低温等离子体改性碳纳米管及其对U(VI)的吸附性能研究

孙菊^{1,2}, 王亚男^{1,2}, 段升霞^{1,2}, Tasawar Hayat³, Ahmed Alsaedi³, 李家星^{1,2,3*}

1. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031

2. 中国科学技术大学, 合肥 230026

3. 阿卜杜勒阿齐兹国王大学, 吉达 21589, 沙特阿拉伯

*通讯作者, E-mail: lijx@ipp.ac.cn

收稿日期: 2018-06-24; 接受日期: 2018-08-08; 网络版发表日期: 2018-12-24

国家自然科学基金(编号: 21677146, 21876178)资助项目

摘要 采用低温等离子体法将O-磷酸乙醇胺(O-PEA)接枝到多壁碳纳米管表面(MWCNTs), 并使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)表征改性前后的MWCNTs的物化性质. 通过静态吸附实验研究改性碳纳米管对溶液中U(VI)的吸附容量, 同时, 还研究了吸附时间、pH、离子强度和温度对吸附性能的影响. 结果表明, 通过低温等离子体法改性后的MWCNTs (PTMWCNTs-4)对U(VI)的吸附性能最好, 其吸附容量大约是未改性MWCNTs吸附量的3倍. 改性后的MWCNTs吸附速率更快. PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附在pH<7.0条件下不受离子强度影响, 属于内层络合机理; 而在pH>7.0条件下受离子强度影响, 属于外层络合机理或离子交换. 热力学数据表明, 吸附过程放热且可自发进行. 本文为U(VI)的有效去除提供了一种新型环保的改性方法.

关键词 低温等离子体, 碳纳米管, 吸附, U(VI)

1 引言

随着能源消耗的加剧和矿物燃料的枯竭, 核能将作为清洁和有效的理想替代品. 铀是核能工业发展所必须的核燃料, 在采矿、加工、乏燃料处置过程中, 不可避免地被释放到生活环境^[1~5]. 在环境中+6价铀U(VI)最稳定, 能生成可溶性铀酰络离子 UO_2^{2+} ^[6]. 如果含铀废水不经处理直接排入环境中, 会给人体健康带来严重影响, 包括肾脏损伤、肝脏损伤, 严重可导

致死亡^[7~11]. 因此必须对水中的U(VI)进行有效去除. 去除水中放射性污染物的方法有很多, 如共沉淀、离子交换、过滤、膜分离和吸附, 其中吸附技术具有低成本、操作简单和高效的优势^[12~14].

碳纳米管(CNTs)具有优良的力学和导电性能, 广泛应用于复合材料^[15]、传感器^[16]以及太阳能电池^[17]领域. 特别是碳纳米管特有的中空结构有利于吸附染料敏化剂^[18]. 但是由于CNTs的溶解性和分散性较差, 易团聚, 以至不能完全发挥自身的优势, 限制了其在

引用格式: Sun J, Wang Y, Duan S, Hayat T, Alsaedi A, Li J. Adsorption of U(VI) on nonthermal plasma-modified carbon nanotubes. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 184–194, doi: 10.1360/N032018-00152

更多领域的应用与研究^[19]. 为克服这些缺点, 对CNTs表面进行改性可改善其分散性, 增强其与基体的界面结合力. 与传统的化学修饰方法相比, 等离子体改性技术是一种高效、简单、环境友好的方法, 是利用等离子体的活性, 在材料表面进行活化而使材料与修饰物进行反应, 从而达到材料表面功能化的目的^[20,21]. 低温等离子体是一种处于高度激发状态的不稳定气体, 电子能量高, 足够使反应物分子电离、激发, 而反应体系又能够保持低温状态, 而且可以在不破坏CNTs整体性质的情况下对其表面进行修饰^[22,23], 材料的表面特性因接枝物质的不同而不同^[24]. 例如, 羧甲基纤维素^[25]和壳聚糖^[26]接枝到CNTs上分别提高了对Pb(II)、U(VI)和Cu(II)的吸附性能.

在材料表面引入氨基官能团非常有利于U(VI)的富集和分离^[27,28]. 因此本文选择O-磷酸乙醇胺(O-PEA)作为氨基来源, 多壁碳纳米管(MWCNTs)作为基底物质, 采用低温等离子体改性技术在MWCNTs表面引入氨基官能团. 通过静态吸附实验, 研究了反应时间、溶液pH、离子强度和温度等外部环境因素对改性MWCNTs吸附U(VI)的影响. 结果表明, 相比于其他改性的CNTs吸附剂, 等离子体改性的MWCNTs对U(VI)有着较好的吸附性能, 表明等离子体技术在材料改性方面具有巨大的潜力.

2 实验部分

2.1 材料与试剂

MWCNTs购于阿法埃莎(中国化学有限公司), 用0.1 mol L⁻¹ HCl和去离子水洗涤几次, 除去其表面杂质以进一步进行等离子体改性. O-PEA购于安科化学试剂有限公司(中国), 为分析级, 无需进一步纯化. 硝酸铀酰(UO₂(NO₃)₂·6H₂O)溶解于去离子水中制得U(VI)溶液(60 mg L⁻¹). 实验中其他药剂均为分析级, 无需进一步纯化.

2.2 样品的制备

把0.2 g MWCNTs放置到三口反应烧瓶中, 并将烧瓶密封好, 打开机械泵, 抽真空至约3.9 Pa的相对稳定状态. 然后打开射频低温等离子体电源进行等离子体放电2 h. 反应结束后, 将反应产物用去离子水洗涤数次以除去其表面杂质. 最后在60℃的烘箱中干燥24 h,

制得等离子体诱导修饰MWCNTs产物(PTMWCNTs-1). 对于O-PEA接枝过程, 放置到反应烧瓶中的物质是质量比为1:1的MWCNTs和O-PEA的混合物. 为了研究等离子体放电时间对改性MWCNTs吸附U(VI)的影响, 对MWCNTs和O-PEA混合物进行低温等离子处理0.5 h (PTMWCNTs-2)、1 h (PTMWCNTs-3)和2 h (PTMWCNTs-4).

2.3 表征

扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2010, Hitachi, 日本)用于表征MWCNTs的形貌. 用红外光谱仪(FIR, Nicolet-8700, Spectrum 100, PE, 美国)测定改性前后MWCNTs样品的表面官能团. 用X射线衍射(XRD, Philips X'Pert Pro, Philips, 荷兰)和拉曼光谱(Raman, LabRamHR, HORIBA Jobin Yvon, 法国)分别确定改性前后样品的纯度和结构.

2.4 吸附实验

样品对U(VI)的吸附实验在10 mL聚乙烯离心管中进行. 将所需的U(VI)溶液加入盛有样品的离心管中, 加去离子水定容到6 mL, 然后通过加入微量的0.001~0.5 mol L⁻¹ HNO₃和NaOH调节pH. 将混合均匀的溶液在振荡器上振荡达到平衡后, 通过离心分离固液相, 并用滤膜进一步过滤上清液. 用偶氮氯磷(III)作为着色剂, 使用分光光度计测定上清液中波长669 nm处的U(VI)浓度. 吸附百分数和吸附能力由下面的方程计算^[29,30]:

$$\text{Adsorption percentage (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为初始U(VI)浓度(mg L⁻¹), C_e 为吸附平衡后溶液中U(VI)浓度(mg L⁻¹), q_e 为平衡吸附容量(mg g⁻¹), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂的质量(g).

3 结果和讨论

3.1 表征

图1(a)是PTMWCNTs-1的SEM图, 从图中可以看出PTMWCNTs-1呈现出典型的管状形态, 没有观察到

图1 PTMWCNTs-1的扫描电子显微镜图(a)和透射电子显微镜图(b)

Figure 1 SEM (a) and TEM (b) images of PTMWCNTs-1.

明显的结构差异, 这表明等离子体处理基本没有改变MWCNTs的外表面结构. 此外, 图1(b)是PTMWCNTs-1的TEM图, 可以看出其形态紧凑, 表明等离子体处理后几乎没有改变它们在水溶液中的分散性.

图2(a)是MWCNTs和PTMWCNTs样品的XRD图谱, 从图中可以得出, MWCNTs结构相对应的两个特征衍射峰也存在于PTMWCNTs的XRD图谱中, 表明等离子体改性只在MWCNTs表面进行, 没有破坏MWCNTs的结构. 图2(b)是拉曼光谱图, 样品在图谱中都显示两个不同的峰值, 并且没有观察到明显的位置偏移, 进一步表明低温等离子体改性过程没有改变MWCNTs的结构. 这与XRD结果一致. 此外, 在 1355 cm^{-1} 处的峰是由于无定形碳或者管壁有缺陷结构的D模式^[31]. 在 1589 cm^{-1} 处的峰是由于碳有序结构的G模式^[32,33]. 此外, 对应于无序碳结构和石墨碳结构的峰强度比值 I_D/I_G 可用来评估样品表面结构的相对缺陷度(无序化程度)^[33]. 如表1所示, PTMWCNTs-1的 I_D/I_G 值大于MWCNTs, 而且O-PEA的接枝进一步提高了 I_D/I_G 的值, 峰强度的比值表明PTMWCNTs的无序度增加了.

图3(a)是MWCNTs和PTMWCNTs的傅里叶红外光谱(Fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR). MWCNTs中 3430 cm^{-1} 处的峰是-OH, 随着等离子体处理时间的增加, 该谱峰变宽, 表明MWCNTs在低温等离子体处理后, 其表面的含氧官能团数量增加了. 在 1390 和 1610 cm^{-1} 左右的红外吸收峰属于-COO-和石墨型结构的伸缩振动. 在 2922 和 2856 cm^{-1} 左右的吸收峰属于C-H的伸缩振动. MWCNTs和PTMWCNTs-1在 1563 cm^{-1} 左右的红外吸收峰属于芳香族结构中不饱和和C=C键的伸缩振动. 而在PTMWCNTs-2、PTMWCNTs-3和PTMWCNTs-4中, C=C键的伸缩振动

图2 样品的XRD谱图(a)和拉曼光谱图(b) (网络版彩图)

Figure 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of the prepared samples (color online).

表1 样品的拉曼光谱数据

Table 1 Raman spectroscopy data analysis of the prepared samples

Samples	D-band (cm^{-1})	G-band (cm^{-1})	I_D/I_G
Raw MWCNTs	1355	1589	1.092
PTMWCNTs-1	1353	1588	1.139
PTMWCNTs-2	1355	1588	1.141
PTMWCNTs-3	1353	1589	1.165
PTMWCNTs-4	1355	1588	1.160

蓝移至 1558 cm^{-1} , 这可能是由于MWCNTs表面引入的-NH₂所产生的弯曲振动. 而在 1090 cm^{-1} 处没有出现红外吸收峰, 表明在等离子体处理过程中, MWCNTs表面上只成功引入了O-PEA上的氨基官能团, 而整个O-PEA并没有被接枝到其表面. 因此, 可以推断出等离子体改性的可能机制是等离子体诱导刻蚀和表面功能化.

此外, 为深入了解等离子体处理的材料的表面反应机理, 测定了样品在不同pH下的Zeta电位, 如图3(b)

图 3 样品的FTIR谱图(a)以及Zeta电势随pH的变化曲线(b). $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$ (网络版彩图)

Figure 3 FTIR spectra of the prepared samples (a) and Zeta potential curves of the prepared samples as a function of pH (b). $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$ (color online).

所示, 5个样品的零点电荷(pH_{PZC})值不一样, PTMWCNTs的 pH_{PZC} 值都高于MWCNTs. MWCNTs的 pH_{PZC} 值略小于PTMWCNTs-1, 这是由于等离子处理过程会产生大量的酚羟基. PTMWCNTs-4样品的 pH_{PZC} 值高于PTMWCNTs-1, 是由于样品表面上 $-\text{NH}_2$ 和酚羟基共存, 由于大量接枝的氨基基团的质子化, 增加了PTMWCNTs-4在水溶液中的表面电荷^[34].

3.2 吸附动力学

吸附动力学研究具有重要的意义, 它能反映吸附过程的吸附效率和吸附过程的速率控制步骤. 为了更深入地了解吸附动力学, 研究了接触时间对吸附性能的影响并用了3种吸附动力学模型, 即准一级、准二级和粒子内扩散模型, 对吸附结果进行了分析. 准一级模型是基于一种假设, 即吸附是由扩散步骤控制的,

而准二级模型假定吸附过程受到化学吸附机制的影响, 即吸附质和吸附剂之间的电子共享和/或电子转移. 粒子内扩散模型最适合描述物质在颗粒内部扩散过程的动力学. 这3种模型的数学表达式如下^[35,36]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = k_{\text{int}} t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 分别指在接触时间 t 和平衡时的吸附量(mg g^{-1}); k_1 (h^{-1})和 k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)是准一级模型和准二级模型吸附过程的相应速率常数. k_{int} ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$)是内部扩散速率常数, C 是一个关于厚度和边界层的常数(mg g^{-1}).

如图4(a)所示, PTMWCNTs-1、PTMWCNTs-2、PTMWCNTs-3和PTMWCNTs-4的吸附量均高于MWCNTs, 其中PTMWCNTs-4的吸附量最大, 表明MWCNTs经过等离子体处理后, 其表面活性位点增加, 同时也成功引入了 $-\text{NH}_2$. 此外, 未经等离子体处理的MWCNTs的平衡时间是3 h, 而PTMWCNTs对U(VI)的吸附在1 h内就可以达到平衡. 因此, 这可以说明低温等离子体改性方法不仅可以大幅度提高材料的吸附能力, 同时还可以加快吸附速率, 进一步证明了PTMWCNTs可以作为一种有效吸附剂进行实际应用. 图4(a)的实线和虚线分别是准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合的结果, 并在表2中列出了相应的参数, 结果表明准二级动力学模型可以更好地描述PTMWCNTs对U(VI)的吸附过程. 图4(b)是粒子内扩散模型拟合的结果, 呈现出多重线性关系, 表明该吸附过程由多个步骤组成. 第一个过程是溶液中的U(VI)扩散到吸附剂的表面, 第二部分描述了逐渐吸附阶段, 第三部分是最终平衡阶段, 由于溶液中剩下的U(VI)浓度比较低, 颗粒内扩散开始减慢最后达到吸附平衡状态. 由于PTMWCNTs-4的吸附能力最强, 进一步研究了外部因素如离子强度、pH、温度等对PTMWCNTs-4吸附U(VI)的影响.

3.3 离子强度和溶液pH的影响

图5(a)是在0.001、0.01和0.1 mol L^{-1} NaNO_3 背景电解质浓度条件下, 溶液pH对PTMWCNTs-4吸附U(VI)的影响曲线. 由图可以看出, 当 $2 < \text{pH} < 7$ 时, 随着

图4 (a) 所得样品对U(VI)的吸附时间曲线. 实线: 准一级动力学拟合曲线; 虚线: 准二级动力学拟合曲线. (b) 粒子内部扩散模型拟合曲线. $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH } 5.0$, $T=293 \text{ K}$ (网络版彩图)

Figure 4 (a) Adsorption kinetics of U(VI) on the five samples and fitting results of different models. Solid lines: pseudo-first-order model; dashed lines: pseudo-second-order model. (b) Intra-particle diffusion model. $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH } 5.0$, $T=293 \text{ K}$ (color online).

pH的增加, 吸附量也增加, 而离子强度对PTMWCNTs-4吸附U(VI)几乎没有影响, 这表明在该pH范围内, 对吸附过程起决定作用的是内层络合. 根据Zeta电位测

表2 准一级动力学和准二级动力学模型拟合参数

Table 2 Parameters for pseudo-first-order and pseudo-second-order models

Sample	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	R^2	$k_2 (\text{g mg min}^{-1})$	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	R^2
MWCNTs	0.0261	17.33	0.9746	0.0301	20.44	0.9799
PTMWCNTs-1	0.2030	19.30	0.9549	0.2820	20.48	0.9887
PTMWCNTs-2	0.1537	24.85	0.9898	0.2257	26.44	0.9916
PTMWCNTs-3	0.1907	26.25	0.9714	0.3010	27.65	0.9972
PTMWCNTs-4	0.1420	54.86	0.9643	0.2048	58.66	0.9862

量结果, PTMWCNTs-4的 pH_{PZC} 值约为4.35 (图3(b)), 这说明当溶液 $\text{pH}<4.35$ 时, PTMWCNTs-4的表面带正电荷, 此时, U(VI)主要形态是 UO_2^{2+} (图5(b)), 在这种情况下由于静电排斥作用, U(VI)在PTMWCNTs-4上的吸附量低. 当 $\text{pH}>4.35$ 时, PTMWCNTs-4表面带负电荷. 当溶液pH从5增加到7时, PTMWCNTs-4表面上的负电荷量增加, 与U(VI)之间的静电吸引力增加, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 和PTMWCNTs-4静电相互作用增强, 使得PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附容量增加. 另外, 络合反应过程中产生的质子也会中和溶液的pH, 减弱静电排斥力, 从而增加PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附量. 当 $\text{pH}>7$ 时, PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附量呈下降趋势. 这是因为当 $\text{pH}>7$ 时, PTMWCNTs-4表面的负电荷进一步增加, 并且此时U(VI)离子在溶液中的主要存在物种是 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. 由于吸附剂与吸附质之间静电排斥力的增加而降低了对U(VI)的吸附. 此外, 当溶液 $\text{pH}>7$ 时, PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附量在3种不同浓度电解质溶液的顺序为 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$. 因为较高浓度的 NaNO_3 平衡离子可以中和吸附剂表面的负电荷, 减弱PTMWCNTs-4与带相同电荷U(VI)之间的静电排斥力, 使得PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附量有所增加. 在 $2 < \text{pH} < 7$ 时, 离子强度对吸附过程基本没有影响, 而当 $\text{pH}>7$ 时, 离子强度对U(VI)在PTMWCNTs-4材料表面上的吸附影响显著. 表明在酸性溶液中, 吸附机制主要是内层络合, 而在碱性溶液中吸附机制主要是外层络合或者离子交换^[37].

3.4 吸附等温线

为了评估低温等离子体法改性MWCNTs对U(VI)

图 5 (a) pH和离子强度对PTMWCNTs-4吸附U(VI)的影响; (b) 不同pH下U(VI)的分布种类. $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=28 \text{ mg L}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$ (网络版彩图)

Figure 5 (a) Effect of pH and ionic strength on the adsorption of U(VI) by PTMWCNTs-4; (b) distribution of aqueous U(VI) species as a function of the pH. $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=28 \text{ mg L}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$ (color online).

的吸附性能, 研究了原始MWCNTs和PTMWCNTs在 pH 5.0时U(VI)浓度和温度对吸附的影响. 如图6(a)所示, PTMWCNTs-1的吸附能力略高于原始的MWCNTs, 这是由于等离子体处理后增加的亲水基团(-OH)增加了对U(VI)的吸附. 此外, 根据Langmuir模型拟合结果PTMWCNTs-4对U(VI)的最大吸附容量为80.4 mg g⁻¹, 约是MWCNTs吸附量的3倍. 这可能是由PTMWCNTs-4上的大量活性位点和氨基官能团造成的, 这表明延长等离子体处理时间可以增加引入的氨基官能团数量. 而经相同等离子体处理时间的PTMWCNTs-4和PTMWCNTs-1表现出的吸附容量也有所差异, 这表明PTMWCNTs-4对U(VI)吸附容量的显著增强主要是由于氨基官能团的引入. 此外, 表3中列出了其他几种碳基材料的最大吸附容量, 以与PTMWCNTs-4吸附容量

进行比较. 在293 K时, PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附容量处于中间位置. 然而与MMT@C以及Fe₃O₄/MWCNT等吸附剂相比, PTMWCNTs-4的容量是比较大的. 这表明在改性材料提高对U(VI)的吸附性能方面, 低温等离子体改性方法是有效的.

为更好了解PTMWCNTs-4的特性, 用Langmuir、Freundlich、Dubinin-Radushkevich (D-R)和Temkin模型来拟合其吸附数据, 各模型的方程表达式如下^[44-46].

Langmuir方程:

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

Freundlich方程:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (7)$$

D-R方程:

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

Temkin方程:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (11)$$

式中, C_e 是吸附平衡后溶液中U(VI)浓度(mg L⁻¹), $q_{\max}$ 是饱和吸附量(mg g⁻¹), q_e 是平衡吸附容量(mg g⁻¹), b 是Langmuir常数(L mg⁻¹), K_F 是Freundlich常数(mol¹⁻ⁿ Lⁿ g⁻¹), n 是非线性系数, β 是和吸附能相关的常量(mol⁻² kJ⁻²), ε 为Polanyi电势, E 是平均吸附自由能(kJ mol⁻¹), 当 $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 时, 主要是物理的引力吸附; 当 $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 时, 主要是颗粒扩散控制; 当 $8 \text{ kJ mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, 主要是离子交换; K_t 是与最大结合能相对应的平衡结合常数(L mg⁻¹), B 是与吸附热相关的常数.

4种模型拟合U(VI)在PTMWCNTs-4上的吸附数据曲线如图6(b~d)所示, 各拟合参数见表4, 可以得出Langmuir模型的相关系数(R^2)最接近1, 所以Langmuir模型可以更好地拟合U(VI)在PTMWCNTs-4上的吸附数据, 它的应用基于以下几种理论假设: 吸附剂表面是均匀的, 即吸附位点分布均匀且结合势能一致; 吸附是单分子层吸附过程而且被吸附质分子间不会产生相互作用, 即吸附质吸附达到平衡时, 吸附质的吸附和解吸

图 6 (a) 293 K下U(VI)在所得样品上的吸附等温线; (b) U(VI)在PTMWCNTs-4上的吸附等温线拟合曲线(实线: Langmuir; 虚线: Freundlich); U(VI)在PTMWCNTs-4上的D-R (c)和Tempkin (d)拟合曲线. $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=28 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5.0 (网络版彩图)

Figure 6 (a) Experimental equilibrium data of the five samples at 293 K; (b) Langmuir model (solid line) and Freundlich model (dash line) of PTMWCNTs-4; (c) D-R model and (d) Tempkin model of PTMWCNTs-4. $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=28 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5.0 (color online).

表 3 不同种类碳吸附剂对U(VI)吸附的最大吸附容量

Table 3 The maximum adsorption capacity of different kinds of carbon-based adsorbents for U(VI) adsorption

Adsorbent	pH	T (K)	Adsorption capacity	Reference
MMT@C	4.0	298	20.8	[38]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$	5.5	293	24.3	[39]
Oxidized MWCNTs	5.5	293	30.0	[40]
MWCNT-g-CS	5.0	293	39.2	[32]
Activated carbon	6.0	303	40.7	[41]
Oxime-CMK-5	4.0	283	65.4	[42]
MWCNT-g-CMC	5.0	298	111.9	[25]
GO	4.0	RT ^{a)}	299	[43]
PTMWCNTs-4	5.0	293	80.4	This study

a) RT: 室温(room temperature)

速率是一样的. 这表明了PTMWCNTs-4表面上的吸附位点是均匀分布的并且该吸附过程主要是单层吸附. 根据Langmuir模型计算, $q_{\max}$ 值随着温度的升高逐渐

降低, 表明吸附过程是一个放热反应. 由表4可知, 由D-R等温线模型得到的 E 值大于 8 kJ mol^{-1} 小于 16 kJ mol^{-1} , 表明PTMWCNTs-4在吸附U(VI)的过程中

表 4 Langmuir、Freundlich、D-R以及Tempkin等温线模型拟合参数

Table 4 Isotherms parameters for Langmuir, Freundlich, D-R and Tempkin models

Models	Parameters	T (K)		
		293	313	333
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	80.40	72.60	67.06
	b (L mg ⁻¹)	0.2161	0.1921	0.1560
	R^2	0.9691	0.9870	0.9881
Freundlich	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	27.61	23.55	18.93
	n	3.534	3.412	3.098
	R^2	0.9266	0.9401	0.9473
D-R	β (mol ² J ⁻²)	2.396×10^{-9}	2.187×10^{-9}	2.140×10^{-9}
	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	233.94	217.10	220.35
	E (kJ mol ⁻¹)	14.46	15.12	15.28
	R^2	0.9387	0.9526	0.9584
Tempkin	B	16.11	14.85	14.42
	K_t (L g ⁻¹)	1.0338	0.8521	0.4936
	R^2	0.9562	0.9713	0.9767

主要发生了化学离子交换反应. 另外, 在3个温度下, 基于Langmuir模型和D-R模型计算出的最大吸附容量 $q_{\max}$ 不同, 这可能是由于两个模型所基于的假设不同. 另外, 从Tempkin等温线的拟合曲线得到的 R^2 值相对较大, 表明吸附过程中结合能均匀分布, 这与Langmuir模型得出的结果一致.

3.5 吸附热力学

热力学参数吉布斯自由能(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0)由下面的公式计算得到^[47]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (12)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

式中, R 是理想气体常数($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 是绝对温度(K). 用 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率可以得到反应的 ΔH^0 , 由截距可以得到 ΔS^0 , 进而可以得到不同温度下的 ΔG^0 . 图7是 $\ln K^0$ vs. $1/T$ 的线性关系图, 参数结果见表5, $\Delta G^0 < 0$, 表明U(VI)在PTMWCNTs-4上的吸附过程是自发的, 并且随着温度升高, 其值逐渐增大, 这表明温度降低有利于U(VI)吸附. $\Delta H^0 < 0$, 表明PTMWCNTs-4对U(VI)的吸附过程是放热的^[48], 随着温度的升高, 吸附量减少, 这也表明温度降低有利于吸附. 另外,

图 7 $\ln K^0$ 与 $1/T$ 的关系(网络版彩图)Figure 7 Variation of $\ln K^0$ with $1/T$ (color online).

$\Delta S^0 < 0$, 表明PTMWCNTs-4吸附溶液中的U(VI)时, 固-液界面的自由度有所降低^[49]. 因此吸附过程是一个自发的放热过程.

4 结论

在目前的研究中, 通过低温等离子体改性法成功地在MWCNTs表面引入氨基官能团, 这是一种相对新型的、有效的、环境友好的表面改性技术. 改性后的MWCNTs样品作为吸附剂用于吸附水溶液中的U(VI),

表 5 U(VI)在PTMWCNTs-4上的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for U(VI) entrapment onto PTMWCNTs-4

T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)
293	-5.7		
313	-5.5	-10.2	-8.7
333	-5.2		

结果表明, PTMWCNTs-4在 $T=293$ K, pH 5.0时, 其吸附能力显著增强, 约是MWCNTs吸附容量的3倍. 低温等离子体改性MWCNTs, 除了产生的羟基官能团可以增加吸附性能之外, 引入的氨基官能团使得吸附能力显

著增加. 热力学研究表明, PTMWCNTs-4的吸附反应是可自发进行的放热反应. 该研究表明, 低温等离子体在改性纳米材料并在U(VI)的去除处理方面有着较好的应用前景.

参考文献

- Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 58–73 (in Chinese)[庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
- Liu X, Wang X, Li J, Wang X. *Sci China Chem*, 2016, 59: 869–877
- Yu S, Wang J, Song S, Sun K, Li J, Wang X, Chen Z, Wang X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 415–422
- Pourcelot L, Masson O, Saey L, Conil S, Boulet B, Cariou N. *J Environ Radioact*, 2017, 171: 74–82
- Ganeev A, Gubal A, Korotetski B, Bogdanova O, Burakov B, Titova A, Solovyev N, Ivanenko N, Drobyshev E, Iakovleva E, Sillanpää M. *Microchem J*, 2017, 132: 286–292
- Min MZ, Luo XZ, Wang J, Jin YX, Wang RC. *Sci China Ser D Earth Sci*, 2004, 34: 935–940 (in Chinese) [闵茂中, 罗兴章, 王驹, 金远新, 王汝成. 中国科学D辑: 地球科学, 2004, 34: 935–940]
- Zhang Z, Duan S, Chen H, Zhang F, Hayat T, Alsaedi A, Li J. *J Chem Eng Data*, 2018, 63: 1810–1820
- Zhang S, Zeng M, Li J, Li J, Xu J, Wang X. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 4391–4397
- Duan S, Xu X, Liu X, Wang Y, Hayat T, Alsaedi A, Meng Y, Li J. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 513: 92–103
- Yao W, Wu Y, Pang H, Wang X, Yu S, Wang X. *Sci China Chem*, 2018, 61: 812–823
- Linghu W, Yang H, Sun Y, Sheng G, Huang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5608–5616
- Duan S, Li J, Liu X, Wang Y, Zeng S, Shao D, Hayat T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3368–3378
- Zhang S, Gao H, Li J, Huang Y, Alsaedi A, Hayat T, Xu X, Wang X. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 92–102
- Liu X, Huang Y, Duan S, Wang Y, Li J, Chen Y, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 302: 763–772
- Lei Y, Zhao R, Zhan Y, Meng F, Zhong J, Yang X, Liu X. *Chem Phys Lett*, 2010, 496: 139–142
- Yoo KP, Kwon KH, Min NK, Lee MJ, Lee CJ. *Sensor Actuator B-Chem*, 2009, 143: 333–340
- He D, Peng Y, Yang H, Ma D, Wang Y, Chen K, Chen P, Shi J. *Dyes Pigments*, 2013, 99: 395–401
- Ballesteros B, de la Torre G, Ehli C, Aminur Rahman GM, Agulló-Rueda F, Guldi DM, Torres T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5061–5068
- Chen H, Li J, Shao D, Ren X, Wang X. *Chem Eng J*, 2012, 210: 475–481
- Yu XY, Luo T, Zhang YX, Jia Y, Zhu BJ, Fu XC, Liu JH, Huang XJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2585–2593
- Duan S, Liu X, Wang Y, Meng Y, Alsaedi A, Hayat T, Li J. *Plasma Process Polym*, 2017, 14: 1600218
- Garzia Trulli M, Sardella E, Palumbo F, Palazzo G, Giannossa LC, Mangone A, Comparelli R, Musso S, Favia P. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 491: 255–264
- Duan S, Liu X, Wang Y, Shao D, Meng Y, Hayat T, Alsaedi A, Li J. *RSC Adv*, 2017, 7: 21124–21127
- Wang CX, Lv JC, Ren Y, Zhi T, Chen JY, Zhou QQ, Lu ZQ, Gao DW, Jin LM. *Appl Surf Sci*, 2015, 359: 196–203
- Shao D, Jiang Z, Wang X, Li J, Meng Y. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 860–864
- Hongshan Z, Shengxia D, Lei C, Ahmed A, Tasawar H, Jiaying L. *Plasma Sci Technol*, 2017, 19: 115501

- 27 Song W, Liu M, Hu R, Tan X, Li J. *Chem Eng J*, 2014, 246: 268–276
- 28 Das S, Pandey AK, Athawale AA, Manchanda VK. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 6328–6335
- 29 Chang K, Sun Y, Ye F, Li X, Sheng G, Zhao D, Linghu W, Li H, Liu J. *Chem Eng J*, 2017, 325: 665–671
- 30 Chang K, Li X, Liao Q, Hu B, Hu J, Sheng G, Linghu W, Huang Y, Asiri AM, Alamry KA. *Chem Eng J*, 2017, 327: 320–327
- 31 Sheng G, Li J, Shao D, Hu J, Chen C, Chen Y, Wang X. *J Hazard Mater*, 2010, 178: 333–340
- 32 Shao D, Hu J, Wang X. *Plasma Processes Polym*, 2010, 7: 977–985
- 33 Chong CT, Tan WH, Lee SL, Chong WWF, Lam SS, Valera-Medina A. *Mater Chem Phys*, 2017, 197: 246–255
- 34 Zhang Z, Wang F, Yang W, Yang Z, Li A. *Chem Eng J*, 2016, 283: 1522–1533
- 35 Duan S, Liu X, Wang Y, Shao D, Alharbi NS, Alsaedi A, Li J. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 65: 367–377
- 36 Wu FC, Tseng RL, Juang RS. *Chem Eng J*, 2009, 153: 1–8
- 37 Hu B, Qiu M, Hu Q, Sun Y, Sheng G, Hu J, Ma J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6924–6931
- 38 Zhang R, Chen C, Li J, Wang X. *Appl Surf Sci*, 2015, 349: 129–137
- 39 Zong P, Gou J. *J Mol Liq*, 2014, 195: 92–98
- 40 Zhao Y, Zong P, Li Y, Li K, Zhao X, Wang H, Liu S, Sun Y, He C. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305: 361–369
- 41 Kütahyalı C, Eral M. *J Nucl Mater*, 2010, 396: 251–256
- 42 Tian G, Geng J, Jin Y, Wang C, Li S, Chen Z, Wang H, Zhao Y, Li S. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 442–450
- 43 Li Z, Chen F, Yuan L, Liu Y, Zhao Y, Chai Z, Shi W. *Chem Eng J*, 2012, 210: 539–546
- 44 Fang Q, Duan S, Zhang J, Li J, Leung KCF. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2947–2958
- 45 Liu X, Chen H, Wang C, Qu R, Ji C, Sun C, Zhang Y. *J Hazard Mater*, 2010, 175: 1014–1021
- 46 Kalavathy MH, Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 292: 354–362
- 47 Zhang S, Zhang Y, Liu J, Xu Q, Xiao H, Wang X, Xu H, Zhou J. *Chem Eng J*, 2013, 226: 30–38
- 48 Luo Z, Gao M, Yang S, Yang Q. *Colloid Surface A*, 2015, 482: 222–230
- 49 Zhao Y, Li J, Zhang S, Chen H, Shao D. *RSC Adv*, 2013, 3: 18952–18959

Adsorption of U(VI) on nonthermal plasma-modified carbon nanotubes

Ju Sun^{1,2}, Yanan Wang^{1,2}, Shengxia Duan^{1,2}, Tasawar Hayat³, Ahmed Alsaedi³, Jiaxing Li^{1,2,3*}

¹ Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

² University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

³ Faculty of Science, King Abdulaziz University, Jeddah 21589, Saudi Arabia

*Corresponding author (email: lijx@ipp.ac.cn)

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) grafted *O*-phosphoethanolamine (O-PEA) were prepared by nonthermal plasma technology for U(VI) adsorption. The modified MWCNTs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectra. The static adsorption study was carried out and the parameter effect on the adsorption capacity including contact time, pH, ionic strength and temperature were investigated. The results indicate that U(VI) adsorption on MWCNTs (PTMWCNTs-4) is the best, about three times that of the raw MWCNTs. The modified MWCNTs have a faster adsorption rate. The adsorption of U(VI) on PTMWCNTs-4 is dominated by the inner-sphere surface complexation at pH<7.0, whereas by the outer-sphere surface complexation or ion exchange at pH>7.0. Thermodynamic data show that the adsorption process is an exothermic and spontaneous process. This work provides a new environmental modification method for the efficient removal of U(VI).

Keywords: nonthermal plasma, multiwall carbon nanotubes, adsorption, U(VI)

doi: [10.1360/N032018-00152](https://doi.org/10.1360/N032018-00152)