

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.001

P(AM-co-AA)复合水凝胶的制备和铀吸附性能

白震媛¹, 张家伟¹, 杨佩佩², 孙红玲², 陆波², 李松伟², 刘春太²

(1.北京机械设备研究所,北京 100000; 2.郑州大学橡塑模具国家工程研究中心,郑州 450001)

摘要:聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶因含有丰富的酰胺基而广泛用于水溶液中铀元素的提取,但因其较低的力学性能和吸附量而受到限制。因此通过引入氧化石墨烯(GO)和新霉素修饰的金属有机框架(Ner-MOF-808)来增强PAM的吸附性能和抗菌能力,进一步扩展其应用范围。首先,将新霉素修饰到MOF-808上制备Ner-MOF-808以提升水凝胶的抗菌能力,最后采用共价交联和原位生长技术将聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)[P(AM-co-AA)]和Ner-MOF-808与GO进行交联和配位构建了高力学性能、高吸附性能的抗菌型P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808水凝胶。对水凝胶P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的结构、形貌进行表征,并测试了其力学性能和铀吸附性能,同时对铀吸附机理进行了探究。结果表明,P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808水凝胶对铀的吸附容量达到了196 mg/g。P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的吸附动力学符合准二级动力学模型,吸附热力学符合Langmuir模型。以上结果表明,GO和Ner-MOF-808的加入,不仅提升了水凝胶PAM的力学性能和铀吸附性能,也提高了PAM的离子选择性吸附能力。

关键词:聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸);氧化石墨烯;MOF-808;吸附;抗菌;海水提铀

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0001-08

Preparation and uranium adsorption performance of P(AM-co-AA) composite hydrogel

BAI Zhenyuan¹, ZHANG Jiawei¹, YANG Peipei², SUN Hongling², LU Bo², LI Songwei², LIU Chuntai²

(1. Beijing Institute of Mechanical Equipment, Beijing 100000, China;

2. National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.)

Abstract : Polyacrylamide (PAM) hydrogel is widely used for extracting uranium from aqueous solutions due to its abundant amide groups. However, its low mechanical properties and adsorption capacity have limited its application. Therefore, graphene oxide (GO) and metal-organic frameworks modified by neomycin (Ner-MOF-808) were introduced to enhance the adsorption performance and antibacterial ability of PAM, further expanding its application scope. Firstly, neomycin was modified onto MOF-808 to prepare Ner-MOF-808 to improve the antibacterial ability of the hydrogel. Finally, the poly (acrylamide-co-acrylic acid) [P(AM-co-AA)] and Ner-MOF-808 were covalently cross-linked and in-situ grown with GO to construct a high-mechanical-performance and high-adsorption-capacity antibacterial P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 hydrogel. The structure and morphology of the hydrogel P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 were characterized. Its mechanical properties and uranium adsorption performance were tested, and the uranium adsorption mechanism was explored. The results show that the adsorption capacity of the P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 for uranium reaches 196 mg/g. The adsorption kinetics of P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 conform to the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption thermodynamics conforms to the Langmuir model. The above results indicate that the addition of GO and Ner-MOF-808 not only enhance the mechanical properties and uranium adsorption capacity of PAM hydrogel, but also improve its ion-selective adsorption ability.

Keywords : poly (acrylamide-co-acrylic acid) ; graphene oxide ; MOF-808 ; antibacterial ; uranium extraction from seawater

环境污染和资源稀缺是当今世界面临的两大问题^[1]。核能作为可持续的绿色能源,得到了世界

各国研究者的广泛关注^[2]。然而,核能的快速发展必然伴随含铀废水的处理问题^[3]。该含铀废水具有

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(520023256)

通信作者: 李松伟,副教授,主要从事功能高分子材料和矿物分离提纯的研究

收稿日期: 2025-05-30

引用格式: 白震媛,张家伟,杨佩佩,等.P(AM-co-AA)复合水凝胶的制备和铀吸附性能[J].工程塑料应用,2025,53(8):1-8.

BAI Zhenyuan, ZHANG Jiawei, YANG Peipei, et al. Preparation and uranium adsorption performance of P(AM-co-AA) composite hydrogel [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 1-8.

高的放射性和毒性,对人体健康和环境安全造成极大危害^[4]。基于生态环境修复与人类健康保护的双重目标,高效去除废水中的铀迫在眉睫。常用提取铀的方法包括膜分离提取法、化学共沉淀法、吸附法^[5-6]、离子交换法^[7-8]、电化学法^[9]和溶剂萃取法。吸附法因成本低、操作简单以及不产生二次污染物而成为最普遍采用的吸附铀的方法^[10]。然而,开发一种高选择性、高吸附容量和良好吸附速率的新型吸附剂用于提取铀仍存在巨大挑战。

水凝胶是由亲水性聚合物构成的三维网络材料,因具备孔隙率高、制备简便、易加工及形态可调等特性而备受关注。水凝胶因高的含水量,可使铀酰离子在三维网络结构中均匀分布,从而显著提升对铀酰离子的捕获效率。此外,得益于水凝胶优异的可加工性能,从含铀废水中富集铀的经济成本显著降低^[11]。其中,以丙烯酰胺(AM)为单体,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,通过共价交联形成的三维网络聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶由于具有操作简单、生产成本低廉等特性被广泛关注。同时,PAM水凝胶中含有丰富的可选择性吸附水中重金属离子和染料的酰胺基团,使得其在废水提铀领域具有良好的应用前景^[12-13]。PAM水凝胶具有制备简单、官能团丰富、吸附容量大、成本低、去除效率高等特点,是构建铀吸附剂的良好选择。近年来已有研究报道了其在吸附铀领域的应用。然而,PAM水凝胶的低吸附性能限制了其实际应用。为了解决此问题,研究者们做了大量的工作。如Zhu等^[14]先采用聚六亚甲基双胍盐酸盐(PHMB)修饰氧化石墨烯(GO)制备了PHMB-GO,再将PHMB-GO引入明胶和AM形成的双网络水凝胶中,最终获得(GO-PHMB)0.4@Gelatin-PAM复合水凝胶。(GO-PHMB)0.4@Gelatin-PAM水凝胶对铀的最大吸附容量达625.00 mg/g。在多种金属离子共存的情况下,(GO-PHMB)0.4@Gelatin-PAM对铀表现出了高的吸附选择性。另外,通过抗菌抑藻试验,验证了该吸附材料对创伤弧菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抑制作用。Xu等^[15]通过PAM和羧甲基纤维素(CMC)对菱镁矿进行改性预处理,成功制备了CMC-PAM/Mg(OH)₂吸附剂。在pH=5和pH=8时CMC-PAM/Mg(OH)₂对铀的吸附容量分别为1 584.67 mg/g和454.55 mg/g。此外,该吸附剂在流经柱(55.68 mg/g)、河流(6.7 mg/g)和天然海水(8.6 mg/g)中表现出了

优异的铀富集提取性能。因此,对PAM水凝胶进行功能化修饰是提高吸附剂吸附性能的途径之一。

金属有机框架(MOF)是由有机配体和金属离子通过配位键连接而成,因其可调节的孔隙结构、高的比表面积和化学多功能性而被广泛用于吸附铀领域^[16]。其中,作为锆基MOF的MOF-808因其优异的稳定性、高的比表面积,以及具有大量铀绑定活性位点,被选择用于废水吸附铀^[17]。

但是,MOF-808的粉体形态以及较差的抑制海洋生物污损性能阻碍了其实际应用。新霉素分子中的氨基基团对铀酰离子具有强特异性螯合能力,能够显著提升选择性,有效排除海水中大量共存离子(如Na⁺,Ca²⁺,Mg²⁺等)的干扰。将新霉素修饰在MOF表面可以减少传质阻力,缩短平衡时间,使新霉素修饰MOF-808(Ner-MOF-808)适合动态海水环境。而MOF作为载体可缓解新霉素分子在海水中的溶出或降解。基于此,笔者采用共价交联和原位生长技术相结合的方法制备了高力学性能、高吸附性能的抗菌型的聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)[P(AM-co-AA)]/GO/Ner-MOF-808水凝胶。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析验证了材料的成功合成;通过一系列吸附性能测试研究了该水凝胶的吸附性能以及吸附行为,为设计高吸附性能的铀吸附剂复合材料提供了有价值的指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

鳞片石墨:44.8 μm,纯度99.95%,北京伊诺凯科技有限公司;

新霉素:纯度98.50%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(Irgacure 2959):纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

MBA、均苯三甲酸(H₃BTC)、AM、八水合氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、丙烯酸(AA)、硝酸铀酰六水合物[UO₂(NO₃)₂·6H₂O]:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

pH计:PHS-25,上海仪电科学仪器股份有限公司;

XRD仪:X'Pert PRO MPD,荷兰帕纳科公司;

FTIR 仪:Bruker Vertex 70,德国布鲁克公司;

SEM:Sigma 360,德国蔡司公司;

鼓风干燥箱:L01-00BS,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

离心机:LC-LX-H185C,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

超声波清洗机:F-040SD,深圳福洋科技集团;

恒温振荡器:SHA-B,唐山力辰科技有限公司;

电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)仪:PerkinElmer 8300,美国珀金埃尔默股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) GO 的制备。

参考改进的Hummers法制备GO^[18]。

(2) MOF-808 的制备。

将 0.302 2 g 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 0.196 5 g 的 H_3BTC 加入到二甲基甲酰胺(DMF)/甲酸(二者体积比为 1:1, 75 mL)的混合溶剂中,超声并使其完全溶解。将溶解好的溶液转移至高温高压反应釜(100 mL, 聚四氟乙烯内衬)中,并在 130 °C 下反应 24 h,得白色悬浮液。将获得的白色悬浮液离心(8 000 r/min, 18 min),用 DMF 和甲醇进行后处理,并通过鼓风干燥箱在 60 °C 下干燥 12 h,得 MOF-808 粉末。

(3) Ner-MOF-808 的制备。

将 1 g 的 MOF-808 置于 250 mL 的去离子水中,搅拌并超声分散均匀,将新霉素配置成 10 g/L 的溶液,分别称取 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl), 20 mg *N*-羟基丁二酰亚胺(NHS)与新霉素溶液(5 mL)一起加入 MOF-808 的水溶液中,超声 30 min,随后室温下搅拌 4 h,将产物离心,并多次用水清洗,干燥后制备 Ner-MOF-808。

(4) P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的制备。

将 AM (2.13 g), MBA (0.16 mL), AA (0.31 mL), Irgacure 2959 (0.054 g) 和 Ner-MOF-808 (0.1 g) 分别溶解于 20 mL 的去离子水中获得透明混合溶液。将透明混合溶液注入自定制的石英模具中,采用 365 nm 紫外光以 8 W 功率照射 4 h,然后经去离子水洗涤及冷冻干燥后获得 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 复合水凝胶。

1.4 测试与表征

(1) SEM 观察。

将冷冻干燥后的试样放置于液氮中,静置 10

min 后脆断,对脆断面进行喷金处理。通过 SEM 对断面形貌进行观察。

(2) 拉伸性能测试。

将拉伸试样放置两天后,参照 GB/T 1040.1-2006,使用万能试验机对试样进行拉伸测试。采用 200 mm/min 的拉伸速度测试得到试样的应力-应变曲线,获取拉伸屈服强度、拉伸断裂强度和断裂伸长率数据。

(3) FTIR 测试。

将一定量石墨、GO 或 KH570-GO 样品置于玛瑙研钵内,使用光谱级 KBr 粉末制备样品压片进行测试,测试范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

(4) XRD 测试。

采用 Cu $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154$ nm),扫描速度为 5°/min,扫描范围为 5°~50°。

(5) 吸附性能测试。

在 20 mL $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(浓度为 100 mg/L)中加入 10 mg 水凝胶吸附剂。当吸附剂与铈溶液混合均匀时,立即转移至恒温振荡器中进行振荡处理。吸附结束后,对溶液进行离心分离处理。利用 ICP-OES 对铈溶液进行定量分析。在此期间,通过 0.1 mol/L NaHCO_3 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液将 pH 值调节至目标设定值。吸附剂的吸附容量 q_e 和移除率 R 分别按式(1)和式(2)计算^[19]。

$$q_e = (C_0 - C_e)/m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: V 为溶液体积,单位 L; q_e 为吸附容量,单位 mg/g; C_0 为初始铈浓度,单位 mg/L; C_e 为吸附后溶液中剩余的铈浓度,单位 mg/L; m 为吸附剂的质量,单位 g。

(6) 吸附选择性测试。

在 20 mL 含多种金属离子(设定浓度)的溶液中加入 0.01 g 水凝胶,在恒温振荡器中进行振荡吸附,直至达到预设时间。吸附完成后,采用离心分离法对溶液进行固液分离。利用 ICP-OES 对溶液中剩余各金属离子的浓度进行检测,各金属的吸附容量 q_e 和 R 按式(1)和式(2)计算。

2 结果与讨论

2.1 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的结构表征与力学性能测试

为了观察交联网络水凝胶材料的微观形貌,对 PAM, P(AM-co-AA), P(AM-co-AA)/GO 和 P(AM-co-

AA)/GO/Ner-MOF-808 复合材料进行 SEM 表征,结果如图 1 所示。从图 1a 可以看出,PAM 是三维半互穿网络结构。与 PAM 相比,P(AM-co-AA)(图 1b)呈现出致密的互穿网络结构,这是由于亲水性丙烯酸引入增加了 PAM 的交联密度,使得结构从半互穿网络变为互穿网络结构。与 PAM 和 P(AM-co-AA)相比,P(AM-co-AA)/GO(图 1c)在不牺牲互穿网络结构的前提下,通过 GO 的引入使得网络结构中存在褶皱的片层 GO,说明了 P(AM-co-AA)/GO 水凝胶的成功合成。从图 1d 中可以看出,P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 呈现出明显的三维互穿网络结构。

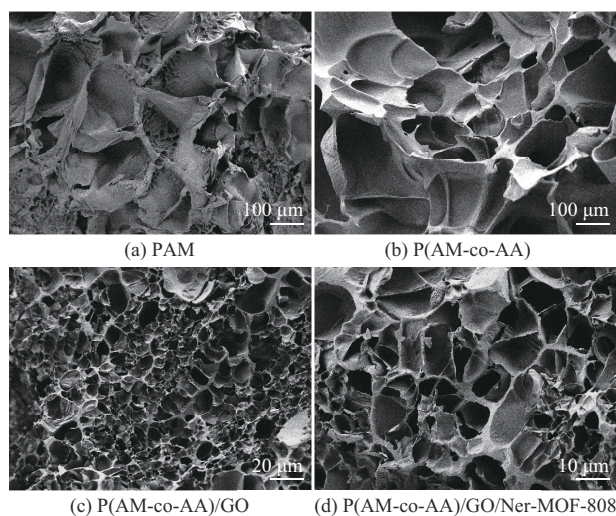


图 1 交联网络水凝胶材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of cross-linked network hydrogel materials

P(AM-co-AA)/GO, Ner-MOF-808 和 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的 FTIR 谱图如图 2a 所示。 $3\,469\text{ cm}^{-1}$ 处观察到宽而强的 O—H 伸缩振动吸收峰,归因于 GO 表面的羧基和羟基。GO 在 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,242\text{ cm}^{-1}$ 两处出现了典型的 C—O—C 伸缩振动吸收峰。GO 中苯环的骨架振动吸收峰分别位于 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 的频带处。在 $1\,702\text{ cm}^{-1}$ 处观测到一个强而尖锐的吸收峰,该峰的出现是由于 GO 中的羰基(C=O)的伸缩振动^[20]。Ner-MOF-808 的 FTIR 谱图显示, H_3BTC 的苯环骨架振动在 $1\,378\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处呈现双重吸收峰,分别对应 C—H 面内弯曲振动和 C—C 骨架伸缩振动。 $1\,606\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰证实了金属离子与 H_3BTC 配体的配位键合。在 $1\,702\text{ cm}^{-1}$ 处观察到 H_3BTC 中羧酸基团的 C=O 的典型伸缩振动吸收峰。在 $825, 746\text{ cm}^{-1}$ 和 668 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰对应于 H_3BTC 配体和新霉素中的一 OH 和 C—H。与 PAM 相比,P

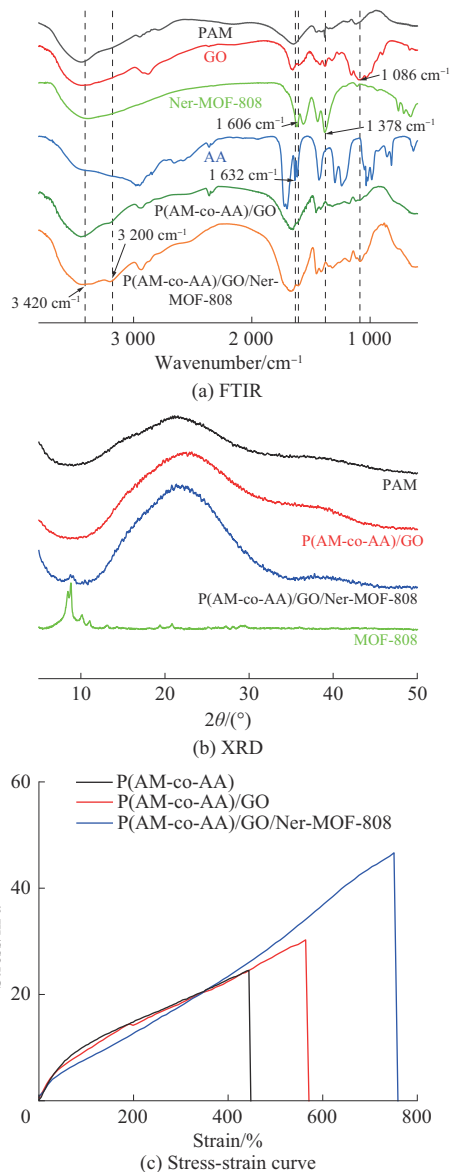


图 2 水凝胶的结构和力学性能

Fig. 2 Structure and mechanical properties of hydrogels

(AM-co-AA)在 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 伸缩振动峰消失以及 $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 处出现 AM 中的伯胺伸缩振动峰,表明 AA 与 AM 发生了共聚。P(AM-co-AA)/GO 的 FTIR 曲线中, $3\,200, 3\,420\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰为 GO 和 PAM 中的羟基和伯胺的氨基的特征峰。从 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的 FTIR 曲线中发现了 Ner-MOF-808, P(AM-co-AA) 和 GO 中的典型伸缩振动吸收峰,说明了水凝胶的成功合成^[21]。

为了进一步证明材料的成功合成,通过 XRD 测试观察 PAM, MOF-808, P(AM-co-AA)/GO 和 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的晶体结构,如图 2b 所示。MOF-808 在 8.4° 和 8.7° 出现两个尖锐的衍射

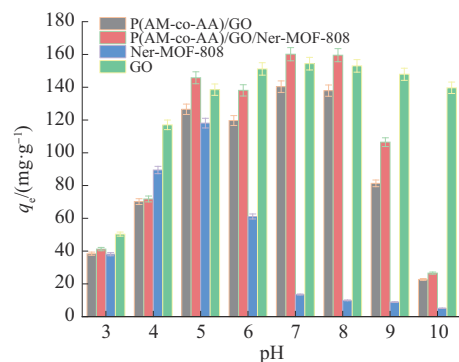
峰,表明材料具有高的结晶度。PAM和P(AM-co-AA)/GO在 22.5° 处有一个宽而弱的衍射峰,这是由于高分子聚合物具有低的结晶度。对于P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808复合水凝胶, 22.5° 处宽而弱的衍射峰, 8.4° 和 8.7° 处两个弱的尖衍射峰,说明P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808水凝胶的成功合成。

图2c为水凝胶的应力-应变曲线图,如图2c所示,在探究GO和Ner-MOF-808的加入对材料性能影响的实验中,当加入GO时,材料的最大拉伸应力与应变分别提升至39.3 kPa和564%。而且,随着GO和Ner-MOF-808的共同加入,最大拉伸应力和应变进一步增加,分别提升至46.7 kPa和752%。这一现象表明,GO和Ner-MOF-808的加入会促使聚合物网络中分子链与GO和Ner-MOF-808间形成物理交联点,进而提升吸附剂的拉伸性能,这表明GO和Ner-MOF-808与聚合物基体具有良好的界面结合性能。

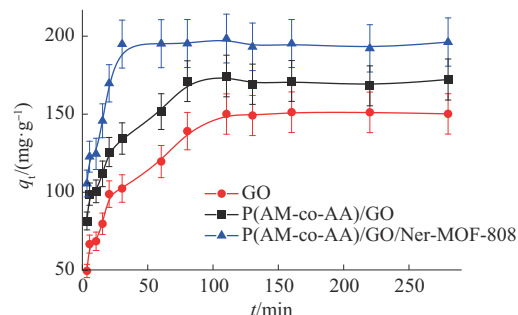
2.2 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附性能分析

考察了pH值对GO, P(AM-co-AA)/GO, Ner-MOF-808以及P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808吸附性能的影响,如图3所示。由图3a可见,GO的吸附容量 q_e (在达到平衡时对铀的吸附容量)随pH值的升高呈现先上升后下降的趋势,并在pH=7时达到最佳吸附效果。P(AM-co-AA)/GO的吸附容量在pH=7时达到最大值。Ner-MOF-808的吸附容量在pH=5时达到最大。P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的吸附容量随着pH值升高呈现先上升后下降的趋势。这是由于随着pH增加至8,铀溶液中的 H^+ 浓度降低, P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808材料表面的官能团被去质子化,释放了丰富的活性位点,导致了吸附容量增加。当pH值从8升高至10时,GO, Ner-MOF-808和P(AM-co-AA)/GO的吸附容量下降,这可能是因为 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 的存在,该存在形式很难与P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808复合材料中的活性位点结合^[19]。pH=8时, P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808吸附剂达到最佳吸附容量(150 mg/g),且该吸附容量高于GO、Ner-MOF-808和P(AM-co-AA)/GO。

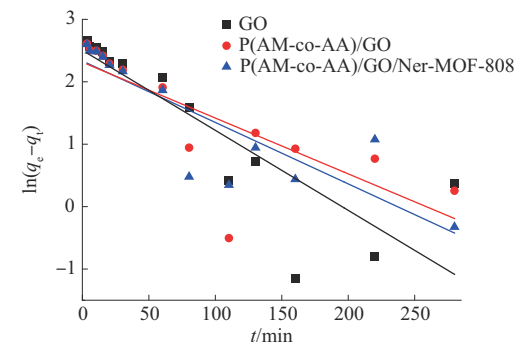
在初始铀浓度为100 mg/L的条件下,系统研究了接触时间对水凝胶吸附性能的影响。图3b展示了GO, P(AM-co-AA)/GO以及P(AM-co-AA)/GO/



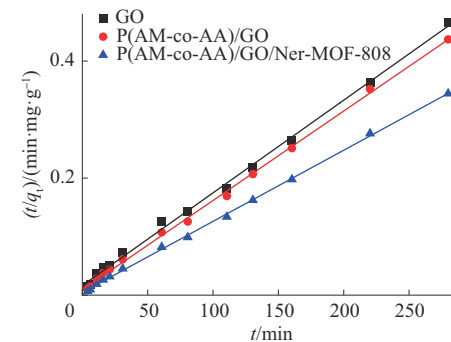
(a) Influence of pH on adsorption performance of Ner-MOF-808, GO, P(AM-co-AA)/GO and P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808



(b) Influence of adsorption time(t) on adsorption performance of GO, P(AM-co-AA)/GO and P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808



(c) Pseudo-first-order dynamic model



(d) Pseudo-second-order dynamic model

图3 交联水凝胶的吸附性能

Fig. 3 Adsorption performance of cross-linked hydrogel

Ner-MOF-808对铀的吸附容量 q_t (在时刻 t 时对铀的吸附容量)随着时间的增加而显著地提升,直到吸附达平衡后吸附容量随时间的变化无明显的增加。相较于GO和P(AM-co-AA)/GO吸附平衡时间为

120 min, P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附平衡时间缩短至 30 min。同时,达到吸附平衡后,GO, P(AM-co-AA)/GO 和 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附容量分别为 150, 165, 196 mg/g, 结果表明 AA, AM 和 Ner-MOF-808 的引入增加了吸附活性位点,提高了 GO 与铀酰离子的结合概率,使得 GO 的吸附容量以及吸附效率显著提高。采用准一级动力学模型(图 3c)和准二级动力学模型(图 3d)对 GO, P(AM-co-AA)/GO 以及 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 进行吸附行为的研究。结果表明,GO, P(AM-co-AA)/GO 和 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附动力学均符合准二级动力学模型,说明其吸附速率均取决于材料上的活性位点与铀进行化学吸附的速率^[22]。

基于 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附容量高于 GO 和 P(AM-co-AA)/GO, 考察了铀溶液浓度与温度对 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 吸附性能的影响, 结果如图 4 所示。P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 (图 4a) 的吸附容量随着铀浓度和温度的升高, 均表现出增加的趋势。这一结果主要归因于两个原因: (1) 未占用的活性位点越多以及铀浓度越大, 吸附容量越大, 然而, 当水凝胶中绑定铀的活性位点数量逐渐减少, 这一过程也趋于缓慢; (2) 温度的增加加速了铀在水溶液中的无规则运动, 提高了其与 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 中活性位点接触的概率, 从而影响 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附容量。通过 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附热力学行为(图 4b 和图 4c)进行研究, 可以看出 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 符合 Langmuir 模型, 说明 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的吸附行为为单层化学吸附^[22], 吸附剂的表面性质是均匀的。

P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 在实际应用中避免不了与实际水环境体系的各种金属离子进行竞争。基于此, 研究了不同离子共存于水溶液中, P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 对铀的选择性, 如图 5 所示。图 5a 表明 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 在多离子的溶液中具有好的吸附选择性以及高的移除率(93%), 这是由于 AM, AA 和 Ner-MOF-808 的引入增加了 GO 对铀的螯合或配位性能。这是因为氮键—其他金属(如 Ni^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , K^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} ,

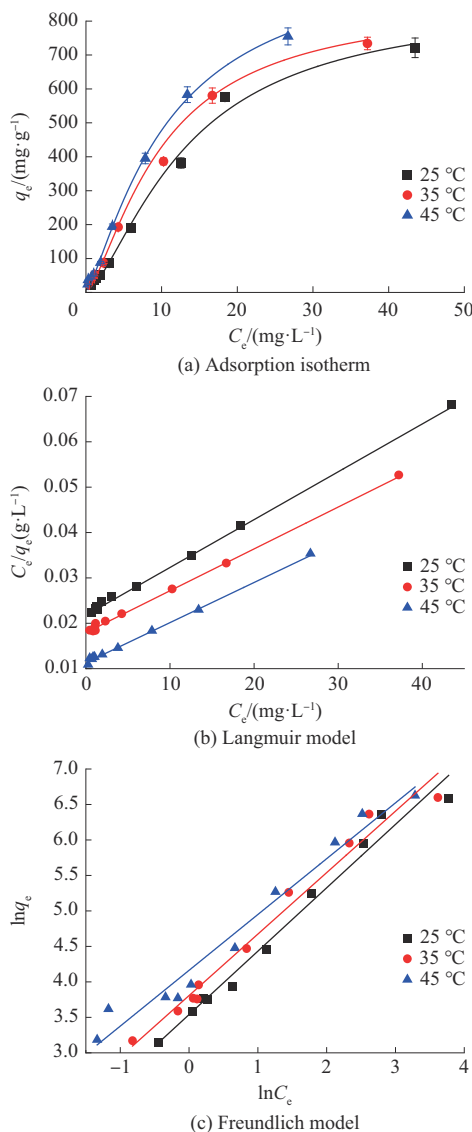
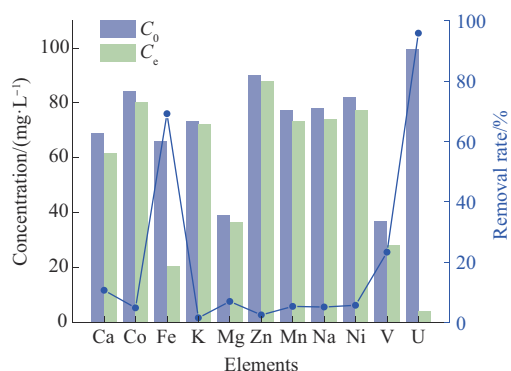
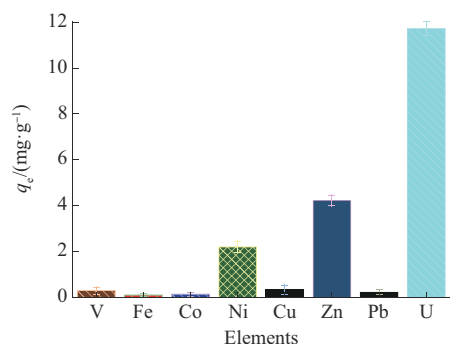


图4 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的吸附模型

Fig. 4 Adsorption model of P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808

Mg^{2+} 和 Ca^{2+})的键长明显大于U—N的键长,证实了P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808中的含氮官能团对铀表现了强的亲和力^[23]。然而, Fe^{3+} 金属—氮键长短于U—N键长,使得 Fe^{3+} 金属离子与铀产生竞争关系,从而使得P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的吸附选择性有所降低。此外, Fe^{3+} 在水溶液中易形成氢氧化物沉淀,并物理吸附在吸附剂表面。 VO^{2+} 与铀酰离子化学结构类似,使得其与氨基、羧基和羟基之间相互作用可形成稳定的络合物^[23]。总之,P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808在水溶液中对铀的吸附容量与吸附选择性主要受 Fe^{3+} 和 VO^{2+} 的影响。考虑到天然废水中铀的浓度较低且金属离子种类较多,探索了吸附剂在低浓度下对铀的吸附选择性。图 5b 显示 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 对铀的

(a) Selective adsorption and removal rate (R) of uranyl ions

(b) Adsorption selectivity for uranyl ions at low concentrations

图5 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的离子竞争

Fig. 5 Ion competition of P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808

吸附容量仍高于其他金属离子,进一步说明该材料具有良好的吸附选择性。

2.3 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808 的抗菌性能分析

抗菌能力也是评估材料在海水环境中适用性的重要指标。平板计数法通过抗菌率和时间-菌落曲线提供直观的抗菌效果数字指标。通过平板计数法,可以评估P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)和革兰氏阴性大肠杆菌(*E.coli*)的抑制能力。抗菌率反映材料或药剂对微生物的杀灭效率,计算公式为:抗菌率(%)=(对照组菌落数-处理组菌落数)/对照组菌落数 $\times$ 100%。其中对照组为不含抗菌剂的菌液,处理组为添加抗菌材料后的菌液。

图6为GO/P(AM-co-AA)/Ner-MOF-808的抗菌性能。根据图6和抗菌率的计算公式可知,P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到了96.7%和82.5%。新霉素改性的MOF-808可以使细胞膜渗漏导致细菌死亡,从而使吸附剂具有抗菌性能。因此,P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808具有较好的抗菌能力,这为P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808能在海洋中长期使

用奠定了基础。

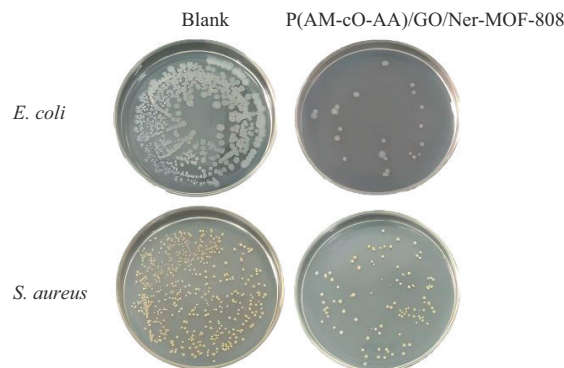


图6 P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的抗菌性能

Fig. 6 Antibacterial properties of P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808

3 结论

采用共价交联和原位生长技术将P(AM-co-AA)和Ner-MOF-808与GO进行交联和配位,构建了高力学性能、高吸附性能的抗菌型P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808,研究了其作为吸附剂时对铀的吸附性能以及吸附行为,结论如下。

(1) P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808水凝胶在pH为8时的铀酰离子吸附量为160 mg/g。

(2) P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的吸附动力学为准二级动力学模型,说明其吸附行为是以化学吸附为主要控制步骤。

(3) P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808的吸附热力学符合Langmuir模型,说明其吸附行为是单层的化学吸附。

(4) P(AM-co-AA)/GO/Ner-MOF-808对溶液中的铀具有较强的选择性吸附能力,去除率为93%,有望成为理想的吸附剂材料。

参考文献

- [1] WU Y, XIE Y H, LIU X L, et al. Functional nanomaterials for selective uranium recovery from seawater: Material design, extraction properties and mechanisms[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 483. DOI:10.1016/j.ccr.2023.215097.
- [2] CHEN Z S, WANG J Y, HAO M J, et al. Tuning excited state electronic structure and charge transport in covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic performance[J]. Nature Communications, 2023, 14. DOI:10.1038/s41467-023-36710-x.
- [3] LIN T, CHEN T, JIAO C, et al. Ion pair sites for efficient electrochemical extraction of uranium in real nuclear wastewater[J]. Nature Communications, 2024, 15. DOI: 10.1038/s41467-024-48564-y.
- [4] LIU Y F, NI S, WANG W J, et al. Facile and scalable synthesis of functionalized hierarchical porous polymers for efficient uranium

- adsorption[J]. *Water Research*, 2024, 257. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121683.
- [5] 唐兴睿,黄鹏玲,阮昊明,等. 海水提铀材料与方法的现状与挑战[J]. *核化学与放射化学*, 2023, 45(4):267–283.
- TANG Xingrui, HUANG Pengling, RUAN Haoming, et al. Progress and challenges of materials and methods for uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2023, 45(4):267–283.
- [6] XU X, ZHANG H J, AO J X, et al. 3D hierarchical porous amidoxime fibers speed up uranium extraction from seawater[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6):1 979–1 988.
- [7] LIU Z, TAN H H, SHAO Y L, et al. Membrane-based adsorbent materials for uranium extraction from seawater: Recent progress and future prospects[J]. *Nanoscale*, 2025, 17(16):9 764–9 785.
- [8] 高思凡,蒋纪宇,骆微,等. 偕胺肟基接枝聚酰胺微孔膜吸附材料的制备及其盐湖海水提铀性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(5):1 056–1 066.
- GAO Sifan, JIANG Jiyu, LUO Wei, et al. Preparation of amidoxime grafted polyamide microporous membrane adsorbent and its uranium extraction performance investigation from salt lake water[J]. *Chemical Research and Application*, 2024, 36(5):1 056–1 066.
- [9] ZHOU L, LI Y, SHAO Y W, et al. Interface coupling induced built-in electric fields accelerate electro-assisted uranium extraction over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{FeO}_x$ nanosheet arrays[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 353. DOI:10.1016/j.apcatb.2024.124052.
- [10] 莫官海,谢水波,曾涛涛,等. 污泥基生物炭处理酸性含U(VI)废水的效能与机理[J]. *化工学报*, 2020, 71(5): 2 352–2 362.
- MO Guanhai, XIE Shuibao, ZENG Taotao, et al. The efficiency and mechanism of U(VI) removal from acidic wastewater by sewage sludge-derived biochar[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(5): 2 352–2 362.
- [11] 史艳茹,李奇,王丽,等. 三维网络水凝胶在重金属和染料吸附方面的研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(10):2 294–2 303.
- SHI Yanru, LI Qi, WANG Li, et al. Progress in hydrogels with three-dimensional cross-linked polymeric networks for the adsorption of heavy metal ions and dyes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(10):2 294–2 303.
- [12] LI H, SUN J, QIN S L, et al. Zwitterion functionalized graphene oxide/polyacrylamide/polyacrylic acid hydrogels with photothermal conversion and antibacterial properties for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(32). DOI:10.1002/adfm.202301773.
- [13] YAN L L, YANG X B, LI Y X, et al. Acid-resistant supramolecular nanofibrous hydrogel membrane with core-shell structure for highly efficient oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 679. DOI:10.1016/j.memsci.2023.121705.
- [14] ZHU J H, ZHAO L N, SONG D L, et al. Functionalized GO-doped double network antibacterial hydrogels for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Desalination*, 2022, 540. DOI:10.1016/j.desal.2022.115993.
- [15] XU H B, BAI Z Y, ZHANG M L, et al. Water-locking molecule-assisted fabrication of nature-inspired $\text{Mg}(\text{OH})_2$ for highly efficient and economical uranium capture[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(22):7 535–7 545.
- [16] MOLICK S, SAURABH S, MORE Y D, et al. Benchmark uranium extraction from seawater using an ionic macroporous metal-organic framework[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(8):3 462–3 469.
- [17] SUN B H, ZHANG K, REN Z, et al. Insights into the binding manners of an Fe doped MOF-808 in high-performance adsorption: A case of antimony adsorption[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(1):254–264.
- [18] LI H, WANG J F, SUN J, et al. Efficient adsorption of uranyl from seawater by Nitrogen-Oxygen synergistic bidentate Coordination: Deciphering the mechanism from experimental and Real-Space functional aspects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497. DOI:10.1016/j.cej.2024.154480.
- [19] CHEN Jia, KANG Jing, LIAN Bing, et al. Research progress of graphene oxide materials in the treatment of radioactive wastewaters[J]. *Journal of Functional Materials*, 2024, 55(12): 12 045–12 052.
- [20] SUN J, HOU Z W, WANG J F, et al. A robust amphiphilic ionic covalent organic framework intercalated into functionalized graphene oxide hybrid membranes for ultrafast extraction uranium from wastewater[J]. *Water Research*, 2024, 265. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122320.
- [21] 李辉. 功能化氧化石墨烯基水凝胶的制备及其海水提铀性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2024.
- LI Hui. Preparation of functionalized graphene oxide-based hydrogel and its performance of extracting uranium from seawater[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2024.
- [22] 宋玉成. 聚丙烯酰胺基复合水凝胶的构筑及其海水提铀性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2023.
- SONG Yucheng. Studies on construction and uranium extraction from seawater of polyacrylamide-based composite hydrogels[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2023.
- [23] WANG W J, NI S, LIU Y F, et al. Structural and coordination microenvironment regulated MOF with phosphorylurea group to boost uranium adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346. DOI:10.1016/j.seppur.2024.127409.