

金刚烷胺/氧化石墨烯复合材料的制备及其吸附性能

刘迎新, 梁 坚, 孙卫琨, 蒋 恒, 黎成勇*, 黄 山

(长沙学院 生物与环境工程学院, 湖南 长沙 410003)

摘要: 以氧化石墨烯和金刚烷胺为原料, 通过水相合成法制备了金刚烷胺功能化氧化石墨烯复合材料 (A/GO), 采用 FTIR、XRD 和 XPS 对 A/GO 进行了结构表征, 并考察了 A/GO 对有机染料的吸附性能。结果表明, 与氧化石墨烯相比, A/GO 对甲基蓝 (AB93) 表现出高效吸附性, 其吸附动力学和吸附等温模型分别符合拟二级动力学和 Langmuir 模型, 最大理论吸附容量 (q_m) 为 1250.0 mg/g。热力学分析表明, A/GO 吸附 AB93 是自发的放热过程。A/GO 吸附 AB93 对 NaCl 和 KCl 表现出良好的耐盐性, 而 CaCl_2 能有效地促进 A/GO 吸附 AB93。对于刚果红和 AB93 等的混合染料体系, A/GO 能选择性吸附 AB93。

关键词: 氧化石墨烯; 金刚烷胺; 甲基蓝; 吸附; 选择性; 水处理技术

中图分类号: Q644.1; X783.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1917-07

Preparation and adsorption properties of amantadine/graphene oxide composites

LIU Yingxin, LIANG Jian, SUN Weikun, JIANG Heng, LI Chengyong*, HUANG Shan

(College of Biological and Environmental Engineering, Changsha University, Changsha 410003, Hunan, China)

Abstract: Amantadine functionalized graphene oxide composites (A/GO) were prepared from graphene oxide and amantadine through aqueous phase synthesis, followed by structural characterization via FTIR, XRD and XPS. Furthermore, the adsorption performance of A/GO for organic dyes were investigated. The results showed that A/GO exhibited higher adsorption efficiency for methyl blue (AB93) compared with control graphene oxide. Moreover, it was found that the kinetic and isothermal model of A/GO for adsorption of AB93 fitted pseudo second-order kinetics and Langmuir model with a maximum theoretical adsorption capacity (q_m) of 1250.0 mg/g. Meanwhile, thermodynamic analysis revealed that the adsorption process of A/GO for AB93 was spontaneously exothermic, displayed good resistance to NaCl and KCl salts and adsorption efficiency improvement in presence of CaCl_2 . In addition, A/GO demonstrated selective adsorption for AB93 in the dye mixture of congo red and AB93.

Key words: graphene oxide; amantadine; methyl blue; adsorption; selection; water treatment technology

快速发展的现代工业排放大量工业废水, 给水资源的保护与利用带来极大负担。特别是纺织、印染、造纸、印刷等行业, 每年有超过 100 t 的有机染料被排放到水体中, 成为水污染的主要来源之一^[1]。有机染料种类繁多、化学结构复杂、稳定性高、难以自然降解。进入水体中的染料会减弱入射到水体中的阳光, 阻碍水生植物的光合作用, 严重影响水生动植物的生存^[2]。此外, 许多有机染料及其代谢

产物对人类及水生生物还具有较强的致突变性和致癌性。

吸附技术应用于废水中有机染料的处理具有去除率高、易回收、易操作、低能耗和应用范围广的优势, 被认为是最有前途的水污染处理方法之一^[3-4]。此外, 实际生活的染料废水存在多种染料, 吸附技术处理多元染料体系逐渐成为热点^[5]。目前, 许多新型材料被用于吸附有机染料, 主要包括生物

收稿日期: 2021-11-15; 定用日期: 2022-04-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211159

基金项目: 国家自然科学基金 (2020JJ52073034); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (S20211077004); 长沙学院人才引进基金 (2016SF1614, 2018SF1814); 长沙学院大学生科技创新项目

作者简介: 刘迎新 (1970—), 女, 高级工程师, E-mail: 312260478@qq.com。联系人: 黎成勇 (1973—), 男, 教授, E-mail: lyong92@163.com。

质材料^[6]、碳材料^[7]、金属有机框架化合物 (MOFs)^[8]、金属氧化物纳米材料^[2]、天然矿物^[9]等。在众多碳材料中, 氧化石墨烯 (GO) 展现出独特的研究与应用前景, 不仅是由于氧化石墨烯具有大的比表面积, 同时其表面和边缘还含有大量的含氧官能团如羟基、羰基和羧基, 这些基团对各种污染物具有一定的吸附能力^[10], 也是氧化石墨烯用于接枝改性的主要反应位点。研究者通过氧化石墨烯接枝改性的方法来提升其吸附性能, 如: NEVESA 等^[11]制备了壳聚糖/季铵盐氧化石墨烯化合物, 其对碱性棕的吸附容量为 650 mg/g; WU 等^[12]制备的 NH₂-MIL-68(Al)/GO 对刚果红的吸附容量达 474 mg/g; ZHAO 等^[13]报道的含镍金属有机框架/氧化石墨烯材料对刚果红的吸附容量高达 2489 mg/g。通过化学或物理方法可以提升氧化石墨烯的吸附性能, 但是也存在制备周期长等局限性。

金刚烷胺是饱和三环萜烷的氨基衍生物, 广泛应用于生物医学领域^[14-18]。本文通过水相反应过程, 利用金刚烷胺的氨基与氧化石墨烯的羧基进行反应, 制备得到金刚烷胺接枝改性的氧化石墨烯 (A/GO) 复合材料。相比氧化石墨烯, A/GO 能快速、高效吸附甲基蓝, 考察了 A/GO 对甲基蓝的吸附性能和选择性吸附性能, 研究了不同吸附条件 (温度、初始浓度、接触时间等) 对吸附效果的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯、金刚烷胺、甲基蓝 (AB93)、刚果红、甲基橙、亚甲基蓝、罗丹明 B, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯化钠 (NaCl)、氯化钾 (KCl)、氯化钙 (CaCl₂)、氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司。

UPT-I-20T 型台式超纯水机, 四川优普超纯科技有限公司; 数显冷冻气浴恒温振荡器, 常州市万丰仪器制造有限公司; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪、Thermo Scientific K-Alpha+型 X 射线光电子能谱分析仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Bruker D8A A25 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; UV-2450 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司。

1.2 吸附剂 A/GO 的合成

称取 200 mg 氧化石墨烯加入到 250 mL 烧杯中, 接着加入 100 mL 去离子水, 将混合物超声分散 30 min 制得悬浮液。再在悬浮液中加入 200 mg 金刚烷胺, 并常温搅拌 4 h。将反应后的悬浮液离心分离, 收集固体, 去离子水洗涤滤液至 pH 为中性, 洗涤

后的固体冷冻 (-40 °C) 干燥 4 h, 得到黑色粉末固体, 即为金刚烷胺功能化氧化石墨烯 (A/GO)。图 1 为 A/GO 复合材料的合成示意图。

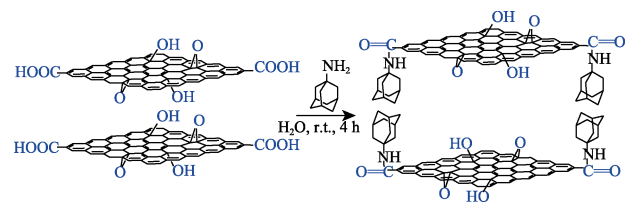


图 1 A/GO 的合成示意图

Fig. 1 Synthesis diagram of A/GO

1.3 吸附剂结构表征

FTIR: 采用 KBr 压片法。XRD 测试条件: Cu K_α 为铜靶线, 入射波长 0.1542 nm。XPS 测试条件: 单色 Al-K_α 辐射 (hν=1486.6 eV), 工作电压 12.5 kV, 灯丝电流 16 mA。

1.4 吸附等温线及吸附动力学测定

准确量取 25 mL 不同浓度的甲基蓝溶液 (质量浓度 0.01~0.4 g/L) 置于 50 mL 离心试管中, 批量称取 10 mg A/GO 并分别加入系列离心试管中, 控制温度分别为 25、35 和 45 °C, 于 150 r/min 恒温振荡 3 h, 测定离心清液在 580 nm 处的吸光度, 绘制吸附等温线; 测定吸附剂与甲基蓝 (质量浓度 0.2 g/L) 不同接触时间的吸光度, 进行吸附动力学研究。

1.5 吸附剂对甲基蓝的选择性吸附

配制质量浓度各为 0.1 g/L 的甲基蓝和刚果红、甲基橙、亚甲基蓝及罗丹明 B 的二元染料溶液, 准确量取 25 mL 二元染料溶液加入离心试管中, 加入 10 mg A/GO, 于 25 °C、150 r/min 恒温振荡 30 min 后取出, 离心分离, 考察吸附剂对甲基蓝混合染料的选择性吸附性能。

1.6 吸附剂吸附容量和去除率的计算

吸附剂对甲基蓝的吸附容量由式 (1) 计算:

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附平衡的吸附容量 (mg/g); ρ_0 和 ρ_e 分别为初始和吸附平衡时的染料质量浓度 (g/L); V 为染料的体积 (mL); m 为吸附剂的质量 (mg)。

吸附剂对染料的去除率用式 (2) 计算:

$$R/\% = (\rho_0 - \rho_e)/\rho_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: R 为染料去除率 (%); ρ_0 和 ρ_e 分别为初始和吸附平衡时的染料质量浓度 (g/L)。

1.7 A/GO 吸附剂的重复使用性能考察

将 0.01 mol/L NaOH 与无水乙醇按照体积比 1:5 配制混合溶液。按 1.5 节条件完成吸附实验后, 通过离心分离对吸附剂进行有效回收。加入 25 mL 该混合溶液对回收后的吸附剂进行脱附, 脱附条件为 25 °C、150 r/min 恒温振荡 2 h 后离心分离, 测定脱

附液中染料质量浓度, 考察吸附剂重复使用性能。

吸附剂的脱除率由式 (3) 计算:

$$R' / \% = \rho_1 / \rho_0 \times 100 \quad (3)$$

式中: R' 为吸附剂脱除率 (%); ρ_1 和 ρ_0 分别为脱附平衡和吸附初始的染料质量浓度 (g/L)。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

氧化石墨烯、金刚烷胺和 A/GO 的红外光谱如图 2 所示。由图 2a 可知, 3411 (—OH)、1732 (C=O)、1617 (C—OH)、1063 (C—O) cm^{-1} 出现了氧化石墨烯的伸缩振动特征峰。图 2b 中, 3435、1633 cm^{-1} 和 2920、2860 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于金刚烷胺分子结构中—NH₂—和—CH₂—的特征吸收峰; 从图 2c 可以看出, 1732 cm^{-1} 处氧化石墨烯羰基特征峰消失, 在 2920 和 2860 cm^{-1} 出现金刚烷胺亚甲基和次甲基反对称和对称伸缩振动吸收峰, 在 3429 cm^{-1} 出现酰胺特征峰, 1635 cm^{-1} 处出现酰胺 C=O 键的伸缩振动峰, 表明氧化石墨烯利用其—COOH 与金刚烷胺的—NH₂ 作用生成酰胺化合物, 说明金刚烷胺已经成功接枝到氧化石墨烯上。

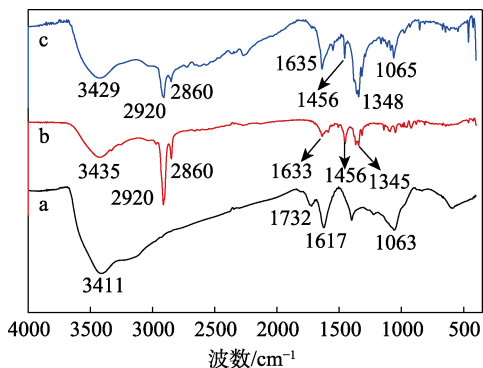


图 2 氧化石墨烯 (a)、金刚烷胺 (b) 和 A/GO (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of GO (a), amantadine (b) and A/GO (c)

2.2 XRD 表征

图 3 为氧化石墨烯和 A/GO 的 XRD 谱图。由图 3 可见, 氧化石墨烯在 $2\theta=10.13^\circ$ 出现 (002) 晶面强的衍射峰, 计算得氧化石墨烯的平均层间距约为 0.87 nm; 而金刚烷胺接枝后的 A/GO 在 $2\theta=17.40^\circ$ 、 20.90° 、 28.60° 、 35.10° 出现了金刚烷胺的典型衍射峰, 且氧化石墨烯 (002) 晶面偏移至 $2\theta=6.97^\circ$, 计算得接枝后的氧化石墨烯平均层间距增大到 1.28 nm^[19]。氧化石墨烯层间距的增加说明金刚烷胺已经成功接枝到氧化石墨烯上, 独特的金刚烷胺六元环结构在增大氧化石墨烯层间距方面作用非常明显。

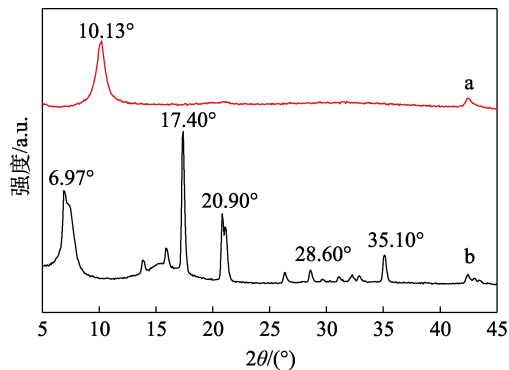


图 3 氧化石墨烯 (a) 和 A/GO (b) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of GO (a) and A/GO (b)

2.3 XPS 表征

氧化石墨烯和 A/GO 的 XPS 图如图 4 所示。

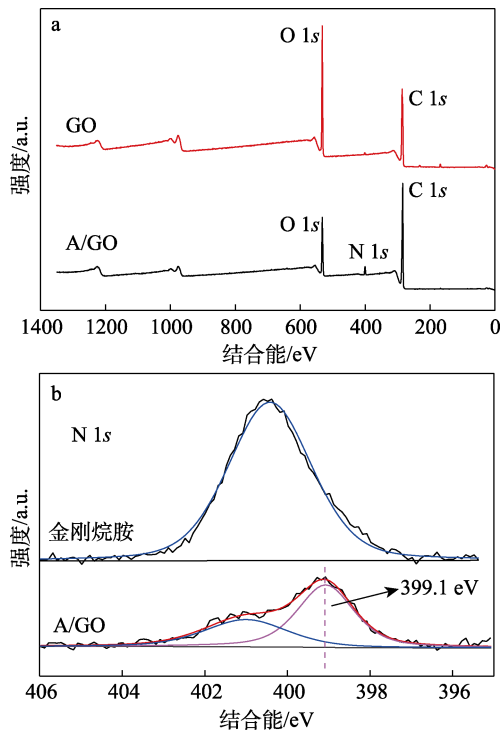


图 4 氧化石墨烯和 A/GO 的 XPS 谱图 (a), 金刚烷胺和 A/GO 的 N 1s 谱图 (b)

Fig. 4 XPS spectra of GO and A/GO (a) and N 1s spectra of amantadine and A/GO (b)

由图 4a 可见, 相比氧化石墨烯, A/GO 在 401.0 eV 处出现了 N 1s 的特征峰, 这归因于氧化石墨烯接枝金刚烷胺以后 N 元素含量的提高。由图 4b 可见, 相比金刚烷胺, A/GO 在 399.1 eV 出现新的特征峰, 这属于金刚烷胺和氧化石墨烯形成的酰胺键 (C=O—N)^[13]。XPS 结果与 XRD 和 FTIR 表征结果吻合。

2.4 吸附等温模型分析

图 5a 为 A/GO 在 25、35、45 $^\circ\text{C}$ 下吸附 AB93 的等温曲线。整体而言, 升温并不利于提升 A/GO

对 AB93 的吸附能力。图 5b、c 为以 A/GO 吸附 AB93 的等温线进行 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的线性拟合结果，相关模型参数列于表 1 中。

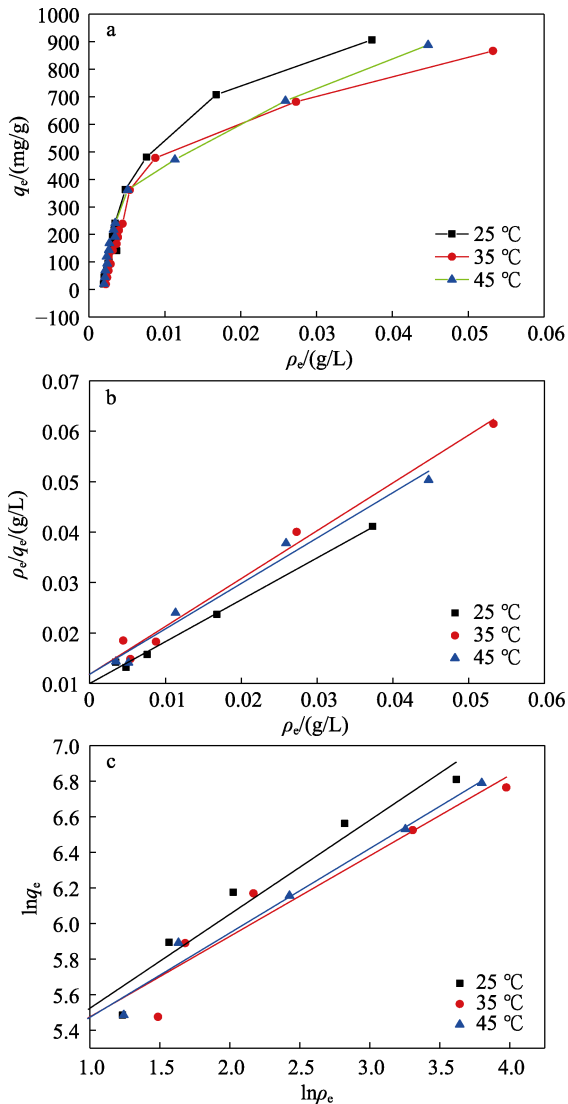


图 5 A/GO 吸附 AB93 的等温线 (a)、Langmuir 模型 (b) 和 Freundlich 模型 (c) 拟合结果

Fig. 5 Isotherms (a), Langmuir model (b) and Freundlich model (c) of A/GO for the adsorption of AB93

表 1 A/GO 吸附 AB93 的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数
Table 1 Langmuir and Freundlich model parameters of A/GO for the adsorption of AB93

温度/ °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/$ (mg/g)	$K_L/$ (L/mg)	R^2	$K_F/[(\text{mg/g})$ $(\text{L/mg})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
25	1250.0	0.08	0.9947	147.85	0.52	0.9468
35	909.1	0.11	0.9969	186.40	0.34	0.8284
45	1123.5	0.06	0.9927	142.16	0.47	0.9886

注： q_m 为最大理论吸附容量； K_L 为 Langmuir 吸附速率常数； K_F 为 Freundlich 吸附速率常数； $1/n$ 为吸附难易相关系数； R^2 为线性相关系数。

可知，Langmuir 模型的 R^2 为 0.9927~0.9969，高于 Freundlich 模型的 R^2 (0.8284~0.9886)，表明

Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地描述吸附过程，最大理论吸附容量 (q_m) 为 1250.0 mg/g。这一现象也证实了 AB93 在 A/GO 界面上的单层均匀覆盖。

2.5 吸附动力学模型分析

A/GO 对 AB93 的吸附容量随接触时间的变化情况如图 6 所示。由图 6 可知，氧化石墨烯对 AB93 的吸附不明显，而 A/GO 对 AB93 表现出较好的吸附性能，在 2.5 h 左右吸附容量达到稳定。当 AB93 的质量浓度增大到 0.2 g/L 时，也不影响吸附容量达到平衡的时间。采用拟一级和拟二级动力学模型对 A/GO 吸附 AB93 的动力学过程进行拟合 (图 7)，相应拟合参数列于表 2 中。

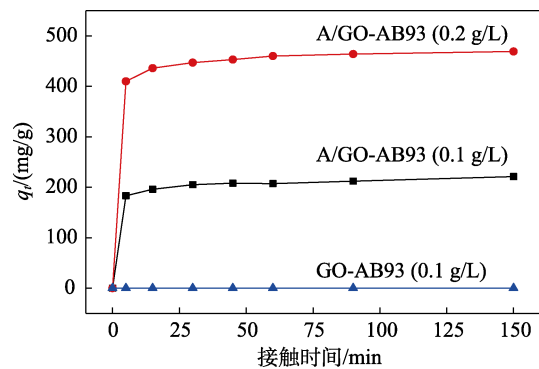


图 6 吸附容量 (q_t) 与接触时间的关系

Fig. 6 Relationship between adsorption capacity (q_t) and contact time

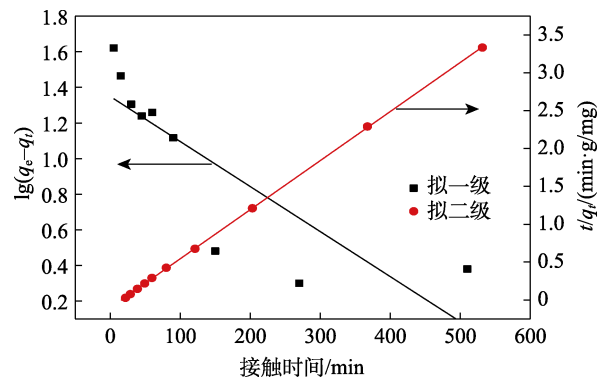


图 7 A/GO 吸附 AB93 的拟一级动力学方程和拟二级动力学方程拟合结果

Fig. 7 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics equation of A/GO for the adsorption of AB93

表 2 A/GO 吸附 AB93 的拟一级动力学和拟二级动力学参数

Table 2 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics data of A/GO for the adsorption of AB93

拟一级动力学				拟二级动力学		
$q_{e,exp}/$ (mg/g)	$k_1 \times 10^{-3}/$ min^{-1}	$q_e/$ (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}/$ $[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$q_e/$ (mg/g)	R^2
222.5	4.61	31.6	0.7628	1.26	227.3	0.9999

注： q_e 平衡最大吸附容量； k_1 为拟一级动力学的吸附速率常数； k_2 为拟二级动力学的吸附速率常数； R^2 为线性相关系数。

由图 7 和表 2 可见, 拟二级动力学模型的 R^2 (0.9999) 高于拟一级动力学模型的 R^2 (0.7628), 且拟二级动力学模型计算的 q_e 与实验值 ($q_{e,exp}$) 更接近。A/GO 对 AB93 的吸附动力学过程更符合拟二级动力学模型, 表明吸附过程的限速步骤受化学吸附控制。

通过颗粒内扩散模型对吸附过程进行拟合, 结果如图 8 所示。可见其拟合直线不经过原点, 这说明颗粒内扩散不是唯一的控制吸附速率步骤。颗粒内扩散模型的拟合数据见表 3。 k_{2d} 和 k_{3d} 分别是颗粒外表面和内表面的扩散速率常数, 由于 k_{3d} 远小于 k_{2d} , 说明内部孔扩散是吸附速率限制步骤。

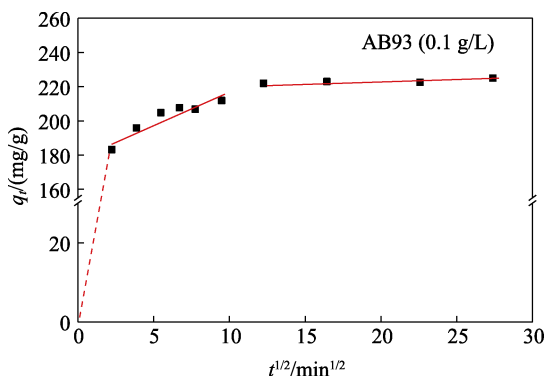


图 8 A/GO 吸附 AB93 颗粒内扩散方程的拟合曲线
Fig. 8 Fitting curve of intra-particle diffusion equation of A/GO for the adsorption of AB93

表 3 A/GO 吸附 AB93 颗粒内扩散模型拟合参数
Table 3 Fitting parameters of intra-particle diffusion model of A/GO for the adsorption of AB93

$k_{1d}/$ [mg/(g·min ^{1/2})]	C_1	$k_{2d}/$ [mg/(g·min ^{1/2})]	C_2	$k_{3d}/$ [mg/(g·min ^{1/2})]	C_3
85.57	0	3.72	5.6	0.16	14.1

注: k_{id} 为颗粒内扩散速率常数; C_i 为边界厚度常数。

2.6 热力学分析

图 9 为 A/GO 吸附 AB93 的热力学分析, 相关计算参数见表 4。

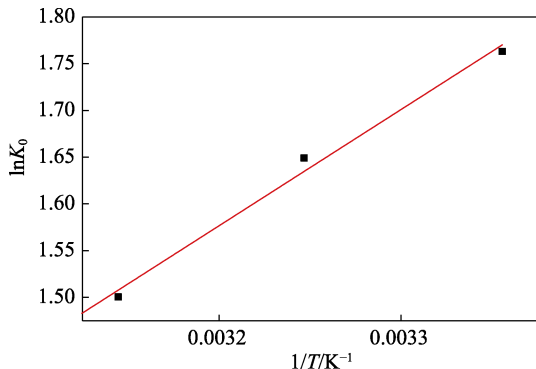


图 9 A/GO 吸附 AB93 的热力学分析
Fig. 9 Thermodynamic analysis of A/GO for the adsorption of AB93

表 4 A/GO 吸附 AB93 的热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters of A/GO for the adsorption of AB93

温度/°C	$\ln K_0$	$\Delta G^0/$ (kJ/mol)	$\Delta H^0/$ (kJ/mol)	$\Delta S^0/$ [kJ/(mol·K)]
25	1.7631	-4.37	-10.33	-0.02
35	1.6491	-4.22		
45	1.5005	-3.97		

可知, 吉布斯自由能 (ΔG^0) 和焓变 (ΔH^0) 均为负值, 说明 A/GO 对 AB93 的吸附过程为自发的放热过程, ΔH^0 仅为 -10.33 kJ/mol, 可视吸附过程为物理吸附过程^[20]。相比 AB93 在水溶液中的迁移运动, AB93 在 A/GO 吸附剂表面运动较慢^[1], 这与焓变 ΔS^0 为负值相符合。

2.7 盐对吸附效果的影响

研究了 3 种不同无机盐对 A/GO 吸附 AB93 效果的影响, 结果见图 10。由图 10 可知, 当 NaCl 和 KCl 浓度范围在 0~0.4 mol/L 之间时, 去除率随盐浓度增大略微降低, 但仍能保持在 95% 以上。这说明吸附剂和染料之间的静电作用与染料分子之间的聚集作用存在竞争行为, 一价金属盐对吸附剂去除染料过程表现出一定的抑制作用。而 $CaCl_2$ 则在一定程度上提高了 AB93 的去除率, 这可能是由于 Ca^{2+} 与 AB93 中的 NH^- 形成了络合物^[1]。整体来看, A/GO 吸附 AB93 的过程表现出较好的耐盐效果。

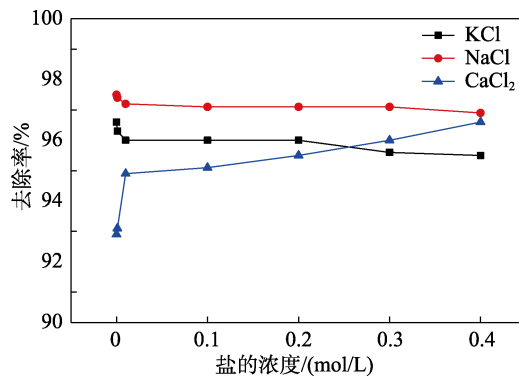


图 10 盐对 A/GO 吸附 AB93 的影响
Fig. 10 Effect of salt on the adsorption of AB93 by A/GO

2.8 A/GO 对甲基蓝的选择性吸附

考察了吸附剂 A/GO 对甲基蓝与刚果红、甲基橙、罗丹明 B、亚甲基蓝等二元染料体系的选择性吸附性能, 结果见图 11a~d。

由不同染料在其最大吸收波长处吸光度的变化情况可以看出, A/GO 对甲基蓝 (最大吸收波长 580 nm) 展现出显著的吸附效果, 其他 4 种染料在吸附后仍有较大程度的吸光度保留; 由图 11a~d 插图中吸附前后染料溶液的颜色变化看出, A/GO 对刚果红等其他染料吸附效果不明显, 说明 A/GO 对

混合染料中的甲基蓝具有较好的选择性吸附性能。

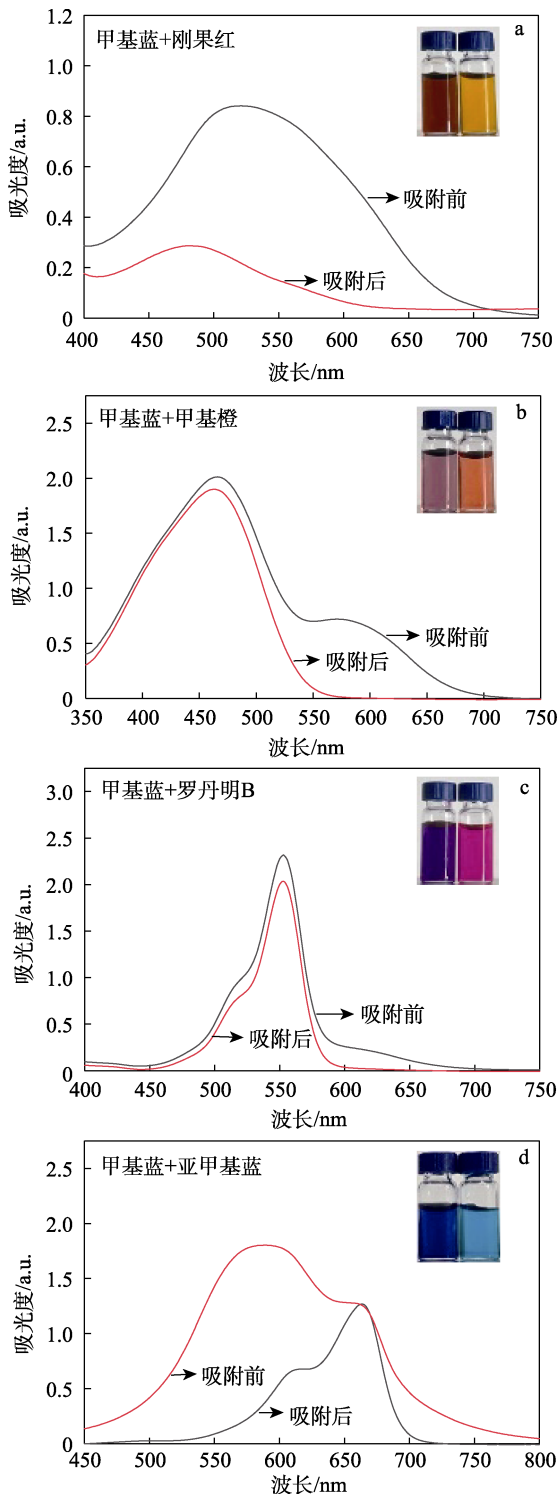


图 11 A/GO 对不同混合溶液的选择性吸附

Fig. 11 Selective adsorption of A/GO for different mixed solutions

2.9 吸附剂 A/GO 的重复使用性能

吸附后的吸附剂 A/GO 经离心分离后,以 NaOH 溶液和乙醇混合溶液进行脱附,甲基蓝染料的脱除率达 90%。吸附剂 A/GO 的重复使用性能见图 12。经 5 次吸附-脱附循环后, A/GO 对甲基蓝的去除率

仍达 85%以上,说明 A/GO 复合材料具有较好的稳定性和良好的循环使用性能。

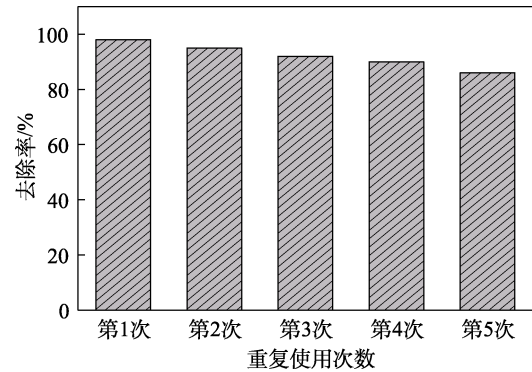


图 12 A/GO 的重复使用性能

Fig. 12 Reuse performance of A/GO

3 结论

(1) 通过水相合成法制备的金刚烷胺接枝氧化石墨烯的新型吸附材料 A/GO 表现出对甲基蓝良好的吸附性能,其最大理论吸附容量可达 1250.0 mg/g。金刚烷胺的六元环结构在调控氧化石墨烯的层间距方面表现出独特的优势,对于在二维纳米材料的结构调控及其应用方面具有一定的指导意义。

(2) A/GO 对 AB93 的吸附动力学和吸附等温模型分别符合拟二级动力学和 Langmuir 模型。A/GO 对 AB93 的吸附过程展现出较好的耐盐性,加入一定浓度的 NaCl、KCl、CaCl₂,对甲基蓝去除率仍能保持在 95%以上。

(3) A/GO 对由甲基蓝和刚果红等组成的二元混合染料溶液表现出较好的选择性吸附性能,吸附剂重复使用性能良好,重复使用 5 次后吸附剂对甲基蓝的去除率仍达 85%以上。

参考文献:

- [1] TANG J, ZHANG Y F, LIU Y, *et al.* Efficient ion-enhanced adsorption of congo red on polyacrolein from aqueous solution: Experiments, characterization and mechanism studies[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 252: 117445.
- [2] CHEN H, WAGEH S, AL-GHAMDI A A, *et al.* Hierarchical C/NiO-ZnO nanocomposite fibers with enhanced adsorption capacity for Congo red[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 537: 736-745.
- [3] LEI C, ZHU X, ZHU B, *et al.* Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr(VI) ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 801-811.
- [4] ZHANG Y H, ZHUC Q, LIU F Q, *et al.* Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 265-279.
- [5] LI Y, TANG J, LIU Y, *et al.* Concentration-driven selective adsorption of Congo red in binary dyes solution using polyacrolein: Experiments, characterization and mechanism studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 335: 116230.

(下转第 1937 页)