

# 新型 MIL-100(Fe)基 MOFs 材料的制备及其对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附

张琪欣,姚初清,徐天寒,柴凡超,王国辉,戴耀东\* (南京航空航天大学材料科学与技术学院,江苏 南京 211100)

**摘要:** 采用水热法和溶剂热法制备了金属有机骨架材料——MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA。利用 FTIR、XRD、SEM、XPS 和 N<sub>2</sub> 吸附/脱附对材料结构进行了表征。通过静态吸附实验,探究了初始 Sr<sup>2+</sup> 浓度、吸附时间、溶液 pH 值和不同共存阳离子对材料吸附性能的影响,研究了两种材料对 Sr<sup>2+</sup> 吸附过程的吸附动力学和吸附等温线模型。表征结果表明:两种材料基本骨架一致,吸附 Sr<sup>2+</sup> 对材料骨架影响均可忽略;虽然 MIL-100(Fe)-DMA 比表面积小于 MIL-100(Fe),但由于晶粒尺寸小,堆积形成的介孔结构更有利于 Sr<sup>2+</sup> 的扩散。吸附实验结果表明:随着反应时间和初始 Sr<sup>2+</sup> 浓度的增加,两种材料对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附量先迅速增大再逐渐达到平衡;随着 pH 值的增大,两种材料对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附量增大,且碱性条件下吸附效果好;两种材料吸附过程均符合准二级动力学模型、颗粒内扩散模型和 Langmuir 吸附等温模型;采用三价铁盐作为铁源以及 DMA 作为有机溶剂可提高 MIL-100(Fe)材料对 Sr<sup>2+</sup> 的吸附效果。  
**关键词:** 金属有机骨架材料; MIL-100(Fe); Sr<sup>2+</sup>; 吸附

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)01-0141-10

**Novel MIL-100(Fe) based MOFs materials and their adsorption on Sr<sup>2+</sup>.** ZHANG Qi-Xin, YAO Chu-Qing, XU Tian-Han, CHAI Fan-Chao, WANG Guo-Hui, DAI Yao-Dong\* (School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211100, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 141~150

**Abstract:** Metal-organic framework materials MIL-100(Fe) and MIL-100(Fe)-DMA were prepared by hydrothermal and solvothermal methods. The structures of materials were characterized by FTIR, XRD, SEM, XPS and N<sub>2</sub> adsorption/desorption. The effects of initial Sr<sup>2+</sup> concentration, adsorption time, pH value of solution and different co-existing cations on the adsorption performance of the materials were investigated by static adsorption experiments; The adsorption kinetics and adsorption isotherms models of Sr<sup>2+</sup> adsorption on the two materials were studied. The results showed that the basic framework of the two materials was consistent, and the effect of adsorbed Sr<sup>2+</sup> on the material framework can be ignored. Although the specific surface area of MIL-100(Fe)-DMA was smaller than that of MIL-100(Fe), the mesoporous structure formed by accumulation was more conducive to the diffusion of Sr<sup>2+</sup> due to the small grain size. The results of adsorption experiments showed that: with the increase of the reaction time and the initial Sr<sup>2+</sup> concentration, the adsorption capacity of the two materials for Sr<sup>2+</sup> increased rapidly and then gradually reached equilibrium. With the increase of pH value, the adsorption amount of Sr<sup>2+</sup> by the two materials increased, and the adsorption effect was better under alkaline condition. The adsorption process of both materials conformed to the quasi-second-order kinetic model, Weber-Morris models and the Langmuir adsorption isothermal model. The adsorption of Sr<sup>2+</sup> by MIL-100(Fe) materials can be improved by using trivalent iron salt as iron source and DMA as organic solvent.

**Key words:** metal organic framework material; MIL-100(Fe); Sr<sup>2+</sup>; adsorption

随着人类社会现代化进程的加快,核能发展越来越受到人们的重视,但在核能发电和核技术应用过程中,不可避免的会产生各种含有放射性核素的废水,如何妥善安全处理放射性废水是核能发展和应用过程中一个亟待解决的问题。<sup>90</sup>Sr 是放射性废水中最常见的污染核素之一,是 <sup>235</sup>U 和 <sup>239</sup>Pu 发生核裂变的裂变产物,其半衰期长达 28.9a,具有持续的放射性和高毒性,沉积在生物体中会产生高能 β 射线,对环境和人体都具有巨大威胁<sup>[1]</sup>。因此研究新型材料除去 Sr<sup>2+</sup>,对于维护国民安全、保护环境以及保持核技术的可持续发展意义重大。

由于吸附法具有效率高、成本低、操作简单、

对环境危害小等优点,被认为是分离放射性核素最有效的方法之一,但不少吸附剂存在吸附效果差、选择性低的问题,在实际应用中受到诸多限制<sup>[2]</sup>。金属-有机骨架材料(MOFs)是一类新兴的网状多孔吸附材料,由金属离子团簇与有机配体骨架自组装配位连接而成,具备高孔隙率和大的比表面积,多用于气体催化与分离、生物医学成像与药物递送等领域<sup>[3-4]</sup>。近年来,一系列结构新颖的 MOFs 材料也被探索应用于 <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>、<sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>、<sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup>、<sup>133</sup>Ba<sup>2+</sup>、U(VI)等放

收稿日期: 2020-05-27

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

\* 责任作者, 教授, yd\_dai@sina.com

放射性核素的吸附分离<sup>[5-8]</sup>。一些水解稳定且耐辐射的阳离子 MOFs 材料,其开放的金属位点能选择性吸附放射性阴离子,如 Zhu 等<sup>[5]</sup>使用 SCU-101 能在大量  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  存在下选择性除去  $\text{TcO}_4^-$ 。除此之外,基于 MOF 材料进行官能团修饰可使其具备吸附特定放射性阳离子的能力,如 Aguila 等<sup>[6]</sup>用磺酸基团功能化的 MIL-101,获得了对  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的良好阳离子交换性能。Peng 等<sup>[7]</sup>设计硫酸根功能化的 MOF-808 和磺酸基功能化的 MIL-101(Cr),两者皆对  $^{133}\text{Ba}^{2+}$  具有良好的吸附性能。还有一种较为有效的策略是制备阴离子骨架 MOFs 材料,利用有机溶剂的水解,如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)或 N,N-二乙基甲酰胺(DEF),在相对较高的温度条件下形成  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$  或  $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^+$  阳离子络合物<sup>[9]</sup>,与放射性阳离子进行离子交换。但由于设计能在孔中络合阳离子的阴离子金属有机骨架十分具有挑战性,目前研制出吸附放射性  $\text{Sr}^{2+}$  的 MOF 材料较少。因此,开发新型 MOF 材料将是去除  $\text{Sr}^{2+}$  的一个很好的选择。

本文选取的 MOFs 材料为 MIL-100(Fe)<sup>[10]</sup>,目前多应用于有机物的废水处理。在过去 10a 中陆续报道过 MIL-100(Fe)吸附去除砷<sup>[11]</sup>、钴<sup>[12]</sup>、铬<sup>[13]</sup>、铅和镉<sup>[14]</sup>等重金属离子,但尚未探索过其对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附性能。本文通过传统水热法制备 MIL-100(Fe),以 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)作为有机溶剂,通过溶剂热法制备 MIL-100(Fe)-DMA,研究了两种材料对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附行为和吸附机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

还原铁粉、六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、1,3,5-苯三甲酸( $\text{H}_3\text{BTC}$ )、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氢氟酸(HF)、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、氯化锶( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠(NaOH)、浓盐酸(HCl)等均为分析纯。

### 1.2 样品制备

**1.2.1 MIL-100(Fe)样品的制备** 称取 0.558g (10.0mmol)还原铁粉和 1.408g(6.7mmol)均苯三甲酸,向其混合物中加入 50mL 去离子水,再滴入 1.2mL 硝酸和 1.1mL 氢氟酸,以保证反应体系在整个反应

过程中维持一定的酸性。对混合溶液做超声处理,待还原铁粉完全溶解后,放入水热合成反应釜中密封,设置 150℃ 条件下加热 12h,进行水热合成反应。反应物在室温冷却后,为溶解样品孔隙中残留的均苯三甲酸等杂质,需进行进一步纯化:用去离子水洗涤三次,置于 80℃ 的水中浸泡 5h,取出过滤后用 60℃ 的乙醇浸泡 3h,再用去离子水洗涤至滤液为无色。最后将产物在室温下干燥并在 150℃ 抽真空干燥,研磨得到橘黄色粉末样品约 1.1g。

**1.2.2 MIL-100(Fe)-DMA 样品的制备** 将 0.42g  $\text{H}_3\text{BTC}$ (2mmol,0.420g)和 0.54g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2mmol,0.54g)在 40mL DMA 中混合,并在室温下搅拌至均匀,然后转移至反应釜中 150℃ 反应 24h。将反应产物离心并用乙醇洗涤数次,最后置于 100℃ 干燥箱中干燥 18h,研磨得到红棕色固体粉末样品 0.494g。

### 1.3 样品表征

在室温条件下,采用 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定样品的化学键和结构组成,溴化钾压片法制备样品;采用日本理学 Rigaku Ultimate IV 型 X 射线衍射分析仪(XRD)对样品的晶型结构进行定性分析,扫描速度为  $1^\circ/\text{min}$ ( $0.5 \sim 30^\circ$  范围);采用 TESCAN LYRA3 聚焦离子束场发射扫描电子显微镜(SEM)测试 MIL-100(Fe)样品的表面微观形貌;采用布鲁克 X 射线能谱仪(EDS)对样品表面进行面扫描并分析元素分布;采用 Thermo Fisher Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面的元素组成和化学态变化;采用麦克 ASAP2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)分析样品的孔径分布及比表面积大小。

### 1.4 吸附实验

称取 10mg 吸附剂样品(MIL-100(Fe)或 MIL-100(Fe)-DMA)于 15mL 聚乙烯离心管中;加入 10mL 不同浓度的氯化锶溶液(20~600mg/L);分别用 0.1mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH 值(2.5~9);将离心管固定在 KB-3-D 盘旋混合仪上旋转振荡不同时间(0~180min);将反应后的溶液用离心机以转速 4000r/min 离心 10min 后取上清液;用原子吸收分光光度计(AAS)测量上清液中  $\text{Sr}^{2+}$  的浓度,采用公式(1)计算吸附剂样品对  $\text{Sr}^{2+}$  吸附量  $Q$ (mg/g)。所有吸附实验均设置三组平行实验,结果取其平均值。

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

式中:  $C_0$  表示吸附前溶液中 Sr<sup>2+</sup> 的初始浓度, mg/L;  $C_e$  表示吸附后溶液中剩余的 Sr<sup>2+</sup> 浓度, mg/L;  $V$  为镉溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的结构分析

**2.1.1 结构分析** 图 1 为 MIL-100(Fe) 的结构示意图, 由铁三聚体与有机配体 1,3,5-BTC(a) 配位连接构成超四面体结构(b), 在三维空间进一步自组装成(c) 两种介孔笼状结构, 较小笼型是由正五边形构成的正十二面体, 笼径约为 25Å; 较大笼型为五边形和正六边形构成的不规则多面体, 笼径约为 29Å. 这些笼状结构堆积形成(d) 金属有机骨架材料 MIL-100(Fe).

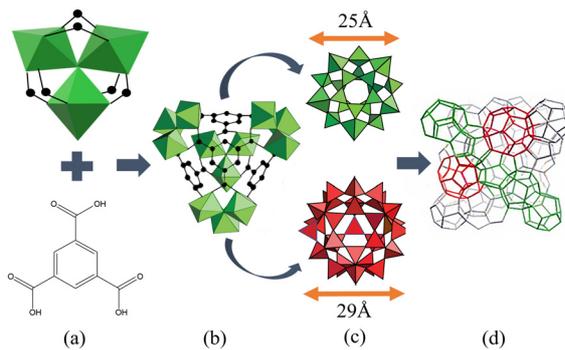


图 1 MIL-100(Fe) 的结构示意

Fig.1 Structure diagram of MIL-100(Fe)

(a) 铁三聚体和均苯三甲酸; (b) 超四面体结构; (c) 介孔笼状结构; (d) MIL-100(Fe)

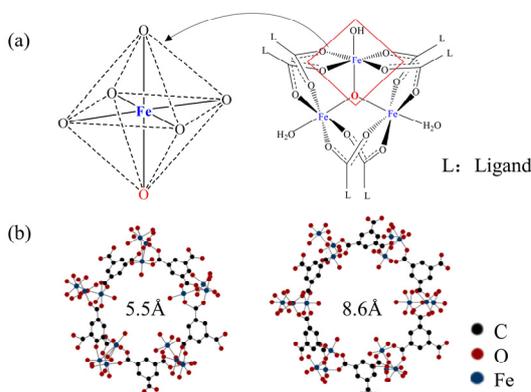


图 2 MIL-100(Fe) 的结构分析

Fig.2 Structural analysis of MIL-100(Fe)

(a) 铁三聚体  $u_3\text{-OFe(III)O}_6$  结构; (b) 两种笼状结构的窗口模型

其中 MIL-100(Fe) 单元结构如图 2(a) 所示, 是由铁基正八面体组成的铁三聚体  $u_3\text{-OFe(III)O}_6$  结构. 图 2(b) 为 MIL-100(Fe) 两种笼状结构中五边形和六边形窗口的球棍模型, 窗口尺寸分别为 5.5Å 和 8.6Å.

**2.1.2 FTIR 分析** MIL-100(Fe) 和 MIL-100(Fe)-DMA 样品吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的红外光谱如图 3 所示. 由图可以看出, 吸附 Sr<sup>2+</sup> 前的两种样品吸收峰位置及各峰相对强度基本一致, 表明二者结构中化学键的组成基本相同.

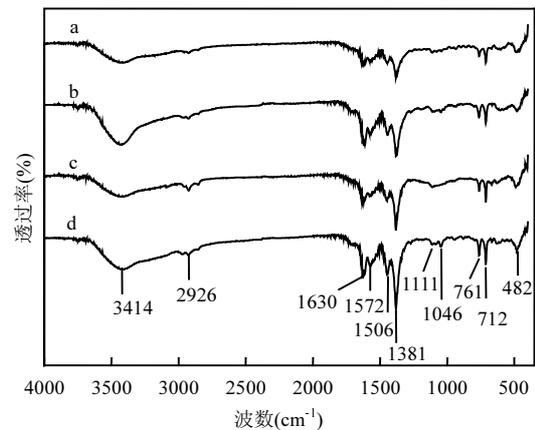


图 3 两种 MOFs 材料吸附 Sr<sup>2+</sup> 的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of Sr<sup>2+</sup> adsorbed by two MOFs materials

a. MIL-100(Fe)-DMA 吸附后; b. MIL-100(Fe)-DMA 吸附前; c. MIL-100(Fe) 吸附后; d. MIL-100(Fe) 吸附前

以 MIL-100(Fe) 为例, 482cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为 Fe-O 八面体的伸缩振动峰<sup>[14-15]</sup>. 指纹区 712, 761, 1046cm<sup>-1</sup> 处出峰对应苯环上 C-H 的面外弯曲振动<sup>[16]</sup>. 1111cm<sup>-1</sup> 位置的吸收为羧基上 C-O 的伸缩振动峰. 1381cm<sup>-1</sup> 处的强出峰对应结构中 Fe-OH 振动峰和 COO<sup>-</sup> 在配位 Fe 的影响下伸缩振动的重叠<sup>[17]</sup>. 1506cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应均苯三甲酸配体上 -OH 的面内弯曲振动和 -COO<sup>-</sup> 的对称伸缩振动. 1572cm<sup>-1</sup> 位置的峰对应 -COO<sup>-</sup> 不对称伸缩振动. 1630cm<sup>-1</sup> 处较强的峰对应均苯三甲酸配体上 C=O 的伸缩振动, 表明配位羧基形成了铁簇. 2926cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为苯环 C-H 的伸缩振动峰. 3414cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 MOF 中 H<sub>2</sub>O 分子以及均苯三甲酸配体上羧基 -OH 的伸缩振动峰<sup>[16]</sup>. 由此可见, 样品的结构组成与前人制备的 MIL-100(Fe) 基本相同. 值得注意的是, DMA 高温下可能水解产生 [NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 和乙酸存在于孔道中, 受 N-H 键和 C-N 键的伸缩振动影

响, MIL-100(Fe)-DMA 在  $3414$  和  $1381\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度有所变化. 进一步对比两种样品吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前后的红外谱图可见, 吸附后样品特征峰位置与吸附前基本一致, 且由于  $\text{Sr}^{2+}$  与吸附剂外表面的羧酸吸附位点结合, 两种样品吸附  $\text{Sr}^{2+}$  后在  $3414, 1630$  和  $1381\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度均减小.

**2.1.3 XRD 分析** 图4为两个样品吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前后的 XRD 图. 可观察到吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前的 MIL-100(Fe) 样品与 MIL-100(Fe) 单晶模拟 XRD 谱图主要衍射峰的位置相同, 位于  $2.14^\circ, 3.50^\circ, 4.08^\circ, 4.92^\circ, 5.34^\circ, 6.01^\circ, 6.36^\circ, 10.32^\circ, 11.08^\circ, 12.62^\circ, 13.78^\circ, 14.34^\circ, 17.98^\circ, 18.64^\circ, 18.96^\circ, 19.28^\circ, 20.20^\circ$  等位置, 与文献报道<sup>[18-19]</sup> 基本一致. 利用 MDI Jade 5.0 分析软件峰拟合法<sup>[20]</sup> 计算得其相对结晶度(衍射峰强度/总强度)为 88%, 结合 FTIR 分析结果, 表明该 MIL-100(Fe) 样品制备成功, 且结晶度较好. 吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前 MIL-100(Fe)-DMA 样品在  $4.08^\circ, 10.32^\circ, 11.08^\circ$  这几处吸收特征峰与 MIL-100(Fe) 大致相同, 但部分特征峰强度变弱甚至消失, 相对结晶度降低至 64%, 表明虽然材料的基本骨架结构与 MIL-100(Fe) 一致, 但结晶度较差. 此外, 与吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前曲线相比, 两种样品吸附后的 XRD 衍射峰均保持良好, 结合 FTIR 谱图吸附前后特征峰位置一致的现象, 可证明吸附剂与  $\text{Sr}^{2+}$  发生相互作用后未破坏样品的骨架结构.

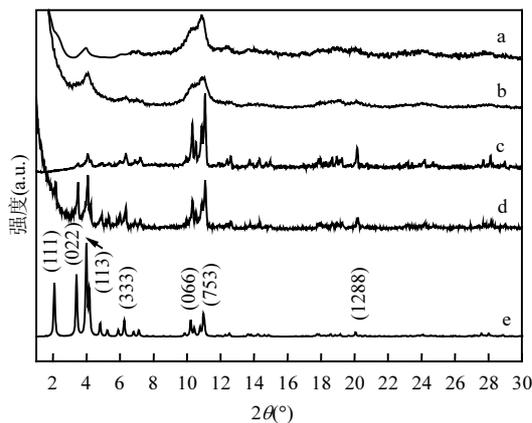


图4 两种 MOFs 材料吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的 XRD 谱图

Fig.4 XRD spectra of  $\text{Sr}^{2+}$  adsorbed on two MOFs materials a. MIL-100(Fe)-DMA 吸附后; b. MIL-100(Fe)-DMA 吸附前; c. MIL-100(Fe) 吸附后; d. MIL-100(Fe) 吸附前; e. MIL-100(Fe) 单晶模拟 XRD

**2.1.4 SEM-EDS 分析** 图5分别为 MIL-100(Fe) 和 MIL-100(Fe)-DMA 样品的 SEM 图像以及对 A、B 区域进行扫描检测结果的 EDS 分析, 表1为 EDS

分析结果. 从 SEM 图像中可以看出, 两种 MOFs 在形貌上具有较大差异. 由图 a、b 可观察到 MIL-100(Fe) 样品颗粒结晶度尚可, 棱角较为分明, 分散颗粒的粒径尺寸在  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , 这是由于 MIL-100(Fe) 以铁粉为原料制备, 铁粉先被氧化为  $\text{Fe}^{2+}$  而后氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 进而形成无机次级结构  $\text{u}_3\text{-OFe(III)O}_6$ , 该结构为合成高结晶度 MIL-100(Fe) 的关键<sup>[21]</sup>, 且制备过程中加入了硝酸和氢氟酸, 也能有效提高样品的结晶度<sup>[22]</sup>. 而 MIL-100(Fe)-DMA (图 d、e) 无明显的结构特征, 为  $100\text{nm}$  左右的聚集态纳米颗粒, 因为以三价铁盐为原料时,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{BTC}^{3-}$  直接快速反应, 不利于  $\text{u}_3\text{-OFe(III)O}_6$  结构的生成, 因此结晶度低粒径小. 另外, 可观察到 MIL-100(Fe)-DMA 聚集态结构表面含有明显的孔道结构. 由 A 点的扫描结果(图 e)可知, MIL-100(Fe) 试样表面裸露的基体处的元素主要为 C、O、Fe; 由 B 点的扫描结果(图 f)可知, MIL-100(Fe)-DMA 试样表面裸露的基体处的元素主要为 C、O、Fe、N, 其 N 元素来自孔隙残留的有机溶剂 DMA 分子及其水解产物.

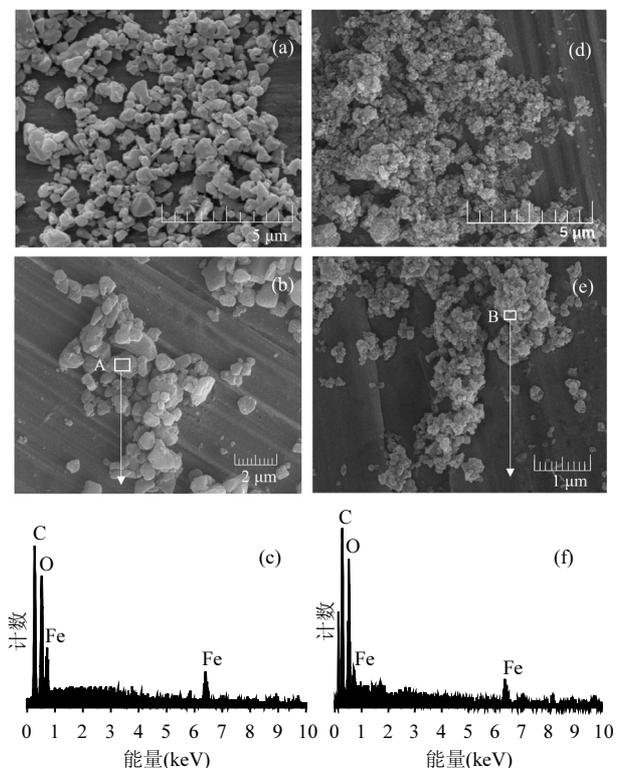


图5 两种 MOFs 材料的 SEM-EDS 分析

Fig.5 SEM-EDS analysis of two MOFs materials (a) MIL-100(Fe) (5 $\mu\text{m}$ ); (b) MIL-100(Fe) (2 $\mu\text{m}$ ); (c) 图(b)中 A 点的 EDS 分析; (d) MIL-100(Fe)-DMA (5 $\mu\text{m}$ ); (e) MIL-100(Fe)-DMA (1 $\mu\text{m}$ ); (f) 图(e)中 B 点的 EDS 分析

表 1 两种 MOFs 材料的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of two MOFs materials

材料	EDS 分析结果				
	元素	C	O	Fe	
MIL-100(Fe)	重量(%)	41.20	38.73	20.08	
	原子数	55.23	38.98	5.79	
	元素	C	O	Fe	N
MIL-100(Fe)-DMA	重量(%)	40.28	38.78	12.63	8.31
	原子数	38.34	49.18	3.44	9.04

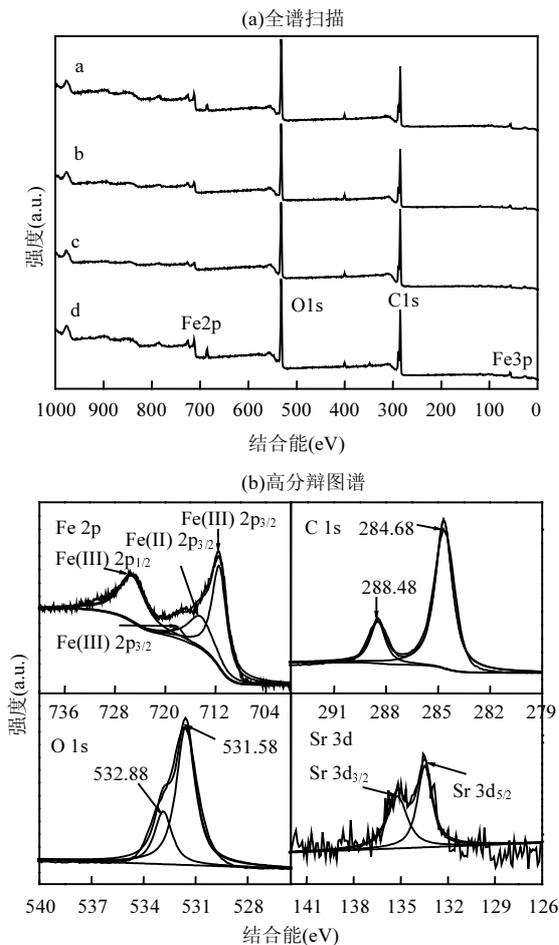


图 6 两种 MOFs 材料吸附 Sr<sup>2+</sup>的 XPS 分析

Fig.6 XPS analysis of Sr<sup>2+</sup> adsorption on two MOFs materials  
a.MIL-100(Fe)-DMA 吸附后; b.MIL-100(Fe)-DMA 吸附前;c.MIL-100(Fe)吸附后;d.MIL-100(Fe)吸附前

2.1.5 XPS 分析 如图 6(a)所示,对吸附 Sr<sup>2+</sup>前后的 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 进行 XPS 全谱扫描,可见吸附 Sr<sup>2+</sup>前样品中主要存在 Fe、C、O 元素,且吸附前后样品元素化合价态未发生改变,即未发生氧化还原反应.图 6(b)为 MIL-100(Fe)吸附 Sr<sup>2+</sup>后的 XPS 高分辨图谱,其中 Fe 元素主要出峰位置为 725.38,718.18 和 711.58eV,分别对应 Fe(III)2p<sub>1/2</sub>,

Fe(III)2p<sub>3/2</sub> 及其卫星峰,由于制备样品时部分铁粉未被氧化为三价铁,存在少量亚铁元素,714.78eV 处出现了 Fe(II)2p<sub>3/2</sub> 的卫星峰.C 元素在 288.48 和 284.68eV 处的出峰分别对应羧基碳和苯环.O 元素在 532.88 和 531.58eV 处的出峰对应 Fe-O、C=O、C-O、O-H 的化学键形态.另外,吸附 Sr<sup>2+</sup>后两种样品均在 135.18 和 133.47eV 处出现 Sr3d 元素峰,分别对应 Sr3d<sub>3/2</sub> 和 Sr3d<sub>5/2</sub>,表明 Sr<sup>2+</sup>被成功吸附在样品表面.

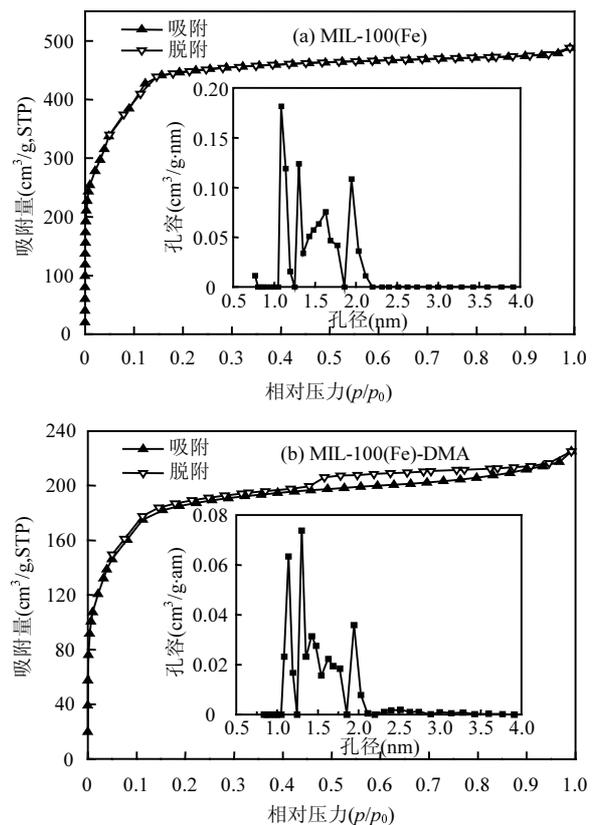


图 7 两种 MOFs 材料的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附和孔径分布曲线  
Fig.7 N<sub>2</sub> adsorption/desorption curves and pore distribution curves of two MOFs materials

2.1.6 N<sub>2</sub> 吸附/脱附分析 如图 7 所示,MIL-100(Fe) 和 MIL-100(Fe)-DMA 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线分别属于 I 类和 II 类吸附等温线,比表面积分别为 1490 和 623m<sup>2</sup>/g,孔体积分别为 0.75 和 0.35cm<sup>3</sup>/g.MIL-100(Fe)的孔径分布峰为 1.08,1.30,1.63 和 1.94nm,表明其具备丰富的微孔结构.而 MIL-100(Fe)-DMA 在 p/p<sub>0</sub> 大于 0.45 范围出现回滞环,且于 2.03 和 2.50nm 处出现了介孔孔径分布峰,表明样品为微孔/介孔复合孔结构材料.MIL-100(Fe)比表面积较大,主要由于其高结晶度和纳米颗粒内部丰富的孔道

结构; MIL-100(Fe)-DMA 比表面积较小,源于其内部孔隙率低;但其颗粒尺寸小,堆积形成了夹缝孔道结构,比表面积主要来源于不饱和吸附位点丰富的颗粒外表面。

## 2.2 吸附实验

**2.2.1 初始  $\text{Sr}^{2+}$  浓度对吸附性能的影响** 配制不同浓度的  $\text{Sr}^{2+}$  溶液(20~600mg/L),探究当 pH=6 且吸附剂投加量 1g/L 时,两种吸附剂样品对溶液中不同初始浓度梯度  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附去除规律.实验结果如图 8(a)所示,从两条曲线均可看出,样品对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附量随着  $\text{Sr}^{2+}$  初始浓度的增加而增加,并逐渐趋于饱和.这是因为低浓度的  $\text{Sr}^{2+}$  溶液,  $\text{Sr}^{2+}$  与吸附位点可以充分接触,随着  $\text{Sr}^{2+}$  浓度的提高,吸附位点逐渐达到饱和,吸附量  $Q$  不再增长.除此之外,MIL-100(Fe)-

DMA 的吸附速率和饱和吸附量明显高于 MIL-100(Fe).

**2.2.2 吸附时间对吸附性能的影响** 配制浓度为 500mg/L 的  $\text{Sr}^{2+}$  溶液,探究当 pH=6 且吸附剂投加量 1g/L 时,两种吸附剂样品对  $\text{Sr}^{2+}$  吸附量随时间的变化规律.实验结果如图 8(b)所示,两条曲线均可看出,在前 15min 内,由于吸附位点充足,样品对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附速率较大;15min 之后吸附位点基本饱和,吸附速率变缓,但由于 MOFs 样品具备丰富的孔隙,也可以吸附一定量的  $\text{Sr}^{2+}$ ,因此吸附量继续缓慢增加,约 2~3h 后达到平衡饱和状态<sup>[23]</sup>.其中 MIL-100(Fe) 在 2h 时达到饱和吸附量约为 23.58mg/g, MIL-100(Fe)-DMA 在 3h 时达到饱和吸附量约为 60.47mg/g.

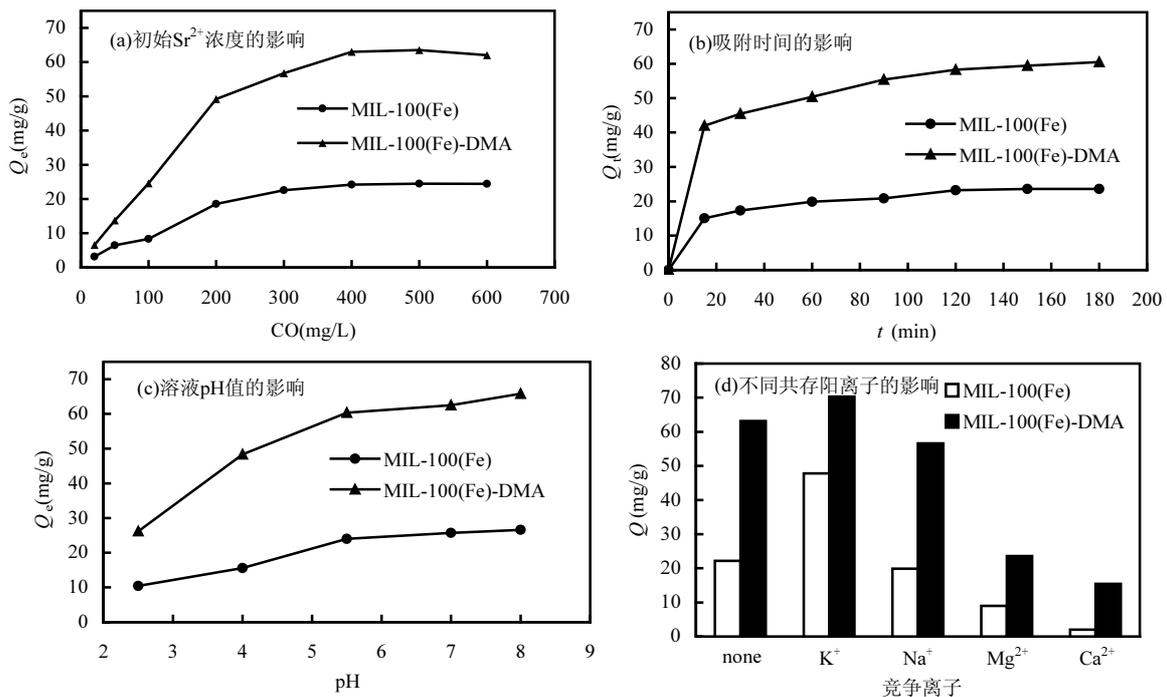


图 8 两种 MOFs 材料对  $\text{Sr}^{2+}$  吸附性能的影响因素

Fig.8 Influence factors of two MOFs materials on  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption performance

**2.2.3 溶液 pH 值对吸附性能的影响** 配制 500mg/L 的  $\text{Sr}^{2+}$  溶液,探究当吸附剂投加量为 1g/L 且反应时间为 3h 时,溶液 pH 值对 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的影响.如图 8(c)所示,两种吸附剂材料对  $\text{Sr}^{2+}$  的饱和吸附量均随着 pH 值的增大而增大,在 pH 值为 8 时达到最大值,且在偏碱性条件下吸附量较高.这是因为 MOF 材料表面存在

裸露的不饱和配位基团(CUS),MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 的有机配体为均苯三甲酸,FTIR 分析表明,样品颗粒表面存在不饱和羧基团( $-\text{COOH}$ ), $\text{Sr}^{2+}$  离子与路易斯碱性  $\text{COO}^-$  官能团具有较强的亲和力<sup>[24]</sup>,可以通过离子交换结合到羧基位点上.在酸性条件下,溶液中  $\text{H}^+$  与  $\text{Sr}^{2+}$  构成竞争吸附关系,抑制了样品对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附;随着 NaOH 的加入,

溶液 pH 值升高,材料表面羧基基团去质子化呈现路易斯碱性,并与溶液中 Na<sup>+</sup>结合形成-COONa,因此可以通过与 Na<sup>+</sup>进行离子交换结合到羧基位点上,从而提高了对 Sr<sup>2+</sup>吸附量.当 pH 值大于 8, Sr<sup>2+</sup>在强碱溶液中会析出为 Sr(OH)<sub>2</sub> 沉淀,因此不做 Sr<sup>2+</sup>吸附探究.

**2.2.4 共存阳离子对吸附性能的影响** 配制 500mg/L 的 Sr<sup>2+</sup>溶液,探究了当吸附剂投加量为 1g/L,反应时间为 3h 时,放射性废水中常见的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>(均为 200×10<sup>-6</sup>)阳离子的存在对样品吸附 Sr<sup>2+</sup>性能的影响.如图 8(d)所示,可以看出只有 K<sup>+</sup>对两种吸附材料的吸附效果起到促进作用,而其他阳离子对吸附效果起到抑制作用,且抑制效果大小排序为:Na<sup>+</sup><Mg<sup>2+</sup><Ca<sup>2+</sup>.这是由于 K<sup>+</sup>半径大,不易进入 MOF 材料的孔道,并且增加离子强度有利于降低静电排斥作用,从而促进对 Sr<sup>2+</sup>的吸附.而 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>半径均小于 Sr<sup>2+</sup>,能在 MOF 孔道中自由扩散,且 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>均为二价阳离子,更容易与 Sr<sup>2+</sup>形成竞争吸附关系,抑制对 Sr<sup>2+</sup>的吸附.另外,电负性 Mg>Ca>Sr>Na>K,元素电负性越大,吸引电子能力越强,越容易与吸附剂结合.因此以上共存阳离子对吸附的影响是离子半径、化合价和电负性共同作用的结果.

### 2.3 吸附动力学

分别用准一级、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型拟合分析两种材料在不同时间条件下对 Sr<sup>2+</sup>吸附过程.其中准一级动力学吸附模型假设吸附速率与体系中剩余的吸附位点成正比.准二级动力学吸附模型假定化学吸附控制吸附速率.颗粒内扩散模型假定主要控制吸附速率的因素为内扩散.3种动力学模型的表达式分别如下<sup>[25]</sup>:

$$\text{准一级动力学方程: } Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{准二级动力学方程: } Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (3)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } Q_t = K_3 t^{1/2} + C \quad (4)$$

式中:K<sub>1</sub>和 K<sub>2</sub>分别表示准一级和准二级的吸附速率常数, g/(mg·min);K<sub>3</sub>表示颗粒内扩散系数, mg/(g·min<sup>1/2</sup>); Q<sub>e</sub>表示吸附反应达到平衡时的吸附量, mg/g; t表示吸附时间, min; Q<sub>t</sub>表示 t时刻的吸附量, mg/g; C为厚度及边界层相关常数, mg/g.

MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 吸附 Sr<sup>2+</sup>的准一级和准二级动力学方程非线性拟合曲线如

图 9(a)所示,对应的相关参数见表 2.由表 2 可知, MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 吸附 Sr<sup>2+</sup>的准二级动力学模型相关系数 R<sup>2</sup>分别为 0.989 和 0.987,均高于其准一级动力学模型相关系数 R<sup>2</sup>,且准二级动力学模拟的 Q<sub>e</sub>值更接近实验值.这说明两种吸附剂样品对 Sr<sup>2+</sup>的吸附过程更符合准二级动力学模型,是以化学吸附为主,与 pH 值对两种材料吸附效果影响分析和反应在初始时刻反应速率快的结论相一致. MIL-100(Fe)的吸附速率 K 值大于 MIL-100(Fe)-DMA,可见 MIL-100(Fe)比 MIL-100(Fe)-DMA 更早达到吸附平衡.

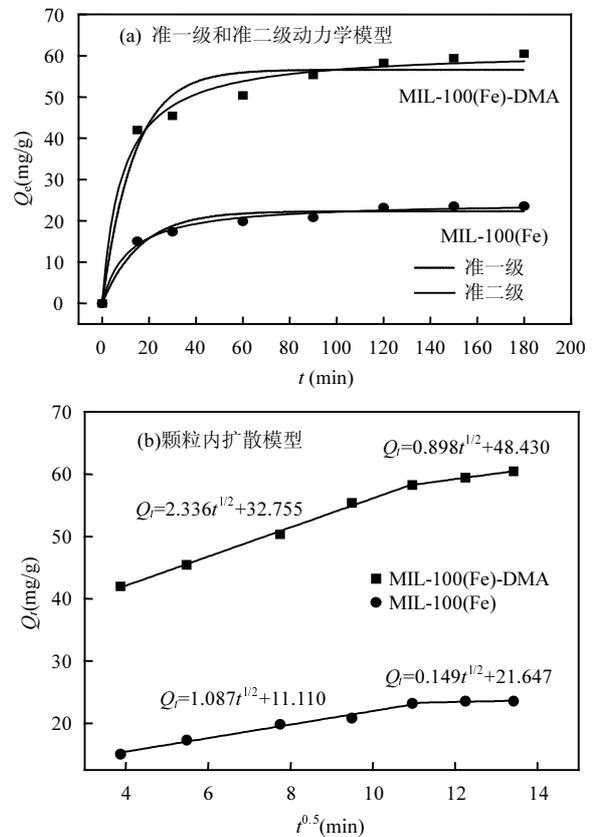


图 9 两种 MOFs 材料吸附 Sr<sup>2+</sup>的动力学模型拟合  
Fig.9 Kinetic model fitting of Sr<sup>2+</sup> adsorption by two MOFs materials

由图 9(b)及表 3 可观察到 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 的颗粒内扩散拟合直线为截距不为零的两条线段,第一阶段中 Sr<sup>2+</sup>通过水膜到达吸附剂的外表面并迅速大量被表面活性位点吸附,第二阶段中 Sr<sup>2+</sup>进一步向吸附剂的孔隙内部扩散.表明吸附速率受到内扩散,外扩散和吸附位点多种因素控制.由于 MIL-100(Fe)颗粒内部孔道中吸附位

点较少,内扩散阶段的吸附量基本持平;相反,  $\text{Sr}^{2+}$  通过聚集态 MIL-100(Fe)-DMA 堆积产生的介孔孔道扩散,吸附量仍有小幅度增长。

表2 两种 MOFs 材料吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的动力学模型参数

Table 2 The parameters of Kinetic models for  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption on two MOFs materials

吸附剂	吸附模型	$K(\text{min}^{-1})$	$Q_e(\text{mg/g})$	$R^2$
MIL-100(Fe)	准一级动力学	0.06097	22.332	0.962
	准二级动力学	0.00366	24.614	0.989
MIL-100(Fe)-D	准一级动力学	0.07374	56.616	0.958
MA	准二级动力学	0.00191	61.443	0.987

表3 两种 MOFs 材料吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的颗粒内扩散模型参数

Table 3 The parameters of Weber-Morris models for  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption on two MOFs materials

吸附剂	扩散阶段	$K(\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}))$	$C(\text{mg/g})$	$R^2$
MIL-100(Fe)	第一阶段	1.087	11.110	0.978
	第二阶段	0.149	21.647	0.549
MIL-100(Fe)-D	第一阶段	2.336	32.755	0.996
MA	第二阶段	0.898	48.430	0.999

## 2.4 吸附等温线

Langmuir 吸附等温模型假设吸附为单分子层吸附且吸附热为常数、吸附剂表面均匀、吸附分子之间无相互作用.Freundlich 吸附等温模型是由大量的吸附数据归纳总结而得出的经验公式.采用这两种吸附等温模型拟合分析两种材料在不同初始浓度条件下对  $\text{Sr}^{2+}$  吸附过程,其表达式分别如下<sup>[26]</sup>:

$$\text{Langmuir 吸附等温线模型: } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 吸附等温线模型: } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: $K_L$  和  $K_F$  分别表示吸附平衡常数(与吸附能有关),  $\text{L/g}$ ;  $Q_e$  表示平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $C_e$  表示吸附平衡时  $\text{Sr}^{2+}$  的浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $Q_m$  表示达到饱和时的最大吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $1/n$  是和吸附强度相关的经验参数。

图 10(a)和 10(b)分别是 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 样品对  $\text{Sr}^{2+}$  的 Langmuir 和 Freundlich 等温拟合曲线,表 4 是其对应的吸附等温线拟合参数.比较表 4 中两种模型的  $R^2$  值可以看出,两种样品吸附  $\text{Sr}^{2+}$  过程的 Langmuir 等温线模型相关系数  $R^2$  均大于 Freundlich 模型,这表明 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 样品对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附过程符合 Langmuir

等温线模型,且为单层吸附<sup>[27]</sup>.对比 MIL-100(Fe), MIL-100(Fe)-DMA 的  $K_L$  较大且  $n$  值较小,这与 MIL-100(Fe)-DMA 吸附性能强于 MIL-100(Fe)的结果相一致。

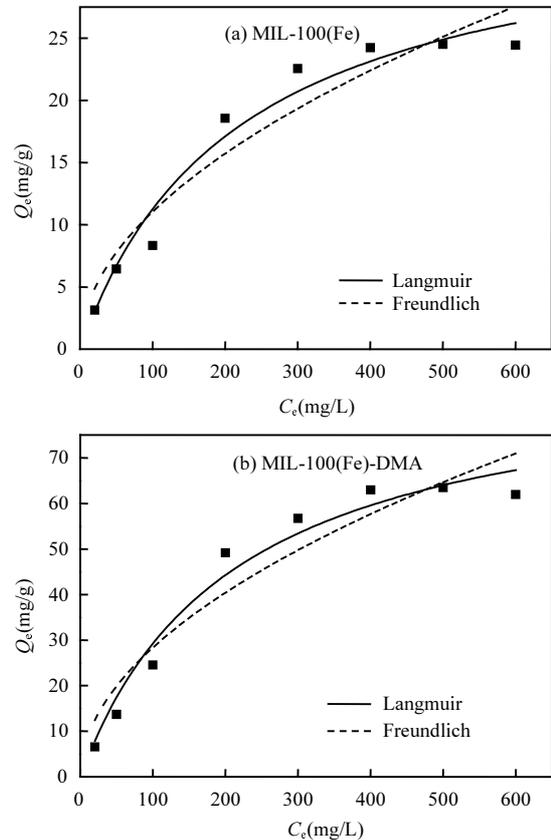


图10 两种 MOFs 材料吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的等温模型拟合  
Fig.10 Isotherm model fitting of  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption by two MOFs materials

表4 两种 MOFs 材料吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的等温线模型参数  
Table 4 The parameters of isothermal models for  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption on two MOFs materials

吸附剂	等温线模型	参数	$R^2$
MIL-100(Fe)	Langmuir	$K_L = 0.0046\text{L/mg}$ $Q_m = 35.718\text{mg/g}$	0.962
	Freundlich	$K_F = 1.051, n = 1.959$	0.911
MIL-100(Fe)-D MA	Langmuir	$K_L = 0.0047\text{L/mg}$ $Q_m = 91.075\text{mg/g}$	0.966
	Freundlich	$K_F = 2.678, n = 1.952$	0.904

## 3 结论

3.1 分别采用水热法和溶剂热法制备了 MOFs 材料 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA. FTIR、XRD、SEM-EDS、XPS 和  $\text{N}_2$  等温吸附/脱附等测试结果表

明,两种材料的骨架结构和化学键组成基本一致,且吸附 Sr<sup>2+</sup>后骨架结构未遭到破坏.MIL-100(Fe)具备微孔结构,MIL-100(Fe)-DMA 为微孔/介孔复合孔结构.相比于铁粉合成的 MIL-100(Fe),三价铁盐合成的 MIL-100(Fe)-DMA 样品的结晶度低,粒径和比表面积更小.

3.2 吸附实验结果表明,MIL-100(Fe)-DMA 对 Sr<sup>2+</sup>的吸附能力明显优于 MIL-100(Fe).在吸附剂投加量为 1g/L、Sr<sup>2+</sup>初始浓度为 500mg/L,吸附时间为 3h、pH=6 的条件下,MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)-DMA 对 Sr<sup>2+</sup>的吸附量分别为 23.58 和 60.47mg/g.

3.3 吸附动力学和吸附等温线拟合结果表明,两种材料对 Sr<sup>2+</sup>吸附过程均符合准二级动力学模型、颗粒内扩散模型和 Langmuir 吸附等温模型.以化学吸附为主,物理吸附为辅,且吸附过程均为单层吸附,吸附速率受多个因素控制.

3.4 吸附机理探究表明,化学吸附过程为 Sr<sup>2+</sup>与 H<sup>+</sup>发生离子交换结合在羧酸位点上.值得注意的是,MIL-100(Fe)-DMA 粒径小,外表面羧酸吸附位点多,聚集态的颗粒表面存在介孔孔隙更有利于 Sr<sup>2+</sup>的扩散和吸附,饱和吸附量反而高于比表面积较大的 MIL-100(Fe).

#### 参考文献:

- [1] 袁海峰,邵利锋,黄立,等.电解法原位合成锰氧化物处理模拟含铯放射性废水 [J]. 工业水处理, 2019,39(1):90-94.  
Yuan H F, Shao L F, Huang L, et al. Treatment of simulated radioactive Sr<sup>2+</sup>-containing wastewater by electrolysis of in-situ synthesis of manganese oxide [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(1):90-94.
- [2] Xiao Y L, Feng F X, Hui Y W, et al. Metal-organic framework containing both azo and amide groups for effective U(VI) removal [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018,265:148-154.
- [3] 陆思嘉,马晓雁,李青松,等.金属有机骨架 HKUST-1 对水中微量氨基酸的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2019,39(7):2847-2853.  
Lu S J, Ma X Y, Li Q S, et al. Adsorption properties of micropollutants amino acids on metallic organic framework HKUST-1 in aqueous system [J]. China Environmental Science, 2019,39(7):2847-2853.
- [4] 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(30):25216-25224.
- [5] Zhu L, Sheng D, Xu C, et al. Identifying the recognition site for selective trapping of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in a hydrolytically stable and radiation resistant cationic metal-organic framework [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017,139(42):14873-14876.
- [6] Aguila B, Banerjee D, Nie Z, et al. Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste [J]. Chemical Communications, 2016,52(35):5940-5942.
- [7] Peng Y, Huang H, Liu D, et al. Radioactive barium ion trap based on metal-organic framework for efficient and irreversible removal of barium from nuclear wastewater [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016,8(13):8527-8535.
- [8] Yang W, Bai Z Q, Shi W Q, et al. MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient UVI sorption material [J]. Chemical Communications, 2013,49(88):10415.
- [9] Xiao C, Silver M A, Wang S. Metal-organic frameworks for radionuclide sequestration from aqueous solution: a brief overview and outlook [J]. Dalton Transactions, 2017,46(47):16381-16386.
- [10] 童敏曼,赵旭东,解丽婷,等.金属-有机骨架材料用于废水处理 [J]. 化学进展, 2012,24(9):1646-1655.  
Tong M M, Zhao X D, Xie L T, et al. Treatment of Waste Water Using Metal-Organic Frameworks [J]. Progress in Chemistry, 2012,24(9): 1646-1655.
- [11] Zhu B J, Yu X Y, Jia Y, et al. Iron and 1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(15): 8601-8607.
- [12] Majidi Moghadam R, Khosravi-Nikou M R, Anvaripour B. Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies on adsorptive removal of cobalt ions from wastewater using MIL-100(Fe) [J]. International Journal of Sustainable Engineering, 2018,12(2):1-10.
- [13] Fang Y, Wen J, Zeng G, et al. Effect of mineralizing agents on the adsorption performance of metal-organic framework MIL-100 (Fe) towards chromium (VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,337: 532-540.
- [14] 张宝林.两种铁基 MOF 材料对水中 Pb 和 Cd 的吸附研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.  
Zhang B L. The adsorptive removal of Pb and Cd from water by two kinds of iron-based MOFs [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [15] Liu Z, Chen J, Wu Y, et al. Synthesis of magnetic orderly mesoporous alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocluster derived from MIL-100(Fe) for rapid and efficient arsenic (III, V) removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,343:304-314.
- [16] Huang S, Yang K L, Liu X F, et al. MIL-100 (Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid [J]. RSC Advances, 2017, 7(10):5621-5627.
- [17] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery [J]. Angewandte Chemie, 2006,45(36):5974-5978.
- [18] Song G, Wang Z, Wang L, et al. Preparation of MOF(Fe) and its catalytic activity for oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014,35(2):185-195.
- [19] Ke F, Qiu L G, Yuan Y P, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MOF core-shell magnetic microspheres with a designable metal-organic framework shell [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012,22(19):9497-9500.
- [20] 朱育平,陈晓.分峰计算结晶度的问题探讨 [J]. 实验室研究与探索, 2010,29(3):46-48.

- Zhu Y P, Chen X. Discussion on crystallinity calculated by the technology of peak separation [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2010,29(3):46-48.
- [21] 张宇,刘湘粤,毛会玲,等.铁盐对制备 MIL-100(Fe)的影响及其光催化性能 [J]. *材料工程*, 2019,47(3):75-82.
- Zhang Y, Liu X Y, Mao H L, et al. Effects of iron salts on synthesis of MIL-100(Fe) and photocatalytic activity [J]. *Journey of Materials Engineering*, 2019,47(3):75-82.
- [22] Seo Y K, Yoon J W, Lee J S, et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron (III) trimesate MIL-100 (Fe) with a zeolite MTN topology [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012,157:137-145.
- [23] El-Naggar I M, Zakaria E S, Ali I M, et al. Kinetic modeling analysis for the removal of cesium ions from aqueous solutions using polyaniline titanotungstate [J]. *Arabian Journal of chemistry*, 2012, 5(1):109-119.
- [24] Gao Y J, Feng M L, Zhang B, et al. An easily synthesized microporous framework material for the selective capture of radioactive  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  ions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6(9):3967-3976.
- [25] 龙昊宇,黄彬彬,翁白莎,等. $MnO_2@Fe_3O_4$ /石墨烯复合材料对水中 Pb(II)的吸附 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(7):2888-2900.
- Long H Y, Huang B B, Weng B S, et al. Adsorption properties of  $MnO_2@Fe_3O_4$ /reduced graphene oxide composites for Pb(II) from water solution [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(7):2888-2900.
- [26] 李婷婷,何帆,蒋丹枫,等.多金属普鲁士蓝类化合物亚铁氰化铜镍钴对铯离子的吸附 [J]. *材料导报*, 2016,30(22):71-76.
- Li T T, He F, Jiang D F, et al. Cesium adsorption on a multi-metal Prussian blue analogue-copper-nickel-cobalt hexacyanoferrate [J]. *Materials Reports*, 2016,30(22):71-76.
- [27] 曾辉平,王繁烁,于亚萍,等.壳聚糖海藻酸钠铁锰泥吸附剂制备与除 As(V)研究 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(3):1146-1155.
- Zeng H P, Wang F S, Yu Y P, et al. Preparation of chitosan-alginate adsorbent contained Fe-Mn sludge and its potential for As(V) removal [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(3):1146-1155.

**作者简介:** 张琪欣(1995-),女,陕西商洛人,南京航空航天大学硕士研究生,主要从事辐射防护及放射性废水处理.发表论文1篇.