

机械化学法制备 ZIF-8 及其对铀的吸附性能研究

王笑泽, 杨吴馨晨, 勾阳飞, 常 华, 李琪舟, 陈树森

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 锌沸石咪唑框架材料(ZIF-8)因比表面积高、活性位点丰富,适用于铀吸附。针对传统溶剂法合成 ZIF-8 存在耗时长、有机溶剂消耗大等问题,研究了以氢氧化锌和 2-甲基咪唑为原料,采用绿色、高效的机械化学法快速合成 ZIF-8 并用于吸附铀。结果表明:机械化学法制备的 ZIF-8 结晶性好,呈菱形十二面体形貌,比表面积达 $1\,642\text{ m}^2/\text{g}$,且表面存在丰富缺陷和活性位点;在适宜条件下,ZIF-8 对铀的去除率超过 99.99%,最大吸附容量为 476 mg/g ,吸附可在 20 min 内达到平衡,该过程为单层化学吸附机制。成本分析结果表明,机械化学法的合成效率较传统溶剂法提升 16 倍,前者处理每克铀的理论材料成本仅为后者的 3.5%。机制分析结果表明,材料高比表面积及羟基与咪唑基的协同作用是铀酰离子高效吸附的关键。采用快速机械化学法制备的 ZIF-8 性能较好,在铀吸附领域具有一定应用潜力。

关键词: ZIF-8; 机械化学法; 铀; 吸附; 吸附动力学; 吸附性能; 机制

中图分类号: TL212; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2026)03-0350-14

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.010

随着核能产业的快速发展,含铀废水的安全处理与资源回收已成为关乎环境安全和可持续发展的重要课题^[1-2]。含铀废水成分复杂,常含有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多种共存离子,且铀浓度通常较低,这对吸附材料的选择性、吸附容量和动力学提出了较高要求^[3]。传统的多孔无机吸附材料,如活性炭、沸石、金属氧化物等,虽应用广泛,但普遍存在吸附容量有限、选择性差等缺点^[4],如活性炭对铀的吸附容量通常低于 200 mg/g ,且在复杂水体中易受竞争离子干扰。

金属-有机框架材料(MOFs)因具有结构可设计性、高比表面积和丰富的活性位点,为高效选择性吸附铀提供了新的解决方案^[5-6]。其中,锌沸石咪唑骨架材料(ZIF-8)表现尤为突出。ZIF-8 及其复合材料对铀的吸附容量普遍超过 500 mg/g ,改性后甚至可达 900 mg/g 以上^[7-8]。此外,ZIF-8 中的咪唑氮原子对 UO_2^{2+} 具有特异性配位能力,使其对铀酰离子表现出极高的选择性^[3,9];同时 ZIF-8 合成条件相对温和,易于通过金属掺杂、表面功能化等方式进

一步提高其吸附性能^[5]。但目前,采用传统溶剂热法合成 ZIF-8 存在有机溶剂消耗大、反应时间长、成本较高等不足,制约了其规模化生产,且对环境不友好^[10]。

机械化学法作为一种绿色合成方法,为解决上述问题提供了有效途径。该法通过机械能直接诱导固体原料反应,无需或仅需极少量溶剂,具有反应速度快、产率高、工艺简单、环境友好等突出优点^[11-14]。因此,将采用机械化学法快速合成 ZIF-8,可实现其绿色、低成本制备。ZIF-8 虽为有机-无机杂化材料,但其有机配体(2-甲基咪唑)与锌离子通过强配位键连接,在水中具有良好的稳定性,当 ZIF-8 在水相中的质量分数大于 6% 时,其框架结构基本稳定,有机配体溶出极少,不会对水体造成明显的二次污染^[15],这为其实际水处理应用提供了安全基础。

因此,试验研究了以氢氧化锌为锌源、2-甲基咪唑为有机配体,并在少量甲醇辅助下,采用机械化学法合成 ZIF-8。系统地表征了材料成分和结构,并探究了其对于硝酸铀酰配制的含铀模拟溶液

收稿日期:2026-01-26;修订日期:2026-04-02

第一作者简介:王笑泽(1990—),男,博士,工程师,主要研究方向为功能材料设计、制备及工程化应用。

通信作者简介:陈树森(1978—),男,博士,研究员高级工程师,主要研究方向为有机高分子分离材料研发。

中铀的吸附性能与机制,旨在为含铀废水的绿色、高效、经济、安全处理提供一种可选择材料。

1 试验部分

1.1 原料、试剂与仪器

含 U(VI) 模拟溶液:用硝酸铀酰配制。将 2.110 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入去离子水中,用去离子水稀释,再用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 制备而成。

试剂:六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化锌($\text{Zn}(\text{OH})_2$)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)、甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)及盐酸(HCl),均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。硝酸铀酰,来自于核工业北京化工冶金研究院。

仪器:电子分析天平(XS 204,梅特勒-托利多,瑞士);X 射线衍射仪(Smartlab (9),日本理学株式会社);红外光谱仪(Vertex 70,德国布鲁克);扫描电子显微镜(JSM-7800 (Prime),日本电子株式会社);透射电子显微镜(JEM-F200 (cyro),日本电子株式会社);X 射线光电子能谱(ESCALAB 250Xi,美国赛默飞);比表面积分析仪(ASAP 2020HD88,美国麦克仪器);电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5110,美国安捷伦)。

1.2 材料的制备

1)机械化学法制备 ZIF-8。先将 1 g 氢氧化锌与 4 g 2-甲基咪唑混合,并在研钵中预研磨均匀,再转移至氧化锆球磨罐中,加入 2 mL 甲醇溶液,继续研磨 90 min。研磨结束后,将产物用乙醇洗涤 3 次,于 80 °C 下干燥 24 h,得 2.18 g ZIF-8 材料,记为 ZIF-8-MC。经计算,产率为 94.78%,按工业级原料,理论成本为 68.8 元/kg。

2)常温甲醇溶剂法制备 ZIF-8。为与无溶剂的机械化学法进行对比,采用常用的常温甲醇溶剂法制备 ZIF-8^[10]。将 2.203 2 g 六水合硝酸锌和 2 431.8 mg 2-甲基咪唑分别溶解在 150 mL 甲醇中;然后,将 2-甲基咪唑溶液迅速倒入搅拌的硝酸锌溶液中,继续搅拌 1 min;完成上述操作后,将混合液静置 24 h;合成结束后收集最终产物,用甲醇洗涤 3 次;最后,将产物在 80 °C 烘箱中干燥 24 h,得 0.917 g 的 ZIF-8 材料,记为 ZIF-8-S。经计算,产率为 53.98%,按工业级原料,在溶剂回收情况下,理论成本为 118 元/kg。

3)立方型 ZIF-8 的制备。为对比形貌对铀吸附性能的影响,精确调控参数制备暴露(100)晶面的立方型 ZIF-8。将 1 790.00 mg 六水合硝酸锌溶于 9.72 g 水中,迅速加入 9.93 g 氨水和 0.99 g 2-甲基咪唑的混合溶液中,快速搅拌 10 min,水和甲醇洗涤至中性,干燥得到立方型 ZIF-8,记为 ZIF-8-100。

1.3 测试与表征

以 Cu-K α ($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$)为衍射源,用 X 射线衍射仪(XRD)进行材料晶体结构分析,扫描速度为 2°/min,扫面范围为 5°~40°;使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定材料的分子结构,测试范围为 4 000~400 cm^{-1} ,测试方法为溴化钾压片法;用比表面积全自动物理吸附仪(BET)对材料的孔结构和比表面积进行分析,脱气温度为 120 °C,时间为 8 h;用纳米粒度及 Zeta 电位分析测定材料在水中分散状态下的表面电位;采用热重分析仪(TG)检测材料的热分解温度,测试氛围为空气气氛,升温速率 10 °C/min,测试范围 30~900 °C;将材料分散在导电硅片上,在 20 mA 的电流下喷涂铂金 120 s,然后采用原位超高分辨冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对材料的微观形貌及尺寸进行表征,操作电压为 10 kV;在高分辨场发射透射电子显微镜(TEM)上采集材料的微观形貌照片,同时利用该高分辨场发射透射电子显微镜配备的 X 射线能谱分析仪,对材料进行能谱分析(EDS);采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料表面的元素组成及化学状态,以 284.8 eV 的 C 1s 为基准对材料的结合能进行校准。

1.4 铀的吸附试验

1.4.1 吸附试验

先用硝酸铀酰配制质量浓度为 130 mg/L 的含 U(VI)模拟溶液,并利用氢氧化钠和盐酸调节溶液 pH,研究材料种类和 pH 对铀吸附的影响^[3]。首先量取 50 mL 上述溶液置于锥形瓶中,加入 20 mg 吸附材料,在温度 35 °C、pH=4 条件下,以 150 r/min 的转速恒温振荡吸附 3 h。吸附结束后,在室温下,以 9 000 r/min 的转速离心 5 min,取上清液测定其中铀质量浓度,考察不同材料对铀的吸附性能。此外,量取 50 mL 上述溶液于锥形瓶中,加入 20 mg 机械化学法制备的 ZIF-8 材料,分别在不同 pH(2、3、4、6 和 8)条件

下,以 150 r/min 的转速恒温振荡吸附 20 min,吸附结束后,测定溶液中铀质量浓度。

测定方法:先将上清液过 0.22 μm 滤膜,之后进行酸化和微波消解,并利用电感耦合等离子体光谱/质谱仪(ICP-OES/MS, 美国 Agilent 5110(OES))测定其中铀质量浓度。

1.4.2 吸附动力学及等温吸附曲线

将机械化学法制备的材料(ZIF-8-MC)加入质量浓度为 55 mg/L、pH=4 的含 U(VI)模拟溶液中,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,以 150 r/min 的转速恒温振荡吸附 2.5、5、10、20、40、90 和 150 min,之后高速离心,取上清液,测定其中铀质量浓度,分析吸附动力学^[3]。

取 10 mg ZIF-8-MC 材料,加入 50 mL、pH=4、不同浓度的含 U(VI)模拟溶液中,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,以 150 r/min 的转速恒温振荡吸附 3 h,之后高速离心,取上清液,测定其中铀质量浓度,考察材料在不同铀质量浓度下的吸附性能,绘制等温吸附曲线。

1.4.3 离子选择性及循环稳定性试验

量取 50 mL、质量浓度为 130 mg/L 的含 U(VI)模拟溶液,加入 NaCl、MgCl₂、AlCl₃、CaCl₂ 和 CuCl₂,配制成含多金属离子及铀的模拟溶液,并保证不同金属离子浓度与铀浓度相同,加入 20 mg ZIF-8-MC,在温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=4 条件下,以 150 r/min 的转速恒温振荡吸附 3 h;吸附结束后,测定上清液中金属离子浓度,并计算金属离子的分配系数 K_d 及铀与某一竞争离子 M 的选择性系数 SF(U/M):

$$K_d = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m\rho_e} \quad (1)$$

$$\text{SF(U/M)} = \frac{K_d(\text{U})}{K_d(\text{M})} \quad (2)$$

式中: ρ_0 —溶液中金属离子初始质量浓度,mg/L; ρ_e —溶液中金属离子平衡质量浓度,mg/L; V —溶液体积,mL; m —ZIF-8-MC 吸附剂质量,g。

此外,为考察吸附材料的循环稳定性,量取 500 mL、质量浓度 130 mg/L 的含铀模拟溶液置于锥形瓶中,加入 200 mg 材料吸附 3 h,之后离心并洗涤吸附剂;将负载铀的吸附剂置于解吸液(H_2O_2 :0.1 mol/L, Na_2CO_3 :1 mol/L)中解吸,解吸结束后再重复吸附铀,依次进行 5 次吸附-解吸循环,并在每次吸附完成后计算铀去除率。

2 试验结果与讨论

2.1 结构及形貌分析

2.1.1 晶体结构分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1(a)看出:所有产物的图谱中都出现了 ZIF-8 的特征衍射峰,说明机械化学法和常温甲醇溶剂法均成功制备了 ZIF-8^[16-17],但机械化学法合成只需 1.5 h,合成效率较常温甲醇溶剂法提高 16 倍;此外,在 ZIF-8-MC 的 XRD 图谱中观察到了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的衍射峰^[18],表明产物中存在少量未反应的锌前驱体。由图 1(b)看出:ZIF-8-MC 的(011)主峰较 ZIF-8 向左偏移,这可能是因为较强的外力作用,导致 ZIF-8-MC 框架发生了晶格畸变,晶面间距变大。对 XRD 的数据拟合后,根据谢乐公式对 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 材料进行晶粒尺寸计算,结果表明,ZIF-8-MC 晶粒尺寸更大,为 48.4 nm,而 ZIF-8-S 略小(44.8 nm),这可能是因为外力作用促进了 ZIF-8 晶粒的生长,更大的晶粒尺寸更有助于颗粒在水溶液中的稳定性,增加其循环使用性能^[19]。

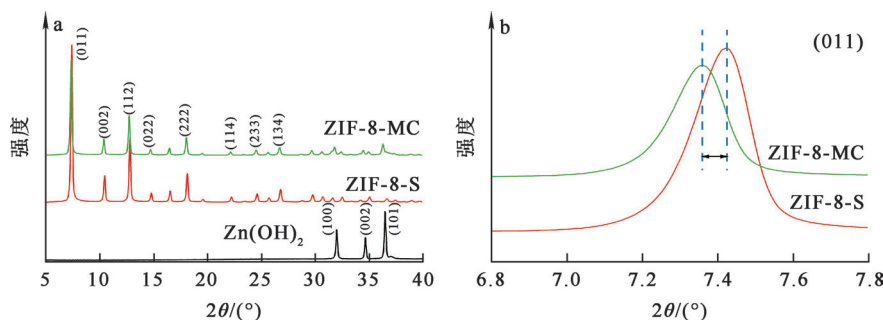


图 1 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的 XRD 图谱(a)和 XRD 精细谱(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and XRD fine patterns (b) of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

2.1.2 化学结构分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的红外光谱及拉曼光谱分析结果如图 2 所示。由图 2(a)看出:所有材料均具有 ZIF-8 典型特征吸收峰,表明 ZIF-8 被成功合成^[20-22],且 ZIF-8-MC 红外光谱中并没有发现框架结构破坏,说明机械化学法可用于制备 ZIF-8;位于 3 132、2 930、1 586~1 578、1 459、1 426 和 419 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于 C—H、C=N、C=C、C—N 和 Zn—N 的振动吸收峰^[23-24];ZIF-8-MC 在 1 382 cm^{-1} 处咪唑环的振动吸收峰变弱,这可能是因为机械化学法制备的材料中咪唑配体缺失,导致咪唑浓度降低吸收峰变弱。由图 2(b)看出:在 295、1 142、1 457、2 929 和 3 136 cm^{-1} 处出现了 ZIF-8 的 N—Zn、C—N、C=N、C=C、—CH₃ 和 C—H 特征吸收峰^[25],进一步证明常温甲醇溶剂法和机械化学法均成功合成了 ZIF-8。

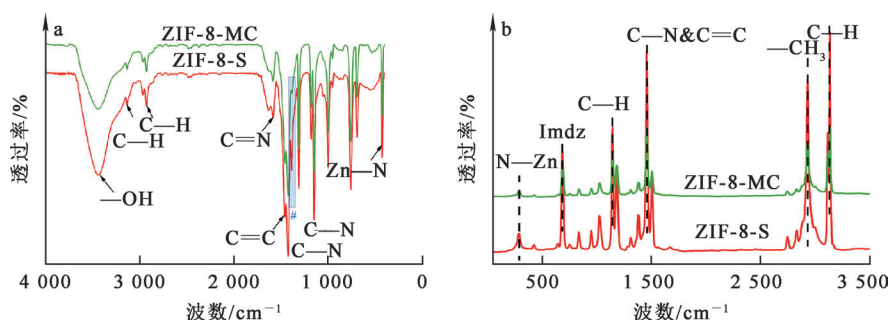


图 2 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的 FT-IR 谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 2 FT-IR spectra (a) and Raman spectra (b) of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

2.1.3 荧光及紫外可见漫反射光谱分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的荧光光谱分析结果如图 3 所示。可以看出,ZIF-8-MC 荧光发射峰的位置较 ZIF-8-S 向长波发生了明显偏移,且在较大波长范围内荧光发射能力较强,这可能是由 ZIF-8-MC 颗粒内部较多缺陷,以及存在微量氢氧化锌引起的^[26]。ZIF-8-MC 较多的缺陷,既暴露了更多的活性位点,又加快了体系的电荷转移,这将有助于对铈酰离子的吸附。

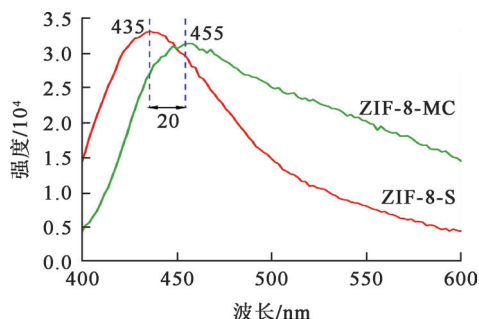


图 3 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的紫外可见光谱结果如图 4 所示。可以看出:溶液法合成的 ZIF-8-S

在可见光区间无吸收,而机械化学法制备的 ZIF-8-MC 却出现了少量的可见光吸收,并在 250~400 nm 出现了明显的吸收,可能是由 ZIF-8-MC 中存在大量缺陷及微量氢氧化锌引起的^[27],这与荧光发射光谱和 XRD 图谱结果一致。另外,图 4(b)插图中进一步分析了材料的带隙特征,ZIF-8-MC 的带隙较 ZIF-8-S 略微减小,这将有助于增强 ZIF-8-MC 对光的吸收^[28-29],但带隙仍较大,仅在较强紫外光照射下具有光催化能力。

2.1.4 形貌及能谱分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的 SEM 和 TEM 分析结果如图 5、6 所示。溶液法制备的 ZIF-8-S 颗粒较小,呈菱形十二面体结构(图 5(a)),平均粒径仅为 80 nm(图 5(b))。机械化学法制备的 ZIF-8-MC 多数也呈菱形十二面体形貌,但粒径较大(图 5(c)),从粒径分布曲线中进一步计算得出平均粒径为 120 nm(图 5(d))。ZIF-8-MC 颗粒尺寸更大,可能与制备过程中较大的机械外力促进颗粒生长有关,而更大的颗粒将有助于提升其在水溶液中的稳定性,增加循环使用可行性^[19],这与 XRD 结果相吻合。

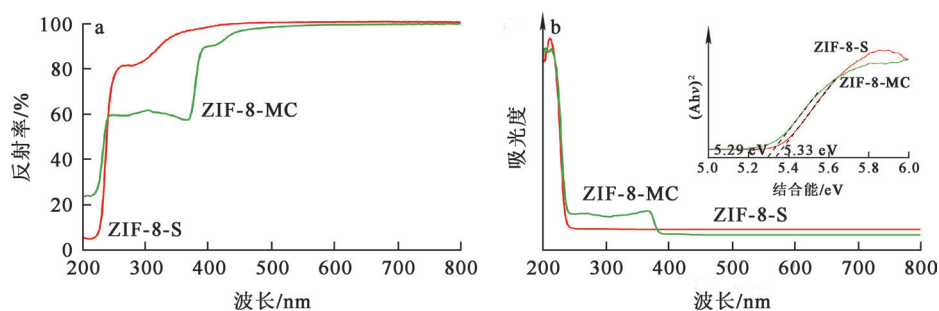


图 4 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的紫外-可见漫反射光谱(a)和吸收谱(b)

Fig. 4 UV-visible diffuse reflectance spectra (a) and absorption spectra (b) of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

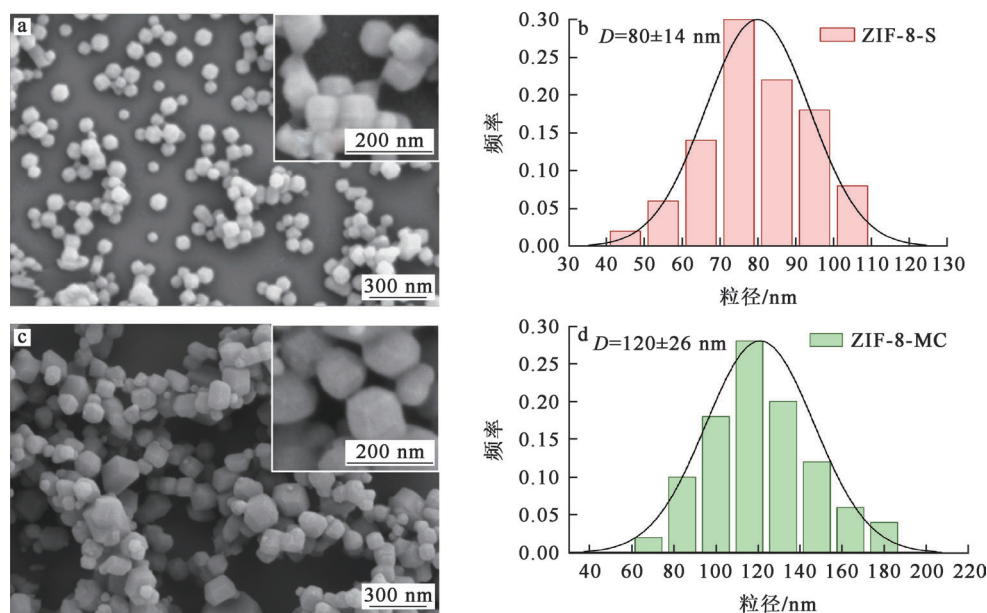


图 5 ZIF-8-S(a)和 ZIF-8-MC(c)的 SEM 图像及 ZIF-8(b)和 ZIF-8-MC(d)的粒径分布

Fig. 5 SEM images of ZIF-8-S (a) and ZIF-8-MC (c) and particle size distribution of ZIF-8 (b) and ZIF-8-MC (d)

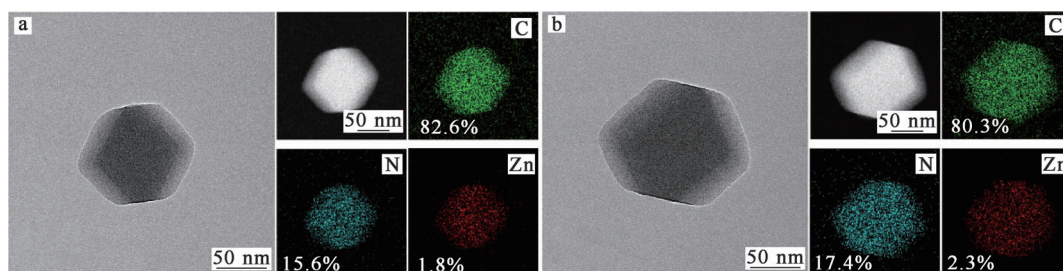


图 6 ZIF-8-S(a)和 ZIF-8-MC(b)的 TEM 图片及相应的元素面扫能谱

Fig. 6 TEM images and elements mapping of ZIF-8-S (a) and ZIF-8-MC (b)

由图 6 的 TEM 结果看出:ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 均呈菱形十二面体形貌^[30],但机械化学法制备的 ZIF-8-MC 材料颗粒尺寸更大。由图 6 的元素面扫能谱看出:与溶液法合成的 ZIF-8-S 相同,在机械法化学法制备的 ZIF-8-MC 也能观察到 C、N 和 Zn 三种元素,但根据能谱面扫描结果,

ZIF-8-MC 颗粒中 N 原子与 Zn 原子的物质的量比为 7.58,低于 ZIF-8-S(8.67),这表明机械化学法制备的材料中存在未反应或不饱和配位的金属中心(Zn^{2+}),这种不饱和配位结构对吸附过程具有一定优势,这与 XRD、FT-IR、紫外光谱和荧光光谱分析结果一致。

2.1.5 表面元素分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的 XPS 全扫描谱及精细谱分析结果如图 7、8 所示。由图 7 看出:所有材料均含有 C、N、O 和 Zn 四种元素。由图 8 看出:ZIF-8-MC 和 ZIF-8-S 中同样有 C—N、C=C 和 C- sp^3 结构存在^[31];ZIF-8-MC 中 C—N 的 XPS 峰向高结合能方向移动,这可能是由于配体缺失,导致 C—N 键上的电子云密度减小,从而发生了 XPS 特征峰偏移,进一步说明材料存在缺陷。

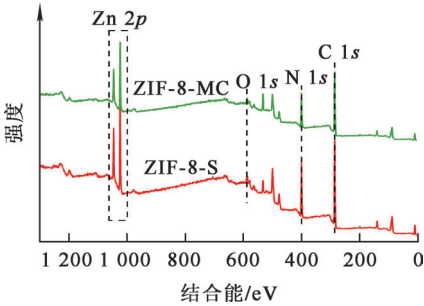


图 7 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的 XPS 全扫描谱

Fig. 7 XPS survey spectra of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

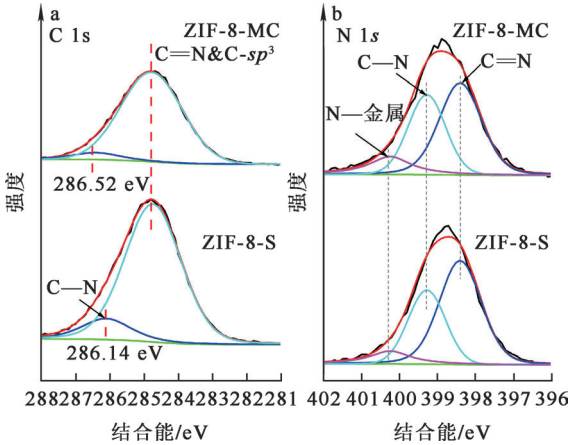


图 8 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 中 C 1s(a)和 N 1s(b)的 XPS 精细谱

Fig. 8 High-resolution XPS spectra of C 1s (a) and N 1s (b) in ZIF-8-S and ZIF-8-MC

2.1.6 孔结构及比表面积分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 9 所示。

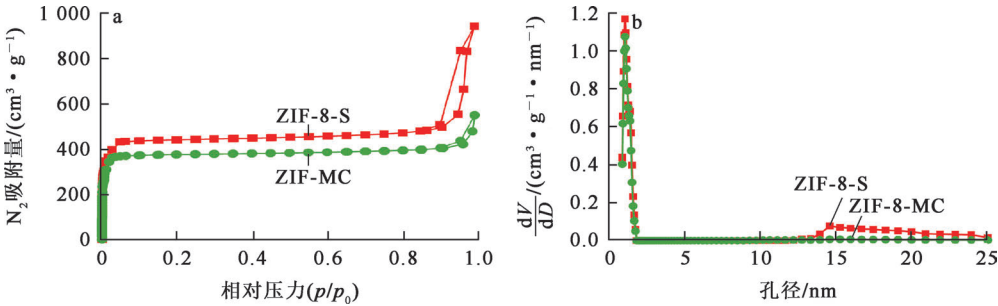


图 9 氮气吸-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b)

由图 9(a)看出:机械化学法与溶液法合成的材料均有相同的吸附类型,为 IUPAC 分类标准中的 I 型等温线,具有微孔结构^[25,31];另外,在相对压力接近 1.0 时出现滞后环,表明材料中还存在介孔结构。由图 9(b)看出:机械化学法制备的材料与溶剂法相似,仍以小于 2 nm 的微孔结构为主;但其在 12~25 nm 之间存在少量的介孔结构。这种介孔结构可能源自颗粒的堆积间隙^[32],此外,由于 ZIF-8-S 粒径较小且颗粒团聚严重,产生了更多的颗粒间介孔。该材料更小的颗粒尺寸也在 SEM 和 TEM 图像中得到了证实。

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的比表面积和孔隙数据见表 1。可以看出:机械化学法制备的材料比表面积

小于溶剂法,这可能是由于制备过程中部分孔道被残存的氢氧化锌侵占所致;但 ZIF-8-MC 的比表面积仍可达 1 642 m²/g,且孔道残存锌化合物上的羟基可与咪唑基团协同作用增加活性位点数量,并提高对铈酰离子的螯合能力,因此有利于吸附性能提升^[4]。

表 1 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的孔隙数据

Table 1 Pore data of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

材料	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
ZIF-8-S	1 838	1.47	3.19
ZIF-8-MC	1 642	0.85	2.07

2.1.7 热重分析

ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的热重曲线和热分解速率曲线如图 10 所示。由图 10(a) 看出: ZIF-8-MC 在 215 °C 附近开始出现热分解, 而此分解温度正对应纳米氢氧化锌的热分解温度^[33], 说明 ZIF-8-MC 中存

在氢氧化锌, 此外, 根据 215 °C 热损失的质量及最终剩余质量可推测 ZIF-8-MC 含有约 1.5% (质量分数) 的氢氧化锌。由图 10(b) 看出: 机械化学法制备的 ZIF-8-MC 的热分解温度低于溶剂法制备的 ZIF-8-S, 可能是因为缺陷的存在加速了 ZIF-8-S 框架的分解。

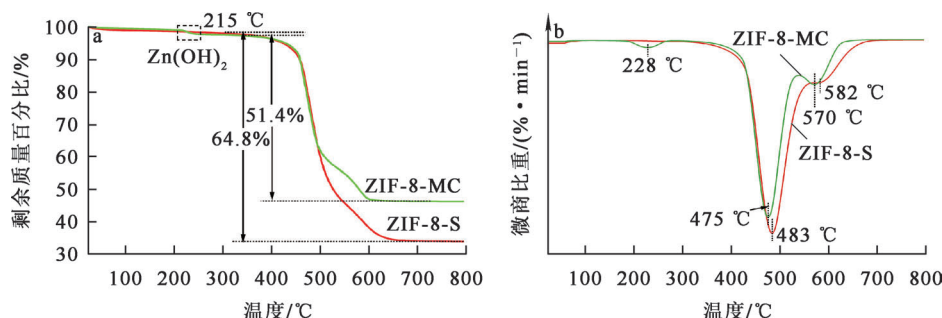


图 10 ZIF-8-S 和 ZIF-8-MC 的热重曲线(a)和热分解速率曲线(b)

Fig. 10 Curves of TG (a) and DTG (b) of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

2.1.8 接触角及 Zeta 电位分析

材料的表面电位和亲水性对溶液中铈酰离子的吸附具有重要的影响, ZIF-8-S、ZIF-8-MC 在水中 ($\text{pH} \approx 4$) 的接触角及 Zeta 电位结果如图 11 所示。可以看出: 所有材料均具有正的表面电位, 其中 ZIF-8-MC 因在制备过程中表面配体的缺失, 使 Zn^{2+} 暴露, 从而导致表面正电位更大 (21.6 mV), 这更有利于颗粒的分散^[34], 暴露更多吸附位点; ZIF-8-MC 颗粒由于含微量的氢氧化锌导致其水接触角为 80°, 亲水性更好, ZIF-8-MC 表面含氧官能团更多, 增加了其在水中的分散, 从而有利于铈酰离子的整合吸附^[4]。

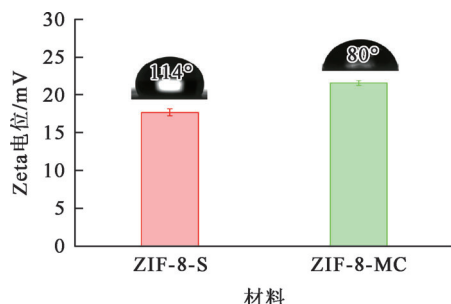


图 11 ZIF-8-S、ZIF-8-MC 的水接触角及 Zeta 电位

Fig. 11 Water contact angle and Zeta potential of ZIF-8-S and ZIF-8-MC

2.2 铈吸附性能分析

2.2.1 不同材料及 pH 对铈吸附性能的影响

为验证机械化学法制备的 ZIF-8-MC 对溶液中铈的吸附效果, 以溶剂法制备的 ZIF-8-S 和暴

露(100)晶面的 ZIF-8-100(立方型 ZIF-8)作为对照, 考察不同材料对铈的去除率、吸附容量及 pH 对铈吸附的影响, 结果如图 12(a)、(b) 所示。可以看出, 快速机械化学法制备的 ZIF-8-MC 对铈去除率最高, 可达 99.99% 以上(图 12(a)), 且在模拟溶液中对铈的吸附容量达 320 mg/g(图 12(b)), 这可能与 ZIF-8-MC 的亲水性、较多的缺陷及活性位点有关, 意味着快速机械化学法制备的材料可用于含铈溶液的高效快速吸附。

此外, 考察了不同 pH 条件下 ZIF-8-MC 的铈吸附性能, 结果如图 12(c) 所示。可以看出: 随 pH 升高, 吸附容量先增加后减小, 在 $\text{pH}=4$ 时最大, 这与文献报道结果一致^[3]; 随 pH 升高 ZIF-8-MC 颗粒表面的正电位逐渐减小, 其对铈酰离子的吸附性能逐渐增强, 但 pH 继续升高, 铈酰整合离子数量增加, 导致活性位点(咪唑和羟基)对铈酰离子的配位能力降低, 从而吸附性能下降。

2.2.2 吸附动力学分析

为探究机械化学法制备的 ZIF-8-MC 对铈的吸附行为, 对初始质量浓度为 55 mg/L 的含铈模拟溶液中吸附不同时间 (0~150 min), 结果如图 13(a) 所示。可以看出: ZIF-8-MC 对铈的吸附速率在 10 min 内非常快, 随后在 20 min 左右达到吸附平衡, 吸附容量稳定在 250 mg/g。为进一步研究吸附速率, 获得吸附过程更多信息, 分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对试验数据进行拟

合^[35],拟合结果如图 13(b)、(c)所示。公式如下:

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 、 q_t —吸附平衡时、吸附 t 时间时的吸附容量,mg/g; k_1 —准一级动力学反应速率常数,min⁻¹;

k_2 —准二级动力学反应速率常数,g/(mg·min)。

由图 13(b)、(c)看出:ZIF-8-MC 的吸附过程更符合准二级动力学,相关系数 R^2 为 0.997 7,明显大于准一级动力学,这与文献报道相吻合,即化学吸附是吸附速率的控制步骤^[3]。根据拟合结果计算得到平衡吸附容量为 244 mg/g,吸附速率常数为 7.6×10^{-3} g/(mg·min)。

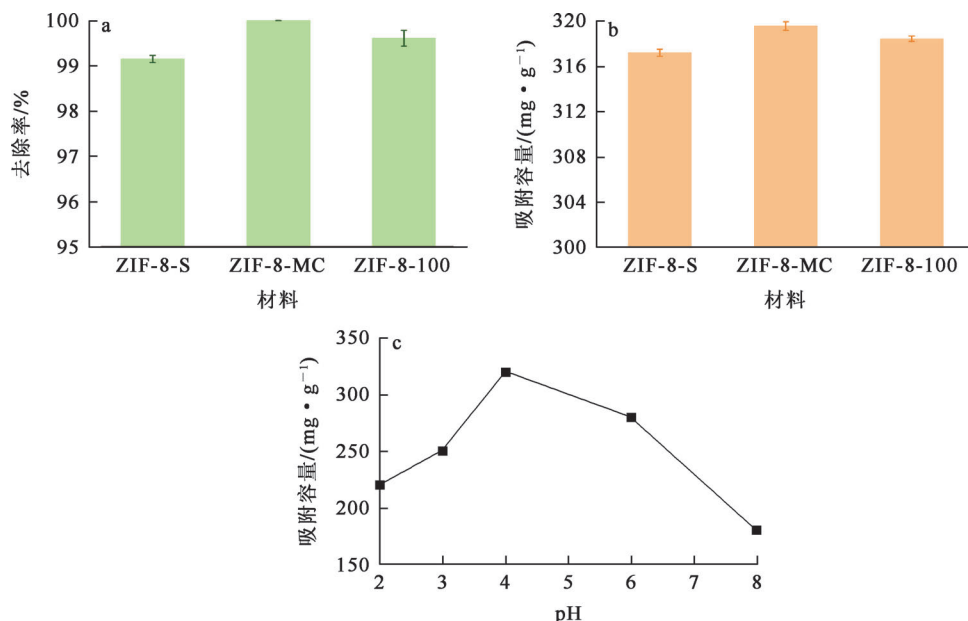


图 12 不同材料的铀去除率(a)、吸附容量(b)及 pH(c)对铀吸附的影响

Fig. 12 Uranium removal rate (a), adsorption capacity (b) of different materials and influence of pH (c) on uranium adsorption

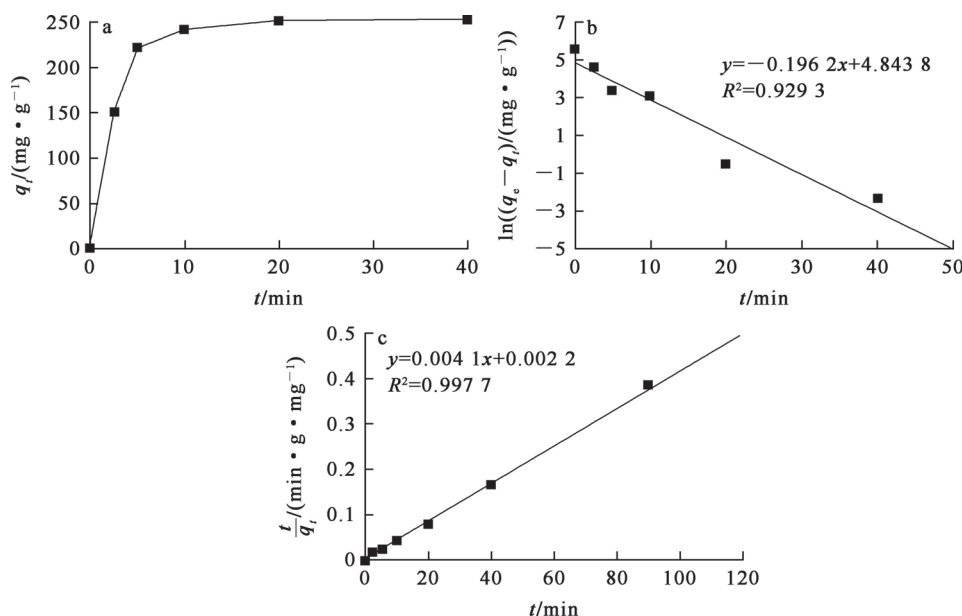


图 13 不同时间下 ZIF-8-MC 对铀的吸附容量(a),准一级动力学(b)和准二级动力学(c)拟合曲线

Fig. 13 Adsorption capacity of ZIF-8-MC for uranium at different times (a), fitting curves of pseudo-first kinetics (b) and pseudo-second kinetics (c)

2.2.3 吸附等温线分析

为探究 ZIF-8-MC 在不同铀初始质量浓度下的吸附容量与机制,在 pH=4、温度 35 ℃、吸附时间 3 h 条件下绘制吸附等温曲线,结果如图 14(a)所示。可以看出:ZIF-8-MC 对铀的平衡吸附容量(q_e)随铀浓度增加而快速增加,并在高浓度区间逐渐趋于饱和。为量化最大吸附容量,深入理解吸附机制,并进一步研究吸附过程,采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行非线性回归拟合^[35-36],拟合结果如图 14(b)、(c)所示。公式如下:

Langmuir 模型方程:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (5)$$

Freundlich 模型方程:

$$q_e = k_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_e 、 q_m —特定浓度下平衡吸附容量、最大吸附容量,mg/g; ρ_e —吸附平衡时溶液中铀质量浓度,

mg/L; k_L —Langmuir 等温吸附模型平衡常数, L/mg; k_F —Freundlich 等温吸附模型平衡常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —吸附强度。

由图 14(b)、(c)看出:Langmuir 模型能更好地描述 ZIF-8-MC 对铀的吸附过程,其相关系数($R^2=0.9959$)显著高于 Freundlich 模型($R^2=0.9547$)。根据 Langmuir 模型计算得出,ZIF-8-MC 对铀的最大吸附容量(q_m)高达 476 mg/g,且 k_L 为 0.013 L/mg。该结果与准二级动力学模型的拟合结论相吻合,表明 ZIF-8-MC 对铀的吸附更符合单层化学吸附机制。这源于 ZIF-8-MC 表面存在大量均匀的活性位点(如咪唑氮原子、暴露的 Zn^{2+} 及微量 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 提供的羟基),这些位点可与铀酰离子(UO_2^{2+})发生强烈的特异性配位作用,从而在材料表面形成单分子层覆盖,使得 Langmuir 模型具有高度的适用性,较大的 k_L 也进一步证实吸附质与吸附剂之间存在着较强的亲和力和。

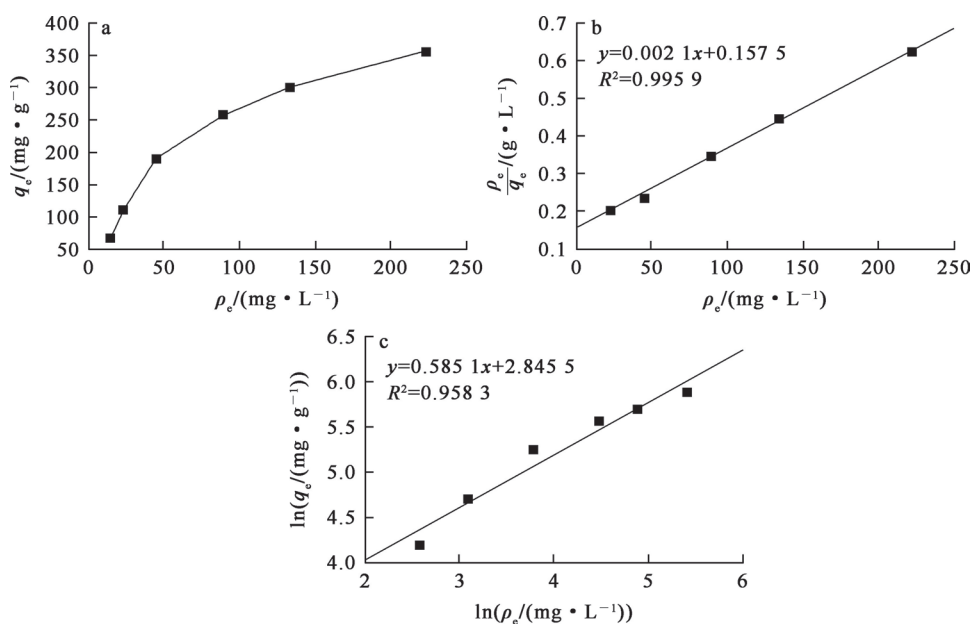


图 14 ZIF-8-MC 对铀的吸附等温线(a),Langmuir 模型(b)和 Freundlich 模型(c)拟合曲线

Fig. 14 Adsorption isotherm of uranium by ZIF-8-MC (a) and fitting curves of Langmuir model (b) and Freundlich model (c)

2.2.4 离子选择性及循环稳定性

在实际含铀废水中,通常存在多种共存离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等),会与铀酰离子(UO_2^{2+})竞争吸附位点^[37],吸附剂对 U(VI)的选择性是其实际应用的关键性能指标。因此,通过配制含多种竞争离子的含铀模拟废水,系统评估了 ZIF-8-MC 的离子选择性,结果如图 15(a)所示。可以

看出:在多种金属离子的竞争环境中,ZIF-8-MC 对铀酰离子仍能达到最高的吸附容量(275 mg/g),虽略低于单体系下的 320 mg/g,但显著高于对其他任何竞争离子的吸附容量(如对 Na^+ 的吸附容量仅为 2.5 mg/g)。这一结果直观证明了 ZIF-8-MC 对 U(VI)具有优异的选择性。为量化选择性指标,对分配系数(K_d)和选择性系数(SF)进行计算(表 2)。

在存在竞争离子情况下,ZIF-8-MC 对U(VI)的分配系数 K_d (U)仍高达 13 750 mL/g,而对其他离子的 K_d 则低 1~3 个数量级。基于选择性系数SF(U/M)计算结果,铀对不同金属离子的 SF 值均远大于 1,表明 ZIF-8-MC 对 UO_2^{2+} 的亲合力远强于其他常见阳离子。ZIF-8-MC 展现出的超高选择性可能主要源于其独特的化学结构与表面特性, UO_2^{2+} 与 ZIF-8-MC 骨架中的咪唑氮原子及羟基可形成强烈的配位作用,这种配位作用强度远高于其他金属离子与吸附剂之间的非特异性静电吸引^[38]。

吸附剂的循环使用性能直接关系到其经济性和环境友好性。为此,进行 5 次连续的“吸附-解吸”循环试验,评估 ZIF-8-MC 的稳定性,结果如图 15(b)所示。可以看出:ZIF-8-MC 在首次循环

中对 U(VI)的去除率接近 100%,经过 5 次循环后,去除率仍可达 70%以上。这表明该材料具有一定的可再生性,但性能存在可察觉的衰减,可能因为部分 UO_2^{2+} 与材料表面的特定位点(如缺陷处的配位不饱和金属中心)形成了极其牢固的配合物,难以在常规解吸条件下完全脱附,导致这些位点在后续循环中失效。尽管存在衰减,ZIF-8-MC 仍能保持较好的稳定性。

此外,根据最大吸附容量(476 mg/g)、材料理论成本(机械化学法68.8 元/kg,溶液法118 元/kg)及合成时效(机械化学法 1.5 h,溶剂法 24 h),对两种方法处理每克铀的理论成本进行了综合计算,结果显示机械化学法合成的 ZIF-8 用于处理同样的含铀废水,成本仅为溶剂法的 3.5%。

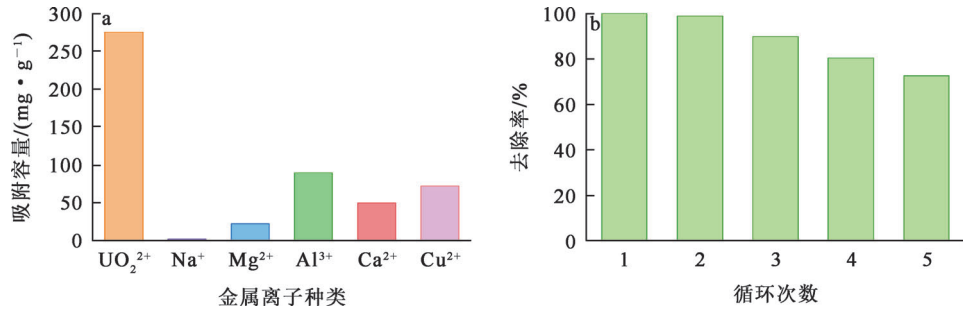


图 15 ZIF-8-MC 对不同金属离子的吸附容量(a)及吸附-解吸循环试验结果(b)

Fig. 15 Adsorption capacities of ZIF-8-MC for different metal ions (a) and adsorption-desorption cycling test results (b)

表 2 ZIF-8-MC 在铀模拟溶液中的吸附容量、分配系数及选择性系数
Table 2 Adsorption capacity,distribution coefficient, and selectivity coefficient of ZIF-8-MC in uranium-spiked simulated solution

金属离子种类	吸附容量/ (mg · g ⁻¹)	K_d / (mL · g ⁻¹)	SF(U/M) ^③
UO_2^{2+} ^①	320	160 000	—
UO_2^{2+} ^②	275	13 750	—
Na ⁺	2.50	19.38	709.50
Mg ²⁺	22.50	185.95	73.94
Al ³⁺	90	957.45	14.36
Ca ²⁺	50	454.55	30.25
Cu ²⁺	72.50	717.82	19.16

注:①代表单组分含铀模拟溶液;②代表含多种杂离子铀模拟溶液;③代表铀与特定金属离子的选择性系数。

2.3 吸附机制分析

为揭示 ZIF-8-MC 对铀的吸附机制,对负载

铀的 ZIF-8-MC 进行 XPS 分析,结果如图 16 所示。可以看出:负载铀的 ZIF-8-MC 表面出现了 $U 4f_{5/2}$ (392.1 eV)和 $U 4f_{7/2}$ (381.3 eV)强双峰,表明 U 成功地吸附在 ZIF-8-MC 表面^[38]。

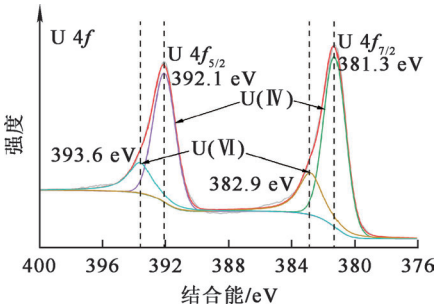


图 16 吸附后 ZIF-8-MC 表面 U 4f 的 XPS 精细谱

Fig. 16 High-resolution XPS spectra of U 4f on surface of ZIF-8-MC after adsorption

吸附前、后 ZIF-8-MC 表面 N 1s 和 O 1s 的 XPS 精细谱分析结果如图 17 所示。由图 17(a) 看出:吸附后的 O 1s 精细谱中出现了 U—O 和 U—OH 特征峰^[3],表明 ZIF-8-MC 表面吸附了大量铀元素,且 U 化合物的出现增强了对羟基和水的吸附,导致吸附后 O 的 XPS 峰明显增强。由图 17(b)看出:由于 U 和咪唑配体之间的配位作用导致 400.25 eV 处氮-金属特征峰明显增强,且由于 U 吸电子能力更强,N 的电子云密度降低,结合能从 398.89 eV 向更高结合能方向移动(移至 399.12 eV),从而导致 C—N 键数量增加,C=N 数量减少^[3,38]。

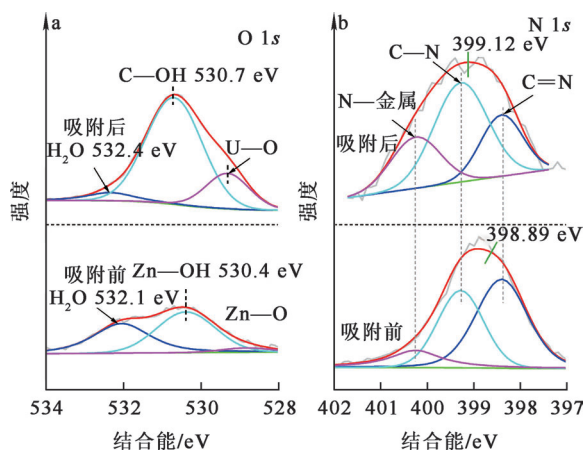


图 17 吸附前、后 ZIF-8-MC 表面 O 1s(a)和 N 1s(b)的 XPS 精细谱

Fig. 17 High-resolution XPS spectra of O 1s (a) and N 1s (b) on surface of ZIF-8-MC before and after adsorption

此外,对吸附后 ZIF-8-MC 进行了 TEM 分析,结果如图 18 所示。可以看出:吸附后的 ZIF-8-MC 基本保持了菱形十二面体形貌,说明材料在吸附过程中框架结构主体稳定,这为其循环使用提供了基础。但部分颗粒表面呈不规则形状,这可能与强解吸剂导致的局部结构损伤有关,这也解释了循环试验中性能的缓慢衰减。

基于以上分析,ZIF-8-MC 对 UO_2^{2+} 的高效吸附是物理结构与化学性质协同作用的结果,吸附机制示意如图 19 所示。可以看出:首先,ZIF-8-MC 高比表面积和孔结构为 UO_2^{2+} 提供了丰富的扩散通道和接触界面,从而促进了铀酰离子的迁移;在此基础上,含有大量的表面羟基与 ZIF-8 骨架固有的咪唑氮($-\text{N}=\text{}$)构成了双功能协同吸附位点,能与 UO_2^{2+} 形成稳定的多元环状螯合结

构,这种特异性亲和力远超 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等常见离子与吸附剂之间可能存在的静电作用,从而实现了高效吸附及优异的选择性。因此,其整体吸附机制是 UO_2^{2+} 在材料表面富集后,与表面的羟基和咪唑氮发生了强烈的配合作用(形成 U—O 键和 U—N 键),从而实现铀的高效、选择性去除。

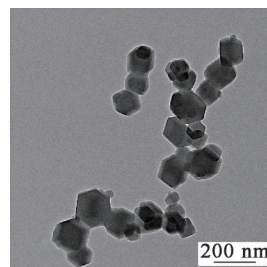


图 18 吸附后 ZIF-8-MC 的 TEM 分析结果

Fig. 18 TEM image of ZIF-8-MC after adsorption

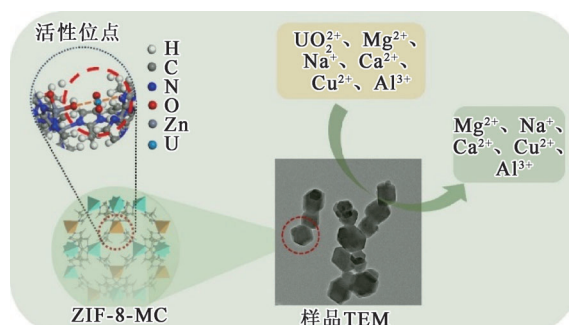


图 19 ZIF-8-MC 表面吸附机制示意

Fig. 19 Schematic diagram of surface adsorption mechanism of ZIF-8-MC

3 结论

研究采用绿色、快速的机械化学法成功合成了结晶性良好、具有菱形十二面体形貌的 ZIF-8 材料(ZIF-8-MC)。该材料具有优异的铀吸附性能,与常用的溶剂法相比,可避免大量有机溶剂的使用,合成效率提升 16 倍,展现出显著的成本优势。吸附试验表明,ZIF-8-MC 对铀的去除率超过 99.99%,最大吸附容量为 476 mg/g,吸附过程在 20 min 内即可达到平衡,符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,吸附机制是以化学吸附为主的单层吸附。在多离子共存的复杂含铀模拟废水中,ZIF-8-MC 对 U(VI) 仍能保持高吸附容量和选择性系数。经过 5 次吸附-解吸循

环后,铀去除率仍能保持在 70% 以上,具有良好的可再生性。吸附机制分析结果表明,ZIF-8-MC 对铀的高效吸附归因于其丰富的吸附位点和传质通道、亲水性,以及羟基和咪唑基团与铀酰离子的强协同配位作用。机械化学法为 ZIF-8 的绿色、高效合成提供了可行路径,在含铀废水处理中具有广阔应用前景。

参考文献:

- [1] BIRD G A. Uranium in the environment: behavior and toxicity[M]//MEYERS R A. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, New York: Springer New York, 2012:11220-11262.
- [2] 石英楠,王丝雨,周仲魁,等. 新型氧化-淋洗体系对某矿区真实铀污染土壤的修复性能研究[J]. 湿法冶金, 2025, 44(4):534-545.
SHI Yingnan, WANG Siyu, ZHOU Zhongkui, et al. Remediation performance of a new oxidative-washing agent for real uranium-contaminated soil in a certain mining area[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(4):534-545.
- [3] ZHOU X, WANG X, SUN S, et al. Synthesis of copper-doped ZIF-8 for enhanced uranium(VI) adsorption: performance and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 378:134705.
- [4] 任婉宁,冯鑫鑫,韩泓炜,等. 多氨基协效的偕胺肟基吸附材料制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(2):30-44.
REN Wanning, FENG Xinxin, HAN Hongwei, et al. Preparation of amidoxime-based adsorption materials with a multi-amino synergistic effect and their uranium adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(2):30-44.
- [5] JING H P, WANG C C, ZHANG Y W, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8[J]. RSC Advances, 2014, 4(97):54454-54462.
- [6] LI J, WANG X X, ZHAO G X, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(7):2322-2356.
- [7] MAO H B, CHEN Y T, ZHANG W, et al. Self-assembling ZIF-8 on electronegative Galdieria sulphuraria for uranium(VI) adsorption performance study[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 381:135639.
- [8] CUI S C, DENG Z Q, HUANG Y F, et al. High-performance ZIF-8 membranes: preparation and their uranium adsorption performance[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(5):24-37.
- [9] ZENG Y Y, LIU S, XU J C, et al. ZIF-8 in-situ growth on amidoximerized polyacrylonitrile beads for uranium sequestration in wastewater and seawater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):106490.
- [10] CRAVILLON J, NAYUK R, SPRINGER S, et al. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(8):2130-2141.
- [11] MIAO Y R, SUSLICK K S. Mechanochemical reactions of metal-organic frameworks[J]. Advances in Inorganic Chemistry, 2018, 71:403-434.
- [12] LI X C, ZHANG Z H, XIAO W M, et al. Mechanochemistry-assisted encapsulation of metal nanoparticles in MOF matrices via a sacrificial strategy[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2019, 7(24):14504-14509.
- [13] STOLAR T, UŽAREVIĆ K. Mechanochemistry: an efficient and versatile toolbox for synthesis, transformation, and functionalization of porous metal-organic frameworks[J]. Cryst Eng Comm, 2020, 22(27):4511-4525.
- [14] 陈丹丹,衣晓虹,王崇臣,等. 机械化学法制备金属-有机骨架及其复合物研究进展[J]. 无机化学学报, 2020, 36(10):17.
CHEN Dandan, YI Xiaohong, WANG Chongchen, et al. Preparation of metal-organic frameworks and their composites using mechanochemical methods[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(10):17.
- [15] ZHANG H F, ZHAO M, LIN Y S. Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 279:201-210.
- [16] XIE Z X, LIANG S, CAI X C, et al. O₂-Cu/ZIF-8@Ce₆/ZIF-8@F127 composite as a tumor microenvironment-responsive nanoplatform with enhanced photo-/chemodynamic antitumor efficacy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35):31671-31680.
- [17] NAGARJUN N, DHAKSHINAMOORTHY A. A Cu-doped ZIF-8 metal organic framework as a heterogeneous solid catalyst for aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(47):18702-18712.
- [18] SIRELKHATIM A, MAHMUD S, SEENI A, et al. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(3):219-242.
- [19] 田龙,豆维新,杨玮婷,等. 不同尺寸 ZIF-8 对 U(VI) 的吸附性能[J]. 应用化学, 2021, 38(1):84-91.
TIAN Long, DOU Weixin, YANG Weiting, et al. Size effect of ZIF-8 on the adsorption of uranium[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(1):84-91.
- [20] KUMAR A, SHARMA A, CHEN Y, et al. Copper@ZIF-8 core-shell nanowires for reusable antimicrobial face masks[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(10):2008054.
- [21] WANG W W, PAN X T, YANG H L, et al. Bioactive met-

- al-organic frameworks with specific metal-nitrogen (M-N) active sites for efficient sonodynamic tumor therapy[J]. ACS Nano, 2021, 15(12): 20003-20012.
- [22] WANG X Z, WANG H, ZHANG J K, et al. Peroxidase-like active Cu-ZIF-8 with rich copper(Ⅱ)-nitrogen sites for excellent antibacterial performances toward drug-resistant bacteria [J]. Nano Research, 2024, 17 (8): 7427-7435.
- [23] 莫传群, 胡康泽, 刘玮玮. ZIF-8/PI 复合材料的制备及其耐腐蚀性[J]. 化工新型材料, 2025, 53(增刊 2): 220-222.
- MO Chuanqun, HU Kangze, LIU Weiwei. Preparation and corrosion resistance of ZIF-8/PI composite material[J]. New Chemical Materials, 2025, 53(Sup. 2): 220-222.
- [24] 花敬贤, 罗宇荣, 顾亚伟, 等. 超薄取向 ZIF-8 膜的制备及乙烯/乙烷高效分离 [J]. 化工学报, 2025, 76 (5): 2209-2218.
- HUA Jingxian, LUO Yurong, GU Yawei, et al. Preparation of ultra-thin oriented ZIF-8 membrane for efficient ethylene/ethane separation[J]. CIESC Journal, 2025, 76 (5): 2209-2218.
- [25] KUMARI G, JAYARAMULU K, MAJI T K, et al. Temperature induced structural transformations and gas adsorption in the zeolitic imidazolate framework ZIF-8: a Raman study[J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2013, 117(43): 11006-11012.
- [26] WANG A Q, ZHANG L, RAHIMI M G, et al. Defect engineering of ZnO for electron transfer in O₃ catalytic decomposition[J]. Applied Catalysis: B, 2020, 277: 119223.
- [27] LI J, LIU X M, TAN L, et al. Light-activated rapid disinfection by accelerated charge transfer in red phosphorus/ZnO heterointerface [J]. Small Methods, 2019, 3 (3): 1900048.
- [28] LI P, LI J Z, FENG X, et al. Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning [J]. Nature Communications, 2019, 10 (1): 2177-2186.
- [29] LI Y B, LU W, HUANG Q, et al. Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells[J]. Nano-medicine, 2010, 5(8): 1161-1171.
- [30] 柳静献, 王滨, 朱冕, 等. PVDF/[Bmim][PF₆]/ZIF-8 混合基质膜的制备及 CO₂ 分离性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2025, 46(6): 113-121.
- LIU Jingxian, WANG Bin, ZHU Mian, et al. Preparation and CO₂ separation properties of PVDF/[Bmim][PF₆]/ZIF-8 mixed matrix membranes[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2025, 46(6): 113-121.
- [31] WANG T Q, WANG Y F, SUN M Z, et al. Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. Chemical Science, 2020, 11(26): 6670-6681.
- [32] WANG X Z, WANG H, CHENG J F, et al. Initiative ROS generation of Cu-doped ZIF-8 for excellent antibacterial performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143201.
- [33] 马茹燕, 高元峰, 庞先勇, 等. 纳米氢氧化锌的制备及相变研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2011, 31(3): 285-288.
- MA Ruyan, GAO Yuanfeng, PANG Xianyong. The preparation of nanometer zinc hydroxide and the phase transition research[J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2011, 31(3): 285-288.
- [34] WANG X Z, WANG H, ZHANG J K, ET AL. Mechanism and different roles of metal-N sites on ZIF-8 for efficient antibacterial[J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 156: 68-78.
- [35] HUANG Y L, WANG Q L, XIN Q, et al. Enhancement mechanism of chitosan/tannic acid curing and functional group modification on uranium adsorption in five types of wastewater by Cu-MOF[J]. Journal of Hazardous materials, 2025, 492: 138185.
- [36] 杨吴馨晨, 王笑泽, 勾阳飞, 等. 咪唑基功能树脂的制备及其对酸性溶液中铀的吸附性能[J]. 湿法冶金, 2025, 44 (3): 379-387.
- YANG Wuxinchen, WANG Xiaozhe, GOU Yangfei, et al. Preparation of imidazole-based functional resin and its adsorption properties for uranium in acidic solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(3): 379-387.
- [37] AHMED A S A, HAGGAG E S A, CHEIRA M F, et al. Rapid synthesis of phosphomolybdic acid encapsulated ZIF-8 for efficient uranium(VI) capture from alkaline solution[J]. RSC Advances, 2025, 15(43): 36365-36379.
- [38] HU E M, CHEN Q, GAO Q, et al. Cyano-functionalized graphitic carbon nitride with adsorption and photoreduction isosite achieving efficient uranium extraction from seawater[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34 (19). DOI: 10.1002/adfm.202312215.

Preparation of ZIF-8 by Mechanical Chemistry and Its Adsorption Performance for Uranium

WANG Xiaoze, YANG Wuxinchen, GOU Yangfei, CHANG Hua, LI Qizhou, CHEN Shusen

(*Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC,
Beijing 101149, China*)

Abstract: Zinc zeolite imidazole framework material (ZIF-8) is suitable for uranium adsorption due to its high specific surface area and abundant active sites. Aiming at the problems of long time and large consumption of organic solvents in the synthesis of ZIF-8 by traditional solvent method, ZIF-8 was rapidly synthesized by green and efficient mechanochemical method using zinc hydroxide and 2-methylimidazole as raw materials and used for uranium adsorption. The results show that the ZIF-8 prepared by mechanochemical method has good crystallinity, rhombic dodecahedron morphology, specific surface area of $1\,642\text{ m}^2/\text{g}$, and rich surface defects and active sites on the surface. Under suitable conditions, the removal rate of uranium by ZIF-8 is more than 99.99%, the maximum adsorption capacity is 476 mg/g , and the adsorption can reach equilibrium within 20 min. The process is a single-layer chemical adsorption mechanism. The cost analysis results show that the synthesis efficiency of mechanochemical method is 16 times higher than that of traditional solvent method, and former's theoretical material cost per gram of uranium is only 3.5% of that of the latter. The mechanism analysis results show that the high specific surface area of the material and the synergistic effect of hydroxyl groups and imidazole nitrogen atoms are the key to the efficient adsorption of U(VI) . ZIF-8 prepared by rapid mechanochemical method has good performance and has certain application potential in the field of uranium adsorption.

Key words: ZIF-8; mechanochemical method; uranium; adsorption; adsorption kinetics; adsorption performance; mechanism