

磁性氧化石墨烯的制备及对铜离子吸附性能的研究

倪元, 马 嫣

(南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044)

[摘要] 以 Hummers 法制备二维氧化石墨烯, 并通过原位合成 Fe_3O_4 赋予氧化石墨烯以磁性, 得到具有良好铜离子吸附效率和高磁性的磁性氧化石墨烯材料. 以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液替代碱液, 克服了传统制备方法中由于体系 pH 值持续降低导致产品性能下降的缺陷. 透射电镜测试结果表明, 该材料具有良好的二维片层结构. 磁学及吸附测试结果表明, 该材料具有强磁性和优异的 Cu^{2+} 吸附性能. 吸附动力学表明符合准二级吸附动力学模型, 属于基于化学吸附机理控制速率的吸附方式.

[关键词] 磁性氧化石墨烯, 吸附, 铜离子, 准二级动力学

[中图分类号] TQ138.1 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2017)04-0070-04

Study on Preparation and Cu^{2+} Ions Adsorption Characterization of Magnetic Graphene Oxide

Ni Yuan, Ma Yan

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: We synthesized 2D graphene oxide with Hummers' method, endowed the graphene oxide with magnetism by Fe_3O_4 that was prepared by in situ synthesis, and finally obtained magnetic graphene oxide with high magnetism and good adsorption efficiency for cupric ion. In the synthesis, alkaline liquor was replaced with $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solution. This overcame the drawback from traditional ways in which the property of products is compromised due to the continuous decrease in the pH value of systems. The result of TEM showed that the magnetic graphene oxide possessed excellent 2D layered structure. The results of magnetic property and adsorption experiment showed that the magnetic graphene oxide had strong magnetism and outstanding adsorption efficiency for cupric ion. The result of adsorption kinetics suggested that the adsorption is a process of pseudo second kinetics and has an adsorption way where chemical adsorption mechanism controls the speed.

Key words: magnetic graphene oxide, absorption, cupric ions, pseudo second kinetics

随着城市化进程的迅猛发展和工业生产规模的不断扩大,大量来自电镀、冶炼、纺织等行业重金属离子被排入水中,导致环境水质的持续恶化,已严重威胁到人们的生存环境. 如何合理有效消除水中的重金属离子,改善水质,还大自然一片碧水蓝天,已成为环境整治的重中之重^[1-2].

氧化石墨烯作为一种拥有超大比表面积和丰富表面活性反应基团的新型二维碳材料,自 2004 年问世以来一直得到人们的广泛关注^[3],在新能源电池、航空航天、柔性显示屏、感光材料、生物医用等领域均取得了重大研究突破,并有望在短期内实现产业化^[4-6]. 近年来,人们已开始着眼于利用石墨烯巨大的比表面积和良好的环境友好性,将其应用于环保领域,通过对石墨材料进行功能化改性,制成表面具有丰富活性含氧基团的氧化石墨烯,进而通过吸附作用,有效去除水中的重金属离子^[7-11].

优异的水处理材料不仅需要良好的吸附和消除重金属离子的能力,还需要具备良好的回收效率,便于反复使用. 以 Fe_3O_4 赋予氧化石墨烯磁性,获得磁性氧化石墨烯,是解决上述氧化石墨烯回收问题的有效途径^[12-13].

收稿日期:2017-09-08.

通讯联系人:倪元,工程师,研究方向:水处理. E-mail:54494897@qq.com

传统的 Fe_3O_4 合成工艺大多使用 NaOH 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等碱性溶液营造碱性环境,在上述合成过程中,体系 pH 值会随 OH^- 离子的持续消耗而不断下降,而体系 pH 值的变化则会对 Fe_3O_4 的产品质量及产品稳定性造成巨大的不利影响. 由于该反应的反应速率呈不断变化状态,通过反应过程中持续添加碱液维持反应体系 pH 值的方法,在实际工业化生产中无法实现. 因此,如何在合成过程中有效控制反应体系的 pH 值,实现 Fe_3O_4 的稳定生产,已成为该领域产业化所必须尽快解决的问题.

本文以 Hummers 法制备氧化石墨烯,并在其原位合成 Fe_3O_4 赋予氧化石墨烯以磁性,得到具有良好 Cu^{2+} 吸附效率和高磁性的磁性氧化石墨烯材料.

1 材料、设备及方法

1.1 材料与试剂

石墨购于天津恒兴化学试剂公司. 硝酸钠、98%浓硫酸、高锰酸钾、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 均为分析纯试剂,购自阿拉丁南京公司.

1.2 方法

1.2.1 磁性氧化石墨烯的制备

冰水浴中,5 g 石墨与 2.5 g 硝酸钠混匀后,缓慢加入 100 mL 98%浓硫酸,搅拌 1 h. 分 3 批加入 14 g 高锰酸钾,反应 7 h 后再加入 14 g 高锰酸钾,继续反应 12 h;冷却,洗涤,超声,取上层液,即为合成的氧化石墨烯悬浊液. 将该悬浊液加热浓缩后加入 FeCl_3 和 FeSO_4 的混合溶液,加热至 $85\text{ }^\circ\text{C}$,加入摩尔比为 3:1 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲溶液,反应 40 min,冷却,洗涤,冻干.

1.2.2 性能分析

将制备的磁性氧化石墨烯悬浊液超声分散,滴加于铜网上,以 Hitachi-H-7650 透射电镜(Hitachi Co., 日本)对磁性氧化石墨烯进行形貌分析. 以 Noran-Vantage EDS 能谱仪(Thermo Noran Co., 美国)对磁性氧化石墨烯粉末样品进行元素分析. 以 Labram-010 拉曼光谱仪(Jobin Yvon Co., 法国)对磁性氧化石墨烯进行拉曼光谱分析. 以 MPMS XL-7S0UID 磁测量仪(Quantum Co., 美国)对磁性氧化石墨烯进行磁学性能分析.

以 UV-3600 紫外-可见光谱仪(Shimadzu Co., 日本)对磁性氧化石墨烯进行吸附性能和吸附动力学分析. 具体操作为,首先配置浓度为 200 mg/L 的铜离子标准液,用逐级稀释法获得不同浓度铜离子溶液,用紫外可见分光光度计测定各浓度下铜离子的吸光度,获得其标准曲线,取 10 mg 样品分散于制备的 200 mg/L 的铜离子标准液中,每隔 10 min 取上层清液测试吸光度,用差减法得到铜离子吸附量.

2 结果与讨论

2.1 磁性氧化石墨烯的形貌及化学结构分析

图 1(a) 为合成的磁性氧化石墨烯的 TEM 电镜照片,由图 1(a) 可以看出,图中有大量二维尺度的片层,说明经氧化和 Fe_3O_4 掺杂,石墨已经剥离成细小的二维片层,即成功制备了氧化石墨烯. 上图深色部分应为修饰于氧化石墨烯表面的 Fe_3O_4 磁性颗粒.

图 1(b) 为 EDS 能谱对磁性氧化石墨烯的元素分析结果,由图中可以看出,磁性氧化石墨烯的主要元素除 C、O 外还含有 Fe,可以认为 Fe_3O_4 已被成功引入氧化石墨烯片层. 即磁性氧化石墨烯已制备成功.

拉曼光谱是研究氧化石墨、石墨烯等碳材料的重要手段,图 2 为合成的磁性氧化石墨烯的拉曼光谱图. 由图中可以看出,磁性氧化石墨烯在 1332 cm^{-1} 和 1581 cm^{-1} 附近均出现了明显的吸收峰,分别对应磁性氧化石墨烯碳环中的 D 带和 G 带. 通常,人们将 D 带和 G 带之间的强度比(I_D/I_G)作为衡量石墨烯材料物质缺陷的主要参数,比值越大缺陷越多. 由图 2 可以看出,样品的 I_D 远远高于 I_G ,这可以被解释为氧化石墨烯的 sp^2 轨道上引入大量 Fe_3O_4 磁性颗粒所致^[14].

图 3 是合成的磁性氧化石墨烯的磁性测试结果. 由图 3 可以看出,该材料的磁化强度达到 38 emu/g,已接近 Fe_3O_4 等强磁性材料的磁化强度,属于强磁性材料. 因此可以认为,合成的氧化石墨烯为强磁性材料,可以通过磁性方法实现材料在水中的分离回收,循环使用.

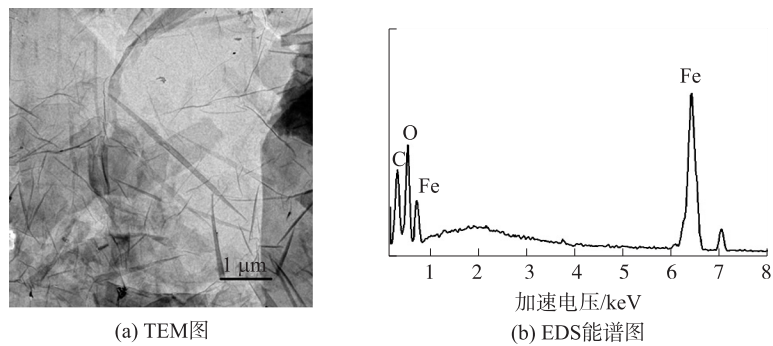


图 1 磁性氧化石墨烯的 TEM 图和 EDS 能谱图
Fig. 1 TEM image and EDS spectra of magnetic graphene oxide

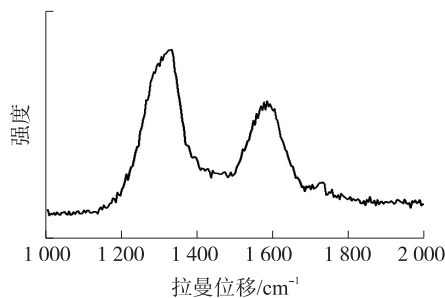


图 2 磁性氧化石墨烯的拉曼光谱图
Fig. 2 Raman spectra of magnetic graphene oxide

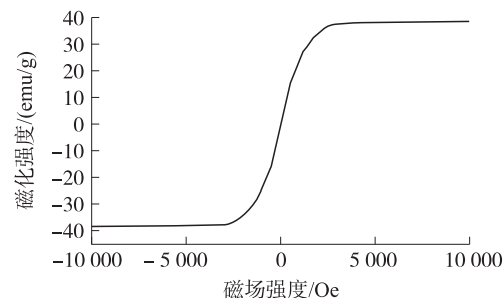


图 3 磁性氧化石墨烯的磁性行为测试曲线
Fig. 3 Magnetism behavior curve of magnetic graphene oxide

2.2 磁性氧化石墨烯对 Cu^{2+} 的吸附性能及吸附动力学分析

图 4 为合成的磁性氧化石墨烯对 Cu^{2+} 随时间的吸附曲线. 由图中可以看出, 材料的饱和吸附量大约在 59.5 mg/g 左右, 说明材料具有很大的 Cu^{2+} 吸附容量. 图中还可以看出, 材料的饱和吸附时间大约在 120 min 左右, 作为良好的水处理材料, 其饱和吸附时间完全可以被行业接受. 上述测试结果可以看出, 本文合成的磁性氧化石墨烯是一种吸附性能优越的吸附材料, 有望应用于环境净化领域.

吸附动力学是研究各因素对吸附性能影响规律的重要指标. 通常吸附动力学可选用准一级、准二级、Bangham 扩散模型等方式进行模拟. 准二级吸附动力学方程是其中一种最为常见的吸附动力学解析方法, 它是基于吸附速率由化学吸附机理控制这一假定进行解析的, 因此对于多种离子吸附方式均具有很好的拟合效果. 本文选择准二级吸附动力学方程进行分析, 取得了极佳的拟合效果. 准二级动力学方程表达式如下^[15]:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e,$$

式中, Q_e 表示平衡吸附量, Q_t 表示 t 时刻时的吸附量, k_2 为二级吸附速率常数, t 为吸附时间. 以 t/Q_t 对 t 作图, 如能得到良好的线性关系, 则说明该吸附符合准二级吸附动力学模型.

图 5 为 t/Q_t 对 t 作图的结果, 由图 5 可以看出, 图形具有良好的线性关系, 证明磁性氧化石墨烯对重金属 Cu^{2+} 的吸附符合准二级吸附动力学模型, 即吸附是基于化学吸附机理控制速率的吸附方式. 由图 5 还可进一步计算得到该材料吸附的 k_2 值为 $0.00172 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, R^2 为 0.999 , Q_e 为 59.3 mg/g .

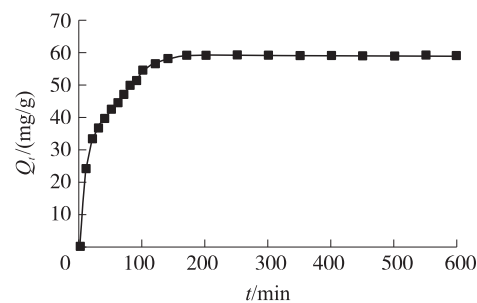


图 4 磁性氧化石墨烯对铜离子的吸附曲线
Fig. 4 Cu^{2+} absorption curve of magnetic graphene oxide

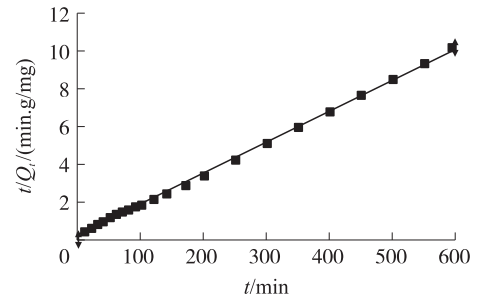


图 5 磁性氧化石墨烯对铜离子吸附的准二级动力学模拟
Fig. 5 Pseudo second kinetics of Cu^{2+} absorption of magnetic graphene oxide

3 结论

(1) 本文成功合成了具有强磁性和良好 Cu^{2+} 吸附性能的二维片层磁性氧化石墨烯材料。

(2) 材料对 Cu^{2+} 吸附动力学分析结果表明,该吸附符合准二级动力学模型,属于基于化学吸附机理控制速率的吸附方式。

[参考文献]

- [1] 徐震耀,李新. 巯基表面修饰磁性复合纳米粒子用于重金属离子去除的研究[J]. 材料导报,2015,29(25):34-37.
- [2] 梁松,唐玉霖,王伟龙,等. 磁性高分子复合微球去除重金属的研究进展[J]. 水处理技术,2012,38(10):8-11.
- [3] NOVOSOLOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696):666-669.
- [4] ZHU M C, HE Q L, SHAO L, et al. An overview of the engineered graphene nanostructures and nanocomposites[J]. RSC Advances, 2013, 3:22 790-22 824.
- [5] PAN L, LIU X, SUN Z, et al. Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 29(1):8 299-8 326.
- [6] CHANG J, ZHOU G, CHRISTENSEN E R, et al. Graphene-based sensors for detection of heavy metals in water; a review[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2014, 406(16):3 957-3 975.
- [7] TANG W W, ZENG G M, GONG J L, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials; a review[J]. Science of the total environment, 2014, 468/467/469:1 014-1 027.
- [8] CHANG H, WU H. Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications[J]. Energy and environmental science, 2013, 6(12):3 483-3 507.
- [9] KEMP K C, SEEMA H, SALEH M, et al. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption[J]. Nanoscale, 2013, 5(8):3 149-3 171.
- [10] 滕洪辉,彭雪,高彬. 石墨烯基复合材料去除水中重金属研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(2):602-610.
- [11] YU C, GUO Y, LIU H, et al. Ultrasensitive and selective sensing of heavy metal ions with modified graphene[J]. Chemical communications, 2013, 49(58):6 492-6 494.
- [12] 龚爱琴,朱霞石,金凯凯. 环糊精修饰磁性纳米材料制备及对环境水样中重金属处理研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(12):1 680-1 687.
- [13] 布林朝克,郭婷,张邦文,等. 部分还原氧化石墨烯- Fe_3O_4 对水中 $\text{Mn}(\text{II})$ 的快速去除[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2):217-224.
- [14] LI D, SHEN L, XIAO Y. A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium; combination of reduction and dispersion[J]. Journal of molecular liquids, 2015, 209:508-514.
- [15] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process biochemistry, 1999, 34(5):451-465.

[责任编辑:顾晓天]