

文章编号:1674-2869(2018)04-0410-05

氮掺杂石墨烯/氧化亚铜复合凝胶的制备与性能

李亮,陈海春,邱唯楚,申小松,喻航达,喻湘华
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:为了拓展石墨烯凝胶材料在污水处理领域的应用,以氧化石墨烯与氢氧化铜为前驱物,氨水为氮源,葡萄糖为还原剂,利用一步水热法制备了氮掺杂石墨烯/氧化亚铜(NG/Cu₂O)复合凝胶材料。采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜表征产物的微观形貌与结构,通过紫外-可见分光光度计测试NG/Cu₂O复合材料在不同的光照环境下对罗丹明B(RhB)染料所表现出的吸附降解性能。实验结果表明,与NG凝胶相比,NG/Cu₂O复合凝胶材料表现出更好的吸附与催化降解能力,且在紫外光的光照环境下对RhB染料的吸附降解性能最佳。

关键词:氮掺杂石墨烯;氧化亚铜;复合材料;凝胶

中图分类号:O633 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.012

Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene/Cuprous Oxide Composite Hydrogels and Their Performance

LI Liang, CHEN Haichun, QIU Weichu, SHEN Xiaosong, YU Hangda, YU Xianghua

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To expand the application of graphene hydrogel in waste water treatment, an efficient one-step hydrothermal method was developed for the synthesis of nitrogen-doped graphene/cuprous oxide (NG/Cu₂O) composite hydrogel using graphene oxide and Cu(OH)₂ as the precursors, ammonia as the nitrogen source, glucose as the reducing agent. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were conducted to characterize the morphology and structure of the composites. The adsorption/degradation properties for Rhodamine B (RhB) of NG/Cu₂O composite hydrogel were evaluated by ultraviolet-visible spectrophotometer. The experimental results showed that compared with NG hydrogel, the NG/Cu₂O composite hydrogel possessed better adsorption/degradation ability for RhB, especially under UV light irradiation.

Keywords: nitrogen-doped graphene; cuprous oxide; composite; hydrogel

随着现代社会的进步和工业的快速发展,水资源污染越来越严重,在21世纪提倡绿色发展和环保主义的大时代背景下,废水处理技术也越来越受到大家的关注,尤其是染料废水处理技术^[1-7]。目前,一系列针对染料的吸附降解试剂,如二氧化钛、氧化锌、硫化镉等被广泛报道。但是这些材料

的毒性与低去除效率阻碍了它们在染料废水处理领域进一步的应用。众所周知,氧化亚铜(cuprous oxide, Cu₂O)是人类较早开发利用的矿物材料之一,具有很好的催化活性,其催化活性在可见光下就能被激发,而且Cu₂O无毒、廉价,所以具有光催化性能的Cu₂O在废水污染治理方面有很大

收稿日期:2018-01-09

基金项目:武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017001);2017年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201710490004)

作者简介:李亮,博士,教授。E-mail: msell08@163.com

引文格式:李亮,陈海春,邱唯楚,等.氮掺杂石墨烯/氧化亚铜复合凝胶的制备与性能[J].武汉工程大学学报,2018,40(4):410-414.

的应用前景^[8-11]。Tu等^[12]在再生纤维素和氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的复合薄膜微孔结构中原位合成Cu₂O,制备出一种薄膜状的可见光光催化剂。Hong等^[13]采用水相合成方法制备出一种高催化活性的石墨烯/氧化亚铜复合纳米材料,并研究了石墨烯/氧化亚铜复合纳米材料对甲基橙染料的光催化降解性能。目前对石墨烯与Cu₂O复合材料的研究主要集中在对其粉体材料的研究,在完成染料的吸附降解后需要利用高速离心分离技术将复合材料从废水体系中分离出来,耗时耗力。

石墨烯材料具有较大的比表面积,在水热条件下容易形成三维多孔结构的凝胶。本研究利用一步水热法制备出氮掺杂石墨烯(nitrogen-doped graphene, NG)与Cu₂O的三维复合凝胶材料NG/Cu₂O,对复合凝胶的形貌和结构进行了表征,并研究NG/Cu₂O复合凝胶在不同种类的光照环境下对罗丹明B(Rhodamine B, RhB)染料表现出的吸附降解性能,结果表明在紫外光下复合凝胶对RhB的吸附降解能力最好。

1 实验部分

1.1 实验原料

GO(实验室自制),氨水(西陇化工股份有限公司,AR),葡萄糖(C₆H₁₂O₆)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);氢氧化钠(NaOH)(郑州兴旭源化工有限公司,AR),氯化铜(CuCl₂)(天津市恒兴化学试剂制造有限公司,AR)。

1.2 材料的制备

1.2.1 NG凝胶的制备 根据文献^[14-15]制备GO,并配制30 mL质量浓度为2 mg/mL的GO悬浮液,依次向烧杯中加入少量氨水和0.39 g葡萄糖,搅拌均匀。待溶液完全混合后将混合液转移到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,在120℃反应2 h,自然冷却至室温后取出产物,用去离子水洗净,即得到NG水凝胶。产物冻干保存。

1.2.2 NG/Cu₂O复合凝胶的制备 分别配制好浓度为0.2 mol/L的NaOH溶液和浓度为0.1 mol/L的CuCl₂溶液。量取10 mL配制好的NaOH溶液置于烧杯中,接着向烧杯中滴加5 mL配制好的CuCl₂溶液。然后将上述混合液滴加到30 mL质量浓度为2 mg/mL的GO悬浮液中,搅拌充分后依次向烧杯中加入少量氨水和0.39 g葡萄糖,后转移到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。在120℃反应12 h,自然冷却至室温取出产物,用去离子水洗净,得到NG/Cu₂O复合水凝胶。复合水凝胶冻干保存。

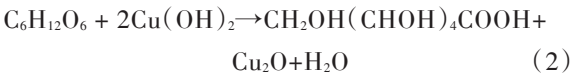
1.3 表征与测试

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(JSM-5510LV,日本电子株式会社)与X射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)仪(XD-5A, Shimadzu公司)分别用来表征样品的微观形貌与结构。紫外可见分光光度(ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-vis)计(TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司)用来观测样品对染料的降解情况。

2 结果与讨论

2.1 NG/Cu₂O复合凝胶产物合成示意图

图1所示为NG/Cu₂O复合凝胶产物合成示意图,涉及到的主要化学反应有:



其中NaOH与CuCl₂的反应在常温下进行,然后将生成的Cu(OH)₂与GO溶液混合,再将混合溶液倒入水热反应釜中。C₆H₁₂O₆还原Cu(OH)₂生成Cu₂O的反应在高温下完成,最终得到目标产物凝胶。

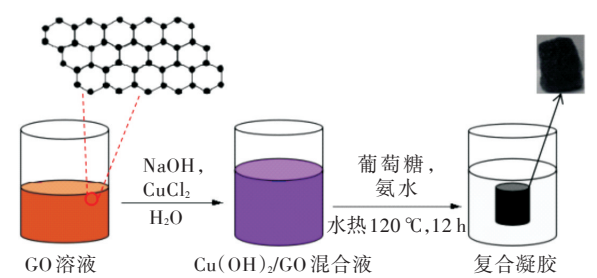


图1 NG/Cu₂O复合凝胶的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of NG/Cu₂O composite hydrogel

研究了加入不同量的CuCl₂和NaOH溶液对最终得到NG/Cu₂O的影响,如图2所示。明显可以观察到,加入不同量的CuCl₂和NaOH溶液得到NG/Cu₂O的宏观形貌均不相同。当加入5 mL CuCl₂和10 mL NaOH溶液时,得到的NG/Cu₂O复合凝胶最稳定,结构最完整,如图2(b)所示。其余3种加入量得到的NG/Cu₂O复合凝胶,要么未形成凝胶整体,要么得到的凝胶结构不完整。

2.2 SEM与XRD表征

NG凝胶和NG/Cu₂O复合凝胶在相同放大倍率下的SEM图如图3所示。由图3(a)可以看到NG凝胶的片层结构比较完整,且片层表面较为光

滑;由图 3(b)可以明显看到石墨烯的片层结构,且片层表面有一些颗粒(图中圆圈画出),粒径在 300 nm~500 nm,而石墨烯片层结构的粒径是微米级的,表明在复合凝胶中 Cu₂O 以颗粒状分布在 NG 片层表面。

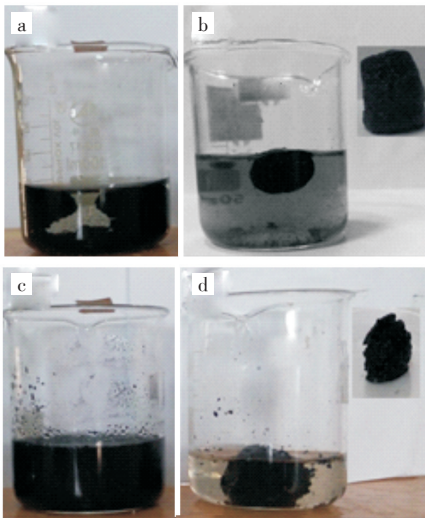


图2 加入不同量的 CuCl₂和 NaOH 溶液反应得到的 NG/ Cu₂O 复合产物宏观图:
(a) 5 mL CuCl₂与 5 mL NaOH, (b) 5 mL CuCl₂与 10 mL NaOH, (c) 10 mL CuCl₂与 10 mL NaOH, (d) 5 mL CuCl₂与 15 mL NaOH
Fig. 2 Photographs of NG/Cu₂O composites prepared using different volumes of CuCl₂ and NaOH solution: (a) 5 mL CuCl₂ and 5 mL NaOH, (b) 5 mL CuCl₂ and 10 mL NaOH, (c) 10 mL CuCl₂ and 10 mL NaOH and (d) 5 mL CuCl₂ and 15 mL NaOH

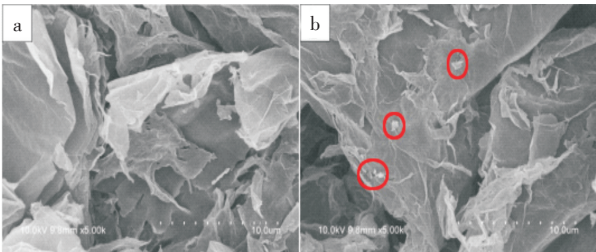


图3 (a)NG 凝胶和(b)NG/Cu₂O 复合凝胶的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of (a) NG hydrogel and (b) NG/Cu₂O composite hydrogel

用 XRD 进一步表征复合凝胶的结构,图 4 给出了 GO 与 NG/Cu₂O 复合凝胶的 XRD 图。GO 在 2 θ 值约为 12° 处的衍射峰对应为 GO (001) 衍射面; NG/Cu₂O 复合凝胶中,GO 的衍射峰消失,出现了对应于 Cu₂O 的特征衍射峰,这些特征峰对应于 Cu₂O 的 (110), (111), (200), (220), (311) 的晶面:表明通过水热反应,GO 转变为了石墨烯,葡萄糖成功将 Cu(OH)₂ 还原成 Cu₂O。

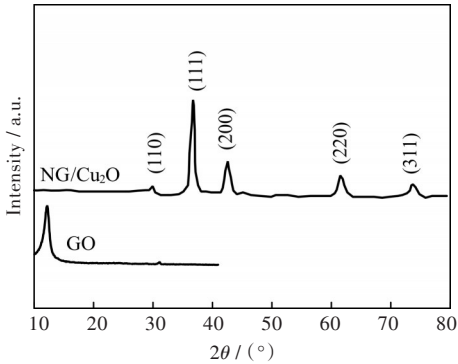


图4 GO 与 NG/Cu₂O 复合凝胶的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of GO and NG/Cu₂O composite hydrogel

2.3 NG/Cu₂O 复合凝胶吸附降解 RhB

为研究 NG 凝胶与 NG/Cu₂O 复合凝胶在不同光照环境下对 RhB 染料的吸附性能,将 4 mg 的 RhB 溶于 600 mL 水中得到一定质量浓度的 RhB 溶液。在每组实验中,分别取 10 mL RhB 溶液,加入 5 mg 凝胶样品,取凝胶浸泡时间分别为 0 h、0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h 的溶液进行 UV-vis 测试。

图 5(a)~图 5(b)为在自然光条件下 RhB 染料溶液被 NG 凝胶和 NG/Cu₂O 复合凝胶浸泡不同时间后的 UV-vis 谱图,图中的曲线与左上方的样品图一一对应。从图 5(a)中可以明显看出,随着浸泡时间的增加,RhB 染料的 UV-vis 谱的吸光度逐渐减小,表明容器中的 RhB 染料浓度逐渐减小,说明 NG 凝胶对 RhB 染料有一定的吸附能力;吸附 6 h 后染料的吸光度仍保持在 50% 左右,表明该材料对 RhB 染料的吸附效果并不是很好。从图 5(b)中可以明显看出,随着浸泡时间的增加,RhB 染料的 UV-vis 谱的吸光度逐渐减小且减少的幅度很大;吸附 6 h 后 RhB 染料的吸光度接近 0,而且样品瓶中的染料近乎透明,表明 RhB 染料经过 6 h 就被 NG/Cu₂O 复合凝胶完全吸附降解。

图 5(a)和图 5(b)表明,NG/Cu₂O 复合凝胶对 RhB 染料的吸附效果较 NG 凝胶对 RhB 染料的吸附效果优异许多,这表明在复合材料中除凝胶的三维孔状结构具有吸附作用之外,复合凝胶中的 Cu₂O 对 RhB 染料的催化降解起关键作用。

进一步研究了在无光与紫外光条件下 NG/Cu₂O 复合凝胶对 RhB 染料的吸附降解性能,如图 5(c)~图 5(d)所示,图中曲线与左上方样品图一一对应。由图 5(c)可知,随着时间的增加,RhB 染料的 UV-vis 谱的吸光度逐渐减少,且样品瓶中的染料颜色逐渐变透明,表明 RhB 染料的浓度逐渐降低,说明 NG/Cu₂O 复合凝胶在无光条件下也能对 RhB

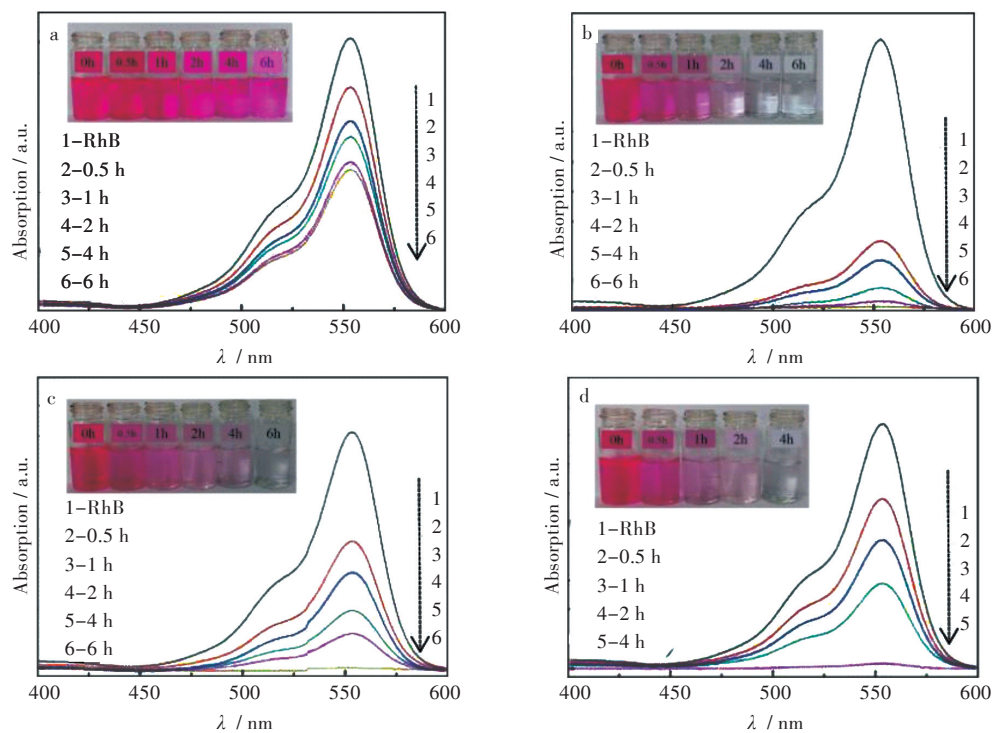


图5 RhB复合凝胶浸泡不同时间后的UV-vis谱:在自然光条件下(a)NG,(b)NG/Cu₂O,在(c)无光,(d)紫外光条件下NG/Cu₂O

Fig. 5 UV-Vis spectra of RhB after dipping by hydrogel at different times : (a) NG hydrogel and (b) NG/Cu₂O composite hydrogel under visible light, NG/Cu₂O composite hydrogel (c)in dark and (d)under ultraviolet light

染料进行较好的吸附降解,但无光的吸附效果还是低于自然光条件下的吸附降解效果。从图5(d)中可以看出,NG/Cu₂O复合凝胶在紫外光的条件下对RhB染料表现出很好的吸附降解能力,仅用4 h就将RhB染料完全吸附降解,且图中的样品被吸附后几乎变成透明。

综上所述,在不同光照环境下NG/Cu₂O复合凝胶对RhB染料的吸附降解效果不完全相同,这是因为复合凝胶中的Cu₂O在不同光照条件下的催化活性不一样,紫外光较容易增加Cu₂O的光催化活性,提高材料的降解性能。

进一步研究了加入不同质量的复合凝胶在紫外光条件下对RhB去除能力的影响及对不同浓度RhB去除能力的影响,如图6所示。复合凝胶对RhB的去除效率随复合凝胶用量的增加逐渐增大;复合凝胶对较低浓度的RhB溶液的去除能力较好,4 h后几乎全部去除RhB。文献^[16-17]的研究结果表明石墨烯凝胶对RhB去除能力较差,石墨烯/壳聚糖/银复合凝胶在可见光下对RhB的去除约60%,在紫外光下能约90%^[17],本研究制备的NG/Cu₂O复合凝胶对RhB去除能力更好。

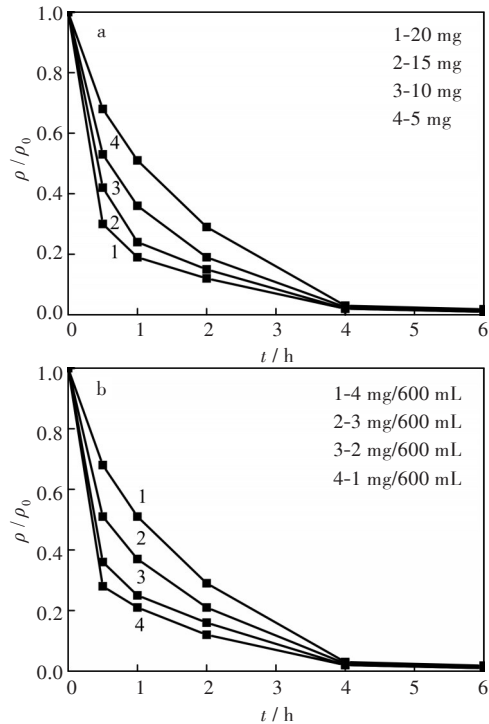


图6 (a)加入不同质量的复合凝胶在紫外光条件下对RhB的去除能力,(b)5 mg的复合凝胶在紫外光条件下对不同浓度RhB的去除能力

Fig. 6 (a) Removal properties of composite hydrogel with different mass at different times under ultraviolet light, (b) removal properties of composite hydrogel in different RhB mass concentrations under ultraviolet light

3 结 语

利用一步水热法制备出 NG/Cu₂O 复合凝胶材料,成功实现了石墨烯与 Cu₂O 复合材料三维凝胶结构的构造,并对复合凝胶的形貌结构及其在不同光照下对 RhB 染料的吸附降解进行了研究。实验结果表明复合凝胶的三维多孔结构与具有光催化性能的 Cu₂O 使 NG/Cu₂O 复合凝胶对 RhB 染料具有良好的吸附降解能力,该复合凝胶材料在染料废水处理领域中有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] TEH C Y, BUDIMAN P M, SHAK K P Y, et al. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (16) : 4363–4389.
- [2] CHETHANA M, SOROKHAIBAML G, BHANDARI V M, et al. Green approach to dye wastewater treatment using biocoagulants [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5) : 2495–2507.
- [3] QU X, ALVAREZ P J J, LI Q, et al. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2013, 47 : 3931–3946.
- [4] CHEN J Y, HAO Y M, LIU Y, et al. Magnetic graphene oxides as highly effective adsorbents for rapid removal of a cationic dye Rhodamine B from aqueous solutions [J]. *RSC Advance*, 2013, 3 : 7254–7258.
- [5] GUPTA S K, KUMAR N M, MISRA R, et al. Synthesis and performance evaluation of a new polymeric composite for the treatment of textile wastewater [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (1) : 13–20.
- [6] GUPTA S S, SREEPRASAD T S, MALIYEKKAL S M, et al. Graphene from sugar and its application in water purification [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 4(8) : 4156–4163.
- [7] QU X L, PEDRO J J, LI Q L. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2013, 47(12) : 3931–3946.
- [8] PAN L, ZOU J J, ZHANG T R, et al. Cu₂O film via hydrothermal redox approach: morphology and photocatalytic performance [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(30) : 16335–16343.
- [9] LI C L, LI Y B, DELAUNAY J J, et al. A novel method to synthesize highly photoactive Cu₂O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(1) : 480–486.
- [10] VALVO M, REHNLUND D, LAFONT U, et al. The impact of size effects on the electrochemical behaviour of Cu₂O-coated Cu nanopillars for advanced Li-ion microbatteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25) : 9574–9586.
- [11] KECSNOVITY E, ENDRŐDI B, TOTTH P S, et al. Enhanced photoelectrochemical performance of cuprous oxide/graphene nanohybrids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (19) : 6682–6692.
- [12] TU K, WANG Q, LU A, et al. Portable visible-light photocatalysts constructed from Cu₂O nanoparticles and graphene oxide in cellulose matrix [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (13) : 7202–7210.
- [13] HONG C, JIN X, TOTLEBEN J, et al. Graphene oxide stabilized Cu₂O for shape selective nanocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (20) : 7147–7151.
- [14] 李亮, 胡军, 班兴明, 等. 石墨烯的制备及表征 [J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(8) : 46–50.
- [15] 朱芬, 张新敏, 余潇, 等. 氮掺杂石墨烯凝胶的制备与表征 [J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(3) : 259–262.
- [16] QIU L J, WAN W C, TONG Z Q, et al. Controllable and green synthesis of robust graphene aerogels with tunable surface properties for oil and dye adsorption [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42 (2) : 1003–1009.
- [17] JIAO T F, ZHAO H, ZHOU J X, et al. The self-assembly reduced graphene oxide nanosheet hydrogel fabrication by anchorage of chitosan/silver and its potential efficient application toward dye degradation for wastewater treatments [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3 (12) : 3130–3139.

本文编辑: 苗 变