



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110479213 A

(43)申请公布日 2019. 11. 22

(21)申请号 201910807393.X

C22B 60/02(2006.01)

(22)申请日 2019.08.29

G21F 9/12(2006.01)

G21F 9/20(2006.01)

(71)申请人 西南科技大学

地址 621010 四川省绵阳市涪城区西南科技大学

(72)发明人 匙芳廷 曾毅杨 李啸宇 旦辉
潘宁 丁聪聪 吴昊岩 苟涵
梁丹 张爱

(74)专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限公司 51226

代理人 廖文丽 武森涛

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C22B 3/24(2006.01)

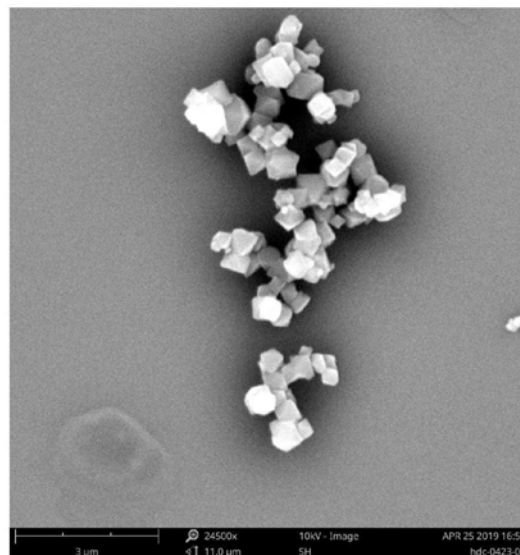
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

偕胺肟基修饰MOF材料及其制备方法

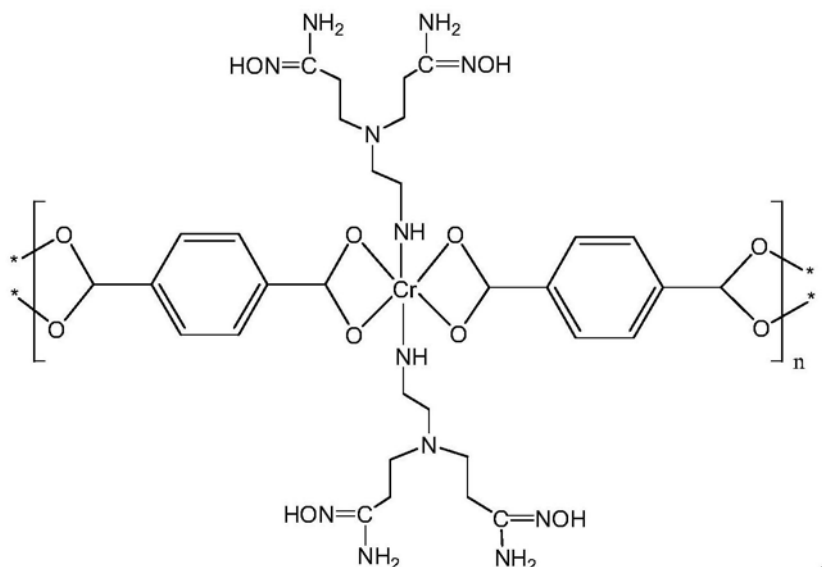
(57)摘要

本发明涉及一种偕胺肟基修饰MOF材料及其制备方法,属于材料技术领域。本发明所述的偕胺肟基修饰的MOF材料为MIL-101(Cr)材料,所述偕胺肟基配位修饰MIL-101(Cr)材料的中心原子Cr。本发明制备的偕胺肟基修饰MOF材料,具有较大的比表面积,水稳定性好、吸附效率高、吸附速率快;对铀的选择吸附性能好,在海水提铀、放射性废水处理和环境修复等领域有较好的应用前景。本发明的制备方法,过程简单,分离效果好,采用对苯二甲酸、九水合硝酸铬相对廉价试剂,合成步骤新颖。

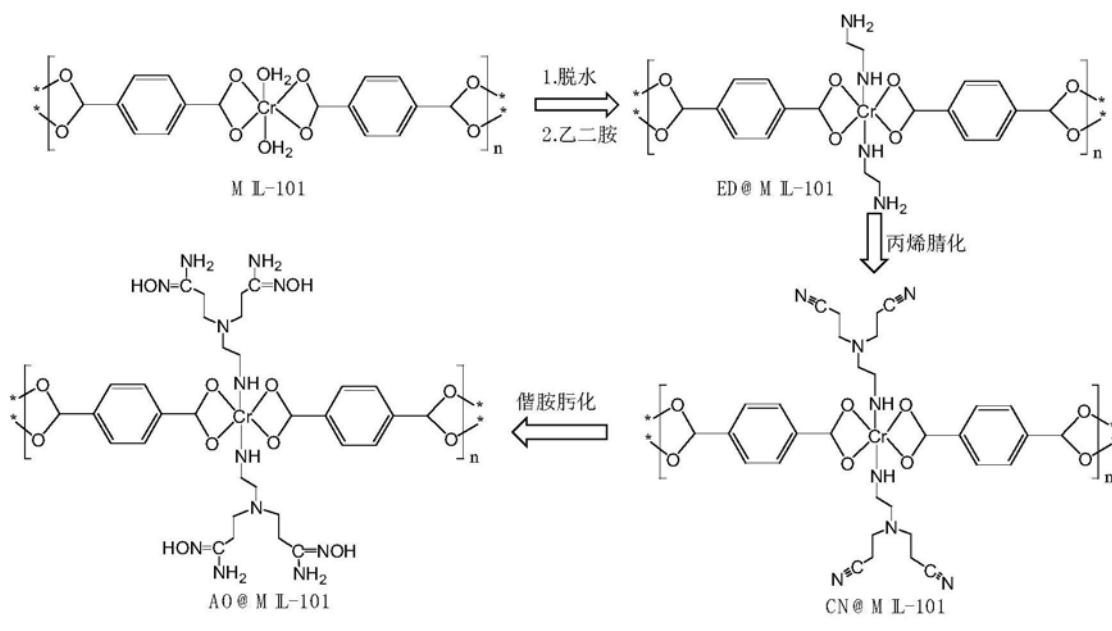


1. 偕胺肟基修饰MOF材料,其特征在于,所述MOF材料为MIL-101 (Cr) 材料,所述偕胺肟基配位修饰MIL-101 (Cr) 材料的中心原子Cr。

2. 根据权利要求1所述的偕胺肟基修饰MOF材料,其特征在于,所述偕胺肟基修饰MOF材料结构式如下:



3. 如权利要求1或2所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法的工艺如下:



4. 根据权利要求3所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,所述方法为:

- (1) 将MIL-101 (Cr) 脱水;脱去MIL-101 (Cr) 上Cr离子的结晶水;
- (2) 将脱水后的MIL-101 (Cr) 在150~180℃,干燥12~24h,再与甲苯和乙二胺混合,惰性气氛下120~130℃回流12~14h,纯化得氨ED@MIL-101;其中,MIL-101 (Cr)、甲苯和乙二胺的质量比为0.45~0.55:24~28:0.50~0.60;
- (3) 将所述ED@MIL-101氰基化得CN@MIL-101;
- (4) 将所述CN@MIL-101偕胺肟化得AO@MIL-101。

5. 根据权利要求3或4所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,所述MIL-101 (Cr) 由以下方法制备得到:

将对苯二甲酸和九水合硝酸铬充分分散在去离子水中,再加入矿化剂,并迅速封装,在200~220℃,保温反应12~24h,纯化得MIL-101 (Cr);

其中,所述对苯二甲酸、九水合硝酸铬和矿化剂的摩尔比为4.8~5.0:4.8~5.0:2.0~4.0。

6. 根据权利要求5所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,所述矿化剂为醋酸钠或氢氟酸中的至少一种;

所述矿化剂优选为氢氟酸,所述氢氟酸溶液的浓度优选为40wt%。

7. 根据权利要求4~6任一项所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述脱水为:

在MIL-101 (Cr) 中加入脱水剂将MIL-101 (Cr) 浸没,超声振荡2~4h,过滤,用酒精和去离子水交替洗涤,60~70℃烘干12~24h;

所述脱水剂优选为N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲苯中的至少一种。

8. 根据权利要求4~7任一项所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述氰基化包括:

将所述ED@MIL-101、甲苯和丙烯腈混合,再在60~65℃搅拌反应12~24h,纯化得CN@MIL-101;

其中,所述ED@MIL-101、甲苯和丙烯腈的质量比优选为0.30~0.45:26.0~28.0:2.40~2.80。

9. 根据权利要求4~8任一项所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述偕胺肟化为:

将所述CN@MIL-101与中性盐酸羟胺溶液进行反应,纯化得AO@MIL-101;

所述CN@MIL-101与中性盐酸羟胺溶液质量比优选为0.30~0.45:1.4~2.0;

所述反应优选为在60~65℃搅拌反应24~48h。

10. 如权利要求1或2所述的偕胺肟基修饰MOF材料或权利要求4~8任一项所述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法制备得到的偕胺肟基修饰MOF材料在吸附铀方面的应用;

所述吸附的平衡时间优选为10~20min。

偕胺肟基修饰MOF材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种偕胺肟基修饰MOF材料及其制备方法,属于材料技术领域。

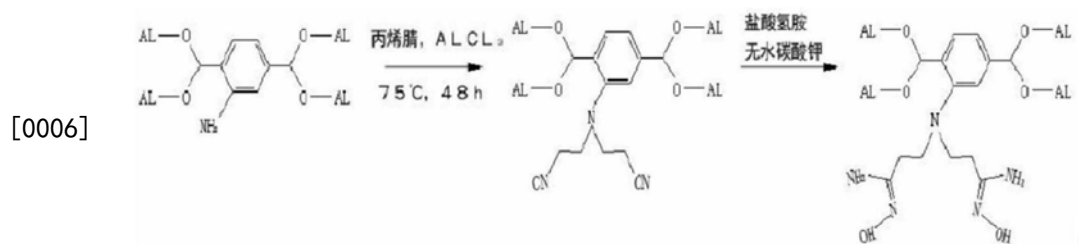
背景技术

[0002] 当今世界能源和环境之间的矛盾日渐突出,核能自诞生之日起就被视为一种重要的未来能源,在改善我国能源结构、降低火电份额、改善环境中起到了至关重要作用。目前我国核电事业主要依托于对陆生铀矿的开采,但我国铀矿石相对匮乏,核能产业发展受限。海洋中铀资源的储量是陆生铀资源的一千倍,如果开发得当完全能够满足我国核能产业的跨越式发展。海水提铀关键是吸附剂的开发与利用。

[0003] 金属-有机框架材料(MOFs)是由有机配体和无机金属离子配位而形成的一种具有从一维到三维结构的高度晶化的多孔材料。

[0004] MIL-101系列材料由于具有巨大的比表面积、较大的窗口尺寸以及较大的孔容孔径而得到广泛研究。其中MIL-101(Cr)稳定性良好,尤其是其能在水溶液中稳定存在,因此MIL-101(Cr)及其改性材料在重离子吸附分离方面具有巨大的应用前景。

[0005] CN 108484929 A一种基于酰胺肟的金属有机框架合成MIL-53(Al)-A02的制备方法。公开了在金属有机框架上引入酰胺肟,其合成工艺方法如下:



[0007] 殷晓慧,刘建明,熊振湖.偕胺肟基与金属有机骨架UiO-66对水中铀吸附协同作用的研究[J].天津城建大学学报.公开合成了偕胺肟基修饰的金属-有机框架UiO-66(UiO-66-A0).傅里叶变换红外光谱图证实了UiO-66-A0的成功合成,并对其进行了热重分析.通过批次实验,研究了接触时间、pH、固液比、温度和初始铀离子浓度对于吸附的影响.吸附实验表明,UiO-66-A0展现出对铀的有效吸附,拓宽了最高吸附容量的pH范围,准二级动力学模型和Freundlich等温模型更好地拟合了实验数据。

[0008] 然而上述现有技术的工艺都是在苯环上进行偕胺肟基改性,尚未发现通过在中心Cr离子上配位乙二胺接枝偕胺肟基的MOF材料,并且合成原材料的价格昂贵,使用的溶剂DMF对环境污染较为严重,且对人体的健康影响很大,DMF在2A类致癌物清单列中。前人得到的产品对铀的吸附量较低,达到吸附平衡时间较长。

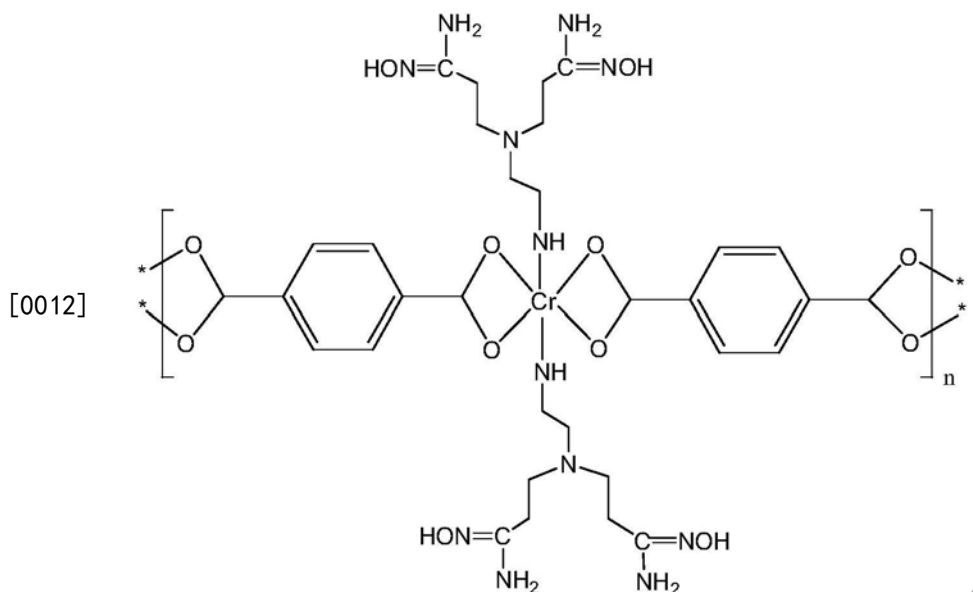
发明内容

[0009] 本发明要解决的第一个技术问题是提供一种新的偕胺肟基修饰MOF材料,该材料吸附铀达到平衡的时间短。

[0010] 为解决本发明的第一个技术问题,本发明所述的偕胺肟基修饰MOF材料,的MOF材

料为MIL-101 (Cr) 材料,所述偕胺肟基配位修饰MIL-101 (Cr) 材料的中心原子Cr。

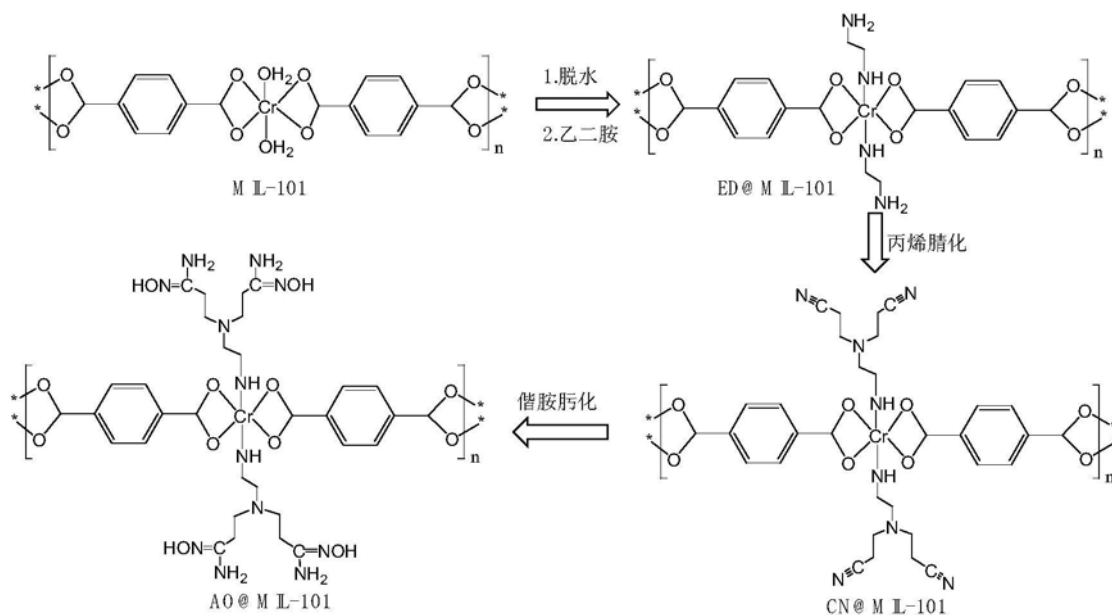
[0011] 优选的,所述偕胺肟基修饰MOF材料结构式如下:



[0013] 本发明要解决的第二个技术问题是提供一种上述新的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法。

[0014] 为解决本发明的第二个技术问题,所述制备方法的工艺如下:

[0015]



[0016] 进一步的,所述方法为:

[0017] (1) 将MIL-101 (Cr) 脱水;脱去MIL-101 (Cr) 上Cr离子的结晶水;

[0018] (2) 将脱水后的MIL-101 (Cr) 在150~180℃,干燥12~24h,再与甲苯和乙二胺混合,惰性气氛下120~130℃回流12~14h,纯化得氨ED@MIL-101;其中,MIL-101 (Cr)、甲苯和乙二胺的质量比为0.45~0.55:24~28:0.50~0.60;

[0019] (3) 将所述ED@MIL-101氰基化得CN@MIL-101;

[0020] (4) 将所述CN@MIL-101偕胺肟化得AO@MIL-101。

- [0021] 惰性气氛是指不与体系反应的气氛,例如N₂、Ar、真空等气氛。
- [0022] 必须有步骤(1),乙二胺中的NH₂才能够与Cr离子进行配位。
- [0023] 优选的,所述MIL-101(Cr)由以下方法制备得到:
- [0024] 将对苯二甲酸和九水合硝酸铬充分分散在去离子水中,再加入矿化剂,并迅速封装,在200℃~220℃,保温反应12~24h,纯化得MIL-101(Cr);
- [0025] 其中,所述对苯二甲酸、九水合硝酸铬和矿化剂的摩尔比为4.8~5.0:4.8~5.0:2.0~4.0。
- [0026] 优选的,所述矿化剂为醋酸钠或氢氟酸中的至少一种;
- [0027] 所述矿化剂优选为氢氟酸,所述氢氟酸溶液的浓度优选为40wt%。
- [0028] 优选的,步骤(1)所述脱水为:
- [0029] 在MIL-101(Cr)中加入脱水剂将MIL-101(Cr)浸没,超声振荡2~4h,过滤,用酒精和去离子水交替洗涤,60~70℃烘干12~24h;
- [0030] 所述脱水剂优选为N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲苯中的至少一种。
- [0031] 优选的,步骤(3)所述氰基化包括:
- [0032] 将所述ED@MIL-101、甲苯和丙烯腈混合,再在60~65℃搅拌反应12~24h,纯化得CN@MIL-101。
- [0033] 其中,所述ED@MIL-101、甲苯和丙烯腈的质量比优选为0.30~0.45:26.0~28.0:2.40~2.80。
- [0034] 优选的,步骤(4)所述偕胺肟化为:
- [0035] 将所述CN@MIL-101与中性盐酸羟胺溶液进行反应,纯化得AO@MIL-101;
- [0036] 所述CN@MIL-101与中性盐酸羟胺溶液质量比优选为0.30~0.45:1.4~2.0
- [0037] 所述反应优选为在60~65℃搅拌反应24~48h。
- [0038] 本发明要解决的第三个技术问题是上述的偕胺肟基修饰MOF材料或上述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法制备得到的偕胺肟基修饰MOF材料在吸附铀方面的应用;
- [0039] 所述吸附的平衡时间优选为10~20min内。
- [0040] 有益效果:
- [0041] (1) 本发明制备的偕胺肟基修饰MOF材料,具有较大的比表面积,水稳定性好、吸附效率高、吸附速率快;
- [0042] (2) 本发明制备的偕胺肟基修饰MOF材料,对铀的选择吸附性能好,在海水提铀、放射性废水处理和环境修复等领域有较好的应用前景;
- [0043] (3) 本发明的偕胺肟基修饰MOF材料制备方法,过程简单,分离效果好,采用对苯二甲酸、九水合硝酸铬相对廉价试剂,合成步骤新颖;
- [0044] (4) 本发明的合成工艺使用水,而非DMF为溶剂,价格低廉且绿色环保。

附图说明

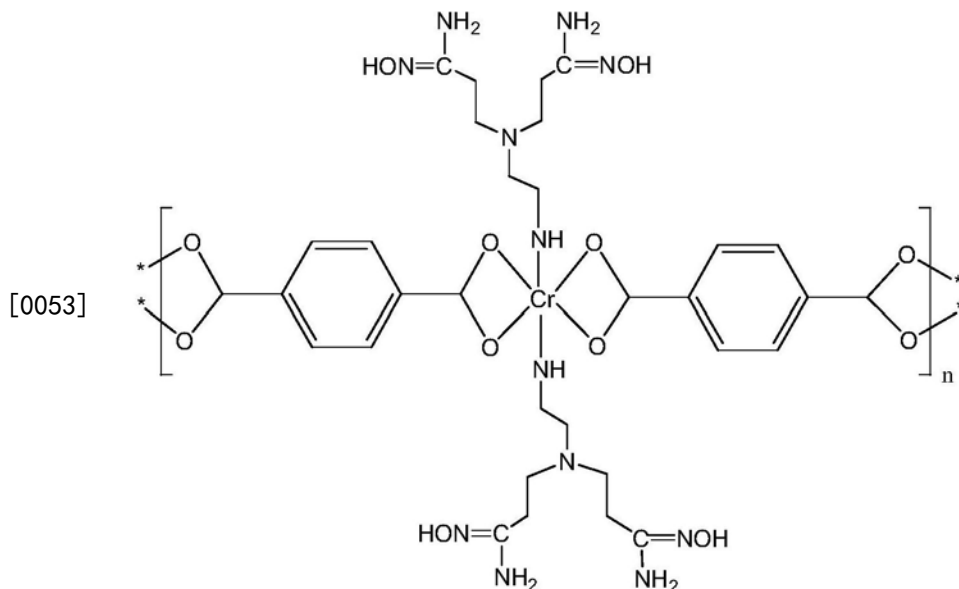
- [0045] 图1本发明实施例1的偕胺肟基修饰MOF材料制备过程示意图;
- [0046] 图2偕胺肟基修饰MOF材料反应过程示意图;
- [0047] 图3以醋酸钠为矿化剂制备MIL-101的扫描电镜图;
- [0048] 图4以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101的扫描电镜图;

- [0049] 图5MOF材料吸附量随时间的变化图；
 [0050] 图6铈的吸附量随有无竞争离子的变化图。

具体实施方式

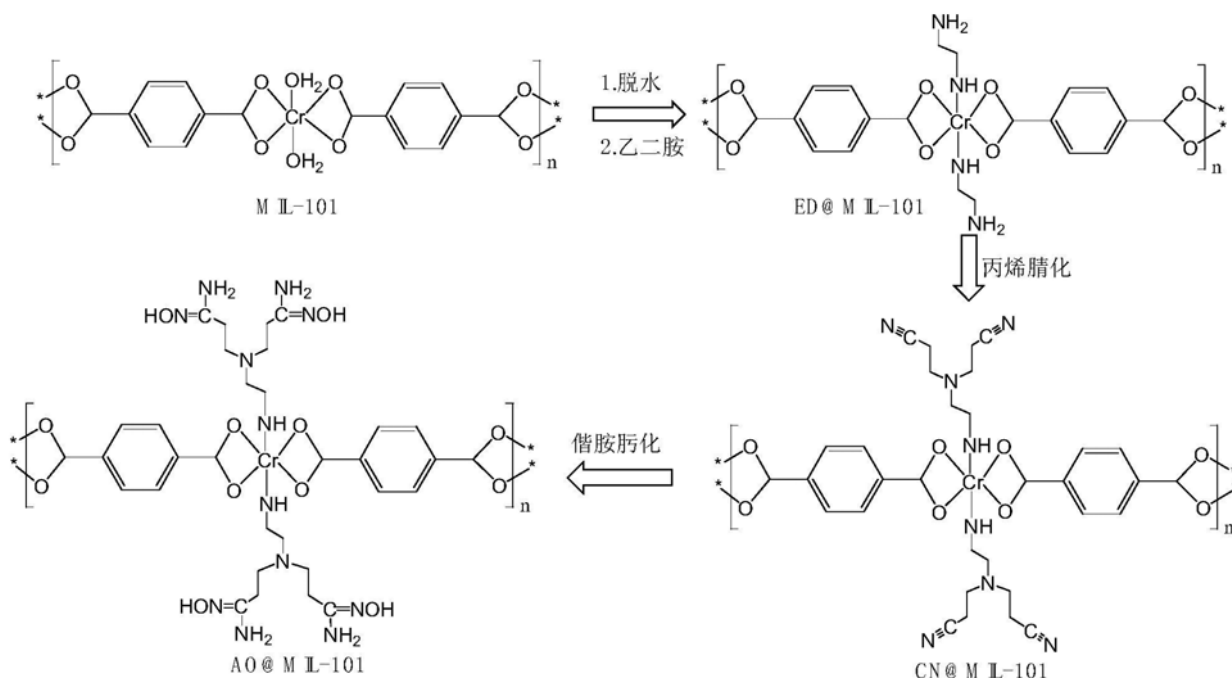
[0051] 为解决本发明的第一个技术问题,本发明所述的偕胺肟基修饰MOF材料,的MOF材料为MIL-101 (Cr) 材料,所述偕胺肟基配位修饰MIL-101 (Cr) 材料的中心原子Cr。

[0052] 优选的,所述偕胺肟基修饰MOF材料结构式如下:



[0054] 为解决本发明的第二个技术问题,所述制备方法的工艺如下:

[0055]



[0056] 进一步的,所述方法为:

[0057] (1) 将MIL-101 (Cr) 脱水;脱去MIL-101 (Cr) 上Cr离子的结晶水;

[0058] (2) 将脱水后的0.45~0.55g MIL-101 (Cr) 在150~180℃干燥12~24h,再与27.6

~32.2mL甲苯和0.556~0.667mL乙二胺混合,惰性气氛下120~130℃回流12~24h,纯化得氨ED@MIL-101;

[0059] (3) 将所述ED@MIL-101氰基化得CN@MIL-101;

[0060] (4) 将所述CN@MIL-101偕胺肟化得AO@MIL-101。

[0061] 优选的,所述MIL-101 (Cr) 由以下方法制备得到:

[0062] 将对苯二甲酸和九水合硝酸铬充分分散在去离子水中,再加入矿化剂,并迅速封装,在200℃~220℃,保温反应12~24h,纯化得MIL-101 (Cr);

[0063] 其中,所述对苯二甲酸、九水合硝酸铬和矿化剂的摩尔比为4.8~5.0:4.8~5.0:2.0~4.0;

[0064] 优选的,所述矿化剂为醋酸钠或氢氟酸中的至少一种;

[0065] 所述矿化剂优选为氢氟酸,所述氢氟酸溶液的浓度优选为40wt%。

[0066] 优选的,步骤(1)所述脱水为:

[0067] 在MIL-101 (Cr) 中加入脱水剂将MIL-101 (Cr) 浸没,超声振荡2~4h,过滤,用酒精和去离子水交替洗涤,60~70℃烘干12~24h;

[0068] 所述脱水剂优选为N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲苯中的至少一种。

[0069] 优选的,步骤(3)所述氰基化为:

[0070] 将所述ED@MIL-101、甲苯和丙烯腈混合,60~65℃搅拌反应12~24h,纯化得CN@MIL-101。其中,所述ED@MIL-101、甲苯和丙烯腈的质量比优选为0.30~0.45:26.0~28.0:2.40~2.80。

[0071] 优选的,步骤(4)所述偕胺肟化为:

[0072] 将所述CN@MIL-101与中性盐酸羟胺溶液进行反应,纯化得AO@MIL-101;

[0073] 所述CN@MIL-101与中性盐酸羟胺溶液质量比优选为0.30~0.45:1.4~2.0

[0074] 所述反应优选为在60~65℃搅拌反应24~48h。

[0075] 本发明要解决的第三个技术问题是上述的偕胺肟基修饰MOF材料或上述的偕胺肟基修饰MOF材料的制备方法制备得到的偕胺肟基修饰MOF材料在吸附铀方面的应用;

[0076] 所述吸附的平衡时间优选为10~20min内。

[0077] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述,并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0078] 实施例1

[0079] (1) 以醋酸钠为矿化剂制备MIL-101 (Cr):称取对苯二甲酸0.01mol和九水合硝酸铬0.01mol,依次将其分散在80mL0.05mol/L的醋酸钠溶液中,充分搅拌半小时,将其装入具有聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中,温度为200℃,保温12h。

[0080] 反应结束后自然冷却至室温,随后进行抽滤,首先用中速滤纸过滤浊液除去大部分未反应的对苯二甲酸,随后用孔径为0.45μm的滤膜进行抽滤并用去离子水和酒精交替冲洗,除去残留在MIL-101 (Cr) 表面和孔道中的对苯二甲酸。将滤净产物置于烘箱中70℃烘干8h,最终的到纯净的绿色产物MIL-101 (Cr)。

[0081] (2) MIL-101 (Cr) 的活化:取适量的MIL-101 (Cr) 置于烧杯中待用,向烧杯中加入适量N,N-二甲基甲酰胺浸泡MIL-101 (Cr),超声振荡2h。将超声过后得到的浊液置于布氏漏斗中进行抽滤,并伴有酒精和去离子水交替洗涤,滤净后将其置于烘箱中,70℃烘干12h。

[0082] (3) MIL-101 (Cr) 氨化:在对MIL-101 (Cr) 氨化前应将其在150℃干燥12h,使之充分脱水将配位不饱和位点暴露出来。在电子天平上准确称取脱水后的MIL-101 (Cr) 0.5g并加入到三口烧瓶中,随后向三口烧瓶中依次注入30mL甲苯和0.625mL乙二胺。向反应体系中依次进行充N₂和抽真空操作,如此往复三次后,于120℃中回流12h。反应结束后,自然冷却至室温,仔细抽滤并用去离子水和酒精交替洗涤。将滤净后的绿色粉末放入烘箱中60℃干燥12h,制得ED@MIL-101。

[0083] (4) ED@MIL-101氰化:在电子天平上准确称取ED@MIL-101 0.30g,将其转移到三口烧瓶中后向其中依次注入30mL甲苯和3mL丙烯腈。密封反应装置后,将反应装置置于60℃油浴磁力搅拌12h。反应结束后,自然冷却至室温。用孔径为0.45μm的滤膜进行抽滤,并用酒精和水交替洗涤。将滤净的产物置于烘箱中60℃干燥12h后制得CN@MIL-101。

[0084] (5) CN@MIL-101偕胺肟化:在电子天平上准确称取盐酸羟胺1.4g,将其溶于20mL去离子水中制成溶液。用浓氢氧化钠溶液将配置好的盐酸羟胺溶液调至中性,转移到烧瓶中留取待用。取0.30gCN@MIL-101置于中性盐酸羟胺溶液中,密封反应装置并置于60℃油浴磁力搅拌24h。反应结束后,自然冷却至室温。将所得的绿色粉末进行抽滤,抽滤时伴有酒精和去离子水交替洗涤,直至滤液澄清。将滤净的产物置于烘箱中60℃干燥12h后制得AO@MIL-101。

[0085] 制备过程示意图如图1所示。

[0086] 本实施例制备的偕胺肟基修饰MOF材料的扫描电镜如图2所示,从图2可知,以醋酸钠为矿化剂制备的MIL-101表面粗糙,多为生长不完全的八面体结构,且晶粒尺寸较小只有300nm左右。

[0087] 实施例2

[0088] (1) 以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101 (Cr):称取对苯二甲酸0.01mol和九水合硝酸铬0.01mol,随即将其分散到50mL去离子水中,充分搅拌半小时后装入具有聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中,量取0.20g质量分数为40%的氢氟酸溶液,迅速加入反应釜中并迅速封装,随即装入高温烘箱中,设置温度为220℃,保温14h。抽滤和烘干操作和以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101相同。抽滤和烘干后制得绿色MIL-101 (Cr) (氢氟酸)。

[0089] (2) MIL-101 (Cr) 的活化:分别取适量的MIL-101 (Cr) 置于烧杯中待用,向烧杯中加入适量N,N-二甲基甲酰胺浸泡MIL-101 (Cr),超声振荡4h。将超声过后得到的浊液置于布氏漏斗中进行抽滤,并伴有酒精和去离子水交替洗涤,滤净后将其置于烘箱中,70℃烘干16h,制得活化后的MIL-101 (Cr)。

[0090] (3) MIL-101 (Cr) 氨化:在对MIL-101 (Cr) 氨化前应将其在160℃干燥18h,使之充分脱水将配位不饱和位点暴露出来。在电子天平上准确称取脱水后的MIL-101 (Cr) 0.55g并加入到三口烧瓶中,随后向三口烧瓶中依次注入32.2mL甲苯和0.667mL乙二胺。向反应体系中依次进行充N₂和抽真空操作,如此往复三次后,于130℃中回流12h。反应结束后,自然冷却至室温,仔细抽滤并用去离子水和酒精交替洗涤。将滤净后的绿色粉末放入烘箱中60℃干燥12h,制得ED@MIL-101。

[0091] (4) ED@MIL-101氰化:在电子天平上准确称取ED@MIL-101 0.45g,将其转移到三口烧瓶中后向其中依次注入32mL甲苯和4mL丙烯腈。密封反应装置后,将反应装置置于65℃油浴磁力搅拌12h。反应结束后,自然冷却至室温。用孔径为0.45μm的滤膜进行抽滤,并用酒精

和水交替洗涤。将滤净的产物置于烘箱中65℃干燥16h后制得CN@MIL-101。

[0092] (5) CN@MIL-101偕胺肟化:在电子天平上准确称取盐酸羟胺1.4g,将其溶于20mL去离子水中制成溶液。用浓氢氧化钠溶液将配置好的盐酸羟胺溶液调至中性,转移到烧瓶中留取待用。取0.4g CN@MIL-101置于中性盐酸羟胺溶液中,密封反应装置并置于60℃油浴磁力搅拌48h。反应结束后,自然冷却至室温。将所得的绿色粉末进行抽滤,抽滤时伴有酒精和去离子随交替洗涤,直至滤液澄清。将滤净的产物置于烘箱中70℃干燥12h后制得AO@MIL-101。

[0093] 本实施例制备的偕胺肟基修饰MOF材料的扫描电镜如图4所示,从图4可知,以氢氟酸为矿化剂制备的MIL-101,其表面光滑,为典型的八面体形貌,晶粒尺寸较大(1.0 μ m~1.2 μ m),且晶粒尺寸相对均一。

[0094] 实施例3

[0095] (1) 以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101 (Cr):称取对苯二甲酸0.012mol和九水合硝酸铬0.012mol,随即将其分散到50mL去离子水中,充分搅拌半小时后装入具有聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中,但并不封装。量取0.40g质量分数为40%的氢氟酸溶液,迅速加入聚四氟乙烯内衬中并迅速封装,随即装入高温烘箱中,设置温度为210℃,保温13h。抽滤和烘干操作和以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101 (Cr) 相同。抽滤和烘干后制得绿色MIL-101 (Cr)。

[0096] (2) MIL-101 (Cr) 的活化:取适量的MIL-101 (Cr) 置于烧杯中待用,向烧杯中加入适量N,N-二甲基甲酰胺浸泡MIL-101 (Cr),超声振荡4h。将超声过后得到的浊液置于布氏漏斗中进行抽滤,并伴有酒精和去离子水交替洗涤,滤净后将其置于烘箱中,60℃烘干20h。

[0097] (3) MIL-101 (Cr) 氨化:在对MIL-101 (Cr) 氨化前应将其在180℃干燥12h,使之充分脱水将配位不饱和位点暴露出来。在电子天平上准确称取脱水后的MIL-101 (Cr) 0.4g并加入到三口烧瓶中,随后向三口烧瓶中依次注入27.6mL甲苯和0.556mL乙二胺。向反应体系中依次进行充N₂和抽真空操作,如此往复三次后,于125℃中回流13h。反应结束后,自然冷却至室温,仔细抽滤并用去离子水和酒精交替洗涤。将滤净后的绿色粉末放入烘箱中60℃干燥12h,制得ED@MIL-101。

[0098] (4) ED@MIL-101氰化:在电子天平上准确称取ED@MIL-101 0.40g,将其转移到三口烧瓶中后向其中依次注入30mL甲苯和3.5mL丙烯腈。密封反应装置后,将反应装置置于60℃油浴磁力搅拌18h。反应结束后,自然冷却至室温。用孔径为0.45 μ m的滤膜进行抽滤,并用酒精和水交替洗涤。将滤净的产物置于烘箱中65℃干燥16h后制得CN@MIL-101。

[0099] (5) CN@MIL-101偕胺肟化:在电子天平上准确称取盐酸羟胺1.4g,将其溶于20mL去离子水中制成溶液。用浓氢氧化钠溶液将配置好的盐酸羟胺溶液调至中性,转移到烧瓶中留取待用。取0.4g CN@MIL-101置于中性盐酸羟胺溶液中,密封反应装置并置于65℃油浴磁力搅拌30h。反应结束后,自然冷却至室温。将所得的绿色粉末进行抽滤,抽滤时伴有酒精和去离子随交替洗涤,直至滤液澄清。将滤净的产物置于烘箱中70℃干燥24h后制得AO@MIL-101。

[0100] (6) 铈的吸附:取50mL浓度为75ppm的铈溶液,调节pH约为8.0,吸附时间为120min,取1mL的吸附前溶液于10mL容量瓶中,测得该批次的铈离子浓度为吸附前的铈离子浓度,即0min的铈浓度。向试管中加入0.005g的吸附材料,于室温下震荡吸附10、20、30、60、120min,

于各时刻吸附完成后将吸附后溶液离心,取上清液1mL,测得不同批次的铈离子浓度。

[0101] 本实施例制备的偕胺肟基修饰MOF材料对不同时间铈的吸附性能关系如图5所示,吸附速率较快,10min即可达到吸附平衡,MIL-101、ED@MIL-101、CN@MIL-101、AO@MIL-101分别在pH为8.0达到最大吸附量74.54mg/g、302.13mg/g、350.393mg/g、232.23mg/g。

[0102] 实施例4

[0103] (1) 以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101 (Cr):称取物质的量之比为1:1的对苯二甲酸0.011mol mol和九水合硝酸铬0.011mol,随即将其分散到50mL去离子水中,充分搅拌半小时后装入具有聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中,但并不封装。量取0.30g质量分数为40%的氢氟酸溶液,迅速加入聚四氟乙烯内衬中并迅速封装,随即装入高温烘箱中,设置温度为220℃,保温14h。抽滤和烘干操作和以氢氟酸为矿化剂制备MIL-101 (Cr) 相同。抽滤和烘干后制得绿色MIL-101 (Cr) (氢氟酸)。

[0104] (2) MIL-101 (Cr) 的活化:分别取适量的MIL-101 (Cr) (醋酸钠) 和MIL-101 (Cr) (氢氟酸) 置于烧杯中待用,向烧杯中加入适量N,N-二甲基甲酰胺淹没MIL-101,超声振荡4h。将超声过后得到的浊液置于布氏漏斗中进行抽滤,并伴有酒精和去离子水交替洗涤,滤净后将其置于烘箱中,65℃干燥24h,制得活化后的MIL-101 (Cr) (醋酸钠) 和MIL-101 (Cr) (氢氟酸) 分别为1.0g。

[0105] (3) MIL-101 (Cr) 氨化:在对MIL-101 (Cr) 氨化前应将其在170℃干燥18h,使之充分脱水将配位不饱和位点暴露出来。在电子天平上准确称取脱水后的MIL-101 (Cr) 0.50g并加入到三口烧瓶中,随后向三口烧瓶中依次注入32.2mL甲苯和0.580mL乙二胺。向反应体系中依次进行充N₂和抽真空操作,如此往复三次后,于130℃中回流14h。反应结束后,自然冷却至室温,仔细抽滤并用去离子水和酒精交替洗涤。将滤净后的绿色粉末放入烘箱中60℃干燥12h,制得ED@MIL-101。

[0106] (4) ED@MIL-101氰化:在电子天平上准确称取ED@MIL-101 0.45g,将其转移到三口烧瓶中后向其中依次注入32mL甲苯和4mL丙烯腈。密封反应装置后,将反应装置置于65℃油浴磁力搅拌24h。反应结束后,自然冷却至室温。用孔径为0.45μm的滤膜进行抽滤,并用酒精和水交替洗涤。将滤净的产物置于烘箱中65℃干燥16h后制得CN@MIL-101。

[0107] (5) CN@MIL-101偕胺肟化:在电子天平上准确称取盐酸羟胺1.4g,将其溶于20mL去离子水中制成溶液。用浓氢氧化钠溶液将配置好的盐酸羟胺溶液调至中性,转移到烧瓶中留取待用。取0.30g CN@MIL-101置于中性盐酸羟胺溶液中,密封反应装置并置于65℃油浴磁力搅拌48h。反应结束后,自然冷却至室温。将所得的绿色粉末进行抽滤,抽滤时伴有酒精和去离子水交替洗涤,直至滤液澄清。将滤净的产物置于烘箱中70℃干燥24h后制得AO@MIL-101。

[0108] (6) 铈的吸附:取50mL浓度为75ppm的铈溶液,向其中加入溴化铜,氯化钠,氯化镁,碳酸氢钠,氧化铝和氢氧化钾各1.0mg,调节pH为8.0,吸附时间为120min,取1mL的吸附前溶液于10mL容量瓶中,测得该批次的铈离子浓度为吸附前的铈离子浓度,即0min的铈浓度。向试管中加入0.005g的吸附材料,于室温下震荡吸附60min达到平衡,取上清液1mL,测得不同批次的铈离子浓度。

[0109] 本实施例制备的偕胺肟基修饰MOF材料对铈的选择吸附性能关系如图6所示,在铈溶液中加入Cu²⁺,Br⁻,Cl⁻,Mg²⁺,Al³⁺,K⁺,HCO₃⁻,Na⁺等可能会对吸附产生影响的阴阳离子。

MIL-101、ED@MIL-101、CN@MIL-101、AO@MIL-101的吸附量由94.23mg/g,306.89mg/g,345.04mg/g,280.6mg/g下降为34.1mg/g,33.8mg/g,13.1mg/g,223.5mg/g,在竞争吸附实验中,该系列材料的最大吸附量减低为原来的36.2%,11%,4%,79.6%。MIL-101-AO材料对铀的选择吸附性较强。

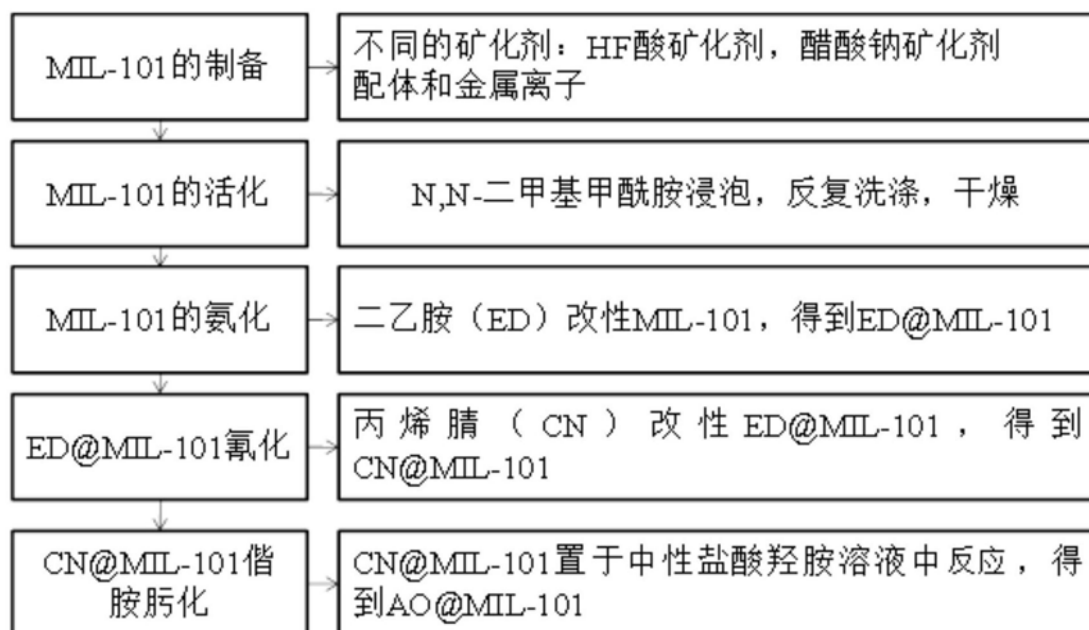


图1

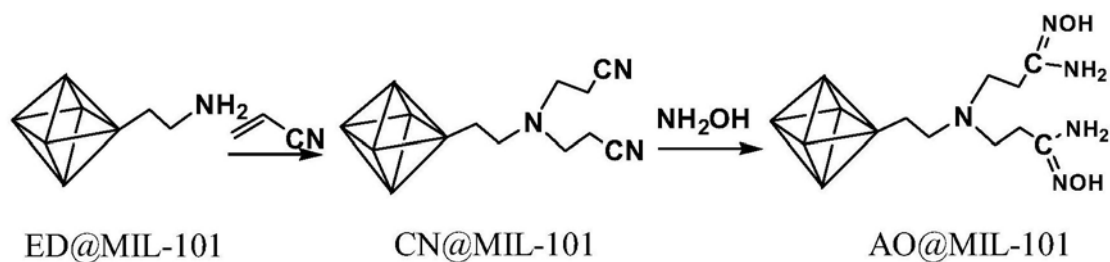


图2

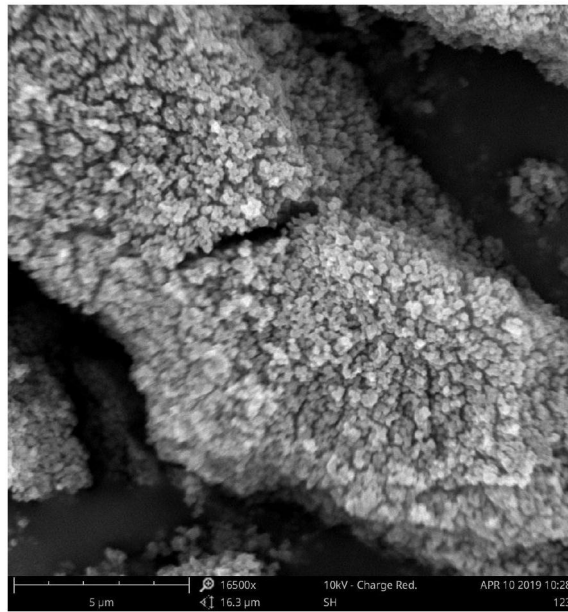


图3

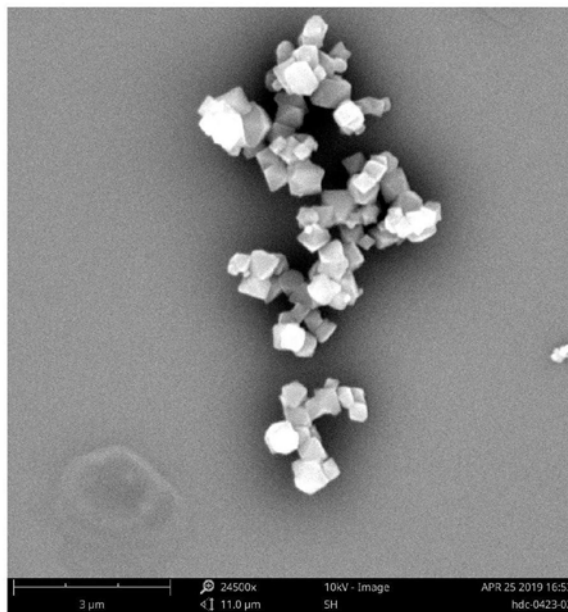


图4

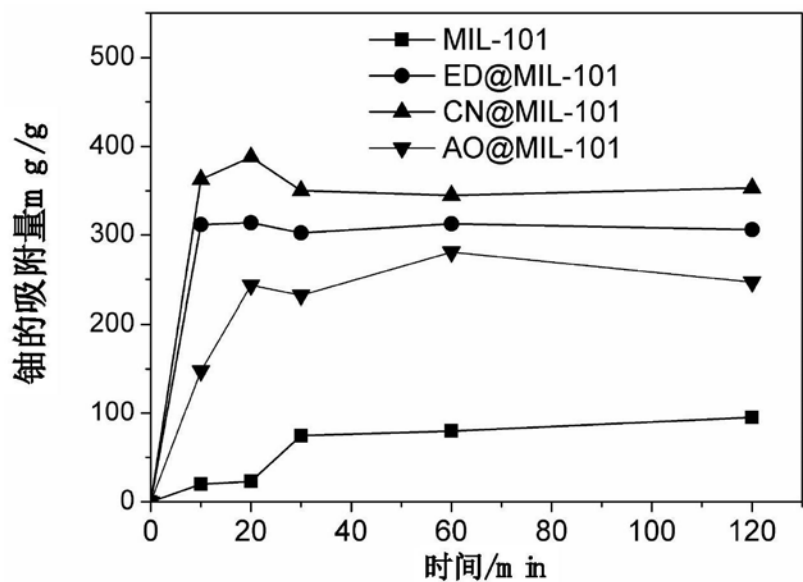


图5

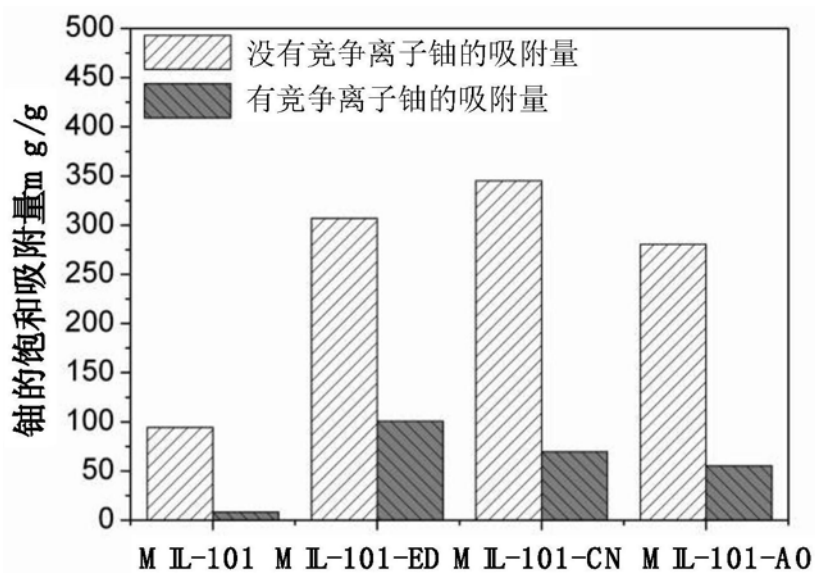


图6