

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202310007



石墨烯基气凝胶吸附材料在空气净化领域的研究进展

许景威, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 362021)

摘要: 综述石墨烯气凝胶的制备方法及石墨烯基气凝胶作为吸附材料在空气净化领域中的应用现状, 总结目前石墨烯气凝胶材料存在的问题, 并对石墨烯气凝胶在空气净化吸附方面的未来发展方向提出展望。结果表明: 石墨烯气凝胶是一种具有大比表面积、高孔隙率、多吸附位点的良好空气净化材料, 经改性后的石墨烯气凝胶对气体污染物具有可观的化学吸附能力, 结合自身物理吸附性能, 成为了近年来备受关注的空气净化材料之一。

关键词: 石墨烯气凝胶; 改性; 吸附机理; 空气净化

中图分类号: TQ 427.26

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2023)06-0661-10

Research Progress of Graphene-Based Aerogel Adsorption Materials in Air Purification

XU Jingwei, CHEN Guohua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The preparation methods of graphene aerogel and application status of graphene-based aerogel as adsorption materials in the field of air purification are reviewed. The current existing problems of graphene aerogel materials are summarized and the future development direction of graphene aerogel in air purification adsorption is forecasted. The results show that the graphene aerogel is a good air purification material with large specific surface area, high porosity and multiple adsorption sites. The modified graphene aerogel has considerable chemical adsorption performance of gaseous pollutants. Combined with its own physical adsorption performance, it has become one of the most concerned air purification materials in recent years.

Keywords: graphene aerogel; modification; adsorption mechanism; air purification

空气是人类生存不可缺少的物质, 其品质的好坏直接关系到人类健康、生活和工作的质量, 因此对空气质量进行改善尤为重要。为了解决近年来由车辆尾气、工业污染、室内装修等产生的空气污染物带来的危害, 除了使用替代燃、寻找清洁能源, 以及大面积种植绿林等措施对空气污染物进行预防外, 还可以通过空气净化技术对污染物进行清除。目前最常用的去除空气污染物的方法主要有吸附法^[1]、过滤法^[2]、光催化氧化法^[3]等, 其中, 吸附法因技术成熟、操作简单、成本低等优点广泛应用于空气污染物的

收稿日期: 2023-10-07

通信作者: 陈国华(1964-), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事高分子材料、石墨烯材料制备与应用研究。E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51373055); 福建省石墨烯粉体及复合材料工程技术研究中心资助项目(2017H2001); 福建省厦门市重点实验室资助项目(2023-01)

净化处理,但同时存在选择吸附性、脱附、二次污染等问题。因此,研究人员通常采用物理和化学相结合的方式对污染物进行吸附。

石墨烯(graphene)是一种具有 6 边形蜂窝状晶体结构的新型二维碳质材料,最早是由 2004 年英国科学家 Novoselov 等^[4]通过机械剥离法制备得到的。较大的理论比表面积($2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)石墨烯在空气净化领域中具有一定的应用前景,但由于石墨烯具有化学惰性,仅能和污染物之间产生 II-II 相互作用,因此,其吸附容量有限、易脱附。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的衍生物之一,不但继承了石墨烯比表面积大的特点,且还含有大量的羧基、羟基、羰基等机型官能团^[5],因此,在 GO 表面易进行化学改性,但 GO 质量轻、密度低及飘散易,对肺部产生较大危害。目前,大部分研究将 GO 作为前驱体,通过各种方法将 GO 制备成气凝胶,从而借助气凝胶材料超低密度、高孔隙率及强吸附等优点对气体污染物进行有效吸附。本文对石墨烯基气凝胶吸附材料在空气净化领域的研究进展进行综述。

1 石墨烯气凝胶的制备工艺

石墨烯气凝胶是由石墨烯片层通过组装、搭接形成的具有三维网络交联结构的多孔材料,为了能使制备得到的石墨烯气凝胶具有更高的表面利用率和功能化的可能性,大多采用经过化学剥离且具有大量含氧官能团的氧化石墨烯作为前驱体,通过超临界干燥、冷冻干燥、常压干燥等后处理方式得到石墨烯气凝胶。目前,熟知的且在污染物治理方面应用广泛的石墨烯气凝胶制备工艺主要包括水热法、化学还原法、化学交联法和模板法等。石墨烯气凝胶自组装法的制备过程,如图 1 所示。

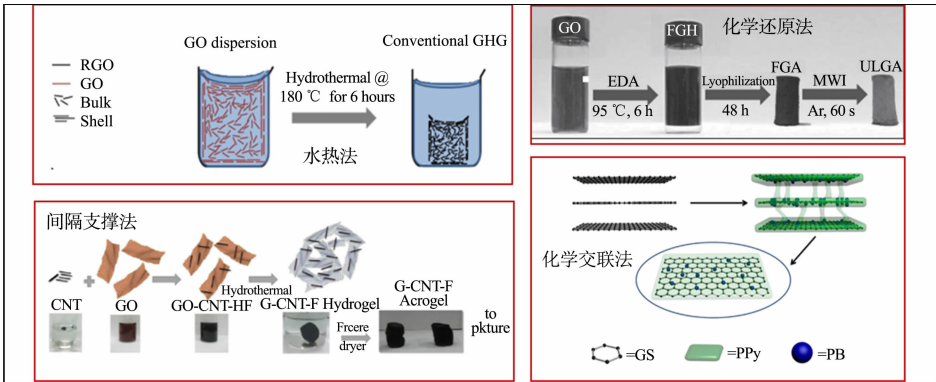


图 1 石墨烯气凝胶自组装法的制备过程

Fig. 1 Preparation process of graphene aerogel by self-assembly method

1.1 水热法

水热法是在不使用任何有机化学品的情况下,对氧化石墨烯水溶液进行高温高压处理。在还原过程中,去除氧化石墨烯的含氧官能团,增加片层间的范德华力,各片层由四周向内部堆积,从而形成具有多孔的石墨烯气凝胶^[6]。虽然水热法可以通过控制氧化石墨烯前驱体的质量浓度^[7]、水热的温度^[8]及冷冻温度^[9]对气凝胶的孔结构进行调控,但由于反应过程是不可见的,难以保证其重复性,且所需要的设备条件苛刻,因此不适合大规模生产。

1.2 化学还原法

化学还原法是通过加入水合肼^[10]、乙二胺^[11]、抗坏血酸^[12]等还原剂,促进氧化石墨烯的还原的方法,在较高温度下就能使氧化石墨烯被还原,从而堆叠自组装成石墨烯气凝胶。化学还原法所需的条件没有水热法苛刻,且反应工艺简单,但仅有部分的化学还原试剂满足绿色环保的理念,具有局限性。

水热法、化学还原法均是依靠石墨烯片层之间的范德华力实现自组装,但往往强度较低。随着还原程度的提高,片层堆叠严重,不利于石墨烯表面充分利用,因此,衍生出一种气凝胶的制备方法,即间隔支撑法。Jokar 等^[13]在 GO 水溶液中加入 CNTs,利用 CNTs 与 GO 片层之间的 II-II 相互作用,使 CNTs 均匀分布在 GO 片层上,从而减少了自组装过程中石墨烯片层之间的堆叠,有效提高了气凝胶的比表面积、气凝胶的强度。Kumar 等^[14]通过在石墨烯片上原位生长 CNTs 制备得到 CNTs 复合石墨烯气凝胶,由此达到 CNTs 独立且均匀分布在石墨烯片层上的目的。

1.3 化学交联法

除了在气凝胶中加入力学性能较好的材料提高气凝胶的强度外,还能够借助交联剂(如丙烯酸脂^[15]、聚吡咯^[16]、聚乙烯醇^[17]等)与氧化石墨烯上的官能团相互作用,使石墨片之间产生团聚,从而制备结构更加稳定的石墨烯气凝胶。

1.4 模板法

相较于水热法^[18]、化学还原法^[19]、化学交联法,模板法能够有效控制石墨烯气凝胶的内部孔隙结构,主要分为硬模板法和软模板法。石墨烯气凝胶模板法的制备工艺,如图 2 所示。硬模板法通常采用具有丰富的多孔结构材料作为基底,通过在模板上聚集、沉积石墨烯后,加热或腐蚀去除骨架,从而形成石墨烯气凝胶^[20-21]。软模板法则是采用气泡^[22]、冰晶^[23]等作为模板剂,在石墨烯气凝胶中产生均一、有序及可控的孔隙结构。

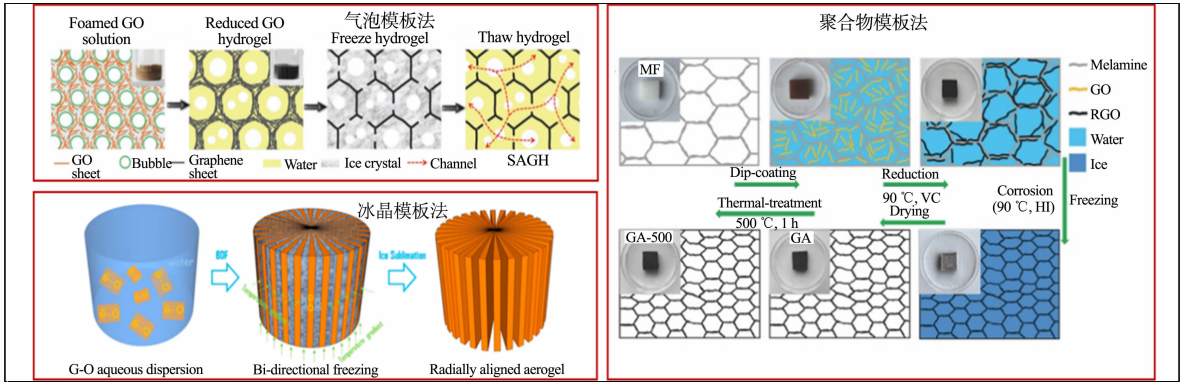


图 2 石墨烯气凝胶模板法的制备工艺

Fig. 2 Preparation technology of graphene aerogel template

虽然化学交联法和模板法在制备气凝胶上更具潜力,但或多或少引入了外来物种,进而影响材料的纯度和结构,导致繁琐的后处理步骤。因此,研究人员更青睐于使用水热法制备石墨烯气凝胶,同时,水热法也更易对氧化石墨烯表面特性进行掺杂、复合等,赋予了材料更多的可能性。

2 石墨烯气凝胶的吸附机理

石墨烯气凝胶对空气污染物的吸附机理主要分为物理吸附过程及化学吸附过程^[26-27],如图 3 所示。

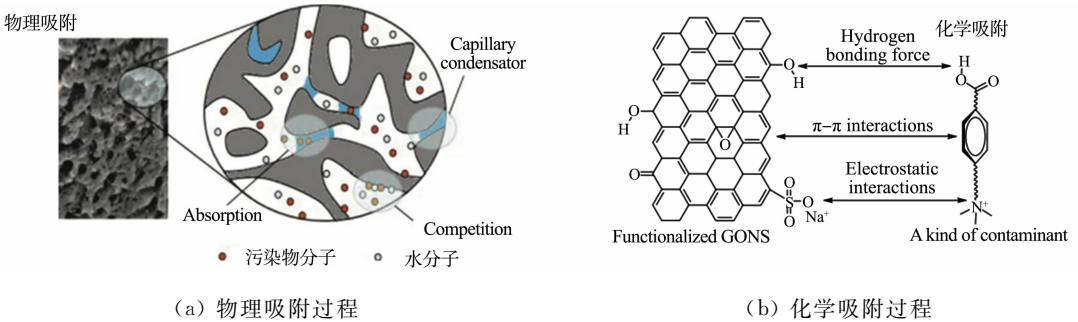


图 3 石墨烯气凝胶对空气污染物的吸附机理^[26-27]

Fig. 3 Adsorption mechanism of graphene aerogel on air pollutants^[26-27]

物理吸附主要依靠石墨烯气凝胶高孔隙结构,高孔隙结构为气体提供的足够的扩散、吸附空间及丰富的吸附位点^[27],当空气污染物进入多孔隙结构中,空气污染物与石墨烯片层产生相互作用,从而吸附在孔壁上,但这些相互作用力相对较弱。因此,其吸附速率、吸附量及防脱附能力相对较差。

化学吸附主要借助氧化石墨烯上多官能团、易于改性的特性,在石墨烯片上进行一定的化学修饰或掺杂杂原子(如 N,S,B),从而高效吸附空气污染物。以甲醛气体吸附为例,含有氨基的化合物和甲醛之间发生亲合作用,从而达到去除甲醛的目的^[25],而掺杂高电负性的原子能使石墨烯能隙变化较大,从而增加材料的吸附性能。

3 石墨烯基气凝胶在空气净化领域中的应用

单纯依靠石墨烯气凝胶大的比表面积和多孔结构难以实现对空气污染物快速、高效的吸附,并且有大量的模拟研究表明,单纯的石墨烯气凝胶对空气污染物的吸附远不如改性后的石墨烯气凝胶^[28-31]。因此,研究人员借助分子动力学模拟等理论作为辅助,重点关注了石墨烯气凝胶的表面改性。除此之外,还将石墨烯气凝胶与其他性能优异的物质进行复合,以提高气凝胶对空气污染物的吸附能力。

3.1 氧化石墨烯气凝胶

氧化石墨烯是一种含大量氧官能团的功能化石墨烯,能与各种分子进行共价和非共价相互作用,从而实现对空气污染物的捕获和转化^[32]。通过氧化石墨烯片层搭接而成的气凝胶有助于污染物气体的扩散和吸附。He 等^[33]利用单向冷冻干燥技术制备氧化石墨烯泡沫,并探究不同氧化石墨烯泡沫(不同质量分数前驱体)对丙酮气体的吸附行为。结果表明,当前驱体质量分数较低(0.2%~0.8%)时,氧化石墨烯片层间的堆积较少,从而氧化石墨烯泡沫暴露了更多的极性官能团及更高的孔隙连通性,使氧化石墨烯气凝胶对丙酮气体具有接近 100% 的吸附能力。

除了材料的孔径结构会对污染物吸附产生影响外,表面的官能团也会对污染物的吸附产生影响。Petit 等^[34]通过探究 Hummers 法和 Brodie 法得到氧化石墨烯表面化学性质对氨吸附的影响。尽管这两种方法所制备的氧化石墨烯在表观上对氨吸附并没有太大的区别(结构上均存在羟基、羧基等官能团),但 Hummers 法在制备过程中向石墨烯中引入大量的硫作为磺酸基,使氨分子保留方式不同。这说明对于不同污染物,在气凝胶上引入亲和力更强的官能团有助于吸附污染物^[35]。Liu 等^[36]采用四乙烯五胺(TEPA)对氧化石墨烯表面进行胺基功能化修饰,并通过低频超声处理增加了胺基修饰程度及更多的表面吸附位点,从而有效吸附二氧化碳,N 质量分数由初始的 0.08% 增加至 4.84%,且 TEPA 修饰后的氧化石墨烯对 CO₂ 的吸附量由初始的 0.3 mmol·g⁻¹ 提升至 1.2 mmol·g⁻¹,这主要归功于通过亲核取代反应的胺基与 CO₂ 发生的强烈相互作用。由于氧化石墨烯是两亲性物质,在大多数常用溶剂中都能均匀分散,即使采用冷冻干燥使其成为气凝胶,也会因强度弱而极易变成粉末。

为了能够兼顾气凝胶结构和官能团的影响,Hsan 等^[37]利用交联剂将壳聚糖与氧化石墨烯进行交联,并采用冷冻干燥技术制备有序多孔结构的壳聚糖接枝氧化石墨烯气凝胶,氧化石墨烯的加入使壳聚糖由无孔性转变为多孔性,壳聚糖的比表面积和孔隙体积明显增加,这与 Alhwaige 等^[38]的研究结果一致。同时,氧化石墨烯的加入使整体气凝胶不仅具有壳聚糖本身大量的碱胺基团,还具有大量的含氧基团,使其对 CO₂ 的最大吸附容量达到 11.35 mg·g⁻¹。Du 等^[39]在研究对 CO₂ 吸附时,除了利用壳聚糖本身大量的碱胺基团,还在氧化石墨烯/壳聚糖气凝胶中引入经 APTES 硅化处理后的 Laponite RD,进一步增加气凝胶材料中氨基的数量,以此提高对 CO₂ 的吸附容量(78.9 mg·g⁻¹)。Huang 等^[40]将葡聚糖-δ-内酯(GDL)作为凝胶促进剂,利用 La(OH)₃ 和聚乙烯亚胺(PEI)将氧化石墨烯薄片进行交联,并经过超临界 CO₂ 干燥得到气凝胶。

交联剂中的 La³⁺ 和质子化氨基与氧化石墨烯边缘的羧基具有很强的静电相互作用,保证了氧化石墨烯气凝胶以片层边缘连接的结构,减少了氧化石墨烯片层之间的堆叠,赋予了气凝胶良好的弹性及高的比表面积(La(OH)₃ 和 PEI 的比表面积分别为 854,674 m²·g⁻¹),从而对 H₂S、SO₂、HI、CO 及 H₂ 等气体具有良好的吸附转化能力。

3.2 氨(胺)基改性石墨烯气凝胶

近几年,研究大部分集中在对 CO₂ 和甲醛气体的吸附,而氨(胺)基改性由于其低成本、对这两种气体均具有良好的吸附选择性。Liang 等^[41]采用 PEI 原位还原制备胺功能化石墨烯气凝胶,胺功能化石墨烯气凝胶具有连续的孔隙结构和较大的比表面积,且通过 PEI 引入胺基,为石墨烯气凝胶提供化学吸附位点,该优异的特性使得其对甲醛的吸附速度非常快,仅需 5 min 即可达到吸附饱和,最大吸附容量为 2.43 mg·g⁻¹。Liu 等^[42]利用 PEI 与石墨烯间强共价键作用,浸渍后,将 PEI 负载在三维羟基化石墨烯的基面上,冷冻干燥形成蜂窝状气凝胶结构。蜂窝状气凝胶结构使得气凝胶在富胺(超过 10.03 mol·L⁻¹)的情况下仍保持 CO₂ 对活性吸附位点的扩散位阻,从而保证了对 CO₂ 高的吸附量(4.13 mmol·g⁻¹)和循环稳定性。Wu 等^[43]分别以 TEPA、TETA、PEI 作为氮源,通过水热法和冷冻干燥法

制备了三维多孔石墨烯气凝胶,虽然所制备气凝胶的比表面积较低,但这 3 种有机胺试剂均能为气凝胶提供高质量分数(均在 10% 以上)的氮,因此能够良好地吸附 CO_2 。另外,Wu 等^[43]还提到水的存在能够提高 CO_2 的吸附量,事实上,虽然水中的氢键提供了丰富的活性位点,但同样水也会堵塞孔洞结构,从而减少孔壁上的吸附位点。Oh 等^[44]将氧化石墨烯溶液与双氰胺进行凝胶化,以及氮中热处理,得到氮化碳功能化多孔石墨烯气凝胶。氮化碳功能化多孔石墨烯气凝胶为 CO_2 的捕获和储存提供了较大的体积空间,而氮化碳上的富电子氮增强了进入气体的特异性和可逆吸附性,使 CO_2 吸附量较大($0.43 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。

材料上负载的特殊官能团使材料具有化学吸附特性,而为了追求更高的改性官能团质量分数,目前大多研究为碳纳米管和氨(胺)基化石墨烯气凝胶相结合制备高效的空气净化材料。吴利瑞等^[45]以乙二胺(EDA)为氮源,在石墨烯气凝胶中引入碳纳米管,从而制备具有良好甲醛气体吸附能力的氨基化碳纳米管/石墨烯-海绵复合材料。实验结果表明,碳纳米管的引入能够在气凝胶中起到支撑作用,避免石墨烯片层组装过程的严重堆叠,提高气凝胶的比表面积及活性吸附位点数量,使甲醛气体的穿透时间由 $2\,176 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 延长至 $4\,024 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附容量由 $9.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升至 $13.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在此基础上,Ma 等^[46]发现少量的 CNTs 确实能够减弱石墨烯片层的团聚程度,获得更多的吸附位点,但过多的 CNTs 会在石墨烯片内自行团聚,从而阻碍三维气凝胶结构的形成。Wu 等^[47]提出碳纳米管作为间隔物的另一种作用,即在避免石墨烯片堆叠的同时能够增加石墨烯上与氮源反应的有效官能团数量,提高氨基修饰程度。碳纳米管改性石墨烯气凝胶的作用示意图^[48],如图 4 所示。

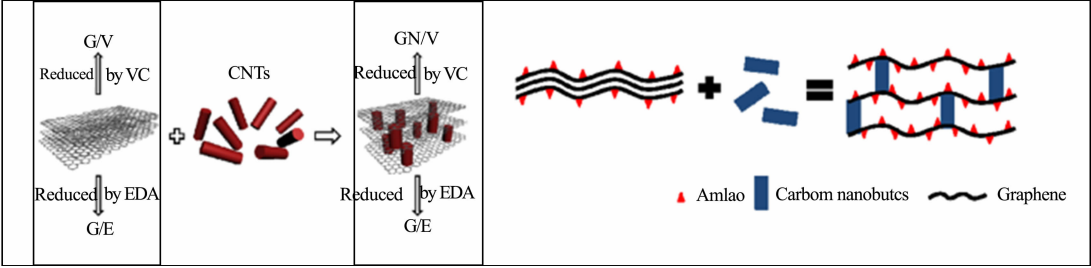


图 4 碳纳米管改性石墨烯气凝胶的作用示意图^[48]

Fig. 4 Effect sketch diagram of carbon nanotubes modified graphene aerogel^[48]

虽然 CNTs 的引入能为更高效空气净化材料的制备给予一定启发,但未经修饰的 CNTs 对甲醛气体的吸附能力较弱^[45],且高温下对氧化石墨烯进行氨基化修饰是一种边还原边修饰的过程,即使有 CNTs 的间隔作用,氨基化程度也较低。因此,Wang 等^[48]先将 PEI 接枝到 CNTs 表面,随后将修饰后的 CNTs 引入石墨烯气凝胶中,主要化学吸附物质 PEI-CNTs 增加了石墨烯气凝胶比表面积和表面吸附位点的支撑物,对甲醛的吸附容量高达 $568.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与碳纳米管修饰氨基化石墨烯气凝胶相比,氨基的修饰程度可以不受氧化石墨烯表面官能团数量的影响,且经过修饰的 CNTs 能与氧化石墨烯之间产生共价键、氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用,从而形成连接良好、机械性能强的三维网络框架。

除了依靠石墨烯片自组装成气凝胶外,还可依靠模板法制备石墨烯气凝胶,Wu 等^[49]将海绵浸渍在含有石墨烯纳米点的氧化石墨烯溶液中,通过 EDA 和氨表面改性制备石墨烯纳米点修饰的三维氨基功能石墨烯-海绵复合材料。海绵及石墨烯纳米点的加入能大幅度减小氧化石墨烯的使用量,从而减小制备成本,除此之外,石墨烯纳米点和经氨基改性后的氧化石墨烯为甲醛提供了丰富的氨基吸附活性位点。Wang 等^[50]以二氧化硅气凝胶为模板,采用溶胶-凝胶法合成含有石墨烯和二氧化硅气凝胶的 2D/3D 结构,并通过 TEPA 浸渍改性得到胺功能化的 2D/3D 吸附剂,对 CO_2 吸附量达到 $4.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,且能够在 10 次 CO_2 吸附/解吸循环中保持稳定。

3.3 杂原子掺杂石墨烯气凝胶

杂原子(N,S,B)与碳原子之间存在尺寸和电负性差异,通过杂原子掺杂会导致石墨烯物理化学、电子和催化性能发生变化^[51],这使石墨烯气凝胶在该改性策略上广泛应用于能源及水体重金属吸附领域。虽然有大量的理论研究表明,经杂原子掺杂的石墨烯片能够对 HCHO , CO_2 , H_2S 等气体进行吸附,但对石墨烯气凝胶进行杂原子掺杂并用于气体吸附的研究却少之又少。

Sui 等^[52]以氧化石墨烯为碳源,氨为氮源,通过水热反应合成了一种高孔隙率的氮掺杂石墨烯气凝胶,优异的比表面积($830\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)及高质量分数(8.4%)氮赋予了气凝胶优异的 CO_2 和 CH_4 吸附性能,但对吸附机理并未进行深入的探讨。Wu 等^[53]用甲烷作为前驱体,在 Ni 泡沫模板上,通过常压化学气相沉积(CVD)生长三维石墨烯泡沫,并在不同温度下向石墨烯泡沫中加入 C_3N_4 ,形成 N 掺杂的 3D 石墨烯泡沫。通过探究不同 N 缺陷结构对 CO_2 吸附的影响,结合密度泛函理论模型,揭示吡啶 N 是 CO_2 还原最活跃的位点,为未来的高质量分数吡啶 N 的碳质材料制备(进行 CO_2 吸附)给予了一定的启发。Pruna 等^[54]为了增加 N 掺杂石墨烯气凝胶的吡啶 N 的数量,分别以膨胀石墨和预氧化石墨为原料增加氧化石墨烯的氧的质量分数,以及改变氧官能团的类型,使掺杂后的石墨烯气凝胶中吡啶 N 和石墨 N 质量分数增加,从而增强对 CO_2 的捕获能力,由此也说明吡啶 N 是 CO_2 最主要、最活跃的吸附位点。在另一项研究中,Pruna^[55]探讨了三维 N 掺杂石墨烯气凝胶制备条件对 CO_2 吸附性能的影响,并表明氮掺杂石墨烯气凝胶吸附 CO_2 很大程度上由 N 构型、胺稳定性和孔结构等共同影响。除了利用杂原子替代碳结构中的碳原子进行掺杂外,Androulidakis 等^[56]将结构中含有杂原子的 6 方 hBN 与还原氧化石墨烯复合形成杂化气凝胶,由于 6 方 hBN 与石墨烯具有相似的结构,因此,在石墨烯中掺杂 B 和 N 的结构能与甲醛发生强化学吸附,是一种良好的甲醛吸附材料。

3.4 石墨烯复合气凝胶

金属有机框架化合物(MOFs)是一种具有高比表面积、超高孔隙率和丰富有机功能官能团等优点的晶态纳米多孔材料,近年来在空气净化方面展示出了巨大的潜力。将 MOFs 材料加入到石墨烯气凝胶中,能提升材料对污染物的物理吸附和化学吸附能力。Szczesniak 等^[57]在三维介孔石墨烯存在下通过 MOF 结晶得到石墨烯-MOF 高孔复合材料,通过调控石墨烯-MOF 高孔复合材料中石墨烯和 MOF 的质量比,得到比表面积高达 $2\,390\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的苯蒸汽吸附材料。石墨烯-MOF 高孔复合材料大孔体积和石墨烯片层作用力为苯吸附提供了扩散通道和良好的吸附能力,吸附量达到 $24.5\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,是初始 MOF 的两倍。Zhang 等^[58]将 MOF-199 与壳聚糖/氧化石墨烯气凝胶结合,通过调控气凝胶的孔径及 MOF-199 自身的介孔结构为甲醛吸附营造了良好的吸附环境。此外,壳聚糖酰胺化氧化石墨烯为甲醛吸附提供了优异的胺基吸附能力,通过物理吸附和化学吸附共同作用,提高了其对甲醛气体的吸附能力,最大吸附容量为 $197.89\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,MOF-199@AFGO/CS 制备示意图,如图 5 所示。图 5 中: $w(\text{CS})$ 为壳聚糖质量分数。

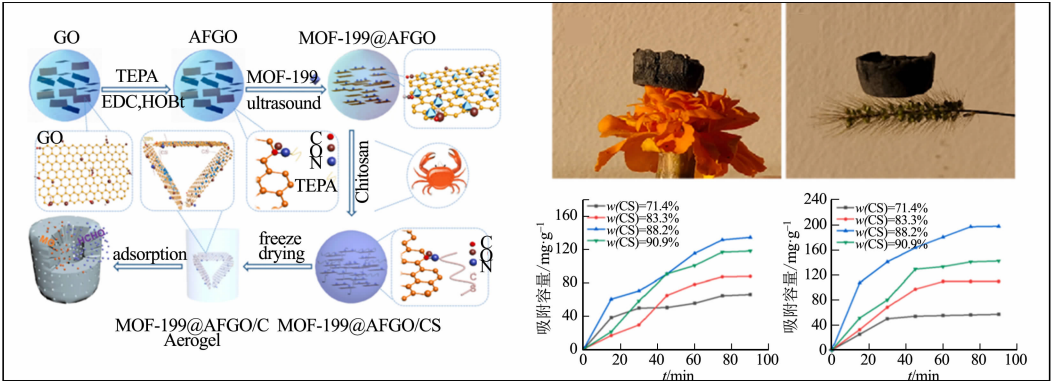


图 5 MOF-199@AFGO/CS 制备示意图

Fig. 5 Preparation sketch diagram of MOF-199@AFGO/CS

李厚志^[59]通过层层组装的方法,在石墨烯水凝胶上原位生长不同质量分数的 ZIF-8 石墨烯杂化气凝胶,石墨烯杂化气凝胶的比表面积高达 $1\,099.76\text{ m}^2$,独特的多层次微孔/介孔结构材料可促进 CO_2 与气凝胶中的微孔产生强相互作用,介孔为 CO_2 的传输及吸附于 ZIF 中咪唑化合物单元发挥了积极的作用,在 298 K,1 个标准大气压条件下,石墨烯杂化气凝胶对 CO_2 的吸附量为 $0.99\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,高于同等条件下石墨烯气凝胶($0.38\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)和 ZIF-8 晶体($0.7\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)对 CO_2 的吸附。

石墨烯气凝胶除了与性能优异的潜力材料协同增强气体吸附能力外,还有一些其他策略增强石墨烯气凝胶自身的性能。Liu 等^[60]采用水热法和 CO_2 活化法制备三维葡萄糖/石墨烯气凝胶,三维葡萄

糖/石墨烯气凝具有高比表面积($763 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、狭窄的介孔尺寸分布和分层孔结构,这些特性成为去除 CO_2 (298 K 时为 $76.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), CH_4 (298 K 时为 $16.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 H_2 (77 K 时为 $12.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 良好的吸附剂。Malolepszy 等^[61]在水热制备石墨烯气凝胶中加入丙烯酸聚合物,并在高温下通过热解聚合物为气凝胶提供新的多孔结构,增加气凝胶的比表面积和孔总体积,对正己烷吸附容量达到了 $415 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4 结论

石墨烯气凝胶具有比表面积大、多孔、易于改性等特性,在空气净化领域中表现出巨大的发展前景。几种常用于空气净化领域的石墨烯气凝胶制备方法、石墨烯气凝胶吸附机理及近年来石墨烯气凝胶应用于空气净化方面的相关研究能够为研究人员提供一定的参考意义。

目前,对石墨烯气凝胶的研究和应用仍存在着一些困难,主要表现为以下 4 点:

- 1) 尽管有大量的理论研究辅助证明经化学修饰后的石墨烯对气体具有良好的吸附性,但对于石墨烯气凝胶仅作为吸附材料的研究却十分稀少;
- 2) 经化学修饰的石墨烯只能将污染物存储在内部,而无法进行转化,导致吸附材料存在吸附上限,使用寿命较短,缺乏对解吸吸附材料,并将其重复利用的研究;
- 3) 尽管化学吸附是一种能够快速高效去除污染物的策略,但污染物的吸附是由物理吸附和化学吸附共同作用的,大部分研究却更偏重于化学吸附,忽视了物理吸附的作用;
- 4) 对于石墨烯气凝胶的吸附性能大多在偏离实际的高污染物浓度下试验,且没有统一的测试方法,无法通过吸附性能评判吸附材料的优劣,参考价值减弱。

基于此,今后可对石墨烯气凝胶从以下 3 个方面进行深入研究:

- 1) 探究石墨烯气凝胶再生利用的普适性手段,实现对材料的高效循环利用,避免造成二次污染;
- 2) 创新改性工艺,使用低成本、绿色环保的试剂对石墨烯进行改性,同时提高石墨烯气凝胶物理及化学吸附能力,推动石墨烯气凝胶在市场中的应用;
- 3) 探究能在实际环境和多污染物混合条件下具有良好吸附净化能力的石墨烯气凝胶的制备方法。

参考文献:

- [1] ZHANG Xueyang,GAO Bin,CREAMER A E,*et al.* Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,338(6):102-123. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.05.013.
- [2] KIM J T,LEE C W,JUNG H J,*et al.* Application of 2D materials for adsorptive removal of air pollutants[J]. ACS Nano,2022,16(11):17687-17707. DOI:10.1021/acsnano.2c07937.
- [3] HUANG Yu,LU Yanfeng,NIU Ruiyuan,*et al.* Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect[J]. Molecules,2016,21(1):56-76. DOI:10.3390/molecules21010056.
- [4] NOVOSELOV K S,GEIM A K,MOROZOV S V,*et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science,2004,306(5696):666-669. DOI:10.1126/science.1102896.
- [5] ALIYEV E,FILIZ V,KHAN M M,*et al.* Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris[J]. Nanomaterials,2019,9(8):1180-1195. DOI:10.3390/nano9081180.
- [6] 万文超. 用于吸油和空气净化领域的石墨烯气凝胶材料的研究[D]. 成都:西南石油大学,2016.
- [7] LIU Xiaoting,PANG Kai,YANG Hui,*et al.* Intrinsically microstructured graphene aerogel exhibiting excellent mechanical performance and super-high adsorption capacity[J]. Carbon,2020,161(33):146-152. DOI:10.1016/j.carbon.2020.01.065.
- [8] 龚焕焕,李德军,赵梦鲤. 水热温度对 3D 石墨烯结构及蛋白吸附性能的调控[J]. 天津师范大学学报(自然科学版),2017,37(6):11-14,20.
- [9] XU Xiang,ZHANG Qiangqiang,YU Yikang,*et al.* Naturally dried graphene aerogels with superelasticity and tunable poisson's ratio[J]. Advanced Materials,2016,28(41):9223-9230. DOI:10.1002/adma.201603079.
- [10] RATHI K,KIM D. Super-compressible and mechanically stable reduced graphene oxide aerogel for wearable functional devices[J]. Science and Technology of Advanced Materials,2023,24(1):1-11. DOI:10.1080/14686996.

2023. 2214854.

[11] NGUYET D M, QUAN T H, THINH D B, *et al.* Preparing three-dimensional graphene aerogels by chemical reducing method: Investigation of synthesis condition and optimization of adsorption capacity of organic dye[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23(8): 101023-101036. DOI:10. 1016/j. surfin. 2021. 101023.

[12] SAHINER N. Conductive polymer containing graphene aerogel composites as sensor for CO₂[J]. *Polymer Composites*, 2018, 40(s2): 1208-1218. DOI:10. 1002/pc. 24947.

[13] JOKAR E, SHAHROKHIAN S, ASDIAN E, *et al.* An efficient two-step approach for improvement of graphene aerogel characteristics in preparation of supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17(1): 465-473. DOI:10. 1016/j. est. 2018. 04. 014.

[14] KUMAR R, ALAFERDOV A V, SINGH R K, *et al.* Self-assembled nanostructures of 3D hierarchical faceted-iron oxide containing vertical carbon nanotubes on reduced graphene oxide hybrids for enhanced electromagnetic interface shielding[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2019, 168(14): 66-76. DOI:10. 1016/j. compositesb. 2018. 12. 047.

[15] LIU Sihang, XU Liangbo, YUAN Zhefan, *et al.* 3D interlayer slidable multilayer nano-graphene oxide acrylate crosslinked tough hydrogel[J]. *Langmuir*, 2022, 38(27): 8200-8210. DOI:10. 1021/acs. langmuir. 2c00355.

[16] TONG Xin, JIA Wenjie, LI Youmei, *et al.* One-step preparation of reduced graphene oxide/Prussian blue/polypyrrole aerogel and their enhanced photo-fenton performance[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 102(33): 92-98. DOI:10. 1016/j. jtice. 2019. 05. 008.

[17] BO Yuqin, YU Anran, LIU Huie, *et al.* Preparation of elastic graphene aerogel and its adsorption of oil[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(1): 39-56. DOI:10. 1007/s10934-020-00964-3.

[18] GARCIA-BORDEJE E, BENITO A M, MASER W K. Graphene aerogels via hydrothermal gelation of graphene oxide colloids: Fine-tuning of its porous and chemical properties and catalytic applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 292(27): 1-18. DOI:10. 1016/j. cis. 2021. 102420.

[19] HU Han, ZHAO Zongbin, WAN Wubo, *et al.* Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2219-2223. DOI:10. 1002/adma. 201204530.

[20] 李国臣, 肖民, 董其超, 等. 石墨烯基气凝胶的研究进展及应用综述[J]. *广州化工*, 2022, 50(17): 27-30.

[21] LI Chenwei, JIANG Degang, LIANG Hui, *et al.* Superelastic and arbitrary-shaped graphene aerogels with sacrificial skeleton of melamine foam for varied applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1-9. DOI:10. 1002/adfm. 201704674.

[22] YANG Hongsheng, LI Zengling, SUN Guoqiang, *et al.* Superplastic air-dryable graphene hydrogels for wet-press assembly of ultrastrong superelastic aerogels with infinite macroscale[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(26): 1-9. DOI:10. 1002/adfm. 201901917.

[23] WANG Chunhui, CHEN Xiong, WANG Bin, *et al.* Freeze-casting produces a graphene oxide aerogel with a radial and centrosymmetric structure[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5816-5825. DOI:10. 1021/acsnano. 8b01747.

[24] YU Jingang, YU Linyan, YANG Hua, *et al.* Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 502(23): 70-79. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2014. 08. 077.

[25] SURESH S, BANDOSZ T J. Removal of formaldehyde on carbon-based materials: A review of the recent approaches and findings[J]. *Carbon*, 2018, 137(1): 207-221. DOI:10. 1016/j. carbon. 2018. 05. 023.

[26] PEI Jingjing, ZHANG Jiangshun. On the performance and mechanisms of formaldehyde removal by chemisorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1): 59-66. DOI:10. 1016/j. cej. 2010. 11. 106.

[27] LI Hao, LI Tiehu, DENG Weibin, *et al.* Preparation and adsorption properties of graphene-modified, pitch-based carbon foam composites[J]. *Polymers*, 2022, 14(20): 4455-4467. DOI:10. 3390/polym14204455.

[28] ZHOU Qingxiao, YUAN Lei, YANG Xi, *et al.* DFT study of formaldehyde adsorption on vacancy defected graphene doped with B, N, and S[J]. *Chemical Physics*, 2014, 440(11): 80-86. DOI:10. 1016/j. chemphys. 2014. 06. 016.

[29] JYOTI R, DEJI R, KAUR N, *et al.* A new insight into transition metal doped graphene nanoribbon for hydrogen sulfide gas adsorption: First principle investigation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 40(3): 103154-103162. DOI:10. 1016/j. surfin. 2023. 103154.

- [30] LU Yunhua, XU Yanjie, ZHANG Junan, *et al.* Adsorption of carbon dioxide gas by modified graphene: A theoretical study[J]. *Chemistryselect*, 2022, 7(7): 1-12. DOI: 10. 1002/slct. 202104067.
- [31] TANG Shaobin, CAO Zexing. Adsorption of nitrogen oxides on graphene and graphene oxides: Insights from density functional calculations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(4): 1-15. DOI: 10. 1063/1. 3541249.
- [32] LI Fen, JIANG Xue, ZHAO Jijun, *et al.* Graphene oxide: a promising nanomaterial for energy and environmental applications[J]. *Nano Energy*, 2015, 16(8): 488-515. DOI: 10. 1016/j. nanoen. 2015. 07. 014.
- [33] HE Yongqiang, ZHANG Nana, WU Fei, *et al.* Graphene oxide foams and their excellent adsorption ability for acetone gas[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(9): 3553-3558. DOI: 10. 1016/j. materresbull. 2013. 05. 056.
- [34] PETIT C, SEREDYCH M, BANDOSZ T J. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(48): 9176-9185. DOI: 10. 1039/b916672f.
- [35] FAN Chaojun, LI Sheng, LUO Mingkun, *et al.* Effects of N and S functionalities on binary gas co-adsorption on a coal macromolecule[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 3934-3946. DOI: 10. 1021/acs. energyfuels. 8b04410.
- [36] LIU Yamin, SAJJADI B, CHEN Weiyin, *et al.* Ultrasound-assisted amine functionalized graphene oxide for enhanced CO₂ adsorption[J]. *Fuel*, 2019, 247(33): 10-18. DOI: 10. 1016/j. fuel. 2019. 03. 011.
- [37] HSAN N, DUTTA P K, KUMAR S, *et al.* Chitosan grafted graphene oxide aerogel: Synthesis, characterization and carbon dioxide capture study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125(21): 300-306. DOI: 10. 1016/j. ijbiomac. 2018. 12. 071.
- [38] ALHWAIGE A A, AGAG T, ISHIDA H, *et al.* Biobased chitosan hybrid aerogels with superior adsorption: Role of graphene oxide in CO₂ capture[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(36): 16011-16020. DOI: 10. 1039/c3ra42022a.
- [39] DU Wenjie, MA Rui, LIU Zhiyan, *et al.* Study on the adsorption properties of graphene oxide/laponite RD/chitosan composites[J]. *Materials*, 2021, 14(12): 1-13. DOI: 10. 3390/ma14123224.
- [40] HUANG Huan, CHEN Pengwan, ZHANG Xuetong, *et al.* Edge-to-edge assembled graphene oxide aerogels with outstanding mechanical performance and superhigh chemical activity[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1397-1404. DOI: 10. 1002/sml. 201202965.
- [41] LIANG Junfei, CAI Zhi, LI Lidong, *et al.* Scalable and facile preparation of graphene aerogel for air purification [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(10): 4843-4847. DOI: 10. 1039/c3ra45147j.
- [42] LIU Faqian, LI Wei, ZHAO Jie, *et al.* Covalent-grafting polyethyleneimine on hydroxylated three-dimensional graphene for superior CO₂ capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(23): 12252-12258. DOI: 10. 1039/c5ta01536g.
- [43] WU Jingjie, QIU Xianyu, CHEN Shuixia. Preparation and characterization of an amine-modified graphene aerogel for enhanced carbon dioxide adsorption[J]. *Chemical Routes to Materials*, 2022, 57(3): 1727-1737. DOI: 10. 1007/s10853-021-06768-3.
- [44] OH Y, LE V D, MAITI U N, *et al.* Selective and regenerative carbon dioxide capture by highly polarizing porous carbon nitride[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9148-9157. DOI: 10. 1021/acsnano. 5b03400.
- [45] 吴利瑞, 张蓝心, 于飞, 等. 氨基化碳纳米管/石墨烯气凝胶对甲醛吸附研究[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3251-3256.
- [46] MA Jie, SUN Yiran, YANG Jinhu, *et al.* High-performance amino-functional graphene/CNT aerogel adsorbent for formaldehyde removal from indoor air[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, 17(3): 913-922. DOI: 10. 4209/aaqr. 2016. 07. 0312.
- [47] WU Lirui, QIN Ziyi, ZHANG Lanxin, *et al.* CNT-enhanced amino-functional graphene aerogel adsorbent for highly efficient removal of formaldehyde [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(7): 2527-2533. DOI: 10. 1039/c6nj03643k.
- [48] WANG Wuyou, ZHAO Xiaowen, YE Lin. Self-assembled construction of robust and super elastic graphene aerogel for high-efficient formaldehyde removal and multifunctional application[J]. *Small*, 2023, 19(24): 1-13. DOI: 10. 1002/sml. 202300234.
- [49] WU Lirui, ZHANG Lanxin, MENG Tao, *et al.* Facile synthesis of 3D amino-functional graphene-sponge composites decorated by graphene nanodots with enhanced removal of indoor formaldehyde[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15(3): 1028-1034. DOI: 10. 4209/aaqr. 2014. 10. 0237.
- [50] WANG Wenjing, MOTUZAS J, ZHAO Xiusong, *et al.* 2D/3D assemblies of amine-functionalized graphene silica

(templated) aerogel for enhanced CO₂ sorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 30391-30400. DOI:10.1021/acsami.9b07192.

[51] VASSEGHIAN Y, LE V T, JOO S W, *et al.* Spotlighting graphene-based catalysts for the mitigation of environmentally hazardous pollutants to cleaner production: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 365(8): 1-14. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.132702.

[52] SUI ZhuYin, MENG Yuena, XIAO Peiwen, *et al.* Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1431-1438. DOI: 10.1021/am5042065.

[53] WU Jingjie, LIU Mingjie, SHARMA P P, *et al.* Incorporation of Nitrogen defects for efficient reduction of CO₂ via two-electron pathway on three-dimensional graphene foam[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 466-470. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04123.

[54] PRUNA A, CARCEL A C, BENEDITO A, *et al.* Effect of synthesis conditions on CO₂ capture of ethylenediamine-modified graphene aerogels[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487(3): 228-235. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.05.098.

[55] PRUNA A, CARCEL A C, BENEDITO A, *et al.* The effect of solvothermal conditions on the properties of three-dimensional N-doped graphene aerogels[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 1-13. DOI:10.3390/nano9030350.

[56] ANDROULIDAKIS C, KOTSIDI M, GORGOLIS G, *et al.* Multi-functional 2D hybrid aerogels for gas absorption applications[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 13548-13560. DOI: 10.1038/s41598-021-92957-8.

[57] SZCZESNIAK B, CHOMA J, JARONIEC M. Ultrahigh benzene adsorption capacity of graphene-MOF composite fabricated via MOF crystallization in 3D mesoporous graphene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 279(11): 387-394. DOI:10.1016/j.micromeso.2019.01.022.

[58] ZHANG Wenkun, HUANG Ting, REN Yu, *et al.* Preparation of chitosan crosslinked with metal-organic framework (MOF-199) @ aminated graphene oxide aerogel for the adsorption of formaldehyde gas and methyl orange [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 193(36): 2243-2251. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.11.056.

[59] 李厚志. 石墨烯/ZIF-8 复合气凝胶材料的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.

[60] LIU Kangkai, JIN Biao, MENG Longyue. Glucose/graphene-based aerogels for gas adsorption and electric double layer capacitors[J]. *Polymers*, 2019, 11(1): 1-16. DOI:10.3390/polym11010040.

[61] MALOLEPSZY A, MAZURKIEWICZ-PAWLICKA M, KOTKOWSKI T, *et al.* Synthesis of graphene foams and their sorption properties of n-hexane[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(4): 1069-1079. DOI: 10.1007/s10934-021-01054-8.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)