

# 自由基化学改性氧化石墨烯对亚甲基蓝的吸附性能

孙林燕, 杨 飞, 封 敏, 王兆慧

(东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620)

**摘要:** 氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)拥有较大的比表面积和较高的稳定性, 可用来吸附水体中的多种污染物, 其潜在功能稳定性具有规模化应用前景。考虑到 GO 在高级氧化体系中结构和形貌会发生改变, 探究了经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/过硫酸盐(Persulfate, PS)产生强氧化性自由基的体系处理后所得 GOs 对亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)的吸附性能。氧化性自由基体系光源选择 300 W 中压汞灯, 30 mL GO 储备液(1 mg/mL)在两种氧化体系下反应 1、2、4 h 后制得 GOs。实验考察了不同反应条件对 GOs 吸附动力学的影响, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了 GOs 氧化前后表面官能团的变化。结果显示, 经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PS 氧化 1 h 后, GOs 表面上的含氧官能团数量开始明显减少; 吸附动力学过程更符合准二级动力学模型( $R^2 > 0.999$ ); 吸附热力学过程更符合 Langmuir 模型, MB 饱和吸附量(经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/PS 氧化 1、2、4 h 后分别记 G<sub>1-1</sub>、G<sub>1-2</sub>、G<sub>1-3</sub>、G<sub>2-1</sub>、G<sub>2-2</sub>、G<sub>2-3</sub>) 依次为 580.26、591.80、598.63、521.77、554.91、568.00 mg/g。研究表明, GO 可以快速吸附较大浓度范围内的 MB, 且对低浓度染料表现出更好的去除效果; GO 对 MB 的吸附量随着 pH 值的增加逐渐增大, 在碱性条件下增加得更明显; 经氧化处理后, GOs 的吸附性能随氧化时间的增长, 性能减弱, 尤其在 UV/PS 体系中更为显著。

**关键词:** 氧化石墨烯; 羟基自由基; 吸附性能; 亚甲基蓝

中图分类号:X506 文献标志码:A 文章编号:1674-3075(2018)06-0106-08

作为石墨烯的前驱体, 氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)与石墨烯有着相似的化学结构, 但不同的是, GO 表面分布着许多含氧官能团, 其中羧基和羟基处在 GO 的边缘, 而羧基和环氧官能团主要位于其基面上(Dimiev et al, 2012)。这些含氧基团的存在, 使得 GO 具有独特的边缘亲水、中央疏水的二维两性结构, 且增加了化学修饰和功能化的活性位点(杜佳媛等, 2016), 其在生物制药、传感器、环境和能源等众多领域得到了广泛的应用(Chen et al, 2012; Chung et al, 2013; Peng et al, 2013)。GO 本质上是单层石墨, 理论表面积高达 2620 m<sup>2</sup>/g (Stankovich et al, 2006), 作为一种新型碳基吸附材料, 已广泛应用于有毒元素和化合物的去除。Seredych 等(2007)制得的 GO 对 NH<sub>3</sub> 表现出优异的吸附去除效果; Zhang 等(2013)用聚苯胺-GO 吸附 Cr<sup>6+</sup>, 吸附量达 1149.4 mg/g; Yang 等(2010)发现 Cu<sup>2+</sup> 通过与 GO 片层形成大的聚合物造成 Cu<sup>2+</sup>

大量吸附; 李磊磊等(2015)制备的磁性介孔二氧化钛/氧化石墨烯(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mTiO<sub>2</sub>@GO), 去除刚果红(Congo Red, CR)时最大吸附量为 89.95 mg/g, 且具有很好的重复使用性。

针对 GO 含氧官能团的研究大多集中于对其还原修复 GO 表面缺陷(Zhang et al, 2010), 或对其进行官能团的功能性修饰(Chen et al, 2012)。光作为一种绿色、温和的方式, 可以对 GO 进行有效还原, 得到的 rGO 有很强的导电性(Matsumoto et al, 2010); 同时, 光还原可得到带有孔状结构的 rGO, 且可以通过改变光照条件等对其进行有效的形貌控制(Koinuma et al, 2012)。近期研究表明, 一些氧化条件可以改变 GO 的化学结构或形貌。Zhou 等(2012)研究指出, GO 在光-Fenton 体系下随着氧化的进行, 其表面首先生成小孔, 逐渐变成大孔, 最后 GO 形成大小约 40 nm 的石墨烯量子点; Yu 等(2016)认为 GO 表面的含氧官能团可以被 ·OH 氧化去除, 得到表面具有纳米孔状的 GO。

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)是近年来水处理领域发展十分迅速的一项化学氧化技术, 其主要是通过过渡金属、无机非金属、光、热等方式活化过氧化物, 产生氧化性极强的自由基(如 ·OH, ·OOH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等), 与污染物作用并使其降解(Anipsitakis et al, 2004;

收稿日期: 2017-03-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400501/2016YFC0400509)。

作者简介: 孙林燕, 1991 年生, 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制方向。E-mail: gracesly@163.com

通信作者: 王兆慧。E-mail: zhaohuiwang@dhu.edu.cn

Navalon S et al, 2014; Johnson et al, 2008; Antoniou et al, 2010)。本研究选择 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/过硫酸盐 (Persulfate, PS) 两种体系氧化 GO, 探索 GO 经氧化后吸附性能的变化情况。UV/PS 体系主要生成的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $E=2.5\sim3.1$  V) 比 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系主要生成的 ·OH ( $E=1.8\sim2.7$  V) 氧化还原电位高, 且 PS 更易被光活化 (Yang et al, 2010)。本项目组最新研究发现, 片状 GO 的结构和形貌在 UV/PS 体系中短时间更容易发生改变, 但是针对两种氧化处理后 GO 的相关性能尚未研究。

染料亚甲基蓝 (Methylene Blue, MB) 是一种水溶性偶氮化合物, 属于阳离子型染料, 色度高, 对水质有不利影响。由于 GO 拥有巨大的理论表面积, 表面疏水性的 II-II 交互, 亲水性, 高负电荷密度和易于从丰富的天然石墨中获得等优点, 被认为是吸附 MB 最有前景的吸附剂之一 (Liu et al, 2012; Yang et al, 2011); Yang 等 (2011) 研究认为 GO 对 MB 的吸附量达到 714 mg/g, 且当 MB 浓度较高时, 增大溶液中的离子强度和溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 浓度, 能进一步提高 GO 对 MB 的吸附量; 而 Zhang 等 (2011) 认为 GO 吸附 MB 主要得益于静电引力。本文选择 MB 为目标污染物, 研究了 GO 经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/PS 体系氧化后对其的吸附行为。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

MB、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaNO<sub>2</sub>、HCl、NaOH、NaHCO<sub>3</sub> 和乙二胺四乙酸二钠 (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA · 2Na) 均购于国药集团; 过硫酸钾 (PS) 购于 Alfa Aesar; 实验用水为超纯水 (电导率为 18.2 mΩ/cm)。

### 1.2 实验仪器

磁力搅拌器 (CJB-S-10D, 河南爱博特科技发展有限公司); 超声波清洗器 (JP-040S, 洁盟); 电子天平 (FA2004B, 上海金科天美科学仪器有限公司); pH 计 (PHSJ-3F, 上海雷磁); 光化学反应仪 (XPA-II 型, 南京胥江机电厂); 紫外可见分光光度计 (Model U-2910, Hitachi); 傅里叶变换红外光谱 (Bruker Tensor FTIR spectrometer)。

### 1.3 GOs 制备

原始 GO 粉末购于南京吉仓纳米科技有限公司, 溶解、超声分散配制成 1 mg/mL 和 2 mg/mL 储备液, 避光置于冰箱中保存。150 mmol/L

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS, 4 mol/L NaNO<sub>2</sub> 储备液均现配现用。光化学反应光源选取 300 W 中压汞灯 (反应时 GO 浓度: 1.2 g/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS 浓度: 60 mmol/L), 分别反应 1 h, 2 h, 4 h 后取出, 立即加入过量的 NaNO<sub>2</sub> 溶液淬灭多余的氧化剂与自由基, 然后放入 300 Da 透析袋 (10 g NaHCO<sub>3</sub>, 186.6 mg EDTA · 2Na, 500 mL 水煮沸 10 min) 中透析 1 周, 冷冻干燥后得到 GOs。

### 1.4 GO 吸附 MB 实验

#### 1.4.1 MB 初始浓度和吸附时间对吸附的影响实验

本实验所有吸附体系总体积设置为 50 mL, 其中 MB 的初始浓度分别设置为 5、20、50、100 mg/L, 即分别取 0.5、2、5、10 mL 的 MB 储备液 (500 mg/L), 缓慢加入 5 mL GO 储备液 (1 mg/mL), 此时每个吸附体系中 GO 质量为 5 mg, 固液比为 0.1 g/L。磁力搅拌器下进行吸附实验, 分别于 2、4、5、10、20、30 min 时取样过 0.22 μm 聚醚砜 (Polyether Sulfone, PES) 材质的滤头, 稀释相关倍数后用紫外分光光度计测定剩余染料吸光度。按公式(1)和(2)计算去除率 ( $\eta$ ) 和吸附量 ( $q_t$ ):

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t)V / M \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C_0$  和  $C_t$  分别为初始和时间  $t$  时溶液中 MB 的浓度 (mg/L);  $q_t$  为时刻  $t$  时的吸附容量 (mg/g);  $V$  为吸附溶液的体积 (mL);  $M$  为吸附剂 GO 的质量 (g)。

1.4.2 pH 对吸附性能的影响实验 取 10 mL MB 储备液 (500 mg/L)、5 mL GO 储备液 (1 mg/mL), 即吸附体系中 GO 质量为 5 mg, MB 浓度为 100 mg/L。用 0.1、1 mol HCl 和 NaOH 调节 pH。由于 MB 在高 pH 时会和 OH<sup>-</sup> 生成沉淀, 此时无法准确测定其吸附量。因此, 在该部分实验中 pH 设置为 2~10。

## 2 结果与分析

### 2.1 GO 对 MB 的吸附行为

从图 1-a 中可以看出, GO 吸附 MB 的过程十分迅速, 5 min 内可达吸附平衡, 在后续实验中, 选择 2 h 为吸附时间确保吸附达到平衡。从图 1-b 可知, 总体上, MB 的去除率都超过了 50%, 对低浓度染料表现出更好的去除效果。在实验所选浓度中, MB 浓度为 20 mg/L 时去除率最高, 接近 95%。溶液中仍有残留的、未吸附的 MB 的原因可能是其优先选择被吸附的结果 (Yang et al, 2011)。在一些其他去

除MB的方法报道中,如TiO<sub>2</sub>石墨烯复合物光降解MB,可以发现溶液中也有少量的MB(2 mg/L)未被完全降解(Zhang et al, 2009)。当MB浓度从

5 mg/L增加至20 mg/L时,其去除率是逐渐增加的。当继续增加MB浓度时,去除率则开始降低,而在此过程中,GO的吸附量是逐渐增加的。

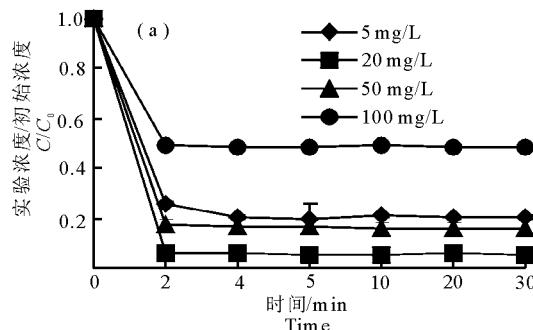


图1 GO(100 mg/L)对不同浓度MB溶液的去除效果

Fig.1 Removal of MB at different concentrations by GO (100 mg/L)

吸附动力学常用来描述吸附剂吸附吸附质的速率快慢,为研究接触时间对GO吸附MB的影响及获得相关动力学参数,实验采用了准一级及准二级动力学模型对该过程进行了模拟,其表达式分别为:

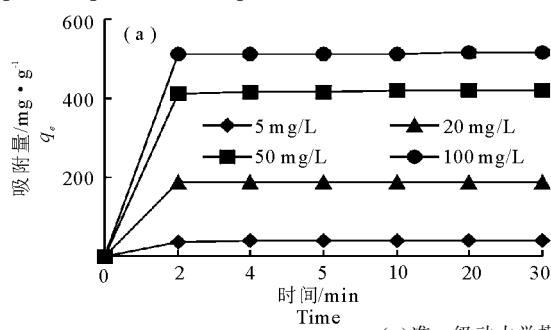
(1)准一级动力学的公式如下:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

式中: $q_t$ - $t$ 时刻的染料吸附量(mg/g); $q_e$ -吸附平衡时的吸附容量(mg/g); $k_1$ -准一级动力学速率常数(min<sup>-1</sup>)。

(2)准二级动力学的公式如下:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$



(a)准一级动力学模型;

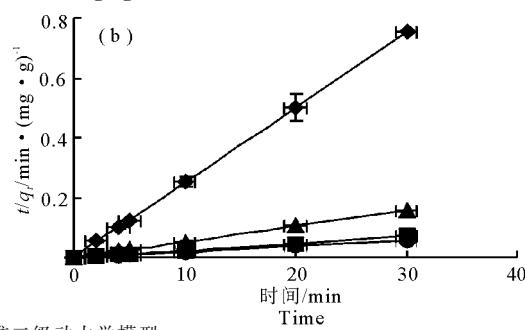


图2 GO(100 mg/L)对MB的动力学拟合模型

(a) Pseudo-first-order; (b) Pseudo-second-order

Fig.2 Kinetic models of MB adsorption on GO (100 mg/L)

表1 GO(100 mg/L)对MB的动力学模型拟合参数

Tab.1 Kinetic model parameters for adsorption

of MB on GO (100 mg/L)

初始染 料浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e$ / mg·g <sup>-1</sup>	$k_1$ / min <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ / mg·g <sup>-1</sup>	$k_2$ / g·(mg·min) <sup>-1</sup>	$R^2$
5	39.86	1.34	0.999	39.86	0.70	0.999
20	188.61	3.89	0.999	188.68	0.50	0.999
50	417.75	2.31	0.999	420.17	0.05	0.999
100	513.04	2.85	0.999	515.46	0.10	1.000

为了进一步研究所选染料在GO上的吸附行为,选取常用的两种吸附热力学模型对其进行拟合(图3),分别为Langmuir和Freundlich吸附等温式(Langmuir, 1916; Freundlich, 1906)。Langmuir模型假设吸附剂表面是完全均一的,即在所有的吸附位点,吸附能是一致的,适用于单分子层的吸附。其线性表达式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (5)$$

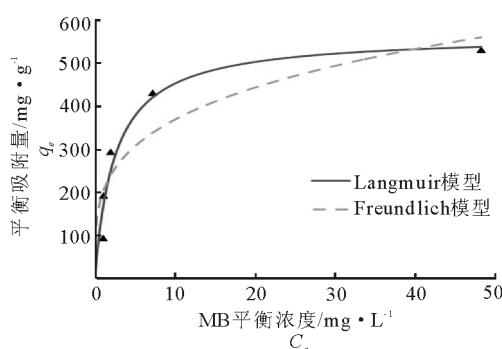


图 3 GO(100 mg/L) 吸附 MB 的热力学拟合

Fig.3 Adsorption isotherm of MB on GO (100 mg/L)

Freundlich 模型假设吸附剂表面是不均匀的,即在吸附位点能量不均一,并且吸附位点的能量按指数曲线分布,适用于描述不均一吸附剂表面的非理想型吸附。其等温线表达式为:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中: $q_e$ —溶液平衡时染料的吸附量(mg/g); $C_e$ —染料平衡浓度(mg/L); $K_L$ —Langmuir 模型吸附常数; $K_f$ —Freundlich 等温常数; $n$ —表面异质性系数; $q_{\max}$ —染料理论饱和单层吸附量(mg/g)。

表 2 显示了两种热力学拟合参数,可以看出,该吸附过程更符合 Langmuir 热力学模型,拟合相关系数更高,说明 GO 对 MB 的吸附主要发生在 GO 表面的含氧官能团活性位点上,属于单分子层吸附。最佳拟合条件下得到的 GO 吸附 MB 的最大吸附容量  $q_e$  值为 518.75 mg/g,  $R^2=0.986$ 。

表 2 GO 吸附 MB 的热力学模型拟合参数

Tab.2 Langmuir and Freundlich isotherm constants for MB adsorption onto GO

热力学吸附模型	参数	$R^2$
Langmuir	$q_0=518.75$	0.986
Freundlich	$b=0.592$ $K_f=241.73$	0.943

如图 4 所示,当 pH 从 2 上升到 10 时,GO 对 MB 的吸附量随着 pH 值的增加逐渐增大且在碱性条件下,增加得更明显。

## 2.2 GOs 对 MB 的吸附性能

将原始 GO 分别经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/PS 氧化 0、1、2、4 h 记为 G、G<sub>1-1</sub>、G<sub>1-2</sub>、G<sub>1-3</sub>、G<sub>2-1</sub>、G<sub>2-2</sub> 和 G<sub>2-3</sub>。图 5 所示为氧化前后得到的 GOs 的红外表征图,其中 3 050~3 800、2 900、1 732、1 604、1 380、1 058 cm<sup>-1</sup> 左右的峰分别对应为羟基、C-H、-COOH、C-C 或 C=C、C-O 和 C-O-C 对应的特征峰。经氧化后 C-H 键,C-C 或 C=C 峰位增强,而

C-O、C-O-C、-COOH 峰位减弱,这与本项目组之前的研究结果是一致的,即光活化过氧化物生成的自由基会攻击含氧官能团,使其部分矿化,体现在红外图中则表现为含氧官能团种类和数量的减少。

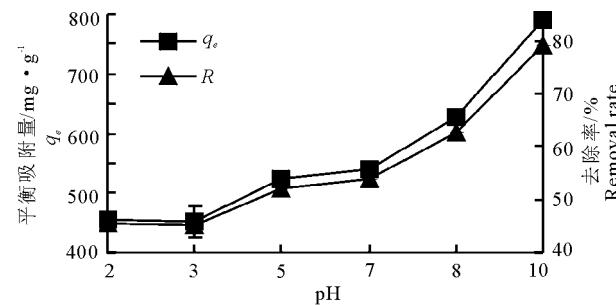


图 4 pH 值对 GO 吸附 MB 的影响

(GO 浓度为 100 mg/L; MB 浓度为 100 mg/L)

Fig.4 Effect of pH on the removal of MB by GO

(initial condition: MB 100 mg/L; GO 100 mg/L)

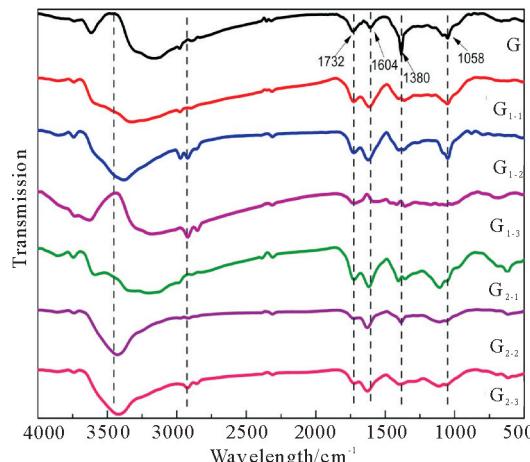


图 5 GOs 的傅里叶红外图

Fig.5 Fourier transform infrared spectra of GOs

同样,对 GOs 吸附 MB 进行了热力学拟合,具体拟合参数见表 3。由表 3 可见,经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/PS 氧化后得到的 GOs 的平衡吸附量  $q_e$  均得到了不同程度的提高。对所选两种模型而言,该吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型。该模型的实质可以用分离因子或者平衡常数  $R_L$  来评价吸附性能的优劣情况,其计算表达式如下:

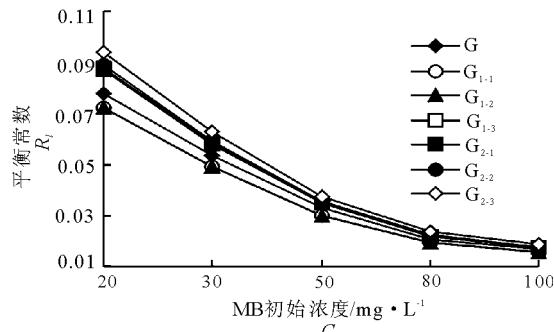
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (7)$$

式中: $K_L$  表示的是 Langmuir 吸附平衡常数。当  $R_L=0$  时表示吸附过程不可逆; $0 < R_L < 1$  时表示对吸附过程有利,吸附剂吸附性能良好; $R_L=1$  时代表线性吸附过程; $R_L > 1$  时表示对吸附过程不利。以  $R_L$  对  $C_o$  作图,得到图 6 所示  $R_L$  与  $C_o$  的变化曲线关系。

表3 GOs 吸附 MB 的热力学模型拟合参数

Tab.3 Langmuir and Freundlich isotherm constants for MB adsorption onto GOs

样品 标号	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$q_0$	b	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
G	518.75	0.592	0.986	241.73	0.201	0.943
$G_{1-1}$	580.26	0.644	0.960	272.38	0.201	0.893
$G_{1-2}$	591.80	0.643	0.964	273.02	0.208	0.905
$G_{1-3}$	598.63	0.575	0.979	264.38	0.220	0.922
$G_{2-1}$	521.77	0.569	0.988	240.00	0.204	0.941
$G_{2-2}$	554.91	0.563	0.972	246.10	0.217	0.939
$G_{2-3}$	568.00	0.533	0.963	251.62	0.215	0.915

图6 平衡常数  $R_l$  与  $C_0$  的变化关系Fig.6 Relationship between equilibrium constant  $R_l$  and  $C_0$ 

### 3.2 GOs 对 MB 的吸附性能变化

由图6可知,  $R_l$  值介于0~1, 说明经自由基氧化后的GO仍是性能良好的吸附剂。随着MB浓度的增加, GO的吸附性能逐渐降低, 慢慢趋于饱和。从曲线的斜率变化可以知道GO对低浓度的MB具有更好的吸附性能, 与上文中低浓度时吸附去除率大于80%的结论一致。其吸附性能可近似认为  $G_{1-1} \approx G_{1-2} > G > G_{1-3} > G_{2-1} > G_{2-2} > G_{2-3}$ , 说明短时间内,  $\cdot\text{OH}$ 自由基攻击GO反而提高了其吸附性能, 而  $\text{SO}_4^{2-}$ 对其氧化对吸附性能不利。

图7为  $G_{1-3}$  和  $G_{2-3}$  吸附MB后的FTIR图。

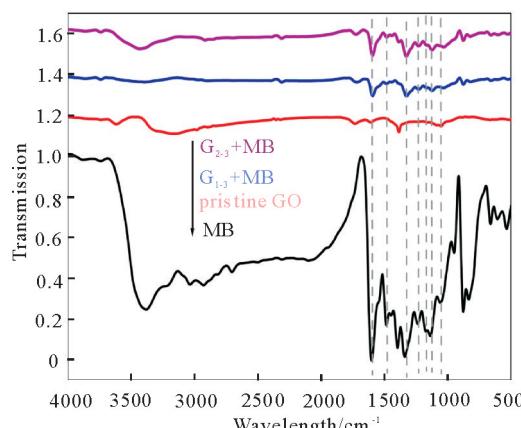


图7 GOs 吸附 MB 后的 FTIR 图

Fig.7 FTIR spectrum of GOs after the adsorption of MB

在MB的红外峰中, 1 593、1 488  $\text{cm}^{-1}$  左右代表MB苯环的骨架振动; 1 327  $\text{cm}^{-1}$  左右为甲基特征对称形变振动; 1 246  $\text{cm}^{-1}$ 、1 169  $\text{cm}^{-1}$  代表C-N键的指纹特征峰; 1 136  $\text{cm}^{-1}$ 、1 039  $\text{cm}^{-1}$  左右代表C-S键的指纹特征峰。由图7可知, MB已被成功吸附。

## 3 讨论

### 3.1 pH 对 GO 吸附 MB 的影响

研究表明, pH几乎不影响MB的离子化, 但对GO自身的稳定性有影响。广泛认可的是, GO稳定地分散在溶液中主要是依靠其表面羟基和羧基的去质子化, 片状GO相互以静电斥力存在。吸附过程使得平衡向去质子化方向转移, 即释放更多羧基处的H<sup>+</sup>。在较高的pH条件下, GO去质子化, 更多的以GO<sup>-</sup>存在, 可通过静电引力吸附更多的MB, 且释放的H<sup>+</sup>会被中和反应消除, 这更利于吸附的进行。在较低的pH条件下, GO不易去质子化, 以GO-H的形式存在且H<sup>+</sup>会与MB竞争GO的吸附位点, 使得吸附效果变差。pH对GO吸附MB的影响结果也验证了GO主要通过静电引力与MB吸附。

GO表面含有许多含氧官能团, 这些含氧官能团对阳离子表现出较大的亲和力(Seredych et al, 2008; Xu et al, 2009)。在GO对其吸附行为中, 静电引力是主要的吸附结合力, 被广泛认可的是, 这种相互作用主要是在吸附过程中形成了石墨-亚甲基蓝复合物(Haubner et al, 2010); 同时, 还存在Π-Π的堆叠作用。在本实验条件下, GO吸附MB时更符合准二级动力学和Langmuir模型。

### 3.2 GOs 对 MB 的吸附性能变化

GO经UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和UV/PS氧化后得到GOs, 从红外谱图可知, 氧化后的GOs表面含氧官能团峰强减弱, 与相关研究结果一致(Hou et al, 2016; Zhou et al, 2012); 而拟合的 $q_e$ 却增大(G、 $G_{1-1}$ 、 $G_{1-2}$ 、 $G_{1-3}$ 、 $G_{2-1}$ 、 $G_{2-2}$ 、 $G_{2-3}$ 在Langmuir模型的拟合下 $q_e$ 依次为518.75、580.26、591.80、598.63、521.77、554.91、568.00 mg/g), 说明在此吸附过程中, GOs对MB的吸附除了通过静电引力外, Π-Π的堆叠也发挥了重要作用; 同时, 基于项目组之前的研究, GO经该两种方式氧化后, 表面的含氧官能团会首先被氧化至矿化, GOs会不同程度地断裂成更小的碎片。在此过程中GO尺寸减小, 裸露出更多的边缘可能也是吸附量增大的一个重要原因。本次研究结果表明, 经氧化处理后的GOs的吸附性能随

着氧化时间的增长,性能减弱,尤其在 UV/PS 体系中更为显著;该结果与王泉珺等(2016)的报道一致,其研究中氧化程度通过在制备 GO 时改变 KMnO<sub>4</sub> 的量调节。进一步研究工作可以围绕 GO 基复合材料具体某个应用过程前后的结构与性能展开。

### 3.3 GO 对 MB 的吸附原理及应用前景

GO 因具有许多优良特性而应用广泛。本实验研究了其经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PS 氧化前后对 MB 的吸附性能。从图 1-a 可以看出,该吸附过程短时间内就可平衡(<5 min),与 Zhang 等(2011)观察到的一致;而活性炭(Activated Carbon, AC)和碳纳米管(Carbon Nano Tube, CNT)对 MB 的吸附通常需要 1 h 才能达到平衡(Hameed et al, 2007; Yao et al, 2010),这是 GO 相比于其他碳材料的一个显著优势。图 1-b 中随着 MB 浓度的增加,其去除率呈先增加后减小的趋势,而饱和吸附量逐渐增加,这一方面是因为 MB 分子到达固体 GO 表面的过程中需要克服水相和固相之间的阻力,初始 MB 浓度较大时,更容易克服这种阻力,另一方面是因为当继续增大 MB 浓度时,MB 分子在 GO 表面排列比较拥挤,被吸附的量不及染料的初始量增加速度则表现出整体去除率的减小。由于 GO 可以吸附较大浓度范围内的 MB,其不仅可以应用于工业排放废水的处理中,也有望治理受污染的自然水。

### 参考文献

- 杜佳媛,魏永鹏,刘菲菲,等,2016. 氧化石墨烯对环境污染物的吸附行为及吸附机理[J]. 地球科学进展, 31(11): 1125–1136.
- 李磊磊,2015. 功能化磁性石墨烯吸附材料的制备及性能研究[D]. 济南: 济南大学.
- 王泉珺,孙红娟,彭同江,等, 2016. 氧化程度对氧化石墨烯吸附亚甲基蓝性能的影响[J]. 化工学报,68(4): 1712–1720.
- Anipsitakis G P, Dionysiou D D, 2004. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 54(3): 155–163.
- Antoniou M G, Armah A, Dionysiou D D, 2010. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 96(3): 290–298.
- Chen D, Feng H, Li J, 2012. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. Chemical Reviews, 112(11): 6027–6053.
- Chung C, Kim Y K, Shin D, et al, 2013. Biomedical applications of graphene and graphene oxide[J]. Accounts of Chemical Research, 46(10): 2211–2224.
- Dimiev A, Kosynkin D V, Alemany L B, et al, 2012. Pristine graphite oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 134(5): 2815–2822.
- Freundlich H M A, 1906. Concerning adsorption in solutions [J]. The Journal of Physical Chemistry, 57: 385–470.
- Hameed B H, Din A T M, Ahmad A L, 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 141(3): 819–825.
- Haubner K, Murawski J, Olk P, et al, 2010. The route to functional graphene oxide [J]. ChemPhysChem, 11(10): 2131–2139.
- Hou W C, Henderson W M, Chowdhury I, et al, 2016. The contribution of indirect photolysis to the degradation of graphene oxide in sunlight[J]. Carbon, 110: 426–437.
- Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson R O B, 2008. Persulfate persistence under thermal activation conditions[J]. Environmental Science & Technology, 42(24): 9350–9356.
- Koinuma M, Ogata C, Kamei Y, et al, 2012. Photochemical engineering of graphene oxide nanosheets[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 116(37): 19822–19827.
- Langmuir I, 1916. The constitution of solids and liquids part I. solids[J]. Journal of the American Chemical Society, 38: 2221–2295.
- Liu T, Li Y, Du Q, et al, 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 90: 197–203.
- Matsumoto Y, Koinuma M, Kim S Y, et al, 2010. Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2(12): 3461–3466.
- Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, et al, 2014. Carbocatalysis by graphene-based materials[J]. Chemical Reviews, 114(12): 6179–6212.
- Park S, Lee K S, Bozoklu G, et al, 2008. Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking[J]. ACS Nano, 2(3): 572–578.
- Peng F, Luo T, Qiu L, et al, 2013. An easy method to synthesize graphene oxide-FeOOH composites and their potential application in water purification[J]. Materials Research Bulletin, 48(6): 2180–2185.
- Peng W, Li H, Liu Y, et al, 2016. Adsorption of methylene blue on graphene oxide prepared from amorphous

- graphite: Effects of pH and foreign ions[J]. Journal of Molecular Liquids, 221: 82–87.
- Seredych M, Bandosz T J, 2007. Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: role of surface chemistry and structure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 111: 15596–15604.
- Seredych M, Bandosz T J, 2008. Adsorption of ammonia on graphite oxide/aluminium polycation and graphite oxide/zirconium-aluminium polyoxocation composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 324(1): 25–35.
- Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al, 2006. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 442: 282–286.
- Wu L, Liu L, Gao B, et al, 2013. Aggregation kinetics of graphene oxides in aqueous solutions: experiments, mechanisms, and modeling[J]. Langmuir, 29: 15174–15181.
- Xu C, Wang X, Yang L, et al, 2009. Fabrication of a graphene-cuprous oxide composite[J]. Journal of Solid State Chemistry, 182(9): 2486–2490.
- Yang S T, Chang Y, Wang H, et al, 2010. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu<sup>2+</sup> removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 351(1): 122–127.
- Yang S T, Chen S, Chang Y, et al, 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 359(1): 24–29.
- Yang S, Wang P, Yang X, et al, 2010. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 179(1): 552–558.
- Yao Y, Xu F, Chen M, et al, 2010. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes[J]. Bioresource Technology, 101(9): 3040–3046.
- Yu C, Zhang B, Yan F, et al, 2016. Engineering nano-porous graphene oxide by hydroxyl radicals[J]. Carbon, 105: 291–296.
- Zhang H, Lv X, Li Y, et al, 2009. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J]. ACS Nano, 4(1): 380–386.
- Zhang J, Yang H, Shen G, et al, 2010. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid[J]. Chemical Communications, 46(7): 1112–1114.
- Zhang S, Zeng M, Xu W, et al, 2013. Polyaniline nanorods dotted on graphene oxide nanosheets as a novel super adsorbent for Cr(VI)[J]. Dalton Transactions, 42(22): 7854–7858.
- Zhang W, Zhou C, Zhou W, et al, 2011. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 87(1): 86–90.
- Zhou X, Zhang Y, Wang C, et al, 2012. Photo-Fenton reaction of graphene oxide: a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage[J]. ACS Nano, 6(8): 6592–6599.

(责任编辑 万月华)

## Adsorption of Methylene Blue by Graphene Oxide Chemically Modified with Free Radicals

SUN Lin-yan, YANG Fei, FENG Min, WANG Zhao-hui

(College of Environmental Science and Engineering, State Environmental Protection  
Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry,  
Donghua University, Shanghai 201620, P.R.China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) has been used to absorb pollutants from water due to its large specific surface area and high stability. However, large-scale production of GO has raised concerns about its functional stability, given that the GO structure could be altered by advanced oxidation processes. In this study, the removal efficiency of methylene blue (MB) by GO was investigated after GO oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, generating the hydroxyl radical, or UV/persulfate (PS), generating the sulfate radical. A series of GOs with varying degrees of oxidation were synthesized by exposing GO stock solutions (1 mg/mL) to a 300 W medium-pressure Hg lamp for 1, 2 and 4 h in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or PS. We explored the influence of reaction conditions on the adsorption kinetics of GO by setting the initial MB concentration at 5, 20, 50 or 100 mg/L and pH in the range 2–10. Changes in GO surface functional groups were characterized with Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and functional group density began to decline after one hour of oxidation. The adsorption kinetics of GO were well described by pseudo-second-order kinetics ( $R^2 > 0.999$ ). The Langmuir model best fit the adsorption data and was used to calculate the maximum MB adsorption by GO. The various GO preparations were designated by two subscripts, the first denoting the oxidant system (1=UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2=UV/PS) and the second denoting the time of UV exposure (1, 2 or 4 h). The maximum MB adsorbed by G<sub>1-1</sub>, G<sub>1-2</sub>, G<sub>1-3</sub>, G<sub>2-1</sub>, G<sub>2-2</sub> and G<sub>2-3</sub> were, respectively, 580.3, 591.8, 598.6, 521.8, 554.9 and 568.0 mg/g. Absorption by GO decreased with increasing oxidation time, particularly when oxidized by the UV/PS system, but increased with increasing pH and alkaline conditions obviously enhanced the absorption process. The modified GO displayed rapid adsorption at higher MB concentrations, but better removal efficiency at lower MB concentrations.

**Key words:** graphene oxide; hydroxyl radical; sulfate radical; adsorption capacity; methylene blue