

# ZnO@ZIF-8核壳微球的制备及 对U(VI)的吸附性能

王芙蓉, 陈子玉, 杨玮婷, 刘丽娟, 任国建, 刘艳凤, 潘勤鹤

(海南大学材料与化工学院, 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228)

**摘要** 利用ZnO诱导制备了ZnO@ZIF-8复合微球材料并将其用于溶液中U(VI)的去除. 研究表明, 制备的ZnO@ZIF-8复合微球的直径为1~7 μm, pH=4时, 在水溶液中对U(VI)的吸附量最大, 达到145.32 mg/g, 吸附机理可能与铀酰离子与复合材料之间的配位作用和氢键作用相关. 考虑到复合微球中用于U(VI)吸附的有效成分ZIF-8的含量仅为12.6%, 以ZIF-8含量计算, 该材料对U(VI)的单位吸附量高达1137 mg/g.

**关键词** 氧化锌; ZIF-8; 复合微球; 铀吸附

**中图分类号** O614 **文献标志码** A

当前, 绿色可持续发展已成为推动社会发展的重要方式. 开发高效、环保的能源以解决全球变暖和化石燃料短缺的问题是实现绿色可持续发展的关键. 核能具有效率高、无温室气体排放等优点, 作为新型洁净能源已被广泛关注. 近年来, 核能的利用迅速发展, 同时也对人类健康和环境安全造成了极其严重的威胁. 铀是核能的主要核素, 通常以可溶性铀酰离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )的形式存在, 具有显著的流动性, 在采矿和核燃料循环过程中可产生放射性和毒性废料. 因此, 从水溶液中捕获铀是核废料处理的一个重要问题, 更是关乎人类健康和环境安全的关键问题. 目前, 各种材料包括纯无机矿物材料<sup>[1]</sup>、有机树脂<sup>[2]</sup>、沸石<sup>[3]</sup>、碳纳米管<sup>[4]</sup>和硫化钙<sup>[5-7]</sup>等均已被报道用于分离、去除和回收核废料溶液中的放射性核素.

金属有机框架(MOFs)作为一类经典的多孔材料已被成功用于放射性铀的吸附研究<sup>[8-15]</sup>. MOFs由于具有有机-无机杂化的结构类型、高的比表面积、可调节的孔径和形状以及可控的功能特性, 使得它们对铀的吸附优于传统的无机多孔材料. 例如Yang等<sup>[13]</sup>研究了MOF-76在水溶液中对铀的吸附, 铀的平衡吸附量达到298 mg/g, 而且在各种干扰过渡金属离子的存在下, 对U(VI)也具有较好的选择性吸附; Lin等<sup>[15]</sup>利用Uio-68在水溶液和模拟海水中进行了提取铀的研究, 并通过理论计算分析了官能团与铀酰离子的相互作用; 最近报道的ZIF-67对铀的吸附量已达到了1683.3 mg/g<sup>[9]</sup>. 氨基、羧基或胺基官能团修饰的MIL-101和MIL-53系列不仅对U(VI)表现出了较强的吸附能力, 同时大大提高了吸附选择性<sup>[16-20]</sup>. 此外, 与磁性、光学活性及高分子纤维材料复合的MOFs也被用于溶液中U(VI)的去除和高效选择性分离<sup>[21-25]</sup>. 这些结果都表明MOFs及MOFs基复合材料在吸附提取铀元素方面具备了良好的可行性和诱人的前景.

本文利用ZnO诱导制备ZnO@ZIF-8核壳结构的微球材料, 并将其应用于溶液中U(VI)的去除. 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线粉末衍射(XRD)、热重(TG)及元素分析等表征手段研究了制备的ZnO@ZIF-8复合微球的形貌、结构和组成. 通过U(VI)吸附实验研究了接触时间、U(VI)浓度、pH等参数对吸附行为的影响, 为从水溶液中去掉放射性核素和减轻环境污染压力提供了一种

收稿日期: 2018-06-29. 网络出版日期: 2018-12-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21761010)、海南省自然科学基金(批准号: 217018)和海南大学科研启动项目(批准号: KYQD(ZR)1806, KYQD1654, KYQD1612)资助.

联系人简介: 杨玮婷, 女, 博士, 副研究员, 主要从事复合功能多孔材料方面的研究. E-mail: ywt1982@163.com

潘勤鹤, 男, 博士, 教授, 主要从事先进功能材料方面的研究. E-mail: panqinhe@163.com

新材料.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 2-甲基咪唑 ( $C_4H_6N_2$ ) 购于阿拉丁试剂有限公司; 乙二醇 ( $C_2H_8N_2$ )、甲醇和乙醇购于西陇化工股份有限公司; 六水合硝酸铀酰 ( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 购于湖北楚盛威化工有限公司. 以上试剂均为分析纯.

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司, 铜  $K\alpha$  辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 15 mA,  $2\theta$  扫描范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ ); S-4800 型扫描电子显微镜(株式会社日立制作所, 加速电压为 10 kV); JEM 2100 型高分辨透射电子显微镜(日本光学电子公司, 电压 200 kV); Q600 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司, 在氮气气氛下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度程序升温至  $800^\circ\text{C}$ ); Vario Micro cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司); TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司).

### 1.2 样品的制备

1.2.1 中空 ZnO 微球的制备 根据文献[26]方法制备中空 ZnO 微球: 将 0.2 g 六水合硝酸锌在搅拌条件下于 70 mL 乙醇胺溶液中完全溶解, 然后转移至反应釜中, 放入鼓风干燥箱中进行程序升温至  $180^\circ\text{C}$ , 恒温 8 h 后取出反应釜, 自然冷却至室温. 离心收集固体产物, 用无水乙醇洗涤多次后在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 6 h. 将所得氧化锌用研钵研磨成粉状, 然后置于坩埚中, 在马弗炉内以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $550^\circ\text{C}$ , 煅烧 4 h (氧化锌粉末由白色变为灰色), 密封待用.

1.2.2 ZnO@ZIF-8 复合微球的制备 将 2-甲基咪唑和上述合成的氧化锌微球粉末按照质量比 2:1 的比例分别加入到 50 mL 甲醇中, 搅拌至完全溶解后混合, 并转移至圆底烧瓶中, 于  $60^\circ\text{C}$  恒温反应 6 h 后离心分离, 并用甲醇洗涤多次以去除未反应的 2-甲基咪唑, 收集离心管底部的固体, 于  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 6 h, 即得到 ZnO@ZIF-8 粉末, 密封待用.

### 1.3 样品对溶液中 U(VI) 的吸附

将 4 mg ZnO@ZIF-8 分散于 10 mL 不同浓度、不同 pH 值的 U(VI) 水溶液中(用硝酸或氢氧化钠溶液调节铀酰溶液的 pH 值), 搅拌一定时间后离心分离, 取上层清液稀释, 利用偶氮砷(III)法测定剩余溶液中铀的浓度, 通过吸附实验前后溶液中铀浓度变化, 计算 ZnO@ZIF-8 对铀的吸附量和吸附效率. U(VI) 的吸附量根据公式  $Q_e = (c_0 - c_e)V/m$  进行计算, 式中:  $Q_e$  为平衡时 ZnO@ZIF-8 的吸附量,  $c_0$  为溶液中 U(VI) 的初始浓度,  $c_e$  为溶液中 U(VI) 的平衡浓度,  $m$  为 ZnO@ZIF-8 微球的质量,  $V$  为所配吸附溶液的体积.

1.3.1 pH 对铀吸附行为的影响 将 4 mg 吸附剂加入 10 mL U(VI) 浓度为 100 mg/L 的溶液中, 用硝酸/氢氧化钠调节溶液 pH 分别为 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 在室温下磁力搅拌 4 h, 吸附完成后进行离心分离, 取适量上层清液检测铀的剩余浓度  $c_e$ . 根据实验结果得到最佳吸附 pH 值.

1.3.2 吸附平衡等温线 在 pH=4 条件下, 取浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150 和 200 mg/L 的铀溶液 10 mL, 加入 4 mg 吸附剂, 在室温下磁力搅拌 4 h. 离心分离, 取适量上层清液用偶氮砷(III)法检测溶液中铀的剩余浓度  $c_e$ , 计算饱和吸附量  $Q_{\text{max}}$ .

1.3.3 吸附动力学实验 将 4 mg 吸附剂加入 10 mL U(VI) 浓度为 100 mg/L、pH=4 的溶液中, 在室温下磁力搅拌 30, 60, 90, 120, 180, 240 和 300 min 后离心分离, 取适量上层清液用偶氮砷(III)法检测溶液中铀的剩余浓度  $c_e$ , 研究吸附动力学.

1.3.4 脱附实验 0.1 mol/L 的  $Na_2CO_3$  溶液作为洗脱剂. 吸附平衡完成后进行离心分离, 然后用 10 mL 洗脱溶液洗脱, 室温下持续搅拌 4 h 达到平衡, 离心分离后取上层清液用偶氮砷(III)法测定铀浓度, 根据脱附前后铀的浓度计算脱附的量和脱附效率( $E$ ),  $E(\%) = [(c_d - c_e)/(c_0 - c_e)] \times 100\%$  [式中:  $c_0$ ,  $c_e$  和  $c_d$  分别为吸附前、吸附后和脱附后溶液中 U(VI) 的浓度].

1.3.5 溶液中 U(VI) 浓度的测定 利用偶氮砷(III)法测定铀吸附实验中溶液中剩余 U(VI) 含量的具体

方法如下：将吸附后的溶液和偶氮胂(Ⅲ)进行络合，然后将络合后的溶液稀释 10 倍，用硝酸调节溶液 pH 值为 2，利用紫外分光光度计测定 652 nm 处的吸光度值，根据标准曲线求得此时溶液中 U(VI) 的平衡浓度。标准曲线见图 S1(见本文支持信息)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为制备的 ZnO@ZIF-8 的粉末 XRD 谱图与 ZnO 和 ZIF-8 的标准 XRD 谱图。可见，制备的 ZnO@ZIF-8 复合微球在  $5^{\circ}\sim 20^{\circ}$  之间出现了明显的 ZIF-8 的峰，说明 ZIF-8 成功地复合在最终材料中；在  $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$  之间强的衍射峰与 ZnO 标准谱图的衍射峰一一对应，说明合成材料中存在 ZnO。因此，可以初步判定得到了 ZnO 和 ZIF-8 复合的材料。

### 2.2 SEM 分析

通过 SEM 观察制备的 ZnO 和 ZnO@ZIF-8 微球样品的形貌。由图 2(A)和(B)可以看出，所得 ZnO 是微米级球形结构，表面比较粗糙，且具有明显的中空结构，微球的大小为  $1\sim 7\ \mu\text{m}$ ；从图 2(C)和(D)可以看出生长 ZIF-8 之后微球尺寸变化不大，仍然保持很好的分散性，但 ZnO@ZIF-8 复合微球表面变得光滑致密，进一步说明复合微球的表面成功生长了 ZIF-8。

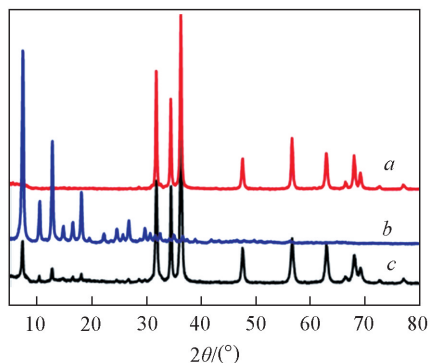


Fig.1 XRD patterns of ZnO(a), ZIF-8(b) and ZnO@ZIF-8(c)

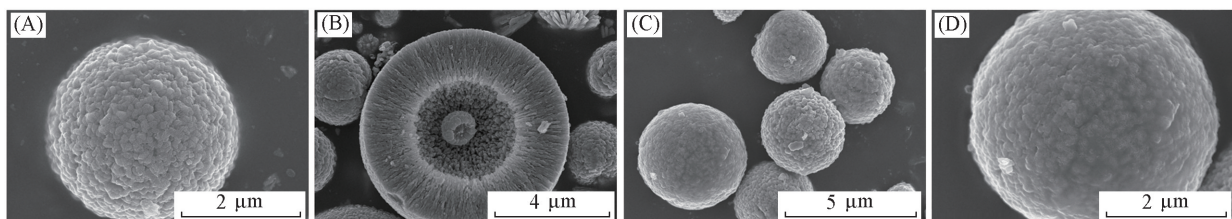


Fig.2 SEM images of ZnO microspheres(A, B) and ZnO@ZIF-8 microspheres(C, D)

### 2.3 TEM 分析

通过 TEM 分析中空 ZnO 微球和 ZnO@ZIF-8 微球样品的形貌和微观结构。从图 3(A)可以看出，ZnO 微球表面呈针状，表面粗糙，看不到明显的中空结构，这可能是由于壳层太厚，电子束无法有效穿透所致；由图 3(B)可以明显地看到微球表面包裹着一层 ZIF-8，表面变得光滑，这进一步确认了 ZnO@ZIF-8 微球的核壳结构。

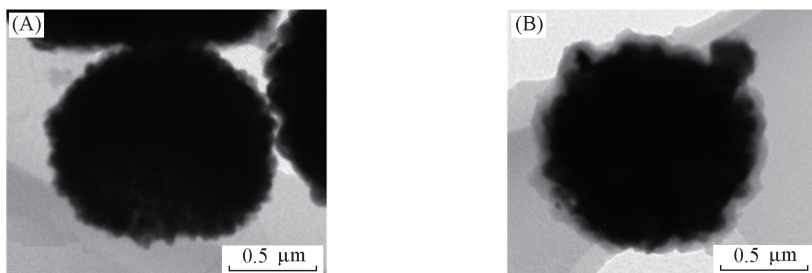


Fig.3 TEM images of ZnO microspheres(A) and ZnO@ZIF-8 microspheres(B)

### 2.4 TG 和元素分析

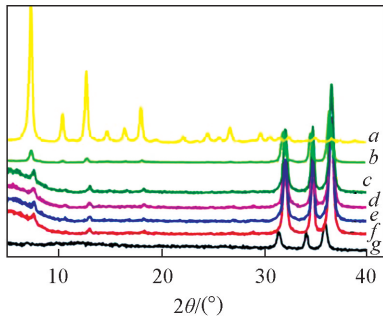
图 4 为纯 ZIF-8 和 ZnO@ZIF-8 的热重曲线。可见，纯 ZIF-8 有 2 个失重平台，分别对应  $300\ ^{\circ}\text{C}$  以前孔道内溶剂分子和表面吸附溶剂的失去以及  $300\ ^{\circ}\text{C}$  到  $800\ ^{\circ}\text{C}$  之间 ZIF-8 骨架的坍塌，总计失重



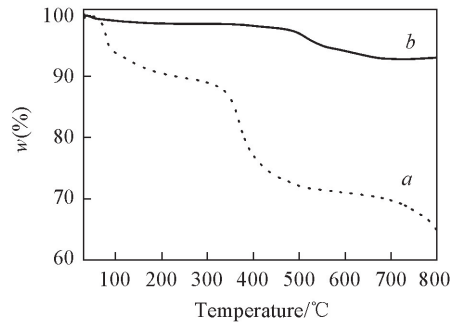
35.25%. ZnO@ZIF-8 复合微球的失重行为则缓和得多, 在 500 °C 有一个较明显的失重, 可归结为 ZIF-8 骨架的坍塌, 总失重率为 5.28%. 如果忽略 ZnO 在此过程中的失重, 则根据该热重结果可计算出 ZIF-8 在复合材料中的含量为 14.9%. ZnO@ZIF-8 复合微球的元素分析结果表明, 其碳含量为 5.03%, 氮含量为 2.54%. 根据元素分析可计算复合材料中 ZIF-8 含量约为 12.6%, 与热重结果基本一致.

## 2.5 吸附性能

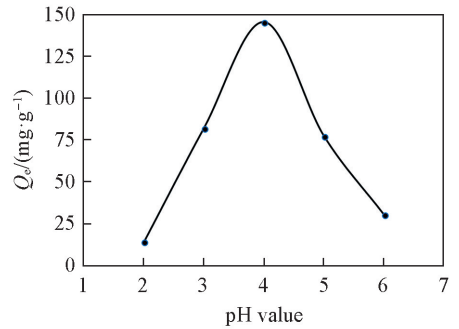
**2.5.1 溶液 pH 对吸附行为的影响** U(VI) 在溶液中的存在形式与浓度和 pH 密切相关. 对于浓度为 100 mg/L 的 U(VI) 水溶液, 当 pH < 4 时, 主要以铀酰离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 形式存在; 当 pH = 5~7 时, 铀酰离子开始水解缩合, 同时发生团聚, 形成多核的物种  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  和  $[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7]^+$  等<sup>[27]</sup>. 因此体系的 pH 值是研究铀吸附的重要影响因素之一. 为了测试 pH 对 ZnO@ZIF-8 复合微球在水溶液中 U(VI) 吸附性能的影响, 首先对 ZnO@ZIF-8 进行了耐酸性测试以评价其酸稳定性. 如图 5 所示, 当溶液的 pH 值为 2 时, 基本观察不到明显的 ZIF-8 特征峰, 只有 ZnO 的特征峰, 说明在 pH = 2 的环境下 ZnO@ZIF-8 可能遭到了一定的破坏; 但是从 pH = 3 开始到 pH = 6 时, 从图中可以清楚的看到 ZIF-8 和 ZnO 的特征峰, 并且与合成的 ZnO@ZIF-8 的峰一致, 说明在此酸性条件下, ZnO@ZIF-8 微球可以稳定存在.



**Fig.5** PXRD patterns of ZIF-8(a), ZnO@ZIF-8(b) and ZnO@ZIF-8 microspheres in aqueous solution with pH of 6(c), 5(d), 4(e), 3(f) and 2(g)



**Fig.4** TG curves of ZIF-8(a) and ZnO@ZIF-8(b) microspheres



**Fig.6** Effect of pH value of solution on adsorption of uranium by ZnO@ZIF-8

$$[\text{U(VI)}]_{\text{initial}} = 100 \text{ mg/L}, m_{\text{sorbent}}/V_{\text{solution}} = 0.4 \text{ mg/mL}, t = 4 \text{ h}.$$

进一步研究了不同 pH 值条件下 ZnO@ZIF-8 复合微球对铀的吸附行为. 由图 6 可见, 随着溶液的 pH 值从 2 逐渐增加到 4 时, ZnO@ZIF-8 复合微球对铀的吸附量显著增加, 在 pH = 4 时吸附量最高, 为 145.24 mg/g; 当溶液的 pH 值进一步增大时, ZnO@ZIF-8 对铀的吸附量明显降低, 因此在后续实验中固定溶液的 pH 值为 4.

**2.5.2 吸附动力学** 在 pH = 4 的条件下, 研究了吸附剂不同接触时间下对溶液中 U(VI) 的吸附. 如图 7 所示, 吸附动力学行为符合拟二阶动力学模型  $t/Q_t = 1/(kQ_e^2) + t/Q_e$  (其中  $Q_e$  和  $Q_t$  分别为吸附剂在平衡时和时间  $t$  时的吸附量,  $k$  为吸附速率常数), 根据公式可计算得到平衡吸附量  $Q_e$  为 145.87 mg/g, 吸附速率常数为  $0.001 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.99$ ). ZnO@ZIF-8 微球对 U(VI) 的吸附量在开始的 2 h 内增加很快, 达到饱和吸附量的 90%, 而后吸附逐渐变慢, 到 3 h 时基本达到平衡, 饱和吸附量为 145.61 mg/g, 与计算值一致. 之后吸附实验当中为了保证吸附完全, 吸附时间设定为 4 h.

**2.5.3 吸附等温线** 在 pH = 4, 吸附时间为 4 h 的条件下, ZnO@ZIF-8 复合微球对水溶液中 U(VI) 吸附等温线见图 8. 随着溶液初始浓度从 10 mg/L 增加到 80 mg/L 时, ZnO@ZIF-8 材料对铀的最大吸附量也逐渐增大, 直到 80 mg/L 时, ZnO@ZIF-8 材料对铀的吸附量达到了最大值 145.32 mg/g; 随着溶

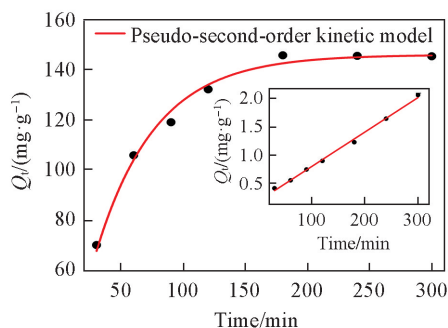


Fig.7 Effect of reaction time on the uranium adsorption by ZnO@ZIF-8 microspheres

$[U(VI)]_{\text{initial}} = 100 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{sorbent}}/V_{\text{solution}} = 0.4 \text{ mg/mL}$ ,  $\text{pH} = 4$ .

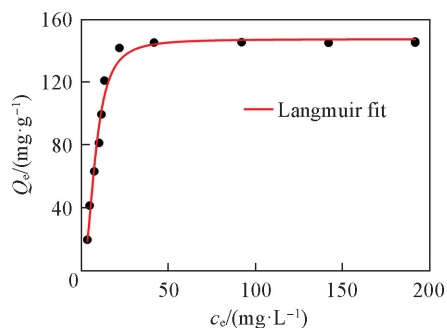


Fig.8 Effect of initial concentration of solution on uranium adsorption by ZnO@ZIF-8

$m_{\text{sorbent}}/V_{\text{solution}} = 0.4 \text{ mg/mL}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $t = 4 \text{ h}$ .

液初始浓度的进一步增大, 铀的最大吸附量不再增加, 图中的曲线趋于平稳. 该吸附行为符合 Langmuir 模型, 方程为  $Q_e = Q_{\text{max}} K_L c_e / (1 + K_L c_e)$  (其中  $Q_e$  为平衡吸附量,  $Q_{\text{max}}$  为最大吸附量,  $c_e$  为平衡时溶液中 U(VI) 的浓度,  $K_L$  为 Langmuir 常数), 根据该式算得最大吸附量  $Q_{\text{max}}$  为 147.3 mg/g, 与实际值吻合,  $K_L$  为 0.12 L/mg ( $R^2 = 0.98$ ). 该吸附等温线表明 ZnO@ZIF-8 微球材料对铀的吸附主要为单层吸附.

结合图 5 和图 6 可知, 在  $\text{pH} = 2$  时 ZnO@ZIF-8 复合微球表层 ZIF-8 基本分解了, 主要成分为 ZnO, 此时对铀吸附量较低 (14.3 mg/g), 说明 ZnO 对铀吸附作用较弱; 随着溶液 pH 值增大, 铀吸附量显著增加, 说明对铀吸附起主要作用的组分为复合微球表面的 ZIF-8. 我们推测 U(VI) 与 ZIF-8 结构的配位作用和氢键作用对吸附起了重要作用<sup>[21]</sup>. 与已报道的 ZIF-8 材料 ( $Q_{\text{max}} = 523.5 \text{ mg/g}$ ) 相比<sup>[21]</sup>, ZnO@ZIF-8 微球的吸附量较低, 这主要因为在该材料中有效吸附组分 ZIF-8 含量仅为 12.6%, 如果仅按有效成分 ZIF-8 含量进行计算, 其单位吸附量则高达 1137 mg/g. 此外, 吸附的铀可通过 0.1 mol/L 的碳酸钠溶液洗脱, 洗脱率接近 85%.

### 3 结 论

在水热条件下制备了 ZnO@ZIF-8 核壳结构微球, 该材料的分散性较好, 粒径分布为 1~7  $\mu\text{m}$ . 吸附实验表明该材料在水溶液对 U(VI) 的吸附依赖于体系的 pH, 在  $\text{pH} = 4$  时, 最大吸附量可达 145.32 mg/g, 吸附的机理可能主要跟铀酰离子与复合材料的配位作用和氢键作用有关. 按照有效成分 ZIF-8 含量计算, 单位吸附量可达 1137 mg/g. 本文工作可为进一步研制放射性铀核素的高效吸附材料提供参考.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20180469>.

### 参 考 文 献

- [1] Descostes M., Schlegel M. L., Eglizaud N., Descamps F., Miserque F., Simoni E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2010**, 74(5), 1551—1562
- [2] Chiariza R., Horwitz E. P., Alexandrators S. D., Gula M. J., *Sep. Sci. Technol.*, **1997**, 32(1—4), 1—35
- [3] Zou W., Bai H., Zhao L., Li K., Han R., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2011**, 288(3), 779—788
- [4] Shao D., Jiang Z., Wang X., Li J., Meng Y., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(4), 860—864
- [5] Ma S., Huang L., Ma L., Shim Y., Islam S. M., Wang P., Zhao L. D., Wang S., Sun G., Yang X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(10), 3670—3677
- [6] Feng M. L., Sarma D., Qi X. H., Du K. Z., Huang X. Y., Kanatzidis M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(38), 12578—12585
- [7] Sarma D., Malliakas C. D., Subrahmanyam K., Islam S. M., Kanatzidis M. G., *Chem. Sci.*, **2016**, 7(2), 1121—1132
- [8] Yuan L. Y., Tian M., Lan J. H., Cao X. Z., Wang X. L., Chai Z. F., Gibson J. K., Shi W. Q., *Chem. Commun.*, **2018**, 54(4), 370—373

- [ 9 ] Su S. Z., Che R., Liu Q., Liu J. Y., Zhang H. S., Li R. M., Jing X. Y., Wang J., *Colloid Surface A*, **2018**, 547, 73—80
- [10] Xiao C. L., Silver M. A., Wang S., *Dalton Trans.*, **2017**, 46(47), 16381—16386
- [11] Li J. Q., Gong L. L., Feng X. F., Zhang L., Wu H. Q., Yan C. S., Xiong Y. Y., Gao H. Y., Luo F., *Chem. Eng. J.*, **2017**, 316, 154—159
- [12] Liu S. J., Luo M. B., Li J. Q., Luo F., Ke L., Ma J. G., *J. Radioanal Nucl. Chem.*, **2016**, 310(1), 353—362
- [13] Yang W. T., Bai Z. Q., Shi W. Q., Yuan L. Y., Tian T., Chai Z. F., Wang H., Sun Z. M., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(88), 10415—10417
- [14] Feng Y. F., Jiang H., Li S. N., Wang J., Jing X. Y., Wang Y. R., Chen M., *Colloid Surface A*, **2013**, 431, 87—92
- [15] Carboni M., Abney C. W., Liu S. B., Lin W. B., *Chem. Sci.*, **2013**, 4(6), 2396—2402
- [16] de Decker J., Folens K., de Clercq J., Meledina M., van Tendeloo G., Du Laing G., van der Voort P., *J. Hazard Mater.*, **2017**, 335, 1—9
- [17] de Decker J., Rochette J., de Clercq J., Florek J., van der Voort P., *Anal. Chem.*, **2017**, 89(11), 5679—5683
- [18] Liu J. M., Liu T., Wang C. C., Yin X. H., Xiong Z. H., *J. Mol. Liquid*, **2017**, 242, 531—536
- [19] Bai Z. Q., Yuan L. Y., Zhu L., Liu Z. R., Chu S. Q., Zheng L. R., Zhang J., Chai Z. F., Shi W. Q., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(2), 525—534
- [20] Li L. N., Ma W., Shen S. S., Huang H. X., Bai Y., Liu H. W., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2016**, 8(45), 31032—31041
- [21] Min X., Yang W. T., Hui Y. F., Gao C. Y., Dang S., Sun Z. M., *Chem. Commun.*, **2017**, 53(30), 4199—4202
- [22] Alqadami A. A., Naushad M., Alothman Z. A., Ghfar A. A., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2017**, 9(41), 36026—36037
- [23] Zhang L., Wang L. L., Gong L. L., Feng X. F., Luo M. B., Luo F., *J. Hazard Mater.*, **2016**, 311, 30—36
- [24] Xiong Y. Y., Wu H. Q., Luo F., *Chem. Eur. J.*, **2018**, DOI: 10.1002/chem.201801348
- [25] Wang C., Zheng T., Luo R., Liu C., Zhang M., Li J., Sun X., Shen J., Han W., Wang L., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2018**, 10(28), 24164—24171
- [26] Liu B., Zeng H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(15), 4430—4431
- [27] Huynh J., Palacio R., Safizadeh F., Lefevre G., Descostes M., Eloy L., Guignard N., Rousseau J., Royer S., Tertre E., Batonneau-Gener I., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2017**, 9(18), 15672—15684

## Preparation and Adsorption Performance for U(VI) of ZnO@ZIF-8 Core@Shell Microspheres<sup>†</sup>

WANG Fuxiang, CHEN Ziyu, YANG Weiting\*, LIU Lijuan,  
REN Guojian, LIU Yanfeng, PAN Qinhe\*

(Key Laboratory of Advanced Materials of Tropical Island Resources, Ministry of Education,  
College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract** ZnO@ZIF-8 core@shell microspheres were synthesized by a hydrothermal method and applied for the efficient adsorption of U(VI) from aqueous solution. The size of synthesized ZnO@ZIF-8 core@shell microspheres was in the range of 1—7  $\mu\text{m}$ . The batch experimental results revealed that the sorption of U(VI) on ZnO@ZIF-8 was strongly dependent on pH, and the maximum sorption capacity of U(VI) on ZnO@ZIF-8 was 145.32 mg/g at pH=4.0. The adsorption mechanism could be mainly attributed to the coordination and the hydrogen bonding between ZIF-8 framework and  $\text{UO}_2^{2+}$  ions. Considering that the content of ZIF-8 in the composite microspheres was only 12.6%, the unit adsorption capacity of U(VI) is up to 1137 mg/g.

**Keywords** ZnO; ZIF-8; Composite microspheres; Uranium adsorption

(Ed.: F, K, M)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21761010), the Natural Science Foundation of Hainan Province, China (No. 217018) and the Start-up Fund of Hainan University, China(Nos.KYQD(ZR)1806, KYQD1654, KYQD1612).