

石墨烯/纳米纤维素复合气凝胶的制备 及吸附性能研究

蒋松涛 张 彬 王 鹏 陈建宇 刘亚婷 张倩倩 王金梅 王鹏欣 刘洪丽*

(天津城建大学材料科学与工程学院,天津 300384)

摘 要 以秸秆、石墨为原料,采用酸碱两步法制备出纳米纤维素,石墨经 Hummers 法制备石墨烯悬浮液,将纳米纤维素与不同含量石墨烯悬浮液溶解于 NaOH/尿素/水体系中,经溶剂置换、冷冻干燥等工艺制备出石墨烯/纳米纤维素复合气凝胶。利用傅里叶变换红外光谱仪对纳米纤维素的结构进行表征,通过扫描电子显微镜、比表面积及孔径分析仪对复合气凝胶的微观形貌和孔径进行分析,研究了复合气凝胶的油污吸附性能。结果表明:成功制备了纳米纤维素,石墨烯/纳米纤维素复合气凝胶具有完整的三维网络结构,且两相分布均匀,界面交联良好;当石墨烯质量分数为 10% 时,复合气凝胶的平均孔径为 12.79nm,比表面积为 359.3578m²/g,对油污的最大吸附量可达自身质量的 12.4 倍。

关键词 石墨烯,秸秆,纳米纤维素,复合气凝胶,吸附

Preparation and adsorption property of GO/nanocellulose composite aerogel

Jiang Songtao Zhang Bin Wang Peng Chen Jianyu Liu Yating Zhang Qianqian
Wang Jinmei Wang Pengxin Liu Hongli

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384)

Abstract Straw and graphite oxide (GO) as main raw materials, nanocellulose was prepared by the acid-base two-step method of straw. GO suspension was prepared by Hummers method from graphite. Then the prepared nanocellulose and GO suspension with different content were dissolved in NaOH/urea/water system. Graphene/straw based aerogels were prepared by solvent replacement and freeze-drying. The structure of nanocellulose was characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The microstructure and pore size of the aerogels were measured by scanning electron microscope (SEM) and BET. The adsorption properties of the aerogels were tested. The results showed that the straw was successfully treated to nanocellulose, graphene/straw based aerogel had a good three-dimensional network structure, and the two phases were uniformly distributed, and the interface crosslinking was good. When the content of graphene was 10wt%, the average pore size and specific surface area of the aerogels were 12.79nm and 359.3578m²/g, respectively. The maximum adsorption capacity of the aerogels was 12.4 times of their own mass.

Key words graphene, straw, nanocellulose, composite aerogel, adsorption

纤维素具有来源广泛、环境友好、价格低廉等优点,在吸附处理方面具有广阔的发展前景^[1]。独特的高孔隙结构和大比表面积赋予了纤维素气凝胶独特的优势,但是纯纤维素气凝胶网络骨架较为脆弱,缺少为吸附油污提供扩散通道的大孔和储油空间的微孔,所以在吸附效果和吸附容量方面有待改进和提高。

石墨烯(GO)含有大量的含氧官能团,在吸附重

金属、有机污染物方面具有不可比拟的优势^[2]。纤维素表面丰富的羟基和 C—H 可以与 GO 形成 CH- π 相互作用^[3-4]、静电相互作用^[5],可以制约片层间的范德华力,减少 GO 片层出现团聚现象。同时,GO 具有较高的杨氏模量和强度,增强了纤维素气凝胶的抗压缩性能,大幅度提高了吸附材料的吸附能力,实现了资源利用和高效吸附的有效结合^[6]。

目前利用纤维素和 GO 吸附油污废水得到广泛

基金项目:天津市大学生创新创业训练计划项目(201810792050);国家自然科学基金面上项目(51772202)

作者简介:蒋松涛(1993-),男,研究生,研究方向为绿色化学建材。

联系人:刘洪丽(1971-),女,博士,教授,从事绿色化学建材研究工作。

研究。Chong 等^[7]以纤维素为原料,通过溶胶-凝胶、冷冻干燥得到纤维素气凝胶,再利用原位沉淀法对纤维素气凝胶进行改性,改性纤维素气凝胶最大吸附量可达 75.81mg/g。Yu 等^[8]以羧甲基纤维素钠为原料,胶原为氮源,三氯化铁为交联剂,经过溶胶-凝胶、冷冻干燥、碳化和 KOH 活化等过程制备了氮掺杂碳气凝胶,该气凝胶对孔雀石绿和亚甲基蓝的吸附容量分别为 238.2mg/g、230.4mg/g。Huang 等^[9]利用静电纺丝法得到纳米纤维素(CNF),将其与氧化石墨烯复合制备了高弹性复合气凝胶,CNF 在其中作为气凝胶骨架,而 GO 起到交联的作用,两者复合赋予了气凝胶优异的吸附性能。

本研究以秸秆和石墨为原料,采用酸碱两步法制备 CNF,利用改进的 Hummers^[10]法制备 GO 悬浮液,采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥技术制备了 GO/CNF 复合气凝胶,研究了 GO 含量对复合气凝胶微观结构、比表面积及吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

天然鳞片状石墨,奥宇石墨集团有限公司;次氯酸钠,浙江丰虹粘土化工有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市江天统一科技有限公司;尿素,天津市百奥泰科技发展有限公司;浓硫酸、高锰酸钾(KMnO₄)、双氧水(H₂O₂),天津科威化学试剂有限公司;无水乙醇(EtOH),分析纯,天津市百奥泰科技发展有限公司;去离子水,实验室自制。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 380 型),美国赛默飞公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;比表面积及孔径分析仪(BET, 3H-2000PSI 型),北京贝士德仪器科技有限公司。

1.2 CNF 的制备

将清洗干净的秸秆剪切成小段,用沸水处理后于 60℃烘箱中烘干,用粉碎机粉碎并过 60 目筛。将秸秆粉末加入到质量浓度为 40g/L 的 NaOH 溶液中,于 85℃搅拌反应 2h,将溶液洗涤至中性得到秸秆纤维素滤渣。将秸秆纤维素滤渣加入到质量浓度 1.7mg/L 的次氯酸钠溶液(pH=4)中,于 80℃搅拌反应 2h,洗涤干燥后得到秸秆纤维素。在 85℃条件下,将秸秆纤维素与体积分数为 8%的硫酸溶液混合,酸解 1h,洗涤干燥后得到 CNF。

1.3 GO 悬浮液的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯。将

1g 的 GO 和 0.5g NaNO₃ 加入 40mL 浓硫酸中,冰水浴中搅拌 1h,然后加入 6g KMnO₄,剧烈搅拌 30min,再升温至 45℃搅拌 2h。调低转速缓慢加入 80mL 去离子水,于 95℃高速搅拌 1.5h,冷却至室温后加入 60mL 去离子水反应 15min,再加入 10mL 的 H₂O₂,通过反应去除剩余的 KMnO₄,抽滤 2~3 次使用离心机离心处理,得到 GO 悬浮液。

1.4 GO/CNF 复合气凝胶的制备

配制质量比为 7:12:81 的 NaOH/尿素/水混合溶液 40g,预冷至 -12℃保存 2h。将 1.5g CNF 加入到混合溶液中,于 -4℃搅拌 1h,得到溶解的 CNF 溶液。配制 GO 与 CNF 质量比为 0:1、5:100、10:100、15:100 的混合液,超声处理 30min,将混合液在乙醇溶液中交联并老化 12h 增强骨架,得到不同 GO 含量的复合湿凝胶。用大量去离子水和乙醇置换出复合湿凝胶中的 NaOH/尿素小分子,于 -80℃冷冻干燥 48h,得到 GO 含量不同的 GO/CNF 复合气凝胶样品,根据 GO 含量,样品分别记作 GO/CNF-0%、GO/CNF-5%、GO/CNF-10%、GO/CNF-15%。

1.5 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对未处理秸秆、CNF 进行表征;采用扫描电子显微镜、比表面积及孔径分析仪对 GO/CNF 复合气凝胶样品的微观形貌和孔径进行分析;通过对含亚甲基蓝油污的吸附量来判断复合气凝胶的吸附性能^[11-12]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

未处理秸秆及 CNF 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知:未处理秸秆和 CNF 在 3400cm⁻¹处出现的吸收峰为分子内羟基的伸缩振动;2900cm⁻¹处为饱和烃—CH₂ 的反对称伸缩振动和—CH 的伸缩振动吸收峰;1640cm⁻¹处的吸收峰为 H—O—H 的弯曲振动;1400cm⁻¹和 1372cm⁻¹处的吸收峰分别为吡喃环中—CH₂ 的对称弯曲振动及具有脂肪族特征化合物中—CH 的弯曲振动。1062cm⁻¹和 900cm⁻¹处分别对应 CNF 中吡喃糖环 C—O—C 的伸缩振动吸收峰和葡萄糖单元 β-(1,4)-糖苷键的特征吸收峰。上述特征峰的存在,说明经过酸碱两步法处理之后 CNF 的内部结构并没有发生变化。未处理秸秆在 1720cm⁻¹和 1513cm⁻¹处分别出现半纤维素脂族醚基团的特征吸收峰和木质素芳香族化合物 C=C 的特征吸收峰,这 2 个特征吸收峰在 CNF 中消

失,说明秸秆中的半纤维素、木质素等杂质被有效去除。

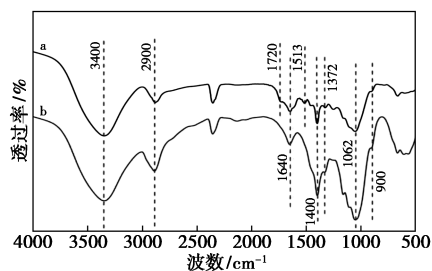


图1 未处理秸秆(a)及CNF(b)的FT-IR谱图

2.2 SEM分析

图2为GO含量不同的GO/CNF复合气凝胶样品的SEM图。从图2(a)、图2(e)看出:纯纤维素气凝胶搭建的网络结构均匀,呈相互关联的海绵状分层多孔结构,孔径从几百纳米到几微米。当加入质量分数5%的GO时,片状GO均匀地分散在复

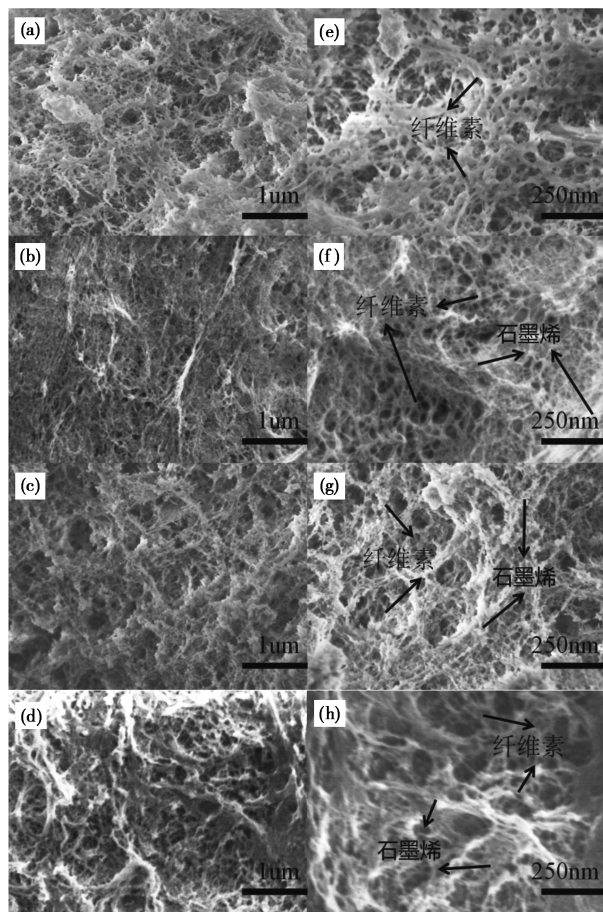


图2 GO含量不同的GO/CNF复合气凝胶样品的SEM图

[(a) GO/CNF-0% ($\times 5000$); (b) GO/CNF-5% ($\times 5000$); (c) GO/CNF-10% ($\times 5000$); (d) GO/CNF-15% ($\times 5000$); (e) GO/CNF-0% ($\times 20000$); (f) GO/CNF-5% ($\times 20000$); (g) GO/CNF-10% ($\times 20000$); (h) GO/CNF-15% ($\times 20000$)]

合气凝胶中,CNF和GO界面交联紧密,片层GO起到增强增韧作用。原因可能是GO表面的官能团与CNF基团结合,形成氢键,从而避免了GO的团聚,增大了位错能,从而减小了应力集中[见图2(b)、图2(f)]。当加入质量分数10%的GO时,复合气凝胶以片层GO为骨架,CNF搭接在GO褶皱粗糙的骨架上均匀生长,GO的大孔和CNF的小孔分布均匀紧凑[见图2(c)、图2(g)]。褶皱和粗糙的GO骨架可以提高复合气凝胶的吸水能力,使得复合气凝胶膨胀率较高。当GO质量分数为15%时,GO开始出现不均匀团聚,挤占了CNF气孔的生长空间,复合气凝胶的孔洞因此减少而变得密实[见图2(d)、图2(h)]。

2.3 BET分析

采用比表面积及孔径分析仪对纯纤维素气凝胶、GO/CNF复合气凝胶样品进行检测,样品的氮气吸附-脱附曲线图及孔径分布曲线图见图3,样品的物理结构参数见表1。从图3(a)可以看出:GO/CNF复合气凝胶属于介孔材料,吸附曲线属于IV类;添加一定量GO的复合气凝胶其氮气吸附能力较纯纤维素气凝胶均有提高,原因是复合气凝胶的微观结构在数量和尺寸方面均得到改善和优化。GO含量不同的复合气凝胶,在氮气吸附能力方面也存在差异,当GO质量分数为10%时,复合气凝胶样品GO/CNF-10%的氮气吸附能力最强。从图3(a)还可以看出,当相对压力较小时, N_2 吸附-脱附曲线上升比较平缓,这是由单分子层吸附引起的;当相对压力提高时,氮气吸附曲线陡峭上升并且出现

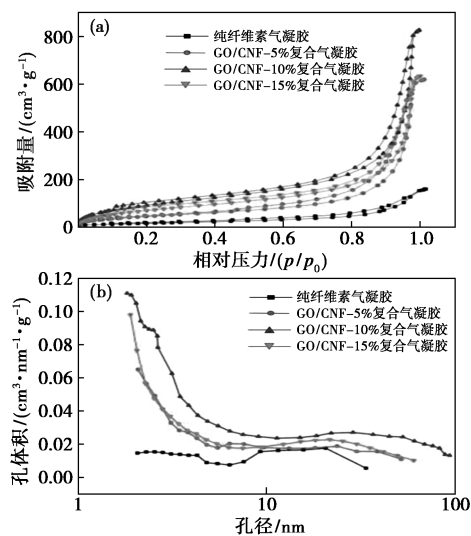


图3 纯纤维素气凝胶、GO/CNF复合气凝胶样品的 N_2 吸附-脱附曲线图(a)及孔径分布曲线图(b)

表 1 气凝胶样品的物理结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
纯纤维素气凝胶	63.2293	0.2370	23.77
GO/CNF-5%复合气凝胶	171.7212	0.9356	17.84
GO/CNF-10%复合气凝胶	359.3578	1.2432	12.79
GO/CNF-15%复合气凝胶	276.9446	0.9456	14.66

了滞后环,这是由于复合气凝胶中含有大量介孔结构。滞后环的出现是因为出现了毛细凝结现象,凝结之后的曲率半径较之前的要小,需要更低的压力才能脱附完全,故出现了滞后环。

由图 3(b)可以看出:添加 GO 的复合气凝胶其微孔结构数量比纯纤维素气凝胶多,这说明 GO 的加入对于复合气凝胶介孔结构的形成具有促进作用;GO 含量不同的复合气凝胶,其微孔结构数量也不相同。GO 含量较低时,气孔结构数量增加,当 GO 质量分数超过 10% 时,介孔数量呈现下降的趋势,说明添加适量 GO 有利于复合气凝胶介孔结构的形成。

2.4 吸油性能研究

GO/CNF 复合气凝胶的吸附速率和吸附量是处理水面浮油的关键因素。将 1g 的 GO/CNF 复合气凝胶放到滴加泵油(亚甲基蓝染色)的油面上,考察复合气凝胶对油污的吸附情况。

实验过程中发现,复合气凝胶刚放入亚甲基蓝染色的泵油中时,油污迅速聚集到复合气凝胶周围并被吸附,吸附 30s 后,油污颜色变浅,说明复合气凝胶吸附了很多的浮油,吸附 60s 后所有的染色泵油都被吸附到复合气凝胶中,吸附速率很快。与纯纤维素气凝胶吸附油污相比,GO 的加入可以改善纯纤维素气凝胶中脆性骨架不能承受毛细作用力并发生严重破裂的缺点。GO/CNF 复合气凝胶可以快速地从水中吸附油污,但不会破坏材料的完整性。从 SEM 分析可知,GO/CNF 复合气凝胶内部含有大量的大孔、介孔和微孔,构成了不同孔径的纤维网络结构。这些不同级别的孔隙为吸附油污提供了扩散通道(大孔)和储油空间(介孔和微孔),同时纤维素网络中的 GO 片层提高了复合气凝胶的疏水性和力学性能,所以能快速吸附油污并且减少了对复合气凝胶的破坏。

GO 含量不同的 GO/CNF 复合气凝胶样品吸油倍数随时间变化的曲线图见图 4。由图可以看出,复合气凝胶样品的吸附性能较纯纤维素气凝胶

有较大提高。GO 质量分数为 15% 的复合气凝胶样品 GO/CNF-15% 虽然有足够多的大孔,也能够快速吸附油污,但没有足够的微孔和介孔来储油,其吸油倍数只达到 7.5 倍,比纯纤维素气凝胶吸油倍数低 1/9。GO 质量分数为 10% 的复合气凝胶样品 GO/CNF-10% 吸附性能最好,是因为其纤维网络结构最均匀,大孔和小孔搭配最适宜。从吸附量来看,GO/CNF-10% 复合气凝胶对油污的吸附量甚至达到自身质量的 12.4 倍左右,经过 10 次循环后对油污的吸附量仍可达到自身质量的 10 倍左右,说明该复合气凝胶重复利用性好。

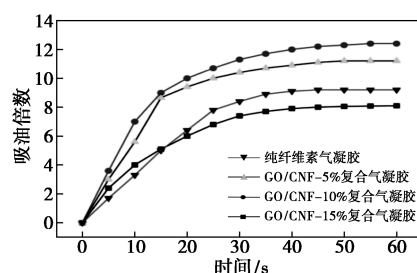


图 4 GO 含量不同的 GO/CNF 复合气凝胶样品吸油倍数随时间变化的曲线图

3 结论

(1) FT-IR 和 XRD 分析表明,秸秆中的木质素、半纤维素等杂质被去除,成功制备了 CNF。

(2) SEM 分析表明,GO 质量分数为 10% 的复合气凝胶 GO/CNF-10% 的微观结构最好,GO 在参与 CNF 自交联过程中起到稳定三维网络结构的作用。

(3) BET 测试结果显示,添加 CNF 的 GO/CNF 复合气凝胶较纯纤维素气凝胶的比表面积更大,孔体积增加,形成大量介孔结构。

(4) GO/CNF-10% 复合气凝胶吸附性能最好,并具有良好的可重复利用性。

参考文献

- [1] 朱天伟,周艳梅,金强,等.纤维素基水处理剂研究进展[J].化学研究,2010,21(3):101-105.
- [2] 杨胜韬,赵连勤.石墨烯吸附材料的制备与应用研究进展[J].西南民族大学学报:自然科学版,2014,20(2):203-218.
- [3] Koga H, Saito T, Kitaoka T, et al. Transparent, conductive, and printable composites consisting of TEMPO-oxidized nanocellulose and carbon nanotube[J]. Biomacromolecules, 2013,14(4):1160.
- [4] Alqus R, Eichhorn S J, Bryce R A, et al. Molecular dynamics of cellulose amphiphilicity at the graphene-water interface[J]. Biomacromolecules, 2015,16(6):1771.

(下转第 89 页)