新型LDH@MOF-76复合材料对于水溶液中铀酰的高效富集

律志民^{1,2}, 杨世民¹, 陈磊^{1*}, 李玉成³, 陈长伦^{2*}

1. 山东理工大学化学化工学院, 淄博 255000

2. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031

3. 安徽大学资源与环境学院, 合肥 230601

*通讯作者, E-mail: chenleily7612@163.com; clchen@ipp.ac.cn

收稿日期: 2018-05-16; 接受日期: 2018-07-25; 网络版发表日期: 2018-10-31

国家自然科学基金(编号: 21477133)资助项目

摘要 本文采用水热法成功制备了层状氢氧化物/金属有机骨架(LDH@MOF-76)复合材料, 并用于水溶液中铀(U(VI))的捕获. 采用扫描电子显微镜和比表面积分析发现, 所制备的复合材料显示出典型的多孔棒状结构. 通过批吸附实验评估了LDH@MOF-76对水溶液中U(VI)的吸附性能. 结果表明, LDH@MOF-76能够快速有效地富集水溶液中的U(VI), 并表现出高的吸附容量(433.91 mg/g), 远远高于LDH (107.21 mg/g)和MOF-76(269.14 mg/g). 这是由于LDH@MOF-76材料表面特殊的一维孔道对U(VI)的吸附有很大的促进作用. 通过LDH@MOF-76的再生实验, 表明LDH@MOF-76具有良好的循环使用性能. 基于Zeta电位和X射线光电子能谱学分析, U(VI)可能的去除机理涉及表面络合和静电吸引. 此外, 粒子内扩散模型为动力学吸附过程提供了一个很好的解释. 本研究为废水中铀(VI)的去除提供了一种新型的复合材料, 并且具有好的应用前景.

关键词 LDH@MOF-76, U(VI), 吸附, 环境治理

1 引言

随着核工业的快速发展, 大量放射性核素将被释放到环境中. 在这些放射性核素中, 铀的排放对多样性和人类的健康造成了严重威胁^[1,2]. 因此, 含有铀废水的处理处置是一个亟待解决的问题. 许多传统技术已被用于去除水溶液中的铀, 包括吸附、化学沉淀、氧化还原、离子交换等^[2-5]. 在这些方法中, 吸附被认为是最有前景的方法之一, 与其他方法相比, 其具

有效率高、操作简单、低能耗和无二次污染等优点^[6,7].

大量的材料被研究用于从水溶液中富集重金属离子和放射性核素, 如石墨烯、黏土、矿物、碳纳米纤维、金属氧化物、金属有机骨架(MOFs)等^[8-14]. 在这些材料中, MOF由于具有高度有序的孔结构、高结晶度、巨大的表面积和良好的化学稳定性等优点, 成为多孔结晶材料中一个引人注目的类别, 并且在储存、药物输送、催化和吸附方面得到了广泛应用^[15-20]. 因

引用格式: Lv Z, Yang S, Chen L, Li Y, Chen C. Enhanced removal of uranium(VI) from aqueous solution by a novel LDH@MOF-76 composite. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 53–64, doi: 10.1360/N032018-00112

此, MOFs可以作为优秀的吸附剂去除废水中的重金属离子. Fei等^[21]合成的SLUG-21对水溶液中的Cr(VI)表现出高效的去除能力. Li等^[22]证明了Co-SLUG-35对铀具有巨大的吸附能力. 然而, 与MOF的复合材料相比, 未改性的MOF表现出相对较低的吸附能力. 最近, Zhang等^[23]发现香豆素改性的Zn-MOF-74对U(VI)表现出巨大的去除能力(360 mg/g). Yin等^[24]应用三聚氰胺修饰的MOF具有高效去除Pb(II)的优点. 不同的基于MOF的复合材料对重金属离子表现出了显著的去除性能, 并且远远高于单纯的MOF的吸附能力. 虽然在改性MOF方面取得了很大的进展, 但是MOF改性层状氢氧化物(LDHs)复合材料的研究还未见报道. 层状氢氧化物(LDHs)也称为类水滑石化合物, 具有带正电荷的金属层与夹层之间的水合阴离子. LDHs的通式为 $[M_{1-x}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, 其中 M^{2+} 是二价金属阳离子(Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 等); M^{3+} 代表三价金属阳离子(Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ca^{3+} 、 Al^{3+} 等); A^{n-} 是一种夹层阴离子(CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等)^[25]. 由于高比表面积、独特的层状纳米结构、丰富的官能团和离子交换能力, LDHs材料已经被应用于吸附领域^[26]. Chen等^[27]合成的MgAl-LDH表现出对废水中铜(II)较高的去除能力. 此外, MOF的三价阳离子还可以构成LDHs材料的组分, 为MOF和LDHs复合材料的合成提供了支持^[28]. 据我们所知, 还没有任何研究报道使用基于LDHs的MOF复合材料作为吸附剂来富集水中的U(VI).

本文合成了一种先进的基于LDH的吸附剂(LDH@MOF-76), 用于吸附水溶液中的U(VI). 通过扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、比表面积(BET)和Zeta电位等表征手段对LDH@MOF-76复合材料的物理和化学性能进行了表征, 系统地评估了溶液的pH、初始U(VI)浓度、接触时间和温度对U(VI)吸附的影响. 此外, 用XPS光谱确定了LDH@MOF-76对U(VI)的吸附机理.

2 实验部分

2.1 材料

所有溶剂均为分析纯等级, 并且没有进一步纯化即使用. 四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、六水硝酸镁

($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、尿素和硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司(中国). *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、均苯三甲酸(BTC)和 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司(中国). 通过将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配制U(VI)的标准溶液. 所有的试剂均用去离子水配制.

2.2 MOF-76的合成

MOF-76的合成根据以前方法并进行了一些修改^[29]. 简言之, 将0.46 g的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.106 g的 H_3BTC 溶解于16 mL 1:1 (V/V)的DMF-水混合物中. 将混合物搅拌1 h, 然后密封在反应釜中, 将反应釜加热至120℃并在烘箱中保持16 h. 将得到的产物用去离子水洗涤, 然后在120℃高真空下处理16 h.

2.3 LDH的合成

LDH的合成根据Zou等^[30]的方法并做了适当修改. 简言之, 将9.6 g尿素、0.95 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、2.05 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.25 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到20 mL去离子水中. 将该混合物搅拌3 h之后, 将混合物置于反应釜中加热至140℃并在烘箱中保持36 h, 冷却至室温后, 将得到的产物用去离子水和乙醇洗涤数次, 离心后在60℃下真空干燥过夜.

2.4 合成LDH@MOF-76

首先, 将0.46 g的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.106 g的 H_3BTC 溶解于16 mL 1:1 (V/V)的DMF-水混合物中, 将混合物搅拌1 h. 然后将0.2 g LDH溶于上述混合溶液中, 并搅拌混合物1 h. 随后将混合物密封在反应釜中, 并将反应釜在烘箱中加热至120℃并保持16 h, 自然冷却至室温后, 收集白色产物并用去离子水洗涤以除去未反应的试剂, 并在120℃高真空下处理16 h.

2.5 吸附实验

LDH@MOF-76对U(VI)的批吸附实验在聚乙烯离心管中进行. 根据所需的浓度将U(VI)、NaCl、吸附剂的标准溶液和去离子水加入聚乙烯离心管中, 通过加入可忽略体积的0.25~1.0 mol/L NaOH或HCl溶液来调节悬浊液的pH. 为了实现吸附平衡, 将悬浮液在振荡器上搅拌24 h, 以8000 r/min的速度离心15 min, 使吸附

剂与液相分离. 采用可见分光光度计测量U(VI)的浓度.

根据公式^[31]计算所有样品中U(VI)的吸附量:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V, \quad (1)$$

其中 C_0 (mg/L)和 C_e (mg/L)分别代表溶液中U(VI)的初始浓度和平衡浓度, V (L)和 m (g)分别是溶液的体积和吸附剂的质量.

2.6 表征

通过扫描电子显微镜(JSM-6700F, 日本)观察制备样品的形态. 制备样品的X射线衍射谱图在衍射仪(Philips X'Pert Pro Super X-ray, 美国, Cu K α , $\lambda=0.154$ nm)上测量. 使用JASCO FTIR 410分光光度计(日本)在400~4000 cm^{-1} 范围内获得样品的FTIR光谱. 通过Zetasizer Nano-ZS90仪器(Malvern)在环境温度下测定所有样品的Zeta电位. 样品的Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积通过Micromeritics ASAP 2010测定, 并在100 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气. 采用Shimadzu TGA-50热分析仪(日本)以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温至800 $^{\circ}\text{C}$ 记录样品的热稳定性能(TGA). X射线光电子能谱在Thermo Escalab 250电子分光计(美国)上获得.

3 结果与讨论

3.1 表征

图1(a~c)显示了LDH@MOF-76、LDH和MOF-76的扫描电子显微镜图. 如图1(a)所示, LDH的表面是光滑且相对规则的棒状形状. 在图1(b)中, 观察到MOF-76样品具有不同尺寸的表面相对粗糙的棒状形貌. 改性处理后, LDH@MOF-76的表面出现与LDH和MOF-76明显的不同, LDH@MOF-76的表面更加粗糙, 并且呈现了不均匀的棒状结构(图1(c)). 这是由于LDH@MOF-76的表面上覆盖了MOF-76的薄层, 而短的棒状物是MOF-76. 此外, MOF-76成功包裹在LDH的表面有助于减少LDH@MOF-76的团聚, 因此相对于纯的MOF-76, 合成的LDH@MOF-76可以为U(VI)的吸附提供更多的表面活性位点.

图2(a)是LDH、MOF-76和LDH@MOF-76的XRD图谱. 在LDH的XRD图谱中, $2\theta=14.61^{\circ}$ 、 26.73° 、 30.56° 处的衍射峰分别属于CaMgAl-LDH的003、006

和009衍射^[30]. 实验制备的MOF-76的特征衍射峰与模拟光谱高度匹配^[32], 表明了MOF-76被成功合成且拥有较高的结晶度. LDH@MOF-76的003和006衍射峰相对较弱是因为MOF-76成功地覆盖在LDH表面上, 从而减弱了LDH的衍射峰.

图2(b)为所制备样品的FTIR光谱. 在3446 cm^{-1} 处为-OH的伸展振动, 而1379 cm^{-1} 附近的峰与 CO_3^{2-} 的振动有关^[33]. 在1063、751、624和473 cm^{-1} 处观察到的LDH峰对应于M-O-H的弯曲振动(M为Ca或Al或Mg)^[34]. 另外, 在1629和1384 cm^{-1} 处的峰分别与C-O的不对称伸缩和N-H的弯曲振动相同^[35,36]. MOF-76和LDH@MOF-76的FTIR光谱相似, 但在LDH@MOF-76的表面出现了一个1058 cm^{-1} 的新峰, 这个吸收峰归属于M-O的晶格振动^[34]. 结果表明LDH@MOF-76已被成功合成.

通过TGA研究LDH@MOF-76的热稳定性(图3(a)). 可以看出, 随着温度的增加, TGA曲线显示3个重量减轻阶段: 从室温到约120 $^{\circ}\text{C}$ 的第一步对应于吸附的表面水和层间水分子的去除; 在120~500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的第二次重量损失是由于类水镁石层的脱羟基作用; 第三次突然的重量损失是由LDH@MOF-76(500~800 $^{\circ}\text{C}$)的分解或碳化造成.

样品的BET比表面积通过 N_2 吸附-脱附等温线测定. 图3(b, c)分别显示了样品的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布图. LDH的 N_2 吸附-脱附等温表现为一个类型IV等温线和 H_3 型滞后回线, 表明材料中存在介孔. 然而MOF-76和LDH@MOF-76的 N_2 吸附脱附等温是一个类型IV等温线和 H_4 型滞后回线, 说明材料中存在大量的微孔. MOF-76、LDH和LDH@MOF-76的BET表面积分别是44.73、150.63和79.93 m^2/g . LDH@MOF-76的比表面积高于MOF-76, 低于LDH的比表面积, 这说明LDH@MOF-76被成功合成. 从孔径分布图可以看出, MOF-76存在大量的微孔, LDH是一个介孔材料, LDH@MOF-76存在微孔和介孔.

3.2 吸附动力学

使用动力学模型拟合实验数据可以更好地理解潜在的吸附机制. 准一级、准二级和粒子内扩散动力学模型被用来评估吸附过程^[37,38], 分别在式(2)~(4)中给出:

图 1 LDH (a), MOF-76 (b)和LDH@MOF-76 (c)的扫描电子显微镜图

Figure 1 SEM images of LDH (a), MOF-76 (b) and LDH@MOF-76 (c).

图 2 LDH、MOF-76和LDH@MOF-76的X射线衍射谱图(a)和红外光谱(b) (网络版彩图)

Figure 2 XRD (a) and FTIR (b) patterns of LDH, MOF-76 and LDH@MOF-76 (color online).

图 3 LDH@MOF-76的热重曲线(a), 样品的N₂吸附-脱附等温线(b)和孔径分布图(c) (网络版彩图)

Figure 3 Thermogravimetric curves (a) of LDH@MOF-76, N₂ adsorption-desorption isotherms (b) and pore size distribution (c) of the as-prepared adsorbents (color online).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (3)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C, \quad (4)$$

其中 q_t 和 q_e (mg/g)分别是LDH@MOF-76在接触时间和

平衡时间对U(VI)的去除量。 k_1 (min^{-1})和 k_2 g/(mg min)分别是准一级和准二级动力学模型速率常数。 k_p 和 C 表示粒子内扩散模型常数。图4(b, c)是准一级和准二级动力学模型对U(VI)吸附的线性拟合, 其相关动力学数据列于表1中。可以很清楚地发现, 准二级动力学模型($R^2=0.99$)的拟合实验数据优于准一级动力学模型

图 4 不同时间下LDH@MOF-76对U(VI)吸附的影响(a), 准一级动力学(b), 准二级动力学(c), 离子内扩散(d)模型的线性拟合(网络版彩图)

Figure 4 (a) Effect of contact time on U(VI) adsorption onto LDH@MOF-76; simulation of kinetics data by (b) the pseudo-first-order model, (c) the pseudo-second-order model and (d) the intra-particle diffusion model ($m/l=0.15$ g/L, $I=0.001$ mol/L NaCl and pH=5.0) (color online).

表 1 LDH@MOF-76对U(VI)吸附动力学的拟合参数

Table 1 Kinetic model parameters for remove of U(VI) by various adsorbents

模型	参数	R^2
准一级动力学	k_1 (min^{-1}) 0.034	q_e (mg/g) 88.41 0.900
准二级动力学	$k_2 \times 10^{-4}$ ($\text{g}/(\text{mg min})$) 5.12	q_e (mg/g) 135.2 0.996
离子内扩散模型	k_p ($\text{mg}/(\text{g min}^{1/2})$) 17.76	$C-6.75$ 0.991
	k_p' ($\text{mg}/(\text{g min}^{1/2})$) 0.20	C' 120.44 0.904

($R^2=0.93$). 此外, 准二级动力学模型计算的 q_e 值与实验值接近, 表明LDH@MOF-76对U(VI)吸附是一个化学吸附过程^[39,40].

粒子内扩散模型用来判断粒子内扩散是否为速率控制步骤. 图4(d)是LDH@MOF-76对U(VI)吸附的线性颗粒内扩散率曲线. 根据U(VI)吸附速率的变化, 该线性图可以拟合为两个吸附阶段: 第一个阶段表明U(VI)快速扩散到LDH@MOF-76的外表面并占据其表面活性位点; 第二阶段是U(VI)离子扩散MOF-76通道

的内部, 由于水溶液中U(VI)浓度相对较低, 吸附剂保持缓慢的吸附速率.

3.3 pH的影响

图5(a)显示了pH对LDH@MOF-76去除U(VI)的影响. 在pH低于3.0时, LDH@MOF-76对U(VI)的吸附量非常小; 在pH为3.0~6.0时, 观察到U(VI)的吸附量急剧增加; 当pH>6.0时, 随着pH的增加, LDH@MOF-76的吸附能力降低. pH对U(VI)离子种类、吸附剂的表面

电荷性质和活性位点有显著影响. 因此, 对材料进行了Zeta电位和U(VI)相对物种分布的研究. LDH@MOF-76的Zeta电位与pH的函数关系如图5(b)所示, LDH@MOF-76的零点电势为4.6, 表明当pH低于4.6时, 吸附剂表面呈现正电位, 而在pH高于4.6时表面变成负电位. 图5(c)显示了U(VI)在不同pH下U(VI)的相对分布(MINEQL 3.1). 通常在酸性条件下, U(VI)表现为带正电的物种, 主要物种包括 UO_2^{2+} 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$; 随着pH的增加, 在U(VI)溶液中存在化学沉淀(柱铀矿); 在碱性条件下, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 是U(VI)的主要存在形式. 因此, LDH@MOF-76在 $\text{pH} < 4.6$ 时具有较低的吸附性能, 这主要是由于表面带正电荷的吸附剂和带正电荷的U(VI)离子之间的静电排斥. 此外, 由于低pH下MOF-76的结构会出现部分塌陷^[29], 所以LDH@MOF-76在pH低于3时对U(VI)表现出较低的吸附能力. 在 pH 为4.6~7.0的范围内时, U(VI)的去除能力急剧增加, 这是由正电荷的U(VI)离子和表面带负电荷

的LDH@MOF-76之间的静电引力造成的, 此外化学沉淀(柱铀矿)对吸附量有所贡献. 不利的是, 在pH高于7.0时, 表面带负电荷的LDH@MOF-76和U(VI)离子 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 由于静电排斥作用, LDH@MOF-76表现了较小的吸附能力.

二氧化碳在水溶液中具有较高的溶解度, 所以必须考虑碳酸根离子浓度对LDH@MOF-76去除U(VI)的影响. 图5(d)显示了 CO_3^{2-} 浓度对LDH@MOF-76去除U(VI)的影响. 随着 CO_3^{2-} 浓度的增加, LDH@MOF-76的吸附性能迅速下降, 这可能是因为 CO_3^{2-} 改变了LDH@MOF-76的表面电荷性能^[41], 由于静电斥力造成吸附能力减弱.

3.4 吸附等温线和热力学研究

吸附等温线实验可以评估LDH@MOF-76对U(VI)的吸附性能, 结果如图6(a)所示. 很显然, 所有样品对于U(VI)的吸附容量随着初始U(VI)浓度的增加而增

图5 (a) 不同pH下, LDH@MOF-76对U(VI)吸附能力的影响; (b) LDH@MOF-76的Zeta电势; (c) 不同pH下U(VI)离子的相对物种分布; (d) 不同 CO_3^{2-} 浓度下LDH@MOF-76对U(VI)吸附能力的影响(网络版彩图)

Figure 5 (a) Effect of pH on U(VI) sorption on LDH@MOF-76; (b) the Zeta-potential of LDH@MOF-76; (c) the relative distribution of U(VI) species in aqueous solutions at various pH by visual MINEQL 3.1; (d) effect of CO_3^{2-} concentration on U(VI) sorption onto LDH@MOF-76 (color online).

图 6 (a) LDH、MOF-76和LDH@MOF-76对U(VI)的吸附等温线; (b) 不同温度下LDH@MOF-76对U(VI)的吸附等温线; (c) $\ln k_0$ 对 $1/T$ 的线性描绘; (d) LDH@MOF-76去除U(VI)的循环性能(网络版彩图)

Figure 6 (a) Adsorption isotherms of U(VI) onto LDH, MOF-76 and LDH@MOF-76 at 298 K; (b) adsorption isotherms of U(VI) onto LDH@MOF-76 at 298, 308 and 318 K ($m/V=0.15$ g/L, $I=0.001$ mol/L NaCl and pH=5.0); (c) liner plot of $\ln k_0$ versus $1/T$; (d) recycle property of LDH@MOF-76 in the removal of U(VI) (color online).

加, 这是由于较高的浓度为U(VI)离子转移提供了较高的驱动力. U(VI)的吸附能力依次为LDH@MOF-76>MOF-76>LDH, 表明LDH@MOF-76对于U(VI)具有较高的吸附能力. 这主要是因为MOF-76成功地覆盖在LDH的表面, 不仅降低了MOF-76的团聚, 而且暴露出更多MOF-76的吸附位点, LDH@MOF-76 ($79.93 \text{ m}^2/\text{g}$)的比表面积高于纯的MOF-76 ($44.73 \text{ m}^2/\text{g}$), 因此相对于纯的MOF-76, 合成的LDH@MOF-76可以为U(VI)的吸附提供更多的表面活性位点, 这与扫描电子显微镜分析结果一致.

为了确定可能的吸附机理, 使用Langmuir和Freundlich模型来拟合实验数据^[42,43]:

$$q_e = \frac{q_{\max} LC_e}{1 + LC_e}, \quad (5)$$

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

其中 L 是与吸附能量相关的常数, $q_{\max}$ (mg/g)代表最大吸附量. K_f (mg/g)和 n 分别与吸附能力和强度有关, 相关的拟合数据列于表2中. 如表中所示, Langmuir模型 ($R^2=0.98$)与Freundlich模型 ($R^2=0.90$)相比, Langmuir很好地拟合了实验数据, 这表明活性位点在LDH@MOF-76上均匀分布, 并且是单层吸附过程. LDH@MOF-76对U(VI)的最大吸附量为433.91 mg/g. 与其他吸附剂相比(表3)^[23,42,44~47], 包括GO (98 mg/g)、碳纳米纤维 (125 mg/g)^[44]、CaAl水滑石 (54.79 mg/g)^[45]、磁黄铁矿 (21 mg/g)的Zn-MOF-74 (360 mg/g)^[23]和氧化石墨烯纳米片 (299 mg/g)^[46], LDH@MOF-76仍表现出高效的吸附能力.

图6(b)显示了不同温度对LDH@MOF-76去除U(VI)的影响. 使用热力学参数, 如吉布斯自由能 (ΔG^0)、熵变 (ΔS^0)和焓变 (ΔH^0)来确定吸附过程的热性质, 通过以下公式计算^[48,49]:

表 2 不同样品对U(VI)的吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms for U(VI) on all the samples

吸附剂	T (K)	Langmuir			Freundlich		
		q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
LDH	298	107.21	0.81	0.995	54.99	5.03	0.823
LDH@MOF-76	298	433.91	0.59	0.989	179.69	3.77	0.860
	08	490.37	1.10	0.990	248.53	4.37	0.817
	318	514.96	2.30	0.989	319.74	5.26	0.864
MOF-76	298	269.14	0.62	0.988	114.66	4.01	0.825

表 3 不同吸附剂对U(VI)的吸附能力的对比

Table 3 Comparison of U(VI) adsorption capacities with other adsorbents

吸附剂	q_m (mg/g)	参考文献
GO	98	[42]
Carbonaceous nanofibers	125	[44]
CaAl LDHS	55	[45]
Pyrrhotite	21	[47]
Zn-MOF-74	360	[23]
GO nanosheets	299	[46]
LDH@MOF-74	434	本文

表 4 不同温度下的热力学拟合数据

Table 4 Thermodynamic parameters at different temperatures

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/(mol K))	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-10.79		
308	-11.60	80.64	13.24
318	-12.40		

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

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (8)$$

$$k_0 = \frac{q_e}{C_e}, \quad (9)$$

其中 R (8.314 J/(mol K)) 和 k_0 分别是摩尔气体常数和热力学平衡常数. ΔH^0 和 ΔS^0 可以从 $\ln k_0$ 对 $1/T$ 的斜率和截距中获得(图6(c)), 相关的热力学参数列于表4中. 随着温度的升高, LDH@MOF-76的吸附能力增强. 这主要是由于随着温度的升高, LDH@MOF-76和U(VI)离子的布朗运动增强, 它们之间的接触概率更高, 因此在较高温度下LDH@MOF-76的吸附能力得到增强. ΔH^0 和 ΔS^0 的正值表明U(VI)的吸附是一个吸热和熵驱动的过程. 负的 ΔG^0 表明LDH@MOF-76对U(VI)的吸附是自发的. 随着温度的升高, ΔG^0 的值降低表明较高的温度有利于U(VI)的吸附, 这为增加吸附剂的吸附量提供了有力的支撑.

3.5 可重用性

吸附剂重复利用的研究对于评估吸附剂的经济可行性非常重要, 因此, 我们评估了LDH@MOF-76对U(VI)吸附的再循环性能. 吸附平衡后, 8000 r/min离心分离10 min, 然后将吸附剂放入0.1 mol/L的 Na_2CO_3 溶液中进行解吸实验. 固液分离后继续进行重复吸附实验. 如图6(d)所示, 随着循环次数的增加, LDH@MOF-76对U(VI)的吸附量略有下降. 但LDH@MOF-76在5次循环实验后仍然具有去除U(VI) 70%的性能, 这表明LDH@MOF-76具有良好的重复使用性能, 因此可以作为一种非常有前景的吸附材料用于去除水中的U(VI).

3.6 吸附机理

考虑到在较低pH下LDH@MOF-76吸附剂可能出现溶解, 所以进行了LDH@MOF-76在pH=3.0时的吸附实验. 图7(a)显示了LDH@MOF-76在pH=3.0时吸附前后的XRD图谱. 比较分析, U(VI)吸附后LDH@MOF-76的XRD图谱没有显示出可辨别的结晶度的下降, 表明LDH@MOF-76即使在酸性后也保持稳定. 这一发现意味着LDH@MOF-76为去除酸性条件下的U(VI)提供了可能.

图 7 LDH@MOF-76吸附U(VI)前后的X射线衍射谱图(a), XPS光谱(b); U 4f (c), O 1s (d)吸附前后的高分辨率XPS光谱(网络版彩图)

Figure 7 (a) X-ray diffraction patterns and (b) XPS spectra of the pure LDH@MOF-76 and U(VI)-loaded LDH@MOF-76; the high resolution XPS spectra of U 4f (c) and O 1s (d) (color online).

为了进一步了解U(VI)在LDH@MOF-76上的相互作用机制, 使用XPS光谱用于精确分析表面化学组成. 通过XPS光谱进一步研究了LDH@MOF-76的元素分布和化学状态. 图7(b)显示了所制备的样品由O、Mg、Al、C和Ca元素组成, 并且结合能在25.1、75.1、118.7、151.39、285.8和531.8 eV归属于O 2s、Mg 2p、Al 2p、C 1s、Tb 4d、Ca 2p和O 1s^[50,51]. 根据XPS表征, 在吸附U(VI)的样品中观察到U 4f峰, 表明LDH@MOF-76对U(VI)具有高吸附量. 此外, U(VI)吸附后的LDH@MOF-76的XPS图谱(图7(c))显示, U 4f_{5/2}和U 4f_{7/2}的峰分别在392.29和381.50 eV附近存在, 这一发现与先前U(VI)离子的研究是一致的^[40,52]. 图7(d)显示了O 1s吸附前后的高分辨率XPS谱. 在531、532和533 eV附近的3个峰分别归属于C=O、C-O和H₂O^[53,54]. 与吸附前的样品相比, 发现吸附后的C=O和C-O的峰结合能低于吸附前的结合能. 吸附水的峰位置没有发生改变, 这意味着铀酰离子和LDH@MOF-

76上的羧酸(羰基和羟基)之间存在络合作用.

此外, 由镧系离子和均苯三甲酸组成的MOF-76具有沿c轴方向约6 Å×6 Å的一维通道, 其孔径完全能够捕获线性铀酰阳离子(图8)^[29,55].

基于上述分析和讨论, U(VI)可能的去除机制包括两个关键途径: 表面络合和静电吸引, 如图8所示.

图 8 LDH@MOF-76对U(VI)的吸附原理图(网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of adsorption mechanism for U(VI) on LDH@MOF-76 (color online).

4 结论

在这项研究中, 利用水热法合成了棒状结构的LDH@MOF-76. 我们研究了单纯的LDH (107.21 mg/g)和MOF-76 (269.14 mg/g), 表明改性后的材料的吸附能力得到显著增强. 动力学实验也表明, 吸

附是一个快速和高效的过程. 另外, 吸附剂显示出良好的再生能力, 并且可以用于U(VI)的再循环吸附. 表面络合和静电引力可以看作是合理的机制. 这些结果证实, LDH@MOF-76是一种很有前景的水净化复合材料.

参考文献

- Wang Y, Liu Z, Li Y, Bai Z, Liu W, Wang Y, Xu X, Xiao C, Sheng D, Diwu J, Su J, Chai Z, Albrecht-Schmitt TE, Wang S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6144–6147
- Chen H, Huang S, Zhang Z, Liu Y, Wang X. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560–574 (in Chinese) [陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560–574]
- Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- Sheng D, Zhu L, Xu C, Xiao C, Wang Y, Wang Y, Chen L, Diwu J, Chen J, Chai Z, Albrecht-Schmitt TE, Wang S. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3471–3479
- Chen L, Feng S, Zhao D, Chen S, Li F, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 490: 197–206
- Liang Y, Fu YC, Yao W, Yu SJ, Wang J, Wang XK. *Prog Chem*, 2017, 29:1062–1071 (in Chinese) [梁宇, 顾鹏程, 姚文, 于淑君, 王建, 王祥科. 化学进展, 2017, 29:1062–1071]
- Yang SY, Wang XX, Chen ZS, Li Q, Wei BB, Wang XK. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗也, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦犇犇, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- Yang S, Chen C, Chen Y, Li J, Wang D, Wang X, Hu W. *ChemPlusChem*, 2015, 80: 480–484
- Chen CL, Wang XK, Nagatsu M. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2362–2367
- Chen C, Yang X, Wei J, Tan X, Wang X. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 393: 249–256
- Xu H, Zhu B, Ren X, Shao D, Tan X, Chen C. *J Hazard Mater*, 2016, 314: 249–259
- Ding C, Cheng W, Wang X, Wu ZY, Sun Y, Chen C, Wang X, Yu SH. *J Hazard Mater*, 2016, 313: 253–261
- 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]
- Fei H, Han CS, Robins JC, Oliver SRJ. *Chem Mater*, 2013, 25: 647–652
- Wang Y, Liu W, Bai Z, Zheng T, Silver MA, Li Y, Wang Y, Wang X, Diwu J, Chai Z, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5783–5787
- Getman RB, Bae YS, Wilmer CE, Snurr RQ. *Chem Rev*, 2011, 112: 703–723
- Liu W, Dai X, Bai Z, Wang Y, Yang Z, Zhang L, Xu L, Chen L, Li Y, Gui D, Diwu J, Wang J, Zhou R, Chai Z, Wang S. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3911–3921
- Zhu K, Chen C, Xu H, Gao Y, Tan X, Alsaedi A, Hayat T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6795–6802
- Maurin G, Serre C, Cooper A, Férey G. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3104–3107
- Zheng T, Yang Z, Gui D, Liu Z, Wang X, Dai X, Liu S, Zhang L, Gao Y, Chen L, Sheng D, Wang Y, Diwu J, Wang J, Zhou R, Chai Z, Albrecht-Schmitt TE, Wang S. *Nat Commun*, 2017, 8: 15369
- Fei H, Bresler MR, Oliver SRJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11110–11113
- Li JQ, Gong LL, Feng XF, Zhang L, Wu HQ, Yan CS, Xiong YY, Gao HY, Luo F. *Chem Eng J*, 2017, 316: 154–159
- Zhang L, Wang LL, Gong LL, Feng XF, Luo MB, Luo F. *J Hazard Mater*, 2016, 311: 30–36
- Yin N, Wang K, Xia Y, Li Z. *Desalination*, 2018, 430: 120–127
- Zhu K, Lu S, Gao Y, Zhang R, Tan X, Chen C. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 1726–1735
- Wu XL, Wang L, Chen CL, Xu AW, Wang XK. *J Mater Chem*, 2011, 21: 17353–17359
- Chen H, Lin J, Zhang N, Chen L, Zhong S, Wang Y, Zhang W, Ling Q. *J Hazard Mater*, 2018, 345: 1–9
- Jiang Z, Li Z, Qin Z, Sun H, Jiao X, Chen D. *Nanoscale*, 2013, 5: 11770–11775
- Yang W, Bai ZQ, Shi WQ, Yuan LY, Tian T, Chai ZF, Wang H, Sun ZM. *Chem Commun*, 2013, 49: 10415–10417

- 30 Zou Y, Wang X, Wu F, Yu S, Hu Y, Song W, Liu Y, Wang H, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 5: 1173–1185
- 31 Gao Y, Ren X, Tan X, Hayat T, Alsaedi A, Chen C. *J Hazard Mater*, 2017, 335: 56–65
- 32 Jiang HL, Tsumori N, Xu Q. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10001–10006
- 33 Wang Y, Fang Z, Kang Y, Tsang EP. *J Hazard Mater*, 2014, 275: 230–237
- 34 Yu B, Bian H, Plank J. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71: 468–472
- 35 Hsieh ZL, Lin MC, Uan JY. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1880–1889
- 36 Yaumi AL, Bakar MZA, Hameed BH. *Energy*, 2017, 138: 776–784
- 37 Li M, Sun Y, Liu H, Chen T, Hayat T, Alharbi NS, Chen C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5493–5502
- 38 Li J, Li X, Hayat T, Alsaedi A, Chen C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11496–11503
- 39 Zhu H, Wu J, Fang M, Tan L, Chen C, Alharbi NS, Hayat T, Tan X. *RSC Adv*, 2017, 7: 36231–36241
- 40 Chen L, Zhao D, Chen S, Wang X, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 472: 99–107
- 41 Zhang Z, Liu J, Cao X, Luo X, Hua R, Liu Y, Yu X, He L, Liu Y. *J Hazard Mater*, 2015, 300: 633–642
- 42 Zhu L, Sheng D, Xu C, Dai X, Silver MA, Li J, Li P, Wang Y, Wang Y, Chen L, Xiao C, Chen J, Zhou R, Zhang C, Farha OK, Chai Z, Albrecht-Schmitt TE, Wang S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14873–14876
- 43 Li Y, Yang Z, Wang Y, Bai Z, Zheng T, Dai X, Liu S, Gui D, Liu W, Chen M, Chen L, Diwu J, Zhu L, Zhou R, Chai Z, Albrecht-Schmitt TE, Wang S. *Nat Commun*, 2017, 8: 1354
- 44 Sun Y, Wu ZY, Wang X, Ding C, Cheng W, Yu SH, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 4459–4467
- 45 Li Y, Wang J, Li Z, Liu Q, Liu J, Liu L, Zhang X, Yu J. *Chem Eng J*, 2013, 218: 295–302
- 46 Li Z, Chen F, Yuan L, Liu Y, Zhao Y, Chai Z, Shi W. *Chem Eng J*, 2012, 210: 539–546
- 47 Liu H, Zhu Y, Xu B, Li P, Sun Y, Chen T. *J Hazard Mater*, 2017, 322: 488–498
- 48 Pan S, Zhang Y, Shen H, Hu M. *Chem Eng J*, 2012, 210: 564–574
- 49 Zhao D, Gao X, Chen S, Xie F, Feng S, Alsaedi A, Hayat T, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 524: 129–138
- 50 Li L, Hui KS, Hui KN, Cho YR. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19687–19696
- 51 Zou Y, Wang X, Ai Y, Liu Y, Li J, Ji Y, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 3658–3667
- 52 Manos MJ, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16441–16446
- 53 Li B, Bai C, Zhang S, Zhao X, Li Y, Wang L, Ding K, Shu X, Li S, Ma L. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23788–23798
- 54 Sun Y, Shao D, Chen C, Yang S, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9904–9910
- 55 Rosi NL, Kim J, Eddaoudi M, Chen B, O’Keeffe M, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1504–1518

Enhanced removal of uranium(VI) from aqueous solution by a novel LDH@MOF-76 composite

Zhimin Lv^{1,2}, Shimin Yang¹, Lei Chen^{1*}, Yucheng Li³, Changlun Chen^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China

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

³ School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

*Corresponding authors (email: chenleily7612@163.com; clchen@ipp.ac.cn)

Abstract: In this article, LDH@MOF-76 composite was successfully prepared by using a hydrothermal method and applied for the sorption of U(VI) from aqueous solution. The as-prepared composite displayed a typical porous and rod-like structure. The sorption performance of LDH@MOF-76 toward U(VI) was investigated by batch experiments. The results indicated that the LDH@MOF-76 could rapidly and effectively remove U(VI) from aqueous solution, with an excellent sorption capacity (433.91 mg/g), which is much higher than pure LDH (107.21 mg/g) and MOF-76 (269.14 mg/g). The high sorption capacity of the LDH@MOF-76 toward U(VI) resulted from the special one-dimensional channels of MOF-76 and the electrostatic attraction between U(VI) and LDH@MOF-76. Regeneration experiments revealed the LDH@MOF-76 had a good recycle performance. Based on the zeta potential and XPS analysis, the possible mechanism of U(VI) sorption involved the surface complexation and electrostatic attraction. In addition, the intraparticle diffusion model provided a good explanation for the sorption process. In summary, LDH@MOF-76 material can be a promising material to efficiently remove U(VI) from aqueous solution.

Keywords: LDH@MOF-76, U(VI), sorption, environmental remediation

doi: [10.1360/N032018-00112](https://doi.org/10.1360/N032018-00112)