

# 石墨烯基吸附剂的特性、吸附原理、改性复合及研究方法

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.007

胡忠良 李敬迎  
席柳江 贡潇如  
朱裔荣

湖南工业大学  
冶金与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 石墨烯具有独特的结构和优异性能, 适合用作水处理吸附材料。介绍了与吸附相关的石墨烯的结构及特性, 石墨烯基材料对不同污染物的吸附原理; 基于石墨烯的性质和结构特点, 对石墨烯基材料的改性、复合方法及其研究方法作了较详细论述。鉴于石墨烯基材料再生性能的重要性, 对磁性石墨烯及三维石墨烯吸附材料作了简单介绍, 最后对石墨烯基吸附剂研究的发展方向作了展望。

**关键词:** 石墨烯; 吸附剂; 水处理; 吸附原理; 研究方法

**中图分类号:** TB32

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)01-0048-11

**引文格式:** 胡忠良, 李敬迎, 席柳江, 等. 石墨烯基吸附剂的特性、吸附原理、改性复合及研究方法 [J]. 包装学报, 2021, 13(1): 48-58.

## 0 引言

工业和生活废水中往往含无机、有机等有害物质, 这些污染物能够引发恶性肿瘤、肾脏功能衰竭等多种严重疾病, 对人类的生存和健康构成了严重威胁<sup>[1-2]</sup>。除去水中污染物采用的方法主要有离子交换法、共沉淀法、膜过滤法、萃取法、生化法及吸附法等<sup>[3-9]</sup>。其中, 吸附法具有成本较低、操作简单、不产生二次污染和容易再生等优点, 因而得到广泛应用<sup>[10]</sup>。

目前, 商业应用吸附剂大都采用传统的碳材料, 如活性炭、介孔碳等, 这些碳材料制备简单、前驱体材料来源广泛, 已经在废水净化中得到了广泛应用。作为一种新型碳纳米材料, 石墨烯具有独特二维的平面结构、开放的孔结构以及表面面积大、化

学性质稳定等突出优点, 同时还可以作为结构单元进行材料的复合改性、结构的调控和设计。因此, 近年来石墨烯基吸附材料的研发正逐步成为相关领域的研究热点<sup>[11-15]</sup>。

开发高性能的石墨烯基吸附材料, 需要对其性质、结构、吸附机理以及它们之间的关系等方面有详细的了解。增强对这些知识的理解, 对指导石墨烯基材料吸附剂的制备、结构的优化、吸附性能的提高以及创新其研究方法皆大有裨益。尽管有不少石墨烯吸附材料的综述, 但大都是介绍某类石墨烯吸附剂对重金属、有机染料、有机溶剂等污染物的吸附性能, 而系统介绍石墨烯基复合材料的结构、特性、吸附机理、研究方法及它们间的关系的文献还不多见。本文将介绍石墨烯基吸附剂材料的性质及结构、吸附原理、改性复合和研究方法, 讨论它们间的内在关系, 并对

收稿日期: 2020-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21576075); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4269)

作者简介: 胡忠良(1968-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事能源、环保无机非金属材料方面的研究,  
E-mail: david10103@sina.com

石墨烯基吸附剂今后的研究方向作出展望。以期能使读者掌握石墨烯基吸附剂材料的相关知识, 加深理解石墨烯吸附剂相关理论、方法的本质, 从而对创新石墨烯基吸附剂的研究有所启迪和帮助。

## 1 石墨烯材料的结构和特性

石墨烯材料主要有石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯, 它们的晶型结构见图 1。石墨烯是由单碳原子层组成的二维材料, 碳原子以  $sp^2$  杂化并通过  $\sigma$  键和  $\pi$  键形成紧密相连的正六边形芳香晶形结构<sup>[16]</sup>。氧化石墨烯是将石墨烯氧化, 在碳原子晶格引入大量如—OH、—COOH、羰基、环氧基等含氧功能团而形成的<sup>[17-18]</sup>; 而还原氧化石墨烯是通过各种还原方式, 部分除去氧化石墨烯含氧功能团而得到的<sup>[19]</sup>。

石墨烯因其独特的结构而具有十分优异的性能, 如超高的机械强度, 优异的导电性及导热性等。然而作为水处理吸附剂, 最值得关注的特性是石墨烯材料具有高的比表面积、开放的孔结构及优异的化学稳定性。传统的活性炭因其高比表面积和良好的化学稳定性及其多孔结构, 在吸附领域得到了广泛使用。石墨烯作为一种新型碳材料, 其吸附性能优势更加明显, 应用前景值得期待。

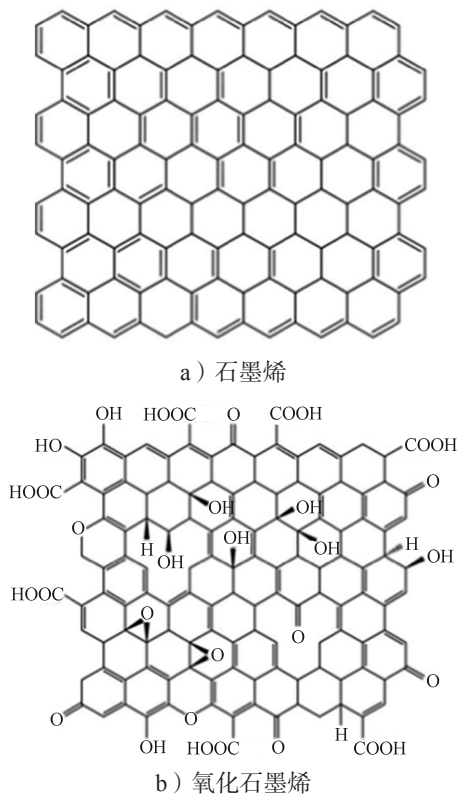


图 1 石墨烯材料的晶型结构

Fig. 1 The crystal structure of graphene materials

目前就吸附剂研究来说, 结构完整的石墨烯材料比较少见, 绝大多数是氧化石墨烯和还原氧化石墨烯。无缺陷的石墨烯基材料制备过程复杂、成本高。作为吸附剂来说, 更重要的是通过引入功能团以及在氧化、还原过程中形成的缺陷结构, 往往有利于形成活性高的吸附点<sup>[19]</sup>。这些吸附点可以提高石墨烯材料的吸附能力, 同时还有助于复合其他功能材料。氧化石墨烯还可以作为结构单元进行自组装或与其他功能材料进行改性复合, 提高其性能。

尽管氧化石墨烯和还原氧化石墨烯对水中无机、有机污染物显示出了优异的吸附能力, 但也存在一些不足之处。其一, 氧化石墨烯在溶剂中分散良好, 而使其在回收过程中处理非常繁琐, 增加了处理成本<sup>[20]</sup>; 其二, 氧化石墨烯和还原氧化石墨烯在吸附过程中往往发生其片层的聚集, 致使其比表面积大大减少, 最终导致性能大大降低<sup>[21-22]</sup>。

## 2 石墨烯基材料吸附作用机理

吸附过程实际上就是石墨烯基吸附剂与污染物发生物理或化学作用的过程, 两者间的作用力、吸附机理与两者的特性及结构密切相关。污染物主要包括金属离子和有机污染物, 图 2 列出了氧化石墨烯与它们发生作用的几种机理。

内配位络合机理: 如图 2 所示, 氧化石墨烯含有丰富的含氧基团, 其中的氧原子含有孤对电子, 而金属离子含有空轨道, 导致两者很容易配位形成络合物。显然该机理主要作用于金属离子。需要指出的是, 氧化石墨烯的含氧功能团还能与其他配位性能强的基团发生接枝反应, 从而进一步增强石墨烯基材料配位络合金属离子的能力<sup>[23-25]</sup>。

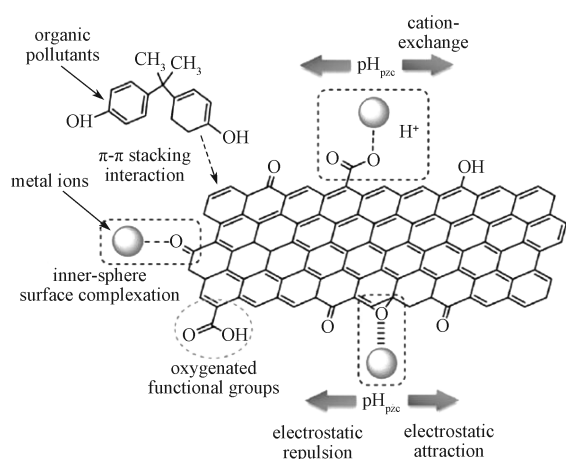


图2 石墨烯基材料几种主要作用机理示意图  
Fig. 2 Sketch illustrating the main adsorption mechanisms of graphene based materials

**$\pi$ - $\pi$  相吸机理:** 石墨烯具有正六边形芳香结构, 在平面内存在离域的大  $\pi$  键, 而对于含有苯环 (或类似苯环) 结构的有机污染物, 其苯环结构也含有离域的  $\pi$  键, 当两者接近时, 会发生较强烈的相吸作用, 这就是  $\pi$ - $\pi$  相吸机理。该机理只作用于含有苯环或类似苯环结构的有机物<sup>[26-27]</sup>。

**离子交换机理:** 氧化石墨烯的  $-\text{COOH}$  基团很容易离解, 从而可以与金属阳离子发生离子交换<sup>[28]</sup>。

**静电作用机理:** 氧化石墨烯分散于溶剂中, 随 pH 值的增大, 其表面电荷性会逐渐由正变负, 带电荷的石墨烯片层会与带电荷的金属离子和有机物离子发生正负电荷的相互吸引, 即静电作用机理<sup>[29-30]</sup>。

**氢键作用机理:** 氧化石墨烯含有众多的含氧基团, 氧原子电负性强, 能与污染物中的氢原子形成氢键。同时氧化石墨中的含氧功能团  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$  的氢原子也可以与污染物中电负性强的原子作用, 形成氢键<sup>[31-32]</sup>。

**疏水作用机理:** 氧化石墨烯可以被制备成一种两亲的物质<sup>[33]</sup>, 其亲水性来源于含氧基团, 而其疏水性在于其芳香结构, 而有机物疏水性强。因此, 对于某些有机污染物, 它们会和氧化石墨烯因发生疏水作用而相互吸引<sup>[34-35]</sup>。

需要指出的是, 氧化石墨烯和还原氧化石墨烯基材料在吸附污染物时, 往往同时包含几种不同的吸附作用。随着吸附环境的变化, 相应各吸附作用的强弱会发生改变, 导致其主要作用机理可发生转化, 从而最终影响其吸附性能。

### 3 石墨烯基材料改性复合

石墨烯基材料的优异吸附性能已经被大量的研究所证明, 但是其在吸附过程中容易出现团聚现象, 且难从溶液中分离, 从而影响了其在废水处理中的实际应用。对石墨烯材料进行改性或复合, 被认为是一种解决上述问题的有效方法, 并且通过改性或复合能充分发挥其性能优势, 可进一步提高其吸附性能。石墨烯基材料的改性复合需要结合其性质/结构特点来进行。氧化石墨烯表面含有的丰富功能团, 可以发生接枝反应, 其表面因氧化或还原过程产生的结构缺陷和这些功能团一道固定纳米粒子, 而氧化石墨烯片层, 可以作为结构单元进行组装, 形成多维度复合材料。如图 3 所示, 石墨烯吸附剂的改性复合主要可分为 3 类。

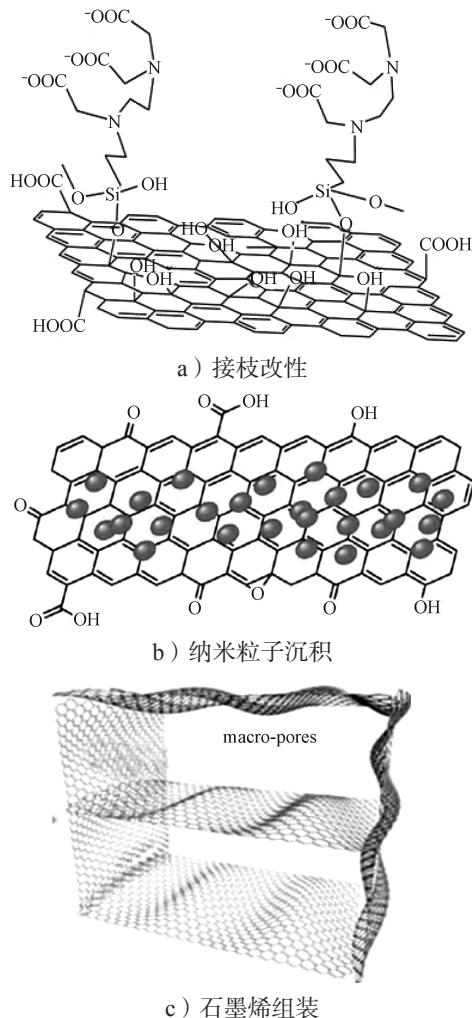


图3 石墨烯的改性复合

Fig. 3 Modification and compositing of graphene materials



### 3.1 接枝改性

氧化石墨烯含有高反应活性的功能团,可以与有机基团发生接枝反应。一般来说这些接枝的功能团能够与目标吸附质发生强烈的螯合作用,从而大大增强氧化石墨烯基材料的吸附性能。如图 3a 所示,氧化石墨烯接枝乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA),使氧化石墨烯对 Pb(II) 的吸附能力提高了 1~2 倍<sup>[36]</sup>。除 EDTA 外,其他一些含有  $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$  等基团的有机物,也可与氧化石墨烯通过接枝反应来大大提高其对金属的螯合配位能力,从而大幅度提高其吸附性能<sup>[37-40]</sup>。

### 3.2 纳米粒子沉积

氧化石墨烯和还原氧化石墨烯可以通过反应让金属或金属氧化物纳米粒子沉积在其片层上,其表面的缺陷及官能团对纳米粒子起固定作用(如图 3b 所示)。目前已有  $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、Ag 等纳米粒子沉积的报道,这些金属(氧化物)粒子不仅可以作为支撑阻止石墨烯片层的堆积,同时它们也可以作为吸附活性点,对目标污染物 Pd(II)、Hg(II)、As(III)、As(V) 等进行有效吸附<sup>[41-44]</sup>。

氧化石墨烯吸附污染物后难分离的问题,可以通过引入具有磁性的纳米粒子得到很好的解决。如图 4 所示,磁性氧化石墨烯复合材料在吸附污染物后,在分离过程中由于磁性纳米粒子的引入,只需将其置于外加磁场中就可轻易实现分离<sup>[45]</sup>。

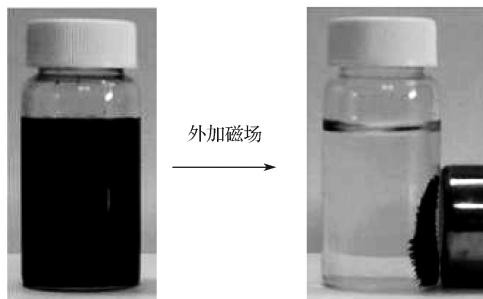


图 4 磁性石墨烯材料在外加磁场下分离示意图

Fig. 4 Separation of dispersed magnetic graphene materials under an external magnet

早期的磁性纳米粒子主要是  $Fe_3O_4$ , 可采用溶剂热还原法、水热还原法、化学沉淀法来制备磁性氧化石墨烯复合材料,该磁性材料不仅可用作吸附 As、Co、Cr、Eu 等重金属离子<sup>[46-48]</sup>,而且还可用于处理亚甲基蓝、罗丹明 B、刚果红等有机染料及蛋白质等有机物<sup>[49-51]</sup>。目前磁性纳米粒子已扩展到  $CoFe_2O_4$ 、

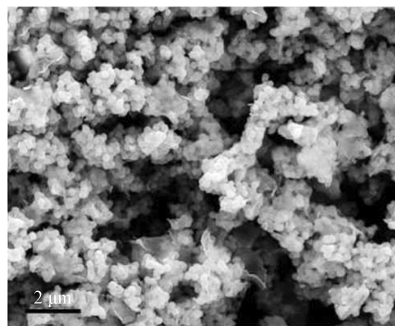
$NiFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$  等尖晶石氧化物。这些磁性的石墨烯材料不仅具有优异的吸附性能,同时还对有机物具有良好的光催化降解性能<sup>[52-55]</sup>。

### 3.3 石墨烯的组装

利用氧化石墨烯片层在溶液中的可分散、可调控性,通过自组装、水热还原、模板法及诱导等方式,以氧化石墨烯片层为单元,构成三维石墨烯材料及氧化石墨烯包覆的核壳复合材料<sup>[56-58]</sup>。

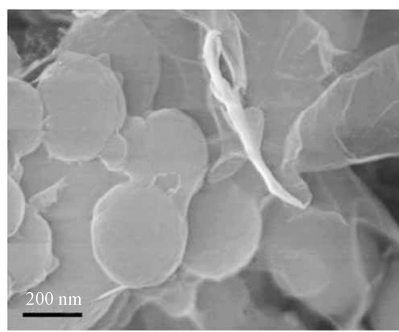
三维石墨烯材料能有效避免石墨烯片层的聚集,作为吸附剂利于回收;而且三维石墨烯网络相互贯通,形成的多孔结构有利于微粒的传输,孔结构活性吸附面积大,包含微孔、介孔及大孔,在强酸、有机溶剂环境中能保持稳定,是一种理想的吸附剂。三维石墨烯复合材料比表面积大,特异的多孔结构赋予其众多的活性吸附点,同时使它容易回收、方便再生及循环使用。三维石墨烯复合材料还可以通过复合其他功能材料,从而进一步提高其性能。通过对工艺的控制,三维石墨烯复合材料可以制备成海绵及气凝胶的形状,该类复合材料对有机染料、重金属离子、石油及有机溶剂表现出了很好的吸附性能,被认为是一种十分有前途的吸附剂材料<sup>[59-62]</sup>。

近年来,通过结构的设计,利用诱导作用,将均匀分散的氧化石墨烯与纳米粒子发生相互作用,从而得到氧化石墨烯包覆纳米粒子的具有核壳结构的复合材料<sup>[58, 63-64]</sup>。如图 5 所示,由于纳米粒子完全被包覆,因而氧化石墨烯堆积和  $Fe_3O_4$  纳米粒子团聚的问题可以从根本上得到解决。该复合材料具有更加稳定的结构,特别是氧化石墨烯卷曲包覆于磁性纳米粒子表面,可以完全避免在吸附过程中发生的磁性纳米粒子团聚及氧化石墨烯片层堆积的问题。由于复合材料在循环解吸过程中结构保持稳定,因而具有十分优异的再生性能<sup>[64]</sup>。

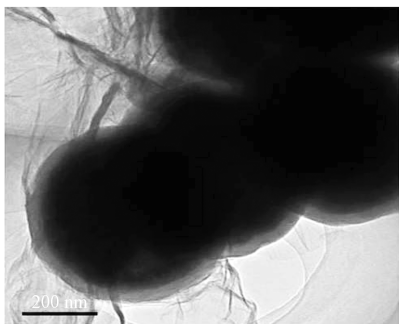


a) 放大 10 000 倍的 SEM 图

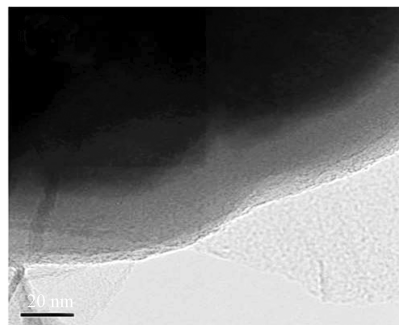




b) 放大 50 000 倍的 SEM 图



c) TEM 图 1



d) TEM 图 2

图 5 氧化石墨烯包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳结构复合材料的 SEM 和 TEM 图

Fig. 5 SEM and TEM of graphene oxide wrapped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composites with core-shell structure

## 4 石墨烯基吸附剂研究方法

本章所述研究方法主要指研究吸附剂性能的各种方法,包括吸附等温线、吸附动力学、吸附热力学、循环/再生性能及影响吸附性能的主要因素等。

### 4.1 吸附等温线

吸附等温线可以用来计算吸附剂的最大吸附量,同时对吸附剂表面性质及吸附机理的推导大有帮助,主要有以下 5 类吸附等温线<sup>[65-67]</sup>。

Langmuir 等温线:

$$q_e = k_L q_m C_e / (1 + k_L C_e); \quad (1)$$

Freundlich 等温线:

$$q_e = k_F C_e^{1/n}; \quad (2)$$

Redlich-Peterson 等温线:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + \alpha C_e^\beta}; \quad (3)$$

Temkin 等温线:

$$q_e = (RT/b_T) \ln(k_T C_e); \quad (4)$$

Dubinin-Radushkevich 等温线:

$$q_e = q_m \exp \left\{ -k_{DR} \left[ \ln(RT(1+1/C_e)) \right]^2 \right\}. \quad (5)$$

式(1)~(5)中:  $q_e$ 、 $q_m$  分别为平衡吸附量和最大吸附量, mg/g;

$C_e$  为平衡质量浓度, mg/L;

$k_L$  为吸附容量平衡常数, L/mg, 其大小与吸附能相关;

$k_F$  为吸附剂与吸附质亲和力常数,  $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ ;

$k_R$  为 Redlich-Peterson 常数, L/g;

$k_T$  为平衡键合常数, L/g;

$k_{DR}$  为与吸附平均自由能相关的量,  $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ;

$b_T$  为与吸附热相关的量, J/mol;

$\alpha$  为 Redlich-Peterson 常数, L/g;

$\beta$  为 Redlich-Peterson 指数;

$1/n$  为吸附的强度;

$R$  为通用气体常数,  $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;

$T$  为热力学温度, K。

Langmuir 等温线主要用于研究单层吸附, 吸附剂表面吸附点均匀分布, 且每个吸附点对吸附质有相同的吸引力。Freundlich 等温线主要用来描述异质的化学吸附过程, 吸附剂表面吸附点的吸附力是不同的。Redlich-Peterson 等温线同时考虑了 Langmuir 和 Freundlich 模型, 通过推理而得出, 当  $\alpha C_e^\beta$  远大于 1, 方程式(3)接近于式(2), 而当  $\beta=1$  时, 方程式(3)接近于式(1)。Temkin 等温线主要应用于研究吸附过程的吸附热以及吸附剂与吸附质的相互力, 当  $RT/b_T$  随温度增加时, 吸附为吸热过程; 反之, 则为放热过程。Dubinin-Radushkevich 等温线主要用来研究吸附过程类型、控制因素。

目前, 对于石墨烯基吸附等温线, 大都采用 Langmuir 和 Freundlich 方程式来研究, 且大多数石墨烯基材料吸附模型与 Langmuir 吸附模型能很好地

吻合; 而采用 Redlich-Peterson、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich 模型对其吸附研究的报道则比较少见。对于某些石墨烯基吸附剂来说, 有时 Langmuir 和 Freundlich 方程式都能较好地拟合其吸附等温线, 而采用 Redlich-Peterson 方程式能更好地区分其吸附模型和机制。为更详细、深入地揭示石墨烯基材料的吸附过程和机理, Redlich-Peterson、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich 模型也应该充分考虑, 通过对吸附过程从不同角度的研究, 才能更好地从总体上把握吸附的本质。

#### 4.2 吸附动力学

吸附动力学主要有准一级、准二级、Elovich 和粒子内部扩散方程式<sup>[68-69]</sup>。

准一级方程式:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t; \quad (6)$$

准二级方程式:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (7)$$

Elovich 方程式:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t; \quad (8)$$

粒子内部扩散方程式:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C. \quad (9)$$

式(6)~(9)中:  $q_t$  为  $t$  时的吸附量, mg/g;

$k_1$ 、 $k_2$  分别为准一级、准二级粒子扩散模型的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;

$k_i$  为粒子内部扩散模型速率常数,  $\text{mg}/(\text{gmin}^{0.5})$ ;

$a$ 、 $b$  分别为 Elovich 初始吸附常数和解吸常数;

$C$  为与边界层厚度大小相当的常数, mg/g。

准一级方程式是根据吸附剂吸附容量来研究吸附剂动力学。准二级方程式是根据吸附速率由化学吸附控制来进行推导, 吸附过程往往会发生电子的转移和共享。Elovich 方程式是用来研究包含化学反应过程的吸附过程。而粒子内部扩散方程式可以确定整个吸附过程的控制步骤, 它通常由 3 步构成: 1) 液相吸附质扩散到吸附剂表面; 2) 吸附剂孔中扩散; 3) 吸附活性点的吸附与解吸。

目前石墨烯基吸附剂动力学的研究绝大多数采用伪一级和伪二级方程式, 此两种方程式中一般都有—种方程式能较好地描述其动力学过程, 但两种方程式所涉及的吸附模型都没有考虑石墨烯基吸附剂

的结构特点, 因而限制了对其吸附机理的深度解析。结合不同石墨烯基材料的结构特点, 通过创新动力学模型, 采用更加有针对其结构特点的动力学模型, 必将为石墨烯基材料吸附机理研究提供丰富、更有价值的支撑, 从而为详细而深入揭示其吸附机理打下牢固基础。

#### 4.3 吸附热力学

吸附吉布斯自由能、焓变及熵变可由下列方程式表示<sup>[70]</sup>:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0, \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (11)$$

$$\ln K_0 = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT. \quad (12)$$

式(10)~(12)中:  $\Delta G^0$  为吉布斯自由能, kJ/mol;

$\Delta H^0$  为焓变, kJ/mol;

$\Delta S^0$  为熵变, kJ/(mol·K);

$K_0$  为平衡常数, 可以从  $\ln(q_e/C_e)-q_e$  曲线的截距得到。

$\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  及  $\Delta S^0$  这些关键的热力学数据, 能够揭示吸附的本质、机制及吸附发生的趋势和难易程度, 是研判其吸附机理的重要参数。一般来说,  $\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  为负值, 表示吸附过程是自发和放热过程; 反之, 则是非自发过程, 而且  $\Delta H^0$  值的大小可以用来判定吸附过程是物理吸附还是化学吸附。当  $\Delta H^0$  值小于 20 kJ/mol 时, 吸附过程为物理吸附; 在 20~80 kJ/mol 范围内时, 其为物理和化学吸附; 而在 >80~400 kJ/mol 范围内时, 其为化学吸附<sup>[65]</sup>。

对石墨烯基吸附剂热力学研究大都在某一条件下进行, 而热力学所需基础数据如  $q_e$ 、 $C_e$  受测试条件的影响很大, 因而这些研究只能加强在某状态下对吸附本质的了解。通过改变各种参数, 研究  $\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  及  $\Delta S^0$  的变化趋势, 可以从总体上把握吸附的本质规律和机制的演变趋势, 若同时结合石墨烯材料结构特性的研究, 可以更加全面、深入揭示吸附的本质规律和机制。

#### 4.4 影响石墨烯基材料吸附性能的主要因素

1) pH 值。不同的 pH 值能显著改变吸附剂和吸附质的状态, 例如氧化石墨烯表面在不同 pH 值下可以呈正电、负电或电中性, 同时氧化石墨烯表面的功能团因为质子化/去质子化其螯合形成配位物的能力大受影响。此外, 吸附质在不同的 pH 下呈现不同的表面性质, 例如 Pb(II) 在不同 pH 下可以呈现出  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^+(\text{OH})$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  等状态, 从而影响石墨烯基

材料的吸附<sup>[71]</sup>。

2) 温度。温度是影响物理和化学反应一个重要因素, 温度升高会加速吸附质的迁移速度和扩散速度。石墨烯基吸附过程大多为吸热或放热过程, 提高温度往往加快吸附过程, 缩短吸附达到平衡的时间, 提高吸附效率<sup>[72]</sup>。

3) 其他因素。影响石墨烯基材料吸附性能的其他因素有吸附质初始浓度、吸附剂量、吸附时间等。

一般要选取合适的参数值才能够较好地应用于吸附热力学、动力学以及吸附机理的研究<sup>[73-74]</sup>, 从而更好地研究石墨烯基材料的吸附性能,

#### 4.5 再生循环性能

与传统碳材料相比, 石墨烯基材料的制备成本相对较高, 因此其再生循环性能显得尤为重要。石墨烯和氧化石墨烯在水溶液中吸附污染物, 并采用离心或过滤的方法分离回收, 过程十分繁琐, 影响了其循环再生利用。如上所述, 通过对石墨烯进行功能化设计, 引入磁性纳米粒子或自组装形成 3 维石墨烯结构, 其分离回收变得十分容易, 石墨烯材料表现出了优异的再生循环性能<sup>[75-76]</sup>。

目前对石墨烯再生性能的研究, 大多在酸性和有机溶剂条件下, 将吸附了污染物的石墨烯基材料进行解吸, 再进行吸附性能的测试, 研究的重点仅是比较再生循环后吸附剂的性能, 却鲜有对再生过程中材料发生组织、结构及成份变化的详细研究。

## 5 结语与展望

相较于活性炭等传统碳材料, 石墨烯基材料显示出了超高的吸附活性; 与碳纳米管相比, 也具较大的性能优势。尽管石墨烯吸附剂的研究正成为相关领域的研究热点, 在废水处理应用中的研究也取得了不少成果, 但总体上来说, 研究仍处于起步阶段。目前, 有不少研究是重复性研究, 创新性研究有待加强。对石墨烯的研究方法主要遵循以前研究传统碳材料的方法, 没有结合石墨烯基材料的结构和特性来创新其研究方法, 因而不能深入揭示其吸附机理; 对石墨烯吸附剂材料的制备也主要是以经验为主, 缺乏相关的理论指导。今后石墨烯吸附剂材料的创新性研究, 需要在以下几个方面得到加强。

1) 微观吸附机理研究。目前对吸附机理的研究大都是通过对宏观参数的测量, 经推导而得到。如吸附能力随 pH 变化而发生显著变化, 则认为是石墨

烯表面电荷变化而导致的静电作用增加的结果, 而没有微观分析污染物和石墨烯材料之间的相互作用, 不能从本质上解释复合材料的吸附作用规律。对金属与石墨烯功能团的螯合作用, 应运用 X 射线吸收近边结构谱来定量解析两者间的螯合作用力, 并充分运用现代先进的各种表征手段, 从分子、原子水平来研究解析石墨烯材料与污染物间的吸附作用力, 从而从微观上揭示其吸附作用的本质规律。

2) 计算机模拟理论研究。目前石墨烯基材料的制备不少是经验性的, 对石墨烯基材料的结构和性能的关系缺乏深入研究。应运用第一性原理、密度泛函理论计算不同结构石墨烯与有机、无机污染物发生作用的力, 得到更精确的键能值等热力学数据及一些从实验难以得到的动力学参数, 从而为石墨烯基材料的制备、结构设计改性及复合提供理论指导。

3) 再生机理的理论研究。材料的性能是由其结构决定的, 在循环使用中, 石墨烯吸附剂性能的下降是因为再生过程中发生了结构的变化。应通过原位研究再生机理, 揭示再生时石墨烯解吸过程中石墨烯材料结构的演变规律, 解析吸附质与解吸剂对吸附剂的作用机制, 从而改进石墨烯基材料的结构设计以及解吸剂溶剂的设计, 最终研制出能“可逆”重复使用的石墨烯基吸附剂。

#### 参考文献:

- [1] KHIN M M, NAIR A S, BABU V J, et al. A Review on Nanomaterials for Environmental Remediation[J]. Energy and Environmental Science, 2012, 5(8): 8075-8109.
- [2] DELGADO L F, CHARLES P, GLUCINA K, et al. The Removal of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceutically Activated Compounds and Cyanobacterial Toxins During Drinking Water Preparation Using Activated Carbon: A Review[J]. Science of the Total Environment, 2012, 435/436: 509-525.
- [3] CHOUGUI A, ZAITER K, BELOUATEK A, et al. Heavy Metals and Color Retention by A Synthesized Inorganic Membrane[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(5): 817-822.
- [4] LAATIKAINEN M, SAINIO T. Ion Exchange in Complexing Media-Nickel Removal from Ammoniacal Ammonium Sulfate Solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 831-839.



- [5] ABDULLAH N, YUSOF N, LAU W J, et al. Recent Trends of Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Membrane Technologies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 76: 17–38.
- [6] WEIBEL G, EGGENBERGER U, KULIK D A, et al. Extraction of Heavy Metals from MSWI Fly Ash Using Hydrochloric Acid and Sodium Chloride Solution[J]. *Waste Management*, 2018, 76: 457–471.
- [7] ZHU Y, FAN W H, ZHOU T T, et al. Removal of Chelated Heavy Metals from Aqueous Solution: A Review of Current Methods and Mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 678: 253–266.
- [8] YOON Y, PARK W K, HWANG T M, et al. Comparative Evaluation of Magnetite-Graphene Oxide and Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composite for As(III) and As(V) Removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 196–204.
- [9] LIU X, XU X T, SUN J, et al. Insight into the Impact of Interaction Between Attapulgite and Graphene Oxide on the Adsorption of U(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 217–224.
- [10] SITKO R, TUREK E, ZAWISZA B, et al. Adsorption of Divalent Metal Ions from Aqueous Solutions Using Graphene Oxide[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 5682–5689.
- [11] MOLLA A, LI Y Y, MANDAL B, et al. Selective Adsorption of Organic Dyes on Graphene Oxide: Theoretical and Experimental Analysis[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 170–177.
- [12] ZHANG M Y, MA X G, LI J, et al. Enhanced Removal of As(III) and As(V) from Aqueous Solution Using Ionic Liquid-Modified Magnetic Graphene Oxide[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 196–203.
- [13] LIU X L, MA R, WANG X X, et al. Graphene Oxide-Based Materials for Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution: A Review[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 62–73.
- [14] RAJUMON R, ANAND J C, EALIAS A M, et al. Adsorption of Textile Dyes with Ultrasonic Assistance Using Green Reduced Graphene Oxide: An in-Depth Investigation on Sonochemical Factors[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6): 103479.
- [15] ALI I, BASHEER A A, MBIANDA X Y, et al. Graphene Based Adsorbents for Remediation of Noxious Pollutants from Wastewater[J]. *Environment International*, 2019, 127: 160–180.
- [16] GEIM A K. Graphene: Status and Prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530–1534.
- [17] DREYER D R, TODD A D, BIELAWSKI C W. Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5288–5301.
- [18] LIU L, LIU S X, ZHANG Q P, et al. Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide[J]. *Journal Chemical and Engineering Data*, 2013, 58(2): 209–216.
- [19] CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. Recent Advances in the Use of Graphene-Family Nanoadsorbents for Removal of Toxic Pollutants from Wastewater[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 204: 35–56.
- [20] BOURLINOS A B, GOURNIS D, PETRIDIS D, et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids[J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6050–6055.
- [21] ERSAN G, APUL O G, PERREAULT F, et al. Adsorption of Organic Contaminants by Graphene Nanosheets: A Review[J]. *Water Research*, 2017, 126: 385–398.
- [22] NETHRAVATHI C, RAJAMATHI M. Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide[J]. *Carbon*, 2008, 46(14): 1994–1998.
- [23] HU B W, GUO X J, ZHENG C, et al. Plasma-Enhanced Amidoxime/Magnetic Graphene Oxide for Efficient Enrichment of U(VI) Investigated by EXAFS and Modeling Techniques[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 66–74.
- [24] HUANG J Y, WU Z W, CHEN L W, et al. Surface Complexation Modeling of Adsorption of Cd(II) on Graphene Oxides[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 209: 753–758.
- [25] LI Z J, CHEN F, YUAN L Y, et al. Uranium(VI) Adsorption on Graphene Oxide Nanosheets from Aqueous Solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 539–546.
- [26] WANG W, CAI K, WU X F, et al. A Novel Poly(*m*-Phenylenediamine)/Reduced Graphene Oxide/Nickel Ferrite Magnetic Adsorbent with Excellent Removal Ability of Dyes and Cr(VI)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 532–543.
- [27] WU J, LIN Z, WENG X L, et al. Removal Mechanism of Mitoxantrone by A Green Synthesized Hybrid Reduced Graphene Oxide@Iron Nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125700.
- [28] YANG X T, GUO N, YU Y, et al. Synthesis of

- Magnetic Graphene Oxide-Titanate Composites for Efficient Removal of Pb(II) from Wastewater: Performance and Mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 256: 109943.
- [29] YOKWANA K, KUVAREGA A T, MHLANGA S D, et al. Mechanistic Aspects for the Removal of Congo Red Dye From Aqueous Media Through Adsorption over N-Doped Graphene Oxide Nanoadsorbents Prepared from Graphite Flakes and Powders[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2018, 107: 58–70.
- [30] PADHI D K, PARIDA K M, SINGH S K, et al. Mechanistic Aspects of Enhanced Congo Red Adsorption over Graphene Oxide in Presence of Methylene Blue[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 3498–3511.
- [31] AHMED I, JHUNG S H. Remarkable Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from A Model Fuel by A Graphene Oxide/MIL-101 Composite Through A Combined Effect of Improved Porosity and Hydrogen Bonding[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314: 318–325.
- [32] CATHERINE H N, OU M H, MANU B, et al. Adsorption Mechanism of Emerging and Conventional Phenolic Compounds on Graphene Oxide Nanoflakes in Water[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 629–638.
- [33] XU C, WU X D, ZHU J W, et al. Synthesis of Amphiphilic Graphite Oxide[J]. *Carbon*, 2008, 46: 386–389.
- [34] WANG W X, GONG Q B, CHEN Z, et al. Adsorption and Competition Investigation of Phenolic Compounds on the Solid-Liquid Interface of Three-Dimensional Foam-like Graphene Oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122085.
- [35] ZHAO D H, LI L B, ZHOU J. Simulation Insight into the Cytochrome c Adsorption on Graphene and Graphene Oxide Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 825–834.
- [36] MADADRANG C J, KIM H Y, GAO G H, et al. Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb(II) Removal[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 4(3): 1186–1193.
- [37] ZHAO D L, GAO X, CHEN S H, et al. Interaction Between U(VI) with Sulfhydryl Groups Functionalized Graphene Oxides Investigated by Batch and Spectroscopic Techniques[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 524: 129–138.
- [38] YUAN Y, ZHANG G H, LI Y, et al. Poly (Amidoamine) Modified Graphene Oxide as An Efficient Adsorbent for Heavy Metal Ions[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(6): 2164–2167.
- [39] LIU L, LI C, BAO C L, et al. Preparation and Characterization of Chitosan/Graphene Oxide Composites for the Adsorption of Au(III) and Pd(II)[J]. *Talanta*, 2012, 93: 350–357.
- [40] YAN L, ZHENG Y B, ZHAO F, et al. Chemistry and Physics of A Single Atomic Layer: Strategies and Challenges for Functionalization of Graphene and Graphene-Based Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(1): 97–114.
- [41] LEE Y C, YANG J W. Self-Assembled Flower-like TiO<sub>2</sub> on Exfoliated Graphite Oxide for Heavy Metal Removal[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(3): 1178–1185.
- [42] LUO X B, WANG C C, WANG L C, et al. Nanocomposites of Graphene Oxide-Hydrated Zirconium Oxide for Simultaneous Removal of As(III) and As(V) from Water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 98–106.
- [43] SREEPRASAD T S, MALIYEKKAL S M, LISHA K P, et al. Reduced Graphene Oxide-Metal/Metal Oxide Composites: Facile Synthesis and Application in Water Purification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 921–931.
- [44] HAMED MASHHADZADEH A, FATHALIAN M, GHORBANZADEH AHANGARI M, et al. DFT Study of Ni, Cu, Cd and Ag Heavy Metal Atom Adsorption onto the Surface of the Zinc-Oxide Nanotube and Zinc-Oxide Graphene-like Structure[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 220: 366–373.
- [45] CHANDRA V, PARK J, CHUN Y, et al. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3979–3986.
- [46] LI Y, SHENG G D, SHENG J. Magnetite Decorated Graphene Oxide for the Highly Efficient Immobilization of Eu(III) from Aqueous Solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 199: 474–480.
- [47] SHERLALAA I A, RAMAN A A A, BELLO M M, et al. A Review of the Applications of Organo-Functionalized Magnetic Graphene Oxide Nanocomposites for Heavy Metal Adsorption[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 1004–1017.
- [48] LIU Y, HUANG H Y, GAN D F, et al. A Facile Strategy for Preparation of Magnetic Graphene Oxide Composites and Their Potential for Environmental

- Adsorption[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18571–18577.
- [49] XU J, XU D F, ZHU B C, et al. Adsorptive Removal of An Anionic Dye Congo Red by Flower-like Hierarchical Magnesium Oxide (MgO)-Graphene Oxide Composite Microspheres[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 1136–1142.
- [50] LUO Z F, LI H P, YANG Y, et al. Adsorption of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol from Aqueous Solution onto A Reduced Graphene Oxide-Magnetic Composite[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80: 797–804.
- [51] RAGHU M S, YOGESH K, PRASHANTH M K, et al. Adsorption and Antimicrobial Studies of Chemically Bonded Magnetic Graphene Oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite for Water Purification[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 17: 22–31.
- [52] CHANG S, ZHANG Q, LU Y K, et al. High-Efficiency and Selective Adsorption of Organic Pollutants by Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Oxide Adsorbents: Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116400.
- [53] GHOBADI M, GHARABAGHI M, ABDOLLAHI H, et al. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Oxide Magnetic Nanoparticles as A High-Performance Adsorbent for Rare Earth Elements: Synthesis, Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 351: 308–316.
- [54] HUONG P T L, TU N, LAN H, et al. Functional Manganese Ferrite/Graphene Oxide Nanocomposites: Effects of Graphene Oxide on the Adsorption Mechanisms of Organic MB Dye and Inorganic As(V) Ions from Aqueous Solution[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(22): 12376–12389.
- [55] LIANG J X, WEI Y, ZHANG J G, et al. Scalable Green Method to Fabricate Magnetically Separable NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance Driven by Visible Light[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 4311–4319.
- [56] WANG Y, GUO L, QI P F, et al. Synthesis of Three-Dimensional Graphene-Based Hybrid Materials for Water Purification: A Review[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(8): 1123.
- [57] JAYANTHI S, ESWAR K R N, SINGH S A, et al. Macroporous Three-Dimensional Graphene Oxide Foams for Dye Adsorption and Antibacterial Applications[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(2): 1231–1242.
- [58] PAN S D, CHEN X H, SHEN H Y, et al. Rapid and Effective Sample Cleanup Based on Graphene Oxide-Encapsulated Core-Shell Magnetic Microspheres for Determination of Fifteen Trace Environmental Phenols in Seafood by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 919: 34–46.
- [59] WANG S, NING H M, HU N, et al. Preparation and Characterization of Graphene Oxide/Silk Fibroin Hybrid Aerogel for Dye and Heavy Metal Adsorption[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 163: 716–722.
- [60] KUANG Y, YANG R J, ZHANG Z Y, et al. Surfactant-Loaded Graphene Oxide Sponge for the Simultaneous Removal of Cu<sup>2+</sup> and Bisphenol A from Water[J]. *Chemosphere*, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124416.
- [61] PENG M, CHEN G Q, ZENG G M, et al. Superhydrophobic Kaolinite Modified Graphene Oxide-Melamine Sponge with Excellent Properties for Oil-Water Separation[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 163: 63–71.
- [62] ARSHAD F, SELVARAJ M, ZAIN J, et al. Polyethylenimine Modified Graphene Oxide Hydrogel Composite as An Efficient Adsorbent for Heavy Metal Ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 870–880.
- [63] WEI H, YANG W S, XI Q, et al. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Graphene Oxide Core-Shell Magnetic Particles for Use in Protein Adsorption[J]. *Materials Letters*, 2012, 82: 224–226.
- [64] HU Z L, ZHANG X J, LI J Y, et al. Comparative Study on the Regeneration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Graphene Oxide Composites[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 150.
- [65] ANDERSSON K I, ERIKSSON M, NORGREN M. Removal of Lignin from Wastewater Generated by Mechanical Pulping Using Activated Charcoal and Fly Ash: Adsorption Isotherms and Thermodynamics[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 7722–7732.
- [66] CUI L M, WANG Y G, GAO L, 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: 1–10.
- [67] ZHAO H, LIU X, CAO Z, et al. Adsorption Behavior and Mechanism of Chloramphenicols, Sulfonamides, and Non-Antibiotic Pharmaceuticals on Multi-Walled Carbon



- Nanotubes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 235–245.
- [68] DIAGBOYA P N, OLU-OWOLABI B I, ADEBOWALE K O. Synthesis of Covalently Bonded Graphene Oxide-Iron Magnetic Nanoparticles and the Kinetics of Mercury Removal[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2536–2542.
- [69] WAN S L, HE F, WU J Y, et al. Rapid and Highly Selective Removal of Lead from Water Using Graphene Oxide-Hydrated Manganese Oxide Nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314: 32–40.
- [70] XU J, LIU X, LOWRY G V, et al. Dechlorination Mechanism of 2, 4-Dichlorophenol by Magnetic MWCNTs Supported Pd/Fe Nanohybrids: Rapid Adsorption, Gradual Dechlorination, and Desorption of Phenol[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(11): 7333–7342.
- [71] WANG Z, YUE B, TENG J, et al. Tartaric Acid Modified Graphene Oxide as A Novel Adsorbent for High-Efficiently Removal of Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 66: 181–190.
- [72] DENG J H, ZHANG X R, ZENG G M, et al. Simultaneous Removal of Cd(II) and Ionic Dyes from Aqueous Solution Using Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite as An Adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 189–200.
- [73] KALANTARI K, AHMAD M B, FARD MASOUMI H R, et al. Rapid Adsorption of Heavy Metals by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Talc Nanocomposite and Optimization Study Using Response Surface Methodology[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15: 12913–12927.
- [74] KALANTARI K, AHMAD M B, FARD MASOUMI H R, et al. Rapid and High Capacity Adsorption of Heavy Metals by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Montmorillonite Nanocomposite Using Response Surface Methodology: Preparation, Characterization, Optimization, Equilibrium Isotherms, and Adsorption Kinetics Study[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 49: 192–198.
- [75] REN F, LI Z, TAN W Z, et al. Facile Preparation of 3D Regenerated Cellulose/Graphene Oxide Composite Aerogel with High-Efficiency Adsorption Towards Methylene Blue[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 58–67.
- [76] FU W, HUANG Z Q. Magnetic Dithiocarbamate Functionalized Reduced Graphene Oxide for the Removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) Ions from Aqueous Solution: Synthesis, Adsorption, and Regeneration[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 449–456.

(责任编辑: 邓光辉)

## Characteristics, Adsorption Mechanisms of Graphene Based Materials, and Modification and Research Methods as Adsorbents

HU Zhongliang, LI Jingying, XI Liujiang, YUN Xiaoru, ZHU Yirong

( College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Graphene possesses a unique structure and excellent characteristic and it has been regarded as a promising adsorbent for water treatment. The characteristic and structure of graphene were introduced, and the adsorption mechanisms of graphene-based materials against various pollutants were discussed in detail. Based on graphene's characteristic, the modification, composite and research methods for graphene-based materials were well elucidated. In view of the importance of regeneration performance of graphene-based materials, the magnetic and 3-dimensional graphene-based materials were briefly reviewed and finally the future research directions for graphene adsorbents were presented.

**Keywords:** graphene; adsorbent; water treatment; adsorption mechanism; research method