评述

金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究

庞宏伟¹, 王祥学², 姚文¹, 于淑君^{1*}, 王祥科^{1*}

1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

2. 华北电力大学环境科学与工程系, 保定 071003

*通讯作者, E-mail: sjyu@ncepu.edu.cn; xkwang@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2017-07-28; 接受日期: 2017-09-20; 网络版发表日期: 2017-10-20

挑战计划(编号: TZ2016004)和国家自然科学基金(编号: 21577032)资助项目

摘要 随着民用核工业的发展,“核污染”日益成为关注的焦点.放射性核素在环境介质上的界面吸附研究有助于人们深入了解放射性核素在环境中的扩散、迁移和转化规律,从而对它们进行有效的处理和管控.金属氧化物材料,具有来源广泛、成本低廉、环境友好、吸附容量大等优点,近年来在放射性核素去除和污染治理方面展现出巨大的潜力.本文主要论述了近五年来常用的金属氧化物材料,如三氧化二铁、双金属氧化物、二氧化钛和氧化铝等对放射性核素的去除行为.通过宏观吸附批试验、表面配位模型、光谱分析和理论计算等方法验证了金属氧化物材料与放射性核素之间的作用机理,并简要探讨了金属氧化物材料在环境放射性污染治理中的应用前景,以期今后的深入研究和实际应用提供依据.

关键词 金属氧化物,放射性核素,吸附,作用机理

1 引言

核能的快速发展和核电的利用产生了大量放射性废物,部分放射性核素不可避免地释放到环境中,造成环境污染并给人类健康带来重大危害.2011年3月11日,日本福岛第一核电站发生爆炸,大量的放射性核素¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、²³⁵U和¹²⁹I等排放到自然界中,并随环境条件发生明显的扩散和迁移^[1-3].据国际医学杂志《流行病学》报道,2015年底,受福岛核事故泄露的影响,福岛县内儿童甲状腺癌发病率是日本全国平均水平的20~50倍^[4].2017年6月6日,日本原子能研究开发机构工作人员检查核废料时意外吸入大量放射性铀和钚,

体内辐射量超过正常界限的10倍以上.而相对于重金属离子,放射性污染物的特点包括浓度低、危害大、辐射损伤大、持续累积性、毒性高、无感知性、穿透性和蜕变性等^[5].因此,从环境中去除放射性核素对于核能行业的健康发展以及环境保护十分必要^[6].

目前,从水环境中去除放射性核素的方法主要有吸附法^[7-9]、(共)沉淀法^[10,11]、膜过滤法^[12,13]、离子交换法^[14,15]以及光催化法^[16,17]等.其中,吸附技术由于经济成本低、操作简单和实用性强等优点受到广泛的关注,尤其是在环境污染治理方面,吸附法成为去除水中放射性核素最常用和最有效的方法之一.常见的吸附材料主要有碳基纳米材料、黏土矿物材料、生物

引用格式: 庞宏伟,王祥学,姚文,于淑君,王祥科.金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究.中国科学:化学,2018,48: 58-73
Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. Removal of radionuclides by metal oxide materials and mechanism research. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 58-73, doi: 10.1360/N032017-00133

质材料以及氧化物材料等^[18~20]. 其中, 以氧化石墨烯材料和碳纳米管材料为代表的碳基纳米材料^[21,22]以其对放射性核素的去除速率快、吸附量高等优点被广泛研究. 但其存在制备方法复杂、造价高、易产生二次污染物等局限性. 蒙脱石^[23,24]、高岭土^[25,26]、丝(绢)云母^[27,28]等作为典型的黏土矿物材料因来源广泛、价格低廉等优势被认为是处理放射性核素的潜在材料, 但其处理效率较低. 由于自身多种官能团的作用, 生物材料也成为近年来新型的吸附材料, 如壳聚糖自身的氨基和羟基可以作为螯合或反应位点去除放射性元素^[29,30], 但是其去除率易受到环境因素的限制. 因此, 优秀的吸附材料不仅需要考虑其吸附效率, 还需要综合考虑其实际成本、环境稳定性和实用性.

金属氧化物材料作为常见的无机材料, 不仅同时具备价格低廉、来源广泛、性质稳定等优点, 而且具有良好的去除效果以及可回收利用性^[31]. 由于具有优异的物理化学性质, 金属氧化物材料被广泛用于光学^[32]、电子和机械设备^[33]、催化^[34,35]、传感器^[36]和吸附^[37]领域. 常用的金属氧化物材料如四氧化三铁、双金属氧化物、二氧化钛和氧化铝等被广泛用于放射性核素的去除, 并展现出快速的反应动力学和较高的吸附能力. Yang等^[38]研究发现, γ - Al_2O_3 材料能够在胡敏酸存在的条件下快速吸附Eu(III). Zong等^[39]利用 Fe_3O_4 @GO材料去除水溶液中的U(VI), 最大吸附量为69.5 mg/g. 此外, 本课题组^[40,41]在金属氧化物与放射性核素方面开展了大量研究工作, 通过光谱分析、表面配位模型和理论计算发现金属氧化物与放射性核素之间的作用机理随着pH的增加由离子交换和外层表面配位转换为内层表面配位和沉淀. 尽管金属氧化物材料在放射性核素吸附领域的研究和报道越来越多, 但对于金属氧化物材料对放射性核素去除行为的系统总结以及综述相对缺乏. 因此, 本文主要介绍了近5年来, 四氧化三铁(Fe_3O_4)、双金属氧化物(LDH)、二氧化钛(TiO_2)和氧化铝(Al_2O_3)等几种常见的金属氧化物材料及其改性后的材料对于放射性核素去除的相关研究及进展. 与此同时, 通过光谱分析技术、表面配位模型和理论计算重点讨论了氧化物材料与放射性核素之间的相互作用机理. 最后, 提出了研究过程中存在的机遇与挑战, 以激发更多想要从事金属氧化物去除放射核素方面研究的研究者进入这个极具美好前景的领域.

2 氧化物材料吸附剂

2.1 四氧化三铁(Fe_3O_4)

四氧化三铁(Fe_3O_4)由于具有独特的磁性, 被广泛用于磁性流体^[42]、生物靶向材料^[43]、高梯度磁性分离器^[44]、静电复印显影剂^[45]等领域, 具有较好的应用前景. Fe_3O_4 的磁性被多种因素如化学组成、晶格类型和缺陷程度以及周围环境介质等影响. 因此, 可以通过改变 Fe_3O_4 粒子的尺寸、形貌、组成和结构来控制它的表面积、表面缺陷以及反应活性位点, 进而改变其对环境污染物的去除行为. 此外, 制备 Fe_3O_4 的原材料来源广泛、价格低廉、制作工艺简便, 因而 Fe_3O_4 纳米颗粒很快成为功能材料领域和纳米材料领域研究的热点和前沿^[46]. 但是, 众多研究发现, Fe_3O_4 纳米颗粒容易发生团聚, 影响其磁性并降低去除效率^[47~49]. 此外, Fe_3O_4 纳米颗粒对放射性核素去除的选择性较差, 不适用于复杂介质中放射性核素的去除^[50]. 因此, 大量的物理化学方法被用于改性单纯的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 保留其磁性特质的同时提高其特异性选择吸附能力.

利用有机高分子化合物对 Fe_3O_4 进行改性是现阶段较为常用的金属氧化物改性方法. Zhao等^[53]制备了偕胺肟(AO)功能化的 Fe_3O_4 @ SiO_2 (Fe_3O_4 @ SiO_2 -AO)核壳磁性微球, 其中 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @ SiO_2 -AO的饱和磁化量分别为64.6和50.2 emu/g. 尽管磁性有所降低, 但是在外加磁场情况下 Fe_3O_4 @ SiO_2 -AO材料仍然能在30 s内快速从溶液中分离出来. 吸附动力学研究发现, Fe_3O_4 @ SiO_2 -AO材料对U(VI)的去除能够在1 h内达到平衡, 并且符合拟二级动力学方程. 在适宜条件下 Fe_3O_4 @ SiO_2 -AO对U(VI)的最大吸附量可达105.0 mg/g. 此外, 该材料表现出优异的耐酸性和循环再利用性能. Yang等^[51]制备了普鲁士蓝包裹的纳米 Fe_3O_4 团簇, 合成示意图如图1(a)所示, 并将其用于水溶液中 ^{137}Cs 的去除, 最大吸附量为45.87 mg/g. 如图1(b)所示, Cai等^[52]利用羧甲基纤维素(CMC)改性 Fe_3O_4 材料, 利用纤维素表面的羧基和羟基高效络合Eu(III), 利用 Fe_3O_4 的磁性提高材料的回收利用性. Song等^[54]成功制备了聚丙烯酰胺包裹的 Fe_3O_4 纳米颗粒(Fe_3O_4 @PAM)并将其用于U(VI)的高效去除. 如图2(A)~(D)所示, Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PAM形貌为球形, Fe_3O_4 @PAM出现了明显的核壳结构, 并具有良好的分散性, 其尺寸分别为190和250 nm. 与其他磁性材料相似, Fe_3O_4 @PAM同样具有良好的可再生性.

图 1 (a) 普鲁士蓝功能化磁性纳米团簇(PB-MNC)的合成示意图^[51]; (b) 羧甲基纤维素磁性复合材料(Fe_3O_4 @CMC)的合成及去除Eu(III)机理示意图^[52] (网络版彩图)

在有机物改性 Fe_3O_4 材料提升吸附的同时, 无机材料也被用作 Fe_3O_4 材料良好的改性剂, 得到的无机复合材料同样对放射性核素表现出了优异的去除效果^[56-58]. Yi等^[55]采用亚铁氰化钾钛对磁性材料进行改性, 得到 Fe_3O_4 @ SiO_2 @KTiFC复合材料并将其用于 ^{137}Cs 的去除. 如图2(E)中(a)~(d)的4条曲线分别为 Fe_3O_4 颗粒、 Fe_3O_4 @ SiO_2 材料、 Fe_3O_4 @ SiO_2 @ TiO_2 材料以及

Fe_3O_4 @ SiO_2 @KTiFC材料的磁滞回线, 饱和磁化量分别为80.4、61.0、44.1和18.68 emu/g. 尽管磁性有所降低, 但是复合材料仍然能够在30 min内快速固液分离(图2(F))且 ^{137}Cs 最大吸附量为43.09 mg/g. Wang等^[59]利用 Fe_3O_4 和氧化石墨烯(GO)材料制备得到的 Fe_3O_4 @GO对水溶液中的Cs(I)和Sr(II)展现了良好的吸附性能, 在pH为5.0、温度为293 K时的最大吸附量分别为15.8和38.4 mg/g. 除有机高分子材料和无机物改性以外, 利用微生物改性的磁性材料也在近年来逐渐进入到人们的视野之中. Ding等^[40]利用青霉菌做模板来装配纳米级 Fe_3O_4 颗粒, 得到的真菌- Fe_3O_4 复合材料用于放射性核素Sr(II)、Th(IV)和U(VI)的高效去除, 最大吸附量分别为100.9、280.8和223.9 mg/g.

2.2 双金属氧化物(LDH)

双金属氧化物(LDH)是一类阴离子型层状功能材料, 别名水滑石, 也被称为阴离子黏土或类水滑石化合物^[60]. LDH的化学组成可以表示为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, 其中, A^{n-} 、 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表阴离子(如 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等)、二价阳离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等)和三价阳离子(如 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 La^{3+} 等)^[61,62]. LDH具有分层结构、可调整的组分以及尺寸, 被广泛应用于催化^[63]、吸附^[64,65]、光化学^[66]和电化学^[67]等领域. 值得注意的

图 2 Fe_3O_4 的 SEM 图(A)和 TEM 图(B); Fe_3O_4 @PAM 的 SEM 图(C)和 TEM 图(D)^[54]; (E) Fe_3O_4 颗粒(a), Fe_3O_4 @ SiO_2 (b), Fe_3O_4 @ SiO_2 @ TiO_2 (c)和 Fe_3O_4 @ SiO_2 @KTiFC (d)的磁滞回线曲线; (F) Fe_3O_4 @ SiO_2 @KTiFC 的磁铁分离效果^[55] (网络版彩图)

是, LDH材料的层间阴离子可交换性和结构缺陷使其广泛用于阴离子污染物的去除^[68]. 如图3(a, b)所示, Wen等^[64]通过一步水热合成法制备得到的Mg-Al LDH展现出了典型的六边形结构, 尺寸约为1~2 μm , 厚度小于40 nm. Kang等^[70]在1996年便研究了Mg-Al LDH材料对于 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的吸附. Sheng等^[71]采用共沉淀方法制备的LDH比表面积为52.4 m^2/g , 在pH在6.5左右时对 Re(VII) 的去除效率为10.3%, 而经纳米零价铁(NZVI)改性后得到的NZVI/LDH材料在相同条件下对 Re(VII) 的去除效率可高达91.4%.

尽管LDH材料能够高效去除阴离子污染物, 但是对于阳离子污染物的去除效率较低. 因此, 大量的改性方法如煅烧^[72]、插层^[73]和复合改性^[74]方法被用于提高LDH材料的层间距、表面积以及表面官能团等, 进而扩宽其对于放射性核素的去除范围. Yao等^[65]通过水热法制备甘油改性的Mg-Al LDH材料的表面积为71.4 m^2/g , 在500 $^\circ\text{C}$ 条件下煅烧6 h后表面积大大增加至170.3 m^2/g . Yu等^[75]利用一步水热法制备了GO@LDH复合材料, 该材料对U(VI)的最大吸附量为160 mg/g , 远高于单纯的GO (92 mg/g)和LDH (69 mg/g). Zou等^[76]进一步利用水热法合成甘油改性的Ca/Al LDH-GI和Ni/Al LDH-GI, 两种复合材料对水溶液中放射性核素U(VI)展现了良好的吸附性能. 在室温条件下, Ni/Al LDH-GI对U(VI)的最大吸附量为142.3 mg/g , 而Ca/Al LDH-GI由于其具有更多的官能团以及大量的“Ca-O”

键, 因而其对U(VI)有更好的吸附性能, 最大吸附量高达266.5 mg/g . 类似地, Zou等^[69]合成了Ca-Mg-Al-LDH以及其经500 $^\circ\text{C}$ 煅烧后得到的Ca-Mg-Al-LDO材料, 其合成示意图如图3(c)所示, 对U(VI)的最大吸附量可达486.8 mg/g , 吸附效果远高于煅烧前Ca-Mg-Al-LDH的132.5 mg/g . 由于煅烧温度的增加, 减少了材料的团聚现象, 增大了层间距, 材料的表面配位能力得到优化.

2.3 二氧化钛(TiO_2)

二氧化钛(TiO_2)由于具有较高的化学稳定性, 在很宽的pH范围内拥有可忽略的溶解性以及理想的零电荷点(pH_{pzc} 约为6), 因此广泛作为模型矿物用于环境污染物的催化降解和吸附去除^[77]. TiO_2 对于放射性核素的去除机制可以分为吸附作用与催化作用, 且其经改性或与其他材料的共同作用对放射性核素的高效去除, 也让其成为一种极具前景的材料.

Wang等^[78]研究了在甲酸钠(HCOONa)水溶液中 TiO_2 对于U(VI)的去除, 发现 HCOONa 的存在会提升U(VI)在 TiO_2 表面的去除效果, 对U(VI)的吸附效果从178 mg/g 提升至221 mg/g . 尽管 TiO_2 与放射性核素之间的作用被深入研究, 但是单纯 TiO_2 材料由于表面有限的官能团, 对放射性核素的去除能力有限, 因此常用有机物和无机物改性方法用于提高 TiO_2 的吸附能力. Li等^[79]利用磁性 TiO_2 以及石墨烯复合材料增强水溶液中U(VI)的光催化作用以达到对其高效的去除效果. 实验结果表明, 在紫外照射的条件下, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光反应性要远高于纯 TiO_2 的光反应性, 二者相差19.3倍. 如图4(a)所示, Liu等^[80]制备了3D $\text{Ag}_2\text{O-Ag/TiO}_2$ 复合材料, 对放射性 I^- 的去除符合Langmuir等温线, 且最大吸附量为212.77 mg/g . Abbasizadeh等^[83]使用静电纺丝技术制得了聚乙烯醇/二氧化钛(PVA/TiO_2)纳米纤维复合材料, 用于吸附水溶液中的U(VI)和Th(IV). 在温度为318 K、pH分别为4.5和5.0的情况下, PVA/TiO_2 对U(VI)和Th(IV)的最大吸附量分别为196.1和238.1 mg/g , 且吸附材料有很好的可回收性. Tan等^[84]利用 Fe_3O_4 作为模板固定 TiO_2 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 复合材料, 在pH为6.0、温度为298 K时U(VI)的最大吸附量可达118.8 mg/g .

2.4 氧化铝(Al_2O_3)

铝是地壳中含量仅次于氧和硅的元素, 由于其价态稳定, 因此铝最主要的氧化物是氧化铝(Al_2O_3).

图3 LDH的SEM图(a)和TEM图(b)^[64]; (c) Ca-Mg-Al-LDH和Ca-Mg-Al-LDO_x (x 代表煅烧温度为200、300、400、500或600 $^\circ\text{C}$)的水热法以及煅烧过程合成示意图^[69] (网络版彩图)

图4 (a) 3D-Ag₂O-Ag/TiO₂复合材料的合成示意图^[80]; (b) 纳米级Al₂O₃^[81]; (c) 蛋壳结构TiO₂的SEM图^[79]; (d) 多孔结构Al₂O₃纳米纤维在P123模板上的合成示意图^[82] (网络版彩图)

Al₂O₃是常见的两性氧化物,由于其大量存在于环境中,优异的理化性质以独特的晶体结构,常被国内外研究者用作水溶液中放射性核素的吸附剂^[183,84]。

Wang等^[41]研究了不同pH和Eu(III)、胡敏酸和Al₂O₃的添加次序对于Eu(III)吸附效果的影响,得出在高pH条件下,胡敏酸的存在会抑制内层表面配位效果,从而降低对Eu(III)的吸附,在低pH条件下,胡敏酸的存在会增强离子交换和外层表面配位效果,从而增加对Eu(III)的吸附,而Eu(III)、胡敏酸和Al₂O₃的添加次序不会影响吸附效果。Qian等^[87]利用自组装法制备了纳米级 α -Al₂O₃颗粒并将其去除水溶液中的U(VI),在pH为5.0以及温度为298 K时吸附过程符合Langmuir模型且最大吸附量为151.5 mg/g。Ren等^[82]第一次利用静电纺丝技术合成的多孔Al₂O₃纳米纤维来吸附U(VI),图4(d)为多孔Al₂O₃纳米纤维的制备示意图。研究发现Al₂O₃纳米纤维吸附U(VI)的过程是自吸热的,吸附反应在6 h时达到平衡,最大吸附量可达87 mg/g。

2.5 其他氧化物

氧化锌(ZnO)是一种很常见的多功能氧化物材料,在工业生产中占据重要地位。ZnO是一种拥有3.37 eV

带隙和60 MeV激子结合能的半导体材料,被广泛应用于制陶业、传感器、光催化等行业^[88,89]。作为一种环境友好型材料,ZnO也被用于工业催化剂和太阳能电池的生产^[90,91]。由于ZnO纳米材料具有优异的物理化学性质,近年来越来越多研究者将其应用于放射性核素的去除^[92,93]。Alipour等^[94]使用3-巯基丙基三甲氧基硅烷(TMPTMS)等材料,利用静电纺丝技术制成PVA/TiO₂/ZnO/TMPTMS纳米纤维材料,其对单一组分溶液中Th(IV)的最大吸附量为333.3 mg/g,而对多组分溶液中的Th(IV)最大吸附量为84.7 mg/g且吸附过程均符合Langmuir模型。Shakur等^[95]通过离子交换和煅烧等方法合成了PAN/AgX/ZnO纳米复合材料并利用其对污染废水进行净化,发现PAN/AgX/ZnO纳米复合材料对于含污染物废水中U(VI)的去除效果远高于NaX纳米沸石。Yusan等^[96]第一次合成并利用纳米级ZnO粒子对水溶液中的Th(IV)进行去除,其最大吸附量为256.4 mg/g。Zhang等^[97]将ZnO纳米棒原位生长在棉布上得到ZnO/CC复合材料并将其用于U(VI)的去除。在pH为5.0、温度为298 K的情况下,ZnO/CC对于U(VI)的最大吸附量为431.03 mg/g,而且热力学分析表明整个吸附过程是自吸热的,且吸附剂具有良好的可回收利用性。

氧化镁(MgO)是一种无臭、无味、无毒的典型碱土金属氧化物,近年来的研究显示MgO材料在水处理方面展现出许多优势,如具有较高的比表面积以及丰富的活性吸附位点,这让MgO材料表现出对水溶液中的放射性核素具有良好的去除能力^[98,99]。Elhefnawy等^[100]利用热吸附法对MgO进行聚苯乙烯(PS)改性得到PS/MgO复合材料,并用于水溶液中U(VI)的去除研究。吸附实验结果显示,在pH为6.0的条件下,PS/MgO对U(VI)的最大吸附量可达163 mg/g。Ren等^[101]采用静电纺丝技术,利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(P123)材料制备了MgO纳米纤维材料并用于U(VI)的吸附去除,研究表明,水溶液中U(VI)的吸附效果在pH为6.0的情况下最佳,2 h就可达到吸附平衡,平衡时的最大吸附量为90 mg/g。

综上所述,不同金属氧化物具有不同的特性:Fe₃O₄材料的磁性使其无论在吸附还是回收再利用方面都有很好的表现;LDH材料较强的离子交换能力和层状结构让其具有很好的吸附效果;TiO₂材料可以对污染物同时进行吸附和催化作用;性质稳定易制备的Al₂O₃

材料可以进行规模化应用. 且部分金属氧化物经改性之后会具有更大的比表面积和表面官能团. 因此, 金属氧化物以及其改性材料被国内外研究者广泛研究用于放射性核素的去除. 而金属氧化物对于水溶液中放射性核素的去除机理也不尽相同, 接下来将介绍和综述其对放射性核素的去除机理以及相关模型与计算公式.

3 金属氧化物材料与放射性核素之间的作用机理

为了评估放射性核素在自然界中的迁移转化行为, 深入了解放射性核素与金属氧化物之间的作用机理是非常必要的. 放射性核素的迁移转化去除规律与周围的环境如温度、pH、浓度、氧化还原条件以及固体吸附剂的性质息息相关^[102]. 放射性核素与金属氧化物之间的吸附是复杂的物理化学过程, 通常包括表面吸附以及内部扩散过程. 如表1所示, 金属氧化物材料与放射性核素之间的作用机理包括静电作用、离子交换、表面配位以及化学沉淀^[22,104]. 实际自然环境

是复杂多变的, 因此多种机理通常共同发挥作用. 大量的分析测试技术如宏观吸附实验、光谱分析、表面配位模型以及理论计算被用于研究放射性核素与金属氧化物之间的作用机理.

3.1 宏观吸附实验

宏观吸附实验是研究金属氧化物材料去除水溶液中放射性核素必不可少的步骤. 通过宏观实验可以得到不同吸附材料在不同条件下的吸附结果, 对各批次吸附结果进行对比、研究、分析与讨论, 可以得到在吸附过程中不同种类的金属氧化物材料最适宜的温度、pH、离子强度以及反应时间等大量参数^[105]. 通过对宏观吸附实验所得到的数据拟合以及与相关文献资料对比, 可以将这些数据作为研究微观吸附机理的重要参考因素.

3.1.1 pH与离子强度

pH会影响金属氧化物的表面性质以及放射性核素的物种分布. 在较低pH和较高pH条件下, 放射性核素在金属氧化物材料表面去除率较低, 这主要是因为

表1 金属氧化物材料对放射性核素的高效去除及作用机理

金属氧化物材料	放射性核素	m/V (g/L)	C_0 (mg/L)	pH	T (K)	$Q_{\max}$ (mg/g)	作用机理	文献
Fe ₃ O ₄ @GO	U(VI)	0.3	26	5.5	293	69.49	表面配位	[39]
	U(VI)	0.2	20	5.0	303	223.9	表面配位与静电作用	
真菌-Fe ₃ O ₄ 复合材料	Th(IV)	0.2	20	3.0	303	280.8	表面配位与静电作用	[40]
	Sr(II)	0.2	20	5.0	303	100.9	表面配位与静电作用	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	U(VI)	0.4	20	5.0	298	105.0	内层表面配位	[53]
Fe ₃ O ₄ @PAM	U(VI)	0.2	4	5.0	293	220.9	表面配位与静电作用	[54]
Ca-Mg-Al-LDO	U(VI)	0.1	30	5.0	298	486.8	表面配位	[71]
SiO ₂ @LDH	U(VI)	0.3	20	5.0	298	303.1	表面配位	[74]
GO@LDH	U(VI)	0.2	50	4.5	298	159.7	表面配位	[75]
PVA/TiO ₂	U(VI)	1.0	30	4.5	318	196.1	物理吸附	[81]
	Th(IV)	1.0	30	5.0	318	238.1	物理吸附	
α -Al ₂ O ₃	U(VI)	1.0	10	5.0	298	151.5	表面配位	[87]
PS/MgO	U(VI)	5.0	20	6.0	293	163.0	表面配位	[100]
PAAM-FeS/Fe ₃ O ₄	U(VI)	0.1	50	5.0	293	311.0	表面配位与静电作用	[103]

吸附质和吸附剂的电离导致二者之间产生强的静电斥力. 在中性pH条件下, 金属氧化物材料对放射性核素的去除率较高, 主要是因为强的表面配位作用、静电引力以及部分沉淀物的形成. 如图5(a)所示, $\text{SiO}_2\text{@LDH}$ 对U(VI)的去除在pH 2.0~4.3范围内去除率缓慢增加, 在pH 4.3~6.1范围内去除率飞速提高, 之后随着pH的增加去除率保持不变^[74].

如图5(b)所示, 当pH<6.5时, U(VI)离子主要以 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 以及 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 等阳离子形式存在, 而pH>6.5时, U(VI)主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 等阴离子形式存在. Zeta电位仪测定发现, $\text{SiO}_2\text{@LDH}$ 材料的 pH_{pzc} 为4.5, 因此由于质子化作用($\text{≡SOH}+\text{H}^+\rightarrow\text{≡SOH}_2^+$, ≡S 代表 $\text{SiO}_2\text{@LDH}$ 表面, $-\text{OH}$ 代表含氧官能团)材料表面在pH<4.5时主要带正电荷, 而当pH>4.5时, 由于去质子化作用($\text{≡SOH}\rightarrow\text{≡SO}^-+\text{H}^+$), 其表面主要带负电荷. 在较低pH时较低的去除率主要是因为静电斥力作用. 之后快速增加的去除率主要是因为静电引力和表面配位作用. 高pH条件下的去除率较高是因为可能有沉淀物的形成. 类似地, Zou等^[69]发

现, Ca-Mg-Al LDO材料对U(VI)的去除随着pH的增加由外层表面配位和离子交换作用逐渐变为内层表面配位和沉淀作用.

众所周知, 背景电解液的浓度可以影响吸附剂材料外表面双电层的厚度和界面的电荷, 进而影响污染物的去除效果. 因此, 与内层配位作用相比, 外层配位作用受离子强度的影响较大. 如图5(a)所示, NaNO_3 的浓度对U(VI)在 $\text{SiO}_2\text{@LDH}$ 上的去除没有影响, 因此二者之间主要是形成了内层表面配位作用^[74]. Zou等^[69]发现, NaNO_3 的浓度对U(VI)在Ca-Mg-Al LDO上的去除效果影响较大, 所以二者之间的作用主要是外层表面配位. Ding等^[40]研究发现, 真菌- Fe_3O_4 复合材料对U(VI)的吸附量受离子强度影响较小, 因此二者之间主要是形成了内层表面配合物.

3.1.2 吸附动力学研究

吸附动力学常用来评判金属氧化物与放射性核素之间的反应快慢, 进而判断金属氧化物材料的实际应用潜能. 常用的动力学模型有拟一级动力学和拟二

图5 (a) pH和离子强度对 $\text{SiO}_2\text{@LDH}$ 复合材料吸附U(VI)的影响; (b) 不同pH条件下U(VI)在水溶液中的物种分布图, $C_{[\text{U(VI)}]_{\text{initial}}}=1.1\times 10^{-4}$ mol/L, $I=0.01$ mol/L NaNO_3 ^[74]; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 吸附U(VI)的拟二级动力学模型曲线^[84]; (d) GO@LDH 去除U(VI)的吸附等温线^[103] (网络版彩图)

级动力学模型, 其方程式分别为

拟一级动力学方程^[106]

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \cdot t \quad (1)$$

拟二级动力学方程^[107]

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

其中, K (g/mg min)表示动力学方程的吸附速率常数, Q_t (mg/g)和 Q_e (mg/g)分别表示时间 t (min)和反应达到平衡时吸附质在吸附剂表面的吸附量.

一般情况下, 金属氧化物对放射性核素的吸附速率从快变慢最后达到吸附平衡, 不同吸附剂材料与污染物接触后达到吸附平衡的时间通常不定, 但对于放射性核素的吸附大多符合拟二级动力学模型. Tan等^[84]研究时间对U(VI)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 上去除效果的影响发现吸附过程在4 h左右便达到平衡, 表明该材料具有较快速的反应动力学, 可以作为放射性核素处理的潜在材料, 而整个吸附过程符合拟二级动力学模型(图5(c)). 在不同温度下通过拟二级动力学模型拟合出的线性相关系数(R^2)均高于拟一级动力学. 类似地, Gao等^[108]和Zou等^[76]的研究同样得出相一致的结论.

3.1.3 吸附等温线与热力学研究

通常, 温度可以改变放射性核素的去除速率、吸附量以及反应系统的能量. 常用的吸附等温线包括Langmuir模型、Freundlich模型和Dubinin-Redushkevich模型等. 金属氧化物材料对放射性核素的去除大多符合Langmuir模型, 表明放射性核素在金属氧化物表面的吸附是单分子层均匀覆盖过程. 此外, 通过Langmuir等温线拟合可以得到放射性核素在金属氧化物表面的最大吸附量, 如表1所示. 不同的金属氧化物对放射性核素表现出了不同的吸附能力, 这与周围环境条件、吸附剂本身的结构性质以及吸附质性质相关.

为了进一步确认金属氧化物与放射性核素之间的反应过程, 通过拟合吸附等温线得到它们之间相互作用的热力学参数, 如吉布斯自由能(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0). 放射性核素与金属氧化物之间的热力学被广泛研究, 通常它们之间的反应是自发的吸热过程^[109]. Ding等^[40]发现不同温度下, U(VI)在真菌- Fe_3O_4 复合材料上吸附的 ΔG^0 数值为负, 说明U(VI)在真菌- Fe_3O_4 复合材料上的吸附过程是自发的, 而且随着温度的升高,

ΔG^0 的数值不断减少, 表明反应更易在较高温度下发生. ΔH^0 为正值说明整个反应是吸热过程, ΔS^0 为正值则说明在吸附过程中, 固-液系统趋于无序化反应. 类似地, 如图5(d)所示, U(VI)在GO@LDH上的吸附随着温度的升高吸附量逐渐增大, 表明GO@LDH对放射性核素U(VI)的去除是吸热过程^[75].

3.2 光谱分析

宏观吸附批实验可以得到肉眼可见的吸附效果, 但是金属氧化物和放射性核素之间的微观作用机理对于预测放射性核素的迁移转化更为重要. 波谱分析技术可以探测金属氧化物表面与放射性核素形成络合物的化学状态和结构. 本文将简述傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)和荧光时间衰减光谱(TRLFS)的优缺点以及它们在放射性核素去除机理研究方面的应用.

3.2.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

傅里叶变换红外光谱(Fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR)是根据不同物质选择性吸收红外光区的电磁辐射进行结构分析, 对各种吸收红外光的化合物进行定量和定性分析的一种方法. 主要用于测试高分子有机材料, 确定不同高分子键的存在以及材料的结构^[111,112]. FTIR可以在只有少量试样的情况下对样品进行快速的测定, 不破坏样品, 测定结果特征性强, 且拥有较高的分析灵敏度. 红外光谱分析对于官能团和高分子键具有很高的敏感度, 可以在微摩尔浓度范围(光密度 $\geq 10^{-5}$)内进行测定, 但是有很多化合物是不具有红外分析活性的, 因此有些化合物是不能被检测到的^[113]. PVA/ TiO_2 / ZnO /TMPTMS纳米纤维吸附Th(IV)前后FTIR光谱如图6(A)所示, 与吸附前样品相比, 吸附后巯基官能团发生了明显的偏移, -SH峰从 2550 cm^{-1} 变换到了 2561 cm^{-1} , 表明二者之间形成了强的表面配位作用^[94].

3.2.2 X射线光电子能谱(XPS)

X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)是用单能X射线去辐射样品, 使原子或分子的内层电子或价电子受激发射出来^[114]. 被光子激发出来的电子称为光电子, 可以测量光电子的能量, 以光电子的动能/束缚能为横坐标, 相对强度(脉冲)为

图6 (A) PVA/TiO₂/ZnO/TMPTMS纳米纤维对Th(IV)吸附前(a)与吸附后(b)的FTIR光谱对比图^[94]; (B) Fe₃O₄/GO的XPS宽频光谱(插图是其Fe 2p光谱)和C 1s光谱^[110] (网络版彩图)

纵坐标可做出光电子能谱图, 从而获得待测物的组成^[115,116]. 它可以为除了H和He以外的所有表面和近表面元素提供氧化态、化学成分、相对浓度和结合关系. XPS可以进行定量分析, 获得未知物质的元素表面组成以及允许检测固体样品顶部3~30原子层(10~100 Å)中大多数表面浓缩元素, 具有高的表面灵敏度. XPS的不足之处就是必须在真空条件下测定, 这有可能会改变样品某些性质. 而且, 根据元素种类不同, 它只能检测原子浓度在0.05%~1.0%之间的物质^[117]. 如图6(B)所示, Fe₃O₄/GO的XPS总谱上285、530和711 eV处出现的尖锐的峰分别代表Fe₃O₄/GO材料中的碳、氧以及铁元素. 而内部图为Fe 2p光谱, Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}分别位于711.29和724.82 eV处, 这表明Fe₃O₄/GO中的磁性成分为Fe₃O₄而不是同样具有磁性的 γ -Fe₂O₃. 如图6(C)所示, Fe₃O₄/GO的C 1s峰可以被分成3个部分: (1) 无氧特征峰C (284.6 eV); (2) 表面吸附的碳氢化合物及其氧化形式(如C-OH和环氧化物, 286.2 eV); (3) 与碳酸根离子中的氧相关联的碳元素(288.6 eV)^[110]. Chen等^[118]发现氨基功能磁性氧

化石墨烯(AMGO)吸附U(VI)之后的O 1s的结合能由530.32 eV提升至531.54 eV, 同时N 1s的结合能在吸附后由399.65 eV提升至400.15 eV, 说明吸附过程含氮和含氧官能团起主导作用.

3.2.3 扩展X射线吸收精细结构谱

X射线吸收精细结构谱(X-ray absorption fine structure, XAFS)是用于研究局部结构最强有力的工具之一, 它包括扩展X射线吸收精细结构谱(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)和X射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)^[75]. EXAFS可以在吸收边缘以上50~1000 eV的能量区域提供确定X射线吸收中心原子的局部原子结构所需的关键信息. 通过测量EXAFS来研究吸收原子周围的近邻结构, 可以得到原子间距、配位数、原子均方位移等参量^[114]. EXAFS方法的特点主要是可以对不同种类原子分别进行测量, 给出指定元素原子的近邻结构, 也可区分近邻原子的种类, 利用强X射线源还可研究含量很少的原子的近邻结构状况, 而且无论对于有序

物质或无序物质均可进行研究. EXAFS能够用于解决一些其他方法难以或不能解决的结构问题, 它不依赖晶体结构, 因此可用于大量的非晶态材料的研究, 也不受其他元素的干扰, 对不同种元素的原子可分别研究, 浓度很低的样品也能进行分析, 而且样品制备比较简单, 数据收集时间短.

Sylwester等^[119]利用EXAFS技术系统地分析了pH在3.1至6.5的范围内, U(VI)在SiO₂和 γ -Al₂O₃表面的吸附过程. 分析结果显示, U(VI)与两个轴向的氧原子结合而吸附在金属氧化物表面, U-O键长为1.8 Å. 在低pH条件下吸附在SiO₂和 γ -Al₂O₃表面上的U(VI)有两个分裂的壳层, 其键长约为2.30和2.49 Å. 而当pH接近6.5时, 负载了U(VI)的SiO₂和 γ -Al₂O₃的EXAFS光谱上出现了一个U壳层, 其距离大概在4.0 Å附近. 因此可以知道, 中性条件下U(VI)在SiO₂和 γ -Al₂O₃表面的吸附过程主要是由于多核表面复合物形成的内层表面配合物. Mei等^[120]通过宏观实验得到体系中存在硅酸盐可以提高 γ -Al₂O₃对U(VI)吸附的结论, 进一步使用EXAFS研究硅酸盐的存在下 γ -Al₂O₃吸附U(VI)的 k^3 -加权的 $\chi(k)$ 光谱以及其径向结构函数图, 如图7所示. 由EXAFS分析结果可知, γ -Al₂O₃轴向上的2个氧原子和赤道面上的5个氧原子分别位于1.79±0.02 Å和2.43±0.02 Å的位置, 而铝原子的第三配位壳层则位于3.35 Å的位置. 硅酸盐的存在为吸附过程提供了一个“桥梁”, 加强了内层表面配位作用, 且与 γ -Al₂O₃和U(VI)三者之间形成了稳定的三元络合物, 促进了吸附过程的进行.

3.2.4 荧光时间衰减光谱

荧光时间衰减光谱法(time-resolved layer fluorescence spectroscopy, TRLFS)具有高灵敏度和选择性, 不具有破坏性, 是一种通过光谱图中的f-f电子跃迁, 提供有关荧光放射性核素离子形态信息的特殊技术, 并可根据光谱的衰减时间计算出放射性核素外面第一层的水分子数. TRLFS的发射光谱会随着放射性核素的第一配位区域的变化而随之变化, 同时它可以表明不同的吸附物质^[10]. 它可以提供关于浓度的综合信息, 而且可以在非常低的浓度范围内测定. TRLFS的不足在于它不能用于检测具有低荧光强度和寿命的不同物种的存在, 可以检测的荧光物质的数量有限, 且易受到温度、设备性能的影响^[9]. 如图8所示, Wang等^[41]采用TRLFS光谱研究了两种不同添加次序((HA+Al₂O₃)-Eu和(Eu+Al₂O₃)-HA)下Eu(III)在三者共存体系时的荧光发射光谱和相应的时间依赖荧光发射强度. 我们知道, Eu(III)发光带的位置几乎与Eu(III)离子的化学环境无关. 只有当Eu(III)络合形成时⁵D₀→⁷F₁ (λ为594 nm)到⁵D₀→⁷F₂ (λ为619 nm)的强度和峰值发生明显改变, 称之为“超灵敏跃迁”. 从图7中可以看出, 随着pH增加, ⁵D₀→⁷F₁和⁵D₀→⁷F₂荧光发射强度比率逐渐降低. Eu(III)在这两种添加次序下的荧光寿命基本一致, 表明吸附平衡之后添加次序对Eu(III)的吸附和物种没有影响.

上述4种光谱分析方法被广泛应用于金属氧化物材料对放射性核素吸附机理的研究, 但每种方法各有

图7 标准样品和吸附样品的 k^3 -加权的 $\chi(k)$ 光谱(a)以及其径向结构函数(RSFs)(b)^[120] (网络版彩图)

图8 Eu(III)在不同pH条件下HA-Al₂O₃悬浮液中的(a, b)荧光发射光谱和荧光时间衰减光谱(c, d). (a, c) (HA+Al₂O₃)-Eu(III)系统, (b, d) (Eu+Al₂O₃)-HA系统^[41] (网络版彩图)

利弊, 见表2. 因此, 综合考虑多方面因素, 共同使用几种光谱分析方法可以获得最准确的实验结果以及最大限度地降低分析过程产生的误差.

3.3 表面配位模型

表面配位模型(SCM)常用于模拟固-液界面的表面特征、吸附机理和形态特征. SCM还可以研究表面电荷作用, 同时可以用来考察吸附剂表面位点与吸附质分子的特异性, 考察吸附后表面配合物分子之间的质量作用规律、物质平衡规律等多种宏观和微观的作用过程与机制^[121,122]. SCM不仅可以通过模拟酸碱电位滴定数据来描述金属氧化物的酸碱性质, 而且可以描述吸附过程并作pH、溶质浓度和离子强度的函数. 近年来SCM模型已得到了广泛应用, 并逐渐成为预测放射性核素在自然环境中保留和迁移的主要理论模式之一^[123].

目前, 最为常见的表面配位模型有3种: 恒定电容模型(CCM)、扩散层模型(DLM)以及三电层模型(TLM)^[124]. 表3列出了每个模型所需要的相应参数和应用范围. DLM是最简单的模型, 其含有3个可调参数;

TLM是最复杂的, 它包含5个可调参数; 而CCM仅限于描述通过内层表面配位^[125]. CCM和TLM可以研究表面官能团的质子化和去质子化以及表面配位反应产生的表面位点^[126], 而TLM还可以描述外层表面配位.

许多研究者都对这几种模型的应用做过比较. Wen等^[127]分别测试了这3种典型SCM的有效性, 结果表明这3种模型在重金属离子吸附的应用中得到的结论无明显差别. Davis等^[128]也对这3种模型进行了模拟, 结果表明在简单体系中, 这几种模型都没有显著差异. 其中, DLM模型由于简易操作、较高的准确性等优势被广泛用于研究金属氧化物与放射性核素之间的相互作用. Qian等^[87]使用DLM模型研究了U(VI)在纳米Al₂O₃和针铁矿的吸附行为, 确定可调参数表面酸度常数(K⁺和K⁻), 纳米材料上的吸附行为可以用3种活性位点来模拟, 结论表明了吸附过程中纳米Al₂O₃比纳米针铁矿具有更高的化学亲和能力.

3.4 理论计算

除了实验方法的日益重要和显著改进外, 理论研究也逐渐成为化学研究不可或缺的工具. 理论计算可

表 2 几种光谱分析方法的优缺点分析

光谱分析方法	优点	缺点
傅里叶变换红外光谱(FTIR)	样品浓度要求低; 不破坏样品结构; 测定结果特征性较强, 分析灵敏度高	部分化合物不具有红外分析活性, 因此不能被检测到
X射线光电子能谱(XPS)	可为所有表面和近表面元素(除H、He)提供氧化态、化学成分、相对浓度和结合关系; 可定量分析测定未知物质组成; 表面灵敏度高	必须在真空条件下测定, 可能改变样品的某些性质; 只能检测原子浓度在0.05%~1.0%之间的物质
扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)	可通过测量得到原子间距、配位数、原子均方位移等参量; 不依赖晶体结构, 可用于大量的非晶态材料的研究; 不受其他元素的干扰, 对不同种元素的原子可分别研究; 对样品浓度要求低, 样品制备比较简单, 数据收集时间短	不能区分原子序数(C、N、O或S、Cl、Mn或Fe)几乎没有差异的散射原子; 不能明确地分配桥接多核中心处的大于3 Å的峰; 不能区分存在于矿物孔或本体溶液中的表面络合物和含水物种
荧光时间衰减光谱(TRLFS)	可通过测量提供关于浓度的综合信息; 对样品浓度要求低; 是一种非侵入性的原位方法	荧光物质的数量种类有限, 不能用于检测低荧光强度和寿命的不同物质; 并且测量易受温度、设备性能的影响

表 3 DLM、CCM、TLM 3种模型所需要的相关参数^[11]

模型	输入参数	可调参数	范围
DLM	表面面积(m ² /g)、悬浮液密度(g/L)、电解液浓度、电解液电荷	表面酸度常数、表面位点总数、吸附常数	不含外层表面配位, 但可描述阴离子吸附
CCM	表面面积(m ² /g)、内层电流容量(F/m ²)、悬浮液密度(g/L)	表面酸度常数、内层电流容量、表面位点总数、吸附常数	仅可在理论上应用于高离子强度的系统
TLM	表面面积(m ² /g)、内层电流容量和外层电流容量(F/m ²)、悬浮液密度(g/L)、电解液浓度、电解液电荷	表面酸度常数、内层电流容量、外层电流容量、表面位点总数、吸附常数	可以描述外层表面配位反应

以在接触界面最大程度地获取吸附质与吸附剂相互作用的微观结构, 尤其是现有实验方法不能确定的表面固定点位质子的作用. 其中以分子动力学模拟(MD)和密度泛函理论(DFT)最具代表性. 通过分子动力学模拟可以得到粒子坐标、动量和受力随时间的变化等情况, 通过密度泛函理论计算可以得到吸附离子的电子结构、几何结构和配位方式等^[129,130].

近年来, DFT计算被成功用于金属氧化物与放射性核素相互作用的微观结构研究. Zou等^[76]采用DFT计算验证了放射性核素U(VI)与LDH之间的相互作用. Ca/Al LDH- UO_2^{2+} 和Ni/Al LDH- UO_2^{2+} 的优化结构分别如图9(a, b)所示, U-O键长分别为2.181和2.345 Å, 这表明Ca/Al LDH- UO_2^{2+} 系统存在更强的静电引力. 此外, Ca^{2+} 与 UO_2^{2+} 中O原子之间的距离为2.361 Å, 它们之间的静电引力进一步提高了Ca/Al LDH对放射性核素的配位能力. 进一步计算得到Ca/Al LDH- UO_2^{2+} 和Ni/Al LDH- UO_2^{2+} 的结合能分别为2.43和2.39 eV, 证明Ca/Al

LDH- UO_2^{2+} 反应体系更稳定. 尽管MD可以模拟不同时间点、不同介质之间的微观作用结果, 但是目前还没有人将MD用于研究金属氧化物材料与放射性核素之间的相互作用.

4 总结与展望

金属氧化物材料在吸附放射性核素领域中, 具有价格低廉、易制备、去除率高以及回收利用性好的优点, 而且改性后的氧化物材料由于其表面性质和官能团的共同作用而对放射性核素具有很好的吸附效果, 因此近年来被广泛研究与应用. 本文综述了近5年来几种常见的金属氧化物材料, 如 Fe_3O_4 、LDH、 Al_2O_3 以及 TiO_2 等材料在水溶液中吸附放射性核素领域的研究进展, 列举了若干文章中的宏观批次实验的分析结果及相关作用机理的讨论, 对几种光谱分析方法的利弊以及配位模型和理论计算相关的基础信息与应用情况进行了探讨.

图9 (a) Ni/Al LDH-GI (Ni/Al比值为3:1)与 UO_2^{2+} 的相互反应; (b) Ca/Al LDH-GI (Ca/Al比值为3:1)与 UO_2^{2+} 的相互反应。绿色代表Ca原子, 冰蓝色代表Ni原子, 红色代表O原子, 蓝色代表U原子, 淡紫色代表Al原子, 白色代表H原子^[76] (网络版彩图)

虽然金属氧化物材料具有诸多优点, 但是在放射

性核素去除领域中仍然面临着各种各样的困难与挑战, 如改性材料和改性方法单一、微观机理研究不透彻、现实环境与实验环境差异大、远未达到规模化生产的要求等。因此, 为了促进金属氧化物材料在生产生活中规模化应用, 扩展其吸附种类, 进一步提升其吸附性能, 仍有很长的路要走。(1) 对金属氧化物材料进行不同类型的改性以提高其对放射性核素的选择吸附能力。(2) 高级光谱分析技术、表面配位模型和理论计算相结合深入研究金属氧化物材料与放射性核素之间的微观作用机理。(3) 实际环境是更为复杂的体系, 金属氧化物材料对环境中放射性核素处理的实际应用仍然有很长的路要走。(4) 大大降低吸附材料的应用成本以求规模化的生产和利用。随着核能的发展和高效利用以及人们对环境保护的重视, 更多的科研人员将投身到放射性核废料处理领域。毫无疑问, 多功能的金属氧化物材料作为高效的吸附剂用于去除放射性核素的发展前景是十分明朗的。

参考文献

- Yoshida N, Kanda J. *Science*, 2012, 336: 1115–1116
- Bai ZQ, Yuan LY, Zhu L, Liu ZR, Chu SQ, Zheng LR, Zhang J, Chai ZF, Shi WQ. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 525–534
- Wiedemann UA. *Nucl Phys B*, 2000, 588: 303–344
- 赵锡鹏, 李小亮, 孙全富. 中华放射医学与防护杂志, 2016, 36: 448–452
- 石晓亮, 钱公望. 工业安全与环保, 2004, 30: 6–9
- Yuan LY, Bai ZQ, Zhao R, Liu YL, Li ZJ, Chu SQ, Zheng LR, Zhang J, Zhao YL, Chai ZF, Shi WQ. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 4786–4796
- Chen Z, He J, Chen L, Lu S. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 307: 1093–1104
- Tan X, Fang M, Wang X. *Molecules*, 2010, 15: 8431–8468
- Yu S, Wang X, Tan X, Wang X. *Inorg Chem Front*, 2015, 2: 593–612
- Tan X, Ren X, Chen C, Wang X. *Trends Anal Chem*, 2014, 61: 107–132
- Zhang T, Gregory K, Hammack RW, Vidic RD. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4596–4603
- Mikušová V, Lukačovičová O, Havránek E, Mikuš P. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299: 1645–1652
- Montaña M, Camacho A, Serrano I, Devesa R, Matia L, Vallés I. *J Environ Radioact*, 2013, 125: 86–92
- Zhang S, Li J, Wang X, Huang Y, Zeng M, Xu J. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 22116–22125
- Radchenko V, Engle JW, Wilson JJ, Maassen JR, Nortier FM, Taylor WA, Birnbaum ER, Hudston LA, John KD, Fassbender ME. *J Chromatogr A*, 2015, 1380: 55–63
- Chen C, Hu J, Shao D, Li J, Wang X. *J Hazard Mater*, 2009, 164: 923–928
- Shao D, Wang X, Hou G, Ma F, Wang X. *Nano Life*, 2015, 05: 1542001
- 杜毅, 王建, 王宏青, 夏良树, 王祥科. 农业环境科学学报, 2016, 35: 1837–1847
- 陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560–574
- 梁宇, 顾鹏程, 姚文, 于淑君, 王建, 王祥科. 化学进展, 2017, doi: 10.7536/PC170427
- Yu S, Wang X, Yao W, Wang J, Ji Y, Ai Y, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3278–3286
- Ren X, Wu Q, Xu H, Shao D, Tan X, Shi W, Chen C, Li J, Chai Z, Hayat T, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 9361–9369
- Yu S, Mei H, Chen X, Tan X, Ahmad B, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *J Mol Liquids*, 2015, 203: 39–46
- Yu S, Wang X, Chen Z, Tan X, Wang H, Hu J, Alsaedi A, Alharbi NS, Guo W, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 302: 77–85

- 25 Chen X, Peng S, Wang J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 509–519
- 26 Kremleva A, Krüger S, Rösch N. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 706–718
- 27 Hu B, Hu Q, Xu D, Chen C. *J Mol Liquids*, 2017, 225: 563–568
- 28 Sun Y, Zhang R, Ding C, Wang X, Cheng W, Chen C, Wang X. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 180: 51–65
- 29 Pivarčiová L, Rosskopfová O, Galamboš M, Rajec P. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 300: 361–366
- 30 Wang J, Chen C. *Bioresour Technol*, 2014, 160: 129–141
- 31 Tan X, Fang M, Ren X, Mei H, Shao D, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 13138–13145
- 32 Carraway ER, Hoffman AJ, Hoffmann MR. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 786–793
- 33 邵明飞, 卫敏, 段雪. 中国科学: 化学, 2015, 45: 109–123; Shao M, Wei M, Duan X. *Sci Sin Chim*, 2015: 45: 109–123
- 34 王兆慧, 马万红, 陈春城, 籍宏伟, 赵进才. 中国科学: 化学, 2011, 41: 1286–1297; Wang Z, Ma W, Chen C, Ji H, Zhao J. *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 1286–1297
- 35 詹望成, 郭耘, 龚学庆, 郭杨龙, 王艳芹, 卢冠忠. 中国科学: 化学, 2012, 4: 433–445; Zhan W, Guo Y, Guo Y, Gong X, Guo Y, Wang Y, Lu G. *Sci Sin Chim*, 2012, 4: 433–445
- 36 王永兰. 纳米金属氧化物材料的电化学传感研究. 硕士学位论文. 兰州: 西北师范大学, 2015. 12–20
- 37 谢太平, 徐龙君, 刘成伦, 何春兰, 肖中明, 王敬春. 中国科学: 化学, 2012, 42: 1152–1160
- 38 Yang S, Sheng G, Montavon G, Guo Z, Tan X, Grambow B, Wang X. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 121: 84–104
- 39 Zong P, Wang S, Zhao Y, Wang H, Pan H, He C. *Chem Eng J*, 2013, 220: 45–52
- 40 Ding C, Cheng W, Sun Y, Wang X. *J Hazard Mater*, 2015, 295: 127–137
- 41 Wang X, Chen Z, Tan X, Hayat T, Ahmad B, Dai S, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 287: 313–320
- 42 Luo J, Zhang G, Xie N, Wang T, Gu Y, Gong S, Wang C. *IEEE Photon Technol Lett*, 2015, 27: 998–1001
- 43 Qiu H, Cui B, Li G, Yang J, Peng H, Wang Y, Li N, Gao R, Chang Z, Wang Y. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14929–14937
- 44 Cerff M, Morweiser M, Dillschneider R, Michel A, Menzel K, Posten C. *Bioresour Technol*, 2012, 118: 289–295
- 45 杨喜云, 龚竹青, 郑雅杰, 刘丰良. 功能材料, 2005, 36: 667–670
- 46 杨瑞洪. 磁性材料及器件, 2012, 6: 71–74
- 47 Chang YC, Chen DH. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 283: 446–451
- 48 Liao MH, Chen DH. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3654–3659
- 49 Yang P, Quan Z, Hou Z, Li C, Kang X, Cheng Z, Lin J. *Biomaterials*, 2009, 30: 4786–4795
- 50 Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Qiu H. *Colloids Surf B*, 2013, 103: 523–529
- 51 Yang HM, Jang SC, Hong SB, Lee KW, Roh C, Huh YS, Seo BK. *J Alloys Compd*, 2016, 657: 387–393
- 52 Cai YW, Yuan F, Wang XM, Sun Z, Chen Y, Liu ZY, Wang XK, Yang ST, Wang S. *Cellulose*, 2016, 24: 1–16
- 53 Zhao Y, Li J, Zhao L, Zhang S, Huang Y, Wu X, Wang X. *Chem Eng J*, 2014, 235: 275–283
- 54 Song W, Liu M, Hu R, Tan X, Li J. *Chem Eng J*, 2014, 246: 268–276
- 55 Yi R, Ye G, Wu F, Wen M, Feng X, Chen J. *RSC Adv*, 2014, 4: 37600–37608
- 56 Chang YP, Ren CL, Qu JC, Chen XG. *Appl Surf Sci*, 2012, 261: 504–509
- 57 Li J, Zhang S, Chen C, Zhao G, Yang X, Li J, Wang X. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 4991–5000
- 58 Yao Y, Miao S, Liu S, Ma LP, Sun H, Wang S. *Chem Eng J*, 2012, 184: 326–332
- 59 Wang X, Yu J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 807–813
- 60 孙灵娜, 汤艳. 中国西部科技, 2010, 9: 4–5
- 61 Sun Z, Gu L, Zheng J, Zhang J, Wang L, Xu F, Lin C. *Mater Lett*, 2016, 172: 105–108
- 62 Wang J, Wang X, Tan L, Chen Y, Hayat T, Hu J, Alsaedi A, Ahmad B, Guo W, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 297: 106–115
- 63 Teodorescu F, Deaconu M, Bartha E, Zăvoianu R, Pavel OD. *Catal Lett*, 2014, 144: 117–122
- 64 Wen T, Wu X, Tan X, Wang X, Xu A. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 3304–3311
- 65 Yao W, Yu S, Wang J, Zou Y, Lu S, Ai Y, Alharbi NS, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 307: 476–486
- 66 Nayak S, Mohapatra L, Parida K. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 18622–18635
- 67 Chen H, Hu L, Chen M, Yan Y, Wu L. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 934–942
- 68 Yu S, Wang X, Chen Z, Wang J, Wang S, Hayat T, Wang X. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 111–120
- 69 Zou Y, Wang X, Wu F, Yu S, Hu Y, Song W, Liu Y, Wang H, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 1173–1185
- 70 Kang MJ, Rhee SW, Moon H. *Radiochim Acta*, 1996, 75: 169–174
- 71 Sheng G, Tang Y, Linghu W, Wang L, Li J, Li H, Wang X, Huang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 268–276
- 72 Tian Y, Wang G, Li F, Evans DG. *Mater Lett*, 2007, 61: 1662–1666

- 73 Wu X, Tan X, Yang S, Wen T, Guo H, Wang X, Xu A. *Water Res*, 2013, 47: 4159–4168
- 74 Yang D, Song S, Zou Y, Wang X, Yu S, Wen T, Wang H, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 323: 143–152
- 75 Yu S, Wang J, Song S, Sun K, Li J, Wang X, Chen Z, Wang X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 415–422
- 76 Zou Y, Liu Y, Wang X, Sheng G, Wang S, Ai Y, Ji Y, Liu Y, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3583–3595
- 77 Yu S, Wang X, Ai Y, Liang Y, Ji Y, Li J, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Environ Sci-Nano*, 2016, 3: 1361–1368
- 78 Wang J, Kang D, Yu X, Ge M, Chen Y. *Chem Eng J*, 2015, 264: 506–513
- 79 Li ZJ, Huang ZW, Guo WL, Wang L, Zheng LR, Chai ZF, Shi WQ. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5666–5674
- 80 Liu S, Wang N, Zhang Y, Li Y, Han Z, Na P. *J Hazard Mater*, 2015, 284: 171–181
- 81 Esteves G, Fancher CM, Wallace M, Johnson-Wilke R, Wilke RHT, Trolrier-McKinstry S, Polcawich RG, Jones JL. *Mater Des*, 2016, 111: 429–434
- 82 Ren B, Fan M, Tan L, Li R, Song D, Liu Q, Wang J, Zhang B, Jing X. *Mater Chem Phys*, 2016, 177: 190–197
- 83 Abbasizadeh S, Keshkar AR, Mousavian MA. *Chem Eng J*, 2013, 220: 161–171
- 84 Tan L, Zhang X, Liu Q, Jing X, Liu J, Song D, Hu S, Liu L, Wang J. *Colloids Surf A*, 2015, 469: 279–286
- 85 Sun Y, Chen C, Tan X, Shao D, Li J, Zhao G, Yang S, Wang Q, Wang X. *Dalton Trans*, 2012, 41: 13388–13394
- 86 Sun Y, Shao D, Chen C, Yang S, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9904–9910
- 87 Qian L, Ma M, Cheng D. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 161–170
- 88 Matsuoka M. *Jpn J Appl Phys*, 1971, 10: 736–746
- 89 魏岱安. 半导体修饰ZnO甲醛传感器制备. 硕士学位论文. 黑龙江: 黑龙江大学, 2013. 1–10
- 90 Liewhiran C, Seraphin S, Phanichphant S. *Curr Appl Phys*, 2006, 6: 499–502
- 91 Salavati-Niasari M, Davar F, Mazaheri M. *Mater Lett*, 2008, 62: 1890–1892
- 92 Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. *J Hazard Mater*, 2012, 211–212: 317–331
- 93 Wang J, Yu S, Zhao Y, Wang X, Wen T, Yang T, Ai Y, Chen Y, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Sep Purif Technol*, 2017, 184: 88–96
- 94 Alipour D, Keshkar AR, Moosavian MA. *Appl Surf Sci*, 2016, 366: 19–29
- 95 Shakur HR, Rezaee Ebrahim Saraee K, Abdi MR, Azimi G. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 234: 257–266
- 96 Yusan S, Bampaiti A, Erenturk S, Noli F, Aslani MAA, Aytas S. *Radiochim Acta*, 2016, 104: 635–647
- 97 Zhang L, Zhang L, Wu T, Jing X, Li R, Liu J, Liu Q, Wang J. *RSC Adv*, 2015, 5: 53433–53440
- 98 Camtakan Z, Erenturk SA, Yusan SD. *Environ Prog Sustain Energy*, 2012, 31: 536–543
- 99 Yan H, Bai J, Chen X, Wang J, Zhang H, Liu Q, Zhang M, Liu L. *RSC Adv*, 2013, 3: 23278–23289
- 100 Elhefnawy OA, Elabd AA. *Radiochim Acta*, 2016, 104: 791–799
- 101 Ren B. *J Chem Soc Pakistan*, 2014, 36: 250–254
- 102 Bryan ND, Abrahamsen L, Evans N, Warwick P, Buckau G, Weng L, Van Riemsdijk WH. *Appl Geochem*, 2012, 27: 378–389
- 103 Shao D, Wang X, Li J, Huang Y, Ren X, Hou G, Wang X. *Environ Sci-Water Res Technol*, 2015, 1: 169–176
- 104 Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. *Chem Eng J*, 2011, 170: 395–410
- 105 Tang Y, Elzinga EJ, Jae Lee Y, Reeder RJ. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 1480–1493
- 106 Biswas K, Gupta K, Ghosh UC. *Chem Eng J*, 2009, 149: 196–206
- 107 Ho YS, McKay G. *Process Biochem*, 1999, 34: 451–465
- 108 Gao Y, Shao Z, Xiao Z. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 867–876
- 109 胡家朋, 吴代赦, 饶瑞晔, 陈喆, 赖文亮. 硅酸盐通报, 2015, 34: 1071–1077
- 110 Liu M, Wen T, Wu X, Chen C, Hu J, Li J, Wang X. *Dalton Trans*, 2013, 42: 14710–14717
- 111 Byler DM, Susi H. *Biopolymers*, 1986, 25: 469–487
- 112 Müller K, Foerstendorf H, Brendler V, Bernhard G. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 7665–7670
- 113 Müller K, Foerstendorf H, Brendler V, Rossberg A, Stolze K, Gröschel A. *Chemgeol*, 2013, 357: 75–84
- 114 Sheng G, Alsaedi A, Shammakh W, Monaqueel S, Sheng J, Wang X, Li H, Huang Y. *Carbon*, 2016, 99: 123–130
- 115 Shao D, Li J, Tan X, Yang Z, Okuno K, Oya Y. *J Nucl Mater*, 2015, 457: 118–123
- 116 Xu N, Hochella MF Jr., Brown GE Jr., Parks GA. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 2801–2815
- 117 Xu H, Li G, Li J, Chen C, Ren X. *J Mol Liquids*, 2016, 213: 58–68
- 118 Chen L, Zhao D, Chen S, Wang X, Chen C. *J Colloid Interf Sci*, 2016, 472: 99–107
- 119 Sylwester ER, Hudson EA, Allen PG. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2431–2438
- 120 Mei H, Tan X, Yu S, Ren X, Chen C, Wang X. *Chem Eng J*, 2015, 269: 371–378
- 121 Ren XM, Yang ST, Tan XL, Chen CL, Wang XK. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1752–1759

- 122 谭小丽. 放射性核素与重金属离子在氧化物上的吸附及机理研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2009
- 123 Chen C, Yang X, Wei J, Tan X, Wang X. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 393: 249–256
- 124 Tan XL, Hu J, Zhou X, Yu SM, Wang XK. *Radiochim Acta*, 2008, 96: 487–495
- 125 Guo Z, Xu J, Shi K, Tang Y, Wu W, Tao Z. *Colloids Surf A*, 2009, 339: 126–133
- 126 Jara AA, Goldberg S, Mora ML. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 292: 160–170
- 127 Wen X, Du Q, Tang H. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 870–875
- 128 Davis J A, Kent D. *Rev Mineral Geochem*, 1990, 23: 177–260
- 129 Wang X, Fan Q, Yu S, Chen Z, Ai Y, Sun Y, Hobiny A, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 287: 448–455
- 130 Yu S, Wang X, Ai Y, Tan X, Hayat T, Hu W, Wang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5654–5662

Removal of radionuclides by metal oxide materials and mechanism research

Hongwei Pang¹, Xiangxue Wang², Wen Yao¹, Shujun Yu^{1*}, Xiangke Wang^{1*}

¹ School of Environment and Chemical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

² Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

*Corresponding authors (email: sjyu@ncepu.edu.cn; xkwang@ncepu.edu.cn)

Abstract: With the development of civil nuclear industry, “radioactive contamination” has aroused worldwide public attention increasingly. The study on the interaction of radionuclides at solid-liquid interfaces can lead to a more profound comprehension of its diffusion, migration and transformation in the natural environment, which would make the disposal and control of radioactive wastes more effectively. The metal oxide materials have shown great potential applications in the field of radionuclides’ removal, which are mainly attributed to their multiple advantages, such as the sufficiency, the low cost, the environmental friendliness and the large sorption capacity. Herein, we reviewed the application of commonly used metal oxide materials (such as iron oxides, layered double oxides, aluminum oxides and titanium dioxides) in the sorption of radionuclides from large volumes of aqueous solutions in the last five years. The sorption properties and the main interaction mechanism were investigated and discussed through batch experiments, surface complexation models, spectroscopic techniques and theoretical calculations. Moreover, the application of the metal oxide materials in environmental radioactive pollution cleanup was also discussed. Therefore, we hope that this work would be helpful to further investigation and application of metal oxide materials in environmental radionuclide pollution management.

Keywords: metal oxide, radionuclides, sorption, interaction mechanism

doi: [10.1360/N032017-00133](https://doi.org/10.1360/N032017-00133)