石墨烯材料在水处理中的应用: 传质机制与吸附特性

邓会^{①②}, 孙鹏展^②, 张迎九^①, 朱宏伟^{②*}

① 郑州大学物理系, 郑州 450052;

② 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: hongweizhu@tsinghua.edu.cn

2015-06-26 收稿, 2015-08-12 接受, 2015-09-17 网络版发表

摘要 石墨烯由于独特的单原子层二维结构和高比表面积等优异性能而被用作选择性分离膜和吸附剂, 在水处理领域具有潜在的应用前景. 本文综述了石墨烯纳米多孔膜和层状堆叠的氧化石墨烯渗透膜对气体、水及离子的传质行为. 纳米多孔膜因其制备技术和不成熟的打孔技术等原因而具有一定局限性; 而层状渗透膜由于制备方法简单、成本低、高通透性和高选择性等优点, 在水净化领域具有广阔的应用空间. 进一步综述了石墨烯吸附材料对水中重金属离子、染料和有机污染物的吸附行为, 分析了石墨烯材料表面官能团与污染物的相互作用机理. 最后展望了石墨烯材料在膜分离、海水淡化和污染物去除等环境应用中的机遇和挑战.

关键词

石墨烯
氧化石墨烯
传质
吸附
水处理

水资源短缺是当今全球面临的最大挑战之一, 地球70%被海水覆盖和严重的水污染, 因此海水淡化和污水处理日益引起人们的关注. 纳米材料的快速发展对于传统膜材料具有重要的推动作用. 例如, 纳米材料提供的亚纳米级通道为水分子提供了高速传输通道, 且阻止大分子的通过^[1], 从而能够实现海水的脱盐与淡化.

石墨烯(graphene)作为纳米材料之一, 自被发现以来, 由于其独特的单原子层二维结构和优异的性能, 如高比表面积、优异的电学、热学、光学和力学等而受到广泛关注^[2,3]. 尤其在关于纳米通道或纳米孔传质现象的研究中^[4,5], 石墨烯由于 sp^2 杂化的碳原子紧密排列成蜂巢状晶体结构而显示出特殊的传质特性. 石墨烯薄膜基体上可引入纳米孔或人工设计堆积结构, 进而作为一种高通透性的选择性渗透膜. 近年来, 石墨烯薄膜在过滤、分离和海水淡化等领域展现出潜在的应用价值.

同时, 石墨烯的二维单原子结构使其在吸附材料方面具有巨大的优势, 高比表面积使其有效吸附

表面远高于碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs). 另外, 同传统吸附剂相比, 石墨烯及其复合材料的多孔结构使其具有更高的吸附速率, 能够快速吸附各种污染物, 如染料、重金属和有机物等, 是一种比较理想的吸附材料^[6]. 本文综述了石墨烯薄膜的传质现象和石墨烯基纳米材料对污染物的吸附, 展望了石墨烯材料在膜分离、脱盐、污染物去除等水处理领域的潜在应用.

1 石墨烯薄膜的传质现象

1.1 纳米孔石墨烯薄膜的传质现象

通过在单层石墨烯上引入纳米孔, 可获得一种有效的分离膜: 纳米孔石墨烯薄膜(nanoporous graphene, NG). NG膜的化学、力学性能稳定, 具有超薄的厚度. 单层石墨烯对最小的He气分子也具有很好的阻隔性^[7]. 因此, 最初的理论研究侧重于在石墨烯上进行打孔, 并对其进行功能化, 以实现水、气体和离子的选择性渗透.

引用格式: 邓会, 孙鹏展, 张迎九, 等. 石墨烯材料在水处理中的应用: 传质机制与吸附特性. 科学通报, 2015, 60: 3196–3209

Deng H, Sun P Z, Zhang Y J, et al. Applications of graphene-based materials in water treatment: mass transport and pollutants adsorption properties (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3196–3209, doi: 10.1360/N972015-00709

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00709>

Du等人^[8]设计了一系列不同尺寸和形状的多孔石墨烯薄膜,如图1(a)所示,根据气体渗透机理的不同来分离 H_2/N_2 . Sint等人^[9]在石墨烯纳米片上设计了不同功能化的纳米孔,如图1(b)所示,通过分子动力学模拟发现石墨烯纳米片具有高离子选择性,是一种很好的离子筛材料. Cohen-Tanugi和Grossman^[10]也利用传统分子动力学模型模拟了功能化的单层石墨烯,发现其能够使水分子畅通无阻通过,而有效阻隔 NaCl 盐离子,如图1(c)所示. 同时,渗透的水流速比传统反渗透膜高几个数量级. 对不同孔隙直径和孔隙边缘不同功能化的多孔石墨烯的模拟结果表明,脱盐性能和孔径大小及功能化程度密切相关. 在石墨烯薄膜上引入具有识别效应的纳米孔,可有效辨别 Na^+ 和 K^+ ^[11]. 上述研究结果表明了多孔石墨烯用于海水淡化的可行性.

上述理论研究结果被后续一系列实验研究证实. Koenig等人^[12]利用紫外线诱导氧化刻蚀方法在毫米尺寸的石墨烯薄膜上引入亚微米级孔隙,分别对 H_2 , CO_2 , Ar , N_2 , CH_4 和 SF_6 几种气体进行加压渗透测试.

图1 (网络版彩色)(a) 多孔石墨烯结构模型^[8]; (b) 功能化的石墨烯纳米孔: (左) 氮和氟刻蚀形成的F-N纳米孔; (右) 氢刻蚀形成的H纳米孔^[9]; (c) 计算模拟侧面示意图^[10]

Figure 1 (Color online) (a) Structure of porous graphene models^[8]; (b) functionalized graphene nanopores: F-N-terminated nanopore (left), H-terminated nanopore^[9] (right); (c) side view of the computational system^[10]

结果表明,石墨烯多孔薄膜可以实现气体的有效分离. Celebi等人^[13]通过物理穿孔方法在独立存在的双层石墨烯上制备出数百万紧密相连、孔径分布在 $<10\text{ nm}$ 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之间的纳米孔. 利用不同孔径的NG对气体、液体和水蒸气的传输进行测试,发现其可以分离不同气体,且由于其原子尺寸厚度、传输速率远高于目前现有的有限厚度二维薄膜. O'Hern等人^[14]利用化学气相沉淀法(chemical vapor deposition, CVD)在多孔基底上制备出尺寸大于 25 mm^2 的单层石墨烯薄膜,由于石墨烯薄膜上具有孔径分布在 $1\sim 15\text{ nm}$ 的缺陷,所以具有分子选择性. 之后,他们又利用离子溅射和氧化刻蚀方法在石墨烯晶格上引入宏观可控、高密度(10^{12} cm^{-2})、亚纳米直径($0.40 \pm 0.24\text{ nm}$)的孔隙,且使石墨烯的结构能够保持完整. 在实验过程中,通过调控刻蚀时间来控制NG的选择性能,当氧化时间较短时,由于阴离子和孔隙边缘带负电的官能团发生静电排斥作用,因此孔隙具有阳离子选择性;当氧化时间较长时,孔隙允许盐离子通过,但是由于孔径的尺寸选择性,却可阻止有机物分子通过^[15]. Surwade等人^[16]利用等离子体刻蚀的方法在单层的石墨烯上引入纳米孔,对盐离子的去除率高达100%, 40°C 时水通量高达 $10^6\text{ g}/(\text{m s})$.

综上所述,在理论上,可通过控制石墨烯上纳米孔的尺寸、形状和不同功能化来控制石墨烯的选择分离性能. NG在气体分离、海水淡化等水处理领域具有诱人的应用前景. 但是,在实际应用中,NG不仅需要具有较高的强度,还需要精确的打孔技术. 目前多采用CVD法合成大面积的石墨烯^[17],但此类石墨烯产物大多为多晶结构,强度较差,不适合应用于高压状态. 另外,传统的打孔技术仍存在诸多不足,不仅孔径尺寸不均匀,且孔径过于集中某一区间,进一步削弱了NG的强度. 因此,目前NG大多仍处于理论研究阶段,实验研究较少,应用于实际尚需要进一步的研究.

1.2 氧化石墨烯薄膜的传质现象

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是石墨烯的一种衍生物,通常由改进的Hummers法制得^[18],其结构可以看作是石墨烯的表面和边缘镶嵌着大量的含氧官能团(如羟基、羧基、环氧基和羰基等)^[19]. 该结构和水通蛋白的结构类似,由于蛋白质具有很好的离子识别功能,类比可推断GO在过滤、分离和仿生

离子传输可能具有潜在的应用. GO微片通过超声处理, 能够很好地分散在水中, 通过旋涂^[20,21]、滴涂^[22,23]和真空抽滤^[24,25]等传统成膜方法处理后, GO微片可堆叠成肉眼可见的层状薄膜. 这种薄膜的层片之间可形成具有选择性的二维纳米通道. 另外, GO层片间由于层间存在较强的氢键, 所以具有很好的力学性能, 能够脱离基底而独立存在. 由于上述的结构特点, GO层状薄膜的气体、水分子和溶液中离子的传质现象被广泛研究.

1.2.1 气体和水分子的传输

首先, 关于GO薄膜对气体和水分子的传质现象被大量研究. Nair等人^[26]率先研究了GO薄膜的传质现象, 如图2所示. 采用旋涂方法制成亚微米厚度的GO薄膜, 如图2(a)~(c)所示. 一系列实验结果表明, GO薄膜对液体、蒸汽及气体(包括氦气)完全不透, 如图2(d)和(e)所示. 但是该薄膜可使水分子畅通无阻通过(图2(f)). 基于以上研究, Boukhvalov等人^[27]根据第一性原理密度泛函理论, 建立了水和GO混合系统的原子模型来探究水的异常渗透现象, 发现在GO层片之间形成的六方冰双层及其在层片边缘的融化转变对水穿过整个GO堆垛结构至关重要, 从而实现了优异的水通透性. 通过对GO进行还原处理或施加压

力来控制GO层片间距, 可对水流速进行控制. 对少数层状GO微片(厚度为3~10 nm)进行组装, 通过不同的堆垛方法控制薄膜中的通道可实现对气体的选择性. 在较高相对湿度下, 连接较好的GO薄膜可以实现高效CO₂/N₂分离^[28]. Li等人^[29]利用真空抽滤法制备了厚度约1.8 nm的超薄GO薄膜, 具有一定的结构缺陷, 对H₂/CO₂及H₂/N₂混合气体可分别实现高达3400和900的选择性, 比最先进的微孔滤膜高出1~2个数量级. 利用超薄GO膜从混合气体中分离出H₂将会有很好的应用前景.

以上研究结果表明, GO薄膜对气体具有选择性^[28,29], 这看似同Nair等人^[26]的结果矛盾, 其实不然. 由于前者制备的GO薄膜皆为数纳米厚、较薄, 连续的纳米毛细管网络尚未形成, 气体可通过缺陷进行渗透; 而后的GO薄膜为微米厚度, 具有连续的GO毛细管通道网络, 缺陷几乎可以忽略, 所以气体无法透过.

以上研究都是针对气体和水蒸气的渗透性能研究, 关于液态水的渗透现象要比气体复杂得多, 这是因为被GO薄膜所分离的源液和滤液之间, 在宏观和微观尺度上都没有可分辨的不同点. Sun等人^[30]利用元素追踪方法解决了这一问题, 在无压力状态下研

图2 (网络版彩色)(a) 从铜箔上剥落的 1 μm 厚的 GO 薄膜; (b) GO 薄膜的侧面电子显微图; (c) 水分子渗透示意图; (d) PET 膜和独立存在的亚微米厚度 GO 薄膜对 He 泄漏测量对比实验(1 mbar=100 Pa); (e) 室温下密闭容器中 H₂O 和乙醇、乙烷的质量随时间的变化; (f) H₂O 和一些小分子透过 GO 薄膜速率的对比^[26]

Figure 2 (Color online) (a) Photograph of a 1 μm thick GO film peeled off from a Cu foil; (b) electron micrograph of the film's cross section; (c) schematic view for possible permeation through the laminates; (d) examples of He-leak measurements for a freestanding submicron-thick GO membrane and a reference PET film (1 mbar=100 Pa); (e) weight loss for a container sealed with a GO film; (f) permeability of GO paper with respect to water and various small molecules^[26]

究了液态水透过在微孔滤膜基底上GO薄膜(GOCM)的性能. 采用一定量的重水(氧化氘, D_2O)作为示踪物来标记液态水, 根据其渗透特性来研究液态水的渗透特性. 在源液中加入 $MgCl_2$, 分别对源液和滤液中的水进行追踪, 如图3(a)和(b)所示, 发现离子的渗透系数和水的渗透系数在同一个数量级, 如图3(c)所示. 渗透系数比孔径小于微米级的聚合通道高4~5个数量级, 且离子的传输主要依赖于水流, 离子和纳米毛细管的轻微接触对离子的快速传输产生一定的影响, 如图3(d)所示. 这一现象表明GO薄膜具有半渗透性, 同时水分子在通过GO薄膜时倾向于逆离子梯度方向传输.

上述研究阐明了水分子能够高速透过GO膜的机理, 且超薄的GO膜对气体有选择性. 接下来将着重介绍GO薄膜对溶液中的离子的渗透行为.

1.2.2 溶液中离子的传输

上述研究针对的是GO薄膜对气体和水分子的传质现象, 基于当前严重的淡水危机, GO薄膜在海水淡化领域的应用主要是去除海水中的盐离子, 探究GO薄膜的离子传质行为具有更为重要的实用意义.

Sun等人^[31]采用滴涂法制备了微米级厚度的独立存在的GO薄膜, 研究了溶液中不同离子的渗透行

为, 如图4(a)和(b)所示. 在GO膜的两端分别加入等体积的盐溶液和去离子水, 发现钠盐很快发生渗透, 而重金属盐较慢, 铜盐和有机物被GO有效阻挡. 这一结果表明, 可以从铜盐和有机物中有效分离出钠盐. 进一步对离子透过GO膜的机理进行了研究, 对水合半径顺序为 $Mn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$ 的几种盐进行测试, 渗透结果为 $Na^+ > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$. 这说明离子渗透同其水合半径的大小没有直接关系, 而是由于金属盐离子和GO片上的官能团的不同相互作用造成的. 对相同浓度的几种钠盐溶液的渗透进行测试, 渗透结果为 $NaOH > NaHSO_4 > NaCl > NaHCO_3$, 说明盐溶液中的阴离子也会对渗透结果产生影响. 随后, 研究了不同盐离子的渗透机理^[32,33], 如图4(c)和(d)所示. 结果表明, 过渡金属阳离子倾向于和GO片的含氧官能团相互作用, 主族金属阳离子更倾向于通过阳离子- π 键和 sp^2 基团相互作用, 离子的不同相互作用导致GO膜具有不同的离子选择能力. 当GO薄膜被氨基酸目标官能团修饰时, 离子的渗透性能减弱. 这说明可以在GO膜上修饰目标官能团来调制离子的传输速率. 上述研究不仅阐明了GO薄膜的选择性离子渗透机理, 也为在GO薄膜上修饰目标官能团来分离目标离子的研究奠定了基础.

图3 (网络版彩色)源液中含0.1 mol/L $MgCl_2$ 时 D_2O 对水渗透追踪^[30]. (a) 采用30%(质量百分比)的 D_2O 对源液中 H_2O 进行追踪; (b) 源液为0.1 mol/L的 $MgCl_2$, 漏液采用30%(质量百分比)的 D_2O 进行标记; (c) 源液中含和不含 $MgCl_2$ 的 H_2O 透过GOCM的渗透对比; (d) 源液中含 $MgCl_2$ 时 H_2O 从2个方向透过率的对比

Figure 3 (Color online) D_2O labelled water permeation in the presence of 0.1 mol/L $MgCl_2$ in sources^[30]. (a) Schematic drawing for the labelling of 0.1 mol/L $MgCl_2$ source solution by 30 wt% D_2O tracers; (b) schematic diagram for the labelling of drain solutions by 30 wt% D_2O tracers when dissolving 0.1 mol/L $MgCl_2$ in source solutions; (c) water permeations through GOCM membranes in both directions when dissolving ions in sources; (d) water permeation rates through GOCM membranes in both directions in the presence of source ions

图4 (网络版彩色)(a), (b) 不同盐离子透过 GO 薄膜随时间变化趋势^[31]; (c), (d) Mg²⁺, Cu²⁺透过 GO 和不同功能化的石墨烯薄膜对比^[32]; (e) 不同离子的水合半径大小透过 5 μm 厚的 GO 薄膜渗透速率比较^[34]

Figure 4 (Color online) (a) Penetration processes of different ionic compounds through GO membranes; (b) initial stages of the penetration processes^[31]; (c) Cu²⁺ and (d) Mg²⁺ permeation rates through blank microfilters, GO, G-OH, G-COOH, and G-NH₂ membranes with the cellulose microfilters underneath^[32]; (e) sieving through the atomic-scale mesh^[34]

Joshi 等人^[34]通过真空抽滤 GO 分散液制备了微米厚度的薄膜分子筛。对不同半径的离子进行实验结果表明, GO 膜能够阻挡所有水合半径大于 0.45 nm 的离子, 如图 4(e) 所示。半径小于 0.45 nm 的离子渗透速率比自由扩散高出数千倍。GO 薄膜的这一特性在膜分离领域具有非常重要的应用价值。

Mi^[35]提出, 通过调控 GO 层片间距可以从目标溶液中分离出目标离子, 如图 5 所示。例如, 对于脱盐应用, 需要将 GO 的层间距减小至 0.7 nm 以下(Na⁺水合直径为 0.72 nm), 可通过部分还原 GO 或者在 GO 层片间插入二维的纳米薄片来实现。与此相反, 如果要扩大 GO 的层间距至 1~2 nm, 可在 GO 层片间插入刚性较大的化学基团或聚合物链。所获得的结构可以应用于水净化、废水处理、药物和燃料分离。若使 GO 膜层间距进一步增大到 2 nm, 则可以在 GO 层片间插入纳米粒子或纳米纤维, 进一步应用于生物医学的肾析和透析等领域。

Hu 和 Mi^[36]在分子基底上采用交联剂将 GO 纳米片沉积成叠层 GO 薄膜, 如图 6(a) 所示。这种堆叠的 GO 薄膜在水溶液中较稳定, 测试发现 GO 薄膜的水流速在 80~276 L m⁻² h⁻¹ MPa, 比商业纳滤膜高 4~10 倍。对单价和二价盐的脱盐率为 6%~46%, 对罗丹明 B(RhB) 的去除率为 46%~66%, 对亚甲基蓝(MB) 的去除率高达 93%~95%, 如图 6(b) 和 (c) 所示。另有研究将化学处理后的石墨烯分散在微孔滤膜基底上,

抽滤获得超薄的(22~53 nm)石墨烯纳滤膜^[37], 其水透过速率高达 21.8 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, 对有机染料的去除率高达 99%, 脱盐率约为 20%~60%。该渗透膜的脱盐过程取决于物理筛选和电子相互作用。最近, Sun 等人^[38]提出了一种全新的、精确可控的基于 GO 的复合渗透膜的设计思路, 将单层二氧化钛(TO)纳米薄片插入 GO 层状薄膜中, 并辅以微弱的紫外(UV)光照。在 UV 光照射下, TO 的高效光催化特性将 GO 还原为 RGO, 从而获得 RGO/TO 复合渗透膜, 如图 6(d) 所示。水的渗透速率保持在原来的 60%, 如图 6(e) 所示。另外, TO 具有光致亲水特性, 可保证高的水流速率, 在不施加压力的情况下, RGO/TO 复合膜对离子的渗透同未还原的 GO/TO 相比, 降低至 <5%, 如图 6(f) 所示。这种复合薄膜制备方法简单, 在水净化领域具有很好的潜在应用。

完全还原的氧化石墨烯(RGO)薄膜的脱盐性能也被广泛研究。Su 等人^[39]采用 HI 对 PET 基底上的 GO 薄膜进行还原, 得到 30 nm 厚的 RGO 薄膜, 对 He 和水分子完全不能透过。而厚度超过 100 nm 的 RGO 薄膜对几乎所有气体、液体和腐蚀性化学试剂(如 HF)都不具有透过性。与此结果相反, Liu 等人^[40]最近报道, 通过真空抽滤法在微孔滤膜基底上制备几十到几百纳米厚的 GO 薄膜, 采用 HI 蒸气进行还原后能够独立存在。对 NaCl 溶液进行测试, 这种 RGO 膜不仅具有高水通透速率, 且和商业膜相比, GO 膜具有更高的脱

图5 (网络版彩色)氧化石墨烯膜。(a) 水、分子和离子透过层状氧化石墨烯薄膜示意图;(b) GO 薄膜的分离能力与层间距的大小关系;(c) 层状GO 薄膜合成的几种设想^[35]

Figure 5 (Color online) GO membranes. (a) Water and small-sized ions and molecules (compared with the void spacing between stacked GO nanosheets) permeate superfast in the GO membrane, but largerspecies are blocked; (b) separation capability of the GO membrane is tunable by adjusting the nanochannel size; (c) several methods for the synthesis of GO membranes have been reported or envisioned^[35]

图6 (网络版彩色)(a) 均苯三甲酰氯(TMC)连接的层状GO 薄膜结构;(b) 不同层状GO 薄膜对有机物和盐离子的去除率;(c) 15层GO 的脱盐率随盐浓度的变化^[36];(d) UV 光照下GO/TO 复合薄膜的还原过程原理示意图;(e) UV 光照0和3 d的GO/TO 复合薄膜D₂O的扩散系数;(f) UV 光照0和3 d的GO/TO 复合薄膜离子扩散系数对比^[38]

Figure 6 (Color online) (a) Layer GO membrane structure with TMC connection; (b) rejection of salts and organic dyes with different numbers of GO (c) layers; effect of salt concentration on the rejection by the 15-layered GO membrane^[36]; (d) schematic diagram for the reduction of GO by TO within the hybrid membranes under UV irradiation; (e) D₂O diffusion coefficients through GO/TO membranes after UV irradiation for 0 and 3 d, respectively; (f) ion diffusion coefficients through GO/TO membranes after UV irradiation for 0 and 3 d, respectively^[38]

盐性能. 出现上述截然不同的结果的可能原因是, 仅通过肉眼观察颜色并不能确保GO被完全还原, GO很可能是部分被还原, 还有可能是在操作过程中破坏了GO的微观结构, 尚需进一步研究确认.

2 石墨烯纳米材料对污染物的吸附

2.1 对重金属离子的吸附

工业的快速发展已经造成了重金属离子污染, 这些污染严重危害着人类的健康. 目前, 使用纳米材料吸附重金属离子已经逐渐引起人们的关注. 而石墨烯材料由于可控的孔结构和高比表面积对重金属离子具有良好的吸附性能.

Huang等人^[41]采用真空低温剥离的方法制备了石墨烯纳米片(graphene nanosheets, GNSs), 对水溶液中 Pb^{2+} 最大的吸附量可达35 mg/g. 将GO还原为RGO也可以吸附水中的重金属, Leng等人^[42], 采用水合肼还原的GO对 Sb^{3+} 的最大吸附量为7.4 mg/g, 经过5次吸附/脱附循环后, 吸附率为原来的60%.

上述结果表明, 石墨烯虽然具有良好的吸附金属离子性能, 但是由于表面没有活性基团, 仅能通过范德华力或疏水相互作用吸附重金属离子. 而GO作为石墨烯的一种衍生物, 表面含有大量的含氧官能团, 在水中带负电, 由于大多数的重金属离子是阳离子性, 容易吸附在GO吸附剂上形成络合物, 更有利于吸附水中的重金属.

Yang等人^[43]研究了GO对 Cu^{2+} 的吸附情况, 由于GO和 Cu^{2+} 的相互作用, GO片发生褶皱形成大的聚合物, 在浓度和吸附平衡时估算了GO的最大吸附量, 约为活性炭的10倍. Wang研究组^[44,45]研究了GO对 Zn^{2+} 和 U^{6+} 吸附, 最大吸附量分别达到246和299 mg/g. Zhao等人^[46]随后针对放射性元素 U^{6+} 研究了离子浓度、温度和pH对吸附的影响, 发现pH对GO的吸附具有强烈的影响, 而离子强度对其吸附几乎没有影响. 这说明GO的吸附主要是其内部表面的络合而不是外表面的络合和离子交换. 当pH为 5.0 ± 0.1 、温度为 20°C 时, GO对 U^{6+} 的吸附量为97.5 mg/g, 优于之前报道的纳米材料的吸附性能.

除了对单一离子的吸附研究, 另有研究采用GO来吸附不同种类的离子, 进一步考查了GO对不同金属离子的吸附能力. Zhao等人^[47]制备了层状GO纳米片并对水溶液中的 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附进行了研究, 探

测了pH、离子强度和腐植酸对其吸附的影响. 结果表明, pH值对GO的吸附具有强烈的影响, 而离子强度对其吸附影响很小, 当 $\text{pH} < 8$ 时, 腐植酸降低了GO的吸附性能. 当pH为 6.0 ± 0.1 、温度为303 K时, 对 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 吸附量分别高达106.3和68.2 mg/g. Liu等人^[48]研究了GO对 Au^{3+} , Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 的吸附性能, 探索了pH、初始浓度、接触时间和温度对吸附的影响, 发现pH为6.0时, 吸附效果最好, 对 Au^{3+} , Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 的最大吸附量分别为108.3, 80.7和71.3 mg/g, 吸附等温线符合Langmuir方程. Stiko等人^[49]研究了GO同时吸附多种金属离子, 对 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附, 当pH=5时, 吸附量分别为294, 345, 530, 1119 mg/g. 竞争吸附实验结果表明, 亲和力顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. 对吸附后的样品进行观察, 发现有结块和沉淀的倾向, 如图7(a)~(c)所示. GO良好的分散性及其与金属相互作用形成沉淀是从水中去除金属离子的主要途径, 目前, GO在分析化学中作为固体吸附剂吸附微量元素和重金属离子的优异能力远远高于现有的其他吸附剂.

磁性石墨烯复合材料在水处理中具有易于分离、环境友好等优点而引起人们的关注. Zhang等人^[50]制备了磁性铁钴氧化物(CoFe_2O_4)-RGO复合材料, 用于去除水溶液中的 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} , 吸附量分别高达299.4和157.9 mg/g. Liu等人^[51]通过共沉淀法制备了 Fe_3O_4 /GO磁性纳米复合材料来去除水中的 Co^{2+} , 并比较了 Fe_3O_4 /GO复合材料和 Fe_3O_4 的吸附性能, 对 Co^{2+} 的最大吸附量分别为12.98和6.2 mg/g. Chen等人^[52]用四方纤铁矿修饰的GO来吸附 As^{3+} 和 As^{5+} , 吸附量高达77.5和45.7 mg/g, As^{3+} 和 As^{5+} 的浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 时, 经过5次循环后去除率仍高达100%和97%.

通过对GO进行改性或复合, 可进一步增强吸附效果. Madadrang等人^[53]采用乙二胺四乙酸(EDTA)来改性GO, 由于EDTA能与金属形成稳定的螯合剂, 如图7(d)和(e)所示, 所以具有良好的吸附性能. 石墨烯复合材料在10~30 min达到吸附平衡, 速度高于其他碳基吸附材料. 金属离子在GO表面的解析行为表明, 采用HCl处理后GO可以重复利用, 对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 479 ± 46 mg/g(图7(f)), 比GO的吸附量高1~2倍, 比碳纳米管的吸附量高4~5倍, 表明EDTA-GO在去除重金属离子方面是一种很好的吸附剂. 最近, Dong等人^[54]制备了GO和实施矿物的纳米复合材料(GO-SCH)来吸附水中的 Sb^{5+} , 在pH 7, Sb^{5+} 的浓度

图7 (网络版彩色)(a)~(c) GO吸附重金属离子的聚集和沉淀^[49]; (d) EDTA-GO的化学结构; (e) EDTA-GO和重金属离子的结合; (f) EDTA-GO, EDTA-RGO, GO三种吸附剂随Pb²⁺浓度变化吸附量对比。实验条件: 起始浓度为5~300 mg/L, 样品剂量为25 mg/200 mL, pH 6.8, 温度为(25 ± 2) °C, 接触时间24 h。 q_e 为吸附剂对金属离子的吸附量(mg/g), C_e 为金属离子在平衡状态下的浓度(mg/L)^[52]

Figure 7 (Color online) (a)~(c) Agglomeration and precipitation of GO with adsorbed metal ions^[49]; (d) chemical structure of EDTA-GO; (e) interaction between EDTA-GO and heavy metal cations; (f) adsorption isotherms of Pb²⁺ for EDTA-GO, EDTA-RGO, GO adsorbents. Experiment condition: Initial concentration is 5-300 mg/L, sample dose is 25 mg/200 mL, pH=6.8, temperature is (25 ± 2) °C, contact time is 24 h^[52]. q_e is the adsorption amount of metal ions (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of metal ions (mg/L)^[52]

为8.0 mg/L时, 吸附量高达158.6 mg/g, 吸附性能远高于GO和SCH. 由此可见, GO的复合材料能够大大提高吸附性能, 因此在去除废水中的重金属离子领域具有潜在的应用价值.

除此之外, 三维石墨烯的吸附也备受关注. 三维石墨烯不仅易制备、孔隙率高, 在保持高吸附量的同时还能够克服石墨烯和GO等纳米吸附剂易团聚、不易分离和残余纳米生物毒性等缺点. Mi等人^[55]通过干燥冷冻方法制备出GO气凝胶, 测试对水溶液中Cu²⁺的去除性能, 在15 min内达到吸附平衡, 在室温下对Cu²⁺的吸附量约为19 mg/g. Li等人^[56]利用CVD法以NiCl₂·6H₂O为催化剂制备了宏观的三维石墨烯(3D-GMOs), 作为电解电极去除各种重金属离子. 对Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺去除率分别为434, 882, 1.68和3.82 mg/g. Lei等人^[57]合成了独立存在的三维GO泡沫(GOF), 测试对重金属离子如Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺和Fe³⁺的吸附性能, 吸附量分别高达252.5, 326.4, 381.3和587 mg/g, 远高于传统吸附剂. 在5次循环后, 吸附性能仍为初始值的85%, 表明GOF也是一种较理想的吸附剂, 可大范围去除重金属离子.

2.2 对染料的吸附

染料是重要的环境污染源之一, 主要来源于印

刷、纺织造纸等行业, 染料具有复杂的芳环结构且具有生理毒性及致癌作用, 难以生物降解, 主要排放在废水中, 而废水污染引发的环境问题日益突出. 吸附法由于效率高、速度快、适应性强和易操作等优点而被广泛应用于环境污染治理中. 石墨烯由于高的比表面积而成为一种优质的吸附剂.

Bradder等人^[58]首次研究了GO对水中MB和孔雀石绿的吸附, 吸附量分别为351和248 mg/g, 吸附能力远高于石墨和活性炭. 另外, GO片所携带的大量含氧官能团在吸附过程中发挥了重要的作用, 吸附机理为静电吸引作用. Yang等人^[59]研究了GO对水中MB的吸附, 吸附能力高达714 mg/g. 当MB的浓度低于250 mg/L时, 吸附效率高于99%. 另外, 低温和高pH能够加快GO对MB的吸附进程和效率. 当MB的浓度较高时, 在溶液中溶解离子和有机物也能够加快对其的吸附.

以上研究表明, GO在吸附染料时具有良好的吸附性能. 通过对GO进行不同程度的还原, 研究了RGO的吸附性能, Liu等人^[60]用水合肼将GO还原得到RGO, 研究了pH、接触时间、温度和剂量对水中MB的吸附性能, 在293 K时最大吸附量可达153.85 mg/g. Sun等人^[61]用亚硫酸钠原位还原GO得到RGO, 可以增强对水中四吡啶橙的吸附能力. 在相同的条件下, 未还原的GO的吸附量仅为1.4 g/g, 还原后RGO的吸

附能量为 3.3 g/g. 另有研究对比了 GO 和 RGO 对水中 MB, RhB, 甲基紫和橙黄 G 的吸附能力, MB 和甲基紫是阳离子染料, RhB 和橙黄 G 是阴离子染料, 而 GO 含有多种含氧官能团, 分散在水中带负电, 能够吸附水中的阳离子染料, 抑制对阴离子染料的吸附. 当 GO 还原成 RGO 时, RGO 的负电荷减少, 但仍具有高比表面积, 对阴离子染料有很好的吸附性能^[62].

综上所述, 石墨烯和 GO 对水中的染料具有优异的吸附能力, 但在吸附过程中仍存在一定的局限性. 因此, 有研究尝试对石墨烯和 GO 进行改性和复合来提高其吸附能力. Sui 等人^[63]制备了石墨烯-CNT 复合气凝胶, 这种复合材料轻便、导电率高、比表面积大且为多孔结构, 对 RhB 和 MB 的吸附量分别为 145.9 和 190.9 mg/g. 复合气凝胶在水净化、金属盐、重金属离子和有机染料的去除领域具有潜在应用. Xie 等人^[64]通过一种简单有效的化学方法制备了超顺磁 GO-Fe₃O₄ 复合材料, 测试对 MB 和中性红(NR)的吸附能力, 结果表明, GO-Fe₃O₄ 复合材料对 MB 和 NR 的吸附量分别为 167.2 和 171.3 mg/g. 另有研究合成了石墨烯-Fe₃O₄ 磁性复合材料, 分别对溶液中的 MB 和刚果红(CR)进行吸附, 发现对 MB 和 CR 的吸附量可达 45.27 和 33.66 mg/g^[65, 66], 吸附能力较好. 磁性复合材料比 GO 具有更高的热稳定性, 且可以在外磁场的作用下将吸附剂分离回收利用, 是一种优良的吸附废水中染料的吸附剂. Cheng 等人^[67]制备了三维聚壳糖-石墨烯复合材料, 具有高比表面积(603.2 m²/g)和独特的孔隙, 用于去除水溶液中的活性黑 5(RB5). 当 RB5 的初始浓度为 1.0 mg/L 时, 去除率高达 97.5%.

2.3 对有机污染物的吸附

有机污染物广泛存在于各种废水中, 严重影响人类的健康. 目前, 利用石墨烯吸附废水中的酚类^[68-72]、油污^[73-76]、抗生素^[77, 78]、农药^[79]和腐植酸^[80]等有机物逐渐引起人们的关注.

对石墨烯和 GO 对酚类有机物的吸附机理的研究表明, 疏水作用、 π - π 键交互作用、氢键、共价键和静电相互作用会影响石墨烯和 GO 对有机物的吸附能力. Pei 等人^[68]分析了石墨烯和氧化石墨烯吸附 1,2,4-三氯苯(TCB)、2,4,6-三氯苯酚(TCP)、2-萘酚和萘(NAPH)的吸附机理. 结果表明, 在吸附过程中除了疏水相互作用, 还存在某些特定的相互作用. 例如, 石墨烯吸附 TCP、TCB 和 2-萘酚时主要通过 π - π 键的相

互作用, 而 GO 对 TCP 和 2-萘酚的较高吸附性能, 主要由于 TCP 的羟基和 GO 上的含氧官能团形成氢键的相互作用. Xu 等人^[69]研究了不同条件下(如温度、pH 等)石墨烯对水溶液中双酚 A(BPA)的吸附能力. 由 Langmuir 等温曲线可知最大吸附量在 302.15 K 时为 182 mg/g, 是目前碳吸附材料中最高的. 石墨烯良好的吸附性能主要源于石墨烯单层原子的 sp² 杂化, 在吸附过程中主要通过 π - π 键和氢键的作用.

另有研究对石墨烯吸附苯酚的热力学和动力学平衡进行了测试. Li 等人^[70]测试了不同 pH、温度、剂量、接触时间对吸附性能的影响. 当苯酚初始浓度为 50 mg/g、pH 为 6.3、温度为 285 K 时, 最大吸附量为 28.26 mg/g. 热力学吸附研究表明, 石墨烯吸附苯酚是一种自发的吸热过程. 动力学吸附研究表明, 石墨烯吸附苯酚符合准二级动力学模型. Zhao 等人^[71, 72]制备了高度分散的磺化石墨烯纳米片来吸附水中的芳香污染物, 磺化石墨烯对水中的萘和 1-萘酚的吸附量约为 2.3~2.4 mmol/g. 对吸附 1-萘酚的动力学和热力学吸附的研究结果表明, 1-萘酚更倾向于以低活化能堆叠在石墨烯纳米片表面, 吸附过程是一个自发的吸热过程, 且和非键相互作用理论吻合得很好. 在 293.15 K 时吸附量高达 2.3 mmol/g, 在 313.15 和 333.15 K 时, 吸附量约为 6.4 mmol/g, 是目前纳米材料中吸附能力最高的. 磺化石墨烯良好的吸附性能在处理水中芳香化合物方面具有突出的优势.

石墨烯除了吸附酚类有机物外, 对油污也有良好的吸附性能. Bi 等人^[73]制备了一种形状可塑多孔且可循环利用的石墨烯海绵, 不仅对石油和脂肪有着高效的吸附能力, 而且对有毒溶剂甲苯和氯仿的吸附量可达自身重量的 86 倍, 高于传统吸附材料的 10 倍. Zhao 等人^[74]自组装了一种新型的孔径可调、力学性能好、可重复利用的石墨烯海绵, 可以有效地吸附油污、染料和有机溶剂, 对柴油的吸附量为 129 g/g. 通过研究石墨烯海绵结构和吸附性能之间的关系, 发现油污的吸附主要与比表面积有关. Wang 等人^[75]自组装了三维石墨烯, 对泵油、煤油和石蜡油等具有良好的吸附性能, 如图 8(a)~(c)所示. 超轻 N 掺杂的三维石墨烯框架对油污和其它有机污染物也有良好的吸附性能, 对汽油的吸附量高达 277 g/g^[76], 如图 8(d)所示. 由上可以看出, 在处理油污污染物时多为三维石墨烯, 这是由于三维石墨烯不仅有高效的吸附能力而且力学性能好, 大多可循环利用. 三维石

图8 (网络版彩色)(a)和(b)石墨烯海绵吸附被苏丹3标记的煤油; (c) 石墨烯海绵对不同种类油污的吸附量^[75]; (d) 对不同有机污染物的吸附能力^[76]

Figure 8 (Color online) (a), (b) Photograph of the kerosene adsorption process of graphene sponge. The kerosene was labeled with Sudan III for clear observation; (c) adsorption capacities for different oils and organic solvents at saturated state^[75]; (d) adsorption efficiency in terms of weight gain^[76]

烯多孔、密度小、疏水等优点使得其在处理工业油污时具有很好的应用潜力。

此外, 另有研究测试了石墨烯纳米材料对抗生素、农药和腐植酸等的吸附。例如, Gao等人^[77]采用GO吸附水中的四环素、土霉素和强力霉素, 最高吸附量分别为313, 212和398 mg/g。四环素吸附在GO表面上是通过 π - π 键的作用和阳离子- π 的结合。Zhao等人^[78]制备了多孔GO-壳聚糖气凝胶来吸附四环素, 吸附量高达1470 mg/g, 是吸附四环素最有效的吸附剂之一。Maliyekkal等人^[79]研究了GO和RGO对农药如毒死蜱、硫单和马拉硫磷的吸附, 发现RGO的吸附性能高于GO, 吸附量分别高达1200, 1100和800 mg/g。研究还发现, 吸附过程对pH和溶液中的离子并不敏感。根据第一性原理密度泛函理论计算发现, 石墨烯-水-农药在相互作用的过程中, 水起到媒介的作用, 石墨烯和农药的接触是很微弱的。Hartono等人^[80]制备了层状GO来吸附水中的腐植酸, 发现GO石墨烯的吸附性能远高于石墨和活性炭, 最大吸附量达190 mg/g, 但随着pH增大吸附量将减少。

3 结论与展望

综上所述, 石墨烯不仅对气体、水合溶液中的离

子具有独特的传质行为, 而且对污染有着良好的吸附性能。石墨烯在海水淡化领域相比于其它膜有许多优点, NG薄膜其超薄的厚度理论上对气体分离、海水淡化处理领域有着非常诱人的应用前景, 但是, 在实际应用中, NG不仅需要较高的强度, 还需要精确的打孔技术。目前合成的石墨烯大多为多晶结构, 强度较差, 不适合应用于高压状态。另外, 传统的打孔技术仍存在诸多不足, 不仅打出的孔径大小不均匀, 且孔径过于集中某一部位, 进一步削弱NG的强度。因此, 目前的NG薄膜应用到实际还存着一定的困难。

而对于层状的GO薄膜, Joshi等人^[34]报道层状GO浸入水中可以充当分子筛, GO片之间会形成0.9 nm的毛细通道, 这种通道能够阻挡所有水合半径大于0.45 nm的离子, 而半径小于0.45 nm的离子渗透速率比自由扩散的速率高出数千倍, 因此层状GO薄膜在海水淡化等领域有较好的潜在应用。基于当前GO薄膜较低的脱盐率, Mi等人^[35]报道, 在海水淡化领域, 需要将GO的层间距减小至0.7 nm以下(Na^+ 水合直径为0.72 nm), 可以通过对GO进行不同程度的还原或插入二维纳米薄片来控制GO层间距的大小从而达到脱盐。如何控制GO薄膜的层间距使水分子畅通无阻的通过而盐离子被截留是GO薄膜应用到实际领域的

关键和今后研究目标所在。

石墨烯材料对重金属离子、染料和有机物污染物都具有很好的吸附能力。但石墨烯的疏水性使其在水溶液中的吸附受到一定的限制。GO作为石墨烯的一种衍生物,表面含有大量的羟基、羧基、环氧基等含氧基团,亲水性较好,表面的负电荷较高,所以常用于处理带正电的污染物。另外,易于分离、环境友好的磁性石墨烯复合材料和不易团聚、易于分离的

三维的石墨烯复合材料在水处理中的应用具有更广阔的发展前景。尽管如此,目前,石墨烯复合材料广泛应用于水处理还面临着诸多问题。首先,现有研究主要基于模型污染物的基础工作,而面向实际应用的研究却很鲜见。其次,石墨烯对污染物吸附的选择性较差。另外,如何大批量、低成本制备石墨烯吸附材料并实现高效回收仍是石墨烯吸附材料实际应用的关键瓶颈。

参考文献

- Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes—the route toward applications. *Science*, 2002, 297: 787–792
- Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- Hou X, Guo W, Jiang L. Biomimetic smart nanopores and nanochannels. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2385–2401
- Bocquet L, Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1073–1095
- Zhao G, Wen T, Chen C, et al. Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas. *RSC Adv*, 2012, 2: 9286–9303
- Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett*, 2008, 8: 2458–2462
- Du H, Li J, Zhang J, et al. Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 23261–23266
- Sint K, Wang B, Král P. Selective ion passage through functionalized graphene nanopores. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16448–16449
- Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett*, 2012, 12: 3602–3608
- He Z, Zhou J, Lu X, et al. Bioinspired graphene nanopores with voltage-tunable ion selectivity for Na⁺ and K⁺. *ACS Nano*, 2013, 7: 10148–10157
- Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 728–732
- Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, et al. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. *Science*, 2014, 344: 289–292
- O'Hern S C, Stewart C A, Boutilier M S H, et al. Selective molecular transport through intrinsic defects in a single layer of CVD graphene. *ACS Nano*, 2012, 6: 10130–10138
- O'Hern S C, Boutilier M S H, Idrobo J, et al. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes. *Nano Lett*, 2014, 14: 1234–1241
- Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiok I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 459–464
- Li X, Cai W, An J, et al. Large-Area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- Loh K P, Bao Q, Eda G, et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat Chem*, 2010, 2: 1015–1024
- Schniepp H C, Li J L, Mcallister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8535–8539
- Gomez-Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett*, 2007, 7: 3499–3503
- Mattevi C, Eda G, Agnoli S, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2577–2583
- Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 270–274
- Robinson J T, Zalalutdinov M, Baldwin J W, et al. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano Lett*, 2008, 8: 3441–3445

- 25 Robinson J T, Perkins F K, Snow E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Lett*, 2008, 8: 3137–3140
- 26 Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 27 Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Son Y. Origin of anomalous water permeation through graphene oxide membrane. *Nano Lett*, 2013, 13: 3930–3935
- 28 Kim H W, Yoon H W, Yoon S, et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. *Science*, 2013, 342: 91–95
- 29 Li H, Song Z, Zhang X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science*, 2013, 342: 95–98
- 30 Sun P, Liu H, Wang K, et al. Ultrafast liquid water transport through graphene-based nanochannels measured by isotope labelling. *Chem Commun*, 2015, 51: 3251–3254
- 31 Sun P, Zhu M, Wang K, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 2013, 7: 428–437
- 32 Sun P, Liu H, Wang K, et al. Selective ion transport through functionalized graphene membranes based on delicate ion-graphene interactions. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 19396–19401
- 33 Sun P, Zheng F, Zhu M, et al. Selective trans-membrane transport of alkali and alkaline earth cations through graphene oxide membranes based on cation- π interactions. *ACS Nano*, 2014, 8: 850–859
- 34 Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014, 343: 752–754
- 35 Mi B. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving. *Science*, 2014, 343: 740–742
- 36 Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 3715–3723
- 37 Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3693–3700
- 38 Sun P, Chen Q, Li X, et al. Highly efficient quasi-static water desalination using monolayer graphene oxide/titania hybrid laminates. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: e162
- 39 Su Y, Kravets V G, Wong S L, et al. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide. *Nat Commun*, 2014, 5: 4843
- 40 Liu H, Wang H, Zhang X. Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification. *Adv Mater*, 2015, 27: 249–254
- 41 Huang Z, Zheng X, Lv W, et al. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets. *Langmuir*, 2011, 27: 7558–7562
- 42 Leng Y, Guo W, Su S, et al. Removal of antimony (III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. *Chem Eng J*, 2012, 211–212: 406–411
- 43 Yang S, Chang Y, Wang H, et al. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 351: 122–127
- 44 Wang H, Yuan X, Wu Y, et al. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. *Appl Surf Sci*, 2013, 279: 432–440
- 45 Li Z, Chen F, Yuan L, et al. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chem Eng J*, 2012, 210: 539–546
- 46 Zhao G, Wen T, Yang X, et al. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Trans*, 2012, 41: 6182–6188
- 47 Zhao G, Li J, Ren X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10454–10462
- 48 Liu L, Liu S, Zhang Q, et al. Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from aqueous solution onto graphene oxide. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 209–216
- 49 Sitko R, Turek E, Zawisza B, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Trans*, 2013, 42: 5682–5689
- 50 Zhang Y, Yan L, Xu W, et al. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe_2O_4 reduced graphene oxide. *J Mol Liq*, 2014, 191: 177–182
- 51 Liu M, Chen C, Hu J, et al. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for Cobalt(II) removal. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 25234–25240
- 52 Chen M, Sun Y, Huo C, et al. Akaganeite decorated graphene oxide composite for arsenic adsorption/removal and its preconcentration at ultra-trace level. *Chemosphere*, 2015, 130: 52–58

- 53 Madadrang C J, Kim H Y, Gao G, et al. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. *ACS App Mater Inter*, 2012, 4: 1186–1193
- 54 Dong S, Dou X, Mohan D, et al. Synthesis of graphene oxide/schwertmannite nanocomposites and their application in Sb(V) adsorption from water. *Chem Eng J*, 2015, 270: 205–214
- 55 Mi X, Huang G, Xie W, et al. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions. *Carbon*, 2012, 50: 4856–4864
- 56 Li W, Gao S, Wu L, et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions. *Sci Rep*, 2013, 3: 2125
- 57 Lei Y, Chen F, Luo Y, et al. Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions. *Chem Phys Lett*, 2014, 593: 122–127
- 58 Bradder P, Ling S K, Wang S, et al. Dye adsorption on layered graphite oxide. *J Chem Eng Data*, 2011, 56: 138–141
- 59 Yang S, Chen S, Chang Y, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 359: 24–29
- 60 Liu T, Li Y, Du Q, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloid Surface B*, 2012, 90: 197–203
- 61 Sun L, Yu H, Fugetsu B. Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 2012, 203–204: 101–110
- 62 Ramesha G K, Vijaya Kumara A, Muralidhara H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 361: 270–277
- 63 Sui Z Y, Meng Q, Zhang X T, et al. Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8767–8771
- 64 Xie G, Xi P, Liu H, et al. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide- Fe_3O_4 hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1033–1039
- 65 Wang C, Feng C, Gao Y, et al. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chem Eng J*, 2011, 173: 92–97
- 66 Yao Y, Miao S, Liu S, et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe_3O_4 @graphene nanocomposite. *Chem Eng J*, 2012, 184: 326–332
- 67 Cheng J, Du J, Zhu W. Facile synthesis of three-dimensional chitosan-graphene mesostructures for reactive black 5 removal. *Carbohydr Polym*, 2012, 88: 61–67
- 68 Pei Z, Li L, Sun L, et al. Adsorption characteristics of 1,2,4-trichlorobenzene, 2,4,6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide. *Carbon*, 2013, 51: 156–163
- 69 Xu J, Wang L, Zhu Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. *Langmuir*, 2012, 28: 8418–8425
- 70 Li Y, Du Q, Liu T, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 1898–1904
- 71 Zhao G, Jiang L, He Y, et al. Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management. *Adv Mater*, 2011, 23: 3959–3963
- 72 Zhao G, Li J, Wang X. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets. *Chem Eng J*, 2011, 173: 185–190
- 73 Bi H, Xie X, Yin K, et al. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4421–4425
- 74 Zhao J, Ren W, Cheng H. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20197
- 75 Wang J, Shi Z, Fan J, et al. Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids. *J Mater Chem*, 2012, 22: 22459
- 76 Zhao Y, Hu C, Hu Y, et al. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework. *Angew Chem*, 2012, 124: 11533–11537
- 77 Gao Y, Li Y, Zhang L, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 368: 540–546
- 78 Zhao L, Dong P, Xie J, et al. Porous graphene oxide-chitosan aerogel for tetracycline removal. *Mater Res Express*, 2014, 1: 015601–0156012
- 79 Maliyekkal S M, Sreepasad T S, Krishnan D, et al. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. *Small*, 2013, 9: 273–283
- 80 Hartono T, Wang S, Ma Q, et al. Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 333: 114–119

Applications of graphene-based materials in water treatment: mass transport and pollutants adsorption properties

DENG Hui^{1,2}, SUN PengZhan², ZHANG YingJiu¹ & ZHU HongWei²

¹ *Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;*

² *School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Graphene-based nanomaterials have been used as separation membranes and adsorbents due to its unique two-dimensional single atomic layer structure, large specific surface area and excellent properties. In this paper, we first review gas, water and ions mass transport phenomenon through nanoporous graphene membranes and layered structures of graphene oxides. The development of nanoporous graphene has been limited by the current preparation technique and immature hole-drilling technology; while the laminated graphene oxide membranes have a great application potential in the field of water purification due to its simple, low-cost preparation methods, high permeability and selectivity. Then, we review the adsorption behaviors of heavy metal ions, dyes and organic pollutants in aqueous solution with graphene-based nanomaterials. The interaction mechanism between functional groups on graphene-based materials and pollutants has been analyzed. Finally, we prospect the opportunities and challenges of graphene-based nanomaterials in environmental applications, such as membrane separation, water desalination and pollutants removal.

grapheme, graphene oxide, mass transport, adsorption, water treatment

doi: 10.1360/N972015-00709