中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 1 期: 195 ~ 206
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 环境放射化学专刊

磷酸化石墨烯吸附铀的性能研究

张志宾[1,2], 张昊岩[1], 邱燕芳[1], 陈海军[1], 戴荧[1], 刘云海[1*], 曹小红[1*]

1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013
2. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206
*通讯作者, E-mail: yhliu@ecit.cn; xhcao@ecit.cn

收稿日期: 2018-06-25; 接受日期: 2018-08-27; 网络版发表日期: 2018-12-24
国家自然科学基金(编号: 21561002, 21866003, 21866004)、国家博士后基金(编号: 2016M600981)和江西省杰出青年基金(编号: 2018ACB21007)资助项目

摘要 本文利用简单的原位磷酸化反应, 成功地将磷酸基团接枝到氧化石墨烯的表面, 制备了一种磷酸化石墨烯吸附材料(PGO). 采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征了PGO的微观形貌, 通过傅里叶转换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱(Raman)等表征了PGO表面官能团的结构. 结果表明, 磷酸基团通过与GO中的C–O–C反应引入. 系统研究了pH、离子强度、温度和时间等对PGO吸附铀性能的影响. pH是影响吸附铀过程的主要因素, 吸附过程受离子强度影响较弱, 说明PGO的吸附受内层表面络合控制; 吸附过程符合Langmuir模型, 单分子饱和吸附容量为396.83 mg g^{-1}, 高于GO (249.38 mg g^{-1}); 吸附过程符合准二级动力学模型, 证明化学吸附占有主导地位; 热力学参数(ΔG、ΔH、ΔS)表明吸附过程是吸热和自发的; PGO吸附铀的选择率高达56%, 用1.0 mol L^{-1} HCl洗脱时, 脱附率达到98%; 5次吸附、脱附循环后PGO的吸附量仅降低了13%. 磷酸化石墨烯在放射性废水处理领域具有广阔的应用前景.

关键词 化学接枝, 石墨烯, 铀, 选择性, 吸附

1 引言

在铀矿开采、核燃料加工和乏燃料处理与处置等核燃料循环过程中会产生大量的放射性废水, 如铀矿冶生产的废水中铀的浓度约为5 mg L^{-1}. 铀及^{226}Ra、^{222}Rn和^{210}Po等衰变子体兼有化学毒性和放射性毒性, 如果在环境中大量累积, 会对人类的生存和发展构成潜在的威胁, 放射性污染治理是目前全球特别是有核国家所面临的最具挑战性的问题之一[1]. 因此, 无论是从放射性废水中回收铀, 提高铀的综合利用率, 还是减轻放射性污染的危害, 研究高效铀吸附分离方法均非常必要和紧迫. 与化学沉淀、离子交换、溶剂萃取、过滤和反向渗透等方法相比, 吸附法具有成本低、吸附能力强、选择性优异等特点[2], 在环境放射性污染治理中有广泛的应用.

石墨烯(GN)是一种由碳原子经sp^2电子轨道杂化形成的具有蜂窝状晶格结构、单原子层厚的二维碳同素异形体[3], 具有较高的比表面积(理论值高达2630 m^2 g^{-1})、活性位点丰富、耐酸、耐碱、抗辐射等稳定的化学性质. 氧化石墨烯(GOs)是石墨烯的氧化

引用格式: Zhang Z, Zhang H, Qiu Y, Chen H, Dai Y, Liu Y, Cao X. Adsorption of uranium by phosphorylated graphene oxide. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 195–206, doi: 10.1360/N032018-00153

© 2018 《中国科学》杂志社

物, 与石墨烯相比, GOs具有丰富的含氧官能团, 如环氧基(C–O–C)、羟基(C–OH)、羰基(C=O)以及羧基(–COOH)等[4]. 而GOs中充足的不对称结构位点使其化学改性潜力较大[5], 表面易于共价功能化, 是一种理想的基体吸附材料.

Wang等[6]结合同步辐射技术和理论计算研究了铀(VI)在GOs、还原石墨烯(rGOs)和羧酸化石墨烯(HOOC-GOs)上的化学行为. 研究发现: 在pH 4.0时, 铀(VI)在GOs和HOOC-GOs表面为内层络合, 铀(VI)在rGOs表面为外层络合, 且$[HOOC\text{-}GOs\cdots UO_2]^{2+}$ (12.1 kcal mol^{-1})和$[GOs\text{-}O\cdots UO_2]^{2+}$ (10.2 kcal mol^{-1})的结合能大于$[G\cdots UO_2]^{2+}$ (8.1 kcal mol^{-1}), 导致铀(VI)在GOs和HOOC-GOs上的吸附容量大于rGOs, 由此证实了铀在石墨烯材料表面的吸附主要是依靠含氧官能团. 为了提高石墨烯吸附铀的容量和选择性, 研究人员开展了一些石墨烯复合材料的研究, 并取得了一定成果, 如GO与纤维素复合[7]、GO与壳聚糖复合[8,9]、DTPAA化学接枝GO[10]、磺酸化GO[11]、胺基功能化GO[12]、聚偕胺肟与rGO复合[13].

基于磷酸(酯)基官能团对铀具有很好的络合性能[14~16], 本文采用化学接枝法将磷酸乙醇胺功能化至GO表面, 制备出一种磷酸功能化石墨烯(PGO)材料. 利用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶转换红外光谱(FT-IR)、拉曼光谱(Raman)和X射线光电子能谱(XPS)等技术表征PGO的微观形貌和表面官能团结构. 通过批实验考察pH、铀离子浓度、时间、温度等对铀吸附性能的影响, 研究PGO吸附铀过程中动力学和热力学的特性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨(AR级)购自青岛东凯石墨有限公司(中国); *O*-磷酸乙醇胺(>98.0%)购自北京北化精细化学品有限公司(中国); 浓硫酸(98%)、浓硝酸(68%)、四氢呋喃(THF, AR级)、过氧化氢(H_2O_2, 36.5%)、五氧化二磷(AR级)、偶氮胂III(AR级)购自上海阿拉丁试剂有限公司(中国).

紫外可见分光光度计(SP-721E)购自上海光谱仪器有限公司(中国); 扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano 450)、透射电子显微镜(TEM, Tecnai F20)购自FEI公司(荷兰); 傅里叶转换红外线光谱分析仪(FT-RI, Nicolet 380)购自尼高力公司(美国); 拉曼光谱(Raman, invia)购自雷尼绍公司(英国); X射线光电子能谱(XPS, Axis Nova)购自雷尼绍公司(英国); 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, ICP-7400)购自ThermoFisher公司(美国).

2.2 材料的制备

GO的制备[13]. 采用改性Hummers法, 将天然鳞片石墨、浓硫酸和浓硝酸三者混合搅拌反应24 h, 所得产物洗涤干燥, 即获得石墨烯层间化合物; 将该化合物在1000℃热膨胀处理10 s后, 加入4.2 g $K_2S_2O_8$和6.2 g P_2O_5, 80℃搅拌加热5 h, 待冷却至室温后充分洗涤干燥; 随后, 加入200 mL浓硫酸, 充分混合, 缓慢加入15 g $KMNO_4$, 加热搅拌2 h, 再加入5%稀硫酸和10 mL 30% H_2O_2, 最后过滤、洗涤和干燥, 即制得GO.

PGO的制备. 将0.20 g GO和100 mL THF充分搅拌1 h, 超声20 min; 缓慢加入0.67 g 磷酸乙醇胺, 80℃下搅拌回流24 h, 最后过滤、洗涤和35℃真空干燥, 即得PGO.

2.3 吸附实验

(1) 静态吸附试验. 将0.010 g吸附剂加入到100 mL确定pH的铀(VI)溶液中, 使用硝酸和氢氧化钠调节pH. 恒温振荡一定时间后, 取上层溶液离心, 再采用偶氮胂III法[15~17]测定溶液中铀(VI)浓度, 对铀(VI)的吸附容量q_e (mg g^{-1})和分配系数k_d (mL g^{-1})计算分别如下式:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{1}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \times 100\% \tag{2}$$

式中, C_0为溶液初始铀(VI)浓度(mg L^{-1}), C_e为溶液平衡时铀(VI)浓度(mg L^{-1}), V为溶液体积(L), m为吸附剂质量(g).

(2) 选择性吸附实验. 配制含镧(III)、铈(III)、钐(III)、钆(III)、钴(II)、锶(II)、锰(II)、镍(II)、铯(I)、锌(II)和铀(VI) 11种共存离子的溶液, 各离子浓度均为0.50 mmol L^{-1}, 用硝酸和氢氧化钠调节pH. 将0.010 g吸附剂加至25 mL混合溶液中, 恒温振荡24 h, 取上层清液离心, 使用ICP-OES测定各离子浓度, 各离子的吸附量参考式(1), 对铀(VI)的吸附选择率见下式.

$$S_U = \frac{q_{e(U)}}{q_{e(total)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中，$q_{e(U)}$和$q_{e(total)}$分别为吸附铀(VI)的容量和吸附所有金属离子的总量.

3　结果讨论

3.1　材料的表征

3.1.1　SEM和TEM表征

采用SEM与TEM考察GO和PGO的微观结构. 对比图1(a)和(b)可知，GO和PGO均为二维薄片状结构，且表面光滑，具有细微褶皱. 对比图1(c)和(d)，接枝改性前后石墨烯结构得到了较好的保持；且经过磷酸化改性后，PGO呈现出更薄的片状结构，由于磷酸基团的引入，片层之间的范德华力阻碍了片与片之间的堆积[6].

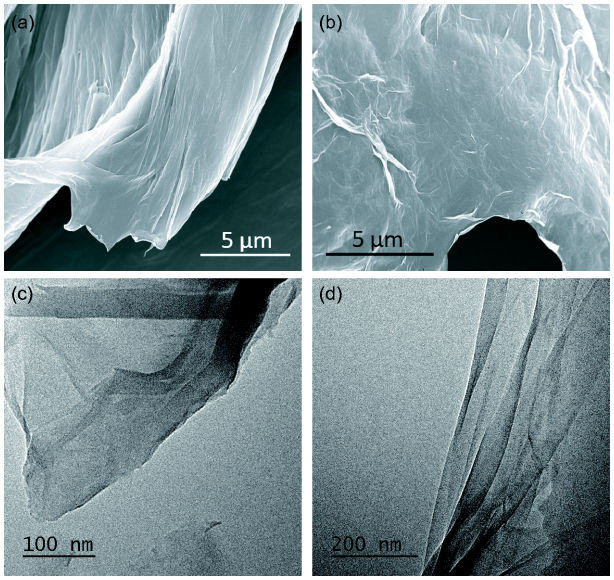


图 1　(a) GO的SEM图; (b) PGO的SEM图; (c) GO的TEM图; (d) PGO的TEM图

Figure 1　SEM images of GO (a), PGO (b); and TEM images of GO (c), PGO (d).

3.1.2　FT-IR和拉曼光谱表征

通过FT-IR分析样品表面官能团的变化情况，结果如图2(a)所示. GO中3180 cm^{-1}处为水分子中O–H的伸缩振动峰，1259和1176 cm^{-1}处为C–OH的伸缩振动峰[17~19]，1716、1613、1406和1043 cm^{-1}处分别为C=O、C=C、O=C–O和C–O–C的伸缩振动峰. PGO中位于1554和1159 cm^{-1}处新出现了C–N和–N–H–的伸缩振动峰[18~20]，这与磷酸乙醇胺中胺基有关. 在1235 cm^{-1}处出现了P=O的伸缩振动峰，在939 cm^{-1}处出现了O–P–O的伸缩振动峰[18]，P–O–C的伸缩振动峰出现在1078和1025 cm^{-1}处[19]，这是磷酸基团的引入所致，同时也证明磷酸乙醇胺成功接枝到GO表面.

为进一步研究GO接枝前后的表面结构变化，采用拉曼光谱对GO和PGO进行表征. 结果如图2(b)所示，GO和PGO均出现了典型石墨烯结构的特征峰. D峰均位于1349.51 cm^{-1}，G峰位于1592.38和1585.51 cm^{-1}. 两G峰代表GO中碳原子sp^2杂化形成的平面网状结构[20]. D峰代表GO表面官能团的缺陷和无序性，I_D/I_G可表示磷酸化程度，GO和PGO的I_D/I_G分别为1.53和1.98，进一步证明GO表面有磷酸基团引入.

3.1.3　XPS分析

GO和PGO的XPS图谱如图3所示，GO和PGO分别在285、532 eV和286、532 eV处出现C1s和O1s的特征峰[21,22]. 磷酸化后(图3(b))，PGO在133.6 eV处出现磷酸基团的P2p特征峰[23]，表明磷酸基团成功接枝到GO中. 在401.45 eV处出现C–N的N1s特征峰[24](图3(c))，这直接表明磷酸乙醇胺接枝到GO的表面. 比较磷酸化前后的能谱图，GO的C1s谱图中位于286.25 eV的C–O–C特征峰消失，PGO的C1s谱图中位于285.53 eV处出现了由C–OH和C–N共同影响的特征峰. 这表明通过磷酸乙醇胺中的胺基与GO中的环氧基开环反应，引入了磷酸基团.

3.1.4　元素分析

通过元素分析仪表征样品中C、O、N、H的元素含量，结果列于表1中. 磷酸化后，PGO中N元素含量有所上升，C、O、H元素含量均有所降低，通过N元素分析结果可知磷酸基团的含量为2.42 mmol g^{-1}. 由FT-IR和XPS的讨论可推测，GO表面磷酸基团的化学接枝具体过程为：磷酸乙醇胺通过和GO中的C–O–C反应将C–N接枝(图4).

3.2　pH和离子强度对吸附性能的影响

pH对GO和PGO吸附铀(VI)的影响如图5(a)所示，

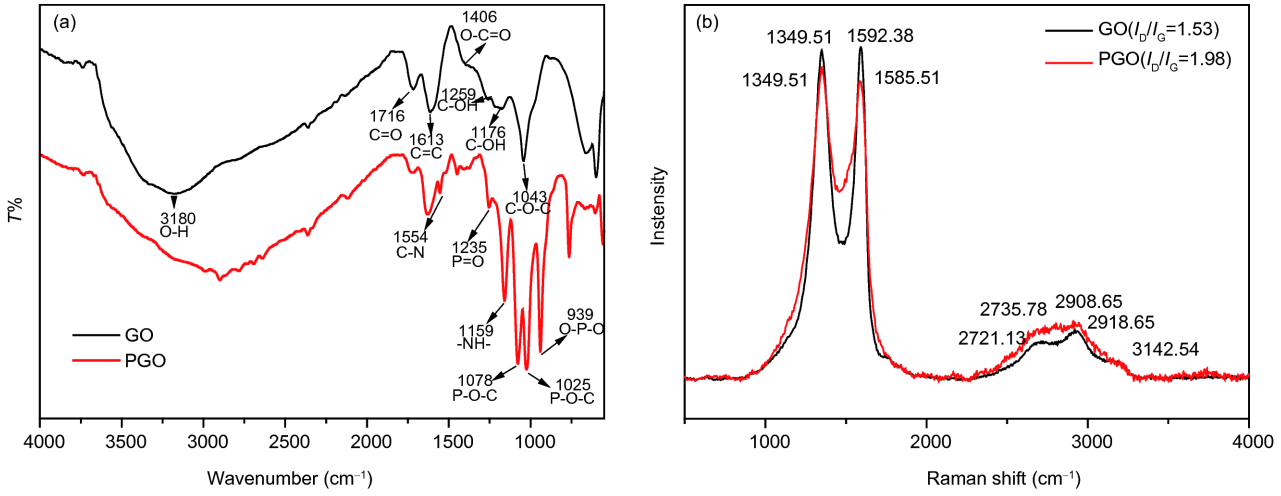


图 2 (a) GO和PGO的FT-IR谱图; (b) GO和PGO的Raman谱图(网络版彩图)

Figure 2 FT-IR spectra of GO and PGO (a), Raman spectra of GO and PGO (b) (color online).

表 1 GO和PGO的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of GO and PGO

吸附剂	元素含量(%)				磷酸基的接枝量 (mmol g^{-1})
	C	O	N	H	
GO	47.12	48.77	0.68	3.56	
PGO	41.26	34.99	3.36	3.29	2.42

随着pH升高, GO和PGO对铀(VI)的吸附量逐渐升高, 当pH 6.0时吸附量达到最大值, 分别为133.42和269.92 mg g^{-1}. 通过电位分析仪对GO、PGO的表面电荷特征进行表征. 结合电位图(图5(b))和铀在溶液离子种态分布图(图5(c))可知, 随着pH增加, GO和PGO的Zeta电位逐渐减小, 零电荷点pH_{PZC}分别为3.65和2.86, 这是由于磷酸基团的引入使PGO的Zeta电位小于GO. 在pH<pH_{PZC}的条件下, 吸附剂表面带有正电荷, U(VI)主要以UO_2^{2+}的形式存在于溶液中, 由于静电排斥作用, 不利于UO_2^{2+}富集在吸附剂表面, 从而导致吸附能力降低. 当pH>pH_{PZC}时, 由于吸附剂表面的去质子化效应而带有一定量的负电荷, 溶液中含铀组分以UO_2^{2+}、$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$和$(UO_2)_3(OH)_5^{+}$的形式存在为主[25], 静电吸引会促使带有正电的铀(VI)固定在带有负电荷的吸附剂表面. 当pH>6.0时[25], 铀(VI)会形成$(UO_2)_4(OH)_7^{+}$和$(UO_2)_3(OH)_7^{-}$, 从而影响GO和PGO的吸附效果. 因此当pH为6.0时, GO和PGO均达到最大吸附量.

图5(d)为在pH 6.0的条件下离子强度对GO和PGO吸附铀(VI)的影响. 结果表明, GO和PGO吸附能力基本不受离子强度的干扰. 通常pH影响内层表面络合, 而离子强度仅能干扰外层表面络合[26], 综上所述, GO和PGO对铀(VI)的吸附是由内层表面络合作用主导.

3.3 温度对吸附的影响以及吸附热力学研究

进一步研究吸附过程的热力学变化, 图6(a)为温度对GO和PGO吸附铀(VI)的影响, 随着温度升高, GO和PGO对铀(VI)的吸附量明显上升, 表明升温有利于吸附.

通过热力学参数探究材料的热力学性质[27], 吉布斯自由能(ΔG^0, kJ mol^{-1})、焓变(ΔH^0, kJ mol^{-1})和熵变(ΔS^0, kJ mol^{-1})等热力学参数的计算见下式.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

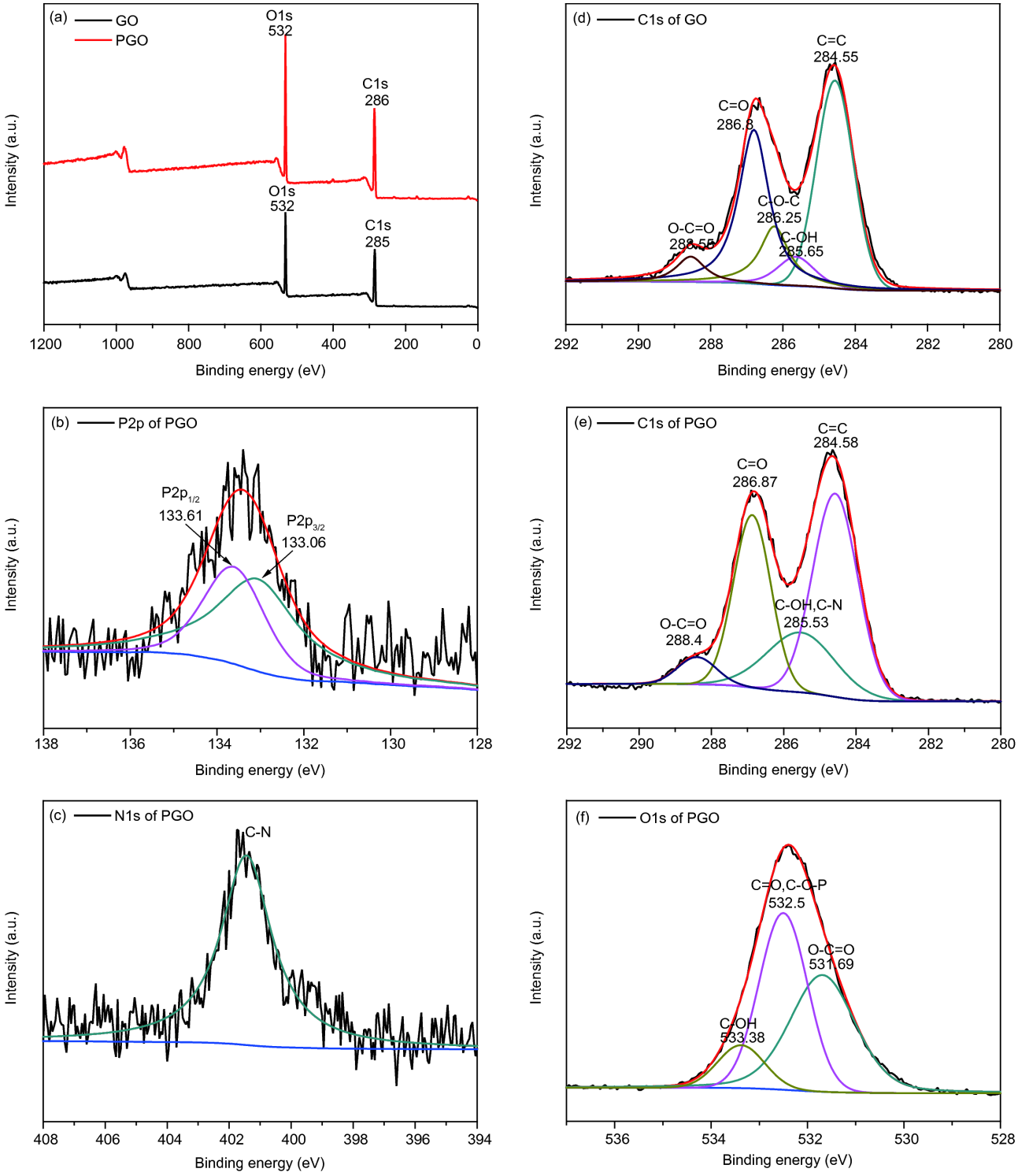


图 3　(a) GO和PGO的XPS谱图; (b) PGO的P2p XPS谱图; (c) PGO的N1s XPS谱图; (d) GO的C1s XPS谱图; (e) PGO的C1s XPS谱图; (f) PGO的O1s XPS谱图(网络版彩图)

Figure 3　XPS spectra of GO and PGO (a), XPS P2p of PGO (b), N1s of PGO (c), C1s of GO (d), C1s of PGO (e), O1s of PGO (f) (color online).

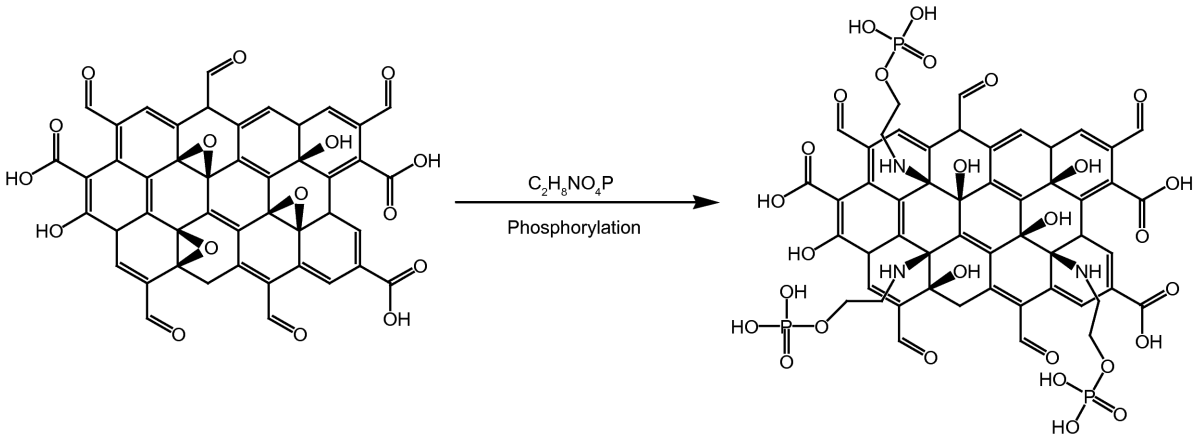


图 4 磷酸乙醇铵化学接枝改性石墨烯机理图

Figure 4 The preparation of PGO adsorbets by chemical graft modification.

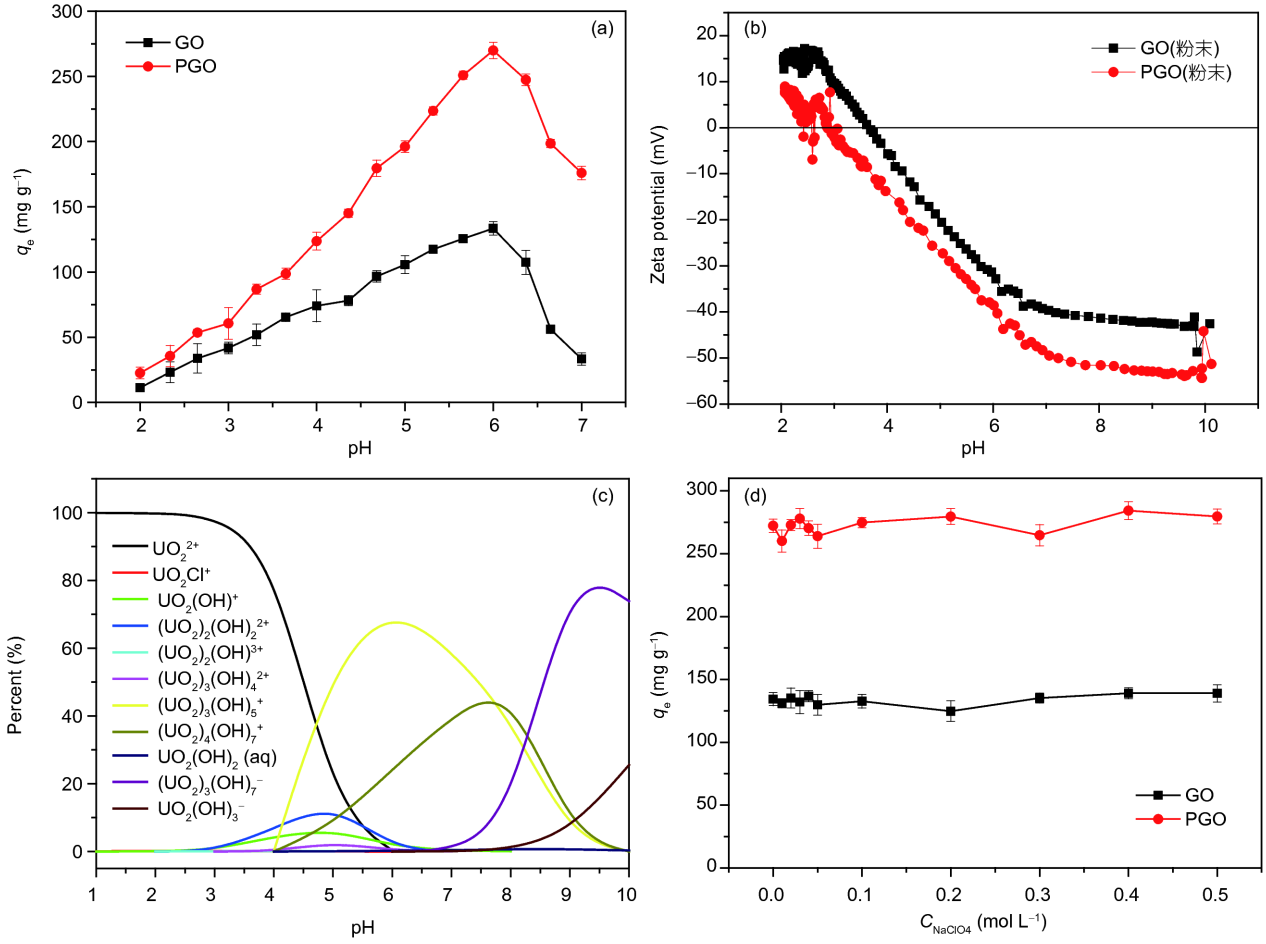


图 5 (a) pH对吸附量的影响; (b) Zeta电位图; (c) 离子种态分布图; (d) 离子强度对吸附量的影响(网络版彩图)

Figure 5 (a) Effect of pH on U(VI) adsorption on GO and PGO; (b) the Zeta potential of GO and PGO as a function of pH; (c) the relative species distribution of U(VI) ion as a function of pH; (d) the effect of ionc strength on U(VI) adsorption on GO and PGO (C_0=50 mg L^{-1}, m=0.010 g, t=180 min, T=298.15 K) (color online).

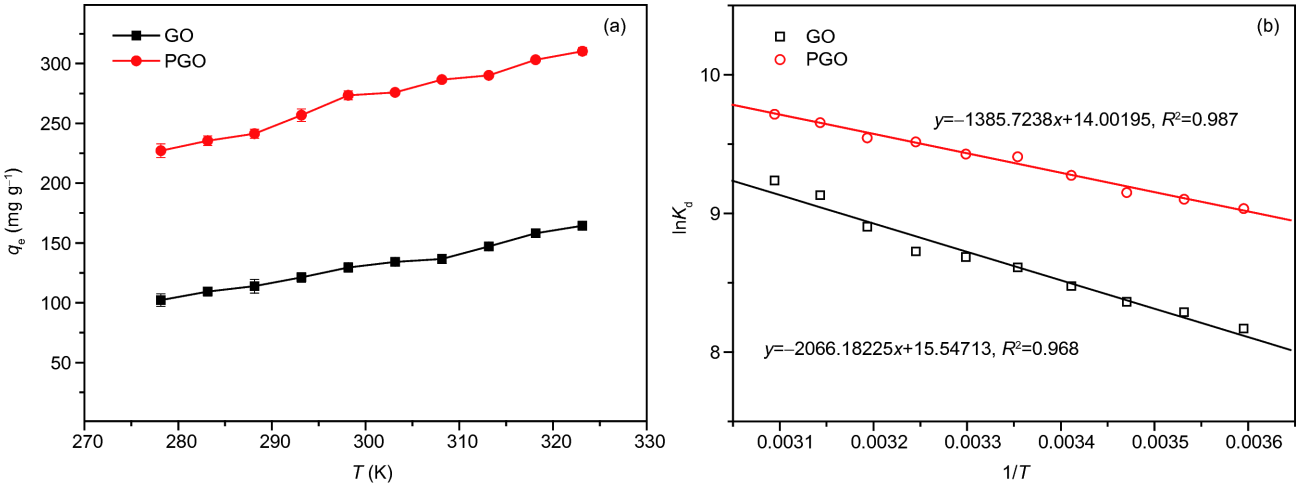


图 6　(a) 温度对吸附量的影响; (b) 热力学拟合(网络版彩图)

Figure 6　(a) Effect of tempreture on U(VI) adsorption of GO and PGO; (b) the thermodynamic fitting. C_0=50 mg L^{-1}, m=0.010 g, t=180 min, pH 6.0 (color online).

表 2　GO和PGO吸附U(VI)的热力学参数的ΔG^0、ΔH^0和ΔS^0

Table 2　Thermodynamic parameters of U(VI) adsorption on GO and PGO

吸附剂	ΔG^0 (kJ mol^{-1})										ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})
	278.15 (K)	283.15 (K)	288.15 (K)	293.15 (K)	298.15 (K)	303.15 (K)	308.15 (K)	313.15 (K)	318.15 (K)	323.15 (K)	–	–
GO	−18.76	−19.41	−20.06	−20.70	−21.35	−22.00	−22.64	−23.29	−23.93	−24.58	17.19	129.26
PGO	−20.86	−21.44	−22.02	−22.61	−23.19	−23.77	−24.35	−24.93	−25.52	−26.10	11.52	116.41

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

式中, K_d (mL g^{-1})为分配系数, T (K)为热力学温度, R为理想气体常数, ΔH^0的值和ΔS^0由lnK_d对1/T的斜率和截距来确定(图6(b)).

由式(4)和(5)得出的热力学参数列于表2中, ΔH^0>0且ΔS^0>0表明GO和PGO对铀(VI)的吸附过程是吸热、熵增加的过程. ΔG^0为负值, 且随着温度的升高而降低, 吸附具有自发性, 在较高的温度下吸附效率更高. 溶液中的扩散对吸附过程有一定促进作用, 表明吸附过程是化学吸附, 即磷酸基团和铀酰离子之间的配位作用.

3.4　吸附等温模型

采用Langmuir、Freundlich和D-R吸附等温线模型对实验获得的数据进行曲线拟合[28,29]. 3种等温模型拟合的线性方程如式(6)~(8)所示.

Langmuir模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

Freundlich模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n)\ln C_e \quad (7)$$

D-R模型:

$$\ln X = \ln X_m - K_{D\text{-}R}\varepsilon^2 \quad (8)$$

式中, C_e是平衡时的铀(VI)浓度(mg L^{-1}), q_e表示平衡时吸附容量(mg g^{-1}), q_m表示最大饱和吸附容量(mg g^{-1}), K_L是与平衡有关的吸附常数(L mg^{-1}), K_F [(mg g^{-1})(L mg^{-1})$^{1/n}$]和n分别是与吸附容量和强度相关的Freundlich等温线常数. Langmuir等温线模型用于描述单层吸附的均匀活性位点. 而Freundlich等温线模型用于描述不均匀的表面活性位点. D-R等温模型中X为对铀(VI)的吸附量(mol g^{-1}), X_m为理论吸附容量(mol g^{-1}), $K_{D\text{-}R}$为与吸附能相关的常数(mol^2 kJ^{-2}), ε为Polanyi电势.

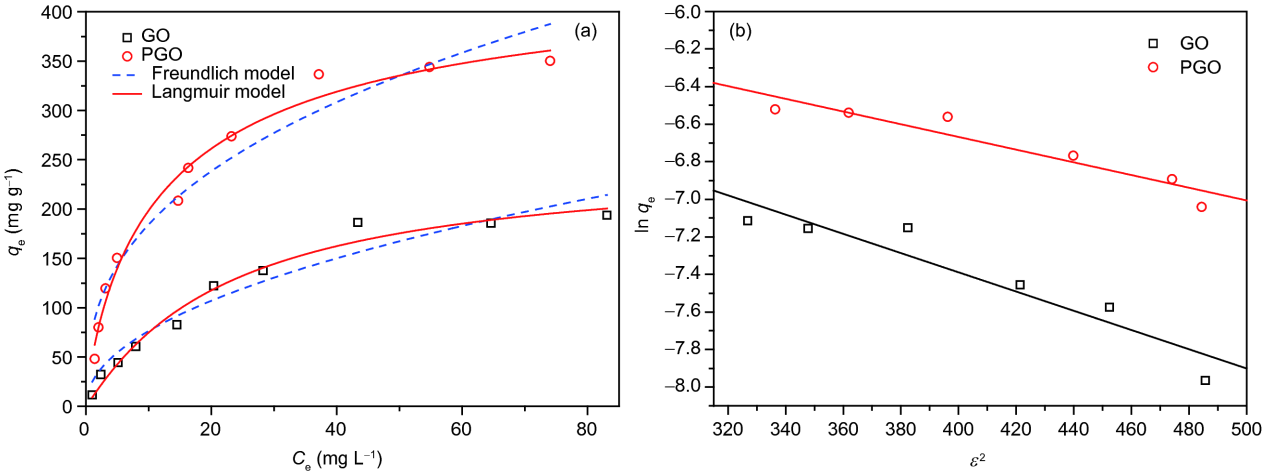


图 7 (a) Langmuir等温模型和Freundlich等温模型的拟合曲线; (b) D-R等温模型拟合曲线(网络版彩图)

Figure 7 (a) Adsorption isotherms of U(VI) on GO and PGO surfaces. The solid line stands for the Langmuir model and the dash line stands for the Freundlich model. (b) The D-R model. pH 6.0, m=0.010 g, t=180 min, T=298.15 K) (color online).

表 3 GO和PGO吸附U(VI)的Langmuir和Freundlich吸附等温模型拟合参数

Table 3 Parameters for Langmuir, Freundlich isotherm models

吸附剂	Langmuir吸附等温式			Freundlich吸附等温式		
	K_L	q_m (mg g^{-1})	R^2	K_F	n	R^2
GO	0.05	249.38	0.976	15.42	1.59	0.942
PGO	0.11	396.83	0.994	58.61	2.15	0.943

Langmuir和Freundlich等温模型的拟合曲线如图7(a)所示, 所得曲线的K_L、q_m、K_F和n等值列于表3中. 根据结果, Langmuir等温模型的相关系数R^2更高, Langmuir模型可以更好地描述等温吸附过程, 表明铀酰离子通过磷酸基团与铀(VI)形成配位, 被吸附在特定的均匀活性位点上, 并在该浓度范围内形成单分子层吸附. PGO的单分子饱和吸附容量为396.83 mg g^{-1}, 高于GO (249.38 mg g^{-1}), 磷酸基团的引入显著提高了GO对铀(VI)的吸附能力. 由D-R等温模型(图7(b))拟合得到GO和PGO的吸附能分别为9.88和12.16 kJ mol^{-1}, 介于8~20 kJ mol^{-1}之间, 表明该过程为化学吸附.

3.5 吸附动力学

图8为吸附时间对GO和PGO吸附铀(VI)性能的影响. 前10 min内, 吸附量迅速增加, 随着吸附时间的增加, 最终GO和PGO分别在50和120 min时达到吸附平衡.

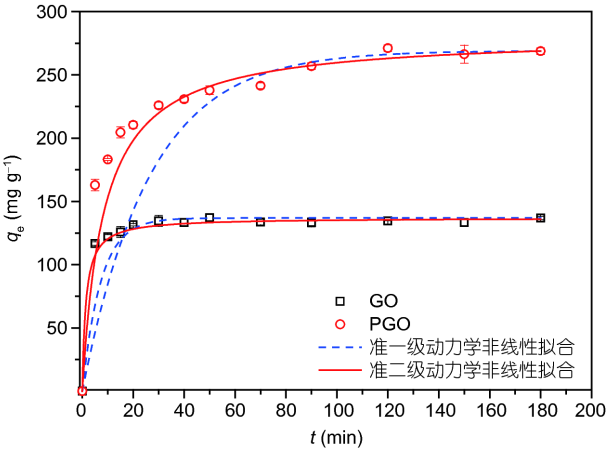


图 8 吸附时间对吸附的影响以及吸附动力学模型拟合曲线(网络版彩图)

Figure 8 The adsorption kinetics of U(VI) on GO and PGO surface (C_0=50 mg L^{-1}, m=0.010 g, pH 6.0, T=298.15 K) (color online).

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型[29]研究吸附动力特性, 如下式所示.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

式中, k_1是准一级动力学吸附速率常数(min^{-1}), k_2是准二级动力学吸附速率常数(g mg^{-1} min^{-1}), q_e为平衡时刻的吸附容量(mg g^{-1}), q_t为t时刻的吸附容量(mg g^{-1}).

拟合结果如图8所示, 对应的吸附动力学参数列于表4中, 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学方程的相关系数R^2更高, 吸附容量的理论值$q_{2,cal}$和实验值$q_{e,exp}$更加接近, 因此准二级动力学模型可更好地描述吸附过程, 表明该过程化学吸附占主导作用. 通常情况下, 吸附发生在吸附剂的表面, 这是由于磷酸化石墨烯形成了更薄的片层结构, 有利于铀酰离子扩散并吸附在PGO的表面.

3.6　选择性影响

采用含有镧(III)、铈(III)、钐(III)、钆(III)、钴(II)、锶(II)、锰(II)、镍(II)、铯(I)和锌(II) 10种共存阳离子的溶液作为模拟混合溶液, 研究GO和PGO在不同pH条件下对铀(VI)的选择性吸附性能. 结果如图9(a, b)所示, 随着pH逐渐升高, PGO的总吸附量$q_{e(total)}$和对铀(VI)的吸附量$q_{e(U)}$均呈上升趋势, 在pH 5.0时$q_{e(U)}$为207.09 mg g^{-1}.

为了更好地描述PGO对铀(VI)的选择性, 引入吸附铀(VI)的选择率S_U:

$$S_U = \frac{q_{e(U)}}{q_{e(total)}} \times 100\% \quad (11)$$

不同pH下PGO吸附铀(VI)的S_U变化如图9(b)所示. 随着pH升高, S_U呈现先减小后增大的趋势. 当pH为5.0时, PGO的选择率S_U最高可达56%. 除铀(VI)以外, PGO对铯(I)、钆(III)、钐(III)、铈(III)、和镧(III)有少量吸附. 随着pH升高, PGO对铀(VI)的吸附容量具有显著提升, 而对其他竞争离子的吸附量没有明显影响. 因此PGO对铀(VI)的吸附过程具有优异的选择性.

3.7　材料的洗脱与重复利用

重复使用性是吸附剂经济性的重要表现之一, 选择HCl (1.0 mol L^{-1})、H_2SO_4 (1.0 mol L^{-1})、HNO_3 (1.0 mol L^{-1})作为洗脱溶液对吸附铀(VI)的材料进行洗脱[30~32]. 脱附率的公式如下:

$$D\% = \frac{C_D \times V_D}{q_e} \times 100\% \quad (12)$$

式中, C_D为洗脱液中的铀(VI)浓度(mg L^{-1}), V_D为使用洗脱液的体积(L), q_e为吸附平衡时的吸附容量(mg g^{-1}).

图9(c)所示为不同洗脱液的洗脱效果, 1.0 mol L^{-1} HCl溶液的洗脱效果最佳, 脱附率达到98%, 因此选择1.0 mol L^{-1} HCl溶液为重复利用实验中的洗脱剂. 图9(d)为5次吸附-解吸附循环的结果, 重复利用5次后, PGO对铀(VI)的吸附量仅降低了13%, 呈现出良好的重复利用性.

4　结论

通过原位磷酸化法和开环反应成功制备了新型磷酸化石墨烯, 它具有的二维薄片状结构保持了石墨烯材料的原有形貌. 从XPS结果分析, 磷酸基团通过与GO中的C–O–C反应引入, 为材料表面带来丰富的含氧官能团. 实验结果表明, pH是吸附铀(VI)过程中的主要影响因素, 该过程受离子强度的影响较弱, PGO对铀(VI)的吸附过程受内层表面络合控制. 吸附过程符合Langmuir等温模型, 单分子饱和吸附容量为396.83 mg g^{-1}, 高于GO (249.38 mg g^{-1}), 改性后的石墨烯吸附效果显著提升. 吸附过程符合准二级动力学

表 4　PGO和GO吸附铀(VI)的动力学参数

Table 4　Simulation of kinetic data using different models

吸附剂	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	准一级吸附动力学			准二级吸附动力学		
		$q_{1,cal}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{2,cal}$ (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2
GO	133.42	6.27	4.26×10^{-2}	0.681	136.05	8.49×10^{-3}	0.999
PGO	269.92	106.44	2.37×10^{-2}	0.986	277.78	0.56×10^{-3}	0.999

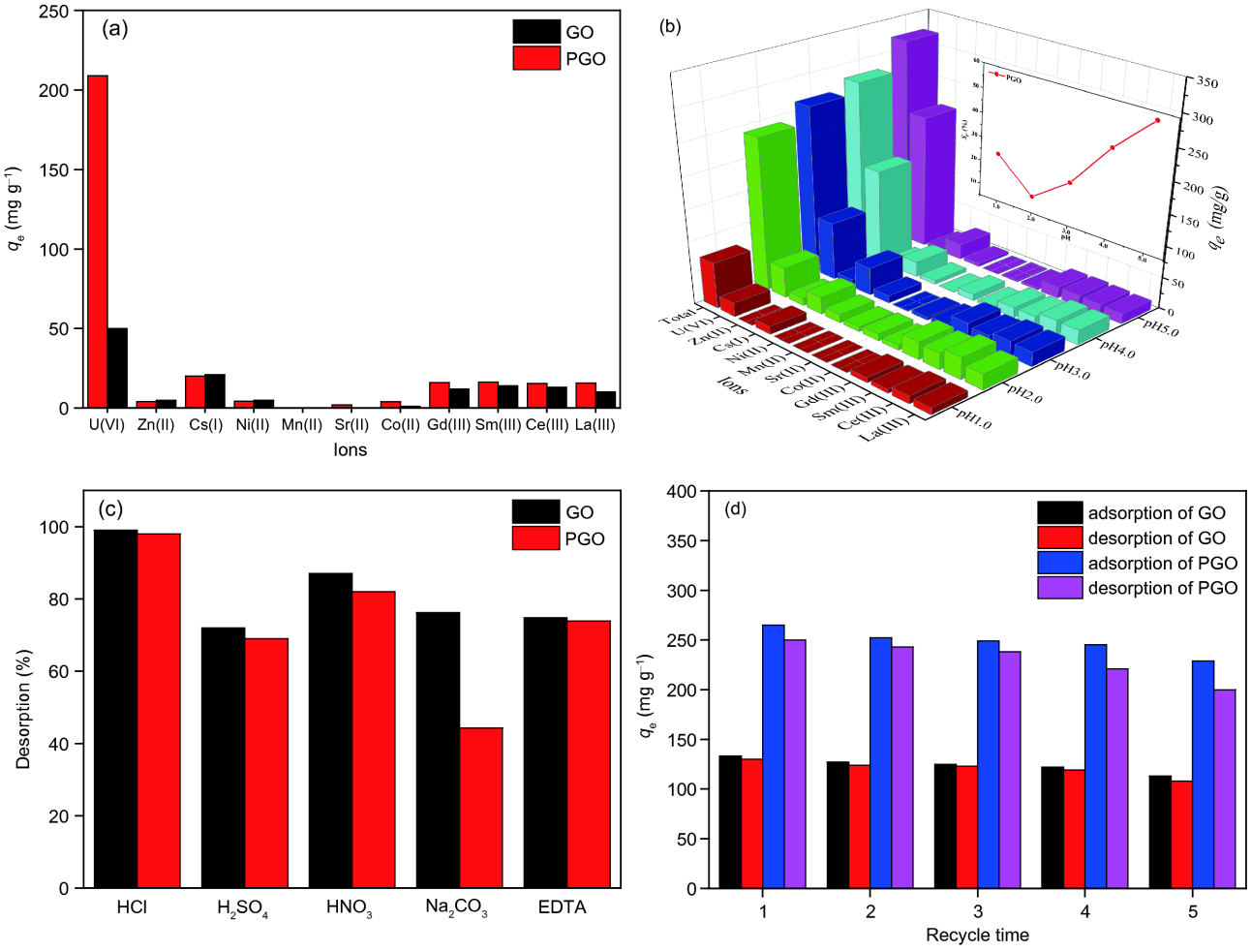


图 9 (a) 铀(VI)与共存离子在GO和PGO上的竞争吸附(pH 5.0, C_0=0.5 mmol L^{-1}, m=0.010 g, V=25 mL, T=298.15 K); (b) 不同pH环境下PGO选择性吸附铀(VI)的性能(V=25 mL, m=0.010 g, T=298.15 K); (c) 不同脱洗液的洗脱效果; (d) GO和PGO的重复利用性(网络版彩图)

Figure 9 (a) The competitive adsorption between adsorbents and co-exist ions (pH 5.0, C_0=0.5 mmol L^{-1}, m=0.010 g, V=25 mL, T=298.15 K); (b) the effect of pH on PGO selective adsorption (V=25 mL, m=0.010 g, T=298.15 K); (c) the desorption process; (d) the recycle process (color online).

模型, 证明化学吸附占有主导地位. 热力学参数(ΔG、ΔH、ΔS)表明吸附过程是吸热和自发的. 选择性实验表明, 由于磷酸基团的引入, 在共存离子的条件下磷酸化石墨烯对铀(VI)的选择率高达56%. 1.0 mol L^{-1} HCl作为洗脱液, 脱附率达到98%. 在5次吸附、脱附循环后PGO对铀(VI)的吸附量仅降低了13%, 呈现出良好的重复利用性能, 因此PGO在铀资源回收利用领域前景巨大.

参考文献

1 Liu X, Xu L, Zhang X, Ma L, Xing Z, Xu X, Li R, Zhang L, Li Q, Ma H, Wu G. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 518–526 (in Chinese)刘西艳, 许璐, 张晓敏, 马良波, 邢哲, 徐晓, 李荣, 张岚, 李晴暖, 马红娟, 吴国忠. 中国科学: 化学, 2018, 48: 518–526

2 Zhao D, Chen L, Xu M, Feng S, Ding Y, Wakeel M, Alharbi NS, Chen C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10290–10297

3 Whitby RLD. *ACS Nano*, 2014, 8: 9733–9754

4 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356

5 Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505
6 Sun Y, Yang S, Chen Y, Ding C, Cheng W, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4255–4262
7 Yu S, Liu Y, Ai Y, Wang X, Zhang R, Chen Z, Chen Z, Zhao G, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 242: 1–11
8 Huang Z, Li Z, Zheng L, Zhou L, Chai Z, Wang X, Shi W. *Chem Eng J*, 2017, 328: 1066–1074
9 Yu S, Yin L, Pang H, Wu Y, Wang X, Zhang P, Hu B, Chen Z, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 352: 360–370
10 Wang X, Yu S, Wu Y, Pang H, Yu S, Chen Z, Hou J, Alsaedi A, Hayat T, Wang S. *Chem Eng J*, 2018, 342: 321–330
11 Wang X, Liu Y, Pang H, Yu S, Ai Y, Ma X, Song G, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 344: 380–390
12 Zhao G, Huang X, Tang Z, Huang Q, Niu F, Wang X. *Polym Chem*, 2018, 9: 3562–3582
13 Shao DD, Li JX, Wang XK. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1449–1458
14 Kabay N, Demircioğlu M, Yaylı S, Günay E, Yüksel M, Sağlam M, Streat M. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 1983–1990
15 Liu X, Li J, Wang X, Chen C, Wang X. *J Nucl Mater*, 2015, 466: 56–64
16 Sureshkumar MK, Das D, Mallia MB, Gupta PC. *J Hazard Mater*, 2010, 184: 65–72
17 Zhao G, Li J, Ren X, Chen C, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10454–10462
18 Li ZJ, Wang L, Yuan LY, Xiao CL, Mei L, Zheng LR, Zhang J, Yang JH, Zhao YL, Zhu ZT, Chai ZF, Shi WQ. *J Hazard Mater*, 2015, 290: 26–33
19 Zhang ZB, Yu XF, Cao XH, Hua R, Li M, Liu YH. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 301: 821–830
20 Xu Z, Sun H, Zhao X, Gao C. *Adv Mater*, 2013, 25: 188–193
21 Dinda D, Kumar Saha S. *J Hazard Mater*, 2015, 291: 93–101
22 Wang C, Zhou J, Ni J, Cheng Y, Li H. *Chem Eng J*, 2014, 253: 130–137
23 Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cançado LG, Jorio A, Saito R. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 1276–1290
24 Hsiao MC, Liao SH, Yen MY, Liu PI, Pu NW, Wang CA, Ma CCM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 3092–3099
25 Zou Y, Wang X, Wu F, Yu S, Hu Y, Song W, Liu Y, Wang H, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 5: 1173–1185
26 Kobayashi S, Tanabe T, Saegusa T, Mashio F. *Polymer Bull*, 1986, 15: 7–12
27 Wang Y, Liu W, Bai Z, Zheng T, Silver MA, Li Y, Wang Y, Wang X, Diwu J, Chai Z, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5783–5787
28 Chen H, Chen Z, Zhao G, Zhang Z, Xu C, Liu Y, Chen J, Zhuang L, Haya T, Wang X. *J Hazard Mater*, 2018, 347: 67–77
29 Hu Y, Wang X, Zou Y, Wen T, Wang X, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 316: 419–428
30 Zhang Z, Dong Z, Dai Y, Xiao S, Cao X, Liu Y, Guo W, Luo M, Le Z. *RSC Adv*, 2016, 6: 102462–102471
31 Zhang Z, Liu J, Cao X, Luo X, Hua R, Liu Y, Yu X, He L, Liu Y. *J Hazard Mater*, 2015, 300: 633–642
32 Liao Y, Wang M, Chen D. *J Radioanal Nucl Ch*, 2018, 51: 4606

Adsorption of uranium by phosphorylated graphene oxide

Zhibin Zhang[1,2], Haoyan Zhang[1], Yanfang Qiu[1], Haijun Chen[1], Ying Dai[1], Yunhai Liu[1*], Xiaohong Cao[1*]

1 State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
2 College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China
**Corresponding authors (email: yhliu@ecit.cn; xhcao@ecit.cn)*

Abstract: A novel phosphorylated graphene oxide (PGO) adsorbent material was synthesized by chemical grafting. The morphology and structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy were used to investigate the functional groups on the surface of adsorbents. It was confirmed that the phosphate groups were introduced onto the surface of graphene oxide by reacting with C–O–C. In addition, the effect of environmental factors including pH, ionic strength, temperature, and contact time for the adsorption of U(VI) were investigated by batch experiments. The U(VI) sorption process of PGO was clearly pH-dependent, showing that the adsorption was driven by complexes between the interior surface of PGO and uranyl ions. The adsorption process was dominanted by the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order model, indicating that chemisorption controlled the adsorption. The adsorption capacity of U(VI) onto PGO reaches 396.83 mg g^{-1}, that is significantly higher than that of the GO (249.38 mg g^{-1}). The selectivity was above 56%. The adsorption thermodynamic model calculation indicated that the sorption process was endothermic and spontaneous. The 0.1 mol L^{-1} HCl solution was selected as elution solvent for the study of reusability of PGO, and the desorption rate reaches 98%. After the five adsorption-desorption cycles, the absorption of PGO was decreased only 13%, demonstrating that PGO maintains excellent repeatability.

Keywords: chamical grafting, graphene, uranium, adsorption, selectivity

doi: 10.1360/N032018-00153