

磁性 MOFs 复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1)的制备及其对 U(VI)的吸附研究

汪 铮 张 琦 王阳阳 赵东林

(安徽建筑大学 材料与化学工程学院,安徽 合肥 230061)

摘 要 以 Fe_3O_4 磁性纳米粒子、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和均苯三甲酸为主要原料合成了一种新型磁性 MOFs 复合材料- $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1, 对其进行 XPS、SEM、XRD 以及 FT-IR 表征分析, 结果显示该复合材料形貌结构是以 Fe_3O_4 磁性纳米粒子为核, HKUST-1 将其包裹在内. 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 作为吸附剂, 研究不同环境条件下(pH、浓度和吸附时间)对铀的吸附影响. 在 pH 为 4 的条件下, 铀在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 上有较高的吸附量. $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 对 U(VI)的吸附符合二级动力学模型以及 Langmuir 等温吸附模型. 研究结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 对水中 U(VI)有着良好的吸附能力, 可作为一种高效的铀吸附材料.

关键词 MOFs; $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1; 吸附; U(VI)

中图分类号 O441

文献标识码 A

0 引言

随着核工业的快速发展,越来越多的含铀核废料通过核工业被排放到环境中. 铀通常在环境中以六价形式存在,在自然水体中,U(VI)主要存在于流动的无机或有机配合物中,它也可能吸附在可能移动的纳米颗粒或胶体表面. U(VI)排入水中的容许限度为 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[1],因此,有必要对含铀废水进行处理,尽可能降低对环境的污染. 处理废水中铀的方法也越来越多,如化学沉淀^[2]、吸附^[3-7]、溶剂萃取^[8]等,其中吸附法由于其经济高效、操作简便,所以近年来,许多科研工作者对寻找活性炭、金属氧化物、铝硅酸盐、针铁矿等不同吸附剂在水环境中除铀的研究兴趣越来越大.

金属有机框架材料(MOFs)具有结构多样性、灵活性和可调性、高孔隙度、大表面积和非凡的吸附亲和力等特点^[9]. 由于具有很高的比表面积、较大的孔容、可调的孔径等特点,其中孔隙是指除去客体分子后留下的多孔材料的空间,多孔性是材料应用于催化、气体吸附与分离的重要性质,在实际应用中,选择不同的有机配体可以得到不同孔径大小的材料. 比表面积是评价多孔材料吸附能力的另一重要指标. 这些具体性质取决于所选用的金属离子或金属离子簇和连接体^[10]. 研究人员不断改变 MOFs 材料金属中心和连接臂的主要目的就是使 MOFs 材料具有更大的比表面积和结构功能多样化. 有很多研究者发展研究 MOFs 及其衍生物并使其在多领域得到广泛应用^[11-17].

但是随着 MOFs 在应用研究中的不断开发,其结构不稳定等缺点与不足也不断暴露出来,这也限制了 MOFs 的发展. 为了能改善 MOFs 各项性能,一些工作者在合成 MOFs 的过程中就会引入一些基体为 MOFs 提供支撑. 同时为了一些应用的需要,也会引入一些基体来增强 MOFs 在某些领域的性能. 较为常用的基体有磁性纳米粒子、碳材料、GO 等. 其中由于磁分离具有明显的方便性、经济性和高效性,磁性复合材料在吸附领域也受到了环保科研人员的关注^[18-20], Chithra K 等人^[21]利用共沉淀法制备了聚吡咯功能化磁性 Fe_3O_4 纳米粒子($\text{Ppy}@$ Fe_3O_4),经分析研究发现其对镍(II)、铬(VI)有较好的吸附性能,而且由于该复合

材料的磁性,可通过外界磁场对 Ppy@Fe₃O₄ 进行分离回收利用且不失其活性;Wang Li 等人^[22]将镧掺杂到 Fe₃O₄ 结构中形成镧掺杂磁性生物炭,研究结果表明掺有镧的磁性生物炭可作为去除铈(V)污染最小化的有效吸附剂。

研究通过制备 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子并在一定条件下将其引入到 HKUST-1 材料的前期溶液中,从而制得一种 HKUST-1 在外将 Fe₃O₄ 包裹成核的磁性 MOFs 复合材料-Fe₃O₄@HKUST-1. 对该复合材料进行表征分析并用其来吸附水中的 U(VI),通过实验考察了 pH、温度、时间等外界因素对吸附性能产生的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙二醇、乙二醇、均苯三甲酸(H₃BTC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、三水硝酸铜(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O),分析纯,上海麦克林生化有限公司;醋酸钠(NaAC),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,江苏强盛功能化学试剂有限公司;六水三氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

超声清洗仪、IRM 精密干燥箱,德国 IRM Technology GmbH;高速台式冷冻离心机,盐城市凯特实验仪器有限公司;X 射线衍射仪,日本理学电机公司;傅里叶变换红外光谱仪,美国 PE 公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000,美国 Perkinlimer)。

1.2 Fe₃O₄ 的制备

称取 2.025 g 的六水三氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)将其溶于 60 mL 的乙二醇溶液,待其完全溶解,再向混合溶液中加入 5.4 g 醋酸钠(NaAC)和 1.5 g 聚乙二醇,磁力搅拌并超声共 50 min. 将溶液转入反应釜中,连釜放入温度设置为 210 °C 的精密干燥箱中加热 9 h. 加热完成以后,取出反应釜静置待冷却至室温. 将溶液转入离心管中,依次分别用 DMF、无水乙醇、去离子水进行离心洗涤各三次后利用磁铁吸附分离,去除母液. 将最终产物置于 70 °C 的真空干燥箱内进行 12 h 烘干,称量备用。

1.3 Fe₃O₄@HKUST-1 磁性复合材料的制备

将 1.152 g 的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶于 20 mL 的去离子水中,再用 18 mL 的无水乙醇溶液溶解 0.623 g 的均苯三甲酸(H₃BTC). 上述两种溶液均需超声分散 20 min,然后将两种溶液混合搅拌半小时. 溶液转入高压反应釜置于干燥箱内加热反应,温度设置为 150 °C,升温速率 5 °C/min,10-16 h 后取出反应釜静置至恢复室温. 将反应釜内混合物转移至离心管内经过第一次离心去除母液,后再用无水乙醇、去离子水依次分别离心洗涤三到四次. 最后连管放入烘箱进行 65 °C 烘干,从而得到了 HKUST-1.

Fe₃O₄@HKUST-1 磁性复合材料的制备则是在 HKUST-1 的前体混合溶液中加入 0.5062 g Fe₃O₄,再对其进行超声分散并用玻璃棒搅拌半小时左右. 后续的操作与 HKUST-1 的制备过程相同。

1.4 Fe₃O₄@HKUST-1 磁性复合材料的表征实验

使用 X 射线衍射仪(理学电机公司,日本)在 10°至 80°范围内对样品进行 XRD 分析;在常温下,利用傅里叶变换红外光谱仪(PE 公司,美国)对样品扫描分析得到 FTIR 图谱,波长范围为 450-4000 cm⁻¹;采用场发射扫描电子显微镜(JEOL, JSM-7500F, Japan)对样品进行形貌观察;采用日本岛津株式会社的 X 射线光电子能谱分析对 Fe₃O₄@HKUST-1 进行 XPS 光谱分析。

1.5 Fe₃O₄@HKUST-1 磁性复合材料的吸附实验

称取 0.2 g 的 Fe₃O₄@HKUST-1,加入到 200 mL 的去离子水中配制成浓度为 1 g/L 的吸附剂母液备用. 用浓度为 2.38 g/L 的 U(VI)溶液稀释 20 倍配制 119 mg/L 的 U(VI)的溶液备用. 在实验过程中改变溶液 pH、U(VI)的浓度以及吸附时间来探究对吸附过程产生的影响. 用 ICP 检测得到铀离子在溶液中的浓度,计算 U(VI)的平衡吸附量 q_e (mg · g⁻¹)和吸附率 R (%) 的数学表达式为

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \times 100\%, \quad (2)$$

式中 C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)-初始浓度, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)-达到吸附平衡后铀离子浓度; m (g)-吸附剂的质量; V (mL)-溶液的体积.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的红外光谱分析. 图 1 给出了 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的红外光谱对比图. 明显在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的红外光谱中在 581 cm^{-1} 位置多了一个吸收峰, 查阅相关文献^[23]可知该处吸收峰归因于 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒中 Fe-O-Fe 的对称伸缩振动. 在 HKUST-1 光谱中, 位于 1625 、 1564 和 1707 cm^{-1} 处的红外吸附峰来源于 HKUST-1 的有机配体中 C=O 键的芳香族骨架振动和拉伸振动^[24]. 对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1, 可以清晰地看到 Fe_3O_4 和 HKUST-1 的红外特征吸收峰, 证实了 Fe_3O_4 纳米颗粒与 HKUST-1 MOF 材料的包被, 即说明已成功制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 复合材料.

2.1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的 SEM 分析. 图 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的扫描电镜图, 这两张电镜图反映了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的形态结构为球体. 图 2(a) 可以看出材料表面凹凸不平, 且存在球体被包裹现象; 图 2(b) 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 整体呈球形结构, 外表面粗糙. 由于 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒为球形, 故可解释外表面附着物为 HKUST-1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 形态构成是由 HKUST-1 将 Fe_3O_4 磁性核包裹在内.

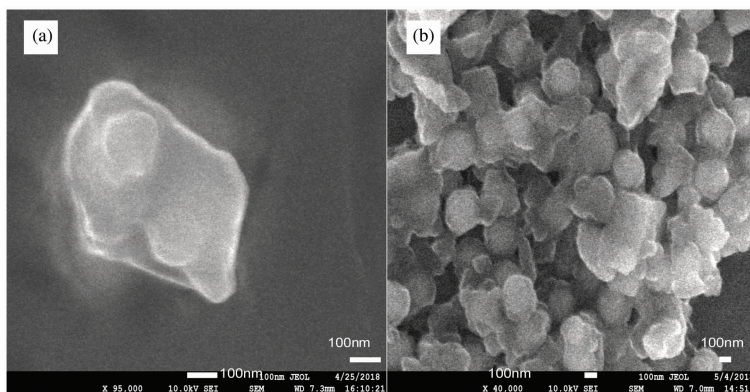


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的 SEM 图像

2.1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 的 XRD 分析. 为了确定 HKUST-1 晶体的形成, 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 和 HKUST-1 进行了粉末 X 射线衍射(XRD)测量, 如图 3 所示. 通过观察, 所测得 HKUST-1 的 XRD 图谱如图 3(a) 与文献中^[25,26]报道的 HKUST-1 标准 XRD 数据一致, 其中 11.56° 处对应的是 HKUST-1 的 (222) 晶面^[24]. 对比图 3(a) 和 (b) 中显示的衍射峰, 明显观察到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 比 HKUST-1 多了五个峰, 这五个峰所对应的衍射角为 30.18° , 35.48° , 43.17° , 57.12° 和 62.77° , 通过比对 Fe_3O_4 粉末的 X 射线标准卡片(88-0866)可知这四处衍射峰分别归属于拥有尖晶石结构 Fe_3O_4 粉末的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面, 说明 Fe_3O_4 已被成功引入. 除了这五个峰的差异, 两种材料的 XRD 图谱中其他衍射峰的位置以及强度没有差别, 说明随着 Fe_3O_4 的引入, HKUST-1 的结构并没有受到破坏. 以上分析结果表明 Fe_3O_4 和 HKUST-1 共存于该复合材料, 即两种材料已复合形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 磁性复合材料.

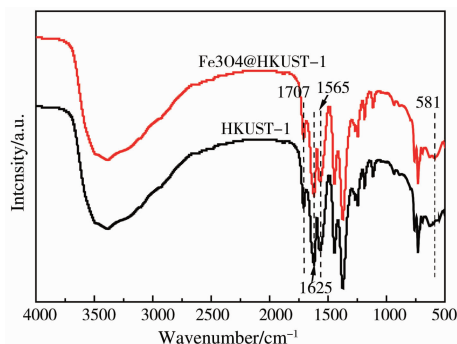


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 和 HKUST-1 的红外谱图

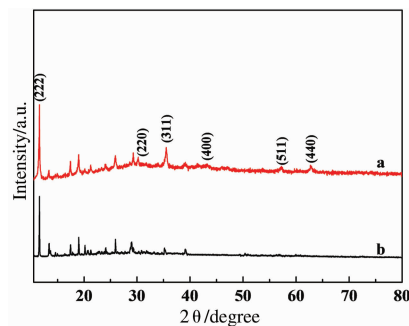


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 (a) 和 HKUST-1 (b) 的 XRD 图谱

2.1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ 的 XPS 分析. 采用 X 射线光电子能谱(XPS)测量方法研究了复合材料元素的化学状态.

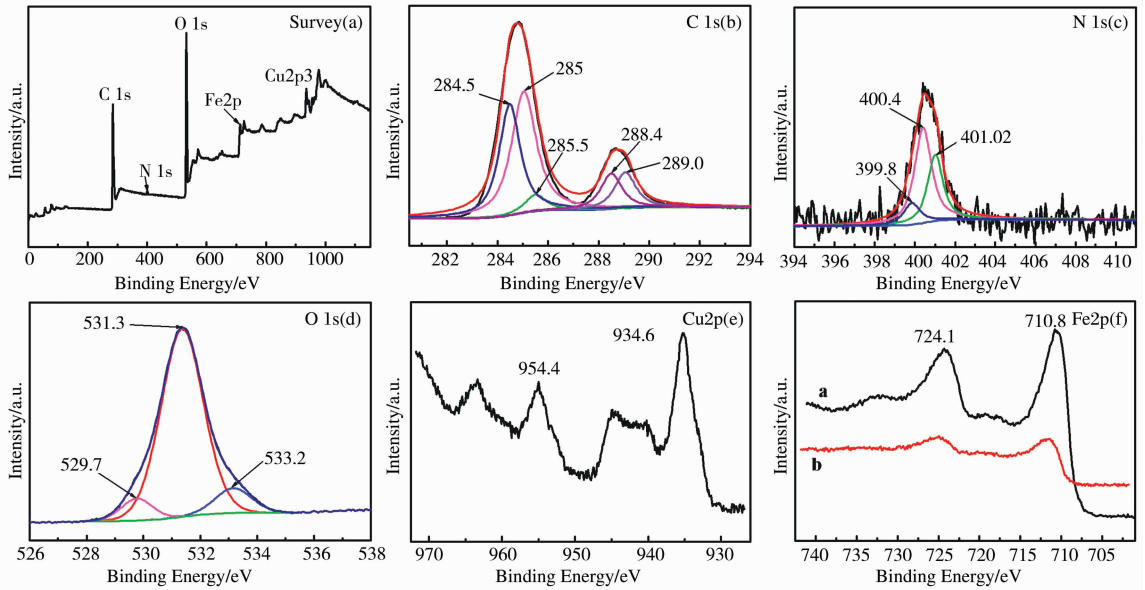


图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ 的 XPS 测量能谱(a)和 C 1s XPS 能谱(b)、N 1s XPS 能谱(c)、O 1s XPS 能谱(d)、Cu 2p XPS 能谱(e)以及 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ 中 Fe 2p XPS 能谱(f)

由 XPS 光谱图,如图 4(a)表明,样品中存在 C,N,O,Cu,Fe 五种元素. 由图 4(b)可知,C 1s 的 XPS 能谱可以分解为五个亚峰,结合能为 284.5 eV、285 eV、285.5 eV、288.4 eV 和 289.0 eV 分别对应着强 C-C 和 C-C,弱的 C-N 以及突出的羰基(C=O)和羧基(O=C-O)^[27-30];在 N 1s 的 XPS 能谱图,如图 4(c)中,399.8 eV 和 401.02 eV 两处结合能对应的峰归因于-NH⁻^[31],在 400.4 eV 处的高峰值则说明材料中有较强的 C-N;O 1s XPS 光谱图,如图 4(d)表明了 O 主要以 O^{2-} (529.7 eV)、 OH^{-1} (531.3 eV)以及羟基(533.2 eV)形式存在于该复合材料^[28,32]. 为了研究铜簇的状态,在铜的 XPS 特征峰范围(930-965 eV)附近进行了 X 射线光电子能谱分析. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ 中 Cu 2p 的 x 射线光电子能谱如图 4(e)所示. 在 934.6 eV 和 954.4 eV 处观察到 Cu^{2+} 的两个特征峰,分别对应于 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{1/2}$. 与此同时,铜谱中发现的除 934.6 eV 和 954.4 eV 两处特征峰外,其他峰均出现在 930-965 eV 范围内的振动峰一般也都被认为是 Cu(II)存在的标志^[33]. 图 4(f)显示了 Fe_3O_4 (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ (b)中 Fe 2p 的 XPS 能谱图,Fe $2p_{1/2}$ (724.1 eV)和 Fe $2p_{3/2}$ (710.8 eV)^[34] 的两对峰证实了 Fe(II)和 Fe(III)的存在. 通过观察可以发现,随着 HKUST-1 对 Fe_3O_4 的包裹, Fe_3O_4 中元素的化学状态并没有发生变化,以上所有表征结果表明两种材料的复合相互之间没有影响.

2.2 不同 pH 值对吸附 U(VI)产生的影响

pH 值是影响吸附剂吸附过程的一个重要参数. 本实验在 25 °C 下,研究了不同 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ 吸附 U(VI)所产生的影响. 取 5 个 50 mL 试管,分别调节五个不同 pH,再向管中加入适量的 U(VI)溶液,使得每组 U(VI)的浓度为 27.37 mg/L. 用微量进样器取 0.01 M 的稀硝酸溶液和氢氧化钠溶液调节 pH. 将上述试管用密封的塑料袋装好放在 25 °C 的水浴恒温振荡器中振荡 20-24 h,待测.

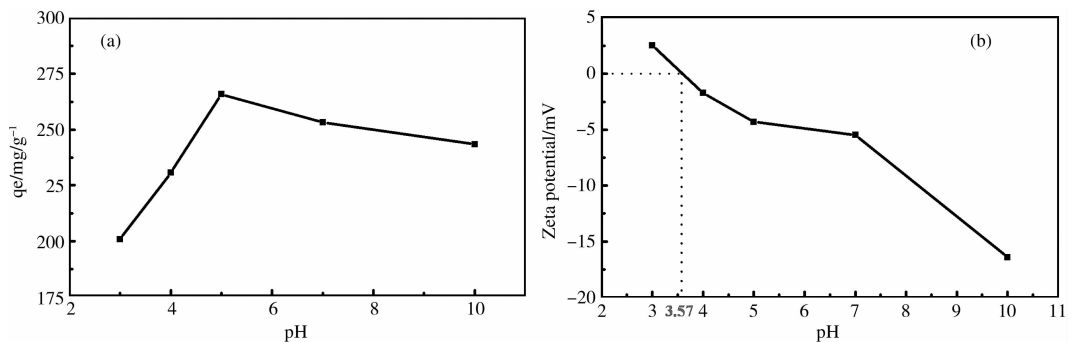


图5 pH 对吸附 U(VI)产生的影响(a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKUST-1}$ 的 zeta 图(b)

在 $\text{pH}=3-5$ 时,材料对 U(VI)的吸附量逐渐增加, $\text{pH}=5$ 时达到最高吸附量为 265.8 mg/g , pH 在 3 到 5 之间所引起吸附量的变化可能与在该范围内溶液中 U(VI)的存在形式以及分布有关. 查阅相关文献^[28]可知不同 pH 下 U(VI)在水溶液中的主要存在形式,在 $\text{pH}=3-3.58$ 时 U(VI)主要以 UO_2^{2+} 形式存在,Zeta 电位显示此时 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 为正电位,加上在酸性条件下 H^+ 浓度较大会占据 UO_2^{2+} 的吸附位点,由于静电斥力的作用所以吸附量会较低;在该范围内由于 pH 在增加, H^+ 浓度下降和吸附剂的电负性增强,所以吸附量会随着 pH 的升高而有所增加. 随着 pH 增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 电负性越来越强,而 U(VI)在水溶液中以 UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 几种正电荷形式存在,由于静电斥力作用故会增加吸附量,在 $\text{pH}=5$ 时达到最大吸附量. 在 pH 超过 8 之后,铀在水溶液中主要以 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 等负电荷形式存在,且吸附剂的表面负电荷有所增加,静电斥力随 pH 增加而增强进而使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 对 U(VI)的吸附作用呈降低趋势.

2.3 吸附动力学的研究

吸附动力学是评价吸附效率的重要方法. 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将 U(VI)和去离子水配制成一定浓度的溶液,滴加稀硝酸或氢氧化钠调节使得 $\text{pH}=4$,将上述混合溶液在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 进行水浴电动搅拌. 间隔一定时间取样 4 mL ,离心、分离,上清液待测.

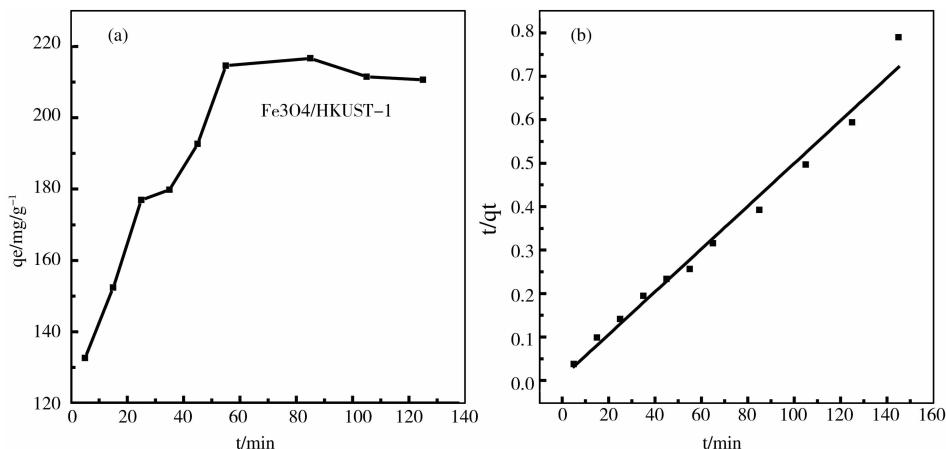


图 6 U(VI)的吸附动力学(a)和拟二级(b)动力学模型线性拟合曲线

由图 6(a)可知,在 5-65 min 之间吸附剂对 U(VI)的吸附量快速增加. 在 60 min 时达到最大吸附值为 211.5 mg/g ,此后吸附值几乎无变化.

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 吸附 U(VI)的动力学参数

Elements	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$	R^2
U(VI)	250	0.001	0.9812

本实验采取了拟二级动力学模型来拟合数据,这种动力学模型的表达式如^[35]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}, \quad (3)$$

式中 q_2 对应的是拟二级动力学的平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t 是表示吸附时间为 t 对应的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). $k_2 [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ 为拟二级吸附动力学模型的平衡速率常数, t 是吸附时间.

拟二级动力学模型拟合的参数如表 1 所示, q_2 与实验所得的实际吸附量基本吻合,并且其拟合度 R^2 达到 0.9812,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 对 U(VI)的吸附符合拟二级动力学.

2.4 吸附等温线和吸附热力学的研究

在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,配置不同 U(VI)浓度的溶液,加入的吸附剂浓度均为 0.1 g/L ,用稀硝酸或氢氧化钠调节溶液 pH 为 4. 将上述试管用密封的塑料袋装好放在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴恒温振荡器中振荡 20-24 h.

图 6(a)描述了在 25 °C 时吸附量 q_e 随浓度 C_e 变化的函数图,结果表明,随着 C_e 的增大 q_e 也逐渐增加直至达到最大吸附能力.

表 2 Fe_3O_4 @HKUST-1 对 U(VI) 的 Langmuir

吸附模型参数值				
Elements	T/K	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}$	$k_L/\text{L} \cdot \text{mg}$	R^2
U(VI)	298	588.24	0.10	0.845

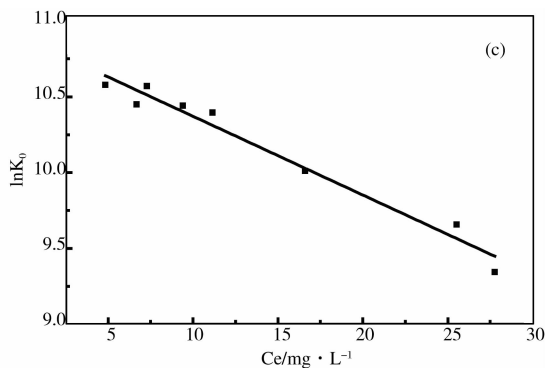
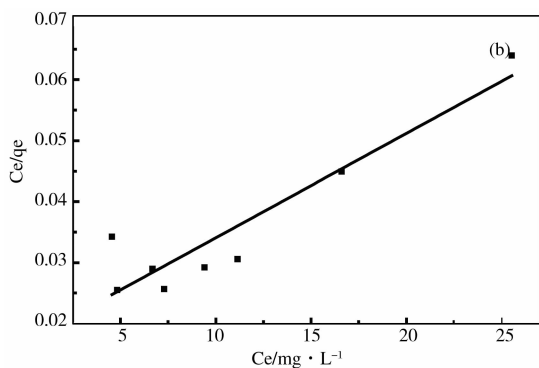
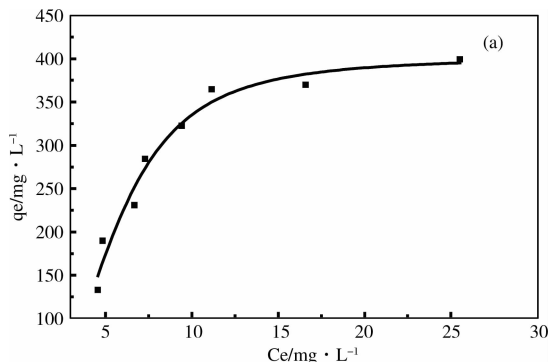


图 7 初始浓度对 U(VI) 吸附的影响(a) ($m/V=0.1 \text{ mg/mL}$, $\text{pH}=4$, $T=298 \text{ K}$), Langmuir 模型(b), $\ln K_0$ 与 C_e 线性图(c)

本研究采用了 Langmuir 模型来分析 Fe_3O_4 @HKUST-1 对 U(VI) 的吸附,基于单分子层表面吸附假设的 Langmuir 模型是一种理想的模型.相应的参数如表 2 所示.

其数学线性公式如^[19]

$$\frac{C_e}{q_c} = \frac{1}{qmK_1} + \frac{C_e}{q_m}, \quad (4)$$

式中 q_m 表示的是平衡吸附量, K_L 是 Langmuir 模型的吸附常数.

通过 Langmuir 模型的线性相关系数 R^2 可知, Langmuir 模型能与实验数据很好的相吻合,即表明单分子层表面吸附可以更好地解释该吸附过程.

衡量吸附热力学的参数吉布斯自由能(ΔG)线性表达式为

$$\Delta G = -RT \ln K_0, \quad (5)$$

其中 $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$. 由拟合的线性方程得,当 $C_e=0$ 时对应的截距即为(5)式中的 $\ln K_0$. 结合图 7 和上式可算得 $\Delta G=-26.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明本研究中对 U(VI) 的吸附是自发进行的.

3 结论

在本实验中,以 Fe_3O_4 磁性纳米粒子、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和均苯三甲酸为主要原料合成了一种新型磁性 MOFs 复合材料,将其作为吸附材料吸附水中的 U(VI). 实验结果表明:

在 $T=298 \text{ K}$ 时,通过改变溶液的 pH 得到 Fe_3O_4 @HKUST-1 吸附 U(VI) 的最佳 pH 为 5;在 $\text{pH}=4$ 时,U(VI) 的吸附平衡时间为 60 min. 拟二级吸附动力学模型可以很好地描述对 U(VI) 的吸附行为;吸附剂对 U(VI) 的吸附为自发吸附. 由于该新型复合材料为磁性材料,故在吸附过后可用强磁铁进行吸附分离,便于对吸附剂进行回收利用.

参 考 文 献

- [1] Xie S B, Zhang C, Zhou X H, et al. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009, 100(2): 162-166.
- [2] 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]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56 (46): 13885-13893.
- [3] Wu J L, Tian K, Jian L. Adsorption of uranium (VI) by amidoxime modified multiwalled carbon nanotubes [J]. *Progress Nuclear Energy*, 2018, 106: 79-86.
- [4] Hu S H, Lin X Y, Zhao W H. Efficient simultaneous removal of U(VI) and Cu(II) from aqueous solution using core-shell nZVI@SA/CMC-Ca beads [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 315(2): 223-235.
- [5] Chen C, Wang J L. Uranium removal by novel graphene oxide-immobilized *Saccharomyces cerevisiae* gel beads [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 162-163: 134-145.
- [6] Ma S L, Huang L, Ma L J, et al. Efficient uranium capture by poly-sulfide/layered double hydroxide composites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10): 3670-3677.
- [7] Beltrami D, Chagnes A, Haddad M, et al. Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by mixtures of new bis(1,3-dialkyloxypropan-2-yl)phosphoric acids and tri-n-octylphosphine oxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 140(11): 28-33.
- [8] Wang X X, Fan Q H, Yu S J, et al. High sorption of U(VI) on graphene oxides studied by batch experimental and theoretical calculations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 448-455.
- [9] 王瑞. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-COOH}/\text{HKUST-1}$ 复合材料的合成及其对染料的吸附应用研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2017.
- [10] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination Polymers [J]. *Angewandete Chemie-International Edition*, 2010, 43 (18): 2334-2375
- [11] 马翔. MOFs 材料对异味气体吸附及其衍生物气敏特性研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [12] 徐丹. 基于金属有机骨架化合物的纳米复合材料的设计合成及催化性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [13] 张男. 金属有机骨架材料 UiO-66 及其羧酸衍生物对 Th(IV) 和 Eu(III) 的吸附行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [14] 史威威. 新型 MOFs 材料及其衍生物的制备和电化学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [15] 王丽苹, 赵粒成, 兰开顺. 以 MOFs 为前驱体的多孔金属氧化物催化剂研究进展 [J]. *化学通报*, 2017, 80(7): 611-620.
- [16] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 869-932.
- [17] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 1477-1504.
- [18] Chen Y W, Wang J L. The characteristics and mechanism of Co(II) removal from aqueous solution by a Novel xanthate-modified magnetic chitosan [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, 242: 452-457.
- [19] Zhuang S T, Cheng R, Kang M. Kinetic and equilibrium of U(VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 655-661.
- [20] 胡淑婉, 李文军, 常志东, 等. 磁性碳纳米管吸附去除水中甲基橙的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(1): 205-209.
- [21] Chithra K, Askshayaraj R T, Pandian K. Polypyrrole-protected magnetic nanoparticles as an excellent sorbent for effective removal of Cr(VI) and Ni(II) from effluent water: kinetic studies and error analysis [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(11): 6219-6228.
- [22] Wang L, Wang J Y, Wang Z X, et al. Enhanced antimonate (Sb(V)) removal from aqueous solution by La-doped magnetic biochars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 623-632.
- [23] Zhang Y M, Zhang J, Tian M M, et al. Fabrication of amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@Cu_3(\text{BTC})_2$ for heterogeneous Knoevenagel condensation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(3): 420-427.
- [24] Xie W L, Wan F. Basic ionic liquid functionalized magnetically responsive $\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$ composites used for biodiesel production [J]. *Fuel*, 2018, 220: 248-256.
- [25] Toyao T, Styles M J, Yago T, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$ and $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$ as magnetically recyclable catalysts prepared via conversion from a Cu-based ceramic [J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19: 4201-10.
- [26] Sun X, Gao G, Yan D, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@MOF$ core-shell microspheres as an anode for lithium ion

- battery application[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 52-59.
- [27] Ahmad M, Ahmed E, Hong Z L, et al. A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274:273-281.
- [28] Sun Y B, Ding C C, Cheng W C, et al. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 399-408.
- [29] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):4806-4814.
- [30] Yan H Y, Xie Y, Jiao Y Q, et al. Holey reduced graphene oxide coupled with an Mo₂N-Mo₂C heterojunction for efficient Hydrogen evolution[J]. *Advances Materials*, 2017, 30(2):1704156.
- [31] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, et al. Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262(4):597-606.
- [32] Zhang Z H, Fu F L, Dionysiou D D, et al. Adsorption, oxidation, and reduction behavior of arsenic in the removal of aqueous As(III) by mesoporous Fe/Al bimetallic particles[J]. *Water Research*, 2016, 96:22-31.
- [33] Chen H, Wang L F, Yang J, et al. Investigation on hydrogenation of Metal-Organic frameworks HKUST-1, MIL-53, and ZIF-8 by hydrogen spillover[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117:7565-7576.
- [34] Zhu K R, Chen C L, Xu M W C, 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331:395-405.
- [35] 常青, 江国栋, 胡梦璇, 等. 石墨烯磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1804-1809.

Fabrication of Fe₃O₄@HKUST-1 Composite for U(VI) Removal

WANG Zheng ZHANG Qi WANG Yang-yang ZHAO Dong-lin

(School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230061, China)

Abstract A novel ternary magnetic composite consisting of Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, trimesic acid and Fe₃O₄ nanoparticles (Fe₃O₄@HKUST-1) were synthesized and characterized. The results show that the composite morphology is based on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, which is encapsulated by HKUST-1. The Fe₃O₄@HKUST-1 was applied as a magnetic sorbent for the U(VI) removal from aqueous solutions. The sorption capacity toward U(VI) from aqueous solution was conducted by batch experiments. The sorption of U(VI) by Fe₃O₄@HKUST-1 fitted well with the pseudo second-order kinetic model and the Langmuir isotherm sorption model. The results show that Fe₃O₄@HKUST-1 has good sorption capacity for U(VI) in wastewater, and can be used as a new type of high-efficiency sorption material.

Key words metal organic frameworks; Fe₃O₄@HKUST-1; sorption; U(VI)