GO/Na₂Ti₃O₇复合材料对放射性核素⁶⁰Co(II)的去除

谭小丽^{1,2*}, 刘戈^{1,2}, 梅徽阳², 刘海宁³, 方明^{1*}

1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206

2. 中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031

3. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 西宁 810008

*通讯作者, E-mail: xltan@ncepu.edu.cn; mfang@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-16; 接受日期: 2018-07-31; 网络版发表日期: 2018-12-24

国家自然科学基金(编号: U1607102, U1504107)、中央高校基础研究(2018ZD11)和青海省应用基础研究(编号: 2017-ZJ-706)资助项目

摘要 本文通过水热法合成了GO/Na₂Ti₃O₇纳米复合材料并用于对放射性核素⁶⁰Co(II)的去除研究。结果发现, GO/Na₂Ti₃O₇复合材料对⁶⁰Co(II)的最大吸附量可达到590.7 mg/g, 远高于纯Na₂Ti₃O₇的吸附(114.1 mg/g); 准二级动力学模型拟合动力学数据较好。在pH<7.0时, GO/Na₂Ti₃O₇对⁶⁰Co(II)的吸附主要为离子交换过程, 而在pH>7.0时主要为内层表面络合机制。与Freundlich模型相比较, Langmuir模型对等温线数据拟合较好。热力学结果表明, ⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附是吸热的、自发的过程。(100)晶面层间距的收缩证实了离子交换反应的不可逆机理, 同时傅里叶转换红外线光谱分析(FT-IR)与X射线光电子能谱分析(XPS)分析表明, 在吸附过程中, GO/Na₂Ti₃O₇表面的-OH参与了⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇表面的反应。复合材料提高了Na₂Ti₃O₇的比表面积从而大大提高了对⁶⁰Co(II)的吸附能力。GO/Na₂Ti₃O₇作为一种高效的吸附材料, 对于去处放射性废水中的⁶⁰Co(II)具有很大的应用前景。

关键词 GO/Na₂Ti₃O₇, ⁶⁰Co(II), 离子交换, 光谱分析

1 引言

纳米材料由于其独特的物理化学性质在环境污染治理中有潜在的应用^[1-3]。钛酸盐对目标阳离子具有高的选择吸附性, 而纳米钛酸盐以其高的比表面积以及独特的TiO₆八面体结构, 在重金属离子的污染治理中受到了广泛关注。钛酸盐作为一种无机离子交换材料, 具有优秀的离子交换性能和高稳定性, 能够实现对放

射性核素的有效去除与俘获。Yang等^[4]指出, Na₂Ti₃O₇对于放射性核素⁹⁰Sr²⁺和²²⁶Ra²⁺以及重金属离子Pb²⁺具有优越的吸附性能。Wen等^[5]合成了钛酸钠薄膜材料并探讨其对放射性核素⁹⁰Sr²⁺和¹³⁷Cs⁺的吸附性能, 证实了放射性核素⁹⁰Sr²⁺和¹³⁷Cs⁺与钛酸钠层间的Na⁺发生离子交换反应是主要的吸附机制。含Ti的化合物与氢氧化钠溶液在水热条件下可制备钛酸钠, Li等^[6]通过控制反应条件制备了纤维状和片状两种形貌的钛酸

引用格式: Tan X, Liu G, Mei H, Liu H, Fang M. Fabrication of GO/Na₂Ti₃O₇ composite and its efficient removal of ⁶⁰Co(II) from radioactive wastewater. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 145–154, doi: 10.1360/N032018-00141

钠. 在吸附Ag⁺、Cu²⁺、Pb²⁺和Eu³⁺阳离子的研究中发现, 一方面由于金属离子与Na⁺交换所导致钛酸钠晶面的收缩会带来不可逆的吸附过程, 另一方面, 片状的钛酸钠由于具有更大的比表面积从而具有更高效的离子交换能力. 对于如何提高钛酸盐的比表面积与分散性, 降低本身的团聚, 增强钛酸盐吸附金属离子的能力是尚待解决的问题. 将钛酸盐与高比表面积的材料复合, 可有效地增加钛酸盐的分散性, 增加钛酸盐的比表面积与活性位点的数量, 从而提高材料的吸附能力.

氧化石墨烯(GO)表面有丰富的含氧官能团, 这些含氧官能团使得GO能与无机/有机物材料很好地结合, 并且复合材料通常具有更加优越的性能^[7~11]. 例如, GO-羟磷灰石材料表现出优越的去除Sr(II)性能^[8], 聚苯胺@GO对放射性核素在整个pH范围内都具备高效的去除能力^[9]. 目前, GO/钛酸盐复合材料在很多领域如电池和光催化方面都有应用研究^[12~14], 但关于GO/钛酸盐复合物对放射性核素的去除研究较少. Chen等^[15]以NaOH、TiO₂和GO为原料, 通过简单的水热法制备出Na₂Ti₃O₇/GO复合材料, 实验证实Na₂Ti₃O₇/GO对核素具有较高的吸附能力. 但该研究对吸附过程中的相互作用机制的系统性研究. 另外, 对其他因素, 如阳离子(K⁺、Na⁺、Li⁺)和阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻)的影响, 对⁶⁰Co(II)的吸附影响分析尚待深入研究.

⁶⁰Co(II)释放到环境中会对人体产生极大的危害, 如造成肺部疾病、低血压、痢疾、瘫痪甚至基因突变^[16,17]. 本文通过水热法制备了GO/Na₂Ti₃O₇纳米复合材料, 并用于去除放射性核素⁶⁰Co(II). 通过静态批实验来研究反应时间、pH、离子强度、离子种类、温度对GO/Na₂Ti₃O₇吸附⁶⁰Co(II)的影响以及GO/Na₂Ti₃O₇的循环利用能力. 同时, 利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、比表面积检测(BET)、电位测量(Zeta Potential)、傅里叶转换红外线光谱分析(FT-IR)、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱分析(XPS)对样品进行了微观分析和吸附机理的探讨.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验中所使用的试剂购于国药集团化学公司(中国), 均为分析纯且无需处理. 由去离子水配制所需

溶液.

扫描电子显微镜(SEM, FEI Philips XL30, 荷兰); 透射电子显微镜(TEM, JEOL-2010, 日本); 比表面积检测(BET, ASAP 2010, Micromeritics, 美国); 电位测量(Zeta, ZS90, Malvern, 英国); 傅里叶转换红外线光谱分析(FT-IR, PerkinElmer 100, 美国); X射线衍射(XRD, X'Pert, 荷兰)和X射线光电子能谱分析(XPS, ESCA-LAB 250, Thermo Scientific, 美国).

2.2 GO/Na₂Ti₃O₇和Na₂Ti₃O₇的制备

GO的制备: 利用改良的Hummers方法, 通过高锰酸钾和浓硫酸对石墨的氧化剥离作用最终得到氧化石墨烯.

GO/Na₂Ti₃O₇的制备: 将0.1 g GO分散在50 mL 去离子水中, 然后将0.5 g 尿素和0.5 g 硫酸钛加入到含有GO的溶液中, 搅拌1 h. 最后加入0.3 g NaOH后将溶液转移至高温釜中, 放入高温箱进行水热反应(200℃, 24 h). 将样品用无水酒精和去离子水洗涤几次后放入干燥箱干燥, 获得GO/Na₂Ti₃O₇. Na₂Ti₃O₇的制备过程同GO/Na₂Ti₃O₇, 仅无GO的分散与加入过程.

2.3 吸附实验

采用静态批实验法研究⁶⁰Co(II)在吸附剂GO/Na₂Ti₃O₇和Na₂Ti₃O₇上的吸附性能. 具体步骤如下: (1) 向聚乙烯离心管中依次加入一定量的吸附剂悬浮液、离子强度电解质溶液和⁶⁰Co(II)离子储备液; (2) 配制一系列浓度梯度(0.01、0.05、0.1、0.5、1和3 M)的HNO₃和NaOH溶液, 利用pH计调节离心管中溶液pH至5.5, 加入的酸碱溶液体积可忽略不计; (3) 将聚乙烯离心管放到振荡器上, 在恒温振荡器里振荡24 h. 吸附平衡后取出, 用台式离心机在8000 r/min转速下离心15 min, 达到固液相分离; (4) 用分光光度法测量上清液中⁶⁰Co(II)的浓度.

⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇和Na₂Ti₃O₇上的平衡吸附量(q_e)和吸附百分数(%)分别通过下式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) / m \times V \quad (1)$$

$$\text{Sorption (\%)} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为⁶⁰Co(II)离子的初始浓度和吸附达到平衡后上清液中的浓度(mg/L), q_e 是平衡吸附量, m 为吸附剂质量(g), V 为溶液体积(L)^[18,19].

对于吸附后的 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料, 采用1 M HCl进行解吸处理, 对质子化的复合材料再用NaOH处理, 实现对复合材料的再生。

3 结果与讨论

3.1 表征分析

图1为 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的XRD光谱。对比标准PDF 72-0148卡片, 证实通过水热法所合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 属于典型的钛酸钠单斜晶系, 基本结构组成单元为 $[\text{TiO}_6]$ 八面体^[6], 各衍射峰证明 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 结晶性较好^[20]。其中在 $2\theta \approx 10^\circ$ 处的峰代表着 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 层间结构, 层间距为0.8614 nm。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 作为无机离子交换材料具有层状结构, 可与外界发生离子交换反应的 Na^+ 位于 $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ 层间, 当与溶液中阳离子发生离子交换时从内层中释放出来, 外界阳离子进入层间。 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 中的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 特征衍射峰强度减弱, 归因于GO的复合。XRD表明, 合成过程中 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 晶体结构保持得很好。

SEM和TEM可以用来表征 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、GO和 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的形貌和微观结构。图2(a)所示 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 具有典型的管束状结构, 图2(c)中氧化石墨烯呈现出褶皱薄片状, 与报道的结果一致^[21-23]。图2(e)是 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 复合材料的SEM图。根据图2(b, d, f)的TEM结果来看, 氧化石墨烯基本上是透明的, 表明制备出来的氧化石墨烯层数较少; $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 为内部中空、末端开口的管状结构且有多层管壁组成。能够清晰地看到一定含量的棒状 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 成功地负载在了片状的氧化石墨烯表面上。

比表面积是表征吸附剂的吸附性能的重要参数。利用BET方法所得 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的比表面积分别为28.9和143.3 m^2/g (图3(a, b))。 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 具有较高的比表面积归因于 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 与GO的复合, 增强了 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的表面活性位点, 从而利于 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附。

FT-IR有助于了解样品的表面性质以及表面的官能基团, 如图3(c)所示。对 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 样品来说, 500 cm^{-1} 处的吸收振动峰对应于Ti-O键的摇摆振动; 3482 和 1668 cm^{-1} 处的吸收带分别对应表面水分子的O-H伸缩振动和水分子的H-OH振动, 这是由于样品表面存在大量的羟基(Ti-OH)和吸附的水分子(H_2O)^[24]。在 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的FT-IR光谱中, $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带

图1 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的XRD谱线图(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co}(\text{II})$ (color online).

图2 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (a, b), GO (c, d)和 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (e, f)的SEM (A)与TEM图(B)

Figure 2 SEM (A) and TEM (B) images of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (a, b), GO (c, d) and $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (e, f).

对应烷氧基C-O的伸缩振动^[25], 表明 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 能够与石墨烯较好地复合。另外, 表面大量存在的-OH功能基团能够对 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附有一定的贡献。

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、GO和 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的Zeta电势的测定结果由图3(d)所示。通过与GO复合, 降低了 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的Zeta电位。 $\text{GO}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的等电点(等电点即溶液中样品表面电荷为零时溶液的pH)在pH 1.6附近。当溶液的pH低于吸附剂表面的等电点时, 吸附剂的表面呈正电荷, 反之呈负电荷^[26]。吸附剂表面官能团发生的质子化和

图3 (a) Na₂Ti₃O₇和(b) GO/Na₂Ti₃O₇吸附-脱附等温线; (c) Na₂Ti₃O₇、GO/Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇-⁶⁰Co(II)的红外吸收谱; (d) Na₂Ti₃O₇、GO/Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇的Zeta势。m/V=0.2 g/L, I=0.01 M NaNO₃ (网络版彩图)

Figure 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of (a) Na₂Ti₃O₇ and (b) GO-Na₂Ti₃O₇; (c) FT-IR spectra of Na₂Ti₃O₇, GO-Na₂Ti₃O₇ and GO-Na₂Ti₃O₇-⁶⁰Co(II); (d) Zeta potentials of Na₂Ti₃O₇, GO, and GO-Na₂Ti₃O₇ versus pH. m/V=0.2 g/L, I=0.01 M NaNO₃ (color online).

去质子化反应可用下列方程式来描述:

式中, $\equiv \text{S}$ 代表GO/Na₂Ti₃O₇的表面, $\equiv \text{SOH}$ 代表材料表面具有活性的两性位点。由于 $\equiv \text{SOH}$ 的质子化, Zeta电势随着pH的增长而下降^[27]。图3(d)也表明, 本研究中所涉及的pH范围内GO/Na₂Ti₃O₇的Zeta电势一直为负值, 能够很好地与Co(II)发生反应^[28]。

3.2 吸附动力学

⁶⁰Co(II)在Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附速率曲线如图4所示。随着时间的推移, Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇对⁶⁰Co(II)吸附量也越来越大, 10 min能够达到较大的吸附。当吸附反应达到平衡后, Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇对于⁶⁰Co(II)的吸附效率分别是52.66%和20.38%, 可以看出, GO/Na₂Ti₃O₇对于⁶⁰Co(II)吸附效率更高, 吸附性能更好。为更好地探讨吸附机制, 可用动力学模型对实验数据进行拟合分析。准一级动力学模型和准二级动力学模型如式(5)和(6)所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_2 t \quad (6)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时金属离子在吸附剂表面上吸附量(mg/g), K_1 (h⁻¹)和 K_2 (g/(mg h))分别为准一级和准二级动力学模型吸附相关的常数^[29,30]。

表1列出了准动力学模型的拟合参数, 其中准二级动力学模型拟合所得到的相关系数较高, 说明吸附动力学数据更加适用于准二级动力学模型。这也证明了GO/Na₂Ti₃O₇对⁶⁰Co(II)吸附主要是化学吸附过程^[31]。

3.3 pH和离子强度的影响

图5(a)为不同离子强度下pH对GO/Na₂Ti₃O₇吸附⁶⁰Co(II)的影响。在pH 2.0~6.0的范围内, ⁶⁰Co(II)吸附量随着pH的增加逐渐增加。而在pH 6.0~8.0区域, ⁶⁰Co(II)吸附量迅速上升, 在pH>8.0时吸附量保持稳定处于平衡状态。这种变化趋势可由GO/Na₂Ti₃O₇的Zeta电势的变化以及⁶⁰Co(II)的形态分布来进行解释^[16]。在实验所涉及的pH范围中, GO/Na₂Ti₃O₇的Zeta电势一直

图4 ⁶⁰Co(II)在Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附速率曲线。[Co(II)]_{initial}=60 mg/L, pH 5.5±0.1, T=318 K, m/V=0.2 g/L, I=0.01 M NaNO₃ (网络版彩图)

Figure 4 Effect of contact time on ⁶⁰Co(II) sorption by GO-Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₃O₇. [Co(II)]_{initial}=60 mg/L, pH 5.5±0.1, T=318 K, m/V=0.2 g/L, I=0.01 M NaNO₃ (color online).

表1 ⁶⁰Co(II)吸附动力学的模型拟合参数

Table 1 Comparison between the pseudo-second-order and pseudo-first-order kinetic models for ⁶⁰Co(II) sorption on GO-Na₂Ti₃O₇

类型	参数	Na ₂ Ti ₃ O ₇	GO/Na ₂ Ti ₃ O ₇
准一级动力学	q_e (mg/g)	76.6	175.0
	K_1 (h ⁻¹)	0.0046	0.0072
	R^2	0.94	0.98
准二级动力学	q_e (mg/g)	64.4	160.0
	K_2 (g/(mg h))	0.24	0.51
	R^2	0.96	0.99

图 5 (a) 不同离子强度下 pH 对 GO/Na₂Ti₃O₇ 吸附 ⁶⁰Co(II) 的影响; (b) ⁶⁰Co(II) 的形态分布; 不同 pH 下 (c) 阳离子 (Li⁺、Na⁺、K⁺) 和 (d) 阴离子 (ClO₄⁻、NO₃⁻、Cl⁻) 对 GO/Na₂Ti₃O₇ 吸附 ⁶⁰Co(II) 的影响. [Co(II)]_{initial}=60 mg/L, T=318 K, m/V=0.2 g/L (网络版彩图)

Figure 5 (a) Effect of pH on ⁶⁰Co(II) sorption by GO-Na₂Ti₃O₇ at different NaNO₃ concentrations; (b) distribution of ⁶⁰Co(II) species as a function of pH; effect of (c) cation types and (d) anion types on ⁶⁰Co(II) sorption by GO-Na₂Ti₃O₇ as a function of pH. [Co(II)]_{initial}=60 mg/L, T=318 K, m/V=0.2 g/L (color online).

为负值, 这表明其表面始终带有负电荷. 随着 pH 增加, GO/Na₂Ti₃O₇ 表面呈现更多的负电荷. 当 pH<7.0 时, ⁶⁰Co(II) 的主要形态是 Co²⁺ 和 Co(OH)⁺ (图 5(b)), pH 上升导致 GO/Na₂Ti₃O₇ 表面的负电荷增加, 在电荷吸引作用下, 正电荷的 Co²⁺ 和 Co(OH)⁺ 更加容易与带负电荷的 GO/Na₂Ti₃O₇ 发生吸附反应; 同样也导致在 pH>7.0 时对 ⁶⁰Co(II) 具有较高的吸附量. 因此, 随着 pH 的增加, ⁶⁰Co(II) 吸附量也逐渐增加直至达到最后平衡状态^[16].

为了考察离子强度对 ⁶⁰Co(II) 的吸附影响, 我们研究了在 0.001、0.01 和 0.1 M NaNO₃ 溶液中的吸附效率 (图 5(a)). 在 pH<7.0 时, ⁶⁰Co(II) 吸附量随着离子浓度增加而减少, 而 pH>7.0 时这种现象并不明显. 离子强度对吸附的影响可以用于吸附机制的判断^[32,33]. 外层表面络合对离子强度的大小非常敏感. 溶液中的离子对 Co(II) 离子有较强的竞争作用, 并影响吸附剂表面扩散双电子层厚度和表面电势, 从而影响吸附^[34]. 内层表面络合与离子强度无关, 主要是归因于较强化学键的结合^[35]. 因此, 在低 pH 时 GO/Na₂Ti₃O₇ 吸附 ⁶⁰Co(II) 主要是外层表面络合或者离子交换, 在高 pH 时内层表面络合是主要的吸附机制.

放射性核素在溶液中的离子交换会受共存离子的

影响, 具有较小半径的离子会占据更多的交换位点从而导致 GO/Na₂Ti₃O₇ 对 ⁶⁰Co(II) 的吸附能力降低. 为了探讨这一理论, 我们研究了不同阳离子 (Li⁺、Na⁺、K⁺) 和阴离子 (ClO₄⁻、NO₃⁻、Cl⁻) 对 GO/Na₂Ti₃O₇ 吸附 ⁶⁰Co(II) 的影响. 图 5(c) 为阳离子对 ⁶⁰Co(II) 在 GO/Na₂Ti₃O₇ 上吸附的影响. 在 pH<7.0 时, 阳离子对 ⁶⁰Co(II) 吸附有明显的影 响, 这也说明离子交换是主要的吸附机制. 碱金属离子的水合半径为 K⁺ (2.32 Å)<Na⁺ (2.76 Å)<Li⁺ (3.40 Å). 由于 K⁺ 具有最小的水合半径, 所以 K⁺ 相对于 Na⁺ 和 Li⁺, 能够占据较多的交换位^[36,37], 对 ⁶⁰Co(II) 吸附的影响为: Li⁺<Na⁺<K⁺. 然而在 pH>7.0 时, 阳离子种类所带来的影响忽略不计, 这也证实了此时 ⁶⁰Co(II) 吸附主要是依靠内层表面络合机制. 图 5(d) 为阴离子对 GO/Na₂Ti₃O₇ 吸附 ⁶⁰Co(II) 的影响. pH<7.0 时, ⁶⁰Co(II) 吸附量在 NaClO₄ 溶液中最大, 在 NaCl 溶液中最小. 该现象可能由以下几点来解释: (1) 阴离子很难在负电表面吸附, 并且 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 在溶液中与 ⁶⁰Co(II) 形成络合物 (CoNO₃⁺ 和 CoCl⁺) 形态, 从而影响 Co(II) 的离子交换能力, 而 ClO₄⁻ 不与 Co(II) 发生络合, 则影响很小^[38]. 同样, pH>7.0 时, 内层络合占主导, 电解质阴离子对吸附的影响可忽略.

3.4 吸附等温线和热力学分析

pH 为 5.5, ⁶⁰Co(II) 初始浓度为 8~120 mg/L 时, Na₂-Ti₃O₇ 和 GO/Na₂Ti₃O₇ 对 ⁶⁰Co(II) 的去除能力如图 6(a) 所示, 通过复合组装, GO/Na₂Ti₃O₇ 比 Na₂Ti₃O₇ 有较高的吸附能力. 图 6(b) 展示了在 298、308 和 318 K 温度下 ⁶⁰Co(II) 在 GO/Na₂Ti₃O₇ 上的吸附等温线. ⁶⁰Co(II) 在 GO/Na₂Ti₃O₇ 上的吸附量随体系温度升高而增加. 可通过等温线模型对等温线进行拟合来进一步探讨吸附机制, 常用的模型有 Langmuir 和 Freundlich 模型^[39,40].

Langmuir 模型是用来描述发生在固-液表面上单层吸附的平衡方程, 该理论前提如下: (1) 吸附剂表面是匀质的, 匀质意思为吸附剂表面上的吸附位点分布均匀同时结合势能相同; (2) 临近金属离子之间不会发生相互作用. 公式如下:

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

式中, b 为吸附热相关的 Langmuir 平衡常数 (L/g), C_e 为金属离子平衡浓度 (mg/L), $q_{\max}$ 为吸附剂对金属离子的

图6 (a) ⁶⁰Co(II)在Na₂Ti₃O₇和GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附等温线. $T=318$ K. (b) 不同温度下⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附等温线. pH 5.5 ± 0.1 , $m/V=0.2$ g/L, $I=0.01$ M NaNO₃ (网络版彩图)

Figure 6 (a) Sorption isotherms of ⁶⁰Co(II) on Na₂Ti₃O₇ and GO/Na₂Ti₃O₇ composites. $T=318$ K. (b) Sorption isotherms of ⁶⁰Co(II) on GO/Na₂Ti₃O₇ at different temperatures. pH 5.5 ± 0.1 , $m/V=0.2$ g/L, $I=0.01$ M NaNO₃ (color online).

最大吸附量(mg/g).

Freundlich模型为半经验方程, 该方程可描述发生在多相异质固相表面的吸附反应. 公式如下:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (8)$$

式中, K_F 是金属离子平衡浓度为1 M时对应的吸附剂对金属离子的吸附量($\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$); n 是Freundlich常数.

两种模型拟合所得的数据见表2. 可以看出, Langmuir模型拟合吸附等温线效果更好, 这也表明了GO/Na₂Ti₃O₇表面上的位点是均匀分布且该吸附过程主要是单层吸附^[41,42]. 根据Langmuir模型拟合, ⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇上的最大吸附量为590.7 mg/g (pH 5.5, 318 K), 远高于在Na₂Ti₃O₇上的吸附量(114.1 mg/g).

由等温线的拟合可获取部分热力学参数, 通过热力学参数能粗略地判断金属离子在固-液界面的热力学吸附机理. 一般通过计算热力学三大常数来进行热力学分析^[43,44]. 吉布斯自由能(ΔG^0 , kJ/mol)可由下列公式计算:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (9)$$

式中, R (8.3145 J/(mol K))为理想气体常数, T 是开尔文温度(K). 将 $\ln K_d$ 和 C_e 作图的曲线外推至 C_e 为零时对应的截距即为吸附平衡常数 $\ln K^0$, 由不同温度对应不同 $\ln K^0$ 值.

焓变(ΔH^0 , kJ/mol)和熵变(ΔS^0 , J/(mol K))可由下列公式得出:

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

表2 通过Langmuir和Freundlich模型拟合不同温度下GO/Na₂Ti₃O₇吸附⁶⁰Co(II)等温线所得的参数

Table 2 Parameters of ⁶⁰Co(II) sorption isotherms modeled by the Langmuir and Freundlich equations at different temperatures

类型	参数	298 K	308 K	318 K
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	451.7	476.6	590.7
	b (L/mg)	0.01	0.02	0.01
	R^2	0.99	0.99	0.99
	K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n/\text{g}$)	10.1	20.1	10.1
Freundlich	n	0.76	0.64	0.76
	R^2	0.95	0.97	0.97

由 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 作图所得的斜率和截距分别为 $-\Delta H^0/R$ 和 $\Delta S^0/R$, 从而推出 ΔH^0 和 ΔS^0 的值(图7).

GO/Na₂Ti₃O₇吸附⁶⁰Co(II)的热力学相关常数可参见表3. $\Delta G^0 < 0$ 说明⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附过程是自发的, 较高的体系温度有利于⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附. $\Delta H^0 > 0$ 表明吸附过程是吸热的, 温度的上升可以增加吸热反应的程度, 这与等温线实验结果一致^[45]. $\Delta S^0 > 0$ 表明该反应易于进行.

3.5 可重复利用性研究

吸附剂的循环利用性能是衡量处理可持续性和经济效益的重要指标. 本文对GO/Na₂Ti₃O₇去除⁶⁰Co(II)的循环实验进行了研究. 对吸附样品经过0.05 M HNO₃进行解吸再生, 洗涤干燥之后用于下一轮的吸附实验.

如图8所示, 在7轮循环实验之后, ⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇的吸附量由157.0 mg/g下降至132.2 mg/g (下降幅度为16%), GO/Na₂Ti₃O₇依然保持着出色的吸附效率. 下降的吸附量与⁶⁰Co(II)从GO/Na₂Ti₃O₇表面上发生解吸不完全有关^[46]. 可以看出, 所制备的GO/Na₂Ti₃O₇具有良好的循环性能.

3.6 机理分析

当化合物中可交换离子与溶液的⁶⁰Co(II)离子进行离子交换反应后, 复合物中Na₂Ti₃O₇的层间距便发生改变. 由XRD (图1)得知, 在吸附⁶⁰Co(II)之后, ⁶⁰Co(II)离子占据可交换位点导致层间距由0.8614 nm下降到0.8371 nm. 这是因为⁶⁰Co(II)离子通过离子交换反应置换部分Na₂Ti₃O₇层间的Na⁺, 从而导致Na₂Ti₃O₇

图 7 (a) $\ln K_d$ 与 C_e 的线性图; (b) $\ln K_0$ 与 $1/T$ 的线性图(网络版彩图)

Figure 7 (a) Linear plots of $\ln K_d$ versus C_e for the sorption of $^{60}\text{Co(II)}$ on $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ at different temperatures; (b) linear plots of $\ln K_0$ versus $1/T$ for the sorption of $^{60}\text{Co(II)}$ on $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. pH 5.5 ± 0.1 , $m/V = 0.2 \text{ g/L}$, $I = 0.01 \text{ M NaNO}_3$ (color online).

表 3 不同温度下 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 吸附 $^{60}\text{Co(II)}$ 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of $^{60}\text{Co(II)}$ on $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ at different temperatures

参数	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/(mol·K))
298 K	34.6	-3.8	129.2
308 K		-5.3	
318 K		-6.3

图 8 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 对 $^{60}\text{Co(II)}$ 的循环实验. pH 5.5 ± 0.1 , $T = 318 \text{ K}$, $m/V = 0.2 \text{ g/L}$, $I = 0.01 \text{ M NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 8 Recycling of $^{60}\text{Co(II)}$ retained by $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. pH 5.5 ± 0.1 , $T = 318 \text{ K}$, $m/V = 0.2 \text{ g/L}$, $I = 0.01 \text{ M NaNO}_3$ (color online).

层间(100)晶面的收缩^[6]. 层间距的收缩有利于 $^{60}\text{Co(II)}$ 固化在 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 上, 这样就能避免解吸而造成再次污染. 还需要注意, 在吸附前后 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的晶相并未发生明显改变, 表明 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 还保持着 TiO_6 为骨架的层状结构.

为了更进一步分析 $^{60}\text{Co(II)}$ 在 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的吸附机制, 通过XPS技术对 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ 进行分析. 如图9(a)所示, 在 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的XPS光谱中发现, O1s和C1s的相对强度有明显增加, 表明 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 成功地修饰在GO上^[9]. 吸

图 9 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ 的XPS全谱; (b) $\text{Co}2p$ 高分辨谱; (c) $\text{O}1s$ 高分辨谱; (d) $\text{Ti}2p$ 高分辨谱(网络版彩图)

Figure 9 (a) XPS survey spectra of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$; (b) high resolution scan for $\text{Co}2p$ spectrum of $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$, high resolution scans for (c) $\text{O}1s$ and (d) $\text{Ti}2p$ spectra of $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{GO-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ (color online).

附 $^{60}\text{Co(II)}$ 后, $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ 的光谱中在790 eV附近出现了一个新峰, 对应为 $\text{Co}2p$, 这也表明一定量的 $^{60}\text{Co(II)}$ 吸附在 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 上. 同时 $\text{Na}1s$ 峰的相对强度降低了, 说明 $^{60}\text{Co(II)}$ 离子与 Na^+ 发生了交换反应.

图9(b)为 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ 的 $\text{Co}2p$ 高分辨XPS的结果. $\text{Co}2p$ 的XPS高分辨谱在781.2和796.5 eV的峰位置分别对应 $\text{Co}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}2p_{1/2}$ 谱峰, 化学位移为15.3 eV^[47,48]. 图9(c)为 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ 的 $\text{O}1s$ 光谱图. $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的 $\text{O}1s$ 光谱可以分为两部分: 位于530和531.6 eV的峰, 分别对应于 $[\text{TiO}_6]$ 和表面吸附的 OH ^[49]. 在吸附 $^{60}\text{Co(II)}$ 后, $\text{O}1s$ 的光谱有明显的移动, 表明氧周围的环境发生了变化, 同时 $-\text{OH}$ 的强度明显降低. 由图3(c)的FT-IR也能看出, 在吸附 $^{60}\text{Co(II)}$ 后, $-\text{OH}$ 的振荡峰由3482和1668 cm^{-1} 分别移动至3425和1634 cm^{-1} . 这都能说明 $^{60}\text{Co(II)}$ 同 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 表面的 $-\text{OH}$ 发生了作用^[50].

图9(d)为 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-^{60}\text{Co(II)}$ 的 $\text{Ti}2p$ 光谱. 在 $\text{GO/N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 中, $\text{Ti}2p$ 的特征峰位于458.6和464.4 eV, 分别对应 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$. 吸附 $^{60}\text{Co(II)}$ 后, $\text{Ti}2p$ 峰稍微移动至较高的结合能位置, 这可能是由 $^{60}\text{Co(II)}$ 与 $[\text{TiO}_6]$ 八面体反应所导致的.

4 结论

本文通过水热法制备了GO/Na₂Ti₃O₇纳米复合材料,并应用于⁶⁰Co(II)的去除。SEM、TEM、XRD和XPS表明已成功制备出GO/Na₂Ti₃O₇复合材料。在pH 5.5和T=318 K条件下,Langmuir拟合结果表明,GO/Na₂Ti₃O₇对⁶⁰Co(II)的最大吸附量达到了590.7 mg/g,远高于Na₂Ti₃O₇。动力学也表明,GO/Na₂Ti₃O₇能够更快达到吸附平衡且吸附量更高,准二级动力学方程更好地

描述了该吸附过程。⁶⁰Co(II)在GO/Na₂Ti₃O₇上的吸附是吸热的、自发的过程。在低pH时Co(II)吸附过程的主要机制为离子交换,而在高pH时主要为内层表面络合。在循环实验研究中,7轮循环后GO/Na₂Ti₃O₇对⁶⁰Co(II)的吸附量由157.0 mg/g下降至132.2 mg/g,表明GO/Na₂Ti₃O₇具备很好的循环利用能力。在机理分析中,⁶⁰Co(II)吸附在GO/Na₂Ti₃O₇上主要是通过与Na₂Ti₃O₇中的Na⁺发生离子交换,以及与材料表面的-OH官能团发生反应。

参考文献

- Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505
- Zhao G, Huang X, Tang Z, Huang Q, Niu F, Wang X. *Polym Chem*, 2018, 9: 3562–3582
- Yang D, Zheng Z, Liu H, Zhu H, Ke X, Xu Y, Wu D, Sun Y. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16275–16280
- Wen T, Zhao Z, Shen C, Li J, Tan X, Zeb A, Wang X, Xu AW. *Sci Rep*, 2016, 6: 20920
- Li N, Zhang L, Chen Y, Fang M, Zhang J, Wang H. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 835–841
- Wang M, Shao X, Liu FZ. *J. Liaocheng Univ*, 2013, 26: 53–56 (in Chinese) [王敏, 邵鑫, 刘凤珍. 聊城大学学报, 2013, 26: 53–56]
- Wen T, Wu X, Liu M, Xing Z, Wang X, Xu AW. *Dalton Trans*, 2014, 43: 7464–7472
- Sun Y, Shao D, Chen C, Yang S, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9904–9910
- Hu B, Huang C, Li X, Sheng G, Li H, Ren X, Ma J, Wang J, Huang Y. *Chem Eng J*, 2017, 313: 527–534
- Hu B, Qiu M, Hu Q, Sun Y, Sheng G, Hu J, Ma J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6924–6931
- Gupta S, Subramanian VR. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 18597–18608
- Han L, Wang P, Dong S. *Nanoscale*, 2012, 4: 5814–5825
- Li YH, Chen XM. *J. Liaocheng Univ*, 2014, 27: 71–74 (in Chinese) [李艳华, 陈曦萌. 聊城大学学报, 2014, 27: 71–74]
- Chen L, Lu S, Wu S, Zhou J, Wang X. *J Mol Liquids*, 2015, 209: 397–403
- Ren X, Yang X, Zhao G, Yang S, Hu J, Shao D, Tan X. *J. Radiochim Nucl Chem*, 2012, 34: 331–336 (in Chinese) [任雪梅, 杨鑫, 赵桂霞, 杨世通, 胡君, 邵大冬, 谭小丽. 核化学与放射化学, 2012, 34: 331–336]
- Ren XM, Yang ST, Tan XL, Chen CL, Wang XK. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1752–1759
- Duan S, Liu X, Wang Y, Shao D, Alharbi NS, Alsaedi A, Li J. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 65: 367–377
- Sun Y, Wang X, Ai Y, Yu Z, Huang W, Chen C, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 310: 292–299
- Tan X, Fang M, Tan L, Liu H, Ye X, Hayat T, Wang X. *Environ Sci-Nano*, 2018, 5: 1140–1149
- Andersson S, Wadsley AD. *Acta Cryst*, 1961, 14: 1245–1249
- Sun Y, Yang S, Chen Y, Ding C, Cheng W, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4255–4262
- Hu R, Shao D, Wang X. *Polym Chem*, 2014, 5: 6207–6215
- Lu S, Zhu H, Gao H, Meng Y, Chen C. *J Mol Liquids*, 2017, 225: 101–106
- Zhu K, Gao Y, Tan X, Chen C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 4361–4369
- Gao Y, Chen C, Chen H, Zhang R, Wang X. *Dalton Trans*, 2015, 44: 8917–8925
- Xu H, Hu J, Ren X, Li G. *RSC Adv*, 2016, 6: 85046–85057
- Xu H, Li G, Li J, Chen C, Ren X. *J Mol Liquids*, 2016, 213: 58–68
- Yu S, Wang J, Song S, Sun K, Li J, Wang X, Chen Z, Wang X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 415–422
- Xu H, Liu G, Li G, Ren X, Gong Y, Chen X, Tan X. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311: 395–408
- Fan QH, Hao LM, Wang CL, Zheng Z, Liu CL, Wu WS. *Environ Sci Proc Imp*, 2014, 16: 534–541

- 32 Yang X, Yang S, Yang S, Hu J, Tan X, Wang X. *Chem Eng J*, 2011, 168: 86–93
- 33 Sheng G, Yang S, Zhao D, Sheng J, Wang X. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 60–73 (in Chinese) [盛国栋, 杨世通, 赵东林, 盛江, 王祥科. 中国科学: 化学, 2012, 42: 60–73]
- 34 Ding C, Cheng W, Wang X, Wu ZY, Sun Y, Chen C, Wang X, Yu SH. *J Hazard Mater*, 2016, 313: 253–261
- 35 Yu S, Wang X, Chen Z, Wang J, Wang S, Hayat T, Wang X. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 111–120
- 36 Xu D. *Appl Clay Sci*, 2008, 41: 37–46
- 37 Chen H, Li JX, Zhang SW, Ren XM, Sun YB, Wen T, Wang XK. *Radiochim Acta*, 2013, 101: 785–794
- 38 Wang Q, Li J, Chen C, Ren X, Hu J, Wang X. *Chem Eng J*, 2011, 174: 126–133
- 39 Tan X, Wang X, Fang M, Chen C. *Colloids Surf A*, 2007, 296: 109–116
- 40 Yang S, Zong P, Hu J, Sheng G, Wang Q, Wang X. *Chem Eng J*, 2013, 214: 376–385
- 41 Duan S, Li J, Liu X, Wang Y, Zeng S, Shao D, Hayat T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3368–3378
- 42 Song WC, Shao DD, Lu SS, Wang XK. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1291–1299
- 43 Xu H, Zhu B, Ren X, Shao D, Tan X, Chen C. *J Hazard Mater*, 2016, 314: 249–259
- 44 Wang M, Tao X, Song X. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 288: 859–865
- 45 Cheng W, Wang M, Yang Z, Sun Y, Ding C. *RSC Adv*, 2014, 4: 61919–61926
- 46 Zhu K, Lu S, Gao Y, Zhang R, Tan X, Chen C. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 1726–1735
- 47 Yan Y, Wang L, Zhang H, Zhang X. *Sep Purif Technol*, 2017, 175: 213–221
- 48 Tian ZY, Tchoua Ngamou PH, Vannier V, Kohse-Höinghaus K, Bahlawane N. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 117–118: 125–134
- 49 Liu W, Wang T, Borthwick AGL, Wang Y, Yin X, Li X, Ni J. *Sci Total Environ*, 2013, 456–457: 171–180
- 50 Sitko R, Turek E, Zawisza B, Malicka E, Talik E, Heimann J, Gagor A, Feist B, Wrzalik R. *Dalton Trans*, 2013, 42: 5682–5689

Fabrication of GO/Na₂Ti₃O₇ composite and its efficient removal of ⁶⁰Co(II) from radioactive wastewater

Xiaoli Tan^{1,2*}, Ge Liu^{1,2}, Huiyang Mei², Hainging Liu³, Ming Fang^{1*}

¹ Key Laboratory of Resources and Environmental System Optimization, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

² Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

³ Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

*Corresponding authors (email: xlTan@ncepu.edu.cn; mfang@ncepu.edu.cn)

Abstract: In this study, sodium titanate anchoring on graphene oxide (GO/Na₂Ti₃O₇) was successfully synthesized via a facile hydrothermal method. GO/Na₂Ti₃O₇ nanocomposites were applied to remove ⁶⁰Co(II) from aqueous solution, exhibiting superior removal capacity of 590.7 mg/g which is higher than that of Na₂Ti₃O₇ (114.1 mg/g) at pH 5.5 and 318 K. The sorption kinetics follows the pseudo-second-order model well. The effect of ionic strength on ⁶⁰Co(II) sorption by GO/Na₂Ti₃O₇ suggests the sorption process is attributed to ion exchange process at pH<7.0, while inner-sphere surface complexation is predominant at pH>7.0. The Langmuir model is better than the Freundlich model in description of the sorption isotherm data. Thermodynamic parameters indicate that the sorption process is spontaneous and endothermic. The shrink of plane (100) implies the irreversible sorption of the ion-exchange process. Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses show that the -OH groups are also responsible for the high effective sorption of ⁶⁰Co(II) on GO/Na₂Ti₃O₇. The combination of Na₂Ti₃O₇ and GO is predicted to increase the effective surface area of Na₂Ti₃O₇, and then potentially enhance the ⁶⁰Co(II) sorption in aqueous media. Findings of this study highlight the potential utility of GO/Na₂Ti₃O₇ as the efficient adsorbent for ⁶⁰Co (II) in nuclear wastewater treatment.

Keywords: GO/Na₂Ti₃O₇, ⁶⁰Co(II), ion exchange, spectroscopic analyses

doi: [10.1360/N032018-00141](https://doi.org/10.1360/N032018-00141)