

石墨烯及其复合材料在水处理中的应用*

肖 蓝¹ 王祎龙² 于水利¹ 唐玉霖^{1**}

(1. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092;

2. 同济大学医学院 生物医学工程与纳米科学研究院 上海 200092)

摘 要 石墨烯(graphene, GE)是一种由 sp^2 杂化的碳原子以六边形排列形成的周期性蜂窝状二维碳质新材料,具有比表面积大、电子迁移率高和化学稳定性强等特性。本文重点总结了近年来石墨烯及其复合材料应用于水处理吸附剂及光催化剂两个方面的研究进展。石墨烯及其复合材料对于处理重金属、有机污染物等污染物质的吸附效果好,吸附容量高;与光催化材料结合后,石墨烯由于其独特的物理化学特性有效增强了复合材料的光催化特性。最后对各种石墨烯及其复合材料在水处理中的应用作出了评价,同时对它们在水处理中的应用前景做了展望。

关键词 石墨烯 水处理 复合材料

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2013)02/3-0419-12

Graphene-Containing Composite Materials for Water Treatment

Xiao Lan¹ Wang Yilong² Yu Shuili¹ Tang Yulin^{1**}

(1. College of Environmental Science and Engineering, State Key Laboratory of Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Medicine, The Institute for Biomedical Engineering & Nano Science, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Graphene is the basic building block of all graphitic forms of carbon, consisting of a single atomic layer of sp^2 hybridized carbon atoms arranged in a honeycomb structure. It has many unique properties, including large specific surface area, high electron mobility, good chemical stability and so on. Its synthesis has been investigated in many different fields with potential applications. Importantly, it could be used in pollutants removal in water treatment, which has been drawing more and more attention in recent years. A series of studies have been conducted on graphene-based materials including graphene-based adsorbents and graphene-based photocatalysts. Different kinds of graphene-based adsorbents such as graphene and graphene-containing materials have been gradually applied in the removal of toxic compounds such as heavy metals, dyes, inorganic anions, etc. In addition, graphene-based photocatalysts, including graphene-complex photocatalyst composites, graphene oxide-complex photocatalyst composites and reduced graphene oxide-complex photocatalyst composites are also discussed in pollutants removal and environmental remediation. In the end, the problems in the application of graphene-based materials in water treatment are pointed out, then the roles of graphene-based materials in pollutants removal are summarised and prospects for future research in this field are proposed.

Key words graphene; water treatment; composites

收稿: 2012 年 9 月, 收修改稿: 2012 年 10 月

* 国家自然科学基金项目(No. 21007048) 和国家科技支撑计划项目(No. 2012BAJ25B06, 2012BAF03B06) 资助

** Corresponding author e-mail: tangyulin@tongji.edu.com

Contents

- 1 Introduction
- 2 Fabrication and properties of graphene
- 3 Graphene-based adsorbents in water treatment
 - 3.1 Graphene and graphene-containing materials
 - 3.2 Graphene oxide and graphene oxide-containing materials
 - 3.3 Reduced graphene oxide and reduced graphene oxide-containing materials
- 4 Graphene-based photocatalysts in water treatment
 - 4.1 Graphene-complex photocatalyst composites
 - 4.2 Graphene oxide-complex photocatalyst composites
 - 4.3 Reduced graphene oxide-complex photocatalyst composites
- 5 Conclusions and outlook

1 引言

石墨烯(graphene, GE)是一种由 sp^2 杂化的碳原子以六边形排列形成的周期性蜂窝状二维碳质新材料^[1]。2004年,英国曼彻斯特大学物理和天文学系的 Geim 和 Novoselov 等^[2]用胶带剥离石墨晶体首次获得了石墨烯,并由此获得了2010年诺贝尔物理学奖。石墨烯物理化学性质独特,是世界上最坚固的材料之一^[3],理论比表面积高达 $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$ ^[4],具有良好的导热性^[5]和高速的电子迁移率($200\ 000\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[6],可作为电极材料、传感器、储氢材料^[7]。同时,用于制备石墨烯及其复合材料的石墨来源广泛,石墨烯及其复合材料,相比碳纳米管,价格较低廉,制备过程简单,许多学者开始研究石墨烯及其复合材料在水处理中的应用^[8-10]。图1为单层石墨烯分子模型。

2 石墨烯的制备和性质

近年来,石墨烯制备已经取得了积极的进展,石墨烯的制备过程通常是石墨-氧化石墨-氧化石墨烯-石墨烯,其制备过程见图2。常见的石墨烯类碳材料包括石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯等。

石墨烯的制备方法主要有微机械剥离法(micromechanical cleavage)^[12]、化学气相沉积法(chemical vapor deposition)^[13]、晶体外延生长法(epitaxial growth)^[14]、胶体悬浮液法(colloidal suspension)^[15]等。在水处理中应用的石墨烯,考虑

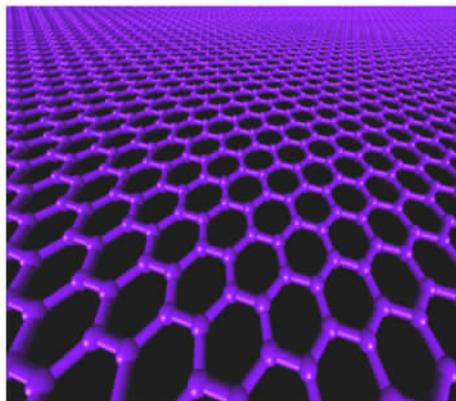


图1 单层石墨烯分子模型^[11]

Fig. 1 A molecular model of a single layer of graphene^[11]

到制备方法、制备成本及规模,大多采用化学方法制备^[16,17],其中氧化还原法^[18]应用最为广泛。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)通常是由石墨经化学氧化、超声制备获得。因石墨来源广泛,价格低廉,氧化石墨烯便于大规模生产。同时,氧化石墨烯拥有大量的羟基、羧基、环氧基等含氧基团,是一种亲水性物质,与许多溶剂有着较好的相容性,非常适合在水处理中应用。目前报道的常用的石墨氧化方法主要有 Brodie 法^[19]、Standenmaier 法^[20]以及 Hummers 法^[21]。其基本原理都是先用强酸处理石墨,形成石墨层间化合物,然后加入强氧化剂将其氧化。其中使用浓 H_2SO_4 、 NaNO_3 及 KMnO_4 作氧化剂的 Hummers 法最为常用,该方法缩短了制备的时间,提高了安全系数^[22],水处理应用中多采用该方法。氧化石墨烯可以通过化学法(利用还原剂如水合肼^[23]、二甲肼^[24]、硼氢化钠^[25]等)、热剥离法^[26]、紫外光辐射法^[27]、微波法^[28]等方法还原成石墨烯。将氧化石墨烯表面的含氧基团部分还原后得到还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO),提高了其表面电势,相比氧化石墨烯,对于水中阴离子污染物的吸附能力有所增强^[29]。

3 石墨烯类碳材料作为水处理吸附剂的应用研究

3.1 石墨烯及其复合材料

3.1.1 石墨烯

吸附方法因操作简便、处理效果好及费用低等优点被广泛应用于环境污染治理中。石墨烯巨大的比表面积使它成为优质吸附剂。石墨烯作为气体吸附剂,不仅具有很好的储氢能力,也可用于气体分子传感器。石墨烯作为水处理吸附剂,其相关研究主

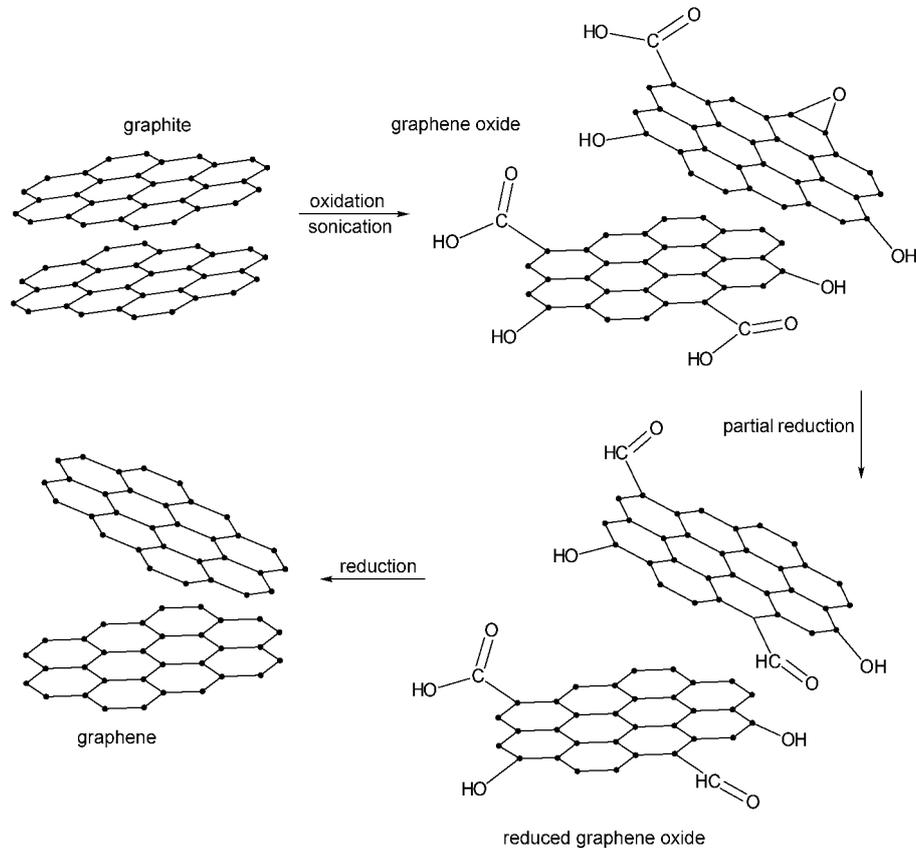


图 2 还原氧化法制备石墨烯路线示意图

Fig. 2 The route to synthesize graphene via the reduction of graphene oxide

要集中在吸附两类污染物: 有机物与无机阴离子。

大分子有机污染物易与石墨烯表面的基团发生相互作用^[30], 形成稳定的复合物, 石墨烯对其的吸附能力较高, 因而许多学者研究了石墨烯吸附去除有机染料。Liu 等^[16]探讨了不同 pH 值、接触时间、温度和浓度下的石墨烯对亚甲基蓝的吸附。研究发现吸附等温线符合 Langmuir 模型, 最大吸附容量达到 153.85 mg/g。动力学研究表明, 吸附符合伪二级吸附模型, 热力学参数表明吸附为自发、吸热过程。Wu 等^[17]研究了石墨烯对丙烯腈、甲苯磺酸、1-萘磺酸、甲基蓝的吸附。相比其他纳米材料, 石墨烯的吸附能力较强, 甲基蓝因具有大分子和苯环, 石墨烯对其吸附速度更快, 吸附容量更大。此外, 经过 5 次吸附-脱附循环后, 石墨烯对甲基蓝的吸附效果基本保持不变。值得注意的是, 不同染料分子因其结构特性不一样, 有机染料和石墨烯之间电子传递速度和作用机理也不一样, 表面带正电荷的有机物与石墨烯间的电子传递速度更快。

也有学者开始采用对环境友善的功能化石墨烯处理无机污染物。石墨烯的功能化, 一方面可以对

石墨烯的边缘或缺陷进行化学修饰, 引入新的官能团或分子链; 另一方面是基于分子间的相互作用力或离子键作用, 引入修饰分子或离子以赋予石墨烯在溶剂中稳定分散的能力。Li 等^[31]考察了石墨烯在不同 pH 值、温度、反应时间下对氟化物的吸附性能。采用液相直接剥离法制备石墨烯, 即直接把天然石墨加在 98% 的浓硫酸和 30% H_2O_2 的混合溶液中, 借助加热制备一定浓度的单层或多层石墨烯溶液。然后将其分散在 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 并超声一定时间, 得到所需的单层功能化石墨烯。结果表明, 在 298 K 下, 氟化物的初始浓度为 25 mg/L, 石墨烯的吸附容量可达 17.65 mg/g。功能化石墨烯对无机污染物的研究扩大了其在水处理中的应用范围。

3.1.2 石墨烯基复合材料

石墨烯本身的憎水性和易聚集性限制了其在水处理中的应用, 发展亲水性和生物相容性的复合材料, 是新型石墨烯材料的研究方向。石墨烯表面呈现稳定惰性, 难溶解于溶剂中, 更难与其他有机或无机材料均匀地复合^[32]。因此, 制备石墨烯复合材

料,大多是先将氧化石墨烯与纳米材料复合,再将复合后的材料还原得到石墨烯复合材料。

3.1.2.1 石墨烯与 SiO₂ 的复合

SiO₂ 价廉、无毒害、化学稳定,具有生物相容性和多功能性,对石墨烯表面进行纳米材料修饰^[27]可克服石墨烯和纳米材料本身易聚集的问题。同时,复合材料相比单独的纳米 SiO₂ 提供了更大的比表面积^[33]。Hao 等^[10]采用 2 步合成法制备 SiO₂/石墨烯复合物,首先制备 SiO₂-氧化石墨烯复合物,再用联氨水合物还原得到目标复合物。实验表明, SiO₂/石墨烯复合物对于 Pb(II) 离子的去除选择性高、效果好,吸附容量远高于纯的纳米 SiO₂,且复合物能迅速达到吸附平衡,具有显著优势。

3.1.2.2 石墨烯与壳聚糖的复合

Cheng 等^[34]用新的简单的加热方法合成壳聚糖-石墨烯,该复合材料具有较大的比表面积和独特的介孔结构。实验表明,除了以上两个特性有利于染料 reactive black 5 (RB₅) 的吸附,壳聚糖-石墨烯复合材料的双倍螺旋结构、壳聚糖和石墨烯之间的静电作用、氢键作用和范德华力都增强了对 RB₅ 的去除。其吸附效果与 pH 值、温度和染料的初始浓度等有关。壳聚糖是应用最广的天然有机材料,壳聚糖-石墨烯复合材料在水处理中会有一些的应用前景。

3.1.2.3 石墨烯与金属及其氧化物的复合

石墨烯与金属及其氧化物的复合材料在水环境中的应用一般需结合金属及其氧化物本身的特性,对环境友好的金属 Mn 和 Fe 及其氧化物被优先用于石墨烯材料的复合。新型的金属氧化物材料在去除污水中的重金属离子效果较好。如 MnO₂ 形态多样(α、β、γ 和 δ 型),在吸附方面具有独特的物理、化学性质的优势,但在水中难以分散,限制了它在水处理中的应用。Ren 等^[35]用微波插层法合成石墨烯纳米层(GNS)/MnO₂ 复合物(GNS/MnO₂),用以去除 Ni(II)。通过对 GNS/MnO₂ 的表面观察, MnO₂ 纳米微粒能较均匀地沉积在 GNS 表面。该复合材料对 Ni(II) 的吸附容量分别是纯纳米 MnO₂ 和 GNS 的 1.5 倍和 15 倍。5 次重复使用之后, GNS/MnO₂ 的吸附能力还能恢复到 91%。该类复合材料为去除水中重金属污染物提供了新的研究方向。

铁纳米颗粒对染料脱色效果较佳,利于磁分离,对环境无毒害。但传统的还原方法制备的铁纳米颗粒反应活性低,需要较长的反应时间,且纳米颗粒之间易聚集。因此有学者考虑将铁纳米颗粒与石墨烯复合。Guo 等^[36]通过原位还原 Fe³⁺ 和氧化石墨烯

获取铁纳米颗粒/石墨烯复合材料,相比铁纳米颗粒,该复合材料对染料甲基蓝的脱色能力有所提高。一方面石墨烯的加入使纳米铁颗粒粒径减小,另一方面石墨烯阻止了纳米颗粒的聚集。石墨烯与金属及其氧化物的复合除在水处理吸附方面有很好的效果外,还会在催化等方面有新的应用。

3.2 氧化石墨烯及其复合材料在水处理中的应用

3.2.1 氧化石墨烯

相比在水中和极性溶剂中难分散的石墨烯,氧化石墨烯(graphene oxide, GO)因为表面含有许多含氧基团,具有良好的亲水性,可通过功能基团的作用与其他聚合物稳固地结合形成复合物。因此,氧化石墨烯能很稳定地分散在水溶液中,易于制备,便于大规模生产。氧化石墨烯不仅易与乙烯醇聚合物^[37]和聚氧化乙烯^[38]等水溶性的聚合物复合,也可以通过水溶性乳胶工艺^[39]得到新复合材料。氧化石墨烯表面的环氧基、羧基、羟基等含氧基团还能与金属离子,尤其是多价的金属离子^[40,41]发生络合反应,同时氧化石墨烯也可以和有机污染物相互作用。因此氧化石墨烯可用于去除水中的金属和有机污染物。

Yang 等^[42]用优化的 Hummers 法制备 GO,探讨其对 Cu²⁺ 的去除作用。吸附符合 Langmuir 模型, GO 对 Cu²⁺ 的吸附容量达到了 46.6 mg/g,而碳纳米管^[43]与活性炭^[44]对于 Cu²⁺ 的吸附容量仅分别为 28.5 mg/g 和 4—5 mg/g。同时,相比碳纳米管,GO 的制备成本较低廉,制备过程也更简便。

氧化石墨烯对有机物的去除研究目前多集中于有机染料。Yang 等^[45]用 Hummers 法制备了 GO,探讨了 GO 对于亚甲基蓝(MB)的吸附。结果表明,GO 对于 MB 具有较强的吸附能力,吸附容量达到 714 mg/g,远高于碳纳米管(CNT)和石墨烯。该反应为放热过程,在低温和高 pH 值时的去除率较高,需要的平衡时间相比 CNT 短,这和石墨烯的高含氧量有关。他们认为由于亚甲基蓝表面带正电,GO 表面带负电,吸附作用机理主要是静电作用,而 π-π 键仅起到很小的作用。Sun 等^[46]对比了氧化石墨烯和用次硫酸钠还原的氧化石墨烯,去除染料吡啶橙,后者吸附容量达到 3.3 g/g,而 GO 仅为 1.4 g/g。还原后的氧化石墨烯将 GO 表面的羧基还原成了羟基, C—OH 和 C—H 键增多,而 GO 去除该种染料分子的作用力主要通过氢键作用,因此还原后的氧化石墨烯的吸附能力反而更强。不同染料因其特殊的结构,去除机理也不一致。

药物和个人护肤品(PPCPs)作为近年来水处理关注的新型污染物,其去除也被广泛关注。Gao 等^[47]采用改进后的 Hummers 法制备氧化石墨烯,用以去除水溶液中的药物四环素。他们认为,GO 吸附去除四环素的机理主要是通过 $\pi-\pi$ 键作用和阳离子- π 键作用。其吸附等温线符合 Langmuir 和 Temkin 模型,吸附动力学符合伪二级模型,相比其他吸附剂,GO 有更高的吸附容量。GO 对于四环素的吸附能力随 pH 值和 Na^+ 浓度的增加而降低。氧化石墨烯对新型污染物的去除仍有待广大学者的关注和研究,其发展空间是巨大的。

3.2.2 氧化石墨烯基复合材料

3.2.2.1 氧化石墨烯与壳聚糖的复合

壳聚糖被认为是去除废水中重金属污染物最有前景的吸附剂之一^[48],但其机械强度和物理稳定性欠佳^[49],大量文献研究了增强壳聚糖的性能及吸附能力的方法。其中氧化石墨烯作为一种新型复合材料的组分,跟碳纳米管一样具有巨大的比表面积,研究表明,氧化石墨烯与壳聚糖的复合结构具有巨大的比表面积,可增强吸附性能。

当前,GO 与壳聚糖的复合材料对金属污染物的吸附有大量研究。He 等^[50]采用单向冷冻干燥的方法制备了多孔氧化石墨烯/壳聚糖(PGOC)复合材料。对其多孔结构、机械性能和吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的性能进行了相关研究,结果表明 GO 显著增强了材料的强度和吸附能力。因 PGOC 无毒、高效且具有生物可降解性,其对水溶液中重金属污染物的去除有较好的前景。Liu 等^[51]也合成了氧化石墨烯/壳聚糖,用于去除 Au(III) 和 Pd(II) 。结果表明,氧化石墨烯/壳聚糖对于这两种金属离子的吸附是自发和放热的过程,且适宜的 pH 值范围比较大,同时脱附过程非常高效。此外,Zhang 等^[52]采用单向冷冻干燥的方法合成了壳聚糖-明胶/氧化石墨烯整体柱(CGGO),其孔隙率达 97% 以上。GO 的加入使得 CGGO 无论在潮湿或干燥条件下,压缩性能都显著提高,也改变了原有材料的多孔结构。CGGO 对于金属污染物有极强的吸附能力,虽然在低 pH 值下吸附能力有所降低,但是 EDTA 的加入能改善这种趋势。CGGO 整体柱有很好的稳定性,并且在吸附-脱附多次之后,吸附能力仅略微降低。因此,氧化石墨烯与壳聚糖的复合由于其生物可降解性、无毒、高效和可重复性,作为吸附材料具有很大的优势。

3.2.2.2 氧化石墨烯与磁性材料的复合

磁性材料便于分离,方便与多功能的高聚物及

分子、无机材料等复合,可增强材料的表面性能,因而备受关注。Fan 等^[53]制备了 Fe_3O_4 -壳聚糖-GO 复合物(MCGO),合成过程见图 3。用于去除甲基蓝,相比磁性-壳聚糖复合物,新的复合材料有更强的吸附能力。其吸附主要取决于 pH 值和离子强度,这表明吸附过程是基于离子交换机理,同时,热力学分析表明,吸附是自发的放热过程。复合材料性质稳定,易再生,重复利用 4 次后,吸附能力可恢复至最初饱和吸附容量的 90%。Fan 等^[54]也将制备的 Fe_3O_4 -壳聚糖-GO 复合物用于去除亚甲基蓝,去除过程见图 3,同样也取得了很好的效果。该类复合材料环境友好、可降解、吸附迅速和易分离等特性是其优势所在。

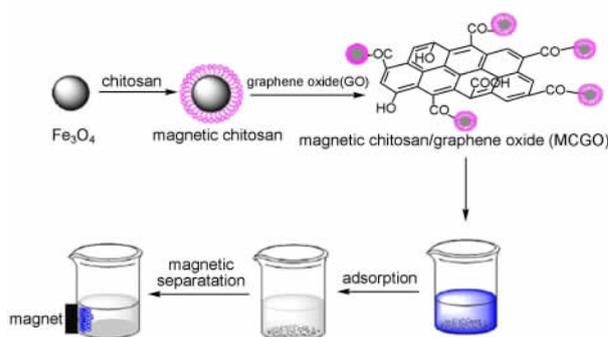


图 3 MCGO 用磁场辅助去除亚甲基蓝的过程^[54]

Fig. 3 The application of MCGO for removal of methylene blue with the help of an external magnetic field^[54]

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米材料具有独特的磁响应、低毒性和可化学修饰的表面^[55-57],可与 GO 复合。GO 与磁性材料的复合如果仅依靠物理吸附或者静电作用,则存在磁性材料易从 GO 上脱落的问题^[58]。Yao 等^[59]通过 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米材料与 GO 上的官能团反应合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -GO 复合材料,用于去除亚甲基蓝,探讨了其吸附动力学、热力学,表明该吸附过程是自发吸热的,符合 Langmuir 模型,其在室温下的吸附容量达到了 97 mg/g。上述氧化石墨烯与磁性复合材料对于有机染料的吸附都是自发的过程,有利于大规模的运用。

3.2.2.3 氧化石墨烯与其他材料的复合

Zhang 等^[60]首先将 GO 与硫酸亚铁混合,用过氧化氢氧化,最后用氨水处理,得到 GO-Fe(OH)_3 纳米复合物。对比了不同 Fe 含量的 GO-Fe(OH)_3 用于砷酸盐的去除,找到了最佳配比。在 $\text{pH} = 4-9$ 的范围内,砷酸盐去除率高,但 pH 值大于 8 时,去除率随 pH 值升高而降低。可见对于无机酸根离子

的吸附,是基于吸附剂表面的酸碱特性和吸附物与吸附剂表面特定基团的相互作用。

Hu 等^[61]制备了 RNA-GO 纳米片状复合物,相比其他化学或生物类吸附剂,对水中痕量缩氨酸毒素的吸附具有很好的专一性。合成简单,易于回收利用,合成简图见图 4。氧化石墨烯与特定材料的复合可富集分离有机小分子和生物大分子,能用于检测和处理水中特定的污染物。

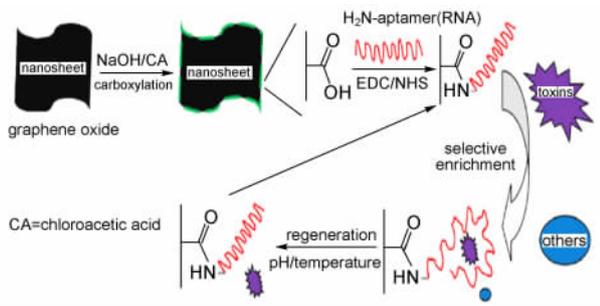


图 4 RNA-氧化石墨烯片制备机理简图^[61]

Fig. 4 Schematic fabrication process of RNA-graphene oxide nanosheets^[61]

3.3 还原氧化石墨烯在水处理中的应用

通过化学法、热剥离法^[26]、紫外光辐射法^[27]、微波法^[28]等方法将氧化石墨烯表面的部分基团还原便可得到还原氧化石墨烯(RGO)。还原氧化石墨烯在水处理中的运用同样值得研究和关注。

3.3.1 还原氧化石墨烯

由于膨胀氧化石墨烯(EGO)表面带有羟基、羧基、环氧基和酮基等含氧基团,表面带有负电荷,对于阳离子性的染料具有很好的吸附效果,但对于阴离子染料去除效果不佳。Ramesha 等^[29]将 EGO 还原得到的还原氧化石墨烯(RGO),具有较大的比表面积,同时,表面的负电荷相比 EGO 有所降低,研究发现,RGO 对于阴离子染料的去除率高达 95%,对于阳离子染料的去除率也可至 50%。因而他们认为静电作用在吸附去除有机染料的过程中起主要的作用。必须指出的是,不同还原方法制备的还原氧化石墨烯具有不同的表面电势,影响它们在水处理中的应用。

3.3.2 还原氧化石墨烯基复合材料

还原氧化石墨烯基复合材料可以增强材料的性能。Sreepasad 等^[62]采用一种通用而简便的方法制备了 RGO-metal/metal oxide 复合物,他们认为 RGO 基复合材料合成简便,且对于环境是友好的。通过对复合物特性的研究表明,该复合物的形成是 RGO 与金属前驱物之间的氧化还原反应起主导作用。金

属前驱物被还原的同时,RGO 逐渐被氧化趋于氧化石墨烯,金属纳米材料稳固地结合在了 RGO 表面。研究结果表明,制备的 RGO-MnO₂ 和 RGO-Ag 相比其他吸附材料,对 Hg(II) 的吸附具有较高的吸附常数 K_d(10 L/g 以上)。优质的还原氧化石墨烯基复合材料在吸附方面的应用研究还有待进一步开展。

4 石墨烯类碳材料作为水处理催化剂的应用研究

石墨烯具有较高的电子传输性能,在光电转化和光催化应用中,将石墨烯类碳材料与光催化材料结合,在水处理中可以发挥两种材料的协同效应。

4.1 石墨烯与光催化材料的复合

TiO₂ 稳定、无污染,是最佳的光催化材料之一。但由于光激发 TiO₂ 产生的电子-空穴对极易复合,而石墨烯独特的电子传输特性可以降低光生载流子的复合,提高 TiO₂ 光催化效率。石墨烯与 TiO₂ 的复合是光催化的一个研究热点^[63]。Wang 等^[64]用热镀法制备了石墨烯-TiO₂ 电极。电镜观察发现多数 TiO₂ 纳米颗粒不规则地分布在石墨烯片层表面,仅有小部分在石墨烯薄片的边缘聚集。实验发现,通过复合增强了材料的吸附作用和电子迁移能力,在紫外光作用下,复合材料电极对于染料 Brilliant Red dye X-3B 的降解效果强于单独使用 TiO₂ 电极。同时他们研究了石墨烯含量和 pH 值对于光降解作用的影响,结果表明 5% 的初始石墨烯是最优含量。与此同时,Min 等^[65]改进了制备 TiO₂/石墨烯复合物的方法,由于石墨烯和 TiO₂ 交界面处有化学键(Ti-C 和 Ti-O-C)的生成,能显著提高在可见光下降解亚甲基蓝的光催化活性,但在紫外光下没有显著效果。Zhang 等^[66]则运用酯化反应将 TiO₂ 纳米颗粒均匀分布到了石墨烯片层上得 TiO₂/石墨烯,合成过程见图 5。用于还原 Cr(VI) 也呈现最佳的催化性能。

Ghasemi 等^[67]首先用溶胶-凝胶法制备 CeO₂-TiO₂ 纳米颗粒,然后与氧化石墨烯在乙醇溶液中进行反应得到 CeO₂-TiO₂-石墨烯复合材料。石墨烯的加入增强了电子传递性能并防止活性电子-空穴对复合。CeO₂-TiO₂-石墨烯由于其独特的结构和快速的电子传递效应,在降解活性红 195 和 2,4-二氯苯氧基乙酸这两种污染物时,较 TiO₂、CeO₂-TiO₂ 和 CeO₂-TiO₂-碳纳米管等纳米材料,具有更强的光降解能力。

相比传统的光催化材料,如 TiO₂ 和 ZnO,新型

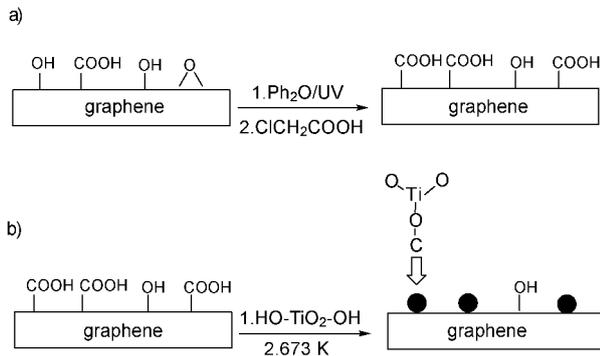
图 5 TiO_2 /石墨烯复合物合成路线图^[66]

Fig. 5 Synthetic procedure for homogenous anchoring of TiO_2 nanoparticles on graphene sheets^[66]

材料 Cu_2O 则将可利用的光谱延伸到了可见光,增加了可利用光的范围,并且低毒、低花费、环境友好。Gao 等^[68] 将用 Hummers 法制备的不同量的氧化石墨烯加入到 Cu_2O 合成系统中,合成了 $\text{GE-Cu}_2\text{O}$ 复合物。随着 GO 量的不断增加,复合物表面 zeta 电位逐渐由正值变化到负值,增强了复合材料与亚甲基蓝的静电作用,有助于这类带正电荷染料的吸附和光降解。在可见光下, $\text{GE-Cu}_2\text{O}$ 复合物相比 Cu_2O 增强了对亚甲基蓝的吸附和降解能力。对照实验还表明,复合物的制备过程中,GO 的投加量并非越多越好,因为过多的 GO 会导致激发态的 Cu_2O 减少,从而减少可传递的电子量。

为了使光催化过程中能利用可见光, InNbO_4 也被考虑与石墨烯复合。Zhang 等^[69] 采用一步水热法制备 GE-InNbO_4 ,即将氧化石墨烯(GO)和 InNbO_4 以一定的比例混合至溶剂,然后在聚四氟乙烯反应

器中经过热处理得到。在可见光下, GE-InNbO_4 对于亚甲基蓝(MB)的光降解能力高于单一的 InNbO_4 。在该降解过程中,除了石墨烯的多孔结构和电子传递作用外,羟基自由基也起到重要作用,催化机理见图 6。这也为水处理技术提供了一种新的光催化剂。

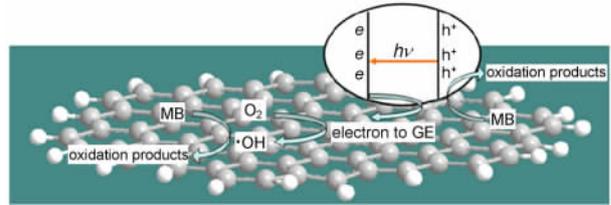
图 6 GE/InNbO_4 复合材料在可见下的光催化机理^[69]

Fig. 6 Photocatalytic mechanism of GE/InNbO_4 composites under visible light irradiation^[69]

4.2 氧化石墨烯与光催化材料的复合

TiO_2 与 GO 的复合,在增强电子传输能力的同时,增大了吸附能力,进而提高了 TiO_2 的光催化性能。研究表明, TiO_2 与 GO 的复合方法较多,且复合后的新材料对于污染物的去除效果均有明显改善。

Nguyen-Phan 等^[70] 采用简单的胶体共混法制备了 TiO_2/GO 复合物,用以处理亚甲基蓝。相比单独的 TiO_2 ,在紫外光和可见光下,吸附能力和光催化能力均有所提高。其原因是多方面的协同作用,包括复合物比表面积的增加,染料分子和芳香环之间的 $\pi-\pi$ 键作用以及亚甲基蓝与石墨烯材料表面的含氧基团的作用,如图 7 所示。在光学特性方面,氧化石墨烯的加入使得 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 键形成,降低了 TiO_2

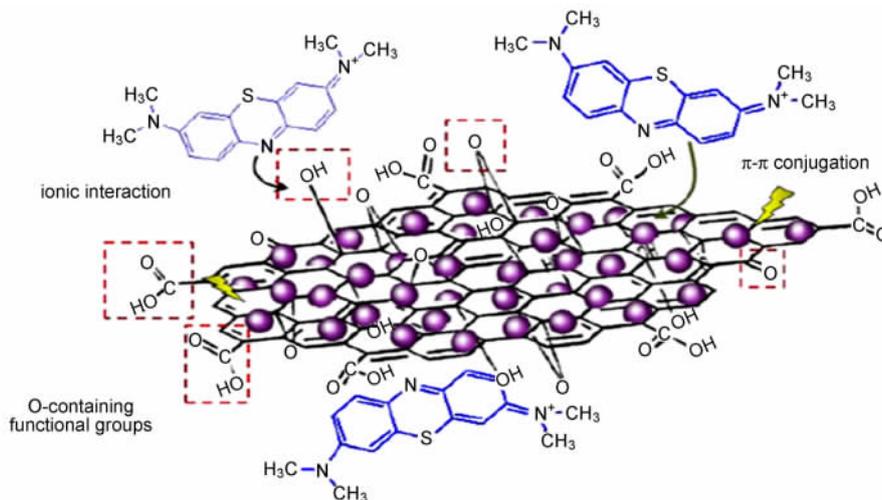
图 7 TiO_2 /氧化石墨烯与染料分子的作用机理^[70]

Fig. 7 Proposed interactions between TiO_2 /graphene oxide composites and dye molecule^[70]

的能带间隙,也增强了对有机染料的光降解效果。

Lee 等^[71]用水热法制备 GO-TiO₂ 复合物,即在异丙基乙醇的 GO 胶体溶液中搅拌加入 TiO₂。氧化石墨烯表面的含氧基团因能与金属离子发生作用,使得复合材料对多种重金属污染物的去除效率得到了有效的提高。Jiang 等^[72]采用液相沉积法制备了 GO-TiO₂ 复合物,发现其对于甲基橙和 Cr(VI) 的光解除除率均有提高。该复合物中,二维薄片层有巨大的比表面积,加之较强的吸附能力和较高的电子传递效率,这些都有助于光解作用。Gao 等^[73]采用一步燃烧法,在不同的温度下制备了 GO-TiO₂ 复合材料, TiO₂ 纳米材料连接到 GO 薄膜表面。通过控制燃烧温度(在 300 °C 和 350 °C),GO 在该复合材料中不是被氧化,而是部分被还原。相比纯净的 TiO₂,GO-TiO₂ 复合材料增强了光生电子从 TiO₂ 到部分被还原的 GO 的传递效率,即降低光生载流子的复合,因而该复合材料在处理甲基橙时表现出更好的光降解性能。

也有学者考虑采用不同的方法将 GO 涂到 TiO₂ 膜上,探讨其光催化性能。Yoo 等^[74]采用 RF 磁控喷射系统在 TiO₂ 膜上涂上不同剂量的 GO。由于氧化石墨烯的 π 键-共轭键作用和二维晶体形态以及有效的电荷分离,使得光催化降解亚甲基蓝的效率大大提高。Khoa 等^[75]采用电子束蒸发法制备了 TiO₂ 膜,采用旋涂法将 GO 涂至 TiO₂ 膜上。原子力显微镜(AFM)分析表明,GO 使得 TiO₂ 膜表面更加粗糙。同时,GO 和 TiO₂ 的综合作用导致光诱导电子的分离,并且减少了在紫外-可见光下电子-空穴对的复合。他们用光催化亚甲基蓝来评价其光催化能力,相比 TiO₂,GO-TiO₂ 膜具有更大的比表面积,更强的吸附和光扩散能力。

另有学者考虑多种材料的复合,如 Neppolian 等^[76]采用超声辅助的方法制备了 Pt-TiO₂-GO 光催化剂。相比 P25(TiO₂) 和 TiO₂-GO,Pt 的加入主要增强了表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的矿化作用,因此增强了对水溶液中 SDBS 的光催化降解性能。

ZnO 作为一种常用的光催化材料,与 GO 结合也可增强其光催化性能。Li 等^[77]采用简单的化学沉积方法制备了 GO-ZnO 纳米复合物,在可见光下光降解水溶液中的有机染料。相比 GO 和 ZnO 纳米材料,复合物具有更大的比表面积和多层次的孔隙,有助于吸附和物质传递。同时 GO 起到了电子收集和传输的作用,因此该复合物具有更强的光催化性

能。另外,该复合物在 N₂ 气氛中煅烧后,具有更强的光催化性能,原因在于该复合物表面存在一定数量的羟基,能够猝灭光生电荷,而煅烧后,羟基数量会减少。

总之,氧化石墨烯在复合材料中作为吸附剂、电子受体,有效增强了常见光催化材料对有机染料和重金属污染物的光降解效果。

4.3 还原氧化石墨烯与光催化材料的复合

光催化材料与还原氧化石墨烯复合后可增大材料的吸附能力,增强电子传递作用,同时还可以扩大光的吸收波长范围。

Wang 等^[78]将氧化石墨烯和 P25(TiO₂) 通过水热反应后再经煅烧合成了 RGO-TiO₂,降解水溶液中罗丹明 B(RhB) 呈现较强的光催化性能。而 Nguyen-Phan 等^[79]采用三乙醇胺和乙酰丙酮作为螯合剂,成功通过水热反应合成了 RGO-TiO₂ 混合物, TiO₂ 没有集中分布在 RGO 表面或边缘。螯合配位

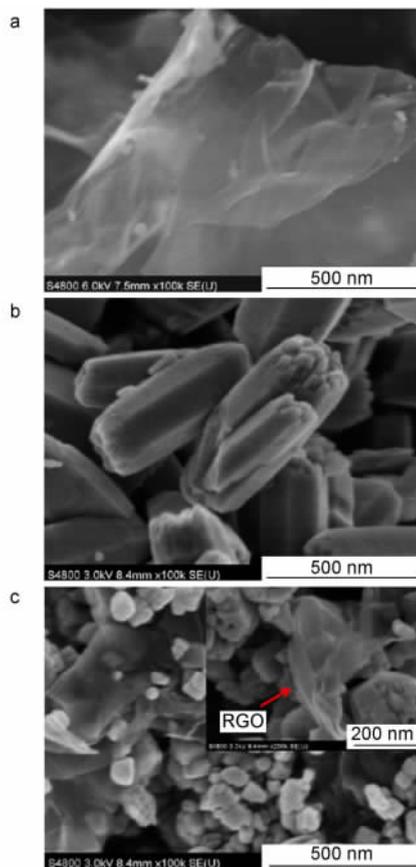


图 8 场发射扫描电镜图: (a) RGO, (b) ZnO, (c) ZnO-RGO^[80]

Fig. 8 Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images of (a) RGO, (b) ZnO, (c) ZnO-RGO^[80]

体的存在使得 TiO_2 纳米晶体选择性地聚集和较均匀地分布在 RGO 薄层上。这种多层结构紧密的耦合和化学相互作用,使得表面积增大,能级重组,增加氧空位浓度,因而吸附能力增强,在紫外光和可见光下光降解 RhB 的能力都有所提高。

Lv 等^[80]用快速而简便的微波反应合成了 ZnO-RGO 杂化物,电镜扫描图如图 8 所示。用降解亚甲基蓝来衡量其光催化性能。结果显示,1.1% 质量分数的 RGO 在紫外光下中性溶液中降解效率最高可达到 88%,相比纯 ZnO 提高了 20%,主要原因在于增加了可利用光的吸收范围,减少了电中和作用,增强了电子传递效率。Zhou 等^[81]用水热法合成 ZnO-RGO,并用以催化降解亚甲基蓝(MB)。RGO 在光催化降解 MB 中能有效传导光电子,呈现高效性和重复性。他们认为,MB 吸附在 RGO 表面主要是通过 π - π 共轭作用。Liu 等^[82]在紫外光辅助下合成了 ZnO-RGO 复合物,其对于 Cr(VI) 的去除率高出纯的 ZnO 近 30%,同时他们指出其作用机理也在于 RGO 的引入,增加了可吸收光的强度和可吸收光的波长范围,同时减少了电子-空穴对的复合。

Bi_2WO_6 因为其独特的理化性质,如压电性、热电性、催化特性和荧光特性等^[83-87],引起广泛的关注,也有学者将其与 RGO 复合。Ma 等^[88]采用水热法制备了 RGO- Bi_2WO_6 复合物,用于去除罗丹明 B

(RhB)、酚和 Cr(VI) 污染物。结果表明,RGO 提高了光电子的传递效率,增强了光催化性能。获得的新颖光催化剂也可通过简单的超声和清洗就可以再回收。

硫化镉(CdS)相比 TiO_2 有更窄的能带间隙,更易于利用可见光,是一种可应用于水处理中光降解有机与无机污染物的材料。CdS 与 RGO 复合,一方面能增强 CdS 的光降解性能,另一方面,RGO 含有一定的含氧亲水基团,使得复合材料能够更好地分散到水溶液中^[89]。Wang 等^[90]采用一步溶剂热法合成了 RGO-CdS 复合材料,具体合成过程见图 9。RGO 的加入使得 CdS 光催化降解水溶液中亚甲基蓝的效率达到 94%,并且对于总有机碳的去除效率也提高到 57%,分别是纯 CdS 纳米材料的 2.5 倍和 5.1 倍。可见,RGO 二维结构的引入,有效增强了材料对污染物的吸附能力和对光的吸收能力,也提高了电荷的传导和分离效能。

总之,石墨烯类碳材料与光催化材料复合的制备方法多样,应用主要集中在光催化降解有机染料和去除金属离子上,具体见表 1。石墨烯在其中起到的作用主要体现在可利用的光波长范围的扩大、吸附能力的增强和电子传递能力的提高这三个方面。

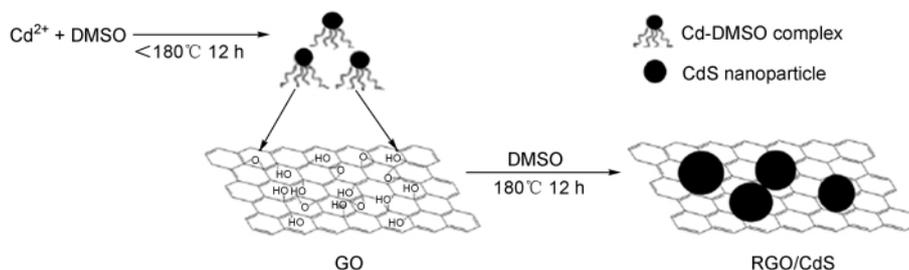


图 9 一步合成法制备 RGO/CdS 复合物的路线图^[90]

Fig. 9 Scheme of the one-step synthesis of RGO/CdS hybrid material^[90]

表 1 石墨烯基光催化材料的合成和应用一览表

Table 1 The synthesis and application of different graphene-based photocatalysts in the removal of different pollutants

materials	preparation	evaluation	ref
graphene-titania dioxide composite film electrodes	a dip-coating method	degradation of reactive Brilliant Red dye X-3B	64
graphene/ TiO_2 composite	derived from TiO_2 alkoxide precursor and GO by a facile one-step solvothermal method	degradation of methylene blue	65
graphene/ TiO_2 composite	esterification between hydroxyl groups of TiO_2 and carboxylic groups of graphene acid.	reduction of Cr(VI)	66

续表 1

materials	preparation	evaluation	ref
CeO ₂ -TiO ₂ -graphene nanocomposites	hydrothermal reaction of graphene oxide with CeO ₂ -TiO ₂ nanoparticles in aqueous solution of ethanol	degradation of two selected pollutants (Reactive Red 195 and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid) in water	67
graphene-Cu ₂ O composite	a one-pot solution method	photodegradation of methylene blue	68
graphene /InNbO ₄ composite	a facile one-step hydrothermal method	photocatalytic degradation of methylene blue	69
titanium dioxide/graphene oxide composites	a simple colloidal blending method	photodegradation rate of methylene blue	70
TiO ₂ -graphene oxide (GO-TiO ₂) hybrid	stirring a titanium oxide precursor in isopropyl alcohol with GO colloidal solution	the removal efficiency of heavy metals , such as Zn ²⁺ , Cd ²⁺ and Pb ²⁺	71
graphene oxide/TiO ₂ composites	in situ depositing TiO ₂ nanoparticles on graphene oxide nano-sheets by a liquid phase deposition , followed by a calcination treatment at 200°C	degradation of methyl orange and the photo-reduction of Cr(VI)	72
graphene oxide (GO) -TiO ₂ hybrid	a one-step combustion method using urea and titanil nitrate as the fuel and oxidizer , respectively	photodegradation of methyl orange	73
GO-TiO ₂ films	prepared using RF magnetron sputtering and three kinds of grapheneoxide (GO) solutions with different concentration of 0.05 mg GO , 0.03 mg GO , and 0.01 mg GO in 10 ml ethanol were coated on TiO ₂ films , respectively	degradation of methylene blue	74
graphene oxide /TiO ₂ thin-film	The TiO ₂ film was prepared by electron-beam evaporation and the GO film by spin coating method	degradation of methylene blue	75
Pt-graphene oxide (GO) -TiO ₂ photocatalyst	an ultrasound-assisted method	degradation of a commonly used anionic surfactant , dodecylbenzenesulfonate (DBS)	76
ZnO/graphene-oxide (ZnO/GO) nanocomposites	a facile chemical deposition route	photodegradation of organic dye from water	77
reduced graphene oxide-TiO ₂ (RGO-TiO ₂) nanocomposites	a facile hydrothermal reaction with minor modification using graphene oxide (GO) and commercial P25 as starting materials in an ethanol-water solvent , followed by calcining temperature at 400°C for 2 h in Ar	photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B	78
reduced graphene oxide-TiO ₂ hybrids	the hydrothermal approach using triethanolamine and acetylacetone as the chelating agents	degradation of Rhodamine B (RhB)	79
ZnO-reduced graphene oxide (RGO) hybrid composites	reducing graphite oxide dispersion with zinc nitrate using a microwave synthesis system	degradation of methylene blue	80
ZnO-RGO hybrid	a hydrothermal method	degradation of methylene blue	81
ZnO-reduced graphene oxide (RGO) composites	UV-assisted photocatalytic reduction of graphite oxide by ZnO nanoparticles in ethanol	reduction of Cr(VI)	82
RGO/Bi ₂ WO ₆ nanocomposites	a facile hydrothermal route	removal of Rhodamine B , phenol and Cr (VI)	88
oxide/cadmium sulfide (RGO/ CdS) hybrid	a one-step solvothermal method	photodegradation of methylene blue	90

5 总结与展望

石墨烯分散性不好在水溶液中应用受到限制, 而氧化石墨烯表面含有羟基、羧基、环氧基等含氧基

团, 亲水性较好, 表面的负电荷较高, 对于处理金属离子和带正电荷的染料废水均具有较好的效果。还原氧化石墨烯表面的含氧基团被部分还原, 提高了材料的表面电势, 可处理表面带负电荷的有机染料

废水及部分阴离子污染物。

石墨烯及其复合材料在光催化性能方面能起到有效作用,主要归结为以下三方面。首先,比表面积大,增强复合材料的吸附能力。其次,较高的电子传递能力,可作为电子受体,延缓电子-空穴对的复合,增强复合材料的光催化活性。最重要的是石墨烯使复合材料的光谱响应拓展至可见光区,降低光催化材料的能带间隙。

从目前的研究来看,石墨烯在水处理领域应用的主要突破在于材料、化学和环境治理的交叉研究。研究新型的石墨烯复合材料主要是依据材料本身去除污染物的特性,通过与石墨烯类碳材料复合,来增强材料在吸附、电子传递及还原等方面的能力。石墨烯及其复合材料去除污染物的机理目前还不清楚,从机理出发探求石墨烯基复合材料对水中重金属、无机物、有机污染物,特别是新型难降解污染物的去除有较大的研究空间。此外,石墨烯及其复合材料的稳定性还需提高,放量制备稳定的石墨烯复合材料也是石墨烯广泛应用于水处理的难点问题。易于分离、环境友好的磁性石墨烯复合材料在水处理中的应用具有广阔的发展前景,但是石墨烯复合材料大量、广泛地应用到水处理工程中仍需时日。

参 考 文 献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 183—191
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306: 666—669
- [3] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385—388
- [4] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, An J H, Ruoff R S. *Nano Lett.*, 2008, 8: 3498—3502
- [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. *Nano Lett.*, 2008, 8: 902—907
- [6] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L. *Solid State Commun.*, 2008, 146: 351—355
- [7] 徐秀娟(Xu X J), 秦金贵(Qin J G), 李振(Li Z). *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2009, 21(12): 2559—2567
- [8] Lu K, Zhao G X, Wang X K. *Chin. Sci. Bull.*, 2012, 57: 1223—1234
- [9] Liu Y, Liu C Y, Liu Y. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257: 5513—5518
- [10] Hao L Y, Song H J, Zhang L C, Wan X Y, Tang Y R, Lv Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, 369: 381—387
- [11] Young R J, Kinloch I A, Gong L, Novoselov K S. *Compos. Sci. Technol.*, 2012, 72: 1459—1476
- [12] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S. *Nature*, 2007, 446: 60—63
- [13] Li X S, Cai W W, An J H, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S. *Science*, 2009, 324: 1312—1314
- [14] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Rohrl J, Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B, Seyller T. *Nat. Mater.*, 2009, 8: 203—207
- [15] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Carbon*, 2006, 44: 3342—3347
- [16] Liu T H, Li Y H, Du Q J, Sun J K, Jiao Y Q, Yang G M, Wang Z H, Xia Y Z, Zhang W, Wang K L, Zhu H W, Wu D H. *Colloid Surface B*, 2012, 90: 197—203
- [17] Wu T, Cai X, Tan S Z, Li H Y, Liu J S, Yang W D. *Chem. Eng. J.*, 2011, 173: 144—149
- [18] Park S, Ruoff R S. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 217—224
- [19] Brodie B C. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859, 149: 249—259
- [20] Staudenmaier L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, 31: 1481—1487
- [21] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80: 1339—1339
- [22] 甘晓初(Gan X C). 中国科学技术大学硕士论文(Master Dissertation of University of Science and Technology of China), 2011
- [23] Pasricha R, Gupta S, Srivastava A K. *Small*, 2009, 5: 2253—2259
- [24] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2006, 442: 282—286
- [25] Seger B, Kamat P V. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 7990—7995
- [26] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, Schniepp H C, Abdala A A, Liu J, Herrera-Alonso M, Milius D L, Car R, Prud'homme R K, Aksay I A. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 4396—4404
- [27] Williams G, Seger B, Kamat P V. *ACS Nano*, 2008, 2: 1487—1491
- [28] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. *Chem. Mater.*, 2009, 21: 5004—5006
- [29] Ramesha G K, Kumara A V, Muralidhara H B, Sampath S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 361: 270—277
- [30] Pan B, Xing B S. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 9005—9013
- [31] Li Y H, Zhang P, Du Q J, Peng X J, Liu T H, Wang Z H, Xia Y Z, Zhang W, Wang K L, Zhu H W, Wu D H. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 363: 348—354
- [32] 吕鹏(Lv P), 冯奕钰(Feng Y Y), 张学全(Zhang X Q), 李瑀(Li Y), 封伟(Feng W). *中国科学: 技术科学(Science China: Technological Sciences)*, 2010, 40(11): 1247—1256
- [33] Song H J, Zhang L C, He C L, Qu Y, Tian Y F, Lv Y. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 5972—5977
- [34] Cheng J S, Du J, Zhu W J. *Carbohydr. Polym.*, 2012, 88: 61—67
- [35] Ren Y M, Yan N, Wen Q, Fan Z J, Wei T, Zhang M L, Ma J. *Chem. Eng. J.*, 2011, 175: 1—7
- [36] Guo J, Wang R Y, Tjiu W W, Pan J S, Liu T X. *J. Hazard.*

- Mater. ,2012 ,225: 63—73
- [37] Hirata M ,Gotou T ,Horiuchi S ,Fujiwara M ,Ohba M. Carbon ,2004 ,42: 2929—2937
- [38] Matsuo Y ,Tahara K ,Sugie Y. Carbon ,1997 ,35: 113—120
- [39] Tkalya E ,Ghislandi M ,Alekseev A ,Koning C ,Loos J. J. Mater. Chem. ,2010 ,20: 3035—3039
- [40] Xu C ,Wang X ,Yang L C ,Wu Y P. J. Solid State Chem. ,2009 ,182: 2486—2490
- [41] Machida M ,Mochimaru T ,Tatsumoto H. Carbon ,2006 ,44: 2681—2688
- [42] Yang S T ,Chang Y L ,Wang H F ,Liu G B ,Chen S ,Wang Y W ,Liu Y F ,Cao A N. J. Colloid Interface Sci. ,2010 ,351: 122—127
- [43] Li Y H ,Ding J ,Luan Z K ,Di Z C ,Zhu Y F ,Xu C L ,Wu D H ,Wei B Q. Carbon ,2003 ,41: 2787—2792
- [44] An H K ,Park B Y ,Kim D S. Water Res. ,2001 ,35: 3551—3556
- [45] Yang S T ,Chen S ,Chang Y L ,Cao A N ,Liu Y F ,Wang H F. J. Colloid Interface Sci. ,2011 ,359: 24—29
- [46] Sun L ,Yu H W ,Fugetsu B. J. Hazard. Mater. ,2012 ,203: 101—110
- [47] Gao Y ,Li Y ,Zhang L ,Huang H ,Hu J J ,Shah S M ,Su X G. J. Colloid Interface Sci. ,2012 ,368: 540—546
- [48] Babel S ,Kurniawan T A. J. Hazard. Mater. ,2003 ,97: 219—243
- [49] Ngah W S W ,Ab Ghani S ,Kamari A. Bioresour. Technol. ,2005 ,96: 443—450
- [50] He Y Q ,Zhang N N ,Wang X D. Chinese Chem. Lett. ,2011 ,22: 859—862
- [51] Liu L ,Li C ,Bao C L ,Jia Q ,Xiao P F ,Liu X T ,Zhang Q P. Talanta ,2012 ,93: 350—357
- [52] Zhang N N ,Qiu H X ,Si Y M ,Wang W ,Gao J P. Carbon ,2011 ,49: 827—837
- [53] Fan L ,Luo C ,Li X ,Lu F ,Qiu H ,Sun M. J. Hazard. Mater. ,2012 ,215/216: 272—279
- [54] Fan L ,Luo C ,Sun M ,Li X ,Lu F ,Qiu H. Bioresour. Technol. ,2012 ,114: 703—706
- [55] Cheng Y ,Tan R Q ,Wang W Y ,Guo Y Q ,Cui P ,Song W J. J. Mater. Sci. ,2010 ,45: 5347—5352
- [56] Zhang M ,Cheng D ,He X W ,Chen L X ,Zhang Y K. Chemistry—an Asian Journal ,2010 ,5: 1332—1340
- [57] Lu Z Y ,Dai J ,Song X N ,Wang G ,Yang W S. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects ,2008 ,317: 450—456
- [58] He F A ,Fan J T ,Ma D ,Zhang L M ,Leung C ,Chan H L. Carbon ,2010 ,48: 3139—3144
- [59] Yao Y J ,Miao S D ,Yu S M ,Ma L P ,Sun H ,Wang S. J. Colloid Interface Sci. ,2012 ,379: 20—26
- [60] Zhang K ,Dwivedi V ,Chi C ,Wu J. J. Hazard. Mater. ,2010 ,182: 162—168
- [61] Hu X G ,Mu L ,Wen J P ,Zhou Q X. J. Hazard. Mater. ,2012 ,213/214: 387—392
- [62] Sreeprasad T S ,Maliyekkal S M ,Lisha K P ,Pradeep T. J. Hazard. Mater. ,2011 ,186: 921—931
- [63] 柏嵩 (Bo S) ,沈小平 (Sheng X P). 化学进展 (Progress in Chemistry) ,2010 ,22 (11): 2107—2117
- [64] Wang P F ,Ao Y H ,Wang C ,Hou J ,Qian J. J. Hazard. Mater. ,2012 ,223: 79—83
- [65] Min Y L ,Zhang K ,Zhao W ,Zheng F C ,Chen Y C ,Zhang Y G. Chem. Eng. J. ,2012 ,193/194: 203—210
- [66] Zhang K ,Kemp K C ,Chandra V. Mater. Lett. ,2012 ,81: 127—130
- [67] Ghasemi S ,Setayesh S R ,Habibi-Yangjeh A ,Hormozi-Nezhad M R ,Gholami M R. J. Hazard. Mater. ,2012 ,199: 170—178
- [68] Gao Z Y ,Liu J L ,Xu F ,Wu D P ,Wu Z L ,Jiang K. Solid State Sci. ,2012 ,14: 276—280
- [69] Zhang X F ,Quan X ,Chen S ,Yu H T. Appl. Catal. B—Environ. ,2011 ,105: 237—242
- [70] Nguyen-Phan T D ,Pham V H ,Shin E W ,Pham H D ,Kim S ,Chung J S ,Kim E J ,Hur S H. Chem. Eng. J. ,2011 ,170: 226—232
- [71] Lee Y C ,Yang J W. J. Ind. Eng. Chem. ,2012 ,18: 1178—1185
- [72] Jiang G D ,Lin Z F ,Chen C ,Zhu L H ,Chang Q ,Wang N ,Wei W ,Tang H Q. Carbon ,2011 ,49: 2693—2701
- [73] Gao Y Y ,Pu X P ,Zhang D F ,Ding G Q ,Shao X ,Ma J. Carbon ,2012 ,50: 4093—4101
- [74] Yoo D H ,Cuong T V ,Pham V H ,Chung J S ,Khoa N T ,Kim E J ,Hahn S H. Curr. Appl. Phys. ,2011 ,11: 805—808
- [75] Khoa N T ,Pyun M W ,Yoo D H ,Kim S W ,Leem J Y ,Kim E J ,Hahn S H. Thin Solid Films ,2012 ,520: 5417—5420
- [76] Neppolian B ,Bruno A ,Bianchi C L ,Ashokkumar M. Ultrason. Sonochem. ,2012 ,19: 9—15
- [77] Li B X ,Liu T X ,Wang Y F ,Wang Z F. J. Colloid Interface Sci. ,2012 ,377: 114—121
- [78] Wang F ,Zhang K. J. Mol. Catal. A: Chem. ,2011 ,345: 101—107
- [79] Nguyen-Phan T D ,Pham V H ,Kweon H ,Chung J S ,Kim E J ,Hur S H ,Shin E W. J. Colloid Interface Sci. ,2012 ,367: 139—147
- [80] Lv T ,Pan L K ,Liu X J ,Lu T ,Zhu G ,Sun Z. J. Alloy. Compd. ,2011 ,509: 10086—10091
- [81] Zhou X ,Shi T J ,Zhou H. Appl. Surf. Sci. ,2012 ,258: 6204—6211
- [82] Liu X J ,Pan L K ,Zhao Q F ,Lv T ,Zhu G ,Chen T Q ,Lu T ,Sun Z ,Sun C Q. Chem. Eng. J. ,2012 ,183: 238—243
- [83] Shi Y H ,Feng S H ,Cao C S. Mater. Lett. ,2000 ,44: 215—218
- [84] McDowell N A ,Knight K S ,Lightfoot P. Chem. Eur. J. ,2006 ,12: 1493—1499
- [85] Fu H B ,Pan C S ,Yao W Q ,Zhu Y F. J. Phys. Chem. B ,2005 ,109: 22432—22439
- [86] Zhang C ,Zhu Y F. Chem. Mater. ,2005 ,17: 3537—3545
- [87] Ma D K ,Huang S M ,Chen W X ,Hu S W ,Shi F F ,Fan K L. J. Phys. Chem. C ,2009 ,113: 4369—4374
- [88] Ma H ,Shen J ,Shi M ,Lu X ,Li Z ,Long Y ,Li N ,Ye M. Appl. Catal. B: Environ. ,2012 ,121/122: 198—205
- [89] Lerf A ,He H Y ,Forster M ,Klinowski J. J. Phys. Chem. B ,1998 ,102: 4477—4482
- [90] Wang X ,Tian H ,Yang Y ,Wang H ,Wang S ,Zheng W ,Liu Y. J. Alloy. Compd. ,2012 ,524: 5—12