臭氧氧化改性碳纳米管对铀的吸附性能

杨爱丽[1],武俊红[1],张业新[2]

1. 中国工程物理研究院 材料研究所,四川 江油 621907;
2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所,浙江 宁波 315201

摘要:通过臭氧氧化改性方法制备含有大量含氧官能团的改性碳纳米管(CNT)。采用有机元素分析、X 射线光电子能谱(XPS)元素分析以及 Boehm 滴定法分别测得样品的表面含氧量、总含氧量以及不同含氧官能团含量,并对产物的比表面积、孔体积和孔径进行测定。结果表明,改性后含氧功能团数量增加了 3~7 倍,并且这种臭氧改性技术受温度影响显著。然后,考察了改性 CNT 对铀的吸附性能,对吸附条件进行优化。结果表明,未经改性的 CNT 样品的吸附效果较差,铀去除率仅为 78.0%,而改性后的 CNT 对铀的吸附效果有显著提高,铀去除率高达 95.0%以上,表明含氧量的增加显著提高了改性物对铀的吸附效果。

关键词:碳纳米管(CNT);臭氧氧化;铀;吸附
中图分类号:TL941.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9950(2018)04-0267-06
doi:10.7538/hhx.2018.YX.2017036

Adsorption Performance of Carbon Nanotube Oxidized by Ozone for Uranium

YANG Ai-li[1], WU Jun-hong[1], ZHANG Ye-xin[2]

1. Institute of Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, China;
2. Ningbo Institute of Materials Technology Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China

Abstract: Carbon nanotubes(CNT) with plenty of oxygen containing functional groups were successfully prepared by the ozone oxidation method. The contents of oxygen containing functional groups in the samples were determined by organic element analysis, XPS element analysis and the Boehm titration. The special surface area, pore volume and pore diameter were measured. Results show that the contents of oxygen containing functional groups increase 3-7 times after modification. This ozone modification technique is significantly influenced by temperature. The adsorption performance of the modified CNT for uranium from aqueous solutions was investigated, and the optimum adsorption conditions were obtained. Results show that CNT without modification has poor adsorption efficiency, and the maximum removal rate of uranium is only 78.0%. The adsorption property of the modified CNT is significantly improved due to the increasing contents of oxygen containing functional

收稿日期:2017-05-18;**修订日期**:2017-07-18
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 21407132)
作者简介:杨爱丽(1977—),女,吉林辽源人,博士,从事放射性废物治理技术研究,E-mail: yang770117@sina.com
网络出版时间:2018-06-07;**网络出版地址**:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180607.0909.002.html

groups, and the maximum removal rate of uranium is up to above 95.0%.

Key words: carbon nanotube(CNT); ozone oxidation; uranium; adsorption

随着核能的广泛应用以及各类核活动的增加,产生了大量的放射性废水,必须对其经过严格处理才能排放,而行之有效的净化处理方法则成为研究热点。其中,吸附法具有操作简单、去污率高、工艺成熟、适用范围广等优势。目前,常用的去除核素铀的吸附剂种类较多(比如活性炭[1]、石墨烯[2]、二氧化硅[3]、壳聚糖[4]和斑脱土[5]),然而,这些材料普遍存在吸附容量低、吸附强度较差以及去除效果低等缺陷,需经改性以提高其吸附性能。因此,研制具有高效吸附性能且无毒、无害、可生物降解以及无二次污染物产生等环境友好的新型吸附剂具有重要意义。

在碳质吸附材料中,碳纳米管(CNT)具有高比表面积、表面可修饰性、高机械强度及高反应活性等优点,已被广泛应用于催化、复合物制备、传感器、电学以及水处理等诸多领域[6-8]。原始CNT表面的反应活性较差,有必要对其进行适当改性,使其表面拥有大量含氧官能团,从而使其对水体中的污染物具有更好的吸附性能。然而,CNT的氧化改性大多采用强酸或强碱氧化法[9-11],其氧化过程容易引入其他杂质离子,同时产生大量二次污染废液,本工作使用O_2/O_3混合气对CNT进行氧化处理,相比于强酸氧化法而言,该法的处理过程不会引入其他杂质,且不产生二次污染物,是一种环境友好的绿色氧化改性技术。

目前,采用氧化改性碳纳米管对核素铀进行吸附处理的报道极少[12-14]。刘淑娟等[15]发现氧化改性后,碳纳米管对离子态U的平衡吸附量由47.8 mg/g提升至89.1 mg/g。Schierz等[16]发现碳纳米管经过酸化氧化后,对U的吸附量较原始碳纳米管提高了十倍以上。Wang等采用硝酸氧化处理的多壁碳纳米管对^{243}Am(Ⅲ)[17]、Th(Ⅳ)[18-19]以及U(Ⅵ)[20]等进行吸附,发现这些离子在氧化改性的多壁碳纳米管表面发生络合反应,形成稳定的络合物,从而提高吸附容量。然而尚未见采用臭氧氧化法进行碳纳米管改性并对铀进行吸附处理的相关报道。

本工作拟通过对碳纳米管表面缺陷结构和无序碳组分进行臭氧氧化改性,引入与重金属离子亲合力较强的含氧官能团,并采用吸附法对其进行吸附性能研究,为碳纳米管处理放射性废水的规模化工艺提供实验基础和新的技术途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铀标准溶液(100 mg/L)购自核工业北京化工冶金研究院。碳纳米管(CNT,山东大展纳米材料有限公司)由化学气相沉积法合成,w=97.5%,平均管径12.9 nm,长度3~12 μm。臭氧由臭氧发生器通过高频表面放电法产生,氧源为高纯氧气。

康氏振荡器,江苏金坛市医疗仪器厂;pHS-25型酸度计,上海雷磁仪器厂;MUA微量铀分析仪,北京羽纶有限公司;WH-H-Y型臭氧发生器,南京沃环臭氧科技有限公司;AXIS ULTRADLD型XPS多功能光电子谱仪,英国Kratos公司;EMGA-620W有机元素分析仪,日本HORIBA公司。

1.2 碳纳米管的改性和表征

称取约2 g CNT盛入石英舟并置于管式炉中,通入臭氧与氧气的混合气(其中臭氧体积分数为3.6%),气体流速为0.5 L/min,处理温度分别为0、25、40、50、80、100、150、200 ℃(样品编号1#—8#),处理过程持续8 h。采用Boehm滴定法、XPS和有机元素分析手段对产物的含氧官能团含量(w(O))、比表面积、孔体积以及孔径进行测定。

1.3 吸附性能测试

吸附实验的研究对象为CNT及不同温度(0、25、50、80 ℃,样品编号为1#、2#、4#、5#)处理的改性物。量取一定初始浓度的铀溶液20 mL于锥形瓶中,用HCl和NaOH溶液调节pH值至所需值,加入定量吸附剂,置于摇床中振荡、过滤,采用微量铀分析仪对滤液中的铀浓度进行分析测定。所有的吸附实验数据均是测试3次所得到的平均值。铀去除率(R)和平衡吸附量(Q_e)的计算公式分别如公式(1)和(2)。

$$R = (\rho_0 - \rho)/\rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

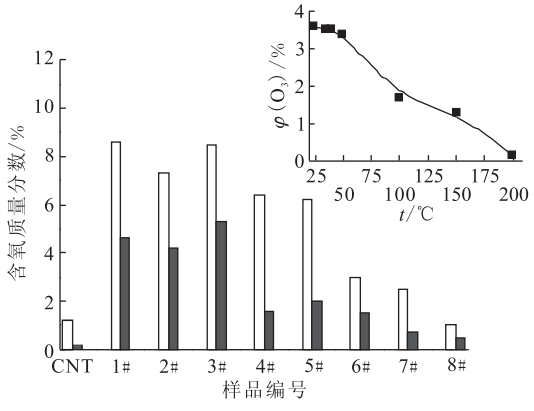
$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m \quad (2)$$

式中:ρ_0,铀的初始质量浓度,mg/L;ρ,处理后的铀质量浓度,mg/L;ρ_e,平衡时的铀质量浓度,mg/L;V,吸附溶液的体积,L;m,吸附剂的用量,g。

2　结果与讨论

2.1　碳纳米管的臭氧改性

臭氧氧化处理可显著提高碳纳米管表面的含氧量,实验考察不同温度(t)对碳纳米管臭氧氧化改性的影响。图 1 通过有机元素和 XPS 分析给出了样品的总含氧量和表面含氧量。由图 1 可知,两种含氧量随样品的变化趋势保持一致,但表面含氧量明显高于总含氧量,表明含氧官能团主要富集在碳管表面,即臭氧氧化改性发生在碳管表面,而未改性的 CNT 表面含氧量($w'(O)$)和总含氧量($w_{tot}(O)$)分别只有 1.24%和 0.24%。随着温度的升高,表面含氧量和总含氧量显著增加。处理温度为 40 ℃时,表面含氧量和总含氧量均达到最大值,分别为 8.30%和 5.24%。之后随着温度上升,表面含氧量和总含氧量反而降低,这可能是由于高温下臭氧易发生分解,从而降低了改性效率。由图 1 内插图的样品空白试验可知,50 ℃之后臭氧出口浓度($\varphi(O_3)$)显著降低,即发生加速分解现象。



□——表面含氧量,■——总含氧量

图 1　碳纳米管的表面含氧量和总含氧量
(内插图为臭氧分解的空白试验)

Fig. 1　Oxygen contents and total oxygen contents on CNT surface(insert is ozone decomposition rate of blank samples)

臭氧氧化改性形成的含氧官能团影响了碳纳米管的 BET 比表面积(S)和低于 5 nm 的孔体积(V_g),结果示于图 2(a)、(b)。由图 2(a)、(b)可知,未改性碳管的比表面积为 219.1 cm^2/g,臭氧氧化处理显著改善了样品的比表面积,40 ℃时比表面积达到 329.7 cm^2/g。对照图 1,S 和 V_g 随样品的变化趋势均与总含氧官能团浓度一致。图 2(c)给出了样品的孔径(D)分布曲线,所有样品孔径在 5～160 nm 之间均存在一个宽大的孔分布峰,最大孔径分布在 30 nm 左右,可归于碳纳米管束之间的空隙。另外,孔径在低于 5 nm 的区间还存在一个孔分布峰,最大孔径在 3 nm 左右,可归为相互缠绕的碳纳米管管壁之间的空隙。对于 25～50 ℃臭氧氧化处理的样品,在 3.3 nm 处出现一个孔分布的峰,表明臭氧氧化改性扩大了碳纳米管的孔体积。如上所述,可以认为臭氧氧化改性后在 3.3 nm 出现的孔分布源于含氧官能团之间的互斥力,增大了相互缠绕的碳纳米管之间的空隙以及比表面积。

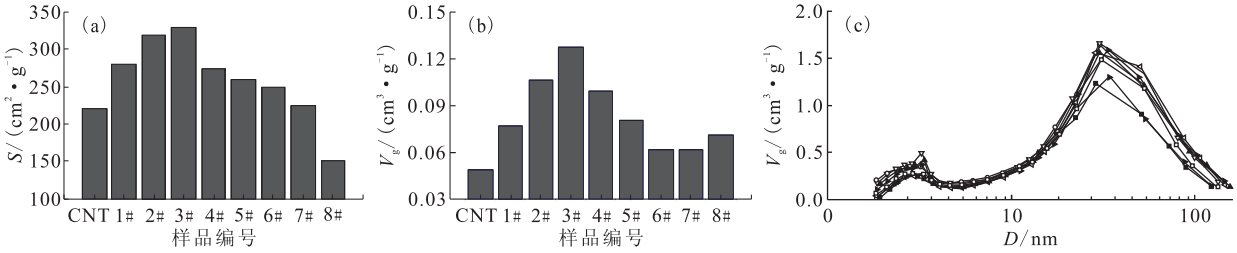
另外,S 与总含氧官能团浓度之间基本呈线性关系,$r^2=0.951\ 7$,结果示于图 3。因此,采用三元线性回归法分析了 $c_{羧基}$、$c_{酚羟基}$ 和 $c_{酯基}$ 对比表面积的贡献,得到式(3)。

$$S = 180.04c_{羧基} + 195.28c_{酚羟基} + 59.82c_{酯基} + 176.58 \quad (3)$$

从方程(3)可知,$c_{羧基}$ 和 $c_{酚羟基}$ 系数较大,即羧基和酚羟基对比表面积的贡献较大。

2.2　吸附性能研究

不同处理温度的改性物的含氧量($w(O)$)以及含氧官能团浓度的分析结果比较列入表 1。



(c):样品编号:■——CNT,○——2#,▲——3#,▽——4#,◆——5#,◁——6#,▶——7#,□——8#

图 2　碳纳米管及其改性物的比表面积(a)、5 nm 以下孔体积(b)及碳纳米管的孔径分布曲线(c)

Fig. 2　BET surface area(a), pore volume below 5 nm(b) and pore size distribution curves(c) of CNT and modified CNT

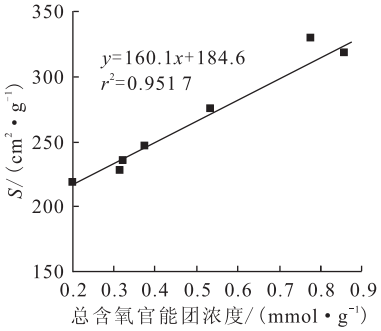


图 3 BET 比表面积
与总含氧官能团浓度之间的线性关系

Fig. 3 Liner relation between BET surface area and total oxygen concentration

对于初始质量浓度为 10 mg/L 的含铀溶液，实验考察了溶液 pH 值、吸附剂投加量以及振荡时间对这些样品去铀效果的影响，结果示于图 4。当吸附剂投加量为 0.05 g/L、振荡 30 min 时，由图4(a)可知，当 pH＜4 时，由于 H^+ 较强的竞争作用，使得吸附剂对铀离子的吸附作用较差，随着 pH 值的逐渐增大，CNT 表面呈电负性的羧基和酚羟基等官能团能够较好地吸附 UO_2^{2+}，从而得到较高的去除率。而 pH＞5 之后，溶液中以负电荷的 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 和 $UO_2(OH)_3^-$ 为主，从而导致铀去除效果显著降低。因此，CNT 和 1＃、2＃、4＃、5＃样品的最佳 pH 值分别为 6、5、5、4 和5。

表 1 不同改性物的含氧量以及含氧官能团浓度的分析结果比较

Table 1 Oxygen contents and oxygen functional groups concentration of samples modified at different temperature

样品	处理方法	XPS 分析	有机元素分析	Boehm 滴定分析结果/(mmol·g⁻¹)			
		w(O)/%	w(O)/%	羧基	酚羟基	内酯基	总含量
CNT	未处理	2.66	0.57	0.002 5	0.103 7	0.021 4	0.127 6
1＃	0 ℃臭氧处理	8.62	4.64	0.306 8	0.408 5	0.056 7	0.772 0
2＃	25 ℃臭氧处理	7.30	4.21	0.262 3	0.308 8	0.076 9	0.648 0
4＃	50 ℃臭氧处理	6.40	1.59	0.108 5	0.201 6	0.032 7	0.342 8
5＃	80 ℃臭氧处理	6.24	2.02	0.141 9	0.251 5	0.043 2	0.436 6

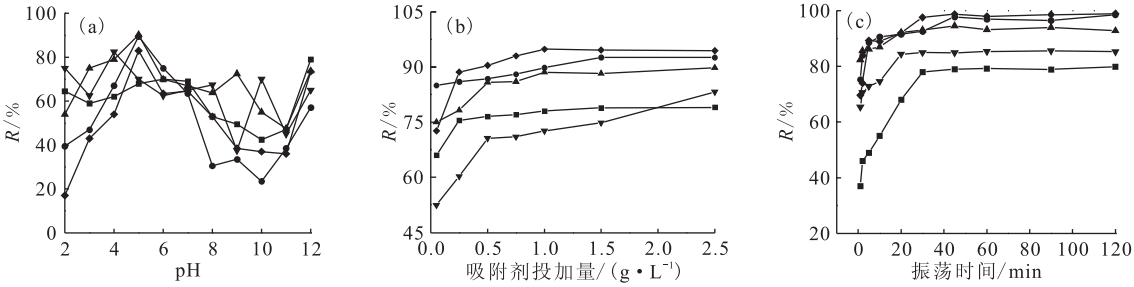


图 4 不同溶液 pH 值(a)、吸附剂投加量(b)和振荡时间(c)对去铀效果的影响

Fig. 4 Effects of solution pH(a), adsorbent dosage(b), and shaking time(c) on uranium removal efficiency

当振荡 30 min、样品分别取最佳 pH 值时，由图 4(b)可知，在初始阶段随着吸附剂投加量的不断增加，铀会被快速吸附，铀去除效果呈明显上升的趋势。随着溶液中铀浓度的快速降低，浓度推动力减小，铀向吸附剂的扩散会变得很慢，铀去除率的增加变得不明显。相比于未经改性的 CNT，在最佳投加量下，改性物对铀的去除率明显得以改善。CNT 和 1＃、2＃、4＃、5＃样品的最佳投加量分别为 1.0、1.5、0.5、2.5、1.5 g/L，最大去除率分别为 78.0%、92.6%、85.8%、83.2%和 94.6%。

对于初始浓度为 10 mg/L 的铀溶液，当 pH 值分别为 6、5、5、4、5 时，吸附剂投加量分别为 1.0、1.5、0.5、2.5、1.5 g/L 时，振荡时间对 CNT 和1＃、2＃、4＃和 5＃样品去铀效果的影响示于

图 4(c)。由图 4(c)可知:在吸附初期,吸附主要在碳纳米管表面和内部孔内进行;随着吸附量增加,吸附活性位点减少,离子吸附于孔内增大了游离离子进入的阻力,从而使吸附减慢至逐渐平衡。CNT、1#、2#、4#和 5#样品在 30 min 之内均可达到吸附平衡,最大去除率分别为 78.0%、97.8%、94.6%、84.4% 和 97.6%。另外,结合表 1和图 4 来看,不同处理条件下得到的改性物结构中所含有的含氧官能团的含量不同,因此,不同改性物对铀将产生不同的吸附效果。表 1 中的分析结果显示,未经改性的 CNT 的含氧量和氧官能团浓度均最低,因此其去铀效果亦最差,而所测得的改性物中,4#样品的含氧量和氧官能团浓度稍低,因此吸附实验中其吸附性能亦稍差。因此,可得出结论,改性物的含氧官能团浓度与其去铀效果呈一定的正比关系。经测定,改性物中含氧官能团的种类主要有羧基、酚羟基和酯基,根据文献[21]可知,这些含氧官能团与铀酰离子之间的吸附原理主要包括络合、静电吸引以及阳离子-π 等作用机制。

另外,还比较了自制改性 CNT 与其他氧化改性的碳纳米管对铀的最大吸附量。Zhao 等[22]制得氧化改性的多壁碳纳米管对铀的最大吸附量为 29.99 mg/g,Schierz 等[23]制备的氧化改性碳纳米管对铀的最大吸附量可达 45.93 mg/g。本工作中经过测定和计算得出的未经改性的 CNT 对铀的最大吸附量为 21.38 mg/g,而臭氧氧化改性后的 CNT 对铀的最大吸附量得到明显提高,可达 45.23 mg/g。

3　结　论

(1) 采用臭氧氧化法对 CNT 进行改性,得到具有不同含量含氧官能团的改性碳纳米管,碳管表面形成了不同浓度的羧基、酚羟基和内酯等含氧官能团,这种功能化处理易在 50 ℃以下发生,40 ℃时表面含氧量和总含氧量均达最大,分别为 8.30%和 5.24%。

(2) 臭氧氧化改性处理产生含氧官能团提高了碳纳米管的比表面积和低于 5 nm 孔体积,其中羧基和酚羟基的贡献最大,比表面积与总含氧官能团浓度呈一定的线性关系。

(3) 对于初始质量浓度为 10 mg/L 的铀溶液,1#、2#、4#和 5#吸附剂对铀溶液均表现出优良的去除效果,最佳吸附条件为:pH 分别为 5、5、4、5;投加量分别为 1.5、0.5、2.5、1.5 g/L;吸附平衡时间均为 30 min,对铀的最大去除率分别为 97.8%、94.6%、84.4%、97.6%。而未改性的 CNT 样品则吸附效果较差,当 pH=6、投加量为 1.0 g/L、振荡时间为 30 min 时,最大去除率仅为 78.0%。

(4) 在最佳吸附条件下,经过测定和计算得出未经改性的 CNT 对铀的最大吸附量为 21.38 mg/g,而臭氧氧化改性后的 CNT 对铀的最大吸附量得到明显提高,可达 45.23 mg/g。

参考文献:

[1] Chen S P, Hong J X, Yang H X, et al. Adsorption of uranium(Ⅵ) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite[J]. J Environ Radioactiv, 2013, 126(4): 253-258.

[2] Lingamdinne L P, Choi Y L, Kim I S, et al. Preparation and characterization of porous reduced graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorption removal of radionuclides[J]. J Hazard Mater, 2017, 326: 145-156.

[3] Guo X, Feng Y R, Ma L, et al. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption[J]. Appl Surf Sci, 2017, 402: 53-60.

[4] Mahfouz M G, Galhoum A A, Gomaa N A, et al. Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: equilibrium and kinetic studies[J]. Chem Eng J, 2015, 262: 198-209.

[5] Houhounea F, Nibou D, Chegrouche S, et al. Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species[J]. J Environ Chem Eng, 2016, 4(3): 3459-3467.

[6] Alshammari A S, Alenezi M R, Lai K T, et al. Inkjet printing of polymer functionalized CNT gas sensor with enhanced sensing properties[J]. Mater Lett, 2017, 189: 299-302.

[7] Xia Y, Li Q, Wu X F, et al. Facile synthesis of CNTs/$CaIn_2S_4$ composites with enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. Appl Surf Sci, 2017, 391: 565-571.

[8] Ahmad A, Razali M H, Mamat M, et al. Adsorption of methyl orange by synthesized and functionalized-CNTs with 3-aminopropyltriethoxysilane loaded TiO_2 nanocomposites[J]. Chemosphere, 2017, 168: 474-482.

[9] 陈光辉,崔皓,殷俊,等. 氧化碳纳米管对水体中汞的吸附性能研究[J]. 环境工程学报,2011,5(7):

1473-1476.

[10] Bayazit Ş S, İnci İ. Adsorption of Pb(Ⅱ) ions from aqueous solutions by carbon nanotubes oxidized different methods[J]. J Ind Eng Chem, 2013, 19(6): 2064-2071.

[11] Shih M W, Chin C J M, Yu Y L, et al. The role of oxygen-containing groups on the adsorption of bisphenol-A on multi-walled carbon nanotube modified by HNO_3 and KOH[J]. Process Saf Environ, 2017, 112(B): 308-314.

[12] Tan X L, Xu D, Chen C L, et al. Adsorption and kinetic desorption study of $^{152+154}$Eu(Ⅲ) on multiwall carbon nanotubes from aqueous solution by using chelating resin and XPS methods[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(1): 23-29.

[13] Druchok M, Holovko M. Carbon nanotubes as adsorbents for uranyl ions from aqueous solutions: a molecular dynamics study[J]. J Mol Liq, 2017, 228: 208-214.

[14] Deb A, Mohanty B N, Ilaiyaraja P, et al. Adsorptive removal of thorium from aqueous solution using diglycolamide functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(2): 1161-1169.

[15] 刘淑娟,李金英,罗明标,等.纯化及羧化多壁碳纳米管吸附铀的研究[J].核化学与放射化学,2011,33(5):285-290.

[16] Schierz A, Zänker H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption[J]. Environ Pollut, 2009, 157(4): 1088-1094.

[17] Wang X K, Chen C L, Hu W P, et al. Sorption of ^{243}Am(Ⅲ) to multiwall carbon nanotubes[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(8): 2856-2860.

[18] Chen C L, Li X L, Wang X K. Application of oxidized multi-wall carbon nanotubes for Th(Ⅳ) adsorption[J]. Radiochim Acta, 2009, 95(5): 261-266.

[19] Chen C L, Li X L, Zhao D L, et al. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(Ⅳ) on oxidized multi-wall carbon nanotubes[J]. Colloids Surf A, 2007, 302(1-3): 449-454.

[20] Sun Y B, Yang S T, Sheng G D, et al. The removal of U(Ⅵ) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes[J]. J Environ Radioact, 2012, 105(2): 40-47.

[21] Pan N, Li L, Ding J, et al. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(Ⅳ)/U(Ⅵ)[J]. J Hazard Mater, 2016, 309: 107-115.

[22] Zhao Y, Zong P, Li Y, et al. Fabrication of oxidized multiwalled carbon nanotubes for the immobilization of U(Ⅵ) from aqueous solutions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 305(2): 361-369.

[23] Schierz A, Zänker H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption[J]. Environ pollut, 2009, 157(4): 1088-1094.