

海藻酸钠基碳气凝胶的研究进展

夏宝国, 刘帆, 李美青, 刘天宝*, 闫秀玲*

伊犁师范大学化学与环境科学学院, 新疆 伊犁

收稿日期: 2022年5月6日; 录用日期: 2022年6月9日; 发布日期: 2022年6月17日

摘要

碳气凝胶的孔隙发达, 具有良好的导电性和孔隙率, 可作为环境友好型功能材料。海藻酸钠水凝胶是介于液体和固体间的三维网状结构亲水性聚合物, 海藻酸钠和多价态金属阳离子可以交联最终制备金属离子掺杂的海藻酸钠基碳气凝胶。海藻酸钠基碳气凝胶在吸附、超级电容器等诸多领域取得较好的应用潜力, 本文综述了海藻酸钠基碳气凝胶的最新研究, 主要包括海藻酸钠基碳气凝胶的制备和诸多领域的应用。

关键词

碳气凝胶, 海藻酸钠, 制备工艺, 电化学, 吸附

Research Progress of Sodium Alginate Based Carbon Aerogel

Baoguo Xia, Fan Liu, Meiqing Li, Tianbao Liu*, Xiuling Yan*

College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yili Xinjiang

Received: May 6th, 2022; accepted: Jun. 9th, 2022; published: Jun. 17th, 2022

Abstract

Carbon aerogels have developed pores, good conductivity and porosity, and can be used as environment-friendly functional materials. The sodium alginate hydrogel is a hydrophilic polymer with a three-dimensional network structure between a liquid and a solid, and the sodium alginate can be crosslinked with multivalent metal cations to finally prepare the sodium alginate-based carbon aerogel doped with the metal ions. Sodium alginate-based carbon aerogels have good application potential in many fields, such as adsorption, supercapacitor and so on. In this paper, the

*通讯作者。

latest research of sodium alginate-based carbon aerogels is reviewed, including the preparation of sodium alginate based carbon aerogel and its application in many fields.

Keywords

Carbon Aerogel, Sodium Alginate, Preparation Technology, Electrochemistry, Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

气凝胶自 1930 年发明以来备受关注,气凝胶是通过气体在其整个内部膨胀后,从而形成非流体胶体、聚合物网络胶体,由松散堆积的粘结颗粒和纤维组成。碳气凝胶是已知的最轻的固体材料,可以工业化生产,具有较大应用潜力。从初始凝胶中除去所有的溶胀剂可以得到气凝胶,它的体积没有显著减少[1],干燥几乎任何种类的湿凝胶可获得纳米结构固体,气凝胶可以形成不同形状和尺寸的颗粒,是新型的功能化绿色材料。气凝胶具有较大的内部空隙空间(高达>99%),被认为是一种开孔-介孔的泡沫,具有吸引人的特殊性质,如密度低、热导率低、介电常数低、比表面积高和高声阻抗等[2]。传统的碳气凝胶是采用间苯二酚和甲醛为原料制备,由于其所需准备时间较长、条件苛刻,因此制备过程也比较复杂。

海藻酸钠是一种共聚物,其中的 G 单元和 M 单元按不同比例的 GM、MM 和 GG 片段杂化而成。海藻酸钠中的 Na^+ 可在溶剂中与多价态的金属阳离子(Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 等)进行离子交换,使多个 G 单元与多价金属阳离子相互交联组成“蛋壳”模型,形成海藻酸钠基水凝胶,通过去除其中的溶剂可得金属离子掺杂的碳气凝胶。近年来使用海藻酸钠等生物质及其衍生物制备的碳气凝胶在电化学、吸附等领域都有广阔的应用前景,受到科研工作者的青睐,被广泛研究,因此,本文对其制备方法、研究领域以及最新的研究进行了综述。

2. 海藻酸钠基碳气凝胶的制备

2.1. 海藻酸钠基碳气凝胶制备

海藻酸钠气凝胶有生物可降解性、溶解性好、稳定性好、安全性高、无毒性、低成本等优点,因此海藻酸钠气凝胶可应用于食品加工、药物制剂、印纺工业等领域,其主要的制备原理是通过冷冻干燥法对水凝胶进行冷冻,当冰进一步升华为水蒸气后便制得气凝胶。但是由于毛细管力在简单的蒸发干燥过程中会使纳米结构坍塌,根据凝胶的类型和机械稳定性,可以采用不同的干燥工艺,填充孔隙的溶剂被超临界流体转化或交换,随后排出,如图 1 所示[1]。在某些情况下,如果凝胶结构足够坚固,可以承受冰晶生长或毛细管力,那么该效果也可以通过冷冻干燥或甚至蒸发干燥来实现。由于海藻酸钠可以和离子进行交联,形成水凝胶具有较好的机械结构,从而离子交换法-冷冻干燥法也被用来制备海藻酸钠气凝胶,如 Zuozhao Zhai 等[3]以海藻酸钠为碳源,采用一步碳化法、离子交换法和冷冻干燥法制备了比表面积为 $230.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的铜掺杂碳气凝胶。Kaiqiang Dong 等[4]也采用这种方法制备了三维多孔的海藻酸钠/结冷胶气凝胶来去除废水中亚甲基蓝,结冷胶的加入将会引入更多的活性基团,通过结冷胶与海藻酸钠离子交联和氢键作用构建双网络结构,提高了吸附剂的机械强度。所以,利用海藻酸钠和金属离子可交联的特性,可以简单有效的制备碳气凝胶。

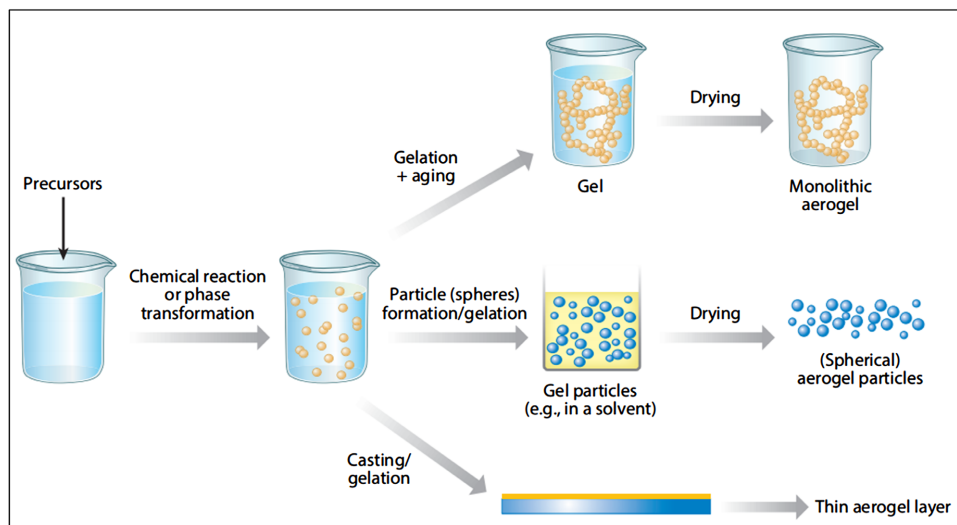


Figure 1. The main steps of aerogel synthesis [1]

图 1. 气凝胶合成的主要步骤[1]

传统的海藻酸钠基碳气凝胶合成过程繁琐，且性能较差。于是，采用环保的原料、简单的合成步骤和良好的性能设计来合成海藻酸钠基碳气凝胶至关重要。海藻酸钠基碳气凝胶制备流程如图 2 所示，将气凝胶进行高温碳化后结构稳定，可提高海藻酸钠气凝胶的比表面积。至此，海藻酸钠基碳气凝胶制备完成。

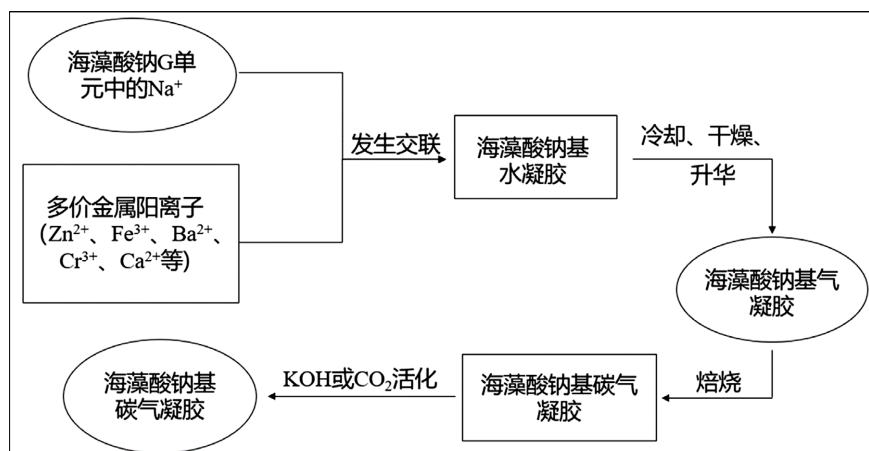


Figure 2. Preparation process of sodium alginate based carbon aerogel

图 2. 海藻酸钠基碳气凝胶制备流程

2.2. 海藻酸钠基碳气凝胶影响因素

海藻酸钠基传统的碳气凝胶影响因素可以分为：

1) 碳化的不同温度。碳化的不同温度会影响到海藻酸钠碳气凝胶的比表面积，若温度较低，样品中的许多有机物会没有被完全碳化，所以，样品的表面可能会存在许多有机基团，样品比表面积低。若温度较高，气凝胶的孔结构将会被损坏，同样会使得样品比表面积低。Lichen Xia 等[5]通过精确控制碳化温度和提高原料中 G/M 单元的相对摩尔比，制备出性能优异的掺氧多孔碳电极。

2) 是否进行了活化。将制得的碳气凝胶利用 CO_2 或 KOH 等活化剂进行活化(CO_2 主要是在样品表面

附着形成气孔以增多孔隙来增大比表面积。KOH 通过研磨接触刻蚀材料以增大比表面积。两者活化机理不同,形成的比表面积 KOH 较 CO₂ 排列较密且孔大,并且气体不易控制)。Qihong Bai 等[6]把海藻酸钠和细菌纤维素的复合材料作为超级电容器电极的碳源,通过交联作用和碳化制得碳气凝胶后,使用 KOH 进行活化来制备分级多孔富氧碳材料。

3) 金属离子交联的种类。不同金属的影响对超电性能比较显著,金属阳离子的掺杂有利于提高活性位点和导电能力。Cu 掺杂的碳气凝胶的循环稳定性较高,Mn 掺杂的气凝胶有利于促进 Li⁺ 的运输,进而提高锂电池的电化学性能。含 Ni 化合物掺杂后,可得性能优异的电催化剂。海藻酸钠基碳气凝胶能和多种金属离子交联,可有效提高电极材料的电容和吸附效率。Wang 等[7]发现导电聚合物和金属掺杂可以通过材料表面的快速可逆氧化还原反应产生更高的电容。以海藻酸钠(SA)为碳源,一步碳化法合成了 Cu 掺杂碳气凝胶(Cu-CA)。Cu-CA 的比表面积为 230.4 m²·g⁻¹。采用电镜扫描(SEM)和电镜透射(TEM)研究了 Cu-CA 的微观结构。Y.Y. Smolin 等[8]将纳米铜颗粒(Cu NPs)均匀地嵌入碳气凝胶中。Lichen Xia 等[5]以海藻酸钠为碳源,将其与 Ca²⁺ 离子进行交联来制备有大量的含氧官能团的海藻酸钠基碳气凝胶,制备出可应用于超级电容器的掺氧多孔碳电极。陈仕稳等[9]利用海藻酸钠包埋 Al 改性膨润土吸附处理腐殖酸。结果表明,随着海藻酸钠的加入,凝胶层间距增大,吸附容量增大。提高了腐殖酸的去除率。影响因素为:包埋量 > 聚乙烯醇 > 水杨酸。

4) 不同的原料和官能团。海藻酸钠基碳气凝胶与氧化石墨烯等原料复合,可制得性能显著的吸附材料和电化学材料。Yaoge Huang 等[10]将乙二胺溶液和海藻酸钠溶液进行混合搅拌后用注射器滴入 CaCl₂ 溶液中,通过冷冻干燥技术合成了新型的乙二胺改性海藻酸钙气凝胶。Chenlu Jiao 等[11]选取原位交联、冷冻干燥制得了排列整齐、疏松多孔的海藻酸钠/氧化石墨烯(GO-CA)碳气凝胶。Abou 等[12]发现海藻酸钙/三乙酸纤维素可以作为载体去除微生物处理有机废水。结果表明,有机物负荷小于 9 kg (m³·d)⁻¹ 时,BOD 吸附率在 90% 以上。Wang 等人[13]将海藻酸钠与聚乙烯醇和硝化细菌混合制备出孔径为 2~3 mm 的凝胶球,以吸附含有 NH₄-N 的有机污水。巩元娇等[14]研究使用活性炭、活化菌和海藻酸钠制备固定化凝胶球,并将固定化凝胶球放置于一定量的壳聚糖乙酸溶液中匀速搅拌进行挂膜,挂膜成功后,用 0.5% 海藻酸钠包衣处理原油废水。Sui Kunyan 等人[15]将碳纳米管和海藻酸钠溶液混合均匀后,滴加到 CaCl₂ 溶液中,形成 SA/MWNTs 钙凝胶珠,用于吸附甲基橙。刘浩怀等[16]对 GO/SA/CMC 凝胶球进行了机械性能的测试,发现加入 GO 和 CMC 对凝胶球的力学性能有很大的提升,当 GO 含量为 7%,CMC 含量为 15% 时,凝胶球的干态拉伸强度最大可达 124.5 MPa,复合材料湿态拉伸强度最大可达 31.0 MPa。Wu 等[17]用交联法制备了 β-环糊精/氧化石墨烯/海藻酸盐基(SCGG)凝胶球,以吸附亚甲基蓝并研究最佳去除条件。Na Ma 等[18]用 Ni/NiO/NiCo₂O₄ 纳米颗粒和掺杂 N 的碳纳米管气凝胶合成了新型三维杂化纳米气凝胶电催化剂。将一定数目的碳纳米管与纯的海藻酸钠分散在去离子水中,得到海藻酸钠/碳纳米管水溶液。将此水溶液用注射器滴入含 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的水溶液中,搅拌形成 Ni 和 Co 交联水凝胶。杨慧等[19]发现凹凸棒土对凝胶膜传质性能的改善优于活性炭。武心华等[20]发现沸石粉对活性菌株的固定化作用强于活性炭,将其加入凝胶球中可以显著提高 COD 的去除效率。郑瑞雨等[21]将 Artemia 虫卵壳作为载体,在海藻酸盐和活性细菌的溶液中形成凝胶球。Junlu Zhang 等[22]制备具有多孔结构的氮掺杂活性碳气凝胶用于锂离子电池。此碳气凝胶具有较大的比表面积和独特的三维孔结构。

综上所述,在合成碳气凝胶时,控制溶剂的去除速率是合成气凝胶的关键因素,温度过低,导致碳化不完全,温度过高,导致结构被破坏。其次,有效的活化可提高气凝胶的比表面积,进而提高性能。再次,掺杂金属离子可提高离子交换效率,有利于改进电化学性能。最后,海藻酸钠基碳气凝胶与不同的原料和官能团相作用,可以得到性能更优异的复合材料。

3. 海藻酸钠基碳气凝胶的应用

3.1. 超级电容器

海藻酸钠基碳气凝胶有较高孔隙率、较优比表面积、优良导电性等优点, 可将其设计为超级电容器的电极材料。超级电容器是一种比能大、功率极高、高可靠性、长循环寿命的新型储能设备, 在电动汽车领域有着极大的应用潜力[23]。Zhang 等[24]发现碳纳米管、活性炭、石墨烯等碳材料被广泛用于制备超级电容器的电极材料。碳材料的导电能力是通过电极和电解质表面的离子在一个小的距离的双层分离实现的。碳材料的电荷存储是一种非法拉第过程, 具有很高的稳定性, 但受到双层电容较小的限制。此外, 引入法拉第反应可以提高碳材料的电容。Jeong 等[25]研究表明掺杂一定比例的杂原子(如 N、O、S、P 或 B)使碳材料具有部分赝电容。因此, 金属、导电聚合物和碳材料的复合材料得到了广泛的合成和研究。Qihong Bai 等[5]采用循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)三电极体系, 以甘汞电极作为参比电极, 测试了 Cu-CA 超级电容器电极材料电化学性能。由于金属掺杂和独特的分层多孔结构, 在扫速为 $0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的(恒流充放电) GCD 条件下, Cu-CA 作为电极材料时比电容经数据分析对比得出可达 $414.4 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 且 Cu-CA 电极循环稳定性非常优异。Cu-CA 优异的电化学性能表明其在储能领域具有广阔的前景。Cai 等[26]在这些纳米结构的凝胶化或组装过程中, 加入海藻酸钠, 由于其与金属阳离子的交联作用, 使得最终所得到的气凝胶催化剂将具有暴露活性位点高和导电的特点, 进而促进电催化。Na Ma 等[18]制备了由 Ni/NiO/NiCo₂O₄ 纳米颗粒和掺杂 N 的碳纳米管气凝胶组成的新型三维杂化纳米气凝胶电催化剂。Ying Che 等[27]以环境友好的海藻酸钠为碳源, 采用原位一步法合成了 MoO₂/海藻酸钠碳气凝胶复合材料, 在该复合材料中, 将 MoO₂ 纳米颗粒嵌入到碳气凝胶基体中形成网络结构。通过使用碳气凝胶基质, 来促进 Li⁺ 的传输, 并在充放电过程中提供空间用以 MoO₂ 的体积膨胀。

随着化石能源的不断消耗, 人类社会亟需绿色高效的储能设备。J.R. Miller 等[23]研究得导电材料是影响超级电容器性能的关键因素。此碳材料为三维网络结构, 具有石墨化度高和导电性良好的特点。在 6 M KOH 三电极体系中, 由于富氧含量和多孔结构的协同作用, 在 700°C, $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下焙烧的样品显示出高达 $302 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高质量电容, 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电容保持率达 70% 以上, 在做了 1 万次循环后, 电容保持率达 93.8% 左右, 表现出较强的循环稳定性。单个 CA 电极在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行测试得出能量密度可达 $23.7 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在三电极体系中, 通过各项测试研究了铜掺杂碳气凝胶作为超级电容器电极材料的性能。由于金属的掺杂和独特的多级孔结构, 铜掺杂碳气凝胶电极在扫描速率为 $0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的恒电流测试下的比电容高达 $414.4 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 得到循环稳定性较突出。此材料还具有环保、易制造、成本低廉等优点, 可成为超级电容器的电极材料。此电极具有大孔、中孔和微孔的分级孔隙结构, 可提高超级电容器的电化学性能。互连的微孔 - 介孔 - 大孔结构的表面积高达 $1531.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。该电极材料在 6M KOH 电解质中在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下提供高达 $424.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电容, 此电极的电容是以前生物质前驱体生产的其他碳质电极的电容的两倍, 还表现出优异的循环稳定性, 在 $8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下, 2 万次充放电后, 电容保持率为 90.4%, 库仑效率为 100%。因此, 此海藻酸钠碳化气凝胶掺氧多孔碳电极可用于高性能超级电容器。

综上所述, 海藻酸钠基碳气凝胶还可通过水热、高温与其他高价态的金属原子掺杂以合成超级电容器的电极材料, 测得其性能显著。因此, 许多研究人员又按照不同比例去对其进行掺杂, 以得到最佳合成比例, 不仅如此, 还对其合成条件及影响性能的因素做了尝试。于是, 其在超级电容器的应用领域具有广阔的前景和研究潜力。

3.2. 吸附

海藻酸钠含有羧基和羟基, 可作为配位点和反应位点, 所以, 海藻酸钠本身就是一种优良的天然金

属离子吸附剂。但凝胶拥有三维的多孔结构, 且具有密度低、官能团丰富和优越的吸附性能等特点, 因此, 海藻酸钠基碳气凝胶可看作是有应用前景的吸附剂。在其作为吸附剂的使用过程中, 其易于分离和回收且无二次污染的问题, 深受广大专家学者的喜爱, 有许多科研人员将其应用在吸附污水中的重金属离子和毒性较高有机物等领域。

Chenlu Jiao 等[11]选取原位交联、冷冻干燥处理后, 制得了排列整齐、疏松多孔的海藻酸钠/氧化石墨烯(GO-CA)碳气凝胶。Belhouchat 等人[28]使用活性有机膨润土和海藻酸钠制成的凝胶珠吸附水溶液中的亚甲基蓝和甲基橙。Wu 等人[29]研究比较了海藻酸钠包埋固定菌和游离菌对 COD 的去除率。杜青平等[30]用海藻酸钠、活性炭、聚乙烯醇和青霉素制备凝胶球。Yaoge Huang 等[10]用其去除水溶液中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 。此海藻酸钠气凝胶可通过酸处理再生而被重复使用。在吸附过程中, 当离子交换的第一个循环结束后, 几乎无法检测到 Ca^{2+} 。并且通过 XPS 光谱可以看出, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 是通过螯合作用进行吸附。吸附结果表明, 该吸附材料对 Pb^{2+} 的去除量为 $219.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对 Cu^{2+} 的去除量为 $87.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Chenlu Jiao 等[11]得到海藻酸钠链可与氧化石墨烯间形成较强的氢键, 相比于纯的海藻酸钠基碳气凝胶, 合成的(GO-CA)碳气凝胶有着较大的弹性和优异的机械强度。当氧化石墨烯掺入量为 4% 时, 氧化石墨烯的抗压强度为 324 kPa, 在五次压缩测试后, 该复合材料抗压强度保持 249 kPa, 可以看出有显著的改善。通过 SEM 的结果显示, 氧化石墨烯的加入明显改善了气凝胶的孔隙率, 有利于提高材料的强韧性和吸附性。通过测试实验发现, 加入氧化石墨烯后的(GO-CA)碳气凝胶也对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量显著增加, 对含有 Cu^{2+} 的水溶液的最大单层吸附含量为 $98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对含有 Pb^{2+} 的水溶液的最大单层吸附含量为 $267 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 氧化石墨烯的包埋处理和原位交联方法使海藻酸钠/氧化石墨烯气凝胶在废水处理中具有很大的应用前景。这些研究结果表明, 促进了海藻酸钠/结冷胶气凝胶对亚甲基蓝的吸附。在 313 K 时, 海藻酸钠/结冷胶气凝胶对亚甲基蓝的最大吸附量为 $1456.45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在五次吸附和脱附后, 海藻酸钠/结冷胶气凝胶的吸附量相比于初始的吸附量降低了 1.44%。因此, 海藻酸钠/结冷胶气凝胶可成功有效地用于去除废水中的亚甲基蓝[31] [32] [33] [34]。在固定微生物处理有机废水的研究中, 海藻酸钠碳气凝胶成功地解决了传统的悬浮生物处理方法中微生物与水分离困难、收集不便、污泥量大、二次污染和对环境的敏感性。肖美艳等[35]发现常用的微生物固定化方法主要有吸附固定、交联固定和包埋固定。Wu 等人[29]结果表明, 固定菌的去除率较好, 可达 80% 以上, 且能重复使用。Wang 等人[13]结果表明, 含有 10% 聚乙烯醇、2% 海藻酸钠和 2% 氯化钙的硝化细菌对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附效果最好, 对 COD 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附率分别为 73% 和 85%。同时, 提高进水 COD/N 可以提高废水的脱氮效果。杜青平等[30]以吸附水中的氯苯得到, 添加活性炭可以提高凝胶颗粒的力学性能、传质性能、稳定性和氯苯吸附率。加入 1% 活性炭后, 氯苯的去除率可达 80% 以上得出结果, 凝胶微球的降解性能高于游离菌, 在适当的环境条件下性能明显提高, 挂膜后机械强度再次提高。研究发现, *Artemia* 虫卵壳的加入可以扩大球内空隙, 有效改善传质, 增强柴油的吸附效果。最高去除率计算为 50%。寇锡元等[36]使用凝胶珠, 如藻类、活性污泥和海藻酸钠, 来吸收氮、磷和其他污染物。研究发现, 凝胶球在一定条件下可对氮、磷的吸附率达到 90% 以上。

经过 3 次再生, 氢氧化钠凝胶对腐殖酸的吸附率可达 70%。施晓宁等[37]使用海藻酸钠钙凝胶球来掩埋凹凸棒土。对凝胶球的表征表明, 凝胶球体系有效地增加了凹凸棒石的分散性, 凹凸棒石还减少了 SA 链的缠结, 导致表面褶皱增加, 比表面积增加。凝胶微球对亚甲基蓝的吸附容量高达 $167.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附动力学符合准二级动力学模型。Belhouchat 等[28]实验结果表明, 活性有机膨润土对钼的去除率随活性有机膨润土用量的增加而增加, 对 MB 的去除率随活性有机膨润土用量的增加而降低。结果表明, SA 本身对甲基橙的去除率很低, 而 MWNTs 因其巨大的比表面积而具有很大的吸附能力, 其对 MO 的吸附性能远远优于 SA。同时, 较低的 pH 值可以提高凝胶球的吸附容量, 对甲基橙的吸附效果可达 80% 以上。LiMF 等人[38]将混合物放入 SA 中, 制备复合凝胶球, 研究其对环丙沙星(CPX)的去除作用。尤月等[39]

将 GO/SA/CMC 凝胶珠与海藻酸钠和羧甲基纤维素采取不同比例混合。在测试的最佳条件下,对于亚甲基蓝的吸附容量可达 $90.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,热力学研究表明该吸附过程为自发吸热过程,且凝胶球经盐酸再生 4 次后吸附率仍可达 80% 以上。结果表明,SCGG 凝胶球对 MB 的去除率达到 80% 以上,吸附容量可达 $133.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经过 6 次盐酸再生后,吸附率仍可达 82%。

综上所述,海藻酸钠基碳气凝胶是一种性能优异且具有高度选择性的吸附材料,于是从混合物中提取特定的有机化合物成为可能,可从污水中分离和回收重金属离子、吸附有害物质。许多科研人员对其进行了改性,使其吸附性能得到显著提升,又按照不同组成比例和不同材料掺杂合成高性能吸附剂,来解决生产生活中的废水处理问题,紧扣绿色低碳环保的政策,围绕该主题,许多研究工作者对该材料进行了改进创新,并取得了显著成果,海藻酸钠基碳气凝胶在吸附领域有广阔的应用前景和未探究的潜在性价值。

4. 结论

1) 海藻酸钠基碳气凝胶及其复合材料各项性能非常显著,海藻酸钠基碳气凝胶复合材料是十分优异的高性能多用途材料,采用环保的原料、简单的合成步骤和良好的性能设计来合成海藻酸钠基碳气凝胶至关重要。其应用领域广阔,目前较多应用于电化学和吸附领域。海藻酸钠基碳气凝胶复合材料如何提高性能,依旧面临着巨大的挑战。

2) 在电化学领域,海藻酸钠基碳气凝胶还可通过水热、高温与其他高价态的金属原子掺杂以合成超级电容器的电极材料,测得其性能显著。因此,许多研究人员又按照不同比例去对其进行掺杂,以得到最佳合成比例,不仅如此,还对其合成条件及影响性能的因素做了尝试。于是,其在超级电容器的应用领域具有广阔的前景和研究潜力。许多研究人员又以不同比例的原料对海藻酸钠基碳气凝胶进行掺杂,以得到最佳合成比例,不仅如此,还对其合成条件及影响因素做了探究。海藻酸钠凝胶和非贵金属基催化剂在电催化领域将受到越来越多的关注。可应用于合成各种高性能的锂离子电池,就目前各种电子设备的出现,都离不开质轻的锂离子电池,故其在电池领域备受关注。

3) 海藻酸钠基碳气凝胶在吸附领域应用频繁,其吸附性能亦不断被提高,就目前研究,其适用于吸附生产生活中产生的污水以及进行简单的废水和有机物质处理。由于海藻酸钠凝胶球的表面相对较薄,凝胶球对有机化合物,尤其是大分子的吸附效果得到了改善。同时,海藻酸盐凝胶球含有 Ca^{2+} 和其他金属离子,这些离子容易沉淀,并被 CO_3^{2-} 和其他离子破坏,导致凝胶球被降解,从而国内外的研究重点从探究该材料的最佳条件、最佳配比转移到海藻酸钠基碳气凝胶的应用范围和耐盐性。

基金项目

薰衣草蒸馏废渣提取腐植酸及深度利用重点项目(编号: 2020YSHXZD03)。

参考文献

- [1] Smirnova, I. and Gurikov, P. (2017) Aerogels in Chemical Engineering: Strategies toward Tailor-Made Aerogels. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **8**, 307-334. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101458>
- [2] Mulik, S., Sotiriou-Leventis, C., Churu, G., et al. (2008) Cross-Linking 3D Assemblies of Nanoparticles into Mechanically Strong Aerogels by Surface-Initiated Free-Radical Polymerization. *Chemistry of Materials*, **20**, 5035-5046. <https://doi.org/10.1021/cm800963h>
- [3] Zhai Z.Z., Ren, B., Xu, Y.L., et al. (2019) Green and Facile Fabrication of Cu-Doped Carbon Aerogels from Sodium Alginate for Supercapacitors. *Journal of Organic Electronics*, **70**, 246-251. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.04.028>
- [4] Dong, K.Q., Xu, K.J., Wei, N.S., et al. (2022) Three-Dimensional Porous Sodium Alginate/Gellan Gum Environmen-

- tally Friendly Aerogel: Preparation, Characterization, Adsorption, and Kinetics Studies. *Journal of Chemical Engineering Research and Design*, **179**, 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.01.027>
- [5] Xia, L.C., Huang, H., Fan, Z., *et al.* (2019) Hierarchical Macro-/Meso-/Microporous Oxygen-Doped Carbon Derived from Sodium Alginate: A Cost-Effective Biomass Material for Binder-Free Supercapacitors. *Journal of Materials & Design*, **182**, Article ID: 108048. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108048>
- [6] Bai, Q.H., Xiong, Q.C., Li, C., *et al.* (2018) Hierarchical Porous Carbons from a Sodium Alginate/Bacterial Cellulose Composite for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Journal of Applied Surface Science*, **455**, 795-807.
- [7] Wang, X.Y., Wang, X.Y., Yi, L.H., Liu, L., Dai, Y.Z. and Wu, H. (2013) Preparation and Capacitive Properties of the Core-shell Structure Carbon Aerogel Microbeads-Nanowhisker-Like NiO Composites. *Journal of Power Sources*, **224**, Article ID: 317323. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.064>
- [8] Smolin, Y.Y., Aken, K.L.V., Boota, M., Soroush, M., Gogotsi, Y. and Lau, K.K.S. (2017) Engineering Ultrathin Polyaniline in Micro/Mesoporous Carbon Supercapacitor Electrodes Using Oxidative Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, **4**, 1601201-1601209. <https://doi.org/10.1002/admi.201601201>
- [9] 陈仕稳. 改性膨润土颗粒制备及对微污染水中UV(254)和NH₄-N的去除研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- [10] Huang, Y.G. and Wang, Z.Q. (2018) Preparation of Composite Aerogels Based on Sodium Alginate, and Its Application in Removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from Water. *International Journal of Biological Macromolecules*, **107**, 741-747. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.057>
- [11] Jiao, C.L., Xiong, J.Q., Tao, J., *et al.* (2016) Sodium Alginate/Graphene Oxide Aerogel with Enhanced Strength-Toughness and Its Heavy Metal Adsorption Study. *International Journal of Biological Macromolecules*, **83**, 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.061>
- [12] Abou-El-Naga, El-Shinnawi, M.M., El-Shimi, S.A., *et al.* (1997) Changes in the Physico-Chemical Properties of Biological Wastes during Compost Processing under Aerobic Conditions. *Egyptian Journal of Soil Science*, **21**, 211-216.
- [13] Wang, W., Ding, Y., Wang, Y., *et al.* (2016) Intensified Nitrogen Removal in Immobilized Nitrifier Enhanced Constructed Wet-Lands with External Carbon Addition. *Bioresource Technology*, **218**, 1261-1265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.135>
- [14] 巩元娇. 固定化微生物处理含油污水的研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [15] 隋坤艳, 谢丹, 高聳, 等. 海藻酸钠/碳纳米管复合凝胶球的制备及其吸附性能[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 268-270.
- [16] 刘浩怀, 何芝洲, 刘鹏, 等. 氧化石墨烯/羧甲基纤维素钠/海藻酸钠复合材料的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 103-105.
- [17] Wu, Y., Qi, H., Shi, C., *et al.* (2017) Preparation and Adsorption Behaviors of Sodium Alginate-Based Adsorbent-Immobilized β -Cyclodextrin and Graphene Oxide. *RSC Advances*, **7**, 31549-31557. <https://doi.org/10.1039/C7RA02313H>
- [18] Ma, N., Jia, Y., Yang, X.F., *et al.* (2015) Seaweed Biomass Derived (Ni, Co)/CNTs Nanoaerogels: Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 6376-6384. <https://doi.org/10.1039/C6TA00591H>
- [19] 杨慧. 添加吸附剂对包埋固定化微生物凝胶小球性能的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2007.
- [20] 武心华. 刺参池塘有机物降解菌固定化及其对水质净化作用研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [21] 郑瑞雨. 渤海湾中柴油降解菌的降解性能及其固定化研究[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [22] Zhang, J.L., Zhang, L.J., Yang, S.L., *et al.* (2017) Facile Strategy to Produce N-Doped Carbon Aerogels Derived from Seaweed for Lithium-Ion Battery Anode. *Journal of Alloys and Compounds*, **701**, 256-261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.082>
- [23] Miller, J.R. and Burke, A.F. (2008) Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications. *The Electrochemical Society Interface*, **17**, 53-57. <https://doi.org/10.1149/2.F08081IF>
- [24] Zhang, W.L., Lin, N., Liu, D.B., Xu, J.H., Sha, J.X., Yin, J., Tan, X.B., Yang, H.P., Lu, H.Y. and Lin, H.B. (2017) Direct Carbonization of Rice Husk to Prepare Porous Carbon for Supercapacitor Applications. *Energy*, **128**, 618-625. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.065>
- [25] Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., Choi, Y.J., Shin, H.J., Kang, J.K. and Choi, J.W. (2011) Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*, **11**, 2472-2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>

- [26] Cai, B. and Eychmüller, A. (2018) Promoting Electrocatalysis upon Aerogels. *Advanced Materials*, **2018**, Article ID: 1804881. <https://doi.org/10.1002/adma.201804881>
- [27] Che, Y., Zhu, X.Y., Li, J.J., *et al.* (2016) Simple Synthesis of MoO₂/Carbon Aerogels Anodes for High Performance Lithium Ionbatteries from Seaweed Biomass. *Journal of RSC Advances*, **6**, 106230-106236. <https://doi.org/10.1039/C6RA22642F>
- [28] Belhouchat, N., Zaghouane-Boudiaf, H. and Viseras, C. (2016) Removal of Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solution with Activated Organo-Bentonite/Sodium Alginate Encapsulated Beads. *Applied Clay Science*, **135**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.031>
- [29] Wu, L., Ge, G. and Wan, J. (2009) Biodegradation of Oil Wastewater by Free and Immobilized *Yarrowia Lipolytica* W29. *Journal of Environmental Sciences*, **21**, 237-242. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62257-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62257-3)
- [30] 杜青平, 陈展明, 李彦旭, 等. 活性炭含量对 PVA-SA 固定化小球处理氯苯微污染废水的影响[J]. 广东工业大学学报, 2017, 34(4): 22-26.
- [31] Jeon, C. and Yoo, Y.J. (2002) Novel Immobilization of Alginic Acid for Heavy Metal Removal. *Biochemical Engineering Journal*, **11**, 159-166. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00020-7)
- [32] Hsu, H., Jhuo, Y., Kumar, M., *et al.* (2010) Simultaneous Sulfate Reduction and Copper Removal by a PVA-Immobilized Sulfate Reducing Bacterial Culture. *Bioresource Technology*, **101**, 4354-4361. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.094>
- [33] Zhao, X., Wang, Y., Ye, Z., *et al.* (2006) Oil Field Wastewater Treatment in Biological Aerated Filter by Immobilized Microorganisms. *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.02.006>
- [34] Bashir, T.A., Soni, A.G., Mahulkar, A.V., *et al.* (2011) The CFD Driven Optimisation of a Modified Venturi for Cavitation Activity. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **89**, 1366-1375. <https://doi.org/10.1002/cjce.20500>
- [35] 肖美燕, 徐尔尼, 陈志文. 包埋法固定化细胞技术的研究进展[J]. 食品科学, 2003, 24(4): 158-161.
- [36] 寇希元, 张晓青, 张雨山, 等. 固定化藻菌去除海水冲厕污水中氮磷的实验研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2703-2706.
- [37] 施小宁, 张浩波, 陈晖, 等. 海藻酸钠/研磨处理 APT 复合凝胶小球对亚甲基蓝吸附研究[J]. 应用化工, 2017, 46(11): 2178-2182.
- [38] Li, M.F., Liu, Y.G., Liu, S.B., *et al.* (2017) Cu(II)-Influenced Adsorption of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions by Magnetic Graphene Oxide/Nitrilotriacetic Acid Nanocomposite: Competition and Enhancement Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, **319**, 219-228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.016>
- [39] 尤月, 吴彦晨, 王兴花, 等. 氧化石墨烯改性海藻酸钠凝胶球的吸附性能[J]. 东北林业大学学报, 2017, 45(10): 82-87.