术开发有限公司); 无水溴化锂(质量分数 $\geq 99.5\%$, 购自天津市科密欧化学试剂开发中心); 亚硝酸钠标准溶液 (0.1 mol/L, 购自天津市津科精细化工研究所); 氢氧化钠、溴化钾、叔丁醇, 冰醋酸、无水乙醇均为分析纯。所用水均为去离子水。

1.2 纤维素基气凝胶的制备

图 1 为纤维素气凝胶和纤维素-壳聚糖气凝胶

制备示意图。将 2 g 木粉溶解在 200 mL 质量分数为 1.0 % 的氢氧化钠溶液中, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 用磁力搅拌器搅拌 2 h, 然后用去离子水洗涤过滤, 直到滤出液 pH 值为 7, 之后将处理后的木粉风干备用; 将处理好的 0.5 g 木粉加入 50 g 质量分数为 60% 的 LiBr 溶液中, 并加入 1.0 % (质量分数) 的氢氧化钠, 将上述混合物放在 140 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴锅中加热搅拌 20 min, 搅拌速率 600 r/min; 然后立即通过预热的砂芯过滤坩埚将热混合物进行过滤; 将得到的滤液在室温自然冷却即可形成纤维素水凝胶; 将水凝胶浸入大量的去离子水中, 通过透析洗去 LiBr, 直到 AgNO_3 检测不到 LiBr 为止。洗涤后的水凝胶按照水—乙醇—叔丁醇的顺序进行溶剂交换; 然后, 将溶剂置换后的水凝胶放到 -40 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱里冷冻, 随后在 200~600 Pa 的真空度下, -40 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下冷冻干燥 12 h 取出, 最后得到纤维素基气凝胶, 记作 CA。

1.3 纤维素-壳聚糖复合气凝胶制备

将上述混合溶液经过过滤得到的滤液倒入小烧杯中, 加入 0.1% (质量分数) 壳聚糖继续在 140 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌 30 min, 而后取出自然冷却至室温后形成纤维素-壳聚糖复合水凝胶。该水凝胶采用与制备 CA 相同的方法得到纤维素-壳聚糖复合气凝胶, 记作 CCA。

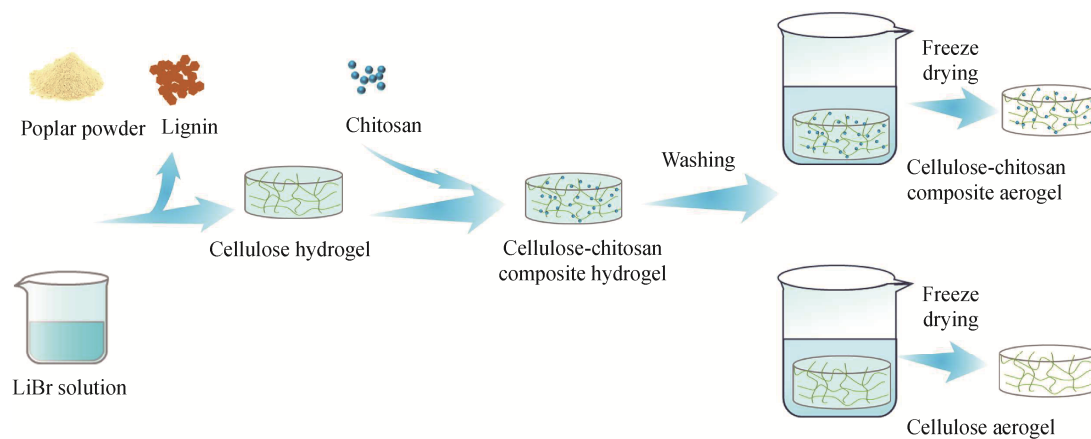


图 1 纤维素-壳聚糖复合气凝胶制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of cellulose-chitosan composite aerogel

1.4 CCA 的表征

采用日本 Hitachi Regulus 8100 型扫描电子显微镜 (SEM) 对复合气凝胶的形貌进行测试。采用日本 Rigaku Dmax Ultima+ X 射线衍射仪对复合气凝胶进行 XRD 测定分析。利用美国赛默飞 K-ALPHA X 射线光电子能谱仪对复合气凝胶的表面元素和化学价态进行分析。采用日本岛津 IRAffinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪对复合气凝胶的化学组成进行分

析。采用北京贝士德 BSD-660M 型高性能比表面积及微孔分析仪对复合气凝胶的比表面积和孔径进行分析。

1.5 甲醛吸附实验

图 2 为纤维素-壳聚糖复合气凝胶的甲醛吸附机理示意图。CCA 主要通过接枝在纤维素链上的 $-\text{NH}_2$ 基团与甲醛分子发生脱水反应形成席夫碱, 这个反应在常温下发生迅速, 而且是单向的, 不会产

生逆反应, 确保甲醛不会再次释放, 从而达到对甲醛的吸附和转化效果。

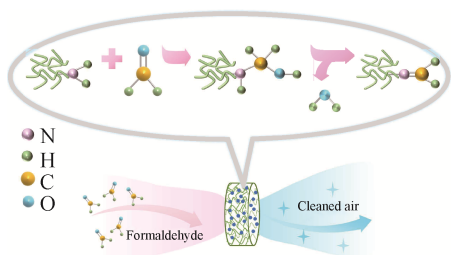


图 2 甲醛吸附机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of formaldehyde adsorption mechanism

以甲醛溶液为甲醛源, 在甲醛吸附装置内进行吸附实验, 甲醛吸附装置如图 3 所示。球形玻璃腔 (体积 10 L) 底部有 1 个入口和 1 个出口, 顶部有 1 个出口。圆底烧瓶通过气体阀连接到底部入口, 从而将甲醛引入所述腔室。顶部的出口用于气凝胶装载和气体取样, 在室温下进行吸附实验, 模拟真实的室内环境。简而言之, 将称重的甲醛溶液加入在电热套上预热的圆底烧瓶中进行气化。打开底部的进气阀 1 h, 使甲醛气体进入主玻璃室。然后关闭阀门, 等待 2 h, 使室内甲醛均匀分布达到平衡。然后迅速但轻轻地打开顶部的塞子, 向该腔中加入 5 mg 气凝胶。在不同的时间点 (分别为 15、30、45、60、75、90、105 min 和 120 min), 使用 htv 甲醛检测仪对腔室内的甲醛气体浓度进行检测, 然后记录测得的 t 时刻的腔室内甲醛浓度。然后计算气凝胶对甲醛的去除率以及吸附量。

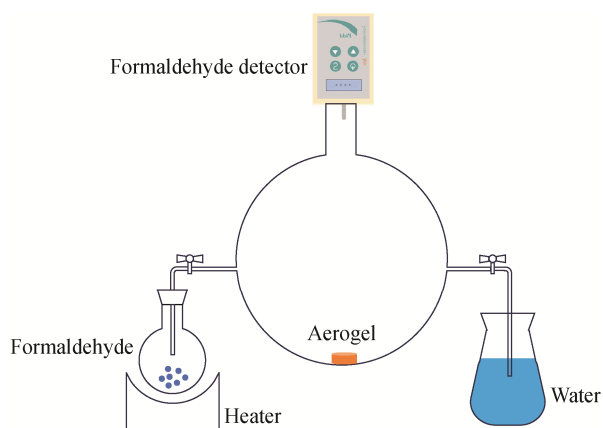


图 3 甲醛吸附装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of formaldehyde adsorption device

时间 t 的甲醛去除率如式(1)所示:

$$R_t = \frac{c_i - c_t}{c_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_t 为 t 时刻的甲醛去除率, %; c_i 为 甲醛的初始浓度, mg/m^3 ; c_t 为 t 时刻的甲醛浓度, mg/m^3 。

甲醛的吸附量如式(2)所示:

$$q_t = \frac{c_i - c_t}{m} V \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻的甲醛吸附量, mg/g ; c_i 为 甲醛的初始浓度, mg/m^3 ; c_t 为 t 时刻的甲醛浓度, mg/m^3 ; m 为气凝胶的质量, g ; V 为容器的体积, m^3 。

2 结果与讨论

2.1 CCA 的微观形貌分析

为了探究纤维素基气凝胶(CA)与纤维素-壳聚糖复合气凝胶(CCA)的微观形貌, 对 CA 与 CCA 进行了 SEM 表征, 结果如图 4 所示。CA 与 CCA 的多孔结构。对比图 4a 和图 4b 可以看出, CCA 具有更为显著的三维多孔结构, 且较 CA 呈现出更多的小孔。这表明, 随着壳聚糖的加入, 新的网络在纤维素凝胶形成过程中交织而成。壳聚糖的引入使得三维多孔结构更加紧密均匀^[34], 孔洞数量显著增加, 这主要归因于 CCA 分子间和分子内的力以及氢键作用, 赋予了水凝胶一定的延展性, 从而形成了多孔结构。通过对比图 4c 和图 4d 中 CCA 和 CA 的截面结构可以发现, 壳聚糖的引入增加了纤维素基气凝胶的三维多孔结构和孔隙数量。

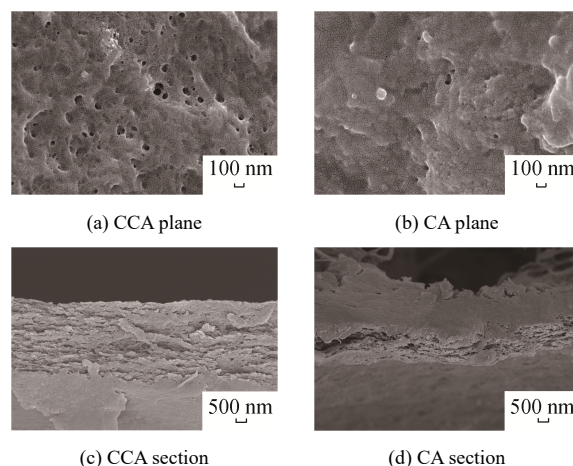


图 4 CA 和 CCA 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of CA and CCA

2.2 CCA 的化学结构分析

为了探究壳聚糖(CS)是否成功引入纤维素基气凝胶中, 采用 FTIR 对 CA 和 CCA 的组成进行分析, FTIR 谱如图 5 所示。

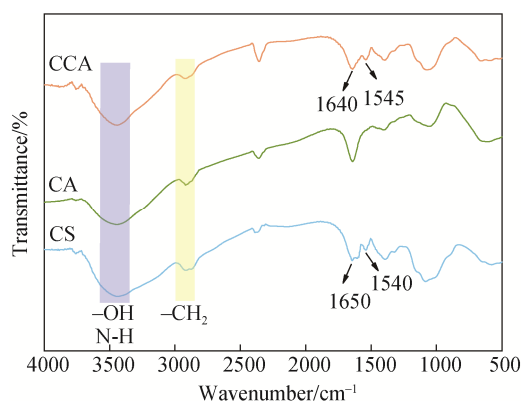


图5 CS、CA 和 CCA 的 FTIR 谱
Fig. 5 FTIR spectra of CS, CA, and CCA

从 FTIR 谱可以看出, CS 与 CCA 的化学结构相似。从图 5 可以看出, CS 在 3350 cm^{-1} 的宽带由 O—H 和 N—H 拉伸振动引起, 在 1650 cm^{-1} 出现的吸收峰是由 CS 基团中 —NHCOCH_3 的 —C=O 的伸缩振动引起的, 1540 cm^{-1} 出现的吸收峰与壳聚糖的 —NH_2 基团中的 N—H 弯曲振动有关^[35]; 在 CCA 的 FTIR 谱中, 在 1640 cm^{-1} 和 1545 cm^{-1} 处出现了胺基的 C=O 和 N—H 特征吸收峰^[36]; 与 CS 的特征峰一致。这些特征峰的出现表明 CS 已成功引入 CCA 中, 进一步证实了纤维素-壳聚糖复合气凝胶的成功制备。

2.3 CCA 的 XRD 分析

为了进一步研究壳聚糖是否引入纤维素基气凝胶以及纤维素晶体的变化, 通过 XRD 对 CS, CA 和 CCA 进行了分析, 分析结果如图 6 所示。

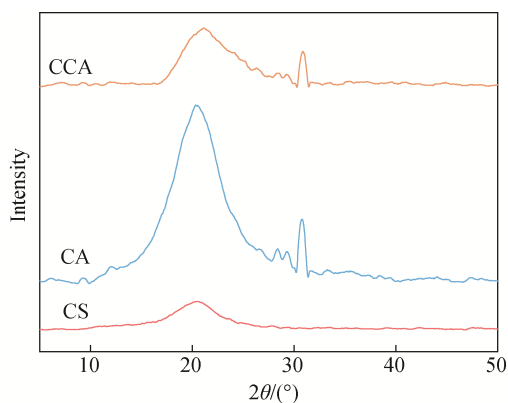


图6 CS、CA 和 CCA 的 XRD 谱
Fig. 6 XRD spectra of CS, CA, and CCA

图 6 为 CA 和 CCA 的 XRD 谱。在 CA 中, 纤维素的特征衍射峰出现在 12° 和 20° , 这些峰与纤维素 II 型晶体的 2θ 衍射峰相一致。根据 JCPDS 数据库, 这些峰分别对应纤维素 II 型的 $(1\ \bar{1}\ 0)$ 和 $(1\ 1\ 0)$ 晶面^[37]。这是由于在纤维素的再生过程中, LiBr 溶

剂破坏了纤维素的晶体结构, 实现了纤维素由 I 型结构向 II 型结构的转变。在 CCA 中, 2θ 为 12° 、 20° 和 21.5° 处出现了与纤维素 II 型对应的晶体衍射峰, 这些峰分别对应纤维素 II 型的 $(1\ \bar{1}\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 0)$ 和 $(0\ 2\ 0)$ 晶面^[38]。在 CA 的相同衍射角位置, CCA 也显示出纤维素 II 型的特征衍射峰, 表明壳聚糖的引入并没有改变纤维素的晶体结构。CS 在 $2\theta=19.8^\circ$ 的位置出现的特征衍射峰归因于壳聚糖的非结晶区。与 CA 相比, CCA 的特征衍射峰的强度有所下降。这是因为壳聚糖与纤维素复合时, 通过氢键相互作用, 复合气凝胶的结晶度显著下降。

2.4 CCA 的 XPS 分析

氨基含量是纤维素-壳聚糖复合气凝胶的重要指标, 为了定性分析复合气凝胶中的氨基, 对 CS、CA、CCA 进行了 XPS 分析, 分析结果如图 7 所示。

从图 7a 可以看出, CS 和 CCA 在 286、400 eV 和 533 eV 处出现了 C 1s、N 1s 和 O 1s 的特征峰, 与纤维素和壳聚糖所含的元素相同, 而在未添加 CS 的 CA 样品中, 未观察到明显的 N 1s 特征峰, 表明氮元素主要来源于 CS。从图 7a 可以看出, 随着 CS 含量的变化, 样品中氮元素的比例也随之变化, 且 CCA 中的氮元素含量显著低于 CS 原料。从图 7b 和图 7c 可以看出, 样品中氮元素的化学态发生了变化, 在 CS 溶解过程中, 部分氨基基团转化为带正电的 NH_4^+ ^[39], 由此分析可知, 壳聚糖已成功引入纤维素-壳聚糖复合气凝胶中, 这一结论也得到了 FTIR 分析的支持。图 7d 显示了 CS、CA 与 CCA 中的表面元素含量, 随着 CS 含量的变化, 样品中的氮元素比例也产生了一定的差异, CA 中氮元素含量为 0, CCA 中氮元素含量小于 CS 原料。

2.5 CCA 的氨基含量分析

采用氧化还原滴定法^[40]对样品中的氨基含量进行了定量测定, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, CS 原料和 CCA 的氨基含量分别为 6.19 mmol/g 和 0.58 mmol/g 。这一结果与之前 XPS 的定性分析一致。通过结合 XPS 元素分析和氨基含量的测定, 可以确认壳聚糖已成功引入纤维素基气凝胶中, 从而实现了氨基化纤维素基气凝胶的制备。

表 1 CA 与 CCA 的氨基含量
Table 1 Amino content of CA and CCA

Sample	w (chitosan):w (cellulose)	Amino content/(mmol·g ⁻¹)
CS	100 : 0	6.19
CA	0 : 100	
CCA	10 : 100	0.58

w is mass fraction.

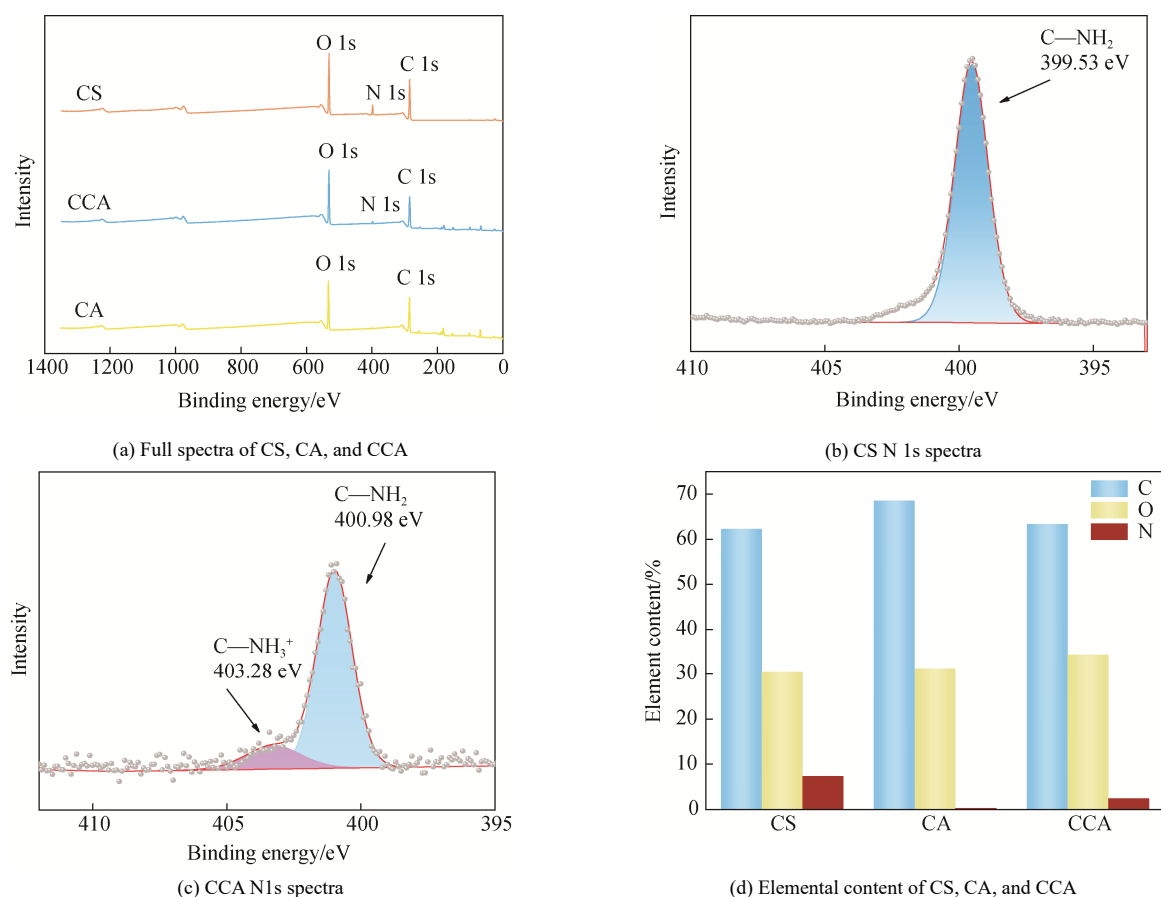


图 7 CS, CA 和 CCA 的 XPS 谱
Fig. 7 XPS spectra of CS, CA, and CCA

2.6 CCA 的比表面积与孔结构分析

为了探究 CA 与 CCA 的比表面积和孔隙结构, 采用比表面积与孔隙度分析仪, 通过 BET 与孔径分布 (BJH) 分析方法对其比表面积与孔结构进行分析, 分析结果如图 8 和图 9 所示。图 8 和图 9 分别为 CA 样品和 CCA 样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图。根据 IUPAC^[41] 的分类, CA 和 CCA 样品均表现出 IV 型 N_2 吸附-脱附等温线, 并在较高的 p/p_0 范围内出现了 H1 型滞留环, 表明材料中含有丰富的介孔和大孔^[42]。

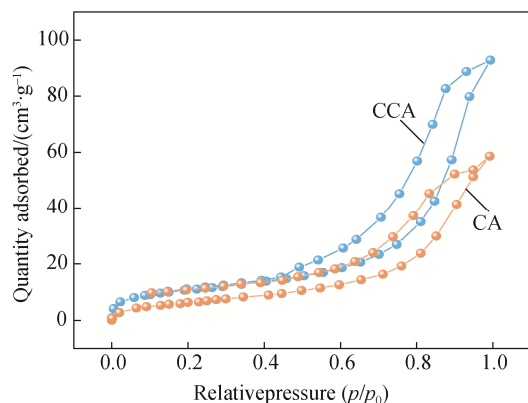


图 8 CA 和 CCA 的 N_2 吸附-脱附等温曲线
Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherm curves of CA and CCA

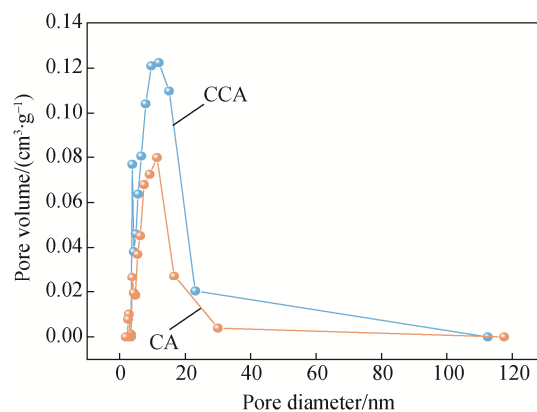


图 9 CA 和 CCA 的孔径分布
Fig. 9 Pore size distribution of CA and CCA

表 2 数据显示, CA 的比表面积为 $24.65 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 CCA 的比表面积为 $39.30 \text{ m}^2/\text{g}$, 表明壳聚糖的添加显著增加了气凝胶的比表面积, CCA 的比表面积相比 CA 提高了 59.43%。此外, CCA 的平均孔径较 CA 有所减小, 且介孔体积增加了 50.56%。这表明在纤维素凝胶形成过程中, 壳聚糖的交织作用形成了更多新孔, 从而使材料的孔隙结构更加丰富。因此, 壳聚糖的复合显著增加了纤维素基气凝胶的介

孔结构,孔隙结构的增加提升了纤维素-壳聚糖复合气凝胶的比表面积,从而有利于提升其在吸附应用中的表现。

表 2 CA 与 CCA 的比表面积与孔隙特征

Table 2 Specific surface area and pore characteristics of CA and CCA

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Mesopore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
CA	24.65	14.62	0.09	0.10
CCA	39.30	14.48	0.14	0.14

2.7 CCA 的甲醛吸附性能

2.7.1 甲醛气体吸附性能测试 为了探究复合气凝胶对甲醛的吸附性能,进行了甲醛吸附实验。

图 10 为无吸附剂、CA 和 CCA 的甲醛浓度变化曲线。在实验温度为 25 °C、甲醛的初始浓度为 8 mg/m³ 的条件下,以 CA 为参照,质量为 5 mg 的 CCA 在 0~2 h 之间的甲醛浓度的变化曲线。由图 10 可以看出,在吸附测试期间,甲醛浓度没有发生明显变化,表明装置的气密性良好,没有发生甲醛的泄漏。为了表明复合气凝胶对甲醛的吸附效果,以不含壳聚糖的 CA 作为对照,对甲醛吸附性能进行了测试,可以看出,随着时间的增加,CA 和 CCA 分别使装置内甲醛浓度降低到 6.832 mg/m³ 和 0.160 mg/m³,由此可知,CCA 对甲醛的吸附能力明显优于不含壳聚糖的 CA。

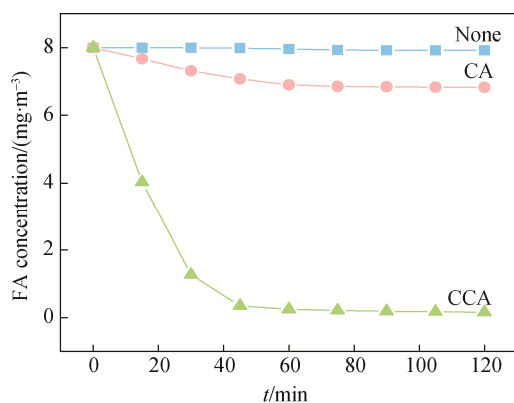


图 10 甲醛浓度随吸附时间变化曲线

Fig. 10 Curves of formaldehyde concentration against adsorption time

2.7.2 甲醛浓度对甲醛吸附量的影响 在实验温度 25 °C 下,分别测定质量为 5 mg 的 CA 与 CCA,对 2~16 mg/m³ 之间不同浓度的甲醛气体的甲醛吸附量,得到了甲醛吸附量与甲醛浓度的关系,如图 11 所示。

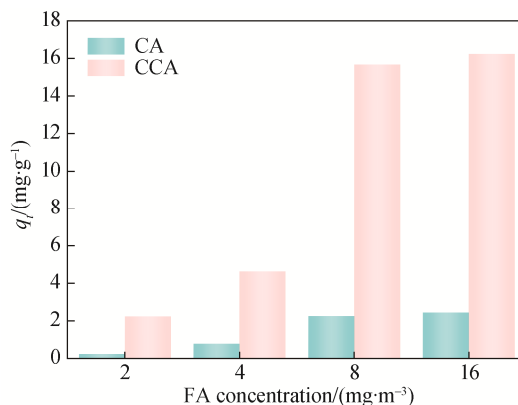


图 11 甲醛吸附量与甲醛浓度关系图

Fig. 11 Image of formaldehyde adsorption capacity and formaldehyde concentration

图 11 为 CA 和 CCA 在不同甲醛气体浓度的甲醛吸附量。由图 11 可见,甲醛浓度从 2 mg/m³ 增加到 8 mg/m³ 时,CA 的甲醛吸附量从 0.239 mg/g 增加到 2.336 mg/g;而 CCA 的甲醛吸附量从 2.216 mg/g 增加到 15.681 mg/g,表明气体浓度对甲醛吸附量有很大影响,随着气体浓度的升高,CA 与 CCA 的吸附位点逐渐被占据,吸附量逐渐增加;在同样的甲醛浓度下 CCA 的吸附量比 CA 的大,浓度越高,吸附量相差越大。当甲醛浓度从 8 mg/m³ 增加到 16 mg/m³ 时,CA 与 CCA 的甲醛吸附量只分别提高 0.093 mg/g 和 0.462 mg/g。表明在较高甲醛浓度 (8~16 mg/m³) 下,CA 与 CCA 的甲醛吸附量增加不明显且趋于吸附饱和状态,此时甲醛吸附量趋于稳定。

2.7.3 CCA 质量对甲醛吸附量的影响 在室温条件下,分别测定了质量分别为 1、3 mg 和 5 mg 的 CCA 在甲醛浓度为 8 mg/m³ 下的浓度变化,得到了吸附剂质量与甲醛浓度的变化曲线。由图 12 可见,

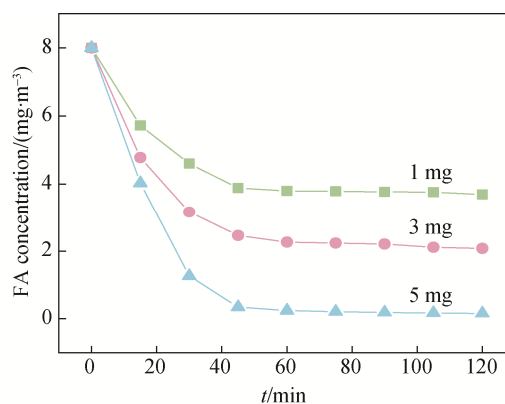


图 12 甲醛浓度与 CCA 质量的关系曲线

Fig. 12 Curves of formaldehyde concentration and mass of CCA

随着质量的增加, 甲醛浓度也随之下降, 在 2 h 时, 甲醛浓度变化趋于稳定, 相比于初始浓度, 分别下降了 4.308、5.925 mg/m^3 和 7.840 mg/m^3 , 甲醛去除率分别为 53.85%、74.06% 和 98.00%。由此可知, 随着复合气凝胶质量的增加, 甲醛去除率也随之升高。

2.7.4 壳聚糖的甲醛吸附性能测试 为了探究壳聚糖对甲醛吸附的影响, 在室温 25℃, 甲醛初始浓度为 8 mg/m^3 的条件下, 在 1~12 h 之间对质量为 0.1 g 的壳聚糖进行了甲醛吸附实验, 结果如图 13 所示。

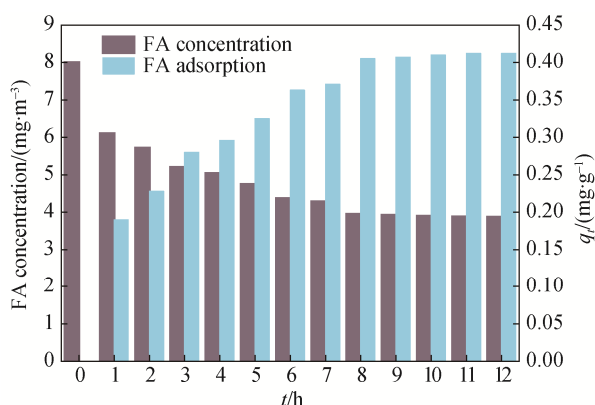


图 13 壳聚糖对甲醛吸附的效果

Fig. 13 Effect of chitosan on formaldehyde adsorption

时间从 1 h 增长到 8 h 时, 甲醛浓度从 8 mg/m^3 降低到 3.948 mg/m^3 , 并且随着时间继续增加至 12 h, 甲醛浓度仅减少了 0.068 mg/m^3 , 甲醛的浓度减少甚微。可以看出, 壳聚糖的甲醛吸附速率较慢。

图 14 为壳聚糖、CA 和 CCA 在达到吸附平衡时的最大甲醛吸附量, 在达到吸附平衡时, 壳聚糖、CA 和 CCA 的最大甲醛吸附量分别为 0.412、2.336 mg/g 和 15.681 mg/g , 由此可知, 在相同质量下, 壳聚糖的

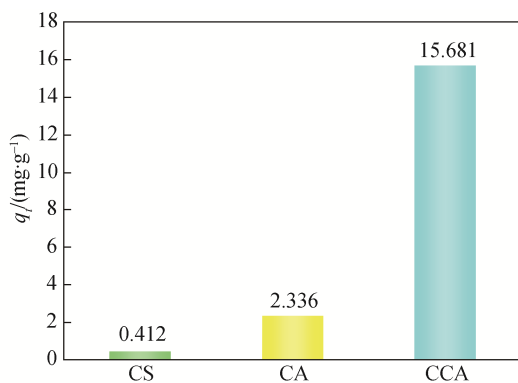


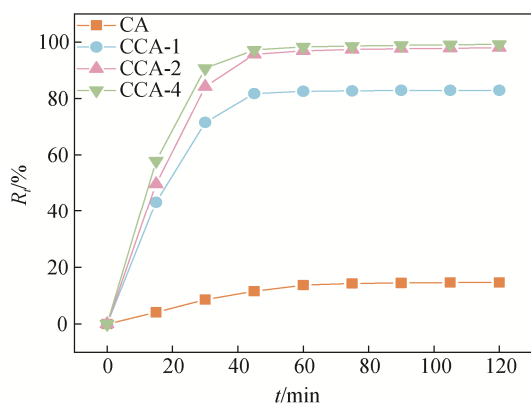
图 14 CS, CA 和 CCA 的甲醛吸附量

Fig. 14 Formaldehyde adsorption capacity of CS, CA, and CCA

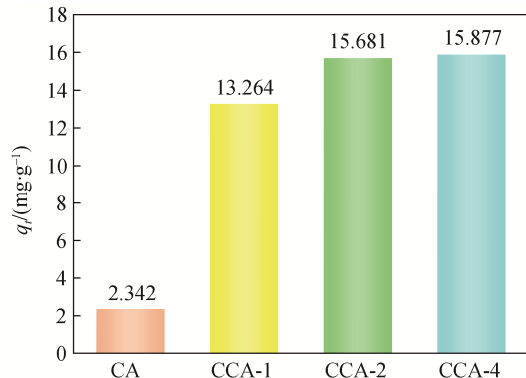
最大甲醛吸附量远远小于 CA 和 CCA, 表明壳聚糖的甲醛吸附效果较差。在同一甲醛浓度下, CCA 与 CA 的甲醛吸附量比壳聚糖大很多, 尤其 CCA 的甲醛吸附效果最为明显, 并且 CCA 的介孔体积相比于 CA 增加了 50.56%。由此可知, CCA 的多孔结构有助于更多的氨基基团的暴露, 从而为甲醛吸附提供充足的吸附位点。

2.7.5 CCA-X 的甲醛吸附性能测试 为了探究复合气凝胶对甲醛的吸附性能, 分别制备了含有 0.05%、0.10% 和 0.20% 不同比例(质量分数)壳聚糖的纤维素-壳聚糖复合气凝胶(CCA-X), 分别记作 CCA-1、CCA-2 和 CCA-4, 对其进行了甲醛吸附实验。图 15 为 CA 与 CCA-X 对甲醛的吸附实验。在实验温度 25℃, 甲醛的初始浓度 8 mg/m^3 的条件下, 探究了以 CA 为参照, 质量为 5 mg 的 CCA-X, 在吸附 2 h 后达到吸附平衡时, 甲醛随时间的变化曲线, 结果如图 15a 所示, 在前 60 min 内, 室内有 13.72% 的甲醛被 CA 吸附。然而, 当吸附时间超过 60 min 时, 甲醛吸附速率变得缓慢, 并且甲醛吸附进入平台期。将吸附时间延长至 120 min, 吸附率提高了 0.88%。在 120 min 时, 甲醛的去除率为 14.60%, 这是 CA 的最大甲醛去除率, 这是因为 CA 没有氨基, 它只能通过物理吸附方式去除甲醛。一旦将 CA 装入吸附室, 表面或表面附近的孔隙迅速吸附甲醛分子, 导致相对较快的初始吸附速率。靠近表面的孔隙饱和后, 吸附速率显著下降, 因为甲醛通过扩散向气凝胶内部深处的传质成为吸附速率的决定因素。由图 15a 可以看出, 当壳聚糖比例为 0.05% 时, 在达到吸附平衡时, CCA-1 对甲醛的去除率为 82.90%, 远远高于 CA 对甲醛的去除率, 这是因为 CCA 具有物理和化学吸附甲醛的双重特性, 因此 CCA 吸附甲醛的速度和效果都比 CA 优异。当壳聚糖比例为 0.10% 时, CCA-2 对甲醛的去除率为 98.00%, CCA-2 的甲醛去除效果明显优于 CCA-1。这说明壳聚糖含量对复合气凝胶的甲醛去除率影响较大。当壳聚糖比例为 0.20% 时, 在达到吸附平衡时甲醛去除率为 99.23%, 仅提高了 1.23 个百分点, 表明随着壳聚糖比例的继续增加, CCA-4 对甲醛的去除效果提高不明显, 因此 CCA 的壳聚糖添加量为 0.10% 比较适宜。图 15b 是 CA 与 CCA-X 在达到甲醛吸附平衡时的最大甲醛吸附量, 分别为 2.342、13.264、15.681 mg/g 和 15.877 mg/g 。表明 CA 具有物理吸附作用, 随着壳聚糖的加入, CCA 中的氨基可以对甲醛起到化学吸附作用, 这是因为壳聚糖中

的—NH₂基团与甲醛反应生成希夫碱^[43]，达到去除甲醛的效果。相比于物理吸附，化学吸附对甲醛吸附贡献更大。



(a) Formaldehyde removal rate of CA and CCA-X



(b) Formaldehyde adsorption capacity of CA and CCA-X

图 15 CA 和 CCA-X 的甲醛去除率和甲醛吸附量

Fig. 15 Formaldehyde removal rate and adsorption capacity of CA and CCA-X

3 结论

通过杨木粉、壳聚糖、溴化锂，成功制备了纤维素-壳聚糖复合气凝胶(CCA)，证实了 CCA 中含有孔隙结构，并且成功引入氨基官能团，成功实现了纤维素-壳聚糖复合气凝胶的制备；CCA 对甲醛具有优异的吸附效果。随着甲醛浓度升高，CCA 的甲醛吸附量也随之增加，在 25 ℃，当甲醛浓度为 8 mg/m³，气凝胶质量为 5 mg，甲醛吸附效果最佳。CCA 在甲醛吸附平衡时的甲醛去除率 98.00%，明显高于 CA 的最大甲醛去除率(14.60%)，且相比于 CA 的最大甲醛吸附量(2.342 mg/g)，CCA 的最大甲醛吸附量为 15.681 mg/g，表明纤维素-壳聚糖复合气凝胶的甲醛吸附性能明显高于纤维素气凝胶。

参考文献:

[1] EMMS V L, CHOTHIA S Y, HOPKINSON R J. Friend or

foe-maldehyde[J]. Nat Chem Biol, 2024, 20(3): 268–270.

- [2] BIRKETT N, AL-ZOUGHLOO M, BIRD M, et al. Overview of biological mechanisms of human carcinogens[J]. J Toxicol Environ Health B Crit Rev, 2019, 22(7/8): 288–359.
- [3] NA C J, YOO M J, TSANG D C W, et al. High-performance materials for effective sorptive removal of formaldehyde in air[J]. J Hazard Mater, 2019, 366: 452–465.
- [4] LIU N R, FANG L, LIU W, et al. Health effects of exposure to indoor formaldehyde in civil buildings: A systematic review and meta-analysis on the literature in the past 40 years[J]. Build Environ, 2023, 233: 110080.
- [5] MONDAL I, GROVES M, DRIVER E M, et al. Carcinogenic formaldehyde in U.S. residential buildings: Mass inventories, human health impacts, and associated healthcare costs[J]. Sci Total Environ, 2024, 944: 173640.
- [6] FASTH I M, ULRICH N H, JOHANSEN J D. Ten-year trends in contact allergy to formaldehyde and formaldehyde-releasers[J]. Contact Dermatitis, 2018, 79(5): 263–269.
- [7] DI B H, WANG Z C, WANG H M, et al. Piezoelectric photocatalytic degradation of formaldehyde based on BFO@OCN heterojunctions[J]. Nano Energy, 2024, 132: 110384.
- [8] DE FALCO G, LI W L, CIMINO S, et al. Role of sulfur and nitrogen surface groups in adsorption of formaldehyde on nanoporous carbons[J]. Carbon, 2018, 138: 283–291.
- [9] XU Z J, WANG L, HOU H P. Formaldehyde removal by potted plant-soil systems[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(1): 314–318.
- [10] S S S, RAI N, CHAUHAN I. Multifunctional Aerogels: A comprehensive review on types, synthesis and applications of aerogels[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2023, 105(2): 324–336.
- [11] ZIEGLER C, WOLF A, LIU W, et al. Modern inorganic aerogels[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(43): 13200–13221.
- [12] GAO B, FENG X, ZHANG Y, et al. Graphene-based aerogels in water and air treatment: a review[J]. Chem Eng J, 2024, 484: 149604.
- [13] WANG C L, EISENREICH F, TOMOVIĆ Ž. Aerogel-to-Sol-to-aerogel (ASA) process for recycling, repairing, reprogramming of high-performance organic aerogels[J]. Adv Funct Materials, 2024, 34(28): 2314447.
- [14] SUN J Y, XIU K H, WANG Z Y, et al. Multifunctional wearable humidity and pressure sensors based on biocompatible graphene/bacterial cellulose bioaerogel for wireless monitoring and early warning of sleep apnea syndrome[J]. Nano Energy, 2023, 108: 108215.
- [15] SILVA F A G S, BRANCO S, DOURADO F, et al. Life cycle assessment of bacterial cellulose and comparison to other cellulosic sources[J]. J Clean Prod, 2025: 144876.
- [16] ZHOU M, CHEN D, CHEN Q, et al. Reversible surface engineering of cellulose elementary fibrils: from ultralong nanocelluloses to advanced cellulosic materials[J]. Adv Mater, 2024, 36(21): 2312220.
- [17] WANG Y X, QI J J, ZHANG M, et al. Cellulose-based aerogels, films, and fibers for advanced biomedical applications[J]. Chem Eng J, 2024, 497: 154434.
- [18] FONTES-CANDIA C, ERBOZ E, MARTÍNEZ-ABAD A, et al. Superabsorbent food packaging bioactive cellulose-based aerogels from Arundo donax waste biomass[J]. Food Hydrocoll, 2019, 96: 151–160.
- [19] 李晓, 孙伟杰, 周鑫宇, 等. 基于凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶的香氛剂缓释性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 187–193.

LI Xiao, SUN Weijie, ZHOU Xinyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2023,

- 51(1): 187–193.
- [20] GONG C, NI J P, TIAN C, et al. Research in porous structure of cellulose aerogel made from cellulose nanofibrils[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 172: 573–579.
- [21] HE X H, CHEN T T, JIANG T Y, et al. Preparation and adsorption properties of magnetic hydrophobic cellulose aerogels based on refined fibers[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 260: 117790.
- [22] BENITO-GONZÁLEZ I, LÓPEZ-RUBIO A, GÓMEZ-MASCARAQUE L G, et al. PLA coating improves the performance of renewable adsorbent pads based on cellulosic aerogels from aquatic waste biomass[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124607.
- [23] LE V T, JOO S W, BERKANI M, et al. Sustainable cellulose-based hydrogels for water treatment and purification[J]. *Ind Crops Prod*, 2023, 205: 117525.
- [24] SANKHLA S, NEOGI S. Ambient-dried, scalable and biodegradable cellulose nanofibers aerogel for oil-spill cleanup[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(3): 112745.
- [25] YAP J X, LEO C P, CHAN D J C, et al. *Chlorella vulgaris* nanocellulose in hydrogel beads for dye removal[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 324: 124613.
- [26] 曹茵茵, 钟鑫萍, 谭明辉, 等. 壳聚糖/菠萝叶纳米纤维素复合气凝胶对刚果红的吸附性能[J]. *水处理技术*, 2025, 51(2): 92–98.
CAO Yinyin, ZHONG Xiping, TAN Minghui, et al. *Technol Water Treat*, 2025, 51(2): 92–98.
- [27] 罗亮, 肖长焱. 纤维素基气凝胶及其在水处理中的应用研究进展[J]. *化工环保*, 2024, 44(4): 463–468.
LUO Jing, XIAO Changye. *Environ Prot Chem Ind*, 2024, 44(4): 463–468.
- [28] FREITAS P A V, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ C, CHIRALT A. Influence of the cellulose purification process on the properties of aerogels obtained from rice straw[J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 312: 120805.
- [29] DOGENSKI M, NAVARRO-DÍAZ H J, DE OLIVEIRA J V, et al. Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose[J]. *Food Hydrocoll*, 2020, 108: 106033.
- [30] SAHARIAH P, MÁSSON M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: A review of the structure-activity relationship[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(11): 3846–3868.
- [31] BAUR G B, SPRING J, KIWI-MINSKER L. Amine functionalized activated carbon fibers as effective structured adsorbents for formaldehyde removal[J]. *Adsorption*, 2018, 24(8): 725–732.
- [32] YANG Z J, MIAO H C, RUI Z B, et al. Enhanced formaldehyde removal from air using fully biodegradable chitosan grafted β -cyclodextrin adsorbent with weak chemical interaction[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 276.
- [33] SONG J X, LIU Z Z, LI Y N, et al. Preparation of amino cellulose aerogel and its formaldehyde adsorption properties[J]. *Ind Crops Prod*, 2024, 215: 118630.
- [34] CAO Y W, CHEN X Y, LI Y Z, et al. Regulating and controlling the microstructure of nanocellulose aerogels by varying the intensity of hydrogen bonds[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(4): 1581–1590.
- [35] HE G H, WANG Z, ZHENG H, et al. Preparation, characterization and properties of aminoethyl chitin hydrogels[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(4): 1614–1619.
- [36] WANG J, LIU M, DUAN C, et al. Preparation and characterization of cellulose-based adsorbent and its application in heavy metal ions removal[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 206: 837–843.
- [37] LIU Y, FU H Q, ZHANG W, et al. Effect of crystalline structure on the catalytic hydrolysis of cellulose in subcritical water[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(18): 5859–5866.
- [38] MIAO Y J, LUO H C, PUDUKUDY M, et al. CO₂ capture performance and characterization of cellulose aerogels synthesized from old corrugated containers[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 227: 115380.
- [39] HSU S H, LIN C H, TSENG C S. Air plasma treated chitosan fibers-stacked scaffolds[J]. *Biofabrication*, 2012, 4(1): 015002.
- [40] KIM U J, KIMURA S, WADA M. Characterization of cellulose-chitosan gels prepared using a LiOH/urea aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2019, 26(10): 6189–6199.
- [41] CHIEN H C, CHENG W Y, WANG Y H, et al. Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites[J]. *Adv Funct Materials*, 2012, 22(23): 5038–5043.
- [42] LI J, LU Y, YANG D J, et al. Lignocellulose aerogel from wood-ionic liquid solution (1-allyl-3-methylimidazolium chloride) under freezing and thawing conditions[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(5): 1860–1867.
- [43] CHEN J R, ZHOU Z N, MIAO Y, et al. Preparation of CS@BAC composite aerogel with excellent flame-retardant performance, good filtration for PM_{2.5} and strong adsorption for formaldehyde[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 173: 354–365.

Preparation and Formaldehyde Adsorption of Cellulose–Chitosan Composite Aerogel

SHANG Wei¹, PAN Kangkang¹, WANG Qicheng², SUN Mojie¹

(1. School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, Jilin, China;

2. Mudanjiang Hengfeng Paper Co. Ltd., Mudanjiang 157013, Heilongjiang, China)

Extended Abstract

Introduction Formaldehyde, as an indoor pollutant and carcinogen, exists commonly in building materials and furniture products, posing a serious threat to human health. To address this issue, cellulose aerogel materials with their porous network structure can effectively remove pollutants. Cellulose aerogels exhibit a great potential in the field of adsorption due to their advantages of abundant raw material sources and environmental friendliness. Chitosan, due to the presence of amino groups, is widely studied for various applications, particularly for formaldehyde adsorption. Its adsorption performance is especially remarkable, as it can form specific interactions with formaldehyde, enabling an efficient removal. In this paper, a commonly available poplar wood powder was used to directly extract cellulose from plant-based raw materials. Cellulose-chitosan composite aerogels were prepared by a sol-gel

method for the adsorption of formaldehyde gas. The structure, morphology, and adsorption conditions of the composite aerogels were investigated to evaluate their performance.

Methods The round-bottom flask containing formaldehyde aqueous solutions of different concentrations was placed in a heater of the gas device to vaporize the solution, allowing formaldehyde gas to fill the apparatus. After 2 h, the formaldehyde adsorption tests were initiated when the formaldehyde gas concentration in the device reached a stable level. Adsorption tests were conducted separately on chitosan, cellulose aerogel, and cellulose-chitosan composite aerogel. The adsorption experiment for chitosan lasted for 12 h, with samples collected every hour to measure the formaldehyde concentration. For cellulose aerogel and cellulose-chitosan composite aerogel, the adsorption experiments lasted for 2 h, with samples taken every 15 minutes to monitor the formaldehyde concentration.

Results and discussion At a formaldehyde concentration of 8 mg/m³, the formaldehyde adsorption capacities at equilibrium for CS, CA, and CCA were 0.412, 2.336 mg/g, and 15.681 mg/g, respectively. CS exhibits the minimum adsorption performance, while CCA shows the most significant adsorption effect, outperforming CA. The removal efficiencies are 53.85%, 74.06%, and 98.00%, respectively when using 1 mg, 3 mg, and 5 mg of CCA at an initial formaldehyde concentration of 8 mg/m³. The 5 mg dosage of CCA achieves a removal efficiency of close to 100%, making it the most economical option for formaldehyde removal. Formaldehyde adsorption tests are conducted on 5 mg of CCA at different formaldehyde concentrations ranging from 2 mg/m³ to 16 mg/m³. The adsorption capacity increases significantly as the concentration increases from 2 mg/m³ to 8 mg/m³, indicating that formaldehyde concentration affects the adsorption performance. The maximum formaldehyde adsorption capacities at equilibrium for CCA-1, CCA-2, and CCA-4, with chitosan proportions of 0.05%, 0.10%, and 0.20% (in mass), are 13.264, 15.681 mg/g, and 15.877 mg/g, respectively. The difference in maximum adsorption capacities between CCA-2 and CCA-4 is relatively small, indicating that the optimal chitosan proportion is 0.1% to avoid resource wastage.

Conclusions The results showed that the cellulose-chitosan composite aerogel exhibited a superior formaldehyde adsorption performance, compared to cellulose aerogel and pure chitosan. A significant advantage of introducing chitosan was its ability to specifically bind with formaldehyde, effectively enhancing the adsorption performance and broadening the application scope of cellulose aerogels, thereby achieving a high-value utilization of plant-based raw materials. Moreover, the composite aerogel demonstrated an effective adsorption at different formaldehyde concentrations, further expanding its applicability under varying conditions. In summary, the cellulose-chitosan composite aerogel exhibited excellent formaldehyde removal capabilities, showing a great potential for applications, particularly in household environments.

Keywords cellulose; chitosan; aerogel; formaldehyde