

环糊精基石墨烯气凝胶的制备 及其气体吸附性能研究

刘康恺¹ 孟彩云² 郑鑫垚³ 孟龙月^{1,4*} 孟 万^{4*}

(1.延边大学理学院化学系,延吉 133002;2.山东师范大学化学化工与材料科学学院,济南 250000;
3.吉林市特种设备检验中心,吉林 132021;4.延边大学工学院高分子材料与工程,延吉 133002)

摘 要 以氧化石墨烯(GO)为骨架, β -环糊精(β -CD)为交联剂,采用一步水热法成功制备了结构均匀的环糊精基石墨烯气凝胶(C-GAs)。采用比表面及孔径分析仪对样品的孔隙结构进行了表征,并进一步研究了其孔隙结构对二氧化碳(CO₂)、氢气(H₂)和甲烷(CH₄)气体的吸附性能的影响。结果显示,在 β -CD:GO的质量配合比为0.5:1条件下,C-GAs拥有较高的比表面积537m²/g和总孔容0.750m³/g,显示了其极好的结构特性,在298℃,1.0Pa条件下,C-GAs对CO₂的吸附量达到44.73mg/g,对CH₄的吸附量达到6.82mg/g;在77℃,1.0Pa条件下,C-GAs对H₂的吸附量达到1.17mg/g,制备的C-GAs对CO₂具有较强的吸附能力以及良好的吸附选择性,且制备过程简单、绿色、安全。

关键词 石墨烯气凝胶,水热法,环糊精,气体吸附

Study on preparation and gas adsorption of C-GAs

Liu Kangkai¹ Meng Caiyun² Zheng Xinyao³ Meng Longyue^{1,4} Meng Wan⁴

(1.Department of Chemistry,College of Science,Yanbian University,Yanji 133002;2.School of Chemistry,Chemical Engineering and Materials Science,Shandong Normal University, Jinan 250000;3.Jilin Special Equipment Inspection Center,Jilin 132021;4.Department of Polymers Materials and Engineering,College of Engineering,Yanbian University,Yanji 133002)

Abstract β -cyclodextrin-based graphene aerogels (C-GAs) were prepared with graphene oxide (GO) as framework and β -cyclodextrin (β -CD) as carbon source by using the hydrothermal method. Specific surface analysis instrument revealed the pore structure and gas adsorption of C-GAs. The results indicated that C-GAs had higher specific surface areas of 537m²/g and total pore volumes of 0.750cm³/g. The prepared C-GAs with the mass ratio of 0.5(β -CD/GO) exhibited the highest adsorption capacity of 44.73mg/g for CO₂, 6.82mg/g for CH₄ and 1.17mg/g for H₂, respectively. C-GAs showed the stronger adsorption capacity and excellent adsorptive selectivity. The craft process was convenient, green and safe, which will be utilized in methane treatment, beverage processing, agricultural product protection and supercritical extraction.

Key words graphene aerogel, hydrothermal method, cyclodextrin, gas adsorption

近年来,化石能源的大量消耗使大气中的二氧化碳(CO₂)浓度逐渐增高,温室效应也随之增强,导致了全球变暖、气候异常、生态失衡等一系列全球性问题。一次能源在直接或间接利用的过程中对环境造成了不可逆的影响,以及地表中一次能源本身日渐匮乏,使得开发和利用氢气(H₂)、甲烷(CH₄)等

清洁能源成为当今世界最为关心的热点^[1-3]。与H₂相比,CH₄已广泛应用于我们的日常生活中,也会在不久的将来成为主要燃料,然而自然生成的CH₄常常与CO₂共同存在于混合物中,如天然气、沼气和垃圾填埋气等。由于CO₂会降低燃气的热值,并且会导致管道和设备腐蚀,使得CH₄的利用效率大

基金项目:国家自然科学基金(51703192)

作者简介:刘康恺(1995-),男,硕士,主要从事碳纳米材料的制备与研究。

联系人:孟龙月(1983-),女,博士,副教授,主要从事碳纳米材料的制备与研究。

孟万(1968-),男,博士,教授,主要从事高分子纳米材料的制备与研究。

打折扣。况且,CO₂也是一种重要的资源,被广泛用于饮料加工、农产品保护和超临界萃取等众多领域。因此,CH₄/CO₂分离技术十分重要且有待开发^[4-6]。

CH₄/CO₂分离方法主要有吸收分离法、膜分离法、低温分离法以及吸附法。吸附法是通过具有高比表面积、强选择性以及一定的物理化学稳定性的吸附剂实现CH₄与CO₂分离。相较于其他分离方法,吸附法具有可逆性、环境友好性和高回收率等优点^[7]。近十年来,石墨烯作为二维蜂窝状结构的碳材料的一种,因其具有优异的物理化学特性受到科学家的广泛关注。石墨烯气凝胶(GAs)是石墨烯分子之间通过相互搭接而形成的具有气凝胶以及石墨烯两者特性的三维网络结构,因其极好的表面物理特性而主要应用在吸附、催化和储能等领域^[8-11]。GAs对有机溶剂表现出极其高效的吸附作用,如其在油水分离中的应用,而关于GAs在气体吸附、储存领域方面的研究却鲜有报道。GAs的合成方法主要有模板法、化学交联法和水热还原法等。相比其他制备方式,水热还原法不需要添加其他反应物就可以实现石墨烯的自组装,既不会需要去除制备过程中的副产物,也不会造成新的污染源,并且水热还原法可以保持石墨烯原本的特性,并将这种特性保留在GAs上^[12-14]。

水热还原法直接制备的氧化石墨烯(GO)水凝胶还原度比较低,且其中存在大量游离的含氧官能团,无法全面体现出更多石墨烯的优良特性,因此针对这一问题,通常会在制备过程中添加粘合剂。在早期的研究中,常用合成高分子碳酸丙烯酯^[15]、对苯二胺^[16]和聚乙烯亚胺^[17]等作为粘合剂与GO交联制备GAs。韩俊儒等^[17]采用GO溶液与聚乙烯亚胺溶液反应成功,制得低密度、高比表面积GAs,其对CO₂的吸附量高达645mg/g(在273℃,3MPa条件下)。然而,此类合成高分子大多依赖化石能源的消耗,这不仅间接地对环境造成不可逆的破坏,而且随着石化资源的逐渐枯竭,其制备原料日趋匮乏。因此,为了应对能源危机和环境污染,开发和利用生物可降解高分子材料是一条有效的解决途径。环糊精(CD)是一种天然环状低聚物,是淀粉通过环糊精葡萄糖基转移酶水解所生成的生物可降解材料, β -环糊精(β -CD)作为CD衍生物,具有良好的生物相容性、可降解性和可交联性,且价格低廉、来源广泛^[18-20]。因此,本研究以 β -CD为粘合剂,通过水热还原法制备了环糊精基石墨烯气凝胶(C-GAs),并针对不同 β -CD与GO的质量配合比制备

的C-GAs孔隙结构和气体吸附性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米石墨粉、硝酸钠、高锰酸钾、 β -CD(分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司;浓硫酸、冰醋酸(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;超纯水(分析纯),延吉三福化学试剂有限公司。

超声仪(SB2200-T型),上海奥特赛恩斯仪器公司;聚四氟乙烯内衬高压反应釜(KH-50型),上海凌科实业发展有限公司;鼓风干燥箱(WON-105型),大韩WiseVen有限公司;冷冻干燥箱(FD-1-50型),北京博医康实验仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-3500型),日本日立公司;比表面积及孔径分析仪(3H-2000PS2型),北京贝士德仪器科技有限公司。

1.2 C-GAs的制备

采用改良的Hummers法制备GO^[17]。称取40mL的GO(2mg/mL),采用超声仪(SB2200-T型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声2h,加入40mL不同浓度的 β -CD再超声2h,然后将混合物倒入100mL聚四氟乙烯内衬高压反应釜(KH-50型,上海凌科实业发展有限公司)180℃反应18h,得到 β -CD基石墨烯水凝胶,待样品温度降至室温,加入2mL冰醋酸使其分层,通过滤纸将多余水分滤掉,将制得的水凝胶采用冷冻干燥箱(FD-1-50型,北京博医康实验仪器有限公司)-50℃冷冻干燥24h,即制得C-GAs,根据 β -CD:GO质量配合比分别为0.5:1、1.5:1、2.5:1、3.5:1、4.0:1制得的C-GAs分别标记为样品R-1、样品R-2、样品R-3、样品R-4、样品R-5。

1.3 样品的表征

采用扫描电子显微镜(S-3500型,日本日立公司)观察样品的形貌,采用比表面积及孔径分析仪(3H-2000PS2型,北京贝士德仪器科技有限公司)表征C-GAs的比表面积、孔径分布以及吸附脱附等温线。测定CO₂和CH₄吸附脱附等温线(25℃,0~1Pa),H₂吸附脱附等温线(-196℃,0~1Pa)。

2 结果与讨论

2.1 吸附脱附分析

在77℃低温条件下,采用C-GAs对N₂进行了吸附脱附测试。C-GAs的N₂吸附-脱附等温线见图1。从图可以看出,C-GAs呈现出典型的第I型

和第Ⅳ型吸附脱附等温线,在相对压力小于 0.1Pa 条件下,吸附脱附等温线呈快速上升态势,表明 C-GAs 中存在大量的微孔结构,相对压力在 0.4~1.0Pa 之间条件下,由于材料的介孔内部发生毛细凝聚现象,等温线在 0.42g/cm³ 处陡然上升后出现平台,材料发生吸附滞后现象,表明材料具有多级孔隙结构^[21]。

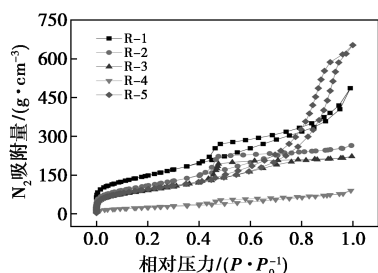


图 1 C-GAs 的 N₂ 吸附-脱附等温线

2.2 SEM 分析

C-GAs 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,C-GAs 具有丰富的孔隙结构,由石墨烯薄片相互堆叠连接形成,这种结构使其拥有较大的比表面积及孔容,表现出 C-GAs 均匀的三维网络结构。

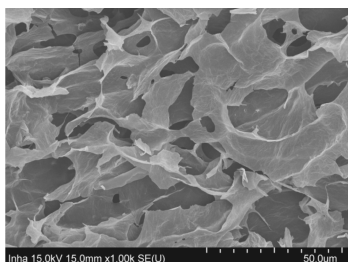


图 2 C-GAs 的 SEM 图

2.3 孔容及比表面积分析

C-GAs 的微孔孔径分布图见图 3。从图可以看出,样品 R-1、样品 R-2、样品 R-3 含有较多 0.7~1.6nm 间的超微孔,样品 R-5 则拥有大量 0.4~0.6nm 之间的极微孔,随着 β -CD 含量的增多,C-GAs 的微孔孔径逐渐形成小于 0.7nm 的极微孔结构。

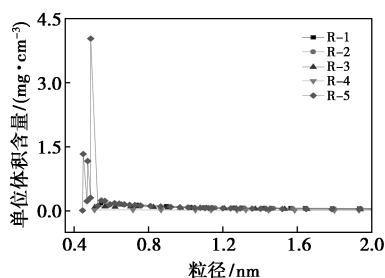


图 3 C-GAs 的微孔孔径分布图

C-GAs 的介孔孔径分布图见图 4。从图可以看出,样品 R-1 的介孔主要分布在 2.5~4.0nm 之间,而样品 R-2、样品 R-3、样品 R-4、样品 R-5 的介孔含量相对较少,主要集中在 2.0~6.0nm 之间。随着 β -CD:GO 的质量配合比值不断增大,C-GAs 的介孔孔容呈先减后增的趋势,在 β -CD:GO 的质量配合比大于 3.5:1 条件下,C-GAs 的介孔开始增多。

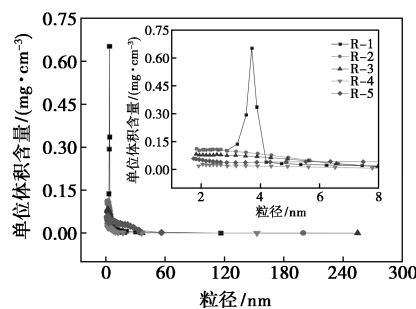


图 4 C-GAs 的介孔孔径分布图

C-GAs 的孔隙结构参数见表 1。从表 1 可知,所有样品的比表面积、微孔孔容和总孔容均呈先减小后增大趋势,样品 R-1 的比表面积和微孔孔容最大分别为 537m²/g 和 0.220cm³/g,样品 R-5 的总孔容最大为 1.050cm³/g。在 β -CD:GO 的质量配合比小于 3.5:1 条件下,C-GAs 的主要结构是由 GO 分子片堆叠而成, β -CD 是在孔隙结构中进行表面修饰的作用,其含量的逐渐增大会使 C-GAs 的孔道结构出现阻塞现象,导致其孔隙结构逐渐减少,但在 β -CD:GO 的质量配合比大于 3.5:1 条件下, β -CD 在 C-GAs 中作交联 GO 分子片的粘合剂,使其形成更加稳定的多级孔隙结构。

表 1 C-GAs 的孔隙结构参数

样品	β -CD:GO (mg:mg)	比表 面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔 孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	微孔 比/%	平均 孔径/ nm
R-1	0.5:1	537	0.22	0.75	29.3	5.61
R-2	1.5:1	400	0.16	0.41	39.0	4.09
R-3	2.5:1	328	0.13	0.34	38.2	4.20
R-4	3.5:1	91	0.04	0.14	28.6	6.11
R-5	4.0:1	344	0.14	1.01	13.9	11.74

2.4 C-GAs 对气体的吸附分析

在 298℃,0~1.0Pa 条件下,C-GAs 对 CO₂ 的吸附脱附等温线图见图 5。从图可以看出,C-GAs 对 CO₂ 的吸附量与分压呈线性关系,表现出其对 CO₂ 良好的吸附性能,随着 β -CD:GO 的质量配合

比中 GO 用量逐渐减小,在 298℃,1.0Pa 条件下,C-GAs 的微孔含量减小,对 CO₂ 的吸附量从样品 R-1 最高的 44.73mg/g 降低至样品 R-5 的 29.01mg/g。

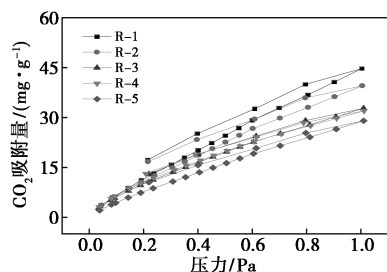


图5 C-GAs 对 CO₂ 的吸附脱附等温线图

在 298℃,0~1.0Pa 条件下,C-GAs 对 CH₄ 的吸附脱附等温线图见图 6。从图可以看出,在 298℃,1.0Pa 条件下,对 CH₄ 的吸附量从样品 R-1 最高的 6.82mg/g 下降至样品 R-4 的 4.57mg/g,样品 R-5 对 CH₄ 的吸附量回升至 4.98mg/g,这与其微孔孔容的变化趋势相同,说明 C-GAs 对 CH₄ 的吸附能力与其微孔含量呈正相关。

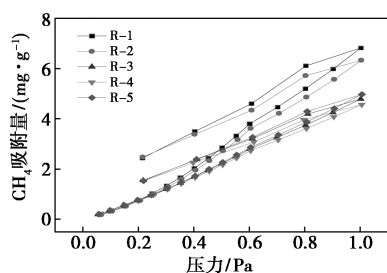


图6 C-GAs 对 CH₄ 吸附脱附等温线图

在 77℃,0~1.0Pa 条件下,C-GAs 对 H₂ 的吸附脱附等温线图见图 7。从图可以看出,在 77℃,1.0Pa 条件下,样品 R-1 对 H₂ 的吸附量最高为 1.17mg/g,显示了对 H₂ 较好的吸附能力,其吸附曲线和脱附曲线的对比表现出材料对 H₂ 较低的吸附稳定性。

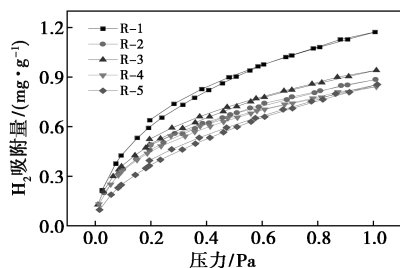


图7 C-GAs 对 H₂ 吸附脱附等温线图

在 298℃,1.0Pa 条件下,样品 R-1 对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附脱附等温线图见图 8。从图可以看出,在 298℃,1.0Pa 条件下,样品 R-1 对 CO₂、CH₄ 的

吸附量分别为 44.73mg/g、6.82mg/g,样品 R-1 对 CO₂ 的吸附量明显高于 CH₄。这是因为样品 R-1 含有较多微孔,微孔为线性结构,空间尺寸很小,从分子极性角度来看,CO₂ 是非极性分子,但因其分子结构为四极矩结构具有一定的极性,对固体表面存在的极性基团比较敏感;而 CH₄ 分子是球形对称结构,为非极性分子,且分子动力学直径比 CO₂ 大,根据小孔尺寸分子优先吸附的原则,导致 C-GAs 对 CO₂ 的吸附量较大,具有良好的吸附稳定性^[22-24]。

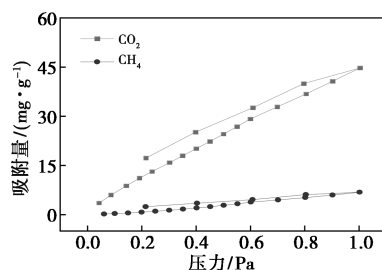


图8 样品 R-1 对 CH₄ 和 CO₂ 吸附脱附等温线图

3 结论

采用生物可降解高分子 β -CD 代替传统的合成高分子,作为粘合剂与化学物理性能良好的石墨烯通过不同质量配合比混合,一步水热法成功制得 C-GAs。在 β -CD:GO 的质量配合比为 0.5:1,制得的 C-GAs 具有稳定的多级孔隙结构,在 298℃,1.0Pa 条件下,C-GAs 对 CO₂ 的吸附量达到 44.73mg/g,对 CH₄ 的吸附量达到 6.82mg/g;在 77℃,1.0Pa 条件下,C-GAs 对 H₂ 的吸附量达到 1.17mg/g。C-GAs 对 CO₂ 具有较强的吸附能力以及良好的吸附选择性,有望应用于沼气处理、饮料加工和农产品保护等领域。

参考文献

- [1] Sun Z X, Fischer J M T A, Li Q, et al. Enhanced CO₂ photocatalytic reduction on alkali-decorated graphitic carbon nitride [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 216: 146-155.
- [2] Meng L Y, Park S J. One-pot synthetic method to prepare high N-doped nanoporous carbons for CO₂ adsorption [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 143: 1158-1163.
- [3] 张研, 孟龙月, 孟万. SBA-15 介孔硅片胺基修饰及其 CO₂ 吸附 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 131-133.
- [4] 曹静, 刘博宇, 张轩, 等. 有机胺固载三维蠕虫型介孔 SiO₂ 对 CO₂ 的吸附性能研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 108-110.
- [5] Meng L Y, Park S J. Effect of ZnCl₂ activation on CO₂ adsorption of N-doped nanoporous carbons from polypyrrole [J].

- Journal of Solid State Chemistry, 2014, 218: 90-94.
- [6] Ampomah W, Balch R S, Grigg R B, et al. Co-optimization of CO₂-EOR and storage processes in mature oil reservoirs[J]. Greenhouse Gases-Science and Technology, 2017, 7(1): 128-142.
- [7] 唐志红, 韩卓, 杨光智, 等. CO₂ 捕集用具有多级孔结构纳米孔炭的制备[J]. 新型炭材料, 2013, 28(1): 55-60.
- [8] 吕生华, 朱琳琳, 李莹, 等. 氧化石墨烯复合材料的研究现状及进展[J]. 材料工程, 2016, 44(12): 107-117.
- [9] Moon I K, Yoon S, Chun K Y, et al. Highly elastic and conductive N-doped monolithic graphene aerogels for multifunctional applications[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(45): 6976-6984.
- [10] 刘康恺, 曹永慧, 沃涛, 等. 石墨烯及其复合材料的研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(23): 15-17.
- [11] 李娜, 马兆昆, 陈铭, 等. 石墨烯/聚酰亚胺复合石墨纤维的结构与性能[J]. 材料工程, 2017, 45(9): 31-37.
- [12] Zhao B, Wang Z X, Gao Y, et al. Hydrothermal synthesis of layer-controlled MoS₂/graphene composite aerogels for lithium-ion battery anode materials[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 209-215.
- [13] Lamberti A, Gigot A, Bianco S, et al. Self-assembly of graphene aerogel on copper wire for wearable fiber-shaped supercapacitors[J]. Carbon, 2016, 105: 649-654.
- [14] Gholipour-Ranjbar H, Ganjali M R, Norouzi P, et al. Synthesis of cross-linked graphene aerogel/Fe₂O₃ nanocomposite with enhanced supercapacitive performance[J]. Ceramics International, 2016, 42(10): 12097-12104.
- [15] Sun Y Q, Wu Q, Shi G Q. Supercapacitors based on self-assembled graphene organogel[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(38): 17249-17254.
- [16] Tang G, Jiang Z G, Li X, et al. Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites[J]. Carbon, 2014, 77(10): 592-599.
- [17] 韩俊儒, 孟万, 孟龙月. PEI 改性氧化石墨烯的制备及其 CO₂ 的吸附[J]. 广州化工, 2016, 44(19): 114-116.
- [18] 张浩, 黄新杰, 宗志芳, 等. 基于吸附性能的生物基多孔活性炭制备方案的响应面法优化[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 67-72.
- [19] He K, Qiu F X, Qiu J, et al. Selective adsorption of L-TA/D-TA by beta-cyclodextrin derivative modified with L-tryptophan: isotherm, kinetic and thermodynamics studies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 1293-1300.
- [20] Zhu G Y, Xiao Z B, Zhou R J, et al. Study of production and pyrolysis characteristics of sweet orange flavor-beta-cyclodextrin inclusion complex[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 105: 75-80.
- [21] 徐婷, 李云珂, 彭少贤, 等. 石墨烯制备方法的研究进展[J]. 化工新材料, 2017, 45(8): 24-25.
- [22] 魏建文, 林志峰, 何泽瑜, 等. 微孔-介孔材料吸附 CO₂ 的研究进展[J]. 化工新材料, 2017, 45(7): 4-6.
- [23] 宋涛, 廖景明, 肖军, 等. 生物质活性炭微孔和中孔结构对 CO₂ 吸附性能的影响[J]. 新型炭材料, 2015, 30(2): 156-166.
- [24] 张向倩, 李文翠, 陆安慧. 多孔炭材料的设计合成及 CO₂ 吸附分离研究进展[J]. 新型炭材料, 2015, 30(6): 481-501.
- 收稿日期: 2018-01-10
修稿日期: 2019-04-22

=====

(上接第 183 页)

- [20] Lim B, Jiang M J, Tao J, et al. Shape-Controlled synthesis of Pd nanocrystals in aqueous solutions[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 19(2): 189-200.
- [21] Huang X, Tang S, Mu X, et al. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(1): 28-32.
- [22] Huang X, Zheng N. One-pot, high-yield synthesis of 5-fold twinned Pd nanowires and nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(13): 4602-4603.
- [23] Huang X, Tang S, Zhang H, et al. Controlled formation of concave tetrahedral/trigonal bipyramidal palladium nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(39): 13916-13917.
- [24] Xiong Y, Mclellan J M, Chen J, et al. Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(48): 17118.
- [25] Xiong Y, Cai H, Wiley B J, et al. Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(12): 3665-75.
- [26] Mohanty A K, Misra M, Vivekanandhan S, et al. Soybean (glycine max) leaf extract based green synthesis of palladium nanoparticles[J]. Journal of Biomaterials & Nanobiotechnology, 2011, 03(1): 6.
- [27] 孙道华, 李清彪, 贾立山, 等. 贵金属纳米颗粒及其催化剂的生物还原制备技术[J]. 现代化工, 2009, 29(2): 32-35.
- [28] 张锋, 傅吉全. 芳樟叶提取液还原制备钯纳米颗粒的研究[J]. 化工新材料, 2014(1): 45-47.
- [29] 张锋, 傅吉全. 银杏叶提取液还原制备钯纳米颗粒的研究[J]. 化工新材料, 2013, 41(8): 52-55.
- [30] 秦聪丽. 植物还原法制备金属纳米颗粒的研究[D]. 北京: 北京服装学院, 2016.
- [31] 高艺美. 银纳米线的植物还原法制备及其还原-保护成分的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2012.
- 收稿日期: 2017-10-23
修稿日期: 2017-12-18