

磁性氧化石墨烯的制备及其对亚甲基蓝 吸附性能研究

单凤君¹ 李 森¹ 田俊平^{2*}

(1. 辽宁工业大学化学与环境工程学院, 锦州 121001;
2. 河北经贸大学管理科学与工程学院, 石家庄 050061)

摘 要 为改善氧化石墨烯(GO)对染料废水中亚甲基蓝(MB)的吸附和分离性能,采用改进的 Hummers 法、机械共混和一步沉淀法制备了磁性氧化石墨烯(MGO)复合材料,通过场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪对 MGO 进行了表征,考察了 pH、吸附温度、GO 质量浓度和纳米 Fe_3O_4 质量浓度对 MGO 吸附 MB 的影响,并对吸附动力学曲线和吸附等温线进行拟合。结果表明:吸附动力学符合准二级动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附模型;MGO 在温度 303K、308K 和 313K 对 MB 的最大饱和吸附量分别为 2.039mg/g、2.071mg/g 和 2.048mg/g。MGO 对 MB 的吸附是以物理吸附为主的吸热反应。

关键词 磁性氧化石墨烯, 纳米 Fe_3O_4 , 亚甲基蓝, 吸附, 动力学, 热力学

Synthesis of MGO composite and adsorption performance for MB

Shan Fengjun¹ Li Miao¹ Tian Junping²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology,
Jinzhou 121001; 2. College of Management Science and Engineering, Hebei University of
Economics and Business, Shijiazhuang 050061)

Abstract In order to enhance the adsorption and separation property of graphene oxide (GO) for methylene blue (MB), a magnetic graphene oxide (MGO) nanocomposite loaded with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles was synthesized by modified hummers and mechanical blending with one-step precipitation. It was characterized by FESEM, XRD and FT-IR. Batch adsorption study were performed to investigate the effects of solution pH, adsorption temperature, GO concentration and Fe_3O_4 concentration on the adsorption of MB onto MGO. The adsorption isotherms and kinetics were also studied. The results showed that the adsorption of MB onto MGO fitted well to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model better fitted for the result of the adsorption equilibrium. The ideal maximum adsorption capacity was calculated as 2.039mg/g, 2.071mg/g and 2.048mg/g under 303K, 308K and 313K, respectively. The adsorption of MB onto MGO was mainly physical adsorption.

Key words magnetic graphene oxide, nano- Fe_3O_4 , methylene blue, adsorption, kinetics, thermodynamics

纺织业面临的主要问题之一是生产过程中产生大量有色废水。废水中大部分染料对生物体有毒害,不经过处理直接排放会影响生态系统^[1]。亚甲基蓝(MB)是一种使用广泛的阳离子染料,对人类健康有危害^[2]。此外,溶液中的染料会阻碍光的透过率,降低水生植物的光合作用^[3],将其从溶液中去除非必要。染料废水处理方法主要有生物降解^[4-5]、光催化^[6-7]、膜过滤^[8]、化学氧化^[9]和吸

附^[10-11]等。在众多方法中,吸附法以操作简单、有效、效率高、经济性和环境友好^[12-14]等优势被广泛应用于染料废水的处理。

氧化石墨烯(GO)和石墨烯基复合材料具有巨大的比表面积、大量的活性区域和良好的分散性,作为环境净化的新型吸附剂备受关注。GO 含有羧基、羟基和环氧基等亲水性含氧官能团,易与亲水或憎水化合物结合^[15]。但 GO 及其复合物作为吸附

基金项目:工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金(KLIEEE-05-03)

作者简介:单凤君(1971-),女,博士,副教授,研究方向为环境材料的制备与研究。

联系人:田俊平(1985-),女,博士,从事环境污染物的纳米传感检测工作。

剂在水溶液中难以富集和分离^[16], Fe_3O_4 纳米颗粒作为最普通的磁性材料, 常用来修饰或功能化不同类型的吸附剂, 如金属有机骨架材料、导电聚合物、分子印迹材料及碳纳米结构材料等^[17]。

本研究采用改进的 Hummers 法合成 GO, 并采用操作简单、快速的方法赋予其磁性, 成功制备磁性氧化石墨烯(MGO), 将 MGO 用于处理 MB 废水。研究了 MGO 对 MB 吸附的影响因素以及 MGO 对 MB 的等温吸附、动力学及热力学性能, 为 MGO 磁性材料应用于染料废水处理提供实验基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨粉, 粒度 $60 \sim 100 \mu\text{m}$; 纳米 Fe_3O_4 , 粒度 50 nm ; KMnO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、MB 等均为分析纯。

X 射线衍射分析仪(XRD, Rigaku D/MAX PC2500 型), 日本理学株式会社; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TNZ1-IR200 型), 美国 PE 公司; 场发射扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss Sigma 500 型), 美国 FEI 公司; 可见分光光度计(721 型), 上海仪电分析仪器有限公司; 水浴恒温振荡器(WHY-2 型), 金坛市大地自动化仪器厂。

1.2 MGO 的制备

采用改进的 Hummers 法^[18]制备 GO。

采用机械共混和一步共沉淀法制备 MGO, 具体制备过程如下: 将一定质量的 GO 加入到一定体积的蒸馏水中, 超声分散形成第一均相溶液; 将一定质量的纳米 Fe_3O_4 粉末加入到 1 mol/L 的稀 HNO_3 中, 超声混合, 形成第二均相溶液; 将第二均相溶液逐滴加入到第一均相溶液中, 得到混合溶液; 将混合溶液进行固液分离, 真空干燥得到 MGO。

1.3 吸附实验

1.3.1 静态吸附实验

称取一定量的 MGO, 置于 50 mL MB 初始质量浓度为 $5 \sim 25 \text{ mg/L}$ 的锥形瓶中, 在转速 150 r/min 、不同 pH 和温度 $298 \sim 313 \text{ K}$ 条件下, 振荡 $20 \sim 200 \text{ min}$ 后, 迅速用磁铁分离吸附剂。取 2 mL 上清液, 以转速 10000 r/min 高速离心分离后, 用可见分光光度法测定吸光度, 计算 MGO 对 MB 的吸附量、平衡吸附量和去除率^[19]。

1.3.2 吸附动力学实验

在 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 0.44 g MGO 和 50 mL 质量浓度为 18.5 mg/L 的 MB 溶液, 在 25°C 、转速 150 r/min 条件下置于恒温振荡箱中分别振荡

20 min 、 40 min 、 60 min 、 80 min 、 100 min 、 120 min 、 140 min 、 160 min 、 180 min 和 200 min , 迅速用磁铁分离吸附剂, 然后将上清液以转速 10000 r/min 高速离心分离后, 用可见分光光度法测定吸光度, 检测吸附过程中 MGO 对废水中 MB 吸附量的变化, 考察对 MB 的吸附动力学特征。

1.3.3 吸附等温线的绘制

基于响应面优化得到的最佳吸附条件, 分别配制质量浓度 0 mg/L 、 5 mg/L 、 10 mg/L 、 15 mg/L 、 20 mg/L 和 25 mg/L 的 MB 溶液, 称取 0.44 g 干燥 MGO 样品, 分别加入到 50 mL 上述溶液中, 在 25°C 、转速 150 r/min 条件下于恒温振荡箱中振荡 120 min 后, 迅速用磁铁分离吸附剂, 然后将上清液以转速 10000 r/min 高速离心分离后, 用可见分光光度法测定吸光度, 计算溶液中剩余 MB 质量浓度, 以饱和吸附量对质量浓度作图, 得到吸附等温线。

1.3.4 吸附热力学实验

准确称取 4 份 MGO(每份 0.44 g), 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 再加入质量浓度 18.5 mg/L 的 MB 溶液 50 mL , 置于恒温振荡箱中分别在 303 K 、 313 K 、 323 K 温度下以 150 r/min 转速振荡不同时间, 迅速用磁铁分离吸附剂, 然后将上清液以转速 10000 r/min 高速离心后, 用可见分光光度法测定吸光度, 计算 MGO 对 MB 的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 MGO 的表征

2.1.1 FESEM 分析

图 1 为 GO 和 MGO 的 FESEM 图。由图 1(a)可以看出, GO 表面有许多褶皱, 呈不规则的片层结构, 这些特点使得 GO 具有大比表面积和丰富的活性位点。由图 1(b)可以看出, 圆形或不规则的纳米 Fe_3O_4 粒子不均匀地分散在 GO 表面, 表明纳米 Fe_3O_4 成功负载到 GO 表面, 可能导致有效活性吸附表面积的增长, 有利于吸附效率的提高^[15, 20]。

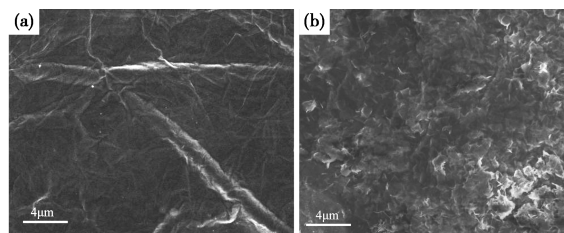


图1 GO(a)和MGO(b)的FESEM图

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 GO 和 MGO 的 XRD 谱图。由图可知:

衍射角 $2\theta = 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.3^\circ, 56.3^\circ$ 和 62.8° 处的衍射峰, 分别对应 Fe_3O_4 纯立方尖晶石晶体结构的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面^[21]; $2\theta = 26.4^\circ$ 处的衍射峰对应 GO 的 (100) 晶面。同时衍射峰向小方向偏移, 说明碳结构发生了晶格畸变, 氧化过程将大量官能团并入石墨的层间, 层与层之间距离变大, 使片层脱离石墨原来的堆积结构, 层间范德华力作用较弱, 使得单原子层或寡层的 MGO 被剥离, 因此, 增加了材料的比表面积和吸附位点。

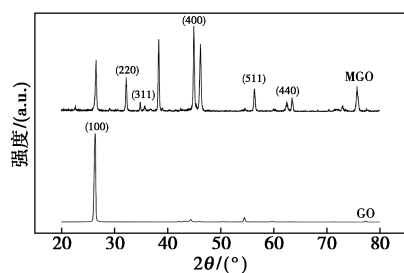


图 2 GO 和 MGO 的 XRD 谱图

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 为 GO 和 MGO 的 FT-IR 谱图。由图可以看出: GO 在 3330cm^{-1} 、 1723cm^{-1} 和 1523cm^{-1} 处都出现了特征吸收峰; 3330cm^{-1} 处对应 —C—OH 和 —OH 的伸缩振动; 1523cm^{-1} 处为石墨本身六边形“苯环”的 C=C 的吸收振动峰; 1723cm^{-1} 处为 GO 边缘羧基 —COOH 和羰基 C=O 的吸收振动峰^[22]。MGO 在 3610cm^{-1} 、 1379cm^{-1} 和 690cm^{-1} 处出现明显特征峰, 分别对应 —OH 、 C=C 和 Fe—O 的伸缩振动吸收峰^[23], 证明 GO 表面已经被赋予了磁性, GO 与纳米 Fe_3O_4 形成了比较稳定的复合材料。

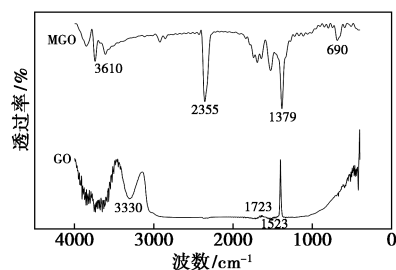


图 3 GO 和 MGO 的 FT-IR 谱图

2.2 各因素对 MGO 吸附 MB 的影响

2.2.1 pH 对 MB 去除率的影响

图 4 为 pH 对 MB 去除率的影响。由图可知: 在吸附时间分别为 40min 和 60min 时, 随着 pH 的增加, MGO 对 MB 的去除率先升高后降低, pH 明显影响 MGO 对 MB 的吸附; 在 $\text{pH}=5\sim6$ 范围内,

吸附效果较好, 也未对 MB 废水的后续处理带来不利影响。在吸附过程中, 溶液的初始 pH 不仅影响吸附剂表面电荷, 也影响 GO 的官能团及染料溶液的化学特性。

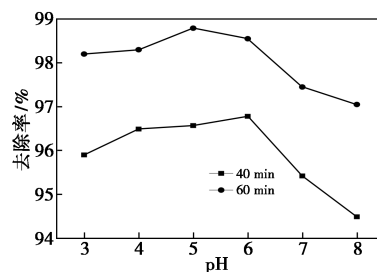


图 4 pH 对 MB 去除率的影响

2.2.2 温度对 MB 去除率的影响

在吸附时间 40min 条件下, 温度对 MB 去除率的影响见图 5。由图 5 可知: 在 $293\sim313\text{K}$ 范围内, 随着吸附温度的升高, MB 的去除率由 94.3% 升高至 99.29% ; 在 313K 时降至 98.38% 。表明 MGO 对 MB 的吸附以物理吸附为主, 吸附为放热过程, 而温度太高容易导致脱附。

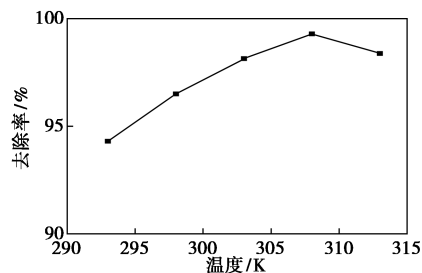


图 5 温度对 MB 去除率的影响

2.2.3 GO 质量浓度对 MB 去除率的影响

图 6 为 GO 质量浓度对 MB 去除率的影响。由图可知: 随着制备体系中 GO 质量浓度的增大, MB 的去除率逐渐提高; 当 GO 质量浓度为 4g/L 时, MB 的去除率达到 99.62% ; 而 GO 质量浓度大于 4g/L 时, MB 的去除率不再增加, 甚至降低。在实际应用中, 考虑到成本及吸附效率, 吸附剂投加量不能无限增加。原因是 GO 表面含有大量含氧官能团

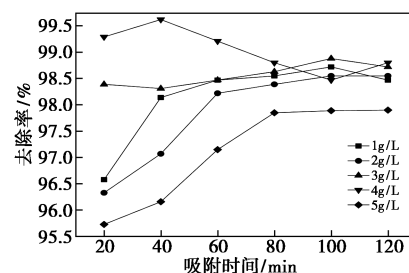


图 6 GO 质量浓度对 MB 去除率的影响

(如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$),呈现负电性,通过静电吸引或络合与 MB 发生吸附。

2.2.4 纳米 Fe_3O_4 质量浓度对 MB 去除率的影响

图 7 为纳米 Fe_3O_4 质量浓度对 MB 去除率的影响。由图可知:随着制备体系中纳米 Fe_3O_4 质量浓度的增大,MB 的去除率逐渐提高;当纳米 Fe_3O_4 质量浓度为 4g/L 时,MB 的去除率达到 99.46% ;而当制备体系中纳米 Fe_3O_4 质量浓度大于 4g/L 时,MB 的去除率不再增大。由于吸附体系的 pH 大于 4, MGO 表面部分 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 质子化现象逐渐消失, $-\text{COOH}$ 电离生成 $-\text{COO}^-$,引起 MGO 表面带负电荷^[24],与带正电荷的 MB 发生电荷作用,使 MB 的去除率提高。但当 Fe_3O_4 质量浓度高到一定值时,纳米 Fe_3O_4 发生团聚因而影响去除效果。

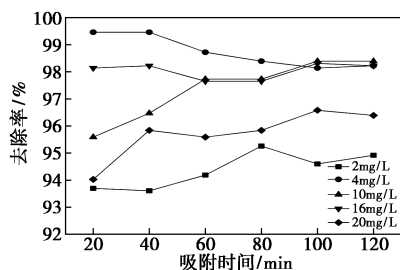


图 7 纳米 Fe_3O_4 质量浓度对 MB 去除率的影响

2.3 吸附动力学研究

不同温度下 MGO 对 MB 吸附动力学的影响见图 8。由图可以看出:在不同温度条件下, MGO 对 MB 的吸附量均随吸附时间的延长而增加;当吸附温度为 303K 和 308K 时,均在吸附时间为 140min 时达到吸附平衡, MGO 对 MB 的平衡吸附量分别为 2.059mg/g 和 2.066mg/g 。吸附温度为 313K 、吸附时间为 120min 时, MGO 对 MB 的吸附达到平衡,平衡吸附量为 2.046mg/g ,表明吸附温度越高,达到吸附平衡的时间越短,即吸附速率较快,但平衡吸附量有所降低。分析认为, MGO 对 MB 的吸附存在适宜的吸附温度范围,即 $303\sim 313\text{K}$ 。

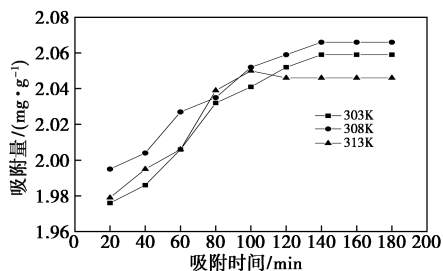


图 8 不同温度条件下 MGO 对 MB 吸附动力学的影响

吸附动力学是研究吸附平衡前吸附质在固、液两相之间的分配规律,可反映吸附剂吸附目标物时吸附速率的快慢^[25]。本研究采用准一级和准二级动力学模型研究 MGO 对 MB 的吸附过程。吸附量计算方法、准一级动力学方程、准二级动力学方程分别见式(1)~式(3):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

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

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

式中, C_0 、 C_t 分别为溶液中 MB 的初始质量浓度和 t 时刻溶液中 MB 的质量浓度, mg/L ; V 为 MB 体积, L ; m 为 MGO 质量, g ; q_e 、 q_t 分别为平衡吸附量和 t 时刻的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min 。

利用准一级动力学模型、准二级动力学模型对实验数据进行拟合,拟合结果及拟合的动力学模型参数分别见图 9 和表 1。

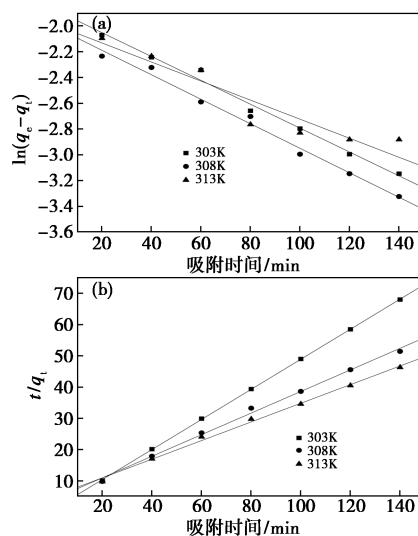


图 9 利用准一级(a)和准二级(b)动力学模型拟合的 MGO 吸附 MB 的吸附动力学曲线图

由表 1 可以看出:准一级动力学模型拟合的直线相关系数 R 为负值,为负相关,绝对值均小于 0.995 ,准一级动力学反应速率常数 k_1 随着温度的升高先增大后减小,表明 MGO 吸附 MB 过程中,在一定范围内温度对吸附过程提供了重要的推动力^[26]。但准一级动力学模型计算的平衡吸附量与实验测量值相对误差较大,说明准一级动力学模型不能准确地描述 MGO 对 MB 的吸附过程。准二级

表 1 不同温度条件下 MGO 吸附 MB 的准一级、准二级动力学模型参数

项目	303K	308K	313K
q_e 实验值/(mg·g ⁻¹)	2.039	2.071	2.048
准一级动力学模型参数			
k_1/min^{-1}	0.0213	0.0219	0.0170
R	-0.99251	-0.99454	-0.94269
q_e 计算值/(mg·g ⁻¹)	2.836	2.808	3.177
相对误差/%	28.1	26.2	35.5
准二级动力学模型参数			
$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	0.288	0.345	0.426
R	0.9996	0.9997	0.9996
q_e 计算值/(mg·g ⁻¹)	2.079	2.082	2.063
相对误差/%	1.92	0.53	0.73

动力学模型拟合的直线相关系数 R 为正值, 为正相关, 绝对值均大于 0.999, 准二级动力学反应速率常数 k_2 随着温度的升高增大, 并且准二级动力学模型计算出的平衡吸附量非常接近实验测量值(相对误差较小, 均低于 2%), 说明准二级动力学模型能较准确地描述 MGO 对 MB 的吸附过程。

2.4 等温吸附模型研究

在 3 个 150mL 的锥形瓶中分别加入等量 MGO 和浓度相同的 MB 溶液, 在吸附温度为 303K、308K 和 313K 下振荡, 直至达到吸附平衡。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合, 拟合结果见图 10^[25], MGO 吸附 MB 的等温吸附模型参数见表 2。

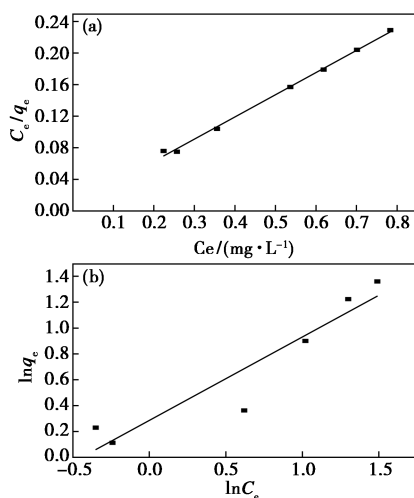


图 10 利用 Langmuir(a)和 Freundlich(b)模型拟合的吸附等温线图

表 2 MGO 吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

Langmuir 模型参数			Freundlich 模型参数		
$q_m/$ (mg·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	R_L^2	$K_F/$ (L·mg ⁻¹)	n	R_F^2
3.5574	41.3383	0.9967	1.3306	1.5514	0.8895

注: q_m 为单层饱和吸附量。

Langmuir 等温吸附方程、Freundlich 等温吸附方程分别见式(4)~(5):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

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

式中, C_e 为平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; $q_{\max}$ 为最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附常数, L/mg; n 为 Freundlich 吸附系数。

由拟合的模型可知, Langmuir 等温方程为 $y = 0.0066 + 0.2811x$, Freundlich 等温方程为 $y = 0.2856 + 0.6446x$ 。由表 2 可以看出, 由 Langmuir 模型拟合的相关系数 $R_L^2 = 0.9967$, 由 Freundlich 模型拟合的相关系数 $R_F^2 = 0.8895$, $R_L^2 > R_F^2$, 显然 Langmuir 等温吸附方程的相关系数更接近 1, 拟合效果较好, 故用 Langmuir 等温吸附模型描述 MGO 对 MB 溶液的吸附更合适。

2.5 吸附热力学研究

热力学可以描述 MGO 吸附 MB 过程的能量变化。通过吸附热力学分析可以了解吸附过程的驱动力和方向, 推断和了解吸附过程中的微观变化。根据范特霍夫(Van't Hoff)方程[见式(6)]^[27]可以计算出标准焓变和标准熵变的值, 计算方法见式(7)。

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

式中, k_L 为平衡常数; R 为气体常数; ΔH^0 为标准焓变, kJ/mol; ΔS^0 为标准熵变, J/(mol·K); ΔG^0 为自由能, kJ/mol, T 为绝对温度, K。

以 $1/T$ 对 $\ln k_L$ 作图, 利用 Van't Hoff 方程拟合的 MGO 吸附 MB 的动力学曲线图见图 11。

MGO 吸附 MB 的热力学参数见表 3。由表 3 可以看出: $\Delta H^0 > 0$, 说明 MGO 吸附 MB 的过程是放热反应^[28]; ΔS^0 为正, 表明 MGO 吸附 MB 的自由能增加, 且吸附过程中固液接触面的混乱程度增加; ΔG^0 为负, 表明 MGO 吸附 MB 反应过程可自发进行, 随着温度的升高, ΔG^0 的绝对值先减小后

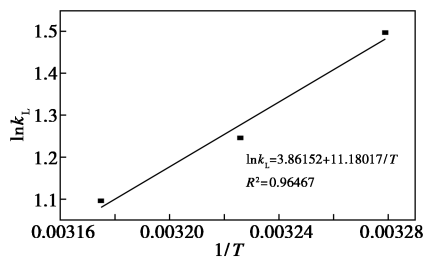


图 11 利用 Van't Hoff 方程拟合的 MGO 吸附 MB 的动力学曲线图($T=303\text{K}$, 308K 和 313K)

表 3 MGO 吸附 MB 的热力学参数

吸附剂	$\Delta H^0 /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0 / [\text{J} \cdot$ ($\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
			303K	308K	313K
MGO	92.952	32.105	-83.16	-83.00	-83.84

增加,表明 MGO 吸附 MB 有适宜的吸附温度。

3 结论

(1)MGO 对 MB 具有极高的去除率。GO 和 MGO 具有相似的薄片褶皱结构。MGO 含有羧基、羰基、羟基和环氧基等含氧基团。

(2)MGO 对 MB 的吸附依赖于 MB 溶液的 pH。当溶液 $\text{pH}=5\sim 6$ 、温度为 308K 、纳米 Fe_3O_4 和 GO 分散液质量浓度均为 4g/L 时,MB 的去除率达到 99.46% 。MGO 对 MB 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型,吸附量可达 3.5574mg/g ,并且吸附后的材料易于固液分离。

(3)MGO 对 MB 的吸附不是单纯的物理吸附,该吸附具有吸热和自发的属性,符合准二级动力学模型。MGO 可以作为去除低浓度 MB 废水的高效吸附剂。

参考文献

- [1] Elham Bashtani, Amirhassan Amiri, Mehdi Baghayeri. A nanocomposite consisting of poly (methyl methacrylate), grapheme oxide and Fe_3O_4 nanoparticles as a sorbent for magnetic solid-phase extraction of aromatic amines[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(1): 14-21.
- [2] Hassan Aghdasinia, Hossein Rahbari Asiabi. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) by Iranian natural clays from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(5): 218-231.
- [3] 姚时,张鸣帅,李林漩.茶渣负载纳米四氧化三铁复合材料制备及其对亚甲基蓝的吸附机理[J].环境化学, 2018, 37(1): 96-107.
- [4] 李超,尹儿琴,唐思远.UASB-A/O 耦合工艺处理高含氮印染

- 废水中试[J].环境科学研究, 2014, 27(7): 733-741.
- [5] Jin Y, Gan G J, Yu X Y. Isolation of viable but non-culturable bacteria from printing and dyeing wastewater bioreactor based on resuscitation promoting factor[J]. Current Microbiology, 2017, 74(7): 787-797.
- [6] Yu Xiaochen, Li Zhe, Dang Kuaile. Photocatalytic degradation of methylene blue with Co alloyed CdZnS nanoparticles[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(10): 8729-8737.
- [7] Hassan Esmaili, Amir Kotobi, Saeed Sheibani. Photocatalytic degradation of methylene blue by nanostructured Fe/FeS powder under visible light[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25(2): 244-252.
- [8] 张润楠,李亚飞,苏延磊.氨基化氧化石墨烯界面聚合制备超薄复合纳滤膜[J].化工学报, 2018, 69(1): 435-445.
- [9] 陈志铮,刘勇弟,化艳娇.光催化氧化($\text{UV} + \text{TiO}_2$)法处理印染废水生化出水及其各类有机物去除[J].环境化学, 2013, 32(9): 1792-1797.
- [10] 陈齐亮,王赛丹,张佳.常压下 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 磁性复合材料的制备及其对亚甲基蓝的吸附[J].化工进展, 2018, 37(2): 767-774.
- [11] Xu Hongliang, Liu Jinghao, Chen Pei. Preparation of magnetic kaolinite nanotubes for the removal of methylene blue from aqueous solution[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018, 28(3): 790-799.
- [12] Zhao Qihang, Xing Yongxing, Liu Zhiliang. Synthesis and characterization of modified BiOCl and their application in adsorption of low-concentration dyes from aqueous solution[J]. Nanoscale Res Lett, 2018, 13(1): 69-81.
- [13] Yan Shu, Pan Yiming, Wang Lu. Synthesis of low-cost porous ceramic microspheres from waste gangue for dye adsorption [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2018, 1(7): 34-40.
- [14] 田秀枝,王宏龙,闰德东.VNA 改性壳聚糖对阴离子染料普施安红的吸附性能[J].功能高分子学报, 2018, 28(4): 410-416.
- [15] Pu Shengyan, Xue Shengyang, Yang Zeng. In situ co-precipitation preparation of a superpara magnetic graphene oxide/ Fe_3O_4 nanocomposite as an adsorbent for wastewater purification: synthesis, characterization, kinetics, and isotherm studies[J]. Environ Sci Pollut Res, 2018, 25(6): 17310-17320.
- [16] 刘闯,黄力群,谢毅.磁性氧化石墨烯同时吸附砷(V)和镉的性能研究[J].环境工程, 2015, 33(12): 165-169.
- [17] Nur Hidayati Othman, Nur Hashimah Alias, Munawar Zaman Shahrudin. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 2803-2811.
- [18] 陆军,王建国,赵美峰,等.氧化石墨烯的制备及电化学性质研究[J].材料导报 B, 2014, 28(11): 28-31.
- [19] 成岳,肖治国,余宏伟.氨基化修饰介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 磁性吸附剂的制备及吸附性能的研究[J].功能材料, 2017, 48(12): 12135-12142.
- [20] Mohammad Kazem Mohammadi Nodeh, Sara Soltani, Syed

- Shahabuddin, Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of magnetic polyaniline/graphene oxide based nanocomposites for ciprofloxacin removal from water[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018, 28(3): 1226-1234.
- [21] 闰洪志, 杨晓超, 张斌. 磁性氧化石墨烯对水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究[J]. 黑龙江大学学报, 2016, 33(5): 656-663.
- [22] 黄华栋, 倪自丰, 黄国栋, 等. 氧化石墨烯的制备及复合材料的性能研究[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2015, 38(4): 675-680.
- [23] Saeid Nazari, Ashraf Mehri, Asma Sepehri Hassannia, Fe_3O_4 -modified graphene oxide as a sorbent for sequential magnetic solid phase extraction and dispersive liquid phase microextraction of thallium[J]. Microchim Acta, 2017, 184(9): 3239-3246.
- [24] 汪伟轩, 潘丽婷, 杨小荣. PSSMA 修饰磁性氧化石墨烯对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. 精细化工, 2018, 35(5): 857-865.
- [25] 黄丽, 陈征贤, 黄怀国, 等. HTIVAC 改性膨润土吸附水中六价铬的动力学和热力学研究[J]. 矿产综合利用, 2017, 38(1): 113-118.
- [26] 郭俊元, 王彬. HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1183-1186.
- [27] 丁杰, 沙焕伟, 赵双阳. 磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺吡啶吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3691-3700.
- [28] 朱双, 盛广宏, 王诚诚. 粉煤灰/氧化石墨烯复合材料吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1858-1864.

收稿日期: 2018-08-18

修稿日期: 2010-10-02

(上接第 176 页)

硅橡胶的扭矩为 $3.0\text{dN}\cdot\text{m}$, 半硫化时间为 7.3min , 反应速度常数为 0.25 , 具有较好的硫化性能。

参考文献

- [1] 陈伟方. 加成型双组份液体硅橡胶的性能和应用[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(6): 1-6.
- [2] 谭必恩, 张廉正, 郝志刚, 等. 加成型有机硅橡胶硫化过程的研究[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(4): 8-11.
- [3] 徐志君, 范元蓉, 唐颂超. 加成型液体乙烯基硅橡胶的研制[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 9-11.
- [4] 章坚, 叶全明. 双组分加成型硅橡胶电子灌封料的制备[J]. 有机硅材料, 2009, 23(1): 31-35.
- [5] 冯圣玉, 于淑歧, 王兴东, 等. 加成型高温硫化硅橡胶抑制剂的
- 研究[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(5): 318-321.
- [6] 黄小珑, 沈之荃, 杨慕杰. 制备单组分加成型硅橡胶用的新抑制剂-苯乙炔[J]. 今日科技, 1992(9): 31-33.
- [7] 刘丽萍, 钱黄海, 刘国林, 等. 高温硫化加成型硅橡胶进展[J]. 材料工程, 2010(8): 92-96.
- [8] 刘丽萍, 钱黄海, 苏正涛. 添加型抑制剂对高温硫化加成型硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2011, 25(3): 157-160.
- [9] 张郑, 沈忱, 张春晖, 等. 炔醇抑制剂/加成型液体硅橡胶体系的硫化动力学研究[J]. 有机硅材料, 2016, 30(5): 369-374.
- [10] Batch Gibson L, Macosko Christopher W, Kemp Daniel N. Reaction kinetics and injection molding of liquid silicone rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(2): 218-233.

收稿日期: 2018-07-16

修稿日期: 2019-10-24

(上接第 181 页)

- [12] Zhao D, Chen L, Sun M, et al. Preparation and application of magnetic graphene oxide composite for the highly efficient immobilization of $\text{U}(\text{VI})$ from aqueous solutions[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 306: 221-229.
- [13] 宋永强, 张秀玲, 张丽娟等. 离子液体辅助水热法制备 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 493-497.
- [14] 李东坤, 单凤君, 王双红. 氧化石墨烯基复合材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(2): 149-153.
- [15] 范文娟, 常会. 磁性 Fe_3O_4 /膨胀石墨对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(11): 2169-2177.
- [16] 魏金枝, 陈芳妮, 孙晓君, 等. 氨基修饰磁性氧化石墨烯吸附离子型染料性能[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 2020-2026.
- [17] 罗海燕, 周靖, 张燕娟, 等. 氧化石墨烯的制备及其对罗丹明 B 的吸附性能[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 172-180.
- [18] 李红玑, 周孝德, 张建民, 等. 活化 ATP 对重金属离子 Cr^{6+} 的吸附动力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 164-167.
- [19] 马应霞, 金朋生, 邵文杰, 等. 表面接枝端羟基聚酰胺-胺的磁性氧化石墨烯对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附性能[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 234-239.
- [20] 王乐乐, 黄国林, 吕婷婷, 等. 磁性氧化石墨烯/壳聚糖纳米复合材料的制备及其对 UO_2^{2+} 的吸附性能[J]. 原子能科学技术, 2017, 51(10): 1734-1741.

收稿日期: 2019-05-13