

SA/GO/HBP-NH₂复合气凝胶制备及吸附性研究

赵为陶¹, 蔺亚琴², 张德锁², 陈宇岳²

(1.常州纺织服装职业技术学院, 江苏 常州 213164;

2.苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要:以海藻酸钠(SA)、氧化石墨烯(GO)、端氨基超支化聚合物(HBP-NH₂)为基材,采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥技术制备了SA/GO/HBP-NH₂复合气凝胶。对复合气凝胶的制备机理、形貌特征、力学性能以及金属离子吸附能力进行了分析与测试。研究表明:SA/GO/HBP-NH₂复合气凝胶3组分之间主要通过SA与GO间的氢键及GO与HBP-NH₂间的酰胺键作用而结合,GO-HBP-NH₂均匀地分散在气凝胶体系中。当复合气凝胶体系质量浓度为2.0%,3组分SA、GO、HBP-NH₂质量配比为2.00:0.06:0.08时,复合气凝胶的压缩强度可达593.91 kPa,密度为23.06 mg/cm³,孔隙率为82.09%。在3组分的协同作用下,复合气凝胶对于Cu²⁺、Pb²⁺、Co²⁺、Cd²⁺这4种金属离子的吸附效果明显优于单一组分的气凝胶材料。

关键词:海藻酸钠;氧化石墨烯;端氨基超支化聚合物;气凝胶;吸附

中图分类号:X 791

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2021)12-0029-06

Preparation and Adsorption Properties of SA/GO/HBP-NH₂ Composite Aerogels

Zhao Weitao¹, Lin Yaqin², Zhang Desuo², Chen Yuyue²

(1.Changzhou Vocational Institute of Textile and Garment, Changzhou, Jiangsu 213164, China;

2.College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract: Sodium alginate(SA), graphene oxide(GO), and terminal amino hyperbranched polymer (HBP-NH₂) are used as raw materials to frame a SA/GO/HBP-NH₂ composite aerogels by the sol-gel and freeze-drying method. The preparation mechanism, morphology, mechanical properties and metal ion adsorption capacity of the composite aerogels are analyzed and tested in this work. The results show that the three components of SA/GO/HBP-NH₂ composite aerogels are mainly bonded by the hydrogen bonds between SA and GO and the amide bonds between GO and HBP-NH₂, and GO-HBP-NH₂ are evenly dispersed in the aerogel system. When the mass concentration of the composite aerogel is 2.0%, the mass ratio of three components SA, GO and HBP-NH₂ is 2.00:0.06:0.08, and the compressive strength of the composite aerogel could reach 593.91 kPa, the density is 23.06 mg/cm³, and the porosity is 82.09%. Under the synergistic effect of the three components, the composite aerogels have better adsorption effect on the four metal ions of Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺ and Cd²⁺ than the single component aerogel material.

Key words: Sodium Alginate; Graphene Oxide; Amino-terminated Hyperbranched Polymer; Aerogel; Adsorption

重金属离子(如 Cu²⁺、Pb²⁺、Co²⁺、Cd²⁺等)普遍具有毒性大、易富集和难以生物降解等特点,是水环境中常见的严重污染物。目前,常用重金

属治理办法有吸附法、离子交换法、化学沉淀法、电解法、生物法、膜分离法、电化学法等^[1],其中吸附法具有简单高效、成本低廉、环

境适应性强、可循环使用等特点,被广泛用于重金属废水处理^[2]。气凝胶又称干凝胶,是一种多孔非晶态固态物质,拥有极低的密

基金项目:江苏省高职院校教师专业带头人高端研修项目资助(2020GRFX002);江苏高校“青蓝工程”优秀教学团队项目资助(苏教师函[2021]11号);常州纺织服装职业技术学院优秀青年骨干教师项目资助(常纺院人字[2019]11号)。

作者简介:赵为陶(1983—),女,讲师,硕士。主要从事功能纺织材料开发方面的研究。

度、极高的孔隙率和超高的比表面积,在污染物吸附与降解中具有极大潜力。海藻酸钠(SA)是一种环境友好型的生物材料,分子结构上含有大量的羧基、羟基等活性基团,易与重金属离子及其他材料发生螯合、交联反应。此外,由于具有大量不饱和离子,SA 还易与 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等二价金属离子发生离子交换反应,形成性质稳定的凝胶材料^[3]。但纯 SA 凝胶结构不均匀,机械强度比较弱,使其在废水净化的应用方面受到一些限制。

氧化石墨烯(GO)具有独特的片层结构,表面含有大量含氧活性基团,这使其具有多种表面特性,如两亲性、负电荷性、二维柔韧性以及良好的自组装成形性,是一种非常有前景的吸附材料^[4-5]。端氨基超支化聚合物(HBP-NH₂)是一种具有高度支化三维立体结构的树枝状聚合物,含有大量的氨基活性基团,易与废水中重金属离子发生螯合反应,常用作吸附剂材料的组分之一^[6]。本文利用海藻酸钠、氧化石墨烯、端氨基超支化聚合物为原材料,制备 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶吸附材料,并对复合气凝胶材料的成形原理、结构性能以及吸附能力进行了分析和表征。

1 试验部分

1.1 试验试剂

海藻酸钠($M=250\ 000\ \text{g/mol}$, 购于 Sigma-Aldrich 公司), 碳酸钙、葡萄糖酸内酯、硫酸铜、硝酸铅、硝酸钴、硝酸镉(国药集团化学试剂有限公司), 盐酸、氢氧化钠(江苏强盛功能化学股份有限公司), 以上试剂均为分析纯;端氨基超支化聚合物(重均分子量 2 000, 试验室自制^[6]), 氧化石墨烯(采用改进 hummers 法来进行试验室自制^[7-8])。

1.2 复合气凝胶的制备方法

取一定量的 SA 缓慢加入 100 mL 去离子水中,快速搅拌至完全溶解。将一定量 GO 加入 SA 水溶液中,超声振荡 30 min 后继续搅拌 2 h,再采用 KOH(1%)将混合溶液 pH 值调节至 9.5,之后向混合溶液中逐滴加入一定量 HBP-NH₂,搅拌至分散均匀^[9],然后调节体系 pH 值至 7。再称取 0.600 0 g 葡萄糖酸内酯与 0.168 4 g 碳酸钙,依次加入混合溶液中,搅拌均匀后迅速灌模至孔板内,静置使其充分凝胶化,然后在 -18 ℃条件下预冷冻 8 h 后转移至 -48 ℃超低温冷冻箱中冷冻 24 h,在冷冻干燥机中冻干 48 h 后取出,便得到轻盈多孔的 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶材料^[10]。通过调节 SA 含量 0.5%~3.0% 以及 GO、HBP-NH₂ 的含量 0~5.0% (相较于 SA 质量),制备不同组分的 SA、SA/GO、SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶。样品标记为 SA-0.5~SA-3、SA/GO-0~SA/GO-5、SA/GO/HBP-NH₂-0~SA/GO/HBP-NH₂-5。

1.3 材料表征及测试

1.3.1 材料表征

采用傅立叶变换红外光谱仪对气凝胶材料表面官能团分析,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} 。

采用 X 射线衍射光谱仪对气凝胶材料进行晶型结构表征,测试范围为 $2\theta=5^\circ\sim45^\circ$ 。

采用高分辨场发射扫描电镜对气凝胶材料微观形貌进行分析。喷金 120 s,工作电压 3 kV。

1.3.2 性能测试

a. 密度与孔隙率

利用乙醇液体置换法测试气凝胶密度与孔隙率^[10]。将一定量气凝胶置于乙醇溶液中,将盛有乙醇和气凝胶的量筒放置于真空干燥箱中抽至真空状态,待气凝胶充分

浸润并排出气泡后,读取量筒内液体体积数。取出气凝胶后,再读取量筒内剩余液体体积数。每个样品测试 3 次,取平均值。气凝胶孔隙率 P 和密度 ρ 见式(1)—式(2)。

$$P = \frac{V_{\text{气凝胶孔隙体积}}}{V_{\text{气凝胶骨架体积}}} \times 100\% = \frac{V_1 - V_3}{V_2 - V_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\rho = \frac{W}{V_{\text{气凝胶体积}}} = \frac{W}{V_2 - V_3} \quad (2)$$

式中: V_1 为初始乙醇溶液体积, L; V_2 为加入气凝胶后液体体积, L; V_3 为取出气凝胶后剩余液体体积, L; W 为气凝胶投加量, g。

b. 压缩强度

将相同直径的气凝胶统一切成高度为 15 mm 的样品,采用 IN-STORN 万能材料力学测试机测试样品压缩强度,压缩速度 6 mm/min,形变量为原高度的 60%。多次测试取平均值。

c. 吸附性能

以 Cu^{2+} 为吸附对象,对制备的 SA、SA/GO、SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶分别进行批次吸附性能测试,通过单因素试验研究复合气凝胶中各组分的质量比对重金属离子的吸附性能的影响。在此基础上,以 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 为吸附对象,选择结构性能、吸附能力优异的吸附剂进一步分析各组分之间的协同效应以及吸附容量大小。

d. 吸附容量的测试

称取 0.100 0 g 不同组分气凝胶分别添加至 50 mL 不同的金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+})废水中,初始浓度均为 400 mg/L, pH 值为溶液初始值。在 30 ℃环境中恒温振荡 12 h 后,分别取 2 mL 金属离子溶液(上清液)样品,稀释至浓度 10~50 mg/L,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液中金属离子浓度,根据公式计算出 4 种金属离子溶液体系下不同气凝胶吸附容

量。吸附容量 Q 计算公式见式(3)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (3)$$

式中: C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中的金属离子浓度, mg/L; W 为气凝胶投加量, g; V 为气凝胶投加对应的金属离子溶液体积, L。

2 结果与讨论

2.1 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的制备原理

本研究中, 利用 SA、GO、HBP-NH₂ 构建复合气凝胶, 根据制备流程其成形机理如图 1 所示。首先, 在去离子水中混合 SA 与 GO, 然后调节体系至碱性, 在碱性环境下向 SA/GO 混合溶液中缓慢逐滴加入 HBP-NH₂。在这个过程中发生了组分间的相互作用, SA 与 GO 产生了分子间氢键, HBP-NH₂ 表面丰富的氨基与 GO 上羧基发生反应生成 GO-HBP-NH₂。通过 HBP-NH₂ 的加入, 一方面可以显著增加 GO 的层间结构表面积; 另一方面嵌入 GO 片层的 HBP-NH₂ 大部分功能基团仍然可以保持一定化学反应活性^[9]。调节体系 pH 值至 7, 接着在三者混合溶液中加入葡萄糖酸内酯-碳酸钙(GDL-CaCO₃)复合体系, 通过 GDL 遇水溶解释放出相应的 H⁺, H⁺ 可与 CaCO₃ 反应释放出 Ca²⁺, 通过缓慢控制释放出的 Ca²⁺ 与 SA 交联形成结构均匀的具有“蛋壳”结构的水凝胶体系, 通过冷冻干燥技术制备出具有三维网络结构、轻盈多孔的 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶材料。

2.2 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的结构表征和力学分析

2.2.1 结构表征

a. 红外谱图分析

为了证明上述复合气凝胶的成形机理, 采用红外光谱对其化学结构进行了测试分析, 结果如图 2

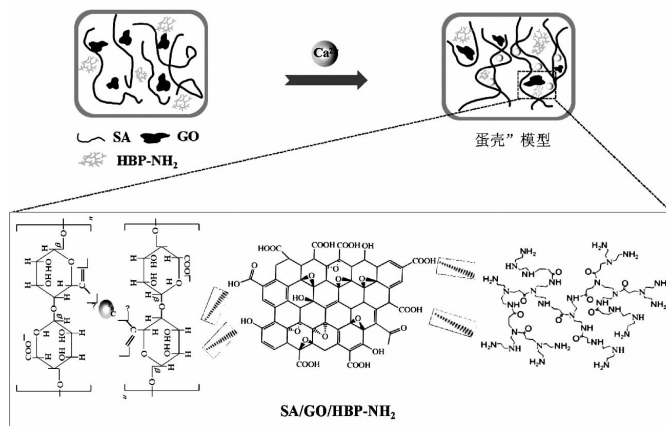
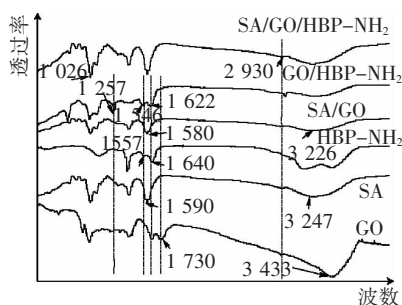


图 1 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶材料构建机理

所示。



注: 图中单位均为 cm⁻¹。

图 2 复合气凝胶红外光谱图

由图 2 可知, SA 在 3 247 cm⁻¹、1 590 cm⁻¹ 处出现的峰分别为 SA 中羟基(—OH)和羧基(—COOH)的不对称伸缩振动峰^[10]。GO 在 3 433 cm⁻¹、1 730 cm⁻¹ 处出现的峰分别为 GO 中羟基(—OH)和羧基(—COOH)的不对称伸缩振动峰。当两者相互掺杂复合后, SA/GO 中的羟基(—OH)和羧基(—COOH)的伸缩振动峰明显红移至 3 226 cm⁻¹ 和 1 580 cm⁻¹ 处, 这表明 SA 与 GO 复合后两者间存在着较强的分子间氢键作用。

HBP-NH₂ 在 1 640 cm⁻¹ 和 1 557 cm⁻¹ 处分别出现了酰胺基团(—CONH—)的 C=O 伸缩振动和一个较弱的—NH 面内弯曲振动峰^[6]。当在 GO 中引入 HBP-NH₂ 后, GO/HBP-NH₂ 样品在 1 622 cm⁻¹、1 546 cm⁻¹ 处也出现了酰胺基团(—CONH—)中的 C=O 伸

缩振动峰、—NH 面内弯曲振动峰, 但是两峰的强度比较 HBP-NH₂ 发生了明显的变化; 同时 GO/HBP-NH₂ 样品在 1 257 cm⁻¹ 处还新出现了属于 C—N 的伸缩振动峰; 此外 GO 在 1 730 cm⁻¹ 处的 —COOH 特征峰在 GO/HBP-NH₂ 谱图上也完全消失, 这说明常温碱性制备条件下, GO 和 HBP-NH₂ 之间发生了酰胺化反应, HBP-NH₂ 接枝到了 GO 上。

SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的红外谱图在 2 930 cm⁻¹ 处由碳氢键(—CH)不对称伸缩振动产生的吸收峰明显减弱, 以及 1 026 cm⁻¹ 处由碳氧碳键(C—O—C)伸缩振动产生的吸收峰加强, 都说明 SA 与 Ca²⁺ 形成了“蛋壳”构造^[10]。比较不同组分气凝胶的红外谱图可以发现, SA/GO/HBP-NH₂ 和 SA 的红外谱图非常相似, 这可能是由于复合气凝胶的主体成分是 SA, 其中 GO、HBP-NH₂ 所占比例较小(小于 SA 质量的 5.0%), 且多分散于气凝胶内部等原因。综合以上红外峰值变化情况, 说明了 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的成功制备。

b. X 射线衍射分析

GO、SA、SA/GO、SA/GO/HBP-NH₂ 的 X 衍射曲线图如图 3 所示。

由图 3 可知, GO 在 2θ 为 9.6° 处有一个明显的衍射峰, 这是 GO 的典

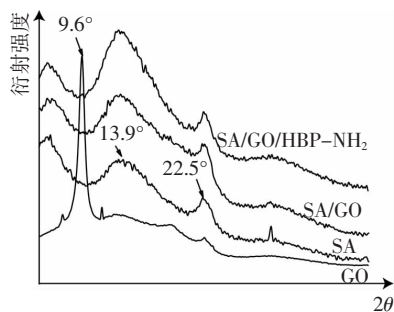


图 3 复合气凝胶 XRD 图

型衍射峰,表明 GO 的层间距离为 0.8 nm^[8]。SA 在 13.9°和 22.5°处,出现两个衍射峰,这表明 SA 一般处于无定形态,这主要是由于 SA 分子链间的强分子间氢键相互作用,使得 SA 结构通常以半结晶状态存在^[2]。SA/GO、SA/GO/HBP-NH₂ 的衍射曲线与 SA 相似,表明 GO 和 HBP-NH₂ 的加入对 SA 基气凝胶的内部结晶结构无影响。复合气凝胶没有出现 GO 的特征衍射峰,这可能是由于复合气凝胶中 GO 含量较低,且 GO 片层均匀分散在复合凝胶体系中,因此对结晶度的整体影响较小。

c. 形貌分析

不同组分复合气凝胶的形貌结构如图 4 所示,各样品中的 SA 浓度均为 2.0%。从图中可以看出,纯 SA(图 4a)气凝胶的多孔结构较为杂乱,局部孔洞结构残缺不全,不能形成连续的三维网络开放孔道。这主要是由于 SA 的柔性大分子链主要通过相互穿插搭建三维网络结构,但这种框架结构不均匀,缺乏有效的力学支持,内部结构很容易发生坍塌。当气凝胶中添加一定量的 GO(图 4b)后,SA/GO 复合气凝胶(图 4c)的孔洞结构取向变得有序起来,孔壁也较为完整。这是由于 GO 独特的二维片层结构具有很好的柔韧性,易自组装成宏观的三维多孔结构材料^[8-11],将其加入 SA 气凝胶后,两者之间

产生一定的协同效应,提升了气凝胶多孔结构的三维孔道成形效果及机械稳定性。当气凝胶中继续加入 HBP-NH₂ 时(图 4d),SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的孔洞明显更加丰富,孔壁完整而致密,孔洞直径大多在 100~300 μm,且形成了多向连通的三维开放孔道。由于加入 HBP-NH₂ 后可与 GO 发生酰胺键交联反应,固着在 SA/GO 气凝胶多孔结构上,发挥着类似于黏合剂的作用,进一步提升了复合气凝胶的结构稳定性。

2.2.2 力学分析

力学分析如图 5 所示。

力学性能关系到气凝胶材料的实际可应用性,由图 5a 可知,随着 GO 或 HBP-NH₂ 含量的增加,SA/GO、SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的压缩强度均随之明显增加,尤其是随着 HBP-NH₂ 含量的加大,压缩强度提升显著。当 HBP-NH₂ 含量为 5.0%时,SA/GO/HBP-NH₂-5 样品的压缩强度达 659.81 kPa,相较于 SA/GO-0(即纯 SA)和 SA/GO/HBP-NH₂-0(即 SA/GO-3)样品的压缩强度分别提升到原来的 5.40 倍和 3.36 倍。当 HBP-NH₂ 含量为 4.0%时,SA/GO/HBP-NH₂-4

样品的压缩强度也达到了 593.91 kPa。

气凝胶是多孔性三维结构材料,它的密度和孔隙率大小会直接影响到污染物的传递和扩散。由图 5b 可知,随着 GO 或 HBP-NH₂ 含量增加,SA/GO/HBP-NH₂ 系列复合气凝胶密度由 20.94 mg/cm³ 增加到 25.35 mg/cm³,略大于 SA/GO 系列气凝胶。SA/GO/HBP-NH₂ 系列复合气凝胶孔隙率则由 84.81% 减少到 79.59%,略小于 SA/GO 系列气凝胶,两者呈负相关性。其中 SA/GO/HBP-NH₂-4 样品的密度为 23.06 mg/cm³,孔隙率为 82.09%。

出现以上现象的原因,主要是随着 GO 和 HBP-NH₂ 的加入,复合气凝胶中各组分发挥各自作用,相互之间交联固着,使得多孔结构更加丰富而有序,孔洞质地更加致密而坚韧,这一方面促使压缩强度显著提升,另一方面多孔结构单位体积内的质量增加,从而导致复合气凝胶的密度有一些增大,孔隙率稍许下降,但是总体变化不大。说明 SA/GO/HBP-NH₂ 气凝胶具有结构稳定性好、孔隙率高、密度小等特点,这为其在吸附领域的应用提供了较好基础。

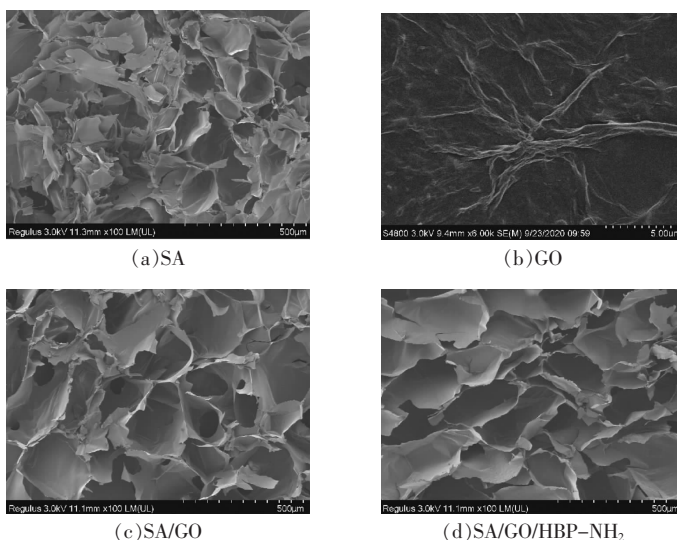


图 4 复合气凝胶 SEM 图

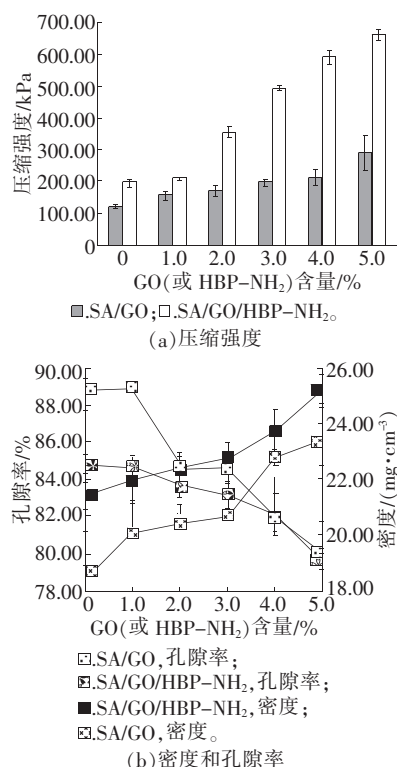


图 5 复合气凝胶的压缩强度以及密度和孔隙率

2.3 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的重金属离子吸附性能

2.3.1 复合气凝胶吸附性能的影响因素分析

复合气凝胶吸附性能的影响因素分析如图 6 所示。

为进一步分析复合气凝胶中各组分含量及组分间协同效应对气凝胶材料吸附性能的影响情况,同时避免单因素分析时各因素间协同效应的干扰,选取 SA、SA/GO、SA/HBP-NH₂、SA/GO/HBP-NH₂ 这 4 种类型的样品进行单因素探讨,具体结果如图 6 所示。由图 6a 可以看出,随着制备气凝胶时 SA 浓度的不断增加,SA 气凝胶对铜离子的吸附容量不断提升,并且在 SA 的含量为 2.0%(SA-2) 时达到

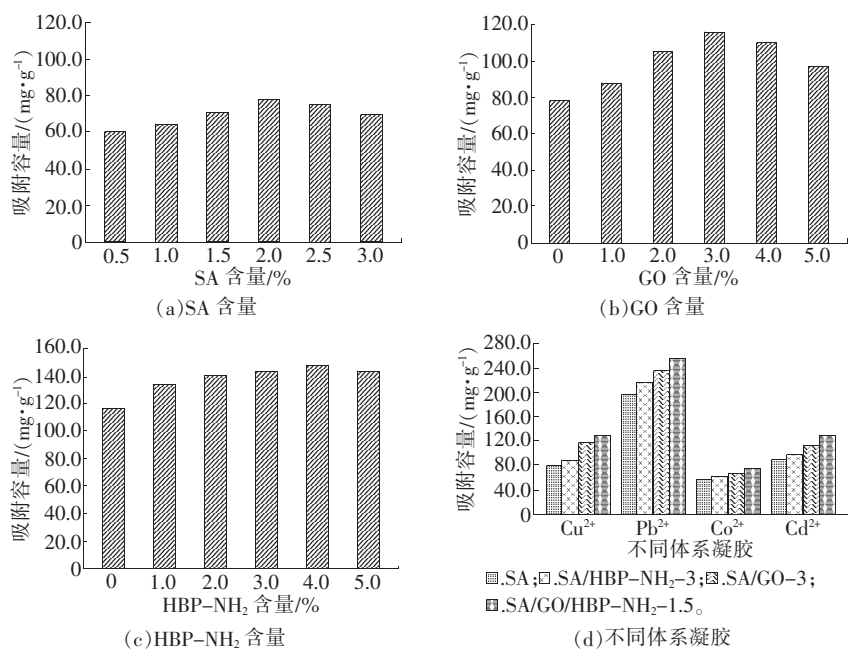


图 6 各组分含量对复合气凝胶金属离子吸附性能的影响

吸附容量的峰值。这是由于 SA 浓度过低时,生成的气凝胶孔洞过大,多孔结构单元不完整且不稳固,不能形成有效吸附扩散通道。当 SA 浓度过高时,分子交联过多,凝胶单元过于致密,单位质量气凝胶比表面积下降,造成单位质量 SA 的吸附量逐渐降低。

当固定 SA 浓度为 2.0% 时,改变 GO 的添加量,所制备的两组分复合气凝胶对铜离子的吸附量见图 6b。从图中可以看出,SA/GO 复合气凝胶的吸附容量在初始阶段与 GO 的含量呈正相关性,并在 GO 含量为 3.0%(SA/GO-3) 时达到峰值,但之后再增加 GO 含量,吸附容量却略有下降。这是由于 GO 含量过高时,片层结构堆叠过多,使得气凝胶孔洞过于致密,通道开放性被限制,在物理结构上影响了吸附容量,同时减小的比表面积使得暴露在外部的活性吸附位点有限,降低了吸附量。

因此,继续研究了当 SA 浓度为 2.0%,GO 添加量为 SA 的 3.0% 时,HBP-NH₂ 添加量对其吸附性能的影响,结果见图 6c。从图中可以看出,SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的吸附容量在初始阶段也是与 HBP-NH₂ 的含量呈正相关,并在 HBP-NH₂ 添加量为 SA 的 4.0% 时(SA/GO/HBP-NH₂-4) 达到峰值,之后开始下降。由于添加 HBP-NH₂ 后,交联作用增加,三维孔洞结构更加稳定,同时表面活性基团增多,金属离子吸附量随之升高。但 HBP-NH₂ 含量过多时,气凝胶密度增加,孔隙率下降,污染物的传递和扩散能力大大降低。综上所述,可以确定 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶体系质量浓度为 2.0% 的情况下,三组分(SA、GO、HBP-NH₂) 的质量配比为 2.00:0.06:0.08 时,所制备复合气凝胶对铜离子具有较好的吸附性能。

在单组分含量因素探讨基础

之上,进一步分析了复合气凝胶各组分之间的协同效应,结果如图 6d 所示,同等质量浓度条件下,4 种气凝胶对于 4 种金属离子的吸附能力大小为:SA<SA/HBP-NH₂<SA/GO<SA/GO/HBP-NH₂。这说明 GO 和 HBP-NH₂ 的加入对复合气凝胶的吸附性能均起到提升作用。但是相较而言添加 HBP-NH₂ 对于复合气凝胶吸附性能的提升作用小于 GO 的,这说明端氨基超支化聚合物可能更多地在于加强交联及提高力学性能,但 GO 的片层结构主要作用是提高孔隙率,加之本身的吸附性能,所以 GO 更能提高复合气凝胶的吸附性能。SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶的吸附效果最好,这主要是因为 GO 和 HBP-NH₂ 协同作用下,复合气凝胶的多孔结构更加完善,孔洞更加开放多向,吸附作用时可与金属离子充分接触;同时大量的吸附活性基团会与金属离子发生螯合作用,从而使复合气凝胶的吸附效果更高效。

2.3.2 复合气凝胶的重金属离子吸附效率分析

复合气凝胶的重金属离子吸附效率分析如图 7 所示。

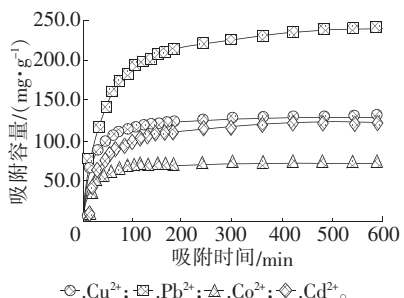


图 7 复合气凝胶对金属离子的平衡吸附量

根据吸附材料的吸附容量和吸附时间的关系,可以评估吸附剂的用量及在污染物溶液中的停留时间,从而提高吸附剂使用效率。图 7 为 SA/GO/HBP-NH₂-4 复合气

凝胶对于 4 种金属离子的吸附容量随时间的变化关系,从图 7 中可以看出,初期 60 min 内,SA/GO/HBP-NH₂-4 对金属离子的吸附量和吸附速率呈急剧增加,吸附 180 min 左右逐渐达到平衡。初期的较高吸附速率主要是由于气凝胶丰富的吸附扩散通道和吸附活性位点^[10]。而达到平衡之后的吸附则主要是由于气凝胶与金属离子间的配位络合作用以及气凝胶的高比表面积吸附能作用,这些作用通常需要更多的时间来完成。

3 结束语

基于 SA、GO、HBP-NH₂ 之间的酰胺键和氢键等作用,通过溶胶凝胶法和冷冻干燥技术,制备了 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶。该复合气凝胶具备丰富而有序的三维网络多孔结构,孔洞质地致密而坚韧,结构稳定性好、孔隙率高、质地轻。当 SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶体系质量浓度为 2.0%,SA、GO、HBP-NH₂ 三组分的较优质量配比为 2.00:0.06:0.08 时,复合气凝胶的压缩强度可达 593.91 kPa,密度 23.06 mg/cm³,孔隙率为 82.09%。

相较于 SA、SA/GO 气凝胶材料,SA/GO/HBP-NH₂ 复合气凝胶三组分之间协同效应明显,相同质量浓度下,拥有更完善的多孔结构以及更好的金属离子吸附能力。SA/GO/HBP-NH₂ 对金属离子的吸附量和吸附速率在前 60 min 内呈现急剧增加,180 min 左右逐渐达到平衡。

参考文献

- [1] SHEN C, ZHAO Y Q, LI W X, et al. Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual[J]. Chemical Engineering Journal, 2019(372): 1019-1027.
- [2] 姚温浩, 于飞, 马杰. 海藻酸盐复合凝胶吸附材料的合成及其在水处理中的应用[J]. 化学进展, 2018(11): 1722-

1733.

- [3] BRACCINI I, PEREZ S. Molecular basis of Ca²⁺-induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited[J]. Biomacromolecules, 2001(4): 1089-1096.
- [4] SHAO J J, LV W, YANG Q H. Self-assembly of graphene oxide at interfaces[J]. Advanced Materials, 2014(32): 5586-5612.
- [5] 王建坤, 蒋晓东, 郭晶, 等. 功能化氧化石墨烯吸附材料的研究进展[J]. 纺织学报, 2020(4): 167-173.
- [6] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 等. 端氨基超支化聚合物及其季铵盐的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009(8): 141-144.
- [7] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010(22): 3906-3924.
- [8] IONG J Q, ZHANG D S, LIN H, et al. Amphiprotic cellulose mediated graphene oxide magnetic aerogels for water remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(400): 1-23.
- [9] TSOUFIS T, KATSAROS F, SIDERATOU Z, et al. Intercalation study of low-molecular-weight hyperbranched polyethyleneimine into graphite oxide[J]. Chemistry—a European Journal, 2014(20): 8129-8137.
- [10] JIAO C L, XIONG J Q, TAO J, et al. Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study[J]. International journal of biological macromolecules, 2016(83): 133-141.
- [11] ZHANG Y F, WU L, DENG H L, et al. Modified graphene oxide composite aerogels for enhanced adsorption behavior to heavy metal ions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021(9): 2213-3437.

收稿日期 2021 年 9 月 5 日