

氨基化石墨烯气凝胶的制备及其对 Cr(VI) 吸附性能研究

王学川^{1,2} 魏 菲^{1,2} 李 季^{1,2} 裴逢春¹ 秦 楠¹

(1. 陕西科技大学, 西安 710021; 2. 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021)

摘 要 以四乙烯五胺(TEPA)为氮源和改性剂,对氧化石墨烯(GO)进行氨基化改性,通过一步水热法制备四乙烯五胺-石墨烯气凝胶(TEPA-GA),采用 FT-IR、XRD、拉曼光谱、SEM、XPS、TG 等方法对产品的化学结构与形貌进行表征及性能检测。结果表明,通过 TEPA 成功将 GO 进行氨基化改性,并制备出具有多孔互穿网络结构的 TEPA-GA,其具有超轻、密度小及热性能优异等特点。再将 TEPA-GA 用于对 Cr(VI)的吸附研究,发现在最佳吸附条件下,吸附容量高达 342.48 mg/g。

关键词 氨基功能化,石墨烯,气凝胶,Cr(VI),吸附

Preparation of TEPA-GA for adsorption of toxic Cr(VI) in aqueous media

Wang Xuechuan^{1,2} Wei Fei^{1,2} Li Ji^{1,2} Pei Fengchun¹ Qin Nan¹

(1. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021)

Abstract Tetraethylene pentamine used as a nitrogen source and modifier to amino-functionalized graphene oxide, tetraethylene pentamine-graphene aerogel (TEPA-GA) was prepared by one-step hydrothermal method. The structure and morphology of the TEPA-GA were characterized by FT-IR, XRD, Raman, SEM, XPS and TG. The results showed that graphene aerogel was successfully modified by TEPA, and TEPA-GA with porous interpenetrating network structure were prepared, which had super light and good thermal properties. TEPA-GA was used to study the adsorption of Cr(VI). Under the optimum adsorption conditions, the adsorption capacity was up to 342.48 mg·g⁻¹.

Key words amino-functionalization, graphene, aerogel, Cr(VI), adsorption

随着工业的迅猛发展,水污染问题愈演愈烈^[1]。含铬废水广泛存在于工业废水中,主要来源为金属冶炼、电镀、印染、制革及其他化工行业产生的工业废水。水体中的 Cr(III)极易被氧化为 Cr(VI),而 Cr(VI)毒性极强,具有致癌、致畸等毒性,对环境 and 人类健康造成了严重的威胁。因此,实现对 Cr(VI)的高效处理刻不容缓。石墨烯气凝胶(GA)作为一种新型高效的吸附剂,具有吸附速率快、吸附容量大等优点,可高效处理水体中的 Cr(VI)。

GA 是一类以石墨烯为前驱体通过化学还原法、模板法、水热法等方法诱导二维石墨烯片层自组装后,得到的具有互穿网络结构的轻质三维材料,也被称为石墨烯泡沫^[2-3]、石墨烯海绵^[4-5]等。2D 石墨烯片层堆积得到三维石墨烯气凝胶材料,不仅可以

防止片层间团聚严重的现象,还可以最大限度地保留其单层石墨烯的独特性质,并赋予 GA 多孔互穿网络结构等优异的性能,因而应用领域也更加广泛^[6]。

国内外研究者对 Cr(VI)的处理方法进行了大量的研究,处理方法总体上可以归纳为化学法、生物法和物理法。然而,化学法消耗了大量的化学试剂,产生大量污泥的同时有可能引入其他污染,对污泥处理不当还会引发二次污染等问题;生物法只能处理浓度较低的含铬废水,高浓度的 Cr(VI)会对大多数微生物产生毒性作用,且利用生物法处理废水的周期通常较长;物理法中的吸附法是目前高效处理含铬废水的主要方法之一。GA 由于具有多孔隙结构、大的比表面积并且易于分离回收等优点,被认为是水处理的一种理想材料。

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0308500)

作者简介:王学川(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事生物质绿色化学品的开发及复合高分子材料的研究。

本研究首先以 Hummers 氧化法制备氧化石墨烯(GO),以价格低廉的四乙烯五胺(TEPA)作为改性剂和氨源,通过一步水热法成功制备氨基化石墨烯气凝胶(TEPA-GA)。该方法工艺简单,操作简便,制备的 TEPA-GA 具有超低密度、高吸附效率等优点,将其用于对 Cr(VI)的吸附,吸附容量高达 342.48mg/g,是文献报道的吸附容量的 3 倍^[7]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

鳞片石墨(GN,500 目,分析纯),青岛金日来石墨有限公司;TEPA(分析纯),玛雅试剂有限公司;高锰酸钾(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;五氧化二磷(分析纯),麦克林试剂有限公司;98%浓硫酸(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;硝酸钠(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;30%过氧化氢(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;过硫酸钾(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂。

数控超声波清洗器(KH-300DE 型),昆山禾创超声仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(300798 型),北京莱伯泰科仪器有限公司;冷冻干燥机(LGJ-900 型),美国 THEM 有限公司;X-射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,VECTOR-22 型),德国布鲁克公司;X 光电子能谱(XPS,AXIS SUPRA 型),热重分析仪(TG,Q500 型),美国 TA 公司;环境扫描电子显微镜(SEM,FEI Q45+EDAX 型),美国 FEI 和 EDAX 公司;激光显微拉曼成像光谱仪(Raman,In Via Reflex 型),美国 THEM 公司;透射电子显微镜(TEM,FEI Tenai G2 F20 S-TWIN 型),美国 FEI 公司。

1.2 TEPA-GA 的制备

1.2.1 氧化石墨的制备

参考相关文献[8],通过改进的 Hummer 法制备氧化石墨^[9],主要分为预氧化过程和过氧化过程。

1.2.2 TEPA-GA 的制备

取一定量上述干燥的氧化石墨于烧杯中,加入 20mL 蒸馏水,超声处理 1h 后得到分散均匀的 GO 悬浮液;移取一定量的 TEPA 加入到上述 GO 悬浮液中,混合均匀,移入带有聚四氟乙烯内胆的反应釜中,于 180℃下反应 12h,得到四乙烯五胺-石墨烯水凝胶;再用蒸馏水和无水乙醇水溶液辅助透析洗涤 2d 以上,冷冻干燥 48h 得到 TEPA-GA。制备过程见图 1。

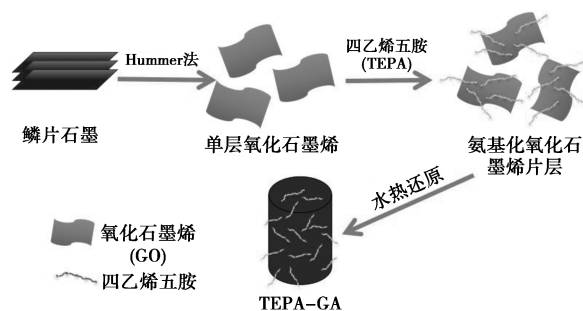


图 1 TEPA-GA 的制备示意图

1.3 测试与表征

傅里叶红外光谱:扫描范围为 4000~500cm⁻¹; X-射线衍射仪:扫描速率为 2.4°/min,扫描范围为 5°≤2θ≤60°;显微共聚焦拉曼光谱:扫描范围为 500~3000cm⁻¹,激发波长为 633nm;扫描电镜:样品在液氮中淬断后进行表面喷金处理,测试电压为 5k~10kV;X 射线光电子能谱分析:辐射源为 AlKα (hν=14846eV),分析室真空度为 13310Pa;透射电子显微镜:测试电压 3kV,以铜网作为基底;热重测试:以氮气为载气,升温速率 10K/min,测试温度 50~600℃;紫外分光光度计:于波长 533nm 处测定吸光度。

1.4 Cr(VI)的吸附性能研究

向锥形瓶中移取 30mL 初始浓度为 100mg/L 的重铬酸钾标准溶液,再投加 0.005g TEPA-GA;然后置于恒温水浴振荡器中,在一定温度下振荡一定时间,达到吸附平衡后用二苯碳酰二肼分光光度法于 540nm 波长处测定吸光度^[10]。吸附容量计算公式见式(1)。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)v}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附容量,mg/g; c_0 和 c_e 分别为溶液中 Cr(VI)的初始浓度和吸附平衡浓度,mg/L; v 为溶液体积,L; m 为吸附剂投加量,g。

2 结果与讨论

2.1 制备条件的优化

2.1.1 GO 悬浮液浓度的优化

控制水热反应时间为 12h,反应温度为 180℃,TEPA 用量为 4mL,对 GO 悬浮液的浓度进行优化。分别选取浓度为 1~5mg/mL 的 GO 悬浮液制备凝胶,图 2 为不同浓度 GO 悬浮液制备得到的 TEPA-GA 照片。由图可见,当 GO 悬浮液浓度小于 3mg/mL 时,凝胶未完全成型;当 GO 悬浮液浓度达到 3mg/mL 及以上时,得到圆柱状的凝胶。主

要原因在于,当 GO 浓度过小时,GO 片层间的有效碰撞几率较小, π - π 堆积作用较弱^[11],不足以支撑凝胶的宏观结构;而当浓度增大到 3mg/mL 时,经过

水热还原后的 GO 片层间在较强的 π - π 堆积作用下进行自组装从而构建得到三维凝胶结构。因此,实验中选用浓度为 3mg/mL 的 GO 悬浮液。

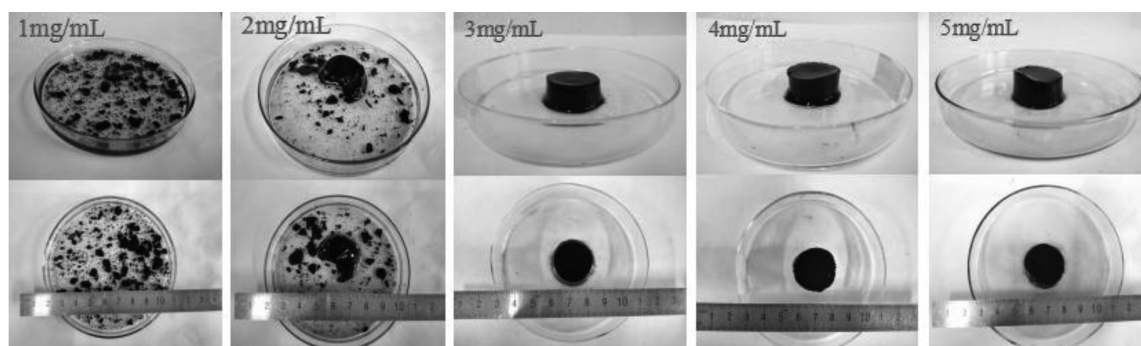


图2 不同 GO 浓度制备的 TEPA-GA 照片

2.1.2 TEPA 用量的优化

本实验制备的 TEPA-GA 用于对 Cr(VI) 的吸附,因此,以 Cr(VI) 的吸附容量为考察指标,对 TEPA 的用量进行优化。图 3 为不同 TEPA 用量对产物吸附性能影响的关系图,由图可见,在不加 TEPA 的情况下,GA 对 Cr(VI) 的吸附容量仅为 111.99mg/g;而加入 TEPA 后,吸附容量迅速增加。当 TEPA 用量小于 0.5mL 时,随着 TEPA 用量的增加,TEPA-GA 对 Cr(VI) 的吸附性能逐渐提高;TEPA 用量达到 0.5mL 时,TEPA-GA 吸附性能最佳,达到 342.48mg/g;而当其用量继续增加时,吸附性能逐渐下降,这是由于 TEPA 对 GO 具有一定的还原作用^[12],当用量过大时,还原程度过高,造成石墨烯片层间 π - π 堆积作用加剧从而团聚严重,导致石墨烯气凝胶比表面积减小,因而吸附容量减小。

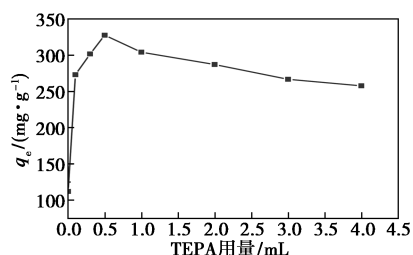


图3 不同 TEPA 用量对产物吸附性能的影响

2.2 TEPA-GA 的测试与表征

2.2.1 样品外观与内部形貌分析

为了观察 GN 和 GO 的微观形貌,对二者进行了 TEM 测试,图 4 为 GN 和 GO 的 TEM 图。由图可见,GN[图 4(a)]较厚;通过 Hummers 法制备的氧化石墨经超声剥离后成功得到单片层的 GO^[13],如薄纱般的 GO 片层表面有轻微的波浪褶皱[图 4(b)]。

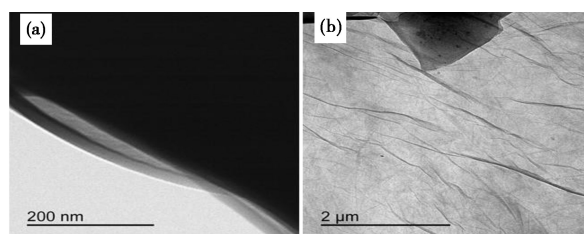


图4 GN(a,×3000)与 GO(b,×300)的 TEM 图

图 5 为不同放大倍数下的 TEPA-GA 的 SEM 图。由图可见,TEPA-GA 具有三维网络结构和丰富的开放型孔结构,因此其比表面积较大,可以极大地提高对 Cr(VI) 的吸附容量。

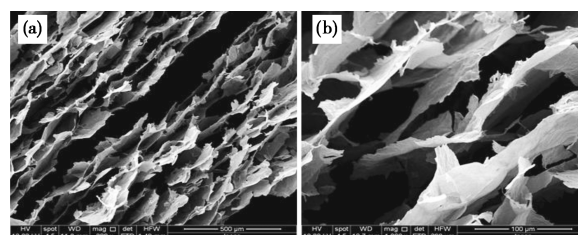


图5 TEPA-GA 不同放大倍数的 SEM 图
[(a)×200;(b)×1000]

图 6 为 TEPA-GA 的宏观形貌的照片,因其质量极小,仅为 0.05g,密度为 6.77mg/cm³,使得其可以立于蒲公英上而不会压塌蒲公英的绒毛。可见,



图6 TEPA-GA 立于蒲公英上的照片

TEPA-GA 属于超轻材料,有研究者称 GA 是比空气还轻的材料。

2.2.2 FT-IR 分析

图 7 为 GO 和 TEPA-GA 的 FT-IR 谱图。由图可见,GO 谱图中, 3369cm^{-1} 宽峰对应于一 OH 的伸缩振动峰, 1732cm^{-1} 为羧基中的 C=O 双键的伸缩振动峰, 1625cm^{-1} 为芳环上的 C=C 伸缩振动峰, 1385cm^{-1} 为 C—OH 的弯曲振动峰, 1081cm^{-1} 为环氧基团 C—O—C 的伸缩振动峰,以上特征峰说明含氧官能团将天然石墨氧化插层,成功制备了 GO^[14]。而在 TEPA-GA 的谱图中, 2947cm^{-1} 和 2838cm^{-1} 处的特征峰归属于 TEPA 分子链上的 —CH₂ 的伸缩振动峰, 1656cm^{-1} 和 1569cm^{-1} 分别归属于酰胺 I 带和酰胺 II 带,这表明 TEPA 成功将 GO 氨基化;并且对应环氧基的 C—O—C 伸缩振动峰 1005cm^{-1} 强度也明显减弱,其归因于 GO 片层上环氧基与 TEPA 的 —NH₂ 的亲核取代反应,消耗了 GO 片层上大量环氧基^[15]。因此,在高温高压的水热反应下,TEPA 既与环氧基发生亲核取代反应,又将部分 —COOH 进行了酰胺化。

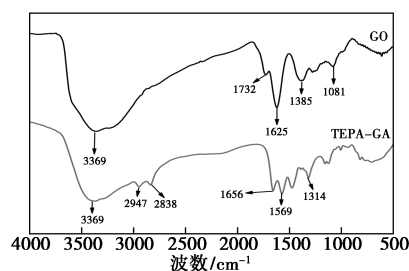


图 7 GO 和 TEPA-GA 的 FT-IR 谱图

2.2.3 XRD 分析

图 8 为 GN、GO 和 TEPA-GA 的 XRD 谱图,由图可见,天然 GN 和 GO 结晶度较好,二者分别在 $2\theta=26.42^\circ$ 和 $2\theta=10.92^\circ$ 处出现强的衍射峰。根据 Bragg 方程($2d\sin\theta=n\lambda$),可计算出天然 GN 和 GO 的层间距分别为 0.33nm 和 0.81nm(001 晶面衍射峰)。这一现象说明含氧官能团成功对天然 GN 进

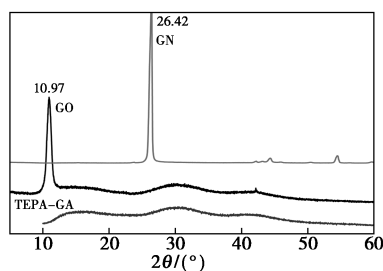


图 8 GN、GO、TEPA-GA 的 XRD 曲线谱图

行插层,使其层间距扩大^[16]。相较于 GO,TEPA-GA 没有较强的特征衍射峰,只有几处较弱的弥散峰,说明经水热反应后,GO 片层被部分还原。

2.2.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱通常被用来研究碳材料的结构特性,能对碳材料的内部缺陷(D 峰)、sp² 杂化的碳原子的平面振动峰(G 峰)和堆垛性质(2D 峰)提供丰富的信息^[17-18]。图 9 为 GN、GO 和 TEPA-GA 的拉曼谱图,由图可见,天然 GN 在 1548cm^{-1} 出现 G 峰却无 D 峰出现,原因是天然 GN 是由碳原子以 sp² 杂化轨道形成的六边形以蜂窝状周期性排列的多层结构的碳材料。GO 的 D 峰和 G 峰分别位于 1347cm^{-1} 和 1575cm^{-1} 处,其中 D 峰为局部缺陷产生的缺陷峰,是由 C—C 的无序振动引起的,表征 sp³ 杂化碳;G 峰则是 sp² 杂化碳的反映, I_D/I_G 值为 1.17。TEPA-GA 的拉曼谱图中在 1351cm^{-1} 和 1596cm^{-1} 处出现了 D 峰和 G 峰,相比于 GO,TEPA-GA 的 I_D/I_G 值减小到了 0.94,说明 GO 有部分 sp² 杂化碳转变为 sp³ 杂化碳^[19],由此可知,GO 片层被部分还原,这是 GO 片层与 TEPA 进行亲核取代的结果,与 XRD 分析结果一致。

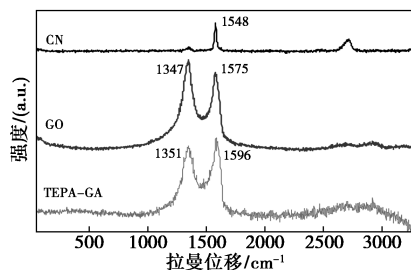


图 9 GN、GO、TEPA-GA 的拉曼谱图

2.2.5 TG 分析

TG 分析主要研究材料的热稳定性、热分解作用和氧化降解等化学变化,还广泛应用于研究涉及质量变化的所有物理过程。本研究对 GO 和 TEPA-GA 进行了 TG 分析,结果如图 10 所示。由图可见,GO 在 212.2°C 有明显的失重效应,这主要是由于 GO 中丰富的含氧官能团的分解效应引起的^[20],此时 GO 被完全还原为石墨烯;当温度升高至 600°C 时,失重率达 50.8%。相比之下,TEPA-GA 的热稳定性有了很大的提高,其在 600°C 时热失重为 28.4%。TEPA-GA 主要在 110.4°C 和 330.6°C 出现两个失重阶段,由于 TEPA-GA 具有比表面积大等优点而成为一种吸附性能较好的吸附剂,第一个失重阶段代表在 110.4°C 时 TEPA-GA 的物理吸附水的蒸发;第二个失重阶段主要是由含

氧官能团和伯胺基、仲胺基的分解引起的^[21]。

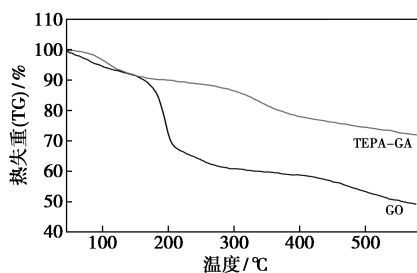


图10 GO和TEPA-GA的热失重曲线图

2.2.6 XPS分析

XPS谱图提供了GO和TEPA-GA表面官能团类型的相关信息(图11)。图11(a)为GO和TEPA-GA的XPS全谱图,由图可见,GO只有C 1s和O 1s,而TEPA-GA出现了N 1s,说明成功地将TEPA引入到GO片层上。图11(b)为TEPA-GA的N 1s谱图,由图可见,位于399.09、399.96、401.38eV处的峰分别对应于TEPA-GA的NH(R)、N—C=O和—NH₂^[22]。说明在高温高压条件下,TEPA的—NH₂不仅与GO的环氧基发生亲核取代反应,而且将部分—COOH酰胺化,因此出现基团N—C=O^[23],这与FT-IR的分析结果一致。

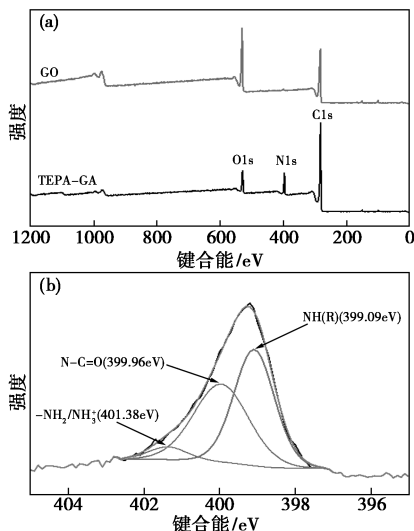


图11 GO与TEPA-GA的XPS全谱图(a)和TEPA-GA的N 1s谱图(b)

2.3 吸附性能研究

2.3.1 溶液初始pH对吸附性能的影响研究

称取0.005g TEPA-GA,在吸附温度为40℃、吸附时间为2h的条件下,考察溶液不同pH对TEPA-GA吸附性能的影响,结果如图12所示。由图可见,溶液初始pH对吸附性能有显著影响,TEPA-GA对Cr(VI)的吸附容量随pH的升高急剧

下降。通常情况下,pH<2时,Cr(VI)在溶液中主要以H₂CrO₄和HCrO₄⁻的形式存在;当pH=2~5时,HCrO₄⁻是主要存在形式,同时也有少量Cr₂O₇²⁻和CrO₄²⁻存在;当pH较高时,Cr₂O₇²⁻和CrO₄²⁻为主要存在形态;当pH>7时,仅CrO₄²⁻能稳定存在于溶液中^[24]。当pH较低时,由于质子化作用,TEPA-GA表面的氨基带正电荷,与阴离子Cr(VI)之间存在较强的静电吸附作用,从而使吸附容量大大提升,吸附效果显著;而当pH逐渐升高,吸附剂表面正电荷减少,与此同时,溶液中越来越多的一OH也会与Cr(VI)竞争占用一部分吸附位点,因此吸附容量急剧下降。

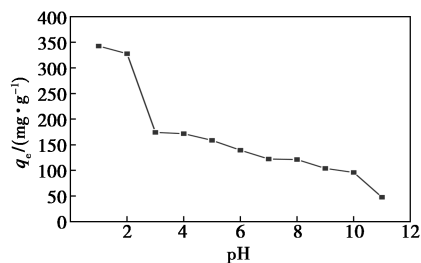


图12 pH对TEPA-GA吸附性能的影响

2.3.2 温度对吸附性能的影响研究

称取0.005g TEPA-GA,溶液初始pH=1,吸附时间2h,考察不同温度对TEPA-GA吸附性能的影响,结果如图13所示。由图可见,在一定范围内,随着温度的升高,TEPA-GA的吸附容量随之增加;但当温度超过40℃后,吸附容量反而会下降。这是因为当温度适当升高时,Cr(VI)和TEPA-GA分子间相对运动加剧,增加了吸附剂与吸附质的碰撞几率,加速了Cr(VI)进入TEPA-GA孔道的传输速率,因此吸附容量增加;而当温度过高时,分子运动太过剧烈,导致吸附剂和吸附质分子不易静电结合,出现解吸的现象,因而导致吸附容量减小。

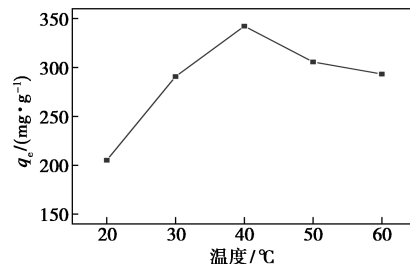


图13 温度对TEPA-GA吸附性能的影响

2.3.3 吸附时间对吸附性能的影响研究

取0.005g TEPA-GA,控制溶液初始pH=1,吸附时间2h,吸附温度为40℃,吸附时间对吸附性

能的影响如图 14 所示。由图可见,吸附时间在 1h 以前,TEPA-GA 对 Cr(VI) 的吸附容量急剧增加;但当吸附时间超过 1h 后,吸附容量基本保持不变。说明在 1h 时吸附已经达到饱和即吸附平衡,此时吸附容量高达 342.48mg/g,是文献中报道的吸附容量的 3 倍^[7]。

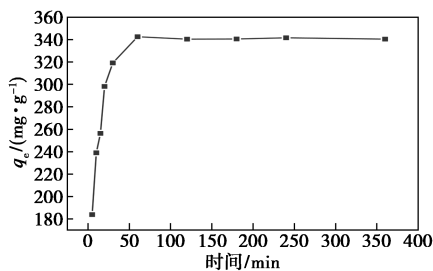


图 14 吸附时间对 TEPA-GA 吸附性能的影响

3 结论

采用简单易行的一步水热法制备氨基化的 GA,通过单因素实验优化出制备 TEPA-GA 时 GO 悬浮液的适宜浓度为 3mg/mL,TEPA 的最佳用量为 0.5mL。通过采用相关仪器对产品结构进行表征及性能检测,结果表明,成功将氨基引入到石墨烯片层上,成功制备出具有三维互穿网络多孔结构的氨基化石墨烯气凝胶 TEPA-GA,且其具有较好的热稳定性。TEPA-GA 作为一种高效吸附剂应用于对 Cr(VI) 的吸附,最优吸附条件:溶液初始 $\text{pH}=1$,吸附温度为 40°C ,吸附时间为 1h。在此条件下的吸附容量高达 342.48mg/g,是文献中报道的吸附容量的 3 倍。这一新型气凝胶材料既解决了吸附材料在吸附过程中对水体造成二次污染的问题,其互穿网络多孔结构也大大提高了吸附性能,对水处理领域有一定的实际意义。

参考文献

[1] Fang Q, Shen Yi, Chen B L. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 753-771.

[2] Goh B M, Yu W, Reddy M V, et al. Filling the voids of graphene foam with graphene "ggshell" for improved lithium-ion storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12): 9835-9841.

[3] Du X, Liu H Y, Mai Y M. Ultrafast synthesis of multifunctional N-doped graphene foam in an ethanol flame[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 453-462.

[4] Kim B J, Yang G, Park M J, et al. Threedimensional graphene foam-based transparent conductive electrodes in GaN-based blue light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(16):

161902.

- [5] Chun S, Hong A, Choi Y, et al. A tactile sensor using a conductive graphene-sponge composite[J]. Nanoscale, 2016, 8(17): 9185-9192.
- [6] Shi Q, Cha Y, Song Y, et al. 3D graphene-based hybrid materials: synthesis and applications in energy storage and conversion[J]. Nanoscale, 2016, 8(34): 15414-47.
- [7] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process[J]. ACS Nano, 2012, 6(3): 2693.
- [8] Marciano D C, Kosynkin D V, Brrlin J M, et al. Improved Synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [9] Chauke V P, Maity A, Chetty Avashnee. High-performance towards removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using graphene oxide-alpha cyclodextrin-polypyrrole nanocomposites[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211: 71-77.
- [10] Xu Y X, Sheng K X, Li C. Self-Assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [11] Ma H L, Zhang Y W, Hu Q H, et al. Chemical reduction and removal of Cr(VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 5914-5916.
- [12] Wu Y, Han J L, Wang H, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 394: 183-191.
- [13] Peng W, Xie Z, Cheng G, et al. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 9.
- [14] Ma H L, Zhang Y W, Hu Q H, et al. Chemical reduction and removal of Cr(VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 5914-5916.
- [15] Scaffaro R, Maio A, Lopresti F, et al. Synthesis and self-assembly of a PEGylated-graphene aerogel[J]. Composites Science and Technology, 2016, 128: 193-200.
- [16] Reich S, Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite[J]. Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2004, 362(1824): 2271-2288.
- [17] Domingo C, Santoro G. Raman spectroscopy of carbon nanotubes[J]. Optica Pura Y Aplicada, 2007, 40(2): 175-186.
- [18] Wang C C, Yang S D, Ma Q, et al. Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds[J]. Carbon, 2017, 118: 765-771.
- [19] Mi X, Huang G H, Xie W S, et al. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions[J]. Carbon, 2012, 50: 4856-4864.

(下转第 188 页)