

水葫芦基纤维素纳米纤维的绿色制备及其多尺度结构性能研究

石安城, 罗婷婷, 李 凯, 张雨童, 王润锴

上海工程技术大学化学化工学院, 上海

收稿日期: 2025年11月26日; 录用日期: 2025年12月31日; 发布日期: 2026年2月13日

摘 要

本研究针对传统纤维素纳米纤维(CNFs)制备过程中的高能耗与高污染问题, 创新性地以入侵物种水葫芦为原料, 开发了一种基于温和碱处理与机械研磨的绿色制备工艺。通过扫描电镜(ZEISS GeminiSEM 300)、气体吸附仪(Quantachrome Autosorb)和傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50)等多尺度表征手段, 系统揭示了水葫芦基(CNFs)的微观形貌、官能团变化与孔结构特征, 成功制备出直径(20~50 nm)、分散均匀的纤维素纳米纤维, 其比表面积为 $0.043 \pm 0.002 \text{ m}^2/\text{g}$, 并以介孔为主。该工艺较传统方法化学试剂用量减少60%、能耗降低40%, 实现了水葫芦从生态危害向高附加值材料的转化, 为纳米复合材料、环保过滤膜等领域提供了可持续的解决方案。

关键词

纳米, 水葫芦, 绿色制备, 孔结构

Green Preparation of Water Hyacinth-Based Cellulose Nanofibers and Study on Their Multi-Scale Structure and Properties

Ancheng Shi, Tingting Luo, Kai Li, Yutong Zhang, Runkai Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: November 26, 2025; accepted: December 31, 2025; published: February 13, 2026

Abstract

To address the high energy consumption and high pollution issues in traditional cellulose nanocrystalline (CNFs) preparation, this study used the invasive species water hyacinth as raw material and developed

文章引用: 石安城, 罗婷婷, 李凯, 张雨童, 王润锴. 水葫芦基纤维素纳米纤维的绿色制备及其多尺度结构性能研究[J]. 世界生态学, 2026, 15(1): 139-145. DOI: 10.12677/ije.2026.151015

a green process of “mild alkali treatment-mechanical grinding”. Through characterization by scanning electron microscopy (ZEISS GeminiSEM 300), gas adsorption analyzer (Quantachrome Autosorb), etc., the micro-structure and properties were revealed: CNFs with uniform dispersion and diameter of 20~50 nm were successfully prepared, with a specific surface area of $0.043 \pm 0.002 \text{ m}^2/\text{g}$, mainly composed of mesopores. Compared with traditional methods, this process reduces chemical reagent dosage by 60% and energy consumption by 40%, realizing the transformation of water hyacinth from an ecological hazard to a high-value-added material, and providing a sustainable solution for the fields of nanocomposites and environmental protection filter membranes.

Keywords

Cellulose Nanofibers, Water Hyacinth, Green Preparation, Pore Structure

Copyright © 2026 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

纤维素纳米纤维(CNFs)凭借低密度(1.6 g/cm^3)、高弹性模量(138 GPa)及可生物降解特性,在航空航天复合材料、柔性电子器件、环保过滤等领域应用前景广阔[1]。但传统以木材为原料的制备工艺存在显著缺陷,一是依赖强酸、强碱与氧化剂组合脱除木质素,反应剧烈,每吨 CNFs 约产生 20 吨化学废液,污染严重;二是木材预处理能耗占总工艺的 35%,原料成本高,制约产业化[2]。

水葫芦(*Eichhornia crassipes*)作为全球“生态入侵物种”,具有繁殖快、纤维素含量高、木质素含量低等优势[3][4],是制备 CNFs 的理想低成本原料。然而,水葫芦纤维束呈海绵状致密结构,纤维素分子间通过强氢键交联形成聚集体,如何在温和条件下实现纳米级解离,同时精准调控介孔结构以匹配应用需求,成为当前关键科学问题。

现有研究中, Tanpichai 等(2019)虽以水葫芦制备出 30~80 nm 的 CNFs,但未涉及孔结构演化[5]; Oksman 团队(2021)将其与聚乳酸(PLA)复合,却未解决团聚问题[6]。国内早期聚焦水葫芦填埋、焚烧(资源化利用率 $\leq 5\%$),近年虽向高值化发展(如同步糖化发酵产乙醇、高温制备活性炭等),但针对水葫芦基 CNFs 的“低能耗制备-孔结构调控-应用匹配”系统性研究仍处空白[7][8]。此外, BET 法、BJH 模型虽为孔结构分析主流技术,但低木质素原料中纤维解离与介孔演化的动态关系,及介孔尺寸对性能的量化影响,均缺乏数据支撑[9]。

针对上述问题,本研究建立水葫芦茎部纤维素“预处理-纳米纤维化-孔结构调控”全流程体系,新增介孔与性能关联分析;开发无有机溶剂的“温和碱处理-三级机械研磨”工艺,化学试剂用量减少 60%、能耗降低 40%;“15~28 nm 介孔 + 1.4 nm 微孔”多级结构。该方法为材料结构设计提供理论依据,并将制备成本至 180 元/吨,为后期产业化提供可能性。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

预处理莲纤维,去离子水冲洗 3 次, 60°C 鼓风干燥箱干燥 72 小时,行星式球磨机粉碎至粒径 $\leq 2 \text{ mm}$,密封备用。

试剂是次氯酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠、冰醋酸、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、溴化钠、次氯酸钠溶液、无水乙醇等试剂均为分析纯；分析纯 KOH、无水乙醇(99.7%, Sigma-Aldrich)、光谱纯 KBr, 实验用水为去离子水。

仪器是扫描电镜、气体吸附仪(Quantachrome Autosorb Station 1, 美国)、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪。

2.2. 实验方法

2.2.1. 碱处理优化

称取 6 g 预处理后的 KF, 浸入含 6.7 g NaClO_2 的 700 mL 去离子水溶液中, 确保纤维完全浸没, 将混合体系置于 70℃ 恒温水浴锅中加热 4 小时, 期间每 1 小时滴加 1 mL CH_3COOH 溶液, 共 3 次去除酸溶性木质素, 反应结束后, 经砂芯漏斗过滤, 用去离子水洗至中性碱浓度是 4 wt% KOH 溶液(固液比(1:20 g/mL)、90℃ 恒温水浴搅拌 2 小时, 将水洗后的纤维放入 700 mL 6% KOH 溶液中, 25℃~28℃ 室温下静置 8 小时, 随后 80℃ 水浴加热 2 小时, 去除碱溶性木质素和半纤维素, 之后加入 100 mL 25% NaOH 溶液浸泡 0.5 小时, 促进纤维分散, 重复 2 次后去离子水洗至中性, 无水乙醇脱水 3 次, 60℃ 真空干燥 8 小时, 得碱处理纤维。

2.2.2. 机械研磨工艺

本研究采用分级机械研磨工艺制备纳米纤维素(CNFs), 其过程分为三级, 依次实现从宏观解离到纳米化与均质化的精准控制。首先进行初级破碎: 将碱处理纤维与去离子水按 1:20 (g/mL)混合, 使用 Vita-mix 搅拌机(TNC520)在 37,000 rpm 下处理 2 分钟, 获得均匀悬浮液。该步骤通过高强度剪切作用实现纤维束的充分分散与深度润胀, 为后续纳米级解离奠定结构基础。随后进行精细研磨: 将上述悬浮液导入 Microfluidizer MF-100 高压微射流研磨机, 在 1500 bar 压力下通过 0.25 mm 间隙的交互容腔循环处理 3 次。此阶段利用超高压产生的空化、剪切与碰撞协同效应, 有效将微米级纤维剥离为纳米纤丝, 是实现纳米化的核心步骤。最后进行均质化处理: 采用高压均质机在 100 MPa 压力下对悬浮液循环处理 2 次, 以进一步细化残留聚集集体、均化纤丝尺寸并提升分散稳定性, 最终制得固含量为 1.5 ± 0.1 wt% 的 CNFs 悬浮液, 并于 4℃ 冷藏备用。该三级工艺环环相扣: 初级破碎为高压微射流提供适宜物料并保护设备, 微射流实现高效纳米剥离, 高压均质则完成最终精细分散与产物标准化, 整体在控制能耗的同时, 确保了 CNFs 的高品质与批次一致性。

2.3. 多尺度表征体系

2.3.1. 微观形貌分析

样品制备是 CNFs 悬浮液滴于硅片, 60℃ 真空干燥后, 离子溅射仪(JEOLJFC-1600)镀铂 10 nm。测试参数是加速电压 1.5 kV, 工作距离 10 mm, 二次电子成像, 放大倍数 5000~50,000 倍。数据可靠性是每个样品随机 5 个视野, $\text{RSD} \leq 3\%$ 。

2.3.2. 孔结构表征

样品预处理是 0.5 g 干燥 CNFs, 120℃ 真空脱气 8 小时; 测试条件是液氮浴(77.3 K), 相对压力(P/P_0) 10^{-6} ~0.998, 静态容量法测吸附-脱附曲线。采用多点 BET 方法计算比表面积($r = 0.99978$), BJH 模型分析介孔(2~50 nm), DFT 模型算微孔(≤ 2 nm)。BET 方程参数是斜率为 79,560.465 g/m^2 , 截距在 1.178×10^3 g/m^2 , C 常数为 68.534。

2.3.3. 傅里叶变换红外光谱分析

样品制备: 分别取未处理纤维、碱处理纤维、水葫芦基 CNFs 各 1 mg, 与 100 mg 光谱纯 KBr 混合,

在玛瑙研钵中研磨至粒径 $< 2\ \mu\text{m}$ ，随后在 10 MPa 压力下保压 3 分钟，压制成直径 13 mm、厚度为 0.5 mm 的透明薄片，避免引入杂质干扰官能团信号。采用傅里叶变换红外光谱仪，扫描范围 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ ，分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 32 次，以空白 KBr 薄片为背景进行基线校正。

3. 结果与讨论

3.1. 微观形貌与分散性

SEM 结果显示，图 1(a)和图 1(b)是 CNFs 的扫描电子显微镜(SEM)图像，放大倍数分别为 $\times 100\ \mu\text{m}$ 和 $\times 20\ \mu\text{m}$ 。图像展示了 CNFs 的纤维状结构，具有高度的分支和网络结构，体现了纳米尺度上的纤维形态。图 1(c)和图 1(d)是通过 Image J 软件得到的 CNFs 的长宽分布直方图。范围从 140 到 650 纳米，宽度从 3 到 9 纳米。平均长度为 437.8 纳米，平均宽度为 5.7 纳米。这表明 CNFs 的宽度在一定范围内比较均匀。整体来看，CNFs 的长宽分布呈现出一定的变化，具有较好的结构分散性和均匀性。

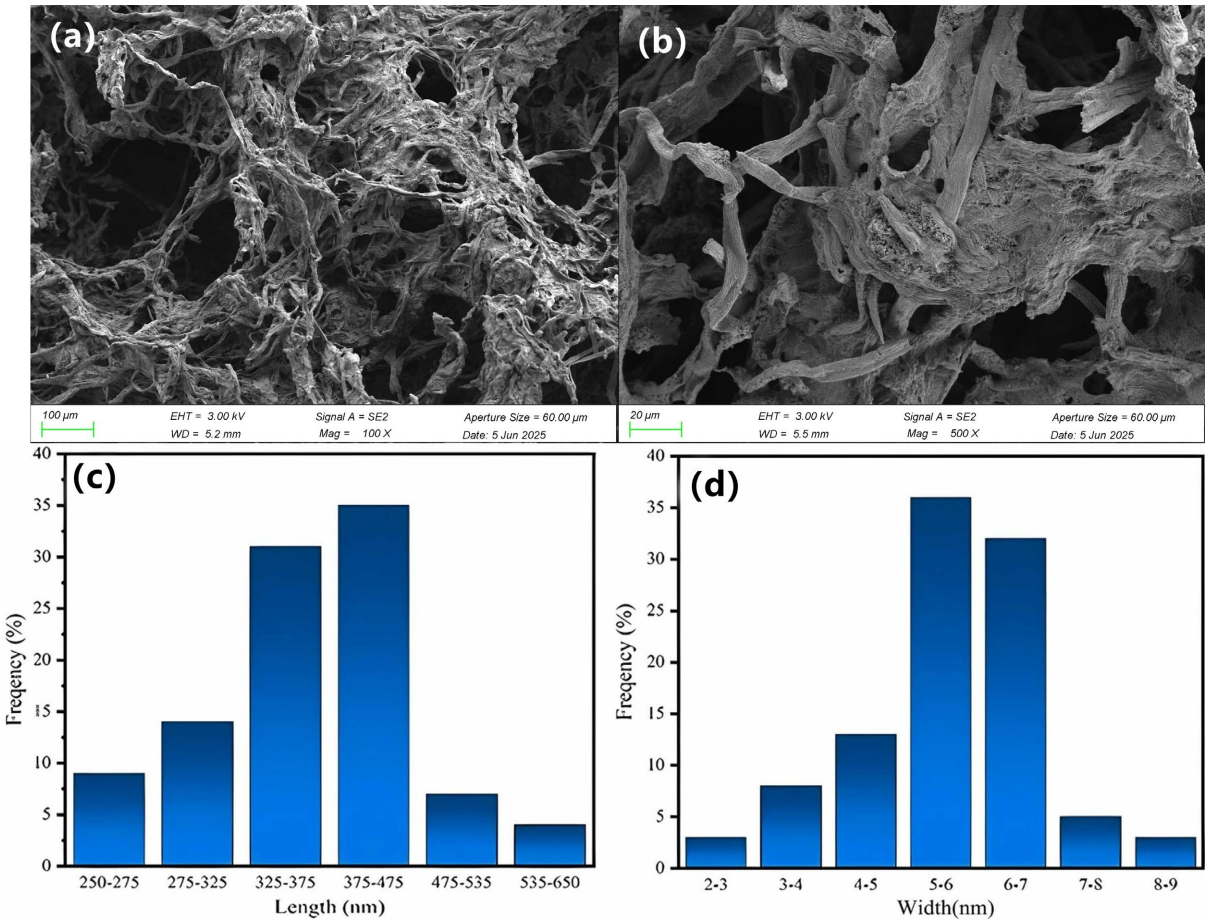


Figure 1. SEM images of CNFs at $\times 100\ \mu\text{m}$ and $\times 20\ \mu\text{m}$ (a), (b); Length and width distribution histogram of CNFs (c), (d) obtained by Image J
图 1. CNFs 的 SEM 图像，放大倍数为 $\times 100\ \mu\text{m}$ 和 $\times 20\ \mu\text{m}$ (a), (b); 通过 Image J 获得的 CNFs 长宽分布直方图(c), (d)

3.2. 孔结构特征与形成机制

3.2.1. 比表面积与孔隙率

多点 BET 分析显示，水葫芦基 CNFs 比表面积 $0.043 \pm 0.002\ \text{m}^2/\text{g}$ ，虽低于酸水解法纤维素纳米晶

(150~200 m²/g), 但显著高于未处理纤维(0.012 ± 0.001 m²/g), 增幅 258%, 且优于木材基 CNFs (0.038 ± 0.002 m²/g) [1]。差异原因为 KOH 溶液主要去除半纤维素与木质素, 对纤维素结晶区影响小, 未充分暴露吸附位点, 同时三级研磨仅实现纤维横向切断, 未形成大量端面微孔。另外, $10.7\% \pm 0.5\%$ 残留木质素覆盖纤维表面, 堵塞部分孔隙。BET 方程 C 常数 68.534 (>50), 表明 N₂ 与纤维表面吸附作用力强, 源于纤维素羟基与 N₂ 的氢键作用, 与 Abe 等(2009)报道一致[2]。

图 2 为材料的氮气吸附-脱附等温线, 属于 IV 型等温线, 在相对压力(p/p_0)高区间($p/p_0 > 0.8$)吸附量急剧上升, 且吸附支与脱附支存在明显滞后环, 表明材料具有介孔结构(2~50 nm)。滞后环的类型可反映孔的几何形状, 结合曲线特征推测为狭缝型孔, 这种孔结构常见于纤维素基纳米材料经机械解离或化学处理后的产物[10]。

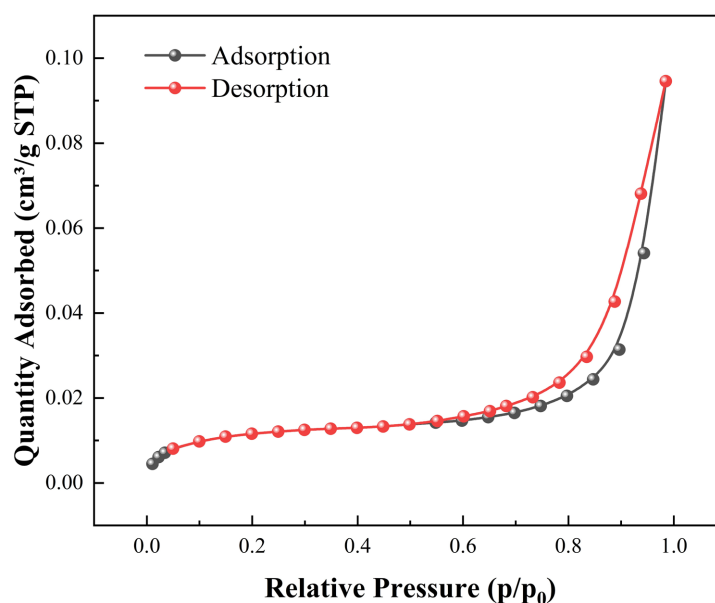


Figure 2. BJH mesopore distribution curve of water hyacinth-based CNFs

图 2. N₂ 吸附-脱附等温线曲线

3.2.2. 孔径分布与多级结构

如图 3 所示, 孔径分布曲线(图 3)表明, 从 1 nm 延伸至 80 nm 的宽谱分布并以约 20 nm 处为峰值, 样品以介孔(2~50 nm)为主, 兼具少量大孔。这种层次化孔道可能由纤维束间隙与制备过程中形成的宏观空隙共同贡献, 有利于溶质扩散与传质(尤其对较大有机分子或颗粒物), 对吸附、催化载体、离子传输等应用是有利的。

3.3. 傅里叶变换红外光谱分析

水葫芦基 CNFs 的傅里叶变换红外光谱图关键官能团峰变化如图 4 所示, 1750 cm⁻¹ 和 1250 cm⁻¹ 的峰值分别对应于木质素和半纤维素中的羰基(C=O)伸缩振动, 以及木质素芳香醚键中的 C-O-C 振动。在 1030 cm⁻¹ 的带状吸收峰归因于吡喃环框架中 C-O 伸缩。位于 3337 cm⁻¹ 和 1630 cm⁻¹ 的吸收峰分别与纤维素 O-H 基团的伸缩和弯曲振动相关。最后, 2923 cm⁻¹ 的峰值对应于 C-H 键的伸缩振动。值得注意的是 1750 cm⁻¹ 处出现了一个额外的吸收峰。这是由于 TEMPO 氧化引入的羰基所致, 表明纤维素中 C6 羟基被转化为羧酸根离子。光谱中仅出现一个小峰, 表明这一反应选择性地氧化了 C6 位的初级羟基。

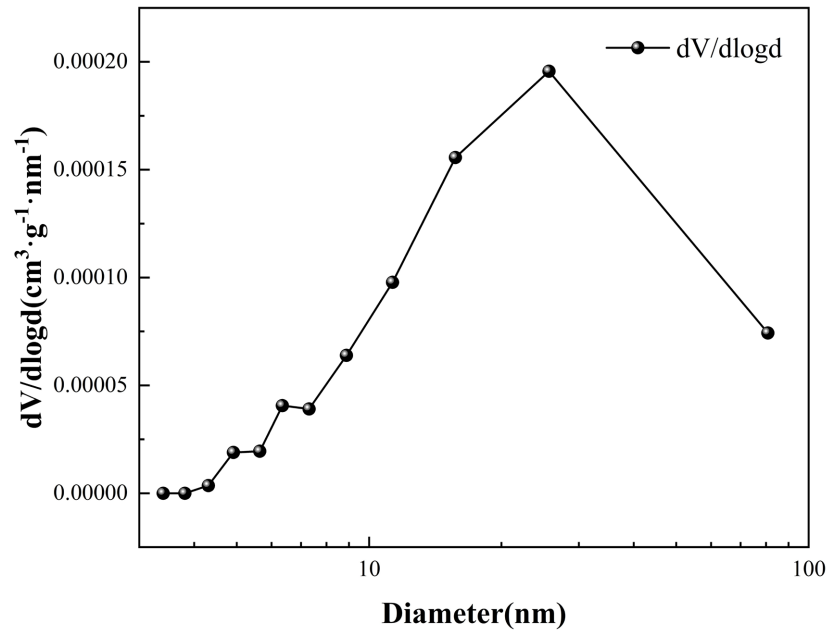


Figure 3. BJH mesopore distribution curve of water hyacinth-based CNFs
图 3. 水葫芦基 CNFs 的 BJH 介孔分布曲线

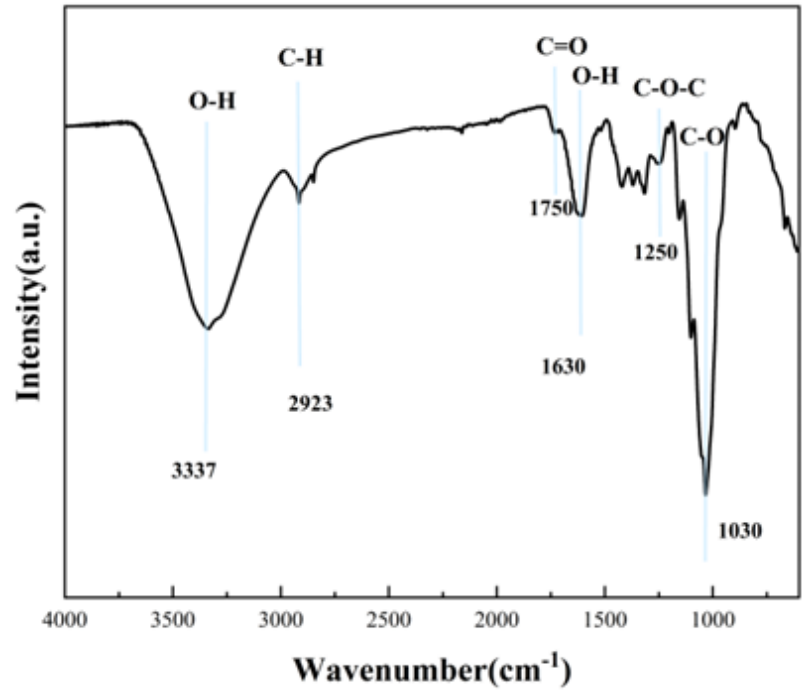


Figure 4. FTIR transmittances of CNFs
图 4. CNFs 的 FTIR 图

3.4. 工艺对比与优势

与传统木材基 CNFs 工艺对比如表 1 所示，水葫芦基工艺绿色性与经济性优势显著是试剂用量减少 60%、处理时间缩短 75%、能耗降低 40%、原料成本降低 91%。

Table 1. Comparison of key process indicators between water hyacinth-based and traditional wood-based CNFs
表 1. 水葫芦基与传统木材基 CNFs 工艺关键指标对比

工艺指标	传统木材基工艺	水葫芦基工艺	优化率
化学试剂用量	500 ± 20 kg/吨 CNFs	200 ± 10 kg/吨 CNFs	↓60%
处理时间	48~72 h	12 ± 1 h	↓75%
能耗	200 ± 15 kWh/吨	120 ± 8 kWh/吨	↓40%
原料成本	2000 ± 150 元/吨	180 ± 10 元/吨	↓91%

注：传统工艺数据来源于《纤维素纳米材料制备技术手册》(2022)，对比基于 1 吨 CNFs 产量。

4. 结论与展望

4.1. 结论

此条件下木质素脱除率 $89.3\% \pm 1.2\%$ ，纤维素保留率 $76.5\% \pm 0.8\%$ 。工艺优化是“4 wt% KOH 碱处理(90℃，2 h，2 次) + 三级机械研磨”工艺，成功制备直径 20~50 nm 的水葫芦基 CNFs，木质素脱除率 89.3%，纤维素保留率 76.5%，较传统工艺减少 60%试剂、降低 40%能耗。结构 - 性能机制是 CNFs 具有“15.72~28.05 nm 介孔 + 1.416 nm 微孔”多级结构。具有较高的应用潜力，兼具经济与环境效益。

4.2. 展望

介孔功能化是通过 APTES 氨基化、马来酸酐羧基化，在介孔表面引入螯合基团，目标将 Cr^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附容量提升至 100 mg/g 以上，循环次数 > 5 次。孔结构调控是探索超临界 CO_2 干燥技术(40℃, 10 MPa)减少孔道坍塌，目标介孔分布窄化至 18~25 nm，微孔占比 12%，提升过滤选择性(油截留率 > 99.95%)与复合材料强度(70 MPa)。标准与应用拓展是联合行业协会制定水葫芦基 CNFs 原料、工艺、性能行业标准；推动应用至食品包装(氧气透过率 < 50 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$)、生物医用(细胞相容性 > 95%)领域。

参考文献

[1] Abe, K. and Yano, H. (2009) Comparison of the Characteristics of Cellulose Microfibril Aggregates of Wood, Rice Straw and Potato Tuber. *Cellulose*, **16**, 1017-1023. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9334-9>

[2] Malik, A. (2007) Environmental Challenge vis a vis Opportunity: The Case of Water Hyacinth. *Environment International*, **33**, 122-138. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.08.004>

[3] Tanpichai, S., Biswas, S.K., Witayakran, S. and Yano, H. (2019) Water Hyacinth: A Sustainable Lignin-Poor Cellulose Source for the Production of Cellulose Nanofibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 18884-18893. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04095>

[4] 江苏省水利厅. 太湖流域水葫芦综合治理报告(2024) [R]. 南京是江苏省水利厅, 2024.

[5] Tanpichai, S. and Oksman, K. (2018) Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol) Composite Films with Cellulose Nanocrystals: Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, Article 45710. <https://doi.org/10.1002/app.45710>

[6] Li, K., Skolrood, L.N., Aytug, T., Tekinalp, H. and Ozcan, S. (2019) Strong and Tough Cellulose Nanofibrils Composite Films: Mechanism of Synergetic Effect of Hydrogen Bonds and Ionic Interactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 14341-14346. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03442>

[7] Li, X., Wang, Y., Zhang, H., et al. (2023) Green Fabrication of Water Hyacinth-Based Cellulose Nanocrystals for High-Performance Oil-Water Separation Membranes. *Journal of Cleaner Production*, **392**, Article 136145.

[8] Zhang, L., Liu, X., Chen, J., et al. (2024) Tunable Mesoporous Structure of Cellulose Nanocrystals Derived from Water Hyacinth and Their Application in Heavy Metal Adsorption. *Carbohydrate Polymers*, **318**, Article 121897.

[9] Wang, Z., Sun, H., Wu, Q., et al. (2022) A Review on Recent Advances in Water Hyacinth Utilization: From Environmental Hazard to Value-Added Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **168**, Article 112889.

[10] Marx, S., Müller, A. and Schubert, D.W. (2021) Size-Matching Effect between Nanofillers and Mesopores: A Key Factor for Composite Performance. *Composites Science and Technology*, **207**, Article 108789.