



金属-有机骨架材料用于放射性核素吸附

王孝娃, 汪勇*, 涂彧*

苏州大学医学部放射医学与防护学院, 放射医学及交叉学科研究院, 江苏高校放射医学协同创新中心, 江苏省放射医学与防护重点实验室, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: wangyongac@gmail.com; tuyu@suda.edu.cn

2014-07-25 收稿, 2014-08-25 接受, 2014-11-06 网络版发表

江苏省博士后科研资助计划(1401062C)、江苏省放射医学与防护重点实验室开放课题(KJS1246)和江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)资助

摘要 随着人类越来越多地使用放射性核素, 放射性核素废料会对环境造成一定的威胁, 并最终对人群健康造成危害. 金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)材料作为一种新型材料由于具有比表面积大、孔隙度高及结构多样性等特点而广泛应用于气体吸附存储、催化、光学元件、传感、色谱分离和生物医学等领域. 目前, 将 MOFs 材料用于放射性核素的吸附开始引起放射化学与环境科学家的广泛兴趣. 本文综述了 MOFs 材料用于部分放射性核素吸附的研究进展, 包括 MOFs 合成方法、特性以及用于碘、氙、铀及钚等放射性核素的吸附分离, 并对 MOFs 材料用于吸附放射性核素的前景进行了展望.

关键词

金属-有机骨架
化合物
吸附
放射性核素

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子或金属簇与多齿有机配体配位组装形成的具有周期性网络结构的晶态材料^[1]. 通常 MOFs 的合成是在单一或混合溶剂中通过金属离子与有机配体在适当条件下以配位键方式结合构筑基本结构单元, 经过自组装形成具有有序结构的晶态框架材料. 作为配位中心的金属离子可以与各种多原子的有机配体连接, 从而组装成具有很高热稳定性和机械稳定性的金属有机骨架化合物. MOFs 的合成受诸多因素的影响, 如温度、酸碱度、反应时间、溶剂、配体构型、金属离子配位模式和阴离子模型等^[2]. 目前, 元素周期表中绝大多数金属离子, 如碱金属、碱土金属、过渡金属、IIIA 族金属和稀土金属离子, 都可以作为合成 MOFs 的金属离子; 由于刚性有机分子更容易控制 MOFs 的孔道形状和大小, 常被优先选作合成 MOFs 的桥联配体. 常见的有机配体主要有芳香类多羧酸化合物和含氮杂化类(嘧啶、咪唑、三氮唑、四氮唑、嘧啶、吡嗪)化合物以及共同

含有羧酸和氮杂环的配体等^[3].

MOFs 拓扑结构的形成和易溶解于配位环境的金属离子和有机连接基团的几何构型有着密切关系, 此二者形成了所谓的建立在网格均匀性基础上的次级结构单元^[3]. 这种特征进一步区分了 MOFs 和其他多孔材料, 如气凝胶和无定型材料等. 因此, 基于有机连接体的几何构型与无机金属离子或离子簇的配位模式, MOFs 的性能可以根据目的需要进行设计合成^[4]. 通常情况下 MOFs 显示出微孔特性(孔径 < 2 nm), 但如果改变反应条件, 则 MOFs 的孔径大小范围可以从几埃到几纳米^[5]. MOFs 最显著的特征就是具有超高的孔隙率和非常大的比表面积(其最大比表面积可以达到 10000 m²/g^[6]). 在各种微孔和介孔材料中, MOFs 因其具有上述典型性质而具有非常广阔的应用前景, 如气体的分离贮存^[7]、传感器制造^[8]、质子传导^[9]以及药物在体内的输运^[10]等.

目前, 用于放射性核素吸附的材料主要有以下几类: (1) 无机纳米材料^[11], 主要包括纳米氧化物、纳

引用格式: 王孝娃, 汪勇, 涂彧. 金属-有机骨架材料用于放射性核素吸附. 科学通报, 2014, 59: 3353–3361

Wang X W, Wang Y, Tu Y. Metal-organic frameworks for radionuclide adsorption (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3353–3361, doi: 10.1360/N972014-00779

米含氧酸盐、碳纳米管; (2) 介孔分子筛等^[12,13]; (3) 生物吸附纳米技术, 包括还原菌^[14]、复合磁性生物^[15]、酵母菌等^[16]; (4) 磁性膨润土复合物^[17]; (5) 黏土矿物吸附^[18]; (6) 改性的玉米芯^[19]及壳聚糖^[20]等. 上述各种类型材料都对不同放射性核素有一定的吸附功能.

MOFs 作为吸附材料吸附放射性核素的优点有: (1) 由于自身结构特点能增加放射性核素的吸附量, MOFs 与其他多孔材料相比, 具有可以选择的合适的金属中心和有机配体实现骨架结构的可调控性. 因此, 可以利用放射性核素和相应有机配体合成许多具有新颖拓扑学结构的 MOFs, 英国牛津大学 O'Hare 课题组^[21-24]研究合成了一系列铈钪 MOFs 材料, 并且这些 MOFs 还可以吸附部分放射性核素, 从而更大程度地降低环境放射性核素量. (2) 具有极高的比表面积和可调孔径^[25], 即不但可以提高吸附放射性核素的效率而且能针对不同放射性核素合成具有选择性吸附放射性核素的 MOFs.

1 MOFs 对碘的吸附

碘共有 27 种同位素, 即 $I^{115} \sim I^{141}$, I^{127} 是其中唯一的稳定性同位素, 其余均具有放射性; I^{131} , I^{125} 和 I^{129} 是比较重要的放射性核素^[26], 在发生核爆炸及反应堆事故时, 它们是污染环境的主要放射性核素. 随着核医学的发展, 放射性碘已经广泛应用于医学领域. 但是, 由于卫生防护措施的不当, 或临床上的滥用与误服, 在某种程度上增加了放射性碘对外界环境的污染程度. 因此, 将 MOFs 材料用于对放射性碘的吸附, 以减少各种放射性碘核素对环境的污染和人群健康的危害, 是一种良好的选择.

纳米氧化物对碘有很高的吸附作用, 且吸附了放射性碘核素后的纳米氧化物可以安全永久地保存于硅酸钾溶液中. 值得一提的是, 即便是在热、强的辐射场条件下纳米多孔氧化物依然能稳定存在, 且经济代价较低, 这就使纳米金属氧化物吸附碘后很容易转化为持久存在的稳定形式^[27]. Miller 和 Wang^[28]在上述工作的基础上以纳米多孔 Al-O 材料为出发点, 在其上负载不同量的卤素 F 合成了 12 种不同 F/Al 比的纳米多孔材料, 实验结果显示 F 含量的增加确实可以将 Al-O 吸附碘量提高 10~100 多倍, 但吸附碘的量与 Al-O-F 化合物中 F 的含量多少并没有直接关系. 以 Al 为中心的 MOFs 具有稳定性高、代

价低廉、密度较低以及比表面积高等特点^[29], 同时由于碘酸盐对 Al 具有很好的亲和能力, 因此含 Al 丰富的土壤可以对碘的衍生物具有很好的吸附能力^[30], 故以 Al 为中心的 MOFs 就体现出了其对碘的潜在吸附能力. Falaise 等人^[31]选择以 Al 为中心的 7 种 MOFs 进行了碘的吸附实验, 结果显示, 带有氨基修饰的 CAU-1 和 MIL-101-NH₂ 在所有 7 种以 Al 为中心的 MOFs 中, 具有最好的碘吸附能力, 分析其机理主要是由于氨基是非常良好的供电子基团, 可以和碘形成电荷转移复合物来增加其对碘的吸附量.

此外, 以二价阳离子 (Zn^{2+} , Cu^{2+}) 为基础合成的 MOFs 也体现出吸附碘的能力, 并且通过对碘吸附/解析实验显示出该 MOFs 具有可重复利用的能力^[32]. ZIF-8 是该类 MOFs 的典型代表. 由于 ZIF-8 的孔径大小和碘分子大小几乎相等, 且具有高比表面积、热稳定性和化学稳定性^[33]. Sava 等人^[34]用 ZIF-8 进行了吸附碘的研究, 结果显示其对碘的吸附量达到 125% (质量百分比, 下同), 其中只有 25% 碘结合在 ZIF-8 的表面上, 而 100% 的碘被有效地包裹在 ZIF-8 的方钠石笼中. 其机理是 ZIF-8 中的几何孔径只允许吸附的碘原子与 ZIF-8 中的 2-甲基咪唑在相反方向分别形成 2 个络合物; 这个过程的原因可能是基于碘容易与芳香族的碳原子形成电荷转移配合物, 而 ZIF-8 中的 2-甲基咪唑环中的碳也能与碘形成电荷转移配合物, 从而增大了 ZIF-8 吸附碘的能力^[35]. Hughes 等人^[35]在上述工作的基础上, 对 ZIF-8 进行热力学处理 (125℃ 条件下加热 1 h), 从热力学角度研究 ZIF-8 对碘的吸附, 经过热力学处理的 ZIF-8 吸附碘比其他的一些温和放热的吸附剂吸附碘增加了 3 倍. 热力学分析的主要结论就是分析吸附于 ZIF-8 内的碘与 ZIF-8 骨架产生相互作用. 吸附于 ZIF-8 内的碘和 ZIF-8 骨架有强烈的相互作用, 而结合于 ZIF-8 表面的碘通过碘分子与 2-甲基咪唑形成电子转移配合物来吸附碘, 这就很好地解释了 ZIF-8 吸附碘的能力是活性炭的 4 倍. ZIF-8 对碘的吸附, 从更广泛的意义上为研究发现选择吸附碘能力更强的 MOFs 提供了新的思路, 即除了碘与 MOFs 表面结合的特性外, 还可以寻找与碘具有更高结合能力的具有合适孔尺寸的其他 MOFs. Bennett 等人^[36]发现与 ZIF-8 吸附碘能力相当的 ZIF-mnIm ($Zn(mnIm)_2$, mnIm: 4-甲基-5 硝基咪唑) 经过在室温下球磨 20 min 可使 ZIF-mnIm 无定型化, 从而使吸附于 ZIF-mnIm 的碘不被解析出来, 而具有同样吸

附能力的 ZIF-8 经过相同的球磨条件其孔径会发生破坏, 这就为吸附了放射性碘的 MOFs 处理贮存提供了思路, 因为对于长半衰期的 I^{129} 吸附后还要进行相应的处理。

Sava 等人^[37]合成了具有亲水特性的 HKUST-1 (由 $Cu(NO_3)_2$ 和均苯三甲酸(BTC)合成, 又称 Cu-BTC 或 $Cu_3(BTC)_2$) 有机骨架化合物, 该 MOF 是以 Cu^{2+} 为中心连接 1,3,5-苯三甲酸而得到的具有很高比面积的三维立方结构, 包含 3 类腔径, 小腔径大约 5 Å, 另 2 个大的腔径分别为 11 和 13.55 Å。在碘和水蒸气的混合气体中, 该 MOF 更倾向于吸附碘, 且吸附于该 MOF 上的碘形成 1 个有效的疏水屏障, 阻止水被吸附, 从而在碘与水蒸气混合的情况下选择性吸附碘(图 1)。

以上主要是用 MOFs 吸附气态的碘。由于碘的物理化学性质, 碘也能以液态形式存在。Ben 等人^[38]试着合成具有高比面积的多孔有机框架化合物用来吸附液体状态下的碘, 他们合成了比表面积达到 $5600\text{ m}^2/\text{g}$, 物理化学性质稳定(耐受 420°C 高温), 孔径总体积达到 $2.63\text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔体积为 $0.89\text{ cm}^3/\text{g}$ 的多孔有机框架化合物 PAF-1。由于具有较大比表面积, 该化合物有足够大的孔径为吸附碘或碘化合物提供必备条件, 均匀分布的微孔能提高 PAF-1 吸附碘的效率。Pei 等人^[39]合成了另 1 种多孔有机框架化合物 JUC-Z2, 也显示出高的热稳定性(耐受 430°C 高温), 比表面积达到 $2081\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径总体积达到 $1.45\text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔直径 1.18 nm, 微孔总体积 $0.40\text{ cm}^3/\text{g}$ 。二者分子中的低分子量的 N 原子结合位点可以与吸附质结合,

成为相对较高的吸附质结合位点。Pei 等人^[40]利用 PAF-1 和 JUC-Z2 研究了二者吸附气态碘和溶液状态下碘的差异。在 298 K, 40 Pa 条件下二者碘的吸附量达到 1.86 和 1.44 g/g, 大的比表面积和足够的孔径促使 PAF-1 和 JUC-Z2 在 40 Pa 这样低的压强下表现出极强的气态碘吸附能力, 另外微小的孔径及 JUC-Z2 中 N 原子的电荷分布特征进一步促进了吸附剂与吸附质之间的作用。与水蒸气相比, PAF-1 和 JUC-Z2 吸附碘蒸气的能力超过吸附水蒸气。相对而言, 吸附溶剂状态下的碘不同于气态碘, 在不同的极性溶剂条件下如正己烷、氯仿和甲醇溶剂中, 随着溶剂极性的增强, 吸附过程的结合常数却在降低, 这就证明溶剂对多孔有机框架化合物吸附液态条件下的碘有重要作用。以吸附剂结构与吸附质性能的关系作为研究的基础, 在未来有可能合成更好的吸附碘的多孔有机框架化合物。Shamaei 等人^[41]选择在纤维上长出的多孔纳米材料 $Co_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ (Co-BTC) 用于吸附碘, 该团队以乙醇为溶剂来吸附溶于乙醇中的碘。Xin 等人^[42]合成基于卤化物的三维 MOFs 化合物 $[Cu_4I_3(DABCO)_2]I_3$ (DABCO=N,N'-二甲基-1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷), 分析该化合物的结构显示其由阳离子 $[Cu_8I_6]^{2+}$ 和有机配体 DABCO 组成, 该 MOF 的孔道里填充着吸附的 I_2 或碘化物(图 2), 吸附在里面的 I_2 和 I^- 可以自由出入该框架化合物。其吸附碘的机理是 I_2 可以从 MOF 的通道内解析到有机溶剂中, 也可以被 MOF 重新从溶剂中吸附, 而被吸附的 I^- 可以与溶剂中 SCN^- 发生交换, 而交换到 MOF 中 SCN^- 的可以作为检测 SCN^- 浓度的探测器。

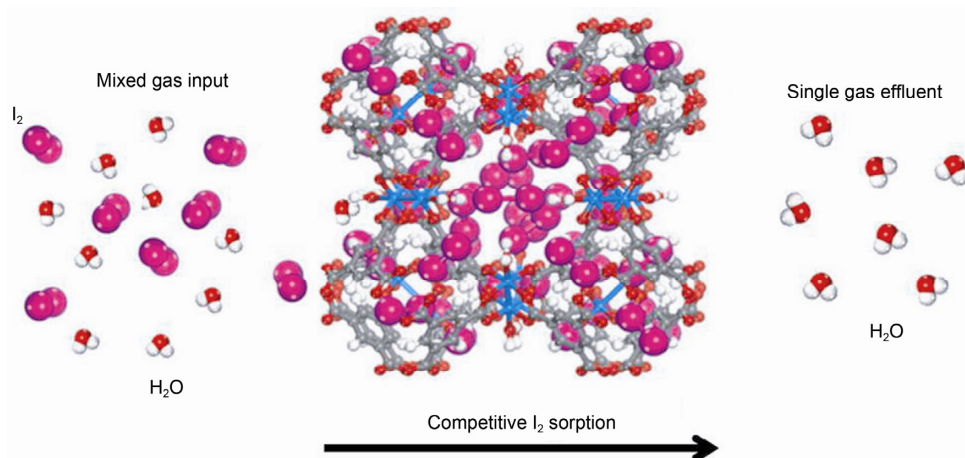


图 1 (网络版彩色)Cu-BTC 选择性吸附碘过程^[37]

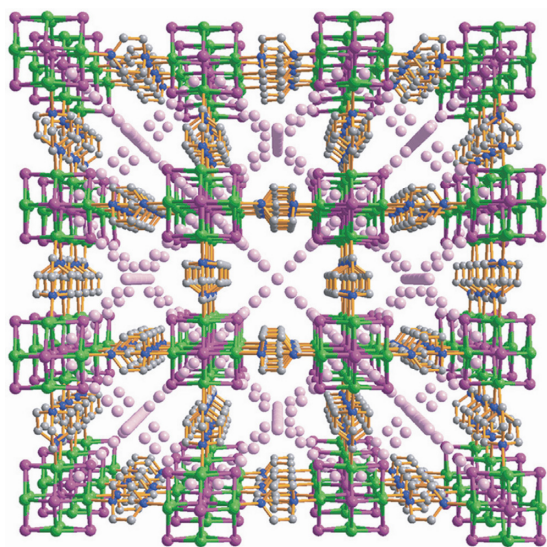


图 2 (网络版彩色)[Cu₄I₃(DABCO)₂]I₃ 三维结构^[42]
I₂ 和 I⁻ 被吸附在该 MOF 里面的孔道内

Chaudhari 等人^[43]合成出了具有三维结构的多孔金属-有机骨架化合物 $\{[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{Cd}_3(5\text{-tbip})_4] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (5-tbip: 5-叔丁基间苯二甲酸的离子状态; DMF: 二甲基甲酰胺), 此三维机框架化合物里有 2 种类型的通道, 宽口的通道为亲水性, 窄口的为疏水性通道(图 3). 该化合物对碘蒸气和溶在溶剂中的碘均具有吸附作用, 并且有意思的是, 吸附了碘的该三维多孔有机骨架化合物的电导性是未吸附碘的 76 倍多.

2 MOFs 对氙的选择性吸附

Xe 有 9 个稳定的同位素, 不稳定 Xe 同位素在铀

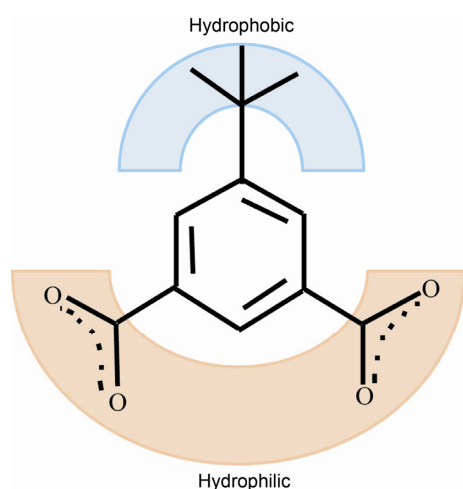


图 3 (网络版彩色)三维结构的双多孔金属-有机骨架化合物结构示意图^[43]

或铀裂变时产生, 或由其他裂变产物的放射性衰变产生^[44]. 放射性 Xe 可以从核爆炸、乏燃料的处理过程以及在生产医用同位素过程及核事故中进入大气环境中, 从而对环境和人类健康造成危害.

Mueller 等人^[45]用 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ (IRMOF-1 或 MOF-5, BDC: 1,4-苯二羧酸酯) 对稀有气体进行了吸附实验, 结果显示和其他稀有气体相比, IRMOF-1 更易选择性吸附 Xe. Greathouse 等人^[46]利用 GCMC (grand canonical Monte Carlo) 模型模拟了 IRMOF-1 对 Xe 吸附过程, 其模拟结果与实验结果十分吻合. IRMOF-1 在吸附 Xe 过程中其本身结构也发生着伸缩, 同时在 Xe 与 Kr, Xe 与 Ar 的混合气体中, IRMOF-1 对 Xe 存在着明显选择吸附性, 这种选择吸附性与吸附原子间的范德华力之间存在着相关趋势.

Mueller 等人^[45]利用 MOF-5 分离 Kr 和 Xe, 把含量为 94% 的 Kr 和 6% Xe 的混合气体连续地加入到恒温管式反应器, 经过 100 min 后, MOF-5 吸附的 Xe 达到饱和, 从而实现了 Kr 和 Xe 的分离. 但 Chen 等人^[47]用硝酸镍与 2,5-二羟基对苯二甲酸合成了 MOF, 即 NiDOBDC, 其对 Xe 的吸附量是 MOF-5 的近 2 倍, 且与活性炭相比, 其在 Kr 和 Xe 的混合气体中更易选择吸附 Xe. Thallapally 等人^[48]也进行了具有均匀孔径的大量不饱和金属配位点的 NiDOBDC 吸附氙的研究. 相对而言, MOF-5 无不饱和金属配位点, HKUST 仅有部分不饱和金属配位点. 由于上述 2 个原因, NiDOBDC 吸附氙的能力比 MOF-5 高, 而且在 Xe/Kr 混合气体中对 Xe 的吸附优于活性炭对该混合气体中 Xe 的吸附, MOFs 中的强极性金属阳离子可以与 Xe 分子发生极化作用被吸附. 具有很高的比表面积、均匀的孔径以及非常强的吸附扩散能力使 NiDOBDC 更能胜任吸附放射性氙的作用. 另外, NiDOBDC 结构中的 Ni 能被其他过渡金属离子 (Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} 和 Mn^{2+}) 取代的特性^[49] 以及该 MOF 中有机配体被功能化^[50] 后在吸附能力方面也强于活性炭, 这为以后合成更多的 MOFs 用于吸附 Xe 提供了捷径.

Springuel-Huet 等人^[51]利用 ZIF-8 吸附 Xe 并分析了其吸附过程, 由于 ZIF-8 结构是由 8 个 3.4 Å 窗口连接数个 11.6 Å 腔组成的拓扑结构. 而 Xe 的分子直径大于 3.4 Å 却还能被 ZIF-8 吸附, 说明 ZIF-8 在吸附 Xe 的过程中其本身结构存在着伸缩性. 核磁共振 (NMR) 显示 ZIF-8 的 2-甲基咪唑与 Xe 之间没有发生相互作用, 因此 ZIF-8 吸附 Xe 的位点主要发生于

ZIF-8 表面, 这与 Xe 与铝硅酸盐之间的相互作用非常相似。

Lawler 等人^[52]合成了 $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 2 种 MOFs 并用来进行吸附氙的实验, 结果说明 MOFs 的比表面积不是决定其吸附 Xe 能力大小的唯一因素。因为属于 MOFs 家族一员的 HKUST-1 比 $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 2 种 MOFs 比表面积大几乎 5 倍, 然而 HKUST-1 吸附 Xe 的量却只有 $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 的 1~2 倍。Sikora 等人^[53]用 GCMC 方法模拟出 137000 种 MOFs 并筛选对 Xe/Kr 的选择吸附能力, 得出的结论是具有管状孔结构的 MOF 更易于吸附 Xe。Wang 等人^[54]合成了 $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$, 其能够有效地从其他稀有混合气体中选择性吸附分离 Xe。 $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ 吸附 Xe 的过程的吸附焓 Q_{st} 是目前 MOF 材料中最高的($Q_{st}=28$), 且在已有的 MOFs 中, 其对 Xe/Kr 混合气体中的 Xe 具有较强的选择吸附性, 并且该实验是在室温和 1.0×10^5 Pa 条件下进行, 开创了 MOFs 在常温常压下吸附 Xe 的先河。Parkes 等人^[55]分析了 19 种 MOFs 在吸附稀有气体方面的特性, 得出如下结论: 在低气压范围内, 随着惰性气体极性增加其被吸附的趋势随之增加; 且在低气压范围内的吸附量与 MOFs 的特性有关, 包括自有孔体积大小、拓扑形状以及金属的类型。另外, MOFs 吸附气体的 Henry 常数和等温吸附焓之间存在很强的相关性。

Bae 等人^[56]合成了以 Cu 为中心的 2 个 MOFs, 分别是 MOF-505 和 HKUST-1, 用于吸附氙的研究。实验结果和 GCMC 模拟均显示 MOF-505 具有强烈吸附 Xe 位点的小孔径, 且对 Xe 和 Kr 组成的混合物中的 Xe 具有极强的选择性。而 HKUST-1 具有八面体的小孔, 对 Xe 的吸附以及选择性吸附与 MOF-5 相当, 说明 MOF-5 小的孔径结构的限制效应在其选择性吸附 Xe 的过程中起了相应作用。Mueller 等人^[45]制备的 Cu-MOF 对 Xe 的吸附可达 60%, 这几乎是具有高比表面积活性炭吸附 Xe 的 2 倍多。

Denysenko 等人^[57]合成出了由双去质子化的 (1*H*-1,2,3-三唑-[4,5-*b*], [4',5'-*i*])-二苯-[1,4]-二噁英 (H_2 -BTDD) 复合物连接未饱和的金属配位点合成具有大孔径的富有多孔 MFU-4l。MFU-4l 对 Xe 具有极高的吸附能力, 可以用于对 Xe/Kr 的选择性吸附^[58]。Liu 等人^[59]最近合成了 Ag 与 MOF-74Ni 复合成的金属有机框架复合物 $\text{Ag}@\text{MOF-74Ni}$, 即将银纳米粒子载带到 MOF-74Ni(Ni/DOBDC)上, 从而合成 $\text{Ag}@\text{MOF-74Ni}$ 复合物, 并用此复合物进行吸附氙的研究。

该复合物比未载带银纳米粒子的 MOF-74Ni 吸附 Xe 量提高了 15% 以上, 同时也提高了其对 Xe/Kr 混合气体中 Xe 的选择性吸附能力, 这是由于极性的 Xe 分子与 MOF-74Ni 上分布均匀的银纳米粒子之间的强烈相互作用, 分布均匀的银纳米粒子增大了 MOF-74Ni 的比表面积。

3 MOFs 对铀和钍的吸附

铀广泛的分布于自然界, 是核工业的重要原料。铀有质量数 226~240 的 15 种放射性同位素, 其中 U^{234} , U^{235} 和 U^{238} 是天然放射性同位素。铀的化学性质极为活泼, 在酸性和中性介质中, 易生成铀酰阳离子 (UO_2^{2+}), 在碱性介质中, 易生成铀酸根 (UO_2^{2-}) 或重铀酸根 ($\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$) 阴离子。铀与其他元素反应, 其中以 6 价铀最稳定, 其次是 4 价铀^[59]。

Feng 等人^[60]对 MOFs 中的 HKUST-1 从水溶液中有效吸附铀进行了研究。结果表明 HKUST-1 吸附铀量达到最大的条件是: 温度 318 K, 初始 pH 6, 初始溶液中铀浓度为 800 mg/L。HKUST-1 吸附铀体系的热力学结果显示该吸附过程是自发的吸热过程, 而且吸附过程的动力学符合准二阶动力学模型。

MOF-76 是由镧系金属离子与 1,3,5-苯三羧酸合成的具有一维孔道的化合物^[61], 其孔径足够大以致于可以吸附常规条件下以 UO_2^{2+} 离子形式存在的铀。Yang 等人^[62]也对 MOF-76 吸附 U^{6+} 进行了研究, 结果显示 pH 3.0 左右时, 其吸附 U^{6+} 的吸附量能达到 298 mg/g。同时与 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} 和 Cs^+ 相比, MOF-76 对 U^{6+} 具有选择吸附性(图 4)。

Carboni 等人^[63]由 ZrCl_4 , H_2L_2 及苯甲酸在 DMF 溶液中合成了 $\text{UiO-68-P(O)(OEt)}_2$ 。 H_2L_2 由对, 对-三联苯二羧酸和二乙氧基氧磷基异氰酸酯合成。实验结果证实该 MOF 能够有效地吸附铀, 吸附铀的量达到 217 mg/g, 比等量的偕胺肟聚合物吸附铀的量多 4 倍多。 $\text{UiO-68-P(O)(OEt)}_2$ 的可能机制是该 MOF 中每 2 个吸附基团吸附 1 个铀酰离子, 其中磷酰基团集中汇聚于 MOF 孔径里的适当位点被认为是铀酰离子易于吸附于 MOF 的原因。

Pd^{103} 与 I^{125} 是 2 种常用的临床放射性粒子, 而且临床疗效没有太大差别, 但是对于生长快、恶性度高的肿瘤, 理论上认为 Pd^{103} 的效果更好。研究人员用合成的磁性 MOF 对 Pd^{103} 做了吸附研究, Bagheri 等

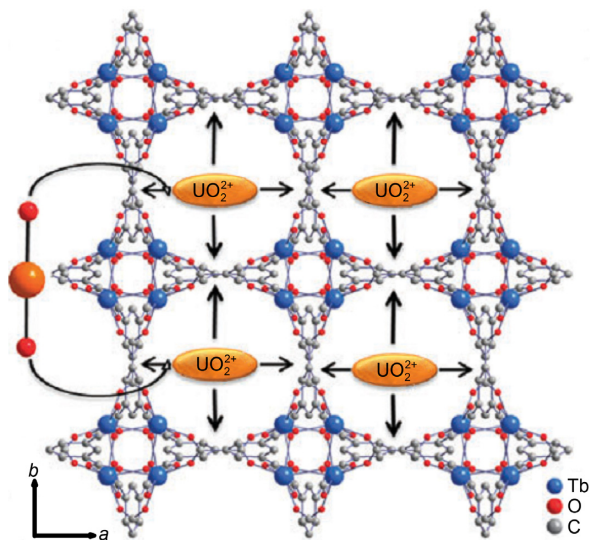


图 4 吸附了 UO_2^{2+} 的 MOF-76 的结构示意图^[63]

人^[64]合成了一种新型磁性金属有机框架化合物 ($[(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Py})/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$), 该磁性 MOF 由吡啶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Py}$ 与由苯三甲酸和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 合成的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 复合而成. Bagheri 等人^[64]分析了该 MOF 的吸附量、吸附时间以及吸附时 pH 对吸附过程的影响, 同时也研究了该磁性 MOF 解析 Pd^{2+} 过程中的影响因素. 结果证明, 与 MOF 复合的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Py}$ 比单独 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Py}$ 吸附 Pd^{2+} 的能力更强. 这就奠定了利用该 MOF 复合物 ($[(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Py})/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$) 从水样、鱼、沉积物及土壤中吸附提取微量钯的工作基础, 从而减少放射性钯对环境的破坏和人群健康的危害.

4 MOFs 对氚的吸附

氚是氢的放射性同位素. 环境中的氚主要来源于天然生成和人工制造. 天然氚主要是宇宙射线与大气中氮、氧相互作用而产生, 年产量约为 7.4×10^{10} MBq^[26]. 人工氚主要来源于核爆炸(尤其是氢弹试验)和核反应堆, 反应堆中用到的中子辐照 ^6Li 是人工氚的主要来源. 此外加速器使用的氚靶也会释放氚, 这些行业产生的氚都有可能对环境造成一定程度的污染.

目前大多数用于吸附氚的材料为非 MOFs 结构材料, 如 Zheng 等人^[65]用涂于金属上的钨(W)和碳化硼(B_4C)构建出量子分子筛用于吸附核聚变过程中产生的氚. Taguchi 等人^[66]用介孔材料 MCM-41 吸附水中的氚, 研究表明 MCM-41 吸附氚的能力强于微孔沸石类吸附质丝光沸石(MOR)和林德沸石(LTA).

Parracho 等人^[67]制作了分子筛层来吸附水中的氚等.

在氢同位素吸附分离方面, MOFs 主要用于吸附分离 H_2 或者 H_2/D_2 之间的分离. MOFs 吸附储存 H_2 方面有许多文献报道, 如储存 H_2 能力最强的 MOFs 是 MOF-210^[68], 其在 77 K 和 8000 KPa, MOF-210 储存量达到 176 mg/g. Liu 等人^[69]用计算的方法根据 9 种量子分子筛 MOFs 的分子结构计算分析了对 H_2 , D_2 , T_2 的吸附, 这 9 种 MOFs 分别为 $\text{Cu}(\text{F-pymo})_2$ (F-pymo=5-氟嘧啶-2-酚盐), $\text{CLP-1}([\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n)$, pzdc=吡嗪-2,3-二羧酸二乙酯, pyz=吡嗪), $\text{Cu-MMOM}([\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]_n)$, $\text{H}_2\text{hfipbb}=4,4'$ -(六氟异丙基亚)-双(苯甲酸)), $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{NO}_3)_4$, $4,4'\text{-bipy}=4,4'$ -联吡啶), $\text{Zn}(\text{dtp})(\text{dtp}=2,3\text{-二-1H-四唑-5-基吡嗪})$, MOF-2, $\text{CuBOTf}([\text{Cu}(4,4\text{-A-bipy})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]_n)$, $4,4'\text{-bipy}=4,4'$ -联吡啶), Mn-MOF , $\text{Zn-PCPs}(\{[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n\})$, $\text{adc}=9,10\text{-蒽二羧酸}$, $\text{dabco}=1,4\text{-二氮杂二环}[2.2.2]\text{辛烷}$). 计算结果显示 $\text{Cu}(\text{F-pymo})_2$ 和 CLP-1 在 H_2/D_2 吸附分离方面与其他 7 种 MOFs 材料相比有较高的选择性吸附. 它们的选择性吸附分离特性和其本身孔径大小不一致, 而上述 MOFs 在 D_2/H_2 , T_2/H_2 以及 T_2/D_2 的吸附分离效应直接和量子分子筛大小一致; 而且还显示出 MOFs 吸附分离氢同位素时的一个特点, MOFs 框架形成过程中各种小的表面积能增加分子筛的吸附效率, 这就为以后利用 MOFs 吸附分离氢同位素提供了思路.

5 结论与展望

MOFs 现在已经从吸附、储存及分离一般气体应用到放射性核素的吸附、分离、富集等方面, 说明 MOFs 用于吸附/分离放射性核素的研究已经成为一个重要方向. 然而从上述论述中也不难得出 MOFs 用于放射性核素处理存在的一些问题和困难. 首先, 目前主要用放射性核素稳定的同位素进行 MOFs 吸附研究. 由于放射性核素其本身存在着衰变等特点, 或者其衰变的子体也在进行着衰变, 这就对 MOFs 用于吸附放射性核素提出了新的挑战, 需要考虑更多的问题, 如 MOFs 吸附了强辐射放射性物质后, 放射性物质的衰变过程产生的射线尤其是 γ 射线可致 MOFs 变性, 特别是形成 MOFs 的有机配体, 易受辐照变性而可能导致 MOFs 结构坍塌从而使 MOFs 吸附放射性核素失败. 其次, 目前 MOFs 仅是在实验室条件下合成, 其中大部分吸附能力可能要高于传统的吸

附剂,但是在合成过程的难易程度和制备成本方面,部分 MOFs 可能就不如传统的吸附剂了。再次,当前用于吸附放射性核素的 MOFs 只能吸附大多数与其孔径相符的吸附质,因此其选择性较差,不能专一地吸附某种放射性核素。最后从综合性的角度考虑,MOFs 吸附过程是在设定的条件下进行,没有考虑到现实可行性,如现有的 MOFs 大多数不耐酸,在低 pH 条件下结构易被破坏,而 MOFs 作为吸附剂中的一个重要应用领域是吸附核废液中的放射性核素,核废料大多数

是 pH 较低的硝酸溶液,MOFs 在这个方面的应用又给我们提出了新的课题。同时吸附过程一般为物理吸附过程,对其吸附机制的研究还处于起步阶段。

但是 MOFs 作为一个关注的焦点,随着研究的不断深入和人们对其进一步的认识,相信 MOFs 在用于放射性核素吸附方面会克服上述困难,且能吸附各种放射性核素的适宜的孔径和比表面积的 MOFs 将不断被研究合成,MOFs 将在放射性核素吸附方面进一步拥有开阔的天地。

参考文献

- Long J R, Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1213–1214
- Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev*, 2012, 112: 933–969
- Tranchemontagne D J, Mendoza-Cortés J L, O’Keeffe M, et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1257–1283
- O’Keeffe M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: A personal view. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1215–1217
- Zhu Q L, Xu Q. Metal-organic framework composites. *Chem Soc Rev*, 2014, 18: 1039–1083
- Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15016–15021
- Zhao X B, Xiao B, Fletcher A J, et al. Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks. *Science*, 2004, 306: 1012–1015
- Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem Rev*, 2012, 112: 1105–1125
- Yamada T, Otsubo K, Makiura R, et al. Designer coordination polymers: Dimensional crossover architectures and proton conduction. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6655–6669
- Rocca J D, Liu D, Lin W. Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 957–968
- 刘淑娟, 罗明标, 李金英, 等. 无机纳米材料吸附分离放射性核素的研究进展. *环境监测管理与技术*, 2012, 24: 6–11
- Vidya K, Dapurkar S E, Selvam P, et al. The entrapment of UO_2^{2+} in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 50: 173–179
- Vidya K, Gupta N M, Selvam P. Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. *Mater Res Bull*, 2004, 39: 2035–2048
- Suzuki Y, Kelly S D, Kemner K M, et al. Radionuclide contamination: Nanometre-size products of uranium bioreduction. *Nature*, 2002, 419: 134
- 吴连生. 铀(VI)、钍(IV)和钍(III)在磁性富羧基复合物上的吸附行为研究. 博士学位论文. 兰州: 兰州大学, 2012
- 刘明学, 董发勤, 李琼芳, 等. 培养条件下酵母菌吸附铀的研究. *环境科学与技术*, 2009, 32: 31–34
- 陈亮. 磁性膨润土复合材料吸附重金属离子及放射性核素的研究. 硕士学位论文. 合肥: 合肥工业大学, 2012
- 史克亮. Se(IV)在黏土矿物上的吸附研究. 博士学位论文. 兰州: 兰州大学, 2012
- 李小燕, 刘义保, 花明. 改性玉米芯吸附溶液中 U(VI) 的热力学特征. *中国有色金属学报*, 2013, 23: 1168–1172
- 许婷. 分子组装壳聚糖聚胺-硅土材料对铀、镭、钍的吸附应用研究. 硕士学位论文. 南昌: 东华理工大学, 2012
- Walker S M, Halasyamani P S, Allen S, et al. From molecules to frameworks: Variable dimensionality in the $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{HF}_{(\text{aq})} / \text{piperazine}$ system. Syntheses, structures, and characterization of zero-dimensional $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_2 \text{UO}_2\text{F}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, one-dimensional $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_2 \text{U}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, two-dimensional $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_2 (\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_5)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, and three-dimensional $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}) \text{U}_2\text{O}_4\text{F}_6$. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 10513–10521
- Halasyamani P S, Walker S M, O’Hare D. The first open framework actinide material $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}) \text{U}_2\text{O}_4\text{F}_6$ (MUF-1). *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 7415–7416

- 23 Kim J Y, Norquist A J, O'Hare D. $[(\text{Th}_2\text{F}_5)(\text{NC}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{NO}_3]$: An actinide-organic open framework. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12688–12689
- 24 Ok K M, Sung J, Hu G, et al. TOF-2: A large 1D channel thorium organic framework. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3762–3763
- 25 Meek S T, Greathouse J A, Allendorf M D. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Adv Mater*, 2011, 23: 249–267
- 26 朱寿彭, 李章. 放射毒理学. 北京: 原子能出版社, 1992
- 27 Wang Y F, Gao H Z, Miller A, et al. Municipal and Industrial Waste Disposal. Rijeka: InTech, 2012
- 28 Miller A, Wang Y F. Al-O-F materials as novel adsorbents for gaseous radioiodine capture. *J Environ Radioact*, 2013, 4: 1–5
- 29 Gaab M, Trukhan N, Maurer S, et al. The progression of Al-based metal-organic frameworks—From academic research to industrial production and applications. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 157: 131–136
- 30 Whitehead D C. The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties. *J Sci Food Agric*, 1973, 24: 547–556
- 31 Falaise C, Volkringer C, Facqueur J, et al. Capture of iodine in highly stable metal-organic frameworks: A systematic study. *Chem Commun*, 2013, 49: 10320–10322
- 32 Zhang Z J, Shi W, Niu Z, et al. A new type of polyhedron-based metal-organic frameworks with interpenetrating cationic and anionic nets demonstrating ion exchange, adsorption and luminescent properties. *Chem Commun*, 2011, 47: 6425–6427
- 33 Hughes J T, Bennett T D, Cheetham A K, et al. Thermochemistry of zeolitic imidazolate frameworks of varying porosity. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 598–601
- 34 Sava D F, Garino T J, Nenoff T M. Iodine confinement into metal organic frameworks (MOFs): Low-temperature sintering glasses to form novel glass composite material (GCM) alternative waste forms. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 614–620
- 35 Hughes, J T, Sava D F, Nenoff T M, et al. Thermochemical evidence for strong iodine chemisorption by ZIF-8. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16256–16259
- 36 Bennett T D, Saines P J, Keen D A, et al. Ball-milling-induced amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) for the irreversible trapping of iodine. *Chem Eur J*, 2013, 19: 7049–7055
- 37 Sava D F, Chapman K W, Rodriguez M A, et al. Competitive I_2 sorption by Cu-BTC from humid gas streams. *Chem Mater*, 2013, 25: 2591–2596
- 38 Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface Area. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9457–9460
- 39 Pei C Y, Ben T, Cui Y, et al. Storage of hydrogen, methane, carbon dioxide in electron-rich porous aromatic framework (JUC-Z2). *Adsorption*, 2012, 18: 375–380
- 40 Pei C Y, Ben T, Xu S A, et al. Ultrahigh iodine adsorption in porous organic frameworks. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7179–7187
- 41 Shamaei S, Abbasi A R, Noorib N, et al. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with nano-porous $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with iodine adsorption affinity. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2013, 431: 66–72
- 42 Xin B J, Zeng G, Gao L, et al. An unusual copper(I) halide-based metal-organic framework with a cationic framework exhibiting the release/adsorption of iodine, ion-exchange and luminescent properties. *Dalton Trans*, 2013, 42: 7562–7568
- 43 Chaudhari A K, Mukherjee S, Nagarkar S S, et al. Bi-porous metal-organic framework with hydrophilic and hydrophobic channels: Selective gas sorption and reversible iodine uptake studies. *CrystEngComm*, 2013, 15: 9465–9471
- 44 Fontaine J P, Pointurier F, Blanchard X, et al. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring. *Environ Radioact*, 2004, 72: 129–135
- 45 Mueller U, Schubert M, Teich F, et al. Metal-organic frameworks prospective industrial applications. *J Mater Chem*, 2006, 16: 626–636
- 46 Greathouse J A, Kinniburgh T L, Allendorf M D. Adsorption and separation of noble gases by IRMOF-1: Grand canonical Monte Carlo simulations. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 3425–3431
- 47 Chen B, Wang X J, Zhang Q F, et al. Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3758–3767
- 48 Thallapally P K, Grate J W, Motkuri R K. Facile xenon capture and release at room temperature using a metal-organic framework: A comparison with activated charcoal. *Chem Commun*, 2012, 48: 347–349
- 49 Dietzel P D C, Georgiev P A, Eckert J, et al. Interaction of hydrogen with accessible metal sites in the metal-organic frameworks $\text{M}_2(\text{dhtp})$ (CPO-27-M; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$). *Chem Commun*, 2010, 46: 4962–4694
- 50 Tanabe K K, Cohen S M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks—A progress report. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 498–519
- 51 Springuel-Huet M A, Nossov A, Guenneau F, et al. Flexibility of ZIF-8 materials studied using Xe-129 NMR. *Chem Commun*, 2013, 49: 7403–7405
- 52 Lawler K V, Hulvey Z, Forster P M. Nanoporous metal formates for krypton/xenon separation. *Chem Commun*, 2013, 49: 10959–10961
- 53 Sikora B J, Wilmer C E, Greenfield M L, et al. Thermodynamic analysis of Xe/Kr selectivity in over 137000 hypothetical metal-organic frameworks. *Chem Sci*, 2012, 3: 2217–2223

- 54 Wang H, Yao K X, Zhang Z J, et al. The first example of commensurate adsorption of atomic gas in a MOF and effective separation of xenon from other noble gases. *Chem Sci*, 2014, 5: 620–624
- 55 Parkes M V, Staiger C L, Perry IV J J, et al. Screening metal-organic frameworks for selective noble gas adsorption in air: Effect of pore size and framework topology. *PhysChemChemPhys*, 2013, 15: 9093–9106
- 56 Bae Y S, Hauser B G, Colón Y J, et al. High xenon/krypton selectivity in a metal-organic framework with small pores and strong adsorption sites. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, 169: 176–179
- 57 Denysenko D, Werner T, Grzywa M, et al. Reversible gas-phase redox processes catalyzed by Co-exchanged MFU-4l(arge). *Chem Commun*, 2012, 48: 1236–1238
- 58 Dorcheh A S, Denysenko D, Volkmer D, et al. Noble gases and microporous frameworks from interaction to application. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 162: 64–68
- 59 Liu J, Strachan D M, Thallapally P K. Enhanced noble gas adsorption in Ag@MOF-74Ni. *Chem Commun*, 2014, 50: 466–468
- 60 Feng Y F, Jiang H, Li S N, et al. Metal-organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. *Colloid Surface A Physicochem Eng Asp*, 2013, 431: 87–92
- 61 Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M, et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1504–1518
- 62 Yang W T, Bai Z Q, Shi W Q, et al. MOF-76: From a luminescent probe to highly efficient U-VI sorption material. *Chem Commun*, 2013, 49: 10415–10417
- 63 Carboni M, Abney C W, Liu S B, et al. Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction. *Chem Sci*, 2013, 4: 2396–2402
- 64 Bagheri A, Taghizadeh M, Behbahani M, et al. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental sample. *Talanta*, 2012, 99: 132–139
- 65 Zheng X B, Matsuyama M, Niu Y R, et al. Tritium adsorption on tungsten and boron carbide coatings deposited by vacuum plasma spraying. *Fusion Sci Technol*, 2012, 1: 46–49
- 66 Taguchi A, Akai R, Saito M, et al. Tritium removal from tritiated water using mesoporous silica. *Fusion Sci Technol*, 2011, 4: 1395–1398
- 67 Parracho A I, Demange D, Knipe S, et al. Processing highly tritiated water desorbed from molecular sieve bed using PERMCAT. *Fusion Eng Des*, 2012, 87: 1277–1281
- 68 Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 2010, 23: 424–428
- 69 Liu D H, Wang W J, Mi J G, et al. Quantum sieving in metal organic frameworks: A computational study. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 434–442

Metal-organic frameworks for radionuclide adsorption

WANG XiaoWa, WANG Yong & TU Yu

Jiansu Provincial Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, Collaborative Innovation Center of Radiation Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, School for Radiological and Interdisciplinary Sciences, School of Radiation Medicine and Protection, Medicine College, Soochow University, Suzhou 215123, China

With more and more radionuclides were used, radionuclide wastes could also cause a threat to the environment and human health. Metal-organic frameworks (MOFs) as a new material have widely used in gas storage, catalysis, sensing, nonlinear optics, separation and biomedical research because of their large surface area, high adsorption affinity, diverse structures and pore topologies, accessible functionalization of tunnels. MOFs for radionuclides adsorption began to interest radiochemistry and environmental scientists. In this review, recent advances in MOFs for radionuclides adsorption are highlighted, including synthetic methods and properties of MOFs, and the application of adsorption and separation for iodine, xenon, uranium and palladium. Furthermore, the research trends and future prospects are briefly discussed.

metal-organic frameworks, adsorption, radionuclides

doi: 10.1360/N972014-00779