层状双金属氧化物材料对放射性核素的去除研究

王祥学¹, 庞宏伟², 吴忆涵², 于淑君^{2*}, 宋刚³, 马宵颖¹, 许佩瑶¹

1. 华北电力大学环境科学与工程系, 保定 071003

2. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

3. 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: sjyu@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-06; 接受日期: 2018-07-25; 网络版发表日期: 2018-10-31

中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 2018MS114, 2018ZD11)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: GZDX2017K001)资助项目

摘要 层状双金属氧化物材料(LDHs)作为最常见的二维材料, 在环境污染治理领域展现出巨大的优势. LDHs具有来源广泛、易于制备、较大的表面积、可调控的化学结构、环境友好等优点, 最近几年其改性材料多用于放射性核素的高效去除. 本文介绍了常用的LDHs材料及其衍生物的制备方法以及它们在放射性核素处理方面的应用及其相互作用机制, 最后对LDHs材料的应用和挑战给出了个人见解. 本综述为高效去除放射性核素的LDHs材料的设计指明了方向, 为放射性核素的高效处理处置提供了新材料.

关键词 双金属氧化物材料, 放射性核素, 吸附, 分析表征, 作用机理

1 引言

随着现代工业的快速发展, 环境生态系统和人类健康受到各种污染物的严重威胁, 如有机污染物、重金属和放射性核素. 在环境生态学的前沿领域, 因为环境效应的广泛出现, 污染处理已经成为首要问题^[1,2]. 作为环境友好的新能源, 核能在解决能源危机中经常被提及, 近年来因其满足基本能源需求和缓解能源压力的能力而受到关注. 然而, 核能的广泛使用和利用将不可避免地产生放射性污染, 从而导致不同程度的环境污染和潜在的毒性作用^[3~5]. 因此, 迫切需要开发高效和环保的吸附剂来去除水溶液中的放射性核素.

迄今为止, 各种常规的和现代的技术, 如化学沉

淀^[6,7]、离子交换^[8,9]、膜分离^[10,11]和吸附^[12~14]等被广泛用于放射性核素的分离浓缩和处理处置. 其中, 吸附技术受到了越来越多的关注, 由于具有高效、通用和易于操作的技术, 可以去除痕量的放射性核素. 其中, 吸附效果的高低取决于所选用的吸附剂材料. 各种各样的吸附剂材料被用于放射性核素的去除, 包括黏土矿物材料^[15,16]、碳基纳米材料^[17~19]、金属有机骨架材料^[20~22]和零价铁材料^[23,24]等. 黏土矿物具有自然界广泛存在且环境友好的优势, 但是去除速率和去除效果较差; 碳基纳米材料(如石墨烯材料和碳纳米管材料)虽然具有丰富的官能团和较好的去除效果, 但是其制备成本较高、制备过程复杂且易对环境产生二次污染; 最近金属有机骨架材料和零价铁材料被用于污染物的高效去除, 但是它们的性质不稳定, 受周围环境

引用格式: Wang X, Pang H, Wu Y, Yu S, Song G, Ma X, Xu P. Removal of radionuclides by layered double hydroxides materials. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 2~11, doi: [10.1360/N032018-00133](https://doi.org/10.1360/N032018-00133)

干扰较大. 相比之下, 层状双金属氧化物材料(LDHs)具有来源广泛、层状结构可控、易于宏观调控、环境友好等优势, 而被用于放射性核素的去除^[25~28].

LDHs作为典型的阴离子分层结构化合物, 由带正电荷的主板和层间阴离子组成, 它们是由非共价键相互作用组合而成的^[29]. 通常, LDHs被表示为 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}]^{x-} \cdot mH_2O$ (M^{II} 和 M^{III} 分别代表二价和三价金属阳离子; A^{n-} 代表层间阴离子; x 是 $M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ 的摩尔比; m 是层间水分子的摩尔量, 其中二价金属阳离子包括 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Ca^{2+} ; 三价阳离子包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} ; 阴离子包括 Cl^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} . 但是, 单纯的LDHs存在耐酸性较差、层间距较小、表面官能团较少等缺陷^[30,31], 因此不同的物理化学方法如阴离子插层改性、表面等离子体修饰和复合材料改性等用于制备LDHs衍生物材料, 进而将其用于环境污染物的高效去除. 本课题组^[32]发现对苯二甲酸和均苯四羧酸改性的LDHs对苯胺的去除效果分别是单纯LDHs的1.7和2.5倍, 主要作用机理是氢键作用和静电作用. Zou等^[33,34]发现插层改性和高温煅烧改性的LDHs对氧化石墨烯和放射性核素U(VI)的去除能力显著提高, 主要原因是增加的层间距、增大的比表面积和丰富的表面结合位点.

鉴于LDHs材料在环境治理领域的优势以及放射性核素污染治理的迫切性, 且基于LDHs材料及其衍生材料的吸附性能、相互作用机理和应用的总结仍然很少. 因此, 本综述的主要目的是对基于LDHs的材料及其在水溶液中去除放射性核素的应用进行系统概述. 首先, 我们重点介绍了LDHs材料的制备和改性方法, 然后介绍了LDHs基材料在水溶液中去除放射性核素的应用. 在此基础上, 对不同环境条件(pH、离子强度、温度和接触时间)的影响进行了总结, 最后简要介绍了放射性核素的相互作用机理和简明的结论. 该综述的总结将为制造高效的LDHs基吸附剂提供有用的指南, 并为阐明放射性核素在LDHs材料上的吸附行为提供关键线索.

2 LDHs基材料的制备

在过去的几年中, 各种方法包括水热法^[35,36]、共沉淀^[37]和机械化学合成^[38]等, 成功地制备了许多具有

不同形态的LDHs材料. 为了全面了解LDHs, 本节简要概述了LDHs的制备方法.

2.1 水热法

水热法是制备LDHs的基本方法, 主要是利用高压反应釜产生的压力来控制阴阳离子的分布而带来结晶材料的生长. 通过控制反应温度和反应时间, 可以制备不同的形态、形貌和维度的LDHs材料. Wang等^[39]通过水热法制备了不同反应温度(0~400℃)和不同压力(0~240 bar, 1 bar=10⁵ Pa)下的LDHs材料. X射线衍射(X-Ray diffraction, XRD)分析表明, 75~250℃温度和50~240 bar压力下LDHs的晶型没有变化, 证明LDHs具有较强的耐温和耐压性能. 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)表明高温和高压利于LDHs材料的形成, 温度对LDHs形貌的影响更明显. 扫描电子显微镜和X射线能谱(scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray, SEM-EDX)分析表明, 随着温度从75℃升高到150℃, Ca/Al比例从1.6缓慢增加到1.8, 但是当温度从250℃升高到400℃, Ca/Al比例突然降低为1.06. 大量研究证明, 水热法是一种简单高效的、可大规模商业应用的制备LDHs材料的方法, 通过控制温度、压力和反应时间可以得到不同形貌、尺寸、粒径分布和表面积的LDHs材料^[32,35,36].

2.2 共沉淀法

共沉淀法是制备LDHs材料的传统方法. 在一个典型的共沉淀过程中, 带有阳离子的基底被浸没在两种金属盐的混合溶液中, 随后在基底上发生沉淀反应, 最终结晶成核形成LDHs^[37]. 众所周知, pH是共沉淀反应成功的关键. Crepaldi等^[40]发现相比于改变pH, 恒定pH条件下制备的LDHs具有更高的结晶性、更大的表面积、可控的形貌、均匀的分布等特性.

2.3 机械化学合成法

在高能球磨机中, 通过直接研磨前驱体(金属盐和碱)来制备LDHs. 于洪波等^[38]采用机械化学合成法制备了具有高结晶度和同质形态学特征的LDHs. 然而, 这种方法的局限性在于 $Al(OH)_3$ 杂质也存在于产品中, 这进一步影响了LDHs的纯度. 另外, 其他方法也可合成LDHs材料, 如微波、声波降解和离子交换等.

2.4 改性方法

在过去的几十年里, LDHs及其衍生物在环境治理领域引起了极大的关注. 单纯的LDHs材料具有耐酸性差、吸附能力差、官能团少等缺陷. 因此, 科学家们在LDHs材料改性方面做了巨大努力, 如阴离子插层^[41,42]、表面修饰^[43,44]、煅烧^[30,45]和复合材料^[29,46]等方法, 在获得多功能LDHs材料和应用LDHs材料作为高性能吸附剂方面取得了巨大进展.

表面修饰是一种常用的提高材料表面官能团的方法. 如图1(a)所示, Li等^[35]为了提高单纯LDHs的回收利用率和吸附效率, 制备了磁性多巴胺改性的LDHs (MPL)并将其用于水溶液中重金属离子和有机污染物的去除. MPL对Cu(II)的去除能力是单纯LDHs的近4倍. 傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X射线光电子能谱(X-ray photo-

electron spectroscopy, XPS)和元素mapping发现MPL较高的去除能力主要是由于其表面含有丰富的官能团如羟基、酚羟基、亚胺和胺基, 这些官能团可以和重金属离子形成很强的配位作用.

阴离子插层是一种提高LDHs材料层间距和表面积常用的方法. 如图1(b)所示, Yu等^[32]通过一步水热法制备了对苯二甲酸和均苯四羧酸改性的LDHs材料(分别命名为TAL和PAL). SEM表征发现TAL和PAL具有更明显的片层结构. XRD分析发现改性之后的LDHs层间距由0.771 nm增大为0.956 nm. 比表面积(BET)分析发现LDH、TAL和PAL的表面积分别为6.7、24.3和43.2 m²/g. FTIR和XPS分析发现改性之后的LDHs含有更多的含氧官能团.

煅烧方法被认为是最简单的提高LDHs表面缺陷的方法. 在一定温度下煅烧的LDHs (LDO)在水溶液中能保持“记忆效应”. 基于不同的煅烧温度, 煅烧过程可以分为4个阶段: 脱水过程、脱羟基过程、分解阴离子过程和氧化重组. Zou等^[34]制备了不同温度下煅烧的LDHs (Ca-Mg-Al-LDO_x, x表示200、300、400、500和600 °C)并将其用于水溶液中放射性核素U(VI)的去除. 结果发现吸附能力为Ca-Mg-Al-LDO₅₀₀ (486.8 mg/g) > Ca-Mg-Al-LDO₆₀₀ (373.4 mg/g) > Ca-Mg-Al-LDO₄₀₀ (292.5 mg/g) > Ca-Mg-Al-LDO₃₀₀ (260.0 mg/g) > Ca-Mg-Al-LDO₂₀₀ (223.5 mg/g) > Ca-Mg-Al-LDH (132.5 mg/g).

多种功能材料利用协同效应来制备得到复合材料也是提高LDHs材料性质的一种常用方法. 如图1(c)所示, Zou等^[47]通过一步水热法, 采用层状的氮化碳(C₃N₄)和棒状的LDHs制备了棉花状的g-C₃N₄@Ni-Mg-Al-LDH复合材料, 并将其用于放射性核素U(VI)的去除. 结果表明, 制备的复合材料含有大量的金属-氧官能团(Mg-O、Al-O和Ni-O)和非金属官能团(O-C=O、C-O-C、C-O、C-C和-NH₂/-NH-/=N-). U(VI)在g-C₃N₄@Ni-Mg-Al-LDH上的最大吸附量(99.7 mg/g)是Ni-Mg-Al-LDH(59.8 mg/g)的近1.5倍, 是g-C₃N₄ (31.1 mg/g)吸附能力的3倍.

图1 (a) 磁性多巴胺改性的LDHs(MPL)的合成示意图^[35]; (b) 对苯二甲酸和均苯四羧酸改性的LDHs材料(TAL和PAL)的合成示意图^[32]; (c) 棉花状的g-C₃N₄@Ni-Mg-Al-LDH复合材料的合成示意图^[47] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic illustration of the approach used for the preparation of the magnetic polydopamine decorated with Mg-Al LDH (MPL) [35]. (b) Schematic illustration of the approach used for the preparation of the terephthalic acid and pyromellitic acid intercalated LDH (named as TAL and PAL) [32]. (c) The synthesis procedure of cotton-like g-C₃N₄@Ni-Mg-Al-LDH [47] (color online).

3 LDHs基材料在放射性核素去除方面的应用

放射性元素铀(U(VI))、钚(Eu(III))、锶(Sr(II))、锝(Tc(IV))和镅(Am(III))等具有辐射损伤大、持续累

积性、毒性高和蜕变性等危害, 对人类健康和环境稳定性造成潜在威胁^[3,48,49]. 因此, 需要在它们排放到自然界之前对其进行高效处理处置. 以下通过宏观吸附实验、模型分析、先进光谱分析和理论计算4个方面描述LDHs材料在放射性核素处理方面的应用.

3.1 宏观吸附实验

宏观吸附实验是最直观的反应吸附剂材料与污染物之间作用的途径, 能够通过宏观的去除效果得到二者之间的反应速率和最大吸附量等参数^[50]. 据我们所知, 最早使用LDHs材料去除放射性核素的报告可以追溯到20世纪90年代. 1996年, Kang等^[51]提出LDHs去除 TcO_4^- 和 ReO_4^- 的主要作用机制是离子交换. 从此之后, 进一步改进和提高LDHs对放射性核素的吸附能力和深入了解它们之间的相互作用机理成为这一领域的研究焦点.

溶液pH不仅可以影响吸附剂材料的表面性质, 而且会影响放射性核素的物种分布, 进而影响二者之间的相互作用. 如图2(a)所示, Yu等^[14]研究了pH和离子强度对U(VI)在GO@LDH上去除行为的影响. 在pH 3.0~7.0范围内, 随着pH增加去除率逐渐增大, 之后保持较高的去除率, 在pH>9.0之后去除率微微下降. 基于图2(b)中U(VI)的物种分布可以发现, 在pH<6.0时, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 和 UO_2^{2+} 是U(VI)主要物种形态. 因此, 酸性条件下较差的去除率主要是由于正电荷U(VI)与正电荷材料表面之间的静电斥力. 此外, 酸性条件下 H^+ 和 Na^+ 也会与U(VI)竞争材料表面的有限结合位点. pH 7.0~9.0范围较高的去除率主要是由于强的表面配位和静电引力. pH>9.0时, U(VI)主要以负电荷 $(\text{UO}_2)(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $(\text{UO}_2)(\text{OH})_4^{2-}$ 形式存在, 因此静电斥力降低了U(VI)的吸附量. 此外, 我们发现离子强度对放射性核素的去除没有影响. 通常, 离子强度会影响双电层的厚度, 进而改变外层电荷的强度和结合能力. 外层表面配位受离子强度的影响较大, 而内层配位不受离子强度的影响^[12]. 因此, U(VI)在GO@LDH上去除主要受内层表面配位控制.

反应时间是判断放射性核素去除速率的关键因素^[52]. 反应时间对U(VI)在碳球(CS)、LDH和CS@LDH上去除如图2(c)所示, 去除效率随着时间的增加快速增大, 分别在6、8和3 h达到反应平衡, 且

图 2 (a) pH与离子强度对U(VI)在GO@LDH上去除行为的影响^[14]; (b) 不同pH下U(VI)的物种分布^[14]; 反应时间对CS、LDH和CS@LDH去除U(VI)的影响(c)以及拟二阶动力学方程拟合情况(d)^[53]; U(VI)在Ca-Mg-Al-LDH (e)和Ca-Mg-Al-LDO₃₀₀ (f)上的吸附等温线^[34] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Effect of pH and ionic strength on U(VI) adsorption onto GO@LDH [14]; (b) relative proportion of U(VI) species as a function of pH in 0.01 M NaNO₃ solution [14]; (c) adsorption kinetics of U(VI) on CS, LDH, and CS@LDH, respectively; (d) Pseudo-second order kinetic plots of U(VI) [53]; adsorption isotherms of U(VI) on Ca-Mg-Al-LDH (e) and Ca-Mg-Al-LDO₃₀₀ (f) [34] (color online).

最大去除率分别为40%、30%和60%^[53]. CS@LDH较高的去除率主要是由于其表面的金属-氧官能团和非金属氧官能团之间的协同效应. 为了进一步研究二者之间的作用机制, 采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型进行数据拟合, 结果发现拟二级动力学更加符合吸附过程(图2(d)), 表明二者之间的作用主要是化学作用而非物理作用.

温度也是影响吸附行为的一个重要因素, 包括吸附率、吸附容量和整个系统能量的变化^[54]. 对吸附等温线的模型分析, 可以评价吸附机理, Langmuir、Freundlich、Brunauer-Emmett-Teller、Redlich-Peterson、Dubinin-Radushkevich (D-R)、Temkin、Toth、Koble-Corrigan、Sips、Flory-Huggins和Radke-Praus-

nitz等吸附等温线模型可以从不同角度分析放射性核素与LDHs材料的界面作用机理, 如Langmuir模型表明吸附是单分子层均匀吸附. 如图2(e, f)分别展示了U(VI)在Ca-Mg-Al-LDH和Ca-Mg-Al-LDO₃₀₀上的吸附等温线, 拟合结果发现吸附过程符合Sips等温线, 表明低浓度时是多层吸附, 高浓度时是单分子层吸附^[34]. Yao等^[26]发现U(VI)在LDO上的最大吸附量为237.6 mg/g, 吸附过程符合Langmuir模型, 表明去除过程是单分子层均匀吸附. 表1总结了不同的放射性核素在LDHs材料上的吸附性质. 不同的LDHs材料对放射性核素表现出了不同的吸附能力, 这与周围环境条件、吸附剂本身的结构性质以及吸附质性质相关. 此外, 与其他常用吸附剂如黏土矿物、石墨烯材料、新型纳米材料相比, LDHs材料也展现出较好的吸附量和去除效率, 这主要归因于其大的层间距、表面积、化学性质可调等优势. 广泛研究表明LDHs材料在放射性废水的处理方面展现了优异的性能, 能够作为核废料的潜在处理材料.

为了进一步阐明吸附机制, 热力学参数如吉布斯自由能变化(ΔG , kJ/mol)、标准焓变(ΔH , kJ/mol)和标准熵变(ΔS , J/(K mol))通过吸附等温线得到以了解热

力学性质. 其中, ΔG 的负值, 表明吸附过程是吸热反应. ΔH 的正值反映了该过程时自发进行的. 此外, ΔS 的正值表明固体-液体界面的随机性增加^[55]. 一般来说, 大多数LDHs材料的去除过程都是自发进行的吸热反应.

3.2 模型分析

表面络合模型(surface-complexation models, SCMs)是采用一种平衡方程来描述分子水平的吸附行为, 对纳米吸附剂的表面电荷特性进行预测和解释^[56,57]. SCMs是根据以下3个假设来获得给定反应的热力学参数: (1) 吸附主要发生在材料表面配体结合位点; (2) 吸附反应符合质量守恒定律; (3) 表面电荷分布来自于表面配位反应^[58,59].

最具代表性的SCMs包括扩散层模型(diffuse layer model, DLM)、恒电容模型(constant capacitance model, CCM)、三层模型(triple layer model, TLM)和基本斯特恩模型(basic Stern model, BSM). 作为最简单的模型之一, DLM通常用于研究吸附机制. Linghu等^[60]使用DLM拟合得到的U(VI)在LDH和LDH/GO复合材料表面的界面作用分别如图3(a, b). DLM可以很好地拟

表1 层状双金属氧化物材料对放射性核素的去除及作用机理

Table 1 The removal of radionuclides by layered double hydroxides materials and interaction mechanisms

吸附剂	放射性核素	m/V (g/L)	pH	T (K)	$Q_{\max}$ (mg/g)	作用机理	参考文献
GO@LDH	U(VI)	0.22	4.5	298	159.7	内层配位和静电作用	[14]
LDO	U(VI)	0.1	5.0	298	237.6	表面配位、沉淀和离子交换	[26]
LDO/carbon dots	U(VI)	0.1	5.0	298	354.2	表面配位、沉淀和离子交换	
SiO ₂ @LDH	U(VI)	0.3	5.0	298	303.1	表面配位	[27]
Ca/Al LDH-GI	U(VI)	0.1	5.0	298	266.5	外层配位和静电作用	[31]
Ni/Al LDH-GI	U(VI)	0.1	5.0	298	142.3	内层配位与静电作用	[34]
Ca-Mg-Al LDO	U(VI)	0.1	5.0	298	373.4	表面配位和静电作用	
Ca-Al-LDH	U(VI)	—	4.0	298	54.8	离子交换	[41]
CaTiO _x	U(VI)	0.1	5.0	293	241.7	内层配位	[45]
CaAlO _x	U(VI)	0.1	5.0	293	258.3	内层配位	
MgAl-LDH/GO	Sr(II)	1.0	6.0	298	7.9	表面配位和离子交换	
MgAl-LDH/C	Sr(II)	1.0	6.0	298	1.0	表面配位	[37]
MgAl-LDH/GO	Se(VI)	1.0	6.0	298	62.2	离子交换	
MgAl-LDH/C	Se(VI)	1.0	6.0	298	48.0	离子交换	
Gly-LDH	Se(VI)	0.5	5.0	298	208.6	静电作用和离子交换	[42]
PDA@MgAl-LDH	Eu(III)	0.2	4.5	298	142.9	表面配位	[48]

图 3 DLM模型拟合U(VI)在LDH (a)和LDH/GO (b)复合材料上的微观物种作用情况^[60] (网络版彩图)

Figure 3 Surface complexation modeling of U(VI) on LDH (a) and LDH/GO (b) under different pH conditions^[60] (color online).

合U(VI)在LDH和LDH/GO复合材料上的吸附过程, 去除过程主要是阳离子交换位点(X_2UO_2)和两个内层络合位点($SOUO_2^+$ 和 $SOUO_2(CO_3)_2^{3-}$)发挥作用. 如图3所示, U(VI)在LDH和LDH/GO复合材料上的微观物种作用结果如下: pH<4.0时主要是 X_2UO_2 物种, 4.0<pH<6.0范围主要是 $SOUO_2^+$ 物种, pH>6.0之后主要是 $SOUO_2(CO_3)_2^{3-}$ 物种. 表面络合模型的结果表明, 对LDH和LDH/GO复合材料在pH<4.0上的吸附是阳离子交换, 在pH>5.0后的吸附是内层表面配位.

据我们所知, 利用SCMs对LDHs材料与放射性核素之间微观作用机制研究较少. 鉴于LDHs材料在放射性核素处理领域的前景和SCMs在微观作用机理研究方向的重要性. 我们相信, 未来在此领域会有越来越多的研究, 为LDHs与放射性核素的宏观作用提供微观理论支撑.

3.3 先进光谱分析

先进光谱分析技术如X射线吸收精细结构光谱(X-ray absorption fine structure, XAFS)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等, 可以在微观分子水平上给出材料表面官能团与放射性元素之间相互作用的配位和电子转移等信息, 对深入研究放射性核素与LDHs材料的界面结合性质具有重要的指导意义^[61].

XAFS包括X射线吸收近边结构光谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)和扩展X射线吸收精细结构光谱(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS), 可以在分子水平上给出配位数、键长等微观结构信息^[62,63]. Re(VII)与纳米零价铁(NZVI)、

LDH和NZVI/LDH之间相互作用的XAFS如图4(a, b)所示^[43]. 对于Re(VII), Re-O键位于~1.4 Å; 对于Re(IV), Re-O键位于~1.4 Å, Re-Re键位于~2.2 Å. 对于Re(VII)-LDH, 只在~1.4 Å出现一个典型峰, 表明Re(VII)在LDH表面只发生了吸附作用. 而Re(VII)-NZVI/LDH在~1.4和~2.2 Å各出现一个典型峰, 表明Re(VII)在NZVI/LDH表面发生了吸附和还原作用, 反应产物为 ReO_2 .

XPS技术可以对表面和近表面的放射性核素提供氧化/还原态、配位模式、功能基团络合等方面的信息. Yao等^[26]采用XPS光谱分析技术研究了U(VI)与LDO和LDO-C之间的相互作用, 拟合结果如图4(c, d)所示. 根据拟合分析结果得到U(VI)在LDO和LDO-C上的去除主要受静电作用、表面配位作用和离子交换作用, 具体如下:

图 4 Re(VII)与纳米零价铁(NZVI)、LDH和NZVI/LDH之间相互作用的XANES (a)和EXAFS分析(b)^[43]; (c) U(VI)与LDO和LDO-C之间相互作用的XPS波谱; (d) U 4f的高分辨XPS波谱^[26] (网络版彩图)

Figure 4 (a) XANES and (b) EXAFS spectra of reference samples and reacted samples of Re(VII) immobilized onto LDH, NZVI and NZVI/LDH, respectively^[43]. (c) XPS spectra of LDO and LDO-C samples before and after U(VI) adsorption; (d) XPS high resolution spectra of U 4f^[26] (color online).

通常, 每个表征技术都有各自的优缺点, 如XPS技术可以定量分析元素组成, 但是需要在真空条件下操作, 有可能改变样品的性质. XAFS技术可以检测近邻原子的氧化态、配位数等关键信息, 但是无法区分原子能相差较小的原子(C、N、O或S, Cl、Mn或Fe). FTIR技术能够灵敏地检测官能团和极性键, 但是不能定量检测, 灵敏度较低^[56,64]. 因此, 常用多种表征技术相结合来系统研究放射性核素与LDHs之间的微观作用机制. 此外, 除了上述技术之外, X射线衍射、拉曼光谱、SEM-Mapping等技术也常用来研究放射性核素在LDHs材料上的去除行为.

3.4 理论计算

最近, 理论计算越来越多地被用来与宏观实验、光谱分析结合研究吸附剂材料与放射性核素之间的微观结构关系^[65-67]. 密度泛函理论(DFT)是一种模拟原子水平吸附过程的有效方法, 用于揭示深层作用机制. 通过理论建模可以得到键长、键角和结合能以及系统电荷密度, 进而反应整个系统的稳定性和反应进程^[54,68]. Zou等^[31]采用DFT理论计算以VASP为工具计算了U(VI)与不同LDHs材料作用的吸附能和微观结构. LDHs- UO_2^{2+} 络合物的最佳结构如图5所示, 其中Ni/Al LDHs- UO_2^{2+} 络合物模型中的U-O键距为~2.345 Å, 较同等条件下的Ca/Al LDHs- UO_2^{2+} 络合物模型(~2.181 Å)更大, 表明在Ca/Al LDHs- UO_2^{2+} 络合体系中存在更强的静电作用力. Ni/Al LDHs- UO_2^{2+} 络合物和Ca/Al LDHs- UO_2^{2+} 络合物之间作用的结合能分别为3.11和4.00 eV, 与上述结果相一致.

分子动力学模拟可以提供吸附反应过程中材料与放射性核素之间不同时间节点下相互作用的位置、键能、结合方式等微观信息^[69,70], 分子动力学模拟已经应用于碳材料与有机污染物、气体分子、重金属离子的吸附模拟过程, 但是对放射性核素的研究工作较少, 尤其是LDHs材料与放射性核素之间的研究未见报道. 随着计算能力的增强和重要性, 预计在这一领域会有很多相关的分子模拟计算.

图5 DFT拟合LDHs- UO_2^{2+} 络合物的最佳结构图^[31] (网络版彩图)

Figure 5 Optimized complexes for Ni/Al LDH interaction with UO_2^{2+} (upper-layer) and Ca/Al LDH interaction with UO_2^{2+} (sublayer) ^[31] (color online).

4 结论与展望

本文系统总结了LDHs材料的制备及其在放射性核素去除领域的应用. LDHs材料独特的物理化学性质, 层间结构可控性、来源广泛、表面官能团可控性等, 在放射性核素处理领域展现了巨大的潜能, 如去除速率快、吸附能力强和良好的再利用性等, 决定了LDHs材料在未来乏燃料后处理领域的广泛应用. LDHs材料对放射性核素的去除主要归因于表面官能团与放射性核素的配位作用, 层间阴离子与放射性核素的交换作用和静电作用等作用. 尽管LDHs材料在放射性污染治理领域表现出巨大的潜能, 但是仍然面临诸多挑战: (1) 在材料制备领域, LDHs材料仍然存在耐酸性差的缺陷, 因此继续开发改性方法来提高LDHs材料的环境稳定性和抗干扰性. (2) 自然界水体环境中成分复杂多变, 含有大量的金属阴阳离子和有机物等, 复杂环境下LDHs材料对放射性核素的去除仍需进一步研究. (3) 与其他纳米材料相比, LDHs材料仍然存在吸附速率较慢的缺点, 因此需进一步提高其吸附效率和吸附能力. (4) 微观作用机理研究力度不够, 需进一步将先进光谱技术、表面络合模型和理论计算尤其是分子动力学模拟相结合来研究微观作用机制. (5) LDHs材料吸附放射性核素之后的再处理、循环再利用性能和辐照稳定性需要进一步研究. 对于LDHs材料的实际应用具有重要的指导意义.

参考文献

- 1 Stern PC. *Science*, 1993, 260: 1897–1899
- 2 Catley-Carlson M. *Nature*, 2011, 473: 27–28
- 3 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]
- 4 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
- 5 Yang D, Wang X, Wang N, Zhao G, Song G, Chen D, Liang Y, Wen T, Wang H, Hayat T, Alsaedi A, Wang X, Wang S. *J Cleaner Produc*, 2018, 172: 2033–2044
- 6 Zou Y, Wang X, Khan A, Wang P, Liu Y, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7290–7304
- 7 Zhang T, Gregory K, Hammack RW, Vidic RD. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4596–4603
- 8 Zhang S, Li J, Wang X, Huang Y, Zeng M, Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22116–22125
- 9 Yu SJ, Liu Y, Ai YJ, Wang XX, Zhang R, Chen ZS, Chen Z, Zhao GX, Wang XK. *Environ Pollut*, 2018, 242, 1–11
- 10 Sun Y, Yang S, Sheng G, Guo Z, Tan X, Xu J, Wang X. *Separ Purif Tech*, 2011, 83: 196–203
- 11 Yu S, Wang X, Pang H, Zhang R, Song W, Fu D, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 333: 343–360
- 12 Pang H, Huang S, Wu Y, Yang D, Wang X, Yu S, Chen Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Inorg Chem Front*, 2018, 50
- 13 Wu YH, Pang HW, Yao W, Wang XX, Yu SJ, Yu Z, Wang XK. *Sci Bull*, 2018, doi: 10.1016/Jscib.2018.05.021
- 14 Yu S, Wang J, Song S, Sun K, Li J, Wang X, Chen Z, Wang X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 415–422
- 15 Yu S, Wang X, Chen Z, Tan X, Wang H, Hu J, Alsaedi A, Alharbi NS, Guo W, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 302: 77–85
- 16 Sun Y, Wu ZY, Wang X, Ding C, Cheng W, Yu SH, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 4459–4467
- 17 Yang D, Wang X, Song G, Zhao G, Chen Z, Yu S, Gu P, Wang H, Wang X. *Sci Bull*, 2017, 62: 1609–1618
- 18 Zhang C, Li X, Chen Z, Wen T, Huang S, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Sci China Chem*, 2018, 61: 281–293
- 19 Zhang C, Liu Y, Li X, Chen H, Wen T, Jiang Z, Ai Y, Sun Y, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 346: 406–415
- 20 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- 21 Li J, Liu Y, Wang X, Zhao G, Ai Y, Han B, Wen T, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 330: 1012–1021
- 22 Li X, Liu Y, Zhang C, Wen T, Zhuang L, Wang X, Song G, Chen D, Ai Y, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 336: 241–252
- 23 Chen H, Huang S, Zhang Z, Liu Y, Wang X. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560 (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]
- 24 Sheng G, Alsaedi A, Shammakh W, Monaqueel S, Sheng J, Wang X, Li H, Huang Y. *Carbon*, 2016, 99: 123–130
- 25 Huang S, Song S, Zhang R, Wen T, Wang X, Yu S, Song W, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11268–11279
- 26 Yao W, Wang X, Liang Y, Yu S, Gu P, Sun Y, Xu C, Chen J, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 332: 775–786
- 27 Yu S, Yin L, Pang H, Wu Y, Wang X, Zhang P, Hu B, Chen Z, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, doi: 10.1016/JceJ.2018.07.033
- 28 Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505
- 29 Song S, Yin L, Wang X, Liu L, Huang S, Zhang R, Wen T, Yu S, Fu D, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 338: 579–590
- 30 Yao W, Yu S, Wang J, Zou Y, Lu S, Ai Y, Alharbi NS, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 307: 476–486
- 31 Zou Y, Liu Y, Wang X, Sheng G, Wang S, Ai Y, Ji Y, Liu Y, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3583–3595
- 32 Yu SJ, Wang XX, Chen ZS, Wang J, Wang SH, Hayat T, Wang XK. *J Hazard Mater*, 2016, 321: 111–120
- 33 Zou Y, Wang X, Ai Y, Liu Y, Li J, Ji Y, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 3658–3667
- 34 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
- 35 Li J, Fan Q, Wu Y, Wang X, Chen C, Tang Z, Wang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 1737–1746
- 36 Wang J, Li Y, Chen W, Peng J, Hu J, Chen Z, Wen T, Lu S, Chen Y, Hayat T, Ahmad B, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 309: 445–453
- 37 Koilraj P, Kamura Y, Sasaki K. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10008–10018
- 38 Yu HB, Xu B, Bian LX, Gao H. *J Syn Cryst*, 2010, 39: 1292–1296 (in Chinese) [于洪波, 徐冰, 边令喜, 高宏, 人工晶体学报, 2010, 39: 1292–1296]

- 39 Wang Q, Tang Vi SY, Lester E, O'Hare D. *Nanoscale*, 2013, 5: 114–117
- 40 Crepaldi EL, Pavan PC, Valim JB. *J Braz Chem Soc*, 2000, 11: 64–70
- 41 Li Y, Wang J, Li Z, Liu Q, Liu J, Liu L, Zhang X, Yu J. *Chem Eng J*, 2013, 218: 295–302
- 42 Asiabi H, Yamini Y, Shamsayei M. *J Hazard Mater*, 2017, 339: 239–247
- 43 Sheng G, Tang Y, Linghu W, Wang L, Li J, Li H, Wang X, Huang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 268–276
- 44 Chen W, Xing J, Lu Z, Wang J, Yu S, Yao W, Asiri AM, Alamry KA, Wang X, Wang S. *Environ Chem Lett*, 2018, 16: 561–567
- 45 Hu Y, Wang X, Zou Y, Wen T, Wang X, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 316: 419–428
- 46 Zou Y, Wang X, Chen Z, Yao W, Ai Y, Liu Y, Hayat T, Alsaedi A, Alharbi NS, Wang X. *Environ Pollut*, 2016, 219: 107–117
- 47 Zou Y, Wang P, Yao W, Wang X, Liu Y, Yang D, Wang L, Hou J, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 330: 573–584
- 48 Zhu K, Lu S, Gao Y, Zhang R, Tan X, Chen C. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 1726–1735
- 49 Yang S Y, Wang X X, Chen Z S, Li Q, Wei B B, Wang X K. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗也, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦桦桦, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- 50 Hu Y, Zhao C, Yin L, Wen T, Yang Y, Ai Y, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 349: 347–357
- 51 Kang MJ, Rhee SW, Moon H. *Radiochim Acta*, 1996, 75: 169–174
- 52 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
- 53 Wang X, Yu S, Wu Y, Pang H, Yu S, Chen Z, Hou J, Alsaedi A, Hayat T, Wang S. *Chem Eng J*, 2018, 342: 321–330
- 54 Wang X, Fan Q, Yu S, Chen Z, Ai Y, Sun Y, Hobiny A, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 287: 448–455
- 55 Yin L, Wang P, Wen T, Yu S, Wang X, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Environ Pollut*, 2017, 226: 125–134
- 56 Tan X, Ren X, Chen C, Wang X. *Trends Anal Chem*, 2014, 61: 107–132
- 57 Tan L, Tan X, Mei H, Ai Y, Sun L, Zhao G, Hayat T, Alsaedi A, Chen C, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 236: 835–843
- 58 Ren XM, Yang ST, Tan XL, Chen CL, Wang XK. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1752–1759
- 59 Ding C, Cheng W, Wang X, Wu ZY, Sun Y, Chen C, Wang X, Yu SH. *J Hazard Mater*, 2016, 313: 253–261
- 60 Linghu W, Yang H, Sun Y, Sheng G, Huang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5608–5616
- 61 Sun Y, Zhang R, Ding C, Wang X, Cheng W, Chen C, Wang X. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 180: 51–65
- 62 Chisholm-Brause CJ, O'Day PA, Brown GE, Parks GA. *Nature*, 1990, 348: 528–531
- 63 Song W, Wang X, Chen Z, Sheng G, Hayat T, Wang X, Sun Y. *Environ Pollut*, 2018, 237: 228–236
- 64 Yao W, Wu Y, Pang H, Wang X, Yu S, Wang X. *Sci China Chem*, 2018, 61: 812–823
- 65 Gu P, Xing J, Wen T, Zhang R, Wang J, Zhao G, Hayat T, Ai Y, Lin Z, Wang X. *Environ Sci-Nano*, 2018, 5: 946–955
- 66 Yu S, Wang X, Yao W, Wang J, Ji Y, Ai Y, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3278–3286
- 67 Yu S, Wang X, Ai Y, Tan X, Hayat T, Hu W, Wang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5654–5662
- 68 Ai YJ, Liu Y, Lan WY, Jin JR, Xing JL, Zou YD, Zhao CF, Wang XK. *Chem Eng J*, 2018, 343: 460–466
- 69 Wang P, Yin L, Wang J, Xu C, Liang Y, Yao W, Wang X, Yu S, Chen J, Sun Y, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 326: 863–874
- 70 Klinkenberg A. *J Phys Chem*, 1955, 59: 1184

Removal of radionuclides by layered double hydroxides materials

Xiangxue Wang¹, Hongwei Pang², Yihan Wu², Shujun Yu^{2*}, Gang Song³, Xiaoying Ma¹, Peiyao Xu¹

¹ Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

² College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

³ Guangdong Provincial Key Laboratory of Radionuclides Pollution Control and Resources, Guangzhou 510006, China

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

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs), one of the most important two-dimensional layered compounds, have enabled massive developments in effective pollution treatments. Over the past few decades, their derivative materials have also applied to the efficient removal of radionuclides owing to the intrinsic advantages of their low cost, easy preparation, large surface areas, topological transformation, and environment-friendly. In this review, we give an overview of the recent advances in LDH-based nanomaterials, from a brief introduction to their preparation and modification methods to an overview of their application in the removal of radionuclides and an exploration of their underlying adsorption mechanisms. In the end, a summary and outlook are also briefly addressed. This review intends to provide deep insight into the design of high-performance LDH-based materials for the potential elimination of radionuclides from aqueous solutions during environmental pollution cleanup.

Keywords: layered double hydroxides (LDHs), radionuclides, adsorption, analytical characterization, interaction mechanism

doi: [10.1360/N032018-00133](https://doi.org/10.1360/N032018-00133)