

碳气凝胶及其复合材料的环境应用研究进展

甄梅楠^{1,2}, 刘 峰³, 李 超², 毕 涛², 唐景春¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

(2. 天津生态城环境技术股份有限公司, 天津 300000)

(3. 天津市生态环境综合保障中心, 天津 300191)

摘 要: 碳气凝胶是一类密度极低且具有丰富多孔结构的新型材料。国内外学者围绕碳气凝胶及其复合材料的设计制备和环境应用开展了大量的研究工作。梳理总结了碳气凝胶及其复合材料应用于环境治理的最新进展, 包括吸附去除污染物、油水分离和催化降解污染物, 阐述了碳气凝胶及其复合材料组成、结构和性能之间的关系, 分析材料对不同污染物的吸附、吸收和降解机制, 梳理总结了现有材料的优缺点。未来研究的重点方向包括: 进一步优选低成本的有机固体废弃物作为制备材料的碳源, 发展低成本、规模化的材料制备方法; 定向调控材料组成、结构和活性位点进而提升其性能和可循环性; 结合全面的经济技术分析和环境影响评价, 将碳气凝胶及其复合材料推广应用到大气、土壤和水体污染的修复。

关键词: 碳气凝胶; 复合材料; 吸附; 吸收; 催化降解

中图分类号: TQ127.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)01-0064-10

引用格式: 甄梅楠, 刘峰, 李超, 等. 碳气凝胶及其复合材料的环境应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(1): 64-73.

ZHEN M N, LIU F, LI C, *et al.* Advances in Carbon Aerogels and Their Composites for Environmental Applications[J]. Materials China, 2023, 42(1): 64-73.

Advances in Carbon Aerogels and Their Composites for Environmental Applications

ZHEN Meinan^{1,2}, LIU Feng³, LI Chao², BI Tao², TANG Jingchun¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(2. Tian Eco-city Environmental Technology Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

(3. Tianjin Ecological Environment Comprehensive Safeguarding Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: Carbon aerogel is a new kind of materials with extremely low density and abundant porous structure. The researchers have conducted numerous studies on the design, preparation and environmental applications of carbon aerogels and their composites. This review gives an overview on the recent advances of environmental applications of carbon aerogels and their composites, including adsorption of pollutants, separation of oils from water as well as catalytic degradation of pollutants. We also summarize the relationships between the composition, structure and property of carbon aerogels and their composites and elucidate the mechanism of adsorption, absorption and catalytic degradation, as a useful reference for subsequent studies. The future research directions include: screening low-cost organic solid wastes, establishing low-cost, large-scale and controlled preparation method, improving performance and recyclability via tuning composition and structure, conducting comprehensive economic-technical analysis and environmental assessment and then promoting the remediation of actual atmosphere, water and soil pollutions.

Key words: carbon aerogel; composite material; adsorption; absorption; catalytic degradation

收稿日期: 2021-04-21 修回日期: 2021-07-01

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U1806216); 天津自然科学基金重点项目(20JCZDJC00700); 国家自然科学基金山东省联合基金重点项目(U18062162)

第一作者: 甄梅楠, 女, 1987 年生, 博士, 工程师

通讯作者: 唐景春, 男, 1968 年生, 教授, 博士生导师,

Email: tangjch@nankai.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104030

1 前 言

碳基材料在能源储存、环境科学和材料化学等领域具有广泛的应用, 数十年来国内外学者开发出了多种多样的新兴碳基材料, 包括生物炭、石墨烯、氧化石墨烯

(GO)、碳纳米管、碳纳米纤维、碳球、碳气凝胶、氮掺杂碳和石墨相氮化碳^[1]。气凝胶是一类具有超细多孔结构和极低密度的新型固体材料, 孔隙率可以达到95%以上, 平均孔径一般小于100 nm, 在许多领域展现出优异性能^[2]。碳气凝胶(carbon aerogels, CAs)一般是采用有机气凝胶作为前驱体在惰性气体中高温碳化得到的一类新型纳米多孔碳材料, 兼具气凝胶材料和碳基材料的特征^[3]。碳气凝胶具有高比表面积、分级多孔结构、高导电性、优良的化学稳定性等优势, 具有极大的应用潜力^[4]。

碳气凝胶材料的制备方法(图1)主要有溶胶-凝胶法、水热碳化法、直接碳化法这3类^[5]。碳气凝胶的制

备通常包括以下3个步骤: ①前驱体溶胶化, 溶胶发生凝胶化和老化; ②凝胶干燥变成气凝胶; ③气凝胶碳化得到碳气凝胶^[4]。碳气凝胶在多种应用中展现了良好的性能, 但复杂的制备过程、较高的成本和低产率限制了其实际应用。利用来源丰富、价格低廉的生物质资源作为原料制备碳气凝胶、杂原子掺杂的碳气凝胶及其复合材料是降低成本的有效途径^[2]。针对污染物吸附、油水分离和污染物催化降解, 国内外学者设计了一系列基于碳气凝胶的新型复合材料, 大幅提高了材料性能。本文将综述碳气凝胶及其复合材料应用于环境治理的最新进展, 以为后续研究提供参考。

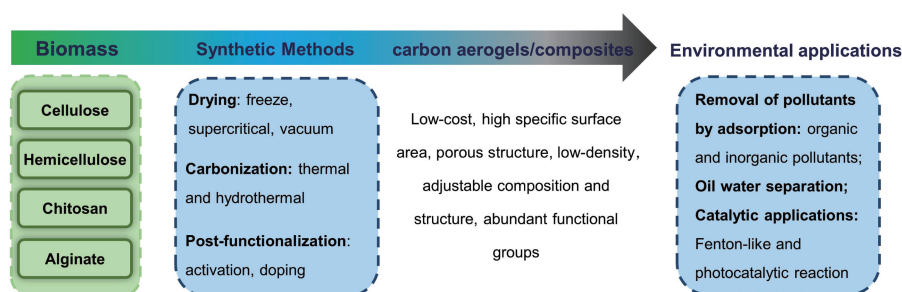


图1 碳气凝胶及其复合材料的制备和环境应用

Fig. 1 Preparation and application of carbon aerogels and their composites

2 吸附去除污染物

2.1 吸附去除有机污染物

碳气凝胶及其复合材料具有丰富的多孔结构和高的比表面积, 因而广泛应用于各种类型有机污染物的吸附去除。相比于传统的粉末状吸附材料, 碳气凝胶及其复合材料的体相结构是一个突出优势, 使其回收利用更为方便。染料工业废水具有有机物含量高和毒性大等特点, 常规水处理技术难以降解废水中的染料, 但利用碳气凝胶及其复合材料吸附去除染料已有很多相关研究。Li等采用桃胶分别与活性炭、氧化石墨烯复合, 利用冷冻干燥法制备PGAC和PGGO这2种碳气凝胶材料, 该材料对亚甲基蓝(methylene blue, MB)的吸附量分别为279.98和360.99 mg/g(表1)^[6]。Wang等比较了栝山壳活性炭(TKAC)、海藻酸镍/活性炭(NA/AC)气凝胶和海藻酸镍/氧化石墨烯(NA/GO)气凝胶对水溶液中的亚甲基蓝的去除性能, 发现这3种材料对亚甲基蓝的吸附量具有下列顺序: NA/GO气凝胶>TKAC>NA/AC气凝胶^[7]。Huang等采用纤维素作为原料, 通过球磨、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)介导氧化和热解(图2)制得一种碳气凝胶(CCA), 比表面积高达2825 m²/g, 对亚甲基蓝和茜素红的吸附容量分别达到了1078和644 mg/g^[8]。CCAs对染料的吸附主要是通过疏水分配作用、孔填充、

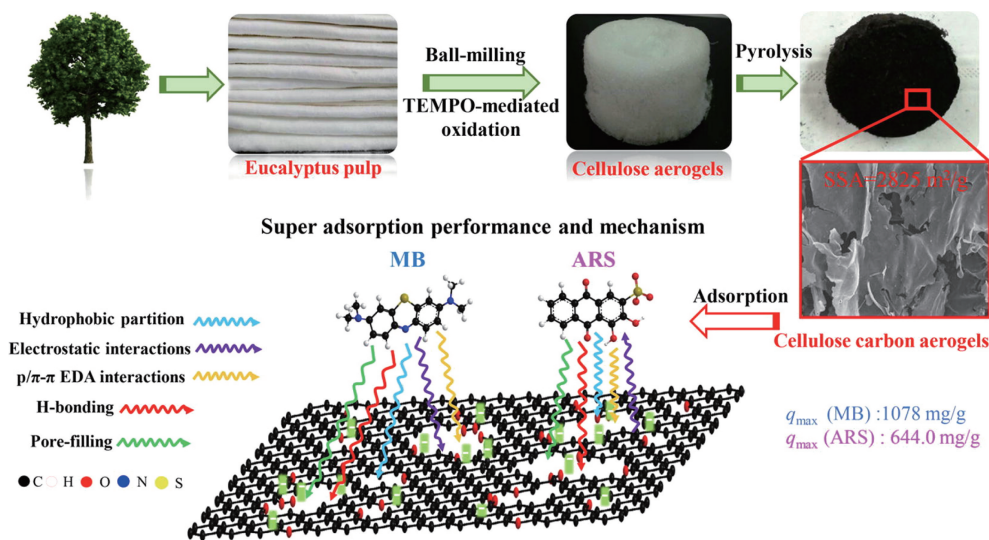
氢键和p/ π - π 电子供体受体作用。酚类化合物是一类具有毒性的有机污染物, 在化学工业废水中大量出现。Pham等将以废纸为原料制备的碳气凝胶用于废水中苯酚和2-氯酚的吸附去除, 最大吸附容量分别达到了238.1和277.8 mg/g^[9]。吸附完成后再通过脱附回收苯酚和2-氯酚, 回收量分别达到了207.3和252.1 mg/g。Kang等采用原位还原自组合法制备了氮掺杂中空碳纳米球/石墨烯复合气凝胶材料(HCNS/NGA), 此复合材料中氮掺杂中空碳纳米球可以抑制氧化石墨烯纳米片的团聚。该材料对喹啉吸附量达到了138.37 mg/g, 经过10次循环使用, HCNS/NGA仍然保持了91.54%的吸附容量^[10]。Zhang等采用分子印迹技术向多孔碳纳米球气凝胶载体表面嵌入聚合物形成了三维体相材料, 该材料不仅具有很好的稳定性和可再生性, 而且具有选择性吸附酚类污染物的能力, 苯酚相较于对苯二酚、对硝基苯酚和对叔丁基苯酚的相对选择性因子分别高达3.04、16.50和3.93^[11]。

采用碳气凝胶作为载体负载金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs), 可以有效避免材料使用过程中MOFs颗粒的流失问题。Liang等采用原位成核增长法, 将ZIF-8和UiO66-NH₂这2种MOFs载在碳纳米管气凝胶(carbon nanotube aerogels, MPCA)上, 得到MOF@MPCA复合材料, 对二甲四氯和甲草胺展现了明显高于

表 1 碳气凝胶及其复合材料对污染物的吸附去除

Table 1 Adsorption performance of carbon aerogels and their composites for oils for pollutants

Materials	Pollutants	Conditions	Adsorption capacity/(mg/g)	Reference
PGAC	Methylene blue	333 K	279.98	[6]
PGGO	Methylene blue	303 K	360.99	[6]
TKAC	Methylene blue	303 K	505.050	[7]
NA/AC	Methylene blue	303 K	465.120	[7]
NA/GO	Methylene blue	303 K	537.630	[7]
CCAs	Methylene blue	298 K	1078	[8]
CCAs	Alizarin red	298 K	644	[8]
UiO66-NH ₂ @MPCA	Chipton	298 K	227.3	[12]
NQ60A	Antipyrine	298 K	50	[13]
CAs	Hygromycin B	298 K	104.16	[14]
CAs	Gentamicin	298 K	81.30	[14]
CAs	Vancocin	298 K	107.52	[14]
HCNS/NGA	Quinoline	298 K	138.37	[10]
MWCNT-PDA-CS-GO	Gd(III)	298 K, pH=7	150.86	[15]
CA-PO ₄	U(VI)	298 K, pH=5.5	150.3	[16]
GA/GNRs	U(VI)	298 K, pH=5.5	327.8	[17]

图 2 通过球磨、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)介导氧化和热解制备的碳气凝胶及其对亚甲基蓝的吸附机制^[8]Fig. 2 Synthesis of carbon aerogel from cellulose via wet ball-milling, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation and pyrolysis and its sorption mechanism to ionic dyes^[8]

MOFs 纳米材料的吸附容量,表明 MOFs 与碳气凝胶之间具有明显的协同效应^[12]。其中,UiO66-NH₂@MPCA 对二甲四氯的吸附容量高达 227.3 mg/g,重复使用 5 次后吸附容量没有明显下降。随后的生物安全实验证实该材料可以有效避免 MOFs 颗粒的流失和在有机物中积累。

新兴污染物的吸附去除正在吸引越来越多的研究关注。Puga 等评估了 3 种商用块状的碳气凝胶(NQ30A、NQ60A 和 NQ80A)对水源中新兴污染物的去除效果,包

括 2 种药物(安替比林和磺胺甲恶唑)和抗真菌剂(尼泊金甲酯)^[13]。其中,NQ60A 展现了最佳的吸附效果,对安替比林的吸附量达到 50 mg/g 以上,磺胺甲恶唑和对羟基苯甲酸甲酯的吸附容量都在 30 mg/g 左右。再生后的气凝胶保持了其吸附性能,可以在连续的吸附再生循环中重复使用。Aylaz 等采用废纸衍生 CAs 对抗生素进行吸附,对潮霉素 B、庆大霉素和万古霉素的吸附容量分别为 104.16,81.30 和 107.52 mg/g^[14]。

2.2 吸附去除无机污染物

碳气凝胶及其复合材料被广泛应用于重金属的吸附去除。Zhang 等利用离子印迹法制备了壳聚糖-碳纳米管-石墨烯复合材料: 利用羧基功能化的多壁碳纳米管与盐酸多巴胺反应, 利用希夫碱催化多巴胺和壳聚糖、氧化石墨烯结合形成复合材料 (MWCNT-PDA-CS-GO)^[15]。MWCNT-PDA-CS-GO 能够在稀土生产过程中选择性吸附 Gd(Ⅲ) 离子, 吸附容量达到了 150.86 mg/g, 对 Gd(Ⅲ) 离子的选择性是其他离子的 48.02 倍, 且材料的稳定性较好。Zhang 等考察了磷酸修饰的碳气凝胶 (CA-PO₄) 对 U(VI) 的吸附效果, 在 pH = 5.5 和室温条件下, 吸附容量为 150.3 mg/g, 显著高于未经磷酸修饰的碳气凝胶材料 (102.7 mg/g), 而且 CA-PO₄ 在 pH = 1.0~5.5 的范围内保持了 50% 以上的选择性^[16]。Hu 等将碳纳米管解聚为氧化石墨烯纳米带, 再与氧化石墨烯复合制成石墨烯/石墨烯纳米带杂化 (GA/GNRs) 气凝胶材料, 对 U(VI) 的吸附量高达 327.8 mg/g^[17]。

土壤重金属污染的修复是一个难题。Hu 等设计了一种联合使用负载氯化亚铁的磁性中孔碳复合材料 (MHCC) 和海藻酸钙凝胶球材料 (CAA) 修复二价镉 (Cd²⁺) 污染土壤的方法, 对镉的去除率达到了 44.02%^[18]。当 MHCC 添加到土壤中后, 氯化亚铁水解会逐渐释放氢离子, 氢离子可以活化镉使得镉离子从固相迁移到液相中, 在液相中多孔 CAA 材料通过螯合作用实现对镉离子的去除。得益于 MHCC 和 CAA 较小的密度, 这 2 种材料在使用后都可以很方便地分离, MHCC 的可循环性达到了 90% 左右, 这 2 种材料对微生物没有明显的有害作用。

天然气开采、金属烧结、金矿开采等过程都会排放大量含汞气体, 对环境 and 人类安全构成了极大的威胁, 碳气凝胶及其复合材料可在含汞气体治理中发挥关键作用^[1]。Liu 等将间苯二酚和甲醛聚合制备成介孔炭气凝胶 (mesoporous carbon aerogel, MCA), 并利用氯化铜对材料进行改性, 用于吸附脱除单质汞 (Hg⁰)^[19]。CuCl₂ 改性 MCA 在 40~160 °C 范围内对 Hg⁰ 具有良好的吸附能力, 对 Hg⁰ 的去除率在 95.0% 以上, 随着反应温度的升高, Hg⁰ 去除率先升高后降低。在 80 °C 时, Hg⁰ 去除率最高, 为 98.7%。X 射线电子能谱 (XPS) 结果表明, 共价氯 (C—Cl 基团) 在元素汞吸附过程中起着重要作用。Hg⁰ 首先以氧化态汞 (Hg²⁺) 的形式被捕获, 再与 C—Cl 基团反应生成 HgCl₂。Zhang 等设计了一种具有耐水性的 SnO₂/碳气凝胶复合材料, 直径 4~20 nm 的 SnO₂ 纳米粒子与石墨碳复合形成了三维核壳结构, 用于同时去除天然气中的 Hg⁰ 和 H₂S^[20]。材料对 Hg⁰ 和 H₂S 的捕集能力分别为 10.37 和 392.23 mg/g, 而且可以很容易再生, 在 5 个循环周期

内没有明显的性能退化。三维连通的大孔和中孔有利于在高空速下脱除 Hg⁰ 和 H₂S, 核壳结构有利于防止水中毒, 对 Hg⁰ 和 H₂S 的脱除符合 Eley-Rideal (E-R) 机理: H₂S 首先在 SnO₂ 表面吸附和解离生成活性硫, 然后吸附的硫与气态 Hg⁰ 反应生成 HgS。

在吸附去除废水中无机离子的基础上, 还可以进一步尝试利用碳气凝胶及其复合材料回收高价值的金属, 实现废弃物的资源化利用。例如, 含砷废物中蕴含着经济价值巨大的砷元素资源, 碳气凝胶材料可以作为功能材料从含砷废物中回收砷资源^[21]。

吸附材料的再生和循环使用对实现低成本、环境友好且可持续的环境污染防治工作至关重要。Pan 等发展了一种基于电化学原理, 分别通过降解吸附态的有机污染物和脱附金属离子实现石墨烯气凝胶高效再生的方法, 实现了其循环使用^[22]。

尽管研究人员在碳气凝胶及其复合材料吸附去除有机和无机污染物方面取得了显著的进展, 但是对吸附机制、材料结构与性能的关系还缺乏全面系统的认识。将密度泛函理论计算和 X 射线吸收精细结构分析结合起来, 识别活性位点和分子间相互作用, 进而阐明吸附机制^[23], 是进一步发展新型材料、提高吸附效率的关键。

2.3 吸附二氧化碳

利用碳气凝胶材料吸收二氧化碳需要引入特定的官能团, 提升材料对二氧化碳的吸收能力^[24]。Ren 等报道了一种利用离子液体 (ionic liquid, IL) 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (简称 [Bmim][BF₄]) 添加剂修饰的 CuBTC/石墨烯气凝胶 (GA) 复合材料^[25]。CuBTC/GA-IL 比未添加 IL 的 CuBTC/GA 有更高的 CO₂ 吸收率、更低的传质阻力和良好的循环性能。Zhu 等采用 3-(2-氨基乙基氨基)-丙基甲基二甲氧基硅烷 (APS) 作为改性剂, 通过化学气相沉积法对纤维素纳米晶 (CNC) 气凝胶进行改性, 制备了 APS-CNC 气凝胶, 在保证 CO₂ 吸附性能的同时提高了改性剂的利用率^[26]。虽然 APS-CNC 的比表面积 (29.14 m²/g) 较低, 但具有良好的热稳定性, 对 CO₂ 的吸附容量达到 1.5034 mmol/g (25 °C, 0.1 MPa)。同时, 在 10 次吸附/解吸循环后表现出良好的 CO₂ 回收性能。Xia 等采用还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 气凝胶作为高度稳定、多功能和多孔的载体负载镁铝水滑石衍生的纳米颗粒 (MgAl 混合金属氧化物), 用于硫氧化物和二氧化碳的吸附去除^[27]。相较于无负载的纳米颗粒, 气凝胶支撑的镁铝混合纳米颗粒吸附脱硫性能提升了 1 倍, 吸附速率提高了 30 倍, 稳定性提高了 3 倍。气凝胶负载的 NiAl 和 CuAl 金属纳米颗粒对有机硫的吸附容量也有明显增加。气凝胶负载的 MgAl 氧化物纳

米颗粒的 CO_2 吸附容量是无负载的纳米颗粒的 2 倍以上, 达到 2.36 mmol/g (在 $p(\text{CO}_2) = 0.8 \text{ MPa}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时), 优于其他高压 CO_2 吸附剂。

3 油水分离

超级油轮、钻井和自然灾害造成的石油泄漏是一个世界性难题, 对海洋生态系统和水生生物造成了巨大的危害^[28]。具有多孔性、疏水性和亲油性的碳气凝胶材料对油类物质具有很强的吸收能力, 在治理石油泄漏方面展现出了巨大的优势(图 3)^[29]。Meng 等采用氧化石墨烯增强木质素基碳气凝胶进行强化, 得到了 LCAGO 材料^[29]。先对木质素进行胺基化, 再利用胺基与氧化石墨烯和丙烯酸的羧基发生反应, 提升了气凝胶的致密性和交联度。采用木质素衍生物作为交联剂, 有助于在较低

的煅烧温度下获得超疏水性, 并且能够提升煅烧后材料的机械强度, 达到节能的目的, 该材料对植物油的吸收率约为 $32 \sim 34 \text{ g/g}$ 。Jin 等制备了多层石墨烯修饰的碳纤维海绵材料(G-CNF), 实现了水中油和有机溶剂的高效吸收(表 2)^[30]。他们采用气体发泡法将二维聚丙烯腈/衣康酸膜转换成三维凝胶网络, 再包裹一层氧化石墨烯并碳化得到 G-CNF。在纳米纤维海绵的表面裹一层石墨烯, 大幅提高了材料的比表面积。G-CNF 三维海绵材料具有密度小、弹性好和防火性能好的优势, 能够吸附一系列油和有机溶剂, 循环使用寿命达到 11 次。Chen 等将嫁接十八烷基胺的还原氧化石墨烯负载在商品化的三聚氰胺泡沫上, 得到一种具有层级多孔性、超强压缩性、疏水亲油且机械稳定性好的复合材料(ODA-rGO@MF), 该材料对油和有机溶剂的吸收率高达 $44 \sim 111 \text{ g/g}$ ^[31]。

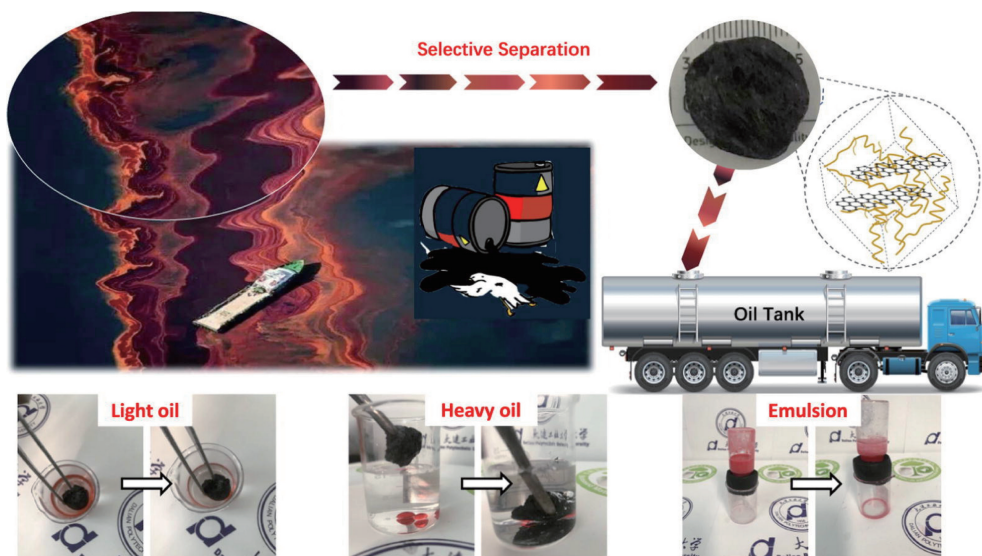


图 3 利用碳气凝胶复合材料进行油水分离过程示意图^[29]

Fig. 3 Application of carbon aerogels and their composites for the separation of oils and water^[29]

表 2 碳气凝胶及其复合材料对油类污染物的吸收效果

Table 2 Adsorption performance of carbon aerogels and their composites for oils

Materials	Pollutants	Adsorption capacity/(g/g)	Reference
G-CNF	Oils and organics	86 ~ 153	[30]
CF/N-RGO	Oils	206.38	[32]
LCAGO	Oils	32 ~ 34	[29]
ODA-rGO@MF	Oils and organics	44 ~ 111	[31]
3D-g-C ₃ N ₄ /PVA	Oils and organics	228 ~ 695	[33]
MCNS/NGA	Oils and organics	187 ~ 537	[34]
MCF	Oils and organics	37 ~ 87	[35]
graphene-CNT	Oils and organics	289 ~ 410	[40]

为了提高气凝胶材料的机械强度和热稳定性, Qin 等采用自组装法将氮掺杂还原氧化石墨烯气凝胶负载在纤维素和碳纤维材料上^[32]。氮掺杂碳纤维/还原氧化石墨烯气凝胶(CF/N-RGO)材料具有超低密度(7.19 mg/cm^3)、高比表面积($329.6 \text{ m}^2/\text{g}$)和疏水性, 对油的吸收容量达到了 206.38 g/g , 远超于纤维素气凝胶。该材料具有很高的机械强度、较好的可压缩性和热稳定性, 经过多次使用和干燥循环, 吸收容量仍然保持在 90% 以上。Song 等成功制备了一种轻质可压缩的三维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /聚乙烯醇(PVA)纳米片气凝胶($3\text{D-g-C}_3\text{N}_4/\text{PVA}$), 这种气凝胶具有孔隙率高和疏水性强的优点^[33]。 $3\text{D-g-C}_3\text{N}_4/\text{PVA}$ 纳米片基气凝胶能吸收 228~695 倍于其质量的各种油和有机溶剂。此外, 采用该气凝胶吸收石油时, 可以通过循环蒸馏、挤压或燃烧来实现石油的分离回收和气凝胶材料的再生。经过 40 次循环后, $3\text{D-g-C}_3\text{N}_4/\text{PVA}$ 纳米片气凝胶的结构得到了很好的保持, 通过蒸馏、挤压和燃烧, 其吸附容量分别保持在 95%, 93% 和 95%。

具有磁性的碳气凝胶复合材料, 具有再生效率高的优势。Kang 等采用碱性柠檬酸铵作为还原剂和氮源, 利用磁性碳纳米球(magnetic carbon nanospheres, MCNS)与石墨烯片之间的面接触有效抑制了石墨烯片的团聚, 在弱碱性条件下, 采用一步水热原位静电自组装法制备了氮掺杂磁性碳纳米球/石墨烯复合气凝胶(MCNS/NGA)^[34]。这种气凝胶具有低密度、高弹性、高比表面积($787.92 \text{ m}^2/\text{g}$)和磁性, 对各种有机溶剂和油的吸收能力介于 $187\sim 537 \text{ g/g}$ 之间。此外, 这种气凝胶材料具有良好的力学性能、优异的热稳定性和阻燃性, 可以通过挤压、蒸馏和燃烧等方式进行再生。采用磁控技术可以实现定向吸附, 有助于有机溶剂和油脂在极端环境下的循环利用。Ieamviteevanich 等构建了核壳结构 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 修饰的磁性碳纤维气凝胶材料(magnetic carbon nanofiber aerogel, MCF), 材料的磁性达到 100 emu/g 以上并保持了较低的密度(7 mg/cm^3)和 90% 的回弹率, 在 100 次的压缩释放循环后保持稳定的吸附性能, 对各种油和有机溶剂的吸收量为 $37\sim 87 \text{ g/g}$ ^[35]。

为了解决重油粘度大、常规材料对其吸收效率低的问题, Luo 等采用碳纳米管/还原氧化石墨烯(CNT/rGO)微球气凝胶作为吸收材料, 利用太阳能加热降低稠油的粘度, 从而提高吸收速率^[36]。首先制备具有大量径向微通道的氧化石墨烯基气凝胶微球, 随后在微通道内生长碳纳米管(carbon nanotube, CNT), 再对氧化石墨烯进行还原最终得到 CNT/rGO。CNT/rGO 材料具有高效的光热转换效应和大量微通道, 有利于其吸收太阳光, 从而增强了材料对原油的吸附性。在阳光照射下, CNT/rGO 材

料的表面温度可在 1 min 内迅速上升到 $83 \text{ }^\circ\text{C}$, 高温使得原油粘度急剧下降, 在 10 min 内对原油的吸附容量达到 267 g/g 。

Tian 等采用海藻酸钙作为原料, 通过湿法纺丝、交联、干燥、高温碳化等方法制备了双亲性的海藻酸钙碳气凝胶(CCA), 并将其作为一种广谱吸附剂^[37]。在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下得到的 CCA-1000 具有两亲性, 能够有效分离油水、表面活性剂稳定的油中的水和油, 同时从水和油中去除染料。

除了生物质, 常见的有机废弃物也可以作为制备碳材料的前驱体^[38, 39]。Zhang 等采用聚乙烯塑料废弃物、硝酸钴和油胺分别作为碳源、催化剂和保护剂制备碳纳米管, 再与氧化石墨烯复合制成了石墨烯-碳纳米管气凝胶复合材料(graphene-CNT), graphene-CNT 对油和有机溶剂吸附量高达 $289\sim 410 \text{ g/g}$ ^[40]。

4 催化降解污染物

4.1 类芬顿反应

碳气凝胶及其复合材料可以作为光催化、电催化、类芬顿反应的催化剂, 促进有机污染物的催化降解。气凝胶中丰富的多孔结构有助于有机污染物的快速吸附, 从而促进后续的降解过程。碳材料活化过硫酸盐降解有机污染物, 一般是通过非自由基路径进行的^[41]。Zhu 等利用白杨木粉制备的碳气凝胶作为催化剂 CA, 对过硫酸盐进行活化(图 4), 用于双酚 A、罗丹明 6G、苯酚和对氯酚的降解, 经过 1 h 的反应, 降解率分别达到 91%, 100%, 100% 和 60%(表 3)^[42]。该碳气凝胶对实际水体中污染物的降解也展现出良好的活性, 并且通过高温再生过程实现了循环利用。该体系中起到氧化作用的自由基主要是单线态氧, 碳气凝胶表面的羰基是产生单线态氧的活性位点, 材料的分层结构有助于电子转移从而促进过硫酸盐的活化。

引入含氮基团有助于提升碳材料对过硫酸盐的活化能力。Liu 等以棉花和尿素为原料, 采用一步高温碳化法制备了一种新型氮掺杂碳纤维气凝胶(N-CFA), 作为无金属催化剂活化过硫酸盐降解水中的卡马西平(carbamazepine, CBZ)^[43]。碳纤维气凝胶在氮掺杂过程中形成了关键活性中心(吡啶氮、吡咯氮和石墨氮), 主要活性物种是单线态氧($^1\text{O}_2$)而不是传统的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。在 50 min 内卡马西平降解率可达 100%, 显著高于碳材料(ACF、GAC 和 GO)的催化效果, 甚至高于一些金属基催化剂(Co_3O_4 、 CuO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3)的催化效果。在含有无机阴离子(HCO_3^- 、 Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)和腐殖酸(humic acid, HA)的体系中, CBZ 的去除效率仍然可以达到较高的水平。

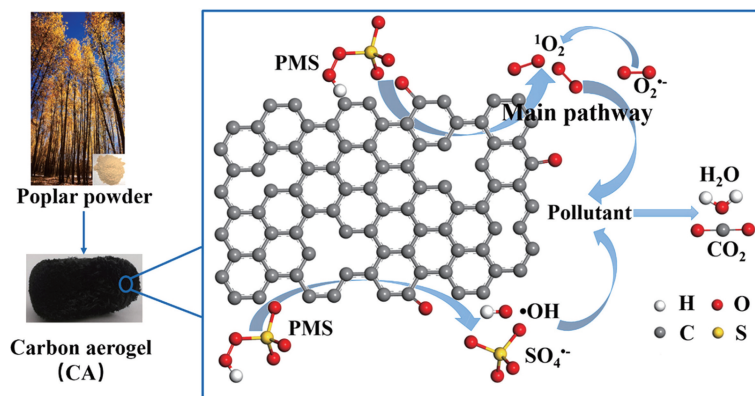
图 4 利用桦木碳气凝胶活化过硫酸盐降解污染物示意图^[42]Fig. 4 Degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate (PMS) using birch-derived carbon aerogels as catalyst^[42]

表 3 碳气凝胶及其复合材料对污染物的催化降解

Table 3 Catalytic degradation of organic pollutants using CA and their composites as catalyst

Materials	Pollutants	Conditions	Degradation rate	Reference
CA	Bisphenol A	PMS, 298 K, 1 h	91%	[42]
CA	Rhodamine 6G	PMS, 298 K, 1 h	100%	[42]
CA	Phenol	PMS, 298 K, 1 h	100%	[42]
CA	p-Chlorophenol	PMS, 298 K, 1 h	60%	[42]
N-CFA	Carbamazepine	PMS, 298 K, 50 min	100%	[43]
FeNC-C	Carbamazepine	PMS, 298 K, 18 min	100% (TOC removal rate 66.8%)	[44]
Fe ₃ O ₄ /GAs	Malachite green	PMS, 298 K, 12 min	87%	[45]
Magnetic cellulose@ZnFe ₂ O ₄	Methylene blue	Simulated sunlight	93.6%	[48]
BNGAs	Bisphenol A	Simulated sunlight	96% (TOC removal rate 88%)	[49]
KCN	Methylene blue	Simulated sunlight	97.9%	[50]

将含铁物种引入到气凝胶材料中不仅有助于加强对过硫酸盐的活化能力,还有助于材料的磁回收。Chen 等采用双层保护策略,将酞氰铁限定在碳气凝胶前驱体中进行共热解,得到了三维多孔碳气凝胶负载的铁和氮共掺杂碳^[44]。酞氰铁和碳气凝胶具有很好的协同催化效应,在 18 min 内 4-氯酚的降解率就达到了 100%,矿化率超过了 66.8%,反应速率常数是均相酞氰铁的 11.3 倍。在废水中含有竞争离子和可溶性有机物的条件下,该催化剂对不同取代基芳香类化合物都具有较好的去除能力。电子顺磁共振和自由基捕获实验表明,降解过程是非自由基过程主导的,自由基发挥的作用非常有限。XPS 分析和控制实验表明,均匀分散的铁位点对加速催化过程起到主导作用,而碳基质和表面的含氮位点主要通过非自由基路径降解 4-氯酚。Lu 等将 Fe₃O₄ 纳米粒子 (~20 nm) 封装在石墨烯气凝胶中得到 Fe₃O₄/GAs 材料,在模拟阳光下活化过硫酸盐降解孔雀石绿 (malachite green, MG)^[45]。Fe₃O₄ 纳米颗粒与石墨烯片之间形成了电子传导通道,改善了 Fe(II)/Fe(III) 的循环,在较宽的 pH 范围 (3~9)

内提升了对 MG 的降解能力。毒性测试表明,Fe₃O₄/GAs+PS+光照体系可以有效降低 MG 的毒性。由于 Fe₃O₄ 与石墨烯层之间形成了较强的相互作用,Fe₃O₄/GAs 具有良好的稳定性和重复使用性。经过 6 次循环后,降解率均保持在 87% 以上,每次循环铁的浸出量小于 0.125% (质量分数)。

在电芬顿反应过程中,Fe²⁺ 的再生是决定整体反应效率的核心因素。Liu 等采用氮掺杂的碳气凝胶作为电极材料,利用电极的还原作用在没有外加试剂的条件下将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,相同条件该体系中羟基自由基的浓度是传统芬顿体系的 5 倍,因而大幅提高了邻苯二甲酸酯、3-氯酚、双酚 A 和磺胺甲恶唑的降解效率^[46]。Wang 等采用大孔石墨烯气凝胶作为阳极材料,相比于传统的碳纤维和石墨毡,石墨烯气凝胶作为电极材料具有更高的氧还原能力,能够在体系中原位生成过氧化氢,展现了很强的污染物降解能力^[47]。

4.2 光催化

气凝胶材料也被广泛应用于染料的光催化降解和杀

菌^[51]。例如, 磁性纤维素基@ ZnFe_2O_4 碳气凝胶纳米复合材料通过吸附和光催化的协同作用实现亚甲基蓝的高效降解^[48]。Jiang 等采用硼氮共掺杂石墨烯气凝胶(BNGAs)在可见光下降解双酚 A (bisphenol A, BPA) 和杀菌^[49]。在黑暗条件下, BPA 分子快速吸附在 BNGAs 的三维孔道中, 并在可见光下矿化, 表明吸附富集与光催化降解产生了很强的协同作用, 双酚 A 去除率达到了 96%, 总有机碳去除率为 88%。在多次循环使用后, BNGAs 仍能保持 92% 的初始活性。此外, BNGAs 对大肠杆菌等有害病原体具有很好的消毒效果, 光催化净化率为 $1.2 \times 10^3 \text{ CFU}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ 。Huang 等将魔芋和氮化碳复合在一起制备了可降解的三维氮化碳气凝胶(KCN), 通过提高材料对氧气的传输能力来提升材料对水中有机污染物的降解能力^[50]。在水处理过程中, 氮化碳气凝胶材料一部分浸没在水中, 一部分暴露在空气中, 形成独特的水-气-固三相系统, 氧气可以经由多孔通道从气相快速传输到液相中, 从而促进羟基自由基和超氧自由基等强氧化物种的形成。Zhang 等通过开环聚合法向整块的氮化碳(C_3N_4)气凝胶中嵌入碳气凝胶得到 $\text{NC}/\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 使得 C_3N_4 的吸收带红移, 导电能力增强, 从而提升了整体的光催化活性^[52]。

光催化法处理氮氧化物(NO_x)具有环境友好、节约能源的优势。然而, 目前报道的大多数粉状光催化剂回收困难、副产物 NO_2 产生率高, 限制了其应用。Zhang 等通过冷冻干燥法设计了一种整块的质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{氧化石墨烯气凝胶材料}$ ^[53]。经过质子化处理后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面电位由负变正, 因而可以与带负电的氧化石墨烯纳米片连接, 加速光生载流子的转移。氧化石墨烯气凝胶作为一种块体基质, 具有丰富的多孔结构、较强的可见光吸收能力和有效的电子传输途径, 因而具有较高的光催化活性。向 C_3N_4 的 N 原子上引入 H 原子可以促进 O 原子的活化, 从而促进 NO_2 向硝酸盐的氧化。质子化的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{氧化石墨烯气凝胶}$ 对 NO 去除率达到了 46.1%, NO_2 生成率只有 2.4%, 在大气污染净化方面具有良好的应用前景。

为了利用光催化还原二氧化碳, Liu 等利用一锅水热和冷冻干燥法制备了二氧化钛纳米棒(宽 10~20 nm, 长 100~150 nm)/还原氧化石墨烯凝胶复合材料($\text{TiO}_2\text{-rGO}$)。 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 具有较高的比表面积($287.3 \text{ m}^2/\text{g}$)和较大的孔体积($0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$), 促进了二氧化碳的吸附和快速的质量转移^[54]。通过光催化反应, $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 将二氧化碳还原为甲醇、甲烷和乙醇, 总碳产率达到了纯商业化二氧化钛 P25 的 15.7 倍。活性的提高主要有 2 个方面的原因: ① 三维还原氧化石墨烯气凝胶大幅提升了材料的

光吸收能力, ② 还原氧化石墨烯和二氧化钛之间形成的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{Ti}$ 键抑制了光生电子和空穴的复合。

碳气凝胶的结构、性能以及应用方式尚有较大的改进空间。例如, Guo 等通过层级结构协同组装大幅提升了材料的拉伸弹性, 纯碳气凝胶伸缩性高达 200%, 为改善材料的拉伸性能提供了新途径^[55]。碳气凝胶及其复合材料也是常用的催化材料, 应用于二氧化碳的电催化还原^[56]和电催化合成氨^[57]等重要反应, 为从源头节能减排提供了潜在途径。此外, 碳气凝胶及其复合材料 also 具有很强的微波吸收能力^[58, 59], 很多研究表明超声、微波辐射等能够大幅提高常见的污染物降解效率^[60]。因此, 将这些新型能量利用方式与碳气凝胶相结合, 有望显著提升材料对污染物的吸附、吸收和降解性能。

5 结 语

近年来, 国内外学者设计制备了多种多样的碳气凝胶及其复合材料, 在环境保护中展现出独特的优势和广阔的前景。为了进一步开发低成本、高性能的新材料, 促进实际应用, 应将更多的研究力量投入到以下几个方向:

(1) 开发出更高效的功能材料。目前虽然已经设计制备了多种多样的复合材料, 但对于不同材料的复合机制和复合规律还缺乏系统的认识。发展不同类型复合材料的低成本、规模化和可控制备方法, 精准调控不同材料的比例和空间分布, 融合纳米材料的性能优势和体相材料的易回收性, 提高吸附、吸收、催化降解性能以及材料自身的绿色性、稳定性和可循环性仍是今后研究的重点。

(2) 目前碳气凝胶及其复合材料的应用仍然集中在水污染和大气污染治理中, 针对土壤污染治理的研究还比较有限。由于土壤环境比水体更复杂, 深入研究碳气凝胶及其复合材料与土壤环境的相互作用, 考察其对土壤微生物的影响也是重要的研究方向。

(3) 现有的研究大多数仍然是在实验条件下进行的。开展中试甚至大规模的实验, 进行系统的经济技术分析和环境影响评价是实现大规模应用的前提。

参考文献 References

- [1] LIU D, LI C, WU J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 391: 123514-123514.
- [2] LIU Y, LIU J, SONG P. Sustainable Materials and Technologies[J], 2021, 27: e00240.
- [3] 张洁, 段荣帅, 李子江, 等. 生物质化学工程[J], 2021, 55(1): 91-100.
- ZHANG J, DUAN R S, LI Z J, *et al.* Biomass Chemical Engineering

- [J], 2021, 55(1): 91–100.
- [4] YU S, SONG S, LI R, *et al.* *Nanoscale* [J], 2020, 12(38): 19536–19556.
- [5] 王丽娜, 马晓军. 生物质化学工程[J], 2021, 55(1): 83–90.
WANG L N, MA X J. *Biomass Chemical Engineering*[J], 2021, 55(1): 83–90.
- [6] LI L, LI Y, YANG K, *et al.* *Journal of Polymers and the Environment*[J], 2021, 29: 1752–1762.
- [7] WANG Y, PAN J, LI Y, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(6): 12443–12460.
- [8] HUANG P, ZHANG P, MIN L, *et al.* *Bioresource Technology*[J], 2020, 315: 123815.
- [9] PHAM T H, JUNG S H, KIM Y J, *et al.* *Chemosphere*[J], 2021, 268: 129319.
- [10] KANG W, CUI Y, YANG Y, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2021, 417: 126160.
- [11] ZHANG J, QIN L, YANG Y, *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2021, 274: 119029.
- [12] LIANG W, WANG B, CHENG J, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2021, 401: 123718.
- [13] PUGA A, ROSALES E, SANROMÁN M A, *et al.* *Chemosphere*[J], 2020, 248: 125995.
- [14] AYLAZ G, OKAN M, DUMAN M, *et al.* *ACS Omega*[J], 2020, 5(27): 16635–16644.
- [15] ZHANG Y, BIAN T, JIANG R, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2021, 407: 124347.
- [16] ZHANG Z, DONG Z, WANG X, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 370: 1376–1387.
- [17] HU X, WANG Y, WU P, *et al.* *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*[J], 2020, 325(1): 207–215.
- [18] HU T, CHEN W Z, BU H, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 414: 128777.
- [19] LIU D, LU C, WU J. *Colloids and Interfaces*[J], 2018, 2(4): 66.
- [20] ZHANG H, ZHANG D, WANG J, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2019, 371: 123–129.
- [21] 徐吉成, 姚广磊, 蒋艳, 等. 广东化工[J], 2020, 47(24): 50–54.
XU J C, YAO G L, JIANG Y, *et al.* *Guangdong Chemical Industry* [J], 2020, 47(24): 50–54.
- [22] PAN M, SHAN C, ZHANG X, *et al.* *Environmental Science & Technology*[J], 2018, 52(2): 739–746.
- [23] LUO J, YU D, HRISTOVSKI K D, *et al.* *Environmental Science & Technology*[J], 2021, 55(8): 4287–4304.
- [24] XU J, JIA P, WANG X, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2021, 138(35): 50891.
- [25] REN W, WEI Z, XIA X, *et al.* *Journal of Nanoparticle Research* [J], 2020, 22(7): 191.
- [26] ZHU W, YAO Y, ZHANG Y, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2020, 59(38): 16660–16668.
- [27] XIA D, LI H, MANNERING J, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(40): 2002788.
- [28] KUKKAR D, RANI A, KUMAR V, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2020, 570: 411–422.
- [29] MENG Y, LIU T, YU S, *et al.* *Fuel*[J], 2020, 278: 118376.
- [30] JIN X, AL-QATATSEH A, SUBHANI K, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 412: 128635.
- [31] CHEN C, ZHU X, CHEN B. *Environmental Science & Technology* [J], 2019, 53(3): 1509–1517.
- [32] QIN W, ZHU W, MA J, *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 608: 125602.
- [33] SONG P, WANG M, DI J, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2020, 3(8): 8176–8181.
- [34] KANG W, CUI Y, QIN L, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2020, 392: 122499.
- [35] IEAMVITEEVANICH P, PALAPORN D, CHANLEK N, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2020, 3(4): 3939–3950.
- [36] LUO Z, WANG X, YANG D, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2020, 570: 61–71.
- [37] TIAN X, ZHU H, MENG X, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8(34): 12755–12767.
- [38] GONG J, LIU J, JIANG Z, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2014, 152–153(1): 289–299.
- [39] MIN J, WEN X, TANG T, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2020, 56(64): 9142–9145.
- [40] HUANG Z, ZHENG Y, ZHANG H, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 94: 90–98.
- [41] JIANG L, WANG Q, ZHOU M, *et al.* *Chemosphere* [J], 2020, 241: 125066.
- [42] ZHU M, KONG L, XIE M, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2021, 413: 125438.
- [43] LIU S, ZHAO C, WANG Z, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2020, 386: 124015.
- [44] CHEN L, HUANG Y, ZHOU M, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 404: 126537.
- [45] LU J, ZHOU Y, LEI J, *et al.* *Chemosphere* [J], 2020, 251: 126402.
- [46] LIU M, FENG Z, LUAN X, *et al.* *Environmental Science & Technology*[J], 2021, 55(9): 6042–6051.
- [47] WANG Y, CHEN J, GAO J, *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2021, 272: 118884.
- [48] 赵欢欢, 丁成立, 岳盼. 功能材料[J], 2020, 51(12): 12126–12134.
ZHAO H H, DING C L, YUE P. *Journal of Functional Materials* [J], 2020, 51(12): 12126–12134.
- [49] JIANG Y, CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. *Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2020, 8(5): 104300.
- [50] HUANG Q, WANG C, HAO D, *et al.* *Journal of Cleaner Production* [J], 2021, 288: 125091.

- [51] HASANPOUR M, HATAMI M. Journal of Molecular Liquids[J], 2020, 309: 113094.
- [52] ZHANG M, HE L, SHI T, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 266: 118652.
- [53] ZHANG R, ZHANG A, YANG Y, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2020, 397: 122822.
- [54] LIU S, JIANG T, FAN M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 861: 158598.
- [55] GUO F, JIANG Y, XU Z, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 881.
- [56] GONG S, XIAO X, WANG W, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 600: 412–420.
- [57] ZHANG M, ZHANG L, HUANG S, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 292: 120175.
- [58] TIAN Y, ESTEVEZ D, WEI H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 421: 129781.
- [59] GU W, SHENG J, HUANG Q, *et al.* Nano-Micro Letters[J], 2021, 13(1): 102.
- [60] VIEIRA Y, PEREIRA H A, LEICHTWEIS J, *et al.* Science of the Total Environment[J], 2021, 783: 146991.

(编辑 张雨明)