

# 石墨烯及复合材料的吸附作用与研究进展

王卓, 任鹏刚, 任芳, 朱冠军

(西安理工大学, 西安 710048)

**摘要:** **目的** 概述几种石墨烯及其衍生物吸附材料的研究现状, 旨在为石墨烯应用方面提供一定的研究思路。**方法** 通过对近年来国内外相关文献的分析和总结, 介绍石墨烯基材料在吸附方面的研究进展, 讨论其吸附机理和影响因素。**结论** 由于石墨烯基复合材料的比表面积较大, 因此具有良好的吸附性能, 可用于污水处理。同时, 在包装运输过程如液体产品的外包装发生损坏时, 石墨烯基吸附材料可吸附残液, 防止污染到其它内装物。

**关键词:** 石墨烯复合材料; 吸附机理; 重金属; 影响因素

**中图分类号:** TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0010-10

## Adsorption and Research Progress of Graphene and Composites

WANG Zhuo, REN Peng-gang, REN Fang, ZHU Guan-jun  
(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**ABSTRACT:** The work aims to summarize the research status of several kinds of graphenes and their derivatives as adsorption materials, and provide some research ideas for the application of graphene. Based on the analysis and summary of the related literatures at home and abroad in recent years, the research progress of adsorption on graphene-based materials was introduced. The adsorption mechanism and influence factors were discussed. The graphene-based composites have good adsorption properties due to their large specific surface area, and can be used for sewage treatment. Simultaneously, if the outer package of liquid product is damaged in the package transportation process, the graphene-based adsorption materials can adsorb the residual liquid, to prevent such liquid from contaminating other internal contents.

**KEY WORDS:** graphene composites; adsorption mechanism; heavy metal; influence factor

由于我国网购和快递行业的快速发展, 导致产品包装急剧增加。对于运输过程中如何保证内装物的质量是一关键问题, 特别是针对液体产品。目前常用的包装技术是使用各种衬垫保护内装物, 而对于液体产品, 除了使用良好的内外包装, 还要防止运输过程中发生泄漏等。一旦发生泄漏很有可能污染其它内装物, 造成更大的损失, 因此采用良好的吸附剂, 及时吸收液体污染物对于产品的保护至关重要。传统的吸附材料存在吸附量低、易团聚、分离困难和循环性能差等问题<sup>[1-2]</sup>, 因此需要研发出具有高吸附性的新型材料。

石墨烯是一种由  $sp^2$  杂化碳原子呈蜂窝状结构紧密排列而成的单原子层二维材料<sup>[3-4]</sup>, 具有比表面积

较大 (理论值  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ )、导热性高等优异的物理性能<sup>[5]</sup>, 被称为“新材料之王”<sup>[6]</sup>。由于石墨烯基吸附材料具有较大的比表面积和孔状结构, 使污染物拥有更快的扩散速度和更大的吸附量<sup>[7]</sup>, 在吸附液体污染物方面有很大潜力。由于较强的表面疏水性不利于石墨烯对污染物的吸附, 适当改性的石墨烯具有更高的吸附性能<sup>[8-9]</sup>, 因此制备新型石墨烯基吸附材料, 并研究其吸附机理, 以提高循环效率成为人们的研究热点。

### 1 石墨烯基吸附材料类型

石墨烯基吸附材料主要包括氧化石墨烯、功能化氧化石墨烯和石墨烯基复合材料等。

收稿日期: 2017-05-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51573147)

作者简介: 王卓 (1994—), 女, 西安理工大学硕士生, 主攻石墨烯基吸附材料。

通讯作者: 任芳 (1984—), 女, 西安理工大学讲师, 主要研究方向为功能性包装材料。

### 1.1 氧化石墨烯

石墨烯的一个重要衍生物是氧化石墨烯 (GO), 可通过对可膨胀石墨进行化学氧化剥离而成。GO 片层表面及端部含有许多亲水性含氧基团 (—OH, —COOH, C=O, 和环氧基), 导致其具有可插层和离子交换的性能。巨大的表面积赋予了 GO 优良的吸附性能, 而且众多含氧官能团的存在使其水溶性增加并易于改性, 从而提高了分子的吸附能力<sup>[10]</sup>。Chen 等<sup>[11]</sup>研究了氧化石墨烯 (GOs) 对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附, 最大吸附量为 197.8 mg/g, 而氧化过的多壁碳纳米管对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量只有 7.6 mg/g。

### 1.2 功能化氧化石墨烯

基于 GO 表面含氧官能团及其结构中的  $\pi$ - $\pi$  网络, 可通过共价键或非共价键对 GO 进行功能化改性<sup>[12]</sup>, 以调控 GO 对不同污染物的吸附效果。共价键修饰主要基于修饰物中的功能性基团和 GO 表面含氧官能团的反应<sup>[13]</sup>。非共价键改性借助于分子或离子间的相互作用力, 使有机分子或离子覆盖在 GO 表面, 在不破坏 GO 结构的前提下降低 GO 片层之间的相互作用力, 以提高其的分散性, 增强吸附表面积。Wang 等<sup>[14]</sup>采用可溶淀粉对 GO 功能化后, 其对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附

明显提高, 最大吸附量可达 43.20 mg/g。Qi 等<sup>[15]</sup>用天然多糖改性氧化石墨烯 (PS-GO), 其对酸性品红的吸附量是 GO 的 8.9 倍。

### 1.3 石墨烯基复合材料

石墨烯还可和其它高分子材料形成复合材料用于污水吸附处理。例如 Yao 等<sup>[16]</sup>将纳米纤维素和还原氧化石墨烯通过阳离子凝胶化法制备超轻多功能亲水石墨烯纳米纤维素气凝胶, 密度仅为 6~8 mg/cm<sup>3</sup>, 其吸水能力高达 88 倍, 吸收有机染料和油的能力可达 44~265 倍。

## 2 吸附作用

吸附作用是指吸附剂对吸附质的吸引作用, 分为化学吸附和物理吸附。化学吸附是以化学键为主的吸附<sup>[17]</sup>, 例如络合作用; 物理吸附是以分子间作用力为主的吸附, 主要包括静电作用、 $\pi$ - $\pi$  堆叠、疏水作用、氢键和范德华力作用。这几种吸附作用往往相伴产生。例如 Li 等<sup>[18]</sup>通过研究氨酸功能化磁性氧化石墨烯 (NDMGO) 对环丙沙星 (CIP) 的吸附发现静电吸引力、氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、 $\text{Cu}^{2+}$  桥接作用和酰胺化反应同时存在于吸附过程中, 构成了吸附的关键驱动力, 见图 1。

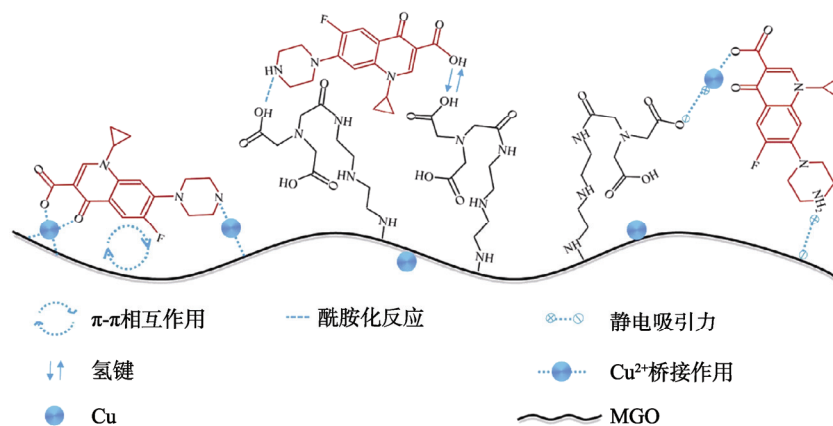


图 1 NDMGO 吸附 CIP 的机理

Fig.1 Schematic illustration of CIP adsorption mechanism by NDMGO

### 2.1 络合作用

GO 表面的氧原子和金属离子会发生络合作用, 有利于提高吸附作用。通常情况下, 吸附反应发生的程度大多依赖于吸附剂的孔隙结构和比表面积<sup>[19]</sup>, 而金属离子的吸附很大程度上是因为离子交换或特定孔隙上的化学吸附。对于水体中的低浓度重金属离子, 吸附是一个在固体材料表面配位的过程, 可以看作是吸附剂表面与金属离子之间的化学反应<sup>[20]</sup>。例如 Wang 等<sup>[21]</sup>通过 GO 吸附水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的研究发现,  $\text{Pb}^{2+}$  可与 GO 表面的羧基形成配合物, 从而形成较强的表面吸附, 见图 2。

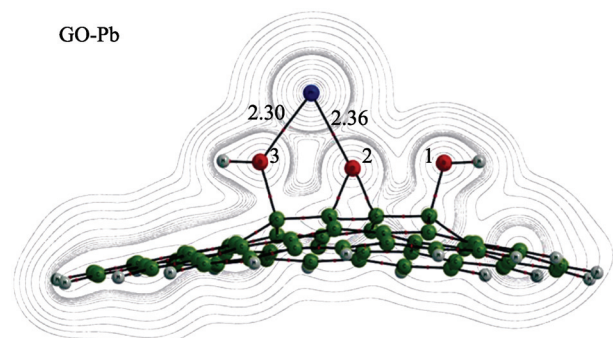


图 2  $\text{Pb}^{2+}$  吸附在 GO 表面形成的稳定模型

Fig.2 The stable species of  $\text{Pb}^{2+}$  sorption on GO surface

Madadrang 等<sup>[22]</sup>研究了一种以络合作用为主的石墨烯吸附材料,用乙二胺四乙酸(EDTA)修饰的GO对Pb<sup>2+</sup>的吸附量最大可达(479±46)mg/g,是氧化碳纳米管的4~5倍,GO的1~2倍。研究发现EDTA与金属离子可形成稳定的螯合物,从而有效吸附金属离子,见图3—4。

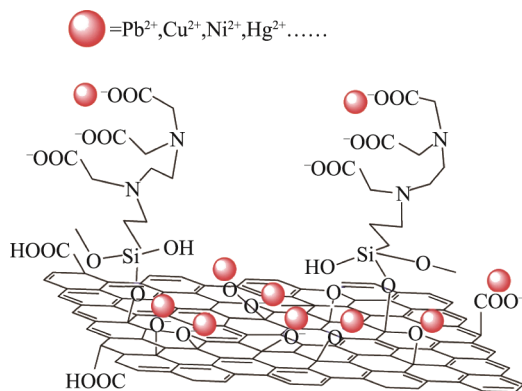


图3 EDTA-GO的吸附机理  
Fig.3 EDTA-GO adsorption mechanism

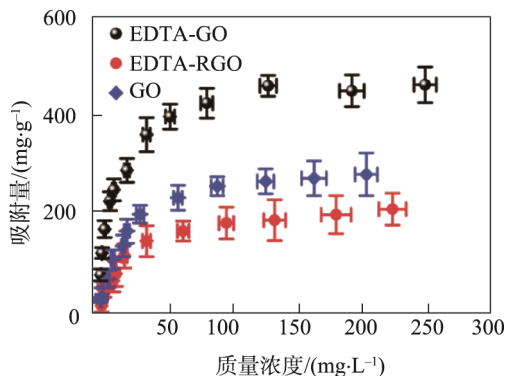


图4 对Pb<sup>2+</sup>的吸附等温线  
Fig.4 Adsorption isotherms for Pb<sup>2+</sup>

## 2.2 静电作用

GO表面含有大量的负电性含氧官能团,更易吸附以阳离子为主的污染物,其吸附动力主要靠静电吸附。在碱性环境中会加强GO上羧基的去质子化,增强对阳离子污染物的吸附。带负电的被吸附离子和GO之间存在较强的静电排斥,不利于进行表面吸附,因此GO材料不能吸附负电荷污染物。Minitha等<sup>[23]</sup>研究了还原石墨烯对阳离子和阴离子染料的吸附,结果发现GO对阳离子的最大吸附率为99%,而对阴离子的吸附率只有74%。另外,由于较强的静电作用,破坏它比较困难,因此靠静电吸附的GO材料具有较低的循环效率。Zhang等<sup>[24]</sup>指出经乙酸洗涤的GO对亚甲基蓝的吸附率只有先前的40%。为了提高循环利用率,可适当降低石墨烯和污染物之间的静电作用,但同时会降低吸附容量,因此需要平衡两者关系,以满足实际需求。

## 2.3 π-π 堆叠

π-π堆叠是发生在芳环与石墨烯sp<sup>2</sup>杂化碳原子间的一种作用力,是石墨烯吸附含芳香环污染物的主要动力<sup>[25]</sup>。Xiao等<sup>[26]</sup>在L-半胱氨酸还原氧化石墨烯(RGO-Cys)对染料的吸附研究中特别指出,π-π相互作用是石墨烯和有机染料之间的主要作用力,RGO-Cys对阴离子染料靛蓝胭脂红(IC)和阳离子中性红(NR)的最大吸附量高达1005.7 mg/g和1301.8 mg/g。相较于静电作用,π-π作用较弱,吸附效果也不及静电吸附。Yang等<sup>[27]</sup>指出GO对亚甲基蓝(MB)的吸附量(714 mg/g)远高于同类结构的活性炭(454.2 mg/g)和CNTs(46.2 mg/g)。这是因为CNT、活性炭、GO与MB均有π-π相互作用,但只有GO与MB有静电作用,因此吸附量明显增加。

## 2.4 疏水作用

疏水作用是指将水分子从非极性表面排斥出去,存在于疏水链和石墨烯的结构之间。疏水性污染物可通过疏水作用吸附到石墨烯上。Kim等<sup>[28]</sup>研究了还原氧化石墨烯(rGO)/海藻酸钠(Alg)复合水凝胶对疏水性化合物的增强吸附作用,指出水凝胶中的氧化石墨烯通过还原转化为疏水结构,使疏水作用增强,因此r(GO/Alg)<sub>12h</sub>对罗丹明B的吸附量由GO/Alg的21 mg/g提高到53.3 mg/g,见图5—6。

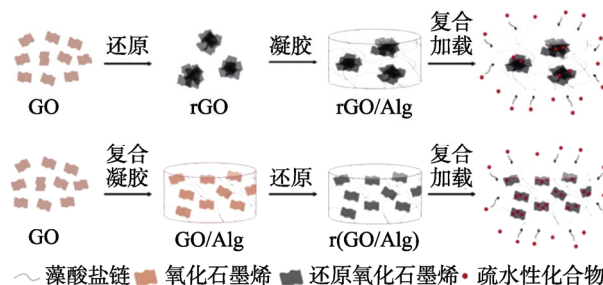


图5 rGO/Alg复合水凝胶和还原GO/Alg水凝胶的制备机理

Fig.5 Schematic illustration of the processes for fabrication of the rGO/Alg composite hydrogels and thereduced GO/Alg hydrogels, r(GO/Alg)

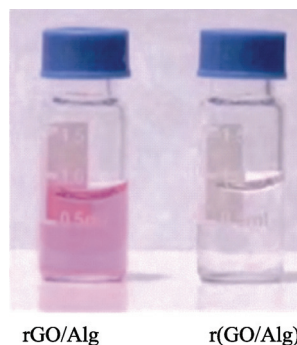


图6 rGO/Alg和还原GO/Alg水凝胶在小瓶罗丹明B溶液中  
Fig.6 Photographs of vials containing rGO/Alg and r(GO/Alg) hydrogels in rhodamine B solution



## 2.5 氢键和范德华力作用

氢键是发生在氢的给体和受体中的作用力。GO 中-COOH 与-OH 提供的氢原子能和其他极性原子(如 O, N, S) 形成氢键。由于水分子也会提供氢的受体和给体, 所以氢键对于吸附的作用很小。范德华力也能促进石墨烯对污染物的吸附, 但只有原子紧密接触时才会产生范德华力。由于大多数污染物只含有少量的原子, 因此范德华力对吸附的作用也很小。

## 3 影响因素

石墨烯吸附材料对无机污染物的吸附效果会受到吸附条件, 如 pH 值、离子强度、溶液浓度、吸附时间和温度, 以及被吸附金属离子的性质等多种因素的影响<sup>[29-30]</sup>。

### 3.1 pH 值

溶液的 pH 值影响着被吸附物的离子化程度、吸附剂的表面电荷及生成物类型<sup>[31-32]</sup>, 因此 pH 值是影响吸附作用的最主要因素。陈景榜等<sup>[33]</sup>认为在某种程度上,  $H^+$  与其他重金属阳离子是竞争吸附关系, 随着 pH 值的增加,  $H^+$  减少, 使羧基和羟基以负离子的形态存在, 增加了吸附位点, 提高了材料的吸附性能, 致使 pH 值从 2 增加到 6, 乙二胺四乙酸功能化氧化石墨烯 (EDTA-GO) 对  $Pb^{2+}$  的吸附量增加了 1 倍。Huong 等<sup>[34]</sup>指出溶液中的 pH 值通过影响吸附剂表面特性和目标金属离子的种类来控制吸附过程。Li 等<sup>[18]</sup>研究了氨酸功能化磁性氧化石墨烯 (NDMGO) 吸附环丙沙星 (CIP), 指出吸附率随着 pH 值的增加先增加后下降。当 pH 为 9 时, CIP 的最大吸附量为 230.57 mg/g, 见图 7。

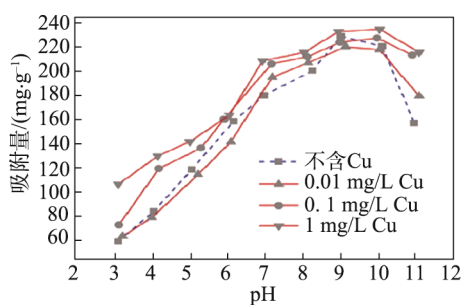


图 7  $Cu^{2+}$  质量浓度为 0.01~1.0 mg/L 时 pH 值对 NDMGO 吸附 CIP 的影响

Fig.5 pH effect on CIP adsorption onto NDMGO with and without 0.01~1.0 mg/L  $Cu^{2+}$

### 3.2 离子强度

在高离子强度下, 电荷平衡离子包围着带相反电荷的吸附位点, 中和了部分吸附位点的电荷, 从而削弱了吸附位点与吸附质之间的静电作用, 然而, 不同金属离子受离子强度的影响也不尽相同<sup>[35]</sup>。

Chen 等<sup>[11]</sup>研究发现溶液中  $NaClO_4$  浓度影响 GO 吸附  $Ni^{2+}$  的原因在于离子强度的增加, 减少了静电排斥, 促进了吸附。同时, 离子强度会影响活性系数, 从而影响  $Ni^{2+}$  从溶液中转移到 GO 表面。另外, 吸附作用对离子强度具有敏感性。毕椹等<sup>[36]</sup>在研究 GO 吸附  $Cu^{2+}$  时指出, 没有 NaCl 存在时, GO 对  $Cu^{2+}$  的最大吸附量为 91.6 mg/g, 但当溶液中 NaCl 浓度为 0.05 mol/L 时, 吸附量为 72.7 mg/g, 减少了约 25%, 此后再升高 NaCl 的浓度, 吸附量变化很小。这是因为在高离子强度下, GO 会发生团聚, 使表面活性吸附位点减少; 会发生同离子效应,  $Na^+$  与  $Cu^{2+}$  互相竞争 GO 上的吸附位点, 致使吸附量减少, 见图 8。

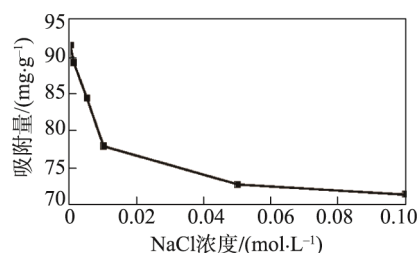


图 8 离子强度对 GO 吸附  $Cu^{2+}$  的影响  
Fig.8 Effect of ionic strength on GO adsorbing  $Cu^{2+}$

### 3.3 溶液浓度

在实际生产中, 废水中重金属离子浓度往往是变化的, 所以溶液的初始浓度会影响石墨烯基材料吸附性能。高浓度的重金属溶液使金属离子与吸附点位接触增多, 有效抵抗液相与固相之间的阻力, 提高吸附效率。Raghubanshi 等<sup>[37]</sup>在研究 GO 对  $Pb^{2+}$  的吸附作用时指出, 随着  $Pb^{2+}$  的初始质量浓度由 5 增加到 60 mg/L, GO 对  $Pb^{2+}$  的吸附率由 82% 增加到 99%。研究表明, 随着金属离子浓度的增加, 金属和吸附剂表面的碰撞概率增加, 驱使金属离子吸附到吸附剂表面, 从而提高了吸附效率。Shahzad 等<sup>[38]</sup>在研究乙二胺四乙酸功能化磁性壳聚糖氧化石墨烯纳米复合材料 (EDTA MCS /GO) 的吸附性能时指出, 随着金属的初始质量浓度由 10 增加到 150 mg/L,  $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的吸附量分别从 26.62, 27.12 增加到 209.49, 195.57 mg/g。当  $As^{3+}$  的初始质量浓度从 5 增加到 100 mg/L 时, 其吸附量由 11.50 增加到 38.24 mg/g, 见图 9。较高的初始浓度导致水溶液和纳米复合材料之间产生了较大的压力, 以此提供驱动力, 克服水相和固相之间的传递阻力。

张会霞<sup>[39]</sup>在研究石墨烯水泥基复合材料的吸附性能时指出, 改性石墨烯和石墨烯对  $Pb^{2+}$  的吸附率均随着溶液初始浓度的增大而降低。研究认为吸附是一个基于扩散的过程, 溶液中  $Pb^{2+}$  初始浓度较低时, 吸附位点并不能完全被填满, 存在很大的空余量, 导致吸附率较高; 随着溶液  $Pb^{2+}$  初始浓度的升高, 重金属

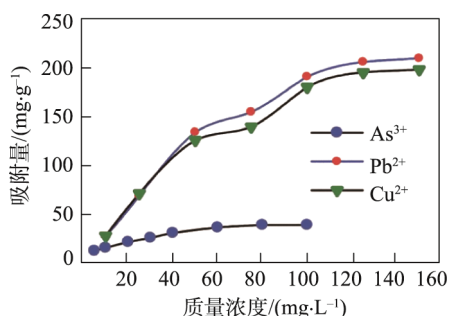


图9 EDTA MCS/GO 纳米复合材料在不同金属离子浓度下对  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  和  $As^{3+}$  的吸附曲线

Fig.9 Adsorption profiles of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $As^{3+}$  on EDTA-MCS/GO nanocomposite at different metal ion concentrations.

离子之间对有效吸附位点的竞争剧烈,同时离子间存在着较大的排斥力,使得  $Pb^{2+}$  不能被进一步吸附,只能游离于溶液中,从而降低了重金属离子的吸附率。金属离子的初始浓度到底如何影响吸附过程,还需进一步研究。

### 3.4 吸附时间

吸附时间是影响吸附效果的重要因素<sup>[40]</sup>。较长的吸附时间会导致污水处理周期延长,经济效益不佳。增大石墨烯基材料的层状结构及比表面积将有助于提高重金属离子的吸附率,从而大大缩短达到平衡状态所需的时间。Fan 等<sup>[41]</sup>研究了磁性壳聚糖/氧化石墨烯(MCGO)薄膜对铅离子的选择性吸收,发现在前 30 min, MCGO 表示出良好的吸附性能,并且在 60 min 内达到吸附平衡。张会霞<sup>[39]</sup>采用硝酸氧化法处理石墨,制得的改性石墨烯(FGN)在最初的 20 min 内,对  $Pb^{2+}$  的吸附量快速增长,随后增长缓慢并在 40 min 内达到平衡,远快于其他碳基材料(如活性炭、碳纳米管)和其他吸附剂。Raghubanshi 等<sup>[37]</sup>研究了 GO 对  $Pb^{2+}$  的吸附,结果发现在 5 min 时其吸附率就达到了 96%, 10 min 后吸附率高达 98%,基本达到吸附平衡,见图 10。

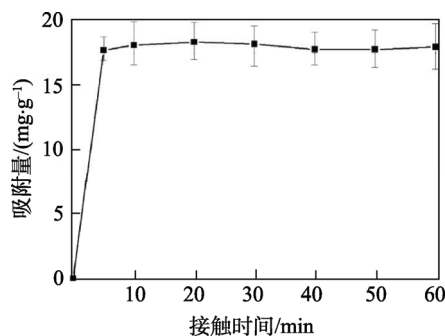


图10 接触时间对  $Pb^{2+}$  吸附量的影响

Fig.10 Effect of contact time on adsorption capacity of GO for  $Pb^{2+}$

### 3.5 温度

吸附温度对重金属的吸附-解吸、沉淀-溶解、氧

化-还原等一系列化学和物理过程都有不同程度的影响,因此温度的变化也可能导致吸附量变化<sup>[42]</sup>。Wojciech 等<sup>[43]</sup>在研究 GO 吸附阳离子染料的平衡动力学和热力学时指出,GO 吸附碱性黄和碱性红时,温度由 20 增加到 60 °C,吸附量也分别由 48.5, 62.0 增加到 53.1, 66.1 mg/g。丁杰等<sup>[44]</sup>研究发现 295, 303, 313 K 温度下,GO/CS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附磺胺嘧啶的最大吸附量分别为 53.30, 60.56, 79.2 mg/g,且吸附初速率随着温度的升高而增大,说明吸附过程为吸热反应,温度升高有利于反应的进行,见图 11。

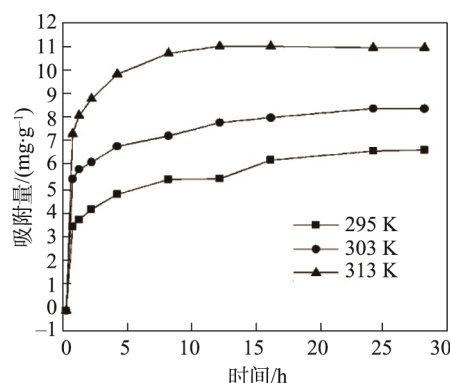


图11 不同温度下 GO/CS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对磺胺嘧啶吸附动力学影响

Fig.11 The effect of temperature for sulfadiazine sorption onto GO/CS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## 4 研究进展

### 4.1 吸附

由于 GO 含有丰富的含氧基团,能够高效地与污染物作用,从而提高吸附能力,因此目前的吸附研究大多集中于 GO 类吸附材料。通常可通过选择合适的螯合试剂来控制条件,提高配位选择性<sup>[21]</sup>,或者对吸附材料进行化学改性来提高吸附效率<sup>[35,45-49]</sup>。

Sahraei 等<sup>[32]</sup>合成了具有不同含量 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和交联剂的改性黄耆胶 (GT) / 氧化石墨烯 (GO) 复合水凝胶,并用于吸附重金属离子。结果表明,聚 (AMPS) -g-GT/GO 水凝胶对  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  和  $Ag^+$  的最大吸附量分别为 142.50, 112.50, 132.12 mg/g,比 GO-壳聚糖复合水凝胶(对  $Pb^{2+}$  的吸附量为 90 mg/g) 等吸附剂的吸附性能好,说明通过在糖链上接枝 AMPS 对 GT 进行结构改性,可以提高对金属离子的吸附能力。

Kumar 等<sup>[45]</sup>用  $\beta$ -环糊精 (CDs) 修饰磁性纳米颗粒 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs) 对氧化石墨烯 (GO) 进行功能化,合成了  $\beta$ -CDs-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 复合材料,见图 12,用于吸附  $As^{5+}/As^{3+}$ 。 $\beta$ -CDs 易与金属离子在其腔中形成稳定的包合物,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 可使材料易于分离和再分散。热力学结果说明,对  $As^{5+}/As^{3+}$  的吸附是自发

吸热过程，其对  $As^{5+}$  和  $As^{3+}$  的最大吸附量分别为 99.51, 100.23 mg/g，而 GO 的吸附量分别为 25.3, 26.2 mg/g,  $Fe_3O_4$ NPs 的吸附量分别为 61.7, 63.5 mg/g，说明对 GO 进行化学改性可提高其吸附性能。

Cheng 等<sup>[46]</sup>将 GO 接枝到酸处理的沸石表面制备了不同 GO 含量的 GB 复合材料，并用于对水溶液中罗丹明 B (RB) 的吸附。研究发现，随着温度的升高，吸附量略有增加，说明吸附主要以物理吸附为主。GB 复合材料对 RB 的最大吸附量为 64.47 mg/g，高于沸石 (27.97 mg/g)。这是因为其具有多孔分层结构

及 GB 和 RB 之间的静电作用增强，且存在疏水作用和氢键作用，从而使官能化的  $\beta$  沸石吸附能力增强。

Chong 等<sup>[47]</sup>通过一步还原法合成了具有分层结构的  $Fe^0/Fe_3O_4$ /石墨烯，Fe 晶体高度分散在石墨烯片中，可以增强  $Fe^0/Fe_3O_4$ /石墨烯与污染物的传递过程。 $Fe^0/Fe_3O_4$ /石墨烯具有磁性，易于在水中分离和再分散，可重复利用。反应 20 min 后，对甲基橙、亚甲基蓝和结晶紫的吸附率分别达到 94.78%，91.60%，89.07%，表明  $Fe^0/Fe_3O_4$ /石墨烯对于染料具有快速脱色效率和高吸附率，见图 13。

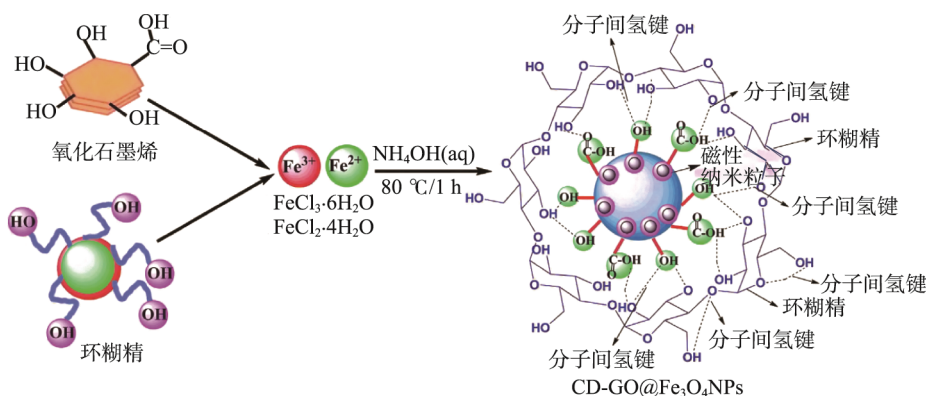


图 12 吸附剂的制备  
Fig.12 Preparation of adsorbent

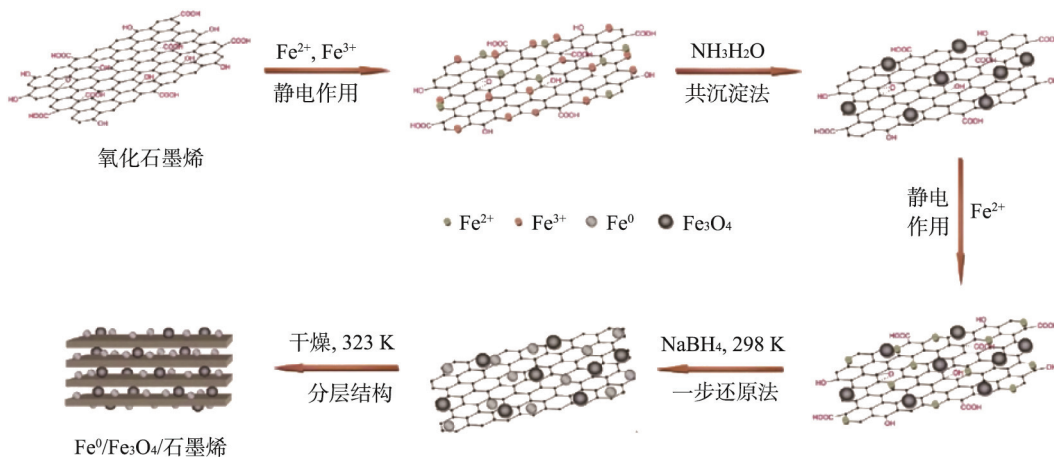


图 13  $Fe^0/Fe_3O_4$ /石墨烯的制备  
Fig.13 Preparation of  $Fe^0/Fe_3O_4$ /graphene

Ge 等<sup>[48]</sup>将柠檬酸 (CA) 功能化磁性氧化石墨烯涂覆在玉米秸秆 (CS) 上合成 CA-mGOCS 复合材料，用于吸附废水中的亚甲基蓝 (MB)，见图 14。加入 5 g CS 时，CA-mGO5CS 的吸附性能最好。CA-mGO5CS 和 MB 之间的静电作用及疏水作用使吸附效果良好。热力学研究表明，吸附是一个自发、放热、随机的过程。在 pH 为 12、温度 298 K 时，CA-mGO5CS 对 MB 的最大吸附量为 315.5 mg/g。这是因为秸秆具有多孔结构和丰富的活性基团，能促进 MB 溶液渗透到其内部，且化学处理特别是酸改性可使秸秆富含官能

团，提高吸附性能。

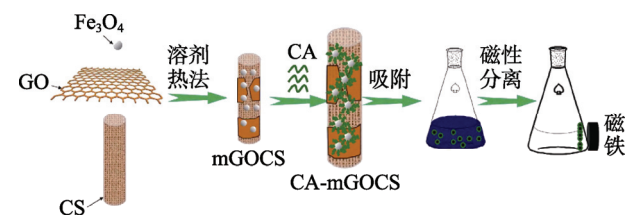


图 14 CA-mGOCS 制备机理和 MB 吸附  
Fig.14 The schematic illustration of preparing CA-mGOCS and adsorption MB process.



Yusuf 等<sup>[49]</sup>将十二烷基硫酸链通过疏水作用附着在石墨烯表面合成 GN-SDS 复合材料,用于吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ 。金属离子和表面负电荷之间的静电作用和  $\pi-\pi$  作用控制着吸附过程。吸附过程均为自发吸热过程。对不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的吸附平衡时间分别为 120, 100 min。GN-SDS 在 pH 为 5 和 6 时,对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的最大吸附量分别为 369.16, 223.67 mg/g, 说明用阴离子表面活性剂改性 GN 可增强其吸附性能。

#### 4.2 循环再生

理想的吸附剂在具有高效吸附性能的同时,也应具有较强的循环再生能力。为了提高循环效率,通常会使用解吸剂,解吸剂主要分为酸性和碱性。酸性解吸剂通过大量的氢离子占据吸附剂表面基团,或者破坏甚至改变其表面结构,使金属离子解吸<sup>[50]</sup>。酸性较强时,酸根离子也会与金属离子发生反应,形成稳定的配合物,促进解吸。碱性解吸剂通过提高溶液 pH 值,使吸附剂表面质子化程度减弱,导致对金属离子的吸附能力变弱,发生解吸。

Tawfik 等<sup>[51]</sup>指出用 HCl 溶液处理聚酰胺-石墨烯 (PAG) 复合膜,易使金属离子从材料表面剥离,达到解吸效果。经过 6 次吸附解吸,PAG 复合膜的循环再生能力下降了 20%,见图 15,表明使用 HCl 作为酸性解吸剂可使 PAG 复合膜具有稳定的循环再生力。

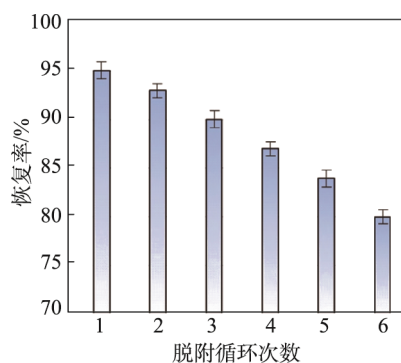


图 15 PAG 复合吸附剂再生能力随脱附循环次数的变化  
Fig.15 The change of recovery performance of PAG composite sorbent with respect to the number of desorption cycles.

Sahraei 等<sup>[32]</sup>用  $\text{HNO}_3$  溶液作为解吸剂处理聚 (AMPS) -g-GT/GO 水凝胶,结果表明循环利用 4 次后,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ag}^{+}$  的吸附效率仅下降了 6%,说明经过 4 次吸附解吸,水凝胶官能团的螯合性能没有降低,  $\text{HNO}_3$  可使金属离子成功解吸。

Huong 等<sup>[34]</sup>将磁铁矿氧化石墨烯封装在海藻酸钠中合成 mGO/beads,其吸附量比其它吸附材料有所提高,且易于分离,避免了二次污染。用  $\text{HNO}_3$  溶液处理 mGO/beads,分离吸附的金属离子经过 5 次循环后,对  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{As}^{5+}$  的吸附率仍分别达到 75% 和 40%,

说明酸性溶液可成功解吸金属离子。

Ge 等<sup>[48]</sup>先用 HCl 溶液处理 CA-mGOCS 复合材料,可使吸附剂表面质子化,MB 和吸附剂之间的作用力减弱甚至消失,达到解吸效果。经 5 次循环利用后,CA-mGO5CS, CA-mGO10CS 和 CA-mGO 仍分别具有 84.02%, 82.41% 和 77.01% 的吸附率,表明用酸性溶液处理吸附剂能使其具有良好的循环再生性能。

Kumar 等<sup>[45]</sup>用 5 mL NaOH (1.0 mol/L) 处理  $\beta$ -CDs-GO@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs 复合材料,可使吸附剂表面的官能团在碱性溶液中去质子化,  $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$  从吸附剂表面脱离形成砷酸钠,达到解吸目的。连续 2 次吸附-解吸循环后,吸附率没有明显下降,在第 3、第 4、第 5 个周期,吸附率仍达到 82%, 75%, 61%,见图 16,说明碱性解吸剂可使该吸附材料具有良好的循环再生性能。

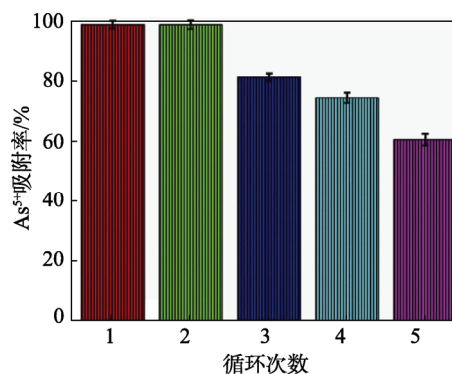


图 16 吸附剂的再生周期  
Fig.16 Adsorbent regeneration cycles

Cheng 等<sup>[46]</sup>用 pH 为 9~10 的溶液处理 GB 复合材料,循环 3 次后,沸石、GB-1 (GO 的质量分数为 1%), GB-2 (GO 的质量分数为 2%) 和 GB-3 (GO 的质量分数为 6%) 的吸附率分别为 85.7%, 84.7%, 84.4% 和 85%。由于在解吸过程中少量氧化石墨烯脱离了沸石表面,并且仍有少量的 RB 停留在沸石的部分微孔中,致使吸附率有所下降。经 3 次循环后,吸附率仍高达 85% 左右,表明用碱性溶液处理可使吸附剂具有良好的循环再生性能。

## 5 结语

石墨烯及其复合材料具有巨大的表面积、发达的内部微孔结构和丰富的表面官能团,可以吸附水中多种重金属离子和其它有机污染物,且吸附量大、效率高,具有很大的应用前景,可用于污水处理和包装等领域。由于石墨烯在水中容易团聚,一定程度上降低了石墨烯吸附材料的性能,需要通过一定的方法提高其吸附性能,因此对于石墨烯的研究到应用,还有许多问题需要解决,如提高石墨烯的吸附率和可循环再

生性能、改进石墨烯的制备方法、减少二次污染、明确吸附机理等方面均有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] MAHMOODIN M, BANIJAMALI M, NOROOZI B. Surface Modification and Ternary System Dye Removal Ability of Manganese Ferrite Nanoparticle[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(8): 1616—1626.
- [2] HUANG Y, TANG J, GAI L, et al. Different Approaches for Preparing a Novel Thiol-functionalized GrapheneOxide/Fe-Mn and Its Application for Aqueous Methylmercury Removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 391: 229—239.
- [3] RANI B, DHARAMVIR K. A First Principle Study of Adsorption of Two Proximate Nitrogen Atoms on Graphene[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 114(23): 1619—1629.
- [4] SHEN Y, FANG Q, CHEN B. Environmental Applications of Three-dimensional Graphene-based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 67—84.
- [5] MAY F, CHEN Y S. Three-Dimensional Graphene Networks: Synthesis, Properties and Applications[J]. *National Science Review*, 2015, 2(1): 40—53.
- [6] ANONYMOUS S. Notes from the Editors: (April Fools) a Killer App for Graphene[J]. *Title Physics*, 2015, 8: 30.
- [7] WANG J, CHEN B, XIN G B. Wrinkles and Folds of Activated GrapheneNanosheets as Fast and Efficient Adsorptive Sites for Hydrophobic Organic Contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3798.
- [8] WANG W, WANG C B, ZHOU J W, et al. Graphene Modified by Polysilicate Acid and Its Adsorption Capacity[J]. *Chemical Research & Application*, 2016, 28(2): 263—266.
- [9] SUN S, MA X F. 3D Porous Graphene/Polyvinyl Alcohol Composites: The Effect of Modification on the Adsorption Properties[J]. *Nano*, 2016, 11(11): 64—72.
- [10] ZHANG L, LUO H, LIU P, et al. A Novel Modified Graphene Oxide/Chitosan Composite Used as an Adsorbent for Cr(VI) in Aqueous Solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 87: 586—596.
- [11] CHEN Y T, ZHANG W, YANG S, et al. Understanding the Adsorption Mechanism of Ni(II) on Graphene Oxides by Batch Experiments and Density Functional Theory Studies[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(4): 412—419.
- [12] KUILA T, BOSE S, MISHRA A K, et al. Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061—1105.
- [13] UMADEVI D, PANIGRAHI S, SASTRY G N. Non-covalent Interaction of Carbon Nanostructures[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8): 2574—2581.
- [14] WANG Z, ZHANG X, WU X, et al. Soluble Starch Functionalized Graphene Oxide as an Efficient Adsorbent for Aqueous Removal of Cd(II): The Adsorption Thermodynamic, Kinetics and Isotherms[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2017, 82(2): 440—449.
- [15] QI Y C, YANG M L, XU W H, et al. Natural Polysaccharides-Modified Graphene Oxide for Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solutions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 486: 84—96.
- [16] YAO X L, YU W J, XU X, et al. Amphiphilic, Ultralight, and Multifunctional Graphene/Nanofibrillated Cellulose Aerogel Achieved by Cation-Induced Gelation and Chemical Reduction[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(9): 3959—3964.
- [17] FARMANBAR M, BROCKS G. First-Principles Study of Van Der Waals Interactions and Lattice Mismatch at MoS<sub>2</sub>/Metal, Interfaces[J]. *Phys Rev B*, 2016, 93(8): 1—13.
- [18] LI M F, LIU Y G, LIU S B, et al. Cu(II)-Influenced Adsorption of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions by Magnetic GrapheneOxide/Nitric Acid Nanocomposite: Competition and Enhancement Mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 219—228.
- [19] LI D, LI J Q, GU Q B, et al. Co-Influence of the Pore Size of Adsorbents and the Structure of Adsorbates on Adsorption of Dyes[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(31): 14686—14695.
- [20] 冯冬燕, 孙怡然, 于飞, 等. 石墨烯及其复合材料对水中重金属离子的吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(3): 3009—3015.  
FENG Dong-yan, SUN Yi-ran, YU Fei, et al. Study on the Adsorption Properties of Graphene and Its Composites to Heavy Metal Ions in Water [J]. *Functional Materials*, 2015, 46(3): 3009—3015.
- [21] WANG X X, CHEN Z S, YANG S B. Application of Graphene Oxides for the Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions: Experimental and DFT Calculation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 211: 957—964.
- [22] MADADRANG C J, KIM H Y, GAO G, et al. Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb(II) Removal[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(3): 1186—1193.



- [23] MINITHA C R, LALITHA M, JEYACHANDRAN Y L, et al. Adsorption Behaviour of Reduced Graphene Oxide towards Cationic and Anionic Dyes: Co-Action of Electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  Interactions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 194: 243—252.
- [24] ZHANG W, ZHOU C, ZHOU W, et al. Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 87(1): 86—90.
- [25] WANG W, ZHANG Y, WANG YB. Noncovalent  $\pi$ - $\pi$  Interaction between Graphene and Aromatic Molecule: Structure, Energy and Nature[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(9): 155406.
- [26] XIAO J L, LYU W Y, ZHOU X, et al. Environmentally Friendly Reduced Graphene Oxide as a Broad-Spectrum Adsorbent for Anionic and Cationic Dyes Via  $\pi$ - $\pi$  Interactions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, 4(31): 12126—12135.
- [27] YANG S T, CHEN S, CHANG Y, et al. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene Oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 359(1): 24—29.
- [28] KIM S, YOO Y, KIM H, et al. Reduction of Graphene Oxide/Alginate Composite Hydrogels for Enhanced Adsorption of Hydrophobic Compounds [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(40): 405602.
- [29] SONG M, WEI Y, YU L, et al. The Application of Prepared Porous Carbon Materials: Effect of Different Components on the Heavy Metal Adsorption [J]. *Waste Management & Research*, 2016, 34(6): 534—541.
- [30] WANG Z, LIANG A N, WANG L I, et al. Study on the Preparation of Micro-Pompon-Like Hydroxyapatite Adsorbing Material and Its Adsorption Properties to  $Pb^{2+}$ [J]. *Industrial Safety & Environmental Protection*, 2015(10): 6.
- [31] SOLIMMAN A M, ELWY H M, THIEMANN T, et al. Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Sulphuric Acid-Treated Palm Tree, Leaves[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 58: 264—273.
- [32] SAHRAEI R, ISLOOR A M, ISMAIL A F, et al. Humic Acid Based Biopolymeric Membrane for Effective Removal of Methylene Blue and Rhodamine B[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(18): 4965—4975.
- [33] 陈景榜, 黄磊, 孙挺. 功能化石墨烯选择性吸附重金属离子[J]. *真空*, 2016, 53(4): 55—60.  
CHEN Jing-bang, HUANG Lei, SUN Ting. Selective Graphene Adsorption, Heavy Metal Ions[J]. *Vacuum*, 2016, 53(4): 55—60.
- [34] HUONG C V, DWIVEDI A D, LE T T, et al. Magnetite Graphene Oxide Encapsulated in Alginate Beads for Enhanced Adsorption of Cr(VI) and As(V) from Aqueous Solutions: Role of Crosslinking Metal Cations in pH Control[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 307: 220—229.
- [35] XU R, ZHOU G, TANG Y, et al. New Double Network Hydrogel Adsorbent: Highly Efficient Removal of Cd(II) and Mn(II) Ions in Aqueous Solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275: 179—188.
- [36] 毕祺, 胡勇有, 谭平, 等. 改进 Hummers 法制备氧化石墨烯及其吸附铜离子研究[J]. *工业用水与废水*, 2015, 46(4): 45—51.  
BI Shen, HU Yong-you, TAN Ping, et al. Preparation of Graphene Oxide and Its Adsorption of Copper Ions on[J]. *Industrial Water and Wastewater, Improved Hummers Method*, 2015, 46(4): 45—51.
- [37] RAGHUBANSHI H, NGOBENIS M, OSIKOYAA O, et al. Synthesis of Graphene Oxide and Its Application for the Adsorption of  $Pb^{2+}$  from Aqueous Solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 47: 169—178.
- [38] SHAHZAD A, MIRAN W, RASOOL K, et al. Heavy Metals Removal by EDTA-Functionalized Chitosan Graphene Oxide Nanocomposites[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(16): 9764—9771.
- [39] 张会霞. 石墨烯水泥基复合材料吸附性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.  
ZHANG Hui-xia. Study on the Adsorption Properties of Graphite Cement Based Composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [40] NAM S W, JUAN C, LI H, et al. Adsorption Characteristics of Diclofenac and Sulfamethoxazole to Graphene Oxide in Aqueous Solution[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 20—26.
- [41] FAN L L, LUO C N, SUN M, et al. Highly Selective Adsorption of Lead Ions by Water-Dispersible Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Composites[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2013, 103: 523—529.
- [42] LI G, WANG S, WU Q, et al. Mechanism Identification of Temperature Influence on Mercury Adsorption Capacity of Different Halides Modified Bio-Chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 251—261.
- [43] WOJCIECH K, MALGORZATA A, EWA M. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solutions Using Graphene Oxide[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123: 35—49.
- [44] 丁杰, 沙焕伟, 赵双阳, 等. 磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺嘧啶吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3691—3700.  
DING Jie, SHA Huan-wei, ZHAO Shuang-yang, et al. Preparation of Magnetic Graphene Oxide/Chitosan and Their Adsorption Properties on Sulfadiazine[J]. *Proceedings of the Environmental Science*, 2016, 36(10):

- 3691—3700.
- [45] KUMAR A S K, JIANG S J. Synthesis of Magnetically Separable and Recyclable Magnetic Nanoparticles Decorated with  $\beta$ -Cyclodextrin Functionalized Graphene Oxide An Excellent Adsorption of As(V)/(III)[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 237: 387—401.
- [46] CHENG Z L, LI Y X, LIU Z. Novel Adsorption Materials Based on Graphene Oxide/Beta Zeolite Composite Materials and Their Adsorption Performance for Rhodamine B[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 255—263.
- [47] CHONG S, ZHANG G, TIAN H, et al. Rapid Degradation of Dyes in Water by Magnetic Fe(0)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Composites[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 44(6): 148—157.
- [48] GE H Y, WANG C, LIU S S, et al. Synthesis of Citric Acid Functionalized Magnetic Graphene Oxide Coated Corn Straw for Methylene Blue Adsorption[J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 419—429.
- [49] YUSUF M, KHAN M A, ABDULLAH E C, et al. Dodecyl Sulfate Chain Anchored Mesoporous Graphene: Synthesis and Application to Sequester Heavy Metal Ions from Aqueous Phase[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 431—439.
- [50] YARI S, ABBASIZADEH S, MOUSAVI S E, et al. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solution by An Electrospun CeO<sub>2</sub>, Nanofiber Adsorbent Functionalized with Mercapto Groups[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2015, 94: 159—171.
- [51] TAWFIK A, SALEH, SAN A, et al. Effective Adsorption of Antimony(III) from Aqueous Solutions by Polyamide Graphene Composite as A Novel Adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 230—238.

## 《纳米材料》特色栏目征稿函

纳米技术作为一种最具有市场应用潜力的新兴科学技术,其潜在的重要性毋庸置疑,纳米技术正成为各国科技界所关注的焦点。在国内,许多科研院所、高等院校也组织科研力量,开展纳米技术的研究工作,并取得了一定的研究成果,纳米技术基础理论研究和新材料开发等应用研究都得到了快速的发展,并且在各领域均得到了广泛的应用。在包装领域,纳米材料也得到了诸多应用。

鉴于此,本刊拟围绕“纳米材料”这一主线,作系列的专项报道。本刊编辑部特邀请纳米材料领域的专家为本栏目撰写稿件,以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主,也可为综述性研究,请通过网站投稿,编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: [www.packjour.com](http://www.packjour.com)

《包装工程》编辑部