共价有机骨架基材料对放射性污染物的去除研究进展

郑智阳[1],张子军[1],王有群[2]

(1. 核工业二九〇研究所,广东 韶关 512029;
2. 东华理工大学,江西 南昌 330013)

摘要:共价有机骨架作为一种新型的有机孔状材料,因其比表面积大、有序的孔状结构以及可控的骨架而被广泛应用于环境领域,可吸附、分离及光催化降解污染物。综述了共价有机骨架基材料对环境中放射性污染物的去除,探讨了其对铀、锕、钍、镅以及碘的去除研究进展。

关键词:共价有机骨架;放射性;污染物;去除
中图分类号:TL941^{+}.1 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8063(2023)04-0032-07
DOI:10.13426/j.cnki.yky.2023.04.01

铀矿石开采及核燃料循环过程产生的放射性污染物,制约着核能发展。去除放射性污染物的主要材料包括氧化石墨烯材料[1]、矿物材料[2]、层状双氢氧化物基纳米材料[3]、二氧化锰材料[4]、共价有机骨架基材料(COFs)[5]等。COFs 作为 1 种新型的有机孔状材料,是由不同轻元素(即 C、H、O、N 和 B)通过单体结构单元同时聚合和结晶而形成的周期性和共价多孔聚合物,因其具有比表面积大、热稳定性好、高选择性、有序的孔状结构、可控的骨架,以及高吸附容量等优点,在放射性污染物去除领域受到广泛关注[6-8]。笔者综述了近几年其对放射性污染物铀、锕、钍、镅以及碘去除的研究进展。

1 制备方法概述

目前,共价有机骨架基材料的制备方法主要包括:溶剂热法[9]、微波法[10]、离子热法[11]、声化学法[12]、机械化化学法[13]及光化学法[14]等。这些方法制备共价有机骨架材料的优缺点见表 1。

表 1 共价有机骨架基材料制备方法优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of preparation methods of covalent organic framework-based materials

制备方法	优点	缺点
溶剂热法	通过选择不同的有机构建单元单体、调节构成分子的比例并控制反应条件,可以精确地预先设计 COFs 的有序结构骨架,制备不同结构和形态的 COFs,且适用性强	引入其他官能团容易造成结构坍塌,合成时间长、温度高、成本较高
微波法	绿色环保,合成时间短、产率高	需要加热
离子热法	原材料绿色环保、安全	对环境压力和温度有一定要求
声化学法	结晶速度快,能耗低	对温度有一定要求,产生声污染
机械化化学法	简单,快速,绿色	孔隙率和结晶度差
光化学法	反应时间短,有助于在短时间制备独特形态的 COFs	仅适用于制备某些单体,适用性较差

收稿日期:2023-04-03

第一作者简介:郑智阳(1993—),男,江西抚州人,硕士,工程师,主要研究方向为生态环境调查。
通信作者简介:王有群(1988—),男,江西吉安人,博士,副教授,主要研究方向为环境放射化学。

2　共价有机骨架基材料对放射性污染物的去除

2.1　铀的去除

铀作为核反应堆的燃料和乏燃料中的主要放射性元素，对环境具有潜在威胁[15]。目前，研究者探讨了炭、聚合物、黏土矿物、金属有机骨架、共价有机骨架等材料对水溶液中铀的去除，COFs因其比表面积大、去除效率高等优点而被广泛应用于含铀废水的处理。近些年，利用 COFs 材料去除水溶液中铀的相关研究很多，COFs 材料对铀的吸附容量为 16.62～851 mg/g，COFs 材料对水溶液中的铀具有较好的选择性，吸附后的材料易解吸，且解吸后的材料对水溶液中的铀仍具有较好的去除效果（表 2）。

表 2　不同 COFs 对 U(Ⅵ)的吸附性能

Table 2　The adsorption properties of different COFs for U(VI)

吸附剂	最佳吸附条件	最大吸附容量/(mg/g)	选择性	再生性
$[NH_4]^+[COF\text{-}SO_3^-]$[16]	pH=5，t=25 min	851	在 Na^+、K^+、Cs^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+} 共存下，铀与其他离子的选择性分配系数比为 14.8～821	解吸剂：1 mol/L HCl，6 次循环后，对铀的吸附容量无明显变化
COF-PDAN-AO[17]	pH=4，t=25 min	410	在 UO_2^{2+}、Ce^{3+}、Nd^{3+}、La^{3+}、Gd^{3+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Al^{3+}、Mn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 共存下，铀的选择性分配系数为 6 343 mL/g	解吸剂：1 mol/L Na_2CO_3，7 次循环后，对铀的吸附容量降低 7.48%
MFTP[18]	pH=6.5，t=500 min	1 235	—	5 次循环后，对铀的吸附容量仍达 600 mg/g
Dp-COF[19]	pH=4.5，t=60 min	317.3	在 Gd^{3+}、Sm^{3+}、Mn^{2+}、Ba^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Ce^{3+}、Nd^{3+}、La^{3+} 共存下，对铀的选择性达 83.0%	—
TpDAB[20]	pH=4.5，t=5 h	461.4	共存离子 La^{3+}、Ce^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Gd^{3+}、VO_3^-、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Ca^{2+} 和 U(Ⅵ)质量浓度均为 5 mg/L 时，对 U(Ⅵ)的吸附容量达 33.4 mg/g	解吸剂：0.1 mol/L HNO_3，6 次循环后，对铀的吸附容量仍达 373.2 mg/g
COF-TpDd-AO_2^-[21]	pH=6.0，t=30 min	16.62	铀初始质量浓度为 5 mg/L 和 50 mg/L，且共存离子为 Na^+、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{3+} 时，对铀的去除率均达 89%以上	解吸剂：1 mol/L Na_2CO_3，5 次循环后，对铀的去除率仍达 90%以上
ACOF1[22]	pH=4.5，t=12 h	169	在共存离子 Sm^{3+}、La^{3+}、Ce^{3+}、Gd^{3+}、Nd^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Ba^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+} 存在下，pH 小于 3.0 时，对铀的选择效率达 80%	—
COF-TpPa-1[23]	pH=6，t=5 h	152	在 Cr^{3+}、Sr^{2+}、Cd^{2+}、Cs^+、Mg^{2+} 共存下，对 U(Ⅵ)的吸附容量达 150 mg/g	4 次循环后，对 U(Ⅵ)的去除率仍达 70%
COF-IHEP1[24]287	pH=1，t=180 min	160	在 Pu^{4+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Nd^{3+}、Gd^{3+}、Sm^{3+}、Yb^{3+}、Am^{3+} 共存下，对 U(Ⅵ)的去除率为 52.8%	解吸剂：1 mol/L HNO_3，4 次循环后，对铀的去除率为 91.9%
COF-IHEP2[24]290	pH=1，t=180 min	140	在 Pu^{4+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Nd^{3+}、Gd^{3+}、Sm^{3+}、Yb^{3+}、Am^{3+} 共存下，对 U(Ⅵ)的去除率为 31.5%	—
COF-HAP[25]	pH=3，t=240 min	510	—	—

在对水溶液中的 U(Ⅵ)进行去除时，极快的吸附速率和极高的吸附容量是研究者关注的焦点。如 CUI 等[26]制备的 sp2 碳共轭荧光共价有机骨架 TFPT-BTAN-AO 材料对铀的响应极快，在 2 s 内即可达到平衡；其对铀的吸附容量较高，可达 427 mg/g，且在 UO_2^{2+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cr^{2+}、Pb^{2+}、Mn^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Cs^{+}、Al^{3+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Ce^{3+}、La^{3+}、Gd^{3+}、Sm^{3+}、Nd^{3+}存在下，该材料对 U(Ⅵ)表现出极高的选择性能，分配系数可达 8.3×10^6 mL/g。XU 等[27]制备的乙烯连接共价有机骨架 Tp-TMT 对铀的吸附容量可达 2 362.4 mg/g，机理研究表明，在黑暗中 Tp-TMT 骨架中大量的羟基作为铀的选择性结合位点，使部分 U(Ⅵ)还原为 U(Ⅳ)，从而提高了吸附能力；同时，三嗪单元和羟基在高度共轭骨架中的协同效应减小了 Tp-TMT 的光学带隙，并且在光照条件下产生了附加的 U(Ⅵ)光催化还原过程，进一步提高了吸附动力学和吸附容量。

将 COFs 材料用于从酸性溶液中去除铀也受到学者的广泛关注。YU 等[28]制备了具有特定螯合位点的 COF-IHEP11，用于协同捕获高酸性放射性废物中的 U(Ⅵ)，在 pH＝1.0 时，在共存金属离子 Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}、Sr^{2+}、Yb^{3+}、Sm^{3+}、Nd^{3+}和 La^{3+}存在条件下，该材料对 U(Ⅵ)的吸附容量可达 113 mg/g，而对其他重金属的吸附容量均低于 6 mg/g。ZHANG 等[29]使用六氯环三磷腈和对苯二胺合成了一种新的超微孔磷腈基共价有机构造体(MP-COF)用于对酸性溶液中的 U(Ⅵ)进行吸附，结果表明在 12 种金属离子共存以及 pH 1.0～2.5 条件下，MP-COF 对铀的吸附容量大于 71 mg/g，对 U(Ⅵ)的选择效率达 92%以上；并且在强酸(1 mol/L HNO_3)下，该材料对 U(Ⅵ)的吸附容量仍超过 50 mg/g，对 U(Ⅵ)的选择效率达 60%以上。

2.2 铕的去除

铕(Eu)是三价镧系元素的同系物，与镧系元素具有相似的物理和化学性质，是无机污染物的主要成分之一[30]。通常，在水溶液中只有 Eu^{3+}是稳定的。铕作为有色镜片、滤光片、核反应堆控制材料，在光学、传感器等领域应用广泛。然而，其具有高毒性、高流动性和致癌性。因此，去除废水中的 Eu(Ⅲ)，对于保护环境和人类健康具有重要意义。

ZHONG[31]等构建了核心-外壳 MOF@COF 杂化材料[NH_2-MIL-125(Ti)](图 1)，该材料对水中 Eu^{3+}的吸附速率快，且吸附容量可达 593.97 mg/g；准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温线与吸附过程有较好的符合性，表明该材料对 Eu^{3+}的吸附是自发、吸热的化学过程，而且材料存在的氮/氧官能团对 Eu^{3+}的吸附具有螯合和静电吸引作用。ZHONG[32]等合成了有序介孔结构的共价有价骨架 TpPa-1，在 pH＝6.5、T＝298 K 时，该材料对水溶液中的 Eu(Ⅲ)的吸附容量达 1 107.63 mg/g。高的吸附容量主要取决于：1)孔壁上大量的杂原子活化位点可以作为阳离子受体传导；2)在 TpPa-1 网状结构中形成的—C═N⋯H⋯O═氢键，是很好的 Eu(Ⅲ)离子吸附位点；3)氢键可以调节配合物的电子密度，减少放射性核素的总电荷。同时，在共存离子 Na^{+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Sr^{2+}、Sm^{3+}、La^{3+}、Ce^{3+}存在条件下，TpPa-1 材料对 Eu(Ⅲ)的选择率达 80%。此外，在对材料进行吸附-解吸研究时发现，5 次循环后，该材料对 Eu(Ⅲ)的吸附容量仍达 700 mg/g。

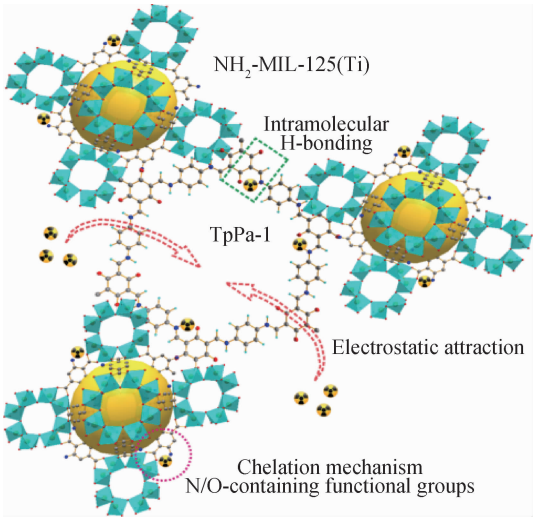


图 1 NH_2-MIL-125(Ti)对 Eu^{3+}的吸附机理

Fig. 1 Adsorption mechanism of NH_2-MIL-125(Ti) on Eu^{3+}

2.3 钍的去除

钍是锕系中的代表元素，常与镧系元素和其他过渡金属共存于岩石和土壤中[33]。同时，钍也

被认为是核燃料的良好替代品，因为它能够有效减少高放射性二次锕系裂变产物。然而，钍是一种化学毒性和长放射性毒性的重金属，具有很强的化学和生物毒性，可通过食物链进一步积累。

LIU[34]等制备了 COF-DL229 三维 COF 新型多孔材料，用于高效选择性地捕获水溶液中的 Th(Ⅳ)；批量吸附结果表明该材料对 Th(Ⅳ)的捕获依赖 pH，在 1 min 内可达到吸附平衡，饱和吸附容量达 513 mg/g；单组分批量试验和多组分动态试验表明，COF-DL229 对 Th(Ⅳ)具有很强的亲和力，但与其他离子的亲和力很小。XIONG[35]等制备了[NH_4]$^+$[COF-SO_3^-]材料，用于从铀和稀土中选择性提取钍；结果表明材料对 Th(Ⅳ)的选择性分配系数达 1.34 × 10^5 mL/g，远远超过其对 U(Ⅵ)和稀土元素的分配系数，同时该吸附剂对 Th(Ⅵ)的饱和吸附容量达 395 mg/g；与其他无机材料和碳材料相比，[NH_4]$^+$[COF-SO_3^-]制备简单、价格较低(30 $/10 g)，对废水中 Th(Ⅵ)的去除具有潜在的应用前景。另外，[NH_4]$^+$[COF-SO_3^-]对 Th(Ⅵ)的吸附机理可以通过静电作用来解释。

2.4　碘的去除

放射性碘(^{129}I 和^{131}I)是与核裂变相关的典型放射性核素，挥发性碘会迅速扩散到环境中并造成放射性污染[36]。CHEN[37]等采用 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯与 4,4′-联苯二甲醛发生亚胺缩合反应，合成了一种含氮的共价有机骨架(TAPB-BPDA COF)，并用于对水溶液中的碘进行吸附，研究表明该材料具有永久性多孔结构，比表面积高达 1 082 m^2/g；在室温条件下，该材料对水溶液中的碘吸附效果较好，饱和吸附容量可达 988.17 mg/g。TAPB-BPDA COF 在 5 次循环后仍保持有效的吸附性能，通过其骨架上的苯环和碘之间的弱相互作用吸附碘，氮原子与碘之间的电子转移促进了吸附过程。LI[38]等制备了棉纤维-共价有机骨架杂化材料(CF/COF)用于对碘的吸附，COFs 在棉纤维基质上的接枝量约为 12.28%，该复合材料具有良好的热稳定性，结果表明 CF/COF 材料对碘蒸气具有优异的捕获能力，吸附容量高达 823.9 mg/g；对环己烷溶液中的碘也表现出较强的吸附能力，平衡时对碘的去除率可达 99.9%。

在对于碘的吸附研究中，发现材料的孔径以及比表面积对吸附率也起着重要的作用。WANG[39]等制备了 5 种不同孔径(2.2～3.3 nm)的 COF 材料用于碘的吸附，结果表明随着孔径的增大，材料对碘的吸附容量逐渐增加；经过 5 次甲醇循环处理后的材料，仍保存高于 97%的孔隙率。CHANG 等[40]制备了 2 种比表面积分别为 1 815 m^2/g 和 2 359 m^2/g 的共价有机骨架(JUC-560 和 JUC-561)用于高效捕获碘，与 JUC-560(吸附容量：5.20 g/g)相比，JUC-561 的比表面积更大，吸附容量更高(达8.19 g/g)。

2.5　锝的去除

锝(^{99}Tc)是 1 种有毒的 β-发射放射性核素，具有较长的半衰期($t_{1/2}$ = 2.1 × 10^5 a)[41]。在核燃料循环和水环境中，其通常以$^{99}TcO_4^-$形式存在。$^{99}TcO_4^-$水溶性较好，在自然水系统中较易迁移。

HE[42]等制备了二维共轭阳离子共价有机骨架材料 SCU-COF-1，并用于对$^{99}TcO_4^-$的去除，结果表明，制备的材料具有超高的酸稳定性、极强的大剂量 β 和 γ 辐射抵抗力以及较强的$^{99}TcO_4^-$吸附能力；该材料对$^{99}TcO_4^-$的吸附速率极快，在 1 min 内就可达到吸附平衡；且对于替代物 ReO_4^-的吸附容量可达 702.4 mg/g。在共存阴离子 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}存在条件下，SCU-COF-1 材料仍表现出极高的选择性，对于替代物 ReO_4^-的去除率在 85%～99%。WANG[43]等通过电离辐射制备了 1 种超强的咪唑修饰的共价有机骨架(COFs)共轭物，用于捕获$^{99}TcO_4^-$；该材料对 ReO_4具有高选择性和快速动力学，吸附容量可达 952 mg/g。COFs 的高孔隙率和超强韧性的纳米纤维结构，使其成为动态柱试验的理想填充材料，在 4 次吸附-解吸循环过程中，该材料均表现出大于 99.98%的 ReO_4/TcO_4去除效率，创造了 ReO_4吸附去除率的新纪录。

3　结论与展望

总结了 COFs 材料对放射性污染物铀、锕、钍、碘和锝的去除效果，该材料对这些放射性污染物的吸附容量均较高，去除率最高可达 99%。同时，在去除放射性污染物时，该材料的重复利用性也较好。

尽管 COFs 吸附剂具有吸附容量大、吸附速度快、选择性好等优点；但其仍然面临一些挑战：

1)目前 COFs 材料的制作成本较高,这制约了其在放射性污染物去除中的实际应用。因此低成本的合成和功能化方法,是 COFs 材料发展迫切需要的。

2)制备高度有序以及高孔隙率的 COFs 材料,仍是目前面临的挑战。目前 COFs 材料的合成方法较复杂,急需开发 COFs 的简便制备方法。

3)因 COFs 材料制备时使用的大多数前驱体为有机物,制备完成后的材料是否对环境具有潜在危害,目前仍未有相关风险评估。随着 COFs 的应用,急需开展其对环境危害的评估。

参考文献:

[1] WANG X, YU S, JIN J, et al. Application of graphene oxides and graphene oxide-based nanomaterials in radionuclide removal from aqueous solutions [J]. Science Bulletin, 2016, 61(20): 1583-1593.

[2] ZHANG Y, HE Y, ZHANG K, et al. Montmorillonite alteration and its influence on Sr(II) adsorption on GMZ bentonite [J]. Environmental Earth Sciences, 2021, 80(24): 1-12.

[3] GU P, ZHANG S, LI X, et al. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution [J]. Environmental Pollution, 2018(240): 493-505.

[4] MA J, WANG C, XI W, et al. Removal of radionuclides from aqueous solution by manganese dioxide-based nanomaterials and mechanism research: a review[J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(4): 685-705.

[5] WANG J, ZHUANG S. Covalent organic frameworks(COFs) for environmental applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019(400): 213046.

[6] GENDY E A, IFTHIKAR J, ALI J, et al. Removal of heavy metals by covalent organic frameworks (COFs): a review on its mechanism and adsorption properties[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105687.

[7] Yan X, Yang Y, Li G, et al. Thiophene-based covalent organic frameworks for highly efficient iodine capture [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(1): 107201.

[8] ZHONG X, LIANG W, LU Z, et al. Ultra-high capacity of graphene oxide conjugated covalent organic framework nanohybrid for U(VI) and Eu(III) adsorption removal [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021(323): 114603.

[9] XIONG S, LIU J, WANG Y, et al. Solvothermal synthesis of triphenylamine-based covalent organic framework nanofibers with excellent cycle stability for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(3): 51510.

[10] JI W, GUO Y S, XIE H M, et al. Rapid microwave synthesis of dioxin-linked covalent organic framework for efficient micro-extraction of perfluorinated alkyl substances from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020(397): 122793.

[11] TEIXEIRA M, MAIA R A, KARMAZIN L, et al. Ionothermal synthesis of calcium-based metal-organic frameworks in a deep eutectic solvent[J]. CrystEngComm, 2022, 24(3): 601-608.

[12] ALTAF A, BAIG N, SOHAIL M, et al. Covalent organic frameworks: advances in synthesis and applications[J]. Materials Today Communications, 2021(28): 102612.

[13] WANG X, MA R, HAO L, et al. Mechanochemical synthesis of covalent organic framework for the efficient extraction of benzoylurea insecticides[J]. Journal of Chromatography A, 2018(1551): 1-9.

[14] LIANG R, HU Y, LI G. Photochemical synthesis of magnetic covalent organic framework/carbon nanotube composite and its enrichment of heterocyclic aromatic amines in food samples[J]. Journal of Chromatography A, 2020(1618): 460867.

[15] 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 Transactions, 2021, 50(11): 3792-3796.

[16] 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]. Advanced Science, 2019, 6(16): 1900547.

[17] LI F F, CUI W R, JIANG W, et al. Stable sp2 carbon-conjugated covalent organic framework for detection and efficient adsorption of uranium from radioactive wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020(392): 122333.

[18] ZHONG X, LU Z, LIANG W, et al. Incorporating bimetal oxide $MnFe_2O_4$ onto covalent organic frameworks for the removal of UO_2^{2+} ion from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2021

(556):149581.

[19] 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.

[20] YAN R H, CUI W R, ZHANG C R, et al. Bio-inspired hydroxylation imidazole linked covalent organic polymers for uranium extraction from aqueous phases[J]. Chemical Engineering Journal, 2021(420):129658.

[21] 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]. Environmental Science:Nano,2021,8(5):1469-1480.

[22] 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 Chemistry,2019,21(3):649-657.

[23] DAI LI Z, ZHANG H Q, XIONG X H, et al. U (VI) adsorption onto covalent organic frameworks-TpPa-1[J]. Journal of Solid State Chemistry,2019 (277):484-492.

[24] YU J, YUAN L, WANG S, et al. Phosphonate-decorated covalent organic frameworks for actinide extraction: a breakthrough under highly acidic conditions[J]. CCS Chemistry,2019,1(3):286-295.

[25] YOU Z, ZHANG N, GUAN Q, et al. High sorption capacity of U(VI) by COF-based material doping hydroxyapatite microspheres: kinetic, equilibrium and mechanism investigation[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,2020(30):1966-1979.

[26] CUI W R, ZHANG C R, JIANG W, et al. Regenerable and stable sp2 carbon-conjugated covalent organic frameworks for selective detection and extraction of uranium [J]. Nature Communications,2020,11(1):436.

[27] XU R H, CUI W R, ZHANG C R, et al. Vinylene-linked covalent organic frameworks with enhanced uranium adsorption through three synergistic mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal,2021(419):129550.

[28] 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 Transactions,2021,50(11):3792-3796.

[29] ZHANG S, ZHAO X, LI B, et al. "Stereoscopic" 2D super-microporous phosphazene-based covalent organic framework: design, synthesis and selective sorption towards uranium at high acidic condition [J]. Journal of Hazardous Materials,2016(314): 95-104.

[30] DONG L, LI S, JIN Y, et al. Enhanced adsorption of Eu(III) from wastewater using Solidago canadensis-derived biochar functionalized by Ca/Al-LDH and hydroxyapatite[J]. Applied Surface Science,2021(567):150794.

[31] ZHONG X, LIU Y, LIANG W, et al. Construction of core-shell MOFs@ COF hybrids as a platform for the removal of UO_2^{2+} and Eu^{3+} ions from solution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13(11):13883-13895,

[32] ZHONG X, LIANG W, LU Z, et al. Highly efficient enrichment mechanism of U(VI) and Eu(III) by covalent organic frameworks with intramolecular hydrogen-bonding from solutions[J]. Applied Surface Science,2020(504):144403.

[33] BROUJENI B R, NILCHI A, AZADI F. Adsorption modeling and optimization of thorium(IV) ion from aqueous solution using chitosan/TiO_2 nanocomposite: application of artificial neural network and genetic algorithm[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021(15):100400.

[34] LIU X, XIAO S, JIN T, et al. Selective entrapment of thorium using a three-dimensional covalent organic framework and its interaction mechanism study[J]. Separation and Purification Technology, 2022(296):121413.

[35] 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]. Chemical Engineering Journal,2020(384):123240.

[36] PAN X, QIN X, ZHANG Q, et al. N-and S-rich covalent organic framework for highly efficient removal of indigo carmine and reversible iodine capture[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020(296):109990.

[37] CHEN R, HU T, LI Y. Stable nitrogen-containing covalent organic framework as porous adsorbent for effective iodine capture from water[J]. Re-

active and Functional Polymers,2021(159):104806.

[38] LI L, CHEN R, LI Y, et al. Novel cotton fiber-covalent organic framework hybrid monolith for reversible capture of iodine[J]. Cellulose, 2020, 27(10):5879-5892.

[39] WANG P, XU Q, LI Z, et al. Exceptional iodine capture in 2D covalent organic frameworks[J]. Advanced Materials, 2018,30(29):1801991.

[40] CHANG J, LI H, ZHAO J, et al. Tetrathiafulvalene-based covalent organic frameworks for ultrahigh iodine capture[J]. Chemical Science,2021, 12(24):8452-8457.

[41] XU Y, TIAN Y, CHEN B, et al. Porphyrin-based cationic conjugated network prepared by Zincke reaction and its adsorption for TcO_4^-/ReO_4^-[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2021,330(3):1165-1176.

[42] HE L, LIU S, CHEN L, et al. Mechanism unravelling for ultrafast and selective $^{99}TcO_4^-$ uptake by a radiation-resistant cationic covalent organic framework:a combined radiological experiment and molecular dynamics simulation study[J]. Chemical Science,2019,10(15):4293-4305.

[43] WANG Y, XIE M, LAN J, et al. Radiation controllable synthesis of robust covalent organic framework conjugates for efficient dynamic column extraction of $^{99}TcO_4^-$ [J]. Chem, 2020, 6(10): 2796-2809.

Research Progress on Removal of Radioactive Contamination by Covalent Organic Framework-based Materials

ZHENG Zhiyang[1], ZHANG Zijun[1], WANG Youqun[2]

(1. Research Institute No. 290, CNNC, Shaoguan 512029, China;
(2. East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: As a new type of organic porous material, covalent organic frameworks are widely used in environmental field because of their large specific surface area, ordered pore structure and controllable scaffolds, such as adsorption, separation and photocatalytic degradation of pollutants. The removal of radioactive contamination in the environment by covalent organic framework-based materials is reviewed, and the research progress of removal of uranium, europium, thorium, technetium and iodine by covalent organic framework-based materials is discussed.

Key words: covalent organic frameworks; radioactive; contamination; remove