

文章编号:1673-5005(2021)02-0163-10 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2021.02.020

KOH 改性石墨烯对甲苯的吸附动力学及吸附机制

刘芳^{1,2}, 李孟¹, 李雨薇¹, 齐学进¹, 李炜¹, 赵朝成^{1,2}, 韩丰磊^{1,2}

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东青岛 266580; 2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206)

摘要:以改进 Hummer's 法制备石墨烯,再经超声辅助 KOH 浸渍法制备改性石墨烯(MGE)材料,并采用 TEM、XRD、N₂ 吸-脱附、FT-IR 光谱对材料的形貌结构、官能团、孔径、孔容进行表征。考察不同浓度 KOH、超声时间、温度条件下制备的改性石墨烯甲苯性能,分析吸附动力学和吸附机制。结果表明:石墨烯和改性石墨烯的比表面积分别为 427.72 和 439.24 m²/g;在一定条件下,甲苯饱和吸附率与超声时间、温度呈正相关关系,并随 KOH 浓度的增加先增后减;在实验温度为 25 ℃、甲苯质量浓度为 1.3 g/m³,吸附剂质量为 0.3 g 条件下,经 6 mol/L KOH、3 h 超声处理制备的改性石墨烯对甲苯的饱和吸附率为 212.75×10⁻³;吸附过程符合准二级吸附动力学模型;吸附机制为孔道填充、疏水性作用、 π - π 键作用和 H 键作用。

关键词:改性石墨烯; 氢氧化钾; 甲苯; 吸附动力学

中图分类号:X 703 **文献标志码:**A

引用格式:刘芳,李孟,李雨薇,等. KOH 改性石墨烯对甲苯的吸附动力学及吸附机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(2):163-172.

LIU Fang, LI Meng, LI Yuwei, et al. Adsorption kinetics and mechanism of toluene on KOH modified graphene[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021, 45(2): 163-172.

Adsorption kinetics and mechanism of toluene on KOH modified graphene

LIU Fang^{1,2}, LI Meng¹, LI Yuwei¹, QI Xuejin¹, LI Wei¹, ZHAO Chaocheng^{1,2}, HAN Fenglei^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
2. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing 102206, China)

Abstract: Graphene was prepared by improved Hummer's method, then modified graphene (MGE) was prepared by ultra-sound-assisted impregnation with KOH. The morphology, functional groups, pore size and pore volume of the materials were characterized by TEM, XRD, N₂ adsorption-desorption and FT-IR spectroscopy, respectively. Meanwhile, the influences of different the concentrations of KOH, ultrasonic time, temperature condition on the adsorption of toluene on the properties of the modified graphene were investigated to analyze the adsorption kinetics and mechanism. The results show that the specific surface area of graphene and modified graphene are 427.72 m²/g and 439.24 m²/g, respectively. Under certain conditions, the saturated adsorption capacity of toluene is positively correlated with the ultrasonic time and temperature. However, with the increase of KOH concentration, it increases first and then decreases. At the temperature of 25 ℃, the toluene concentration of 1 300 mg/m³ and the adsorbent mass of 0.3 g, the saturated adsorption capacity of modified graphene to toluene prepared by 6 mol/L KOH and 3 h ultrasonic treatment is 212.75×10⁻³. The adsorption process fits the pseudo-second-order adsorption kinetics model. The adsorption mechanisms are pore filling, hydrophobic interaction, π - π interaction and hydrogen bonding.

Keywords: modified graphene; KOH; toluene; adsorption kinetics

挥发性有机污染物(VOCs)来源广泛,可增强温室效应、参与光化学反应^[1]、破坏臭氧层^[2]、绿植、损害材料;此外产生的烟雾具有恶臭,可引起呼吸道疾病^[3]、损害神经系统、致癌、致死。即使在低浓度下,对环境对人体亦有威胁^[4]。现有 VOCs 处理法主要为传统的吸附法、光催化法、催化燃烧法以及新型的生物膜法、低温等离子体技术等^[5-7]。在众多方法中,吸附法被认为是一种成熟、有效的 VOCs 去除方法。目前活性炭、分子筛、活性炭纤维、石墨烯、氧化石墨烯(GO)、碳纳米管(CNT)以及金属有机骨架(MOF)等多孔材料被用作 VOCs 吸附剂,其中活性炭因其丰富的孔隙结构、高比表面积被广泛应用,但具有易燃、适用范围小等缺点。此外,其他材料亦存在诸多限制,如分子筛孔隙率低、吸附性能有限;MOF 水稳定性能差^[8]、选择吸附性低,均会造成二次污染。石墨烯(GE)具有高比表面积、孔隙结构丰富、表面富含官能团、高吸附性能、稳定性好等特点,王洪喜等^[9]以氧化石墨还原法制备的石墨烯吸附甲苯,在 25 ℃、甲苯气流速 200 mL/min、床层高达 10 mm 条件下,甲苯饱和吸附率为 100×10^{-3} ,且吸附过程符合假二级动力学模型和 Freundlich 模型。Kim 等^[10]通过实验证明改性石墨烯比表面积增加,可归因于 KOH 活化、微波辐射协同热处理,使得石墨烯表面氢键断裂;且发现高吸附性主要因甲苯中苯环和石墨烯之间的 $\pi-\pi$ 键作用。Guo 等^[11]以独立式多孔碳纳米纤维为基体,通过静电纺丝和蒸汽活化法制备了 GO/C 复合纳米纤维,发现 GO 的嵌入增加了材料的介孔含量和高表面氧含量,且在 20 ℃下 GO/C 对苯、丁酮具有高吸附容量,GO 的引入提高了纳米纤维对极性 VOC 的吸附能力。Zhou 等^[12]以甲醇为溶剂制备 ZIF-8/GO 材料吸附二氯甲烷,发现二氯甲烷的吸附率与 GO 质量分数呈正相关关系,当 GO 质量分数为 15% 时,最高吸附率为 240×10^{-3} ;分析表明,高吸附性能除受孔道吸附外,还归因于 ZIF-8 和 GO 的协同作用、GO 与二氯甲烷之间的强相互作用。碱处理能增加石墨烯比表面积,产生更多的孔道结构,并减少—OH 自由基的含量,提供更多的吸附活性位点。这可能是由于碱性基团促进吸附、酸性基团抑制吸附相似^[13-14]。笔者以改进 Hummer's 法制备石墨烯,再经超声辅助 KOH 浸渍法制备改性石墨烯,进一步考察不同 KOH 浓度、温度、超声时间等因素对甲苯的吸附性能,考察其吸附动力学和

吸附机制。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

所有试剂均为分析纯(AR)。甲苯、盐酸、浓硫酸,购于西陇化工有限公司;石墨粉、无水乙醇、氢氧化钾、氢氧化钠、硝酸钠、双氧水等,购于国药集团化学试剂有限公司;甲脒亚磺酸,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高锰酸钾,购于烟台三和化学试剂有限公司。

1.2 实验装置

图 1 为甲苯吸附实验装置。整个实验在通风橱中进行。气态甲苯由空气鼓泡法产生,并经两个转子流量计分流控制甲苯、空气流量来改变甲苯浓度。所有连接口均采用硅胶管连接以保证气密性;设置缓冲瓶用以均匀混合甲苯和空气并进行干燥。为防止甲苯进入空气污染环境,设置尾气处理装置,用无水乙醇吸附废气。

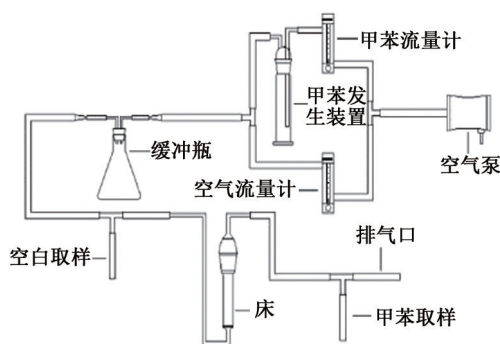


图 1 甲苯气体吸附装置

Fig. 1 Toluene gas adsorption equipment

1.3 石墨烯的制备

采用改进 Hummer's 制备石墨烯,此法所制备的石墨烯团聚程度低、更易分离、减少有毒气体产生提高了实验安全性。

首先,制备氧化石墨烯 GO。低温氧化:取 2 g 石墨粉和 1 g NaNO_3 于 1 000 mL 烧杯中混匀,然后缓慢加入 100 mL 浓 H_2SO_4 ,将烧杯放入 4 ℃冰浴的恒温磁力搅拌器搅拌 30 min,再均匀且缓慢地加入 10 g KMnO_4 ,继续搅拌 2 h,使其混合均匀。为保证 4 ℃的低温冰浴,整个过程需不断加冰。中温氧化:将上步反应结束的 1 000 mL 烧杯,移入至提前预热到 35 ℃的恒温水浴中,继续搅拌 1.5 h。高温氧化:将 35 ℃的 100 mL 蒸馏水连续缓慢加入大烧杯中,移入提前预热至 98 ℃的高温水浴中,搅拌 10 min;搅拌结束后,缓慢连续加入 50 ℃的 500 mL 蒸馏水

再加入适量 30% H_2O_2 ,以去除过量 KMnO_4 ;冷却静置过夜,先后用的 5% HCl 、蒸馏水清洗至中性、冷冻干燥 3~4 d,即可得 GO 滤饼。

其次,还原制备石墨烯(GE)。取 0.5 g GO 溶于 300 mL 蒸馏水,超声分散 2 h,得到 GO 悬浮液;再依次加入 6 g NaOH 与 2.5 g 甲脒亚磺酸,95 $^\circ\text{C}$ 水浴搅拌 6 h;抽滤后,先后用乙醇与水洗涤滤饼;经冷冻干燥,研磨可得石墨烯粉末。

1.4 改性石墨烯的制备

采用 KOH 溶液来制备改性石墨烯(MGE)。称取 16.83 g KOH 于 100 mL 小烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,搅拌至完全溶解。再加入 0.3 g 石墨烯粉末,

搅拌均匀后,超声分散 3 h;过滤溶液并洗涤至中性,将滤饼于 100 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h,充分研磨得 KOH 改性石墨烯材料。

为考察 KOH 单因素改性石墨烯影响因素,设置 4 个影响条件分别考察:①控制温度为 25 $^\circ\text{C}$,超声时间为 3 h,KOH 浓度分别为 2、4、6、8、10 mol/L;②控制温度为 25 $^\circ\text{C}$,KOH 浓度为 6 mol/L,超声时间分别为 1、1.5、2、2.5、3 h;③控制超声时间为 3 h,KOH 浓度为 6 mol/L,改性温度分别为 25、50、75 $^\circ\text{C}$ 。

上述制备石墨烯、KOH 改性石墨烯流程如图 2 所示。

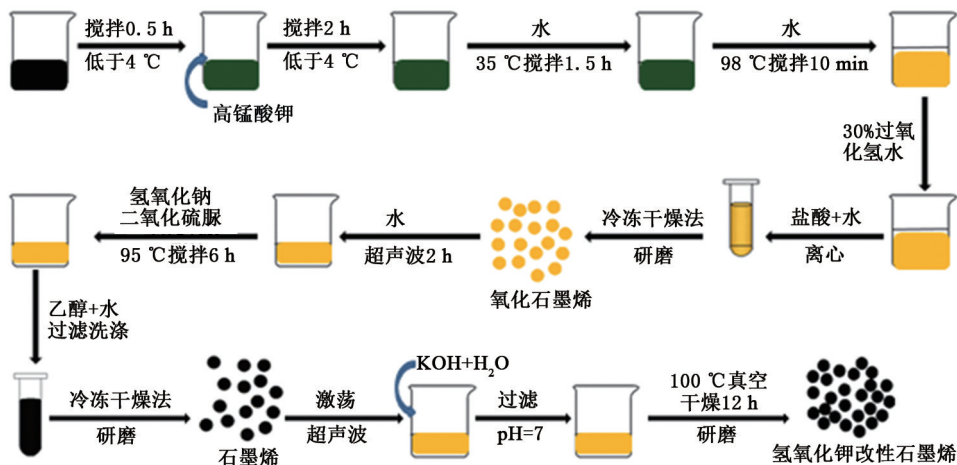


图 2 KOH 改性石墨烯制备过程

Fig. 2 Preparation of KOH modified graphene

1.5 甲苯采集方法

采用图 1 装置进行实验。实验前,仪器先空运行 1.5~2 h,待装置稳定后开始进行实验。每次采样 100 mL,将 100 mL 玻璃注射器管口处连接活性炭采样管接于采样口处取样;频率为 30 min 时内每隔 10 min 采一次样品,之后每隔 20 min 采样;空白样品在空白采样口处取样。

1.6 甲苯浓度测定

通过 CS_2 解析法和气相色谱法测定甲苯浓度:采样管内活性炭先用 1 mL CS_2 解吸 1 h,再取 2 μL 注入气相色谱仪的检测。气相色谱操作条件为:载气、燃烧气、助燃气分别为 N_2 (纯度为 99.999%)、 H_2 (纯度为 99.99%) 和净化后空气;氢火焰离子化检测器(FID)作检测器;吸附柱、进样口、检测器温度分别为 120、150、200 $^\circ\text{C}$ 。

1.7 材料表征

使用 JEM-2100UHR 型 TEM 在 200 kV 的加速电压下观察 GO、石墨烯、MGE 的内部结构。

采用美国 Thermo Nicolet 公司的 NEXUS FT-IR 对 GO、石墨烯、MGE 表面基团进行表征。

采用帕纳科锐影 XRD 仪对石墨、GO、石墨烯及 MGE 的内部成分进行表征。

采用 ASAP2020-M 比表面分析仪测定 GO、石墨烯、MGE 的比表面积及孔径分布。样品测试前应先于 523 K 条件下真空脱气至少 12 h,再进行测定;比表面积、孔径和孔容分别根据 BET 法-BJH 模型进行计算。

2 表征结果及分析

2.1 TEM 表征

图 3 为 GO、GE、MGE 的 TEM 照片。由图 3(a)可知,GO 被 H_2SO_4 氧化致使表面不平整,有较多沟壑,且 GO 内厚外薄,透明度不同表明 GO 层数并非单层;此外,GO 中存在褶皱形貌能降低 GO 表面能。由图 3(b)可知,GE 成片状结构,表面褶皱较 GO 少,无团聚现象,表明还原过程较为成功。由图 3

(c)可知,MGE 仍为片状结构、表面明显光滑,但因 KOH 刻蚀效果,在表面出现较多沟壑;此外,其边缘处明显比改性前变薄,层数也有所降低。沟壑和褶皱的存在,表明其上存在更多的潜在吸附位点,且 MGE 表明更为平坦,说明其分散性优于石墨烯,会有较高的吸附性能^[15]。

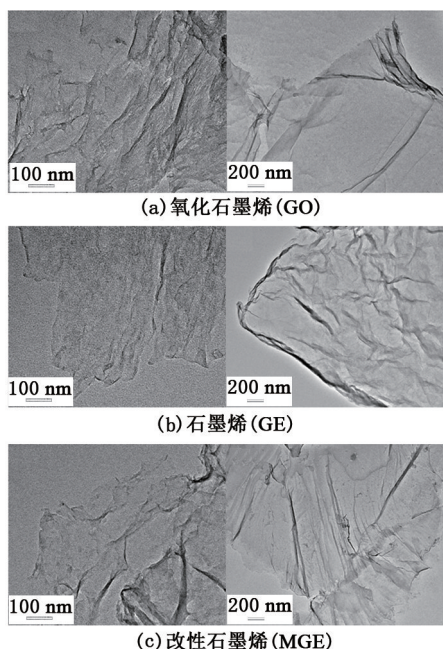


图3 氧化石墨烯、石墨烯、改性石墨烯的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of GO, GE and MGE

2.2 FT-IR 表征

由图 4 中 GO 的 FT-IR 图可知,在 $3\,407\text{ cm}^{-1}$ 处出现较强、较宽的羟基(—OH)振动峰,可归因

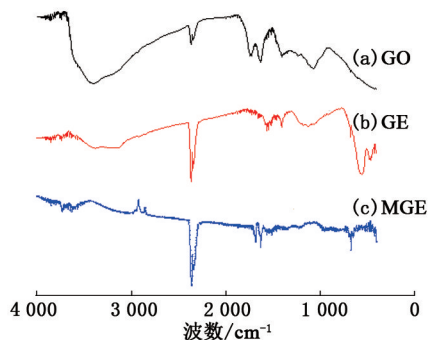


图4 氧化石墨烯、石墨烯和改性石墨烯的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR patterns of GO, GE and MGE

于 GO 中残存的 H_2O 分子;而 $1\,622\text{ cm}^{-1}$ 处峰亦为 GO 层间 H_2O 的变形振动峰,说明 GO 未被完全干燥,仍存少量 H_2O ^[16]。 $1\,720$ 、 $1\,060$ 和 895 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰^[17]、 C—O—C 的振动吸收峰和 —CH(O)CH— 的特征吸收

峰。由 GE 的 FT-IR 图可知,石墨烯各特征峰的峰强明显减弱,表明 GO 表面的某些官能团被还原去除,石墨烯制备成功。MGE 在 $3\,407\text{ cm}^{-1}$ 处的 O—H 振动峰消失,是因 KOH 的改性可以除石墨烯的残存 H_2O ,以增强材料的疏水相互作用^[18]。此外, $1\,632$ 和 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 的新峰是 —COO— 振动峰,表明 KOH 处理可以在石墨烯边缘引入新官能团。

2.3 XRD 表征

图 5 为石墨、GO、石墨烯、MGE 的 XRD 图谱。由图 5(a)可知,石墨(002)面衍射特征峰出现在约 $2\theta = 26^\circ$ 处,该衍射峰强且尖锐;而图 5(b)中 GO 的较强衍射峰出现在 $2\theta = 11^\circ$,此衍射峰属石墨的(001)面衍射峰,该衍射峰的出现表明因氧化作用产生的“插层效应”,增大了石墨层间距,破坏了石墨原有晶型,生成 GO 晶体结构^[9]。图 5(c)所示的石墨烯特征峰出现在 $2\theta = 25^\circ$ 处,与图 5(a)所示的衍射峰位置相近,但该峰强变宽、变弱,表明还原作用可缩小石墨层间距,在破坏其原有晶体结构的同时增加无序性。此外,由图 5(d)可知,MGE 的衍射峰与石墨烯基本一致,峰强、峰型无明显变化,表明 KOH 未破坏石墨烯的晶体结构;这与文献中所描述相似,KOH 起刻蚀、扩孔作用^[19]。

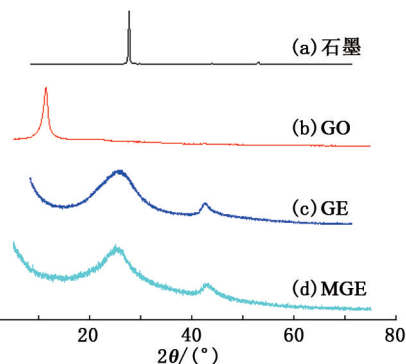


图5 石墨、氧化石墨烯、石墨烯和改性石墨烯的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of Graphite, GO, GE and MGE

2.4 BET 表征

图 6 为石墨烯和 MGE 的 N_2 吸-脱附曲线及孔径分布。由图 6(a)可知,两者的 N_2 吸-脱附曲线和所含“磁滞回线”分别属于 IUPAC 分类^[20]中的第 IV 类型和的 H4 型。“磁滞回线”是因吸附中发生毛细凝结现象,中高压区吸附和脱附时的等温线不重合所出现。由 BET 法计算可得,石墨烯和 MGE 的比表面积分别为 427.72 和 $439.24\text{ m}^2/\text{g}$,由表 1 所示

的二者 BET 数据和图 6(b) 的孔径分布可知,KOH 处理可增加石墨烯比表面积和平均孔径,但平均孔容有所下降;改性石墨烯的孔径大多分布在 0~2 nm

和大于 18 nm 内,表明 KOH 在较高温度下刻蚀石墨烯可产生更多的微-介孔结构及增加比表面积^[21-23]。

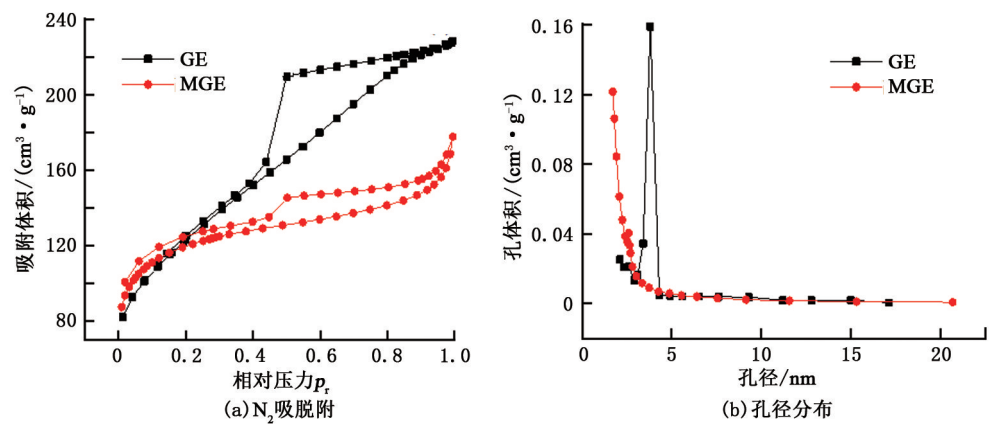


图 6 石墨烯和改性石墨烯的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of GE and MGE

表 1 石墨烯和改性石墨烯的 BET 数据

Table 1 BET data for GE and MGE

样本	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔隙体 积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
石墨烯	427.72	0.31	3.30
改性石墨烯	439.24	0.17	3.91

3 MGE 吸附甲苯性能

3.1 KOH 浓度对 MGE 吸附性能的影响

为考察 KOH 浓度对 MGE 吸附甲苯性能的影响,以不同浓度的 KOH 溶液对石墨烯进行改性处理。图 7 为在实验温度为 25 ℃、吸附剂质量为 0.3 g、甲苯初始质量浓度为 1 300 mg/m³ 下测得的 5 个不同 KOH 浓度梯度(2、4、6、8、10 mol/L)对 MGE 吸附甲苯性能曲线。表 2 列出了该条件下的 MGE 吸附甲苯的穿透时间、饱和吸附率及平衡时间。

由图 7 可知,5 条甲苯吸附曲线趋势相似,均从平稳状态达到某点后吸附速率骤增,接着缓慢升高直至平缓到达了饱和吸附状态。从表 2 可以看出,随着 KOH 浓度的增加,MGE 吸附甲苯的穿透时间、饱和时间及饱和吸附率均呈先增后减趋势,可归因于 KOH 浓度偏低时,氧化作用为主导,去除了残存 H₂O 分子,在增强疏水相互作用的同时提高了吸附性能,而在较高浓度的 KOH 处理下,刻蚀占主导作用,提高了石墨烯的介孔含量,但大孔孔径和孔容亦随 KOH 浓度的增大而增加,甚至出现孔壁坍塌现象,抑制吸附过程。

表 2 不同 KOH 浓度甲苯吸附性能参数

Table 2 Toluene adsorption properties of different

KOH concentration

浓度/ (mol·L ⁻¹)	渗透时间/ min	饱和时间/ min	吸附率/ 10 ⁻³
2	42	210	123.00
4	57	240	164.33
6	78	285	212.75
8	62	247	190.23
10	26	150	82.67

3.2 超声时间对 MGE 吸附性能的影响

为考察超声时间对 MGE 吸附性能的影响,以不同的超声时间(KOH 浓度为 6 mol/L,超声温度为 25 ℃)处理石墨烯。图 8 是在实验温度为 25 ℃、吸附剂质量为 0.3 g、甲苯初始质量浓度为 1 300 mg/m³ 条件下测得的 5 个不同超声时间(1、1.5、2、2.5、3 h)对 MGE 吸附甲苯性能曲线。表 3 列出了该条件下的 MGE 吸附甲苯的穿透时间、饱和吸附率及平

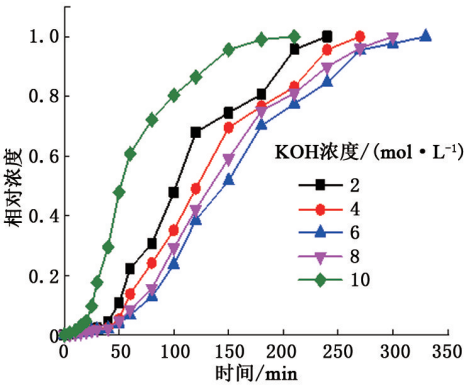


图 7 不同 KOH 浓度甲苯吸附曲线

Fig. 7 Toluene adsorption curve of different
KOH concentration

衡时间。

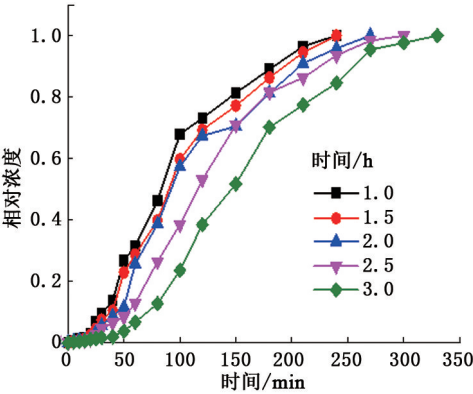


图 8 不同超声时间甲苯吸附曲线

Fig.8 Toluene adsorption curve of different ultrasonic times

表 3 不同超声时间甲苯吸附性能参数

Table 3 Toluene adsorption properties of different ultrasonic times

超声时间/ h	渗透时间/ min	饱和时间/ min	吸附率/ 10^{-3}
1.0	32	190	120.45
1.5	38	220	133.58
2.0	49	240	145.66
2.5	57	260	160.93
3.0	78	285	212.75

从图 8 可知,5 条吸附曲线的上升趋势相似。吸附初期,先平缓上升,到某点后吸附速度加快,最终缓慢吸附至饱和。从表 3 看出,随着超声时间的增加,改性石墨烯吸附甲苯的穿透时间、饱和时间以及平衡吸附率都是呈增加的趋势。主要原因可能是 KOH 与石墨烯接触与碰撞机率随超声时间的增加而增大,在石墨烯表面新增加了微孔、介孔含量,有利于吸附进行。

3.3 改性温度对 MGE 吸附性能的影响

为考察改性温度对 MGE 吸附性能的影响,以不同改性温度(KOH 浓度为 6 mol/L,改性时间为 3 h)处理石墨烯。图 9 是在实验温度为 25 ℃、吸附剂质量为 0.3 g、甲苯初始质量浓度为 1 300 mg/m³ 条件下测得的 3 个不同改性温度(25、50、75 ℃)对 MGE 吸附甲苯性能曲线。表 4 列出了在此条件下的穿透时间、饱和时间及平衡吸附率。

由图 9 可知,随着改性温度增加,3 条吸附曲线趋势相似,吸附速度均先加快,后趋于饱和。从表 4 可知,穿透时间、饱和时间及平衡吸附率随着改性温度的提高而增加,是因随温度的增加,分子运动加剧,KOH 与石墨烯接触机率增加,氧化、刻蚀效果增

强,除可减少残存 H₂O 分子外,还能增加石墨烯的介孔含量。

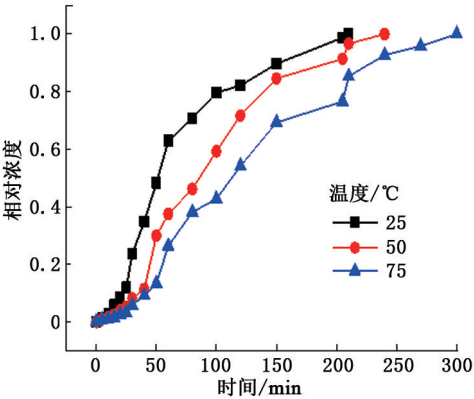


图 9 不同改性温度甲苯吸附曲线

Fig.9 Toluene adsorption curve of different modification temperatures

表 4 不同改性温度甲苯吸附性能参数

Table 4 Toluene adsorption properties of different modification temperature

温度/℃	渗透时间/ min	饱和时间/ min	吸附率/ 10^{-3}
25	24	198	110.66
50	37	207	127.68
75	48	270	153.22

3.4 吸附动力学

采用准一级动力学、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对动力学数据进行拟合分析,以更好地解释 MGE 对甲苯的吸附过程。其实验条件:甲苯初始浓度为 1 300 mg/m³,实验温度为 25 ℃、吸附剂质量为 0.3 g。

准一级模型多用来描述物理吸附过程,其动力学方程形式^[9,24]为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t;$$

准二级模型主要用于描述物理和复杂的化学吸附过程,其动力学方程形式^[24]为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e}.$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻下的吸附率, 10^{-3} ; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。拟合参数见表 5。

颗粒内扩散模型的动力学方程式^[25-26]为

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C.$$

式中, q_t 为吸附 t 时刻吸附剂对吸附质的吸附率, 10^{-3} ; k_i 表示颗粒内扩散速率系数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{-0.5})$; C 表示截距, 1。具体拟合参数见表 6。

表 5 不同温度条件下吸附甲苯的动力学拟合参数
Table 5 Kinetics fitting parameters of toluene adsorption at different temperature

温度/ ℃	准一级		准二级	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
25	0.01699	0.96734	1.06×10^{-5}	0.99178
50	0.01226	0.96874	4.41×10^{-6}	0.98932
75	0.00759	0.97808	3.13×10^{-6}	0.99008

图 10 为 MGE 吸附甲苯的动力学模型拟合结果。从图 10(a)、(b) 可以看出,准一级和准二级动力学模型所拟合的曲线均为一条平滑的直线,故 MGE 吸附甲苯过程可由这 2 个模型所描述。但由表 5 可知,准一级吸附动力学的 R^2 较低,而准二级吸附动力学 R^2 要更接近于 1,说明准二级吸附动力学模型能更真实反应出 MGE 吸附甲苯的吸

表 6 不同温度条件下吸附甲苯的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 6 Fitting parameters of particle diffusion model for toluene adsorption at different temperatures									
温度/ ℃	k_i			C			R^2		
	k_1	k_2	k_3	C_1	C_2	C_3	R_1^2	R_2^2	R_3^2
25	4.21490	19.66826	5.97633	-9.05894	-84.16138	25.25928	0.92194	0.99014	0.97937
50	3.25872	14.70773	6.06493	-8.0802	-70.79834	33.16112	0.86737	0.98451	0.88242
75	2.63356	15.29904	9.83927	-5.88568	-82.95748	-15.38024	0.82643	0.98285	0.91864

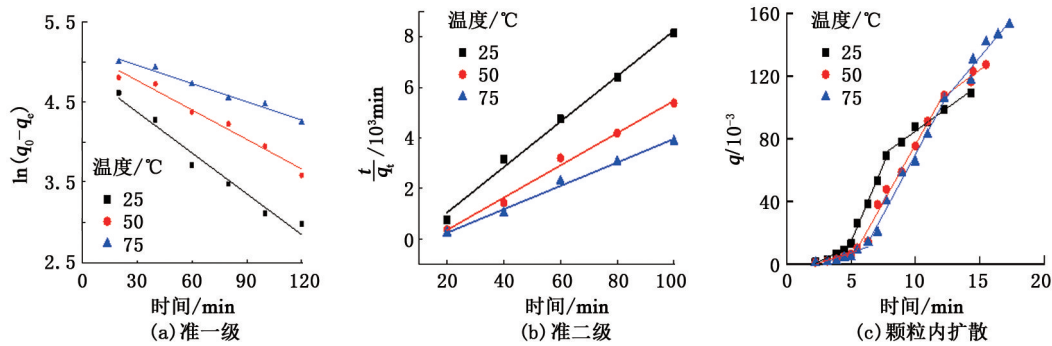


图 10 改性石墨烯吸附甲苯的动力学模型拟合结果
Fig. 10 Fitting results of adsorption kinetics of toluene adsorption on MGE

3.5 吸附机制

图 11 为 KOH 改性石墨烯吸附甲苯的机制示意图。MGE 吸附甲苯分子主要受孔道填充吸附、疏水性作用、 π - π 键相互作用和 H 键作用的控制。

孔道填充吸附作用是吸附剂的基本吸附作用。所制备的石墨烯经 KOH 刻蚀、氧化作用后,微介孔含量和平均孔径增加,比表面积高达 439.24 m^2/g 。根据 BJH 法计算得,MGE 平均孔径为 3.91 nm,表明其孔径主要分布在 0~2 nm,而甲苯的分子直径为 0.65~0.68 nm,可进入微-介孔中;其次,碳基材料对憎水性有机污染物的吸附机制之一是疏水性作

附机制,也即吸附过程包含复杂的物理吸附和化学吸附。

由表 6 和图 10(c) 分析可知,颗粒内扩散各阶段拟合曲线均不经过原点,且 R^2 值较低、非完全线性关系,表明除颗粒内扩散作用外,存在如 π - π 键作用、孔道填充吸附等因素影响吸附过程。由图 10(c) 可知,MGE 吸附甲苯由 3 个阶段构成:首先是比表面积影响的表面扩散阶段;其次为快速吸附阶段,因 MGE 表面官能团丰富,提供了更多吸附点位、提高了疏水性作用、 π - π 键作用、氢键作用^[15];最后,缓慢吸附至饱和阶段,甲苯分子进入 MGE 的间隙,且吸附力的作用开始减弱至消失,之后缓慢吸附至饱和,这一阶段的主要影响因素是 MGE 的介孔含量、孔径孔容。

用^[27]。由 FT-IR 表征可知,石墨烯经 KOH 刻蚀氧化后水分子含量减少,提高了材料疏水性能,而甲苯分子为憎水性物质,增强了甲苯分子在 MGE 中与水蒸气的竞争吸附力。

研究^[28-29]表明, π - π 键相互作用是具有碳基材料吸附有机污染物的重要机制之一,MGE 是一种具有 sp^2 杂化的碳六圆环结构,两个 C 原子之间可形成大 π 键结构(类似于苯环);而具有 $\text{C}=\text{C}$ 双键或苯环的有机污染物中含较多 π 电子,与 MGE 中 π 电子经电子连接可形成 π - π 键。如图 11 所示,甲苯分子具有的苯环可与 MGE 的大 π 键形成 π - π 键

相互作用。

FT-IR 表征发现,KOH 氧化刻蚀作用能降低羟基(—OH)含量,并引入新的官能团羧基,而羟基和羧基可与甲苯分子所含甲基形成 H 键^[28](图 11)。

研究^[30]表明,吸附剂表面电荷和甲苯分子的甲基之间还可经电荷作用形成电荷辅助氢键(CAHB)。同样,MGE 也存在此类氢键作用,从而增大了对甲苯的吸附性能,这之前报道^[31]相吻合。

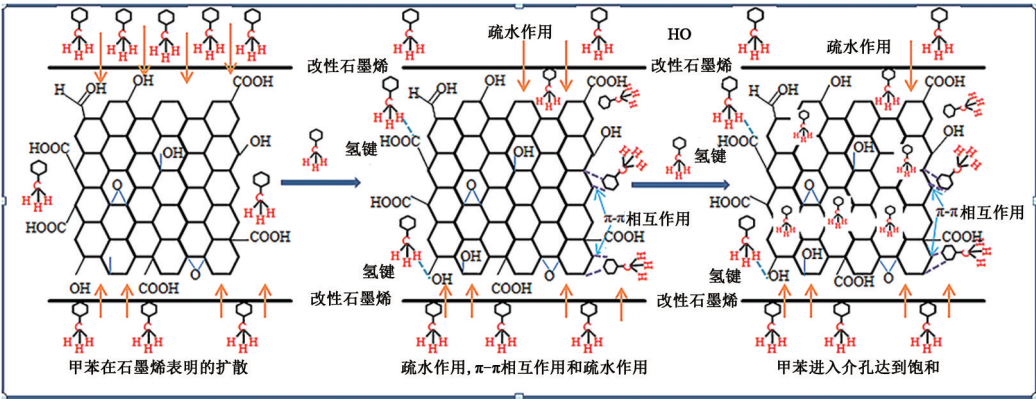


图 11 改性活性炭吸附甲苯机制示意图

Fig. 11 Mechanism of toluene adsorption on MGE composites

孔道填充吸附作用是吸附剂的吸附过程的基本作用,而疏水性作用、 $\pi-\pi$ 键相互作用、H 键作用等各类吸附作用力不一,在整个过程中不能确定各类吸附作用的贡献率。故推测 MGE 吸附甲苯分子的过程可能分为 3 个阶段:首先为表面扩散及孔道填充吸附,甲苯分子在 MGE 材料上扩散进入微介孔中;其次,憎水性甲苯分子与 MGE 材料及其所含官能团间的疏水性作用、 $\pi-\pi$ 键相互作用、H 键作用等共同作用,促使大量甲苯分子快速吸附于材料上;最后当吸附点位饱和,各吸附作用力减弱后,MGE 材料缓慢吸附至饱和。

3.6 不同吸附剂对甲苯的吸附性能

以活性炭纤维(ACF)、石墨烯作对比,考察制备的 MGE 对甲苯的吸附性能。在实验温度 25 ℃、吸附剂质量为 0.3 g、甲苯质量浓度为 1 300 mg/m³ 下进行甲苯吸附实验。图 12 为不同吸附剂的甲苯吸附性能曲线。对比文献中其他材料对甲苯的吸附性能,结果见表 7。

颗粒活性炭及活性炭纤维等传统吸附剂在 VOCs 吸附领域应用广泛,但其易燃性、易吸水、循环利用率低等特点限制了其在 VOCs 吸附领域的未来工业应用;石墨烯作为一种新型纳米多孔材料,比表面积、化学稳定性均优于活性炭。根据表 7 中数据可得,MGE 对甲苯的吸附性能高于 ZSM-5、ACF、AC 及其改性材料,本研究中 MGE 的平衡吸附率高达 212.75×10⁻³,分别是活性炭纤维、石墨烯的 3.35 和 2.27 倍。在高质量浓度下 ACF 对甲苯的吸附率高于 MGE,表明

MGE 对甲苯的吸附性能优于表中所报道的材料。在未来石墨烯及其复合材料非常有望进一步应用于实际工业或室内环境条件下除去 VOCs。

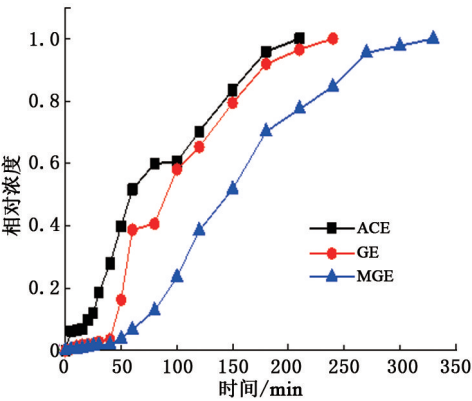


图 12 不同吸附剂的甲苯吸附性能曲线

Fig. 12 Adsorption performance curve of different adsorbents on toluene

表 7 不同多孔材料对甲苯的吸附能力比较

Table 7 Comparison of toluene adsorption capacity of different porous materials

吸附剂	吸附率/ 10 ⁻³	实验条件	参考文献
活性炭纤维	63.53	298 K, C ₀ = 1 300 mg/m ³	本实验
石墨烯	93.85	298 K, C ₀ = 1 300 mg/m ³	本实验
改性石墨烯	212.75	298 K, C ₀ = 1 300 mg/m ³	本实验
碱-活性炭	174.60	298 K, C ₀ = 2 233 mg/m ³	[32]
酸-活性炭	124.50	298 K	[13]
活性炭纤维	260.00	303 K, C ₀ = 6 000 mg/m ³	[33]
ZSM-5	77.00	313 K, C ₀ = 1 600 mg/m ³	[34]

4 结 论

(1)采用改进的 Hummer's 方法制备石墨烯,并以超声辅助 KOH 浸渍法改性石墨烯。相比于石墨烯,MGE 具有更高的比表面积和平均孔径,分别为 $439.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 3.91 nm ,且孔径主要分布在 $0\sim 2 \text{ nm}$ 和大于 18 nm ,属微-介孔结构。

(2)在一定条件下,甲苯饱和吸附率与超声时间、温度成正相关;但随 KOH 浓度的增加,MGE 的吸附穿透点、饱和点、甲苯饱和吸附容量均呈先增后减趋势;不同材料吸附性能为 $\text{MGE} > \text{石墨烯} > \text{ACF}$ 。表明 MGE 具有优良的吸附性能。

(3)MGE 吸附甲苯的吸附动力学过程可由准二级动力学模型更好地描述。吸附过程主要受孔道填充吸附、疏水性作用、 $\pi-\pi$ 键相互作用、H 键作用的控制。

参考文献:

- [1] WANG X M, CHEN J M, CHENG T T, et al. Particle number concentration, size distribution and chemical composition during haze and photochemical smog episodes in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014,26(9):1894-1902.
- [2] WANG S S, ZHANG L, LONG C, et al. Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014,428:185-190.
- [3] AN T C, HUANG Y, LI G Y, et al. Pollution profiles and health risk assessment of VOCs emitted during e-waste dismantling processes associated with different dismantling methods[J]. *Environment International*, 2014, 73:186-194.
- [4] SUN X J, XIA Q B, ZHAO Z X, et al. Synthesis and adsorption performance of MIL-101 (Cr)/graphite oxide composites with high capacities of n-hexane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,239:226-232.
- [5] BAI Y, HUANG Z H, KANG F Y. Synthesis of reduced graphene oxide/phenolic resin-based carbon composite ultrafine fibers and their adsorption performance for volatile organic compounds and water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1(33):9536-9543.
- [6] LI M, LU B, KE Q F, et al. Synergetic effect between adsorption and photodegradation on nanostructured TiO_2 /activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,333: 88-98.

- [7] 王永强,肖丽,赵东风,等. MCM-41 分子筛负载 $\text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ 低温催化燃烧甲苯实验研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014,38(6):167-172.
WANG Yongqiang, XIAO Li, ZHAO Dongfeng, et al. Experimental study on low temperature catalytic combustion of toluene by $\text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ supported on MCM-41[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2014,38(6):167-172.
- [8] ZHAO Z X, WANG S, YANG Y, et al. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,259:79-89.
- [9] 王洪喜,樊丰涛,李旭飞,等. 石墨烯的制备及其对甲苯的吸附性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017,33(6):1104-1112.
WANG Hongxi, FAN Fengtao, LI Xufei, et al. Preparation of graphene composites and its adsorption performance of toluene[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2017,33(6):1104-1112.
- [10] KIM J M, KIM J H, LEE C Y, et al. Toluene and acetaldehyde removal from air on to graphene-based adsorbents with micro-sized pores[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,344:458-465.
- [11] GUO Z Y, HUANG J T, XUE Z H, et al. Electrospun graphene oxide/carbon composite nanofibers with well-developed mesoporous structure and their adsorption performance for benzene and butanone[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,306:99-106.
- [12] ZHOU Y, ZHOU L, ZHANG X H, et al. Preparation of zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 488-493.
- [13] 陈玉莲,吴秋芳,孔凡滔. 酸碱改性活性炭对甲苯的吸附性能研究[J]. *环境工程*, 2016,34(2):91-95.
CHEN Yulian, WU Qiufang, KONG Fantao. Study on the toluene adsorption on activated carbon modified by acid and alkali[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(2):91-95.
- [14] PAN H Y, LI Z, XIA Q B, et al. Adsorption of styrene on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008,39(2):324-327.
- [15] YU L, WANG L, XU W C, et al. Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018,67(5):174-181.
- [16] 宋华,王登,宋华林,等. $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-NaY}$ 吸附苯并噻吩热力学和动力学研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2012,36(6):158-163.

- SONG Hua, WANG Deng, SONG Hualin, et al. Thermodynamics and kinetics studies on adsorption of benzo-thiophene onto Ag/TiO₂-NaY zeolite [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2012, 36(6): 158-163.
- [17] HUANG G L, SHI J X, LANGRISH T. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2/3): 434-439.
- [18] GAO Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of paper-making black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217: 345-353.
- [19] 崔锦峰, 包雪梅, 秦晓娟, 等. 多孔石墨烯的制备及其吸附性能 [J]. 兰州理工大学学报, 2014, 40(6): 70-74.
- CUI Jinfeng, BAO Xuemei, QIN Xiaojuan, et al. Preparation of porous graphene and its adsorption performance [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2014, 40(6): 70-74.
- [20] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [21] LILLO M A, AMORO D C, SOLANO L. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism [J]. Carbon, 2003, 41: 267-275.
- [22] YUAN J K, LIU X G, AKBULUT O, et al. Superwetting nanowire membranes for selective absorption [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6): 332-336.
- [23] CHOI M, RYOO R. Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(39): 4204-4209.
- [24] USLU H. Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1/2): 320-325.
- [25] YANG X, YI H H, TANG X L, et al. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67(5): 107-117.
- [26] DAI Y X, LI M, LIU F, et al. Graphene oxide wrapped copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate metal organic framework as efficient absorbent for gaseous toluene under ambient conditions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(3): 2477-2491.
- [27] WANG X, SHU L, WANG Y, et al. Sorption of Peat Humic Acids to Multi-Walled Carbon Nanotubes [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9276-9283.
- [28] 张迪, 杨迪, 徐翠, 等. 还原氧化石墨烯高效吸附双酚F的机制研究 [J]. 材料导报, 2019, 33(6): 954-959.
- ZHANG Di, YANG Di, XU Cui, et al. Study on mechanism of highly effective adsorption of bisphenol F by reduced graphene oxide [J]. Materials Reports, 2019, 33(6): 954-959.
- [29] PAN B, LIN D, MASHAYEKHI H, et al. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -Ethinyl estradiol on carbon nanomaterials [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(15): 5480-5485.
- [30] 王朋, 肖迪, 梁妮, 等. 电荷辅助氢键的形成机制及环境效应研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(5): 812-818.
- WANG Peng, XIAO Di, LIANG Ni, et al. Advances in formation mechanism and environmental effects of charge-assisted hydrogen bonds [J]. Materials Reports, 2019, 33(5): 812-818.
- [31] LI X, PIGNATELLO J J, WANG Y, et al. New insight into adsorption mechanism of ionizable compounds on carbon nanotubes [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15): 8334-8341.
- [32] 陈玉莲. 活性炭的改性及其对甲苯和丙酮的吸附性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- CHEN Yulian. Modification of activated carbons and its adsorption capability for toluene and acetone [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [33] 赵海洋, 卢晗峰, 姜波, 等. 挥发性有机物在活性炭纤维上的吸附和电致热脱附 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 1981-1987.
- ZHAO Haiyang, LU Hanfeng, JIANG Bo, et al. Adsorption and electro-thermal desorption of VOCs on activated carbon fibers [J]. China Environmental Science, 2016, 36(7): 1981-1987.
- [34] 黄海凤, 戎文娟, 顾勇义, 等. ZSM-5 沸石分子筛吸附-脱附 VOCs 的性能研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34(12): 3144-3151.
- HUANG Haifeng, RONG Wenjuan, GU Yongyi, et al. Adsorption and desorption of VOCs on the ZSM-5 zeolite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(12): 3144-3151.