

氧化石墨烯复合材料研究进展

侯永刚^{1,2} 吕生华^{1,3*} 张 佳¹ 罗潇倩¹ 孙 立¹

(1.陕西科技大学轻工科学与工程学院,西安 710021;2.西安工业大学材料与化工学院,西安 710021;
3.轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学),西安 710021)

摘 要 氧化石墨烯(GO)是一种石墨烯衍生物,具有独特的二维纳米片层结构,表面含有大量羟基、环氧基、羧基和羰基等含氧官基团,加之具有超大的比表面积、良好的亲水性和生物相容性等特性,使其作为纳米组分更易与聚合物、无机物及小分子等物质作用制备复合材料。综述了近年来 GO 复合材料在吸附材料、分离材料、电极材料、传感器材料、界面改性、光电热材料、高性能材料及催化等领域的研究,并从可持续发展的角度对要拓宽和实现 GO 复合材料的大规模工业化应用存在的问题进行了总结及展望。

关键词 氧化石墨烯,复合材料,纳米材料,研究进展

Research progress of graphene oxide composite

Hou Yonggang^{1,2} Lv Shenghua^{1,3} Zhang Jia¹ Luo Xiaoqian¹ Sun Li¹

(1.College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,Shaanxi University of Science and Technology,Xi'an 710021;2.School of Materials Science and Chemical Engineering,Xi'An Technological University,Xi'an 710021;3.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education (Shaanxi University of Science and Technology),Xi'an 710021)

Abstract As a kind of graphene derivative,graphene oxide (GO),has a unique two-dimensional nano-laminated structure and contains a large number of hydroxyl groups,epoxies,carboxyl groups and carbonyl groups on its surface. Meanwhile,GO has also a large specific surface area,good hydrophilicity and biocompatibility.So,as a nano-component,GO is easier to prepare composite with other substances,such as polymers,inorganic substances and small molecules. The application and development of GO composite in adsorption materials,separation materials,electrode materials,sensor materials,interface modification,photoelectric thermal materials,high-performance materials and catalysis were summarized.From the perspective of sustainable development,the problems of large-scale industrial application of GO composite materials were summarized.

Key words graphene oxide,composite material,nanomaterial,research progress

石墨烯是一种二维原子晶体^[1],其晶格是由碳原子构成的蜂窝结构,具有优异的性质。但其层间较强的范德华力、疏水性和易团聚的缺点使石墨烯与其他物质相容性差,难以制备复合材料,限制了它的应用。

氧化石墨烯(GO)作为制备石墨烯的中间体,是将石墨粉未经化学氧化及剥离后的产物。经氧化处理后,GO 仍保持石墨的层状结构,不同的是在石墨烯片层引入了羟基和环氧基,片层边缘含有羧基和羰基^[2-3],引入含氧官能团后原石墨烯中 sp^2 杂化碳

原子变为 sp^3 杂化,大 π 键被破坏,力学性能和电学性能都有所下降。但恰恰是这些含氧基团为 GO 的表面修饰带来机会,以含氧基团作为反应位点,小分子可通过化学反应接枝到 GO 的表面,改变 GO 的化学组成和极性,丰富其功能。同时,这些含氧官能团使 GO 的层间距变大,范德华力减小,不易产生聚集,使其在水及常用的有机溶剂中溶解性增大,在基体中的分散性增强。GO 在保持多种优良特性的同时,兼具更好的反应性、润湿性及表面活性,作为纳米组分更易与聚合物、无机物及小分子等物质因强

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21276152);陕西省科技统筹资源引导项目(2016KTCL01-14)

作者简介:侯永刚(1975-),男,博士,研究方向为氧化石墨烯的制备及应用。

联系人:吕生华(1963-),男,教授,博士生导师,研究方向为氧化石墨烯的制备及应用,水泥基材料的结构与性能研究。

作用制备复合材料。这为拓宽 GO 复合材料的制备及应用提供了良好的保证。笔者综述了 GO 复合材料在吸附材料、分离材料、电极材料、传感器材料、界面改性、光电热材料、高性能材料及催化等领域的应用研究进展。

1 吸附材料

GO 与金属有机框架材料(MOF)、硅氧烷、硫杂杯芳烃、壳聚糖、棉纤维、四氧化三铁(Fe_3O_4)和碳纳米管等物质复合制备的吸附材料有望应用于药物、重金属、放射性核素和二氧化碳等有害物质的吸附处理。

Sarker 等^[4]采用 GO 与 MIL-101(Cr)复合制备了 GO/MOF 材料,在 GO 含量为 3%(wt,质量分数,下同)条件下,其对萘普生(NAP)的吸附容量达到活性炭和纯 MIL-101 的 2.1 倍和 1.4 倍。Taheri 等^[5]制备的 MIL-101/GO 能可逆选择性地从甲烷气中吸附二氧化碳和甲硫醇。Rao 等^[6]制备的 MOF/GO 对铜离子 $[\text{Cu}(\text{II})]$ 具有高吸附容量(254.14mg/g)。Zhao 等^[7]采用聚氨基硅氧烷低聚物改性的 GO 复合材料,结构中的氨基增加了吸附位点,能通过协同作用提高材料对水溶液中放射性核素铀离子 $[\text{U}(\text{VI})]$ /钕离子 $[\text{Eu}(\text{III})]$ 的吸附容量。Zhang 等^[8]通过硫杂杯芳烃与 GO 的酯化和聚合制备了硫杂杯芳烃功能化的 GO 复合材料 GO-TC4A,其对放射性核素钕离子 $[\text{Nd}(\text{III})]$ 、镱离子 $[\text{Sr}(\text{II})]$ 和铷离子 $[\text{Rb}(\text{I})]$ 具有更高的吸附容量(分别为 337.84mg/g、101.11mg/g 和 164.47mg/g)。Peng 等^[9]采用 GO 改性的棉纤维纯化丹参素。研究表明丹参素的纯度从进料液的 24.8% 纯化到 70%~75%。Su 等^[10]采用巯基点击化学和表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)的方法合成了硼酸功能化改性的磁性 GO 纳米复合材料四氧化三铁-氧化石墨烯@3-丙烯酰胺基苯硼酸(Fe_3O_4 -GO@PAAPBA)用于从复杂生物样品中富集糖蛋白。Cheng 等^[11]通过一步法制备磁性 GO/聚乙烯醇复合凝胶,其不仅具有便于磁力分离的特点,而且对亚甲基蓝和甲基紫的吸附容量更高。Wang 等^[12]采用化学共沉淀和三乙基四胺制备了对磷酸盐具有高吸附容量的磁性 GO 壳聚糖。Yu 等^[13]以谷氨酸为增容剂,采用化学交联制备了聚乙烯醇改性的氧化石墨烯(PVA/GO)纳米水凝胶。增加 GO-谷氨酸能提高水凝胶的储存模量和有效交联密度。胡航标等^[14]通过多乙烯多胺、GO 和羧基碳纳米管制成的

三维蜂窝状多孔材料,多乙烯多胺含量为 55.8% 条件下对 CO_2 吸附量可达 3.9mmol/g。

2 分离材料

GO 与埃洛石纳米管、三醋酸纤维素、聚酰胺、聚亚芳基醚腈(PEN)和 MOF 等物质的复合制备的分离材料,在提高分离膜的分离能力、耐污性、抗菌性、分离染料和油水分离等方面都有潜在应用需求。

Zeng 等^[15]采用真空辅助自组装工艺制备了一系列多巴胺-埃洛石纳米管改性的氧化石墨烯(D-HNTs/GO)复合薄膜。这种分离膜能从废水中同时去除油和染料,且具有高水通量、高抑制比和优良的抗油污污染性。Chen 等^[16]采用熔融法制备了包埋 GO 的三醋酸纤维素反渗透分离膜(CTARO),改性后分离膜渗透通量为 4.74L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。Perreault 等^[17]采用 GO 功能化的薄膜复合膜(GO-TFC),在不影响输送性能的条件下增加表面的亲水性和抗菌活性。Soroush 等^[18]研究发现由 GO 和银改性的分离膜,GO 用量为 98% 与仅有银用量为 80% 或 GO 用量为 50% 改性的分离膜相比,其致菌失活率得到提高。Kaveh 等^[19]采用辛胺与 GO 上羧基反应制备了改性的 GO 并采用相转移法将其分散在均苯三甲酰氯的正己烷溶液中,再将溶液与间苯二胺通过界面聚合法制备聚芳酰胺膜。这种分离膜具有高的水通量和脱盐率。Zhan 等^[20]设计了一种用于分离阴离子染料的分离膜,其包含聚亚芳基醚腈(PEN)纳米纤维基底和聚多巴胺涂覆的 GO 阻隔层。优化后的复合膜具有优异的渗透通量达到 99.7L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),且对台盼蓝的去除率高达 99.8%。王进等^[21]采用界面聚合法制备了 GO 改性聚酰胺纳滤膜,研究表明其对酸性红、直接黑和直接黄 3 种染料的截留率达到 98% 以上。Jayaramulu 等^[22]采用高氟化 GO 和沸石咪唑框架纳米晶体 ZIF-8 制备了超疏水/超亲水复合材料。这种材料成功用于油水分离。陈贤鸿等^[23]采用在油相中添加 GO 的二次界面聚合法制备了改性反渗透膜,研究表明:在 GO 添加量为 30mg/L 条件下,膜通量和截留率比商业膜分别提高了 38.4% 和 4.5%。

3 电极材料

将 GO 与聚苯胺、氧化锰(MnO)、碳纳米管、氢氧化镍 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 、氧化锌(ZnO)等物质复合制备的电极材料能提高电极的电化学性能。

Chang 等^[24]采用溶液法合成颗粒沉淀管状聚

苯胺(PANI)。将 GO 混入颗粒沉淀管状 PANI 中。优化后的电极比电容达到 475.0F/g, 充放电 2000 次后比电容保留率为 90%。Wu 等^[25]采用原位化学氧化掺杂荧光试剂[荧光素(F), 罗丹明 B(R) 和 香豆素(C)]制备了荧光素改性氧化石墨烯/聚苯胺(Fn-GP)、罗丹明 B 改性氧化石墨烯/聚苯胺(Rn-GP)和香豆素改性氧化石墨烯/聚苯胺(Cn-GP)复合材料, 它们在 0.5A/g 的电流密度条件下具有高的电化学比电容分别为 555.6F/g、473.5F/g 和 459.5F/g, 低的电荷迁移电阻分别为 0.03 Ω 、0.05 Ω 和 0.07 Ω 和优异的电化学稳定性。Salma 等^[26]采用原位聚合法制备聚苯胺(PANI)插层的 GO(PGO), 并对金电极表面改性。PGO 具有很高的比电容(1721F/g), 且在 1000 次循环后保留率为 69.8%。Li 等^[27]将多壁碳纳米管、GO 和二氧化锰引入硫电极, 合成了复合材料二氧化锰/氧化石墨烯/多壁碳纳米管-硫(MnO₂/GO/CNTs-S)。用这种材料制备的硫电极, 在放电率分别为 0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C 条件下, 其初始比容量分别达到了 1500mAh/g、1300mAh/g、1150mAh/g、1048mAh/g、960mAh/g。Petnikota 等^[28]采用固相热还原工艺制备了 GO/MnO, 并将其用做锂离子电池的阳极, 表现出高的可逆容量(电流密度为 75mA/g 条件下为 75936mAh/g), 循环 100 次后的保留率为 84%。林煦呐等^[29]采用化学沉淀法制备了氢氧化镍改性氧化石墨烯[Ni(OH)₂/GO]。这种电极材料在 1.0A/g 的电流密度条件下, 比电容达到 476F/g, 比纯氢氧化镍[Ni(OH)₂]高出约 20%。Lee 等^[30]采用一步法将 ZnO 沉淀到 GO 上制备多尺度 GO/ZnO, 其在恒电流充放电条件下的最大比电容为 97F/g, 这比 GO 电极的比电容提高了 83%。

4 传感器材料

GO 复合材料可用于湿度、药物、氨基酸和金属离子等传感器。

Leng 等^[31]采用二元胺与 GO 合成, 制得二元胺改性氧化石墨烯(MGO), 将其与全氟磺酸聚合物混合制备杂化复合膜, MGO 和其杂化复合膜对湿度均表现良好的灵敏性。MGO 与全氟磺酸的复合提高了传感器的线性度。Qiu 等^[32]制备了一种固相微萃取纤维材料 C18/GO/聚二烯丙基二甲基氯化铵, 并将其与 PANI 结合在石英纤维上, 然后采用去甲肾上腺素对纤维进行改性。这种材料可用于检

测活鱼背部轴上肌中酸性药物的含量, 检出限为 0.13ng/g 至 7.56ng/g。Anish 等^[33]采用 GO 与氯化亚锡(SnCl₂)间的氧化还原反应制备了锡改性氧化石墨烯(Sn-GO), 用其设计的传感器对扑热息痛的检出限是 8mmol, 响应时间为 27s。Beitollahi 等^[34]制备的 GO/ZnO 电化学传感器可用于同时检测左旋多巴和酪氨酸。袁爱国等^[35]制备了二氧化铈掺杂镍铝层状双金属氢氧化物改性的 GO(GO/CeO₂-NiAl-LDHs)。采用这种层状材料修饰充蜡石墨电极制备了 L-半胱氨酸(Cys)传感器, Cys 的氧化峰电流在 $3 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L 浓度范围内呈现良好的线性关系。Li 等^[36]采用发光体卟啉纳米微球和 GO 制备的电化学发光材料对铁离子(Fe³⁺)表现出很高的灵敏度(检出限为 1nmol/L)和选择性。Adachi 等^[37]通过带有磺酸侧链的聚苯撑乙炔制备了非常稳定的水溶性聚苯撑乙炔改性氧化石墨烯(PPE-GO)。这种材料在水溶液中对二价铜离子具有很高的选择性和灵敏度。

5 界面改性

GO 因其特殊的结构而易于与基体材料间形成强界面作用而改善纤维增强复合材料的性能。

Yao 等^[38]将羧基功能化的碳纳米管(CNTs)和 GO 分别涂覆在碳纤维(CF)上, 通过真空辅助转模法分别采用碳纳米管(CNT)、GO 涂覆和未改性的单向碳纤维制备碳纤维改性环氧树脂(CF/EP)复合材料。研究表明 CNTs 和 GO 都能大大提高 CF/EP 复合材料的界面性能。Wang 等^[39]将 GO 用于制备环氧树脂 Picking 乳液, 这种稳定的乳液可以用作 CF 的施胶剂提高界面粘附性。Wang 等^[40]还分离了不同粒径的 GO 片, 并分别分散到 CF 施胶剂中, 研究表明 CF 与聚合物基体间的界面区可通过调整 GO 片的尺寸而得到提高。Chen 等^[41]将聚醚酰亚胺(PEI)和 GO 复合施胶剂涂覆在 CF 表面, 涂覆 PEI 的 CF 增强聚醚酰亚胺(PEEK)的界面剪切强度(IFSS)比未涂覆的材料从 43.4MPa 提高到 49.4MPa。李伟等^[42]采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对 GO 进行修饰, 修饰后的 GO 对碳纤维/双马来酰胺(CF/BMI)复合材料界面黏结性有明显改善。Zhan 等^[43]设计了一种仿生改性的 GO/Fe₃O₄ 杂化材料, 由于引入了大量氨基, 使 GO/Fe₃O₄ 杂化材料能很好分散在环氧树脂中并提高改性填料与环氧树脂间的界面粘合性。

6 光电热材料

将 GO 与钙钛矿、氮化硼、聚偏二氯乙烯和聚乙二醇等材料复合在光、电、热、介电材料及能量储存方面也有潜在应用。

Pan 等^[44]采用自组装法制备了钙钛矿纳米晶-聚丙烯酸接枝氧化石墨烯(NC-GO-g-PAA)复合材料,其荧光量子产率比较高,且其带隙易于调节,能够发射可见光谱。李一鸣等^[45]采用阳极电泳法,将 GO 沉积在氧化锌(ZnO)衬底上形成 GO-ZnO 双层复合膜,采用阴极恒电位法还原复合膜上的 GO,研究表明 GO 能隙减小至可见光范围。Liu 等^[46]设计了一种包含微孔木材和 GO 的双层高效太阳能蒸汽发生器。由于双层结构和优化的热-光性能,使这种材料在 $12\text{kW}/\text{m}^2$ 光密度条件下的光热转化效率达到 83%。李勇等^[47]研究了纳米 GO 在 805nm 近红外激光条件下对肿瘤的杀伤和免疫刺激作用。Shen 等^[48]充分利用 GO 成膜性好且易于分散氮化硼(BN)的特点,通过浇铸干燥法制备了具有高导热率的 GO/微片晶六方氮化硼(BNMPs)(GO/BNMPs)。这种材料在含有 50%(wt,质量分数)BNMPs 条件下,最大面向导热系数为 $10.3\text{W}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ 。He 等^[49]将聚吡咯(PPy)修饰到 GO 表面,然后将 PPy@GO 颗粒混入聚偏氟乙烯(PVDF)中制备了 PVDF/PPy@GO。研究表明 PVDF/PPy@GO 与 PVDF/PPy 相比具有更高的介电常数。Chan 等^[50]设计了一种多功能聚合物基复合材料用作无人机和汽车的储能装置。研究表明连续碳纤维增强的环氧复合材料中嵌入了 $4\mu\text{m}$ 厚的 GO 层,其与普通印刷纸作为介电分离介质($2.18\mu\text{F}/\text{m}^2$)相比,电容更高达到 $17.13\mu\text{F}/\text{m}^2$ 。Yang 等^[51]将 GO 和氮化硼(BN)引入聚乙二醇(PEG)制备的复合材料(PEG/BN/GO)具有很好的形状稳定性和热传导率。

7 高性能材料

采用与 GO 进行复合,可以大大提高一些传统材料的物化性能。

He 等^[52]采用 1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(DSX)制备了硅氧烷功能化的 GO 纳米片,其与聚酰亚胺(PI)通过酰胺键作用形成 PI-DSX-GO 复合材料。含量为 1.0% DSX-GO 的 PI 抗张强度和杨氏模量分别是纯 PI 薄膜的 2.8 倍和 6.3 倍。Hu 等^[53]采用八聚氨基丙基倍半硅氧烷(OapPOSS)制备了功能化的 GO(OapPOSS-GO),

然后对水性聚氨酯(WPU)进行改性得到了增强的水性聚氨酯 OapPOSS-GO/WPU 纳米材料,含 0.20% OapPOSS-GO 的 OapPOSS-GO/WPU 复合薄膜抗张强度比纯 WPU 增加了 2.5 倍。Jing 等^[54]采用热诱导相分离技术制备聚氨酯/GO 复合材料。添加 5%和 10% GO 的这种材料,其压缩模量比纯 TPU 分别提高了近 200%和 300%。Belay 等^[55]采用溶液浇注法将 GO 与琼脂混合制成薄膜。在 GO 添加量为 2%条件下,抗张强度提高了 118.4%。Chen 等^[56]制备了一种二元杂化仿贝材料 GO/海藻酸钠,研究表明其强度和韧性为类似材料的几倍。Wang 等^[57]设计了一种超支化聚醚环氧(HE)接枝 GO 的(GO-HE),用于改善 GO 与苯并恶嗪(BOZ)的分散和界面作用。担载 0.05% GO 和 GO-HE 的 BOZ,其冲击强度分别提高了 88%和 139%。Ha 等^[58]需要苊封端带有酰胺基的聚二甲基硅氧烷与 GO 反应制备了复合弹性体。这种弹性体可以在具有很高交联度的情况下表现出超过 200%的拉伸率。Jia 等^[59]采用化学裁剪法制备了碳纳米管(CNT)/GO 纳米带(CNT/GONR),并用这种材料制备了一种 Nafion 质子交换膜(PEMs)。含 0.5% CNT/GONR 的 PEM 在 120°C 和 40%相对湿度条件下的质子导电率为 $0.18\text{S}/\text{cm}$,是相同条件下重铸 Nafion 质子导电率的 9 倍。

8 催化材料

GO 与贵金属、 Fe_2O_3 、氮化碳(C_3N_4)等物质复合制备催化剂,可提高材料在光催化降解有机物、催化还原、催化还原及催化抗菌等方面的性能。

Yang 等^[60]研究发现,磷酸银包覆的 GO 在可见光照射下对萘、菲和苊具有很好的光催化降解性,在 GO 含量为 3%条件下,在可见光下照射几分钟甚至几秒钟,萘、菲和苊就能被完全氧化。Wang 等^[61]制备的一种金-钯/氧化石墨烯/二氧化碳(AU-Pd/GO/ TiO_2)三元杂化催化剂能对醇进行选择氧化。马帅等^[62]将钯金纳米颗粒负载到 GO 掺杂的锌铝水滑石载体上制备了一种催化剂。该催化剂在苯甲醇空气氧化中具有很高的催化性: 80°C 反应 8h 苯甲醇的转化率高达 96%,苯甲醛的选择性达到 93%,循环使用 4 次后仍具有优异的催化活性。李瞳等^[63]采用水热法制备了 $\text{GO-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂,在催化剂投加量为 $0.5\text{g}/100\text{mL}$ 、过氧化氢(H_2O_2)浓度 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 、温度 30°C 、氧气体积浓度为 6%条件下,氮氧化物转化效率达 84.33%。Sun 等^[64]制备

了一种异质结光催化剂 (GO/g-C₃N₄)。浓度为 100 μg/mL 的 GO/g-C₃N₄ 在可见光下照射 120 min 便可杀死 97.9% 的大肠杆菌。Jiang 等^[65]通过褶皱的 GO-TiO₂ 纳米复合材料光催化原位合成纳米银颗粒以提高材料的抗菌活性。

9 结语

由于 GO 特有的结构及性质,针对 GO 复合材料的研究及其在广泛领域的应用已成为研究热点。但从长远的角度来看,要拓宽和实现 GO 复合材料的应用还存在一些问题:(1)从制备方法、工艺及原材料的选择上来看,实现工业化大规模生产还存在困难;(2)研究大都停留在对 GO 复合材料性能的探索,但对复合材料性能与结构间的关系,尤其对机理的研究还不够深入,这对后续从本质上丰富 GO 复合材料产品种类及提高产品性能还缺乏强有力的理论支持;(3)研究大都没有从可持续性发展的角度上考虑产品的污染及回收再利用问题,这对 GO 复合材料的应用带来了潜在风险;(4)采用 GO 制备方法的多样性及 GO 结构的不确定性,也为 GO 复合材料性能的重现性和应用带来了不确定性。为此,在将来的研究中还需针对以上问题,从工业化生产和可持续性发展的角度改进制备方法、调整制备工艺、优化原材料,并深入研究复合材料结构与性能间的关系及作用机理,为 GO 复合材料真正能够实现工业化生产,并造福人类提供强有力的保证。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, et al. Synthesis and solidstate NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide[J]. *Science*, 2008, 321(5897): 1815-1817.
- [3] Lerf A, He H Y, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(23): 4477-4482.
- [4] Sarker M, Song J Y, Jhung S H. Adsorptive removal of anti-inflammatory drugs from water using grapheneoxide/metal-organic framework composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 74-81.
- [5] Taheri A, Babakhani E G, Darian J T. A MIL-101 (Cr) and graphene oxide composite for methane-rich stream treatment [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(8): 8792-8802.
- [6] Rao Z, Feng K, Tang B, et al. Surface decoration of amino-functionalized metal-organic framework/graphene oxide composite onto polydopamine-coated membrane substrate for highly efficient heavy metal removal[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(3): 2594-2605.
- [7] Zhao D L, Chen L L, Xu M W C, et al. Amino siloxane oligomer modified graphene oxide composite for the efficient capture of U(VI) and Eu(III) from aqueous solution[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(11): 10290-10297.
- [8] Zhang P, Wang Y L, Zhang D X. Removal of Nd(III), Sr(II), and Rb(I) ions from aqueous solution by thiacalixarene-functionalized graphene oxide composite as an adsorbent[J]. *J Chem Eng Data*, 2016, 61(10): 3679-3691.
- [9] Peng R, Wu Q J Y, Chen X N, et al. Purification of danshensu from salvia miltiorrhiza extract using graphene oxide-based composite adsorbent[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(31): 8972-8980.
- [10] Su J, He X W, Chen L X, et al. A combination of "thiol-ene" click chemistry and surface initiated atom transfer radical polymerization: fabrication of boronic acid functionalized magnetic graphene oxide composite for enrichment of glycoproteins [J]. *Talanta*, 2018, 180: 54-60.
- [11] Cheng Z H, Liao J, He B Z, et al. One-step fabrication of graphene oxide enhanced magnetic composite gel for highly efficient dye adsorption and catalysis[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2015, 3(7): 1677-1685.
- [12] Wang H, Zhang P, Liu J. Triethylene tetramine functionalized magnetic graphene oxide chitosan composite with superior capacity for the removal of phosphate[J]. *J Chem Eng Data*, 2017, 62(10): 3341-3352.
- [13] Yu Y R, Shu Y, Ye L. In situ crosslinking of poly (vinyl alcohol)/graphene oxide-glutamic acid nano-composite hydrogel as microbial carrier: intercalation structure and its wastewater treatment performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 306-314.
- [14] 胡航标, 张涛, 崔征, 等. 氧化石墨烯-羧基碳纳米管-多乙烯多胺三维蜂窝状材料吸附 CO₂ [J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3576-3584.
- [15] Zeng G Y, He Y, Ye Z B, et al. Novel halloysite nanotubes intercalated graphene oxide based composite membranes for multifunctional applications: oil/water separation and dyes removal[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(37): 10472-10481.
- [16] Chen K K, Xiao C F, Huang Q L, et al. Fabrication and properties of graphene oxide-embedded cellulose triacetate composite membrane via melting method[J]. *Desalination*, 2018, 425: 175-184.
- [17] Perreault F, Jaramillo H, Xie M, et al. Biofouling mitigation in forward osmosis using graphene oxide functionalized thin-film composite membranes[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(11): 5840-5848.
- [18] Soroush A, Ma W, Cyr M, et al. In situ silver decoration on graphene oxide-treated thin film composite forward osmosis membranes: biocidal properties and regeneration potential[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2016, 3(1): 13-18.
- [19] Kaveh A, Aref Azar A. Effect of functionalized graphene oxide nanosheets on the morphologies and antifouling properties of polyamide composite membranes[J]. *J Vinyl Addit Technol*,

- 2017, 23(S1): E170-E179.
- [20] Zhan Y Q, Wan X Y, He S J, et al. Design of durable and efficient poly (arylene ether nitrile)/bioinspired polydopamine coated graphene oxide nanofibrous composite membrane for anionic dyes separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 132-145.
- [21] 王进, 赵长伟, 吴珍, 等. 氧化石墨烯/聚吡嗪酰胺复合纳滤膜在染料脱除中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(6): 86-93.
- [22] Jayaramulu K, Datta K K, Rösler C, et al. Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil-water separation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(3): 1178-1182.
- [23] 陈贤鸿, 傅倍佳, 钟明强, 等. 氧化石墨烯掺杂反渗透混合基质膜制备及性能[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 429-434.
- [24] Chang T W, Lin L Y, Peng P W, et al. Enhanced electrocapacitive performance for the supercapacitor with tube-like polyaniline and graphene oxide composites[J]. Electrochimica Acta, 2018, 259: 348-354.
- [25] Wu W L, Niu D J, Zhu J F, et al. Fluorescent modified graphene oxide/polyaniline nanowhiskers composites as smart electrode material for supercapacitors[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 82: 117-128.
- [26] Salma Bilal, Fahim M, Firdous I, et al. Insight into capacitive performance of polyaniline/graphene oxide composites with ecofriendly binder[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 91-101.
- [27] Li Y, Ye D X, Liu W, et al. A MnO_2 /graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes-sulfur composite with dual-efficient polysulfide adsorption for improving lithium-sulfur batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(42): 28566-28573.
- [28] Petnikota S, Srikanth V V S S, Palaniyandi N, et al. Sustainable graphene thermal reduction chemistry to obtain MnO nanonetwork supported exfoliated graphene oxide composite and its electrochemical characteristics[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(12): 3205-3213.
- [29] 林煦煦, 宋朝霞, 曾森, 等. 氢氧化镍/氧化石墨烯复合电极材料的研究[J]. 电源技术, 2016, 40(1): 117-120.
- [30] Lee K S, Park C W, Lee S J, et al. Hierarchical zinc oxide/graphene oxide composites for energy storage devices[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 739: 522-528.
- [31] Leng X H, Luo D, Xu Z X, et al. Modified graphene oxide/nanofiber composite humidity sensor and its linear response to the relative humidity[J]. Sensors and Actuators B, 2018, 257: 372-381.
- [32] Qiu J L, Chen G S, Liu S Q, et al. Bioinspired polyelectrolyte-assembled graphene-oxide-coated C18 composite solid-phase microextraction fibers for in vivo monitoring of acidic pharmaceuticals in fish[J]. Anal Chem, 2016, 88(11): 5841-5848.
- [33] Anish Khan, Khan A A P, Asiri A M, et al. Preparation and characterization of hybrid graphene oxide composite and its application in paracetamol microbiosensor[J]. Polym Compos, 2015, 36(2): 221-228.
- [34] Beitollahi H, Garkani nejad F. Graphene oxide/ZnO nano composite for sensitive and selective electrochemical sensing of levodopa and tyrosine using modified graphite screen printed electrode[J]. Electroanalysis, 2016, 28(9): 2237-2244.
- [35] 袁爱国, 李斌, 陈健平, 等. 氧化石墨烯/二氧化铈-镍铝-层状双金属氢氧化物复合材料制备 L-半胱氨酸传感器[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 144-148.
- [36] Li L F, Ning X M, Qian Y X, et al. Porphyrin nanosphere-graphene oxide composite for enhanced electrochemiluminescence and sensitive detection of Fe^{3+} in human serum[J]. Sensors and Actuators B, 2018, 257: 331-339.
- [37] Adachi N, Nakajima M, Okada M, et al. Fluorescence chemical sensor based on water-soluble poly(p-phenylene ethynylene)-graphene oxide composite for Cu^{2+} [J]. Polym Adv Technol, 2016, 27(3): 284-289.
- [38] Yao X M, Gao X Y, Jiang J J, et al. Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. Composites Part B, 2018, 132: 170-177.
- [39] Wang C C, Ge H Y, Liu H S, et al. Microstructure and properties of carbon fiber sized with pickering emulsion based on graphene oxide sheets and its composite with epoxy resin[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(29): 42285-42289.
- [40] Wang C C, Ge H Y, Liu H S, et al. Properties of carbon fiber and composites modified with different-sized graphene oxide sheets[J]. Polym Compos, 2016, 37(9): 2719-2726.
- [41] Chan J L, Wang K, Zhao Y. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface[J]. Composites Science and Technology, 2018, 154: 175-186.
- [42] 李伟, 岳远志, 朱婷婷, 等. 硅烷修饰的氧化石墨烯对碳纤维/BMI 复合材料的界面改性研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(3): 738-742.
- [43] Zhan Y Q, Zhang J M, Long Z H, et al. Epoxy composites coating with Fe_3O_4 decorated graphene oxide: modified bio-inspired surface chemistry, synergistic effect and improved anticorrosion performance[J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 756-767.
- [44] Pan A, Jurow M J, Qiu F, et al. Nanorod suprastructures from a ternary graphene oxide-polymer- CsPbX_3 perovskite nanocrystal composite that display high environmental stability[J]. Nano Lett, 2017, 17(11): 6759-6765.
- [45] 李一鸣, 陈肖, 刘晓军, 等. 氧化石墨烯在氧化锌衬底上的电化学还原及其光电性能[J]. 物理化学学报, 2017, 33(3): 554-562.
- [46] Liu K K, Jiang Q S, Tadepalli S, et al. Wood-graphene oxide composite for highly efficient solar steam generation and desalination[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(8): 7675-7681.
- [47] 李勇, 周非凡, 陈伟. 氧化石墨烯介导的光热免疫疗法治疗转移性小鼠乳腺癌肿瘤[J]. 生物化学与生物物理进展, 2017, 44

- (12):1095-1100.
- [48] Shen Z M, Feng J C. Highly in-plane thermally conductive composite films from hexagonal oron nitride microplatelets assembled with graphene oxide[J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(1):94-100.
- [49] He Z Z, Yu X, Yang J H, et al. Largely enhanced dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)composites achieved by adding polypyrrole-decorated graphene oxide[J]. Composites (Part A), 2018, 104:89-100.
- [50] Chan K Y, Jia B H, Lin H, et al. Design of a structural power composite using grapheneoxide as a dielectric material layer [J]. Materials Letters, 2018, 216:162-165.
- [51] Yang J, Tang L S, Bao R Y, et al. Hybrid network structure of boron nitride and graphene oxide in shape-stabilized composite phase change materials with enhanced thermal conductivity and light-to-electric energy conversion capability[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 174:56-64.
- [52] He L C, Zhang P, Chen H F, et al. Preparation of polyimide/siloxanefunctionalizedgraphene oxide composite filmswith high mechanical properties and thermalstability via in situ polymerization[J]. PolymInt, 2016, 65(1):84-92.
- [53] Hu L, Jiang P P, Bian G, et al. Effect of octa(aminopropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) functionalized graphene oxide on the mechanical, thermal and hydrophobic properties of waterborne polyurethane composites[J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134(6):44440-44449.
- [54] Jing X, Mi H Y, Salick M R, et al. Preparation of thermoplastic polyurethane/graphene oxide composite scaffolds by thermally InducedPhase separation[J]. Polym Compos, 2014, 35(7):1408-1417.
- [55] Belay M, Nagarale R K, Verma V. Preparation and characterization of graphene-agarand graphene oxide-agar composites [J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134(33):45085-45089.
- [56] Chen K, Shi B, Yue Y H, et al. Binary synergy strengthening and toughening of bio-inspired nacre-like graphene oxide/sodium alginate composite paper[J]. ACS Nano, 2015, 9(8):8165-8175.
- [57] Wang X, Li N, Wang J Y, et al. Hyperbranched polyether epoxy grafted graphene oxide forbenzoxazine composites; enhancement of mechanical and thermal properties[J]. Composites Science and Technology, 2018, 155:11-21.
- [58] Ha H, Ha K R, Ellison C J. Molecularly templated reaction for forming poly(dimethyl siloxane)-graphene oxide composite elastomers[J]. J Polym Sci (Part B, Polym Phys), 2017, 55(18):1406-1413.
- [59] Jia W, Tang B B, Wu P Y. Novel composite PEM with long-range ionic nanochannels inducedby carbon nanotube/graphene oxide nanoribbon composites[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(42):28955-28963.
- [60] Yang X L, Cai H Y, Bao M T, et al. Insight into the highly efficient degradation of PAHs in water over graphene oxide/Ag₃PO₄ composites under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:355-376.
- [61] Wang J C, Kondrat S A, Wang Y Y, et al. Au-Pd nanoparticles dispersed on composite titania/graphene oxide-supports as a highly active oxidation catalyst[J]. ACS Catal, 2015, 5(6):3575-3587.
- [62] 马帅, 陈郑, 王家喜. 氧化石墨烯掺杂铝类水滑石负载钯金催化剂的制备及催化性能[J]. 化工进展, 2017, 36(11):4087-4092.
- [63] 李瞳, 宋存义, 童震松. 氧化石墨烯-Fe₂O₃ 复合材料的制备及其光催化脱硝性能[J]. 金属功能材料, 2016, 23(1):32-38.
- [64] Sun L, Du T, Hu C, et al. Antibacterial activity of graphene oxide/g-C₃N₄ composite through photocatalytic disinfection under visible light [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(10):8693-8701.
- [65] Jiang Y, Liu D, Cho M, et al. In Situ photocatalytic synthesis of Ag nanoparticles (nAg) by crumpled graphene oxide composite membranes for filtration and disinfection applications [J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(5):2514-2521.

收稿日期:2018-05-03

修稿日期:2019-07-08

(上接第 19 页)

- [6] Zhang X J, Wang W J, Hu Z J, et al. Coordination polymers for energy transfer; preparations, properties, sensing applications, and perspectives [J]. Coordination Chemistry Reviews, 201, 284(S1):226-235.
- [7] Deshmukh M S, Yadav A, Pant R, et al. Thermochromic and mechanochromic luminescence umpolung in isostructural metal-organic frameworks based on Cu₆I₆ clusters[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(4):1337-1345.
- [8] Qu B T, Lai J C, Liu S, et al. Cu- and Ag-based metal-organic frameworks with 4-pyranone-2, 6-dicarboxylic acid; syntheses, crystal structures, and dielectric properties [J]. Crystal Growth & Design, 2015, 15(4):1707-1713.
- [9] 张鉴泽, 刘文贤, 王兵庆, 等. 金属有机框架材料在环境化学中的研究进展[J]. 中国科学(化学), 2018, 48(3):231-242.
- [10] 李玮, 蒙斌芳, 刘宇奇. 金属有机框架的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2016, 41(3):112-123.
- [11] 肖沪卫, 顾震宇. 专利地图方法与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [12] 张静端, 姚静, 荣海琴. 基于德温特专利数据的低维纳米碳材料发展态势文献分析[J]. 化工进展, 2016, 35(8):2622-2628.
- [13] 蔡毅, 程乐鸣, 邱坤赞, 等. 循环流化床锅炉专利现状与趋势分析[J]. 能源工程, 2013(1):1-6.

收稿日期:2018-04-27

修稿日期:2018-07-08