

新材料技术

石墨烯量子点/纤维素复合气凝胶材料的制备
及其吸附性能研究

程有亮¹, 赵维娜¹, 方长青¹, 刘铭², 杜有武²
(1.西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 西安 710048;
2.扬州市祥华新材料科技有限公司, 江苏 扬州 225600)

摘要: **目的** 以石墨烯量子点为填充材料, 纤维素为基体, 制备石墨烯量子点/纤维素复合气凝胶。**方法** 以原生木浆纤维为原料, 氯化锌溶液为溶剂来溶解纤维素, 以无水硫酸钠为成孔剂, 石墨烯量子点为填充材料, 经水洗固化、低温冷冻干燥制备纤维素气凝胶复合材料。利用扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱、吸附实验等研究气凝胶的微观结构和对甲基蓝的吸附性能。**结果** 制备的气凝胶材料具有三维多孔结构, 大孔较多, 密度低, 纤维素气凝胶的密度为 0.113 g/cm³, 吸附率为 5.85%; 复合气凝胶的密度为 0.116 g/cm³, 吸附率为 11.22%。**结论** 石墨烯量子点的加入改善了纤维素气凝胶对甲基蓝的吸附效果。

关键词: 石墨烯量子点; 纤维素气凝胶; 甲基蓝; 吸附性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)05-0114-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.05.016

Preparation and Adsorption Property of Graphene Quantum
Dots/Cellulose Aerogel Composites

CHENG You-liang¹, ZHAO Wei-na¹, FANG Chang-qing¹, LIU Ming², DU You-wu²

(1.Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an, 710048, China; 2.Yangzhou City Xianghua New Materials Technology Co., Ltd., Yangzhou 225600, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare graphene quantum dots (GQDs)/cellulose aerogel composites with cellulose and GQDs as the matrix and the filler. The aerogel composites were prepared by washing, solidifying and freeze-drying with primary wood pulp fibers as raw materials, aqueous solution of zinc chloride as solvent, anhydrous sodium sulfate as pore forming agent and GQDs as filling materials. The SEM, XRD, FT-IR and adsorption experiments were used to study the microstructure of aerogel materials and the adsorption property to methyl blue. The results showed that the aerogel materials prepared had a three-dimensional porous structure of low density and many large pores. The density of as-prepared cellulose aerogel was 0.113 g/cm³, and the removal rate of methyl blue was 5.85%. The density of aerogel composites was 0.116 g/cm³, and the absorption rate of methyl blue was 11.22%. Therefore, the addition of GQDs improves the adsorption effect of cellulose aerogel on methyl blue.

KEY WORDS: graphene quantum dots; cellulose aerogel; methylene blue; adsorption property

收稿日期: 2020-01-20

基金项目: 陕西省创新团队支持计划 (2017KCT-17)

作者简介: 程有亮 (1982—), 男, 博士, 西安理工大学副教授, 主要研究方向为功能包装材料。

通信作者: 方长青 (1978—), 男, 博士, 西安理工大学教授、博导, 主要研究方向为包装废弃物的资源化回收利用。

纤维素气凝胶是一种具有纳米结构的多孔材料,其孔隙率高、密度低、质量轻、比表面积大^[1],在染料废水处理、气体吸附、PM_{2.5} 捕集、抗菌^[2-5] 等多方面都有广泛的应用。另外,其优异的氢键网络结构和可降解性,可弥补无机气凝胶和聚合物气凝胶的缺点^[6]。纤维素来源广泛,可从香蕉、魔芋、甘蔗渣、木材^[7-9] 等各种植物材料中提取出来,为其应用提供了便利。

纤维素气凝胶中的羟基有化学吸附作用,气凝胶的多孔结构有物理吸附作用,使纤维素气凝胶具有优异的吸附性能,被作为处理染料废水的最佳材料。目前纤维素气凝胶主要通过破坏其中的氢键来降低结晶度,使纤维素溶解于合适的溶剂中,然后经过溶胶-凝胶、干燥,促使纤维素分子形成新的三维多孔结构^[10]。纤维素气凝胶还可作为模板材料,通过与其他材料复合,制备出具有优良特性的纳米复合型气凝胶。陈艳果等^[11] 通过与氧化石墨烯复合,制备出的复合气凝胶大大提高了纤维素气凝胶的阻燃性能。徐文等^[12] 通过与 SiO₂ 复合制备出了具有优越保温性能、轻薄柔韧的复合型气凝胶。目前,在石墨烯量子点(GQDs)与纤维素气凝胶复合方面的研究还鲜见报道。

具有吸引力的包装少不了染料的辅佐,因此包装也同时促使染料大量使用,但未处理的染料废水将造成严重的环境污染。甲基蓝作为一种代表性有机染料,在生活中应用广泛^[13]。虽然纤维素气凝胶是处理染料废水的极佳材料,但较低的吸附率限制了其广泛应用,而石墨烯量子点含有大量的羟基和羧基等含氧官能团,能够有效提高气凝胶的吸附能力。文中将纤维素气凝胶和石墨烯量子点复合形成完整的三维网络结构,以提高纤维素气凝胶的吸附性能,并研究其对甲基蓝的吸附效果。

1 实验

1.1 材料和设备

主要材料:原生木浆纤维,恒安集团;柠檬酸、NaOH、稀盐酸、ZnCl₂、无水硫酸钠,分析纯,天津市盛奥化学试剂厂;甲基蓝,生物染色剂,天津市科密欧化学试剂厂。实验用水均为去离子水。

主要设备:恒温磁力搅拌(524G),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;电热恒温水浴锅(DZKW-D-1),上海科恒实业发展有限公司;油浴锅(DF-101S),河南省予华仪器有限公司;真空冷冻干燥机(LGJ-100),北京四环科学仪器厂有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 纤维素气凝胶的制备

称取 101.5 g 的 ZnCl₂ 粉末,量取 50 mL 的去离

子水,配置成质量分数为 67% 的 ZnCl₂ 水溶液,将原生木浆纸巾采用机械法粉碎成细小纤维。称取粉碎后的原生木浆纤维 2 g,加入 ZnCl₂ 水溶液中,将混合溶液置于 80 °C 的水浴中,使纤维素充分溶解。待溶解完全后,加入 95 g 的无水硫酸钠(成孔剂),充分搅拌后,注入模具中成型。将模具放入 50 °C 的温水中水洗固化 2 d,脱模并去除成孔剂。将已成型的纤维素混合物放入超低温冰柜中静置 30 h,再真空冷冻干燥 24 h,得到纤维素气凝胶。

1.2.2 石墨烯量子点的制备

以柠檬酸为碳源,采用自下而上法制备石墨烯量子点^[14]。将 2 g 柠檬酸置于圆底烧瓶,在油浴锅中于 180 °C 下热处理 15 min,至柠檬酸融化,液体变为橘黄色,停止加热。将柠檬酸液体逐滴加入 100 mL 的 10 mg/mL 的 NaOH 溶液中,同时以磁力搅拌 15 min,再用稀盐酸调节反应体系至 pH=7,得到含有 GQDs 的溶液。采用 MWCO 为 3500 的透析袋将产物进一步透析,即得到纯化 GQDs 溶液,使其质量浓度为 0.75 mg/mL,避光保存。

1.2.3 复合气凝胶的制备

按照制备纤维素气凝胶的方法,先配置质量分数为 67% 的 ZnCl₂ 水溶液,将粉碎后的原生木浆纤维加入 ZnCl₂ 水溶液中,并放置在 80 °C 的水浴锅中充分搅拌溶解,待溶解完全后加入 900 μL 的 GQDs 溶液,搅拌 15 min 使其充分分散,然后加入无水硫酸钠,注入模具中成型,将其放入 50 °C 的温水中水洗固化 2 d,再经预冻、冷冻干燥得到石墨烯量子点/纤维素复合气凝胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 紫外-可见光光谱分析

利用紫外-可见光光谱仪(UV-2550 型,日本岛津公司)对 GQDs 溶液进行表征,测试溶液的 UV-vis 光谱。

1.3.2 透射电子显微镜分析

利用透射电子显微镜(JEM-3010,日本精工公司)分析 GQDs 的尺寸和微观结构。

1.3.3 扫描电子显微镜分析

利用扫描电子显微镜(SU-8000 型,日本岛津公司)观察样品的微观形貌。

1.3.4 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪(X-Pert 型,耐驰上海机械仪器有限公司)研究气凝胶材料的结晶情况。Cu 靶,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度为 5°~70°。

1.3.5 红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-8400S,日本

岛津公司)研究原生木浆纤维和气凝胶的官能团,其范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.6 吸附性能分析

将制备的试样浸泡于 50 mL 的 12 mg/L 的甲基蓝溶液中,根据王坤鹏等^[15]报道的方法进行实验,样品对甲基蓝的吸附率和吸附容量按式(1)和(2)计算^[16]。

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

式中: E 为样品对甲基蓝的吸附率(%); C_0 和 C 为溶液中甲基蓝的初始质量浓度和最终吸附后的质量浓度(mg/L); Q 为样品对甲基蓝的吸附容量(mg/g); V 为甲基蓝溶液的体积(L); m 为样品的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 GQDs 的 UV-vis 和 TEM 分析

柠檬酸在 180 °C 制备的 GQDs 溶液的 UV-vis 光谱见图 1a,可以看出 GQDs 在紫外区有明显的吸收

峰,位置大约在 360 nm,吸收峰的产生与 C=O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁有关^[17]。GQDs 的 TEM 图见图 1b 和 c。由图 1b 可知,制备的类球形 GQDs 的分散性较好,尺寸较均匀,粒径约为 3~5 nm。从图 1c 中可清晰地观察到单个石墨烯量子点的晶体结构,说明所制备的 GQDs 的规整度高^[18]。

2.2 气凝胶的形貌分析

纤维素气凝胶和复合气凝胶的宏观图见图 2。2 种气凝胶材料的表面都较平整,有较好的外观结构。图 2a 中纤维素气凝胶的厚度均为 2 mm,图 2b 中复合型气凝胶厚度为 0.7 mm,测得纤维素气凝胶的密度为 0.113 g/cm^3 ,复合气凝胶的密度为 0.116 g/cm^3 。由此可知,GQDs 的加入对纤维素气凝胶的外观和密度无明显影响。

图 3a—c 为纤维素气凝胶的 SEM 图,图 3d—f 为复合气凝胶的 SEM 图,二者都存在明显的片层物质,可能是由于在水洗固化过程中有氧化锌的生成^[19]。纤维素气凝胶 SEM 图未观察到明显的孔洞结构,而复合气凝胶中可看到大孔洞结构,因此 GQDs 的加入改善了材料的多孔结构。纤维素气凝胶中大孔结构是无水硫酸钠在水中溶出后形成的,此外细小

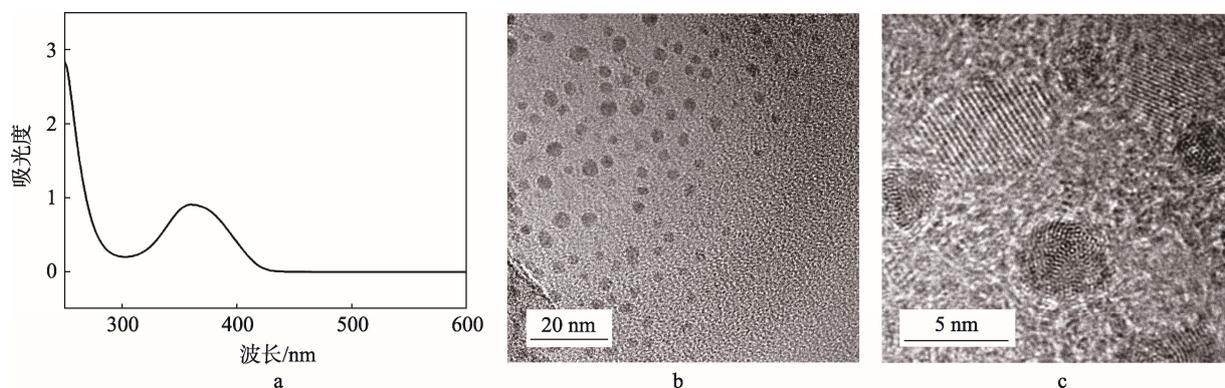
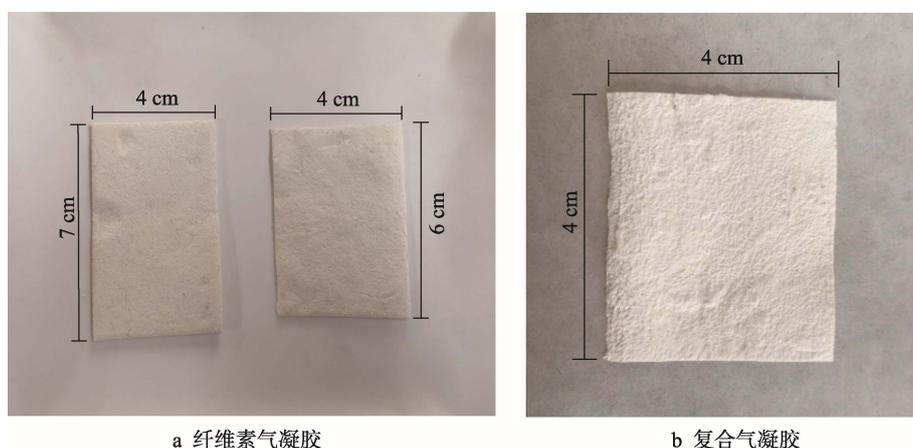


图 1 石墨烯量子点的 UV-vis 光谱和 TEM 图
Fig.1 UV-vis spectrum, and TEM image of GQDs



a 纤维素气凝胶

b 复合气凝胶

图 2 纤维素气凝胶和复合气凝胶的外观

Fig.2 Appearance of cellulose aerogel and GQDs/cellulose aerogel composites

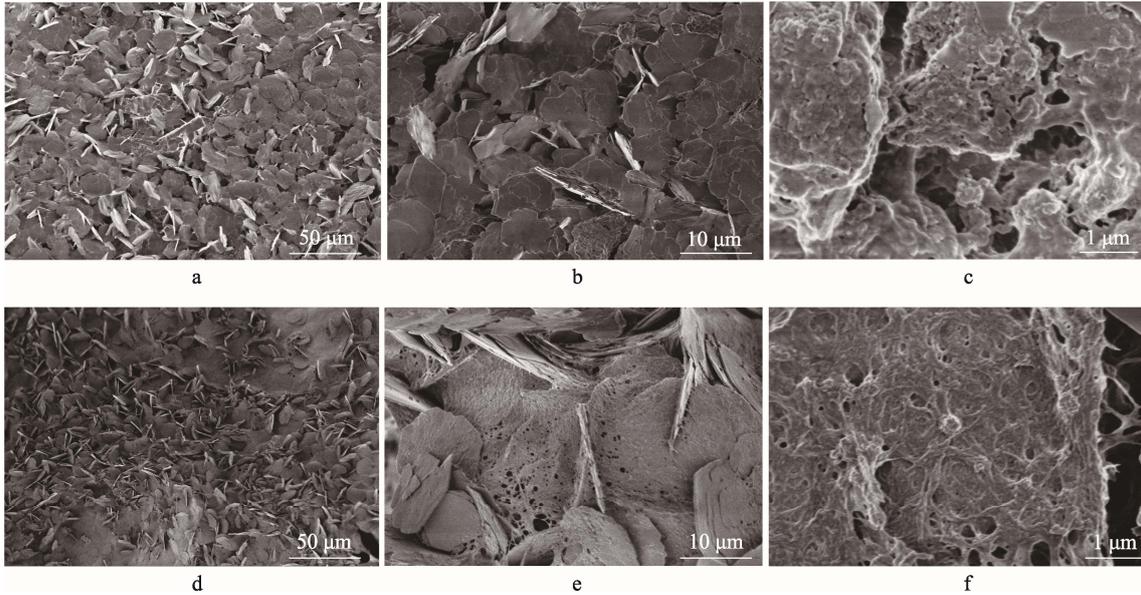


图 3 纤维素气凝胶和复合气凝胶的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of cellulose aerogel and GQDs/cellulose aerogel composites

孔洞可能是在水洗固化的过程中,发生了双扩散和相分离所产生的。

2.3 XRD 分析

原生木浆纤维、纤维素气凝胶和复合气凝胶的 XRD 图谱见图 4。原生木浆纤维转化为气凝胶的过程中,衍射峰的位置发生了明显的变化。原生木浆纤维的 XRD 特征峰 2θ 为 16.0° , 22.6° 和 34.5° , 而纤维素气凝胶在 16.0° 处的衍射峰消失, 在 14.1° 处出现了强度较小的衍射峰, 并且在 5.0° 左右出现较强的衍射峰。另外 GQDs/纤维素复合气凝胶在 16.0° 处的衍射峰也消失, 在 12.1° 处出现了较强的衍射峰。由此可见, 原生木浆纤维转化为纤维素气凝胶时, 其晶体衍射峰消失, 结晶度变差, 这是由于纤维素分子内部和分子间氢键的分解和重组, 此时纤维素气凝胶中的纤

维素已为非晶态^[20]。另外从图 4 可看出, GQDs 的加入对纤维素气凝胶的晶体结构无明显影响。

2.4 FT-IR 分析

原生木浆纤维素和复合气凝胶的 FT-IR 图谱见图 5, 可知复合气凝胶有 3 个较为明显的特征峰, 在 3556 cm^{-1} 处对应纤维素—OH 的伸缩振动, 2908 cm^{-1} 处为纤维素的 C—H 伸缩振动, 1157 cm^{-1} 处对应 C—O 的伸缩振动^[21]。复合气凝胶与原生木浆纤维素特征峰位置基本相似, 说明纤维素从溶解到最后形成复合气凝胶仍保持其基本组成不变。

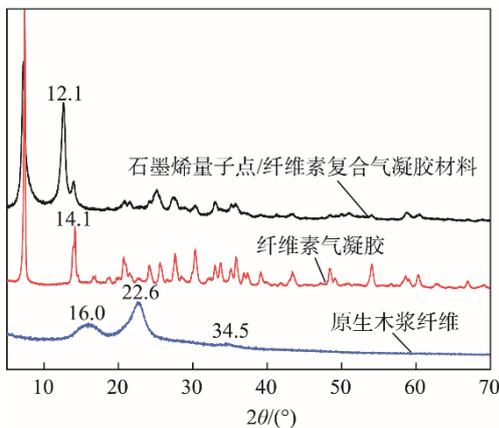


图 4 原生木浆纤维、纤维素气凝胶和复合气凝胶的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of primary wood pulp fiber, cellulose aerogel and GQDs/cellulose aerogel composites

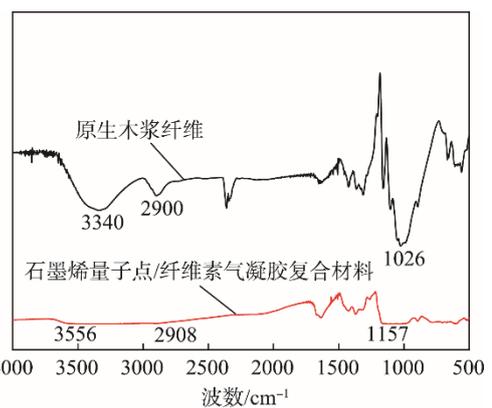


图 5 原生木浆纤维和复合气凝胶的 FT-IR 图谱
Fig.5 FT-IR spectra of primary wood pulp fiber and aerogel composites

2.5 气凝胶的吸附效果研究

甲基蓝标准工作曲线见图 6。甲基蓝溶液浓度 x (mg/L) 与吸光值 y 的关系式为 $y=0.0226x+0.2025$ ($R^2=0.9822$)^[22]。

标准甲基蓝溶液,纤维素气凝胶、复合气凝胶吸附甲基蓝后的UV-vis光谱见图7。2种气凝胶材料在吸附甲基蓝后,溶液的吸光度都逐渐呈现下降趋势,说明二者对于甲基蓝都有一定的吸附能力,但复合气凝胶对甲基蓝溶液的吸附效果更加显著。

纤维素气凝胶、GQDs/纤维素复合气凝胶吸附实验后甲基蓝溶液的质量浓度见表1。由表1可知两者吸附甲基蓝后,溶液的质量浓度大体上都呈下降趋势,但存在波动情况。根据吸附率和吸附容量的公式,计算出纤维素气凝胶的吸附率为5.85%,吸附容量为0.12 mg/g;复合气凝胶的吸附率为11.22%,吸附容量为0.23 mg/g。由此可知,复合气凝胶的吸附能力远大于纯纤维素气凝胶,说明GQDs的加入提高了材料的吸附性能,这主要是由于GQDs的加入,改善了

纤维素气凝胶的多孔结构。

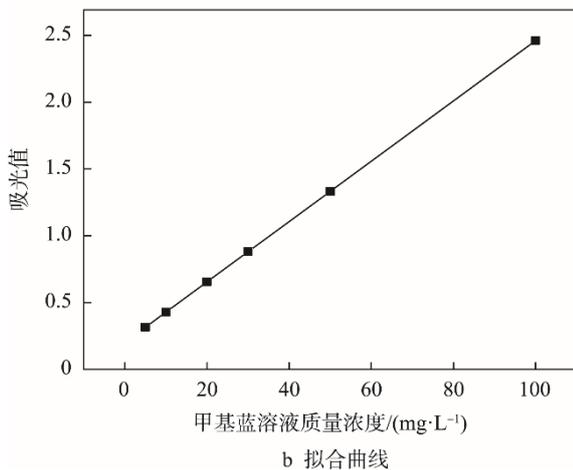
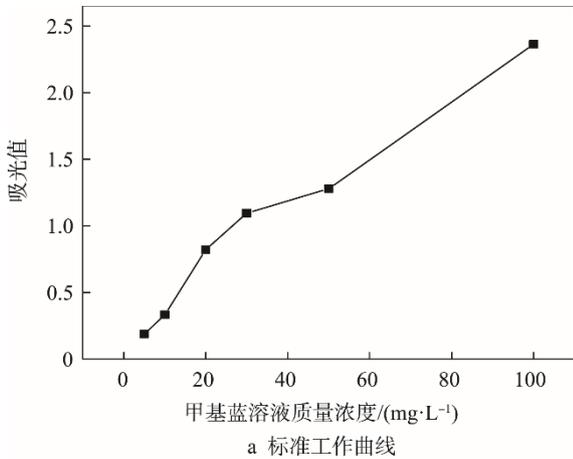


图6 甲基蓝的标准工作曲线和拟合曲线
Fig.6 Standard working curve and fitting curve of methyl blue

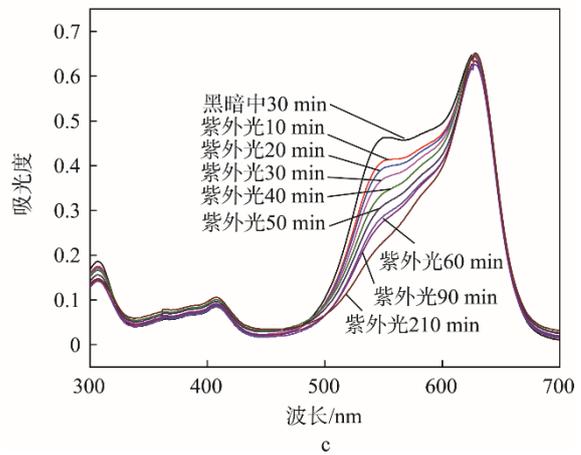
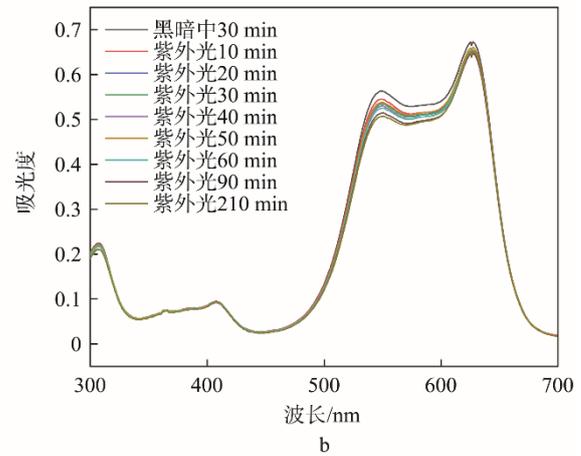
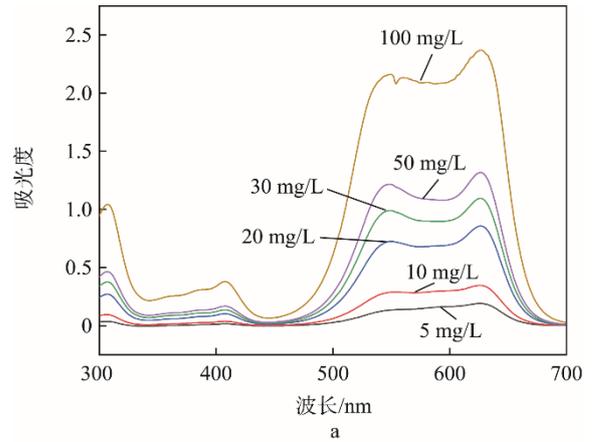


图7 标准甲基蓝溶液以及纤维素气凝胶和复合气凝胶吸附实验后的UV-vis光谱
Fig.7 UV-vis spectrum of standard methyl blue solution, UV-vis spectra of methyl blue solution adsorbed by cellulose aerogel and GQDs/cellulose aerogel composites

表1 吸附实验后甲基蓝溶液的质量浓度

Tab.1 Solution concentration of methyl blue after being adsorbed by aerogel and GQDs/cellulose aerogel composites mg/L

吸附材料	黑暗中 30 min	紫外光 10 min	紫外光 20 min	紫外光 30 min	紫外光 40 min	紫外光 50 min	紫外光 60 min
纤维素气凝胶	20.4	19.5	19.5	19.6	19.3	19.4	19.3
GQDs/纤维素气凝胶复合材料	19.4	19.0	19.1	19.2	19.3	18.6	18.2

3 结语

将石墨烯量子点与纤维素复合制备出新型复合气凝胶,用于处理含有甲基蓝染料的废水,并研究其形貌、结构和吸附效果。制备的气凝胶材料具有三维多孔结构,大孔占有较大比例,是密度极低的多孔材料。复合气凝胶相比于纤维素气凝胶,由于 GQDs 的加入改善了纤维素气凝胶的多孔结构,其对甲基蓝有更好的吸附效果。纤维素气凝胶对甲基蓝的吸附率为 5.85%,石墨烯量子点/纤维素复合气凝胶的吸附率为 11.22%。

参考文献:

- [1] 陶丹丹,白绘宇,刘石林,等. 纤维素气凝胶材料的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2011, 19(2): 64—75.
TAO Dan-dan, BAI Hui-yu, LIU Shi-lin, et al. Advances in Cellulose Aerogel Materials[J]. Cellulose Science and Technology, 2011, 19(2): 64—75.
- [2] JIANG F, DINH D M, HSIEH Y L. Adsorption and Desorption of Cationic Malachite Green Dye on Cellulose Nanofibril Aerogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173: 286—294.
- [3] VALDEBENITO F, GARCÍA R, CRUCES K, et al. CO₂ Adsorption of Surface-Modified Cellulose Nanofibril Films Derived from Agricultural Wastes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(10): 12603—12612.
- [4] ZHANG S, SUN J, HU D, et al. Large-sized Graphene Oxide/Modified Tourmaline Nanoparticle Aerogel with Stable Honeycomb-like Structure for High-efficiency PM_{2.5} Capture[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 6(33): 16139—16148.
- [5] ZHANG Y, YIN M L, et al. Functional Nanocomposite Aerogels Based on Nanocrystalline Cellulose for Selective Oil/Water Separation and Antibacterial Applications[J]. Journal of Chemical Engineering, 2019, 371: 306—313.
- [6] 余坚,米勤勇,袁斌,等. 基于离子液体溶解-超临界干燥技术制备纤维素基气凝胶材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(1): 42—48.
YU Jian, MI Qin-yong, YUAN Bin, et al. Progress in the Preparation of Cellulosic Aerogel Materials Based on Ionic Liquid Solution-supercritical Drying Technology[J]. Progress of Chinese Materials, 2019, 38(1): 42—48.
- [7] YUE X, ZHANG T, YANG D, et al. Hybrid Aerogels Derived from Banana Peel and Waste Paper for Efficient Oil Absorption and Emulsion Separation[J]. Cleaner Production, 2018, 199: 411—419.
- [8] ZHU J, HU J, JIANG C, et al. Ultralight, Hydrophobic, Monolithic Konjacglucumannan-silica Composite Aerogel with Thermal Insulation and Mechanical Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 207: 246—255.
- [9] CHHAJED M, YADAV C, AGRAWAL A K, et al. Esterified Superhydrophobic Nanofibrillated Cellulose Based Aerogel for Oil Spill Treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226: 115286.
- [10] 彭长鑫,锁浩,崔升,等. 纤维素气凝胶的制备与应用进展[J]. 现代化工, 2019, 39(7): 56—60.
PENG Chang-xin, SUO Hao, CUI Sheng, et al. Progress in Preparation and Application of Cellulose Aerogels[J]. The Modern Chemical Industry, 2019, 39(7): 56—60.
- [11] 陈艳果,李志伟,李小红,等. 纤维素/氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其阻燃性能研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(1): 33—39.
CHEN Yan-guo, LI Zhi-wei, LI Xiao-hong, et al. Preparation of Cellulose/Go Composite Aerogel and Its Flame Retardant Properties[J]. China Plastic, 2019, 33(1): 33—39.
- [12] 徐文,张君妍,孟思,等. 纤维素纤维/SiO₂ 复合气凝胶的结构性能表征及应用[J]. 合成技术及应用, 2019, 34(1): 34—37.
XU Wen, ZHANG Jun-yan, MENG Si, et al. Characterization and Application of Cellulose Fiber/SiO₂ Composite Aerogel[J]. Synthesis Technology and Application, 2019, 34(1): 34—37.
- [13] ZI J W, Wen X H, XIANG Y S, et al. Preparation of a Porous Graphene Oxide/Alkali Lignin Aerogel Composite and Its Adsorption Properties for Methylene Blue[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 143.
- [14] 王婷婷,李莉,安琪,等. 热解柠檬酸法制备石墨烯量子点及其光学性质研究[J]. 新疆医科大学学报, 2018, 41(5): 610—614.
WANG Ting-ting, LI Li, AN Qi, et al. Study on the Optical Properties of Graphene Quantum Dots Prepared by Pyrolysis of Citric Acid[J]. Journal of Xinjiang Medical University, 2018, 41(5): 610—614.
- [15] 王坤鹏,孙晓霞,王新厚. TiO₂/纤维素多孔三维材料的制备及其在染料分解中的应用研究[J]. 产业用纺织品, 2017, 35(7): 5—11.
WANG Kun-peng, SUN Xiao-xia, WANG Xin-hou. Preparation of TiO₂/cellulose Porous 3d Material and Its Application in Dye Decomposition[J]. Industrial Textiles, 2017, 35(7): 5—11.
- [16] 徐春霞,降帅,徐芳,等. 纤维素纳米纤丝气凝胶制备及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(10): 20—25.
XU Chun-xia, JIANG Shuai, XU Fang, et al. Preparation of Cellulose Nanofilament Aerogel and Its Ad-

- sorption Property to Methylene Blue[J]. *Textile Journals*, 2019, 40(10): 20—25.
- [17] ZHU S J, TANG S J, et al. Control the Size and Surface Chemistry of Graphene for the Rising Fluorescent Materials[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(38): 4527—4539.
- [18] 张东梅, 田磊, 郭慧林. 含氮石墨烯量子点的制备及其光学性质研究[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(10): 1123—1128.
ZHANG Dong-mei, TIAN Lei, GUO Hui-lin. Preparation and Optical Properties of Nitrogen-containing Graphene Quantum Dots[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(10): 1123—1128.
- [19] 孙武, 汤政涛, 于少明. 氨配合法控制合成片状纳米氧化锌[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(6): 1171—1176.
SUN Wu, TANG Zheng-tao, YU Shao-ming. The Synthesis of Flake Nanometer Zinc Oxide Was Controlled by Ammonia Combination Method[J]. *Acta Intraocular Lens*, 2018, 47(6): 1171—1176.
- [20] LUO Q, HUANG X, GAO F, et al. Preparation and Characterization of High Amylose Corn Starch Microcrystalline Cellulose Aerogel with High Absorption[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019, 12(9).
- [21] 王蒙蒙, 王爱婷, 刘鹤, 等. 纳米纤维素气凝胶的制备、表征及其性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(4): 14—22.
WANG Meng-meng, WANG Ai-ting, LIU He, et al. Preparation, Characterization and Properties of Nanocellulose Aerogel[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016, 36(4): 14—22.