

磁性氧化石墨烯的制备及其对 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附

邓 佳, 赵耀林*, 童大银, 杨 琳

西安交通大学 核科学与技术学院, 陕西 西安 710049

摘要: 采用 Hummers 方法和化学共沉淀方法, 合成了磁性氧化石墨烯(M/GO)材料, 并以此作为吸附剂材料, 采用静态批式实验方法研究了其对 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附去除机理。结果显示 M/GO 具有良好的饱和磁场强度, 易于利用外加磁场实现吸附后的固-液分离。 $\text{Co}(\text{II})$ 在 M/GO 表面的吸附几乎不受背景离子强度的影响, 而受 pH 的影响显著。其吸附可快速达到平衡, 吸附动力学符合准二级速率方程。升高温度可有效促进吸附。吸附等温过程符合 Langmuir 模型。热力学参数的分析表明 $\text{Co}(\text{II})$ 在 M/GO 表面的吸附为自发吸热过程。

关键词: 氧化石墨烯; Fe_3O_4 ; $\text{Co}(\text{II})$; 吸附

中图分类号: TL941.4; O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)03-0283-07

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2018026

Synthesis of Magnetic Graphene Oxide for Removal of $\text{Co}(\text{II})$ From Aqueous Solution

DENG Jia, ZHAO Yao-lin*, TONG Da-yin, YANG Lin

School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract: In Hummers' method and chemical co-precipitation method, an adsorbent of magnetic graphene oxide (M/GO) is synthesized, and used to remove $\text{Co}(\text{II})$ from aqueous solution. With Hummers' method and chemical co-precipitation method, M/GO has great saturation magnetization, and can be easily separated by an applied magnetic field. The investigation by batch sorption experiments indicates the sorption of $\text{Co}(\text{II})$ on M/GO is pH-dependent and ionic strength-independent. The sorption equilibrium can be achieved within half an hour, and the kinetic sorption is fitted well by a pseudo-second-order rate equation. The high temperature is favorable to the sorption of $\text{Co}(\text{II})$ on M/GO, and the sorption isotherm is described well by Langmuir model. The thermodynamic parameters indicate that the sorption is a spontaneous and endothermic process.

Key words: graphene oxide; Fe_3O_4 ; $\text{Co}(\text{II})$; sorption

^{60}Co 是核工业放射性废水的重要组成核素之一, 其 β 衰变 ($T_{1/2} = 5.27 \text{ a}$) 时会伴随放出两种能

量分别为 1.173 MeV 和 1.332 MeV 的高能 γ 射线。人体若持续受到 ^{60}Co 的放射性照射, 会严重

收稿日期: 2018-03-26; 修订日期: 2018-07-18

作者简介: 邓 佳(1992—), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 核技术及应用专业, E-mail: djkokocase@qq.com

* 通信联系人: 赵耀林(1976—), 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 从事环境放射化学研究, E-mail: zhaoyaolin@xjtu.edu.cn

网络出版时间: 2018-11-27; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20181127.0932.004.html>

损害体内血液细胞组织,引起血液系统疾病,甚至死亡。因此为了减小人类健康的放射性风险及保护环境,必须对含 ^{60}Co 的放射性废水进行处理。常用的污染废水处理有沉淀法、膜分离技术、离子交换法和吸附法等^[1],其中吸附法因其吸附容量大、稳定性强、二次污染小和经济可靠等特点,广受青睐。

石墨烯作为一种碳纳米材料,因其优异的理化性质,特别是其巨大的表面积(理论上可达 $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$ ^[2]),在水中污染物去除方面展现出很大的应用前景。然而,石墨烯在水中的分散性很差,会严重降低与水中污染物的接触面积,所以未经改性的石墨烯直接用作吸附剂去除水中污染物的效果并不理想^[3-4]。

氧化石墨烯(GO)是一种重要的功能性石墨烯材料,其表面和边界具有丰富的含氧官能团,对很多种重金属污染都具有良好的吸附性能^[5]。据文献[6]报道,氧化石墨烯对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附容量可以达到 68.2 mg/g ,是活性炭材料的 $2.9\sim 6.8$ 倍。为进一步提高氧化石墨烯的实用性能,可行的方法之一就是利用无机纳米粒子或有机官能团进行改性^[7]。文献[8]合成了聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨脒化复合材料,其对铀的吸附量达 237 mg/g 。在吸附剂材料无机改性方面,常用纳米粒子主要包括 Fe 、 Fe_3O_4 、 Al 、 Al_2O_3 和 TiO_2 等金属或金属氧化物^[9-13],其中,铁磁性氧化物 Fe_3O_4 改性的吸附剂材料,易于利用外加磁场进行固-液分离和收集,优点突出。文献[13]报道合成了具有磁性的碳纳米管/ Fe_3O_4 复合材料,并研究了其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{II})$ 等重金属污染的吸附行为。

基于以上分析,本工作以石墨为原料,采用Hummers方法和化学共沉淀方法,逐步合成磁性氧化石墨烯(M/GO)材料。采用傅里叶红外(FTIR)、X射线衍射(XRD)和振动样品磁强计(VSM)对其官能团、晶体结构和饱和磁场强度等进行表征分析。同时以稳定 $\text{Co}(\text{II})$ 替代放射性 $^{60}\text{Co}(\text{II})$,采用批式吸附实验方法,对 $\text{Co}(\text{II})$ 在磁性氧化石墨烯表面的吸附行为展开系统研究。

1 仪器与材料

石墨粉、高锰酸钾、浓硫酸、 $w=30\%$ 过氧化氢、六水三氯化铁、氯化亚铁、氨水、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。溶液均由

$18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 超纯水配置而成。

X'Pert PRO型X射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;Tensor 27型傅里叶红外变换光谱仪,德国布鲁克公司;MPMS-squid VSM-094型振动样品磁强计,美国Quantum Design公司;PL2002型电子天平,精度 0.01 g ,梅特勒-托利多集团;KH5200B型超声波清洗机,昆山禾创超声仪器有限公司;UV1800型紫外/可见光分光光度计,上海美普达仪器有限公司。

2 磁性氧化石墨烯的制备与表征

2.1 制备方法

首先,以石墨粉为原料,采用Hummers方法,制备氧化石墨烯(GO)。在冰盐浴($<5\text{ }^\circ\text{C}$)和机械搅拌条件下,将 2.0 g 石墨粉加入 25 mL $w=98\%$ 的浓硫酸中,再少量多次加入 6 g 高锰酸钾,持续反应 30 min 。在此低温阶段,主要为氧化剂(高锰酸钾、浓硫酸)与石墨之间的插层反应。将反应容器移入 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中,再持续反应 3 h ,使石墨被充分氧化。然后缓慢加入 100 mL 超纯水,反应温度升高到 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此温度下,主要为氧化石墨片层的剥离反应,持续 1 h 。反应结束后,加入 20 mL $w=30\%$ 过氧化氢溶液去除残留氧化剂。用 $\varphi=10\%$ 盐酸清洗至无硫酸根,用超纯水清洗至 pH 接近于7。超声 30 min 得到氧化石墨烯,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干后备用。

利用上一步得到的氧化石墨烯,采用化学共沉淀方法制备磁性氧化石墨烯(M/GO)。将 50 mL 的 1 g/L 氧化石墨烯超声分散 30 min 。将 $0.5\text{ g FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.2\text{ g FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入 25 mL 超纯水中搅拌得到铁盐溶液。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴和通入氮气的条件下,在圆底三口烧瓶中加入超声后的氧化石墨烯分散液,再加入铁盐溶液,然后加入 30% 氨水调整混合液 pH 至10,持续搅拌 1 h 。在氮气保护氛围下,反应生成磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,并与氧化石墨烯有效结合。最后,得到的磁性氧化石墨烯用磁铁分离收集,用超纯水和无水乙醇清洗,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干备用。

2.2 傅里叶红外光谱分析

制备的氧化石墨烯(GO)和磁性氧化石墨烯(M/GO)的傅里叶红外光谱图示于图1。从图1中GO的红外谱线,可以看出石墨被氧化成GO后,在GO表面出现了多种含氧官能团。其中,

3 400 cm^{-1} 峰为 O—H 伸缩振动峰, 1 724 cm^{-1} 峰表示羧基、酮中羰基的 C = O 伸缩振动峰, 1 620 cm^{-1} 峰为 O—H 弯曲振动、环氧基团和骨架振动峰, 1 402 cm^{-1} 峰对应于 C—OH 的伸缩振动峰, 1 053 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰^[14]。对比 M/GO 的红外谱图, 可以发现, M/GO 中除了存在与 GO 相似的特征峰外, 在 580 cm^{-1} 处可明显观察到 Fe_3O_4 的特征峰。

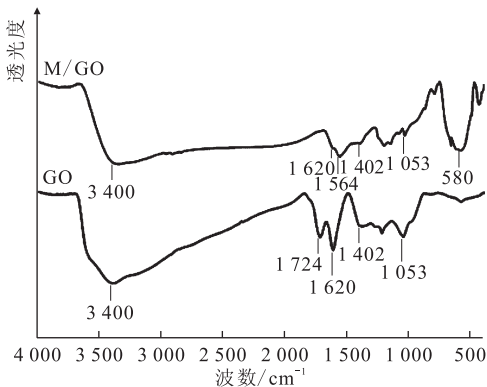


图 1 GO 和 M/GO 的傅里叶红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of GO and M/GO

2.3 X 射线衍射分析(XRD)

石墨、GO、 Fe_3O_4 和 M/GO 的 X 射线衍射谱示于图 2。石墨在 $2\theta=26.2^\circ$ 处的特征峰表示其层间距为 0.34 nm, 而 GO 在 $2\theta=10.8^\circ$ 处的特征峰表示其层间距为 0.81 nm。对比可以看出, 石墨被氧化成 GO 后, GO 片层表面的含氧官能团增加了其粗糙度, 层间距明显增大。M/GO 位于 30.1° 、 35.4° 、 43.2° 、 53.6° 、 57.1° 和 62.6° 的衍射峰, 与面心立方结构 Fe_3O_4 的 (2 2 0)、

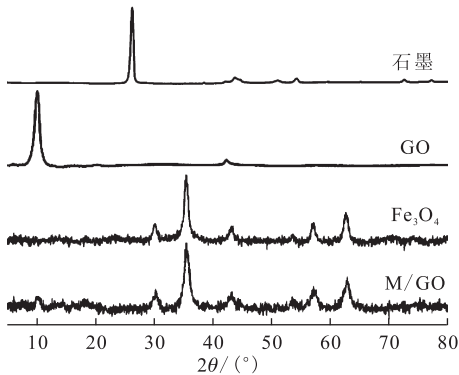
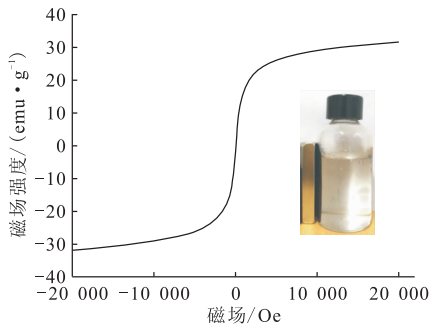


图 2 石墨、GO、 Fe_3O_4 和 M/GO 的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of graphite, GO, Fe_3O_4 and M/GO

(3 1 1)、(4 0 0)、(4 2 2)、(5 1 1) 和 (4 4 0) 晶面标准衍射峰(JCPDS file No. 19-0629)^[15] 完全相符。结合傅里叶红外光谱的表征结果, 可以说在合成 M/GO 的过程中 Fe_3O_4 纳米粒子被成功负载在 GO 表面上, 同时 M/GO 中有效保留了一些 GO 原有的表面含氧官能团。此外, M/GO 位于 10.8° 出现了与 GO 相同的较弱的特征峰, 这说明负载了 Fe_3O_4 后, M/GO 层间距没有发生明显变化。

2.4 饱和磁场强度分析

图 3 为 M/GO 的磁滞回线。从图 3 来看, M/GO 是超顺磁性的, 没有剩磁和矫顽力。M/GO 的饱和磁场强度为 31.56 emu/g。相比 Fe_3O_4 粒子的饱和磁场强度 46.7 emu/g^[16], 虽然有所降低, 但是足以用来进行吸附后的磁分离。如图 3 中内插图所示, 利用外加磁铁, M/GO 能够很容易地从水溶液中分离出来。



内插图为外加磁场下 M/GO 的固-液分离

图 3 M/GO 的磁滞回线

Fig. 3 VSM magnetization curves of M/GO

3 Co(Ⅱ) 在磁性氧化石墨烯的表面吸附

3.1 静态批式实验

对于 Co(Ⅱ) 在制备的 M/GO 材料表面的吸附行为, 采用静态批式实验方法开展研究。首先, 向聚乙烯离心管中加入 M/GO 分散液和背景离子 NaCl 溶液, 恒温振荡 24 h 以达到预平衡。然后, 向离心管中加入 Co(Ⅱ) 溶液, 调节体系中各种组分浓度, 同时用 0.01 mol/L 或 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节体系 pH 值。最后, 恒温振荡 7 h 达到吸附平衡后, 利用磁铁进行固-液分离。

溶液中 Co(Ⅱ) 的浓度由紫外/可见分光光度计在 578 nm 处测定的吸光度计算给出。在 M/GO 上吸附的百分率则根据公式(1)求出。

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \tag{1}$$

其中: R 为吸附百分率, $\%$; c_0 为 Co(II) 的初始浓度, mol/L ; c_e 为吸附平衡后 Co(II) 的浓度, mol/L 。

3.2 吸附动力学

在 $T=298.15\text{ K}$ 、 $\text{pH}=6.6\pm0.1$ 、 $m/V=0.9\text{ g/L}$ 、 $I=0.01\text{ mol/L NaCl}$ 和 $c_0(\text{Co(II)})=1.67\times10^{-4}\text{ mol/L}$ 的实验条件下,研究了 Co(II) 在 M/GO 表面吸附的动力学,结果示于图 4。如图 4 所示, Co(II) 在 M/GO 表面的吸附,在 0.5 h 内迅速达到平衡,之后趋于稳定,吸附百分率不再出现大的变化。说明吸附主要是由于 Co(II) 和 M/GO 表面的官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等)发生化学反应或者络合作用^[17],从而吸附速率较快。基于以上结果,后续实验的接触时间均为 7 h,以保证吸附完全达到平衡。对吸附的动力学数据,采用准二级速率方程^[18]进行了拟合。从线性相关系数($r^2=0.999\ 6$)来看, Co(II) 在 M/GO 表面的吸附非常符合准二级动力学模型,具体如图 4 中内插图所示。

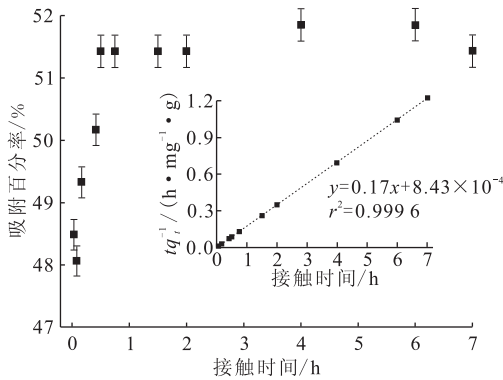


图 4 接触时间对 Co(II) 在 M/GO 上吸附的影响以及准二级速率方程拟合(内插图)

Fig. 4 Effect of contact time on Co(II) sorption on M/GO and pseudo-second-order rate equation fit (inset figure)

3.3 pH 及离子强度的影响

在 $T=298.15\text{ K}$ 、 $m/V=0.9\text{ g/L}$ 和 $c_0(\text{Co(II)})=1.67\times10^{-4}\text{ mol/L}$ 的实验条件下,研究了离子强度和 pH 对吸附的影响,结果示于图 5。其中背景离子 NaCl 的浓度分别为 0.1、0.01、0.001 mol/L , pH 的变化范围为 3.5~9.5。从图 5 结果来看,背景离子强度对 Co(II) 在 M/GO 表面吸附的影响几乎可以忽略,而 pH 影响显著。随着 pH 的

增加, Co(II) 的吸附百分率呈现三个不同的变化阶段:(1) 在 $\text{pH}=3.5\sim6$ 时,吸附百分率低于 20%,且增加缓慢;(2) 在 $\text{pH}=6\sim7.5$ 时,吸附百分率急剧增加;(3) 当 $\text{pH}>7.5$ 时,吸附百分率达到 90%左右,且基本保持不变。

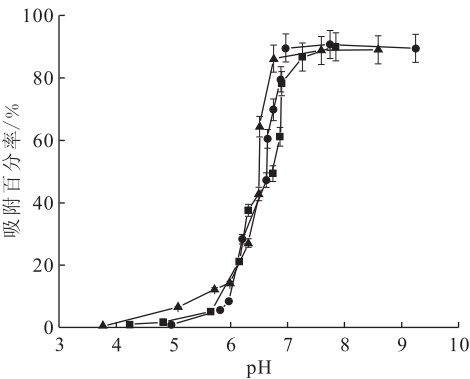


图 5 pH 及离子强度对 Co(II) 在 M/GO 上吸附的影响
Fig. 5 Effect of ionic strength on Co(II) sorption on M/GO as function of pH

在 M/GO 表面 Co(II) 的吸附百分率随 pH 的变化,可能与不同 pH 条件下 M/GO 的表面电性和 Co(II) 的赋存形态有关。根据 Co(II) 的水解常数($\lg K_1=-9.6$ 、 $\lg K_2=-9.2$ 和 $\lg K_3=-12.7$ ^[19]),利用 FITEQL 4.0 软件,拟合了 Co(II) 的水解化学形态随 pH 的分布,结果示于图 6。由图 6 可以看出,在 $\text{pH}<7.5$ 的范围内, Co(II) 的主要化学形态是 Co^{2+} 。这样在低 pH 区域, M/GO 因表面官能团发生质子化作用($\equiv\text{SOH}+\text{H}^+\rightleftharpoons\equiv\text{SOH}_2^+$)而呈正电性,会与

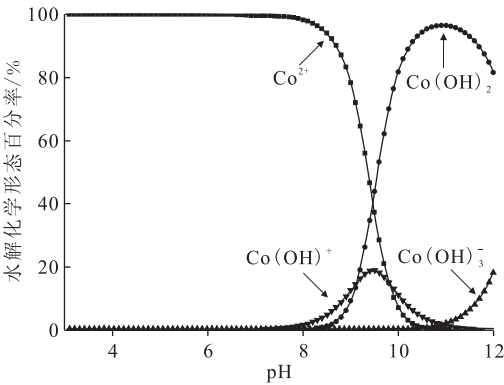


图 6 Co(II) 的水解化学形态分布
Fig. 6 Relative proportion of Co(II) species as function of pH

此时带正电的 Co^{2+} 产生库仑排斥作用,从而阻碍 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的吸附,导致低的吸附百分率。随着 pH 的增加, M/GO 表面发生去质子化作用 ($\equiv\text{SOH} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$),其表面的正电荷密度也因此而下降,而去质子化位点 ($\equiv\text{SO}^-$) 的浓度增加,这将有效促进带正电的 Co^{2+} 与 M/GO 表面的静电吸引作用,从而使得吸附百分率显著增加。在高 pH 区域, $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的化学形态除了主要的有利于吸附而去除的 Co^{2+} 和 $\text{Co}(\text{OH})^+$ 之外,难溶的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀也会对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的去除产生贡献。

3.4 吸附剂浓度的影响

在 $T=298.15\text{ K}$ 、 $\text{pH}=6.6\pm0.1$ 、 $I=0.01\text{ mol/L}$ NaCl 和 $c_0(\text{Co}(\text{Ⅱ}))=1.67\times10^{-4}\text{ mol/L}$ 的实验条件下,研究了吸附剂 M/GO 浓度对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 吸附行为的影响,结果示于图 7,其中 M/GO 质量浓度变化范围为 $0.3\sim3.0\text{ g/L}$ 。从图 7 结果可以看出,随着 M/GO 浓度的增加, $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的吸附百分率先增加然后基本保持不变。这是因为随着 M/GO 浓度的增加, M/GO 表面的官能团数目也随之增加,就会有更多的表面结合位点用于与 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 形成络合物。在 M/GO 质量浓度大于 2.0 g/L 时, $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的吸附百分率基本保持在 90% 左右。从达到平衡时的单位吸附量 q_e 来看,随着吸附剂 M/GO 浓度的增加,其呈现降低趋势。这是因为在低浓度下, M/GO 表面所有能量类型的吸附位点均能完全暴露出来用于吸附,表面饱和得较快,因而显示出较高的单位吸附量。但是在高浓度下,大部分能量较低的位点优先用于吸附 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$,致使能量较高位点的结合性能降低,从而单位吸附量较低^[20]。此外,较高的浓度也会增

加吸附剂颗粒之间碰撞的概率,因此产生聚集,导致吸附剂总表面积减小和扩散路径增长,这两者也均会使得 M/GO 对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的吸附能力降低。

3.5 吸附等温线

在 $\text{pH}=6.6\pm0.1$ 、 $m/V=0.9\text{ g/L}$ 和 $I=0.01\text{ mol/L}$ NaCl 的实验条件下,研究了三种不同温度 (298.15 K 、 318.15 K 和 338.15 K) 下 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的吸附等温过程,结果示于图 8。从图 8 的吸附量来看,温度的升高促进了 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的吸附。其原因可能在于吸附体系温度升高, $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的活性随之升高, M/GO 表面结合位点的活性也增加,从而促进了两者之间的吸附。此外,温度升高, $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的扩散速率也会增加,这也有利于 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的吸附。对实验数据采用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型^[21] 的拟合和对比显示, $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的吸附等温过程更符合 Langmuir 模型,说明表面吸附主要为单层吸附。

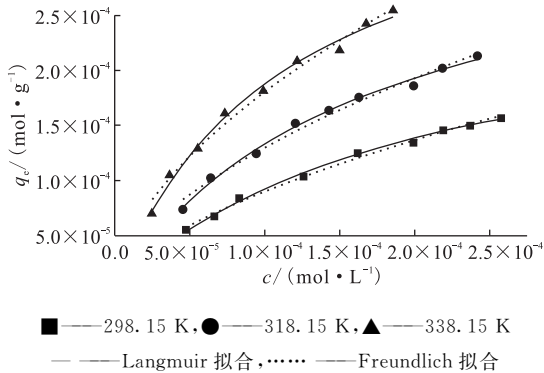


图 8 不同温度下 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的吸附等温线
Fig. 8 Sorption isotherms of $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ on M/GO at three different temperatures

3.6 吸附热力学

吉布斯自由能变化 ($\Delta G^\ominus$)、标准熵变 ($\Delta S^\ominus$) 和标准焓变 ($\Delta H^\ominus$) 等吸附热力学参数有助于对吸附过程中的能量变化和反应自发性进行进一步的研究^[22]。表 1 给出了 298.15 K 、 318.15 K 和 338.15 K 下 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面吸附的热力学参数。由表 1 可以看出,在三种不同温度下 $\Delta H^\ominus$ 均为正值,表明 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在 M/GO 表面的吸附是一吸热过程。这可能是由于 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 在水溶液中形成的水合离子,在吸附到 M/GO 表面之前的脱水过程中吸收的能量,超过了吸附过程中所放出的热量。 $\Delta S^\ominus$ 为正值,说明 M/GO 对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 具

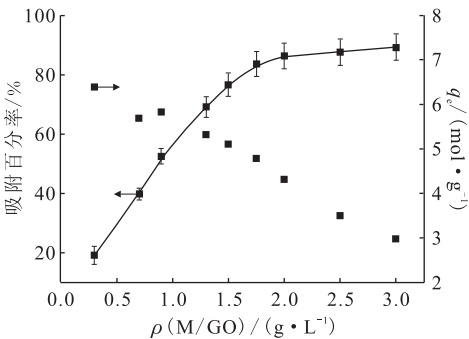


图 7 M/GO 吸附剂浓度对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 吸附行为的影响
Fig. 7 Effect of solid content on $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ sorption on M/GO

有很高的亲和性,且吸附后 M/GO 表面的无序度增加。随着温度的升高 $\Delta G^\ominus$ 的值变得更负,表明吸附反应的自发性随温度的升高而增强。综上所述,Co(Ⅱ)在 M/GO 表面的吸附是自发吸热过程。

3.7 吸附性能对比

最大吸附量($q_{\max}$)作为吸附剂性能的一个重要参数,其值可以由 Langmuir 吸附等温模型给出。表 2 列出了 M/GO 及其它几种吸附剂材料在基本相同的实验条件下对 Co(Ⅱ)的最大吸附量。由表4可以看出,M/GO的最大吸附量为

16.56 mg/g,高于其它大多数吸附剂材料。

表 1 Co(Ⅱ)在 M/GO 表面吸附的热力学参数
Table 1 Thermodynamic parameters
for Co(Ⅱ) sorption on M/GO

温度/K	$\Delta G^\ominus /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298.15	-17.70	19.13	123.55
318.15	-19.93	19.38	123.55
338.15	-22.64	19.13	123.55

表 2 M/GO 与其它吸附剂材料对 Co(Ⅱ)的吸附性能对比
Table 2 Comparison of sorption capacity of M/GO with other adsorbents for Co(Ⅱ)

吸附剂	实验条件	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
埃洛石纳米管	pH=6.9, T=293 K	4.44	[23]
氧化多壁碳纳米管	pH=6.4, T=303.15 K	8.82	[24]
二氧化钛	pH=7.0, T=291.15 K	9.19	[25]
乙烯吡啶修饰碳纳米管	pH=7.5, T=283.15 K	13.90	[26]
钙基累托石	pH=6.5, T=298.15 K	14.40	[27]
甲醛改性膨润土	pH=7.0, T=298.15 K	21.78	[28]
M/GO	pH=6.6, T=298.15 K	16.56	本研究

4 结 论

(1) 以石墨粉为原料,采用 Hummers 方法和化学共沉淀方法,逐步合成了磁性氧化石墨烯(M/GO)材料。采用 FTIR、XRD 和 VSM 对其官能团、晶体结构和饱和磁场强度的表征分析显示,M/GO 中含有 Fe_3O_4 磁性纳米粒子,同时有效保留了一些 GO 原有的表面含氧官能团。合成的 M/GO 为一种超顺磁性材料,饱和磁场强度为 31.56 emu/g。

(2) 采用静态批式实验方法的研究显示,Co(Ⅱ)在 M/GO 表面的吸附几乎不受背景离子强度的影响,而 pH 的影响显著。当 $\text{pH} > 7.5$ 时,吸附百分率达到最高且基本保持不变。随着 M/GO 浓度的增加,吸附百分率升高,而单位吸附量逐渐降低。升高温度可促进 Co(Ⅱ)在 M/GO 表面的吸附。Co(Ⅱ)在 M/GO 表面的吸附可在 0.5 h 内快速达到平衡,吸附的动力学数据符合准二级速率方程。吸附等温过程更符合 Langmuir 模型。 $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 和 $\Delta H^\ominus$ 等热力学参数的分析表明 Co(Ⅱ)在 M/GO 表面的吸附为自

发吸热过程。

综上所述,M/GO 作为一种磁性吸附剂材料,具有良好的吸附性能,易于利用外加磁场实现吸附后的固-液分离,在放射性废水处理方面具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 文贵荣,杜虎.含钴废水处理方法及其研究进展[J].工业用水与废水,2014(5):5-9.
[2] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(46): 3906-3924.
[3] Kuila T, Bose S, Mishra A K, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(7): 1061-1105.
[4] 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: 122-143.
[5] 梁宇,顾鹏程,姚文,等.碳基纳米材料对水环境中放射性元素铀的吸附[J].化学进展,2017,29(9): 1062-1071.
[6] Zhao G, Li J, Ren X, et al. Few-layered graphene

- oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. *Envir Sci Technol*, 2011, 45(24): 10454-10462.
- [7] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, et al. Non-covalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(9): 5464-5519.
- [8] 陈俊畅,李广,蒋冬梅,等.聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨脲化复合材料的制备及其对铀的吸附行为[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(3): 159-165.
- [9] Guo J, Wang R, Weng W T, et al. Synthesis of Fe nanoparticles @ graphene composites for environmental applications[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 225-226(10): 63-73.
- [10] Gupta V K, Agarwal S, Saleh T A. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185(1): 17-23.
- [11] Lee Y C, Yang J W. Self-assembled flower-like TiO_2 , on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal[J]. *J Indust Engin Chem*, 2012, 18(3): 1178-1185.
- [12] 杨姗也,王祥学,陈中山,等.四氧化三铁基纳米材料制备及对放射性金属和重金属离子的去除[J]. *化学进展*, 2018, 30(2/3): 225-242.
- [13] Gupta V K, Agarwal S, Saleh T A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes[J]. *Water Research*, 2011, 45(6): 2207-2212.
- [14] Liang Y Y, Zhang L M. Bioconjugation of papain on superparamagnetic nanoparticles decorated with carboxymethylated chitosan[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(5): 1480-1486.
- [15] Zeng Y, Hao R, Xing B, et al. One-pot synthesis of Fe_3O_4 nanoprisms with controlled electrochemical properties[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(22): 3920-3922.
- [16] Ghandoor H E, Zidan H M, Khalil M M H, et al. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7(6): 5734-5745.
- [17] Guo Z Q, Li Y, Zhang S W, et al. Enhanced sorption of radiocobalt from water by Bi(Ⅲ) modified montmorillonite: a novel adsorbent[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 192(1): 168-175.
- [18] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136(3): 681-689.
- [19] Yüzer H, Kara M, Sabah E, et al. Contribution of cobalt ion precipitation to adsorption in ion exchange dominant systems[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151(1): 33-37.
- [20] Huang J, Liu Y, Wang X. Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 160(2): 382-387.
- [21] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [22] Zhao Yaolin, Zhao Xianghai, Deng Jia, et al. Utilization of chitosan-clinoptilolite composite for the removal of radiocobalt from aqueous solution: kinetics and thermodynamics[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 308(2): 701-709.
- [23] Li J, Wen F, Pan L S, et al. Removal of radiocobalt ions from aqueous solutions by natural halloysite nanotubes[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295(1): 431-438.
- [24] Wang Q, Chen L, Sun Y B. Removal of radiocobalt from aqueous solution by oxidized MWCNT[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 291(3): 787-795.
- [25] Ren X, Yang S, Tan X, et al. Investigation of radionuclide $^{60}\text{Co}(\text{II})$ binding to TiO_2 by batch technique, surface complexation model and DFT calculations[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(9): 1752-1759.
- [26] 任雪梅,杨鑫,赵桂霞,等.等离子体诱导乙烯吡啶修饰多壁碳纳米管富集放射性核素 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ [J]. *核化学与放射化学*, 2013, 34(6): 331-336.
- [27] Zong P, Guo Z, He C, et al. Impact of environmental conditions on the sequestration of radionuclide $^{60}\text{Co}(\text{II})$ at Ca-rectorite/water interface[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 293(1): 289-297.
- [28] Omar H, Arida H, Daifullah A. Adsorption of ^{60}Co radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 44(1): 21-26.