

石墨烯及其复合材料在水处理中的研究进展

牟 铭 顾宝珊* 王仕东 邹卫武 张启富 赵皓琦

(中国钢研科技集团有限公司先进金属材料涂镀国家工程实验室,北京 100081)

摘 要 水资源的短缺是当今亟待解决的全球性难题之一。石墨烯由于其比表面积大、表面具有多孔结构、化学稳定性好、可修饰性强以及导电性好等优点,在水处理方面具有良好的应用前景。综述了石墨烯对水中物质的良好吸附作用、过滤作用和光催化作用,以及在水处理领域的研究进展,并对实际应用中的机遇与挑战进行了展望。

关键词 石墨烯,吸附,过滤,光催化,水处理

Progress of graphene and its composite in water treatment

Mu Ming Gu Baoshan Wang Shidong Zou Weiwu Zhang Qifu Zhao Haoqi

(National Engineering Laboratory for Advanced Coatings Technology of Metal Materials,
China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081)

Abstract The shortage of water resources was one of the urgent global problems to be solved. Graphene has good application prospects in water treatment due to its advantages of large specific surface area, porous structure, good chemical stability, high modifiability and good conductivity. The properties of graphene in the water and the research progress of graphene and its composites in water treatment were reviewed, which was represented by its good adsorption, filtration and photocatalysis. Finally, the opportunities and challenges of graphene materials in the practical application of water treatment were prospected.

Key words graphene, adsorption, filtering, photocatalytic, water treatment

世界水资源短缺且分布不均,当前全球 2/3 的人口生活在缺水地区,大约有五亿人生活在生态环境极度脆弱的区域,而且随着人口剧增,社会和工业的快速发展,废水的排放量在增加,种类和结构也日益复杂,甚至有许多污染物化学结构稳定,具有致畸、致癌和致突变等毒害作用,即使浓度很低,日积月累,也能对生物和环境造成极大的威胁^[1-2]。主要的水处理方法包括筛选、过滤、离心、微滤、超滤、结晶、沉降和重力分离、浮选、沉淀、凝固、氧化、溶剂萃取、蒸发、蒸馏、反渗透、离子交换、电渗析、电解以及吸附等^[3]。在众多水处理材料中,由于纳米颗粒具有体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面效应等,能够促进表面化学过程,因而在水处理中具有一定的优势。而金属及金属氧化物纳米材料存在成本不够低廉,容易产生危险废弃物,金属资源开发过度所造成的资源短缺等问题,因此以石墨烯为代表的碳材料,以其良好的生物相容性、低廉的价格、环境友好、获取容易、性质稳定和可持续再

生^[4-6],受到人们广泛关注。

石墨烯具有比表面积大、强度高、化学稳定性好、可修饰性强、表面具有多孔结构以及导电性好等优点,而氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,表面和边缘镶嵌着大量羟基、羧基、羰基以及环氧基等含氧官能团,具有较高的活性并能够很好分散在水中。石墨烯不仅可以很好吸附水中的有机溶剂、重金属等污染物,还可以起到过滤作用,甚至可以应用于催化剂,催化水中污染物的降解,因此是良好的水处理材料。笔者介绍了石墨烯及其衍生物在水中的性质,以及吸附作用、过滤作用和光催化作用,综述了石墨烯及其复合材料在水处理中的研究进展,并对石墨烯材料在水处理的实际应用中的机遇与挑战进行了展望。

1 石墨烯在水中的性质

受到溶液 pH、盐型以及离子强度等因素的影响,石墨烯及其衍生物在水中会显现出不同的性质。

作者简介:牟铭(1993-),女,硕士,主要从事石墨烯材料研究。

联系人:顾宝珊(1967-),男,博士,教授,主要从事石墨烯材料研究。

pH 能影响 GO 在水中的颜色、亲水性和稳定性,这主要是因为 pH 影响了含氧官能团在 GO 表面的电离程度。Hu 等^[7]研究表明,由于 GO 离解和可电离基团数目共同作用,使 GO 的亲水性随着 pH 的增加和粒径的减小而明显增强。Shih 等^[8]采用对比试验和分子动力学模拟说明了在较低的 pH 条件下,羧基被质子化,使 GO 疏水而团聚,团聚体会形成悬浮的 GO-水-GO 的三明治结构而稳定存在,而在高 pH 条件下,去质子化的羧基具有强亲水性,GO 片层能够溶在水中。Taniguchi 等^[9]发现由于在 GO 薄片上由 pH 驱动的可逆环氧环的开闭,在 pH 增加至 12 条件下,GO 溶液颜色由棕色变成黑色;pH 降低,过程可逆。

自然水环境中存在着多种无机盐离子,如钙离子(Ca^{2+})、钠离子(Na^{+})、镁离子(Mg^{2+})和氯离子(Cl^{-})等,而这些盐型和离子强度对 GO 的稳定性有一定的影响。研究表明,金属阳离子和阴离子能够调节碳质材料的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能量,进而对带隙和其他电性质产生显著影响^[10-12]。Chowdhury 等^[13]采用时间分辨动态光散射证明,由于双电层压缩,盐型以及离子强度对 GO 聚集动力学和稳定性的影响。由于 Ca^{2+} 与 GO 羟基和羧基官能团的结合能力,氯化钙(CaCl_2)破坏 GO 稳定性的能力比氯化钠(NaCl)和氯化镁(MgCl_2)更强。

2 吸附作用

在水处理中,吸附具有操作简单、成本低廉以及不产生二次污染等优点,而比表面积和结构是吸附剂吸附性能的主要影响因素。用于处理废水的传统吸附剂一般采用活性氧化铝^[14]、活性炭^[15]、沸石分子筛^[16]等。石墨烯相对于传统吸附剂有很大的优势,它的比表面积远远超出传统吸附剂,并具有丰富的孔隙结构,使其具有非常高的吸附容量和吸附效率^[17]。

Deng 等^[18]以六氟磷酸钾溶液为电解液,在 15V 静电势条件下,电解制备了功能化石墨烯,其对铅离子(Pb^{2+})和镉离子(Cd^{2+})最大吸附容量为 406.6mg/g 和 73.42mg/g,并在 40min 内达到吸附平衡。Sun 等^[19]发现在 pH=6.0 和 298℃ 条件下,铕离子[Eu(III)]在 GO 纳米片上的吸附容量为 175.44mg/L,且离子浓度对吸附效果没有影响。Wu 等^[20]采用改进的 Hummers 法制备了 GO,其对 Cu^{2+} 的吸附容量可达 117.5mg/g,比碳纳米管和活

性炭的吸附能力高得多。Wang 等^[21]采用 GO 去除锌离子(Zn^{2+}),在 pH 约 7.0,GO 用量为 2mg 条件下,吸附效果最好。对 Zn^{2+} 的吸附遵循 Langmuir 模型,在 20℃ 条件下,吸附平衡常数为 5.7L/g,对 Zn^{2+} 的最大吸附容量为 246mg/g。Jin 等^[22]研究了磁性还原氧化石墨烯对 4-n-壬基酚(4-n-NP)和双酚 a 的吸附作用,在 pH=6.5,293℃ 条件下,对 4-n-壬基酚(4-n-NP)和双酚 a 吸附容量最大,分别为 63.96mg/g 和 48.74mg/g。

与二维石墨烯相比,三维石墨烯由于具有更高的比表面积和活性,理论上更利于吸附的发生。Chen 等^[23]采用自组装法制备了 GO-壳聚糖水凝胶,并用其吸附强的阴、阳离子染料及金属离子,亚甲基蓝、曙红 Y、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,吸附率分别为 390mg/g、326mg/g、70mg/g 和 90mg/g。Liu 等^[24]通过酯化反应,采用羟丙基纤维素(HPC)链改性 GO,制得多微孔 GO/HPC 水凝胶,对亚甲基蓝具有良好的吸附性能。Li 等^[25]以六水合二氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为催化剂前驱体,在常压条件下采用化学气相沉积(CVD)法快速制备高密度三维石墨烯(3D-GMOs),并作为独立电解电极去除重金属离子,对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的电吸附容量分别为 434mg/g、882mg/g、1683mg/g、3820mg/g。Lei 等^[26]采用四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米颗粒磁化氧化了在镍泡沫上合成的三维石墨烯泡沫,成功制备了氧化石墨烯骨架/四氧化三铁(GOF/ Fe_3O_4),其比表面积可达 574.2 m^2/g ,高饱和磁化率为 40.2emu/g,对铬离子[Cr(VI)]的最大吸附容量为 258.6mg/g^[25]。

3 过滤作用

由于石墨烯片层之间存在较小的空隙,并且不规则的褶皱结构也存在半圆柱孔道,因此在水处理的过程中,它可以起到过滤的作用。虽然地球上地表超过七成面积被海洋覆盖,但是全球依然面临着缺水的严峻问题,因此海水淡化成为备受关注的解决途径。传统的海水淡化方法如多级闪蒸和多效蒸馏法具有成本高、能耗高的缺点,虽然传统的反渗透膜能够弥补这一不足,然而依旧存在海水流经速度较慢的问题,在石墨烯纳米多孔材料应用于反渗透技术时,能够显著提升海水淡化效率。水分子能够通过石墨烯薄膜,而 Na^{+} 和 Cl^{-} 不能。Cohen-Tanugi 等^[27]采用经典动力学理论,证明了石墨烯边缘的羟基由于其亲水性能够加大水的流量,使透水性比传统的反渗透膜高几个数量级。Han 等^[28]

采用真空过滤法制备了超薄石墨烯纳米薄膜,对盐离子的截留率为 20%~60%,对有机染料的截留率 >99%。Huang 等^[29]采用真空过滤法制备了 GO 薄膜,并通过 pH、盐浓度和压力等因素对膜的分离性能进行了优化。

石墨烯的过滤作用不仅可以应用在海水淡化上,在过滤、分离气体和液体方面,石墨烯也有突出的成效。Yu 等^[30]采用加压超滤法合成了单层 GO 薄膜,它具有极高的透水性和选择性,通过化学或物理调整其层间间距,可以有效的分离乙醇/水溶液。Nair 等^[31]制备的亚微米孔径的 GO 薄膜存在着液体、蒸汽和气体无法通过,但是水蒸汽可以透过的特性,其中,水蒸汽比 He 透过薄膜的速度至少快 10^{10} 倍。Lou 等^[32]以改性硅烷陶瓷为载体,采用浸渍法制备了 GO 复合膜。改性硅烷提高了硅烷与陶瓷支架之间的界面粘连。在乙醇/水分离水的实验中,渗透通量可达 $461.86\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 40°C 时渗透液中水的质量分数从 5% 提高至 39.92%。Hung 等^[33]采用压力辅助自组装技术制备了 GO 薄膜。GO 薄膜能够透过水,但不透过异丙醇(IPA)。在 70°C 条件下,渗透液中水的质量分数可达 99.5%,渗透通量可达 $4137\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

4 光催化

光催化降解技术具有环保、高效的特点,能够将太阳能转化为电能和化学能,用于污染物的降解。光催化材料颗粒实际上可以被看作是一直处于开路电势下的单个微电极,在吸收的光子超过其带隙能时,会受到激发产生电荷载体,即电子(e^-)和空穴(h^+),电荷载体会迁移到表面,与表面吸附的物质自发地发生氧化还原反应,从而降解^[34]。用于光催化水处理的石墨烯材料主要包括将石墨烯与光催化材料复合进行光催化反应以及石墨烯自身参与光催化反应。

4.1 石墨烯与光催化材料复合进行光催化反应

将石墨烯与光催化材料等复合能够提高光催化材料的光催化效率。石墨烯具有比表面积大,导电性能优异等优点,可以作为一种载体材料,能够为光催化材料提供附着位点,并能够将光生电子迅速传输出去,避免电子累积在光催化材料表面,降低了激发电子与空穴复合的概率,提高了材料光催化效率。石墨烯也能够缩小光催化材料的禁带宽度,有效改善了禁带宽度较大的光催化材料只能在紫外区显示出光化学活性的弊端,提高了可见光的利用率,从而

提高光催化效率。

Han 等^[35]制备的 TiO_2 纳米片/石墨烯片层(TS-GNSs)具有较大的光致发光强度和较低电子阻抗,并在紫外照射下体现出显著的光催化活性。在 25min 内,TS-GNSs 对罗丹明 B 的降解率约 100%。Almeida 等^[36]将 TiO_2 、氧化亚铜(Cu_2O)以及还原氧化石墨烯复合,该材料能够提高产生的电子-空穴对的有效分离,在表面吸附更多的亚甲基蓝,提高光催化效率。Ma 等^[37]制备了磷酸银/还原氧化石墨烯($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{rGO}$)复合材料并降解罗丹明 B,证明该材料比纯磷酸银(Ag_3PO_4)及以 Ag(I) -牛血清白蛋白(BSA)为前驱体的 Ag_3PO_4 的光催化特性更好。Liu 等^[38]采用微波还原法在氧化铋(Bi_2O_3)前驱体溶液中制备了氧化铋-还原氧化石墨烯($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RGO}$)复合材料。在可见光照射下,纯 Bi_2O_3 对甲基橙和亚甲基蓝最大降解率分别为 78% 和 76%,而使用 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RGO}$ 复合材料对甲基橙和亚甲基蓝的降解率可达 93% 和 96%。Gao^[39]采用原位水热法制备了氧化石墨烯-钨酸铋($\text{GO-Bi}_2\text{WO}_6$),并通过乙二醇还原 GO,形成了石墨烯- Bi_2WO_6 复合材料,在可见光条下降解罗丹明 B 的降解效率提高了 45%。Sun 等^[40]采用一步水热合成法制备了 Bi_2WO_6 量子点(QDs)修饰的还原氧化石墨烯片层($\text{RGO-Bi}_2\text{WO}_6$ QDs),其电子寿命与纯 Bi_2WO_6 QDs 相比增加了 8 倍。Liu 等^[41]采用一步水热法制备了氧化铋-石墨烯纳米复合材料,在可见光照射条下降解甲基橙,在 2.0% (wt, 质量分数,下同)石墨烯负载条件下,比纯氧化铋的光催化降解率增加了近 6 倍。Gao 等^[42]采用溶剂热法制备了石墨烯/氯化铋(BiOCl),石墨烯的复合使降解甲苯的光降解效率明显增加。Joshi 等^[43]采用静电喷涂沉积技术(ESD)制备了石墨烯-ZnO 复合薄膜,其对亚甲基蓝的降解率比 ZnO 明显增强。在退火温度为 300°C ,负载的石墨烯用量为 0.1% 条件下,该材料表现出最佳的光催化活性。He 等^[44]采用相分离水解-溶剂热法将 Fe_2O_3 纳米粒子与石墨烯复合,并用 N 掺杂,制备了高可见光活性的改性石墨烯- Fe_2O_3 纳米复合光催化材料。在降解气相乙醛和液相苯酚时,石墨烯的复合和 N 掺杂能有效提高 Fe_2O_3 的可见光催化活性。

4.2 石墨烯自身参与光催化反应

将石墨烯与光催化材料复合进行光催化反应,是从改变禁带宽度、激发电子-空穴复合概率和光催化剂的吸附性等角度,提高了光催化效率,但都是从

光催化材料出发,并没有深入探究石墨烯材料本身光催化的性质。研究表明,石墨烯本身也能够参与光催化反应。在溶液光照条件下,石墨烯吸收光子的能量激发共轭 π 键产生电子(e^-)-空穴(h^+)对^[45],电子与空穴在电场的作用下分离并迁移到石墨烯表面,在石墨烯表面发生氧化还原反应^[46]。空穴与氧化氢(H_2O)和 OH^- 反应产生羟基自由基 $\cdot OH$,电子则结合水中的氧生成过氧化物 $\cdot O_2$,而 $\cdot O_2$ 并不稳定,会与 H_2O 继续发生反应,最终也产生 $\cdot OH$ ^[47], $\cdot OH$ 具有强氧化性,从而彻底降解。Yeh 等^[48]发现在紫外或可见光照射条件下,GO 能够稳定地光催化甲醇水溶液或者纯水分解产生氢气。Bustosramírez 等^[49]研究表明,没有掺杂过的 GO 能够有效降解水中的对氯苯酚污染物。Kumar 等^[50]对 GO 纳米片层的厚度和结构进行了精准的控制,通过化学处理,使 GO 上有很多具有光学特性的含氧官能团,并用其在太阳光照射条件下光催化降解亚甲基蓝染料溶液,经计算,对亚甲基蓝染料溶液降解效率为 60%。Jiang 等^[51]研究了环氧和羟基功能化对电子结构、工作功能、导带极小值/价带极大值(CBM/VBM)位置的影响,并采用密度泛函理论计算了光学吸收光谱,阐明了 GO 作为光催化材料的用途。通过改变表面环氧树脂($-O-$)和羟基($-OH$)基团的覆盖度和相对比,可以调节 GO 材料的带隙和工作功能,以满足光催化剂的要求。GO 材料的电子结构有 40%~50%(33%~67%)的覆盖范围和 $OH:O$ 的配合比为 2:1(1:1)适用于水分解的还原和氧化反应。GO 可见光光催化材料最优为 50%的覆盖率和 $OH:O$ 为 1:1 的配合比。Putri 等^[52]研究发现 GO 的芳香骨架上的含氧基团能够促进离子和非离子的相互作用,通过表面化学修饰和边缘缺陷,可以改变其物理化学性质。Sun 等^[53]研究发现,化学法还原 GO 可以有效激活过氧单硫酸盐(PMS)产生活性的硫酸盐自由基。而所产生的硫酸盐自由基是一种具有高氧化电位(可达到 2.5~3.1V)的强氧化性物质,而羟基自由基只有 2.7V,可以有效分解各种水污染物,在降解苯酚、2,4-二氯苯酚(DCP)和染料(亚甲基蓝)方面,石墨烯优于其他碳的同素异形体以及过渡金属氧化物(Co_3O_4)。

5 总结与展望

石墨烯优异的性能使其在吸附、过滤以及光催化等方面成为良好的水处理材料。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,吸附容量很大,而且 GO 表面富含含氧基团,亲水性较好。三维石墨烯具有更高的比表面积,在吸附方面有更加广阔的前景。石墨烯对离子的过滤作用也非常优异,在海水淡化领域,效率远远高于其他反渗透技术,同时具有反渗透技术成本低、能耗低的优势,可以大规模、经济的解决淡水资源严重短缺的全球性难题。石墨烯具有巨大的比表面积和优异的导电性能,将石墨烯与光催化材料复合,来改变光催化材料的禁带宽度、激发电子-空穴复合概率和光催化剂的吸附性,提高光催化效率。同时,石墨烯本身也可以作为光催化剂直接参与光催化反应,GO 在水中易分散,易于制备,且不需引入其他添加剂,过程简单、便捷。同时,石墨烯的抑菌性也受到了广泛关注,这可能是石墨烯用于水处理的双重优势。

石墨烯及其衍生物也会受溶液 pH、盐型以及离子强度等因素的影响,显现出不同的性质,这些研究为石墨烯在水处理方面的实际应用奠定了一定的基础。石墨烯材料在水处理方面具有十分光明的前景,但是现有研究主要停留在理论阶段,面向实际应用的研究较少;而且石墨烯在水处理领域的理论探究尚不健全,对污染物去除的选择性尚不能控制;另外,要实现石墨烯和石墨烯基材料大规模、低成本的生产和回收仍存在重大挑战。

参考文献

- [1] Richardson. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues 2012[J]. Analytical Chemistry, 2013, 78(12): 747-778.
- [2] Fewson, Charles A. Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance[J]. Trends in Biotechnology, 1988, 6(7): 148-153.
- [3] Ali I. New generation adsorbents for water treatment[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(10): 5073-5091.
- [4] Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, et al. Carbocatalysis by graphene-based materials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(12): 6179-6212.
- [5] Kong X, Sun Z, Chen M, et al. Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(11): 3260-3266.
- [6] Yu D, Nagelli E, Du F, et al. Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer[J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1(14): 2165-2173.
- [7] Hu X, Yu Y, Hou W, et al. Effects of particle size and pH value on the hydrophilicity of graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2013, 273(19): 118-121.
- [8] Shih C J, Lin S, Sharma R, et al. Understanding the pH-de-

- pendent behavior of graphene oxide aqueous solutions: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study[J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 235-241.
- [9] Taniguchi T, Kurihara S, Tateishi H, et al. PH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide[J]. *Carbon*, 2015, 84(1): 560-566.
- [10] Zhu C, Yun J, Wang Q, et al. Adsorption of ion pairs onto graphene flakes and impacts of counterions during the adsorption processes[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 329-337.
- [11] G C, Ee F, Vv C. Can inorganic salts tune electronic properties of graphene quantum dots? [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(26): 17413-17420.
- [12] Tachikawa H, Nagoya Y, Fukuzumi T. Density functional theory (DFT) study on the effects of Li^+ doping on electronic states of graphene[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6148-6152.
- [13] Chowdhury I, Duch M C, Mansukhani N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6288-96.
- [14] Tajizadegan H, Torabi O, Heidary A, et al. Study of methyl orange adsorption properties on $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite adsorbent particles[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(26): 12324-12334.
- [15] Altmann J, Rehfeld D, Träder K, et al. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal[J]. *Water Research*, 2016, 92: 131-139.
- [16] Ge X, Shi L, Wang X. Dechlorination of reformate via chemical adsorption reactions by ce-y zeolite[J]. *Ind Eng Chem res*, 2014, 53(15): 6351-6357.
- [17] Bradder P, Ling S K, Wang S, et al. Dye adsorption on layered graphite oxide[J]. *J Chem Eng Data*, 2011, 56(1): 138-141.
- [18] Deng X, Lü L, Li H, et al. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/3): 923-930.
- [19] Sun Y, Wang Q, Chen C, et al. Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 6020-6028.
- [20] Wu W, Yang Y, Zhou H, et al. Highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using graphene oxide[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2013, 224(1): 1372-1379.
- [21] Wang H, Yuan X, Wu Y, et al. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279(8): 432-440.
- [22] Jin Z, Wang X, Sun Y, et al. Adsorption of 4-n-nonylphenol and bisphenol-a on magnetic reduced graphene oxides: a combined experimental and theoretical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9168-9175.
- [23] Chen Y, Chen L, Bai H, et al. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 1992-2001.
- [24] Liu X, Zhou Y, Nie W, et al. Fabrication of hydrogel of hydroxypropyl cellulose (HPC) composited with graphene oxide and its application for methylene blue removal[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(18): 6113-6123.
- [25] Li W, Song G, Wu L, et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions[J]. *Sci Rep*, 2013, 3(7): 2125-2130.
- [26] Lei Y, Chen F, Luo Y, et al. Three-dimensional magnetic graphene oxide foam/ Fe_3O_4 nanocomposite as an efficient adsorbent for Cr(VI) removal[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(12): 4236-4245.
- [27] Cohen-Tanugi, Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3602-3608.
- [28] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [29] Huang H, Mao Y, Ying Y, et al. Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(53): 5963-5969.
- [30] Yu P T, Paul D R, Tai S C. Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 458(9): 199-208.
- [31] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. *Science*, 2012, 335(6067): 442-444.
- [32] Lou Y, Liu G, Liu S, et al. A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307(18): 631-637.
- [33] Hung W S, An Q F, Guzman M D, et al. Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide[J]. *Carbon*, 2014, 68(3): 670-677.
- [34] Zhang H, Chen G, Bahnemann D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(29): 5089-5121.
- [35] Han Z, Wei L, Pan H, et al. Variant effect of graphene sheets and ribbons on photocatalytic activity of TiO_2 sheets/graphene composite[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 398: 399-406.
- [36] Almeida B M, Jr M a M, Bettini J, et al. A novel nanocomposite based on $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide with enhanced solar-light-driven photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 419-431.

- [37] Ma P, Chen A, Wu Y, et al. Ag(I)-bovine serum albumin hydrogel-mediated formation of Ag_3PO_4 /reduced graphene oxide composites for visible-light degradation of rhodamine B solution[J]. *J Colloid Interface Sci.* 2014, 417(3):293-300.
- [38] Liu X, Pan L, Lv T, et al. Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2013, 408(1):145-148.
- [39] Gao E, Wang W, Shang M, et al. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene- Bi_2WO_6 composite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(7):2887-2893.
- [40] Sun S, Wang W, Zhang L. Bi_2WO_6 quantum dots decorated reduced graphene oxide: improved charge separation and enhanced photoconversion efficiency[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(18):9113-9120.
- [41] Liu H, Cao W R, Su Y, et al. Bismuth oxyiodide-graphene nanocomposites with high visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2013, 398(19):161-167.
- [42] Gao F, Zeng D, Huang Q, et al. Chemically bonded graphene/ BiOCl nanocomposites as high-performance photocatalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(30):10572-10578.
- [43] Joshi B N, Yoon H, Na S H, et al. Enhanced photocatalytic performance of graphene- ZnO nanoplatelet composite thin films prepared by electrostatic spray deposition[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2):3647-3654.
- [44] He L, Jing L, Luan Y, et al. Enhanced visible activities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by coupling N-doped graphene and mechanism insight [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 4(3):990-998.
- [45] Matsumoto Y, Koinuma M, Ida S, et al. Photoreaction of graphene oxide nanosheets in water[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(39):19280-19286.
- [46] Hsu H C, Shown I, Wei H Y, et al. Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO_2 to methanol conversion [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1):262-268.
- [47] Boruah P K, Sharma B, Karbhal I, et al. Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 325:90-98.
- [48] Yeh T F, Syu J M, Cheng C, et al. Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(14):2255-2262.
- [49] Bustosramírez K, Barrera Díaz C E, Icazaherrera M D, et al. 4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts[J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2015, 13(1):33-38.
- [50] Kumar S, Kumar A. Chemically derived luminescent graphene oxide nanosheets and its sunlight driven photocatalytic activity against methylene blue dye[J]. *Optical Materials*, 2016, 62:320-327.
- [51] Jiang X, Nisar J, Pathak B, et al. Graphene oxide as a chemically tunable 2-D material for visible-light photocatalyst applications[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299(2):204-209.
- [52] Putri L K, Tan L L, Ong W J, et al. Graphene oxide: exploiting its unique properties toward visible-light-driven photocatalysis [J]. *Applied Materials Today*, 2016, 4:9-16.
- [53] Sun H, Liu S, Zhou G, et al. Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10):5466-5469.

收稿日期:2018-06-14

修稿日期:2019-08-27

合成生物学领域生物智造研究获进展

近日,中国科学院深圳先进技术研究院合成所合成基因组中心副研究员戴卓君与杜克大学生物医学工程系教授游凌冲合作,通过结合工程细菌与智能材料实现生物智造。

虽然现代蛋白生产已具备成熟的工艺流程,但是其生产模式严重缺乏机动性与灵活性;一方面,现有的工艺流程,尤其是下游处理的每一步都需要良好的基础建设及大型的精密仪器设备,难以满足落后偏远地区、紧急状态(灾害、交通链断裂等)以及战地情况的蛋白试剂需求。另一方面,精准医疗的迅猛发展提出针对患者个体的小剂量、定制化、快速高效的蛋白生产。这些要求都对传统蛋白生产的模式提出了巨大挑战。

基于现有的问题,研究团队提出了一个全新的设计:通过建立工程细菌与智能材料的双向响应,实现集成(integrated)的蛋白表达、释放、分离与运输。设计思路如视频所示,通过利用智能微胶囊包裹植入基因线路的大肠杆菌(MSB, Microbial Swarmbot),一方面,细菌在胶囊中生长达到一定密度后,感知到胶囊的物理空间局限从而自主裂解,释放出体内表达的蛋白(来自工程细菌的针对材

料的响应);另一方面,细菌的生长改变了环境的 pH、离子强度等,促使智能微胶囊实现从溶胀到收缩的转换(来自智能胶囊的针对细菌的响应)。

胶囊尺寸的变化带来的挤出效应将细菌释放出的目标蛋白高效地从胶囊内部输送到外部,而胶囊的三维网络交联结构限制了活细菌的运动,有效地起到分离作用。系统通过培养基的置换重置到起始状态,此时胶囊恢复溶胀,细菌从低密度开始生长,从而实现持续的蛋白生产。

为进一步展示 MSB 平台优势以及潜在的应用场景,研究人员尝试在平台下游接入多种不同应用。包括利用微流控系统展示蛋白(β -内酰胺酶)的表征;在下游接入不同的纯化模块,实现单种或多种蛋白(包括多种药物制剂蛋白)的一体式纯化;检测两种蛋白的偶联反应(利用 FRET 效应);通过物理隔离的菌群分工合作得到更高性能的酶产物,以及重构体外的脂肪酸合成通路合成脂肪酸等。该研究的实验数据表明 MSB 可持续工作约 7d;在合适的保存条件下,MSB 可保存相当长的时间不影响其效果;只需要加入培养基,重悬 MSB,培养,就可以直接通过下游接入纯化模块得到纯化后的蛋白试剂。(新型)