

硼掺杂还原氧化石墨烯吸附六价铬的 动力学和热力学研究

陈 锋 马路路 张 谋 郭世浩 徐子豪 马 培 刘帅霞

(河南工程学院资源与环境学院, 郑州 451191)

摘 要 以氧化石墨烯为碳源, 硼酸为硼源, 采用水热法一步制得硼掺杂还原氧化石墨烯(B-RGO), 利用扫描电镜、X 射线衍射和红外光谱表征其物理性能, 并首次研究其对 Cr(VI) 的吸附动力学和热力学。结果表明, B-RGO 中 B 含量为 7.16at%, 为纳米片状无序结构碳, 表面存在含氧和含硼官能团, 可以提供更多的活性吸附位点, 因而其对 Cr(VI) 的吸附性能优于 RGO 和 GO。测试发现, 其动力学符合准二级动力学模型, 相关系数 R^2 为 0.992, 化学吸附起主导作用; 粒子内扩散模型表明, 吸附的速率由膜扩散和内扩散共同控制。不同温度下的吸附等温线更符合 Langmuir 等温式, 最大吸附量为 119mg/g(318K), $0 < R_L < 1$, 说明 B-RGO 吸附 Cr(VI) 为有利吸附。热力学参数 $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, 表明 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的过程是自发的、吸热的熵增反应。

关键词 硼掺杂还原氧化石墨烯, 吸附, 六价铬, 动力学, 热力学

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0139-06

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.032

Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of Cr(VI) by B-RGO

Chen Feng Ma Lulu Zhang Mou Guo Shihao Xu Zihao Ma Pei Liu Shuaixia

(School of Resource and Environment, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191)

Abstract Boron-doped reduced graphene oxide (B-RGO) was prepared by one pot hydrothermal method using graphene oxide(GO) and boric acid as the carbon precursor and boron source. The physical properties of B-RGO were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectrum (FT-IR), and its adsorption kinetics and thermodynamics for Cr(VI) were also studied for the first time. The results showed that B-RGO was nanosheet-like disordered structure carbon, the content of B in B-RGO was 7.16 at%. The surface had oxygen-containing and boron-containing functional groups, which could provide more active adsorption sites. Thus, the adsorption performance of Cr(VI) by B-RGO was superior to that of RGO and GO. The adsorption kinetics fitted well to the pseudo-second-order model, and the correlation coefficients R^2 was 0.992, suggesting that the adsorption of Cr(VI) by B-RGO was dominated by chemisorption. The intra-particle diffusion model showed that the rate-controlled step was governed by both film-diffusion and intra-particle diffusion. The adsorption isotherms at different temperatures were more consistent with the Langmuir isotherm, with a maximum adsorption quantity of 119mg/g (318K). Moreover, $0 < R_L < 1$, indicating that the adsorption of Cr(VI) by B-RGO was a favorable process. The thermodynamic parameters $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, manifesting that the adsorption process was spontaneous, endothermic and randomness.

Key words boron-doped reduced graphene oxide, adsorption, hexavalent chromium, kinetics, thermodynamics

铬作为常见的重金属之一, 主要来自采矿、电镀和电池等行业。自然界中的铬有两种存在形态, 即 Cr(III) 和 Cr(VI)。Cr(III) 有助于生物体代谢, 而 Cr(VI) 却有极大的毒性^[1], 10mg/L 的 Cr(VI) 便会引起人恶心呕吐, 长期接触则有患肺癌的风险。所以, 研究和处理 Cr(VI) 对环境治理和人体健康都有

重要意义。目前, Cr(VI) 的处理方法主要有化学沉淀法、膜渗透法、离子交换法和吸附法等^[2]。其中, 吸附法因具有材料易得, 吸附效果明显, 成本低, 环境友好等优点备受研究者青睐。Jiang 等^[3]采用腐殖酸包覆磁铁矿(HA-Fe₃O₄)纳米颗粒对 Cr(VI) 进行吸附, 发现吸附效果较好, 且吸附剂可循环使用,

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41401549); 河南省高等学校重点科研项目(19A610004); 河南工程学院博士基金项目(D2017011); 2019 年度河南省青年人才托举工程项目(2019HYTP012)

作者简介: 陈锋(1987-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为新型碳材料的制备及在储能和废水处理领域的应用。

提高了吸附剂的利用价值。

石墨烯作为一种新型碳材料,具有蜂窝状结构,因此比表面积大,表面官能团丰富,可用于染料、油脂及重金属的吸附^[4]。然而,石墨烯受限于它的零带隙特性,吸附性能有限,但杂原子掺杂改性的石墨烯可改变这一特性,从而提升其吸附性能^[5]。基于此,本研究选用杂原子掺杂的方法对石墨烯进行改性,以氧化石墨烯(GO)为碳源,以硼酸为掺杂剂,利用水热法一步制得硼掺杂还原氧化石墨烯(B-RGO),并首次将其应用于 Cr(VI)重金属废水的处理。首先使用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪等对制得的 B-RGO 进行物理性能表征,随后采用动力学和热力学方程对 B-RGO 吸附 Cr(VI)的过程和机理进行深层次的探究,以期对含 Cr(VI)废水的处理提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

盐酸(分析纯)、硫酸(分析纯)和硝酸(分析纯),洛阳昊华化学试剂有限公司;硼酸(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;磷酸(分析纯),洛阳市化学试剂厂;丙酮(分析纯),开封东大化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;重铬酸钾(分析纯),天津市德恩化学试剂有限公司;二苯碳酰二肼(分析纯),中国派尼化学试剂厂。

电热鼓风干燥箱(101-1AB),天津市泰斯特仪器有限公司;电子天平(FA2004B),上海市安亭电子仪器厂;超声波清洗器(KQ-100DE),东莞市科桥超声波设备有限公司;循环水式多用真空泵[SHZ-D(Ⅲ)],巩义市科华仪器设备有限公司;恒温振荡培养箱(EMS-4E),天津欧诺仪器仪表有限公司;真空冷冻干燥机(FD-1-50),北京博医康实验仪器有限公司;pH 测定仪(PHS-3C),上海圣科仪器设备有限公司;紫外-可见分光光度计(TV-1810PC),北京普析通用仪器有限责任公司;扫描电子显微镜(SEM, SIGMA 500),德国 ZEISS 公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance),德国 Bruker 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700),美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 B-RGO 和 RGO 的制备

首先利用改进的 hummer's 法^[6]制备出 GO,并测定其浓度;再准确称取 3g 硼酸,加入到 100mL 浓度为 3mg/L 的 GO 溶液中,超声 15min 至溶解分散

均匀;随后将混合溶液转入以聚四氟乙烯为内衬的水热罐中密封,置于烘箱中,在 180℃ 条件下水热 12h;然后冷却至室温后抽滤,再用超纯水洗至中性,得到的产品在 -40℃ 下冷冻干燥 24h,即可得到 B-RGO。

在不加入硼酸的情况下,采用与 B-RGO 相同的实验条件制备 RGO。

1.3 不同吸附剂的吸附对比实验

取 pH = 2, 浓度为 10mg/L 的 Cr(VI)溶液 50mL 于锥形瓶中,分别加入 20mg 的 GO、RGO 和 B-RGO,振荡速率为 120r/min,温度设定在 298K。吸附 12h 后取出抽滤,并计算吸附率(η),见式(1)。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

式中, η 为 Cr(VI)的吸附率,%; C_0 和 C_t 分别为溶液中 Cr(VI)的初始浓度和 t 时刻的浓度,mg/L。

1.4 B-RGO 吸附 Cr(VI)的动力学实验

取 pH = 2, 浓度为 10mg/L 的 Cr(VI)溶液 50mL 于若干锥形瓶中,再加入 20mg 的 B-RGO,放入恒温振荡培养箱中,振荡速率设为 120r/min,温度设定在 298K,在不同时间时取出,按照式(2)计算吸附量(q_t)。

$$q_t = [(C_0 - C_t)V] / m \quad (2)$$

式中, V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g。

1.5 B-RGO 吸附 Cr(VI)的热力学实验

称取若干份 20mg 的 B-RGO,加入到 50mL、pH = 2、浓度为 5~100mg/L 的 Cr(VI)溶液中,吸附时间设定为 12h,振荡速率 120r/min,分别在温度为 298、308 和 318K 的条件下进行实验,吸附后按照式(3)计算平衡吸附量(q_e)。

$$q_e = [(C_0 - C_e)V] / m \quad (3)$$

式中, C_e 为吸附平衡时 Cr(VI)的浓度,mg/L; q_e 为平衡时的吸附量,mg/g。

2 结果与分析

2.1 GO、RGO 和 B-RGO 的性能表征分析

首先对 GO 和制得的 RGO、B-RGO 进行 SEM 分析,结果如图 1 所示。图 1(a)和(b)为 GO 的 SEM 图,由图可见,GO 显示出一种褶皱和波纹状结构,这是鳞片石墨剥落和再堆积过程中发生的变形造成的^[7]。图 1(c)和(d)为 RGO 的 SEM 图,图 1(e)和(f)为 B-RGO 的 SEM 图,从图中可以看出,未掺入 B 的 RGO 呈纳米片状结构,表面有褶皱,片层直径大约为 10~20 μ m,均匀堆叠,层次感强。而

掺入 B 的 B-RGO 纳米片状结构未见明显变化,表面褶皱多而蓬松,凹凸不平,片层间距略有扩大。这可能是由于 B 原子外围的 3 个孤对电子打破了 C 原子的电中性,使 B-RGO 带电,片层之间的相互斥力发挥作用,从而出现了片层间距增大的现象^[8]。B-RGO 表面丰富的褶皱以及大的片层间距,可以提供更多的吸附位点,从而有利于提升其对 Cr(VI)的吸附性能。

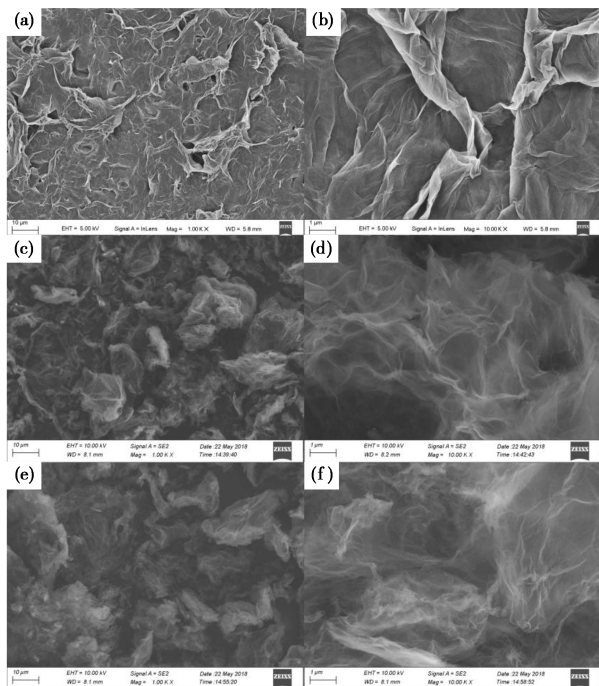


图 1 GO(a $\times 1000$;b $\times 10000$)、RGO(c $\times 1000$;d $\times 10000$)和 B-RGO(e $\times 1000$;f $\times 10000$)的 SEM 图

表 1 为由扫描电子显微镜的 EDS 能谱获得的 GO 和 B-RGO 中的元素含量。由表 1 可知,B-RGO 中 C 元素含量为 84.07% (at, 原子分数, 下同), O 元素含量为 8.77%, 与 GO 中 42.67% 的 O 含量相比有明显减少, 说明 B-RGO 得到较好的还原。而且, B-RGO 中的 B 元素含量为 7.16%, 说明 B 成功地掺杂到了 RGO 的碳骨架中。

表 1 由 EDS 能谱获得的 GO 和 B-RGO 中的元素含量

元素 种类	GO		B-RGO	
	质量分数/%	原子分数/%	质量分数/%	原子分数/%
C	50.19	57.33	82.27	84.07
O	49.81	42.67	11.43	8.77
B	—	—	6.30	7.16

图 2 是 GO、RGO 和 B-RGO 的 XRD 谱图, 由图可见, GO 在 $2\theta = 11^\circ$ 处有明显的衍射峰, 这与含氧官能团有关, 而经过水热处理的 RGO、B-RGO 在该处峰值消失, 且在 $2\theta = 13^\circ$ 的位置出现了新的衍射

峰, 说明 RGO 和 B-RGO 的整体还原程度较好^[9]。此外, 对于 RGO 和 B-RGO, $2\theta = 24^\circ$ 的峰对应石墨 (002) 峰, 为碳的无定形衍射峰, 且该衍射峰较宽, 强度较弱, 说明晶体结构完整性较低, 无序度较大; $2\theta = 42.38^\circ$ 处的峰对应石墨 (100) 晶面的衍射峰, 可反应其石墨化程度^[10]。对比于 RGO, 掺杂 B 之后的 B-RGO 衍射峰的位置基本不变, 表明两者均为部分石墨化的无定型碳结构。

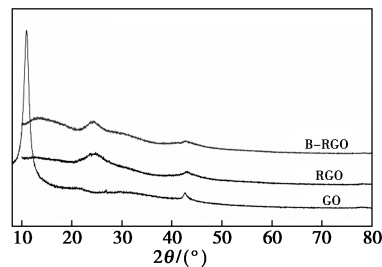


图 2 GO、RGO 和 B-RGO 的 XRD 谱图

图 3 是 RGO 和 B-RGO 的 FT-IR 谱图。由图可见, 在 B-RGO 的 FT-IR 谱图中, 分别在 658、1154、1568、1628、3444 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 在 600~700 cm^{-1} 出现了多个吸收峰。其中, 在 658 cm^{-1} 出现的吸收峰是由于 O—B—O 的伸缩振动引起的; 在 1154 cm^{-1} 处的峰是 C—B 的振动引起的, 较 RGO 在 1197 cm^{-1} 处的吸收峰发生明显偏移; 位于 1568 cm^{-1} 处的峰是 —COO^- 的反对称伸缩振动引起的; 位于 1628 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=O 的振动引起的, 与 RGO 在该处的峰值、峰形都有较大区别; 而在 3444 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动峰峰值也较 RGO 明显增强。通过以上分析可以得出, 在 B-RGO 表面的官能团有 —COOH 、 —OH 和 C=O, 也可以证明石墨烯骨架中 B 元素的存在^[11-13]。这些 B-RGO 表面的含 O 和含 B 官能团可以提供更多的活性吸附位点, 从而有益于废水中重金属离子的去除。

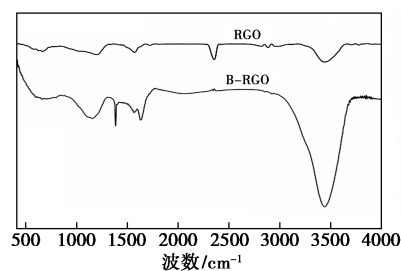


图 3 RGO 和 B-RGO 的 FT-IR 谱图

2.2 GO、RGO 和 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附效果对比实验

为了对比 GO、RGO 和 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸

附效果,对 3 种样品进行了静态吸附实验,结果如图 4 所示。由图可见,B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附率最高,达到 81.3%,高于 RGO (49.9%) 和 GO (38.5%)。这可能是因为,相对于 GO 和 RGO,B-RGO 表面的缺陷更多,片层间距增大,从而可以提供更多的活性位点,有利于对 Cr(VI) 进行物理吸附^[14];而且 B-RGO 表面存在的含 O 及含 B 官能团,有利于对 Cr(VI) 进行化学吸附,两者的协同作用,极大地提高了 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附效率。

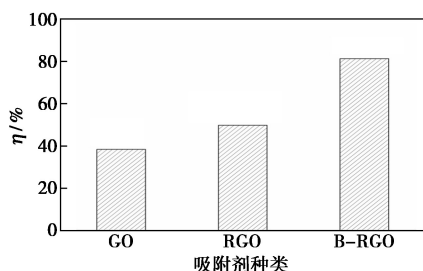


图 4 GO、RGO 和 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附效果对比图

2.3 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附动力学研究

为研究 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的动力学行为,进行了 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的动力学实验,实验结果如图 5(a)所示,并分别采用准一级动力学(公式 4)、准二级动力学(公式 5)和粒子内扩散模型(公式 6)来拟合相关的实验数据^[15],以研究吸附速率和吸附机理,结果示于图 5(b、c、d)和表 2。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中, t 为吸附时间,min; k_1 为准一级动力学常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 为粒子内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})^{1/2}$; C 涉及边界层厚度,界面越大,边界层效应越大。

由图 5(a)可知,吸附时间对 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的影响非常明显,随着吸附时间的延长,B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附量刚开始增长较快,随后变缓,在 12h 后吸附量基本达到稳定,可达到 21.7 mg/g 。从图 5(b)和(c)可知,准二级动力学拟合 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的过程相关性较好。而且,从相关系数 R^2 来看(表 2),准二级动力学方程的 R^2 最高,为 0.992,平衡吸附量为 22.7 mg/g ,与实验平衡吸附量(21.7 mg/g)很接近。准一级动力学方程的 R^2 为 0.899,但拟合的平衡吸附量为 16.9 mg/g ,与实验值有很大出入。因此,用准二级动力学模型拟合 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附行为是可

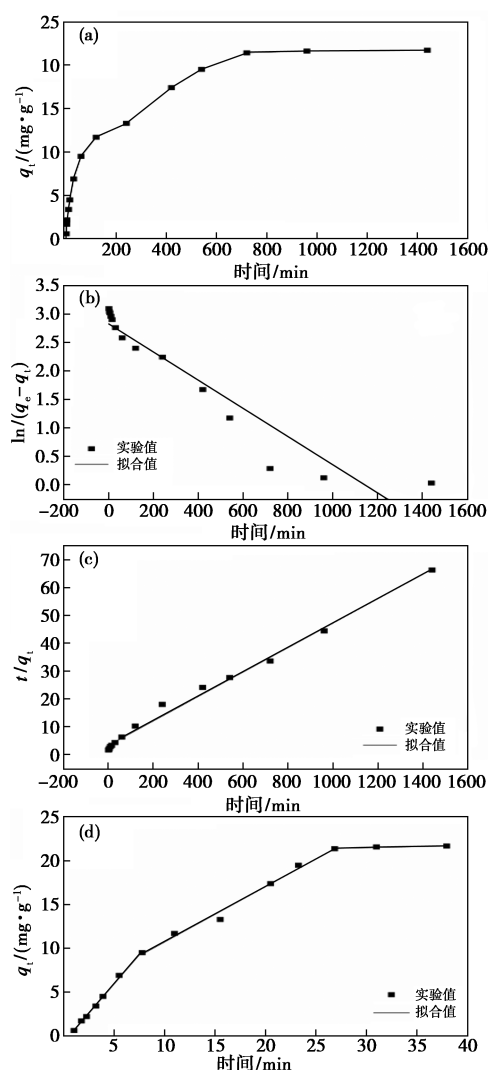


图 5 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的动力学行为
[(a)吸附时间;(b)准一级动力学;(c)准二级动力学;
(d)粒子内扩散模型图]

表 2 动力学模型拟合参数

吸附动力学模型		拟合参数
准一级动力学模型	k_1 / min^{-1}	0.00250
	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	16.9
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	21.7
	R^2	0.899
准二级动力学模型	$k_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	0.000584
	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	22.7
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	21.7
	R^2	0.992
内扩散动力学模型		
一阶段	$k_p / [\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1/2}]$	1.34
	R^2	0.997
二阶段	$k_p / [\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1/2}]$	0.646
	R^2	0.979
三阶段	$k_p / [\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1/2}]$	0.0257
	R^2	0.784

行的;且化学吸附起主要作用,其中官能团吸附是 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的控速步骤,吸附过程中存在电子的转移,这与文献[15]的研究结果一致。

从粒子内扩散模型[图 5(d)]看出, $t^{1/2}$ 与 q_t 的关系曲线不符合线性关系,而是呈分段线性关系,说明在吸附过程中存在着多种吸附反应机制。初始阶段属于膜扩散阶段,曲线上升较快,吸附比较迅速,大约在 60min 内完成,发生在外表面吸附区域,为物理吸附,溶液中较高浓度的 Cr(VI) 为 Cr(VI) 向 B-RGO 转移提供了足够的驱动力;随着反应的进行,由于内扩散效应,吸附逐渐变缓,这一阶段被称为渐进式吸附阶段,这可能是由于吸附的初始阶段和最后阶段的传质速率的差异造成的,该过程主要是官能团的化学吸附;第三阶段的曲线斜率最小,这是由于随着吸附 Cr(VI) 的活性位点逐渐减少,吸附最终达到平衡^[16]。因此,由粒子内扩散模型可知,开始阶段 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附由膜扩散控制,随着 Cr(VI) 不断负载到 B-RGO 的表面,吸附过程变成粒子内扩散控制。

2.4 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附等温线研究

为研究 B-RGO 对 Cr(VI) 的等温吸附过程,进行了 B-RGO 吸附 Cr(VI) 的热力学实验,实验结果如图 6(a) 所示,采用 Langmuir(式 7 和式 8)、Freundlich(式 9)和 Temkin(式 10)吸附等温方程来拟合相关的实验数据^[17],用来研究吸附剂 B-RGO 吸附的 Cr(VI) 与未吸附的 Cr(VI) 之间的平衡关系,结果示于图 6(b、c、d)和表 3。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \tag{7}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \tag{8}$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{9}$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \tag{10}$$

式中, $q_{\max}$ 为理论最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 吸附平衡常数; R_L 为无量纲常数; K_F 为待定系数; B 、 A 均为 Temkin 吸附等温常数。

由图 6(a) 可知,在一定温度下, B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附量随着 Cr(VI) 浓度的增加,先不断增加,直至达到基本的吸附平衡。而且,不同温度对吸附效果的影响也较大,在 Cr(VI) 浓度为 40mg/L 时,温度为 298、308 和 318K 下吸附量分别达到 40.3、55.9、和 88.4mg/g,说明温度升高促进了 B-RGO 对 Cr(VI) 的吸附。

从图 6(b、c、d)和表 3 可以看出, Langmuir 模

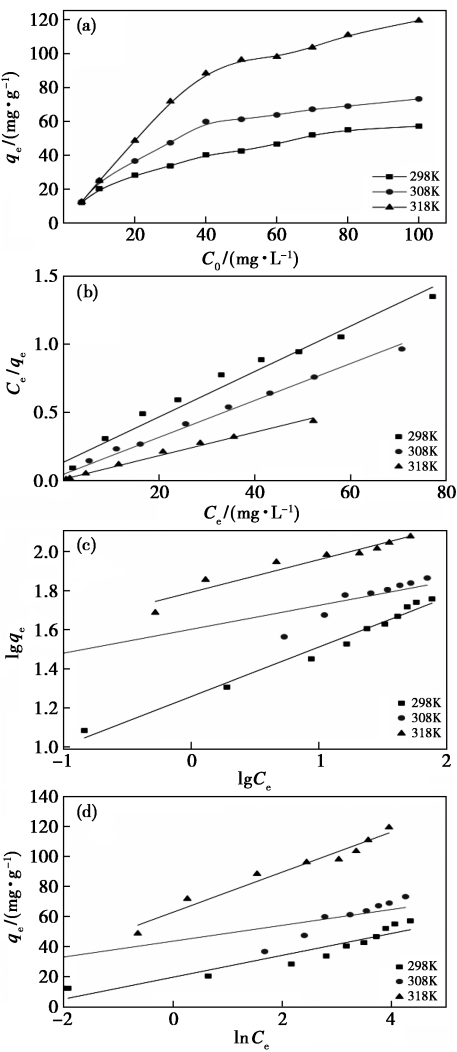


图 6 B-RGO 对 Cr(VI) 的等温吸附热力学行为
[(a) 温度影响图; (b) Langmuir 图; (c) Freundlich 图;
(d) Temkin 图]

表 3 不同等温线方程拟合参数

T/K	298	308	318	平均
Langmuir				
$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	60.2	75.8	119.0	—
$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.123	0.218	0.480	—
R^2	0.969	0.992	0.992	0.984
Freundlich				
K_F	18.2	40.1	61.9	—
n	3.95	8.19	5.99	—
R^2	0.980	0.872	0.925	0.926
Temkin				
A	14.7	3889	112.0	—
B	7.29	5.28	13.3	—
R^2	0.879	0.786	0.960	0.875

型和 Freundlich 模型对实验数据拟合的都较好,这可能是由于 B-RGO 有均匀的表面结构和吸附位点,它们发生了单分子层吸附,这与石墨烯原有的片状结构有关。但 B 的掺入会给 RGO 带来缺陷,使 RGO 表面和孔隙发生变形,且这种缺陷不均匀,导致部分吸附是非均匀的,吸附分子间也出现了相互作用力,从而对吸附 Cr(VI)起到一定作用,这与之之前 SEM 和 XRD 的测试结果相一致。但从不同温度下拟合方程的 R^2 看,Langmuir 方程拟合的结果更加符合实验结果,相关系数 R^2 都在 0.96 以上,平均 R^2 是 0.984,在 298、308 和 318K 时的最大吸附量分别为 60.2、75.8 和 119.0mg/g,这说明 B-RGO 是一种优良的吸附剂。根据公式(8)计算,得到 R_L 在 0.02 ~ 0.62 之间,说明 B-RGO 吸附 Cr(VI)是有利吸附^[18]。Temkin 模型在不同温度下拟合的相关系数 R^2 是 0.875,说明其不能很好地描述 B-RGO 吸附 Cr(VI)的过程。

2.5 B-RGO 对 Cr(VI)的吸附热力学研究

为了评估温度对 B-RGO 吸附 Cr(VI)过程的影响,进行了相关热力学计算,以判断 B-RGO 吸附 Cr(VI)的可行性,以及吸附过程中的热量和混乱度变化,常见的热力学参数包括吉布斯自由能(ΔG^0)、焓变(ΔS^0)、熵变(ΔH^0)和分配系数(K_d),计算公式见式(11)、(12)和(13)^[19],结果见图 7 和表 4。

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (12)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

式中, T 为绝对温度,K; R 为理想气体常数,8.314J/(mol·K); C_a 为吸附剂所吸附 Cr(VI)的浓度,mg/L。

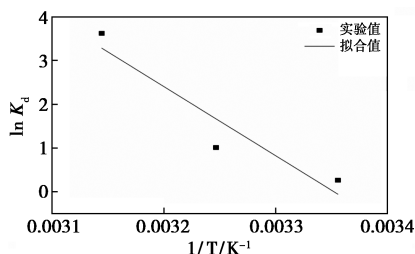


图 7 B-RGO 吸附 Cr(VI)的热力学图

表 4 不同温度下的热力学数据

$\Delta H^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ [J·(mol·K) ⁻¹]	$\Delta G^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)		
		298K	308K	318K
132	441	-0.650	-2.59	-9.60

由图 7 可知,实验值和拟合值相关性较好,说明热力学参数的计算结果具有一定的准确性。由表 4 可知, $\Delta H^0 > 0$,说明 B-RGO 吸附 Cr(VI)的过程是吸热反应,升高温度有利于吸附的进行。 $\Delta G^0 < 0$,证明了反应具有可行性和自发性; $\Delta S^0 > 0$,则反映了 Cr(VI)在 B-RGO 上固液界面无序性的增加^[20]。

3 结论

以 GO 为碳源、硼酸为掺杂剂,采用水热法一步制备出 B-RGO,并研究其对 Cr(VI)的吸附动力学和热力学。

(1)B-RGO 中 B 元素含量为 7.16%,为部分石墨化的纳米片状无序结构碳,还原程度较好,具有丰富的褶皱和大的片层间距,且表面带有含 O 和含 B 官能团。这些特性使得 B-RGO 可以提供更多的活性吸附位点,因而其对 Cr(VI)的吸附性能优于 RGO 和 GO。

(2)准二级动力学模型更能准确地反映 B-RGO 吸附 Cr(VI)的过程, R^2 为 0.992,表明化学吸附起主导作用,吸附过程中存在电子的转移;粒子内扩散模型表明,吸附的速率由膜扩散和内扩散共同控制。

(3)吸附等温线模型表明,吸附过程既有单分子层吸附又存在非均匀吸附,不同温度下的等温线模型更符合 Langmuir 等温式,最大吸附量为 119mg/g; $0 < R_L < 1$,说明 B-RGO 吸附 Cr(VI)为有利吸附。

参考文献

- [1] Alvarado L, Torres I R, Chen A. Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 105: 55-62.
- [2] 陈素红. 玉米秸秆的改性及其对六价铬离子吸附性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [3] Jiang W, Cai Q, Xu W, et al. Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(14): 8078-8085.
- [4] Das S, Singh S, Singh V, et al. Oxygenated functional group density on graphene oxide: its effect on cell toxicity[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2013, 30(2): 148-157.
- [5] Wei Y, Xu L, Yang K, et al. Electrosorption of toxic heavy metal ions by mono S- or N-doped and S, N-codoped 3D graphene aerogels[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(2): E17-E22.
- [6] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.

(下转第 149 页)