



氧化石墨烯/二氧化硅复合材料对 铀(VI)的吸附性能

王 亮, 谢水波, 杨金辉, 曾涛涛, 刘金香

(南华大学 城市建设学院污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 衡阳 421001)

摘 要: 以氧化石墨烯(GO)、正硅酸乙酯(TEOS)为原料, 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(P123)为表面活性剂, 利用 TEOS 水解成 SiO_2 合成了氧化石墨烯/二氧化硅复合材料(GOS)。通过静态实验, 探讨 pH、GOS 投加量、吸附时间和 U(VI)初始浓度对 GOS 吸附 U(VI)的影响, 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析(EDS)对 GOS 进行表征, 并探讨其吸附 U(VI)的机理。结果表明: 当溶液 pH 为 6, 投加量为 0.2 g/L, 吸附时间为 120 min 时, GOS 吸附 U(VI)效果最佳; 吸附过程较好地拟合准二级动力学模型($R^2 \approx 1$)和 Freundlich 等温模型($R^2 \approx 1$); SiO_2 成功与 GO 复合, GOS 对 U(VI)具有很好的吸附性能, 其吸附 U(VI)前后自身结构并未发生变化, 其对 U(VI)的吸附机理以 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 的离子交换作用为主, $\text{Si}-\text{OH}$ 的络合反应并存。

关键词: 氧化石墨烯; 二氧化硅; 复合材料; 铀(VI); 吸附

中图分类号: O647.3; X591

文献标志码: A

铀矿冶生产中的低浓度含铀废水如果直接进入水体, 将对人体健康和生态环境构成严重危害。高效处理含铀废水并回收铀成为亟待解决的核环境问题^[1-2]。传统的离子交换、化学沉淀、植物修复、溶剂萃取等含铀废水处理方法存在处理成本高、效率较低、回收利用率低等不足^[3], 因而高效廉价、重复利用率好等的新型铀吸附材料备受关注。其中, 石墨烯^[4-5]以其优异特性而被广泛应用, 其比表面积巨大, 含有丰富的羟基、羧基等含氧官能团, 为废水中铀的吸附提供了大量结合位点^[6]。李琰^[7]利用氧化石墨烯吸附 U(VI)、Th(IV)、Eu(III), 均取得了很好的吸附效果。KUMAR 等^[8]利用氧化石墨烯对 Cr(VI)进行去除, 均取得很好的效果。 SiO_2 价廉、无毒害、化学稳定强, 是具有生物相容性的多功能材料, 与氧化石墨烯进行材料修饰可克服氧化石墨烯本身易聚集的问题, 有助于其比表面积的增加以及结合位点数目的增加, 提高吸附效果^[9-10]。

本课题采用聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(P123)为表面活性剂, 二氧化硅前驱体—正硅酸乙酯(TEOS)为原料与氧化石墨烯(GO)复合, 制备了氧化石墨烯/二氧化硅复合材料(GOS)。通过试验探讨了 GOS 对 U(VI)的吸附特性, 利用动力学、热力学模型分析了

GOS 吸附 U(VI)的过程, 利用 FTIR、XRD、SEM 和 EDS 等手段探讨了其相关机制, 以为含铀废水的处理提供理论参考。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: 石墨(25 μm)、 NaNO_3 、浓硫酸、 KMnO_4 、双氧水、正硅酸乙酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯等, 均为市售分析纯; 含铀废水采用 U_3O_8 (基准纯 GBW04201^[11])配制而成; 试验用水为双重蒸馏水。

主要仪器: T6 分光光度计(北京普析通用仪器有限公司生产); 傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET6700 型, 美国 Thermo Fisher 公司生产); X 射线衍射(ULTIMA IV 型, 日本 Rigaku 公司生产); 扫描电子显微镜(JSM-7500F 型, 日本 JEOL 公司生产); X 射线能谱仪(X-Max 型, 英国 OXFORD 公司生产)。

1.2 GO 的制备

以石墨为原料, 采用 Hummers 法制备氧化石墨^[12], 干燥储存以备。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11175081, 51408293); 湖南省研究生科研创新项目(CX2015B405); 高等学校博士点基金资助项目(20134324110003); 湖南省高校重点实验室创新基金资助项目(I3K085)

收稿日期: 2015-08-25; **修订日期:** 2015-11-03

通信作者: 谢水波, 教授, 博士; 电话: 0734-8281603; E-mail: xiesbmr@263.net

1.3 吸附剂 GOS 的制备

称取 0.03 g 氧化石墨置于 100 mL 双重蒸馏水中,通过对其进行超声(100 W, 2 h)得到氧化石墨烯(GO),加入 0.35 g P123^[13]于溶液中,将其 pH 调为 3, 常温下磁力搅拌 1 h, 量取 0.8 mL TEOS^[14]加入混合液中,继续磁力搅拌 12 h。将所得产物离心洗涤 3 次,以去除残留的 P123 和其他杂质。将离心产物置于 60 °C 真空干燥箱中,得到 GOS, 干燥储存以备。

1.4 GOS 吸附试验

量取适当浓度铀溶液 30 mL 置于 100 mL 锥形瓶中,用 0.1 mol/L、0.01 mol/L HCl 和 NaOH 调节其 pH 值。称取 0.01 g GOS, 配置成悬浮液 20 mL。将 30 mL 铀溶液与 20 mL 悬浮液混合,于恒温摇床内以 130 r/min 的转速震荡相应时间,反应后过滤取 10 mL 上清液,用紫外可见分光光度计(T6)测定其吸光度,重复两次,取平均值计算剩余 U(VI)浓度,并按式(1)、(2)计算 GOS 对 U(VI)的吸附量及 U(VI)的吸附率。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为 GOS 对 U(VI)的吸附量, mg/g; R 为 U(VI)的吸附率, %; ρ_0 为吸附前溶液中 U(VI)浓度, mg/L; ρ_e 为吸附后溶液中 U(VI)浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为 GOS 质量, g。

1.5 GOS 解吸附试验

称取 0.01 g 吸附铀后的 GOS 投入 50 mL HCl (0.1 mol/L)溶液中, 30 °C 恒温震荡解吸 90 min, 过滤取 10 mL 上清液, 测定上清液铀离子浓度。将解吸后的吸附剂用去离子水洗涤 3 次, 然后放置 60 °C 真空干燥箱干燥至恒重, 再进行吸附-解吸试验, 循环 4 次。铀解吸率由(3)式计算:

$$D = \frac{d}{q} \times 100\% \quad (3)$$

式中: d 为 U(VI)的解吸量, mg/g; q 为 GOS 对 U(VI)的吸附量, mg/g; D 为 U(VI)的解吸率, %。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 GOS 吸附 U(VI)的影响

在 U(VI)初始浓度为 10 mg/L, GOS 投加量为 0.1

g/L, 温度为 30 °C 的条件下, 将 pH 值调为 2.0~8.0 内, 吸附 120 min, 过滤取上清液测定溶液中残余 U(VI)浓度, 探讨 pH 值对 GOS 吸附 U(VI)的影响, 试验结果如图 1 所示。

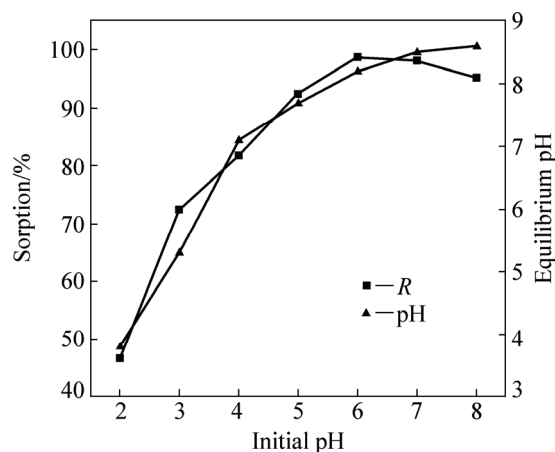


图1 pH 值对 GOS 吸附 U(VI)的影响

Fig. 1 Effect of pH on U(VI) adsorption by GOS

由图 1 表明, pH 值对 GOS 吸附 U(VI)的影响较大。吸附反应后, 各组溶液的 pH 值出现不同程度的升高, 这表明 H^+ 参与了吸附过程。当 pH=2 时, 吸附率仅为 46.5%, 这是因为 pH 较低时, 以 UO_2^{2+} 形式存在的铀与溶液中大量存在的 H^+ 发生竞争吸附, 并且大量的 H^+ 附着在 GOS 表面使其质子化, 增加吸附剂与 UO_2^{2+} 之间的静电斥力, 阻碍 U(VI)被吸附, 吸附率较低; 当 $2.0 < pH < 6.0$ 时, 随着 pH 值的升高, 竞争吸附减少, 同时 GOS 质子化变弱, U(VI)吸附率增加^[15]; 当 pH=6.0 时, 铀主要以 $[UO_2(OH)]^+$ 离子形式存在, 此时吸附效果最好(达 98.7%)^[16]。当 pH>6.0 时, 吸附率缓慢下降, 这是因为此时铀以 $[UO_2^-(CO_3)_3]^{4-}$ ^[17] 形式存在, 在碱性环境下, U(VI)水解形成难于吸附的沉淀, U(VI)吸附率降低。因此, 本试验条件下 GOS 吸附 U(VI)最佳 pH 值为 6。

2.2 GOS 投加量对 GOS 吸附 U(VI)的影响

吸附剂 GOS 投加量直接影响 GOS 与 U(VI)的结合位点数目, 进而直接影响 U(VI)的吸附率^[18]。在温度为 30 °C, U(VI)初始浓度为 10 mg/L, pH=6, 吸附时间为 120 min 的条件下, 考察不同 GOS 投加量(0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35 g/L)对 GOS 吸附 U(VI)的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, GOS 投加量为 0.05 g/L 时, U(VI)吸附量最大(达 162 mg/g), 但 U(VI)吸附率仅 81%。随着 GOS 投加量的增加, U(VI)吸附率逐渐上升, 吸附

容量逐渐降低。这是由于随着 GOS 用量的增加, GOS 与 U(VI)结合位点数目增多,从而使 U(VI)的吸附率上升。但 GOS 投加量的增加一方面导致 GOS 片层之间相互团聚概率增大,降低有效结合位点数目,比表面积减少,另一方面导致单位质量吸附剂吸附 U(VI)的结合位点数目减少,所以吸附容量随之降低^[19]。当 GOS 投加量达到 0.2 g/L 时,U(VI)吸附率达到 97.60%;继续增加投加量至 0.25 g/L,GOS 对 U(VI)的吸附率基本没变化。因此,本试验条件下 GOS 吸附 U(VI)最佳投加量为 0.2 g/L。

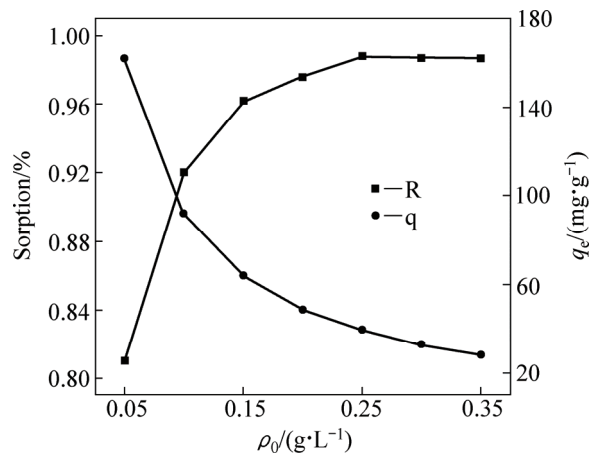


图 2 GOS 投加量对吸附效果的影响
Fig. 2 Effect of GOS amount on U(VI) adsorption

2.3 GOS 对 U(VI)的吸附动力学

在温度为 30 ℃,溶液 pH 值为 6, U(VI)初始浓度分别为 5、10 和 15 mg/L 的条件下,探讨吸附时间对 GOS 吸附 U(VI)的影响,试验结果如图 3 所示。

图 3 表明, GOS 对 U(VI)的吸附经历了快速吸附(0~20 min)、慢速吸附(20~60 min)、吸附平衡(60~120 min) 3 个阶段^[20]。在 20 min 时, GOS 对不同 U(VI)浓度的吸附量分别达平衡吸附量的 92.68% (5 mg/L)、92.69%(10 mg/L)和 92.71% (15 mg/L); 120 min 时, 3 个不同 U(VI) 初始浓度的吸附都基本趋于平衡。因此,

本试验条件下 GOS 吸附 U(VI)最佳吸附时间选为 120 min。

为进一步研究 GOS 吸附 U(VI)的动力学特征,采用常用的 3 种动力学模型(准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型)对 GOS 吸附 U(VI)过程进行拟合,拟合参数见表 1。

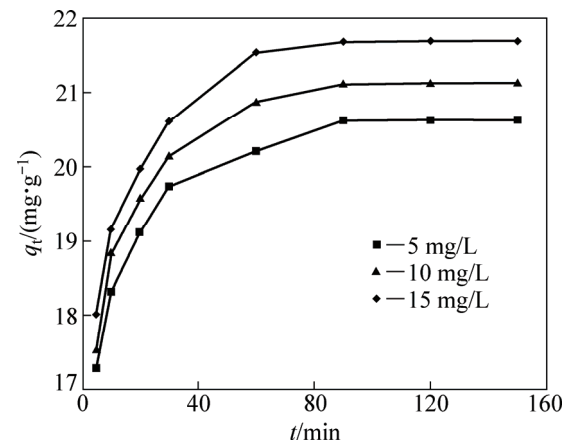


图 3 吸附时间对吸附 U(VI)的影响
Fig. 3 Effect of time on U(VI) adsorption

从表 1 可以看出, 准二级动力学方程的拟合度较准一级动力学方程高, 且其理论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 与实际平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 很接近, 因此, 准二级动力学方程能更好地描述 GOS 对 U(VI)的吸附动力学过程。这表明 GOS 吸附 U(VI)的过程以化学吸附为速控步骤^[21]。由表 1 中数据得知, 颗粒内扩散模型的拟合曲线未经过原点, 说明颗粒内扩散不是 GOS 吸附 U(VI)的速率控制步骤, 吸附过程是由多种吸附机理共同控制^[22]。

2.4 GOS 对铀的等温吸附研究

在温度为 30 ℃, pH 为 6, $t=120$ min, GOS 投加量为 0.2 g/L 的条件下,探讨 U(VI)初始浓度对 GOS 吸附 U(VI)的影响, 其结果如图 4 所示。由图 4 可见, 随着 U(VI)初始浓度的升高, GOS 的吸附量逐渐增大,

表 1 吸附动力学拟合参数

Table 1 Kinetic parameters of uranium (VI) adsorption on GOS

$\rho_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-First order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
		$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$			$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C$		
		K_1	$q_{e,cal}$	R^2	K_2	$q_{e,cal}$	R^2	C	k_{dif}	R^2
5	20.63	0.062	5.439	0.9139	0.031	20.877	0.9999	16.887	0.429	0.8938
10	21.12	0.065	5.702	0.9565	0.030	21.413	0.9999	17.178	0.459	0.8874
15	21.69	0.068	6.216	0.9844	0.027	22.075	0.9999	17.479	0.491	0.9113

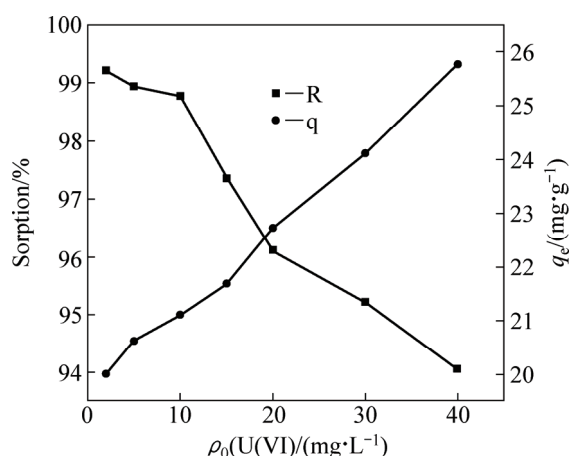


图 4 U(VI)初始浓度对吸附的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on U(VI) adsorption

而吸附率却呈现下降趋势。这是由于 U(VI)初始浓度较高时, 其浓度梯度($\Delta\rho=\rho_0-\rho_e$)较大, 促进 U(VI)向 GOS 表面和内部扩散, 使 U(VI)与 GOS 中结合位点结合的几率增加, 从而吸附量增大^[1]; 而吸附率降低是因为单位质量的吸附剂与 U(VI)结合位点是有限的^[18]。因此, 在实际含铀废水处理中, 为达到较好的处理效果, 废水中 U(VI)浓度以 10~20 mg/L 为宜。

吸附剂对金属离子的吸附机理可用吸附等温线阐述^[23]。本试验采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对 GOS 吸附 U(VI) 的过程进行拟合, 以描述吸附体系达到吸附平衡时, GOS 内吸附量与此时溶液中残余 U(VI)浓度之间关系^[22]。其拟合参数见表 2, 从表 2 中相关系数 R^2 可以看出, Freundlich 方程拟合得更好, 这表明 GOS 对 U(VI)的吸附为多层吸附; 当 $T=308\text{ K}$ 时, 相应的特征常数 n 为 1.121, 一般认为 n 值大于 1 时易于吸附^[24]。理论饱和吸附容量 $Q_{\max}$ 为 204.082 mg/g。

表 2 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Simulation of isotherm models and corresponding parameters

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$1/q_e=1/Q_{\max}(1/b\rho_e+1)$			$\ln q_e=\ln K_F+\ln \rho_e/n$		
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	b	R^2	K_F	n	R^2
298	192.308	0.385	0.9864	43.634	1.121	0.9953
308	204.082	0.358	0.9870	42.828	1.121	0.9951
318	227.273	0.321	0.9894	41.863	1.127	0.9961

2.5 GOS 吸附铀前后的红外光谱分析

图 5 中曲线(a)、(b)分别为 GOS 吸附铀前后的红

外光谱图(FTIR)。按文献[25~26]对吸收谱带进行分析, 在曲线(a)中, 3409 cm^{-1} 处是羟基—OH 对应的伸缩振动吸收峰; 2904 cm^{-1} 、 2853 cm^{-1} 处分别是样品的—CH₃、—CH₂—基团的伸缩振动吸收峰; 1717 cm^{-1} 处是羧基中的 C=O 基团的伸缩振动吸收峰; 1634 cm^{-1} 处的吸收峰对应样品中水分子的弯曲振动吸收峰; 1520 cm^{-1} 处是样品中—CH₃、—CH₂—基团的弯曲振动吸收峰; 1402 cm^{-1} 处是羧酸中—OH 基团的弯曲振动吸收峰; 1259 cm^{-1} 处是甲基硅烷 Si—CH₃ 弯曲振动吸收峰; 1076 cm^{-1} 处是硅氧烷 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰; 940 cm^{-1} 处是 Si—OH 的弯曲振动吸收峰; 833 cm^{-1} 处是 C—Si 的伸缩振动吸收峰。

对比曲线(b)可见, 吸附 U(VI)后, —OH、—COOH、Si—CH₃、Si—OH 均出现偏移, 表明—OH、—COOH、Si—CH₃、Si—O—Si 为主要吸附位点。但吸附前后的红外光谱变化不大, 表明 GOS 吸附 U(VI)后自身结构并未发生改变^[15]。在 3410 cm^{-1} 左右, 在吸附前后均存在一个较宽的—OH 吸收谱带, 而吸附后峰型的移动和增宽, 说明 GOS 所含的羟基可能与 U(VI)发生了离子交换; 在 1374 cm^{-1} 处出现强度增大的谱峰, 表示—COO—的对称伸缩峰和反对称伸缩峰, 说明 GOS 与 U(VI)发生了离子交换。在 937 cm^{-1} 处出现峰强增加和峰型的移动, 说明 GOS 可能与 U(VI)发生了络合反应。

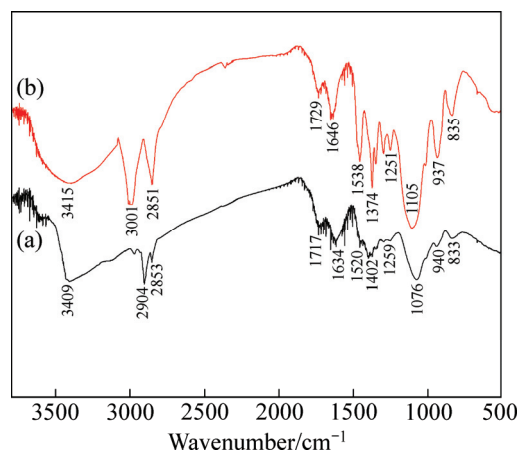


图 5 GOS 吸附 U(VI)前后的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra for GOS before(a) and after(b) adsorption of U(VI)

2.6 GO、GOS 的 X 射线衍射(XRD)分析

在对产物官能团分析的基础上, 利用 X-射线衍射(XRD)对其晶体结构进行了表征, 如图 6 所示。

由图 6 可见, GO 在 $2\theta=9.8^\circ$ 附近出现很强的衍射峰, 对应(002)面^[27]。而在 GOS 的衍射谱上, $2\theta=9.8^\circ$

的 GO 特征峰消失, 在 $2\theta=19.88^\circ$ 附近出现一个较强的衍射峰, 这说明 GO 与 SiO_2 复合过程中, 晶体结构发生了变化, 复合材料中 GO 分散很好, 无较明显团聚, 与 SiO_2 复合后, 根据特征衍射峰的位置, 对照 PDF 标准卡片数据库, 可以得出结论: 氧化石墨烯表面、层间的 SiO_2 是某种特殊的晶相。这是因为 GO 片层上存在大量的羟基、羧基等含氧基团, 使得 SiO_2 能够成功负载于 GO 中。

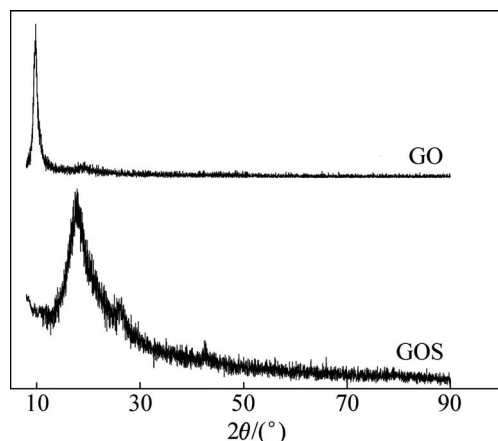


图 6 GO 和 GOS 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of GO and GOS

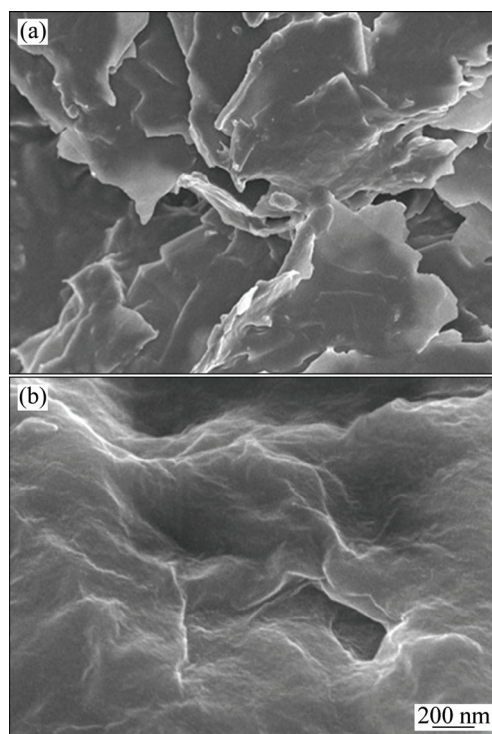


图 7 GOS 吸附 U(VI) 前后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of GOS before (a) and after (b) adsorption of U(VI)

2.7 GOS 吸附 U(VI) 前后扫描电镜及能谱分析

图 7 所示为 GOS 吸附铀前后的 SEM 像。由图 7(a) 可见, GOS 吸附铀之前呈不规则片状结构, 表面较光滑。片层之间存在一定间距且堆积较少, 这就增加 GOS 的有效比表面积, 同时使更多的结合位点暴露出来。对比图 7(a)、(b) 可知, 吸附铀后, GOS 表面较吸附前平整, 表面及片层之间已被吸附的铀填充了^[27], 这说明 GOS 对 U(VI) 具有很好的吸附效果。图 8 所示为吸附铀前后的 X 射线能谱(EDS)分析图。从图 8(a) 可以看出, 吸附前, GOS 主要由 C、O、Si 元素构成, 没有 U(VI) 元素的存在; 吸附后, GOS 中 U(VI) 的质量含量高达 14.37%, 表明 GOS 对 U(VI) 具有较强的吸附能力^[1]。其对 U(VI) 吸附可能是羟基、羧基的离子交换, 或者与 Si-OH 的络合反应。

2.8 GOS 对 U(VI) 的解吸附试验

解吸是吸附的逆过程, 解吸率是判断吸附剂性能好坏的重要指标之一。以 0.1 mol/L 的 HCl 溶液对吸附 U(VI) ($\rho_0=10 \text{ mg/L}$) 后的 GOS 进行解吸试验^[28], 其结果如图 9 所示。

解吸主要是利用 H^+ 破坏 GOS 上官能团与 UO_2^{2+} 所形成的化合物, 从而使 UO_2^{2+} 从 GOS 中解析出来。

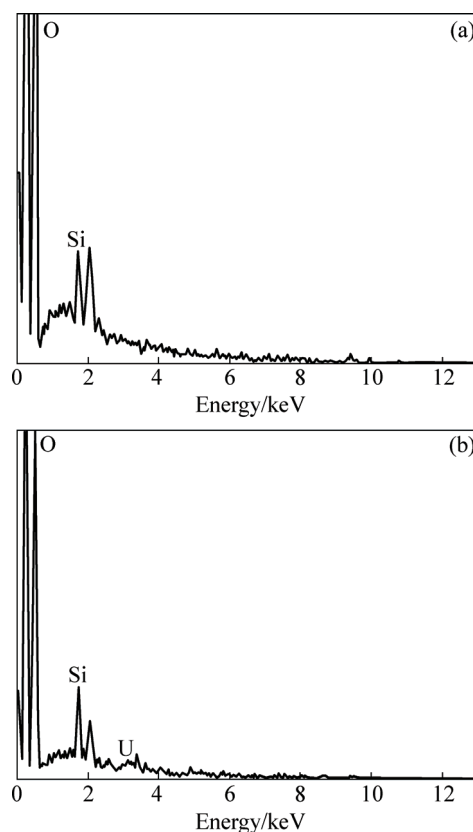


图 8 GOS 吸附铀前和吸附铀后的 EDS 谱

Fig. 8 EDS spectra of GOS before(a) and after(b) adsorption

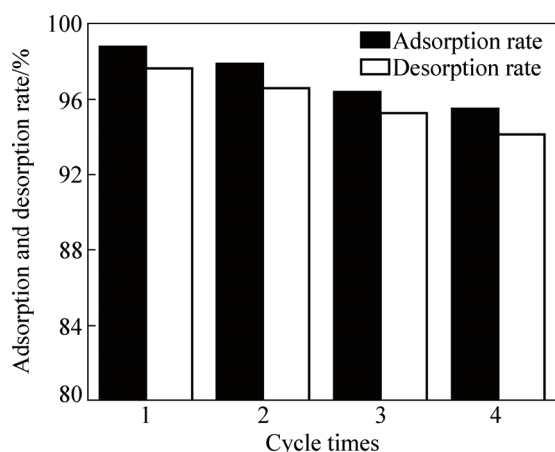


图9 U(VI)的吸附与解吸

Fig. 9 Adsorption and desorption of U(VI)

从图9可以看出,初次解吸率高达97.62%,经过吸附-解吸-吸附4轮循环后,解吸率仍然高达94%以上,说明GOS具有重复使用的性能,具有应用于废水中铀的回收利用的潜力。

3 结论

1) 根据静态吸附试验, pH对GOS吸附U(VI)影响较大,其吸附U(VI)最佳pH值为6;GOS吸附U(VI)的最佳投加量为0.2 g/L;在GOS吸附U(VI)的过程中,主要表现为快速的表面吸附,20 min的吸附量达平衡吸附量的92.69%,吸附在120 min趋于平衡;吸附过程符合准二级动力学模型($R^2 \approx 1$)和Freundlich等温吸附模型($R^2 \approx 1$)。

2) FTIR、SEM、EDS分析结果表明:U(VI)能够很好地吸附在GOS上,其反应主要是与羟基、羧基的离子交换,以及与GOS中Si—OH的络合作用。

3) 以0.1 mol/L的HCl溶液为解吸液,对吸附U(VI)后的GOS解吸,经过吸附-解吸-吸附循环4次后解吸率仍然达94%以上,说明吸附剂GOS具有较高的重复利用价值和应用于放射性含铀废水处理的可能。

REFERENCES

[1] 陈华柏, 谢水波, 刘金香, 肖拾红, 曾涛涛, 凌辉, 王劲松. 厌氧颗粒污泥吸附铀(VI)的特性与机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2418-2425.
CHEN Hua-bai, XIE Shui-bo, LIU Jin-xiang, XIAO Shi-hong,

ZENG Tao-tao, LING Hui, WANG Jin-song. Characteristics and mechanism of uranium(VI) absorbed by anaerobic granular sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2418-2425.

- [2] 谢水波, 陈胜, 马华龙, 唐振平, 曾涛涛, 凌辉, 吴宇琦. 硫酸盐还原菌颗粒污泥去除U(VI)的影响因素及稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1713-1720.
XIE Shui-bo, CHEN Sheng, MA Hua-long, TANG Zhen-ping, ZENG Tao-tao, LING Hui, WU Yu-qi. Influence factors and stability of U(VI) removal by sulfate reducing bacteria granular sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1713-1720.
- [3] 彭国文, 丁德馨, 胡南, 杨雨山, 王晓亮. 纳米Fe₃O₄负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 604-610.
PENG Guo-wen, DING De-xin, HU Nan, YANG Yu-shan, WANG Xiao-liang. Adsorption properties and mechanism of *Saccharomyces cerevisiae* loaded by nano-Fe₃O₄ on uranium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 604-610.
- [4] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [5] KATSNELSON M I. Graphene: Carbon in two dimensions[J]. Materials Today, 2007, 10(1): 20-27.
- [6] NAM S W, JUNG C, LI H, YU M, FLORA J R V, BOATENG L K, HER N, ZOH K D, YOON Y. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2015, 136: 20-26.
- [7] 李琰. 氧化石墨烯的合成、表征及其对U(VI)、Th(IV)、Eu(III)的吸附研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2012.
LI Yan. The synthesis, characterization of graphene oxide and its sorption to U(VI), Th(IV), Eu(III)[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012.
- [8] KUMAR A S K, KAKAN S S, RAJESH N. A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 328-337.
- [9] CAO Y, LI X. Adsorption of graphene for the removal of inorganic pollutants in water purification: A review[J]. Adsorption, 2014, 20(5/6): 713-727.
- [10] LUO L L, GU X X, WU J, ZHONG S X, CHEN J R. Advances in graphene for adsorption of heavy metals in wastewater[J]. Advanced Materials Research, 2012, 550: 2121-2124.
- [11] 中国标准物质委员会. QBW 04201. 八氧化三铀成分分析标准物质[S].
China Standards Committee. QBW 04201. The certified reference material for composition analysis of triuranium octoxide[S].
- [12] 张佳利. 化学还原氧化石墨烯及其衍生物的制备、性质和应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.

- ZHANG Jia-li. Preparations, properties and applications of chemically reduced graphene oxide and its derivatives[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.
- [13] 林翠英, 邱羽, 江琳沁, 赵剑曦. Pluronic F127 和 P123 嵌段共聚物胶束结构[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2000, 6: 77-81.
- LIN Cui-yin, QIU Yu, JIANG Lin-qin, ZHAO Jian-xi. Micellar structure of Pluronic F127 and P123 triblock copolymers[J]. Journal of Fuzhou University, 2000, 6: 77-81.
- [14] YANG Shu-bin, FENG Xin-liang, WANG Long, TANG Kun, JOACHIM M, KLAUS M. Graphene-based nanosheets with a sandwich structure[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(28): 4795-4799.
- [15] 谢水波, 罗景阳, 刘清, 凌辉, 段毅, 王劲松. 羟乙基纤维素/海藻酸钠复合膜对六价铀的吸附性能及吸附机制[J]. 复合材料学报, 2015, 1: 268-275.
- XIE Shui-bo, LUO Jing-yang, LIU Qing, LIN Hui, DUAN Yi, WANG Jin-song. Adsorption characteristics and mechanism of hydroxyethyl cellulose/sodium alginate blend films for uranium(VI)[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2015, 1: 268-275.
- [16] 郑伟娜, 夏良树, 王晓, 谭凯旋. 谷壳对铀(VI)的吸附性能及机理研究[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(5): 534-540.
- ZHENG Wei-na, XIA Liang-shu, WANG Xiao, TAN Kai-xuan. Adsorption behavior and mechanism of uranium by chaff[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2011, 45(5): 534-540.
- [17] KILINCARSLAN A, AKYIL S. Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005, 263(3): 541-548.
- [18] WANG Hou, YUAN Xing-zhong, WU Yan, HUANG Hua-jun, ZENG Guang-ming, LIU Yan, WANG Xue-li, LIN Ning-bo, QI Yu. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 432-440.
- [19] LI Zi-jie, CHEN Fei, YUAN Li-yong, LIU Ya-lan, ZHAO Yu-liang, CHAI Zhi-fang, SHI Wei-qun. Uranium (VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 539-546.
- [20] MISHRA S, MAITY S, BHALKE S, PANDIT G G, PURANIK V D, KUSHWAHA H S. Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on soil[J]. Radioanal Nucl Chem, 2012, 294: 97-102.
- [21] SOLGY M, TAGHIZADEH M, GHODDOCYNEJAD D. Adsorption of uranium (VI) from sulphate solutions using Amberlite IRA-402 resin: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study[J]. Annals of Nuclear Energy, 2015, 75: 132-138.
- [22] ANIRUDHAN T S, JALAJAMONY S. Ethyl thiosemicarbazide intercalated organophilic calcined hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of uranium (VI) and thorium (IV) ions from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(4): 717-725.
- [23] WANG Xiao-liang, PENG Guo-wen, YANG Yan, WANG Yan-fei, HE Ting-ting. Uranium adsorption by dry and wet immobilized *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Radioanal Nucl Chem, 2012, 291: 825-830.
- [24] 李小燕, 刘义保, 花明, 李金轩, 高柏. 改性玉米芯吸附溶液中 U(VI)的热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1168-1172.
- LI Xiao-yan, LIU Yi-bao, HUA Ming, LI Jin-xuan, GAO Bai. Adsorption thermodynamic characteristics of U(VI) on modified corncob in aqueous solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1168-1172.
- [25] LIU Ya-lan, YUAN Li-yong, YUAN Ya-li, LAN Jian-hui, LI Zi-jie, FENG Yi-xiao, ZHAO Yu-liang, CHAI Zhi-fang, SHI Wei-qun. A high efficient sorption of U(VI) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, 292(2): 803-810.
- [26] WANG Xiao, XIA Liang-shu, TAN Kai-xuan, ZHENG Wei-na. Studies on adsorption of uranium(VI) from aqueous solution by wheat straw[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012, 31(4): 566-576.
- [27] 范艳煌, 邹正光, 龙飞, 吴一, 高洁, 孔令奇. 以氧化石墨烯为氧化介质制备石墨烯/聚苯胺导电复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 1: 27-31.
- FAN Yan-huang, ZHOU Zheng-guang, LONG Fei, WU Yi, GAO Jie, KONG Ling-qi. Preparation of graphene/polyaniline conducting composite by graphene oxide for oxidant[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 1: 27-31.
- [28] 冯媛, 易发成. 稻壳对铀吸附性能的研究[J]. 原子能科学技术, 2011, 2: 161-167.
- FENG Yuan, YI Fa-cheng. Adsorptive property of rice husk for uranium[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2011, 2: 161-167.

Adsorption properties of graphene oxide/silica composite materials for uranium (VI)

WANG Liang, XIE Shui-bo, YANG Jin-hui, ZENG Tao-tao, LIU Jin-xiang

(Hunan Province Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Technology,
University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: The graphene oxide/silica composite (GOS) was fabricated using graphene oxide (GO), ethylsilicate (TEOS) as the raw material, oxygen polyoxyethylene-polypropylene-polyoxyethylene (P123) as the surfactant. Through a static test, different experimental parameters, such as solution pH, dosing, initial concentration and contact time, were examined to investigate their effects on adsorption of uranium by GOS. The composite was investigated by FTIR, XRD, SEM and EDS. The results show that the optimal pH, addition, adsorption time are 6, 0.2 g/L and 120 min, respectively. The equilibrium data fit well with the pseudo-second-order model ($R^2 \approx 1$) and Freundlich model ($R^2 \approx 1$). Silicon dioxide has been successfully combined with GO. GOS has good adsorption effect on U(VI), and the GOS structure itself keeps unchanged during the adsorption. It is shown that both ion exchanges of —COOH and —OH play a major role, with the assistant of complexation reaction of Si—OH in the adsorption.

Key words: graphene oxide; silica; composite; uranium (VI); adsorption

Foundation item: Projects (11175081, 51408293) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (CX2015B405) supported by the Hunan Provincial Innovation Foundation of Postgraduate, China; Project (20134324110003) supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China; Project (13K085) supported by Key Laboratory of Innovation Fund in Hunan Provincial, China

Received date: 2015-08-25; **Accepted date:** 2015-11-03

Corresponding author: XIE Shui-bo; Tel: +86-734-8281603; E-mail: xiesbmr@263.net

(编辑 王 超)