

GO/TiO₂ 复合纳米材料对四环素的吸附作用及其再生效果研究

祝 林, 许子牧*

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用 Hummers 法制备的氧化石墨烯利用水热法获得氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 负载二氧化钛 (titanium dioxide, TiO₂) 复合材料 (GO-TiO₂), 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、氮气吸附-脱附、Zeta 电位等方法对材料进行表征。研究接触时间、温度、溶液 pH 值、初始 TC 浓度和离子强度等条件对 GO-TiO₂ 吸附四环素 (Tetracycline, TC) 性能的影响, 并考察 DBD 等离子降解处理后吸附剂的再生效率。结果表明, GO-TiO₂ 复合材料对 TC 具有良好的吸附性能, 并且该吸附过程受溶液 pH 和离子强度影响显著。此外, 该吸附过程是一种单层的化学吸附和自发吸热过程。DBD 等离子体对 GO-TiO₂ 和 GO 表面的 TC 处理后, 由于 TiO₂ 的催化作用使得 GO-TiO₂ 再生效果比 GO 更好, 并且再生后的 GO-TiO₂ 在溶液中对 TC 仍有很高的吸附能力。

关键词: 氧化石墨烯; 吸附; 四环素; 再生

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2019)06-0995-08

Adsorption performance of tetracycline by GO/TiO₂ composites and their regeneration capacity

ZHU Lin, XU Zimu

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract: In this research, Graphene oxide prepared by Hummers is used to loaded with titanium dioxide composites (GO-TiO₂) by hydrothermal method. Material characterizations were carried out by using the X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), BET and Zeta in details. The effects of contact time, temperature, solution pH, initial TC concentration and ionic strength on the adsorption of Tetracycline (TC) on GO-TiO₂ were investigated, and investigated the regeneration efficiency of the adsorbent after DBD plasma degradation treatment. Experimental results showed that the GO-TiO₂ composites have significantly high adsorption capacity on TC, and the adsorption process is significantly affected by the pH and ionic strength of the solution. In addition, the adsorption process is monolayer chemical adsorption with spontaneous nature and endothermic. After the treatment of GO-TiO₂ and GO surface TC by DBD plasma, the regeneration effect of GO-TiO₂ is better than that of GO due to the catalytic effect of TiO₂, and the regenerated GO-TiO₂ still showed a high adsorption affinity for TC in solution.

Key words: graphene oxide; adsorption; tetracycline; regeneration

污水处理厂是再生水来源的主要途径之一, 有助于解决水资源短缺和水质恶化等地区问题。传统的污水处理厂虽然对传统的有机污染物具有良好的去除能力, 但不能有效的去除抗生素。废水中的抗生素排入环境后容易积累、不易被降解, 对自然环

境和人体健康产生威胁^[1]。四环素 (Tetracycline, TC) 作为目前畜牧业、医疗、农业中运用最广泛的抗生素之一, 过量使用会降低抗生素对人类和动物的使用效率^[2]。因此, 为了保护环境 and 人类健康发展, 众多的处理方法用于处理环境中的抗生素, 如

收稿日期: 2019-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(51807046), 安徽省自然科学基金(1708085MB47)和医学物理与技术安徽省重点实验室开放基金项目(LMPT2017Y7BP0U1581)共同资助。

作者简介: 祝 林, 硕士研究生。E-mail: 18355194641@163.com

* 通信作者: 许子牧, 博士, 副教授。E-mail: xzm666@hfut.edu.cn

电化学氧化法^[3]、高级氧化法^[4]、吸附法^[5]、光催化法^[6]、等离子体降解法^[7]等。其中,传统的吸附法因具有高效性、经济性和广泛的适用性等优势而得到广泛的关注和研究。

在众多的吸附材料中,氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为一种石墨烯的衍生物,具有极高的比表面积和丰富的含氧官能团。此外,氧化石墨烯具有的共轭 π 键结构通过 π - π 共轭作用可与有机分子形成较强的相互作用^[8]。TiO₂在紫外光的照射和光解的过程中会产生如H₂O₂、O₃等氧化物质和活性基团,这些物质具有的强氧化性可以将有机物氧化成小分子的有机物或无机物^[9-10]。

虽然吸附法能有效的富集TC,但是不能循环利用、彻底降解TC。使用后的吸附剂会成为富含高浓度有机污染物的危险物质,通常采用燃烧或掩埋的方式进行处理,存在二次污染的风险。目前,溶剂再生和热再生是碳质吸附剂再生的两种主要途径。其中,溶剂再生的再生效率主要取决于溶剂和环境条件,在处理复杂的污染物中,溶剂的选择范围窄。热再生方法再生效率高,但再生过程中的碳损失较大且投资运行费用高。等离子体是物质的第四种基本状态,它被定义为部分电离气体,包括各种反应物质(OH·, O₃, H₂O₂等)、电场、紫外照射等。DBD等离子体因其反应性强、电子密度高、操作方便环境相容性好等优点^[11],在生物医学应用、材料加工、废水处理等领域受到广泛关注。通过等离子体的强氧化性来降解污染物,同时再生吸附材料是一种高效而又清洁的方法^[12]。

本研究制备了氧化石墨烯负载二氧化钛复合材料(GO-TiO₂),并采用X射线光电子光谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)、低温氮气吸附-脱附(BET)、Zeta电位等方法对其进行表征。另外,采用了静态批实验方法探究了溶液温度、TC浓度、固液比、pH和离子强度对GO-TiO₂吸附TC性能的影响。此外,利用DBD等离子体处理吸附TC后的GO-TiO₂,考察了复合材料的再生效果。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器

石墨粉(粒径<20 μ m);高锰酸钾,硝酸钠,浓硫酸,盐酸,钛酸四丁酯,乙醇,四环素,氢氟酸(HF),双氧水均来自阿拉丁化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

1.2 吸附剂的制备

氧化石墨烯GO的制备:采用Hummers法合成氧化石墨烯,在冰水混合物中放入1000 mL的三口烧瓶加入200 mL浓H₂SO₄,启动搅拌器搅拌,控制温度保持在0℃左右,加入10 g膨胀石墨和2.5 g NaNO₃,搅拌一段时间后,缓慢加入30 g高锰酸钾,在剧烈搅拌下反应120 min,溶液呈现紫绿色,升温至35℃,继续反应60 min,溶液呈紫绿色,再缓慢加入450 mL去离子水,加热至98℃左右,水解40 min,反应液变成金黄色,缓慢加入一定量的H₂O₂(30%)进行处理,趁热过滤,用5% HCl洗涤过滤,再用去离子水洗涤,直至滤液中检测不到硫酸根离子为止,制得氧化石墨烯。

GO/TiO₂复合纳米材料制备:采用水热法^[13]将500 mg的GO加入到10 mg的钛酸四丁酯和HF的混合溶液。随后,加入50 mL去离子水并用玻璃棒搅拌均匀后,转移至反应釜中;然后将反应体系放置在180℃的恒温箱中24 h,最后将反应过后的产物用去离子水和乙醇的反复洗涤去除杂质,并在60℃的烘箱中进行干燥得到GO-TiO₂复合材料。

1.3 实验设计与方法

取10 mL的聚乙烯离心管,分别加入不同浓度的TC溶液和GO-TiO₂原液,调节pH=5,在恒温摇床中预平衡12 h。利用10 000 r·min⁻¹离心(BECKMAN COULTER 64R)分离吸附剂10 min,取上清液在360 nm峰值处用Arsenazo III分光光度计测定中剩余TC浓度。同时测定不同反应时间(2、4、6、8、10、20、30、45、60、90、120、150、180和240 min。混合液pH为5,TC浓度分别为10、20和30 mg·L⁻¹)和不同实验温度(298、308和318 K,混合液pH为5,TC浓度为30 mg·L⁻¹)。所有吸附数据均为3次测定的平均值。再生实验是将饱和的GO-TiO₂在DBD等离子体仪器中进行降解处理,用降解后饱和的GO-TiO₂再次进行吸附实验(温度为298 K,TC浓度为30 mg·L⁻¹,混合液pH为5),循环次数为5次。

1.4 GO-TiO₂的表征

所有表征仪器:采用日本理学株式会社的max rB XRD测定样品的晶体结构(Cu靶,波长为0.154 nm);采用日本日立株式会社的FE SEM 4 800型场发射SEM对样品的微观形貌进行表征;使用美国Thermo公司的ESCALAB 250射线光电子能谱仪对样品中的元素形态进行分析,光源为单色Al K α (光子能量为486.6 eV),功率为150 W,射线束斑直径为500 μ m,所测元素的电子结合能均以C

1s (284.8 eV 处) 定标。氮气吸附-脱附利用美国 Micromeritics Tristar II 3020 M 进行测定。

2 结果与分析

2.1 GO 与 GO-TiO₂ 的表征

GO 与 GO-TiO₂ 的扫描电镜照片如图 1 所示, 图 1 (a) 中 GO 呈片层状叠加结构, 片层间隙小, 局

部边缘发生卷曲并形成波浪褶皱, 表面相对光滑。图 1 (b) 中相对于(a)图表面多出许多皱褶和孔隙结构, 粗糙的表面增大了吸附材料的表面积, 为吸附条件提供了良好的条件。GO 片层颗粒状团聚物为纳米 TiO₂, 表明 TiO₂ 已负载在 GO 上, 与文献[14] 出现结果一致。

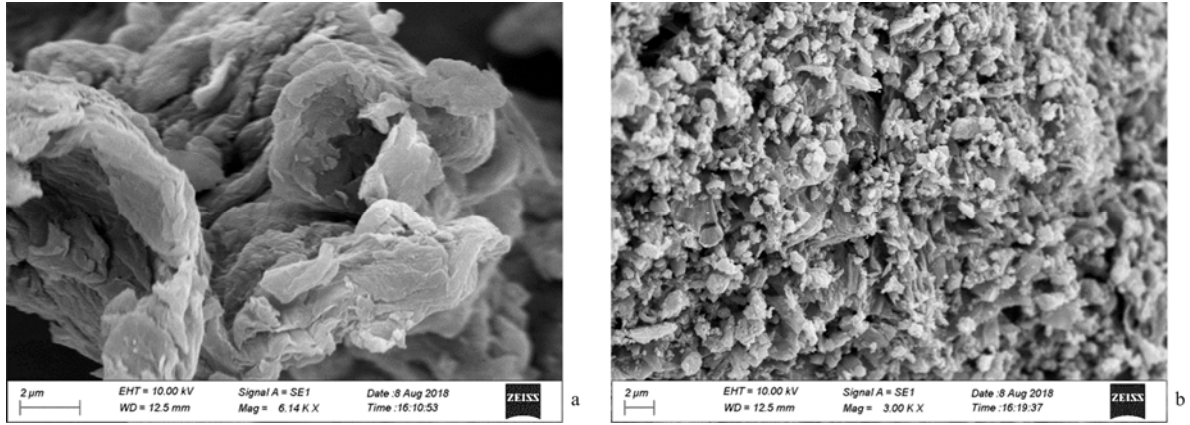


图 1 GO 和 GO-TiO₂ 的 SEM 照片
Figure 1 SEM images of GO and GO-TiO₂

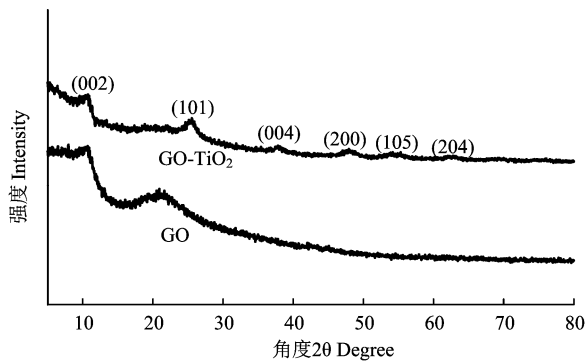


图 2 GO 和 GO-TiO₂ 的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of GO and GO-TiO₂

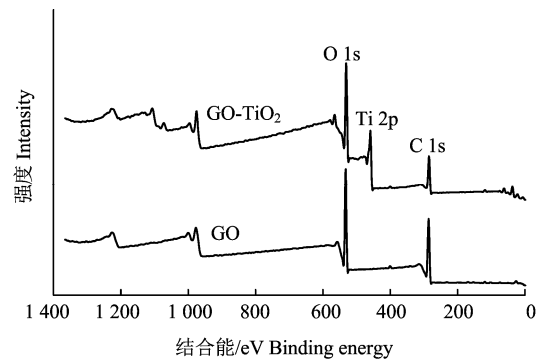


图 3 GO 和 GO-TiO₂ 的 XPS 光谱
Figure 3 XPS spectra of GO and GO-TiO₂

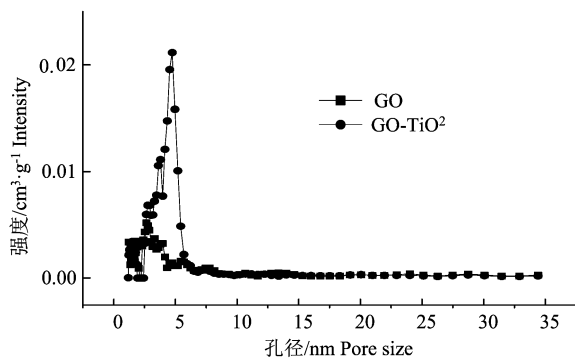


图 4 GO 和 GO-TiO₂ 的孔径分布
Figure 4 DFT based pore size distribution of GO and GO-TiO₂

图 2 为 GO 与 GO-TiO₂ 的 XRD 表征结果, GO 的谱线在 $2\theta=10.3^\circ$ 处的特征吸收峰对应石墨的(002) 晶面。GO-TiO₂ 也出现相似的峰, 说明负载 TiO₂ 后

GO 的结构没有发生了明显变化, GO-TiO₂ 的(002) 晶面峰强的降低可能是 TiO₂ 覆盖在 GO 上导致的。GO-TiO₂ 的谱线中在 $2\theta=25.2(101)$ 、 $2\theta=38.4(004)$ 、 $2\theta=47.89(200)$ 、 $2\theta=54.51(200)$ 和 $2\theta=62.72(204)$ 出现的新特征峰, 表明 TiO₂ 成功负载在 GO 的表面^[15]。

为了研究 GO-TiO₂ 纳米复合材料中表面化学特性, 对 GO 和 GO-TiO₂ 进行了 X 射线光电子(XPS) 分析。如图 3 所示, 在化学结合能 288.78 eV、460.82 eV 和 532.79 eV 处^[16], 分别对应于 C 1s、Ti 2p 和 O 1s 的特征峰, 3 个元素 (C、O 和 Ti) 所占比例分别为 85.48 %、12.90 % 和 1.62 %。图 3 中 GO-TiO₂ 光谱中 Ti 2p 新的特征峰, 表明二氧化钛成功与氧化石墨烯结合。

图 4 给出了 GO、GO-TiO₂ 的氮气吸附脱附孔

径分布曲线，可以看出两种材料的孔径分布曲线相对较窄，在 3~6 nm 范围内 GO-TiO₂ 的孔径大于 GO。由表 1 可知，GO 的比表面积 136.64 m²·g⁻¹，总孔容为 0.13 m³·g⁻¹，平均孔径为 4.37 nm。GO-TiO₂ 的比表面积 187.79 m²·g⁻¹，总孔容为 0.22 m³·g⁻¹，平均孔径为 5.07 nm。对比发现，GO-TiO₂ 的比表面积比 GO 大，这是由于水热法合成的 TiO₂ 具有高于 GO 的比表面积造成的，这有利于 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附。

2.2 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附

动力学用于探究接触时间对 GO-TiO₂ 吸附 TC 影响，阐释了该吸附过程吸附质从液相到吸附剂表

面的传质速率，结果如图 5 所示。从中可以看出，吸附量在前 2 h 迅速增加，在 3 h 左右达到吸附平衡，由于 GO-TiO₂ 表面存在大量吸附点位，但随着 GO-TiO₂ 表面活性位点的减少，吸附量的增加速度逐渐减慢直到平衡。为了进一步解释吸附动力学，采用准一阶动力学模型和准二阶动力学模型对实验数据进行分析。准一阶反应动力学代表吸附速率主要由内扩散和外扩散控制的吸附过程，其方程式为：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{1}$$

其中 Q_t 为 TC 在 t 时刻的吸附量，Q_e 为平衡时的吸附量；k₁ 为拟一级动力学方程常数。

表 1 所有样品的比表面积和空隙结构参数

Table 1 Specific surface area and pore textural parameters of all samples.

样品 Sample	比表面积/m ² ·g ⁻¹ Specific surface area	总孔/cm ³ ·g ⁻¹ Total pore volume	平均孔径/nm Average aperture
GO	136.64	0.13	4.37
GO-TiO ₂	187.79	0.22	5.07

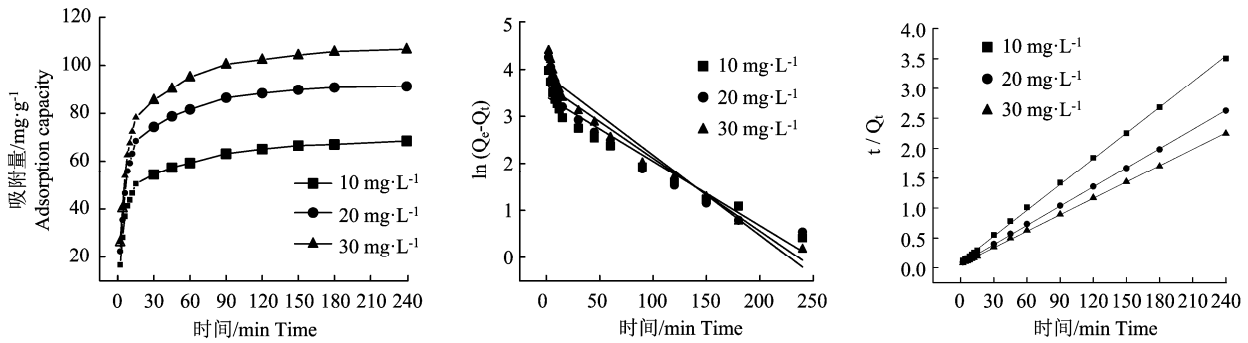


图 5 接触时间对吸附的影响及动力学拟合曲线

Figure 5 Effect of contact time on the adsorption and kinetic model fitted curve

表 2 GO-TiO₂ 对 TC 吸附的动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of TC onto GO-TiO₂

C ₀ /mg·L ⁻¹	Q _m /mg·g ⁻¹	一级动力学 Pseudo-first-order			二级动力学 Pseudo-second-order		
		k ₁ /10 ⁻² min	Q _{e,cal} /mg·g ⁻¹	R ²	k ₂ /μg ¹ min ⁻¹	Q _{e,cal} /mg·g ⁻¹	R ²
10	68.48	1.37	30.32	0.965	2.04	69.69	0.999
20	91.28	1.55	38.76	0.956	1.61	93.63	0.999
30	106.81	1.70	48.24	0.978	1.29	109.4	0.999

准二阶反应动力学代表主要由化学吸附阶段控制吸附速率的吸附过程，方程为：

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{2}$$

其中 k₂ 为二级动力学方程常数。

由表 2 可知，准一级动力学的相关系数 (R²) 分别为 0.965、0.956 和 0.978，平衡吸附量为 30.32、38.76、48.24 mg·g⁻¹。准二级动力学的相关系数 (R²) 都达到了 0.999，并且平衡吸附理论值 (Q_e) 与实验值比较接近，这表明 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附更符合

二级动力学模型^[17]。

吸附等温线通常用于研究吸附过程中吸附质在固液界面上的分布^[17]。在此，对 GO、TiO₂、GO-TiO₂ 以及空白样（仅加入 TC）进行等温线实验，结果如图 6 (a)所示。从中可以看出，水热法制备的具有高比表面积 TiO₂ 对 TC 具有较高的吸附能力^[18]。另外，相较于 GO，负载 TiO₂ 后的 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附能力有所提升。此外，空白实验表明容器对溶液中的 TC 吸附没有影响。

图 6 (b)给出了 GO-TiO₂ 在 298、308 和 318 K

时对 TC 的吸附等温线,可以看出,随着 TC 浓度的增加,GO-TiO₂ 对 TC 的吸附能力显著增加,这表明 TC 在固相和液相之间转化的关键驱动力主要源于 TC 的初始浓度。此外,GO-TiO₂ 对 TC 的吸附能力随着温度的升高而增大,这是高温增加了高氧负离子表面活化官能团的数量并促进了四环素分子的扩散速率导致的。为了探究吸附机理和量化吸附能力,利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行吸附等温线拟合。Langmuir 模型用于描述吸附剂表面的吸附位点均匀分布且被吸附的吸附质之间不会产生相互作用的单分子层吸附^[19],其程式为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}k_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

其中 C_e 为平衡吸附浓度; Q_{\max} 为最大吸附量;

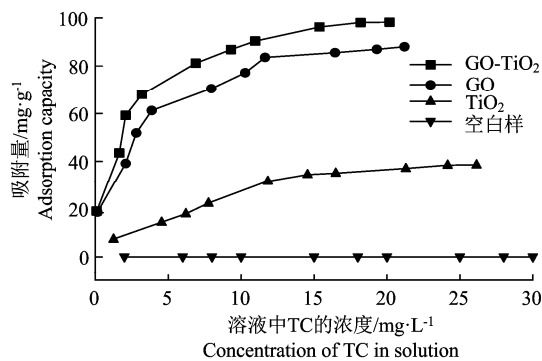


图 6 等温线的对比实验和 GO-TiO₂ 对 TC 吸附的等温线

Figure 6 Isotherm contrast experiment and adsorption isotherms of TC on GO-TiO₂

表 3 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附等温线模型参数

Table 3 Adsorption isotherm model parameters of TC onto GO-TiO₂

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$C_{s,\max} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F / \text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2
298	90.50	1.19	0.999	43.62	3.72	0.920
328	110.74	1.27	0.997	53.50	3.58	0.902
343	131.06	1.73	0.995	70.76	4.05	0.761

从表 3 可以看出,最大吸附量 (Q_{\max}) 随着温度的升高而增大,这说明该吸附过程为吸热过程。为了更好的描述 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附热力学行为,利用热力学模型求得吸附自由能 (ΔG)、吸附焓 (ΔH) 和吸附熵 (ΔS), 参数计算公式如下:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (5)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta S^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p \quad (7)$$

其中: K^0 为标准平衡吸附常数; R (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) 为理想气体常数; T 为开氏温度。吸附平衡常数 $\ln K^0$ 为 $\ln K_d$ 随 C_e 的变化曲线外推至 C_e 至为 0 时的截距,将 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 进行作图 (图 7),

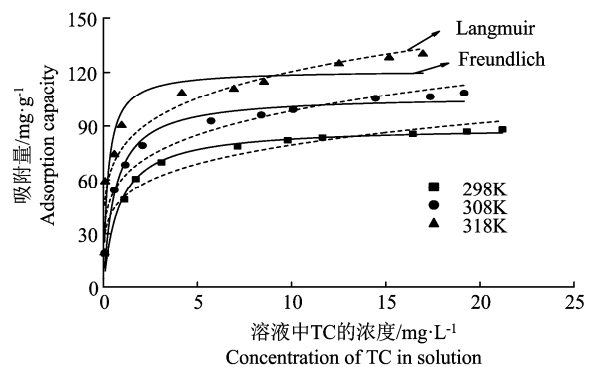
k_L 为 Langmuir 吸附常数;

Freundlich 等温线模型属于经验推导模型,用于描述非均质表面或表面吸附位点吸附的吸附离子之间产生相互作用的表面吸附,方程式为:

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

其中 k_F 为 Freundlich 吸附常数。 $1/n$ 为溶液浓度对平衡吸附量的影响因子。

表 3 给出了 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型等温吸附模型对数据的拟合结果。根据相关系数 (R^2) 可知,相较于 Freundlich 吸附模型,Langmuir 吸附模型能够更好地描述 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附过程。这表明 GO-TiO₂ 表面的吸附位点具有相同的结合能且上述吸附过程主要是单分子吸附。



由斜率和截距可计算吸附的焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)。

如表 4 可知,GO-TiO₂ 对 TC 的吸附过程中 $\Delta G < 0$, 说明其过程是自发进行的化学吸附,随着温度的升高, ΔG 逐渐减小,说明提高温度有利于吸附;吸附过程中 $\Delta H > 0$, 说明吸附是吸热的过程,此外 ΔH 值在 9.26 和 25 之间,结果表明主要吸附剂和被吸附物之间吸引力是由 π - π 键的吸引作用^[20]。而吸附过程中 ΔS 为正值,说明吸附平衡时体系自由度有所增加。

图 8 给出了 TC 在 GO-TiO₂ 上的吸附效率随固液比变化的趋势。从中可以看出,TC 的去除率随着固液比的增加而增加。这是由于 GO-TiO₂ 浓度的增大提供了更多的吸附位点,从而提升的 TC 的去除

率。此外, TC 在 GO-TiO₂ 上的分配系数 K_d 不受固液比的变化而影响, 这是由于分配系数 K_d 是代表吸附能力的独立指标, 而不受吸附剂浓度的影响。

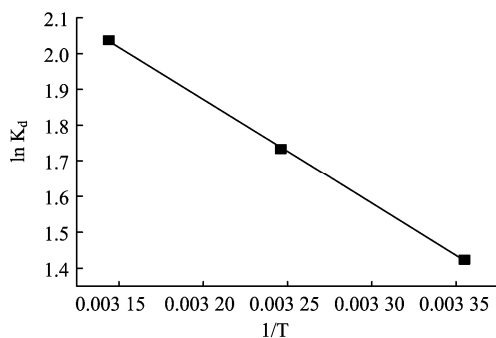


图 7 GO-TiO₂ 吸附 TC 的热力学参数

Figure 7 Thermodynamic parameters for the adsorption of TC on GO-TiO₂.

表 4 在不同温度的热力学参数

T/K	$\Delta G^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0 / J(mol \cdot K)^{-1}$
298	-3.53		
318	-4.44	24.17	92.92
328	-5.39		

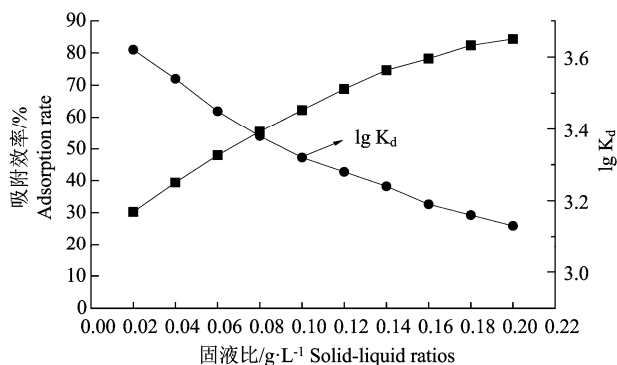


图 8 固液比对 GO-TiO₂ 吸附 TC 的影响

Figure 8 Effect of solid-liquid ratio on the adsorption of TC on GO-TiO₂

水环境中的阳离子可能与 TC 竞争吸附剂表面上的吸附位点, 进而影响 TC 的吸附。因此, 以 Na⁺、K⁺ 和 Ca²⁺ 作为影响吸附的对象通过批量实验研究了金属阳离子对 GO-TiO₂ 吸附 TC 的影响。实验结果如图 9 所示, 可以看出, 随着阳离子浓度的增加 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附量随降低。此外, 含 K⁺ 离子溶液中 GO-TiO₂ 对 TC 吸附量低于含同浓度 Na⁺ 的溶液, 这种情况是由于 K⁺ 的离子半径大于 Na⁺。而 Ca²⁺ 对吸附影响强度高于 Na⁺ 和 K⁺, 这是由于 Ca²⁺ 的价态较高, 会与 TC 分子竞争 GO-TiO₂ 上的结合点位并减少了 π - π 共轭与四环素相互作用。另外 Ca²⁺ 与四环素易形成络合物, 进一步降低了 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附量^[21]。

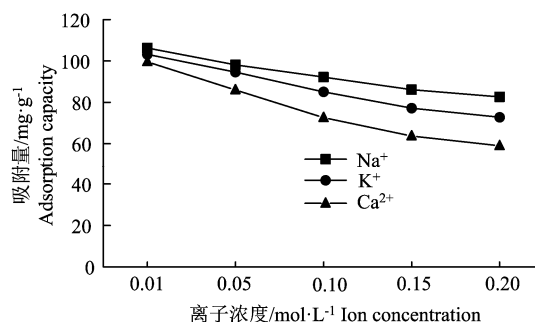


图 9 多种离子强度对 GO-TiO₂ 吸附 TC 的影响

Figure 9 Effect of various ionic strengths on the adsorption of TC by GO-TiO₂

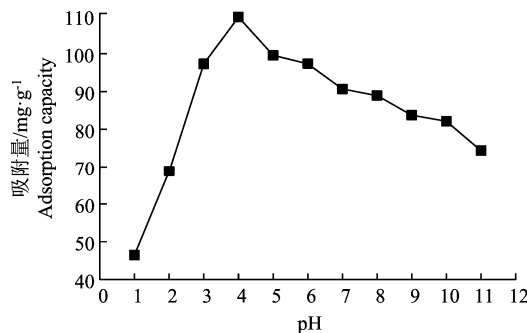


图 10 pH 对 GO-TiO₂ 吸附 TC 的影响

Figure 10 Effect of pH on the adsorption TC.

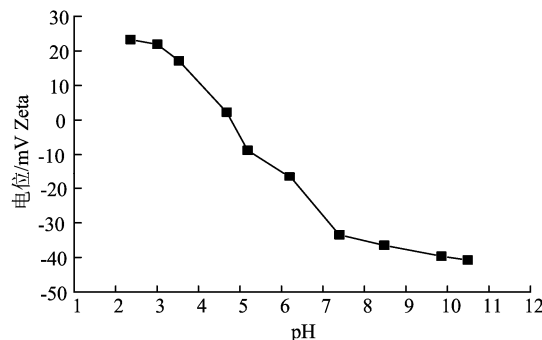


图 11 pH 对 GO-TiO₂ 的 Zeta 电位影响

Figure 11 Effect of pH on Zeta Potential of GO-TiO₂.

溶液 pH 值会影响吸附剂的表面特性和 TC 离子种类的相对分布, 因此是影响 TC 吸附性能的关键因素。图 10 给出了 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附性能随 pH 的变化情况, 由图可知, pH 在 1~4 范围内吸附量有着明显的增长趋势, 在 4~11 范围内呈现缓慢下降的趋势。图 11 给出了 GO-TiO₂ 在不同 pH 值下的 Zeta 电位, 可以看出, GO-TiO₂ 在 1~4 范围带正电荷, 4~11 范围内带负电荷。此外, TC 在 pH < 3.3 时主要以阳离子形式存在, 当 pH 在 3.3~7.7 范围内时, TC 为两性离子, 当 pH > 7.7 时主要以阴离子形式存在^[22-23]。当 pH 值从 1.0 增加到 4 时, TC 和 GO-TiO₂ 间的静电排斥逐渐降低, 因此 TC 的吸附量急剧增加。当 pH > 7.7 时, GO-TiO₂ 表面的

负电荷逐渐增加导致与 TC 阴离子间的静电排斥作用不断增强,同时静电斥力也抑制 π - π 键的相互吸引作用,因此吸附量不断降低^[24]。

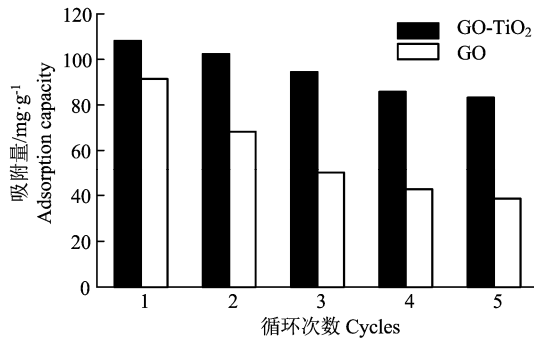


图 12 等离子处理后 GO 和 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附量
Figure 12 Adsorption amount of TC on GO and GO-TiO₂ after plasma treatment

2.3 等离子体对吸附材料的再生效果

循环再生的 GO-TiO₂ 和 GO 对 TC 的吸附能力如图 12 所示。结果表明,经过第一次吸附再生循环,GO-TiO₂ 对 TC 的吸附效果从 108.32 mg·g⁻¹ 下降到

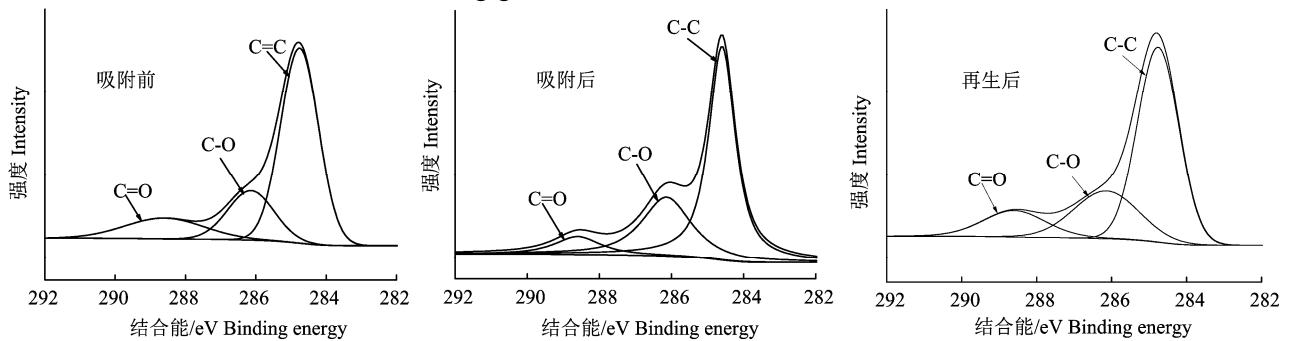


图 13 GO-TiO₂ 吸附前、吸附后和再生后的 XPS
Figure 13 XPS spectra of GO-TiO₂ before, after TC adsorption and after regeneration

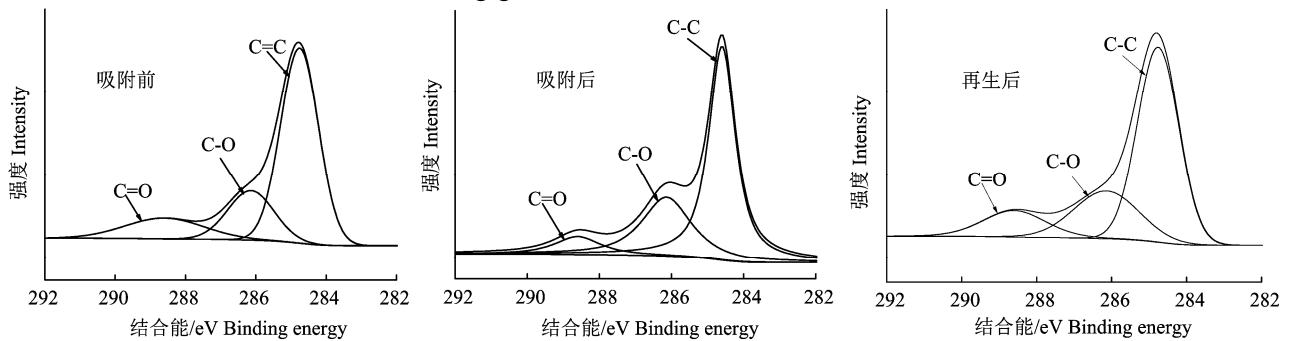


图 14 GO-TiO₂ 吸附前、吸附后和再生后的 C1s 图谱
Figure 14 C 1s of GO-TiO₂ before, after TC adsorption and regeneration.

表 5 GO-TiO₂ 在吸附前、吸附后和再生后的 XPS C1s 图谱结果

Table 5 Results of XPS C 1s spectra of GO-TiO₂ before and after TC adsorption and after regeneration

C 1s	特征峰 Peaks	吸附前 Before-adsorption		吸附后 After-adsorption		再生后 Regeneration	
		Be (eV)	所占比例 proportion	Be (eV)	所占比例 proportion	Be (eV)	所占比例 proportion
	C-C	284.75	65.51	284.74	60.76	284.76	65.07
	C-O	286.14	20.19	286.14	30.46	286.14	21.19
	C=O	288.60	14.61	288.60	8.08	286.60	13.74

为了证明 GO-TiO₂ 的 TC 吸附能力及其较强的再生能力,将吸附前后和等离子体处理后的 GO-TiO₂ 进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。图 13 是 3 种状态的 GO-TiO₂ 全谱,吸附后吸附剂的 N 1s 轨道特征峰明显大于吸附前的 N 1s 特征峰,说明 TC 被成功吸附。而处理后的 N 1s 特征峰略大于吸附前,这可能是由于 TC 被降解过程中产生少

量的含 N 衍生化合物。由此可知,吸附在 GO-TiO₂ 上的 TC 被充分降解。图 14 为 GO-TiO₂ 吸附 TC 前后和再生后 C 1s 的 XPS 光谱,官能团的相对含量见表 5 所列,可观察到 GO-TiO₂ 的 C-C、C-O、C=O 基团分别在 284.75、286.14 和 288.60 eV 的结合能。在 TC 吸附后的 C-C、C-O 键含量降低,C=O 基团的含量增加,说明 TC 吸附在 GO-TiO₂ 的表面结构,

101.20 mg·g⁻¹; 而 GO 对 TC 的吸附效果从 98.67 mg·g⁻¹ 下降到了 65 mg·g⁻¹。第 5 个循环后,GO-TiO₂ 对 TC 的吸附效果降为 87.96 mg·g⁻¹,而 GO 对 TC 的吸附效果只能达到 38 mg·g⁻¹。分别为原始原生吸附剂吸附能力的 81.20 % 和 38.51 %,表明在 TiO₂ 的催化作用下 DBD 等离子体处理可有效循环再生 GO-TiO₂,循环再生后的 GO-TiO₂ 在水溶液中对 TC 仍表现出较高的吸附亲和力。

图 13 GO-TiO₂ 吸附前、吸附后和再生后的 XPS
Figure 13 XPS spectra of GO-TiO₂ before, after TC adsorption and after regeneration

量的含 N 衍生化合物。由此可知,吸附在 GO-TiO₂ 上的 TC 被充分降解。图 14 为 GO-TiO₂ 吸附 TC 前后和再生后 C 1s 的 XPS 光谱,官能团的相对含量见表 5 所列,可观察到 GO-TiO₂ 的 C-C、C-O、C=O 基团分别在 284.75、286.14 和 288.60 eV 的结合能。在 TC 吸附后的 C-C、C-O 键含量降低,C=O 基团的含量增加,说明 TC 吸附在 GO-TiO₂ 的表面结构,

其中 GO 对 TC 吸附的主要作用即 π - π 共轭作用被广泛用于解释苯环对氧化石墨烯表面有机污染物的吸附^[25-26]。等离子体处理后回收的 GO-TiO₂ 的 C-C、C-O 和 C=O 键含量与吸附前的含量相似,证实了 DBD 等离子体处理可有效降解 GO-TiO₂ 上的 TC。

3 结论

GO-TiO₂ 对 TC 的吸附效果良好, π - π 键的相互吸引作用、高比表面积和表面丰富的官能团为主要作用。吸附平衡时间为 3 h,准二级动力学和 Langmuir 等温线模型符合 GO-TiO₂ 对 TC 的吸附过程,说明是一种单层的化学吸附。热力学表明其吸附是吸热和自发的过程。

溶液中 GO-TiO₂ 和 TC 的浓度都会影响 GO-TiO₂ 的吸附能力。pH 值为 4 时,GO-TiO₂ 对 TC 的吸附量最大。pH 对吸附量的影响主要是通过 TC 和 GO-TiO₂ 的带电性质所决定。离子强度对 GO-TiO₂ 的吸附性能有抑制作用,尤其是离子半径大和高价态的离子影响较大。

DBD 等离子体对吸附在 GO-TiO₂ 上的 TC 具有很高的降解效率,TiO₂ 为降解提供催化作用,多次等离子体再生后的 GO-TiO₂ 对 TC 仍有较高的吸附能力。

参考文献:

- [1] FATTA-KASSINOS D, KALAVROUZOTIS I K, KOUKOULAKIS P H, et al. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment[J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409(19): 3555-3563.
- [2] FERRO G, GUARINO F, CASTIGLIONE S, et al. Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H₂O₂ process[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 560/561: 29-35.
- [3] MOREIRA F C, GARCIA-SEGURA S, BOAVENTURA R A R, et al. Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 160: 492-505.
- [4] AN T C, YANG H, SONG W H, et al. Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO₂ Heterogeneous catalysis[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(7): 2569-2575.
- [5] 姜鹏, 李一兵, 童雅婷, 等. 氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附水中环丙沙星的研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7): 2443-2450.
- [6] SOUZA B M, DEZOTTI M W C, BOAVENTURA R A R, et al. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions[J]. *Chem Eng J*, 2014, 256: 448-457.
- [7] 冯雪兰, 杨千里, 王玉珏, 等. 气液介质阻挡放电降解反应器降解甲硝唑实验研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(11): 3965-3970.
- [8] MA J, YANG M X, YU F, et al. Water-enhanced removal of ciprofloxacin from water by porous graphene hydrogel[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 13578.
- [9] DESHPANDE P, MINFRAY C, DASSENNOY F, et al. Tribocatalytic behaviour of a TiO₂ atmospheric plasma spray (APS) coating in the presence of the friction modifier MoDTC: a parametric study[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(27): 15056-15068.
- [10] TAN T H, SCOTT J, NG Y H, et al. Understanding plasmon and band gap photoexcitation effects on the thermal-catalytic oxidation of ethanol by TiO₂-supported gold[J]. *ACS Catal*, 2016, 6(3): 1870-1879.
- [11] 王保伟, 王超, 徐艳, 等. 介质阻挡放电等离子体反应器降解盐酸四环素[J]. *化工学报*, 2018, 69(4): 1687-1694.
- [12] 康忠利, 党小庆, 秦彩虹, 等. 甲苯吸附-DBD 等离子体再生循环体系[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 153-158.
- [13] 言文远, 周琪, 陈星, 等. 两步水热法制备还原氧化石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料及其光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(1): 123-131.
- [14] 罗金华. 纳米二氧化钛/石墨烯复合材料制备及其光催化性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(5): 53-59.
- [15] OBEID L, BÉA A, TALBOT D, et al. Chitosan/maghemite composite: A magisorbent for the adsorption of methyl orange[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 410: 52-58.
- [16] LI X, CAO W C, LIU Y G, et al. Property variation of magnetic mesoporous carbon modified by aminated hollow magnetic nanospheres: synthesis, characterization, and sorption[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(1): 179-188.
- [17] TAN I A W, AHMAD A L, HAMEED B H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154(1/2/3): 337-346.
- [18] 张冬云. 高比表面二氧化钛纳米粉体的制备及其吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2014.
- [19] 丁洋, 靖德兵, 周连碧, 等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(9): 1933-1941.
- [20] REINA A, JIA X T, HO J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 30-35.
- [21] 宋晨怡, 胡霞林, 尹大强. 四环素在光催化剂 TiO₂ 上的吸附研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(7): 1291-1296.
- [22] 汪华, 方程冉, 王群, 等. 腐殖酸对生物炭吸附四环素的影响[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(4): 423-428.
- [23] HE Y Q, WU F, SUN X Y, et al. Factors that affect Pickering emulsions stabilized by graphene oxide[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(11): 4843-4855.
- [24] GAO Y, LI Y, ZHANG L, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 368(1): 540-546.
- [25] 欧阳科, 谢珊, 王海, 等. 氧化石墨烯对抗生素-重金属污染吸附效应及机理的研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(12): 47-50.
- [26] 马超, 李耀, 穆晨帆, 等. 还原氧化石墨烯吸附水体中亚甲基蓝的研究[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2016, 26(2): 64-68.