

MOFs材料去除水中放射性核素的研究进展

周义朋, 王晓伟*, 贾铭椿, 杜志辉, 梁成强
(海军工程大学核科学技术学院, 湖北 武汉 430033)

摘要:综述了MOFs及MOFs复合材料在放射性核素去除方面的研究进展,并对MOFs在分离水中放射性核素的应用前景做出了展望。同时指出了MOFs材料在合成和应用过程中存在合成成本高、吸附效率较低等问题,为今后MOFs材料在去除水中放射性核素的研究提供了方向。

关键词:金属-有机骨架材料;放射性核素;吸附

中图分类号:TL33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0117-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.024

Advances in MOFs materials for removal of radionuclides from water

ZHOU Yi-peng, WANG Xiao-wei*, JIA Ming-chun, DU Zhi-hui, LIANG Cheng-qiang

(College of Nuclear Science and Technology, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: Research progress on application of metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-based composite materials in the removal of radionuclides is reviewed. The application prospects of MOFs in the separation of radionuclides in water are expected. It is pointed out that MOFs materials have problems such as high synthesis cost and low adsorption efficiency during synthesis and application, providing directions for the future research of MOFs materials in the removal of radionuclides in water.

Key words: metal-organic framework materials; radionuclides; adsorption

作为一种可靠的清洁能源,核能正在军事和民用的领域迅速发展。核动力设施在建造、运行、维护和退役的各个环节均会产生大量的放射性废水,为保证环境辐射安全,这些放射性废水必须进行妥善处理,达到规定的标准后方可安全地排放到环境中。

长期以来,人们尝试过许多方法来分离出放射性废水中的核素,包括化学沉淀法、电化学法、溶剂萃取法、膜分离法、生物处理法和离子交换法等。但是这些方法存在分离效果不理想、选择性不佳和产生二次废物量较大等缺陷^[1-2]。相较于其他方法,吸附法的优势在于工艺设计与操作较为简单,分离成本较低,对放射性核素的选择性分离性能较好,分离速度较快等。传统的吸附剂比如黏土矿物、氧化物、纳米零价铁、氧化石墨烯、离子印记聚合物、树脂、生物炭等材料被广泛应用于放射性核素的吸附。然而,这些吸附剂仍然面临吸附容量低、选择性差或者结构不稳定等问题^[3-4]。因此,迫切需要开发出一种更有效且稳定的吸附剂从水中去除放射性核素。

金属有机框架化合物(MOFs)由配位聚合物发展而来,是一类由金属节点和有机连接物通过配位连接组成的晶体多孔材料^[5]。在过去的几年里,许多研究的重点是利用MOFs材料分离金属离子。一

方面,它们可调谐的外观形状和孔隙大小能够选择性地吸附金属离子;另一方面,表面被特定官能团修饰过的MOFs进一步提高了吸附金属离子的能力。因此,各种新的功能性MOFs被制备出来用于分离重金属离子或放射性核素,并且取得了良好的效果,使得MOFs材料成为最有前途的吸附材料之一。本文中综述了近年来MOFs材料用于吸附水中放射性核素的研究进展。

1 水中放射性核素的来源及危害

1.1 水中放射性核素的来源

少量的放射性废水来自人类对土地的开发、采矿过程中,放射性核素迁移到地表水或者地下水中^[6],以及核爆实验产生的沉降物将放射性核素带到地表水体中^[7]。主要的放射性废水来源为核燃料前端和后端产生的中、低放废水,例如用于燃料制造产生的放射性废水、医疗研究机构产生的放射性废水、核电站正常运行和维护过程以及发生泄露事故时产生的放射性废水、核燃料后处理厂产生的放射性废水^[8]。

1.2 放射性核素的危害

在放射性废水中,²³⁵U、¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、⁶⁰Co等放射

收稿日期:2021-02-10;修回日期:2021-12-15

作者简介:周义朋(1996-),男,博士生,研究方向为放射性废水处理,15926279722@139.com;王晓伟(1978-),男,博士,副教授,研究方向为水处理技术,通讯联系人,actwang@sina.com。

性核素具有较长的半衰期,可以释放高线性能量转移的 α 或 β 粒子,均属于中高毒性核素。它们不仅具有放射毒性,还具有重金属毒性。这些核素一旦释放到环境中,会通过食物链的富集进入人体,分布到肾脏、骨骼、肝脏和生殖器官中,引起恶心、呕吐、毛发脱落、再生障碍性贫血、白血病、肺部疾病、骨质缺损和生殖缺陷等疾病,严重的还会引起死亡^[9-10]。

2 MOFs 材料简介

2.1 MOFs 材料分类

MOFs 材料由有机配位体和金属中心 2 部分组成,分别起到支柱和结点的作用,因此可以按组分单元和合成方式的不同将 MOFs 材料分为以下几大类^[11]。

2.1.1 IRMOFs 系列

IRMOFs 系列材料(网状金属-有机骨架材料)是由美国加州大学的 Yaghi 课题组设计并合成的一系列 MOFs 材料。Yaghi 课题组以 IRMOF-1 的结构为基础,通过选择其他不同带苯环的有机羧酸配体和 $[Zn_4O]^{6+}$ 簇组装,合成了一系列有相同拓扑结构的骨架材料。IRMOFs 系列材料中以 IRMOF-1、IRMOF-3 系列材料最具代表意义,IRMOF-1 是对苯二甲酸和 $[Zn_4O]^{6+}$ 以八面体形式桥连自组装而成的微孔晶体材料^[12],IRMOF-3 与 IRMOF-1 不同的是使用的有机配体是 2-氨基苯二甲酸。

2.1.2 MILs 系列

MILs 系列材料(拉瓦锡骨架材料)是由法国凡尔赛大学的 Ferey 课题组设计并合成的一系列 MOFs 材料。课题组后期选择 3 价的钒、锡、铁、铬等金属与对苯二甲酸等羧酸配体合成了一系列有相同拓扑结构的骨架材料,具有较高的水热稳定性和较高大的比表面积。MILs 系列材料中以 MIL-53、MIL-101 系列材料最具代表意义,MIL-101 是对苯二甲酸和 Cr^{3+} 以八面体笼孔结构形式组装成的材料^[13],MIL-53 和 MIL-101 不同的是使用的金属离子是 Al^{3+} 。

2.1.3 PCN 系列

PCN 系列材料(孔-通道式骨架材料)是由美国迈阿密大学的 Zhou 教授的课题组设计并合成的,主要以铜离子与 1,3,5-苯三甲酸等配体合成同时含有孔笼和三维正交孔道结构的一系列 MOFs 材料。这些材料具有较大的比表面积、较高的孔隙率和大量不饱和金属位点,因此在催化、吸附等方面有极高的应用前景。PCN 系列材料中以 PCN-100 系列材料最具代表意义,PCN-100 是 4,4',4''-s-三嗪-

1,3,5-三酰基三对氨基苯甲酸酯(TATAB)和 Zn^{2+} 组装成的具有对应于黄铁矿(Pyr)拓扑的 3,6-连接的三维网络结构材料^[14]。

2.1.4 PCP 系列

PCP 系列材料(多孔配位聚合物材料)是由日本京都大学的 Kitagawa 课题组设计并合成的,该系列材料由六配位的金属离子与 2 种五氯苯酚架构的有机配体配位,形成具有层柱状结构的一系列 MOFs 材料。

2.1.5 ZIFs 系列

ZIFs 系列材料(沸石咪唑骨架材料)是由美国加州大学的 Yaghi 课题组设计并合成的,通过 2 价的钴离子或锌离子与咪唑基配体进行配位反应,合成的具有铝硅酸盐沸石拓扑四面体结构的一系列 MOFs 材料,是一类同时包含微孔、介孔和大孔的多孔新型材料。ZIFs 系列材料中以 ZIF-8 系列材料最具代表意义,ZIF-8 是 2-甲基咪唑和 Zn^{2+} 组装成的具有 6 个四元环和 8 个六元环结构的材料^[15]。

2.2 MOFs 材料特性

MOFs 是一种有机-无机杂化材料,兼具无机材料的刚性特征和有机材料的柔性特征,具有合成后修饰(PSM)的可能性,与直接合成相比,MOFs 材料的 PSM 具有许多优点,可以在不影响稳定性的情况下控制可纳入框架的官能团的类型和数量,制备具有相同拓扑但功能多样的框架材料,如图 1 所示^[16]。此外,PSM 可以调节和改善 MOFs 的性能,比如孔隙率、疏水性、化学稳定性等,这种特性使得功能化的 MOFs 材料能够有效吸附水中的放射性核素。

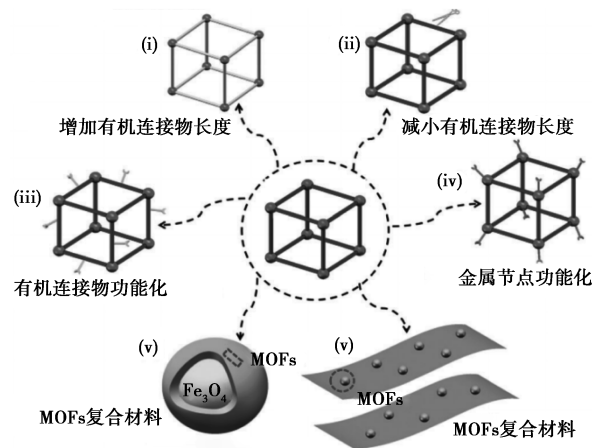


图 1 MOFs 材料的多种合成后修饰方法

2.3 MOFs 材料合成方法

目前,MOFs 材料合成最常使用的合成方法有(水)溶剂热法、扩散法、微波法、挥发超声法和后修

饰法等。(水)溶剂热法是最常用的方法,因为反应条件较为简单,常常选择水或者有机溶剂作为介质,在高温高压的条件下合成晶体,得到的晶体较为分散,方便下一步的合成及研究。

2.4 MOFs材料应用

21世纪以来,由于MOFs材料具有可定制的结构、高的热稳定性和化学稳定性、可控制的孔隙率和高结晶度,使其广泛研究应用于气体储存、催化、药物缓释、传感器和分离等领域^[5]。

3 MOFs材料处理水中放射性核素的研究进展

3.1 MOFs材料去除水中U

U在水中通常以 UO_2^{2+} 的形式存在。李博林^[17]采用后修饰法,利用希夫碱反应原理将水杨醛(Sal)、2,4-二羟基苯甲醛(MHBA)、2-吡啶甲醛(2PC)及4-吡啶甲醛(4PC)接枝在由2-氨基对苯二甲酸和 Zr^{4+} 组装成的材料UiO-66- NH_2 上,得到了4种功能化材料UiO-66-Sal、UiO-66-MHBA、UiO-66-2PC和UiO-66-4PC。实验证明,在 $\text{pH}=4$,温度 $T=298\text{ K}$,吸附时间 $t=48\text{ h}$,一系列竞争离子(Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 K^+ 、 Co^{2+} 和 Mg^{2+})存在下,UiO-66-Sal对 UO_2^{2+} 的去除率可达76%;UiO-66-MHBA对 UO_2^{2+} 的去除率可达97%;UiO-66-2PC对 UO_2^{2+} 的去除率可达96%;UiO-66-4PC对 UO_2^{2+} 的去除率可达87%。此外,UiO-66-2PC和UiO-66-4PC对 Co^{2+} 也有一定的选择吸附能力,去除率分别达到42%和25%。袁立永等^[18]研究了UiO-66及其羧酸衍生物UiO-66-(COOH)₂从水溶液中分离 UO_2^{2+} 的性能。实验结果表明,在 $\text{pH}=5.5$ 时UiO-66对 UO_2^{2+} 最大吸附容量达到110 mg/g。通过在UiO-66材料的苯环上引入羧基基团成功制备了UiO-66-(COOH)₂,该功能化材料在相同 pH 下,对 UO_2^{2+} 的最大吸附容量提高3~10倍。此外,该材料还展现出良好的耐酸性和对 UO_2^{2+} 的高选择性,是一类具有良好应用前景的 UO_2^{2+} 吸附材料。

Feng等^[19]报道了由均苯三甲酸和 Cu^{2+} 组装成的材料HKUST-1在水溶液中对 UO_2^{2+} 的吸附性能,并研究了溶液初始 pH 、吸附剂用量、吸附时间、温度和不同浓度的 UO_2^{2+} 等不同实验参数对吸附效果的影响。实验结果表明,HKUST-1在318 K、溶液初始 $\text{pH}=6$ 和 UO_2^{2+} 初始浓度为800 mg/L时,对 UO_2^{2+} 的去除率最高,达到99.61%。汪铮等^[20]通过制备

Fe_3O_4 磁性纳米粒子并将其引入到HKUST-1的前期溶液中,最终制得一种HKUST-1将 Fe_3O_4 粒子包裹成核的磁性MOFs复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1。将其作为吸附材料吸附水中的 UO_2^{2+} ,实验结果表明,在 $T=298\text{ K}$, $\text{pH}=5$ 时,复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1吸附水中的 UO_2^{2+} 效果最佳,最大吸附容量达到265.8 mg/g。

Bai等^[21]制备了3种氨基功能化的MIL-101材料,包括MIL-101- NH_2 、MIL-101-ED(ED:乙二胺)和MIL-101-DETA(DETA:二亚乙基三胺),所制备的材料具有八面体形貌、良好的结晶性、丰富的官能团和较大的表面积。静态吸附实验结果发现,3种材料对水中 UO_2^{2+} 的最大吸附容量分别为MIL-101-DETA 350 mg/g, MIL-101-ED 200 mg/g, MIL-101- NH_2 90 mg/g, MIL-101 20 mg/g。表明氨基能够有效提高MOFs材料对放射性核素的去除效率和吸附能力。

3.2 MOFs材料去除水中Cs

罗威等^[10]制备了一种以HKUST-1材料为载体,通过 $\text{KCoFC}[\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的反应产物]将其功能化修饰后的新型复合材料HKUST-1/KCoFC,这种复合材料有着极高的产率和较好的机械稳定性。将合成的样品用于除去水溶液中的 Cs^{2+} ,吸附实验表明,在1 h内,样品对 Cs^{2+} 的吸附速率很快,达到饱和吸附量的70%。反应溶液的 pH 对复合材料的 Cs^{2+} 吸附量有很大的影响,在酸性条件下样品的吸附量明显低于碱性条件下的吸附量,在 $\text{pH}=8$ 时,对水中的 Cs^{2+} 最大吸附容量达到最大值49 mg/g。

杨奇等^[22]发现在MOFs材料的孔道中引入- SO_3H 基团可以极大提高对 Rb^{2+} 和 Cs^{2+} 的吸附能力,以MIL-101- SO_3H 作为研究对象,研究其对 Rb^{2+} 和 Cs^{2+} 的吸附能力。结果表明MIL-101- SO_3H 对 Rb^{2+} 和 Cs^{2+} 表现出良好的选择吸附能力,对水中 Cs^{2+} 最大吸附容量接近200 mg/g,且对目标离子具有较快的吸附速率,是一种潜在的分选 Rb^{2+} 和 Cs^{2+} 的吸附材料。

Naemi等^[23]制备了2种MOF基复合材料并对2种材料在水中吸附 Cs^{2+} 的性能进行了研究:一种材料是将制备好的HKUST-1材料依次浸润在硝酸镍溶液和六氰铁酸钾溶液中,洗涤并干燥后得到MOF/KNiFC复合材料;另一种材料是将HKUST-1材料和磁性纳米 Fe_3O_4 粒子混合后,依次浸润在硝酸镍溶液和六氰铁酸钾溶液中,洗涤并干燥后得到

MOF/Fe₃O₄/KNiFC 复合材料。吸附实验证明, MOF/KNiFC 和 MOF/Fe₃O₄/KNiFC 2 种材料在 pH=5 时均能在 45 min 内达到对 Cs²⁺ 的最大吸附容量, 分别为 153、109 mg/g, 并且低浓度的 Na⁺、K⁺ 对 2 种材料吸附水中 Cs²⁺ 的影响较小。

3.3 MOFs 材料去除水中 Sr

Gao 等^[24] 采用水热法, 在 *N,N*-二甲基乙酰胺溶液 (DMA) 中加入硝酸铜和 2,5-噻吩二甲酸 (H₂TDC), 高温高压下合成了对 Cs²⁺ 和 Sr²⁺ 具有优异选择性吸附性能的 MOFs 材料 FJSM-InMOF, 吸附实验表明, 在室温下 FJSM-InMOF 对水中 Cs²⁺ 和 Sr²⁺ 最大吸附容量分别达到 198.63、43.83 mg/g, 去除率分别达到 99.83%、99.63%。FJSM-InMOF 在存在大量 K⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 Mg²⁺ 等干扰离子的情况下仍然能保持对 Cs²⁺ 和 Sr²⁺ 有较高的选择性, 选择性顺序为 Sr²⁺>Cs²⁺>K⁺>Ca²⁺=Mg²⁺>Na⁺。此外, FJSM-InMOF 具有良好的抗辐照性能, 在 100 kGy 的 β 辐照 (1.2 MeV) 或 200 kGy 的 ⁶⁰Coγ 辐照下, 也没有观察到结构和晶体的降解。

Mu 等^[25] 通过将硫酸盐或草酸盐引入 MOF-808 的孔隙结构, 得到了 2 种功能化 MOF 材料 MOF-808-SO₄ 和 MOF-808-C₂O₄。这 2 种功能化的 MOF-808 材料具有良好的从酸性溶液中去除 Sr²⁺ 的能力, MOF-808-SO₄ 和 MOF-808-C₂O₄ 对水中 Sr²⁺ 的最大吸附容量为 176.56、206.34 mg/g, 在达到平衡后, 2 种材料对溶液中 Sr²⁺ 的去除率达到 99%。此外, 这 2 种功能化的 MOF-808 材料即使在 10 倍浓度共存离子的情况下也表现出对 Sr²⁺ 良好的选择吸附性能。实验结果发现 2 种功能化的 MOF-808 材料都是不可逆转地捕获 Sr²⁺, 表明这些官能团具有很强的与 Sr²⁺ 结合的能力。

Aguila 等^[26] 通过将 -SO₃H 基团引入 MIL-101 材料中, 得到磺酸基修饰的材料 MIL-101-SO₃H, 接着对该材料在水中吸附 Cs²⁺ 和 Sr²⁺ 的性能进行了研究。吸附实验表明, 在室温下溶液中 Cs²⁺ 和 Sr²⁺ 的摩尔比为 4:1, pH=6, 吸附时间 24 h 时 MIL-101-SO₃H 对 Cs²⁺ 和 Sr²⁺ 的去除率达到 99.99% 和 98.92%, 即使 Na⁺ 和 K⁺ 干扰离子存在的条件下也有较好的选择吸附性能。

3.4 MOFs 材料去除水中 Co

Yuan 等^[27] 利用水热法合成 UiO-66 的原理, 采用 ZrCl₄ 和氨基对苯二甲酸 (NH₂-H₂BDC) 在水热条件下成功合成了 UiO-66-NH₂, 并用希夫碱反应原理对 UiO-66-NH₂ 进行后合成修饰, 利用戊二醛

上的醛基基团与 UiO-66-NH₂ 上的氨基基团发生脱水缩合反应得到 UiO-66-CHO, 最后用对氨基苯甲酸甲酯、对氨基苯甲酰胺、对氨基苯甲腈和对氨基苯磺酸对 UiO-66-CHO 再进行一次脱水缩合反应, 得到 UiO-66-COOCH₃、UiO-66-CONH₂、UiO-66-CN 和 UiO-66-SO₃H 4 种吸附材料, 这 4 种吸附剂在最理想的情况, 即在 35℃, pH=8.4, 吸附时间达到 36 h, 此时对水中 Co²⁺ 的最大吸附容量分别达到 334.4、339.7、274.6、293.7 mg/g。Yuan 等^[28] 同样是用希夫碱反应原理对 UiO-66-NH₂ 进行后合成修饰, 利用对苯二甲醛上的醛基基团与 UiO-66-NH₂ 上的氨基基团发生脱水缩合反应, 所得产物与对氨基苯甲酸在 80℃ 无水乙醇中回流进行脱水缩合反应, 得到产物 UiO-66-Schiff base, 在最理想情况下对水中 Co²⁺ 的最大吸附容量达到 256 mg/g。Yuan 等^[29] 还对功能化的 UiO-66-NH₂ 采用离子印迹技术进行修饰: 首先利用希夫碱反应原理将钴离子印迹聚合物 (Co(II)-IIP) 接枝在 UiO-66-NH₂ 上, 然后用 1.0 mol/L 的 HCl 溶液将螯合物中的 Co²⁺ 洗脱, 最终使用所得产物对水中的 Co²⁺ 进行吸附实验, 最大吸附容量达到 175 mg/g。

Yuan 等^[30] 利用水热合成 MIL-101 的原理, 将硝酸铬和氨基对苯二甲酸在水热条件下成功合成了 MIL-101-NH₂, 并利用希夫碱反应原理进行修饰, 使对苯二甲醛上的醛基基团与 MIL-101-NH₂ 上的氨基基团发生脱水缩合反应, 得到中间产物 MIL-101-CHO, 再用甘氨酸、双甘氨酸、三甘氨酸对其进行修饰得到了 MIL-101-glycine、MIL-101-diglycine 和 MIL-101-triglycine 3 种吸附材料。这 3 种吸附剂在最理想的情况下, 即在 35℃, pH=8.4, 吸附时长 36 h, 此时对水中 Co²⁺ 的最大吸附容量分别达到 185.2、227.3、232.6 mg/g。

4 结语

MOFs 材料具有较大的比表面积、较高的孔隙率和可设计的结构, 这些特点使得 MOFs 材料在吸附水中放射性核素方面具有更大的饱和吸附容量、更高的吸附效率和更高的选择性。此外, 还可以通过选择不同的配体、接枝特定的官能团或是负载特定的吸附材料来调节 MOFs 材料的孔径大小和化学性能, 以提高对特定金属离子的选择性。本文中对 MOFs 材料及 MOFs 复合材料在吸附水中放射性核素方面的实验应用做了总结, 为 MOFs 材料未来在吸附水中放射性核素方面的研究和发展方向提供了

一定的思路。

虽然 MOFs 材料在放射性核素处理方面有一定的优势,但仍然存在一些缺点,如:①MOFs 材料合成成本较高,合成过程中产生大量有机废液。处理大量放射性废水时吸附剂的用量较大,常规方法合成 MOFs 材料的成本昂贵,需要开发新的合成方法合成 MOFs 材料以降低成本并减少有机废液的产生,减少对环境的污染。②MOFs 材料合成过程的反应条件苛刻。MOFs 材料通常在高温高压的环境下合成,温度的不同、原材料的用量、添加剂的种类和用量、溶剂的种类和用量都可能影响最终的产物的种类和量,因此需要较长的实验周期来寻找相应 MOFs 材料合成的最佳条件。③和无机吸附材料相比,部分 MOFs 材料的吸附速率相对较慢。难以满足应急处理大量放射性废水的需求。④部分 MOFs 材料的可工作 pH 范围较窄,通常是在弱酸到碱性的环境下工作,在强酸的环境下可能发生骨架崩塌导致吸附剂失效。考虑到实际放射性废水的特点,设计合成具有较宽 pH 工作范围的 MOFs 材料至关重要。

参考文献

- [1] Mauchauffée S, Meux E. Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater[J]. *Chemosphere*, 2007, 69: 763-768.
- [2] Crundwell F. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals[M]. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [3] Wang P, Yin L, Wang X, et al. L-cysteine intercalated layered double hydroxide for highly efficient capture of U(VI) from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 468-477.
- [4] Bordoloi N, Goswami R, Kumar M, et al. Biosorption of Co(II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 244: 1465-1469.
- [5] Xie D H, Ma Y, Gu Y, et al. Bifunctional NH₂-MIL-88(Fe) metal-organic framework nanooctahedra for highly sensitive detection and efficient removal of arsenate in aqueous media[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 23794-23804.
- [6] Pang H, Wang X, Yao W, et al. Removal of radionuclides by metal oxide materials and mechanism research[J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2018, 48(1): 58-73.
- [7] 祝汉民. 环境放射性研究现状[J]. *环境科学进展*, 1994, (6): 32-38.
- [8] 陈梓. 多孔性硅基吸附剂的开发及其对放射性污染废水的处理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [9] 史骥. 离子交换材料去除模拟低水平放射性废水中核素的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [10] 罗威, 朱忠华, 姚初清, 等. HKUST-1/KCoFC 复合材料的制备及其对 Cs⁺ 的吸附研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(S2): 242-245.
- [11] 高迪, 王艳玲, 张扬. MOFs 处理水中重金属污染的研究进展[J]. *辽宁化工*, 2017, 46(2): 177-179.
- [12] 张晓东, 李红欣, 侯扶林, 等. 金属有机骨架材料 MOF-5 的制备及其吸附 CO₂ 性能研究[J]. *功能材料*, 2016, (8): 8178-8181.
- [13] 吴事剑, 王荷英, 李晗, 等. MIL 系列 MOFs 材料的合成及应用研究进展[J]. *广东化工*, 2012, 39(15): 3-4.
- [14] Fang Q R, Yuan D Q, Sculley J, et al. Functional mesoporous metal organic frameworks for the capture of heavy metal ions and size-selective catalysis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(24): 11637-11642.
- [15] 潘柯, 樊洁, 赵强. Zif-8 吸附剂对水中重金属离子的吸附性能研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(9): 46-47.
- [16] Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 2322-2356.
- [17] 李博林. U(VI) 在功能化金属有机骨架 UiO-66-NH₂ 上的吸附[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [18] 袁立永, 罗百丞, 石伟群, 等. UiO-66 及其羧基衍生物对 U(VI) 的吸附与机理研究[C]. 南昌: 中国化学会全国无机化学学术会议, 2015.
- [19] Feng Y, Jiang H, Li S, et al. Metal-organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 431: 87-92.
- [20] 汪铮, 张琦, 王阳阳, 等. 磁性 MOFs 复合材料(Fe₃O₄@HKUST-1)的制备及其对 U(VI) 的吸附研究[J]. *聊城大学学报: 自然科学版*, 2019, 8(1): 58-65.
- [21] Bai Z Q, Yuan L Y, Zhu L, et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 525-534.
- [22] 杨奇, 吕杰, 王彬, 等. 金属有机骨架材料 MIL-101-SO₃H 的制备及其对铯、铯吸附性能的研究[C]. 武汉: 全国分子筛学术大会, 2017.
- [23] Naeimi S, Faghilian H. Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of Cs⁺ from aqueous solution[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 175: 255-265.
- [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 Sr²⁺ ions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 3967-3976.
- [25] Mu W, Du S, Li X, et al. Efficient and irreversible capture of strontium ions from aqueous solution using metal-organic frameworks with ion trapping groups[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3284-3290.
- [26] 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.
- [27] Yuan G, Tian Y, Li M, et al. Removal of Co(II) from aqueous solution with functionalized metal-organic frameworks (MOFs) composite[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 322(2): 827-838.
- [28] Yuan G, Tian Y, Liu J, et al. Schiff base anchored on metal-organic framework for Co(II) removal from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 691-699.
- [29] Yuan G, Tu H, Liu J, et al. A novel ion-imprinted polymer induced by the glycyglycine modified metal-organic framework for the selective removal of Co(II) from aqueous solutions[J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2017, 333: 280-288.
- [30] Yuan G, Tu H, Li M, et al. Glycine derivative-functionalized metal-organic framework (MOF) materials for Co(II) removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466(1): 903-910. ■