

# 锆基 MOFs 材料 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附性能研究

于婷<sup>1</sup>, 何辉<sup>1</sup>, 叶国安<sup>1,\*</sup>, 钱正华<sup>2</sup>, 吴小玲<sup>2</sup>, 乔延波<sup>2</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 本文采用溶剂热法合成了微孔结构的锆基金属-有机框架(MOFs)材料 Zr-CAU-24, 该材料比表面积为 1 610 m<sup>2</sup>/g。对所合成的 Zr-CAU-24 进行了热重分析(TGA)和辐照稳定性测试, 考察了接触时间、初始 pH 值等对 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 吸附性能的影响, 并探讨了 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 吸附过程的动力学和热力学。结果表明: Zr-CAU-24 具有良好的热稳定性和辐照稳定性; 准二级动力学模型为 Th(IV) 和 Ce(IV) 在 Zr-CAU-24 上的吸附过程提供了很好的解释, 即该过程为化学吸附过程; Zr-CAU-24 活性位点分布均匀, 为单层吸附; 混合金属离子溶液吸附研究发现, Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 具有吸附选择性。

**关键词:** Zr-CAU-24; Th(IV); Ce(IV); 吸附量; 辐照

中图分类号: TL33

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2020)10-1745-08

doi: 10. 7538/yzk. 2020. youxian. 0242

## Adsorption of Th(IV) and Ce(IV) on Zirconium Based Metal-organic Framework Zr-CAU-24

YU Ting<sup>1</sup>, HE Hui<sup>1</sup>, YE Guoan<sup>1,\*</sup>, QIAN Zhenghua<sup>2</sup>, WU Xiaoling<sup>2</sup>, QIAO Yanbo<sup>2</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** In this paper, zirconium based metal-organic frameworks (MOFs) Zr-CAU-24 was successfully prepared by using solvothermal method, which was one kind of zirconium based MOFs. Zr-CAU-24 has nanoporous structure with BET specific surface area of 1 610 m<sup>2</sup>/g. Thermogravimetric analysis (TGA) and irradiation stability test were conducted. Taking Zr-CAU-24 as adsorbent, the adsorption characteristics of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24 were investigated through static adsorption experiments. The effects of contact time, initial pH on Th(IV) and Ce(IV) adsorption by Zr-CAU-24 were investigated respectively, and the kinetics and thermodynamics were investigated.

收稿日期: 2020-04-10; 修回日期: 2020-06-16

基金项目: 中国原子能科学研究院院长基金资助项目; 乏燃料后处理科研专项资助项目

作者简介: 于婷(1986—), 女, 山东淄博人, 助理研究员, 博士, 核燃料循环与材料专业

\* 通信作者: 叶国安, E-mail: yeguoaan@ciae.ac.cn

网络出版时间: 2020-09-27; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20200925.1635.008.html>

The results indicate that Zr-CAU-24 has good thermal stability and irradiation stability. The quasi-second-order model provides a good explanation for the adsorption process of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24, which is a chemical adsorption process. The active site of Zr-CAU-24 is evenly distributed, and the adsorption is a single layer adsorption. Through the study of selective adsorption of mixed metal ions on Zr-CAU-24, it is found that Zr-CAU-24 has the adsorption selectivity for Th(IV) and Ce(IV).

**Key words:** Zr-CAU-24; Th(IV); Ce(IV); adsorption capacity; irradiation

金属-有机框架(MOFs)材料是一种有机-无机杂化纳米多孔材料,是由羧酸类或氮、氧多齿有机配体,通过配位键与无机金属离子通过自组装反应形成的一类立体网络结构晶体<sup>[1]</sup>。MOFs材料具有与沸石相似的孔结构,具有比表面积较大、孔隙率较高、孔道结构和孔尺寸可调、稳定性较高等特点,有些 MOFs 材料还具有不饱和金属位点等,此外因 MOFs 材料是无机组分与有机组分相结合形成的,其骨架结构还具有一定的柔韧性,这些特点使得 MOFs 材料在吸附、分离和催化等领域有一些独特的优势和应用潜力<sup>[2]</sup>。

锆基 MOFs(Zr-MOFs)材料是 MOFs 材料中的一个重要分支,因其丰富的结构类型、良好的稳定性和功能应用的多样性,被认为是最有希望实际应用的 MOFs 材料之一。Zr-MOFs 有多种类型,如 UiO(University i Oslo)系列材料<sup>[3]</sup>、PCN(Porous Coordination Network)系列材料<sup>[4-5]</sup>、NU(Northwestern University)系列材料<sup>[6-7]</sup>、DUT(Dresden University of Technology)系列材料<sup>[8]</sup>和 CAU(Christian Albrechts University)系列材料等<sup>[9-10]</sup>。其中,Zr-CAU-24 是由  $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4(H_2O)_4]$ 簇和 1,2,4,5-四(4-羧基苯基)苯(H<sub>4</sub>TCPB)配体配位形成的一种孔道窗口小、结构稳定的 MOFs 材料<sup>[9]</sup>。目前,UiO-66 及其衍生物已用于对 Th(IV)、U(VI)吸附研究<sup>[10-12]</sup>,但作为同样具有微孔结构的 Zr-CAU-24 材料,除具有荧光性能外,其余性能还未见报道。本文采用溶剂热法合成 Zr-CAU-24 材料,并采用该 MOFs 材料对 Th(IV)和 Ce(IV)进行吸附研究,其中 Ce(IV)作为 Pu(IV)的模拟物(二者具有相同的电荷数以及相近的离子半径),探究 Zr-CAU-24 在金属离子吸附分离方面的应用潜力,为后续开展 Zr-CAU-24 对

Pu(IV)以及 Am(III)等离子的吸附性能研究提供实验基础和理论依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

水合硝酸氧锆( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , 98%)、三氟乙酸( $CF_3COOH$ , 分析纯)、无水乙醇( $CH_3CH_2OH$ , 分析纯)、二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)、正己烷( $CH_3(CH_2)_4CH_3$ , 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;1,2,4,5-四(4-羧基苯基)苯(H<sub>4</sub>TCPB, 98%),吉林中科研伸科技有限公司;硝酸铯( $CsNO_3$ )、硝酸锶( $Sr(NO_3)_2$ )、硝酸钴( $Co(NO_3)_2$ ),分析纯,成都格雷西亚化学技术有限公司;水合硝酸钍( $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ )、硝酸铈铵( $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ ),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,自制。

Bruker Advance D8 型粉末 X 射线衍射(PXRD)仪,德国 Bruker 公司;Netsch STA-449C 型热重分析(TGA)仪,德国 NETSCHZ 公司;ASAP-2020 型超细粉体容量吸附仪(BET, N<sub>2</sub>, He 纯度 > 99.999%),美国麦克公司;Thermo X 型电感耦合等离子质谱(ICP-MS)仪,美国赛默飞公司;Merlin Compact 型扫描电子显微镜(SEM+EDS),德国卡尔·蔡司股份公司。

### 1.2 Zr-CAU-24 制备、辐照及表征

将 22.3 mg(0.04 mmol) H<sub>4</sub>TCPB 和 9.25 mg(0.04 mmol)  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  溶解于 3 mL DMF 中,另加入 40~50 μL 三氟乙酸,将混合物密封于聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,将反应釜加热至 100 °C 并在烘箱中保持 12 h。反应结束后,冷却至室温得到白色粉末晶体,基于 H<sub>4</sub>TCPB 的产率为 60%。

对白色粉末晶体进行活化处理,将晶体在

正己烷中浸泡 6 h,以置换其中的 DMF 溶剂,随后在石英玻璃管中、100 °C 下抽真空(10~2 kPa)条件下加热 6 h,去除晶体中残存的正己烷,所得产品即为 Zr-CAU-24。

使用  $3.7 \times 10^{15}$  Bq 的  $^{60}\text{Co}$  源分别以 0.5 kGy/h 和 2 kGy/h 的剂量率对合成的 Zr-CAU-24 照射 24 h。

采用 BET、SEM、PXRD、TGA 对制备的 Zr-CAU-24 进行表征,采用 PXRD 对辐照后的 Zr-CAU-24 进行表征。

### 1.3 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附

称取适量  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  分别配制所需浓度的 Th(IV) 溶液和 Ce(IV) 溶液,用可忽略体积的 1 mol/L NaOH 或 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液调节溶液的 pH 值后,加入 2 mg 辐照前后的 Zr-CAU-24,30 °C 下在 28 kHz 的超声波振荡器中进行吸附实验。吸附结束后对混合物进行离心分离(转速 14 000 r/min、时间 3 min),使用 5 mL 带过滤头的一次性注射器取上清液进行样品浓度分析。

配制离子浓度均分别约为 100 mg/L 的 Th(IV)、Ce(IV)、Cs(I)、Sr(II)、Co(II) 的混合溶液,取 1 mL 用 1 mg 的 Zr-CAU-24 对其进行吸附,其他条件同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

Zr-CAU-24 晶体属于六方晶系,晶胞参数为  $a=2.014\ 13\ \text{nm}$ ,  $b=3.489\ 2\ \text{nm}$ ,  $c=1.119\ 392\ \text{nm}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,晶体包含八面体和四面体 2 种孔笼结构,孔笼尺寸分别为  $0.53\ \text{nm} \times 1.05\ \text{nm}$  和  $0.24\ \text{nm} \times 0.35\ \text{nm}$ <sup>[9]</sup>。由 CCDC 数据库得到 Zr-CAU-24 的空间结构,如图 1 所示。实验制备的 Zr-CAU-24 是粉晶颗粒,晶体尺寸小于

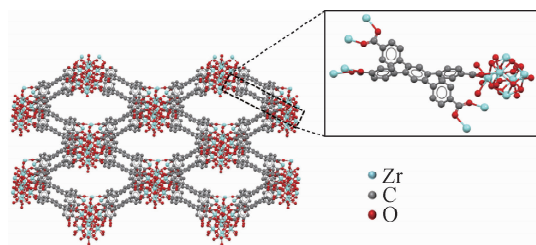


图 1 Zr-CAU-24 的结构示意图

Fig. 1 Spatial structure of Zr-CAU-24

1  $\mu\text{m}$ ,其 SEM 图像示于图 2。通过  $\text{N}_2$  和 He 吸附-脱附等温线测得 Zr-CAU-24 的 BET 比表面积为  $1\ 610\ \text{m}^2/\text{g}$ ,其孔径分布示于图 3。由图 3 可见,Zr-CAU-24 的孔径主要分布在 0.73~1.087 nm 范围内,证明所制备的 Zr-CAU-24 为一种微孔纳米材料。

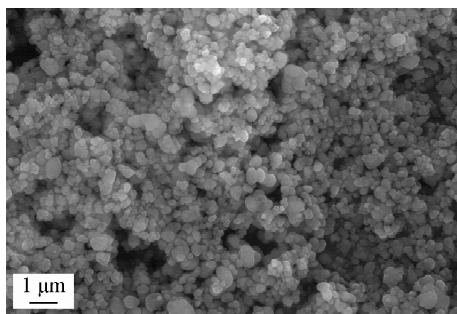


图 2 Zr-CAU-24 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of Zr-CAU-24

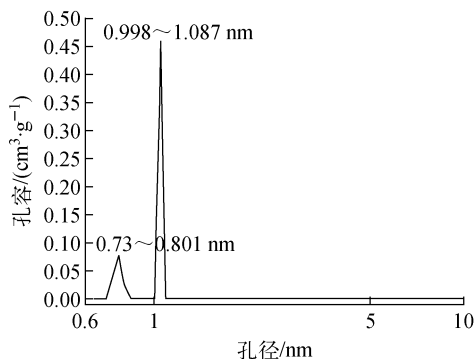


图 3 Zr-CAU-24 孔径分布

Fig. 3 Pore-size distribution of Zr-CAU-24

Zr-CAU-24 的 PXRD 测试结果示于图 4。由图 4 可见,本文所制备的 Zr-CAU-24 与 CCDC 晶体数据库中 Zr-CAU-24 模拟晶体的一致,表明实验制备的 Zr-CAU-24 纯度较高,可用于后续实验研究。

在氩气气氛下,采用 TGA 考察 Zr-CAU-24 的热稳定性,测试温度范围为 25~900 °C,升温速率为 10 °C/min,结果示于图 5。由图 5 可见,190 °C 下,Zr-CAU-24 的失重为 7.5%,这可能是正己烷、水等低沸点溶剂蒸发造成的质量损失;190~350 °C 时,因 DMF 等高沸点溶剂的蒸发损失,产品的质量下降了 10.1%;800 °C 时 Zr-CAU-24 彻底崩塌分解,最终产物

为  $ZrO_2$ 。TGA 分析说明制得的 Zr-CAU-24 具有良好的热稳定性。

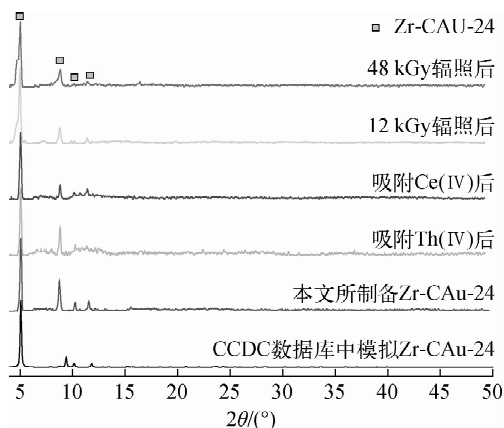


图4 Zr-CAU-24的PXRD谱

Fig. 4 PXRD pattern of Zr-CAU-24

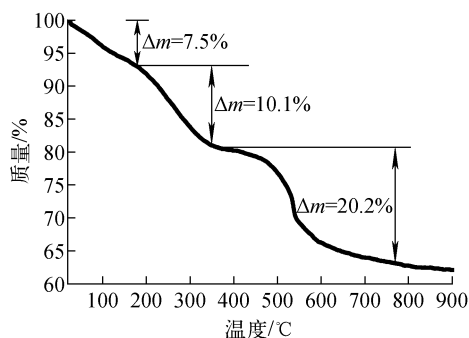


图5 Zr-CAU-24的TGA曲线

Fig. 5 TGA curve of Zr-CAU-24

## 2.2 吸附性能

### 1) 初始 pH 值的影响

MOFs 材料的比表面积大,对金属离子的吸附速率快<sup>[12-13]</sup>,为确保 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附达到吸附平衡,设定吸附时间为 4 h,在 Th(IV) 和 Ce(IV) 初始浓度均为 200 mg/L、30 °C 下,考察溶液初始 pH 值 (pH=1~5) 对吸附的影响,结果示于图 6。由图 6 可知,Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的平衡吸附容量( $q_e$ )首先随初始 pH 值的升高而增加,达到极值后逐渐降低。初始 pH=3 时,Zr-CAU-24 对 Th(IV) 的吸附效果最佳,平衡吸附容量可达  $(190.66 \pm 6.06)$  mg/g; 初始 pH=2 时,Zr-CAU-24 对 Ce(IV) 的吸附效果最佳,平衡吸附容量可达  $(213.37 \pm 2.87)$  mg/g。

分析其原因如下:溶液酸度较高时,Th(IV) 或 Ce(IV) 会和  $NO_3^-$  配合,随着溶液酸度的降低,Th(IV) 或 Ce(IV) 和  $NO_3^-$  的配合效应逐渐减弱,且吸附剂的脱质子效应增加,导致 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的平衡吸附容量增加。Th(IV) 和 Ce(IV) 的离子电荷高、离子半径小,随着溶液初始 pH 值的增加(大于 3.5 时),其水解聚合作用逐渐增大,生成半径更大的含羟基胶体团簇,如  $M(OH)_2^{2+}$ 、 $M_2(OH)_2^{6+}$ 、 $M(OH)_4$  等(M 为 Th 或 Ce),溶液中游离金属离子浓度降低<sup>[14-15]</sup>。Zr-CAU-24 是一种微孔材料,难以吸附这些胶体团簇,因此随着溶液初始 pH 值的进一步增大,Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的平衡吸附容量逐渐降低。

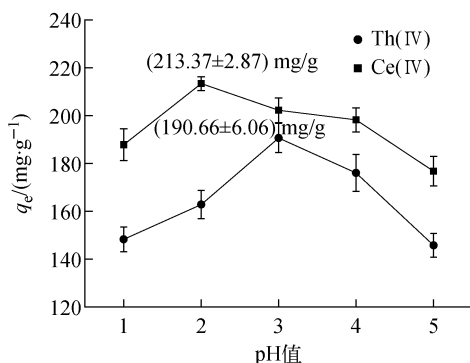


图6 初始 pH 值对吸附的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on adsorption

### 2) 吸附动力学

Th(IV) 和 Ce(IV) 在较高 pH 值下会发生水解聚合,因此选择溶液初始 pH=2 进行吸附动力学研究。Th(IV) 和 Ce(IV) 初始浓度为 200 mg/L、温度为 30 °C、初始 pH=2 下,时间对吸附的影响如图 7 所示。由图 7 可见,Zr-CAU-24 对 Ce(IV) 的吸附在 20 min 即可达到平衡,对 Th(IV) 的吸附在前 20 min 较快,约 60 min 达到平衡。相同 pH 值条件下,Th(IV) 相对于 Ce(IV) 更易与  $NO_3^-$  配合,因此 Th(IV) 被 Zr-CAU-24 吸附前需要一定时间与  $NO_3^-$  解离;且 Ce(IV) 的离子半径小于 Th(IV),更易被 Zr-CAU-24 的孔笼吸附。吸附 Ce(IV) 和 Th(IV) 后 Zr-CAU-24 的 PXRD 谱如图 4 所示。由图 4 可见,晶体的特征峰依然存在,表明 Zr-CAU-24 在吸附 Th(IV) 或 Ce(IV) 后依然保持了原始结构。

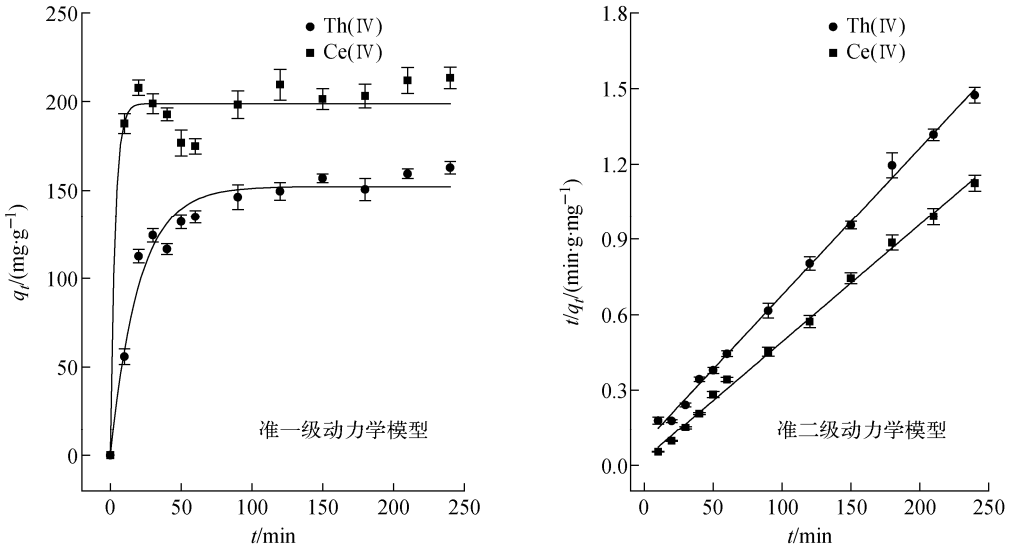


图7 Th(IV)和Ce(IV)在Zr-CAU-24上的吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption kinetics curve of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24

为更好地理解吸附机制,本文采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来评估吸附过程<sup>[15]</sup>。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{L}{q_e} \quad (2)$$

其中: $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量, $\text{mg/g}$ ; $k_1$ 为准一级动力学模型吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ; $k_2$ 为准二级

动力学模型吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

使用这两个模型对不同时间测得的Zr-CAU-24对Th(IV)和Ce(IV)的吸附量进行拟合,拟合参数列于表1。由表1可见,准二级动力学模型的相关系数 $R^2 > 0.99$ ,Th(IV)和Ce(IV)的平衡吸附容量分别为 $170.5 \text{ mg/g}$ 和 $214.4 \text{ mg/g}$ ,与实验结果 $162.81 \text{ mg/g}$ 和 $213.37 \text{ mg/g}$ 接近。准二级动力学模型的拟合结果优于准一级动力学模型,由此可知,Zr-CAU-24对Th(IV)和Ce(IV)的吸附过程为化学吸附<sup>[15]</sup>。

表1 两种动力学模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for two dynamic model

核素	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
Th(IV)	152.2	0.049	0.962	170.5	$3.79 \times 10^{-4}$	0.997
Ce(IV)	199.0	0.296	0.951	214.4	$8.46 \times 10^{-4}$	0.996

### 3) 吸附等温线和热力学

在温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、初始 $\text{pH}=2$ 、反应时间 $4 \text{ h}$ 、Th(IV)和Ce(IV)初始浓度 $6 \sim 600 \text{ mg/L}$ 条件下,Zr-CAU-24对Th(IV)和Ce(IV)的吸附等温线示于图8。由图8可知,较高的Th(IV)和Ce(IV)初始浓度为离子转移提供了较大的驱动力,使得Zr-CAU-24对Th(IV)和Ce(IV)的平衡吸附容量随离子初始浓度的增加而增

加。为确定可能的吸附机理,使用Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型<sup>[15-16]</sup>拟合实验数据。

Langmuir等温吸附模型:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_1} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3)$$

Freundlich等温吸附模型:

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

其中:  $c_e$  为 Th(IV) 和 Ce(IV) 的平衡浓度, mg/L;

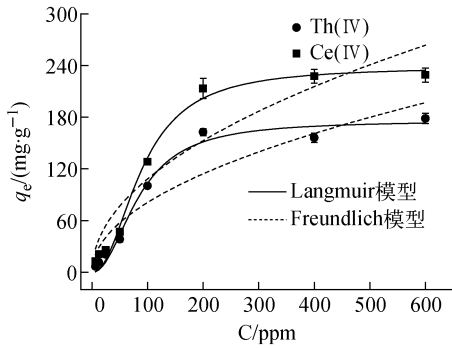


图 8 Th(IV) 和 Ce(IV) 在 Zr-CAU-24 上的吸附等温线  
Fig. 8 Adsorption isotherm of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24

$q_m$  为饱和吸附量, mg/g;  $k_1$  (L/mg) 和  $k_f$  (mg/g) 分别为 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型的平衡常数;  $n$  为 Freundlich 模型吸附常数,  $n=2\sim 10$  时吸附反应易进行, 而  $n<0.5$  时, 吸附较困难<sup>[15-16]</sup>。对图 8 中的实验数据(图 8 中的实线)进行拟合, 拟合参数列于表 2, 拟合曲线示于图 8(图 8 中的虚线)。由表 2 可见, Langmuir 模型( $R^2>0.97$ )较 Freundlich 模型( $R^2<0.90$ )有更高的拟合相关系数, 表明 Zr-CAU-24 的活性位点分布均匀, 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 为单层吸附。Langmuir 模型计算得到的 Th(IV) 和 Ce(IV) 的饱和吸附量分别为 175.8 mg/g 和 238.3 mg/g, 与实验值 178.52 mg/g 和 228.96 mg/g 相近。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters for Langmuir and Freundlich isothermal adsorption model

核素	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$k_f/(mg \cdot g^{-1})$	$n$	$R^2$
Th(IV)	175.8	8.36E-5	0.979	8.29	2.019	0.866
Ce(IV)	238.3	6.89E-5	0.983	11.04	2.016	0.868

使用 D-R 等温吸附模型<sup>[17]</sup>(式(5)~(7))对吸附过程进行评估, 确定吸附过程是物理吸附还是化学吸附。

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

其中:  $q_m$  为饱和吸附量, mol/g;  $\beta$  为与吸附平均自由能相关的活度系数;  $\epsilon$  为吸附势能;  $R$  为气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为吸附温度, K;  $E$  为可提供吸附机理信息的吸附能, kJ/mol。  $E=8\sim 16$  kJ/mol 时, 吸附过程为化学吸附,  $E<8$  kJ/mol 时, 吸附过程为物理吸附<sup>[16]</sup>。

式(6)的拟合结果示于图 9, 最终拟合得到的 Ce(IV) 和 Th(IV) 的吸附能  $E$  分别为 8.33 kJ/mol 和 8.22 kJ/mol, 由此推测 Ce(IV) 和 Th(IV) 在 Zr-CAU-24 上的吸附过程为化学吸附<sup>[17]</sup>。

#### 4) 共存离子的影响

30 °C 时, 采用 Zr-CAU-24 对含有 Th(IV)、Ce(IV)、Cs(I)、Sr(II)、Co(II) 的混合溶液

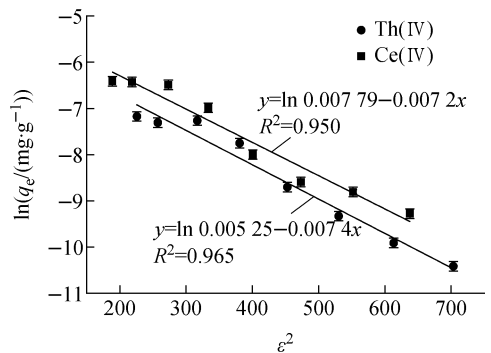


图 9 Th(IV) 和 Ce(IV) 在 Zr-CAU-24 上的 D-R 吸附等温线

Fig. 9 D-R adsorption isotherm of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24

(初始 pH=2) 吸附 4 h, 各离子的平衡吸附容量如图 10 所示, Zr-CAU-24 吸附前后的 EDS 分析如图 11 所示。由图 10、11 可看出, Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的平衡吸附容量明显大于 Co(II)、Sr(II) 和 Cs(I), 说明离子的电荷密度越高、半径越小, 在 Zr-CAU-24 上的吸附能力越强。一方面电荷密度高的离子更

易与 Zr-CAU-24 的活性位点反应, 促进化学吸附的进程; 另一方面半径较小的离子易进入 Zr-

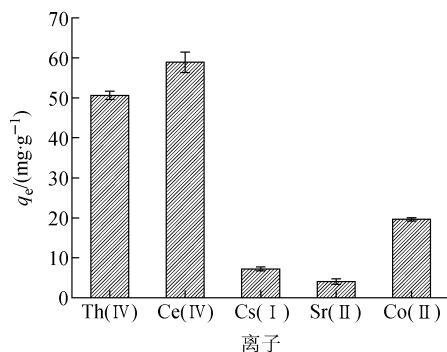


图 10 Zr-CAU-24 对不同金属离子的选择性吸附

Fig. 10 Selective adsorption of different metal ions by Zr-CAU-24

CAU-24 的孔笼并被吸附, 因此 Zr-CAU-24 是一种选择性吸附 Th(IV) 和 Ce(IV) 的潜在材料。

#### 5) 辐照对 Zr-CAU-24 吸附性能的影响

辐照后 Zr-CAU-24 的 PXRD 谱如图 4 所示。由图 4 可见, 晶体的特征峰较为明显, 表明 Zr-CAU-24 有较好的辐照稳定性。

30 °C 时, 采用辐照后的 Zr-CAU-24 对初始 pH=2、初始浓度为 200 mg/L 的 Th(IV) 溶液或 Ce(IV) 溶液吸附 4 h, 结果列于表 3。由表 3 可见, 辐照后的 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的平衡吸附容量达  $(135.67 \pm 5.87)$  mg/g 和  $(165.12 \pm 4.72)$  mg/g, 与辐照前的平衡吸附容量相比略有下降, 表明辐照使 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附能力有所下降。

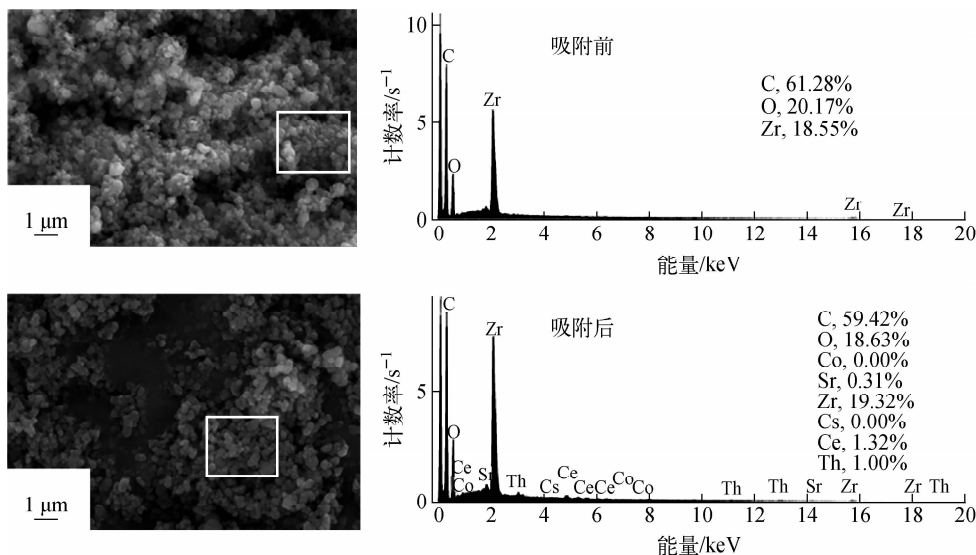


图 11 选择性吸附前后 Zr-CAU-24 的 EDS 分析结果

Fig. 11 EDS results of Zr-CAU-24 before and after selective adsorption

表 3 辐照前后 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附

Table 3 Adsorption of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24 before and after irradiation

辐照剂量/ kGy	Th(IV)		Ce(IV)	
	平衡吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )	吸附率/%	平衡吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )	吸附率/%
0	162.81±5.97	56.08±2.06	213.37±2.87	77.96±1.05
12	168.11±4.39	57.91±1.51	179.12±6.48	71.42±2.58
48	135.67±5.87	46.73±2.02	165.12±4.72	69.75±1.99

### 3 结论

本文制备了锆基 MOF 材料 Zr-CAU-24, 并研究了其对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附性能,

得到如下结论:

1) Zr-CAU-24 具有微孔结构, 孔径范围为 0.73~1.087 nm, BET 比表面积为 1 610 m<sup>2</sup>/g,

且具有良好的热稳定性和辐照稳定性。

2) Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 的吸附效果明显, 平衡吸附容量分别为  $(162.81 \pm 5.97)$  mg/g 和  $(213.37 \pm 2.87)$  mg/g; 吸附动力学和热力学研究表明, Zr-CAU-24 活性位点分布均匀, Th(IV) 和 Ce(IV) 在 Zr-CAU-24 上的吸附为单层化学吸附。

3) 通过吸附多种金属离子共存的混合溶液, 发现 Zr-CAU-24 对 Th(IV) 和 Ce(IV) 有良好的选择吸附性, 具有在复杂溶液体系中吸附四价锕系元素的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] 陈小明, 张杰鹏. 金属-有机框架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [2] 仲崇立, 刘大欢, 阳庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [3] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13 850-13 851.
- [4] FENG D, CHUNG W C, WEI Z, et al. Construction of ultrastable porphyrin Zr metal-organic frameworks through linker elimination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 17 105-17 110.
- [5] YUAN S, CHEN Y P, QIN J S, et al. Linker installation: Engineering pore environment with precisely placed functionalities in zirconium MOFs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8 912-8 919.
- [6] MONDLOCH J E, BURY W, FAIREN-JIMENEZ D, et al. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10 294-10 297.
- [7] DERIA P, MONDLOCH J E, TYLIANAKIS E, et al. Perfluoroalkane functionalization of NU-1000 via solvent-assisted ligand incorporation: Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption studies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 16 801-16 804.
- [8] BON V, SENKOVSKA I, BABURIN I A, et al. Zr- and Hf-based metal-organic frameworks: Tracking down the polymorphism[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(3): 1 231-1 237.
- [9] LAMMERT M, REINSCH H, MURRAY C A, et al. Synthesis and structure of Zr(IV)- and Ce(IV)-based CAU-24 with 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45: 18 822-18 826.
- [10] CARBONI M, ABNEY C W, LIU S, et al. Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction[J]. *Chemical Science*, 2013, 4: 2 396-2 402.
- [11] LUO B C, YUAN L Y, CHAI Z F, et al. U(VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative[J]. *Journal of Radioanalytic and Nuclear Chemistry*, 2016, 307: 269-276.
- [12] ZHANG N, YUAN L Y, GUO W L, et al. Extending the use of highly porous and functionalized MOFs to Th(IV) capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 25 216-25 224.
- [13] WANG L L, LUO F, DANG L L, et al. Ultrafast high-performance extraction of uranium from seawater without pretreatment using an acylamide- and carboxyl-functionalized metal-organic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 13 724-13 730.
- [14] DREISCHARF A C, LAMMERT M, STOCK N, et al. Green synthesis of Zr-CAU-28: Structure and properties of the first Zr-MOF based on 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(4): 2 270-2 277.
- [15] 罗兰多 M A, 罗克-马勒布. 纳米多孔材料内的吸附与扩散[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.
- [16] LI Haichao, CAO Xinyu, ZHANG Chuang, et al. Enhanced adsorptive removal of anionic and cationic dyes from single or mixed dye solutions using MOF PCN-222[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 16 273-16 281.
- [17] ÜNLÜ N, ERSOZ M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2): 272-280.