

石墨烯气凝胶在催化领域的研究进展

刘徐越 梁 兵* 龙佳朋

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要 石墨烯气凝胶(GA)是一种由石墨烯作为基材制备的三维(3D)多孔互联海绵状网络结构,不仅具有石墨烯本身电子、力学特性、化学稳定等优点,还具有高疏水性、高比表面积、高孔隙率等特点。结合相关研究可知,石墨烯气凝胶在吸附材料、电极材料、环境处理、储氢材料以及催化剂载体方面均有很好的发展,对石墨烯气凝胶的制备方法以及在催化领域的研究进展进行介绍。

关键词 石墨烯,气凝胶,催化,载体,三维网络结构

中图分类号 TB324

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0060-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.014

Research progress on graphene aerogel in catalysis

Liu Xuyue Liang Bing Long Jiapeng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of
Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract Graphene aerogel (GA) is a 3D porous interconnected sponge network structure prepared by graphene as substrate. It not only has the advantages of electronic, mechanical and chemical stability of graphene itself, but also has the characteristics of high hydrophobicity, high specific surface area and high porosity. Combined with related studies, graphene aerogels have been well developed in adsorption materials, electrode materials, environmental treatment, hydrogen storage materials and catalyst carriers. The preparation methods of graphene aerogels and their research progress in catalysis were introduced.

Key words graphene, aerogel, catalysis, carrier, three-dimensional network structure

石墨烯是平面单层碳原子紧密结合在一起形成的二维(2D)蜂窝晶格材料,被认为是构建所有其他维数石墨材料(包裹成富勒烯、卷制成碳纳米管和堆集成石墨)的基本单元^[1-5]。石墨烯的厚度仅为0.35nm左右,是世界上最薄的二维材料。然而,由于石墨烯没有能带隙,使其电导性不能像传统的半导体一样完全被控制,而且石墨烯表面光滑且呈惰性,不利于与其他材料的复合,从而阻碍了石墨烯的应用。

气凝胶是由分子前驱体先通过溶胶-凝胶法制得湿凝胶,经过老化、溶剂置换,再利用干燥(冷冻或超临界)技术去除孔结构中的溶剂制得。气凝胶首先是在1931年由斯坦福大学Kistler以水玻璃为原

料,采用乙醇超临界干燥技术制备的,迄今已有90年的历史^[6]。气凝胶作为一种纳米多孔材料,具有连续的三维纳米多孔网络结构,具有超低密度、高比表面积、高孔隙率、低热导率、低折射率及低介电常数等优良特性。

石墨烯气凝胶(GA)的基本单元是具有二维蜂巢晶格的石墨烯片层结构^[7],石墨烯气凝胶的结构是由石墨烯片层相互堆叠组装成三维多孔网络结构,该结构有效地兼具了石墨烯的纳米特性和气凝胶的宏观结构,是一种以石墨烯为基体的三维多孔材料,同时具有石墨烯和气凝胶的优良性能:比表面积大、密度低、独特的纳米特性、良好的电学特性以及稳定的化学特性等。因其优良的性能,在众多领

收稿日期:2019-12-05;修回日期:2021-02-17

基金项目:辽宁特聘教授基金项目(512003007021);辽宁省教育厅青年育苗项目(LQ2020010)

作者简介:刘徐越(1997-),男,硕士研究生,主要从事石墨烯气凝胶的研究,E-mail:hechenglou503@163.com。

通讯作者:梁兵,男,教授,主要从事功能聚合物的研究,E-mail:lb1007@163.com。

域具有广阔的发展前景。

1 石墨烯气凝胶的制备方法及其催化领域应用

石墨烯气凝胶最常用的方法有原位还原法、水热法、化学交联法和模板法^[7-10],将氧化石墨烯(GO)分散在水中制备均匀分散液,从而制备石墨烯水凝胶,再经过冷冻或者超临界干燥得到石墨烯气凝胶(GA)。

通过不同方法制备的石墨烯气凝胶具有高导电率、高孔隙率、高比表面积、良好的机械特性、稳定的化学特性等优点,在电极材料、环境处理、吸附材料、储氢材料以及催化剂载体等领域都有广泛的应用空间^[11]。石墨烯气凝胶具有的碳基骨架结构使其拥有良好的电子转移能力和机械强度,在光催化过程中,是非常优秀的载体。由于石墨烯气凝胶吸附剂和光催化剂的协同作用,使其相比于传统单一的光催化剂具有明显的优势,各种光催化剂,如 C_3N_4 ^[12]、 SnO_2 ^[13]、 WO_3 ^[14]等也被用于构建石墨烯气凝胶与光催化剂复合材料中。

1.1 原位还原法

原位还原法是以GO为原料,将其均匀分散在液相(通常为水)中,GO含有大量的羟基等含氧基团,非常容易在水中分散。在液相中,加入还原剂对GO进行还原,GO通过还原含氧官能团逐渐减少,石墨烯片层便会相互搭接形成三维疏松多孔的三维网状结构,也就是石墨烯水凝胶,其后经过干燥得到石墨烯气凝胶(GA)。Sheng等^[15]在采用金箔作为工作电极、Pt电极为对电极以及氧化汞为参比电极的三电极体系中实现在金箔上沉积石墨烯、经冷冻干燥得到石墨烯气凝胶结构,制备具有三维整体结构的石墨烯气凝胶,该方法保证了凝胶的完整性。

Tang等^[16]选用葡萄糖作为还原剂,对GO进行还原,与此同时加入其他贵金属协同作用,采用水热法制备Pt、Pd、Au、Ir等贵金属石墨烯复合气凝胶。所制气凝胶的压缩强度为0.042MPa,压缩模量为0.26MPa,导电率约为0.25S/m。这类气凝胶有很高的强度和电导率,贵金属Pd/石墨烯气凝胶能够100%催化碘苯和丙烯酸甲酯的反应。

Feng等^[17]合成了还原型氧化石墨烯纳米片/磁铁-钯($rGSs/Fe_3O_4-Pd$)气凝胶,其具有优良的催化活性和循环利用性能。将合成的赤铁矿($\alpha-Fe_2O_3$)和钯纳米颗粒固定在自组装形成的氧化石墨烯纳米片(GSs)水凝胶上,再通过热处理使 GSs 还原为 $rGSs$,非磁性 $\alpha-Fe_2O_3$ NPs转变为磁性

Fe_3O_4 -NPs。所得 $rGSs/Fe_3O_4-Pd$ 气凝胶具有三维互联的层状多孔结构,富含中孔和大孔,此结构不仅能使起催化作用的Pd-NPs暴露于反应物表面,而且增大了催化反应的接触面积。此外,由于掺入了 Fe_3O_4 NPs, $rGSs/Fe_3O_4-Pd$ 气凝胶可与反应溶液磁分离并重复使用,且没有明显的催化活性损失,该气凝胶具有制备工艺简单、催化活性高等优点。

1.2 水热法

水热法主要是在水热反应釜中,在高温高压的条件下,利用氢键、范德华力和 $\pi-\pi$ 键的相互作用制备石墨烯水凝胶,再通过冷冻或超临界干燥制备石墨烯气凝胶。Nguyen等^[18]研究了水热条件对气凝胶微观结构的影响,以及GA形貌控制。反应原料简单易得,而且操作简单,得到的气凝胶较为完整。

为了能够利用水热法制备出高性能的GA,Xu等^[7]率先探讨了水热条件(水热温度及水热时间)和反应物浓度对GH的影响。实验中,采用一步水热法,用10mL不同浓度(0.5mg/mL、1.0mg/mL及2mg/mL)的GO水溶液,反应温度为180℃,反应时间1~12h,GO浓度太低则无法形成凝胶,而在2mg/mL具有很好的凝胶性,经实验证明具有良好的力学性能。

Ren等^[19]采用尿素作为还原剂对GO进行水热还原,再经过冷冻干燥合成三维多孔氮掺杂还原氧化石墨烯(N-rGO)气凝胶。氮掺杂石墨烯气凝胶的表面含有大量孔状结构,并且样品自组装良好,氮掺杂之后的气凝胶相比于未掺杂的石墨烯气凝胶有更多的孔状结构,更高的比表面积。N-rGO气凝胶比表面高达499.70m²/g,N掺杂量高达(5.93%~7.46%,原子分数),N-rGO气凝胶具有高比表面积和高N掺杂的三维互联骨架。N-rGO气凝胶对苯酚的降解表现出良好的催化性能,在30~60min左右,溶液中的苯酚浓度可以降低到0。N-rGO气凝胶是一种很有前途的去除苯酚的无金属催化剂。

Yin等^[20]将GO和铁(II)酞菁($FePc$)超声分散在水中,形成稳定的悬浮液。然后将其转移到高压釜中,进行水热处理180℃,12h。合成的气凝胶经冻干,在 NH_3 气氛中退火,温度为700℃,退火3h。制备铁氮共掺杂石墨烯复合气凝胶。其中, Fe_xN 纳米粒子的尺寸主要在5~20nm之间。因其较小的尺寸使其表面存在更多活性位点。 Fe_xN/NGA 杂化具有丰富的Fe-N-C结构和高比表面积的三维大孔形貌,与两组分的物理混合物相比,在碱性溶液中对氧化还原反应(ORR)的协同催化活性

有明显提升。

Wu 等^[21]运用水热法制备硫氮双掺石墨烯气凝胶,随着热解温度的升高,有效催化活性位点的数目增多,比表面积和孔体积增大。此外,催化剂具有较大的比表面积和孔体积,可以提高 ORR。因此,N-S-GAs 900 催化剂上的 ORR 遵循四价电子传递途径。与 Pt/C 催化剂相比,新型 ORR 催化剂 N-S-GAs 900 具有更高的限扩散电流、更好的耐久性和更好的耐甲醇性能。并且由于 N、S 元素的双掺杂产生协同效应,使得其催化性能高于单掺杂气凝胶。

1.3 化学交联法

化学交联法一般使用交联剂,促进 GO 通过物理或化学的相互作用形成三维网状结构。之后根据需求选择不同的交联剂,一般有原位聚合法、树脂胶黏法、分子交联法等。Worsley 等^[22]在 GO 的水溶液中引入苯酚和甲醛,并利用碳酸钙作为催化剂诱导苯酚和甲醛的聚合将 GO 纳米片交联在一起;随后炭化处理使酚醛树脂转化为炭并在石墨烯片层之间形成交联。使用 BET 测得石墨烯气凝胶的比表面积为 $584\text{m}^2/\text{g}$,BJH 法测定石墨烯气凝胶的孔径分布表明,大部分的孔隙体积($2.96\text{cm}^3/\text{g}$)在 $10\sim 100\text{nm}$ 范围内,峰值孔径为 13nm 。用此方法得到的结构比物理交联后形成的石墨烯气凝胶导电性高两个数量级,由于这些三维石墨烯组件的高比表面积、中孔率和导电性,其在超级电容器、电池、催化和传感器等许多技术上都有潜力。

Qiu 等^[23]葡萄糖作为分散剂和交联剂合成 TiO_2 /石墨烯气凝胶,表现出比纯 TiO_2 更高的催化活性, TiO_2 /石墨烯对甲基橙污染物具有较高的光催化活性,光催化降解甲基橙 3h 转化率为 90%。在锂离子电池(LIBs)中具有较高的比容量。 TiO_2 纳米颗粒均匀地分散在气凝胶表面,因其具有较高的比表面积和疏水性, TiO_2 与气体的强相互作用、晶面特性、高导电性以及复合材料的三维层次多孔结构,使其具有高活性的光催化、高速率能力和稳定的循环等优点。这种三维结构的光催化剂在空气净化方面具有巨大的应用潜力。

1.4 模板法

模板法所用的模板包括纳米微球类模板和泡沫类模板两大类。利用微球作为模板能够得到连续贯穿规则孔道的石墨烯气凝胶。Wang 等^[24]首先利用泡沫作为模板构筑石墨烯气凝胶。他们采用三聚氰胺泡沫作为模板,通过浸渍包覆途径在三聚氰胺泡沫的骨架上均匀地包覆石墨烯纳米片,得到石墨烯

气凝胶。Choi 等^[25]利用苯乙烯作为模板,运用苯乙烯压花工艺制备了有序的三维大孔石墨烯泡沫。将 $\text{pH}=2$ 的石墨烯和苯乙烯球分散液均匀混合,并且在组装过程中逐步调节体系的 pH ,最终 $\text{pH}=6$ 左右,再运用热处理除去模板。最终得到的石墨烯气凝胶具有连续贯穿的孔道结构,使其在储能、转换以及催化领域有更好的发展。

Chen 等^[26]利用多孔镍泡沫作为模板,在 1000°C 常压下分解甲烷,生长出褶皱状的石墨烯薄膜,再利用无机酸将镍模板腐蚀掉,得到相互连接的三维微孔结构的石墨烯泡沫,所得三维结构虽然具有多孔结构,但仍具有较高的导电性和强度耐久性。这些组装物在 Heck 反应中表现出了很高的催化活性和选择性,其优异的机械性能使其成为一种有前途的催化剂,可用于固定床或流化床的大规模生产。

模板-化学气相沉积(CVD)是应用比较广泛的方法,在形成三维结构的石墨烯气凝胶的过程中采用一些具有三维骨架的材料,在反应结束后,将模板去掉,由石墨烯片层最终形成有规则的石墨烯泡沫,即石墨烯气凝胶。Choi 等^[25]采用聚苯乙烯胶体粒子作为模板,合成了具有大孔结构的石墨烯气凝胶材料。

Fan 等^[27]通过将石墨烯水凝胶浸泡在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和硝酸银溶液中,制备 AgBr/GA 水凝胶,再经过干燥制备 AgBr/GA 气凝胶。 AgBr/GA 复合材料中的 AgBr 颗粒很好地分散在 GA 表面,与原始 AgBr 相比,催化活性增加了 6 倍。在循环光催化后,只有很少的质量损失,形貌也保持不变。即使经过多次光催化反应,也能保持良好的循环性能。

1.5 其他方法

石墨烯气凝胶制备方法除了上述方法之外,还有许多其他方法。如:Lee 等^[18]采用多孔材料物理浸渍的方法制备石墨烯气凝胶,将三聚氰胺海绵浸入石墨烯溶液,其后将海绵腐蚀后得到石墨烯三维网络。Zhu 等^[28]使用三维打印的方式直接将 GO 浆打印出来,从而得到 GO 三维网络。

2 石墨烯气凝胶的发展前景及展望

石墨烯气凝胶具有独特的三维纳米多孔结构,该结构有效地兼具了石墨烯的电子、力学特性、化学稳定和气凝胶的高疏水性、高比表面积、高孔隙率等诸多优点,介绍了其在催化领域的研究进展,通过不同的制备方法制备出了高性能的功能化石墨烯气凝

胶,并对其优异的催化性能进行研究,为催化领域增添了重要的一员。

石墨烯气凝胶为控制反应速度、提升催化剂效率、寻找兼具活性高和稳定性好的催化剂材料这一目标提供了一个创新的解决思路。制备方法的不断完善和催化机理的深入研究必将成为未来石墨烯气凝胶的发展重点。特殊结构尤其是三维纳米多孔结构的制备和性能研究将成为该材料研究的高端方向。石墨烯气凝胶除了在催化领域深化外,因其结构稳定、比表面积大、独特的纳米特性、良好的电学特性,未来可在吸附材料、超级电容电极材料、储能材料、转化装置载体等诸多研究领域大放光彩。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Huang X, Yin Z, Wu S, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications[J]. *Small*, 2011, 7(14): 1876-1902.
- [3] Zhang H, Lv Y, Wang Y, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 380-386.
- [4] Lv R, Terrones M. Towards new graphene materials: doped graphene sheets and nanoribbons[J]. *Materials Letters*, 2012, 78(7): 209-218.
- [5] Wang H, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 781-794.
- [6] Vinod S, Tiwary C S, Autreto P A D S, et al. Low-density three-dimensional foam using self-reinforced hybrid two-dimensional atomic layers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4541.
- [7] Xu Yuxi, Sheng Kaixuan, Li Chun, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [8] Sun H Y, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [9] Bai Hua, Sheng Kaixuan, Zhang Pengfei, et al. Graphene oxide/conducting polymer composite hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(46): 18653-18658.
- [10] Wang Z, Shen X, Han N M, et al. Ultralow electrical percolation in graphene aerogel/epoxy composites[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(18): 6731-6741.
- [11] 徐刚, 张春梅, 薛文超, 等. 石墨烯及其气凝胶的制备方法综述[J]. *装备制造技术*, 2016(11): 60-64.
- [12] Tong Z W, Yang D, Shi J F, et al. Three-dimensional porous aerogel constructed by $g-C_3N_4$ and graphene oxide nanosheets with excellent visible-light photocatalytic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(46): 25693-25701.
- [13] Chen M X, Wang H, Li L Z, et al. Novel and facile method, dynamic self-assemble, to prepare SnO_2/rGO droplet aerogel with complex morphologies and their application in supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(16): 14327-14337.
- [14] Li X, Yang S, Sun J, et al. Tungsten oxide nanowire-reduced graphene oxide aerogel for high-efficiency visible light photocatalysis[J]. *Carbon*, 2014, 78: 38-48.
- [15] Sheng K X, Sun Y Q, Li C, et al. Ultrahigh-rate supercapacitation based on electrochemically reduces graphene oxide for air line-filtering[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 247.
- [16] Tang Z H, Shen S L, Zhuang J, et al. Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(27): 4707-4711.
- [17] Feng Y, Zhang H, Xin B F, et al. Magnetically recyclable reduced graphene oxide nanosheets/magnetite-palladium aerogel with superior catalytic activity and reusability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 154-161.
- [18] Lee S B, Nguyen D D, Tai N H, et al. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7908-7912.
- [19] Ren X, Guo H, Feng J, et al. Synergistic mechanism of adsorption and metal-free catalysis for phenol degradation by N-doped graphene aerogel[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 389-399.
- [20] Yin H, Zhang C Z, Liu F, et al. Hybrid of iron nitride and nitrogen-doped graphene aerogel as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20): 2930-2937.
- [21] Wu M, Dou Z Y, Chang J J, et al. Nitrogen and sulfur co-doped graphene aerogels as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline solution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(27): 22781-22790.
- [22] Worsley M A, Pauzauskie P J, Olson T Y. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(40): 14067-14069.
- [23] Qiu B C, Xing M Y, Zhang J L. Mesoporous TiO_2 nanocrystals grown in situ on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(16): 5852-5855.
- [24] Wang Y K, Wang B, Wang J H, et al. Superhydrophobic and superoleophilic porous reduced graphene oxide/polycarbonate monoliths for high-efficiency oil/water separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 849-856.
- [25] Choi B G, Yan G M, Hong W H, et al. 3D microporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4020.
- [26] Chen Z P, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [27] Fan Y Y, Ma W G, Han D X, et al. Convenient recycling of 3D AgX/graphene aerogels ($X = Br, Cl$) for efficient photocatalytic degradation of water pollutants[J]. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2015, 27(25): 3767-3773.
- [28] Zhu C, Han Y J, Duoss E B, et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6962.