

# 高性能的 MOF/carbon 复合材料 对水溶液中铀酰的吸附

律志民<sup>1,2</sup>, 杨世民<sup>1</sup>, 陈磊<sup>1,\*</sup>, 陈长伦<sup>2,\*</sup>

1. 山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255000; 2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要:**通过水热法和煅烧处理合成了金属有机框架/碳(MOF/carbon), 并用作吸附剂吸附水溶液中的U(VI)。研究了 MOF/carbon 在不同的 pH、初始U(VI)浓度、反应时间下的吸附实验。结果表明: MOF/carbon 对U(VI)的吸附能力远远高于单纯的 MOF 和碳, 这主要归因于 MOF/carbon 丰富的表面吸附位点和 MOF/carbon与U(VI)之间极强的静电吸引作用。基于 Zeta 和 X 射线光电子能谱分析发现, 表面络合和静电作用可以为 MOF/carbon 吸附U(VI)提供一个非常合理的解释。热力学实验表明, U(VI)的去除是一个自发和吸热过程。此外, 吸附动力学实验结果表明: U(VI)的吸附是一个快速并且高效的过程。这一发现为废水中U(VI)的消除和环境修复提供了一种高效吸附剂。

**关键词:** MOF/carbon; U(VI); 吸附; 吸附机制

**中图分类号:** TL941.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)02-0217-11

**doi:** 10.7538/hhx.2019.41.02.0217

## High Performance of MOF/Carbon Composites for U(VI) Adsorption From Aqueous Solution

LYU Zhi-min<sup>1,2</sup>, YANG Shi-min<sup>1</sup>, CHEN Lei<sup>1,\*</sup>, CHEN Chang-lun<sup>2,\*</sup>

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

**Abstract:** MOF/carbon was successfully synthesized by hydrothermal method and calcining treatment, and used as an adsorbent to remove U(VI) from aqueous solution. The adsorption behaviour of U(VI) on MOF/carbon were studied at different pH values, initial U(VI) concentrations, and reaction time. The experimental results show that the adsorption capacity of MOF/carbon towards U(VI) is much higher than that of pure MOF and carbon, which is mainly attributed to abundant adsorption sites on the surface and strong electrostatic attraction between the surface of MOF/carbon and U(VI). Based on Zeta potential and X-ray photoelectron energy spectrum analysis, it is found that the surface complexation and

**收稿日期:** 2018-09-26; **修订日期:** 2018-12-05

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(21477133)

**作者简介:** 律志民(1991—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 18369904183@163.com

\* **通信联系人:** 陈磊(1976—), 男, 山东淄博人, 副教授, 从事重金属离子吸附研究, E-mail: chenleily7612@163.com

陈长伦(1970—), 男, 安徽合肥人, 研究员, 环境放射化学专业, E-mail: clchen@ipp.ac.cn

electrostatic action can provide a very reasonable explanation for U(VI) removal. Thermodynamic experiments indicate that the removal of U(VI) is a spontaneous and endothermic process. In addition, the adsorption kinetic experiments show that the adsorption of U(VI) is a fast and efficient process. The results provide a highly effective adsorbent for the elimination and environmental remediation of U(VI) from wastewater.

**Key words:** MOF/carbon; U(VI); adsorption; adsorption mechanism

U(VI)一直是核工业发展的关键元素,在商业用作电力生产燃料方面也发挥着关键作用<sup>[1]</sup>。此外,根据国际能源署报道,到2030年全球核工业的产能可能会进一步扩大超过40%,这将导致对U(VI)消费的需求不断增加。结果,越来越多的弱放射性U(VI)被过度释放到环境中。这种现象会带来两个主要的不利影响:一方面,U(VI)资源的稀缺可能会对核工业的发展产生不利影响;另一方面,排放到环境中的大量U(VI)可能对人类健康造成严重损害,包括肾脏损害、肝脏损害,最终导致死亡<sup>[2-4]</sup>。因此,必须从水溶液中实现U(VI)的高效分离和回收,这不仅有利于核电的可持续发展、资源循环利用,而且有利于环境保护和人类健康。吸附法被认为是从大多数水生系统中去除U(VI)的最重要方法之一,因为其成本低、操作简单而且环境友好。许多类型的吸附剂,如氧化铁纳米颗粒、零价铁和改性纤维素已被广泛应用于去除U(VI)。

最近,碳基材料受到了极大的关注。由于其高稳定性、低成本、易获得、超高的比表面积和孔体积等优点<sup>[5]</sup>,碳基材料已在各个领域得到广泛研究,包括气体储存、催化、吸附<sup>[6-7]</sup>等。例如,Ding等<sup>[8]</sup>用柳枝草裂解产生的生物炭作为吸附剂去除废水中的汞,表现了极大的去除能力。Han等<sup>[9]</sup>用花生壳获取的碳材料也表现出了对于铬的超高吸附能力。Lv等<sup>[10]</sup>用氧化石墨烯(GO)吸附水溶液中的染料也表现了突出的吸附能力。在这些材料中,生物炭复合材料在去除水溶液中重金属离子和放射性核素方面表现出了巨大的应用潜力。金属有机骨架(MOF)代表一类多孔的材料,具有独特的性能,包括高结晶度、可调孔径和高比表面积<sup>[11]</sup>。MOFs材料得到了广泛的应用,包括吸附、传感、成像、药物输送和催化等<sup>[12]</sup>。最近,Rajak等<sup>[13]</sup>合成Co-MOF用于去除水溶液中的染料表现出了极高的去除效率,在吸附领域引起了广泛关注。

本工作拟通过水热法设计合成MOF/carbon

复合材料用于去除水溶液中的U(VI),并通过批量实验系统地研究不同因素的影响,包括pH值、反应时间、温度和初始U(VI)浓度。此外,通过扫描电子显微镜(SEM)、Zeta电位、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)表征其物理化学性质。这项工作可为MOF/carbon吸附U(VI)提供新的见解,也可深入了解U(VI)在水溶液中的行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

实验中所有试剂均为分析纯并且无进一步纯化。松木取自山东省费县。 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和2,5-二羟基苯羧酸,奥尔德里奇中国有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇,国药化学产品有限公司。U(VI)标准溶液通过去离子水溶解 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 配制得到。

JSM-6700F扫描电子显微镜,日本电子公司;X'Pert Pro MPD X射线粉末衍射仪,荷兰Philips公司,具有Cu K $\alpha$ 辐射, $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ( $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ );Perkin-Elmer 100傅里叶红外光谱仪,珀金埃尔默仪器有限公司;VG Scientific ESCALAB Mark II X射线光电子能谱分析仪,使用150 W的Al K $\alpha$ 辐射,英国VG公司;Micromeritics ASAP 2020表面积仪器,麦克默瑞提克仪器有限公司。

### 1.2 MOF/carbon的合成

首先将松木屑在80℃下干燥过夜。然后将样品放进氩气保护下的管式炉中,升温速率为5℃/min,冷却后取出,研磨过0.25 mm筛,储存于干燥器中备用。

然后将0.665 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和0.155 g 2,5-二羟基苯羧酸溶解在70 mL DMF/水/乙醇溶液(体积比为15:1:1)中。随后将0.4 g松木炭加入到溶液中,在环境温度下强烈搅拌悬浮液2 h。然后将混合物密封在聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,并将高压釜加热至125℃保持24 h。用去离子水洗涤所得产物,并在120℃和

高真空下处理 12 h。

### 1.3 MOF/carbon 的表征

通过扫描电子显微镜(SEM)观察制备样品的形态。粉末 X 射线衍射(XRD)仪获得粉末 XRD 谱图( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ )。使用具有 KBr 样品颗粒的傅里叶红外光谱仪(FTIR),在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下  $4\ 000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  区域中记录 FTIR 光谱。通过 X 射线光电谱(XPS)分析样品,使用 150 W 的 Al  $K\alpha$  辐射。通过表面积仪器在 77 K 下估算样品的比表面积(Brunauer-Emmett-Teller, BET)。

### 1.4 吸附实验

在 10.0 mL 聚乙烯管中进行 U(VI) 的三次批量吸附实验。首先,制备含有 60 mg/L 的 U(VI) 的溶液,然后将 U(VI) 溶液、吸附剂和去离子水加入聚乙烯管中,通过添加可忽略体积的  $0.01\sim 1.0 \text{ mol/L HNO}_3$  或 NaOH 溶液来调节悬浮液的不同 pH 值。然后,在振荡器上振荡悬浮液,反应时间为 24 h 以达到吸附平衡。此外,吸附动力学研究是通过使用含有 0.15 g/L 样品的不

同聚乙烯管在  $\text{pH}=4.5$  下进行。吸附平衡等温线在 298、308、318 K 下使用不同初始 U(VI) 浓度测定。U(VI) 的吸附容量( $q_e, \text{mg/g}$ )可表示如下:

$$q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} \times V \quad (1)$$

式中: $\rho_0$  和  $\rho_e$  分别是初始和平衡溶液中 U(VI) 的质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$ , 悬浮液的体积,  $\text{L}$ ;  $m$ , 吸附剂的质量,  $\text{g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

碳和 MOF/carbon 的扫描电镜图示于图 1。由图 1 可知:碳的表面光滑,MOF/carbon 的表面相对于碳略显粗糙,并且出现了褶皱,其表面的颗粒为 MOF-74,表明 MOF/carbon 合成成功。

碳、MOF 和 MOF/carbon 的 XRD 图谱示于图 2(a)。由图 2(a)可知:特征峰在  $2\theta=24^\circ$  归属于石墨峰(002);合成的 MOF 的衍射峰值与模拟

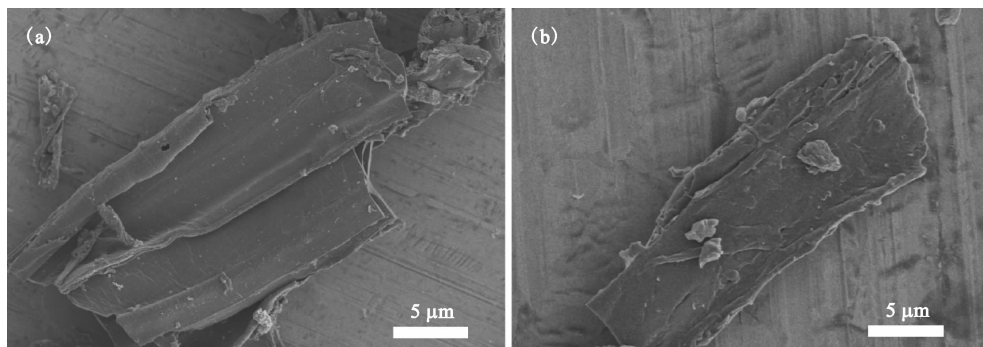
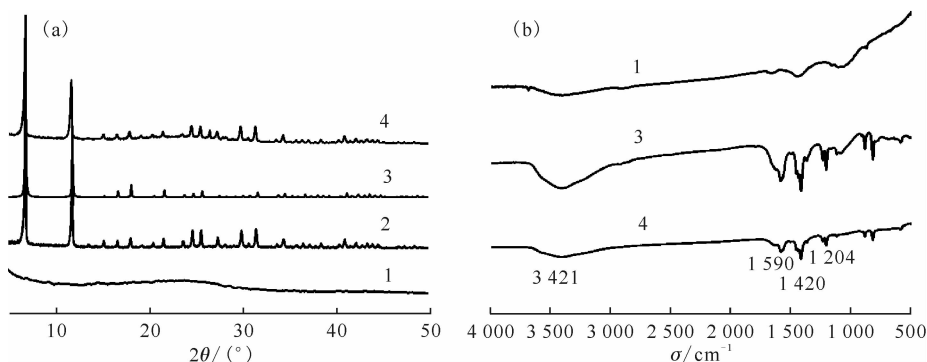


图 1 碳(a)和 MOF/carbon(b)的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of carbon(a) and MOF/carbon(b)



(a);  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ; (b);  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

1—碳, 2—模拟 MOF, 3—MOF, 4—MOF/carbon

图 2 碳、MOF 和 MOF/carbon 的 X 射线衍射谱图(a)和红外光谱(b)

Fig.2 XRD(a) and FTIR(b) patterns of carbon, MOF and MOF/carbon samples

MOF 的衍射峰值吻合非常好,表明 MOF 材料被成功合成;在 MOF/carbon 的 XRD 图谱中,发现特征峰在  $2\theta=24^\circ$ ,这与碳的石墨峰(002)相吻合。

碳、MOF 和 MOF/carbon 的 FTIR 光谱图示于图 2(b)。由图 2(b)可知:所有样品在  $3421\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰归因于羟基的伸缩振动<sup>[14]</sup>;在 MOF 和 MOF/carbon 的 FTIR 光谱中,在  $1204$ 、 $1420$ 、 $1590\text{ cm}^{-1}$  处的峰归因于 C—OH、C=C 和 C=N 基团<sup>[15-16]</sup>,并且 MOF 和 MOF/carbon 的 FTIR 光谱峰的位置高度一致,表明 MOF 成功地覆盖在碳的表面,这与 XRD 谱图的结果一致。

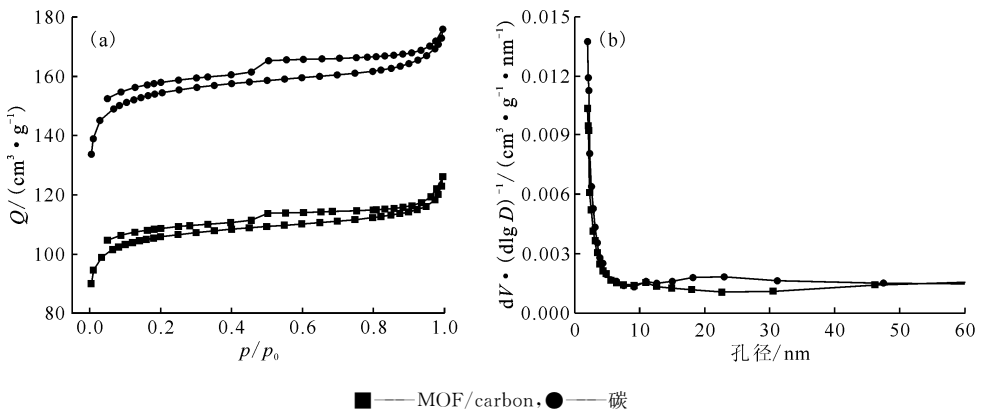


图3 碳和 MOF/carbon 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线(a)(标准状态)和孔径分布图(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) (standard temperature and pressure) and pore size distribution curves(b) of carbon and MOF/carbon samples

## 2.2 吸附动力学

吸附动力学可以准确地描述吸附剂的吸附速率,并为更加深入地理解吸附机理提供了有价值的支撑。因此研究了不同时间时,MOF/carbon 对 U(VI) 吸附容量的影响。在不同反应时间下 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附性能示于图 4(a)。由图 4(a)可知:在前 40 min 以内,MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附容量急剧增加,然后在 60 min 左右达到吸附平衡。MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附速率非常迅速,这表明 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附机制主要是强化学吸附或表面络合。为了更加详细地确认过程,采用准一级和准二级<sup>[17-18]</sup>动力学模型拟合实验数据,如公式(2)、(3)。

准一级动力学模型:

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

准二级动力学模型:

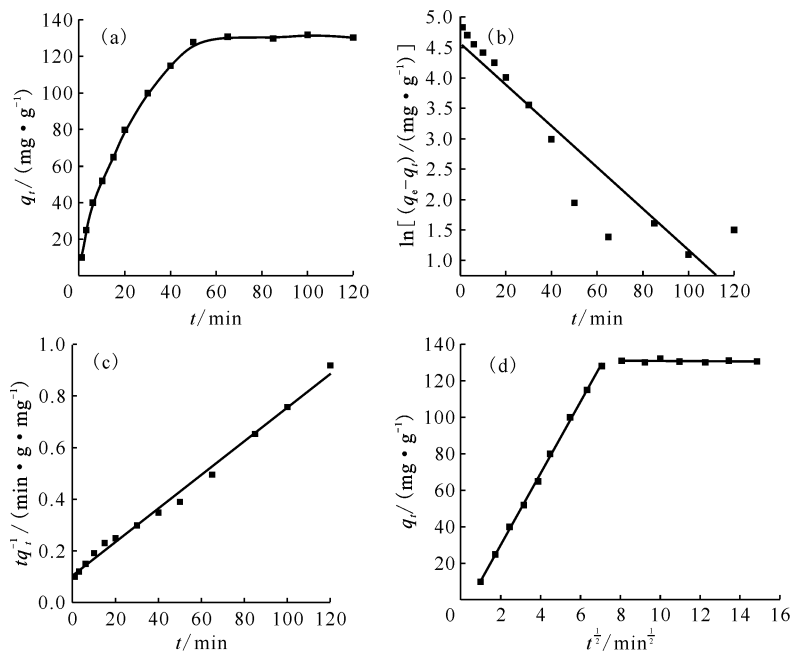
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

碳和 MOF/carbon 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线和 BJH 孔径分布图示于图 3。由图 3(a)可知:碳和 MOF/carbon 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线表现出一个类型 IV 等温线,  $\text{H}_3$  型滞后回环,表明材料中存在大量中孔。由图 3(b)可知:材料中存在大量的微孔,这可能是由于材料的堆积形成的微孔。通过分析发现,碳和 MOF/carbon 的比表面积分别为  $355.81$ 、 $515.00\text{ m}^2/\text{g}$ ,复合材料的比表面积大于单纯碳的比表面积,这可能是由于 MOF/carbon 复合材料形成后表面出现褶皱,导致 MOF/carbon 的比表面积大于碳的比表面积。

式中: $q_t$  和  $q_e$  分别是时间  $t$  和吸附平衡时 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附容量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ ) 分别表示准一级和准二级动力学模型的吸附速率常数。准一级和准二级动力学模型对 MOF/carbon 吸附 U(VI) 过程的线性拟合示于图 4(b)、(c),相应的动力学参数和相关系数列入表 1。由表 1 可知:准二级动力学模型的相关系数较高,表明准二级动力学模型能更好地拟合 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附,此外实验的  $q_e$  值非常接近用模型计算的  $q_e$  值,表明 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附是一个化学吸附过程。

使用颗粒内扩散模型分析吸附过程的动力学行为,重点关注吸附物从外表面到孔道的输送。该模型假设该吸附过程的速率控制步骤受 U(VI) 的扩散速率控制。颗粒内扩散模型<sup>[19]</sup>的线性形式表示如式(4)。

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



(a):  $\rho_0 = 20$  mg/L, pH=4.5,  $m/V = 0.15$  g/L,  $T = 298$  K

图 4 不同时间下 MOF/carbon 对 U(VI) 吸附的影响(a)、准一级动力学(b)、准二级动力学(c)、颗粒内扩散(d)模型的线性拟合

Fig. 4 Effect of contact time on U(VI) adsorption onto MOF/carbon(a), simulation of kinetics data by the pseudo-first-order model(b), the pseudo-second-order model(c) and the intra-particle diffusion model(d)

表 1 MOF/carbon 吸附 U(VI) 的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters for U(VI) removal on MOF/carbon

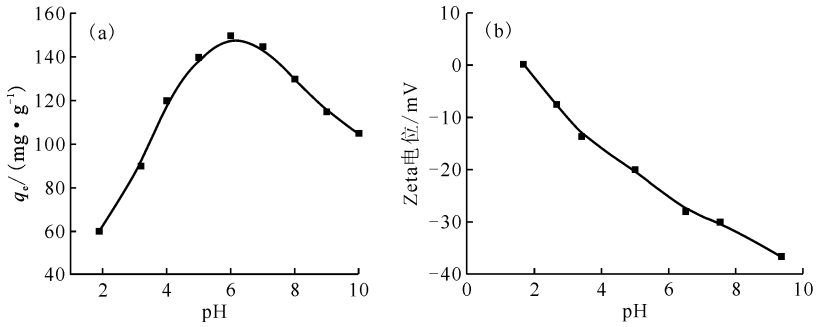
准一级模型			准二级模型			颗粒内扩散					
$k_1 / min^{-1}$	$q_e / (mg \cdot g^{-1})$	$r^2$	$k_2 / (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$q_e / (mg \cdot g^{-1})$	$r^2$	$k_p / (mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$	$C$	$r^2$	$k_p' / (mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$	$C'$	$r'^2$
0.034	96.16	0.861	0.000 41	143.37	0.992	19.58	-9.04	0.998	-0.054	131.32	0.967

式中:  $k_p$  是颗粒内扩散速率常数,  $mg / (g \cdot min^{1/2})$ ;  $C$  与边界层厚度成比例。颗粒内扩散模型的非线性拟合, 表明整个吸附过程包括几个阶段。颗粒内扩散模型的线性拟合示于图 4(d)。由图 4(d) 可知,  $q_t$  对  $t^{1/2}$  的曲线图可分为两部分, 表明吸附过程可分为两个阶段: 第一阶段线性部分是扩散吸附阶段, 主要因为 U(VI) 从溶液扩散到吸附剂外表面, 在第二阶段表现出最终的平衡状态, 其中颗粒内扩散开始减轻, 这可能是由于水溶液中残留的低浓度 U(VI) 和活性吸附位点的减少。此外, 图 4(d) 中这二条线段没有一条直线通过原点, 表明颗粒内扩散不是吸附过程中唯一的速率控制步骤<sup>[20]</sup>。因此, 可以推断该吸附过程包含两个速率控制步骤, 膜扩散和颗粒内扩散。另外, 线

性部分的斜率大小可以表示吸附速率的快慢。第一阶段线性部分直线的斜率高于第二阶段线性部分直线的斜率, 随着时间的增加直线的斜率减小, 表明扩散速率降低, 这可能是由于吸附的 U(VI) 缓慢阻塞了 MOF/carbon 的孔道所致。

### 2.3 pH 对吸附的影响

溶液的 pH 值和离子强度可以对 U(VI) 吸附过程产生影响。不同 pH 条件下 MOF/carbon 对 U(VI) 吸附性能的影响示于图 5(a)。由图 5(a) 可知: 当 pH 值为 2~6 时, U(VI) 在 MOF/carbon 上的吸附迅速增加; 在  $pH \approx 6$  时吸附容量达到最大; 然后, 在  $pH > 6$  时, 吸附容量开始缓慢下降。不同 pH 值条件下 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附容量与 MOF/carbon 表面性质的变化和不同 pH



(a):  $\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, m/V = 0.15 \text{ g/L}, T = 298 \text{ K}, t = 24 \text{ h}$

图5 不同 pH 下 MOF/carbon 对 U(VI) 吸附性能的影响(a) 和不同 pH 下 MOF/carbon 的 Zeta 电位(b)

Fig. 5 Effect of pH on U(VI) sorption onto MOF/carbon(a) and the Zeta-potential of MOF/carbon(b)

下 U(VI) 存在的不同离子形式相关, pH 值将进一步影响 MOF/carbon 和 U(VI) 之间的相互作用。对于 MOF/carbon, 基于 Zeta 电位测试(图 5(b)), MOF/carbon 的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (零电荷点) 为 1.9。这意味着当溶液  $\text{pH} < 1.9$  时, 将产生 MOF/carbon 的带正电荷的表面, 而当 pH 高于 1.9 时将出现带负电的 MOF/carbon 表面。对于 U(VI), 在不同的 pH 值下 U(VI) 呈现不同的形式, 示于图 6。由图 6 可知: 当  $\text{pH} < 6$  时, U(VI) 以  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  的形式存在; 当  $\text{pH} \approx 6$  时, 出现化学沉淀(柱铀矿); 当  $\text{pH} > 7$  时, U(VI) 主要以  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  和  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  的形式存在。基于上述分析, 在研究 pH 对 MOF/carbon 吸附性能的影响时, 应考虑 MOF/carbon 的表面电荷和 U(VI) 的存在形式。当溶液 pH 值低于 1.9 时, MOF/carbon 表面带正电荷, 其在 U(VI) 和 MOF/carbon 之间将具有强的静电排斥力, 从而阻止  $\text{UO}_2^{2+}$  进一步吸

附到 MOF/carbon 的表面上。当溶液 pH 为 1.9~6.0 时,  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  是溶液中的主要物种, MOF/carbon 的表面变为带负电, 由于静电吸引的原因将促进两者的吸附。此时 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附率得到提高。此外, 通过增加溶液 pH 可以中和络合反应产生的质子, 从而可以进一步降低  $\text{UO}_2^{2+}$  与 MOF/carbon 带正电荷表面之间的静电排斥, 从而提高吸附容量。另外, 当  $\text{pH} \approx 6$  时, 出现化学沉淀(柱铀矿), 这为 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附提供了支持。

当 pH 值高于 7.0 时,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  的量开始减少, 而  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  的量开始增加, 导致带负电的 MOF/carbon 和 U(VI) 之间出现静电排斥, 进一步降低了吸附容量。因此, MOF/carbon 与  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  和  $\text{UO}_2(\text{OH})_5^+$  之间在较高 pH 值下的静电排斥可能是 MOF/carbon 上 U(VI) 吸附减少的原因。根据上述分析, 吸附过程可以通过静电吸引机制实现, 这类类似于其他种类的吸附剂去除 U(VI) 的吸附行为, 如磁性凹凸棒<sup>[21]</sup>、鳞片石墨<sup>[22]</sup>。

在水环境中, 由于  $\text{CO}_2$  在水溶液中的较高溶解度,  $\text{CO}_3^{2-}$  已成为必需成分, 所以应考虑  $\text{CO}_3^{2-}$  对水溶液中 U(VI) 去除性能的影响。不同  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度下 MOF/carbon 对 U(VI) 吸附性能的影响示于图 7。由图 7 可知: 随着  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度从 0.001 mol/L 增加到 0.020 mol/L, MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附率略有下降。这可能归因于丰富的  $\text{CO}_3^{2-}$  对 U(VI) 有非常强的结合能力, 减少了 U(VI) 与吸附剂结合的数量, 从而造成了吸附容量的降低。

## 2.4 吸附等温线和热力学研究

通过研究吸附等温线可以进一步理解吸附机理, 预测吸附剂的吸附容量。吸附剂对于吸附物

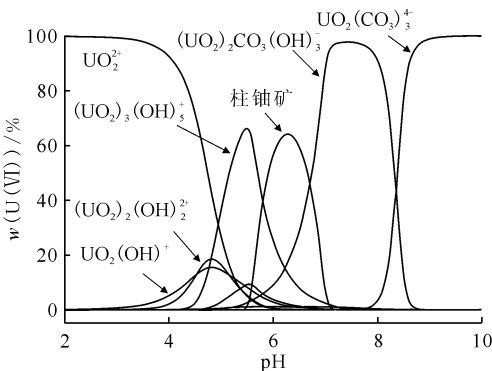
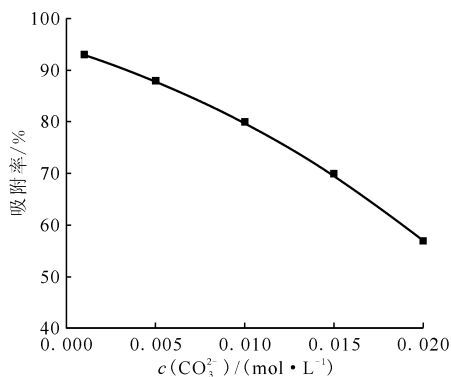


图6 不同 pH 下 MINEQL 3.1 计算得到的 U(VI) 离子的相对物种分布

Fig. 6 Relative distribution of U(VI) species in aqueous solutions at various pH by visual MINEQL 3.1



$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4.5$ ,  $m/V = 0.15 \text{ g/L}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $t = 24 \text{ h}$

图 7 不同  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度下 MOF/carbon 对 U(VI) 吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration on U(VI) sorption onto MOF/carbon

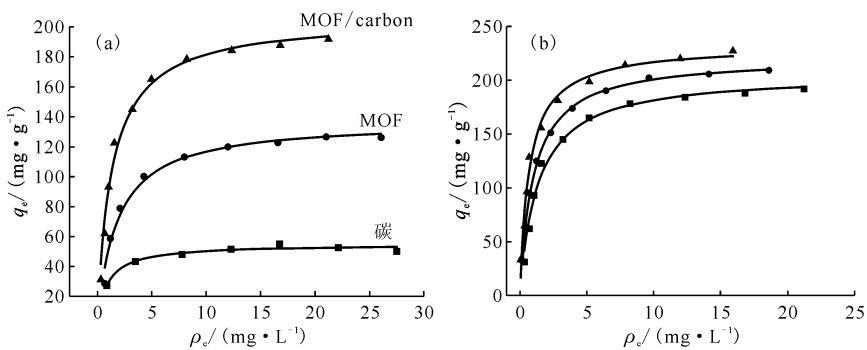
的吸附方式容易受水溶液的整体性质(例如 pH)、吸附物的类型和吸附剂的物理化学特征的影响,例如吸附位点、表面性质、吸附剂的亲和力。此外,吸附等温线对于研究 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附能力非常有意义。因此可以用 Langmuir

和 Freundlich 吸附模型<sup>[23]</sup> 分析吸附等温线,其方程如式(5)、(6)。

$$q_e = q_{\max} L \rho_e / (1 + L \rho_e) \quad (5)$$

$$q_e = K_f \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中:  $q_{\max}$ , MOF/carbon 对 U(VI) 的最大吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $L$  ( $\text{L/g}$ ) 是 Langmuir 常数,  $n$  和  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ ) 是 Freundlich 常数,分别与吸附强度和吸附容量有关。碳、MOF 和 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附等温线示于图 8。两种模型拟合参数列入表 2。由图 8 可知: MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附容量高于纯碳和 MOF 的值,表明改性后材料的吸附容量增加;随着温度的升高, MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附容量呈现增加的趋势,表明在较高温度下 MOF/carbon 对 U(VI) 有更高的吸附容量。这主要是因为随着温度升高, U(VI) 扩散到 MOF/carbon 孔道中,扩散速率也随之增加。Langmuir ( $r^2 = 0.989$ ) 等温线模型比 Freundlich ( $r^2 = 0.857$ ) 等温线模型更好地拟合实验数据,由此可知 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附是一个单层吸附过程。



$\text{pH} = 4.5$ ,  $m/V = 0.15 \text{ g/L}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ; (b):  $\blacksquare$ —298 K,  $\bullet$ —308 K,  $\blacktriangle$ —318 K

图 8 碳、MOF 和 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附等温线(a) ( $T = 298 \text{ K}$ ) 和不同温度下 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附等温线(b)

Fig. 8 Sorption isotherms of U(VI) on carbon, MOF and MOF/carbon at 298 K(a) and sorption isotherms of U(VI) on MOF/carbon at different temperature(b)

表 2 碳、MOF 和 MOF/carbon 对 U(VI) 吸附的等温线参数

Table 2 Parameters for Langmuir and Freundlich models for U(VI) adsorption on carbon, MOF and MOF/carbon

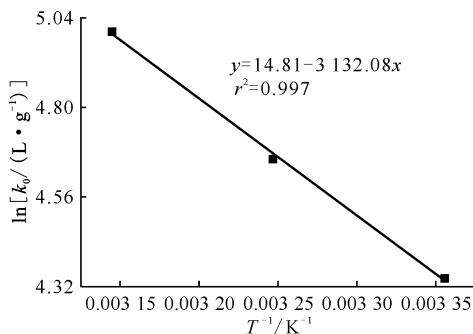
吸附剂	T/K	Langmuir			Freundlich		
		$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$r^2$	$K_f/(\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	$r^2$
MOF/carbon	298	206.00	0.74	0.989	97.45	0.27	0.857
	308	221.63	0.96	0.994	105.44	0.27	0.888
	318	232.04	1.41	0.981	122.25	0.25	0.913
碳	298	54.69	1.12	0.956	33.06	0.15	0.789
MOF	298	137.18	0.57	0.982	70.68	0.20	0.901

MOF/carbon 对 U(VI) 吸附的相关热力学参数包括吉布斯自由能 ( $\Delta G^\ominus$ )、焓 ( $\Delta H^\ominus$ ) 和熵 ( $\Delta S^\ominus$ ) 可以从与温度相关的吸附等温线中计算所得。 $\Delta S^\ominus$  和  $\Delta H^\ominus$  的值可以从方程 (7)、(8)<sup>[24-25]</sup> 得到。

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (8)$$

式中:  $R$  是理想气体常数, 为  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$ , 开尔文温度,  $\text{K}$ ;  $k_0$ , 反应达平衡时铀在液相和吸附剂上的分配系数,  $\text{L}/\text{g}$ 。由图 8(b) 可知: U(VI) 的吸附随着温度的升高而增加, 表明  $\Delta H^\ominus$  的值为正, 说明 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附是一个吸热过程, 表明 U(VI) 和 MOF/carbon 之间存在强相互作用。使 U(VI) 离子通过溶液并到达吸附位点, 这些离子必须从它们的水合层中部分或全部剥离, 这个过程需要能量的输入。如果与 MOF/carbon 上 U(VI) 的吸附相关的放热不超过 U(VI) 的脱水能量, 则总能量失衡将导致吸热行为。根据  $\ln k_0$  与  $1/T$  的斜率和截距图计算  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  (图 9), 相关的热力学参数列入表 3。标准吉布斯自由能 ( $\Delta G^\ominus$ ) 为负值, 表明 MOF/carbon 上 U(VI) 的吸附为自发过程。随着温度的升高  $\Delta G^\ominus$  降低, 表明在更高的温度下发生更有效地吸附。这是因为离子很容易在高温下脱水, 因此吸附变得更有利。标准熵变 ( $\Delta S^\ominus$ ) 的正值反映了 MOF/carbon 对水溶液中 U(VI) 的亲合力可能表明吸附剂中存在一些结构变化<sup>[26-27]</sup>。在吸附发生前, U(VI) 离子在溶液中被紧密结合的水合层包围, 其中水分子比在大量水中更有序。一旦 U(VI) 离子与 MOF/carbon 的水化表面发生紧



$\rho_0 = 20 \text{ mg}/\text{L}$ ,  $\text{pH} = 4.5$ ,  $m/V = 0.15 \text{ g}/\text{L}$ ,  
 $T = 298 \text{ K}$ ,  $t = 24 \text{ h}$

图 9  $\ln k_0$  对  $1/T$  的线性关系

Fig. 9 Liner plot of  $\ln k_0$  versus  $1/T$

密的相互作用, 这两个水化层中的有序水分子就会被强制和干扰, 从而增加了系统的自由度。然而, U(VI) 被吸附在 MOF/carbon 表面, 导致 U(VI) 的自由度降低, 但水分子熵的增加超过了 U(VI) 离子熵的减少<sup>[28]</sup>。因此, U(VI) 在 MOF/carbon 上的吸附是吸热和自发过程。

表 3 不同温度下的热力学参数  
Table 3 Thermodynamic parameters  
at different temperature

$T/\text{K}$	$\Delta G^\ominus/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\ominus/$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$\Delta H^\ominus/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
298	-10.69	123.13	25.96
308	-11.92		
318	-13.15		

## 2.5 MOF/carbon 的循环使用性能

吸附剂的循环使用性能研究是考虑提高其经济价值的关键过程。因此, 研究了 MOF/carbon 的可重复使用性。在每次吸附后, 将再循环的吸附剂浸入  $0.2 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中并振荡 12 h, 然后离心并用去离子水反复洗涤数次以实现吸附剂的再生。然后将收集的固体在  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  下冷冻干燥 24 h。MOF/carbon 对 U(VI) 吸附的循环使用性能示于图 10。由图 10 可知: 尽管每个循环吸附实验后 MOF/carbon 对 U(VI) 的吸附容量占未循环的吸附剂吸附容量的百分比 ( $R$ ) 略有下降, 但在 6 次循环测试后  $R$  仍然保持在 85%, 显示出 MOF/carbon 良好的可重复使用性。

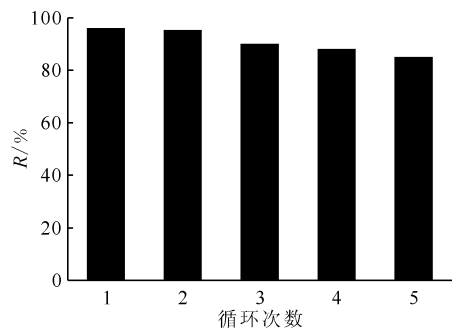


图 10 MOF/carbon 吸附 U(VI) 的循环使用性能  
Fig. 10 Recycle property of MOF/carbon  
in removal of U(VI)

## 2.6 吸附机理

通常, XPS 可以用于分析表面和近表面元

素的氧化态、化学组成、相对浓度和键合关系,进一步探索吸附物和吸附剂之间的相互作用机理。MOF/carbon 吸附 U(VI) 前后的 XPS 光谱和 U 4f 的高分辨率光谱示于图 11。由图 11 可知:在吸附后的 XPS 光谱中,MOF/carbon 出现两个 U 4f 峰(U 4f<sub>5/2</sub>, 381.5 eV; U 4f<sub>7/2</sub>, 392.3 eV)<sup>[29]</sup>, 表明 U(VI) 被吸附在 MOF/carbon 表面。吸附前后 O 1s 的高分辨率光谱示于图 12。由图 12 可知:吸附前 O 1s 的高分辨率 XPS 光谱可分解为 531.3、532.2、533.2 eV 的三个主峰,分别归属于吸收的 O<sup>2-</sup>、C=O 和 酚羟基<sup>[30-31]</sup>; 吸附后 O 1s 的高分辨率 XPS 光谱可分解为 531.3、

532.2、533.5 eV 的三个主峰,只有酚羟基峰的位置发生移动,同时结合吸收的 O<sup>2-</sup> 和 C=O 的能量保持不变,表明 U(VI) 与酚羟基相互作用。MOF/carbon 的吸附机理可描述如下:第一步涉及 MOF/carbon 和 U(VI) 之间的静电引力,这种静电吸引将促进 U(VI) 迁移到 MOF/carbon 表面;第二步包括 U(VI) 从边界层扩散到 MOF/carbon 表面,也称为膜扩散,此外,通过将 U(VI) 从 MOF/carbon 表面迁移到 MOF/carbon 的孔中而发生孔扩散,这也被认为是速率确定步骤;最后, U(VI) 与 MOF/carbon 表面的酚羟基络合完成了吸附过程。

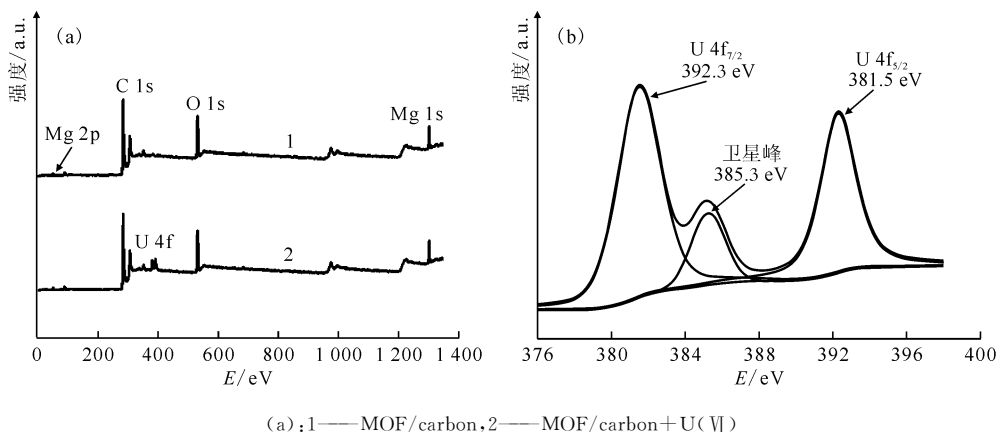


图 11 MOF/carbon 吸附 U(VI) 前后的 XPS 光谱(a)和 U 4f 高分辨率光谱(b)  
Fig. 11 XPS spectra of pure MOF/carbon and U(VI)-loaded MOF/carbon(a) and high resolution XPS spectra of U 4f(b)

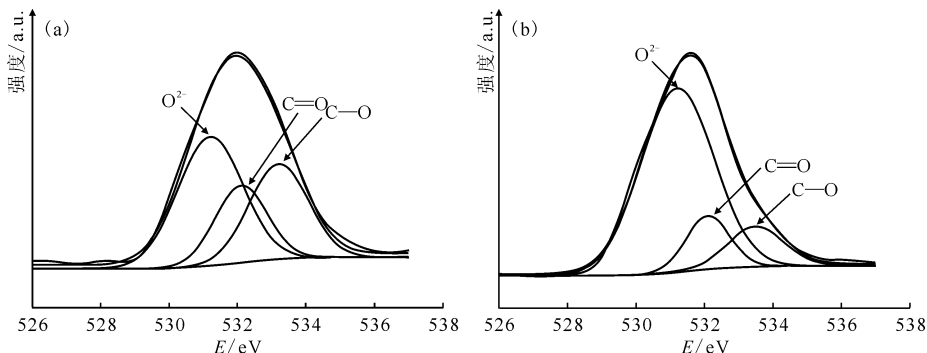


图 12 吸附前(a)、后(b)O 1s 的高分辨率光谱  
Fig. 12 High resolution O 1s XPS spectra of pure MOF/carbon(a) and U(VI)-loaded MOF/carbon(b)

### 3 结论

合成了一种新型的 MOF/carbon 复合材料,并应用于水溶液中 U(VI) 的去除。结果表明:MOF/carbon 对于 U(VI) 的吸附能力远远高于单

纯的 MOF 和碳。静电吸引和表面络合机制为 MOF/carbon 超高的吸附能力提供了一个很好的解释。MOF/carbon 样品的实验数据很好地符合了 Langmuir 模型,吸附动力学实验表明:MOF/carbon 对于 U(VI) 的吸附是一个快速而高效的过

程。此外,热力学实验表明:吸附是一个自发和吸热的过程。与其他传统吸附剂相比,MOF/carbon 具有较高的吸附能力。MOF/carbon 是一种很有前景的吸附剂,可用于环境污染中处理U(VI)污染的水。

### 参考文献:

- [1] Yuan D, Chen L, Xiong X, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by amidoxime functionalized superparamagnetic polymer microspheres prepared by a controlled radical polymerization in the presence of DPE[J]. *Chem Eng J*, 2016, 285: 358-367.
- [2] 陈海军,黄舒怡,张志宾,等. 功能性纳米零价铁的构筑及其对环境放射性核素铀的富集应用研究进展[J]. *化学学报*, 2017, 75: 560-574.
- [3] 杨姗也,王祥学,陈中山,等. 四氧化三铁基纳米材料制备及对放射性核素及重金属离子的去除进展[J]. *化学进展*, 2018, 30: 225-242.
- [4] 王苏菲,于淑君,吴忆涵,等. 聚苯胺@碳纳米纤维复合材料对放射性核素铀的高效去除[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 71-79.
- [5] 梁宇,顾鹏程,姚文,等. 碳基纳米材料对水环境中放射性元素铀的吸附[J]. *化学进展*, 2017, 29: 1062-1071.
- [6] Mehek R, Iqbal N, Noor T, et al. Novel Co-MOF/graphene oxide electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 255: 195-204.
- [7] Zhang R, Chen C, Li J, et al. Investigation of interaction between U(VI) and carbonaceous nanofibers by batch experiments and modeling study[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 460: 237-246.
- [8] Ding C, Cheng W, Wang X, et al. Competitive sorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) on carbonaceous nanofibers: a spectroscopic and modeling approach[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 313: 253-261.
- [9] Han Y, Cao X, Ouyang X, et al. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr(VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 336-341.
- [10] Lv M, Yan L, Liu C, et al. Non-covalent functionalized graphene oxide(GO) adsorbent with an organic gelator for co-adsorption of dye endocrine-disruptor pharmaceutical and metal ion[J]. *Chem Eng J*, 2018, 349: 791-799.
- [11] Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 7: 2322-2356.
- [12] Mueller U, Schubert M, Teich F, et al. Metal-organic-frameworks-prospective industrial applications[J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(7): 626-636.
- [13] Rajak R, Saraf M, Mohammad A, et al. Design and construction of a ferrocene based inclined polycatenated Co-MOF for supercapacitor and dye adsorption applications[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(34): 17998-18011.
- [14] Lv Z, Yang S, Zhu H, et al. Highly efficient removal of As(V) by using NiAl layered double oxide composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 448: 599-608.
- [15] Zhao H, Wang X, Feng J, et al. Synthesis and characterization of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>/Mg-MOF-74 composites with enhanced photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, 8(5): 1288-1295.
- [16] Yao J, Chen J, Shen K, et al. Phase-controllable synthesis of MOF-templated maghemite-carbonaceous composites for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(8): 3571-3582.
- [17] 庞宏伟,王祥学,姚文,等. 金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究[J]. *中国科学:化学*, 2018, 48: 58-73.
- [18] 律志民,杨世民,陈磊,等. 新型 LDH@MOF-76 复合材料对于水溶液中铀酰的高效富集[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 53-64.
- [19] Zong P, Wang S, Zhao Y, et al. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions[J]. *Chem Eng J*, 2013, 220: 45-52.
- [20] Zhu K, Chen C, Xu M, et al. In situ carbothermal reduction synthesis of Fe nanocrystals embedded into N-doped carbon nanospheres for highly efficient U(VI) adsorption and reduction[J]. *Chem Eng J*, 2018, 331: 395-405.
- [21] Xie Y, Shao D, Lu X, et al. Spectroscopic investigation of enhanced adsorption of U(VI) and Eu(III) on magnetic attapulgite in binary system[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(22): 7533-7543.
- [22] Duan S, Wang Y, Liu X, et al. Removal of U(VI) from aqueous solution by amino functionalized flake graphite prepared by plasma treatment[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(5): 4073-4085.

- [23] Chen C, Zhu K, Chen K, et al. Synthesis of Ag nanoparticles decoration on magnetic carbonized polydopamine nanospheres for effective catalytic reduction of Cr(VI)[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 526: 1-8.
- [24] 王祥学, 庞宏伟, 吴忆涵, 等. 层状双金属氧化物材料对放射性核素的去除研究[J]. *中国科学: 化学*, 2019, 49(1): 2-11.
- [25] Li Y, Yang Z, Wang Y, et al. A mesoporous cationic thorium-organic framework that rapidly traps anionic persistent organic pollutants[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 1354.
- [26] Shukla A, Zhang Y, Dubey P, et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 95(1-2): 137-152.
- [27] Li J, Chen C, Zhang R, et al. Reductive immobilization of Re(VII) by graphene modified nanoscale zero-valent iron particles using a plasma technique[J]. *Sci China Chem*, 2016, 59(1): 150-158.
- [28] Xu H, Li G, Li J, et al. Interaction of Th(IV) with graphene oxides: batch experiments XPS investigation and modeling[J]. *J Mol Liq*, 2016, 213: 58-68.
- [29] Manos M, Kanatzidis M. Layered metal sulfides capture uranium from seawater[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(39): 16441-16446.
- [30] Sun Y, Shao D, Chen C, et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(17): 9904-9910.
- [31] Li B, Bai C, Zhang S, et al. An adaptive supramolecular organic framework for highly efficient separation of uranium via an in situ induced fit mechanism[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(47): 23788-23798.