

## 制备方法对氧化石墨烯氧化程度及 对 Th(IV)、U(VI)吸附的影响

王晓宁<sup>1,2</sup>, 孟 虎<sup>1,2</sup>, 马付银<sup>1,2</sup>, 李 峥<sup>2</sup>, 张 岚<sup>2</sup>

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘 要:** 采用 Hummers 方法、优化 Hummers 方法及改进 Hummers 方法合成氧化石墨烯, 并通过 FT-IR、TGA、XRD、XPS、SEM 以及元素分析等手段对制备产物进行了表征。结果表明, 利用优化 Hummers 方法制备得到的氧化石墨烯具有较高的氧化程度。三种产物对 Th(IV)、U(VI)的等温吸附实验结果表明, 采用优化 Hummers 方法制备的氧化石墨烯对 Th(IV)的最大吸附量为 192.3 mg/g, 相比于 Hummers 方法制备产物的吸附能力提高了 38.5%; 对 U(VI)的最大吸附量为 156.2 mg/g, 吸附能力提高了 28.1%, 三种样品对 Th(IV)、U(VI)的吸附都更加符合 Langmuir 等温吸附模型。此外, 考察了优化 Hummers 方法制备的氧化石墨烯吸附 Th(IV)、U(VI)的动力学和热力学参数, 证实氧化石墨烯吸附 Th(IV)、U(VI)符合准二级动力学方程, 是自发吸热行为。

**关 键 词:** 氧化石墨烯制备; 结构; 吸附; Th(IV); U(VI)

中图分类号: TB34; X591 文献标识码: A

## Influence of Preparation Method on Oxidation Degree of Graphene Oxide and Adsorption for Th (IV) and U(VI)

WANG Xiao-Ning<sup>1,2</sup>, MENG Hu<sup>1,2</sup>, MA Fu-Yin<sup>1,2</sup>, LI Zheng<sup>2</sup>, ZHANG Lan<sup>2</sup>

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) was prepared from graphite using Hummers' method, improved Hummers' method and modified Hummers' method. The samples were characterized by FT-IR spectroscopy, TGA, XRD, XPS, SEM and element analysis. The results showed that graphene oxide was more oxidized prepared by the improved Hummers' method (IGO). The isothermal adsorption experiments of Th(IV) and U(VI) on graphene oxide showed that the maximum adsorption capacity of Th(IV) on IGO was 192.3 mg/g, increased by 38.5% as compared with that of GO prepared by Hummers' method. The maximum adsorption capacity of U(VI) was 156.2 mg/g, increased by 28.1%. Both of above values are in accord with Langmuir isotherm model. Furthermore, kinetic and thermodynamic parameters of Th (IV) and U(VI) adsorption on IGO were investigated by using batch experiments, confirming that adsorption fits pseudo-second kinetic equations, which are spontaneous and endothermic.

**Key words:** preparation of graphene oxide; structure; adsorption; Th (IV); U (VI)

随着经济的快速发展, 化石能源的大量消耗所 带来的环境问题引起了人们的广泛关注, 而核能作

收稿日期: 2015-10-10; 收到修改稿日期: 2016-01-14

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA02030000); 国家自然科学基金(11305244)

Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Science (XDA02030000); National Natural Science Foundation of China (11305244)

作者简介: 王晓宁(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangxiaoning@sinap.ac.cn

通讯作者: 李 峥, 副研究员. E-mail: lizheng04@sinap.ac.cn

为一种清洁能源,成为解决这一问题的有效手段。目前,可以作为核燃料应用的主要有铀及钍,在铀、钍矿开采、精炼及燃料处理等核燃料循环过程中都有可能产生大量的钍、铀废液进入环境,无论从减轻环境压力,还是从铀、钍资源的充分利用角度考虑,都有必要对冶炼废水、盐湖和海水等废水及天然水体中的钍、铀进行分离提取,以保证核能的可持续性发展<sup>[1]</sup>。

人们对于环境样品中Th(IV)、U(VI)的分离已研究了多年,由于Th(IV)、U(VI)的浓度低、组成复杂,通常利用离子交换、离子印迹聚合物和萃取色层等技术进行处理<sup>[2-3]</sup>。此外,吸附作为一种简单有效的方法在实际处理中也得到了广泛应用,而且可吸附钍、铀的材料有很多种,比如一些天然矿石、有机吸附材料以及生物材料。相比于其他材料,碳材料以其耐高温、耐辐照、具有较强的化学稳定性,并且无毒,在吸附钍、铀方面得到了广泛研究。活性炭对U(VI)的吸附能力可达到100 mg/g<sup>[4]</sup>,碳纳米管对U(VI)的吸附能力可达到39.1 mg/g<sup>[5]</sup>。而氧化石墨烯作为一种新型碳材料,其表面具有丰富的含氧官能团,例如羧基、羰基、环氧基和羟基<sup>[6-7]</sup>,并具有巨大的比表面积<sup>[8]</sup>,是极具有前景的吸附材料,已有研究探索了氧化石墨烯对金属离子的吸附,例如Th(IV)<sup>[9]</sup>、U(VI)<sup>[10]</sup>、Cu(II)<sup>[11]</sup>、Pb(II)<sup>[12]</sup>等,结果表明氧化石墨烯对金属离子有很好的吸附能力。但是所报导的氧化石墨烯的制备方法较多,而不同方法制备的氧化石墨烯往往对同种金属离子表现出不同的吸附能力,导致无法对各金属离子在氧化石墨烯上的吸附差异做统一比较。本工作利用Hummers方法、优化Hummers方法及改进Hummers方法<sup>[13-14]</sup>制备氧化石墨烯,初步探讨了不同制备方法得到的氧化石墨烯的结构差异,并进一步考察了不同结构氧化石墨烯对于钍、铀的吸附性能,为制备具有更好吸附性能的氧化石墨烯提供参考。

## 1 实验方法

### 1.1 实验仪器和试剂

主要仪器: Thermo Nicolet-Avatar370 傅立叶变换红外光谱仪, PHI 5000C ESCA System X射线光电子能谱仪, NETZSCH STA 449F3 同步热分析仪, PerkinElmer optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪, ZEISS LEO1530VP 场发射扫描电子显微镜, Elementarvario EL III元素分析仪。

主要试剂: 石墨(粉末, <20  $\mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich);

浓硫酸(98wt%), 浓盐酸(36wt%~38wt%), 双氧水(30wt%), 高锰酸钾、五氧化二磷、过硫酸钾、硝酸钠等(分析纯, 国药化学试剂有限公司)。

### 1.2 氧化石墨烯的制备

采取三种方法制备氧化石墨烯, 分别为Hummers方法、优化Hummers方法及改进Hummers方法, 对应产物分别简称为HGO、IGO、MGO。其中优化Hummers方法在合成中不仅提高了氧化剂的用量, 还增加了预氧化的步骤; 而改进Hummers方法只提高了氧化剂的用量。

**Hummers方法制备HGO:** 称取3.0 g石墨和1.5 g硝酸钠, 加入69 mL浓硫酸, 在冰浴中冷却至10℃以下, 缓慢加入9.0 g高锰酸钾, 保持反应温度低于20℃, 搅拌15 min, 之后将反应温度升高至35℃, 搅拌30 min。反应完成后, 逐滴加入138 mL去离子水, 放热至95℃, 外部加热保持95℃并搅拌15 min, 然后冷却至室温, 加入400 mL稀释的双氧水(3 mL 30%双氧水), 冷却至室温, 静置, 待分层彻底, 弃去上清液, 用200 mL(体积比1:10)的浓盐酸洗脱两次, 转入透析膜中, 透析5 d之后, 60℃下干燥12 h得到产物HGO。

**优化Hummers方法制备IGO:** 称取4.0 g石墨, 8.0 g过硫酸钾, 8.0 g五氧化二磷, 加入24 mL浓硫酸, 在80℃下反应6 h, 然后冷却至室温, 加入300 mL水, 将产物进行抽滤, 用去离子水洗至中性, 在60℃下干燥12 h得到预氧化石墨。

取3.0 g预氧化石墨, 加入138 mL浓硫酸, 冰浴冷却至10℃以下, 缓慢加入18.0 g高锰酸钾, 保持反应温度低于20℃, 搅拌15 min, 然后加入1.5 g硝酸钠, 在35℃下搅拌2 h。缓慢加入200 mL去离子水, 然后加入400 mL稀释的双氧水(3 mL 30%双氧水), 静置, 待分层彻底, 弃去上清液, 然后加入200 mL(体积比1:10)的浓盐酸洗脱两次, 转入透析膜中, 透析5 d之后, 60℃下干燥12 h得到产物IGO。

**改进Hummers方法制备MGO:** 称取3.0 g石墨和1.5 g硝酸钠, 加入138 mL浓硫酸, 混合物用冰浴冷却至10℃以下, 缓慢加入18.0 g高锰酸钾, 保持反应温度低于20℃, 搅拌15 min, 之后在35℃下反应6 h。缓慢滴加200 mL去离子水, 然后加入400 mL稀释双氧水(3 mL 30%双氧水), 静置, 待分层彻底之后, 弃去上清液, 然后用200 mL(体积比1:10)的浓盐酸洗脱两次, 透析5 d之后, 60℃下干燥12 h得到产物MGO。

### 1.3 吸附试验

采用静态批次法进行吸附试验。首先将一定浓

度的 GO 悬浮液和一定浓度的 Th(IV)和 U(IV)溶液加入聚乙烯离心管中,用浓度为 0.1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  或者 0.1 mol/L 的 NaOH 调节 pH。为了达到吸附平衡,将混合均匀的溶液在恒温振荡器中振荡 12 h,溶液用 0.22  $\mu\text{m}$  的滤头过滤,将滤液稀释到一定浓度,再用 ICP-AES 测量 Th(IV)和 U(VI)的剩余浓度。按照式(1)计算吸附率  $R(\%)$ ,式(2)计算吸附容量  $q(\text{mg/g})$ 。

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

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

式中,  $C_0(\text{mg/L})$ 表示吸附前溶液的初始浓度,  $C_e(\text{mg/L})$ 为吸附平衡后滤液的浓度,  $m(\text{g})$ 为吸附剂 GO 的用量,  $V(\text{L})$ 为溶液的体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与表征

三种产物的红外谱图如图 1(a)所示,从图中可以看出三者的峰型基本一致,  $\sim 3620 \text{ cm}^{-1}$  处的尖峰对应自由的 O-H 的伸缩振动;  $\sim 3210 \text{ cm}^{-1}$  处的宽峰对应缔合的 O-H 的伸缩振动;  $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$  峰对应羧基中 C=O 的伸缩振动;  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  峰对应 C=C 的伸缩振动;  $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$  峰对应 C-OH 的伸缩振动;  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$  峰对应 C-O-C 中 C-O 的伸缩振动。这表明三种方法制备得到的氧化石墨烯氧化程度都比较好,且相比于 HGO, IGO 和 MGO 中 O-C=O 吸收比 C=C 吸收有明显增强,说明 IGO 和 MGO 中羧基含量要高于 HGO。

从图 1(b)热重分析可以看出,产物的失重主要出现在  $30\sim 300^\circ\text{C}$  之间。温度低于  $100^\circ\text{C}$  时,产物中结合的部分水分子会以水蒸气的形式释放出来;温度在  $100\sim 300^\circ\text{C}$  区间内,产物表面的不稳定含氧官能团会以 CO 或者  $\text{CO}_2$  的形式释放出来;温度在  $300\sim 800^\circ\text{C}$  之间,主要损失的是 GO 表面的稳定含氧基团<sup>[15]</sup>。从图 1(b)可以明显看出,IGO 和 MGO 的失重比 HGO 的要大一些,这是由于 IGO 和 MGO 的表面具有更多的含氧官能团,在高温下含氧官能团的分解会造成 IGO 和 MGO 更大的失重,再次证实 IGO 和 MGO 的氧化程度高于 HGO。

图 1(c)是样品的 XRD 图谱。在 XRD 图谱中,氧化石墨烯的层间距对应着它的氧化程度<sup>[13]</sup>,层间距越大,氧化程度越高, HGO、IGO、MGO 的层间距分别为 0.858、0.875、0.869 nm,进一步说明 IGO 和 MGO 的氧化程度高于 HGO。

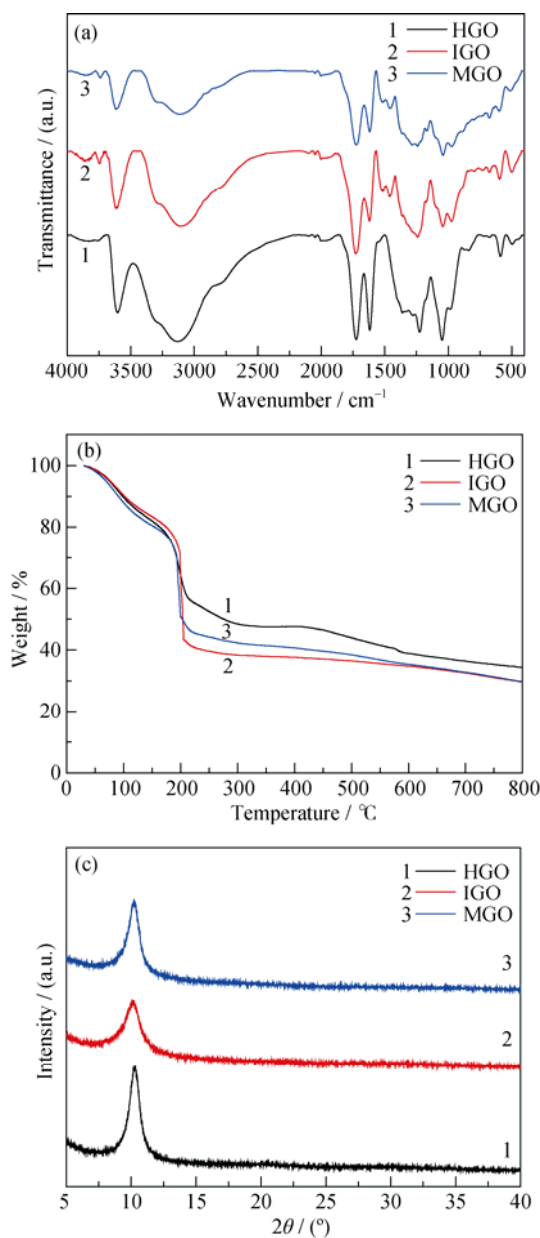


图 1 HGO、IGO 和 MGO 的红外光谱(a)、热重分析(b)和 XRD 图谱(c)

Fig. 1 Infrared spectra (a), TGA curves (b) and XRD patterns (c) of HGO, IGO and MGO

为了更加准确地分析三种产物中官能团的差异,对产物进行了 XPS 能谱分析,图 2(a, b, c)分别为 HGO、IGO 及 MGO 的 C1s 光电子能谱。HGO、IGO 和 MGO 的 C/O 比值分别为 2.36、1.91 和 2.14。C/O 值越小,说明氧化程度越高,从而证实改进方法合成出的 IGO 和 MGO 的氧化程度要高于 HGO。

以 C=C(284.8 eV)、C-O(286.8 eV)、C=O(287.8 eV)和 O=C-O(288.9 eV)对原始数据进行拟合分析,氧化石墨烯各官能团比例如表 1 所示,其中 IGO 和 MGO 的 C=C 含量分别为 49.3%和 53.2%,小于 HGO 的 54.8%, HGO 中 C=C 含量较多,也说明 HGO 氧化

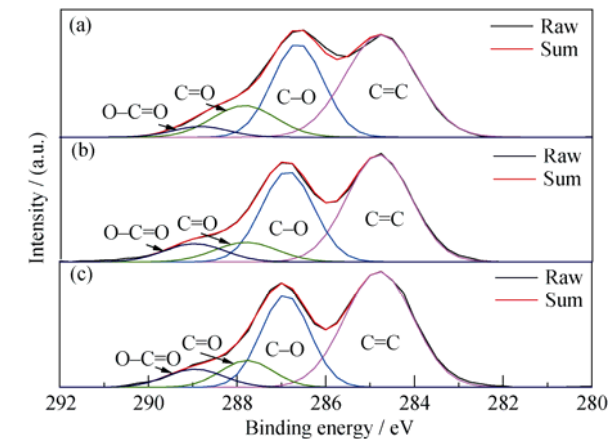


图 2 (a) HGO, (b) IGO 和(c)MGO 的 C1s XPS 图谱  
Fig. 2 C1s XPS spectra of (a) HGO, (b) IGO and (c) MGO

程度较低。通过酸碱滴定可知, HGO 中羧基含量为 6.4%, IGO 羧基含量为 10.1%, MGO 中羧基含量为 9.4%, 与 XPS 中分峰结果较为符合。

从表 2 中可以看出, 三种样品中的含氧量大小顺序为 IGO>MGO>HGO, 即 IGO 的氧化程度最高, MGO 次之, HGO 最小。由于样品中含有水分子, 所以与 XPS 理论计算结果有所不同。

从图 3 可以看出, HGO 在干燥后比较密实, 而 IGO 和 MGO 在干燥后比较蓬松, 层与层之间比较疏散。这是由于 IGO 和 MGO 的氧化程度较高, 表面上的含氧官能团较多, 所以导致层与层之间的距离较大, 具有更加疏松的结构。

由上述结果可知, 在 IGO 和 MGO 的制备过程中, 加入过量的  $\text{KMnO}_4$  导致产物的氧化程度高于 HGO; 过量的  $\text{KMnO}_4$  可以将 C-O 和 C=O 氧化为 O=C-O, 所以 IGO 和 MGO 中的 O=C-O 要远高于 HGO。IGO 比 MGO 多预氧化步骤, 所以 IGO 中 C=C 含量小于 MGO。由此可见, IGO 的氧化程度更高。

2.2 吸附实验

图 4(a, b)分别为三种产物对 U(VI)和 Th(IV)的吸附等温线, 从图中可以看出, 三种方法制备得到的氧化石墨烯, 随着 Th(IV)和 U(VI)初始浓度的增

加, 氧化石墨烯对 Th(IV)和 U(VI)的吸附量都逐渐增加。可以用 Langmuir 等温吸附模型(公式(3))和 Freundlich 等温吸附模型(公式(4)) 对它们的吸附等温线进行分析。

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\max} - K_L q_e \tag{3}$$

$$\lg q_e = \lg K_F - \frac{1}{n} \lg C_e \tag{4}$$

式中  $q_e$  为平衡时的吸附量,  $C_e$  为平衡浓度,  $K_L$  为 Langmuir 吸附系数,  $q_{\max}$  为最大吸附量;  $K_F$  为 Freundlich 吸附系数。表 3 是通过公式的计算结果, 从表中可以看出, 在三种氧化石墨烯吸附 Th(IV)和 U(VI)时, 都是  $R^2(L)>R^2(F)$ , 说明氧化石墨烯对 Th(IV)和 U(VI)的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型, 属于单分子层的吸附, 即发生在吸附剂表面的均相吸附。计算表明 HGO、IGO 和 MGO 对 U(VI)的最大吸附值分别为 121.9、156.2、161.2 mg/g; 而 HGO、IGO 和 MGO 对 Th(IV)的最大吸附值分别为 138.8、192.3、188.6 mg/g。由于氧化石墨烯主要依靠羧基来吸附金属离子<sup>[16]</sup>, 而 IGO 和 MGO 的氧化程度高于 HGO, 具有更高的羧基含量, 所以 IGO 和 MGO 对 Th(IV)和 U(VI)的吸附量明显大于 HGO。

表 1 HGO、IGO 和 MGO 的 C1s XPS 的拟合结果

Table1 C1s XPS results of HGO, IGO and MGO					
	C=C/%	C-O/%	C=O/%	O=C-O/%	C/O*
HGO	54.8	30.8	10.4	4.0	2.36
IGO	49.3	34.1	8.7	7.9	1.91
MGO	53.2	30.4	9.4	7.0	2.14

\*C/O is the calculated value.

表 2 HGO、IGO 和 MGO 元素分析结果

Table 2 Element analysis results of HGO, IGO and MGO			
	C/%	H/%	O/%
HGO	47.72	2.37	49.91
IGO	40.67	2.43	56.90
MGO	41.95	2.40	55.65

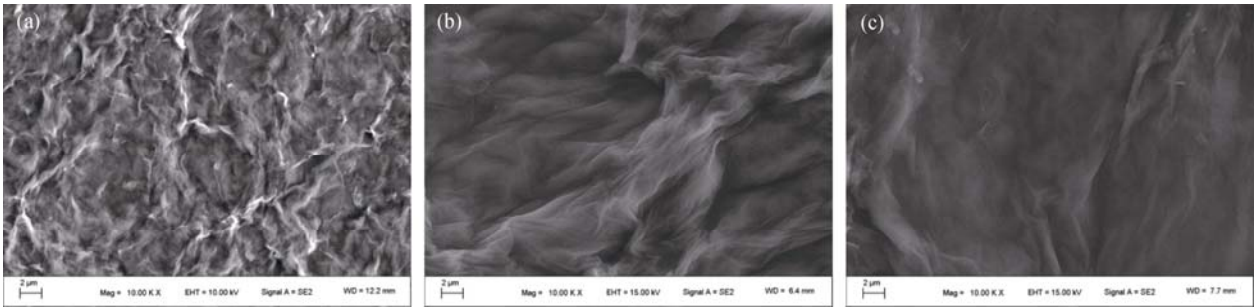


图 3 氧化石墨烯(a)HGO、(b)IGO 和(c) MGO 的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of graphene oxide (a) HGO, (b) IGO and (c) MGO

表 3 U(VI)和 Th(IV)吸附的 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型计算参数  
Table 3 Parameters for the Langmuir and Freundlich models of U(VI) and Th(IV) sorption

		Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
U(VI)	HGO	121.9	0.3306	0.997	48.11	0.2207	0.972
	IGO	156.2	0.1688	0.994	31.43	0.3987	0.963
	MGO	161.2	0.1294	0.993	32.48	0.3801	0.973
Th(IV)	HGO	138.8	0.4199	0.984	53.54	0.2279	0.973
	IGO	192.3	0.6753	0.991	93.13	0.1786	0.971
	MGO	188.6	0.5773	0.975	61.86	0.2981	0.976

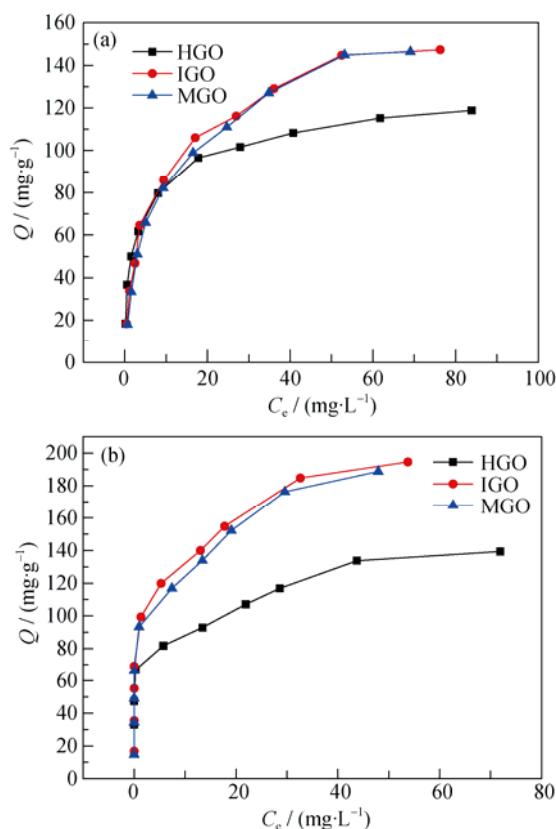


图 4 HGO、IGO 和 MGO 对 U(VI)(a)和 Th(IV) (b)的等温吸附线

Fig. 4 Adsorption isotherms of U(VI) (a) and Th(IV) (b) on the HGO, IGO and MGO  
 $C(\text{GO})=0.3 \text{ g/L}$ ,  $C(\text{U})=0.05\text{--}0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH}=4\pm 0.05$  (a) and  $C(\text{Th})=0.05\text{--}0.5 \text{ mmol/L}$  (b),  $\text{pH}=3\pm 0.05$ , ( $T=298.15 \text{ K}$ ,  $t=12 \text{ h}$ )

对氧化程度较高, 吸附能力也较强的 IGO 分别进行吸附 Th(IV)和 U(VI)的动力学和热力学实验研究, 并考察了 pH 对其吸附的影响。

从图 5 可以看出, pH 对氧化石墨烯吸附 Th(IV)和 U(VI)的影响较大, 且趋势也不尽相同。为了探寻这种差异的原因, 采用 Visual MINTEQ 软件对 U(VI)和 Th(IV)在水溶液中的形态进行模拟, 从图 6(a)可以看出, 在水溶液中, U(VI)随着 pH 的变化, 呈现出多样的形态, 在 pH 较低时, 水中  $\text{H}^+$ 或  $\text{H}_3\text{O}^+$

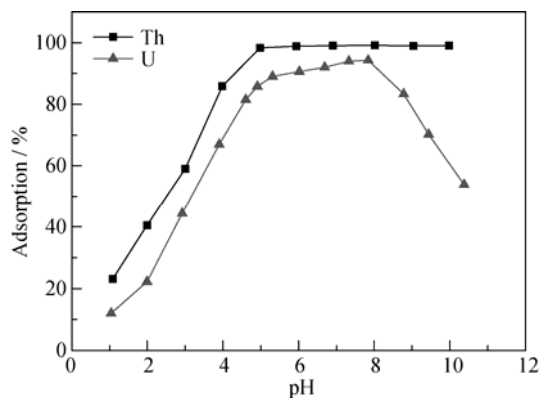


图 5 pH 对 IGO 吸附 Th(IV)和 U(VI)的影响

Fig. 5 Adsorption of Th(IV) and U(VI) on IGO at a function of pH

$C(\text{GO})=0.4 \text{ g/L}$ ,  $C(\text{Th})=0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $T=298.15 \text{ K}$ ,  $t=12 \text{ h}$ ;  $C(\text{GO})=0.4 \text{ g/L}$ ,  $C(\text{U})=0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $T=298.15 \text{ K}$ ,  $t=12 \text{ h}$

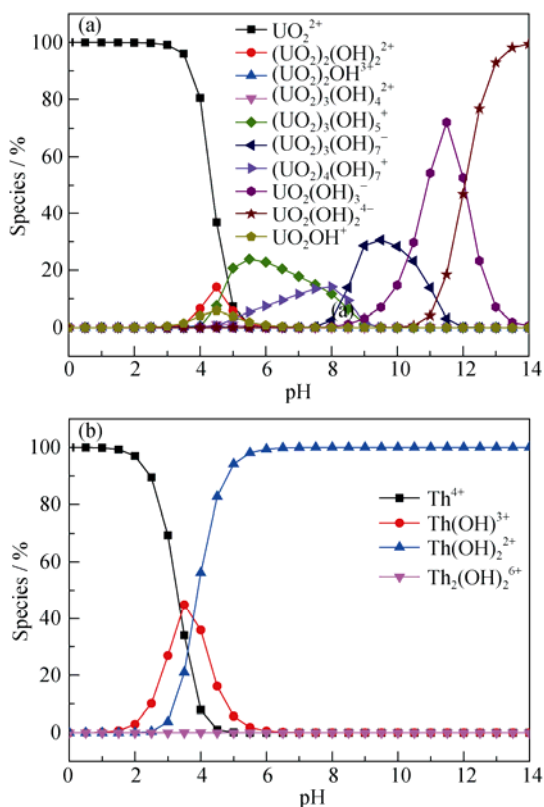


图 6 U(VI)(a)和 Th(IV)(b)在水溶液中形态分布模拟图

Fig. 6 The species of U(VI) (a) and Th(IV) (b) in solution

浓度较大,此时较高浓度的  $H^+$  或  $H_3O^+$  会与氧化石墨烯表面  $COO^-$  结合成  $COOH$  形式,降低了对 U(VI) 吸附能力。随着 pH 增大,水中  $H^+$  或  $H_3O^+$  浓度降低,氧化石墨烯对 U(VI) 的吸附能力逐渐增大, pH 在 8 左右达到最大值。继续提高 pH, 由于 U(VI) 在水溶液中以络阴离子形式存在,所以氧化石墨烯对其吸附能力逐渐减弱。而对于 Th(IV) 而言,在 pH 较低时,由于水中  $H^+$  或  $H_3O^+$  浓度较大,也同样呈现出较大的竞争优势,氧化石墨烯对 Th(IV) 的吸附能力较弱,随着 pH 增大,从图 6(b)可以看出, Th(IV) 在水溶液中一直以阳离子形式存在,所以氧化石墨烯对 Th(IV) 的吸附能力逐渐增大,当 pH 大于 5 之后吸附一直较高。

从图 7(a)看出,对于 Th(IV) 或 U(VI), 氧化石墨烯吸附 10 min 就都达到了吸附平衡。这主要得益于氧化石墨烯的单片层结构,所以能很快达到吸附平衡,通过公式(5)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (5)$$

( $k_2$  为准二级模型的速率常数;  $q_t$  为  $t$  时的吸附量;  $q_e$  为平衡吸附量;  $t$  为吸附时间), 对 Th(IV)、U(VI) 的  $t/q_t$

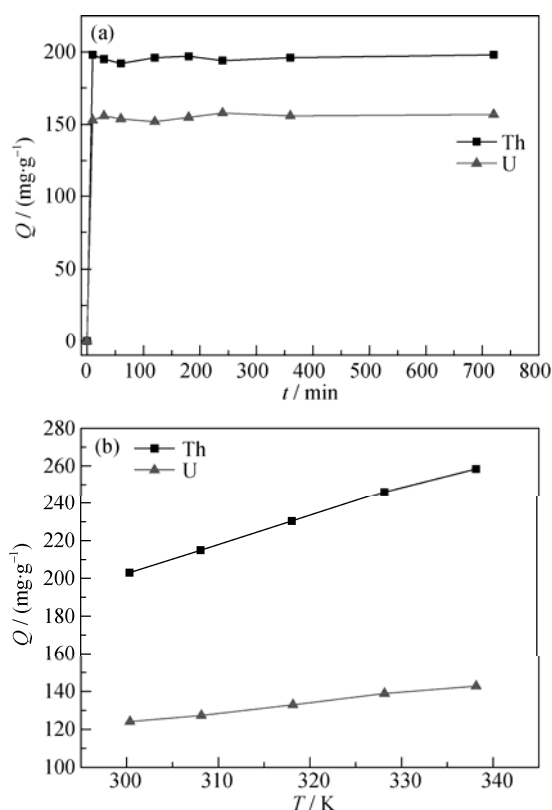


图7 IGO 吸附 Th(IV)和 U(VI)动力学进程(a)和热力学进程(b)  
Fig. 7 Effect of contact time (a) and temperature (b) on the Th(IV) and U(VI) adsorption on IGO  
 $C(GO)=0.4$  g/L,  $C(Th)=0.5$  mmol/L,  $pH=3\pm0.05$ ,  $T=298.15$  K;  $C(GO)=0.4$  g/L,  $C(U)=0.5$  mmol/L,  $pH=4\pm0.05$ ,  $T=298.15$  K

表4 氧化石墨烯吸附 Th(IV)和 U(VI)的热力学参数  
Table 4 Thermodynamic parameters of Th(IV) and U(VI) adsorption on IGO

	Temp./K	$\Delta H^0/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Th(IV)	300	5.43	92.05	-22.18
	308			-22.92
	318			-23.84
	328			-24.76
	338			-25.68
U(VI)	300	3.23	80.72	-20.98
	308			-21.62
	318			-22.43
	328			-23.24
	338			-24.05

对  $t$  做图, 得一条直线, 说明氧化石墨烯对 Th(IV) 和 U(VI) 的吸附均符合准二级动力学方程。

从图 7(b)可以看出, 温度从 27℃ 升高至 65℃, 氧化石墨烯对 Th(IV) 的吸附量从 203.3 mg/g 升高至 258.4 mg/g, 增加了 55.1 mg/g; 对 U(VI) 的吸附量从 124.1 mg/g 升高至 142.8 mg/g, 增加了 18.7 mg/g。通过公式(6)和(7) 计算可得热力学参数, 如表 4 所示。

$$\ln K_d = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

通过计算结果可知, 吸附 Th(IV) 和 U(VI) 过程的  $\Delta H^0 > 0$ , 说明氧化石墨烯吸附 Th(IV) 和 U(VI) 是一个吸热过程,  $\Delta G^0 < 0$ , 说明吸附是一个自发过程。

### 3 结论

不同 Hummers 方法制备得到的氧化石墨烯结构及吸附性能研究表明, 加入预氧化步骤和过量氧化剂的优化 Hummers 方法制备出的 GO 的氧化程度要优于其它方法。氧化石墨烯的吸附能力与其氧化程度有关, 氧化程度越高, 表面羧基含量越多, 对 Th(IV) 和 U(VI) 的吸附能力也越强。研究结果显示, 将氧化石墨烯用于水溶液中 Th(IV) 和 U(VI) 等金属离子的处理时, 应尽可能在制备过程中提高其氧化程度, 使其具有更好的处理效果。

### 参考文献:

- [1] CHAPMAN N, HOOPER A. The disposal of radioactive wastes underground. *Proceedings of the Geologists Association*, 2012, **123**(1): 46-63.
- [2] EJNIK J W, TODOROV T I, MULLICK F G, et al. Uranium anal-

- ysis in urine by inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2005, **382**(1): 73–79.
- [3] LIAO XUE-PIN, LU ZHONG-BI, DU XIAO, *et al.* Collagen fiber immobilized Myricarubra tannin and its adsorption to  $\text{UO}_2^{2+}$ . *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(1): 324–328.
- [4] YAKOUT S M, METWALLY S S, EL-ZAKLA T. Uranium sorption onto activated carbon prepared from rice straw: competition with humic acids. *Applied Surface Science*, 2013, **280**(8): 745–750.
- [5] FASFOUS I I, DAWOUD J N. Uranium (VI) sorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2012, **259**(2): 433–440.
- [6] ZHAO GUI-XIA, LIJIA-XING, RENXUE-MEI, *et al.* Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(24): 10454–10462.
- [7] ZHAO GUI-XIA, REN XUE-MEI, GAO XING, *et al.* Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions*, 2011, **40**(41): 10945–10952.
- [8] LIAN PEI-CHAO, ZHU XUE-FENG, LIANG SHU-ZHAO, *et al.* Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(12): 3909–3914.
- [9] LI YAN, WANG CHUN-LI, GUOZHI-JUN, *et al.* Sorption of thorium(IV) from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of Radio Analytical & Nuclear Chemistry*, 2014, 299.
- [10] ZHAO GUI-XIA, WEN TAO, YANG XIN, *et al.* Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Transactions*, 2012, **41**(20): 6182–6188.
- [11] YANG SHUANG, LI LING-YUN, PEI ZHI-GUO, *et al.* Effects of humic acid on copper adsorption onto few-layer reduced graphene oxide and few-layer graphene oxide. *Carbon*, 2014, **75**(10): 227–235.
- [12] WANG XIANG-XUE, CHENZHONG-SHAN, YANGSHU-BING. Application of graphene oxides for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions: *Experimental and DFT calculation*. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **211**: 957–964.
- [13] DANIELAC MARCANO, DMITRYV KOSYNKIN, JACOB M.BERLIN, *et al.* Improved synthesis of grapheneoxide. *ACS Nano*, 2010(4): 4806–4814.
- [14] PENG CHENG, HU WEN-BIN, ZHOU YUN-TAO, *et al.* Intracellular imaging with a graphene-based fluorescent probe. *Small*, 2010, **6**(15): 1686–1692.
- [15] SHEN JIAN-FENG, HU YI-ZHE, SHI MIN, *et al.* Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, 2009(15): 3514–3520.
- [16] MOO J G S, KHEZRI B, WEBSTER R D, *et al.* Graphene oxides prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's methods: *Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption*. *Chemphyschem*, 2014, **15**(14): 2922–2929.