

文章编号:1674-2869(2015)08-0037-04

石墨烯与四氧化三铁复合材料的制备与性能

应 曙,汪 洋,柳景亚,李 亮*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为了得到具有良好吸附性能的石墨烯与含铁氧化物的复合材料,在碱性条件下通过亚铁离子与氧化石墨烯的一步反应制备石墨烯与四氧化三铁复合材料.采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和热失重分析对该复合材料的结构与微观形貌进行表征,并研究了石墨烯与四氧化三铁复合材料对罗丹明 B 的吸附性能.实验结果表明,亚铁离子在碱性条件下生成的四氧化三铁纳米颗粒较均匀地分布在石墨烯表面,破坏了石墨烯原有的结晶结构.与单独的石墨烯或者四氧化三铁相比,复合材料对罗丹明 B 有良好的吸附性能.吸附染料的复合材料可以用磁铁从溶液中移出,有利于复合材料的回收与重复使用.研究其吸附动力学和吸附等温线发现,该复合材料吸附罗丹明 B 符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附模型.

关键词:复合材料;一步法;吸附

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.007

0 引 言

随着纺织印染行业的快速发展,生产过程中使用的大量染料已成为水污染的主要来源之一^[1].对水中染料的吸附^[2]与降解^[3]受到了科学家及环保者越来越多的关注.目前主要利用生物炭材料做吸附剂^[4].石墨烯作为新型材料因其优异的性能,被广泛应用于各个方面,Yang 等人用微波法制备的石墨烯用于吸附亚甲基蓝^[5].但是粉末状的石墨烯不方便从吸附体系中分离回收.蒙脱土等与四氧化三铁复合的材料具有良好的吸附效果并且容易从废水中分离^[6-7].本文采用在碱性条件下通过亚铁离子与氧化石墨烯的一步反应制备石墨烯与四氧化三铁复合材料(G/Fe₃O₄),并研究了该复合材料对染料的吸附性能.

1 实验部分

1.1 原 料

FeCl₂·4H₂O 与氨水购买于上海国药.氧化石墨烯(GO)按照我们之前的报道制备^[8].

1.2 G/Fe₃O₄ 复合材料的制备

取 10 mL 质量浓度为 4 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)溶液,用氨水调节 pH 到 11,加入 300 mg 的 FeCl₂·4H₂O,在 80 ℃的水浴中搅拌反应 4 h.最

后将产物用蒸馏水离心洗涤,室温下真空干燥 12 h.

1.3 表征测试

用 X-射线粉末衍射仪(XRD)测试其晶体结构;用 JSM-5510LV (JEOL Co.) 型扫描电子显微镜(SEM)观察其微观形貌;热性能分析利用 Pyris 1 TGA 仪器在空气氛下从室温以 10 ℃/min 的加热速率升到 700 ℃;用罗丹明 B(RhB)溶液模拟废水,取 4 mg 的 G/Fe₃O₄ 复合材料置于 3 mL 的 RhB 溶液中,室温搅拌.对于吸附等温实验,当达到吸附平衡后,利用磁铁将 G/Fe₃O₄ 复合材料移出,用紫外光谱仪(北京普析)测试废水中剩余 RhB 的浓度.对于吸附动力学实验,每隔一段时间取出少量的废水溶液,利用紫外光谱仪(北京普析)测试取出废水中 RhB 的浓度. G/Fe₃O₄ 复合材料对于 RhB 的吸附量用式(1)计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式(1)中 Q_e 是单位质量的吸附剂吸附 RhB 的量(mg·g⁻¹), C_0 和 C_e 分别是初始时刻与平衡时刻的 RhB 浓度, V 是废水溶液体积, m 是吸附剂的质量.

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射(XRD) 测试

利用 XRD 对 G/Fe₃O₄ 复合材料进行了结构表

收稿日期:2015-05-11

基金项目:武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014059);湖北省高等学校 2014 年省级大学生创新创业训练计划项目(201410490005)

作者简介:应 曙(1990-),男,安徽六安人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料制备与应用.*通信联系人

征,结果见图 1. 与标准卡片比对,在 $2\theta=30.3^\circ$ 、 35.4° 、 43.3° 、 53.7° 、 56.9° 和 62.8° 都是 Fe_3O_4 的特征峰,而且原先在 $2\theta=11^\circ$ 附近属于 GO 的特征峰^[8]消失. 这表明在碱性条件下 Fe^{2+} 生成了 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 分布在石墨烯结构中,破坏了石墨烯原有的结晶结构. 因此石墨烯与 Fe_3O_4 共同存在于在复合材料中.

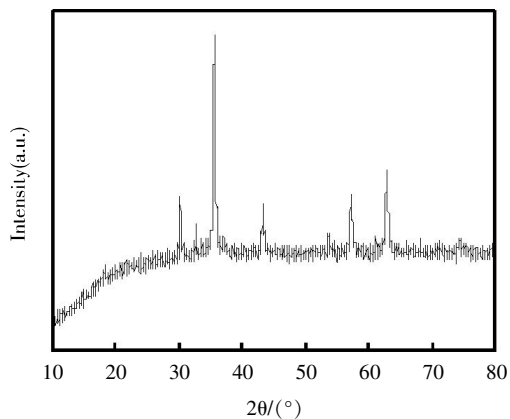


图 1 G/Fe₃O₄ 复合材料的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of G/Fe₃O₄ composites

2.2 SEM 表征测试

图 2 为 G/Fe₃O₄ 复合材料的 SEM 图. 可以看出,复合材料中石墨烯具有褶皱状. 但是与纯的石墨烯相比^[8],复合材料中石墨烯表面粗糙不平,在其表面附着了许多小颗粒. 这些小颗粒尺寸在 100~200 nm. 结合图 1 的 XRD 图,可知这些小颗粒是 Fe_3O_4 . 在碱性条件下,在复合材料的形成过程中, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 被吸附到石墨烯表面,进而 Fe_3O_4 纳米小颗粒在石墨烯表面成核生长,从而得到 Fe_3O_4 颗粒较均匀分布在石墨烯中的 G/Fe₃O₄ 复合材料.

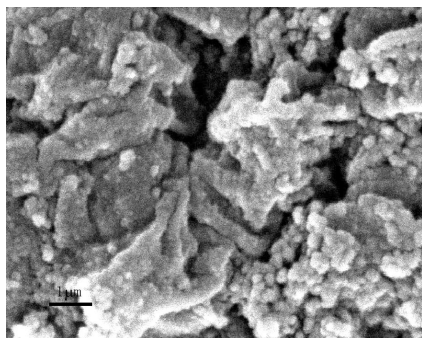


图 2 G/Fe₃O₄ 复合材料的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of G/Fe₃O₄ composites

2.3 热性能分析

利用 TGA 对 G/Fe₃O₄ 复合材料的热性能进行了测试. 如图 3 所示,在温度 150 ℃以下的重量减少是复合材料表面吸附的少量水分从复合材料中

失去. 温度从 150 到 450 ℃之间的重量减少对应于石墨烯在空气氛下的热降解. 升温至 700 ℃时,剩余的组分就是含铁氧化物. 从图 3 可以推出复合材料中 G 与含铁氧化物的质量比约为 24:76. 按照投料比计算得到的复合材料中 G 与含铁氧化物的质量比理论值为 40:116, 热失重测试的实验值与理论值相近.

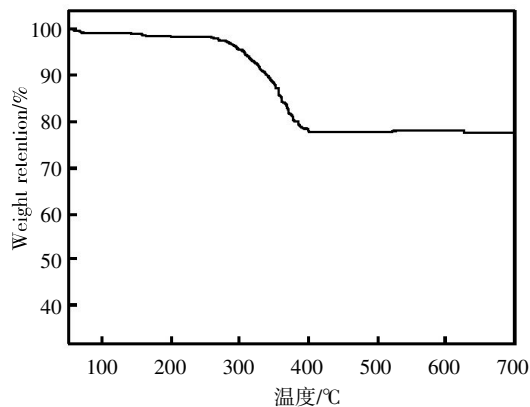


图 3 G/Fe₃O₄ 复合材料的热失重图

Fig.3 TGA curve of G/Fe₃O₄ composites

2.4 吸附动力学研究

在 RhB 溶液中分别加入 G/Fe₃O₄ 复合材料, 单独的石墨烯或 Fe_3O_4 后, 按一定时间间隔测量 RhB 的剩余浓度, 计算出对应时间的吸附量, 如图 4 所示. 很明显 G/Fe₃O₄ 复合材料对于 RhB 的吸附能力比单独的石墨烯或者 Fe_3O_4 都要好. 为了更好地研究复合材料的吸附机理和吸附动力学, 一般有两种吸附动力学方程被使用, 准一级动力学方程和准二级动力学方程. 一般情况下, 准一级动力学方程在全部吸附时间范围内的相关性并不是很好, 通常只适用于吸附的初始阶段, 而准二级动力学方程是建立在整个吸附平衡时间范围内, 通常能更好地说明吸附机理.

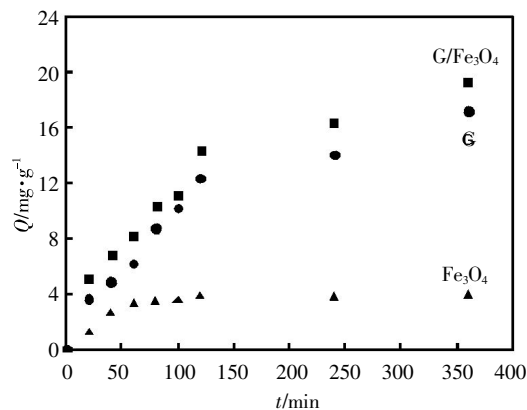


图 4 G/Fe₃O₄ 复合材料、石墨烯、 Fe_3O_4 对于 RhB 的吸附动力学曲线图

Fig.4 RhB adsorption kinetics curve of G/Fe₃O₄ composites, graphene and Fe_3O_4

在本研究中,进一步利用准二级动力学方程拟合复合材料对于 RhB 的吸附动力学. 准二级动力学方程见式(2)^[9]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (2)$$

式(2)中 Q_{eq} 和 Q_t 分别指的是吸附剂的饱和吸附量和时间为 t 时的吸附量, k_2 为准二级动力学常数. 用 t/Q_t 对 t 作图, 得到图 5. 计算得到相关系数 $R^2=0.990$, 这表明利用准二级动力学模型可以很好地拟合 G/Fe₃O₄ 复合材料对于 RhB 的吸附动力学. 还可计算出的 G/Fe₃O₄ 复合材料对于 RhB 的平衡吸附量为 23.28 mg/g.

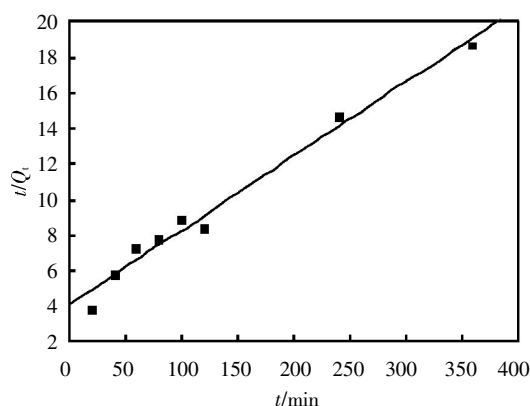


图 5 复合材料吸附 RhB 的准二级动力学方程模拟
Fig.5 Pseudo second-order model of RhB adsorption by G/Fe₃O₄ composites

2.5 吸附等温研究

配置 6 份浓度不同的 RhB 溶液, 加入 G/Fe₃O₄ 复合材料, 静置放置 15 h, 使吸附达到平衡. 如图 6 所示, 对于不同浓度的 RhB 溶液, G/Fe₃O₄ 复合材料对于 RhB 的平衡吸附量也不一样. 利用 Langmuir 模型来研究复合材料对于 RhB 的吸附等温线, 如等式(3)所示^[9].

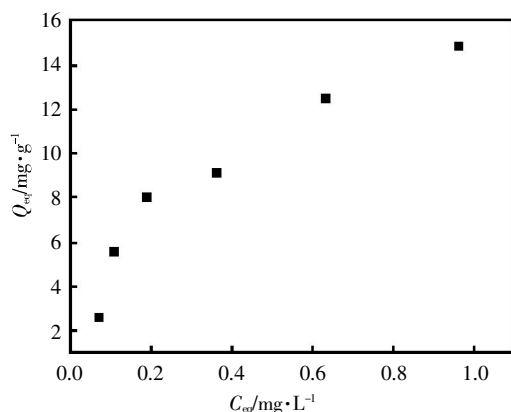


图 6 复合材料对于 RhB 的吸附等温线
Fig.6 RhB adsorption isotherm curve of G/Fe₃O₄ composites

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (3)$$

Q_{eq} 和 C_{eq} 分别是指吸附达到平衡时的吸附量和染料的浓度, Q_{max} 是指对染料的最大吸附量, K_L 是吸附常数. 吸附等温线是研究吸附剂与吸附质之间的相互作用. 用 C_{eq}/Q_{eq} 对 C_{eq} 作图, 得到图 7. 计算得到相关系数 $R^2=0.876$, 表明复合材料对于 RhB 的吸附等温线适合 Langmuir 吸附模型, 这也表明 G/Fe₃O₄ 复合材料对于 RhB 的吸附是单分子层吸附. 还可以计算得到其平衡吸附量为 18.9 mg·g⁻¹. 这与图 5 中实验得到的平衡吸附量相近.

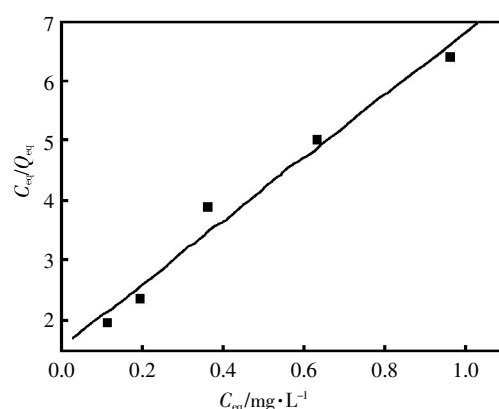


图 7 复合材料吸附 RhB 的 Langmuir 吸附模型
Fig. 7 Langmuir RhB isothermal adsorption model of G/Fe₃O₄ composites

3 结 语

通过一步法制备了石墨烯与四氧化三铁复合材料, 研究了石墨烯与四氧化三铁复合材料对罗丹明 B 的吸附性能. 实验表明在复合材料中四氧化三铁纳米颗粒较均匀地分布在石墨烯表面. 在研究吸附动力学和吸附等温线时, 该复合材料对于罗丹明 B 的吸附符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附模型. 此类易于分离回收的石墨烯与四氧化三铁复合材料将可用于染料废水处理领域.

致 谢

此研究得到武汉工程大学第六届研究生教育创新基金与湖北省大学生创新创业训练项目的资助, 特表感谢.

参考文献:

- [1] LIU L, ZHANG Y, HE Y, et al. Preparation of montmorillonite-pillared graphene oxide with increased single- and co-adsorption towards lead ions and methylene blue [J]. RSC Adv, 2015, 5(6): 3965–3973.

- [2] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2014, 209: 172–184.
- [3] ZHANG P, WANG Q, ZHANG J, et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile nanofibers immobilized with laccase for dye degradation [J]. *Fibers Polym*, 2014, 15(1): 30–34.
- [4] EKRAMI E, DADASHIAN F, ARAMI M. Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies [J]. *Desalin Water Treatment*, 2015, 25(1): 1–11.
- [5] YANG B, GUO Y, ZHANG S, et al. Synthesis of graphene by microwave irradiation for dye adsorption [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(110): 64771–64780.
- [6] AYAD M, SALAHUDDIN N, FAYED A, et al. Chemical design of a smart chitosan – polypyrrole – magnetite nanocomposite toward efficient water treatment [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(39): 21812–21819.
- [7] ZHANG P, MO Z, HAN L, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic TiO₂/montmorillonite/Fe₃O₄ nanocomposites [J]. *Indus Engin Chem Res*, 2014, 53(19): 8057–8061.
- [8] YANG X, TU Y, LI L, et al. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites [J]. *ACS App Interface Mater*, 2010, 2(6): 1707–1713.
- [9] KAMPALANONWAT P, SUPAPHOL P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(12): 3619–3627.

Preparation and properties of graphene/ferriferrous oxide composites

YING Shu, WANG Yang, LIU Jing-ya, LI Liang

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The composites of graphene and ferriferrous oxide were fabricated by a one-pot process via the reaction of ferrous ions and graphene oxide in alkaline condition. The structure and the property of graphene and ferriferrous oxide composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and thermogravimetric analysis. The experimental results show that ferrous ions are converted to ferriferrous oxide in alkaline condition; ferriferrous oxide nanoparticles are distributed uniformly on the graphene surface, which changes the crystalline structure of graphene oxide; the graphene and ferriferrous oxide composites can be used as an efficient adsorbent for the removal of rhodamine B in aqueous solution; moreover, it is easy to be removed from the waste solution by external magnet. The adsorption isotherms and kinetics are well described by the Langmuir and pseudo second-order models respectively.

Keywords: composites; one-step method; adsorption

本文编辑: 龚晓宁