高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

离子交换-配位协同驱动作用下ZrP@D001H对铟(III)的高选择性吸附

曹力文, 马子晗, 何子强, 徐庆红
(北京化工大学化学学院, 北京 100029)

摘要 采用原位生长法制备了磺化聚苯乙烯球负载α-磷酸锆复合材料(ZrP@D001H), 并将其应用于模拟废弃液晶显示器(LCDs)及闪锌矿酸浸液中In(III)的选择性回收, 系统考察了溶液pH值对吸附性能的影响, 开展了吸附动力学、等温线与热力学研究, 评价了材料的选择性吸附能力及循环再生性能. 结果表明, 在pH = 1.0~4.0范围内, ZrP@D001H对In(III)的最大吸附容量达228.46 mg/g; 吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir等温模型, 且为自发吸热熵增过程. 在模拟闪锌矿及LCD浸出液体系中, 材料对In(III)的分配系数(K_d)分别达8751和6383 mL/g, 显著高于共存金属离子, 表现出优异的选择性识别能力. 动态吸附实验中, 在床层高度1.5 cm、流速1.5 mL/min、初始浓度50 mg/L条件下, 穿透点床体积数(BV)达2583. 经过8次吸附-脱附循环后, 材料仍保持90%以上的初始吸附容量. 机理研究结果表明, ZrP@D001H对In(III)的吸附遵循"离子交换-配位协同"机制. 本研究为关键金属铟的资源化回收提供了兼具高选择性与稳定性的新型材料及技术基础.

关键词 α-磷酸锆; 磺化聚苯乙烯球; 铟回收; 动态吸附; 协同机制
中图分类号 O647.3 **文献标志码** A doi: 10.7503/cjcu20260123

Highly Selective Adsorption of ZrP@D001H to Indium(III) Driven by Synergistic Ion-exchange and Coordination

CAO Liwen, MA Zihan, HE Ziqiang, XU Qinghong*
(*School of Chemistry*, *Beijing University of Chemical Technology*, *Beijing* 100029, *China*)

Abstract A sulfonated polystyrene sphere-supported α-zirconium phosphate composite(ZrP@D001H) was prepared using an *in-situ* growth method and applied for the selective recovery of indium(III) from simulated acid leachates derived from waste liquid crystal displays(LCDs) and sphalerite. The effect of solution pH value on adsorption performance was systematically investigated, and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics were evaluated, along with the selective adsorption capacity and regeneration performance of the material. The results demonstrated that ZrP@D001H achieved a maximum adsorption capacity of 228.46 mg/g for In(III) within the pH value range of 1.0—4.0. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, and was characterized as spontaneous, endothermic, and entropy-driven. In the simulated leachate systems of sphalerite and LCDs, the distribution coefficients(K_d) of the material for In(III) reached 8751 mL/g and 6383 mL/g, respectively, significantly higher than those for coexisting metal ions, indicating excellent selective recognition capability. In dynamic adsorption experiments, under conditions of a bed height of 1.5 cm, a flow rate of 1.5 mL/min, and an initial concentration of 50 mg/L, the breakthrough volume reached 2583 bed volumes(BV). After eight

收稿日期: 2026-03-22. 网络首发日期: 2026-04-22.
联系人简介: 徐庆红, 男, 博士, 教授, 主要从事无机合成化学方面的研究. E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U1362113)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.U1362113).

adsorption-desorption cycles, the material retained over 90% of its initial adsorption capacity. Mechanistic studies revealed that the adsorption of In(III) onto ZrP@D001H follows a synergistic ion-exchange and coordination mechanism. This study provides a novel material with both high selectivity and stability, laying a technical foundation for the resource recovery of the critical metal indium.

Keywords α-zirconium phosphate; Sulfonated polystyrene sphere; Indium recovery; Dynamic adsorption; Synergistic mechanism

铟作为一种关键金属，凭借其优异的光电性能，在液晶显示、触摸屏、太阳能电池及半导体制造等领域具有不可替代的地位[1]. 全球约45%的铟被用于生产氧化铟锡(ITO)靶材. 然而，铟的地壳丰度仅为0.05 mg/L左右[2]，极度稀缺，且无独立可采矿石，主要伴生于闪锌矿中作为锌冶炼的副产品[3]. 随着电子产品迭代加速及清洁能源产业的蓬勃发展，全球铟需求持续攀升，供应风险日益凸显. 在此背景下，从报废液晶显示器(LCD)等电子废弃物中回收铟具有重要意义. 废弃LCD中铟含量可达数百mg/kg，远高于天然矿石[4]，已成为铟的重要二次资源. 因此，实现废弃LCD中铟的高效回收已成为研究热点[5].

从LCD废料中回收铟的常规工艺主要包括酸浸出、金属置换和电解精炼等步骤. 为从酸浸液中分离铟离子，研究者发展了沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法及吸附法等多种技术[5,6]. 其中，吸附法因成本低、操作简便、吸附效率高且吸附剂可重复使用等优势，尤其适用于低浓度溶液中铟的回收，近年来受到广泛关注[7]. 例如，Gao等[8]制备了富含羧基和氨基多功能团的二维MXene基吸附剂(Alk-MXene-COOH-NH_2-COOH)，其对In(III)的最大吸附容量达113 mg/g，吸附平衡时间为200 min，在ITO浸出液中表现出高选择性. Li等[9]报道了SiO_2@GO-PO_3H_2复合吸附剂，该吸附剂对In(III)的吸附容量达149.93 mg/g，50 min内可达吸附平衡，且在共存离子存在下仍对铟离子保持良好的亲和力. 该研究表明，含磷酸基团的吸附材料对铟离子具有优异的结合能力.

α-磷酸锆(α-ZrP)是一种典型的层状阳离子交换材料，由锆氧八面体与磷氧四面体交替构成. α-ZrP层间区域富含的羟基能够电离出大量的氢离子，与层外溶液中阳离子发生离子交换[10]. α-ZrP纳米片以其高比表面积、高电荷密度、优异的热稳定性和化学稳定性[11]，被广泛应用于重金属、放射性金属及稀土元素的吸附分离[12]. 然而，α-ZrP纳米晶体在应用中存在两大局限：(1) 细粉末形态易导致流动系统压降过大，限制了其在连续填充床等工程场景中的应用[10]；(2) 吸附作用位点单一，主要依赖羟基电离出H^+的离子交换作用[12]，在复杂体系中对铟的选择性吸附能力仍有待提升.

将α-ZrP负载于磺化聚苯乙烯球(D001H)上是克服上述问题的有效策略. D001H作为载体具有多重优势：表面丰富的磺酸基团可通过Donnan膜效应预富集目标离子，提升吸附容量；磺酸基团有助于纳米颗粒的分散，加快吸附速率；毫米级D001H球体具备良好的水力学性能，适用于连续流动处理系统[13]. 将α-ZrP的高亲和力与D001H的工程适用性相结合，有望实现对铟离子的高效协同吸附. 目前关于α-ZrP负载于磺化聚苯乙烯球复合材料用于In(III)吸附的研究尚未见报道.

本研究通过原位生长法将α-ZrP纳米晶负载于毫米级D001H，制备了复合吸附剂ZrP@D001H. 其创新之处体现在3个方面：(1) 与现有α-ZrP基粉末吸附剂(如α-ZrP-CNTs复合材料)不同，毫米级球形颗粒形态使其可直接装填于固定床柱，避免了纳米粉末在连续流动系统中压降大、固液分离困难的工程问题；(2) D001H骨架的磺酸基团通过离子交换将In^{3+}预富集于α-ZrP微区，形成“离子交换-配位”空间邻近协同效应，显著提升了吸附容量与选择性；(3) 由于独特的“封装-保护”结构设计，使得该复合材料具备极高的结构稳定性，在固定床柱实验中，穿透点处理量(床体积数，BV)高达2583，远优于已报道的多数铟吸附剂. 本研究还系统考察了其对模拟废弃液晶显示器和闪锌矿酸浸液中In(III)的吸附性能、选择性及循环再生行为，结合多种表征揭示了协同吸附机理. 该材料兼具高吸附容量、高选择性与优良的工程适用性，为关键金属铟的资源化回收提供了可工程化的新技术方案，其设计策略亦可拓展至其它高价值金属(如Ga和Ge)的选择性回收及重金属污染水体深度净化领域.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磺化聚苯乙烯大孔阳离子交换树脂(氢型，D001H)和非极性聚苯乙烯大孔吸附树脂(SD-9)，宁波争光树脂有限公司；八水合氧氯化锆($ZrOCl_2·8H_2O$)，分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；水合硝酸铟[$In(NO_3)_3·xH_2O$]，分析纯，北京凯国科技有限公司；硝酸(HNO_3，浓度68%)和磷酸(H_3PO_4，浓度85%)，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇(C_2H_5OH)，分析纯，北京化工厂；九水合硝酸铁[$Fe(NO_3)_3·9H_2O$]，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；九水合硝酸铝[$Al(NO_3)_3·9H_2O$]，分析纯，北京益利精细化学品有限公司；四水合硝酸钙[$Ca(NO_3)_2·4H_2O$]、六水合硝酸镁[$Mg(NO_3)_2·6H_2O$]和六水合硝酸锌[$Zn(NO_3)_2·6H_2O$]，分析纯，汕头西陇化工股份有限公司；去离子水(电阻率为15.0~18.2 MΩ·cm)，实验室自制.

PHS-3C型pH计，上海仪电科学仪器股份有限公司；BT100-2J+DG-2(10)型恒流泵(Peristaltic pump)，保定融柏实验器材有限公司；D8A25型X射线衍射仪(XRD)，德国布鲁克公司；5800型等离子体发射光谱仪(ICP-OES)，美国安捷伦科技有限公司；Supra 55型扫描电子显微镜(SEM)，德国蔡司公司；Axis Supra型X射线光电子能谱仪(XPS)，英国岛津公司；STA 7300型热重-差热分析仪(TG-DTA)，日本日立公司；INVENIO-R型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国布鲁克公司.

1.2 实验过程

1.2.1 *ZrP@D001H的合成* 通过在磺化聚苯乙烯球内原位生长磷酸锆，制备了负载磷酸锆复合材料(命名为ZrP@D001H). 具体步骤如下：将1.61 g $ZrOCl_2·8H_2O$分散于20 mL无水乙醇中，加入2 mL去离子水促进溶解，形成澄清溶液. 将5 g D001H浸入上述溶液中，于60 ℃下搅拌至乙醇完全挥发. 将所得前驱体转移至50 mL质量分数为16.7%的H_3PO_4溶液中，于80 ℃下晶化24 h. 反应结束后，用去离子水洗涤产物至中性，于60 ℃干燥24 h，即得到ZrP@D001H复合材料.

1.2.2 *ZrP@SD-9的合成* 采用与1.2.1节中相同的方法，仅将D001H树脂替换为等质量无功能基团(磺酸基)的聚苯乙烯大孔吸附树脂(SD-9)，制备ZrP@SD-9.

1.2.3 *α-ZrP的合成* 采用与1.2.1节中相同的方法，但不添加任何树脂载体，制备α-ZrP作为对照样品.

1.2.4 *静态吸附实验* 将50 mg吸附剂加入100 mL一定浓度的In(III)溶液中，置于恒温振荡器中振荡至吸附平衡. 分别考察溶液pH值、接触时间、温度和初始浓度对吸附性能的影响，据此研究吸附动力学、热力学及等温吸附行为. 为评估材料的选择性吸附能力，模拟闪锌矿和废弃液晶显示器(LCD)实际浸出液体系，配制含In(III)及共存金属离子的多元混合溶液进行竞争吸附实验. 将吸附饱和后的吸附剂加入100 mL 1 mol/L HNO_3溶液中再生处理4 h，然后用去离子水和乙醇反复洗涤，干燥至质量恒定后进行循环吸附实验，考察材料的重复使用性能.

溶液中In(III)浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定. 吸附平衡后分离吸附剂与溶液，分别测定吸附前后溶液中的In(III)浓度，测试波长为230.606 nm. 配制浓度为25，50，100和200 mg/L的铟标准溶液，测定其发射强度并绘制标准曲线(图S1，见本文支持信息). 标准曲线的线性相关系数良好. 吸附容量(q_e，q_t)、去除率(R)及分配系数(k_d)按以下公式计算：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{2}$$

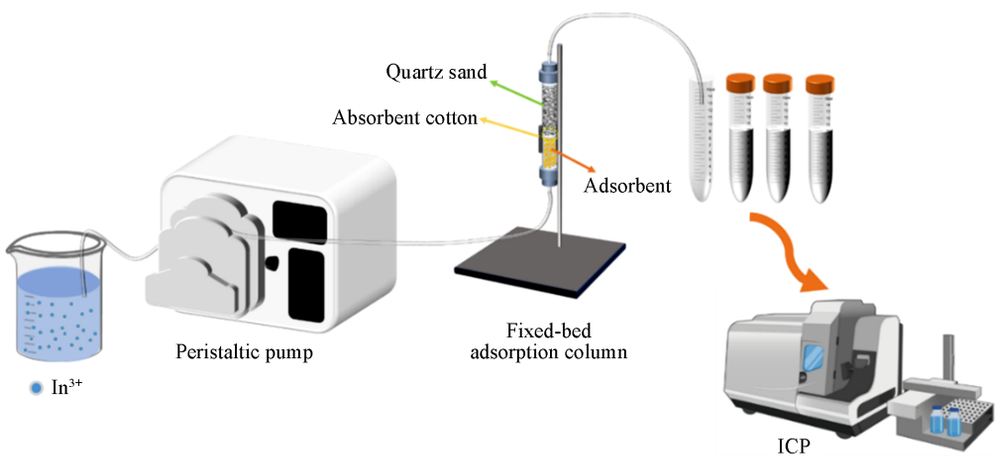
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{3}$$

$$k_d = \frac{1000(C_0 - C_e)V}{C_e m} \tag{4}$$

式中：q_e(mg/g)和q_t(mg/g) 分别为平衡时刻和t时刻的吸附容量；C_0、C_e和C_t(mg/L)分别为In(III)的初始浓度、平衡浓度和t(min)时刻浓度；m(g)为吸附剂质量；V(L) 为吸附溶液初始体积；K_d(mL/g)为金属离子的分配系数.

1.2.5 *动态吸附实验* 向玻璃柱(长80 mm、外径10 mm、内径6 mm)中均匀填装制备的ZrP@D001H复合材料，床层两端以石英棉固定，上方用石英砂以填充剩余空间，确保流速稳定并防止吸附剂迁移. 系统考察床层高度(0.6，0.9，1.2和1.5 cm)、进液流速(1.0，1.5和2.0 mL/min)及初始In(III)浓度(50，100和150 mg/L)对穿透行为的影响.

如Scheme 1所示，将含In(III)溶液通过恒流蠕动泵连续泵入吸附柱，按预设时间间隔收集流出液，采用ICP-OES测定t时刻In(III)的浓度(C_t).



Scheme 1 Schematic diagram of the fixed-bed column setup for dynamic adsorption experiments

以归一化浓度(C_t/C_0)对时间绘制穿透曲线，穿透点定义为出口吸附质浓度达到初始浓度5%(即C_t/C_0=0.05)的时刻，标志着吸附柱开始失效；饱和点定义为出口吸附质浓度达到初始浓度95%(即C_t/C_0=0.95)的时刻，表明吸附剂床层已接近完全饱和. 相关计算公式如下：

$$\mathrm{EBCT}=\frac{V_b}{1000Q} \tag{5}$$

$$\mathrm{BV}=\frac{V_{total}}{V_b}=\frac{1000Qt}{V_b} \tag{6}$$

$$q_{total}=Q\int_0^t(C_0-C_t)\mathrm{d}t \tag{7}$$

$$q_e=\frac{q_{total}}{m} \tag{8}$$

式中：Q(L/min)为液体进样流速；V_b(mL)为填充床层体积；空床接触时间(EBCT，min)为床层体积与流速之比；床体积数(BV)为达到穿透点时已处理溶液体积与床层体积的比值；q_e(mg/g)为吸附柱达到饱和时单位质量吸附剂时吸附量；q_{total}(mg)为吸附柱达到饱和时吸附剂的吸附量.

为进一步阐明动态吸附机理并预测穿透行为，采用托马斯模型(Thomas model)和尹-尼尔森模型(Yoon-Nelson model)对实验数据进行非线性拟合.

$$\frac{C_t}{C_0}=\frac{1}{1+\exp\left[\frac{k_{TH}q_0m}{Q}-k_{TH}C_0t\right]} \tag{9}$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0-C_t}\right)=k_{YN}t-k_{YN}\tau \tag{10}$$

式中：托马斯模型参数包括速率常数k_{TH}(L·min^{-1}·mg^{-1})和理论饱和吸附量q_0(mg/g)，其中k_{TH}反映了吸附传质动力学特性. 尹-尼尔森模型参数包括速率常数k_{YN}(min^{-1})和半穿透时间τ(min)，其中k_{YN}表征传

质区宽度，τ为出口浓度达到初始浓度的50%（即C_t/C_0=0.5）时所需时间.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

采用SEM和EDS对D001H及ZrP@D001H的形貌与元素分布进行表征，结果如图1所示. D001H载体为直径约0.5 mm的微球，表面呈现由树脂骨架堆叠形成的狭缝状孔道结构[图1(A)和(B)]. 负载α-ZrP后[图1(C)~(E)]，复合材料外表面可观察到密集分布的晶体堆积层；进一步放大可观察到α-ZrP呈片状结构，并以褶皱状形貌紧密包覆于D001H表面. 形貌的显著变化证实了α-ZrP在D001H载体上的成功负载. EDS元素面分布结果[图1(F)~(J)]显示，S和O元素在整个复合材料截面中均匀分布，这归因于D001H基体中均匀修饰的磺酸基团. P和Zr元素则主要富集于复合材料的外缘区域，进一步证实了α-ZrP主要负载于D001H外层，该分布特征与α-ZrP的相对低负载量有关.

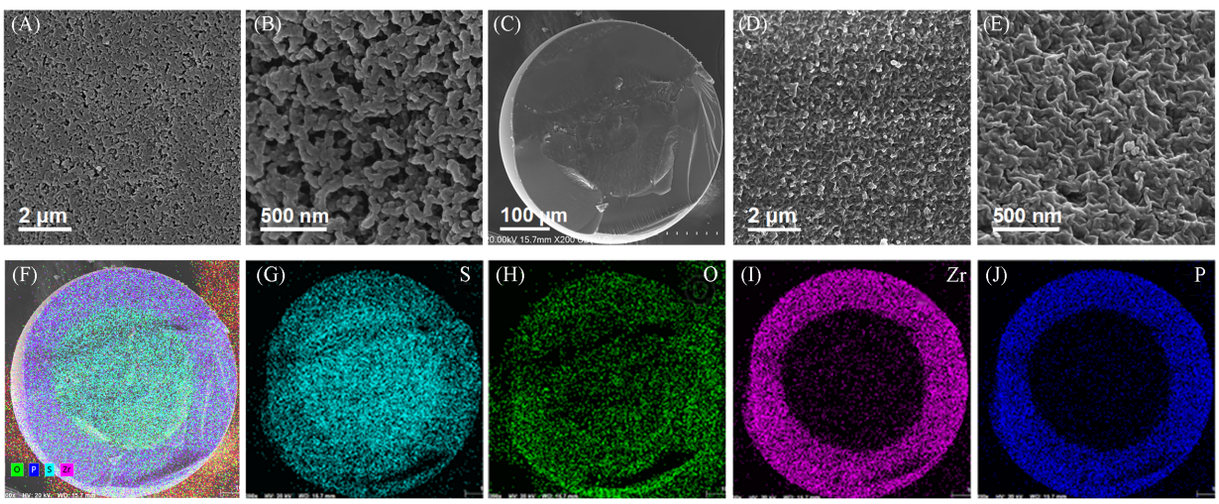


Fig. 1 SEM images of D001H(A, B) and ZrP@D001H(C—E) and EDS spectrum(F) and the elemental mappings of S(G), O(H), Zr(I) and P(J) distributions of the ZrP@D001H cross-section

XRD表征结果如图2(A)所示，D001H和SD-9载体均在2θ≈20°处呈现一个宽化的非晶衍射包，归属于聚苯乙烯的无定形结构. 负载α-ZrP后，ZrP@D001H复合物在19.7°，24.9°和33.7°处出现新的特征衍射峰，分别对应于α-ZrP(PDF#22-1022)的(110)，(112)和(020)晶面，证实了α-ZrP在D001H基体上的成功负载. 但ZrP@D001H中α-ZrP的衍射峰强度较低且宽化，这归因于D001H限域空间内晶体生长受限以及较低的负载量，表明所合成的α-ZrP可能以半结晶态存在. 相比之下，ZrP@SD-9复合物中α-ZrP的衍射峰更尖锐，表明其结晶度更高，这可能与SD-9表面无功能基团、有利于α-ZrP晶体自由生长有关.

D001H和ZrP@D001H的热重曲线如图2(B)所示. 两种材料均呈现3步失重过程. 第一阶段(室温~150 ℃范围内)的失重可归因于材料表面吸附水分的脱除；第二阶段(约250~450 ℃)的显著失重主要对应于D001H骨架中磺酸基团的脱除及部分聚合物链的分解[14]；第三阶段(450 ℃以上)的失重则归因于聚合物主链的进一步降解及α-ZrP层间磷羟基的缩合脱水[15]. 与D001H相比，ZrP@D001H复合物在整个热解温度区间内表现出更高的残余质量，表明α-ZrP的引入有效增强了复合材料的热稳定性[16].

为了揭示负载α-ZrP对D001H载体孔结构的影响，测定了D001H及ZrP@D001H的N_2吸附-脱附等温线及孔径分布[图2(C)]，孔结构参数见本文支持信息表S1. 负载α-ZrP后，样品的平均孔径从23.99 nm减小至2.55 nm，表明α-ZrP纳米晶主要沉积于孔道内壁. 孔结构变化对吸附性能产生了两方面影响：(1) 尽管比表面积下降，但孔道内壁负载的α-ZrP提供了高亲和力的磷酸基配位位点，与磺酸基离子交换位点在空间上紧密相邻，形成“离子交换-配位协同”捕获微区，能够提升单位面积的吸附效

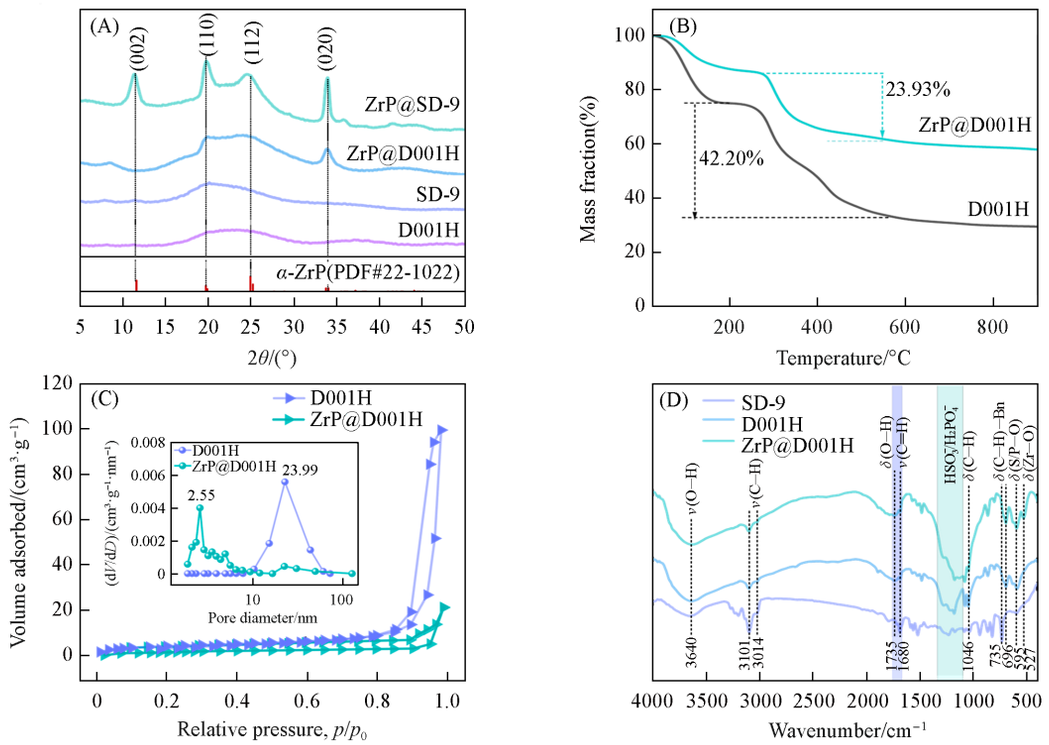


Fig. 2 XRD patterns of D001H, SD-9, ZrP@D001H and ZrP@SD-9(A), TG curves(B), N_2 adsorption-desorption isotherms(inset: pore size distribution)(C) of D001H and ZrP@D001H and FTIR spectra of SD-9, D001H and ZrP@D001H(D)

率.(2)孔道收窄增加了In(III)向内部活性位点的扩散路径,导致吸附动力学变慢,复合材料达到吸附平衡所需的时间延长(图S2,见本文支持信息).

SD-9、D001H及ZrP@D001H的FTIR谱图如图2(D)所示.磺化后的D001H小球在3640与1735 cm^{-1}处分别出现了明显的O—H键伸缩与弯曲振动的谱带[17],且在1250 cm^{-1}附近出现了磺酸基团的谱带[18],磺化后苯环的C—H振动峰由735 cm^{-1}偏移至696 cm^{-1},且在595 cm^{-1}出现归属于S—O键弯曲振动谱带[17].D001H小球负载α-ZrP后,O—H键的伸缩与弯曲振动明显增强,原因是磷酸基团复合后羟基增加,595 cm^{-1}处的吸收归属于P—O键弯曲振动吸收.在527 cm^{-1}处出现的Zr—O键振动吸收[19~21],表明α-ZrP成功负载到D001H小球中.

2.2 合成材料对In(III)的静态吸附性能研究

2.2.1 pH值对吸附性能的影响 溶液的酸度是影响吸附剂吸附性能的关键参数,不同酸度溶液中金属离子的形态分布及吸附剂表面电荷均有差异[22].不同pH值水溶液中铟的形态分布如图3(A)所示,In(III)在pH值为1~14条件下的5种存在形式分别是In^{3+}、$In(OH)^{2+}$、$In(OH)_2^+$、$In(OH)_3$和$In(OH)_4^-$.考虑到In(III)在较高pH值条件下容易沉淀,本实验研究的酸度范围为pH值为1.0~4.0.图3(B)示出了pH值对α-ZrP、D001H及ZrP@D001H吸附In(III)性能的影响,图3(C)示出了3种材料在不同pH值下的Zeta电势.

在pH=1.0的强酸条件下,吸附性能顺序为D001H>ZrP@D001H>α-ZrP.α-ZrP几乎无吸附,而D001H吸附性能最佳.Zeta电位测试结果[图3(C)]表明,α-ZrP在pH=1.0时Zeta电位接近零(+1.42 mV),证实其P—OH质子化为P—OH_2^+,表面带正电,对In^{3+}产生静电排斥;并且吸附前后pH值变化极小(ΔpH=0.02,见本文支持信息S2),说明几乎无H^+释放,配位能力被抑制.相反,D001H在pH值1.0~4.0范围内Zeta电位始终为负值(−26.68~−35.53 mV),其磺酸基在强酸下仍能部分电离,通过静电吸引吸附In^{3+};ΔpH=0.04表明有极少量H^+释放,吸附以静电吸引为主、离子交换为辅.ZrP@D001H的Zeta电位介于两者之间但仍为负值,pH=1.0时吸附性能介于两者之间,表明D001H主导了复合材料的

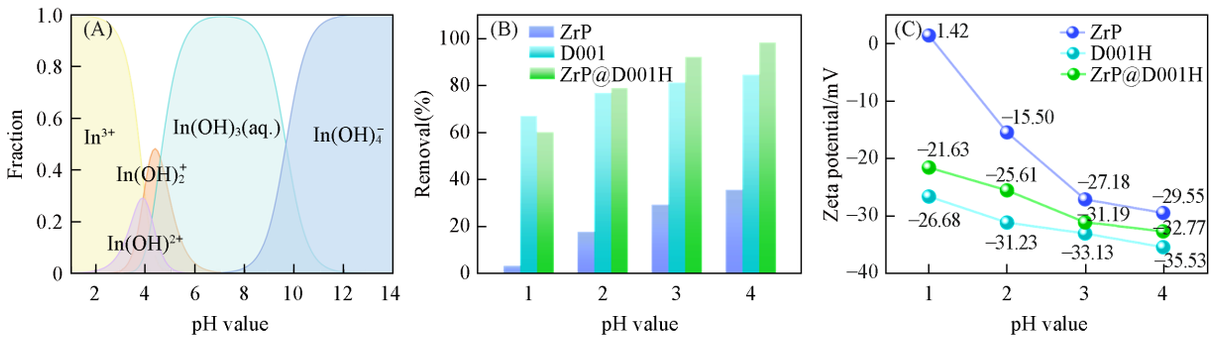


Fig. 3 Existing forms of In(III) in aqueous solution at different pH(A), effect of acidity on the adsorption of In(III) with α-ZrP, D001H and ZrP@D001H(B)[mass of adsorbent=50 mg, volume=100 mL, initial In(III) concentration=125 mg/L, pH=1. 0—4. 0, at 293 K for 24 h] and Zeta potential of D001H, ZrP, and ZrP@D001H at different pH values(C)

表面电荷行为.

当pH值升至2. 0~4. 0时，3种材料的吸附性能均有提升，其中ZrP@D001H吸附性能最佳，呈现显著协同增强效应. Zeta电位测试结果表明，随pH值升高，α-ZrP表面Zeta电位逐渐转为负值，有利于静电吸引. 同时ΔpH数据表明，D001H的ΔpH从0. 04增至1. 23，离子交换贡献显著增强；α-ZrP的ΔpH始终较小(0. 02~0. 35)，配位作用伴随的H^+释放有限. 值得注意的是，ZrP@D001H在pH值2. 0~4. 0区间的ΔpH均大于D001H和α-ZrP，且其吸附容量最大. 这表明复合材料中D001H的离子交换与α-ZrP的配位作用共同贡献了更多的H^+释放，证实了协同机制.

2.2.2 *吸附动力学* 考察了α-ZrP、D001H及ZrP@D001H对In(III)的吸附动力学(图S2，见本文支持信息). α-ZrP的吸附速率最快，约2 h达到吸附平衡；D001H需4 h达到吸附平衡，这是由离子交换树脂的颗粒扩散控制特性所致[23]，树脂基体内部传质阻力导致平衡时间延长；复合物ZrP@D001H达到吸附平衡所需时间最长(约5 h)，归因于α-ZrP纳米晶的负载增加了吸附质向内部活性位点的传质路径.

采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合，如图4(A)和(B)所示，相关参数列于表S3(见本文支持信息). 准二级动力学模型的相关系数(R^2>0. 99)显著优于准一级模型，表明化学吸附是3种材料吸附In(III)过程的主要速率控制步骤，涉及吸附剂表面活性位点与In^{3+}之间的电子共享或交换.

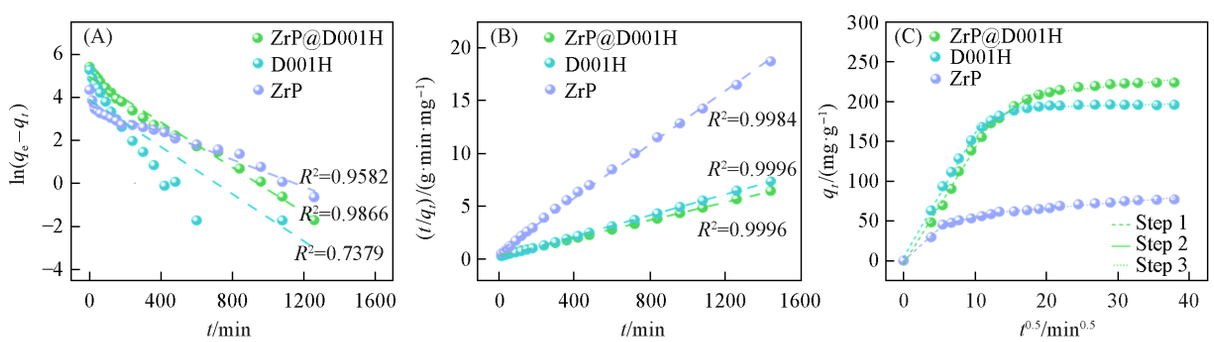


Fig. 4 Pseudo-first-order model fits(A), pseudo-second-order model fits(B) and intraparticle diffusion model fits(C) for the adsorption of In(III) with α-ZrP, D001H and ZrP@D001H

Mass of adsorbent=50 mg, volume=100 mL, initial In(III) concentration=125 mg/L, pH=4. 0, 293 K.

粒子内扩散模型拟合结果[图4(C)]表明，ZrP@D001H对In(III)的吸附过程呈现3段线性关系. 第一阶段(k_1=14. 56)为瞬时吸附阶段，In(III)通过液膜扩散至复合材料的外表面，与D001H载体的磺酸基团发生静电吸引，同时部分In^{3+}与表面暴露的α-ZrP活性位点发生配位；第二阶段(k_2=6. 08)为渐进吸附阶段，In(III)沿孔道向内扩散，与孔道内壁的α-ZrP纳米晶相互作用，斜率减小表明扩散阻力增加；

第三阶段(k_3=0.94)为平衡阶段，吸附逐渐达到饱和，速率趋近于零．3段拟合直线均未通过原点，表明粒子内扩散并非唯一的速率控制步骤，吸附过程受液膜扩散和粒子内扩散共同控制．

2.2.3 吸附等温线 在293 K下，考察了初始浓度(25~350 mg/L)对D001H和ZrP@D001H吸附In(III)的影响，采用Langmuir和Freundlich等温模型对实验数据进行拟合，拟合曲线如图5(A)所示，相关参数列于表S4(见本文支持信息)．结果表明，两种材料的Langmuir模型相关系数(R^2)均优于Freundlich模型，表明吸附过程符合单分子层吸附模型，吸附位点分布均匀且具有相近的吸附亲和力．基于Langmuir模型计算得出，D001H和ZrP@D001H对In(III)的最大吸附容量分别为198.03和228.46 mg/g．复合材料的吸附容量较D001H载体提高约15.4%，需要指出的是，复合材料吸附容量的提升并非简单的功能叠加．根据ICP测得的α-ZrP负载量(约24%)，若仅为独立贡献的加和，理论吸附容量应为169.4 mg/g．实际测得吸附容量为228.46 mg/g，比理论加和高出35%(协同因子1.35)，证实了离子交换与配位之间的协同增强效应．这一结果也揭示，α-ZrP并非孤立负载于D001H表面，而是与磺酸基团形成了功能耦合的“有效功能层”：一方面，α-ZrP纳米晶的引入提供了丰富的磷酸基团作为特异性配位位点；另一方面，D001H载体中磺酸基的静电富集作用提高了α-ZrP微区周围的In^{3+}浓度，二者协同作用显著提升了整体吸附容量．

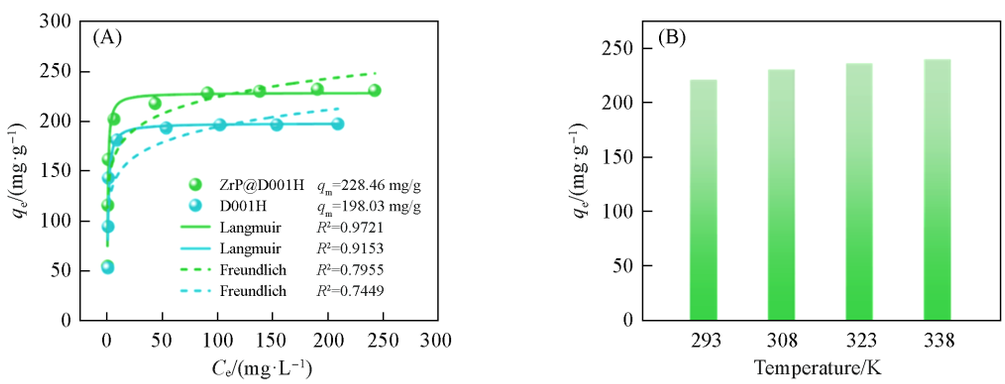


Fig. 5 Langmuir and Freundlich isotherm fittings for In(III) adsorption on D001H and ZrP@D001H(A), maximum adsorption capacity of ZrP@D001H for In(III) at different temperatures(293, 308, 323 and 338 K)(B)

2.2.4 吸附热力学 为了进一步探究ZrP@D001H吸附In(III)的热力学行为，研究了不同温度(293，308，323和338 K)下吸附剂对In(III)的吸附能力，热力学参数ΔG_m^θ、ΔH_m^θ、ΔS_m^θ等列于表S5(见支持信息)．ΔG_m^θ均为负值，表明在研究温度下，In(III)在ZrP@D001H复合材料上的吸附为自发过程．ΔH_m^θ为正值证明了吸附In(III)的过程为吸热反应，说明高温有利于In(III)的吸附，这与图5(B)中饱和吸附量随温度变化的趋势一致，此外，ΔS_m^θ为正值，说明In(III)吸附过程是由熵驱动的．综上所述，In(III)在ZrP@D001H复合材料上的吸附是熵增和自发吸热的反应过程．

2.2.5 选择性实验 为评估ZrP@D001H复合材料在复杂环境中对In(III)的选择性吸附能力，模拟两种实际浸出体系进行竞争吸附实验：一是模拟闪锌矿浸出液，其中In(III)、Fe(III)、Al(III)、Zn(II)、Mg(II)及Ca(II)的质量浓度比为1∶1.5∶5∶30∶0.6∶0.7[24]；二是模拟LCD浸出液，其中In(III)、Fe(III)、Al(III)及Zn(II)的质量浓度比为10∶15∶20∶7[25]．在两种模拟体系中，均固定In(III)=100 mg/L，阴离子为硝酸根(NO_3^-)，调节pH=2.0．两种体系中各金属离子的分配系数(K_d)如图6所示．

在闪锌矿模拟体系[图6(A)]中，ZrP@D001H对In(III)的分配系数(8751 mL/g)远高于其它共存金属离子．与文献[24]报道结果相比，本材料在相同条件下表现出更优的选择性吸附性能．值得注意的是，D001H和α-ZrP对In(III)的分配系数分别为2119和799 mL/g，二者加和为2918 mL/g，而复合材料的K_d高达8751 mL/g，约为加和值的3倍．这一结果进一步佐证了协同机制：D001H通过Donnan膜效应将In^{3+}富集于复合材料微区，提高α-ZrP周围的局部In^{3+}浓度；同时，根据硬软酸碱理论，In(III)作为交界酸与磷酸基团(交界碱)可形成稳定的内圈配位络合物，而Ca(II)和Mg(II)等硬酸主要与磺酸基发生静电作用，亲和力较弱，因此复合材料在大量碱土金属存在下仍能实现对In(III)的高选择性识别．

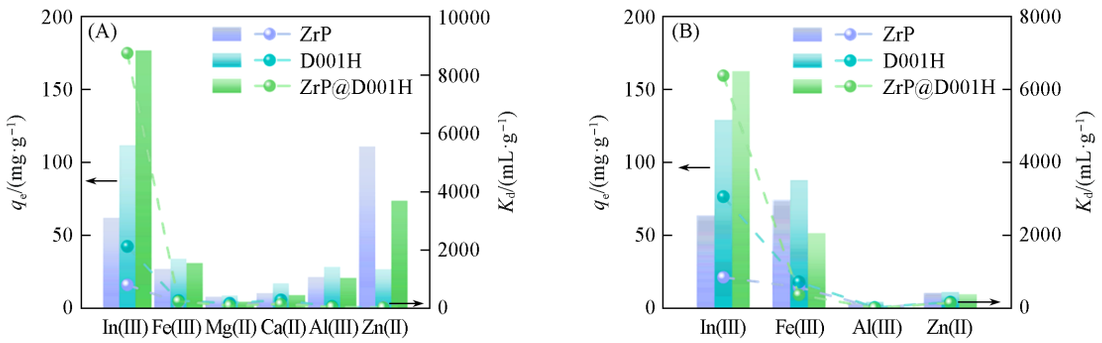


Fig. 6 Distribution coefficient K_d of different competing ions in simulated sphalerite(A) and LCD(B) leaching solution system

在LCD模拟体系[图6(B)]中，ZrP@D001H对In(III)的分配系数同样显著高于Fe(III)、Al(III)和Zn(II)，吸附亲和力顺序为In(III)>Fe(III)>Zn(II)>Al(III)．该顺序与金属离子的水合离子半径、电荷密度及其与磷酸基团的配位能力密切相关：In^{3+}具有适中的离子半径(80 pm)和较高的电荷密度，与α-ZrP表面P—OH基团具有良好的空间匹配性．

上述结果表明，ZrP@D001H复合材料在模拟闪锌矿和LCD实际浸出体系中均表现出优异的In(III)选择性吸附能力，其对In(III)的分配系数远高于共存金属离子．

2.2.6 *循环性能* 吸附剂的再生性能是其实际应用潜力的重要评价指标．采用1 mol/L HNO_3溶液作为洗脱剂，考察了ZrP@D001H复合材料的循环再生性能，结果如图7(A)所示．单次洗脱过程中，1 mol/L HNO_3即可有效洗脱98%以上的吸附In(III)，经8次吸附-脱附循环后，复合材料仍能保持90%以上的初始吸附容量，且洗脱效率始终维持在95%左右，显示出优异的循环稳定性和再生性能．为了从微观结构层面验证这一稳定性，对循环后的样品进行了SEM、EDS及XRD表征[图S3、S4(见本文支持信息)及图7(B)]．结果表明，经历8次循环后，复合材料表面仍保持α-ZrP紧密包覆的片层形貌，XRD特征峰位置无明显变化，且再生后样品的In信号基本消失，证实了α-ZrP晶体形态及结构在反复酸洗脱过程中的稳定性．因此，ZrP@D001H具有良好的循环再生性能和广阔的工业应用前景．

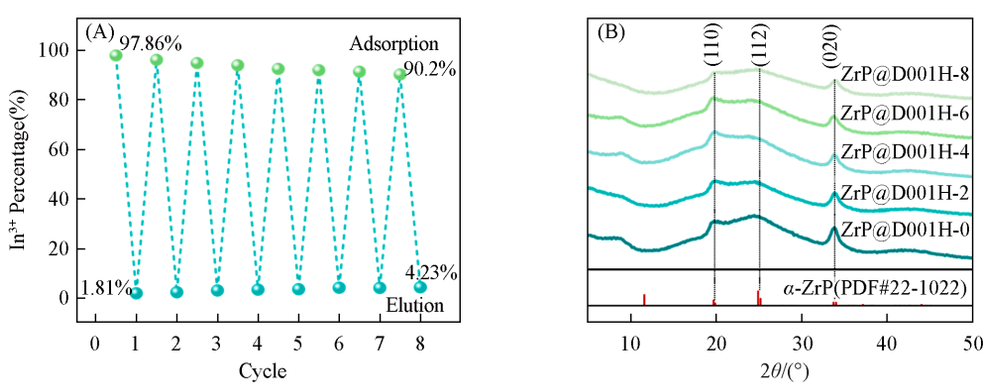


Fig. 7 Reusability performance of ZrP@D001H over multiple adsorption-desorption cycles(A) and XRD patterns of ZrP@D001H after different cycles of adsorption-desorption(B)

2.3 ZrP@D001H复合材料对In(III)的动态吸附性能

为全面评估ZrP@D001H复合材料对In(III)的动态吸附性能，系统研究了床层高度、进液流速及初始浓度等关键参数对穿透行为的影响．采用Thomas模型和Yoon-Nelson模型对动态吸附数据进行非线性拟合，所得穿透曲线及Thomas模型拟合结果如图8所示，Yoon-Nelson模型拟合曲线及相关参数见本文支持信息图S5~图S7和表S7.

2.3.1 *床层高度的影响* 在固定进样流速(2 mL/min)和In(III)初始浓度(100 mg/L)条件下，考察了床层高度(0.6，0.9，1.2和1.5 cm)对动态吸附行为的影响．如图8(A)所示，随床层高度增加，穿透曲线

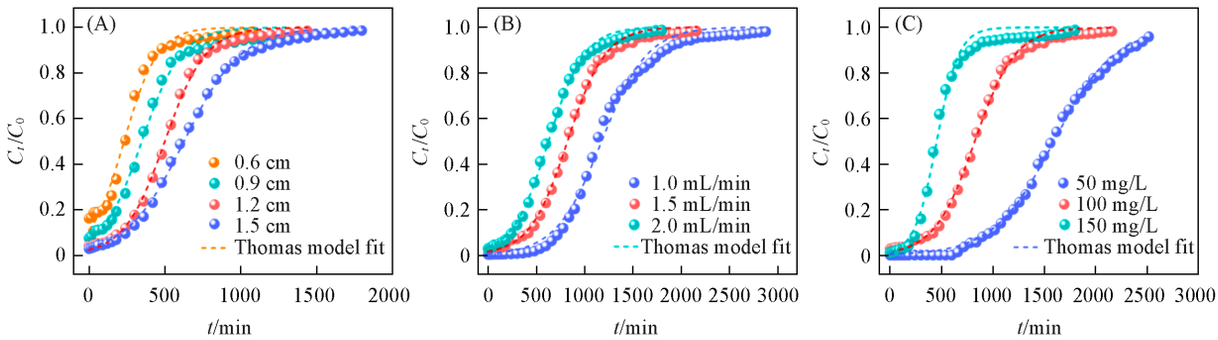


Fig. 8 Thomas model fitting of the breakthrough curves for In(III) adsorption on ZrP@D001H

(A) Effect of bed height(0.6, 0.9, 1.2 and 1.5 cm); (B) effect of flow rate(1.0, 1.5 and 2.0 mL/min); (C) effect of initial In(III) concentration(50, 100 and 150 mg/L).

逐渐右移且趋于平缓. Thomas模型拟合结果显示，速率常数k_{TH}随床层高度增加而逐渐减小，理论饱和吸附量q_0则逐渐增大(表S6，见本文支持信息). Yoon-Nelson模型拟合结果显示，速率常数k_{YN}逐渐减小，半穿透时间τ逐渐延长(表S7，见本文支持信息). 这一规律可解释为：较高的床层提供了更多的活性位点和更长的传质区，吸附质在柱内停留时间延长(表现为k_{TH}和k_{YN}减小)，但床层利用率提高，因此饱和吸附量增加，半穿透时间延长. 值得注意的是，在床层高度为0.6和0.9 cm时，吸附柱在初始时刻(t=0)即发生穿透，从传质角度分析，在此床层高度下初始即穿透，是因为其高度小于传质区长度(MTZ)，无法在柱内形成完整吸附带. 当床层高度增加至1.2和1.5 cm时，MTZ已完全包含于柱内，此时达到穿透点(C_t/C_0=0.05)时的床体积数(BV)分别为354和368(表S8，见本文支持信息). 工程设计中建议床层高度不低于1.2 cm. BV值随床层高度增加而增大，进一步证实了较高床层时吸附剂处理能力提升.

2.3.2 *进液流速的影响* 固定床层高度(1.5 cm)和In(III)初始浓度(100 mg/L)，考察了进液流速(1.0，1.5和2.0 mL/min)对动态吸附行为的影响. 结果如图8(B)所示，随进液流速加快，穿透曲线明显左移且斜率增大，表明传质速率加快. Thomas模型拟合结果显示，k_{TH}随进液流速加快而逐渐增大，q_0亦呈增大趋势(表S6，见本文支持信息). Yoon-Nelson模型拟合结果显示，k_{YN}逐渐增大，τ逐渐减小(表S7，见本文支持信息). 这一现象归因于较高的流速强化了液膜传质，从而加快了吸附动力学(表现为k_{TH}和k_{YN}增大). 同时，较高的传质推动力使得吸附位点被更快占据，导致半穿透时间缩短. 在最低流速(1.0 mL/min)下，达到穿透点时的床体积数最大(BV=1135)(表S8，见本文支持信息)，表明低流速有利于吸附质与吸附剂的充分接触，可最大限度发挥吸附剂的吸附能力，获得更高的处理体积. 这是因为空床接触时间(EBCT=床层体积/流速)随流速降低而延长，In^{3+}在柱内停留时间增加，有利于其向吸附剂孔道内部扩散，这也与粒子内扩散模型中k_2为速率控制步骤的结论一致.

2.3.3 *In(III)初始浓度的影响* 固定床层高度(1.5 cm)和进液流速(1.5 mL/min)，考察了In(III)初始浓度(50，100和150 mg/L)对动态吸附行为的影响. 如图8(C)所示，随In(III)初始浓度增加，穿透曲线左移且斜率增大，表明高浓度加速了吸附位点的饱和. Yoon-Nelson模型拟合结果显示(表S7，见本文支持信息)，k_{YN}随In(III)浓度增加而逐渐增大，τ逐渐缩短，这与穿透曲线斜率增加的现象一致，说明高浓度下传质推动力增强. 值得注意的是，速率常数k_{TH}呈先降低后增加的非单调变化趋势(表S6，见本文支持信息). 这一现象可能归因于不同浓度区间传质主导机制的差异：在较低In(III)浓度区间(50和100 mg/L)，吸附过程可能受内扩散控制，传质阻力增加占主导；而在较高In(III)浓度区间(100~150 mg/L)，浓度梯度驱动的外传质增强效应超过阻力效应，导致k_{TH}回升. 在最低In(III)浓度(50 mg/L)下，达到穿透点时的床体积数最大(BV=2583)(表S8，见本文支持信息)，这是由于低浓度下吸附前沿推进速率减缓，床层上游区域能更充分饱和后再向下游推进，从而提高了床层利用率. 与文献报道的2ZrGP-CNT[24]和2.5-ZrP-CNTs[25](BV分别约为150和500~600)相比，ZrP@D001H的动态处理能力更加优异，这归功于毫米级球形颗粒优良的动力学性能及协同吸附机制. 工业设计中，在处理低

浓度含铟废水时，适当降低流速可成倍提高处理能力，降低单位体积废水的处理成本.

2.4 机理研究

为探究ZrP@D001H复合材料对In(III)的吸附机理，对吸附后样品(ZrP@D001H-In)进行了SEM表征及EDS元素分布分析. 如图9所示，吸附前后复合材料形貌无明显变化，表明材料具有良好的结构稳定性. EDS元素面分布结果显示，Zr和P元素主要分布于D001H球体的外层区域，而In元素则均匀分布于整个复合材料截面. 这一分布特征表明，In(III)的吸附并非由磺酸基或α-ZrP单一组分主导，而是二者协同作用的结果.

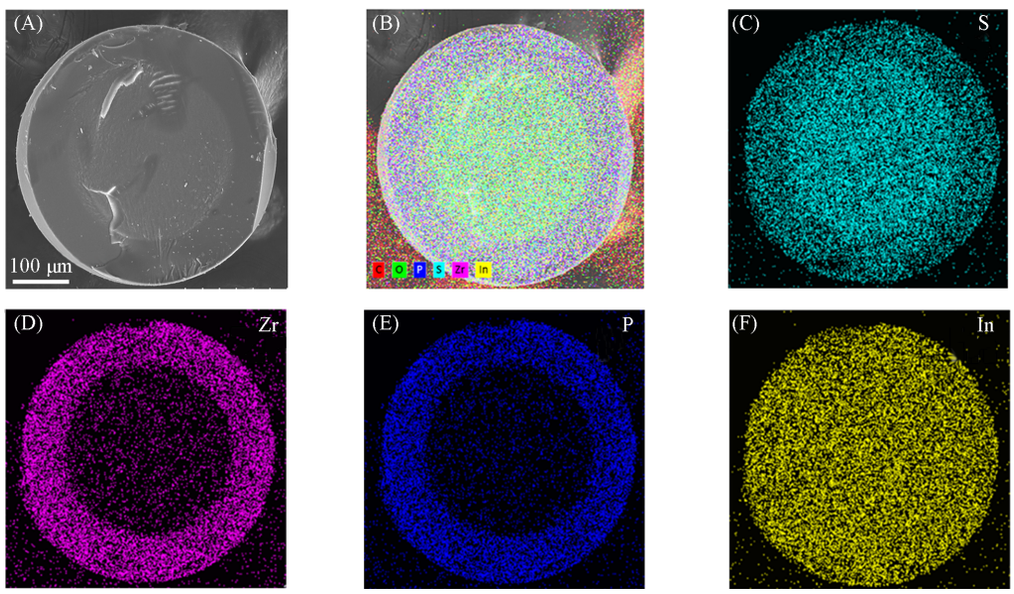


Fig. 9 SEM(A) and SEM-EDS elemental mapping(B—F) images of the ZrP@D001H cross-section after In(III) adsorption

为进一步阐明协同机制，对比了聚苯乙烯球(SD-9)、磺化聚苯乙烯球(D001H)、聚苯乙烯球负载α-ZrP复合材料(ZrP@SD-9)及磺化载体负载α-ZrP复合材料(ZrP@D001H)对In(III)的吸附性能(图10). 结果表明，SD-9和ZrP@SD-9的吸附容量极低，分别为3.2和5.4 mg/g，表明无磺酸基团存在时，单纯物理吸附或α-ZrP负载无法实现有效吸附. 磺化后，D001H对In(III)的吸附容量显著提升至195 mg/g，这一显著提升归因于磺酸基团与In^{3+}之间的静电吸引-离子交换作用. 进一步负载α-ZrP后，ZrP@D001H的吸附容量提升至224 mg/g，较D001H提高15%，证实了“离子交换-配位协同”机制：磺酸基通过离子交换预富集In^{3+}，随后α-ZrP通过磷酸基团与预富集的In^{3+}形成稳定的内圈配位络合物，二者协同作用显著提升了吸附容量和选择性.

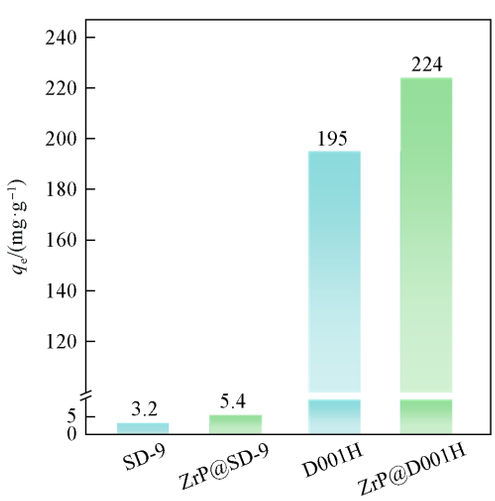


Fig. 10 In(III) adsorption performance before and after SD-9 and D001H loading α-ZrP

采用XPS进一步探究了复合材料吸附In(III)的本质. 如图S8(见本文支持信息)所示，在In_{3d} XPS谱图中，吸附后样品的结合能为446.4 eV，高于硝酸铟的446.1 eV，表明In^{3+}以配位形式吸附于材料表面. 图11的O_{1s} XPS谱图分峰结果显示，D001H-In样品中结合能位于532.3和531.3 eV的峰分别归属于S—O和In—O的O_{1s}电子[26,27]，表明In(III)与D001H中氧原子发生配位，证实磺酸基

团从S—O—H形式转变为S—O—In形式，即离子交换的发生．α-ZrP样品中，结合能位于533.1，531.9和531.5 eV的峰分别归属于P—O、Zr—O和H—O的O_{1s}电子结合能[20,22~24]，吸附In(III)后，P—O和Zr—O结合能分别偏移至532.9和531.8 eV，并出现归属于In—O的结合能(531.3 eV)[24,25]，表明吸附In(III)后磷酸基团对In(III)具有吸电子作用，导致O_{1s}结合能均降低，证实α-ZrP吸附In(III)过程为P—O—H转化为P—O—In配位结构的过程．D001H负载α-ZrP后，H—O的结合能向低结合能偏移了0.1 eV，可能是由于S—O—H和P—O—H共存的结果，且出现了归属于S—O的结合能峰(532.7 eV)．ZrP@D001H吸附In(III)后，除观察到P—O、Zr—O及H—O的O_{1s}电子结合能出现与ZrP-In相同的偏移规律外，S—O结合能也向低结合能方向偏移了0.4 eV，进一步证实磺酸基团也参与了In(III)的离子交换过程．综上，In(III)在ZrP@D001H上的吸附过程同时涉及磺酸基的离子交换和磷酸基团的配位作用，即S—O—H和P—O—H键分别转化为S—O—In和P—O—In键，证实了“离子交换-配位协同”机制．

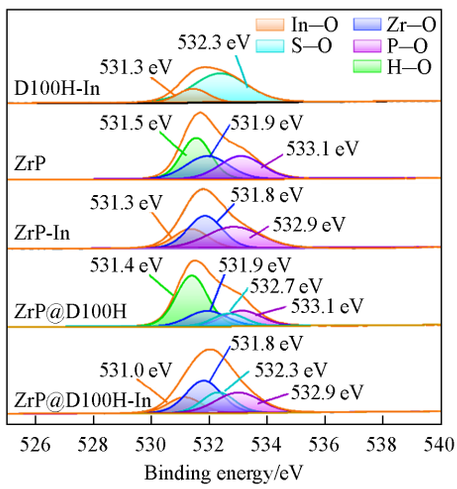


Fig. 11　O_{1s} XPS of D001H, α-ZrP and ZrP@D001H before and after In(III) adsorption

3　结　　论

通过原位生长法制备了磺化聚苯乙烯微球外层负载α-ZrP的复合材料ZrP@D001H，α-ZrP的负载使复合材料的热稳定性得到显著提高．吸附实验结果表明，在pH值为1.0~4.0范围内，ZrP@D001H对In(III)具有良好的吸附性能，最大吸附容量达到228.46 mg/g，较D001H载体(198.03 mg/g)提升约15.4%．循环再生性能测试结果表明，经8次吸附-脱附循环后，材料仍保持90.2%的初始吸附容量．优于多数已报道的铟吸附剂(表S9，见本文支持信息)．选择性实验结果表明，复合材料在模拟闪锌矿和LCD浸出液中对In(III)的分配系数分别达8751和6383 mL/g，显著高于共存金属离子，表现出优异的选择性识别能力．动态吸附实验结果表明，在床层高度1.5 cm、流速1.5 mL/min、初始浓度50 mg/L条件下，穿透点床体积数达2583．机理研究表明，α-ZrP@D001H对In(III)的吸附遵循“离子交换-配位协同”机制：D001H的磺酸基团通过静电作用及离子交换实现对In(III)的预富集，α-ZrP的磷酸基团与In(III)形成稳定的内圈配位络合物．这种协同作用显著提升了吸附容量和选择性．本研究为关键金属铟的资源化回收提供了兼具高吸附容量、优异选择性和良好工程适用性的新型材料及技术基础．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260123.

参　考　文　献

[1] Zhang C., Liang B. Q., Wang X. F., Chen X. L., Hou G. F., Zhao Y., Zhang X. D., *Mater. Rep.*, **2024**, *38*(6), 23040045(张聪, 梁柄权, 王晓峰, 陈新亮, 侯国付, 赵颖, 张晓丹. 材料学报, **2024**, *38*(6), 23040045)
[2] Do Y. L., Zhang F. L., Hu Y. D., Lei X. L., Yi J. N., Tao Y. L., Cui D., *Chin. Min. Mag.*, **2014**, *23*(2), 11—15(杜轶伦, 张福良, 胡永达, 雷晓力, 易继宁, 陶银龙, 崔迪. 中国矿业, **2014**, *23*(2), 11—15)
[3] Zheng Y., Guo C. L., Wang D. H., Zhao T., Wang Y., *Acta Geol. Sin.*, **2023**, *97*(11), 3569—3618(郑义, 郭春丽, 王登红, 赵汀, 王岩. 地质学报, **2023**, *97*(11), 3569—3618)
[4] Zhang K. H., Wu Y. F., Wang W., Li B., Zhang Y. N., Zuo T. Y., *Resour. Conserv. Recy.*, **2015**, *104*, 276—290
[5] An J. L., Wang Z. F., Tang Y. Y., Liu Z. Y., Zhang X. F., Fang Z., Li L. B., *Sep. Purif. Technol.*, **2026**, *382*, 136123
[6] Wang N. D., Xiong C. H., Ji F. G., Zhu G. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **1986**, *7*(9), 765—769(王耐冬, 熊春华, 计福根, 朱国华. 高等学校化学学报, **1986**, *7*(9), 765—769)
[7] Wang K. P., Tian H. J., Li G. S., Dai Y. G., Wang J. T., Zhou G. L., Qiu M., Li W. P., Wang L. J., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *377*,

134346
[8] Gao X. Z., Cao Z. Y., Liu J. S., Sun L. X., Guo L., Zhang B. B., Zheng H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, *13*, 118728
[9] Li M., Meng X. J., Huang K., Feng J., Jiang S. S., *Hydrometallurgy*, **2019**, *186*, 73—82
[10] Cheng Y., Chauh G. K., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*, 307—310
[11] Li Y., Liu K., Hua W. M., Yue Y. H., Gao Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(3), 731—737(李颖, 刘可, 华伟明, 乐英红, 高滋. 高等学校化学学报, **2011**, *32*(3), 731—737)
[12] Bashir A., Ahad S., Malik L. A., Qureashi A., Manzoor T., Dar G. N., Pandith A. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, *59*, 22353—22397
[13] Wang M. Z., Fu M. Y., Li J. F., Niu Y. H., Zhang Q. R., Sun Q., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, *35*, 108442
[14] Gong C. L., Pinatti L., Lavigne G., Shaw M. T., Scola D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, *135*(3), 45694
[15] Li F., He J., Do Y. B., Evans D. G., Wang Z. X., Duan X., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **1999**, *15*(1), 55—60(李峰, 何静, 杜以波, Evans D. G., 王作新, 段雪. 无机化学学报, **1999**, *15*(1), 55—60)
[16] Zhang R., Hu Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *122*, 593—598
[17] Aguiar V., Souza A., Galdino F., Silva M., Teixeira V., Lachter E., *Renew. Energy*, **2017**, *114*, 725—732
[18] Sayed M., Ghobashy M., Masry B., Aly M., *Polym. Bull.*, **2025**, *82*, 3715—3737
[19] Wu Z. M., Zhang L., Guan Q. Q., Ning P., Ye D. Q., *Chem. Eng. J.*, **2014**, *258*, 77—84
[20] Wu L. N., Wang H. P., Kong X. Q., Wei H. B., Chen S., Chi L. S., *RSC Adv.*, **2023**, *13*, 6346—6355
[21] Zhang H, Xu J. S., Tang Y., Gao Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **1997**, *18*(2), 172—176(张华, 徐金锁, 唐颐, 高滋. 高等学校化学学报, **1997**, *18*(2), 172—176)
[22] Feng J. T., Wang Z. Y., Yan X. Z., Zhang J. T., Xu H., Yan W., *Acad. J. Xian Jiaotong Univ.*, **2022**, *56*(2), 1—16(冯江涛, 王桢钰, 闫炫冶, 张娟涛, 徐浩, 延卫. 西安交通大学学报, **2022**, *56*(2), 1—16)
[23] Zhang X. F., Tan D. S., Xie Y. Y., Li Z. H., Ding W. Z., *Hydrometallurgy of China*, **2019**, *38*(1), 16—21(张学峰, 谈定生, 谢昀映, 李增辉, 丁伟中. 湿法冶金, **2019**, *38*(1), 16—21)
[24] Xiong Y., Rao T., Lou Z. N., Cui J. S., Yu H. B., Feng X. G., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *350*, 128004
[25] Lou Z. N., Yang F., Yu H. B., Cui J. S., Feng X. G., Shan W. J., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *517*, 164183
[26] Xiang Y. P., Wen S., Tian Y., Zhao K. Y., Guo D. W., Cheng F., Xu Q., Liu X. X., Yin D. L., *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 3585—3595
[27] Zhang N., Liu F., Li D., Shi C. Y., Cai A. Z., Xu S. Z., Dai Y. C., Wang Y., Dong H. F., *Ind. Chem. Mater.*, **2025**, *3*, 631—642

(Ed.: H, K, M)