

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0536

李成杨, 庄泽超, 金晓英, 等. 2015. 氧化石墨烯对亚甲基蓝和铜离子的共吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 35(10): 3163-3169

Li C Y, Zhuang Z C, Jin X Y, *et al.* 2015. Coadsorption behavior of methylene blue and Cu(II) from aqueous solution on graphene oxide[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(10): 3163-3169

氧化石墨烯对亚甲基蓝和铜离子的共吸附行为研究

李成杨, 庄泽超, 金晓英, 陈祖亮*

福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福建师范大学环境科学与工程学院, 福州 350007

收稿日期: 2015-04-17 修回日期: 2015-06-19 录用日期: 2015-06-25

摘要: 氧化石墨烯(GO)具有高比表面积和丰富的含氧官能团, 表面存在着大量的吸附点位, 被认为是去除水体污染物的高效吸附剂, 而其在有机-重金属复合污染环境中的吸附行为却鲜有报道. 因此, 本文采用改良 Hummers 法制备出 GO, 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、红外光谱(FIR)、拉曼光谱(Raman)和 X 射线衍射(XRD)等物理表征方法对 GO 的形貌结构和表面官能团进行了表征. 随后, 侧重研究了 GO 对有机物及重金属污染物的单独和共吸附行为, 选取亚甲基蓝(MB)与 Cu(II) 作为复合污染水体的特征污染物, 探讨了不同浓度 Cu(II) 对 MB 及不同浓度 MB 对 Cu(II) 的吸附性能的影响. 结果表明, 不同类型的污染物单独存在时, GO 对 MB 和 Cu(II) 的吸附量分别为 29.13 和 424.16 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 而当上述两种污染物共存时, GO 对 MB 和 Cu(II) 的吸附性能均明显下降, 这说明 MB 与 Cu(II) 在 GO 表面的吸附点位存在着竞争吸附关系, 并且 MB 对 Cu(II) 吸附的抑制作用明显高于 Cu(II) 对 MB 吸附的影响.

关键词: 氧化石墨烯; 亚甲基蓝; 铜离子; 复合污染物; 共吸附行为

文章编号: 0253-2468(2015)10-3163-07 中图分类号: X703 文献标识码: A

Coadsorption behavior of methylene blue and Cu(II) from aqueous solution on graphene oxide

LI Chengyang, ZHUANG Zechao, JIN Xiaoying, CHEN Zuliang*

Fujian Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007

Received 17 April 2015; received in revised form 19 June 2015; accepted 25 June 2015

Abstract: Graphene oxide (GO), owing to its high specific surface area and oxygen-containing functional groups, has the potential as an efficient adsorbent to remove the contaminants from water, because of the abundant adsorption sites existing on GO. However, only a few publications about the coadsorption behavior of heavy metal ions and organic pollutants on GO were reported. In this paper, GO was synthesized using the modified hummers method and was used for adsorption of heavy metal, organics and organics-heavy metals coexist pollutants from water. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), raman spectroscopy and X-ray powder diffraction (XRD) were employed for characterization of morphology and structure of GO to understand the adsorption mechanism. Methylene blue (MB) and Cu(II) were chosen as the model pollutants for studying adsorption behavior of GO. In mono-pollutant system, the maximum adsorption capacity of Cu(II) and MB was 29.13 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and 424.16 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. While both the adsorption capacity of Cu(II) and MB decreased in Cu(II)-MB binary system, indicating that the competitive adsorption of MB and Cu(II) greatly influences their adsorption behavior. These results revealed that MB has a far greater impact on GO adsorption performance than Cu(II).

Keywords: graphene oxide; methylene blue; copper ions; coexist pollutant; coadsorption behavior

1 引言(Introduction)

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子构成的二维新型

材料, 具有奇特的物理化学特性. 近年来, 石墨烯及其衍生物在电子器件、能源、环境等领域得到了广泛关注 (Gadipelli *et al.*, 2015; Kucinskis *et al.*,

基金项目: 国家自然科学基金(No.41401585); 福建师范大学“闽江学者”人才建设项目(No.200604)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.41401585) and the Fujian “Minjiang Fellowship” from Fujian Normal University (No.200604)

作者简介: 李成杨(1991—), 男, E-mail: 1194564573@qq.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn

Biography: LI Chengyang (1991—), male, E-mail: 1194564573@qq.com; * Corresponding author, E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn

2013).氧化石墨烯(GO)被认为是表面功能化的石墨烯,除了拥有高比表面积外,表面富有如羟基、羧基、环氧基和羰基等含氧官能团,容易与重金属离子发生络合(Zhang *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2011);同时,GO结构中的 π 电子共轭键可以高效吸附带有苯环的有机物(pei *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014).例如, Yang等(2010)发现,GO对Cu(II)的吸附能力比活性炭高10倍以上;Bradder等(2010)研究表明,GO吸附有机染料的吸附能力也显著高于活性炭,其对亚甲基蓝的吸附量高达 $351 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.上述研究结果均表明,GO在环境修复领域中的应用具有广阔的发展前景.GO对污染物的吸附性能与其比表面积及表面含氧量密切相关,更高的比表面及更多的含氧官能团均能显著增加GO的吸附位点(Zhu *et al.*, 2010; Garcia-Gallastegui *et al.*, 2012).因此,发展一种简便高效的GO制备方法显得尤为重要.Hummers法是最为经典常见的方法,但制备操作过程较为繁琐(Marcano *et al.*, 2010; Dreyer *et al.*, 2010).为了提高制备效率和产品质量,本文拟优化制备过程中的反应条件,通过改良Hummers法(Stankovich *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009)制备GO,并对其微观结构及表面官能团进行表征.

实际污染水体中不会仅有单一污染物,而是常以有机物-重金属复合污染的形式存在(Brown *et al.*, 2006; Scheibye *et al.*, 2014).不同类型的污染物在水体中的环境化学行为不仅相互独立而又相互联系(Haarstad *et al.*, 2011),因此,进一步探究其在吸附剂表面的吸附行为对于寻求切实有效的环境修复途径具有重要意义.到目前为止,有关GO对有机物-重金属复合污染的吸附特征和机理的研究鲜见报道,限制了GO作为新型高效吸附剂的应用拓展.因此,本文分别选取亚甲基蓝(MB)和Cu(II)作为有机物及重金属离子的典型污染物,研究其在GO表面上的单独吸附和共吸附行为,并探讨可能存在的吸附过程及机制,以期能为发展石墨烯基吸附剂治理实际水体污染提供理论基础.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 试剂与仪器

试剂:石墨粉购自阿拉丁试剂(上海)公司;浓硫酸购自衡阳市凯信化工试剂有限公司;高锰酸钾购自天津市博迪化工有限公司;30%过氧化氢、无水

乙醇购自广东光华科技股份有限公司;硝酸铜亚甲基蓝购自国药集团化学试剂有限公司;所有化学试剂均为分析纯,使用前未做任何进一步纯化.

仪器:UV-752紫外可见分光光度计(上海凤凰光学仪器有限公司);AA240火焰原子吸收光谱仪(美国瓦里安(中国)有限公司);LGJ-12冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司);ThZ-320台式恒温振荡器(上海精宏实验设备有限公司).

2.2 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改良Hummers法氧化石墨粉合成GO.具体操作为:将2.00 g石墨粉加入到含有35 mL的浓硫酸中,均匀搅拌2 h;缓慢加入6 g KMnO_4 使得混合物的温度保持在293 K以下,然后放在308 K的水浴锅中保持4 h后,缓慢加入90 mL去离子水稀释,充分搅拌1 h,便可得到深褐色悬浮液;再逐渐加入30%的 H_2O_2 ,直到颜色变为亮黄色,趁热抽滤;再用5%的盐酸进行洗涤,去除其中的锰盐,并使得溶液变为中性,然后用超声波使之分散,冷冻干燥,即可得到固态GO.

2.3 GO的表征

采用日本JEOL公司的JSM-7500型扫描电子显微镜(SEM)考察样品的表面形貌和微观形态.采用美国FEI公司的FEI Tecnai G20型透射电子显微镜(TEM)对样品的微观结构进行分析.采用美国THERMO NICOLET公司的Thermo Nicolet 5700红外光谱仪测定试样的傅里叶变换红外光谱(FTIR)谱图,KBr压片,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.采用荷兰帕纳科公司的X'Pert PRO型X射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)对试样进行晶相分析,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $5.3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.采用Horiba Jobin Yvon公司的LabRAM HR800型激光共聚焦拉曼光谱仪对样品结构进行分析.

2.4 单独吸附实验

Cu(II)的吸附实验:吸附实验在锥形瓶中进行,称取0.02 g GO投加到含20 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu(II)的锥形瓶中,在温度为303 K、 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中振荡,分别在0、2、10、30、60、90、120、150 min时各取样2 mL;然后将样液稀释,0.45 μm 滤膜过滤,取滤液用火焰原子吸收法测定各样液Cu(II)浓度,以吸附量来评价GO对Cu(II)的吸附性能.

MB的吸附实验:吸附实验在锥形瓶中进行,称

取 0.02 g GO 投加到含 20 mL $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 的锥形瓶中,在温度为 303 K、 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中振荡,分别在 0、2、10、30、60、90、120、150 min 时各取样 2 mL,然后将样液稀释,0.45 μm 滤膜过滤,取滤液用紫外可见分光光度计于 665 nm 处测定各样液吸光度,通过 MB 浓度对吸光度的标准曲线计算出 MB 的浓度,以吸附量来评价 GO 对 MB 的吸附性能。

2.5 共吸附试验

2.5.1 不同浓度 Cu(II) 对 MB 吸附性能影响实验

吸附实验在锥形瓶中进行,分别称取 0.02 g GO 投加到 20 mL 含有 $400、500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 与 0、10、20、30、40 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu(II) 混合液的锥形瓶中,在温度为 303 K、 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中振荡 150 min 后达到吸附平衡;取样稀释,0.45 μm 滤膜过滤,取滤液用紫外可见分光光度计于 665 nm 处测定样液中 MB 吸光度,并根据 MB 浓度对吸光度的标准曲线计算出各样液 MB 浓度,通过吸附量来分析 Cu(II) 浓度对 MB 吸附性能影响关系。

2.5.2 不同浓度 MB 对 Cu(II) 吸附性能影响实验

吸附实验在锥形瓶中进行,分别称取 0.02 g GO 投加到 20 mL 含有 $30、50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu(II) 与 0、100、200、300、400、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 混合液的锥形瓶中,在温度为 303 K、 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中振荡 150 min 后达到吸附平衡;取样稀释,0.45 μm 滤膜过滤,取滤液用火焰原子吸收法测定样液中 Cu(II) 浓度,以吸附量来分析 MB 浓度对 Cu(II) 吸附性能影响关系。

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 氧化石墨烯 (GO) 结构表征

图 1a 是 GO 的 SEM 图,可以明显看出其表面存在波纹和褶皱.这是由于 GO 具有自发降低表面能的趋势,导致表面收缩卷曲,使得其二维结构趋于稳定 (Kim *et al.*, 2012);同时也说明了改良 Hummers 法制备的 GO 有较高的比表面积和良好的柔性 (Wang *et al.*, 2012).相应的 TEM 图像 (图 1b) 显示出制备的 GO 为高度褶皱且衬度较低的薄纱状形貌,片层厚度很小,说明改良 Hummers 法能有效实现对石墨的氧化剥离,形成寡层或单层的 GO.上述实验结果证实,本文采用的改良 Hummers 法成功制备出了薄层 GO.

为了进一步探究 GO 表面含有的官能团,对制备原料石墨粉及 GO 进行了 FTIR 测试.由图 2 可见,石墨粉并不存在明显的特征吸收峰,而 GO 在 3403 cm^{-1}

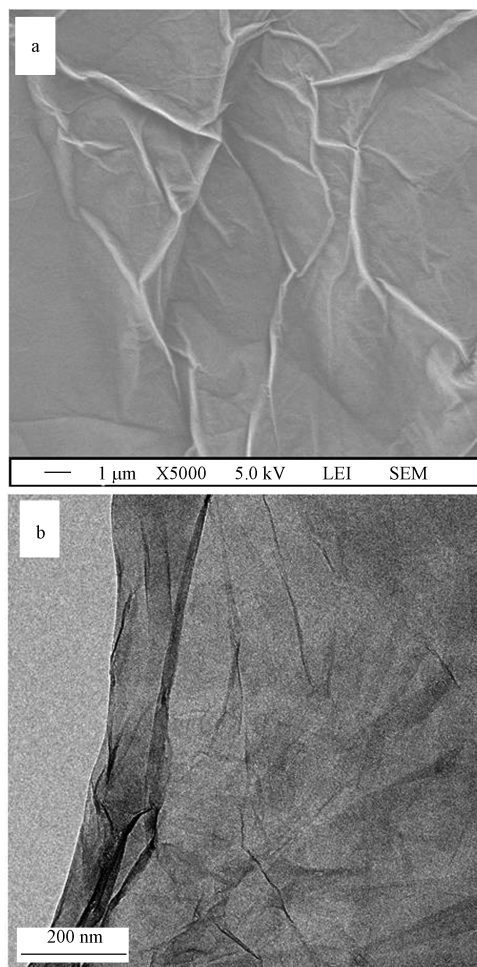


图 1 GO 的扫描电镜图 (a) 和透射电镜图 (b)
Fig.1 The SEM (a) and TEM (b) images of GO

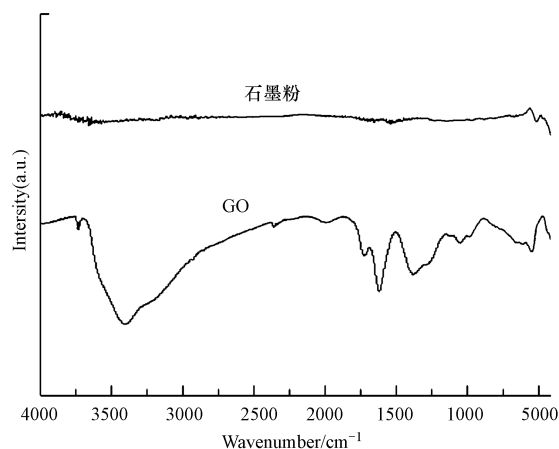


图 2 GO 与石墨粉的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectra of graphite and GO

处有一个宽强峰,为 O—H 的伸缩振动峰,在 1729、1620、1382 和 1051 cm^{-1} 处分别是 C=O 伸缩振动峰、

C=C 的伸缩振动峰、叔羟基的特征峰和 C—O 的伸缩振动峰 (Marcano *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012). 上述结果表明,改良 Hummers 法将石墨充分氧化剥离,成功制备出了富含氧化官能团的 GO.

石墨被氧化剥离成寡层的 GO 后,结构中引入了大量的含氧官能团,导致内部的原子排列方式发生变化 (Kudin *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2009).为了探析这些理化性质变化对吸附性能的影响,本文对石墨粉和 GO 进行了 XRD 和 Raman 分析.图 3a 为石墨粉及 GO 的 XRD 谱图,通过对比可以看出,石墨粉在 $2\theta = 26.6^\circ$ 处出现一个明显的特征峰,对应石墨结构的 (002) 晶面 (Krishnamoorthy *et al.*, 2013).GO 在该处并未出现特征峰,而是在 $2\theta = 10.0^\circ$ 处出峰,这对应 GO 的 (100) 晶面 (Marcano *et al.*, 2010).特征衍射峰向小角度方向偏移,说明碳结构发生了晶格畸变,氧化过程将大量官能团并入石墨的层间,改变了石墨的固有结构,使得单原子层或寡层的 GO 被剥离,增加了材料的比表面积和吸附位点 (Yang *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009).

图 3b 为 Raman 谱图,从图中可以看出,石墨粉

与 GO 均出现了 D 峰 ($\sim 1360\text{ cm}^{-1}$) 和 G 峰 ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$),相比石墨粉,GO 的峰形宽钝,峰位置发生了红移,且 D 峰明显强于石墨粉.D 峰是由 sp^2 杂化的碳原子呼吸振动产生,反映了石墨内部结构的缺陷情况,G 峰的产生是碳环或长链中 sp^2 杂化的原子对拉伸运动所致,代表着石墨结构的对称性和有序度 (Kudin *et al.*, 2008).Raman 分析中常以 D 峰与 G 峰的峰强比值 (I_D/I_G) 来表示石墨的无序度,比值越高说明无序度越大、缺陷越多 (Kudin *et al.*, 2008; Marcano *et al.*, 2010).通过计算发现,石墨粉的 $I_D/I_G = 0.37$,而 GO 的 $I_D/I_G = 0.91$.显然,石墨被氧化后结构的无序度增加,这是由于石墨在氧化剥离的过程中,含氧官能团与表面碳原子连结,形成无序结构的 sp^3 杂化键,破坏了石墨晶格的有序结构;同时, D 峰与 G 峰的非对称宽化和红移也进一步证明了石墨结构无序度的增加 (Chen *et al.*, 2012).由上述结果可知,改良 Hummers 成功制备出了富有含氧官能团和结构缺陷的 GO,为下一步探究 GO 对有机物-重金属复合污染的共吸附行为奠定了基础.

3.2 GO 单独吸附行为

根据以上对 GO 结构表征结果可知,改良 Hummers 法制备的 GO 为高度褶皱的薄纱状结构,且富有含氧官能团及结构缺陷,能为污染物吸附提供大量的吸附位点,说明 GO 是潜在的一种高效吸附剂 (Li *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011).为了进一步探讨 GO 的吸附性能,对 GO 分别进行了单独吸附重金属 Cu(II) 和亚甲基蓝 (MB) 的实验,结果如图 4 所示.从图 4 可以看出,在 2 min 内 GO 对 Cu(II) 和 MB 的吸附率就分别达到 49.7% 和 80.8%,并在 90 min 和 60 min 时达到吸附平衡,这说明 GO 具有很好的吸附性能.此外,通过对比发现,GO 对 MB 的吸附速率和吸附量都明显高于对 Cu(II) 的吸附,GO 对 Cu(II) 的平衡吸附量为 $29.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而对 MB 的平衡吸附量高达 $424.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,说明 GO 表面对 MB 的吸附性能显著强于 Cu(II).GO 对 Cu(II) 与 MB 的吸附是多种作用力共同作用的结果:GO 表面富有大量含氧官能团,呈现负电性,而水溶液中 Cu(II) 与 MB 均带正电,这使得 GO 能够通过静电吸引与污染物发生吸附;GO 表面的含氧官能团 (如羧基、羟基等) 能够与 Cu(II) 发生络合吸附 (Zhao *et al.*, 2011; 王建龙等, 2015);同时, MB 的分子结构中存在苯环结构的大 π 共轭体系,极易与 GO 的 π 网络结构形成 π - π 堆积效应 (Li

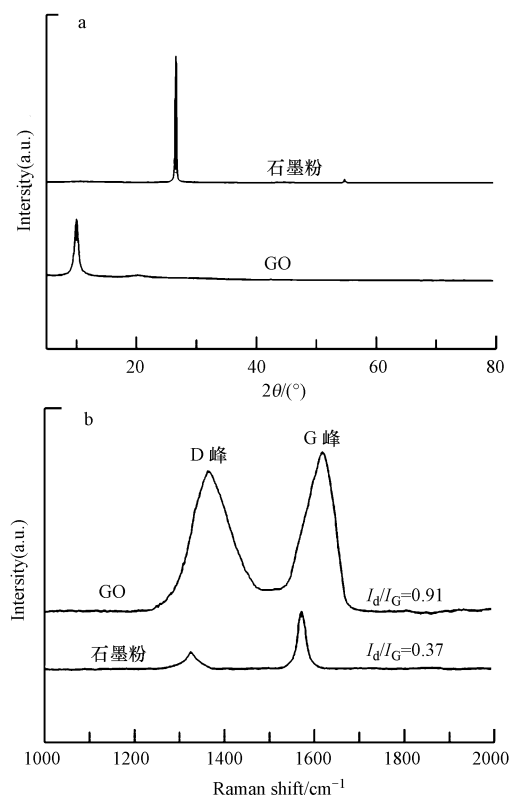


图 3 GO 与石墨粉的 XRD 图 (a) 和拉曼光谱图 (b)

Fig.3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of GO and graphite

et al., 2013; Yang *et al.*, 2011), 导致 GO 对 MB 的强吸附.

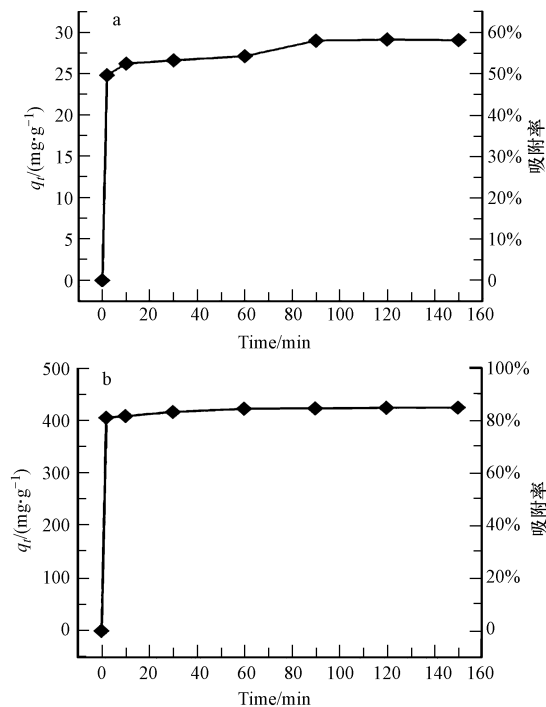


图 4 GO 吸附 Cu(II) (a) 与 MB (b) 的吸附量与吸附率变化曲线

Fig.4 The adsorption of Cu(II) (a) and MB (b) by GO

3.3 GO 共吸附行为

然而,在自然环境的污染水体中,常常是以重金属及有机物复合污染的形式存在.根据 GO 单独吸附的研究结果可知,GO 对 Cu(II) 与 MB 都具有很好的吸附性能.探究 GO 对 Cu(II) 与 MB 复合污染的共吸附行为具有更重要的理论价值.本文进一步研究了 Cu(II) 与 MB 同时存在时,不同浓度的 Cu(II) 对 GO 吸附 MB 的影响,以及不同浓度的 MB 对 Cu(II) 吸附效果的作用.

3.3.1 不同浓度的 Cu(II) 对 GO 吸附 MB 的影响

在不改变反应温度(303 K)和 GO 投加量($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)的条件下,本文探讨了一系列不同浓度($0 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 Cu(II) 对 GO 吸附 MB ($C_0 = 400 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的影响,结果如图 5 所示.从图中可以发现以下现象:首先,吸附量变化曲线与溶液中的 Cu(II) 浓度密切相关,随着 Cu(II) 浓度的增加,GO 对 MB 的吸附量逐渐降低,MB 的初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量由 $424.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $322.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,初始浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量由 $326.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降为 $286.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这说明了 Cu(II) 与

MB 存在竞争吸附关系,Cu(II) 与 GO 表面的含氧官能团发生络合吸附,导致 GO 部分吸附位点被 Cu(II) 占据,产生空间位阻效应,弱化了 GO 与 MB 之间的 π - π 堆积效应,使得 GO 对 MB 的吸附量下降;其次,两条曲线的变化率随着 Cu(II) 浓度的增加而减小,这可能是由于在高浓度的 Cu(II) 溶液中,GO 表面的含氧官能团均与其发生络合,吸附位点不再因 Cu(II) 浓度增加而损减,MB 的吸附量也趋于稳定;最后,在复合污染水体中,高浓度的 MB 仍然保有很高的吸附量,这说明 π - π 堆积效应使得 GO 与 MB 之间存在强烈的相互吸引力(Li *et al.*, 2013).综上,Cu(II) 对 GO 吸附 MB 起着一定的抑制作用,这可能是由于被吸附在 GO 表面的 Cu(II) 所产生的空间位阻效应所致.

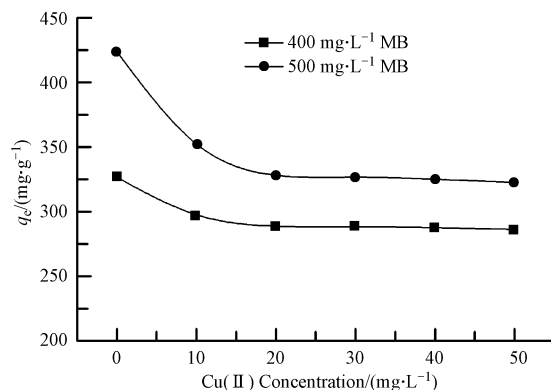


图 5 不同浓度 Cu(II) 对 MB 吸附量的影响

Fig.5 Effect of different concentrations of Cu(II) on the adsorption of MB

3.3.2 不同浓度 MB 对 GO 吸附 Cu(II) 的影响

与前文研究类似,本文进一步探讨了不同浓度($0 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 MB 对 GO 吸附 Cu(II) ($C_0 = 30 \sim 50$

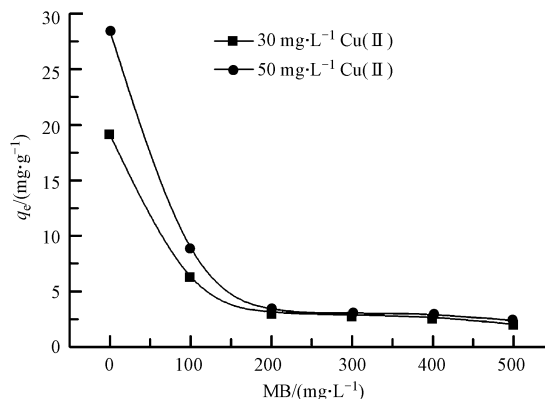


图 6 不同浓度 MB 对 Cu(II) 吸附量的影响

Fig.6 The effect of different concentrations of MB on the adsorption of Cu(II)

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的影响,得到的实验结果如图 6 所示.两条吸附量变化曲线都是随着 MB 浓度的增加而迅速下降,最后趋于平稳;Cu(II)的初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量由 $29.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 减到 $2.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,初始浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,则由 $19.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 $2.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.当复合污染水体中的 MB 浓度达到 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,GO 对 Cu(II)的吸附量几乎完全受到抑制,这可能是由于 GO 与 MB 之间存在强烈的 π - π 堆积效应,

导致 GO 表面的含氧官能团被吸附的 MB 分子层掩盖,丧失了 GO 络合吸附 Cu(II)的活性位点.以上结果说明,MB 对 GO 吸附 Cu(II)也具有明显的抑制作用,同时比 Cu(II)对吸附 MB 的影响要强,这也间接证实了 GO 对 MB 的共轭吸附作用明显强于对 Cu(II)的络合吸附.与已经报道的同时吸附 MB 和 Cu(II)的其他材料相比,GO 具有更好的吸附能力,不同吸附剂对 MB 和 Cu(II)吸附能力比较见表 1.

表 1 不同吸附剂对 MB 和 Cu(II)吸附能力的比较

Table 1 Adsorption capacities of various adsorbents for MB and Cu(II)

吸附剂	MB 吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		Cu(II) 吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		文献来源
	单独	同时	单独	同时	
麦秆	33.97	23.22	4.42	2.37	Wu <i>et al.</i> , 2009
SB12 改性蒙脱土	254.0	173.3	10.2	1.0	Fan <i>et al.</i> , 2014
未改性蒙脱土	150.2	-	9.5	-	Fan <i>et al.</i> , 2014
柠檬酸改性松木屑	79.96	28.15	14.72	5.12	Zhang <i>et al.</i> , 2015
氧化石墨烯	424.2	322.6	29.1	2.4	本文

4 结论(Conclusions)

本文采用改良 Hummers 法成功制备了高比表面积并富有含氧官能团的 GO,通过 SEM、TEM、FTIR、XRD 和 Raman 等手段对其微观形貌及结构进行了表征,并研究了 GO 对有机物及重金属污染物的单独和共吸附行为.在单独吸附研究中,GO 对 Cu(II)及 MB 都具有较高的吸附性能,对 MB ($q_e \approx 424.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)的吸附性能显著强于 Cu(II) ($q_e \approx 29.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).在 GO 的共吸附行为研究中,发现 Cu(II)与 MB 在 GO 表面的吸附存在竞争关系,主要表现在 MB 与 Cu(II)彼此互相抑制对方的吸附行为,且 MB 对 Cu(II)吸附的抑制作用明显较强,这可能是由于 GO 与 MB 之间的 π - π 堆积效应强于对 Cu(II)的络合吸附作用.下一步工作将针对 Cu(II)与 MB 的吸附机理及竞争原理进行深入研究.

责任作者简介:陈祖亮(1959—),男,教授,博士生导师,主要从事环境化学和环境分析化学基础理论与创新研究. E-mail: zlchen@fjnu.edu.cn.

参考文献(References):

- Bradder P, Ling S K, Wang S B, *et al.* 2010. Dye adsorption on layered graphite oxide[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1): 138-141
- Brown J N, Peake B M. 2006. Sources of heavy metals and polycyclic

- aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff[J]. *Science of the Total Environment*, 359(1/3): 145-155
- Chen T, Zeng B Q, Liu J L, *et al.* 2009. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 188(1): 012051
- Chen D, Feng H B, Li J H. 2012. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. *Chemical Reviews*, 112(11): 6027-6053
- Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al.* 2010. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 39(1): 228-240
- Fan H W, Zhou L M, Jiang X H, *et al.* 2014. Adsorption of Cu^{2+} and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 95: 150-158
- Gadipelli S, Guo Z X. 2015. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation [J]. *Progress in Materials Science*, 69: 1-60
- Garcia-Gallastegui A, Iruretagoyena D, Gouvea V, *et al.* 2012. Graphene oxide as support for layered double hydroxides: enhancing the CO_2 adsorption capacity[J]. *Chemistry of Materials*, 24(23): 4531-4539
- Haarstad K, Bavor H J, Maehlum T. 2011. Organic and metallic pollutants in water treatment and natural wetlands: a review [J]. *Water Science & Technology*, 65(1): 76-99
- Kim J, Cote L J, Huang J X. 2012. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research*, 45(8): 1356-1364
- Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, *et al.* 2013. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation[J]. *Carbon*, 53: 38-49
- Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. 2013. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review [J]. *Journal of Power Sources*, 240:

- 66-79
- Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, *et al.* 2008. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets [J]. *Nano Letters*, 8(1): 36-41
- Li Y H, Du Q J, Liu T H, *et al.* 2013. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2): 361-368
- Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* 2010. Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 4(8): 4806-4814
- Pei Z G, Li L Y, Sun L X, *et al.* 2013. Adsorption characteristics of 1,2,4-trichlorobenzene, 2,4,6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide [J]. *Carbon*, 51: 156-163
- Scheibye K, Weisser J, Borggaard O K, *et al.* 2014. Sediment baseline study of levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in Lake Nicaragua [J]. *Chemosphere*, 95: 556-565
- Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, *et al.* 2006. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets *via* the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 16(2): 155-158
- Wang G X, Wang B, Park J, *et al.* 2009. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method [J]. *Carbon*, 47(1): 68-72
- Wang H B, Maiyalagan T, Wang X. 2012. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications [J]. *ACS Catalysis*, 2(5): 781-794
- 王建龙, 徐乐瑾. 2015. 石墨烯材料去除重金属及放射性核素的研究 [J]. *环境科学学报*, doi: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0067
- Wang J, Chen Z M, Chen B L. 2014. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(9): 4817-4825
- Wu Y J, Zhang L J, Gao C L, *et al.* 2009. Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(12): 3229-3234
- Yang D X, Velamakanni A, Bozoklu G, *et al.* 2009. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 47(1): 145-152
- Yang S T, Chang Y L, Wang H F, *et al.* 2010. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1): 122-127
- Yang S T, Chen S, Chang Y L, *et al.* 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1): 24-29
- Zhang N N, Qiu H X, Si Y M, *et al.* 2011a. Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions [J]. *Carbon*, 49(3): 827-837
- Zhang W J, Zhou C J, Zhou W C, *et al.* 2011b. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(1): 86-90
- Zhang R Z, Zhou Y B, Gu X C, *et al.* 2015. Competitive adsorption of methylene blue and Cu²⁺ onto citric acid modified pine sawdust [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 43(1): 96-103
- Zhao G X, Li J X, Ren X M, *et al.* 2011. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(24): 10454-10462
- Zhu Y W, Murali S, Cai W W, *et al.* 2010. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 22(35): 3906-3924