

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2022.05.013

氧化石墨烯包覆磁性纳米粒子复合材料的制备及其 对亚甲基蓝的模拟吸附

胡忠良¹, 崔厚泉², 朱裔荣¹, 李朝晖²

(1. 湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 制备了一种氧化石墨烯包覆磁性纳米粒子复合材料, 并运用 X 射线衍射、扫描/透射电镜、傅里叶红外光谱、振动样品磁强计对该复合材料进行了表征。研究表明, 该复合材料具有 Fe_3O_4 核、氧化石墨烯壳的核壳结构, 复合材料中皱纹丝状的氧化石墨烯紧密和磁性纳米粒子相连, Fe_3O_4 成单晶状。该复合材料的制备首先在球形的 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆 SiO_2 涂层, 再在涂层表面赋予 $-\text{NH}_2$ 基, 最后和氧化石墨烯反应, 最终得到具有核壳结构的复合材料。对复合材料的吸附性能进行了初步模拟测试, 以亚甲基蓝为吸附质, 对溶液 pH 值、吸附剂量对吸附量的影响以及吸附等温线进行了研究, 结果表明该复合材料能够在吸附后在外加磁场下快速分离, 是一种优异的吸附剂。

关键词: 氧化石墨烯; Fe_3O_4 ; 核壳结构; 亚甲基蓝

中图分类号: TB32

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2022)05-0095-06

引文格式: 胡忠良, 崔厚泉, 朱裔荣, 等. 氧化石墨烯包覆磁性纳米粒子复合材料的制备及其对亚甲基蓝的模拟吸附 [J]. 湖南工业大学学报, 2022, 36(5): 95-100.

Preparation of Graphene Oxide Coated Magnetic Nano-Composites with Their Simulated Adsorption of Methylene Blue

HU Zhongliang¹, CUI Houquan², ZHU Yirong¹, LI Zhaoxue²

(1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China)

Abstract: A graphene oxide coated magnetic nano-composite has been prepared, accompanied by a characteristic analysis of the compound material by X-ray diffraction, scanning / transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and vibrating sample magnetometer. The results show that the composite material is characterized with a core-shell structure of Fe_3O_4 core and graphene oxide shell, with the wrinkled graphene oxide in the composite closely connected to magnetic nanoparticles, and Fe_3O_4 monocrystal. The composite is prepared by an initial coating of SiO_2 on the surface of spherical Fe_3O_4 nanoparticles, followed by an addition of $-\text{NH}_2$ group on the surface of the coating, with a final a reaction of graphene oxide to obtain the composite with core-shell structure. A preliminary simulation test is to be carried out of the adsorption properties of the composites, followed by an investigation of the effects of solution pH, adsorption dose on adsorption capacity and adsorption isotherm using methylene blue as an adsorbent. The results show that the composite material can be quickly separated under external magnetic field after adsorption, making it an excellent adsorbent.

Keywords: graphene oxide; Fe_3O_4 ; core-shell structure; methylene blue

收稿日期: 2021-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21576075); 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ4269)

作者简介: 胡忠良 (1968-), 湖南岳阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为能源与环保, 无机非金属材料,

E-mail: david10103@sina.com

1 研究背景

近年来,随着我国国民经济的高速增长、工业化进程的加快及城市化水平的提高,有机物、重金属废水污染问题在我国变得越来越严重,水中这些污染物毒性大,会引发恶性肿瘤、肾脏衰竭、新陈代谢失调及中枢神经系统紊乱等疾病,对人们的生命和健康构成了严重的威胁^[1-2]。目前除去水中污染物的方法有离子交换法、共沉淀法、膜过滤法、萃取法、生化法及吸附法等^[3-7]。其中,吸附法具有成本较低、操作简单、不产生二次污染和容易再生等优点,被认为是极具潜力的废水处理方法^[8]。

吸附法的关键在于制备出高性能的吸附剂材料,理想的吸附剂要求具有较高的吸附量、回收方便、结构稳定和容易再生等特点。近年来,因石墨烯具有二维的平面结构、开放的孔结构、良好的柔韧性、高的机械强度、稳定的化学性质及超高的比表面积等突出优点,得到了研究者的关注。而且与石墨烯结构类似的碳纳米管材料相比,其不仅表现出了良好的吸附性能、更大的比表面积,而且更易进行结构的调控和设计^[9-12],石墨烯材料作为水处理吸附材料的应用前景值得期待,成为相关领域的研究热点。

石墨烯类材料对废水中污染物具有良好的吸附性能^[13-15],但石墨烯或氧化石墨烯(graphene oxide, GO)材料在溶液中易发生片层聚集而降低其性能,且吸附污染物后难以从溶液中分离^[16]。对石墨烯进行功能化设计或与其他材料复合,能有效解决以上问题。 Fe_3O_4 具有优异的磁性,且制备工艺简单,和(氧化)石墨烯复合,从而使复合材料在水溶液中能在外加磁场下快速分离,同时,(氧化)石墨烯也因 Fe_3O_4 的阻隔而不会重新堆积形成石墨结构,从而在吸附过程中保持结构稳定。

本文采用氧化石墨烯和 Fe_3O_4 为前驱体,在 Fe_3O_4 表面引入亲水基团,通过结构设计,在球形磁性纳米粒子表面,包覆一层氧化石墨烯,从而形成具有核壳结构的氧化石墨烯复合材料。该复合材料能够很好地克服(氧化)石墨烯吸附剂的缺陷,吸附污染物后能够快速与溶液分离。为测试复合材料的吸附性能,以典型的染料亚甲基蓝为吸附质,对其吸附性能进行了模拟吸附研究。

2 实验材料和方法

2.1 材料与仪器

1)实验试剂和材料。六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG),分子量

为4 000;原硅酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS);3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl triethoxysilane, APTES);1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride, EDC);N-羟基丁二酰亚胺(n-hydroxysuccinimide, NHS);三水乙酸钠($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$);乙二醇;浓氨水(质量分数为28%);异丙醇;亚甲基蓝(methylene blue, MB);均为分析纯试剂,购于上海国药集团化学试剂有限公司。

2)仪器。X-射线衍射仪(diffraction of X-rays, XRD),D8 Advanced型,德国Bruker公司生产;扫描电镜(scanning electron microscope, SEM),JSM-6360LV型,日本电子株式会社生产;透射电镜(transmission electron microscope, TEM),Tecnai G2 F20型,美国FEI公司生产;傅里叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR),Spectrum One型,美国PerkinElmer公司生产;振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM),7407,美国Lakeshore公司生产。

2.2 样品制备

1) Fe_3O_4 制备。采用水热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子。将1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.0 g的PEG加入装有40 mL乙二醇溶液烧杯中,于80℃的油浴锅中加热搅拌0.5 h,得到澄清溶液;接着加入3.6 g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和5 mL蒸馏水,搅拌使 NaAc 完全溶解后,将其转入100 mL不锈钢反应釜中,在200℃下反应8 h,之后离心分离,用蒸馏水洗涤3次,最后在60℃下干燥6 h,得到 Fe_3O_4 纳米粒子。

2) Fe_3O_4 的表面改性。为了更好地被氧化石墨烯包覆,需要在 Fe_3O_4 表面进行 SiO_2 沉积及表面氨基化处理。采用改进的Stoker法沉积 SiO_2 层^[17],将1.4 g制备的 Fe_3O_4 加入含有5 mL浓氨水的乙醇溶液中,在60℃水浴中搅拌反应15 min后,加入4 mL TEOS,之后继续反应8 h。反应产物用蒸馏水和乙醇洗涤后用磁铁分离,然后在60℃下干燥6 h,得到的样品为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 。称取1.0 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$,加入40 mL蒸馏水、100 mL异丙醇和2 mL APTES的混合溶液中,将混合溶液移入烧瓶中,在溶液中持续通入氮气0.5 h,在水浴中加热并搅拌反应6 h后,用蒸馏水洗涤,用磁铁分离,得到的样品标为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 。

3)核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的制备。首先,按照Hummers法制备氧化石墨^[18]。称取20 mg氧化石墨,分散在60 mL的去离子水中,并超声处理1 h,将该溶液的pH值用缓冲溶液调为5.5,得到GO溶液。

接着将 10 mg EDC 和 8 mg NHS 同时加入 GO 溶液中, 搅拌 0.5 h 后超声处理 0.5 h。最后, 在上述混合溶液中加入 20 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, 超声 0.5 h 于 80 °C 反应 1 h, 得到的产物用蒸馏水洗涤 3 次, 在 60 °C 的真空干燥 6 h, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$, 该样品为具核壳结构磁性氧化石墨烯材料。

2.3 样品表征

采用 X-射线衍射仪对样品的结构、晶型进行分析, 衍射光源为 Cu-K α ; 采用扫描电镜观察样品形貌。采用透射电镜分析样品的组织结构和形状; 采用傅里叶红外光谱分析样品中官能团、化学键分布, 分析的波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ; 采用振动样品磁强计对样品磁性进行测量。

2.4 吸附测试

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 吸附 MB 测试实验在 25 °C 进行。将 10 mg 的吸附剂加入 25 mL 已知 MB 浓度的试管中, 于 200 r/min 的转速下振动 12 h, 达到吸附平衡后, 用磁铁将吸附剂与溶液分离。为测试溶液 pH 值对吸附性能的影响, 加入吸附剂后 MB 溶液的 pH 值用 0.1 mol/L 的 NaOH 或者 0.1 mol/L 的 HNO_3 调整。吸附后上清液中 MB 浓度用岛津 UV-2550 分光光度计测量 ($\lambda=665 \text{ nm}$)。吸附量及吸附百分比的计算公式如下:

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/M,$$

$$\text{去除率}(\%) = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\%.$$

式中: q_e 为平衡吸附量; C_0 、 C_e 分别为吸附起始和平衡浓度; V 为溶液体积; M 为吸附剂质量。

3 结果和讨论

3.1 样品表征结果与分析

图 1 为氧化石墨、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 XRD 图谱。

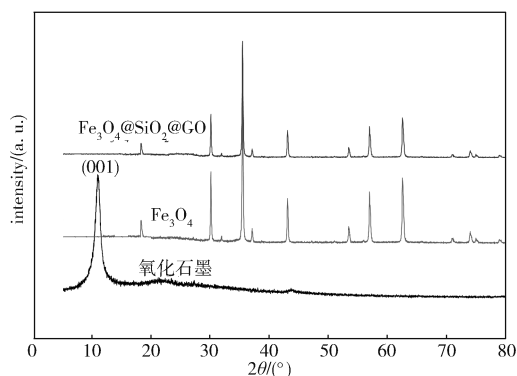


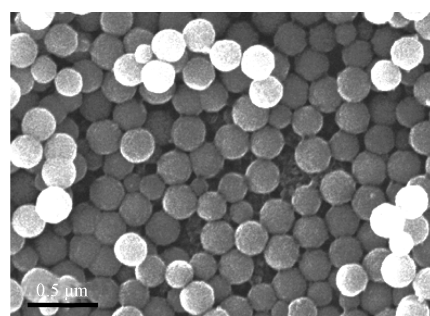
图 1 氧化石墨、 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of graphite oxide, Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$

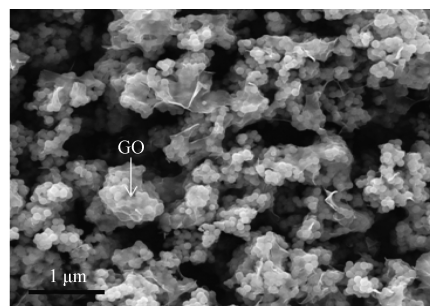
从图 1 中可看出, 氧化石墨在 $2\theta=10.5^\circ$ 有个非常强的峰, 这是氧化石墨的 (001) 峰, 这说明石墨通过氧化, 其层间距因插入含氧基团而增加, 形成了结构规整的氧化石墨^[18]。 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 XRD 图谱与报道的标准磁铁矿 (JCPDS No: 19-0629) 高度一致, 这两个样品都呈现了规则而尖锐的衍射峰, 说明制备的 Fe_3O_4 具有规整的晶体结构, 而对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 样品, 由于 Fe_3O_4 含量减少, 其峰的强度比纯 Fe_3O_4 的峰要低一些。

图 2 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 SEM/TEM 图。从图 2a 中可看到 Fe_3O_4 纳米粒子分散性良好, 颗粒大小分布较为均匀, 粒径大小约为 200 nm, 显然, 采用水热法制备的 Fe_3O_4 纳米粒子质量良好, 这为制备磁性复合材料提供了理想的前驱体材料。

由图 2b 所示 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 SEM 图, 可看到数个 Fe_3O_4 纳米粒子团簇被氧化石墨烯紧紧包覆, 形成了 Fe_3O_4 核、GO 壳结构的复合材料。TEM 图 (图 2c) 更清晰地显示出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的核壳结构, 具有皱纹波浪结构的氧化石墨烯通过 SiO_2 层牢牢地粘附于纳米粒子表面。本文通过在 Fe_3O_4 包覆 SiO_2 层, 再使用 APTES 与 SiO_2 表面亲水基团反应, 从而赋予磁性纳米粒子表面 $-\text{NH}_2$ 基团, 最后在偶联剂作用下, 通过反应形成了共价键连接、结构稳定的复合材料。图 2d 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 高分辨 TEM 图和电子衍射图 (内嵌图), 从中可以清楚地看到 Fe_3O_4 的原子晶格条纹, 间距 0.48 nm 的条纹可归于 Fe_3O_4 的 (111) 晶面, 而电子衍射图呈规则明亮的衍射斑点, 说明了 Fe_3O_4 是单晶形态。



a) Fe_3O_4 的 SEM 图



b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 SEM 图

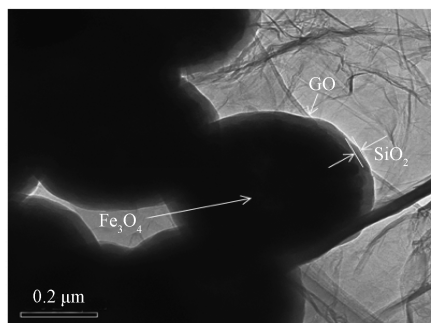
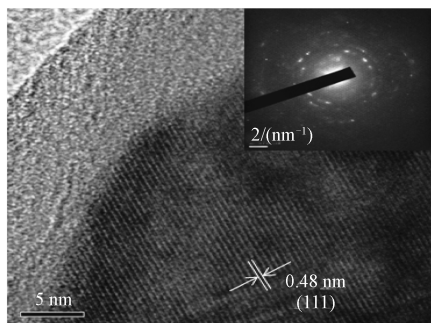
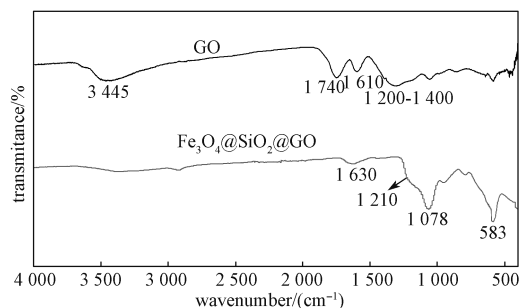
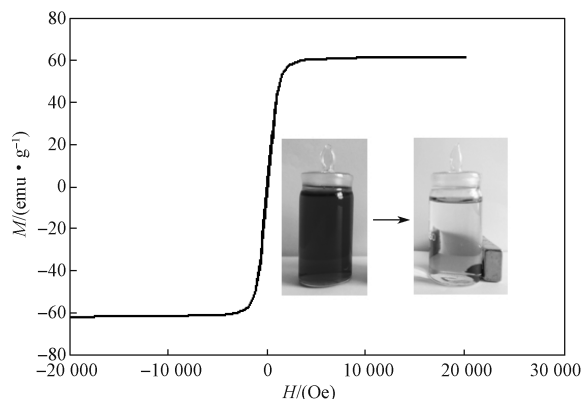
c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 TEM 图d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的高分辨 TEM 图图 2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 SEM/TEM 图Fig. 2 SEM/TEM images of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$

图 3 是 GO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 FTIR 图。

图 3 GO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 FTIR 图Fig. 3 FTIR spectra of GO and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$

如图 3 所示, GO 样品中约 3445 cm^{-1} 宽峰以及 1610 cm^{-1} 峰分别是 O—H 键的伸缩和弯曲振动峰, 1740 cm^{-1} 峰为 GO 中羧基 C=O 的伸缩振动峰, $1200\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 峰为 C—OH 键的弯曲振动峰; 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 样品, 1210 cm^{-1} 峰是 C—N 键的伸缩振动峰, 中心在 1078 cm^{-1} 峰为 Si—O—Si 对称伸缩振动峰, 583 cm^{-1} 峰为 Fe_3O_4 中 Fe—O 键伸缩振动峰^[10], 1630 cm^{-1} 峰为 N—H 键的弯曲振动峰^[2]。对比 GO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的 FTIR 峰, 可看到 GO 中 $3445, 1610\text{ cm}^{-1}$ 峰消失而出现 N—H 峰, 这说明 GO 中基团通过化学反应形成了共价键。

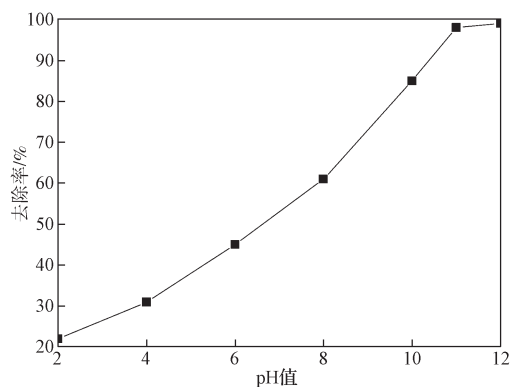
图 4 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的磁化曲线。

图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 的磁化曲线Fig. 4 Magnetization curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$

由图 4 可知, 其最大饱和磁化强度达 $56.9\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 该磁化强度能够保证吸附剂在吸附后快速分离。如图 4 内嵌图所示, 亚甲基蓝溶液加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 吸附剂分散处理后, 在外加磁场下 25 s 内, 吸附剂能够快速分离。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 良好的磁性能使其在吸附后从溶液中得到快速分离, 从而解决氧化石墨烯吸附剂在溶液中难分离的缺陷, 这将大大加快吸附的后处理速度, 大大降低其成本, 从而为氧化石墨烯的大规模应用打下基础。

3.2 样品的吸附性能

图 5 给出了溶液 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 吸附 MB 的影响关系。

图 5 溶液 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 吸附 MB 的影响Fig. 5 Adsorption of MB on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ as function of solution pH

由图 5 可以得知, 随着溶液的 pH 不断值增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 对 MB 的吸附量迅速增加, 当 pH 值从 2 增加到 10, 其对 MB 的去除率到从 22% 增加到 85%, pH 值达到 11, 去除率超过了 97%, 进一步增加 pH 值到 12, 去除率仍稍许增加。pH 值实验结果表明, 高的 pH 值有益于样品对 MB 的吸附, 本实验除测定 pH 值对吸附影响外, 其他实验溶液 pH 值皆定为 11。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GO}$ 吸附量随 pH 值变化可

归结于正电荷 MB 离子和 H^+ 间的竞争吸附。当 pH 值较低时, 溶液中存在大量 H^+ , H^+ 会占据吸附剂中活性吸附点位置, 导致 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 对 MB 的吸附率下降。随着 pH 值增加, H^+ 浓度降低, 从而导致较少的 H^+ 占据吸附活性点位置, 相应地更多的 MB 被活性点吸附。从以上分析可以看出, 样品对 MB 的吸附主要靠静电吸引, 是物理吸附。

图 6 给出了吸附剂用量与 MB 去除率之间的关系 (MB 的初始质量浓度为 40 mg/L)。从图 6 可看出, 当吸附剂用量从 2.5 mg 增至 10 mg 时, MB 去除率从不到 40% 几乎线性增长到 97% 以上, 之后增加吸附剂用量, 吸附去除率接近 100%, 这表明 MB 吸附质几乎完全被 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 吸附了。本文除测试吸附剂用量外, 其他实验吸附剂用量为 10 mg , 该用量吸附剂能提供足够多活性吸附点, 充分地 与 MB 分子发生吸附反应。

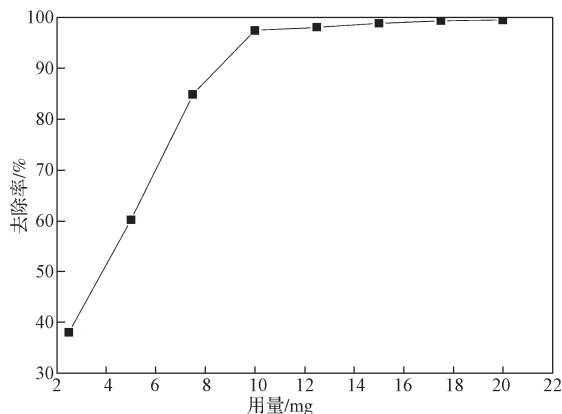


图 6 吸附剂用量对 MB 吸附的影响
Fig. 6 Effect of the adsorbent dosage on MB adsorption

图 7 为 Fe_3O_4 、 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 和 GO 对 MB 的吸附平衡等温线。

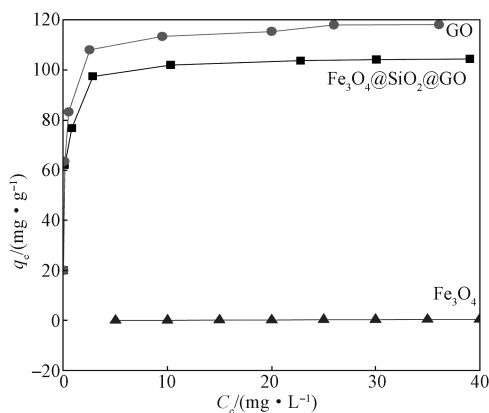


图 7 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 对 MB 吸附等温线
Fig. 7 Adsorption isotherm for MB on $Fe_3O_4@SiO_2@GO$

从图 7 中可看到, Fe_3O_4 对 MB 的吸附几乎为 0, 而 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 和 GO 的吸附曲线较相似,

当 C_e 小于 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, q_e 随 C_e 增加快速增加, 而当 C_e 大于 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, q_e 随 C_e 缓慢增加。这是因为在低 MB 浓度时, $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 和 GO 存在足够多吸附活性点, 能够高效吸附 MB, 随着 C_e 浓度的增加, $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 的吸附点大多被 MB 占用, 因而溶液中大量 MB 分子不能被吸附。尽管 GO 对 MB 的吸附要高约 12%, 但是 GO 吸附 MB 后很难从溶液中分离, 在实际应用过程中可能造成二次污染, 而 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 因快速的磁性分离而能完全克服 GO 的缺点。表 1 列出了不同磁性吸附剂对 MB 的吸附性能。

表 1 各种磁性吸附剂对 MB 吸附性能比较
Table 1 Comparison of MB adsorption capacities of various magnetic adsorbents

吸附质	最大吸附值 / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
Graphene/magnetite	43.82	[19]
Magnetic chitosan nanocomposites	20.408	[20]
rGO- Fe_2O_3 - Fe_3O_4	72.8	[21]
$Fe_3O_4@SiO_2@GO$	104.5	本研究

本研究制备样品对 MB 的吸附达 $104.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 同其他吸附剂相比, 显然 $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 具有较大的性能优势^[19-21]。考虑到本样品具有独特稳定的核壳结构及良好磁性, 能够在溶液中快速分离, 因而该复合材料有望在水处理方面得到广泛应用。

4 结论

1) 制备的磁性氧化石墨烯具有 Fe_3O_4 核、氧化石墨烯壳的核壳结构, 复合材料中氧化石墨烯通过 SiO_2 层和磁性纳米粒子紧密相连, Fe_3O_4 成单晶结构。

2) 随着 pH 值增加, $Fe_3O_4@SiO_2@GO$ 对 MB 的去除率迅速增加, 其吸附主要为物理吸附; 在本实验条件下, 随着吸附剂用量增加, 去除率迅速增加, 当其用量为 10 mg , 吸附剂对 MB 的去除率超过 97%, 进一步增加吸附剂量, 去除率基本稳定。

3) 本吸附剂对 MB 的吸附量达 $104.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 在外加磁场下吸附后能快速与溶液分离。初步吸附测试表明, 该材料是一种优异吸附剂, 在废水处理中有望得到广泛应用。

参考文献:

[1] KHIN M M, NAIRN A S, BABU V J, et al. A Review on Nanomaterials for Environmental Remediation[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 8075–8109.

- [2] GUO X Y, DU B, WEI Q, et al. Synthesis of Amino Functionalized Magnetic Graphenes Composite Material and Its Application to Remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from Contaminated Water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 211–220.
- [3] 孙道华, 李清彪, 黄翠红, 等. 利用柠檬酸去除污泥中重金属的新工艺[J]. *离子交换与吸附*, 2006, 22(6): 497–502.
SUN Daohua, LI Qingbiao, HUANG Cuihong, et al. A New Technics on Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge with Citric Acid[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2006, 22(6): 497–502.
- [4] TRUONG T V, TIWARI D, MOK Y S, et al. Recovery of Aluminum from Water Treatment Sludge for Phosphorus Removal by Combined Calcination and Extraction[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 103: 195–204.
- [5] CHOUGUI A, ZAITER K, BELOUATEK A, et al. Heavy Metals and Color Retention by a Synthesized Inorganic Membrane[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7(5): 817–822.
- [6] KEMPTON S, STERRITT R M, LESTER J N. Heavy Metal Removal in Primary Sedimentation I. the Influence of Metal Solubility[J]. *Science of the Total Environment*, 1987, 63: 231–246.
- [7] KANG S, PARK S M, PARK J G, et al. Enhanced Adsorption of Arsenic Using Calcined Alginate Bead Containing Alum Sludge from Water Treatment Facilities[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 234: 181–188.
- [8] KEMP K C, SEEMA H, SALEH M, et al. Environmental Applications Using Graphene Composites: Water Remediation and Gas Adsorption[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3149–3171.
- [9] SMITH S C, RODRIGUES D F. Carbon-Based Nanomaterials for Removal of Chemical and Biological Contaminants from Water: a Review of Mechanisms and Applications[J]. *Carbon*, 2015, 91(7): 122–143.
- [10] GANGUPOMU R H, SATTTLER M L, RAMIREZ D. Comparative Study of Carbon Nanotubes and Granular Activated Carbon: Physicochemical Properties and Adsorption Capacities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 362–374.
- [11] TAN P, BI Q, HU Y Y, et al. Effect of the Degree of Oxidation and Defects of Graphene Oxide on Adsorption of Cu^{2+} from Aqueous Solution[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 1141–1151.
- [12] MOLLA A, LI Y Y, MANDAL B, et al. Selective Adsorption of Organic Dyes on Graphene Oxide: Theoretical and Experimental Analysis[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 170–177.
- [13] MI X, HUANG G B, XIE W S, et al. Preparation of Graphene Oxide Aerogel and Its Adsorption for Cu^{2+} Ions[J]. *Carbon*, 2012, 50(13): 4856–4864.
- [14] HUANG X M, PAN M. RETRACTED: The Highly Efficient Adsorption of Pb(II) on Graphene Oxides: a Process Combined by Batch Experiments and Modeling Techniques[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 410–416.
- [15] SITKO R, TUREK E, ZAWISZA B, et al. Adsorption of Divalent Metal Ions from Aqueous Solutions Using Graphene Oxide[J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England: 2003)*, 2013, 42(16): 5682–5689.
- [16] BOURLINOS A B, GOURNIS D, PETRIDIS D, et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids[J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6050–6055.
- [17] GAO J N, RAN X Z, SHI C M, et al. One-Step Solvothermal Synthesis of Highly Water-Soluble, Negatively Charged Superparamagnetic Fe_3O_4 Colloidal Nanocrystal Clusters[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(15): 7026–7033.
- [18] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [19] AI L H, ZHANG C Y, CHEN Z L. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by a Solvothermal-Synthesized Graphene/Magnetite Composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1515–1524.
- [20] RAHMI, ISHMATURRAHMI, MUSTAFA I. Methylene Blue Removal from Water Using H_2SO_4 Crosslinked Magnetic Chitosan Nanocomposite Beads[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 397–402.
- [21] SAIPHANEENDRA B, SAXENA T, SINGH S A, et al. Synergistic Effect of Co-Existence of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles on Graphene Sheet for Dye Adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 26–37.

(责任编辑: 申 剑)