

氧化石墨烯辐射接枝 4-乙烯基吡啶 及其对 Cr(VI) 吸附性能研究

张有为¹ 马慧玲^{2*} 刘平桂¹ 赫丽华¹ 罗 文¹

(1.北京航空材料研究院,北京 100095;2.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 通过辐照接枝法在氧化石墨烯(GO)的表面接枝 4-乙烯基吡啶(4-VP)制备了一种新型 Cr(VI)吸附剂,并研究了单体浓度和吸收剂量对 4-VP 接枝率的影响。结果表明:聚 4-乙烯基吡啶成功接枝到 GO 表面。接枝产物对 Cr(VI)具有较好的吸附性能,在 40min 即可达到吸附平衡,吸附机理为离子交换机理,吸附过程符合朗格缪尔吸附等温模型,理论最大吸附量为 114.9mg/g。在 pH=3.12 时,吸附剂对 Cr(VI)吸附量可以达到最大值 99.8mg/g。

关键词 氧化石墨烯,4-乙烯基吡啶,辐射接枝,Cr(VI)吸附

Radiation-induced grafting of 4-vinyl pyridine on graphene and its Cr(VI) adsorption

Zhang Youwei¹ Ma Huiling² Liu Pinggui¹ He Lihua¹ Luo Wen¹

(1.Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095;
2.School of Materials Science and Engineering,Beijing Institute of Clothing,Beijing 100029)

Abstract A novel adsorbent for Cr(VI) was prepared by radiation-induced grafting of 4-vinyl pyridine onto the surface of graphene oxid. The grafting yield was adjusted by the total absorbed dose and the concentration of 4-vinyl pyridine. Fourier transform infrared spectroscopy confirmed that poly(4-vinyl pyridine) grafted onto the surface of graphene oxide. It was found that adsorption equilibrium could be achieved within 40min. The adsorption kinetics was followed by ion exchange mechanism, and Equilibrium data were explained with the help of Langmuir equation. The maximum theoretical Cr(VI) uptake of adsorbent was 114.9mg/g. The adsorption capacity reached a maximum Cr(VI) uptake (99.8mg/g) as pH was 3.12.

Key words graphene oxide,4-vinyl pyridine,radiation-induced grafting,Cr(VI) adsorption

重金属元素通常很难自然降解、并且易于在环境中残留和生物富集,如果直接排放到环境中会严重危害人类健康。铬是环境中一种常见的污染物,通常存在于废水、电镀和化工等领域^[1]。自然界中铬元素常见的价态有 Cr(VI)和 Cr(III)两种,其中 Cr(VI)毒性较高,具有很强的氧化性,并极易溶解在水中,因此向水中排放 Cr(VI)会对环境造成严重污染。据报道,Cr(VI)污染物可导致急性中毒、全身疼痛、鼻粘膜溃疡以及哮喘,且对肾脏和肝脏功能造成损害^[2]。因此美国环境保护局建议饮用水中 Cr(VI)的含量应该不超过 100 μ g/L。因此,如何降低水体中 Cr(VI)含量成为科学家们研究的重点^[3]。

处理废水中 Cr(VI)污染物的方法主要有化学

沉淀法、膜过滤法^[4-5]、溶剂萃取法^[6]和吸附法^[7]等。其中,吸附法具有成本低、吸附效率高、便于操作和分离、二次污染少等优点,被认为是最经济和高效的处理 Cr(VI)方法^[8]。吸附剂的吸附性能决定了 Cr(VI)的处理效果。因此,高性能、高效率吸附剂的研制成为科学家关注的热点。

石墨烯作为一种新兴的材料,具有极好的电学、机械和热稳定性,在催化、电池、超级电容器和传感器等领域显现出巨大的发展潜力^[9]。近几年来,国内外学者陆续将石墨烯和功能性石墨烯作为吸附材料,用于水相中重金属污染物的分离富集,取得了很多卓有成效的效果,石墨烯基吸附剂在替代传统吸附剂方面展现出光明的应用前景。目前有关石墨烯

基金项目:国家自然科学基金青年基金(11505011 和 11405168)

作者简介:张有为(1985-),男,博士,工程师,主要研究方向为石墨烯的辐射改性及石墨烯复合材料的制备。

联系人:马慧玲(1984-),女,博士,副教授,主要研究方向为功能性石墨烯及石墨烯纳米复合材料的制备。

基吸附剂的报道大多集中在氧化石墨烯^[10]、石墨烯/金属复合材料^[11]和石墨烯/聚合物复合材料^[12]的研究上。其中氧化石墨烯具有很好的亲水性,并且表面的含氧基团可与金属离子发生作用,进而分离水相的金属离子污染物。相对于其他的石墨烯基复合吸附剂,氧化石墨烯制备简单、吸附效率高、易操作。但是,氧化石墨烯含中氧基团的存在导致其表面带负电,所以吸附的金属离子也多为金属阳离子,如 $\text{Cu}(\text{II})$ ^[13]、 $\text{Pb}(\text{II})$ ^[14]、 $\text{Co}(\text{II})$ ^[15]和 $\text{Hg}(\text{II})$ ^[16],而溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 多以带负电的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCr_2O_7^- 存在,因此有必要对氧化石墨烯进行功能化改性,赋予其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附能力。

本研究通过辐照接枝法在氧化石墨烯表面接枝 4-乙烯基吡啶(4-VP),接枝链上的氮原子在酸性条件下质子化后可以吸附带有负电荷的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子,考察了不同辐射条件对氧化石墨烯表面 4-VP 接枝率的影响,进而考察了接枝产物的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨,青岛天和石墨有限公司;硝酸钠(NaNO_3),北京化工厂;高锰酸钾(KMnO_4)、邻苯基碳酰二肼、甲醇,国药集团化学试剂有限公司;双氧水(H_2O_2 , 30%);4-乙烯基吡啶(色谱纯),Acros 试剂公司;重铬酸钾,山西西龙化工公司;其他所用试剂均为分析纯。

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[17],具体步骤如下:依次称取 5g 天然石墨、2.5g 硝酸钠加入到 120mL 浓硫酸中,冰水浴搅拌,待体系温度降至 0℃。随后向体系缓慢加入 15g 高锰酸钾,冰水浴搅拌 20min 后,升温至 35℃,反应 6h。向瓶中滴加 200mL 去离子水,升温至 98℃,反应 30min。反应结束后依次向溶液中加入 1000mL 去离子水和 20mL 双氧水,静止 12h 后过滤,依次用 500mL 5% 盐酸、去离子水洗涤至滤液呈中性后放于真空烘箱 60℃下干燥 24h,样品备用。

1.3 GO 的辐射接枝

GO 的辐射还原是在室温下进行,具体实验步骤如下:配制 200g 甲醇/水质量比为 2:3 的溶液,称取 200mg GO 加入到溶液中,超声(600W)剥离 1h 得到均匀分散的 GO 溶液。随后,向上述溶液分别加入一定量的 4-VP,转移至玻璃试管中通氮气 30min 以除掉溶液中的氧。随后将试管密封后送到

钴源辐照一定的吸收剂量,剂量率为 20Gy/min。辐照后的产物用 0.2μm 聚丙烯膜过滤,并用甲醇洗涤 3 次。其后在 60℃下真空干燥 24h,得到的产物用 GO-4VP 表示。

接枝率(GY)可以通过接枝前后样品含氮量变化来计算,见式(1)。

$$GY(\%) = \frac{N_s - N_{GO}}{N_{4-VP} - N_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中, N_s 、 N_{GO} 和 N_{4-VP} 分别为 GO-4VP、GO 和 4-VP 的含氮量, %。

1.4 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附

称取 50mg GO-4VP 至 250mL 具塞锥形瓶中,向瓶中移取 50mL 事先配制好的不同 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度和 pH 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,塞好锥形瓶后放入恒温振荡器振荡(30℃, 140r/min)。间隔一段时间后将锥形瓶取出,用滤纸过滤吸附液。溶液的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法测定^[18]。根据溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度在吸附前后的变化计算吸附剂对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量,以每克吸附剂吸附的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量来计算,见式(2)。

$$\text{Cr}(\text{VI}) \text{ uptake} = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为加入吸附剂的质量, g。

1.5 表征方法

采用红外光谱仪(FT-IR, Magna IR 750 型, NICOLET 公司)对样品进行分析,波数范围为 600~4000 cm^{-1} ;采用紫外-可见分光光度计(UV-3010 型,日本日立公司)测定吸附实验中溶液的紫外-可见光光谱。

2 结果与讨论

2.1 辐射接枝的影响因素

4-VP 单体浓度对 GO-4VP 接枝率的影响见图 1。由图可知,4-VP 单体浓度在 0~2.5mol/L 时,接枝率随着 4-VP 单体浓度的增加而递增,而当 4-VP 单体浓度高于 2.5mol/L 后,GO-4VP 的接枝率反而下降。当 4-VP 单体浓度较低时,聚合的 4-VP 长链不能在溶剂中溶解,聚合物链的移动受到限制,从而抑制了链终止反应,接枝率增加。当 4-VP 单体浓度较高时,其自由基更多,增加了与聚合物链接触而发生链终止反应的几率,链增长反应受到抑制。此外,GO-4VP 接枝率也与单体在聚合物链上的扩散速度有关。4-VP 单体浓度较高时,更容易发生共聚反应,导致体系黏度增加。过高的黏度阻碍了 4-

VP 单体与聚合物链的接触,从而抑制了接枝反应。

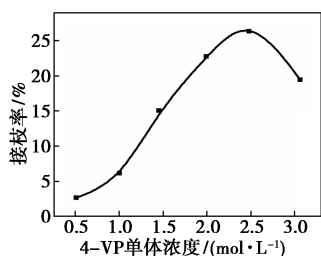


图 1 4-VP 单体浓度对 GO-4VP 接枝率的影响

吸收剂量对 GO-4VP 接枝率的影响见图 2。由图可知,当吸收剂量较低时,单体接枝率随着吸收剂量增加而线性增长,当吸收剂量超过 40kGy 后,单体接枝率增长趋势变缓。 γ 射线引发的接枝聚合反应属于自由基聚合,反应受单体和基材产生的自由基总量控制。吸收剂量增加时,单体和基材产生的自由基总量也随之增加,促进接枝聚合反应进行。而当吸收剂量进一步增加后,体系中的大部分自由基已被消耗,生成的自由基数量逐渐变少,单体的接枝率增长也开始变缓。

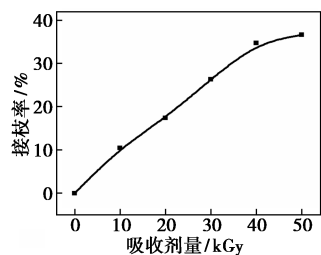


图 2 吸收剂量对 GO-4VP 接枝率的影响

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 GO 和 GO-4VP 的 FT-IR 谱图。由图可知,GO 在 3000~3700 cm^{-1} 处有一个比较宽的吸收峰,对应羟基形成的氢键的吸收峰。此外,GO 在 1387、1732、1059 和 1648 cm^{-1} 处均有明显的特征峰,分别对应于羟基(—OH)伸缩振动峰、羰基(C=O)的伸缩振动峰、环氧基(C—O—C)伸缩振动峰和骨架碳碳(C=C)伸缩振动峰。辐射接枝后,GO-4VP 在 1604 和 1562 cm^{-1} 处出现了吡啶环中 C=N

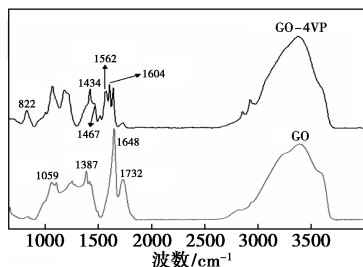


图 3 GO 和 GO-4VP 的 FT-IR 谱图

的伸缩振动吸收峰,而 1434 和 1467 cm^{-1} 处的双峰则对应于吡啶环中 C=C 的伸缩振动吸收峰,822 cm^{-1} 处为 $\delta(\text{C—H})$ 的面外弯曲振动峰。这些特征峰都是由 4-VP 接枝引起的,证明在辐照过程中 4-VP 成功接枝到 GO 表面。

2.3 吸附性能分析

GO-4VP 的吸附动力学曲线见图 4。由图可知,GO-4VP 对 Cr(VI) 的吸附速度较快,40min 即可达到吸附平衡。吸附过程的动力学机制主要有准一级机制[式(3)]和准二级机制[式(4)]。

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为吸附剂在 t 时间和吸附平衡后对 Cr(VI) 的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, min^{-1} 。

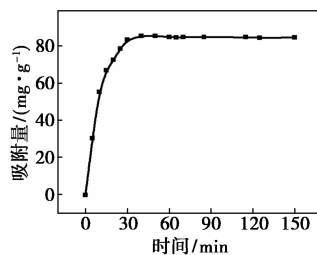


图 4 GO-4VP 的吸附动力学曲线图

表 1 列出了 GO-4VP 的 q_e 、 k_1 和 k_2 。由表可知,按照准二级动力学拟合得到的线性相关系数为 0.998,表明 GO-4VP 对 Cr(VI) 的吸附属于准二级动力学吸附过程,为离子交换吸附。

表 1 GO-4VP 的准一级和准二级吸附过程的参数

	准一级			准二级		
	$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot$ $\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
GO-4VP	10.8	102.8	0.941	0.0029	88.0	0.998

溶液 pH 影响着吸附剂的表面电荷和 Cr(VI) 离子在溶液中的存在方式,直接关系着吸附剂吸附量的大小。pH 对 GO-4VP 吸附性能的影响见图 5。由图可知,pH=3.12 时,GO-4VP 对 Cr(VI) 的吸附可以达到最大值 99.8 mg/g 。强酸条件下, Cr(VI) 主要以不带电荷的 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 形式存在,GO-4VP 无法通过静电引力吸附溶液中的 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。随着 pH 增加,GO-4VP 上的胺基质子化程度越来越低,从而导致 GO-4VP 对 Cr(VI) 的吸附能力下降。

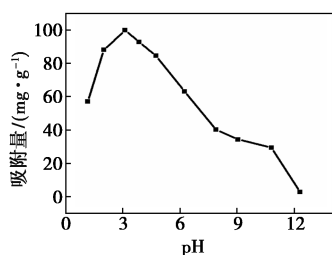


图 5 pH 对 GO-4VP 吸附性能的影响

GO-4VP 在不同 Cr(VI) 平衡浓度下对 Cr(VI) 吸附性能的变化趋势图见图 6。由图可知, 吸附剂的吸附量随着 Cr(VI) 浓度的增加而快速增加, 随后渐渐达到最大值。Cr(VI) 浓度越高, 溶液中 Cr(VI) 离子与吸附剂表面官能团接触的几率越高, 吸附剂的吸附量越大。但是当 Cr(VI) 在吸附剂上达到吸附饱和时, Cr(VI) 浓度增加不再引起吸附剂的吸附量变化。对图中数据按照 Langmuir 吸附等温式进行处理, 见式(5)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

式中, C_e 为 Cr(VI) 的平衡浓度, mg/L; q_e 为吸附平衡时 GO-4VP 对 Cr(VI) 的吸附量, mg/g; q_m 为 GO-4VP 的最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg。

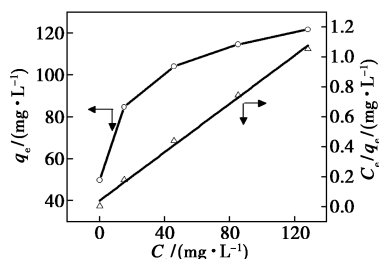


图 6 GO-4VP 在不同 Cr(VI) 平衡浓度下对 Cr(VI) 吸附性能的变化趋势图

线性拟合后曲线的线性相关系数为 0.994, 表明 GO-4VP 对 Cr(VI) 的吸附属于 Langmuir 吸附等温模型, 是理想的单分子层吸附模型, 计算得到 GO-4VP 对 Cr(VI) 的理论最大吸附量为 114.9 mg/g。

3 结论

(1) 4-VP 通过辐射接枝法修饰到 GO 表面。

(2) 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附机理为离子交换机理, 吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型, 理论最大吸附量为 114.9 mg/g。

(3) pH 对 Cr(VI) 吸附有明显的影响, 在低 pH 条件下具有较强的吸附能力, 在 pH=3.12 时吸附

能力最高, 此时吸附剂吸附量达到 99.8 mg/g。

参考文献

- [1] Yao Honglin, Ding Qianqian, Zhou Hongjian, et al. An adsorption-reduction synergistic effect of mesoporous Fe/SiO₂-NH₂ hollow spheres for the removal of Cr(VI) ions[J]. RSC Advances, 2016, 6(32): 27039-27046.
- [2] Zhu Hongxiang, Kong Qiaoping, Cao Xuejuan, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by chemically modified natural cellulose[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(43): 20368-20376.
- [3] Ma Huiling, Zhang Youwei, Hu Qihui, 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(13): 5914-5916.
- [4] Religa P, Rajewski J, Gierczyk P, et al. Supported liquid membrane system for Cr(III) separation from Cr(III)/Cr(VI) mixtures[J]. Water Science and Technology, 2014, 69(12): 2476-2481.
- [5] Dong Rui, Zhang Jianxun, Zhou Bingqian, et al. Application of a novel quaternized ammonium poly(vinyl alcohol)-based hybrid anion exchange membrane for the removal of Cr(VI) from wastewater[J]. Water Science and Technology, 2014, 70(10): 1602-1609.
- [6] Mubeena K, Muthuraman G. Extraction and stripping of Cr(VI) from aqueous solution by solvent extraction[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(8): 2201-2208.
- [7] Hyder A H M G, Begum S A, Egibor N O. Sorption studies of Cr(VI) from aqueous solution using biochar as an adsorbent[J]. Water Science and Technology, 2014, 69(11): 2265-2271.
- [8] Wei Hongtao, Zhang Qian, Zhang Yongcai, et al. Enhancement of the Cr(VI) adsorption and photocatalytic reduction activity of g-C₃N₄ by hydrothermal treatment in HNO₃ aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 521(5): 9-18.
- [9] Zhang Youwei, Ma Huiling, Zhang Qilu, et al. Facile synthesis of well-dispersed graphene by gamma-ray induced reduction of graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(26): 13064-13069.
- [10] Tan Ping, Hu Hongyou, Bi Qi. Competitive adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from an aqueous solution on graphene oxide membranes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 509(20): 56-64.
- [11] Xing Min, Xu Lejin, Wang Jianlong. Mechanism of Co(II) adsorption by zero valent iron/graphene nanocomposite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301(15): 286-296.
- [12] Tan Ping, Wen Junjie, Hu Hongyou, et al. Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by novel electrospun poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibers[J]. RSC Advances, 2016, 6(83): 79641-79650.

(下转第 132 页)