

蔗渣纤维模板法制备纤维状氧化铁*

Synthesis of Fibrous Iron Oxide with Bagasse Fiber as the Template

曾建,马年方,李昱,李锦荣,陈瑞荣,梁磊

ZENG Jian, MA Nianfang, LI Yu, LI Jinrong, CHEN Ruirong, LIANG Lei

(广州甘蔗糖业研究所,广东省甘蔗改良与生物炼制重点实验室,广州市植物纤维综合利用重点实验室,广东省生物质高值化利用工程实验室,广东省植物纤维综合利用工程技术研究开发中心,广东广州 510316)

(Guangdong Key Lab of Sugarcane Improvement & Biorefinery, Guangzhou Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Plant Fiber, Guangdong Provincial Engineering Laboratory of Biomass High Value Utilization, Guangdong Provincial Engineering Technology Research and Development Center of Biomass Comprehensive Utilization, Guangzhou Sugarcane Industry Research Institute, Guangzhou, Guangdong, 510316, China)

摘要:【目的】探寻蔗渣纤维作为模板材料制备纤维状无机材料的可行性,寻找蔗渣高值化利用的新方法。【方法】利用碱/双氧水法处理蔗渣纤维,再以不同阶段的蔗渣纤维为基体,模板法制备纤维状的氧化铁。【结果】蔗渣纤维处理前的直径为 $100\sim 150\ \mu\text{m}$,处理后蔗渣纤维素纤维的直径为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$;碱/双氧水法处理过程中,蔗渣纤维灰分降低;模板法制备的氧化铁纤维的直径为 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 。【结论】蔗渣纤维向蔗渣纤维素纤维转变过程中,纤维直径和纤维结构发生明显变化;蔗渣纤维作为模板材料制备纤维状无机材料可行,且方法简易。

关键词:蔗渣纤维 纤维状氧化铁 无机材料

中图分类号:TS249.2 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2016)01-0056-06

Abstract:【Objective】The preparation of fibrous inorganic materials with bagasse fiber as the template was explored to look for new method of high value utilization of bagasse.【Methods】Bagasse fibres were treated by alkali/peroxide, and the changes in the structure and ash content of bagasse fibers were studied in the extraction process of cellulose from bagasse. The iron oxide fibers were prepared by high temperature calcination with the different bagasse fibers as the template.【Results】The results revealed that the mean diameter of bagasse fibers, bagasse cellulose fibers and iron oxide fibers was $100\sim 150\ \mu\text{m}$, $10\sim 30\ \mu\text{m}$ and $5\sim 30\ \mu\text{m}$, respectively. The ash content of bagasse fibers decreased in the process of alkali/peroxide treatment.【Conclusion】The fiber diameter and structure of bagasse fibers and bagasse cellulose fibers were significantly different in the transformation from bagasse fibers to bagasse cellulose fibers. The preparation of fibrous inorganic materials with bagasse fibers as the template is completely feasible and simple.

Key words: bagasse fibers, iron oxide fibers, inorganic materials

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20160315.016

0 引言

【研究意义】蔗渣是制糖工业的副产品,主要成分是纤维素,其次是木质素和半纤维素,其中纤维素的

收稿日期:2015-11-20

修回日期:2016-01-10

作者简介:曾建(1985-),男,硕士,工程师,主要从事生物质材料研究。

*广东省科技计划项目(2015A010105018, 2013B06060001),国家自然科学基金项目(51303030),广东省科学院专项资金项目(2016GDASPT-0108),科技部院所技术开发研究专项资金项目(2013EG111222)和转制院所创新能力专项资金项目(2014EG111227)资助。

含量占 32%~48%,木质素的含量占 23%~32%,半纤维素的含量占 19%~24%(文献[1])。蔗渣成分相对稳定,同时,其产量大,来源集中,是一种重要的生物质资源,因此,研究蔗渣的高值化利用有重要意义^[2]。【前人研究进展】无机纳米材料因其独特的物理化学性质,在能源、催化、磁性存储等领域具有广泛的应用前景,其中生物模板法制备无机纳米材料的技术因其在控制纳米材料形貌和尺寸方面的显著优势一直备受关注^[3]。不少研究者利用竹纤维、棉纤维及再生纤维素丝等生物质材料制备出性能优异的纤维状纳米氧化物材料、介孔材料等新型材料,如邵丹等^[4]以竹纤维为模板制备出充放电性能出色的微米管状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,并应用于锂离子电池领域;冯娜等^[5]以棉纤维为模板制备出直径约为 10 μm 的方铁锰矿型纤维管状纳米氧化锰;Liu 等^[6-7]以再生纤维素丝为模板原位合成 Fe_2O_3 纳米粒子,高温煅烧制备出表面积为 38 m^2/g 、多孔结构的管状 Fe_2O_3 纳米磁性材料。【本研究切入点】由于蔗渣纤维的结构形貌较为复杂,故利用蔗渣纤维制备无机纳米材料的研究很少见。【拟解决的关键问题】研究蔗渣纤维在碱/双氧水法处理过程中的形貌结构变化,并以不同阶段的蔗渣纤维为基体,制备纤维状的氧化铁,探讨蔗渣纤维作为模板材料制备纤维状无机材料的可行性,试图开发一种蔗渣高值化利用的新方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠,双氧水,氯化铁,均为化学纯;蔗渣取自广东茂源糖业有限公司。马弗炉,天津泰斯特仪器有限公司生产;粉碎机(820型),广州市旭朗机械设备有限公司生产;电子天平,瑞士梅特勒公司生产;真空干燥箱(DZF-6090),上海一恒科学仪器有限公司生产;台式扫描电镜(PRO X),荷兰 Phenom 公司生产;X射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产。

1.2 方法

1.2.1 蔗渣纤维碱/双氧水法处理

粉碎处理:糖厂取回的甘蔗渣经粉碎机粉碎均匀,过 30 目筛,用蒸馏水清洗两次,50℃下真空干燥存储。

蔗渣纤维素制备:称取 20 g 蔗渣纤维,按照液料比 20:1(W:W)加入 400 g 4 wt% 的氢氧化钠溶液,60℃水浴下磁力搅拌,恒压漏斗滴加 10 g H_2O_2 ,反应 2 h,抽滤,蒸馏水清洗,得到粗提物;粗提物按照液料比 20:1(W:W)加入蒸馏水,水浴 60℃下磁力搅拌,恒压漏斗滴加 10 g H_2O_2 ,反应 1 h,抽滤,蒸

馏水清洗,再重复一次 10 g H_2O_2 处理,抽滤,蒸馏水清洗至中性,50℃下真空干燥,得到较纯的纤维状蔗渣纤维素,标记为 BCF。

称取 20 g 蔗渣纤维,按照液料比 20:1(W:W)加入 400 g 4 wt% 的氢氧化钠溶液,60℃水浴下磁力搅拌,恒压漏斗滴加 10 g H_2O_2 ,反应 2 h,抽滤,蒸馏水清洗至中性,50℃下真空干燥,标记为 BF2。

称取 20 g 蔗渣纤维,按照液料比 20:1(W:W)加入 400 g 4 wt% 的氢氧化钠溶液,60℃水浴下磁力搅拌,反应 2 h,抽滤,蒸馏水清洗至中性,50℃下真空干燥,标记为 BF1。

粉碎干燥后,未处理的蔗渣纤维标记为 BF。

1.2.2 氧化铁纤维制备

称取 10 g 蔗渣纤维(BF),按照液料比 20:1(V:W)加入 200 mL 0.1 mol/L 的 FeCl_3 溶液,室温磁力搅拌 1 h 后,用 200 目纱布过滤(勿用水清洗),将过滤后的湿蔗渣纤维直接置于 200 mL 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中,磁力搅拌 0.5 h 后,用 200 目纱布过滤,反复用蒸馏水清洗复合纤维至中性,50℃下真空干燥,标记为 BFFE01。同法,用 BF1、BF2 和蔗渣纤维素纤维(BCF)制备的复合纤维分别标记为 BF1FE01、BF2FE01 和 BCFFE01。

将复合纤维置于马弗炉中,在 400℃下煅烧 4 h,得到纤维状氧化铁。BFFE01、BF1FE01、BF2FE01 和 BCFFE01 煅烧后得到的纤维状氧化铁分别标记为 BFFE01-fiber、BF1FE01-fiber、BF2FE01-fiber 和 BCFFE01-fiber。

2 结果与分析

2.1 碱/双氧水法处理对灰分的影响

BCF、BF1 和 BF2 的产率计算公式 $G = m_1/m_0 \times 100\%$,式中, G 为产率(%), m_1 为处理后蔗渣纤维的质量(g), m_0 为处理前蔗渣纤维的质量(g),测量 3 次取平均值。

将 BF、BF1、BF2 和 BCF 置于马弗炉中,在 400℃下煅烧 4 h 至重量不变,计算纤维灰分含量,计算公式 $G = w_1/w_0 \times 100\%$,式中, G 为产率(%), w_1 为灰分质量(g), w_0 为煅烧前蔗渣纤维质量(g),测量 3 次取平均值,结果见表 1。

BF1 和 BF 对比发现,碱处理过程中,木质素和半纤维素脱除明显,同时纤维的灰分降低。BF2 与 BF1 对比发现,处理过程中加入 10 g H_2O_2 ,纤维产率更低,说明 H_2O_2 可以促进木质素和半纤维素的脱除^[8]。BF2 经过两次双氧水处理后,木质素和半纤维素脱除干净,得到较纯的蔗渣纤维素,但是要继续降

低 BCF 的灰分,则需要再次纯化。

表 1 BF、BF1、BF2 和 BCF 的产率及灰分含量

Table 1 The production rate and ash content of BF, BF1, BF2 and BCF

标号 Sample	产率 Production rate (%)	灰分含量 Ash content (%)
BF	100.00	0.75
BF1	73.75	0.49
BF2	62.50	0.48
BCF	45.00	0.45

2.2 蔗渣纤维的结构形貌

通过 SEM 分别观察 BF、BF1、BF2 和 BCF 的结构形貌。由图 1 发现, BF、BF1 和 BF2 的纤维直径没

有明显变化,仍保持在 100~150 μm ,而 BCF 的纤维直径则缩小至 10~30 μm ,差别显著,说明蔗渣纤维在两次双氧水处理过程中,木质素和半纤维素彻底脱除,蔗渣纤维崩解分束,形成直径更小的蔗渣纤维素纤维^[9]。同时,从 BF、BF1 和 BF2 的 SEM 图中可以看到蔗渣纤维特有的网孔结构。这种网孔结构有利于蔗渣制备蔗渣/氧化铁复合纤维,而且这种网孔结构从 BCF 纤维中消失,使 BCF 纤维表面更为平整。此外,在 BCF 的 SEM 图中,可以发现蔗渣纤维素纤维表面存在大量的颇有规律的纳米级孔洞。

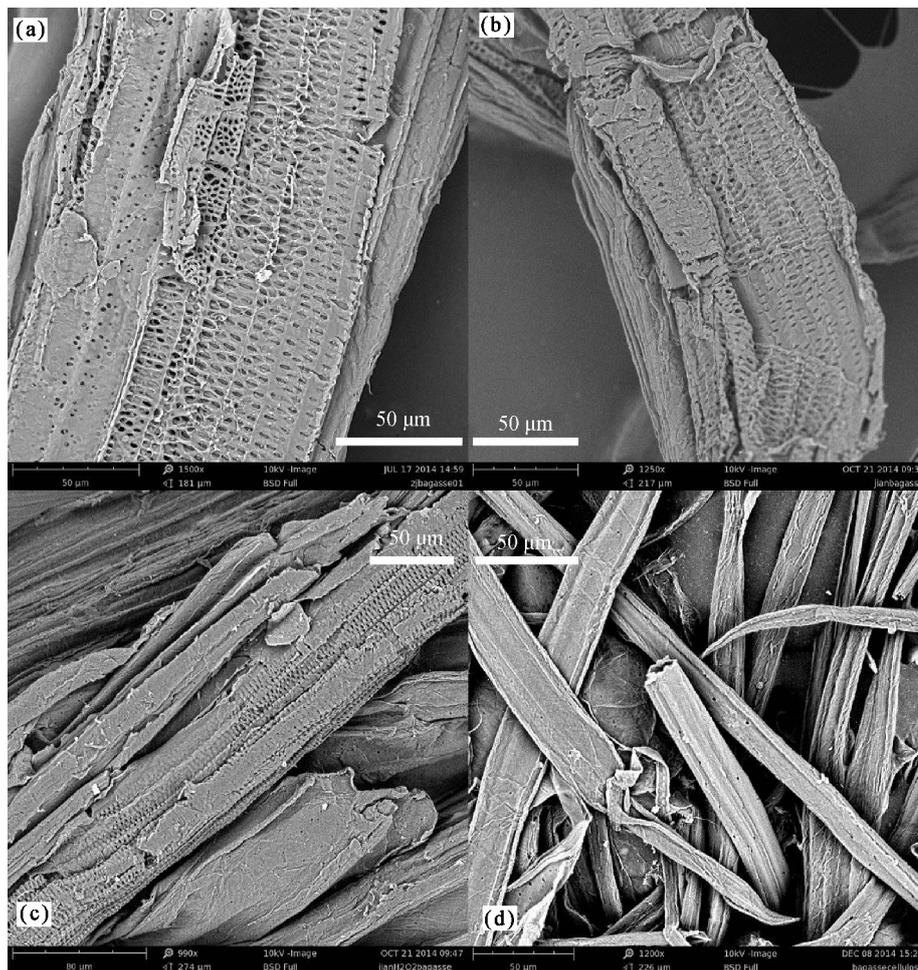


图 1 BF(a), BF1(b), BF2(c), BCF(d)的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of BF(a), BF1(b), BF2(c) and BCF(d)

2.3 蔗渣/氧化铁复合纤维的结构形貌

样品在真空干燥前,置于水中。从图 2 看出,蔗渣/氧化铁复合纤维 BFFE01 的颜色明显比蔗渣纤维 BF 深,呈褐色,同时,蔗渣纤维素为白色,蔗渣纤维素/氧化铁复合纤维 BCFE01 为棕黄色,对比明显。

对比图 1 中 BF、BF1、BF2 和 BCF 的结构形貌,发现图 3 中的 BFFE01、BF1FE01、BF2FE01 和 BCFE01 表面附着大量的氧化铁粒子,通过扫描电镜的电子能谱测试(图 4)证实,这些粒子的主要成分

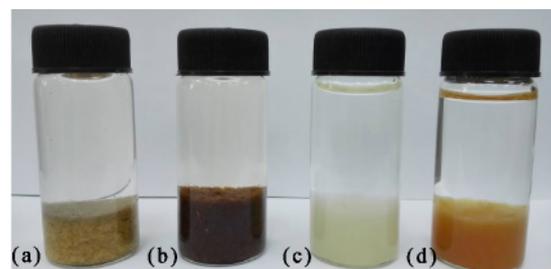


图 2 BF(a), BFFE01(b), BCF(c), BCFE01(d)的样品

Fig. 2 Photographs of BF(a), BFFE01(b), BCF(c) and BCFE01(d) samples

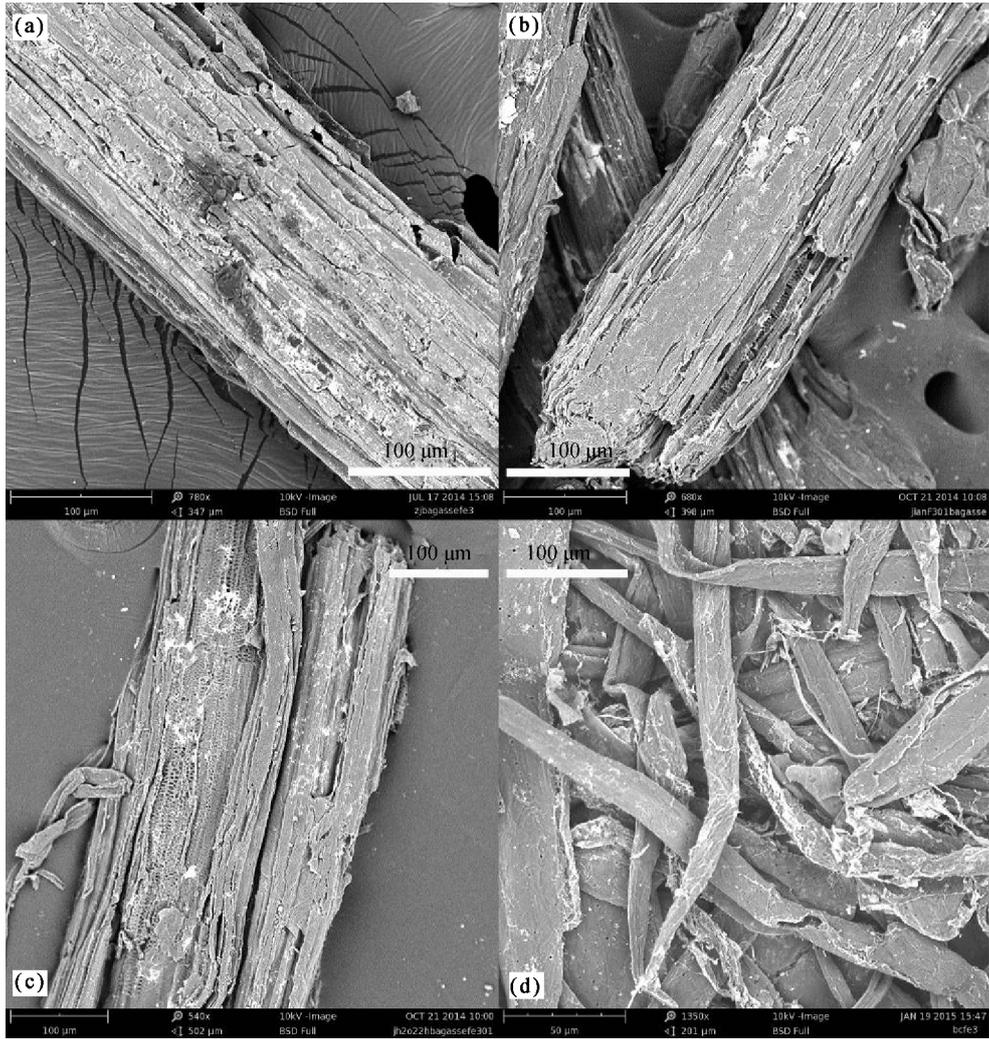


图3 BFFE01(a),BF1FE01(b),BF2FE01(c),BCFFE01(d)的SEM图
 Fig.3 SEM images of BFFE01(a),BF1FE01(b),BF2FE01(c) and BCFE01(d)

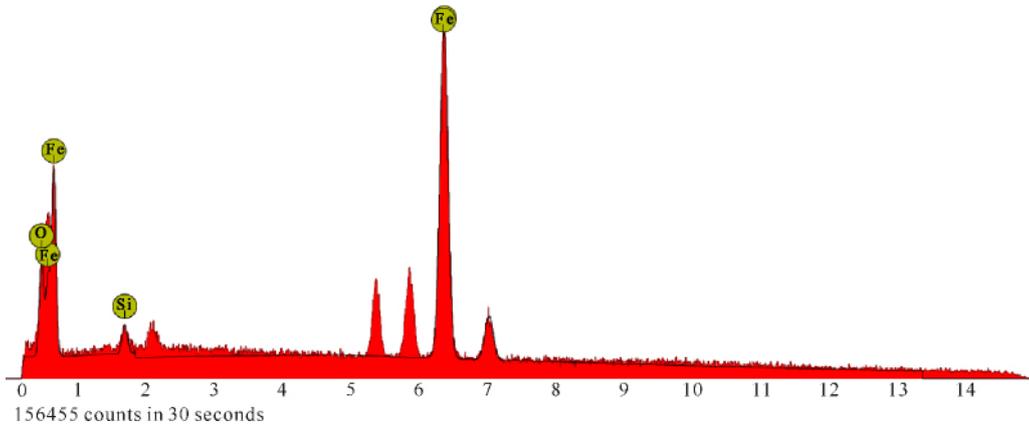


图4 BFFE01的电子能谱图
 Fig.4 EDS spectrum of BFFE01

为Fe和O元素。说明氧化铁粒子通过分子间作用力紧密地固定在蔗渣纤维表面和内部。

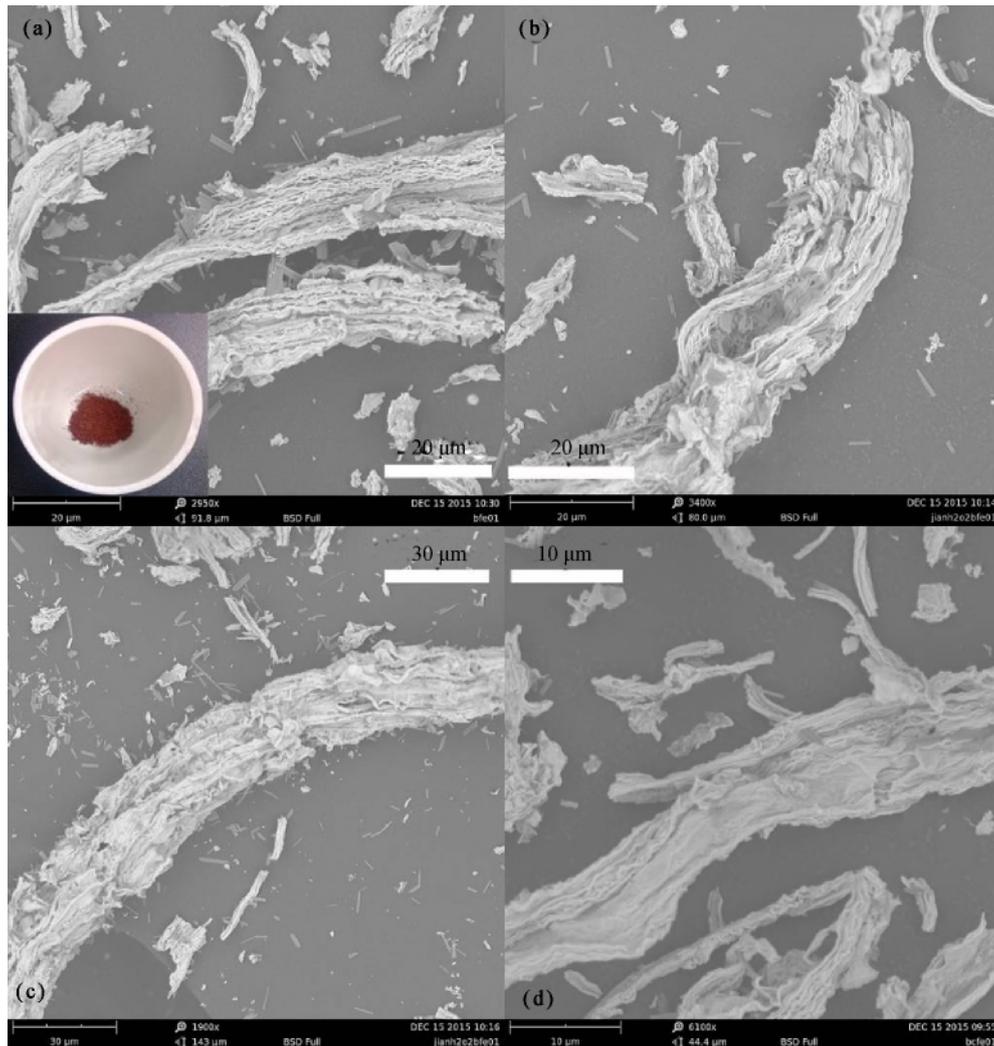
2.4 氧化铁纤维的结构性能

将复合纤维置于马弗炉中,在400℃下煅烧4h后,除去基体材料蔗渣纤维,得到纤维状氧化铁,纤维

状氧化铁的样品图与SEM图(图5)。氧化铁纤维呈棕红色,纤维状肉眼可见,结构疏松,容易碎裂,氧化铁纤维的直径为5~30 μm。BCFFE01-fiber的直径相对BFFE01-fiber,BF1FE01-fiber和BF2FE01-fiber更小,平均直径为5~10 μm,BFFE01-fiber,

BF1FE01-fiber 和 BF2FE01-fiber 的平均直径为15~30 μm ,说明蔗渣纤维模板的直径可以调控氧化铁纤维的直径。氧化铁纤维 BFFE01-fiber 的 XRD 图见

图 6,且 XRD 的晶型衍射峰证明复合纤维在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 4 h 得到纤维状氧化铁为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]。



(a)BFFE01-fiber, (b)BF1FE01-fiber, (c)BF2FE01-fiber, (d)BCFFE01-fiber

图 5 煅烧后氧化铁纤维的样品图与 SEM 图

Fig. 5 SEM images of samples and photograph of BFF01-fiber(inset)

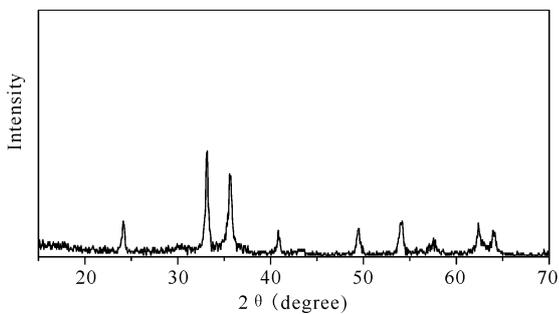


图 6 BFFE01-fiber 的 XRD 图

Fig. 6 XRD spectrum of BFFE01-fiber

氧化铁纤维产率的计算公式 $G = W_1/W_0 \times 100\%$,式中: G 为产率(%), W_1 为氧化铁纤维的质量(g), W_0 为煅烧前复合纤维的质量(g),测量 3 次取平均值,结果见表 2。可以看出 BF2FE01-fiber 的

产率最高,BCFFE01-fiber 的产率最低,表明对比蔗渣纤维素纤维,蔗渣纤维的网孔结构对氧化铁粒子的生成更加有利。

表 2 BFFE01、BF1FE01、BF2FE01 和 BCFE01 煅烧后氧化铁纤维的产率

Table 2 The production rate of BFFE01, BF1FE01, BF2FE01 and BCFE01 after calcination

标号 Sample	产率 Production rate(%)	修正 Correction (扣除纤维灰分 Excluding fiber ash, %)
BFFE01-fiber	3.16	2.41
BF1FE01-fiber	2.92	2.43
BF2FE01-fiber	3.03	2.55
BCFFE01-fiber	2.57	2.12

3 结论

在碱/双氧水法提取蔗渣纤维素过程中,蔗渣纤维的灰分降低,蔗渣纤维处理前的直径为 $100\sim 150\ \mu\text{m}$,存在大量的网孔结构,而蔗渣纤维素的直径为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$,纤维表面平整。说明利用蔗渣纤维模板法制备纤维状氧化铁可行,且方法简易,制备的氧化铁纤维结构疏松,直径为 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

参考文献:

- [1] 周林,郭祀远,蔡妙颜. 蔗渣的生物利用[J]. 中国糖料, 2004(2):40-42.
ZHOU L, GUO S Y, CAI M Y. Bio-industrial applications of sugarcane bagasse[J]. Sugar Crops of China, 2004(2):40-42.
- [2] 涂启梁,付时雨,詹怀宇. 甘蔗渣综合利用的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(11):13-16.
TU Q L, FU S Y, ZHAN H Y. The research progress of comprehensive utilization of bagasse [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2006, 24(11):13-16.
- [3] 黄鑫,周建飞,廖学品. 生物模板法制备纳米材料[J]. 四川师范大学学报:自然科学版, 2015, 38(1):148-158.
HUANG X, ZHOU J F, LIAO X P. Biotemplated synthesis of nanomaterials[J]. Journal of Sichuan Normal University: Natural Science, 2015, 38(1):148-158.
- [4] 邵丹,何嘉荣,刘惠平,等. 以竹纤维为模板制备微米管状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2012, 43(5):1634-1637.
SHAO D, HE J R, LIU H P, et al. Synthesis of micro-tubes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by bamboo fiber template [J]. Journal of Central South University: Natural Science, 2012, 43(5): 1634-1637.
- [5] 冯娜,李锋锋,马骅,等. 棉纤维模板法制备纤维管状纳米氧化锰[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(2):33-35.
FENG N, LI F F, MA H, et al. Synthesis of fiber tubular nano-sized manganese oxide with cotton fiber as the template[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2012, 40(2):33-35.
- [6] LIU S L, ZHANG L, ZHOU J P, et al. Structure and properties of cellulose/ Fe_2O_3 nanocomposite fibers spun via an effective pathway[J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 4538-4544.
- [7] LIU S L, ZHANG L, ZHOU J P, et al. Fiberlike Fe_2O_3 macroporous nanomaterials fabricated by calcinating regenerate cellulose composite fibers[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20:3623-3628.
- [8] 李春光,周伟铎,田魏,等. 甘蔗渣纤维素提取及木质素与半纤维素脱除工艺探讨[J]. 中国农学通报, 2011, 27(4): 316-320.
LI C G, ZHOU W D, TIAN W, et al. Study on extraction of cellulose and removal of hemicelluloses and lignin from bagasse[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(4):316-320.
- [9] 王冰莹,严志云,周向阳. 蔗渣纤维表面改性研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(9):8-10.
WANG B Y, YAN Z Y, ZHOU X Y. Research progress on surface modification of bagasse fiber[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(9):8-10.

(责任编辑:尹 闯)