

气凝胶吸油材料的研究进展

刘伟^{1,2} 崔升^{1,2,3,✉} 李建平⁴ 叶欣^{1,2} 尚思思^{1,2} 杨照军⁴ 沈晓冬^{1,2,3}

1 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 211800

2 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 南京 211800

3 宿迁市南京工业大学新材料研究院, 宿迁 223800

4 宿迁市美达净化科技有限公司, 宿迁 223800

油类污染给水质带来了严重的破坏,其治理方式一直是国内外的研究热点。燃烧、微生物降解、吸附法等常被用在油类污染的治理中,其中吸附法在吸附油类时因成本低、效率高、易于回收处理,同时对环境没有负面影响,引起了研究者的广泛关注。

对于传统的吸附材料,如木棉纤维、谷物秸秆等天然有机吸附剂吸油能力低、亲水性差;硅藻土和沸石等无机吸附剂表现出较差的可浮性和缓慢的动力学;吸油树脂、聚丙烯纤维等合成有机吸附剂是非生物降解的。因此,迫切需要开发具有优良的选择吸附性、高吸附能力、适当的可回收性的吸附剂。与传统的吸附材料相比,气凝胶用于油类污染物的吸附具有质量轻、吸附量大、高选择吸附性等优点,成为近年来的研究热点。

具有吸油性能的气凝胶主要包括二氧化硅气凝胶、生物质气凝胶、碳气凝胶和石墨烯气凝胶。上述四种气凝胶吸油材料各有优缺点,二氧化硅气凝胶成本低,但其吸附量远低于其他类别的气凝胶。生物质气凝胶来源广、环境友好,但机械强度低、易碎。碳气凝胶具有化学惰性,不易被污染,但是设备和工艺复杂,且有些原料有毒。石墨烯气凝胶的吸附量最大,但是高成本限制了其大规模使用。研究人员通过不同材料间的复合、原料的选择和工艺的简化,推进了气凝胶在实际油污处理中的应用。

本文总结了各类气凝胶在吸油方面的研究进展,介绍了气凝胶的改性制备过程和吸油性能研究,对比了有机/无机硅基气凝胶和石墨烯气凝胶对油类的吸附性能与吸附动力学,并对气凝胶吸油材料未来的发展方向进行了展望。

关键词 气凝胶 制备 吸油 疏水改性 动力学

中图分类号: TB33 文献标识码: A

Recent Advances of Aerogels Based Oil Adsorption Materials

LIU Wei^{1,2}, CUI Sheng^{1,2,3,✉}, LI Jianping⁴, YE Xin^{1,2}, SHANG Sisi^{1,2}, YANG Zhaojun⁴, SHEN Xiaodong^{1,2,3}

1 College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China

2 Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing 211800, China

3 Suqian Advanced Materials Institute, Nanjing Tech University, Suqian 223800, China

4 Suqian Meida Purification Technology Co., Ltd, Suqian 223800, China

Oil pollution has caused serious damage to water, and its treatment has always been a research hotspot at domestic and abroad. In-situ burning, microbial degradation, and adsorption methods are often used in the treatment of oil pollution. Among them, the adsorption of oil causes widespread concern due to low cost, high efficiency, easy to recycle, and has no negative impact on the environment.

Traditional oil adsorption materials, natural organic adsorbents such as kapok fiber has low oil absorption capacity and poor hydrophilicity, inorganic adsorbents such as zeolite exhibit poor floatability and slow kinetics, Synthetic organic adsorbents such as polypropylene fibers are non-bio-degradable. Therefore, there is an urgent need to develop an adsorbent having excellent selective adsorption, high adsorption capacity, and appropriate recyclability. Compared with traditional adsorption materials, aerogels have the advantages of light weight, large adsorption capacity and high selective adsorption, which have become the hotspots in recent years.

Research on aerogels based oil adsorption materials mainly include: SiO₂ aerogel, cellulose aerogel, carbon aerogel and graphene aerogel. The above four aerogel oil-adsorbing materials have their own advantages and disadvantages. SiO₂ aerogel has low cost, but its oil adsorption capacity is much lower than other types of aerogels. Bio-based aerogel has wide source and environmental friendliness, but its mechanical strength is low and fragile. Carbon aerogels are chemically inert and not easily contaminated, but equipment and processes are complex and some raw materials are toxic. Graphene aerogel has the largest adsorption capacity in aerogels, but its high cost limits its large-scale use. Researchers have promoted the application of aerogels in actual oil treatment through the combination of different materials, the choice of raw materials and the simplification of the process.

In this paper, the research progress of various aerogels in oil adsorption is summarized. The modification process and oil absorption performance of aerogels are introduced. The adsorption properties and adsorption kinetics of organic/inorganic silicon based aerogel and graphene aerogel for oils are discussed and compared. In addition, the future development of aerogels based oil adsorption materials are also prospected.

Key words aerogel, preparation, oil adsorption, hydrophobic modification, kinetics

0 引言

在石油开采和运输过程中频繁发生的石油泄漏^[1],如2010年墨西哥湾深水地平线钻井平台爆炸事故和2019年意大利货轮倾覆导致的石油泄漏,给生态环境带来了巨大的破

坏^[2]。此外,化工厂和食品加工厂等排放的含油废水也严重影响着当地的生态环境。油类污染物中的许多成分是有毒的有机化合物,自然微生物很难有效地降解,这些污染物不仅会改变水质的物理和化学性质,改变生物群落组成,降低水体的使用价值和使用功能,还会通过食物链富集,威胁人

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA430005); 江苏省重点研发(产业前瞻与共性关键技术)项目(BE2016171; BE2017151); 宿迁市科技计划项目(M201704)

This work was financially supported by the Major Projects of Natural Science Research in Universities in Jiangsu Province (15KJA430005), Key Research and Development (Industry Prospect and Common Key Technologies) Projects of Jiangsu Province (BE2016171, BE2017151), Suqian Science and Technology Project (M201704).

✉ scui@njtech.edu.cn

09019

DOI: 10.11896/cldb.19050198

类的健康^[3-4]。因此,有效地清除油类污染物具有十分重要的意义。

油类污染处理方法包括燃烧法^[5-6]、消油^[7-8]、凝油^[9]、微生物降解^[10-11]、撇油法^[12]及吸附法^[13-14]。燃烧会造成二次污染;消油剂和凝油剂本身具有毒性;微生物降解效果缓慢;撇油法处理后溢油残留较多;而吸附法因成本低、效率高、易于回收处理,同时对环境没有负面影响,引起了广泛的关注^[15]。

吸附材料各有不足。对于传统的吸附材料,如木棉纤维^[16-17]、谷物秸秆^[18-19]等天然有机吸附剂吸油能力低、亲水性差;硅藻土^[20]和沸石^[21-22]等无机吸附剂表现出较差的可浮性和缓慢的动力学;吸油树脂^[23-24]、聚丙烯纤维^[25-26]等合成有机吸附剂是非生物降解的^[27]。因此,迫切需要开发具有优良的选择吸附性、高吸附能力、适当的可回收性的吸附剂^[28]。气凝胶因密度低、比表面积大、孔隙率高等特点,近年来成为油污吸附材料研究的热点。

本工作主要介绍了近年来气凝胶在吸油方面的研究进展,讨论了不同类型气凝胶的吸油性能以及改性方法,总结了各类气凝胶在油类吸附应用中的优缺点,论述了有机/无机硅基气凝胶和石墨烯气凝胶的吸油动力学,表明了吸油动力学研究的重要性,最后指出气凝胶疏水改性剂的研究、吸油动力学研究、降低制备成本是未来工作的重点,为气凝胶在溢油事故处理中的应用提供参考。

1 气凝胶吸油材料

气凝胶材料是一类具有连续三维纳米多孔网络结构的材料^[29],具有比表面积高、孔隙率大、密度低等特点,是一种

优良的轻质吸油材料。具有吸油性能的气凝胶主要包括二氧化硅气凝胶、生物质气凝胶、碳气凝胶和石墨烯气凝胶。此外,近年来对粘土气凝胶^[30-31]、明胶气凝胶^[32]等的吸油性能也有相应的研究报道。气凝胶由于具有高比表面积和高孔隙率,存在众多吸附位点,但未疏水改性前其吸油量有限;在实际吸油应用中,由于气凝胶力学性能差,可回收性差;传统气凝胶生产周期长,成本高^[33]。因此,为了进一步增加气凝胶的吸油容量、提高其力学性能、缩短其生产周期和降低成本,工作人员围绕气凝胶的制备、吸油性能进行了大量的研究,并取得了丰富的成果。

1.1 二氧化硅气凝胶

采用溶胶-凝胶法,经超临界干燥或常压干燥后制备的SiO₂气凝胶具有密度低、比表面积大、孔隙率高等特点,是一种良好的轻质吸油材料^[34]。对SiO₂气凝胶吸油材料进行的研究包括:表面疏水改性以增强其吸油性能,与其他材料复合以增强其力学性能,优选先驱体和简化工艺以降低成本。

Liu等^[35]以正硅酸四乙酯和2,5-二乙烯基三甲氧基硅烷噻吩为原料,通过溶胶-凝胶法和常压干燥工艺(图1),制备出噻吩桥联SiO₂气凝胶。该噻吩桥联SiO₂气凝胶表面积高达834 m²/g,平均孔径为17.84 nm,水接触角超过174°,对地沟油的吸附量为16 g/g,重复使用10次后,样品仍具有较好的吸附性能。

SiO₂气凝胶由于其珍珠项链结构,具有很高的脆性,实际使用性能差。常用的改性机制是加强气凝胶骨架的薄弱环节,如增加初凝胶的密度或延长其老化时间,但是对它力学性能的改善效果有限^[36],因此可将SiO₂气凝胶与其他材料复合以改善其力学性能。

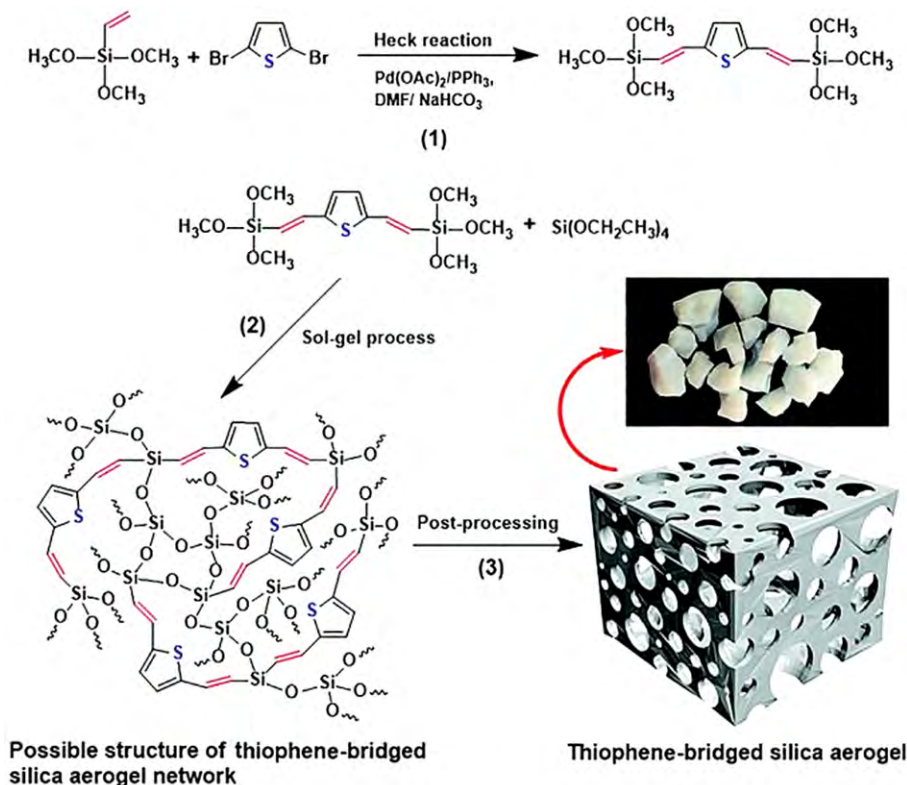


图1 噻吩桥接二氧化硅气凝胶的制备路线^[35]

Fig.1 The preparation route for the thiophene-bridged silica aerogels^[35]

费志方等^[37]将以3-氨基-三己氧基硅烷封端的聚酰亚胺(PI)与正硅酸四乙酯混合形成前驱体,采用酸碱两步催化凝胶,并将湿凝胶经过表面疏水改性、溶液置换及CO₂超临界干燥,得到PI增强SiO₂气凝胶复合材料。PI质量分数为6%的样品密度为0.124 g/cm³,比表面积为724 m²/g,平均孔径尺寸达14 nm,接触角为134°,抗压强度达0.295 MPa。

与合成聚合物相比,天然聚合物作为SiO₂气凝胶增强相因其来源丰富、成本低廉、可生物降解等优点更具吸引力。Yun等^[27]以正硅酸四乙酯和明胶为共同前驱体,通过溶胶-凝胶法、老化、干燥、改性等工艺制备出多孔低密度SiO₂-明胶复合气凝胶。含30%明胶的复合气凝胶具有最低体积密度(0.068 g/cm³)、最高孔隙率(96%)、最大孔隙体积(1.24 cm³/g),吸油及有机溶剂能力达12~27 g/g。

壳聚糖具有生物相容性、生物降解性、无毒性和化学活性等优点,可以作为复合材料中一种有效的聚合物基体。Ma等^[38]以正硅酸四乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法和两步疏水处理工艺,制备出疏水纳米多孔壳聚糖-SiO₂复合气凝胶。该复合气凝胶可以承受自身质量的7 000倍,水接触角为137°,添加20%(质量分数)壳聚糖的复合气凝胶吸油率较高,为30 g/g,可重复使用10次。

He等^[39]采用三维自组装纤维素骨架增强相,以甲基三乙氧基硅烷衍生物为填料,经真空渗透和冷冻干燥,制备了超弹性超疏水细菌纤维素/SiO₂气凝胶(BCAs/SAs)。BCAs/SAs可以承受高达80%的压缩应变,水接触角为152°,对有机溶剂和油的吸附质量因子 Q 为8~14,可以通过机械挤压回收88%的油。

由于以正硅酸四乙酯为前驱体制备SiO₂气凝胶的过程比较复杂、耗时长,He等^[40]以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体,采用聚氨酯海绵为增强材料,在12 h内制备出低密度的海绵增强SiO₂气凝胶,其对有机物的吸附能力为0.7~1.4 mL/mol,并且具有优良的力学性能(图2)。

1.2 生物质气凝胶

生物质气凝胶是一种极具研究价值的环境友好型吸油材料,具有可再生性、来源广和环境效益^[41-42]。对生物质气凝胶的研究主要集中在提升其力学性能和吸油率上,现阶段

研究最多的是纤维素气凝胶和壳聚糖气凝胶,其他生物质气凝胶如海藻酸钠气凝胶、木质素气凝胶在吸油方面的研究较少。

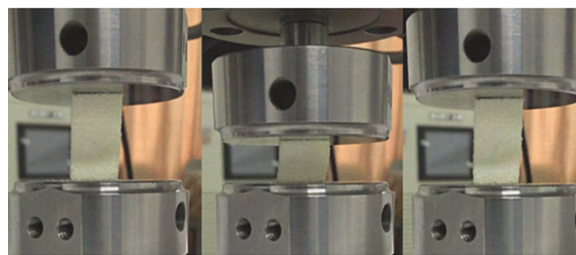


图2 海绵增强SiO₂气凝胶压降实验^[40]

Fig.2 Compression-depression test of sponge-reinforced SiO₂ aerogel^[40]

1.2.1 纤维素气凝胶

纤维素气凝胶是一种绿色、低成本、环保的气凝胶,兼具气凝胶比表面积大、孔隙率高的特点以及纤维素材料天然、可再生的优势,其经过疏水改性后,是一种具有优良吸油能力的材料^[43]。

Zhao等^[44]设计并制备出一种热、pH双反应性可生物降解的纤维素气凝胶,并用于油水分离。通过调节pH值或温度,纤维素基气凝胶表现出可调节的亲疏水性,其水接触角为130°,可以吸附超过自身10倍质量的石油,并且具有良好的可重用性。

纤维素气凝胶机械强度低、结构不均匀、易碎,这些特性限制了其在吸油方面的应用^[42]。目前,研究人员通过在纤维素气凝胶中添加增强材料、化学交联等增强其性能。

Yang等^[42]采用直接冷冻、单向冷冻和双向冷冻干燥法制备出海藻酸钠-纤维素纳米纤维(SA-CN)气凝胶(图3),其中双向冷冻干燥法制备的SA-CN气凝胶具有超弹性,表面的水接触角为148.7°,吸油能力达34 g/g。

Cheng等^[45]采用回收纤维,以聚酰胺-环氧氯丙烷为增强剂,甲基三甲氧基硅烷为疏水改性剂,制备出棉气凝胶,其中纤维初始浓度为0.25%(质量分数)的棉气凝胶吸油能力达100 g/g。

基于纤维素纳米纤维的气凝胶具有吸附能力强、密度低、可降解性好、表面积大等优点。Zhai等^[46]采用油包水乳

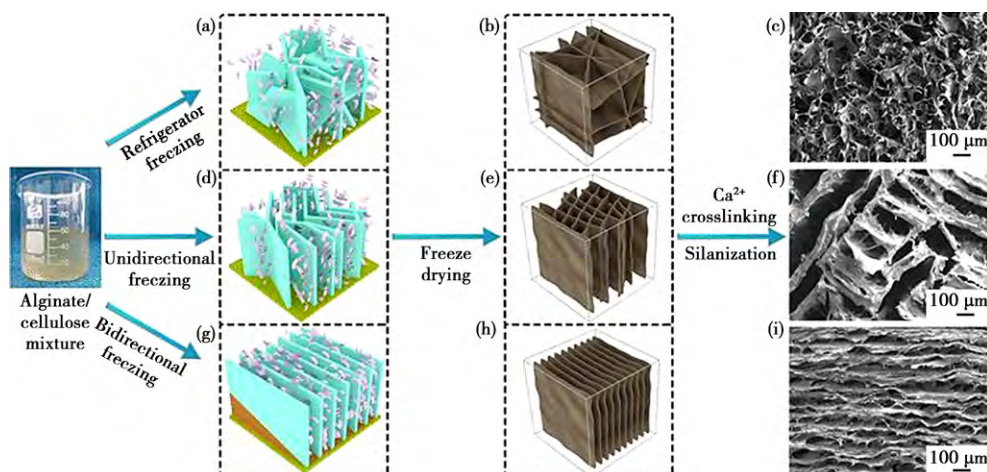


图3 SA/CN气凝胶制备示意图^[42]

Fig.3 Schematic illustration of SA/CN aerogel fabrication^[42]

化法并结合冷冻干燥制备了超疏水交联聚乙烯醇/纤维素纳米纤维气凝胶微球,其体积密度为 $4.66 \sim 16.54 \text{ mg/cm}^3$,对原油吸附能力达自身质量的 116 倍。

Mulyadi 等^[47]提出了纤维素纳米纤维表面改性和疏水气凝胶的原位制备方法。制备的疏水气凝胶密度低(23.2 mg/cm^3)、孔隙率高(98.5%),具有良好的柔韧性和溶剂诱导的形状恢复性能。疏水气凝胶对各种油具有较高的吸附能力,根据液体密度的不同,吸油性最高达 47 g/g 。

Li 等^[48]通过将纤维素氧化、交联、冷冻干燥和低温等离子体改性,制备出一种新型纤维素气凝胶。所得到的气凝胶水接触角达 152.8° ,对各种油和有机溶剂具有较高的吸附能力($13.77 \sim 28.20 \text{ g/g}$),吸附-解吸过程通过简单的压缩可以重复至少 50 次。

1.2.2 壳聚糖气凝胶

从螃蟹、虾等甲壳类动物提取的壳聚糖具有无毒、可降解、生物相容性好等优点,以壳聚糖为原料制得的气凝胶在催化剂、生物传感和油污吸附等应用领域得到了广泛的应用。然而,其机械刚度、强度和耐久性相对较低,可在其中加入增强填料(如石墨烯、纳米原纤化纤维素等)提高其力学性能^[41,49]。

Ghasemi 等^[50]采用氧化法和热还原法制备了石墨烯/壳聚糖气凝胶。与普通石墨相比,该材料由于结构中总孔隙体积的增大,能大量吸收水溶液中的油污(最大值为 48.2 g/g)。该方法具有成本低、可扩展性强、吸附性能好的优点。

Guo 等^[51]采用冷冻干燥法制备了壳聚糖/氧化石墨烯气凝胶。与纯壳聚糖气凝胶相比,壳聚糖/氧化石墨烯气凝胶对海水中柴油的去除效果更好。在柴油初始浓度为 20 g/L 时,壳聚糖/氧化石墨烯气凝胶对其去除率可达 95%。

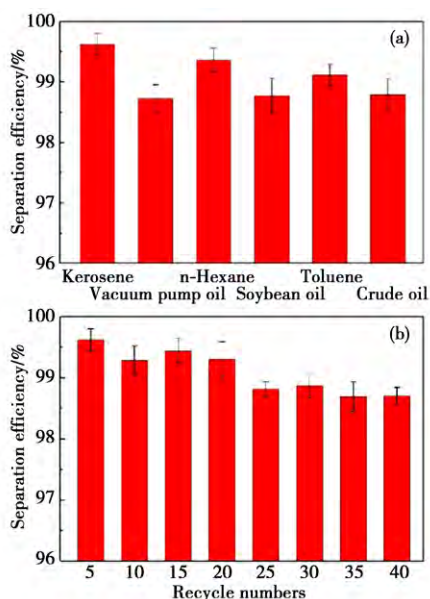


图4 (a) CS/NFC 气凝胶对各种油/海水混合物的分离效率; (b) 以煤油/海水混合物为例,分离效率与回收时间的关系

Fig.4 (a) The separation efficiency of the CS/NFC aerogel for various oil/seawater mixtures; (b) the separation efficiency versus the recycle times by taking the kerosene/seawater mixture as an example

由于壳聚糖(CS)和纳米原纤化纤维素(NFC)均为多糖,与其他增强填料相比具有更好的生物相容性。Zhang 等^[49]

选择 NFC 作为增强填料,制备了耐盐、性能优良的壳聚糖气凝胶,该气凝胶在高盐度环境中经过长期冲刷,仍然保持良好的水下超疏油性能($156 \sim 160^\circ$),可实现高效油/海水分离和良好的可回收性(图4)。

1.2.3 其他生物质气凝胶

海藻酸钠是从褐藻中提取的一种天然高分子多糖。由于海藻酸钠具有良好的生物相容性、生物降解性等特点,在生物医药、食品、污水处理等领域有着广泛的应用,以海藻酸钠为基础得到的气凝胶具有耐盐、多孔、价格相对低廉等优点,在海洋环境中实现油水高效分离具有很大的潜力^[51-53]。

Meng 等^[52]以海藻酸钠和丙烯酰胺为原料,甲基三甲氧基硅烷为表面改性剂,制得疏水性海藻酸盐纤维气凝胶。其体积密度为 0.026 g/cm^3 ,比表面积为 $80 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙率达 95.6%,吸油能力达自身质量的 65 倍。

纯海藻酸钠气凝胶在紫外辐射下很脆弱,机械强度低、结构易破坏,严重限制了其实际应用,可添加增强填料以提高气凝胶的力学性能^[51]。

Dai 等^[53]采用离子交联和冷冻干燥相结合的简单方法,研制了一种环保型、低成本、自清洁、稳定性高、多功能的二氧化钛增强海藻酸钠复合气凝胶(SAT),并将其用于油水分离。SAT 气凝胶具有水下疏油性,并具有优异的油水分离效率(高达 99.7%)。此外,二氧化钛的加入使得气凝胶具有更好的抗紫外线老化、光诱导自清洁和环境修复性能。与 SA 气凝胶相比, SAT 气凝胶具有更好的油水分离可重用性(至少 60 次循环)。

纳米纤化纤维素因具有优异的力学性能、较强的亲和力、大长径比和显著的柔韧性可作增强材料。Li 等^[51]以钙离子为交联剂,将海藻酸钠和纳米纤化纤维素冷冻干燥制得绿色气凝胶。该气凝胶具有三维互连网络结构,具有较高的机械强度和良好的柔韧性。气凝胶中多糖的天然亲水性保证了其优异的水下超疏油性、防污性和耐盐性,在海洋环境中具有良好的稳定性(所制备的气凝胶在海水中浸泡 30 d 后,还能保持其水下超疏油性和高亲水性)。此外,气凝胶对油-海水混合物具有高分离效率(高达 99.65%)和良好的重复使用性(至少 40 次循环)。

木质素是由苯丙氨酸衍生而来的含有芳香族物质的聚合物,是仅次于纤维素的第二丰富的可再生和生物降解的天然资源^[54-55],有研究人员将其作为改性剂制得性能优良的气凝胶吸油材料,除此之外,还可直接将其制成气凝胶形态用于油污的吸附。

Chen 等^[56]制得木质素改性石墨烯气凝胶(LGA),LGA 对石油和有毒溶剂(如甲苯、氯仿和四氯化碳)具有优异的吸附率(高达自身质量的 350 倍,优于石墨烯气凝胶和之前报道中吸附率最高的吸附剂)。经过多次压缩和释放循环,其吸收能力也保持在 96%。

Jiang 等^[57]以木质素、聚乙烯醇和琼脂粉为原料,利用溶胶-凝胶法和冻干技术构建了生物质气凝胶。其密度低于 0.052 g/cm^3 ,具有良好的可压缩性。该凝胶对各种油和有机溶剂的吸附能力为自身质量的 20~40 倍。可通过手工挤压和改变水溶液 pH 值对油脂或有机溶剂进行脱附。

1.3 碳气凝胶

具有三维网状多孔结构的碳气凝胶因具有密度低、孔隙度高、比表面积大等性能被广泛应用在催化剂载体、储氢、石油泄漏处理等领域^[58]。传统的碳气凝胶是由间苯二酚和甲醛通过溶胶-凝胶聚合、溶剂交换、超临界 CO_2 干燥、惰性气氛下碳化得到的,具有高度交联的碳网络结构,其制备需要大量的有毒化学物质,且易碎、密度高,这些性质限制了其工业应用的大规模生产^[59-60]。现阶段对传统碳气凝胶的研究主要包括:增强其吸油性能和力学性能、采用可再生的原料、简化工艺步骤。

Ji 等^[61]以聚吡咯纳米管为前驱体,采用冷冻干燥和热解法制备了具有三维网状结构的聚吡咯纳米管碳气凝胶。其对普通油和有机溶剂的吸附能力可达到自身质量的 140~600 倍。此外,碳纳米管气凝胶具有良好的疏水性能,且可以通过蒸馏或燃烧重复使用(100 次吸附/燃烧循环后仍具有 82.2% 的吸附能力)。

Li 等^[62]以废纸为原料,利用“氧化-烘箱干燥碳化”法制备可压缩碳气凝胶(3C 气凝胶)。3C 气凝胶质量轻(23.6 mg/cm^3),具有高压缩性、超疏水性/超亲油性和高吸油性($33\sim 70 \text{ g/g}$)。3C 气凝胶还可以通过不同的方法去除水中游离油脂。此外,3C 气凝胶可用于表面活性剂稳定的油包水乳液的高效重力分离,并可同时吸附水相和油相中的可溶性有机污染物。

有效地将可再生生物质转化为高性能的碳气凝胶,为选择性油水分离吸附剂的发展提供了一条有前景的途径^[63]。

Yuan 等^[64]以剑麻纤维素为原料,利用溶胶-凝胶法制备了纤维素@ SiO_2 气凝胶,并将其碳化,形成生物质碳@ SiO_2 气凝胶(BCS 气凝胶),在 BCS 气凝胶表面原位组装 MnO_2 纳米片(水热条件)制备了生物质碳@ SiO_2 @ MnO_2 气凝胶

(HBCSM 气凝胶)如图 5 所示。分级 SiO_2 @ MnO_2 结构能够改善 HBCSM 气凝胶表面粗糙度和疏水性(水接触角为 155°)并提高其吸附能力(对不同的油和有机溶剂的吸附能力为 $60\sim 120 \text{ g/g}$)、机械耐久性和可重复使用性能(经 9 次循环使用后,吸附能力略有下降)。

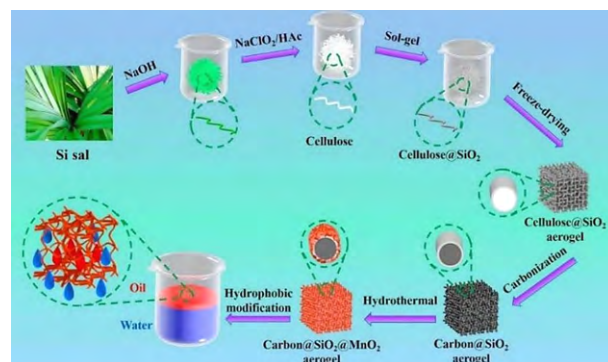


图 5 HBCSM 气凝胶的制作原理图^[64]

Fig.5 Schematic illustration of fabrication of the modified HBCSM aerogel^[64]

Li 等^[65]以杨树絮(PC)微纤维为原料,采用管状结构热解制备碳气凝胶。湿 PC 凝胶可以直接在烘箱中干燥而不变形,这与传统碳气凝胶的脆性形成了鲜明的对比。合成的碳气凝胶具有超低密度(4.3 mg/cm^3)、高压缩性(80%)、对油和有机液体的高吸收率($80\sim 161 \text{ g/g}$)。

Yang 等^[66]以香蒲纤维为原料,经碳化制备了多功能碳气凝胶(MCAs)。MCAs 具有轻质(5.0 mg/cm^3)、优良的压缩性能(80%)和很高的吸油能力($42\sim 160 \text{ g/g}$)。MCAs 还可用于表面活性剂稳定的油包水乳液的高效分离和油中可溶性染料快速去除。此外,多乳液和染料的混合物可以用 MCAs 进行纯化,这使得 MCAs 成为石油净化的替代材料(图 6)。

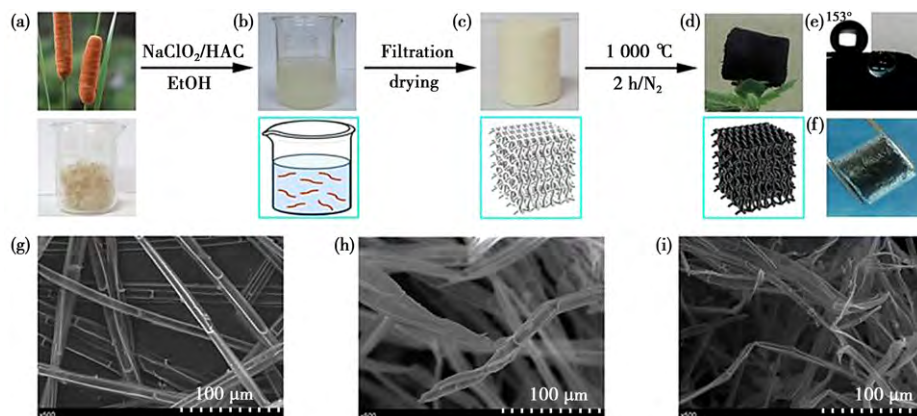


图 6 (a—d) MCAs 制备原理; (e) MCAs 水接触角为 153° ; (f) MCAs 浸入水中的图; (g) TOFs, (h) SC-TOFs, (i) MCAs 的 SEM 图像^[66]

Fig.6 (a—d) Schematic illustration of MCAs; (e) the photographs of as-prepared MCAs showing a water contact angle of 153° ; (f) the photograph of MCAs immersed in the water; SEM images of (g) TOFs, (h) SC-TOFs, and (i) MCAs^[66]

为了简化工艺步骤,缩短生产周期和降低成本,Dai 等^[63]以爆米花为原料,通过简单的碳化/磁化工艺制备了三维宏观超疏水磁性多孔碳气凝胶(3DSMPc),并对其进行了表面改性。3DSMPc 的密度为 0.095 g/cm^3 ,水接触角为 151.6° ,最佳样品对机油和玉米油的吸附能力分别为 10.02 g/g 、 10.28 g/g (图 7)。虽然通过这种方式比其他方式制备出的碳气凝胶吸油率低,但是其原料丰富易得、制备方式简单。

1.4 石墨烯气凝胶

石墨烯气凝胶是一种特殊的碳气凝胶^[67],因具有高孔隙度、大的比表面积而在传感器、环境修复等领域得到了广泛的应用。然而,许多报道的石墨烯气凝胶脆性大,易损坏。此外,它们中的大多数都是由 $\pi-\pi$ 叠加组装的石墨烯薄片,极大地降低了其比表面积,限制了应用范围^[68]。当前对石墨烯气凝胶的研究集中在提升其力学性能和增加其比表面积。

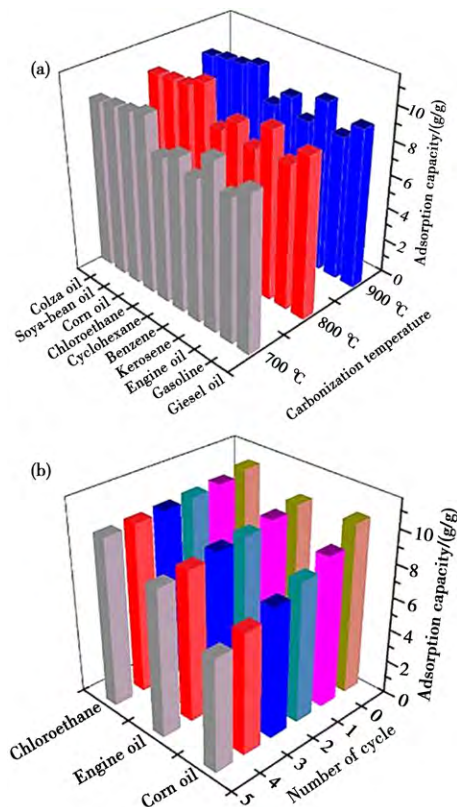


图7 (a) 不同温度下碳化3DSMPC的吸附能力以及(b) 3DSMPC-800的再生性能^[63] (电子版为彩图)

Fig.7 (a) The adsorption capacities of 3DSMPC carbonated at different temperature and (b) the regeneration property of 3DSMPC-800^[63]

Zhao 等^[69] 通过水热还原、冷冻干燥和高温热处理,将氧化石墨烯和碳纳米管混合,选择抗坏血酸为还原剂,制备了石墨烯/碳纳米管气凝胶。由于碳纳米管的加入,制备的气凝胶具有优良的压缩、回弹性能和吸油性能(图8)。

Huang 等^[70] 通过溶液复配和后续冻干技术制备了聚多巴胺包覆氧化石墨烯(PDA-c-GO)气凝胶,研究发现,自聚合的聚多巴胺均匀地涂覆在氧化石墨烯薄片上。氧化石墨烯浓度和氧化石墨烯/聚多巴胺比值越高,该气凝胶在水溶液中的结构稳定性越好。PDA-c-GO气凝胶对亚甲基蓝具有良好的吸附能力,最高吸附量可达 633 mg/g。PDA-c-GO 气凝

胶还具有良好的吸附选择性和对有机溶剂的吸附能力。

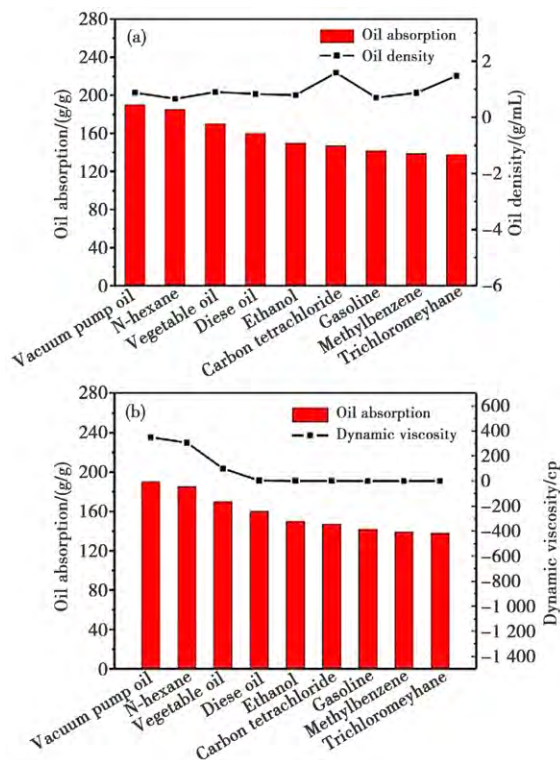


图8 (a) 气凝胶对不同密度油的吸附能力; (b) 气凝胶对不同动态粘度油的吸附能力^[69]

Fig.8 (a) The adsorption capacity of aerogels to oils with different density; (b) the adsorption capacity of aerogels to oils with different dynamic viscosity^[69]

Mi 等^[71] 采用双向冷冻干燥法制备了三维高压缩性、弹性、各向异性、纤维素/石墨烯气凝胶(CGAs)。通过化学气相沉积接枝长碳链后,获得超疏水纤维素/石墨烯气凝胶(MCGA)。柔性纤维素、刚性石墨烯和特殊的双向排列多孔结构的协同作用使 MCGA 具有优异的压缩性能和可回收性。将 MCGA 分别压缩到 60% 和 90% 时,其回收率分别为 99.8% 和 96.3%。MCGA 由于超轻(容重 5.9 mg/cm³)和高表面积(47.3 m²/g),其吸附能力是其质量的 80~197 倍。MCGA 具有高弹性,通过简单的机械挤压,可以快速有效地回收吸收的油脂(图9)。

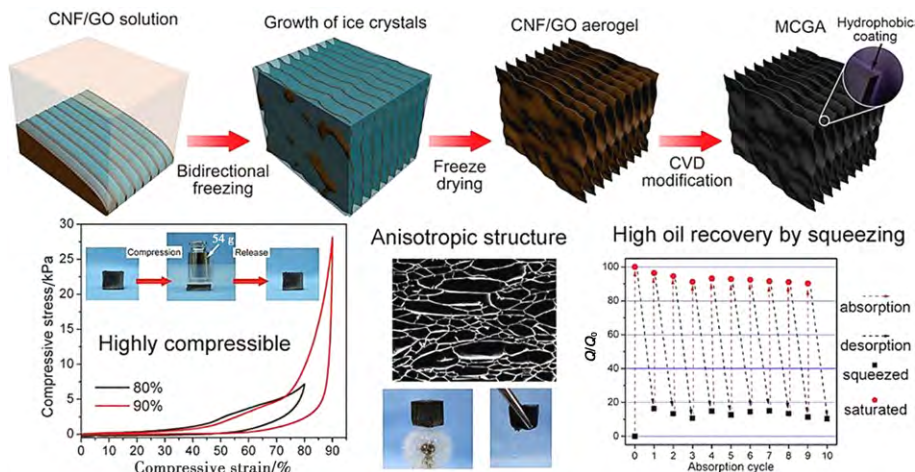


图9 MCGA 的制备、力学性能测试、结构和重复使用性能^[71]

Fig.9 Preparation, mechanical properties testing, structure and reusability of MCGA^[71]

Xiao 等^[68]开发了一种多功能氧化石墨烯/纳米纤维气凝胶(GNA)将醋酸纤维素纳米纤维引入石墨烯气凝胶中,以防止薄片过度堆积。GNA 的密度、孔隙结构和力学性能很容易通过改变成分和压缩变形来调整。经十六烷基三甲基硅烷气相沉积化学改性交联后,GNA 成为一种超疏水超弹性材料,可吸附有机液体,吸附能力为 230~734 g/g。

Ren 等^[72]通过在石墨烯(GA)中引入水溶性聚酰亚胺(PI)制备了三维聚酰亚胺-石墨烯气凝胶(PI-GA)纳米复合材料。由于 PI 与 GA 的协同作用,PI-GA 纳米复合材料具有超低的密度(4.51 mg/cm³)、优异的压缩性能和疏水性(水接触角 136°)。PI-GA 纳米复合材料作为油脂和有机溶剂的吸附剂,具有较高的吸附能力(22.94~37.44 g/g),能快速有效

地从水中分离出油脂,且 PI-GA 具有良好的可压缩性,可用机械挤压工艺回收利用。

Mi 等^[73]采用一步水热合成、冷冻干燥和化学气相沉积修饰的方法制备出由氧化石墨烯(GO)、纤维素纳米纤维(CNFs)和 SiO₂ 纳米颗粒组成的具有分层多孔结构和低表面能的氟化复合气凝胶(FHA)。FHA 中的 CNFs 可以防止体积收缩,降低容重,增加表面积。石墨烯片具有各向同性多孔结构和增强作用,在保持 FHA 独立特性和较高的机械强度的同时,极大降低了混合气凝胶的体积密度,增加了其表面积。SiO₂ 颗粒和 CNFs 在孔隙壁上形成分层结构。FHA 的水接触角为 157°,对各种油脂和化学溶剂均表现出优异的吸附效率及可重用性(图 10)。

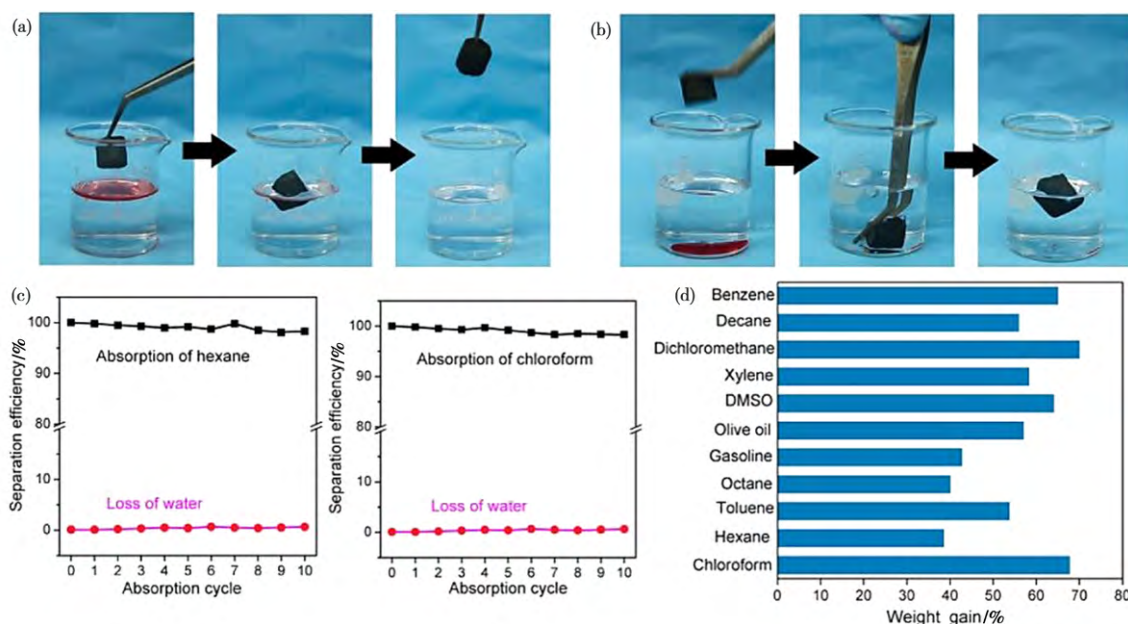


图 10 FHA 对 (a) 水面轻质油和 (b) 水下重油选择性吸收, (c) FHA 对己烷和氯仿的分离效率超过 10 次循环, (d) FHA 对各种油和化学溶剂的吸收能力^[73]

Fig.10 The selective absorption of FHA to (a) light oil atop water and (b) heavy oil under water, (c) separation efficiency of FHA to hexane and chloroform over 10 cycles, (d) absorption capacity of FHA to various oils and chemical solvents^[73]

上述四种气凝胶吸油材料各有优缺点,二氧化硅气凝胶成本低,但其吸附量远低于其他类别的气凝胶。生物质气凝胶来源广、环境友好,但机械强度低、易碎。碳气凝胶具有化

学惰性,不易被污染,但是设备和工艺复杂,且有些原料有毒。石墨烯气凝胶在气凝胶中的吸附量最大,但是其高成本限制了大规模使用。表 1 归纳了各气凝胶吸油材料的优缺点。

表 1 各气凝胶吸油材料的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of aerogel in oil adsorption

Materials	Advantages	Disadvantages
Silica aerogel	Low cost	The adsorption amount is lower than other aerogels
Bio-based aerogel	Environmentally friendly and renewable	Low mechanical strength
Carbon aerogel	Chemically inert	Complex equipment and processes
Graphene aerogel	Large amount of adsorption	High raw material cost

2 气凝胶吸油动力学研究

吸油动力学模型包括 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 D-R 模型,可以帮助研究者更好地理解油在吸附剂上的传质和化学反应^[74],现阶段对吸油动力学的研究还较少。

Victor 等^[75]以二乙氧基二甲基硅烷和正硅酸四乙酯为前驱体制备出有机/无机硅基气凝胶,通过标准化吸收率 $M^*(t)$ 描述吸收行为,计算式为:

$$M^* = \frac{M(\infty) - M(0)}{M(0)} \quad (1)$$

式中: $M(0)$ 为样品吸油前质量; $M(\infty)$ 为样品吸油后质量。

样品 TD0 和 TD1.25 的标准化质量 M^* 与 $t^{0.5}$ 的两条代表性曲线(图 11)表明,两种样品在达到吸附饱和之前都符合线性趋势,但杂化样品更快的线性区域表明多孔网络的不同纳米结构和化学组成。多孔基质的有机链与聚二甲基硅烷(PDMS)的亲合力以及混合结构中的膨胀现象,导致吸收动力学的增强,还需深入研究以揭示这些样品的复杂吸收动力

学。

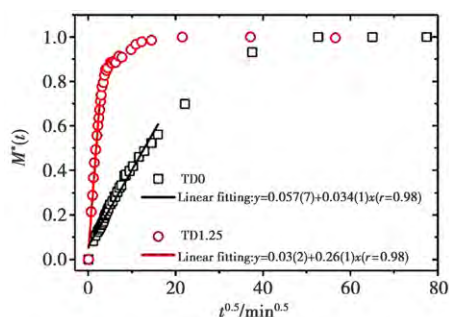


图 11 液体 PDMS 吸入时 TD0 和 TD1.25 气凝胶的标准化吸收质量比与时间平方根的关系^[75]

Fig.11 Normalized absorbed mass ratio for TD0 and TD1.25 aerogels during liquid PDMS intake versus square-root time^[75]

黄扬帆等^[76]以氧化石墨烯为稳定剂制备乳液 经水热反应制得石墨烯气凝胶(GA)。研究表明 GA 对模拟含油废水的吸附过程符合准二级动力学方程,吸附过程分为:大孔扩散、内部中孔扩散、微孔扩散至吸附平衡三个阶段。GA 对水中油品的吸附过程为物理吸附(吸附活化能 E_a 为 35.07 kJ/mol);GA-Z 对油品的吸附速率关系依次为直链烷烃>环烷烃>芳香烃;GA 密度越小,孔隙率越大,则吸附速率越快;温度越高,吸附速率越快,平衡吸附量越大。

Rahmani 等^[74]研究了氮掺杂氧化石墨烯气凝胶对水中石油污染物的吸附等温线和动力学。吸附等温线中 Langmuir 模型与实验数据的拟合较好,Langmuir 模型计算的 R^2 (0.99) 值表明,合成的气凝胶具有良好的吸附性能。拟二阶方程的估计值 q_e 与实验数据的相关性最好,这表明化学吸附限制着氮掺杂氧化石墨烯气凝胶的吸附速率。

3 存在的问题及展望

气凝胶优异的孔隙率和孔结构使其在吸油领域具有广阔的应用前景,然而较差的力学性能限制了其规模化应用。众多学者对气凝胶的改性进行了研究,改性后的气凝胶不仅具有优良的吸油性能,还具有良好的力学性能和可重复使用性能。目前,从气凝胶材料制备到其吸油性能的研究越来越深入,但是还存在一些问题有待解决,主要包括以下方面:(1)现阶段对气凝胶疏水改性多数还集中于在气凝胶中引入烷基,对其他基团的引入还很少,将来可在改性剂选择方面进行研究。(2)气凝胶吸油材料还集中在制备与性能表征方面,吸油动力学研究较少,若要实现高效吸油气凝胶的可控制备,则须对其吸油动力学进行深入研究。(3)当前气凝胶的制备成本还比较高,需要通过原料的选择和工艺的简化以降低气凝胶的生产成本。随着气凝胶吸油材料研究的深入和制备工艺不断改进和优化,气凝胶将成为一种极具发展前途的环保型吸油材料,在未来油污处理领域中获得广泛的应用。

参考文献

- 1 Joye S B. *Science* 2015, 349(6248): 592.
- 2 Zheng W, Chen J. *Nature* 2018, 560(7717): 161.
- 3 Jiang J, Zhang Q, Zhan X, et al. *Chemical Engineering Journal* 2019, 358: 1539.

- 4 Lee I, Kang S M, Jang S C, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(4): 1737.
- 5 Baustian J, Mendelssohn I, Lin Q, et al. *Environmental Management*, 2010, 46(5): 781.
- 6 Fritt-Rasmussen J, Brandvik P J, Villumsen A, et al. *Cold Regions Science and Technology* 2012, 72: 1.
- 7 Prince R C. *Environmental science & technology* 2015, 49(11): 6376.
- 8 Beyer J, Trannum H C, Bakke T, et al. *Marine Pollution Bulletin* 2016, 110(1): 28.
- 9 Wen X L, Cui Z S, Mo J L, et al. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology* 2015, 21(5): 798 (in Chinese).
- 文小龙, 崔志松, 穆景利, 等. *应用与环境生物学报* 2015, 21(5): 798.
- 10 Lee J, Han I, Kang B R, et al. *Marine Pollution Bulletin* 2017, 114(1): 296.
- 11 Mapelli F, Scoma A, Michoud G, et al. *Trends in Biotechnology* 2017, 35(9): 860.
- 12 Ge J, Zhao H Y, Zhu H W, et al. *Advanced Materials* 2016, 28(47): 10459.
- 13 Jayaramulu K, Geyer F, Petr M, et al. *Advanced Materials* 2017, 29(12): 1605307.
- 14 Song Y, Zhou J, Fan J B, et al. *Advanced Functional Materials* 2018, 28(32): 1802493.
- 15 Zhu X, Wang X, Liu Y, et al. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2019, 94(1): 128.
- 16 Dong T, Xu G, Wang F. *Journal of Hazardous Materials* 2015, 296: 101.
- 17 Lv N, Wang X, Peng S, et al. *RSC Advances* 2018, 8(53): 30257.
- 18 Pachathu A, Ponnusamy K, Kizhakkuvettil S N, et al. *Bioremediation Journal* 2016, 20(2): 153.
- 19 Tang M, Zhang R, Pu Y. *Fibers and Polymers* 2018, 19(5): 949.
- 20 Li J, Guan P, Zhang Y, et al. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 275.
- 21 Sakthivel T, Reid D L, Goldstein I, et al. *Environmental Science & Technology* 2013, 47(11): 5843.
- 22 Wen Q, Di J, Jiang L, et al. *Chemical Science* 2013, 4(2): 591.
- 23 Du Y, Fang P, Chen J, et al. *Polymers for Advanced Technologies* 2016, 27(3): 393.
- 24 Bu X, Lu Y, Chen S, et al. *Chemical Engineering Journal* 2019, 355: 299.
- 25 Renuka S, Rengasamy R, Das D. *Journal of Industrial Textiles* 2016, 46(4): 1121.
- 26 Raman P K Y, Jain A, Ramkumar S. *Tappi Journal* 2017, 16(9): 507.
- 27 Yun L, Zhao J, Kang X, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2017, 83(1): 197.
- 28 Zhan W, Yu S, Gao L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 10(1): 1093.
- 29 Li J, Li J, Meng H, et al. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2(9): 2934.
- 30 Wang T, Sun H, Long J, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016, 4(5): 2601.
- 31 Al-Biloushi M I, Milliman H, Gawryla M D, et al. *Journal of Applied Polymer Science* 2018, 135(6): 45844.
- 32 Jiang J X, Zhang Q H, Zhan X L, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1539.
- 33 Wu X, Fan M, McLaughlin J F, et al. *Powder Technology* 2018, 323: 310.
- 34 He S, Huang D, Bi H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2015, 410: 58.
- 35 Liu Y, Sun J, Yuan J, et al. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2018, 5(8): 1894.
- 36 Zhang Y, Wang J, Wei Y, et al. *New Journal of Chemistry* 2017, 41(5): 1953.
- 37 Fei Z F, Yang Z C, Li K F, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2566 (in Chinese).
- 费志方, 杨自春, 李昆峰, 等. *复合材料学报* 2018, 35(9): 2566.
- 38 Ma Q, Liu Y, Dong Z, et al. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132(15): 41770.
- 39 He J, Zhao H, Li X, et al. *Journal of Hazardous Materials* 2018, 346: 199.
- 40 He S, Cheng X, Li Z, et al. *Journal of Materials Science* 2016, 51(3): 1292.

- 41 Yang W J, Yuen A C Y, Li A, et al. *Cellulose* 2019 26(11) 6449.
- 42 Yang J, Xia Y, Xu P, et al. *Cellulose* 2018 25(6) 3533.
- 43 Liu H Z, Chen Y F, Geng B Y, et al. *Acta Polymerica Sinica* 2016(5) , 545(in Chinese) .
刘宏治, 陈宇飞, 耿璧奎, 等. *高分子学报* 2016(5) 545.
- 44 Zhao L, Li L, Wang Y, et al. *Applied Physics A* 2018 124(1) 9.
- 45 Cheng H, Gu B, Pennefather M P, et al. *Materials & Design* 2017 130, 452.
- 46 Zhai T, Zheng Q, Cai Z, et al. *Carbohydrate Polymers* 2016 148 300.
- 47 Mulyadi A, Zhang Z, Deng Y. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8(4) 2732.
- 48 Li Z, Shao L, Hu W, et al. *Carbohydrate Polymers* 2018 191 183.
- 49 Zhang H, Li Y, Shi R, et al. *Carbohydrate Polymers* 2018 200 611.
- 50 Ghasemi O, Mehrdadi N, Baghdadi M, et al. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*, DOI: 10. 1080/15567036. 2019.1618995.
- 51 Guo X, Qu L, Zhu S, et al. *Water Environment Research* 2016 88 768.
- 52 Meng C, Zhang H, Zhang S, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2018 87(3) 704.
- 53 Dai J G, Tian Q F, Sun Q Q, et al. *Composites Part B-Engineering*, 2019 160 480.
- 54 Roopan S M. *International Journal of Biological Macromolecules* 2017, 103 508.
- 55 Yang W, Kenny J M, Puglia D. *Industrial Crops and Products* 2015 74, 348.
- 56 Chen C, Li F, Zhang Y, et al. *Chemical Engineering Journal* 2018 350, 173.
- 57 Jiang J, Zhang Q, Zhan X, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017 5(11) 10307.
- 58 Zhang Z B, Dong Z M, Wang X X, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019 370 1376.
- 59 Yu M, Han Y, Li J, et al. *Journal of Porous Materials* 2018 25(3) , 657.
- 60 Lei E, Li W, Ma C, et al. *Materials Chemistry and Physics* 2018 214, 291.
- 61 Ji J, Han X, Li L, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018 18(7) 4910.
- 62 Li L, Li B, Sun H, et al. *Journal of Materials Chemistry A* 2017 5 (28) 14858.
- 63 Dai J, Zhang R, Ge W, et al. *Materials & Design* 2018 139 122.
- 64 Yuan D, Zhang T, Guo Q, et al. *Chemical Engineering Journal* 2018, 351 622.
- 65 Li L, Hu T, Sun H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017 9 (21) 18001.
- 66 Yang J, Xu P, Xia Y, et al. *Cellulose* 2018 25(10) 5863.
- 67 Zhang Z, Wang X D, Wu Y, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2018 46(10) 1426(in Chinese) .
张泽, 王晓栋, 吴宇, 等. *硅酸盐学报* 2018 46(10) 1426.
- 68 Xiao J, Lv W, Song Y, et al. *Chemical Engineering Journal* 2018 338, 202.
- 69 Zhao D, Yu L, Liu D. *Materials* 2018 11(4) 641.
- 70 Huang T, Dai J, Yang J H, et al. *Diamond and Related Materials* 2018, 86 117.
- 71 Mi H Y, Jing X, Politowicz A L, et al. *Carbon* 2018 132 199.
- 72 Ren R P, Wang Z, Ren J, et al. *Journal of Materials Science* 2019 54 (7) 5918.
- 73 Mi H Y, Jing X, Huang H X, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018 57(5) 1745.
- 74 Rahmani Z, Rashidi A M, Samadi M T, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2018 61 416.
- 75 Morales-Florez V, Piñero M, Braza V, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2017 81(2) 600.
- 76 Huang Y F, Liu H E, Wang Z Y, et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* 2018 32(4) 940(in Chinese) .
黄扬帆, 刘会娥, 王振有, 等. *高校化学工程学报* 2018 32(4) 940.
(责任编辑 杨 霞)



Wei Liu received her B.S. degree in applied chemistry from Southwest University of Science and Technology in 2018. He is currently pursuing her master's degree at the College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University under the supervision of Prof. Sheng Cui. Her research has focused on Aerogel oil absorption.

刘伟, 2018年6月毕业于西南科技大学, 获得工学学士学位。现为南京工业大学材料科学与工程学院硕士研究生, 在崔升教授的指导下进行研究。目前主要研究方向为气凝胶吸油材料。



Sheng Cui, professor, Ph.D. supervisor and associate dean of the School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University. The young and middle-aged science and technology leader of the "333 Project" in Jiangsu Province and the outstanding young backbone teacher of the Qinglan Project in Jiangsu Province. In June 2002, he graduated from the School of Materials Science and Engineering of Nanjing Tech University. In December 2006, he obtained a Ph.D. in Materials

Science from Nanjing Tech University, and a postdoctoral research at Nanjing Tech University from 2007 to 2008. He is a visiting research scientist at the Georgia Institute of Technology in the United States. He is mainly engaged in the research of aerogels, functional composites and nanomaterials. He has won the second prize of technical invention of the Ministry of Education. He has published more than 200 research papers in academic journals such as *Energy & Environmental Science*, *Chemical Communications*, *Cellulose*, *Chemical Engineering Journal*, *Applied Energy*.

崔升, 南京工业大学材料科学与工程学院教授、博士研究生导师、副院长。江苏省“333工程”中青年科学技术带头人、江苏省青蓝工程优秀青年骨干教师。2002年6月本科毕业于南京工业大学材料科学与工程学院, 2006年12月在南京工业大学材料科学与工程学院材料专业取得博士学位, 2007—2008年在南京工业大学进行博士后研究工作。2009—2010年在美国佐治亚理工学院做访问研究学者, 主要从事气凝

胶、功能复合材料、纳米材料的研究工作, 曾获教育部技术发明二等奖等。近年来, 在 *Energy & Environmental Science*, *Chemical Communications*, *Cellulose*, *Chemical Engineering Journal*, *Applied Energy* 等发表论文200余篇。



Xiaodong Shen, the professor, Ph.D. supervisor and dean of the School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University. The chief scientist of the national "973" project, the director of the education minister Jiang Scholar and the head of the innovation planning team. He is also the vice president of the China Thermal Insulation Materials Association, the chief expert, the president of the aerogel material branch, the vice chairman of the China Silicate Society Cement

Branch, and the vice chairman of the Thermal Insulation Branch. Vice Chairman of the Jiangsu Institute of Silicate, etc. He has published more than 300 academic papers, and has been authorized to have 40 invention patents in China, 5 invention patents in the United States, Japan and Europe, and 5 monographs. He has won the second prize of National Science and Technology Progress Award, the second prize of technical invention of the Ministry of Education, and the first prize of Jiangsu Science and Technology Progress Award. The main research direction is advanced silicate materials, including low energy consumption preparation and high efficiency application of cement, research and application of nano aerogel materials.

沈晓冬, 南京工业大学材料科学与工程学院教授、博士研究生导师、院长。国家“973”项目首席科学家、教育部长江学者和创新计划团队负责人、国家百千万人才工程国家级人才。兼任江苏省先进无机及复合材料协同创新中心主任、中国绝热节能材料协会副会长、首席专家、气凝胶材料分会会长、中国硅酸盐学会水泥分会副理事长、绝热分会副理事长、江苏省硅酸盐学会副理事长等职务。发表300多篇学术论文, 获授权中国发明专利40项、美国、日本与欧洲等发明专利5项, 主编专著5部。曾获国家科技进步二等奖、教育部技术发明二等奖、江苏省科技进步一等奖等。主要研究方向为先进硅酸盐材料, 包括水泥低能耗制备与高效应用、纳米气凝胶材料研究与应用。