

氧化石墨烯的制备及其对罗丹明 B 的吸附性能

罗海燕 周 靖 张燕娟* 胡华宇 黄祖强 沈 芳

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要 采用改进 Hummers 法以石墨粉为原料制备氧化石墨烯(GO),利用红外光谱仪、X 射线衍射仪和扫描电镜对其官能团、物相结构和表面形貌进行表征分析。研究所制备的 GO 对阳离子染料罗丹明 B(RB)的吸附性能,考察了吸附时间、GO 用量、吸附温度和溶液初始 pH 对吸附性能的影响。结果表明:GO 吸附 RB 的适宜条件为:吸附时间 70min、GO 用量 0.01g、温度 30℃、pH=3,GO 对 RB 的最大吸附量为 2002.71mg/g。由吸附动力学及等温吸附模型分析可知,GO 对 RB 的吸附符合准二级动力学模型及 Langmuir 等温吸附模型。

关键词 氧化石墨烯,吸附,罗丹明 B,动力学

Preparation of graphene oxide and its adsorption for rhodamine B

Luo Haiyan Zhou Jing Zhang Yanjuan Hu Huayu Huang Zuqiang Shen Fang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract Graphene oxide(GO) was prepared by improved hummers method with graphite powder as raw material. Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM) were used to characterize the structure of functional groups, phase structure and surface morphology of GO, respectively. The adsorption performance of GO for cationic dye rhodamine B(RB) was studied, and the effects of adsorption time, GO dosage, adsorption temperature and pH of solution were investigated, respectively. The results showed that the optimum conditions for the adsorption were as follows: adsorption time 70min, GO dosage 0.01g, adsorption temperature 30℃, and pH = 3, the maximum adsorption capacity of GO for RB was 2002.71mg/g. The adsorption kinetics and isotherm adsorption model analyses showed that the adsorption of RB by GO accorded with Pseudo-second order dynamics model and Langmuir isotherm adsorption model, respectively.

Key words graphene oxide, adsorption, rhodamine B, dynamics

水是生命的源泉,与我们的生活息息相关。但是随着社会经济的发展,环境污染越来越严重,水污染也成为了亟待解决的问题。在众多水污染中,印染废水是重要的一部分,染料废水中有机物浓度高、色度大、成分复杂、难降解,是最难处理的工业废水之一^[1]。据中国染料工业协会统计,2015 年我国生产染料 92.2 万 t,其生产和使用过程中损失率约为 10%~20%,即约有 9.22~18.44 万 t 染料随废水排入水体,对水资源造成极大的污染^[2]。而人类对水的需求不断增加,这就造成了水资源紧缺的局面。因此,选择一种合适的产品去吸附废水中的染料成为解决水污染问题的一个重要途径。

GO 是一种新型碳材料,具有较高的比表面积和丰富的官能团,性能优异^[3]。GO 是石墨粉氧化

还原法制备石墨烯的中间产物,结构与石墨烯相似,因此 GO 具有与石墨烯相似的特点^[4]。GO 的基面 and 边缘接上了羟基(C—OH)、环氧基(C—O—C)、羰基(C=O)和羧基(—COOH),形成包含 sp² 和 sp³ 杂化成键的化学结构^[5],特殊的电子结构使其具有优良的性能^[6]。这些含氧基团都是亲水基团,使 GO 具备了良好的亲水性^[7]。同样,这些含氧基团使 GO 具有大量的活性位点,可吸附其他有机物^[8-9]。因此,GO 可应用于吸附染料^[10]。近年来越来越多学者研究 GO 复合材料在吸附废水污染物中的应用,在去除废水中的染料和重金属离子等方面取得了较好的效果^[11-12]。但对 GO 吸附高浓度染料废水的报道较少,在实际应用中的处理很难达到预期的效果。

基金项目:国家自然科学基金(51463003);广西大学科研基金(XJPZ160713)

作者简介:罗海燕(1992-),女,硕士研究生,主要从事碳基新材料的应用研究。

联系人:张燕娟,女,博士,高级工程师,主要从事功能性环境材料和生物质能源方面的研究。

本研究利用改进 Hummers 法制备 GO,通过红外光谱、X 射线衍射仪和扫描电镜对其进行表征分析,并探究 GO 对高浓度染料 RB 的吸附效果,为 GO 吸附废水中高浓度阳离子染料的应用提供理论指导和参考依据。在未来的工业生产中,GO 材料会越来越凸显出其独特的经济价值和社会效益。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨粉(碳含量>99%,8000 目),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;KMnO₄、浓 H₂SO₄(98%,wt,质量分数,下同)、NaNO₃、H₂O₂(30%)、NaOH、HCl(36.5%),均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;罗丹明 B(RB,分析纯),天津市光复精细化工研究所。

红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS 10 型),美国 Thermo Scientific 仪器公司;X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2500V 型),日本理学公司;扫描电镜(SEM, S-570 型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,722N 型),上海精密科学仪器有限公司。

1.2 GO 的制备

采用改进 Hummers 法制备 GO^[13]:称取 5.0g 石墨粉和 2.5g NaNO₃ 混合,并加入 120mL 冰 H₂SO₄,在冰浴条件下强烈搅拌 1h 后,将 15.0g KMnO₄ 缓慢加入到烧杯中,持续冰浴保持低温,KMnO₄ 滴加完毕后继续冰浴 1h,再将烧杯转移到 35℃ 水浴锅中反应 2h。然后在常温水浴条件下滴加 250mL 去离子水,置于 98℃ 水浴锅中搅拌直到完全结晶。将 10mL H₂O₂ 溶液缓慢滴加入烧杯,溶液变成金黄色。待溶液冷却至常温后用 HCl 和去离子水洗涤至中性,并将产物 GO 进行冷冻干燥,备用。

1.3 GO 吸附 RB 实验

将 0.01g GO 分散在 100mL 不同浓度的 RB 溶液中,用 0.1mol/L HCl 溶液和 0.1mol/L NaOH 溶液控制体系的初始 pH,调节恒温水浴振荡器温度,转速设置为 200r/min,定时取样,离心分离后取上清液用 UV-Vis 测量吸光度 A,通过吸光度 A 计算出 RB 的浓度 C(mg/L),根据式(1)和式(2)分别计算去除率 η (%)和吸附量 q_e (mg/g)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为 RB 的初始浓度,mg/L; C_e 为 RB

的平衡浓度,mg/L; V 为 RB 的体积,L; m 为 GO 的质量,mg。

1.4 表征

官能团分析采用 FT-IR,扫描范围 4000~500cm⁻¹,KBr 压片法制样;物相结构分析采用 XRD,扫描范围 3~64°;形貌分析采用 SEM,将样品喷金后观察原料及 GO 的表面形貌。RB 的吸光度采用 UV-Vis 测得最大吸收波长为 554nm,在 0~5mg/L 范围内作标准曲线,拟合方程为 $A = 0.0396C + 0.0022$ ($R^2 = 0.9998$), A 为吸光度, C 为相应浓度。

采用 Langmuir 吸附等温模型^[14][式(3)]和 Freundlich 等温吸附式^[15][式(4)]对吸附过程进行模拟。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

式中, q_e 为 GO 的平衡吸附量,mg/g; q_m 为 GO 的最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数,L/mg。

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

式中, K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为 Freundlich 常数。

采用准一级动力学模型^[16][式(5)]和准二级动力学模型^[17][式(6)]对吸附过程进行模拟。

$$\ln(q_t - q_e) = \ln q_e - K_F t \quad (5)$$

式中, q_t 为时间 t 时的吸附量,mg/g; K_F 为准一级吸附速率常数,min⁻¹。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中, K_2 为准二级吸附速率常数,min⁻¹。

采用内扩散模型^[18][式(7)]和叶诺维奇模型^[19][式(8)]对吸附过程进行模拟。

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (7)$$

式中, K_i 为内扩散的扩散速率常数,mg/(g·min^{1/2})。

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

式中, α 为吸附速率常数,mg/(g·min); β 为脱附速率常数,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 GO 的表征

石墨与 GO 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,石墨的 FT-IR 谱图在 3430cm⁻¹ 处为—OH 的伸缩

振动峰, 1590cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰。在 GO 的 FT-IR 谱图中^[20], 3478cm^{-1} 处为 GO 面上独立羟基—C—OH 的伸缩振动峰, $3700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的强宽峰为氢键水的伸缩振动峰, 1730cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1401cm^{-1} 处为 GO 结构中—C—OH 的弯曲振动峰, 1245cm^{-1} 处为羧基中—OH 的伸缩振动峰, 1060cm^{-1} 附近的吸收带为 GO 结构中—C—OH 的伸缩振动区域。

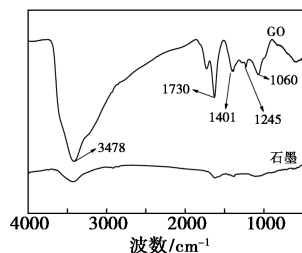


图 1 石墨与 GO 的 FT-IR 谱图

石墨与 GO 的 XRD 谱图见图 2。由图可知, 石墨在 $2\theta=26.46^\circ$ 处有明显的衍射峰, 此峰为石墨晶体的(002)特征衍射峰, 该峰峰型尖且强度高, 表明原料石墨粉的结晶程度较高。利用 $2d\sin\theta=n\lambda$ 计算出石墨的层间距 d 约为 0.336nm 。在 GO 的谱图中, 26.46° 位置的峰消失, 而在 $2\theta=10.76^\circ$ 左右出现了一个新的强衍射峰, 此峰为 GO 的(001)特征衍射峰^[21], 说明石墨的微晶结构已被完全破坏, 生成了新物质 GO。计算出 GO 的层间距 d 约为 0.821nm , 比石墨的层间距明显增大, 这是因为石墨经过氧化后形成了石墨层间化合物^[22]。

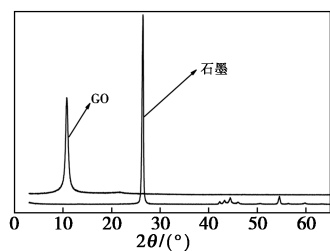


图 2 石墨与 GO 的 XRD 谱图

图 3 为石墨与 GO 的 SEM 图。由图可知, 石墨结构较为紧凑, 而 GO 为明显的片层结构并且更松

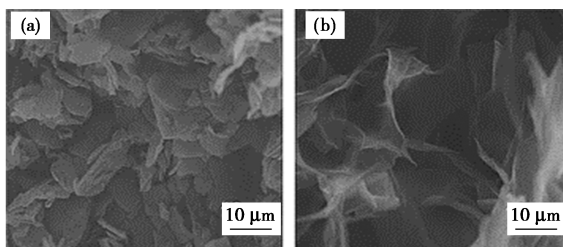


图 3 石墨(a)与 GO(b)的 SEM 图

散, 且 GO 片层边缘有褶皱和折叠, 这种结构与文献报道类似^[23]。其可能是在洗涤过程中 GO 的团聚引起的。与石墨粉相比, GO 表面遍布着许多微孔, 比表面积增大, 这对增强其吸附性能具有重要影响。

2.2 GO 对 RB 的吸附行为研究

2.2.1 吸附时间的影响

固定 RB 初始浓度 300mg/L , 溶液体积 100mL , GO 用量 0.01g , $\text{pH}=3$, 温度 30°C , 探究吸附时间对 GO 吸附 RB 效果的影响, 结果见图 4。由图可知, η 随着时间的增加而增大, 在 70min 后趋于稳定, 可认为 GO 对 RB 的吸附平衡时间为 70min , 此时, GO 的吸附也达到平衡, q_e 为 2002.71mg/g 。GO 对 RB 的吸附在刚开始时吸附速率非常快, 而后逐渐变缓, 最后趋于平衡。这是因为初始阶段染料浓度较高, 吸附剂具有较大的吸附表面, 结合位点比较多, 容易发生吸附^[24]。随着吸附的不断进行, 染料的浓度降低, GO 活性位点逐步减少, 吸附速率减缓, 最后达到平衡。

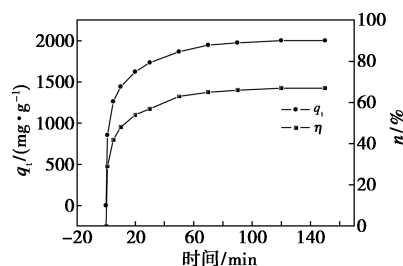


图 4 吸附时间对 GO 吸附 RB 的影响

2.2.2 GO 用量的影响

固定 RB 初始浓度 300mg/L , 溶液体积 100mL , $\text{pH}=3$, 温度 30°C , 吸附时间 70min , 探究 GO 用量对吸附 RB 效果的影响, 结果见图 5。由图可知, η 随着 GO 用量增加而增大, 在 GO 用量为 0.01g 时, η 达到 60% 以上, q_t 也达到 1700mg/g 以上。这是因为一方面随着 GO 用量的增加, 吸附剂的吸附表面积和吸附位点也随之增加, 使得 GO 对 RB 的吸附效果显著。另一方面由于 GO 本身带负

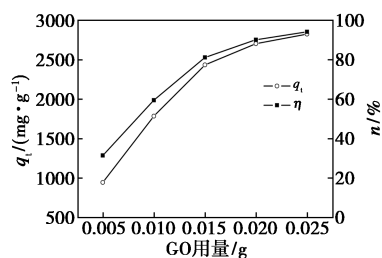


图 5 GO 用量对其吸附 RB 的影响

电, RB 带正电, 两者之间的静电作用使 GO 对 RB 的吸附效果显著^[25]。综合考虑后选取 GO 用量为 0.01g。

2.2.3 吸附温度的影响

固定 RB 初始浓度 300mg/L, 溶液体积 100mL, GO 用量 0.01g, pH=3, 考察温度对 GO 吸附 RB 效果的影响, 结果见图 6。由图可知, 当温度不断升高时, η 在 58% 至 64% 之间缓慢变化。从实验结果可知, 达到吸附平衡后, q_t 和温度并没有很大的关系。综合实验结果, 选择适宜的吸附温度为 30℃。

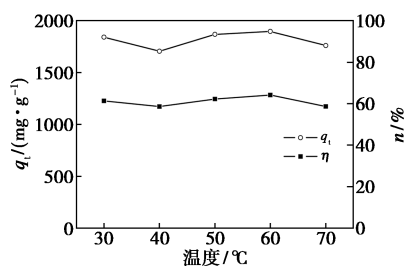


图 6 吸附温度对 GO 吸附 RB 的影响

2.2.4 溶液初始 pH 的影响

固定 RB 初始浓度 300mg/L, 溶液体积 100mL, GO 用量 0.01g, 温度 30℃, 探究 pH 对 GO 吸附 RB 效果的影响, 结果见图 7。由图可知, 当初始 pH 不断升高时, q_t 和 η 呈现先升高后下降的趋势, 可以看出 pH 对 GO 吸附 RB 有一定的影响。在 pH=3 时, q_t 和 η 都达到最大值。这可能是由于在 pH=3 时, GO 的羧基能够维持原状, 而且与 RB 间的氢键作用不被破坏, 使吸附效果达到最佳^[26]。而且吸附剂的表面电势与 pH 有较大的相关性^[27], GO 本身带负电, 负电势随着 pH 增大而增大, 同时 RB 带正电荷, 因此在一定范围内随着 pH 的增大, GO 吸附 RB 效果增强。综上, pH=3 为宜。

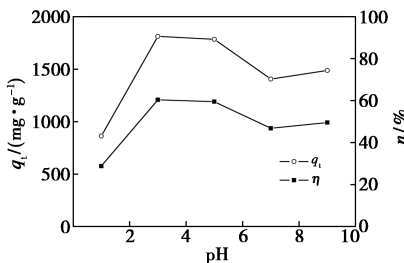


图 7 pH 对 GO 吸附 RB 影响

2.3 等温吸附行为

按式(3)和式(4)进行线性回归分析, 得到 RB 的等温吸附模型, 结果见图 8。拟合曲线计算得到相应的等温吸附参数, 结果见表 1。

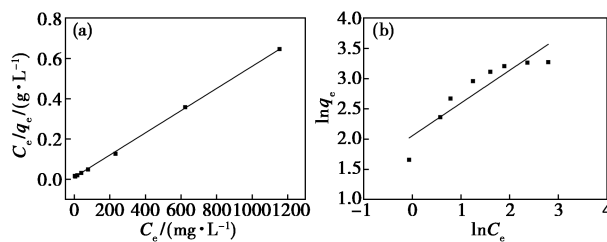


图 8 Langmuir(a)和 Freundlich(b)的等温吸附拟合曲线图

表 1 GO 吸附 RB 的等温吸附方程参数

模型	参数	RB
Langmuir	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2002.71
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.0413
	R^2	0.999
Freundlich	$1/n$	0.5412
	$K_F / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	113.8938
	R^2	0.8374

由图表可知, RB 的 Langmuir 等温吸附模型的线性相关系数为 0.999, 线性关系很好; 而 Freundlich 等温吸附模型的线性相关系数为 0.8374, 线性关系较差。因此, GO 对 RB 的吸附模型符合 Langmuir 吸附等温式。由此可以得出 RB 的吸附属于单分子层吸附, 且 GO 对 RB 的最大吸附量为 2002.71mg/g。

2.4 吸附动力学

按式(5)~式(8)进行线性回归分析, 得到 RB 的吸附动力学模型, 结果见图 9。拟合曲线计算得到相应的吸附动力学参数, 结果见表 2。

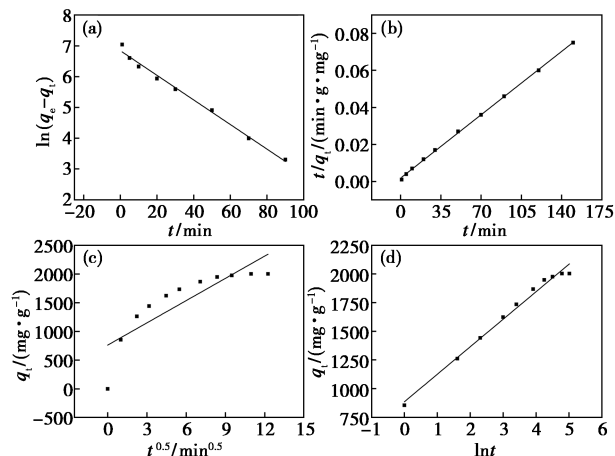


图 9 吸附动力学拟合曲线图

[(a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型; (c) 内扩散模型; (d) 叶诺维奇模型]

表 2 GO 吸附 RB 的动力学参数

	参数	RB
准一级动力学模型	$q_e(\text{exp})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2002.71
	$q_e(\text{cal})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	938.7977
	k_1/min^{-1}	0.04
	R^2	0.9906
准二级动力学模型	$q_e(\text{exp})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2002.71
	$q_e(\text{cal})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2045.5336
	K_2/min^{-1}	0.0001
	R^2	0.9994
内扩散	$K_i/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	129.3579
	$C/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	761.3305
	R^2	0.6988
叶诺维奇模型	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	9575.3352
	$\beta/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0.0042
	R^2	0.9876

动力学研究结果表明,GO 吸附 RB 的准一级动力学拟合曲线的相关系数相对较低。而准二级动力学拟合曲线的相关系数较高,为 0.9994,表明 GO 对 RB 的吸附过程符合准二级动力学模型。GO 对 RB 吸附过程的内扩散模型拟合曲线的线性关系较差。叶诺维奇模型描述的是一个动态吸附过程,经拟合计算得到的吸附速率常数 α 远大于脱附速率常数 β ,这可以解释吸附能够快速达到平衡的原因。

3 结论

(1) FT-IR、XRD 和 SEM 分析表明,以石墨为原料,采用改进的 Hummers 法成功制备了 GO,其表面含有大量含氧官能团。

(2) GO 对 RB 具有显著的吸附效果,最适宜吸附条件为:吸附时间 70min,GO 用量 0.01g,温度 30℃,pH=3,在此条件下 GO 对 RB 的最大吸附量为 2002.71mg/g。

(3) 准二级动力学模型能够较好地表述 GO 对 RB 的吸附动力关系,GO 对 RB 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。

参考文献

- [1] 李辉. 铁炭微电解-Fenton 氧化联合处理染料废水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [2] 王怡中, 陈梅雪, 胡春, 等. 光催化氧化与生物氧化组合技术对染料化合物降解研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 772-775.
- [3] Liao K, Mittal A, Bose S, et al. Aqueous only route toward gra-

phene from graphite oxide[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1253-1258.

- [4] Zhao G, Li X, Huang M, et al. The physics and chemistry of graphene-on-surfaces[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 4417-4449.
- [5] Loh K P, Bao Q, Eda G, et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(12): 1015-1024.
- [6] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448(7152): 457-460.
- [7] 杨雅玲. 氧化石墨烯对水泥基材料耐腐蚀性能的影响[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2016.
- [8] 疏瑞文, 喻港, 甘颖, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 85-87.
- [9] Yang S, Chen S, Chang Y, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 359(1): 24-29.
- [10] 张秀蓉. 磁性氧化石墨烯的制备及去除水中 Cd(II) 和离子染料的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [11] Kim H, Kang S, Park S, et al. Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1191-1196.
- [12] Zhao G, Wen T, Chen C, et al. Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas [J]. RSC Advances, 2012, 2(25): 9286.
- [13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1339.
- [14] Zhang L, Song X, Liu X, et al. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 26-33.
- [15] Dural M U, Cavas L, Papageorgiou S K, et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from posidonia oceanica (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 77-85.
- [16] Yang S, Li L, Pei Z, et al. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 457: 100-106.
- [17] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136: 681-689.
- [18] Banerjee P, Barman S R, Mukhopadhyay A, et al. Ultrasound assisted mixed azo dye adsorption by chitosan-graphene oxide nanocomposite[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 117: 43-56.
- [19] Bagheri A R, Ghaedi M, Asfaram A, et al. Design and construction of nanoscale material for ultrasonic assisted adsorption of dyes: application of derivative spectrophotometry and experimental design methodology[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 35: 112-123.

(下转第 180 页)