中国科学: 化学 2023 年 第 53 卷 第 9 期: 1724 ~ 1734
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

论 文

金属有机骨架和MXene复合材料用于高效快速海水提铀

张姝[1†], 赵兵[2†], 刘丽杰[2], 王祥学[1], 于淑君[2*]

1. 华北电力大学环境科学与工程系, 河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室, 保定 071003
2. 华北电力大学环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: sjyu@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2023-06-27; 接受日期: 2023-08-09; 网络版发表日期: 2023-09-05
国家自然科学基金(编号: 22276053)资助项目

摘要 MXene作为一种新型环境友好材料, 因其化学性质不稳定, 且不能有效地平衡层间的静电斥力, 堆积和群聚阻碍了其有效表面和电子、离子的传输速度, 限制了其实际应用. 金属有机框架(MOFs)具有丰富的配位、可调节的孔隙率和超高的比表面积. 本研究通过水热法将沸石咪唑框架(ZIFs)纳米颗粒与MXene纳米片结合起来, 合成了ZIFs@MXene复合材料, 并将其用于海水提铀. 宏观实验发现, ZIF-8@MXene和ZIF-67@MXene均表现出优异的吸附效果, 能够快速达到反应平衡(~30 min), 吸附动力学数据符合准二级动力学模型. Freundlich模型很好地拟合了ZIF-8@MXene的热力学数据, 其最大吸附能力为447.4 mg g^{-1}, 说明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$在复合材料表面进行多相吸附过程. Langmuir模型更好地拟合了ZIF-67@MXene的热力学数据, 其最大吸附量为453.6 mg g^{-1}, 表明吸附过程是单层吸附并且活性位点均匀地分散在吸附剂上. 根据反应前后X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析, 发现羟基(–OH)、氮基(C=N–)和含氧官能团(Zn/Co–O和N–O)在吸附过程中共同作用, 化学吸附和表面络合作用是ZIFs@MXene高吸附能力的作用机理. 本研究为高性能吸附材料的构建以及海水中铀的提取提供了理论指导.

关键词 MXene, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, ZIF-8, ZIF-67, 吸附作用, 表面络合

1 引言

当前全球范围的能源消费格局主要以化石燃料为主, 2019年不可再生能源如煤炭、石油等占总能源结构的84%, 水电等可再生能源仅占11.41%[1]. 绿色能源的出现既能减少对环境造成的污染, 同时又能缓解能源消耗过度的压力[2]. 核能是具有高密度的绿色能源[3]. 核能总发电量预计在未来几十年将大幅增加, 到2050年预计将增长82%. 作为核能的主要原材料, 陆地上的铀储量稀少, 可供现有核电站正常运行不到100年[4]. 面对巨大的供应缺口, 开发除陆地矿石以外的铀资源迫在眉睫. 地球海洋中约有45亿吨铀, 如果这一丰

引用格式: Zhang S, Zhao B, Liu L, Wang X, Yu S. Metal-organic framework and MXene composite for efficient and rapid uranium extraction from seawater. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1724–1734, doi: 10.1360/SSC-2023-0115

© 2023 《中国科学》杂志社

富的铀资源能够被有效利用，有望实现核能的可持续发展. 然而铀的亲水性导致其在水环境中流动性强, 难以从水环境中分离[5]. 因此，近年来关于海水提铀, 高效便捷回收利用海水中的铀这一领域的研究逐渐增多, 其中吸附法被认为是海水提铀简便高效的方法, 而吸附效率的关键在于吸附材料的选择[6].

MXene作为新型的二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物, 由含量丰富的地球元素和无毒元素组成, 具有如丰富的表面化学、活性金属氢氧化物位点和亲水性等独特的特征[7]. 在各种MXene材料中, $Ti_3C_2T_x$是最典型的一种. 已有研究表明, $Ti_3C_2T_x$以其独特的结构和化学成分，已被开发和应用于离子电池[8]、电容器[9]、电磁保护[10]、电子器件[11]、电吸附[12]等领域. Zhang等[13]将偕胺肟功能化的$Ti_3C_2T_x$负载在碳布上, 当施加电场时, 其对铀的吸附容量从294 mg g^{-1}增加到626 mg g^{-1}, 优于以往报道的有机电化学吸附材料. 尽管基于MXene的材料已经取得了令人鼓舞的进展，但其不能有效地平衡层间的静电斥力，在应用过程中堆积和群聚阻碍了其有效表面和电子、离子的传输速度, 限制了其实际应用[14].

沸石咪唑酯骨架(ZIFs)作为一种典型的金属有机框架(MOFs)材料，由于具有稳定性良好、比表面积大、选择性优异和孔隙结构易功能化等优点，已被广泛应用于多相催化、医疗、环境治理等领域. Zheng等[15]利用ZIFs成功制备了一种金属单原子催化剂(M-SACs) (M = Fe, Co, Ni), 其在与能源相关的催化过程中表现出良好的催化活性. Wu等[16]成功制备了高效稳定的磁性核壳微球(Fe_3O_4@ZIF-8)，并将其用于U(VI)的吸附. Fe_3O_4@ZIF-8表现出优异的吸附能力(539.7 mg g^{-1})，吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir模型. 结果表明, Fe_3O_4@ZIF-8复合材料可以作为一种高效、可靠的吸附材料, 具有广泛的应用前景.

基于上述MXene和ZIFs的特点，ZIFs与MXene复合具有以下协同优势: (1) ZIFs的高表面积和孔隙率适合承载$Ti_3C_2T_x$, 以防止其团聚; (2) ZIFs的不同功能性可以为$Ti_3C_2T_x$的表面终端提供优异的稳定性; (3) ZIFs的孔结构限制效应阻止了$Ti_3C_2T_x$表面O-终止基团与水分子之间的相互作用, 能够增强$Ti_3C_2T_x$的水稳定性; (4) ZIFs的可调配位空间通过修饰$Ti_3C_2T_x$的表面官能团, 增强了$Ti_3C_2T_x$固有的低层间电导和粒子间电导.

本文通过水热法将ZIF-8和ZIF-67复合在$Ti_3C_2T_x$表面合成了ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$，并将这两种复合材料应用于海水提铀. 利用扫描电子显微镜(SEM)对材料的形貌和微观结构进行表征. 利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)对材料的表面性质、化学组成等进行表征. 通过改变接触时间、$UO_2(CO_3)_2^{2-}$浓度、温度和离子强度进行批量吸附实验. 此外, 从实验结果和光谱表征评价了$UO_2(CO_3)_2^{2-}$和材料之间的相互作用机理. 研究结果表明，ZIFs@$Ti_3C_2T_x$作为一种吸附剂，能够高效提取海水中的铀，为高性能材料的构建以及海水提铀的研究提供理论意义.

2　实验部分

2.1　实验试剂

Ti_3AlC_2(一一科技有限公司)、氟化锂(LiF)、氯化钠(NaCl)、甲醇溶液(上海麦克林生化科技有限公司)、六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2·6H_2O$)、六水合硝酸钴($Co(NO_3)_2·6H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO_3)、2-甲基咪唑(2-Melm)(阿拉丁试剂(上海)有限公司)、六水合硝酸铀酰($UO_2(NO_3)_2·6H_2O$)(湖北奇飞医药化工有限公司). 试剂均为分析纯, 无需进一步纯化直接使用.

2.2　材料制备

ZIF-8与ZIF-67通过典型的溶剂热法合成[17]. 分别将1.49 g $Zn(NO_3)_2·6H_2O$和1.64 g 2-Melm溶于50 mL甲醇中，在室温下将上述两溶液混合并搅拌3 h. 混合溶液在8000 r min^{-1}下离心5 min, 材料用甲醇洗涤3次, 除去母液, 收集白色产物. 最后在60℃的真空干燥箱中烘干, 成功制备出ZIF-8材料; 将$Co(NO_3)_2·6H_2O$的甲醇溶液(0.730 g，50 mL)和2-MeIM的甲醇溶液(1.62 g, 50 mL)混合并搅拌, 48 h后离心收集紫色产物. 最后在真空干燥箱中烘干, 即得到ZIF-67材料.

$Ti_3C_2T_x$ MXene通过化学蚀刻Ti_3AlC_2 (4.08 g)与HCl (70 mL，7.5 M)和LiF (4.04 g)混合溶液在35℃下反应72 h得到[18]. ZIFs@$Ti_3C_2T_x$在上述合成ZIFs的最后一步时，缓慢加入1.03 g $Ti_3C_2T_x$，在油浴锅中60℃加热搅拌3 h后收集混合溶液. 混合溶液在6500 r min^{-1}下离心，材料用甲醇洗涤3次，除去母液，收集白色产物. 最后在60℃的真空干燥箱中烘干, 成功制备出ZIF-s@$Ti_3C_2T_x$材料.

2.3 材料表征

通过SEM、XRD、FTIR和XPS对材料进行表征. SEM在15 kV能量下运行. XRD (Rigaku SmartLab SE, 日本)在5°~80°内观察晶体结构. FTIR光谱数据在室温下通过PerkinElmer100光谱仪(美国)获得. 使用ESCA-Lab220i-XL电子光谱仪(英国)得到XPS数据, 以获得有关反应机理的更准确信息.

2.4 碳酸铀酰的吸附实验

制备300 mg L^{-1}的$UO_2(CO_3)_2^{2-}$溶液, 将6.0 g L^{-1}的ZIFs@$Ti_3C_2T_x$储备液与一定量的去离子水共6 mL混合液置于10 mL聚乙烯材质的离心管中, 进行温度、污染物浓度对材料吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的影响实验. 通过加入微量HNO_3或NaOH调节混合溶液pH. 随后将离心管置于可调节温度的恒温摇床中振荡反应12 h以达到反应平衡. 将反应后的离心管置于高速离心机中8000 r min^{-1}离心3 min进行固液分离. 通过UV-2550在650 nm波长下测量上清液中$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的浓度. 其中, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$的去除率(sorption, %)和吸附量(q_e, mg g^{-1})可根据以下公式计算得到:

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

$$q_e=\frac{(C_0-C_e)}{m}\times V \quad (2)$$

其中C_0 (mg L^{-1})和C_e (mg L^{-1})分别为初始和平衡时$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的浓度, V (L)是悬浮液的体积, m (g)是吸附剂的质量. 所有实验是多次重复后的平均值, 相对误差为5%以内.

3 结果与讨论

3.1 材料表征

通过SEM观察纳米颗粒的微观结构. 图1a表明原始的MAX为致密层状结构的纳米级材料. 经过LiF和HCl的化学蚀刻后, 形成了具有层间结构的MXene, 这表明MAX相中的Al层被蚀刻(图1b). ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (图1c, d)和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (图1e, f)的SEM图可以明显看出ZIF-8和ZIF-67附着在$Ti_3C_2T_x$表面. 在500 nm下, 可清晰地看出纳米级的ZIF-8和ZIF-67堆积在$Ti_3C_2T_x$表面.

XRD分析技术可以用来分析材料的物相组成和晶体结构. 通过对比图2中MAX(Ti_3AlC_2)和$Ti_3C_2T_x$粉末的XRD谱图, 可以发现Ti_3AlC_2经过蚀刻后, (002)峰向低角度移动, 这主要是由于蚀刻后MXene层间距增大[19]. ZIF-8在7.1°、10.2°、12.5°、14.5°、16.2°、17.4°、24.3°和26.5°的XRD峰分别与标准ZIF-8的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(233)和(134)的特征峰一一对应, 证明成功制备ZIF-8[20]. ZIF-67的XRD图谱在7.1°、10.4°、12.5°、14.5°、16.2°、17.8°、24.2°、25.6°和26.5°分别与标准ZIF-67的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(233)、(224)和(134)的特征峰一一对应, 证明ZIF-67成功制备[21]. ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的XRD图谱显示出, 在7.4°、10.6°、12.9°、15.1°、16.6°、18.5°、24.7°和26.8°表现出ZIF-8和ZIF-67的ZIF(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(233)和(134)的特征峰对应, 同时特征峰都向高角度移动, 这说明ZIF-8、ZIF-67与MXene复合后层间距减小.

FTIR光谱可用来分析材料表面的官能团. 如图3a所示, 在3000~3500 cm^{-1}处, $Ti_3C_2T_x$的峰归属于附着的水和羟基的伸缩振动[22]. 1496 cm^{-1}左右的特征峰归属于Ti–OH的弯曲振动[23]. 原始的MAX相表面无明显的特征峰(图3b). 如图3c所示, ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$咪唑上的N–H键分别在1568和1420 cm^{-1}处可以观察到拉伸和弯曲模式. 如图3d所示, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$咪唑上的N–H键分别在1605和1525 cm^{-1}处可以观察到拉伸和弯曲模式. 峰值出现在421 cm^{-1}处, 与Zn–N振动的拉伸有关[24]. 此外, 两种复合材料在1150~1600 cm^{-1}处存在大量的C–H弯曲. ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的C–N键位于1245 cm^{-1}, ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的C–N键位于1290 cm^{-1}[25]. 结果表明, 复合材料表面含有丰富的氮官能团, 有利于碳酸铀酰的富集.

3.2 吸附动力学

本研究测试了不同材料在$UO_2(CO_3)_2^{2-}$吸附中的时间影响效果, 并通过准一级、准二级动力学模型对去除过程进行模拟. 图4a, c分别显示了接触时间对ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的影响, 通过图中的拟合曲线趋势可以看出, 在前20 min内, 复合材料对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的吸附量迅速增加, 然后随着接触时间的增大趋于稳定. 首先, 吸附量在短时间

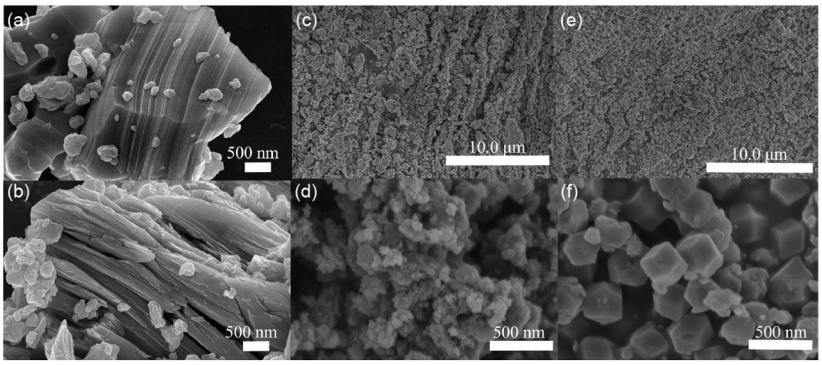


图 1　MAX (a) 和$Ti_3C_2T_x$ (b) 的SEM图像; 不同倍率下ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (c, d) 和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (e, f) 的SEM图像

Figure 1　SEM images of MAX (a) and $Ti_3C_2T_x$ (b); SEM images of ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (c, d) and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (e, f) at different magnifications.

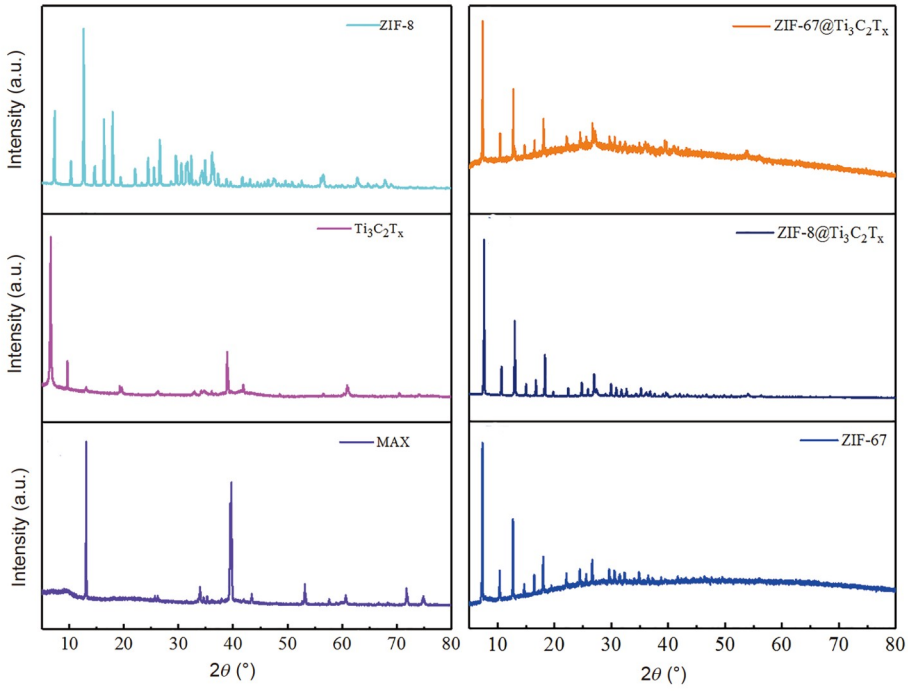


图 2　MAX、$Ti_3C_2T_x$、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$、ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的XRD图谱(网络版彩图)

Figure 2　XRD patterns of MAX, $Ti_3C_2T_x$, ZIF-8, ZIF-67, ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (color online).

内达到了高水平, 这表明ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$表面具有丰富的活性位点可以与$UO_2(CO_3)_2^{2-}$结合. 随后, 吸附量逐渐稳定下来, 这可能是由于材料表面的大多数活性位点已经被结合的$UO_2(CO_3)_2^{2-}$占据, 在进一步的接触时间内, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$只能与材料表面剩余的有效活性位点结合, 这导致了吸附效率降低, 吸附能力趋于饱和. 此外, 快速的吸附速率表明, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的吸附机理应当以强化学吸附或表面络合为主, 而非物理吸附[26]. 为进一步深入了解相互作用机理, 采用如下准一级、准二级动力学模型公式对动力学数据进行拟合[27].

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{t}{q_e} \tag{4}$$

其中q_e (mg g^{-1})指平衡时材料的吸附量, q_t (mg g^{-1})指接触时间t (min)时的吸附量. k_1 (min^{-1})和k_2 (g mg^{-1} min^{-1})分别为准一级和准二级动力学模型的速率常数.

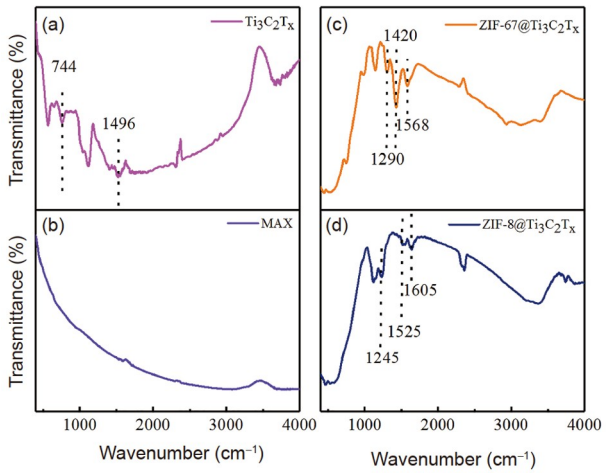


图 3 $Ti_3C_2T_x$ (a), MAX (b), ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (c), ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (d)的FTIR图谱(网络版彩图)

Figure 3 FTIR spectra of $Ti_3C_2T_x$ (a), MAX (b), ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (c) and ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (d) (color online).

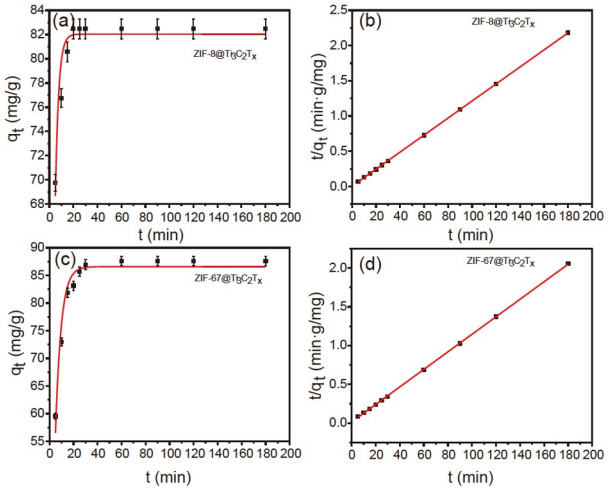


图 4 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$在ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$上的准一级动力学拟合曲线(a)和准二级动力学拟合曲线(b). $UO_2(CO_3)_2^{2-}$在ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$上的准一级动力学拟合曲线 (c)和准二级动力学拟合曲线 (d). (pH=8.3±0.05, m/V=0.1 g L^{-1}, $C_0(UO_2(CO_3)_2^{2-})$ =10 mg L^{-1}, T=298 K) (网络版彩图)

Figure 4 The pseudo-first-order kinetic fitting curve (a) and pseudo-second-order kinetic fitting curve (b) obtained for $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ adsorption on ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$. The pseudo-first-order kinetic fitting curve (c) and pseudo-second-order kinetic fitting curve (d) obtained for $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ adsorption on ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$. (pH=8.3±0.05, m/V=0.1 g L^{-1}, $C_0(UO_2(CO_3)_2^{2-})$ =10 mg L^{-1}, T=298 K) (color online).

如表1内q_e和R^2的数值可知, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的吸附动力学更符合准二级动力学模型 (图4b, d).

3.3 吸附热力学

为了进一步研究ZIFs@$Ti_3C_2T_x$的去除能力及温度对去除效果的影响, 通过两种等温线模型即Langmuir和Freundlich来证明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$与ZIFs@$Ti_3C_2T_x$之间的相互作用. Langmuir和Freundlich的拟合曲线和参数如图5a, b和表2所示. 结果表明, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$吸附量随着污染物浓度的升高而迅速提

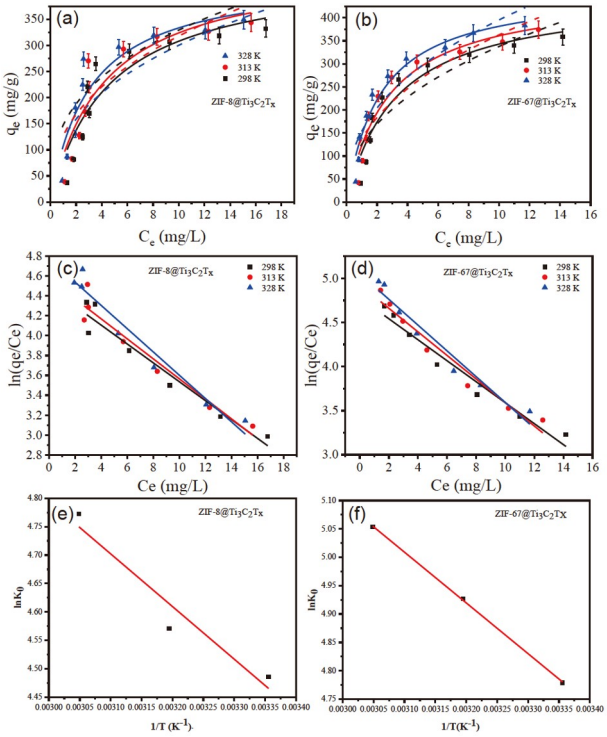


图 5 在298、313和328 K时, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (a)和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (b)对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的吸附等温线(实线为Langmuir模型, 虚线为Freundlich模型); ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (c)和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (d)吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$过程中$\ln(q_e/C_e)$与C_e的线性关系; ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (e)和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (f)吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$过程中$\ln K_0$对$1/T$的线性图(pH=8.3±0.05, m/V=0.1 g L^{-1}) (网络版彩图)

Figure 5 Adsorption isotherms of ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (a) and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (b) on $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ at 298, 313 and 328 K (solid line is Langmuir model, dashed line is Freundlich model); linearity of $\ln(q_e/C_e)$ *versus* C_e in the adsorption of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ by ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (c) and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (d); linearity of $\ln K_0$ *versus* $1/T$ in the adsorption of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ by ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (e) and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (f) (pH=8.3±0.05, m/V=0.1 g L^{-1}) (color online).

表 1　ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$去除$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的准一级和准二级动力学模型的相关参数

Table 1　Parameters associated with the pseudo-first-order and pseudo-second-order models for the removal of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ by ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$

吸附剂		ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$	ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$
准一级动力学模型拟合	k_1 (min^{-1})	0.3627	0.2117
	q_e (mg g^{-1})	82.04	85.57
	R^2	0.9034	0.9549
准二级动力学模型拟合	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0.0017	0.0085
	q_e (mg g^{-1})	218.8	88.50
	R^2	0.9999	0.9998

表 2　ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的Langmuir和Freundlich模型的相关参数

Table 2　Parameters associated with the Langmuir and Freundlich models for the adsorption of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ by ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$

吸附剂	T(K)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		q_{max} (mg g^{-1})	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^n	$1/n$	R^2
ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$	298	447.4	0.22	0.82	120.54	0.40	0.97
	313	459.7	0.24	0.83	127.08	0.40	0.97
	328	435.5	0.33	0.85	147.45	0.35	0.96
ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$	298	453.6	0.31	0.90	125.63	0.43	0.81
	313	459.9	0.36	0.92	136.74	0.42	0.83
	328	465.0	0.46	0.95	153.55	0.41	0.86

升并逐渐达到平衡，最终达到447.4 mg g^{-1}，ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$最大去除量为453.6 mg g^{-1}, 同时ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的吸附量随着温度的提高而逐渐升高, 这表明提高温度有利于材料对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的富集. 根据拟合较好的回归系数(R^2)，Freundlich模型更好地拟合了ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的热力学数据，说明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$在该材料表面进行多相吸附过程；Langmuir模型更好地拟合了ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的热力学数据，说明吸附过程是单层吸附并且活性吸附位点均匀地分散在吸附剂上[28].

为了深入研究热力学可行性，通过引入随温度变化的吸附等温线，以此来计算典型的热力学因子，如熵变(ΔS^0, J mol^{-1} K^{-1})、焓变(ΔH^0, kJ mol^{-1})和吉布斯自由能变化(ΔG^0, kJ mol^{-1}), 如下方程式[16]:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K^0 \tag{5}$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{6}$$

其中，R是理想气体常数，一般为8.314 J mol^{-1} K^{-1}, T (K)代表开尔文温度. K^0是热力学平衡常数，根据$\ln(q_e/C_e)$对C_e的曲线计算$\ln K^0$ (图5c, d). 根据热力学定律, 可以根据ΔG^0(由式(5)获得), ΔH^0(由式(6)和图5e, f的斜率获得), ΔS^0 (式(6)和图5e, f的截距获得)的值推断反应的自发性. ΔG^0、ΔH^0、ΔS^0的具体数值均列于表3. 随着温度的增加, ΔG^0的数值降低, 这表示吸附过程为自发进行的, 并且随着温度的升高, 吸附能力提升. ΔH^0值为正值表明ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的去除过程属于吸热反应. $UO_2(CO_3)_2^{2-}$在水环境中有很好的流动性，但是$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的配合物结构会阻碍其在ZIFs@$Ti_3C_2T_x$表面的吸附反应. 温度的升高引起分子的流动性增强，这有利于提升ZIFs@$Ti_3C_2T_x$对于$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的富集. 同时ΔS^0均为正值，表明复合材料富集$UO_2(CO_3)_2^{2-}$时的固/液界面

表 3 ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$不同温度下吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ adsorption at different temperatures by ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$

吸附剂	T (K)	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})
ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$	298	−11.1	79.5	62.98
	313	−11.6		
	328	−12.8		
ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$	298	−11.8	74.3	64.68
	313	−12.8		
	328	−13.6		

处, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$数量是无序增加的, 证明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$与材料之间的亲和度高.

3.4 盐度的影响

在实际应用中, 碳酸铀酰实际存在于海水中, 海水中盐度(主要成分NaCl)含量高, 部分吸附剂耐盐性差, 这导致部分吸附剂在实际应用于海水时, 吸附能力明显降低. 因此研究盐度的影响对ZIFs@$Ti_3C_2T_x$富集碳酸铀酰具有重要意义. 如图6所示, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$在吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$时, 盐度对铀酰离子附着无明显影响. 上述结果表明ZIFs@$Ti_3C_2T_x$对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$吸附更倾向于内层表面络合, 该材料在海水提铀领域具有较高的实际应用价值[29].

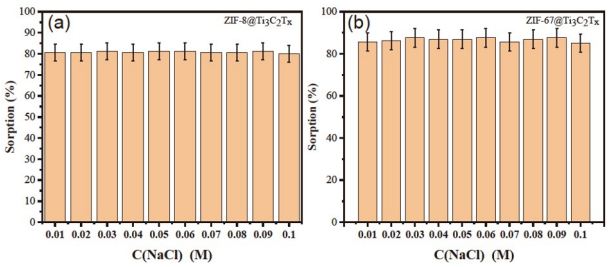


图 6 NaCl浓度对ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (a)和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (b)去除$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的影响(pH=8.3±0.05, m/V=0.1 g L^{-1}, $C_0(UO_2(CO_3)_2^{2-})$=10 mg L^{-1}, T=298 K) (网络版彩图)

Figure 6 Effect of NaCl concentration on the removal of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ by ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (a) and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (b). (pH=8.3±0.05, m/V=0.1 g L^{-1}, $C_0(UO_2(CO_3)_2^{2-})$=10 mg L^{-1}, T=298 K) (color online).

3.5 吸附机理

如图7a所示, 原始的$Ti_3C_2T_x$的表面均匀分布钛(Ti)、碳(C)、氧(O)等元素, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$在吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$前后材料表面都均匀分布着锌(Zn)、钛(Ti)、碳(C)、氧(O)等元素. ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$在吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$前后材料表面都均匀分布着钴(Co)、钛(Ti)、碳(C)、氧(O)等元素. 同时$Ti_3C_2T_x$的Ti 2p、C 1s和O 1s分别位于~458.14、~284.17和~530.24 eV, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的Ti 2p、C 1s和O 1s分别位于~458.32、~284.92和~529.92 eV, ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的Ti 2p、C 1s和O 1s分别位于~458.52、~284.55和~529.88 eV[30,31]. 结合能的改变是因为ZIF-8与ZIF-67与$Ti_3C_2T_x$复合时, 分别与$Ti_3C_2T_x$表面的官能团发生了相互作用. 如图7~9可知, 复合前后Ti 2p、C 1s、N 1s和O 1s的峰位、峰种类、数量、面积都发生了变化, 这证明在$Ti_3C_2T_x$与ZIF-8和ZIF-67复合时, 化学键之间的相互作用发挥了重要

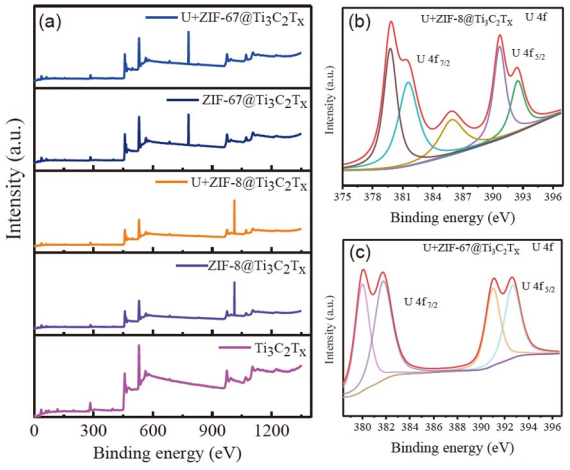


图 7 (a) $Ti_3C_2T_x$、ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$吸附前后的XPS总谱图; (b) ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$、(c) ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后U 4f的高分辨XPS光谱(网络版彩图)

Figure 7 (a) XPS survey spectra of $Ti_3C_2T_x$, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ before and after adsorption; XPS high-resolution spectra of U 4f for ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ (b) and ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ (c) after $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ sorption (color online).

作用.

ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$有很好的去除效果, 同时具有良好的物理化学稳定性, 因此研究其在污染物去除时的机理对其进一步广泛应用具有重要意义. 如图7a所示, 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$前, 在~1014.21、~458.32、~284.92和~529.92 eV结合能位置对应的XPS峰一一对应Zn 2p、Ti 2p、C 1s和O 1s[32]. 但吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后Zn 2p (~1014.21 eV)、Ti 2p (~458.62 eV)、C 1s (~284.63 eV)和O 1s (~529.68 eV), 与吸附前结合能相比发生了变化, 这证明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$与ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$表面官能团发生了相互作用[33]. 吸附后$UO_2(CO_3)_2^{2-}$出现了U 4f (~384.34 eV), 这无疑证明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$已经通过相互作用结合在ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$表面. 如图7b, c所示, 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后出现了U 4f的XPS光谱, 主要分配给两个特征峰(U $4f_{5/2}$和U $4f_{7/2}$), 这表明ZIFs@$Ti_3C_2T_x$与$UO_2(CO_3)_2^{2-}$之间是通过稳定化学键结合的. 位于~381.10和~391.81 eV的峰归因于吸附剂表面对游离碳酸铀酰的捕获[34].

我们进一步深入研究了ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和$UO_2(CO_3)_2^{2-}$之间微观作用, 如图8a, e所示, 吸附前的ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的N 1s光电子能谱由C=N、C–N和N–O组成, 分别对应的结合能为400.11、400.42和401.53 eV. 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后, C=N (399.51 eV)、C–N (400.53 eV)和N–O (402.91 eV)峰的位置与面积均发生了变化, 其中C–N和N–O的结合能增加这是由于吸附剂表面上未成键的氮原子与$UO_2(CO_3)_2^{2-}$之间形成配位键, 使得氮原子的电子云密度降低, 从而结合能升高[25]. 如图8b, f所示, Ti–O (529.73 eV)、Ti–OH (530.91 eV)和Zn–OH (532.10 eV)是ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的O 1s光电子能谱. 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后, Ti–O (529.55 eV)、Ti–OH (530.13 eV)和Zn–OH (532.50 eV)的峰位置及面积的变化, 标志着含氧官能团在捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$时发挥了作用, 导致其结合能改变. 如图8c, g所示, 吸附前ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的C 1s的光电子能谱由C–O (284.52 eV)、C–C/C=C (285.35 eV)和Ti–C (288.73 eV)三部分组成. 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后, C–O (284.37 eV)、C–C/C=C (285.28 eV)和Ti–C (288.91 eV)的峰位置及面积均发生了细微变化, 其中C–O和C–C/C=C的结合能降低, 这意味着含碳官能团的消耗, 使得碳原子的电子云密度升高, 从而结合能降低. 如图8d, h所示, Ti–O官能团在吸附后的削弱, 意味着$Ti_3C_2T_x$在捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$时发挥了作用, 这与动力学结论一致. ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$表面的Ti–O、Ti–OH和Zn–OH等含氧官能团, 以及C–O、C–C/C=C和Ti–C等含碳官能团, 在捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$中发挥了作用.

同样为了进一步深入研究ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$和

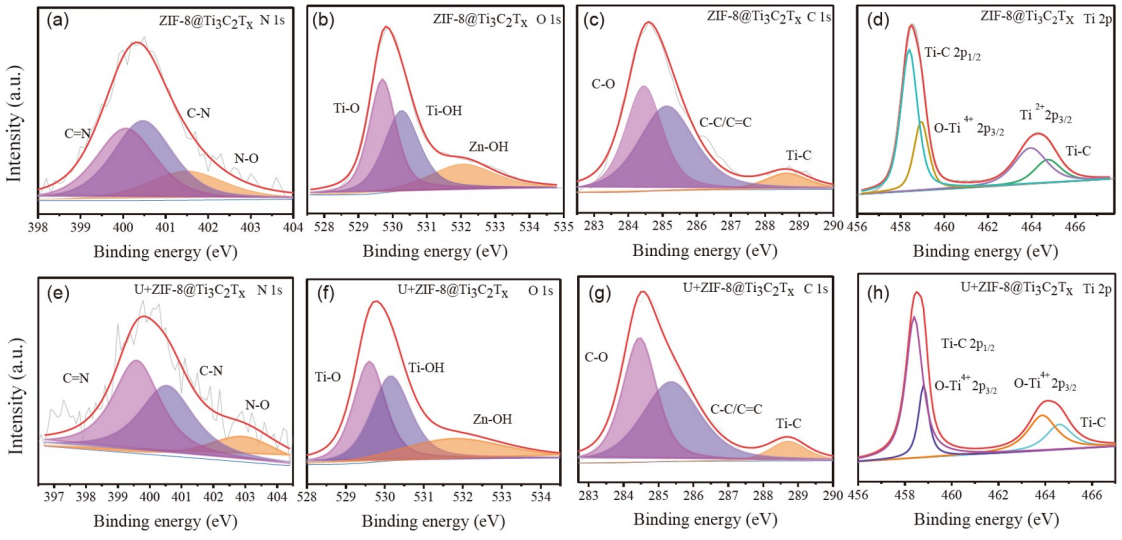


图 8　ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$的N 1s (a)、O 1s (b)、C 1s (c)、Ti 2p (d)和吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后的N 1s (e)、O 1s (f)、C 1s (g)、Ti 2p (h)的高分辨XPS光谱(网络版彩图)

Figure 8　High-resolution XPS spectra of N 1s (a), O 1s (b), C 1s (c) and Ti 2p (d) of ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$ and N 1s (e), O 1s (f), C 1s (g) and Ti 2p (h) after adsorption of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ (color online).

$UO_2(CO_3)_2^{2-}$之间在吸附时的微观作用，对吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$的ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$也进行了一系列的光电子能谱分析. 如图7a所示，吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$前，在~782.21、~458.52、~284.55和~529.88 eV结合能位置对应的XPS峰对应Co 2p、Ti 2p、C 1s和O 1s[35]. 但吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后Co 2p (~781.21 eV)、Ti 2p (~458.23 eV)、C 1s (~284.61 eV)和O 1s (~529.62 eV)与吸附前结合能相比发生了变化，这证明$UO_2(CO_3)_2^{2-}$与ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$表面官能团之间发生了相互作用. 如图9a, d所示，吸附前ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的N 1s光电子能谱由C=N、C–N和C–N–OH组成，分别对应的结合能为399.12、400.11和401.52 eV[31]. 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后，C=N (397.36 eV)、C–N (399.86 eV)和C–N–OH (401.43 eV)峰的位置与面积均发生了变化，这意味着$UO_2(CO_3)_2^{2-}$与C=N、C–N和C–N–OH发生了相互作用，使得结合能都降低. 如图9b, e所示，Ti–O (529.68 eV)、Ti–OH (530.85 eV)和Co–OH (531.34 eV)是ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的O 1s光电子能谱[36]. 吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后，Ti–O (529.31 eV)、Ti–OH (530.13 eV)和Co–OH (532.16 eV)，峰位置和面积的变化，标志着含氧官能团在捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$时发挥了作用，导致其结合能改变[37]. 如图9c, f所示，Ti–O官能团在吸附后的削弱，这意味着$Ti_3C_2T_x$在捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$中也发挥了作用，这与动力学结论一致. ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$表面的C=N、C–N和C–N–OH等含氮官能团，以及Ti–O、Ti–OH和Co–OH等含氧官能团在捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$中发挥了作用.

4 结论

本文通过水热法合成了具有较好的物化稳定性、相对丰富的活性位点、以及对$UO_2(CO_3)_2^{2-}$具有很好分离能力的ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$. 动力学和热力学研究表明，ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$过程更加符合准二级动力学模型和Freundlich模型，$UO_2(CO_3)_2^{2-}$在材料表面是吸热的、自发的和多相化学吸附过程；Langmuir模型更好地拟合了ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的热力学数据，说明富集过程是单层吸附并且活性吸附位点均匀地分散在吸附剂上. ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$具有出色的吸附能力和优异的反应动力学速率(~30 min). ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$在高盐度的条件下仍能保持较高的吸附能力. 这些充分证明了ZIFs@$Ti_3C_2T_x$具有在水环境中分离碳酸铀酰的良好前景. 通过FTIR和XPS分析，同时结合热力学和动力学模型，我们发现ZIFs@$Ti_3C_2T_x$捕获$UO_2(CO_3)_2^{2-}$

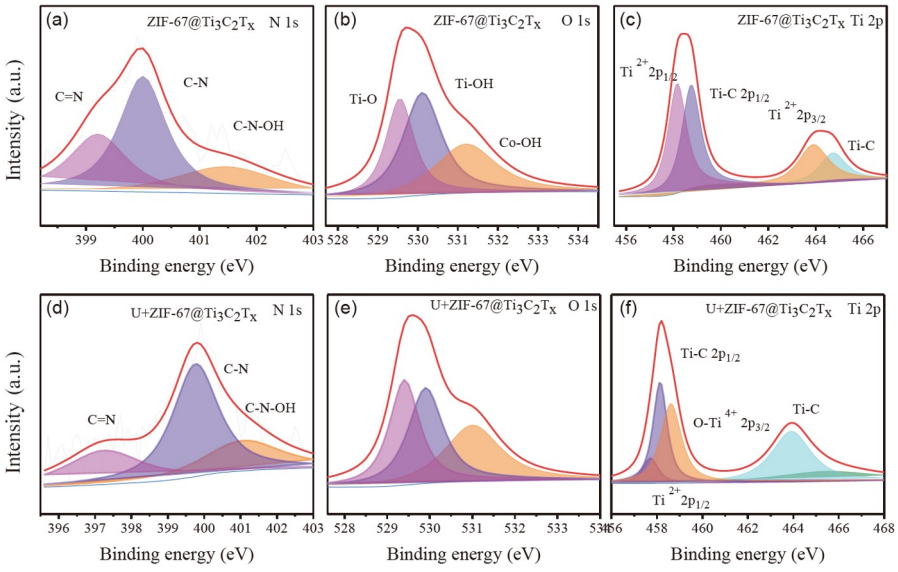


图 9 ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$的N 1s (a)、O 1s (b)、Ti 2p (c)和吸附$UO_2(CO_3)_2^{2-}$后的N 1s (d)、O 1s (e)、Ti 2p (f)的高分辨XPS光谱(网络版彩图)

Figure 9 High-resolution XPS spectra of N 1s (a), O 1s (b), Ti 2p (c) of ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ and N 1s (d), O 1s (e), Ti 2p (f) after adsorption of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ (color online).

的机理是表面络合, 即羟基(–OH)、氮基(C=N–)和含氧官能团(Zn/Co-O和N-O)在吸附中共同作用. 因此, ZIF-8@$Ti_3C_2T_x$和ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$是提取海水中铀的优异材料, 在海水提铀领域有良好的应用前景.

参考文献

1 Opeyemi BM. *Energy*, 2021, 228: 120519
2 Tee SY, Win KY, Teo WS, Koh LD, Liu S, Teng CP, Han MY. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600337
3 Zhu YG, Shaw G. *Chemosphere*, 2000, 41: 121–128
4 Wiechert AI, Yiacoumi S, Tsouris C. *Nat Sustain*, 2022, 5: 13–14
5 Yu K, Tang L, Cao X, Guo Z, Zhang Y, Li N, Dong C, Gong X, Chen T, He R, Zhu W. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2200315
6 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
7 Soomro RA, Zhang P, Fan B, Wei Y, Xu B. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 108
8 Tang X, Zhou D, Li P, Guo X, Sun B, Liu H, Yan K, Gogotsi Y, Wang G. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906739
9 Luo J, Fang C, Jin C, Yuan H, Sheng O, Fang R, Zhang W, Huang H, Gan Y, Xia Y, Liang C, Zhang J, Li W, Tao X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 7794–7806
10 Liu J, Zhang HB, Sun R, Liu Y, Liu Z, Zhou A, Yu ZZ. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702367
11 Zhu Y, Liu J, Guo T, Wang JJ, Tang X, Nicolosi V. *ACS Nano*, 2021, 15: 1465–1474
12 Zhao X, Tang K, Lee C, Du C, Yu H, Wang X, Qi W, Ye Q, Yan Q. *Small*, 2022, 18: 2107541
13 Zhang P, Wang L, Huang Z, Yu J, Li Z, Deng H, Yin T, Yuan L, Gibson JK, Mei L, Zheng L, Wang H, Chai Z, Shi W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 15579–15587
14 Liu J, Zhang HB, Xie X, Yang R, Liu Z, Liu Y, Yu ZZ. *Small*, 2018, 14: 1802479
15 Zheng Y, Qiao SZ. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 626–627
16 Wu Y, Li B, Wang X, Yu S, Pang H, Liu Y, Liu X, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122105
17 Wang Z, Wang Z, Lin S, Jin H, Gao S, Zhu Y, Jin J. *Nat Commun*, 2018, 9: 2004
18 Wang L, Song H, Yuan L, Li Z, Zhang Y, Gibson JK, Zheng L, Chai Z, Shi W. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 10748–10756
19 Zhang H, Wang Z, Shen Y, Mu P, Wang Q, Li J. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 561: 861–869
20 Li N, Zhou L, Jin X, Owens G, Chen Z. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 563–572
21 Chen G, He S, Shi G, Ma Y, Ruan C, Jin X, Chen Q, Liu X, Dai H, Chen X, Huang D. *Chem Eng J*, 2021, 423: 130184
22 Li X, Zheng H, Wang Y, Sun Y, Xu B, Zhao C. *Chem Eng J*, 2017, 319: 119–130
23 Zhang P, Xiang M, Liu H, Yang C, Deng S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 24027–24036
24 Qiu J, Zhang XF, Zhang X, Feng Y, Li Y, Yang L, Lu H, Yao J. *J Hazard Mater*, 2018, 349: 234–241
25 Guo X, Yang H, Liu Q, Liu J, Chen R, Zhang H, Yu J, Zhang M, Li R, Wang J. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122850
26 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
27 Tran HN, You SJ, Hosseini-Bandegharaei A, Chao HP. *Water Res*, 2017, 120: 88–116
28 Zhang X, Yan N, Wang M, Jiang X, Xu R, Feng M, Xu L, Tang S. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 110234
29 Jun BM, Lee HK, Park S, Kim TJ. *Sep Purif Tech*, 2021, 278: 119675
30 Zhang D, Zhao B, Liu L, Tang H, Wang X, Yu S. *Sep Purif Tech*, 2022, 294: 121179
31 Liu Y, Huo Y, Wang X, Yu S, Ai Y, Chen Z, Zhang P, Chen L, Song G, Alharbi NS, Rabah SO, Wang X. *J Clean Prod*, 2021, 278: 123216
32 Xu H, Zhu S, Lu K, Jia H, Xia M, Wang F. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138127
33 Zhao Y, Li J, Zhao L, Zhang S, Huang Y, Wu X, Wang X. *Chem Eng J*, 2014, 235: 275–283
34 Yu S, Yin L, Pang H, Wu Y, Wang X, Zhang P, Hu B, Chen Z, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 352: 360–370
35 Xuan K, Wang J, Gong Z, Wang X, Li J, Guo Y, Sun Z. *J Hazard Mater*, 2022, 426: 127834
36 Pazniak H, Benchakar M, Bilyk T, Liedl A, Busby Y, Noël C, Chartier P, Hurand S, Marteau M, Houssiau L, Larciprete R, Lacovig P, Lizzit D, Tosi E, Lizzit S, Pacaud J, Célérier S, Mauchamp V, David ML. *ACS Nano*, 2021, 15: 4245–4255
37 Chen L, Wakeel M, Haq TU, Chen C, Ren X. *J Hazard Mater*, 2022, 430: 128377

A composite of metal-organic framework and MXene for efficient and rapid uranium extraction from seawater

Shu Zhang[1†], Bing Zhao[2†], Lijie Liu[2], Xiangxue Wang[1], Shujun Yu[2*]

[1] *Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China*

[2] *MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*

†*These authors contributed equally to this work.*

**Corresponding author (email: sjyu@ncepu.edu.cn)*

Abstract: As a novel environmentally friendly material, MXene faces challenges due to its inherent chemical instability and ineffective compensation of interlayer electrostatic repulsion. The accumulation and clustering impede its effective surface and the rate of electron and ion transport, thus limiting its practical application. Metal-organic frameworks (MOFs) have rich coordination, tunable porosity and ultra-high specific surface. In this study, composite materials of ZIF-8@MXene and ZIF-67@MXene were synthesized *via* hydrothermal method. These composites combine zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) nanoparticles with MXene nanosheets and were employed for the uranium extraction from seawater. Macroscopic experiments revealed that both ZIF-8@MXene and ZIF-67@MXene exhibited excellent adsorption effects and were able to reach reaction equilibrium quickly (~30 min). The adsorption kinetics data were found to be more consistent with a pseudo-second-order kinetic model. The Freundlich model fitted the thermodynamic data of ZIF-8@MXene well, with a maximum adsorption capacity of 447.4 mg g^{-1}, indicating that $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ underwent a multiphase adsorption process on the composite surface. The Langmuir model better fitted the thermodynamic data of ZIF-67@$Ti_3C_2T_x$ with a maximum adsorption capacity of 453.6 mg g^{-1}, indicating that the adsorption process was monolayer adsorption and the active adsorption sites were uniformly dispersed on the adsorbent. According to the analysis of XPS and FTIR before and after reaction, it was found that hydroxyl groups (–OH), nitrogen groups (C=N–) and oxygen-containing functional groups (Zn/Co–O and N–O) acted together during the adsorption process, and chemisorption and surface complexation were the mechanisms for the high adsorption capacity of ZIFs@MXene. This study provided theoretical guidance for the design of high adsorption performance materials and the extraction of uranium from seawater.

Keywords: MXene, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, ZIF-8, ZIF-67, adsorption, surface complexation

doi: 10.1360/SSC-2023-0115