

硅基化石墨烯复合气凝胶的合成及其吸附性能

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.2011

杨子安 刘清旺 胡忠良

湖南工业大学

材料与先进制造学院

湖南 株洲 412007

摘要: 石墨烯气凝胶被认为是一种优异的环保吸附材料, 对其结构的改性及简化其合成方法是该领域研究的热点。以氧化石墨烯为前驱体、盐酸多巴胺为交联剂、抗坏血酸为还原剂, 利用液相组装法制备了石墨烯气凝胶, 在此基础上, 通过化学气相沉积法, 引入硅基官能团, 合成了硅基化石墨烯气凝胶, 并对该气凝胶进行了 XRD、SEM、FTIR 表征和性能测试。研究结果表明, 在生成石墨烯气凝胶的过程中, 盐酸多巴胺能有效阻止石墨烯片的堆积, 因而石墨烯片能够在气凝胶中均匀分布, 通过相互搭接形成具有三维连通的多孔网络结构。硅基化石墨烯气凝胶表现出优异的疏水性和超高的亲油性, 与水 and 油的接触角分别为 145.36° 和 0° ; 此外, 它还具有超低密度 (3.87 mg/cm^3)、优异的吸附能力和极佳的吸附再生能力。对于有机溶剂, 该气凝胶的吸附容量可达到 $186.8 \sim 345.2 \text{ g/g}$, 且经过 20 次循环吸附后, 仍能保留约 80% 初始吸附容量。

关键词: 石墨烯气凝胶; 疏水性; 超亲油性; 再生性能; 油水分离

中图分类号: TB332; TQ424

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)02-0104-09

引文格式: 杨子安, 刘清旺, 胡忠良. 硅基化石墨烯复合气凝胶的合成及其吸附性能 [J]. 包装学报, 2025, 17(2): 104-112.

1 研究背景

近年来, 石油泄漏事故和工业含油废水污染造成的环境破坏引起了全球广泛关注。含油废水中的污染物成分复杂、毒性大且难以生物降解, 对海洋生态环境造成了极大的破坏, 给社会造成了巨大的经济损失, 甚至会威胁到人类的生存^[1]。解决此类污染一般采用撇油器、化学分散剂、吸附剂以及原地燃烧等方法^[2]。其中, 吸附法因其成本低、操作简单以及能够防止二次污染而被认为是最经济和最有效的方法^[3]。多孔吸附材料如聚氨酯泡沫、活性炭、硅气凝胶、木棉纤维和沸石^[4-8]被认为是性能较好的吸附剂。然而,

这些传统吸附剂大多表现出较差的选择性和可回收性, 且吸附容量较低。

最近, 三维石墨烯气凝胶 (graphene aerogel, GA) 应用于水分离的研究, 得到极大关注^[9], 高疏水性的石墨烯材料被认为是一种理想的去有机污染材料^[10]。与其他吸附材料相比, GA 还具有大的比表面积、良好的疏水性、高的杨氏模量和高的断裂强度等优异性能, 并且还具有高的吸附回收效率, 从而可以大大降低二次环境污染的风险^[11]。然而, 制备 GA 常采用水热还原的液相组装法, 该法制备的 GA 往往存在疏水性和力学强度低的问题。在循环使用中一定压力下, GA 的整体结构会发生坍塌, 而使其再生性

收稿日期: 2024-10-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21576075); 湖南省自然科学基金资助项目 (2024JJ7141)

作者简介: 杨子安, 男, 硕士生, 主要研究方向为新能源材料与器件, E-mail: 935625821@qq.com

通信作者: 胡忠良, 男, 教授, 博士, 主要从事能源和环保无机非金属材料的研究, E-mail: david10103@sina.com

能显著降低^[12]。这是由于部分还原的石墨烯片,在凝胶过程中片层间容易过度堆积,从而使GA的体积变小,力学强度和韧性显著下降^[13,14]。

为改进GA的性能,研究者们采用了石墨烯复合功能材料的方法,例如采用纳米颗粒、纤维素和壳聚糖^[15-17]等生物质功能材料,并尝试用聚乙烯醇、硫脲、乙二胺^[18-20]等来增加GA的弹性和比表面积,从而达到减少气凝胶的体积收缩和防止其整体结构坍塌的目的。

为进一步提高GA对有机物的吸附性能,Hou S. C.等^[21]采用硅烷来交联和修饰氧化石墨烯的方法,制备的GA具有优异的疏水性且对有机物具有良好的选择吸附性。其制备主要过程为:将氧化石墨烯(graphene oxide, GO)与3-氨基丙基三甲氧基硅烷在90℃下反应10h,然后与十六烷基三甲氧基硅烷在180℃真空下共热3h,最终得到疏水复合气凝胶。Wang H.等^[22]采用类似方法,制备出超高超疏水GA,其制备方法是:先将GO与3-氨基丙基三甲氧基硅烷在120℃下水热反应12h,再在70℃下8h氟烷基硅烷改性气液沉淀。这些改性研究中,硅基功能团的引入,可以与石墨烯表面的活性基团发生化学反应,形成稳定的共价键,同时引入有机官能团从而改变石墨烯的表面性质,显著增强GA的疏水性和亲油性,最终大幅度提高了GA对有机溶剂的吸附力。

引入硅基官能团到GA石墨烯片表面,虽然可以大幅增强GA对有机溶剂的吸附性能,但在目前报道的这些制备方法中,需要在相对较高的温度和较长的时间下进行,能量消耗高、过程繁琐、耗时冗长,从而影响GA的应用。因此,本研究提出一种新的合成硅基化GA的方法:首先,在较低温度下,以抗坏血酸为还原剂,利用盐酸多巴胺的交联作用,将GO组装成石墨烯水凝胶;然后经过冷冻干燥得到其气凝胶;再通过化学气相沉积法接入硅基化官能团^[23],得到硅基化复合气凝胶。该方法步骤简单、条件温和,同时其制备过程中能有效抑制石墨烯的收缩,可得到孔隙结构均匀分布的超轻气凝胶。

2 实验

2.1 试剂与仪器

1) 试剂。GO粉末,由Hummers法^[24]制备,其片晶大小为0.5~5.0 μm,购自江苏先锋纳米有限公司;甲基三乙氧基硅烷(methyltriethoxysilane,

MTES)、L-抗坏血酸(L-ascorbic acid, LAA)、盐酸多巴胺(dopamine hydrochloride, DA)、乙醇、环己烷、二甲基亚砷、四氯化碳以及苏丹Ⅲ,均购于中国国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

2) 仪器。电子天平,JA2203,上海上天精密仪器有限公司。磁力搅拌机,EMS-18A,天津市欧诺仪器仪表有限公司。超声波清洗机,KQ5200DA,昆山市超声仪器有限公司。电热鼓风干燥箱,101-E,北京市永光明医疗仪器有限公司。冷冻干燥机,LGJ-10,北京松原华兴科技发展有限公司。X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),Bruker D8,布鲁克AXS公司。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),Sigma 300,德国卡尔·蔡司股份公司。傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR),Nicolet iS20,美国赛默飞世尔科技公司。接触角测量仪,OCA20,德国Dataphysics公司。

2.2 GA的水热法制备

将16 mg GO粉末置于烧杯中,分散在8 mL去离子水中并超声处理2 h以稀释和彻底剥离GO片。将GO溶液置于反应釜中,再将反应釜放入180℃的烘箱中反应12 h,取出自然冷却降温;将得到的石墨烯水凝胶置于水和乙醇混合溶液(两者体积比例4:1)中浸泡6 h去除杂质,再置于冷冻干燥机中冷冻干燥24 h,得到GA。

2.3 硅基化石墨烯气凝胶的制备

将16 mg GO粉末置于烧杯中,分散在8 mL去离子水中并超声处理2 h得到GO分散液。将5 mg DA加入GO分散液中,剧烈搅拌10 min形成均匀溶液;再将15 mg LAA加入GO溶液中,剧烈搅拌直至其完全溶解。随后,将混合液体置于反应釜中,将反应釜放入80℃烘箱中反应1 h,取出自然冷却降温;将得到的石墨烯水凝胶置于水和乙醇混合溶液(两者体积比例4:1)中浸泡6 h去除杂质,再置于冷冻干燥机中冷冻干燥24 h得到气凝胶。该方法制备的GA体积大、密度小,记为LGA(light GA)。

将装有5 mL去离子水和5 mL MTES的两个小玻璃瓶与LGA同时放置在烘箱中,使MTES和水同时在LGA表面发生化学气相沉积(chemical vapour deposition, CVD)反应,调节烘箱温度为105℃,反应10 h,得到硅基化石墨烯复合气凝胶(METS

modified GA, MGA)。

2.4 测试与表征

1) XRD 表征。样品的 X 衍射实验在 Bruker D8 型衍射仪上进行, X 光源为 Cu-K α 辐射 ($\lambda=0.154$ nm), 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 扫描速率为 $2(^{\circ})/\text{min}$, 操作电压为 40 kV, 电流为 80 mA。

2) SEM 表征。样品的形貌特征通过 Sigma 300 型扫描电子显微镜观察。

3) FTIR 表征。样品的傅里叶变换红外光谱在 Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪上采集, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

4) 接触角测量。用 OCA20 型接触角测量仪检测气凝胶的疏水性。

5) 油品吸附实验。以乙醇、环己烷、二甲基亚砜和四氯化碳为吸附质, 考察样品的吸附性能。将样品称重并把原始质量记录为 m_0 , 然后将样品浸入各种溶剂中进行吸附, 直到达到饱和。然后, 用镊子快速取出样品, 去除表面多余的溶剂, 得到吸附质量 m 。根据式 (1) 计算吸附容量 (Q)^[21],

$$Q = (m - m_0) / m_0 \quad (1)$$

6) MGA 再生循环性能测试。首先, 将样品浸入环己烷中进行吸附, 直达饱和。然后, 将样品取出用打火机点燃。在燃烧过程中, 气凝胶中的环己烷很快被去除。火焰熄灭后, 燃烧过程完成, 即可进行下一轮的吸附 / 燃烧循环测试, 共进行 20 次

循环。

3 结果与讨论

3.1 MGA 的形成机制

MGA 的合成路线如图 1 所示, 共分为 3 步。第一步, 制备出石墨烯水凝胶。GO 在交联剂 DA 和还原剂 LAA 的作用下, 将 GO 还原交联析出, 形成水凝胶。多巴胺可以与 GO 片层形成交联点, 通过自聚合形成多巴胺薄层, 从而减少 GO 片层的堆积, 而且还可以减少水凝胶的体积收缩; 同时盐酸多巴胺具有大量活性官能团, 如氨基和酚羟基, 这些基团可以进一步参与后续化学反应, 为后续气相沉积提供活性点位^[25]。第二步, 采用冷冻干燥法制备成 LGA。第三步, 用 MTES 经化学气相沉积法对 LGA 进行表面修饰制备成 MGA。在 CVD 反应过程中, MTES 在 105°C 条件下和水发生水解生成甲基三羟基硅烷, 水解反应如式 (2) 所示。由于 LGA 已经过多巴胺修饰, 多巴胺上的氨基和酚羟基可以与水解生成的硅醇和硅氧烷网络发生化学键合作用, 生成了 Si—O—Si 网络连接在 LGA 的表面^[26], 进一步增强了硅氧烷的附着力。而 Si—O—Si 网络的沉积会形成纳米级别的粗糙结构^[27], 从而提高材料的疏水性。

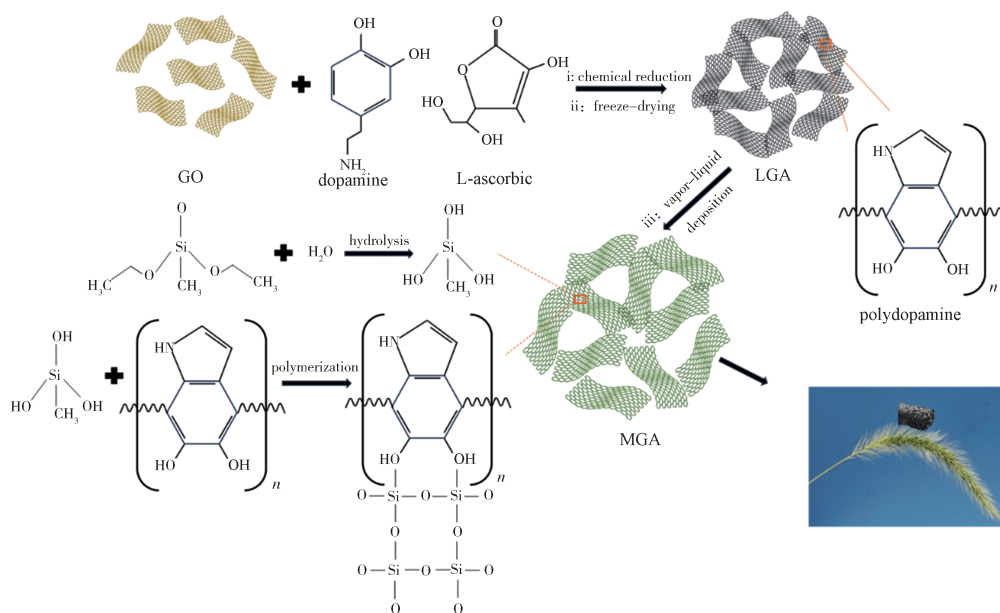
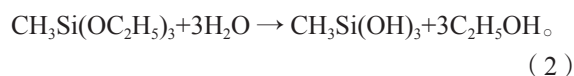


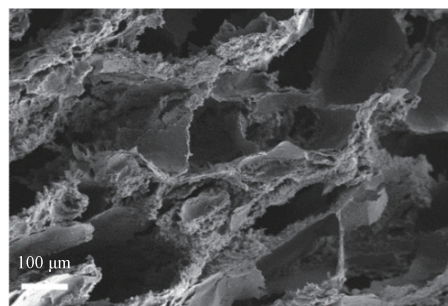
图 1 MGA 的制备过程和形成机理

Fig. 1 Formation process and mechanism of MGA

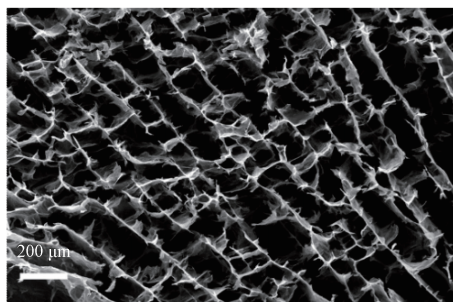
本研究采用的 CVD 法, 不同于常用的气凝胶浸于溶液中反应改性的方法, 该方法能够完好保存初始气凝胶整体形状和结构^[28], 维持气凝胶的稳定。该方法制备的 MGA 密度超低, 仅为 3.87 mg/cm^3 , 可以轻松立于狗尾巴草的顶部, 而不会有任何变形(见图 1), 这证明了 MGA 超低密度的特性。

3.2 气凝胶的形貌表征

GA 和 MGA 的 SEM 形貌如图 2 所示。从图中可以看出, 两者的形貌和结构存在显著差异。GA 中石墨烯片层间堆积严重, 堆叠的石墨烯片又相互搭接形成孔隙, 孔隙结构因石墨烯片层堆叠的无规律性而呈不规整状。在 GA 的 SEM 图中, 石墨烯的片层很难清晰地观测到, 是由于这些片层易堆积成团。而与此相对照, MGA 中石墨烯片的薄层状形貌十分清晰, 石墨烯片层间相互支撑、交联形成了具有三维连通的多孔网络结构。这些孔隙分布较为均匀, 孔径在 $50\sim 80 \mu\text{m}$ 范围内。MGA 这种均匀分布的多孔结构, 与其形成过程和机制密不可分。DA 作为交联剂, 在形成气凝胶过程中不但能有效减少石墨烯片层之间的堆叠, 而且还能有效调整石墨烯片层排列; 再加上 LAA 还原剂的采用, 使反应能够在 80°C 的温和条件下进行。这些因素共同作用, 显著抑制了石墨烯片层的重叠、堆积, 最终导致了孔隙结构均匀分布的气凝胶形成。



a) GA



b) MGA

图 2 GA 和 MGA 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of GA and MGA

3.3 气凝胶的 XRD 表征

GO、GA 和 MGA 的 XRD 图如图 3 所示。从图中可以看到, GO 在 $2\theta=10.4^\circ$ 处有一个尖锐的衍射峰, 这是典型的氧化石墨烯特征峰, 该峰对应于 GO 的 (001) 晶面。而 GA 和 MGA 在 $2\theta=23.5^\circ\sim 27.5^\circ$ 处出现一个宽峰, 该峰可归于石墨的 (002) 晶面, 这是由于氧化石墨烯被还原成石墨烯, 而部分石墨烯又重新堆积成石墨的缘故^[29]。从 XRD 图中还可以看到, GA 的 (002) 峰强度明显大于 MGA 的, 这可能是由于 MGA 中 DA 的交联作用, 有效地阻止了部分还原氧化石墨烯堆聚成石墨结构。与 SEM 形貌结果一样, XRD 的图谱再一次证明了 MGA 中大部分石墨烯片层没有堆叠团聚, 而是相互支撑形成三维网络结构。

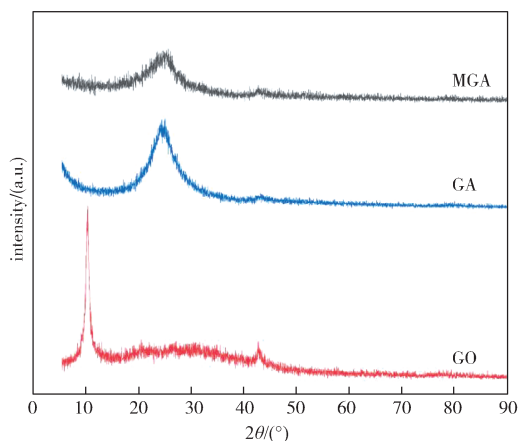


图 3 GO、GA 和 MGA 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of GO, GA and MGA

3.4 气凝胶的 FTIR 表征

GO、GA 和 MGA 的 FTIR 图谱如图 4 所示。从图中可以看到, GO 含有丰富的官能团, 其中, $3620, 1740 \text{ cm}^{-1}$ 的峰是 GO 的特征峰, 分别对应于羧基的 O—H 和 C=O 伸缩振动; 3360 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 处的宽峰分别归因于 O—H 伸缩振动和弯曲运动; 在 1245 cm^{-1} 处的峰归因于 C—OH 的伸缩振动, 而在 1030 cm^{-1} 处的峰是由环氧基的 C—O—C 伸缩振动引起。GA 是 GO 经过水热还原反应而得到, 从图 4 中还可以看到。GA 在 $3620, 3360, 1030 \text{ cm}^{-1}$ 处峰的强度显著减弱; 在 $1740, 1610, 1245 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰也明显变弱。这说明经过水热还原后, GO 的含氧官能团被部分去除, GO 被部分还原。MGA 经过 LAA 还原后, 其在 $3620, 3360, 1030 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰几乎消失; 在 $1740, 1610 \text{ cm}^{-1}$ 处峰的强度也大大降低。这表明 GO 的各种官能团几乎被清除, 而与此同时,

在 2890 cm^{-1} 处出现了 C—H 伸缩振动吸收峰。这归因于 MTES 中的 $-\text{CH}_3$ 基团，在 1480 cm^{-1} 处是芳香 C=C 双键的峰，来源于 DA 的芳香环结构；在 1150 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 伸缩振动峰；在 797 cm^{-1} 处为 Si—C 伸缩振动峰。这都证明了硅氧烷网络成功形成，并修饰在气凝胶表面。综合以上分析，可以确认 DA 交联剂以及 MTES 水解产生的硅基等官能团成功地接枝到 MGA 的表面。

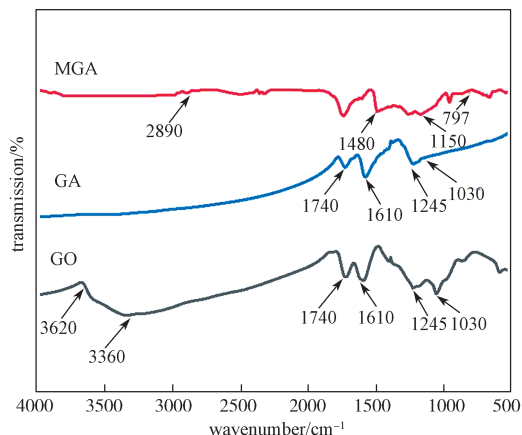


图 4 GO、GA 和 MGA 的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of GO, GA and MGA

3.5 气凝胶的亲水、亲油性

亲水、亲油性是衡量吸附剂吸附、油水分离最重要的性能指标。本研究对 GA 和 MGA 的亲水和亲油性进行了接触角测试，测试结果如图 5 所示。从图 5

可以看出，GA 的水接触角为 80.18° ，这表明 GA 亲水性不太好，具有一定的疏水性（见图 5a）；而当 GA 与油接触时，油在其表面以 0° 的接触角扩散和渗透，显示出很强的亲油性（见图 5b、5c）。MGA 的水接触角高达 145.36° ，远大于 GA 的，显然，MGA 具有超强的疏水性（见图 5d），这主要是由于 MTES 修饰后的 MGA 表面形成了大量的 Si—O—Si 键，降低了表面的自由能，形成纳米级别的粗糙结构^[27]；MGA 对油的接触角也为 0° ，并且观测到油在其表面以更快的速度扩散和渗透，这说明其亲油性更好，具有超强的亲油性（见图 5e、5f）。

3.6 气凝胶的吸附性能

MGA 具有超强的疏水性，超低的密度以及均匀、规整分布的孔隙结构，有望成为一种优异的有机吸附材料和高效油水分离材料。图 6a、6b 分别为 MGA 吸附环己烷（其密度比水的小）和四氯化碳（其密度比水的大）的过程。当 MGA 与水面上的环己烷（用苏丹 III 染色）接触时，MGA 会很快吸附漂浮在水面上的环己烷，数秒钟内就完全吸收，显示了 MGA 对水中的油和有机溶剂具有快速的吸附能力；而对沉在水底的四氯化碳的吸附，MGA 同样展示出了快速吸附的能力。而且 MGA 在吸附有机溶剂过程中，不会附带吸附一丝水分，这证明了 MGA 对油水混合物具有良好的吸附选择性。

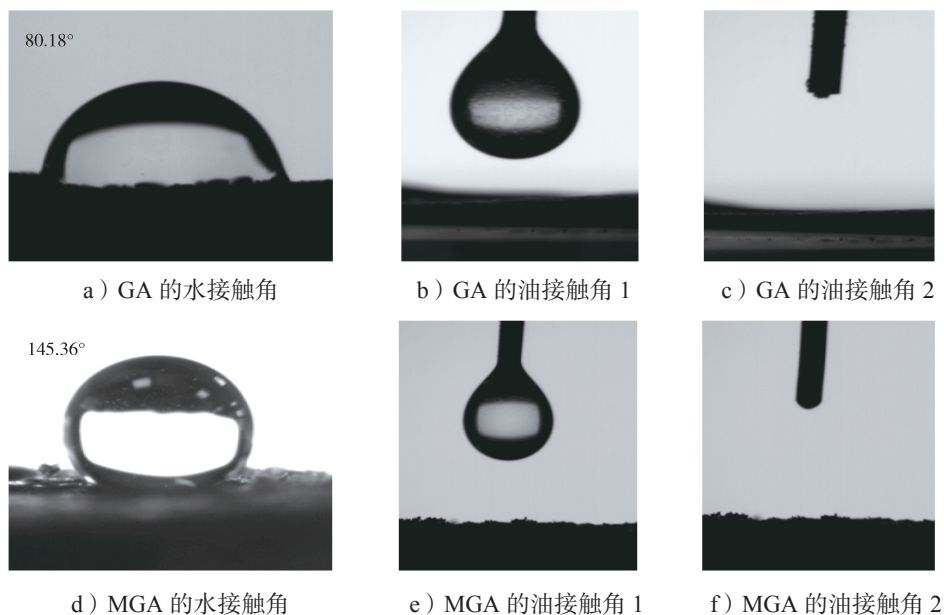


图 5 GA 和 MGA 的水接触角和油接触角

Fig. 5 Water and oil contact angles of GA and MGA

为进一步量化评估 MGA 的吸附性能, 以 4 种有机溶剂(乙醇、环己烷、二甲基亚砷和四氯化碳)为吸附质, 测试 MGA 的吸附容量, 并且对 GA 也进行同样的测试, 通过比较来进一步验证 MGA 吸附性能的优越性, 结果如图 6c 所示。从图中可以看出, MGA 对 4 种有机液体的吸附容量分别为 186.96, 186.76, 253.28, 345.2 g/g, 是相应 GA 吸附容量的 3.5~5.0 倍。

几种常用吸附剂及疏水性石墨烯气凝胶对有机溶剂的吸附容量如表 1 所示。从表中可以看出, MGA 的吸附容量远高于活性炭、聚合物的, 也高于绝大多数报道的疏水性石墨烯气凝胶的^[30-33]。

MGA 超高的吸附容量是由其吸附机制决定。有研究表明, 石墨烯气凝胶的吸附为体积填充机制^[34]。本研究制备的 MGA 密度为 3.87 mg/cm^3 , 仅为空气密度的 3 倍左右, 这是因为 MGA 中的石墨烯片充分展开而使其内部具有丰富的孔隙结构, 粗略计算其孔隙率为 99.5%, 这样巨大的孔隙储存空间使其能够吸附、储存超过其自身质量数百倍的有机溶剂^[35]。

理想的吸附材料还需要具备良好的循环再生能力。图 6d 和 6e 为 MGA 对环己烷经过 20 次吸附/燃烧循环后的结果。由图 6d 可知, 经过吸附/燃烧 20 次循环后, MGA 仍保持原始吸附量的约 80%, 这充分说明了 MGA 具有优异的循环再生性能。由图 6e 可知, MGA 在循环利用(燃烧)20 次后, 其外观大小、形貌几乎没有发生变化, 凸显出其结构和性能的稳定性。特别是 MGA 在每次吸附/燃烧后约 1 min, 就可再循环使用。这些特性极大地提升了 MGA 的实际应用价值, 彰显出了 MGA 在吸附有机污染物及油水分离等环保领域具有广阔的应用前景。

MGA 优异吸附性能是由其各组分和结构所决定。首先, 硅官能团的加入增加了表面粗糙度, 大大增加了其对有机溶剂的亲合力^[27]; 其次, 石墨烯片相互搭接形成了均匀分布的多孔结构, 其丰富的毛细孔具有较强的毛细作用, 能够快速吸附有机吸附质; 第三, 在 MGA 中石墨烯片很少堆积、团聚, 因而具有很高的比表面积, 能增强其对有机溶剂的吸附能力。

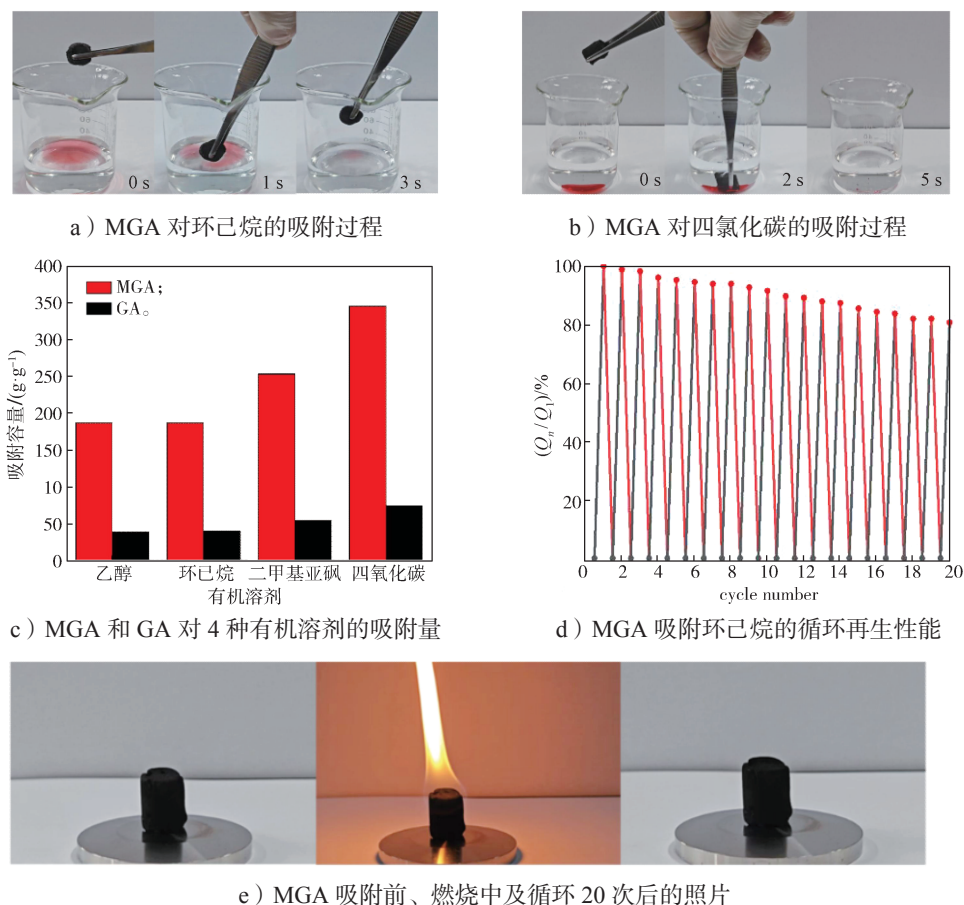


图 6 MGA 吸附、再生循环性能测试过程及结果

Fig. 6 The testing process and results of the adsorption and regeneration cycle performance of MGA

表 1 几种吸附剂对有机溶剂的吸附容量对比
Table 1 Comparison of adsorption capacity of several adsorbents for organic solvents

参考文献	吸附剂	吸附质	吸附容量/(g·g ⁻¹)
[30]	活性炭负载 ZnO	丙酮	41.50
		甲醇	48.10
[31]	共轭微孔聚合物	乙醇	96.32
		二甲基亚砷	192.64
[32]	F-rGO	丙酮	32.00
		乙醇	36.00
[33]	MLGA	正己烷	42.00
		丙酮	45.00
本研究	GA	乙醇	39.28
		二甲基亚砷	54.56
本研究	MGA	乙醇	186.96
		二甲基亚砷	253.28

4 结论

以 GO 为前驱体, 采用 DA 为交联剂、LAA 为还原剂, 在温和反应条件下, 制备出气凝胶; 再采用 CVD 法, 将 MTES 官能团接枝到气凝胶结构中, 制备出了硅基化石墨烯复合气凝胶 (MGA)。对 MGA 进行结构表征和性能测试, 可得如下结论。

1) 在 MGA 中, 石墨烯片在 DA 的交联作用下均匀搭接, 有效避免了石墨烯片的堆积、团聚, 形成了规整的三维孔隙网络结构。

2) MGA 具有超低的密度 (3.87 mg/cm³)、优异的疏水性(水接触角为 145.36°)和超强的亲油性(油接触角为 0°)。相较于传统水热法制备的石墨烯气凝胶 GA, MGA 无论在结构、疏水性/亲油性和吸附容量等方面具有较大的优势。MGA 对有机溶剂的吸附量高达 186.8~345.2 g/g, 且具有极其优异的循环再生性能, 经过 20 次吸附/燃烧循环后, 其吸附量仍然能达到初始吸附容量的 80% 左右, 并且可以在短时间内重复使用。

3) 本研究制备 MGA 的工艺简单, 采用的 LAA 还原剂和 DA 交联剂绿色环保, 反应条件温和。制备 MGA 的设计思路为进一步优化气凝胶的结构, 提高其性能具有一定的参考作用。

参考文献:

[1] YANG C, LONG M Y, DING C T, et al. Antifouling

Graphene Oxide Membranes for Oil-Water Separation via Hydrophobic Chain Engineering[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 7334.

- [2] LIU L, KONG G, ZHU Y B, et al. Ultralight, Compressive and Superhydrophobic Methyltriethoxysilane-Modified Graphene Aerogels for Recyclable and Selective Organic Pollutants Adsorption from Water[J]. Applied Surface Science, 2022, 598: 153694.
- [3] LI Z Z, WANG B, QIN X M, et al. Superhydrophobic/Superoleophilic Polycarbonate/Carbon Nanotubes Porous Monolith for Selective Oil Adsorption from Water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13747-13755.
- [4] YU T L, HALOUANE F, MATHIAS D, et al. Preparation of Magnetic, Superhydrophobic/Superoleophilic Polyurethane Sponge: Separation of Oil/Water Mixture and Demulsification[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123339.
- [5] FOO K Y, HAMEED B H. Detoxification of Pesticide Waste via Activated Carbon Adsorption Process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 1-11.
- [6] MI H Y, LI H, JING X, et al. Robust Superhydrophobic Fluorinated Fibrous Silica Sponge with Fire Retardancy for Selective Oil Absorption in Harsh Environment[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116700.
- [7] DONG T, XU G B, WANG F M. Adsorption and Adhesiveness of Kapok Fiber to Different Oils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 296: 101-111.
- [8] SAKTHIVEL T, REID D L, GOLDSTEIN I, et al. Hydrophobic High Surface Area Zeolites Derived from Fly Ash for Oil Spill Remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5843-5850.
- [9] REN R P, LI W, LÜ Y K. A Robust, Superhydrophobic Graphene Aerogel as a Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents at Various Temperatures[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 500: 63-68.
- [10] 胡忠良, 李敬迎, 席柳江, 等. 石墨烯基吸附剂的特性、吸附原理、改性复合及研究方法[J]. 包装学报, 2021, 13(1): 48-58.
- [11] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321: 385-388.
- [12] FAYSAL HOSSAIN M D, AKTHER N, ZHOU Y B. Recent Advancements in Graphene Adsorbents for Wastewater Treatment: Current Status and Challenges[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2525-2538.

- [13] ZHANG X Y, ZHOU J, ZHENG Y D, et al. Graphene-Based Hybrid Aerogels for Energy and Environmental Applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129700.
- [14] RODRÍGUEZ-MATA V, GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ J M, BENITO A M, et al. Reduced Graphene Oxide Aerogels with Controlled Continuous Microchannels for Environmental Remediation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(3): 1210–1222.
- [15] HU Z L, QIN S L, HUANG Z, et al. Stepwise Synthesis of Graphene Oxide-Wrapped Magnetic Composite and Its Application for the Removal of Pb(II) [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2017, 42(10): 4239–4247.
- [16] CHATTERJEE S, KE W T, LIAO Y C. Elastic Nanocellulose/Graphene Aerogel with Excellent Shape Retention and Oil Absorption Selectivity[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 111: 261–269.
- [17] ZHANG Y Q, ZHANG L, ZHANG G Z, et al. Naturally Dried Graphene-Based Nanocomposite Aerogels with Exceptional Elasticity and High Electrical Conductivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(25): 21565–21572.
- [18] XIAO J L, ZHANG J F, LÜ W Y, et al. Multifunctional Graphene/Poly(Vinyl Alcohol) Aerogels: In Situ Hydrothermal Preparation and Applications in Broad-Spectrum Adsorption for Dyes and Oils[J]. Carbon, 2017, 123: 354–363.
- [19] WANG Y Y, CUI X R, WANG Y J, et al. A Thiourea Cross-Linked Three-Dimensional Graphene Aerogel as a Broad-Spectrum Adsorbent for Dye and Heavy Metal Ion Removal[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(38): 16285–16293.
- [20] HU H, ZHAO Z B, WAN W B, et al. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2219–2223.
- [21] HOU S C, WU X Y, LÜ Y, et al. Ultralight, Highly Elastic and Bioinspired Capillary-Driven Graphene Aerogels for Highly Efficient Organic Pollutants Absorption[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 144818.
- [22] WANG H, WANG C C, LIU S, et al. Superhydrophobic and Superoleophilic Graphene Aerogel for Adsorption of Oil Pollutants from Water[J]. RSC Advances, 2019, 9(15): 8569–8574.
- [23] 胡忠良, 蒋海云, 赵学辉, 等. 石墨烯制备的方法、特性及基本原理 [J]. 材料导报, 2014, 28(11): 38–42.
- [24] HUMMERS Jr W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [25] LI L X, LI B C, ZHANG J P. Dopamine-Mediated Fabrication of Ultralight Graphene Aerogels with Low Volume Shrinkage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(2): 512–518.
- [26] 乔冰, 高晗, 王亭杰, 等. 二氧化硅表面修饰硅烷偶联剂 APTS 的过程和机制 [J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2629–2637.
- [27] YANG S D, SHEN C M, CHEN L, et al. Vapor-Liquid Deposition Strategy to Prepare Superhydrophobic and Superoleophilic Graphene Aerogel for Oil-Water Separation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(2): 531–540.
- [28] XU L M, XIAO G Y, CHEN C B, et al. Superhydrophobic and Superoleophilic Graphene Aerogel Prepared by Facile Chemical Reduction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(14): 7498–7504.
- [29] BOURLINOS A B, GOURNIS D, PETRIDIS D, et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids[J]. Langmuir, 2003, 19(15), 6050–6055.
- [30] 庄怡凡, 刘星宇, 花颢轩, 等. 活性炭疏水/超疏水改性技术研究进展 [J]. 表面技术, 2024, 53(5): 1–17.
- [31] LI A, SUN H X, TAN D Z, et al. Superhydrophobic Conjugated Microporous Polymers for Separation and Adsorption[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2062–2065.
- [32] HONG J Y, SOHN E H, PARK S, et al. Highly-Efficient and Recyclable Oil Absorbing Performance of Functionalized Graphene Aerogel[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 229–235.
- [33] YUE Y Y, WANG Y, LI J Y, et al. High Strength and Ultralight Lignin-Mediated Fire-Resistant Aerogel for Repeated Oil/Water Separation[J]. Carbon, 2022, 193: 285–297.
- [34] IBARRA TORRES C E, SERRANO QUEZADA T E, KHARISOVA O V, et al. Carbon-Based Aerogels and Xerogels: Synthesis, Properties, Oil Sorption Capacities, and DFT Simulations[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104886.
- [35] ZHAO X X, XU W L, CHEN S, et al. Fabrication of Super-Elastic Graphene Aerogels by Ambient Pressure Drying and Application to Adsorption of Oils[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 47: 89–97.

(责任编辑: 邓光辉)

Synthesis of Composite Graphene Aerogels with Silicon Functional Groups and Their Adsorption Properties

YANG Zian, LIU Qingwang, HU Zhongliang

(College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Graphene aerogels have been thought as promising adsorbents for environmental remediation, while the studies on their structure modifications and the innovation of their synthesis methods have been research hotspots in materials science. Graphene aerogel was synthesized using graphene oxide as the precursor, dopamine hydrochloride as the crosslinking agent, and L-ascorbic acid as the reducing agent by liquid phase assembly, and then methyltriethoxysilane was hydrolyzed to graft Si groups on the aerogels by chemical vapour deposition, resulting in composite graphene aerogel with silicon functional groups. The graphene aerogel was characterized by XRD, SEM and FTIR and its properties were examined. The results showed that during the formation of graphene aerogel, dopamine hydrochloride can effectively prevent the graphene sheets stack, thus making them distribute uniformly, and the graphene sheets connected each other to form a 3D porous interconnected network structure. The graphene aerogel with silicon functional groups exhibits excellent hydrophobicity and lipophilicity, and the contact angles between it and water/oil are 145.36° and 0° , respectively. Furthermore, this graphene aerogel possesses ultralow density (3.87 mg/cm^3), ultrahigh adsorption capacity and unique regenerability. The adsorption capacities of this graphene aerogel toward organic solvents can reach $186.8\sim 345.2 \text{ g/g}$. Moreover, it can preserve about 80% of their initial adsorption capacity even after 20 adsorption-desorption cycles.

Keywords: graphene aerogel; hydrophobicity; superlipophilic; regenerability; oil-water separation