



# 基于酚醚结构的偕胺肟基聚合物的制备及U(VI)吸附行为研究

唐震巽, 吴一超, 王子龙, 郝梓淇, 曲钊, 姬濯宇\*, 王祥科

资源环境系统优化教育部重点实验室, 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

\*通讯作者, E-mail: [jizhuoyu@ncepu.edu.cn](mailto:jizhuoyu@ncepu.edu.cn)

收稿日期: 2024-01-24; 接受日期: 2024-02-28; 网络版发表日期: 2024-06-05

国家自然科学基金(编号: U2267224)资助项目

**摘要** 核能作为一种低碳清洁的能源, 是国家重点发展对象之一. 铀元素是核能的重要组成部分, 但我国陆地铀矿储量有限, 限制了核能的发展. 海洋中共有约45亿吨铀, 可满足核能的长期发展需要. 本文从材料结构设计出发, 利用廉价的工业化原料四氟对苯二腈(TFTPN)与依昔苯酮(Exi)/4,4'-二羟基苯偶酰(DDB)进行交联及偕胺肟功能化, 制备出三种酚醚结构的U(VI)吸附材料: ExiF-AO、ExiF-2-AO和DDBF-AO, 并对材料结构/配体与吸附性能间的关系进行探究. 结果表明, 相比结构相似的线性聚合物ExiF-AO和DDBF-AO, 网状交联结构的ExiF-2-AO具有更强的吸附能力, 吸附量达347.5 mg/g, 同时具备较好的可回收性与理化稳定性. 本文从分子结构层面探讨了材料结构对U(VI)吸附的影响, 为用于大规模海水提铀的功能材料的设计、制备提供了借鉴.

**关键词** 共价有机聚合物, 偕胺肟, 铀吸附

## 1 引言

核能作为一种重要的清洁能源, 如今正发挥着越来越重要的作用. 但目前最主要的核原料-陆上铀矿的储量已无法满足现代社会对核能日益增长的需求<sup>[1]</sup>, 因此, 有必要开发新的铀资源获取途径. 海洋中共有约45亿吨铀, 远超已探明的陆地铀矿储量, 如能将海洋中的铀进行富集可极大程度地缓解铀资源短缺的问题, 满足核能的长期发展需要<sup>[2-7]</sup>. 然而, 海洋中铀的平均浓度仅为3.3 ppb, 且存在大量干扰离子<sup>[8]</sup>, 这对高效、大规模及选择性地海水提铀带来了困难. 为解决上述问题从而实现规模化海水提铀, 科研工作者们已

报道了多种提铀技术, 吸附法因简单高效的优点, 被认为是最切实可行的方案之一<sup>[9,10]</sup>. 以吸附法为基础开发可大规模应用的海水提铀材料成为目前核能发展的重要任务之一.

共价有机聚合物(covalent organic polymers, COPs)是一类通过刚性共价键连接而成的新型材料, 在海水提铀领域具有显著优势. 首先, COPs材料较为温和的合成条件有利于降低材料制备成本; 其次, 共价连接的COPs材料具有相对较高的理化稳定性; 最后, COPs材料的结构高度可调, 通过分子设计即可实现对铀酰离子选择性的优化<sup>[11-14]</sup>. 本团队<sup>[15]</sup>以廉价的四氟对苯二腈(TFTPN)、对苯二酚(hydroquinone)及间苯三酚

引用格式: Tang Z, Wu Y, Wang Z, Hao Z, Qu Z, Ji Z, Wang X. Design and fabrication of amidoxime functionalized phenolic ether-polymers for U(VI) extraction. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1117-1126, doi: [10.1360/SSC-2024-0017](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0017)

(phloroglucinol)等为原料合成了对铀酰离子具有良好荧光检测能力的偕胺肟COPs, 最大吸附量达578.9 mg/g; Chen等<sup>[16]</sup>将卟啉(porphyrin)结构引入COPs的设计中, 通过一步法合成了共轭结构的吸附材料TT-TTP, 在高酸度体系中对U(VI)的去除率可达89.9%, 具备较强的酸性废水处理能力. 尽管COPs基海水提铀材料的相关研究已取得较大进展, 但部分材料较低的产率及繁琐的制备方法限制了它们的应用, 亟需针对可大规模应用的COPs基海水提铀材料的设计与制备进行进一步探究.

本文利用COPs类材料稳定性高, 合成简便的优势, 以具有相似酚羟基-苯环-羰基结构的依昔苯酮(Exi)/4,4'-二羟基苯偶酰(DDB)为基础, 通过两步反应与廉价的工业化原料四氟对苯二腈(TFTPN)进行交联及偕胺肟化, 合成了三种具有不同空间结构的COPs吸附材料: ExiF-AO、ExiF-2-AO和DDBF-AO, 并研究了材料结构/配体对吸附性能的影响. 首先利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法对三种吸附材料的形貌、结构进行了基础表征, 之后通过改变接触时间、初始U(VI)浓度等方式对材料的铀吸附性能进行探索, 最后通过分析吸附实验及表征结果对材料的吸附机理进行探究. 结果表明, DDBF-AO、ExiF-AO及ExiF-2-AO分别拥有64.6、116.5及347.5 mg/g的最大吸附量, 同时具有较好的稳定性与循环性能. 本文的实验结果可为新型COPs类U(VI)吸附材料的设计及制备提供参考.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

实验试剂: 四氟对苯二腈(TFTPN), 碳酸钾, 盐酸羟胺, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 偶氮胂III及4,4'-二羟基苯偶酰(DDB)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 依昔苯酮(Exi)和六水合硝酸铀酰( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 硝酸镍, 硝酸镁, 硝酸铈, 硝酸镧, 硝酸钴和硝酸钾购自北京伊诺凯科技有限公司(TCI). 上述试剂纯度均为分析纯, 使用时无需进一步纯化.

实验仪器: SHIMADZU-IRTracer-100傅里叶变换红外光谱仪(日本), Thermo Fisher Nexxa G2 X射线光电子能谱仪(美国), NETZSCH STA 2500同步热分析仪

(德国), Hitachi SU8010扫描电子显微镜(日本), Micromeritics TriStar II高通量比表面与孔径分析仪(美国), Rigaku Smartlab SE X射线衍射仪(日本), Malvern Panalytical ZEN 1002 Zeta电位测量仪(英国), PerkinElmer NexION 300X电感耦合等离子体质谱仪(美国).

### 2.2 实验方法

如图1所示, 三种COPs吸附材料均通过两步反应合成, 反应条件及合成方案基本相同.

ExiF的合成: 将139.1 mg (0.5 mmol)依昔苯酮(Exi)与100.0 mg (0.5 mmol)四氟对苯二腈(TFTPN)溶于10 mL DMF中, 并加入691.0 mg (5 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 在氮气氛下搅拌并加热体系至100℃. 24 h后停止反应并冷却至室温, 随后向体系中加入过量超纯水并超声处理以溶解过量的 $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 之后滴加1 mol/L盐酸以调节体系pH至5, 并过滤以除去溶剂. 产物分别使用过量乙醇与超纯水洗涤数次, 最后在35℃下真空干燥.

ExiF-2的合成: 将139.1 mg (0.5 mmol) Exi与200.0 mg (1 mmol) TFTPN溶于10 mL DMF中, 并加入967.4 mg (7 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 后续合成条件与ExiF的合成方法一致.

DDBF的合成: 将121.1 mg (0.5 mmol) 4,4'-二羟基苯偶酰(DDB)与100.0 mg (0.5 mmol) TFTPN溶于10 mL DMF中, 并加入691.0 mg (5 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 洗涤产物时需分别用过量异丙醇与超纯水洗涤数次, 其余流程与ExiF的合成方法一致.

COPs的偕胺肟化: 向4 mL乙醇中分别加入200 mg 聚合物材料与300 mg盐酸羟胺, 并用1 mol/L  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液调节体系pH至7, 之后在氮气氛中搅拌并加热体系至75℃. 24 h后停止反应, 待体系降至常温后加入过量超纯水并过滤以除去溶剂. 产物分别使用乙醇与超纯水洗涤数次, 最后在35℃下真空干燥. 最终得到的ExiF-AO为深黄色固体, 而ExiF-2-AO与DDBF-AO分别为棕色和黄色固体.

材料稳定性实验: 分别将10 mg材料浸入5 mL 1或3 mol/L  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$ 溶液中, 振荡24 h后过滤并用过量去离子水洗涤, 最后将材料冷冻干燥.

全部吸附实验均在650 nm波长下通过偶氮胂III紫外分光光度法测定吸附后溶液中U(VI)的浓度, 相关变量及数据拟合方法见[网络版补充材料](#).

固液比实验: 在10 mL离心管中分别加入0.3、

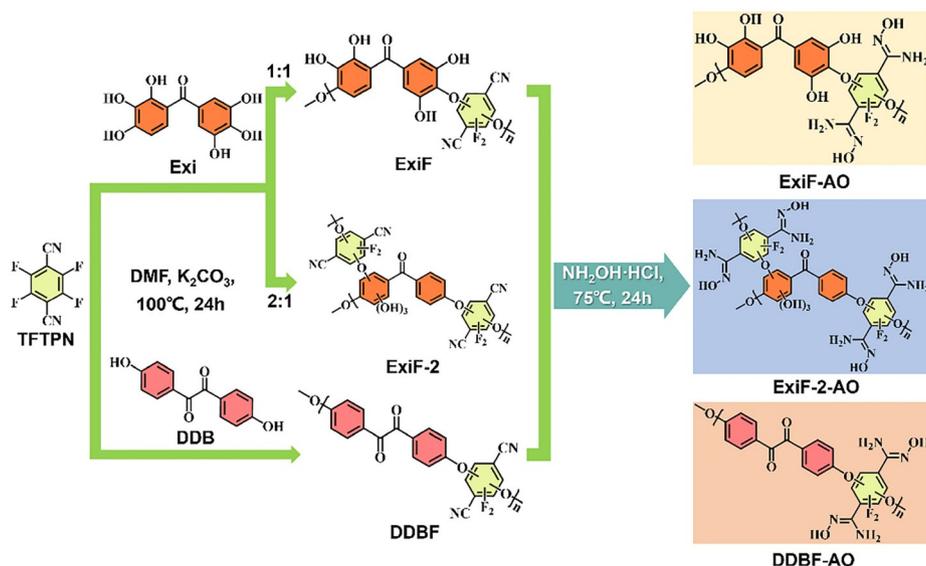


图1 三种COPs吸附材料ExiF-AO、ExiF-2-AO及DDBF-AO的合成路线图(网络版彩图)

Figure 1 Synthesis procedure of ExiF-AO, ExiF-2-AO, and DDBF-AO (color online).

0.6、1.2、1.8、2.4、3.6、4.8 mg吸附材料和吸附溶液(6 mL, 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$ , 30 mg/L U(VI), pH为6), 在25°C恒温摇床中振荡4 h后过滤, 测定滤液中U(VI)浓度。

**pH对吸附影响:** 在10 mL离心管中加入0.6 mg吸附材料和pH为2~9的吸附溶液(0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$ , 60 mg/L U(VI), 6 mL), 在25°C恒温摇床中振荡4 h后过滤, 测定滤液中U(VI)浓度。

**吸附动力学实验:** 在10 mL离心管中加入0.6 mg吸附材料和吸附溶液(6 mL, 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$ , 60 mg/L U(VI), pH为6), 在25°C恒温摇床中分别振荡不同接触时间(0.5、3、5、10、15、20、30、40、60、90、120、150、180、240 min)后过滤, 测定不同接触时间下滤液中U(VI)浓度。

**吸附等温线实验:** 在10 mL离心管中加入0.6 mg吸附材料和吸附溶液(6 mL, 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$ , pH为6), 体系中U(VI)初始浓度分别为5~80 mg/L, 在25°C恒温摇床中振荡4 h后过滤, 测定不同U(VI)初始浓度下滤液中U(VI)浓度。

**选择性实验:** 在10 mL离心管中加入0.6 mg吸附材料和含有60 mg/L各金属离子( $\text{M}^{n+}$ , 包括 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ )的吸附溶液(6 mL, pH为6), 在25°C恒温摇床中振荡4 h后过滤, 最后对滤液进行ICP-MS表征以测定滤液中各金属离子( $\text{M}^{n+}$ )的浓度。

**阴离子实验:** 在10 mL离心管中加入0.6 mg吸附材料和吸附溶液(6 mL, 60 mg/L U(VI), pH为6), 体系中分别含有浓度为0.01、0.05、0.1及0.2 mg/L的 $\text{NaNO}_3$ 或 $\text{NaCl}$ , 在25°C恒温摇床中振荡4 h后过滤, 测定不同阴离子浓度下滤液中U(VI)浓度。

**循环再生实验:** 在500 mL玻璃瓶中加入20 mg吸附材料和吸附溶液(200 mL, 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$ , 10 mg/L U(VI), pH为6), 在25°C恒温摇床中振荡4 h后过滤, 测定滤液中U(VI)浓度并用过量超纯水洗涤材料, 之后将材料置于100 mL, 0.5 mol/L的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中洗脱12 h, 过滤后用过量超纯水洗涤材料以除去剩余的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 干燥后将材料用于下一轮循环实验。

**光响应实验:** 在50 mL烧杯中加入4.8 mg吸附材料和吸附溶液(48 mL, 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$ , 40 mg/L U(VI), pH为6), 在25°C恒温摇床中振荡60 min至吸附平衡, 测定体系剩余U(VI)浓度并将体系转移至光催化反应箱中进行光响应实验, 模拟光源为300 W全光谱Xe灯, 配有420 nm滤光片, 测定不同接触时间下滤液中U(VI)浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 COPs材料的结构设计

三种COPs材料及其中间产物的结构如图1所示。为深入研究材料结构/配体与吸附性能间的关系, 在分

子设计上选择了有相似酚羟基-苯环-羰基结构的Exi/DDB与TFTPN进行交联, 其中TFTPN不仅具有易发生亲核取代反应的氟原子, 还具备偕胺肟化所需的羰基, 是制备U(VI)吸附材料的理想分子. 线性结构的ExiF和DDBF分别通过Exi/DDB与TFTPN以1:1的比例交联获得; 而网状交联结构的ExiF-2则通过Exi与TFTPN以1:2的比例交联得到. 在ExiF的合成过程中, 因羰基的强吸电子效应, Exi上与羰基对位的酚羟基具有较高的活性, 在1:1的比例下能够选择性地与TFTPN上的氟原子反应, 最终形成线性结构的聚合物<sup>[17]</sup>; 而在ExiF-2的合成过程中, 羰基对位的酚羟基为主要的反应位点, 同时有一小部分比例的间位酚羟基也会参与反应, 最终形成网状交联的ExiF-2<sup>[18]</sup>.

### 3.2 COPs材料的表征

首先通过SEM观察材料的微观结构. 如图2a~c所

示, 三种材料的微观结构均符合聚合物材料的典型特征, 其中DDBF-AO的微观结构相对分散, 而合成材料相同的ExiF-AO与ExiF-2-AO具有相似且较为紧密的微观结构, 其中ExiF-2-AO表面的分层情况更加明显, 表明其结构较ExiF-AO更为复杂, 与分子设计一致.

之后通过FTIR谱对三种材料及其中间产物的官能团进行分析(图2d, 图S1a, S2a, 网络版补充材料). 对于ExiF-2, 由于Exi上部分羟基参与了亲核取代反应, 导致了 $3480\text{ cm}^{-1}$ 处羟基峰强度的减弱; 而ExiF-2-AO中 $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2240\text{ cm}^{-1}$ )特征峰的消失与 $\text{C}=\text{N}$  ( $1658\text{ cm}^{-1}$ )及 $\text{N}-\text{OH}$  ( $933\text{ cm}^{-1}$ )特征峰的出现证明材料偕胺肟化的成功. 此外, 对比ExiF, ExiF-2的羟基峰强度有所降低, 而羰基峰强度则有所提高, 说明ExiF-2在合成过程中交联了更多TFTPN分子, 与设计预期相符合. 类似地, ExiF-AO和DDBF-AO的FTIR谱也表明材料通过预期路径实现聚合及偕胺肟化.

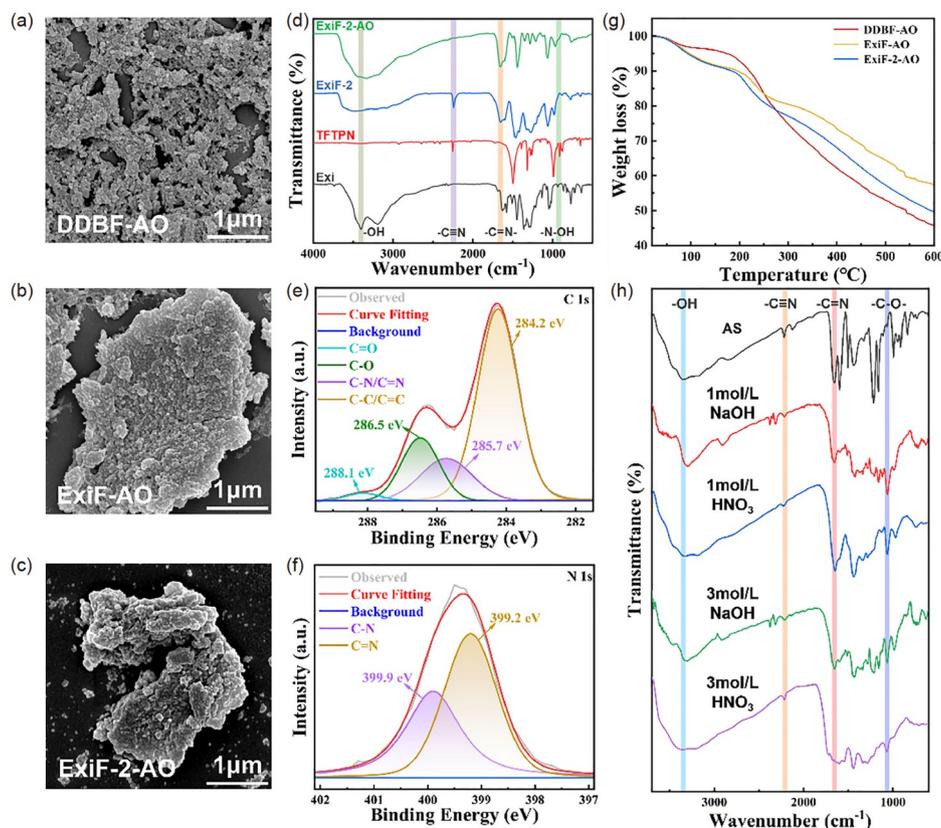


图2 DDBF-AO (a), ExiF-AO (b)及ExiF-2-AO (c)的SEM结果; (d) ExiF-2-AO的FTIR谱; ExiF-2-AO的XPS C 1s谱(e)与N 1s谱(f); (g) 三种材料偕胺肟化后的TGA曲线; (h) 经强酸、强碱处理后ExiF-2-AO的FTIR谱(网络版彩图)

Figure 2 SEM results of DDBF-AO (a), ExiF-AO (b) and ExiF-2-AO (c); (d) FTIR spectra of ExiF-2-AO; XPS C 1s spectra (e) & N 1s spectra (f) of ExiF-2-AO; (g) TGA curves of three materials after amidoximation; (h) FTIR spectra of ExiF-2-AO after treatment by strong acid or base (color online).

为进一步分析材料的元素组成及官能团情况, 研究了脬胺脬化后材料的XPS C 1s, N 1s谱(图2e, f, 图S1b, S2b, S14d, S15d). 对于ExiF-2-AO, 其C 1s谱, N 1s谱分别可拟合为4个峰与2个峰. C 1s谱中286.5及285.7 eV处的结合能峰分别对应聚合物碳骨架上的醚键与脬胺脬基上的C-N/C=N<sup>[19,20]</sup>, 288.1 eV处的结合能峰则对应Exi上的羰基; N 1s谱中399.9及399.2 eV处的结合能峰分别对应脬胺脬基上的C-N与C=N<sup>[21]</sup>. 对ExiF-AO与DDBF-AO的C 1s谱, N 1s谱进行拟合也得到了类似结果. 上述结合能峰的出现验证了脬胺脬基的存在, 与FTIR表征结果吻合.

为了研究材料的热稳定性, 对脬胺脬化前后的三种材料进行了热重分析(TGA). 如图2g及图S3, 脬胺脬化后材料的质量损失过程分三个阶段, 其中升温至200℃过程中的少量质量损失源于材料中残留的水与溶剂的蒸发; 而200~300℃区间内材料质量的较大波动是由于热稳定性较差的脬胺脬基发生分解<sup>[22,23]</sup>; 高于300℃后的质量损失则由于材料基本骨架受到了破坏. 上述结果表明三种材料均有较好的热稳定性, 能够在正常吸附温度下保持稳定.

为了测试材料的化学稳定性, 将ExiF-2-AO分别置于强酸、强碱中浸泡处理24 h, 并对比处理前后材料的FTIR谱, 结果如图2h所示. 其中经过1 mol/L NaOH处理后, 材料在3350 cm<sup>-1</sup>处的羟基峰出现了位移和峰形变化, 这可能是材料内部氢键网络的变化所致, 这种变化会对分子的极性和振动模式造成影响, 从而导致羟基峰的变化. 而经过3 mol/L HNO<sub>3</sub>处理后材料在1660 cm<sup>-1</sup>处C=N特征峰位置和峰形的变化则说明强酸环境会对ExiF-2-AO上的脬胺脬基团造成破坏, 进而导致材料吸附能力的下降. 尽管强酸处理会对材料结构带来一定的负面影响, 但在其他处理条件下材料的红外光谱变化较小. 说明ExiF-2-AO在温和的处理条件下能够保持较好的化学稳定性. 这种稳定性对于材料在实际应用中的性能表现至关重要. 此外, 处理后材料在1060 cm<sup>-1</sup>处-C-O-骨架的特征峰仍然保持稳定, 说明在处理前后材料的基本骨架能够保持完整, 这进一步印证了COPs材料共价骨架具有较高的化学稳定性.

为研究材料孔径及Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积, 首先在77 K下对三种材料进行了N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线测试, 结果如图S4所示. 基于密度泛函理论(DFT)得出的材料孔径分布数据表明三种材料均为无

孔材料(图S4b, d, f). 之后对三种材料进行了粉末XRD表征, 结果如图S5所示. 较宽的衍射峰表明三种材料均为非晶结构, 符合COPs材料无定形的特征.

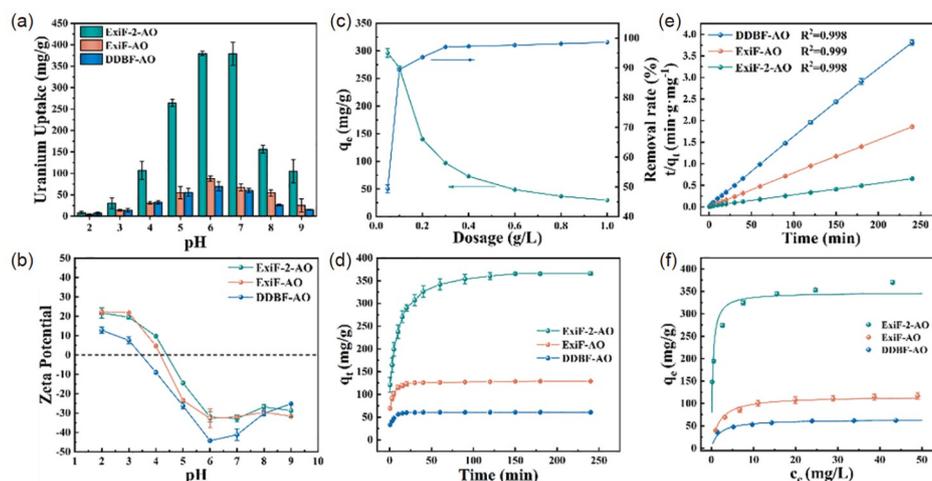
### 3.3 COPs材料的U(VI)吸附性能研究

体系pH是决定材料吸附性能的重要参数之一, 有必要研究材料吸附时的最佳pH. 不同pH下三种材料的U(VI)吸附量如图3a所示, 总体而言, 三种材料的吸附量随体系pH值的增加呈现出先增加后减少的趋势, 且均在pH为6~7时达到最大吸附量.

为解释三种材料与pH变化相关的吸附现象, 研究了不同pH下三种材料的Zeta电位. 如图3b所示, 三种材料的表面电荷在低pH时为正, 并随着pH的升高而逐渐减小, 进而为负. 当材料表面电荷为正时, 材料与带正电的UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>间会产生排斥作用, 从而影响吸附过程; 当pH升高至6时, 溶液中的铀酰离子因水解而主要以(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sup>5+</sup>和(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sup>7+</sup>的形式存在, 此时表面电荷为负的材料对这些离子表现出较强的吸引力<sup>[24]</sup>, 对应了材料在pH为6时较高的吸附量. 因此后续吸附实验均在体系pH为6的条件下进行. 此外, 由图3b可知, 当体系pH相同时, DDBF-AO相比其他两种材料带有更多的负电荷, 这种差异主要源于材料表面结构的不同以及DDBF-AO上更丰富的羰基基团<sup>[25]</sup>, 其中羰基作为强吸电子基团, 能够显著影响分子中的电荷分布, 使DDBF-AO表面带有更多负电荷. 材料表面电荷的分布可能会影响材料与铀酰离子的相互作用行为, 探究材料表面电荷分布的特点对吸附材料的设计优化具有重要意义.

为了得到吸附过程中材料的最佳投料量, 研究了不同固液比下ExiF-2-AO对30 ppm U(VI)模拟液的去除效果, 结果如图3c所示. 在ExiF-2-AO的固液比从0.05升高到1.0 g/L的过程中, 材料对铀酰离子的去除率从49.4%提高到98.6%, 吸附量则从296.3降低至29.6 mg/g. 当固液比为0.1 g/L时, 材料在保持高去除率(90%)的同时吸附量较高(270 mg/g). 综合上述结果, 之后的吸附测试均在固液比为0.1 g/L的条件下进行.

在初始铀浓度为60 mg/L的条件下研究了材料的吸附动力学. 如图3d所示, 三种材料初始吸附速率较快, 并分别在40 min (ExiF-AO与DDBF-AO)及120 min (ExiF-2-AO)时达到吸附平衡. 其中ExiF-2-AO拥有三种材料中最高的吸附量, 这是由于其相对开放的网状



**图 3** (a) pH对U(VI)吸附过程的影响; (b) 不同pH条件下三种材料的Zeta电势数据; (c) 固液比对ExiF-2-AO的U(VI)吸附性能的影响; (d) 三种材料的吸附动力学数据; (e) 三种材料的准二级动力学模型拟合; (f) 三种材料对U(VI)的吸附等温线 误差棒表示标准差, 三次独立实验(网络版彩图)

**Figure 3** (a) Influence of pH on U(VI) adsorption capacity; (b) Zeta potentials of three materials under different pH conditions. (c) The effect of the adsorbent content on the adsorption of uranium onto ExiF-2-AO. (d) Adsorption kinetics of three materials. (e) Pseudo-second-order kinetic model fit for three materials. (f) Adsorption isotherm data of three materials. Error bars represent S.D.  $n = 3$  independent experiments (color online).

交联结构提供了更多可及的偕胺肟基团<sup>[26]</sup>, 而ExiF-AO与DDBF-AO因较简单的线性无孔结构简化了铀酰离子的传质过程, 获得了较快的吸附速率<sup>[27]</sup>. 采用准一级、准二级动力学模型拟合吸附动力学数据, 由图3e与图S6可知, ExiF-2-AO、ExiF-AO及DDBF-AO的准二级动力学拟合相关系数( $R^2$ )均高于对应准一级动力学拟合 $R^2$ , 说明材料的吸附过程均以化学吸附为主.

为了测定三种材料的最大吸附量, 进行了吸附等温线实验. 如图3f所示, 三种材料的吸附量均随初始U(VI)浓度的提高而增大, 最终到达最大吸附量. 通过Langmuir和Freundlich吸附等温线模型对等温线数据进行拟合, 由图S8可知, ExiF-2-AO、ExiF-AO与DDBF-AO的Langmuir模型拟合 $R^2$ 分别为0.96、0.99和0.99, 均高于对应的Freundlich模型拟合 $R^2$ , 说明三种材料对铀酰离子的吸附方式为单层吸附, 这符合COPs材料无孔隙、表面均匀的特性, 也与BET表征结果相对应. 由Langmuir模型拟合结果可知, 结构相似的ExiF-AO和ExiF-2-AO理论最大吸附量( $q_{max}$ )分别为116.5和347.5 mg/g (图S8), 可见随着材料从线性结构过渡到网状交联结构时, 其吸附量会出现较大提升. 同时, 为了评估引入偕胺肟基对材料吸附性能的提升效果, 在相同条件下对偕胺肟化前的三种材料进行了吸附等温线测试, 结果如图S9所示. 偕胺肟化前三种材料的吸附量

均远低于对应材料偕胺肟化后的吸附量数据, 这一结果表明偕胺肟基的引入显著提升了三种材料的吸附性能. 此外, 同为线性交联结构的DDBF-AO与ExiF-AO在吸附量上有较大差距, 说明对相似结构的COPs吸附材料而言, 配体的改变会对吸附量产生较大影响.

在实际应用时, 材料离子选择性的高低决定了其是否能在复杂水体环境中实现高效提铀, 因此对材料的离子选择性进行了研究. 如图S10a所示, 当体系中存在其他金属离子时, ExiF-2-AO的U(VI)吸附量有所降低, 但仍远高于其他竞争离子, 说明材料对U(VI)的选择性较好, 这来源于偕胺肟基对铀酰离子独特的螯合作用.

除竞争性的金属离子外, 水体中普遍存在的阴离子同样可能对吸附过程产生影响. 为了探究材料对高盐环境的耐受能力, 研究了不同浓度的 $\text{NaNO}_3$ 或 $\text{NaCl}$ 对材料U(VI)吸附性能的影响. 如图S10b所示, 在初始铀浓度为60 mg/L的条件下, 随着体系中离子强度的升高, ExiF-2-AO对铀酰离子的去除率仍能维持在60%, 与材料在正常条件下的去除率相比几乎没有变化. 上述结果表明材料对阴离子强度较高的体系有良好的适应性, 这对于材料应用范围的拓展具有重要意义.

材料的循环能力很大程度上决定了材料的应用成本, 本文通过吸附-脱附循环实验对材料的循环能力进

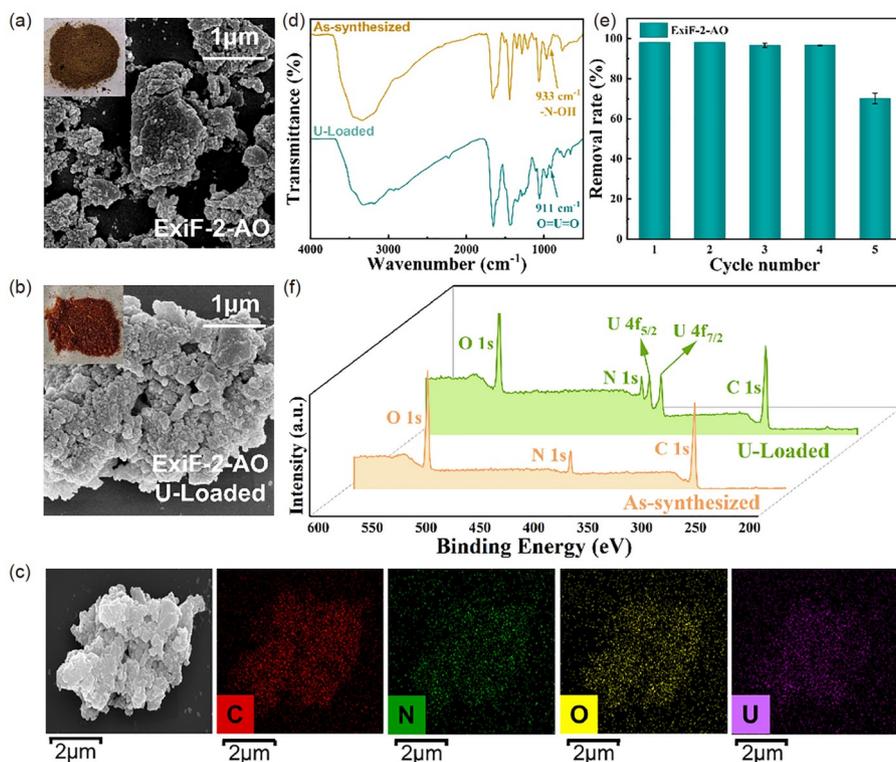
行了研究. 如图4e所示, 经过4次吸附-脱附循环后, ExiF-2-AO对铀酰离子仍保持了95%以上的去除率. 值得注意的是, 经过多次循环过程后, 材料表面的偕胺肟基可能出现失活现象, 同时材料的表面结构也可能发生变化. 上述现象在多次循环过程中的累积会对材料的吸附性能产生较大影响, 最终导致了第5次循环时材料吸附性能的下降. 上述结果表明材料具有良好的可回收性与循环利用价值, 这对材料使用成本的降低和实现绿色化学等具有重要意义.

从分子结构的角度出发, 具有较多酚羟基的ExiF与ExiF-2可能具有一定的光响应性能<sup>[28]</sup>. 为了验证这一猜想, 研究了ExiF及ExiF-2的光响应U(VI)分离能力. 结果如图S12所示, 在暗反应阶段中, 两种材料分别在20 min (ExiF-2)及60 min (ExiF)时到达吸附平衡. 其中ExiF对U(VI)的去除率达15%, 高于ExiF-2的去除率, 进一步证实了偕胺肟基的引入能够显著提高材料的吸附

量. 在随后的光响应测试中, 两种材料对U(VI)的去除率均出现较大增长. 其中ExiF-2对U(VI)的去除率提升至52%, 虽然与同条件下ExiF-2-AO的吸附性能仍有一定的差距, 但这一提升仍然非常显著; 而对于ExiF, 其在4 h光照处理后的去除率甚至超过了同条件下ExiF-AO的去除率. 以上结果表明, 偕胺肟化前的两种材料在强可见光照射下的U(VI)去除率均有较大提升, 具有一定的光响应性能, 这对于新型吸附材料的开发具有重要意义, 为相关研究提供了新的方向与思路.

### 3.4 COPs材料的吸附机理

为了确定材料的吸附机理, 对吸附前后的三种吸附材料进行了相关表征. 如图4a, b所示, 吸附前后ExiF-2-AO的颜色出现较大变化, 表明材料与铀酰离子间发生了较强的螯合作用, 而SEM图显示吸附后ExiF-2-AO的表面结构更加致密, 这是由于铀酰离子



**图 4** 吸附前(a)、后(b)ExiF-2-AO的SEM结果与光学照片; (c) 吸附后ExiF-2-AO的EDS mapping结果; (d) 吸附前后ExiF-2-AO的FTIR谱; (e) ExiF-2-AO连续5次洗脱-再生循环后的性能; (f) 吸附前后ExiF-2-AO的XPS总谱, 误差棒表示标准差, 三次独立实验(网络版彩图)

**Figure 4** SEM and optical images of ExiF-2-AO before (a) and after (b) U(VI) adsorption. (c) EDS mapping of ExiF-2-AO with U(VI) loaded. (d) FTIR spectroscopy of ExiF-2-AO before and after U(VI) extraction. (e) Reusability study of ExiF-2-AO over 5 consecutive cycles of sorption-desorption experiments. (f) XPS survey spectra of ExiF-2-AO before and after U(VI) adsorption. Error bars represent S.D.  $n = 3$  independent experiments (color online).

被吸附至材料表面, 导致了微观形貌的变化. 图4c为吸附后ExiF-2-AO的表面元素分布情况, 其中铀元素在材料表面分布均匀, 且存在明显的富集现象, 说明材料表面的铀酰离子结合位点分布均匀. 此外, 吸附后ExiF-2-AO的FTIR谱(图4d)在 $911\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 对应的特征峰, 说明吸附后材料与铀酰离子间存在化学键作用.

为进一步研究吸附过程中材料与铀酰离子间的相互作用, 对吸附前后的材料进行了XPS表征. 如图4f, 图S14a, S15a, 吸附后材料的XPS总谱出现了U的4f轨道特征双峰, 表明铀被吸附到材料上. 之后通过高分辨率XPS O 1s和N 1s谱分析材料与铀酰离子间的相互作用. 对ExiF-2-AO, 吸附前O 1s谱中(图5a) 533.4、531.8和530.3 eV处的结合能峰分别对应聚合物骨架上的氧原子, 偕胺肟基中的氧原子和Exi中羰基的氧原子<sup>[29]</sup>, 吸附后O 1s谱中534.2 eV处出现了对应U-O键的结合能峰, 同时偕胺肟基中氧原子对应的结合能峰位移至532.0 eV, 聚合物骨架上氧原子及羰基对应的结合能峰则未发生位移(图5b), 说明铀酰离子仅与偕胺肟基上的氧原子发生相互作用<sup>[30,31]</sup>. 吸附前N 1s谱中能够拟合出399.9与399.2 eV处的两个结合能峰, 分别对应偕胺肟基中C-N和C=N上的氮原子(图5c)<sup>[21]</sup>. 吸附后, 在402.2 eV处可拟合出对应N-U键的结合能峰, 同时C-N与C=N对应的结合能峰分别位移至400.2与399.5 eV(图5d), 说明偕胺肟基中的氮原子参与了与铀酰离子的螯合过程. 从吸附前后ExiF-AO和DDBF-AO的O 1s谱和N 1s谱(图S14b~e, 图S15b~e)中也能得到类似结果. 综上所述, 材料的U(VI)吸附过程实质是偕胺肟基上N、O原子与铀酰离子螯合的化学过程.

## 4 结论

本文通过选取结构相似的材料, 结合调整聚合物

### 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

### 参考文献

- Chen T, Liu T, Zhou L, Li MX, Meng Q, Yu KF, Lian J, Zhu WK. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 318: 121815
- Yu ZQ, Ye DP, Zhao J, Wu XL, Wu YD. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129691

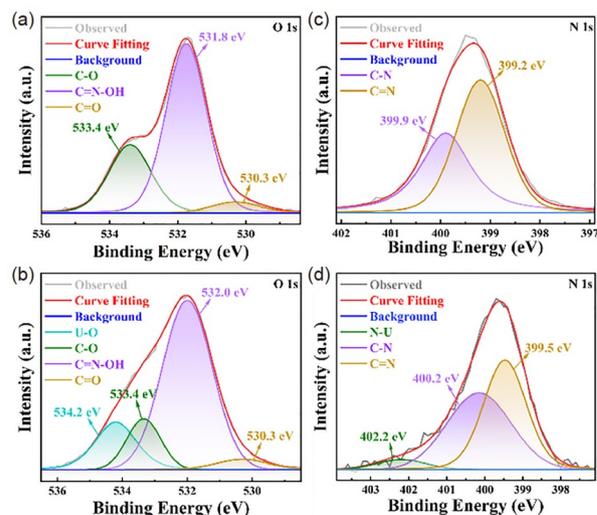


图5 吸附前(a)、后(b) ExiF-2-AO的高分辨率XPS O 1s谱; 吸附前(c)、后(d) ExiF-2-AO的高分辨率XPS N 1s谱(网络版彩图)

Figure 5 High-resolution XPS spectra of O 1s for ExiF-2-AO before (a) and after (b) U(VI) adsorption. High-resolution XPS spectra of N 1s for ExiF-2-AO before (c) and after (d) U(VI) adsorption (color online).

单体配比的方案设计并制备了可用于铀元素提取的功能材料. 首先在温和的反应条件下制备了具有不同空间结构的U(VI)吸附材料ExiF-AO、ExiF-2-AO及DDBF-AO, 并对材料的U(VI)吸附能力进行考察. 实验结果表明, 具有酚醚结构的三种COPs材料具有吸附量高及循环性能强等突出优势, 而聚合物的结构及单体的配比会对材料的U(VI)吸附效率与吸附能力产生较大的影响. 相较于线性结构的ExiF-AO和DDBF-AO, 具有网状交联结构的ExiF-2-AO拥有更强的吸附能力与可回收性, 具有良好的应用前景, 该实验结果可对铀元素回收提取材料的设计提供一定的技术支持. 此外, 通过合理设计交联配体与交联比例的方式制备高性能材料的设计策略也可推广到其他污染物提取材料的设计中, 为未来吸附材料的设计与制备提供参考.

- 3 Meng Q, Yang XY, Wu LZ, Chen T, Li Y, He R, Zhu WK, Zhu L, Duan T. *J Hazard Mater*, 2022, 422: 126912
- 4 Chen T, He P, Liu T, Zhou L, Li MX, Yu KF, Meng Q, Lian J, Zhu WK. *Inorg Chem*, 2022, 61: 12759–12771
- 5 Wang D, Song JA, Wen J, Yuan YH, Liu ZL, Lin S, Wang HY, Wang HL, Zhao SL, Zhao XM, Fang MH, Lei M, Li B, Wang N, Wang XL, Wu H. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802607
- 6 Yang H, Liu YF, Chen ZS, Waterhouse GIN, Ma SQ, Wang XK. *Sci China Chem*, 2022, 65: 2335–2337
- 7 Zhang S, Zhao B, Liu LJ, Wang XX, Yu SJ. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1724–1734 (in Chinese) [张姝, 赵兵, 刘丽杰, 王祥学, 于淑君. 中国科学: 化学, 2023, 53: 1724–1734]
- 8 Yuan YH, Yu QH, Cao M, Feng LJ, Feng SW, Liu TT, Feng TT, Yan BJ, Guo ZH, Wang N. *Nat Sustain*, 2021, 4: 708–714
- 9 Li J, Wang XX, Zhao GX, Chen CL, Chai ZF, Alsaedi A, Hayat T, Wang XK. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- 10 Yue YF, Sun XG, Mayes RT, Kim J, Fulvio PF, Qiao ZA, Brown S, Tsouris C, Oyola Y, Dai S. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1510–1515
- 11 Skorjanc T, Shetty D, Valant M. *ACS Sens*, 2021, 6: 1461–1481
- 12 Skorjanc T, Shetty D, Trabolsi A. *Chem*, 2021, 7: 882–918
- 13 Xu JS, Yang C, Bi S, Wang WY, He YF, Wu DQ, Liang QF, Wang XC, Zhang F. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 23845–23853
- 14 Su JJ, Liu Y, Song Y, Huang LB, Guo WH, Cao XH, Dou YB, Cheng L, Li G, Hu QS, Ye RQ. *SmartMat*, 2022, 3: 35–53
- 15 Leng R, Sun YC, Wang CZ, Qu Z, Feng R, Zhao GX, Han B, Wang JJ, Ji ZY, Wang XK. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 9615–9626
- 16 Chen L, Chen B, Kang JY, Yan ZJ, Jin YD, Yan HJ, Chen SY, Xia CQ. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133222
- 17 Largeton M, Langevin-Bermond D, Fleury MB. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1996, 893–899
- 18 Khmelevskaya EA, Pelageev DN. *Tetrahedron Lett*, 2019, 60: 1022–1024
- 19 Li N, Yang L, Wang D, Tang CY, Deng WQ, Wang ZN. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 9181–9188
- 20 Zhang L, Pu N, Yu BX, Ye G, Chen J, Xu SM, Ma SQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 3688–3696
- 21 Li FF, Cui WR, Jiang W, Zhang CR, Liang RP, Qiu JD. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122333
- 22 Li Y, Wang L, Li B, Zhang MC, Wen R, Guo XH, Li X, Zhang J, Li SJ, Ma LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28853–28861
- 23 Shao DD, Hou GS, Chi FT, Lu XR, Ren XM. *RSC Adv*, 2021, 11: 1909–1915
- 24 Xiao J, Xie SL, Jing Y, Yao Y, Wang XQ, Jia YZ. *J Mol Liq*, 2016, 220: 304–310
- 25 Elimelech M, O'Melia CR. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 1528–1536
- 26 Li ZN, Meng QH, Yang YJ, Zou XQ, Yuan Y, Zhu GS. *Chem Sci*, 2020, 11: 4747–4752
- 27 Yang LS, Xiao HY, Qian YC, Zhao XL, Kong XY, Liu P, Xin WW, Fu L, Jiang L, Wen LP. *Nat Sustain*, 2022, 5: 71–80
- 28 Filippini G, Dosso J, Prato M. *Helv Chim Acta*, 2023, 106: e202300059
- 29 Wang D, Song JN, Lin S, Wen J, Ma CX, Yuan YH, Lei M, Wang XL, Wang N, Wu H. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901009
- 30 Cheng G, Zhang AR, Zhao ZW, Chai ZM, Hu BW, Han B, Ai YJ, Wang XK. *Sci Bull*, 2021, 66: 1994–2001
- 31 Cui WR, Zhang CR, Jiang W, Li FF, Liang RP, Liu J, Qiu JD. *Nat Commun*, 2020, 11: 436

## Design and fabrication of amidoxime functionalized phenolic ether-polymers for U(VI) extraction

Zhenxun Tang, Yichao Wu, Zilong Wang, Ziqi Hao, Zhao Qu, Zhuoyu Ji<sup>\*</sup>, Xiangke Wang

*MOE Key Laboratory of Resources and Environmental System Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*

*\*Corresponding author (email: [jzhuoyu@ncepu.edu.cn](mailto:jzhuoyu@ncepu.edu.cn))*

**Abstract:** As a low-carbon and clean energy source, nuclear energy is one of the priority development targets of the country. Uranium is an important component of nuclear energy, which limits the development of nuclear energy due to China's limited uranium reserves on land. However, there are about 4.5 billion tons of uranium in the ocean, which can meet the long-term needs of nuclear energy's development. Herein, starting from the structure design of material, three uranium adsorption polymers with phenol ether structure: ExiF-AO, ExiF-2-AO and DDBF-AO, were prepared by cheap industrial raw material tetrafluorophenone (TFTPN) and exifone (Exi)/4,4'-dihydroxybenzoyl (DDB) through crosslinking and amidoximation, and the relationships between materials' structure/ligand and adsorption properties were systematically studied. The results showed that compared with the similar linear structure polymers ExiF-AO and DDBF-AO, ExiF-2-AO with a reticular cross-linked structure had a higher adsorption capacity reached 347.5 mg/g, as well as a better recyclability and physicochemical stability. In this paper, the effects of polymer structure on uranium adsorption were discussed at the molecular structure level, providing some references for the rational design and fabrication of functional materials for extensive uranium extraction.

**Keywords:** covalent organic polymers, amidoxime, uranium extraction

**doi:** [10.1360/SSC-2024-0017](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0017)