

文章编号: 1674-5566(2021)01-0129-06

DOI:10.12024/jso.20191202884

改性氧化石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附特性

刘璇¹, 朱美龙^{1,2}, 李亚美¹, 刘余¹, 熊悦希¹, 杨红旗¹, 张亚非²

(1. 上海海洋大学 工程学院, 上海 201306; 2. 上海交通大学 薄膜与细微技术教育部重点实验室, 上海 200240)

摘要: 为了解决氧化石墨烯(GO)吸附污染物后难以从水溶液中分离的问题, 采用聚乙烯亚胺(PEI)对 GO 进行改性, 制备 PEI-GO 复合材料, 并采用红外光谱仪、拉曼、扫描电镜和能谱仪等对复合材料进行结构和形貌表征。分析不同吸附时间、吸附剂用量对亚甲基蓝(MB)吸附性能的影响, 并对其采用动力学及温线模型进行拟合, 记录 GO 吸附 MB 与 PEI-GO 吸附 MB 后从溶液中的分离时间。结果表明, PEI-GO 复合材料具有良好的二维纳米结构, 纳米片层中的含氧官能团与 PEI 中的氨基反应生成 O=C-NH 共价键。复合材料 PEI-GO 对 MB 具有良好的吸附性能。在 MB 初始质量浓度为 25 mg/L, PEI-GO 投入量为 30 mg 的条件下, PEI-GO 的吸附量可达 204.87 mg/g; 吸附规律符合准二级动力学模型以及 Freundlich 等温模型; 吸附后, 分离速率较 GO 吸附后快 4~5 倍。

关键词: 改性; 氧化石墨烯; 吸附; 亚甲基蓝; 拟合; 分离

中图分类号: S 912; X 171 **文献标志码:** A

亚甲基蓝(MB)对水生病虫害, 如烂尾、寄生虫等的治疗效果显著, 被广泛应用于鱼类养殖。但残留的 MB 会污染水资源, 危及生命安全^[1]。目前除去养殖废水中 MB 等有机污染物的手段主要有絮凝法、光降解法、电化学法、生物法、膜分离法及吸附法等^[2]。吸附技术因具有环境友好、省时高效、操作简便、对各类污染物去除效果好、无二次污染等特点, 在多种废水处理中受到研究者的广泛关注^[3]。

氧化石墨烯(GO)作为新型吸附材料, 由天然石墨粉氧化制备而成。作为典型的碳材料, GO 中含有 sp^2 和 sp^3 杂化的化学结构^[4], 众多的含氧官能团使得 GO 中含有大量的活性位点, 对水域中残留的 MB 具有较高的吸附能力。前期研究表明, 根据氧化程度的不同, GO 对 MB 的吸附量为 351~741 mg/g^[5-6], 尽管高度氧化的 GO 对 MB 具有优异的吸附能力, 但由于 GO 与水分子结合能力的增强以及较轻的纳米片层, 吸附 MB 后难以从水中分离出来, 易造成水域二次污染, 极大地限制了其在废水处理中的应用^[5]。常用的分

离方法包括沉淀、离心以及过滤等, 在这些分离方法中, 过滤方法应用最广泛^[2]。为了增强吸附剂吸附后从溶液中分离的能力, 科研工作者采用天然吸附剂与 GO 进行复合, 制备新型吸附材料, 如与沸石复合、与磁性氧化铁复合等^[2,8], 有效地解决了吸附剂吸附后难以从水溶液中分离的问题。但此类复合材料存在吸附量低, 碱金属离子残留等问题, 不利于实际的推广应用。

为了增强 GO 吸附后的分离性能并保持较强的吸附能力, 采用 1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDC)对 GO 进行插层, 并采用相对分子量为 600 的聚乙烯亚胺(PEI)进行交联, 制备改性的氧化石墨烯(PEI-GO)。采用 SEM、EDS、FT-IR 以及 Raman 对 PEI-GO 进行表征, 考察吸附时间以及 PEI-GO 材料用量对吸附性能的影响, 记录分离时间并探究其吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验原料和试剂

石墨粉(500 目)购自山东金利来有限公司

收稿日期: 2019-12-20 修回日期: 2020-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(51005145, 51075258); 上海海洋大学大学生创新项目(X201910264114, X201910264126)

作者简介: 刘璇(1975—), 女, 副教授, 研究方向为高性能水处理材料开发及性能研究。E-mail: xliu@shou.edu.cn

通信作者: 张亚非, E-mail: yfzhang@sjtu.edu.cn

(中国);聚乙烯亚胺(PEI)以及1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDC)均为分析纯,亚甲基蓝(MB)等购自国药集团化学试剂有限公司(中国),所有药品均未进一步纯化使用。

1.2 PEI-GO 材料的制备及表征

采用改进的 Hummers 法制备 PEI-GO^[8],在 30 mL(2 mg/mL)GO 溶液中滴加 300 μ L EDC,室温下搅拌 1 h,在反应体系中加入 0.5 g PEI 继续搅拌 3 h,用足量去离子水洗涤并干燥,在进一步处理前密封保存。采用德国 ZEISS 公司的 Gemini SEM7426 型扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)对 PEI-GO 形貌及元素进行表征;采用布鲁克公司的 VERTEX 70 型的红外光谱仪(FI-IR)分析 PEI-GO 中的官能团;采用 PerkinElmer 公司的 LAMBDA950 型紫外可见吸收光谱仪(UV-VIS),对吸附实验中 MB 的含量进行检测;采用 RENISHAW 公司 inVia 型号的光谱仪对 PEI-GO 进行拉曼光谱分析(Raman)。

1.3 吸附实验

取一定量 PEI-GO 加入质量浓度为 25 mg/L 的 MB 溶液中,探究吸附时间对吸附容量的影响;同时探究吸附容量与吸附剂的关系。反应结束后,将反应液通过孔径为 0.22 μ m 的膜过滤器,对滤液进行 UV-VIS 分析。

吸附容量 q 计算公式:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (1)$$

式中: C_0 和 C 为 MB 溶液的初始质量浓度以及平衡质量浓度,mg/L; V 是溶液体积,L, W 是吸附剂的质量,g。

1.4 分离时间

复合材料吸附后采用真空抽滤的方式分离,压力为 0.1 MPa,MB 溶液 25 mL(25 mg/L),吸附剂分别为 1 mg、5 mg,吸附时间为 2 h,记录分离时间。

2 结果与讨论

2.1 GO 以及 PEI-GO 的表征

采用 FT-IR 对制备的 PEI-GO 以及原始 GO 进行表征,如图 1 所示。原始 GO 在 3 000 ~ 3 500 cm^{-1} 处显示出较宽的吸收峰,这是由 OH 的拉伸

振动产生。C = O, C = C, C-OH, O-C 和 C-O 分别在 1 724 cm^{-1} , 1 616 cm^{-1} , 1 365 cm^{-1} , 1 216 cm^{-1} 和 1 045 cm^{-1} 处振动。当 PEI 与 GO 交联时,以 1 724 cm^{-1} 为中心的峰几乎消失。一个新的吸收峰出现在 1 560 cm^{-1} 处,这是由于 PEI-GO 中形成的 O = C-NH 共价键的拉伸振动所引起的,说明 GO 中的羧基与 PEI 中的胺基发生了反应^[9]。EDS 检测发现氮元素由原来的 0.7% 增加至 8.8% (表 1),也进一步证实了以上结论,即通过 PEI 分子与原始 GO 交联成功制备出 PEI-GO。

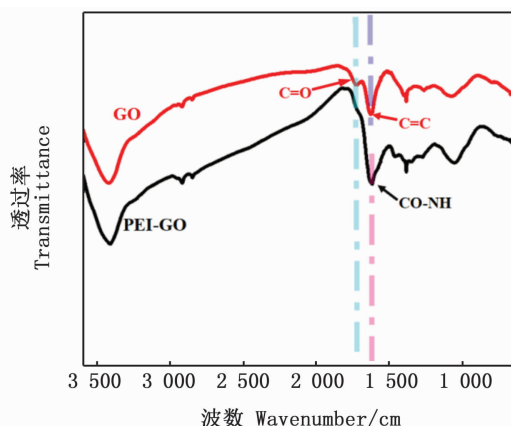


图 1 PEI-GO 以及 GO 的红外光谱

Fig.1 FT-IR of PEI-GO and GO

表 1 GO 与 PEI-GO 的 EDS 数据

Tab.1 The EDS data of GO and PEI-GO

样品 Sample	元素 Element	含量 Content/%
GO	C	69.1
	O	30.2
	N	0.7
PEI-GO	C	66.7
	O	24.5
	N	8.8

为了进一步研究 PEI-GO 的微观结构,对其进行拉曼光谱分析,结果见图 2。从图 2 可以看出,PEI-GO 的 D 带与 G 带的强度比与 GO 的强度比大致相同,表明 PEI-GO 的微观结构变化不大。GO 以及 PEI-GO 的微观形貌见图 3,交联 PEI 后,仍具有较大比表面积的二片层结构,从而有助于增强对 MB 的吸附。

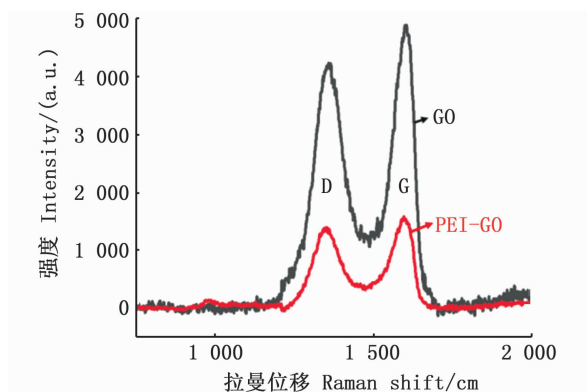


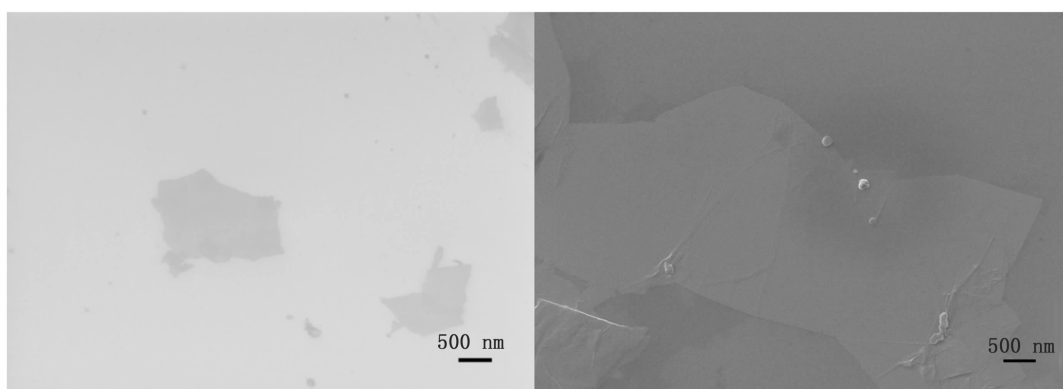
图2 PEI-GO 以及 GO 的拉曼光谱
Fig.2 Raman of PEI-GO and GO

2.2 吸附时间

在中性条件下,取 MB 溶液 200 mL (25 mg/L)、PEI-GO 60 mg,分析吸附容量随反应时间的变化规律。如图 4 所示,在前 60 min 内,随着反应时间的增加,PEI-GO 的吸附容量逐渐增加,这是由于在反应初始阶段,PEI-GO 内部的活性位点较多。随着活性位点的减少,吸附容量达到饱和,最终在 70 min 左右趋于平衡。

2.3 吸附剂量对吸附性能的影响

MB 溶液初始质量浓度为 25 mg/L,溶液体积为 100 mL,分别加入 5、10、15、20、25、30、40、50 mg PEI-GO,中性条件下吸附 2 h。由图 5 中可以



(a)GO的SEM图 SEM of GO

(b)PEI-GO的SEM图 SEM of PEI-GO

图3 微观形貌

Fig.3 Micromorphology

看出:随着吸附剂量的增加,吸附容量逐渐增加;在 30 mg 条件下,吸附容量达到最大饱和吸附量 204.87 mg/g;吸附剂质量在 30 mg 以上时,对吸附容量的影响很小。

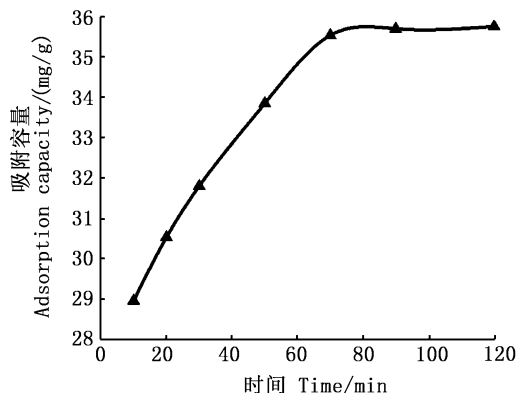


图4 吸附容量随时间的变化图

Fig.4 Change chart of adsorption capacity with time

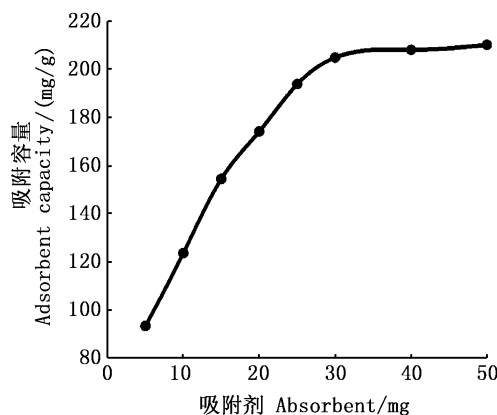


图5 吸附容量随吸附剂量的变化图

Fig.5 Change chart of adsorption capacity with adsorption dose

2.4 分离时间比较

分离参数如表 2 所示,从分离时间可以看

出, PEI-GO 吸附 MB 后分离速率较 GO 提高了 4~5 倍, 造成吸附时间大幅提高, 主要是因为改性后 GO 中的含氧官能团转换成 O=C-NH 共价键, 片层重量增加。

表 2 分离参数

Tab. 2 Separation parameter

样品 Sample	吸附剂质量 Adsorbent mass/mg	分离时间 Separation time/s
GO	1	148
	5	393
PEI-GO	1	24
	5	65

2.5 吸附过程的动力学模拟与吸附等温模型

为了探究 PEI-GO 对 MB 的吸附机理, 对其进行动力学及等温模型模拟。研究吸附剂的动力学模型通常采用准一级动力学模型以及准二级动力学模型两种, 如公式(2)和(3)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中: q_e 为材料吸附平衡时的吸附容量, mg/g; q_t 为在 t 时刻材料的平衡吸附容量, mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级与准二级动力学常数; q_e 、 k_1 、 k_2 可以从拟合曲线的斜率与节距获得。拟合结果见表 3。

表 3 PEI-GO 吸附 MB 的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of adsorption of MB by PEI-GO

模型 Models	参数 Parameters	数值 Values
准一级	k_1/min^{-1}	3.648
	R^2	0.804
准二级	k_2/min^{-1}	0.027 03
	R^2	0.999

表 5 与其他吸附剂比较

Tab. 5 Comparison with other adsorbents

吸附剂 Adsorbent	吸附容量 Adsorption capacity/ (mg/g)	吸附率 Adsorption rate/ %	分离方法 Separation method	分离难度 Separation difficulty
GO ^[5-6]	351~741	99.6	离心	困难
GO-硅藻土 ^[10]	125	95.0	过滤	一般
GO-Fe ₃ O ₄ ^[7]	139.37	97.6	磁力	容易
PEI-GO	204.97	83.3	过滤	一般

结果表明, PEI-GO 吸附 MB 的准二级动力学模型拟合参数更接近于 1, 这表明 PEI-GO 吸附 MB 的过程中, 化学吸附占主要作用, 包括化学键的形成以及电子的转移。

对吸附过程进行等温模型拟合, 通常采用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型进行描述。计算公式如(4)、(5)所示:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡时吸附量; c_e 为平衡时浓度; q_{\max} 为最大吸附量; b 、 K_F 、 n 常数。拟合结果见表 4。

表 4 PEI-GO 吸附等温参数

Tab. 4 Adsorption isothermal parameters of PEI-GO

模型 Models	参数 Parameters	数值 Values
Langmuir	q_{\max}	39.37
	b	2.409 1
	R^2	0.952
Freundlich	K_F	171.98
	$1/n$	0.025 4
	R^2	0.976

由拟合结果可知, Freundlich 模型的相关系数高于 Langmuir 吸附等温模型的相关系数, PEI-GO 材料对 MB 的吸附模型更符合 Freundlich 吸附等温模型, 吸附过程中化学吸附占主要作用。

2.6 其他吸附剂比较

从表 5 可以看出, PEI-GO 与 GO 相比, 分离时间得到大幅提高。与磁性氧化铁改性以及硅藻土交联等改性方式相比, PEI-GO 在吸附容量方面具有较大的优势。

3 结论

在改进的 Hummers 法制备 GO 的基础上,通过两步化学反应,制备 PEI-GO 复合材料。并采用 FT-IR、EDS、拉曼、SEM 等手段进行表征,验证其物理化学性能。结果表明,制备的 PEI-GO 具有良好的二维纳米结构,PEI 中的氨基与 GO 中的含氧官能团反应,生成 O=C-NH 共价键。对其进行吸附性能研究,结果表明:在 MB 质量浓度为 25 mg/L,体积为 100 mL、PEI-GO 投入量为 30 mg 的条件下,70 min 达到吸附平衡,获得最大饱和吸附量为 204.87 mg/g。与 GO 相比,PEI-GO 吸附 MB 后分离速率提高了 4~5 倍。

参考文献:

- [1] 杨卫军,张静余,严敏鸣. 亚甲基蓝检测方法及其代谢动力学研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(10): 2419-2425.
YANG W J, ZHANG J Y, YAN M M. Advances in the detection methods and metabolic kinetics of methylene blue [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(10): 2419-2425.
- [2] CHENG Z L, LI Y X, LIU Z. Fabrication of graphene oxide/silicalite-1 composites with hierarchical porous structure and investigation on their adsorption performance for rhodamine B [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 55:234-243.
- [3] 王丁明,曹国凭,贾云飞,等. 活性炭吸附技术在水处理中的应用[J]. 北方环境,2011, 23(11):190-191.
WANG D M, CAO G P, JIA Y F, et al. Application of activated carbon adsorption technology in water treatment [J], Northern Environment, 2011, 23(11):190-191.
- [4] MO J H, LEE Y H, KIM J, et al. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(2): 429-434.
- [5] BRADDER P, LING S K, WANG S B, et al. Dye adsorption on layered graphite oxide[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(1):138-141.
- [6] ZHANG W J, ZHOU C J, ZHOU W C. et al. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto grapheneoxide[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2011,87(1):86-90.
- [7] 常会,范文娟. 聚乙烯亚胺氨基化磁性氧化石墨烯的制备及其对活性艳红 X-3B 的吸附[J]. 冶金分析, 2019, 39(11):63-68.
CHANG H, FANG W J. Preparation of polyethyleneimineamino-functionalized magnetic graphene oxide and its adsorption to reactive brilliant red X-3B [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11):63-68.
- [8] 陈骥. 氧化石墨烯的制备及结构控制[D]. 北京:清华大学,2016.
CHEN J. Synthesis and structural control of grapheneoxide [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [9] ZHANG X P, WEN Q, WANG L L, et al. Asymmetric electrokinetic proton transport through 2D nanofluidic heterojunctions[J]. ACS Nano, 2019, 13(4):4238-4245.
- [10] 贺琼,李智利,傅春霞. 氧化石墨烯/硅藻土复合材料的制备及去除废水中亚甲基蓝的应用[J]. 化学世界,2017,58(5): 268-274.
HE Q, LI Z L, FU C X. Preparation of graphene oxide/diatomite composites and their application in the removal of methylene blue in wastewater[J]. Chemical World, 2017, 58(5): 268-274.

Adsorption of methylene blue in water by modified graphene oxide

LIU Xuan¹, ZHU Meilong^{1,2}, LI Yamei¹, LIU Yu¹, XIONG Yuexi¹, YANG Hongqi¹, ZHANG Yafei²

(1. College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Key Laboratory of Thin Film and Microfabrication Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to solve the problem that it is difficult to separate graphene oxide (GO) from aqueous solution after adsorption of pollutants, PEI-GO composite was prepared by modifying GO with PEI, and the structure and morphology of the composite was characterized by FT-IR, Raman, SEM and EDS. The effects of different adsorption time and adsorbent dosage on the adsorption performance of MB were analyzed, and the kinetic and temperature line models were used to fit them. The separation time of MB adsorbed by GO and PEI-GO was recorded respectively. The results show that PEI-GO composite still has a good two-dimensional nanostructure and the O = C-NH covalent bond which is formed by the reaction of the oxygen-containing functional group in the nano film and the amino group in PEI. The composite PEI-GO has good adsorption property for MB. When the initial concentration of MB is 25mg/L and the input amount of PEI-GO is 30 mg, the adsorption capacity of PEI-GO can reach 204.87mg/g. The adsorption behavior conformed to quasi second-order kinetic model and Freundlich isothermal model. After adsorption, compared with GO adsorption, the separation rate is 4 – 5 times faster.

Key words: modification; graphene oxide; adsorption; methylene blue; fitting; separation