

Khử graphene oxide bằng xúc tác quang hóa TiO_2 nano ống

- Nguyễn Vinh Sơn
- Dương Thị Diễm Trinh
- Nguyễn Tuyết Phương
- Lê Thị Sở Như

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

TÓM TẮT

Graphene thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu bởi các tính chất vượt trội và khả năng ứng dụng cao. Nghiên cứu này hướng đến một phương pháp mới, thân thiện với môi trường là dùng TiO_2 nano ống làm xúc tác quang để khử graphene oxide, tạo composite TiO_2 /graphene. TiO_2 nano ống được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt kiềm, có diện tích bề mặt riêng (BET) là $418,3 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính ống 8-10 nm. Graphene

oxide (GO) được điều chế theo phương pháp Hummers biến thể, với các tấm GO khoảng 2-5 lớp. Hỗn hợp TiO_2 và GO với tỉ lệ khối lượng 1:1 được chiếu bức xạ UVC-20W trong khoảng 1-9 giờ. Sự khử GO được khảo sát qua phổ hồng ngoại bán định lượng và độ dẫn điện. Quá trình khử bắt đầu bão hòa sau 5 giờ và sản phẩm TiO_2 /graphene có độ dẫn cực đại là $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$.

Từ khóa: Composite TiO_2 /graphene, graphene oxide, khử quang hóa, TiO_2 nano ống.

GIỚI THIỆU

Graphene thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học từ khi được A. Geim và K. Novoselov phát hiện vào năm 2004 [1, 2]. Graphene được hiểu là một lớp các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 liên kết với nhau, mỗi liên kết C-C dài 0,142 nm [1]. Kết quả thực nghiệm cho thấy độ dẫn μ của graphene có thể đạt tới $15\,000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng [3]. Có nhiều phương pháp tổng hợp graphene như phương pháp bóc tách vi cơ học [1], lắng đọng hơi hóa học CVD [4], phương pháp thủy nhiệt [5], hay phương pháp khử graphene oxide (GO) [6]. Trong đó, phương pháp khử GO có ưu điểm đơn giản, có thể tạo lượng lớn graphene nên thường được sử dụng nhất. Trong phương pháp Hummers [7], nguyên liệu đầu graphite được oxi hóa bằng các chất oxi hóa mạnh và siêu âm tách lớp tạo GO. Sau đó GO được khử thành

graphene bằng các tác nhân khử hóa học như hydrazine, KOH loãng, NaBH_4 [6]. Mặc dù phương pháp khử hóa học cho hiệu suất cao, graphene thu được có độ dẫn có thể lên tới 298 S.cm^{-1} (khi dùng chất khử là dung dịch HI 55 %), nhưng phương pháp này không thân thiện với môi trường và thời gian khử dài [8]. Phương pháp khử nhiệt cũng được dùng để tạo graphene với độ dẫn có thể đạt tới 1000 S.cm^{-1} , thời gian khử nhanh hơn phương pháp khử hóa học, nhưng lượng mẫu GO mỗi lần khử rất ít, và yêu cầu mẫu phải thật khô [9]. Gần đây, nghiên cứu của Williams [10] cho thấy trong môi trường methanol có sục khí nitơ, các hạt TiO_2 dưới tác dụng của tia UV có thể khử các tấm GO thành graphene. Phương pháp này thân thiện với môi trường, đồng thời trực tiếp tạo thành composite

TiO₂/graphene nhưng chưa được nghiên cứu đầy đủ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá sự khử GO bằng xúc tác quang hóa TiO₂ dưới ánh sáng UV trong môi trường nước.

VẬT LIỆU – PHƯƠNG PHÁP

Điều chế TiO₂ nano ống và GO

2 g TiO₂ (99,9 %, Tây Ban Nha) được cho vào 50mL dung dịch NaOH 10 M (NaOH 98,5 %, Guangdong, Trung Quốc). Hỗn hợp được đánh siêu âm trong 30 phút bằng máy S30H Elma Sonic 60Hz, rồi chuyển vào cốc Teflon và đun thủy nhiệt ở 140 °C trong 18 giờ. Sau khi thủy nhiệt, sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất đến pH trung tính, sấy ở 100 °C trong 24 giờ và nung ở 400 °C trong 2 giờ và nghiền mịn, thu sản phẩm TiO₂ nano ống [11].

GO được điều chế theo phương pháp Hummers biến thể [12] bằng cách cho hỗn hợp 360 mL acid H₂SO₄ đậm đặc (98 %, Guangdong, Trung Quốc) và 40 mL acid H₃PO₄ đậm đặc (85 %, Guangdong, Trung Quốc) vào becher có sẵn 3 g graphite đặt trong bể điều nhiệt, khuấy trong 30 phút trên máy Direct Driven Stirrer. Tiếp theo, gia nhiệt lên 40 °C, vừa khuấy vừa thêm thật chậm 18 g KMnO₄ (99,5 %, Guangdong, Trung Quốc), rồi gia nhiệt phản ứng lên 50 °C và khuấy trong 24 giờ. Sau đó thêm 400 mL nước cất và 5 mL H₂O₂ (30 %, Guangdong, Trung Quốc) vào hỗn hợp phản ứng để khử KMnO₄ và MnO₂ còn dư về Mn²⁺. Lúc này, hỗn hợp có màu vàng sáng. Rửa gạn sản phẩm nhiều lần bằng nước cất đến khi đạt pH trung tính. Đánh siêu âm hỗn hợp 30 phút, thu được dung dịch huyền phù GO không lắng. Một phần huyền phù được phân tán trong nước bằng siêu âm, rồi quét lên kính để chụp AFM (kính hiển vi lực nguyên tử). Một phần huyền phù được sấy ở 60 °C trong 24 giờ, thu được GO rắn để chụp

hiệu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại, và xác định hàm lượng GO trong huyền phù.

Đánh giá TiO₂ và GO điều chế

Phổ XRD của TiO₂ và GO điều chế được chụp trên máy D8 – ADVANCE tại Phòng thí nghiệm Viện Dầu khí Quốc gia. Thiết bị hoạt động với điện áp gia tốc 40 kV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu-Kα - 1,54184 Å, góc quét 2θ từ 2 – 70° đối với mẫu TiO₂, và từ 2 - 30° đối với mẫu GO. Hình thái của TiO₂ được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền suốt TEM, chụp trên máy JEOL JEM 1400 tại Phòng thí nghiệm Khu công nghệ cao Tp. Hồ Chí Minh. Diện tích bề mặt của TiO₂ được xác định bằng phương pháp BET, chạy trên máy Nova 3200e Quantachrome tại Trung tâm MANAR, khí sử dụng phân tích là N₂, nhiệt độ đuổi khí trong mẫu là 150 °C, thời gian đuổi khí 1 giờ, thời gian phân tích 216 phút, nhiệt độ phân tích mẫu là -196 °C. Sự tách lớp của GO điều chế được khảo sát qua ảnh chụp kính hiển vi lực nguyên tử AFM trên máy Nanotec Electronica SPM tại Phòng thí nghiệm Công nghệ nano, ĐHQG-HCM. Phổ hồng ngoại của TiO₂ nano ống và GO được chụp trên máy Bruker Tensor 37 ở Phòng thí nghiệm Hợp chất thiên nhiên và hóa dược, trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

Phản ứng khử quang hóa GO với xúc tác TiO₂

Hỗn hợp huyền phù TiO₂/GO với tỷ lệ khối lượng 1/1 được xử lý siêu âm trong 150 phút bằng máy S100H Elma Sonic 100Hz, rồi chiếu đèn UV (UVC-20W, Trung Quốc) trong các khoảng thời gian khác nhau (từ 1 đến 9 giờ). Sau đó, 1 mL dung dịch HCl 1 % được thêm vào để làm lắng, lọc và rửa sản phẩm bằng nước cất đến pH trung tính, và sấy ở 60 °C trong 24 giờ. Các mẫu composite thu được sau các thời gian chiếu đèn UV khác nhau được ký hiệu là 1 h, 3 h, 5 h, 7 h, 9 h tương ứng với thời gian chiếu đèn.

Đánh giá đặc tính composite TiO₂/graphene

Quá trình khử GO khi có mặt xúc tác quang TiO₂ dưới ánh sáng UV được đánh giá qua phổ hồng ngoại bán định lượng kết hợp với độ dẫn của các mẫu composite TiO₂/graphene. Các mẫu composite được nghiền với KBr theo tỷ lệ khối lượng 1:100 để chụp phổ hồng ngoại bán định lượng. Composite TiO₂/graphene được ép viên dưới lực 10 tấn trong 3 phút và đo điện trở bề

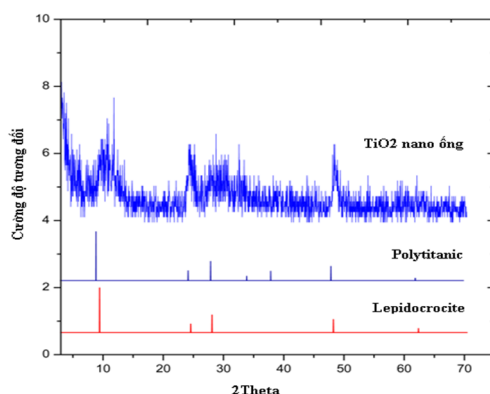
mặt R_s ($M\Omega/\square$) trên thiết bị đo bốn đầu dò tại Phòng thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Độ dẫn σ ($S \cdot cm^{-1}$) của composite được tính theo công thức $\sigma = 1/(R_s \cdot d)$, với d là bề dày viên (μm), đo trên máy Stylus Profiler Dektak 6M tại Phòng thí

nghiệm Bộ môn Vật liệu màng mỏng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

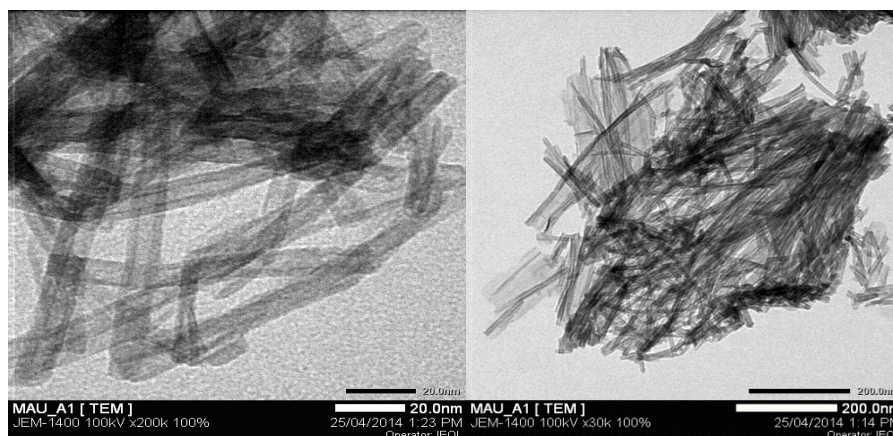
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng của TiO₂ điều chế

Phổ XRD của TiO₂ (Hình 1) cho thấy TiO₂ điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt và nung đến 400 °C có thể là lepidocrocite ($H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$) hoặc polytitanic ($H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$) [13]. Đường nền phổ dày, cường độ pic không cao, chứng tỏ độ tinh thể hóa của TiO₂ không cao. Hình 2 là ảnh TEM của TiO₂, cho thấy sản phẩm điều chế có dạng ống dài từ 50 - 100 nm và đường kính ống khoảng 8 - 10 nm. Hình thái và cấu trúc TiO₂ điều chế trong nghiên cứu này tương tự như một số công bố trước đây [11,13].



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO₂ nano ống điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt kiềm, sau đó nung ở 400 °C trong 2 giờ, kèm theo là phổ chuẩn pha lepidocrocite và polytitanic.



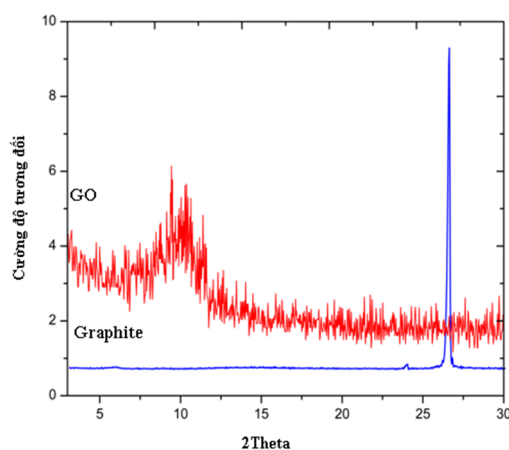
Hình 2. Ảnh TEM của TiO_2 nano ống điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt kiềm, nung đến 400°C .

Kết quả đo BET cho thấy mẫu TiO_2 nano ống có diện tích bề mặt riêng là $418,3 \text{ m}^2/\text{g}$, cao gấp 5 lần so với mẫu TiO_2 tiền chất ($74 \text{ m}^2/\text{g}$), và cao gấp 8 lần so với TiO_2 P25 ($50 \text{ m}^2/\text{g}$). Vậy phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm cho phép điều chế được TiO_2 nano ống có diện tích bề mặt cao, phù hợp với mục tiêu nghiên cứu.

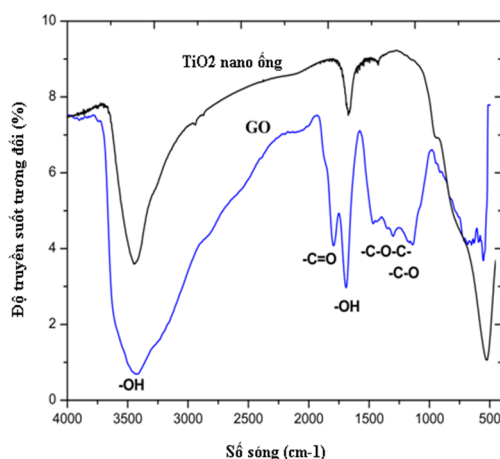
Đặc trưng của GO điều chế

Phổ XRD của mẫu graphite tiền chất và GO điều chế bằng phương pháp Hummers biến thể được biểu diễn trong Hình 3. Graphite ban đầu có độ tinh thể hóa cao, thể hiện qua đường nền mịn,

có peak đặc trưng cao và nhọn tại $2\theta = 26,5^\circ$, khoảng cách giữa các lớp carbon trong graphite tính theo công thức Vulf - Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) là $0,34 \text{ nm}$. Quá trình oxi hóa làm mất mùi đặc trưng của graphite, phổ XRD của sản phẩm GO chụp trong cùng điều kiện có đường nền gồ ghề, mũi tù với cường độ thấp tại vị trí $2\theta = 10^\circ$, khoảng cách trung bình giữa các lớp tính được là $0,95 \text{ nm}$. Kết quả trên chứng tỏ khoảng cách giữa các lớp đã được nong ra trong quá trình oxi hóa và siêu âm, phù hợp với các kết quả nghiên cứu được công bố trước đây [12].



Hình 3. Phổ XRD của mẫu graphite tiền chất và GO điều chế

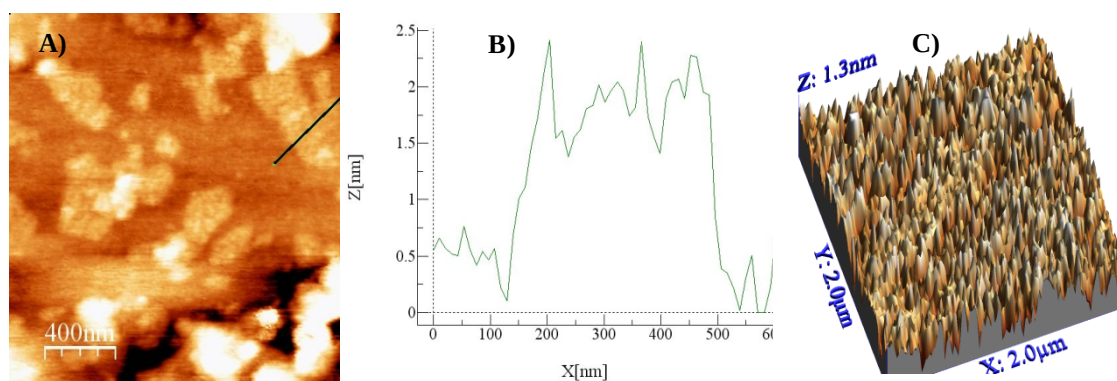


Hình 4. Phổ IR của mẫu GO và TiO₂ điều chế

Quá trình oxi hóa và tách lớp graphite thành GO đi kèm sự tạo thành các nhóm chức chứa oxy gắn lên các tấm GO thể hiện trên phổ hồng ngoại (IR) ở Hình 4. Mũi hấp thụ rộng tại số sóng $\nu = 3408 \text{ cm}^{-1}$ là dao động hóa trị của nhóm O–H. Tại số sóng $\nu = 1733 \text{ cm}^{-1}$ có một mũi nhọn đặc trưng của nhóm carbonyl (C=O) của aldehyde, acid carboxylic hoặc cetone. Tại số sóng $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$ xuất hiện dao động biến dạng của O–H. Các hấp thụ tại số sóng 1395 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , và 1228 cm^{-1} có thể là của các nhóm C–O–C trong epoxy, ether hoặc của nhóm C–O trong acid carboxylic,

alcohol. Kết quả này phù hợp với công bố của Marcano và cộng sự [12] khi tiến hành điều chế GO trong điều kiện phản ứng tương tự.

Ảnh chụp AFM của GO trên nền SiO₂ tại các vị trí khác nhau cho thấy các tấm GO tạo thành có kích thước đa phân tán trong khoảng 50 – 400 nm và độ dày thay đổi trong khoảng 2–5 lớp. Hình 5 là ảnh AFM 2D và 3D đại diện cho mẫu. Đồ thị ở Hình 5b cho thấy ảnh AFM của một tấm GO với độ rộng khoảng 400 nm, dày khoảng 2 nm, ứng với 2 lớp graphene.

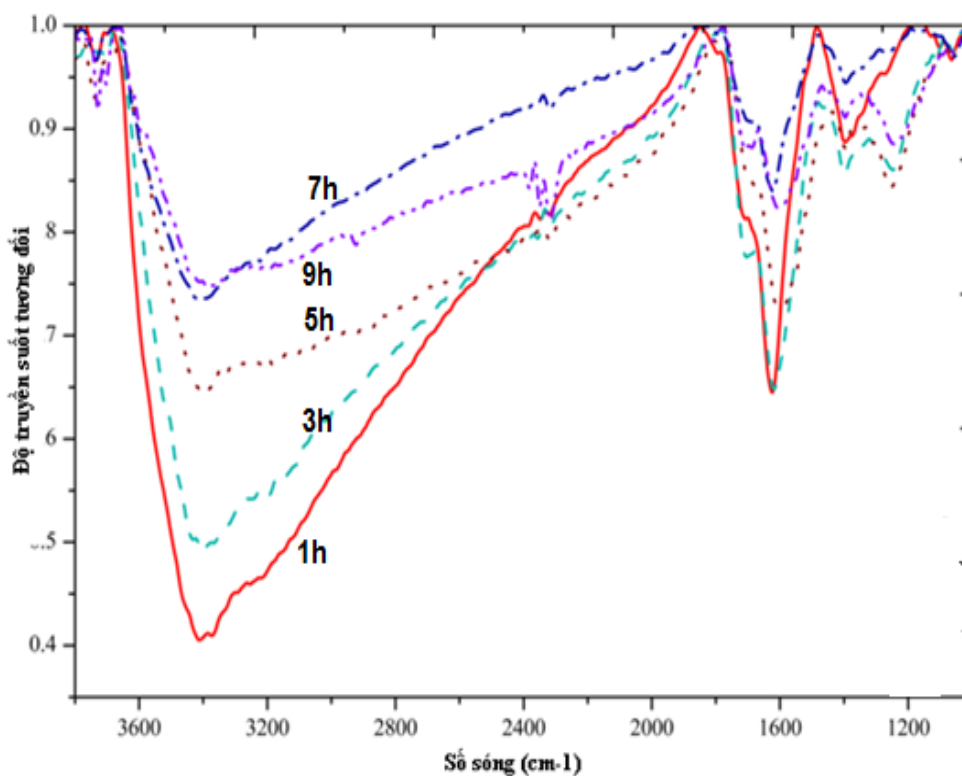


Hình 5. Ảnh AFM của các tấm GO phân tán trong nước: A) Ảnh 2D cho thấy kích thước của các tấm graphene; B) Đồ thị biểu diễn độ dày của một tấm graphene đại diện; C) Ảnh 3D của một tấm graphene trên nền thủy tinh.

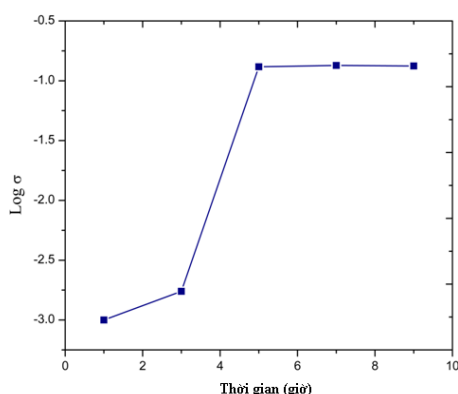
Khử GO bằng xúc tác quang TiO_2

Phổ IR bán định lượng của composite TiO_2 /graphene sau các thời gian phản ứng khác nhau được trình bày trong Hình 6. Có thể quan sát thấy sự giảm cường độ của các dao động O–H và C=O trên các mẫu theo thời gian phản ứng. Tuy nhiên, phổ IR của GO và TiO_2 nano ống dùng trong phản ứng xúc tác quang ở Hình 4 cho thấy cả GO và TiO_2 đều có hấp thụ của dao động O–H ở khoảng 3400 cm^{-1} và 1630 cm^{-1} , vì vậy rất khó đánh giá các nhóm O–H trên GO có bị khử hoàn toàn hay không trong phản ứng quang xúc tác. Cường độ của dao động C=O tại số sóng 1730 cm^{-1} cũng giảm theo thời gian phản ứng, nhưng ngay cả khi chiếu đèn tới 9 giờ, vẫn còn

quan sát được dao động của nhóm C=O trên phổ IR, chứng tỏ quá trình khử GO bằng xúc tác quang vẫn chưa hoàn toàn. Williams và cộng sự [10] cho rằng khi TiO_2 nhận photon với năng lượng thích hợp, các electron quang sinh tạo thành trên dây dẫn của TiO_2 có thể chuyển qua các tấm GO và khử các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO. Tuy nhiên, nghiên cứu trên không đánh giá mức độ của phản ứng khử. Nghiên cứu của chúng tôi cho thấy quá trình khử quang xúc tác các nhóm chức chứa oxy trên GO xảy ra không hoàn toàn, kết quả này có thể là do GO dùng trong thí nghiệm không hoàn toàn là đơn lớp.



Hình 6. Phổ IR bán định lượng của TiO_2 /graphene với thời gian khử quang xúc tác khác nhau.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn log σ của $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ theo thời gian

Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, sự khử các nhóm chức trên GO làm phục hồi lại các liên kết π liên hợp trên graphene và làm tăng độ dẫn của chúng [10,12]. Trong nghiên cứu này, ban đầu độ dẫn của $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ tăng chậm, rồi tăng nhanh sau 3 giờ (Bảng 1 và Hình 7). Từ 5 giờ trở đi, giá trị độ dẫn của composite $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ đạt cực đại khoảng $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$ và không thay đổi nữa, sự khử quang hóa GO đã đạt mức bão hòa. Phương pháp khử GO bằng xúc tác quang TiO_2 nano ống trong nghiên cứu này tạo sản phẩm có độ dẫn cao hơn một số phương pháp khử hóa học khác, như khử bằng dung dịch KOH ($\sigma = 1,9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [6], khử bằng NaBH_4 ($\sigma = 0,045 \text{ S.cm}^{-1}$) [6], nhưng thấp hơn sản phẩm khử với dung dịch HI ($\sigma = 298 \text{ S.cm}^{-1}$) [8], hay khử nhiệt ($\sigma = 1000 \text{ S.cm}^{-1}$) [9]. Cũng nói thêm rằng sản phẩm đo độ dẫn trong nghiên cứu này là composite $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ chứ không phải thuần graphene như các sản phẩm tạo từ phương pháp khử nhiệt hay khử hóa học nói trên. Trong nghiên cứu của chúng tôi, độ dẫn cực đại của composite

$\text{TiO}_2/\text{graphene}$ tăng khoảng 130 lần so với ban đầu, khá cao so với sự giảm điện trở của composite $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ tạo thành trong nghiên cứu của Williams và cộng sự (khoảng 10 lần) [10].

Bảng 1. Độ dẫn các mẫu TNTs- graphene sau khi khử quang xúc tác với các thời gian khác nhau.

Tên mẫu	Độ dẫn ($\sigma, \text{S.cm}^{-1}$)	Log (σ)
1h	$9,83 \times 10^{-4}$	-3,00
3h	$1,73 \times 10^{-3}$	-2,76
5h	$1,31 \times 10^{-1}$	-0,883
7h	$1,34 \times 10^{-1}$	-0,872
9h	$1,33 \times 10^{-1}$	-0,876

KẾT LUẬN

TiO_2 nano ống tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch kiềm có diện tích bề mặt cao, tồn tại ở pha lepidocrocite hoặc polytitanic. GO điều chế bằng phương pháp Hummers biến thể khi phân tán trong nước có 2 - 5 lớp, với kích thước đa phân tán. Sự khử GO bằng xúc tác quang hóa TiO_2 dưới ánh sáng

UVC - 20W là không hoàn toàn. Sự khử đạt cực đại sau 5 giờ, sản phẩm $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ tạo thành lúc đó có độ dẫn là $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$.

Lời cảm ơn: Các tác giả cảm ơn phòng thí nghiệm Polymer đã hỗ trợ điều kiện để tổng hợp graphene oxide. Cảm ơn Phòng thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao đã hỗ trợ chúng tôi đo độ dẫn. Cảm ơn Th.S. Mai Thanh Tâm về các thảo luận phổ AFM.

Reduction of graphene oxide by TiO_2 nanotubes photocatalyst

- Nguyen Vinh Son
- Duong Thi Diem Trinh
- Nguyen Tuyet Phuong
- Le Thi So Nhu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Graphene has attracted studies because of its superior properties and potential applications. In this research, we aimed to implement a friendly environmental method to produce TiO_2 /graphene composite by using photo-catalyst materials – TiO_2 nanotubes – to reduce graphene oxide. The TiO_2 nanotubes was synthesized by alkaline hydrothermal treatment method, and have the surface area (BET) of 418,3 m^2/g , and diameter of 8-10 nm. Graphene oxide with 2-5 graphene layers was produced by

Hummers method. The mixture of GO and TiO_2 in water, with the ratio $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{GO}} = 1/1$, was irradiated under an UVC-20W light during different time (1, 3, 5, 7, and 9 h). The reduction of GO to graphene was investigated by semi-quantitative infrared spectroscopy and electrical conductivity. Results showed that the reduction of GO reached to the maximum after 5 hours; and the electrical conductivity of the TiO_2 /graphene composite was 0,13 S.cm^{-1} .

Key words: TiO_2 /graphene composite, graphene oxide, photo-reduction, TiO_2 nanotubes

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 102, 10451-10453 (2005).
- [2]. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666- 669 (2004).
- [3]. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183-191 (2007).
- [4]. X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, Evolution of graphene growth on Ni and Cu films by hydrohalic acids, *Carbon*, 48, 4466–4474 (2010).
- [5]. L. Tang, X. Li, R. Ji, K.S. Teng, G. Tai, J. Ye, C. Wei, S.P. Lau, Bottom- up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 5676-5783 (2012).
- [6]. S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50, 3210-3228 (2012).
- [7]. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339 (1958).
- [8]. S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H-M. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene graphene with a pre-determined number of layers, *Carbon*, 47, 493-499 (2009).
- [9]. Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H-M. Cheng, Synthesis of high-quality by carbon isotope labeling, *Nano Letters*, 9, 4268-4272 (2009).
- [10]. G. Williams, B. Seger, P.V. Kamat, TiO_2 -graphene nanocomposites. uv-assisted

photocatalytic reduction of graphene oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 2, 1487- 1491 (2008).

- [11].N.N. Trang, Khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu titanate nanotube pha tạp N điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên ĐHQG-HCM (2013).

- [12].D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene Oxide, *ACS Nano*, 4, 4806-4814 (2010).

- [13].H.H. Ou, S.L. Lo, Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application, *Separation and Purification Technology*, 58, 179-191 (2007).