

# 氧化多壁碳纳米管对水中钠离子的吸附研究\*

陈 龙 张 静 刘维慧 李 春 元 光

(中国海洋大学 信息科学与工程学院 青岛 266100)

**提要** 本文研究了强酸(体积比为 3 : 1 的硫酸与硝酸)氧化的多壁碳纳米管对水中钠离子的吸附特性, 考察了温度、初始浓度、吸附时间对钠离子吸附的影响。实验结果表明: 多壁碳纳米管对钠离子的吸附能力随温度升高而下降; 其吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型, 但是在钠离子浓度较高时多壁碳纳米管的吸附特性更符合 Freundlich 等温模型; 在温度为 274K 条件下, 多壁碳纳米管对钠离子的吸附能约为  $-5.53\text{KJ/mol}$  即  $-57.3\text{meV}$ ; 化学反应焓变约为  $-9.31\text{KJ/mol}$ , 表明混酸氧化的多壁碳纳米管对钠离子的吸附过程基本为物理吸附。

**关键词** 多壁碳纳米管; 吸附;  $\text{Na}^+$

**中图分类号** O64 **doi:** 10.11693/hyhz20130500067

碱金属材料, 特别是锂, 是社会生产和人民生活必需的重要材料。随着人类对锂需求的不断扩大, 陆地上的锂资源已经远远不能满足人类的需求。海水中锂资源储量极其丰富, 是陆地储量的一万余倍, 目前吸附法被认为是提取锂离子的有效方法之一(Mohammadi *et al*, 2003; Sadrzadeh *et al*, 2008; Hadadin *et al*, 2010)。但是海水中锂离子浓度远远低于钠离子的浓度, 并且两者的化学性质十分相似, 钠离子严重妨碍了对锂的提取。因此, 利用吸附法提取锂元素时, 首先需要考察锂的吸附剂材料对钠离子的吸附特性。本文旨在研究碳纳米管对钠离子的吸附特性, 从而为进一步研究利用碳纳米管提取海水中的锂元素奠定基础。

碳纳米管具有独特的中空管状结构, 具有大的比表面积和高的化学稳定性等优点(Iijima, 1991), 使其在很多领域具有广阔的应用前景, 如: 场发射体(Der Heer *et al*, 1995)、储氢材料(Dillon *et al*, 1997)、微电子元件(Collins *et al*, 1997)、催化剂载体(Planeix *et al*, 1994)和吸附剂材料(Li *et al*, 2003a; Bienfait *et al*, 2004; Pyrzynska, 2008), 并且国内外对其吸附特性已经进行了研究(Li *et al*, 2003b; Bienfait *et al*, 2004; Pyrzynska, 2008)。近年来碳纳米管对水溶液中金属离子的吸附特性研究已经取得了一定的进展(Lu *et al*,

2006a, b, c; Stafiej *et al*, 2008), 并且发现碳纳米管对离子的吸附程度依赖于碳纳米管的氧化过程、溶液温度、pH 等因素(Kuo, 2009)。

但目前有关碳纳米管吸附水中钠离子的研究不多。Kuo 等(2009)采用硫酸与高锰酸钾混合液处理碳纳米管对镉离子进行吸附研究, 实验结果表明随着温度及 pH 的增加, 纯化的碳纳米管对镉离子的吸附量相应增加。当然碳纳米管的处理方法对碳纳米管的吸附特性具有重要影响, 一般采用强酸如硝酸、硫酸与硝酸混合液、硫酸与高锰酸钾混合液对碳纳米管进行纯化处理, 从而达到去除碳纳米管中的金属和碳杂质的效果(Monthieux *et al*, 2001; Montoro *et al*, 2006)。国内学者方建慧等(2006)制备了基于碳纳米管的电极, 并将其用于液流式电吸附脱盐, 获得了较高的脱盐效率。

本文采用  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  混酸对多壁碳纳米管进行强酸处理, 考察了温度、初始浓度、吸附时间对钠离子吸附的影响, 探讨多壁碳纳米管吸附钠离子的机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 多壁碳纳米管的强酸氧化过程

将 3g 多壁碳纳米管(MWCNTs, 南京吉仓纳米科

\* 国家自然科学基金项目, 41076057 号, 60907007 号。陈龙, 硕士研究生, E-mail: sxclydcg@163.com

通讯作者: 元光, 博士生导师, 教授, E-mail: yuanguang@ouc.edu.cn

收稿日期: 2013-05-29, 收修改稿日期: 2013-09-05

技有限公司)浸入 80mL 体积比为 3 : 1 的硫酸与硝酸混合液中, 超声处理 30min, 然后静置 24h, 再用大量去离子水清洗多壁碳纳米管(MWCNTs), 直至滤液的 pH 值不再变化, 最后在 110°C 下干燥, 直到质量不再发生变化。

## 1.2 钠离子的吸附及测定

在 50mL 浓度为 5000、10000、25000、30000、50000mg/L 的氯化钠水溶液中(即钠离子浓度为: 2028.13、3764、10086.17、12140.92、19547.42mg/L), 分别放入 0.4g 经过强酸氧化与未氧化的多壁碳纳米管, 超声分散 30min, 在不同温度下(274K、277K、282K、288K、298K、310K、320K、330K、340K)吸附若干小时, 直到溶液的电导率不再发生变化, 再测量水溶液的电导率值, 从而间接求出钠离子对应的浓度。

单位质量的多壁碳纳米管对钠离子的吸附量由公式(1)计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

其中,  $q_e$ : 平衡吸附量(mg/g);  $C_0$ : 初始钠离子浓度(mg/L);  $C_e$ : 平衡钠离子浓度(mg/L);  $W$ : 吸附剂(多壁碳纳米管)质量;  $V$ : 溶液体积(L)

本实验的整个过程中利用电导率仪(上海雷磁 DDSJ-308A)测量水溶液钠离子的浓度。电导率仪校准曲线如图 1 所示(即水溶液中钠离子浓度与溶液电导率的关系)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多壁碳纳米管(MWCNTs)的表征

**2.1.1 氧化前后 MWCNTs 的扫描电镜图** 图 2 为多壁碳纳米管强酸氧化前(图 2a)、后(图 2b)的扫描电镜图。如图 2a 所示, 未经过  $H_2SO_4/HNO_3$  强酸氧化的

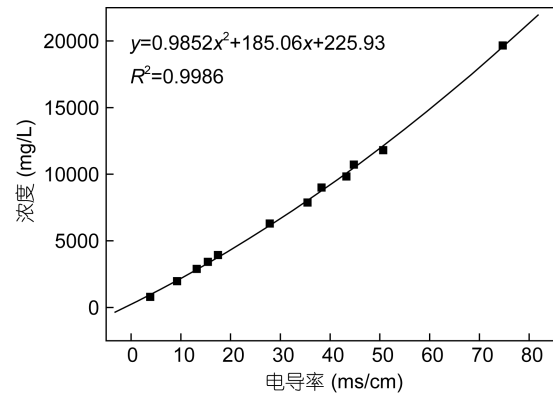


图 1 电导率仪校准曲线

Fig.1 Calibration curve of the conductometer

MWCNTs 存在严重的团聚现象, 并且表面含有杂质; 经强酸氧化后如图 2b 所示, MWCNTs 开始变得松散, 并且表面比较光洁, 有较多的管出现, 即多壁碳纳米管比较分散。

**2.1.2 氧化前后 MWCNTs 的红外光谱图** 图 3 为强酸氧化前后多壁碳纳米管的红外吸收谱。强酸氧化后的多壁碳纳米管除了在 1450—1600/cm 左右有碳-碳双键的振动之外, 1700—1740/cm 左右的吸收峰表明有羰基( $-C=O$ )存在(Davis *et al*, 1999), 2800—3100/cm 左右的吸收峰表明有次甲基( $-CH$ )存在(Davis *et al*, 1999; Yang *et al*, 2006), 3200—3400/cm 左右的吸收峰表明有羟基( $-OH$ )存在(Davis *et al*, 1999; Lu *et al*, 2005; Yang *et al*, 2006), 另外图 3 中显示在 1083/cm、1208/cm、1376/cm 处出现了吸收峰, 这有可能是多壁碳纳米管表面残留的硫酸根和硝酸根引起的红外吸收。显然, 经过强酸氧化后, 多壁碳纳米管表面引入了许多含氧官能团(如 $-OH$ 、 $-C=O$ 等), 这将会增加多壁碳纳米管的亲水性。

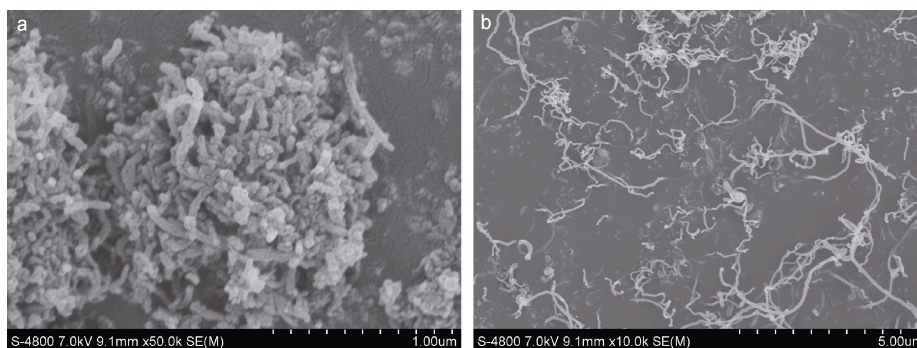


图 2 多壁碳纳米管氧化前后的扫描电镜图

Fig.2 SEM image of as-grown MWCNTs (a) and oxidized MWCNTs (b)

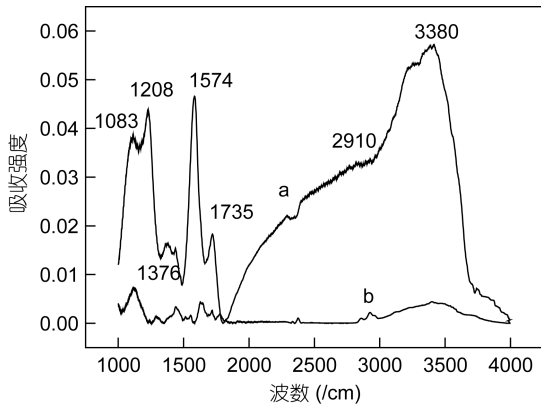


图3 氧化的 MWCNTs(a)与未氧化的 MWCNTs(b)的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of oxidized MWCNTs (a) and as-grown MWCNTs (b)

### 2.2 温度对 MWCNTs 的影响

本文考察了 274K—333K 时, 强酸氧化的 MWCNTs 对钠离子吸附性能的影响(图4)。研究发现, 对同一初始浓度的钠离子而言(无论是高浓度还是低浓度), 低温时氧化的多壁碳纳米管对钠离子的吸附量明显高于高温时的吸附量, 即温度升高不利于吸附进行。

### 2.3 初始浓度对 MWCNTs 的影响

本文研究了不同初始质量浓度的钠离子对强酸氧化的多壁碳纳米管吸附性能的影响, 结果如图5所示。在同一温度下, 随着钠离子初始浓度的升高, 吸附量呈增大趋势。在 295K 时, 钠离子的初始质量浓度达到 19547.42mg/L, 强酸氧化的 MWCNTs 静态平衡吸附量为 231.76mg/L。

### 2.4 吸附时间对 MWCNTs 的影响

吸附时间的改变也会影响多壁碳纳米管对钠离子的吸附量, 如图6所示, 温度为 274K 时, 氧化的多壁碳纳米管对不同初始浓度的钠离子的吸附量随着时间的推移逐渐增加, 对于钠离子初始浓度为 3764mg/L

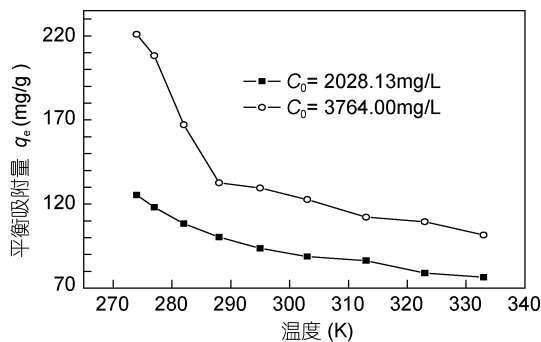


图4 温度对钠离子吸附的影响

Fig.4 Influence of temperature on adsorption of Na<sup>+</sup>

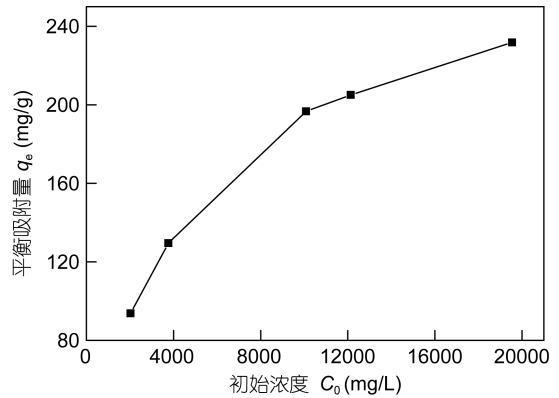


图5 295K下不同初始质量浓度的 Na<sup>+</sup>对吸附的影响

Fig.5 Influence of initial Na<sup>+</sup> mass concentration on adsorption of Na<sup>+</sup> at 295K

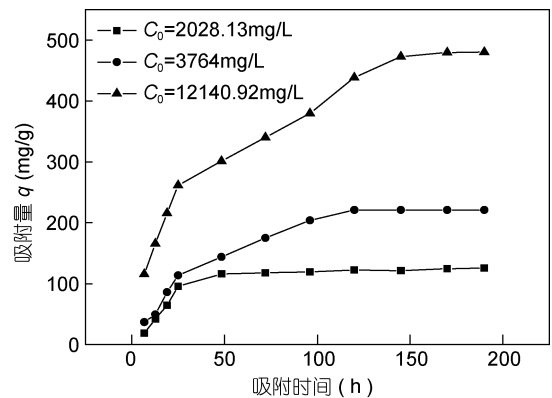


图6 吸附时间对 Na<sup>+</sup>吸附的影响

Fig.6 Influence of adsorption time on adsorption of Na<sup>+</sup>

的溶液, 大概需要 5d 吸附过程方可达到平衡, 对于低浓度盐溶液, 如钠离子的初始浓度为 2028.13mg/L 时, 达到吸附平衡仅需 50h, 因此低浓度的盐溶液将会更快达到吸附平衡。

### 2.5 等温吸附模型研究

对于给定浓度的溶液而言, 吸附量是一个重要参数, 因为它决定了多少吸附剂在最大程度上能够改变溶液中的成分。

Langmuir 与 Freundlich 等温吸附理论是关于吸附的主要理论。Langmuir 等温模型的假设条件为: 吸附层是单分子层, 吸附质分子间无作用力, 且表面均匀。公式(2)即为 Langmuir 等式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 \cdot q_{mon}} + \frac{C_e}{q_{mon}} \quad (2)$$

其中,  $C_e$  为钠离子的平衡浓度(mg/L);  $q_{mon}$  为单分子层的饱和吸附量(mg/g),  $k_1$  为与吸附能有关的 Langmuir 常数(L/mg)。

Freundlich 等温模型是一个半经验的多层吸附理

论, 该模型对于那些具有吸附极限大的吸附剂适用, 该模型的表达如公式(3):

$$\log q_e = n \log C_e + \log k_f \quad (3)$$

其中,  $q_e$  为钠离子平衡吸附量(mg/g);  $C_e$  为钠离子平衡浓度(mg/L),  $k_f$ 、 $n$  为与吸附能、吸附强度有关的 Freundlich 常数。

图 7 为不同温度下(274K、277K、282K、288K、295K、303K、313K、332K、333K)强酸处理的多壁碳纳米管对钠离子的 Langmuir、Freundlich 吸附等温线。拟合参数如表 1 所示。结果表明, 强酸处理的多壁碳纳米管在不同温度下对钠离子的吸附等温线基本与 Langmuir 方程吻合, 相关系数见表 1。由表 1 可知, 随着温度的升高,  $1/q_{mon}$  逐渐升高, 即饱和吸附量 ( $q_{mon}$ ) 逐渐降低, 说明温度升高可以导致多壁碳纳米管的吸附能力降低。

综合图 7 及表 1 所示, 强酸处理的多壁碳纳米管对钠离子的吸附等温线与 Freundlich 也基本吻合, 特别是在较高的温度下, 更符合 Freundlich 吸附模型。随着温度的升高, 参数  $n$  基本保持不变, 但是  $k_f$  呈现降低趋势, 反映了多壁碳纳米管吸附能力的降低。 $k_f$  虽然不能代表最大吸附量, 但是其值大小可以作为吸附容量的指标(徐丛等, 2009)。

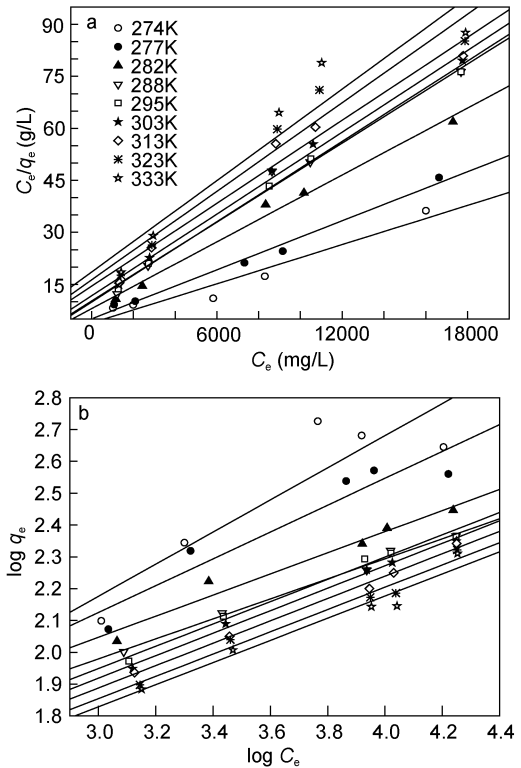


图7 274k—333k 氧化 MWCNTs 的 Langmuir(a)、Freundlich(b)吸附等温线  
Fig.7 Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherm of the oxidized MWCNTs at 274—333K

表1 295k—333k 下 Langmuir、Freundlich 等温模型的相关参数  
Tab.1 Coefficients of Langmuir and Freundlich isotherm at 295—333K

模型	Langmuir			Freundlich			
	温度(K)	$q_{mon}$ (mg/g)	$k_l$ (L/mg)	$R^2$	$n$	$k_f$	$R^2$
274	274	529.10	0.00049	0.9403	0.505	4.58	0.8111
277	277	423.73	0.00047	0.9883	0.422	7.23	0.9026
282	282	310.56	0.00040	0.9905	0.332	11.22	0.9644
288	288	259.07	0.00039	0.9892	0.315	10.83	0.9919
295	295	263.16	0.00037	0.9979	0.351	7.89	0.9893
303	303	254.45	0.00034	0.9940	0.353	7.21	0.9950
313	313	250.63	0.00028	0.9707	0.352	6.79	0.9940
323	323	234.74	0.00026	0.9472	0.350	6.36	0.9744
333	333	227.27	0.00024	0.9132	0.348	6.07	0.9541

$q_{mon}$ : 单分子层的饱和吸附量(mg/g);  $k_l$ : 与吸附能有关的 Langmuir 常数(L/mg);  $k_f$ 、 $n$ : 与吸附能、吸附强度有关的 Freundlich 常数。

### 2.6 吸附热力学研究

利用 Langmuir 吸附平衡常数及范特霍夫等温方程(公式(5)), 可以进一步计算多壁碳纳米管吸附钠离子的热力学参数。标准自由能变( $\Delta G^0$ )、标准焓变( $\Delta H^0$ )、标准熵变( $\Delta S^0$ )与 Langmuir 吸附平衡常数有关:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (4)$$

$$\Delta H^0 - \Delta S^0 T = -RT \ln k \quad (5)$$

其中,  $k$  为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mol);  $R$  为常数 ( $8.314 \times 10^{-3} \text{KJ/molK}$ ),  $T$  为绝对温度(K),  $\Delta H^0$  与  $\Delta S^0$  可以通过范特霍夫等温方程函数的斜率与截距间接求出。

图 8 即为范特霍夫等温线( $\Delta H^0$  与  $\Delta S^0$  通过该图可以间接求出), 相应的拟合参数如表 2 所示。一般认为, 物理吸附的化学反应焓变  $\Delta H$  小于  $40 \text{KJ/mol}$ (Kara et al, 2003)或者  $\Delta H^0$  在  $20.9—418.4 \text{KJ/mol}$  时为化学吸

附(Unlu *et al*, 2006)。本实验中  $\Delta H^0$  为  $-9.3\text{KJ/mol}$ , 表明了硫酸/硝酸强酸处理的多壁碳纳米管对钠离子的吸附过程为物理吸附, 而且吸附过程为放热过程 ( $\Delta H^0 < 0$ )。本实验中  $\Delta G^0$  在所有实验温度下都为负, 表明多壁碳纳米管对钠离子的吸附过程是自发的。随着温度的升高,  $\Delta G^0$  的绝对值变小, 说明吸附过程在低温条件下更加自发进行。

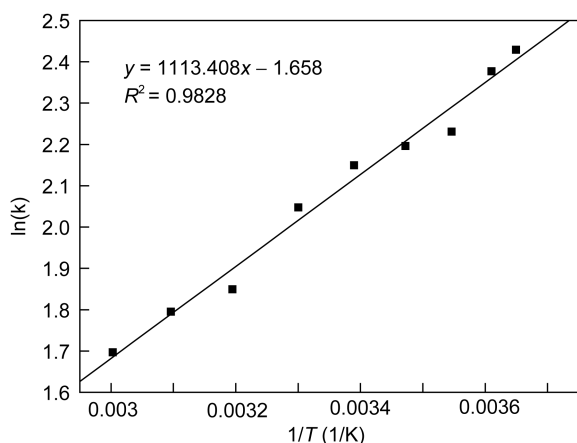


图8 温度对氧化 MWCNTs 吸附钠的  $\ln(k)$  的影响

Fig.8 Effect of temperature on the distribution coefficients of Na on the oxidized MWCNTs

表2 不同温度下氧化 MWCNTs 对钠离子吸附的热力学参数  
Tab.2 Thermodynamic parameters of MWCNTs at various temperatures

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> 处理的 MWCNTs 的热力学参数				
温度(K)	$\Delta G^0(\text{KJ/mol})$	$\Delta G^0(\text{mev})$	$\Delta H^0(\text{KJ/mol})$	$\Delta S^0(\text{KJ/mol}\cdot\text{K})$
274	-5.53	-57.36		
277	-5.47	-56.74		
282	-5.23	-54.22		
288	-5.26	-54.51		
295	-5.27	-54.64	-9.26	-0.014
303	-5.16	-53.46		
313	-4.81	-49.88		
323	-4.82	-49.97		
333	-4.70	-48.70		

1mev=10.373KJ/mol

硫酸/硝酸强酸氧化的多壁碳纳米管表面引入了一些含氧官能团(-OH、-C=O 等), 使得多壁碳纳米管更好地分散于水溶液中, 从而增大了多壁碳纳米管的吸附表面积, 有利于多壁碳纳米管对钠离子的吸附。在低温时(<280K), 多壁碳纳米管吸附钠离子的过程符合 Langmuir 模型, 而在温度较高时(>313K)则更加符合 Freundlich 模型。多壁碳纳米管吸附钠离子的吸附能小于60meV, 并随温度升高而逐渐降低; 吸

附量的减小可能是由于温度升高加剧了离子的热运动, 使得吸附在多壁碳纳米管上的离子脱附之后重新回到溶液中, 并且导致多壁碳纳米管对钠离子的吸附转向 Freundlich 模型。

### 3 结论

本文通过硫酸/硝酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>)氧化法改性多壁碳纳米管, 研究在不同温度、初始浓度、吸附时间条件下, 多壁碳纳米管对钠离子的吸附情况。实验结果表明, 强酸氧化过程为多壁碳纳米管表面引入了一些含氧官能团(-OH、-C=O 等), 从而使得多壁碳纳米管对钠离子的吸附能力显著提高; 随着温度的升高, 强酸氧化的多壁碳纳米管对钠离子的吸附能力减弱; 而随着初始浓度的升高, 多壁碳纳米管对离子的吸附量增加; 吸附平衡过程需要经过较长的时间; 吸附等温线更加符合 Langmuir 等温模型;  $\Delta H < 0$  表明, 多壁碳纳米管对钠离子的吸附过程是一个放热过程。

### 参考文献

- 方建慧, 施利毅, 张建军等, 2006. 液流式电吸附脱盐装置的炭电极的制造方法. 高科技纤维与应用, 31(2): 54
- 徐丛, 李薇, 潘纲, 2009. Zn(II)/ $\alpha$ -FeOOH 吸附体系的固体浓度效应. 物理化学学报, 25(9): 1737—1742
- Bienfait M, Zeppenfeld P, Dupont-Pavlovsky N *et al*, 2004. Thermodynamics and structure of hydrogen, methane, argon, oxygen, and carbon dioxide adsorbed on single-wall carbon nanotube bundles. Physical Review B, 70(3): 035410—035419
- Collins P G, Zettl A, Bando H *et al*, 1997. Nanotube nanodevice. Science, 278(5335): 100—102
- Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A *et al*, 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. Nature, 386(27): 377—379
- Der Heer W A, Chatelain A, Ugarte D A, 1995. Carbon nanotubule field-emission electron source. Science, 270: 1179—1180
- Davis W M, Erickson C L, Johnston C T *et al*, 1999. Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition. Chemosphere, 38(12): 2913—2928
- Hadadin N, Qaqish M, Akawwi E *et al*, 2010. Water shortage in Jordan—Sustainable solutions. Desalination, 250(1): 197—202
- Iijima S, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348): 56—58
- Kuo C Y, 2009. Water purification of removal aqueous copper (II) by as-grown and modified multi-walled carbon Nanotubes. Desalination, 249(2): 781—785
- Kuo C Y, Lin H Y, 2009. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. Desalination, 249(2): 792—796
- Kara M, Yuzer H, Sabah E *et al*, 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto epirolite. Water Research, 37(1): 224—232

- Lu C, Chiu H, 2006a. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 61: 1138—1145
- Lu C, Chiu H, Liu C, 2006b. Removal of zinc (II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45: 2850—2855
- Lu C, Liu C, 2006c. Removal of nickel (II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(12): 1932—1940
- Lu C S, Chung Y L, Chang K F, 2005. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research*, 39(6): 1183—1189
- Li Y H, Wang S, Luan Z *et al*, 2003a. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 41(5): 1057—1062
- Li Y H, Ding J, Luan Z *et al*, 2003b. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 41(14): 2787—2792
- Montoro L A, Rosolen J M, 2006. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44(15): 3293—3301
- Monthieux, Smith B W, Burtiaux B *et al*, 2001. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon*, 39(8): 1251—1272
- Mohammadi T, Kaviani A, 2003. Water shortage and seawater desalination by electro dialysis. *Desalination*, 158(1—3): 267—270
- Pyrzynska K, 2008. Carbon nanotubes as a new solid-phase extraction material for removal and enrichment of organic pollutants in water. *Separation & Purification Reviews*, 37: 375—392
- Planeix J M, Coustel N, Coq B *et al*, 1994. Application of carbon nanotube as supports in heterogeneous catalysis. *J Am Chem Soc*, 116(17): 7935—7936
- Stafiej A, Pyrzynska K, 2008. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58(1): 49—52
- Sadrzadeh M, Mohammadi T, 2008. Sea water desalination using electro dialysis. *Desalination*, 221(1—3): 440—447
- Yang C, Hu X, Wang D *et al*, 2006. Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as Pt Ru catalyst supports for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 160: 187—193
- Unlu N, Ersoz M, 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2): 272—280

## ADSORPTION CHARACTERISTICS OF OXIDIZED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES FOR $Na^+$ REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION

CHEN Long, ZHANG Jing, LIU Wei-Hui, LI Chun, YUAN Guang

(College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract** The adsorption characteristics of  $Na^+$  onto multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) treated by acid mixture ( $H_2SO_4:HNO_3=3:1$ ) is studied to develop a technology of extracting lithium from seawater. The effects of temperature, the initial  $Na^+$  concentration, and the contact time on the adsorption are investigated. Experimental results indicate that  $Na^+$  adsorption capacity with MWCNTs decrease with temperature, and that the experimental data are consistent with Langmuir isotherm models. However, at high  $Na^+$  concentration, the experimental data are consistent with the Freundlich isotherm models. The  $Na^+$  adsorption energy onto the oxidized MWCNTs ( $\Delta G^0$ ) is about  $-5.53$  KJ/mol ( $-57.3$  meV), and the corresponding enthalpy  $\Delta H$  is  $-9.31$  KJ/mol. These values indicate that the  $Na^+$  adsorption process of onto oxidized MWCNTs is physical.

**Key words** carbon nanotubes; adsorption;  $Na^+$