

开发与应用

石墨烯/氧化石墨烯及其复合材料 在污水处理中的应用研究进展

褚伟伟¹ 卢真真¹ 岳燕丽¹ 徐 峰² 谭瑞琴¹

(1. 宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要 石墨烯(GN)材料作为一种新型的碳质吸附材料,具有耐高温、比表面积高以及良好的化学稳定性等特点,在污水处理方面具有很好的应用前景。综述了 GN、形成 GN 的中间材料氧化石墨烯(GO)以及它们的复合材料在污水处理方面的研究进展。着重介绍了 GN 和 GO 的制备方法,分析讨论了 GN 和 GO 表面官能团与污水中重金属离子、染料和有机分子等污染物的相互作用机理及影响因素,并指出了 GN 和 GO 在环境修复方面的研究现状、存在的问题及发展方向,为未来 GN 和 GO 在污染物处理方面的应用提供了一些思路。

关键词 石墨烯,氧化石墨烯,污水处理,复合材料

Research progress of graphene/graphene oxide and their composite for sewage treatment application

Chu Weiwei¹ Lu Zhenzhen¹ Yue Yanli¹ Xu Feng² Tan Ruiqin¹

(1.College of Information Science and Engineering,Ningbo University,Ningbo 315211;

2.Ningbo Institute of Material Technology and Engineering,Chinese Academy of Sciences,
Ningbo 315201)

Abstract Graphene as a new carbonaceous adsorption material has high temperature resistance,large specific surface area and good chemical stability.Graphene based materials have been widely used for the adsorption of pollutants in water,and it is a good adsorbent for the treatment of sewage.The research progress of graphene,graphene oxide and their composites in wastewater treatment were reviewed.The preparation of graphene/graphene oxide composites were introduced in detail.The interaction mechanism and influence factors between the surface functional groups of graphene/graphene oxide and the heavy metal ions,dyes and organic molecules in wastewater were discussed.The existing problems and promising trends of graphene/graphene oxide in environment remediation were also proposed.Some ideas were provided for the application of graphene/graphene oxide in the treatment of pollutants.

Key words graphene,graphene oxide,sewage treatment,composite

污水中含有大量的重金属离子、磷酸盐、氰化物、氟化物、酚等,这些物质会通过生物富集和食物链进入人体,对人体产生危害^[1]。目前已经有多种水污染处理技术,其中吸附技术以其工艺简单、成本低廉和处理高效等而备受青睐^[2]。在众多吸附材料中,碳基吸附材料具有低密度性、化学稳定性和适用

性等优点,可以通过碳间孔隙的修饰形成多种结构,因而应用最为广泛,碳纳米管(CNTs)和多孔碳等^[3-6]可以有效吸附污染物。随着材料科学技术的不断发展,新型碳质材料石墨烯(GN)也受到人们的广泛关注。

Novoselov 等^[7]首次使用普通的胶带在定高向

热解石墨上反复剥离获得了单层 GN, 并发现 GN 是一种单层原子排布的二维六角蜂巢结构。单层 GN 原子皆为表面原子, 因此具有极大的比表面积^[8], 有效吸附面积比 CNTs 高。GN 材料的孔状结构使其具有较高的吸附速率, 较之于其他高效吸附材料, GN 材料的成本更低且能同时处理重金属、染料、小分子有机物等多种污染物^[9]。而作为形成 GN 中间材料的氧化石墨烯(GO)含有羟基、环氧基、羰基、羧基^[10]等多种官能团, 这些官能团可以与污染物表面的官能团发生一系列的物理化学反应达成吸附污染物的目的, 对污染物具有良好的去除能力。同时 GO 还能被小分子或聚合物插层或剥离^[11], 进而有效改变复合材料的性质。

笔者针对不同类别的 GN 和 GO 材料总结了其制备方法、吸附量及其吸附机理, 并对不同 GN 和 GO 吸附材料存在的优点和不足进行总结, 探讨了 GN 和 GO 材料与污染物之间的相互作用及影响 GN 和 GO 吸附性能的主要因素。

1 GN 及其复合材料在污水处理中的应用

1.1 对水中有机污染物的直接吸附

石墨烯具有独特的 sp^2 蜂巢型碳原子晶格结构, 是一种疏水性物质, 表面有丰富的 π 电子结构、比表面积高、化学性能稳定, 对各种有机物污染物和有毒染料有很好的吸附能力^[12]。GN 对水中有机污染物的吸附是由于疏水相互作用和 π - π 相互作用所致, 其中 π - π 相互作用是最主要的。疏水相互作用广泛存在于疏水链和 GN 结构之间, 油和一些疏水的污染物可以通过疏水相互作用吸附到 GN 上, 即便是亲水污染物, 只要上面有疏水部分也会被吸附, 而 π - π 相互作用是发生在芳环和 GN 结构之间的相互作用。因此, 一般情况下有机物中芳环越多, GN 对其吸附速率越快且吸附量越大^[13]。

Liu 等^[14]用改进 Hummer 法制备出 GN 并用于对甲基蓝(MB)的吸附, 结果发现, 在 25℃ 时 GN 对 MB 的吸附量可达 153.85 mg/g。Xu 等^[15]用 GN 吸附双酚基丙烷(BPA), 根据 Langmuir 等温线可知在 30℃ 时最佳吸附量可达 182 mg/g, 在现有用碳质材料吸附 BPA 文献中吸附量最高, 其吸附是通过 GN 和 BPA 之间 π - π 交互作用以及氢键的结合完成的, π - π 相互作用使 GN 对含芳环污染物的吸附能力要高于 CNTs 等碳基材料。Mohammad 等^[16]比较了 GN 和 CNTs 对苯和甲苯的吸附性能, 研究

发现 GN 的表面积约为 CNTs 的两倍且含有较多的均匀孔隙, 使得 GN 对苯和甲苯的吸附量较高。为了进一步提高 GN 对污染物的吸附, Luo 等^[17]用丹宁酸诱导出了自组装的三维 GN。三维 GN 具有高孔隙、低密度、疏水性等特点, 且其表面积明显增大, 吸附位点增多, 疏水相互作用和 π - π 相互作用也会增大, 使其对有机染料、油和有机溶剂的吸附性能显著提高。

1.2 对水中污染物的吸附

水合金属离子或金属离子与简单阴离子的配合物在普通 GN 表面很难被吸附^[18]。将 GN 与一些具有特定功能的物质结合, 将 GN 的优点赋予复合材料制备出多功能的吸附剂, 可以提高其吸附性能。

三维 GN/无机材料复合凝胶对 F^- 、磷酸盐和一些重金属离子等具有显著的吸附效果。Diana 等^[19]用水浴法制备出了三维的 GN- α FeOOH 和 GN- Fe_3O_4 气凝胶来吸附水中的磷酸盐, 对磷酸盐的吸附量可达 350 mg/g, 其吸附是通过离子交换作用完成的。Andjelkovic 等^[20]制备出 GN- α FeOOH 气凝胶, 该气凝胶对 As^{5+} 、 As^{3+} 的吸附量分别为 81.3 和 13.4 mg/g。其吸附机理是, As^{3+} 在溶液中存在负离子 $H_2AsO_3^-$ 和呈电中性的 H_3AsO_3 , 它们会与吸附剂的不同活性位点结合达到吸附 As^{3+} 的目的。而 As^{5+} 存在带负电荷的 $H_2AsO_4^{1-}$ / $HAso_4^{2-}$, 这些粒子会与 GN- α FeOOH 上的羟基发生配体交换, 从而把 As^{5+} 吸附到 GN- α FeOOH 上。Liu 等^[21]将原位液相沉积的 δ - MnO_2 纳米薄片与 GN 自组装, 制备出三维 GN/ δ - MnO_2 气凝胶, 这种三维结构使复合微粒展现出极佳的吸附动力学速率和对重金属离子优异的吸附性能。对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量分别可达 643.26、250.31 和 228.46 mg/g。且用 HCl 和 KOH 作为解吸剂处理后可以再生, 可循环利用 8 次, 不会产生二次污染。

2 GO 及其复合材料在污水处理中的应用

GO 是一种由亲水的含氧 GN 薄片组成的一种分层材料^[22], GO 含有的多种官能团为复杂且灵活的功能化提供了修饰反应点, 通过化学修饰可以进一步扩大 GO 的结构体系, 产生更多的 GO 衍生物, 从而有效利用 GO 自身的固有特性^[23]。目前研究者一般用纳米粒子^[24]、有机化合物^[25]、聚合物^[26]等对 GO 进行功能化修饰, 来提高其对水中污染物的处理效率。

2.1 还原氧化石墨烯及其复合材料对有机染料的吸附

与GN不同,GO对污染物的吸附主要是通过静电相互作用来实现的。GO表面有很多含氧官能团,这些含氧官能团都是带负电的,因此GO更容易吸附阳离子的污染物,如重金属离子、阳离子染料和其他一些阳离子污染物等。Ramesha等^[27]比较了GO对阳离子染料和阴离子染料的吸附量,发现GO对阳离子染料的吸附效率高达95%,而对于阴离子染料的吸附量接近为零。由于还原氧化石墨烯(RGO)表面有丰富的 π 电子结构,更易于 π - π 的形成,使得RGO对有机染料的吸附能力要高于GO。Chen等^[28]用Hummer法制备出GO,通过热还原法将GO还原成石墨烯纳米片(G),将GO用 NaBH_4 在80℃下反应2h得到RGO,比较了GO、石墨烯以及RGO对硝基芳香族化合物(NACs)的吸附能力。实验发现GO对NACs的吸附能力最弱,而石墨烯和RGO由于恢复了疏水性的 π -配位碳原子作为活性位点吸附能力明显增强,RGO的缺陷位点多于石墨烯和GO,因此RGO对NACs的吸附能力最强。

2.2 金属氧化物/GO复合材料

金属氧化物对一些有机染料和重金属离子有很好的吸附作用,而GO具有含氧官能团丰富、比表面积高、可提供大量吸附位点等优点,将金属氧化物与GO复合可以显著提高他们对有机染料和重金属离子的吸附性能。

Xie等^[29]将氨基化的 Fe_3O_4 纳米粒子分散在GO水溶液中,制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 复合纳米材料,复合材料的热稳定性比GO高,饱和磁化强度可达15emu/g,磁分离效果好,对MB和中性红的吸附量分别可达167.2mg/g和171.3mg/g。Kuma等^[30]采用共沉淀法制备了磁性GO/ MnFe_2O_4 复合材料,研究了其对水中 Pb^{2+} 、 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附能力,并与 MnFe_2O_4 纳米微粒的吸附性能进行了比较,结果表明,GO/ MnFe_2O_4 复合材料对 Pb^{2+} 、 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附量分别可达673、146和207mg/g,比 MnFe_2O_4 纳米微粒的吸附性能强。Jiang等^[31]用液体插入法制备了GO/ β -羟基氧化铁(β - FeOOH)复合物。与单一的活性炭及GO相比,GO/ β - FeOOH 对 Cu^{2+} 的吸附能力较强,吸附量可达78.3mg/g,也可去除少量的 Pd^{2+} 和 Cd^{2+} 。

GO可以与多种金属氧化物复合用于去除水中

的 F^- 。Li等^[32]将 MnO 涂覆在GO表面制备成MOGO复合材料,并用于吸附水中的 F^- 。结果发现,由于GO之间存在范德华力,MOGO的比表面积较小,对 F^- 的吸附量仅为11.63mg/g。Barathi等^[33]用液体插入法制备了羟基氧化铝 $\text{Al-O}(\text{OH})/\text{GO}$ 复合材料,该复合材料对 F^- 的最大吸附量可达51.42mg/g。

2.3 羟基磷灰石/GO复合材料

羟基磷灰石(HAp)具有独特的晶体结构特征和良好的离子交换性能,对大多数的重金属离子、 F^- 和有机污染物等具有良好的吸附固定作用,而且不易造成二次污染,是使用较广泛的吸附材料^[34]。GO与HAp复合能有效提高GO的吸附性能。

Mahto等^[35]制备出了GO/HAp复合材料并研究了其对孔雀绿的吸附能力,通过Freundlich等温线可知,GO/HAp复合材料可循环使用4次且每次吸附能力都可达82%,具有较高的可重用性和稳定性。为了能将吸附过后的GO/HAp更好的从溶液中分离出来,Cui等^[36]制备出了磁性的GO/HAp复合材料,用来去除水中的 Pb^{2+} 和MB。在温度为35℃时,复合材料对 Pb^{2+} 和MB的最佳吸附量分别为277.7mg/g和546.4mg/g,远大于单一的HAp或GO对 Pb^{2+} 和MB的吸附量。GO/HAp纳米微粒对 Pb^{2+} 和MB的吸附是通过螯合作用和离子交换完成的。

2.4 聚合物类GO复合材料

高分子聚合物对污染物有较强的吸附能力,可吸附多种重金属离子^[37]和有机染料,将GO和聚乙烯、聚酰胺(PAMAMs)等高分子聚合物复合可以提高其对重金属离子和有机染料的吸附能力。Zhang等^[38]用嫁接法制备了GO/PAMAMs复合材料,并研究了其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附性能。结果表明,由于片状GO的加入,使得PAMAMs表面形成多孔结构,增加了吸附位点。GO/PAMAMs复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 的最大吸附量分别为568.18、253.81、68.68、18.29mg/g。但该吸附剂对 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附属于典型的单分子层吸附,故吸附量较少。Zhang等^[39]将壳聚糖(CTS)加载在GO上制备出GO/CTS复合材料,其对 Cr^{6+} 的最佳吸附量可达86.17mg/g,而且可重复利用7次。高分子聚合物GO复合材料不仅对重金属离子有较高的吸附性能,对处理有机染料也很有效。Gan等^[40]用氧化钙作交联剂制备出了GO/魔

芋葡甘露聚糖(KGM)水凝胶,并用于吸附甲基橙(MO)和MB,并与KGM水凝胶对MO和MB的吸附能力进行了比较。实验结果表明,与非离子的KGM水凝胶相比,GO/KGM水凝胶表面积异常高且存在芳香结构,使GO/KGM水凝胶更容易通过 π - π 相互作用和离子交换来捕获MO和MB。Yang等^[41]制备出了聚乙烯醇(PVA)/GO复合微粒,由Langmuir曲线可知,PVA/GO复合微粒对MB的最大吸附量可达476.2mg/g,对环境修复应用潜力较大。

3 结语

GN和GO复合材料对水中污染物有较好的吸附效果。但目前的研究和应用尚处于探索阶段,为了系统开发GN和GO复合材料在污水处理方面的性能,促进它们在污染物吸附方面的应用,可以考虑从以下几个方面进行深入研究。

(1)GN和GO复合材料结构和吸附选择性关系。GN和GO复合材料对污染物的吸附具有选择性,针对该问题可以深入研究不同材料与GN和GO复合后对污染物的吸附效果,并分析它们的结构和吸附机理,确定材料结构及其对污染物选择性吸附的关系。

(2)对GN和GO及其复合材料对污染物的吸附性能研究,系统研究GN和GO的复合材料种类和工艺,针对具体的选择性重金属离子吸附或有机污染物吸附,优化GN和GO的吸附效率及速率问题。

(3)GN和GO复合材料的可回收性及可再生性研究。深入研究GN和GO复合材料在污水处理后的有效回收、再生效果及循环利用率,从而有效地降低使用成本,实现真正意义的绿色友好环境修复。

参考文献

- [1] Zhang X N, Guo Q P, Shen X X, et al. Water quality, agriculture and food safety in China: Current situation, trends, interdependencies, and management[J]. Journal of Integrative Agriculture 2015, 14(11): 2365-2379.
- [2] 庄福强, 谭瑞琴, 杨晔, 等. 磁性纳米材料在污水中重金属离子吸附应用中的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(3): 24-29.
- [3] Liu P, Qi W, Du Y F, et al. Adsorption of thorium(IV) on magnetic multi-walled carbon nanotubes[J]. Sci China Chem 2014, 57(11): 1483-1490.
- [4] Dhaouad A, Monser L, Adhoum N. Removal of rotenone insecticide by adsorption onto chemically modified activated carbons[J]. J Hazard Mater, 2010, 181(1-3): 692-699.
- [5] Wang L L, Zhu D Q, Duan L, et al. Adsorption of single-ringed N- and S-heterocyclic aromatics on carbon nanotubes[J]. Carbon, 2010, 48(13): 3906-3915.
- [6] Yuan M, Tong S, Zhao S, et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon[J]. J Hazard Mater, 2010, 181(1-3): 1115-1120.
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [8] Song X F, Hub J L, Zeng H B. Two-dimensional semiconductors: recent progress and future perspectives[J]. Mater Chem C, 2013, 1(17): 2952-2969.
- [9] Zhao G, Wen T, Chen C, et al. Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas[J]. RSC Adv, 2012, 2(25): 9286-9303.
- [10] Park S, Lee K S, Bozoklu G, et al. Oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking[J]. American Chemical Society, 2008, 2(3): 572-578.
- [11] Matsuo Y, Tahara K, Su Gie Y. Structure and thermal properties of poly(ethylene oxide) intercalated graphite oxide[J]. Carbon, 1997, 35(1): 113-120.
- [12] Gao Y, Li Y, Zhang L, 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.
- [13] Wu Ting, Cai Xiang, Tan Shaozao, 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.
- [14] Liu Tonghao, Li Yanhui, Du Qiuju, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by Grapheme[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 90(1): 197-203.
- [15] Xu Jing, Wang Li, Zhu Yongfa. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption[J]. Langmuir, 2012, 28(22): 8418-8425.
- [16] 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]. Surf Interface Anal, 2016, 48(3): 117-125.
- [17] Luo Jing, Lai Jiaping, Zhang Nan, et al. Tannic acid induced self-assembly of three-dimensional graphene with good adsorption and antibacterial properties[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 4(3): 1404-1413.

- [18] 吴春来,樊静.石墨烯材料在重金属废水吸附净化中的应用[J].化工进展,2013,32(11):2668-2694.
- [19] Diana N H,Kabiri T S,Wang L S.Engineered graphene nanoparticle aerogel composites for efficient removal of phosphate from Water[J].J Mater Chem A,2015,3(13):6844-6852.
- [20] Andjelkovic I,Diana N H,Kabiri T S,et al.Graphene aerogels decorated with α -FeOOH nanoparticles for efficient adsorption of arsenic from contaminated waters[J].ACS Appl Mater Interfaces,2015,7(18):9758-9766.
- [21] Liu Juntao,Ge Xiao,Ye Xinxin,et al.3D graphene/ δ -MnO₂ aerogels for highly efficient and reversible removal of heavy metal ions[J].J Mater Chem A,2016,4(5):1970-1979.
- [22] Dikin D A,Stankovich S,Zimney E J,et al.Preparation and characterization of graphene oxide paper[J].Nature,2007,448(7152):457-465.
- [23] 毕倩.叠氮分子及氧化石墨烯的疏基化研究[D].成都:西南交通大学,2015.
- [24] Liao N N,Liu Z S,Zhang W J,et al.Preparation of a novel Fe₃O₄/graphene oxide hybrid for adsorptive removal of methylene blue from water[J].Pure and Applied Chemistry,2016,53(5):276-281.
- [25] Cui Limei,Wang Yaoguang,Gao Liang,et al.EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II),Hg(II) and Cu(II) in water treatment;adsorption mechanism and separation property[J].Chemical Engineering Journal,2015,281(2):1-10.
- [26] Rouholah Z D,Ferdowsi S M,Barzin A,et al.Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II),Cd(II),Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,20-dipyridylamine;central composite design Optimization[J].Ultrasonics Sonochemistry,2016,32(32):265-276.
- [27] Ramesha G,Vijaya K A,Muralidhara H,et al.Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J].J Colloid Interface Sci,2011,361(1):270-277.
- [28] 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.
- [29] Xie G,Xi P,Liu H,et al.A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution[J].Journal of Materials Chemistry,2012,22(3):1033-1039.
- [30] Kumar S,Nair R R,Pillai P B,et al.Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water[J].ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(20):17426-17436.
- [31] Jiang Tingshun,Lu Yan,Zhang Lei,et al.Fabrication of a novel graphene oxide/ β -FeOOH composite and its adsorption behavior for copper ions from aqueous solution[J].Dalton Trans,2015,44(22):10448-10456.
- [32] Li Yanhui,Du Qihu,Wang Junjie,et al.Defluoridation from aqueous solution by manganese oxide coated graphene oxide[J].Journal of Fluorine Chemistry,2013,148(7):67-73.
- [33] Barathi M,Kumar A S K,Kumar C U,et al.Graphene oxide-aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride[J].RSC Adv,2014,4(96):53711-53721.
- [34] 董黎静,朱志良,仇雁翎,等.羟基磷灰石及其复合材料对重金属的吸附研究进展[J].化学通报,2013,76(5):405-410.
- [35] Mahto T K,Pandey S C,Chandra S,et al.Hydroxyapatite conjugated graphene oxide nanocomposite;a new sight for significant applications in adsorption[J].RSC Adv,2015,5(117):96313-96322.
- [36] Cui Limei,Wang Yaoguang,Hu Lihua,et al.Mechanism of Pb(II) and methylene blue adsorption onto magnetic carbonate hydroxyapatite/graphene oxide[J].RSC Adv,2015,5(13):9759-9770.
- [37] Liu L,Wu J,Li X,et al.Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additive[J].Sep Purif Technol,2012,90(18):92-100.
- [38] Zhang Fanag,Wang Bo,He Shengfu,et al.Preparation of graphene-oxide/polyamidoamine dendrimers and their-adsorption properties toward some heavy metal[J].J Chem Eng Data,2014,59(5):1719-1726.
- [39] Zhang L,Luo H J,Liu P P,et al.A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr(VI) in aqueous solutions[J].International Journal of Biological Macromolecules,2016,87(1):586-596.
- [40] Gan L,Shang S M,Hu E L,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.
- [41] Yang Xiaoxia,Li Yanhui,Du Qiuju,et al.Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by polyvinyl alcohol/graphene oxide compositions[J].Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2016,16(2):1775-1782.

收稿日期:2016-10-17

修稿日期:2016-12-05