



## 新型功能材料 MIL-125-NH-PO 的制备 及其对铀酰离子的吸附性能

任政<sup>1</sup>, 张思秦<sup>1</sup>, 舒炀臻<sup>1</sup>, 付锡彪<sup>2</sup>, 彭国文<sup>1,3</sup>

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 衡阳 421001;

2. 南华大学 化学化工学院, 衡阳 421001;

3. 南华大学 湖南省铀尾矿库退役治理工程技术研究中心, 衡阳 421001)

**摘要:** 采用溶剂热法以二苯基次膦酰氯作为取代基合成了一种新型功能金属有机骨架材料 MIL-125-NH-PO, 并通过扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)和X射线能谱分析(EDS)对材料进行表征, 探究不同的初始条件下 MIL-125-NH-PO 对铀酰离子吸附性能的影响。结果表明, 在 pH=5、 $t=300$  min、 $T=298$  K、 $c_e=40$  mg/L 的条件下吸附量最高可达到 415.05 mg/g, 吸附过程自发放热熵减, 符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型, 吸附性能较好。且在有多种共存离子的情况下, MIL-125-NH-PO 对铀酰离子依旧有良好的选择吸附性, 表明 MIL-125-NH-PO 是一种潜在的铀吸附剂。

**关键词:** MOFs; 铀酰离子; 功能化; 吸附

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3406-13

中图分类号: X703

文献标志码: A

**引文格式:** 任政, 张思秦, 舒炀臻, 等. 新型功能材料 MIL-125-NH-PO 的制备及其对铀酰离子的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3406–3418. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42857

REN Zheng, ZHANG Si-qin, SHU Yang-zhen, et al. Preparation of new function material MIL-125-NH-PO and its adsorption capability for U(VI)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3406–3418. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42857

铀是国家的重要战略资源, 作为最重要的天然核燃料, 近年来随着核工业的飞速发展产生了大量的含铀废水<sup>[1-2]</sup>。铀酰离子是铀在水介质中最稳定、溶解性最好的一种离子形式, 它可以通过生态循环进入地表水系统, 其化学毒性和放射性往往会对人体和环境造成不可逆的伤害<sup>[3-4]</sup>。因此, 加强对含铀废水的分离富集, 对于缓解我国铀资源的供需矛盾及保护生态环境具有十分重要的意义<sup>[5-8]</sup>。

吸附法因具有简单高效、成本低、吸附效果优

异等优点, 被广泛用于重金属和放射性核素的分离富集。金属有机骨架化合物 (Metal-organic frameworks, 简称 MOFs), 它是一种以金属离子或金属团簇为中心, 有机配体为桥连的一类晶态多孔材料<sup>[9-10]</sup>。近年来, 金属有机骨架化合物一直是功能配合物材料的前沿热点, 由于其合成简单、热稳定性好、孔道结构多样且有机基团可根据需求变换, 使其在现代材料研究领域呈现出巨大的发展前

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ6050); 衡阳市科技计划项目(202002042158); 湖南省普惠性政策与创新环境建设计划科普专题项目(2021ZK4253)

收稿日期: 2021-12-30; 修订日期: 2022-03-08

通信作者: 彭国文, 教授, 博士; 电话: 15874720055; E-mail: pgwnh78@163.com

景和诱人的发展潜力<sup>[11-13]</sup>。

目前, MOFs 的研究热点主要集中在合成新型的金属有机骨架化合物, 探索新的配合物骨架, 在 MOFs 骨架上接枝新的化学基团, 拓展其应用领域<sup>[14-15]</sup>。魏媛媛等<sup>[16]</sup>以惰性气氛碳化和磷酸化改性制备磷酸化 MOF 衍生碳基材料 PC-808-PO<sub>4</sub>, 在最佳条件下吸附铈酰离子容量可达 391.54 mg/g。BAI 等<sup>[17]</sup>通过乙二胺改性 MIL-101-NH<sub>2</sub> 得到 MIL-101-ED 吸附铈酰离子, 在 pH=5.5 时具有 200 mg/g 的吸附容量。范经伦等<sup>[18]</sup>利用水热法合成了 MIL-53 和氨基功能化的 MIL-53-NH<sub>2</sub>, 通过实验证明了氨基功能化可以有效提高 MIL-53 的铈吸附性能。

但是, 同时具备高选择性和高吸附容量的 MOFs 相关报道还较为少见。根据文献报道, 磷氧基团可以作为核废料中锕系元素的配体<sup>[19-20]</sup>。如果将磷氧基团接枝到 MIL-125-NH<sub>2</sub> 上, 结合两者的优势, 使氨基和磷氧基协同螯合铈酰离子来提高其对铈酰离子的选择分离性能, 有效提高材料的吸附量。因此, 本文设计采用溶剂热法合成磷酸酯功能化的 MIL-125-NH-PO, 并用 SEM、FT-IR、XRD、

TGA 和 EDS 对其进行表征, 考察了不同条件下 MIL-125-NH-PO 对铈酰离子的吸附性能, 以寻求一种高效率、高选择性的铈酰离子吸附剂。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂与仪器

钛酸四异丙酯(TTIP)、2, 5-二氨基对苯二甲酸(NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、二苯次磷酰氯(Ph<sub>2</sub>POCl)、乙腈(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N)、三乙胺(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、偶氮胂 III(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>AS<sub>2</sub>N)、乙酸(CH<sub>3</sub>COOH)、乙酸钠(CH<sub>3</sub>COONa)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯。

RCT basic 型磁力搅拌器; TG16-WS 型台式高速离心; HNY-200B 智能恒温培养振荡器; SY-PPTFG-012 PP 通风柜; DFY-1800 恒温反应柜; SHZ-D(III)循环水式真空泵; UV-2600 型紫外-可见分光光度计; AL104 电子天平; Phs-3C 型精密 pH 计; WGL-125B 型电热鼓风干燥箱。

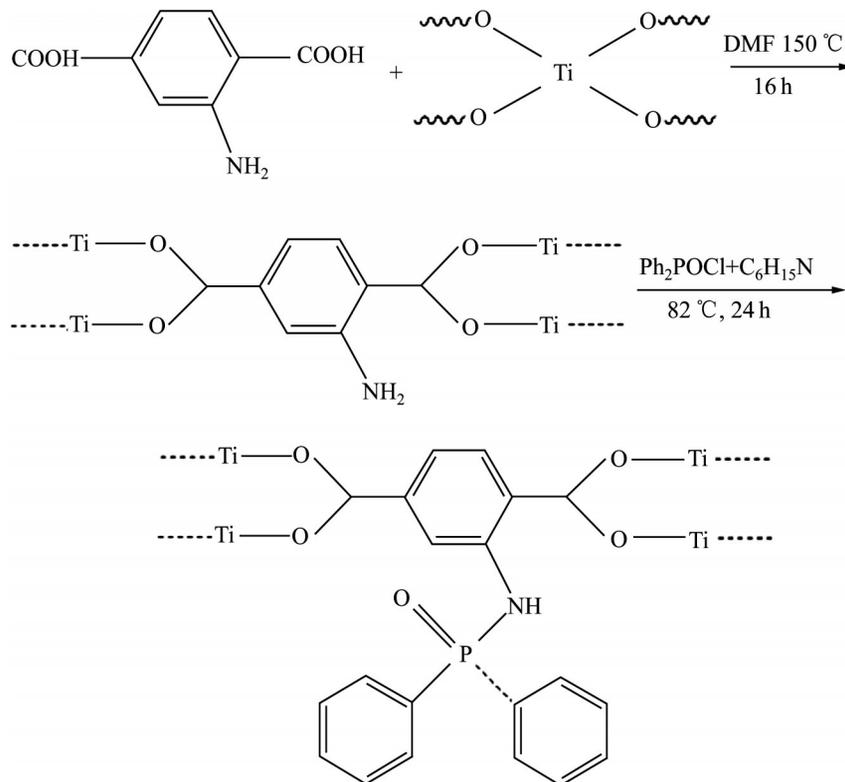


图 1 MIL-125-NH-PO 的合成路线图

Fig. 1 Synthesis routes of MIL-125-NH-PO

## 1.2 材料的合成

### 1.2.1 MIL-125-NH<sub>2</sub>的制备

根据文献[21]中报道的方法, 制备 MIL-125-NH<sub>2</sub>, 称取 1.35 g 2-氨基对苯二甲酸(NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC) 和 1.3 mL 钛酸四丁酯(TTIP), 溶解于 15 mL 甲醇(CH<sub>3</sub>OH)和 35 mL N, N-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶液中, 在室温下磁力搅拌 30 min, 转移到聚四氟乙烯反应釜内衬中, 缓慢加热至 150 °C 保持 16 h, 冷却至室温后过滤, 并用甲醇洗涤 2~3 次, 最后在 60 °C 真空干燥箱中干燥 10 h, 得淡黄色粉末即为 MIL-125-NH<sub>2</sub>。

### 1.2.2 MIL-125-NH-PO的制备

按照 KAPTEIJN 等<sup>[22-23]</sup>的文献方法进行了合成, 称取 500 mg MIL-125-NH<sub>2</sub> 置于三口烧瓶中, 冰浴冷却至 0 °C, 加入 2 mL 二苯基次膦酰氯(Ph<sub>2</sub>POCl), 继续冰浴搅拌 30 min, 加入 20 mL 乙腈(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N), 室温搅拌 24 h, 再次冷却至 0 °C, 加入 3.36 mL 三乙胺, 82 °C 下磁力搅拌 24 h, 冷却至室温后过滤, 并用乙腈洗涤 3 次, 最后在 100 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到橘黄色粉末即为 MIL-125-NH-PO。

## 1.3 吸附实验

为测试材料对铈酰离子的吸附性能, 制备 1.0 g/L 的铈标准溶液, 实验中使用的铈溶液是将配制好的铈标准溶液逐步稀释得到的。通过滴加稀 HNO<sub>3</sub> 和稀 NaOH 调节其 pH 值, 将一定量的材料添加到上述铈溶液中, 在恒温摇床中 298 K、180 r/min 振荡一定时间, 取出后等待 10 min, 取上清液用 0.22 μm 滤头过滤后取 1 mL 至 10 mL 试管内, 再在试管内加入 1 mL 0.05% 的偶氮胂 III 溶液, 用乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4)定容, 摇匀后等待 10 min, 使用紫外-可见分光光度计在波长 652 nm 处测定其吸光度, 确定铈酰离子浓度, 并用下式计算其吸附容量:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $c_0$  为铈初始质量浓度, mg/L;  $c_t$  为平衡状态下铈酰离子的质量浓度, mg/L;  $q_t$  为吸附量, mg/g;  $V$  为铈溶液体积, L;  $m$  为吸附剂添加量, mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

#### 2.1.1 SEM分析

MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 的 SEM 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, MIL-125-NH<sub>2</sub> 呈不规则的圆片状, 粒子大小不一, 这与文献[24]报道的结果相同, 证明成功合成了 MIL-125-NH<sub>2</sub>。改性后的 MIL-125-NH-PO 仍为圆片状结构, 表明功能化并未破坏 MIL-125-NH<sub>2</sub> 的内部结构, 但 MIL-125-NH-PO 表面有许多细小颗粒, 表面更加粗糙, 为吸附提供了更多的吸附位点, 利于吸附过程的进行。

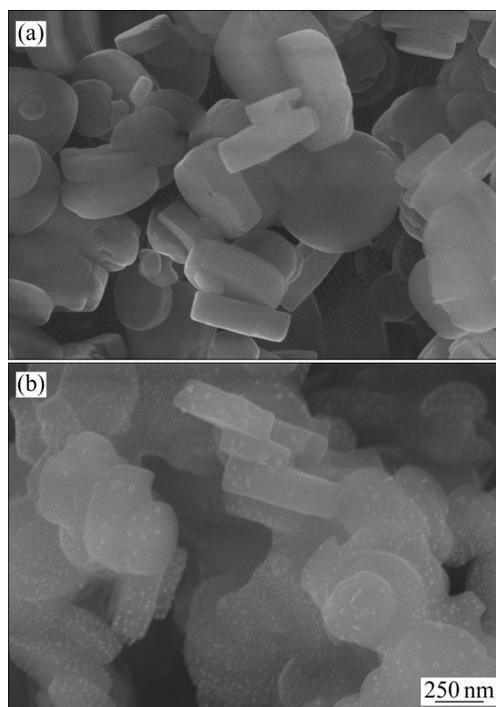


图2 MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO的SEM像  
Fig. 2 SEM images of MIL-125-NH<sub>2</sub>(a) and MIL-125-NH-PO(b)

#### 2.1.2 XRD分析

图3所示为MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO的XRD谱。由图3可知, 所制备的MIL-125-NH<sub>2</sub>材料与已发表合成MIL-125-NH<sub>2</sub>文献[25]中的X射线衍射谱线的峰位置、峰相对强度以及峰形相一致。表明实验成功合成了MIL-125-NH<sub>2</sub>材料。对于功能化后的MIL-125-NH-PO, 其峰型和衍射峰位置与MIL-125-NH<sub>2</sub>相似, 说明功能化后并没有改变

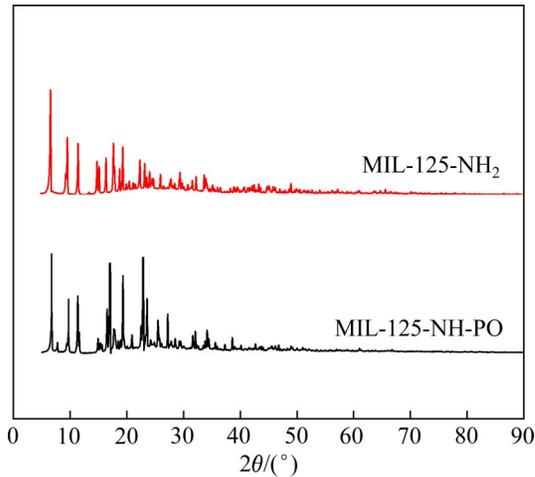


图 3 MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO的XRD谱

Fig. 3 XRD spectra of MIL-125-NH<sub>2</sub> and MIL-125-NH-PO

MIL-125-NH<sub>2</sub>的晶格结构。

### 2.1.3 FT-IR 分析

MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO的FT-IR谱表征如图4所示,由图4可以看出,在3444.24 cm<sup>-1</sup>和3356.49 cm<sup>-1</sup>处出现了一NH<sub>2</sub>的伸缩振动峰<sup>[26]</sup>,在1658.66~1388.01 cm<sup>-1</sup>出现了苯环上—C=C及与苯环相连的—C=O吸收峰<sup>[27]</sup>,在1535.82~1437.19 cm<sup>-1</sup>处出现了Ti配位结构—COOH的伸缩振动区谱带<sup>[28]</sup>,在771.28 cm<sup>-1</sup>处出现了O—Ti—O的吸收峰<sup>[29]</sup>。MIL-125-NH-PO仍然保持了改性前的特征吸收峰,但峰的位置发生了位移,从MIL-125-NH-PO吸附前后的对比谱图可以看出,MIL-125-NH-PO除了含有与MIL-125-NH<sub>2</sub>相似的吸收谱带外,

在1131.45~959.89 cm<sup>-1</sup>处出现一宽峰,是磷酸基团中P=O和P—O的伸缩振动峰,表明磷酸基团成功引入材料<sup>[30]</sup>。吸附前后MIL-125-NH-PO中除了P=O的峰位发生变化,其余化学键峰位和强度都没有明显变化,因此在MIL-125-NH-PO铈吸附过程中主要由P=O键与铈酰离子之间产生化学吸附作用。吸附后,MIL-125-NH-PO在963.69 cm<sup>-1</sup>附近出现了U=O的伸缩振动峰,表明MIL-125-NH-PO吸附了铈酰离子。

### 2.1.4 热重分析

图5所示为MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO的TGA谱。由图5可知,MIL-125-NH<sub>2</sub>在40~160 °C温度区间质量开始减少,这是由于材料中残留的水和N,N-二甲基甲酰胺分解导致的,MIL-125-NH-PO发生这一过程是在40~210 °C温度区间;MIL-125-NH<sub>2</sub>在160~350 °C温度区间质量迅速下降,这是因为材料中未反应的配体脱附导致的<sup>[31]</sup>,而MIL-125-NH-PO在430 °C时才完成配体脱附过程;MIL-125-NH<sub>2</sub>在350~550 °C质量迅速减少,这是由于材料经高温加热后金属配位键断裂,骨架结构逐渐坍塌分解导致的<sup>[32]</sup>,MIL-125-NH-PO发生这一过程的温度区间为430~650 °C;由此说明MIL-125-NH-PO的热稳定性较MIL-125-NH<sub>2</sub>好;MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO分别在550 °C和650 °C后趋于完全分解,最终残余质量分别为42.37%和41.63%。

### 2.1.5 EDS能谱分析

图6所示分别是两种材料的EDS能谱图,由图

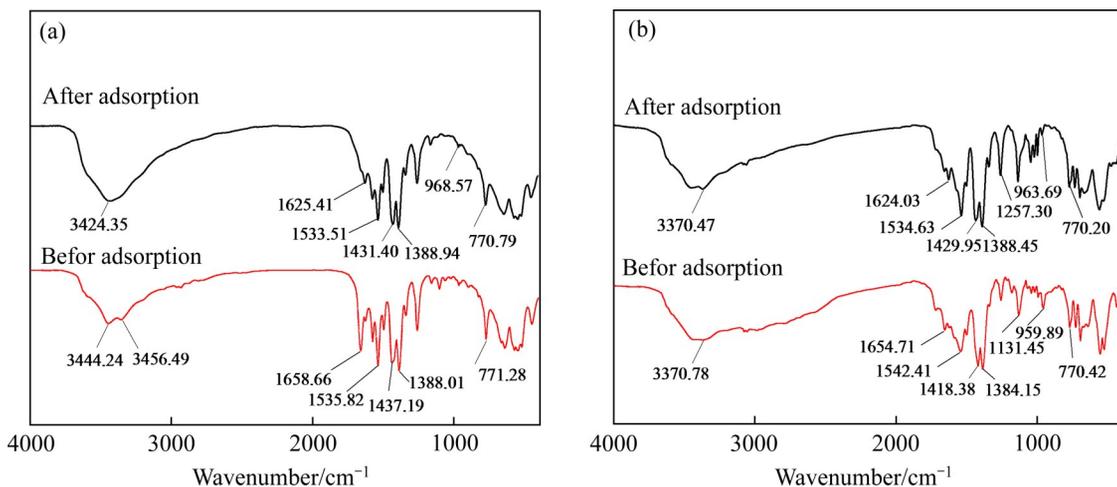


图 4 MIL-125-NH<sub>2</sub>和MIL-125-NH-PO吸附前后的FT-IR谱

Fig. 4 FT-IR spectra before and after adsorption of mil-125-NH<sub>2</sub>(a) and MIL-125-NH-PO(b)

6可知, 吸附后 MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 均含有 C、O、Ti 和 U 四种元素, MIL-125-NH<sub>2</sub> 中 C 元素占 52.8%, 含量最高, 其次是 O 和 Ti, 分别占 28.2%、14.6%。MIL-125-NH-PO 中 C 元素占 60.2%, 含量最高, 其次是 O 和 P, 分别占 18.9%、8.4%, Ti 占 5.7%。MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 吸附后 U 的含量分别为 1.8% 和 5.9%, 因此, 两种材料都成功吸附了铀酰离子。

## 2.2 pH 对吸附性能的影响

分别制备两组 40 mg/L 的铀溶液, 每组 7 份, 每份 40 mL 通过滴加稀 HNO<sub>3</sub> 溶液和稀 NaOH 溶液调节其 pH 为 2~8, 向其中一组中每份加入 3 mg MIL-125-NH<sub>2</sub>, 另外一组每份加入 3 mg MIL-125-NH-PO, 在恒温摇床中 298 K、180 r/min 振荡 5 h,

取出后等待 10 min, 取上清液用 0.22 μm 滤头过滤后, 使用紫外-可见分光光度计在波长 652 nm 处测定其吸光度, 确定铀酰离子浓度, 并用式(1)计算其吸附容量, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 在 pH 为 5 时吸附量最大。初始 pH 会影响整个吸附过程, 因为 pH 对铀酰离子的形态及吸附剂与表面电荷的结合位点有着显著影响, 铀酰离子在不同的 pH 溶液中, 其存在形式大不相同<sup>[33]</sup>, 在溶液 pH 为 2~5 时, 其主要存在形式为 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>; 在溶液 pH 为 5~8 时, 其主要存在形式为 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>; 在溶液 pH > 8 时, 其主要存在形式为 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>-</sup> 或 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>。在溶液 pH 为 2~5 时, MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 对铀的吸附量随着 pH 的增大而增加, 这是由于在强酸性溶液中, H<sup>+</sup> 含量较高, 会

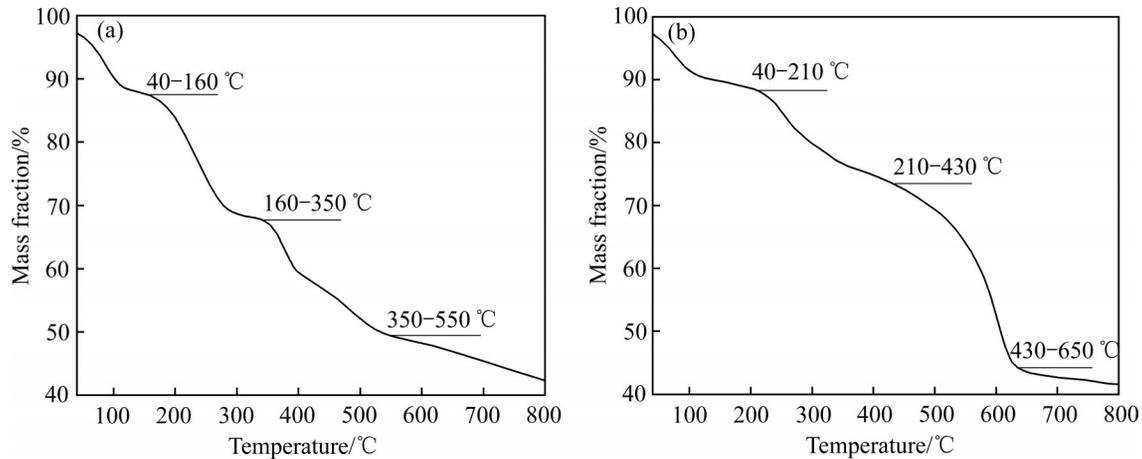


图 5 MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 的 TGA 谱

Fig. 5 TGA spectra of MIL-125-NH<sub>2</sub>(a) and MIL-125-NH-PO(b)

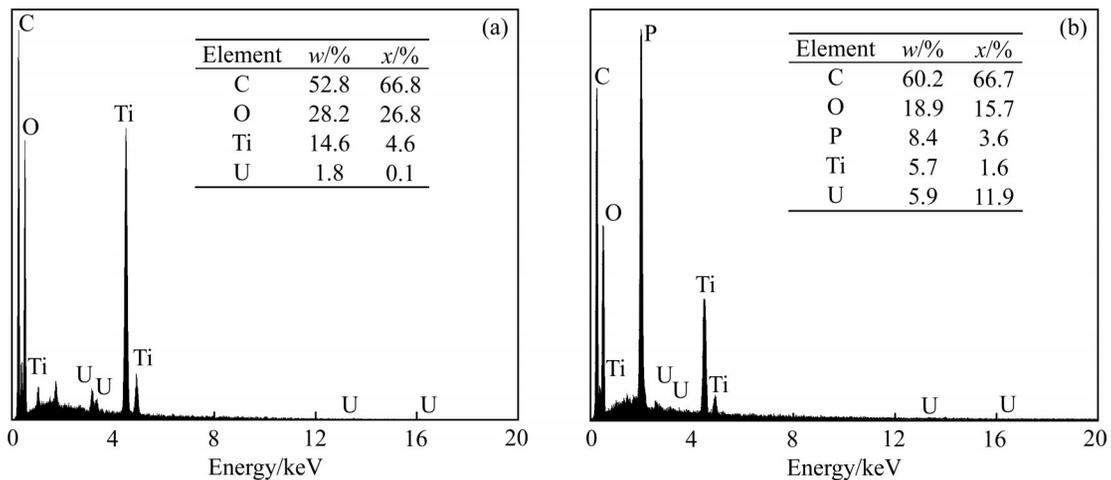


图 6 MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 的 EDS 能谱图

Fig. 6 EDS spectra of MIL-125-NH<sub>2</sub>(a) and MIL-125-NH-PO(b)

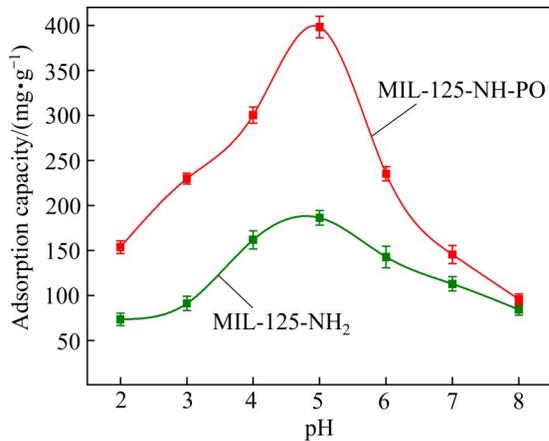


图 7 pH 对 MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of pH on adsorption properties of MIL-125-NH<sub>2</sub> and MIL-125-NH-PO

影响溶液中  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附, 使 MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 的吸附量较低<sup>[34]</sup>; 随着 pH 的增大, MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 对铀的吸附量迅速增长, 这是由于  $\text{H}^+$  含量逐渐降低, MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 率先吸附  $\text{UO}_2^{2+}$ , 促使吸附量迅速增加, 并达到最高吸附量; 在溶液 pH 为 6~8 时, pH 的升高会使吸附量迅速降低, 这是由于溶液中的  $\text{OH}^-$  与铀酰离子发生反应, 生成  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  或  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3$ , 阻碍了吸附材料与  $\text{UO}_2^{2+}$  结合, 使 MIL-125-NH<sub>2</sub> 和 MIL-125-NH-PO 的吸附量降低<sup>[35]</sup>。

### 2.3 铀初始质量浓度对吸附性能的影响及吸附热力学拟合

配制不同质量浓度(0~80 mg/L)的铀溶液 8 份, 每份 40 mL 通过滴加稀  $\text{HNO}_3$  溶液和稀  $\text{NaOH}$  溶液调节其 pH 为 5, 每份加入 3 mg MIL-125-NH-PO, 在恒温摇床中 298 K、180 r/min 振荡 5 h, 取出后等待 10 min, 取上清液用 0.22  $\mu\text{m}$  滤头过滤后, 使用紫外-可见分光光度计在波长 652 nm 处测定其吸光度, 确定铀酰离子浓度, 并用式(1)计算其吸附容量, 结果如图 8 所示。

由图 8 可见, MIL-125-NH-PO 对铀酰离子的吸附容量随着铀质量浓度的增大而逐渐增加, 最后达到平衡。这是因为在不同的铀初始质量浓度下, 相

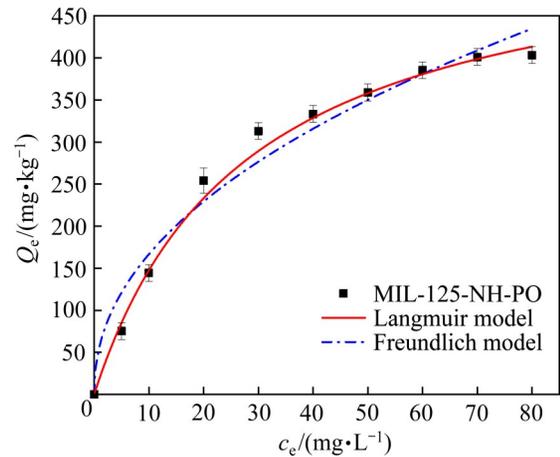


图 8 初始铀质量浓度对和 MIL-125-NH-PO 吸附性能的影响

Fig. 8 Effect of initial mass concentration on adsorption properties of MIL-125-NH-PO

同质量的吸附剂加入同一体积的溶液中, 在低初始铀质量浓度条件下 MIL-125-NH-PO 对铀酰离子的吸附不饱和, 吸附量较低, 当铀初始质量浓度逐渐增加, 溶液中的铀酰离子更容易与材料的活性位点结合, 导致吸附量增大, 但同一质量的吸附剂活性位点是一定的, 所以当吸附剂的吸附位点逐渐饱和, 吸附量不再增加, 吸附达到平衡。

等温吸附模型是在一定温度条件下吸附达到平衡时, 反应吸附容量和溶液浓度之间的关系。本文采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型描述 MIL-125-NH-PO 在 298 K 时对铀酰离子的吸附行为。

Langmuir 吸附等温模型为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} c_e k_1} \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温模型为:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg k_f \quad (3)$$

式中:  $q_{\max}$  为最大饱和吸附容量, mg/g;  $c_e$  为平衡状态下铀酰离子的质量浓度, mg/L;  $k_1$  为 Langmuir 常数 (L/mg);  $k_f$  为 Freundlich 常数 ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}$ );  $1/n$  为不均匀因子, 拟合结果如表 1 和图 8~9 所示。

由表 1 可知, MIL-125-NH-PO 的 Langmuir 等温吸附模型  $R^2=0.9951$  大于 Freundlich 等温吸附模型  $R^2=0.9628$ ; 因此, MIL-125-NH-PO 对铀酰离子的吸附更符合 Langmuir 等温模型, 为单分子层表面

吸附<sup>[37]</sup>, Langmuir 等温吸附模型拟合的  $q_{\max}$  为 556.621 mg/g。

2.4 温度对吸附性能的影响

为了探讨温度对 MIL-125-NH-PO 吸附性能的影响, 分别在 293 K、298 K 和 303 K 温度下进行实验, 对实验数据进行拟合, 由式(4)的截距与斜率分别得到  $\Delta S$  和  $\Delta H$ , 由式(5)计算出  $\Delta G$ 。

$$\ln\left(\frac{Q_e}{c_e}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{4}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{5}$$

式中:  $Q_e/c_e$  是热力学常数(L/g);  $\Delta H$  是焓变(kJ/mol);  $\Delta S$  是熵变(J/(mol·K));  $\Delta G$  是吉布斯自由能(kJ/mol);  $T$  是热力学温度(K);  $R$  是气体常数(8.314 J/(mol·K))。

温度对吸附性能的影响如图 10 所示, MIL-125-NH-PO 的吸附量随着反应温度的升高而逐渐减少。各热力学参数如表 3 所示, 其中  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G < 0$ , 表明 MIL-125-NH-PO 吸附铀酰离子过程是一个放热、熵减的过程。此外, 随着

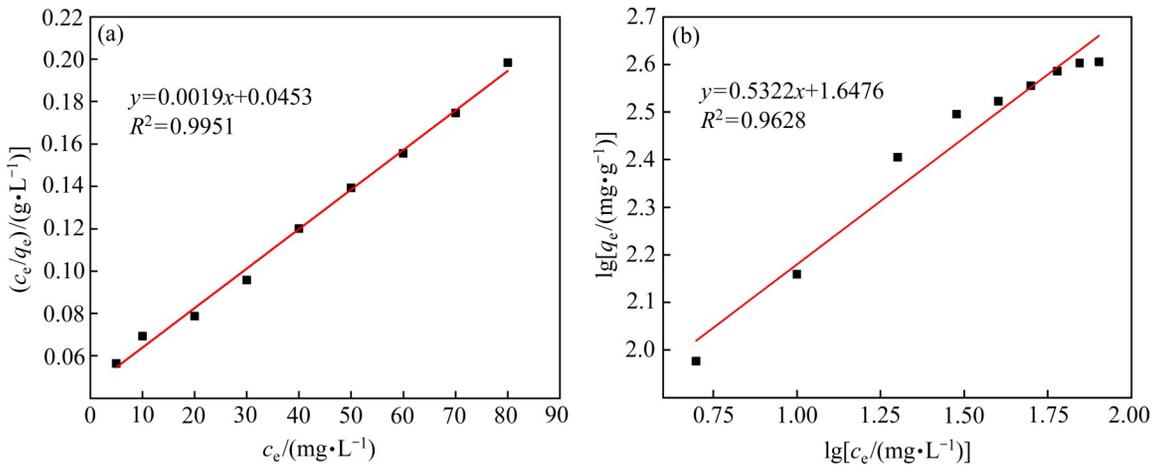


图 9 MIL-125-NH-PO 吸附铀的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线

Fig. 9 Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherms for adsorption of U(VI) by MIL-125-NH-PO

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption model parameters

Material	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_f/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$1/n$	$k_f$	$R^2$
MIL-125-NH-PO	556.621	0.036	0.9951	0.461	57.600	0.9628

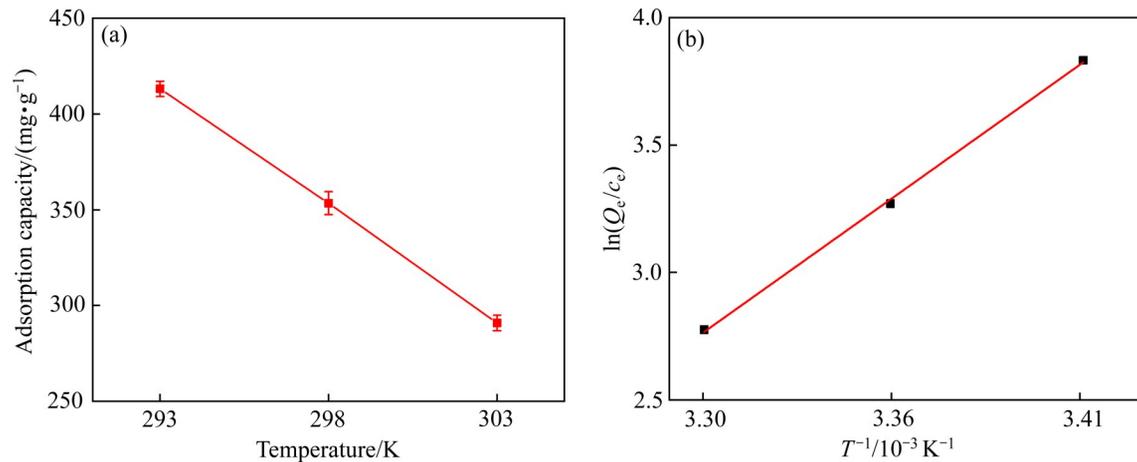


图 10 温度对吸附铀性能的影响和热力学拟合曲线

Fig. 10 Effect of temperature on adsorption properties(a) and thermodynamic fitting curve(b)

表2 吸附热力学相关参数

Table 2 Related parameters of adsorption thermodynamics

Material	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
			293 K	298 K	303 K
MIL-125-NH-PO	-78.010	-234.45	-9.316	-8.143	-6.971

温度的升高  $\Delta G$  的绝对值逐渐减小, 说明高温不利于铈酰离子与 MIL-125-NH-PO 表面活性点位的结合。

## 2.5 吸附时间对吸附性能的影响及吸附动力学拟合

为了探讨吸附时间对吸附性能的影响, 配制 40 mg/L 的铈溶液 9 份, 每份 40 mL 通过滴加稀  $\text{HNO}_3$  溶液和稀  $\text{NaOH}$  溶液调节其 pH 值为 5, 每份加入 3 mg MIL-125-NH-PO, 在恒温摇床中 298 K、180 r/min 振荡时间为 5、15、30、60、90、150、210、270、330 min 时, 取出后等待 10 min, 取上清液用 0.22  $\mu\text{m}$  滤头过滤后, 使用紫外-可见分光光度计在波长 652 nm 处测定其吸光度, 确定铈酰离子浓度, 并用式(1)计算其吸附容量, 结果如图 11 所示。

从图 11 可以看出, MIL-125-NH-PO 在 0~210 min 内吸附容量逐渐增大, 210 min 吸附容量增长缓慢, 基本达到吸附平衡。这是由于在吸附最初, 材料上的空穴和结合位点较多, 铈酰离子浓度较高, 易与吸附剂结合位点结合, 随着时间的增加吸附容量趋于平缓, 这是因为材料上的空穴和结合位点趋于饱和, 使得铈酰离子与材料两者结合越来越困难, 最终达到平衡。

吸附速率决定了吸附平衡时间, 吸附动力学是描述吸附剂吸附溶质速率的快慢, 通过动力学模型进行拟合, 分析动力学参数, 从而探讨其吸附机理。为了考察 MIL-125-NH-PO 的吸附速率, 进一步研究材料的吸附动力学, 采用准一级、准二级动力学模型对 MIL-125-NH-PO 吸附过程进行拟合分析, 拟合结果如表 3 和图 11-12 所示。

准一级反应动力学拟合方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6)$$

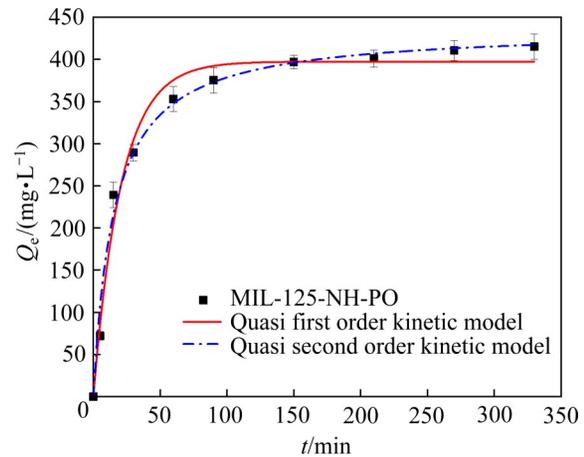


图11 吸附时间对 MIL-125-NH-PO 吸附性能的影响

Fig. 11 Effect of adsorption time on adsorption properties of MIL-125-NH-PO

准二级反应动力学拟合方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_c^2} + \frac{t}{q_c} \quad (7)$$

式中:  $q_c$  为平衡吸附量(mg/g);  $q_t$  为吸附时间为  $t$  时吸附容量(mg·g);  $k_1$  为准一级动力学模型常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  为准二级动力学模型常数( $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ )。

表 3 数据表明, MIL-125-NH-PO 准二级动力学模型对实验数据拟合的可决系数  $R^2=0.9905$  比准一级动力学模型的  $R^2=0.9857$  关联性更好, 且实际平衡吸附容量更接近准二级动力学方程计算的理论平衡吸附量。因此, 准二级动力学可以更准确地描述 MIL-125-NH-PO 吸附铈的反应过程。因此, MIL-125-NH-PO 对铈酰离子的吸附主要以化学吸附。

## 2.6 干扰离子的研究

在  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  多种干扰离子的共存的状态下, 通过 ICP-OES 和原子吸收光谱来检测吸附前后铈酰离子的浓度, 来考察 MIL-125-NH-PO 对铈酰离子的选择性吸附性能。图 13 表明, 其他金属离子对 MIL-125-NH-PO 吸附铈酰离子几乎没有影响, 这说明 MIL-125-NH-

表3 MIL-125-NH-PO吸附的动力学参数

Table 3 Kinetic constants for adsorption on MIL-125-NH-PO

Material	Quasi first order kinetic model			Quasi second order kinetic model		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
MIL-125-NH-PO	397.35	0.048	0.9857	436.60	0.0015	0.9905

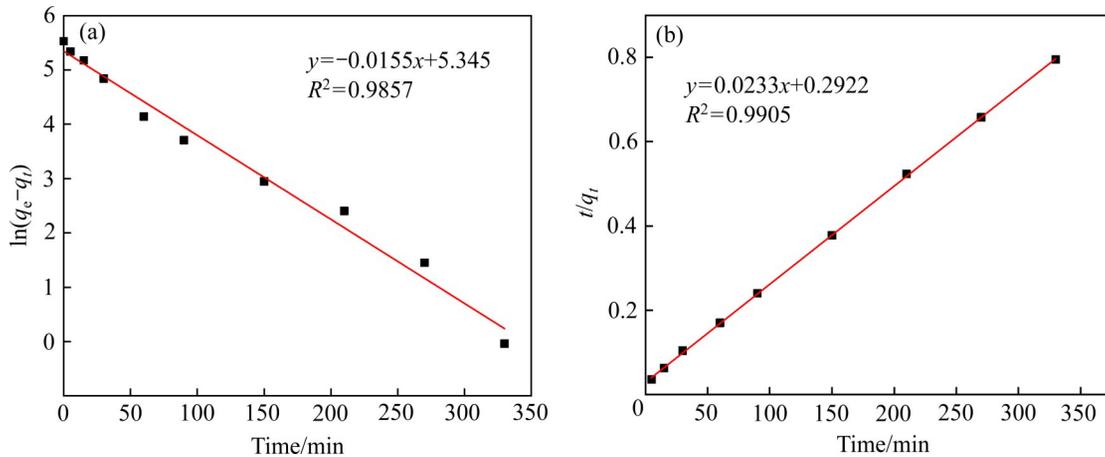


图12 准一级动力学曲线和准二级动力学曲线

Fig. 12 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic curves

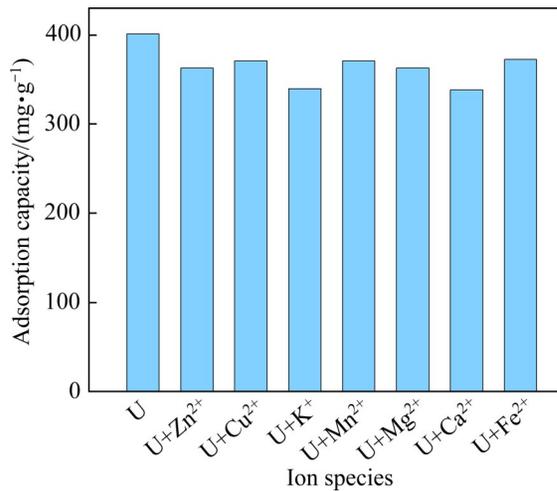


图13 共存离子对吸附铀性能的影响

Fig. 13 Effect of coexisting ions on adsorption properties of uranium

PO对铀酰离子具有高效的选择吸附性。

### 2.7 各种吸附材料吸附性能的对比

表4所示为MIL-125-NH-PO与其他吸附剂对铀酰离子吸附效果的对比。从表4可以看出, MIL-125-NH-PO对铀酰离子具有较好的吸附效果, 表明MIL-125-NH-PO是一种潜在的选择性分离富集铀废水的吸附材料。

表4 MIL-125-NH-PO与其他吸附剂对铀酰离子吸附效果的对比

Table 4 Comparison of adsorption effect of MIL-125-NH-PO with other adsorbents on uranium

Material	pH	Adsorption	
		capacity/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Reference
MIL-125-NH-PO	5	415.05	This research
Ln-MOFs	7	333.13	[9]
MIL-125	5	264.4	[18]
MIL-68/graphite oxide	8	200.0	[28]
AO-PAN	2	201.6	[36]
UiO-66	10.5	327.3	[37]
TMP-g-AO	8.2	35.37	[38]
UiO-66-AO	5	227.8	[39]

## 3 结论

1) 采用溶剂热法以二苯基次膦酰氯作为取代基成功合成了一种新型功能金属有机骨架材料MIL-125-NH-PO, 通过SEM、XRD、FT-IR、TGA、EDS等表征手段, 表明功能化后的MIL-125-NH-

PO 没有改变 MIL-125-NH<sub>2</sub> 的晶型结构,且热稳定性更好,吸附铀酰离子前后形貌几乎无变化。

2) MIL-125-NH-PO 在 pH=5、 $m=75$  mg/L、 $c_0=40$  mg/L、 $t=300$  min、 $T=298$  K 条件下,对铀酰离子的吸附效果最好,吸附量最高可达 415.05 mg/g。吸附过程符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学模型,说明吸附是以单层表面吸附为主,体现了化学吸附的特征,吸附过程是自发放热熵减的过程。且 MIL-125-NH-PO 对铀酰离子具有良好的选择性,在有多种不同的金属离子共存的情况下,仍有较高的吸附量。

3) MIL-125-NH-PO 对铀酰离子具有良好的选择吸附性能,是一种潜在的选择性分离富集含铀废水的吸附材料。

## REFERENCES

- [1] 王成,彭国文,肖方竹,等.新型杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的合成及其对 U(VI) 的萃取性能[J].中国有色金属学报,2019,29(3): 659-664.  
WANG Cheng, PENG Guo-wen, XIAO Fang-zhu, et al. Synthesis of novel calix[4]arene phosphate derivative and its extraction performance for uranium(VI)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(3): 659-664.
- [2] 许玉历,张康,肖方竹,等.功能化间羧基苯偶氮基杯[4]芳烃对称硫醚衍生物的制备及其对 U(VI) 的吸附行为研究[J].原子能科学技术,2020,54(1): 23-30.  
XU Yu-li, ZHANG Kang, XIAO Fang-zhu, et al. Preparation of functionalized m-carboxyphenylazocalix[4]arene symmetrical sulfide derivative and its adsorption behavior towards U(VI)[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(1): 23-30.
- [3] 张康,许玉历,肖方竹,等.新型杯[4]芳烃衍生物的合成及对 U(VI) 吸附性能研究[J].化学工程,2020,48(6): 16-22.  
ZHANG Kang, XU Yu-li, XIAO Fang-zhu, et al. Synthesis of novel calix[4]arene derivatives and its adsorption properties towards uranium(VI)[J]. Chemical Engineering (China), 2020, 48(6): 16-22.
- [4] 彭国文,丁德馨,胡南,等.纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J].中国有色金属学报,2012,22(2): 604-610.  
PENG Guo-wen, DING De-xin, HU Nan, et al. Adsorption properties and mechanism of saccharomyces cerevisiae loaded by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on uranium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 604-610.
- [5] 彭国文,蒲移秋,肖方竹,等.功能化杯[4]芳烃对称硫醚衍生物的制备及其对铀的吸附行为[J].中国有色金属学报,2019,29(2): 422-428.  
PENG Guo-wen, PU Yi-qiu, XIAO Fang-zhu, et al. Preparation of functionalized calix[4]arene symmetrical sulfide derivative and its adsorption behavior uranium(VI)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 422-428.
- [6] 刘学,李小燕,陈玉洁,等.石墨负载纳米零价铁去除溶液中 U(VI)[J].中国有色金属学报,2020,30(8): 1967-1973.  
LIU Xue, LI Xiao-yan, CHEN Yu-jie, et al. Removal of U(VI) in aqueous solution by graphite loading nano-zero-valent iron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1967-1973.
- [7] 李小燕,陈超,刘义保,等. CuO/BiFeO<sub>3</sub> 异质结光催化还原溶液中 U(VI) 的性能[J].中国有色金属学报,2020,30(6): 1389-1398.  
LI Xiao-yan, CHEN Chao, LIU Yi-bao, et al. Photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous solution by CuO/BiFeO<sub>3</sub> hetero junction under visible light irradiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(6): 1389-1398.
- [8] 彭国文,肖方竹,丁德馨,等.新型功能化吸附剂 G-PA-SBA-15 对 U(VI) 的吸附机理[J].中国有色金属学报,2015,25(11): 3237-3244.  
PENG Guo-wen, XIAO Fang-zhu, DING De-xin, et al. Adsorption mechanisms of uranium(VI) from aqueous solution by G-PA-SBA-15[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 3237-3244.
- [9] 李映梅,周夏雨,夏雨欣,等. Ln-MOFs 的制备及其对铀酰离子的吸附和检测[J].中国有色金属学报,2021,31(5): 1405-1412.  
LI Ying-mei, ZHOU Xia-yu, XIA Yu-xin, et al. Synthesis of Ln-MOFs and its adsorption and fluorescence recognition of uranyl ions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1405-1412.
- [10] MONDLOCH J E, KATZ M J, PLANAS N, et al. Are Zr<sub>6</sub>-based MOFs water stable? Linker hydrolysis vs. capillary-force-driven channel collapse[J]. Chemical Communications, 2014, 50(64): 8944-8946.
- [11] WANG C C, YI X H, WANG P. Powerful combination of MOFs and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 24-48.
- [12] BAI Z Q, YUAN L Y, ZHU L, et al. Introduction of amino

- groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 525–534.
- [13] SHI W Q, YUAN L Y, WANG C Z, et al. Exploring actinide materials through synchrotron radiation techniques[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(46): 7807–7848.
- [14] 彭莹, 张晓文, 李密, 等. 金属有机框架材料吸附分离水中铀的应用[J]. *化工进展*, 2019, 38(7): 3227–3242.  
PENG Ying, ZHANG Xiao-wen, LI Mi, et al. Application of metal-organic frameworks in adsorption and separation of uranium from water[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(7): 3227–3242.
- [15] 沈燕琼, 李启彭. MOFs功能材料在重金属废水处理中的应用研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(12): 134–135.  
SHEN Yan-qiong, LI Qi-peng. Research on the application of MOFs functional materials in the treatment of heavy metal wastewater[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(12): 134–135.
- [16] 魏媛媛, 王有群, 裴佳莹, 等. 磷酸化MOF衍生碳基材料(PC-808-PO<sub>4</sub>)对U(VI)吸附性能的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(1): 118–122, 127.  
WEI Yuan-yuan, WANG You-qun, PEI Jia-ying, et al. Study on adsorption properties of phosphorylated MOF-derived carbon materials (PC-808-PO<sub>4</sub>) to U(VI)[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(1): 118–122, 127.
- [17] 范经伦. 铝基金属有机框架材料的制备及其铀吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.  
FAN Jing-lun. Study on the preparation of aluminum-based metal organic frameworks materials and the adsorption properties[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018.
- [18] 莫辉艳, 王劲松, 张恒军, 等. 杯芳烃磷氧衍生物的合成及其对U(VI)的萃取性能[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(6): 340–345.  
MO Hui-yan, WANG Jin-song, ZHANG Heng-jun, et al. Synthesis of calixarene phosphin oxide derivatives for extraction of U(VI)[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, 36(6): 340–345.
- [19] DIELEMAN C B, MATT D, HARRIMAN A. Coordination chemistry of calix-phosphanes: cooperativity in the assembly of a tetragold calixarene complex[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 2000(5): 831–834.
- [20] DIELEMAN C B, MATT D, JONES P G. Arranging phosphoryl ligands on a calixarene platform[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 545/546: 461–473.
- [21] LI X Y, PI Y H, HOU Q Q, et al. Amorphous TiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) homologous MOF-encapsulated heterostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(15): 1917–1920.
- [22] CASTELLANOS S, SAI SANKAR GUPTA K B, PUSTOVARENKO A, et al. Anchoring of diphenylphosphinyl groups to NH<sub>2</sub>-MIL-53 by post-synthetic modification[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 2015(28): 4648–4652.
- [23] TRIPATHI S, SREENIVASULU B, SURESH A, et al. Assorted functionality-appended UiO-66-NH<sub>2</sub> for highly efficient uranium(VI) sorption at acidic/neutral/basic pH[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(25): 14650–14661.
- [24] 孙雪娇, 王思琦, 董佳, 等. Ag/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)的构建及可见光还原水中Cr(VI)[J]. *应用化学*, 2019, 36(3): 314–323.  
SUN Xue-jiao, WANG Si-qi, DONG Jia, et al. Construction of Ag/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) catalyst for photo-driven reduction of aqueous Cr(VI) pollutant[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(3): 314–323.
- [25] 张莉莉, 许成, 陈元涛, 等. MIL-125(Ti)/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)材料的制备及其对铀酰离子吸附性能的研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2055–2065.  
ZHANG Li-li, XU Cheng, CHEN Yuan-tao, et al. Preparation of MIL-125(Ti)/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) materials and their adsorption properties for uranyl ions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(6): 2055–2065.
- [26] DAN-HARDI M, SERRE C, FROT T, et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31): 10857–10859.
- [27] YANG Z W, XU X Q, LIANG X X, et al. MIL-53(Fe)-graphene nanocomposites: efficient visible-light photocatalysts for the selective oxidation of alcohols[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 112–123.
- [28] 武月桃, 樊煜, 刘艳丽, 等. MIL-125(Ti)及其氨基功能化材料修饰石英晶体微天平的湿敏性能[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(4): 635–642.  
WU Yue-tao, FAN Yu, LIU Yan-li, et al. Amino-functionalization and enhanced humidity sensing properties of MIL-125 based on quartz crystal microbalance sensor[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(4): 635–642.
- [29] CONSOLI G M L, GRANATA G, GALANTE E, et al. Novel nucleotide-calixarene conjugates via phosphoester linkage[J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47(19): 3245–3249.

- [30] 马蕊英, 马迪, 赵晓霞, 等. 不同晶体形貌 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)的制备及光催化性能[J]. 精细化工, 2019, 36(3): 481-486.  
MA Rui-ying, MA Di, ZHAO Xiao-xia, et al. Preparation and photocatalytic activity of NH<sub>2</sub>-MIL-125 (Ti) crystals with different morphologies[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(3): 481-486.
- [31] 杨欢. NH<sub>2</sub>-MIL-125 的后修饰及其可见光催化还原 CO<sub>2</sub> 的性能研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2017.  
YANG Huan. Visible light-assisted reduction of CO<sub>2</sub> over post-modified NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) catalysts[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2017.
- [32] 李丽丽, 陈慧, 张业新, 等. 碳纳米管小球型材吸附铀酰离子的性能研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(3): 34-36.  
LI Li-li, CHEN Hui, ZHANG Ye-xin, et al. Research on the adsorption capacity of nanotube spheres for uranyl ions[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(3): 34-36.
- [33] 韩磊, 马福秋, 薛云, 等. 偕胺肟聚丙烯腈对铀酰离子吸附热力学及动力学过程分析[J]. 同位素, 2019, 32(1): 13-21.  
HAN Lei, MA Fu-qiu, XUE Yun, et al. Thermodynamic and kinetic analysis of adsorption of uranyl ion by amidoxime polyacrylonitrile[J]. Journal of Isotopes, 2019, 32(1): 13-21.
- [34] 成彬, 李乐, 丁德馨, 等. 黑曲霉磁性生物吸附剂制备及其吸附低浓度铀性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(2): 219-223.  
CHENG Bin, LI Le, DING De-xin, et al. Preparation of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified *Aspergillus Niger* and its properties for adsorption of low concentration uranium(VI) [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(2): 219-223.
- [35] LI P, WANG J J, WANG X L, et al. Arsenazo-functionalized magnetic carbon composite for uranium(VI) removal from aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 269: 441-449.
- [36] ZHAO H H, LIU X Y, YU M, et al. A study on the degree of amidoximation of polyacrylonitrile fibers and its effect on their capacity to adsorb uranyl ions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(12): 3101-3106.
- [37] 许成, 张炜, 陈元涛, 等. UiO-66/UiO-66-PYDC 的制备及其对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 吸附性研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4350-4359.  
XU Cheng, ZHANG Wei, CHEN Yuan-tao, et al. Preparation of UiO-66/UiO-66-PYDC and their absorptive properties on uranyl ions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4350-4359.
- [38] ZENG J Y, ZHANG H, SUI Y, et al. New amidoxime-based material TMP-g-AO for uranium adsorption under seawater conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(17): 5021-5032.
- [39] 孙艳斌, 刘颖, 高乾宏, 等. UiO-66-AO 的制备及其对铀的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2021, 43(6): 523-530.  
SUN Yan-bin, LIU Ying, GAO Qian-hong, et al. Preparation of UiO-66-AO and its adsorption for uranium[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2021, 43(6): 523-530.

## Preparation of new function material MIL-125-NH-PO and its adsorption capability for U(VI)

REN Zheng<sup>1</sup>, ZHANG Si-qin<sup>1</sup>, SHU Yang-zhen<sup>1</sup>, FU Xi-biao<sup>2</sup>, PENG Guo-wen<sup>1,3</sup>

(1. School of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

3. Engineering Technology Research Center for Decommissioning Treatment of Uranium Tailings Pond in Hunan Province, University of South China, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** A novel functional metal organic framework material MIL-125-NH-PO was synthesized by solvothermal method with diphenylphosphinyl chloride as substituent. The material was characterized by SEM, FT-IR, XRD, EDS and TGA. Investigate the impact on the adsorption capability of MIL-125-NH-PO with uranyl ions under different initial conditions. The results show that under the conditions of pH=5,  $t=300$  min,  $T=298$  K,  $c_e=40$  mg/L, the maximum adsorption capacity can reach 556.62 mg/g. The entropy decreases with spontaneous heating in the adsorption process, which conforms to Langmuir isothermal adsorption model and quasi second-order kinetic model, and the adsorption performance is good. Moreover, in the case of multiple coexisting ions, MIL-125-NH-PO still has good selective adsorption for uranyl ions, indicating that MIL-125-NH-PO is a potential uranium adsorbent.

**Key words:** MOFs; uranyl ion; functionalization; adsorbent

**Foundation item:** Project(2020JJ6050) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(202002042158) supported by the Science and Technology Planning Project of Hengyang City, China; Project(2021ZK4253) supported by the Inclusive Policies and Innovative Environment Construction Plan Science Popularization Special of Hunan Province, China

**Received date:** 2021-12-30; **Accepted date:** 2022-03-08

**Corresponding author:** PENG Guo-wen; Tel: +86-15874720055; E-mail: pgwnh78@163.com

(编辑 刘锦伟)