

电活性镍钴双金属氧化物高选择性去除/回收水中磷酸盐离子

杨言言^{1,2}, 李永国³, 祝小雯¹, 杜晓², 马旭莉², 郝晓刚²

(1. 上饶师范学院 化学与环境科学学院, 上饶 334001; 2. 太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024; 3. 中国辐射防护研究院, 太原 030006)

摘要: 磷是植物体生长的重要营养素, 也是引发水体富营养化的重要因素, 因此废水中磷酸盐的去除与回收均至关重要。本研究采用单极脉冲电沉积法在炭布上制备镍钴双氢氧化物, 并于管式炉中原位焙烧制得镍钴双金属氧化物(NiCo-Layered Double Oxide, NiCo-LDO), 将其用于电控离子交换(Electrochemically Switched Ion Exchange, ESIX)过程实现 PO_4^{3-} 的去除与回收。实验对比了 ESIX 与离子交换(Ion Exchange, IX)过程中 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的去除性能, 并考察了其选择性及循环稳定性。结果表明, 在 $(10.00 \pm 0.05) \text{ mg/L}$ 的 PO_4^{3-} 溶液中, ESIX 过程中膜对 PO_4^{3-} 的离子交换量约为 IX 的 2 倍; NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 具有高选择性, 且经过 5 次循环后, 离子交换量仍可达到初始值的 92% 以上; 结合 XPS 分析, 发现 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的 ESIX 过程包括一个不可逆的“记忆效应”结构恢复过程及两个可逆的层板金属离子氧化/还原和 PO_4^{3-} 与 O-H 基团的配体交换过程。

关键词: 镍钴双金属氧化物; 磷酸盐; 电控离子交换; 配体交换

中图分类号: TQ150 文献标识码: A

Potential Induced Reversible Removal/Recovery of Phosphate Anions with High Selectivity Using an Electroactive NiCo-layered Double Oxide Film

YANG Yanyan^{1,2}, LI Yongguo³, ZHU Xiaowen¹, DU Xiao², MA Xuli², HAO Xiaogang²

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, China; 2. Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Phosphorus is an essential nutrient for organisms growth and a major cause of eutrophication in water bodies. Thus, it is crucial for both of the removal and recovery of phosphate from wastewater. In this work, the NiCo-layered double oxide (NiCo-LDO) was successfully fabricated on carbon cloth conductive substrate *via* the *in-situ* calcination of the NiCo-layered double hydroxide (NiCo-LDH) and served as the electrochemically switched ion exchange (ESIX) film electrode for the removal and recovery of PO_4^{3-} . The performance of NiCo-LDO for PO_4^{3-} removal by ESIX and ion exchange (IX) was compared, while the selectivity and stability of NiCo-LDO for PO_4^{3-} removal were also investigated. The results revealed that, in $(10.00 \pm 0.05) \text{ mg/L}$ PO_4^{3-} solution, the ion exchange quantity of the NiCo-LDO for PO_4^{3-} removal by ESIX process was about twice over that by IX. Moreover, compared

收稿日期: 2020-06-20; 收到修改稿日期: 2020-08-27; 网络出版日期: 2020-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(21776191, 21706181); 上饶师范学院校级自选课题(202028); 山西省重点研发计划(201803D421094); 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项项目(2017YFE0129200)
National Natural Science Foundation of China (21776191, 21706181); Project of Shangrao Normal University (202028); Key R&D project of Shanxi Province (201803D421094); National Key R&D Program of China (2017YFE0129200)

作者简介: 杨言言(1983-), 女, 博士, 讲师. E-mail: yangyy0927@163.com

YANG Yanyan (1983-), female, PhD, lecturer. E-mail: yangyy0927@163.com

通信作者: 郝晓刚, 教授. E-mail: xghao@tyut.edu.cn; tyutxghao@hotmail.com

HAO Xiaogang, professor. E-mail: xghao@tyut.edu.cn; tyutxghao@hotmail.com

with Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and I^- , the NiCo-LDO exhibited much higher selectivity towards PO_4^{3-} . In addition, the ion exchange quantity still retained 92% of its initial value after 5 uptake and release cycles. Coupled with XPS analysis, it was found that ESIX process of NiCo-LDO film electrode for PO_4^{3-} removal and recovery mainly consisted of 3 steps, which were an irreversible “memory effect” structure recovery process, the redox reaction of metal ion in lamellar and the ligand exchange between PO_4^{3-} and O–H groups.

Key words: NiCo-layered double oxide; phosphate; electrochemically switched ion exchange; ligand exchange

近年来, 水体中由人类活动排放的各类污染物, 如放射性核素^[1]、重金属^[2]、阴离子^[3]、有机染料^[4]等, 对人类健康及环境生态系统造成严重威胁。磷酸盐作为生物体生长的重要营养素^[3], 其含量过高会造成水体“富营养化”^[5-6], 引发水生植被疯长、消耗水中溶解氧进而引起水中好氧生物死亡。因此, 开发行之有效的除磷/回收磷技术, 对于环境保护及废物资源化利用均具有重要意义。常用除磷技术如化学沉淀法、强化生物除磷等, 常面临出口磷浓度偏高等严峻挑战^[7]。选择性吸附可实现出口磷浓度低, 且有可能回收高纯度的磷酸盐, 因此被认为是一种直接有效的深度除磷技术^[8]。但是与其他共存离子相比, PO_4^{3-} 具有较高的水合能且其浓度普遍较低, 致使常用的吸附剂除磷效果不佳^[9]。另外, 使用强碱再生吸附剂还会带来一定的二次污染^[10]。

电控离子交换(Electrically Switched Ion Exchange, ESIX)是电化学与离子交换相结合的离子选择性分离技术^[11], 通过调节具有特定离子识别能力的电活性离子交换膜的氧化/还原电位来控制离子的置入/释放。因此, ESIX可快速分离溶液中极低浓度的离子, 且离子交换膜无需化学再生, 可最大限度地消除二次污染, 已被用于 Cs^+ ^[12]、 Ba^{2+} ^[13]、 Ni^{2+} ^[14]、 Pb^{2+} ^[15]、 Y^{3+} ^[16]等阳离子及 ClO_4^- ^[17]、 F^- ^[18]、 I^- ^[12]等阴离子的选择性分离。

研究发现, 离子最外层电子及空位轨道决定了离子间的键合能力^[19]。 PO_4^{3-} 提供孤立电子对的能力比其他共存离子强, 其吸附过程可通过与金属之间的络合来实现^[7]。鉴于此, 由不同金属氢氧化物层及被阴离子和水分子占据插层空间的层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs)^[20]可用于选择性除磷。特别是, LDHs具有独特的二维层状结构、比表面积大且层板金属离子及层间阴离子可调, 有利于吸附阴离子^[4]。焙烧 LDHs可得到双金属氧化物(Layered double Oxide, LDO), 其层状结构恢复过程可进一步提高阴离子的去除效率^[10]。此外, 过渡金属组成的 LDHs可以有效调节层板电荷分布, 通常具有良好的电活性^[21]。因此, 将 NiCo-LDO 作为电活性膜应用于 ESIX 过程有望实现 PO_4^{3-} 的高效、选

择性去除与回收。

本工作采用单极脉冲电沉积法(Unipolar pulse electrodeposition, UPED)在炭布上制备 NiCo-LDH, 并在管式炉中原位焙烧制得 NiCo-LDO, 将其用于 ESIX 过程分离/回收水中的 PO_4^{3-} ; 通过控制电位, 考察 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的分离性能; 结合 XPS 分析, 探讨 NiCo-LDO 选择性分离/回收 PO_4^{3-} 的 ESIX 机理, 为其工业应用提供理论依据。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯或优级纯, 且均未经过二次提纯。溶液均使用超纯水(Millipore 18.2 M Ω -cm)配制。电化学实验均在 EC-Lab 软件控制的 VMP3 Princeton 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 参比电极为 Ag/AgCl、对电极为铂片(5 cm × 2 cm × 0.1 cm)、工作电极为导电基体或膜电极。采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss SUPRA 55)及透射电子显微镜(TEM, TECNAI F30, USA)观察膜表面形貌。通过 X 射线光电子能谱(XPS)检测材料元素组成。采用 X 射线衍射(XRD, Rigaku SmartLab, Japan)测定膜的晶体结构。采用离子色谱仪(DX-600, DIONEX, USA)测定溶液中阴离子浓度。

1.2 NiCo-LDO 的制备

基体预处理: 炭布(2 cm × 5 cm × 0.1 cm), 用无水乙醇浸泡 2~3 h 以除去表面有机物。

NiCo-LDO 的制备: 采用 UPED 在经预处理的炭布上制备 NiCo-LDH; 取出后用超纯水冲洗干净, 置于 60 °C 的真空干燥箱中过夜; 称重后置于管式炉中在 300 °C 下恒温焙烧 2 h, 即得 NiCo-LDO。其中, 制备液: 0.09 mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 与 0.01 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 制备参数: 脉冲电压, -1.0 V; 开、关时间, 1.0 s; 脉冲次数, 500 次。本工作中所提到的电位均相对于 Ag/AgCl 参比电极。

1.3 电化学性能实验

在 200 mL 的 Na_3PO_4 溶液中, 采用恒电位法检

测 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的吸/脱附性能。首先对比 ESIX 及 IX 技术对 PO_4^{3-} (10.00 ± 0.05 mg/L) 吸附性能的影响; 然后在含 PO_4^{3-} (21.19 mg/L)、 SO_4^{2-} (21.71 mg/L)、 Cl^- (21.64 mg/L) 和 I^- (22.85 mg/L) 的四元混合溶液中, 采用竞争吸附的方式考察 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的吸附选择性; 最后测试 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} (26.00 ± 0.68) mg/L 的吸附/脱附稳定性。

吸附电位, 即氧化电位为 0.8 V; 脱附电位, 即还原电位为 -0.4 V; 吸/脱附时间均为 6 h。IX 为开路电压。吸附量、脱附量、脱附率及分离因子分别采用式(1)、(2)、(3)及(4)计算:

$$Q_a = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

$$Q_d = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad (2)$$

$$\text{Desorption ratio} = \frac{Q_d}{Q_a} \quad (3)$$

$$\alpha_{A^{n-}}^{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{x'_{\text{PO}_4^{3-}} / x'_{A^{n-}}}{x_{\text{PO}_4^{3-}} / x_{A^{n-}}} \quad (4)$$

式(1)、(2)及(3)中, Q_a 、 Q_d 为吸附量、脱附量(mg/g), C_0 、 C 为初始和各检测点 PO_4^{3-} 的浓度(mg/L), V 是溶液体积(L), m 是 NiCo-LDO 的质量(g); 式(4)中, 分子为膜内阴离子摩尔分数比值, 分母为溶液中初始阴离子摩尔分数比值, A^{n-} 指 SO_4^{2-} 、 Cl^- 或 I^- 。

将制备好的 NiCo-LDO 膜在 0.1 mol/L Na_3PO_4 溶液中设定电位为 0.8 V 氧化 10 min, 在控制电位下取出冲洗、晾干; 通过 XPS 检测氧化后 NiCo-LDO 膜的化学组成及元素价态。

2 结果与讨论

2.1 NiCo-LDO 的表征

图 1 为 NiCo-LDH 焙烧前后的 SEM 照片及 NiCo-LDO 的 TEM 照片。从 SEM 照片中可以发现, 焙烧前后的样品均呈现典型的纳米片层状结构, 与 NiCo-LDH 相比, NiCo-LDO 的纳米片尺寸更加均一、形貌也更加平整, 纳米片之间的孔隙也更大且更加均匀, 说明其排列方式更加疏松有序。这种孔隙均匀的多孔蜂窝状结构, 将更加有助于电荷与离子的传输, 从而使膜的电活性更高^[22]。

从 NiCo-LDO 的 TEM 照片(图 1(e))可以发现, 其呈现出明显的球形纳米颗粒结构。此外, 根据高分辨率透射电镜照片(图 1(f)), 可观察到晶格间距条纹, 且间距约为 0.20 nm, 对应于 NiO 的(200)晶面^[23]。

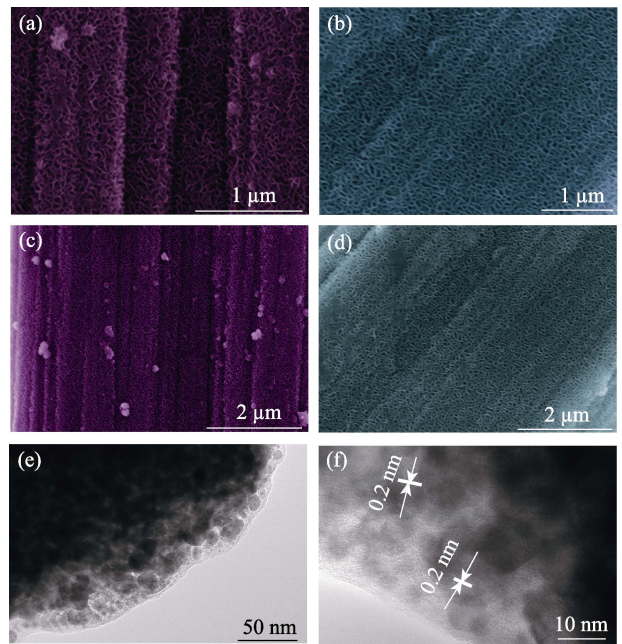


图 1 NiCo-LDH (a, c) 和 NiCo-LDO (b, d) 的 SEM 照片及 NiCo-LDO 的 TEM 照片(e)和 HRTEM 照片(f)
Fig. 1 SEM images of NiCo-LDH (a, c) and NiCo-LDO (b, d), TEM (e) and HRTEM (f) images of NiCo-LDO

采用 XRD 及 XPS 分析了 NiCo-LDO 的晶体结构及表面元素组成。图 2(a)为 NiCo-LDH 焙烧前后的 XRD 图谱, 仅在 $2\theta = 26^\circ$ 、 54° 左右观察到两个比较尖锐的峰, 与碳基体的特征峰对应, 这是由于 NiCo-LDH 和 NiCo-LDO 沉积量少造成的。从局部放大的 LDH 图谱中可观察到 LDHs 的(003)、(012)、(018)及(110)典型特征峰。而 LDO 的图谱中, LDHs(003)峰消失, 同时出现新的典型金属氧化物的峰, 分别对应于 NiO(JCPDS 73-1523)的(111)、(200)及(220)晶面的衍射峰^[23], 这也证实经过焙烧, NiCo-LDH 转变为 NiO 晶型的 NiCo-LDO。从 XPS 全谱图(图 2(b))中也可以观察到 NiCo-LDO 及炭布基体的组成元素 Co、Ni、O 和 C 的峰。

另外, Co2p 高分辨率光谱(图 2(c))可与两个自旋轨道偶极子相匹配。结合能约为 781.8 和 797.3 eV 的两个峰对应于 Co^{2+} , 而结合能在 780.3 和 795.8 eV 的峰分别对应 Co^{3+} ^[24]。Ni2p 的高分辨率光谱中(图 2(d)), 在 874.1 和 856.3 eV 处的两个自旋轨道对分别对应于 Ni^{3+} 的 Ni2p_{1/2} 和 Ni2p_{3/2} 的特征峰, 而在 872.4 和 854.7 eV 处的两个自旋轨道对则分别对应于 Ni^{2+} 的 Ni2p_{1/2} 和 Ni2p_{3/2} 的特征峰^[25]。

2.2 电化学吸附 PO_4^{3-}

为了考察 NiCo-LDO 电化学分离 PO_4^{3-} 的实际效率, 图 3(a)给出了采用不同分离技术时, NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的吸附动力学曲线。与 IX 相比, ESIX 过程

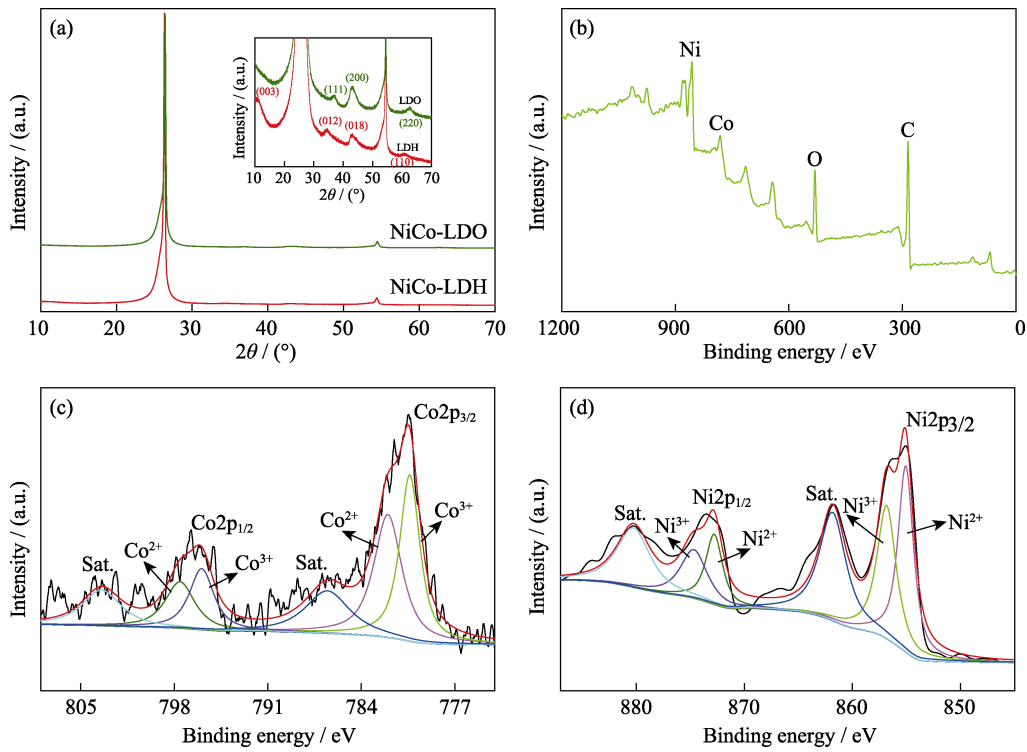


图 2 NiCo-LDH 焙烧前后的 XRD 图谱(a)、NiCo-LDO 的 XPS 全谱(b)、Co2p(c)及 Ni2p(d)高分辨率 XPS 谱
Fig. 2 XRD patterns of NiCo-LDH and NiCo-LDO (a), full XPS (b), high resolution Co2p (c), and Ni2p (d) spectra of NiCo-LDO

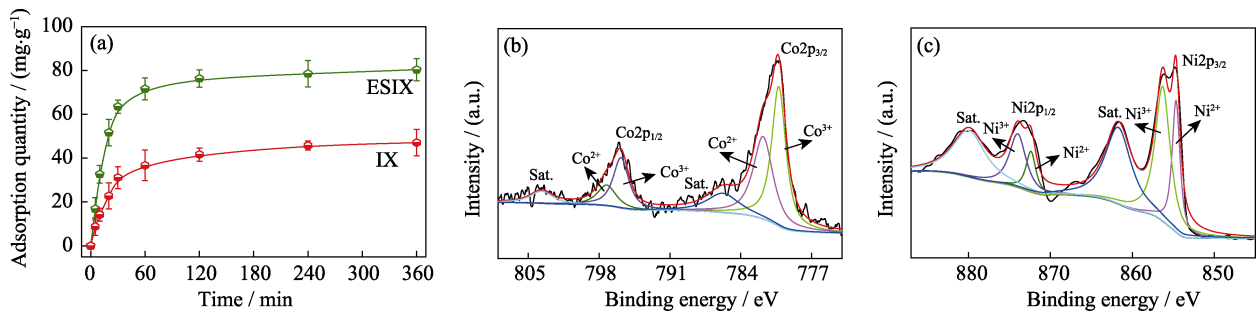


图 3 NiCo-LDO 在 ESIX 及 IX 过程中对 PO_4^{3-} 的吸附曲线(a)、NiCo-LDO 氧化后 Co2p(b)及 Ni2p(c)高分辨率 XPS 谱
Fig. 3 Kinetic adsorption curves of PO_4^{3-} on NiCo-LDO under ESIX or IX process (a), high resolution Co2p (b) and Ni2p (c) spectra of NiCo-LDO after oxidation

中 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的吸附量明显更高。很显然, 通过施加氧化电位可以显著提高吸附效率, ESIX 过程的饱和吸附量(80.36 mg/g)约为 IX(47.10 mg/g)的 2 倍。此外, 在到达吸附平衡前, ESIX 过程的吸附速率也远高于 IX, 这可归因于以下两个方面: (i)离子扩散推动力: ESIX 过程包括电势梯度和浓度梯度, 而 IX 仅有浓度梯度^[26]; (ii)层板正电荷数: ESIX 氧化过程, 层板正电荷数增加(对比图 3(b)和图 2(c)以及图 3(c)和图 2(d)), 这有利于层板通过静电吸引结合 PO_4^{3-} , 而 IX 则不存在这一过程。

2.3 选择性分析

图 4 为 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Γ 和 Cl^- 的竞争吸附动力学曲线, 计算得到 PO_4^{3-}/SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}/Γ

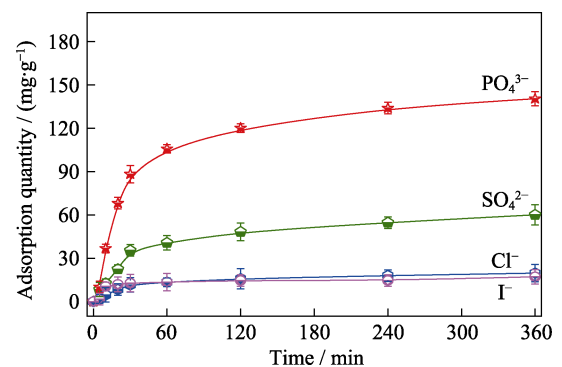


图 4 NiCo-LDO 在四元混合溶液中对 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Γ 和 Cl^- 的竞争吸附曲线
Fig. 4 Competitive adsorption kinetics curves of PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Γ , and Cl^- onto NiCo-LDO in 21.19 mg/L PO_4^{3-} , 21.71 mg/L SO_4^{2-} , 21.64 mg/L Γ , and 22.85 mg/L Cl^- mixed solution

表 1 NiCo-LDH 与阴离子之间结合能计算结果

Table 1 Calculated binding energy between anion and NiCo-LDH

Anion-LDH	$E_{cp}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Cl^- -LDH	-455.88
I^- -LDH	-345.20
SO_4^{2-} -LDH	-813.90
PO_4^{3-} -LDH	-868.36

*These calculated results do not take into account the effect of aqueous solution and are only used as an auxiliary explanation for the selective results

和 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cl}^-$ 分离因子分别为 2.34、8.16 和 7.12, 这说明相对于 SO_4^{2-} 、 I^- 和 Cl^- 来说, NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 表现出更优的选择性。采用 Accelrys Material Studio 6.0 程序包中 DMOL3 模块的密度泛函理论计算分别得到 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 I^- 和 Cl^- 与 NiCo-LDH 的结合能数据, 结果如表 1 所示, NiCo-LDH 与 PO_4^{3-} 的结合能明显低于与其他阴离子的结合能, 从侧面说明在相同条件下, NiCo-LDO 会优先结合 PO_4^{3-} 。另外比较容易理解的是, 带有较多负电荷数的阴离子更容易被带正电荷的 LDHs 吸附^[27]。

2.4 稳定性实验

在初始浓度为 $(26.00 \pm 0.68) \text{mg/L}$ 的 Na_3PO_4 溶液中测试 NiCo-LDO 的再生性及循环稳定性。如图 5 所示, 在每一次吸/脱附循环中, 脱附率均可达到 92% 以上, 这说明通过调节 NiCo-LDO 的氧化还原状态可以很好地实现 PO_4^{3-} 的吸附与脱附。第一循环的脱附率相对低, 可能是由于部分被吸附的 PO_4^{3-} 作为层间阴离子所致^[17]。此时 NiCo-LDO 也转化为 NiCo-LDH, 这可由其后四个循环中的吸附量与脱附量均与第一循环的脱附量相差无几推测得出。此后, 随着循环次数的增加, NiCo-LDO/NiCo-LDH 的离子交换量保持稳定。其中, 第一循环为 159.36mg/g , 第二、三、四、五循环均在 146mg/g 以上, 与表 2 中所列其他吸附剂的吸附量相比也相对较高。随循

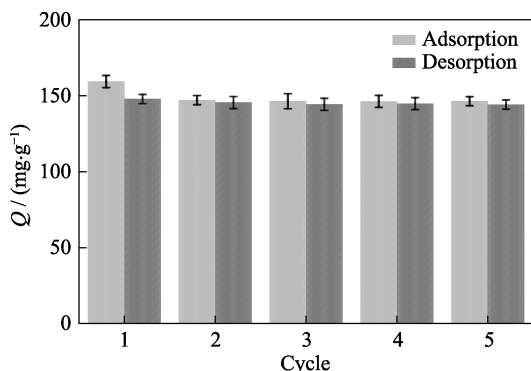


图 5 NiCo-LDO 的稳定性测试结果

Fig. 5 Recyclability test of NiCo-LDO for the removal of PO_4^{3-} 表 2 文献报道的 PO_4^{3-} 吸附剂对 PO_4^{3-} 吸附量的对比Table 2 Comparison of the ion adsorption quantity with those reported PO_4^{3-} ion adsorbents

Ion adsorbent	Adsorption quantity/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Time/h	Ref.
Aluminum oxide hydroxide	36.27	4	[6]
Fe-Mn binary oxide	33.2	24	[29]
Hydroxy-aluminum	12.7	7	[30]
MgFe-Zr-LDH@magnetic particles	30	24	[31]
Am-ZrO ₂	67.29	8	[32]
Mg-Fe-Cl LDH	9.8	6	[10]
Nano-La(III) (hydr)oxides	~55	10	[33]
La(OH) ₃ /Fe ₃ O ₄	83.5	5	[5]
NiCo-LDO	159.36	6	This work

环次数增加, 吸附量未出现明显降低, 这与膜疏松有序的纳米结构有关。上述结果表明, NiCo-LDO 是一种具有高吸附量、良好选择性及循环稳定性的分离与回收 PO_4^{3-} 的 ESIX 材料。

2.5 ESIX 机理分析

图 6 所示的是 NiCo-LDO 氧化前后的 P2p 及 O1s 的高分辨率 XPS 图谱。从图 6(A) 中可以发现, 氧化前 P2p 图谱未检测到 P 元素的存在, 而氧化后的图谱中出现一个很明显的 P 元素峰, 证实了通过电化学氧化, PO_4^{3-} 可以被置入膜内。如图 6(B) 所示, O1s 图谱可被分解成三个在 530.0、531.4 和 532.3 eV 处的高斯峰, 分别对应于 M-O、O-H 基团和水中的氧原子^[28]。氧化前, NiCo-LDO 中仅含有非常少量的水分子, 说明层间大部分水分子在煅烧中失去; 氧化过程吸附 PO_4^{3-} 后, 水分子的含量也明显增大, 说明此时 LDO 通过“记忆效应”恢复了 LDH 结构, 水分子与 PO_4^{3-} 同时进入 LDH 的插层空间。另外, 氧化后 M-O 基团相对含量增大, O-H 基团相对含量减小, 说明 NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 的吸附可能还存在 PO_4^{3-} 与层板金属离子形成络合物, 同时释放 O-H 的配体交换过程^[27-28]。再对比图 3(b) 和图 2(c) 以及图 3(c) 和图 2(d), 氧化后层板三价金属离子增多, 即层板所带正电荷数增多, 这有利于增强静电对 PO_4^{3-} 的吸附。

综上所述, ESIX 的氧化过程, 即 PO_4^{3-} 的去除过程(如图 7 所示)应包括以下三个分过程: (i) LDO 的“记忆效应”, 通过吸附水中的 PO_4^{3-} 及水分子以恢复 LDH 结构; (ii) 层板金属离子的电化学氧化作用, 进一步增强层板对 PO_4^{3-} 的静电吸引; (iii) PO_4^{3-} 与 O-H 之间的配体交换过程。另外, 结合稳定性实验中第一循环脱附量低的结果, 可知 LDO 的“记忆效应”为不可逆过程。因此, ESIX 的还原过程, 即 PO_4^{3-} 的回收过程, 则仅包括两个分过程, 即层板金属离子被还原, 层板带电荷数减少, 静电吸附的 PO_4^{3-} 被释放; 配体交换的 PO_4^{3-} 也会重新被 O-H 取代。

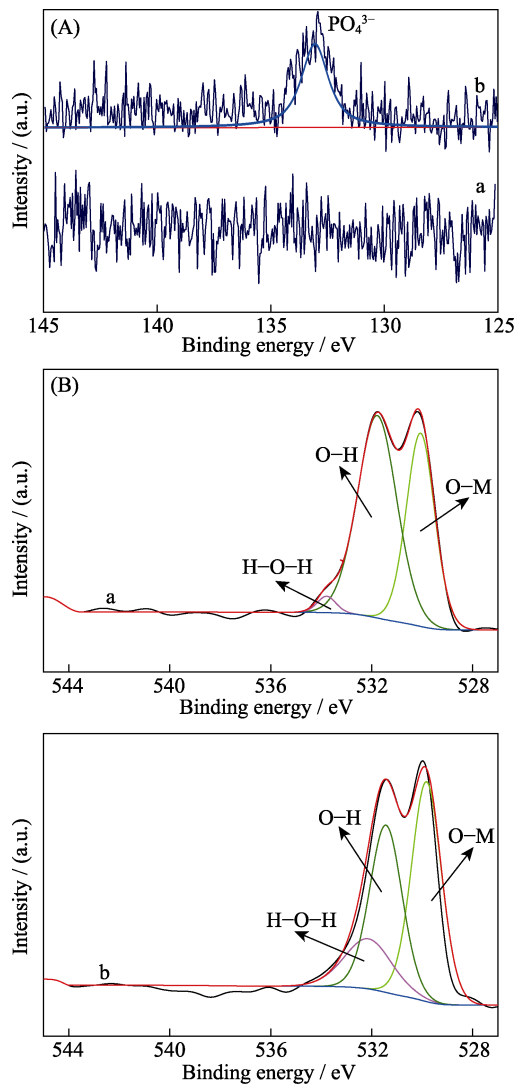


图 6 NiCo-LDO 氧化前(曲线组 a)后(曲线组 b)P2p(A)及 O1s(B)的高分辨率 XPS 图谱

Fig. 6 High resolution P2p (A) and O1s (B) spectra of NiCo-LDO before (curves a) and after (curves b) oxidation

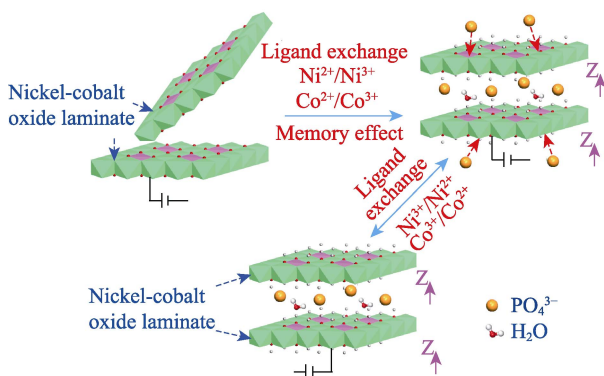


图 7 NiCo-LDO 去除/回收 PO_4^{3-} 的 ESIX 机理

Fig. 7 Illustration of the ESIX mechanism of NiCo-LDO for removal/recovery of PO_4^{3-}

3 结论

采用 UPED 在炭布上制备 NiCo-LDH, 在管式炉

中焙烧制得 NiCo-LDO, 并通过 XRD、SEM、TEM 及 XPS 等手段表征。主要结论如下:

1) 与 IX 相比, ESIX 过程具有更快的 PO_4^{3-} 吸附速率及更高的 PO_4^{3-} 吸附量, 其饱和吸附量约为 IX 的 2 倍;

2) NiCo-LDO 对 PO_4^{3-} 具有高的选择性, 且具有良好的再生性及循环稳定性, 经过 5 次循环后, 吸附量仍可达初始值的 92% 以上;

2) 结合 XPS 分析及稳定性结果表明, NiCo-LDO 分离/回收 PO_4^{3-} 的 ESIX 过程包括一个不可逆的“记忆效应”结构恢复过程和两个可逆过程, 即层板金属的可逆氧化还原及 PO_4^{3-} 与 O-H 之间的可逆配体交换。

参考文献:

- [1] WANG XIANG-XUE, YU SHU-JUN, WANG XIANG-KE. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 17–26.
- [2] WANG XIANG-XUE, LI XING, WANG JIA-QI, *et al.* Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(3): 260–270.
- [3] XIONG W, TONG J, YANG Z, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **493**: 17–23.
- [4] ZHANG XIAO-FENG, ZHANG GUAN-HUA, MENG YUE, *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue by Schiff-base cobalt modified CoCr layered double hydroxides. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(9): 974–982.
- [5] WU B, FANG L, FORTNER J D, *et al.* Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites. *Water Research*, 2017, **126**: 179–188.
- [6] TANADA S, KABAYAMA M, KAWASAKI N, *et al.* Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **257**(1): 135–140.
- [7] WU B, WAN J, ZHANG Y, *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 50–66.
- [8] MAYER B, GERRITY D, RITTMANN B, *et al.* Innovative strategies to achieve low total phosphorus concentrations in high water flows. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2013, **43**(4): 409–441.
- [9] LIU R, CHI L, WANG X, *et al.* Review of metal(hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**(4): 5269–5286.
- [10] ASHEKUZZAMAN S, JIANG J. Strategic phosphate removal/recovery by a reusable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **107**: 454–462.
- [11] XIAO JUN-QIANG, HAO XIAO-GANG. Electrochemically switched ion exchange. *Progress in Chemistry*, 2010, **22**(12): 2420–2427.
- [12] LIAO S, XUE C, WANG Y, *et al.* Simultaneous separation of iodide and cesium ions from dilute wastewater based on PPy/PTCF and NiHCF/PTCF electrodes using electrochemically switched ion exchange method. *Separation and Purification Technology*, 2015, **139**: 63–69.
- [13] JU JIAN, HAO XIAO-GANG, ZHANG ZHONG-LIN, *et al.*

- Electrochemically controlled ion separation performances of electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films in alkaline earth metal solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(6)**: 1115–1120.
- [14] DU X, ZHANG H, HAO X, *et al.* Facile preparation of ion-imprinted composite film for selective electrochemical removal of nickel (II) ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(12)**: 9543–9549.
- [15] ZHANG Q, DU X, MA X, *et al.* Facile preparation of electroactive amorphous α -ZrP/PANI hybrid film for potential-triggered adsorption of Pb^{2+} ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **289**: 91–100.
- [16] DU X, SUN X, ZHANG H, *et al.* A facile potential-induced *in-situ* ion removal trick: fabrication of high-selective ion imprinted film for trivalent yttrium ion separation. *Electrochimica Acta*, 2015, **176**: 1313–1323.
- [17] YANG Y, DU X, AN X, *et al.* Potential-induced reversible uptake/release of perchlorate from wastewater by polypyrrole@CoNi-layered double hydroxide modified electrode with proton-ligand effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **523**: 159–168.
- [18] YANG Y, DU X, ABUDULA A, *et al.* Highly efficient defluoridation using a porous MWCNT@NiMn-LDH composites based on ion transport of EDL coupled with ligand exchange mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2019, **223**: 154–161.
- [19] LI M, LIU J, XU Y, *et al.* Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: a comparative review. *Environmental Reviews*, 2016, **24(3)**: 319–332.
- [20] PANG HONG-WEI, TANG HAO, WANG JIA-QI, *et al.* Ternary layered double hydroxide supported sulfide NZVI: efficient U(VI) elimination and mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(3)**: 381–389.
- [21] SHAO M, LI Z, ZHANG R, *et al.* Hierarchical conducting polymer@clay core-shell arrays for flexible all-solid-state supercapacitor devices. *Small*, 2015, **11(29)**: 3530–3538.
- [22] YU C, ZHANG L, SHI J, *et al.* A simple template-free strategy to synthesize nanoporous manganese and nickel oxides with narrow pore size distribution, and their electrochemical properties. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18(10)**: 1544–1554.
- [23] TASKOPRU T, BAYANSAL F, ŞAHİN B, *et al.* Structural and optical properties of Co-doped NiO films prepared by SILAR method. *Philosophical Magazine*, 2015, **95(1)**: 32–40.
- [24] CHEN H, HU L, CHEN M, *et al.* Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24(7)**: 934–942.
- [25] MANIVASAKAN P, RAMASAMY P, KIM J. Use of urchin-like $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{30}\text{O}_4$ hierarchical nanostructures based on non-precious metals as bifunctional electrocatalysts for anion-exchange membrane alkaline alcohol fuel cells. *Nanoscale*, 2014, **6(16)**: 9665–9672.
- [26] SUN B, HAO X, Wang Z, *et al.* Separation of low concentration of cesium ion from wastewater by electrochemically switched ion exchange method: experimental adsorption kinetics analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **233**: 177–183.
- [27] CAI J, ZHANG Y, PAN B, *et al.* Efficient defluoridation of water using reusable nanocrystalline layered double hydroxides impregnated polystyrene anion exchanger. *Water Research*, 2016, **102**: 109–116.
- [28] GOH K, LIM T, BANAS A, *et al.* Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179(1/2/3)**: 818–827.
- [29] ZHANG G, LIU H, LIU R, *et al.* Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **335(2)**: 168–174.
- [30] YAN L, XU Y, YU H, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179(1/2/3)**: 244–250.
- [31] DRENKOVA-TUHTAN A, MANDEL K, PAULUS A, *et al.* Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water Research*, 2013, **47(15)**: 5670–5677.
- [32] SU Y, CUI H, LI Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water Research*, 2013, **47(14)**: 5018–5026.
- [33] QIU H, LIANG C, YU J, *et al.* Preferable phosphate sequestration by nano-La(III)(hydr)oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **315**: 345–354.