

金属有机骨架材料 MIL-101 用于气态碘单质的 吸附与释放

祁兵兵, 茆平, 杨毅

(南京理工大学 环境与生物工程学院核环境系, 南京 210094)

摘要: 目的 研究金属有机骨架材料 MIL-101 对气态碘单质的吸附与释放。方法 采用水热合成法合成金属有机骨架材料 MIL-101, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、N₂ 吸附脱附等温线等表征方法对合成的 MIL-101 样品进行表征。将制备的金属有机骨架材料 MIL-101 在 75 °C 环境下对气态碘单质进行吸附, 将吸附后的材料于无水乙醇溶液中进行碘单质的释放。结果 随着吸附时间的推移, 金属有机骨架材料 MIL-101 对气态碘单质的吸附量逐渐升高, 并于 8 h 逐渐达到饱和吸附量 2.61 g(I₂)/g(MIL-101)。MIL-101 在无水乙醇溶液中随着时间的延长, 材料吸附的碘单质渐渐释放出来。结论 MIL-101 对气态碘单质在较高温度下有着优异的吸附效果, 并表现出良好的循环使用性能, 适用于核电站蒸汽中放射性气态碘的吸附。

关键词: 金属有机骨架; MIL-101; 气态碘; 吸附; 释放

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.06.002

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)06-0005-05

Adsorption and Release of Metal-organic Framework MIL-101 for Gaseous Iodine

QI Bing-bing, MAO Ping, YANG Yi

(Department of Nuclear Environment, School of Environmental and Biological Engineering,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT: Objective To study the adsorption and release of metal-organic framework MIL-101 for gaseous iodine. **Methods** Metal-organic framework MIL-101 was synthesized by hydrothermal synthesis method. The prepared MIL-101 was characterized by various techniques such as XRD, SEM, BET, TGA. Adsorption and release of the prepared metal-organic framework MIL-101 for gaseous iodine was carried out at 75 °C. The absorbed material was dissolved in absolute ethyl alcohol for iodine release. **Results** With the passage of the adsorption time, adsorption capacity of metal-organic framework MIL-101 for gaseous iodine was gradually increased and reached saturated adsorption capacity of 2.61 g(I₂)/g(MIL-101) at 8 h. With the passage of the time, iodine absorbed in the prepared material was released gradually. **Conclusion** The adsorption and release of metal-organic framework MIL-101 for gaseous iodine under high temper-

收稿日期: 2016-09-14; 修订日期: 2016-10-13

Received: 2016-09-14; Revised: 2016-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(11205089); 中央高校基本科研业务费专项资金(30915011309); 江苏省产学研联合创新资金(BY2016004-02)
Fund: Supported by the National Natural Fund Project (11205089), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (30915011309) and the Jiangsu Provincial Cooperative Innovation Fund Project (BY2016004-02)

作者简介: 祁兵兵(1993—), 男, 江苏人, 硕士, 主要研究方向为环境功能材料。

Biography: QI Bing-bing(1993—), Male, from Jiangsu, Master, Researcher focus: environmental functional materials.

通讯作者: 杨毅(1973—), 男, 重庆人, 博士, 研究员, 主要研究方向为微纳环境功能材料制备及应用。

Corresponding author: YANG Yi(1973—), Male, from Chongqing, Doctor, Professor, Researcher focus: preparation and application of micro and nano environmental functional material.

ature has an excellent effect, and it can be recycled in the process of enrichment of iodine. Therefore the material is suitable for the adsorption of radioactive gaseous iodine in the steam of nuclear power plant.

KEY WORDS: metal-organic framework; MIL-101; gaseous iodine; adsorption; release

21 世纪以来, 随着经济的快速发展, 石化能源短缺及污染问题越来越严重, 人类对核能的需求越来越大, 核能因此迅速发展。2016 年 1 月, 中国国务院新闻办发布了我国首份涉核白皮书——《中国的核应急》, 表明了我国在核能建设快速发展之际, 对核电安全的重视, 并对未来核电安全持续性发展做出了承诺与保障。另据“十三五”规划草案可知, 我国每年将新建 6~8 座核电站, 并为引进自主开发的新型核电站将投入共 5000 亿元资金。未来 5 年, 全球将兴建 160 座核电站, 涉及 15000 亿美元。核能在给人类生活带来便利的同时, 也带来了一些新的问题, 其中最大的难题就是放射性核素的处理。核燃料的后处理及核事故都会产生大量的放射性核素, 其中尤以放射性碘的危害最大。目前已知碘的同位素有 37 种, 质量数区间为 108~144, 其中只有 ^{127}I 是稳定同位素, 其余皆有一定放射性。在核电站产生的放射性核素中, 有 15 种碘同位素, 其中长半衰期的 ^{129}I 和含量大且放射性强的 ^{131}I 是对人体和环境威胁最大的两种核素^[1-2]。 ^{129}I 的半衰期长达 1.57×10^7 年, 会对自然环境造成永久性污染。 ^{131}I 在高温下易挥发, 易扩散, 可导致淋巴瘤, 半衰期为 8 年^[3]。放射性碘可溶于大气、水和土壤, 并通过呼吸、大气—牧草—牛奶、大气—蔬菜、大气—土壤—植物、大气—水—鱼等途径进入人体, 从而被人体的甲状腺快速有选择性的富集, 引发各种甲状腺疾病, 严重的可引发甲状腺癌^[4]。1986 年 4 月 26 日, 前苏联切尔诺贝利核电站发生爆炸, 大量放射性核素泄露, 导致切尔诺贝利地区大量居民患上甲状腺疾病。IAEA 报告显示, 该核事故导致了约 4000 例甲状腺癌的发生, 主要受害者是儿童和青少年, 对前苏联造成不可估计的影响^[5]。2011 年 3 月 23 日, 在我国东北地区从所采集的空气样品中, 检测到来自日本福岛核事故泄露的放射性核素 ^{131}I ^[6]。由于放射性碘具有辐射危害、化学毒性以及高迁移率等性质, 对人体和环境具有较大的危害, 必须进行富集处理。具有不同的物理、化学形态的碘化合物需采用不同的方法进行处理。在核事故中, 放射性碘以气溶胶和气态两种形式存在。温茨凯尔、三里岛

和切尔诺贝利等核事故发生之后的监测结果表明, 气态是放射性碘的主要形式^[7]。气态的放射性碘主要包括碘单质、HOI 和有机碘, 文中主要研究对象是气态单质碘。

吸附法是富集放射性碘简单、有效的方法, 传统的活性炭、离子交换树脂等吸附剂对放射性碘的吸附效果较差。文中主要研究目前热门的环境功能材料金属有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料对气态碘单质的吸附和释放。MOFs 是由含氧、氮等的多齿有机配体与金属离子或金属簇通过配位作用配位而成的复合多孔材料^[8]。由于 MOFs 具有较大的比表面积、较高的孔隙率、良好的化学稳定性和热稳定性等特性, 使得其在吸附、分离、催化、光学、磁学、储氢等方面有着良好的应用前景^[9]。拉瓦希尔骨架材料 (Material of Institute Lavoisier, MIL-101) 是 MOFs 系列中典型的代表, 该类材料具有极大的比表面积和孔体积, 与大多数的 MOFs 不同, MIL-101 具有相对较好的热稳定性^[10], 该特性使得 MIL-101 适用于放射性碘产生的高温环境。文中采用水热合成法制备 MIL-101 样品, 并使用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、 N_2 吸附脱附等温线等表征方法对合成的 MIL-101 样品进行表征。

1 实验

1.1 实验试剂

实验试剂包括: 九水合硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、对苯二甲酸 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、氢氟酸 (HF, 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司)、 $\text{N,N}'$ -二甲基甲酰胺 ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 分析纯, 南京化学试剂有限公司)、去离子水 (H_2O , 实验室自制)。

1.2 实验设备和分析仪器

实验所用设备和仪器有: 电子天平 (AL-104,

瑞士梅特勒托利多公司)、鼓风干燥箱 (DHG90A, 上海索谱仪器有限公司)、真空干燥箱 (DZF-6050, 上海索谱仪器有限公司)、恒温磁力搅拌器 (HJ-3, 常州图华电器有限公司)、循环水真空泵 (SHZ-D, 巩义市予华仪器厂)、数控超声波清洗器 (KH3200DB, 昆山合创超声仪器有限公司)、高压反应釜 (100ml, 南京瑞尼克科技开发有限公司)、X 射线衍射仪 (D8 Advance, 德国 Bruker 公司)、扫描电子显微镜 (S-4800, 日本日立公司)、同步热分析仪 (SDTQ600, 美国 TA 公司)、比表面及孔径分析仪 (V-Sorb 2800P, 北京金埃谱科技有限公司)。

1.3 MIL-101 的制备及纯化

本文参考了 Ferey 等发表的文献^[11]中的 MIL-101 的合成方法来合成 MIL-101, 具体合成过程: 称取 4.002 g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 的去离子水中, 于室温下搅拌至 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解, 加入 1.64 g 的 H_2BDC , 继续搅拌 5 min, 再向混合液中滴加 0.2 mL 的 HF 溶液。将混合液移至具有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢高压反应釜内, 将反应釜置于烘箱以恒定的升温速率升温至 220 °C, 并恒温反应 8 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 取出产物。产物先用大孔径的砂芯漏斗过滤, 再用较小孔径的过滤纸过滤, 在 100 °C 下抽真空干燥过夜, 得到绿色粉末和少量的无色针状晶体。

少量存在无色针状晶体是未发生反应的有机配体对苯二甲酸, 这就导致新合成的 MIL-101 样品内大量孔道被堵塞, 其比表面积和孔体积因此减小, 所以需要对新合成的 MIL-101 样品进行纯化处理^[12]。具体纯化过程: 称取约 500 mg 的 MIL-101 于 50 mL 无水乙醇中, 匀速搅拌 10 min 后移至具有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢高压反应釜, 将反应釜置于烘箱中以恒定的升温速率升温至 100 °C 并恒温反应 20 h, 反应结束后, 冷却至室温再取出产物, 将产物过滤、洗涤, 在 100 °C 下抽真空干燥, 即可得到纯化后的 MIL-101 样品。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪对纯化后的金属有机骨架

材料 MIL-101 样品进行物相分析, 得到的 XRD 图谱如图 1 所示。扫描条件: 0.6 mm 的镍单色器, $\text{CuK}\alpha$ 射线, X 光管工作电流为 50 mA, 工作电压为 40 kV, 扫描速率为 1 (°)/min, 扫描范围: 2θ 为 5° ~ 20°, 扫描步幅设为 0.02°。从图 1 可以看出, 合成的材料在 5.243°, 8.526°, 9.135° 均出现了金属有机骨架材料 MIL-101 主要的特征峰, 其特征峰位置和特征峰峰型与 Pradip Chowdhury 在文献中报道的基本吻合^[13], 说明合成的材料是 MIL-101。

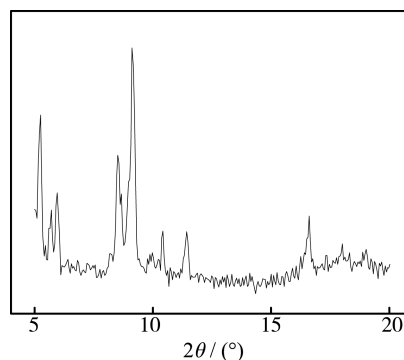


图 1 MIL-101 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of MIL-101

2.2 扫描电镜分析

采用日本日立公司 S-4800 型号扫描电子显微镜对合成的 MIL-101 样品进行扫描, 得到的照片如图 2 所示。可以看出, 合成样品的晶体具有明显的八面体结构, 晶体颗粒大小均匀, 尺寸约为 0.5 μm, 晶体表面相对光滑, 分散性较好, 说明合成的 MIL-101 样品纯度较高, 几乎不含杂质。

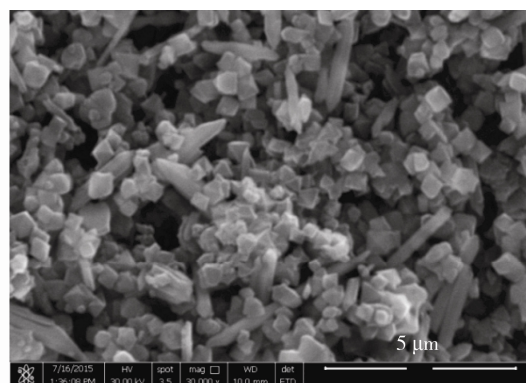


图 2 MIL-101 的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of MIL-101

2.3 N₂ 吸附-脱附分析

不同的多孔材料具有不同的孔结构, 这导致吸

附等温线也表现出不同的趋势。吸附等温线目前有6种类型,通过多孔材料的吸附等温线就可以得到该材料的吸附机制。图3为合成的MIL-101样品在77 K液氮条件下的 N_2 吸附-脱附等温线。该吸附等温线与I型吸附等温线(Langmuir等温线)相吻合,说明合成的MIL-101样品的骨架结构具有两种不同尺寸的笼状孔道,分别为0.85 nm的微孔和3.4 nm的介孔^[14]。从图3可以看出,在低比压区,吸附量随着压力增大快速上升,这是由于 N_2 在样品中被尺寸较小的孔道所吸附引起的,同时说明材料中有大量的微孔。在 p/p_0 为0.13~0.24的比压区间内,因为两种不同尺寸笼状孔道的存在,导致该比压区间内的吸附量呈现出两个阶段。从 $p/p_0=2.4$ 之后,吸附量开始平稳上升,表明吸附达到饱和状态。在高比压区,吸附量又表现出在低压区快速上升的情况,这个时候吸附量的快速上升,与低压区原因不同,是由于晶体颗粒相互之间堆积形成晶间孔造成的^[15]。从吸附等温线与脱附等温线的分支基本重合可以看出,在合成的样品中没有大的孔隙结构存在。由 N_2 吸附-脱附等温线计算样品BET比表面积和孔容分别为 $3054.49 \text{ m}^2/\text{g}$, $1.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

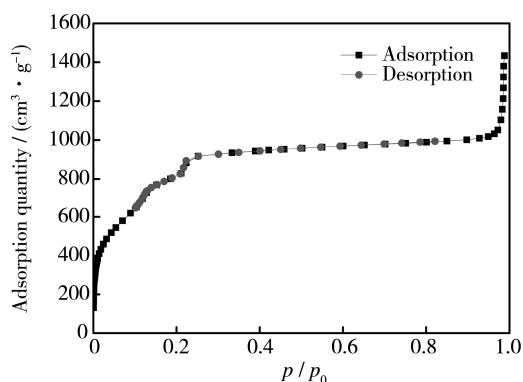


图3 MIL-101的吸附-脱附等温线

Fig.3 N_2 Adsorption isotherms of MIL-101

2.4 吸附和释放碘单质

相比于沸石、分子筛等传统多孔材料,金属有机骨架材料(MOF)具有高比表面积、大孔径、大孔容、高吸附量、良好的化学稳定性和热稳定性。除了传统的多孔材料对碘单质的吸附研究,Sava, He等^[16-17]人研究了孔径与碘分子类似的金属有机骨架材料对碘单质的吸附性能,因此文中尝试探究孔径比碘分子大的金属有机骨架材料对碘单质的吸附效果是否良好。碘单质吸附装置如图4所示。



图4 碘吸附试验装置

Fig.4 Schematic diagram of iodine adsorption device

首先将样品装进预先称量的玻璃器皿中,再和过量碘单质晶体一起置于如图4所示的密封玻璃器皿中,于 75°C 下让碘单质升华成气态,然后进行吸附。随着吸附时间的推移,暴露在碘蒸汽中MIL-101颜色逐渐从淡绿色变成深紫红色。MIL-101材料对气态碘单质的吸附量通过称重法计算。经计算,1 g的MIL-101可以吸附大约2.61 g的碘单质。MIL-101对气态碘的吸附量明显大于传统的多孔材料(例如沸石 $166 \text{ mgI}_2/\text{g}$ ^[18],活性炭 $135 \text{ mgI}_2/\text{g}$ ^[19]等)。

从图5可以明显观察到,MIL-101材料对气态碘的吸附量在前8 h内迅速上升,随后吸附量的增加速率逐渐降低,48 h之后再无明显变化。此外,MIL-101对碘单质的吸附是可逆的。如图6所示,在室温条件下,把吸附后的MIL-101材料浸泡在无水乙醇溶液中。随着时间推移,材料中的碘含量逐渐减低,24 h后乙醇溶液的颜色从最初的无色逐渐变成紫红色,证明 I_2 很容易从MIL-101的骨架中释放出来。从图6可以明显看出, I_2 在无水乙醇溶液释放速率比在 75°C 下吸附速率快,说明 I_2 与乙醇之间的相互作用力大于 I_2 与MIL-101之间的,这个特点十分有利于MIL-101在气态碘的吸附过程中循环使用,在实际应用中有着重要作用。

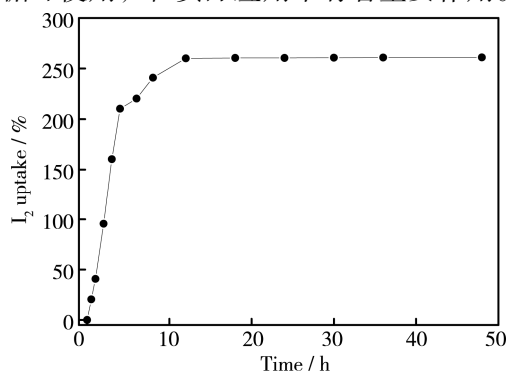


图5 75°C 条件下碘的吸附量的时间函数

Fig.5 Gravimetric uptake of iodine as a function of time at 75°C

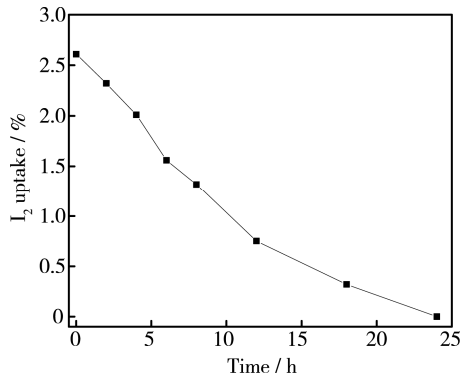


图 6 捕获碘后 MIL-101 在乙醇溶液中碘释放的时间函数
Fig6 The time function of iodine release from MIL-101 after capturing iodine in ethanol solution

3 结语

综上所述, 采用水热合成法成功制备了金属有机骨架材料 MIL-101 样品, 其 BET 比表面积为 $3054.49 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $1.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。通过对 XRD 图谱和 SEM 照片的分析, 合成的 MIL-101 样品结构完整, 吸附模型属于 Langmuir 吸附模型。在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 由于 MIL-101 具有微孔和介孔两种孔道尺寸, MIL-101 样品对碘单质的最大吸附量大约为 $2.61 \text{ g}(\text{I}_2)/\text{g}(\text{MIL-101})$ 。同时 MIL-101 在碘单质的吸附过程中还可以循环利用, 表明 MIL-101 对碘单质的吸附有着较为良好应用研究。

参考文献:

- [1] 查永如, 邹剑明. 核事故时放射性碘污染及稳定性碘化物应用[J]. 职业医学, 1999, 26(2): 51—54.
ZHA Yong-ru, ZOU Jian-ming. A Nuclear Accident is Contaminated with Radioactive Iodine and Iodide Application Stability[J]. Occupational Medicine, 1999, 26(2): 51—54.
- [2] JUBIN R T, STRACHAN D M, SOELBERG N R. A Literature Survey and Assessment: Iodine Pathways and Off-gas Stream Characteristics for Aqueous Reprocessing Plants[R]. Idaho National Laboratory, 2013.
- [3] HAEFNER D R, TRANTER T J. Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey[J]. Technical Report, 2007.
- [4] WITHELM J G, FURRER J. Head-end Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Sorbent[C]// Proceeding of the 14th ER-DA Air Cleaning Conference. Virginia, 1976: 447—475.
- [5] Tamura T, Fujita N, Kumagai M, et al. Method for Removal of Iodine in Gas.: EP, EP 0261662 A2[P]. 1988.
- [6] JUBIN R T. Advances in Off-gas Treatment for Used Nuclear Fuel Processing[C]// Proceedings of the 33rd Nuclear Air Cleaning Conference. St Louis MO, 2014.
- [7] NAGATA T, FUKUSHI K, TAKAHASHI Y. Prediction of Iodide Adsorption on Oxides by Surface Complexation Modeling with Spectroscopic Confirmation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2009, 332(2): 309—316.
- [8] YAGHI O M, LI G, LI H, et al. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-organic Framework [J]. Nature, 1995, 378(6558): 703—706.
- [9] KITAGAWA S, KITaura R, NORO S. Functional Porous Coordination Polymers[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(18): 2334—2375.
- [10] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage[J]. Science, 2002, 295: 469—472.
- [11] GERARD F, MELLOTT-DRAZNIIEKS C, SERRE C, et al. A Chromium Terephthalate-based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area[J]. Science, 2005, 309(5743): 2040—2042.
- [12] PHILIP L L, SANDRINE B, CHRISTIAN S, et al. High Uptakes of CO_2 and CH_4 in Mesoporous Metals Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. Langmuir, 2008, 24(14): 7245—7250.
- [13] PRADIP C, CHAITANYA B, SASIDHAR G. Gas Adsorption Properties of the Chromium-based Metal-Organic Framework MIL-101[J]. J Phys Chem C 2009, 113: 6616—6621.
- [14] LIN Y C, KONG C L, CHEN L. Direct Synthesis of Amine-functionalized MIL-101(Cr) Nanoparticles and Application for CO_2 Capture[J]. Res Adv, 2012, 16(2): 6417—6419.
- [15] HONG D Y, HWANG Y K, SERRE C, et al. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(10): 1537—1552.
- [16] SAVA D F, NI Z, CHAPMAN K W, et al. Capture of Volatile Iodine, a Gaseous Fission Product, by Zeolitic Imidazolate Framework-8[J]. Journal of the American of Chemical Society, 2011, 133(22): 12398—12401.
- [17] HE J, DUAN J, SHI H, et al. Rigid Pillars and Double Walls in a Porous Metal-organic Framework: Single-crystal to Single-crystal, Controlled Uptake and Release of Iodine and Electrical Conductivity[J]. Crystal Growth & Design, 2015, 15(2): 915—920.
- [18] HAEFNER D R, TRANTER T J. Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-gas: A Literature Survey[D]. INL/EXT-07-12299, Idaho National Laboratory: Idaho Falls, ID, 2007.
- [19] Abrahams B F, Moylan M, Orchard S D, et al. Zinc Saccharate: A Robust, 3D Coordination Network with Two Types of Isolated, Parallel Channels, One Hydrophilic and the Other Hydrophobic †[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(16):1848—51.