三维氧化石墨烯气凝胶高效吸附与可见光光催化去除六价铬

盛梦霜¹, 余梅¹, 尚静^{1*}, 朱彤^{1,2}

1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871;

2. 北京大学工程科学与先进技术创新中心, 北京 100080

* 联系人, E-mail: shangjing@pku.edu.cn

2021-09-13 收稿, 2021-10-30 修回, 2021-11-22 接受, 2021-11-25 网络版发表

国家自然科学基金(21876003, 41961134034)、第二次青藏高原综合科学考察研究(2019QZKK0607)和高等学校学科创新引智计划(B20009)资助

摘要 三维气凝胶材料由于具有大比表面积和优异的光学、电学等性能, 近年来引起研究者的关注. 本研究以氧化石墨烯(graphene oxide, GO)为前驱体, 结合交联法与超临界CO₂萃取法制备了三维多孔和易于回收的氧化石墨烯气凝胶(graphene oxide aerosol, GOA). 采用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、拉曼光谱和氮气吸附法对其理化性质进行了表征, 考察了其对于六价铬(Cr(VI))的吸附和可见光下的光催化还原性能. GOA制备过程中GO被水热还原且基面产生了较多缺陷, 三聚氰胺与三聚氰酸作为交联剂增大层间距的同时使GOA拥有大比表面积和丰富的多孔结构. GO、三聚氰胺、三聚氰酸质量比为3:3:3且GO浓度为6 mg L⁻¹时, 获得的样品GOA₃₃₃₋₆的比表面积和缺陷密度最大, 且展现出对Cr(VI)最优的吸附能力和可见光光催化效率. GOA对Cr(VI)的吸附行为符合拟二阶动力学模型和Langmuir吸附等温模型, 说明该吸附过程为单层的化学吸附, 其中初始吸附阶段颗粒内扩散是限速步骤. 本研究结合了吸附和光催化技术, 制备出的GOA样品对于提高污染物去除效率和GO样品的开发利用都具有参考意义.

关键词 氧化石墨烯, 气凝胶, 六价铬, 光催化还原, 吸附动力学

重金属铬被广泛用于皮革鞣制、电镀、电气或电子设备及催化剂等行业, 含铬的工业废水排放使地表水和地下水中铬污染成为一个严重的问题^[1]. 其中六价铬(Cr(VI))的毒性为三价铬(Cr(III))的100倍^[2], 对人体有致畸和致癌作用, 被列入16种毒性最高的污染物^[3]. 目前研究者已探索出多种处理Cr(VI)污染的方法, 如化学还原法、离子交换法、细菌降解法、吸附和光催化还原法等^[4]. 其中, 吸附法将被吸附物从液相转移到吸收剂表面, 可选择性地富集某些污染物, 但存在需后续降解去除污染物和吸附剂饱和的问题. 光催化法

可将有机污染物氧化分解为无毒的二氧化碳和水, 或将某些高价金属离子还原到低价金属离子从而降低其毒性, 但其存在吸附性能差和光生载流子分离效率低的缺陷. 将吸附和光催化技术结合有望克服各自存在的问题, 从而实现污染物的高效协同去除.

纳米尺度的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是材料科学研究的热点, 在迎接能源和环境领域的挑战方面具有巨大潜力. GO是石墨烯的氧化物, 可通过将石墨化学氧化后在水或有机溶剂中连续剥离制备^[5], 其表面具有大量羧基、羟基、环氧基和酮基等含氧官能

引用格式: 盛梦霜, 余梅, 尚静, 等. 三维氧化石墨烯气凝胶高效吸附与可见光光催化去除六价铬. 科学通报, 2022, 67: 447–458

Sheng M S, Yu M, Shang J, et al. High efficient adsorption and photocatalytic removal of hexavalent chromium over three-dimensional graphene oxide aerogel under visible light (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 447–458, doi: 10.1360/TB-2021-0962

团^[6]. 这些含氧官能团的存在使GO具有亲水性、绝缘性、高表面积、出色的机械性能和显著的光电特征^[7]. 目前GO在光催化领域的应用主要集中在载体和助催化剂方面, 直接使用其作为催化剂处理污染物的研究很少. 在氧化反应方面, Krishnamoorthy等人^[8]和Tai等人^[9]在紫外光下应用GO作为光催化剂分别对染料和挥发性有机物进行处理; 在还原反应方面, Kuang等人^[10]和Wu等人^[11]在模拟太阳光下应用GO作为光催化剂分别对气态CO₂和溶液中的Cr(VI)进行了处理. GO作为光催化剂的一个弊端是, 其在紫外光照下会发生结构和性质的改变, 但目前对此给予的关注和重视很少. Matsumoto等人^[12]和Kuang等人^[10]发现, 光照下GO的氧化程度变低, 因为GO的sp²域被激发产生电子和空穴, 从而发生了自身催化还原, 在产生较多孔结构的同时缺陷增加, GO自身的带隙会随之发生改变. 本课题组^[10,13]研究发现: 预先用紫外光或者模拟太阳光光照GO, 得到“光活化饱和”的GO催化剂, 再在可见光或模拟太阳光下进行光催化实验, 可以在活性提高的同时, 避免光照导致的结构改变, 实现了Cr(VI)和气态CO₂的高效还原. 在光催化还原Cr(VI)的研究中发现, GO的吸附性和重复利用性较差. 这是因为二维结构的GO或rGO表面的官能团及石墨骨架使其具有强平面间相互作用, 导致其表面积大大减少, 从而仅具有较弱的吸附能力^[13]. 此外, 纳米层状结构的GO作为光催化剂时存在分离困难的问题, 难以具有好的重复利用性. 因此, 制备吸附性能强且易于回收的GO样品, 对于提高污染物去除效率和GO样品的实际应用都具有重要意义.

三维的氧化石墨烯气凝胶(graphene oxide aerosol, GOA)有互联的多孔网络结构, 具有优良的结构可控性、极大的比表面积、独特的空间互联结构、良好的电子传输能力和易于回收等特点; 同时, 在合成过程中GO被部分还原从而拥有更多缺陷位点, 使其成为水污染处理中的理想材料^[14,15]. 利用GO在大多数极性溶剂中具备良好的分散性和表面活性的特点, 可将其作为一种结构单元用于自组装构建各种大尺寸块状材料. 但是, 通过GO自组装形成的GOA具有结构脆性大、机械性能较差的问题, 极大地限制了它的实际应用. 因此, 可通过物理或化学交联的方式引入各种交联剂分子以改善GOA的机械稳定性. 本研究以三聚氰胺和三聚氰酸为交联剂制备了一系列GOA样品, 利用GOA强的吸附能力、作为块体相对于粉体GO回收率更高、立体的三维结构利于光生电子的转移、可提高量子效率从

而提高污染物处理还原效率等优点, 探究GOA对Cr(VI)的吸附能力与光催化性能. 目前鲜有单独使用GOA作为光催化剂进行污染物去除的研究, 本文还对交联剂的比例与前驱体GO浓度对吸附和催化性能的影响, 以及GOA吸附Cr(VI)的动力学过程进行了解析.

1 实验

(i) GOA制备. GOA的制备过程如图S1所示, 将GO超声30 min使其均匀分散在去离子水中得到GO悬浮液, 在80°C水浴中向GO悬浮液中依次加入三聚氰胺和三聚氰酸至其完全溶解, 然后把该悬浮液转移到高压反应釜内, 密封并于180°C反应12 h, 待冷却至室温后, 获得GO水凝胶. 将GO水凝胶取出, 用去离子水洗涤3次, 于300 mL去离子水中透析12 h, 而后放入超临界CO₂萃取干燥仪的干燥釜中进行干燥.

超临界CO₂萃取干燥仪(南通仪创实验仪器有限公司, 中国)内部构造如图S2所示, 干燥时, 反应釜的压力和温度分别为8 MPa和50°C, 分离釜的压力和温度分别为5.5 MPa和40°C, CO₂流速为1 L h⁻¹. 钢瓶中的气相CO₂经制冷机制冷后变为液态, 液态CO₂流入干燥釜后达到其临界点. 在超临界状态下, CO₂成为介于气体和液体间的一种均匀的超临界流体, 该流体将GO水凝胶中的去离子水置换出来. 因毛细管力随气-液界面的消失而消失, GO水凝胶被超临界CO₂干燥时凝胶体的微观结构被最大程度保留, 故而超临界CO₂干燥法克服了普通干燥方法造成的凝胶骨架坍塌问题. 流体从干燥釜中排出后进入分离釜, 因分离釜中压力和温度均低于CO₂临界点, 超临界态CO₂重新转变为气相CO₂, 回收入钢瓶中重复利用, 同时从GO水凝胶中置换的液体流入到分离釜中并经下方放出. 最后, 通过超临界CO₂干燥得到了充满气体的具有纳米孔结构的GOA.

通过改变GO、三聚氰胺和三聚氰酸的质量比, 以及前驱体GO的浓度可获得一系列GOA, 将其命名为GOAx-y, 其中x表示3种物质的比例, 如x=321表示GO、三聚氰胺和三聚氰酸质量分别为90、60和30 mg; y表示GO的浓度, 如y=6表示GO的浓度为6 mg L⁻¹. 本文以此来分别探究交联剂比例与GO浓度对所制备GOA的结构性质及对吸附和光催化还原Cr(VI)的影响, GOA系列产品的具体命名如表S1所示.

(ii) 样品表征. 利用PANalytical Empyrean X射线衍射仪(XRD, X-Pert3 Powder, 荷兰)测定GOA的晶体结构, 使用Cu-K α 辐射($\lambda=1.540598$ Å, 40 kV, 40 mA), 扫

描范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。GOA的缺陷结构特性采用微型拉曼成像光谱仪(DXRxi, 赛默飞世尔科技, 美国)于532 nm激发波长测得。采用场发射扫描电子显微镜(Merlin Compact, 德国)观察GOA表面的形貌特征, 加速电压为0.02~30 kV, 30 kV的分辨率可达0.8 nm, 放大倍数为12~200万倍。采用比表面孔分布测定仪(ASAP 2020 plus, MICROMETER, 美国)测定GOA的BET比表面积和孔径分布。

(iii) 吸附及光催化性能测试。在暗态条件下向pH 2的150 mL Cr(VI)溶液(75 mg L^{-1})中加入GOA块体, 吸附过程中不断搅拌溶液, 每1 h取样于349 nm处使用紫外可见分光光度计测定Cr(VI)浓度, 直至达到吸附平衡。Cr(VI)的吸附率 R_t 为

$$R_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中, C_0 表示初始Cr(VI)浓度(mg L^{-1}), C_t 表示 t 时刻Cr(VI)浓度(mg L^{-1})。

光催化还原Cr(VI)的实验装置如图S3所示, 光源为500 W氙灯, 通过2个滤光片获得 $400\text{ nm} < \lambda < 760\text{ nm}$ 范围的可见光, 光强为 25 mW cm^{-2} 。暗态条件下达到吸附-解吸平衡后打开光源进行光催化还原实验, 每1 h取样测定Cr(VI)浓度, 其去除率由式(1)计算得到。其反应动力学基本符合零级反应, 用式(2)表示:

$$k = (C_0 - C_t) / t, \quad (2)$$

式中 k 为零级反应速率常数($\text{mg L}^{-1}\text{ min}^{-1}$), 可用来表征光催化去除效率。在绘制Cr(VI)标准曲线时, 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 储备液配制Cr(VI)浓度分别为0、2.5、5、7.5、10、12.5、15、20 mg L^{-1} 的标准溶液, 以去离子水为参比, 测量Cr(VI)标准溶液的吸光度。标准曲线如图S3所示, 方程式为 $y=0.0331x+0.0001$, 相关系数 R^2 达到0.9999。

进行催化剂的重复利用实验时, 每个循环中GOA首先在暗态下吸附Cr(VI), 达到吸附平衡后打开光源进行4 h的光催化还原实验, 每个循环后将GOA用镊子取出, 超纯水清洗3次后浸泡12 h进行下一次实验, 共循环5次。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

(i) 宏观形态。研究发现, 仅加入三聚氰胺或三聚氰酸时, 只能形成散碎小型GO与单个交联剂的团簇, 无法形成较大的水凝胶块体。当三聚氰胺与三聚氰酸

共同存在时, 大型块状GO水凝胶得以形成, 如图1(a)~(l)所示。当GO:三聚氰胺:三聚氰酸质量比为3:3:1、3:1:3、3:2:3和3:3:2时(图1(a)~(d)), 对应水凝胶结构为不规则块状结构, 且有部分零散团簇; 当三聚氰胺与三聚氰酸的质量比均为1:1时, 即图1(e)~(i)及(k)中GOA₂₂₂₋₆、GOA₂₃₃₋₆、GOA₃₁₁₋₆、GOA₃₂₂₋₆、GOA₃₄₄₋₆和GOA₃₃₃₋₆样品, 对应水凝胶均为规则柱状大块体且无任何散碎GO分布, 因此三聚氰胺和三聚氰酸质量比为1:1有利于形成结构完整的水凝胶。其原因可能与水凝胶形成过程相关, 将三聚氰胺分散在GO水溶液后, 三聚氰胺通过 π - π 相互作用黏附在GO纳米片的表面, 1:1加入三聚氰酸后大量氢键得以形成, 从而构成三聚氰胺-三聚氰酸超分子以交联GO^[16], 将混合溶液转移入水热反应釜后, 三聚氰胺-三聚氰酸超分子与GO的聚集体通过氢键组装形成了规则柱状GO水凝胶。

除交联剂用量外, GO的浓度对GOA的结构形貌、孔隙大小及比表面积等有显著影响^[17]。本研究以GO:三聚氰胺:三聚氰酸质量比为3:3:3的GOA, GO的浓度梯度为2、4、6和8 mg mL^{-1} 进行对比, GOA₃₃₃₋₂、GOA₃₃₃₋₆和GOA₃₃₃₋₈对应的水凝胶如图1(j)~(l)所示。其中, GOA₃₃₃₋₂的水凝胶结构碎裂松散, 无法形成规则完整的柱状水凝胶, 原因为GO浓度较低时, 分散在水性介质中的GO片层与交联剂之间的接触机会低, 难以及时发生有效交联^[18]。随着GO浓度增加到4 mg mL^{-1} , GO水凝胶变成完整的柱状结构, 与图1(k)中GOA₃₃₃₋₆的形状一致。当GO浓度进一步增加到8 mg mL^{-1} 时, GOA₃₃₃₋₈的水凝胶结构再次不规则, 出现碎裂小块状水凝胶, 原因为GO浓度过高导致其与交联剂分散不均匀, 进而导致交联不充分引起水凝胶结构不牢固。也就是说, 中等浓度的GO更利于GOA三维结构形成, 这与Wang等人^[17]和熊佳庆^[19]的结果一致。方差分析结果表明, 交联剂与GO的对比对GOA吸附性能的贡献大于GO浓度, 因此先确定最优配比, 再找出最优浓度的顺序对最优条件的确定是合适的。

不同于以往单独使用三聚氰胺进行三维GOA的制备, 本研究同时采用三聚氰胺和三聚氰酸进行反应, 以它们形成的超分子为交联剂, 构架前驱体GO形成三维结构的水凝胶, 进而通过超临界 CO_2 萃取去除溶剂, 获得了氧化石墨烯气凝胶。本研究获得的氧化石墨烯气凝胶质量轻盈, 体积约为 2 cm^3 , 质量为0.157 g。

(ii) 微观形貌和晶体结构。GOA₃₃₃₋₆微观形貌如图S4所示, 其中块状结构的三聚氰胺-三聚氰酸超分子聚

图1 (网络版彩色)不同交联剂和氧化石墨烯比例条件下获得的氧化石墨烯水凝胶。(a) GOA₃₃₁₋₆; (b) GOA₃₁₃₋₆; (c) GOA₃₂₃₋₆; (d) GOA₃₃₂₋₆; (e) GOA₂₂₂₋₆; (f) GOA₂₃₃₋₆; (g) GOA₃₁₁₋₆; (h) GOA₃₂₂₋₆; (i) GOA₃₄₄₋₆; (j) GOA₃₃₃₋₂; (k) GOA₃₃₃₋₆; (l) GOA₃₃₃₋₈

Figure 1 (Color online) Graphene oxide hydrogel samples prepared in different ratios of crosslinking agent and GO precursor. (a) GOA₃₃₁₋₆; (b) GOA₃₁₃₋₆; (c) GOA₃₂₃₋₆; (d) GOA₃₃₂₋₆; (e) GOA₂₂₂₋₆; (f) GOA₂₃₃₋₆; (g) GOA₃₁₁₋₆; (h) GOA₃₂₂₋₆; (i) GOA₃₄₄₋₆; (j) GOA₃₃₃₋₂; (k) GOA₃₃₃₋₆; (l) GOA₃₃₃₋₈

集体包埋在石墨烯骨架中,作为“间隔物”防止GO片层间发生相互堆积,同时作为交联剂将GO片层相互连接形成了三维框架结构(图S4(a)).由图S4(b)可知GOA为褶皱疏松状态,存在较多微米纳米级多孔结构,为污染物的吸附提供了大量位点的同时促进了电子迅速转移,有利于吸附和光催化反应的发生。

图2为具有不同前驱体质量比GOA的XRD图,GO的特征X射线衍射峰位于11.5°,为含氧官能团引入石墨片层中导致,根据布拉格方程:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3)$$

可以计算得到对应层间距 $d=0.78$ nm,其中 $n=1$ (一级衍

射峰), $\lambda=0.154$ nm(X射线波长)^[20].各GOA样品的主衍射峰均移至27.5°,且10.8°处出现新衍射峰,表明三聚氰胺通过形成酰胺键成功共价结合在GO上^[21].GOA主衍射峰旁存在一定强度26.5°的石墨烯特征衍射峰,同时11.5°的GO特征峰强度均变低,表明在制备GOA过程中水热还原反应导致GO表面官能团被部分还原^[16].此外,10.8°处衍射峰对应层间距为0.82 nm,说明三聚氰胺和三聚氰酸的引入增大了GO片层之间的距离^[22],有利于增大GOA的比表面积。

(iii) 比表面积与孔隙分布. GO:三聚氰胺:三聚氰酸质量为3:3:3时改变GO前驱体浓度,同时GO前驱体

图2 (网络版彩色)氧化石墨烯和氧化石墨烯气凝胶的XRD图
Figure 2 (Color online) XRD patterns of GO and GOA samples

浓度固定为 6 mg L^{-1} 的条件下, 改变交联剂添加量, 所得的一系列GOA样品的吸附-解吸等温线如图3所示。各GOA均具有典型的H3型滞后环, 对应为IV型介孔结构吸附等温线, 说明GOA的孔为片状粒子堆积形成。相对压力 $P/P_0=0.4$ 时, 滞后环出现闭合, 表明各个GOA中

均存在大量较小的孔结构。图3(a)中GOA₃₁₁₋₆的低压端吸附-解吸曲线相对于其他GOA更偏向于Y轴, 说明GOA₃₁₁₋₆中具有更多的微孔结构^[23]。

吸附剂的孔隙结构和比表面积决定吸附效果的好坏, 大比表面积使吸附剂表面含有更多吸附位点, 而相互连通的孔隙使重金属离子更好地分散在吸附剂的活性位点上^[24]。由各GOA的 N_2 吸附-解吸等温线可以计算BET比表面积, 其大小顺序为: GOA₃₃₃₋₆($127.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > GOA₃₃₃₋₄($117.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > GOA₃₄₄₋₆($107.81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > GOA₃₂₂₋₆($97.83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > GOA₃₁₁₋₆($82.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > GOA₃₃₃₋₈($71.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 均大于GO($49.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[16]。由图S5可知, GOA₃₃₃₋₆在1~100 nm范围内均有孔隙分布, 其中以2~10 nm的中孔为主, 同时存在<2 nm的微孔。三聚氰胺-三聚氰酸超分子减弱了GO纳米片重叠, 分散良好的GO纳米片组成大孔壁, 大孔壁彼此靠近从而形成中孔^[25]。这种丰富的孔隙结构将二维层状GO构架成三维立体蓬松结构的GOA, 并拥有更大的比表面积。由此, 克服了二维层状GO由于 π - π 作用堆积导致的活性位点丢失问题, 使得GO表面的官能团得以暴露从而吸附重金属离子。

(iv) 结构和表面缺陷。图4中各GOA的Raman光谱

图3 GOA₃₁₁₋₆(a)、GOA₃₂₂₋₆(b)、GOA₃₃₃₋₆(c)、GOA₃₄₄₋₆(d)、GOA₃₃₃₋₄(e)、GOA₃₃₃₋₈(f)的 N_2 吸附-解吸等温线
Figure 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of GOA₃₁₁₋₆ (a), GOA₃₂₂₋₆ (b), GOA₃₃₃₋₆ (c), GOA₃₄₄₋₆ (d), GOA₃₃₃₋₄ (e), and GOA₃₃₃₋₈ (f)

图4 氧化石墨烯气凝胶的拉曼光谱
Figure 4 Raman spectra of GOA samples

中均显示出2个特征峰, 其中D峰($\sim 1358\text{ cm}^{-1}$)由芳香环振动引起, 代表GO基面的化学结构缺陷; G峰($\sim 1597\text{ cm}^{-1}$)代表了碳原子 E_{2g} 声子模式的一阶散射, 是 sp^2 碳原子网状结构杂化的特征峰. 其中GOA的D峰和G峰均比GO更强, 表明在制备GOA的过程中, GO表面缺陷增加, sp^2 域逐步恢复, 即GO被一定程度还原, 这与Liang等人^[26]的研究结果一致. GO被还原的可能原因为制备GO水凝胶时, 水热反应釜内提供了高温、高压的环境, 导致GO被热还原为rGO. Agarwal和Zetterlund^[27]总结了热还原过程中GO的结构变化, 主要涉及官能团的逐步解离, 加热过程中羧基首先被除去, 紧接

着部分羟基和环氧基被氧化为CO释放, 一系列的解离过程导致了GO基面内 sp^2 域的恢复及大量结构缺陷的产生. D峰与G峰的强度之比(I_D/I_G)可用于表示样品中的缺陷密度, 缺陷可为光催化反应提供反应活性位点. GOA₃₁₁₋₆、GOA₃₂₂₋₆、GOA₃₃₃₋₆、GOA₃₄₄₋₆、GOA₃₃₃₋₄和GOA₃₃₃₋₈的 I_D/I_G 分别为1.26、1.25、1.39、1.26、1.34和1.24, 均比GO(1.23)高, 说明GOA内部形成了与GO相当或更多的缺陷, 特别是对于GOA₃₃₃₋₆和GOA₃₃₃₋₄, 可以作为反应活性位点, 有利于污染物的吸附和光催化反应.

2.2 吸附和光催化还原Cr(VI)活性

(i) 交联剂比例及氧化石墨烯浓度对氧化石墨烯气凝胶性能的影响. 对获得的GOA分别进行吸附和光催化还原Cr(VI)的性能测试, 即先进行暗态的吸附实验, 达到吸附平衡后再打开光源进行光催化反应. 由图5(a), (b)所示, 各GOA均显示出了很强的吸附能力, 在初始3 h内Cr(VI)浓度急剧下降, 3~10 h间Cr(VI)浓度的下降趋势明显减缓, 10 h后吸附进一步减慢, 22 h左右达到吸附解吸平衡. 对于GO前驱体浓度不变(6 mg mL^{-1})而交联剂与GO配比不同的GOA₃₁₁₋₆、GOA₃₂₂₋₆、GOA₃₃₃₋₆和GOA₃₄₄₋₆样品, 吸附率大小为GOA₃₃₃₋₆>GOA₃₄₄₋₆>GOA₃₂₂₋₆>GOA₃₁₁₋₆, 说明当GO:三聚氰胺:三聚氰酸质量为3:3:3时, GOA对Cr(VI)的吸附能力最强, 且随交联剂的添加先增强后减弱. 其原因可能是, 三聚氰胺和三聚氰酸形成的超分子在交联GO的同时起到

图5 不同GOA样品对Cr(VI)的吸附和光催化性能测试. (a) Cr(VI)浓度随时间的变化; (b) 吸附和光催化反应对Cr(VI)的去除率及光催化反应速率常数

Figure 5 Adsorption and photocatalytic performance of Cr(VI) on different GOA samples. (a) The changes of Cr(VI) concentration with time; (b) removal rates and rate constants during adsorption and photocatalytic reactions

了片层的间隔作用, 交联剂占比较低时, 其间隔作用不强^[28], 使得GOA的比表面积较小, 不利于污染物的吸附; 而交联剂占比达到一定值时, 交联剂自身占据一定的吸附位点, 阻碍污染物在GOA的三维多孔结构中的扩散, 导致吸附效率下降. 因此, 在使用交联法制备GOA时, 要考虑交联剂与GO的比例, 在交联剂导致的吸附位点减少和交联带来的吸附容量增加之间权衡, 以求达到最佳的吸附效果. 我们继而考察了交联剂与GO配比为3:3:3而GO前驱体浓度不同的样品GOA₃₃₃₋₄、GOA₃₃₃₋₆和GOA₃₃₃₋₈的吸附性能, 结果表明GOA₃₃₃₋₆的吸附率(88.7%)最高, GOA₃₃₃₋₄次之, GOA₃₃₃₋₈最弱(47.3%). 与GOA₃₃₃₋₈相比, GOA₃₃₃₋₄和GOA₃₃₃₋₆为均匀完整的柱状结构, 同时GOA₃₃₃₋₆拥有最高的比表面积和最高的缺陷密度, 利于Cr(VI)的大量吸附. 以上结果说明交联剂与GO的配比, 以及GO前驱体浓度都会对吸附性能产生影响.

在吸附平衡后, 打开光源进行光催化实验, Cr(VI)浓度进一步下降. 光催化还原反应符合零级动力学, 故用零级反应速率常数(k)来比较不同GOA的光催化还原效率. GOA₃₃₃₋₆样品的光催化性能最优, $k=30.8 \mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$, 是性能最弱的GOA₃₃₃₋₈样品的1.5倍($19.1 \mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$). 光催化活性大小与吸附能力的大小趋势一致, 均为GOA₃₃₃₋₆>GOA₃₃₃₋₄>GOA₃₄₄₋₆>GOA₃₂₂₋₆>GOA₃₁₁₋₆>GOA₃₃₃₋₈. 由2.1节可知, 各GOA的比表面积大小也遵循此顺序, 说明与比表面积对污染物的处理能力高度相关. 吸附是光催化反应发生的第一步, 高的吸附效率有

利于光催化反应的进行, 同时缺陷可作为光催化反应的活性位点^[29,30]. GOA三维的多孔结构可以提供电子传输通道, 使催化剂具有高载流子迁移率, 从而促进光生电子的转移并进而还原Cr(VI)^[31,32]. 本研究中, GOA₃₃₃₋₆的高比表面积和高缺陷密度使其拥有最优异的吸附-光催化协同处理Cr(VI)的效率, 25 h左右 75 mg L^{-1} Cr(VI)的处理效率达到98.3%.

(ii) 氧化石墨烯气凝胶的重复利用性. 吸附剂和光催化剂的可重复利用性是评估GOA性能的重要指标. 由2.2节可知, 中等GO浓度和交联剂质量比的GOA₃₃₃₋₆的吸附性能与光催化性能均最强, 故选择GOA₃₃₃₋₆进行重复性测试. 由图6可知, 每个循环中, Cr(VI)浓度均在初期快速下降, 而后吸附速度变缓, 最后达到吸附平衡, 打开光源后Cr(VI)被光催化还原使浓度进一步下降. 图6(b)表明, 随着循环次数的增加, GOA的吸附和光催化效率均略有下降, 其中吸附率从第1次的88.7%下降到第5次的81.2%, 光催化效率从第1次的 $30.8 \mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$ 下降到第5次的 $27.7 \mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$. 但是, 5个循环后, 吸附和光催化协同去除效率仍保持在90%以上. 吸附和催化速率有所降低的原因可能为: (1) 随着反应的多次进行, GOA₃₃₃₋₆的吸附活性位点无法再生; (2) GOA₃₃₃₋₆作为光催化剂时表面光生空穴积累引起了光腐蚀^[33]; (3) 反应过程中GOA₃₃₃₋₆不可避免地碰撞反应器壁, 造成其结构一定程度的损坏.

(iii) 吸附动力学拟合. 吸附动力学是吸附过程的一个重要特征, 可用于研究和描述溶质的吸收速率, 解

图6 (网络版彩色)氧化石墨烯气凝胶(GOA₃₃₃₋₆)的5个循环实验中Cr(VI)的浓度变化(a)和各个循环的吸附和光催化反应去除率以及光催化反应速率常数(b)

Figure 6 (Color online) The changes of Cr(VI) concentration with time (a) and removal rates and rate constants (b) during the adsorption and photocatalytic reaction in five repeated experiments of GOA₃₃₃₋₆

释吸附过程的控制机制与达到平衡时间有关的重要信息,由此可有效控制吸附剂在污染物溶液中的停留时间,提高处理效率^[19].目前最广泛使用的动力学模型为拟一阶动力学模型(式(4))和拟二阶动力学模型(式(5)):

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}), \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_{e2}^2) + t/q_{e2}, \quad (5)$$

其中, q_{e1} 和 q_{e2} 分别为通过拟一阶动力学模型和拟二阶动力学模型模拟得出的在吸附平衡点的理论吸附能力, k_1 是一级吸附速率常数(h^{-1}), k_2 是二级吸附速率常数($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_t 为 t 时刻的吸附能力,可由式(6)计算得出:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m, \quad (6)$$

其中, V 为吸附溶液体积(L), m 为催化剂的质量(g).用拟一阶动力学模型和拟二阶动力学模型模拟得到的GOA对 75 mg L^{-1} 的Cr(VI)的吸附曲线如图7所示.由图7和表S2可知,各个GOA通过拟二阶动力学模型拟合的相关系数均高于拟一阶动力学模型,且均方根误差(root mean square error, RMSE)均小于拟一阶动力学模型,说明GOA对Cr(VI)的吸附符合拟二阶动力学模型,该过程为包括多个吸附步骤的化学吸附过程^[34].

从表S2可知,各GOA的吸附量 $q_e(\text{GOA}_{333-6} > \text{GOA}_{333-4} > \text{GOA}_{322-6} > \text{GOA}_{344-6} > \text{GOA}_{311-6} > \text{GOA}_{333-8})$ 与2.1节中各GOA比表面积($\text{GOA}_{333-6} > \text{GOA}_{333-4} > \text{GOA}_{344-6} > \text{GOA}_{322-6} > \text{GOA}_{311-6} > \text{GOA}_{333-8}$)的趋势基本一致,说明GOA的平衡吸附量与比表面积高度相关,大比表面积

利于GOA对污染物的吸附.

上述的拟一阶动力学模型和拟二阶动力学模型可用来描述吸附类型,而Weber-Morris模型可用于分析反应中的控速步骤^[35].线性形式的Weber-Morris模型的数学方程为

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i, \quad (7)$$

其中, q_t 可由式(6)计算, $k_{id}(\text{mg g min}^{-0.5})$ 表示粒子内扩散速率常数, C_i 是与边界层厚度相关的参数, C_i 越大,表面吸附对速率控制的贡献越大.根据该模型,如果 $C_i=0$,则意味着在吸附周期内,吸附速率受内扩散的控制.此外,如果吸附过程中涉及颗粒内扩散, q_t 与 $t^{0.5}$ 应该是线性的^[22].图8中Cr(VI)吸附的颗粒内扩散曲线显示出3个不同的线性部分,表明GOA上Cr(VI)的吸附过程涉及多个步骤.第1部分是快速吸附过程,对应于Cr(VI)离子从溶液向气凝胶表面的转移;第2部分描述逐步吸附过程,对应于Cr(VI)离子从气凝胶表面到气凝胶孔隙和颗粒内部空间的结合位点的颗粒内扩散过程;第3部分斜率最小,该阶段粒子内扩散开始减慢,吸附进入平衡阶段.第1部分的斜率最大且截距为0,说明吸附速率受颗粒内扩散控制,是初始吸附阶段的限速步骤.

(iv) 吸附等温线拟合. 吸附等温线描述了在恒定温度下被吸附物的量与被吸附物的浓度之间的关系,可用于分析和确定吸附剂的最大吸附容量.目前最广泛使用的模型包括朗格缪尔(Langmuir)等温线模型和弗氏(Freundlich)等温线模型.对于Langmuir等温线模型,吸附剂表面均匀,吸附质之间没有相互作用,吸附

图7 (网络版彩色)不同交联剂质量比(a)和不同GO浓度(b)下氧化石墨烯气凝胶对Cr(VI)的吸附动力学曲线

Figure 7 (Color online) Adsorption kinetic curves of Cr(VI) over GOA at different mass ratios of crosslinking agents (a) and different GO precursor concentrations (b)

图8 (网络版彩色)GOA对75 mg L⁻¹ Cr(VI)的吸附行为. (a, b) 氧化石墨烯气凝胶样品对Cr(VI)吸附的颗粒内扩散模型; (c) GOA₃₃₃₋₆对Cr(VI)的吸附等温线

Figure 8 (Color online) Adsorption behavior of 75 mg L⁻¹ Cr(VI) by GOA. (a, b) Intra-particle diffusion adsorption model of Cr(VI) over GOA samples; (c) adsorption isotherm of Cr(VI) over GOA₃₃₃₋₆ sample

均匀地发生在吸收剂的所有活性部位上形成原子或离子单层^[36], 且一旦所有位点都被吸附物占据, 不会继续发生吸附. 因此, 所有活性位点具有相同的结合能, 每个位点只能容纳(吸引)单一吸附物^[37], Langmuir等温线模型可表示为

$$C_e/q_e = 1/(k_L q_{\max}) + C_e/q_{\max}, \quad (8)$$

其中, C_e 为平衡状态下的被吸附物浓度(mg L⁻¹), $q_{\max}$ 表示吸附剂表面全部铺满单分子层的饱和吸附容量(mg g⁻¹), k_L 是吸附平衡常数. q_e 为吸附剂平衡吸附容量(mg g⁻¹), 可由式(9)得出:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m, \quad (9)$$

其中, C_0 为被吸附物初始浓度(mg L⁻¹), C_e 为平衡状态下的被吸附物浓度(mg L⁻¹), V 为吸附溶液体积(L), m 为催化剂的质量(g). 另一个重要的无因次参数分离因子 R_L , 可用于判断吸附过程的可行性: $R_L=0$ 时, 吸附不可逆; $1>R_L>0$ 时, 有利于吸附; $R_L=1$ 为线性吸附, $R_L>1$ 时不利于吸附. R_L 的计算为

$$R_L = 1/(1 + k_L C_0). \quad (10)$$

Freundlich等温线模型广泛用于研究低浓度污染物和不均匀表面的吸附行为. 该模型描述了异质表面吸附, 假定吸附位点相对于吸附热分布呈指数增长, 吸附的速度取决于吸附位的能量强度. Freundlich模型可描述为

$$\ln q_e = \ln k_F + (\ln C_e)/n, \quad (11)$$

其中, k_F 为Freundlich常数^[38], n 为经验常数.

本研究选择初始浓度分别为50、75、100、125、150、175 mg L⁻¹的Cr(VI)溶液进行吸附实验, 测定平衡时Cr(VI)的浓度, 由式(9)计算得到平衡吸附容量 q_e 分别为93.3、130.9、149.8、153.5、153.4和155.9 mg g⁻¹. 将 q_e 分别代入式(8)和(11)进行Langmuir与Freundlich等温线拟合, 结果如图8(c)所示. 表S3为2个模型的拟合参数, 可见Langmuir模型的 R^2 值(0.9904)大于Freundlich模型的 R^2 值(0.9796), 且均方根误差RMSE(4.73)小于Freundlich模型(6.90), 吸附平衡常数 $k_L>0$, 分离因子 $1>R_L>0$. 研究结果表明, Langmuir吸附等温线模型可以较好地描述GOA₃₃₃₋₆对Cr(VI)的吸附过程, 且该材料有利于Cr(VI)吸附过程的发生. Cr(VI)均匀地吸附在GOA₃₃₃₋₆所有活性部位上, 形成原子或离子单层, 并且所有位点都被Cr(VI)占据后, 吸附不会继续发生. 另外, 在吸附等温线研究中, Cr(VI)初始浓度为75 mg L⁻¹时, 通过吸附实验得到的平衡吸附量 q_e (130.9 mg g⁻¹)与吸附动力学实验中通过模型获得的 q_e (136.1 mg g⁻¹)很接近, 说明吸附等温线实验数据与动力学模型获得的结果具有很好的一致性.

3 结论

本研究结合交联法和超临界CO₂干燥法, 优化了交联剂配比以及初始氧化石墨烯浓度, 成功制备了大比表面积三维多孔的氧化石墨烯气凝胶. 氧化石墨烯气凝胶的大比表面积和多孔结构利于污染物的吸附与光照下光生电子的传输, 吸附过程符合拟二阶动力学模型和Langmuir吸附等温模型. 本研究获得的三维氧化石墨烯气凝胶GOA₃₃₃₋₆展现出对高浓度Cr(VI)

(75 mg L⁻¹)优异的去除效率,具有吸附能力强、可见光催化效率高、重复利用率好、易于从水体中去除的优点,在水体重金属离子的去除方面具有潜在的应用空间。

参考文献

- 1 Qiu B, Xu C, Sun D, et al. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal. *Appl Surf Sci*, 2015, 334: 7–14
- 2 Costa M, Klein C B. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Crit Rev Toxicol*, 2006, 36: 155–163
- 3 Gupta V K, Rastogi A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 2009, 163: 396–402
- 4 Qu J, Chen D, Li N, et al. Coral-inspired nanoscale design of porous SnS₂ for photocatalytic reduction and removal of aqueous Cr(VI). *Appl Catal B-Environ*, 2017, 207: 404–411
- 5 Sun J, Yang N, Sun Z, et al. Fully converting graphite into graphene oxide hydrogels by preoxidation with impure manganese dioxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 21356–21363
- 6 Eigler S, Hirsch A. Chemistry with graphene and graphene oxide-challenges for synthetic chemists. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53: 7720–7738
- 7 Sajjad S, Leghari S A K, Iqbal A. Study of graphene oxide structural features for catalytic, antibacterial, gas sensing, and metals decontamination environmental applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 43393–43414
- 8 Krishnamoorthy K, Mohan R, Kim S J. Graphene oxide as a photocatalytic material. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 244101
- 9 Tai X H, Chook S W, Lai C W, et al. Effective photoreduction of graphene oxide for photodegradation of volatile organic compounds. *RSC Adv*, 2019, 9: 18076–18086
- 10 Kuang Y, Shang J, Zhu T. Photoactivated graphene oxide to enhance photocatalytic reduction of CO₂. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 3580–3591
- 11 Wu S S, Hou W C, Wang D K. Photocatalytic reduction of Cr(VI) by graphene oxide materials under sunlight or visible light: The effects of low-molecular-weight chemicals. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 2399–2409
- 12 Matsumoto Y, Koinuma M, Kim S Y, et al. Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 3461–3466
- 13 Yu M, Shang J, Kuang Y. Efficient photocatalytic reduction of chromium (VI) using photoreduced graphene oxide as photocatalyst under visible light irradiation. *J Mater Sci Technol*, 2021, 91: 17–27
- 14 Korkmaz S, Kariper İ A. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *J Energy Storage*, 2020, 27: 101038
- 15 Wang Q, Xiang L, Mei D, et al. Graphene aerogels: Structure control, thermal characterization and thermal transport. *Int J Thermophys*, 2020, 41: 155
- 16 Zhao L, Sui X L, Li J Z, et al. Supramolecular assembly promoted synthesis of three-dimensional nitrogen doped graphene frameworks as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and methanol electrooxidation. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 231: 224–233
- 17 Wang J, Duan X, Dong Q, et al. Facile synthesis of N-doped 3D graphene aerogel and its excellent performance in catalytic degradation of antibiotic contaminants in water. *Curr Alzheimer Reson*, 2019, 144: 781–790
- 18 Xu Y, Wu Q, Sun Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels. *ACS Nano*, 2010, 4: 7358–7362
- 19 Xiong J Q. Fabrication and adsorption properties of magnetic aerogels based on amphiprotic cellulose (in Chinese). Doctor Dissertation. Suzhou: Soochow University, 2015 [熊佳庆. 基于两性纤维素的磁性气凝胶制备及吸附性能研究. 博士学位论文. 苏州: 苏州大学, 2015]
- 20 Yuan R, Hu L, Yu P, et al. Co₃O₄ nanocrystals/3D nitrogen-doped graphene aerogel: A synergistic hybrid for peroxymonosulfate activation toward the degradation of organic pollutants. *Chemosphere*, 2018, 210: 877–888
- 21 Ajdari F B, Kowsari E, Ehsani A, et al. Melamine-functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and considering as pseudocapacitor electrode material with intermixed POAP polymer. *Appl Surf Sci*, 2018, 459: 874–883
- 22 Wu Z, Zhong H, Yuan X, et al. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Res*, 2014, 67: 330–344
- 23 Paniego A R. Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity. *Anales De Quimica Ser A-Quimica Fisica Y Quimica Tecnica*, 1989, 85: 386–399
- 24 Yu Q S. Preparation of magnetic graphene aerogel and its adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) (in Chinese). Master Dissertation. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017 [余琦栗. 磁性石墨烯气凝胶的制备及对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)的吸附研究. 硕士学位论文. 广州: 广东工业大学, 2017]

- 25 Huang H, Chen P, Zhang X, et al. Edge-to-edge assembled graphene oxide aerogels with outstanding mechanical performance and superhigh chemical activity. *Small*, 2013, 9: 1397–1404
- 26 Liang Q, Luo H, Geng J, et al. Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultra-light graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr(VI). *Chem Eng J*, 2018, 338: 62–71
- 27 Agarwal V, Zetterlund P B. Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review. *Chem Eng J*, 2021, 405: 127018
- 28 Liu R L. The construction of graphene-based photocatalytic materials and their performance and mechanism for removing pollutants in water (in Chinese). Doctor Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2018 [刘仁兰. 石墨烯基光催化材料构筑及其去除水中污染物的性能与作用机理. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2018]
- 29 Matsumoto Y, Koinuma M, Ida S, et al. Photoreaction of graphene oxide nanosheets in water. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 19280–19286
- 30 Di J, Zhao X, Lian C, et al. Atomically-thin Bi₂MoO₆ nanosheets with vacancy pairs for improved photocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy*, 2019, 61: 54–59
- 31 Yang M Q, Zhang N, Wang Y, et al. Metal-free, robust, and regenerable 3D graphene-organics aerogel with high and stable photosensitization efficiency. *J Catal*, 2017, 346: 21–29
- 32 Qiu B, Xing M, Zhang J. Mesoporous TiO₂ nanocrystals grown *in situ* on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5852–5855
- 33 Djellabi R, Ghorab F M, Nouacer S, et al. Cr(VI) photocatalytic reduction under sunlight followed by Cr(III) extraction from TiO₂ surface. *Mater Lett*, 2016, 176: 106–109
- 34 Anfaz Z, Ait Ahsaine H, Zbair M, et al. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2020, 50: 1043–1084
- 35 Mi X, Huang G, Xie W, et al. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions. *Curr Alzheimer Reson*, 2012, 50: 4856–4864
- 36 Aigbe U O, Onyancha R B, Ukhurebor K E, et al. Removal of fluoride ions using a polypyrrole magnetic nanocomposite influenced by a rotating magnetic field. *RSC Adv*, 2020, 10: 595–609
- 37 Yang J, Hou B, Wang J, et al. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, 2019, 9: 424
- 38 Ayawei N, Ebelegi A N, Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J Chem*, 2017, 2017: 3039817

补充材料

- 图S1 氧化石墨烯气凝胶的制备过程
 图S2 超临界CO₂干燥仪的结构及运行过程
 图S3 GOA可见光光催化还原Cr(VI)实验装置
 图S4 氧化石墨烯气凝胶(GOA₃₃₃₋₆)的SEM图
 图S5 GOA₃₃₃₋₆的孔隙分布
 图S6 六价铬标准曲线
 表S1 不同氧化石墨烯、三聚氰胺和三聚氰酸比例下氧化石墨烯气凝胶命名
 表S2 氧化石墨烯气凝胶对Cr(VI)的吸附量和动力学参数
 表S3 氧化石墨烯气凝胶(GOA₃₃₃₋₆)对Cr(VI)的吸附等温线参数

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “三维氧化石墨烯气凝胶高效吸附与可见光光催化去除六价铬”

High efficient adsorption and photocatalytic removal of hexavalent chromium over three-dimensional graphene oxide aerogel under visible light

Mengshuang Sheng¹, Mei Yu¹, Jing Shang^{1*} & Tong Zhu^{1,2}

¹ State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² Beijing Innovation Center for Engineering Science and Advanced Technology, Peking University, Beijing 100080, China

* Corresponding author, E-mail: shangjing@pku.edu.cn

Heavy metal ions such as hexavalent chromium (Cr(VI)) existed in wastewater have caused serious pollution problems. Cr(VI) is teratogenic and carcinogenic, while trivalent chromium (Cr(III)) is an essential nutrient for humans and animals. Adsorption method can transfer Cr(VI) from liquid phase to absorbent surface, but it needs follow-up treatment to remove Cr(VI). Photocatalysis technique can reduce Cr(VI) to Cr(III), so as to decrease its toxicity, but the adsorption capacity towards Cr(VI) is always small due to poor surface area of some traditional semiconductor oxide photocatalysts. Therefore, a new material with both good adsorption capacity and photocatalytic activity is needed for Cr(VI) removal. As an emerging kind of carbon materials, graphene oxide (GO) has attracted particular attention in the catalysis field. Graphene oxide aerogel (GOA), a three dimensional nanomaterial, possesses numerous adsorption sites and superior ability to accept and transport photogenerated electrons, would thus present good adsorption capacity and high photocatalytic performance simultaneously. So far, most studies on GO-base material are towards investigating its co-catalyst role (adsorption enhancement or electron shuttle) in improving efficiency of metal or semiconductor photocatalysts. Only a few studies have applied GO-base material as a sole photocatalyst. In this study, combined with the cross-linking method and the supercritical CO₂ fluid extraction method, three-dimensional porous and recyclable GOA with large specific surface area and defect sites was prepared by using GO as the precursor. The physicochemical properties were characterized by SEM, XRD, Raman spectroscopy and nitrogen adsorption methods. The adsorption behavior and photocatalytic reduction performance of GOA towards Cr(VI) under visible light were investigated. GO was hydrothermally reduced during the preparation process, and many defects were generated on GO sheets. Melamine and cyanuric acid were used as crosslinking agents to increase the interlayer spacing, and at the same time providing GOA a large specific surface area and a rich porous structure. When the mass ratio of GO, melamine, and cyanuric acid was 3:3:3 and the GO concentration was 6 mg L⁻¹, GOA exhibited the largest specific surface area and defect density. This kind of GOA, i.e., GOA₃₃₃₋₆ presented the best adsorption capacity and photocatalytic efficiency of Cr(VI). The adsorption behavior of GOA on Cr(VI) fits to the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir adsorption isotherm model, indicating that the adsorption process was a single-layer chemical adsorption, in which the intra-particle diffusion in the initial adsorption stage was the rate-limiting step. The three-dimensional graphene oxide aerogel GOA obtained in this study exhibited large adsorption capacity, high photocatalytic removal efficiency for high concentration Cr(VI) under visible light, and good repeatability. Single GOA material has potential application in removing heavy metal ions from polluted wastewater.

graphene oxide, aerogel, hexavalent chromium, photocatalytic reduction, adsorption kinetics

doi: [10.1360/TB-2021-0962](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0962)