

文章编号:1674-2869(2015)08-0041-04

氢氧化铜/石墨烯复合材料的制备与表征

彭林峰,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:为了减弱石墨烯纳米片的聚集并得到高性能的石墨烯基复合材料,先利用微波将氧化石墨烯还原为石墨烯,再与氢氧化铜进行复合得到氢氧化铜/石墨烯复合材料.用 X 射线衍射和扫描电子显微镜表征了复合材料的结构与微观形貌.结果表明氢氧化铜纳米颗粒均匀地分布在石墨烯表面,有效减弱了石墨烯纳米片的堆积聚集.并对氢氧化铜/石墨烯复合材料进行了染料吸附测试,复合材料对于甲基橙的去除率达到了 91.77%.与单独的氢氧化铜相比,复合材料中石墨烯与氢氧化铜之间的相互作用使得复合材料具有高的吸附能力;与单独的石墨烯相比,复合材料中高密度的氢氧化铜使得复合材料容易从废水体系中分离回收,再次利用.这些特征使得氢氧化铜/石墨烯复合材料能被有效用于废水处理领域.

关键词:石墨烯;氢氧化铜;化学沉淀;吸附

中图分类号: O633

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.008

0 引 言

石墨烯是近年来被广泛研究的一类具有二维纳米结构的新型碳材料.以天然石墨为原料通过化学氧化还原法可大量制备价格低廉且性能优良的石墨烯材料.石墨烯极大的比表面积使得其可用来吸附污水中的颗粒、有机物及其他污染物^[1-2].通过化学方法制备的石墨烯表面含有氧元素,石墨烯二维平面结构可容纳足够多的无机纳米颗粒,这些含氧基团可与无机纳米颗粒相互作用,有利于无机纳米颗粒的生长.而且在其表面分布的纳米颗粒,还能有效阻止石墨烯纳米片的团聚.这为制备新型石墨烯基纳米颗粒复合材料提供了新的途径^[3].

在本文中,先用微波辅助还原法将氧化石墨烯(GO)制备成为石墨烯(G),再用化学沉淀反应将氢氧化铜($\text{Cu}(\text{OH})_2$)与石墨烯复合,得到氢氧化铜/石墨烯 $[\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}]$ 复合材料,利用多种手段对复合材料的微观结构进行表征,并研究了其对于废水中有机染料污染物的吸附性能.

1 实验部分

1.1 原 料

氯化铜,氢氧化钠,水合肼,氨水,甲基橙均为

化学纯级,氧化石墨烯按照之前文献制备^[4].

1.2 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料的制备

用 0.5 mol/L 的稀氨水将 50 mL 质量浓度为 1 mg/mL 的 GO 水溶液的 pH 值调至 11,再加入 70 μL 水质合肼后,置于微波辅助反应器中反应 2.5 min,将所得石墨烯抽滤并用大量蒸馏水洗涤后 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥备用.

将上面合成的石墨烯 0.4 g,超声分散在 50 mL 蒸馏水中,加入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液 80 mL 后搅拌 30 min.之后逐滴加入一定量的配制好的 0.2 mol/L 的 CuCl_2 溶液 60 mL 搅拌 24 h.将所得产物过滤并用蒸馏水洗涤.30 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥.

1.3 表征与测试

扫描电子显微镜 (SEM) 测试采用 JSM-5510LV (JEOL Co.) 型扫描电子显微镜;X 射线衍射 (XRD) 测试采用 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪;紫外分光光度计检测废水中甲基橙 (MO) 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 SEM 照片分析

图 1 给出了 G 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料的 SEM 照片.从 G 的 SEM 照片中可以看出,G 表面较为平整光滑,而且 G 纳米片存在一定程度的聚集

收稿日期:2015-06-01

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(2014104900005)

作者简介:彭林峰(1989-),男,湖北天门人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料.*通信联系人

情况. 而对于 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料, 石墨烯纳米片较难观察到, 更容易看到颗粒状的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$. 这些 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的尺寸约在 150~400 nm 这个范围. 这表明在化学沉淀过程中, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在石墨烯纳米片表面成核生长, 逐渐将石墨烯纳米片覆盖, 使得石墨烯纳米片不易被观察到.

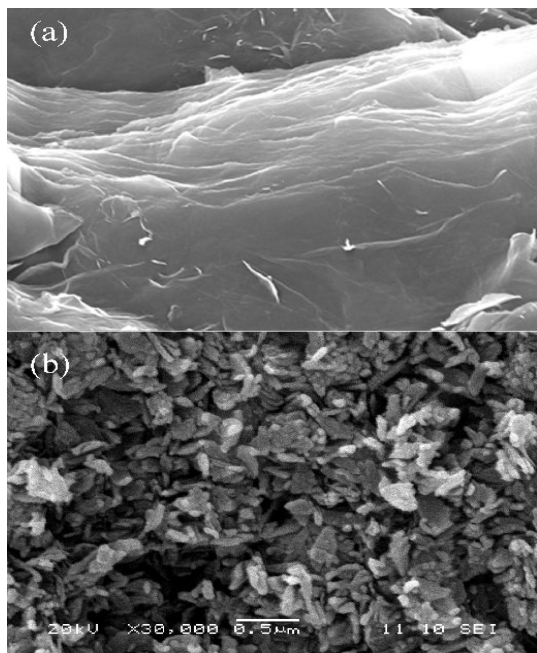


图 1 G(a)与 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料(b)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of G (a) and $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ composite (b)

2.2 XRD 图谱分析

$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料的 XRD 图如图 2 所示. 32.4° 、 35.5° 及 38.7° 处的衍射峰分别为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 002、111 与 130 晶面的衍射峰, 与 JCPDS (13-0420) 标准的 XRD 数据相符^[4]. 在 11° 附近没有观察到 GO 的衍射峰^[5], 说明微波辅助还原法已经将氧化石墨烯还原成为石墨烯^[6]. 结合 SEM 结果, 表明在我们的实验中, 成功制备了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料.

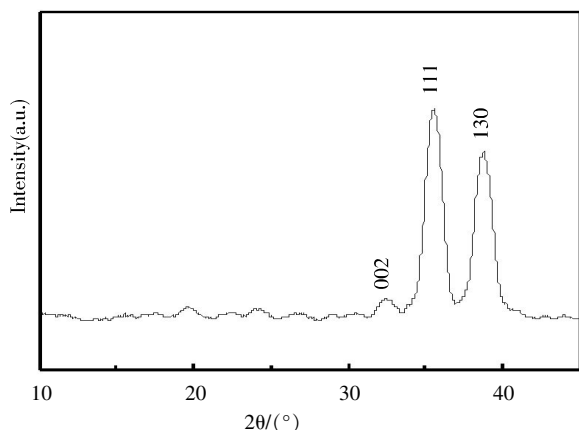


图 2 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ composite

2.3 吸附能力分析

采用质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液模拟有机染料废水, 研究了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料吸附染料的性能. 从图 3 中可以看出, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料用量越多, 它对于甲基橙的吸附率越高. 在温度为 293 K, 复合材料用量为 1.5 mg, 吸附时间为 360 min 的条件下, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料对甲基橙的去除率达到 91.77%. 对于不同用量的复合材料用于吸附时, 值得注意的是甲基橙去除率最大的时间点往往不是 8 h, 这个饱和吸附的时间点一般出现在 4~6 h 之间. 当时间再延长的情况下可能由于超声震荡的能量过高使分子运动过于剧烈使原本被吸附在 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料中的甲基橙分子脱出, 从而使去除率下降.

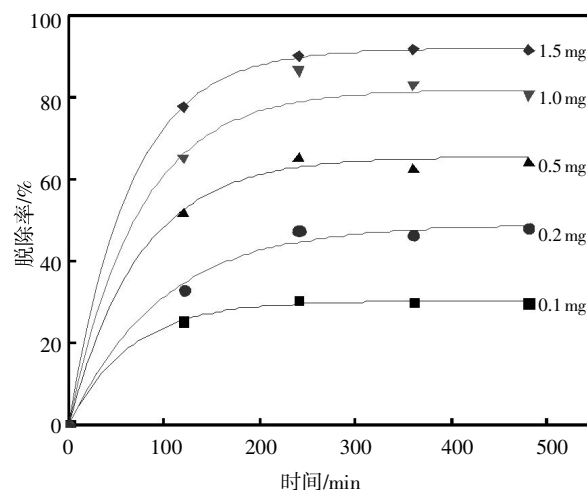


图 3 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料在 293 K 下对甲基橙的脱除率

Fig.3 The removal of methyl orange by $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ composite at 292 K

进一步研究了吸附温度对于复合材料吸附性能的影响, 如图 4 所示. 随着吸附温度的提高,

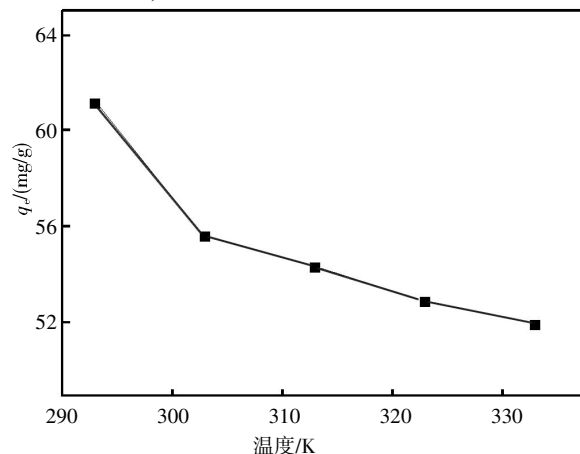


图 4 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料在不同温度下对甲基橙的吸附能力

Fig. 4 The removal ability of methyl orange by $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ composite at different temperatures

$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料对于甲基橙的饱和吸附量逐渐下降,从 293 K 时的 61.18 mg/g 降低到 333 K 时的 51.92 mg/g. 这表明 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料对于甲基橙的吸附机理就是物理吸附,其中不存在化学相互作用. 温度升高使得甲基橙分子运动加剧,已经被吸附在复合材料表面的部分分子倾向于从复合材料中脱出,造成吸附能力下降.

图 5 给出了石墨烯,氢氧化铜与 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料三者对于甲基橙的吸附情况. 选用 1.5 mg 吸附材料,在 293 K 下进行吸附测试. 可以看出纯氢氧化铜对于甲基橙基本上没有吸附能力,表明单独的氢氧化铜并不是用量移除甲基橙的合适吸附材料. 石墨烯对于甲基橙的吸附能力比氢氧化铜的好,但是弱于 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料. 这表明由于石墨烯纳米片上氢氧化铜的存在,有效减弱了石墨烯纳米片的聚集,而且氢氧化铜的高密度使得复合材料易从废水体系中分离回收,再次利用.

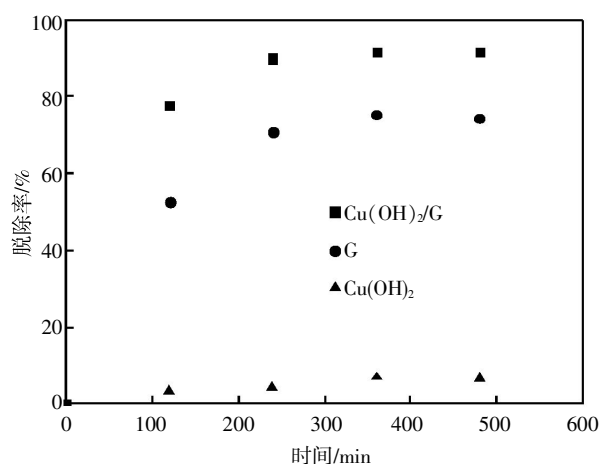


图 5 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料, G 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 对甲基橙的吸附能力

Fig.5 The removal of methyl orange by $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ composite, G and $\text{Cu}(\text{OH})_2$

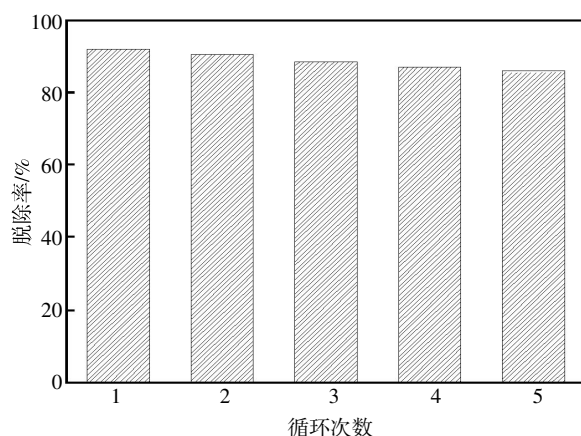


图 6 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料对于甲基橙的反复吸附能力
Fig. 6 Adsorption cycles of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ composite for the removal of Cr(VI)

图 6 就是 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料对于甲基橙的反复吸附情况. 将吸附后的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料离心分离出,并在乙醇中搅拌 2 h,除去吸附在复合材料中的甲基橙^[7].干燥后再取 1.5 mg 的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料反复用于吸附实验.从图 6 中可以看出经过 5 次循环吸附后, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料对于甲基橙的吸附率仍有 85.68%,这表明复合材料容易从废水体系中分离回收,反复利用.

3 结 语

成功制备了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料,用扫描电镜与 X 射线衍射对复合材料的微观结构进行表征.由于石墨烯纳米片上氢氧化铜的存在,有效减弱了石墨烯纳米片的聚集.氢氧化铜与石墨烯两者之间的相互作用,使得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料具有良好的染料吸附性能,而且氢氧化铜的高密度使得复合材料易从废水体系中分离回收,再次利用.

致 谢

本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 H, WANG H, ZHANG X. Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification[J]. *Adv Mater*, 2015, 27: 249–254.
- [2] ANDJELKOVIC I, TRAN D N H, KABIRI S, et al. Graphene aerogels decorated with α ferrihydrite nanoparticles for efficient adsorption of arsenic from contaminated waters[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 9758–9766.
- [3] LI L, FAN L, DUAN H, et al. Magnetically separable functionalized graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin as an excellent adsorbent for dye removal[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 37114–37121.
- [4] SONG X Y, SUN S X, ZHANG W M, et al. Synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires at aqueous–organic interfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5200–5205.
- [5] LI L Y, XIA K Q, LI L, et al. Fabrication and characterization of free-standing polypyrrole/graphene oxide nanocomposite paper[J]. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 908–915.
- [6] LIU S, TIAN J, WANG L, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag nanoparticles/graphene nanosheet composites and their application for hydrogen peroxide

- detection[J]. J Nanopart Res, 2011;13, 4539–4548.
- [7] LI B, CAO H, YIN G. Mg (OH)₂ reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water [J]. J Mater Chem, 2011;21, 13765–13768.

Preparation and characterization of copper hydroxide/graphene composite

PENG Lin-feng, WANG Yang, LIU Jing-ya, LI Liang

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

Abstract: To reduce the aggregation of graphene nanosheets and obtain graphene-based composites with high performance, the composites of graphene and copper hydroxide were successfully prepared via the microwave-assisted reduction of graphene oxide and the subsequent chemical deposition of copper hydroxide on the graphene nanosheets. Scanning electron microscope and X-ray diffraction were carried out to characterize the copper hydroxide/graphene composite. The results indicate that the aggregation of graphene nanosheets is reduced due to the uniform distribution of the copper hydroxide/graphene nanoparticles on the graphene nanosheets. Moreover, the corresponding adsorption performance of methyl orange from waste water is also investigated. For the copper hydroxide/graphene composite, the removal efficiency is 91.77%. Compared with copper hydroxide, significantly improved adsorption activity of the composite is obtained due to the interaction between graphene nanosheets and the copper hydroxide/graphene. Compared with graphene, the composite can be easily separated from solution after adsorption. After simply washing with ethanol, the composite can be reused without any obvious loss of adsorption capability. These features make the copper hydroxide/graphene composite an excellent candidate in the field of waste water treatment.

Keywords: grapheme; copper hydroxide; chemical deposition; adsorption

本文编辑: 龚晓宁