

类亚胺连接键共价有机框架材料与 锕系元素的分离检测

杨成畅^{1,2}, 王 月³, 王宏青², 石伟群¹, 袁立永^{1,*}

1. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049;

2. 南华大学 化学化工学院, 天然锕系元素配合物设计及应用湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001;

3. 北京大学 化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学实验室, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

摘要: 共价有机框架 (covalent organic frameworks, COFs) 是一类由 C、H、O 等轻质元素构成的单体通过共价键连接而成的具有良好结晶性和周期性结构的多孔材料。这类材料因其密度小、热稳定性高、化学稳定性好等特点在分离、储能、催化等方面展现出巨大的应用潜力。在这些领域中研究得最广泛、最深入的一类 COFs 材料由类亚胺连接键构成。近年来, 核能的快速发展不可避免地带来了核资源紧缺和环境放射性污染等问题, 将类亚胺 COFs 应用于锕系元素分离, 特别是铀酰离子的吸附分离, 对核燃料循环及核环境污染防治等具有重要意义。本文主要介绍了近年来类亚胺 COFs 在锕系元素分离与检测方面的研究进展, 展示了该类材料在分离金属离子方面的设计思路和应用潜力, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 类亚胺; COFs; 锕系元素; 分离

中图分类号: TL941.19

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)06-0507-12

doi: 10.7538/hhx.2024.46.06.0507

Application of Imine-Like Covalent Organic Framework Materials in Separation and Detection of Actinides

YANG Cheng-chang^{1,2}, WANG Yue³, WANG Hong-qing², SHI Wei-qun¹, YUAN Li-yong^{1,*}

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

2. Hunan Key Laboratory for the Design and Application of Actinide Complexes, College of Chemistry and
Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

3. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory
of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Covalent organic frameworks(COFs) are a kind of porous materials with good crystalline and periodic structure formed by covalent bonding of monomers composed of C, H, O and other light elements. This kind of material shows great application potential in separation, energy storage, catalysis and other aspects because of its low density, high thermal stability and good chemical stability. In recent years, COFs materials have developed a variety of bonding bonds with different structures and characteristics from the

收稿日期: 2023-10-31; 修订日期: 2024-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U20B2019, U2067212); 国家杰出青年基金资助项目(21925603)

* 通信联系人: 袁立永

initial boron-oxygen bonding bonds, and the most widely studied and in-depth class of COFs materials in these fields are composed of imine-like bonds. Imine-like bond is a class of imine bond derived from Schiff base reaction and its similar structure, which not only contains the advantages of imine bond, but also solves some potential application disadvantages. In recent years, the rapid development of nuclear energy has inevitably brought about the shortage of nuclear resources and environmental radioactive pollution, and how to extract and separate radionuclides has become a major problem to be solved urgently. Among the porous materials that have been developed and explored, COFs has its unique advantages compared with other inorganic porous materials, which can effectively avoid many application difficulties in the process of radionuclide extraction. As the most popular research object in the field of this material, imine-like COFs have been applied in the separation of actinides, especially in the adsorption separation of uranyl ions, which is of great significance to the nuclear fuel cycle and the prevention and control of nuclear environmental pollution. In this paper, the recent progress in the separation and detection of actinide elements by imine-like COFs is summarized, and the characteristics of imine-like bonds with different structures are described in detail. The adsorption mechanism and adsorption effect of COFs materials of each structure are summarized and compared in tables, showing how the design ideas affect the adsorption results, which is instructive for the selection of application scenarios to a certain extent. In addition, some new directions and thoughts on the material are proposed in this paper, which are reliable and forward-looking for improving the potential of imine-like COFs in practical applications. At the same time, the major challenges facing the material are summarized. COFs materials still show unfathomable development potential after decades of in-depth research, and fully demonstrate the urgent development space of this kind of materials in the separation of metal ions. Finally, the future development trend of this material is prospected.

Key words: imine-like; COFs; actinides; separation

人类社会的发展离不开能源的使用,但使用传统化石能源带来的高碳排放及由此引发的环境污染,促使人们急切寻找高效低碳的新能源^[1]。核能因其高能量密度、低碳排放及巨大的开发潜力,近年来得到广泛关注^[2]。随着核能在能源领域的重要性日益凸显,核废料的处理与处置逐渐成为环境领域的重要难题和挑战^[3]。核废料的工业分离流程采用 PUREX 流程^[4],这是一种从核废料中通过溶剂萃取法分离铀、钚的流程方法^[5],然而溶剂萃取法存在大量使用有机溶剂、易产生二次废物及目标物分离程序复杂等缺点。为了满足核能的可持续发展要求,迫切需要开发速率更快、效率更高、选择性更好、环境兼容性更优的放射性元素分离材料与技术^[6-7]。

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)材料由可预设几何形状的有机小分子通过共价键键合,从而形成预设拓扑结构的高度规整的框架,是一种新型的多孔纳米材料^[8]。这类材料具有良好的结晶性,不仅具有多孔材料共有的比表面积大^[9]、易于功能化^[10]、密度低^[11]、吸附性

能好等特点,还具有稳定性高、结构规整以及易于制备等优势,在气体分离^[12-13]、吸附^[14-15]、催化^[16]、能量储存等方面均得到了广泛应用^[17-19]。

1 COFs 的连接键类型

依据 COFs 的连接键可将其划分为不同类型。基于不同连接键构建的 COFs 材料具有极大的物理、化学性质差异,目前已有报道的 COFs 连接键大致可概括为三类:以 B—O 键为主体的硼酸酐、硼酸酯等连接键;以 C=N 键为主体的亚胺^[20-22]、脞^[23]、三嗪^[24]及其异构化的 β -酮烯胺^[25]连接键; sp^2 杂化的 C=C^[26]连接键。

第一例 COFs 是 Yaghi 课题组^[27]于 2005 年报道、由硼酸自聚合成硼酸酐而连接形成的 COF-1,硼氧键较高的可逆性赋予了该类 COFs 较高的结晶性,但硼氧键易水解,且化学稳定性不佳,在实际应用中受到了诸多限制,因此导致对这类 COFs 的研究相对偏少。

近年来新兴的 sp^2 碳 COFs,由于 C=C 键与构成 COF 骨架的苯环结构均具有高度相似的 π - π 共

轭电子结构,使得整个分子中的电子离域能力和化学稳定性得到极大提升。然而C=C键的低可逆性在确保其较高的稳定性之外,同时也使反应本身的活性大幅降低,使得 sp^2 碳COFs的合成相对困难。

而亚胺键COFs由于其成键的高可逆性,结晶性更好,同时兼具有良好的化学稳定性^[28-29],加上其易合成的优势,逐渐成为研究最广泛的一类COFs。至今为止,设计并利用COFs作为固相萃取剂,用于放射性元素离子的吸附分离^[30-31]已经成为重要研究课题,本文将重点总结类亚胺COFs在铀系元素分离与检测中的应用。

2 类亚胺COFs的合成与铀系元素分离检测

以可逆的亚胺键连接的COFs具有比表面积

高、孔道规整、结晶性好、易合成等优点。目前已成功制备了多种由亚胺键连接的COFs,但亚胺键的化学稳定性欠佳始终是一个不可忽视的应用缺陷。而类亚胺键COFs则成为亚胺COFs的有益补充。作为亚胺键的衍生结构,其在维持了亚胺键的诸多优点的同时兼具有更高的化学稳定性,可进一步丰富亚胺COFs的应用领域。以下分别进行叙述。

2.1 含 β -酮烯胺骨架的COFs

β -酮烯胺结构是类亚胺骨架里较为典型的异变结构(图1),该异变结构的形成显著增加了原亚胺骨架的化学稳定性,保证了COF合成中及后修饰时良好结晶度的保持,使稳定性稍显不足的亚胺骨架COF在严苛的化学环境下也有了用武之地。

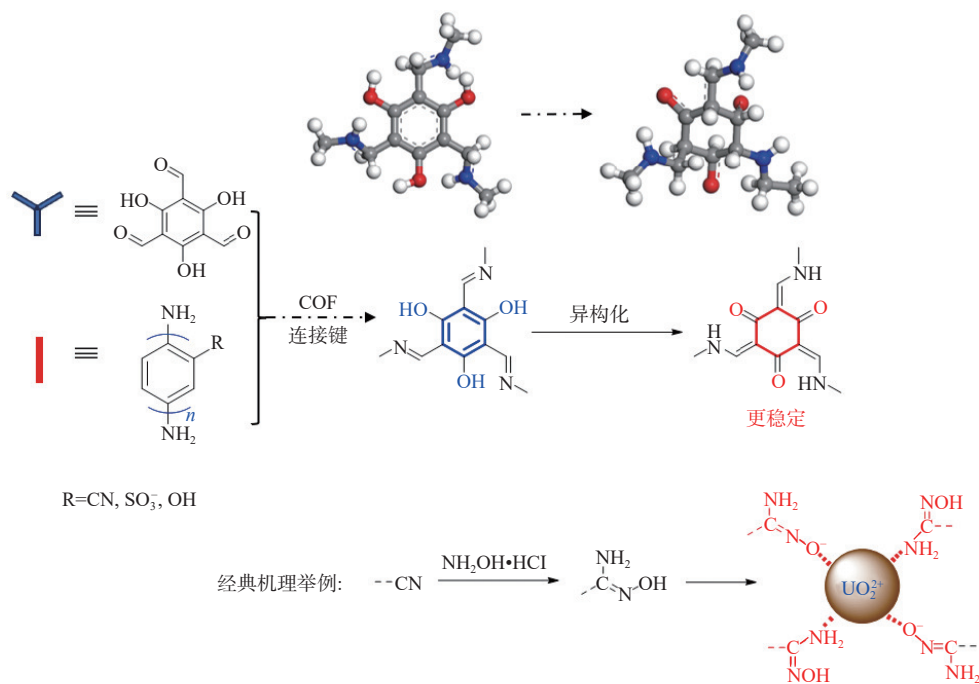


图1 亚胺键与 β -酮烯胺结构的异构转化,吸附U(VI)配位常见的官能团与其作用示意图,以及COF通过偕胺肟化后修饰的经典例子

Fig. 1 Isomerization of imide bond to β -keto-enamine structure, schematic diagram of common functional groups and their effects in uranyl ion coordination by adsorption, and classic example of COF modification after amidoxime

1) 功能修饰与铀系元素分离

早在2018年,南佛罗里达大学的马胜前课题组^[32]就将功能化COF材料应用于U(VI)的吸附中。通过在溶剂热条件下将2,5-二氨基苯腈(Db)与三甲酰间三苯三酚(Tp)缩合得到腈基功能化COF。然后用羟胺在甲醇中处理得到偕胺肟化

COF材料(COF-TpDb-AO)。为了确定吸附剂的长程有序孔结构是否影响固相性能,将其与非晶态类似物POP-TpDb-AO进行了对比。在pH=6的相同初始浓度含U(VI)溶液中,保持吸附剂-溶液质量比相同,COF-TpDb-AO和POP-TpDb-AO的吸附容量分别为408 mg/g和355 mg/g,表明与相应的

非晶多孔聚合物相比, COF 基吸附剂对 U(VI) 具有更高的亲和力。这是因为在有序的一维通道上密集分布且可及的螯合基团的协同效应, 使 COF-TpDb-AO 成为良好的偕胺肟基功能化吸附剂材料。吸附动力学方面, COF-TpDb-AO 达到平衡吸附容量的时间仅为 POP-TpDb-AO 的 1/3, 且前者的饱和吸附容量 (394 mg/g) 也显著大于后者的饱和吸附容量 (322 mg/g)。产生显著差别的原因, 除了结合位点可及性差异之外, 通过密度泛函理论 (DFT) 计算和结晶学预测得知, 偕胺肟基在 COF 材料相邻层的趋同取向有助于与 U(VI) 形成多齿螯合, 由此导致了材料对 U(VI) 更好的亲和力。此工作充分展示了 COFs 的高度可设计性及骨架结构的独特性, 为固相吸附材料在放射性污染防治及核废物处理等领域中的应用搭建了新的材料平台。

偕胺肟基修饰方法因其对 U(VI) 吸附能力强、选择性高等优点, 已被广泛用于 COFs 的功能化修饰。但在探索 COFs 在某些特殊领域中的应用时, 通常对已偕胺肟化的 COFs 进行进一步的设计以寻求更多的附加特性和更优异的吸附能力。例如可以在偕胺肟基团附近引入辅助电子供体以增强螯合位点与 U(VI) 之间的相互作用, 从而加快对 U(VI) 的吸附动力学, 增大吸附容量。2022 年华北电力大学王祥科课题组^[33]通过溶剂热法, 将 1,3,5-三甲基间苯三酚 (TP) 和 4,4'-二氨基-[1,1'-联苯]-3-羰基 (DBC) 或 4,4'-二氨基-[1,1'-联苯]-3,3'-二羰基 (DBD) 制备成 COF-DBC 和 COF-DBD, 用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 后处理制备偕胺肟化的 COF-DBC-AO 和 COF-DBD-AO。归因于偕胺肟基团和附近 C—O 电子供体的协同作用, 携带了两个—CN 基团的 COF-DBD-AO 在 U(VI) 吸附容量、吸附动力学和 U(VI) 选择性等方面的性能均高于单一—CN 基团的 COF-DBC-AO, 这是因为形成了密集分布的 U(VI) 结合“纳米阱”。COFs 的规则孔结构使 U(VI) 通过表面吸附快速扩散到“纳米阱”中。该工作揭示了辅助基团的引入通过二次配位球效应可以显著提高偕胺肟位点对 U(VI) 的亲和力, 为后续更高效 COF 吸附剂的设计提供了新思路。

除了引入辅助基团, 偕胺肟基团的数量也是决定 COF 材料吸附能力的关键因素。2021 年中南大学的田晨课题组^[34]使用了结构较为简单的

三醛间苯三酚 (Tp) 和 2,5-二氨基苯-1,4-二羰基脒 (Dd), 通过溶剂热法合成了 COF-TpDd, 并对其进行后修饰合成了双偕胺肟化的 COF-TpDd-AO₂。采用了肟化的后修饰手段对 COFs 进行 U(VI) 特异吸附的性能提升。不同的是, 该工作侧重于观察肟化基团的数目对 U(VI) 吸附的影响。设计了单偕胺肟基的对照样品 COF-TpDb-AO 和未偕胺肟化的初始 COF-TpDb 进行对比实验。在 pH=6 的条件下, COF-TpDb-AO₂ 对 U(VI) 的吸附容量明显大于对照样, 且通过吸附等温线的计算模拟, COF-TpDb-AO₂ 对 U(VI) 的 K_f 值 (表示吸附剂的亲和系数) 最大, 高达 1.42×10^4 mg/g, 说明了双偕胺肟基团具有更强的吸附能力。与此同时, 偕胺肟基团密度的增加有利于对 U(VI) 的快速捕获, COF-TpDd-AO₂ 的吸附动力学在 30 min 内达到了平衡, 平衡时 U(VI) 的去除率约为 96%, 该结果是对照样的两倍多。此差别在 U(VI) 浓度较低的条件条件下更为明显。该材料对 U(VI) 的吸附机制主要是 U(VI) 与偕胺肟基团之间的螯合作用, 相比于单结合位点的对照样, 具有双结合位点的材料进一步提高了对 U(VI) 的螯合作用。本工作为提高 COFs 对低浓度 U(VI) 的吸附亲和力、实现多位点螯合提供了一种有前景的方法。

2) 离子交换与铜系元素分离

2019 年, 东华理工大学的罗峰课题组^[35]制备了以亚胺键连接的 COF-SO₃H, 通过将其浸入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中, 得到了 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$ 离子交换材料, 其中富含的 SO₃ 基团与 U(VI) 具有高度的配位相互作用, 实现了 COFs 材料对 U(VI) 的高效吸附。该材料在沸水、强酸强碱以及 γ 辐射的环境中均显示出非常高的化学稳定性, 表明其在苛刻条件下也具有优越的应用价值。在未负载 NH_4^+ 时, COF-SO₃H 的吸附容量仅约为 420 mg/g, 而将材料氨化为 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$ 后, 计算其吸附容量约为 869 mg/g, 略高于实验值, 相比于 COF-SO₃H 的吸附容量提升了约两倍, 而且该吸附容量也超过了任何已报道的多孔 U(VI) 吸附剂。 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$ 也具有非常快速的吸附动力学, 在初始质量分数 $w=200\times 10^{-6}$ 溶液中 1 h 接触时间内 U(VI) 去除率便能高达 81%, 这种超高的吸附能力和极快的吸附动力学可归因于化学稳定的多孔骨架、 $[\text{NH}_4]^+$ 和 U(VI) 之间的离子交换以及孔壁上丰富的 SO₃ 基团对吸附位点的协同作用。该材料不仅对

U(VI)有高效的吸附能力,在含有其他竞争金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+})的二元混合溶液中, $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$ 也可以选择性吸附 U(VI),这意味着该材料具有海水提 U(VI)的潜力。该工作展示了一种设计 U(VI)吸附剂的新概念,为设计高性能 U(VI)吸附剂指明了一个新方向。

从核废料中回收 U(VI),或从海水中提取 U(VI),本质上来说均是为了提供核反应所需的原料。而随着核能源的发展, Th 元素也进入了科学家的视野,液态氟钍反应堆(LFTR)被提出是下一代核反应堆。如果使用相同质量的核燃料,这种新技术产生的能量比基于 U(VI)的技术可以多出大约 250 倍,同时这也大大减少了长寿命的放射性毒性核废料的产生。更重要的是, LFTR 可以大大降低核事故发生的概率。而且,地球上 Th 的储量比 U(VI)丰富得多, Th 可以在核反应堆中直接转化为 U(VI)。提取并分离 Th 的难点在于 U(VI)和 Th 共存于自然环境中,且它们的化学和物理性质相似,常规的液-液萃取是高能耗过程,急需开发一种绿色、能耗低、效率高的萃取方法。2019 年,罗峰课题组^[36]基于之前的工作,运用上述 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$ 离子交换材料,研究了该材料对 Th 的选择性吸附。在 pH=1 的溶液中, $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$ 具有高达 98.7 mg/g 的吸附容量,即使在 1 mol/L HNO_3 的极强酸条件下,该材料依旧可以保持优良的吸附性能,在 $w=50 \times 10^{-6}$ Th(IV)溶液中可以实现高达 62 mg/g 的吸附容量。通过对比吸附分配系数(K_d)实验数据发现,在含有 Eu(III)、Ce(III)(作为稀土元素的代表)及 U(VI)的混合溶液体系中,材料对 Th(IV)的吸附容量明显高于其他离子的,其饱和吸附容量甚至高出一倍之多,体现出材料对 Th(IV)的优异选择性。考虑到该材料是磺酸根修饰的阴离子骨架 COF 材料,其对 Th(IV)的吸附主要源于静电相互作用及配位作用。Th(IV)在众多竞争离子中具有最大的电荷,因此与材料表面的静电相互作用更强,从而导致更高的吸附容量。该工作为 Th(IV)的高效提取和分离提供了一种有效方案。

3) 框架设计与铀系元素分离

设计对 U(VI)的高效吸附材料除了考虑官能团的配位作用,还可以从多孔材料独特的孔道尺寸出发,实现对 U(VI)的尺寸匹配吸附。2020 年,

四川大学马利建课题组^[37]采用 2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三甲醛(Tp)与对苯二胺(Pa)、间苯二胺(Ma)和 3,5-二氨基苯甲酸(DABA)反应,合成了三种结构相似、孔径不同、官能团不同的 COFs。其中, Dp-COF 具有朝向中心的同环三羧基,构建了独特的双环结构,内部孔隙由氢键形成。独特的双环内孔结构有利于 COF 与目标离子的尺寸匹配吸附,使其在乏燃料后处理模拟进料溶液中对 U(VI)、Pu 均具有较好的吸附性能。该材料在 5 mol/L HNO_3 中浸泡 3 d 后,其形貌依旧可以保持,且在 γ 射线照射后其红外光谱(FIR)无明显变化,说明其具有良好的辐射稳定性和化学稳定性。Dp-COF 在对 U(VI)的吸附中表现尤其优异,在 pH=1 的酸度下依旧具有 66.3 mg/g 的吸附容量, pH=4.5 时吸附容量达到最高值 317.3 mg/g,这归因于 Dp-COF 独特的“双环内孔”。根据文献^[38-39],水化 U(VI)的直径约为 6.4 Å (1 Å=0.1 nm),与 Dp-COF 中氢键环形成的内孔孔径 8.0 Å 非常接近。由于 Dp-COF 的内孔与水合 U(VI)具有良好的尺寸匹配,而这种物理效应在酸性溶液中通常不易受到质子化作用的影响。因此 Dp-COF 在高酸度条件下对 U(VI)仍有良好的吸附性能。在实际的含 U(VI)体系中,存在多种竞争金属离子,但即使在竞争体系下, Dp-COF 对 U(VI)的吸附容量依旧可达到 0.26 mmol/g,选择性高达 83.0%,这更加凸显了独特的双环内孔结构对 U(VI)的特异性亲和力。该工作为固相萃取材料的微观结构设计及调控指明了新的方向,为高效提取分离 U、Pu 的新型吸附剂研发提供了另一种途径。

一般来说,对起始单体结构的设计可以大致预测 COFs 的物理化学性质。然而,功能化 COFs 并不总是可以精确预测的,它们可能会产生多种不同的结构。例如,当羟基($-\text{OH}$)功能化的单体用于合成亚胺 COFs 时,烯醇-亚胺形式、酮烯胺形式或两者均可能存在,而被称为 *N*-水杨酰苯胺的烯醇-亚胺形式可作为 NO 双齿配体与六价 U(VI)(UO_2^{2+} , U(VI))配位。因此,提高 COF 的化学设计性,选择性地合成特定的结构是至关重要的。而多种物理化学因素会影响 COFs 的结构和性质。这些不同类型的相互作用之间的竞争和相关性相当复杂,难以通过常规的手段进行机理解析,通过模拟计算则有望揭示 COFs 微观结构与吸附机理。2022 年,四川大学何玲课题组^[40],

特别关注相互作用对—OH基团功能化COFs原子排列的影响,通过溶剂热法将联苯二胺和水杨醛及其单取代、二取代样品合成了ThBd、DhBd和MhBd的三种COFs。该类COFs结构会互变异构为酮-烯胺形式,从热力学理论结果推断,—OH基团的数量会对结构变化的方向产生决定作用:(1)—OH基团数量的增加会使芳香性增强,使结构倾向于以烯醇-亚胺的形式存在;(2)—OH基团数量的增加使氢键数目有所增加,这种趋势倾向于烯醇-亚胺结构的形成;结构取决于共轭、芳香性和氢键之间的权衡,它们起主导作用,它们的竞争受到给电子基团数量的调节。随着给电子基团数量的增加,烯醇-亚胺形式的芳香性和氢键的损失被酮-烯胺形式的外围键共轭的增加所抵消,反之亦然。事实验证,含有更少的给电子基团的MhBd(烯醇-亚胺形式存在数目更多)在溶液中吸附U(VI)的性能可与高性能COFs和其他吸附剂相媲美,显著高于DhBd和ThBd。该工作对分子间相互作用的详细研究为推进COFs材料的设计原则提供了一个框架,可以将设计思路运用到各种材料的实际应用中。

4) 功能复合与铜系元素分离

虽然COFs在吸附U(VI)的方面发挥出了巨大的潜力,但是传统COFs的化学稳定性、辐照稳定性都不高,在一些极端环境下的应用受到了很大的限制。石墨烯是碳原子通过 sp^2 杂化形成的蜂窝二维材料,具有良好的物理化学稳定性和优异的电学、光学和力学性能,在许多领域得到了开发和应用,但石墨烯缺少配位能力较强的N、P、S等原子,不被认为是气体和离子吸附的理想候选材料。考虑到石墨烯的稳定性较好,而COFs的功能化程度较高,将两者结合相互促进的策略是一个可行的方案。2018年,四川大学马利建课题组^[41],通过溶剂热反应,将石墨烯与1,3,5-三甲酰间苯三酚(TFP)和2,6-二氨基蒽醌(DAAQ)两种单体结合,制备了石墨烯协同共价有机骨架(GS-COF),并通过后续的脲化反应得到了脲修饰的GS-COF(o-GS-COF)。o-GS-COF在pH值为1.0~4.5时的U(VI)吸附实验中相比于其他材料表现出最高的吸附能力,且处于含有竞争离子的模拟核工业废水体系中也是对U(VI)特异性吸附能力最强的材料。该材料还具有高稳定性,经过1 mol/L HNO_3 浸泡以及辐照处理后的样品依旧能

保持对U(VI)优异的吸附性能。这些特性不仅归因于脲对U(VI)的良好螯合作用,作为载体的石墨烯也很好地为材料提供了稳定性的提升。该工作所提出的原位加载和相互促进策略成功地实现了COF材料稳定性和功能性的协同改善,为COFs在核素分离领域的发展提供了一个新的研究思路。

除了提高材料稳定性,引入载体材料还可以辅助提高COF材料对U(VI)的分离去除能力。当U(VI)被COFs吸附时,必然会导致电子向正离子靠近,那么分子表面就会部分带正电。当电子迁移能力增加时,会形成电子向表面迁移的高速通道,可以快速补充表面电荷,从而提高U(VI)的吸附和化学还原能力。因此,提高材料的电子输运能力和 π 共轭性能是提高U(VI)去除率的有效途径。然而,嵌在COFs中的氧化还原活性位点的利用往往受到块体材料固有导电率低的限制,导致反应性较差。碳纳米管(CNTs)复合材料因其良好的机械强度和强的电子传递效应而受到广泛关注,已有多种CNTs/COFs杂化材料被合成并应用于光电化学领域,当材料作为吸附剂时,碳纳米管支撑的COFs骨架可以有效减少其结构崩溃,提高其回收率。在CNTs表面生长COFs也可以将特定官能团引入复合材料,提高其附性能和离子选择性。2022年,南昌大学邱建丁课题组^[42],报道了在CNTs表面原位合成4,4'-二氨基-[1,1'-联苯基]-3,3'-二醇和2,4,6-三甲基间三苯三酚的 β -酮胺COF,得到了CNT/COF-OH复合材料。在复合材料的协同作用下,CNT/COF-OH对U(VI)的吸附容量达到8.2 mg/g,选择分离系数是COF-OH的1.6倍。CNT/COF-OH去除U(VI)的机理推断为:在溶液中,U(VI)首先静电相互作用接近活性位点,N和O原子配位结合,转移到U(VI)原子上,发生氧化还原反应。CNTs具有较高的电子输运能力,负电荷迁移到活性位点,使电子云靠近U(VI)原子,这增强了复合材料对U(VI)的吸附能力。该工作展示了碳纳米管支撑骨架与COFs结合的优异性能并揭示了相关吸附机理,为复合材料在铜系元素分离中的应用奠定了科学基础。

含 β -酮烯胺骨架COFs的应用及其作用机理列于表1。

2.2 含C=N连接键的COFs

含C=N连接键的COFs一般具有良好的荧

表1 含 β -酮烯胺骨架 COFs 的应用及其作用机理Table 1 Application and mechanism of β -keto-enamine skeleton COFs

COFs	吸附离子	吸附机理/官能团	吸附容量(实验条件)/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
COF-TpDb-AO	U(VI)	AO	394(pH=6)	[32]
COF-DBC/DBD	U(VI)	AO	117.1/250.7(25 $^{\circ}\text{C}$)	[33]
COF-TpDd-AO ₂	U(VI)	AO	82 700 mL/g(pH=6)	[34]
$[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$	U(VI)	离子交换	851(25 $^{\circ}\text{C}$)	[35]
$[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3]^-$	Th(IV)	离子交换	98.7(pH=1)	[36]
Dp-COF	U(VI)	尺寸匹配	66.3(pH=1)	[37]
ThBd/DhBd/MhBd	U(VI)	—OH	246/133/314(pH=4)	[40]
GS-COF	U(VI)	配位相互作用	221.1(pH=4.5)	[41]

光响应性, 因此常被用于金属离子的荧光检测。例如利用此类 COFs 快速、灵敏地检测出水体 U(VI) 含量是否符合饮用水标准对于核污染防治具有重要意义。2020 年四川大学李首建课题组^[43]采用三(4-氨基苯基)胺(TAPA)和醛 2,4,6-三甲酰苯酚(Sa)两种单体, 通过缓冲反应带(BRB)方法制备了具有良好结晶度和荧光性能的新型 QDCOF, 并提出了一种利用紫外透过率原位监测 COF 反应过程的新方法。通过实时监测 COF 反应带的透射率, 可以观测 QDCOF 的形成速率。设计的 QDCOF 与传统量子点相比, COF 量子点的骨架可以通过预先设计的替代单体进行原子精度的调整, 以便量子点的质量控制、目标导向设计 and 应用。QDCOF 本身具有良好的荧光性能, 可以利用荧光淬灭的原理检测 U(VI) 含量, 在 pH=4.5 时对 U(VI) 的检出限低至 28.6×10^{-9} (质量分数, 下同), 低于世界卫生组织规定的目前饮用水中 U(VI) 的最高水平 (30×10^{-9}), 使 COFs 在含 U(VI) 水体中检测 U(VI) 成为可能。

目前已有多种 U(VI) 的检测方法, 然而这些方法大多受到耗时、复杂和昂贵仪器以及便携性差的限制, 只能在设备齐全的实验室中进行。比色法可以实现简单的现场监测, 不需要其他先进的检测设备, 是水体中痕量 U(VI) 检测最有前途的方法之一。2021 年南昌大学邱建丁课题组^[44]首次以 5,10,15,20-四(4-氨基苯基)-21 H, 23 H-卟啉(Tph)和 5,5-二氟-2,8-二甲酰-1,3,7,9-四甲基-10-苯基-5 H-二吡咯[1,2-c:2',1'-f][1,3,2] 二氮杂伯啉-4-鎓-5-uide (BDP) 为单体, 采用溶剂热法合成了光敏共价有机骨架(Tph-BDP)。由于 π 共轭骨架的扩展, Tph-BDP 与单体相比在紫外-红外区域具有

优异的光吸收性能。Tph-BDP 具有窄的能带隙, 在激光照射下, Tph-BDP 生成的光致载流子可将水中的溶解氧还原为超氧阴离子(O_2^-), 从而氧化 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB), 形成以中性二胺(TMB)为供体、以双电子氧化产物(D-TMB)为受体的蓝色电荷转移(CT)配合物。U(VI) 可以与 CT 配合物的亚胺配位并导致其聚集。配位聚合物的形成会改变电子结构, 使 TMB 氧化后产物(oxTMB)的特征蓝色褪色。基于高效的纳米酶活性和独特的颜色演化, Tph-BDP-TMB 平台可用于 UO_2^{2+} 的敏感和选择性检测。该工作为光敏 COFs 的制备和比色法检测放射性核素奠定了基础。图 2 为大环 COF 的结构示意图。

偕胺肟基 COFs 因其稳定性高、孔隙结构规则、比表面积大而成为 U(VI) 检测和提取的热门材料, 然而, 由于不可避免地会产生对钒具有更高亲和力的环酰亚胺二肟, 偕胺肟基 COFs 对 U(VI) 的选择性受到应用限制。邱建丁课题组^[45]在 2022 年合成了具有荧光效应的 TFPPy-BDOH COF。该材料由于亚胺键中的氮原子与高共轭框架中羟基的协同作用, 可与 U(VI) 特异配位, 克服了钒离子对偕胺肟基吸附剂严重的干扰问题, 在实际检测中钒离子对 UO_2^{2+} 的检测几乎没有影响。同时由于芘单元优异的荧光特性, 实现了超快的荧光响应(2 s, 快于大多数现有材料)和超低的检测限(8.8 nmol/L, 远低于美国规定的饮用水中 U(VI) 的检出限(130 nmol/L))。最重要的是, TFPPy-BDOH 中的酚羟基单元可以在不增加能量输入的情况下, 将可溶性 U(VI) 化学还原为不溶性 U(IV), 这对于去除环境中的 U(VI) 具有重要意义。该工作克服了偕胺肟基团的缺点, 为其他环

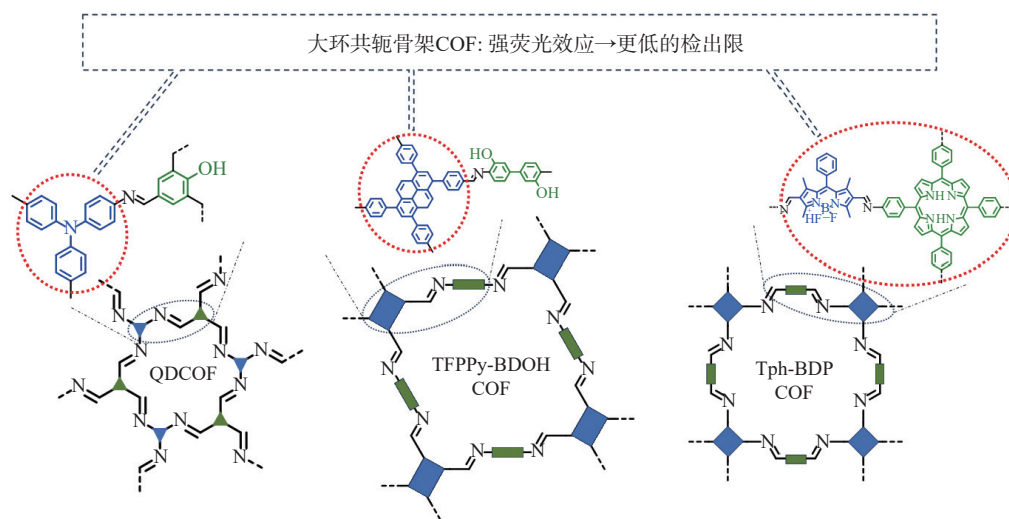


图2 大环 COF 的结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of conjugate macrocycle COF

境污染物的敏感检测和有效提取提供了一种新策略,同时揭示了具有特定官能团的荧光 COFs 在环境监测和治理方面的应用潜力。

含 C=N 键 COFs 的应用及其作用机理列于表 2。

2.3 含脲键连接键的 COFs

脲键是一种由酰胺和亚胺连接在一起形成的新式连接键,相比于亚胺(胺),脲键的弱碱性阻碍了质子的结合,确保了其高酸度环境下分子表面带负电荷或保持中性,有利于从酸性溶液中捕获金属阳离子。几种脲键 COF 的结构示意图示于图 3。本课题组^[46]在 2019 年采用自行合成的关键中间体 2,5-二[2-(二乙氧基磷酰基)乙氧基]-对苯二甲酰肼分别与 1,3,5-三甲酰基苯/1,3,5-三(4-甲酰基苯基)苯合成了孔径大小不同的 COF-IHEP 1 和 COF-IHEP 2。通过将材料浸泡在各类有机溶剂与高强度酸碱溶液中来评估 COFs 的化学稳定性。实验表明:两者在大多数有机溶剂中保持稳定,COF-IHEP 1 在 3 mol/L HNO₃ 水溶液中浸泡 24 h 后仍保持晶体结构,显示出优

异的化学稳定性;COF-IHEP 2 则表现出相对较差的化学稳定性,这可能是由于其较大的孔径造成的。由于两者含有大量的磷酸酯基,且磷酸酯基对 U(VI) 和 Pu(IV) 表现出优良的选择性,两种 COF 均表现出了对 U(VI) 的高饱和和吸附容量。在 pH=1 的酸度下,COF-IHEP 1 和 COF-IHEP 2 的饱和吸附容量分别为 160 mg/g 和 140 mg/g。160 mg/g 为固体萃取剂在低酸度下的最高 U 捕获量。而且在进一步评估溶液酸度对两种 COF 去除 U(VI) 的影响时,结果显示,虽然随着 pH 的降低,COFs 对 U(VI) 的饱和和吸附容量有所降低,但在相同条件下这些值均超过大多数已报道材料,特别是创下了高酸性条件下对 U(VI) 吸附的新纪录^[47-53]。此外,该材料在高达 200 kGy 的 γ 辐射后仍能保持对 U(VI) 的高效吸附,且表现出优异的可重复使用性。此工作为在强酸、辐射等苛刻条件下的铀系元素分离指明了新方向,同时明确了 COFs 材料在核燃料循环及放射性污染防治领域中的巨大机遇。

基于以上工作,本课题组^[54]在 2021 年进一步

表 2 含 C=N 键 COFs 的应用及其作用机理

Table 2 Application and mechanism of COFs with C=N bond

COFs	检测离子	检测机理	检出限(实验条件)/(mol·L ⁻¹)	参考文献
QDCOF	U(VI)	荧光淬灭	28.6×10 ⁻⁹ (pH=4.5)	[43]
Tph-BDP	U(VI)	电子结构改变, 颜色改变	11.9×10 ⁻⁹ (10 °C)	[44]
TFPPy-BDOH COF	U(VI)	荧光响应	20.9×10 ⁻⁹ (25 °C)	[45]

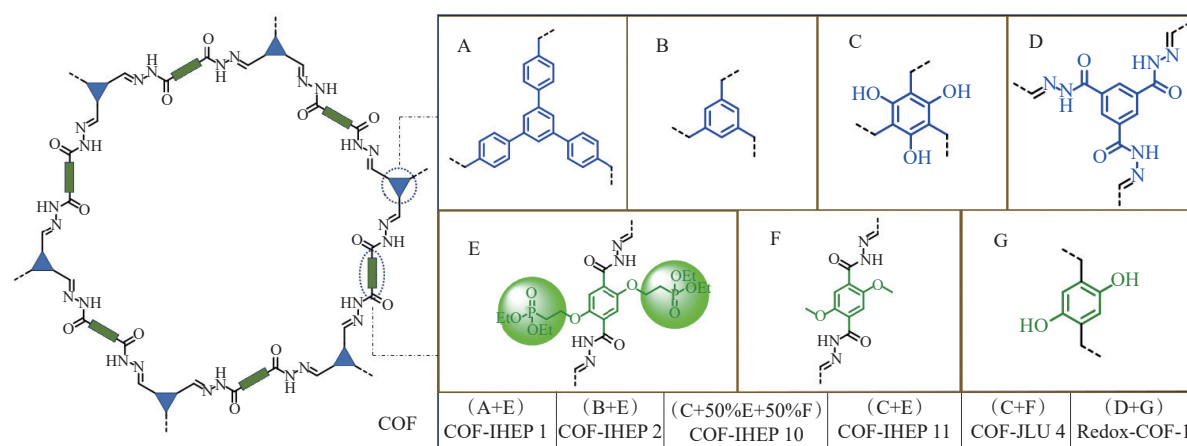


图3 几种腙键 COFs 的结构示意图

Fig. 3 Structure diagram of COFs of several hydrazone bonds

探究了磷酸酯官能化程度对 COF 的抗辐射性和去除 U(VI) 能力的影响, 开发了一个由 2,4,6-三羟基苯-1,3,5-三甲醛(TBTA)与四乙基((2,5-二(膦羰基)-1,4-亚苯基)双(氧基))-双(乙烷-2,1-二基))双(膦酸酯)(TBBP)和 2,5-二甲氧基对苯二甲酰肼(DMPA)的混合物组成的三组分反应体系, 用于合成在其取代基上具有不同膦酸盐含量的 COFs 材料。其中 COF-IHEP 10 和 COF-IHEP 11 在 1 mol/L HNO_3 中浸泡 1 d, 或浸泡在水中进行高达 200 kGy 的 γ 辐照, COFs 的 X 射线衍射峰始终保持不变, 显示出优异的化学稳定性和抗辐射性。这些性质是作为从高酸度核废液中捕获铜系元素的捕获材料具有实际应用潜力的先决条件。从吸附的动力学来看, 在 U(VI) 初始质量分数为 100×10^{-6} 、 $\text{pH}=1.0$ 的条件下, 20 min 内两种 COF 的吸附容量达到约 110 mg/g, 显著高于缺乏螯合位点的 COF-JLU 4(吸附容量 70 mg/g); 从吸附的热力学来看, 随着溶液酸度的增加(从 $\text{pH}=5$ 增加至 2 mol/L HNO_3), COF-IHEP 11 和 COF-IHEP 10 对 U(VI) 的去除率和吸附容量均显著大于 COF-JLU 4。该工作进一步明确了磷酸功能基团在 COFs 对 U(VI) 吸附过程中所起的关键作用, 同时指出可以通过改变官能团接枝率调控 COFs 材料对于 U(VI) 的吸附能力。

对于 U(VI) 的固相吸附分离, 与物理吸附剂和配位吸附相比, 基于氧化还原机理的吸附受高酸度条件下官能团质子化的影响较小。2020 年四川大学的马利建课题组^[55]设计了一种基于氧化还原反应的新型固相吸附剂。使用含有氢醌

(2,5-二羟基对苯二甲醛, DHPA)和酰肼(苯-1,3,5-三碳酰肼, BTCH)组分的单体合成了一种新型的 2D 氧化 COF 材料 Redox-COF 1, 这是常见的有机还原剂。该 COF 运用了界面法进行制备。与常见的溶剂热法不同的是, 此方法制备的 COFs 的形貌通常为 2D 纳米片, 这有利于金属离子的扩散, 提高 COFs 吸附性能。一般来说, 吸附剂的颜色变化大多与吸附后金属盐的颜色有关, 将 Redox-COF 1 应用于 U(VI) 的选择性吸附中, 发现吸附后吸附剂的颜色呈棕色, 这与大多数吸附剂的颜色变化不同。这种现象表明在吸附过程中, U(VI) 可能将对苯二酚结构氧化成苯醌, 吸附过程中发生的氧化还原反应可以有效缓解高酸性条件下官能团的质子化程度, 大大提高对 U(VI) 的选择性。Redox-COF 1 在存在竞争离子且 $\text{pH}=2$ 的条件下仍能对 U(VI) 保持优异的选择性和较强的吸附能力(60 mg/g)。该工作为制备新型高性能吸附材料提供了新思路, 在高酸度等苛刻条件下选择性分离目标金属离子方面具有潜在应用前景。

含腙键 COFs 的应用及其作用机理列于表 3。

3 总结与展望

本文从 COF 骨架结构设计、功能修饰, 功能复合等角度总结了近年来对类亚胺 COFs 在检测和吸附铜系金属离子方面的研究现状与进展。由于类亚胺 COFs 良好的结晶性、易反应性和可设计性, 这类材料成为铜系分离材料领域的研究热点。虽然从第一例亚胺 COFs 的开发至今已过

表3 含肟键 COFs 的应用及其作用机理

Table 3 Application and mechanism of COFs containing hydrazone bonds

COFs	吸附离子	吸附机理/官能团	吸附容量(实验条件)/(mg·g ⁻¹)	参考文献
COF-IHEP 1/2	U(VI)	磷酸酯	160/140 (pH=1)	[46]
COF-IHEP 10/11	U(VI)	磷酸酯	127/147 (pH=1)	[54]
Redox-COF 1	U(VI)	肟/还原吸附	60 (pH=2)	[55]

去十几年,但每年仍然有许多新的单体及拓扑结构被开发并应用于类亚胺 COFs 的制备中。然而,此类 COFs 的发展仍然面临诸多挑战。例如类亚胺的连接键在日益严苛的环境条件下,其化学稳定性已不足以应对各种复杂的实际应用体系。其中以 β -酮烯胺为骨架的 COFs 属于亚胺键异构,是在保留亚胺 COFs 各种优势的前提下对其进行化学稳定性提升而开发。现今, β -酮烯胺 COFs 因自身优异的化学稳定性,已应用于高酸度下对 U(VI) 的吸附分离;亚胺 COFs 因自身结构设计时不受异构化所需单体 1,3,5-三甲酰间苯三酚 (TFP) 的限制,可以自由地选择单体。合理选择单体和结构设计可以获得具有良好荧光效应的 COFs,以应用于金属离子(如 U(VI)) 的灵敏检测中。互为异构化的两种键连方式各有不同的应用领域,这也说明了类亚胺 COFs 在铀系分离与检测领域仍有开发的空间。

亚胺键的本质是醛和胺发生了席夫碱反应生成的不饱和键,基于此基础上延伸出的肟键也是一种类亚胺结构。肟键相比于传统亚胺键来说,结合了亚胺键易反应和酰胺键稳定性高的优势,保证了 COF 结晶性良好的同时提高其稳定性下限;自身具备的弱碱性可以使其在高酸度环境下与金属离子配位的官能团受到质子化的影响减弱;额外的 O 提供孤对电子,使得肟键 COF 作为铀系吸附剂在骨架设计方面有了更多的选择空间。相比于传统亚胺 COF 而言,类亚胺 COF 的设计更加灵活,这也体现出类亚胺系列 COF 具有巨大的开发潜力。

总而言之,类亚胺 COFs 目前已经在各个领域应用得较为成熟,但其仍有许多可以发掘的潜力。例如,吸附 U(VI) 的功能化基团大多为偕胺肟,可以开发新的选择性吸附基团;亚胺 COFs 具有较低的合成难度,可以从功能需求出发设计合成新单体以制备具有新结构和新特点的 COFs 材料; β -酮烯胺异构化目的是提升骨架的化学稳定

性以便材料可以在高酸度等苛刻条件下进行实际应用,可以考虑如化学氧化等方法将亚胺键氧化成酰胺键,在提升化学稳定性的同时也降低了前体亚胺的合成难度;肟键虽然结合了许多连接键的优点但前体酰肼的制备难度相比传统胺单体而言更加困难,可以从分子活性角度出发设计出更加易制备酰肼前体的方法。此外,充分利用 COFs 结构可设计、易于功能修饰及孔道尺寸可调等特点进行材料筛分,以寻找适合目标元素分离的特异性识别材料。这要求对于 COFs 制备及应用过程中的详细机理机制有深入研究,迄今为止该方面仍是空白。要将 COFs 大批量应用于铀系元素分离中,发展反应条件温和、快速,操作简便,普适性高且绿色无害的 COF 合成方法也至关重要。简而言之,类亚胺连接键 COFs 在铀系元素分离与检测中的研究未来可期。

参考文献:

- [1] Sun Y, Wu Z Y, Wang X, et al. Macroscopic and microscopic investigation of U(VI) and Eu(III) adsorption on carbonaceous nanofibers[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(8): 4459-4467.
- [2] Li J, Wu Z, Duan Q, et al. Simultaneous removal of U(VI) and Re(VII) by highly efficient functionalized ZIF-8 nanosheets adsorbent[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 393: 122398.
- [3] Xie Y, Chen C, Ren X, et al. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 103: 180-234.
- [4] 叶国安,蒋云清.我国核燃料后处理技术的现状与发展[J].*中国核工业*,2015(12):26-30.
- [5] Anderson T L, Braatz A, Ellis R J, et al. Synergistic extraction of dysprosium and aggregate formation in solvent extraction systems combining TBP and HDBP[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2013, 31(6): 617-633.
- [6] Tan W, Guo X, Zhang S, et al. Synthesis of nitrogen-rich covalent organic framework and its adsorption property for

- volatile iodine[J]. *Sci Sin-Chim*, 2019, 49(1): 207-214.
- [7] Wen T, Wang J, Yu S, et al. Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As(V), Cr(VI), humic acid, and dyes[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(5): 4371-4380.
- [8] Li N, Du J, Wu D, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment[J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2018, 108: 154-166.
- [9] Baldwin L A, Crowe J W, Pyles D A, et al. Metalation of a mesoporous three-dimensional covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(46): 15134-15137.
- [10] Xu H, Chen X, Gao J, et al. Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(11): 1292-1294.
- [11] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316(5822): 268-272.
- [12] Li Z, Feng X, Zou Y, et al. A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(89): 13825-13828.
- [13] Huang N, Chen X, Krishna R, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(10): 2986-2990.
- [14] Xu H, Gao J, Jiang D. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(11): 905-912.
- [15] Chang Q, Zang X, Wu T, et al. Use of functionalized covalent organic framework as sorbent for the solid-phase extraction of biogenic amines from meat samples followed by high-performance liquid chromatography[J]. *Food Anal Meth*, 2019, 12(1): 1-11.
- [16] Pachfule P, Acharjya A, Roeser J, et al. Diacetylene functionalized covalent organic framework(COF) for photocatalytic hydrogen generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(4): 1423-1427.
- [17] Ding S Y, Wang W. Covalent organic frameworks(COFs): from design to applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 548-568.
- [18] 张美成,郭兴华,李小锋,等.共价有机框架材料及其在关键核素分离中的应用进展[J].*核化学与放射化学*,2019, 41(1):60-82.
- [19] 张书铭,王月,李久强,等.咪唑溴盐离子液体接枝修饰共价有机框架材料的辐射合成及其吸附性能研究[J].*同位素*,2023,36(5):499-507.
- [20] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, et al. A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(13): 4570-4571.
- [21] Yu S Y, Mahmood J, Noh H J, et al. Direct synthesis of a covalent triazine-based framework from aromatic amides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(28): 8438-8442.
- [22] You H, Mu Z, Zhao M, et al. Voltammetric aptasensor for sulfadimethoxine using a nanohybrid composed of multifunctional fullerene, reduced graphene oxide and Pt@Au nanoparticles, and based on direct electron transfer to the active site of glucose oxidase[J]. *Mikrochim Acta*, 2018, 186(1): 1-7.
- [23] Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(30): 11478-11481.
- [24] Ding S Y, Gao J, Wang Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(49): 19816-19822.
- [25] Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, et al. Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical(acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(48): 19524-19527.
- [26] Zhuang X, Zhao W, Zhang F, et al. A two-dimensional conjugated polymer framework with fully sp²-bonded carbon skeleton[J]. *Polym Chem*, 2016, 7(25): 4176-4181.
- [27] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [28] Jin Y, Zhu Y, Zhang W. Development of organic porous materials through Schiff-base chemistry[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(8): 1484-1499.
- [29] Segura J L, Mancheño M J, Zamora F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(20): 5635-5671.
- [30] Zhang N, Ishag A, Li Y, et al. Recent investigations and progress in environmental remediation by using covalent organic framework-based adsorption method: a review[J]. *J Clean Prod*, 2020, 277: 123360.
- [31] 刘思妍,赵玉宝,石伟群,等.高稳定磺酸化三维共价有机框架材料的设计构筑及其对 U(VI) 的吸附[J].*核化学与放射化学*,2024,46(3):246-257.
- [32] Sun Q, Aguila B, Earl L D, et al. Covalent organic frameworks as a decorating platform for utilization and affinity enhancement of chelating sites for radionuclide sequestration[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(20): e1705479.
- [33] Wang S, Wei G, Xie Y, et al. Constructing nanotraps in

- covalent organic framework for uranium sequestration[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 303: 122256.
- [34] Yang T, Tian C, Yan X, et al. Rational construction of covalent organic frameworks with multi-site functional groups for highly efficient removal of low-concentration U(VI) from water[J]. *Environ Sci: Nano*, 2021, 8(5): 1469-1480.
- [35] Xiong X H, Yu Z W, Gong L L, et al. Ammoniating covalent organic framework(COF) for high-performance and selective extraction of toxic and radioactive uranium ions[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(16): 1900547.
- [36] Xiong X H, Tao Y, Yu Z W, et al. Selective extraction of thorium from uranium and rare earth elements using sulfonated covalent organic framework and its membrane derivate[J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123240.
- [37] Zhang J, Zhou L, Jia Z, et al. Construction of covalent organic framework with unique double-ring pore for size-matching adsorption of uranium[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(47): 24044-24053.
- [38] Li X, Qi Y, Yue G, et al. Solvent- and catalyst-free synthesis of an azine-linked covalent organic framework and the induced tautomerization in the adsorption of U(VI) and Hg(II)[J]. *Green Chem*, 2019, 21: 649.
- [39] Zhang M, Li Y, Bai C, et al. Synthesis of microporous covalent phosphazene-based frameworks for selective separation of uranium in highly acidic media based on size-matching effect[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 28936-28947.
- [40] Zhang L, Wang S L, Zhang G H, et al. Design principles based on intramolecular interactions for hydroxyl-functionalized covalent organic frameworks[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3(11): 101114.
- [41] Wen R, Li Y, Zhang M, et al. Graphene-synergized 2D covalent organic framework for adsorption: a mutual promotion strategy to achieve stabilization and functionalization simultaneously[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 358: 273-285.
- [42] Liu X, Wang X, Jiang W, et al. Covalent organic framework modified carbon nanotubes for removal of uranium(VI) from mining wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138062.
- [43] Zhang M, Li Y, Ma L, et al. Crystalline quantum dots of covalent organic frameworks for fast and sensitive detection of uranium[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(6): 880-883.
- [44] Zhang L, Yang G P, Xiao S J, et al. Facile construction of covalent organic framework nanozyme for colorimetric detection of uranium[J]. *Small*, 2021, 17(44): e2102944.
- [45] Niu C P, Zhang C R, Cui W R, et al. A conveniently synthesized redox-active fluorescent covalent organic framework for selective detection and adsorption of uranium[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 127951.
- [46] Yu J, Yuan L, Wang S, et al. Phosphonate-decorated covalent organic frameworks for actinide extraction: a breakthrough under highly acidic conditions[J]. *CCS Chem*, 2019, 1(3): 286-295.
- [47] Carboni M, Abney C, Liu S, et al. Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction[J]. *Chem Sci*, 2013, 4: 2396.
- [48] Lebed P, Savoie J, Florek J, et al. Large pore mesostructured organosilica-phosphonate hybrids as highly efficient and regenerable sorbents for uranium sequestration[J]. *Chem Mater*, 2012, 24: 4166-4176.
- [49] Sun Q, Aguila B, Perman J, et al. Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 1644.
- [50] Zheng T, Yang Z, Gui D, et al. Overcoming the crystallization and designability issues in the ultrastable zirconium phosphonate framework system[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15369-15380.
- [51] Yuan L, Liu Y, Shi W, et al. High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40: 7446-7453.
- [52] Yuan Y, Yang Y, Ma X, et al. Molecularly imprinted porous aromatic frameworks and their composite components for selective extraction of uranium ions[J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706507.
- [53] Wang L, Yuan L, Chen K, et al. Loading actinides in multilayered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide MXene[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 16396-16403.
- [54] Yu J, Lan J, Wang S, et al. Robust covalent organic frameworks with tailor-made chelating sites for synergistic capture of U(VI) ions from highly acidic radioactive waste[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(11): 3792-3796.
- [55] Li Y, Guo X, Li X, et al. Redox-active two-dimensional covalent organic frameworks(COFs) for selective reductive separation of valence-variable, redox-sensitive and long-lived radionuclides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(10): 4168-4175.