自掺杂型锑氧化物材料的制备、表征及其对 Sr(II) 的吸附性能

张 兰 尉继英 赵 璇* 李福志 江 锋

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: ^{90}Sr 是核电站放射性废液中需要重点去除的核素之一, 水合锑氧化物 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 可以在酸性条件下选择性吸附脱除 ^{90}Sr 。本文在以醇为溶剂的无水体系中, 以化学性能较稳定且毒性低的 SbCl_3 为原料, 以紫外线照射辅助双氧水氧化及控制水解两步法制备出自掺杂型锑氧化物 $\text{Sb(III)/Sb}_2\text{O}_5$ 。文中采用 X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱对材料结构进行表征, 并采用批量实验方法研究不同 Sb(III)/Sb(total) 比例与 Sr(II) 吸附性能的相关性, 以及溶液 pH 值对 Sr(II) 吸附性能的影响。实验结果表明: Sb(III) 可在较大的比例范围内共存于立方烧绿石型 Sb_2O_5 晶格内, 形成良好的固溶体 $\text{Sb(III)/Sb}_2\text{O}_5$; 制备过程中通过控制醇溶剂的类型、氧化剂的添加方式以及两步反应温度, 可以获得具有不同氧化率, 即不同 Sb(III)/Sb(total) 比例的 $\text{Sb(III)/Sb}_2\text{O}_5$ 材料; 其中 Sb(III)/Sb(total) 比例为 49.8% 的锑氧化物材料吸附性能最好, 在纯水体系下对 Sr(II) 的分配系数为 $6.6 \times 10^7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $\text{pH}=3\text{--}13$ 范围内对 Sr(II) 具有良好的吸附性能, 并且在本文实验条件下, Sr(II) 在锑氧化物材料上的吸附更好地符合 Langmuir 吸附模型。

关键词: 中低放射性废液; 锶离子吸附; 无机离子吸附剂; 水合锑氧化物

中图分类号: O647.3

Preparation, Characterization and Sr(II) Adsorption Performance of Self-Doped Antimony Oxide

ZHANG Lan WEI Ji-Ying ZHAO Xuan* LI Fu-Zhi JIANG Feng

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: ^{90}Sr is an important radionuclide that needs to be removed from radioactive waste water (RWW) in nuclear power plants (NPP) prior to its discharge into the environment. Hydrous antimony oxide is a type of selective adsorbent for Sr(II) ions, especially in acid solution. In this paper, a series of self-doped hydrous antimony oxides $\text{Sb(III)/Sb}_2\text{O}_5$ were prepared by a two-step process in an absolute alcohol solvent, using antimony trichloride as a stable and low-toxic antimony source and H_2O_2 solution as an oxidant. UV radiation was used to enhance the oxidation rate of Sb(III) . The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analyses, and the effect of the preparation conditions on the composition and structure of the products are discussed. Batch adsorption experiments were performed to study the relationship between the Sb(III)/Sb(total) ratio in the oxide adsorbent and the Sr(II) adsorption activity. Moreover, the influence of the initial pH of the waste water was investigated. The results showed that Sb(III) ions can coexist with Sb(V) and form the solid solution of $\text{Sb(III)/Sb}_2\text{O}_5$ with cubic pyrochlore structure. Materials with different Sb(III)/Sb(total) ratios can be obtained by choosing different alcohols as the solvent and a suitable mixing method of the reactants, as well as by changing the reaction temperature during the oxidation process. Among the as-prepared $\text{Sb(III)/Sb}_2\text{O}_5$

Received: May 26, 2014; Revised: August 20, 2014; Published on Web: August 20, 2014.

*Corresponding author. Email: zhxinet@tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62796428.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (U1332101), National Research and Engineering Application Technology Demonstration Projects for Energy, China (NY-20120102-1), and Independent Research Project of Tsinghua University, China (20111080966).

国家自然科学基金(U1332101), 国家能源应用技术研究及工程示范项目(NY-20120102-1)及清华大学自主科研项目(20111080966)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

adsorbents, the sample with a Sb(III)/Sb(total) ratio of 49.8% showed the best Sr(II) adsorption performance, and the distribution coefficients of Sr(II) was about $6.6 \times 10^7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. This hydrous antimony oxide showed favorable performance in the wide pH value of pH=3–13. In addition, Sr(II) adsorption on the as-prepared material fitted the Langmuir model very well under the conditions studied.

Key Words: Middle and low radioactive water; Adsorption of strontium ion; Inorganic ion-exchange adsorbent; Hydrous antimony oxide

1 引言

具有 β 放射性的 ^{90}Sr 是放射性废液中常见的裂变产物,其半衰期长,在环境中迁移性强,易于在人体和其它生物体中累积.许多国家对Sr的排放限值比Cs更低,因此对Sr的高效去除是核工业领域放射性废液处理的重点内容.

在我国核工业领域,放射性废液一直采用传统的工艺,如蒸发、离子交换等.该技术设备庞大,能耗过高.离子交换工艺也是核工业常用工艺,核工业中离子交换树脂为一次性使用,当过滤器进出口之间的压差或壳体表面辐射剂量率超过限值、去污系数降低、或者树脂化学饱和的情况下,需要对树脂进行更换,大量更换下来不再生的放射性废树脂需要长期储存.由于在长期储存过程中,废树脂易辐射分解与生物分解产生易燃气体,从处置系统的长期安全性考虑,为不稳定因素.放射性废树脂的后处理与安全处置一直是我国核设施废物管理讨论的热点.

无机离子吸附是放射性废液处理中常用的技术手段之一,也是目前国际核工业放射性废液处理领域的研究热点.¹⁻⁷相比较于有机树脂,无机吸附材料的优越性主要体现在:选择性强,可以从高含盐量的放射性污染水中选择性吸附痕量核素;去污效率高,放射性废物产生量小;产生的放射性废物为无机材料,易于处理处置.

目前,国外研究较多的Sr离子吸附剂主要是水合金属氧化物,包括水合氧化钛、氧化锰和氧化锆及其复合材料⁸⁻¹⁰以及钛酸盐、^{6,11-13}锑酸盐材料¹⁴⁻¹⁸等,其中锑酸盐材料对锶具有良好的吸附性能,是非常有前景的Sr吸附材料.锑酸盐材料以具有烧绿石结构的水合五氧化二锑 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HAP)为基础,HAP具有非常高的离子交换容量($5.08 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$),¹⁴对Sr具有良好的吸附性能.研究表明,通过对烧绿石结构中的Sb原子进行低价态金属离子掺杂,即用低价态离子,如Si(IV)、Ti(IV)和Sn(IV)部分取代烧绿石结构中的Sb(V)原子,不仅可以调节结构中

(111)通道的大小,提高其对具有不同水合半径的金属离子的选择性,还可以在结构中形成缺陷,增加材料对离子的吸附容量.

本文旨在探索一种安全易行的锑酸盐型吸附剂制备过程.现有掺杂型锑酸盐材料主要包括赫尔辛基大学研究工作中以 SbCl_3 为原料,采用Sb(V)水解制备的SiSb、TiSb和SnSb材料,¹²⁻¹⁶以及埃及研究者¹⁷以溶于王水的金属Sb为原料制备的SiSb材料.由于 SbCl_3 为剧毒试剂,且挥发性很强,试剂的购买、使用和保存都存在很多问题;而王水的氧化性、腐蚀性极强,均不利于材料的大规模制备.低价态 SbCl_3 的化学性质较稳定且毒性低,以 SbCl_3 为原料制备锑酸盐型吸附材料的过程包括了Sb(III)氧化为Sb(V),继而Sb(V)和其它元素离子M同时水解为MSb的过程.本文通过控制该过程中三价锑的氧化比例,以Sb(III)作为掺杂离子M,使其与Sb(V)同时水解,可获得不同Sb(III)/Sb(V)比例的锑氧化物.

2 实验部分

2.1 试剂

三氯化锑(SbCl_3 , AR),双氧水(H_2O_2 , AR, 30% (质量分数)),乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, AR),乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, AR),丙三醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, AR),硝酸铵(NH_4NO_3 , AR),硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AR),以上试剂均购自北京国药试剂厂;超纯水(H_2O , $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)为自制.

2.2 材料制备

采用溶胶凝胶法制备自掺杂型锑氧化物材料,具体制备过程如下:

首先将4.56 g的 SbCl_3 溶于20 mL的溶剂(乙醇、乙二醇或丙三醇)中,然后在一定温度(混合温度 T_1 为60或95 °C)及回流条件下与10 mL浓度为30% (质量分数)的双氧水充分混合,混合方式有醇溶液滴加到双氧水中的“醇入水”方式,或是双氧水滴加到醇溶液中的“水入醇”方式,接下来混合液在 $T_2=95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应3 h;之后,在体系中加入50 mL去离子水,在 $T_3=60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应过夜.反应生成的沉淀先用1

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铵溶液破除胶体, 然后用去离子水洗涤数次, 之后在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干。

变换制备过程的第一阶段(氧化阶段)的反应条件, 比如溶剂种类、氧化剂浓度、混合方式以及混合温度等考察其对反应产物的影响。表 1 列出了 6 个合成的样品及其具体制备条件。样品的命名规则是 Sa、Se、Sg 分别代表溶剂为乙醇、乙二醇和丙三醇, 数字代表混合温度, 数字后面的 a 和 b 分别代表醇入水(a)和水入醇(b)的混合方式。

2.3 样品表征

材料的物相结构采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)获得, Cu 靶, 管电压为 40 kV , 电流为 100 mA , 扫描速率为 $1\text{ }(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描步长为 0.02° ; 采用美国珀金埃尔默公司生产的 Perkin Elmer Spectrum GX 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪获得样品的红外谱图; 材料表面 Sb 元素价态分析在 EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国 Thermo Scientific 公司生产)上测定, 采用污染碳 $\text{C } 1s$ ($E_b=284.8\text{ eV}$) 做能量校正, 采用 XPS Peak 41 分峰软件对 Sb $3d$ 轨道结合能进行拟合, 在拟合之前采用 Shirley 类型本底扣除, 固定 Gaussian/Lorentzian 比(G/L)为 70%, 保持同价态 Sb 的 $3d_{25}$ 和 $3d_{25}$ 轨道结合能强度比例为 2:3; 材料表面电位测量在上海中晨公司产生的 JS94H2 微电泳仪上进行; pH 值测量采用瑞士梅特勒-托利多公司生产的 FE20 型 pH 计。

2.4 吸附性能测试

采用批量实验的方法获得 Sr(II) 的分配系数和吸附平衡等温线来表征材料的离子交换性能。在批量实验中, 将 10 mg 的吸附剂加入到装有 40 mL 测试

溶液的聚四氟乙烯离心管中(固液比为 $250\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附反应在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持续震荡进行 2 天。吸附平衡后抽取一定量的混合液, 采用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的一次性微孔滤膜过滤去除悬浮物质, 所得清液和初始溶液一起采用等离子体质谱(ICP-MAS)检测离子浓度。为了使离子浓度在 ICP-MAS 的测量范围内, 以便准确考察材料的吸附性能, 分配系数测定实验选取的 Sr^{2+} 初始浓度为 $4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附平衡等温线测定实验中, Sr^{2+} 的初始浓度范围为 $2\text{--}10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

材料对 Sr(II) 的吸附性能可以用吸附百分比(Ads, %)、分配系数(K_d , $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)和平衡吸附容量(Q_e , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)来表征, 其计算公式如下:

$$\text{Ads} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

其中, C_i 和 C_e 分别是指溶液中初始离子浓度和平衡浓度; V 是指吸附质溶液的体积(mL), m 为吸附剂的质量(mg)。

3 结果与讨论

3.1 组成结构分析

3.1.1 XRD 结果

图 1 给出了不同反应条件下制备的铈氧化物材料的 XRD 谱, 其中图 1(A–D) 分别是不同溶剂、不同混合方式、不同氧化方式以及不同反应温度下所获样品的 XRD 图。从图 1A 上可以看出, 采用不同溶剂制备的样品均呈单一的立方烧绿石晶型结构(JCPDS 标准卡片 #49-0994), 没有出现 Sb_2O_3 的衍射峰(JCPDS 标准卡片 #11-0689), 其中以乙醇和乙二醇为溶剂制备的样品衍射强度较高, 结晶度较好, 以丙三醇制备的样品结晶度相对较差。从图 1B 中可见, 固定乙二醇为溶剂, 在相同温度条件下变化 Sb-Cl_3 醇溶液和氧化剂(双氧水)的混合方式, 水入醇方式合成样品在(111)方向的衍射峰略强于醇入水方式所得样品。图 1C 给出了在以乙二醇为溶剂、双氧水为氧化剂和采用水入醇混合方式条件下, 改变混合温度 T_1 所得样品的 XRD 图, 在 T_1 为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下所获样品的衍射强度高于 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下获得样品。从图 1D 中可见, 采用双氧水和 UV 辐射相结合的氧化方式所获样品的衍射强度高于仅用双氧水为氧化剂的样品, 即前者的结晶度高于后者。

表 1 样品名称及其制备条件
Table 1 Preparation conditions of samples

Sample	Solvent	Oxidant	Mixing method	Mixing temperature/ $^{\circ}\text{C}$
Sg-95a	glycerol	H_2O_2	a	95
Sa-95a	alcohol	H_2O_2	a	95
Se-95a	glycol	H_2O_2	a	95
Se-95b	glycol	H_2O_2	b	95
Se-60b	glycol	H_2O_2	b	60
Se-60b-UV	glycol	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	b	60

naming conventions in the column "Sample": (1) Sa, Se, Sg represented three solvents alcohol, glycol, and glycerol used in synthesis, respectively; (2) the numbers represented the mixing temperature; (3) the alphabet "a" and "b" represented mixing methods, "a" for adding alcoholic solution into hydrogen peroxide solution, and "b" for adding hydrogen peroxide solution into alcoholic solution; (4) UV represented the ultraviolet ray used in the preparation.

图1 合成Sb(III)/Sb₂O₃样品的XRD图Fig.1 XRD patterns of the as-prepared Sb(III)/Sb₂O₃ samples

(A) various solvents; (B) different mixing methods; (C) different temperatures; (D) various oxidation methods

总体来说,变化溶剂、混合方式、氧化方式反应和温度等反应条件合成的样品的结构都是单一的立方烧绿石晶型,没有出现属于Sb₂O₃的晶相。

3.1.2 XPS 结果

采用XPS分析材料表面Sb元素的价态,谱图如图2所示。从图上可以看出,在527–544 eV的结合能区域内有两个峰,其中位于540 eV附近的是Sb元素3d_{2/3}谱峰,位于531 eV的Sb元素3d_{5/2}谱峰和O 1s能级叠加,因此在拟合过程中需要对531 eV峰进行分峰。¹⁸ O 1s谱峰由两部分组成,分别是位于530.7–532.0 eV的晶格氧峰和位于531.9–533.2 eV的羟基氧峰。通过对Sb 3d_{2/3}轨道能量进行分峰处理,可以获得位于539.5和540.4 eV的两个谱峰,分别归属于Sb(III)和Sb(V),计算Sb(V)谱峰面积所占比例可以得到样品中Sb(III)氧化为Sb(V)的百分比(简称氧化率),如图2所示。

如图2A所示,固定混合温度为95 °C和采用醇入水混合方式,分别以乙醇、乙二醇和丙三醇为溶剂所获样品的氧化率分别为22.6%、50.2%和62.9%,采用丙三醇为溶剂所获材料氧化率最高,乙二醇其次,乙醇最低。如图2B所示,固定乙二醇为溶

剂和混合温度为95 °C,比较水入醇方式和醇入水方式,后者所获样品的氧化率比前者所获样品提高73%。如图2C所示,在固定溶剂为乙二醇和混合方式水入醇的情况下,降低混合时的反应温度 T_1 至60 °C可以使氧化率从29.0% (95 °C)提高至96.8%。如图2D所示,采用紫外照射辅助氧化手段可以使Sb的氧化率至100%。

XPS测试结果表明,除了Se-60b-UV样品外,其它样品中Sb元素都存在Sb(III)和Sb(V)两种价态的原子,但从XRD图上观察不到Sb₂O₃晶相的衍射峰,这说明Sb(III)和Sb(V)共同存在于以Sb(V)为骨架的立方烧绿石结构中,从另一个角度也可看作是Sb(III)原子部分取代烧绿石结构中的Sb(V)原子,进入烧绿石晶格结构中,形成Sb(III)和Sb(V)的固溶体结构,是一种同元素不同价态原子掺杂型(自掺杂)的铋氧化物材料。

3.1.3 FTIR 结果

采用FTIR研究铋氧化物样品的价键结构,图3(A–D)分别给出了不同条件下制备样品的红外谱图。样品在波数760 cm⁻¹附近有一个非常显著的吸收峰,属于Sb–O的伸缩振动峰,在1000–1200 cm⁻¹

图2 合成样品的 Sb 3d XPS 谱图

Fig.2 Sb 3d XPS spectra of synthesized samples

(A) various solvents; (B) different mixing methods; (C) different temperatures; (D) various oxidation methods

之间的峰是 Sb—OH 在正八面体变形振动峰,¹⁹ 1260 和 2430 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Sb—OH 的变形振动峰. 在 1401 和 1383 cm^{-1} 波数处分别有两个十分尖锐的吸收峰, 分别归属于 NH_4^+ 离子和 NO_3^- 离子, 是 NH_4NO_3 的特征吸收峰, 是由样品洗涤过程中引入到最终样品中. 在 2800–3800 cm^{-1} 处的吸收峰非常宽大, 这是间隙水和羟基的伸缩振动峰,²⁰ 在一定程度上也掩盖了该处可能出现的 N—H 峰. 在 1630 cm^{-1} 波数处的峰是间隙水变形振动峰.

从图 3 可以看出, 不同条件下制备样品的红外谱图十分相近, 由于样品在洗涤过程中引入 NH_4NO_3 破除胶体的影响, 使得红外谱图中出现较大的 NH_4^+ 和 NO_3^- 离子的吸收峰, 在一定程度上掩盖了与其毗邻的 1260 cm^{-1} 附近的 Sb—OH 变形振动峰, 这一点在多个样品中较为明显, 如 Sa-95a、Se-95a、Sg-95a 以及 Se-95b. 此外, 2800–3800 cm^{-1} 处十分宽大的吸收峰也说明材料中大量的羟基和间隙水的存在.

3.2 合成机理及过程分析

本文旨在以毒性低、稳定性较好的 SbCl_3 为原料, 制备出 Sb(III) 和 Sb(V) 共存的烧绿石型固溶体材料. 而在合成反应中, 既存在 Sb(III) 氧化为 Sb(V) 以

及 Sb(V) 水解形成 Sb_2O_5 晶格的正向反应, 同时也存在 Sb(III) 自身快速水解反应独立成核生成 Sb_2O_3 的矛盾. 为了防止 Sb_2O_3 的生成, 实现 Sb(III) 和 Sb(V) 在母液中均匀沉淀并形成良好固溶体的目的, 本论文采用以醇为溶剂的两步反应方法. 第一步的氧化反应段采用双氧水为氧化剂, 旨在实现 Sb(III) 氧化为 Sb(V) 的目的, 是合成过程的关键步骤. 选择醇类作为溶剂的主要原因是, 醇类本身可以溶解 SbCl_3 形成无水溶液, 反应中采用 H_2O_2 水溶液为氧化剂, 其中引入的少量水由于氢键作用可以与醇形成醇-水团簇分子,²¹ 减少了溶液中游离态水分子的浓度, 从而有效地抑制了 Sb(III) 的快速水解. 但是毕竟由于双氧水溶液的加入, 反应体系中不可避免会存在少量游离态的水分子, 溶液中一部分未被氧化的 Sb(III) 发生部分水解反应,²² 如反应式 (4) 所示, 生成的 $\text{Sb}(\text{OH})_m\text{Cl}_{3-m}$ 在 HCl 存在的醇溶液中可以与 Sb(V) 水解生成的非晶态锑氧化物²³ 一起形成无色透明的胶体, 因此在整个氧化反应阶段观察到无色透明的胶体溶液, 反应中未观察到沉淀物出现.

第二步水解反应: 在氧化反应完成以后, 在体系中加入大量的水, 目的是使 Sb(III) 和 Sb(V) 发生充

图3 合成样品的FTIR图

Fig.3 FTIR spectra of synthesized samples

(A) various solvents; (B) different mixing methods; (C) different temperatures; (D) various oxidation methods

分水解, 实验观察出现了大量的白色沉淀, 沉淀经过一段时间的陈化后, 获得产物为良好的固溶体结构。

实验发现, 第一步氧化反应阶段反应物的混合方式、氧化反应温度以及氧化方式都对Sb(III)的氧化率有明显的影响。在实验中, 我们考察了乙醇、乙二醇和丙三醇这三种沸点不同的醇对氧化率的影响, 发现氧化率与醇的沸点呈现正相关特性, 乙醇体系最低(22.6%), 乙二醇体系次之(50.2%), 丙三醇体系最高(62.9%)。这可能是由于沸点较低的乙醇与-双氧水溶液存在共沸现象, 导致在95 °C的反应温度下H₂O₂大量挥发, 减少了有效双氧水的浓度, 从而降低了氧化速率。由于丙三醇的粘度高, 传质速率慢, 所得材料的结晶度较低, 因此我们选择采用了乙二醇为溶剂进行锑氧化物材料的制备, 进一步考察料液混合方式、反应温度以及氧化方式等对所获材料结构与性能的影响。

首先固定氧化反应温度为95 °C, 对比水入醇和醇入水两种混合方式: 当双氧水溶液滴加到Sb-Cl₃醇溶液, 以水入醇的方式混合时, 双氧水/Sb(III)过量比例从小逐渐增大, 直至混合完毕达到最大值; 而以醇入水的方式混合时, 双氧水/Sb(III)过量

比例则从刚开始滴加时的最大状态逐渐减小。两种方式相比, 醇入水方式氧化反应得以快速进行, 反应平衡点右移, 更利于获得氧化率高的材料。

其次在固定水入醇的混合方式下对比了氧化反应温度的影响: 在95 °C混合温度下, 双氧水(30%, 质量分数)并不稳定, 易于分解为氧气和水, 不易发挥其氧化作用; 降低混合温度为60 °C时, 由于减缓了H₂O₂的分解, Sb(III)的氧化率达到96%以上, 因此混合温度T₁不宜太高。

此外, 采用紫外辅助氧化时, 由于在紫外光的照射下双氧水产生大量·OH自由基(见反应式(5)), 其氧化还原电位为2.85 V, 仅次于F₂(2.866 V), 具有非常强的氧化能力, 可以进一步提高双氧水对三价锑的氧化能力(见反应式(6)), 使三价锑的氧化率达到100%。

综上所述, 通过对氧化过程和水解过程的合理设计与控制, 可以获得具有不同Sb(III)/Sb(total)比例的锑氧化物固溶体材料。

3.3 Sr(II)吸附性能

3.3.1 不同氧化率锑氧化物对Sr(II)的吸附性能

立方烧绿石型水合氧化物通式为 $A_{2-m}B_2O_{6-w}X_{1-m} \cdot pH_2O$, 其中 A 点位是离子半径为 0.087–0.151 nm 的阳离子 (Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等), B 点位是离子半径为 0.040–0.078 nm 的高价态过渡金属离子 (Sb^{5+} 、 Nb^{5+} 等), X 点位为 O^{2-} 或者 OH^- . 烧绿石中由 B_2O_6 八面体共顶连接形成稳定的骨架结构, 并在 (111) 方向形成通道, 链状的 A_2O 和起电荷平衡作用的水合质子 H_3O^+ 就分别填充在这两种通道内. 这种结构使 A 位阳离子易于在通道中迁移, 并可与溶液中的其他离子进行交换. 烧绿石结构中 B 位离子的种类和大小对材料的表面酸性和离子通道大小起决定作用, 采用不同价态的金属离子掺杂部分取代 B 位离子, 一方面可以精细调节 (111) 通道的大小, 从而改变烧绿石对不同半径金属离子的吸附选择性; 另一方面 B 位掺杂还可以在结构中形成缺陷, 增加离子的吸附容量.

$Sb(III)$ 的离子半径是 0.076 nm, 从结构原理, 用低价态的离子取代烧绿石结构中的 $Sb(V)$, 由于骨架结构的正电荷缺失, 水合质子 H_3O^+ 易于填充在孔道中, 实现电荷平衡, 这部分水合质子可以与 Sr^{2+} 进行离子交换, 从而提高对 Sr 的吸附容量.¹⁵

图 4 给出了不同 $Sb(III)$ 掺杂比例的样品对 Sr^{2+} 的分配系数, 可以看到所有样品的 $K_d(Sr)$ 值均在 10^6 $mL \cdot g^{-1}$ 以上. 文献中认为, 分配系数高于 5×10^4 $mL \cdot g^{-1}$, 说明材料具有非常好的吸附性能,²⁴ 因此以上在不同条件下制备的铋氧化物材料对 Sr 均具有较好的吸附性能. 在掺杂比例较高和较低时, 如掺杂比例为 77.4% 的样品 Sa-95a 和掺杂比例为 3.2% 的样品 Se-60b 对 Sr 的分配系数分别为 3.7×10^6 和 1.8×10^6 $mL \cdot g^{-1}$, 均低于掺杂比例为 49.8% 的样品 Se-95a. 因

图 4 不同掺杂比例的 $Sb(III)/Sb_2O_3$ 样品对 Sr 的吸附性能
Fig.4 Adsorption performance on the as-prepared $Sb(III)/Sb_2O_3$ samples with different doping ratios
 K_d : distribution coefficient

此, 铋氧化物材料对 Sr 的吸附性能呈现两头小, 中间大的趋势, 以掺杂比例为 49.8% 的水合铋氧化物材料对 Sr 的吸附性能最好; 增大或者减小样品中 $Sb(III)$ 的比例均使样品的 Sr 吸附能力减弱.

从本实验中不同 $Sb(III)$ 氧化率样品对 Sr 吸附性能测试结果来看, $Sb(III)$ 掺杂量约为一半时样品的吸附性能最好, 高于少量掺杂 (3.2%) 和大量掺杂的样品 (77.4%), 且均高于单纯的水合五氧化二铋样品.

3.3.2 溶液 pH 值对 $Sr(II)$ 吸附性能的影响

放射性废液的 pH 值变化范围宽, 可从强酸性到强碱性 (pH=0–14). 我们选取了 Sr 吸附性能最好的样品 Se-95a, 测定溶液初始 pH 值在 0–14 范围内变化时, 样品对 Sr 的吸附百分比, 结果如图 5 所示. 从图上可以清楚地看到, 在初始 pH=0 时材料对 Sr 吸附百分比为 21.1%, 在 pH 为 0–4 范围内, 材料对 Sr 的吸附百分比快速提高, 在 pH=4 时, 吸附百分比增加到 99.1%; 之后在 pH=4–11 区间里, 吸附百分比一直维持在 99% 以上; 在 pH=11–13 开始, 吸附百分比有所降低, 但仍在 90% 以上. 因此, 材料在较宽的 pH 范围内表现出对 $Sr(II)$ 良好的吸附性能.

$Sr(II)$ 在水溶液中可溶性强, 其形态随 pH 的变化而不同. 当 pH 值小于等于 11 时, $Sr(II)$ 在溶液中主要以 Sr^{2+} 离子形式存在, 在 pH=11–14 之间, 主要以 Sr^{2+} 和 $Sr(OH)^+$ 形式存在.²⁵ 目前研究较多的 $Sr(II)$ 选择性无机离子交换剂, 如 TiO_2 (等电点 ZPC=6.7)、分子筛和羟磷灰石等由于 ZPC 较高, 在中性和碱性条件下 (溶液 pH 高于材料的等电点) 材料表面带负电, 易于吸附 Sr^{2+} 和 $Sr(OH)^+$.^{9,26–28} 在溶液 pH 低于等电点的条件下, 材料表面带正电荷,^{29,30} 与同样带正电的

图 5 溶液 pH 值对 $Sb(III)/Sb_2O_3$ 的 $Sr(II)$ 吸附性能的影响
Fig.5 pH value influence on $Sr(II)$ adsorption performance of $Sb(III)/Sb_2O_3$

Sr^{2+} 和 $\text{Sr}(\text{OH})^+$ 相排斥,使得 Sr^{2+} 和 $\text{Sr}(\text{OH})^+$ 难以越过双电层与材料表面的水合氢离子进行交换,因而 $\text{Sr}(\text{II})$ 的选择性快速下降.从另一个角度讲,材料表面的水合氢离子和被吸附元素发生如式(7)的离子交换反应,当溶液中的水合氢离子的浓度高时,抑制了离子交换反应朝正方向进行,降低了 $\text{Sr}(\text{II})$ 的

图6 $\text{Sr}(\text{II})$ 在Se-95a上的吸附平衡等温线以及Langmuir和Freundlich拟合曲线

Fig.6 Isotherm, Langmuir and Freundlich fitting plots for adsorption isotherm of $\text{Sr}(\text{II})$ onto Se-95a
(A) isotherm; (B) Langmuir plot; (C) Freundlich plot

表2 $\text{Sr}(\text{II})$ 在Se-95a上吸附等温线的Langmuir和Freundlich模型拟合参数

Table 2 Langmuir and Freundlich model fitting parameters for adsorption isotherm of $\text{Sr}(\text{II})$ onto Se-95a

Langmuir model			Freundlich model		
$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
25.6	13.0	0.99	23.1	0.046	0.97

Q_m is the maximum adsorption capacity of the sorbent, K_L is the constant of Langmuir isotherm, K_F is the Freundlich constant related to the sorption capacity, $1/n$ is a constant related to adsorption intensity or surface heterogeneity, and R^2 is the correlation coefficient.

交换率.

而水合铈氧化物的等电点较低,我们合成的样品Se-95a经zeta电位测试等电点为2.5,也就是说在 $\text{pH} \geq 2.5$ 时,材料表面即可带负电,对 Sr^{2+} 和 $\text{Sr}(\text{OH})^+$ 的吸附容易进行,适合在酸性、中性和碱性条件下吸附 $\text{Sr}(\text{II})$,因此zeta电位结果为样品在不同pH条件下的 $\text{Sr}(\text{II})$ 吸附性能提供了理论支持.

3.3.3 $\text{Sr}(\text{II})$ 浓度对吸附性能的影响

材料Se-95a在不同 $\text{Sr}(\text{II})$ 平衡浓度下对 $\text{Sr}(\text{II})$ 的吸附容量如图6A所示.从图上可以看出,材料对 $\text{Sr}(\text{II})$ 的平衡吸附容量随 $\text{Sr}(\text{II})$ 平衡浓度的增加而增加. $\text{Sr}(\text{II})$ 在材料上的吸附平衡等温线可以采用Freundlich和Langmuir方程进行拟合.

Langmuir吸附等温方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (8)$$

Freundlich吸附等温方程:

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (9)$$

其中, K_L 为Langmuir常数, Q_m 为饱和吸附量, K_F 和 n 为Freundlich常数.

拟合曲线如图6B和图6C所示,拟合结果如表2所示.从图6和表2上可以看出,相关性系数 R^2 均大于0.9,说明 $\text{Sr}(\text{II})$ 在材料上的吸附等温线非常好地符合Langmuir模型,也较好地符合Freundlich模型.在实验条件下,30 °C时Se-95a对 $\text{Sr}(\text{II})$ 的最大吸附容量为 $25.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $1/n$ 值较小,说明材料在较低浓度下对 $\text{Sr}(\text{II})$ 仍有较好的吸附能力.

4 结论

^{90}Sr 是核电站放射性废液中需要重点去除的核素之一.采用 SbCl_3 为铈源,乙二醇为溶剂,以30%双氧水为氧化剂,采用醇入水的混合方式,在95 °C下实现氧化反应,可以获得对 $\text{Sr}(\text{II})$ 吸附性能良好的铈氧

化物固溶体材料. 制备过程中通过控制醇溶剂的类型、氧化剂的添加方式以及两步反应温度, 可以获得具有不同氧化率, 即不同 Sb(III)/Sb(total) 比例的 Sb(III)/Sb₂O₃ 材料. Sb(III) 的氧化率对材料吸附性能有明显影响, Sb(III) 掺杂量约为一半时样品的吸附性能最好, 高于单纯的水合 Sb₂O₃ 样品. 通过此方法制备的材料对水溶液中 Sr(II) 的分配系数可以达到 $6.6 \times 10^7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 pH=3–13 的范围内对 Sr(II) 去除效率达到 90% 以上. 此外, 在研究的浓度范围内, Sr(II) 在合成的材料上的吸附更好地符合 Langmuir 吸附模型.

References

- (1) Lehto, J.; Harjula, R. *Radiochim. Acta* **1999**, 86 (1–2), 65.
- (2) Vesterbacka, P.; Hamalainen, K. *Radiochim. Acta* **2005**, 93 (5), 291.
- (3) Kuronen, M.; Harjula, R. *Radiochim. Acta* **2005**, 93 (2), 119.
- (4) Koivula, R.; Harjula, R. *Sep. Sci. Technol.* **2003**, 38 (15), 3795. doi: 10.1081/SS-120024231
- (5) Harjula, R.; Lehto, J.; Paaanen, A.; Tusab, E.; Yarnell, P. *React. Funct. Polym.* **2004**, 60, 85. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.014
- (6) Möller, T.; Harjula, R.; Lehto, J. *Sep. Sci. Technol.* **2002**, 28 (1), 13.
- (7) Liu, H. D.; Li, F. Z.; Zhao, X.; Yun, G. C. *Nucl. Technol.* **2009**, 165, 200.
- (8) Tel, H.; Alta, Y.; Eral, M.; Sert, E.; Etinkaya, B.; Nan, S. *Chem. Eng. J.* **2010**, 161 (1–2), 151.
- (9) Gürboğa, G.; Tel, H. *J. Hazard. Mater.* **2005**, 120 (1–3), 135. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.037
- (10) İnan, S.; Altaş, Y. *Chem. Eng. J.* **2011**, 168 (3), 1263.
- (11) Guan, W.; Pan, J.; Ou, H.; Wang, X.; Zou, X.; Hu, W.; Li, C.; Wu, X. *Chem. Eng. J.* **2011**, 167 (1), 215. doi: 10.1016/j.cej.2010.12.025
- (12) Thorogood, G. J.; Kennedy, B. J.; Avdeev, M.; Peterson, V. K.; Hanna, J. V.; Luca, V. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, 72 (6), 692.
- (13) Möller, T.; Clearfield, A.; Harjula, R. *Microporous Mesoporous Mat.* **2002**, 54 (1–2), 187. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00320-7
- (14) Cakir, P.; Inan, S.; Altaş, Y. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 271, 108. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.014
- (15) Möller, T.; Harjula, R.; Pillinger, M.; Dyer, A.; Newton, J.; Tusa, E.; Amin, S.; Webb, M.; Araya, A. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (5), 1526.
- (16) Möller, T.; Harjula, R.; Kelokaski, P.; Vaaramaa, K.; Karhu, P.; Lehto, J. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13 (3), 535.
- (17) Ali, I. M. *Chem. Eng. J.* **2009**, 155 (3), 580. doi: 10.1016/j.cej.2009.07.050
- (18) Abe, M.; Ito, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 2366. doi: 10.1246/bcsj.41.2366
- (19) Zhang, W.; Li, P.; Xu, H.; Sun, R.; Qing, P.; Zhang, Y. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 268, 273. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.016
- (20) Gurgul, J.; Rinke, M. T.; Schellenberg, I.; Pöttgen, R. *Solid State Sci.* **2013**, 17, 122. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.11.014
- (21) Han, G. Z.; Zhang, C.; Gao, J. G.; Qian, P. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, 27 (6), 1361. [韩光占, 张超, 高吉刚, 钱萍. 物理化学学报, **2011**, 27 (6), 1361.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110612
- (22) Yang, F. *Chinese Journal of Aeronautics* **2007**, 20 (2), 181. doi: 10.1016/S1000-9361(07)60030-2
- (23) Zheng, G. Q.; Zhi, B.; Chen, J. Z. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **2006**, 16 (9), 1628. [郑国渠, 支波, 陈进中. 中国有色金属学报, **2006**, 16 (9), 1628.]
- (24) Sangvanich, T.; Sukwarotwat, V.; Wiacek, R. J.; Grudzien, R. M.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Timchalk, C.; Yantasee, W. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 182 (1–3), 225. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.019
- (25) Park, Y.; Lee, Y.; Shin, W. S.; Choi, S. *Chem. Eng. J.* **2010**, 162 (2), 685. doi: 10.1016/j.cej.2010.06.026
- (26) Rahman, R. O. A.; Ibrahim, H. A.; Hanafy, M.; Monem, N. M. A. *Chem. Eng. J.* **2010**, 157 (1), 100. doi: 10.1016/j.cej.2009.10.057
- (27) Smičiklas, I.; Dimović, S.; Plečaš, I. *Appl. Clay Sci.* **2007**, 35 (1–2), 139. doi: 10.1016/j.clay.2006.08.004
- (28) Tan, S.; Chen, X.; Ye, Y.; Sun, J.; Dai, L.; Ding, Q. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179 (1–3), 559. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.040
- (29) Inan, S.; Nostar, E. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, 48 (9), 1364. doi: 10.1080/01496395.2012.732980
- (30) Appel, C.; Ma, L. Q.; Dean Rhue, R.; Kennelley, E. *Geoderma* **2003**, 113 (1–2), 77. doi: 10.1016/S0016-7061(02)00316-6