

三维氧化石墨烯/明胶海绵的制备与吸附性能研究

谭金龙 潘炳力* 谢孟新

(河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471003)

摘 要 三维石墨烯较之石墨烯拥有更加立体的结构,有效减少了石墨烯片层间的堆叠,易于和其他材料进行复合,可以更大限度地发挥石墨烯的优异性能。本课题以明胶为交联剂,制备了明胶交联的氧化石墨烯絮状悬浮液,采用冷冻干燥法除去水分后,制得三维氧化石墨烯/明胶海绵。通过扫描电子显微镜表征了不同氧化石墨烯浓度所制备的海绵的形貌特征,测试了三维氧化石墨烯/明胶海绵对石蜡的吸附性能,并采用二室一级动力学模型来描述三维氧化石墨烯/明胶海绵对石蜡的渗出过程。结果表明,海绵整体呈现明显的三维立体网状结构,当氧化石墨烯浓度为 1.5mg/mL 时,所制备的三维石墨烯/明胶海绵综合性能较佳,吸附量达到海绵质量的 40 倍以上;石蜡在快解吸和慢解吸阶段所需要的表观活化能分别为 53.92kJ 和 -10.22kJ。

关键词 三维氧化石墨烯,海绵,吸附,二室一级动力学模型,渗出

Preparation and adsorption property of 3D GO/gelatin sponge

Tan Jinlong Pan Bingli Xie Mengxin

(College of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology,
Luoyang 471003)

Abstract The three-dimensional(3D) graphene has a more stereo structure than the graphene, which effectively reduces the stacking of the graphene sheets. It can exert the superior performance of the graphene to a greater extent through combining with other materials readily. A gelatin-crosslinked graphene oxide floc suspension was prepared using gelatin as a cross-linking agent, and a 3D graphene oxide(GO)/gelatin sponge was prepared by freeze-drying to remove water. Then the morphology of sponges with different GO concentrations was characterized by scanning electron microscopy, and the adsorption properties of the sponges on paraffins were tested. In addition, a two-compartment first-order kinetic model was used to describe the exudation process of the sponge. The results showed that the sponges presented a distinct 3D network structure. When the concentration of GO was 1.5mg/mL, the sponge prepared had optimal comprehensive performance, and the adsorption rate was more than 40 times the mass of sponge. The apparent activation energies required for the desorption stage of paraffin were 53.92 kJ and -10.22 kJ for fast desorption and slow desorption, respectively.

Key words three-dimensional graphene oxide, sponge, adsorption, two-compartment first-order kinetic model, exudation

海绵是一种多孔材料,具有良好的吸水性,从家庭餐具清洗,到床垫沙发、科技医疗应用及环保除污等,海绵如今已成为社会发展中不可或缺的材料。通常海绵多采用聚氨酯^[1]或者聚乙烯亚胺制备,除根据需求加工成发泡棉、定型棉、橡胶棉、记忆棉等,广泛应用于沙发、床垫、汽车坐垫、体育用品等。越来越多的海绵材料被用于环境治理及稀有金属元素的富集与去除^[2-3],还有些传导性能优异的海绵产品则倾向于制造高音质声乐设备、超高灵敏度检测设

备等,这些产品尤以三维石墨烯海绵为主。三维石墨烯海绵兼具普通海绵内部疏松多孔与石墨烯介孔双重特性,吸附能力^[4]得到较大加强,不仅在吸油除污^[5]方面表现十分突出,在光电传感方面性能更是优异。例如三维石墨烯海绵具有独特的机械、光学和热力学性能,能够不依赖红外到紫外之间的光波长达到前所未有的光声转换效率^[6],这种优异的光声转换效应可应用于高保真扬声器、辐射探测器与医疗设备等各种新技术。Chun 等^[7]采用自组装方

基金项目:国家自然科学基金(51675162);河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2015GGJS-051)

作者简介:谭金龙(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为高分子纳米复合材料的摩擦与润滑性能。

联系人:潘炳力,教授,硕士生导师,主要研究方向为高分子纳米复合材料的摩擦与润滑性能。

式将石墨烯片组合到海绵当中,制备了可导电聚氨酯海绵,该种海绵可制造高灵敏度力传感器,适用于与人体触觉相对应的各种压力和动态压力,具有极高的灵敏度。随着科技的日益进步,石墨烯的开发与使用得到空前的发展,各种新产品层出不穷。但是,基于石墨烯体系的三维海绵材料发展仍有较大不足,适用范围较窄。为了适应更加苛刻的使用环境,如何更好地开发三维石墨烯海绵的性能进而为人类谋取更多的福祉,广大科研人员一直在不断地探索着。

明胶是一种较为常见的材料,其价格低廉、易获取,质地较硬,加热条件下易溶于水,具有良好的生物相容性,以其制备的海绵在医学上应用广泛^[8]。明胶在常温干燥条件下性质较稳定,为淡黄色至琥珀色半透明固体,可在加热条件下吸收 5~10 倍水量而膨胀,冷却后为凝胶。Song 等^[9]以壳聚糖、明胶为原料,制备了壳聚糖/明胶杂化水凝胶支架,成功培养了脂肪源性干细胞(ADSCs)。测试结果表明,复合水凝胶支架除具有良好的生物相容性之外,其平均孔径、孔隙率、膨胀率和弹性模量数据也较为突出,分别为 $118.25 \pm 19.51 \mu\text{m}$, $82.60 \pm 2.34\%$, $361.28 \pm 0.47\%$ 和 $61.2 \pm 0.16 \text{ kPa}$ 。而氧化石墨烯(GO)是一种炙手可热的现代化材料,一般来源于氧化石墨的剥离,是目前发现的最薄、“比强度”最大、导电导热性能最强的一种新型纳米材料^[10-11]。由于自身的巨大比表面积以及片层结构,使得 GO 材料在环境保护领域有着广阔的应用前景。若将 GO 与具有其他特殊作用的材料进行复合,在赋予复合材料特殊性能的同时,可较大地改善其导热导电性。将明胶作交联剂,由 GO 片进行自组装制备的海绵理论上除具备较好的吸附性、传导性之外,还应具备较好的力学性能,使得其能够应用于一些耐磨性、机械性能较好的复合材料当中。

之前本课题组曾研究了三维还原氧化石墨烯气凝胶(GRGO)对罗丹明 B 的吸附效果,并研究了吸附剂的用量^[12]。在此基础上,本课题采用天然鳞片石墨为原料制备 GO,以明胶为交联剂制备明胶交联 GO,经冷冻干燥后制得三维氧化石墨烯/明胶海绵,并研究了海绵对石蜡的吸附与渗出行为。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

天然鳞片石墨(325 目),青岛天盛达石墨有限公司;高锰酸钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公

司;浓硫酸(分析纯),洛阳市化学试剂厂;硝酸钠(分析纯),天津市鼎盛鑫化工有限公司;明胶,国药集团化学试剂有限公司;稀盐酸(分析纯),洛阳昊华化学试剂有限公司;30%过氧化氢(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;石蜡(54~56℃),国药集团化学试剂有限公司。

扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV),日本电子株式会社 JEOL;超声波清洗器(KQ3200E 型),昆山市超声仪器有限公司;冷冻干燥机(SJIA-10N),宁波市双嘉仪器有限公司;磁力搅拌器(ZNCL-S 型),郑州凯鹏实验仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海鸿都电子科技有限公司。

1.2 三维氧化石墨烯/明胶海绵的制备

按文献^[13]的方法制备 GO,并将其分别配置成 0.67、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 mg/mL 的溶液;然后,配制 40 mg/mL 的明胶溶液为均匀溶液;按 GO 溶液与明胶溶液体积比为 3:2 进行混合,并快速搅拌 3 min;然后将样品冷冻干燥,得到三维氧化石墨烯/明胶海绵,记为 GO/明胶海绵。

1.3 海绵吸附渗出实验

将制备的 GO/明胶海绵切取小块,将其放入培养皿中并于 75℃ 下预热;再取适量石蜡于 75℃ 条件下熔融;然后将熔融石蜡均匀倒在海绵上,底部达到微浸润程度,待其自然冷却至固态前取出于油膜纸上冷却至固态;取吸附饱和的海绵样块切成直径 10 mm、厚度 1.5 mm 的样块,将样块放在 65℃ 下预渗 1 h,然后分别于 70℃、90℃、110℃ 下测试其渗出情况;并采用热电偶测试海绵渗出过程中样品内部温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 GO/明胶海绵吸附固体石蜡量研究

制备的 6 种不同 GO 浓度的 GO/明胶海绵吸附固体石蜡情况见图 1,由图可见,吸附量相对较大的为 1.5 mg/mL(43.88 倍)、2.0 mg/mL(45.93 倍)和 2.5 mg/mL(44.95 倍)3 种。因为低 GO 浓度下制备的海绵内部容易出现大型空洞,远没有高 GO 浓度下制备的海绵致密与均匀,在吸附时空洞区域分子间作用力较弱;而 GO 含有大量的羟基、羧基等含氧基团,可以提供大量的吸附位点^[14],因此 GO 浓度较低的海绵吸附能力有限,无法有效吸附石蜡。由图可见,GO 浓度最高的 3.0 mg/mL 的海绵吸附能力也较弱,这可能是由于交联度过大,孔隙减少导致的。

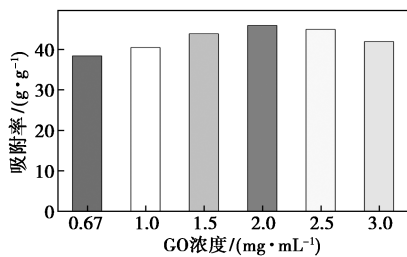


图 1 不同 GO 浓度的 GO/明胶海绵对石蜡的吸附率

2.2 GO/明胶海绵渗出研究

表 1 为不同 GO 浓度的 GO/明胶海绵渗出距离,由表可见,GO 浓度为 0.67、1.0 和 1.5mg/mL 的 GO/明胶海绵渗出距离较短。理论上讲,渗出距离越短,材料的吸附性能越强。但是,结合产物海绵的形貌特征来看,尽管 0.67mg/mL 浓度的 GO/明胶海绵渗出距离相对来说较小,为 6 种浓度海绵中渗出情况相对较好的一种。但是从整体上来看,由于其 GO 含量过低,存在一定程度的体积收缩和内部结构缺陷,导致海绵在干燥时内部易出现空洞或者塌陷;而高 GO 浓度的海绵内部结构较较低浓度海绵要更加均匀充实,内部大型空洞较少,而且其收缩率也会减小。因此,从整体上看 1.5mg/mL 的 GO/明胶海绵的渗出效果最佳。

表 1 不同 GO 浓度的 GO/明胶海绵渗出距离

GO 浓度/ (mg·mL ⁻¹)	渗出距离/mm		
	343K	353K	363K
0.67	56	48.0	58.0
1.00	59	56.5	50.0
1.50	59	53.0	57.0
2.00	60	63.5	58.5
2.50	56	64.0	63.5
3.00	59	59.5	60.0

2.3 GO/明胶海绵的 SEM 分析

图 2 为不同 GO 浓度溶液制备的 GO/明胶海绵 SEM 图。由图可以清晰看到,当 GO 溶液浓度较低[图 2(a)]时,GO 片因量少不足以形成有效的三维结构,并因 π - π 作用呈现较为密集的堆积情况,具体表现为竖直方向上缺乏支撑,整体内部孔隙较少,这与其产物厚度均较薄相对应;同时由于片层多为同一平面方向堆积,材料在 Z 轴方向上耐受力较弱,整体质地更多偏向于明胶,质硬且柔韧性较差。当 GO 浓度稍高(图 2b)时,可以看到产物内部孔隙比较大,分散程度远好于图 2(a),但是局部不均匀,存在部分空白层,这容易导致海绵产物内部出

现空洞。事实也如此,从制备好的海绵产物中确实观察到空洞的存在。当 GO 溶液浓度进一步增加[图 2(c)]时,产品内部结构较之前两种有了非常大的提升,可以清晰地看到整个立体材料内部片状结构十分均匀,各片层间由各个方向相连接,构成较为繁琐的内部结构;同时,片层上也明显存在一些孔洞,孔洞直径在 30~50 μ m,较大程度地提升了材料的吸附性。GO 浓度超过 1.5mg/mL 之后[图 2(d)、(e)、(f)],总体海绵立体效果增强,但排布却逐渐变得杂乱,且片层上孔洞减少,说明 GO 浓度过大时,会因范德华力和 π - π 作用堆积,导致团聚严重^[4,15]。通常内部孔洞越多的材料其吸附能力相对较强,这与渗出实验中 GO 浓度为 1.5mg/mL 的 GO/明胶海绵吸附能力稍强于后面 3 种更高 GO 浓度的海绵情况一致。因此,相较之下,取 GO 浓度为 1.5mg/mL 的 GO/明胶海绵进行后续实验。

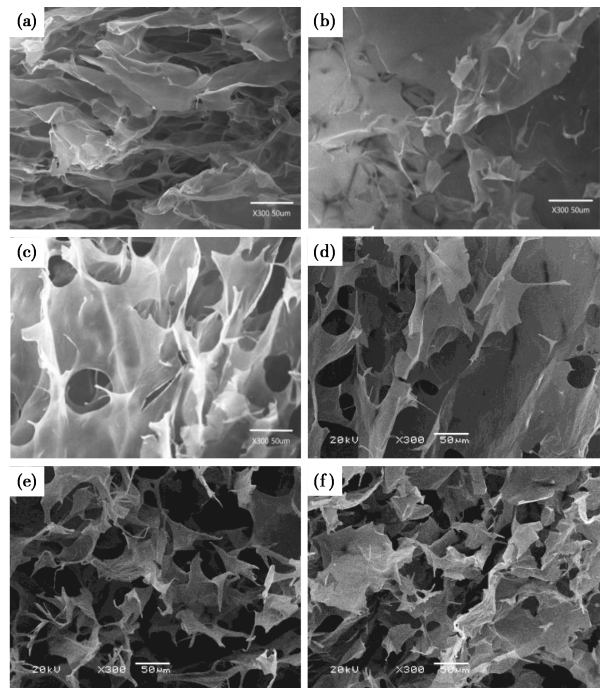


图 2 不同 GO 浓度的 GO/明胶海绵 SEM 图
[(a)0.67mg/mL;(b)1.0mg/mL;(c)1.5mg/mL;
(d)2.0mg/mL;(e)2.5mg/mL;(f)3.0mg/mL]

2.4 GO/明胶海绵渗出动力学方程研究

2.4.1 动力学方程研究

GO/明胶海绵渗出动力学方程见式(1)。

$$L = Q_f \exp(-k_f t) + Q_s \exp(-k_s t) \tag{1}$$

式中, L 为石蜡在滤纸上解吸时的长度, mm; Q_f 、 Q_s 分别为石蜡快解吸、慢解吸阶段所占的分数, %; k_f 、 k_s 分别为石蜡快解吸、慢解吸阶段的速率常数, h^{-1} 。

根据式(1)得到石蜡吸附饱和的 GO/明胶海绵分别在 70℃、80℃ 和 90℃ 条件下的渗出曲线见图 3, GO 浓度为 1.5mg/mL, 加热时长 3.5h。从图中可以看出, 加热开始后的前一段时间, 石蜡的渗出距离随时间的增加迅速增长, 为快渗出阶段; 加热 70min 后, 渗出距离增长速度变缓, 曲线变平滑, 为慢渗出阶段。

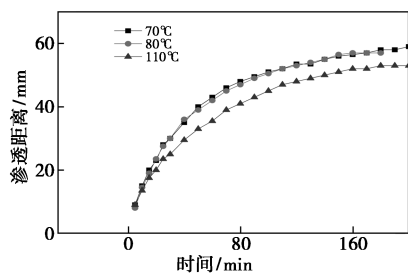


图 3 GO/明胶海绵在不同温度下的渗出曲线

表 2 为不同温度下 GO/明胶海绵对石蜡解吸动力学模型拟合参数, 根据表中的相关系数 R_1 , 表明以上所采用的动力学模型符合实际的解析过程。从解吸速率上看, 随着加热温度上升, 渗出曲线中快解吸部分的速率常数得到了提升, 但是慢解吸部分的速率常数下降。同时, 渗出曲线中慢解吸阶段所占整个解吸过程的比例显著增加。

表 2 不同温度下 GO/明胶海绵对石蜡解吸动力学模型拟合参数

温度/K	Q_f	k_f	Q_s	k_s	R_1
343	3.89432	0.39219	4.58628	0.31215	0.97029
363	2.91360	0.44535	5.48036	0.27516	0.9853
383	5.01674	0.49349	15.56010	0.17415	0.98984

2.4.2 GO/明胶海绵吸附石蜡后解吸活化能计算

根据 Arrhenius 公式[式(2)], 得到 GO/明胶海绵 $\ln k - 1/T$ 关系图(见图 4)。

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (2)$$

式中, k 为解吸速率常数, h^{-1} ; T 为温度, K; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; E_a 为表观活化能, kJ/mol ; A 为指前因子。

由图 4 进行拟合可知, 快解吸阶段的相关系数为 0.99994, 线性较好; 慢解吸阶段的相关系数为 0.73501, 线性较差。根据拟合结果计算出石蜡从 GO/明胶海绵中解吸出来所需要的表观活化能快解吸阶段为 53.92 kJ、慢解析阶段为 -10.22 kJ。慢解吸阶段仍然是个负值, 这可能与石蜡的表面性质有关, 其初期与吸附剂结合比较牢固, 然而一旦开始慢解吸则能够自发流动, 不需要活化能。

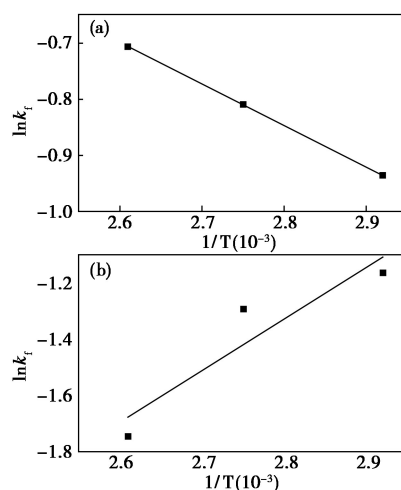


图 4 GO/明胶海绵 $\ln k - 1/T$ 关系图

[(a)快解吸阶段;(b)慢解吸阶段]

图 5 是 GO/明胶海绵样品渗出石蜡时的温度变化曲线。从图可以看出, 海绵样品在加热过程中温度上升较慢, 在 20min 左右才达到烘箱设定温度。这是因为石蜡为相变储热材料, 有较好的化学稳定性, 加热时并未产生化学键的断裂, 为物理过程, 但会降低其分子间作用力。在快解吸阶段, 固体石蜡吸收足够热量后开始熔融发生相变并快速渗出, 此时石蜡温度只达到熔点, 并且整个融化过程中其温度不变; 到慢解吸阶段, 固体石蜡熔融完毕, 在持续性加热条件下继续升温, 分子动能增加, 开始自发性渗出。

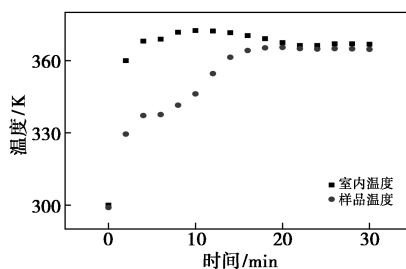


图 5 GO/明胶海绵样品渗出石蜡时温度的变化

3 结论

(1) 制备了吸附性能较好的三维石墨烯海绵, 其吸附固体切片石蜡的量能够达到自身重量的 40 倍以上, 其中最佳的 GO 配比浓度为 1.5mg/mL, 明胶浓度为 40mg/mL。

(2) 建立了动力学模型, 并计算了不同温度下三维石墨烯海绵吸附石蜡后的渗出情况。

(3) 计算了固体石蜡从三维石墨烯海绵解吸所

需的表现活化能,快解吸阶段和慢解吸阶段的表现活化能分别为 53.92 kJ 和 -10.22 kJ。

参考文献

- [1] Cheng Q, Liu C, Liu S. Fabrication of a robust superhydrophobic polyurethane sponge for oil-water separation[J]. *Surface Engineering*, 2018, 1-8.
- [2] Zhang Z, Zhu L, Jin J. Preparation of polyurethane foam adsorbents and their application on preconcentration/removal of metal ions[J]. *Materials Review*, 2017, 31(3): 34-39.
- [3] 王景凤, 王茂盛, 申嘉龄, 等. 聚氨酯泡沫塑料富集测定地质岩石矿物中微量金[J]. *有色矿冶*, 2018, 34(2): 58-60.
- [4] 许晓琪. 氧化石墨烯复合海绵制备及吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2016.
- [5] Xia C, Li Y, Fei T, et al. Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 648-658.
- [6] Giorgianni F, Vicario C, Shalaby M, et al. High-efficiency and low distortion photoacoustic effect in 3D graphene sponge[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 28(2): 1-8.
- [7] Chun S, Hong A, Choi Y, et al. A tactile sensor using a conductive graphene-sponge composite[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(17): 9185.
- [8] 张丽娟, 郭东艳, 唐志书, 等. 海绵剂的制备及其研究进展[J]. *陕西中医学院学报*, 2011, 34(3): 66-68.
- [9] Song K, Li L, Li W, et al. Three-dimensional dynamic fabrication of engineered cartilage based on chitosan/gelatin hybrid hydrogel scaffold in a spinner flask with a special designed steel frame[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2015, 55: 384-392.
- [10] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-91.
- [11] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [12] Liu C, Liu H, Xu A, et al. In situ reduced and assembled three-dimensional graphene aerogel for efficient dye removal[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 714: 522-529.
- [13] Liu H, Kuila T, Kim N, et al. In situ synthesis of the reduced graphene oxide-polyethyleneimine composite and its gas barrier properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3739-3746.
- [14] 疏瑞文, 喻港, 甘颖, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 85-87.
- [15] 刘红宇, 杜西刚, 潘炳力, 等. 聚乙烯亚胺交联三维石墨烯制备与吸附性能[J]. *河南科技大学学报: 自然科学版*, 2017, 38(5): 96-100.
- 收稿日期: 2019-01-11
- *****
- (上接第 186 页)
- [15] Zhang H J, Jiang Q Z, Sun L L, et al. 3D non-precious metal-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid media[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8295-8302.
- [16] Subramanian N P, Li X G, Nallathambi V, et al. Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(1): 38-44.
- [17] Zhang R, Ma J, Li R, et al. Zeolite-encapsulated M(Co, Fe, Mn)(SALEN) complexes modified glassy carbon electrodes and their application in oxygen reduction[J]. *J Elect Chem*, 2010, 643(1/2): 31-38.
- [18] Su H X, Zhou S C, Zhang X, et al. Metal-organic framework-derived core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{N}$ @graphite carbon nanocomposites as excellent non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(46): 16567-16577.
- [19] Bukola S, Merzougui B, Akinpelu A, et al. Fe-N-C electrocatalysts for oxygen reduction reaction synthesized by using aniline salt and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ catalytic system[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 146: 809-818.
- [20] Mou Z G, Chen X Y, Du Y K, et al. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258(5): 1704-1710.
- [21] Wang H, Yin F X, Li G R, et al. Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF(Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 16179-16186.
- [22] Zhang H J, Li H L, Li X T, et al. Pyrolyzing cobalt diethylenetriamine chelate on carbon (CoDETA/C) as a family of non-precious metal oxygen reduction catalyst[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(1): 267-276.
- [23] Morozan A, Jegou P, Josselme B, et al. Electrochemical performance of annealed cobalt-benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(48): 21600-21607.
- [24] Chu Y, Gu L, Du H M, et al. The synthesis of phenanthroline and bipyridine based ligand for the preparation of Fe-N-x/C type electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(48): 21810-21823.
- [25] Kim D W, Li O L, Saito N. The role of the central Fe atom in the N_4 -macrocyclic structure for the enhancement of oxygen reduction reaction in a heteroatom nitrogen-carbon nanosphere[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(28): 14905-14911.
- 收稿日期: 2019-01-10
修稿日期: 2020-01-06