

氧化石墨烯薄膜的制备及其吸附 PM2.5 性能研究

邹卫武^{1,2} 顾宝珊^{2*} 孙世清¹ 王仕东^{1,2} 李 鑫² 赵皓琦²

(1.河北科技大学材料科学与工程学院,石家庄 050000;

2.中国钢研科技集团有限公司先进金属材料涂镀国家工程实验室,北京 100081)

摘 要 为探究氧化石墨烯(GO)对 PM2.5 的吸附性能,采用喷涂方式,制备了以 4 种不同无纺布为基底的 GO 薄膜,测试了其吸附性能及薄膜长效性。采用扫描电镜、拉曼光谱、X 射线衍射及红外光谱进行表征。结果表明:GO 成功附着在无纺布纤维表面及纤维间形成薄膜,并且 GO 材料存在对 PM2.5 的吸附性且效果明显。不同基底上 GO 薄膜去除率分别约为 34%、95%、45%及 82%,提高了 27%、5%、30%及 28%。经过 15d 的连续测量,GO 薄膜对 PM2.5 的去除保持了良好的稳定性及长效性。

关键词 氧化石墨烯,薄膜,PM2.5,吸附

Preparation of GO film and their adsorption property for PM2.5

Zou Weiwu^{1,2} Gu Baoshan² Sun Shiqing¹ Wang Shidong^{1,2} Li Xin² Zhao Haoqi²

(1.School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000; 2.National Engineering Laboratory for Advanced Coatings Technology of Metal Materials, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081)

Abstract In order to investigate the adsorption properties of graphene oxide (GO) on PM2.5, GO films based on four different non-woven fabrics were prepared by spraying method, and their adsorption properties and long-term effectiveness were tested. The samples were characterized by scanning electron microscopy, raman spectroscopy, X-ray diffraction and Infrared spectroscopy. The results shown that GO was adhered to the surface of the non-woven fabric and formed a film between the fibers. The GO material had the adsorption property to PM2.5 and the effect was obvious. The GO film removal efficiency on different substrates were 34%, 95%, 45%, and 82%, respectively, which increased by 27%, 5%, 30%, and 28%. After 15 days of continuous measurement, the removal of PM2.5 by GO film maintained good stability and long-term effectiveness.

Key words graphene oxide, film, PM2.5, adsorption

城市化与工业化加深加速了大气污染,烟尘悬浮、交通废气、施工等因素更是导致了现在多见的雾霾天气,带来了巨大的经济损失,同时严重影响身体健康^[1-3]。PM2.5 作为主要污染物引起了广泛关注。为处理以 PM2.5 为代表的污染物,吸附过滤技术是一种简单高效的处理技术^[4],通过改变材料的孔隙,使孔隙小于 PM2.5,阻隔住污染物达到净化的效果。在目前的研究工作中,研究者不断探索改进处理 PM2.5 的实用材料。Liu 等^[5]通过静电纺丝法制备了由二维(2D)超薄纳米网和稳定腔结构

的生物基聚酰胺-56 纳米纤维网膜(PA-56 NFN),其具有较小的孔径与高孔隙率,对 PM2.5 过滤效率极高并且具有高容尘量与良好的清洁再生能力。Chen 等^[6]使用热塑型聚氨酯(TPU)纳米纤维,将 TPU 分散于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮中溶解,制备了具有高过滤性高透光率低压降的纤维膜,并且对 PM2.5 去除作用长期有效。Liu 等^[7]以聚丙烯腈(PAN)为主要材料,以聚乙烯吡咯烷酮、乙醇和聚乙烯醇等为辅体系,制备了纳米纤维网,其对 PM2.5 的去除率高于 95%。

基金项目:河北科技大学科学治霾及大气污染防治重点攻关预研专项课题(10)

作者简介:邹卫武(1993-),男,硕士研究生,主要从事石墨烯净化空气的研究。

联系人:顾宝珊,教授。

目前,大量关于空气净化去除 PM2.5 的研究集中在复合材料,例如通过混合有机溶剂进行静电纺丝,通过负载催化碳化进行复合提高吸附过滤性能,还有通过活化改性制备 3D 气凝胶等。但是,在用到的化学试剂中有些会对环境产生影响,且制备过程较为复杂。因此,获得制备简单、清洁无污染、长效稳定的材料十分重要。被称为“黑金子”的新型二维材料石墨烯自发现以来引起大量关注^[8],石墨烯高导热率 5000 W/(m·K)、高导电性、高透光率等被广泛熟知^[9-11]。另外,具有巨大的理论比表面积 2630 m²/g,远高于其他碳材料如活性炭等^[12]。本研究采用改性的 Hummers 法^[13]制备了氧化石墨烯(GO),并采用喷涂成膜的方式,探讨单纯的 GO 材料对于 PM2.5 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

鳞片石墨(500 目),国药集团化学试剂有限公司;4 种不同基底,规格为 20 g/m²、厚度 200 ± 5 μm 的条纹无纺布;100 g/m²、厚度 200 ± 5 μm 高效空气净化器(HEPA)滤纸;25 g/m²、厚度 250 ± 5 μm 熔喷无纺布;60 g/m²、厚度 350 ± 5 μm 网格无纺布。

分析天平(YP-B2003 型);超声波材料分散器(LC-1500 型);电喷枪(JS-HH128 型);空气质量检测仪(BR-Smart-126 型);热敏式风速仪(GM8903 型);蠕动泵(KCP3-B08W 型);扫描电镜(SEM, Quanta 650 FEG 型);拉曼光谱仪(RL, K-Sens-532 型);红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nicolet 6700 型);X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000 型),日本 Shimadzu 公司。

1.2 GO 薄膜的制备

以鳞片石墨为原料采用改进的 Hummers 法制备得到 GO^[14-17],将制备好的 GO 固体溶解于高纯水中,机械搅拌 90 min,转速为 800 r/min,静置 60 min 以至于 GO 能够充分亲润溶胀在高纯水中,然后进行超声波(功率 1350 W,频率 2000 Hz)分散处理 90 min,超声期间控制体系温度不超过 20℃ 防止高温影响 GO 性能。制备浓度为 4 mg/mL 的 GO 分散液,避光保存。然后,采用喷涂技术将制备好的 GO 分散液均匀沉积在不同基底(条纹无纺布、熔喷无纺布、网格无纺布和 HEPA 滤纸)上,分别编号为 S1@GO、S2@GO、S3@GO 和 S4@GO,单纯基底无纺布编号 S1、S2、S3 和 S4。喷嘴距基底高度

10 cm,喷涂尺寸为 10 cm × 10 cm。制备得到的 GO 薄膜自然干燥 48 h,待用,制备得到的喷涂前后试样如图 1 所示。喷涂 GO 质量为 0.15 ± 0.01 g/m²,由于 4 mg/mL GO 分散液浓度较低,GO 在无纺布纤维间形成薄膜不改变基底无纺布的厚度。

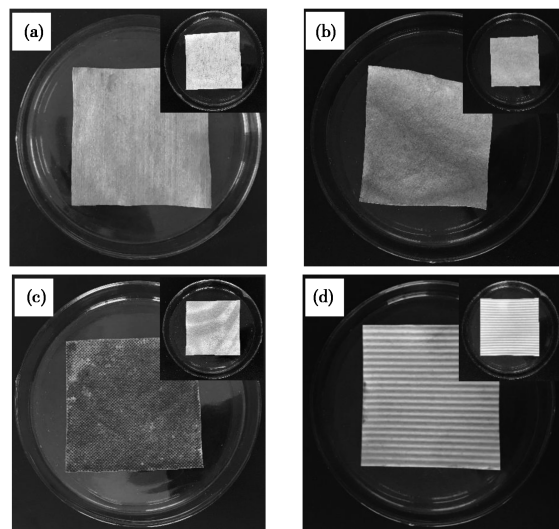


图 1 4 种基底喷涂 GO 前后的对照图
[(a)条纹无纺布;(b)熔喷无纺布;(c)网格无纺布;
(d)HEPA 滤纸;插图为喷涂前]

1.3 室内污染物吸附实验

吸附过滤实验在北京污染的环境下进行,由于香烟产生的烟雾颗粒(300 ~ 410 nm,多数小于 1 μm)类似于污染物 PM2.5,因此选用香烟燃烧产生的颗粒污染物模拟室内 PM2.5^[18]。利用实验室自制实验装置^[19]对不同基底上的 GO 薄膜进行检测。利用 $(c_1 - c_2)/c_1 \times 100\%$ 计算污染物通过 GO 薄膜前后的浓度差及去除率。其中, c_1 为污染物进口浓度(通过 GO 薄膜前的浓度), c_2 为污染物出口浓度(通过 GO 薄膜后的浓度)。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 GO 材料分析

对 GO 进行 SEM、RL、XRD 和 FT-IR 测试,结果见图 2。

由图 2(a)可见,SEM 中能够看到较为明亮线条的部分为 GO 典型的褶皱结构,同时也存在大量明显的卷曲结构。另外能够看到类似薄纱形貌,当 GO 层数较少时结构较为突出。

拉曼光谱能够表征 GO 材料的缺陷与层数,并且对材料是无伤的^[20]。由图 2(b)可见,明显的两个

峰分别为位于 1335cm^{-1} 的 D 峰和 1582cm^{-1} 的 G 峰, I_D/I_G 值为 1.04, 表明此 GO 缺陷度较高, 具有高的活性。

由图 2(c) 可见, 10° 左右有一个明显的 GO 衍射峰, 表明石墨完全被氧化且氧化程度高。

由图 2(d) 可见, 3189cm^{-1} 附近为羟基的伸缩振动峰, 1059cm^{-1} 处的峰是由 Sp^2 碳原子引起的, 由碳环 $\text{C}=\text{C}$ 及 Sp^2 骨架振动^[21]、环氧基伸缩振动引起的峰位于 1608cm^{-1} 和 1223cm^{-1} 。另外, 位于 GO 片层边缘的羟基、羧基伸缩振动峰分别位于 3189cm^{-1} 和 1723cm^{-1} 。大量含氧基团体现在 FT-IR 谱图中, 说明改性 Hummers 法获得的 GO 氧化程度很高, 缺陷较多, 赋予了 GO 较高的活性。

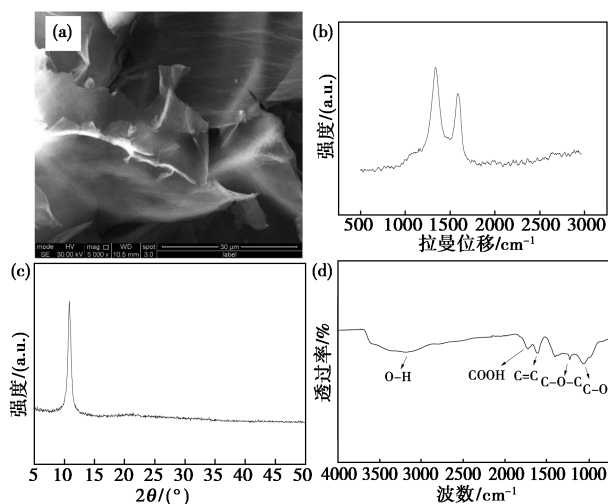


图 2 GO 的 SEM 图(a)、RL 谱图(b)、XRD 谱图(c)和 FT-IR 谱图(d)

2.1.2 基底与 GO 薄膜的 SEM 分析

喷涂 GO 前后基底的 SEM 图见图 3。由图可见, 在喷涂 GO 前的条纹无纺布基底中, 明显条纹状光滑、笔直的纤维紧密排列, 形成大量竖直、较长的孔隙。而喷涂 GO 后, 可发现在两个细长纤维间形成了一层薄膜, 透过薄膜仍能看到下面的纤维结构, 充分证明了少量 GO 呈薄纱状的结构。另外, 光滑干净的纤维表面变得有一些褶皱, 这是因为 GO 附着在纤维上。喷涂 GO 前的熔喷无纺布中有大量粗细不均匀的纤维错综排列, 笔直、弯曲的纤维构成了致密的空间网络, 微孔形状相比较图 3(a) 也变得非常复杂。而喷涂 GO 后的熔喷无纺布, 不同方向排列的纤维间形成了 GO 薄膜, 由于纤维较为致密, 为 GO 的附着提供了坚实的骨架支撑。网格无纺布的纤维结构较为蓬松, 空间分布广泛从而带来了较大

呈网格状的孔隙。喷涂 GO 后的网格无纺布将众多纤维有效连接, 在纤维表面上形成一层 GO 膜伴随着大量的褶皱结构, 体现了 GO 巨大的比表面积。HEPA 滤纸相比其他基底而言, 大量形状不规则的纤维形成的结构最为致密, 纤维间胶黏在一起。喷涂 GO 后的 HEPA 滤纸, 原纤维穿插在 GO 层间, 并通过不规则纤维固定住, 薄纱状的 GO 层层搭接, 形成有效的薄膜结构。

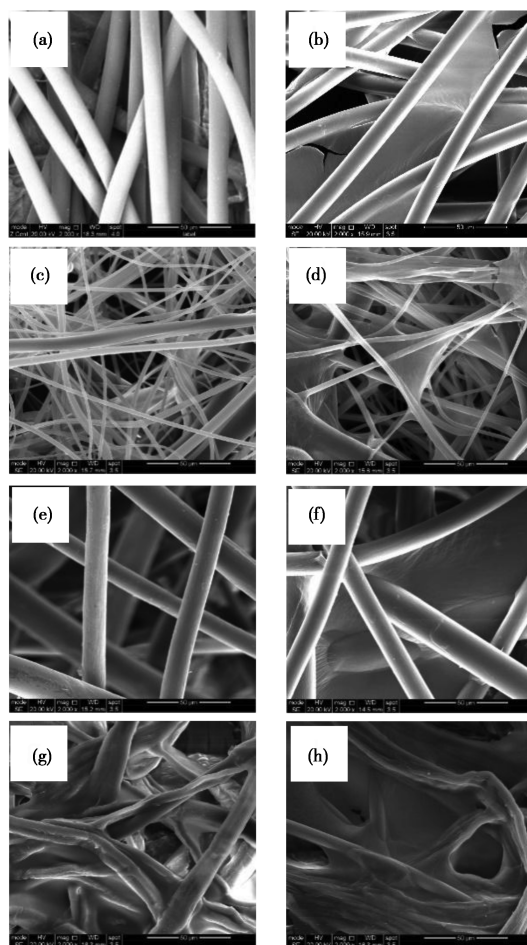


图 3 基底及 GO 薄膜的 SEM 图
[(a) S1; (b) S1@GO; (c) S2; (d) S2@GO; (e) S3; (f) S3@GO; (g) S4; (h) S4@GO]

2.2 吸附性能

2.2.1 不同基底的吸附性能

取 S1、S2、S3 和 S4 作为对照组, 利用实验装置检测相应的浓度差及对 $\text{PM}_{2.5}$ 的去除率, 每 5min 记录一次数据, 持续 30min。调节蠕动泵流量, 将香烟燃烧产生的污染物与自然空气以一定比例混合并进行传输, 依次通过无纺布。 $\text{PM}_{2.5}$ 污染浓度选择一个严重污染的范围 ($>300\mu\text{g}/\text{m}^3$)。利用 $(c_1 - c_2)/c_1 \times 100\%$ 计算最终的去除率。其中, 控制实验

风速为 0.1m/s,结果见图 4。

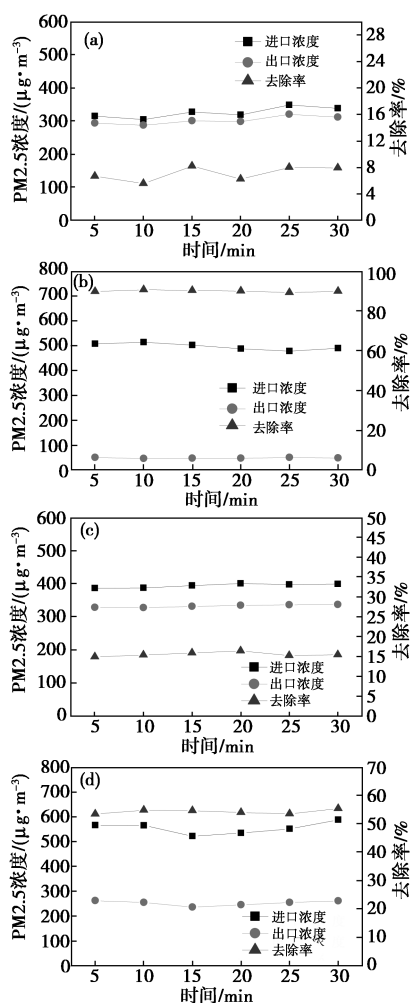


图 4 对照组 S1(a)、S2(b)、S3(c)和 S4(d)去除率的变化趋势图

由 4(a)可见,S1 对于污染物的进口浓度与出口浓度相差很小,二者均在 $300\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,说明 S1 对于 PM_{2.5} 的去除效果很差,几乎无作用,最终去除率仅维持在 7%左右。当污染物处于较高浓度 ($>500\mu\text{g}/\text{m}^3$) 时,出口浓度均在 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下, S2 的去除率较高,达到 90%左右。S3 的去除率与 S1 类似,出口浓度与进口浓度曲线相邻较近,代表了较低的浓度差值,效率仅为 15%左右。效率较低可从其微观结构看出,大量纤维呈网格状排列,一定程度上提高了阻拦效率,这也是 S3 去除率高于 S1 的原因。但是 S3 空间纤维疏松,仍保留大量的孔隙无法阻挡 PM_{2.5} 通过。S4 的压降较大,透气性差,当污染物处于较高浓度 ($>500\mu\text{g}/\text{m}^3$) 时,出口浓度在 $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,去除率为 54%。综上分析,可以看出 S1、S2、S3 和 S4 对 PM_{2.5} 去除率的水平与 SEM 结果一致。

2.2.2 GO 薄膜的吸附性能分析

经过 48h 充分干燥后,GO 薄膜牢牢附着在基底无纺布的纤维间。取干燥好的 GO 薄膜进行空气净化检测。实验条件(污染物浓度范围、风速等)与图 4 相符,结果见图 5。

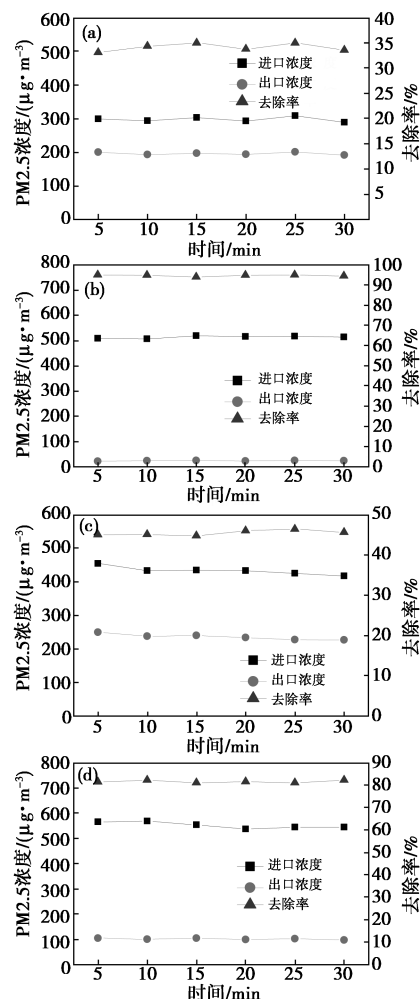


图 5 S1@GO(a)、S2@GO(b)、S3@GO(c)和 S4@GO(d)去除率的变化趋势图

由图 5(a)可见,S1@GO 的出口浓度有一个大幅度的降低相比较于 S1,去除率为 34%左右。去除率相比空白对照组提高了 27%,这得益于 S1 纤维间的 GO 薄膜,减小了原来纤维间的巨大长条状孔隙,增加了材料与 PM_{2.5} 的有效接触面积,成功阻挡了通过路径。与此同时,附着在纤维本体上的 GO 通过其特有的褶皱与弯曲结构将 PM_{2.5} 有效吸附并进行捕获,有效减少 PM_{2.5} 的通过。

由图 5(b)可见,S2@GO 本身纤维结构很好, S2 为 GO 的附着提供了高质量的支撑。去除率为 95%,比 S1 提高了 5%,上升幅度较小,这是因为 S2 本身材料亲水性较差,GO 附着量较少。但仍有一

定幅度的提高,薄纱状 GO 起到了很好的阻挡、吸附作用。

由图 5(c)可见,S3@GO 同样类似于 S1@GO,出口浓度下降明显,证明大量 PM_{2.5} 被捕获在 GO 薄膜层间,去除率为 45%,相比 S1 提高了 30%。就去除率上升幅度而言,S3@GO 高于 S1@GO。这是由于 S3 网格状的纤维分布,更易附着 GO,GO 与原纤维的接触面积增加,使 GO 有效搭接在纤维间。

由图 5(d)可见,S4@GO 出口浓度下降到 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,S4@GO 去除率由 S4 的 54%上升到 82%,提高了 28%。在原滤纸形状不规则的纤维结构上层层搭接形成的 GO 薄膜,提高了材料本身的吸附性能,对 PM_{2.5} 的去除有着很好的效果。

另外,图 5 中的出口浓度与去除率曲线较图 4 更为平滑,趋于直线,说明 GO 薄膜稳定的吸附性能为材料本身提供了进行长期吸附工作的基础。

2.2.3 GO 薄膜长效性

薄膜的长期稳定性对处理空气污染至关重要。为探究 GO 薄膜作用于 PM_{2.5} 的去除率变化及薄膜稳定性,取干燥后的薄膜进行空气净化检测。每天连续测量 4h,每 1h 记录一次数据,保持持续测量 15d,将每天的数值取平均值及误差值作图,结果见图 6。

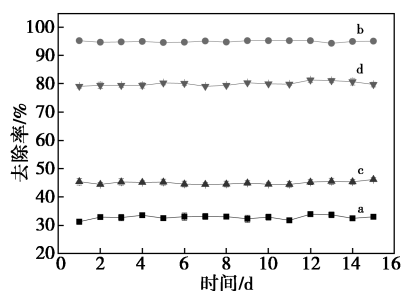


图 6 时间对 S1@GO(a)、S2@GO(b)、S3@GO(c)、S4@GO(d)长效性的影响

由图可见,S1@GO、S2@GO、S3@GO 及 S4@GO 均维持着较高的效率,分别保持在 34%、95%、45%及 82%左右。在去除率平均值上波动,经过 15d 的测量后,去除率仍未下降,此实验仍在继续进行。由于测量期间同时受天气质量影响,去除率在一定范围上存在波动,但总体波动不大。这充分说明薄膜具有优异的稳定性能及良好的去除长效性,这是由于较少层 GO 本身具有巨大的比表面积,有着很高的 PM_{2.5} 接触面积及吸附特性。

3 结论

(1)GO 薄膜受基底无纺布的影响,S1@GO、S2@GO、S3@GO 及 S4@GO 对 PM_{2.5} 去除率相对对照组分别提高了 27%、5%、30%及 28%,证明了 GO 对 PM_{2.5} 存在吸附作用。

(2)探究了 GO 薄膜对 PM_{2.5} 去除的长效性,连续测量 15d,去除率在一定范围内波动,但仍保持在原先水平,表明 GO 薄膜具有优异的长效性及空气净化稳定性。

(3)GO 薄膜的制备简单不产生任何污染,并且制备成本低。GO 附着在不同基底上对 PM_{2.5} 吸附性能优异,应用广泛,在空气净化领域有很好的发展前景。

参考文献

- [1] Zhang R, Liu C, Hsu P C, et al. Nanofiber air filters with high-temperature stability for efficient PM_{2.5} removal from the pollution sources[J]. Nano Letters, 2016, 16(6): 3642.
- [2] Wang Q, Bai Y, Xie J, et al. Synthesis and filtration properties of polyimide nanofiber membrane/carbon woven fabric sandwiched hot gas filters for removal of PM_{2.5} particles[J]. Powder Technology, 2016, 292: 54-63.
- [3] Xu J, Liu C, Hsu P C, et al. Roll-to-roll transfer of electrospun nanofiber film for high-efficiency transparent air filter[J]. Nano Letters, 2016, 16(2): 1270.
- [4] Kchistian K, Humaira S, Muhammad S, et al. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption[J]. Nanoscale, 2013, 5(8): 3149-3171.
- [5] Liu B, Zhang S, Wang X, et al. Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 457: 203-211.
- [6] Chen R, Zhang X, Wang P, et al. Transparent thermoplastic polyurethane air filters for efficient electrostatic capture of particulate matter pollutants[J]. Nanotechnology, 2018, 30(1): 15703.
- [7] Liu C, Hsu P C, Lee H W, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6205.
- [8] Lian T, Li Y, Ye C, et al. Preparation and characterization of graphene reinforced PA6 fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(10): 45834.
- [9] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902.
- [10] Yanwu Z, Shanthi M, Weiwei C, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Cheminform, 2010, 22(35): 3906-3924.

(下转第 231 页)