氰基改性UiO-66的合成及其对Eu(III)的去除性能及机理研究

李碧云¹, 吴忆涵¹, 唐昊¹, 王祥学^{2*}, 于淑君¹, 宋刚³

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. 华北电力大学环境科学与工程系, 燃煤电站烟气多污染物协同控制实验室, 保定 071003

3. 广州大学环境科学与工程学院, 广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: xxwang@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-09; 接受日期: 2020-05-11; 网络版发表日期: 2020-05-26

国家自然科学基金(编号: 21906052, 21876048)和广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室开放基金(编号: 2017B030314182)资助项目

摘要 UiO-66作为一种较为稳定的金属有机框架材料, 由于其良好的吸附能力和可修饰性, 成为高效去除放射性核素的新兴材料. 在UiO-66框架中引入不同的官能团, 可以有效地改善材料本身的物理化学性能. 本文利用微波辐射法通过在UiO-66-Br上引入氰基(C≡N)官能团制备了UiO-66-CN, 并将其用于Eu(III)的去除研究. 采用静态吸附实验和微观表征技术(如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FITR)和X射线光电子能谱(XPS)等)研究了UiO-66-CN对Eu(III)的吸附行为和作用机制. 表征结果显示, UiO-66-CN具有良好的稳定性和丰富的官能团, 其表面丰富的氰基和含氧官能团使其能够与Eu(III)以静电作用和表面配合等方式结合. 此外, 静态吸附实验表明, UiO-66-CN对Eu(III)的吸附行为符合准二级动力学模型和Langmuir等温线模型. 在298、313、328 K时UiO-66-CN对Eu(III)的最大吸附量可分别达到138.9、149.4和155.8 mg g⁻¹. 经过6次循环再生之后, UiO-66-CN仍具有较高的去除效率, 表明UiO-66-CN材料具有良好的循环使用性能. 研究表明, UiO-66-CN具有优异的稳定性, 对Eu(III)有着强的吸附能力, 能够有效地从废水中捕获Eu(III).

关键词 UiO-66, MOF, 吸附, Eu(III), 作用机理

1 引言

放射性核素的泄漏对全球生态系统造成了巨大的威胁, 引起了全世界的持续关注. 钷(Eu)具有较高的化学毒性和辐射性, 是目前环境中存在的危险放射性污染物之一, 在环境中通常以Eu(III)形式存在. Eu(III)作为三价锕系放射性元素镅Am(III)和镅Cm(III)的类似

物, 具有相似的物理化学性质^[1]. 研究水体中Eu(III)的高效去除, 对三价锕系放射性核素的去除具有重要参考意义. 目前, 吸附、化学沉淀、光催化、离子交换、膜分离等方法被广泛地应用于水体中放射性核素的去除^[2-4]. 其中, 吸附法具有高效、简便、快速达到吸附平衡等优点, 在污染物的去除方面有着良好的应用前景. 而吸附效果的优劣, 关键在于吸附剂的选择.

引用格式: Li B, Wu Y, Tang H, Wang X, Yu S, Song G. Synthesis of cyano-modified UiO-66 and its properties and mechanism of Eu(III) removal. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 936–944, doi: 10.1360/SSC-2020-0048

迄今为止, 黏土矿物、金属氧化物、零价铁、碳纳米纤维、氧化石墨烯等材料被广泛地用于去除放射性金属离子^[5-7]. 然而, 黏土矿物和金属氧化物的去除效果较差、零价铁的稳定性较差、碳纳米纤维和氧化石墨烯的制备过程较复杂. 因此, 寻找一种制备简易、稳定性好、性能优异的吸附材料具有重要意义.

金属有机框架材料(MOFs)是由金属离子/簇与有机配体结合而成的一类具有较高比表面积和丰富孔隙率的新型纳米材料^[8]. 较大的比表面积、孔隙率以及丰富的官能团, 使其具备良好的表面性能, 在污染物去除方面显示出巨大潜力^[9]. 然而大多数的MOFs在水溶液中容易发生结构崩塌, 使其无法在水溶液中长期存在, 限制了其在实际环境中的应用. UiO-66是以锆(Zr)为金属节点、正八面体的 $Zr_6O_4(OH)_4$ 金属簇和1,4-对苯二甲酸(H_2BDC)配位连接而成的MOFs材料^[10]. 由于锆离子与氧原子之间形成了强的配位键($Zr-O$), UiO-66系列MOFs具有较高的稳定性, 被广泛应用于吸附气体、重金属、放射性核素等方面^[11-13]. Cavka等^[14]研究发现UiO-66的分解温度在500℃以上, 且在高压下也能保持完整的结晶度. 而Valenzano等^[15]通过X射线衍射仪(XRD)分析发现UiO-66框架在有机溶剂(如苯、丙酮、乙醇、 N,N -二甲基甲酰胺)、水、HCl和NaOH溶液浸泡下, 仍能保持较完整的晶形, 证明UiO-66优异的化学稳定性.

近年来, 一系列的UiO-66材料被用于深入研究环境中放射性污染物的去除. Lin等^[16]通过溶剂热法合成了UiO-66-NH₂, 并将其用于Pd(II)的去除, 吸附量高达167 mg g⁻¹, 这主要是归因于其较大的比表面积(1067 m² g⁻¹). Liu等^[17]合成了UiO-66-AO, 由于偕胺肟基配体上丰富的官能团(-OH、-NH₂), 其对U(VI)表现出良好的吸附性能(227.8 mg g⁻¹). Zhang等^[18]制备了UiO-66-(COOH)₂, 由于羧基与Th(IV)之间强的配位作用, 其显示出了优异的吸附效果(350 mg g⁻¹). 虽然UiO-66去除放射性污染物的研究已经取得了较大的研究进展, 但是目前关于UiO-66去除Eu(III)的研究还非常缺乏. 因此, 基于UiO-66的以上优点, 本文通过合成后修饰法(PSM)在UiO-66表面引入官能团, 成功地合成了氰基功能化的UiO-66 (UiO-66-CN). 改性后的MOFs仍具有高的稳定性, 同时表现出优异的吸附性能. 具体地, 本文在UiO-66-Br的基础上通过微波法合成了UiO-66-CN, 并进一步研究了NaNO₃浓度、溶液

pH、共存离子(Cl^- 、 CO_3^{2-})对UiO-66-CN吸附Eu(III)的影响. 研究表明, UiO-66-CN具有丰富的活性位点(氰基和含氧官能团)、较高的稳定性和良好的吸附能力, 因此该材料在放射性核素处理处置方面具有巨大的潜力.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验所需溴四苯醌($C_8H_5BrO_4$)、氯化锆($ZrCl_4$)、苯甲酸(C_6H_5COOH)、氰化亚铜($CuCN$)、硝酸铈($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠($NaNO_3$)、碳酸钠(Na_2CO_3)、氯化钠(NaCl)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、硝酸(HNO_3)、无水乙醇(CH_3CH_2OH)购自北京化工厂.

将合成的UiO-66 MOFs材料在扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800型, 日本)、透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai S-TWIN型, 美国)、X射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2500型, 日本, Cu K α 为激发源, $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$)、傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet Magna-IR 750型, 美国, 干燥后的KBr为背景峰)、X射线光电子能谱(XPS, Thermo Escalab 250型, Al K α 为发射源, 美国)下进行表征分析. 通过紫外分光光度计(Shimadzu UV-2550型, 日本)获得批实验数据.

2.2 UiO-66 MOFs的制备

UiO-66-Br采用典型的水热合成法制备^[19]. 在常温下, 将0.556 g $C_8H_5BrO_4$ 、0.529 g $ZrCl_4$ 和5.5 g C_6H_5COOH 溶于57 mL DMF中, 然后将磁力搅拌混合均匀后的溶液转移到高压釜中, 在120℃条件下反应24 h. 反应结束后, 冷却到室温, 再将溶液转移至离心管中, 以4000 r min⁻¹的速度离心. 倒掉上层清液, 剩余的固体分别用DMF (3×20 mL)和乙醇(3×20 mL)交替清洗并离心, 得到白色的产品. 然后将产品放在50℃的真空干燥箱中干燥24 h, 得到白色的UiO-66-Br粉末.

UiO-66-CN的合成过程如下^[20]: 将0.5 g UiO-66-Br和0.15 g $CuCN$ 放入含有15 mL NMP的圆底烧瓶中, 微波辐射(170℃, 10 min, 500 W)后, 冷却到室温, 将得到的液体放入离心机中离心, 并用DMF (3×20 mL)和乙醇(3×20 mL)交替清洗离心后得到的蓝绿色产品, 再将

产品放在50℃的真空干燥箱中干燥24 h, 获得蓝绿色的UiO-66-CN粉末。

2.3 静态吸附实验

在10 mL的聚乙烯离心管中分别加入UiO-66-CN悬浊液($m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$)、Eu(III)储备液($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$)、背景离子 NaNO_3 溶液(0.01 M)和去离子水, 达到所需浓度。随后, 加入微量的NaOH和 HNO_3 调节pH为 6.0 ± 0.1 , 再把调试好的离心管放入恒温摇床中振荡24 h, 使吸附剂与污染物充分接触达到反应平衡。而后将离心管在速度为 4000 r min^{-1} 条件下离心10 min, 取上层清液, 与显色剂偶氮胂III发生显色反应后, 用紫外分光光度计在波长654 nm处测量溶液的吸光度并通过标准曲线计算溶液中剩余Eu(III)的浓度。静态吸附实验均进行3次以上, 且实验数据取平均值以得到更准确的数据。按式(1)计算Eu(III)的去除率(Adsorption, %)和平衡吸附量($q_e, \text{ mg g}^{-1}$)^[21]:

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

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

其中 $C_0 (\text{mg L}^{-1})$ 为Eu(III)的起始浓度, $C_e (\text{mg L}^{-1})$ 为平衡浓度, $V (\text{mL})$ 为溶液体积, $m (\text{g})$ 是吸附剂的质量。

3 结果与讨论

3.1 SEM和TEM分析

通过SEM和TEM分析UiO-66-Br和UiO-66-CN的外部形貌和微观结构特征。如图1(A, B)所示, 制备的UiO-66-Br和UiO-66-CN的形貌均呈现出高度结晶的立方体结构, 尺寸范围分别为350~450 nm和250~300 nm, 且颗粒之间分散性较好。与UiO-66-Br相比, UiO-66-CN颗粒堆积形成了较大的孔径, 而UiO-66-Br中孔的位置更分散, 孔径较小。原因可能是由于氰基中的N原子与UiO-66中锆离子的配位作用, 使得UiO-66-CN晶体非物理性附着, 形成了空间位阻, 使得孔径增大。该特性为UiO-66-CN吸附污染物提供了丰富的反应位点。此外, 从UiO-66-CN吸附Eu(III)后的元素映射图(图1(C))可以看出, Zr、O和N元素均匀分布在材料表面, 证明了材料的成功合成。而Eu元素的存在则证明UiO-66-CN对Eu(III)的吸附作用。

3.2 光谱分析

为了进一步评价合成材料的晶形结构, 我们采用XRD技术对材料进行了表征, 以验证UiO-66材料的成功合成及其框架结构的完整性。如图2(a)所示, UiO-66-Br和UiO-66-CN的特征峰位置($2\theta=7.4^\circ, 8.6^\circ, 25.9^\circ$,

图1 UiO-66-Br (A)和UiO-66-CN (B)的SEM图(a, b)和TEM图(c); (C) UiO-66-CN吸附Eu(III)后的元素映射图(网络版彩图)

Figure 1 SEM images (a, b) and TEM images (c) of UiO-66-Br (A) and UiO-66-CN (B); (C) elemental mapping of UiO-66-CN after Eu(III) sorption (color online).

图2 UiO-66-Br和UiO-66-CN的XRD图谱(a)、FTIR光谱(b)、XPS光谱(c)和O 1s高分辨XPS光谱(d) (网络版彩图)

Figure 2 Characterization of UiO-66-Br and UiO-66-CN samples. (a) XRD patterns; (b) FTIR spectra; (c) XPS spectra; (d) high resolution O 1s XPS spectra (color online).

30.9°, 43.7°, 44.6°)与UiO-66的特征峰位置一致, 说明所制备的样品具有典型的UiO-66结构, 进一步验证了材料的成功合成^[22]. 此外, 我们发现改性后的UiO-66框架并未出现大的缺陷和损伤, 晶型未被破坏, 说明UiO-66材料具有良好的稳定性. 通过PSM将不同官能团修饰到UiO-66框架上, 增加了材料表面的吸附活性位点, 且不影响UiO-66框架本身的性质, 使其具有更加优异的吸附性能.

通过UiO-66-Br和UiO-66-CN的FTIR光谱(图2(b))研究了吸附剂表面官能团的分布情况. 改性前后FTIR图中吸收峰的位置基本保持不变, 主要包括由C-H弯曲振动(1411 cm⁻¹)、O-H弯曲振动(1493 cm⁻¹)引起的吸收峰, 及对应OH-C=O (1603 cm⁻¹)的强吸收峰. 值得注意的是, UiO-66-CN中出现了C≡N (2232 cm⁻¹)的伸缩振动峰, 说明C≡N成功地修饰到UiO-66-Br上, UiO-66-CN材料成功制备. 以上结果表明UiO-66-CN含有氰基以及丰富的含氧官能团, 为Eu(III)的吸附提供了丰富的活性位点.

采用XPS光谱分析进一步研究UiO-66-Br和UiO-66-CN的元素组成和含量. 如图2(c)所示, O 1s (532.28 eV)、C 1s (284.57 eV)、Zr 3d (184.28 eV)、Br 3d (70.28 eV)特征峰的存在证实了UiO-66-Br的成功合成. 而Br 3d特征峰面积的减小和N 1s (398.57 eV)特征峰的出现, 证实氰基成功修饰到UiO-66-Br表面, 合成了UiO-66-CN. UiO-66-Br和UiO-66-CN的O 1s高分辨XPS光谱(图2(d))表明, 材料表面的含氧基团主要为O-C=O和Zr-O. UiO-66-CN的O-C=O和Zr-O基团特征峰分别出现在531.58和530.60 eV处, 证实了UiO-66-CN含有丰富的含氧官能团, 能够有效去除废水中的污染物.

3.3 吸附动力学

本文对不同时间下UiO-66-CN吸附Eu(III)的吸附效率和吸附行为进行了动力学研究. 如图3(a)所示, 在

图3 Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附效率随时间的变化(a)和准二级动力学曲线(b), $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH } 6.0 \pm 0.1$, $C(\text{NaNO}_3)=0.01 \text{ M}$, $T=298 \text{ K}$ (网络版彩图)

Figure 3 Adsorption kinetics of Eu(III) on UiO-66-CN (a) and pseudo-second order kinetic plots of Eu(III) (b), $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH } 6.0 \pm 0.1$, $C(\text{NaNO}_3)=0.01 \text{ M}$, $T=298 \text{ K}$ (color online).

前100 min, 由于吸附剂表面存在大量未反应的活性位点, 因此Eu(III)能够迅速占据这些吸附位点, 从而导致吸附率呈迅速上升的趋势. 经过150 min的接触后, UiO-66-CN上的活性位点基本完全反应, 使得Eu(III)的吸附缓慢达到平衡, 吸附率基本保持不变, 最高吸附效率接近50%. 为了更好地研究Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附动力学和相互作用, 我们采用准一级和准二级模型对Eu(III)的动力学数据进行了拟合. 准一级动力学^[23]和准二级动力学模型如下^[24]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

其中 q_t (mg g⁻¹)为 t (min)时间时的吸附量, q_e (mg g⁻¹)为平衡吸附量, k_1 (min⁻¹)为准一级模型的速率常数, k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹)为准二级模型的速率常数.

通过UiO-66-CN吸附Eu(III)的动力学拟合参数数据(表1)和准二级模型动力学曲线(图3(b)), 可以看出相比于准一级模型($R_1^2=0.993$), 准二级模型的相关系数($R_2^2=0.998$)更接近1, 说明准二级模型更适合描述UiO-66-CN对Eu(III)的吸附过程, 且其平衡吸附量为

表1 UiO-66-CN吸附Eu(III)的动力学拟合参数

Table 1 Parameters of kinetic models for Eu(III) adsorption on UiO-66-CN

准一级模型			准二级模型		
k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_2^2
0.0204	83.1	0.993	0.000352	97.8	0.998

97.8 mg g⁻¹. 较快的去除率和高吸附能力使UiO-66-CN成为一种高效去除Eu(III)的潜在吸附剂。

3.4 吸附等温线和热力学参数

为了评价Eu(III)在UiO-66-Br和UiO-66-CN上的吸附能力, 量化吸附过程的关键信息, 本文分别在298、313和328 K条件下, 评价了温度对吸附行为的影响(图4(a, b)). 随着温度的升高, 平衡吸附量增加. 这是由于反应温度升高, 活性位点增加, 扩散速率加快, 使得Eu(III)与UiO-66-CN表面的活性位点反应更充分, 说明较高的温度有利于吸附反应的进行^[25]. 同时, 利用Langmuir和Freundlich模型对吸附等温线进行模拟, 两种等温线模型公式分别为^[26]

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

其中, C_e (mg L⁻¹)为吸附平衡时Eu(III)的浓度, q_e (mg g⁻¹)为平衡吸附量, $q_{\max}$ (mg g⁻¹)为最大吸附量. K_L (L mg⁻¹)为Langmuir常数, 与黏附力和吸附剂亲和力有关. K_F (mg¹⁻ⁿ Lⁿ g⁻¹)为Freundlich常数, 受去除效率影响, n 是与吸附强度相关的常数. 由表2中数据对比可以看出, Langmuir模型比Freundlich模型具有更高的系数($R_L^2 > R_F^2$), 这表明Langmuir模型拟合吸附等温线的效果更好. 因此, 可推断Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附属于单分子层吸附. UiO-66-CN对Eu(III)的最大吸附容量在298、313、328 K时分别为138.9、149.4、155.8 mg g⁻¹, 高于同等条件下UiO-66-Br对Eu(III)的去除率, 说明改性后氰基和丰富的含氧官能团有助于更好地去除Eu(III). 此外, UiO-66-CN与其他吸附剂相比(表3)^[27-32], 有着更高的吸附量, 利于高效去除水体中的Eu(III).

为了进一步探究Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附行为, 根据以下等式获得了标准焓变(ΔH^0 , kJ mol⁻¹)、标准吉布斯自由能变化(ΔG^0 , kJ mol⁻¹)和标准熵变(ΔS^0 , J mol⁻¹ K⁻¹)等热力学参数^[33]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (7)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

其中 R 为理想气体常数(8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T (K)为开

图4 UiO-66-Br (a)及UiO-66-CN (b)对Eu(III)的吸附等温线, $m/V=0.1$ g L⁻¹, pH 6.0±0.1, $C(\text{NaNO}_3)=0.01$ M; (c) UiO-66-CN的 $\ln(q_e/C_e)-C_e$ 线性关系图; (d) 循环次数对UiO-66-CN吸附性能的影响(网络版彩图)

Figure 4 Adsorption isotherms of Eu(III) on UiO-66-Br (a) and UiO-66-CN (b), $m/V=0.1$ g L⁻¹, pH 6.0±0.1, $C(\text{NaNO}_3)=0.01$ M; (c) linear plots of $\ln(q_e/C_e)$ versus C_e for Eu(III) adsorption on UiO-66-CN; (d) the impact of cycle number on the adsorption performance of UiO-66-CN (color online).

尔文温度, K^0 为热力学平衡常数. 通过绘制 $\ln(q_e/C_e)$ 与 C_e 的关系曲线(图4(c))并将 C_e 推断为零, 得到的截距即为 $\ln K^0$ ^[34]. 从表4中热力学参数可以得出结论, 在 $T=298$ 、313、328 K时, Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附是自发过程($\Delta G^0 < 0$). 此外, 随着温度的升高, ΔG^0 数值显示出下降趋势, 说明温度越高越有利于Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附^[35]. 从 $\Delta H^0 > 0$, 可以看出Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附是吸热过程, 表明UiO-66-CN与Eu(III)存在强的相互作用. $\Delta S^0 > 0$, 说明吸附过程是熵增的过程, 水中离子自由度增加, 原因在于水分子熵的增加大于Eu(III)被吸附后熵的减少^[36].

3.5 循环使用性能

为了进一步验证材料的实际应用潜能, 本文进行了Eu(III)在UiO-66-CN上的吸附-解吸循环试验. 如图4(d)所示, 经过6次循环后, UiO-66-CN去除Eu(III)的效率从45%下降到39%, 主要是由于解吸不完全和质量损失造成的, 但去除率仍维持在较稳定的状态. 以上结果表明UiO-66-CN是高度稳定的吸附剂, 其在实际环境应用中具有良好的重复使用性能.

表 2 UiO-66-Br和UiO-66-CN吸附Eu(III)的等温线拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models for Eu(III) adsorption on UiO-66-Br and UiO-66-CN

吸附剂	T (K)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	n	R^2
UiO-66-Br	298	98.9	0.124	0.993	23.2	2.89	0.965
	313	113.9	0.171	0.967	32.1	3.19	0.955
	328	128.7	0.253	0.976	44.1	3.64	0.905
UiO-66-CN	298	138.9	0.102	0.993	26.9	2.57	0.935
	313	149.4	0.141	0.992	36.5	2.89	0.944
	328	155.8	0.241	0.993	51.0	3.47	0.939

表 3 不同吸附剂对Eu(III)吸附能力的对比

Table 3 Comparison of adsorption capacity of Eu(III) with different adsorbents

吸附剂	pH	时间 (min)	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	参考文献
GtiP	5.0	60	64.3	[27]
Activated carbon	5.0	180	46.5	[28]
MX-80 bentonite	7.0	30	46.1	[29]
P-Al ₂ O ₃	6.0	60	112.1	[30]
Fe ₃ O ₄ @C/MnO ₂	5.0	300	51.0	[31]
Fe ₃ O ₄ @MnO _x	5.0	100	138.1	[32]
UiO-66-Br	6.0	150	98.9	本文
UiO-66-CN	6.0	150	138.9	本文

表 4 Eu(III)在UiO-66-CN吸附的热力学拟合数据

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of Eu(III) on UiO-66-CN

T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)
298	-5.65		
313	-6.72	83.6	19.3
328	-8.17		

3.6 吸附机制

3.6.1 离子强度和pH的影响

水体中普遍存在阴阳离子, 背景离子的存在可能会与Eu(III)产生竞争性吸附, 降低去除效率. 因此本文探究了背景离子(NaNO₃)浓度与吸附性能的关系(图5(a)). 随着NaNO₃浓度从0.001 M逐步增加到0.1 M, 在低pH范围内吸附量略有下降. 这是由于Na⁺和Eu(III)竞争吸附剂表面的活性位点, 从而导致在较高的离子

浓度下吸附剂表现出对Eu(III)较低的去除能力. 而在高pH范围内, 离子浓度对吸附剂的去除能力无明显的影响.

由于极酸或极碱条件会影响吸附剂的稳定性, 且溶液pH对污染物的形态和吸附剂的表面结合位点有着明显影响^[37], 因此本文考察了不同pH对吸附剂去除污染物行为的影响, 如图5(a)所示. 随着pH的增大, UiO-66-CN对Eu(III)的去除率逐渐升高并在pH>8.0后趋于平衡, 说明溶液pH对Eu(III)的吸附有较强的影响. Wu等^[20]研究表明UiO-66-CN的零电荷点(pH_{pzc})为5.0, 且Eu(III)在溶液中的物种分布情况为: Eu³⁺、Eu₂(OH)₂⁴⁺ (pH<9.0)、Eu(OH)₃(s) (9.0<pH<10.5)、Eu(OH)₄⁻ (pH>10.5). 因此材料在pH<pH_{pzc}时带正电荷, 在pH>pH_{pzc}时带负电荷. 在2.0<pH<5.0时, 由于Eu³⁺与正电荷材料之间的静电排斥导致Eu(III)的去除率缓慢增加. 随着pH值的增加, H⁺离子被OH⁻离子中和, 导致离子间斥力减小, 从而为Eu(III)与吸附剂之间的表面配合提供了

图 5 (a) pH和NaNO₃浓度对UiO-66-CN吸附Eu(III)的影响, $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg g}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$; (b) Cl^- 和 CO_3^{2-} 浓度对吸附率的影响, $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$; (c) $\text{Cl}^-/\text{Eu(III)}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Eu(III)}$ 对UiO-66-CN吸附率的影响; (d) CO_3^{2-} 存在时, Eu(III)在水溶液的物种分布(网络版彩图)

Figure 5 (a) Effect of pH value on the Eu(III) adsorption to UiO-66-CN at various NaNO₃ concentrations, $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg g}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$; (b) effect of Cl^- and CO_3^{2-} concentration on Eu(III) adsorption onto UiO-66-CN, $m/V=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$; (c) effect of $\text{Cl}^-/\text{Eu(III)}$ and $\text{CO}_3^{2-}/\text{Eu(III)}$ on Eu(III) adsorption onto UiO-66-CN; (d) the various species distribution of Eu(III) as a function of pH in the presence of CO_3^{2-} (color online).

足够的活性位点. 而随着 Eu^{3+} 和 $\text{Eu}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 与带负电荷吸附剂之间的静电吸引, 在 $5.0 < \text{pH} < 9.0$ 时, Eu(III)吸附率快速升高. 而Eu(III)在 $9.0 < \text{pH} < 10.5$ 时的高去除率主要归因于 $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的形成.

3.6.2 共存阴离子的影响

在实际水环境中, 除污染物外还存在其他伴生盐类, 常见的阴离子如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等, 引起对吸附结合位点的竞争^[38]. 其中 Cl^- 在水体中含量高, 稳定存在, 且难以去除; 大气中 CO_2 的溶解及碳酸盐的广泛使用, 使得 CO_3^{2-} 普遍存在于水体环境中. 本文分别以 Cl^- 、 CO_3^{2-} 作为共存阴离子, 探究对UiO-66-CN吸附Eu(III)产生的影响. 此外, 通过Visual MINTEQ软件分析 CO_3^{2-} 存在时, Eu(III)在溶液中的物种分布情况(图5(d)), 进一步解释吸附机理. 首先研究了不同阴离子浓度对UiO-66-CN去除效率的影响. 如图5(b)所示, 由于pH 6.0时UiO-66-CN表面带负电荷, 与 Cl^- 存在静电排斥作用, 因此 Cl^- 的存在对Eu(III)的去除几乎没有影响. 相反, 随着 CO_3^{2-} 浓度的增加, Eu(III)的去除

率缓慢增加, 原因可能是由于在pH 6.0时形成了 $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$, 从而使Eu(III)聚沉在吸附剂表面, 提高了Eu(III)的去除率.

其次探讨了 Cl^- 、 CO_3^{2-} 与Eu(III)的不同比例对UiO-66-CN去除效率的影响(图5(c)). 当 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Eu(III)}$ 的比例从10~500变化时, Eu(III)的吸附率从41%上升到63%. 在 $\text{Cl}^-/\text{Eu(III)}$ 比例为10~500时, 约32%的Eu(III)被吸附在吸附剂上. CO_3^{2-} 存在时, Eu(III)吸附率的增加主要归因于形成了如 $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ 等的碳酸盐配合物. 而对于 Cl^- , 由于没有表面配合作用, 因此去除能力稳定. 由于实际废水中含有丰富的 CO_3^{2-} , 因此也进一步说明了UiO-66-CN在实际应用中的广泛前景.

根据上述分析结果可以发现UiO-66-CN表面含有丰富的活性位点, 从而使Eu(III)在UiO-66-CN内扩散层快速吸附. 随后, 当Eu(III)穿过扩散层进入吸附层时, UiO-66-CN表面上存在的官能团($-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$)可以与Eu(III)形成强的配合物. 结合上述pH和离子强度的影响, 可以发现由于Eu(III)直接与官能团结合, 突破水化壳层进入吸附层, 构建内层表面配合, 因此吸附过程不受离子强度的影响. 此外, 在pH 6.0时带负电的UiO-66-CN和Eu(III)通过静电吸引相互作用, 导致Eu(III)的快速去除. 在 CO_3^{2-} 的存在下, 由于 $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ 的形成, 使得Eu(III)的去除率升高. 优异的表面性能和吸附能力使得UiO-66-CN在环境污染治理中具有良好的前景.

4 结论

本文采用水热法合成了UiO-66-Br, 随后通过微波辐射法改性合成了UiO-66-CN, 并利用SEM、TEM、FTIR、XRD、XPS等多种表征技术对其微观结构进行分析, 发现改性后得到了官能团丰富($\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等)、孔结构有序、稳定性高的UiO-66-CN. 动力学分析和热力学分析进一步表明UiO-66-CN对Eu(III)的吸附能力在150 min时高达 138.9 mg g^{-1} , 吸附行为符合准二级动力学模型和Langmuir模型. 此外, 批实验、FTIR和XPS分析证明UiO-66-CN优异的Eu(III)吸附能力主要是归因于静电相互作用和内层表面配合作用. 因此, UiO-66-CN复合材料在实际环境污染治理中具有有良好的应用前景, 具有从废水中快速高效地捕获Eu(III)的巨大潜力.

参考文献

- 1 Wang X, Li J, Dai S, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2015, 273: 588–594
- 2 Kim KW, Hyun JT, Lee KY, Lee EH, Lee KW, Song KC, Moon JK. *J Hazard Mater*, 2011, 193: 52–58
- 3 Li ZJ, Huang ZW, Guo WL, Wang L, Zheng LR, Chai ZF, Shi WQ. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5666–5674
- 4 Ambashta RD, Sillanpää MET. *J Environ Radioact*, 2012, 105: 76–84
- 5 Yu S, Wei D, Shi L, Ai Y, Zhang P, Wang X. *Environ Pollut*, 2019, 251: 975–983
- 6 Pang H, Diao Z, Wang X, Ma Y, Yu S, Zhu H, Chen Z, Hu B, Chen J, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 366: 368–377
- 7 Wang X, Yu S, Jin J, Wang H, Alharbi NS, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Sci Bull*, 2016, 61: 1583–1593
- 8 Zhou HC, Kitagawa S. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5415–5418
- 9 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- 10 Schaate A, Roy P, Godt A, Lippke J, Waltz F, Wiebcke M, Behrens P. *Chem Eur J*, 2011, 17: 6643–6651
- 11 Abid HR, Tian H, Ang HM, Tade MO, Buckley CE, Wang S. *Chem Eng J*, 2012, 187: 415–420
- 12 Saleem H, Rafique U, Davies RP. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 221: 238–244
- 13 Wu Y, Pang H, Yao W, Wang X, Yu S, Yu Z, Wang X. *Sci Bull*, 2018, 63: 831–839
- 14 Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud KP. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13850–13851
- 15 Valenzano L, Civalieri B, Chavan S, Bordiga S, Nilsen MH, Jakobsen S, Lillerud KP, Lamberti C. *Chem Mater*, 2011, 23: 1700–1718
- 16 Lin S, Reddy DHK, Bediako JK, Song MH, Wei W, Kim JA, Yun YS. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13557–13564
- 17 Liu J, Yin X, Liu T. *J Taiwan Institut Chem Eng*, 2019, 95: 416–423
- 18 Zhang N, Yuan LY, Guo WL, Luo SZ, Chai ZF, Shi WQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 25216–25224
- 19 Zhang X, Shen B, Zhu S, Xu H, Tian L. *J Hazard Mater*, 2016, 320: 556–563
- 20 Wu Y, Li B, Wang X, Yu S, Liu Y, Pang H, Wang H, Chen J, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 365: 249–258
- 21 Wu Y, Li B, Wang X, Yu S, Pang H, Liu Y, Liu X, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122105–122117
- 22 Garibay SJ, Cohen SM. *Chem Commun*, 2010, 46: 7700–7702
- 23 Yu S, Wang X, Liu Y, Chen Z, Wu Y, Liu Y, Pang H, Song G, Chen J, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 365: 51–59
- 24 Chen CL, Wang XK, Nagatsu M. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2362–2367
- 25 Wang J, Pang H, Tang H, Yu S, Zhu H, Wang X. *J Inorgan Mater*, 2020, 35: 373–380 (in Chinese) [王佳琦, 庞宏伟, 唐昊, 于淑君, 朱洪涛, 王祥学. 无机材料学报, 2020, 35: 373–380]
- 26 Liu Y, Wu Y, Pang H, Wang X, Yu S, Wang X. *Prog Chem*, 2019, 31: 831–846 (in Chinese) [刘玥, 吴忆涵, 庞宏伟, 王祥学, 于淑君, 王祥科. 化学进展, 2019, 31: 831–846]
- 27 Li C, Huang Y, Lin Z. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14979–14985
- 28 Gad HMH, Awwad NS. *Sep Sci Technol*, 2007, 42: 3657–3680
- 29 He Y, Chen Y, Ye W, Zhang X. *Chem Phys*, 2020, 534: 110742
- 30 Huang S, Pang H, Li L, Jiang S, Wen T, Zhuang L, Hu B, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 353: 157–166
- 31 Dai S, Wang N, Qi C, Wang X, Ma Y, Yang L, Liu X, Huang Q, Nie C, Hu B, Wang X. *Sci Total Environ*, 2019, 685: 986–996
- 32 Song S, Zhang S, Huang S, Zhang R, Yin L, Hu Y, Wen T, Zhuang L, Hu B, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 355: 697–709
- 33 Pang H, Huang S, Wu Y, Yang D, Wang X, Yu S, Chen Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 2399–2407
- 34 Yu S, Yin L, Pang H, Wu Y, Wang X, Zhang P, Hu B, Chen Z, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 352: 360–370
- 35 Song S, Huang S, Zhang R, Chen Z, Wen T, Wang S, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 325: 576–587
- 36 Lv Z, Yang S, Chen L, Chen C. *J Nuclear Radiochem*, 2019, 41: 217–227 (in Chinese) [律志民, 杨世民, 陈磊, 陈长伦. 核化学与放射化学, 2019, 41: 217–227]
- 37 Lv Z, Yang S, Chen L, Li Y, Chen C. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 53–64 (in Chinese) [律志民, 杨世民, 陈磊, 李玉成, 陈长伦. 中国科学: 化学, 2019, 49: 53–64]
- 38 Yin L, Song S, Wang X, Niu F, Ma R, Yu S, Wen T, Chen Y, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 238: 725–738

Synthesis of cyano-modified UiO-66 and its properties and mechanism of Eu(III) removal

Biyun Li¹, Yihan Wu¹, Hao Tang¹, Xiangxue Wang^{2*}, Shujun Yu¹, Gang Song³

¹ MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

² Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

³ Guangdong Provincial Key Laboratory of Radionuclides Pollution Control and Resources, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author (email: xxwang@ncepu.edu.cn)

Abstract: UiO-66 material, as a relatively stable metal-organic framework material, had good adsorption ability and modifiability, became an emerging material for the efficient removal of radionuclides. By introducing different functional groups into the UiO-66 framework, the physical and chemical properties of the material itself can be effectively improved. Herein, UiO-66-CN was prepared by introducing cyano functional groups (C≡N) on the basis of UiO-66-Br by microwave radiation method, and dedicated to the efficient removal of Eu(III). Batch adsorption experiments and microscopic characterization techniques (such as SEM, TEM, XRD, FTIR and XPS, *etc.*) were used to explore the adsorption behavior and interaction mechanism between UiO-66-CN and Eu(III). The characterization results showed that UiO-66-CN had good stability and abundant functional groups. Rich cyano groups and oxygen-containing functional groups onto the UiO-66-CN surface enable it to combine with Eu(III) in the form of electrostatic interaction and surface complexation. In addition, the batch adsorption experiments showed that the adsorption behavior of UiO-66-CN for Eu(III) accorded with the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model. At 298, 313 and 328 K, the theoretical maximum adsorption capacity of UiO-66-CN for Eu(III) was 138.9, 149.4 and 155.8 mg g⁻¹, respectively. After six cycles of regeneration, UiO-66-CN still has a high removal efficiency, indicating that the UiO-66-CN material had good recycling performance. The study showed that UiO-66-CN has excellent stability and is good for Eu(III) with strong adsorption capacity, which enables it to effectively capture Eu(III) from wastewater.

Keywords: UiO-66, MOF, adsorption, Eu(III), interaction mechanism

doi: [10.1360/SSC-2020-0048](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0048)