



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003074

中图分类号 X703

文献标识码 A

向超, 张弓, 于洁, 等. Fe-Ni、Fe-Zr 水合氧化物的掺杂特征及其对 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 的吸附机制[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 8-19.

XIANG Chao, ZHANG Gong, YU Jie, et al. Doping characteristics of Fe-Ni and Fe-Zr hydroxides and their adsorption mechanisms towards aqueous  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{AsO}_4^{3-}$  anions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 8-19.

## Fe-Ni、Fe-Zr 水合氧化物的掺杂特征及其对 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 的吸附机制

向超<sup>1,2,3</sup>, 张弓<sup>2</sup>, 于洁<sup>1,2</sup>, 王洪杰<sup>1,\*</sup>, 付军<sup>3</sup>

1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083

2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 水质与水生态研究中心, 北京 100084

3. 中日环境友好保护中心, 北京 100029

第一作者: 向超(1987—), 男, 博士研究生。研究方向: 生态环境污染机制与修复技术。E-mail: [chaos618@163.com](mailto:chaos618@163.com)

\*通信作者: 王洪杰(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 生态环境污染修复。E-mail: [hongjiawang@bjfu.edu.cn](mailto:hongjiawang@bjfu.edu.cn)

**摘 要** 水中含氧阴离子的高效去除是水质净化领域的研究前沿和热点之一。以地球上含量丰富的、具有代表性的 3d 过渡金属 Fe、Ni 和前 4d 过渡金属 Zr 的金属盐为前驱物, 采用水热法, 制备了过渡金属的水合氧化物及 Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合水合氧化物, 并以磷酸根和砷酸根为目标污染物, 评价了这些过渡金属的水合氧化物及 Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合材料的吸附性能。结果表明: Fe-Ni 复合材料吸附性能优于单一材料, Fe-Zr 复合材料的吸附性能归因于 Zr 的本征吸附活性; 少量 Ni 或 Zr 的掺杂可显著调控过渡金属 d 电子态, Fe 和 Ni 在晶体晶格中相互掺杂形成 Fe-Ni 复合氧化物, 而 Fe-Zr 复合材料中 FeOH 和 ZrOH 以混合的晶粒形式存在。综合上述结果, Fe-Ni 和 Fe-Zr 水合氧化物不同的掺杂特征是造成复合吸附材料对含氧阴离子吸附效能差异的根本原因。

**关键词** 金属水合氧化物; 掺杂特征; 含氧阴离子; 吸附机制

含氧阴离子是水环境中广泛存在的对水生动植物及水生态产生重要影响的一些非金属离子及一些重金属离子的总称, 其统一的化学表示为 $\text{XO}_n^{m-}$ , 其中 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 是水环境中典型的含氧阴离子<sup>[1-4]</sup>。金属水合氧化物吸附剂材料, 如 $\text{FeOOH}$ <sup>[5-7]</sup>、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>[8-10]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[11]</sup>、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ <sup>[13-14]</sup>和 $\text{La}(\text{OH})_3$ <sup>[15]</sup>等, 因其具有高效的含氧酸阴离子吸附性能而受到广泛关注, 特别是近年来金属复合材料的增强吸附机制已成为环境材料领域的研究热点。与单一组分金属水合氧化物相比, 某些双金属及多金属复合材料拥有更好的含氧酸阴离子吸附性能<sup>[2, 16-27]</sup>。有研究<sup>[16, 20, 23, 27]</sup>表明, 这些金属复合材料对含氧阴离子吸附性能具有特定的最优金属比, 或通过物理混合物对比证实了金属复合材料的吸附增强特性<sup>[18]</sup>。前期对镧锆复合金属材料吸附研究提出金属离子掺杂电子结构调控增强吸附<sup>[28]</sup>, 但是金属复合材料的吸附增强机制尚待深入研究。另外, 通过对比研究发现, 上述材料中的镧(La)和锆(Zr)等前过渡金属材料表现出比铁(Fe)等后过渡金属更为突出的含氧阴离子吸附性

收稿日期: 2020-03-12; 录用日期: 2020-05-30

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110); 国家自然科学基金面上项目(51578067, 51778054, 51708543)

能, 而且这些过渡金属材料的含氧阴离子高效吸附特性在一些特定反应过程中蕴藏着潜在的规律, 如析氧反应 (OER) 和氧还原反应 (ORR) 等<sup>[29-31]</sup>。这些研究<sup>[29-31]</sup>提出, 过渡金属 3d 与 O2p 的  $\sigma^*$  反键轨道电子填充度, 即  $e_g$  描述符, 用以揭示过渡金属材料的 OER 和 ORR 电催化活性, 但过渡金属水合物的形成机制及其对含氧阴离子的作用机制仍待深入研究。本研究的主要目标为: 采用统一合成方法制备系列过渡金属水合氧化物及其复合材料; 研究过渡金属水合氧化物对典型含氧酸阴离子的吸附效能; 探讨过渡金属水合氧化物的形成机制和过渡金属水合氧化物及其复合材料对含氧阴离子的吸附机制, 以期后续过渡金属水合氧化物材料开发及其对含氧阴离子吸附过程及调控机制等研究提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料制备

过渡金属水合氧化物吸附材料是通过水热法制备的, 具体制备过程如下。选择  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  作为起始原料, 使用乙醇作为溶剂, 并加入环氧丙烷引发胶凝作用。在 60 °C 磁力搅拌下, 分别将 12 mmol 金属硝酸盐溶解在 80 mL 乙醇中, 用于获得金属硝酸盐溶液。澄清后, 将前体溶液冷却至室温, 定量吸取 0.024 mol 环氧丙烷溶液并在剧烈搅拌下缓慢加入所得到的金属硝酸盐溶液中。2 min 后, 将形成的透明溶液倒入 100 mL 聚四氟乙烯 (PTFE) 水热反应釜内胆中, 并转移到不锈钢高压釜中, 在自生压力下于 200 °C 进行溶剂热处理。20 h 后, 将高压釜缓慢冷却至环境温度。将所得的湿凝胶在 60 °C 下蒸发 48 h, 得到干凝胶, 然后先后分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤 3 次。将获得的沉淀物在 60 °C 下干燥 48 h, 然后研磨成细粉。根据样品合成过程中使用的金属盐命名样品, 即 FeOH、NiOH 和 ZrOH。Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合金属水合氧化物由相同方法制备, 其样品的命名是根据样品合成过程中的 Fe:Ni 或 Fe:Zr 的物质的量之比, 即 FN31、FN11、FN13 或 FZ31、FZ11、FZ13。材料制备及实验中所用试剂均为国药分析纯试剂。

### 1.2 吸附实验

吸附实验是通过将 0.01 g 吸附剂悬浮在 50 mL 去离子水中而进行的, P 浓度为 10~100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 As 浓度为 5~50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在实验前, 使用 1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 或 KOH 调节液将溶液 pH 调至 7.0±0.1, 然后将上述悬浊液放置在 (25±1) °C 恒温摇床中, 以 200  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速摇动 24 h。到达预定时间后, 通过电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定上清液中磷或砷的浓度。每个数据点分别做 3 次平行实验, 根据 Langmuir 吸附模型对所得实验数据进行拟合, 如式 (1) 所示。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  为吸附材料的吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为吸附参数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $C_e$  为平衡时体系中吸附质的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 表征方法

采用 SU8000 扫描电子显微镜 (SEM, 日本, 日立公司)、X' Pert PRO MPDX 射线衍射仪 (XRD, 德国, 布鲁克公司)、PHI 5600 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国, Physical Electronics 公司) 对反应前后的材料样品进行形貌、物相和表面元素形态分析。采用中科院高能物理研究所北京同步加速器辐射设施 (BSRF) 的 4B7B 线站对材料样品表面氧元素进行氧近边光吸收谱 (XAS) 分析。采用 iCAP8000 电感耦合等离子体光谱仪 (美国, 赛默飞公司) 对溶液中的磷和砷的浓度进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料的物相及形貌

合成的 FeOH、NiOH、ZrOH 及 Fe-Ni、Fe-Zr 复合材料的 SEM 和 XRD 图谱如图 1 和图 2 所示。

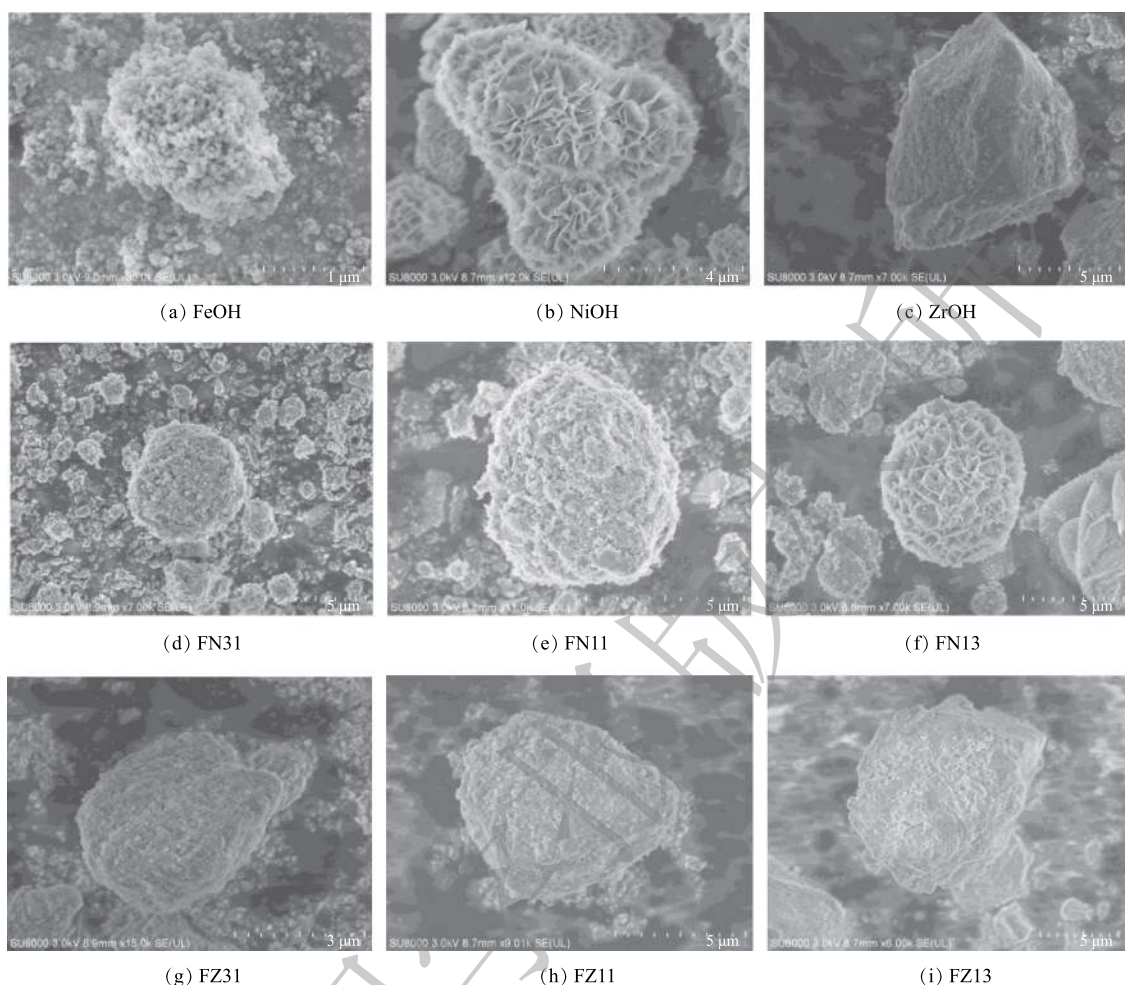


图1 FeOH, NiOH, ZrOH 及 Fe-Ni, Fe-Zr 复合材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the FeOH, NiOH, ZrOH and Fe-Ni, Fe-Zr composite materials

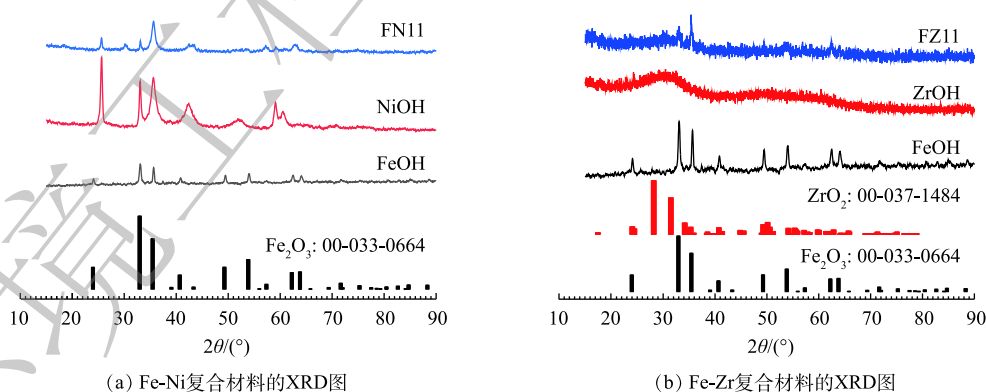


图2 Fe-Ni 及 Fe-Zr 复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the Fe-Ni and Fe-Zr composite materials

FeOH 材料呈纳米颗粒团簇状, 颗粒尺寸约为 100 nm, 颗粒聚集体尺寸可达数微米, 其结构松散、易脱落。FeOH 材料的 XRD 谱图与三方相  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (00-033-00664) 卡片比对吻合, 这说明所合成的 FeOH 材料为颗粒均匀且结构松散的铁氧化物。NiOH 材料呈纳米花瓣状, 其球状尺寸约为 1  $\mu\text{m}$ , 整体花簇状尺寸可达 5  $\mu\text{m}$  以上。NiOH 材料的 XRD 图谱显示, 其各衍射峰峰位置与 FeOH 材料

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )相近,这说明NiOH材料为镍的氧化物。前3个强衍射峰的位置相对于晶体相 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 后移,这进一步说明在相同晶格中Fe和Ni原子的电荷的差别<sup>[32-33]</sup>。此外,NiOH和FeOH材料的XRD衍射模式,即衍射峰强度比存在显著差异。在NiOH材料的XRD谱图中,位于 $24^\circ$ 附近的峰最强,而在FeOH材料中此峰的强度远远小于在 $33^\circ$ 附近的峰。XRD衍射模式的差异与晶体的晶面取向相关,这正是NiOH与FeOH材料的形貌不同的表现。ZrOH材料呈块状,结构密实,块形尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上。合成所得ZrOH材料的XRD谱图与 $\text{ZrO}_2(00-037-1484)$ 卡片比对吻合,其在大约 $30^\circ$ 及 $50^\circ\sim 60^\circ$ 处的大峰包,表明ZrOH材料为非晶态 $\text{ZrO}_2$ 相材料。

另外,由图1可知,复合金属水合氧化物的形貌结构存在一定的变化趋势。Fe-Ni复合金属水合氧化物的形貌从FN31的类似FeOH松散团簇状结构随着镍含量的升高发展为FN13的类似NiOH材料花簇状结构。与之类似,Fe-Zr复合金属水合氧化物的形貌随着锆含量的升高从FZ31的类似FeOH松散团簇状结构发展为FZ13的类似ZrOH材料块状密实结构。结合上述对其单一金属水合氧化物的物相分析,Fe-Ni、Fe-Zr复合金属水合氧化物材料中存在FeOH-NiOH和FeOH-ZrOH间晶体物相的竞争。由XRD模式(图2)的差异可知,复合金属水合氧化物材料的晶面取向有所不同,说明在形成复合金属水合氧化物材料过程中存在晶体物相的相互干扰。如图2(a)所示,FN11的XRD图谱中无明显其他新衍射峰的出现,由此可知FN11材料中无其他物相形成。Fe-Ni复合金属水合氧化物的XRD峰强度的相对变化,表明FN11材料中仅为FeOH-NiOH间金属离子的互混,最近LEE等<sup>[34]</sup>采用Raman谱也证实了镍铁氢氧化物中Fe和Ni原子的掺杂。然而,FZ11的XRD的图谱中在对应位置处均出现显著的FeOH的特征衍射峰和 $30^\circ$ 附近对应的 $\text{ZrO}_2$ 峰包,如图2(b)所示。FZ11材料中包含这2种晶体相成分,确认了Fe-Zr复合材料为FeOH和ZrOH混合晶体颗粒。同时,Fe-Ni、Fe-Zr复合金属水合氧化物材料所对应晶体衍射峰强度均显著有所降低,这表明复合材料中FeOH、NiOH和ZrOH晶粒尺寸的减小,暗示材料中晶体物相间存在竞争干扰。

## 2.2 XPS分析

通过O1s XPS表征来进一步确认各金属水合氧化物表面的氧化物形态。由图3可以看出,在各金属水合氧化物中的氧化物形态主要以形成晶体的晶格氧 $\text{M}-\text{O}$ 、表面金属羟基 $\text{M}-\text{OH}$ 及其结合水形式存在<sup>[35-37]</sup>。对这些材料中O1s XPS谱的峰形分析表明,FeOH、NiOH、ZrOH金属水合氧化物材料表面氧形态组成存在显著差异:FeOH材料以晶格氧 $\text{M}-\text{O}$ 为主,而NiOH和ZrOH材料以 $\text{M}-\text{OH}$ 为主;另外表面结合水含量也存在差异:FeOH材料结合水含量较低,而NiOH和ZrOH材料结合水含量较高。由以上分析可知,此合成方法制得的FeOH中铁离子易与体系氧化物种缩合形成氧化物晶体,而NiOH和ZrOH分别形成水合态氧化物晶体NiOH和非晶水合氧化物ZrOH。比较Fe-Ni和Fe-Zr复合材料的O1s XPS图谱发现,FeOH在形成氧化物晶体的结晶过程中,易受到体系中 $\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$ 金属离子的干扰,致使Fe-Ni、Fe-Zr复合材料中 $\text{M}-\text{OH}$ 和结合水含量显著增加。一方面,Fe-Ni和Fe-Zr复合材料中同时分别含有 $\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Ni}-\text{OH}$ 和 $\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Zr}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Zr}-\text{OH}$ ,这表明复合金属水合氧化物材料中氧化物种组成成分没有发生变化。另一方面,Fe-Ni复合材料的XRD图谱已经确认了材料中Fe和Ni在相近的晶体晶格中的相互掺杂,并且 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}$ 离子半径相近,满足相互掺杂的必要条件(与6个氧配位的高和低自旋的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子半径分别为 $0.064\text{ }\text{nm}$ 和 $0.055\text{ }\text{nm}$ ,与6个氧配位的高和低自旋的 $\text{Ni}^{3+}$ 离子半径分别为 $0.060\text{ }\text{nm}$ 和 $0.056\text{ }\text{nm}$ <sup>[38]</sup>);对于Fe-Zr复合材料而言,由于非晶态的氧化锆与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶体相的显著差别,以及 $\text{Zr}^{4+}$ 离子半径较大(与6个和7个氧配位的 $\text{Zr}^{4+}$ 离子半径分别为 $0.072\text{ }\text{nm}$ 和 $0.078\text{ }\text{nm}$ <sup>[38]</sup>), $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$ 不容易相互掺杂,Fe-Zr复合材料而是形成混合的FeOH和ZrOH晶粒。

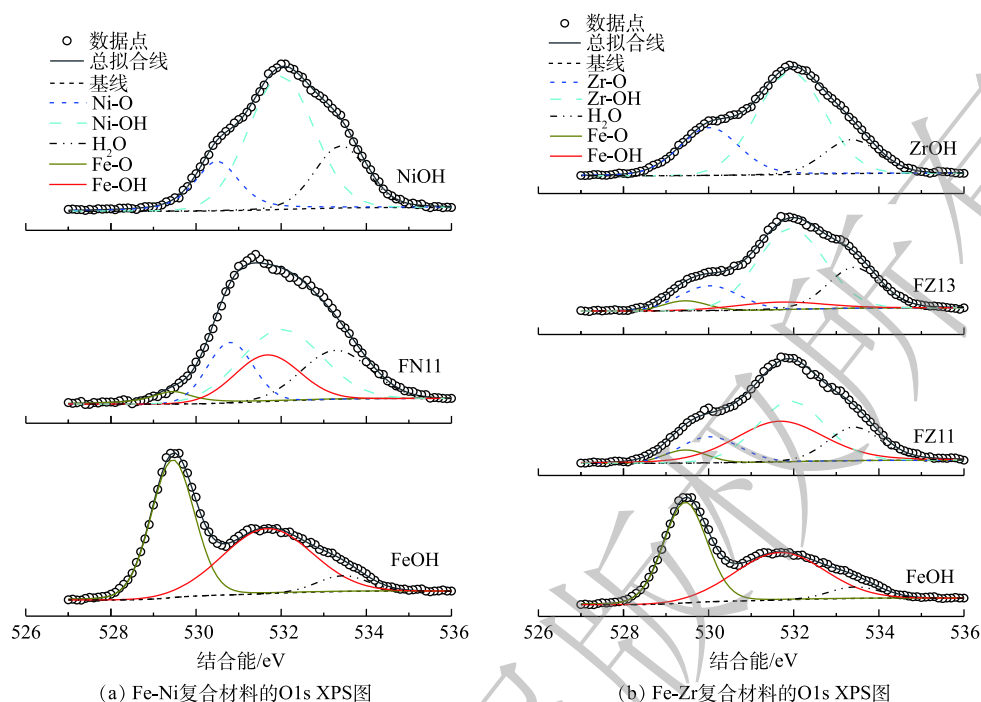


图3 Fe-Ni及Fe-Zr复合材料的O1s XPS图

Fig. 3 O1s XPS spectra of the Fe-Ni and Fe-Zr composite materials

### 2.3 XAS 分析

为进一步确定各金属水合氧化物材料表面的氧化物形态及物理化学特征,我们分别调查了Fe-Ni、Fe-Zr及其复合材料的氧近边XAS谱。氧近边XAS谱表现的是10 nm附近的材料表面的物理化学特征,O1s轨道电子到费米能级及费米能级以上空域的激发态<sup>[39]</sup>。过渡金属水合氧化物复杂的电子结构与局域化的金属d电子态和d电子相互作用有关。通过揭示具有d轨道的O2p杂化状态,氧近边XAS分析为研究由不同金属的存在引起的化学状态变化的灵敏方法,这有助于进一步了解复合材料对含氧阴离子的吸附机理。

图4为Fe-Ni及Fe-Zr复合材料的氧近边XAS图。Fe和Ni的水合氧化物及其复合材料的氧近边XAS谱如图4(a)所示,其主要由530~532、533~535及536~543 eV的3个谱带组成。为了阐明能量顺序,进一步分析了金属-氧配体的成键或反键特性。有研究<sup>[39-40]</sup>表明,可以将谱峰分配给金属

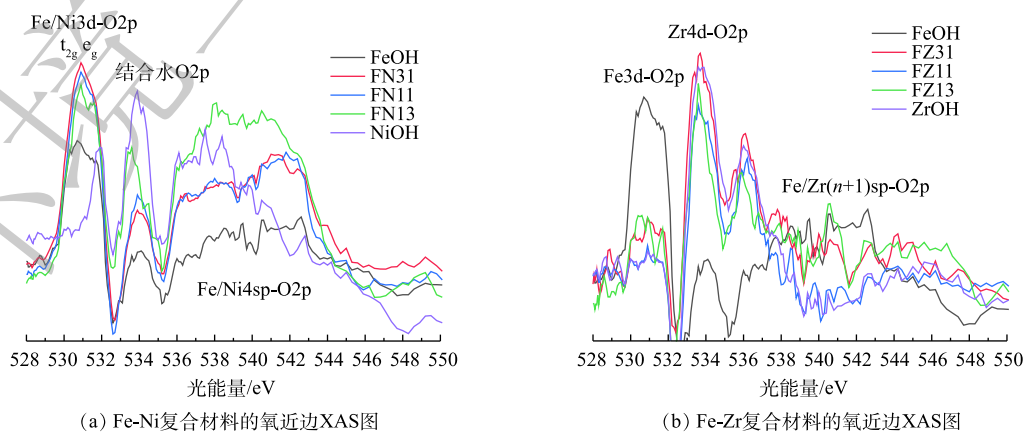


图4 Fe-Ni及Fe-Zr复合材料的氧近边XAS图

Fig. 4 O K-edge XAS spectra of the Fe-Ni and Fe-Zr composite materials

和氧配体的  $t_{2g}$ 、 $e_g$  和  $4sp$  杂化轨道。此外, 结合水的谱峰位置大约在 534~537 eV。氧近边 XAS 谱中位于 530~532 eV 的谱峰表明过渡金属 Fe/Ni 与氧配体间的成键或反键作用, 即  $t_{2g}$  和  $e_g$  杂化轨道, 其电子分布表征了过渡金属 d 电子间的相互作用。对于 FeOH 金属水合氧化物材料,  $\text{Fe}^{3+}$  电子态  $3d^5$  采取的是  $t_{2g}^3 e_g^2$ , 氧近边 XAS 谱图在相应位置表现为两峰的交叠。对于 NiOH 金属水合氧化物材料,  $\text{Ni}^{3+}$  电子态  $3d^7$  采取的是  $t_{2g}^6 e_g^1$ , 氧近边 XAS 谱图在相应位置表现为孤立的  $e_g$  峰。进一步比较 Fe-Ni 复合材料谱图发现, 在复合材料形成过程中, 少量的掺杂便可显著的调控过渡金属 d 电子态; 比较结合水的峰强度, 发现少量的镍掺杂可大幅提升材料的结合水含量, 使得 Fe-Ni 复合材料的水合程度增加, 这符合 XRD 和 XPS 的相关结论。

Fe 和 Zr 的水合氧化物及其复合材料的氧近边 XAS 谱如图 4(b) 所示, 主要由 530~532、533~535、535~537 和 538~543 eV 处的 4 个峰组成。同理, 可以用金属-氧配体间的成键或反键相互作用进行谱分析。对于 FeOH 金属水合氧化物材料,  $\text{Fe}^{3+}$  电子态  $3d^5$  采取的是  $t_{2g}^3 e_g^2$ 。对于 ZrOH 金属水合氧化物材料,  $\text{Zr}^{4+}$  电子态  $4d^0$  采取的是  $t_{2g}^0 e_g^0$ , 533 eV 和 536 eV 处 2 个峰与之相对应。进一步比较 Fe-Zr 复合材料图谱发现, 在复合材料形成的过程中, 少量锆的掺杂便可显著的调控过渡金属 d 电子态; 比较结合水的峰强度发现, 少量的锆掺杂就可大幅提升材料的结合水含量, 使得 Fe-Zr 复合材料的水合程度增加, 这与 XPS 的相关结论一致。

#### 2.4 对磷酸根和砷酸根的吸附效能

图 5 为 FeOH、NiOH、ZrOH、Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合材料的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  吸附曲线。考虑到磷酸根

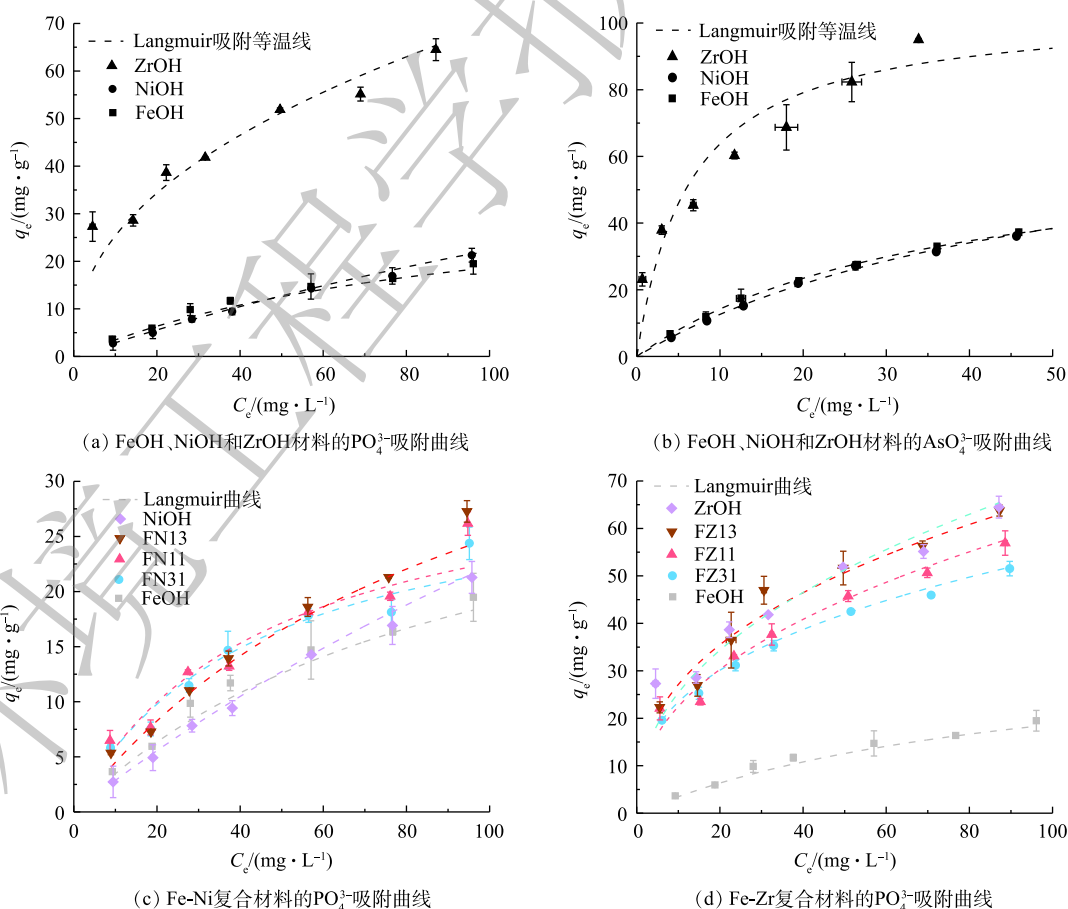


图 5 FeOH、NiOH、ZrOH、Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合材料的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  吸附曲线

Fig. 5  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{AsO}_4^{3-}$  adsorption curves by the FeOH, NiOH, ZrOH, Fe-Ni and Fe-Zr composite materials

及砷酸根具有相近的  $pK_a$  (分别为 2.12、7.2、12.36 和 2.2、7.00、11.50), 本研究选定在  $pH=7.0$  的条件来评价所选材料的吸附容量, 以此评价各吸附材料的吸附性能, 从而构建材料特征与吸附性能的关系。Fe、Ni 和 Zr 金属水合氧化物的磷酸根和砷酸根吸附性能如图 5(a) 和图 5(b) 所示。在  $pH=7.0$ 、温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, Fe、Ni 和 Zr 金属水合氧化物的磷酸根和砷酸根的拟合吸附容量分别约为  $34.7$ 、 $34.2$ 、 $73.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $66.7$ 、 $78.5$ 、 $104.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在相同条件下, ZrOH 材料对磷和砷的吸附性能也远大于 FeOH 和 NiOH, 吸附能力顺序为  $\text{FeOH}$ 、 $\text{NiOH}<\text{ZrOH}$ 。

Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合金属水合氧化物的磷酸根和砷酸根吸附性能分别如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 其吸附容量拟合值见表 1。首先, Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合金属水合氧化物的磷酸根吸附性能趋势显著不同: Fe-Ni 复合金属水合氧化物的磷酸根吸附性能要优于单一金属水合氧化物 FeOH 和 NiOH, 而 Fe-Zr 复合金属水合氧化物的磷酸根吸附性能随吸附材料锆含量的升高而显著增加。另外, Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合金属水合氧化物的砷酸根吸附性能具有类似的趋势。Fe-Ni 复合金属水合氧化物的含氧阴离子吸附性能有所增强的原因可能为 Fe-Ni 复合材料形成过程中的铁镍水合干扰引起的形貌改变, 使得吸附材料表面暴露的有效吸附位点的增多, 也可能是材料中铁镍掺杂改变了过渡金属 3d 电子的状态, 从而影响了金属铁镍的本征吸附活性。Fe-Zr 复合金属水合氧化物的锆依赖吸附活性可归因于 Zr 金属的本征吸附活性。

表 1 Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合金属水合氧化物的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  的拟合吸附容量

Table 1  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{AsO}_4^{3-}$  adsorption capacities of the Fe-Ni and Fe-Zr materials

| 材料   | $\text{PO}_4^{3-}$                  |       | $\text{AsO}_4^{3-}$                 |       |
|------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
|      | $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $R^2$ | $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $R^2$ |
| FeOH | 34.7                                | 0.967 | 66.7                                | 0.995 |
| FN31 | 35.0                                | 0.959 | 69.4                                | 0.971 |
| FN11 | 36.8                                | 0.891 | 87.7                                | 0.963 |
| FN13 | 47.0                                | 0.930 | 80.0                                | 0.961 |
| NiOH | 34.2                                | 0.969 | 78.5                                | 0.986 |
| FZ31 | 59.9                                | 0.990 | 84.0                                | 0.958 |
| FZ11 | 68.0                                | 0.992 | 87.0                                | 0.971 |
| FZ13 | 70.92                               | 0.986 | 92.6                                | 0.942 |
| ZrOH | 73.0                                | 0.983 | 104.2                               | 0.951 |

### 3 讨论

#### 3.1 金属水合氧化物的形成过程及掺杂特征

图 6 为 Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合材料的形成及其含氧阴离子吸附机理示意图。Fe、Ni、Zr 金属水合氧化物的形成过程如图 6(a) 所示。在金属离子水解过程中, 金属离子结合羟基, 在水热合成中环氧丙烷的氧结合质子, 可加速金属离子结合羟基并相互缩合, 使之发生进一步晶体化。当混有不同金属离子时, 根据金属离子水解能力的不同, 结合羟基能力强的金属离子先结合, 在到达一定程度后, 结合羟基能力弱的金属离子也开始水解, 并参与到金属羟基团簇的缩合反应中。在本研究中, 根据  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  的溶度积 ( $K_{sp}$  分别为  $1.6\times 10^{-36}$  和  $3.0\times 10^{-49}$ ) 可知, 离子形成氢氧化物沉淀的能力为  $\text{Zr}^{4+}>\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  先于  $\text{Fe}^{3+}$  离子水解形成沉淀<sup>[41-42]</sup>, 这也是 Fe-Zr 复合材料的形貌以 ZrOH 材料为基础而变化的原因; 由 XAS 分析结果可知,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ni}^{3+}$  离子的电子构型分别为  $t_{2g}^3e_g^2$  和  $t_{2g}^6e_g^1$ , 根据  $e_g$  轨道填充规则, Ni—O 比 Fe—O 结合略强, 其形成氢氧化物沉淀的能力相近, Fe-Ni 复合材料形成过程中  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ni}^{3+}$  离子同步水解沉淀, 这为  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ni}^{3+}$  离子掺杂提供了必要条件。根据 XRD 分析, Fe-Ni 复合材料中 Fe 和 Ni 在晶体晶格中相互掺杂形成 Fe-Ni 复合氧化物, Fe-Zr 复合材料中, 由于  $\text{ZrO}_2$  晶型不同以及  $\text{Zr}^{4+}$  离子的离子半径较大,  $\text{Fe}^{3+}$  不容易掺杂其中, Fe-Zr 复合材料以混合的 FeOH 和 ZrOH 晶粒形式存在。同时 XPS 与 XAS 分析表明, 少量的镍和锆离子的掺杂可大幅提升复合材料的结合水含量, 表明 Fe-Ni 和 Fe-Zr 复合材料为水合氧化物。

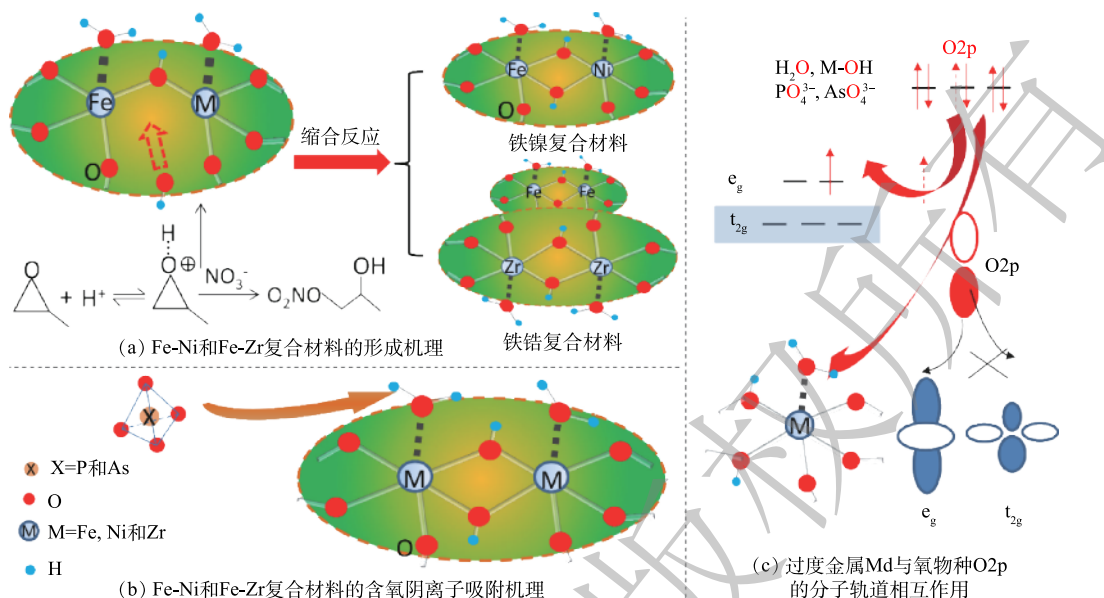


图6 Fe-Ni和Fe-Zr复合材料的形成及其含氧阴离子吸附机理示意图

Fig. 6 Schematic illustrations for the formation and oxyanionic adsorption mechanism of Fe-Ni and Fe-Zr composite materials

### 3.2 对磷酸根和砷酸根吸附机理的差异

金属水合氧化物的含氧阴离子吸附作用包括物理吸附和化学吸附<sup>[43]</sup>。物理吸附发生在吸附剂与吸附质相距较远的空间,吸附剂与吸附质之间的作用力不是很大,由于分子热运动的存在,不足以将其牢牢固定在吸附剂的表面。当这些被物理吸附在表面附近的吸附质由于不规则热运动更加靠近吸附剂表面的吸附位点时,由于其碰撞方向匹配及间距足够小,此时吸附位点上被物理吸附的水分子被这个吸附质分子挤开,吸附质分子通过离子键或共价键的形式牢牢固定在吸附剂表面,此过程为化学吸附作用,如图6(b)所示。

对于复合金属水合氧化物的吸附机制,需要从复合材料的形成过程加以分析。就Fe-Ni复合金属水合氧化物的物质结构和磷酸根吸附性能的综合分析来看,Fe-Ni复合金属水合氧化物的除磷性能有所增强。其吸附增强的可能机制是金属的掺杂调控了化学吸附作用。如前所述,Fe-Ni复合材料形成过程的铁镍水合干扰引起的形貌改变,使得吸附表面的增加或暴露的吸附位点增多,也可能是材料中铁镍掺杂改变了过渡金属3d电子的状态,从而影响了金属铁镍的本征吸附活性。根据氧近边XAS表征结果分析,可能是两者共同的结果。Fe-Ni复合材料形成过程的铁镍水合干扰,引起了金属氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 结晶度的降低,金属水合位点增多,这也是引起其形貌改变的原因,形貌的改变并不是吸附性能增强的原因,其真正原因是金属水合位点的增多,即有效化学吸附活性位点的增多。一方面,XPS和XAS分析结果表明,少量的镍掺杂可大幅提升Fe-Ni复合材料的结合水含量。如图6(c)所示,根据 $e_g$ 轨道填充规则<sup>[31]</sup>, $\text{Ni}^{3+}$ 离子的 $t_{2g}^6 e_g^1$ 电子构型更易容纳水分子中氧的2p电子,导致含镍材料中结合水含量增加。Fe-Ni复合材料的铁镍掺杂调控了 $e_g$ 轨道电子态,削弱了金属与羟基及结合水的结合强度,使得有效的含氧阴离子吸附活性位点增多。另一方面,Fe-Ni复合材料的铁镍掺杂调控也能增加其化学吸附物种的电子状态,使其以相对稳定的状态固定在其表面上。对于Fe-Zr复合金属水合氧化物,其物质结构是Fe与Zr水合氧化物晶粒的混合。非晶态锆氧化物 $\text{ZrOH}$ 材料拥有大量的结合水,而 $\text{FeOH}$ 材料中的结合水含量相对较少。与Fe-Ni复合材料类似地, $\text{Zr}^{4+}$ 离子的 $t_{2g}^6 e_g^0$ 电子构型使其更易容纳水分子中氧的2p电子,导致含锆材料中结合水含量增加。Fe-Zr金属掺杂调控带来的金属水合位点的增多远不及因锆含量降低带来的金属水合位点

的减少,且不管Fe与Zr水合氧化物团簇的混合提供的电子调控能力。所以Fe-Zr复合金属水合氧化物的除磷除砷性能随吸附材料锆含量的升高而显著增加,与Fe-Ni复合金属水合氧化物形成对比。Fe-Zr复合金属水合氧化物的锆依赖吸附活性可归因于 $Zr^{4+}$ 离子的 $t_{2g}^0 e_g^0$ 电子构型以及其高配位性质导致的高本征吸附活性。

#### 4 结论

1) 复合金属水合氧化物材料的形成机制的差异: Fe和Ni的水合氧化物由于其离子半径和形成的晶体结构相近, Fe和Ni元素掺杂形成Fe-Ni复合水合氧化物材料; 而Fe和Zr的水合氧化物由于其离子半径和形成的晶体结构差异显著, Fe和Zr离子掺杂仅形成FeOH和ZrOH微小晶体颗粒的混合团簇。

2) 过渡金属水合氧化物材料的含氧阴离子吸附性能顺序为FeOH、NiOH<Fe-Ni<Fe-Zr<ZrOH。复合水合氧化物吸附材料的含氧阴离子的吸附机制的差异为: Fe-Ni复合水合氧化物材料中Fe和Ni元素掺杂可调控材料3d电子态, 通过电子态调控强化吸附性能; 而Fe-Zr复合金属水合氧化物的锆依赖吸附活性可归因于 $Zr^{4+}$ 离子的 $t_{2g}^0 e_g^0$ 电子构型以及其高配位性质导致的高本征吸附活性。

#### 参考文献

- [1] 刘晨, 张美一, 潘纲. 超薄水滑石纳米片除磷效果与机理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(9): 2446-2456.
- [2] FANG L P, WU B L, LO I M. Fabrication of silica-free superparamagnetic  $ZrO_2@Fe_3O_4$  with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 319: 258-267.
- [3] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7202-7208.
- [4] 晋银佳, 陈享享, 王丰吉, 等. 氨基复合铁氧化物对As(V)的吸附性能与机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2025-2033.
- [5] MANNING B A, FENDORF S E, GOLDBERG S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(16): 2383-2388.
- [6] KIM J, LI W, PHILIPS B L, et al. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH): A  $^{31}P$  NMR study[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 4298-4305.
- [7] 崔蒙蒙, 刘锋, 黄天寅, 等. 水铁矿吸附磷酸根的影响因素[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2285-2290.
- [8] LI W, FENG X, YAN Y, et al. Solid-state NMR spectroscopic study of phosphate sorption mechanisms on aluminum (hydr)oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47: 8308-8315.
- [9] KAPPEN P, WEBB J. An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide[J]. Applied Geochemistry, 2013, 31: 79-83.
- [10] VICENTE I, HUANG P, ANDERSEN F, et al. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminum hydroxide: Consequences for lake restoration[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 6650-6655.
- [11] PENA M E, MENG X G, KORFIATIS G P, et al. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(4): 1257-1262.

- [12] JU X Q, HOU J F, TANG Y Q, et al.  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles confined in CMK-3 as highly effective sorbent for phosphate adsorption[J]. [Microporous and Mesoporous Materials](#), 2016, 230: 188-195.
- [13] RODRIGUES L A, MASCHIO L J, COPPIO L S C, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide[J]. [Environmental Technology](#), 2012, 33: 1345-1351.
- [14] LUO X B, WU X, RENG Z, et al. Enhancement of phosphate adsorption on zirconium hydroxide by ammonium modification[J]. [Industrial & Engineering Chemistry Research](#), 2017, 56(34): 9419-9428.
- [15] XIE J, WANG Z, LU S Y, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2014, 254: 163-170.
- [16] XU R, ZHANG M Y, MORTIMER R J G, et al. Enhanced phosphorus locking by novel lanthanum/aluminum hydroxide composite: implications for eutrophication control[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2017, 51: 3418-3425.
- [17] REN Z M, SHAO L N, ZHANG G S. Adsorption of phosphate from aqueous solution using an iron-zirconium binary oxide sorbent[J]. [Water, Air & Soil Pollution](#), 2012, 223: 4221-4231.
- [18] LU J B, LIU H J, ZHAO X, et al. Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: Adsorption behaviors and mechanisms[J]. [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects](#), 2014, 455: 11-18.
- [19] LIU Y T, HESTERBERG D. Phosphate bonding on noncrystalline Al/Fe-hydroxide coprecipitates[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2011, 45: 6283-6289.
- [20] LI R, WANG J J, ZHOU B, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. [Science of the Total Environment](#), 2016, 559: 121-129.
- [21] LI J F, GYOTEN H, SONODA A, et al. Removal of trace arsenic to below drinking water standards using a Mn-Fe binary oxide[J]. [RSC Advances](#), 2017, 7: 1490-1497.
- [22] LI G L, GAO S, ZHANG G S, et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2014, 235: 124-131.
- [23] GU W, XIE Q, XING M C, et al. Enhanced adsorption of phosphate onto zinc ferrite by incorporating cerium[J]. [Chemical Engineering Research and Design](#), 2017, 117: 706-714.
- [24] DOU X M, ZHANG Y, ZHAO B, et al. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: EXAFS study and surface complexation modeling[J]. [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects](#), 2011, 379: 109-115.
- [25] 杨雪, 陈静, 李秋梅, 等. 新型铁铜铝三元复合氧化物除磷性能与机制研究[J]. [环境科学学报](#), 2018, 38(2): 501-510.
- [26] 王建燕, 张传巧, 陈静, 等. 新型铁铜锰复合氧化物颗粒吸附剂As(Ⅲ)吸附行为与机制研究[J]. [环境科学学报](#), 2019, 39(8): 2575-2585.

- [27] SU Y, YANG W Y, SUN W Z, et al. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 270-279.
- [28] XIANG C, WANG H J, JI Q H, et al. Tracking internal electron shuttle using X-ray spectroscopies in La/Zr hydroxide for reconciliation of charge-transfer interaction and coordination toward phosphate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 24699-24706.
- [29] KUZNETSOV D A, HAN B H, YU Y, et al. Tuning redox transitions via inductive effect in metal oxides and complexes, and implications in oxygen electrocatalysis[J]. *Joule*, 2018, 2: 225-244.
- [30] WANG X Y, GAO X J, QIN L, et al.  $e_g$  occupancy as an effective descriptor for the catalytic activity of perovskite oxide-based peroxidase mimics[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 704.
- [31] SUNTIVICH J, GASTEIGER H A, YABUUCHI N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3: 546-550.
- [32] BULAVCHENKO O A, VINOKUROV Z S, AFONASENKO T N, et al. Reduction of mixed Mn-Zr oxides: In situ XPS and XRD studies[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44: 15499-15507.
- [33] YOSHINAGA T, SARUYAMA M, XIONG A, et al. Boosting photocatalytic overall water splitting by Co doping into  $Mn_3O_4$  nanoparticles as oxygen evolution cocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 10420-10427.
- [34] LEE S, BAI L C, HU X L. Deciphering iron-dependent activity in oxygen evolution catalyzed by nickel iron layered double hydroxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(21): 8072-8077.
- [35] ZHOU D J, WANG S Y, JIA Y, et al. NiFe hydroxide lattice tensile strain: Enhancement of adsorption of oxygenated intermediates for efficient water oxidation catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58: 736-740.
- [36] WANG Y Y, XIE C, ZHANG Z Y, et al. In situ exfoliated, N-doped, and edge-rich ultrathin layered double hydroxides nanosheets for oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1703363.
- [37] ZHANG M, ZHANG J F, WU Y Q, et al. Insight into the effects of the oxygen species over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst surface on methane reforming with carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 427-437.
- [38] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32: 751-767.
- [39] CHEN J G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds[J]. *Surface Science Reports*, 1997, 30: 1-152.
- [40] SUNTIVICH J, HONG W T, LEE Y L, et al. Estimating hybridization of transition metal and oxygen states in perovskites from O K-edge X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 1856-1863.

- [41] MEIGHAN M, MACNEIL J, FALCONER R. Determining the solubility product of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ : An equilibrium study with environmental significance[J]. *Journal of Chemical Education*, 2008, 85: 254-255.
- [42] WANG Q, CUI M, HOU Y, et al. The effect of precipitation pH on thermal stability and structure of  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}(\text{LaPr})_{0.1}\text{O}_2$  oxides prepared by co-precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 712: 431-436.
- [43] LI M X, LIU J Y, XU Y F, et al. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review[J]. *Environmental Reviews*, 2016, 24: 319-132.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

## Doping characteristics of Fe-Ni and Fe-Zr hydroxides and their adsorption mechanisms towards aqueous $\text{PO}_4^{3-}$ and $\text{AsO}_4^{3-}$ anions

XIANG Chao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Gong<sup>2</sup>, YU Jie<sup>1,2</sup>, WANG Hongjie<sup>1,\*</sup>, FU Jun<sup>3</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

2. Center for Water and Ecology, State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. China-Japan Environmental Friendly Protection Center, Beijing 100029, China

\*Corresponding author, E-mail: hongjiewang@bjfu.edu.cn

**Abstract** The efficient removal of aqueous oxyanions is one of the forefronts and hotspot research in the field of water purification. In this study, metal salts of the earth's rich and representative 3d transition metals Fe, Ni and the first 4d transition metal Zr elements were taken as precursors, the hydroxides of these transition metals and Fe-Ni and Fe-Zr composite hydroxides were prepared by hydrothermal method. Then the oxyanionic adsorption properties of these hydroxide adsorbents were evaluated using phosphate and arsenate as target pollutants. The results showed that the adsorption performance of Fe-Ni composites was better than that of single metallic materials, while the better adsorption performance of Fe-Zr composites could be attributed to the intrinsic adsorption activity of Zr. The doping of a small amount of Ni or Zr could significantly regulate the d electronic state of transition metals in Fe-Ni and Fe-Zr composite hydroxides, where Fe and Ni were doped with each other in the crystal lattice, while FeOH and ZrOH in the Fe-Zr composite material existed as their mixed grains. Further analysis showed that the different doping characteristics of Fe-Ni and Fe-Zr hydroxides were the fundamental reasons for their difference in the adsorption efficiency of aqueous oxyanions.

**Keywords** metal hydroxides; doping characteristics; oxyanions; adsorption mechanism