

GO/Fe₃O₄/有机胺复合材料的制备及对结晶紫染料的吸附性能

亢玺阳 杨清香 王立杰 宋海媚 张 琰 董梦果 陈志军*

(郑州轻工业学院, 郑州 450000)

摘要: 用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯, 用乙二胺、乙二胺与丁二胺/己二胺混溶来改性氧化石墨烯。用水热法制备了 Fe₃O₄, 并用物理混合法制备了 GO/Fe₃O₄/有机胺的三元复合体系。用透射电镜、扫描电镜、红外光谱、热重分析、X 射线衍射、VSM 和 XPS 等对所制得的样品进行了结构表征和性能测试, 研究了三元复合粒子对结晶紫染料的吸附性能及影响结晶紫染料吸附效果的因素。结果表明: 所制备的 Fe₃O₄ 的平均粒径约为 200 nm, 粒径分布均匀; 复合物中 GO 为典型的片状结构, GO 及有机胺的掺杂没有影响 Fe₃O₄ 的尖晶石结构; 复合物为超顺磁性, M_s 为 53.0 emu·g⁻¹。吸附结果表明: 石墨烯/Fe₃O₄/有机胺的三元复合材料对结晶紫染料的最大吸附量随浓度增大而增大, 而吸附结晶紫染料的移除率却随结晶紫染料浓度增大而减小, 并趋向一定值; 乙二胺和己二胺混溶比例为 5:1 的 GO/Fe₃O₄ 复合材料吸附性能最佳: 结晶紫浓度为 400 mg·L⁻¹, 最大吸附量为 164.3 mg·L⁻¹。

关键词: 氧化石墨烯; 四氧化三铁; 有机胺; 染料吸附

中图分类号: TQ424.3; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)08-1463-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.172

GO/Fe₃O₄/Organic Amine Composites: Preparation and Adsorption on Crystal Violet Dyes

KANG Xi-Yang YANG Qing-Xiang WANG Li-Jie SONG Hai-Mei

ZHANG Yan DONG Meng-Guo CHEN Zhi-Jun*

(Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Graphene oxide prepared by modified Hummers was modified by ethylenediamine, ethylenediamine and butanediamine/hexamethylenediamine miscibility. Fe₃O₄ was prepared by hydrothermal, and GO/Fe₃O₄/organic amine ternary complex system was prepared by physical mixing. The prepared samples were characterized by TEM, SEM, FT-IR, TG, XRD, VSM and XPS, the performance of ternary composite particles on the crystal violet dye adsorption was tested, and the adsorption properties of the ternary composite particles on the crystal violet dyes were studied. The results show that the prepared Fe₃O₄ have an average particle size of about 200 nm and a uniform particle size distribution; the graphene in the composite is a typical sheet-like structure; the doping of graphene and organic amine does not affect the spinel of Fe₃O₄ structure; the composite is superparamagnetic with M_s of 53.0 emu·g⁻¹. The results of adsorption showed that the maximum adsorption capacity of the ternary composite on the crystal violet dye increases with the increase of concentration, while the removal rate of crystal violet dye adsorption increases with the concentration of crystal violet dye decrease, and tend to a certain value. The best adsorption capacity of GO/Fe₃O₄ composites with 5:1 miscibility of ethylenediamine and hexamethylenediamine is: mass concentration of the crystal violet=400 mg·L⁻¹, maximum adsorption=164.3 mg·L⁻¹.

Keywords: graphene oxide; Fe₃O₄; organic amines; dye adsorption

收稿日期: 2018-03-08。收修改稿日期: 2018-04-17。

国家自然科学基金(No.21271160, 21401170)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chenzy@zzuli.edu.cn

0 引言

有机染料被广泛用于多个行业的材料着色,如:纺织、染色、造纸和纸浆、制革和油漆等,这些行业的工业废水如果不进行治理会含有过量的染料,而有机染料一般难以降解,并对生物体系造成严重危害而成为水体污染物^[1]。制备能够吸附有机染料的吸附剂是治理水体中有机染料污染的重要途径之一,目前吸附剂已成为治理水体污染的研究热点^[2-3]。有多种吸附剂被用于水体中染料分子的吸附移除过程,如:活性炭、壳聚糖、改性硅胶、硅藻土、聚合氧化铝、灰烬和天然粘土等^[4-6]。但是,这些吸附剂存在吸附量小,吸附染料后的吸附剂需要经过长时间静置沉降才能与水体分离,容易造成二次污染等缺点。因此,研究并开发一种吸附量高并能方便与水体分离的吸附剂,将对水体中染料污染治理具有重要的理论价值和社会经济价值。石墨烯或氧化石墨烯(GO)已被证实可以在某种程度上移除水体中的有机污染物^[7],但存在吸附量较小且难以将其与水体分离而导致严重二次污染等缺点^[8]。

本文制备了乙二胺(EDA)功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料,乙二胺与丁二胺/己二胺混溶功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料,通过胺类有机物对石墨烯的共价键修饰,得到结构更加稳定、比表面积更大且具有超顺磁性的吸附材料。该材料对结晶紫具有良好的吸附性能,且成本低,可简单和快速提取/再生,还可以通过外加磁场实现对吸附剂的快速磁分离从而移除水体中的有机染料^[9]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓硫酸购自洛阳市化学试剂厂;石墨粉、高锰酸钾、氢氧化钠、双氧水、三氯化铁、乙酸钠、氯化亚铁、乙二醇、无水乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺,以上药品试剂均为天津市风船化学试剂有限公司生产;氯仿、硝酸和盐酸购自烟台市双双化工有限公司;乙二胺购自天津市德恩化学试剂有限公司;丁二胺、锂购自阿拉丁试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮、己二胺购自天津市科密欧化学试剂有限公司;结晶紫购自国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯,除非特别说明均直接使用。实验用水为超纯水。

样品的 TEM 测试仪器为河南省表界面重点实验室的高分辨透射电子显微镜(型号:JEM-

2100UHR),加速电压为 200 kV。样品的 SEM 测试是用场发射扫描电子显微镜(型号:JSM-7001F),加速电压为 100 kV。使用德国 BRUKER 公司 TENSOR FTR 红外光谱仪,漫反射(DRS)测量,样品的结构及骨架振动用 KBr 做支撑片,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内测量红外吸收峰。使用美国公司 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 热重分析仪进行热分析(样品测试条件:氮气氛围下,加热速率为 10 °C·min⁻¹,气流速率 200 mL·min⁻¹,温度范围为 30~800 °C)。使用德国 BRUKER 公司 AXS D8 X 射线衍射仪(样品测试条件:Cu K α , λ =0.154 nm,电压 35 kV,电流 20 mA,2 θ 扫描范围为 5°~90°,步长 0.02°)对制备的样品进行表征。在上海大学测试中心使用高场振动样品磁强计(LS7307-939)设定在 27°C 测量磁化强度。使用配备有使用微聚焦 Al K α 线(1 486.6 eV)单色化 X 射线源和半球形电子分析仪的 Thermo Scientific Escalab 250Xi 光谱仪获得 X 射线光电子能谱(XPS)。

1.2 制备与测试

1.2.1 氧化石墨烯的制备

参照文献^[10-11]制备氧化石墨烯将 69 g 的浓硫酸(质量分数 98%)倒入 500 mL 三口瓶中,冰浴 15 min,将 2.0 g 石墨粉缓慢加入到浓硫酸中,冰浴 30 min,继续缓慢加入 8.0 g 高锰酸钾,加完后将装置放入 35 °C 水浴中,搅拌 12 h。搅拌后缓慢加 6 次水,每次 46 mL,在 35 °C 条件下搅拌 2 h。然后缓慢加入 25 mL 30%的 H₂O₂ 继续搅拌 15 min,反应暂停。把黄色溶液倒进离心管中用离心机离心 5 min,转速 8 000 r·min⁻¹。将得到的黄色粘稠物用稀盐酸(150 mL 盐酸与 900 mL 水配制)洗涤 6 次,最后将流动性较强的黄色粘稠物均匀涂在玻璃板上,70 °C 下烘干。

注意:加高锰酸钾必须缓慢!用时 1~2 h。

1.2.2 乙二胺修饰氧化石墨烯

量取 400 mL 的乙二胺,加入到 1 000 mL 三口烧瓶中。在氮气氛围中加 350 mg 的锂(碎块),待锂完全溶解后,升高温度(< 30 °C)使溶液逐渐变为深蓝色,搅拌至溶液由深蓝色变为灰白色。向反应体系中加入 400 mg 自制的 GO,升温至 50 °C 搅拌 12 h。加入 75 mL 甲醇和 250 mL 水,将反应悬浮液过滤,乙醇和水各洗 3 次,60 °C 下真空干燥 12 h。得到乙二胺功能化的 GO^[12]。

实验过程中发现如果先加锂,使锂在乙二胺中

溶解,在升温的过程中溶液的颜色由深蓝色变为灰白色,然后加石墨烯,可以得到稳定的石墨烯悬浮液。造成上述现象的原因是锂首先与乙二胺发生反应,生成单取代的锂胺衍生物作为亲核试剂进攻石墨烯的C=C,生成乙二胺功能化的石墨烯。为了消除石墨烯物理吸附乙二胺的影响,用过量的醇和蒸馏水反复洗产物。

1.2.3 乙二胺和丁二胺混溶修饰氧化石墨烯

先将丁二胺(m.p. 27~28 °C)熔化为液体。用量筒量取 120 mL 的乙二胺和 30 mL 的丁二胺,加入到 500 mL 的三口烧瓶中。在氮气氛围中加 130 mg 的锂,待锂完全溶解后,升高温度(<30 °C)使溶液逐渐变为深蓝色。搅拌至溶液由深蓝色逐渐变为灰白色。向反应体系中加入 150 mg 自制的 GO,升温至 50 °C,搅拌 12 h,之后加 28.2 mL 甲醇和 93.8 mL 水。将反应悬浮液过滤,乙醇和水各洗 3 次,60 °C 下真空干燥 12 h。得到乙二胺和丁二胺混溶功能化的 GO。依次再制备 $V_{\text{乙二胺}}:V_{\text{丁二胺}}=2:1, 3:1, 5:1, 6:1$ 的混溶功能化 GO。

1.2.4 乙二胺和己二胺混溶修饰氧化石墨烯

先将己二胺(m.p. 39~43 °C)熔化为液体。量取 160 mL 的乙二胺和 40 mL 的丁二胺,加入到 500 mL 三口烧瓶中。在氮气氛围中加 200 mg 的锂,待锂完全溶解后,升高温度(< 30 °C)使溶液逐渐变为深蓝色,搅拌至溶液由深蓝色逐渐变为灰白色。向反应体系中加入 200 mg 自制的 GO,升温至 50 °C,搅拌 12 h。之后加 37.5 mL 甲醇和 125 mL 水。将反应悬浮液过滤,乙醇和水各洗 3 次,60 °C 下真空干燥 12 h。得到乙二胺和己二胺混溶功能化的 GO。依次制备 $V_{\text{乙二胺}}:V_{\text{己二胺}}=2:1, 3:1, 5:1, 6:1$ 的混溶功能化 GO。

1.2.5 四氧化三铁的制备

称量 1.800 3 g FeCl₃·6H₂O, 2.002 5 g 乙酸钠, 1.006 1 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解在 50 mL 乙二醇中,搅拌成均匀透明澄清液体。然后将液体转移至高压釜中,200 °C 下反应 8 h。倒出反应釜中的液体,磁铁分离,乙醇洗 3 次,60 °C 下真空干燥^[13-15]。

1.2.6 复合物的制备

称量 0.50 g 氨基化 GO 分散在 40 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中,称量 0.40 g Fe₃O₄ 分散在 60 mL 氯仿中,搅拌、超声使其形成均匀分散液。4 h 后将复合物用无水甲醇洗涤 3 次,磁铁分离,60 °C 下真空干燥。将上述的复合物进行编号:乙二胺功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料(E),乙二胺和丁二胺混溶功能

化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料(体积比为 2:1、3:1、4:1、5:1 和 6:1 分别标记为 B1、B2、B3、B4 和 B5),乙二胺与己二胺混溶功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料(体积比为 2:1、3:1、4:1、5:1 和 6:1 分别标记为 H1、H2、H3、H4 和 H5)。

1.2.7 时间对吸附染料质量浓度的影响

称量 50 mg 结晶紫置入 100 mL 棕色容量瓶中,定容、超声。将制备的有机胺功能化的 GO/Fe₃O₄ 复合材料各称量 20 mg,倒入 50 mL 离心管中,将配制好的结晶紫染料取 25 mL 倒入离心管中,恒温振荡。每隔 1 h 取一次液体,磁铁分离,取上层澄清液体用紫外光谱测试吸附染料的质量浓度。

1.2.8 染料的质量浓度对吸附染料浓度的影响

选取编号为 E、B4 和 H4 这 3 个样品各称量 10 mg 放入 50 mL 离心管中。配制质量浓度为 100、200、300、400、500 mg·L⁻¹ 的结晶紫染料,取 10 mL 入离心管中,恒温振荡。过夜,磁铁分离,取上层澄清液体用紫外光谱测试吸附染料的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 TEM 和 SEM 分析

图 1 GO、Fe₃O₄ 和复合材料 E 的 TEM 图。从图 1a 可以看出,GO 是片状的,具有多层结构,表面光滑,片层明显起皱。层与层之间的相互折叠和 GO 极薄的平面结构产生较大的比表面积,这有利于提高吸附能力。由于 GO 的长度相对较长并且具有仅几纳米薄的厚度,所以石墨烯纳米薄片在溶剂中表现出最低的能量并彼此折叠。在 TEM 照片中可以清楚地看到,石墨烯纳米片具有大的对比度的暗线,应是折叠的多层石墨烯氧化物。基于分析,制备的样品具

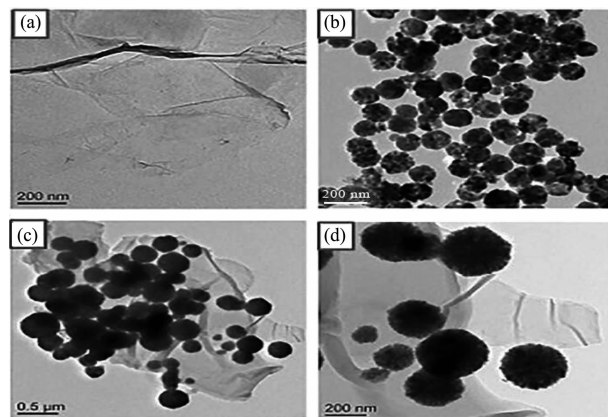


图 1 GO (a)、Fe₃O₄ (b)和复合材料 E (c~d)的 TEM 图
Fig.1 TEM images of GO(a), Fe₃O₄ (b) and composites E (c~d)

有 GO 的形态特征。从图 1b 看出, Fe_3O_4 的形状是球形的, 具有均匀的粒度, 平均粒径约为 200 nm。从图 1c 和 1d 可以看出, 复合材料 E 中的 Fe_3O_4 很好地固定在样品中薄薄的 GO 片层上。GO 片层不仅可以防止 Fe_3O_4 微球的团聚, 而且可以很好地分散这些氧化物微球, 并且还可以显著增强复合材料的比表面积, 提高复合材料的吸附性能。

图 2 为复合材料 E、B4 和 H4 的 SEM 图。从图

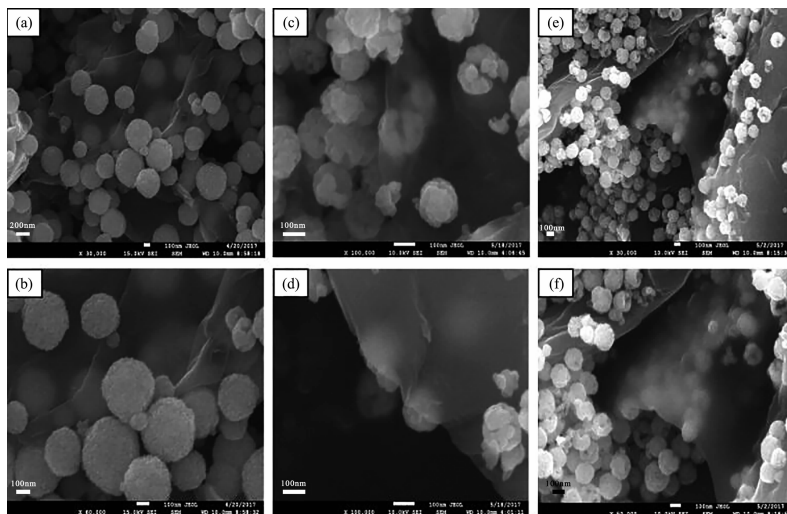


图 2 复合材料 E (a~b)、B4 (c~d) 和 H4 (e~f) 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of composites E (a~b), B4 (c~d) and H4 (e~f)

2.2 红外光谱图

复合材料的 FT-IR 光谱如图 3 所示。在 557 cm^{-1} 处产生的强吸收带是 Fe-O 键, 可以看出 Fe_3O_4 成功附着在氨基化 GO 表面。在 3433 cm^{-1} 处产生的强而宽的吸收峰是 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动。在 1076 cm^{-1} 处对应于 C-O 键的伸缩振动, 在 1400 cm^{-1} 处附近则是 $-\text{OH}$ 的面内变形振动峰, 峰的强度较弱, 峰形较宽。在 1629 cm^{-1} 处为石墨中 sp^2 杂化 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动^[16], 而 2926 cm^{-1} 处则为 C-H 吸收峰不

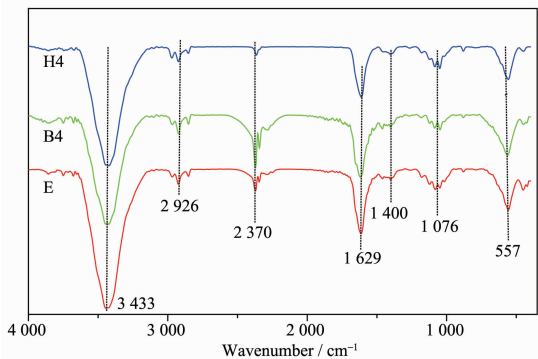


图 3 复合材料 E、B4 和 H4 的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectra of composites E, B4 and H4

2 中可以看出, 复合材料 H4 (图 2e, 2f) 要比复合材料 E (图 2a, 2b)、B4 (图 2c, 2d) 更好地分隔 GO 片层的结构, 可以把 Fe_3O_4 很好地包裹起来, 而 Fe_3O_4 也很好地穿插在 GO 片层上。这是由于己二胺的分子链长比丁二胺的长, 而丁二胺的又比乙二胺的长, 所以 H4 中的己二胺可使 GO 的结构更易分层。另外, 由于 Fe_3O_4 具有磁性, 所以图中的 Fe_3O_4 有团聚现象。

对称伸缩振动。红外光谱数据表明, 所制样品为有机胺功能化的 $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料。

2.3 热重分析(TG)

GO 与复合材料 E 的热重曲线如图 4 所示 (复合材料 B4 和 H4 的失重与 E 大致相同, 故未列出)。可以看出, GO 与复合材料 E 的失重大致分为 3 个阶段。第一阶段, GO 在 $20\sim 187^\circ\text{C}$ 大约有 17.2% 的失重, 而复合材料 E 在 $20\sim 145^\circ\text{C}$ 大约有 2.2% 的失重, 对应于 GO 中存在有的少量水和乙醇 (沸点为 78.3°C)

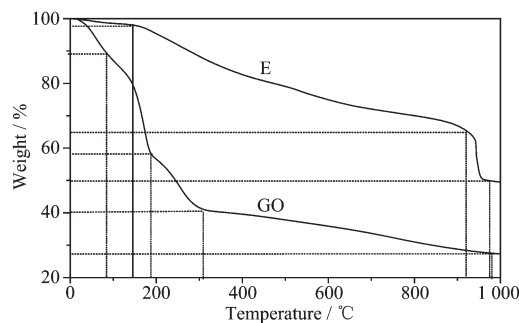


图 4 GO 与复合材料 E 的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of GO and composites E

℃)等,包括物理吸附和化学键合水,表明 GO 有很强的亲水性。第二阶段,GO 在 130~306 ℃ 大约有 42.2% 的失重,是由于 GO 表面上的含氧官能团(如 -OH, -COOH, -O- 和 C=O)受热分解导致。而复合材料在 145~922 ℃ 大约有 32.6% 的失重,这是 GO 表面上的含氧官能团和 C-C 键碳骨架在依次受热分解。第三阶段,GO 在 306~983 ℃ 失重大约有 13.0%,这就是 GO 上 C-C 键碳骨架在受热分解。复合物在 922~983 ℃ 大约有 15.4% 的失重,这可能是氨基在受热分解。复合物在 1 000 ℃ 的时候质量分数要比氧化石墨烯的质量分数多出约 22.2%,这应该是 Fe₃O₄(熔点为 1 594 ℃)。

2.4 X 射线衍射(XRD)图和磁滞回线

如图 5a 所示,复合材料 E 的衍射峰出现在 18.47°, 30.32°, 35.67°, 43.24°, 53.62°, 57.16°, 62.82°, 分别对应于立方相 Fe₃O₄ 的(111), (220), (311), (400), (422), (511), (440)晶面,与标准衍射卡 PDF#19-0629 上的衍射峰一致^[15]。GO 在 2θ=10.16° 处产生了尖锐的衍射峰,对应于晶面(001)^[17]。而有机胺功能化的 GO/Fe₃O₄ 复合材料 B4、H4 的衍射峰大致与 Fe₃O₄ 的相同,GO 的衍射峰不太明显。有机胺的加入未使复合物产生相变。测定的复合材料 E 的磁滞回线如图 5b 所示。其磁滞回线为 S 型曲线,故 E 是超顺磁性的,比饱和磁化强度 M_s 为 53.0 emu·g⁻¹。

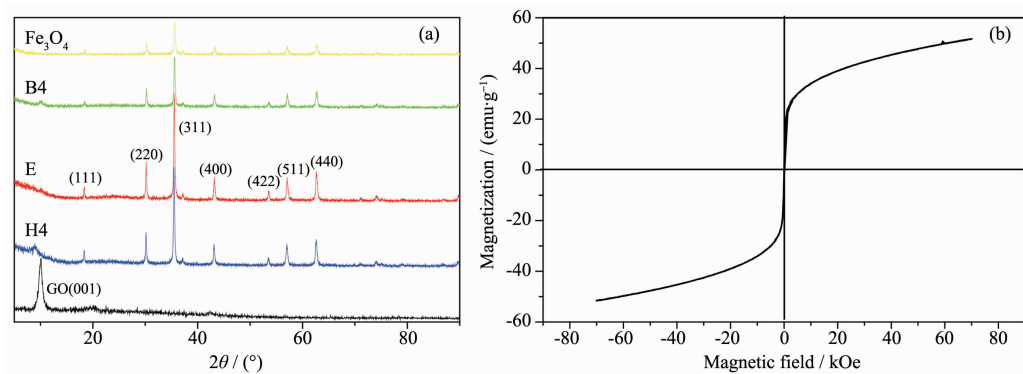


图 5 (a) GO、复合材料 E、B4、H4 以及 Fe₃O₄ 的 XRD 图; (b) 复合材料 E 的磁滞回线图

Fig.5 (a) XRD patterns of GO, composites E, B4, H4 and Fe₃O₄; (b) VSM of composites E

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

XPS 分析可用于确定改性所引入的化学物质。

图 6a 中,在 285.6、400.6 和 531.9 eV 处的峰分别对应于 C、N 和 O^[18],在 52.5 eV 处的峰为 Li^[19],位于

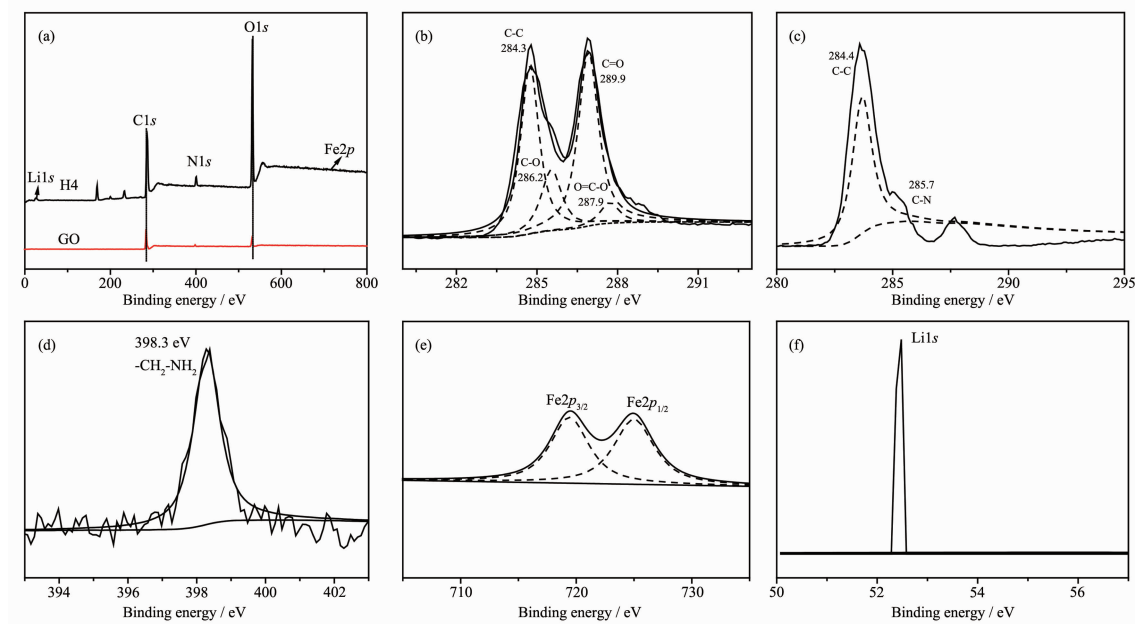


图 6 GO 和 H4 (a),GO C1s (b),H4 C1s (c), H4 N1s (d), H4 Fe2p (e)和 Li1s (f)的 XPS 谱

Fig.6 XPS spectra of GO and H4 (a), GO C1s (b), H4 C1s (c), H4 N1s (d), H4 Fe2p (e) and Li1s (f)

719.4 eV 峰为 Fe^[20]。图 6b 中,位于 284.4 eV 的 GO 的 C1s 峰其结合能位于 284.3、286.2、286.9 和 288.4 eV,它们分别对应 C-C、C-O、C=O 和 O=C-O^[20]。图 6c 描述了 H4 的 C1s,其中 C-C 键的主峰位于 284.4 eV,胺(CH₂-NH₂)中的 C-N 键的第二个峰位于 285.7 eV^[21]。从图 6d 可以看出,N1s 结合能位于 398.4 eV,对应于-CH₂-NH₂^[22]。图 6e 证明了 Fe 的组成^[20,23]。图 6f 中位于 52.5 eV 的结合能为 Li1s^[19]。

2.6 时间对吸附染料质量浓度的影响

图 7 表示不同药品对结晶紫染料最大吸附量随

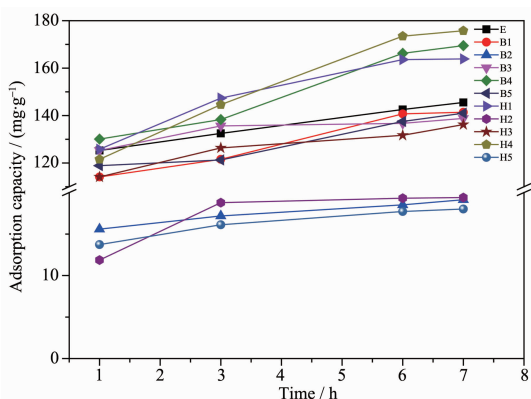


图 7 不同复合材料对结晶紫最大吸附量随时间的变化

Fig.7 Change of maximum adsorption capacity of crystal violet on different composites with time

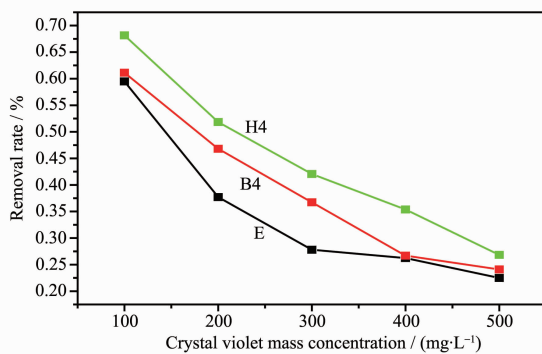
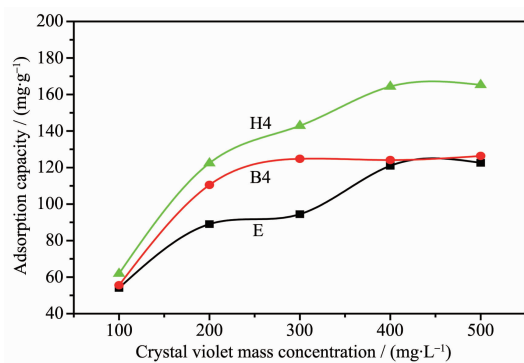


图 8 复合材料 E、B4、H4 吸附结晶紫的最大吸附量和移除率

Fig.8 Maximum adsorption amount and the removal rate of the crystal violet on composites E, B4 and H4

3 结 论

用乙二胺、乙二胺与丁二胺/己二胺混溶来改性氧化石墨烯,并用物理混合法制备了 GO/Fe₃O₄/有机胺的三元复合体系。复合物中,GO 为片层结构,Fe₃O₄ 粒径分布均匀,可以很好地穿插在氨基化 GO 片层上,由于己二胺的链长更长,它要比乙二胺和丁二胺更好地隔离 GO 片层。

时间的增加而增加,结晶紫染料浓度为 500 mg·L⁻¹。从图 7 中可以看出,有机胺功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料在吸附结晶紫染料时,随着时间的增加,复合材料对结晶紫的吸附量越大。由实验可得 6 h 后最大吸附量基本不再变化。从图 7 中可以看出,乙二胺与己二胺混溶功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料 H4 对结晶紫染料的吸附量最大,为 173.2 mg·g⁻¹。

2.7 染料浓度对吸附染料质量浓度的影响

根据时间对吸附结晶紫染料的影响,选取复合材料 E、B4 和 H4。从图 8 中可以看出,复合材料对结晶紫染料的最大吸附量随质量浓度增大而增大,而移除率却随结晶紫染料质量浓度增大而减小,最后都趋于定值。由这 3 种复合材料比较得出复合材料 H4 吸附结晶紫染料的量最多,B4 其次,这验证了己二胺要比乙二胺和丁二胺的分子链要长,它改性 GO 要比乙二胺和丁二胺这 2 种药品对 GO 改性分层隔离得要开,比表面积变大吸附性能增强。结晶紫染料的移除率可表示为:

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

其中, E 为移除率, C_0 和 C_e 分别为结晶紫染料的初始质量浓度和吸附处理后的质量浓度。复合材料 H4 在浓度为 400 mg·L⁻¹ 时最大吸附量为 164.3 mg·L⁻¹,浓度为 100 mg·L⁻¹ 时最大移除率为 68.1%。

磁性复合材料对结晶紫染料具有吸附能力,且能够借助 Fe₃O₄ 的磁性,实现快速分离。乙二胺和己二胺混溶功能化的 GO/Fe₃O₄ 磁性复合材料要比其它 2 种胺改性的复合材料吸附更好,对结晶紫的最大吸附量随染料的浓度增大而增大,随时间增长而增大,最后都趋于定值。其中, $V_{\text{乙二胺}}:V_{\text{己二胺}}=5:1$ 时制得的复合材料 H4 吸附性能最好。

参考文献:

- [1] Salleh M A M, Mahmoud D K, Wan A W A K, et al. *Desalination*, **2011**, **280**(1):1-13
- [2] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. *Nature*, **2008**, **452**(7185):301-310
- [3] Wang E N, Karnik R. *Nat. Nanotechnol.*, **2012**, **7**(9):552-554
- [4] Ai L H, Zhang C Y, Liao F, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **198**(2):282-290
- [5] Kim K D, Park E J, Seo H O, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **200-202**(34):133-139
- [6] Dawood S, Sen T K. *Water Res.*, **2012**, **46**(13):1933-1946
- [7] Yusuf M, Elfghi F M, Zaidi S A, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(62):50392-50420
- [8] WANG Hui(王慧). *Thesis for the Doctorate of Hunan University*(湖南大学博士论文). **2016**.
- [9] Zhang S T, Li H, Wang Z Y, et al. *Nanoscale*, **2015**, **7**(18):8495-8502
- [10] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(11):2083-2090
- [11] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(8):4806-4814
- [12] WANG Shan-Shan(王闪闪). *Thesis for the Master of Tianjin University*(天津大学硕士论文). **2014**.
- [13] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angew. Chem.*, **2005**, **117**(18):2842-2845
- [14] CAI Xiao-Feng(蔡晓峰), ZHANG Li-Ming(张黎明), DAI Chang-Song(戴长松). *Beijing Biomedical Engineering*(北京生物医学工程), **2012**, **31**(6):603-606
- [15] Cheng Y, Cao J M, Li Y, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**(1):1427-1435
- [16] Bissessur R, Scully S F. *Solid State Ionics*, **2007**, **178**(11):877-882
- [17] Xia H, Qian Y Y, Fu Y S, et al. *Solid State Sci.*, **2013**, **17**(7):67-71
- [18] Shen J F, Huang W S, Wu L P, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**, **464**(1):151-156
- [19] Wang Q F, Huang Y, Miao J, et al. *Mater. Lett.*, **2012**, **71**:66-69
- [20] Lian S Y, Kang Z H, Wang E B, et al. *Solid State Commun.*, **2003**, **127**(9):605-608
- [21] Lu S, Bai Y P, Xu H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **116**(2/3):323-326
- [22] Shen J F, Huang W S, Wu L P, et al. *Composites Part A*, **2007**, **38**(5):1331-1336
- [23] Wilson D, Langell M A. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, **303**(2):6-13