



金属有机骨架材料在锕系阳离子吸附应用中的构效关系

卜夕园^{1,2}, 赵斌^{1,3}, 段涛³, 石伟群¹, 袁立永^{1*}

1. 中国科学院高能物理研究所, 核能放射化学实验室, 北京 100049;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 西南科技大学, 核废物与环境安全省部共建协同创新中心, 绵阳 621010

* 联系人, E-mail: yuanly@ihep.ac.cn

2023-02-21 收稿, 2023-04-14 修回, 2023-05-11 接受, 2023-05-30 网络版发表

国家自然科学基金(U20B2019, 22276193)资助

摘要 近年来, 随着核能在我国的崛起和发展, 开发简单、高效、应用性强的吸附材料用于锕系阳离子的吸附分离变得愈加迫切. 金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)由于其合成简单、结构可控、功能易调、孔隙率高、比表面积大等特点被认为在锕系阳离子吸附分离领域具有广阔的应用前景. 本文从材料设计角度出发, 综述了MOFs用于锕系阳离子吸附分离的最新研究进展, 着重讨论了表面修饰、缺陷、功能复合、金属节点等对MOFs吸附性能的影响, 厘清MOFs材料在锕系阳离子吸附应用中的构效关系. 最后, 提出了目前MOFs用于锕系阳离子吸附分离存在的问题, 并对未来的相关研究方向进行了展望.

关键词 金属有机框架, 锕系阳离子, 吸附分离, 材料改性, 构效关系

近年来, 随着环境污染问题日趋严重以及伊拉克战争后日益凸显的能源需求与资源储量不足的潜伏危机^[1], 深化能源供给侧改革、推动能源结构调整已成为确保我国经济社会可持续发展的必由之路. 在此背景下, 核能由于其高效低碳的特点, 无论在军事还是电力领域都将扮演重要角色^[2], 然而核能的开发利用离不开核燃料循环及乏燃料后处理. 核燃料在反应堆中并非一次完全燃烧, 而是经过反应堆辐照后, 在裂变反应和中子俘获反应的作用下产生大量乏燃料. 乏燃料中主要包含96%未利用的铀、1%新生成的钚、约3%的裂变产物和约0.1%~0.2%的超铀元素(如²³⁷Np、²⁴³Am、²⁴²Cm、²⁴⁴Cm)^[3]. 通常, 经过一次燃烧的铀资源利用率仅为0.6%. 为了减少放射性废物的处置体积以及有效提高铀资源利用率, 需要对这些乏燃料进行处理, 以实现核燃料的闭式循环, 其中放射性核素分离(放化分离)

是关键.

放化分离是伴随着放射性核素的发现而开发并随着核能广泛利用不断发展完善的分离技术, 包括蒸馏、萃取、结晶、吸附等. 在这些分离技术中, 吸附分离作为一种传统的分离技术, 因其操作简单、不使用有机溶剂、对核素去除率高、能耗低等优势被广泛研究和应用. 目前, 已报道和使用的吸附剂材料包括无机材料(黏土矿物、金属氧化物^[4]、层状双羟基化合物、介孔硅等)、有机聚合物(树脂、纤维素、壳聚糖等)、碳基材料(活性炭、介孔碳、碳纳米管、氧化石墨烯^[5]等)以及多孔骨架材料(共价有机框架材料^[6]、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料、多孔有机聚合物等^[2,7]. 其中, 金属有机框架材料作为一种新型的多孔纳米材料, 因其结构的多样性和可设计性在放化分离中具有潜在的应用前景.

引用格式: 卜夕园, 赵斌, 段涛, 等. 金属有机骨架材料在锕系阳离子吸附应用中的构效关系. 科学通报, 2023, 68: 3780~3791

Bu X Y, Zhao B, Duan T, et al. Structure-activity relationship for metal organic framework applied in the sorption of actinide cation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3780~3791, doi: [10.1360/TB-2023-0155](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0155)

MOFs材料,顾名思义,是由金属节点和有机连接体共同构成的一类多孔骨架材料^[8]。相比于其他多孔材料,MOFs同时兼备无机材料的刚性和有机材料的柔性;MOFs具有高度结晶态,可以通过单晶或多晶衍射测定其精确的空间结构;较长的有机桥联配体,导致MOFs具有超高孔隙率和超大比表面积;结构中金属离子/簇和有机桥联配体的可变性,使MOFs材料具有结构多样性和可设计性。正是基于以上这些优点,MOFs被广泛应用于异相催化^[9~11]、荧光与传感^[12,13]、药物控释^[14]、能量储存与转化^[15]、吸附分离^[16~20]等领域。近年来,MOFs材料开始被放射化学家引入放化分离领域,以期补足本领域遇到的材料短板^[21]。2013年,美国北卡罗莱纳大学的林文斌课题组^[22]首次报道了MOFs材料对放射性核素的选择性提取。他们将对U(VI)具有强配位络合作用的膦脒基团引入UiO-68骨架中,用于从废水及模拟海水中提取U(VI)。研究表明,在废水及模拟海水中,该材料对U(VI)的提取率接近100%。即使在较高的酸度(如pH 2.5)下,其对U(VI)的饱和吸附量依然高达217 mg/g。近年来,研究人员通过对不同的MOFs材料进行不同的功能化修饰,以满足对不同放射性核素吸附分离的需求,并取得了一系列开创性研究成果。截至目前,已有研究者就MOFs在放射性核素吸附分离方面取得的研究成果进行了综述报道。闫冰课题组^[23]详细讨论了MOFs和COFs在铀吸附应用中的研究进展;王祥科课题组^[24]总结了多种纳米材料包括MOFs材料在海水提铀方面的最新研究进展。然而,有关MOFs在放射性核素分离应用中的构效关系尚未有综述报道。本文将从材料设计角度出发,综述近年来MOFs材料用于铜系阳离子吸附的最新研究进展,旨在深入挖掘影响MOFs吸附能力的关键因素,揭示功能基团、缺陷、功能复合及金属节点等对MOFs吸附铜系离子的影响与规律。最后,基于已报道的研究工作思考当前MOFs材料用于铜系阳离子吸附存在的主要问题,并对未来的相关研究工作进行展望。

1 功能性基团对MOFs吸附铜系离子的影响

在MOFs框架上引入不同的功能基团(如膦脒基团、偕胺肟基团、氨基、羧基等)来改善MOFs性能是对MOFs表面修饰的最有效方法之一。功能基团的引入不仅可以改善MOFs材料的亲/疏水性,从而增强MOFs在水介质中的稳定性,还可以帮助构建氢键网络 and 提供更多的活性配位位点来提升吸附性能。一般而言,对

MOFs材料进行功能化修饰可采用以下3种方法:一是使用含有功能基团的有机配体直接通过水/溶剂热反应合成功能化MOFs^[25,26];二是利用已有MOFs有机单体上的活性位点通过后接枝方法合成功能性MOFs^[27~29];三是通过去掉MOFs金属中心上配位的溶剂分子(如水分子),以暴露金属中心的不饱和配位位点^[30,31],进而利用此配位位点进行功能化修饰。近年来,研究人员将对不同铜系阳离子具有特异性识别的功能基团引入到MOFs框架上,以此改善MOFs对铜系阳离子的选择性吸附能力。

由于铜系元素具有更长的5f和6d轨道,含N的软配体对铜系元素具有较高的亲和力,因此氨基是一种有效的铜系阳离子吸附基团。以Zr为金属节点的UiO-66不仅具有良好的水热稳定性,而且还具有合适的孔道结构和较大比表面积,可作为从水中提取铜系离子的潜在吸附剂。基于此,本课题组^[32]报道了氨基功能化UiO-66对U(VI)的吸附分离。在pH 5.5时,UiO-66和UiO-66-NH₂对U(VI)的吸附容量分别为109.9和114.9 mg/g。结果表明,氨基的引入并未显著提高材料的吸附容量。可能存在以下三方面原因:首先,芳香环存在大空间位阻,导致芳香胺的活性低于脂肪胺的活性;其次,通过傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)图可以看出,UiO-66-NH₂在~1400 cm⁻¹的特征峰发生裂分,说明羧基与氨基之间可能形成分子内氢键;最后,氨基的引入降低了材料的比表面积和孔体积,不但对吸附性能造成影响,并且减缓了U(VI)在骨架中的扩散速率,延长了反应平衡时间。为改善氨基功能化MOF的吸附性能,本课题组^[33]将配位不饱和和金属中心作为氨基功能化修饰的结合位点,构筑了两例氨基功能化MOFs: MIL-101-DETA(DETA为二乙烯三胺)和MIL-101-ED(ED为乙二胺)。其中,引入的大尺寸脂肪族胺一端接枝到MOFs的配位不饱和和金属中心,另一端用于捕获水溶液中的U(VI)。由于特殊的接枝方法和烷基链的灵活性共同提高了氨基的利用率,进而增强材料对U(VI)的吸附性能。pH 5.5条件下, MIL-101-DETA和MIL-101-ED对U(VI)的吸附量分别为200和350 mg/g。然而,对于氨基直接被修饰到芳香环上的MIL-101-NH₂,尽管具有高接枝率和大比表面积,但吸附容量仅为90 mg/g。为深入挖掘氨基结合位点的不同对材料吸附性能的影响,采用扩展X射线吸收精细结构谱(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)对3种材料的配位模式进行研究。结果表明,

MIL-101-DETA和MIL-101-ED具有几乎相同的振荡模式、傅里叶变换(Fourier transform, FT)峰和度量参数,说明两者具有相同的吸附模式。而MIL-101-NH₂在2 Å的FT峰与上述两者有差异,说明其具有不同的吸附方式。进一步证明了氨基修饰位点不同会影响材料的吸附机制。Kumar课题组^[34]采用溶剂热法制备了一例氨基功能化MOF材料(CAU-1),用于Th(IV)的分离与去除。该材料具有良好的抗辐照性能,在1 MGy的γ射线线下结构仍保持完整。pH 5条件下,对Th(IV)的最大吸附容量达到404 mg/g。海南大学王宁课题组^[35]通过分步合成和后刻蚀法制备了双壳空心MIL-101,进一步将二氨基马来腈接枝到MIL-101的配位不饱和位点,合成了一例二氨基马来腈功能化MIL-101。研究表明,在pH 8时,材料的吸附容量达到601 mg/g,有望用于海水提铀。吸附机理模型说明,该材料含有丰富的-C≡N和-NH₂基团,使其具有较好的吸附性能。吉林大学石磊课题组^[36]通过在配位不饱和的Cr金属位点上接枝四乙烯五胺(tetraethylenepentamine, TEPA),构筑了一系列氨基功能化MOFs材料。随着TEPA加入量的增加,材料中氨基的含量提高,对U(VI)的吸附性能也随之提升。其中,氨基含量最高的MIL-101-TEPA 60%具有最优吸附性能,吸附容量达到350 mg/g。

羧基作为一种富氧官能团,对锕系阳离子具有良好的亲和能力,是另一种有效的锕系阳离子吸附基团。本课题组^[37]制备了一系列基于UiO-66的羧基衍生物(UiO-66s: UiO-66-COOH和UiO-66-(COOH)₂),探究弱酸性条件下羧基数量的变化对Th(IV)吸附的影响(图1)。结果表明,3种MOFs对Th(IV)的吸附容量呈现如下顺序: UiO-66-(COOH)₂>UiO-66-COOH>UiO-66,与3种MOFs孔隙体积的顺序正好相反,说明羧基的引入虽然降低了材料的比表面积和孔隙体积,但显著提高了对Th(IV)的吸附性能,并且吸附容量与羧基数量之间呈正比关系。EXAFS和FTIR测定结果表明,UiO-66通过沉淀和溶剂交换作用结合Th(IV),而UiO-66-COOH和UiO-66-(COOH)₂则是通过孔道内的羧基与Th(IV)之间的配位作用。之后,又利用相同的材料对U(VI)和Eu(III)进行吸附实验^[38]。结果表明,在pH 4条件下,UiO-66-(COOH)₂对U(VI)和Eu(III)的吸附容量分别为150和80 mg/g。羧基功能化MOFs对Th(IV)、U(VI)和Eu(III)三种金属离子的吸附模式基本相同,但其对U(VI)和Eu(III)进行吸附时,NO₃⁻会作为抗衡阴离子进入MOFs的孔道中。为进一步探究羧基功能化UiO-66材料在实际

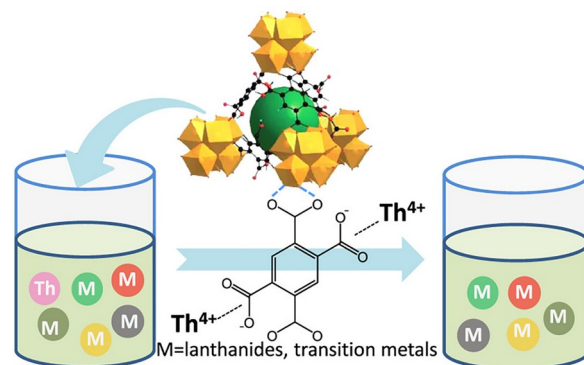


图1 UiO-66羧基衍生物选择性吸附Th(IV)示意图^[37]

Figure 1 Schematic diagram of selective adsorption of Th(IV) by UiO-66 carboxyl derivatives^[37]

应用中的可行性,将UiO-66-(COOH)₂作为填充材料进行动态柱实验。结果表明,首个收集的100 mL溶液样品中U(VI)的含量仅为1 mg/L,证明该色谱柱的动态分离效果显著。在4个吸附脱附循环中,每次循环可保持98%的吸附效率和90%的洗脱效率,证明UiO-66-(COOH)₂具有可循环利用性。该工作为UiO-66-(COOH)₂在实际溶液中去放射核素提供了实质性的实验支持。海南大学王宁课题组^[26]采用原位合成策略,将模板剂(铀酰离子)引入到以UiO-66衍生的含羧基和羟基的MOF材料中,合成了一例铀酰印迹MOF材料。由于合成过程中铀酰离子的干预,构建出最合适的铀酰配位模式,配体的羧基氧通过U-O键形成四配位模式,酚羟基则与铀酰离子的轴向氧配位。pH 6条件下,印迹MOF材料(MUU_{nc})对U(VI)的最大饱和吸附容量达到475 mg/g,且在天然海水中对U(VI)的吸附量为钒的18.38倍。苏州大学第五娟课题组^[39]通过后合成交换法制备了两种不同粒径的羧基功能化MOFs材料。由于具有不同粒径,两种材料的吸附平衡时间有差别,小粒径的UiO-66-(COOH)₄-180在1 min内即可达到平衡,而大粒径的UiO-66-(COOH)₄-1000在180 min才能达到平衡。尽管两者的粒径对平衡时间产生影响,但并未影响吸附性能,两者的去除率均接近100%。生物体内铀降解实验结果表明,UiO-66-(COOH)₄-180将肾脏和股骨中的铀含量分别降低了55.4%和36.5%。北京大学刘虎威课题组^[40]通过后合成法制备了一例羧基功能化的MOF材料用于U(VI)的分离与去除。因材料孔道和表面大量羧基官能团的存在,使其与U(VI)具有强配位作用,最大的饱和吸附容量达到314 mg/g。

膦酸基团作为常见的官能团之一,具有较高的稳

定性, 且对铜系阳离子有较好的亲和力. 清华大学彭亚光课题组^[41]报道了一例植酸(PA)功能化MOF用于铀酰离子的捕获. 由于PA具有高密度、可结合的磷酸基团, PCN-222-PA对U(VI)的吸附容量达到401.6 mg/g, 远高于原始PCN-222的吸附容量(87 mg/g). 进一步对吸附机理进行探究, 结果表明, 磷酸基团与U(VI)具有强相互作用, 且每个PA可以结合3个铀酰. 天津大学张文课题组^[42]通过磷酸基团的配体交换作用, 构建了含有单齿P=O结合位点的功能化MOFs材料(MOF-808-PO和NU-1000-PO). 在高酸环境(2 mol/L HNO₃)中, MOF-808-PO和NU-1000-PO对U(VI)的吸附容量分别为50和75 mg/g. 西北工业大学郑滔课题组^[43]利用水热法构建了一例三维磷酸铀酰MOF(UPF-105), 应用于溶液中铀酰离子的监测和捕获. 在pH 4.5时, 该材料对U(VI)的去除率为近100%, 主要归因于材料中含有裸露的磷酸基团.

酰胺脒基团因同时含有胺基氮原子和脒基氧原子, 与铀酰离子具有强螯合作用, 常用于海水提铀. 哈尔滨工程大学白建伟课题组^[28]报道了一例酰胺脒修饰的PCN-222用于海水提铀. 在真实海水体系下, 材料对U(VI)的去除率达到87%, 5个循环后去除率仍能维持到85.4%. 张春红课题组^[44]通过将二氨基马来腈接枝到氯甲基化MIL-101上, 合成了一例酰胺脒修饰的MIL-101. 静态吸附实验结果表明, 该材料的吸附容量高于500 mg/g, 5次循环后, 仍能保持450 mg/g的吸附容量. 模拟海水体系下, 其对U(VI)的捕获率达到96%, 远高于其他金属离子. 扬州大学庞欢课题组^[27]利用后修饰技术制备了含有酰胺脒基团的CeBDC(CeBDC-AO). 3种材料的吸附容量分别为723 mg/g(CeBDC-AO) > 600 mg/g(CeBDC-NH₂) > 450 mg/g(CeBDC). 上述结果表明, 功能化修饰提升了材料的吸附性能, 并且相较于氨基, 酰胺脒基团与U(VI)具有更强的结合能力. 在模拟海水体系中, 酰胺脒修饰的CeBDC也展现出最优的选择性, 吸附分配系数 K_d 达到 3.2×10^3 mL/g.

2 缺陷对MOFs吸附铜系离子的影响

缺陷是指由于原子/离子的缺失或偏移, 局部破坏了晶体结构中原子/离子规则周期性排列的位点^[45]. 金属有机框架中的缺陷主要有两种类型: 连接子缺陷和金属节点缺陷^[46]. 目前, 制备缺陷MOFs材料主要是通过从头合成法和后修饰法. 从头合成法通常是指在制备MOFs的过程中额外加入酸性调节剂, 低浓度调节剂

会打破原本的反应平衡, 降低材料的结晶速度; 而高浓度调节剂则会促使反应向生成MOFs的方向移动, 其中酸性调节剂的存在会促使结构中缺陷的生成. 后修饰法则是通过酸刻蚀法或溶剂辅助配体交换等方法, 将缺陷引入到制备好的MOFs框架中. 相比于表面修饰的方法, MOFs缺陷化处理在增大材料比表面积和孔体积的同时暴露了更多活性位点, 对材料吸附性能的改善具有一定的优势.

2018年, 本课题组^[47]以稳定性高、易调控的UiO-66为母体材料, 通过改变苯甲酸的摩尔量来调整UiO-66连接子的缺陷程度, 合成了具有不同缺陷量的UiO-66-XD材料(D 表示调节剂与配体用量的摩尔比, $D=5, 10, 15, 20$). 结果显示, UiO-66-XD具有与UiO-66完全相同的拓扑结构, 且随着苯甲酸浓度的增加, MOF内部的缺陷数量增加, 进而引起比表面积和孔隙体积的显著增加. 静态批次吸附实验表明, 由于有利于客体分子转运的孔道结构, UiO-66-XD对U(VI)的吸附容量相较未缺陷化UiO-66高两个数量级, 吸附平衡时间也由超过60 min大幅降低至不足10 min, 显示出UiO-66-XD对U(VI)吸附能力的显著提升. 此外, 研究还发现, UiO-66吸附能力的提高与缺陷浓度呈正相关. 其中缺陷浓度为27%的UiO-66对U(VI)的吸附容量最大, 达到350 mg/g. 原因主要是缺陷的引入一方面提高了材料的孔隙率和孔道尺寸, 利于U(VI)在其中的扩散, 另一方面导致大量表面羟基的形成, 利于U(VI)在材料表面的络合. 这一推断得到了理论化学的支持(图2). 分子动力学模拟表明, U(VI)在UiO-66框架内的扩散能由非缺陷情况下的31.1 kcal/mol下降到缺陷情况下的17.4 kcal/mol, U(VI)在吸附剂内部的扩散行为差异明显. 该工作为基于MOFs材料的铜系离子固相吸附剂的制备提供了新思路. 同样, 以UiO-66为基材, 哈尔滨工程大学王君课题组^[48]利用缺陷诱导法构筑了一种分级多孔MOF材料(HP-UiO-66), 以获得更大的比表面积和更多的吸附活性位点. 研究表明, 该材料不仅显著提高了MOF对U(VI)的吸附能力, 而且加快了吸附速率. 在碱性条件下, 相比于UiO-66, HP-UiO-66对U(VI)的吸附容量高达1217 mg/g, 且在2 min即可达到吸附平衡. 进一步对吸附机理进行探究, 结果表明, 吸附性能的提高主要是材料中裸露的Zr-O键与U(VI)进行配位. 华北电力大学韩冰课题组^[49]通过调整对苯二甲酸和均苯三甲酸的比例, 合成了两例缺陷化MOF-808(M808-1和M808-4). 结果表明, 随着对苯二甲酸含量的增加, 每个Zr簇上缺

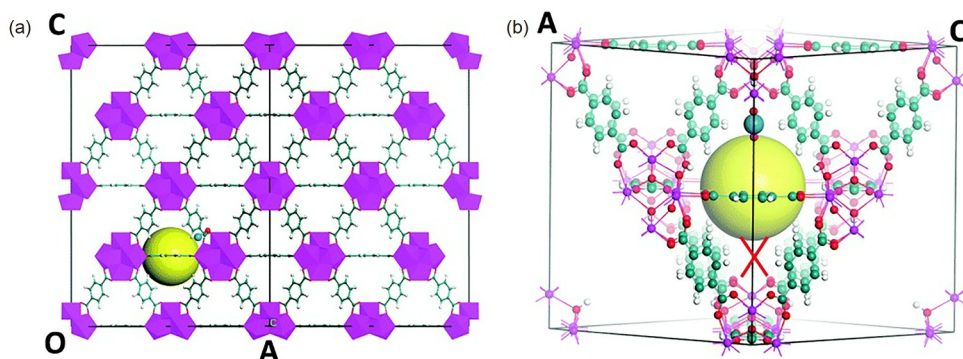


图2 缺陷化UiO-66对U(VI)吸附的理论模型^[47]. (a) 铀酰离子位于八面体笼中心的2×2超胞模型. (b) 指向[111]方向的铀酰离子单胞
Figure 2 A theoretical model of defective UiO-66 adsorption of U(VI)^[47]. (a) The model of a 2×2 supercell with the uranyl ion located at the center of the octahedral cage. (b) The unit cell that contains the uranyl ion pointing to the [111] direction

失连接子的数量从1.70增加到1.83. 在铀加标海水体系下, M808-4对铀酰的吸附容量达到5.83 mg/g, 是钒的10倍.

3 功能复合对MOFs吸附铜系离子的影响

传统方法制备的MOFs通常为晶体或粉末, 对后续加工成型造成困难; 并且MOFs的配位键较弱, 在特定条件下不能稳定存在. 为改进MOFs材料的不足之处, 研究人员开发了MOFs基复合材料. 相比于单一材料, 复合材料兼具各组分的优越性能, 具有更突出的理化性能和更广阔的应用前景. 哈尔滨工程大学张春红课题组^[50]采用超声辅助搅拌法, 将羧基化石墨烯(GO-COOH)与PCN-222通过配位键进行组装, 制备了PCN-222/GO-COOH复合材料. 在pH 4时, 该材料具有最优吸附性能, 吸附容量达到426 mg/g, 比PCN-222和GO-COOH提高了32.7%和106.3%. 基于羧甲基纤维素钠富含羟基和羧基的特性, 本课题组^[51]利用发泡策略将羧甲基纤维素(CMC)与HKUST-1复合, 制备了一系列摩尔比不同的复合材料(图3). 实验结果表明, 随着复合材料中CMC含量增加, 复合材料结晶度略微降低, 但并未改变HKUST-1的晶格堆积方式. 此外, CMC复合在HKUST-1表面不可避免地导致HK@CMC的比表面积和孔体积减小. 对4种材料的稳定性进行评估, 结果表明, HKUST-1含量增加有助于提高材料热稳定性, 当HKUST-1含量从20%增加到80%时, 复合材料的分解温度从205℃提高到279℃. 但HKUST-1的存在并不利于材料在水溶液中的稳定性, 在40 min左右, HKUST-1骨架便开始坍塌, 但是复合材料80%(wt) HK@CMC和50%(wt) HK@CMC分别在240和720 min仍能保持结构

完整性. 这些结果表明, 复合材料具有更高的稳定性, 有利于在水溶液条件下对铜系阳离子进行分离与去除. 在pH 4.5时, 随着复合材料中HKUST-1含量从20%增加到80%, 对U(VI)的吸附容量从186 mg/g提高到550 mg/g. 吸附机理表明, 复合材料对U(VI)进行吸附时, 首先是CMC上的羧酸根对U(VI)进行捕获, 当所有活性位点被占据后, HKUST-1上的含氧基团与U(VI)进行配位.

王宁课题组^[52]基于原位合成策略在木质气凝胶上原位生长UiO-66-NH₂, 制备了具有双层结构的MOF复合材料. 在柱实验中, 2 mm的双层结构的MOF(CPMP)膜对U(VI)的吸附容量达到5.81 mg/g. 东华理工大学孙占学课题组^[53]采用微波辅助合成法制备了纳米级羟基磷灰石(HAP)负载的ZIF-67复合材料, 用于水溶液中U(VI)的去除. 在pH 5时, HAP/ZIF-67对U(VI)的吸附容量达到453.1 mg/g, 分别是原始HAP和ZIF-67的55.1和78.67倍. 吸附性能的提高主要归因于复合材料中含有丰富的PO₄³⁻、Co-OH、Ca-OH、C=N及-NH基团. Volkringer课题组^[54]利用相同的合成方法将UiO-66/UiO-66-NH₂锚定在棉和聚酰胺纺织纤维上, 用于制备放化防护衣物. 吸附结果表明, Zr基MOF的加入提高了纺织纤维的吸附容量. UiO-66/C和UiO-66-NH₂/C的吸附容量分别提高到15.3和15.8 mg/g. 郑州大学刘春太课题组^[55]通过配位键作用将MOF-808掺入到P(AM-co-AA)/CS水凝胶中, 用于海水中U(VI)的提取. 研究表明, 复合材料的拉伸强度提高了3 kPa, 拉断伸长率仅降低35%, 并且材料在天然海水中浸泡10 h后保持7.45的低溶胀比. 上述结果表明, 复合材料具有优异的力学性能和重现性. 在pH 3~10条件下, P(AM-co-AA)/CS_{2%}/

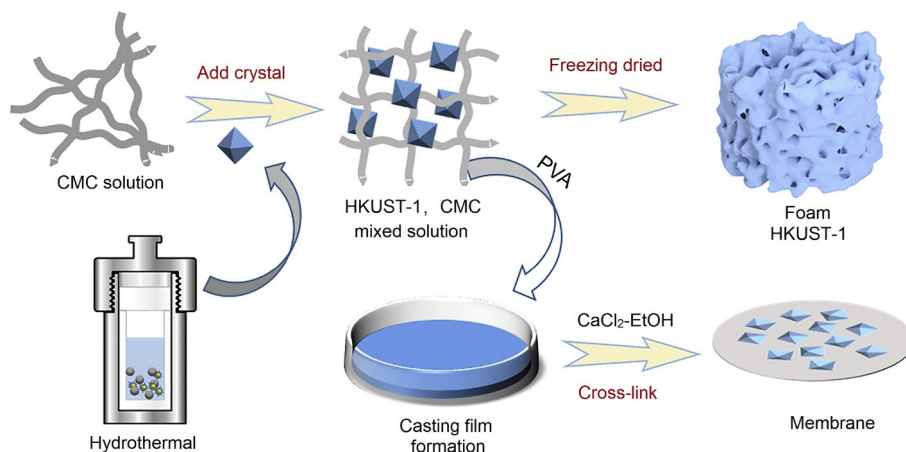


图3 HK@CMC复合材料及其衍生膜的合成原理图^[51]

Figure 3 Synthetic schematic diagram of the HK@CMC composites and its derivative film^[51]

MOF-808的吸附性能均高于P(AM-co-AA)/CS₂%, pH 5时的吸附容量达到160 mg/g. 真实海水体系下, 复合材料对U(VI)的吸附容量达到6.2 mg/g. 广州大学孙慧课题组^[56]以镧系元素Tb为交联剂, 制备了双功能Tb-MOF/Tb-AG凝珠. 吸附实验表明, 该材料的吸附容量达到549 mg/g, 远高于原始Tb-AG和Tb-MOF. 并且该材料对U(VI)具有超高的灵敏度, 检测限低至 1.2×10^{-3} mg/L. 进一步研究表明, 该材料对U(VI)的吸附和传感机理包括3个方面: (1) U(VI)与配体中的N原子之间具有配位作用; (2) U(VI)与Tb-AG骨架中的-COOH、-OH基团之间形成配位键及氢键; (3) U(VI)与Tb-AG骨架中的Tb³⁺发生离子交换.

4 金属节点对MOFs吸附镧系离子的影响

与传统材料相比, MOFs材料的最大特点是可设计性. 理论上讲, 任何一种金属离子通过选择合适的配体都可以构筑MOFs材料. 因此, 不同的金属节点是否会影响MOFs的吸附性能是一个值得关注的问题. 2020年, 本课题组^[57]开展了一系列有关节点效应的研究. 利用稀土金属离子Ln(Ln=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er)与联苯四羧酸配体构筑了一系列同构稀土金属有机框架(rare earth MOFs, RE-MOFs). X射线单晶衍射表明, RE-MOFs的结构式为(Me₂NH₂)₂[Ln₃(HBPTC)₂(BPTC)-(H₂O)₂]和Y-MOF(Me₂NH₂)₂[Y₃(HBPTC)₂(BPTC)-(DMF)₂](H₂O)₂. 尽管末端配体略微不同(Ln-MOFs为H₂O, Y-MOF为DMF), 但所有RE-MOF均是三斜晶系空间群, 具有几乎完全相同的晶胞参数, 均具有沿b轴

一维通道(约11 Å×13 Å)伸展的三维开放阴离子骨架, 能够容纳二甲胺阳离子和溶剂客体. 二甲胺N原子与羧酸及来自主体骨架内三核簇单元的配位水形成牢固的氢键, 进而增强了材料的水热稳定性. 静态批次吸附实验表明, 随着稀土离子半径减小, 吸附容量呈增大趋势(图4). 其中金属离子半径最小的Y-MOF由于具有此系列MOFs中最大的自由体积和比表面积及内部最弱的主客体相互作用, 表现出最佳的离子交换能力. pH 3.0时, 其对U(VI)的饱和吸附容量达到538 mg/g, 在所有已报道的MOF吸附剂中创造了新的极值纪录.

为证实这一规律的普适性, 我们进一步研究了其他金属节点对MOFs吸附性能的影响. 基于溶剂热法分别制备了MIL-100(Al)、MIL-100(Fe)和MIL-100(Cr)^[58]. X射线粉末衍射(X-ray powder diffraction,

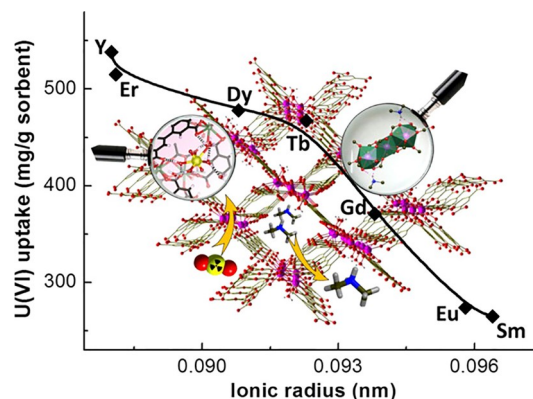


图4 金属节点对RE-MOFs吸附U(VI)的影响^[57]

Figure 4 The effect of metal nodes on the adsorption of U(VI) by RE-MOFs^[57]

PXRD)测试结果表明, 此3种MOFs材料具有完全相同的拓扑结果, 因此可用于研究节点效应. 静态批次吸附实验表明, 金属节点对MIL-100吸附U(VI)有显著影响. pH 3.0时, MIL-100(Fe)和MIL-100(Cr)对U(VI)几乎无吸附, 而MIL-100(Al)对U(VI)的吸附量超过120 mg/g. pH 5.0时, MIL-100(Al)、MIL-100(Fe)和MIL-100(Cr)对U(VI)的饱和吸附量分别为210、115和35 mg/g. 即3种MOFs对U(VI)的吸附量呈现如下顺序: MIL-100(Al)>MIL-100(Fe)>MIL-100(Cr). 而3种金属节点的离子半径恰好呈现相反的顺序, 即 $\text{Al}^{3+}<\text{Fe}^{3+}<\text{Cr}^{3+}$. 这一结果与前文述及的稀土MOFs体系得到的结论一致, 即相同拓扑结构的MOFs材料其金属节点离子半径越小, 对U(VI)的吸附容量越高. 为深入挖掘此节点效应的根源, 我们进一步系统研究了3种MOFs材料对U(VI)吸附的机理. 结果发现, 3种MOFs材料通过三重机理吸附U(VI), 即静电吸引、离子交换和配位络合. 究竟何种机理占主导, 受金属节点、溶液pH及离子强度等多种因素控制. 具体来说, MIL-100(Cr)对U(VI)的少量吸附主要是基于静电吸附机理. pH<4.0或在高离子强度下, MIL-100(Al)通过阳离子交换吸附U(VI), 而在pH>4.0时, MIL-100(Al)则通过表面的残留羟基络合吸附U(VI). 对于MIL-100(Fe), 在大部分条件下可能是3种机理的混合. 华东理工大学黄国林课题组^[59]以过渡金属Mn、Co为金属节点, 制备了单金属和双金属MOFs材料. PXRD结果表明, Mn-MOF、Co-MOF和Mn/Co-MOF具有不同的拓扑结构. 在pH 5时, 3种材料的吸附性能的顺序如下: Mn/Co-MOF>Co-MOF>Mn-MOF. 其中单金属MOF吸附性能的变化规律与其离子半径的变化规律相反, 再次验证了金属节点与吸附性能之间存

在内在联系. 不同节点的MOFs通过不同机理吸附U(VI)可能是造成节点效应的原因, 但不同吸附机理的根源还有待进一步研究. 无论如何, 节点效应的发现为基于MOFs材料铜系离子吸附剂的设计制备提供了新思路.

5 其他因素对MOFs吸附铜系离子的影响

除了以上提到的功能化修饰、缺陷化处理、功能复合及金属节点外, 还有很多其他因素可能会对MOFs的吸附性能产生影响, 例如MOFs的拓扑结构、孔道尺寸、比表面积及孔道内包含的客体分子等. 为了研究拓扑结构对MOFs吸附性能的影响, 本课题组^[58]利用相同的起始原料, 通过调节反应溶液pH分别制备了Al基MOFs MIL-96、MIL-100及两种MOFs的混合物. PXRD表征结果表明, 两种MOFs具有完全不同的拓扑结构, 且通过在 $2\theta=9.2^\circ$ 处MIL-96的特征峰强度可以清楚地监测混合物中MIL-96的含量变化. 随后测试了不同pH下几种MOFs材料对U(VI)的吸附行为, 如图5所示. 从中可以看出, MIL-100(Al)在整个测试pH范围内对U(VI)的吸附都明显优于MIL-96(Al). 例如, pH 5.0时, MIL-100(Al)、MIL-96(Al)和二者的混合物对U(VI)的吸附量分别为167、15和138 mg/g. MIL-100(Al)对U(VI)的吸附量较MIL-96(Al)高一个数量级. 进一步研究发现, 这种吸附性能的差异是由于拓扑结构不同造成孔道尺寸不同所导致. 具体来说, MIL-96(Al)中含有3种孔道结构, 孔道尺寸均小于3.5 Å, 而MIL-100(Al)中含有两种孔道结构, 孔道尺寸分别为8.8和5.2 Å. MIL-100(Al)具有合适的孔道尺寸, 方便U(VI)离子进入孔道并在孔道内扩散, 因此对U(VI)表现出良好的吸附能力.

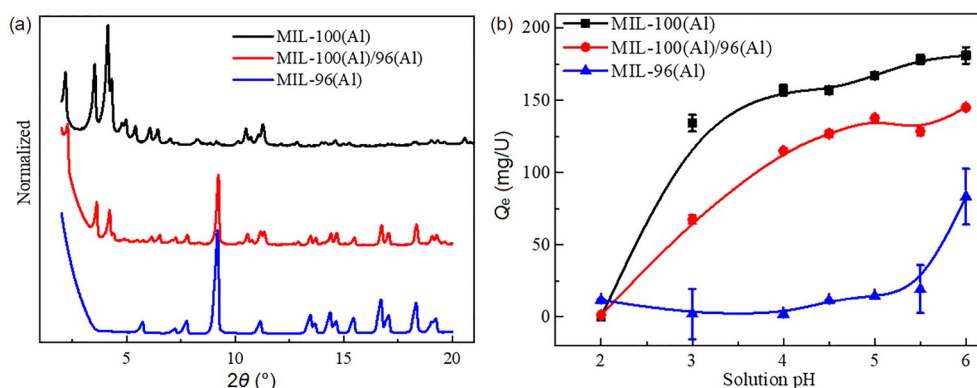


图5 MIL-96(Al)、MIL-100(Al)及二者混合物的PXRD谱(a)及对应的不同pH下对U(VI)的吸附(b)^[58]

Figure 5 PXRD spectra of MIL-96(Al), MIL-100(Al) and mixtures of the two (a) and corresponding adsorption of U(VI) at different pH (b)^[58]

此结果表明, MOFs的孔道尺寸可能对其吸附行为具有重要影响, 因此我们继续研究了孔道尺寸、比表面积及孔体积等孔结构对MOFs吸附U(VI)的影响。通过对比上述3种具有不同孔结构的MOFs材料(MIL-100(Al)、MIL-96(Al)和二者的混合物)对U(VI)的吸附性能差异, 得出如下规律(仅限于本研究体系): (1) 当MOFs孔径小于4.0 Å时, 金属离子进入孔道比较困难, 吸附能力弱, 此时孔体积和比表面积对其吸附性能影响不大。(2) 当MOFs孔径在4~20 Å时, 金属离子不能完全进入全部孔道, 此时吸附性能受吸附平衡和脱附平衡双重控制, 孔径和比表面积对吸附的影响不具有明显的规律性。(3) 当MOFs孔径大于20 Å时, 金属离子能够进入全部孔道, 此时吸附受孔体积和比表面积影响大, 即比表面积越大, 吸附能力越强。这些规律对其他MOFs吸附剂的设计制备具有一定参考价值。

在客体分子的影响方面, 一方面, 由于MOFs材料兼具有机材料的柔性, 客体分子的存在可能导致MOF骨架孔道尺寸的变化^[60], 进而影响MOFs的吸附性能^[61]; 另一方面, 某些具有氧化还原活性的客体分子通过与节点金属发生氧化还原反应, 造成客体分子性质改变和节点金属的价态变化, 从而改变MOFs的吸附性能。尽管目前尚无客体分子影响MOFs吸附金属离子的报道, 但客体分子影响MOFs吸附性能已被人们所熟知。早在2012年, 韩国庆北国立大学Jhung课题组^[62]报道了在MIL-47孔道内引入CuCl₂, 显著增强了MIL-47对苯并噻吩(BT)的吸附能力。通过优化比例得到的CuCl₂(0.05)/MIL-47(0.05为Cu:V的摩尔比)材料对BT的饱和吸附量为310 mg/g(MIL-47为231 mg/g)。研究表明, 室温条件下, MOF-47孔道内的Cu²⁺能与MOF-47的节点V³⁺发生氧化还原反应, 被还原为Cu⁺。据报道, Cu⁺可通过 π 键作用吸附硫化物。因此, CuCl₂(0.05)/MIL-47对BT的吸附增强可归因于孔道内Cu⁺离子与BT分子中硫原子的 π 键作用。在后续工作中, 该研究团队发现, 与MIL-47同构的MIL-53(Cr)和MIL-53(Al), 由于不具备将Cu²⁺

还原为Cu⁺的能力, 而表现出较差的脱硫能力^[63], 这进一步证实了Cu⁺离子在MOF-47吸附BT过程中所起的关键作用。总之, 客体分子对MOF的结构和物理化学性质可能产生较大影响, 进而可能影响MOFs材料对铜系离子的吸附性能。因此, 研究MOFs中客体分子对铜系离子吸附的影响具有现实意义, 相关工作值得开展。

6 结论与展望

综上所述, MOFs材料由于易合成、易调节、比表面积大、孔隙率高等特点, 已经被广泛用于铜系离子的吸附分离。研究人员可以对不同的MOFs材料采用不同方式的功能化, 以满足对不同物种的吸附分离需求。尽管如此, 当前MOFs材料用于实际放化分离体系还面临以下3个主要问题: (1) 稳定性。为了满足不同分离需求, MOFs材料需要经受不同吸附环境的考验。例如, 在废水处理时, 偏酸性溶液环境居多, 而在海水提铀时, 则是碱性环境, 这对MOFs材料的酸、碱稳定性提出了更高的要求。乏燃料中含有大量的放射性核素, 因此需要材料具有良好的耐辐照特性, 使其在伽马射线的照射下仍能保持结构的完整性。(2) 选择性。实际的体系中, 往往存在多种共存离子, 尽管一些报道显示, 通过对材料进行改性处理, 可以显著提高对放射性核素的选择性, 但是并不能覆盖环境中的所有元素(如V、Fe等)。因此, 需要对材料进行针对性的改性处理, 进而提高对目标离子在真实环境体系中的选择性吸附。(3) 吸附机理。理解吸附剂与吸附质之间的作用机理, 对新材料的设计制备具有重要指导意义。由于分离体系难以结晶, 目前大多通过PXRD、EXAFS、光谱和密度泛函理论计算等辅助手段对材料的吸附机理进行研究。但这些间接性手段对吸附机理的研究准确性不足。因此, 未来本领域的研究工作需要发展更先进有力的分析方法, 更多地应用单晶结构解析等直接表征手段, 以增加机理分析的精准性, 为MOFs吸附材料的设计构筑提供更有价值的参考。

参考文献

- 1 Shi Y Q. Benefits of nuclear power generation and status of world nuclear power development (in Chinese). *Energy Eng*, 2007, (1): 6–11 [史永谦. 核能发电的优点及世界核电发展动向. *能源工程*, 2007, (1): 6–11]
- 2 Xie Y, Chen C, Ren X, et al. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation. *Prog Mater Sci*, 2019, 103: 180–234
- 3 Antonya M P, Venkatesan K A, Suneesh A S, et al. Separation of trivalent actinides from high-active waste. *Procedia Chem*, 2012, 7: 130–138
- 4 Deng H, Yuan L, Li Z, et al. A hybrid amorphous/crystalline TiO₂ material with enhanced photocatalytic performance. *Adv Sustain Syst*, 2022, 6:

2200316

- 5 Tang X, Wang S, Zhang Z, et al. Graphene oxide/chitosan/potassium copper hexacyanoferrate (II) composite aerogel for efficient removal of cesium. *Chem Eng J*, 2022, 444: 136397
- 6 Wang Y, Lan J, Yang X, et al. Superhydrophobic phosphonium modified robust 3D covalent organic framework for preferential trapping of charge dispersed oxoanionic pollutants. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2205222
- 7 Zhang P C, Zhang Y J, Wang L, et al. Bioinspired macrocyclic molecule supported two-dimensional lamellar membrane with robust interlayer structure for high-efficiency nanofiltration. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206516
- 8 Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402: 276–279
- 9 Mu G M, Wang G Z, Huang Q P, et al. A kinetic control strategy for one-pot synthesis of efficient bimetallic metal-organic framework/layered double hydroxide heterojunction oxygen evolution electrocatalysts. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2211260
- 10 Mo Q, Zhang L, Li S, et al. Engineering single-atom sites into pore-confined nanospaces of porphyrinic metal-organic frameworks for the highly efficient photocatalytic hydrogen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 22747–22758
- 11 Wang D, Suo M, Lai S, et al. Photoinduced acceleration of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycle in heterogeneous FeNi-MOFs to boost peroxodisulfate activation for organic pollutant degradation. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 321: 122054
- 12 Li Z, Liu J, Feng L, et al. Coupling tandem MOFs in metal-insulator-metal resonator advanced chemo-sieving sensing. *Nano Today*, 2023, 48: 101726
- 13 Li H Z, Pan Y, Li Q, et al. Rationally designed titanium-based metal-organic frameworks for visible-light activated chemiresistive sensing. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 965–971
- 14 Ding M, Liu W, Gref R. Nanoscale MOFs: From synthesis to drug delivery and theranostics applications. *Adv Drug Deliver Rev*, 2022, 190: 114496
- 15 Paitandi R P, Wan Y J, Aftab W, et al. Pristine metal-organic frameworks and their composites for renewable hydrogen energy applications. *Adv Funct Mater*, 2022, 33: 2203224
- 16 Nath K, Ahmed A, Siegel D J, et al. Microscale determination of binary gas adsorption isotherms in MOFs. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 20939–20946
- 17 Li X, Liu J, Zhou K, et al. Tuning metal-organic framework (MOF) topology by regulating ligand and secondary building unit (SBU) geometry: Structures built on 8-connected M_6 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Y}$) clusters and a flexible tetracarboxylate for propane-selective propane/propylene separation. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 21702–21709
- 18 Nam D H, Shekhah O, Ozden A, et al. High-rate and selective CO_2 electrolysis to ethylene via metal-organic-framework-augmented CO_2 availability. *Adv Mater*, 2022, 34: 2207088
- 19 Sun X J, Wang C P, Pan X Y, et al. MOFs-derived porous carbon materials for gas adsorption and separation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 3590–3603 [孙雪娇, 王晨鹏, 潘晓阳, 等. MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离中的应用. 科学通报, 2021, 66: 3590–3603]
- 20 Fan Y F, Wang X L, Li N W. Interfacial manipulation of MOFs/polymer mixed matrix membranes for gas separations: A review (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 2930–2942 [樊燕芳, 王雪莉, 李南文. 金属有机框架/聚合物气体分离膜的界面结构设计研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2930–2942]
- 21 Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- 22 Carboni M, Abney C W, Liu S, et al. Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction. *Chem Sci*, 2013, 4: 2396–2402
- 23 Mei D, Liu L, Yan B. Adsorption of uranium (VI) by metal-organic frameworks and covalent-organic frameworks from water. *Coord Chem Rev*, 2023, 475: 214917
- 24 Wu Y, Xie Y, Liu X, et al. Functional nanomaterials for selective uranium recovery from seawater: Material design, extraction properties and mechanisms. *Coord Chem Rev*, 2023, 483: 215097
- 25 Zhao W W, Li L H, Liao J Z, et al. Regenerable and stable biomimetic hydroxyl-modified metal-organic frameworks for targeted uranium capture. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133787
- 26 Feng L J, Wang H, Feng T T, et al. *In situ* synthesis of uranyl-imprinted nanocage for selective uranium recovery from seawater. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: 82–86
- 27 Chen X D, Lin Y X, Li W T, et al. Amidoximated CeMOFs superstructures with algae-removing properties for efficient uranium extraction from simulated seawater. *Sustain Mater Technol*, 2022, 34: e00521
- 28 Bi C, Zhang C, Xu W, et al. Highly efficient antibacterial adsorbent for recovering uranium from seawater based on molecular structure design of PCN-222 post-engineering. *Desalination*, 2023, 545: 116169
- 29 Mollick S, Saurabh S, More Y D, et al. Benchmark uranium extraction from seawater using an ionic macroporous metal-organic framework.

- [Energy Environ Sci](#), 2022, 15: 3462–3469
- 30 Zhang J Y, Zhang N, Zhang L, et al. Adsorption of uranyl ions on amine-functionalization of MIL-101(Cr) nanoparticles by a facile coordination-based post-synthetic strategy and X-ray absorption spectroscopy studies. [Sci Rep](#), 2015, 5: 13514
 - 31 Tan Y X, Zhang Y, He Y P, et al. Multifunctional anionic MOF material for dye enrichment and selective sorption of C₂ hydrocarbons over methane via Ag⁺-exchange. [Inorg Chem](#), 2014, 53: 12973–12976
 - 32 Luo B C, Yuan L Y, Chai Z F, et al. U(VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative. [J Radioanal Nucl Chem](#), 2015, 307: 269–276
 - 33 Bai Z Q, Yuan L Y, Zhu L, et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption. [J Mater Chem A](#), 2015, 3: 525–534
 - 34 Gumber N, Pai R V, Bahadur J, et al. γ -Resistant microporous CAU-1 MOF for selective remediation of thorium. [ACS Omega](#), 2023, 8: 12268–12282
 - 35 Zhang J, Zhang H, Liu Q, et al. Diaminomaleonitrile functionalized double-shelled hollow MIL-101(Cr) for selective removal of uranium from simulated seawater. [Chem Eng J](#), 2019, 368: 951–958
 - 36 Liu F, Song S, Cheng G, et al. MIL-101(Cr) metal-organic framework functionalized with tetraethylenepentamine for potential removal of uranium (VI) from waste water. [Adsorpt Sci Technol](#), 2018, 36: 1550–1567
 - 37 Zhang N, Yuan L Y, Guo W L, et al. Extending the use of highly porous and functionalized MOFs to Th(IV) capture. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2017, 9: 25216–25224
 - 38 Zhao B, Yuan L, Wang Y, et al. Carboxylated UiO-66 tailored for U(VI) and Eu(III) trapping: From batch adsorption to dynamic column separation. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2021, 13: 16300–16308
 - 39 Wang X, Chen L, Bai Z, et al. *In vivo* uranium sequestration using a nanoscale metal-organic framework. [Angew Chem Int Edit](#), 2021, 60: 1646–1650
 - 40 Li L, Ma W, Shen S, et al. A combined experimental and theoretical study on the extraction of uranium by amino-derived metal-organic frameworks through post-synthetic strategy. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2016, 8: 31032–31041
 - 41 Peng Y, Zhang Y, Tan Q, et al. Bioinspired construction of uranium ion trap with abundant phosphate functional groups. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2021, 13: 27049–27056
 - 42 Zhang W, Dong X, Mu Y, et al. Constructing adjacent phosphine oxide ligands confined in mesoporous Zr-MOFs for uranium capture from acidic medium. [J Mater Chem A](#), 2021, 9: 16685–16691
 - 43 Zhao H, Qi C, Yan X, et al. A multifunctional porous uranyl phosphonate framework for cyclic utilization: Salvages, uranyl leaking prevention, and fluorescent sensing. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2022, 14: 14380–14387
 - 44 Liu L, Fang Y, Meng Y, et al. Efficient adsorbent for recovering uranium from seawater prepared by grafting amidoxime groups on chloromethylated MIL-101(Cr) via diaminomaleonitrile intermediate. [Desalination](#), 2020, 478: 114300
 - 45 Fang Z, Bueken B, De Vos D E, et al. Defect-engineered metal-organic frameworks. [Angew Chem Int Edit](#), 2015, 54: 7234–7254
 - 46 Sholl D S, Lively R P. Defects in metal-organic frameworks: Challenge or opportunity? [J Phys Chem Lett](#), 2015, 6: 3437–3444
 - 47 Yuan L, Tian M, Lan J, et al. Defect engineering in metal-organic frameworks: A new strategy to develop applicable actinide sorbents. [Chem Commun](#), 2018, 54: 370–373
 - 48 Yin C, Liu Q, Chen R, et al. Defect-induced method for preparing hierarchical porous Zr-MOF materials for ultrafast and large-scale extraction of uranium from modified artificial seawater. [Ind Eng Chem Res](#), 2018, 58: 1159–1166
 - 49 Zhao Z, Lei R, Zhang Y, et al. Defect controlled MOF-808 for seawater uranium capture with high capacity and selectivity. [J Mol Liquids](#), 2022, 367: 120514
 - 50 Bi C, Zhang C, Ma F, et al. Growth of a mesoporous Zr-MOF on functionalized graphene oxide as an efficient adsorbent for recovering uranium (VI) from wastewater. [Microporous Mesoporous Mat](#), 2021, 323: 111223
 - 51 Zeng D, Yuan L, Zhang P, et al. Hydrolytically stable foamed HKUST-1@CMC composites realize high-efficient separation of U(VI). [iScience](#), 2021, 24: 102982
 - 52 Liu T, Zhang X, Gu A, et al. *In-situ* grown bilayer MOF from robust wood aerogel with aligned microchannel arrays toward selective extraction of uranium from seawater. [Chem Eng J](#), 2022, 433: 134346
 - 53 Xuan K, Wang J, Gong Z, et al. Hydroxyapatite modified ZIF-67 composite with abundant binding groups for the highly efficient and selective elimination of uranium (VI) from wastewater. [J Hazard Mater](#), 2022, 426: 127834
 - 54 Couzon N, Ferreira M, Duval S, et al. Microwave-assisted synthesis of porous composites MOF-textile for the protection against chemical and nuclear hazards. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2022, 14: 21497–21508
 - 55 Song Y, Li H, Shan T, et al. MOF-implanted poly (acrylamide-co-acrylic acid)/chitosan organic hydrogel for uranium extraction from seawater. [Carbohydr Polym](#), 2023, 302: 120377

- 56 Cui A Q, Wu X Y, Ye J B, et al. “Two-in-one” dual-function luminescent MOF hydrogel for onsite ultra-sensitive detection and efficient enrichment of radioactive uranium in water. *J Hazard Mater*, 2023, 448: 130864
- 57 Zhang Z H, Lan J H, Yuan L Y, et al. Rational construction of porous metal-organic frameworks for uranium (VI) extraction: The strong periodic tendency with a metal node. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 14087–14094
- 58 Bu X, Tian M, Wang H, et al. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions onto metal-organic frameworks: Implications for the “versatility” of these materials as solid sorbents. *Front Chem Sci Eng*, 2022, 16: 1632–1642
- 59 Xie Y, Fan L, Liu W, et al. Synthesis of Mn/Co-MOF for effective removal of U(VI) from aqueous solution. *Particuology*, 2023, 72: 134–144
- 60 Barthelet K, Marrot J, Riou D, et al. A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angew Chem Int Edit*, 2002, 41: 281–284
- 61 Kitagawa S, Uemura K. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 109–119
- 62 Khan N A, Jhung S H. Remarkable adsorption capacity of CuCl₂-loaded porous vanadium benzenedicarboxylate for benzothiophene. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51: 1198–1201
- 63 Khan N A, Jhung S H. Effect of central metal ions of analogous metal-organic frameworks on the adsorptive removal of benzothiophene from a model fuel. *J Hazard Mater*, 2013, 260: 1050–1056

Summary for “金属有机骨架材料在锕系阳离子吸附应用中的构效关系”

Structure-activity relationship for metal organic framework applied in the sorption of actinide cation

Xiyuan Bu^{1,2}, Bin Zhao^{1,3}, Tao Duan³, Weiqun Shi¹ & Liyong Yuan^{1*}

¹ Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

* Corresponding author, E-mail: yuanly@ihep.ac.cn

With the rise and development of nuclear energy in China in recent years, how to dispose spent fuel has become an urgent problem, so it has become increasingly urgent to develop simple, efficient and applicable sorption materials for actinide cation separation. Metal-organic frameworks (MOFs) are considered to have broad application prospects in the field of actinide cation separation due to their unique properties such as easy synthesis, controllable structure, easy function adjustment, high porosity and large specific surface area. Due to the limitation of the structure of the original metal organic framework materials, the selectivity, stability and adsorption properties are limited. In recent years, researchers have improved the activity and stability of the original MOFs by different modifications, so that they are more suitable for adsorption and separation of actinide cations. In this paper, the latest research progress of MOFs for actinide cation separation is reviewed from the point of view of material design. We divide the material modification method into four parts: (1) Surface modification. Functional MOF materials were constructed by introducing functional groups, such as amino group, carboxyl group, phosphonate group and amidoxime group, in order to improve the dispersion of MOF materials in water system based on the hydrophilic/hydrophobic properties of the functional groups themselves. Moreover, the chelation of functional groups to uranyl ions provides more active coordination sites for MOF skeleton and further improves the adsorption performance of MOF. (2) Defect treatment. The use of defect engineering not only improves the adsorption performance of MOFs but also maintains the original stability of the material. By introducing different regulators in the synthesis process, ligand defects are constructed in the MOFs, and the absence of linkers exposes the Zr-O active site to adsorb uranyl ions. In addition, by adjusting the amount of regulator added, the MOF materials with different defective amounts can be obtained. (3) Functional composite. Compounding MOFs with other materials, on the one hand, improves the characteristics of powder materials that are not easy to be processed later; on the other hand, combines with the advantages of the two materials to obtain more outstanding physical and chemical properties and broader application prospects. (4) Metal nodes. Based on the designability of MOF materials, the same ligand was selected to prepare MOF materials with the same topological structure by replacing different metal nodes. Because of the difference in the radius of metal ions, different MOF nodes have different adsorption mechanisms for actinide cations, resulting in differences in adsorption properties. Overall, the key factors affecting the adsorption capacity of MOFs were explored through detailed analysis of the topological structure, adsorption performance and adsorption mechanism of the materials. At the end of this paper, the existing problems in the application of MOFs in the separation of actinide cations were proposed. Specially, three aspects were included. Firstly, due to the structural properties of MOF materials themselves, they cannot maintain the stability of the material in some specific environment; Secondly, there are many competing ions in the real system, and the MOF materials reported so far are not able to realize the specific recognition of actinide cations. Finally, at present, the adsorption mechanism of actinide cations by MOF is mostly determined by some auxiliary means. More direct and advanced methods are needed to characterize the “real” adsorption mechanism.

metal-organic framework, actinide cation, sorption-separation, material modification, structure-activity relationship

doi: [10.1360/TB-2023-0155](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0155)