



石墨烯类材料对水中有机污染物的吸附研究进展

郝延蔚, 孙瑞敏, 赵 辉, 师兆忠, 刘 进

(河南省先进碳化硅材料重点实验室, 开封市化工清洁生产重点实验室,
开封大学功能材料研究中心, 开封大学材料与化学工程学院, 河南开封 475004)

[摘要] 水环境中有机污染物的治理是近些年研究的热点。石墨烯类材料由于其独特的结构和性能, 在水污染治理领域具有巨大的应用潜能。综述了石墨烯类材料的种类, 不同类型石墨烯的吸附机理, 以及近年来石墨烯类材料作为吸附剂在有机染料污染物、抗生素类污染物以及其他有机污染物处理中的应用现状; 分析了石墨烯类材料的回收及再生性能; 最后, 对目前石墨烯类材料在水中有有机污染物处理领域存在的问题进行了分析, 并对今后的研究方向进行了展望。

[关键词] 石墨烯; 有机污染物; 水处理; 吸附

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0044-10

Research progress on the adsorption of graphene-based materials to organic pollutants in water

HAO Yanwei, SUN Ruimin, ZHAO Hui, SHI Zhaozhong, LIU Jin

(Henan Key Laboratory for Advanced Silicon Carbide Materials, Kaifeng Key Laboratory of Clean Production Technology of Chemical Industry, Research Center of Functional Materials, School of Material and Chemical Engineering, Kaifeng University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: The treatment of organic pollutants in the water environment has been a research hotspot in recent years. Due to the unique structure and performance, graphene-based materials have the potential to become highly efficient adsorbents in the field of water pollution control. The types of graphene-based materials, the adsorption mechanism of different types of graphene, and the application prospect of graphene-based materials as adsorbents in the treatment on organic dyes, antibiotic and other organic pollutants were expounded. And the recovery and regeneration performance of graphene-based materials were analyzed. Finally, the current problems of graphene-based materials in the treatment of organic pollutants in water were analyzed, and the future research directions were also prospected.

Key words: graphene; organic pollutants; water treatment; adsorption

现代工业的迅猛发展, 使人们的生活品质有了很大的提升, 但由此引发的环境污染问题也日益突出, 尤其是水污染愈发严重。有机污染物在水环境污染中占有很大比重, 工业生产中如造纸、塑料、纺织、印染等行业排出的大量染料废水中含有很多有毒有害有机物, 其对人体具有致畸、致癌、致突变等危害^[1], 且该类有机物化学稳定性高, 难以被生物降

解; 农业生产中农药、抗生素等的过度使用, 也造成了严重的水质污染, 威胁着人类健康。如何去除水体中的有机染料、药物及其他难降解的有机污染物是近些年研究的热点。

目前, 在水污染治理领域, 吸附法因操作简便、成本低、效率高且不易产生二次污染而得到广泛应用。吸附法的核心是吸附剂, 而吸附剂的比表面积和

[基金项目] 河南省高等学校重点科研项目(21A150033); 开封市科技发展计划项目(1808009); 开封大学博士基金项目(KDBS-2017-002); 河南省青年骨干教师培养计划项目(2017GGJS269)

结构是影响其吸附性能的主要因素。石墨烯具有超大的比表面积、丰富的电子结构,且价格低廉,原料易得,在吸附方面具有易操作、效率高等优点,其在水污染治理领域具有巨大的应用潜能。笔者较全面地综述了石墨烯类材料的种类,石墨烯类材料对有机污染物的吸附作用机理,及其作为吸附剂去除水中有机污染物的最新研究进展,并对其在吸附处理有机污染物方面的发展方向进行了展望。

1 石墨烯类材料的种类及吸附机理

石墨烯类材料的结构如图 1 所示。

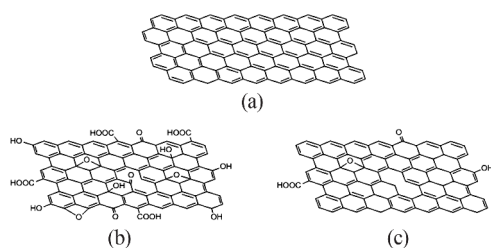


图 1 石墨烯类材料结构:(a)石墨烯;
(b)氧化石墨烯;(c)还原氧化石墨烯

Fig. 1 The structures of graphene-based material: (a) Graphene; (b) GO; (c) rGO

如图 1(a)所示,石墨烯(GN)具有独特的 sp^2 蜂巢型晶格结构,其表面丰富的 π 电子结构、高比表面积(理论值 $2630\text{ m}^2/\text{g}$)使得其对多种有机污染物表现出很好的吸附性能^[2]。T. MOHAMMAD 等^[3]研究了石墨烯(GN)对水中苯和甲苯的吸附性能,并将其与碳纳米管(CNTs)进行了比较,发现 GN 对苯和甲苯的吸附量相比 CNTs 更高,原因是 GN 的表面积约为 CNTs 的 2 倍且拥有更大的孔隙率。GN 是一种疏水性物质,它对水中有机污染物的吸附是通过疏水作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用进行的,其中 $\pi-\pi$ 堆积作用占主导地位。因此,GN 更倾向于吸附非极性芳香族化合物(萘、菲、芘、多氯联苯等),且通常是有机物中芳环越多,吸附量越大,吸附速率越快。但也正是由于 GN 的疏水性强,使其难溶于水,另外 $\pi-\pi$ 堆积作用使其易团聚、分离困难,致使 GN 在处理水中污染物方面的应用受到很大限制。通过对石墨烯进行改性或功能化处理制备石墨烯类衍生材料,可改善其应用的局限性。目前,石墨烯类衍生材料包括氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、三维石墨烯以及这些石墨烯类材料和其他有机物、无机物、高分子

聚合物等相复合生成的功能化石墨烯材料。

1.1 氧化石墨烯(GO)

GO 是石墨烯的氧化物,是一类重要的石墨烯衍生材料。经过氧化后,石墨烯中 sp^2 杂化碳的 $\pi-\pi$ 共轭结构被破坏,同时引入了氧化基团,因此 GO 结构中既含有 sp^2 杂化的六元碳环 π 区域,又含有 sp^3 杂化的高活性含氧基团,如羟基、羧基、环氧基等。如图 1(b)所示,GO 中的羟基和环氧基等疏水性基团集中分布于片层表面,羧基、羰基等亲水性基团集中在 GO 的边缘^[4],因此 GO 具备两亲性。良好的亲水性使其在水溶液中的分散性较好,可以有效避免在水中团聚;大量的含氧官能团使得 GO 更易通过静电作用或氢键吸附污染物^[5],为 GO 作为吸附剂提供大量的吸附位点,从而大幅提高吸附效率。

GO 对有机污染物的主要吸附机理如图 2 所示^[6]。由于含氧官能团的存在,GO 表面带有负电性,因而可以利用静电作用和水中的带正电的有机物如阳离子型染料亚甲基蓝等发生作用;而由于石墨烯含氧基团和有机污染物中氢原子之间的电负性差异而形成氢键也是其能够对有机污染物进行有效吸附的一个重要因素;石墨烯经氧化后,虽部分碳骨架由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化,但 GO 还保留着一部分 sp^2 杂化的碳骨架,因此也可以利用 $\pi-\pi$ 相互作用吸附芳香性有机污染物,但 GO 形成的 $\pi-\pi$ 相互作用比 GN 形成的 $\pi-\pi$ 相互作用要弱一些。因此,GO 对有机污染物的吸附取决于多种相互作用,如静电相互作用、氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用和 $\pi-\pi$ 电子供受体作用等。

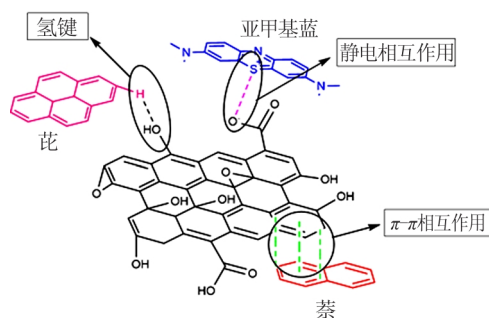


图 2 GO 对有机污染物主要吸附机理^[6]

Fig. 2 The main mechanism of organic pollutants adsorption on GO^[6]

W. KONICKI 等^[7]研究了 GO 对水溶液中阴离子偶氮染料酸性橙 8(AO8)和直接红 23(DR23)的吸附效果,结果表明,最大吸附量可分别为 29.0、15.3

mg/g。吸附机理主要是在 $\text{pH} < 7$ 时,由于染料和 GO 的电荷不同而产生静电相互作用,同时也存在氢键影响的可能。Hao CHEN 等^[8]研究了 GO 对水中磺胺甲恶唑(SMX)和环丙沙星(CIP)的吸附能力和吸附机理,研究表明,GO 对二者均有很好的吸附效果,最大吸附量分别为 379、240 mg/g;GO 对 CIP 的吸附主要是通过静电吸引,而对 SMX 的吸附主要是 GO 片层上的 π - π EDA 作用。

1.2 还原氧化石墨烯(rGO)

rGO 是另一类重要的石墨烯类衍生材料,是利用化学还原等方法将 GO 表面的含氧官能团部分还原得到,其结构如图 1(c)所示。还原后,GO 结构表面一些含氧官能团缺失,部分大 π 键区域恢复,表面由亲水性向疏水性转变。还原程度不同,其对有机污染物的吸附能力不同。相对于 GO,rGO 中增多的芳香型区域增强了其与水中芳香类污染物间的 π - π 作用;同时,rGO 负电荷数量减少,表面电势升高,比表面积也有所增加,使其对水中阴离子污染物有更好的吸附作用^[9]。Xiaoxiao CHEN 等^[10]比较了 GN、GO 和 rGO 对水中硝基芳香族化合物(NACs)的吸附能力,研究表明,NACs 中由于 $-\text{NO}_2$ 的吸电子作用使其成为缺电子分子,可以充当 π 电子受体,而石墨烯由于其离域的 π 键结构而富含 π 电子,可以作为 π 电子供体。因此,NACs 可以通过 π 电子供体-受体(π - π EDA)相互作用吸附在石墨烯表面。研究发现,rGO 对 NACs 的吸附能力明显高于 GN 和 GO,这是因为富电子区域在石墨烯材料表面的边缘和缺陷附近,rGO 表面上有一定数量的含氧基团/缺陷/边缘,增加了其供电能力,从而提高了其对 NACs 的吸附性能。

与 GO 相比,rGO 与水中污染物发生作用后更便于分离。但在还原过程中,大 π 键区域恢复,含氧基团缺失,这增加了 rGO 层之间的吸引力并降低了排斥力,造成片层堆叠,易发生团聚,减小了有效作用面积;且疏水性的增加使 rGO 在水中分散性能变差,因而影响了其在实际水处理中的应用^[11]。

1.3 三维石墨烯

三维石墨烯是一类具有三维网格结构的石墨烯类衍生材料,主要包括石墨烯气凝胶和石墨烯水凝胶。这种三维宏观体有着良好的柔韧性、高孔隙率、低密度、疏水性等特点^[12],可以阻止石墨烯层间的团

聚堆积,使染料分子更易扩散和储存;且三维石墨烯比表面积更大,吸附位点更多,可使其同污染物更充分地接触;同时, π - π 作用和疏水作用也随之增大,从而提高了其对有机染料等污染物的吸附性能。Yacheng SHI 等^[13]采用谷胱甘肽还原并对 GO 进行改性,得到氮、硫共掺杂石墨烯水凝胶(N/S-GHs)。引入谷胱甘肽后,由于活性基团如 $-\text{SH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的存在,使石墨烯片层距扩大,且它们可以在 2 层之间形成氢键和共价键,从而可阻碍单石墨烯片中的 π - π 堆积。因此,还原后的石墨烯纳米片具有更大的层间距离,并伴随着氮和硫原子的共掺杂。随后研究了 N/S-GHs 在水性介质中对有机染料的吸附性能,发现其对亚甲基蓝、孔雀石绿、结晶紫均有优异的吸附性能,其中对孔雀石绿的吸附量最大,在 313 K 时,吸附量高达 806.5 mg/g,且经过 6 次吸附后,回收率仍接近 100%。N/S-GHs 对有机染料优异的吸附能力主要归结于 N/S-GHs 具有独特的高度多孔结构,为石墨烯纳米片上的染料分子提供了更多的吸附位点。疏水性和杂原子的表面修饰也极大地提高了其吸附能力。除了有机染料,三维石墨烯材料对抗生素及其他有机污染物如四环素、氯苯、甲苯、四氢呋喃等也具有有良好的吸附性能。

三维石墨烯特殊的三维网格结构,使纳米颗粒等修饰材料更易于负载,从而进一步提高了其吸附性能^[14];同时有效地减少了在吸附过程中造成的二次污染,有利于吸附后的分离再利用。三维石墨烯在水污染治理方面表现出更佳的性能,具有更广阔的应用前景^[15]。

1.4 功能化石墨烯

功能化石墨烯是经有机化合物、纳米材料、高分子聚合物等修饰得到的一类石墨烯衍生材料。GO 表面含有的多种官能团为其功能化提供了修饰位点。功能化的方法一般可归为 2 大类:一是通过共价键修饰,利用共价键作用在石墨烯边缘引入功能化基团,改变石墨烯的结构;二是通过非共价键修饰,利用静电作用或范德华力等非共价键作用引入分子或离子与石墨烯片层发生作用^[16]。

Yi SHEN 等^[17]使用磺胺酸通过重氮化反应制备了磺化石墨烯(GS),其可以有效克服水中石墨烯(团聚)和氧化石墨烯(亲水表面)的结构限制。研究表明,制备的 GS 对芳香族化合物菲的饱和吸附量

为 400 mg/g, 对阳离子染料亚甲基蓝的饱和吸附量为 906 mg/g, 吸附性能显著高于 rGO 和 GO。GS 不仅拥有相对完整的 sp^2 杂化表面, 对芳香族污染物具有很好的亲和力; 而且还具有磺酸基和部分原始的含氧基团, 可以很好地吸附带正电的污染物。

Jiahong WANG 等^[18]制备了负载有 TiO_2 的氧化石墨烯($GO-TiO_2$), 并研究了其对水中四环素(TC)的吸附性能。研究表明, 当温度为 15、25、35 $^{\circ}C$ 时, $GO-TiO_2$ 对 TC 的吸附容量分别为 99.46、117.98、133.05 mg/g。GO- TiO_2 对 TC 的吸附是由于 TC 分子与 GO- TiO_2 之间存在 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键以及静电相互作用。GO- TiO_2 对 TC 的吸附能力与 pH 有关, 在 pH=3 时吸附效果最好, 并且吸附能力随着溶液 pH 的增加而降低。在 pH=3 时, TC 以阳离子形式存在, TC 在 GO- TiO_2 上的吸附主要依靠静电相互作用; 而 pH 为 3.0~7.7 时, TC 以两性离子形式存在, 几乎不带电荷, TC 在 GO- TiO_2 上的吸附可能归因于 GO- TiO_2 表面与苯环和双键之间的非静电 $\pi-\pi$ 引力作用或 GO- TiO_2 与 TC 之间的疏水作用。

2 石墨烯类材料对水中有机污染物的吸附作用

工业废水、农业废水、生活废水的排放及大气污染是水体中有机污染物的主要来源^[19]。虽然大多数有机污染物在水中含量较小, 但是其对人体和环境的危害却极大。目前, 利用石墨烯类材料吸附处理的水中有机污染物分为有机染料、抗生素类药物和其他有机污染物。常见的有机污染物结构如图 3 所示。

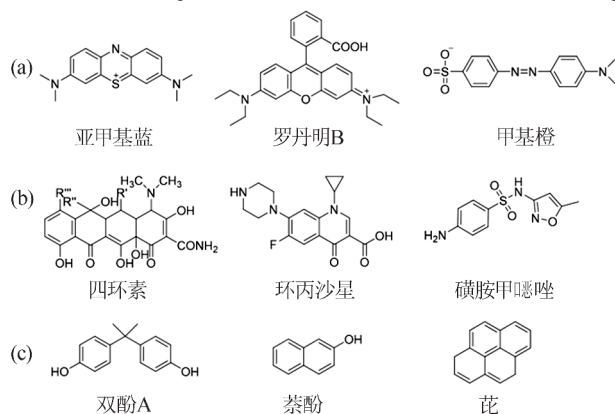


图 3 常见有机污染物的结构式:

(a) 有机染料; (b) 抗生素; (c) 其他有机物

Fig. 3 Structural formulas of common organic pollutants:

(a) organic dyes; (b) antibiotics; (c) other organics

2.1 对有机染料的吸附

染料是一种非常常见的有机污染物。大多数染料都有毒性, 在环境中很难降解, 其颜色还会影响水生植物的光合作用, 进而影响受污染水域的生态, 对人类和其他生物的健康构成巨大威胁。

有机染料分为阳离子染料(如亚甲基蓝、罗丹明 B 等)和阴离子染料(如橙黄 G 等), 染料分子在水中以带有正电荷或负电荷的离子形式存在, 因此石墨烯类材料主要以静电吸引作用对有机染料进行吸附^[20]。GO 表面有丰富的含氧基团, 带有大量负电荷, 因此易与带正电的阳离子染料产生静电作用, 所以 GO 对阳离子染料的吸附效果较好; 阴离子染料则会与 GO 的含氧基团互相排斥, 降低 GO 和阴离子染料分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用, 因此采用 GO 吸附阴离子染料效果不佳。D. ROBATI 等^[21]研究了 GO 对阳离子染料碱性红 12(BR12)和阴离子染料甲基橙(MO)的吸附效果, 发现随着染料初始浓度的增加, GO 对 BR12 的吸附能力增强, 对 MO 的吸附能力下降。相较于 GO, rGO 的表面负电荷有所减少, 但仍具有较高的比表面积, 其对阴离子染料的吸附效果较好。G. K. RAMESHA 等^[22]研究了 rGO 对阳离子染料(亚甲基蓝、甲基紫、罗丹明 B)和阴离子染料(橙黄 G)的吸附能力, 发现当处于最佳吸附条件时, rGO 对阴离子染料的去除率几乎达到 100%, 对阳离子染料的去除率只有 50%左右。由于表面上含氧官能团数量不同, GO 和 rGO 对阴离子染料和阳离子染料的吸附能力表现出很大不同, 可以通过在其表面上修饰其他材料来提高对阴、阳离子染料的吸附性能。部分代表性石墨烯类材料对水中有机染料的吸附效果如表 1 所示。

Han YAN 等^[37]在 GO 上负载壳聚糖制备了 CS-GO, 并研究了其对阳离子染料(MB)和阴离子染料(MO)的吸附性能。结果表明, CS-GO 对阴、阳离子染料的吸附能力相较 GO 都有明显提高; 吸附主要是依靠静电相互作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用。CS-GO 对阴离子染料的吸附效果在很大程度上受到 pH 的影响。当 pH 低于 CS-GO 等电点 4.5 时, CS-GO 表面带有正电荷, 可增强 CS-GO 对阴离子染料的吸附; 而当 pH 高于 CS-GO 等电点 4.5 时, CS-GO 表面带负电荷, 降低了 CS-GO 对阴离子染料的吸附, 另外, 碱性条件下 CS-GO 的致密形态可能造成壳聚糖上

表 1 代表性石墨烯类材料对水中有机染料的吸附效果

Table 1 The adsorption of typical graphene-based materials on organic dyes in water

吸附剂	吸附质	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	吸附机理	参考文献
多孔石墨烯/碳纳米管杂化珠(HPGCB)	亚甲基蓝(MB)	521.5	π - π 堆积作用	[23]
磁性碳酸盐羟基磷灰石/氧化石墨烯(M-CHAP/GO)	MB	546.4	螯合作用, 离子交换	[24]
磁性铁酸锌/还原氧化石墨烯(ZF-rGO)	MB	9.73	π - π 堆积和静电相互作用	[25]
石墨烯/藻酸盐(GAD)	MB	2 300	静电吸引, π - π 堆积, 氢键	[26]
氧化石墨烯/魔芋葡甘露聚糖(KGM/GO)水凝胶	甲基橙(MO)、MB	51.6, 92.3	π - π 相互作用和离子交换	[27]
多糖/氧化石墨烯(PS-GO)	MB、罗丹明 6G(Rh6G)	789、~980	静电作用, π - π 堆积, 范德华力	[28]
石墨烯/聚乙烯醇凝胶(GO/PVA)	MB、刚果红(CR)	~26、~56	氢键, π - π 共轭作用, 静电作用	[29]
石墨烯/聚丙烯酰胺(GO/PAM)	MB、Rh6G	293, 288	氢键, 静电作用, 范德华力, 加成作用, 疏水作用	[30]
氧化石墨烯/纤维素	孔雀绿(MG)	17.862	π - π EDA 相互作用, 静电作用	[31]
单宁酸/石墨烯(TA-G)	罗丹明 B (RhB)	201	π - π 堆积和静电吸引	[32]
Bi ₂ O ₃ /GO	RhB	320		[33]
N、P 共掺杂还原氧化石墨烯(PA-rGO)	RhB	149	静电作用	[34]
氧化石墨烯(GO)	碱性蓝 41(BB41)、碱性红 18(BR18)、碱性红 46(BR46)	1 429、1 250、476	静电相互作用	[35]
聚吡咯/壳聚糖/氧化石墨烯(PPy/CS/GO)	胭脂红(P4R)	6.919	范德华力, 氢键和静电相互作用	[36]

的活性吸附位点减少,这也可能导致其在较高 pH 下对阴离子染料的吸附能力降低。而 CS-GO 对阳离子染料 MB 的吸附, pH 的变化对其几乎没有影响,因为较低的 pH 虽然会降低静电相互作用,但 π - π 堆积相互作用与 pH 无关,因此在较低 pH 下, MB 也会吸附在 CS-GO 的 GO 上。

Junxing HAO 等^[38]通过 NH₄Cl 催化锌粉对 GO 进行还原,制备了纳米孔还原氧化石墨烯,并研究了其对多种染料的吸附能力。研究表明,其对亚甲基蓝、刚果红、柠檬黄的最大吸附量分别为 2.6、7.6、3.2 g/g,去除率均高于 98.46%,且副产物还可用于能源或农业领域。

2.2 对抗生素等药物的吸附

抗生素是水体中的新兴污染物之一,主要分为医用抗生素、农用抗生素、养殖用抗生素^[39]。抗生素污染具有种类多、毒性大等特点,在水体中很难被生物降解,对人类健康构成很大威胁。常见的抗生素类污染物有四环素类(如强力霉素、林可霉素等)、磺胺类、喹诺酮类(如诺氟沙星)、大环内酯类(如红霉素)等。抗生素类药物大多含有芳香环,可以和石墨烯类材料的六元碳环结构发生 π - π 相互作用,从而达到利用石墨烯类材料去除抗生素类污染物的目的。研究表明,抗生素的芳香环越多,石墨烯类材料对其吸附的速率越快。

Yuejie AI 等^[40]研究了 GO 和 rGO 对 3 种四环素类污染物[四环素(TTC)、土霉素(OTC)和金霉素

(CTC)]的吸附性能,结果表明,当四环素类污染物吸附在 GO 或 rGO 上时, π - π 相互作用均是主要作用,其中在 GO 吸附四环素类污染物的过程中,氢键也发挥着重要作用。Yulin TANG 等^[41]研究了还原氧化石墨烯/磁铁矿复合材料(rGO-M)对水中氟喹诺酮类抗生素环丙沙星(CIP)和诺氟沙星(NOR)的吸附性能,研究表明,rGO-M 对 CIP 和 NOR 表现出吸附亲和力和,最大吸附量分别为 18.22、22.20 mg/g,且吸附量与 pH 有很大关系。当 pH 为 5.0~7.0 时,其对 CIP 和 NOR 的吸附量相对较高,此时氟喹诺酮类化合物可以通过 π - π 作用和疏水作用吸附在石墨烯片层上;而当 pH>7.0 时,吸附量则出现下降,这是由于随着 pH 的升高,rGO-M 的官能团被去质子化形成更多表面负电荷,静电排斥作用降低了 rGO-M 对水溶液中带负电荷的氟喹诺酮类物质的吸附能力;且阳离子形式的氟喹诺酮部分减少,因此阳离子- π 键作用被削弱。因此,在低 pH 条件下发生了阳离子- π 键的结合。rGO-M 吸附 CIP 和 NOR 的主要机理是 π - π 电子相互作用和静电排斥。

近些年,通过改变石墨烯形态或开发复合型石墨烯类吸附剂以提升其对水中抗生素类污染物的吸附性能成为研究的热点。部分代表性研究成果如表 2 所示。

2.3 对其他有机污染物的吸附

多环芳烃、酚类、苯胺类等有机污染物具有很强的毒性且难以被生物降解,因此,对此类有机污染物

表 2 代表性石墨烯类材料对水中抗生素类污染物的吸附效果

Table 2 The adsorption of typical graphene-based materials on antibiotic pollutants in water				
吸附剂	吸附质	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	吸附机理	参考文献
TiO ₂ -石墨烯海绵(TiO ₂ -GS)	四环素(TC)	1 805	静电相互作用	[42]
三维石墨烯/大豆蛋白质气凝胶(GS6)	TC	164	化学反应, π - π 相互作用,静电相互作用	[43]
磁性氧化石墨烯海绵(MGOS)	TC	473	π - π 相互作用,氢键	[44]
藻酸盐-石墨烯-ZIF67(AG-ZIF)	TC	456.62	π - π 相互作用和阳离子- π 键	[45]
磁性壳聚糖/氧化石墨烯(MCGO)	环丙沙星(CIP)	282.9	静电相互作用, π - π 电子相互作用	[46]
活化石石墨烯(G-KOH)	CIP	194.6	氢键, π - π EDA 作用,静电作用	[47]
氧化石墨烯/羧基接枝壳聚糖(GO/CSA)	多佐胺	447	GO/CSA 中的羧基和多佐胺中的氨基相互作用	[48]
GO	阿替洛尔(ATL)、普萘洛尔(PRO)	67、116	静电力,氢键或 π - π 相互作用	[49]
GO	双氯芬酸(DCF)、磺胺噻唑(SMX)	43.9、1.19	疏水相互作用和 π - π EDA 作用	[50]
GO	17 β -雌二醇	149.4	π - π 相互作用和氢键	[51]

的去除迫在眉睫。目前,已有很多采用石墨烯类材料吸附处理水中苯、苯酚、双酚 A 等多种有机物及其衍生物的研究报道,并取得了较好的效果。部分代表性研究成果见表 3。石墨烯类材料可与该类芳香性有机污染物发生 π - π 相互作用和氢键作用等,因此对其有很好的吸附效果;芳香性越强的有机物含有苯环数量越多, π 电子就越多,其与石墨烯类材料间的 π - π 相互作用也就越强,吸附效果就越好。当然,对于含有特殊官能团的芳香族有机物而言,石墨烯类材料对其吸附的机理也具有特殊性。例如,GO 吸附苯胺、1-萘胺时除依靠疏水作用、 π - π 电子供体-受体(EDA)作用外,氢键作用也是重要因素;且氨基呈碱性,GO 显酸性,所以两者间还有路易斯酸碱作用。

表 3 代表性石墨烯类材料对水中其他有机污染物的吸附效果

Table 3 The adsorption of typical graphene-based materials on other organic pollutants in water				
吸附剂	吸附质	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	吸附机理	参考文献
Fe ₃ O ₄ /GO	双酚 A(BPA)	72.8	π - π 相互作用	[52]
抗坏血酸磷酸镁/石墨烯(MAP-GBM)	BPA	324	氢键, π - π 相互作用	[53]
磁性还原氧化石墨烯	BPA、4- <i>n</i> -壬基酚	48.74、63.96	π - π 堆积	[54]
NaHSO ₄ /rGO 气凝胶(S-rGA)	四溴双酚 A(TBBPA)	128.37	π - π 相互作用	[55]
沸石咪唑酯骨架-8/石墨烯(ZIF-8/GO)	二氯甲烷	240	GO 上某些基团与二氯甲烷分子间的强相互作用	[56]
三维石墨烯气凝胶/介孔二氧化硅(GAs-MS)	苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚	90、66、22、67	氢键	[57]
生物炭-石墨烯(BG)	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	45.65、31.78、25.43	π - π EDA(电子供体-受体)相互作用,疏水性,氢键	[58]
Fe ₃ O ₄ /石墨烯(FGN)	2,4-二氯苯氧基乙酸	32.31	π - π 相互作用,静电吸引	[59]
AlOOH@rGO	氟化物	118.7	强静电相互作用,配体交换,单层吸附	[60]
rGO@Ag	林丹	827	化学反应, π - π 相互作用	[61]
MnFe ₂ O ₄ -rGO	草甘膦	39	静电相互作用,离子交换,多层吸附	[62]
生物炭负载 rGO(rGO-BC)	阿特拉津(Atrazine)	67.55	π - π 相互作用	[63]
rGO@Ag	多种农药和有机卤化物	1 534	π - π 相互作用	[64]

Jun WANG 等^[65]研究了氧化石墨烯(GO)、化学还原石墨烯(CRG)及退火还原石墨烯(ARG)对水中萘和 1-萘酚的吸附作用,研究表明,3 种吸附剂对 1-萘酚的吸附效果均强于萘,且还原石墨烯的吸附能力更强一些。石墨烯纳米片对 1-萘酚的强吸附主要归因于 π - π 相互作用及 1-萘酚的羟基与石墨烯片层上贫电子位点之间的 n - π EDA 相互作用;另外还原石墨烯疏水性更强,更易吸附强疏水性的萘。M. T. RAAD 等^[66]研究了石墨烯纳米片(GNSs)对水溶液中苯和甲苯的吸附性能,发现 GNSs 对苯和甲苯等芳香烃表现出很好的吸附性能,吸附效果比碳纳米管(CNT)更好。由于 GNSs 的比表面积大且长径比高,少量的 GNSs 即可充分去除苯和甲苯。苯和甲苯在 GNSs 上的良好吸附主要是由其与 GNSs 的 π - π

相互作用以及 GNSs 表面的强凹槽区域的筛分效果决定。苯和甲苯的疏水性和分子大小也会影响 GNSs 的吸附性能。

3 石墨烯类材料的回收及再生

吸附剂的回收再利用是降低经济成本的重要途径,常用的回收再利用方法有机械方法(如磁分离等)、化学方法(如溶剂洗涤、过滤等)。作为一类高效吸附剂,石墨烯类材料在重复多次吸附循环后回收效率仍然很高。目前,研究较多的是磁性石墨烯复合材料,因其可在外加磁场下轻易地从水体中分离出来,并通过简单的解吸附和洗脱过程迅速循环再生,操作方便,不易造成二次污染。另外,和 TiO_2 等光催化剂相复合的石墨烯材料可通过催化再生,如有机污染物吸附饱和的 GO-TiO_2 可以很容易地通过紫外线照射下的光解而回收和再生,且再生的 GO-TiO_2 仍然对溶液中的有机污染物具有很好的吸附能力^[18]。

V. GANESAN 等^[67]利用带负电荷的 GO 纳米片之间的弱静电作用制备了一核-壳纳米结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 纳米团簇,并研究了其对阳离子染料(MB 和 RhB)及阴离子染料(MO)的吸附性能。结果表明,在 303 K 条件下,制备的吸附剂对这 3 种染料的最大吸附量分别为 131.10、34.50、39.95 mg/g。该吸附剂磁性分离简便,易于再生,稳定性好,即使在连续多次回收后仍具有良好的吸附效率。图 4 显示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 纳米团簇对 RhB 和 MB 的吸附过程及通过磁分离回收利用过程。

Dongxue WANG 等^[68]制备了磁性 β -环糊精-氧化石墨烯纳米复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD/GO}$),并将其用于吸附去除水中孔雀绿。结果表明,该材料具有良好的吸附能力,在温度为 45 °C、pH 为 7 时,最大吸附容量为 990.10 mg/g。5 个循环后,吸附容量仍能保持在 80%;循环使用 3 次后对染料的去除率可达 98%。该类铁磁性石墨烯金属氧化物复合材料在外加磁场的作用下很容易从水体中分离出来,操作方便,不易引起二次污染;并可以通过简单的解吸和洗脱过程快速回收利用,从而有效节省了吸附成本。

A. AZIZI 等^[69]制备了 4-氨基二苯胺改性氧化石墨烯(GO-A),并研究了其对水中甲苯、乙苯和邻对

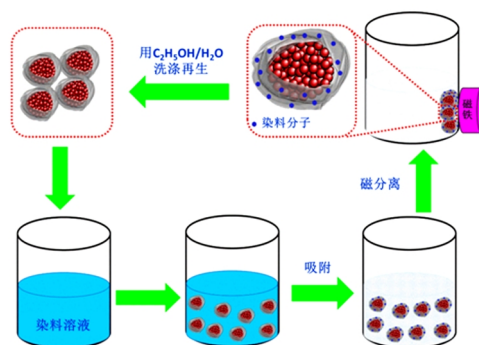


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 对 RhB 和 MB 的吸附及通过磁分离回收利用过程^[67]

Fig. 4 The adsorption process for RhB and MB using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ and recovery of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ by magnetic separation^[67]

位二甲苯的吸附性能。结果表明,该吸附过程受吸附时间、pH、吸附质浓度等因素的影响,当 pH 为 4 时,吸附量最大;随着吸附质浓度的增加,吸附量增大。循环使用结果表明,经 7 次循环后 GO-A 的吸附强度才有所下降,证实了其良好的再生能力。该研究还将 GO 和 GO-A 的再生实验结果进行了比较,发现在所有再生循环实验中, GO-A 对污染物的去除效率均高于 GO。经过改性后的 GO-A 孔径比 GO 要大 10 倍,增加了表面活性位点,从而提高了污染物的扩散速率;另一个原因可能是 GO-A 中的官能团和苯环比 GO 更多,从而促进了 $\pi-\pi$ 相互作用,导致吸附能力增强。

4 总结及展望

石墨烯类材料作为一类非常有潜力的吸附剂,其种类在不断更新,在水处理中的应用范围不断扩大,吸附性能也在不断提高。石墨烯类材料可以通过 $\pi-\pi$ 堆叠作用、静电作用、疏水作用及路易斯酸碱等作用对水中多种有机污染物进行吸附,且大多数石墨烯类材料在经过多次吸附循环后仍具有很高的回收效率和吸附能力,因此在水处理领域有着巨大的应用潜力。

对石墨烯、氧化石墨烯等进行复合改性以使其具有更好的吸附性能及生物相容性已成为研究的热点,并取得了较好的研究成果。但是,目前关于石墨烯类材料应用于水中有机污染物的吸附研究大多还处在实验室研究阶段,真正应用在实际工业或者生活废水处理方面的研究还很罕见。实际应用过程中需要考虑吸附材料的成本、产量、稳定性、可再生性、

对污染物吸附的选择性、对环境的毒副作用等多种因素;此外,污染废水成分复杂,相互之间可能会造成影响而使吸附性能或者吸附稳定性下降。

后续应加强研究石墨烯类材料吸附有机污染物的机理,及对多种污染物的选择性吸附和共吸附性能;深入研究石墨烯类材料在废水处理后的回收再生效果及可循环利用率,从而降低成本,推动石墨烯类材料在实际废水处理中的应用。

参考文献

- [1] ISMAIL M, AKHTAR K, KHAN M I, et al. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2019, 25(34): 3645–3663.
- [2] GAO Yuan, LI Yan, ZHANG Liang, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by Graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368(1): 540–546.
- [3] MOHAMMAD T, BEHNEJADA R H, MOUHIADDINE E J. Equilibrium and kinetic studies for the adsorption of benzene and toluene by graphene nanosheets: A comparison with carbon nanotubes[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(3): 117–125.
- [4] CHOWDHURY I, DUCH M C, MANSUKHANI N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6288–6296.
- [5] YU Jingang, YU Linyan, YANG Hua, et al. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions[J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 502: 70–79.
- [6] THAKUR K, KANDASUBRAMANIAN B. Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: A review[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(3): 833–867.
- [7] KONICKI W, ALEKSANDRZAK M, MOSZYNSKI D, et al. Adsorption of anionic Azo-Dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496: 188–200.
- [8] CHEN Hao, GAO Bin, LI Hui. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 201–207.
- [9] RAMESHA G K, KUMARA A V, MURALIDHARA H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 361(1): 270–277.
- [10] CHEN Xiaoxiao, CHEN Baoliang. Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49(10): 6181–6189.
- [11] WANG Jun, DUAN Xiaoguang, DONG Qi, et al. Facile synthesis of N-doped 3D graphene aerogel and its excellent performance in catalytic degradation of antibiotic contaminants in water[J]. *Carbon*, 2019, 144: 781–790.
- [12] LUO Jing, LAI Jianping, ZHANG Nan, et al. Tannic acid induced self-assembly of three-dimensional graphene with good adsorption and antibacterial properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2015, 4(3): 1404–1413.
- [13] SHI Yacheng, WANG Aijun, WU Xilin, et al. Green-assembly of three-dimensional porous graphene hydrogels for efficient removal of organic dyes[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 484: 254–262.
- [14] WANG Meiling, HAN Fangming. Self-assembled 3D hierarchical nanostructure of reduced GO nanosheets intercalated with CDs for high-rate supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 727: 991–997.
- [15] REN Ruipeng, LI Wei, LV Yongkang. A robust, superhydrophobic graphene aerogel as a recyclable sorbent for oils and organic solvents at various temperatures[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 500: 63–68.
- [16] GEORGAKILAS V, OTYEPKA M, BOURLINOS A B, et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6156–6214.
- [17] SHEN Yi, CHEN Baoliang. Sulfonated graphene nanosheets as a superb adsorbent for various environmental pollutants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7364–7372.
- [18] WANG Jiahong, LIU Ruihua, YIN Xiaolong. Adsorptive removal of tetracycline on graphene oxide loaded with titanium dioxide composites and photocatalytic regeneration of the adsorbents[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2018, 63: 409–416.
- [19] 王静涛. 水中有机污染物对人体健康的潜在危害及防控措施[J]. *中国高新技术企业*, 2014(30): 71–72.
- [20] 孙赛楠, 于飞, 刘凡, 等. 石墨烯及其复合材料对水中有机物和重金属的吸附研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(11): 32–36.
- [21] ROBATI D, MIRZA B, RAJABI M, et al. Removal of hazardous dyes—BR12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 687–697.
- [22] RAMESHA G K, KUMARA A V, MURALIDHARA H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(1): 270–277.
- [23] YAO Tian, QIAO Liangzhi, DU Kaifeng. High tough and highly porous graphene/carbon nanotubes hybrid beads enhanced by carbonized polyacrylonitrile for efficient dyes adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 292: 109716.
- [24] CUI Limei, WANG Yaoguang, HU Lihua, et al. Mechanism of Pb(II) and methylene blue adsorption onto magnetic carbonate hydroxapatite/graphene oxide[J]. *RSC Advance*, 2015, 5(13): 9759–9770.
- [25] FEI Peng, WANG Qiang, ZHONG Ming, et al. Preparation and ad-

- sorption properties of enhanced magnetic zinc ferrite-reduced graphene oxide nanocomposites via a facile one pot solvothermal method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 411–417.
- [26] ZHUANG Yuan, YU Fei, CHEN Junhong, et al. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 147–156.
- [27] GAN Lu, SHANG Songmin, HU Enling, et al. Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange[J]. Applied Surface Science, 2015, 357(3): 866–872.
- [28] QI Yunchuan, YANG Meiling, XU Wenhui, et al. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 486: 84–96.
- [29] DAI Jian, HUANG Ting, TIAN Suqi, et al. High structure stability and outstanding adsorption performance of graphene oxide aerogel supported by polyvinyl alcohol for waste water treatment[J]. Materials & Design, 2016, 107: 187–197.
- [30] YANG Yuyan, SONG Shasha, ZHAO Zengdian. Graphene oxide(GO)/polyacrylamide(PAM) composite hydrogels as efficient cationic dye adsorbents[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 513: 315–324.
- [31] ZHANG Xiaomei, YU Hongwen, YANG Hongjun, et al. Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 437: 277–282.
- [32] LIU Kunping, LI Huiming, WANG Yimin, et al. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 477(15): 35–41.
- [33] DAS T R, PATRA S, MADHURI R, et al. Bismuth oxide decorated graphene oxide nanocomposites synthesized via sonochemical assisted hydrothermal method for adsorption of cationic organic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 509: 82–93.
- [34] WU Yu, YANG Feng, LIU Xiaoxia, et al. Fabrication of N, P-codoped reduced graphene oxide and its application for organic dye removal[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 281–289.
- [35] HOSSEINABADI-FARAHANI Z, HOSSEINI-MONFARED H, MAHMOODI N M. Graphene oxide nanosheet: Preparation and dye removal from binary system colored wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56(9): 2382–2394.
- [36] SALAHUDDIN N, EL-DALY H, EL SHARKAWY R G, et al. Synthesis and efficacy of PPY/CS/GO nanocomposites for adsorption of ponceau 4R dye[J]. Polymer, 2018, 146: 291–303.
- [37] YAN Han, YANG Hu, LI Aimin, et al. pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1397–1405.
- [38] HAO Junxing, JI Liudi, LI Caoling, et al. Rapid, efficient and economic removal of organic dyes and heavy metals from wastewater by zinc-induced in-situ reduction and precipitation of graphene oxide[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 88: 137–145.
- [39] ZHANG Qianqian, YING Guangguo, PAN Changgui, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772–6782.
- [40] AI Yuejie, LIU Yang, HUO Yingzhong, et al. Insights into the adsorption mechanism and dynamic behavior of tetracycline antibiotics on reduced graphene oxide(RGO) and graphene oxide(GO) materials[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(11): 3336–3348.
- [41] TANG Yulin, GUO Hongguang, XIAO Lan, et al. Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 424: 74–80.
- [42] ZHAO Lianqin, XUE Fumin, YU Baowei, et al. TiO₂-graphene sponge for the removal of tetracycline[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(1): 1–9.
- [43] ZHUANG Yuan, YU Fei, MA Jie, et al. Facile synthesis of three-dimensional graphene soy protein aerogel composites for tetracycline adsorption[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(20): 9510–9519.
- [44] YU Baowei, BAI Yitong, MING Zhu, et al. Adsorption behaviors of tetracycline on magnetic graphene oxide sponge[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 198: 283–290.
- [45] KONG Yan, ZHUANG Yuan, HAN Kun, et al. Enhanced tetracycline adsorption using alginate-graphene-ZIF67 aerogel[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 588: 124360.
- [46] WANG Fei, YANG Baoshan, WANG Hui, et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a magnetic chitosan grafted graphene oxide composite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 222: 188–194.
- [47] YU Fei, MA Jie, BI Dongsu. Enhanced adsorptive removal of selected pharmaceutical antibiotics from aqueous solution by activated graphene[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(6): 4715–4724.
- [48] KYZAS G Z, BIKIARIS D N, SEREDYCH M, et al. Removal of dorzolamide from biomedical waste-waters with adsorption onto graphite oxide/poly(acrylic acid) grafted chitosan nanocomposite[J]. Bioresource Technology, 2014, 152: 399–406.
- [49] KYZAS G Z, KOLTSAKIDOU A, NANAKI S G, et al. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide[J]. Science of The Total Environment, 2015, 537: 411–420.

- [50] NAM S W, JUNG C, LI Hang, et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 20–26.
- [51] JIANG Luhua, LIU Yunguo, ZENG Guangming, et al. Removal of 17 β -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 93–102.
- [52] KE Ouyang, ZHU Chuanhe, ZHAO Ya, et al. Adsorption mechanism of magnetically separable Fe₃O₄/graphene oxide hybrids[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 562–569.
- [53] FANG Zheng, HU Yongyou, WU Xueshen, et al. A novel magnesium ascorbyl phosphate graphene-based monolith and its superior adsorption capability for bisphenol A[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 948–956.
- [54] JIN Zhongxiu, WANG Xiangxue, SUN Yubing, et al. Adsorption of 4-n-nonylphenol and bisphenol-A on magnetic reduced graphene oxides: A combined experimental and theoretical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9168–9175.
- [55] ZHANG Weiwen, CHEN Junfeng, HU Yongyou, et al. Adsorption characteristics of tetrabromobisphenol A onto sodium bisulfite reduced graphene oxide aerogels[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538: 781–788.
- [56] ZHOU Yang, ZHOU Lin, ZHANG Xinghua, et al. Preparation of zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 488–493.
- [57] WANG Xuemei, LU Muxin, WANG Huan, et al. Three-dimensional graphene aerogels-mesoporous silica frameworks for superior adsorption capability of phenols[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 153: 7–13.
- [58] ABDUL G, ZHU Xiaoying, CHEN Baoliang. Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 9–20.
- [59] LIU Wei, YANG Qi, YANG Zhilin, et al. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509: 367–375.
- [60] SUN Renhui, ZHANG Haobin, QU Jin, et al. Supercritical carbon dioxide fluid assisted synthesis of hierarchical AlOOH@reduced graphene oxide hybrids for efficient removal of fluoride ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 174–182.
- [61] SEN GUPTA S, CHAKRABORTY I, MALIYEKKAL S M, et al. Simultaneous dehalogenation and removal of persistent halocarbon pesticides from water using graphene nanocomposites: A case study of lindane[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(6): 1155–1163.
- [62] YAMAGUCHI N, BERGAMASCO R, HAMOUDI S. Magnetic Mn-Fe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 391–402.
- [63] ZHANG Ying, CAO Bo, ZHAO Lulu, et al. Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and coadsorption of atrazine and lead ions[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 147–155.
- [64] KOU SHIK D, SEN G S, MALIYEKKAL S M, et al. Rapid dehalogenation of pesticides and organics at the interface of reduced graphene oxidesilver nanocomposite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 192–198.
- [65] WANG Jun, CHEN Baoliang. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 379–388.
- [66] RAAD M T, BEHNEJAD H, JAMAL M E. Equilibrium and kinetic studies for the adsorption of benzene and toluene by graphene nanosheets: A comparison with carbon nanotubes[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(3): 117–125.
- [67] GANESAN V, LOUIS C, DAMODARAN S P. Graphene oxide-wrapped magnetite nanoclusters: A recyclable functional hybrid for fast and highly efficient removal of organic dyes from wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2176–2190.
- [68] WANG Dongxue, LIU Liangliang, JIANG Xinyu, et al. Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466: 166–173.
- [69] AZIZI A, TORABIAN A, MONIRI E, et al. Adsorption performance of modified graphene oxide nanoparticles for the removal of toluene, ethylbenzene, and xylenes from aqueous solution[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(59): 28806–28821.
-
- [作者简介] 郝延蔚(1990—), 博士, 讲师。电话: 0371-23810606, E-mail: hao-yanwei@163.com。通讯作者: 赵辉, 教授。电话: 0371-23810009, E-mail: huihuicai303@126.com。
- [收稿日期] 2021-06-23(修改稿)