北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

介质诱导的纤维素晶面选择性重构及其对纤维素纳米晶形成路径的启示

赵安疃 王凤玲 周驰晨 张文博 土川觉

Medium-induced selective reconstruction of cellulose crystal facets: insights into cellulose nanocrystals (CNCs) formation pathway

Zhao Antong, Wang Fengling, Zhou Chichen, Zhang Wenbo, Tchikawa Satoru

引用本文:
赵安疃, 王凤玲, 周驰晨, 张文博, 土川觉. 介质诱导的纤维素晶面选择性重构及其对纤维素纳米晶形成路径的启示[J]. 北京林业大学学报, 2026, 48(7):176–183. doi: 10.12171/j.1000–1522.20260084
Zhao Antong, Wang Fengling, Zhou Chichen, Zhang Wenbo, Tchikawa Satoru. Medium–induced selective reconstruction of cellulose crystal facets: insights into cellulose nanocrystals (CNCs) formation pathway[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(7):176–183. doi: 10.12171/j.1000–1522.20260084

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20260084

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水分引发的木材细胞壁无定形物质对纤维素结晶结构的影响

Water–induced effects of matrix in wood cell wall on cellulose crystalline structure

北京林业大学学报, 2022, 44(12): 121–131. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20220150

具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶

Cellulose nanocrystal reinforced polyvinyl alcohol hydrogels with multi–stimulus responsive behavior and self–healing properties

北京林业大学学报, 2025, 47(6): 152–161. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250104

纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能

Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers–based flexible epidermal electrodes

北京林业大学学报, 2024, 46(9): 132–140. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240161

Janus氧化纤维素壳聚糖功能膜的制备及其性能

Preparation and performance of Janus oxidized cellulose–chitosan functional films

北京林业大学学报, 2025, 47(8): 173–181. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250169

层状双金属氢氧化物（LDHs）增强低长径比纳米纤维素复合膜：低成本高性能食品包装材料

Layered double hydroxides (LDHs) reinforced low aspect ratio nanocellulose composite films: a low–cost, high–performance material for food packaging

北京林业大学学报, 2026, 48(2): 15–25. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250224

低共熔溶剂预处理麦草制备含木质素纳米纤维素和薄膜

Fabrication of lignin containing nanocellulose and films from wheat straw pretreated by deep eutectic solvent

北京林业大学学报, 2024, 46(11): 141–147. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240260

DOI:10.12171/j.1000−1522.20260084

介质诱导的纤维素晶面选择性重构及其对纤维素纳米晶形成路径的启示

赵安疃[1] 王凤玲[1] 周驰晨[1] 张文博[1,2] 土川觉[3]
（1. 北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083；2. 木质材料科学与应用教育部重点实验室（北京林业大学），北京 100083；
3. 日本名古屋大学生命农学科学研究院，名古屋 日本 464-8601）

摘要:【目的】纤维素纳米晶（CNCs）的形成通常被解释为酸水解过程中无定形区的优先降解与去除，但该观点难以解释无定形纤维素在水分或水热条件下发生的自发再结晶现象。本研究聚焦非晶化纤维素在不同介质中实现晶面重构的过程，旨在揭示再结晶过程中晶面构成比例的变化规律，并阐明介质条件对晶型转变及晶面恢复顺序的影响。**【方法】**首先比较不同球磨时间下各晶面的变化特征，分析球磨对纤维素晶体结构的选择性破坏行为。在此基础上，以无定形纤维素为实验材料，研究其在水热与草酸体系中的再结晶过程。结合 X 射线衍射（XRD）高斯分峰拟合与傅里叶变换红外光谱（FTIR）分析（200）、（1$\bar{1}$0）、（110）和（004）晶面的演化特征。**【结果】**球磨使纤维素 I 特征峰显著展宽并减弱，相对结晶度由 80.1% 降至 28.9%；晶面分析表明（1$\bar{1}$0）晶面衰减速率快于（110）晶面，（004）晶面明显展宽，表现出侧向氢键网络优先破坏的选择性解构特征。随后，将球磨后的样品分别在 100 ℃ 下水热处理和草酸溶液中处理 2 h 后，其相对结晶度分别恢复至 65.5% 和 68.2%，且均出现纤维素 II 特征峰。晶面构成比例分析显示，再结晶并未复原原始结构，而是在纤维素 I/II 共存条件下建立了新的比例平衡。其中，水热体系优先恢复（200）晶面，而草酸体系在较低温阶段促进（004）晶面恢复，高温下两者均趋向典型纤维素 II 分布。**【结论】**球磨非晶化改变了晶面构成比例，再结晶过程实质为“选择性破坏—比例重分配—新平衡形成”的晶面重构路径；不同介质通过调控链段溶胀与氢键重组影响晶面恢复顺序，但不改变晶型转变方向。该研究结果表明 CNCs 的形成除传统的“非晶区去除”路径外，还可能来源于无序链段的介质诱导重排。本研究为低酸耗绿色制备 CNCs 提供了理论依据。

关键词：纤维素纳米晶 (CNCs)；晶面重构；再结晶；介质效应；球磨法；绿色制备
中图分类号：TQ352.79；S781.1；TB332 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2026)07−0176−08
引文格式：赵安疃，王凤玲，周驰晨，等. 介质诱导的纤维素晶面选择性重构及其对纤维素纳米晶形成路径的启示［J］. 北京林业大学学报，2026，48(7)：176−183. Zhao Antong, Wang Fengling, Zhou Chichen, et al. Medium-induced selective reconstruction of cellulose crystal facets: insights into cellulose nanocrystals (CNCs) formation pathway［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(7): 176−183.

Medium-induced selective reconstruction of cellulose crystal facets: insights into cellulose nanocrystals (CNCs) formation pathway

Zhao Antong[1] Wang Fengling[1] Zhou Chichen[1] Zhang Wenbo[1,2] Tchikawa Satoru[3]
(1. School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Wood Material Science and Application (Beijing Forestry University), Ministry of Education, Beijing 100083, China;
3. Graduate School of Bioagricultural Sciences and School of Agricultural Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan)

收稿日期: 2026−02−23 **修回日期:** 2026−04−06
基金项目: 国家外国专家项目（H20200568）。
第一作者: 赵安疃。主要研究方向：木材物理。Email: zatxtt1971@163.com 地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 张文博，副教授。主要研究方向：木材物理。Email: kmwenbo@bjfu.edu.cn 地址：同上。
本刊网址: https://j.bjfu.edu.cn；https://journal.bjfu.edu.cn

Abstract: [**Objective**] The formation of cellulose nanocrystals (CNCs) is conventionally attributed to the preferential degradation and removal of amorphous regions during acid hydrolysis. However, this prevailing view fails to account for the spontaneous recrystallization of amorphous cellulose observed under aqueous or hydrothermal conditions. To address this gap, this study focuses on the crystal facet reconstruction of amorphous cellulose across diverse media. We aim to elucidate the evolving proportion of specific crystallographic planes during recrystallization and to clarify how medium conditions govern polymorphic transformations and the restoration sequence of crystal facets. [**Method**] First, the evolution of specific crystal facets under varying ball-milling durations was compared to analyze the selective destructuring of the cellulose crystalline architecture. Subsequently, using amorphous cellulose as the starting material, its recrystallization behavior was investigated in both hydrothermal and oxalic acid systems. The dynamic evolution of the (200), ($1\bar{1}0$), (110), and (004) crystallographic planes was systematically tracked via Gaussian multi-peak fitting of X-ray diffraction (XRD) patterns combined with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. [**Result**] Ball milling significantly broadened and attenuated the characteristic peaks of Cellulose I, reducing the relative crystallinity from 80.1% to 28.9%. Crystallographic analysis revealed that the ($1\bar{1}0$) plane degraded more rapidly than the (110) plane, while the pronounced broadening of the (004) plane indicated a facet-selective deconstruction dominated by the preferential disruption of lateral hydrogen-bonding networks. Subsequently, the milled samples were subjected to separate treatments at 100 ℃ for 2 h—either under hydrothermal conditions or in an aqueous oxalic acid solution—which restored the relative crystallinity to 65.5% and 68.2%, respectively, and induced the emergence of characteristic peaks of the Cellulose II. Quantitative analysis of facet proportions demonstrated that recrystallization did not restore the original crystalline architecture; rather, it established a new equilibrium between Cellulose I and II. Specifically, the hydrothermal system preferentially restored the (200) plane, whereas the oxalic acid system facilitated the recovery of the (004) plane at lower temperatures. At elevated temperatures, however, the facet distributions in both systems converged toward a typical Cellulose II profile. [**Conclusion**] In conclusion, ball-milling-induced amorphization altered the proportional composition of crystallographic planes, revealing that recrystallization essentially follows a "selective disruption–proportional redistribution–new equilibrium formation" pathway of crystal facet reconstruction. While the reaction medium governed the restoration sequence of specific facets by modulating chain segment swelling and hydrogen-bond reformation, it did not alter the ultimate direction of the polymorphic transition. These findings suggest that, in addition to the conventional "amorphous region removal" pathway, CNC formation can also originate from the medium-induced rearrangement of disordered chains. This work provides a theoretical basis for the low-acid, environmentally benign preparation of CNCs.

Key words: cellulose nanocrystals (CNCs); crystal facet reconstruction; recrystallization; medium effects; ball milling; green preparation

纤维素纳米结晶(cellulose nanocrystals，CNCs)是一类来源广泛的可再生纳米材料，在功能复合材料[1]、生物医药[2]及食品包装[3]等领域具有重要应用价值。当前工业制备主要依赖硫酸[4]或盐酸[5]水解，该过程通过优先降解无定形区获得高结晶度颗粒[6]。然而，该方法存在酸耗量大、得率低、设备腐蚀及废酸处理压力大等问题，限制了其绿色和规模化应用[7]。因此，探索温和条件下调控纤维素有序结构的新路径成为 CNCs 可持续制备的重要科学问题[8]。

传统"选择性水解无定形区"机理认为 CNCs 来源于原有晶区的保留[9]，但该观点难以解释水分条件下的再结晶现象。已有研究表明，经球磨高度无序化的纤维素在一定条件下可自发有序化[10]，且再结晶产物可能呈现纤维素 I 或纤维素 II 等不同晶型[11]。这说明再结晶过程并非简单的晶区保留，而涉及无序链段的重新排列与氢键网络重构[12]。然而，现有研究多以相对结晶度的高低为评价指标[13]，对纤维素再结晶过程中晶面层级结构重构缺乏系统分析[14]，尤其是球磨过程中晶面是否存在选择性破坏路径，不同介质中再结晶时晶面恢复顺序及其与晶型转变的关联机制仍不明确。

基于此，本研究通过设置球磨时间梯度获得不同结构状态的纤维素样品，首先比较不同球磨时间后各晶面的变化特征，揭示机械作用对晶体结构的

选择性影响；然后选取完全非晶化的样品，对比其在水热与草酸体系中的再结晶过程，关注晶面结构在重建过程中的演化特征。本研究围绕球磨作用下晶体结构的晶面选择性解构行为，考察无序链段在不同介质中再结晶时晶面比例的演变特征，并进一步分析介质性质对纤维素 I 向纤维素 II 转变及各晶面恢复顺序的调控作用。结合 XRD 分峰与 FTIR 结果，从晶面层级分析机械力以及反应介质作用下的结构重排路径，以期为温和条件下调控纤维素有序结构及其向可持续的 CNCs 制备路径提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

微晶纤维素（microcrystalline cellulose，MCC，分析纯），购自上海麦克林生化科技有限公司，初步 XRD 测定其结晶度为 80.1%。使用前置于 60 ℃ 烘箱中干燥 12 h 以除去吸附水分。其他实验试剂包括分析纯的无水乙醇、丙酮（购自北京化工厂）、草酸（购自上海麦克林生化科技有限公司），实验水为去离子水。

1.2 样品的制备

1.2.1 球磨处理

采用行星式球磨机（型号 DQM-2L），研磨罐为氧化锆材质，以氧化锆球为研磨介质。称取适量 MCC 置于行星式球磨机中进行机械处理。大小球粒径分别为 5 和 10 mm，比例为 2∶1，球料质量比为 60∶1，转速 450 r/min，球磨时间分别设定为 15、30、45、60 min。球磨样品分别记为 MCC（未处理样品）、BM15、BM30、BM45、BM60。其中 BM 表示球磨，数字表示球磨时间（min）。所有样品制备完成后均在 60 ℃ 下真空干燥 24 h 后备用。后续再结晶实验均以 BM60 为原料。

1.2.2 水热再结晶处理

取 BM60 样品 0.25 g，加入 50 mL 去离子水，在恒温水浴中以 400 r/min 磁力搅拌处理 2 h，温度分别为 30、60、80 和 100 ℃。处理结束后，迅速将样品置于冰水浴中冷却至约（25 ± 3）℃（室温），随后在相对离心力为 5 000 × g 条件下离心 15 min，以分离固体。所得样品经冷冻干燥 48 h 后备用。样品分别记为 HW30、HW60、HW80、HW100。其中 HW 表示水热处理，数字为处理温度（℃）。

1.2.3 草酸再结晶处理

取 BM60 样品 0.25 g，加入 50 mL 质量分数为 10% 的草酸溶液，在恒温水浴中以 400 r/min 磁力搅拌处理 2 h，温度分别为 30、60、80 和 100 ℃。反应结束后迅速置于冷水浴中冷却至约（25 ± 3）℃（室温）以终止反应并防止草酸结晶，随后在 5 000 × g 条件下离心 15 min 以分离固体。沉淀用去离子水洗涤至中性，再以丙酮置换水分。最终样品经冷冻干燥 48 h 后保存备用。样品分别记为 OA30、OA60、OA80、OA100。其中 OA 表示草酸处理，数字为处理温度（℃）。

1.3 性能表征

1.3.1 结晶结构

采用 X 射线衍射仪（Ultima IV，日本理学）对样品的结晶结构进行分析。测试采用 Cu Kα 辐射源（λ = 0.154 06 nm）；测试电压 40 kV、电流 40 mA。为尽量减少粉末样品的择优取向效应，测试前将干燥样品均匀填充于标准的玻璃凹槽样品架中并将其表面压平[15]。测试采用反射几何模式和连续扫描模式，扫描范围为 5° ~ 40°，扫描步长为 0.02°，扫描速度为 2（°）/min。每种样品检测 5 个平行样，结果取其平均值。

相对结晶度计算采用 Segal 经验法[16]（式 1）。

$$D_{cr} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：D_{cr} 是相对结晶度的百分数（%），I_{200} 为 $2\theta \approx 22.5°$ 处（200）晶面的最大衍射强度，I_{am} 为 $2\theta \approx 18.5°$ 处无定形区的衍射强度。

为进一步探究各晶面的相对演化趋势，采用 Shirley 方法扣除图谱基线后，利用高斯函数对 XRD 衍射图谱进行多峰解卷积拟合。为避免高度非晶化及重叠峰拟合的多解性，在迭代求解过程中对关键参数施加了严格约束。（1）峰位锚定：将纤维素 I 及纤维素 II 各特征峰的初始中心锚定在理论衍射角附近，偏移量严格限制在 ± 0.5°内。（2）半高宽（FWHM）约束：基于 Scherrer [17]宽化效应，将结晶峰的 FWHM 约束在 1.5° ~ 4.5° 范围内，无定形相对应的宽泛弥散峰则被放宽至 8.0° ~ 10.0°。（3）收敛标准：所有样品的拟合优度 R^2 均达到 0.98 以上。单晶面占结晶区的相对比例由各特征晶面拟合峰的积分面积占所有结晶峰总积分面积的百分比计算求得。

1.3.2 局部结构变化

采用 Nicolet 6700 型红外光谱仪（Thermo Fisher，美国）对上述 5 组样品进行 FTIR 数据采集，扫描波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，每个样品扫描 32 次，扫描模式选择衰减全反射模式。为了提高分辨率和放大隐藏的偏差，进一步分析处理红外测试的数据，本研究使用 Omnic 软件（Omnic 8.2.0.387）去除背景、平滑曲线、校正基线来修正光谱，每组样品测量 3 组，数据求平均值后用于图表绘制及分析。

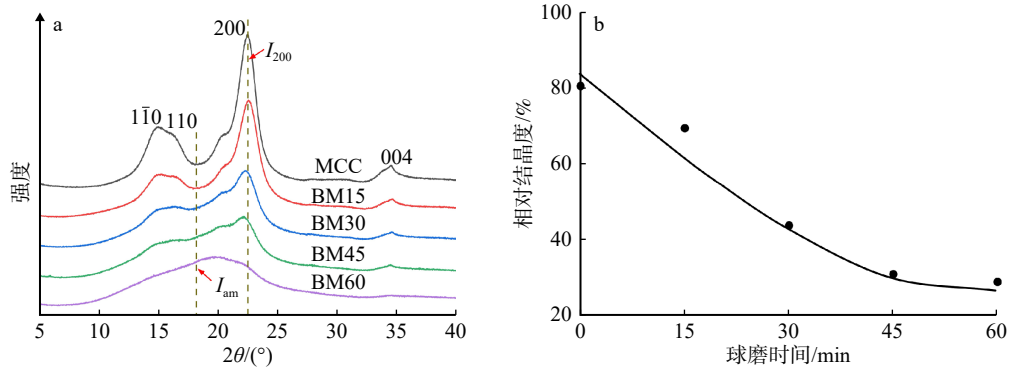
2　结果与分析

2.1　球磨诱导非晶化过程中纤维素 I 晶面选择性变化规律

结晶区是纤维素分子链在分子间和分子内氢键作用下呈紧密平行排列所形成的有序区域[18]。如图 1a 所示，未经过球磨的 MCC 具有良好的衍射峰，分别与纤维素 I 晶体的(1$\bar{1}$0)、(110)、(200)、(004)晶面相对应[19]。在球磨处理的前 45 min 内，样品整体的衍射趋势与微晶纤维素相似，说明经球磨后纤维素的结晶构造并未改变，仍保持纤维素 I 的结晶结构，只是吸收峰强度降低。通过 Segal 法计算的相对结晶度(图 1b)由 迅速降低。当球磨时间达到 60 min 后降至 28.9%，此时纤维素的特征衍射峰基本消失，纤维素趋于非晶化。XRD 图谱中(200)晶面和(004)晶面，分别反映纤维素结晶区垂直于纤维素链的平均宽度和平行于纤维素链的平均长度。图 1a 中(200)晶面峰值位置(22.6°)出现轻微左移，表明机械球磨破坏了氢键网络，分子链层间结合力减弱，导致层间距增大及沿链方向结构连续性降低[20]。同时，(004)晶面对应的峰值位置(34.5°)逐渐变缓变宽，说明平行于纤维素链方向的晶体尺寸也随着球磨时间的延长而逐渐变短，该过程表明球磨不仅引起晶粒尺寸减小，同时显著降低了沿链方向的结构连续性。综上数据可知，球磨过程导致了(1$\bar{1}$0)与(110)晶面优先衰减。关于这一晶面选择性破坏现象背后的物理化学机制，将在后文 3.1 节中进行详细探讨。

2.2　不同介质中无定形纤维素的再结晶行为与晶型转变特征

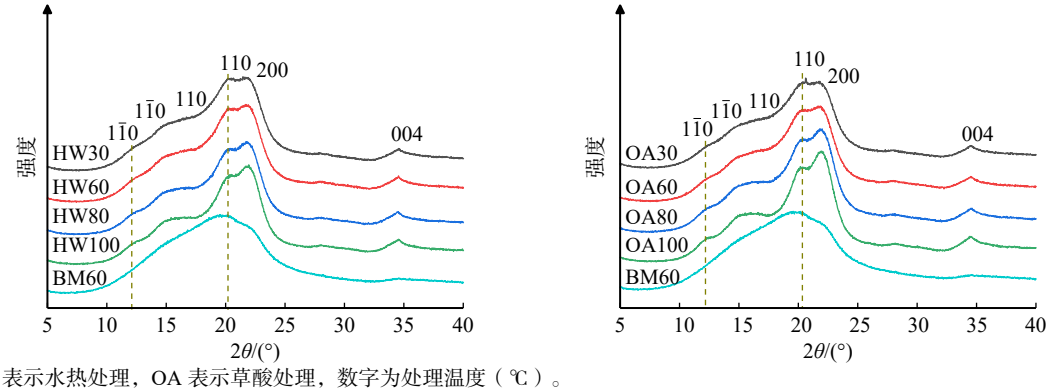
在不同温度条件下对球磨 60 min 后的 MCC (BM60)进行水热与草酸处理，XRD 结果均显示样品发生一定程度的再结晶行为。如图 2a 所示，与球磨后高度无序的纤维素相比，经处理样品在 20° ~ 23° 区间(2θ)逐渐出现宽衍射峰，且随处理温度升高，峰强增强，半高宽减小，表明结构有序性随处理强度提高而逐步恢复。在 30 ℃ 下，衍射峰的出现较为缓慢，峰形较宽，说明结构重排过程较为缓慢，再生晶区尺寸较小，有序程度有限。而当温度升高至 80 和 100 ℃ 后，相同衍射特征更加明显，峰强显著增强，峰形逐渐清晰，半高宽进一步减小，表明再结晶程度明显提高。值得注意的是，在水热再结晶与草酸再结晶样品中均观察到，12.1°和 20.2° 处(2θ)出现了纤维素 II 的晶型特征峰。该结果表明，经球磨处理后形成的高度无序纤维素在水相及弱酸环境中均可



MCC为微晶纤维素；BM 表示球磨，数字表示球磨时间（min）。

图 1　不同球磨时间 MCC 的 X 射线衍射图谱(a)及相对结晶度(b)

Fig. 1　X-ray diffraction patterns of MCC with different ball-milling times (a) and relative crystallinity of MCC (b)



HW 表示水热处理，OA 表示草酸处理，数字为处理温度（℃）。

图 2　水热处理(a)和草酸处理(b)球磨 60 min 的 XRD 图

Fig. 2　XRD patterns of ball-milled samples for 60 minutes under hydrothermal treatment (a) and oxalic acid treatment (b)

发生晶型重排，由原有纤维素 I 向纤维素 I 与纤维素 II 共存状态转变。这一结果与非晶纤维素在水介质中趋向形成热力学更稳定结构的报道一致[21]。

如图 3a 所示，水热处理和草酸处理样品的相对结晶度均随处理温度升高而逐渐增加。在 30～100 ℃范围内，水热处理样品的相对结晶度由 59.6% 增至 65.5%，而草酸处理样品由 61.6% 增至 68.2%。在相同处理温度下，草酸处理样品的相对结晶度始终略高于水热处理样品，表明弱酸环境更有利于球磨后纤维素结构的有序重建。如图 3b 所示，在 30～80 ℃范围内，两种处理方式下样品的恢复率差异较小，整体变化趋势基本一致，说明在较低温度阶段，再结晶行为主要受热作用控制，处理介质对相对结晶度恢复的影响有限。当处理温度升高至 100 ℃时，草酸处理样品的相对结晶度恢复率略高于水热处理样品，该差异在图中表现为更为明显的柱高差，表明在较高温度条件下，弱酸环境对结晶结构恢复具有一定促进作用。

总体来看，在 100 ℃条件下，水热处理与草酸处理均可使球磨后纤维素的相对结晶度恢复至原始 MCC 的 81.8%～85.2% 水平（图 3b），且恢复过程呈连续变化特征，并未出现突跃式增长。这表明球磨诱导的非晶化结构在再结晶过程中仅发生部分有序重建，其结晶结构难以完全恢复至原始微晶纤维素的状态。

2.3 球磨及水热、草酸再结晶过程中纤维素局部有序结构的演变

与 XRD 揭示的长程有序结构逐步被破坏的结果相一致，FTIR 从分子振动层面进一步印证了球磨过程中纤维素氢键网络的解构[22]。如图 4a（600～1 400 cm^{-1} 指纹区[23]）所示，未处理的微晶纤维素展现出清晰锐利的特征吸收峰。然而，随着球磨时间的延长，位于约 1 370 cm^{-1}（对应 C—H 弯曲振动）的特征峰强度显著减弱，这表明原本受刚性氢键网络约束的有序分子环境遭到破坏。更为显著的结构演变发在 1 110 和 1 050 cm^{-1} 处，随着球磨时间的延长，这些代表高度规整晶格构象的高波数尖峰衰减并逐渐消失，最终在 BM60 样品中融合成一个宽泛且平缓的弥散吸收带，其整体吸收重心向低波数方向偏移。

水热再结晶（图 4b）中，经不同温度水热处理后，样品在 1 050～1 160 cm^{-1} 区间内的吸收峰强度较球磨样品有所恢复，部分峰形变得更加清晰；同时，约 1 370 cm^{-1} 处吸收带呈现一定程度增强。随着处理温度升高，该变化趋势逐渐明显，表明水热条件下纤维素结构中有序区域发生了一定程度的恢复。草酸再结晶（图 4c）中，草酸处理样品的红外谱线变化趋势与水热处理总体相似。在相同温度条件下，草酸处理样品在 1 030～1 100 cm^{-1} 及 1 370 cm^{-1} 附近的

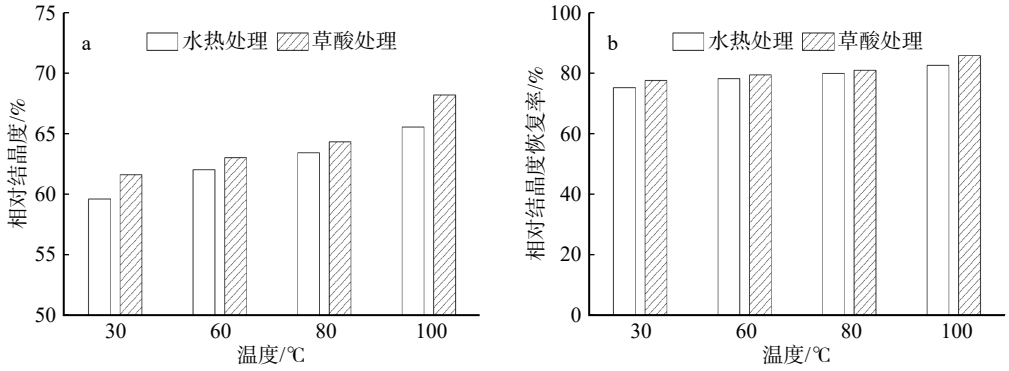


图 3 水热与草酸处理后再结晶纤维素的相对结晶度（a）和相对结晶度恢复率（b）

Fig. 3 Relative crystallinity (a) and relative crystallinity recovery rate (b) of recrystallized cellulose after hydrothermal and oxalic acid treatments

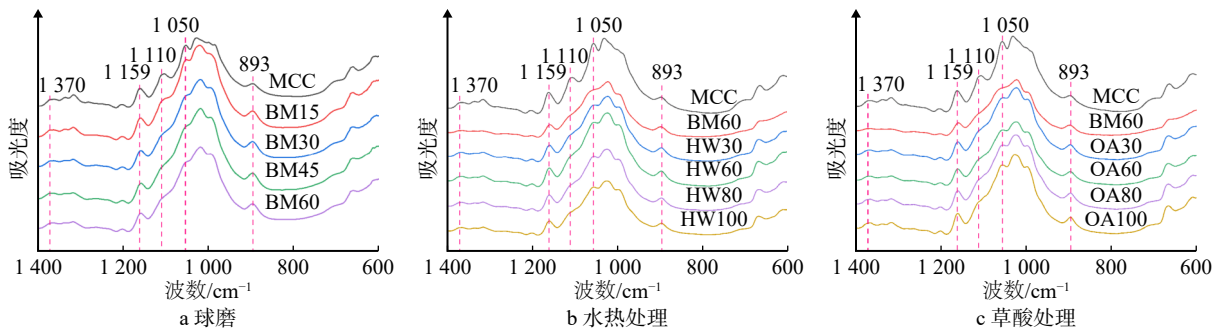


图 4 不同条件处理后 MCC 的 FTIR 图（600～1 400 cm^{-1}）

Fig. 4 FTIR spectra of MCC treated under different conditions (600−1 400 cm^{-1})

吸收带整体略强于水热处理样品，但各特征峰位未发生明显迁移，谱线整体轮廓保持一致，说明两种再结晶方式均未改变纤维素的基本化学结构，仅对局部结构有序程度产生影响。

2.4　基于分峰拟合的各晶面变化及再结晶形成路径

红外光谱反映的是分子振动层面的平均结构信息，其变化主要体现为吸收强度和峰形的调整，难以区分不同晶型或具体晶面结构在再结晶过程中的演化差异[24]。尤其是在再结晶后出现纤维素 II 特征衍射峰的情况下，仅依靠 FTIR 难以明确晶型转变过程中各晶面的参与程度及其恢复特征[25]。因此，有必要结合 X 射线衍射结果，从晶面层级进一步分析球磨及不同再结晶方式下纤维素 I 与纤维素 II 的晶面结构演化行为，以揭示再结晶过程中晶型变化的具体表现形式。与传统仅采用 Segal 法计算总结晶度不同，本研究进一步通过高斯分峰拟合将各特征晶面进行面积分解，并以比例形式构建晶面构成分布图，从晶面层级揭示结构演化路径。图 5 是以 HW60 为例再结晶纤维素的 XRD 衍射图及高斯分峰拟合示例（其他样品拟合图未展示，仅在下文图 6 中提供相关分峰拟合数据）。基于此解卷积方法，所有样品的晶面构成比例演化结果及其背后的物理化学重构机制，将在第 3 部分进行系统展示与深入探讨。

值得注意的是，机械球磨会导致纤维素晶粒尺寸急剧减小，进而引发 Scherrer 宽化效应。当晶体尺寸降低至临界阈值时（如长时间球磨），相邻晶面（如（1$\bar{1}$0）与（110））的衍射峰会发生物理层面的重叠合并，此时强行进行数学处理将缺乏物理依据[26]。充分考虑到这一物理局限性，本研究在构建图 6 的晶面构成比例分布时，未纳入非晶化的 BM60 样品。对于球磨样品 BM15、BM30 和 BM45，其分峰结果主要用于半定量地评估晶面优先被破坏的相对趋势，而非追求高度非晶化状态下各晶面比例的绝对物理定量。相关文献也证实，在统一的模型约束下，分峰

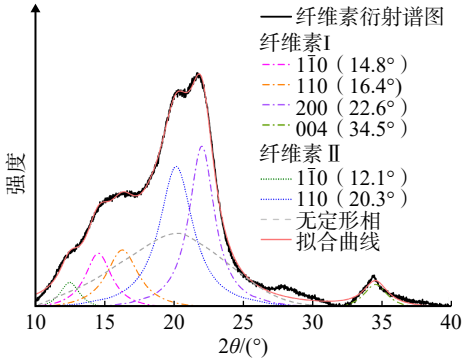


图 5　高斯分峰拟合的各晶面占比（以 HW60 为例）

Fig. 5　Proportion of each crystal plane in the Gaussian peak-fitting of HW60

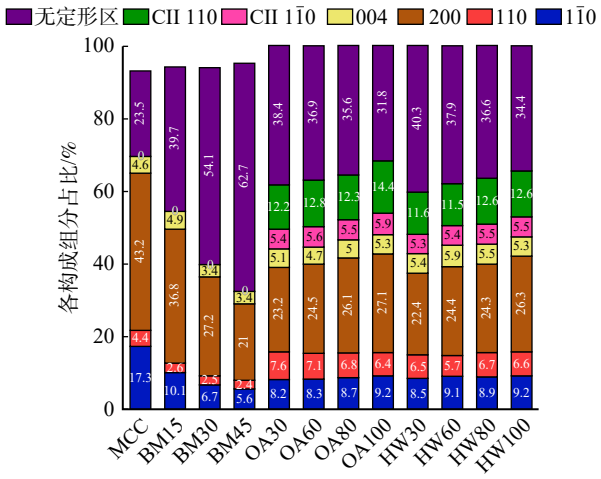


图 6　球磨及再结晶纤维素的晶面构成比例分布（基于高斯分峰拟合）

Fig. 6　Distribution of crystal plane composition ratios of ball-milled and recrystallized cellulose (based on Gaussian peak fitting)

注：MCC 及球磨样品拟合度为 0.9，再结晶样品为 0.99。

拟合仍是目前有效甄别高度非晶化[27]及复杂多晶型纤维素体系内部相对结构差异的核心分析手段[28]。另一方面，晶面重构分析主要聚焦于水热与草酸处理后的再结晶样品。在再结晶介质作用下，纤维素晶体有序度大幅恢复，晶粒尺寸长大使得衍射峰重新锐化并清晰分离。这从物理层面消除了非晶化造成的严重峰宽化重叠干扰，为准确解析纤维素 I 向纤维素 II 转变过程中的晶面重分配路径提供了可靠的前提条件。

3　讨　　论

前述结果表明，球磨不仅显著降低了纤维素的相对结晶度，还表现出对不同晶面的选择性破坏特征，同时 FTIR 结果进一步揭示了 MCC 分子结构的解构过程。在此基础上，水热与草酸体系中观察到的相对结晶度恢复及晶型转变现象，均指向纤维素链段在非晶态下发生重新排列与氢键重组的过程。然而，该再结晶行为是否遵循原有晶体结构的简单恢复，仍有待进一步从晶面演化角度加以阐明。因此，下文将结合前文中的 XRD 与光谱数据，并构建各晶面构成比例的演化分布（图 6），对纤维素由非晶化向再结晶转变的内在机制进行系统分析。

3.1　球磨诱导非晶化的晶面选择性破坏机制

球磨过程本质上是一种机械作用过程[29]，材料在反复碰撞、剪切和摩擦作用下发生结构解构[30]。与传统将非晶化视为整体结晶度下降的观点不同，本研究通过晶面分峰分析发现，球磨过程呈现明显的晶面选择性衰减特征。在球磨初期，（1$\bar{1}$0）与（110）晶面面积比例迅速下降，而（200）晶面仍保留一定比

例，说明侧向堆积结构优先遭到破坏。由于(1$\bar{1}$0)与(110)晶面主要反映纤维素分子链之间的侧向氢键网络，而(200)晶面与链层间堆积结构密切相关，说明机械力首先削弱分子链之间较弱的侧向氢键结合，而链层堆积方向的有序结构相对稳定。同时，(004)晶面峰形显著变宽，表明沿链轴方向的晶体尺寸缩短，链方向连续性被破坏。这一结果说明球磨不仅降低晶粒尺寸，更改变晶区内部的堆积方式。最终，当球磨时间达到 60 min 后，原有纤维素 I 特征峰基本消失，结构趋于高度无序状态。

因此，球磨诱导的非晶化并非均匀解构过程，而是经历了“侧向氢键网络优先断裂—晶区尺寸减小—有序堆积瓦解”这一过程。这一“选择性破坏路径”为后续再结晶提供了新的结构起点。

3.2 水热或草酸处理过程中晶型转变

经水热或草酸处理后，XRD 均出现纤维素 II 的特征衍射峰(2θ 为 12.1°和 20.2°)，表明非晶化纤维素发生了重排。晶面构成比例为各晶面峰面积占总结晶峰面积之比，两种体系下总结晶度均恢复至原始 MCC 的约 80% ~ 85%。晶面构成比例分布(图 6)显示，再结晶并非原始纤维素 I 结构的简单恢复。纤维素 II 为热力学更稳定结构，其分子链排列为反平行结构。球磨后的无序状态降低了原有晶格约束，使分子链在水或弱酸环境中获得重新排列的自由度。在介质参与下，链段通过氢键重构形成更稳定的纤维素 II 结构。这说明再结晶路径为残余有序结构作为成核基础，新晶面逐步建立，最后达到新的比例平衡，而不是恢复至原始 MCC 的晶面构成。水热与草酸体系在整体晶型演化趋势上保持一致，但在晶面比例变化顺序上存在差异：水热体系中，(200)晶面优先生长；草酸体系在低温阶段更有利于(004)晶面恢复；高温下两者均逐步趋向典型纤维素 II 分布。弱酸环境可能促进链段溶胀与局部解离，在一定温度范围内加快结构有序化进程。因此，介质主要影响晶面重构速率与比例分布，而不改变整体晶型转变方向。

3.3 水热或草酸处理过程中结晶结构的演化路径

综合球磨与再结晶阶段的晶面构成比例变化，可将结构演化路径概括为 3 阶段模型。(1)选择性破坏阶段：侧向晶面优先衰减，无定形区比例升高。(2)比例重分配阶段：分子链在介质作用下重新排列，新晶面逐步建立。(3)新平衡形成阶段：形成纤维素 I/II 混合结构，并建立新的晶面比例平衡。该模型表明，纤维素结构演化的核心不在于相对结晶度的简单升降，而在于晶面比例在不同结构状态间的重新分配。从晶面层级进行分析为理解机械力—介质协同作用下的结构重排机制提供了新的结构表征思路，也为通过调控处理条件实现纤维素晶型与性能的调节提供了理论依据。

4 结　　论

本研究将纤维素结构演化的分析由传统的相对结晶度变化推进到晶面层级。通过比较不同球磨时间下各晶面的变化特征，揭示了机械作用下纤维素晶体结构并非均匀解构，而是存在晶面选择性破坏规律；进一步以非晶化样品为起点，系统考察了其在水热与草酸体系中的再结晶行为，发现再结晶并非原有晶体结构的简单恢复，而是伴随着纤维素 I 与纤维素 II 共存条件下的晶面比例重新分配，并据此构建了球磨与再结晶过程中纤维素晶面演化的结构模型。本研究的具体结论有以下 3 点。

(1)球磨过程表现出显著的晶面选择性特征。侧向晶面(1$\bar{1}$0)与(110)优先下降，无定形区比例显著升高，而(200)晶面仍保留一定比例，说明机械力作用首先破坏侧向氢键网络，而链层堆积方向相对稳定。球磨诱导的非晶化并非整体均匀解构，而是改变了晶面构成比例，为后续再结晶提供新的结构起点。

(2)再结晶过程中未恢复至原始纤维素 I 的晶面分布，而是在纤维素 I 与纤维素 II 共存条件下形成新的晶面构成比例平衡。无定形区比例下降但未恢复至初始状态，纤维素 II 晶面逐步建立稳定比例，表明再结晶本质上是晶面比例重分配与晶型重排过程，而非原结构的简单恢复。

(3)水热与草酸体系均诱导纤维素 II 晶型形成，介质差异仅影响晶面重构速率和比例分布，未改变晶型转变方向。

本研究结果可对传统经典模型中“选择性去除无定形区形成 CNCs”的观点形成补充。本研究表明，非晶化纤维素能够在水相或弱酸体系中自发发生有序重排，并形成新的晶型结构。这说明 CNCs 的形成不仅可以归因于非晶区优先降解后晶区的保留，还可能涉及无序链段在介质诱导下重新排列并形成新晶面结构的重构过程。从机制层面看，纤维素结构演化的关键不在于相对结晶度的简单变化，而在于晶面构成比例的重新分配及晶型重建平衡。本研究提出的“选择性破坏—比例重分配—新平衡形成”结构演化路径，为理解机械力—介质协同作用下纤维素晶型转变机制提供了结构层面的实验依据。从应用角度看，球磨预处理结合温和水热或可回收有机酸体系诱导再结晶，为探索低酸耗、可持续的 CNCs 制备路径提供了新的思路。未来研究可进一步结合形貌表征、尺寸分布分析及动力学研究，建立晶面重构与纳米尺度结构形成之间的关联模型，从而为绿

色高效制备高性能纤维素纳米材料提供理论指导。

参 考 文 献

[1] Shojaeiarani J, Bajwa D S, Chanda S. Cellulose nanocrystal based composites: a review [J]. Composites Part C: Open Access, 2021, 5: 100164.

[2] Wang C, Bai J, Tian P, et al. The application status of nanoscale cellulose-based hydrogels in tissue engineering and regenerative biomedicine [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 9: 732513.

[3] Wang F, Hu Z, Ouyang S, et al. Application progress of nanocellulose in food packaging: a review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 268: 131936.

[4] Sun B, Zhang M, Hou Q, et al. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers [J]. Cellulose, 2016, 23(1): 439−450.

[5] Zulnazri Z, Dewi R, Muarif A, et al. Effect of hydrochloric acid hydrolysis under sonication and hydrothermal process to produce cellulose nanocrystals from oil palm empty fruit bunch (OPEFB) [J]. Polymers, 2024, 16(13): 1866.

[6] 金晟, 谢淑婷, 李树立, 等. 纤维素纳米晶的性质、制备及应用研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2024, 58(6): 60−72.
Jin S, Xie S T, Li S L, et al. Research progress of the properties, preparation, and application of cellulose nanocrystal [J]. Biomass Chemical Engineering, 2024, 58(6): 60−72.

[7] Wang Y, Liu H, Wang Q, et al. Recent advances in sustainable preparation of cellulose nanocrystals via solid acid hydrolysis: a mini-review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127353.

[8] Aziz T, Rohullah, Ullah A, et al. Advancements in cellulose nanocrystals: a review of functionalization, applications, and challenges [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 315: 144552.

[9] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3479−3500.

[10] Lan L, Chen H, Lee D, et al. Effect of ball-milling pretreatment of cellulose on its photoreforming for H_2 production [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(15): 4862−4871.

[11] Kugo Y, Nomura S, Isono T, et al. Elucidating the structural changes of cellulose molecules and dynamics of Na ions during the crystal transition from cellulose I to II in low temperature and low concentration NaOH solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 332: 121907.

[12] Wohlert M, Benselfelt T, Wågberg L, et al. Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything [J]. Cellulose, 2022, 29(1): 1−23.

[13] Salem K S, Kasera N K, Rahman M A, et al. Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination [J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(18): 6417−6446.

[14] Podgorbunskikh E, Kuskov T, Bukhtoyarov V, et al. Recrystallization of cellulose, chitin and starch in their individual and native forms [J]. Polymers, 2024, 16(7): 980.

[15] Dahlström C, Eivazi A, Nejström M, et al. Regenerated cellulose properties tailored for optimized triboelectric output and the effect of counter-tribolayers [J]. Cellulose, 2024, 31(4): 2047−2061.

[16] Segal L, Creely J J, Jr Martin A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786−794.

[17] Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1912: 387-409.

[18] Lee Y J, Lee D Y, Lee T J, et al. Cellulose I crystallinity estimation using a combination of infrared spectroscopy and machine learning approaches [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 368: 124210.

[19] Maurer R J, Sax A F, Ribitsch V. Molecular simulation of surface reorganization and wetting in crystalline cellulose I and II [J]. Cellulose, 2013, 20(1): 25−42.

[20] Kirui A, Ling Z, Kang X, et al. Atomic resolution of cotton cellulose structure enabled by dynamic nuclear polarization solid-state NMR [J]. Cellulose, 2019, 26(1): 329−339.

[21] Ouajai S, Shanks R A. Solvent and enzyme induced recrystallization of mechanically degraded hemp cellulose [J]. Cellulose, 2006, 13(1): 31−44.

[22] Shao B, Han Z, Pang R, et al. The crystalline structure transition and hydrogen bonds shift determining enhanced enzymatic digestibility of cellulose treated by ultrasonication [J]. Science of the Total Environment, 2023, 876: 162631.

[23] Nelson M L, O'Connor R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(3): 1311−1324.

[24] Stanciu M C, Tanasă F, Teacă C A. Crystallinity changes in modified cellulose substrates evidenced by spectral and X-ray diffraction data [J]. Polysaccharides, 2025, 6(2): 30.

[25] Jin E, Guo J, Yang F, et al. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 143: 327−335.

[26] French A D, Santiago Cintrón M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index [J]. Cellulose, 2013, 20(1): 583−588.

[27] Yao W, Weng Y, Catchmark J M. Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling [J]. Cellulose, 2020, 27(10): 5563−5579.

[28] Ahvenainen P, Kontro I, Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials [J]. Cellulose, 2016, 23(2): 1073−1086.

[29] Jicsinszky L, Bucciol F, Chaji S, et al. Mechanochemical degradation of biopolymers [J]. Molecules, 2023, 28(24): 8031.

[30] 何奥希, 陈晋, 李毅恒, 等. 机械活化在矿物浸出过程中的应用研究 [J]. 矿产综合利用, 2018, 39(4): 1−6.
He A X, Chen J, Li Y H, et al. Application and research on mechanical activation in mineral leaching [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, 39(4): 1−6.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　许　凤）