

石墨烯/SiO₂ 复合气凝胶微球的制备 及其吸附性能研究

吴 鸣 高 跃 王旺成 孙红梅 彭 啸 吴 燕*

(天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

摘 要 以硅溶胶为原料,通过 W/O 乳液法结合溶胶-凝胶过程制备 SiO₂ 气凝胶微球。在硅溶胶中掺杂氧化石墨烯(GO),经过洗涤、溶剂替换、表面改性、真空干燥制备出掺杂量不同的氧化石墨烯/SiO₂ 复合气凝胶微球(GS-CAMs),最后经高温处理得到石墨烯/SiO₂ 复合气凝胶微球(GS-CAMs)。经过堆密度、氮气吸附-脱附、扫描电子显微镜及傅里叶变换红外光谱等测试,选择 GO 掺杂量为 0.4%(wt,质量分数,下同)的 GS-CAMs,分别与石墨烯、SiO₂ 气凝胶微球进行对比,研究其在不同温度下对水溶液中不同浓度甲苯的吸附性能,并从吸附热力学、吸附动力学探讨其吸附机理。结果表明:掺杂量为 0.4%的 GO 制备的 GS-CAMs 的综合性能最好,其松散堆密度为 300kg/m³,比表面积、平均孔径分别为 328m²/g、31.23nm;与纯 SiO₂ 气凝胶微球相比,GS-CAMs 的比表面积、孔径明显增加;GS-CAMs 对不同温度下不同浓度甲苯水溶液的最大饱和吸附量为 211mg/g,约为 SiO₂ 气凝胶微球、石墨烯吸附量的 1.2 倍、1.6 倍。吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型。

关键词 石墨烯,微球,气凝胶,甲苯水溶液,吸附

Preparation of GS-CAMs and its adsorption property

Wu Ming Gao Yue Wang Wangcheng Sun Hongmei Peng Xiao Wu Yan

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of
Science & Technology, Tianjing 300457)

Abstract Industrial silica sol used as the raw materials, silica aerogel microspheres were prepared by W/O emulsion method, and combining with the sol-gel process. Graphene/silica composite aerogel microspheres (GS-CAMs) were synthesized by adding graphene oxide to the silica sol, combined with washing, solvent replacement, surface modification, vacuum drying, and then high temperature treatment. Through the consider of the bulk density, N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), etc. The adsorption performance on toluene and phenol in aqueous solution at different temperatures of GS-CAMs with GO doping of 0.4% was compared with graphene and SiO₂ aerogel microspheres respectively, the adsorption mechanism was discussed from the adsorption thermodynamics and adsorption kinetics. The properties of the microspheres prepared by the doping amount of 0.4% were the best. The bulk density of 0.4% GS-CAMs was 300kg/m³, the specific surface area and average pore diameter were 328m²/g, 31.23nm respectively. Compared to the specific surface area and pore size of the pure SiO₂ aerogel microspheres, it is increased significantly. The maximum saturation adsorption capacity of the 0.4% GS-CAMs for different concentration of toluene and phenol in aqueous solution were 211mg/g, which was about 1.2 times of the SiO₂ aerogel microspheres, and about 1.6 times of the adsorption capacity of G, respectively. The adsorption process was in accordance with the pseudo-second order and the Langmuir isotherm model.

Key words graphene, microsphere, aerogel, toluene solution, adsorption

甲苯是化工生产中应用广泛的原材料之一^[1-2],
具有易燃、有毒、致癌或诱变作用,在排放过程中会

污染水质,从而造成严重的环境问题^[3]。因此,去除
水体中的有机污染物是处理有毒废水的必要过

基金项目:天津科技大学青年教师创新基金(2180060444);天津市大学生创新创业训练计划项目(201810057027);天津科技大学大学生实验室创新基金项目(1703A304)

作者简介:吴鸣(1994-),男,硕士研究生,研究方向为污染控制技术。

联系人:吴燕(1976-),女,教授,博士生导师,研究方向为污染控制技术。

程^[4]。吸附法是目前应用最普遍的方法,吸附材料主要包括多孔材料和超疏水性吸附剂^[5]。SiO₂ 气凝胶是较为理想的固体吸附多孔材料,它是一种具有发达纳米孔道的空间三维网络结构的材料^[6-7],具有密度低、比表面积大、孔隙率高(>80%)、化学活性强等特点^[8-10],易于吸附甲苯等有机物^[11],最重要的是气凝胶的细小孔径贯穿整个材料使其吸附性能良好,所以吸附效率优于常用的活性炭^[12-13]、木屑^[14]、沸石^[15]、羊毛纤维^[16]、聚合有机物^[17]等。但是 SiO₂ 气凝胶也存在材料不规则、孔径尺寸不均匀等缺点^[18-19],如果能制成形状均匀、尺寸可控、流动性好且易于回收的气凝胶微球,将在很大程度上提升其在吸附方面的应用价值。

目前制备 SiO₂ 气凝胶微球的方法主要有^[20]: 球滴法、W/O 乳液法、超临界溶液快速膨胀法(RESS)、雾化法、模板法等。石墨烯是由 sp² 杂化碳原子连成的平面蜂窝状的开放二维构造晶体^[21-22],具有超大的比表面积(2630m²/g)、强 π - π 键作用和高电荷迁移率^[23-24],非常适合吸附有机物^[25-26],是一种性能优良的疏水纳米材料^[27]。在 SiO₂ 气凝胶微球中掺杂比表面积超大、吸附性能优异的石墨烯^[28],能够有效地改善气凝胶微球孔径单一、比表面积小的问题;同时石墨烯与苯系污染物之间强的 π - π 作用能够提高 SiO₂ 气凝胶微球对芳香族有机化合物的吸附量。

本研究采用改进 W/O 乳液法结合溶胶-凝胶过程制备 SiO₂ 气凝胶微球,经表面改性、常压干燥、高温还原制备出石墨烯/SiO₂ 复合气凝胶微球(GS-CAMs),对其性能进行表征,研究了 GS-CAMs 对水溶液中不同浓度甲苯的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨;浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、30%过氧化氢、浓盐酸、正硅酸乙酯、无水乙醇、氨水、正丁醇、正庚烷、三甲基氯硅烷、甲苯、JN-30 硅溶胶,均为分析纯;Span 80、Tween 85,均为化学纯。

化学吸附仪(Autosorb-IQ 型),美国康塔公司;扫描电子显微镜(SEM, SU-1510 型),日本日立公司;纳米粒径电位分析仪(Nano-ZS90 型),英国 Malvern;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Tensor 27 型),德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-1800 型),上海精密仪器仪表有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 SiO₂ 气凝胶微球的制备

采用乳液法结合溶胶-凝胶过程制备 SiO₂ 气凝胶微球。将 5mL 硅溶胶和 2mL 浓度为 5%的硝酸水溶液混合均匀,缓慢加入 8mL 乙醇,于 30℃ 恒温水浴中搅拌均匀,制得醇溶胶(水相)。将 0.034g Span 80 和 0.0034g Tween 85(表面活性剂的亲水亲油平衡值为 4.9)作为乳化剂,2.5mL 正丁醇作为助乳化剂加入 50mL 正庚烷中,以 800r/min 转速机械搅拌 30min,制得均匀油相。将制备的醇溶胶(水相)滴加到油相中,水相与油相体积比为 0.25,机械搅拌 30min 形成相对稳定的 W/O 乳状液,滴加一定量的氨水溶液调节 pH=7 左右,烧杯底部出现少许浑浊即停止搅拌。经过滤、丙酮洗涤后,加入 30mL 正硅酸乙酯/乙醇(体积比为 1:3)溶液,于 60℃ 覆盖凝胶微球表面老化 6h,再将 30mL 质量分数为 10%的三甲基氯硅烷/正己烷加入到凝胶微球中覆盖其表面,于 60℃ 改性 6h,然后于 30℃ 真空干燥 6h 制成 SiO₂ 气凝胶微球。

1.2.2 氧化石墨烯的制备

采用改进 Hummers 法合成氧化石墨烯(GO)^[28]。

1.2.3 石墨烯/SiO₂ 气凝胶微球的制备

分别取质量分数为 0.0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%的 GO 与 4mL 乙醇混合,超声 30min;加入 2.5mL 硅溶胶与 5% 硝酸水溶液(1mL)的混合溶液中,水解 30min,制得 GO 掺杂量不同的氧化石墨烯/SiO₂ 醇溶胶(水相)。

将 0.034g Span 80 及 0.0034g Tween 85 作为乳化剂,2.5mL 正丁醇作为助乳化剂加入 50mL 正庚烷中,搅拌 30min 制得均匀油相;将氧化石墨烯/SiO₂ 醇溶胶滴加到油相中(水相与油相体积比为 0.25),搅拌 30min 形成相对稳定的 W/O 乳液,用 10%氨水溶液调节 pH=7;经丙酮洗涤、正硅酸乙酯/乙醇溶液老化、三甲基氯硅烷表面改性、真空干燥得到氧化石墨烯/SiO₂ 气凝胶微球(GOS-CAMs),经高温还原制备出石墨烯掺杂量不同的石墨烯/SiO₂ 气凝胶微球(GS-CAMs)样品。将石墨烯掺杂量为 0.4%(wt,质量分数,下同)的 GS-CAMs 样品记作 0.4% GS-CAMs。

1.3 测试与表征

密度能够间接反映多孔材料的孔隙结构,GS-CAMs 的松散堆密度和振实堆密度通过测量其质量与体积比得到。采用 Autosorb-IQ 型化学吸附仪测

定 GS-CAMs 的氮气吸附-脱附曲线、比表面积及孔径分布。采用 SU-1510 型扫描电子显微镜,利用细聚焦的电子束在 GS-CAMs 表面扫描,观察其表面形态。采用 Nano-ZS90 型纳米粒径电位分析仪测量 GS-CAMs 的粒径分布。采用傅里叶变换红外光谱仪分别测试 GS-CAMs、GOS-CAMs 的红外光谱,分析氧化前后材料的变化情况和高温处理前后 GS-CAMs 含氧官能团的变化以及石墨烯与 SiO₂ 的结合方式。采用紫外-可见分光光度计测定甲苯水溶液的吸光度。

1.4 吸附实验

在 250mL 锥形瓶中分别加入 0.02g 纯 SiO₂ 气凝胶微球、0.02g 石墨烯、0.02g GS-CAMs,再分别加入质量浓度 20~100mg/L 的甲苯水溶液 100mL,用 NaOH 溶液调节 pH 至中性。分别在 293K、313K、333K 条件下搅拌,直至吸附平衡,离心 20min,取上层清液,采用 UV-1800 型紫外-可见分光光度计测定波长 261nm 处甲苯水溶液的吸光度。按照甲苯标准吸光曲线计算吸附量,计算方法见式(1)。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为吸附量,mg/g; C_0 为吸附前甲苯的质量浓度,mg/L; C 为吸附后甲苯的质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

在 293K 条件下,在质量浓度 100mg/L 的甲苯水溶液中加入 0.05g GS-CAMs,通过 NaOH 调节 pH=3,间隔一段时间测定溶液中甲苯的残留质量浓度,计算出 GS-CAMs 对甲苯的吸附量,直至吸附达到平衡,利用准二级动力学模型对吸附过程拟合。

2 结果与讨论

2.1 GS-CAMs 密度分析

GO 掺杂量不同的 GS-CAMs 样品堆密度图见图 1。由图可知:与纯 SiO₂ 气凝胶微球相比,添加 GO 后 GS-CAMs 的密度均有所增加且随着 GO 掺杂量的增加,GS-CAMs 密度逐渐增大。但 GO 掺杂量较少时,GS-CAMs 密度增长幅度不大。主要原因是 GO 掺杂量较少时,GO 与 SiO₂ 气凝胶微球结合紧密,GO 均匀地分布在 SiO₂ 气凝胶微球中起桥联与支撑的作用。GO 掺杂量为 0.4% 时,GS-CAMs 松散堆密度为 300kg/m³;当 GO 掺杂量增加到 0.8%、1.0% 时,GS-CAMs 密度明显增加。原因可能是反应过程中,过量的 GO 堵塞了 SiO₂ 气凝胶

微球结构中的大部分孔洞,或 GO 之间相互粘连使孔结构被堵塞,导致 GS-CAMs 的堆密度逐渐增大。

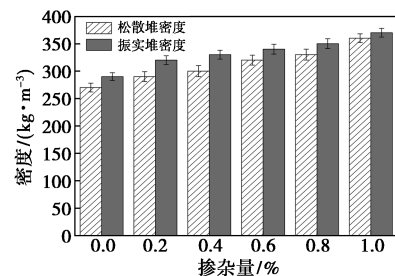


图 1 GO 掺杂量不同的 GS-CAMs 样品密度图

2.2 比表面积及孔径分布分析

GO 掺杂量不同的 GS-CAMs 样品比表面积、孔容、孔径测试结果如表 1 所示。由表可知,随着 GO 掺杂量的增加,GS-CAMs 样品的比表面积先增大后减小。原因可能是,少量的 GO 片层粘连较少,能均匀分布在 SiO₂ 气凝胶微球的三维网状结构中,因此 GS-CAMs 比表面积较大。而 GO 掺杂量太高时,堵塞了 SiO₂ 气凝胶微球的部分孔径,或 GO 在反应过程中自身极易团聚,包裹在 SiO₂ 气凝胶微球的外表面,从而导致 GS-CAMs 比表面积缩小。

表 1 GS-CAMs 样品比表面积、孔径、孔容测试结果

GO 掺杂量/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
0	286	1.12	16.24
0.2	302	1.28	19.72
0.4	328	1.54	31.23
0.6	320	1.43	30.96
0.8	309	1.32	29.12
1.0	301	1.22	23.25

0.4% GS-CAMs 样品的孔径分布曲线图见图 2。由图可知,0.4% GS-CAMs 样品的孔径分布在 1~120nm 之间,平均孔径为 31.23nm,是典型的介孔材料。

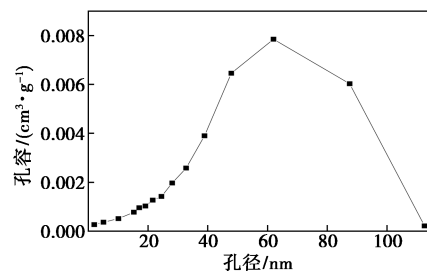


图 2 0.4% GS-CAMs 样品的孔径分布曲线图

结合表 1 和图 2 可知,GO 掺杂量为 0.4% 时,GS-CAMs 的比表面积、孔径、孔容均达到最佳值,

故选用 0.4% GS-CAMs 样品进行 N_2 吸附-脱附实验。

2.3 N_2 吸附-脱附曲线测定

0.4% GS-CAMs 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图见图 3。由图可以看出:该样品的 N_2 吸附-脱附等温线符合第Ⅳ类介孔材料的特征,其吸附-脱附等温线具有明显的磁滞回线;随着 GS-CAMs 内外压力的增加,其吸附能力也逐渐提高,相对压力(p/p_0)在 0.6~0.8 之间的曲线快速上升,说明存在大量的中孔;当相对压力(p/p_0)>0.85 时,发生毛细管凝聚现象, N_2 吸附-脱附等温线出现一个飞跃,吸附和脱附曲线接近平行,表明 GS-CAMs 中含有少量大孔。

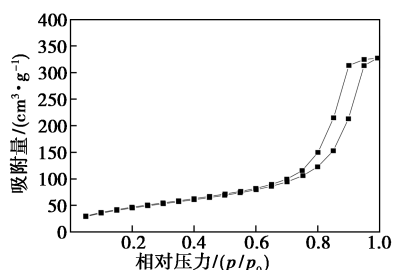


图 3 0.4% GS-CAMs 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图

2.4 SEM 分析

0.4% GS-CAMs 样品的光学显微图见图 4。由图可以看出,0.4% GS-CAM 样品呈现出相对规则的球形形貌,分散性较好,粒径均一,粒径接近 100 μm 。

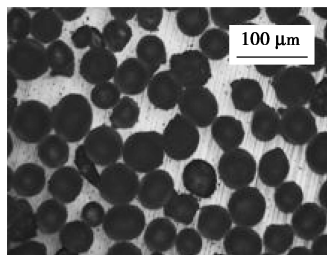


图 4 0.4% GS-CAMs 样品的光学显微图

纯 SiO_2 气凝胶微球及 0.4% GS-CAMs 样品的 SEM 图见图 5。由图可以看出,与纯 SiO_2 气凝

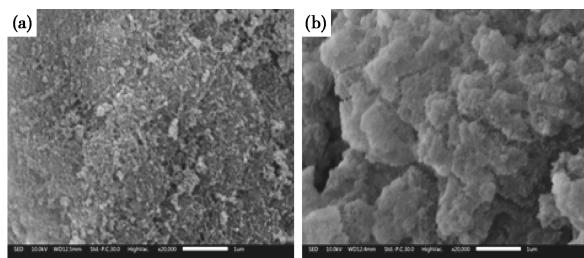


图 5 纯 SiO_2 气凝胶微球(a)及 0.4% GS-CAMs 样品(b)的 SEM 图

胶微球相比,0.4% GS-CAMs 样品具有与石墨烯相似的二维平面结构,但没有石墨烯的叠加褶皱结构。原因是 SiO_2 的存在使石墨烯的表面能降低,不需要大量的褶皱亦能够稳定存在。GS-CAMs 表面不光滑,具有少量非凝聚状态的 SiO_2 颗粒,可能是反应过程中硅溶胶水解不均匀导致的。

2.5 粒径分布分析

0.4% GS-CAMs 样品的粒径分布曲线图见图 6。由图可知,0.4% GS-CAMs 样品的粒径分布范围在 1~120 μm 之间,主要集中在 90 μm 左右,且分布较窄,说明样品粒径较为均一。

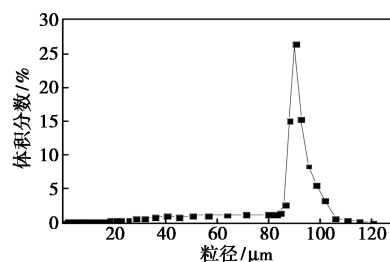


图 6 0.4% GS-CAMs 样品的粒径分布曲线图

2.6 FT-IR 表征

图 7 为 GS-CAMs、GOS-CAMs 样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出:GS-CAMs 在 1090 cm^{-1} 和 479 cm^{-1} 处的吸收峰十分明显,原因是出现了 C—O—Si 的吸收峰;950 cm^{-1} 处的小峰则是 Si—OH 的伸缩振动峰;800 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰,这些峰的出现都说明在 GS-CAMs 中形成新的 Si—O 键。而经高温处理后,GS-CAMs 表面含氧官能团明显减少,有利于其对苯系物的吸附。

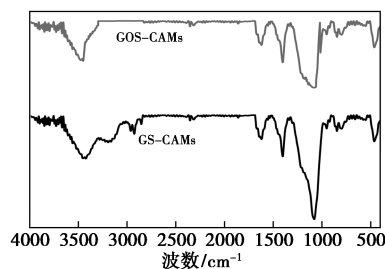


图 7 GS-CAMs、GOS-CAMs 样品的 FT-IR 谱图

2.7 等温吸附研究

选取 0.4% GS-CAMs,研究其在不同温度条件下(293K、313K、333K)对质量浓度 20~100 mg/L 甲苯水溶液的吸附性能,利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对石墨烯、 SiO_2 气凝胶微球及 GS-CAMs 吸附甲苯水溶液的实验数据进行线性拟合,拟合结果见图 8。经过计算石墨烯、 SiO_2 气凝

微球、0.4% GS-CAMs 的最大饱和吸附量分别为 129mg/g、181mg/g、211mg/g,0.4% GS-CAMs 的最大饱和吸附量约为 SiO₂ 气凝胶、石墨烯吸附量的 1.2 倍、1.6 倍,表明可以通过掺杂一定量的石墨烯提高 SiO₂ 气凝胶微球的吸附性能。原因可能是:首先,溶质甲苯等芳香族化合物比溶剂水更容易在疏水型 GS-CAMs 表面吸附;其次,在整个 pH 范围内,甲苯主要以分子形式存在,π-π 键起主要作用,在 SiO₂ 气凝胶微球中掺杂一定量的石墨烯,其与甲苯分子通过 π-π 键、氢键和静电作用等方式结合,因此提高了 GS-CAMs 的吸附性能。此外,掺杂一定量的石墨烯,导致部分微孔孔道减少,减小了溶质分子流动过程中的阻力,从而有利于甲苯分子的进入以及有效吸附。

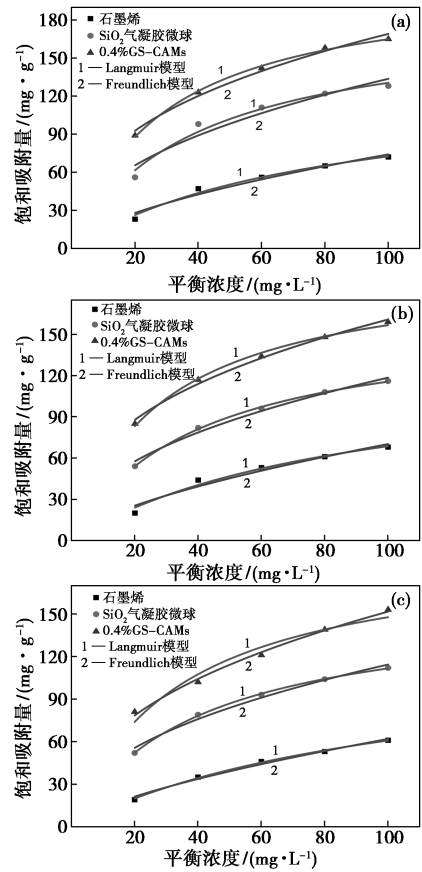


图 8 不同温度条件下利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合的石墨烯、SiO₂ 气凝胶微球及 0.4% GS-CAMs 的吸附等温线图
[(a) 293K; (b) 313K; (c) 333K]

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程分别见式(2)和式(3),利用这 2 个等温吸附方程拟合的甲苯吸附参数见表 2 和表 3。

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(2)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

(3)

式中, q_e 为平衡吸附量; C_e 为吸附平衡时甲苯溶液的质量浓度,mg/L; $q_{\max}$ 为饱和吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 等温吸附方程的平衡常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 等温吸附方程的平衡常数,L/mg; n 为与吸附强度相关的常数,无量纲。

表 2 利用 Langmuir 等温吸附方程拟合的参数

样品	温度/ K	$q_{\max}/$ (mg·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	R^2
石墨烯	293	129.3731	0.0127	0.9797
	313	128.2754	0.0115	0.9714
	333	124.8900	0.0095	0.9968
SiO ₂ 气凝胶微球	293	181.1558	0.0258	0.9694
	313	161.4452	0.0252	0.9986
	333	156.0323	0.0251	0.9991
0.4% GS-CAMs	293	211.3521	0.0355	0.9969
	313	201.0890	0.0353	0.9937
	333	196.8506	0.0301	0.9433

表 3 利用 Freundlich 等温吸附方程拟合的参数

样品	温度/K	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
石墨烯	293	4.5527	0.6058	0.9526
	313	3.8469	0.6306	0.9421
	333	2.9119	0.6638	0.9858
SiO ₂ 气凝胶微球	293	17.3342	0.4436	0.9096
	313	15.1108	0.4472	0.9807
	333	14.5299	0.4480	0.9804
0.4% GS-CAMs	293	30.3459	0.3730	0.9822
	313	28.5525	0.3753	0.9912
	333	22.9995	0.4096	0.9929

结合表 2 和表 3 可知,不同温度条件下利用 Freundlich 等温吸附方程拟合的相关系数 R^2 基本大于 0.98,说明 0.4% GS-CAMs 对甲苯的吸附符合 Freundlich 等温吸附模型。

2.8 吸附动力学研究

利用准二级动力学模型对 0.4% GS-CAMs 吸附甲苯(质量浓度 100mg/L)的吸附动力学曲线进行拟合,拟合结果见图 9。由图可以看出,0.4% GS-CAMs 对甲苯的吸附过程符合准二级动力学模型。准二级动力学模型拟合的相关系数 R^2 为 0.9566,根据图 9 以及拟合的相关系数,可以证明准二级动力学模型能够较准确地描述吸附过程,GS-

CAMs 对甲苯的吸附量随吸附时间的延长先快速增加,最后缓慢达到平衡。原因是 GS-CAMs 表面具有疏水亲油的特性,初始条件下,甲苯在水中迅速扩散到 GS-CAMs 表面占据活性位点,且两者之间有较强的 π - π 共轭作用;随后甲苯由 GS-CAMs 表面扩散到其内部孔洞,此过程中阻力较小;最后由于被吸附的甲苯以及溶液中少量的水分子占据了 GS-CAMs 大量的活性位点,部分孔洞被堵塞而导致扩散过程中阻力增大,从而使吸附量缓慢增加直至达到平衡。

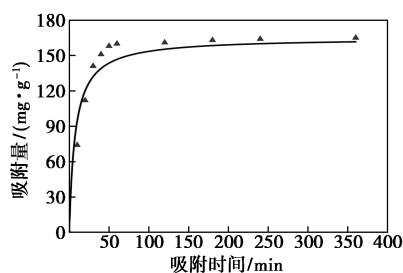


图 9 利用准二级动力学模型拟合的 0.4% GS-CAMs 吸附甲苯的吸附动力学曲线图

3 结论

(1)GO 掺杂量为 0.4% 时制备的 GS-CAMs 综合性能得到明显改善。GS-CAMs 松散堆密度为 $300\text{kg}/\text{m}^3$,比表面积、平均孔径分别为 $328\text{m}^2/\text{g}$ 、 31.23nm ;在不同温度条件下,对不同浓度甲苯水溶液的最大饱和吸附量为 $211\text{mg}/\text{g}$,约为 SiO_2 气凝胶、石墨烯最大饱和吸附量的 1.2 倍、1.6 倍。

(2)从 GS-CAMs 的 FT-IR 谱图可以看出, $-\text{C}=\text{O}$ 转化为 $-\text{C}-\text{O}-\text{Si}$,表明 GO 与 SiO_2 气凝胶之间的复合为化学复合。

(3)石墨烯与甲苯之间强的 π - π 共轭作用,使 GS-CAMs 对甲苯的吸附能力显著上升。GS-CAMs 对甲苯的吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学模型。

参考文献

[1] Hindarso H, Ismadij S, Wicaksana F, et al. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46(4): 788-791.

[2] 原思国, 周小会. CMB-CMB-XDC 吸附树脂对甲苯的吸附行为研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2010, 31(5): 9-12.

[3] Lillo-Ródenas M A, Fletcher A J, Thomas K M, et al. Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration[J]. Carbon, 2006, 44(8): 1455-

1463.

[4] Xin Y, Liu J, Gong G, et al. Preparation and modification of activated carbon for benzene adsorption by steam activation in the presence of KOH[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(3): 395-401.

[5] Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(6): 2062-2065.

[6] 崔春月, 郑庆柱, 胡春光, 等. 多壁碳纳米管对水中五氯苯酚的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 67-70.

[7] Mangun C L, Zhongren Yue A, Economy J, et al. Adsorption of organic contaminants from water using tailored ACFs[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(7): 2356-2360.

[8] 张志华, 王文琴, 祖国庆, 等. SiO_2 气凝胶材料的制备、性能及其低温保温隔热应用[J]. 航空材料学报, 2015, 35(1): 87-96.

[9] Smirnova I, Mamc J A, Arlt W. Adsorption of drugs on silica aerogels[J]. Langmuir, 2003, 19(20): 8521-8525.

[10] Liu J X, Shi F, Bai L N, et al. Synthesis of TiO_2 - SiO_2 aerogel via ambient pressure drying: effects of sol pre-modification on the microstructure and pore characteristics[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 69(1): 93-101.

[11] 李朝宇, 张潇, 吕佳佳, 等. 石墨烯/ SiO_2 气凝胶对苯、甲苯水溶液的吸附[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 972-979.

[12] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: past, present and future[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(8): 1178-1271.

[13] Wibowo N, Setyadi L, Wibowo D, et al. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 237-242.

[14] 张小璇, 叶李艺, 沙勇, 等. 活性炭吸附法处理染料废水[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(4): 542-545.

[15] 史兵方, 全海娟, 左卫元, 等. 麻疯树籽壳生物质炭的制备及其吸附水中 PAHs 性能研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1059-1066.

[16] Annunciato R, Sydenstricker T H D, Amico S C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills[J]. Mar Pollut Bull, 2005, 50(11): 1340-1346.

[17] 刘景楠. 改性膨润土吸附生物反应墙对地下水中 BTEX 的去除[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.

[18] 王真, 戴珍, 赵宁, 等. 气凝胶材料研究的新进展[J]. 高分子通报, 2013(9): 50-55.

[19] 卢斌, 胡科, 刘琪, 等. 混合先驱体常压干燥制备 SiO_2 气凝胶及其性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(7): 1443-1448.

[20] 何方, 熊先文, 吴菊英, 等. SiO_2 气凝胶微球的雾化制备及表征[J]. 功能材料, 2013, 44(1): 143-146.

[21] Chen Y, Feng Z, Huang X, et al. Progress in nano-sized silica gel-thermal insulation material[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(11): 4-6.

(下转第 165 页)