

# 氧化石墨烯材料对水溶液中放射性元素的 吸附去除研究进展

何诗诗, 周 南, 赵志荣, 王明远, 郑茂盛\*

华北电力大学 环境科学与工程学院, 北京 102206

**摘要:**作为一种高效的新型吸附材料,氧化石墨烯由于具有巨大的比表面积和丰富的含氧官能团等特性,在放射性元素的吸附去除中展现出巨大的应用潜力。本文主要介绍了氧化石墨烯及其复合材料的结构性质与制备方法,并对其在水溶液中吸附去除放射性元素铀、钍、镅的研究进行了综述,通过表面改性或与其它功能性材料复合可显著提高对放射性元素的吸附去除性能,并对吸附机理进行了总结,最后展望了今后的研究方向并提出了建议。

**关键词:**氧化石墨烯;放射性元素;吸附;复合材料

**中图分类号:**TL941.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)02-0169-10

**doi:**10.7538/hhx.2019.YX.2018104

## Research Advances in Adsorption Removal of Radionuclides in Aqueous Solution by Graphene Oxide Materials

HE Shi-shi, ZHOU Nan, ZHAO Zhi-rong, WANG Ming-yuan, ZHENG Mao-sheng\*

College of Environmental Science and Engineering,  
North China Electric Power University, Beijing 102206, China

**Abstract:** As an efficient new adsorption material, graphene oxide (GO) has shown great application potential in the adsorption removal of radionuclides in aqueous solution due to the huge specific surface area and abundant oxygen-containing functional group. This review mainly introduces the structure properties and preparation methods of GO and GO-based composites and their adsorption removals of radioactive nuclide uranium, thorium and europium in aqueous solution. Surface modification or combination with other functional materials are effective methods to improve the adsorption capabilities for radionuclide adsorption removal. The adsorption mechanisms are summarized. Finally, the future research directions in the field are prospected and some suggestions are given.

**Key words:** graphene oxide; radionuclides; adsorption; composite materials

收稿日期:2018-11-23;修订日期:2018-12-05

作者简介:何诗诗(1995—),女,福建福州人,硕士研究生,环境工程专业,E-mail: heshishi@ncepu.edu.cn

\* 通信联系人:郑茂盛(1987—),男,山东济宁汶上人,博士,讲师,从事水治理理论与技术研究,E-mail: maoshengzheng@ncepu.edu.cn

近年来,随着世界能源需求的增加,核能得到了快速发展,但大量放射性废料如铀(U)、钍(Th)及镅(Eu)在采矿作业及核燃料循环等过程中被释放到环境中,对地表水和地下水造成了严重威胁<sup>[1]</sup>。吸附技术因操作简便、经济实用、可大规模应用的优势在放射性元素污染治理中受到广泛关注<sup>[2]</sup>。具有高比表面积、丰富的表面官能团(如环氧化合物、羧基和羟基等)、吸附容量更大、吸附速率更快等特点,成为近年来放射性元素污染控制和治理中的研究热点<sup>[4]</sup>。本文对近年来氧化石墨烯材料吸附去除放射性元素的研究进展进行了综述,分析探讨了其研究方向,并对未来研究趋势进行了展望。

## 1 氧化石墨烯材料的结构与性质

2004年,英国曼彻斯特大学的Geim教授

首次成功运用机械剥离的方法,从石墨中分离出了单层的石墨烯晶体,至此制备出二维结构的碳材料成为现实,并且石墨烯很快凭借着优异的性能和低廉的价格受到了广泛关注<sup>[5]</sup>。石墨烯具有很高的比表面积(理论值约为 $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$ )和稳定的化学性质,使其具有优于其它吸附材料的优异性能。但是,由于疏水性较大,石墨烯难以分散于水及常见的有机溶剂中,导致其难以对水溶液中的污染物进行有效去除,大大降低了石墨烯在环境污染治理中的应用潜力<sup>[6]</sup>。

氧化石墨烯是石墨烯化学氧化后的产物,是石墨烯最重要的衍生物之一<sup>[7]</sup>(图1(b)<sup>[8]</sup>)。氧化石墨烯具有巨大的比表面积,丰富的表面官能团,如环氧基、羧基、羟基和羰基等,这些官能团基本都出现在片层的较边缘位置,可以提供特定的吸附位点,且可以通过配位、静电作用或氢键等方式与许多污染物形成稳定的络合物从而使得氧化石墨烯具有更强的亲水性<sup>[9]</sup>。此外,氧化石墨烯的烯片层之间存在着空隙,可以选择性地透过一些金属离子以去除放射性元素,因此更加适合作为放射性元素的吸附剂<sup>[10]</sup>。

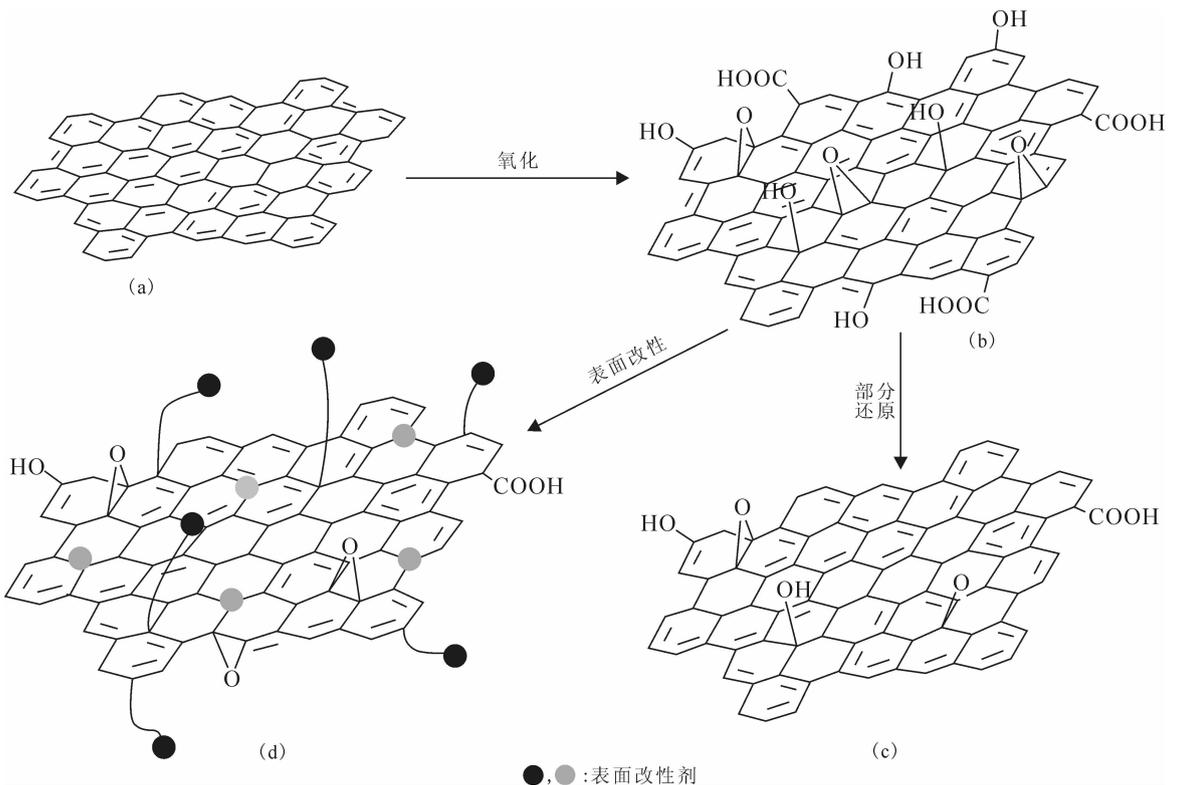


图1 对石墨烯(a)功能化制备氧化石墨烯(b)、还原性氧化石墨烯(c)以及表面改性氧化石墨烯(d)的过程示意图<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Sketch of functionally modifying graphene(a) to prepare GO(b), reduced GO(c), and surface-modified GO(d)<sup>[8]</sup>

与其他材料相比,氧化石墨烯材料更易于加工和功能化,具有吸附容量大、吸附速率快、耐酸碱、抗辐射性能好等优点,从而提高了对污染物的吸附能力<sup>[11]</sup>。氧化石墨烯的吸附能力受吸附污染物的位点数量、材料表面的孔结构和 pH 的影响,尤其 pH 值不仅影响氧化石墨烯的表面电荷,还会改变被吸附放射性元素的电离程度和离子形态,对氧化石墨烯的吸附能力起着关键性的作用<sup>[12]</sup>。由于氧化石墨烯本身的结构缺陷,当环境中大量的放射性元素存在时,其吸附容量不能满足要求,且在放射性废液中,部分关键但浓度较低的放射性元素通常与其他较高浓度的离子共存,难以做到高效浓缩放射性元素<sup>[13]</sup>。因此,为了提高其对目标物的选择性或结合力,对氧化石墨烯进行改性或开发氧化石墨烯基复合材料成为一种有效途径<sup>[14]</sup>。

## 2 氧化石墨烯材料的制备

### 2.1 氧化石墨烯的合成

1859年,英国化学家 Brodie<sup>[15]</sup>在发烟硝酸的石墨浆中加入部分氯酸钾进行反应,第一次合成出氧化石墨烯。1898年,Staudenmaier<sup>[16]</sup>使用浓硫酸和发烟硝酸,并在反应过程中多次加入氯酸盐对先前的制备方法进行改进。1958年,Hummers 和 Offeman<sup>[17]</sup>使用高锰酸钾为氧化剂,在浓硫酸和硝酸钠体系中与石墨反应,使高度氧化的氧化石墨烯制备过程变得更实用,成为现在最为常用的合成方法。这三种具有代表性的方法,是各个阶段研究氧化石墨烯合成的典型。为简化控制因素,避免过量的高锰酸钾使用以及有毒气体产生带来的潜在环境风险,Marcano 等<sup>[18]</sup>以高锰酸钾和硫酸/磷酸为氧化剂制备出氧化石墨烯,该方法避开了硝酸钠的添加从而使得反应过程不产生有毒气体,环境污染小,同时提高了氧化过程的有效性,所得产物含有更多的含氧官能团,亲水性更好,且反应温度也更容易控制,因此对于大规模生产氧化石墨烯具有重要意义。

### 2.2 氧化石墨烯基复合材料的合成

为了提高氧化石墨烯的稳定性,可对其选择性地丢失某些官能团生成还原氧化石墨烯,从而扩大材料的应用范围(图 1(c))<sup>[8]</sup>。氧化石墨烯表面存在的很多活性基团是一种很有潜力的修饰前体,因此越来越多的材料改性和复合方法用于对氧化石墨烯进行表面改性,例如通过化学反应在其表面嫁接上不同官能基团合成表面改性的氧

化石墨烯材料(图 1(d)),利用这些能与放射性元素发生作用的官能团来提高吸附性能,从而制备出更理想的吸附剂,在放射性元素的吸附去除上展现出更广阔的应用前景<sup>[19]</sup>。

单层氧化石墨烯相比于少层和多层氧化石墨烯具有更多的吸附位点,理论上具有更大的吸附容量,对放射性元素的吸附效果更好。但在实际应用中,考虑到材料成本和制备难度,少层和多层氧化石墨烯更适于处理放射性元素废水。在使用多层氧化石墨烯的基础上,合成氧化石墨烯基的复合纳米材料可有效克服其吸附容量小的问题<sup>[20]</sup>。除了材料的比表面积之外,孔结构也会影响其吸附能力,为了提高氧化石墨烯的吸附能力,可将其与多孔材料结合以提高孔隙率。Wang 等<sup>[21]</sup>用偕胺肟和氧化石墨烯制备了水凝胶,通过实验表明对 U(VI)的最大吸附容量增大,在有其它金属元素同时存在时,该样品对 U(VI)还呈现出较好的选择性,氧化石墨烯在复合材料中起到增大孔隙的作用,从而增大了材料的比表面积,缩短了达到吸附平衡的时间,提高了材料的吸附性能。另外,由于氧化石墨烯的水溶性极大,使用后难以从水溶液中分离出来,通过将氧化石墨烯与其他磁性纳米材料复合,再利用磁分离技术达到固液分离,是目前有效的解决途径之一。Chen 等<sup>[22]</sup>先用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯,然后再通过水热法将氨基改性氧化石墨烯与四氧化三铁合成复合材料,该材料表现出优异的吸附能力和磁分离特性。Song 等<sup>[23]</sup>利用等离子体表面改性技术在氧化石墨烯表面嫁接聚丙烯酰胺,将 U(VI)的最大吸附容量提高到 165.9 mg/g。因此通过制备对废液中放射性元素具有更大吸附效率的复合材料是解决氧化石墨烯难以放大应用难题的有效途径<sup>[24]</sup>。

## 3 对放射性元素的吸附去除

### 3.1 对铀的吸附

铀(U)是放射性元素中最具代表性的锕系元素,通常以六价形式(U(VI))存在,具有一定的放射性,由于其分布广泛、半衰期长、致癌性强,而且会通过食物链的富集进入人体进而导致严重的肾脏或肝脏损害甚至死亡,因此对含 U(VI)废料进行清除极其必要<sup>[25-26]</sup>。Zhao 等<sup>[27]</sup>使用少量的氧化石墨烯纳米片从水溶液中去除 U(VI)离子,对 U(VI)的最大吸附容量为 97.5 mg/g。Li 等<sup>[28]</sup>

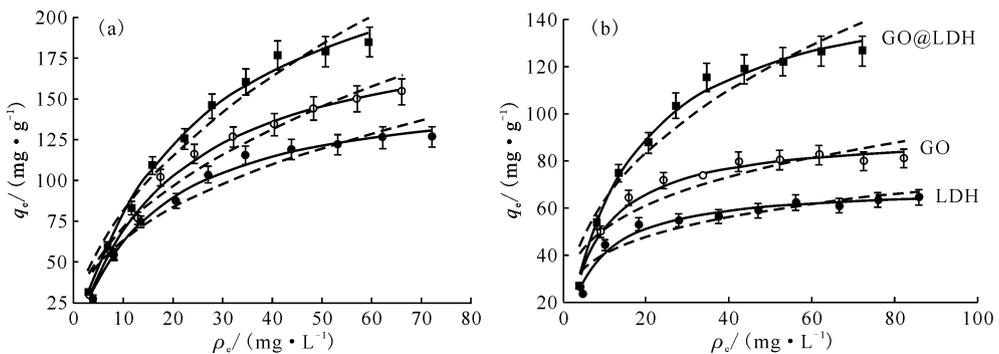
通过改进的 Hummers 法合成的氧化石墨烯对 U(VI) 的最大吸附容量为 299 mg/g。氧化石墨烯对 U(VI) 的吸附受 pH 的影响较大,在 pH < 5 的情况下, U(VI) 在溶液中主要以  $UO_2^{2+}$  形式存在,随着 pH 的增大,铀酰离子发生水解并且其产物易发生聚合作用,能够短时间达到吸附平衡。因为吸附剂表面不均匀,吸附上的放射性元素会发生相互作用,使这一系列吸附行为更符合 Freundlich 模型<sup>[29]</sup>。

许多研究通过合成复合材料来提高氧化石墨烯对 U(VI) 的吸附能力。Tan 等<sup>[30]</sup>通过在石墨烯薄片上原位生长层状双氢氧化物(LDH)纳米薄片制备了层状三维复合材料,对 U(VI) 的最大吸附容量达到 277.8 mg/g。Chen 等<sup>[31]</sup>采用冰模板法制备了三维多孔魔芋葡甘露聚糖/氧化石墨烯(KGM/GO)海绵材料,由于其丰富的表面官能团,通过间歇吸附实验证明 KGM/GO 海绵对 U(VI) 的最大吸附容量为 189.96 mg/g,而且在多离子体系中捕获 U(VI) 具有很好的选择性,且易于从水溶液中分离,重复使用吸附性能无明显损失,在放射性元素水污染控制方面具有广阔的应用前景。Yu 等<sup>[32]</sup>将氧化石墨烯和 Ni-Al 层状双氢氧化物结合制备出纳米复合材料 GO@LDH,对废水中 U(VI) 的最大吸附容量(160 mg/g)高于原始氧化石墨烯(69 mg/g),在温度为 328 K 时,材料的吸附性能最佳(图 2),并进一步证明 GO@LDH 表面含氧官能团的存在提高了其对铀的吸附性能,展现出该复合材料对 U(VI) 污染处理中的潜在应用价值。

### 3.2 对钍的吸附

钍(Th)作为一种潜在的核燃料,通常以四价形式(Th(IV))存在于水中,不易发生水解作用,氧化态比较单一。钍本身是中毒元素,但其化合物毒性更高,即使很低的浓度也会对人类健康造成严重危害,因此对其进行处理或富集具有重要意义<sup>[33]</sup>。由于氧化石墨烯巨大的比表面积以及丰富的表面氧化官能团与 Th(IV) 的活性中心充分接触,氧化石墨烯对 Th(IV) 具有很高的吸附能力<sup>[34]</sup>。通过优化的 Hummers 法制备的氧化石墨烯对 Th(IV) 的最大吸附容量为 192.3 mg/g<sup>[35]</sup>。氧化石墨烯对 Th(IV) 的吸附受 pH 的影响较大,在 pH > 3 时, Th 离子随着 pH 值的增大而发生水解,吸附容量也因此增加,通过改进方法合成的氧化石墨烯表面不光滑,同样在对 Th(IV) 的吸附过程更符合 Freundlich 吸附模型<sup>[29]</sup>。

研究发现氧化石墨烯与一些传统吸附材料的结合能增大材料本身对 Th(IV) 的吸附容量。王晓宁<sup>[12]</sup>结合氧化石墨烯比表面积大的特点,制备了聚脲酸-氧化石墨烯复合材料,该材料对 Th(IV) 的最大吸附容量能达到 106.4 mg/g,高于原聚脲酸材料的吸附容量 84.1 mg/g,表明材料复合提高了吸附能力。Li 等<sup>[36]</sup>利用氧化石墨烯与邻苯二胺(GO-PDA)官能团化反应成功制备了一种高效的吸附材料,其对锕系元素的选择性优于镧系元素,通过批量实验表明该材料对 Th(IV) 的最大吸附容量高达 703 mg/g,且对 Th(IV) 的选择性显著增强, pH 值为 0 时的分离因子大于 23,因此 GO-PDA 是一种很有前途的在



实线: Langmuir 模型模拟, 虚线: Freundlich 模型模拟

(a): ●——298 K, ○——313 K, ■——328 K

图 2 不同温度下 GO@LDH 对 U(VI) 的吸附(a)

以及 298 K 下 U(VI) 在 GO@LDH 及其前驱体上的吸附等温线(b)<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Sorption isotherms of U(VI) on GO@LDH at different temperatures(a) and sorption isotherms of U(VI) on GO@LDH, GO and LDH at 298 K(b)<sup>[32]</sup>

强酸性废液中选择性分离 Th(IV) 的高效吸附剂,对核废料管理和核燃料回收具有重要价值。王云等<sup>[37]</sup>通过高锰酸钾/浓硫酸氧化法对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行了轴向切割,制备了含氧基团丰富的氧化石墨烯纳米带(GONRs),其对Th(IV)的吸附容量高达 314.3 mg/g,应用于吸附放射性元素钍的潜力巨大,并通过微观表征证明了 GONRs 对 Th(IV) 的强吸附作用。Wang 等制备了偕胺胍/氧化石墨烯复合材料,通过表征发现其含有丰富的含氧官能团,对 Th(IV) 的吸附速率在初始质量浓度为 5.0 mg/L 时显著高于其它高浓度条件,该复合材料对 Th(IV) 的吸附符合准二级动力学和 Langmuir 吸附模型,最大吸附容量为 123.46 mg/g,如图 3 所示<sup>[38]</sup>。

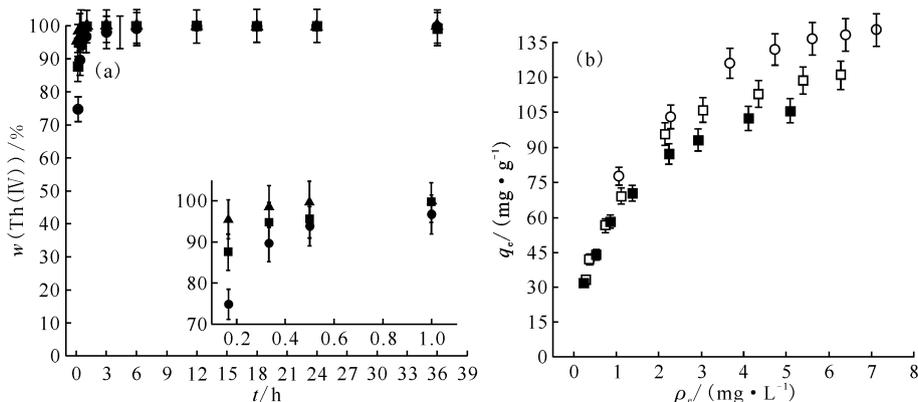
### 3.3 对钍的吸附

钍(Eu)和镧系元素是化学同系物,化学性质相近,因此对 Eu(III) 的吸附行为研究对评估镧系放射性元素暴露风险以及稀土元素在农业上的应用具有实际意义<sup>[39]</sup>。利用氧化石墨烯材料处理含 Eu(III) 废水的研究还较少。合成的氧化石墨烯纳米片对 Eu(III) 的吸附容量与溶液中 Eu(III) 的分布及氧化石墨烯的表面性质有关。由于静电吸引作用,随着 pH 增加至 6.0 时, Eu(III) 在氧化石墨烯上的最大吸附容量达到 175.44 mg/g,但当 pH 大于 6.0 时,由于表面络合物的存在,吸附容量不发生变化<sup>[40]</sup>。

氧化石墨烯基复合材料有效解决了在处理大量含 Eu(III) 废水时氧化石墨烯吸附容量不足的

问题。黄志伟<sup>[41]</sup>成功制备了氧化石墨烯-壳聚糖复合凝胶,用于分离富集 Eu(III) 并利用表征手段证实氧化石墨烯和壳聚糖成功复合,在适宜条件下该材料对 Eu(III) 的饱和吸附容量为 220 mg/g,且对 Eu(III) 呈现出良好的选择性。氧化石墨烯-高分子聚苯胺(PANI@GO)复合材料通过提高含氮、含氧官能团的含量,与 Eu(III) 形成了较强的配合物,增强了氧化石墨烯对 Eu(III) 的去除能力,最大吸附容量达到 250.74 mg/g<sup>[42]</sup>。Wang 等<sup>[43]</sup>设计并制备了一种具有优良吸附能力的多层纳米复合材料,用于核废料中 Eu(III) 的预浓缩,该纳米复合材料是通过在氧化石墨烯(GO)纳米薄片上制备滑相 Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>(10)</sub> 的硅酸镁(MgSi)而成的,氧化石墨烯(GO)基体可以有效地避免 MgSi 的团聚,GO@MgSi 富集 Eu(III) 的优异吸附性能使其成为一种高效的在水溶液中预浓缩 Eu(III) 的候选材料。通过将氧化石墨烯优异的吸附能力与磁铁矿的磁性结合起来,制备出磁铁矿修饰的氧化石墨烯(MGO),不仅可高效去除水中的 Eu(III),还可提高分离效率,成为核废料处理中很有应用前景的方向<sup>[44]</sup>。

综上所述可以看出,氧化石墨烯及其复合材料对水溶液中放射性元素的吸附性能已引起广泛关注,对 U(VI)、Th(IV)、Eu(III) 的吸附能力在与其它吸附材料的对比中也表现出一定的优势(表 1),因此对于氧化石墨烯材料及其对环境中放射性元素的吸附去除研究日益重要。



(a):  $\rho_0$ (Th(IV)), mg/L; ▲—5.0, ■—10.0, ●—20.0; (b): ■—293 K, □—313 K, ○—333 K

图 3 偕胺胍/氧化石墨烯复合材料对不同初始浓度下 Th(IV) 的吸附动力学(a)以及不同温度下的吸附等温线(b)<sup>[38]</sup>

Fig. 3 Sorption kinetics of Th(IV) on amidoxime/graphene oxide composites at different initial concentrations(a) and sorption isotherms at different temperatures(b)<sup>[38]</sup>

表1 氧化石墨烯材料与其它材料对放射性元素的吸附性能对比

Table 1 Adsorption removal performance of radionuclides by graphene oxide materials and other adsorbents

放射性元素	吸附剂	pH	温度/K	最大吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )	参考文献
U(VI)	羟基磷灰石/聚丙烯酰胺复合物	4.0	298	262.00	[45]
	聚乙烯醇/二氧化钛纳米纤维复合材料	4.5	318	196.10	[46]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> 复合材料	6.0	298	118.80	[47]
	胺脲化后的氧化多壁碳纳米管	4.5	298	145.00	[48]
	水杨酸改性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> 材料	7.0	298	49.00	[49]
	聚苯胺@碳纳米纤维复合材料	5.0	298	133.90	[50]
	改进 Hummers 法合成的氧化石墨烯	4.0	298	299.00	[28]
	GO@LDH 复合材料	6.7	328	160.00	[32]
Th(IV)	磁性纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.0	303	105.40	[51]
	真菌-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 复合材料	3.0	303	280.80	[52]
	聚乙烯醇/二氧化钛纳米纤维复合材料	5.0	318	238.10	[46]
	改进 Hummers 法合成的氧化石墨烯	3.0	298	192.30	[37]
	GO-PDA 复合材料	4.0	298	703.00	[36]
Eu(III)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HA 复合材料	5.0	293	10.56	[46]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CMC 复合材料	5.5	293	42.26	[53]
	PDA@MgAl-LDH 复合材料	4.5	298	142.90	[54]
	氧化石墨烯纳米薄片	6.0	303	175.44	[40]
	PANI@GO 复合材料	3.0	298	250.74	[42]

## 4 吸附行为表征

### 4.1 吸附热力学

氧化石墨烯材料对放射性元素的吸附行为可用等温线模型描述,如 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Redlich-Peterson 模型、Temkin 模型以及 Dubinin-Radushkevich 模型等<sup>[55]</sup>。通过对恒定温度下不同放射性元素浓度的吸附平衡进行模型模拟,可得到相关的物理化学参数和潜在的热力学假设,从而为深入了解吸附材料的吸附机制、表面性质及其与放射性元素的亲和力提供重要信息<sup>[56]</sup>。另外,通过改变温度条件,可以利用吉布斯吸附方程计算得到吸附过程中的热力学参数吉布斯自由能( $\Delta G$ )、焓变( $\Delta H$ )和熵变( $\Delta S$ ),从而用来分析吸附机理,判定吸附过程中的热量变化,区分吸附过程属于物理吸附还是化学吸附等<sup>[57]</sup>。在放射性元素的吸附过程中热力学参数受放射性元素性质、吸附材料性质、水溶液离子强度等因素的影响。Song 等<sup>[23]</sup>合成了聚丙烯酰胺接枝石墨烯材料(PAM/GO)用于对放射性元素的去除,通过热力学计算得到该材料在 298 K 下对 Eu(III)

的吸附热力学参数  $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  分别为  $-8.71$  kJ/mol、 $3.96$  kJ/mol 和  $29.53$  J/(mol·K),推断出该吸附过程是一个自发和吸热过程。Cheng 等<sup>[58]</sup>合成了氧化石墨烯表面负载壳聚糖(GO-Ch)材料,考察了吸附过程的热力学参数,结果发现 GO-Ch 对 U(VI)的吸附容量随温度的升高而增加,计算出  $\Delta G$  为负值表明其吸附的可行性, $\Delta H$  和  $\Delta S$  分别为  $25.20$  kJ/mol 和  $117.14$  J/(mol·K),表明该吸附过程是一个吸热和自发的过程。Hua 等<sup>[59]</sup>计算了偕胺脲/磁性石墨烯(AO/mGO)材料对 U(VI)的吸附过程,通过 Langmuir 模拟模型计算出其对 U(VI)的最大吸附容量为  $435$  mg/g,通过计算热力学参数,表明 AO/MgO 对 U(VI)的吸附富集是一个自发的吸热过程。在其它使用石墨烯材料吸附放射性元素的研究中,也得到了相同的结论<sup>[60]</sup>。

### 4.2 吸附动力学

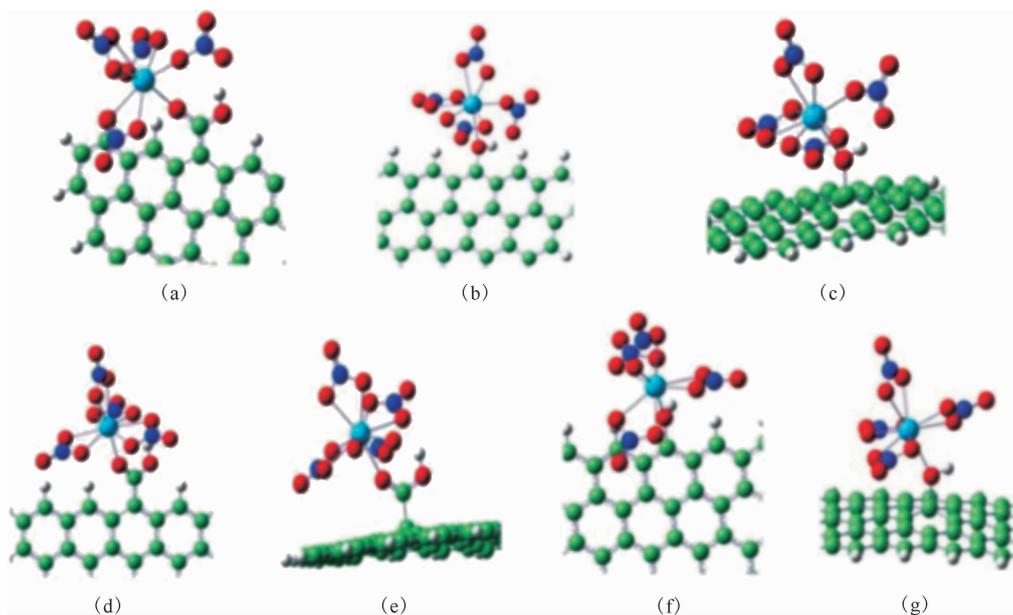
吸附动力学数据可采用准一级模型、准二级模型、空隙扩散模型和 Elovich 模型等进行动力学拟合,从而研究吸附过程机理以及速率控制过程,得到溶质吸附速率以及完成吸附反应所需的

停留时间等信息<sup>[61]</sup>。石墨烯材料对水环境中放射性元素的吸附过程一般遵循准二级吸附动力学模型,通常在初始阶段发生得很快,然后逐渐减慢并最终达到平衡状态,达到平衡的时间随吸附容量、吸附剂、初始浓度和溶液条件的变化而变化<sup>[62]</sup>。偕胺肟/磁性石墨烯(AO/mGO)材料对 U(VI)的吸附去除率在反应时间 1~30 min 内显著增加,在 30 min 后快速达到吸附平衡,准二级模型更好地描述了吸附动力学过程( $r^2 > 0.998$ ),揭示了化学吸附的可能性<sup>[60]</sup>。在 PAM /GO 对 U(VI)和 Eu(III)的吸附过程中,在反应的前 2 h 吸附容量随时间快速增加,而随着吸附位点的逐渐饱和以及静电斥力的增加,吸附速率快速下降并缓慢接近平衡状态,达到平衡的过程约需要 6 h,并用准二级模型对吸附动力学进行了模拟<sup>[23]</sup>。氧化石墨烯聚吡咯复合材料对水溶液中 U(VI)的吸附过程同样符合准二级动力学,说明化学吸附或表面络合是 U(VI)离子吸附去除的主要机理<sup>[63]</sup>。

除了物理吸附、静电作用、表面络合等吸附机理外,其它由氧化石墨烯本身或功能化所提供的额外特性,也可能提供其它的去除途径,如氧化还原作用在具有氧化还原能力的功能化石墨烯基纳米材料与放射性元素的相互作用中起着重要作用,水解、絮凝、沉淀和离子交换也有助于放射性元素在水溶液中的去除<sup>[57]</sup>。

### 4.3 理论计算

除了实验方法的不断完善和指导作用,理论计算也日益成为研究吸附剂材料与放射性元素之间微观结构关系中不可或缺的工具。分子动力学模拟(MD)和密度泛函理论(DFT)是较有代表性且有效的理论计算工具<sup>[64]</sup>。通过分子动力学模拟可以得到反应过程中吸附材料与放射性元素之间不同时间下相互作用的节点、键能、结合方式等微观信息。尽管 MD 模拟已经运用于碳材料吸附多种污染物的领域,但目前其对于氧化石墨烯材料吸附放射性元素的过程研究工作还不充分。密度泛函理论能够精确地计算相关能量、结构以及系统电荷密度等信息,这些特性使我们能通过对电子结构的分析达到分析实验以及鉴定潜在机理的目的<sup>[65]</sup>。Shi 等采用 DFT 计算验证了 Th(IV)与 GO 之间的相互作用机制,优化了 7 个结构,这些结构由 Th(IV)与氧化石墨烯边缘和中间位置的羧基或羟基氧原子进行配位,如图 4 所示。研究发现一种情况是有三个硝酸盐阴离子作为双齿配体和其他硝酸盐阴离子协调生成  $\text{Th}^{4+}$  的单原子螯合配体(如图 4(a)~(c)所示),另外一种是所有硝酸盐阴离子直接被调整为双齿配体(如图 4(d)~(g)所示)。所有羟基氧原子的 Th—O 键长度比羧基氧原子的长,这表明羧基氧原子相比于羟基氧原子有更强的结合力,能更好地与 Th(IV)结合<sup>[66]</sup>。



红色、白色、深蓝色、绿色和浅蓝色小球分别代表 O、H、N、C 和 Th 原子

图 4 优化的 Th(IV)与 GO 复合的几何形状模型示意图<sup>[66]</sup>

Fig. 4 Optimized binding geometries for coordination of Th(IV) with GO<sup>[66]</sup>

## 5 结束语

氧化石墨烯因其本身独特的结构性质而成为一种高效的碳基材料,结合其它功能性材料,在高比表面积、丰富表面基团的基础上弥补了结构缺陷并添加了额外的功能作用,提高了对放射性元素的吸附去除性能,在放射性元素废料的环境污染治理领域具有极大的应用价值。

关于氧化石墨烯材料对放射性元素的吸附去除,今后应加强以下两方面的研究:1) 进一步改善氧化石墨烯的结构性质缺陷,通过探索可结合更强大功能的材料,真正做到降低成本、提高性能、促进再生,推进氧化石墨烯及其复合材料在广大环境领域中更深层次的实际运用;2) 深入研究放射性元素(如铀、钍、钷)在吸附材料表面的物理化学反应过程以及变化规律,进一步探讨吸附材料对放射性元素的富集和吸附机理,为今后的放射性废料污染治理难题提供更加确凿的理论依据。

## 参考文献:

- [1] Chapman N, Hooper A. The disposal of radioactive wastes underground[J]. P Geologists Assoc, 2012, 123: 46-63.
- [2] Yu S, Wang X, Wang X, et al. Sorption of radionuclides from aqueous system onto graphene oxide-based materials: a review[J]. Inorg Chem Front, 2015, 2: 593-612.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321: 385-388.
- [4] Shen Y, Fang L Q, Chen B L. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49: 67-84.
- [5] Novoselov K, Geim A, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666.
- [6] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications[J]. Adv Mater, 2010, 22: 3906-3924.
- [7] Li Y, Zhang P, Du Q, et al. Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 363: 348-354.
- [8] Ayub K, Wang J, Wang X K, et al. The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review[J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24: 7938-7958.
- [9] Sui N, Wang L N, Wu X H, et al. Polyethylenimine modified magnetic graphene oxide nanocomposites for  $\text{Cu}^{2+}$  removal[J]. RSC Adv, 2015, 5: 746-752.
- [10] Huang K, Liu G P, Lou Y Y, et al. A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution[J]. Angew Chem Int Edit, 2014, 53: 7049-7052.
- [11] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer L H, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438: 201-204.
- [12] 王晓宁. 氧化石墨烯及其复合材料的制备与钍、铀吸附性能研究[D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2016.
- [13] 王祥学, 李洁, 于淑君, 等. 放射性核素在天然黏土和人工纳米材料上的吸附机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 329-340.
- [14] Dubey S P, Dwivedi A D, Kim I C, et al. Synthesis of graphene-carbon sphere hybrid aerogel with silver nanoparticles and its catalytic and adsorption applications[J]. Chem Eng J, 2014, 244: 160-167.
- [15] Brodie B C. On the atomic weight of graphite[J]. Philos Trans R Soc, 1859, 14: 249-259.
- [16] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsaure[J]. Eur J Inorg Chem, 1898, 31: 1481-1487.
- [17] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Am Chem Soc, 1958, 80: 1339-1339.
- [18] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4: 4806-4814.
- [19] Deng X, Lü L, Li H, et al. The adsorption properties of  $\text{Pb}(\text{II})$  and  $\text{Cd}(\text{II})$  on functionalized graphene prepared by electrolysis method[J]. J Hazard Mater, 2010, 183: 923-930.
- [20] 梁宇, 顾鹏程, 王祥科, 等. 碳基纳米材料对水环境中放射性元素铀的吸附[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1062-1071.
- [21] Wang F, Li H, Liu Q, et al. A graphene oxide/amidoxime hydrogel for enhanced uranium capture[J]. Sci Rep, 2016, 6: 19367.
- [22] Chen L, Zhao D L, Chen S H, et al. Colloid

- Interface[J]. *Science*, 2016, 472: 99.
- [23] Song W C, Wang X X, Wang Q, et al. Plasma-induced grafting of polyacrylamide on graphene oxide nanosheets for simultaneous removal of radionuclides[J]. *Phys Chem*, 2015, 17: 398-406.
- [24] 杨姗也,王祥学,王祥科,等. 四氧化三铁基纳米材料制备及对放射性元素和重金属离子的去除[J]. *化学进展*, 2018, 30(2/3): 225-242.
- [25] 盛国栋,杨世通,郭志强,等. 纳米材料和纳米技术在核废料处理中的应用研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2012, 34(6): 321-330.
- [26] Romanchuk A Y, Slesarev A S, Kalmykov S N, et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal[J]. *Phys Chem*, 2013, 15: 2321-2327.
- [27] Zhao G X, Wen T, Yang X, et al. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41: 6182-6188.
- [28] Li Z, Chen F, Yuan L, et al. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. *Chem Eng J*, 2012, 210: 539-546.
- [29] 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.
- [30] Tan L C, Wang Y L, Liu Q, et al. Enhanced adsorption of uranium(VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material[J]. *Chem Eng J*, 2015, 259: 752-760.
- [31] Chen T, Shi P H, Zhang J, et al. Natural polymer konjac glucomannan mediated assembly of graphene oxide as versatile sponges for water pollution control[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 202: 425-433.
- [32] Yu S, Wang J, Wang X, et al. One-pot synthesis of graphene oxide and Ni-Al layered double hydroxides nanocomposites for the efficient removal of U(VI) from wastewater[J]. *Sci China Chem*, 2017, 60: 415-422.
- [33] Rao C, Sood A, Subrahmanyam K, et al. Graphene: the new two dimensional nanomaterial[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7752-7777.
- [34] Bai Z Q, Li Z J, Wang C Z, et al. Interactions between Th(IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 3340-3347.
- [35] Li Y, Wang L C, Liu C L. Synthesis and Th(IV) sorption characteristics of functionalised graphene oxide[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 302: 489-496.
- [36] Li F, Yang Z, Weng H, et al. High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide[J]. *Chem Eng J*, 2018, 332: 340-350.
- [37] 王云, 吴鹏, 胡学文, 等. 氧化石墨烯纳米带对 Th(IV) 的吸附性能研究[J]. *东华理工大学学报*, 2018(1): 71-77.
- [38] Sun Y, Wang X, Wang X, et al. Mechanistic insights on the decontamination of Th(IV) on graphene oxide-based composites by EXAFS and modeling techniques[J]. *Environ Sci Nano*, 2017, 4: 222-232.
- [39] Fan Q H, Tan X L, Wang X K, et al. Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by Batch, XPS, and EXAFS techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 5776-5782.
- [40] Ding C C, Cheng W C, Sun Y B, et al. Determination of chemical affinity of graphene oxide nanosheets with radionuclides investigated by macroscopic, spectroscopic and modeling techniques[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43: 3888-3896.
- [41] 黄志伟. 三维石墨烯基宏观体对放射性元素分离和富集的研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2017.
- [42] Sun Y B, Shao D D, Wang X K, et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9904-9910.
- [43] Wang Y H, Chi B, Xiao C L, et al. Graphene oxide@Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>(10)</sub>: a hierarchical layered silicate nanocomposite with superior adsorption capacity for enriching Eu(III)[J]. *Chem Eng J*, 2018, 338: 628-635.
- [44] Li Y, Sheng G D, Sheng J, et al. Magnetite decorated graphene oxide for the highly efficient immobilization of Eu(III) from aqueous solution[J]. *Molecular Liquids*, 2014, 199: 474-480.
- [45] Baybas D, Ulosoy U. Polyacrylamide-hydroxyapatite composite: preparation, characterization and adsorptive features for uranium and thorium[J]. *J Solid State Chem*, 2012, 194: 1-8.
- [46] Abbasizadeh S, Keshtkar A R, Mousavian M A. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution[J]. *Chem Eng J*, 2013, 220: 161-171.
- [47] Tan L, Zhang X, Liu Q, et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@

- TiO<sub>2</sub> core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium(VI)[J]. *Colloids Surf A*, 2015, 469: 279-286.
- [48] Wang Y, Gu Z X, Yang J J, et al. Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI)[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 320: 10-20.
- [49] Rezaei A, Khani H, Masteri-Farahani M. A novel extraction and preconcentration of ultra-trace levels of uranium ions in natural water samples using functionalized magnetic-nanoparticles prior to their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Anal Methods*, 2012, 4: 4107-4114.
- [50] 王苏菲,于淑君,吴忆涵,等. 聚苯胺@碳纳米纤维复合材料对放射性核素铀的高效去除[J]. *中国科学:化学*, 2018, 48, doi:10.1360/N032018-00125.
- [51] Hazer O, Kartal E. Use of amidoximated hydrogel for removal and recovery of U(VI) ion from water samples[J]. *Talanta*, 2010, 82: 1974-1979.
- [52] Ding C C, Cheng W C, Wang X K, et al. Novel fungus-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 295: 127-137.
- [53] Yang S T, Zong P F, Wang X K, et al. Rapid and highly efficient preconcentration of Eu(III) by core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ humic acid magnetic nanoparticles[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6891-6900.
- [54] Cai Y W, Yuan F, Wang X K, et al. Synthesis of core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ carboxymethyl cellulose magnetic composite for highly efficient removal of Eu(III)[J]. *Cellulose*, 2017, 24(1): 175-190.
- [55] Andersson K I, Eriksson M, Norgren M. Removal of lignin from wastewater generated by mechanical pulping using activated charcoal and fly ash: adsorption isotherms and thermodynamics[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 50: 7722-7732.
- [56] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chem Eng J*, 2010, 156: 2-10.
- [57] Wan S, He F, Wu J, et al. Rapid and highly selective removal of lead from water using graphene oxide-hydrated manganese oxide nanocomposites[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 314: 32-40.
- [58] Cheng W C, Wang M L, Yang Z G, et al. The efficient enrichment of U(VI) by graphene oxide-supported chitosan[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 61919-61926.
- [59] Hua B, Guo X, Zheng C, et al. Plasma-enhanced amidoxime/magnetic graphene oxide for efficient enrichment of U(VI) investigated by EXAFS and modeling techniques[J]. *Chem Eng J*, 2019, 357: 66-74.
- [60] Chen H, Shao D D, Wang X K, et al. The uptake of radionuclides from aqueous solution by poly(amidoxime) modified reduced graphene oxide[J]. *Chem Eng J*, 2014, 254: 623-634.
- [61] Zhao G X, Wu W L, Wang X K, et al. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review[J]. *The Open Colloid Sci J*, 2011, 4: 19-31.
- [62] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136: 681-689.
- [63] Hu R, Shao D D, Wang X K. Graphene oxide/polypyrrole composites for highly selective enrichment of U(VI) from aqueous solutions[J]. *Polym Chem*, 2014, 5: 6207-6215.
- [64] 庞宏伟,王祥学,姚文,等. 金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究[J]. *中国科学:化学*, 2018, 48: 58-73.
- [65] 王祥学,庞宏伟,吴忆涵,等. 层状双金属氧化物材料对放射性核素的去除研究[J]. *中国科学:化学*, 2018, 48, doi: 10.1360/N032018-00133.
- [66] Bai Z Q, Li Z J, Shi W Q, et al. Interactions between Th(IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 3340-3347.