引用格式：常维纯，马湘筠，岳建岭，等．高效吸油石墨烯气凝胶的制备及其吸附性能[J]．材料工程，2026，54(3)：59-66.
CHANG Weichun，MA Xiangjun，YUE Jianling，et al. Preparation of highly efficient oil-absorbing graphene aerogel and its adsorption property[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(3)：59-66.

高效吸油石墨烯气凝胶的制备及其吸附性能

常维纯[1]，马湘筠[2]，岳建岭[2]，唐秀之[3*]

（1 国家管网集团科学技术研究总院分公司，河北 廊坊 065000；2 中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083；3 中南大学 航空航天技术研究院，长沙 410083）

摘要：石油泄露对环境的破坏严重威胁了地球的生态系统，轻质多孔的石墨烯气凝胶(GA)在回收石油方面有着广阔的应用前景，提高GA的吸油效率是一项颇具挑战的工作。本工作通过水热法结合乙二胺化学还原制备了GA材料，并采用内部原位生长碳纳米管的策略来进行结构优化，最后利用十八胺表面修饰进一步提升材料的吸油性能。对得到的GA材料的制备工艺、化学成分、微观形貌、物相构成、吸油特性等进行研究。结果显示：氧化石墨烯的浓度和乙二胺的用量对GA的成型性有显著影响，经过结构优化和表面修饰的GA吸油性能得到明显提升，制备的改性三维石墨烯具有良好的吸油能力，吸附量可达98.2 $g\cdot g^{-1}$，吸附通量为9.98×10^4 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$。本工作的研究成果将对今后开发高性能三维石墨烯吸油材料具有良好的技术参考。

关键词：石墨烯；气凝胶；吸油；结构优化；表面修饰
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000535　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000535
中图分类号：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)03-0059-08

Preparation of highly efficient oil-absorbing graphene aerogel and its adsorption property

CHANG Weichun[1]，MA Xiangjun[2]，YUE Jianling[2]，TANG Xiuzhi[3*]

（1 PipeChina Research Institute of Science and Technology，Langfang 065000，Hebei，China；
2 State Key Laboratory of Powder Metallurgy，Central South University，Changsha 410083，China；
3 Research Institute of Aerospace Technology，Central South University，Changsha 410083，China）

Abstract：Graphene aerogel，with its advantages of low density，high porosity，and a substantial specific surface area，holds promise for diverse applications in oil absorption. In this study，we employ ethylenediamine chemical grafting and a hydrothermal technique to synthesize graphene aerogel. To further refine its structure，carbon nanotubes（CNTs）are grown within the aerogel matrix using chemical vapor deposition. Subsequently，an octadecylamine surface treatment is applied further to enhance the oil absorption capacity of the material. We conduct a comprehensive investigation of the chemical composition，micromorphology，phase composition，and oil absorption properties of the prepared graphene aerogel material. The results reveal that the formability of the graphene aerogel is significantly influenced by the concentration of graphene oxide and the amount of ethylenediamine. Moreover，following structural optimization and surface modification，the oil absorption capability of the graphene aerogel increases dramatically. The modified three-dimensional graphene aerogel exhibits exceptional oil absorption capacity，with an adsorption capacity of up to 98.2 $g\cdot g^{-1}$ and an adsorption flux of 9.98×10^4 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$. The technological insights obtained from this work will serve as a valuable reference for developing high-performance 3D graphene oil-absorbing materials. The results of this study offer a promising technical foundation for advancements in this field.

Key words：graphene；aerogel；oil absorption；structure optimization；surface modification

在过去的几十年里，在石油的开采、运输和储存过程中发生了许多石油泄漏事故。由于大部分石油运输都是在海上进行的，因此大部分石油泄漏事故都发生在海上[1]。为了解决这些由于石油泄漏而引起的环境问题，目前主要有三种不同的石油泄漏清理方法，即机械、化学和生物策略[1-4]。在这些技术中，吸油材料的使用因其生产成本低、易于制造，具有高选择性、环保和良好的可回收性等优良特性被认为是最有效的方法之一。然而，传统的吸油材料在吸附能力以及对环境友好方面存在不足，如天然无机吸油材料对非极性有机物的吸附量较小，天然有机吸油材料因浮力性质差而在吸油的同时吸水，而有机合成材料虽具有更好的吸附性能，但不能生物降解。因此，迫切需要开发环境友好、可重复使用、吸附能力较高的新型吸油材料，近些年来，各种类型的石墨烯（复合/元素掺杂）气凝胶/海绵/泡沫均被证实具有良好的疏水性，被广泛地研究以制备吸油材料。

气凝胶是一种具有极高孔隙率的三维纳米级多孔材料。由于其独特的纳米多孔结构，可通过毛细作用展现出显著的吸附能力。常见的具有吸油性能的气凝胶主要有二氧化硅气凝胶、生物质气凝胶、碳气凝胶[5-7]。石墨烯作为一种高比表面积、低密度、高强度以及高导电性和热导率的先进二维纳米碳材料，受到广泛关注。特别是由二维石墨烯构成的具备多孔结构的三维石墨烯，不仅能有效吸收重金属离子、无机阴离子和有机污染物，而且因其亲油疏水属性，与溶剂的分离变得容易，进而便于回收再利用。因此，三维石墨烯在解决石油污染和吸附方面具有重要的应用前景。Niu等[8]报道了一种高压釜膨松工艺合成多孔还原氧化石墨烯泡沫。经测量，还原后的石墨烯泡沫的吸收能力为其自身质量的26～37倍。Yang等[9]制备了一种还原氧化石墨烯薄膜，根据油和有机溶剂的密度不同，吸油比在8～45之间，并可通过真空加热或机械挤压回收利用。Liu等[10]用氧化石墨烯和还原氧化石墨烯涂覆聚氨酯海绵制备了一种吸油材料，研究表明：还原氧化石墨烯包覆海绵（80～160倍自身质量）的吸附能力优于氧化石墨烯包覆海绵（70～140倍自身质量）。王敬楠等[11]通过制备试剂级石墨烯气凝胶（graphene aerogel，GA）和工业级石墨烯气凝胶（GA-TP）发现GA-TP对有机溶剂的吸附容量高达200～450 $g\cdot g^{-1}$且循环再生5次后仍可维持90%以上的吸附容量。陈彰旭等[12]通过化学还原法成功制备一系列不同质量比的GA/$NiFe_2O_4$/ZIF-8复合气凝胶，该复合气凝胶对乙醇、正己烷、油酸、花生油和真空泵油5种有机溶剂表现出高效的吸附能力，经过5次循环后对油水吸附分离效果没有明显变化。王学艳[13]通过静电纺丝和冷冻干燥法将PVDF/SiO_2纳米纤维膜和GO碳骨架交联制备的新型PVDF/SiO_2@GO气凝胶表现出超轻、高孔隙率的特性，吸油质量比高达264倍，同时表现出较好的结构稳定性和循环使用性。

尽管石墨烯气凝胶在吸油方面取得了很大的进展，常见的石墨烯气凝胶材料在成型性和吸油性能提升方面仍面临着诸多的挑战。为此，本工作从制备工艺优化入手，通过结构优化和表面修饰，改善材料的成型性，并进一步提高石墨烯气凝胶材料的吸油性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

高品质单层氧化石墨烯溶液（JCIWGO），购自佳材科技；乙二胺（EDA），分析纯，购自湖南汇虹试剂有限公司；盐酸多巴胺（DA），纯度98%，购自上海麦克林生化科技股份有限公司；十八胺（ODA），分析纯，购自天津市众联化学试剂有限公司；tris-HCl，pH=8.5，购自飞净生物科技有限公司；无水乙醇，分析纯，购自天津市富宇精细化工有限公司；羟基硅油，209，购自济南兴飞隆化工有限公司；二茂铁，纯度≥99.0，购自恒兴化学试剂制造有限公司；二甲苯，分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制。

1.2 GA的制备

称取干燥过的氧化石墨烯于烧杯中，倒入去离子水搅拌，放入超声波清洗器超声1 h，然后放入JY92-ⅡDN型超声波细胞粉碎仪粉碎15 min（功率70%，开3 s，关2 s），得到均匀的GO分散液。在磁子搅拌的条件下，缓慢滴入EDA溶液，而后将溶液分装到玻璃瓶中，80 ℃水浴加热24 h。加热完成后取出放入冰箱冷冻，随后冷冻干燥48 h。

在控制GO溶液用量为100 mL的前提下，本实验设计了3种氧化石墨烯与乙二胺用量不同的气凝胶，GA-2中GO固含量为4 $mg\cdot mL^{-1}$，EDA用量0.256 mL；GA-3中GO含量为4 $mg\cdot mL^{-1}$，EDA用量2 mL；GA-4中GO含量为8 $mg\cdot mL^{-1}$，EDA用量4 mL。

1.3 GA-CNTs的制备

采用化学气相沉积（CVD）法在三维石墨烯气凝胶内沉积碳纳米管（CNTs）制备三维石墨烯-CNTs。将三维石墨烯放在化学气相沉积炉内，以5 ℃/min的速度升温至750 ℃，在氩气、氢气和乙炔混合气氛下，以

0.5 mL·min^{-1}的速度推入5 mL二茂铁/二甲苯溶液，在此温度下会有一定的CNTs的生成。需要注意，进气口的位置离加热区的最近端距离为10 cm，三维石墨烯放置于加热区的中心位置。

1.4　GA-CNTs-ODA的制备

将十八胺溶解在无水乙醇中(搅拌30 min)配制成2.5 mg·mL^{-1}的ODA溶液，按1∶4的比例加入tris溶液，搅拌，再加入2 mg·mL^{-1}盐酸多巴胺，搅拌30 min。将制得的GA-CNT气凝胶浸入该溶液中50 ℃水浴加热6 h，冷冻干燥48 h。

1.5　吸油性能测试

(1)接触角测试

使用接触角测量仪对三维石墨烯进行疏水性测试。该测试在室温下进行。测试时，设置测量仪的水滴大小为10 μL。拍下照片后，使用五点拟合法得到接触角。一般接触角度大于90°为疏水材料。

(2)吸附量测试

测试时，取一块气凝胶对其称重，记为m_0，然后将气凝胶浸入油中。将吸满了油的气凝胶取出后称重，记为m_1。气凝胶对油的吸收能力Q计算如式(1)所示：

$$Q=(m_1-m_0)/m_0 \tag{1}$$

(3)吸附通量测试

吸附通量指单位时间内通过单位面积石墨烯的油体积，可用以反映三维石墨烯连续快速吸油的能力。本工作设计了一套油通量测试装置，将三维石墨烯气凝胶装入滴管，用滤网套住滴管头后塞入蠕动泵左侧的橡胶管中，将右侧的橡胶管放入量筒内，然后将滴管浸入硅油中，记录1 min内抽出硅油的量，记为吸附通量φ，单位为L·m^{-2}·h^{-1}。

1.6　表征测试

SEM(TESCAN MIRA LMS型)；XRD(X'Pert PRO MPD型，Cu靶，λ=0.154 nm)；傅里叶红外光谱仪(iS20型)；拉曼光谱仪(LabRam HR Evolution型)，激光器波长为455 nm；X射线光电子能谱仪(K-Alpha型)；接触角测量仪(JC2000D1W型)

2　结果与讨论

吸油气凝胶的制备过程如图1所示。先将装有分散好的氧化石墨烯溶液与一定量的乙二胺的玻璃瓶置于水浴锅中，经过长时间的水浴加热处理后形成初步还原的氧化石墨烯水凝胶。冷冻干燥后，得到还原氧化石墨烯气凝胶GA。为了提高吸油效率和油相的通量，采用CVD的策略在GA的内部原位生长CNTs，得到GA-CNTs。采用仿生策略，利用聚多巴胺(PDA)的媒介作用将含有长链烷烃的ODA接枝到GA-CNTs表面，得到GA-CNTs-ODA。

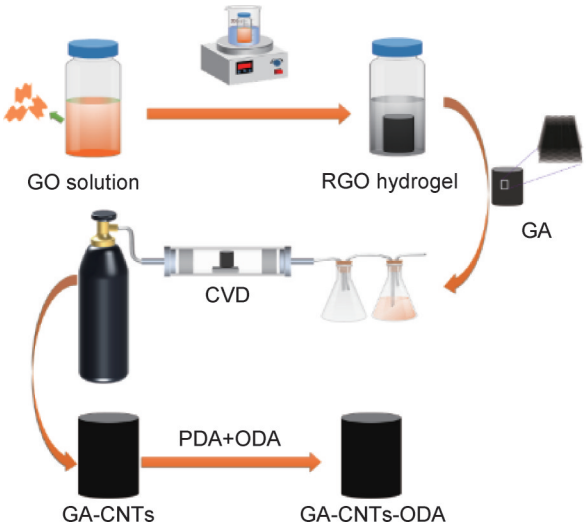


图1　石墨烯气凝胶制备、结构优化、表面处理示意图

Fig.1　Schematic diagram of preparation, structural optimization, and surface treatment of graphene aerogel

图2为样品的宏观形貌(成型性)与微观形貌。氧化石墨烯与表面交联剂EDA的含量越高，GA的成型性越好。GA-2样品由于较低的EDA用量和GO固含量，得到的是一个自支撑效果非常差且掉渣现象非常严重的样品，与此相反的是GA-4号样品的结构较为完整，经过多次处理后依旧能保持较为理想的结构。氧化石墨烯和石墨烯气凝胶的二维片层结构形貌相似，都是类似透明蝉翼状的卷曲片层。从图2(a)～(c)，(f)呈现的微观形貌细节来看，经过EDA处理后，氧化石墨烯依然保持着较为完整的层状结构。并且，表面依旧出现大量的褶皱，表明在对氧化石墨烯片层的处理过程中并没有出现严重的团聚。图2(c)～(e)和图2(f)～(h)分别为GA-3和GA-4样品经过CVD处理和化学表面接枝处理，从图中可以看到，经过CVD处理后，材料表面都有绒毛状的CNTs分布，且覆盖面较为均匀。但是经过表面处理后，表面覆盖的CNTs都有所减少，特别是对于GA-4样品，只有在褶皱处还保留一些CNTs。这可能是因为一方面原位生长的CNTs与石墨烯片层之间是较弱的物理相互作用，另一方面经过EDA处理的GA材料在经过高温CVD处理时，形成了大量的N掺杂结构，破坏了石墨烯理想的六元环结构，不利于CNTs在石墨烯表面的稳定性。

考虑到样品的成型性，在后续的研究中，只考察GA-3和GA-4号样品。如图3(a)的XPS全谱图所示，所有的样品都含有C、O两种元素，经过处理

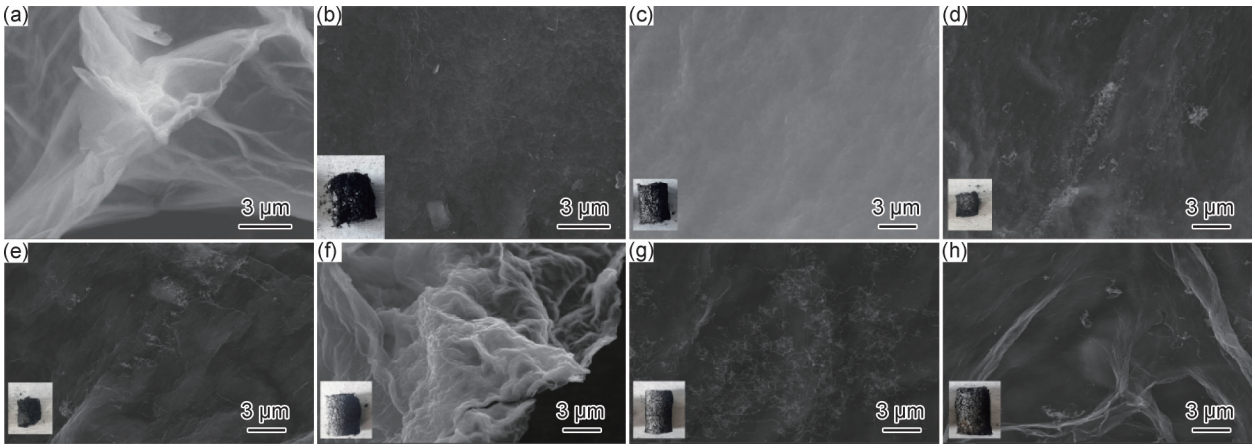


图2 样品的SEM图

(a)GO;(b)GA-2;(c)GA-3;(d)GA-3-CNTs;(e)GA-3-CNTs-ODA;(f)GA-4;(g)GA-4-CNTs;(h)GA-4-CNTs-ODA

Fig.2 SEM image of samples

(a)GO;(b)GA-2;(c)GA-3;(d)GA-3-CNTs;(e)GA-3-CNTs-ODA;(f)GA-4;(g)GA-4-CNTs;(h)GA-4-CNTs-ODA

后,引入了N元素。从图3(b)中显示的C/O比(原子比)来看,GO中氧元素含量最高,因此C/O比最低(2.33),经过EDA处理之后,由于在接枝的同时也发生了还原反应,因此,GA-3、GA-4的C/O分别提高到2.95和5.03。随着CVD处理过程中的高温还原作用,GA-3-CNTs、GA-4-CNTs的C/O进一步提高到8.76和14.78。尽管接枝ODA后的样品的GA-3-CNTs-ODA的C/O进一步有所提升,这是由于XPS测试的区域局限性和长链ODA带来的效应,对还原氧化石墨烯本身的C/O比参考意义不大。

从图3(c)中N元素含量的变化趋势也能反映处理过程中对材料成分的影响。从图中可以看到,经过EDA处理后的GA-3和GA-4样品中出现了14.08%(原子分数,下同)和12.10%的氮原子,这是因为EDA的接枝作用。说明在EDA和GO比例相同的情况下,二者的接枝量接近。然而,在经过进一步的处理之后,可以看到N元素的急剧下降,在GA-3-CNTs和GA-4-CNTs中的含量分别下降到0.81%和1.05%,这是因为在高温处理下,EDA和石墨烯片层之间的大部分化学键都高温降解,残余N元素大部分是作为掺杂元素存在。在随后的PDA+ODA的表面处理之后,N元素略有提升,分别为1.85%和1.47%,这是因为PDA和ODA都有N元素,同时也从侧面初步证实了处理的有效性。

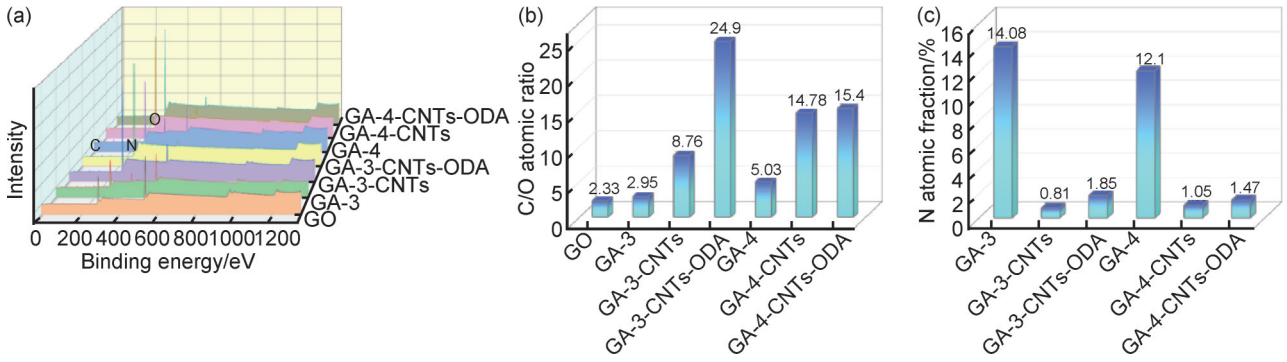


图3 GA样品的XPS全谱图(a),C/O原子比(b),N元素原子分数(c)

Fig.3 XPS survey spectra of GA sample(a),C/O atomic ratio(b),and nitrogen atomic fraction(c)

对C 1s谱进行拟合分析,结果如图4(a)~(g)所示,在GO的拟合峰值中,可以看到明显的C—C键、C—O键、C═C键,这些化学键反映了石墨经过氧化之后形成了大量的含氧官能团[14]。而经过EDA的处理之后,在随后的GA、GA-3、GA-3-CNTs、GA-CNTs-ODA、GA-4、GA-4-CNTs、GA-4-CNTs-ODA中,4种拟合峰的位置类似,分别在284.6 eV(C—C)、285.7 eV(C—N)、286.7 eV(C—O)、288.2 eV(—N—C═O、—C═O),这些键的存在,证明了氧化石墨烯在经过EDA处理、高温CVD处理和表面化学修饰之后,在表面出现了化学接枝和氮掺杂的现象[15]。GA-3和GA-4样品从制备到后处理的化学组分的变化在红外图中也有所反映。

从图 4(h)的红外图来看，样品在 3432 cm^{-1}附近的宽且强的峰对应的是—N—H和—OH，氧化石墨烯的曲线是有大量的含氧官能团的特征峰：1731 cm^{-1}(羧基的C═O)、1339 cm^{-1}(C—O)、1073 cm^{-1}(C—O—C)[16]。这些含氧官能团的特征峰在制备GA及后处理的过程中大大减弱甚至消失了，这是由于GO被还原的原因。后续的GA-3、GA-3-CNTs、GA-CNTs-ODA、GA-4、GA-4-CNTs、GA-4-CNTs-ODA样品的红外图谱的特征峰都比较类似，在2850、2920 cm^{-1}附近的是亚甲基的C—H。此外，由于EDA的接枝和N元素的掺杂，在1650 cm^{-1}(C═O，酰胺)，1572 cm^{-1}(C—N，N—H)处都出现了新的特征峰[17-19]。

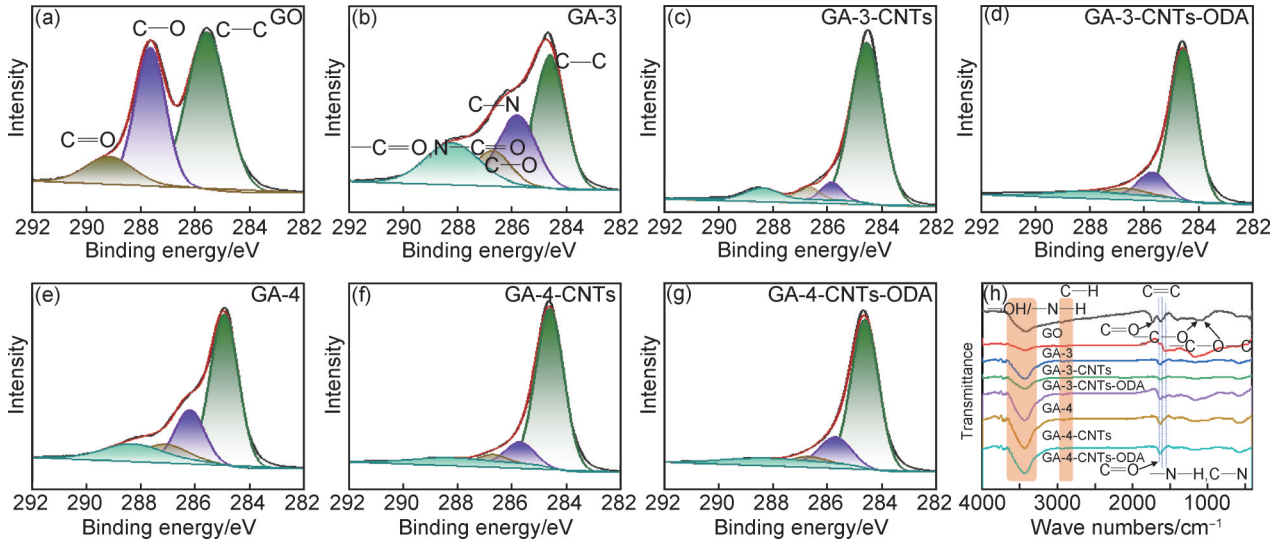


图4　GO(a)、GA-3(b)、GA-3-CNTs(c)、GA-3-CNTs-ODA(d)、GA-4(e)、GA-4-CNTs(f)、GA-4-CNTs-ODA(g)的C 1s谱及其FT-IR谱图(h)

Fig.4　C 1s spectra of GO(a), GA-3(b), GA-3-CNTs(c), GA-3-CNTs-ODA(d), GA-4(e), GA-4-CNTs(f), and GA-4-CNTs-ODA(g), and their FT-IR spectra(h)

在拉曼图谱中(图5(a))，在1355、1590 cm^{-1}处可以明显看到典型的D峰和G峰。一般认为，D峰是由于石墨烯片层的缺陷引起的，这些缺陷包括但不限于杂原子的掺杂、孔洞、官能团接枝等引起的非理想石墨晶格。而G峰是sp^2石墨晶格碳原子对E_{2g}声子的一级散射，可以用来表征石墨烯的有序结构[20-21]。因此，通常可以使用D峰强度(I_D)和G峰强度(I_G)的比值I_D/I_G来衡量石墨烯材料的无序程度。从图5(b)中可以看到，相比于GO的0.96来说，经过EDA处理的GA样品的I_D/I_G值普遍升高[22-24]，可能归因于氧化石墨烯还原后sp^2结构域的平均尺寸减小，其中产生了新的石墨结构域，其尺寸比还原前氧化石墨烯中存在的尺寸小，但数量更大。因此，虽然还原后无缺陷的sp^2碳更多，但这些碳形成的结构域比氧化石墨烯中的小，从而导致大量的结构缺陷。不过在经过CVD处理后，I_D/I_G值稍有降低，这主要是因为原位生长CNTs后，样品的有序度有所提高。但是，在经过ODA的修饰之后，由于化学键的引入，无序结构有所增加，I_D/I_G值有所回升。此外，在2177 cm^{-1}出现的2D峰(D峰的泛音峰)与石墨烯的层数有关，宽而钝的2D峰说明GA的一系列样品堆叠比较严重，这与一般的GO路线还原得到的RGO峰型特征类似[25]。而在2920 cm^{-1}出现的D+D′是由缺陷激活的声子组合造成[20]。

从图5(c)可以看到，GO在11.8°出现一个尖锐的

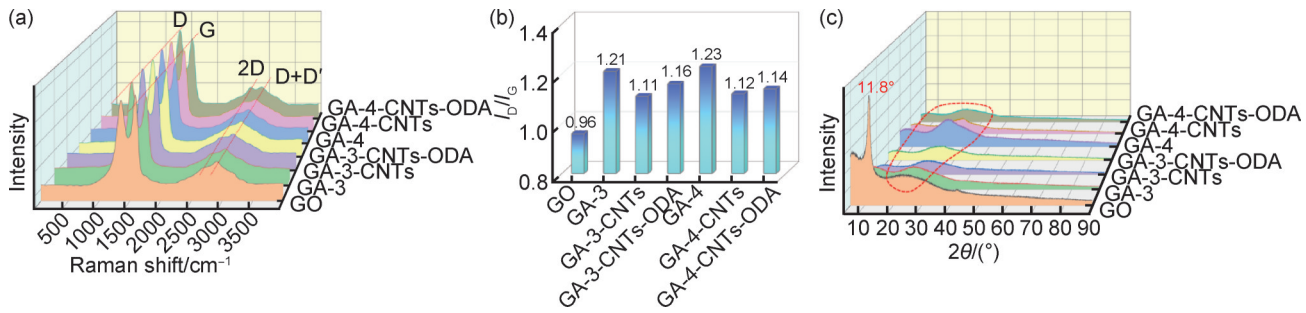


图5　样品的拉曼光谱(a)、I_D/I_G值(b)及XRD谱(c)

Fig.5　Raman spectrum(a), I_D/I_G value(b), and XRD spectra(c) of samples

单峰，对应的层间距为 0.75 nm，相对于石墨 0.34 nm 有了明显的增加，这是含氧官能团的插层效果增大了层间距所致。而经过 EDA、CVD、ODA 接枝后，材料表现出典型的还原氧化石墨烯的特征。具体来说，就是原来尖锐的峰消失，而在 20°～30°之间出现一个宽而钝的峰，对应(002)晶面，这是 GO 表面的官能团被去除之后，部分层状的还原氧化石墨烯片重新堆叠所致[26]。

图 6 为样品接触角数据，GA-3、GA-3-CNTs、GA-3-CNTs-ODA 样品的接触角逐渐提高，这与材料经过 EDA 的还原/接枝、原位形成的 CNTs，以及长链烷烃类分子 ODA 的引入相匹配，因为这 3 种处理方式分别会减少 GO 表面的亲水官能团、构筑疏水性纳米多级结构和增加疏水性表面，因此依次经过这 3 种处理的样品的疏水性会逐次提高。GA-4 样品的处理带来的效果大致一样，但是 GA-4 号样品和与之对应的 GA-3 号样品相比反而表现出亲水性，在 2.5 ms 内完成了对水滴的完全吸收。这可能是因为 EDA 在处理 GO 的过程中一方面表现出还原的效果提高了疏水性，一方面也会因为自身与 GO 表面的含氧官能团之间的反应发生化学接枝，从而表现出亲水性，说明只经过 EDA 处理的样品并不足以实现稳定的疏水性。

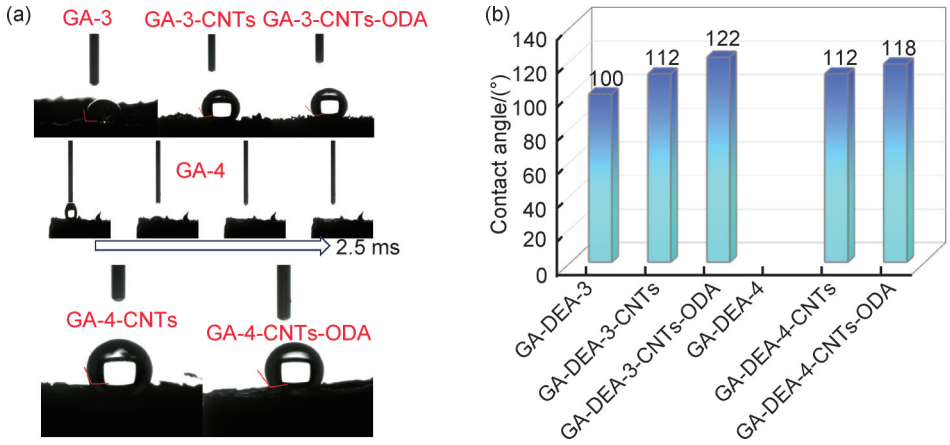


图 6 样品的接触角

Fig.6 Contact angles of samples

图 7 为样品吸油性能测试。从吸附量上来说，GA 及其处理产生样品的吸油倍率都在 40 $g\cdot g^{-1}$ 以上，经过 CVD 处理后的材料由于比表面积增加，吸油量都有所增加。GA-3-CNTs 的样品从 46.8 $g\cdot g^{-1}$ 提高到 98.2 $g\cdot g^{-1}$，提高率达到 100%；GA-4-CNTs 从之前的 43.6 $g\cdot g^{-1}$ 提升到 67.5 $g\cdot g^{-1}$，提升率达到 55%。说明 CVD 处理是一种非常有效地提高石墨烯气凝胶材料吸油性能的手段。而在进一步的 ODA 处理之后，由于存在 CNTs 脱落的现象，故而吸油比有所下降。对于油通量来说，无论是结构还是表面修饰，对通量的提升效果都很明显，经过 CNTs 修饰之后，由于疏水性的改善，GA-3-CNTs 的通量由之前的 3.12×10^4 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$ 提升到了 6.08×10^4 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，提升率达到 95%，GA-4-CNTs 的通量由之前的

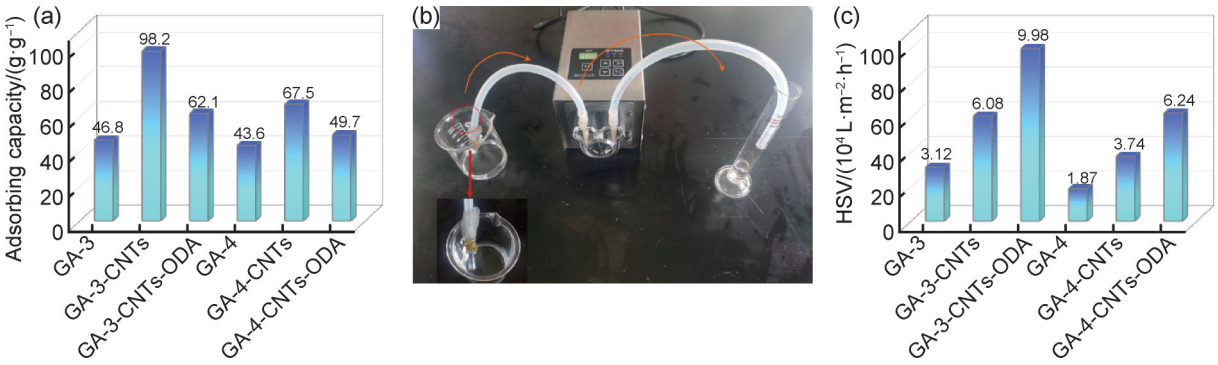


图 7 样品吸油性能

(a)吸油比；(b)吸油通量测试装置图；(c)吸油通量

Fig.7 Oil absorption performance of samples

(a)oil absorption ratio; (b)oil absorption flux test device diagram; (c)oil absorption flux

1.87×10^4 L·m^{-2}·h^{-1}提升到了3.74×10^4 L·m^{-2}·h^{-1}，提升率达到100%。而在ODA处理之后，尽管存在CNTs脱落，但是ODA的引入对亲油性的改善抵消了这一负面作用，油通量实现了进一步提升，GA-3-CNTs-ODA的通量为9.98×10^4 L·m^{-2}·h^{-1}，其提升率相对于GA-3达到220%，GA-4-CNTs-ODA的通量为6.24×10^4 L·m^{-2}·h^{-1}，其提升率相对于GA-4达到234%。从吸油比来说，GA-3-CNTs-ODA明显优于GA-4-CNTs-ODA，这是因为后者的配方中GO的浓度高，故而形成的材料更加密实；而从油通量来看，GA-4-CNTs-ODA优于GA-3-CNTs-ODA。综合两者来说，GA-3-CNTs-ODA吸油性能指标更好。

相似相溶和毛细现象是石墨烯气凝胶对油相吸附效率提升的两大机理。毛细作用是由于液体表面层分子有收缩到最小面积的趋势，在狭窄空间中形成凹液面时，液体的表面张力向上，从而产生无外力吸附的作用。当油与三维石墨烯接触时，由于三维石墨烯片层的亲油性会与油有更强的相互作用力，导致靠近孔壁的油液面高于孔中心的液面，即形成凹液面，此时液体受表面张力作用会被提取到三维石墨烯内部。此外，本实验通过PDA＋ODA在石墨烯表面接枝长链的有机基团，由于相似相溶，进一步改善了石墨烯气凝胶与油相的亲和性。

3　结论

（1）以氧化石墨烯为前驱体，利用EDA功能化作用和水热条件下的自组装策略得到石墨烯气凝胶，随后采用原位生长CNTs的方式进行结构优化，并利用PDA＋ODA对石墨烯气凝胶进行表面修饰。EDA作为交联剂与还原剂，其氨基与GO片层的含氧官能团发生反应，形成共价键交联网络。GO浓度越高，提供的反应位点越多；EDA用量增加，则交联密度更大。二者协同作用显著增强了水凝胶的机械强度，使其在冷冻干燥过程中能抵抗毛细管力，从而获得结构完整、不掉渣的三维多孔气凝胶骨架；

（2）PDA在GA表面形成一层具有强黏附性和高反应活性的仿生涂层。其表面的氨基与ODA的长烷烃链通过化学反应有效接枝，在材料表面引入低表面能的疏水基团。这种修饰不仅掩盖了残留的亲水位点，更通过分子链的疏水作用显著降低了表面能，从而协同提升了GA的整体疏水性和油亲和性。

（3）在处理硅油的过程中发现，经过原位在生长CNTs并用ODA接枝处理后的材料能明显提高材料的吸油量和油通量，其中GA-3-CNTs-ODA处理油的性能指标最高，吸附量可达98.2 g·g^{-1}，吸附通量为9.98×10^4 L·m^{-2}·h^{-1}。

参考文献

[1] 林仕宏，叶宝芳，王永净. 疏水磁性碳酸钙的制备及其除油特性[J]. 材料工程，2022，50(1)：138-144.
LIN S H，YE B F，WANG Y J. Preparation of hydrophobic magnetic calcium carbonate and its oil removal properties[J]. Journal of Materials Engineering，2022，50(1)：138-144.

[2] YAN D H，YIN K，HE Y C，et al. Recent advances in functional micro/nanomaterials for removal of crude oil *via* thermal effects[J]. Nanoscale，2024，16(15)：7341-7362.

[3] BYUN S，PARK S，LEE E J，et al. Joule-heating electrospun reduced-graphene oxide nanoribbon-coated reusable polymeric sorbent with an excellent sorption/desorption of high-viscosity oils[J]. Carbon，2024，219：118826.

[4] HE R J，WU Y H，LIU Y，et al. A superhydrophilic/air superoleophobic sponge based on low-temperature vacuum evaporation deposition modification for saving marine crude oil pollution and leakage[J]. Progress in Organic Coatings，2024，188：108192.

[5] 张林琳，顾学林，向笑笑，等. 石墨烯-羧甲基纤维素复合气凝胶的制备及吸油性能评价[J]. 材料工程，2022，50(9)：43-51.
ZHANG L L，GU X L，XIANG X X，et al. Preparation of graphene-carboxymethyl cellulose composite aerogel and evaluation of oil absorption performance[J]. Journal of Materials Engineering，2022，50(9)：43-51.

[6] LANG D N，ZHANG C B，QIAN Q Q，et al. Oil absorption stability of modified cellulose porous materials with super compressive strength in the complex environment[J]. Cellulose，2023，30(12)：7745-7762.

[7] LUO Z，YANG D Z，LIU J，et al. Nature-inspired solar-thermal gradient reduced graphene oxide aerogel-based bilayer phase change composites for self-adaptive personal thermal management[J]. Advanced Functional Materials，2023，33(15)：2212032.

[8] NIU Z Q，CHEN J，HNG H H，et al. A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams[J]. Advanced Materials，2012，24(30)：4144-4150.

[9] YANG S J，KANG J H，JUNG H，et al. Preparation of a freestanding，macroporous reduced graphene oxide film as an efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents[J]. Journal of Materials Chemistry A，2013，1(33)：9427.

[10] LIU Y，MA J K，WU T，et al. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2013，5(20)：10018-10026.

[11] 王敬楠，于珊珊，李程，等. 石墨烯气凝胶的制备及其对有机溶剂的吸附[J]. 化工环保，2023，43(3)：387-395.
WANG J N，YU S S，LI C，et al. Preparation of graphene aerogel and its adsorption to organic solvents[J]. Environmental Protection of Chemical Industry，2023，43(3)：387-395.

[12] 陈彰旭，孟凡莉，张丽丹，等. 磁性ZIF-8/石墨烯气凝胶制备及油水分离性能[J]. 高分子材料科学与工程，2024，40(4)：137-146.

CHEN Z X, MENG F L, ZHANG L D, et al. Preparation of magnetic ZIF-8/graphene aerogel for oil-water separation [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(4): 137-146.

[13] 王学艳. 三维复合吸附材料的制备及用于油水分离的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2023.
WANG X Y. Preparation of three-dimensional composite adsorption materials and their application in oil-water separation [D]. Qingdao: Qingdao University, 2023.

[14] HU H, ZHAO Z B, WAN W B, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels [J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2219-2223.

[15] LI J H, LI J Y, MENG H, et al. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9): 2934.

[16] DE LEON A C, ALONSO L, MANGADLAO J D, et al. Simultaneous reduction and functionalization of graphene oxide *via* Ritter reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(16): 14265-14272.

[17] MUNGSE H P, KHATRI O P. Chemically functionalized reduced graphene oxide as a novel material for reduction of friction and wear [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(26): 14394-14402.

[18] BARRERA-ANDRADE J M, ROJAS-GARCÍA E, GARCÍA-VALDÉS J, et al. Incorporation of amide functional groups to graphene oxide during the photocatalytic degradation of free cyanide [J]. Materials Letters, 2020, 280: 128538.

[19] RAMANATHAN T, FISHER F T, RUOFF R S, et al. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(6): 1290-1295.

[20] EIGLER S, DOTZER C, HIRSCH A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide [J]. Carbon, 2012, 50(10): 3666-3673.

[21] MOON I K, LEE J, RUOFF R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization [J]. Nature Communications, 2010, 1: 73.

[22] 张双红, 刘娇, 欧子敬, 等. 超疏水还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵的制备及其传感性能[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 109-116.
ZHANG S H, LIU J, OU Z J, et al. Preparation and sensing performance of superhydrophobic reduced graphene oxide/polyurethane composite sponge [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 109-116.

[23] FENG H B, CHENG R, ZHAO X, et al. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1539.

[24] MUHAMMAD HAFIZ S, RITIKOS R, WHITCHER T J, et al. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 193: 692-700.

[25] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. Physical Review Letters, 2006, 97(18): 187401.

[26] 刘文君, 王倩雯, 王代芳, 等. CdS/rGO复合气凝胶的自组装合成及光催化降解盐酸四环素性能[J]. 材料工程, 2024, 52(5): 163-170.
LIU W J, WANG Q W, WANG D F, et al. Self-assembly synthesis of CdS/rGO composite aerogels and its photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(5): 163-170.

基金项目: 油气管网节能环保新材料制备与应用技术研究(ZYZL-DTXNY-202204)

收稿日期: 2024-07-24; **录用日期**: 2024-08-26

通讯作者: 唐秀之(1983—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为多孔材料, 联系地址: 湖南省长沙市岳麓区中南大学航空航天研究院(410083), E-mail: xztang@csu.edu.cn

(本文责编: 齐 新)