

溶胶-凝胶法合成 Ti-Fe 复合物及其铀(VI)吸附性能

丁 玲, 张 帅, 郑博文, 党振华, 张 林

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心靶材科学与制造研究室, 四川 绵阳 621900)

摘 要: TiO_2 基材料以其优异的化学稳定性、光稳定性、无毒性、低成本等优点被广泛应用于铀吸附。虽然 TiO_2 基材料在铀吸附领域有一定的研究, 但其铀吸附性能仍不理想。为了提高 TiO_2 基材料对铀(VI)的吸附能力, 本工作采用溶胶凝胶法制备了掺杂铁的纳米 TiO_2 材料(Ti-Fe 复合物), 并将其用于废水中铀(VI)的分离。Ti-Fe 复合物对铀(VI)的吸附效率在 60 min 内达到平衡, 吸附效率为 94.5%, 最大吸附容量为 672.9 mg/g。等温模型和动力学模型表明, Ti-Fe 复合物对铀(VI)的吸附为单层均匀的化学吸附。通过 X 射线光电子能谱分析了铀(VI)与 Ti-Fe 复合物的相互作用机理, 主要包括氧空位填充、氧化还原作用和球内表面络合作用。Ti-Fe 复合物有望应用于实际处置含铀(VI)废水。

关键词: 钛-铁复合物; 吸附; 铀(VI); 溶胶-凝胶

中图分类号: TQ424 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2674-11

网络出版时间: 2024-05-15



随着核技术和人类生产活动的快速发展, 放射性核素对水资源的污染日益严重^[1]。铀矿开采、核研究、武器制造和核能发电等活动的扩大, 产生了大量的放射性核素^[2-3]。在这些放射性核素中, 铀(VI) (U(VI))由于其与有机配体的强化学亲和力、放射性毒性和长半衰期, 将对生物圈构成巨大威胁。因此, 有必要开发一种降低或回收废水中 U(VI)的技术, 减小 U(VI)对环境造成污染的风险, 实现 U(VI)的资源化利用。

目前, 许多方法已应用于从溶液中提取 U(VI), 如沉淀法^[4]、膜过滤法^[5]、生物技术^[6]、光催化法^[7]和吸附技术^[8]。在这些方法中, 吸附技术具有相对成熟、吸附材料可重复性好、吸附效率高、成本低、操作简便等优点。性能优异的吸附材料应满足可重复使用、快速吸附动力学、高吸附效率、高吸附容量和低成本的标准^[9]。目前, 不同种类的吸附剂已被报道用于水污染处理, 如碳材料^[10], 聚合物^[11]和金属氧化物^[12]。其中, 二氧化钛(TiO_2)因其成本低、无毒、化学活性高而被认为是最好的吸附剂之一。例如, Hu 等^[13]制备的 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米纤维对

U(VI)的吸附容量为 127.0 mg/g。Wen 等^[14]采用辐射诱导接枝聚合法制备了负载纳米 TiO_2 的纤维材料, 其最大 U(VI)吸附容量为 113.1 mg/g。然而, TiO_2 颗粒的团聚降低了单位面积内活性位点的数量, 导致其对 U(VI)的吸附能力较差。提高 U(VI)去除率的有效策略是防止 TiO_2 材料团聚, 提高 TiO_2 的表面活性。

为防止 TiO_2 团聚, 提高其对 U(VI)的吸附能力, 广泛采用聚合物、石墨烯和金属氧化物等作为掺杂材料。例如, 通过共混法合成的聚丙烯腈纤维负载的含水 TiO_2 , 在 U(VI)- P-CO_3 体系中对 U(VI)的吸附容量达到 256.0 mg (每 1 g 含水 TiO_2)^[15]。三维石墨烯/ TiO_2 复合材料对 U(VI)的最大吸附量为 441.3 mg (每 1 g 三维石墨烯/ TiO_2)^[16]。然而, 聚合物结构的不稳定性和石墨烯的昂贵性限制了这些掺杂材料的实际应用。金属氧化物, 由于其稳定性和通用性, 被认为是有效增强 TiO_2 材料吸附 U(VI)性能的低成本材料。有报道称, 以金属离子取代部分 Ti 离子, 可以改变 TiO_2 的能带结构和电子构型, 提高 TiO_2 材料的功能性和分散性^[17-18]。值得一提的

收稿日期: 2024-01-20。 修订日期: 2024-03-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51803198); 中国工程物理研究院院长基金(51803198)。

第一作者: 丁 玲(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 张 林(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-20. Revised date: 2024-03-18.

First author: DING Ling (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: dingling21@gscaep.ac.cn

Correspondent author: ZHANG Lin (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhlm@sina.com

是, 氧化铁由于其优异的吸附性能, 被广泛用作制备 U(VI)吸附剂。氧化铁的掺入, 不仅能改变氧化钛的结构, 而且在水溶液中能形成有利于吸附的 Ti/Fe-OH 结构。

因此, 本工作利用溶胶凝胶法制备了 Ti-Fe 复合物粉体, 并采用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等表征手段验证了 Ti-Fe 复合物的微观结构。通过间歇吸附实验探究了不同 pH 值, 浓度以及时间对 Ti-Fe 复合物的铀吸附性能的影响, 并对 Ti-Fe 复合物的循环使用性能和在复杂离子环境下的铀吸附性能进行了讨论。研究了 Ti-Fe 复合物的铀吸附机理, 证明了 Ti-Fe 复合物有望成为一种具有竞争力的 TiO₂ 基吸附材料, 用于分离溶液中的 U(VI)。

1 实验

1.1 试剂

钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti, 98%)、乙醇(C₂H₆O, 99%)、乙二醇((CH₂OH)₂, 99%)、盐酸(HCl, 36%)、无水三氯化铁(FeCl₃, ≥99.9%)、三偶氮胂(III)(C₂₂H₁₈As₂N₄O₁₄S₂, 99.9%)和硝酸铀酰(UO₂(NO₃)₂·6H₂O, 98%)均购自阿拉丁试剂。

1.2 样品制备

采用溶胶凝胶-冷冻干燥技术合成 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物。首先, 将 3 mL 的 C₁₆H₃₆O₄Ti 加入 15 mL 的 C₂H₆O 中, 得到透明混合物。然后, 在透明混合物中加入 FeCl₃ (100 mg), 快速搅拌 30 min, 使 FeCl₃ 在溶液中均匀分散。在混合物中加入 5 mL (CH₂OH)₂, 连续搅拌 7 min, 得到均匀的溶胶。将溶胶迅速移入玻璃瓶, 静置, 形成均匀的 Ti-Fe 复合物凝胶。Ti-Fe 复合物凝胶室温老化 24 h。将老化的 Ti-Fe 复合物凝胶置于蒸馏水中, 通过水与凝胶中 C₂H₆O 和(CH₂OH)₂ 交换去除多余的 C₂H₆O 和 (CH₂OH)₂。最后通过冷冻干燥得到 Ti-Fe 复合物材料。用类似的方法得到了 TiO₂ 材料。

1.3 吸附实验

通过批量实验, 研究了 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI)的去除能力, 将一定量的吸附剂放置在一系列玻璃瓶中, 这些玻璃瓶中含有所需初始浓度和 pH 值的 U(VI)溶液。以 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节溶液 pH 值, 研究了 pH 值在 3~9 (固体质量与液体体积比 $m/V=0.1$ g/L, 浓度 $c_0=10$ mg/L) 范围内对吸附材料 U(VI)吸附性能的影响。为获得 Ti-Fe 复合物的吸附等温线, 测试了不同初始铀浓

度($m/V=0.1$ g/L, $c_0=5\sim180$ mg/L)对 U(VI)吸附性能的影响。选择一系列阴离子和阳离子($c=10$ mg/L), 研究共存离子对材料吸附行为的影响($m/V=0.1$ g/L, $c_0=10$ mg/L)。选择不同浓度的 NaCl 溶液($m/V=0.1$ g/L, $c_0=10$ mg/L), 研究离子浓度对材料 U(VI)吸附过程的影响。通过吸附-解吸实验研究了 Ti-Fe 复合物和 TiO₂ 的再生循环性能。吸附后, 用紫外可见分光光度计(UV, UV-1900pc)测定残留 U(VI)浓度。每组实验进行 3 次, 数据取平均值。吸附容量(q_e , mg/g)和效率(E , %)由公式 1 和 2 计算。

$$E = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (2)$$

其中: c_0 为铀的初始浓度(mg/L); c_e 为平衡浓度(mg/L); V 是吸附溶液体积(L); m 是吸附剂质量(g); m/V 表示固体质量与液体体积比(g/L)。

伪一阶动力学模型为,

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

伪二阶动力学模型为,

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

其中: q_e (mg/g)和 q_t (mg/g)分别是在平衡时间和时间 t (min)对 U(VI)的吸附量; k_1 是伪二阶动力学的吸附速率常数; k_2 是伪二阶动力学的速率常数

Langmuir 等温模型为,

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

其中: q_m (mg/g)和 q_e (mg/g)为 Langmuir 最大吸附容量; K_L (L/mg)是 Langmuir 等温常数, 代表吸附质和吸附剂的亲和力。

Freundlich 等温模型为,

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

其中: K_F (mg/g)和 n 是 Freundlich 常数, 表示吸附剂的相对吸附容量和吸附强度。

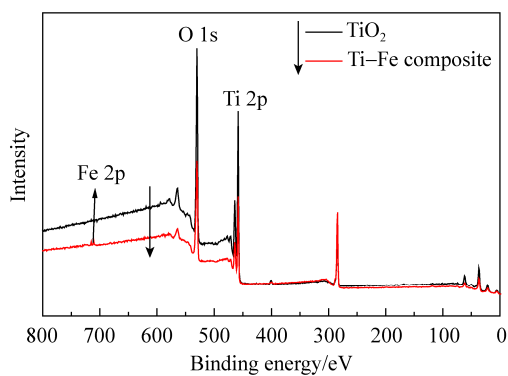
1.4 表征

通过 X 射线光电子能谱(XPS)测试了 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物的元素组成。通过扫描电子显微镜(SEM)对 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物的微观形貌进行了表征。比表面积和孔隙率由 Brunauer-Emmett-Teller (BET)进行研究。通过 X 射线衍射(XRD)分析材料结构和内部形态。

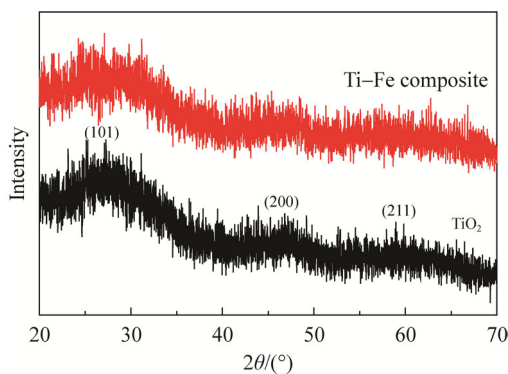
2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 1a 为 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物中各元素的 XPS 光谱。由图 1a 可见, 在 TiO_2 中出现了位于 530.3 eV 和 458.3 eV 的峰, 其分别归属于 O 1s 和 Ti 2p。对于 Ti-Fe 复合物来说出现了属于 Fe 2p 的新峰 (710.1 eV), 这表明复合材料中存在铁元素。图 1b 为 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 XRD 谱。 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物在 28.3° 、 47.0° 和 61.1° 处的弱峰对应锐钛矿 TiO_2 (JCPDS 21-1272) 的 (101)、(200) 和 (211) 晶面^[19]。掺杂后的材料的衍射峰未发现明显偏移。本工作采用溶胶凝胶法制备的 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的锐钛矿结晶性较差, 这主要与溶胶凝胶法所制备二氧化钛主要呈现 Ti—O—Ti 的无定形结构有关^[20]。



(a) XPS

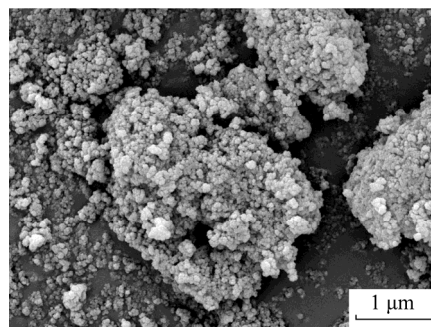


(b) XRD

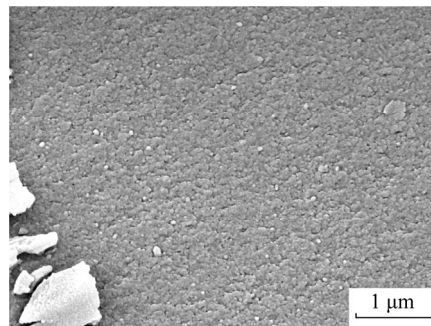
图 1 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 X 射线光电子能谱及 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray photoelectron spectra and X-ray diffraction patterns of TiO_2 and Ti-Fe composite material

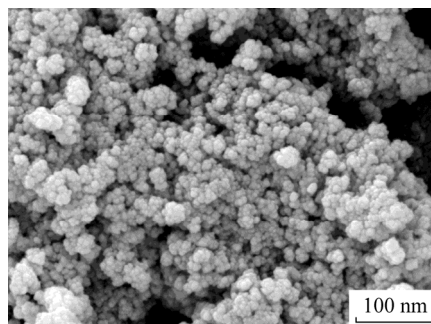
图 2 为 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 SEM 照片。相比 TiO_2 , Ti-Fe 复合物粒径更小, 颗粒分布更均匀, 形成连续的多孔结构。通过 Nanomeasure 软件对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的粒径进行统计。如图 3 所示,



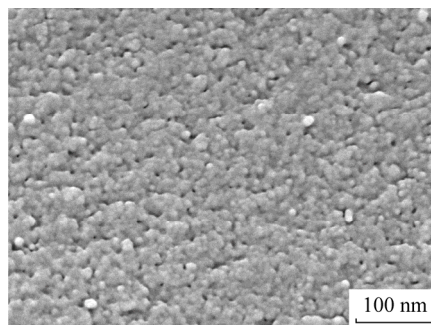
(a) Low power SEM image of TiO_2



(b) High power SEM image of TiO_2



(c) Low power SEM image of Ti-Fe composite



(d) High power SEM image of Ti-Fe composite

图 2 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM images of TiO_2 and Ti-Fe composite material

发现 TiO_2 的平均粒径约为 37.9 nm, Ti-Fe 复合物的平均粒径约为 27.0 nm, 且 TiO_2 的颗粒分布更均匀, 这可能是铁掺杂后影响了复合材料的粒径。通过研究 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 N_2 吸附-解吸等温线发现 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的比表面积分别为 $37.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 和

48.9 m²/g, 平均孔径分别为 15.4 nm 和 19.2 nm, 这可能与材料的粒子聚集程度有差异有关(见图 4)。上述结果与 SEM 的结果一致, 进一步证明了掺杂铁增强了 TiO₂ 材料的分散性, 这能够为 U(VI) 吸附提供更多可用活性位点。

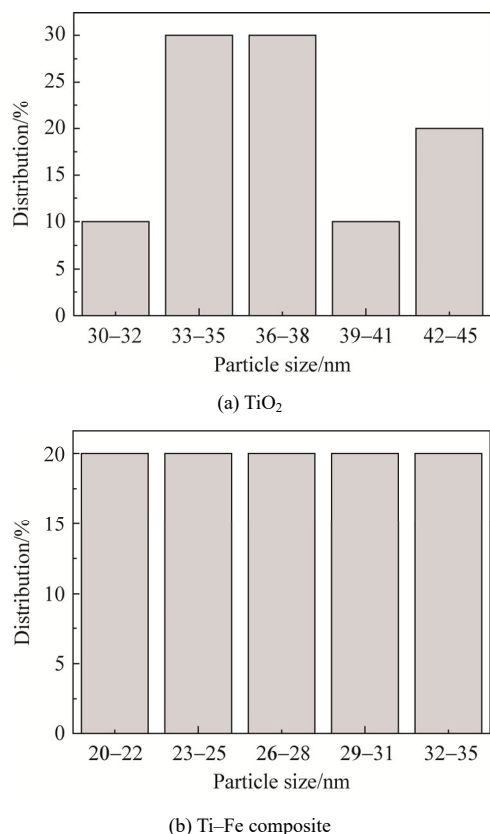


图 3 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物的粒径分布图(通过 nanomeasure 软件统计)

Fig. 3 Particle size distribution of TiO₂ and Ti-Fe composite material (counted through nanomeasure software)

2.2 吸附性能

2.2.1 pH 值的影响 图 5 表明 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附效率与溶液的 pH 值显著相关。在 pH=3 时, 对 U(VI) 的吸附效率为 74%, 这可能是官能团质子化所致。也就是说, 大量的 H⁺ 和 U(VI) 争夺吸附剂表面的活性位点, 导致吸附效率下降^[21]。当 pH 值从 3 增加到 4 时, Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附效率达到 94.5% 的最大值。当 pH 值增加到 4 时, 质子脱离 Ti-Fe 复合物表面, 暴露出更多的活性位点, 从而有利于 U(VI) 在 Ti-Fe 复合物上的吸附。pH 值大于 5 时, 分离效率的降低, 可能是由于材料表面 -OH 与 U(VI) 结合能力较弱造成的^[22]。pH 值对 TiO₂ 吸附效率的影响趋势与 Ti-Fe 复合物大致相同, 但在 pH=3.0 时, Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸

附效率(70.8%)远高于 TiO₂(11.7%), 说明 Ti-Fe 复合物具有将 U(VI) 从酸性溶液中分离出来的潜力。此外, 大多数含 U(VI) 废水的 pH 值为 4^[23], 表明 Ti-Fe 复合物可直接作为 U(VI) 吸附剂进行废水处理, 无需 pH 值校正。

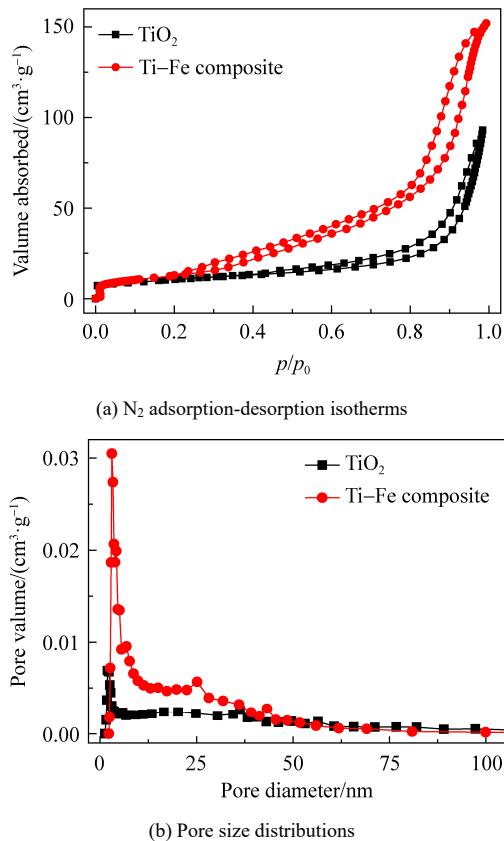
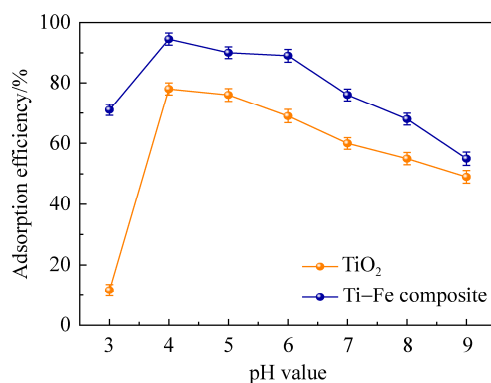


图 4 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物的 N₂ 吸附-解吸等温线及孔径分布
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of TiO₂ and Ti-Fe composite material



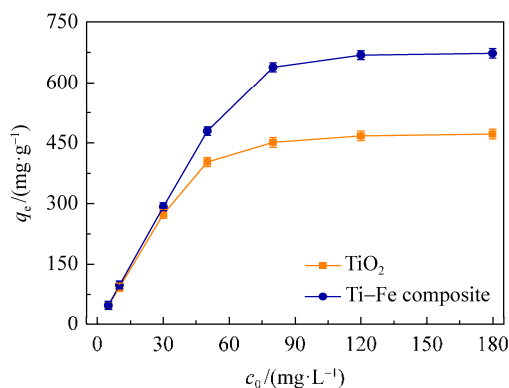
$c_0=10 \text{ mg/L}$, $t=10 \text{ h}$, $T=298 \text{ K}$, $m/V=0.1 \text{ g/L}$.

图 5 pH 值对 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物去除 U(VI) 行为的影响

Fig. 5 Effect of pH value on U(VI) removal behavior of TiO₂ and Ti-Fe composite material

2.2.2 初始浓度对吸附量的影响 图 6 为初始浓度对 TiO₂ 和 Ti-Fe 复合物去除行为的影响。随着初

始浓度的升高, TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附量显著增加, 这可能是由于初始浓度的增加增强了吸附过程中的传质驱动力^[24]。在 $c_0=180 \text{ mg/L}$ 时, Ti-Fe 复合物的吸附量达到 672.9 mg/g , 远大于 TiO_2 的最大吸附量(471.8 mg/g)。



$m/V=0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=4$, $T=298 \text{ K}$.

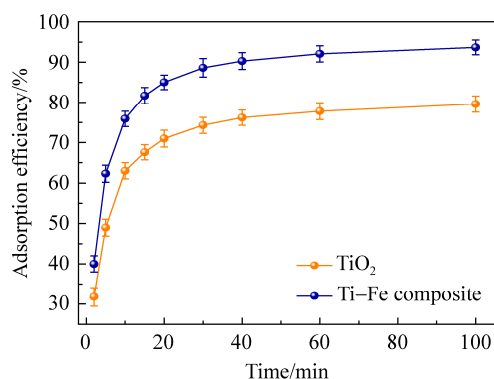
图6 初始浓度对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的铀吸附行为的影响
Fig. 6 Effect of initial concentration on uranium adsorption of TiO_2 and Ti-Fe composite material

2.2.3 吸附时间对吸附的影响 图7显示了 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的去除效率与吸附时间的关系。 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附效率在前 10 min 快速上升, 60 min 内达到平衡, 吸附材料的多孔结构和活性位点对 U(VI) 的化学亲和作用决定了 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的快速吸附。当吸附达到平衡时, Ti-Fe 复合物的去除效率远远超过 TiO_2 , 说明掺杂铁原子有利于 TiO_2 材料对 U(VI) 的吸附。

2.2.4 等温模型与动力学模型 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型^[25]描述了 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附行为, 相关参数及曲线如表1和图8a~图8b所示。 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 Langmuir 模型相关系数 R^2 均达到 0.99, 高于 Freundlich 模型的相关系数(0.81 和 0.78), 表明 U(VI) 是以单原子层方式被吸附剂均匀地吸附在材料表面^[26]。Langmuir 等温线模型计算出 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的最大吸附容量分别为 482.5 mg/g 和 684.9 mg/g (与实验 q_e 值接

近)。另外, 采用伪一阶和伪二阶动力学模型研究了 U(VI) 在 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物上的吸附动力学^[27], 拟合曲线及参数如图8c~图8d和表2所示。在动力学中, 伪二阶模型的 R^2 值远远超过伪一阶动力学模型, 且 R^2 值接近于 1, 表明伪二阶模型可以准确地描述去除过程。这些结果表明, TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附是一个化学吸附过程^[28]。综上所述, TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附符合 Langmuir 等温模型和伪二阶动力学模型。

2.2.5 共存离子对吸附的影响 研究共存离子对铀吸附的影响对吸附材料的实际应用具有重要意义。图9为一些共存离子对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物吸附 U(VI) 的影响。在阳离子中, Ca^{2+} 显著抑制 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附行为, 将其吸附效率分别从 78.2%和 94.5%降低到 56.0%和 75.6%, 而其他阳离子对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 U(VI) 吸附行为无明显影响。这表明电荷密度高、离子半径大的阳离子更容易与吸附位点结合并占据活性位点, 从而降低吸附效率。在阴离子中, CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 会与 U(VI) 产生稳定的配合物($\text{UO}_2(\text{PO}_4)_n^{2-3n}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$), 这些配合物极难被吸附剂捕获, 从而降低 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的去除效率^[29]。值得注意的是, Ti-Fe 复合物在含有 PO_4^{3-} 的水溶液中对



$c_0=10 \text{ mg/g}$, $m/V=0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=4$, $T=298 \text{ K}$.

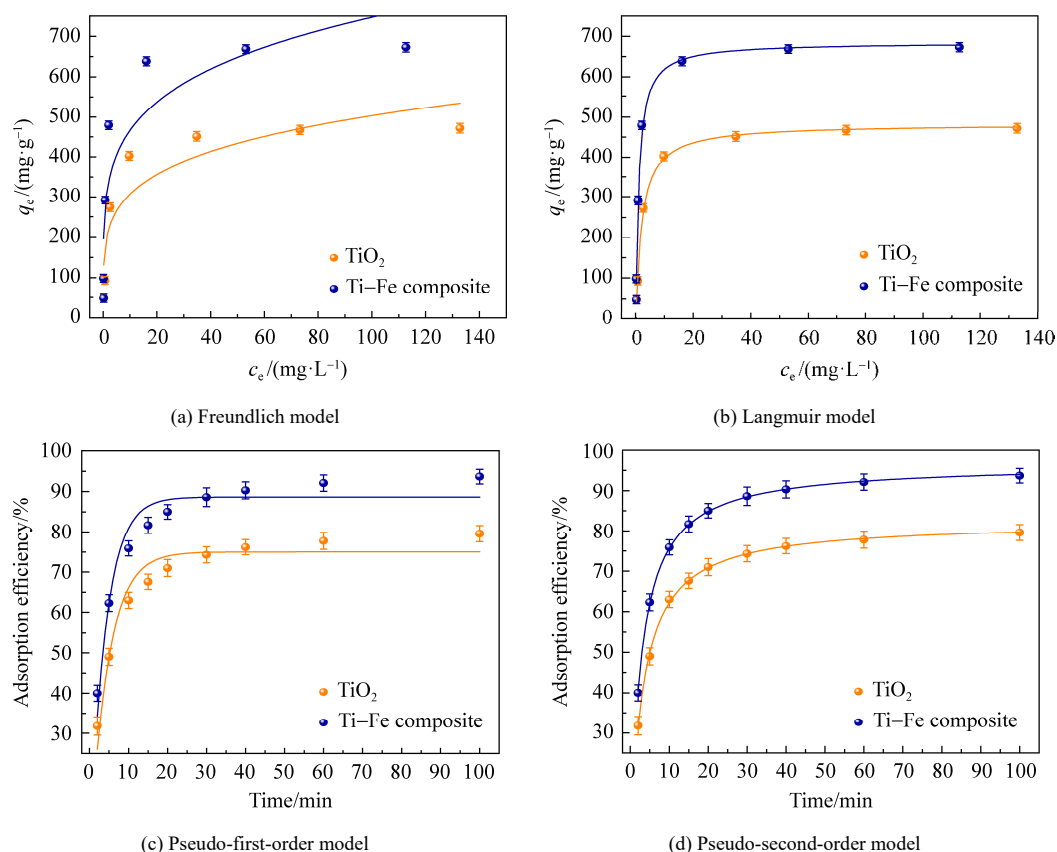
图7 接触时间对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的铀吸附行为的影响
Fig. 7 Effect of contact time on uranium adsorption of TiO_2 and Ti-Fe composite material

表1 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的等温线参数

Table 1 Isotherm model parameters of TiO_2 and Ti-Fe 复合物

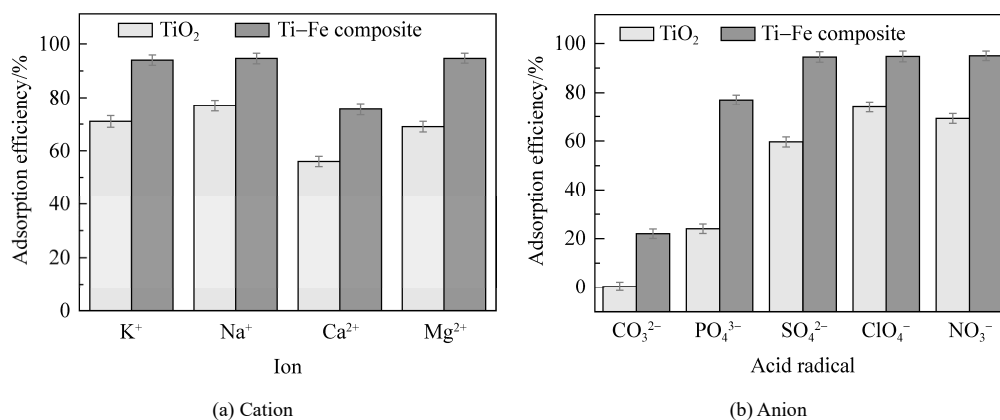
Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n_F	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{n_F}$	R^2
TiO_2	482.5	0.464	0.99	4.653	187.1	0.81
Ti-Fe composite	684.9	0.932	0.99	4.881	290.8	0.78

q_m is the Langmuir maximum adsorption capacity. K_L is the Langmuir adsorption isotherm constant. R is correlation coefficient. n_F is Freundlich constants. K_F is Freundlich constants.

图 8 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的等温和动力学拟合曲线Fig. 8 Isotherm model and kinetic model fitting curves of TiO_2 and Ti-Fe composite material表 2 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的动力学参数Table 2 Kinetic model parameters of TiO_2 and Ti-Fe composite material

Adsorbents	Pseudo-first-order model			pseudo-second-order model		
	$k_1/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
TiO_2	0.213	75.0	0.94	0.003 76	82.3	0.99
Ti-Fe composite	0.246	88.7	0.94	0.003 73	96.6	0.99

k_1 is the adsorption rate constant of the pseudo-first-order model. k_2 is the rate constant of the pseudo-second order equation. q_e is the amount of U(VI) adsorbed at equilibrium time.

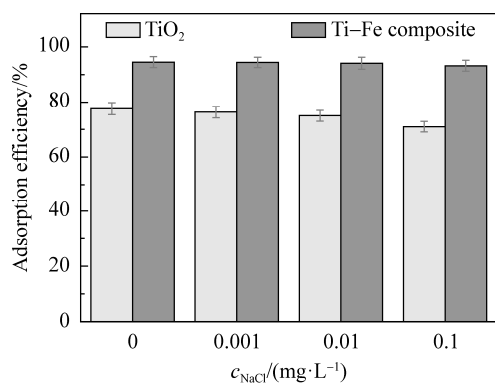


$c_0=10 \text{ mg/g}$, $m/V=0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=4$, $T=298 \text{ K}$.

图 9 共存离子对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的铀吸附行为的影响Fig. 9 Effect of co-existing ions on uranium adsorption of TiO_2 and Ti-Fe composite material

U(VI) 的去除效率保持在 77.0%，高于 TiO_2 ，这表明在 TiO_2 材料中掺 Fe 能够显著提高 TiO_2 材料在吸附过程中的抗干扰性。 NO_3^- 、 ClO_4^- 和 SO_4^{2-} 的存在对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 U(VI) 去除行为无明显影响。综上所述，Ti-Fe 复合物的去除行为与大多数共存离子无关，这表明 Ti-Fe 复合物在处理实际废水中具有应用价值。

如图 10 所示，即使在 0.1 mol/L 的高离子浓度下，Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的去除也不受离子浓度的影响。相比之下， TiO_2 对 U(VI) 的吸附行为对 NaCl 浓度敏感。随着 NaCl 浓度 0.1 mol/L， TiO_2 对 U(VI) 的去除率从 78.2% 下降到 61.0%。上述结果表明，掺杂铁可以提高 TiO_2 材料在 U(VI) 吸附过程中的耐盐性，进一步表明 Ti-Fe 复合物可能成为复杂体系中去除 U(VI) 的潜在材料。



$c_0=10 \text{ mg/g}$, $m/V=0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=4$, $T=298 \text{ K}$.

图 10 离子浓度对 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的铀吸附行为的影响
Fig. 10 Effect of ionic strength on uranium adsorption of TiO_2 and Ti-Fe composite material

2.2.6 循环使用性能 用 2% 的 H_2O_2 和 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 混合溶液对废弃吸附剂进行收集和解吸。解吸后，吸附剂的吸附性能恢复，可重复使用。如图 11 所示，在 5 个循环 ($c_0=10 \text{ mg/g}$, $\text{pH}=4$, $T=298 \text{ K}$) 过程中， TiO_2 对 U(VI) 的吸附效率从 78.2% 逐渐下降到 43.1%，这可能是由于再生过程中 TiO_2 的结块导致去除 U(VI) 的结合位点数量减少^[30–31]。经过 5 次吸附–解吸循环后，Ti-Fe 复合物的吸附效率仍高于 90%。结果表明，Ti-Fe 复合物具有良好的可重复利用性。

2.3 吸附机理

利用吸附前后 Ti-Fe 复合物的 XPS 光谱研究了 Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附机理。如图 12a 所示，吸附后的 Ti-Fe 复合物在 390.58 eV (U 4f) 处的峰值归因于铀在 Ti-Fe 复合物表面的吸附。通过 O 1s，

Ti 2p 和 U 4f 的高分辨光谱进一步研究铀与 Ti-Fe 复合物的作用机理。O 1s 的高分辨率光谱如图 12b 所示。吸附前，O 1s 可卷积为与 Ti/Fe—O (529.67 eV)、Ti/Fe—OH (531.35 eV) 和 H_2O (532.87 eV) 3 个峰^[32]；吸附饱和后，这 3 个峰分别移动到 529.58、531.09 eV 和 532.60 eV 处，这是由于 O 原子的电子被共享形成 U—O 而导致周围电子密度的降低^[33]。此外，吸附前后，Ti—OH 的峰面积由 28.15% 下降到 27.91%，说明在吸附过程中羟基被消耗。也就是说，羟基在 Ti-Fe 复合物的吸附行为中发挥了重要作用^[34]。Ti 2p 的高分辨 XPS 光谱如图 12c 所示。457.85 eV 和 463.46 eV 处的峰分别对应 Ti^{3+} 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}，458.34 eV 和 464.28 eV 处的峰分别对应 Ti^{4+} 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}^[35]。吸附后，由于 U(VI) 与 Ti^{3+} 的相关氧位点之间的球内表面络合作用， Ti^{3+} 的峰值分别移至 457.82 eV 和 463.41 eV。此外， Ti^{3+} 的 Ti 2p_{1/2} 含量从 35.45% 下降到 31.12%， Ti^{4+} 的相对含量从 33.92% 上升到 38.01%，表明部分 Ti^{3+} 在去除过程中被氧化为 Ti^{4+} ^[36]。换句话说，U(VI) 在去除过程中通过获得 Ti^{3+} 的电子被还原为 U(IV)。U 4f 的高分辨率 XPS 光谱进一步证实了这一结果 (见图 12d)。U 4f_{5/2} 和 U 4f_{7/2} 分别在 381.48、379.78、392.30 eV 和 390.48 eV 处解卷积，这种峰分离现象进一步表明 U(VI) 被还原为沉淀形式的 U(IV)^[37]。

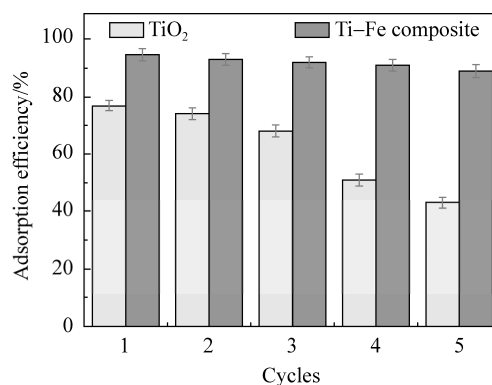


图 11 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的循环使用性能
Fig. 11 Recycling performance of TiO_2 and Ti-Fe composite material

由图 13a 可见，Ti-Fe 复合物的零电荷点 (pH_{zpc}) 为 6.06，说明 Ti-Fe 复合物的表面电荷在 3.0~6.0 的 pH 值范围内为负。 TiO_2 的 pH_{zpc} 为 7.08，说明 TiO_2 的表面电荷在 3.0~7.0 的 pH 值范围内为负。说明铁的加入改善了 TiO_2 的表面带电情况。同时，考察了不同溶液 pH 值 U(VI) 的分布情况 (见图 13b)。在 pH 3.0~6.0 的酸性条件下，水溶液中 U(VI) 主要

以带正电的 UO_2^{2+} 存在。当 $\text{pH}=4.0$ 时, Ti-Fe 复合物的负电荷吸附位点可以通过静电相互作用捕获带

正电荷的 UO_2^{2+} , 导致 Ti-Fe 复合物在 $\text{pH}=4.0$ 时具有较高的去除能力。

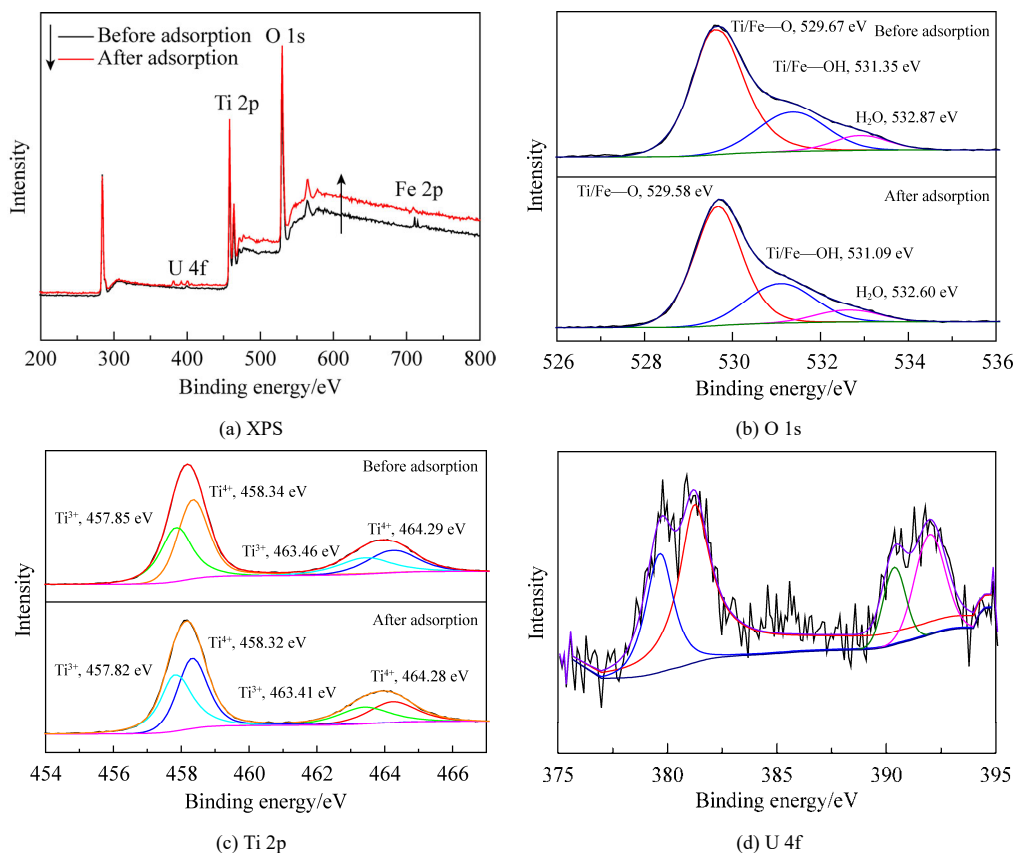


图 12 吸附前后 Ti-Fe 复合物的 XPS 谱

Fig. 12 XPS spectra of Ti-Fe composite material before and after adsorption

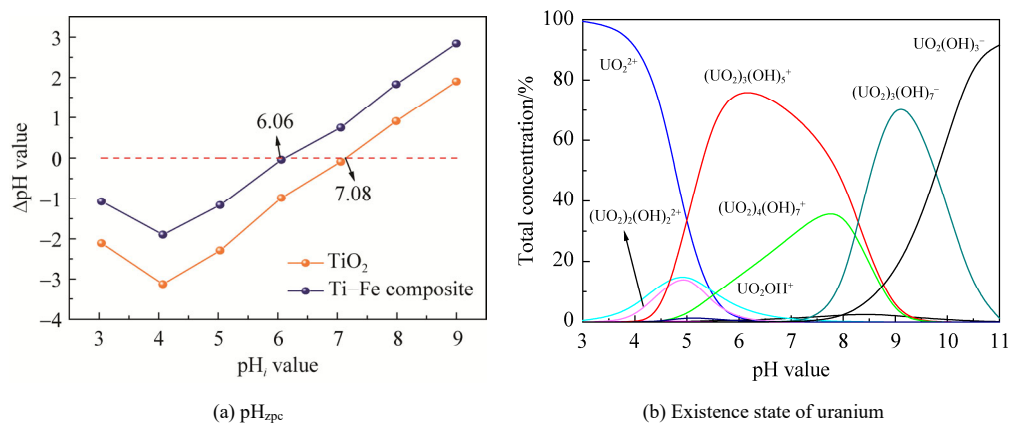


图 13 TiO_2 和 Ti-Fe 复合物的 pH_{zpc} 值与铀在不同 pH 值下的存在状态

Fig. 13 pH_{zpc} values of TiO_2 and Ti-Fe composite material and the presence states of uranium at different pH values

总之, Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的吸附可以通过静电作用、球内表面络合、与 U(VI) 的低配位氧反应以及 Ti^{3+} 与 U(VI) 的氧化还原反应来实现。首先, 带正电的 U(VI) 可以通过静电相互作用被带负电的 Ti-Fe 复合物吸引, 在 Ti-Fe 复合物表面与 OH^- 形成化合物; 其次, Ti-Fe 复合物中 Ti^{3+} 的氧空位可以

吸附水形成低配位氧, 与 U(VI) 形成新的化学键 ($\text{Ti}-\text{O}-\text{U}$); 最后, Ti^{3+} 与 U(VI) 氧化还原反应生成 Ti^{4+} 和沉淀形式的 U(IV)。

3 结论

通过溶胶凝胶-冷冻干燥技术制备了对 U(VI) 具

有优异脱除能力的 Ti-Fe 复合物。在 pH 值为 4, 298 K 条件下, Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的去除率为 94.5% ($m/V=0.1$ g/L, $c_0=10$ mg/L), 吸附容量实验值为 672.9 mg/g ($m/V=0.1$ g/L, $c_0=180$ mg/L)。经过 5 次循环后, Ti-Fe 复合物对 U(VI) 的去除率仍然保持在 90% 以上。Ti-Fe 复合物即使在复杂的水环境中也能表现出优异的吸附性能, 这可能是由于氧空位的填充、氧化还原效应和球内表面络合的协同作用。总体而言, Ti-Fe 复合物在含 U(VI) 废水处理领域具有应用前景。

参考文献:

- [1] 邓钦文, 丁德馨, 刘冬, 等. 耐辐射奇球菌对水中铀(VI)的吸附试验[J]. 金属矿山, 2014(1): 150–153.
DENG Qinwen, DING Dexin, LIU Dong, et al. Met Mine, 2014(1): 150–153.
- [2] 宿延涛, 宋艳, 勾阳飞, 等. 双功能基团抗生物附着提铀材料的制备及其吸附性能研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(3): 276–281.
SU Yantao, SONG Yan, GOU Yangfei, et al. Hydrometall China, 2023, 42(3): 276–281.
- [3] 唐兴睿, 黄鹏玲, 阮昊明, 等. 海水提铀材料与方法的现状与挑战[J]. 核化学与放射化学, 2023, 45(4): 267–283.
TANG Xingrui, HUANG Pengling, RUAN Haoming, et al. J Nucl Radiochem, 2023, 45(4): 267–283.
- [4] 蔚龙凤, 王海珍. 螯合沉淀法去除稀土冶炼废水中的重金属试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 644–649.
WEI Longfeng, WANG Haizhen. Hydrometall China, 2023, 42(6): 644–649.
- [5] 郭英明, 张宇宏, 麻奔, 等. 高铁酸钾强化铁锰氧化膜过滤去除水中有机物[J]. 化工进展, 2022, 41(11): 6130–6138.
GUO Yingming, ZHANG Yuhong, MA Ben, et al. Chem Ind Eng Prog, 2022, 41(11): 6130–6138.
- [6] 周琳, 董发勤, 张伟, 等. 基于光谱学分析的生物磷参与暹罗芽孢杆菌对铀的去除行为及机制研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(1): 22–28.
ZHOU Lin, DONG Faqin, ZHANG Wei, et al. Spectr Anal, 2020, 40(1): 22–28.
- [7] 李小燕, 王杨, 何登武, 等. Cu掺杂Bi₂WO₆的光催化还原U(VI)特性[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 1025–1032.
LI Xiaoyan, WANG Yang, HE Dengwu, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 1025–1032.
- [8] 金长先, 邵大冬, 高乾宏. 磷酸酯功能化超高分子量聚乙烯纤维的制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(2): 34–45.
JIN Changxian, SHAO Dadong, GAO Qianhong. J Radiat Res Radiat Process, 2023, 41(2): 34–45.
- [9] SURESHKUMAR M K, DAS D, MALLIA M B, et al. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads[J]. J Hazard Mater, 2010, 184(1–3): 65–72.
- [10] SALEH T A, NAEEMULLAH, TUZEN M, et al. Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution[J]. Chem Eng Res Des, 2017, 117: 218–227.
- [11] TUZEN M, SARı A, SALEH T A. Synthesis, characterization and evaluation of carbon nanofiber modified-polymer for ultra-removal of thorium ions from aquatic media[J]. Chem Eng Res Des, 2020, 163: 76–84.
- [12] 张婵, 徐宏英. 纳米金属氧化物去除水体重金属的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(3): 5–8.
ZHANG Chan, XU Hongying. Chem Bioeng, 2014, 31(3): 5–8.
- [13] HU L, YAN X W, ZHANG X J, et al. Integration of adsorption and reduction for uranium uptake based on SrTiO₃/TiO₂ electrospun nanofibers[J]. Appl Surf Sci, 2018, 428: 819–824.
- [14] WEN J, LI Q Y, LI H, et al. Nano-TiO₂ imparts amidoximated wool fibers with good antibacterial activity and adsorption capacity for uranium(VI) recovery[J]. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(6): 1826–1833.
- [15] LIU J, ZHAO C S, WANG J, et al. Adsorption of U(VI) from eutrophic aqueous solutions in a U(VI)-P-CO₂ system with hydrous titanium dioxide supported by polyacrylonitrile fiber[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 29–37.
- [16] YU S J, WEI D L, SHI L, et al. Three-dimensional graphene/titanium dioxide composite for enhanced U(VI) capture: Insights from batch experiments, XPS spectroscopy and DFT calculation[J]. Environ Pollut, 2019, 251: 975–983.
- [17] CHEN X B, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chem Rev, 2007, 107(7): 2891–2959.
- [18] KHALED S M Z, MIRON R J, HAMILTON D W, et al. Reinforcement of resin based cement with titania nanotubes[J]. Dent Mater, 2010, 26(2): 169–178.
- [19] DONG Z M, ZHANG Z B, LI Z F, et al. Double-shelled hollow nanosphere assembled by TiO₂@surface sulfate functionalized CdS for boosting photocatalysis reduction of U(VI) under seawater conditions[J]. Chem Eng J, 2022, 431: 133256.
- [20] LIAO J, ZHANG Y, ZHANG L. Improved catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate and efficient adsorption of uranium using a novel ultra-low density Al₂O₃-based aerogels[J]. J Hazard Mater, 2020, 387: 122015.
- [21] 罗茂丹, 邓晓钦, 刘军, 等. 磷酸锆材料对水中特定元素的吸附性能研究[J]. 科技创新与应用, 2023, 13(34): 23–27.
LUO Maodan, DENG Xiaoqin, LIU Jun, et al. Technol Innov Appl, 2023, 13(34): 23–27.
- [22] 郝武民, 张顺孝, 朱佳慧. 镍钴水滑石负载脲胺化竹纤维在铀吸附中的应用研究[J]. 当代化工研究, 2023(2): 78–80.
HAO Wumin, ZHANG Shunxiao, ZHU Jiahui. Mod Chem Res, 2023(2): 78–80.
- [23] 于秀明, 朱文韬, 杨斌, 等. 固体废弃物吸附含铀(VI)废水的应用及性能[J]. 精细化工, 2023, 40(12): 2553–2564.
YU Xiuming, ZHU Wentao, YANG Bin, et al. Fine Chem, 2023, 40(12): 2553–2564.
- [24] 王娟, 郭亚丹, 宣铿, 等. MOFs衍生碳的制备及其铀吸附研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(12): 189–193.
WANG Juan, GUO Yadan, XUAN Keng, et al. New Chem Mater, 2021, 49(12): 189–193.

- [25] WANG J L, GUO X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method[J]. Chemosphere, 2020, 258: 127279.
- [26] SHARMA P R, CHATTOPADHYAY A, SHARMA S K, et al. Efficient removal of UO_2^{2+} from water using carboxycellulose nanofibers prepared by the nitro-oxidation method[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(46): 13885–13893.
- [27] WANG J J, WANG Y, WANG W, et al. Visible light driven Ti^{3+} self-doped TiO_2 for adsorption-photocatalysis of aqueous U(VI)[J]. Environ Pollut, 2020, 262: 114373.
- [28] ANIRUDHAN T S, SREEKUMARI S S. Synthesis and characterization of a functionalized graft copolymer of densified cellulose for the extraction of uranium(VI) from aqueous solutions[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2010, 361(1–3): 180–186.
- [29] YANG P P, LIU Q, LIU J Y, et al. Highly efficient immobilization of uranium(VI) from aqueous solution by phosphonate-functionalized dendritic fibrous nanosilica (DFNS)[J]. J Hazard Mater, 2019, 363: 248–257.
- [30] DING L, CHEN B W, WANG Y, et al. High efficiency adsorption of uranium in solution using nano- TiO_2 loaded with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. Process Saf Environ Prot, 2022, 168: 1049–1057.
- [31] ZHANG Y, LIAO J, ZHU W K. Uranium uptake from wastewater by the novel $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ composite materials: Performance and mechanism[J]. Environ Pollut, 2021, 284: 117392.
- [32] LIU H, YIN H, TANG S Y, et al. Simultaneous adsorption of Cd^{2+} and photocatalytic degradation of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP) by mesoporous TiO_2 [J]. Chemosphere, 2021, 267: 129238.
- [33] SONG S, HUANG S Y, ZHANG R, et al. Simultaneous removal of U(VI) and humic acid on defective TiO_{2-x} investigated by batch and spectroscopy techniques[J]. Chem Eng J, 2017, 325: 576–587.
- [34] CHEN K, CHEN C L, REN X M, et al. Interaction mechanism between different facet TiO_2 and U(VI): Experimental and density-functional theory investigation[J]. Chem Eng J, 2019, 359: 944–954.
- [35] ZHANG T H, LIU Y J, RAO Y D, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 with acetylene black and persulfate for degradation of tetracycline hydrochloride under visible light[J]. Chem Eng J, 2020, 384: 123350.
- [36] XU Y C, ZHANG H S, LIU Q, et al. Surface hybridization of π -conjugate structure cyclized polyacrylonitrile and radial microsphere shaped TiO_2 for reducing U(VI) to U(IV)[J]. J Hazard Mater, 2021, 416: 125812.
- [37] ZHENG A L T, SABIDI S, OHNO T, et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ decorated on cellulose nanofiber/reduced graphene hydrogel for enhanced photocatalytic activity and its antibacterial applications[J]. Chemosphere, 2022, 286(Pt2): 131731.

Uranium(VI) Adsorption Properties of Ti-Fe Composites prepared via Sol-Gel method

DING Ling, ZHANG Shuai, ZHEN Bowen, DANG Zhenhua, ZHANG Lin

(Division of Target Science and Fabrication, Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, the pollution of radionuclides to water is becoming more and more serious with the rapid development of nuclear technology. The expansion of activities, such as uranium mining, nuclear research, weapon manufacturing, and nuclear power generation will produce many radioactive isotopes. Among these radionuclides, uranium (VI) (U(VI)) poses a great threat to the biosphere due to the enhanced chemical affinity with organic ligands, radioactive toxicity and long half-life. Therefore, it is necessary to develop a technology to reduce or recover U(VI) in wastewater for decreasing the risk of U(VI) pollution to the environment and realizing the resource utilization of U(VI). The adsorption method has been widely studied due to the relatively mature technology, good repeatability of adsorbent, high adsorption efficiency, low cost and easy operation. Titanium dioxide (TiO_2) is considered one of the best adsorbents due to the low cost, non toxicity and high chemical activity. However, the agglomeration of TiO_2 particles will reduce the number of active sites per unit area, leading to a weakened adsorption ability for U(VI). An effective strategy to improve the adsorption ability is to prevent the aggregation of TiO_2 particles and improve the surface activity of TiO_2 . Therefore, in this work, iron doped nano- TiO_2 materials (Ti-Fe composites) were prepared by the sol gel method, aiming to prevent the aggregation of TiO_2 particles in use and improve the adsorption performance.

Methods Tetrabutyl titanate ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 98%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99%), ethylene glycol ($(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 99%), hydrochloric acid (HCl, 36%), anhydrous ferric chloride (FeCl_3 , $\geq 99.9\%$), triazo arsine (III)($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$, 99.9%) and uranyl nitrate ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%) were purchased from Aladdin's reagent.

TiO_2 and Ti-Fe composites were synthesized by sol gel freeze drying technology. Firstly, 3 mL of $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ was added to 15 mL of $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ to obtain a transparent mixture. Secondly, FeCl_3 (100 mg) was added to the transparent mixture with rapid stirring for 30 min to evenly disperse FeCl_3 in the solution. In the third step, 5 mL $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ was added to the mixture with stirring for 7 min to obtain a uniform sol. The sol was quickly transferred into the glass bottle, let stand to form a uniform Ti-Fe composite gel, which was aged at room temperature for 24 h. Put the aging Ti-Fe composite gel in distilled water to remove the excess $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ and $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ through solvent exchange. Finally, Ti-Fe composite was obtained by freeze-drying.

The effects of pH, ionic strength, ion species, contact time, initial U(VI) concentration and dosage of adsorbents on the adsorption of TiO₂ and Ti-Fe composite for U(VI) were investigated through batch experiments. 10 mg of adsorbent was added to a glass container having 100 mL of U(VI) solution. The container was then placed in a water bath at a constant temperature with stirring at 300 r/min for 3 h. After adsorption, the solid phase was separated by polyethersulfone mem-brane (0.45 μm). The UV-Vis spectrophotometer was applied for U(VI) concentration measurement using arsenazo (III) as the colorant.

Results and discussion XPS spectra indicated that Ti-Fe composite was successfully prepared due to the presence of iron element. The anatase crystallinity of TiO₂ and Ti-Fe composite was poor, which was mainly related to the amorphous structure of Ti—O—Ti. SEM images and the analysis of specific surface area further demonstrated that doping iron enhanced the dispersibility of TiO₂ materials, which could provide more available active sites for U(VI) adsorption.

The adsorption properties of TiO₂ and Ti-Fe composite for U(VI) were compared. At the optimum pH value, the adsorption behavior of Ti-Fe composite for U(VI) reached the equilibrium within 60 min, the adsorption efficiency was 94.5% and the maximum adsorption capacity was 672.9 mg/g. Moreover, the remarkable adsorption efficiency of Ti-Fe composite was above 90% even after five cycles and the adsorption efficiency was relatively high in the solution with different coexisting ions. The adsorption isotherm and kinetic models showed that the adsorption of U(VI) on Ti-Fe composite was a single homogeneous chemisorption. It was worth noting that the adsorption performance of TiO₂ for U(VI) was significantly enhanced, which was mainly due to the significantly enhanced dispersion, oxygen vacancy filling, oxidation-reduction effect and inner-sphere surface complexation of TiO₂ after doping with iron.

Conclusions Ti-Fe composite with excellent U(VI) removal ability were prepared by sol-gel freeze-drying technique. Under the condition of pH=4, $T=298\text{ K}$, the adsorption efficiency for U(VI) by Ti-Fe composite was 94.5% ($m/V=0.1\text{ g/L}$, $c_0=10\text{ mg/L}$). The experimental adsorption capacity was 672.9 mg/g ($m/V=0.1\text{ g/L}$, $c_0=180\text{ mg/L}$). After 5 cycles, the adsorption efficiency of U(VI) by Ti-Fe composite remained above 90%. Ti-Fe composite exhibit excellent adsorption properties even in complex water environments, which might be due to the synergistic effect of oxygen vacancy filling, oxidation-reduction effect and inner-sphere surface complexation. In general, Ti-Fe composite possessed a promising application in U(VI)-containing wastewater treatment.

Keywords titanium–ferrum composite; adsorption; uranium(VI); sol–gel