

石墨烯及其复合材料对水中有机物和重金属的吸附研究

孙赛楠¹, 于飞^{1,2*}, 刘凡¹, 韩生¹, 马杰²

(1. 上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418;

2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 综述了石墨烯及其复合材料吸附去除水中有机物和重金属的研究进展, 并初步探讨了其吸附机理和影响因素, 最后总结了石墨烯及其复合材料在水环境吸附方面存在的一些问题并对其吸附应用做出展望。

关键词: 石墨烯; 吸附; 污水处理; 重金属; 有机物

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0032-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.008

Adsorption of organic pollutant and heavy metal in water by graphene and its composites

SUN Sai-nan¹, YU Fei^{1,2*}, LIU Fan, HAN Sheng¹, MA Jie²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

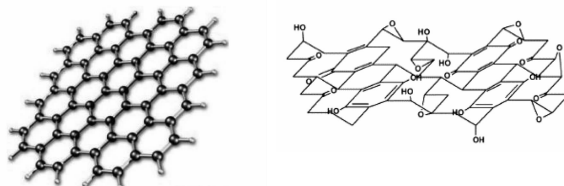
Abstract: The research progress of adsorption of organic pollutant and heavy metal in water by graphene and its composites is reviewed. The adsorption mechanism and influencing factors are investigated. Finally, some existing problems of graphene and its composites in adsorption application in water environment are summarized. The application prospects are also proposed.

Key words: graphene; adsorption; water treatment; heavy metal; organic pollutant

石墨烯(graphene, GR)是将石墨片剥离成只有一个碳原子厚度(约0.335 nm)的单层碳纳米材料, 优异的结构特征和性质使其在诸多领域有广泛应用, 尤其在吸附方面, 是一种潜在有效的吸附剂。因此, 研究人员开发出大量经修饰改性的石墨烯基纳米材料, 使其在吸附方面的性能得以突出和强化。随着近年来对石墨烯探索的不断深入, 石墨烯及其复合吸附材料在污水处理中的应用取得了巨大进展。

本文中综述了石墨烯及其复合材料吸附去除水中污染物方面的研究进展, 并初步探讨了其吸附机理和影响因素, 最后总结了石墨烯及其复合材料在水溶液吸附方面所存在的问题, 并对其吸附应用做出展望。

官能团等特性在吸附应用中发挥着重要的作用。GR是一种由碳原子构成, 具有六角型晶格结构的新颖碳纳米材料, 由于石墨烯只有1个碳原子厚, 使其拥有超大的比表面积, 如图1(a)所示^[1], 理想的单层GR的比表面积高达2630 m²/g, 几乎是普通活性炭比表面积的2倍, 从而使GR成为水处理中潜力巨大的吸附材料。GR经氧化处理后得到氧化石墨烯(graphene oxide, GO), 如图1(b)^[2]所示, 表面含有丰富的含氧官能团, 如羰基、羟基、环氧基等, 易于同金属硫化物、金属原子、氧化物等结合形成氧



(a) GR 结构

(b) GO 结构

图1 GR、GO 结构图

1 石墨烯结构及其吸附特性

吸附材料的比表面积、可控性的结构以及表面

收稿日期: 2015-05-06; 修回日期: 2015-09-04

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51408362); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF14021); 上海应用技术学院引进人才项目(YJ2014-30)

作者简介: 孙赛楠(1991-), 女, 硕士生; 于飞(1979-), 女, 博士, 讲师, 主要从事石墨烯材料在环境中的应用研究, 通讯联系人, 021-60873182, fyu@vip.163.com。

化石墨烯插层复合材料^[3]。GR/GO经改性或复合得到石墨烯衍生物,GR/GO及其复合材料能够有效吸附去除水中多种有毒有害污染物。

2 石墨烯及其复合材料对有机物的吸附

2.1 抗生素的吸附

近年来,随着分析检测技术的提高,药物和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)先后在污水、地表水、地下水、土壤等环境中检出,对生态环境和人类健康具有一定风险。报道次数最多的20种PPCPs中曝光最多的前10种物质均为抗生素^[4]。目前抗生素污染问题已经被许多发达国家(如欧盟和美国)列为重要的环境问题,相关的基础研究正在大量开展。针对抗生素污染具有相对稳定、难降解、毒性强、有积累效应等特点,吸附法因其成本低、效率高、可行性好等优点,而成为一种去除抗生素的有效方法。石墨烯及其复合材料优异的物化特性使其在吸附去除废水中的抗生素污染物方面具有广阔的应用前景。

由于氧化石墨烯基复合材料中氧原子是以环氧基、羟基、羧基形式存在的,良好的亲水性使其能很好地分散于水溶液中,在水环境中作为吸附材料得到广泛应用^[5]。Zhao等^[6]用多孔的GO-壳聚糖气凝胶(PGO-CS)作为吸附剂对四环素的吸附性能进行调查,发现其吸附容量高达1470 mg/g,采用盐酸洗涤法对PGO-CS进行吸附剂再生研究,结果表明,PGO-CS循环使用4次,其吸附容量依然接近1470 mg/g。

Chao等^[7]用二硫化钼改性的石墨烯材料处理强力霉素,与二硫化钼相比较,发现该石墨烯复合吸附材料显示出更高的吸附容量。Luo等^[8]用Fe₃O₄@SiO₂改性的石墨烯磁性复合材料有效提取出水样中的磺胺类抗生素,解决了纳米粉体吸附剂不易分离的难题,扩展了石墨烯在分析化学方面的应用。研究表明,多种抗生素,如四环素、强力霉素、磺胺类抗生素,均通过 $\pi-\pi$ 键与石墨烯基复合材料产生相互作用。

本组Yu等^[9]通过碱活化法制备出活化石墨烯(G-KOH)用于水溶液中制药抗生素环丙沙星(CPX)的高效去除。经KOH活化处理之后,吸附剂的比表面积从138.2 m²/g增加到512.6 m²/g,同时引入大量的含氧官能团,大大提高了G-KOH的吸附亲和力。G-KOH优异的吸附能力可归于以下吸附机制。第一, $\pi-\pi$ 电子供体-受体的相互作用。

由于N、F具有强吸电子的能力,CPX上带有氟基和氮杂环的苯环可作为一个 π 电子受体,G-KOH表面的一OH可使其上的苯环作为一个电子供体,因此通过 $\pi-\pi$ 键的形成,CPX在G-KOH上的吸附显著增强。第二,氢键作用。氢键广泛存在于碳纳米材料对极性有机污染物的吸附过程中。CPX上的C=O、-F、-COOH可与G-KOH上的含氧官能团形成氢键。因此高温活化石墨烯对于抗生素污染物来说是一种潜在高效的吸附材料。

2.2 芳香族化合物的吸附

芳香族化合物作为重要的化学品被用于橡胶、医药、油漆和染料等行业,这些毒性化学物质即使在低浓度下也不易被生物降解或光降解,每年大量的芳香族污染物被排到水体中,造成水环境的严重破坏。因此,研究人员在芳香族化合物吸附方面开展了许多相关研究。与其他碳基材料相比,石墨烯不仅易于改性,还可与带有苯环的化学物质产生上述作用机制,表现出良好的吸附效果。优异的选择性吸附特征使石墨烯在处理含苯环类化学物质的废水时成为一种具有前景的吸附材料。

Wu等^[10]采用还原的氧化石墨烯对丙烯腈(AN)、对甲苯磺酸(*p*-TA)和1-萘磺酸(1-NA)进行吸附研究,经对比吸附实验显示,对AN、*p*-TA、1-NA的最大吸附容量分别高达0.72、1.43、1.46 g/g,反应30 min时含有苯环的*p*-TA、1-NA几乎达到吸附平衡,但180 min时含有C=C的AN尚未达到吸附平衡。结果表明,由于石墨烯与含苯环的化合物之间强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用(如图2^[10]所示),具有大分子尺寸和多环有机化学物质吸附速度快、吸附容量大,经过5次吸附-解吸附循环过程,石墨烯对上述目标污染物的去除率几乎保持不变。

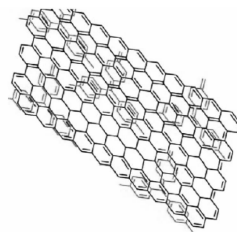


图2 GR与丙烯腈、对甲苯磺酸和1-萘磺酸的相互作用方式

Wang等^[11]选用萘、菲、芘作为目标污染物,研究3种多环芳烃的分子大小和疏水性对石墨烯基纳米材料吸附作用的影响,结果表明,除疏水作用和 $\pi-\pi$ 相互作用外,石墨烯基纳米材料在与多环芳

烃发生作用的过程中产生的构象变化会影响吸附位点,从而影响其吸附行为。

2.3 染料的吸附

染料废水具有成分复杂、毒性强、色度深、有机物和无机盐的浓度高、难以生化降解等特点,一直是废水处理的难点,因此,染料废水的治理也是化工环保行业关注的焦点^[12]。目前比较成熟的处理方法中,吸附法以其能够选择性地富集某些化合物的特性在废水处理领域有着特殊的地位,因此,国内外学者对吸附法处理染料废水进行广泛而深入的研究。石墨烯及其复合材料对染料表现出良好的吸附性能主要有 2 方面原因:一是由于石墨烯及其复合材料与水溶液中的染料离子产生静电相互作用,二是由于石墨烯的碳六元环与有机染料芳香环之间产生 $\pi - \pi$ 键作用。

亚甲基蓝是染料中较为常见的一种,很多学者开展对亚甲基蓝的吸附性能研究。Zhang 等^[13]报道经批量吸附实验结果表明,石墨烯涂覆的生物炭不仅对多环芳香烃有较高的吸附能力,对亚甲基蓝的吸附容量同样高达 174 mg/g,比未改性的生物炭高 20 倍左右。Fan 等^[14]研发磁性壳聚糖/GO (MCGO) 复合材料,吸附试验结果发现,该复合吸附剂对甲基蓝有很好的去除能力,最大吸附容量为 95.16 mg/g,比纯磁性壳聚糖的吸附容量高出约 35 mg/g,吸附动力学过程符合拟二级动力学模型,等温线实验数据符合 Langmuir 模型,MCGO 的合成及其在外加磁场的作用下去除甲基蓝的应用如图 3^[14]所示。

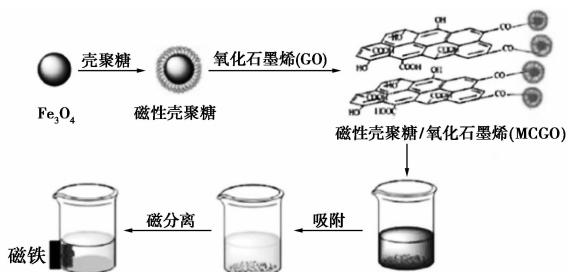


图 3 MCGO 的合成及其在外加磁场的作用下应用于去除甲基蓝

石墨烯及其复合材料不仅可以处理甲基蓝、亚甲基蓝,同样对多种染料具有良好的吸附性能。Cheng 等^[15]制备出具有亲水性和生物相容性的三维石墨烯/壳聚糖复合材料,大比表面积和独特的孔隙结构可用于去除活性黑 5 (RB5),当 RB5 初始浓度为 1.0 mg/mL 时去除率高达 97.5%。Bradder

等^[16]采用 GO 处理孔雀石绿,其吸附容量为 248 mg/g,与石墨和活性炭相比较,发现 GO 的吸附能力比其他 2 种吸附材料均高很多。

2.4 有机物的吸附机制

前面综述了石墨烯及复合材料对抗生素、芳香族化合物和染料等有机物的吸附去除研究。GR 比表面积大,表面具有不饱和性,易与其他物质结合而趋于稳定,从而增大其化学活性,因此具有较强的吸附能力,在环境吸附领域是前景广阔的吸附材料。对于抗生素、芳香族化合物等有机物,大多是石墨烯的碳六元环与有机物的芳香环之间产生的强烈 $\pi - \pi$ 堆积作用、疏水作用、静电相互作用和氢键,其中 $\pi - \pi$ 相互作用是吸附作用的主要机制^[10]。此外,对于芳香族化合物,石墨烯及其复合材料在与多环芳烃发生作用的过程中产生的构象变化会影响吸附位点,从而影响其吸附行为^[11]。对于染料,由于染料分子在水中以离子形式存在,石墨烯及复合材料对染料的吸附主要归功于静电相互作用。

3 石墨烯及其复合材料对重金属的吸附

3.1 阳离子重金属的吸附

近年来,重金属污染成为一类非常重要的环境污染问题,具有富集性、难降解、不易移动溶解的特性,进入生物体后不能被排出,会造成慢性中毒。研究发现,重金属可以修改个人之间的化学通讯,造成“信息干扰”可能影响物种之间的生态关系,重金属污染危害日趋严重,受到人们越来越多的关注^[17]。

石墨烯及其复合材料对阳离子重金属具有较高的亲和力,大量研究人员基于此方面开展深入研究。Hao 等^[18]制备 SiO₂/石墨烯复合材料用于快速去除溶液中的 Pb²⁺,实验结果表明,其吸附容量为 113.6 mg/g,与纯 SiO₂ 相比,吸附容量显著提高,研究发现,离子交换不是主要的原因,静电相互作用才是主要的作用机理。

Mejias 等^[19]报道 GO-EDTA 对 Pb²⁺、Cu²⁺ 的吸附容量分别为 454.6、108.7 mg/g,超过传统吸附材料(如活性炭等)的吸附能力,经傅里叶变换红外光谱分析表明,羧基和羰基官能团可绑定金属离子。充分利用 GO 的高比表面积、表面多功能化学官能团以及 EDTA 能够与大部分金属形成螯合物等特点,从而增强吸附效果。

Jiang 等^[3]利用 GO 与 CdS 的协同增效作用,采用 GO/CdS 复合材料(GO/CdS 的合成路线如图 4^[3]

所示)对 Cu^{2+} 进行吸附实验研究,结果表明,与 GO 或 CdS 每种单一材料相比,该复合材料对 Cu^{2+} 的吸附去除率均有所提高。

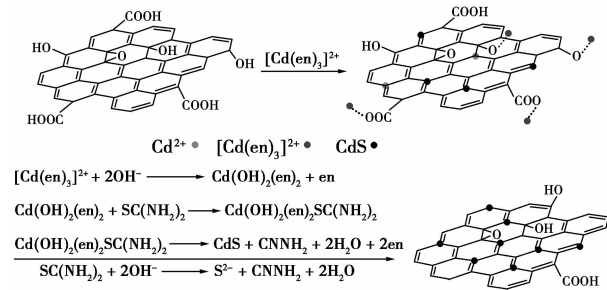


图 4 GO/CdS 的合成路线

Tan 等^[20]通过原位生长法制备三维石墨烯/层状双氢氧化物(rGO/LDH)复合材料(如图 5^[20]所示),由于其大比表面积和特殊的孔隙结构,对铀(VI)的最大吸附容量为 277.8 mg/g,明显优于其他材料,结果推断石墨烯表面的官能团与 UO_2^{2+} 形成稳定的配合物从而增强吸附性能。



图 5 rGO/LDH 的合成过程示意图

3.2 阴离子重金属的吸附

除阳离子重金属之外,石墨烯及其复合材料对阴离子重金属来说也是一种良好的吸附剂。Zhu 等^[21]研究发现,在较低的 pH 条件下[Cr(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在],磁性石墨烯纳米复合材料(MGNCs)可快速高效地去除 Cr(VI),仅用 5 min 即可达到吸附平衡,而其他材料如碳、废弃生物质和木质纤维基板,通常需要几个小时甚至几天仍不能对 Cr(VI)进行彻底吸附处理,与石墨烯相比,经氧化铁负载的 MGNCs 比表面积增大,吸附活性位点增多,为高性能吸附提供优势,Cr(VI)在 GR 和 MGNCs 上的吸附机理如图 6^[21]所示。

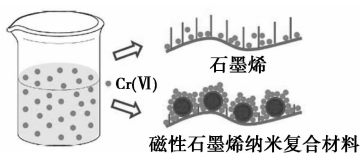


图 6 Cr(VI) 在石墨烯和磁性石墨烯纳米复合材料上的吸附机理

针对目标污染物砷,本组 Ma 等^[22]选用磁性活

化碳纳米管(MI/CNTs)作为吸附剂,结果显示,对于 As(III)和 As(V)来说,随着砷原子比例的增加,吸附剂表面铁原子的比例从 6.58% 分别降低到 5.35% 和 5.86%,表明铁原子被吸附的砷覆盖,即表明吸附剂表面的氧化铁对砷有一定的吸附能力。经分析,MI/CNTs 对砷的吸附机制可归于以下 3 个原因:第一,MI/CNTs 表面有大量的氧化铁纳米颗粒,该氧化铁也被证明可作为一种吸附剂有效去除砷。第二,MI/CNTs 表面大量的含氧官能团可提高其在水溶液中的亲水性和分散性,对于具有高溶解度的 As(III)和 As(V),MI/CNTs 在水溶液中的高分散性能可增加有效的吸附位点,有利于液相吸附。第三,KOH 的活化处理大大提高了吸附剂的比表面积,为 As(III)和 As(V)提供了更多的吸附位点。

3.3 重金属的吸附机制

石墨烯作为优异的吸附材料对重金属表现出良好的吸附性能。通常静电相互作用和离子交换是重金属在石墨烯及其复合材料表面吸附过程中 2 种主要的作用机制。通过某些活化处理或某些化学物质的负载,提高吸附剂在水溶液中的亲水性和分散性或增大石墨烯吸附材料的比表面积及其与离子的交换能力,从而为吸附提供更多的活性位点,进一步增强其吸附性能。此外,材料表面大量的官能团对重金属离子的吸附也起到重要作用,某些负载的化合物(如 EDTA)能够与重金属产生螯合作用^[19],使重金属更好地吸附在石墨烯及其复合材料表面。

4 结论与展望

石墨烯作为高比表面积的新型碳纳米材料,以其优异的物理、化学特性成为潜力巨大的吸附材料。石墨烯可与其他化合物复合形成具有更高比表面积、高孔隙率和丰富表面官能团的复合材料,从而提高其活性,增强其吸附能力。本文中针对石墨烯及其复合材料在有机物和重金属吸附去除方面的研究,介绍了学者在石墨烯及其复合材料优异吸附性能方面的不断探索,随着对吸附的深入研究,石墨烯及其复合材料在水处理中的应用取得了快速进展。

石墨烯以其优异的特性不断给予学者惊喜和期待,但就目前研究而言,仍存在一些需要深入探索。

(1) 吸附材料制备过程繁杂,不适宜大规模批

量生产,这将为以后石墨烯在水处理中的实际应用造成阻碍。

(2)无论是对有机物还是重金属,或是其他废水污染物,吸附机理研究较少,多是初步探讨了可能存在的作用方式,吸附机理仍需进一步深入研究和总结,以有目标地设计更加切合实际需要的修饰与改性,提高其吸附性能。

(3)在多污染物无法共同去除的情况下,加强对目标污染物的选择性吸附,另一方面开发多官能化石墨烯复合材料,扩展其在实际多污染物共存的废水处理中的应用。

(4)多数材料吸附后不易回收,进一步污染环境,为解决这一问题应开发研制三维宏观体或磁性吸附剂,增强吸附材料的可回收性和重复利用率,减少吸附过程中可能引起的纳米毒性的问题。

(5)实验室多采用模拟废水研究吸附材料对目标污染物的吸附性能,为吸附作用机理的探索带来优势,但是真实水环境所含成分复杂,应加强环境因素对吸附特性的影响研究,保证材料的吸附性能在实际废水处理中的效果更加接近室内基础性实验研究。

参考文献

[1] 庄媛,于飞,马杰,等.石墨烯去除水中重金属和抗生菌的研究进展[J].功能材料,2014,45(23):23001-23009.

[2] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(1):228-240.

[3] Jiang T, Liu W, Mao Y, *et al.* Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide-CdS composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259:603-610.

[4] 王丹,隋倩,赵文涛,等.中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J].科学通报,2014,59(9):743-751.

[5] Wang K, Ruan J, Song H, *et al.* Biocompatibility of graphene oxide[J]. Nanoscale Research Letters, 2011, 6:1-8.

[6] Zhao L, Dong P, Xie J, *et al.* Porous graphene oxide-chitosan aerogel for tetracycline removal[J]. Materials Research Express, 2014, 1(1):1-11.

[7] Chao Y, Zhu W, Wu X, *et al.* Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243:60-67.

[8] Luo Y B, Shi Z G, Gao Q, *et al.* Magnetic retrieval of graphene: Extraction of sulfonamide antibiotics from environmental water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(10):1353-1358.

[9] Yu F, Ma J, Bi D S. Enhanced adsorptive removal of selected pharmaceutical antibiotics from aqueous solution by activated graphene[J]. Environ Sci Pollut R, 2015, 22(6):4715-4724.

[10] Wu T, Cai X, Tan S, *et al.* Adsorption characteristics of acrylonitrile, *p*-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(1):144-149.

[11] Wang J, Chen Z, Chen B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9):4817-4825.

[12] 陈玉峰.物理法处理染料废水的研究进展[J].河北化工,2013,36(3):72-74.

[13] Zhang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar[J]. Sci Total Environ, 2012, 435/436:567-572.

[14] Fan L, Luo C, Li X, *et al.* Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215/216:272-279.

[15] Cheng J S, Du J, Zhu W. Facile synthesis of three-dimensional chitosan-graphene mesostructures for reactive black 5 removal[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(1):61-67.

[16] Bradder P, Ling S K, Wang S B, *et al.* Dye adsorption on layered graphite oxide[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(1):138-141.

[17] Boyd R S. Heavy metal pollutants and chemical ecology: Exploring new frontiers[J]. Journal of Chemical Ecology, 2010, 36(1):46-58.

[18] Hao L, Song H, Zhang L, *et al.* SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 369(1):381-387.

[19] Mejias Carpio I E, Mangadlao J D, Nguyen H N, *et al.* Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications[J]. Carbon, 2014, 77:289-301.

[20] Tan Lichao, Wang Yulan, Liu Qi, *et al.* Enhanced adsorption of uranium(VI) using a three-dimensional layered double hydroxide graphene hybrid material[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259:752-760.

[21] Zhu J, Wei S, Gu H, *et al.* One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(2):977-985.

[22] Ma J, Zhu Z L, Chen B, *et al.* One-pot, large-scale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(15):4662-4666. ■