

# 石墨/钒氧化物的制备、表征及其对亚甲基蓝的吸附性能

吴恩辉<sup>1,2</sup>, 李军<sup>1,2</sup>, 侯静<sup>1,2</sup>, 徐众<sup>1,3,4</sup>, 黄平<sup>1,2</sup>, 蒋燕<sup>1,3,4</sup>,  
张远<sup>1,3,4</sup>, 刘黔蜀<sup>3,4</sup>

(1. 攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

(2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

(3. 四川省太阳能利用技术集成工程实验室, 四川 攀枝花 617000)

(4. 太阳能技术集成及应用推广四川省高校重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:** 以  $V_2O_5$  为原料, 石墨粉为还原剂, 采用碳热还原法制备石墨/钒氧化物复合材料。以亚甲基蓝为模拟污染物, 系统评价了不同还原工艺条件下所制备样品的吸附性能, 并选定在还原温度为  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、还原时间为  $60\text{ min}$  和石墨配比为  $18.03\%$  的还原条件下所制备的样品进行表征和作为目标吸附剂。采用 X 射线衍射、扫描电镜、X 射线光电子能谱、拉曼光谱、透射电镜和微孔分析对目标吸附剂的微观结构和形貌进行表征和分析。表征结果表明, 样品的物相由石墨、 $VO_2$  和少量  $V_6O_{13}$  组成, 且钒氧化物呈块状、条状和辐射状分散在片层石墨表面; 样品颗粒尺寸从几微米到数十微米不等, BET 比表面积和孔体积分别为  $6.84\text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.02\text{ cm}^3/\text{g}$ , 且绝大部分孔径分布在介孔和大孔区间。吸附实验结果表明, 在 pH 值为  $3\sim 8$  的范围内石墨/钒氧化物对亚甲基蓝均有较好的吸附性能, 平衡吸附量均在  $200\text{ mg/g}$  以上; 吸附过程符合 Langmuir 等温线和准二级动力学方程。

**关键词:** 石墨; 钒氧化物; 亚甲基蓝; 吸附

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0308-10

近年来, 随着工业进入快速和高质量发展阶段, 环境污染防治特别是水体污染防治受到高度和广泛关注<sup>[1-2]</sup>。纺织工业污水排放量约占工业污水排放量的  $10\%$ , 进而导致合成染料最终直接进入环境中<sup>[3]</sup>。由于合成染料复杂的化学结构, 使其的生物降解抵抗力较强<sup>[4]</sup>。亚甲基蓝 (MB) 是合成染料的典型代表之一, 常作为材料光催化和吸附过程的目标去除对象<sup>[5-6]</sup>。

目前, 钒氧化物及其复合材料作为光催化剂和吸附剂用于亚甲基蓝溶液的光催化降解和吸附过程成为研究热点之一。研究人员<sup>[7-11]</sup>采用水热法合成的  $V_4O_7$ 、 $V_2O_5$  和  $V_2O_3$  对亚甲基蓝具有良好的光催化降解性能; Li 等<sup>[12]</sup>采用电沉积法制备的网状  $Fe@VO_2$  复合材料、Chen 等<sup>[13]</sup>采用溶胶凝胶法制备的  $V_2O_3/CNT/TiO_2$  复合材料、Bayati 等<sup>[14]</sup>采用微弧氧化法制备的  $V_2O_5/TiO_2$  纳米多孔材料和 Manh 等<sup>[15]</sup>采用水热法合成的  $Mo/VO_2$  复合材料均展现出对亚甲基蓝良好的光催化去除能力。Saghi 等<sup>[16]</sup>和 Nezhad 等<sup>[17]</sup>采用水热法合成

纳米  $VO_2$  颗粒并研究其对亚甲基蓝和环丙沙星的吸附性能, 研究结果表明, 纳米  $VO_2$  颗粒对亚甲基蓝和环丙沙星的吸附能力分别可达  $235.7$  和  $102.2\text{ mg/g}$ ; Kumar 等<sup>[18]</sup>的研究结果表明纳米  $VO_2$  对  $Cr^{6+}$  也有较好的吸附能力。此外, 由于石墨具有片层结构和较大的比表面积<sup>[19-20]</sup>, 常被用来提高金属氧化物对亚甲基蓝的吸附能力。例如, 活性炭<sup>[21]</sup>、膨胀石墨/ $Fe_3O_4$ <sup>[22]</sup>、 $Fe_3O_4$ /氧化石墨纳米片/柠檬酸-环糊精聚合物<sup>[23]</sup>、 $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ /石墨<sup>[24]</sup>、石墨粉纳米纤维<sup>[25]</sup>、 $SiO_2$ /膨胀石墨<sup>[26]</sup>、堇青石/石墨<sup>[27]</sup>和  $Mn_3O_4/N$  掺杂石墨复合材料<sup>[28]</sup>, 该类复合材料对亚甲基蓝具有较好吸附性能。

为了利用钒氧化物和石墨的两者对亚甲基蓝吸附的共同优势, 本研究在前期石墨/钒氧化物复合粉体的制备及其电学性能研究的基础上<sup>[29]</sup>, 对石墨/钒氧化物复合材料的物相组成和微观结构进行表征并深入研究了其对亚甲基蓝的吸附性能, 发现其在污水净化领域具有较好的应用前景。

收稿日期: 2022-01-05

基金项目: 四川省科技厅项目 (19ZYCXPT, 2020YFH0195); 攀枝花市科技局项目 (2021CY-G-4)

作者简介: 吴恩辉, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000, E-mail: wuenhui1026@126.com

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

五氧化二钒, 成都市联合化工试剂研究所; 石墨粉, 上海华原化工有限公司; 亚甲基蓝 (MB), 广东光华科技股份有限公司; 无水乙醇, 成都市科隆化学有限公司; 氢氧化钠, 成都市科隆化学有限公司; 硫酸, 成都金山化学试剂有限公司; 聚乙烯醇, 云南云维股份有限公司。

D-8PC 型紫外可见分光光度计, 让奇 (上海) 仪器科技有限公司; D8 Advance X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司; FEI TECNAI G2 F30 场发射透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; ESCALAB 250Xi X 光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; QUANTA Q400 热场发射扫描电镜, 美国 FEI 公司; GENESIS 能谱仪, 美国 EDAX 公司; LabRAM HR800 激光共聚焦拉曼光谱仪, 法国 Horiba Jobin Yvon 公司; ASAP2460 4MP 微孔 BET 分析仪, 美国麦克默瑞提克公司; SX2-9-14TP 高温电炉, 洛阳纳维特炉业有限公司; F-P400 球磨机, 湖南弗卡斯实验仪器有限公司; 101-2EBS 电热鼓风干燥箱, 北京市永光明医疗仪器有限公司; HSC-19T 磁力搅拌器, 宁波群安实验仪器有限公司; TGL-16G 离心机, 北京中科汇仪环保有限公司。

### 1.2 石墨/钒氧化物的制备

本工作采用碳热还原法制备石墨/钒氧化物。包含碳热还原和球磨 2 个过程。

碳热还原过程: 原料石墨粉、五氧化二钒和聚乙烯醇溶液均匀混合后, 使用粉末压片机压制成型, 再将成型后的球团置入高温电炉进行碳热还原, 还原后的球团采用玛瑙研钵研磨成粉。具体实验过程见文献 [29]。还原参数如下: 固定还原时间为 60 min 和石墨粉配比为 18.03%, 改变还原温度由 450 °C 到 950 °C; 固定还原温度 650 °C 和石墨粉配比为 18.03%, 还原时间由 20 min 到 180 min; 固定还原时间为 60 min 和还原温度为 650 °C, 石墨粉配比由 7.41% 到 28.57%。不同还原工艺条件下制备的样品见图 1。

球磨过程: 将还原后的粉体 5 g 加入不锈钢球磨罐中, 不锈钢球质量 180 g, 加入 10 mL 无水乙醇, 球磨转速 270 r/min, 球磨时间 6 h。球磨结束后, 将球磨罐置入电热鼓风干燥箱中在 120 °C 干燥 2 h, 干燥后取出粉体并过 125 μm (120 目) 的网筛, 得到最终样品。

### 1.3 吸附实验

首先构建 MB 溶液标准曲线, 线性拟合 MB 溶液浓度与吸光度的公式为  $y=0.168x$ ,  $y$  为 MB 溶液在 660 nm 处的吸光度值,  $x$  为 MB 溶液的浓度 (mg/L), 拟

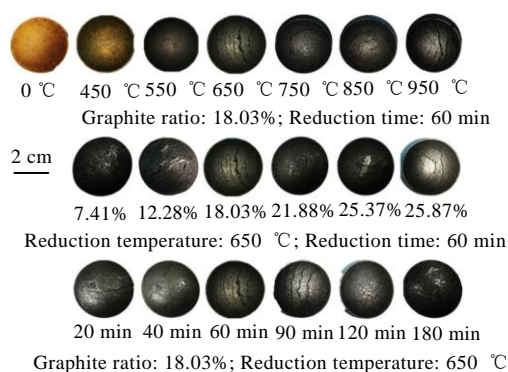


图 1 不同还原工艺条件下制备的样品

Fig.1 Samples prepared under different reduction conditions

合系数为 0.99, 不同浓度 MB 溶液的吸光度以及吸光度与浓度线性拟合见图 2。其次进行不同还原工艺参数条件下所得石墨/钒氧化物的吸附性能初选试验。固定吸附过程实验参数: MB 浓度 50 mg/L, MB 体积 300 mL, 搅拌速率 500 r/min, 吸附剂用量 100 mg, pH 值 6.2, 吸附时间 80 min。吸附间隔一定时间使用移液管移取约 4.5 mL 溶液至离心管中并置入离心机中在 8000 r/min 的转速下离心 5 min, 然后将离心后的溶液在分光光度计中测试其吸光度。在选定具有较好吸附性能的石墨/钒氧化物后, 考察了吸附剂用量、溶液 pH 值和 MB 溶液初始浓度对吸附过程的影响。

石墨/钒氧化物对 MB 的吸附量和去除率分别按式 (1) 和式 (2) 计算。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻吸附量, mg/g;  $R_t$  为  $t$  时刻去除率, %;  $C_0$  为 MB 溶液初始浓度, mg/L;  $C_t$  为 MB 溶液  $t$  时刻浓度, mg/L;  $m$  为石墨/钒氧化物用量, g;  $V$  为 MB 溶液体积, L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同还原工艺条件下所制备样品的吸附性能

不同还原工艺条件下所制备石墨/钒氧化物对 MB 的吸附性能见图 3。图 3a 和 3b 分别为不同还原温度条件下所制备的石墨/钒氧化物对 MB 溶液的吸附曲线以及吸附 80 min 时的吸附量和吸附去除率 (RE)。由图 3a 可以看出, 随着吸附时间的延长, 吸附去除率均逐渐上升, 但是还原温度为 650、750 和 850 °C 所制

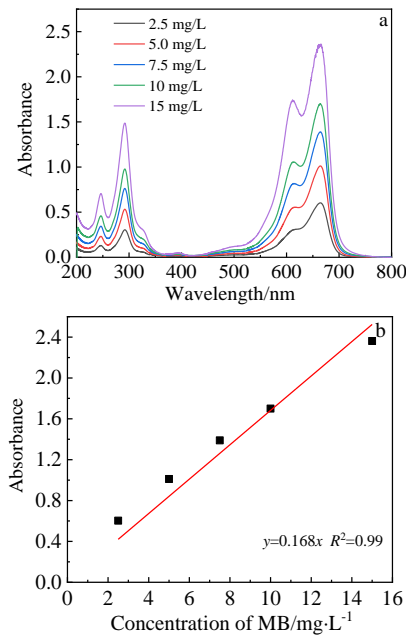


图 2 不同浓度 MB 溶液的吸光度以及吸光度与 MB 浓度的线性方程  
Fig.2 Absorbance of different concentrations of MB (a) and linear equation of absorbance and concentration of MB (b)

备的样品比 450 和 550 °C 所制备的样品对 MB 溶液的吸附速率更快; 由图 3b 可以看出, 在吸附时间为 80 min

时, 还原温度大于 650 °C 所制备的样品对 MB 的吸附去除率均大于 94%, 吸附量 ( $q_t$ ) 约为 148 mg/g。

图 3c 和 3d 分别为不同还原时间条件下所制备的石墨/钒氧化物对 MB 溶液的吸附曲线以及吸附 80 min 时的吸附量和吸附去除率。由图 3c 可以看出, 还原时间大于 60 min 所制备的样品比 20 和 40 min 所制备的样品对 MB 溶液的吸附速率更快; 由图 3d 可以看出, 在吸附时间为 80 min 时, 还原时间 60 min 所制备的样品对 MB 的吸附去除率约为 99%。

图 3e 和 3f 分别为不同石墨配比条件下所制备的石墨/钒氧化物对 MB 溶液的吸附曲线以及吸附 80 min 时的吸附量和吸附去除率。由图 3e 可以看出, 石墨配比大于 12.28% 所制备的样品比 7.41% 所制备的样品对 MB 溶液的吸附速率更快; 由图 3f 可以看出, 在吸附时间为 80 min 时, 石墨配比大于 12.28% 所制备的样品对 MB 的吸附去除率约为 99%。

由上述分析可知, 较高的还原温度、延长还原时间和适当提高石墨配比均可提高所制备样品对 MB 溶液的吸附能力; 从降低成本和提高生产效率的角度, 选定在还原温度为 650 °C、还原时间为 60 min 和石墨配比为 18.03% 的还原条件下所制备的样品进行表征和作为 MB 溶液的后续吸附实验的吸附剂。

## 2.2 石墨/钒氧化物的表征

### 2.2.1 XRD 和 SEM 分析

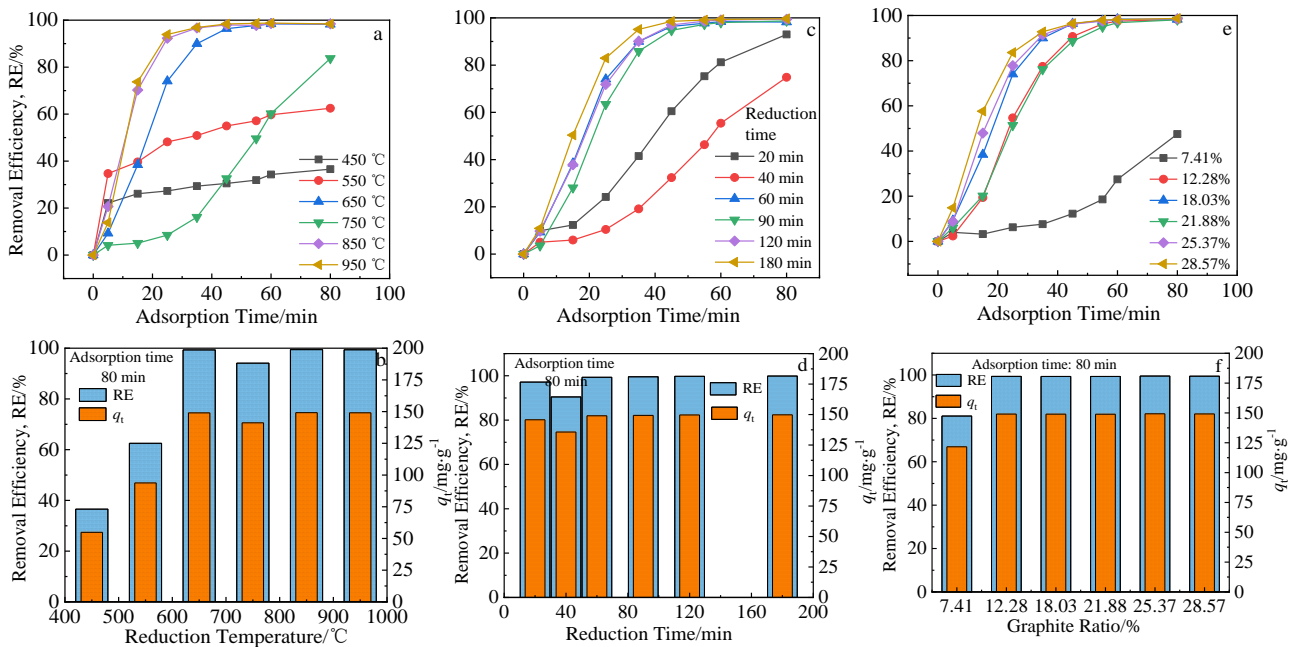


图 3 不同还原工艺条件下所制备的石墨/钒氧化物对 MB 的吸附能力

Fig.3 Adsorption capacity of graphite/vanadium oxide prepared under different reduction conditions: (a, b) reduction temperature, (c, d) reduction time, and (e, f) graphite ratio

对选定的石墨/钒氧化物进行 XRD、SEM 和 EDS 表征, 表征结果见图 4 和图 5。由图 4a 可以看出, 石墨/钒氧化物中的钒氧化物主体物相为  $\text{VO}_2$  并少量存在  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , 未发现  $\text{V}_2\text{O}_5$  和其它低价钒氧化物; 图 4b 显示石墨/钒氧化物颗粒大小从几微米到数十微米不等, 颗粒呈层状且表面粗糙, 根须状物在颗粒周围生长。由图 5a 可见, 钒元素和碳元素在区域内有明暗区分布, 但是界限并不明显, 说明钒氧化物在石墨表面及周围分布较为均匀; 图 5b 的元素能谱分析表明, Position 1 内主要存在碳、钒和氧 3 种元素, 并有少量的铁元素, 铁元素的存在可能是由于原料中或是不锈钢球磨过程引入; 此外, 从元素含量可以看出, 氧元素与钒元素的原子比为 2.12, 接近  $\text{VO}_2$  的原子比, 这与 XRD 分析较为一致。

2.2.2 XPS 和拉曼光谱分析

图 6 为石墨/钒氧化物的 XPS 分析图谱。由图 6a

样品的整体图谱可以看出, 样品主要由 C、V 和 O 3 种元素组成, 这与 EDS 分析是一致的。样品的 V 2p 高分辨率谱如图 6b 所示, 峰位 517.64 和 525.07 eV 的分别对应的是  $\text{V}_2\text{O}_5$  中的 V 2p<sub>3/2</sub> 和 V 2p<sub>1/2</sub>, 而峰位 516.67 和 523.52 eV 的分别对应的是  $\text{VO}_2$  中的 V 2p<sub>3/2</sub> 和 V 2p<sub>1/2</sub><sup>[30]</sup>, 出现  $\text{V}_2\text{O}_5$  的峰位可能与样品表面氧化有关; 在图 6c 样品的 O 1s 高分辨率图谱中, 样品在 530.04、530.61 和 531.55 eV 处出现 3 个峰值, 530.04 和 530.61 eV 对应钒氧化物中的晶格氧, 531.55 eV 对应的是 C-O 键<sup>[31]</sup>; 图 6d 是石墨/钒氧化物的高分辨 C 1s 光谱, 对 C 1s 的拟合峰位于 284.78 和 285.09 eV, 分别属于 C-C 和 C-O 键<sup>[31]</sup>。

图 7 为石墨/钒氧化物的拉曼光谱。由图 7a 可以看出, 石墨/钒氧化物的拉曼光谱在 149、265、524、706、1026、1368 和 1589  $\text{cm}^{-1}$  处显示较为明显峰值, 为了更为清晰的显示出峰值较弱的光谱区域, 将光谱

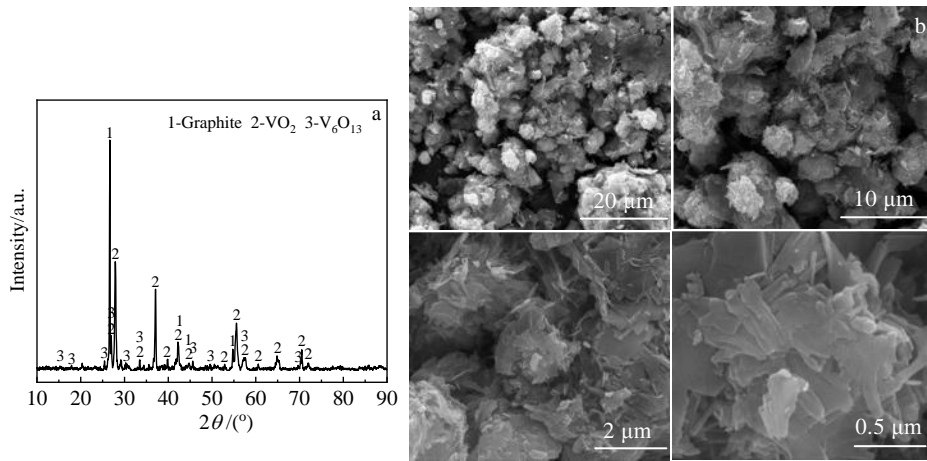


图 4 石墨/钒氧化物的 XRD 图谱及 SEM 形貌

Fig.4 XRD pattern (a) and SEM morphologies (b) of graphite/vanadium oxide

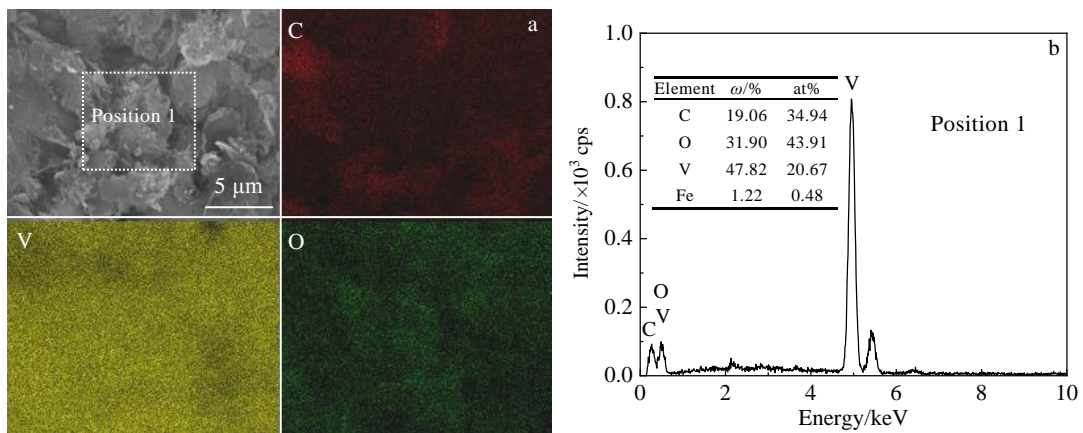


图 5 石墨/钒氧化物表面的 EDS 元素面分布及能谱分析结果

Fig.5 EDS element mappings (a) and EDS results (b) on the surface of graphite/vanadium oxide

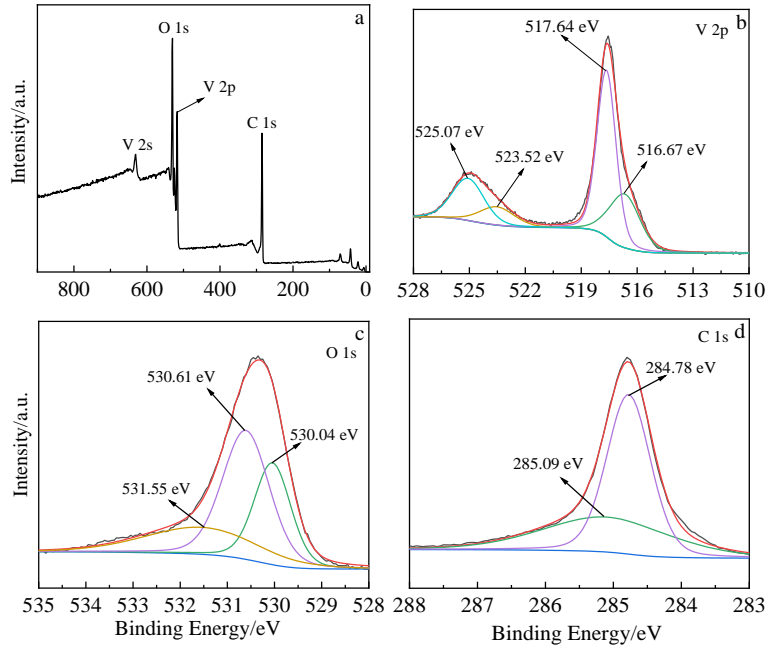


图 6 石墨/钒氧化物的 XPS 分析图谱

Fig.6 XPS spectra of the graphite/vanadium oxide: (a) full spectrum, (b) V 2p, (c) O 1s, and (d) C 1s

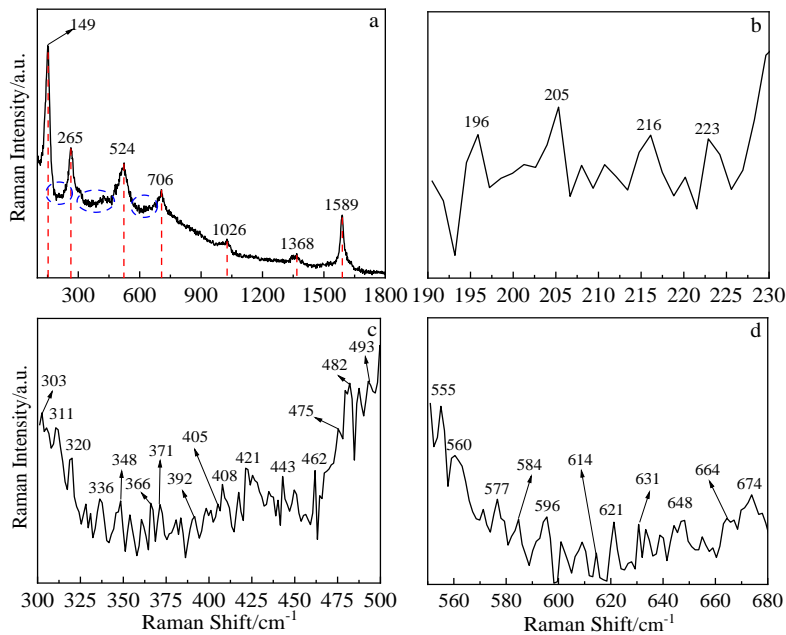


图 7 石墨/钒氧化物的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of the graphite/vanadium oxide: (a) full spectrum, (b) 190-230  $\text{cm}^{-1}$ , (c) 300-500  $\text{cm}^{-1}$ , and (d) 550-680  $\text{cm}^{-1}$

范围 190~230、300~500 和 550~680  $\text{cm}^{-1}$  单独画入图 7b, 图 7c 和图 7d 中。由图 7 可知, 石墨/钒氧化物的拉曼光谱在 196、223、265、311、336、392、443、493、614 和 664  $\text{cm}^{-1}$  处显示峰值, 这些峰值均对应于单斜相  $\text{VO}_2$  的振动模式<sup>[32]</sup>, 证明实验所制备粉体中含有  $\text{VO}_2$  (M); 在 149、196、303、405、475、524、

706 和 1026  $\text{cm}^{-1}$  处显示峰值, 这些峰值均对应于正交相  $\text{V}_2\text{O}_5$  的振动模式<sup>[33]</sup>, 证明实验所制备粉体中含有  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  的出现可能是由于激光照射样品时, 粉体被氧化所致。拉曼光谱在 1368 和 1589  $\text{cm}^{-1}$  的 2 个峰值分别对应于石墨的 D 峰和 G 峰的振动模式, G 峰是由碳原子的切向振动产生; D 峰表明石墨边缘处的平

面片状结构的破坏引起的所谓的无序或缺陷模式<sup>[34]</sup>, 这说明在石墨/钒氧化物的制备过程中, 片层石墨表面在还原过程中产生了一定程度的缺陷。

### 2.2.3 TEM 和 BET 分析

用透射电子显微镜观察了石墨/钒氧化物的形貌和晶体微观结构信息, 见图 8。从图 8a 可以看出, 钒氧化物呈块状、条状和辐射状分散在片层石墨表面, 这说明钒氧化物与石墨之间形成了较为紧密的复合结构。图 8b 和 8c 为图 8a 中 A 区域的 EDS 分析, 结果表明该区域内主要元素为 C、O、V、Fe 和 Cu, Cu 元素为使用 Cu 网制样过程中引入, 而 Fe 元素为原料中的少量杂质元素, 这与图 5 的 EDS 分析结果一致。图 8d 为图 8b 中点 B 的 FFT 模式的高分辨衍射斑点, 其对应的是单斜结构的 M 相 VO<sub>2</sub>。

石墨/钒氧化物的氮气吸附脱附曲线及孔径分布图如图 9 所示。图 9a 表明, 石墨/钒氧化物的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线属于 IV 型等温线, 其回滞环形状符合 H3 型回滞环, 表明石墨/钒氧化物为具有层状结构的聚集体, 且大部分为介孔和大孔。经计算, 石墨/钒氧化物的 BET 比表面积为 6.84 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.02 cm<sup>3</sup>/g。从图 9b 可知, 石墨/钒氧化物的孔径在 1.4~148 nm

之间分布, 但是绝大部分孔径分布在介孔和大孔区间, 计算得到 BJH 吸附平均孔径为 12.57 nm。

## 2.3 石墨/钒氧化物对 MB 的吸附性能

### 2.3.1 吸附剂投加量的影响

在室温条件下, 使用初始浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液作为测试对象, 溶液 pH 值为 6.2, 吸附时间固定为 95 min, 石墨/钒氧化物的投加量对 MB 吸附性能的影响见图 10。由图 10 可以看出, 随着石墨/钒氧化物投加量由 0.02 g/L 增加到 0.10 g/L 时, 亚甲基蓝的去除率持续提高; 当投加量增加到 0.1 g/L 时, 吸附去除率达到 98.43%, 继续提高投加量, 吸附去除率增加不大。此外, 随着投加量增加, 石墨/钒氧化物的平衡吸附量 (q<sub>e</sub>) 呈现不断地减小的趋势, 当投加量在 0.03~0.07 g/L 之间时, 平衡吸附量变化幅度不大, 当投加量大于 0.07 g/L 时, 平衡吸附量下降明显。因此, 结合吸附去除率, 较为适宜的投加量为 0.07 g/L; 此时, 亚甲基蓝的去除率为 80.35%, 平衡吸附量为 241.06 mg/g。

### 2.3.2 溶液 pH 值的影响

在室温条件下, MB 溶液初始浓度为 20 mg/L, 吸附剂投加量为 0.07 g/L, 吸附时间为 95 min, 用稀

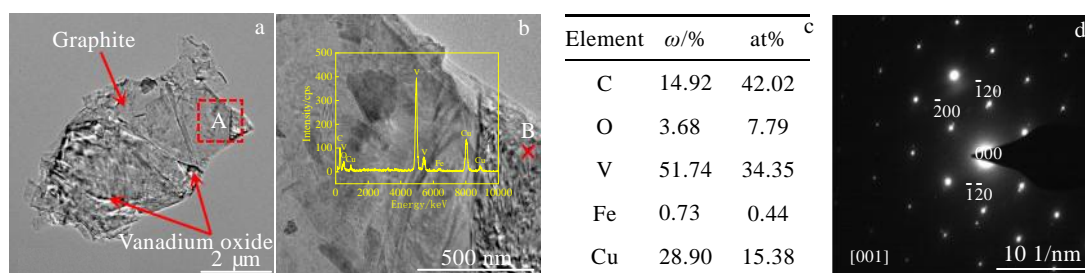


图 8 石墨复合钒氧化物的 TEM 像, EDS 能谱, 元素含量和 FFT 衍射斑点

Fig.8 TEM images of the graphite/vanadium oxide (a); EDS spectrum (b) and element contents (c) of region A marked in Fig.8a; FFT diffraction spots of point B marked in Fig.8b (d)

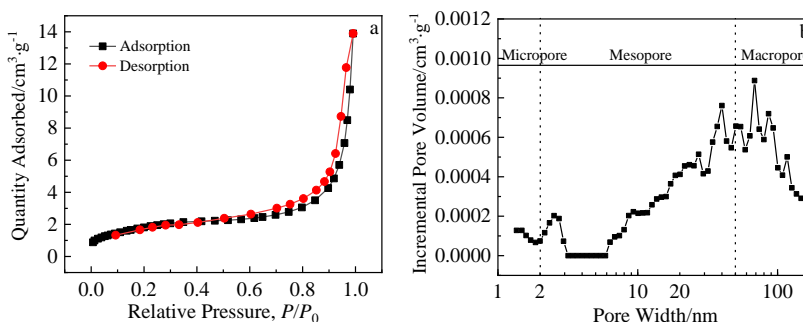


图 9 石墨/钒氧化物的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.9 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and the pore size distribution curve (b) of the graphite/vanadium oxide

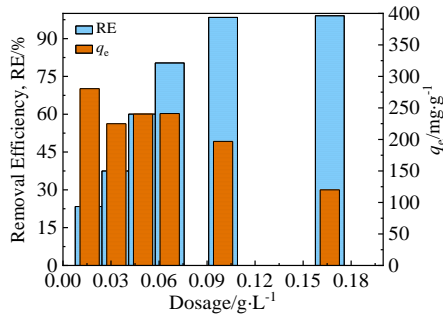


图 10 投加量对亚甲基蓝溶液的吸附去除率和平衡吸附量的影响

Fig.10 Effect of dosage on the RE and  $q_e$  of methylene blue solution

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和稀 NaOH 溶液调整 MB 溶液的 pH 值, 溶液 pH 值对去除率和平衡吸附量的影响如图 11 所示。由图 11 可以看出, 在 pH 值小于 3 时, 随着 pH 值的增加, 去除率和平衡吸附量显著提高; 当 pH 值为 3~6 之间时, 去除率和平衡吸附量略有增加; 当 pH 值大于 6 时, 去除率和平衡吸附量随着 pH 值的增加逐渐下降。因此, 在 pH 值为 3~8 的范围内石墨/钒氧化物对亚甲基蓝均有较好的吸附性能, 平衡吸附量均在 200 mg/g 以上。

### 2.3.3 水浴温度的影响

在 MB 溶液初始浓度为 20 mg/L, 吸附剂投加量为 0.07 g/L, 吸附时间为 95 min, 溶液 pH 值为 6.2 的条件下, 水浴温度对去除率和平衡吸附量的影响如图 12 所示。图 12 显示, 随着温度的提高, 去除率和平衡吸附量均小幅提升, 这也暗示石墨/钒氧化物复合材料对亚甲基蓝溶液的吸附为吸热过程, 升高温度有利于吸附过程的进行。

### 2.3.4 吸附动力学

在室温条件下, MB 溶液初始浓度为 20 mg/L, 吸

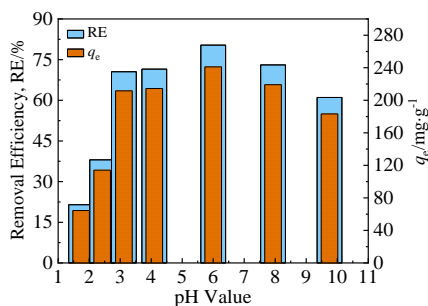


图 11 溶液 pH 值对亚甲基蓝溶液的吸附去除率和平衡吸附量的影响

Fig.11 Effect of pH value of solution on the RE and  $q_e$  of methylene blue solution

附剂投加量为 0.07 g/L, MB 溶液的 pH 值为 6.2, 吸附时间对吸附量的影响见图 13。由图 13 可看出, 随吸附时间的延长, 吸附量先快速增加后趋于平衡。在吸附时间为 25 min 时, 吸附量可达 204.12 mg/g, 继续延长吸附时间至 125 min, 吸附量增加较为缓慢, 其值为 247.27 mg/g。使用准一级、准二级动力学方程对数据进行拟合, 探讨石墨/钒氧化物复合材料对 MB 的吸附机理。准一级和准二级动力学方程分别见式(3)和式(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附量, mg g<sup>-1</sup>;  $q_t$  为  $t$  时刻吸附量, mg g<sup>-1</sup>;  $k_1$  为准一级动力学过程的速率常数, min<sup>-1</sup>;  $k_2$  为准二级动力学过程的速率常数, g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>。

利用准一级、准二级吸附动力学方程对图 13 的实验数据进行拟合, 并计算相关参数, 拟合和计算结果分别见图 14 和表 1。由图 14 和表 1 中的相关系数可知, 石墨/钒氧化物复合材料对 MB 的吸附过程更符合准二级动力学方程; 且由准二级动力学方程计算所得的平衡吸附量 (252.53 mg/g) 与实测的平衡吸附量 (241.06 mg/g) 接近, 这也进一步说明准二级动力学方程可以更好的描述石墨/VO<sub>2</sub> 复合材料对 MB 的吸附过程。

### 2.3.5 吸附等温线

在室温条件下, 吸附剂投加量为 0.07 g/L, MB 溶液的 pH 值为 6.2, 吸附时间为 95 min, MB 初始浓度对吸附量的影响见图 15。由图 15 可知, MB 溶液初始浓度由 2.5 mg/L 提高至 10 mg/L 时, 吸附量由 36.05 mg/g 增加至 145.72 mg/g, 在此期间吸附去除率维持

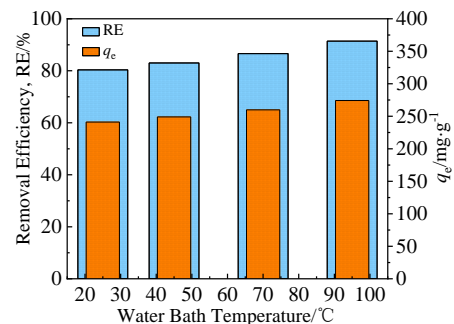


图 12 水浴温度对亚甲基蓝溶液的吸附去除率和平衡吸附量的影响

Fig.12 Effect of water bath temperature of solution on the RE and  $q_e$  of methylene blue solution

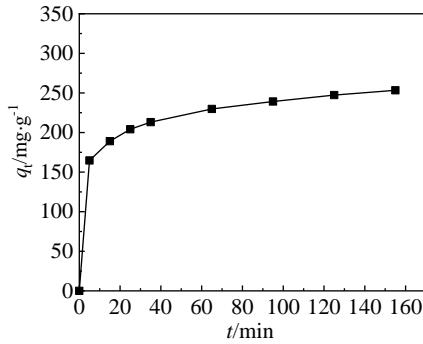


图 13 吸附时间对亚甲基蓝溶液吸附量的影响

Fig.13 Effect of adsorption time on the  $q_t$  of methylene blue solution

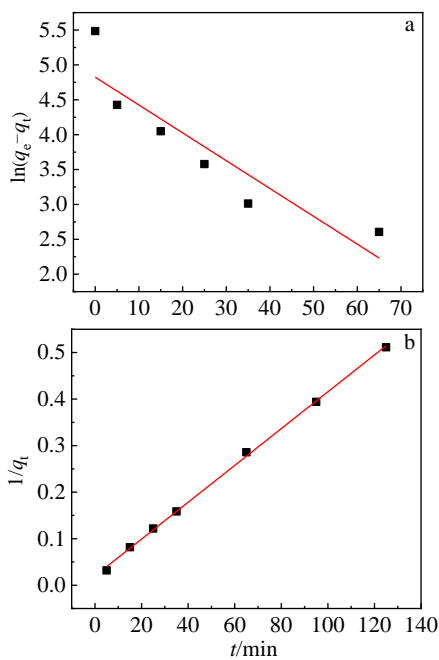


图 14 石墨/钒氧化物吸附 MB 的准一级动力学和准二级动力学吸附拟合曲线

Fig.14 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic fitting curves for adsorption of MB by graphite/vanadium oxide

表 1 石墨/钒氧化物吸附 MB 的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters for adsorption of MB by graphite/vanadium oxide

Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
$q_e/\text{mg g}^{-1}$	$k_1$	$R^2$	$q_e/\text{mg g}^{-1}$	$k_2$	$R^2$
124.47	0.0399	0.7951	252.53	$8.00 \times 10^{-4}$	0.9990

在 96% 以上; MB 溶液初始浓度由 10 mg/L 提高至 20 mg/L 时, 吸附量由 145.72 mg/g 增加至 241.06

mg/g, 在此期间吸附去除率下降为 80.35%; 继续提高 MB 初始浓度, 吸附量和吸附去除率分别降低为 225.42 mg/g 和 60.11%。由此可知, 石墨/钒氧化物复合材料对 MB 溶液初始浓度较为敏感, 更适应于处理浓度较低的 MB 溶液, 较为合适的 MB 溶液初始浓度为 20 mg/L。

使用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型吸附等温线模型方程来拟合描述吸附过程, 2 种模型的线性方程如式 (5) 和式 (6) 所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (7)$$

式中,  $C_0$  为 MB 溶液中最大的初始浓度, mg/L;  $C_e$  为平衡时溶液中 MB 的浓度, mg/L;  $q_e$  为吸附量, mg/g;  $q_{\max}$  为最大的吸附量, mg/g;  $b$  是 Langmuir 常数;  $R_L$  为表征吸附性能分离因子;  $K_F$  为等温方程常数;  $n$  为与温度有关的常数。

利用式 (5) 和式 (7) 对图 15 的实验数据进行拟合, 并计算相关参数, 拟合和计算结果分别见图 16 和表 2。由图 16 和表 2 中的相关系数可知, 石墨/钒氧化物复合材料对 MB 的吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温线模型; 且由 Langmuir 吸附等温线模型计算所得的最大吸附量 (235.29 mg/g) 与实测的平衡吸附量 (241.06 mg/g) 接近, 这也进一步说明石墨/钒氧化物复合材料对 MB 的吸附过程属于单层吸附且吸附位点在石墨/钒氧化物复合材料表面分布均匀。Langmuir 参数  $R_L$  为 0.01, 介于 0 与 1 之间, 有利于吸附过程的进行。

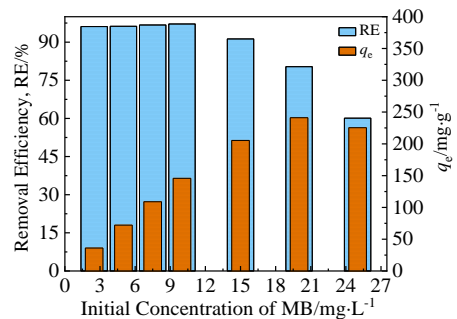


图 15 MB 溶液初始浓度对去除率和平衡吸附量的影响

Fig.15 Effect of initial concentration of MB solution on the RE and  $q_e$  of MB solution



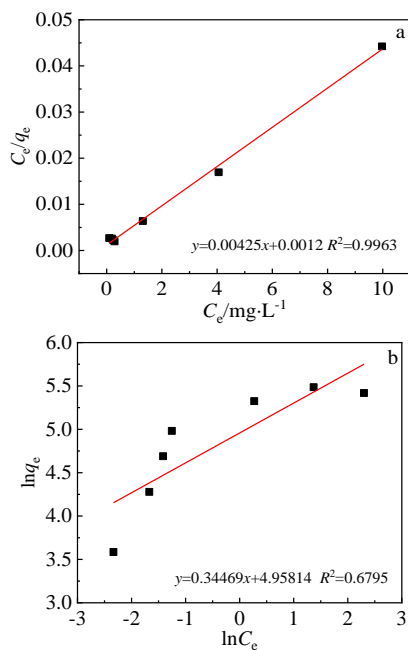


图 16 室温下石墨/钒氧化物吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线

Fig.16 Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherms for adsorption of MB by graphite/vanadium oxide at room temperature

表 2 石墨/钒氧化物吸附 MB 的等温线模型参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters for adsorption of MB by graphite/vanadium oxide

Langmuir model			Freundlich model		
$q_{max}$	$R_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
235.29	0.01	0.9963	2.9	142.33	0.6795

### 3 结 论

1) 碳热还原法可以制备石墨/钒氧化物复合材料, 在还原温度为 650 °C、还原时间为 60 min 和石墨配比为 18.03% 的还原条件下所制备的样品对 MB 溶液具有较好的吸附能力。

2) 石墨/钒氧化物的物相由石墨、VO<sub>2</sub> 和少量 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 组成, 且钒氧化物呈块状、条状和辐射状分散在片层石墨表面; 样品颗粒尺寸从几微米到数十微米不等, BET 比表面积和孔体积分别为 6.84 m<sup>2</sup>/g 和 0.02 cm<sup>3</sup>/g, 且绝大部分孔径分布在介孔和大孔区间。

3) 在 MB 溶液初始浓度为 20 mg/L, 溶液 pH 值为 6.2, 吸附时间 95 min 和吸附剂投加量为 0.07 g/L 的条件下, 亚甲基蓝的去除率为 80.35%, 平衡吸附量

为 241.06 mg/g; 在 pH 值为 3~8 的范围内石墨/钒氧化物对亚甲基蓝均有较好的吸附性能, 平衡吸附量均在 200 mg/g 以上。

4) 石墨/钒氧化物复合材料对 MB 的吸附过程更符合准二级动力学方程; 等温吸附数据与 Langmuir 吸附模型拟合度更高。

### 参考文献 References

- [1] Liu Xiaodong(刘晓东), Wang Jue(王 珏). *Advances in Water Science(水科学进展)*[J], 2020, 31(2): 302
- [2] Bai Xiaohui(白晓慧), Yang Wandong(杨万东), Chen Hualin(陈华林) *et al. Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*[J], 2002(5): 562
- [3] Zhou Lv(周 律), Zhou Hongjie(周宏杰). *Knitting Industries(针织工业)*[J], 2020(7): 41
- [4] Lai Chiyung, Wu Chihung, Meng Chuiting *et al. Applied Energy*[J], 2017, 188: 392
- [5] Esa Yusak Asri Mohd, Sapawe Norzahir. *Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 31(5): 398
- [6] Li Huali(李华丽), Liu Haixia(刘海霞), Zhang Qing(张 庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(2): 533
- [7] Kishor Roop, Purchase Diane, Saratale Ganesh Dattatraya *et al. Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2021, 9(2): 105 012
- [8] Raj Arguine Tes, Ramanujan Kannan, Thangavel Sakthivel *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2015, 15(5): 3802
- [9] Hwang Kyung-Jun, Kim Young Jin, Xing Xing *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2020, 20(7): 4322
- [10] Liu Hongjiang, Gao Yanfeng, Zhou Jiadong *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2014, 214: 79
- [11] Chine M K, Sediri F, Gharbi N. *Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(11): 3422
- [12] Li Jing, Wang Ruoqi, Su Zhen *et al. Science of the Total Environment*[J], 2018, 637-638: 825
- [13] Chen Mingliang, Oh Wonchun. *International Journal of Photoenergy*[J], 2010, 1110: 424
- [14] Bayati M R, Golestani-Fard F, Moshfegh A Z. *Catalysis Letters*[J], 2010, 134: 162
- [15] Manh N T, Thanh N T, Tam P D *et al. Journal of Applied Spectroscopy*[J], 2020, 87(1): 22
- [16] Saghi Mohammad Hossien, Qasemi Mehdi, Alidadi Hosein *et al. Journal of Molecular Liquids*[J], 2020, 318: 114 046
- [17] Nezhad Nahid Tavakkoli, Shams Mahmoud, Dehghan

- Aliakbar *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 259: 123-993
- [18] Kumar Pawan, Saini Meenu, Kumar Vinod *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2020, 739: 136-934
- [19] Tan Shuicheng, Shi Penghui, Su Ruijing *et al. Advanced Materials Research*[J], 2012, 424-425: 1313
- [20] Zhao Mingfei, Liu Peng. *Desalination*[J], 2009, 249(1): 331
- [21] Lin Junxiong, Zhan Shulin, Fang Minhui *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(S2): 682
- [22] Tian Yayu, Ma Hongzhu, Xing Baoshan. *Applied Surface Science*[J], 2021, 537: 147-995
- [23] Jiang Liwang, Zeng Fengtao, Zhang Yi *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2021, 32(2): 492
- [24] Wen Shuangxi, Zhang Juanjuan, Meng Dele *et al. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*[C]. Bristol: IOP Publishing Ltd, 2020: 12-071
- [25] Pan Xinying(潘新颖), Nan Hui(南辉), Wei Haomin(韦浩民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 567
- [26] Wu Zhengying, Lin Yan, Cui Ruyu *et al. Science of Advanced Materials*[J], 2018, 10(2): 198
- [27] Yang Xiaodong, Xu Yuanjun, Xue Bing *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2018, 265: 219
- [28] Fan Mengmeng, Zhang Junjie, Yuan Fanshu *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2018, 24(54): 14-554
- [29] Wu Enhui(吴恩辉), Li Jun(李军), Hou Jing(侯静) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2021, 49(1): 57
- [30] Silversmit Geert, Depla Diederik, Poelman Hilde *et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 2004, 135(23): 167
- [31] Jia Jialin, Li Dong, Wan Jiafeng *et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2016, 33: 162
- [32] Ureña-Begara Ferran, Crunteanu Aurelian, Raskin Jean-Pierre. *Applied Surface Science*[J], 2017, 403: 717
- [33] Jain R K, Khanna A. *Optik*[J], 2017, 144: 271
- [34] Inam A, Brydson R, Edmonds D V. *Materials Characterization*[J], 2020, 163: 110-264

## Preparation, Characterization of Graphite/Vanadium Oxide and Its Adsorption Properties for Methylene Blue Solution

Wu Enhui<sup>1,2</sup>, Li Jun<sup>1,2</sup>, Hou Jing<sup>1,2</sup>, Xu Zhong<sup>1,3,4</sup>, Huang Ping<sup>1,2</sup>, Jiang Yan<sup>1,3,4</sup>, Zhang Yuan<sup>1,3,4</sup>, Liu Qianshu<sup>3,4</sup>

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

(2. Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China)

(3. Sichuan Engineering Laboratory for Solar Energy Utilization Technology Integrated, Panzhihua 617000, China)

(4. Application and Solar Technology Integration Sichuan Provincial Key Laboratory of University, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** The graphite/vanadium oxide composites were prepared by a carbothermal reduction method using  $V_2O_5$  as the raw material and graphite powder as the reducing agent. The Methylene blue was used as a simulated pollutant, the adsorption properties of the prepared samples under different reduction conditions were systematically evaluated, and the samples prepared at the reduction temperature of 650 °C, reduction time of 60 min and graphite ratio of 18.03% were selected for characterization and as the target adsorbent. The microstructure and surface morphology were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, high-resolution transmission electronic microscope and BET microporous analysis. The characterization results show that the phases of the samples consist of graphite,  $VO_2$  and a small amount of  $V_6O_{13}$ . And the vanadium oxides are dispersed on the lamellar graphite surface in the form of lumps, strips and radiations. The particle sizes of the samples range from a few microns to tens of microns. The BET specific surface area and pore volume of the graphite/vanadium oxide are  $6.84 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively, and most of the pore sizes are distributed in the mesoporous and macroporous regions. The adsorption experiments results show that the graphite/vanadium oxide has good adsorption performance on methylene blue in the pH range of 3-8, and the equilibrium adsorption amounts are above 200 mg/g. The adsorption process is in accordance with the Langmuir isotherm and quasi-secondary kinetic equations.

**Key words:** graphite; vanadium oxide; methylene blue; adsorption

Corresponding author: Wu Enhui, Ph. D., Associate Professor, College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, P. R. China, E-mail: wuenhui1026@126.com