

Preparation of nano Co/rGO magnetic materials and the adsorption properties to Cu^{2+} ions

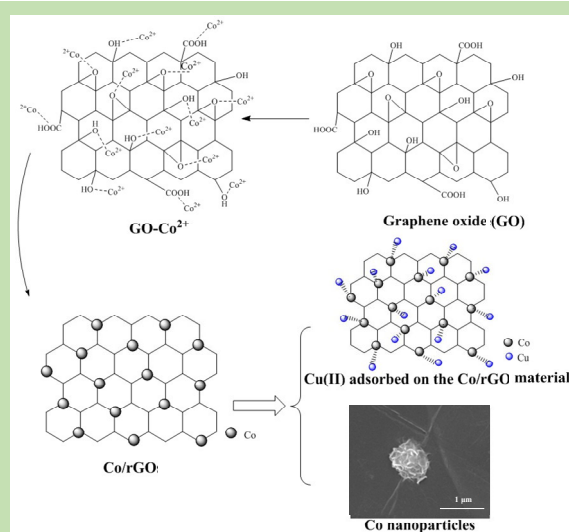
Jingjing ZHANG^{1,2,3}, Jian LI^{1,2,3}, Qinggui XIAO^{1,2}, Hui ZHANG^{1,2*}, Xuan DU^{1,2},
Tianyan XUE^{1,2}, Tao QI^{1,2*}

1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. College of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Flaky graphene oxide (GO) prepared by the improved Hummer method was used as a carrier and template to load cobalt ions. Then, nano-metal Co/graphene magnetic composite adsorption material (Co/rGO) was prepared using *in situ* reduction method and was applied to adsorb and remove Cu^{2+} to provide the guidance for the synthesis and application of remover with efficient and reusable copper ion. The experimental results showed that Co/rGO composite materials had super paramagnetism, and could be easily separated by magnets as well as be oscillating dispersed without magnetic field. Co/rGO composite materials had stable adsorption and desorption properties for Cu^{2+} . The maximum adsorption capacity for Cu^{2+} could reach 117.5 mg/g under experimental conditions and the adsorption balance could



be achieved within 5 min, which was far superior to its raw material GO with the adsorption capacity of 27.6 mg/g in 60 min. In this work, the key factors including the amount of NaOH addition, the type of complexant, and the type of solvent on the morphology and distribution characteristics of Co particles on rGO carrier were systematically investigated. The adsorption effects for Cu^{2+} of composite materials under different synthesis conditions were compared. The properties of Co/rGO composite materials prepared in preferred conditions were characterized by FT-IR, XRD and SEM. The results showed that the adsorption process of Cu^{2+} by nano-Co/rGO magnetic materials was more consistent with Freundlich model and belonged to multilayer adsorption. The adsorption enthalpy ΔH was 17.81 kJ/mol, and the equilibrium constant of adsorption reaction K^0 was 3.65 at room temperature. When the initial concentration of Cu^{2+} was 39.22 mg/L, the desorption rate exceeded 93%, and initial value of adsorption capacity remained at 94% after five adsorption/desorption cycles. The residual concentration of Cu^{2+} in the solution after each adsorption always met the requirements of cobalt electrolyte for the removal of impurity copper ions (5 mg/L) or GB 8978-1996 level 3 (2 mg/L) of comprehensive sewage discharge, which was expected to play a role in related fields.

Key words: *in situ* reduction method; magnetic composite adsorption material; micromorphology; Cu^{2+} adsorption

收稿: 2019-12-26, 修回: 2020-03-19, 网络发表: 2020-05-25, Received: 2019-12-26, Revised: 2020-03-19, Published online: 2020-05-25

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究计划(编号: QYZDJ-SSW-JSC021); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51904286; 21978304; 21908231)

作者简介: 张晶晶(1994-), 女, 安徽省亳州市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, E-mail: 1264272592@qq.com; 通讯联系人, 张绘, E-mail: zhanghv@ipe.ac.cn; 齐涛, E-mail: tqi@ipe.ac.cn.

引用格式: 张晶晶, 李建, 肖清贵, 等. 纳米 Co/rGO 磁性复合吸附材料的制备及对 Cu^{2+} 的吸附性能. 过程工程学报, 2020, 20(12): 1472-1482.

Zhang J J, Li J, Xiao Q G, et al. Preparation of nano Co/rGO magnetic materials and the adsorption properties to Cu^{2+} ions (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(12): 1472-1482, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220006.

纳米 Co/rGO 磁性复合吸附材料的制备及对 Cu²⁺的吸附性能

张晶晶^{1,2,3}, 李 建^{1,2,3}, 肖清贵^{1,2}, 张 绘^{1,2*}, 杜 嬛^{1,2}, 薛天艳^{1,2}, 齐 涛^{1,2*}

1. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘 要: 以改进 Hummer 法制备的薄片状氧化石墨烯(GO)为载体和模板负载钴离子, 然后采用原位还原法制得纳米金属 Co/石墨烯磁性复合吸附材料(Co/rGO), 并将其应用于对 Cu²⁺的吸附和脱除, 以期为高效可复用的铜离子脱除剂的合成与应用提供指导。实验结果证实, Co/rGO 复合材料具有超顺磁性, 能够很方便的使用磁铁进行分离并在无磁场情况下振荡分散。Co/rGO 复合材料对 Cu²⁺具有稳定的吸附/脱附性能, 实验条件下对 Cu²⁺的最大吸附容量达到 117.5 mg/g 且 5 min 内实现吸附平衡, 远优于其原料 GO 的 60 min 吸附容量 27.6 mg/g。本工作系统考察了 NaOH 加入量、络合剂种类、溶剂种类等关键因素对 Co 粒子在 rGO 载体上形貌和分布特性的影响, 比较了不同合成条件下的复合材料对 Cu²⁺吸附效果的影响, 并对优选条件下制备的 Co/rGO 复合材料进行了 FT-IR, XRD, SEM 表征。研究结果表明, 纳米 Co/rGO 磁性材料对 Cu²⁺的吸附过程更符合 Freundlich 模型, 属于多层吸附。室温下吸附焓 $\Delta H=17.81$ kJ/mol, 吸附反应平衡常数 $K^0=3.65$ 。当初始 Cu²⁺浓度为 39.22 mg/L 时, 对 Cu²⁺的吸附率为 93.47%, 五次吸附/脱附循环后吸附容量仍保持在初始值的 94%, 每次吸附后溶液中残余 Cu²⁺浓度均满足钴电解液对杂质铜离子的浓度去除要求(5 mg/L)或 GB 8978-1996 污水综合排放标准 3 级(2 mg/L), 有望在相关领域发挥作用。

关键词: 原位还原法; 磁性复合吸附材料; 微观形貌; Cu²⁺吸附

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)12-1472-11

1 前 言

氧化石墨烯(GO)及还原氧化石墨烯(rGO)由于其特殊的电子、光学、力学性能已成为当今材料领域的热点之一, 主要制备方法有 Brodie 法、Staudenmaier 法、Tour 法和 Hummer 法等^[1]。大规模制备 rGO 时, 水合肼是最常用的还原剂^[2]。GO 及 rGO 材料的二维平面结构使其具有比传统吸附材料更高的扩散速度及吸附速率, 有较快的吸附动力学, 因而在处理含重金属离子废水方面具有很大的潜力^[3]。Wang 等^[4]研究表明 GO 对水相中 Cu²⁺的吸附容量为 49.94 mg/g, 显著高于多壁碳纳米管(24.5 mg/g), 伪二阶模型和 Langmuir 等温模型有效地模拟了该吸附过程, 是不可逆的单分子层吸附过程。Huang 等^[5]研究了 rGO 材料对水溶液中 Pb²⁺的吸附, 等温线数据符合 Langmuir 模型, 最大吸附容量为 35.46 mg/g。

由于可提供更大的接触面积, GO 或 rGO 的分散性好, 但优异的分散性也导致其难以从水溶液中除去而实现回收和再生。由于晶面间相互作用, GO 及其衍生物通常会在使用和回收过程中聚集和重新堆积, 导致有效比表面积显著降低, 吸附能力快速衰减。Shen 等^[6]制备

了壳聚糖/GO 复合交联材料用于含 Cr(VI)废水处理, 4 次循环后吸附量仅为初始容量的 40.58%。目前, 如何解决吸附材料的回收性能并提高循环使用容量, 仍是阻碍纳米吸附材料或片层吸附材料大规模应用的主要障碍。

与传统的过滤、离心或重力分离等分离方法相比, 借助磁场进行磁分离可使分离效率提高^[7]。Hu 等^[8]合成了 Fe₃O₄ 与磺化 GO 的磁性复合材料(SMGO)用于从水溶液中 Cu(II)离子的去除, 最优条件下对 Cu(II)的吸附容量为 62.73 mg/g(吸附率 86%), 使用磁分离技术可很容易地将其从水溶液中分离。Jabeen 等^[9]在氩气气氛下利用硼氢化钠将 GO 和氯化铁还原, 制备了纳米零价铁/石墨烯复合材料, 相较于 Fe²⁺/Fe 标准电位(-0.44 V), Pb(II)的标准电位更高(-0.13 V), 使更多的铅以金属形式固定在 rGO 表面, 最大 Pb(II)吸附容量为 585.5 mg/g。Chen 等^[10]通过葡萄糖碳化和氯化铁煅烧成功地合成二元纳米复合材料, 片层表面含大量分散的 5~10 nm 的 Fe⁰纳米颗粒, 在 60 mg/L 投料量下 120 min 内约有 99% 的 TCNM(三氯硝基甲烷)被吸附和降解。大比表面和铁磁性使二元纳米复合材料具备了很好的分离和净化应用潜力。Chen 等^[10]首先尝试合成了纳米金属铁与 rGO

的复合材料,但发现纳米金属铁/rGO 复合材料在水中极易氧化生锈而丧失磁性,因此放弃了对该材料的进一步研究,在改用相对更稳定的铁磁元素钴后,发现在空气中抗氧化能力显著提高。

本工作通过原位还原法构建了磁性石墨烯基吸附材料 Co/rGO,比较了不同合成方法对钴纳米粒子及其吸附性能的影响,考察了 Co/rGO 复合材料对 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学。

2 实验

2.1 材料与试剂

鳞片石墨粉(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),硫酸、 KMnO_4 、 H_2O_2 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 85%水合肼(天津化学试剂厂),柠檬酸、酒石酸、EDTA 及葡萄糖(国药集团化学试剂北京有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,南京化学试剂股份有限公司),以上试剂均为分析纯。

2.2 实验设备与分析仪器

PHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂),JSM-7610F 扫描电镜(SEM,日本电子株式会社),T27 傅立叶显微红外光谱仪(FT-IR,德国 Bruker 公司),Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical B.V.),Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP,美国 Pekin-Elmer 公司),MPMS-3 磁性测量系统(美国 Quantum Design 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 GO 及 Co/rGO 材料的制备

GO 的制备:采用改进 Hummer 方法^[11]制备。鳞片石墨粉和 98wt%浓硫酸冰水浴下混合均匀,加入 KMnO_4 进行氧化反应,反应结束后滴加 30wt% H_2O_2 溶液,直至反应液颜色由棕褐色变成亮黄色,且无气泡放出。依次用 3wt%盐酸溶液、去离子水、无水乙醇洗涤过滤,洗涤液至中性后将所得固体置于 100℃真空烘箱中充分干燥得氧化石墨。将氧化石墨配制成悬浮液,放入超声波粉碎仪中进行超声粉碎,破碎完毕后进行离心分离,以去除下层较厚的氧化石墨。离心试管中的上层溶液即氧化石墨烯(GO)溶液。

Co/rGO 复合材料的制备:参考纳米钴制备方法^[12]提出了 GO 模板原位还原法制备 Co/rGO 磁性材料。具体方法:在 50 mL 溶剂中加入 200 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 0.4 倍钴摩尔量的络合剂,混合均匀后,加入 100 mg GO,室温吸附平衡 12 h 后乙醇洗涤 3 次并过滤,将滤饼分散到 50 mL 特定的溶剂中超声分散制成悬浮液;配制 5

倍钴摩尔量的水合肼溶液,向其中加入 PVP 分散剂及适量 NaOH,搅拌均匀后以 30 滴/min 的速度匀速加入到上述 GO 悬浮液中,80℃下油浴 1 h。冷却后,去离子水、乙醇洗涤过滤,100℃下真空干燥 24 h 即得纳米 Co/石墨烯(Co/rGO)复合材料。

研究了分别改变 OH^- 与 Co^{2+} 配比、反应溶剂(乙二醇、乙醇、丙醇)、络合剂种类(葡萄糖、柠檬酸、酒石酸、EDTA)对复合材料表面钴粒子的尺寸形貌及分散性的影响。

作为对比,用相同方法制备了还原氧化石墨烯(rGO):在 50 mL 溶剂中加入 64.6 mg 的柠檬酸,搅拌均匀后,加入 100 mg GO,超声分散均匀后,乙醇洗涤并过滤 3 次;配制 247.5 mg 的水合肼溶液,向其中加入 PVP 分散剂及适量 NaOH,搅拌均匀后以 30 滴/min 的速度匀速加入到上述溶液中,80℃下油浴 1 h。冷却后,用去离子水、乙醇洗涤过滤,100℃下真空干燥 24 h 即得还原氧化石墨烯(rGO)。

2.3.2 Co/rGO 对 Cu^{2+} 的静态吸附实验

称取 500 mg CuSO_4 ,溶解后定容至 1000 mL,分别稀释至 5~180 mg/L。用于吸附实验的 Co/rGO 材料经取样煅烧后硝酸溶解,ICP 测得钴质量分数为 29.14%。

分别称取 0.030 g Co/rGO 加入 20 mL 一定浓度的 Cu^{2+} 溶液中,用稀 H_2SO_4 或 NaOH 溶液调节溶液 pH,置于恒温水浴振荡器中往复振荡,吸附一定时间后取出,以钕铁硼磁铁为外加磁场进行磁分离 5 min 后,取上清液,溶液中残留 Cu^{2+} 浓度采用 ICP 测定,吸附容量按吸附前后总 Cu^{2+} 的浓度差计算:

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q = (C_0 - C_e) V / m \quad (2)$$

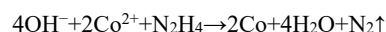
式中, q 为 Co/rGO 材料对 Cu^{2+} 的吸附容量(mg/g), R 为吸附材料 Co/rGO 对 Cu^{2+} 的吸附率(%), C_0 为初始 Cu^{2+} 质量浓度(mg/L), C_e 为平衡时 Cu^{2+} 质量浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为 Co/rGO 材料的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 Co/rGO 复合材料制备方法研究

3.1.1 OH^- 与 Co^{2+} 配比的影响

碱性条件下水合肼对 Co^{2+} 还原方程式如下:



由上式可知,当使用水合肼还原 Co^{2+} 时,加入 OH^- 的物质的量最少是 Co^{2+} 的 2 倍。不同 OH^- 与 Co^{2+} 配比条件下制备的产物形貌及对形貌的影响分别如图 1 和表 1 所示。

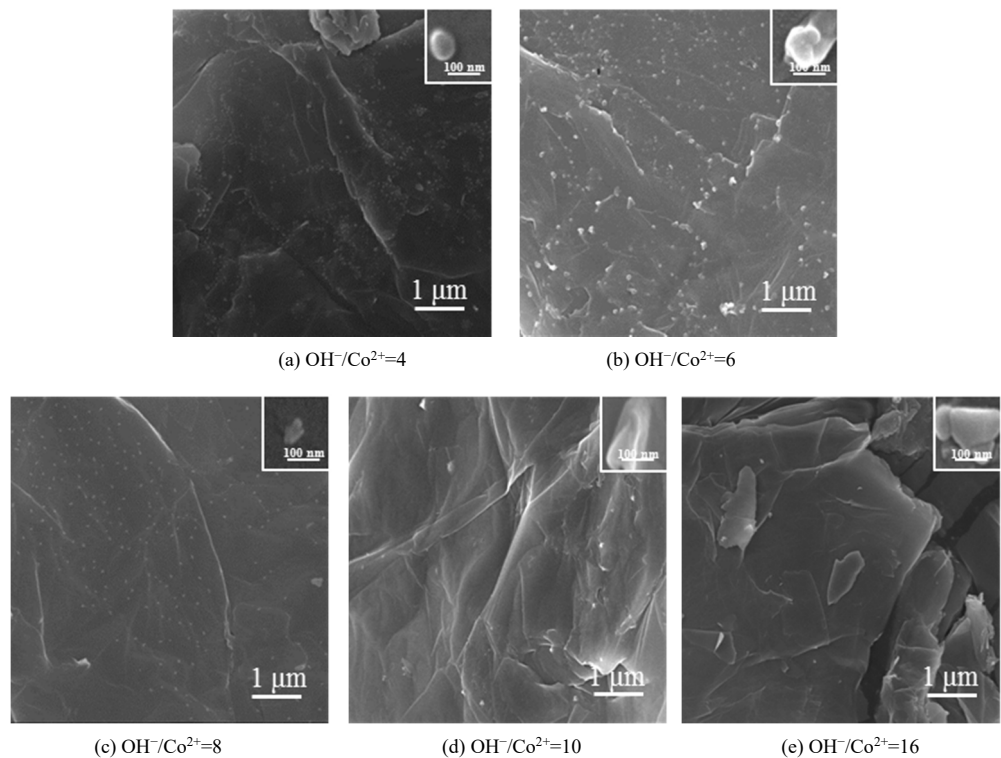


图 1 不同 OH⁻/Co²⁺ 配比对材料形貌的影响(反应条件: 乙二醇溶剂、酒石酸络合剂)
Fig.1 Effect of different OH⁻/Co²⁺ ratios on material morphology (reaction conditions: ethylene glycol, tartaric acid)

表 1 不同 OH⁻/Co²⁺ 配比对材料形貌的影响
Table 1 Effect of different OH⁻/Co²⁺ ratios on material morphology

OH ⁻ /Co ²⁺	Particle size/nm	Particle dispersion
4	80~100	Good
6	50~80	Excellent
8	30~50	Excellent
10	90~100	Poor
16	80~100	Poor

实验结果表明, 当在反应体系中 OH⁻/Co²⁺>4 时, 反应产物开始有磁性, 即表示反应发生。同时, 随 OH⁻ 量增大, 产物粒子的平均直径开始有减小的趋势, 分散程度更高。SEM 结果显示, 钴粒子是由更微小的钴颗粒聚集形成, 由 Smoluchowski 粒子理论, 单位体积内晶核的生成数越大, 晶体粒子间碰撞概率越大, 其生长寿命越短, 即晶粒直径减小^[13]。但当 OH⁻/Co²⁺>8 时, rGO 表面仅有少量钴粒子, 还原反应不能正常进行, 可能是由于显著过量的 OH⁻ 导致未反应的 Co²⁺ 在没有足够还原剂时就提前水解沉淀和聚集, 从而降低了还原效率。此外在晶粒生长过程中, 溶质扩散和晶粒碰撞会影响晶粒的生长速度, 且本身也会受到温度和黏度的影响。过多的 NaOH 加入量, 使反应介质黏度相应提高, 不仅影响后续洗涤和产物纯度, 而且对晶核长大有更大的促进

作用, 晶体颗粒将变粗且容易聚集^[14]。

3.1.2 络合试剂的影响

Sonia 等^[15]进一步验证了液相中胍类物质对金属离子的还原机理, 结果表明, 酸性条件下, 还原能力较弱, 而碱性条件下, 胍类化合物的还原能力与其能否与被还原的金属离子形成络合物直接相关, 络合物形成后, 金属离子容易在整个络合物的共用价电子中获得其还原所需的电子, 而不是直接从胍中获得。不同络合剂对产物形貌及对形貌的影响分别如图 2 和表 2 所示。

由从图可知, 不添加任何络合剂的情况下[图 2(a)], 还原钴粒子呈平面六边形盘状, 面尺寸约 1 μm, 显然已丧失了与石墨烯结合的能力。而络合剂的使用可明显降低钴金属粒子的粒度, 并改善钴粒子在 rGO 表面的分散性。EDTA 和酒石酸对钴离子形成的络合能力过强或过弱(EDTA-Co²⁺ logK=16.3, 酒石酸-Co²⁺ logK=2.06), 因而影响络合钴的可还原性。而柠檬酸作为络合剂强度较适中(柠檬酸-Co²⁺ logK=12.25), 可在 Co²⁺ 还原之前, 通过络合作用避免 Co²⁺ 的过快还原, 使其更加均匀缓慢。还原完成后, 由于柠檬酸可在 Co⁰ 表面发生化学吸附^[16], 阻止粒子生长, 空间位阻和静电斥力可保护纳米颗粒并阻止团聚^[17]。

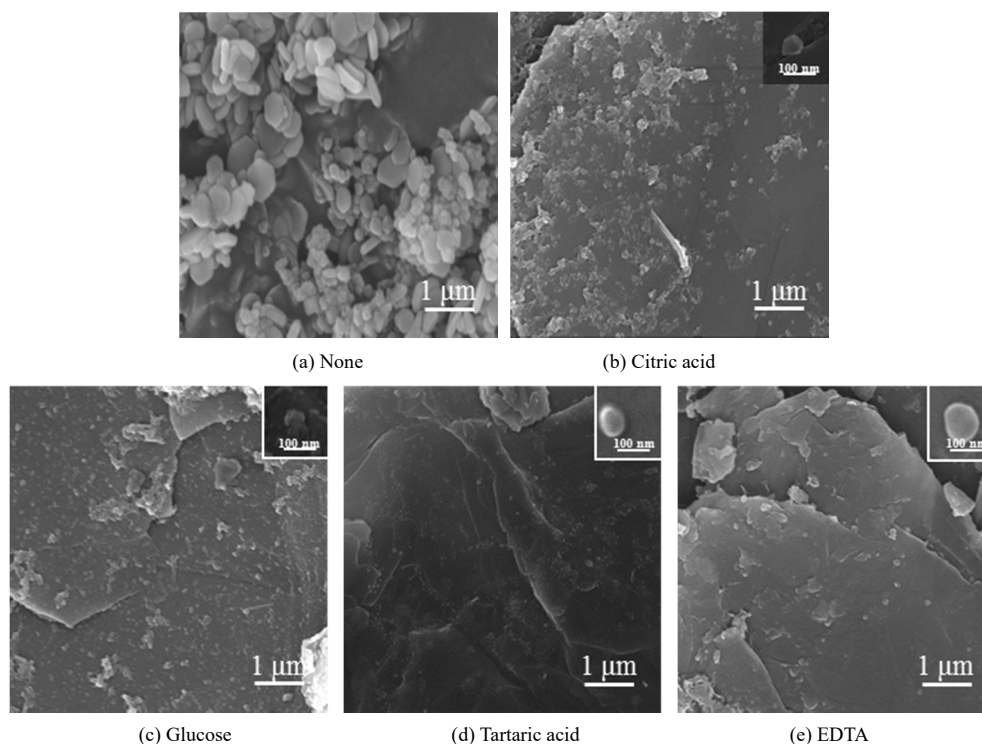


图 2 络合剂种类对材料形貌的影响(反应条件: 乙二醇溶剂、 $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}=4$)
Fig.2 Effect of complexing agent type on material morphology (reaction conditions: ethylene glycol, $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}=4$)

表 2 络合剂种类对材料形貌的影响
Table 2 Effect of complexing agent type on material morphology

Species	Particle size/nm	Particle dispersion
None	$\sim 1\ \mu\text{m}$	Bad
Citric acid	30~50	Good
Glucose	60~80	Good
Tartaric acid	80~100	Excellent
EDTA	80~100	Poor

3.1.3 溶剂种类的影响

研究表明在液相中 Co 的合成倾向优先形成钴纳米

片^[18], 使用有机溶剂能避免纳米粒子与氧化性物质接触, 提高还原反应效率。Li 等^[19]提出使用多元醇形成微米级反应器, 使还原反应只能在小范围内进行, 从而减少纳米粒子的团聚。基于前人研究, 比较了不同溶剂(乙醇、丙醇、乙二醇)对制得 Co/rGO 复合材料中钴粒子的形貌及分散性的影响, 分别如图 3 和表 3 所示。

黏度在钴颗粒的制备中具有重要影响, 低黏度溶剂更利于促进晶核扩散, 高黏度溶剂则起限制作用, 颗粒更趋于球形。由于乙二醇黏度($1.99 \times 10^{-2}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$)远大于乙醇($1.2 \times 10^{-3}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$)和丙醇($2.1 \times 10^{-3}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$), 因此从图 3 可看

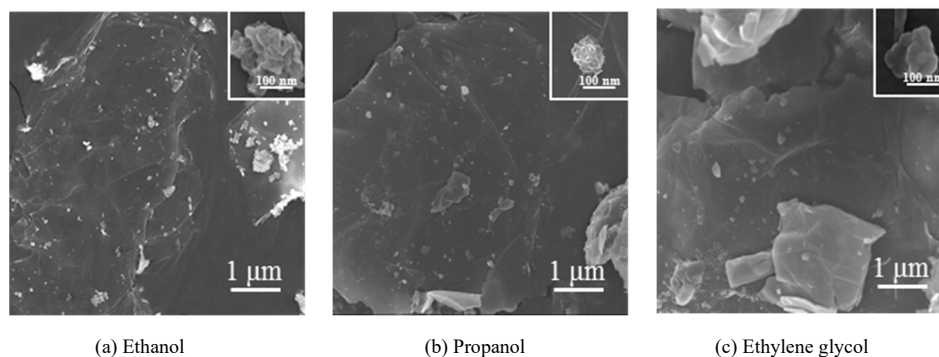


图 3 溶剂种类对材料形貌的影响(反应条件: 柠檬酸络合剂、 $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}=8$)
Fig.3 Effect of solvent type on material morphology (reaction conditions: citric acid, $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}=8$)

表 3 溶剂种类对材料形貌的影响
Table 3 Effect of solvent type on material morphology

Solvent type	Particle morphology	Particle dispersion
Ethanol	Rough surface	General
Propanol	Rough surface	Excellent
Ethylene glycol	Smooth surface	Poor

出, 使用乙二醇制得的钴一次粒子表面光滑且为球形, 大颗粒由较小粒子聚集形成。乙醇环境下制备的钴粒子为表面粗糙的椭圆形, 而使用丙醇可使钴颗粒表面更粗糙、更接近球形, 呈现花瓣状, 且其在 rGO 表面的分散性显著提高。由于均匀分散在 rGO 表面的钴金属颗粒能够更有效地阻止石墨烯重新聚合, 从而在使用中保持更高的比表面积, 因此优选丙醇作为反应溶剂。

3.2 Co/rGO 复合材料的物理化学性能表征

表 4 不同制备条件下制备的 Co/rGO 复合材料对 Cu²⁺ 的吸附性能
Table 4 Cu²⁺ adsorption properties of Co/rGO composites prepared under different conditions

Type	Complexing agents				Solvent			OH ⁻ /Co ²⁺				
	Glucose	Citric acid	Tartaric acid	EDTA	C ₂ H ₅ OH	(CH ₂ OH) ₂	C ₃ H ₇ OH	4	6	8	10	16
C ₀ /(mg/L)	8.838	7.725	18.04	10.95	3.198	3.502	2.560	7.711	6.944	3.528	15.72	16.45
Q/(mg/g)	20.25	21.00	14.12	18.85	24.01	23.81	24.44	21.01	21.52	23.79	15.67	15.18
R/%	77.47	80.30	54.00	72.08	91.85	91.07	93.47	80.34	82.29	91.00	59.92	58.06

3.2.2 Co/rGO 复合材料吸附性能研究

以最优条件下合成的 Co/rGO 复合材料为样品, 考察其对高浓度(180 mg/L)铜溶液的吸附平衡时间, 并在吸附平衡研究结果基础上, 测试其对不同 Cu²⁺ 浓度溶液的吸附容量。

图 4 为室温下 Co/rGO 复合材料的吸附平衡时间。由图可见, 在前 3 min 内快速吸附 Cu²⁺, 在 5 min 时即达到吸附饱和; 而 GO 吸附 Cu²⁺ 则缓慢得多, 60 min 后才趋于平衡, 且吸附容量显著低于 Co/rGO 复合材料。在 Cu²⁺ 初始浓度为 180 mg/L 的情况下, Co/rGO 的最大吸附容量为 117.5 mg/g, 而 GO 的最大吸附容量仅为 27.6 mg/g。可见通过与 Co 纳米粒子的复合及还原能显著提升材料的吸附性能。其原因可能是 Co 粒子支撑的复合材料在使用过程中具有更大的比表面积; 其次金属纳米粒子与石墨烯片层紧密接触构成了类似 Fe/C 复合净化剂的矢量微电池(微电场), 石墨烯表面带有相对负电荷, 有助于加速阳离子的迁移并提升固定效率。

分别利用 GO 和 Co/rGO 作为吸附材料对初始 Cu²⁺ 浓度为 5~180 mg/L 的水溶液进行吸附, 吸附时间为 5

3.2.1 合成方法对吸附性能的影响

不同条件下制备的复合材料形状多样, 但形貌和分散性对吸附性能的影响仍有待考察。使用 3.1 节合成的相应样品对溶液中 Cu²⁺ 进行吸附实验, 在初始铜离子浓度 C₀=39.22 mg/L 条件下, 研究了固定 Co/rGO 用量和 Cu²⁺ 浓度及体积条件下的吸附量和吸附率, 结果如表 4 所示。由表可看出, Co/rGO 磁性吸附材料在不同的 OH⁻/Co²⁺ 比中, 略过量的比例(4~8)具有更好的去除效果, 结合 SEM 结果可知高分散的钴颗粒的确有助于提高复合材料对铜离子的吸附性能。对比不同的络合剂体系, 柠檬酸和葡萄糖去除铜效果更好, 其原因可能与较多的羟基有关。而在不同溶剂中, 丙醇具有最高的吸附率(93.47%)。因此, 选择最优制备条件: OH⁻/Co²⁺=8、溶剂为丙醇、络合剂为柠檬酸制备 Co/rGO 复合材料, 对其进行深入研究。

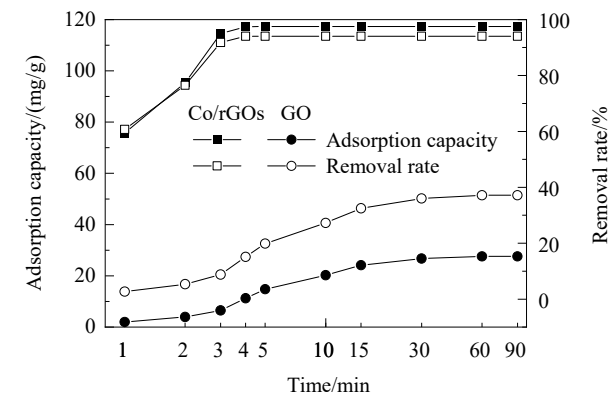


图 4 吸附时间对 Cu²⁺ 吸附容量的影响
Fig.4 Effect of adsorption time on Cu²⁺ adsorption capacity

min。不同 Cu²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响如图 5 所示。由图可以看出, 相比于未负载的 GO, Co/rGO 磁性材料对溶液中的 Cu²⁺ 的吸附容量线性度更好, 表明更高浓度下仍然具有良好的吸附性能。钴粒子的存在能避免 rGO 片层在使用过程中的重新聚集, 且粗糙的钴纳米粒子可提供更大的比表面积, 增大与 rGO 的接触。

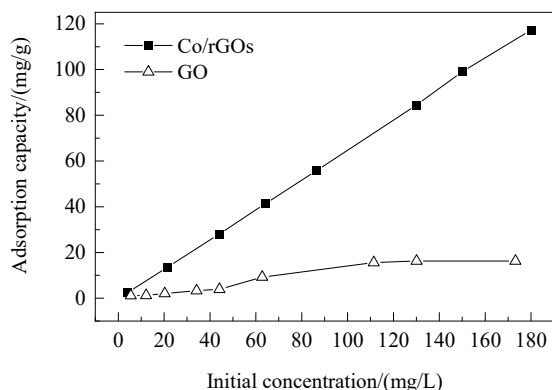


图5 溶液初始 Cu^{2+} 浓度对 Co/rGO 复合材料 5 min 吸附容量的影响

Fig.5 Effect of initial solution concentration on Cu^{2+} adsorption capacity of Co/rGO composite in 5 min

3.2.3 复合材料的解吸和循环性能

理想的吸附剂不仅应具有高吸附能力,还应具有良好的解吸性能,材料复用能够降低吸附工艺的运行成本。图6为在 10 mg/L Cu^{2+} 溶液和 0.1 mol/L HNO_3 的洗脱溶液中, Co/rGO 复合材料的连续吸附和再生复用效果(吸附率和脱附率),每次吸附后均采用永磁铁进行分离。可以看出随循环次数增加, Cu^{2+} 在 Co/rGO 材料上的吸附能力有所降低,但 Co/rGO 材料对 Cu^{2+} 的吸附性能在 5 次吸附/脱附循环后仍能保持在其初始容量的 94%,且每次吸附后溶液中残余 Cu^{2+} 浓度均满足钴电解液对杂质 Cu^{2+} 的浓度去除要求(5 mg/L)或 GB 8978-1996 污水综合排放标准 3 级(2 mg/L),表明 Co/rGO 材料具有较好的 Cu^{2+} 去除能力和再生效果。固定于 rGO 表面的钴粒子可有效避免片层之间的重新聚集,从而有利于保持较高比表面积和吸附速率。

吸附容量损失的原因,一是可能由于吸附/脱附循环过程中在多个过滤洗涤步骤吸附材料的流失;二是可能由于吸附的 Cu^{2+} 被还原成 Cu(I),从而所占据的吸附材料上的活性位点,不能完全解吸和回收。另外,钴粒子的溶解损失也必须考虑。

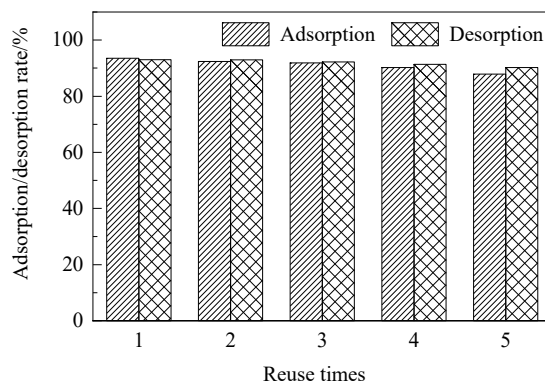


图6 Co/rGO 复合材料的吸附/脱附循环性能($m\text{Co/rGO}=30$ mg, $C_0=10$ mg/L)

Fig.6 The adsorption/desorption cycle performance of Co/rGO composite ($m\text{Co/rGO}=30$ mg, $C_0=10$ mg/L)

3.2.4 典型 Co/rGO 复合材料的物理表征与结构分析

原料 GO 及其制备的典型 Co/rGO 复合材料的形貌如图7所示。由图可知, GO 表面不平整、褶皱较多,呈典型的二维结构。Co/rGO 由褶皱样二维碳层和纳米颗粒构成,粒子分散良好,尺寸较均匀,直径小于 100 nm。由于钴粒子的存在能够一定程度上阻止石墨烯片层在使用和干燥过程中的聚集和堆积^[20],增加了吸附材料的稳定性,制备前后比表面积由 GO 的 $23.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 Co/rGO 的 $74.27 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

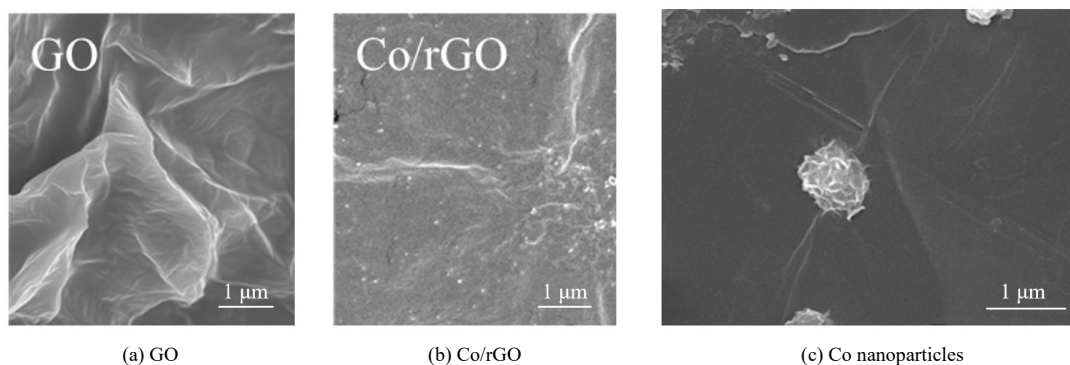


图7 GO, Co/rGO 复合材料及钴纳米粒子的扫描电镜照片(反应条件: 丙醇溶剂、柠檬酸络合剂、 $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}=8$)

Fig.7 SEM images of GO, Co/rGO composite and Co nanoparticles (reaction conditions: propanol, citric acid, $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}=8$)

图8为 GO 和 Co/rGO 复合材料 XRD 谱。由图可知, 石墨(002)晶面的衍射峰(26.47°)在 GO 纳米片中消

失。C 轴间距从石墨的 0.34 nm 增加到 GO 的 0.81 nm (11.74°), 有利于后续 Co^{2+} (离子半径 0.074 nm) 进入。

Co/rGO 复合材料 XRD 谱表明样品中的钴粒子含 fcc, hcp 两相。2 θ 为 42.78° 对应纳米钴粒子 hcp(100) 晶面; 44.07° 处的衍射峰为 hcp(002) 和 fcc(111) 晶面分别对应的衍射峰的叠加, 而 77.19° 处的衍射峰则是由于 fcc(220) 和 hcp(110) 晶面的叠加产生^[21], 即所制复合材料中钴以单质形式存在。复合材料中 GO 衍射峰消失, 其原因是 GO 已被还原成 rGO。

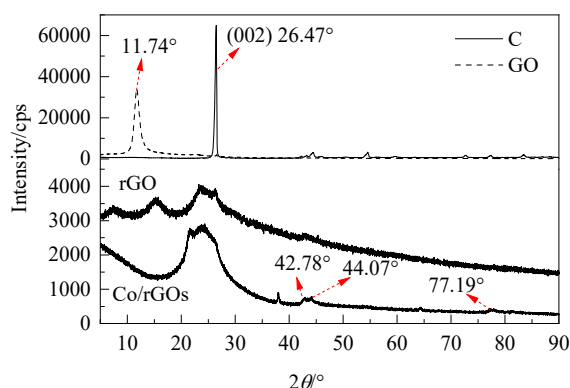


图 8 GO 和 Co/rGO 复合材料的 X 射线衍射光谱
Fig.8 XRD patterns of GO and Co/rGO composite

图 9 为 GO、水合肼还原的 rGO 及 Co/rGO 复合材料的红外光谱。各样品在 3435 和 2880 cm⁻¹ 处均有吸收峰, 归属于吸附水的 O-H 伸缩振动。GO 的 1730, 1635, 1228 和 1060 cm⁻¹ 吸收带分别归属于 C=O、GO 分子中碳骨架结构中的 C=C 的伸缩振动、C-O-C 的弯曲振动和 C-OH 不对称伸缩振动。GO 表面丰富的含氧基团能够提供 Co²⁺ 吸附和锚定位点, 为 Co²⁺ 还原形成钴纳米粒子提供平台和初始晶核。

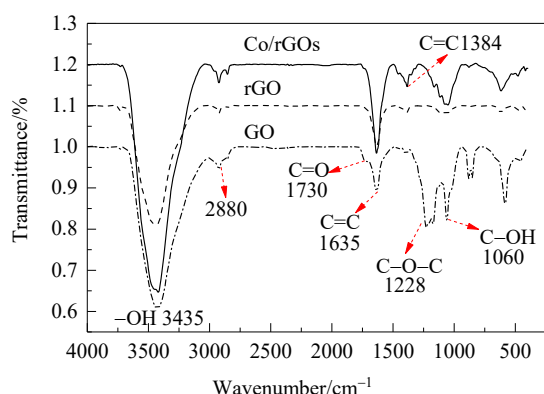


图 9 GO, rGO 和 Co/rGO 复合材料的傅立叶红外光谱
Fig.9 FT-IR spectra of GO, rGO and Co/rGO composite

水合肼还原后的 rGO 除在 C=C 的伸缩振动峰外, C-O-C 及 C-OH 的峰均大幅减弱到近乎消失, 表明水

合肼对 GO 表面的功能性基团具有极强的还原作用^[22]。与 GO 和 rGO 相比, Co/rGO 复合材料的 C=C 峰(1635 及 1384 cm⁻¹)显著增强, C=C 与 C-OH 的峰强之比从 GO 的 0.455 增至 Co/rGO 的 1.67, 表明在制备过程中, 碳层表面结构得到较好的还原和恢复。但 Co/rGO 吸附材料在 1060 及 1228 cm⁻¹ 处的 C-OH 及 C-O-C 吸收带仍存在中等峰和肩峰, 表明 GO 吸附钴离子后对含氧基团具有一定保护作用, 其原因可能是 GO 含氧基团配位(吸附)的 Co²⁺ 在还原过程中优先被还原, 并对邻近含氧基团构成位阻保护。Co/rGO 样品的 C-OH 峰位置发生了偏移(由 1060 cm⁻¹ 移动到 1055 cm⁻¹), 也表明了钴粒子与 C-OH 之间存在一定的相互作用。

图 10 为 Co/rGO 材料的磁滞曲线。由图可知, 磁滞曲线无矫顽力和剩磁, 表明所制的 Co/rGO 纳米材料具有超顺磁性。磁化率为 22×10⁻⁶ emu/(g·Oe), 符合纳米粒子的量子尺寸效应, 即一定范围内纳米粒子的直径越大, 饱和磁化强度也越大^[23]。饱和磁化强度偏小则可能是采用了强极性的柠檬酸作为反应剂, 使 Co/rGO 纳米材料产生表面自旋效应, 从而降低了饱和磁化强度^[24]。

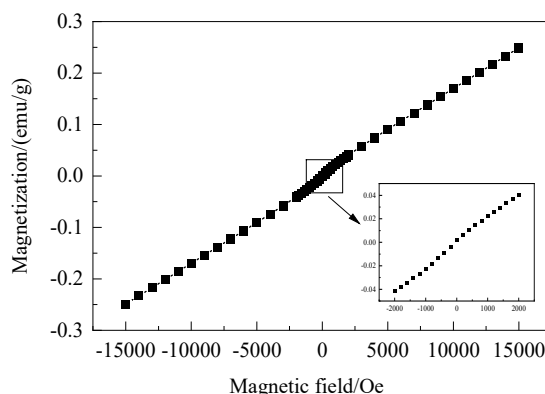


图 10 Co/rGO 复合材料磁滞曲线
Fig.10 Hysteresis curve of Co/rGO composite

3.2.5 微观吸附机理

对吸附前后的 Co/rGO 吸附材料进行 XPS 分析, 其全扫描 XPS 谱见图 11(a)。由图可知, 在 284.81, 532.64 和 782.06 eV 处出现峰值, 分别代表 C, O 和 Co 元素。吸附后在 933.34 eV 处出现了 Cu2p 峰, 表明铜已被吸附在 Co/rGO 吸附材料表面。

对吸附后的 Co/rGO 样品进行窄区扫描 Cu 峰并进行多峰拟合处理, 如图 11(b) 所示。发现 Cu2p_{1/2} 和 Cu2p_{3/2} 的峰值分别出现在 952~955 和 932~935 eV 处。图谱中 932.8 eV 处的峰可归属于 Cu(I) 的 Cu2p_{3/2}, 表明在 Co/rGO 表面 Cu 存在部分还原。而 935.2 eV 的峰归属

于 Cu(II) 的 $2p_{3/2}$ 峰。两者峰面积之比为 $Cu^I:Cu^{II}=65:35$ 。考虑到 Co/rGO 复合材料可循环 5 次而吸附容量基本不变,其原因可能在于 rGO 表面的某些还原性基团,如醛基也参与了溶液中 Cu^{2+} 的固定和还原(斐林试剂反应)。

而 Cu(II) 峰的存在也证实表面还存在吸附状态的二价铜离子,可能是化学吸附或物理吸附。吸附过程可能是表面物理吸附、化学键合及化学还原的共同作用。

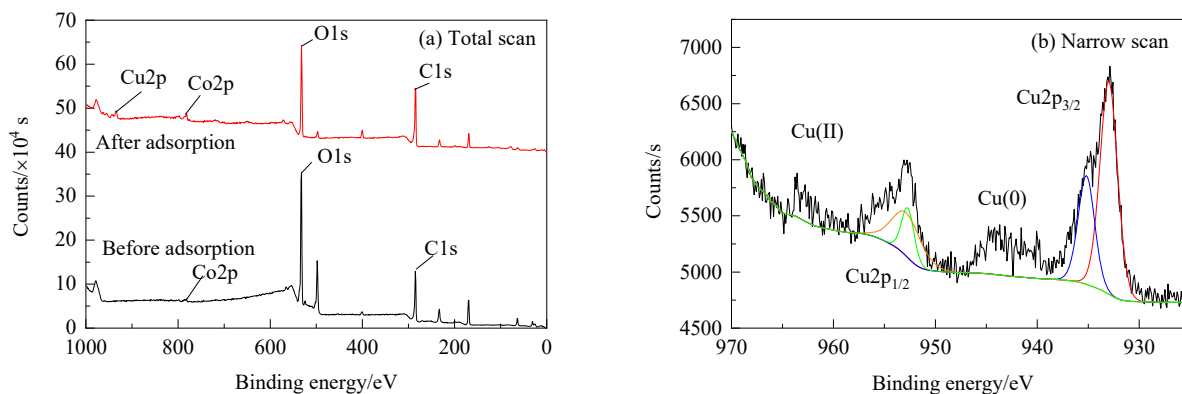


图 11 Co/rGO 吸附前、后的 XPS 图谱
Fig.11 XPS spectra before and after Co/rGO adsorption

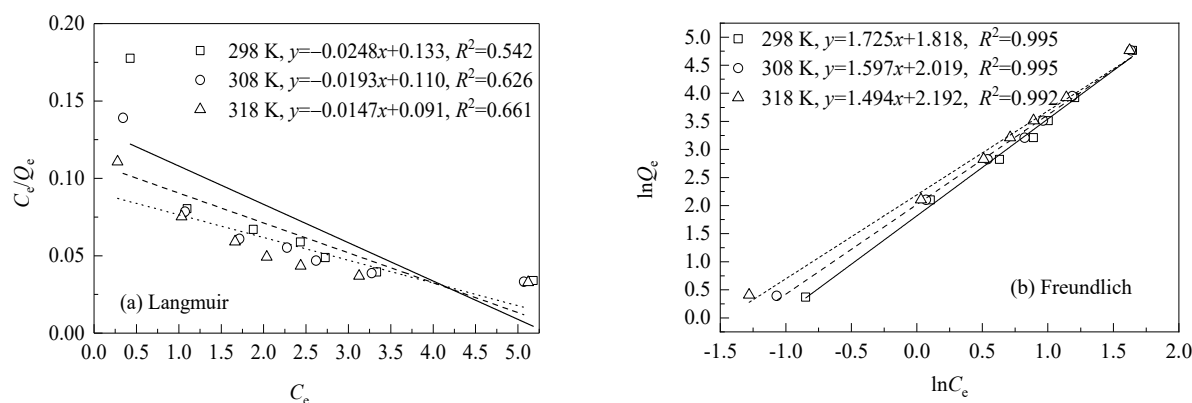


图 12 Langmuir 和 Freundlich 模型对 Cu^{2+} 吸附的拟合平衡曲线($mCo/rGO=30$ mg, $pH=3.0$, $t=30$ min)
Fig.12 Fitting equilibrium curves of Langmuir and Freundlich models for Cu^{2+} adsorption ($mCo/rGO=30$ mg, $pH=3.0$, $t=30$ min)

3.3 吸附过程热力学

为进一步了解吸附物与吸附材料的相互作用,采用 Langmuir^[25]和 Freundlich^[26]等温模型对吸附数据进行拟合。Langmuir 等温线描述了一个均匀的单层吸附,意味着所有的吸附中心对吸附物的亲和力都是相等的,可表示为式(3):

$$C_e/Q_e = C_e/Q_{max} + (1/Q_{max})K_1 \quad (3)$$

而 Freundlich 等温线模型假定异质性表面的多层吸附,描述为式(4):

$$\lg Q_e = \lg K_f + \lg C_e/n \quad (4)$$

式中, Q_e 为平衡状态下 Cu^{2+} 在吸附剂上的吸附量(mg/g), Q_{max} 为 Cu^{2+} 在吸附剂上的吸附能力(mg/g), C_e 为金属的平衡浓度(mg/g), K_1 是 Langmuir 吸附常数,与吸附能力

有关; K_f 和 n 分别为与吸附容量和吸附强度有关的 Freundlich 常数。

Langmuir 和 Freundlich 模型对 Cu^{2+} 吸附的拟合平衡曲线如图 12 所示。表 5 列出了从 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型的曲线图获得的样品的相应参数。与 Langmuir 模型相比, Freundlich 模型相关系数 $R^2=0.992\sim0.995$, 能更准确地描述本研究的吸附过程,表明吸附剂吸附 Cu^{2+} 的过程为多层吸附。随温度升高, Co/rGO 对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增大,表明吸附过程在研究条件下是吸热的。

由表 5 可知, Co/rGO 材料对 Cu^{2+} 的吸附容量在 298 K 时最低, 在 318 K 时最高。为研究温度对吸附性能的影响, 根据不同温度下的吸附容量拟合了吸附过程热力学数据。拟合曲线见图 13, 相关结果列于表 6。根据以

下方程计算吸附过程的熵变 $\Delta S[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ 、吉布斯自由能 $\Delta G(\text{kJ}/\text{mol})$ 和焓变 $\Delta H(\text{kJ}/\text{mol})$:

表 5 Cu²⁺ 在 Co/rGO 复合材料上的 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型相关参数

Table 5 Parameters related to the Langmuir and Freundlich adsorption models of Cu²⁺ adsorption by Co/rGO composite

Isothermal equation	Parameter	Adsorption temperature/K		
		298	308	318
Langmuir	Q_{\max}	-40.32	-51.81	-68.03
	K_L	-0.186	-0.175	-0.162
	R^2	0.542	0.626	0.661
Freundlich	K_f	6.160	7.531	8.953
	n	0.580	0.626	0.669
	R^2	0.995	0.995	0.992

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \tag{5}$$

$$\ln K^0 = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \tag{6}$$

式中, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 为气体常数, T 为开尔文温度 (K), K^0 为热力学平衡常数。

热力学拟合结果显示, ΔG^0 为弱的负值 ($<-15 \text{ kJ}/\text{mol}$), 表明反应是自发的且存在可逆平衡过程。 $\Delta H^0>0$ 表明整个吸附过程的吸热性质。根据式(5)计算, 室温 298 K 时, 吸附反应平衡常数 $K^0=3.65$ 。

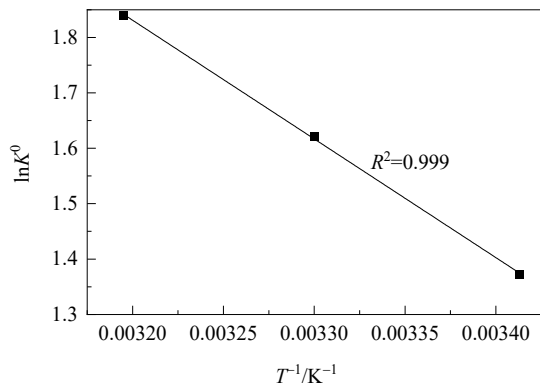


图 13 吸附热力学拟合
Fig.13 Thermodynamic fitting of adsorption

表 6 Co/rGO 复合材料吸附 Cu²⁺ 的热力学参数
Table 6 Thermodynamic parameters of Cu²⁺ adsorption by Co/rGO composite

Temperature/K	$\Delta G/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta H/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta S/[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
298	-3.456	17.81	72.22
308	-4.086		
318	-4.633		

4 结 论

利用改进的 Hummer 法制备氧化石墨(GO), 以原位还原法制备纳米 Co/rGO 磁性吸附复合材料, 对其物相形貌和组成进行了分析, 并对制备过程中影响材料形貌的主要因素进行了优化, 并采用静态吸附研究了 Co/rGO 磁性材料对溶液中 Cu²⁺ 的吸附/脱附性能, 得到以下结论:

(1) 利用原位还原法所制 Co/rGO 复合材料, 钴粒子粒径主要受 NaOH 加入量的影响, 添加的柠檬酸则对钴纳米粒子起到很好的分散作用, 而丙醇环境下钴纳米颗粒多为花瓣状球形, 显著增加了复合材料的吸附性能。最优条件为 OH⁻/Co²⁺=8、溶剂为丙醇、络合剂为柠檬酸, 此时对含铜 39.22 mg/L 的溶液吸附率为 93.47%。

(2) 最佳条件下制备的 Co/rGO 复合材料呈褶皱状平面, 石墨烯 C=C 结构得到明显恢复, 但由于 Co 的保护作用, 仍残留较多的 C-OH 等含氧活性基团。小于 100 nm 的花瓣状金属钴颗粒较均匀地分散在表面。样品的比表面积由 GO 的 23.85 m²/g 增至 Co/rGO 的 74.27 m²/g。Co/rGO 为超顺磁材料, 在钕铁硼永磁铁作用下易于从溶液中分离。

(3) 在初始 Cu²⁺ 浓度为 180 mg/L 情况下, Co/rGO 的最大吸附容量为 117.5 mg/g, 仅需 5 min 即可达吸附平衡(吸附率>90%), 而 GO 的最大吸附容量仅为 27.6 mg/g, 需要 60 min 以上才能平衡, 新型复合材料具备优异的吸附性能。吸附过程可能是表面物理吸附、化学键合以及化学还原的共同作用。Co/rGO 材料对 Cu²⁺ 的吸附性能在 5 个吸附/脱附循环后仍能保持在其初始容量的 94%, 且每次吸附后溶液中残余 Cu²⁺ 浓度均满足钴电解液对杂质铜离子的浓度去除要求(5 mg/L)或 GB 8978-1996 污水综合排放标准 3 级(2 mg/L), 表明 Co/rGO 材料具有较好的铜离子去除能力和再生效果。

(4) Freundlich 多层吸附模型能更准确地描述纳米 Co/rGO 磁性材料对 Cu²⁺ 的等温吸附过程。吸附过程的热力学参数 ΔH 为正, ΔG 为弱的负值, 表明吸附过程是吸热、自发的且可逆平衡。吸附容量随温度升高而增加。室温 298 K 时, 吸附反应平衡常数 $K^0=3.65$ 。

参考文献

[1] 马建丽, 田佳瑜, 赵宇光. 氧化石墨烯的制备方法 & 表征检测 [J]. 中国战略新兴产业, 2018, 156(24): 136-138.
Ma J L, Tian J Y, Zhao Y G. Preparation method and characterization of graphene oxide [J]. China Strategic Emerging Industries, 2018, 156(24): 136-138.

- [2] 肖淑华, 沈明, 朱沛英, 等. 水合肼还原氧化石墨烯的研究 [J]. 材料开发与应用, 2011, 26(2): 49–54.
Xiao S H, Shen M, Zhu P Y, et al. Research on reduction of graphene oxide with hydrazine hydrate [J]. Materials Development and Application, 2011, 26(2): 49–54.
- [3] 宋园, 刘古月, 戴康. 改性氧化石墨烯对废水中重金属的吸附研究进展 [J]. 广东化工, 2018, 372(10): 140–143.
Song Y, Liu G Y, Dai K. Research progress of modified graphene oxide adsorption of heavy metals in wastewater [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 372(10): 140–143.
- [4] Wang H, Hu X J, Guo Y, et al. Removal of copper ions by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: external influences and adsorption mechanisms [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(8): 2447–2455.
- [5] Huang Z H, Zheng X Y, Lü W, et al. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2011, 27(12): 7558–7562.
- [6] Shen Y, Fang Q, Chen B L. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 49(1): 67–84.
- [7] Kudr J, Haddad Y, Richtera L, et al. Magnetic nanoparticles: from design and synthesis to real world applications [J]. Nanomaterials, 2017, 7(243): 1–29.
- [8] Hu X J, Liu Y G, Wang H, et al. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite [J]. Separation & Purification Technology, 2013, 108(3): 189–195.
- [9] Jabeen H, Kemp K C, Chandra V. Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles–graphene composite for the treatment of lead contaminated water [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 130(11): 429–435.
- [10] Chen H F, Cao Y, Wei E Z, et al. Facile synthesis of graphene nano zero-valent iron composites and their efficient removal of trichloronitromethane from drinking water [J]. Chemosphere, 2016, 146(10): 32–39.
- [11] Dong L, Yang J, Chhowalla M, et al. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(23): 7306–7316.
- [12] 杨在志, 傅小明. 纳米钴粉的制备技术及研究现状 [C]//2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集. 重庆: 中国仪器仪表学会仪表材料分会, 2011: 3.
Yang Z Z, Fu X M. Preparation technology and research status of nano-cobalt powder [C]//Proceedings of 2011 China Functional Technology and Industry Forum. Chongqing: Instrument Functional Materials Society of China Instrument and Control Society, 2011: 3.
- [13] Vuijk H D, Brader J M, Sharma A. Effect of anisotropic diffusion on spinodal decomposition [J]. Soft Matter, 2018, 15(6): 1319–1326.
- [14] Hyungsoo C, Sungho P, Jang H G. Chemical vapor deposition of cobalt using novel cobalt(I) precursors [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(2): 267–270.
- [15] Sonia B, Russ M, Meisner J, et al. Atom tunnelling in the reaction $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ and its astrochemical relevance [J]. Faraday Discussions, 2016, 195(1): 69–80.
- [16] Han H L, Yin W Z, Yao J, et al. Effect and mechanism of citric acid on flotation separation of siderite and hematite [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2019, 23(4): 311–323.
- [17] Shinohara S, Eom N, Teh E J, et al. The role of citric acid in the stabilisation of nanoparticles and colloidal particles in the environment: measurement of surface forces between hafnium oxide surfaces in the presence of citric acid [J]. Langmuir, 2018, 34(8): 2595–2605.
- [18] Ghazanfari M R, Kashefi M, Shams S F, et al. Perspective of Fe_3O_4 nanoparticles role in biomedical applications [J]. Biochemistry Research International, 2016, 2016: 7840161.
- [19] Li Y L, Zhao J Z, Su X D, et al. A facile aqueous phase synthesis of cobalt microspheres at room temperature [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2009, 336(1): 41–45.
- [20] Elsabawy K M. 2D-growth rate promotion of graphene via intensive Nd-laser/sonication irradiations [J]. Radiation Science and Technology, 2017, 2(2): 25–29.
- [21] 王玉棉, 李军强, 刘鹏成. 乙二醇还原制备超细钴粉 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2005, 4(4): 38–40.
- [22] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Correction to improved synthesis of graphene oxide [J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 4806–4814.
- [23] Sato T, Iijima T, Seki M, et al. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1987, 65(2/3): 252–256.
- [24] Zong Y, Sun Y, Meng S Y, et al. Doping effect and oxygen defects boost room temperature ferromagnetism of Co-doped ZnO nanoparticles: experimental and theoretical studies [J]. RSC Advances, 2019, 9(40): 23012–23020.
- [25] Ge H C, Ma Z W. Microwave preparation of triethylenetetramine modified graphene oxide/chitosan composite for adsorption of Cr(VI) [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 131(20): 280–287.
- [26] Sedaghat S, Ahadian M M, Jafarian M, et al. Model fuel deep-desulfurization using modified 3D graphenic adsorbents: isotherm, kinetic and thermodynamic study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(24): 10341–10351.