

功能化石墨烯对亚甲基蓝的吸附性能

唐艳茹,丁 鹏,成宝海,张 敏,常 超

(长春师范学院化学学院,长春 130032)

摘 要:制备了功能化石墨烯,并研究了不同条件下功能化石墨烯对亚甲基蓝的吸附性能.结果表明,电解法是一种制备功能化石墨烯的简单有效方法,其对亚甲基蓝的吸附量可达 300 mg/g 以上,是普通石墨对亚甲基蓝的吸附量的 3 倍;并且吸附量随着 pH 值的增加而递增;在 pH 为 8,温度是 20 °C 时,功能化石墨烯对亚甲基蓝的吸附可在 60 min 时达到吸附平衡.

关键词:功能化石墨烯;亚甲基蓝;吸附

中图分类号:O611.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.014

0 引 言

纺织、皮革、造纸、印刷和化妆品等行业排放的废水中含有许多剩余的染料,这些染料通常被排放到江河湖海中^[1],这些燃料废水由于含有复杂的芳香结构而非常稳定不容易从废水中除去的污染物,所以会产生大量的含酚类、有色的、有毒的甚至致癌的污染物,给人类和水生生物带来了严重的危害^[2].因此在这些含有染料的废水排放进水体以前进行处理是至关重要的.在这些染料中,亚甲基蓝(MB)是最常见的染料之一,是环保工作者最关心的会给水体带来严重危害的有机污染物.从水中将亚甲基蓝除去采用的方法有物理方法和化学方法,而在这些方法中吸附法是一种经济有效的方法,而对于吸附方法而言,吸附剂的选择至关重要,通常理想的吸附剂要求价格低廉,容易制备并且要有高效的吸附效果.一直以来,炭素材料由于具有特殊的石墨表面性质而被用作吸附剂来处理废水^[3],近些年来,国内外已经有一些研究用碳纳米管(CNT)和活性炭吸附处理水中的亚甲基蓝的报道了^[3-8].石墨烯是碳纳米材料家族中的一名新成员,它具有非常大的比表面积,因此我们有理由相信它会是一种很优秀的吸附剂.研究发现制备的功能化石墨烯(GNS)对 Pb(II)和 Cd(II)具有非常好的吸附效果^[9],但是石墨烯对于有机物的吸附性能还鲜有研究.因此,本文制备了功能化石墨烯并研究了其对亚甲基蓝的吸附性能.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器:Bruker D8 X 射线粉末衍射仪(XRD)、Vector 33 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、JD-2003 电子分析天平、DHG-9030 型电热恒温鼓风干燥箱、YJ26K 型直流电源、KQ-300DB 型超声清洗仪、TGL-16G 型高速离心机、TGL-16G 型高速离心机、721-分光光度计、实验室常用玻璃仪器.

试剂:六氟磷酸钾、无水乙醇、亚甲基蓝、浓盐酸、氢氧化钠、六次甲基四胺,以上均为分析纯;蒸馏水(实验室自制)、高纯石墨棒(直径 5 mm).

1.2 功能化石墨烯的制备方法

称取 1.00 g 六氟磷酸钾溶于 15 mL 蒸馏水中,溶解后的溶液作为电解液,高纯石墨棒作为电极,两电极间距为 4.0 cm,随后通 15 V 的直流电 12 h,电解完毕后收集产物并用大量蒸馏水洗涤、离心,用无水乙醇洗涤三遍,放入恒温鼓风干燥箱中在 60 °C 下干燥 10 h,筛选、研磨,产物备用.

1.3 吸附实验

将 15 mg 制备的功能化石墨烯与 15 mL 亚甲基蓝溶液混合,在室温条件下,振荡 4 h,将吸附剂与亚甲基蓝溶液通过离心的方式分离,并用分光光度计测定亚甲基蓝溶液的浓度. pH 值的变化用氢氧化钠或浓盐酸来调解.

亚甲基蓝的吸附量按照公式(1)计算:

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

式(1)中: C_0 表示亚甲基蓝在溶液中的初始浓度(mg/L); C_e 表示亚甲基蓝溶液平衡浓度(mg/L); q 表示亚甲基蓝的吸附量(mg/g); W 表示吸附剂的质量(g); V 表示溶液的体积(L).

2 结果与讨论

2.1 功能化石墨烯的表征

采用 XRD 和 FT-IR 对合成的功能化石墨烯结构进行了表征,见图 1 和图 2. XRD 图表明石墨特征峰宽化消失,表明产物形成新的结构且功能化石墨烯粒径很小;石墨烯的红外光谱图上 $1\,630.8\text{ cm}^{-1}$ ~ $1\,632.3\text{ cm}^{-1}$ 显示出官能团 $\text{C}=\text{C}$ 特征峰, $3\,436.1\text{ cm}^{-1}$ ~ $3\,437.9\text{ cm}^{-1}$ 存在 $-\text{OH}$ 基团, $1\,114.9\text{ cm}^{-1}$ ~ $1\,116.6\text{ cm}^{-1}$ 存在 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团.

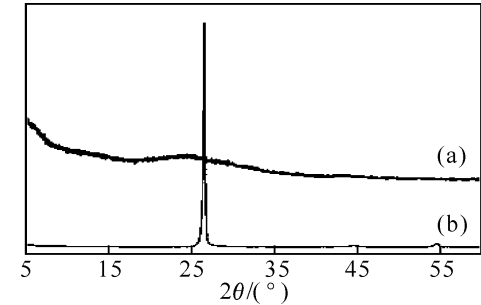


图 1 功能化石墨烯(a)与石墨(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the graphene(a)and graphit(b)

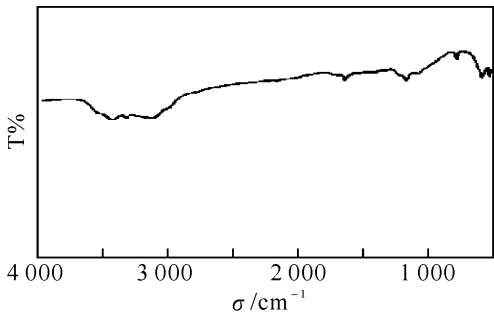


图 2 功能化石墨烯的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of the graphene

2.2 pH 值对吸附性能的影响

亚甲基蓝的初始浓度是 350 mg/L,酸度范围选择 pH 值从 3.0 到 11.0,振荡时间为 4 h,结果见图 3.从图中可以看出酸度从 3.0 增加到 11.0,功能化石墨烯(GNS)与石墨(GS)对亚甲基蓝(MB)的吸附急剧增加,这是由于当溶液酸度较低时,溶液中存在较多的氢离子,这些氢离子占据了吸附剂的表面使得 MB 较难被吸附;随着酸度的增加,溶液中的氢离子越来越少,更多的活性位点被释放出来,GNS 与 GS 的表面变得更负了,因此就更加容易吸附阳离子型染料 MB^[10].同时从图中也可看出 GNS 对 MB 的吸附量可达到 300

mg/g以上,是 GS 的 3 倍以上,这说明电解法制备的功能化石墨烯在电解过程起到了很大的作用,是一种具有潜力的方法.

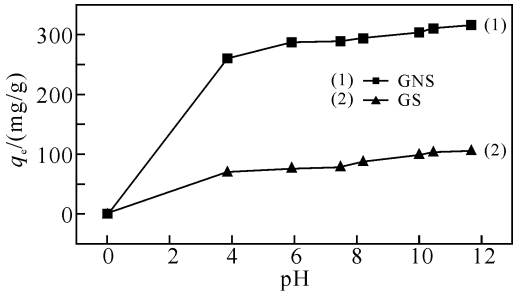
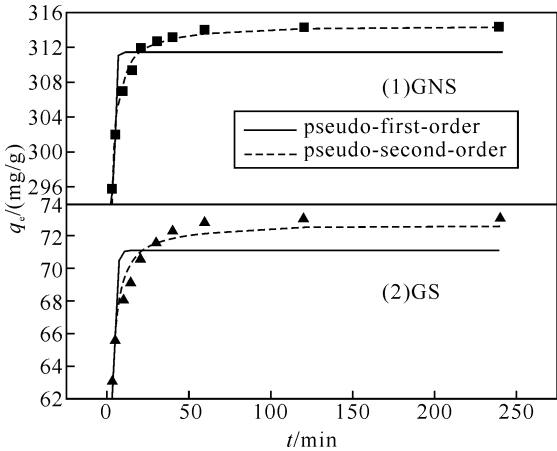


图 3 pH 对功能化石墨烯(GNS)与石墨(GS)吸附亚甲基蓝的影响效果图

Fig. 3 Effect of adsorption Methylthionine chloride by the graphene(GNS)and graphit(GS) at different pH

2.3 吸附时间的确定

移除的速率是对吸附剂的评价的一个重要因素之一,因此吸附的动力学实验是很必要的.在本实验中,亚甲基蓝(MB)的初始浓度为 350 mg/L (pH 为 8.0),结果见图 4.从图中可以发现,GNS 与 GS 对 MB 的吸附速率在开始的 20 min 里急剧增加,随后减缓并在 60 min 的时候达到平衡.这主要是由于在吸附刚开始的阶段,吸附剂表面大量的吸附位点吸附 MB,随着吸附的进行,GNS 与 GS 表面被越来越多的 MB 分子占据,由于 MB 分子之间的排斥力,剩下的 MB 不容易被吸附到吸附剂 GNS 与 GS 的表面,因此吸附速率减慢并逐渐达到平衡.除此之外,GNS 对 MB 的吸附能在如此短的时间内达到平衡,说明它对 MB 的吸附有很高的吸附效率,这表明 GNS 有很高的工业应用价值.



(20 °C , pH=8.0)

图 4 接触时间对 GNS 与 GS 吸附 MB 的影响

Fig. 4 Effect of adsorption MB by GNS and GS at different time

3 结 语

本文通过一步电解的方法制备了功能化石墨烯,并研究了不同条件下它对水溶液中亚甲基蓝的吸附性能.结果表明,在 20 ℃和 pH 为 8.0 时,功能化石墨烯对亚甲基蓝的吸附量可达 300 mg/g,是石墨对亚甲基蓝吸附量的 3 倍;且吸附量随着酸度的增加而急剧递增,吸附在 60 min 时达到平衡.功能化石墨烯具有价格低廉、容易制备的优点,是一种对亚甲基蓝的吸附量高且在短时间内能够达到吸附平衡的优良吸附剂.

参考文献:

[1] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1061-1085.

[2] Altenor S, Carene B, Emmanuel E, et al. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 1029-1039.

[3] Deng H, Yang L, Tao G H, et al. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution[J]. J Hazard Mater, 2009, 166(2-3): 1514-1521.

[4] Kannan C, Buvanewari N, Palvannan T. Removal

of plant poisoning dyes by adsorption on Tomato Plant Root and green carbon from aqueous solution and its recovery[J]. Desalination, 2009, 249(3): 1132-1138.

[5] Liu Q S, Zheng T, Li N, et al. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(10): 3309-3315.

[6] Ashour S S. Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits[J]. J Saudi Chem Soc, 2010, 14(1): 47-53.

[7] Yao Y J, Xu F F, Chen M, et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(9): 3040-3046.

[8] Yu H W, Fugetsu B. A novel adsorbent obtained by inserting carbon nanotubes into cavities of diatomite and applications for organic dye elimination from contaminated water[J]. J Hazard Mater, 2010, 177 (1-3): 138-145.

[9] Deng X J, Lü L L, Li H W, et al. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method [J]. J Hazard Mater, 2010, 183: 923 - 930.

[10] Stafiej A, Pyrzynska K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes[J]. Sep Purif Technol, 2007, 58(1): 49-52.

Adsorption of functionalized graphene on methylthionine chloride

TANG Yan-ru , DING Peng , CHENG Bao-hai , ZHANG Min ,CHANG Chao

(College of Chemistry, Changchun Normal College, Changchun 130032, China)

Abstract: The functionalized graphene was prepared by electrolyzed the electrolyte. This investigation concerned the adsorption of functionalized graphene towards methylthionine chloride. All results show that the electrolysis method is a simple and effective preparation method. And the adsorption quantity of functionalized graphene on methylthionine chloride can reach more than 300 mg • L⁻¹ and was 3 times than that of graphite. The adsorption quantity will increases along with the acidity increasing, Under the condition of 20 ℃, pH = 8, the adsorption was able to reach the adsorption equilibrium within 60 minutes.

Key words: functionalized graphene; methylthionine chloride; adsorption

本文编辑:龚晓宁