

综述

石墨烯基气凝胶的制备及其油吸附性能研究进展

许文龙^{1,2,3}, 王 晟¹, 包 艳², 王海燕^{1*}, 陈 爽^{3*}, 赵宗山⁴

[1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101; 3. 中国石油大学(华东) 化学工程学院, 山东 青岛 266580; 4. 青岛大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071]

摘要: 海上漏油的频繁发生以及采油废水、工业含油污水的大量排放造成水资源大片污染和生态系统平衡的严重破坏。目前, 从水体中分离油品和有机污染物已受到越来越多的商业和学术的关注。石墨烯基气凝胶是由二维石墨烯片层组装成的三维宏观材料, 因孔隙率高、比表面积大、密度低、机械性能强等特点在油水分离领域具有广阔的应用前景, 已成为当前研究热点。该文总结了石墨烯基气凝胶的结构设计、组装及干燥方法, 归纳了近年来其在油水分离中的应用进展, 分析了石墨烯基气凝胶在油水分离中的影响因素以及石墨烯基气凝胶吸附油品后的再生方法, 并对石墨烯基气凝胶在油水分离领域的研究现状和未来研究方向进行了简要评述。

关键词: 石墨烯基气凝胶; 结构设计和组装; 干燥方法; 油水分离; 吸附剂再生

中图分类号: TB332; TQ424; X703

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0433-10

开放科学(资源服务) 标识码(OSID):



Research progress in preparation and oil absorption properties of graphene-based aerogels

XU Wenlong^{1,2,3}, WANG Sheng¹, BAO Yan², WANG Haiyan^{1*},
CHEN Shuang^{3*}, ZHAO Zongshan⁴

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, Shandong, China; 3. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China)

Abstract: The frequent occurrence of oil spills at sea and the large amount of oil-bearing and industrial wastewater cause large-scale pollution of water resources and serious damage to the balance of ecosystem. At present, the separation of oil and organic pollutants from water has attracted more and more commercial and academic attention. Graphene-based aerogels are three-dimensional macroscopical materials assembled from two-dimensional graphene sheets, and have a broad application prospect in the field of oil-water separation and have become one of the research hotspots due to their high porosity, large specific surface area, low density and strong mechanical properties. The structural design, assembly and drying methods of graphene-based aerogels are introduced. The research progress of graphene-based aerogels application in oil-water separation is reviewed in recent years. The influencing factors of graphene-based aerogels in oil-water separation and the regeneration methods of graphene-based aerogels after oil adsorption are analyzed. The research status and future research directions of graphene-based aerogels in the field of oil-water separation are pointed out.

Key words: graphene-based aerogels; structural design and assembly; drying method; oil-water separation; regeneration of sorbent

收稿日期: 2021-09-21; 定用日期: 2021-11-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210953

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1806300); 国家自然科学基金(22078366)

作者简介: 许文龙(1993—), 男, 助理工程师。联系人: 王海燕(1976—), 女, 研究员, E-mail: wanghaiyan@craes.org.cn; 陈爽(1973—), 女, 副教授, E-mail: chsh1030@163.com。

石油及其相关行业的飞速发展产生的大量含油废水导致了生态系统的破坏和水资源的浪费,已成为近年来亟待解决的环境问题^[1-3]。在“Web of Science”网站以“oil pollution”为关键词进行搜索,发现有关油品污染的年文章数从 2010 年的 3800 余篇增长到 2020 年的 74000 余篇。为尽可能减小石油及其衍生物对水体和生态系统产生的负面影响,研究者已经开发出物理吸附、原位燃烧和生物降解等方法^[4-8]。其中,物理吸附因吸附速率快、能耗低、操作简单等优点被认为是实现油水分离最有效和最有前景的方法之一。碳材料在处理含油废水等方面发挥着重要作用,从起初的活性炭到近十几年新兴的碳纳米管、石墨烯等材料,研究者一直致力于挖掘碳材料在油水分离中的潜能^[9-17]。

石墨烯是一种由碳原子通过 sp^2 杂化相互连接而成的类蜂窝状的二维碳纳米材料,石墨烯碳原子之间独特的排列方式赋予了其优异的力学、热学、电学、光学等性质^[18-20]。在油品吸附领域,石墨烯因巨大的比表面积(理论比表面积为 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$)和超疏水性应用前景广阔。然而,石墨烯纳米片层之间具有强相互作用,致使石墨烯片层极易团聚,片层中的活性位点被隐藏,从而限制了二维石墨烯纳米材料的实际应用^[21-22]。此外,在吸附过程中纳米石墨烯难以回收,可能被释放到环境中,影响被吸附污染物的迁移,从而造成潜在的环境风险^[23]。基于此,研究者将二维片状石墨烯组装为三维块状石墨烯气凝胶,显著改善了石墨烯片层易团聚以及纳米石墨烯难以回收的问题^[24-28]。三维石墨烯气凝胶不仅可以保留二维石墨烯的强柔韧性、高导电性、高导热性、大比表面积等特点,还具有丰富的孔隙结构(孔隙率可达 99% 以上)和超低的密度。丰富的孔隙结构可为吸附提供足够的传输通道,有利于促进污染物从液相扩散到吸附材料表面,提高吸附速率。因此,三维石墨烯气凝胶较二维石墨烯在油水分离领域更具优势。

近年来,将石墨烯组装为石墨烯气凝胶的设计方法越来越多样,石墨烯气凝胶的应用领域也越来越广泛,如图 1 所示。但目前石墨烯气凝胶的制备仍面临许多问题,如:制备周期长、机械强度差、规模化生产困难等。因此,及时地总结石墨烯气凝胶制备的最新进展,并找到可行的方案来解决这些问题是拓展和深化石墨烯气凝胶应用的基础。本文综述了石墨烯气凝胶的制备过程和干燥方法的最新进展;随后总结了石墨烯气凝胶对水中油类污染物的吸附应用;最后,对石墨烯气凝胶在油水分离领域目前面临的挑战和未来的研究方向进行了展望。

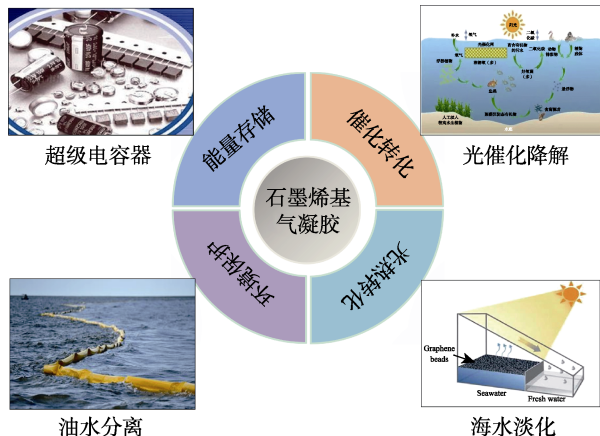


图 1 石墨烯基气凝胶的多种应用
Fig. 1 Various applications of graphene-based aerogels

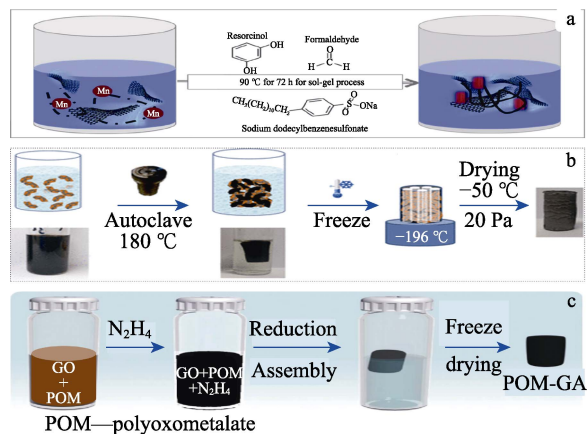
1 石墨烯基气凝胶的结构设计和组装

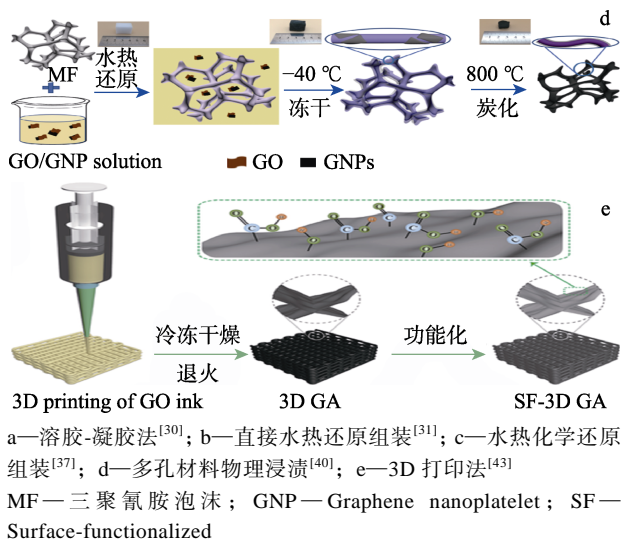
1.1 石墨烯基气凝胶的制备方法

研究表明,石墨烯气凝胶可以制成各种各样的形状。值得注意的是,石墨烯气凝胶的形状取决于制备过程中盛装其前驱分散液的容器形状或涂附其前驱分散液基底材料的形状。常用于制备石墨烯气凝胶的方法有溶胶-凝胶法、还原组装法(包括水热还原组装和化学还原组装)、多孔材料物理浸渍法、3D 打印法等。

1.1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备石墨烯气凝胶通常是先将氧化石墨烯(GO)分散在特定的溶剂中;接着,在GO溶液中添加凝胶因子使体系发生理化反应形成溶胶;然后,经升温或静置陈化等使溶胶中的粒子聚合成大的胶束形成凝胶;最后,利用一定的干燥方法将湿凝胶干燥得到气凝胶^[29-30],制备示意图如图 2a 所示。NIU 等^[29]利用溶胶-凝胶法结合超临界 CO_2 干燥处理制备了孔隙率超过 98% 的石墨烯气凝胶(GA),GA 力学性能优异,其弹性模量为 2.9 MPa 且能够支撑超过自身质量 35000 倍的物品。





a—溶胶-凝胶法^[30]; b—直接水热还原组装^[31]; c—水热化学还原组装^[37]; d—多孔材料物理浸渍^[40]; e—3D 打印法^[43]

MF—三聚氰胺泡沫; GNP—Graphene nanoplatelet; SF—Surface-functionalized

图2 石墨烯基气凝胶的制备方法

Fig. 2 Preparation method of graphene-based aerogels

1.1.2 还原组装法

还原组装法是以 GO 为前驱体, 通过控制 GO 的还原, 诱导其自组装成石墨烯基湿凝胶, 然后脱除凝胶网络中的溶剂形成三维石墨烯基气凝胶。还原组装法是目前实验室中制备石墨烯基气凝胶最为常用的方法, 其主要分为两类: 直接水热还原组装和水热化学还原组装。直接水热还原组装通常是利用密封的反应釜使 GO 溶液在约 200 °C 下还原 12 h 以上自组装形成三维的湿凝胶, 随后经过干燥步骤制得石墨烯基气凝胶, 其反应温度较高, 制备周期较长^[31-32], 制备示意图如图 2b 所示。ZHU 等^[32]在 GO 溶液中加入 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在 180 °C 下水热还原 12 h 制备了一种用于选择性催化还原氮氧化物 (NO_x) 的 MnO_x-CeO_2/RGA (还原氧化石墨烯气凝胶) 复合气凝胶。 MnO_x-CeO_2 与 GO 之间的化学键可实现高选择性催化还原效率, 与纯 MnO_x-CeO_2 纳米颗粒相比, MnO_x-CeO_2/RGA 复合材料显示出高度增强的催化活性, 其在 220 °C 下可实现 99% 的 NO_x 转化。

为降低 GO 水热还原反应的温度, 缩短石墨烯基气凝胶的制备周期, 研究者在水热还原组装法的基础上加入还原剂, 如乙二胺 (EDA)、乙二胺四乙酸二钠、抗坏血酸、胍、水合肼等发明了一种制备条件较为温和的水热化学还原组装法^[33-39], 制备示意图如图 2c 所示。水热化学还原组装制备石墨烯基气凝胶可以将直接水热还原反应的温度降低一半以上, 并可长达十几、二十几个小时的反应时间缩短至几个小时甚至更短, 显著改善水热还原反应的条件。

1.1.3 多孔材料物理浸渍法

多孔材料物理浸渍法制备石墨烯基气凝胶是利用多孔材料作为模板, 通过物理浸渍法将 GO 溶液附着在多孔材料表面, 然后通过简单的还原得到三

维材料, 随后将模板除掉, 或者保留模板与石墨烯共同形成多孔复合材料, 制备示意图如图 2d 所示。目前, 常用的模板主要有宏观的泡沫类物质以及纳米微球等^[40-42]。利用模板法制备的石墨烯基气凝胶的孔径与模板材料的孔径基本一致, 理论上通过选用不同孔径的模板材料即可制备出不同孔径的石墨烯基气凝胶。但多孔材料物理浸渍法制备的石墨烯基气凝胶用于油水分离却具有很大的局限性, 一是由于纳米微球制备的石墨烯基气凝胶的孔径太小, 且存在较多闭孔致使油品不易吸附进入; 二是由于多孔材料在浸渍之前已经成型, 所制备石墨烯基气凝胶的孔径难以调节。

1.1.4 3D 打印法

3D 打印法是一种根据三维数字模型将原料逐层构造为特定形状、尺寸物体的方法, 制备示意图如图 2e 所示。目前, 3D 打印石墨烯基气凝胶应用于电化学储能方面已有研究报道^[43-47]。3D 打印制造石墨烯基气凝胶的关键是控制石墨烯基气凝胶的凝胶化过程。JIANG 等^[48]指出, 能够直接打印的 GO 油墨应满足 3 个标准: 油墨在高剪切应力下须表现出相对低的弹性剪切模量, 使其能稳定地流过沉积喷嘴; 油墨的静态弹性模量应足够大, 使挤出的长丝能够立即“凝固”, 可保持沉积时的特征形状, 并能抵抗自重和表面张力引起的塌陷; 油墨需要保持均匀, 以防止喷嘴堵塞。

石墨烯基气凝胶的不同制备方法各有优劣: 溶胶-凝胶法的反应条件温和, 但制备周期过长, 而且由溶胶形成凝胶的过程较难控制; 直接水热还原组装虽较溶胶-凝胶法可缩短制备周期, 但所需能耗较高; 多孔材料物理浸渍法的制备过程简单, 但材料的孔径太小或难以调节, 且用于去除模板的试剂通常存在强腐蚀性; 3D 打印法可突破常规技术的限制, 实现无需模具制造出任意形状的石墨烯基气凝胶, 但 3D 打印设备价格过于昂贵、打印油墨受限、打印石墨烯基气凝胶的精度不够且成型较慢。与以上几种方法相比, 水热化学还原组装兼具溶胶-凝胶法温和的反应条件, 比直接水热还原组装法的制备周期更短, 同时所需设备成本较低、制备石墨烯基气凝胶的孔径可以调节, 因此, 当前石墨烯基气凝胶的制备主要采用水热化学还原组装的方法。

1.2 石墨烯基气凝胶的干燥方法

制备一种油水分离性能优良的石墨烯基气凝胶其干燥方式是至关重要的。选择干燥方式的依据在于如何消除石墨烯基湿凝胶在干燥过程中因溶剂表面张力产生的体积收缩和结构开裂^[49]。不同的制备条件可能需要特定的干燥方式才能获得小体积收缩、无结构开裂的石墨烯基气凝胶。目前, 石墨烯基

气凝胶的干燥方法主要分为超临界干燥^[50-52]、真空冷冻干燥^[53-56]和常压干燥^[57]，其中最先使用的是超临界干燥，当前应用最多的是真空冷冻干燥，而能耗低、操作简单、生产周期短的常压干燥方法尚不成熟。

1.2.1 超临界干燥法

超临界干燥法是将湿凝胶内部的液体转变为超临界流体直接脱出从而得到气凝胶，此法可避免气-液相界面的出现，在干燥过程中没有表面张力的产生，可保证凝胶骨架不会坍塌破坏。OZTUNA 等^[52]通过一步水热反应辅助超临界 CO₂ (SCCO₂) 辅助干燥技术，然后在 H₂/He 环境下热还原合成了 Ni/NiO 核壳纳米粒子修饰的石墨烯基气凝胶 Ni/NiO/GA (图 3a)。超临界 CO₂ 辅助干燥技术可保持 Ni/NiO/GA 具有高达 560 m²/g 的比表面积，在 H₂/He 环境中热还原不仅可将 Ni²⁺ 转化为 Ni/NiO 核壳纳米粒子，而且可以使石墨烯气凝胶进一步脱氧。

1.2.2 真空冷冻干燥法

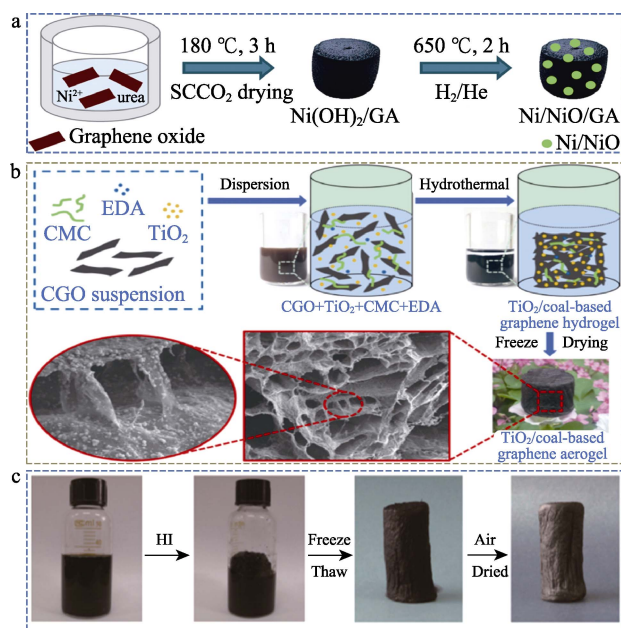
真空冷冻干燥法的原理是在较低的温度下使湿凝胶内部的液体冰冻为固态，再利用抽真空的方式使之升华脱出体系，至湿凝胶内部全部替换为空气，再将温度及压力恢复为常温常压即可得到气凝胶。真空冷冻干燥法与超临界干燥法的初衷类似，都是为了避免干燥过程中气-液相界面的产生从而防止气凝胶骨架被表面张力所破坏，但真空冷冻干燥较超临界干燥更易实现、设备要求更低，目前真空冷冻干燥已替代超临界干燥成为石墨烯基气凝胶干燥的主流方式。

LYU 等^[56]以 CMC (羟甲基纤维素) 为增强填料，乙二醇 (EDA) 为交联剂和还原剂，通过水热还原结合冷冻干燥制备了 TiO₂/煤基石墨烯气凝胶 (TCGA)。TCGA 具有良好的三维多孔结构、高的机械强度和超低的密度，并且在交联碳骨架中含有均匀分布的锐钛矿型 TiO₂ 纳米粒子 (图 3b)。TCGA 独特的结构特性不仅可以为染料在水溶液中的吸附提供足够的可用空间或活性位点，还为染料光催化脱色过程中光生电子的立体传输提供了有效的框架。

1.2.3 常压干燥法

常压干燥法主要是通过低表面张力溶剂将湿凝胶内部液体完全替换，然后在常压条件下加热或自然干燥使湿凝胶孔道内溶剂蒸发从而得到气凝胶。ZHANG 等^[58]通过还原剂氢碘酸自组装氧化石墨烯和壳聚糖的分散液，冰模板法重铸复合水凝胶，在环境温度和压力条件下干燥获得含有还原氧化石墨烯 (RGO) 和壳聚糖 (CS) 的纳米复合气凝胶 (RGSA)。RGSA 具有可逆的可压缩性、优异的弹性和高导电性，在高达 92% 的应变下循环压缩 5 次，仍能保持

90% 以上的最大压应力 (图 3c)。



a—超临界干燥^[52]；b—真空冷冻干燥^[56]；c—常压干燥^[58]；CGO—煤基氧化石墨烯

图 3 石墨烯基气凝胶的干燥方法
Fig. 3 Drying method of graphene-based aerogels

超临界干燥可以制备大比表面积、强力学性能、低热导率、高热稳定性和高电导率的石墨烯基气凝胶，但是超临界干燥的条件比较苛刻，对设备要求较高、能耗大且实验周期长，因此，不适用于石墨烯基气凝胶的大批量制备。真空冷冻干燥也可制备高性能的石墨烯基气凝胶，而且较超临界干燥更易实现、设备要求更低，有望实现高性能石墨烯基气凝胶的规模化制备，目前真空冷冻干燥已替代超临界干燥成为石墨烯基气凝胶干燥的主流方式。与超临界干燥法和真空冷冻干燥法相比，常压干燥法具有能耗低、操作简单、没有特殊的设备要求、生产周期短等优点，因此，对于石墨烯基气凝胶的产业化制备来说，常压干燥方法将更有竞争力。然而，湿凝胶在常压干燥过程中不可避免地存在表面张力，溶剂蒸发的毛细管作用力会导致气凝胶体积的收缩或三维结构的坍塌；此外，用常压干燥法制备的石墨烯基气凝胶孔径太大，比表面积太小，孔壁太厚，还不能满足石墨烯气凝胶高性能应用的要求，所以，利用常压干燥法来制备高性能石墨烯基气凝胶还需经过长期的摸索。

2 影响石墨烯基气凝胶油水分离的因素

2.1 石墨烯基气凝胶表面疏水程度的影响

近年来，超疏水性石墨烯基气凝胶的制备倍受研究者青睐^[59-61]。石墨烯基气凝胶的疏水性越强意味着在油水分离时吸附的水越少，从而提高对油品

的吸附量。石墨烯基气凝胶疏水性的提高一方面是通过疏水性材料进行表面改性; 另一方面是提高材料的表面粗糙度。LUO 等^[59]以魔芋葡甘聚糖为柔性骨架, 采用两步水热法制备了魔芋葡甘聚糖(KGM)和 RGO 互穿网络柔性 KGM-RGO 气凝胶。然后, 采用十八烷基三氯硅烷(OTS)作为超疏水改性剂, 进一步制备了超疏水性的 OTS@KGM-rGO 气凝胶。通过对一系列不同油品的吸附发现, OTS@KGM-rGO 气凝胶对不同油品吸附能力均高于 KGM-RGO 气凝胶。这是因为, 经 OTS 表面改性

后, 样品表面变得更粗糙, 表面能更低, 更有利于对油的吸收和保留, 从而导致吸附容量的增加。不同石墨烯基气凝胶的水接触角与油吸附能力总结如表 1 所示。由表 1 可知, 以不同材料与石墨烯复合得到的气凝胶的疏水程度是不同的, 这说明若要得到不同疏水程度的石墨烯基气凝胶, 则可选择不同材料与石墨烯进行复合; 此外, 以不同材料与石墨烯复合得到的气凝胶的整体密度也是不同的, 通常石墨烯基气凝胶的整体密度越低, 其对油品的吸附能力越强。

表 1 不同石墨烯基气凝胶的水接触角与油吸附能力

Table 1 Water contact angle and oil adsorption capacities of different graphene-based aerogels

石墨烯基气凝胶	与石墨烯复合的材料	水接触角/(°)	整体密度/(mg/cm ³)	吸油量/(g/g)	文献
OTS@KGM-rGO	OTS@KGM	150.3	11.4	50.66~90.93	[59]
CNF/PVA/GO aerogel	CNF/PVA	156	18.41	57~97	[60]
Nanocellulose/graphene aerogel	Cellulose nanocrystal	130	18	25~58	[62]
Lignin-modified graphene aerogel	Lignin	127	3	167~350	[63]
Graphene/polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber aerogel	Polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber	140	6.17	155~288	[64]
Reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge	Polyurethane sponge	153	—	37	[65]

“—”代表未给出; CNF—Cellulose nanofibers; PVA—polyvinyl alcohol。

2.2 石墨烯基气凝胶的孔径及孔隙率的影响

除疏水性外, 孔径及孔隙率也是影响石墨烯基气凝胶的油吸附性能的重要因素。DENG 等^[66]对不同孔径的石墨烯气凝胶进行了吸油性能研究, 结果表明, 油吸附容量与石墨烯泡沫的孔径呈正相关, 石墨烯基气凝胶的孔径越大、孔隙越多, 越有利于传质吸附, 吸油能力也越好。DIAO 等^[67]以 Pickering 乳液为软模板, 通过调节均质机的转速制备了不同孔径的石墨烯基气凝胶用于油吸附性能研究, 结果表明, 孔径越大, 石墨烯气凝胶对水中乳化柴油的吸附速率越快。但孔隙率高并不一定意味着气凝胶

的吸附量大, 这是因为, 石墨烯基气凝胶的孔隙未被油品完全填充, 应是气凝胶的内部存在油品“不可及”的孔道, 这些孔道可能是封闭的或是存在扩散阻力过大的微孔。不同石墨烯基气凝胶的孔隙率与油吸附能力总结如表 2 所示。由表 2 可知, 以不同材料与石墨烯复合得到的气凝胶的孔隙率是不同的, 通常石墨烯基气凝胶的孔隙率越高, 其整体密度越低, 对油品的吸附能力越强。要提高石墨烯基气凝胶的吸附能力, 除提高其孔隙率外, 还需保证其孔道尽可能是开放的, 其孔径过小会阻止油品的进入。

表 2 不同石墨烯基气凝胶的孔隙率与油吸附能力

Table 2 Porosity and oil adsorption capacities of different graphene-based aerogels

石墨烯基气凝胶	与石墨烯复合的材料	孔隙率/%	整体密度/(mg/cm ³)	吸油量/(g/g)	文献
CNF/PVA/GO aerogel	CNF/PVA	98.98	18.41	57~97	[60]
Cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol/graphene aerogels	Cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol	98.80	17.95	60~96	[68]
Graphene/polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber aerogel	Polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber	99.61	6.17	155~288	[64]
TMCS/rGO/CNFs aerogel	TMCS/CNFs	99.12	6.78	33~39	[69]
Superhydrophobic graphene aerogel beads	Octadecylamine	96.90	14.40	52~178	[70]
Polyvinyl alcohol-graphene aerogel	Polyvinyl alcohol	99.80	5.07	114~286	[71]
Graphene/carboxymethyl cellulose composite aerogels	Carboxymethyl cellulose	>99.00	8.34	87.05~207.76	[72]

2.3 吸附油品类型的影响

工业中油品的污染主要包括两类: 一类是纯油品(包括轻质油和稠油); 另一类是水中的乳化油分。

目前, 对轻质油品的吸附研究报道较多, 而对稠油和水中乳化油的吸附研究较少。

BO 等^[71]以聚乙烯醇为交联剂, 乙二胺为还原剂,

采用 Pickering 乳液作为软模板制备了聚乙烯醇-石墨烯气凝胶,并研究了其对柴油的动力学吸附行为。聚乙烯醇-石墨烯气凝胶的密度仅为 5.07 mg/cm^3 、孔隙率高达 99.80%,其对柴油的吸附符合准一级动力学模型。XU 等^[72]以二维石墨烯片层为基底,一维羧甲基纤维素为填充材料,结合常压干燥制备了一种超轻、超弹性、高孔隙率的超弹性石墨烯/羧甲基纤维素复合气凝胶 (SGA/CMC)。通过对不同密度轻质纯油品的吸附,表明 SGA/CMC 对轻质纯油品的吸附能力与油品的密度呈正比,即单位质量 SGA/CMC 吸附油品的体积为一定值,从而说明 SGA/CMC 对轻质纯油品的吸附是一种体积填充行为,与被吸附油品的种类无关。

与轻质油相比,稠油黏度较大,高的黏度阻碍了稠油扩散到石墨烯基气凝胶的内部孔隙,因此,一般的石墨烯基气凝胶不适用于稠油的吸附。基于稠油黏度随温度升高而降低,用于稠油吸附的石墨烯基气凝胶要具有良好的导热、导电性能。目前,石墨烯基气凝胶吸附高黏度稠油主要有两种方式:焦耳加热降黏吸附和光热转换降黏吸附。

GE 等^[73]将三聚氰胺海绵在 GO 分散液中反复浸渍,使 GO 溶液包裹在三聚氰胺海绵的表面,然后以碘化氢作为还原剂对 GO 进行还原得到具有良好导电性的三维多孔石墨烯基海绵,如图 4a、b 所示。采用焦耳加热的方式在不同温度下对高黏度稠油进行吸附。图 4c 显示,当温度为 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,1 滴原油完全渗入石墨烯基海绵需要 8 min,而当温度升高至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,1 滴原油渗入海绵的时间缩短为 6 s,表明石墨烯基海绵对高黏度的稠油具有良好的吸附能力,且加热温度越高,吸附速率越快。

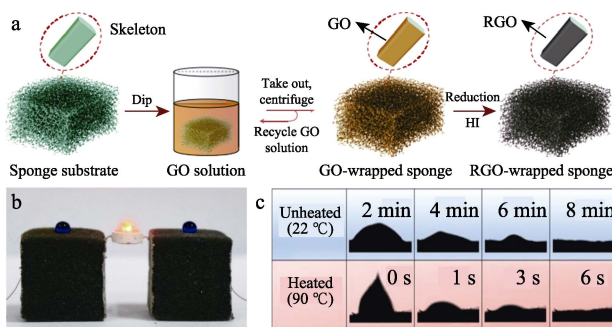


图 4 石墨烯基海绵的制备过程示意图 (a); 石墨烯基海绵良好导电性和疏水性的照片 (b); 不同温度下石墨烯基海绵对 1 滴原油的吸附 (c)^[73]

Fig. 4 Schematic illustration of the fabrication process of graphene-based sponge (a); The photograph of graphene-based sponge demonstrates their good hydrophobic and electric conductivity properties (b); Adsorption of a drop of crude oil by graphene-based sponge at different temperatures (c)^[73]

WANG 等^[74]通过简单的涂覆方法将还原氧化石墨烯 (rGO) 和银纳米粒子 (AgNPs) 固定在三聚氰胺海绵骨架上 (MS) 制备了 rGO 和 AgNPs 改性海绵 (rGO/AgNPs-MS), 利用光热转换吸附高黏度稠油。图 5a 表明, rGO/AgNPs-MS 在有无模拟阳光条件下对有机溶剂、低黏度油均表现出优异的吸附能力; 而在没有模拟阳光的情况下, rGO/AgNPs-MS 对高黏度稠油的吸附能力较差。由于原油黏度随温度增加先急剧减小后趋于平稳 (图 5b), 在有模拟阳光的情况下, rGO/AgNPs-MS 对高黏度稠油的吸附能力有显著提升, 这说明 rGO 和 AgNPs 的协同作用改性后的 rGO/AgNPs-MS 可以将阳光转化为热量, 通过光热转化加热高黏度原油, 降低其黏度, 增强其流动性, 从而将其吸附。图 5c、d 为在模拟太阳光照射下 MS 和 rGO/AgNPs-MS 吸附高黏度稠油示意图。由于稠油泄漏通常出现在海上, 电焦耳加热不易在海上实现, 所以利用太阳能光热转换吸附稠油将是一种更具应用前景和更加吸引人的方法, 如何批量化制备高光热转换效率、高吸附性能的石墨烯基气凝胶将是未来研究的重点。

对于纯油品的吸附来说, 材料的疏水性越强吸附油品的能力也就越大, 这对吸附来说是有利的。但有一种油品能够在水中稳定存在, 难以从水中分离, 形成水包油型的乳化油。对于乳化油的吸附就不能制备超疏水性的石墨烯基气凝胶, 而是要具有一定的亲水能力, 否则乳化油难以进入石墨烯基气凝胶的孔道内部被吸附。

对乳化油的吸附已有研究报道。例如: HUANG 等^[75]采用定向冷冻-冷冻干燥技术制备了弹性石墨烯基气凝胶, 考察了石墨烯基气凝胶的孔取向对乳化油吸附行为的影响。结果表明, 定向冷冻具有蜂窝状孔的石墨烯基气凝胶比无定向冷冻生长的石墨烯基气凝胶具有更高的乳化油去除能力; 石墨烯基气凝胶对乳化油的吸附符合准二级动力学模型且是自发进行的物理吸附过程。DIAO 等^[67]用 Pickering 乳液法制备了不同孔径、不同体积、不同疏水性的石墨烯气凝胶, 研究了不同条件制备的石墨烯气凝胶对水中乳化柴油的吸附。结果表明, 不同条件制备的石墨烯气凝胶对乳化油的吸附均符合准二级动力学模型, 石墨烯气凝胶内部孔径越大、外比表面积越大则其对水中乳化柴油的吸附速率越快, 且用于乳化油吸附的石墨烯气凝胶的疏水性不宜过高或过低, 应当存在一个平衡值。但材料的疏水性具体为多少时, 吸附乳化油更为合适, 作者却没有进行详细研究, 今后在进行乳化油吸附的研究中有必要对石墨烯基气凝胶疏水性进行深入探索。

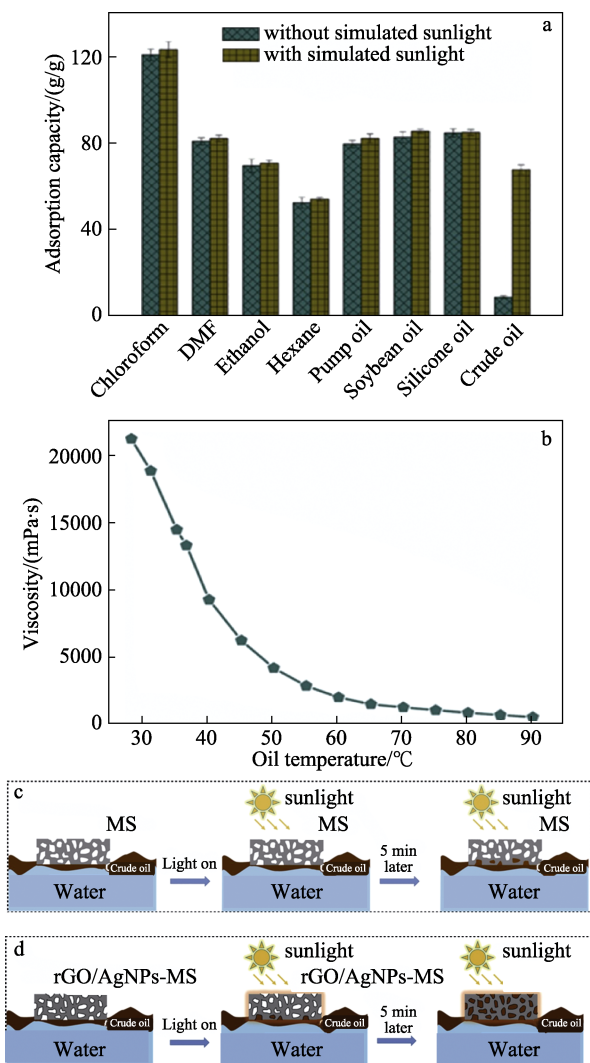


图 5 在有或无模拟太阳光照射下, rGO/AgNPs-MS 对各种有机溶剂和油的吸附能力 (a); 在剪切速率 12 s^{-1} 下, 重质原油的黏度随油温变化 (b); 模拟太阳光照射下, MS (c) 和 rGO/AgNPs-MS (d) 吸附高黏度稠油的示意图^[74]

Fig. 5 Adsorption capacities of rGO/AgNPs-MS to various organic solvents and oils in the presence or absence of simulated sunlight irradiation (a); Viscosity of heavy oil changes with oil temperature at shear rate of 12 s^{-1} (b); Schematic illustration of adsorption of high viscosity heavy oil by MS (c) and rGO/AgNPs-MS (d) under simulated sunlight irradiation^[74]

3 石墨烯基气凝胶吸附油品的再生

对石墨烯基气凝胶吸附油品来说,除了关注含油污染物的吸附能力和吸附速率外,如何高效再生吸附油品后的石墨烯基气凝胶以及回收含油污染物也具有非常重要的意义。目前报道的再生方法主要有溶剂清洗法、直接燃烧法、热蒸发法、物理机械挤压法。

3.1 溶剂清洗法

溶剂清洗法是利用低沸点的有机溶剂置换出被

石墨烯基气凝胶吸附的油品,然后将石墨烯基气凝胶干燥的方法。DONG 等^[76]采用两步化学气相沉积法合成了石墨烯和碳纳米管的超疏水和超亲油复合泡沫,用于从水表面选择性去除油或有机溶剂,被吸附的油可以用丙酮洗涤然后在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥除去,而吸附的有机溶剂可以简单地通过在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥除去。通过这种方式,复合泡沫可以多次重复使用,且几乎不会降低材料的吸附能力。

3.2 直接燃烧法

直接燃烧法是通过原位燃烧被吸附油品再生回收石墨烯基气凝胶的方法。WANG 等^[77]在石墨烯气凝胶上原位生长纳米管制备碳纳米管/石墨烯复合气凝胶,研究其对十六烷的吸附再生性能,碳纳米管/石墨烯复合气凝胶通过原位燃烧循环再生利用,10 次循环吸附后碳纳米管/石墨烯复合气凝胶对十六烷仍保持原始吸附能力的 90% 以上。

3.3 热蒸发法

热蒸发法是将吸附油品后的石墨烯基气凝胶利用加热的方法蒸发掉被吸附油品,从而进行再生利用的方法。BI 等^[78]利用石墨烯海绵吸附甲苯(沸点 $110.6 \text{ }^\circ\text{C}$)和十二烷(沸点 $215\sim 217 \text{ }^\circ\text{C}$),吸附剂石墨烯海绵通过热蒸发循环再生,被吸附的甲苯和十二烷通过冷凝甲苯、十二烷蒸汽加以回收。在 10 次循环吸附后石墨烯海绵对甲苯和十二烷的吸收能力基本保持相同、其微观结构也没有损坏。

3.4 物理机械挤压法

物理机械挤压法是借助外力挤压将被石墨烯基气凝胶吸附的油品挤出从而再生材料的方法。XU 等^[72]采用一步冷冻、两次水热还原的策略在环境压力下干燥制备了超弹性石墨烯/羧甲基纤维素复合气凝胶(SGA/CMC)。以环己烷为目标吸附油品,SGA/CMC 在机械挤压再生操作中对环己烷具有稳定的吸附能力,经 10 次循环吸附,SGA/CMC 的吸附量仍能保持初始吸附量的 90% 以上,并且吸附后 SGA/CMC 的外观无破损,有望实现石墨烯基气凝胶对油品、有机溶剂吸附的工业化应用。

以上几种石墨烯基气凝胶吸附油品的再生方法各有优劣。溶剂清洗法虽然不会破坏吸附材料的结构、几乎不会降低材料的吸附性能,但材料清洗需要使用大量有机溶剂,后续有机溶剂的去除也需要外在能量的消耗,不经济实用。使用直接燃烧法可以很容易地去除被吸附油品,但此法对材料自身的性能要求比较苛刻,材料要具有优异的热稳定性和耐火性;而且不能对油品进行重新回收利用。此外,油品的燃烧也会对环境造成二次污染。虽然热蒸发法不会破坏材料的微观结构、降低材料的吸附性能且可以回收油品,但材料再生和油品回收的过程相

对复杂且需要外加能量消耗, 尤其是对于高沸点、高沸点油品的回收。物理机械挤压法再生石墨烯气凝胶不仅操作简单、能耗低, 而且挤出的油品可以回收利用, 是一种非常有前途的吸附再生方法, 但此法对材料的性能要求较高, 材料需具有较高的弹性和较强的机械性能。对石墨烯气凝胶吸附的工业化油品来说, 利用常压干燥法制备高光热转换效率、高弹性和强机械性能的石墨烯气凝胶, 再通过物理机械挤压再生气凝胶和回收油品将是未来研究探索的方向。

4 结束语与展望

石墨烯气凝胶是由二维石墨烯片层组装成的三维宏观材料, 因孔隙率高、比表面积大、密度低、机械性能强等特点在油水分离领域具有广阔的应用前景, 已成为当今研究的热点之一。本文综述了石墨烯气凝胶的结构设计、组装及干燥方法的最新研究进展, 总结了其对水中油类污染物吸附的影响因素及材料再生策略。尽管在探索石墨烯气凝胶的合成方法及其在油水分离中的应用方面已经取得了显著进展, 但仍存在一些值得进一步研究的问题和挑战。

(1) 近年来, 石墨烯气凝胶的制备工艺正在逐步优化、应用领域也更加广泛, 但在材料成型干燥的过程中, 制备高吸油性能的石墨烯气凝胶往往还是离不开传统的超临界干燥和真空冷冻干燥; 而且对其组装过程的理解还不够深入, 性能的调控手段还有待进一步提高。如何进一步提高石墨烯气凝胶的性能、降低制备成本、开发出易于规模化生产的方法仍具有很大的挑战。

(2) 目前, 石墨烯气凝胶应用于油品吸附的研究主要集中在对轻质纯油品的吸附, 而对高黏度稠油和乳化油的吸附研究(尤其是乳化油的吸附)较少, 但实际生活中要处理的油品更多的是高黏度稠油和乳化油。因此, 未来石墨烯气凝胶的设计要着重考虑导电性、导热性、孔径大小以及亲疏水性调控以用于吸附高黏度稠油和乳化油。

(3) 石墨烯气凝胶对油品的吸附还处于实验室研究阶段, 研究人员进行油品吸附时侧重于吸附单一类型的油、低黏度的轻质油。然而, 实际的水环境中常含有各种盐分、抗生素、重金属离子等多种组分, 这会严重影响石墨烯气凝胶对油品的吸附, 若能设计开发具有抗污染性能的石墨烯气凝胶将其商业化油水分离应用具有非常重要的意义。

参考文献:

[1] DAI C L, SUN W, XU Z Z, *et al.* Assembly of ultralight dual network

- graphene aerogel with applications for selective oil absorption[J]. *Langmuir*, 2020, 36(45): 13698-13707.
- [2] MENG Y, LIU T L, YU S S, *et al.* A lignin-based carbon aerogel enhanced by graphene oxide and application in oil/water separation [J]. *Fuel*, 2020, 278: 118376.
- [3] GE J, ZHAO H Y, ZHU H W, *et al.* Advanced for oil-spill cleanup: Recent advances and future perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(47): 10459-10490.
- [4] ZHOU J, DU E H, HE Y, *et al.* Preparation of carbonized kapok fiber/reduced graphene oxide aerogel for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2020, 43: 2418-2427.
- [5] SHI X, RANELONE R T, SEZER H, *et al.* Influence of ullage to cavity size ratio on *in-situ* burning of oil spills in ice-infested water [J]. *Cold Regions Science & Technology*, 2017, 140: 5-13.
- [6] CHEN Y, LIN J J, CHEN Z L. Remediation of water contaminated with diesel oil using acoupled process: Biological degradation followed by heterogeneous Fenton-like oxidation[J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 286-293.
- [7] PUNZI M, ANBALAGAN A, BOMER R A, *et al.* Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 290-299.
- [8] XU W J, ZHANG W S, LI Y, *et al.* Adsorption of methyl orange dye from aqueous solutions by acrylic composite resin chemically modified with calcium lignosulphonate[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016, (3): 307-314.
- [9] THINES R K, MUBARAK N M, NIZAMUDDIN S, *et al.* Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 72: 116-133.
- [10] MAULION R V, ABACAN S A, ALLORDE G G, *et al.* Oil spill adsorption capacity of activated carbon tablets from corncobs in simulated oil-water mixture[J]. *Asia Pacific Journal of Multidisciplinary Research*, 2015, 3: 146-151.
- [11] GU J C, XIAO P, ZHANG L, *et al.* Construction of superhydrophilic and under-water superoleophobic carbon-based membranes for water purification[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(77): 73399-73403.
- [12] OLUFEMI B A, OTOLORINT F. Comparative adsorption of crude oil using mango (*mangifera indica*) shell and mango shell activated carbon[J]. *Environmental Engineering Research*, 2017, 22(4): 384-392.
- [13] CHEN X W, HONG L, XU Y F, *et al.* Ceramic pore channels with induced carbon nanotubes for removing oil from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(4): 1909-1918.
- [14] ROGEL E, MOIR M E, HURT M, *et al.* Asphaltene and maltene adsorption into graphene[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10): 9538-9545.
- [15] ZHAO D, YU L, LIU D X. Ultralight graphene/carbon nanotubes aerogels with compressibility and oil absorption properties[J]. *Materials*, 2018, 11(4): 641-651.
- [16] LI N (李娜), FENG Y (封严). Preparation of graphene modified melt-blown polypropylene nonwovens and their adsorption properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(8): 29-33.
- [17] ZHANG S, TIAN L D, CHEN X H, *et al.* Ultralight graphene/carbon nanofibers/carbon nanotubes aerogels with thermal insulating and hot-oil adsorption performance[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 7409-7419.
- [18] LEE C, WEI X, KYSAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [19] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146: 351-355.
- [20] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [21] WANG J, CHEN B L, XING B S. Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast and efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2016, 50(7): 3798-3808.
- [22] ZHAO J, WANG Z, WHITE J C, *et al.* Graphene in the aquatic environment: Adsorption, dispersion, toxicity and transformation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 9995-10009.
- [23] YANG K J, CHEN B L, ZHU X Y, *et al.* Aggregation, adsorption, and morphological transformation of graphene oxide in aqueous solutions containing different metal cations[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(20): 11066-11075.
- [24] XU W L (许文龙), CHEN S (陈爽), ZHANG J H (张津红), *et al.* Preparation and adsorption of carboxymethyl cellulose graphene composite aerogels[J]. Journal of Materials Engineering (材料工程), 2020, 48(9): 77-85.
- [25] YANG W J, TANG S H, WEI Z, *et al.* Separate-free BiPO₄/graphene aerogel with 3D network structure for efficient photocatalytic mineralization by adsorption enrichment and photocatalytic degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 129720.
- [26] JIANG L, WEN Y Y, ZHU Z J, *et al.* A double cross-linked strategy to construct graphene aerogels with highly efficient methylene blue adsorption performance[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129169.
- [27] ZHOU Q, JIN B, ZHAO P, *et al.* rGO/CNQDs/ZIF-67 composite aerogel for efficient extraction of uranium in wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419(8/9): 129622.
- [28] LIU X T, PANG K, YANG H, *et al.* Intrinsically microstructured graphene aerogel exhibiting excellent mechanical performance and super-high adsorption capacity[J]. Carbon, 2020, 161: 146-152.
- [29] NIU L L, XIE J, CHEN P W, *et al.* Quasi-static compression properties of graphene aerogel[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 111: 108225.
- [30] YANG H N, ZHANG C K, MENG Q H, *et al.* Pre-lithiated manganous oxide/graphene aerogel composites as anode materials for high energy density lithium ion capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2019, 431: 114-124.
- [31] RODRIGUEN-MATA V R, GONZALEZ-DOMINGUEZ J M, BENITO A M, *et al.* Reduced graphene oxide aerogels with controlled continuous microchannels for environmental remediation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(3): 1210-1222.
- [32] ZHU K M, YAN W Q, LIU S J, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of MnO_x-CeO₂/reduced graphene oxide composite aerogels for low temperature selective catalytic reduction of NO_x[J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 145024.
- [33] TRINH T T P N X, NGUYET D M, QUAN T H, *et al.* Preparing three-dimensional graphene aerogels by chemical reducing method: Investigation of synthesis condition and optimization of adsorption capacity of organic dye[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 23: 101023.
- [34] WANG R, XIE C Z, GOU B, *et al.* Significant thermal conductivity enhancement of polymer nanocomposites at low content via graphene aerogel[J]. Materials Letters, 2021, 305: 130771.
- [35] PAN K W, LENG T, SONG J, *et al.* Controlled reduction of graphene oxide laminate and its applications for ultra-wide band microwave absorption[J]. Carbon, 2020, 160: 307-316.
- [36] TEWATIA K, SHARMA A, SHARMA M, *et al.* Synthesis of graphene oxide and its reduction by green reducing agent[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 44: 3933-3938.
- [37] WANG S, WANG X, SHI X Y, *et al.* A three-dimensional polyoxometalate/graphene aerogel as a highly efficient and recyclable adsorbent for oil/water separation[J]. New Carbon Materials, 2021, 36(1): 189-197.
- [38] CHEN J D, LIANG Q W, PLOYCHOMPOO S, *et al.* Functional rGO aerogel as a potential adsorbent for removing hazardous hexavalent chromium: Adsorption performance and mechanism[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2020, 27: 10715-10728.
- [39] YAN S, ZHANG G Z, LI F B, *et al.* Large-area superelastic graphene aerogels based on a room-temperature reduction self-assembly strategy for sensing and particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) capture[J]. Nanoscale, 2019, 11(21): 10372-10380.
- [40] XUE F, LU Y, QI X D, *et al.* Melamine foam-templated graphene nanoplatelet framework toward phase change materials with multiple energy conversion abilities[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 365: 20-29.
- [41] NGUYEN D D, TAI N H, LEE S B, *et al.* Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7908-7912.
- [42] LIU D, TAI T, HE Y R. Solar heated graphene-melamine foam for absorbing oil and organic solvents[J]. Energy Procedia, 2019, 158: 490-496.
- [43] YAO B, CHANDRASEKARAN S, ZHANG H Z, *et al.* 3D-printed structure boosts the kinetics and intrinsic capacitance of pseudocapacitive graphene aerogels[J]. Advanced Materials, 2020, 32(8): 1906652.
- [44] QI Z, YE J C, CHEN W, *et al.* Compressible electrodes: 3D-printed, superelastic polypyrrole-graphene electrodes with ultrahigh areal capacitance for electrochemical energy storage[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3: 1870026.
- [45] GUO B B, LIANG G J, YU S X, *et al.* 3D printing of reduced graphene oxide aerogels for energy storage devices: A paradigm from materials and technologies to applications[J]. Energy Storage Materials, 2021, 39: 146-165.
- [46] LI B, HU N T, SU Y J, *et al.* Direct inkjet printing of aqueous inks to flexible all-solid-state graphene hybrid micro-supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 46044-46053.
- [47] ZHAO J X, ZHANG Y, ZHAO X X, *et al.* Direct ink writing of adjustable electrochemical energy storage device with high gravimetric energy densities[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(26): 1903965.
- [48] JIANG Y Q, XU Z, HUANG T Q, *et al.* Direct 3D printing of ultralight graphene oxide aerogel microlattices[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(16): 1707024.
- [49] XIANG X X (向笑笑), TIAN X W (田晓雯), LIU H E (刘会娥), *et al.* Controlled preparation of graphene-based aerogel beads[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2021, 33(7): 1092-1099.
- [50] ZHU J Y, REN H B, BI Y T. Opacified graphene-doped silica aerogels with controllable thermal conductivity[J]. Journal of Porous Materials, 2018, (12): 16971-16979.
- [51] WU K K, LIU X Y, LI Z T, *et al.* Fabrication of chitosan/graphene oxide composite aerogel microspheres with high bilirubin removal performance[J]. Materials Science & Engineering, 2020, 106: 110162.
- [52] OZTUNA F E S, BEYAZAY T, UNAL U. Facile synthesis of graphene aerogel supported nickel/nickel oxide core-shell nanoparticles: Efficient electrocatalysts for oxygen evolution reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(46): 28131-28141.
- [53] LIU H L, GAO B, YUAN W J, *et al.* Modification of graphene aerogel with titania nanotubes for efficient methylene blue adsorption kinetics [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2021, 97: 271-280.
- [54] LI Y P, SHI L, GAO X P, *et al.* Constructing a charged-state Na-NiCl₂ battery with NiCl₂/graphene aerogel composite as cathode[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 421: 127853.
- [55] ZHAO T, QIU Z H, ZHANG Y, *et al.* Using a three-dimensional hydroxyapatite/graphene aerogel as a high-performance anode in microbial fuel cells[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105441.
- [56] LYU Y, XING B L, YI G Y, *et al.* Synthesis of oxygen-rich TiO₂/coal-based graphene aerogel for enhanced photocatalytic activities[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 117(6): 105169.
- [57] MENG Q, WAN H C, ZHU W K, *et al.* Naturally dried, double nitrogen-doped 3D graphene aerogels modified by plant extracts for multifunctional applications[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2018, 6: 1172-1181.
- [58] ZHANG Y Q, ZHANG L, ZHANG G Z, *et al.* Naturally dried graphene-based nanocomposite aerogels with exceptional elasticity and high electrical conductivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 21565-21572.
- [59] LUO Z R, LI D D, HUANG L H, *et al.* Flexible and superhydrophobic aerogel based on an interpenetrating network of konjac glucomannan and reduced graphene oxide for efficient water-oil separation[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 12884-12896.