

两例新的镧系金属-有机框架化合物高效去除 Cs⁺ 离子研究^{*}吕天天^{a,b} 马文^b 詹冬笋^b 邹燕敏^b李继龙^b 冯美玲^{*,b} 黄小荣^b(^a 中北大学材料科学与工程学院 太原 030051)(^b 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 ¹³⁷Cs 具有强放射性和较长半衰期,一旦从核废液中泄露将对人类健康和环境造成很大危害. 由于 ¹³⁷Cs⁺ 的高溶解性、易迁移性和废液中干扰离子的影响,从复杂的放射性废液中有效去除 ¹³⁷Cs⁺ 仍然是一个挑战. 本研究通过溶剂热法合成了两例新的三维微孔镧系金属-有机框架化合物(Me₂NH₂)_{0.5}(H₃O)_{0.25}Na_{0.25}Ln(OH)(stp)•0.25H₂O (FJSM-LnMOF; Ln = Eu, Tb; H₃stp = 2-磺酸基对苯二甲酸),它们具有良好的水稳定性和一定的耐酸碱性. FJSM-EuMOF 和 FJSM-TbMOF 对 Cs⁺ 离子吸附具有快速的动力学和高吸附量(q_m^{Cs} 分别为 229.25 和 211.28 mg/g). 它们对 Cs⁺ 离子具有良好的选择性(K_d^{Cs} 值高达 2.18×10^3 mL/g). 即使在 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 离子干扰的情况下,它们仍然表现出对 Cs⁺ 离子的选择性吸附性能. 我们成功获得了 Cs⁺ 吸附产物的单晶结构,通过单晶结构分析结合 X 射线光电子能谱(XPS),红外(IR),扫描电镜能量色散谱(EDS)和元素分析(EA)等多种表征方法,证实了 FJSM-EuMOF 对 Cs⁺ 离子的吸附为离子交换的机理. 结果表明, FJSM-EuMOF 对 Cs⁺ 离子的高效吸附主要源于镧系金属-有机阴离子框架中有机配体上的 COO⁻ 和 SO₃⁻ 官能团对 Cs⁺ 离子强的作用力以及通道内存在易交换的[Me₂NH₂]⁺ 阳离子和[H₃O]⁺ 离子. 这项工作表明,镧系金属-有机框架化合物在放射性铯的修复中具有潜在的应用价值.

关键词 镧系金属-有机框架; 晶体结构; 去除铯; 离子交换; 动力学; 吸附量; 选择性

Two New Three-Dimensional Lanthanide Metal-organic Frameworks for the Highly Efficient Removal of Cs⁺ Ions^{*}Lü, Tiantian^{a,b} Ma, Wen^b Zhan, Dongsun^b Zou, Yanmin^b Li, Jilong^b
Feng, Meiling^{*,b} Huang, Xiaoying^b(^a College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract ¹³⁷Cs has the strong radioactivity and long half-life. In the event of leaking, it will pose a great danger to human health and the environment. The effective removal of ¹³⁷Cs⁺ from complex radioactive waste streams remains a challenge due to its high solubility, easy migration and the influence of interfering ions in the waste streams. In this study, two new three-dimensional microporous lanthanide metal-organic framework compounds (Me₂NH₂)_{0.5}(H₃O)_{0.25}Na_{0.25}Ln(OH)(stp)•0.25H₂O (FJSM-LnMOF; Ln = Eu, Tb; H₃stp = 2-sulfonic acid terephthalic acid) are synthesized by the solvothermal method, which have the good water stability and acid-base resistance. The adsorption performance of FJSM-LnMOFs for Cs⁺ are tested with solid-liquid ratio of 1 : 1 under stirring at room temperature for 8 h. The adsorption kinetics of FJSM-EuMOF for Cs⁺ are tested with low-concentration Cs⁺ solution. FJSM-LnMOFs show fast kinetics and high adsorption capacities of Cs⁺ ions (the maximum adsorption capacities q_m^{Cs} of FJSM-EuMOF and FJSM-TbMOF are 229.25 and 211.28 mg/g, respectively). They have good selectivity for Cs⁺ ions (K_d^{Cs} value up to 2.18×10^3 mL/g). Even in the presence of interfering Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ ions, they still show selective adsorption performance for Cs⁺ ions. Impressively, we successfully obtain the single crystal structure of Cs⁺-adsorbed product by soaking FJSM-EuMOF crystals in 20,000 mg/L Cs⁺ solution, which confirms that the adsorption mechanism of Cs⁺ ions is ion exchange by the means of single crystal structure analysis combined with various characterization methods including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy (IR), energy dispersion spectrum (EDS), elemental analysis (EA). The results indicate that the highly efficient Cs⁺ adsorption of FJSM-LnMOF mainly originates from the strong interactions between COO⁻ and SO₃⁻ functional

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: fml@fjirsm.ac.cn; Tel.: 0591-63173146; Fax: 0591-63173146.

Received December 31, 2021; published January 22, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U21A20296, 22076185, 21771183) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2020J06033).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

国家自然科学基金(Nos. U21A20296, 22076185, 21771183)和福建省自然科学基金(No. 2020J06033)资助项目.

groups from organic ligands and Cs^+ ions, and the presence of easily exchangeable $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ cations and $[\text{H}_3\text{O}]^+$ located in the channels. This work indicates the potential application of lanthanide metal-organic frameworks in the remediation of radioactive cesium.

Keywords lanthanide-organic framework; crystal structure; removal of cesium; adsorption mechanism; ion exchange; kinetics; adsorption capacity; selectivity

1 引言

随着核能的快速发展,放射性废物的有效处理已经成为一个严峻的挑战^[1]. ^{137}Cs 由 ^{235}U 裂变产生,是乏燃料中主要放射性来源之一^[2]. 它是一种高水平的热裂变核素,半衰期约为 30.2 年,能释放出强烈的 γ 射线^[3]. 该核素在环境中常以 $^{137}\text{Cs}^+$ 离子的形式存在,溶解度高,容易在环境中发生迁移,且具有很强的生物毒性,进入人体后主要集中在肌肉中,形成内照射,引发放射性疾病,对人类健康危害极大^[4-6]. ^{137}Cs 会通过乏燃料后处理、核事故等释放到环境中^[7]. 因此,从放射性废液中分离和去除 ^{137}Cs 具有重要的现实意义.

目前去除废液中 Cs^+ 离子的方法主要有吸附法、溶剂萃取法、反渗透法、共沉淀法和离子交换法^[8-9]. 离子交换法操作简便、成本低和效率高,因而受到广泛关注^[2]. 目前已报道的离子交换材料主要包括沸石^[10]、黏土^[11]、钛酸盐^[9]、离子交换树脂^[12]和纳米材料^[13-14]等,然而现有的这些材料对 Cs^+ 离子去除仍然存在吸附速率慢、选择性差等问题.

金属有机框架(MOF)化合物是一类新兴的多孔功能材料,在气体吸附、气体分离、催化等方面表现出优异的性能^[15-19]. 由于 MOFs 的高结晶度、可调节的孔隙度和结构多样性等特点,已成为一类很有发展前景的去除放射性离子吸附材料^[20-23]. 目前,已有报道 MOFs 去除放射性核素的研究,如 UiO-66-COOH 通过吸附法去除 Th^{4+} ^[24], HKUST-1 可以吸附 UO_2^{2+} ^[25], MOR-2 可以通过离子交换法去除 ReO_4^- ^[26]等. 已有几例报道 MOFs 通过离子交换法去除 Cs^+ 离子的研究,如 SZ-6 ^[6], $\text{MIL-101-SO}_3\text{H}$ ^[27]和 FJSM-InMOF ^[28]等.

我们研究小组在探索具有二维(2D)层状或三维(3D)微孔框架的新型离子交换材料去除放射性离子方面取得了系列研究进展^[29-32]. 我们发现,阴离子框架内层间或孔道中的抗衡阳离子在离子交换过程中发挥了重要作用,通过质子化有机胺(如 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 和 $[\text{MeNH}_3]^+$)诱导合成的阴离子框架具有优异的放射性离子交换性能^[33-37]. 本研究中利用 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 作为结构导向剂(SDA)诱导合成了两例同构的三维微孔镧系金属-有机框架化合物 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{Ln}(\text{OH})(\text{stp})\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{H}_3\text{stp}=2$ -磺酸基对苯二甲酸;命名为 FJSM-LnMOF). 它们具有高的水稳定性和一定的耐酸碱性,可以在较宽的 pH 范围($\text{pH}=3\sim 10.9$)内保持结构稳定并高效去除 Cs^+ 离子,并且在 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等干扰离子的存在下可对 Cs^+ 离子选择性去除. 通过单晶结构分析和 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜

能量色散谱(EDS)、元素分析(EA)、红外(IR)等多种表征方法证实当前化合物对 Cs^+ 离子的去除机理为 Cs^+ 与阴离子框架孔道中抗衡离子 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 和 $[\text{H}_3\text{O}]^+$ 的离子交换.

2 结果与讨论

2.1 结构与表征

2.1.1 FJSM-LnMOF 的结构与表征

FJSM-LnMOF 可以通过简便、一锅且经济的溶剂热法合成(图 1a),通过 PXRD 对比确认所获得的化合物为纯相(图 1b、支持信息图 S2). 以 FJSM-EuMOF 为例详细分析所获化合物的晶体结构. FJSM-EuMOF 的单晶 X 射线衍射数据在 100 K 于 SuperNova E 双微焦斑单晶衍射仪上收录($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda=0.071073\text{ nm}$). FJSM-EuMOF 的晶体学信息如支持信息表 S1 所示,部分键长、键角数据如支持信息表 S2,氢键的键长、键角如支持信息表 S3 所示. 通过单晶 X 射线衍射结构分析和 EA(支持信息表 S5)确定 FJSM-EuMOF 的分子式为 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{Ln}(\text{OH})(\text{stp})\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, 热重分析(TGA)表明 FJSM-EuMOF 和 FJSM-TbMOF 在 $20\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间分别失重 5.14%和 5.39%,对应失去结构中 0.25 个 H_2O , 0.25 个 H_3O^+ 和 0.5 个 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 的失重(支持信息图 S3a, S3b). 通过粉末 X 射线衍射(PXRD)(支持信息图 S2)和晶胞参数对比确定 FJSM-EuMOF 和 FJSM-TbMOF 为同构化合物(FJSM-TbMOF 的晶胞参数: $a=1.8011(11)\text{ nm}$, $b=1.8019(11)\text{ nm}$, $c=0.8489(6)\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=2.755(3)\text{ nm}^3$, I 格子).

FJSM-EuMOF 属四方晶系,空间群为 $I-4$,是由配体 stp^{3-} 和 OH^- 连接 Eu^{3+} 离子形成的三维微孔阴离子框架(图 1c). 其不对称单元包含一个 Eu^{3+} 离子、0.25 个 Na^+ 离子,一个 stp^{3-} 配体、一个 OH^- 、0.5 个 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 、0.25 个 H_3O^+ 和 0.25 个结晶水分子(支持信息图 S1a). Eu^{3+} 离子与八个氧原子配位形成 $[\text{EuO}_8]$ 略有扭曲的十二面体(支持信息图 S1b),其中四个氧原子分别来自四个 stp^{3-} 配体上的羧基,一个氧原子来自一个 stp^{3-} 配体上的磺酸基,另外三个氧原子来自于三个 OH^- , $\text{Eu}-\text{O}$ 的键长在 $0.2351(6)\sim 0.2462(6)\text{ nm}$ 间. Na^+ 离子采取八配位,配位氧原子来自四个 stp^{3-} 配体上的羧基(支持信息图 S1c). 每一个 stp^{3-} 配体与四个 Eu^{3+} 离子和一个 Na^+ 离子连接,其中羧基 O(1)与 O(2)均分别连接一个 Eu^{3+} 离子,羧基 O(3)与 O(4)均分别采取 μ_3 -模式连接一个 Eu^{3+} 离子和一个 Na^+ 离子,与 O(4)连接的 Eu^{3+} 离子同时与磺酸根上的 O(6)配位(图 S1d). 相邻的

四个 $[\text{EuO}_8]$ 多面体通过共边的方式形成四核的 Eu-氧簇单元(记作 $[\text{Eu}_4]$ 单元, 图 1e). $[\text{Eu}_4]$ 单元通过 stp^{3-} 配体连接形成沿着 c 轴延伸的一维链, Na^+ 镶嵌在四核簇中间(图 1f), 一维链进一步通过 stp^{3-} 配体连接构成三维 $[\text{Na}_{0.25}\text{Ln}(\text{OH})(\text{stp})]_n^{0.75n-}$ 阴离子框架. 由 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂分子在溶剂热的条件下分解形成的二甲胺阳离子 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ ^[38] 和水合氢离子 $[\text{H}_3\text{O}]^+$ 作为抗衡阳离子和晶格水分子位于框架内沿着 c 轴方向的通道中.

2.1.2 FJSM-LnMOF-Cs 的结构与表征

重要的是, 我们还获得了 FJSM-EuMOF 吸附 Cs^+ 离子后产物的单晶结构(FJSM-EuMOF-Cs). FJSM-EuMOF 粉末样品浸泡高浓度 Cs^+ 溶液(4000 mg/L, 10 h 接触时间)后形态基本保持不变(图 1a), 晶态样品浸泡(20000 mg/L, 12 h)后依旧可以保持晶态, 由此可见 FJSM-EuMOF 具有良好的水稳定性. 如图 1b 和支持信息图 S2 所示, 交换 Cs^+ 离子后产物的 PXRD 与原始的 FJSM-EuMOF 的基本一致, 说明交换前后框架结构保持. 根据 EA 结果(支持信息表 S5)交换后产物的 N 含量小于 0.3%, 可以证实, $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 已被完全交换, 结合单晶结构解析可以推测 FJSM-EuMOF-Cs 的结构式为 $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Eu}(\text{OH})(\text{stp}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 结构示意图如图 1d 所示. TGA 表明 FJSM-EuMOF-Cs 和 FJSM-TbMOF-Cs 在 20~300 $^{\circ}\text{C}$ 之间分别失重 10.25% 和 10.16%, 对应失去结构中 2 个 H_2O 和 1 个 OH 的失重(支持信息图 S3a, S3b).

单晶 X 射线衍射结构分析显示 FJSM-EuMOF-Cs 仍保持 $I-4$ 空间群, 其单胞参数 c 轴的长度由原始化合物的 0.85000(7) nm 缩短至 0.83968(7) nm. Cs^+ 与镧系金属-有机框架上有机配体的 COO^- 和 SO_3^- 官能团中的氧配位. FJSM-EuMOF-Cs 结构中 Eu^{3+} 和 Na^+ 离子的配位方式未发生改变, 但 stp^{3-} 配体的配位方式发生了变化. 如支持信息图 S1f 所示, 每一个 stp^{3-} 配体在保持原有配位方式的基础上同时和 Cs^+ 离子相互作用. FJSM-EuMOF-Cs 中的 O(1), O(2) 和 O(6) 由 FJSM-EuMOF 中的 μ_3 , μ_2 和 μ_2 配位模式分别变为 μ_4 , μ_3 和 μ_4 模式. 在原始化合物中, 磺酸基上存在未配位的 O(5) 和 O(7), 但其吸附 Cs^+ 离子之后, O(5) 和 O(7) 均与 Cs^+ 离子相互作用. Cs^+ 离子在结构中统计分布在四个位置上 Cs(1), Cs(1B), Cs(2) 和 Cs(2B), 其占有率分别为 0.36, 0.105, 0.25 和 0.14. Cs(1) 通过羧基和磺酸基上的氧原子与 4 个 stp^{3-} 配体相互作用, 而 Cs(2) 则与 3 个 stp^{3-} 配体相互作用. 在 FJSM-EuMOF-Cs 中, Cs^+ 离子均位于 $[\text{Na}_{0.25}\text{Ln}(\text{OH})(\text{stp})]_n^{0.75n-}$ 阴离子框架的孔道中, 其阴离子框架沿 c 轴方向孔径则由原始 FJSM-EuMOF 化合物中的 0.57297 nm $\times$ 0.57297 nm 缩小为 0.56737 nm $\times$ 0.56737 nm. 总之, 这些结构转换分析清晰地证实了 FJSM-EuMOF 在吸附 Cs^+ 后发生了有趣的单晶结构转化现象, 从微观尺度上精确地阐释了 FJSM-EuMOF

吸附 Cs^+ 离子的机理为离子交换机理.

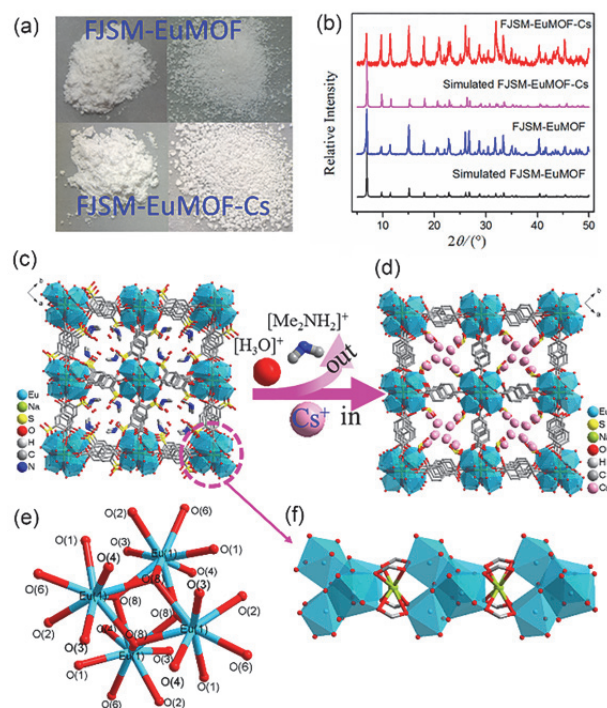


图 1 (a) FJSM-EuMOF 和 FJSM-EuMOF-Cs 粉末和晶体照片. (b) FJSM-EuMOF 及 FJSM-EuMOF-Cs 的模拟和实验 PXRD 图. (c) FJSM-EuMOF 沿 c 轴方向的三维结构图. (d) FJSM-EuMOF-Cs 沿 c 轴方向的三维结构图. (e) FJSM-EuMOF 中的 $[\text{Eu}_4]$ 单元. (f) $[\text{Eu}_4]$ 单元通过 stp^{3-} 配体连接形成的沿着 c 轴延展的一维链

Figure 1 (a) Photographs of FJSM-EuMOF and FJSM-EuMOF-Cs powders and crystals. (b) Simulated and experimental PXRD patterns of FJSM-EuMOF and FJSM-EuMOF-Cs. (c) Three-dimensional structure of FJSM-EuMOF along the c -axis direction. (d) Three-dimensional structure of FJSM-EuMOF-Cs along the c -axis direction. (e) The $[\text{Eu}_4]$ unit in FJSM-EuMOF. (f) A one-dimensional chain along the c axis formed by interlinking $[\text{Eu}_4]$ units via stp^{3-} ligands

2.2 FJSM-EuMOF 对 Cs^+ 离子交换性能研究

2.2.1 吸附动力学

FJSM-EuMOF 对 Cs^+ 离子交换的动力学研究显示, 它可以在 60 min 内达到对 Cs^+ 离子吸附平衡, 去除率 (R^{Cs} , 支持信息公式 S1) 可以达到 72.38% (图 2a, 支持信息表 S6). FJSM-EuMOF 吸附 Cs^+ 的动力学平衡时间快于大部分 Cs^+ 吸附材料, 如 FJSM-InMOF (3 h)^[28], zeolite A (90~120 min)^[39], KMS-2 (10~15 h)^[40], H-CST (1 h)^[41] 和 K-SGU-45 (15 h)^[42]. 吸附 Cs^+ 动力学数据遵循准二级动力学模型(支持信息公式 S2), 拟合后相关系数 R^2 为 0.9986 (图 2b).

2.2.2 吸附等温线研究

为了评估 FJSM-LnMOF 对 Cs^+ 离子的饱和吸附量, 我们在室温条件下对不同浓度的 Cs^+ 离子溶液进行了吸附等温线研究(支持信息表 S7, S8). 吸附量 q 由支持信息公式 S3 描述. Cs^+ 吸附平衡曲线由 Langmuir(支持信息公式 S4)、Langmuir-Freundlich(支持信息公式 S5)和

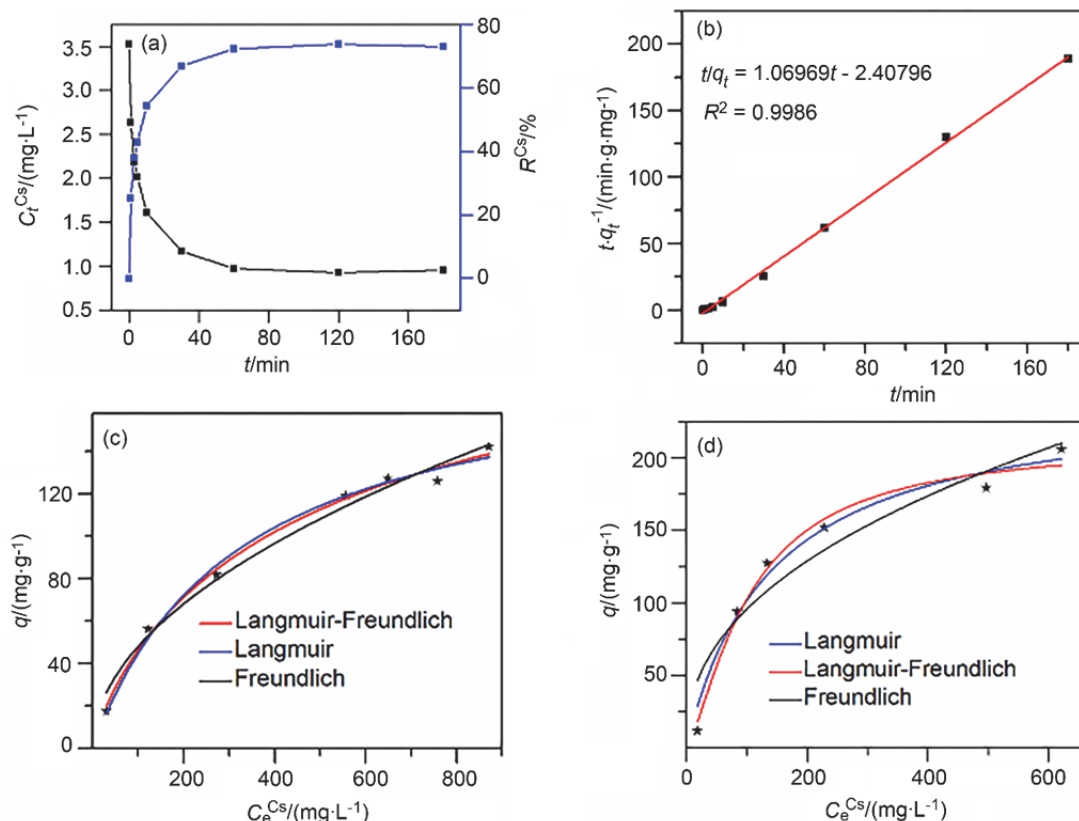


图2 (a) FJSM-EuMOF 吸收 Cs⁺ 的动力学, 以 C_t^{Cs} (mg/L) (黑线) 和 $R^{Cs}/\%$ (蓝线) 与时间 t (min) 的关系绘制. (b) 用准二阶动力学模型对 FJSM-EuMOF 的 Cs⁺ 吸附动力学的拟合结果. 用 Langmuir (蓝线)、Langmuir-Freundlich (红线) 和 Freundlich 模型 (黑线) 拟合的 FJSM-EuMOF (c) 和 FJSM-TbMOF (d) 对 Cs⁺ 的吸附等温线

Figure 2 (a) Kinetics of FJSM-EuMOF for Cs⁺ absorption plotted as C_t^{Cs} (mg/L) (black line) and R^{Cs} (%) (blue line) vs. the time t (min). (b) The fitting results with pseudo-second-order kinetic model for the Cs⁺ absorption kinetics of FJSM-EuMOF. Adsorption isotherms of FJSM-EuMOF (c) and FJSM-TbMOF (d) for Cs⁺ fitted by Langmuir (blue line), Langmuir-Freundlich (red line) and Freundlich models (black line)

Freundlich (支持信息公式 S6) 模型拟合 (图 2c, 2d). FJSM-EuMOF (0.9902) 和 FJSM-TbMOF (0.9778) 的 Langmuir-Freundlich 模型的相关系数 R^2 较高, 表明 FJSM-LnMOF 对 Cs⁺ 的吸附行为可以用 Langmuir-Freundlich 模型更好地拟合 (支持信息表 S9, S10). 根据 Langmuir-Freundlich 模型拟合结果, FJSM-EuMOF 和 FJSM-TbMOF 的最大的铯吸附容量 (q_m^{Cs}) 分别为 229.25 和 211.28 mg/g, 接近理论吸附量 221.4 和 217.03 mg/g (假定 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ 和 $[\text{H}_3\text{O}]^+$ 完全交换计算). 值得注意的是, FJSM-LnMOF 的最大 Cs⁺ 吸附量是商业除铯产品 AMP-PAN (81 mg/g)^[43] 的 2 倍以上, 超过了部分吸附 Cs⁺ 的 MOF 材料, 如 SZ-6 (129 mg/g)^[6] 和 HKUST-1/KNiFC (153 mg/g)^[44] 等.

2.2.3 pH 对 Cs⁺ 吸附影响的研究

由于放射性废液常处于酸性或碱性条件下, 溶液的 pH 值对放射性核素去除的影响不容忽视. 因此, 我们进行了在广泛的 pH 值范围内 FJSM-EuMOF 对 Cs⁺ 的吸附实验. 结果显示, FJSM-EuMOF 在 pH 值为 3.0~11.8 的范围内可以有效地去除 Cs⁺ (图 3a, 支持信息表 S11). 在 pH=8.1 时, 其分配系数 (K_d^{Cs} , 支持信息公式 S7) 最高可以达到 2.18×10^3 mL/g. 此外, 我们考察了

FJSM-EuMOF 在不同 pH 值的铯溶液中的稳定性. PXRD 分析表明, FJSM-EuMOF 在浸入 pH 值为 3.0~10.9 的各种 Cs⁺ 溶液中后可以保持其结构稳定 (支持信息图 S4), 并且 Eu 从 FJSM-EuMOF 中的溢出率低至 0.78%~3.84%, 从而证明了 FJSM-EuMOF 的阴离子框架在离子交换过程中可以保持良好的稳定性.

2.2.4 选择性研究

在含 Cs⁺ 的放射性废水中, 一般存在大量的干扰离子 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等), 选择性去除放射性废液中的 Cs⁺ 离子一直是一个技术难题. 我们研究了在不同物质的量比的 Na/Cs 溶液中 FJSM-EuMOF 对 Cs⁺ 的去除情况 (图 3b、支持信息表 S12), 发现随着 Na⁺ 浓度的升高, R^{Cs} 和 K_d^{Cs} 基本不受影响, Na/Cs 物质的量比为 802:1 时, R^{Cs} 依旧高达 55.95%, K_d^{Cs} 为 1.27×10^3 mL/g. 在 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 Cs⁺ 共存的混合溶液 (物质的量比: 溶液 1 $\text{Na}^+ : \text{K}^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{Ca}^{2+} : \text{Cs}^+ = 26.3 : 3.96 : 19.06 : 76.32 : 1$; 溶液 2 $\text{Na}^+ : \text{K}^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{Ca}^{2+} : \text{Cs}^+ = 31.88 : 8.75 : 36.31 : 67.04 : 1$) 中, FJSM-EuMOF 依旧可以有效地去除 Cs⁺ (图 3c, 支持信息表 S13), R^{Cs} 可以达到 65.37% 和 48.71%. 在含有高浓度 Na^+ 和 Ca^{2+} 的

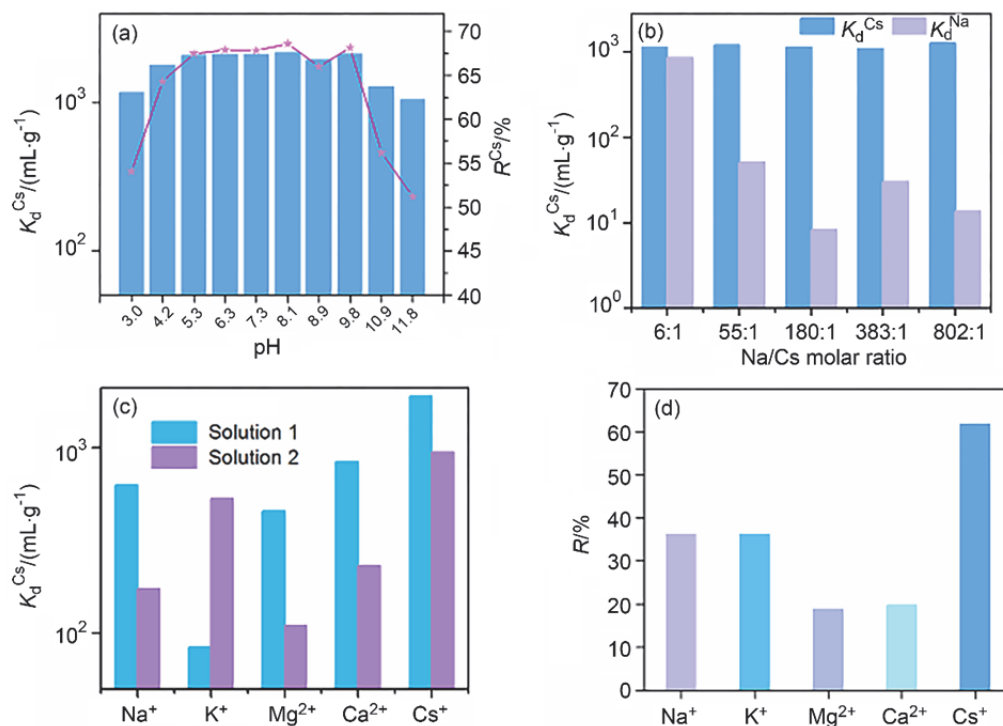


图 3 (a) FJSM-EuMOF 在不同初始 pH 值下的 K_d^{Cs} (柱状) 和 R^{Cs} (点图). (b) 在不同 Na/Cs 物质的量比情况下, FJSM-EuMOF 的 K_d^{Cs} 和 K_d^{Na} . (c) FJSM-EuMOF 在混合溶液 1 和溶液 2 中吸附各离子的 K_d . (d) 在添加 Cs⁺ 的自来水中 FJSM-EuMOF 吸附各离子的 R

Figure 3 (a) K_d^{Cs} (column) and R^{Cs} (line chart) values of FJSM-EuMOF at various initial pH values. (b) K_d^{Cs} and K_d^{Na} of FJSM-EuMOF under the different molar ratios of Na/Cs. (c) K_d of FJSM-EuMOF for various metal ions in the solution 1 and solution 2. (d) R values of metal ion adsorbed by FJSM-EuMOF in tap water spiked with Cs⁺

自来水(物质的量比 Na⁺:Ca²⁺:Cs⁺=1265.2:1286.2:1)中, R^{Cs} 依旧高达 61.8%, K_d^{Cs} 为 1.62×10^3 mL/g(图 3d, 支持信息表 S14). 以上结果表明, 即使在含有过量的 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 的情况下, FJSM-EuMOF 对 Cs⁺ 仍能保持有较好的选择性.

2.2.5 离子交换机理

采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS), EDS, XPS 和 IR 等表征方法证实 FJSM-LnMOF 对 Cs⁺ 吸附为离子交换机理. 从 EDS 的结果可以看出 Cs⁺ 进入材料(支持信息图 S5), 交换产物的元素分布图表明 FJSM-LnMOF 捕获了 Cs⁺ 离子, 并且 Cs⁺ 离子均匀分布在样品中(图 4a). 在 FJSM-LnMOF 和 FJSM-LnMOF-Cs 的 XPS 光谱(图 4b、支持信息 S6a)可以看到明显的 Eu 3d 特征峰(支持信息图 S6b)、Tb 3d 特征峰(支持信息图 S6c)^[38,45]. FJSM-EuMOF-Cs 的 XPS 光谱分别在 724.3 eV 和 738.3 eV 表现出明显的 Cs 3d_{5/2} 和 Cs 3d_{3/2} 特征峰(图 4c), FJSM-TbMOF-Cs 的 XPS 光谱在 724.5 eV 和 738.45 eV 处显示出 Cs 3d_{5/2} 和 Cs 3d_{3/2} 特征峰(支持信息图 S6d), 而两者在 402 eV 左右的 N 1s 特征峰消失(支持信息图 S6e, 图 S6f)^[28]. 这些现象表明, Cs⁺ 通过离子交换成功地进入了 FJSM-LnMOF 的结构中, 同时伴随着 [Me₂NH₂]⁺ 离开. 从红外光谱中可以明显看到 FJSM-EuMOF-Cs 和

FJSM-TbMOF-Cs 在 3061 cm⁻¹ 处的 N—H 振动峰和 2729 cm⁻¹ 处的 C—H 振动峰消失(支持信息图 S7a, 图 S7b), 这说明 [Me₂NH₂]⁺ 被完全交换. 同时单晶结构的转变清楚地揭示了 Cs⁺ 离子进入结构孔道中, 与阴离子框架上 COO⁻ 和 SO₃⁻ 官能团相互作用. 总之, FJSM-LnMOF 优异的 Cs⁺ 离子交换性能归功于 COO⁻ 和 SO₃⁻ 基团对 Cs⁺ 的强的作用力和通道中易交换的 [Me₂NH₂]⁺ 和 [H₃O]⁺ 离去的协同作用.

3 结论

利用溶剂热法以 [Me₂NH₂]⁺ 作为 SDA, 合成了两例新的三维微孔阴离子型镧系金属-有机框架化合物 FJSM-LnMOF. 它们具有良好的水稳定性和一定的耐酸碱碱性. 它们对 Cs⁺ 离子有较高的吸附量(FJSM-EuMOF: 229.25 mg/g; FJSM-TbMOF: 211.28 mg/g), Cs⁺ 离子吸附可以在 60 min 达到动力学平衡, 在宽 pH (3~11.8) 范围内吸附效果不受影响. 特别是, FJSM-EuMOF 可以在干扰离子(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)过量存在的情况下, 仍然可以选择性地去除 Cs⁺ 离子. 此外, 通过单晶结构解析, EDS, XPS, IR 等表征证实了 FJSM-LnMOF 吸附 Cs⁺ 离子的机理为 [Me₂NH₂]⁺ 和 [H₃O]⁺ 与 Cs⁺ 之间的离子交换. 这项工作为设计新的 MOFs 离子交换材料以用于放射性离子污染控制提供了借鉴.

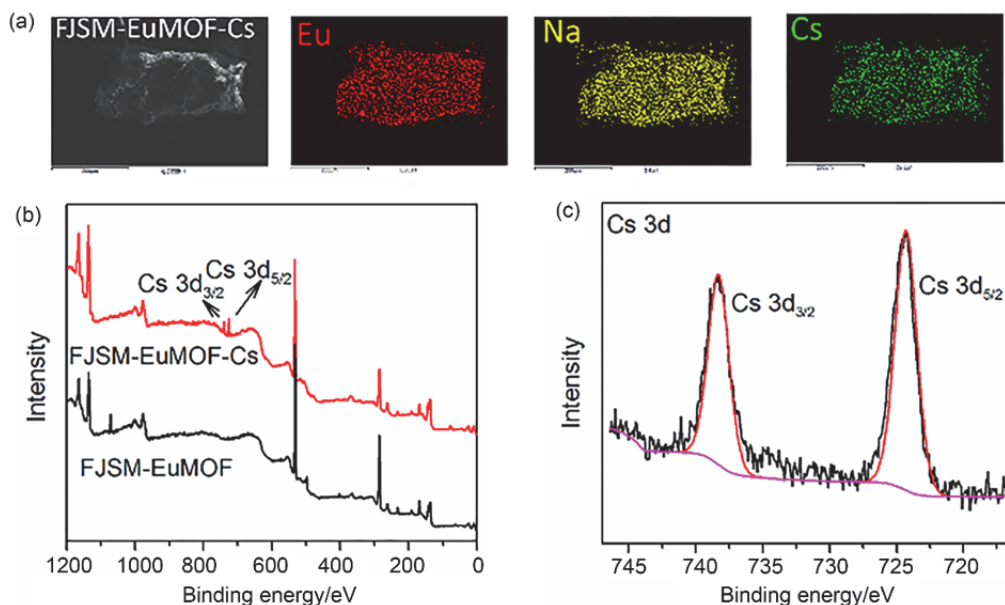


图4 (a) FJSM-EuMOF-Cs 的元素分布图. (b) FJSM-EuMOF 和 FJSM-EuMOF-Cs 的 XPS 光谱. (c) FJSM-EuMOF-Cs 中 Cs 的 XPS 光谱

Figure 4 (a) The elemental distribution mappings of FJSM-EuMOF-Cs. (b) XPS spectra of FJSM-EuMOF before and after Cs^+ adsorption. (c) XPS of cesium for FJSM-EuMOF-Cs

4 实验部分

4.1 FJSM-LnMOF 的制备

将 0.1 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.2 mmol 对苯二甲酸-2-磺酸钠, 8 mL DMF 和 2 mL 水放入 28 mL 特氟龙内衬不锈钢反应釜中, 在 150 °C 条件下加热 4 d, 24 h 冷却到室温. 获得的产物用水洗涤数次后自然晾干. 得到无色片状晶体(FJSM-LnMOF) 0.0290 g, 以 Eu 计算产率为 64.4%.

用上述方法将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 换为 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 可以得到 FJSM-TbMOF 无色片状晶体 0.0310 g, 以 Tb 计算产率为 67.8%.

4.2 吸附性能实验

吸附实验是用静态分批法进行的. Cs^+ 溶液是通过将一定量的 CsCl 溶解在超纯水中制备的. 取 50 mL 5000 mg/L 的 Cs^+ 溶液加入 100 mg 研磨后的 FJSM-EuMOF 或者 FJSM-TbMOF 粉末, 室温下搅拌 8 h, 离心得到粉末样品, 水洗数次自然干燥, 得到 FJSM-EuMOF-Cs 或 FJSM-TbMOF-Cs 粉末. 将 10 mg FJSM-EuMOF 晶体样品加入 5 mL 20000 mg/L 的 Cs^+ 溶液中, 室温浸泡 24 h, 水洗数次自然干燥得到 FJSM-EuMOF-Cs 的晶体样品.

4.2.1 吸附动力学实验

在室温搅拌情况下, 取 50 mg FJSM-EuMOF 或者 FJSM-TbMOF 粉末加入 50 mL Cs^+ 溶液, 在不同时间取出少量上清液, 过滤, 再用 2% HNO_3 稀释后用 ICP-MS 测定 Cs^+ 浓度.

4.2.2 等温吸附实验

分别称取 10 mg FJSM-EuMOF 或者 FJSM-TbMOF 粉末加入到 10 mL 不同初始浓度的 Cs^+ 溶液, 室温下搅拌 8 h. 取上层清液过滤稀释后用 ICP-MS 测定 Cs^+ 浓度.

4.2.3 溶液 pH 对吸附性能的影响实验

分别称取 10 mg FJSM-EuMOF 粉末加入到 10 mL 不同 pH 的 Cs^+ 溶液, 室温下搅拌 8 h. 取上层清液过滤稀释后用 ICP-MS 测定 Cs^+ 浓度.

4.2.4 选择性实验

在 10 mL Cs^+ 与 Na^+ 不同物质的量比的混合溶液中分别加入 10 mg FJSM-EuMOF 粉末, 室温搅拌 8 h. 在 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 Cs^+ 共存的 10 mL 混合溶液中分别加入 10 mg FJSM-EuMOF 粉末, 室温搅拌 8 h. 在自来水中加入 Cs^+ 制备混合溶液, 加入 10 mg FJSM-EuMOF 粉末, 室温搅拌 8 h. 取上述反应的上层清液过滤稀释后用 ICP-MS 测定 Cs^+ 浓度, ICP-OES 测 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度.

References

- [1] Wang, N.; Pang, H. W.; Yu, S. J.; Gu, P. C.; Song, S.; Wang, H. Q.; Wang, X. K. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 143 (in Chinese). (王宁, 庞宏伟, 于淑君, 顾鹏程, 宋爽, 王宏青, 王祥科, 化学学报, **2019**, 77, 143.)
- [2] Rahman, R. O. A.; Ibrahim, H. A.; Hung, Y. T. *Water* **2011**, 3, 551.
- [3] Smith, J. T.; Wright, S. M.; Cross, M. A.; Monte, L.; Kudelsky, A. V.; Saxen, R.; Vakulovsky, S. M.; Timms, D. N. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 850.
- [4] Ivanov, Y. A.; Lewyckij, N.; Levchuk, S. E.; Prister, B. S.; Firsakova, S. K.; Arkhipov, N. P.; Arkhipov, A. N.; Kruglov, S. V.; Alexakhin, R. M.; Sandalls, J.; Askbrant, S. J. *Environ. Radioact.* **1997**, 35, 1.
- [5] Namiki, Y.; Namiki, T.; Ishii, Y.; Koido, S.; Nagase, Y.; Tsubota, A.; Tada, N.; Kitamoto, Y. *Pharm. Res.* **2012**, 29, 1404.

- [6] Li, G. D.; Ji, G. X.; Sun, X. L.; Du, W.; Liu, W.; Wang, S. A. *J. Inorg. Mater.* **2019**, *35*, 367 (in Chinese). (李国东, 姬国勋, 孙新利, 杜伟, 刘伟, 王爻凹, 无机材料学报, **2019**, *35*, 367.)
- [7] Buesseler, K.; Aoyama, M.; Fukasawa, M. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9931.
- [8] Shakir, K.; Sohsah, M.; Soliman, M. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *54*, 373.
- [9] Wang, J. L.; Zhuang, S. T. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2019**, *18*, 231.
- [10] Sinha, P. K.; Panicker, P. K.; Amalraj, R. V.; Krishnasamy, V. *Waste Manage. (Oxford)* **1995**, *15*, 149.
- [11] Ding, D. H.; Lei, Z. F.; Yang, Y. N.; Zhang, Z. Y. *Chem. Eng. J.* **2014**, *236*, 17.
- [12] Kim, T. Y.; An, S. S.; Shim, W. G.; Lee, J. W.; Cho, S. Y.; Kim, J. H. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *27*, 260.
- [13] Yu, S. J.; Tang, H.; Zhang, D.; Wang, S. Q.; Qiu, M. Q.; Song, G.; Fu, D.; Hu, B. W.; Wang, X. K. *Sci. Total Environ.* **2022**, *811*, 152280.
- [14] Wang, X. X.; Chen, L.; Wang, L.; Fan, Q. H.; Pan, D. Q.; Li, J. X.; Chi, F. T.; Xie, Y.; Yu, S. J.; Xiao, C. L.; Luo, F.; Wang, J.; Wang, X. L.; Chen, C. L.; Wu, W. S.; Shi, W. Q.; Wang, S.; Wang, X. K. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 933.
- [15] Li, J.; Wang, X. X.; Zhao, G. X.; Chen, C. L.; Chai, Z. F.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. K. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2322.
- [16] Lysova, A. A.; Samsonenko, D. G.; Dorovatovskii, P. V.; Lazarenko, V. A.; Khrustalev, V. N.; Kovalenko, K. A.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17260.
- [17] Dai, M.; Wang, J.; Li, L.; Wang, Q.; Liu, M.; Zhang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 355 (in Chinese). (代迷迷, 王健, 李麟阁, 王琪, 刘美男, 张跃钢, 化学学报, **2020**, *78*, 355.)
- [18] Guo, C.; Ma, X.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 967 (in Chinese). (郭彩霞, 马小杰, 王博, 化学学报, **2021**, *79*, 967.)
- [19] Lü, L.; Zhao, Y.; Wei, Y.; Wang, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 869 (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, *79*, 869.)
- [20] Jin, K.; Lee, B.; Park, J. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *427*, 213473.
- [21] Patra, K.; Ansari, S. A.; Mohapatra, P. K. *J. Chromatogr. A* **2021**, *1655*, 462491.
- [22] Wang, Y.; Liu, Z.; Li, Y.; Bai, Z.; Liu, W.; Wang, Y.; Xu, X.; Xiao, C.; Sheng, D.; Juan, D.; Su, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6144.
- [23] Liu, X. L.; Pang, H. W.; Liu, X. W.; Li, Q.; Zhang, N.; Mao, L.; Qiu, M. Q.; Hu, B. W.; Yang, H.; Wang, X. K. *Innovation* **2021**, *2*, 100076.
- [24] Zhang, N.; Yuan, L. Y.; Guo, W. L.; Luo, S. Z.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 25216.
- [25] Feng, Y. F.; Jiang, H.; Li, S. N.; Wang, J.; Jing, X. Y.; Wang, Y. R.; Chen, M. *Colloids Surf., A* **2013**, *431*, 87.
- [26] Rapti, S.; Sarma, D.; Diamantis, S. A.; Skliri, E.; Armatas, G. S.; Tsipis, A. C.; Hassan, Y. S.; Alkordi, M.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Lazarides, T.; Plakatouras, J. C.; Manos, M. J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14707.
- [27] Aguila, B.; Banerjee, D.; Nie, Z. M.; Shin, Y.; Ma, S. Q.; Thallapally, P. K. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5940.
- [28] Gao, Y. J.; Feng, M. L.; Zhang, B.; Wu, Z. F.; Song, Y.; Huang, X. Y. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3967.
- [29] Feng, M. L.; Sarma, D.; Gao, Y. J.; Qi, X. H.; Li, W. A.; Huang, X. Y.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11133.
- [30] Tang, J. H.; Sun, H. Y.; Ma, W.; Feng, M. L.; Huang, X. Y. *Chin. J. Struct. Chem.* **2020**, *39*, 2157.
- [31] Feng, M. L.; Sarma, D.; Qi, X. H.; Du, K. Z.; Huang, X. Y.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12578.
- [32] Feng, M. L.; Wang, K. Y.; Huang, X. Y. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 582.
- [33] Qi, X. H.; Du, K. Z.; Feng, M. L.; Li, J. R.; Du, C. F.; Zhang, B.; Huang, X. Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5665.
- [34] Zeng, X.; Liu, Y.; Zhang, T.; Jin, J. C.; Li, J. L.; Sun, Q.; Ai, Y. J.; Feng, M. L.; Huang, X. Y. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*.
- [35] Liao, Y. Y.; Li, J. R.; Zhang, B.; Sun, H. Y.; Ma, W.; Jin, J. C.; Feng, M. L.; Huang, X. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 5275.
- [36] Li, W. A.; Li, J. R.; Zhang, B.; Sun, H. Y.; Jin, J. C.; Huang, X. Y.; Feng, M. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 10191.
- [37] Li, J.; Jin, J.; Zou, Y.; Sun, H.; Zeng, X.; Huang, X.; Feng, M.; Kanatzidis, M. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 13434.
- [38] Sun, H. Y.; Liu, Y.; Lin, J.; Yue, Z. H.; Li, W. A.; Jin, J. C.; Sun, Q.; Ai, Y. J.; Feng, M. L.; Huang, X. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1878.
- [39] El-Kamash, A. M. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 432.
- [40] Mertz, J. L.; Fard, Z. H.; Malliakas, C. D.; Manos, M. J.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2116.
- [41] Ali, I. M.; Zakaria, E. S.; Aly, H. F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *285*, 483.
- [42] Datta, S. J.; Moon, W. K.; Choi, D. Y.; Hwang, I. C.; Yoon, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7203.
- [43] Park, Y.; Lee, Y. C.; Shin, W. S.; Choi, S. J. *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 685.
- [44] Naeimi, S.; Faghihian, H. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 255.
- [45] He, J.; Ma, P. F.; Wang, Y.; Li, R. H.; Yuan, X. Q.; Zhang, L. J. *Non-Cryst. Solids* **2016**, *431*, 130.

(Lu, Y.)