

锆氧化物/石墨烯的制备及其对 PO_4^{3-} 的吸附性能

史春燕¹, 范冰冰¹, 李娅娅¹, 胡永宝¹, 张锐^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州航空工业管理学院 河南省航空材料与应用技术重点实验室, 河南 郑州 450015)

摘要: 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯, 采用超声-搅拌-共沉淀法制备出氢氧化锆/石墨烯 ($\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$) 复合材料, 并利用氢氧化锆/石墨烯前驱体采用水热法制备氧化锆/石墨烯 (ZrO_2/rGO) 复合材料. 通过 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 对磷酸根的吸附性能研究表明: 两种吸附剂材料对 PO_4^{3-} 的吸附容量均随着 pH 值的升高而降低, 吸附容量均随 PO_4^{3-} 浓度与溶液温度升高而升高. 当 pH 值为 2 时, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 最大吸附容量分别为 81.84 mg/g、63.58 mg/g. $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 样品对 PO_4^{3-} 吸附过程均符合准二级动力学方程, 等温吸附过程均满足 Langmuir 吸附等温方程. $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 的再利用吸附 PO_4^{3-} 容量有所下降, 而 ZrO_2/rGO 再生后吸附 PO_4^{3-} 容量与初次吸附性能相当.

关键词: 石墨烯; 氢氧化锆; 氧化锆; 吸附; PO_4^{3-}

中图分类号: TB34; X52 **文献标志码:** A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.01.009

0 引言

近年来, 大量含磷的城市生活污水和工业废水排入到环境中, 导致水体富营养化^[1-2]. 目前, 水体除磷的方法主要分为生物法、化学沉淀法、膜分离法、吸附法^[3-7]. 因吸附法具有效率高、操作简便、能再生和可回收磷资源等优点, 受到了广泛关注.

石墨烯负载锆氧化物不仅保持其大的比表面积, 且有效防止锆氧化物纳米颗粒团聚, 成为目前吸附材料研究的热点. 庞欢等^[8]在水热 200 °C 反应 24 h 制备梭状氧化锆/石墨烯复合材料. Teymourian 等^[9]180 °C 水热反应 12 h 制备得到石墨烯/氧化锆复合材料; 王家宏等^[10]在 50 ~ 100 °C 下回流搅拌 24 ~ 72 h, 获得氧化锆改性石墨烯; 许昭怡等^[11]在惰性气氛保护下制备氧化锆/氧化石墨烯吸附剂, PO_4^{3-} 的最佳吸附量为 20.5 mg/g. 但在上述研究中, 存在溶剂有毒、制备时间较长、吸附容量相对较低等缺点.

为解决上述问题, 笔者采用改进的 Hummers 方法制备氧化石墨烯, 采用 NaOH 溶液作为氢氧

化锆的沉淀剂, 制备出前驱物氢氧化锆/石墨烯 ($\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$), 并以上述反应物为前驱体, 采用水热法制备出氧化锆/石墨烯复合材料 (ZrO_2/rGO), 并研究了 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 的吸附性能.

1 试验方案

1.1 样品制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[12], 称取 3.22 g 氧氯化锆 (天津市光复精细化工研究所) 与 0.82 g 氧化石墨溶于 200 mL 水中, 超声混合 30 min, 在超声-搅拌下逐滴滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 直至 pH 值为 10, 离心水洗至中性, 真空冷冻干燥后得到氢氧化锆/石墨烯复合材料.

取上述氢氧化锆/石墨烯为前驱体溶液 60 mL 置入反应釜, 加热至 200 °C 保温 30 min, 随炉冷却, 离心水洗至中性, 经真空冷冻干燥, 可获得氧化锆/石墨烯复合材料.

1.2 样品表征与性能检测

物相分析采用 XD-3 型 X 射线衍射仪, 以 $\text{K}\alpha$

收稿日期: 2016-11-20; 修订日期: 2016-12-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51602287)

通信作者: 范冰冰 (1982—), 女, 河南淮阳人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事石墨烯基复合材料和功能陶瓷材料的研究, E-mail: fanbingbing@zzu.edu.cn.

铜($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)为 X 射线源,测试电压为 36 kV,电流为 20 mA. SEM 形貌分析采用 JSM-7001F 型扫描电镜(日本电子株式会社)观察获得.在 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 的扫描范围内,用 TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)测量并获得材料所含官能团.用 T6 New Century 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器)对样品进行 PO_4^{3-} 吸附性能测试.

1.3 吸附实验

PO_4^{3-} 含量采用钼锑抗分光光度法检测(A)^[13].分别将 0.05 g $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 加入到 50 ml 的 25、50、100、200、400 mg/L 的 PO_4^{3-} 溶液中,在预定温度下磁力搅拌吸附一段时间后,取上清液按照标准液检测方式进行检测.根据测量出的吸光度以及绘制的标准曲线计算出浓度.根据下式分别计算复合粉体对 PO_4^{3-} 吸附量 $q(\text{mg/g})$.

$$q = \frac{(c_0 - c_e)v}{w}, \quad (1)$$

式中: v 为水溶液的体积, L; w 为吸附剂的投加量, g; c_0 为初始溶液中 PO_4^{3-} 离子浓度, mg/L; c_e 为经吸附后上清液中 PO_4^{3-} 离子浓度, mg/L.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 GO 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 的 XRD 图谱.从图 1 中可以看出,氧化石墨在 $2\theta = 11^\circ$ 处有明显(001)晶面的衍射峰^[8].当采用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 与 ZrO_2 进行负载后,氧化石墨的衍射峰消失, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 的衍射图谱中,衍射峰均为馒头峰,可能是由于 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 样品为无定型纳米结构,由于氢氧化钠中 OH^- 与氧化石墨烯的含氧官能团的作用^[14],导致氧化石墨烯被部分还原,形成了还原氧化石墨烯.在 ZrO_2/rGO 样品中,出现明显氧化锆结晶衍射峰.

2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 的 SEM 图.从图 2 中可以看出,石墨烯表面负载一层细小且形状不规则颗粒,颗粒尺寸约为 10 nm,未发现明显的颗粒团聚现象,如图 2(a) 所示.同时 BET 测试样品的表面积为 $198.63\ \text{m}^2/\text{g}$,表明采用石墨烯作为基底,负载氢氧化锆可以有效阻止氢氧化锆颗粒之间的团聚,获得较大比表面积的复合材料. $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 前驱体经过水热反应后,获得结晶态氧化锆负载于石墨烯表面,部分颗粒出现长大现象,颗粒平均尺寸约为 23 nm,如图 2(b)

所示,样品比表面积下降为 $160.55\ \text{m}^2/\text{g}$.

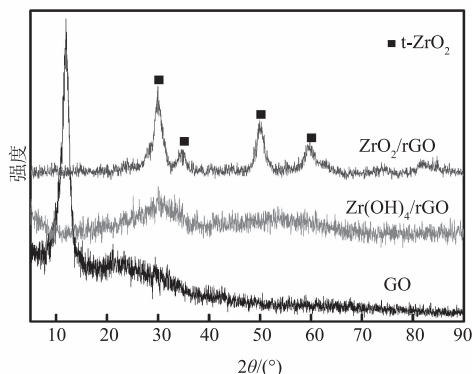


图 1 GO 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GO , $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ and ZrO_2/rGO

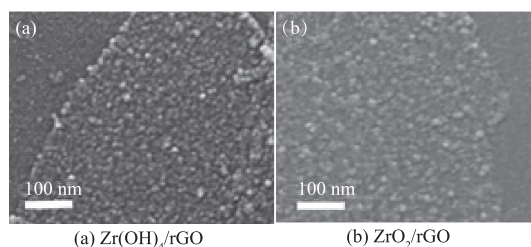


图 2 样品 SEM 图

Fig. 2 SEM images of sample

2.3 FT-IR 分析

图 3 是 GO 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 的 FT-IR 图谱, GO 样品中出现较强的 sp^3 ($1\ 629\ \text{cm}^{-1}$) 杂化碳骨架环的振动与 OH 弯曲振动重叠峰^[15-16],同时存在 $-\text{OH}$ ($1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$) 及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\ 228\ \text{cm}^{-1}$) 振动吸收峰, $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 为结构中羟基的 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动峰, $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$ 处羰基或羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰^[17]; $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$ 及 $2\ 853\ \text{cm}^{-1}$ 处为 sp^2 碳上的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰.而 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 样品 $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$ 处羰基或羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 消失,表明 OH^- 部分还原了 GO 上面的羰基和羧基,与 XRD 研究结果一致; $1\ 624\ \text{cm}^{-1}$ 处衍射峰为 sp^3 杂化碳骨架环的振动峰与氢氧化锆表面的羟基重叠峰,相对 GO 样品的 $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 处 sp^3 杂化碳骨架环的振动峰与石墨烯表面羟基重叠峰存在一定的偏移.而 $1\ 338\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰相对 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ 的羟基吸收峰发生了明显偏移,这是由于含有羟基的氢氧化锆负载于石墨烯表面引起的. $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 样品在 $517\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 $\text{Zr}-\text{O}$ 键特征吸收峰,相对于 $473\ \text{cm}^{-1}$ 处^[16] 纯氢氧化锆的 $\text{Zr}-\text{O}$ 特征峰有所偏移,可能是氢氧化锆与石墨烯表面上

的官能团相互作用导致. ZrO_2/rGO 样品各位置的吸收峰相对 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 同样发生偏移, $1\,000 \sim 1\,167\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰应为羟基与 $\text{Zr}=\text{O}$ 的重叠峰^[18], 591 cm^{-1} 、 502 cm^{-1} 处出现两个明显吸收峰,为 $\text{Zr}-\text{O}$ 键吸收峰,氧化锆的结晶导致 $\text{Zr}-\text{O}$ 发生偏移.

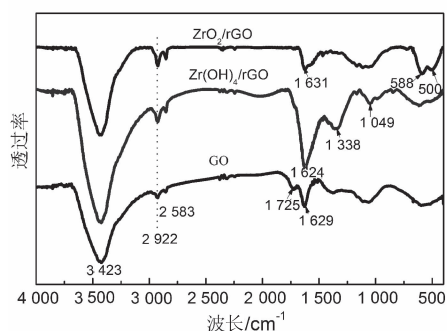


图3 GO 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 与 ZrO_2/rGO 的 FT-IR 图谱

Fig.3 FT-IR spectra of GO , $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ and ZrO_2/rGO

2.4 吸附性能研究

2.4.1 pH 值对吸附作用的影响

图4是溶液 pH 值对材料吸附 PO_4^{3-} 容量的影响.从图中可以看出, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 两种吸附剂对磷酸根的吸附容量均随着溶液 pH 值的升高而降低. $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 的吸附性能随着 pH 值增加而降低较快.随着 pH 值减小,当 H^+ 过多时,氢氧化锆会被酸解^[19].因此, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 样品应避免在较低 pH 值下进行吸附操作^[20].当 $\text{pH} = 2$ 时, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 的最大吸附容量分别可达 81.84 、 63.58 mg/g ,较目前文献报道^[11] 的 20.5 mg/g 高出 $3 \sim 4$ 倍;是活性炭负载氧化锆吸附磷容量 7.8 mg/g 的约 10 倍^[21],这可能是由于样品较大的比表面积提高了其吸附容量.

2.4.2 PO_4^{3-} 溶液初始浓度对吸附作用的影响和吸附等温线

$\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 的吸附容量均随磷酸根溶液浓度的增加而增加. $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 吸附剂的吸附容量随 PO_4^{3-} 初始浓度的增加而近似线性的增长,而 ZrO_2/rGO 吸附剂的吸附容量增加速率随着 PO_4^{3-} 初始浓度的增加逐渐变小,到最后吸附容量会保持平衡,如图5所示,这是由材料本身特性所决定的.

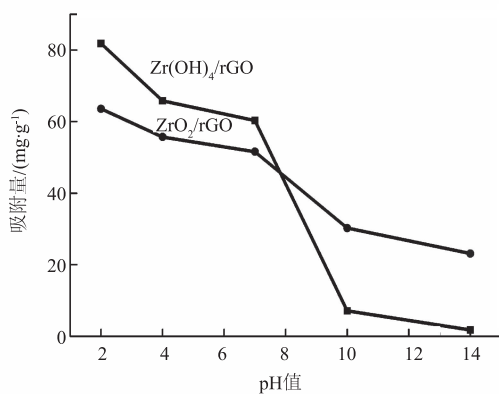


图4 溶液 pH 值对材料吸附 PO_4^{3-} 容量的影响

Fig.4 Effect of pH on adsorption capacity of the material PO_4^{3-}

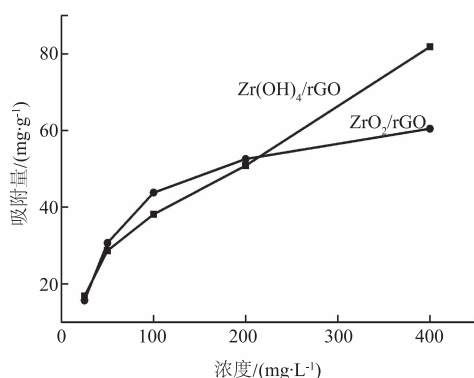


图5 PO_4^{3-} 溶液浓度对材料吸附容量的影响

Fig.5 Effect of PO_4^{3-} concentration on the adsorption capacity of samples

2.4.3 PO_4^{3-} 溶液温度对吸附性能的影响

从图6可以看出, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 吸附 PO_4^{3-} 的饱和吸附容量均随温度的升高而有所上升,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过程中,吸附容量增加较多,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过程中,吸附容量增加较少.这表明该吸附材料不仅可以用于室温条件下的溶液处理,同时可以用于处理温度较高的含磷废水.

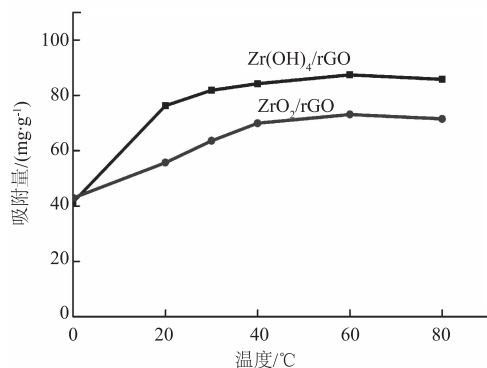


图6 温度对材料吸附 PO_4^{3-} 容量的影响

Fig.6 Effect of temperature on the adsorption capacity of PO_4^{3-}

在 30 ℃ 条件下进行等温吸附反应,两种吸附剂的数据分别拟合 Freundlich 和 Langmuir 等温式^[22],得到的结果如图 7、8 及表 1 所示.将数据点用 Freundlich 等温吸附曲线进行线性拟合,所得 R^2 分别为 0.880(图 7(a))与 0.890(图 8(a)), n 值分别为 2.613 与 2.563, n 值均大于 1,说明两种吸附剂材料对磷酸根离子均属于易于吸附材料^[20].将数据点用 Langmuir 方程进行拟合,得到线性相关系数 R^2 分别为 0.980(图 7(b))与 0.998(图 8(b)),这说明数据点与拟合曲线符合度较高, $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 吸附剂等温吸附过程均满足 Langmuir 吸附等温方程.

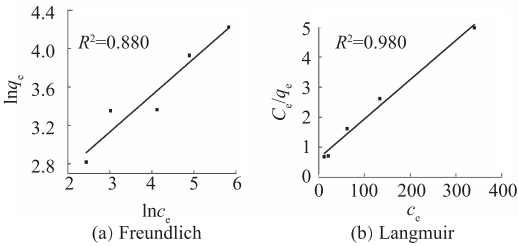


图 7 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 对 PO_4^{3-} 吸附等温方程拟合
Fig.7 Adsorption isotherm equation fitting lines of $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$

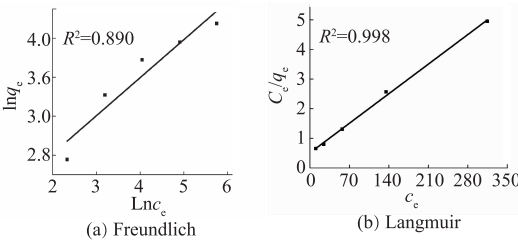


图 8 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 吸附等温方程拟合
Fig.8 Adsorption isotherm equation fitting lines of ZrO_2/rGO

2.4.4 时间对吸附效果的影响

图 9 是锆氧化物/石墨烯对磷酸根离子的吸附动力学曲线.从图中可以看出,在吸附初期, ZrO_2/rGO 样品吸附量在 30 min 内已达到吸附平衡,而 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 样品吸附量在 120 min 时才达到吸附平衡,且吸附平衡后,随着时间延长,吸附容量不再发生变化.

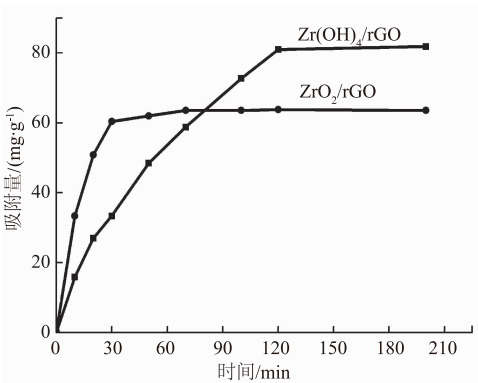
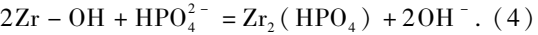
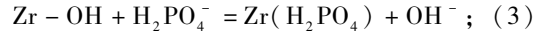


图 9 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 的吸附量随时间的变化
Fig.9 Adsorption quantity of $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ and ZrO_2/rGO at different time

结合其吸附动力学方程发现: $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 对 PO_4^{3-} 吸附在 60 min 内符合伪一级动力学方程.如图 10(a)所示,随着吸附时间的延长,拟合直线与实验数据点的偏离越来越大,拟合直线与实验数据的线性相关系数 R^2 为 0.784,说明准一级动力学无法对整个吸附过程进行描述.使用准二级动力学方程对实验数据进行线性拟合,结果如图 10(b)所示,拟合所得直线与数据点的偏离较小,计算所得线性相关系数 R^2 为 0.978,线性相关系数较高,说明 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 对磷酸根吸附符合准二级动力学模型.

然而, ZrO_2/rGO 对磷酸根吸附全部过程更符合准二级动力学方程,如图 11 所示.其吸附机理包含了外部液膜扩散传质、吸附反应及粒内扩散等吸附的全过程^[20].由于氧化锆与氢氧化锆均为两性氧化物,表面含有的羟基决定了吸附过程中的反应活性,当 pH 值为 3 ~ 9 时,磷酸盐在溶液中主要以 H_2PO_4^- 与 HPO_4^{2-} 存在,两种吸附剂吸附去除磷酸盐机理相同,均为离子交换机制,吸附剂表面发生如下反应^[23]:



溶液 pH 值低于等电点时, ZrO_2 表面的羟基被质子化,变成带正电荷,带负电荷的磷酸根在静电引力作用下吸附到 ZrO_2/rGO 表面,其反应方程

表 1 $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ 、 ZrO_2/rGO 对 PO_4^{3-} 吸附的等温吸附模型参数

Tab.1 Adsorption isotherm model parameters of $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$ and ZrO_2/rGO samples

样品名称	Freundlich 等温吸附方程拟合参数				Langmuir 等温吸附方程拟合参数			
	拟合方程	K_F	n	R^2	拟合方程	K_L	q_m	R^2
$\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{rGO}$	$Y = 0.3827X + 1.98410$	7.273	2.613	0.880	$Y = 0.010X + 0.630$	0.0158	100.000	0.980
ZrO_2/rGO	$Y = 0.3901X + 2.03559$	7.657	2.563	0.890	$Y = 0.014X + 0.511$	0.0279	70.126	0.998

如下:

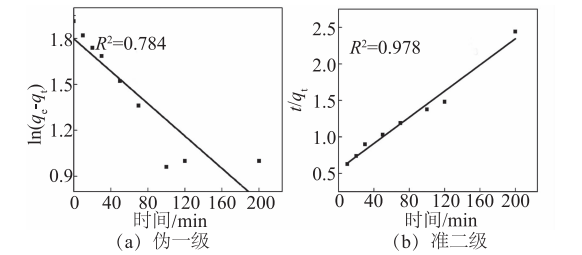
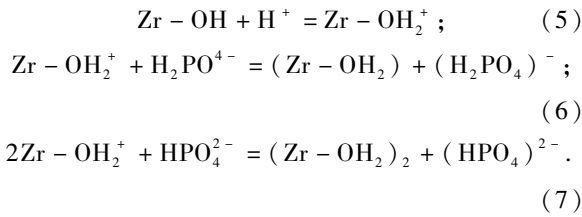


图 10 Zr(OH)₄/rGO 对 PO₄³⁻ 吸附动力学拟合
Fig. 10 Adsorption kinetics fitting of Zr(OH)₄/rGO

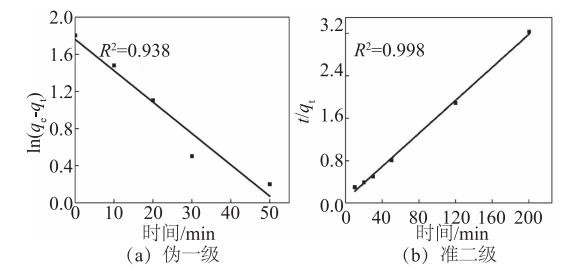


图 11 ZrO₂/rGO 对 PO₄³⁻ 吸附动力学拟合
Fig. 11 Adsorption kinetics fitting of ZrO₂/rGO

2.4.5 锆氧化物/石墨烯对 PO₄³⁻ 吸附再利用性能研究

图 12 为 50 次再生后,样品吸附 PO₄³⁻ 容量随时间变化图.从图 12 中可以看出,ZrO₂/rGO 样品脱附后再吸附磷酸根容量略有上升,从第一次吸附饱和容量的 63.58 mg/g 上升到 75.86 mg/g.原因可能是使用氢氧化钠再生后,少量 OH⁻ 残留在样品表面,致使再利用时吸附容量有所升高.而 Zr(OH)₄/rGO 样品再生后吸附容量从 81.84 mg/g 降至 68.96 mg/g,可能是 pH 值为 2 时,使 Zr(OH)₄/rGO 上面的氢氧化锆有了一定的流失,造成再利用吸附容量下降^[20].

3 结论

采用超声-搅拌-共沉淀法制备得到氢氧化锆/石墨烯(Zr(OH)₄/rGO)复合材料,并以氢氧化锆/石墨烯为前驱体,在 200 ℃,30 min 水热条件下,制备得到氧化锆/石墨烯(ZrO₂/rGO)复合材料.当 pH 值为 2 时,Zr(OH)₄/rGO、ZrO₂/rGO 的最大吸附容量分别为 81.84、63.58 mg/g. 等温吸附过程均满足 Langmuir 吸附等温方程,Zr(OH)₄/

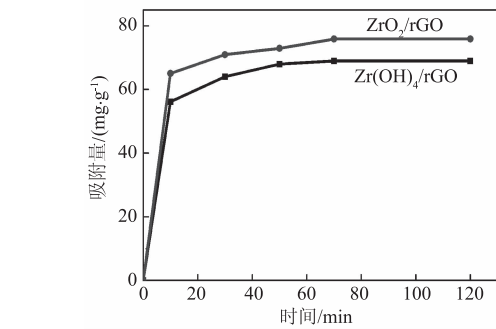


图 12 再利用吸附 PO₄³⁻ 吸附容量随时间的变化
Fig. 12 PO₄³⁻ adsorption capacity of reusing Zr(OH)₄/rGO and ZrO₂/rGO at different time

rGO 与 ZrO₂/rGO 样品对 PO₄³⁻ 吸附过程均符合准二级动力学方程. pH 值为 2 时的吸附条件使 Zr(OH)₄/rGO 上面的氢氧化锆有了一定的流失,造成再利用吸附容量从 81.84 mg/g 降至 68.96 mg/g,而 ZrO₂/rGO 复合材料,由于少量 OH⁻ 残留在样品表面,导致再生后吸附 PO₄³⁻ 容量从第一次吸附饱和容量的 63.58 mg/g 上升到 75.86 mg/g.

参考文献:

[1] 付春平,钟成华,邓春光. 水体富营养化成因分析[J]. 重庆建筑大学学报, 2005, 27(1): 128-131.

[2] 周启星,俞洁,陈剑. 某城市湖泊中磷的循环特征及富营养化发生潜势[J]. 环境科学学报, 2004, 25(5): 138-142.

[3] 唐朝春,刘名,陈惠民,等. 吸附除磷技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(9): 1-7.

[4] 吕亚云. 污水化学除磷处理技术[J]. 河南化工, 2010, 27(4): 45.

[5] 王荣斌,李军,张宁,等. 污水生物除磷技术研究进展[J]. 环境工程, 2007, 25(1): 84-86.

[6] 胡远来. 利用阴离子交换膜去除水中磷的试验研究[D]. 湖南:湖南大学土木工程学院, 2011.

[7] 满文苍. 载氧化锆生物复合材料的制备及对磷酸盐吸附性能的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学环境与化学工程学院, 2014.

[8] 庞欢. 功能性微纳米材料的控制合成及其性能研究[D] 南京:南京大学化学化工学院, 2011.

[9] TEYMOURIAN H, SALIMIA, FIROOZI S, et al. One-pot hydrothermal synthesis of zirconium dioxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide composite as high performance electrochemical sensing and biosensing platform[J]. Electrochimica Acta, 2014, 143:196-206.

[10] 王家宏,陈浩. 氧化锆改性石墨烯及去除水中氟离子的方法:CN103861559. A[P]. 2014-06-18.

- [11] 许昭怡,宗恩敏,郑寿荣. 一种氧化锆改性的氧化石墨吸附去除水体中磷酸盐的方法:CN102910700. A [P]. 2013-02-06.
- [12] FAN B B, GUO H H, ZHANG R, et al. Structural evolution during the oxidation process of graphite [J]. Chinese physics letters, 2014, 31:078102-1.
- [13] 国家环境保护委员会总局,水和废水检测分析方法委员会. 水和废水检测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [14] 范冰冰,郭焕焕,李稳,等. 石墨烯/银纳米复合材料的制备及其影响因素研究[J]. 物理学报, 2013, 62(14): 148101.
- [15] 郭焕焕. 银/石墨烯纳米复合材料的制备及其对 MCF-7 细胞毒性探索[D]. 郑州:郑州大学材料科学与工程学院, 2013.
- [16] 李保庆,袁文辉,李莉. 热剥离法制备石墨烯纳米片对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附[J]. 物理化学学报, 2016, 32(4): 997-1004.
- [17] 黄桥,孙红娟,杨勇辉. 氧化石墨的谱学表征及分析[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1721-1726.
- [18] GUO G Y, CHEN Y L. spectroscopic and X-ray diffractive analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values [J]. Materials chemistry and physics, 2004, 39(12): 4039-4043.
- [19] BALCI S. Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite; analysis of equilibrium data with several isotherms [J]. Water research, 2004, 38(5): 1129-1138.
- [20] 孟凡忠. 氢氧化锆/聚砜复合材料制备及对卤水中 SO_4^{2-} 吸附性能研究[D]. 天津:天津大学化工学院, 2012.
- [21] 朱格仙,张建,王蓓. 活性炭负载氧化锆制备除磷吸附剂的最佳条件研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(3): 79-81.
- [22] 刘景亮,宗恩敏,陈欢. 氧化锆-活性炭纤维复合材料的制备及其对 F- 吸附性能[J]. 无机化学学报, 2015, 31(6): 1105-1111.
- [23] LIU H L, SUN X F, YIN C J, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 151(2/3): 616-622.

Preparation of Zirconium Oxide / Graphene Composites and the Adsorption Properties for PO_4^{3-}

SHI Chunyan¹, FAN Bingbing¹, LI Yaya¹, HU Yongbao¹, ZHANG Rui^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. ZhengZhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: In this work, graphene oxide (GO) was prepared by an improved Hummers method. Zirconia/graphene composites (ZrO_2/rGO) were rapidly synthesized by hydrothermal method with $Zr(OH)_4/rGO$ as precursor prepared by ultrasound-stirred-coprecipitation. The adsorption capacity of $Zr(OH)_4/rGO$ and ZrO_2/rGO composites decreased with the increase of pH value and increased with the increase of phosphate concentration and the solution temperature. The maximum adsorption capacities of $Zr(OH)_4/rGO$ and ZrO_2/rGO composites were 81.84 mg/g and 63.58 mg/g respectively at pH 2.0. The adsorption kinetics of these two adsorbents accorded with the pseudo-second-order model and isothermal adsorption complied with the Langmuir isotherm equation. The results of its recycling properties showed the adsorption capacity decreased for the $Zr(OH)_4/rGO$ samples, while ZrO_2/rGO samples were almost the same as the initial adsorption performance.

Key words: graphene; zirconium hydroxide; zirconia; adsorption; PO_4^{3-}