

胺化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的制备及其对水溶液中 Cr(VI) 的去除

万徐庆, 孙 涵, 王 磊, 王旭东, 汪婉莹, 裴 添

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省膜分离研究院, 陕西省膜分离重点实验室, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055)

摘 要: 六价铬(Cr(VI))因其高毒性受到人们广泛关注, 为提高吸附法去除 Cr(VI) 的效率, 合成了一种新型核壳结构的聚乙烯亚胺(PEI)功能化复合纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), 用于去除水中 Cr(VI) 。研究了磁性纳米颗粒的化学结构、形貌和磁性特性。考察了初始浓度、吸附时间、溶液 pH 值和无机阴离子对 Cr(VI) 吸附效率的影响。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 在去除 Cr(VI) 方面表现出优异的性能, 其最大吸附容量为 251.83 mg/g。吸附过程具有 pH 值依赖性, 自发性, 吸热性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 质子化, 通过静电吸引完成对 Cr(VI) 的吸附。同时 X 射线光电子能谱结果表明, 部分 Cr(VI) 被还原为低毒的 Cr(III) 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 去除水中 Cr(VI) 时具有良好的重复使用性, 且磁选时间仅需 50 s。

关键词: 复合磁性纳米颗粒; 核壳结构; 六价铬; 吸附

中图分类号: V11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1364-11

网络出版时间: 2022-03-31



Preparation of Amine-Functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution

WAN Xuqing, SUN Han, WANG Lei, WANG Xudong, WANG Wanying, PEI Tian

(Department of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Shaanxi Key Laboratory of Environment Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: Hexavalent chromium (Cr(VI)) has attracted much attention due to its high toxicity. In order to improve the efficiency of Cr(VI) removal by adsorption, core-shell structured polyethyleneimine (PEI) functionalized composite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) were synthesized to remove Cr(VI) in water. The chemical structure, morphology and magnetic properties of the nanoparticles were investigated. The effects of initial concentration, contact time, solution pH value and inorganic anions on the Cr(VI) adsorption efficiency were analyzed. The results show that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ has an excellent performance in removing Cr(VI) , and its maximum adsorption capacity is 251.83 mg/g. The adsorption process is pH value-dependent, spontaneous, and endothermic. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ is protonated, and the adsorption of Cr(VI) is completed due to the electrostatic attraction. Also, according to the results by X-ray photoelectron spectroscopy, part of Cr(VI) can be reduced to low-toxic Cr(III) . $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ has a good reusability after removing Cr(VI) in water, and the duration for effective magnetic separation after the removal is just 50 s.

Keywords: composite magnetic nanoparticles; core-shell structure; hexavalent chromium; adsorption

铬离子是一种重金属离子, 存在于航空航天、钢铁制造、电镀、纺织制造、皮革、采矿和化工等行业的废水中^[1]。 Cr(VI) 因其对生态环境和生物体的

高毒性, 近年来受到人们的广泛关注。 Cr(VI) 很容易通过饮水或生物积累进入人体, 引起肾衰竭、癌症、胃溃疡等疾病^[2-3]。为了减少人类与铬的接触,

收稿日期: 2021-08-07。 修订日期: 2021-12-11。

基金项目: 陕西省技术创新引导专项(2018HJCG-18); 自然科学基金基础研究计划(2019JM-596)。

第一作者: 万徐庆(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王 磊(1971—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-07. Revised date: 2021-12-11.

First author: WAN Xuqing (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 332656899@qq.com

Correspondent author: WANG Lei (1971—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wl0178@126.com

美国环境保护署(EPA)世界卫生组织(WHO)规定饮用水中 Cr(VI) 的最大允许浓度分别为 0.10 mg/L 和 0.05 mg/L ^[4]。因此, 必须在排放之前将浓度降低到可接受的阈值。

目前已经开发了几种从水中去除 Cr(VI) 的技术, 如吸附、化学处理、离子交换、膜处理和电化学还原^[5-10]。在这些方法中, 吸附法是一种应用广泛的技术, 由于其材料成本低、可用性好、操作简便、效率高等显著优点, 被认为是最经济有效的方法之一^[11]。因此人们尝试了各种吸附剂, 虽然研究人员报道多种吸附剂去除 Cr(VI) , 如非金属氧化物, 活性炭, 氧化石墨烯, 双氢氧化物等。这些吸附剂有很多缺点, 包括低吸附容量低, 吸附选择性分离回收困难, 重复使用率低^[12-13]。

最重要的是, 在大规模的实际废水净化应用中, 将上述吸附剂从废水系统中分离回收是不现实的, 能耗低, 不符合绿色化学和生产的要求。近年来, 一类多功能磁性纳米粒子以其磁性和无毒性等特点受到广泛关注。这种结合纳米技术和磁选技术的新型吸附剂不仅吸附能力强, 而且具有回收方便、不产生二次污染物、对环境友好等优点。

基于以上的优点, 功能化的磁性吸附剂受到学者们的极大关注。传统的官能团被引入至磁性材料的表面, 如羧基^[14], 硫醇^[15], 胺基^[16]等, 赋予磁性材料高效的吸附功能。然而在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面接枝官能团的难度大, 接枝效率普遍偏低。在保证纳米颗粒分散性良好的情况下, 在 Fe_3O_4 表面包裹一层 SiO_2 , 使材料的抗酸性能提高, 使用范围更广。由于硅烷偶联反应^[4]引入的官能团较少, 比如 APTES 这种含胺基的硅烷偶联剂, 其吸附能力并不理想。

因此, 利用聚乙烯亚胺含有较多胺基的优点, 先将其与硅烷偶联剂反应并接枝到磁性颗粒表面制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 。合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 表面有较多的官能团负载。批量吸附表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 有着高效的吸附能力。考察了复合材料在不同 pH 值、时间和温度条件下的吸附行为。通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析研究了 Cr(VI) 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的相互作用机理。

1 实验

1.1 材料制备

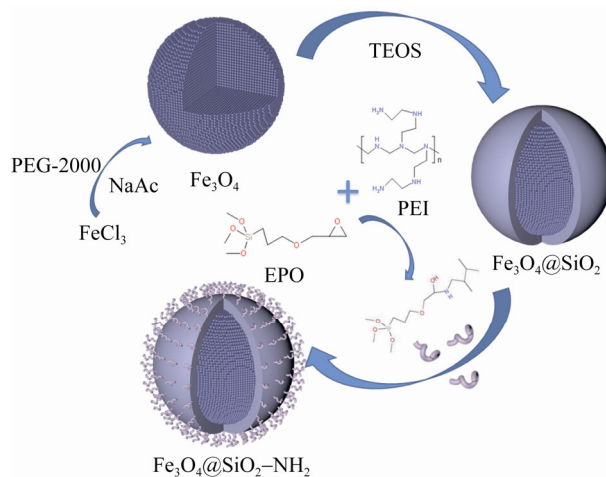
1.1.1 Fe_3O_4 颗粒的合成 取 6.75 g 六水合氯化铁、 5.00 g 聚乙二醇 2000 (PEG-2000)、 18.00 g 无水

乙酸钠溶于 200 mL 乙二醇中, 加热到 80°C 搅拌 2 h 。将得到溶液置于聚四氟乙烯水热反应釜中, 180°C 反应 10 h 。得到的 Fe_3O_4 颗粒进行磁性分离, 并用乙醇和蒸馏水交替洗 3 遍, 并于真空冷冻干燥机中干燥 12 h 。

1.1.2 包裹 SiO_2 的磁性颗粒的合成 取 0.40 g 上述得到的 Fe_3O_4 颗粒, 分散到 320 mL 无水乙醇中, 超声分散 15 min 。超声后加入 80 mL 纯水和 4 mL 的氨水, 并逐滴加入 0.6 mL 的正硅酸乙酯 (TEOS), 室温搅拌 4 h 。得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 颗粒进行磁性分离, 并用乙醇和蒸馏水交替洗 3 遍, 并于真空冷冻干燥机中干燥 12 h 。

1.1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒的合成 取 3 g 聚乙烯亚胺(PEI, MV600)、 0.5 mL 3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(EPO)溶于 150 mL 甲苯中, 将其放置于三颈烧瓶中 80°C , 回流 24 h 。将 1.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 颗粒溶于 25 mL 乙醇中, 超声分散 15 min 后, 加入上述溶液中 80°C 回流 24 h 。得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒进行磁性分离, 并用乙醇和蒸馏水交替洗 3 遍, 并于真空冷冻干燥机中干燥 12 h 。得到超顺磁纳米吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 。

图 1 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 制备过程示意图。



PEG is polyethylene glycol; TEOS is tetraethylorthosilicate; PEI is polyethylenimine.

图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

1.2 表征方法

采用日本日立 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和美国赛默飞 Talos L120C 型透射电子显微镜(TEM)对吸附剂的形貌进行表征。采用日本株式会社 ULtman IV 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品晶

格进行分析, Cu 为靶源, 管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV, 扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速率为 $4(^{\circ})/\text{min}$ 。采用美国热电公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品所含元素与化学态进行分析。用美国 Quantum Design 公司型号为 MPMS XL-5 的 PPMS Dyna Cool 综合物性测量系统测量吸附剂的磁滞回线。采用美国 Thermo Nicolet 公司型号为 Nexus 670 的 Fourier 红外光谱仪对吸附剂的 Fourier 变换红外光谱(FTIR)进行表征, 扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用美国布鲁克海文仪器公司型号为 Zeta PALS 的 Zeta 电位及粒度分析仪对 Zeta 电位和分散度进行测量。

1.3 批量吸附试验

采用间歇实验的方法对溶液 Cr(VI)的吸附进行了研究。溶液的 pH 值通过加入 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液来调节。使用的吸附剂用量为 0.2 g/L。将溶液放入锥形瓶中通过恒温振荡器以 150 r/min 的搅拌速率震荡 24 h。根据 GB/T 7476—1987 二苯碳酰二肼分光光度法检测 Cr(VI)的含量。所有实验重复 3 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征分析

图 2 为不同倍数下的 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 SEM 照片。由图 2a 可见, 采用溶剂热法制备的 Fe_3O_4 颗粒分散性好, 在高倍数下, 球形 Fe_3O_4 表面为颗粒状不平整状态。图 2b 为包裹一层 SiO_2 的 Fe_3O_4 SEM 照片, 包裹 SiO_2 后 Fe_3O_4 表面的颗粒状消失, 变得更为平整。图 3 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的能谱(EDS)检测到 Fe, Si, O 元素, 证明 SiO_2 成功包裹到 Fe_3O_4 表面。 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

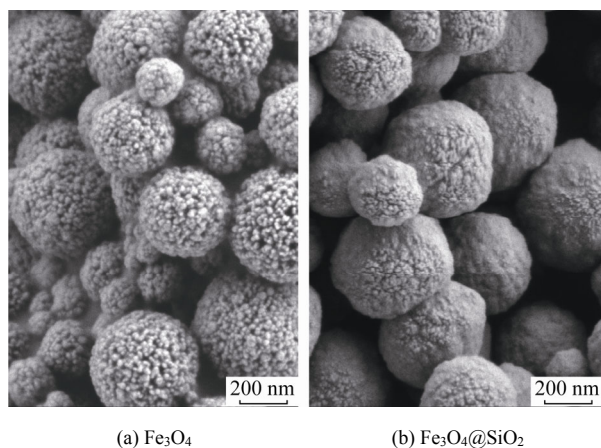


图 2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

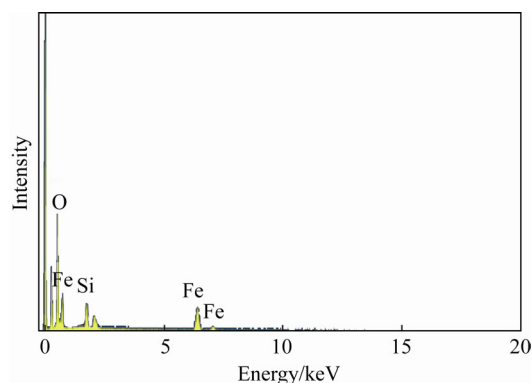


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 EDS 谱
Fig. 3 EDS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

颗粒大小主要分布在 200~400 nm, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的平均粒径为 294.31 nm 和 313.17 nm, 包裹 SiO_2 后, 颗粒直径略微增大。

Zeta 电位及粒度分析仪测出 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的聚合物分散性指数(PDI)分别为 0.168 和 0.230, 说明包裹 SiO_2 导致 Fe_3O_4 颗粒分散性略微降低。

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 TEM 照片如图 4 所示。由图 4a 可见, Fe_3O_4 颗粒表面呈现颗粒状不平整状态, 这与 SEM 的结果相一致。由图 4b 可见, 包裹 SiO_2 的 Fe_3O_4 颗粒表面平整, 且 SiO_2 层厚度为 21.56 nm。与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 相比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒大小没有发生明显的变化, 但是其表面的 SiO_2 层变的褶皱不平且厚度变为 17.55 nm 左右, 这可能是因为在材料表面接枝胺及基团所导致的。

图 5a 为 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 包裹 SiO_2 的红外光谱。 Fe_3O_4 的光谱中, 其中波数为 540 cm^{-1} 的吸收峰为 Fe—O 的振动峰。与 Fe_3O_4 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在波数为 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 和 793 cm^{-1} 出现了 2 个新的吸收峰, 分别对应着 Si—O—Si 的非对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。同样在波数为 945 cm^{-1} 出现了 Si—OH 的特征吸收峰, 这些都是 SiO_2 的特征峰, 此外相较于 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 中 Fe—O 峰发生明显横移, 证明 SiO_2 与 Fe_3O_4 是存在相互影响的。

由图 5b 可见, 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 Si—O—Si、Fe—O 键并没有明显的变化。但是在波数 951 cm^{-1} 所对应的 Si—OH 吸收峰发生明显的减弱这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面的 SiO_2 与 EPO 发生了硅烷偶联反应所导致的。同时在波数为 $2\,933$ 、 $2\,837\text{ cm}^{-1}$ 出现 2 个新的吸收峰, 分别对应着 C—H 的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰, 这是来源

于 EPO 分子。并且在波数 $1\,568\text{ cm}^{-1}$ 也出现了新的特征峰, 对应的是 PEI 胺基基团, 表明 PEI 分子已经被引入到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性颗粒的表面。

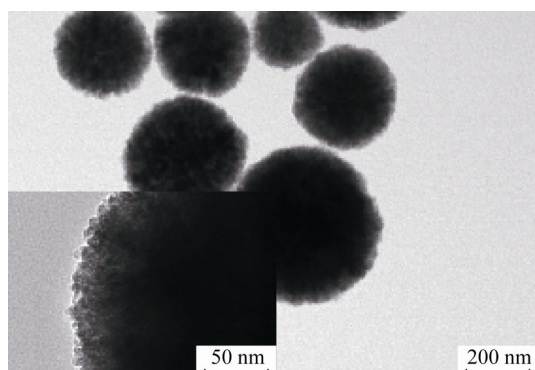
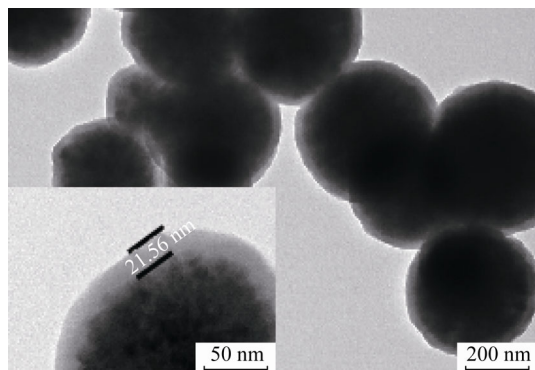
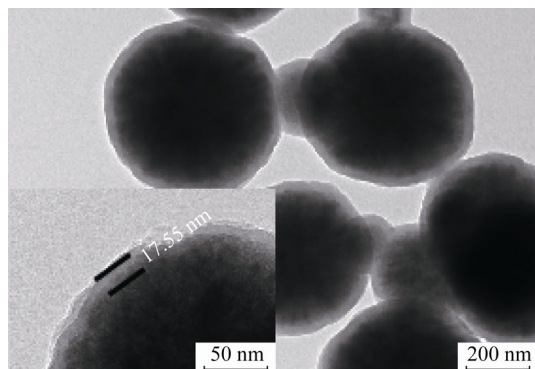
(a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

图 4 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

利用 XRD 对制备的样品进行物相和结构分析。在 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 XRD 谱(图 6)中, 2θ 为 18.23° 、 30.10° 、 35.40° 、 43.04° 、 53.40° 、 56.97° 和 62.54° 对应(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和(440)。晶胞参数为 $a=b=c=8.375$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 这

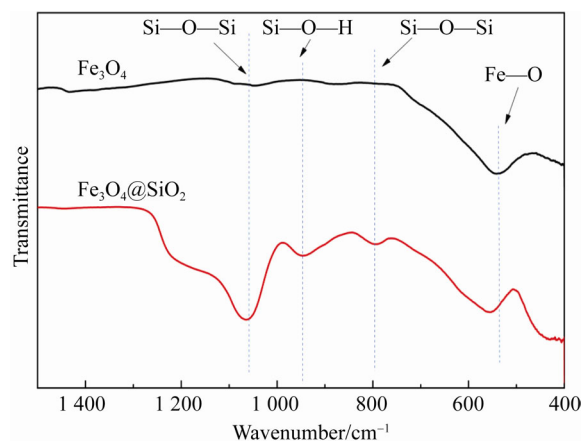
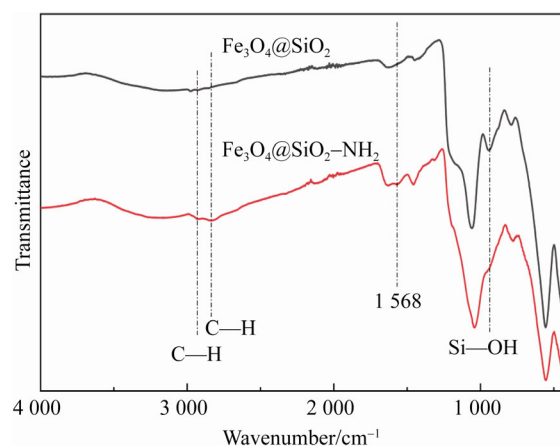
(a) Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

图 5 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 FTIR 光谱
Fig. 5 Fourier-transformed infrared spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

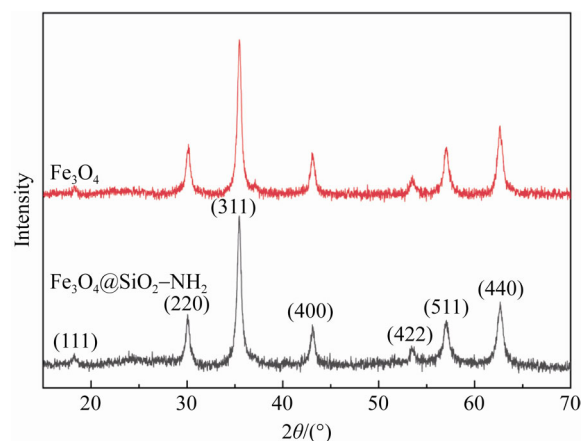


图 6 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

与标准卡片中 JCPDS 88-0866 的谱相一致, 可以证明成功合成 Fe_3O_4 颗粒。XRD 谱衍射峰的强度高且峰形尖锐, 其结晶度可达 98.19%, 说明制备的 Fe_3O_4

结晶性良好。此外 XRD 谱中没有其它物质的杂峰, 说明制得的 Fe_3O_4 产物纯净。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 与 Fe_3O_4 的 XRD 谱基本一致, 说明在后续复合材料的合成过程中并没有破坏 Fe_3O_4 的晶体结构。

图 7 为 Fe_3O_4 样品的高分辨率 TEM 照片, 晶格

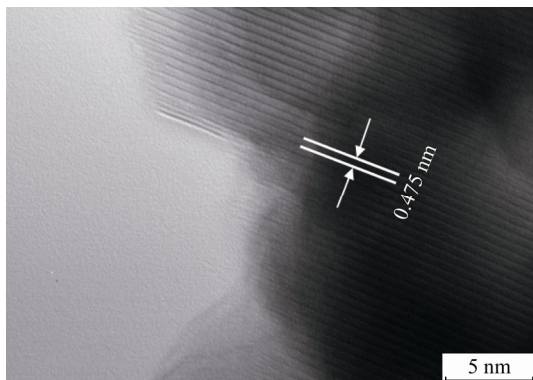
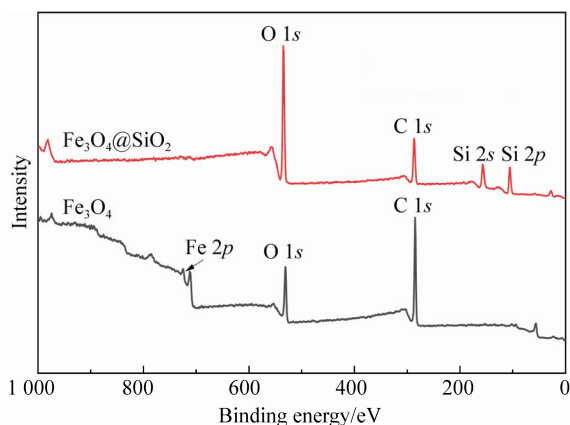


图 7 Fe_3O_4 的 TEM 照片
Fig. 7 TEM images of Fe_3O_4

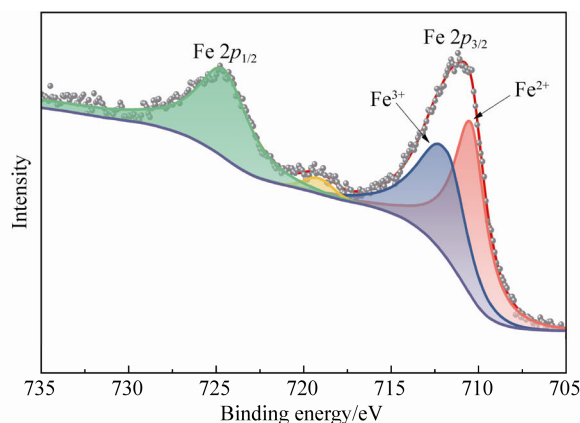
条纹之间的间距为 0.475 nm, 根据 Bragg 公式, 可以算出对应的 2θ 角为 18.2° 对应的晶面为 (111) 面, 与上述 XRD 分析结果一致。另外图 7 中晶格条纹非常清晰, 说明产物结晶性好。

图 8a 为 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 的 XPS 全扫描谱。 $\text{Fe } 2p$ 高分辨率 XPS 光谱如图 8b 所示。在 725 eV 和 710 eV 处分别显示出 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 态的 2 个峰, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 可被分为 2 个明显的峰, 分别为 Fe^{2+} (710.43 eV) 和 Fe^{3+} (711.81 eV)。这证实了 Fe 的混合价态。此外在 719.2 eV 处没有出现明显的峰, 证明获得的磁性材料为 Fe_3O_4 并非 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17]。

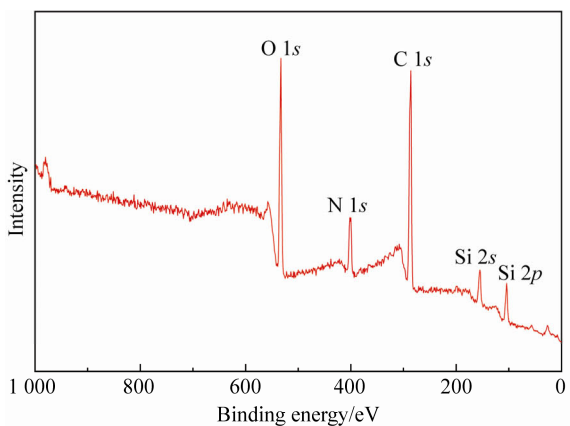
图 8c 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 XPS 全扫描谱。由图 8c 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 含有的元素有 O、C、Si、N。由于 XPS 的检测深度只有 2 nm 左右, Fe_3O_4 表面 SiO_2 的厚度为 21.56 nm, 因此相较于 Fe_3O_4 , 主谱中无法检测到 Fe 元素, 其中 N 元素的出现表明 PEI 已经成功接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 表面。图 8d 为 C 1s 高分辨率 XPS 光谱。由图 8d 可



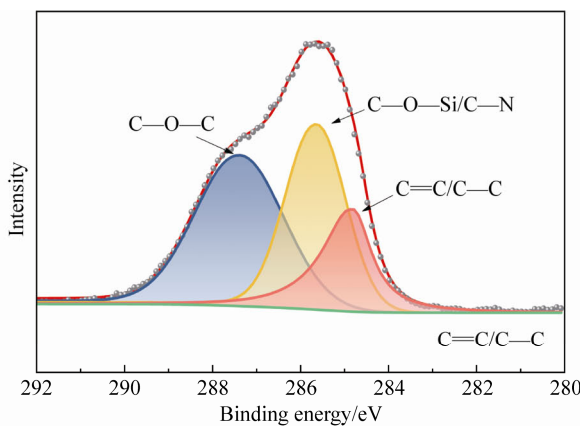
(a) Survey spectra



(b) Fe 2p in Fe_3O_4



(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$



(d) C 1s in $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

图 8 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 XPS 谱
Fig. 8 XPS spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 $\text{C } 1s$ 谱在 284.8、285.64、287.38 eV 处拟合出 3 个峰。分别对应着石墨 C ($\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$)、 $\text{C}-\text{O}-\text{Si}/\text{C}-\text{N}$ 及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 。这与 FTIR 分析的结果相一致。

图 9 为在室温条件下(300 K)测量范围为 $-1.6\times 10^6\sim 1.6\times 10^6$ A/m 的 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的磁滞回线。由图 9 可见, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的饱和磁化强度分别为 79.8、66.4、41.6 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。与 Fe_3O_4 相比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 磁性逐渐减弱,这是由于包裹 SiO_2 和接枝胺基的过程导致单位质量的复合材料 Fe_3O_4 含量降低。但复合材料仍有着较强的磁性,用磁铁回收磁选时间仅需 50 s,能够实现快速分离回收。

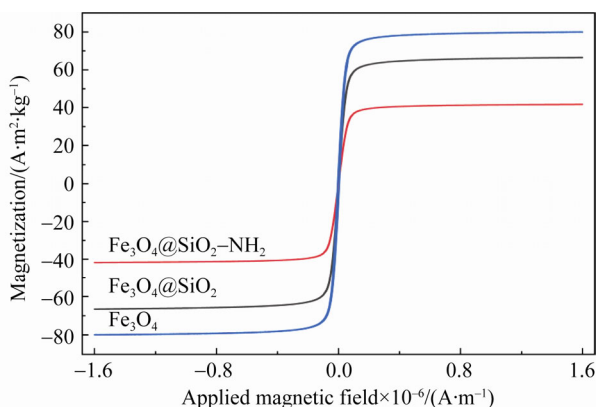


图 9 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的磁滞回线
Fig. 9 Magnetic hysteresis loops of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

2.2 pH 值的影响

如图 10 所示,通过 Zeta 电位的测量可见,接枝 PEI 使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 Zeta 电位有着显著上升。等电荷点(pH_{IEP} 值)是评价吸附剂表面电荷特性的一个重要参数,它决定了粒子净总电荷为零时的电泳迁移率。由于 PEI 含有大量胺基,当 PEI 接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面时,其表面正电荷增加,使材料的 pH_{IEP} 值由 3.8 增加到 10.1,这也表明具备胺基结构的 PEI 是良好的阳离子改性材料。

溶液的 pH 值对金属离子的形态、表面电荷和吸附剂的结合位点有显著影响,是金属溶液中最重要参数之一。如图 11 所示,为了研究 pH 值对吸附的影响,将 Cr(VI) 溶液的初始 pH 值控制在 1.0~8.0 之间。 Cr(VI) 吸附容量(q_e)随 pH 值从 1.0 到 3.0 的增加而增大,之后随 pH 值的增加而减小,在 pH 值为 3 时吸附容量最大。研究表明,水溶液中 Cr(VI) 的形态存在强烈的 pH 值依赖性。在酸性条件下, Cr(VI)

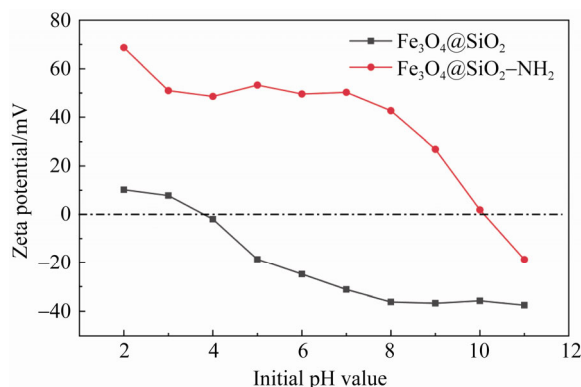
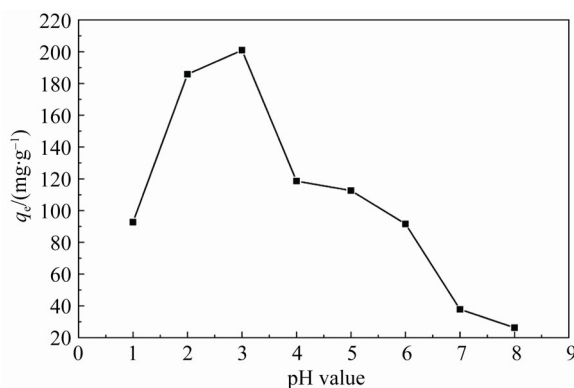


图 10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 在不同 pH 值下的 Zeta 电位

Fig. 10 Zeta potential of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ as a function of pH value



q_e is equilibrium adsorption capacity.

图 11 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 吸附 Cr(VI) 的影响

Fig. 11 Effect of pH value on adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ towards Cr(VI)

主要的存在的形式为 H_2CrO_4^0 、 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 表面的 NH_2 在低 pH 值的条件下会被质子化形成 NH_3^+ ($\text{R-NH}_2+\text{H}^+=\text{R-NH}_3^+$), 在高 pH 值的条件下会脱质子形成 $\text{NH}_2\cdots\text{OH}^-$ ($\text{R-NH}_2+\text{OH}^-=\text{R-NH}_2\cdots\text{OH}^-$)。因此在低 pH 值的条件下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 表面带正电,带负电的 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 容易被静电吸附。

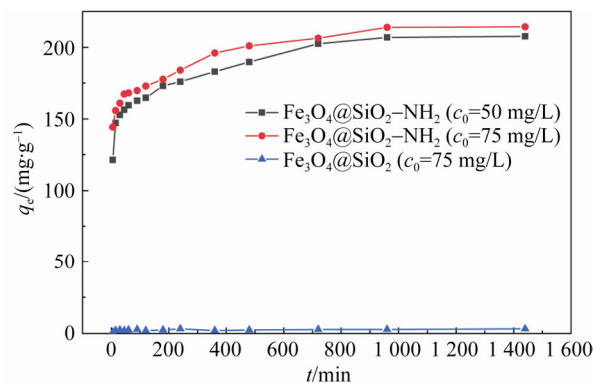
此外,如图 11 所示, pH 值在 3~8 之间时,纳米颗粒表面的点位没有明显下降,但是 Cr(VI) 的吸附容量下降的很明显。这是由于随着 pH 值的增加,溶液中 OH^- 的浓度也逐渐增加, OH^- 与 Cr(VI) 离子在吸附点位(质子化的胺基)上存在竞争吸附过程^[18]。当 pH 值大于 8 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的质子化程度降低,胺基与 CrO_4^{2-} 之间存在静电吸附力降低。pH=1.0 时, Cr(VI) 的存在形式为 H_2CrO_4^0 、 HCrO_4^- , 而 pH=3.0 时主要存在形式为 HCrO_4^- , 因此 pH=3.0 时有着较高的吸附容量。所以,选择 pH=3.0 作为后续实验的

最佳 pH 值。pH=2.0 时的吸附容量对比 pH=3.0 时会有略微的下降，可能是因为调节 pH 值时引入 Cl^- ，与 Cr(VI) 形成了竞争吸附。

2.3 吸附动力学

图 12 为在温度为 303 K、pH 值为 3 时，不同初始浓度的 100 mL Cr(VI) 溶液中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附容量随吸附时间的变化关系。由图 12 可见，无论初始浓度如何，达到平衡的时间都相同。且在前 300 min 吸附速率较快，然后逐渐变缓慢直到达到吸附平衡。这可能因为反应初始阶段可用的反应的位点较多，所以一开始对 Cr(VI) 的吸附容量较高。因此，接下来的实验中，为保证吸附反应达到完全平衡，将振荡时间固定在 24 h。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附能力随初始 Cr(VI) 浓度的增加而增大。这可能是由于 Cr(VI) 离子与吸附剂表面活性位点碰撞的几率较高，且驱动力较强，降低了传质阻力。为了阐明 Cr(VI) 吸附过程中的速率控制机制，采用 2 个简化模型对实验数据进行了估算。

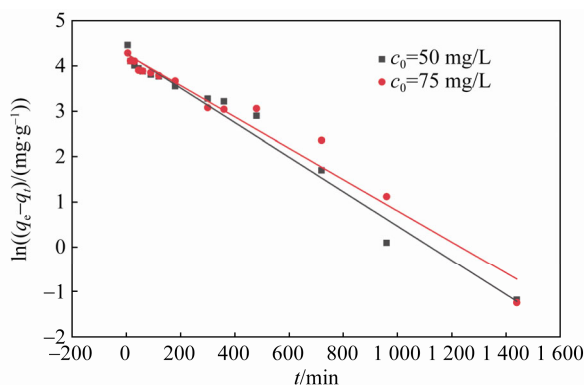


c_0 is initial concentration.

图 12 不同浓度下，吸附时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 吸附 Cr(VI) 的影响

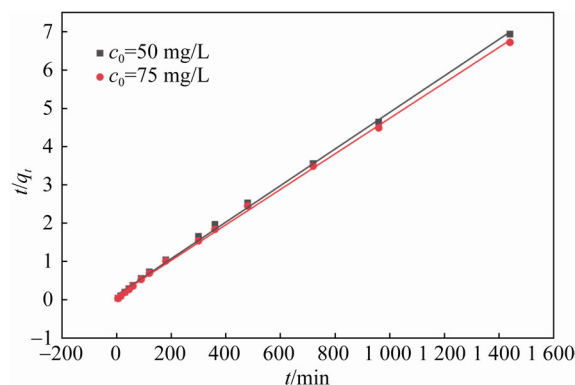
Fig. 12 Effect of contact time on Cr(VI) adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ at different concentrations

利用准一级和准二级动力学模型对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 从水中吸附 Cr(VI) 的实验数据进行拟合，拟合结果如图 13a 和图 13b 所示。计算出相关参数，结果如表 1 所示。



q_t is adsorption capacity at time t .

(a) Pseudo-first-order rate equation



(b) Pseudo-second-order rate equation

图 13 根据准一级速率方程和准二级速率方程绘制的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 吸附 Cr(VI) 的动力学曲线

Fig. 13 Plots of kinetic curves for the adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ towards Cr(VI) according to the pseudo-first-order rate equation and the pseudo-second-order rate equation

表 1 准 1 级与准 2 级动力学方程模型参数

Table 1 Kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

$c_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order rate equation			Pseudo-second-order rate equation		
		k_1	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	k_2	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
50	207.7	0.008 772	71.2	0.978 0	0.004 772	209.6	0.998 5
75	214.3	0.007 959	72.9	0.966 4	0.004 635	215.7	0.998 9

$q_{e,\text{exp}}$ is the experimental adsorption capacity; $q_{e,\text{cal}}$ is calculated equilibrium adsorption capacity; k_1 is pseudo first-order rate constant; R^2 is correlation coefficient; k_2 is pseudo second-order rate constant.

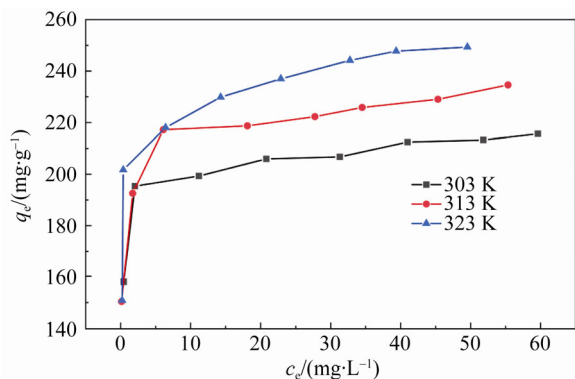
表 1 列出了准一阶和准二阶模型的相关参数，比较 2 种模型的 R^2 ，准二阶动力学模型比准一阶动力学模型更适合 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 从水中吸附

Cr(VI) 的实验数据。准二阶吸附动力学计算的平衡吸附容量($q_{e,\text{cal}}$)和实验值($q_{e,\text{exp}}$)非常接近。此外，可以看出低浓度(50 mg/L)的吸附容量为 209.6 mg/g 低

于高浓度(75 mg/L)的 215.7 mg/g。

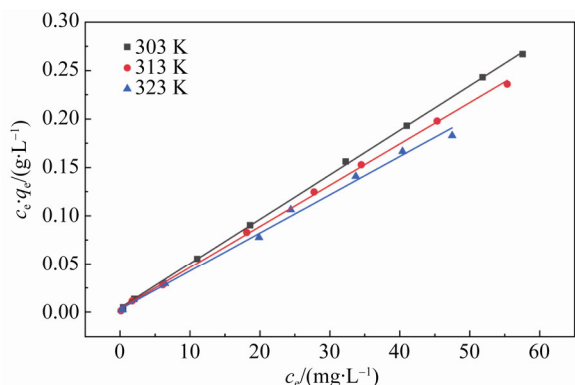
2.4 吸附等温线

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 吸附 Cr(VI) 离子在 303、313 K 和 323 K 时的吸附等温线, 如图 14 所示。吸附等温线在 $T=323$ K 时最高, 在 303 K 时最低。为了分析实验平衡吸附数据, 采用 Langmuir (图 15a) 和 Freundlich (图 15b) 2 种典型的等温线模型来描述平衡数据。

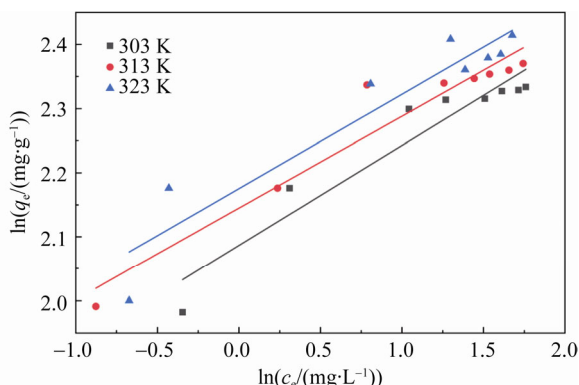


c_0 is equilibrium concentration of Cr(VI) .

图 14 溶液中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附等温线
Fig. 14 Equilibrium adsorption isotherms of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ towards Cr(VI) from aqueous solution



(a) Langmuir



(b) Freundlich

图 15 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 吸附 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程拟合

Fig. 15 Langmuir and Freundlich isotherm equation fitting for adsorption Cr(VI) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

由表 2 参数可见, 吸附等温线的拟合符合 Langmuir 模型, 表明吸附在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 上的 Cr(VI) 具有均匀的结合位点、相等的吸附能、吸附物种间无相互作用、单层覆盖^[19]。在 323 K 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的最大吸附容量为 251.83 mg/g。表 3 为不同吸附剂对 Cr(VI) 的最大吸附容量比较, 与现有的磁性吸附剂相比本工作制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 有着更高的吸附容量。另外, 在不同温度下 Freundlich 模型中的 $1/n$ 均小于 1, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附强度较高。

表 2 吸附等温线参数

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$1/n$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2
303	0.595	215.66	0.999 6	73.91	0.138 8	0.852 7
313	0.625	233.15	0.999 2	77.19	0.140 5	0.932 6
323	0.504	251.83	0.999 2	79.81	0.147 2	0.808 1

q_m is the maximum adsorption capacity; K_L is the Langmuir adsorption equilibrium constant; K_F and $1/n$ are the Freundlich characteristic constants.

表 3 不同吸附剂对 Cr(VI) 的最大吸附容量比较

Table 3 Comparison of the maximum adsorption capacities of Cr(VI) by various adsorbents

Adsorbent	Adsorption capacity/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$	32.33	[20]
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	152.80	[21]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HNTs}@C$	132.00	[22]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GS}$	17.29	[23]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	251.83	This work

GO is graphene oxide; GS is graphene sheet.

2.5 吸附热力学

通过不同的热力学参数, 包括 Gibbs 自由能、焓和熵的变化, 对吸附的热力学行为进行了研究^[24]。 K_0 可以按照 Lyubchik 等^[25]的方法计算。通过绘制 c_e 为横坐标 $\ln(q_e/c_e)$ 为纵坐标的图, 并进行线性拟合取截距为 K_0 。根据 $\ln K_0$ 与 $1/T$ 的线性拟合图, 得到标准焓变和标准熵。Gibbs 自由能(ΔG)、焓(ΔS)和熵(ΔH)的变化如图 16 所示, 各热力学参数如表 4 所示。

ΔG 在整个温度范围内均为负值, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附是自发的。 ΔG 随着温度的升高而降低, 说明温度越高, 驱动力越大, 越有利于 Cr(VI) 的吸附。 ΔH 为正值说明吸附是一个吸热过程, 因此温度越高吸附容量越大。此外, ΔS 为正值反应了在吸附过程中, 固/液界面随机性增加。

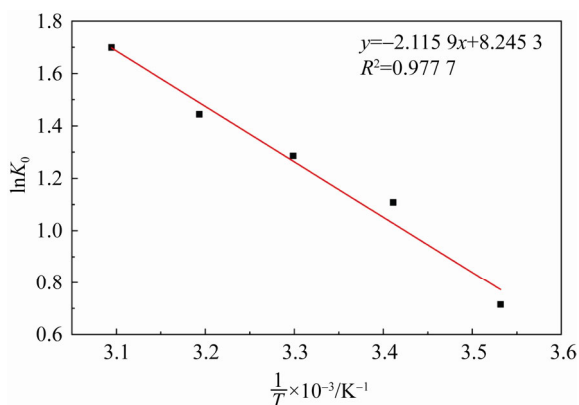


图 16 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附热力学
Fig. 16 Adsorption thermodynamics of Cr(VI) adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

表 4 吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamic parameter

$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$					$\Delta H/$	$\Delta S/$
283 K	293 K	303 K	313 K	323 K	$(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
-1.688	-2.710	-3.251	-3.772	-4.497	17.592	68.551

ΔG is adsorption free energy; ΔH is adsorption enthalpy change; ΔS is adsorption entropy change.

2.6 阴离子的影响

工业废水中多种阴离子共存，可能会影响材料对 Cr(VI) 的吸附能力。如图 17 所示，在溶液 pH=3.0，初始 Cr(VI) 浓度为 50 mg/L，吸附时间为 24 h 的条件下，探究了溶液中常见共存阴离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-) 对 Cr(VI) 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 吸附并没有显著的影响。但是当 SO_4^{2-} 浓度为 50 mg/L, 100 mg/L 时，吸附容量分别下降 31.6% 和 36.8%。这表明 SO_4^{2-} 相比于 NO_3^- 、 Cl^- 具有更高的表面活性位点，能与 Cr(VI) 形成竞争吸附。由于 Cl^- 的引入，会导致吸附容量下降，可以解释当用 HCl 将 pH 值调为 2 时，会引入更多的 Cl^- ，所以导致吸附容量小于 pH=3 时。

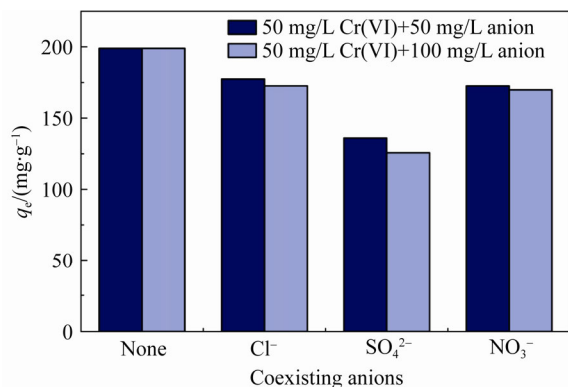
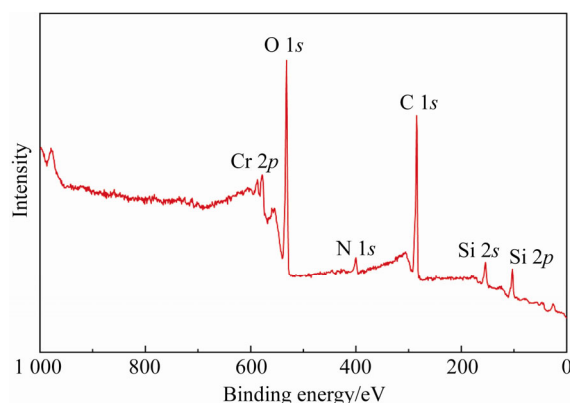
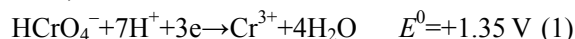


图 17 共存阴离子对 Cr(VI) 吸附的影响
Fig. 17 Effect of the coexisting anions on the adsorption of Cr(VI)

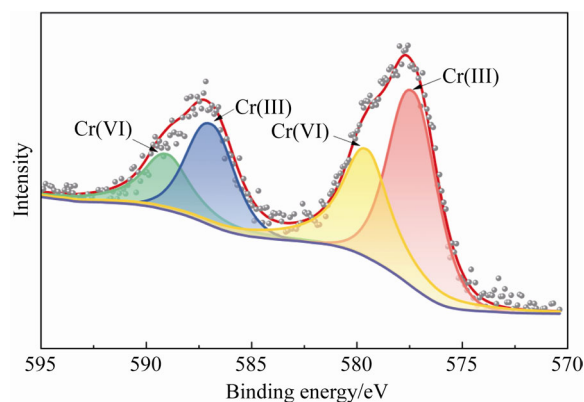
2.7 吸附机理

利用 XPS 分析了吸附后 Cr(VI) 的存在形式及其相互作用。由图 18a 可见，与原始吸附剂相比，从水中吸附 Cr(VI) 后，固体复合材料中出现了 Cr 2p 的信号。这一结果证明了吸附剂成功吸附了 Cr(VI)。Cr 2p 的高分辨率 XPS 谱 (图 18b) 进一步表明 589.00 eV, 579.51 eV 的 2 个峰对应着 Cr(VI)，586.90, 577.31 eV 的 2 个对应着 Cr(III)。说明在吸附的过程中，部分 Cr(VI) 被还原成了 Cr(III)。

为了进一步分析吸附机理，分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒吸附 Cr(VI) 前后的 N 1s 谱。由图 19 可见，在 pH=3 时， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒吸附 Cr(VI) 后的 N 1s 结合能 (E_b) 由 399.71 eV 移动为较高的 399.94 eV，这可能由于胺基质子化以及失电子导致的^[18, 26]。此外 N 1s 的峰宽 (W) 由 1.85 eV 变为 2.20 eV，这表明氨基团参与了 Cr(VI) 的结合和还原^[27]。质子化的氨基通过静电作用力吸附 Cr(VI)，并且 N 原子失去电子用于 Cr(VI) 的还原，方程式为^[1] (E^0 为标准电极电势)：

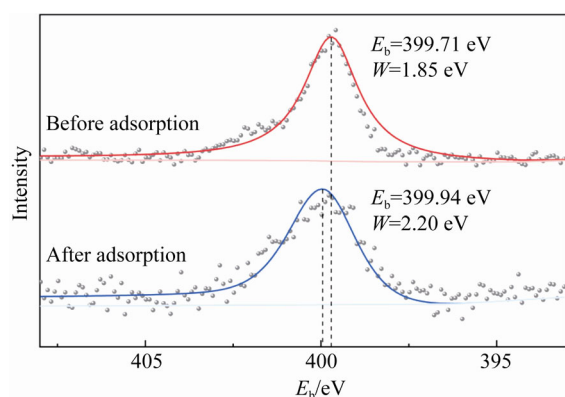


(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ after adsorption



(b) Cr 2p

图 18 吸附后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 XPS 光谱
Fig. 18 XPS survey spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ after adsorption



E_b is binding energy; W is peak width.

图 19 吸附 Cr(VI) 前后 N 1s 谱

Fig. 19 N 1s before and after the adsorption of Cr(VI)

综上所述, Cr(VI) 的去除机理为: 首先 Cr(VI) 的阴离子通过静电作用与质子化的胺基结合吸附在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的表面, 然后部分 Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 。

2.8 吸附再生实验

废吸附剂的回收重复使用能力是评判吸附剂的性能的重要因素。吸附剂重生时, 加入 0.1 mol/L 的 NaOH 置于摇床中以 150 r/min 转速震荡 2 h。然后通过磁性分离, 用纯水洗涤数次。由图 20 可见, 经过 5 次吸附-脱附循环使用后, 还能保持较高的吸附容量。在经过每次使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的吸附容量都有这略微的下降, 这可能是因为多次再生过程中, Cr(VI) 没有从材料上完全释放, 导致吸附位点减少。结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 具有良好的重复使用性和稳定性。

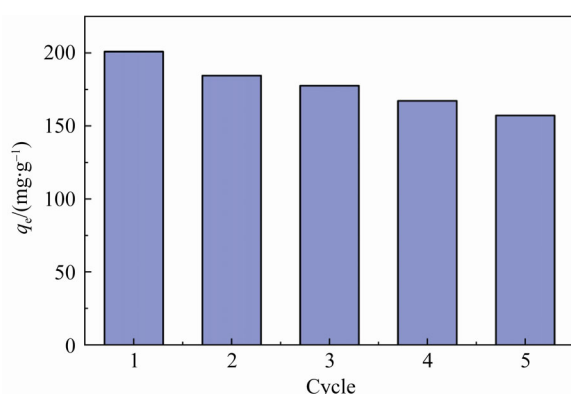


图 20 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 在 5 个连续的解吸循环中对 Cr(VI) 的吸附量

Fig. 20 Adsorption capacity of Cr(VI) on the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ in 5 successive cycles of desorption-adsorption

3 结论

制备了具有磁性的新型吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}$

NH_2 。间歇性吸附试验表明, pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的吸附能力有着较大的影响。在 pH=3, 温度为 323 K 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 Cr(VI) 的最大吸附容量为 251.83 mg/g。溶液中除了 SO_4^{2-} , 其他阴离子对吸附容量没有明显的影响。XPS 结果表明除了静电吸附之外, 还有部分 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 。经过 5 次吸附脱附实验后, 吸附剂的性能略微下降。结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 不仅有着较大的吸附容量, 回收方便, 而且可以多次重复使用。

参考文献:

- [1] ZHAO D, GAO X, WU C, et al. Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe_3O_4 nanoparticles for the adsorption of Cr(VI) [J]. Appl Surf Sci, 2016, 384: 1-9.
- [2] ZHANG Y, MA H-L, PENG J, et al. Cr(VI) removal from aqueous solution using chemically reduced and functionalized graphene oxide[J]. J Mater Sci, 2012, 48(5): 1883-1839.
- [3] AVILA M, BURKS T, AKHTAR F, et al. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions[J]. Chem Eng J, 2014, 245: 201-209.
- [4] ZHANG Z, GAO T, SI S, et al. One-pot preparation of P(TA-TEPA)-PAM-RGO ternary composite for high efficient Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. Chem Eng J, 2018, 343: 207-216.
- [5] LI L L, FENG X Q, HAN R P, et al. Cr(VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF[J]. J Hazard Mater, 2017, 321: 622-628.
- [6] ZHAO S, CHEN Z, SHEN J, et al. Enhanced Cr(VI) removal based on reduction-coagulation-precipitation by NaBH_4 combined with fly ash leachate as a catalyst[J]. Chem Eng J, 2017, 322: 646-656.
- [7] ZHAO Y, ZHAO D, CHEN C, et al. Enhanced photo-reduction and removal of Cr(VI) on reduced graphene oxide decorated with TiO_2 nanoparticles[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 405: 211-217.
- [8] PAKZADEH B, BATISTA J R. Impacts of cocontaminants on the performances of perchlorate and nitrate specialty ion-exchange resins[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(12): 7484-7493.
- [9] LI R, AN Q-D, MAO B-Q, et al. PDA-mediated green synthesis of amino-modified, multifunctional magnetic hollow composites for Cr(VI) efficient removal[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2017, 80: 596-606.
- [10] SASLOW S A, UM W, PEARCE C I, et al. Reduction and simultaneous removal of (99)Tc and Cr by $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ mineral transformation[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(15): 8635-8642.
- [11] HE C, YANG Z, DING J, et al. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution by 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized graphene oxide[J]. Colloids Surface A, 2017, 520: 448-458.
- [12] WANG H, LIU Y G, ZENG G M, et al. Grafting of beta-cyclodextrin to magnetic graphene oxide via ethylenediamine and application for Cr(VI) removal[J]. Carbohydr Polym, 2014, 113: 166-173.
- [13] WANG J, WANG P, WANG H, et al. Preparation of molybdenum disulfide coated Mg/Al layered double hydroxide composites for efficient removal of chromium(VI)[J]. ACS Sust Chem Eng, 2017, 5(8): 7165-7174.
- [14] FU X, CHEN X, WANG J, et al. Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and

- their application for removal basic dye pollutants from water[J]. *Microp Mesop Mater*, 2011, 139(1/3): 8–15.
- [15] HAKAMI O, ZHANG Y, BANKS C J. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water[J]. *Water Res*, 2012, 46(12): 3913–3922.
- [16] ANBIA M, LASHGARI M. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media[J]. *Chem Eng J*, 2009, 150(2–3): 555–560.
- [17] GHAEMI N, MADAENI S S, DARAEI P, et al. Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Chem Eng J*, 2015, 263: 101–112.
- [18] YAN Y-Z, NAGAPPAN S, YOO J-M, et al. Polyethyleneimine-grafted polysilsesquioxane hollow spheres for the highly efficient removal of anionic dyes and selective adsorption of Cr(VI)[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(2): 104814.
- [19] 蔡悦, 郑斯尹, 胡艳, 等. 以有机硅废渣为原料制备介孔二氧化硅 MCM-41 及其吸附性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1412–1419.
CAI Yue, ZHENG Siyin, HU Yan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1412–1419.
- [20] LIU M, WEN T, WU X, et al. Synthesis of porous Fe_3O_4 hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(VI) removal[J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(41): 14710–14717.
- [21] SOBHANARDAKANI S, JAFARI A, ZANDIPAK R, et al. Removal of heavy metal (Hg(II) and Cr(VI)) ions from aqueous solutions using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ thin films as a novel adsorbent[J]. *Process Saf Environ*, 2018, 120: 348–357.
- [22] TIAN X, WANG W, TIAN N, et al. Cr(VI) reduction and immobilization by novel carbonaceous modified magnetic Fe_3O_4 /halloysite nanohybrid[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 309: 151–156.
- [23] GUO X, DU B, WEI Q, et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 278: 211–220.
- [24] 王志增, 李通, 赵秦仪, 等. 托贝莫来石改性及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6): 1185–1194.
WANG Zhizeng, LI Tong, ZHAO Qinyi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1185–1194.
- [25] LYUBCHIK S I, LYUBCHIK A I, GALUSHKO O L, et al. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes[J]. *Colloids Surfaces A*, 2004, 242(1/3): 151–158.
- [26] KONG Q, WEI J, HU Y, et al. Fabrication of terminal amino hyperbranched polymer modified graphene oxide and its prominent adsorption performance towards Cr(VI)[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 363: 161–169.
- [27] BAO S, YANG W, WANG Y, et al. PEI grafted amino-functionalized graphene oxide nanosheets for ultrafast and high selectivity removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption combined with reduction: Behaviors and mechanisms[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125762.