

羧基化氧化石墨烯对Nd³⁺的吸附

陶武清, 张生栋*, 兰友世, 杨素亮, 田国新

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 氧化石墨烯由于具有大的比表面积和丰富的含氧官能团, 在水环境治理领域引起了广泛的关注。对氧化石墨烯进行羧基化改性处理, 系统地研究了溶液 pH、离子强度、反应时间和初始浓度等因素对羧基化氧化石墨烯吸附性能的影响, 发现羧基化氧化石墨烯对Nd³⁺具有很强的吸附能力。羧基化氧化石墨烯吸附Nd³⁺的速率很快, 能在 10 min 内吸附大部分的Nd³⁺, 并在 30 min 内达到吸附平衡, 符合准二级动力学模型。吸附性能几乎不受离子强度影响, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 说明吸附过程是单层化学吸附。通过羧基化氧化石墨烯材料对Nd³⁺的吸附行为研究, 为水处理中的稀土元素分离提供一个新的选项。

关键词: 氧化石墨烯; 羧基化; 稀土元素; Nd³⁺; 吸附

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)06-0589-08

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021047

Adsorption of Nd³⁺ by Carboxylated Graphene Oxide

TAO Wu-qing, ZHANG Sheng-dong*, LAN You-shi,
YANG Su-liang, TIAN Guo-xin

China Institute Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: Graphene oxide(GO) has attracted extensive attention in the field of water environment treatment due to its large specific surface area and rich oxygen-containing functional groups. Graphene oxide was modified by carboxylation. The effects of solution pH, ionic strength, reaction time and initial concentration on the adsorption performance of carboxylated graphene oxide were systematically studied. It was found that carboxylated graphene oxide has strong adsorption capacity for Nd³⁺. The adsorption rate of Nd³⁺ on carboxylated graphene oxide is very fast, and most of Nd³⁺ can be adsorbed in 10 min. The adsorption equilibrium can be reached in 30 min, which is accord with the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption performance is almost not affected by ionic strength. The adsorption isotherm is in accordance with Langmuir model, which indicates that the adsorption process is monolayer chemical adsorption. The study of Nd³⁺ adsorption behavior by carboxylated GO materials provides a new choice for the separation of rare earth elements in water treatment.

Key words: graphene oxide; carboxylation; rare earth elements; Nd³⁺; adsorption

核能是一种技术成熟、可大规模生产的清洁能源^[1],随着核能的发展,对铀资源的需求越来越大。铀矿中常常伴生有稀土元素^[2-3],在开采过程中会产生大量的含稀土元素废液,对人与自然造成危害。同时,稀土有着“工业维生素”的美称,是极其重要的战略资源,广泛应用于石油、化工、陶瓷、玻璃、纺织和永磁材料等相关领域^[4-6]。所以,废液中稀土元素的分离富集对稀土资源的回收利用和环境保护具有重要意义。目前,水溶液中稀土元素常见的处理方法有化学沉淀法、膜分离法、离子交换法和吸附法等^[7-10]。其中,吸附法由于具有操作简便、分离速度快、成本低等特点,在稀土元素处理中被广泛关注^[11-13]。实现稀土元素高效分离依赖于性能优良的吸附材料,这要求材料含有丰富的吸附位点和较大的比表面积或孔隙率等。

石墨烯是由单层碳原子构成的二维碳材料,是继富勒烯和碳纳米管之后人们发现的又一种新型碳纳米材料。由于其独特的物理化学性质而被广泛应用于光学器件、能量转换与存储、催化和环境治理等领域^[14-19]。氧化石墨烯作为石墨烯的衍生材料,与石墨烯一样具有很大的比表面积,并且其表面还含有丰富的含氧官能团(如羟基、羧基和环氧基等),既增加了活性位点,又增强了材料在水溶液中的分散性,使得氧化石墨烯材料在水处理领域具有良好的应用前景^[20-24]。例如,Zhao等^[25]使用改进的 Hummers 法制备了少层的氧化石墨烯,经测试发现此材料对水溶液中 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 具有良好的吸附性能。Song 等^[26]使用茶多酚对石墨烯纳米片进行功能化处理,所得材料在水溶液中具有很好的分散性且表现出很强的 Pb^{2+} 吸附能力。Fan 等^[27]通过磁性 NH_2 - β -环糊精的胺基与氧化石墨烯的羧基反应合成了磁性 NH_2 - β -环糊精/氧化石墨烯纳米复合材料,能够快速地将废液中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 分离出来。研究表明,氧化石墨烯对水溶液中的重金属离子有很好的分离效果,并且改性后的氧化石墨烯材料吸附性能增强,但是鲜有关于氧化石墨烯吸附稀土元素的研究报道。

本工作拟将氧化石墨烯进行羧基化改性,进而研究其对稀土元素的吸附性能。由于稀土元素钆(Nd)与超铀元素镅(Am)具有相似的化学和物理性质,钆元素可以作为镅元素的模拟元素,故而选取稀土元素钆(Nd)为代表,系统地研究改性氧化石墨烯对水溶液中钆的吸附性能,为废水中稀

土元素的分离富集提供新的吸附材料选项。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水高氯酸钠(纯度为 99%)、高氯酸(纯度为 70%~72%)、硝酸(纯度为 65%~68%)、氢氧化钠(分析纯),国药集团化学试剂中心;氯乙酸钠,纯度为 98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合高氯酸钆,纯度为 99%,AlfaAesar 公司;氧化石墨烯分散液,CCTGO-204,北京碳世纪科技有限公司。

pt1000 精密 pH 计,瑞士万通公司;XS 204 梅特勒天平,精度 0.000 01 g,METTLER TOLEDO 公司;Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪,ThermoFisher Scientific 公司;ESCALab250 X 射线光电子能谱仪,美国热电 Thermo-VG Scientific 公司;Optima 8000 电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-OES),美国 PerkinElmer 公司。

1.2 羧基化氧化石墨烯的制备

取 40 mL 氧化石墨烯分散液和 60 mL 去离子水,磁力搅拌,加入 5.0 g NaOH 固体,搅拌 30 min,加入 7.5 g 氯乙酸钠,搅拌 30 min 后,超声处理 6 h。将溶液转至离心管,6 000 r/min 离心 4 min,清洗两次。加入 10 mL 浓硝酸中和剩余的碱,静置 10 min,6 000 r/min 离心 4 min 离心清洗。将剩余的溶液倒入透析袋,放入 2 L 的烧杯中,杯内注满去离子水,磁力搅拌,每天换水两次,测换水之前杯中水的 pH 值,直至杯中水的 pH 值接近中性且不发生变化。收集样品,此羧基化氧化石墨烯材料简称为:GO-COOH。

1.3 羧基化氧化石墨烯的表征

GO-COOH 样品与溴化钾混合研磨后压片,通过傅里叶变换红外光谱仪对样品化学键进行定性分析,测试区间为 $500\text{—}4\,000\text{ cm}^{-1}$;采用 X 射线光电子能谱分析氧化石墨烯样品的近表面化学成分及元素种态,激发源为单色化 $\text{Al K}\alpha$ X 射线,功率为 150 W,基础真空约为 6.4×10^{-13} Pa。结合能用碳(类石墨烯)的 C 1s 峰(284.5 eV)校正。

1.4 吸附实验

在不同的条件下进行羧基化氧化石墨烯对水相中 Nd^{3+} 的吸附性能测试,相同条件下的吸附实验做两次。吸附实验在 15 mL 塑料离心管内进行,加入一定浓度的 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ 、 NaClO_4 溶液和 10 mg 氧化石墨烯材料,使用一定浓度 NaOH 和

HClO₄ 溶液调节至不同 pH 值, (25.0 ± 0.1) °C 恒温振荡一段时间。反应混合物使用 0.22 μm 滤膜过滤, 采用 ICP-OES 测试反应前后溶液中 Nd³⁺ 浓度, 平衡吸附容量(*q_e*)计算公式为式(1)。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ₀、ρ_e, 吸附前和吸附达到平衡后滤液中 Nd³⁺ 的质量浓度, mg/L; V, 溶液的体积, L; m, 吸附剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 表征

氧化石墨烯改性前后的 FTIR 光谱图示于图 1。由图 1 可知: 3 404 cm⁻¹ 的宽峰归属于羟基的伸缩振动, 1 727、1 615、1 073 cm⁻¹ 处的峰分别归属于 C=O、C=C、C—O—C 键的伸缩振动。羧基化氧化石墨烯 GO-COOH 在 1 727 cm⁻¹ 与 1 615 cm⁻¹ 处的峰强比值明显高于原始氧化石墨烯 GO 的, 这是由于改性后的氧化石墨烯羧基含

量增多造成的。

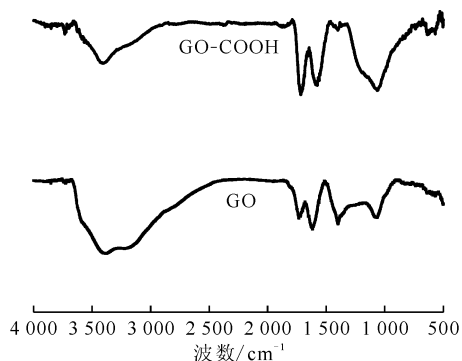
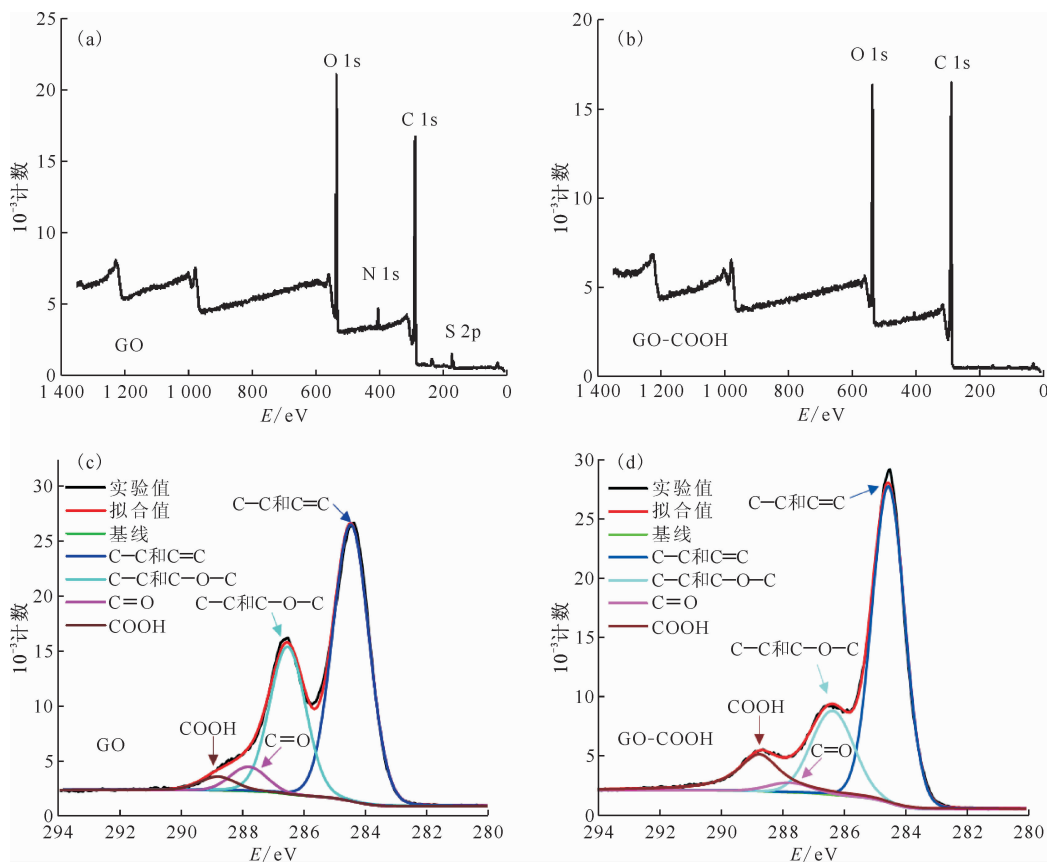


图 1 氧化石墨烯改性前后红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of GO before and after modified

氧化石墨烯改性前后的 X 射线光电子能谱图及 C 1s 拟合图示于图 2。由图 2(a)、(b) 可知: 改性前后氧化石墨烯材料均在结合能 280~294 eV 和 530~538 eV 范围内分别出现很强的 C 1s 和 O 1s 的特征峰, 原始材料中含有少量 N、S 元素杂



(a)、(b)——改性前、后全谱图, (c)、(d)——改性前、后 C 1s 谱图

图 2 氧化石墨烯改性前后 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of GO before and after modified

质,羧基化改性氧化石墨烯清洗很彻底,GO-COOH主要由C、O元素组成。使用XPS peak 41软件将材料C 1s峰分峰拟合,所得结果示于图2(c)、(d)。由图2(c)、(d)可知:化学键结合能284.5 eV处可归属为类石墨烯碳碳键(C—C和C=C),286.5 eV处归属为碳氧单键(C—O和C—O—C),287.3 eV处归属为碳氧双键(C=O),288.8 eV处归属为羧基(O=C—OH)。改性后的氧化石墨烯羧基含量增大、碳氧单键含量减小,表明材料表面的羟基或环氧基与氯乙酸钠发生了反应,材料羧基化改性成功。

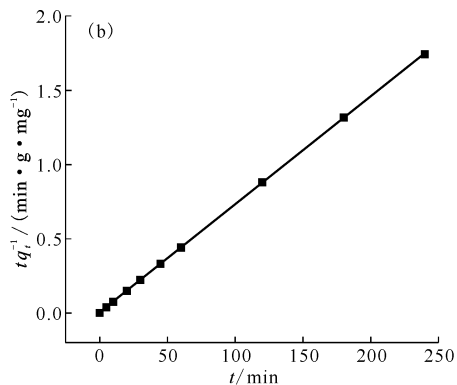
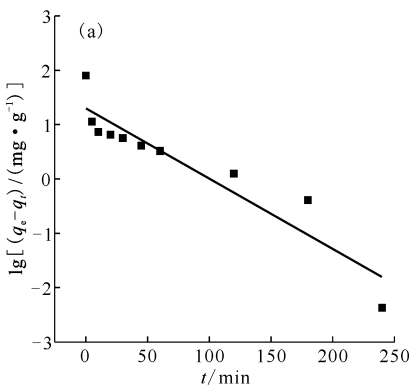
2.2 吸附动力学

吸附动力学可以反映吸附反应速率,并且可以为吸附反应机理研究提供支撑。不同反应时间条件下,GO-COOH对Nd³⁺的吸附性能曲线示于图3。由图3可知:在吸附反应刚开始10 min,GO-COOH吸附Nd³⁺速率非常快,吸附量急剧增大;随着吸附时间增加,吸附量缓慢增大,当吸附时间达到30 min时,吸附量达到最大;吸附时间继续增加,吸附量基本不再发生变化,说明吸附过程已经达到了动态平衡。吸附速率很快,表明GO-COOH对Nd³⁺的吸附过程可能是表面配位或者化学吸附。

为了详细地阐释Nd³⁺在GO-COOH上的吸附过程,使用准一级动力学模型和准二级动力学模型来分析实验数据^[28-29]。这两种动力学模型的线性表达式如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

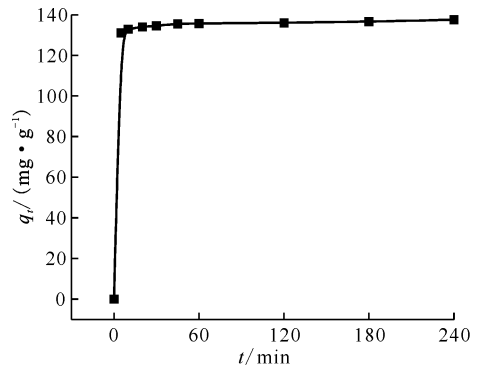


(a)——准一级动力学模型,(b)——准二级动力学模型

图4 两种模型线性拟合GO-COOH对Nd³⁺的吸附动力学

Fig. 4 Linear fitting of adsorption kinetics for Nd³⁺ by GO-COOH

其中: q_e 和 q_t 分别是在平衡时和时间 t 时的吸附量, mg/g ; k_1 (min^{-1})和 k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)分别为准一级和准二级动力学模型的速率常数。准一级和准二级动力学模型线性拟合GO-COOH吸附Nd³⁺动力学结果示于图4,相应的模型参数和相关系数列于表1。由表1可知:吸附动力学数据更符合准二级动力学模型,相关系数高达0.999,准二级动力学模型计算出平衡的吸附容量(137.4 mg/g)与实验所得饱和吸附容量(135.8 mg/g)很相近,表明GO-COOH吸附Nd³⁺的过程主要是化学吸附。



$$\rho_0 = 320 \text{ mg/L}, m = 20 \text{ mg}, V = 20 \text{ mL},$$

$$\text{pH} = 4, \text{离子强度 } I = 0.1 \text{ mol/L NaClO}_4, \theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

图3 不同时间下GO-COOH吸附Nd³⁺的性能曲线

Fig. 3 Adsorption curve of Nd³⁺ with GO-COOH at different times

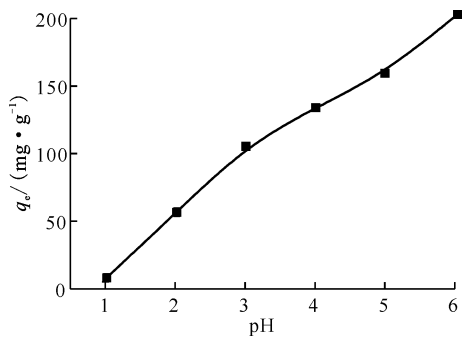
2.3 pH值对吸附的影响

溶液pH不仅会影响金属离子在溶液中的种态分布,还能影响材料表面的电荷分布,从而对吸附行为产生影响。不同pH条件下,Nd³⁺在GO-COOH上的吸附性能曲线示于图5。由图5可

表1 GO-COOH对Nd³⁺的吸附动力学模型常数和相关系数Table 1 Kinetics model constants and correlation coefficients for Nd³⁺ adsorption by GO-COOH

准一级模型			准二级模型			饱和吸附容量
$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	r^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	r^2	实验值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
12.4	0.026	0.684	137.4	0.015	0.999	135.8

知:GO-COOH 吸附Nd³⁺ 具有明显的 pH 依赖性,当 pH 值为 1~6 时,随着溶液 pH 值增加,吸附容量明显增加,主要是由于在较高的 pH 值下,材料表面官能团脱质子,材料表面主要带负电荷,可以通过静电相互作用,将Nd³⁺ 吸附。pH>4 时,Nd³⁺ 有可能会发生水解,干扰对吸附行为的判断。为避免有可能存在的非必要干扰,最终选择 pH=4 作为 GO-COOH 吸附Nd³⁺ 反应的实验条件。



$\rho_0 = 320 \text{ mg/L}, m = 20 \text{ mg}, V = 20 \text{ mL},$

$I = 0.1 \text{ mol/L NaClO}_4, \theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 30 \text{ min}$

图5 不同 pH 值下 GO-COOH 吸附Nd³⁺ 的性能曲线Fig. 5 Adsorption curve of Nd³⁺

with GO-COOH at different pH values

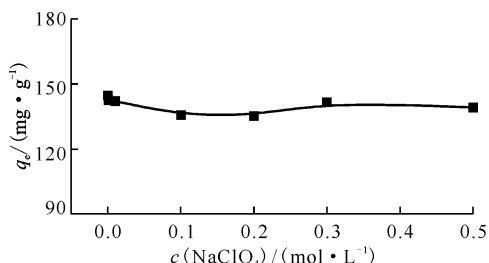
2.4 离子强度影响

离子强度可能通过影响吸附剂与吸附质之间的静电作用、与吸附质离子发生竞争吸附或与吸附质产生盐析效应等方式影响吸附行为,是吸附反应的重要影响因素。不同离子强度条件下,GO-COOH 对Nd³⁺ 的吸附性能曲线示于图6。由图6可知:当NaClO₄ 浓度处于0.0~0.5 mol/L,GO-COOH 对Nd³⁺ 的吸附容量受离子强度的影响不大;即使在NaClO₄ 浓度超过Nd³⁺ 浓度100 倍的条件下,其对Nd³⁺ 的吸附容量仍然基本保持不变。说明GO-COOH 对Nd³⁺ 的吸附主要是内层表面配位机制。

2.5 吸附等温线

吸附等温线对于研究吸附反应至关重要,既可以研究最大吸附容量,又可以探究吸附机理。

不同Nd³⁺ 初始浓度下,GO-COOH 对Nd³⁺ 的吸附性能曲线示于图7。由图7可知:Nd³⁺ 初始质量浓度为0~160 mg/L 时,此时材料表面呈负电性且有大量的活性吸附位点,随着Nd³⁺ 初始质量浓度增加,吸附容量急剧增大;当Nd³⁺ 初始质量浓度超过160 mg/L 后,材料表面活性吸附位点逐渐减少,表面负电荷量降低,GO-COOH 对Nd³⁺ 的吸附容量缓慢增加;当GO-COOH 表面活性位点均被占据,吸附容量达到最大,再增加Nd³⁺ 的初始质量浓度,吸附容量也不再发生变化。

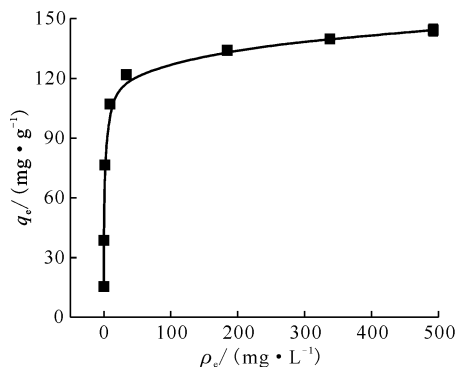


$\rho_0 = 320 \text{ mg/L}, m = 20 \text{ mg}, V = 20 \text{ mL},$

$\text{pH} = 4, \theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 30 \text{ min}$

图6 不同离子强度下 GO-COOH 吸附Nd³⁺ 的性能曲线Fig. 6 Adsorption curve of Nd³⁺

with GO-COOH at different ionic strengths



$m = 20 \text{ mg}, V = 20 \text{ mL}, \text{pH} = 4,$

$I = 0.1 \text{ mol/L NaClO}_4, \theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 30 \text{ min}$

图7 不同初始Nd³⁺ 浓度下 GO-COOH吸附Nd³⁺ 的性能曲线Fig. 7 Adsorption curve of Nd³⁺

with GO-COOH at different initial Nd³⁺ concentrations

为了进一步研究吸附机理,通过 Langmuir 和 Freundlich 模型分别对吸附等温线数据进行拟合分析^[30-31],其方程式分别如下:

Langmuir 模型:

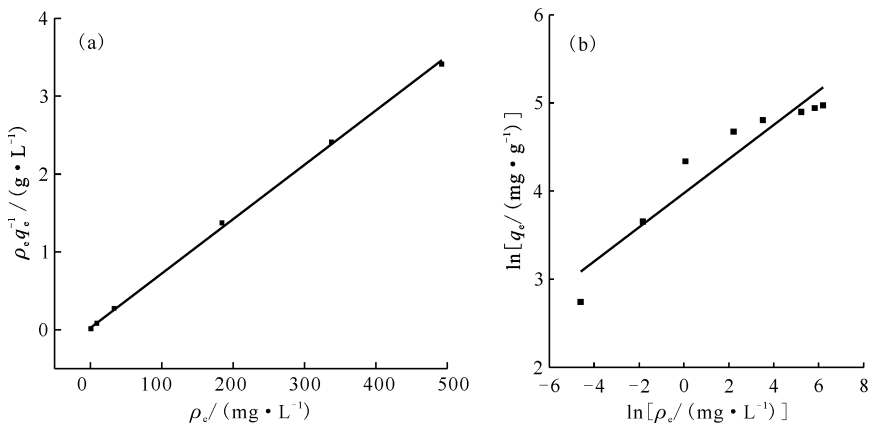
$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (5)$$

式中: q_e , 实验中得到的平衡吸附容量, mg/g; q_m , 理论最大吸附容量, mg/g; K_L , Langmuir 吸附等温线常数, mL/mg, 常用于衡量吸附能大小; n 和

K_F (mg/g), Freundlich 吸附等温线常数, 分别与吸附强度和吸附容量有关。Langmuir 和 Freundlich 模型线性拟合 GO-COOH 吸附 Nd^{3+} 等温线结果示于图 8, 相应的模型参数和相关系数列入表 2。由表 2 可知: 吸附等温线数据更符合 Langmuir 模型, 相关系数高达 0.999, 这表明此吸附过程是均匀的单层吸附。Langmuir 模型计算出的 GO-COOH 对 Nd^{3+} 的最大吸附容量为 143.3 mg/g。不同吸附剂对 Nd^{3+} 的吸附性能列入表 3。由表 3 可知, 相比于其他吸附剂材料, 羧基化氧化石墨烯对 Nd^{3+} 的吸附速率更快, 吸附容量更大。



$\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$, $I=0.1\text{ mol/L NaClO}_4$, $\text{pH}=4$, $m=20\text{ mg}$, $V=20\text{ mL}$

图 8 Langmuir(a)和 Freundlich(b)模型拟合 GO-COOH 对 Nd^{3+} 的吸附等温线

Fig. 8 Linear fitting of adsorption isotherm for Nd^{3+} by GO-COOH with Langmuir model(a) and Freundlich model(b)

表 2 GO-COOH 对 Nd^{3+} 的吸附等温线模型常数和相关系数

Table 2 Isotherm model constants and correlation coefficients for Nd^{3+} adsorption with GO-COOH

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	r^2
143.3	0.287	0.999	53.4	5.17	0.891

表 3 不同吸附剂对 Nd^{3+} 的吸附性能

Table 3 Adsorption properties of Nd^{3+} with different adsorbents

吸附剂	吸附条件			最大吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	pH	t/h		
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (EAPS) DTPA	25	6	1.5	28	[32]
生物炭复合材料 MBC2	22	4	6	16.7	[33]
纤维素 (cellulose)	27	5	3	46.2	[34]
戊二醛-壳聚糖 (GLA-Chitosan)	27	5	3	44.1	[34]
天冬氨酸-纤维素 (AspA-Cell)	27	5	3	85.6	[34]
ADSORBSIA™ As500	20	6	6	22.23	[35]
Expanded Vermiculite (EV)	25	3.3	3	29.6	[36]

续表 3

吸附剂	吸附条件			最大吸附容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
	$\theta/^\circ\text{C}$	pH	t/h		
PA6	25	2	24	15.4	[37]
PA6/ <i>n</i> -HAP	25	2	24	100.5	[37]
磷酸基功能化介孔硅材料	20	5.8	1	41.8	[38]
酵母菌(<i>Candida colliculosa</i>)	23	1.5	24	10	[39]
印迹介孔纤维素薄膜(IMCFs)	25	4	24	23.03	[40]
GO-COOH	25	4	0.5	143.3	本工作

3 结 论

(1) 采用氯乙酸钠在碱性条件下对氧化石墨烯进行羧基化改性,通过对改性前后的氧化石墨烯材料进行傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱表征,发现羧基化氧化石墨烯羧基含量增多。

(2) 在不同的实验条件下系统地研究了羧基化氧化石墨烯对水相中 Nd³⁺ 的吸附性能,结果表明:羧基化氧化石墨烯对 Nd³⁺ 具有很好的吸附能力。GO-COOH 吸附 Nd³⁺ 的速率很快,30 min 内达到吸附平衡,符合准二级动力学模型,且几乎不受离子强度影响,吸附等温线符合 Langmuir 模型,说明吸附过程是内层表面配位的化学吸附。

(3) 在常温下(25 °C),当溶液 pH=4、离子强度为 0.1 mol/L(NaClO₄)、Nd³⁺ 初始质量浓度为 320 mg/L、吸附 30 min 时,GO-COOH 对 Nd³⁺ 的最大吸附容量达到 143.3 mg/g,该材料在稀土元素分离富集方面具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] Hoffert M I, Caldeira K, Benford G, et al. Advanced technology paths to global climate stability: energy for a greenhouse planet[J]. *Science*, 2002, 298: 981-987.

[2] 李子颖. 中条山地区早前寒武纪岩石(含铀矿化岩石)稀土元素与铀的关系及其意义[J]. *铀矿地质*, 1989, 5(5): 298-304.

[3] 王运, 胡宝群, 孙占学, 等. 相山铀矿田邹家山矿床碱交代型矿石地球化学特征及其成矿意义[J]. *铀矿地质*, 2012, 28(5): 281-289.

[4] Liu Y J. Present state and main task of development of rare earth industry in China[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2007, 25(3): 257-263.

[5] 刘荣辉, 黄小卫, 何华强, 等. 稀土发光材料技术和市场现状及展望[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(3): 265-272.

[6] Ji L, Chen M, Gu H, et al. Actuality of light rare earth resources and application in field of new energy vehicles[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(2): 129-138.

[7] Andres Y, Texier A C, Cloirec P L. Rare earth elements removal by microbial biosorption: a review[J]. *Environ Technol*, 2003, 24(11): 1367-1375.

[8] John P F, Joseph W W. Anion exchange resin separation of the rare earths, yttrium, and scandium in nitric acid-methanol mixtures[J]. *Anal Chem*, 1962, 34(9): 1077-1080.

[9] Yaftian M R, Burgard M, Dieleman C B, et al. Rare-earth metal-ion separation using a supported liquid membrane mediated by a narrow rimphosphorylated calix[4] arene[J]. *J Membr Sci*, 1998, 144(1-2): 57-64.

[10] Chen C L, Wang X K, Nagatsu M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(7): 2362-2367.

[11] Qiu S, Liu M, Jiang X, et al. The adsorption of ionic liquid impregnated resin for rare earth[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 40(2): 142-147.

[12] Colin E U, Chin C K, Alexei K, et al. Adsorption of rare earth elements onto DNA-functionalized mesoporous carbon[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(38): 43180-43190.

[13] Torab-Mostaedi M, Asadollahzadeh M, Hemmati A, et al. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium analysis of gas and its effect on gas distribution[J]. *Res Chem Intermed*, 2013, 41(2): 559-573.

[14] Bao Q L, Loh K P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(5): 3677-3694.

[15] Liu J, Durstock M, Dai L M. Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells[J]. *Energy*

- Environ Sci, 2014, 7: 1297-1306.
- [16] Kyzas G Z, Deliyanni E A, Matis K A. Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment[J]. J Chem Technol Biot, 2014, 89(2): 196-205.
- [17] Wei D, Wu B, Guo Y, et al. Controllable chemical vapor deposition growth of few layer graphene for electronic devices[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(1): 106-115.
- [18] Zhang L, Wu J T, Jiang L. Graphene and its polymer nanocomposites[J]. Prog Chem, 2014, 26(4): 560-571.
- [19] Kong X K, Chen C L, Chen Q W. Doped graphene for metal-free catalysis[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 2841-2857.
- [20] Zhang W, Shi X, Zhang Y, et al. Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(5): 1745-1753.
- [21] Kumar A S K, Jiang S. Preparation and characterization of exfoliated graphene oxide-L-cystine as an effective adsorbent of Hg(II) adsorption[J]. RSC Adv, 2015, 5(9): 6294-6304.
- [22] Barathi M, Kumar A S K, Kumar C U, et al. Graphene oxide-aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride[J]. RSC Adv, 2014, 4(96): 53711-53721.
- [23] Kumar A S K, Kakan S S, Rajesh N. A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium[J]. Chem Eng J, 2013, 230: 328-337.
- [24] Kumar A S K, Rajesh N. Exploring the interesting interaction between graphene oxide, Aliquat-336 (a room temperature ionic liquid) and chromium(VI) for wastewater treatment [J]. RSC Adv, 2013, 3(8): 2697-2709.
- [25] Zhao G, Li J, Ren X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(24): 10454-10462.
- [26] Song H, Hao L, Tian Y, et al. Stable and water-dispersible graphene nanosheets: sustainable preparation, functionalization, and high-performance adsorbents for Pb²⁺ [J]. Chem Plus Chem, 2012, 77(5): 379-386.
- [27] Fan L, Luo C, Sun M, et al. Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal[J]. J Mater Chem, 2012, 22(47): 24577-24583.
- [28] Manju G N, Raji C, Anirudhan T S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water[J]. Water Res, 1998, 32(10): 3062-3070.
- [29] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochem, 1999, 34(5): 451-465.
- [30] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. J Am Chem Soc, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [31] Mellash A, Chegrouche S. The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite[J]. Water Res, 1997, 31(3): 621-629.
- [32] Almeida S D N, Toma H E. Neodymium(III) and lanthanum(III) separation by magnetic nanohydro-metallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 22-28.
- [33] Kołodzyńska D, Bąk J, Majdańska M, et al. Sorption of lanthanide ions on biochar composites[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(11): 1212-1220.
- [34] Galhoum A A, Hassan K M, Desouky O A, et al. Aspartic acid grafting on cellulose and chitosan for enhanced Nd(III) sorption[J]. React Funct Polym, 2017, 113: 13-22.
- [35] Kołodzyńska D, Araucz K. New titanium oxide sorbent for As(V) and Cr(VI) removal as well as La(III) and Nd(III) recovery[J]. J Mol Liq, 2020, 315: 113720.
- [36] Giani de Vargas B, Meuris Gurgel C da S, Melissa Gurgel A V. Efficient and selective adsorption of neodymium on expanded vermiculite[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(13): 4962-4974.
- [37] Hassanein T F, Masoud A M, Mohamed W S, et al. Synthesis of polyamide 6/nano-hydroxyapatite hybrid (PA6/n-HAp) for the sorption of rare earth elements and uranium[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(1): 104731.
- [38] Melnyk I V, Goncharyk V P, Kozhara L I, et al. Sorption properties of porous spray-dried microspheres functionalized by phosphonic acid groups[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 153: 171-177.
- [39] Vlachou A, Symeopoulos B D, Koutinas A A. A comparative study of neodymium sorption by yeast cells[J]. Radiochim Acta, 2009, 97: 437-441.
- [40] Zheng X, Zhang Y, Bian T, et al. One-step fabrication of imprinted mesoporous cellulose nanocrystals films for selective separation and recovery of Nd(III)[J]. Cellulose, 2019, 26(9): 5571-5582.