

# 谷壳源氨基修饰的石墨烯纳米纤维 对水样中酸性大红 GR 脱除性能研究

程金生<sup>1,2</sup> 钟瑞敏<sup>1</sup> 万维宏<sup>1</sup> 朱建华<sup>1</sup> 陈信炎<sup>2,3</sup>

(1.韶关学院英东食品科学与工程学院,韶关 512005;2.苏州碳丰石墨烯科技有限公司,苏州 215101;  
3.嘉应学院医学院,梅州 514031)

**摘 要** 采用典型偶氮染料酸性大红 GR 为模板污染物,以制得的谷壳源氨基修饰的石墨烯纳米纤维(aGRNF)为吸附脱除材料,深入研究了水样中模板污染物酸性大红 GR 的脱除效果。分别研究了脱除时间、水样 pH、aGRNF 添加量及染料起始浓度等不同因素对酸性大红 GR 染料的脱除效果的影响。研究表明,制得的 aGRNF 与酸性大红 GR 间极易通过氢键、 $\pi$ - $\pi$  键等形成弱相互作用,使得吸附脱除效果更为显著,常温下,小剂量 aGRNF 纳米材料即可有效脱除 0.2~4.0mg/mL 较宽浓度范围的水样中酸性大红 GR 污染物,在酸性大红 GR 初始浓度为 1.0mg/mL, aGRNF 用量为 1.5mg,脱除时间为 120min 条件下, aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除效果最好,脱除率最高达到 97.1%,充分展现了该纳米材料在水质净化领域的应用潜力。

**关键词** 石墨烯,纳米纤维,水样,酸性大红 GR,脱除

## Husk derived amino modified graphene nanofiber absorption removal for acid brilliant scarlet GR in water

Cheng Jinsheng<sup>1,2</sup> Zhong Ruimin<sup>1</sup> Wan Weihong<sup>1</sup> Zhu Jianhua<sup>1</sup> Chen Xinyan<sup>2,3</sup>

(1.School of Ying-Dong Food Sciences and Engineering,Shaoguan University,Shaoguan 512005;  
2.Soochow Tanfeng Graphene Technology Co.,Ltd.,Soochow 215101;  
3.School of Medicine, Jiaying University, Meizhou 514031)

**Abstract** The typical azo dye acid brilliant scarlet GR was chosen for the template contaminants in water. Amino functionalized graphene nanofiber (aGRNF) was used as the absorption agent for the removal of acid brilliant scarlet GR in water. Different experimental conditions such as the removal time, pH value, the amount of aGRNF agent as well as starting concentration of acid brilliant scarlet GR were studied to find optimal removal conditions for aqueous template dye. Hydrogen bonds together with  $\pi$ - $\pi$  bonds can be formed between the prepared aGRNF and acid brilliant scarlet GR, which was helpful for such azo dye removal. Investigations found that an optimal removal efficiency of 97.1% after 120min can be achieved readily at acid brilliant scarlet GR concentrations range of 0.2~4.0mg/mL. When the initial concentration of acid brilliant scarlet GR was 1.0mg/mL, with the addition of aGRNF (1.5mg), the highest removal rate of 97.1% could be obtained readily when the removal time was controlled at 120 min, providing novel insights for broad potential water purification applications of prepared aGRNF nanocomposites.

**Key words** graphene, nanofiber, water sample, acid brilliant scarlet GR, removal

随着工业的发展、人口的增加、城市化的加剧和化肥、农药使用量的增加,作为生命之源的水已经受到了严重的污染,已成为 21 世纪影响人类生存与发展的严峻问题<sup>[1]</sup>。其中,化工、印染等工业应用广泛

的偶氮染料是水体污染的重要污染源之一<sup>[2]</sup>。该类染料化学性质稳定,不易发生降解,易诱导有机突变物质,具有极强毒性和致癌性<sup>[3]</sup>。偶氮染料大量排放到水环境中会造成严重的水体污染,治理难度很

**基金项目:**2018 广东省知识产权项目(粤知产函[2018]288 号-14-1);广东省自然科学基金(2016A030307013);广东公益研究与能力建设项目(2015A010105034);广东省扬帆计划紧缺拔尖人才项目(2014033014)

**作者简介:**程金生(1976-),男,博士,副教授,从事纳米医学、食品分析等研究。

大。传统偶氮染料处理方法有化学吸附法、膜处理方法、混凝-絮凝法和生物法等<sup>[4-5]</sup>,这些处理方法具有工艺简单、门槛较低等优点,但处理效率仍有一定局限性,也容易造成二次污染,且一些污水处理剂价格较贵,无法循环使用,限制了其在工业上的应用。亟需开发新的偶氮染料处理技术和工艺<sup>[6-7]</sup>。

石墨烯纳米材料具有良好的物理、化学性能,已广泛应用于偶氮染料降解或脱除研究中<sup>[8]</sup>。本课题组曾成功制备了三维介孔石墨烯纳米复合材料。该纳米复合材料可作为偶氮染料活性黑 5 的良好脱除剂,对活性黑的脱除效率达 97.5%,显著高于同等条件下活性炭的脱除率。Zhang 等<sup>[9]</sup>制备了二氧化钛-石墨烯复合材料,并成功将其作为光催化剂,在紫外光照射条件下可较好地降解亚甲基蓝染料。这些研究充分显示了石墨烯纳米材料在偶氮染料污水处理领域的广阔潜力。

本研究以谷壳等可再生资源为原料,经改进型 Hummers 法、氨水处理、硼氢化钠还原及苯丙氨酸诱导自组装等步骤制得新型氨基修饰的石墨烯纳米纤维(aGRNF),并以水样中酸性大红 GR 为模板污染物。制得的 aGRNF 纳米材料为染料脱除剂,研究不同条件下对酸性大红 GR 的脱除效果。并分别考察了温度、aGRNF 脱附剂添加量、染料起始浓度等不同因素对偶氮染料酸性大红 GR 脱附效果的影响以及可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

L-苯丙氨酸、氨水、酸性大红 GR,均为分析纯, Sigma Aldrich 中国有限公司;稻谷壳,惠州市恒东辉实业有限公司;硼氢化钠(分析纯),阿拉丁(上海)有限公司。

### 1.2 仪器

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;采用超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;数显恒温水浴锅(HH-2 型),常州国华电器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型),日本岛津公司;管式炉(GSL-1800X-KS 型),合肥科晶材料技术有限公司;马弗炉(QSH-1400T 型),上海全硕电炉有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-advance X 型),德国布鲁克公司。

### 1.3 样品的制备

在本课题组前期研究的基础上<sup>[10-12]</sup>,称取谷壳经高温无氧炭化、催化晶化等工艺制得石墨微晶,并以之为新型碳源,采用改进型 Hummers 法制得谷壳源石墨烯氧化物。将制得的谷壳源石墨烯氧化物(100mg)分散于超纯水中(100mL),采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声 1h,随后采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)在搅拌条件下将氨水(9.65mL)逐步滴入制得的谷壳源石墨烯氧化物的分散液中。反应体系采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声 2min 后,在室温条件下采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 48h。反应完全后,经过滤、洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,即制得氨基修饰的石墨烯氧化物,所得固体按 1mg/mL 制备水分散液,随后在搅拌条件下逐渐加入硼氢化钠 750mg,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)80℃继续搅拌 4h,将反应体系温度降至室温,经过滤、洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)35℃真空干燥 24h,得还原后中间体(aGR),称取 aGR 0.1mg/mL, 100mL 采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声 1h,随后采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)在搅拌条件下,逐滴加入预先制得的 L-苯丙氨酸溶液(0.025mg/mL, 6mL),滴加完毕后,反应体系在室温条件下采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)继续搅拌 4h,反应物经过滤、洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)35℃真空干燥,即制得 aGRNF。

### 1.4 样品的测试

水样中酸性大红 GR 脱除测试:将制得的 aGRNF(5.0mL, 0.3mg/mL, 指定 pH)与 4mL 预先配置好的酸性大红 GR 溶液(0.2~4.0mg/mL)混合,采用数显恒温水浴锅(HH-2 型,常州国华电器有限公司)25℃温浴 60min,随后静置 60min,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型,日本岛津公司)对样品进行测试,测得吸光度值,由标准曲线计算浓度值,并计算脱除率。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV 型,日本电子株式会社)对样品进行测试。采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-advance X 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

aGRNF 的 SEM 图见图 1。从图可以看出, aGRNF 的纳米纤维具有纳米线状形貌, 长度超过  $100\mu\text{m}$ , 直径  $80\sim 300\text{nm}$ , 一部分纳米纤维结合在一起, 形成直径更大的纳米纤维, 长度可达  $300\mu\text{m}$ 。

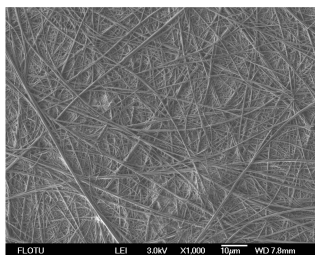


图1 aGRNF 的 SEM 图

### 2.2 XRD 分析

aGRNF 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, aGRNF 在  $24.7^\circ$  及  $43.0^\circ$  各有一个特征峰, 分别归属为石墨烯(002)、(100)峰, 与参考文献报道一致<sup>[13-16]</sup>, 从而佐证 aGRNF 仍保持石墨烯本征属性, 制得的 aGRNF 为石墨烯纳米纤维。

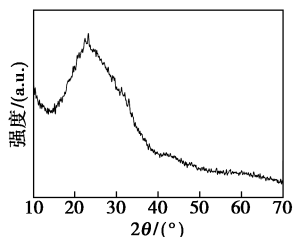


图2 aGRNF 的 XRD 谱图

### 2.3 不同因素对酸性大红 GR 脱除的影响

#### 2.3.1 脱除时间对酸性大红 GR 脱除率的影响

不同脱除时间 aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除率曲线见图 3。从图可以看出, 在各时间段, aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除率明显高于无氨基修饰的石墨烯纳米片的脱除率, 显示 aGRNF 对酸性大红 GR 脱除率优于普通石墨烯纳米材料, 在 20min、50min 和 120min 条件下, aGRNF 对酸性大红 GR 脱除率分别为 34.2%、64.8% 和 97.1%, 高于以石墨烯纳米片为脱除剂时相同时间条件下的脱除率分别为 29.2%、55.3% 和 76.1%。研究发现, aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除过程可以分为两个阶段: 前 60min 为快速脱除阶段, 之后的 60min 为缓慢脱除阶段。

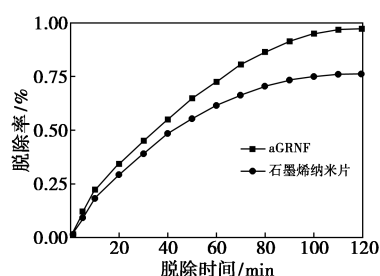


图3 不同脱除时间 aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除率曲线图

#### 2.3.2 aGRNF 用量对酸性大红 GR 脱除率的影响

在脱除时间为 120min 条件下, 不同 aGRNF 用量对酸性大红 GR 的脱附率曲线见图 4。从图可以看出, 在 aGRNF 用量为  $0\sim 1.5\text{mg}$  范围内, 对酸性大红 GR 的脱除率随着 aGRNF 用量的增加呈逐步升高态势, 当 aGRNF 用量为  $1.5\text{mg}$  条件下, 对酸性大红 GR 的脱除效果最好, 脱除时间为 120min 条件下脱除率达到最高为 97.1%; 而当 aGRNF 用量高于  $1.5\text{mg}$  条件下, 对酸性大红 GR 的脱除率反而呈下降态势, 这可能是由于过高的纳米脱除剂添加量反而会产生纳米材料团聚效应, 使脱除剂比表面积略有降低, 且一些 aGRNF 表面丰富的胺基被掩盖, 无法形成上述提及的阳离子型絮凝剂类似效应, 对酸性大红 GR 脱除效果不利。

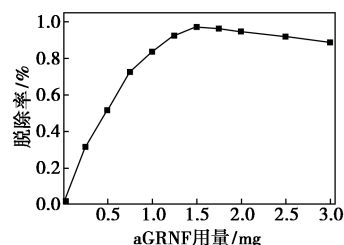


图4 不同 aGRNF 用量对酸性大红 GR 的脱除率曲线图

#### 2.3.3 酸性大红 GR 初始浓度对脱除率的影响

不同酸性大红 GR 初始浓度下 aGRNF 对酸性大红 GR 脱除率曲线见图 5。从图可以看出, 在酸性大红 GR 初始浓度由  $0.20\text{mg/mL}$  逐渐升高到  $1.0\text{mg/mL}$  条件下, aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除率明显提高, 这可能是因为酸性大红 GR 起始浓度较高条件下, 依据分子碰撞模型, 酸性大红 GR 分子与 aGRNF 分子的碰撞几率更高一些, 这有利于酸性大红 GR 与 aGRNF 的充分接触, 从而实现更高的脱除效率; 但当酸性大红 GR 初始浓度达到一定程度, 由  $2.0\text{mg/mL}$  升高至  $4.0\text{mg/mL}$  条件下, aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除率提升并不显著, 这主要是当胺基修饰的 aGRNF 已经完全被大量酸性

大红 GR 染料分子包围时,进一步提高酸性大红 GR 浓度对最终脱除效率的提升影响并不大;在酸性大红 GR 初始浓度为 1.0mg/mL,aGRNF 用量为 1.5mg,脱除时间为 120min 条件下,aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除效果最好,脱除率达到最高为 97.1%。

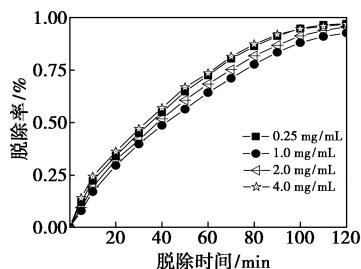


图 5 不同酸性大红 GR 初始浓度下 aGRNF 对酸性大红 GR 脱除率曲线图

综上所述,由于石墨烯的引入,表面丰富的胺基团使得制得的胺基修饰的 aGRNF 可以通过氢键或静电作用更好地吸附酸性大红 GR 染料分子。另一方面,胺基修饰的 aGRNF 与酸性大红 GR 结构中均含有多苯环结构,容易形成较强的  $\pi$ - $\pi$  键,使得 aGRNF 对酸性大红 GR 的吸附脱除效果更为显著。

### 3 结论

以谷壳可再生资源为原料,经改进型 Hummers 法、氨水处理、硼氢化钠还原及苯丙氨酸诱导自组装等步骤制得新型胺基修饰的 aGRNF。并选用典型偶氮染料酸性大红 GR 为模板污染物,以 aGRNF 为吸附脱除材料,深入研究了脱除时间、aGRNF 用量及染料初始浓度等不同条件下,aGRNF 对酸性大红 GR 的脱除效果。研究发现,aGRNF 用量为 1.5mg,即可有效地脱除 0.2~4.0mg/mL 较宽浓度范围的水样中酸性大红 GR 偶氮染料,在酸性大红 GR 初始浓度为 1.0mg/mL,脱除时间为 120min 条件下,脱除率最高可达到 97.1%,充分展现了该纳米材料在水质净化中的潜力。以谷壳可再生资源制备石墨烯纳米脱除剂则可较好地降低染料脱除成本,为工业化应用奠定了基础。

### 参考文献

- [1] 彭振,姚可夫.磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的制备及在染料废水处理中的应用[J].化工新型材料,2014,42(12):223-225.
- [2] Yagub M T, Sen T K, Afroze S, et al. Dye and its removal

from aqueous solution by adsorption; a review[J].Adv Colloid Interface Sci,2014,209:172-184.

- [3] Brillas E, Martínez-Huitle C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods; an updated review[J].Applied Catalysis B, Environmental,2015,166/167:603-643.
- [4] Gupta V K. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review[J].J Environ Manage,2009,90(8):2313-2342.
- [5] Solis M, Solis A, Pérez H I, et al. Microbial decolouration of azo dyes; a review[J].Process Biochem,2012,47(12):1723-1748.
- [6] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents; a review[J].J Environ Manage,2010,91(10):1915-1929.
- [7] 傅晨,黄进刚,成震.偶氮染料废水处理方法的研究进展[J].山东化工,2015,44(3):144-145.
- [8] Cheng J S, Du J, Zhu W J. Facile synthesis of three-dimensional chitosan-graphene mesostructures for reactive black 5 removal[J].Carbohydr Polym,2012,88(1):61-67.
- [9] Zhang H, Lv X J, Li Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J].ACS Nano,2010,4(1):380-386.
- [10] 程金生,黄余燕,万维宏,等.由玉米秆、稻谷壳等可再生资源制备大尺寸石墨烯纳米片[J].化工新型材料,2016,44(8):254-256.
- [11] Hummers W, Offeman R. Preparation of graphitic oxide[J].J Am Chem Soc,1958,80:1339-1339.
- [12] Cheng J S, Zhong R M, Zhu J H, et al. Linear graphene nanocomposite synthesis and an analytical application for the amino acid detection of camellia nitidissima chi seeds[J].Materials,2017,10(4):443(1-12).
- [13] Cheng J S, Wan W H, Zhu W J. One-pot solvent-thermal synthesis of  $\text{TiO}_2$ /graphene nanobelts for selective renal cancer cells destruction[J].Chin J Chem,2016,34(1):53-58.
- [14] Yu H, Xiao P, Tian J, et al. Phenylamine-functionalized rGO/ $\text{TiO}_2$  photocatalysts: spatially separated adsorption sites and tunable photocatalytic selectivity[J].ACS Appl Mater Interfaces,2016,43(8):29470-29477.
- [15] Cheng J S, Tang L H, Li J H. Palladium nanoparticles-decorated graphene nanosheets as highly regioselective catalyst for cyclotrimerization reaction[J].J Nanosci Nanotech,2011,11(6):5159-5168.
- [16] Zhou X, Yin Y X, Wan L J, et al. Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries[J].Adv Energy Mater,2012,2(9):1086-1090.

收稿日期:2017-05-07

修稿日期:2018-06-27