

多孔材料在超铀元素分离中的应用研究进展

王丽英^{a,b} 于吉攀^{*,b,c} 刘峙嵘^{*,a} 石伟群^{*,d}

(^a 东华理工大学 核科学与工程学院 南昌 330013)

(^b 中国科学院高能物理研究所 核能化学实验室 北京 100049)

(^c 南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室 天津 300071)

(^d 上海交通大学 核科学与工程学院 上海 200240)

摘要 分离-嬗变技术不仅减少了放射性废物的长期危害,还降低了核废料处理过程中的环境风险。超铀元素在高放废液中的相对毒性强且半衰期较长;因此,从高放废液中有效分离超铀元素是分离-嬗变的必要条件和关键技术之一。吸附法由于操作简单,不产生二次废物等优势受到广泛关注。本文综合讨论了固相吸附材料的优势、面临的挑战以及可能的应用前景,系统总结了无机多孔材料、碳基多孔材料、聚合物树脂、金属有机框架和共价有机框架等材料在超铀元素分离中的研究进展,详细讨论了它们在吸附性能、选择性、稳定性和再生能力等方面的优势。同时,也指出了当前研究中存在的挑战及机器学习引导材料合成的前景,这对于开发更高效、更环保的超铀元素吸附材料,以及实现这些材料在实际核能处理中的应用,具有重要的指导意义。

关键词 多孔材料;超铀元素;高放废液;钚;镅;镎

Advances in Porous Materials for Transuranic Element Separation

Wang, Liying^{a,b} Yu, Jipan^{*,b,c} Liu, Zhirong^{*,a} Shi, Weiqun^{*,d}

(^a School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

(^b Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(^c Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China)

(^d School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Nuclear energy, recognized as an efficient and stable power source, is poised to play an increasingly significant role in the global energy mix. The reprocessing of spent nuclear fuel is crucial in assessing whether nuclear energy can be deemed a sustainable form of energy. Among the various technologies involved, partitioning-transmutation technology not only reduces the long-term hazards associated with radioactive waste but also mitigates the environmental risks linked to the treatment of nuclear waste. The transuranic elements in high-level liquid waste (HLLW) possess relatively high toxicity and long half-lives. Therefore, the effective separation of transuranic elements from HLLW is a necessary condition and a key technology for separation-transmutation. Among the methods for the separation of actinides, solvent extraction has been widely applied due to its simplicity and low cost. However, this method also presents several challenges, such as the use of toxic or flammable solvents, the formation of emulsions, and the generation of large amounts of secondary organic hazardous waste. In contrast, solid-phase adsorption does not require organic solvents, thereby reducing the volume of solvents and the risk of secondary pollution. Moreover, the adsorption process can be conducted at ambient temperature and pressure, making it simple, low-cost, environmentally friendly, and regenerable. These advantages have contributed to its increasing popularity and research interest in recent years. However, the harsh conditions in HLLW present significant challenges in the development of solid-phase adsorbents. Despite many obstacles, advancements in solid-phase adsorbent materials for transuranic element separation have demonstrated considerable potential within the nuclear energy sector. This article provides a comprehensive analysis of the benefits, challenges, and prospective applications of solid-phase adsorbents. It offers a systematic review of research progress in various solid adsorbents, including inorganic porous materials, carbon-based porous materials, polymer resins, metal-organic frameworks (MOFs), and covalent organic frameworks (COFs), specifically in the context of transuranic element separation. The review investigates their strengths in terms of adsorption performance, selectivity, stability, and regenerability. Additionally, it highlights research challenges such as the complexity of preparation, economic viability, and the scalability of production processes. This thorough analysis is instrumental in the development of more efficient and eco-friendly transuranic element adsorbent materials and in facilitating their integration into practical nuclear energy

* E-mail: yujipan@ihep.ac.cn; 199760011@ecut.edu.cn; shiwq@sjtu.edu.cn

Received December 20, 2024; published February 14, 2025.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U2067212, 22176191) and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 21925603).

项目受国家自然科学基金(Nos. U2067212, 22176191)和国家杰出青年科学基金(No. 21925603)资助。

processing applications.

Keywords porous materials; transuranic element; high-level liquid waste (HLLW); plutonium; neptunium; americium

1 引言

纵观古今,能源是人类社会生存和发展的基石.可以说,人类社会的发展史,就是一部能源的探索与利用史.然而,随着工业发展和科技进步,传统能源的枯竭和污染问题日益严峻,在这一背景下,新兴能源的出现将成为替代传统能源、引领人类社会突破发展瓶颈、实现新繁荣的关键^[1].其中,核能因能量密度高、碳排放量低、长期稳定运行等特点,有望在未来能源结构中扮演更加重要的角色^[2-4].

尽管核能在替代传统能源方面具有一定竞争优势,但放射性废物的处理与处置无疑是影响核能可持续发展和公众接受度的关键因素^[5-7].相比于直接将乏燃料(反应堆卸出的核燃料)进行深地层处理,乏燃料后处理可以将铀、钚等放射性元素回收,实现资源的循环利用和放射性废物的妥善处理.目前,国内外乏燃料后处理厂普遍使用的 Purex 流程已经实现了大部分铀和钚的回收,但在这一过程中也产生了大量高放废液(HLLW),该废液包含了少量未被萃取的 U 和 Pu、绝大部分的次锕系元素(Np、Am、Cm)和长寿命裂变产物(LLFP)^[8-10].目前 HLLW 的处置主要是玻璃固化和分离-嬗变(从高放废液中提取锕系元素和裂变产物,通过裂变或俘获中子方式实现核素的转化)这两种途径.玻璃固化成本高,潜在放射性威胁大,因此分离-嬗变被认为是一种可大幅度降低 HLLW 放射性且实现废物最大化利用的方法^[11-12].然而,高放废液成分复杂,元素化学性质相似,溶液酸度高,放射性强,且放射性核素具有较长的半衰期.特别是超铀元素(如钚、镅、锔)作为放射性的主要来源,其分离过程面临诸多挑战^[13-14].这不仅要求提高分离效率、选择性和稳定性^[15],还需兼顾环境与安全风险,以及材料与工艺的可行性^[16].因此,从高放废液中设计和开发新的材料用于分离和回收超铀元素,对于确保核能的长期安全利用具有重要意义.

在超铀元素分离的方法中,溶剂萃取法由于操作简单、成本低廉得到了广泛应用.但它也存在诸多问题,如:使用大量有毒或易燃的有机溶剂、乳状液的形成以及大量二次有机危险废物的产生^[17-19].因此,研究者们一直在探索更环保、更高效的分离方法,包括:离子交换法、沉淀法、高温分解法和吸附法等^[20-21].其中,吸附法不需要有机溶剂,从而减少了溶剂体积和二次污染的风险.而且吸附过程可以在常温常压下进行,具有操作简单、成本低廉、环境友好等优点,并且材料可以循环利用^[22-24],近年来受到广泛关注.吸附法的关键在于固相吸附材料的设计与开发.其中,多孔材料因其独

特的优势在固相吸附材料中脱颖而出.具体而言,多孔材料具有较高的比表面积,为吸附提供了丰富的活性位点^[25].此外,其孔结构可通过化学或物理方法调控,以适应不同尺寸的超铀元素离子,从而精准匹配目标离子,提高分离效率^[26].其次,通过多孔材料表面引入特定的功能基团(如羟基、氨基、羧基等),可显著增强对超铀元素的吸附选择性^[27].重要的是,多孔材料在强酸、强碱和高辐射环境下仍能保持结构的稳定性^[28],且大多数多孔材料具有良好的再生性,这对于高放废液的处理尤为关键.

本文从多孔材料的分类出发,总结了无机多孔材料、碳基多孔材料、聚合物树脂、金属有机框架(MOFs)和共价有机框架(COFs)材料在超铀元素分离中的相关研究进展,分析了不同材料的优势、不足及改进方向,不同种类的多孔材料的优缺点总结见表 1,并且对机器学习在材料合成中的优势做了详细讨论.期望对前人研究工作的总结可以为合成新型多孔材料应用于超铀元素的分离提供一定的设计思路和技术支持.

表 1 用于超铀元素分离的多孔材料的类型及优缺点

Table 1 Types, advantages and disadvantages of porous materials used for the separation of transuranic elements

多孔材料类型	优点	缺点
无机多孔材料	制备工艺简单,成本低,吸附容量高,稳定性强	选择性差,产生的固体废物容易对环境造成影响
碳基多孔材料	环境友好,选择性高,稳定性强	制备复杂,成本高,再生能力弱
聚合物树脂	制备工艺简单,成本低,易产业化,选择性高,环境友好	稳定性差,配体易脱落,传质效率低
金属有机框架(MOFs)	选择性高,动力学快,可设计性强	稳定性较差,密度大
共价有机框架(COFs)	选择性高,吸附容量高,稳定性强,可设计性强	种类有限,粉体材料难以实现工业化

2 镅、钚和锔的化学性

2.1 镅(Np)

在水溶液中,镅以 Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} 四种氧化态离子存在.在硝酸溶液中, NpO_2^+ 最稳定. Np^{4+} 在 $c(\text{H}^+) < 0.3 \text{ mol/L}$ 时开始水解,形成聚合胶体,最终水解产物为 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 沉淀. NpO_2^+ 在 $\text{pH} = 8.6$ 时才开始水解,因此, NpO_2^+ 在酸性和中性溶液中均稳定存在. Np^{4+} 与 NO_3^- 形成络合物,在 1 mol/L 的硝酸溶液中以络合物 $[\text{Np}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 的占比最高;在 5 mol/L 的硝酸溶液中则以 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 为主;在 10 mol/L 的硝酸溶液中以络合物 $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 为主^[29].

2.2 钚(Pu)

在水溶液中, 钚能以 Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} 四种氧化态离子存在, 其中最稳定的是 Pu^{4+} , 而 PuO_2^+ 容易歧化. 钚的四种氧化态离子能同时存在于水溶液中, 但在不含氧化剂或者还原剂的硝酸溶液中以 Pu^{4+} 为主. Pu^{4+} 相较于其他价态最容易发生水解, 当溶液中 $c(\text{H}^+) < 0.3 \text{ mol/L}$ 时, Pu^{4+} 发生水解, 其水解反应是不可逆的, 会形成一种组成复杂的胶状聚合物. 因此, 实验过程中必须严格控制 pH 值以防止 Pu^{4+} 的水解和聚合作用. 在钚的各种氧化态离子中, Pu^{4+} 的离子势最高, 因此形成络合物的能力最强, Pu^{4+} 易与阴离子如 Cl^- , NO_3^- 等形成稳定的络合物^[30]. 在硝酸溶液中, Pu^{4+} 与 NO_3^- 形成从 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)]^{3+}$ 到 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 的一系列络合物; 当硝酸浓度大于 10 mol/L 时, 主要以未离解的 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 形式存在.

2.3 镅(Am)

镅在水溶液中能以 $\text{Am}(\text{II})$ 到 $\text{Am}(\text{VII})$ 六种价态存在, 其中仅 $\text{Am}(\text{III})$ 最稳定, $\text{Am}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{V})$ 容易发生歧化反应. $\text{Am}(\text{IV})$ 仅在浓氟化物溶液和浓磷酸盐溶液中才稳定. $\text{Am}(\text{VI})$ 可被自身的 α 辐射还原, 致使水溶液中 $\text{Am}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{V})$ 最终都转变为 $\text{Am}(\text{III})$. $\text{Am}(\text{III})$ 能与 Cl^- , NO_3^- , SCN^- 等阴离子生成 AmX_4^- 形式络合物, 它们均比镧系元素相应络合物的稳定性高, 且易被阴离子交换树脂吸附^[31].

3 多孔材料

3.1 无机多孔材料

无机多孔材料种类丰富, 历史悠久, 因其高的化学稳定性、耐高温和耐腐蚀等特性, 在放射性核素的分离和回收中发挥着关键作用. 在实际应用中, 一般将无机多孔载体进行改性或修饰, 通过吸附、离子交换等物理化学过程, 实现放射性核素的有效分离和回收^[32-33].

SiO_2 是一类较为常见的无机多孔载体, 具有热稳定性高、比表面积大、较强的机械强度、抗溶胀和抗辐照的优点. Barbette 等^[34]将 *N*-三丙酸(或 *N*-三乙酸)取代的

四氮杂大环化合物(图 2a)共价结合到硅凝胶上合成多种改性的介孔 SiO_2 , 使用图 1 所示的中试设备, $\text{Si}2323\text{trPr}$ 可以对 50 m^3 以上的含钚和镅等放射性元素的实际废水进行总去污, 废水的残余放射性低于检测限. Meyer 等^[35]通过溶胶-凝胶技术合成一种硅基杂化材料, 研究发现含有二氨基乙基基团(图 2b)的杂化材料在低于 0.01 mol/L 硝酸浓度下对 $\text{Am}(\text{III})$ 表现出高效的提取能力, 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的提取则在大于 3 mol/L 硝酸浓度下通过阴离子交换进行. 然而, 材料对于镅的选择性不高, 无法有效分离镅和钚.

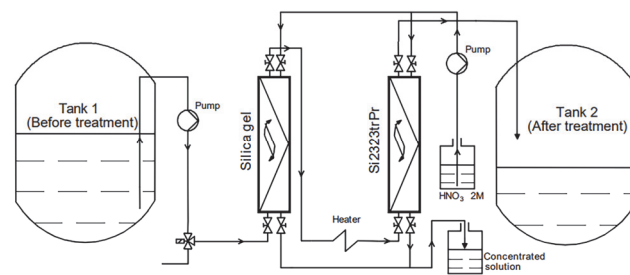


图 1 中试设备^[34]

Figure 1 Pilot device^[34]. Copyright 2003, Elsevier

Wei 等^[36]以大孔硅胶为载体, 通过浸渍法合成了一种有机-无机杂化的吸附剂 CA-BTP/ SiO_2 -P, 发现其在 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L}$ HNO_3 溶液中对 $^{241}\text{Am}(\text{III})$ 表现出良好的吸附选择性. 之后, 该团队^[37-38]进一步优化了吸附剂, 引入 $\text{Me}_2\text{-CA-BTP}$ 配体合成了 $\text{Me}_2\text{-CA-BTP}/\text{SiO}_2\text{-P}$ 吸附剂, 配体的环状结构和取代基(如甲基、环己基等)提供了特定的空间位阻和电子环境, 使得其对锕系元素的亲和力远高于镧系元素, 在 $0.1 \sim 3 \text{ mol/L}$ 硝酸介质中实现了对 $^{241}\text{Am}(\text{III})$ 的高效分离. 2020 年, 该团队^[39]进一步合成了一种新型的含氮供体配体(异戊基-BTBP), 并将其负载于多孔硅胶/聚合物载体($\text{SiO}_2\text{-P}$)上, 制备出一种高效吸附剂. 该吸附剂在 3 mol/L 硝酸介质中对 $^{241}\text{Am}(\text{III})$ 和 $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ 表现出高选择性、快速吸附动力学以及优异的稳定性, 展现出从高放废液中直接分离超铀元素的巨大潜力.

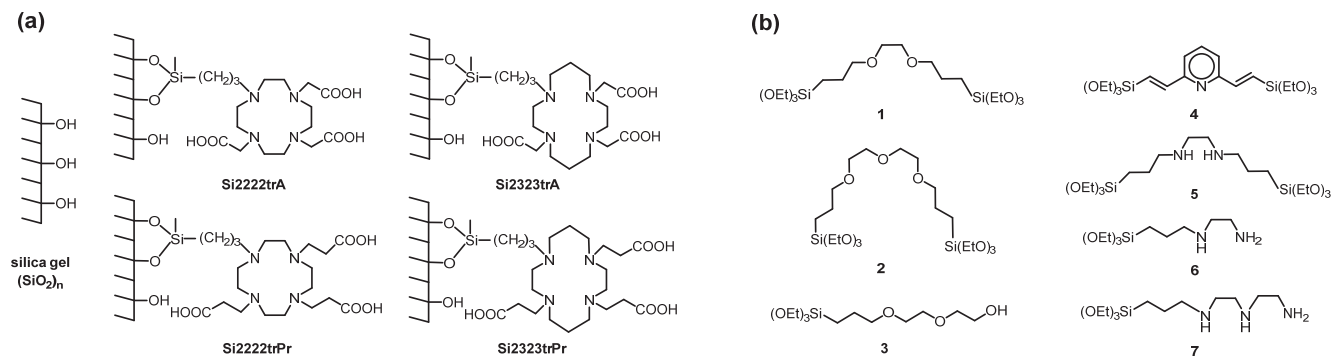


图 2 (a)不同硅胶键和的大环化合物^[34]. (b)用于构建杂化二氧化硅的三乙氧基硅烷化配体^[35]

Figure 2 (a) Different silica gel-bound macrocycles^[34]. (b) Triethoxysilylated ligands used to build hybrid silicas^[35]

2010年, Li等^[40]将硅胶进行氯甲基化和季铵化合成了硅基季铵化分离材料 SiR₄N, 季铵盐官能团的引入增强了材料对 Pu(IV)的吸附性能, 在 4 mol/L 的硝酸溶液中 SiR₄N 吸附 Pu(IV)的饱和容量为 0.25 mmol/g. 之后, 该团队在此基础上对材料进行改性^[41], 将 4-乙烯基吡啶(4-VP)接枝在烷基化的硅胶(SG-VTS)上, 接枝量达到 1.25 mmol/g; 然后, 将 SG-VTS-VP 与过量的 1-碘丙烷反应, 制备了基于硅胶的季铵化吸附材料 SG-VTS-VPQ, 季铵化率超过 91%. 吸附机制研究表明, SG-VTS-VPQ 主要通过 Pu(IV)形成的络合阴离子 [Pu(NO₃)₆]²⁻和[Pu(NO₃)₅]⁻进行吸附, 如图 3 所示.

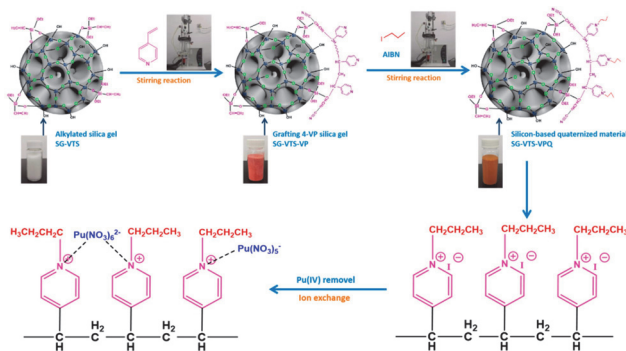


图 3 SG-VTS-VPQ 的制备及对 Pu(IV)的吸附过程^[41]
Figure 3 Preparation process of SG-VTS-VPQ and adsorption process of Pu(IV)^[41]. Copyright 2022, MDPI

将特定官能团结合在介孔载体的自组装单层内可实现界面的微调, 用于选择性地螯合超铀元素. Lin等^[42]将三种羟基吡啶酮(HOPO)异构体接枝到介孔二氧化硅(MCM-41)上的自组装单层(SAMMS), 合成了一种新型的 HOPO-SAMMS 材料, 这类材料具有优异的固体吸附特性, 包括抗溶剂膨胀、快速吸附动力学、高比表面积以及与玻璃化兼容性. 在 0.1 mol/L NaNO₃/0.1 mol/L HNO₃ 溶液中, 1,2-HOPO-SAMMS 材料萃取 Pu(IV)的分配系数 (K_d) 为 3.56×10^5 mL/g. 但是, HOPO-SAMMS 在模拟的玻璃浸出液基质中对 Np(V)的吸附效率较低, 在大于 1 mol/L 的硝酸中对 Pu(IV)的吸附效果会受到硝酸根离子的竞争影响, 导致吸附能力下降. Fryxell 等^[43]则评估了不同 SAMMS 材料, 如甘氨酸脲 SAMMS (Gly-UR SAMMS), 酰胺基-磷酸基 SAMMS (Ac-Phos SAMMS) 和丙酰胺基-磷酸基 SAMMS (Prop-Phos SAMMS) 等对超铀元素的吸附能力, Ac-Phos Acid SAMMS 合成过程如图 4 所示. 其中, Ac-Phos SAMMS diethyl ester 在 pH=0.66 的条件下对 Pu(IV)的 K_d 值为 9.4×10^4 mL/g, 而对 Np(V)的萃取效果较差. 此外, 这些材料在高硝酸浓度下吸附性能下降, 并且在存在某些竞争离子和络合物时对超铀元素的吸附亲和力降低, 这限制了其在高放废液中的实际应用.

除硅基载体之外, 以金属磷酸盐和膦酸盐为基础的无机-有机杂化材料用来分离超铀元素也有相关报道.

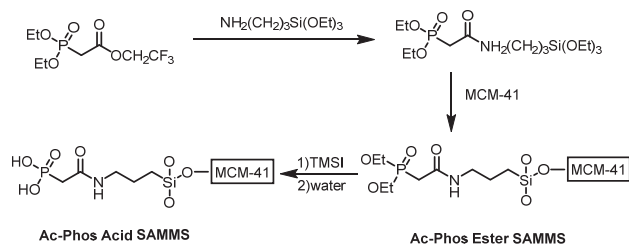


图 4 Ac-Phos Acid SAMMS 的制备过程^[43]
Figure 4 Preparation of acetamide-phosphonate (Ac-Phos) acid SAMMS^[43]

Burns 等^[44]通过水热合成法制备了四种柱撑金属(IV)磷酸-膦酸盐离子交换材料, 在 pH=2 的溶液中, 对 AnO_2^{2+} 物种的 K_d 值高于 4×10^5 mL/g. 吸附实验结果表明, 通过改变金属源和磷酸源可以显著影响材料对 Ln 和 An 的提取效率, 其中 Na-Zr-hybrid 材料对 PuO_2^{2+} 的亲合力最强. 这些材料的吸附原理可能与它们的孔隙结构和表面电荷分布有关, 因此可实现对特定氧化态锕系元素的选择性吸附. 然而, 这些材料的结构和交换机制尚不完全清楚, 可能存在一些交换位点被隔离或无法接触的问题. 此外, 对于这些材料在实际核废料处理中的表现, 如竞争阳离子和高硝酸根浓度条件下的性能, 以及材料的可回收性和长期稳定性, 还需要进一步的研究.

无机材料虽然在稳定性及对超铀元素的吸附容量等方面具有一定优势, 但对特定目标离子的选择性较差; 而且, 由于放射性废物的特殊性, 使用过的无机材料可能需要特殊的处理和处置方法, 这可能增加额外的成本和复杂性. 相比之下, 由碳、氢、氧、氮元素构成的有机材料符合绿色化学原则, 使用后可通过直接煅烧减少环境影响.

3.2 碳基多孔材料

碳基材料是指以碳为主要成分的一类材料, 包括碳的同素异形体(如石墨、金刚石)和各种碳的衍生物(如碳纤维、碳纳米管、石墨烯等). 在超铀元素分离中, 碳基多孔材料由于具有高比表面积、良好的化学稳定性和可调控的表面官能团, 可实现对特定放射性核素的选择性捕获. 除此之外, 还具有操作简便、吸附效率高和环境友好等优势^[45-46]. 因此, 碳基多孔材料在核废料处理和放射性核素回收领域发挥着重要作用.

早期, 研究者将碳基材料通过表面接枝或改性引入功能化基团或活性位点来分离超铀元素. 如 Parsons-Moss 等^[47]合成了两种有序介孔碳材料: 3d-立方 FDU-16 型和 2d-六角 C-CS 型, 并部分氧化处理以增加表面官能团, 发现氧化处理的 C-CS-COOH 对 Pu 表现出最强的吸附能力, 但该材料仅在中性环境中对钚具有一定的吸附效果, 在偏酸环境中效果较差. Kumar 等^[48]通过催化化学气相沉积(CVD)方法合成了酰胺功能化的多壁碳纳米管(MWCNT-AA), 材料对 Pu(IV)和 Pu(VI)表现

出高效的吸附能力,随着硝酸浓度的增大(0~6 mol/L), K_d 值随之增大. 硝酸浓度为 6 mol/L 时, Pu(IV) 和 Pu(VI) 的 K_d 值均达到 1.6×10^4 mL/g 以上, 吸附容量分别为 $91.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $89.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 但是, 文中并未探讨实际应用的可行性, 其材料合成的复杂性和成本可能会限制其工业应用.

此外, 利用化学反应将特定官能团引入石墨烯也是一种可行的方式. 2016 年, 研究者们^[49]先将乙二醇甲基丙烯酸磷酸酯(EGMP)分子通过其磷酸基团(-P(O)(OH)₂)与氧化石墨烯(GO)表面的羟基(-OH)或环氧基团发生酯化反应形成 C-O-P, 这一反应使得 EGMP 分子共价结合到 GO 表面上, 合成了 GO-EGMP. 然后在紫外光(365 nm)的照射下, 引发剂 α, α' -二甲氧基- α -苯基乙酮(DMPA)产生自由基, 这些自由基能够引发 EGMP 单体的聚合反应. 聚合反应通过 EGMP 分子中的双键(C=C)进行, 使得聚(EGMP)链生长并接枝到 GO 表面, 合成了 GO-Poly(EGMP), 合成过程如图 5 所示. 在 3 mol/L 的硝酸中, EGMP 单体固定在 GO 上对 Pu(IV) 表现出显著的选择性, 而对 UO_2^{2+} 离子的选择性较低. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 由于 Pu^{4+} 离子与 EGMP 的磷酸基和羰基配位基团形成了较强的配位键, 因此, Pu^{4+} 离子与 GO-EGMP 形成的配合物比 UO_2^{2+} 离子更稳定.

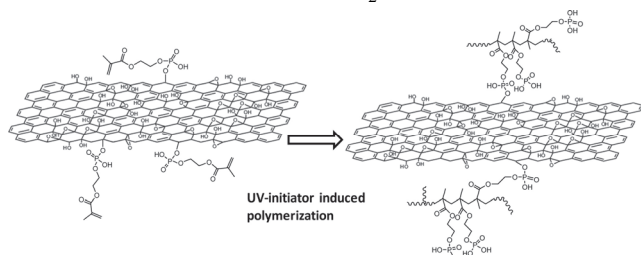


图5 通过紫外线引发聚合反应在 GO 载体上接枝 Poly(EGMP) 链的示意图^[49]

Figure 5 Schematic representation of the grafting of Poly(EGMP) chains on the GO platform by UV-initiator induced polymerization^[49]. Copyright 2016, American Chemical Society

近期, Wang 等^[50]提出了一种基于石墨烯氧化物膜(GOM)的离子筛选策略, 如图 6 所示. 在强氧化剂存在下, 镧系元素(U、Np、Pu、Am)以高价态和线性二氧化物形式存在, 而铈系元素(Ce、Nd、Eu、Gd 等)保持为三价/四价球形离子. 该研究将两步 Hummers 方法合成的石墨烯氧化物(GO)利用真空过滤法制备成 GOM, 通过精确控制 GOM 的层间距, 制备出一种离子截止过滤器, 能够阻挡较大的线性超铀元素离子, 同时允许较小的球形镧系元素离子通过, 如图 7, 实现了分离因子约 400 的镧系/超铀元素分离. 该材料在高酸性条件下表现出优异的稳定性和辐射抵抗力, 具有操作简便、分离效率高以及环境适应性强等优势; 但同时也存在一些挑战, 如: 需要精确控制 GOM 的层间距以实现最佳分离效果, 以及可能的结构缺陷和非理想堆叠可能导致的离子传输问题. 尽管如此, 这项工作为核废料处理和放射

性元素分离提供了一种新的有效策略, 并展示了 GOM 在该领域的应用潜力.

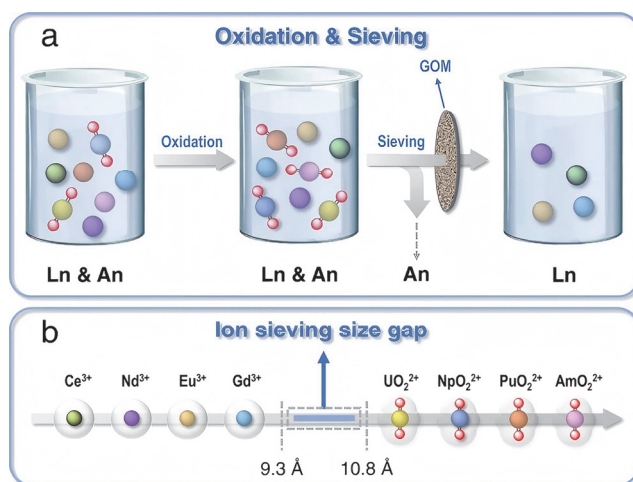


图6 通过膜内离子筛分实现镧系/铈系元素基团分离. (a)基于离子筛分策略的镧系/铈系元素基团分离示意图. (b)镧系和铈系离子代表^[50]

Figure 6 Actinides/lanthanides group separation through ion sieving in the membrane. (a) Schematic diagram for actinides/lanthanides group separation based on the ion-sieving strategy. (b) Representative lanthanide and actinide ions^[50]. Copyright 2023, Springer Nature

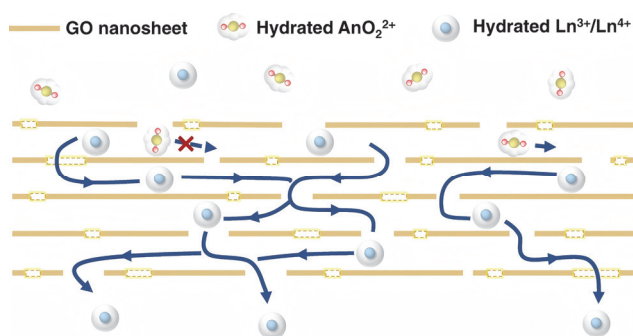


图7 镧系元素/铈系元素在 GOM 中离子筛分可能的渗透路径剖视图. 点状的正方形代表 GO 片上的针孔. 箭头显示了 GOM 中可能的渗透路径^[50]

Figure 7 Sectional view of possible permeation routes for lanthanides/actinides by ion sieving in GOM. The dotted squares represent the pinholes on the GO sheets. The arrows show the possible permeation routes in the GOM^[50]. Copyright 2023, Springer Nature

尽管碳基材料在超铀元素的分离过程中展现出了比无机材料更优异的选择性和环境相容性, 但它们在材料制备过程的复杂性、再生能力以及成本效益方面存在局限. 这些因素限制了碳基材料在超铀元素分离领域的应用, 使得当前的研究和应用大多停留在实验室阶段, 未能广泛应用于工业化生产. 未来的研究需要解决这些挑战, 以便将碳基材料的潜力转化为实际的工业解决方案.

3.3 聚合物树脂

吸附分离树脂, 这类具有卓越吸附性能的高分子聚合物, 其历史可追溯至 20 世纪 30 年代的离子交换树脂^[51]. 随着技术的发展和应用需求的多样化, 这一领域

衍生出了大孔吸附树脂、螯合树脂以及聚合物薄膜在内的多种树脂材料^[52]。为了实现对超铀元素的高选择性吸附以及提升吸附容量,科研人员常采用物理灌装或化学接枝的方法,将特定的配体固定于聚合物骨架上^[53-54]。树脂基体因其表面大量的活性位点和多样的官能团,能够被不同萃取剂和配体进行物理或化学修饰^[55-57]。而且,树脂基体的种类繁多且成本低廉,易于获取。这些特性使得吸附分离树脂在超铀元素的吸附分离中得到了广泛的研究和持续的技术创新。

早期,研究者们将商业化树脂浸渍到液体萃取剂中,合成了多种负载不同萃取剂的聚合物树脂,既保留了萃取剂对超铀元素的选择性,又避免了萃取过程中有机溶剂的使用。该方法操作简便且负载率较高。2005年,Horwitz等^[58]通过将 *N,N,N',N'*-四辛基二甘醇胺(TODGA)和 *N,N,N',N'*-四(2-乙基己基)二甘醇胺(TEHDGA)这两种液体萃取剂负载在 Amberchrom CG71 聚合物树脂上,合成了两种新型的萃取色谱树脂。在 HNO_3 和 HCl 介质中,这些树脂对铀、钍和镅等超铀元素具有高吸附容量,但对铈的吸附效果较差。之后,研究者使用了不同的萃取剂和成本较低的树脂基,以探究不同萃取剂和树脂基对超铀元素分离的影响。如 Deepika 等^[59]将 2,6-双(5,6-二丙基-1,2,4-三嗪-3-基)吡啶(ⁿPr-BTP)(合成过程如图 8 所示)浸渍在 XAD-7 树脂上,合成一种用于从高放废液中提取 Am(III) 的萃取色谱材料,发现其对 Am(III) 具有高吸附量和选择性,而对镅系元素和其他元素的吸附量较低。Sreenivasulu 等^[60]将萃取剂 TiAP、CMPO 等负载在 XAD-7 树脂上,用于从酸性废水溶液中回收铀、钍和镅等超铀元素,但在提取铀时,其他金属离子如 Fe(III) 和 Mo(VI) 也会被一同提取,降低了铀产品纯度。Pathak 等^[61]将 PC88A 萃取剂浸渍在由聚醚砜(PES)制成的宏观多孔聚合物珠中,通过相转化技术制备了固相萃取剂 PC88A-EIMPBs。研究发现在 2 mol/L HNO_3 条件下 Pu(IV) 的吸附几乎达到定量,而 Am(III) 在 pH=3 条件下吸附最佳。 Pu(IV) 和 Am(III) 的吸附容量分别为 2.13 和 2.64 mg/g。

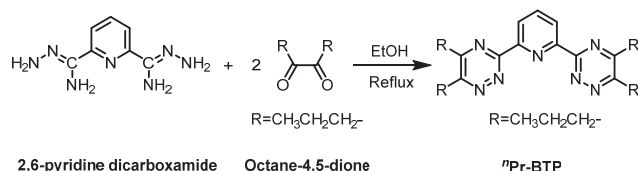


图 8 ⁿPr-BTP 的合成^[59]
Figure 8 Synthesis of ⁿPr-BTP^[59]

物理灌装虽然操作简单,但是在吸附实验中容易出现萃取剂泄露的问题。相比之下,将配体通过化学方法接枝到树脂基上,不仅避免了萃取剂泄露的问题,而且可以对吸附材料的化学结构和微观形貌进行设计。2009年,Ansari 等^[55]将 *N,N'*-二甲基-*N,N'*-二丁基丙二酰胺

(DMDBMA)与氯甲基化的 Merrifield 树脂进行化学锚定,制备了一种螯合聚合物萃取色谱树脂。随着硝酸浓度的增大,该树脂对于从混合物中分离 Am(III) 和 Pu(IV) 显示出良好的潜力,利用不同的洗脱液,如 0.1 mol/L α -羟基异丁酸(α -HIBA)、0.25 mol/L 草酸和 0.01 mol/L 乙二胺四乙酸(EDTA)可以有效洗脱。

2016, Ruhela 等^[62]将苯并二氧二酰胺(BenzoDODA)配体共价接枝到苯乙烯二乙烯基苯聚合物基质上合成了 BenzoDODA SDVB 树脂,在 1 mol/L 硝酸中萃取铈的 K_d 值为 5×10^4 mL/g。该树脂可从酸性溶液中选择性回收铈,且具有良好的再生性和稳定性,但吸附能力随硝酸浓度增加而降低,尤其是 HNO_3 浓度在 7 mol/L 以上几乎无吸附。Singh 等^[63]通过相位反转技术合成了 BenzoDODA 包埋的聚合物微珠(BEPBs),用于从酸性溶液中分离铈。微珠在 4 mol/L HNO_3 溶液中经过 8 d 的吸附实验,未观察到明显的结构变形或萃取剂溶出,显示出良好的稳定性。

2018年, Pribyl 等^[64]合成了聚(4-乙烯基吡啶)接枝的 PolyHIPE 泡沫材料,如图 9 所示,用于铈的高效分离和纯化,结果显示该材料具有比商业树脂 Reillex HPQ 更高的吸附容量和更窄的洗脱曲线,该材料的优点包括更高的单位体积和质量交换容量、更快的吸附动力学和更集中的铈洗脱,与商业树脂相比,这种新材料在处理效率和铈的回收浓度上有显著优势,而缺点是在强酸和辐射环境下稳定性有限。

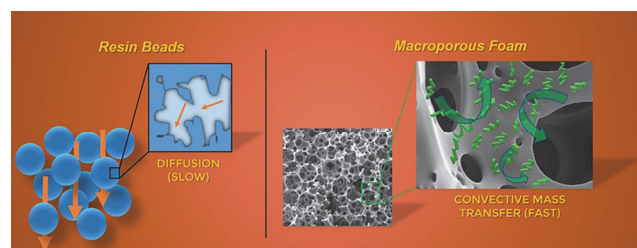


图 9 聚(4-乙烯基吡啶)接枝 PolyHIPE 泡沫材料示意图^[64]
Figure 9 Schematic diagram of poly(4-vinylpyridine) grafted PolyHIPE foam^[64]. Copyright 2018, American Chemical Society

由于简便的操作及对超铀元素的高选择性,聚合物树脂长期以来一直是多孔吸附材料研究的主流方向。然而,聚合物树脂的一些固有局限性,如:相对较小的比表面积和孔径,由于结构无序导致的传质效率低、容易堵塞和溶胀等问题,限制了其在超铀元素吸附性能上的进一步提升。相比之下,金属有机框架(MOF)和共价有机框架(COF)等新型框架材料,以其高结晶度、大的比表面积、优异的化学稳定性和可调控的结构特性,展现出在超铀元素吸附领域的巨大潜力。

3.4 金属有机框架(MOFs)

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种由金属离子或金属团簇作为连接点,有机配体作为连接桥,通过自组装形成的具有多孔结构的配

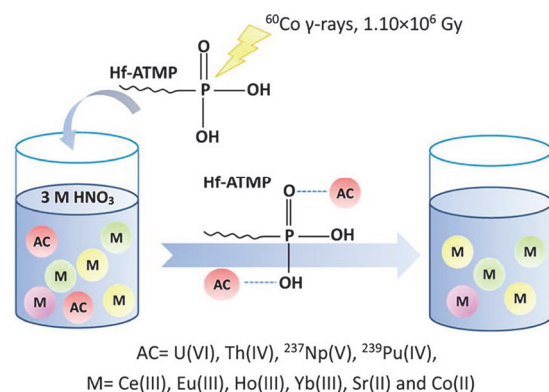
位聚合物^[65-66]。早期, MOF 的研究主要集中在其合成方法和基本特性上。随着时间的推移, 研究者们逐渐认识到 MOF 在气体存储、分离、催化和吸附等领域的潜在应用^[67-69]。特别是在环境治理方面^[70-71], 相比于无机吸附剂, 其开放的孔结构与超大的比表面积, 可以促进水环境中污染物在 MOFs 中的扩散, 并通过调控 MOFs 的配位不饱和金属位点、Lewis 酸碱位点、有机官能团种类、孔道尺寸、表面电性等方式可以实现对目标污染物的高效、快速及高选择性的吸附^[72-73]。

在锕系元素分离领域, 不同类型的 MOFs 及其功能化策略各有优缺点。N-供体配体, 如含有三嗪环或吡啶配体的 MOFs 在选择性方面表现出色, 但稳定性有待提高^[74]; O-供体配体, 如含有羧基(-COOH)或羟基(-OH)的 MOFs 具有良好的化学稳定性, 但选择性有限^[75-76]; S-供体配体, 如含有硫醚(-S-)或巯基(-SH)基团的 MOFs 在低酸性条件下表现出高亲和力, 但在高辐射环境下稳定性较差^[77]; P-供体配体的 MOFs 具有高吸附容量和良好的选择性, 缺点是水稳定性不高^[78]。功能化 MOFs 或 MOFs 复合材料则提供了高度的可定制性和多功能集成的可能, 但成本较高且均匀性难以保证^[79]。因此, 需要根据不同的应用场景合理设计 MOFs 材料以实现锕系元素的有效分离。

MOFs 吸附锕系元素主要通过以下三种机制实现。(1)配位化学机制: 通过其孔隙表面的官能团与锕系元素形成配位键, 从而实现选择性吸附; (2)孔隙结构与尺寸选择性: MOFs 的孔隙结构和尺寸对分离性能至关重要。通过设计合适的孔径, 可以实现对特定锕系元素的选择性吸附, 同时排斥其他离子或分子; (3)表面电荷与静电吸引: MOFs 的表面电荷可以通过调节配体的电荷性质来控制, 从而增强对锕系元素的静电吸引^[33,73]。

但是目前 MOFs 对于锕系元素的吸附主要用于水溶液中铀和钍的吸附, 对于高酸环境中超铀元素的吸附研究较少, 这是由于 MOF 是由较弱的配位键构筑而成, 因此在强酸性溶液中其稳定性较差。尽管截至目前已报道的 MOF 拓扑结构超过 8000 种, 但针对超铀元素分离的相关研究直到近几年才被报道。

2019 年, Xiong 等^[80]首次将 MOF 应用于强酸环境中超铀元素的分离。为了提高 MOF 的耐酸性和辐照稳定性, 该团队通过无模板一锅法, 将铅氯化物八水合物($\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)与氨基三亚甲基膦酸(ATMP)反应合成一种非晶态多孔的非传统金属-有机框架(UMOF), 即铅磷螯合物(HfP), 如图 10 所示。研究表明, 在 4 mol/L 的硝酸中, HfP-0.8 对 ^{239}Pu 和 ^{237}Np 的 K_d 值分别为 1.19×10^4 和 6.68×10^3 mL/g。该工作不仅为 MOF 在超铀元素吸附分离中的应用提供了新的思路 and 材料, 而且通过提高耐酸性和辐照稳定性, 为 MOF 在更广泛的核能相关领域的应用奠定了基础。



Medium	3 mol/L HNO ₃		4 mol/L HNO ₃	
Actinides	U(VI)	Th(IV)	^{239}Pu (IV)	^{237}Np (V)
K_d (mL/g)	5.09×10^3	5.84×10^4	1.19×10^4	6.68×10^3

图 10 铅磷螯合物(HfP)吸附 U(VI), Th(IV), ^{239}Pu (IV)和 ^{237}Np (V)的示意图^[80]

Figure 10 Schematic diagram of HfP adsorption of U(VI), Th(IV), ^{239}Pu (IV), and ^{237}Np (V)^[80]. Copyright 2018, Elsevier

2022 年, 该团队^[78]对 HfP-0.8 进行了 ^{60}Co γ 射线辐照处理, 以探究其对锕系元素吸附性能及微观结构的影响。研究发现, 经过辐照后, HfP-0.8 中的 P-O-H 基团转化为 P-O-Hf 基团, 但整体化学结构并未受到 γ 射线辐照的损害(图 11)。此外, 高剂量的 γ 射线辐照(2.4 MGy)并未对材料吸附超铀元素的性能产生不利影响, 显示出材料卓越的辐照稳定性。然而, 如何进一步提升超铀元素的吸附性能成为了一个新的挑战。

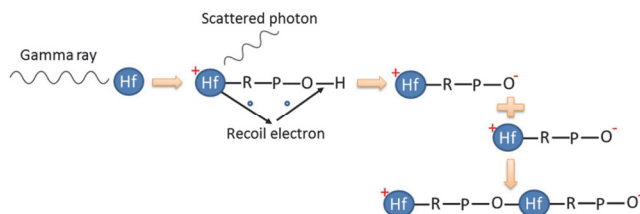


图 11 辐射效应的示意图^[78]

Figure 11 Sketch map of the irradiation effect^[78]. Copyright 2021, Elsevier

结晶度作为材料的一个重要特性, 对材料的吸附性能有着直接的影响。该团队^[81]在 2023 年进一步研究了 HfP 的结晶度对超铀元素吸附性能的影响。利用 2,4,6-三(4-磷酸苯基)-1,3,5-三嗪(H6ttbp)作为刚性三齿配体, 该团队制备了一系列不同结晶度的特殊的 MOFs: 铅基金属磷酸盐框架 MPFs (HfP- x), 其中 x 代表合成调节剂与铅前体的物质的量比, 该材料对于锕系元素具有高亲和力和在恶劣环境中的优异稳定性。通过粉末 X 射线衍射(PXRD)表征, 发现从非晶态的 HfP-0 到高度结晶的 HfP-50, 结晶度逐渐增加。结晶度最高的 HfP-50, 在扫描电子显微镜下可观察到清晰规则的六棱柱体, 其在吸附钪方面表现出最优的性能。在 6 mol/L HNO_3 中, Pu (IV)的 K_d 达到 3.7×10^5 mL/g 以上, 而 Np (V)在 0.1~6 mol/L HNO_3 中的 K_d 为 $10^2 \sim 10^3$ mL/g。该研究通过调整 P-OH 与 P=O 的比例以及利用结晶 MPFs 的晶面效应,

合理设计 MPFs, 提高了其在实际铀系元素分离中的性能。

然而, 由于 MOF 是粉末状的形态, 导致在实际应用中产生不可避免的问题, 如力学性能差导致的管道堵塞, 从水相中分离和回收困难, 反应器中易流失等. 为了克服这一关键障碍, 该课题组^[82]将铪磷氧化物(HfP)细粉末通过静电纺丝技术整合到聚丙烯腈(PAN)中, 制备了稳定的纳米纤维膜(NFM), 如图 12 所示, 通过不同的 HfP 含量调整, 改变了纳米纤维的直径和表面粗糙度, 从而影响了其吸附性能. 结果表明, PAN/HfP 纳米纤维膜对 Pu(IV) 的去除率超过 95%, K_d 高于 6.5×10^3 mL/g. 而由于 NpO_2^+ 的电荷密度低于 Pu^{4+} , 因此对 Np(V) 的吸附性能低于对 Pu(IV) 的吸附性能, 但去除率仍高达 91%. 文章指出, 增加 PAN/HfP NFM 的投加量, Np(V) 几乎可以被完全去除. 该研究拓宽了 polymer/MOF NFMs 在强酸性溶液和超铀元素吸附中的应用范围, 而且解决了粉末状吸附剂的关键问题, 但应用于核废水处理等实际案例仍需进一步探索. 此外, 复合膜的机械性能也值得关注.

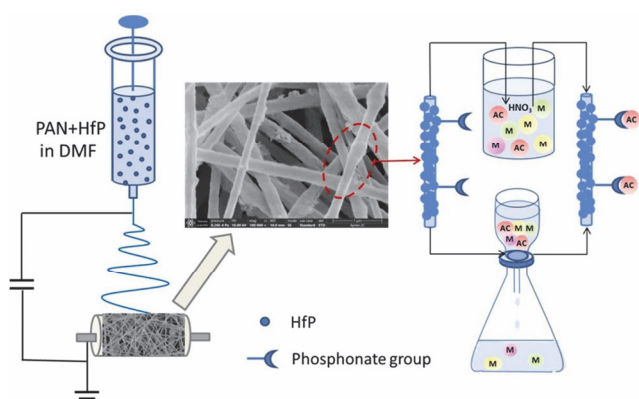


图 12 纳米纤维膜的合成及在超铀元素分离中的应用^[82]
Figure 12 Synthesis of nanofiber membrane and its application in transuranic element separation^[82]. Copyright 2023, Elsevier

3.5 共价有机框架(COFs)

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COF)是一类由轻元素(如碳、氢、氧、氮等)通过共价键连接形成的多孔结晶材料, 具有精确的孔径和可调节的化学功能性^[83-86]. 特别是相比于配位键连接形成的 MOF 而言, 共价键连接的 COF 具有更优异的稳定性. 在超铀元素分离领域, COF 因其高度的化学稳定性、可设计的孔隙结构和丰富的化学活性位点而受到关注. 目前, COF 在超铀元素分离中的应用仍处于研究和开发阶段, 但已展现出显著的优势, 包括对特定超铀元素的高效选择性吸附、耐辐照性能和较低的二次废物产生, 这使得 COF 成为核废料处理和放射性元素回收领域中一个有前景的候选材料.

2019 年, Shi 等^[87]首次报道了有机磷酸酯修饰的共价有机框架材料 COF-IHEP1 和 COF-IHEP2, 合成过程

如图 13a. 这些材料具有刚性的 COF 骨架和 π 共轭结构, 使其具备出色的耐酸性和耐辐照性能. 具体来说, 扩展的 π 共轭框架使辐射能在整个 COF 层中得到很好的分散, 而紧密的 π - π 堆积使辐射能在层与层之间进行传递. 这两种效应都对 COFs 中的键的断裂提供了阻力, 从而实现了良好的辐照稳定性. 同时, 磷酸酯基团的引入赋予了这些 COFs 强大的螯合能力, 显著提升了其对 Pu(IV) 的选择性. 研究表明, 在含有多种竞争离子(U 和 Am 等)的硝酸环境中, 两种 COFs 对 Pu(IV) 的去除率均超过 90%. 2023 年, 该课题组^[88]通过后修饰策略, 将磷酸基团引入不同的共价有机骨架材料中, 制备了具有六边形孔隙结构的磷酸化的二维亚胺 COF: TzDa-Phos, 如图 13b, 该 COF 在 3 mol/L HNO_3 条件下, 萃取 Pu(IV) 的 K_d 为 9.7×10^3 mL/g. 最近, 该课题组^[89]通过刚性-柔性调节和软硬供体组合的方式, 采用刚性单体 1,3,5-三(4-甲酰基苯基)-三嗪(TFPT)调控 COFs 的拓扑结构, 同时引入柔性单体 1,10-邻菲罗啉-2,9-二酰肼(D)或吡啶-2,6-二酰肼(P), 构筑出对超铀元素具有特异性识别能力的两种 COFs: DAPhen-COF 和 Py-COF, 合成过程如图 14. 其中, DAPhen-COF 在 0.5 mol/L HNO_3 中对 Np(V)、Pu(IV) 的去除率分别高达 99.1% 和 95.8%. 在 0.01 mol/L HNO_3 中对 Am(III) 的去除率高达 98.6%. 此外, 其 Np/Gd 的分离因子超过 5000, 显著优于其他已报道的固相材料. 扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)分析表明, DAPhen-COF 中铀的配位数和键长在吸附过程中发生了变化, 这表明 COF 中的氮和氧功能团在铀的吸附中发挥了关键作用. EXAFS 拟合发现, DAPhen-COF 在 U-O_{eq1} 壳层的配位比例更高, 且 U-O/N_{eq2} 和 U-C 壳层的键长有所延长. 表明 DAPhen-COF 的柔性酰胺键能够调整以平均配位键长, 而 Py-COF 则因腈键的刚性而无法实现这种调整, 进一步验证了实验结果. 由此可见, EXAFS 这种高精度、高信息量的先进表征技术在处理超铀元素分离材料等复杂体系时, 提供了传统方法难以获得的详细信息, 为材料设计和优化提供了重要的支持.

此外, 近期该组^[90]还报道了通过后修饰策略合成抗酸、抗辐射的离子型 sp^2c -COFs, 如图 15 所示, 首次实现了将离子型 COF 作为离子交换材料用于高硝酸体系中超铀元素的分离回收. 吸附结果表明, 在 8 mol/L 硝酸溶液中, COF-IHEP3- CH_3NO_3 在 20 min 内可去除溶液中 98% 的 Pu(IV), 而对 U(VI) 等在内的竞争离子去除率小于 3%. 该材料在 8 mol/L 硝酸环境中经 100 kGy 剂量的 ^{60}Co γ 射线照射后仍能保持完整的晶型和化学结构, 表明其优异的耐酸性和耐辐照性能, 该研究为高放废液中铀的回收提供了新途径.

然而, 共价有机框架(COFs)和金属有机框架(MOFs)同样都属于粉末状材料, 为了充分发挥其在分离过程中的潜力, 通常需要进一步加工, 比如制成膜或

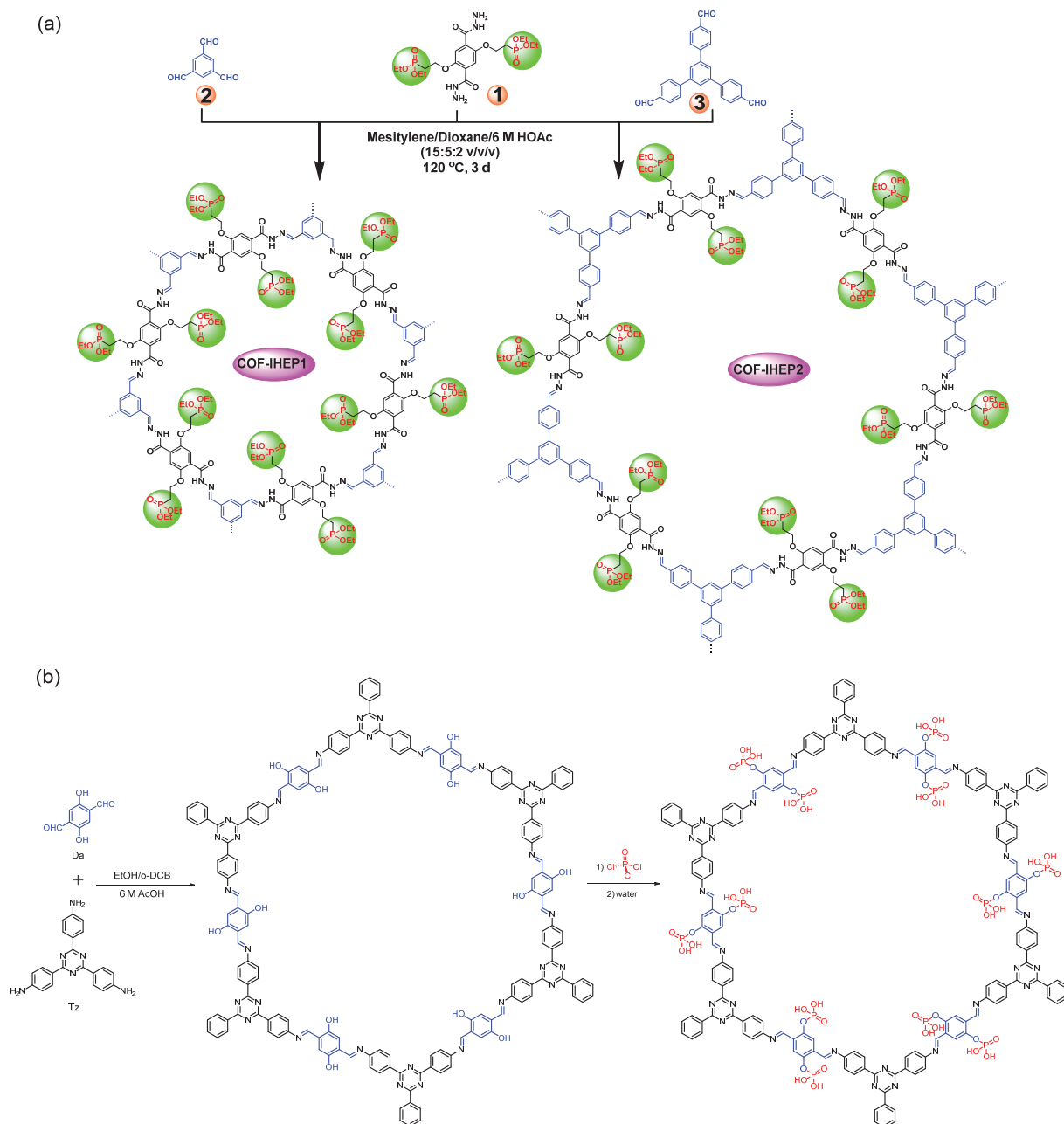


图 13 (a) COF-IHEP1 和 COF-IHEP2 的合成示意图^[87]. (b) TzDa-Phos 的合成示意图^[88]

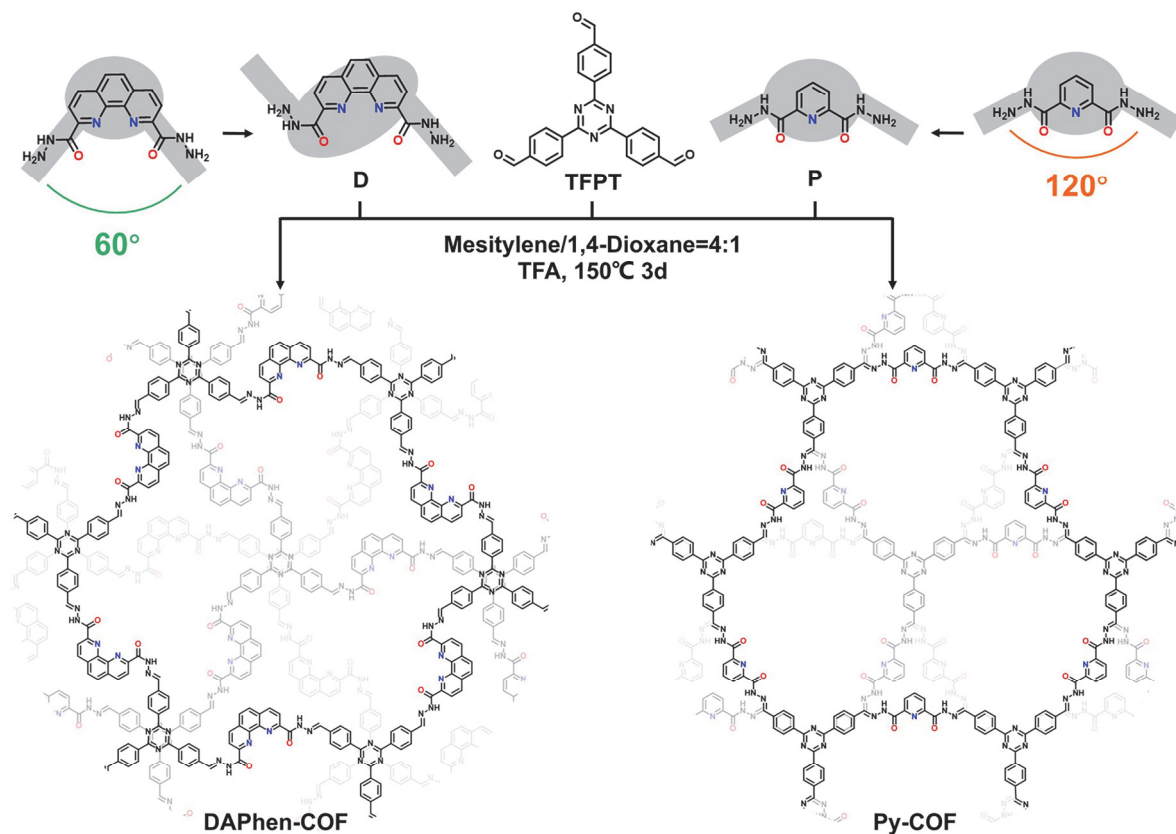
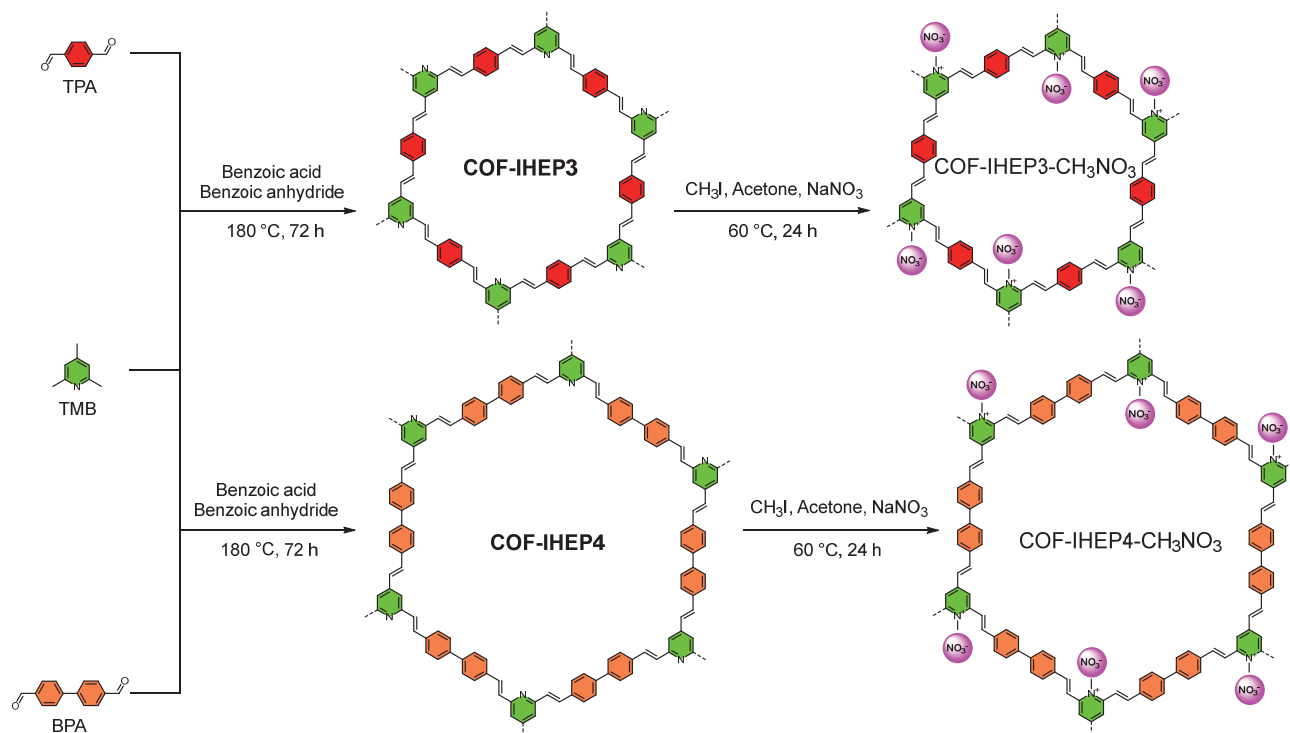
Figure 13 (a) Synthetic procedures for COF-IHEP1 and COF-IHEP2^[87]. (b) Schematic representation of the synthesis procedure of TzDa-Phos^[88]

与聚合物复合以形成纤维状结构。目前, COF 在超铀元素分离领域仍处于探索阶段, 其独特的结构特性和可调功能为该领域带来了新的可能性和挑战。未来的研究有望揭示 COF 在这一重要应用中的巨大潜力, 并推动其向工业化应用的转变。

4 计算机辅助合成材料

传统材料合成方法基本是以经验、理论为基础的“试错法”, 因其耗时费力而不足以满足对超铀元素分离材料日益增长的需求。随着人工智能的蓬勃兴起, 计算机辅助的材料合成技术日新月异, 极大地加速了新材

料的发现和合成过程^[91]。其中, 机器学习模型不仅可以预测材料的物理、化学性质, 如形成能、力学性质、热学性质、能隙等, 还可以基于生成式模型, 根据材料性能需求逆向设计材料的成分和结构, 并预测材料的合成路径和实验参数, 从而提高合成效率。除此之外, 利用深度学习模型对大量候选材料进行快速筛选, 可以加速新材料的发现^[92-93]。以二维材料为例, 其可控合成具有一定挑战性, Lu 等^[94]通过四种机器学习算法探索了通过化学气相沉积(CVD)成功合成二维 MoS₂ 材料的参数, 其中, XGBoost 模型平均预测准确率超过 88%。除了简单的二维材料, 机器学习在膜材料^[95]、热超材料^[96]等的设计合成方面以及稀土分离材料^[97]的设计和开发方面

图 14 DAPhen-COF 和 Py-COF 的合成示意图^[89]Figure 14 Synthetic strategy of DAPhen-COF and Py-COF^[89]图 15 COF-IHEP3, COF-IHEP4, COF-IHEP3-CH₃NO₃ 和 COF-IHEP4-CH₃NO₃ 的合成示意图^[90]Figure 15 Synthetic strategy of COF-IHEP3, COF-IHEP4, COF-IHEP3-CH₃NO₃ and COF-IHEP4-CH₃NO₃^[90]

均表现出了巨大的潜力. 在乏燃料后处理的元素分离中, 目前计算机辅助技术的应用主要是结合密度泛函理论(DFT)和分子动力学(AIMD)模拟, 探讨材料与元素之间的配位化学和相互作用机制; 而通过机器学习模型对于应用场景需求逆向设计材料和预测新材料的报道较少.

调研发现, 机器学习在乏燃料后处理中已取得了一定的进展, 特别是铯和锶的分离. 2022 年, Liu 等^[98]通过优化的机器学习模型将配体的分子结构与预测的配位特性相关联, 生成了用于 Cs/Sr 选择性结晶的潜在化合物的排名列表. 随后通过实验证实了所确定的有前景的配体(方酸和氯苯甲酸)的 Sr^{2+} 螯合能力和对 Cs^+ 的选择性, 证实了人工智能引导的策略, 概述图如图 16 所示. 2023 年, 该团队^[99]提出了一种高通量筛选框架, 以提高识别潜在配体的效率, 这些配体选择性地螯合废液中的金属阳离子, 并考虑了多种关键化学特性, 使用图卷积和迁移学习技术来快速准确地预测这些特征. 最后, 利用“计算漏斗”筛选出适合 Cs/Sr 结晶分离的配体, 并筛选出几种无毒、低成本的配体进行实验验证. 之后, 该团队^[100]基于对晶体结构进行数据挖掘和深度学习架构, 从 8 种碱金属和碱土金属元素的配位结构中归纳和分析了 Cs/Sr 的配位化学性质. 通过引入贝叶斯优化工具, 建立了高效的 transformer 模型, 准确地预测了配体分别与 Cs/Sr 离子的结合强度及其差异. 最后, 将配体分子结构对 Cs/Sr 潜在配位选择性进行排序, 如图 17 所示, 该工作为未来的配体设计和合成提供了指导和参考.

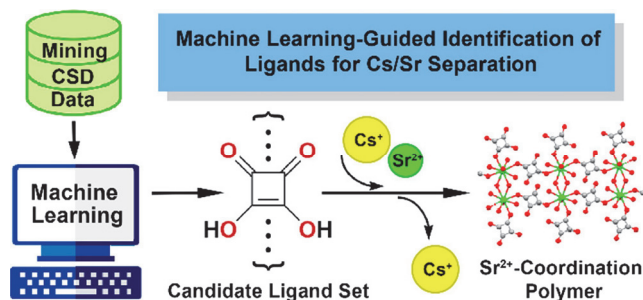


图16 基于机器学习 Cs/Sr 结晶分离的配体聚合物配体合成示意图^[98]
Figure 16 Machine learning-guided identification of coordination polymer ligands for crystallizing separation of Cs/Sr^[98]. Copyright 2022, American Chemical Society

然而, 对于机器学习引导合成超铀元素分离材料的研究仍是一片空白. 这一领域的探索面临着诸多挑战, 同时也蕴含着巨大的潜力和机遇. 超铀元素分离材料的设计需要综合考虑复杂的化学环境、放射性、稳定性以及分离效率等多方面因素, 而机器学习技术在处理复杂数据和优化多目标问题方面具有独特优势. 因此, 将机器学习引入超铀元素分离材料的研究中, 有望为这一领域带来突破性的进展.

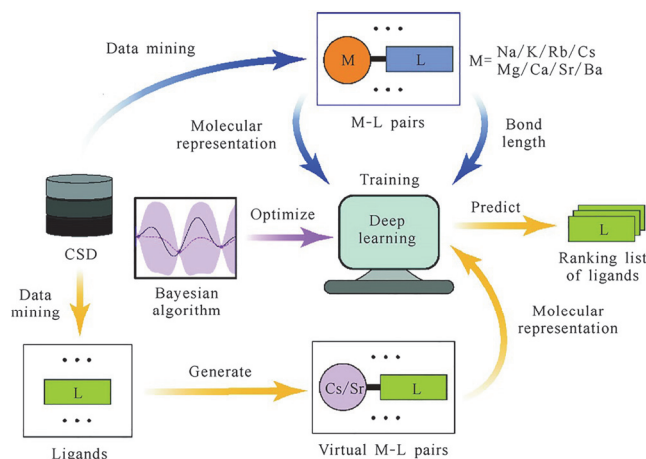


图17 以深度学习为中心的选择性 Sr/Cs 配位候选配体的识别和排序概述图^[100]

Figure 17 Overview of deep-learning-centered protocol to identify and rank candidate ligands for selective Sr/Cs coordination^[100]. Copyright 2023, Science Press

5 总结与展望

总而言之, 多孔材料因其独特的孔隙结构和可调节的化学功能性, 在超铀元素分离领域已成为研究的热点. 随着材料科学的进步, 特别是 COFs 和 MOFs 等新型多孔材料的快速发展, 在超铀元素的高效吸附和选择性分离方面展现出了巨大的潜力. 这些材料的高度有序孔隙结构、可调节的化学功能性以及优异的热稳定性和化学稳定性, 使得它们能够为超铀元素的分离提供定制化的解决方案, 在放射性废物处理和核燃料循环中显示出了潜在的应用价值. 本文通过对多孔材料在超铀元素分离中的相关研究进行系统总结, 深入分析了当前领域内的最新进展、面临的挑战以及未来的发展方向, 为合成新型高效的超铀元素分离材料提供了重要的参考.

面临的挑战: (1)稳定性. 超铀元素分离材料通常需要在高酸性、强氧化性和高辐射剂量的环境中工作. 这些极端条件可能导致材料的化学键断裂、配位结构改变或表面腐蚀, 从而降低材料的性能, 因此对于超铀元素分离材料而言, 稳定性问题尤为突出. 而且在工业应用中, 材料需要承受流体的冲刷和机械应力. 如果材料的机械稳定性不足, 可能会导致材料破碎或堵塞, 影响分离效率; (2)再生能力. 目前的再生方法(如酸洗、碱洗或热处理)往往难以完全恢复材料的初始性能, 导致材料的吸附容量和选择性下降以及结构损伤, 这限制了材料的使用寿命, 而且再生过程需要消耗大量的时间和能源, 因此材料需要具备良好且高效的再生能力, 以降低使用成本和减少废物产生; (3)经济效益. 高性能的分离材料往往需要使用昂贵的原材料或复杂的合成工艺, 这使得材料的初始成本较高, 如何平衡材料的性能和成本也是一个重要的问题; (4)大规模生产的可行性. 实验室中使用的合成方法在大规模生产时可能面临工艺复杂、设备要求高、生产效率低等问题, 从实验室到工业生产

的转化过程中,材料的大规模生产面临着诸多挑战。

未来展望:未来研究的重点可能会集中在开发新型多孔材料、优化合成方法、增强材料的机械和化学稳定性,以及探索更高效的分离机制等方面。其中,相比于传统的合成技术,机器学习引导的材料合成将会是突破瓶颈的关键。机器学习可以帮助确定材料最佳的合成参数(如温度、pH 值、反应时间等),从而提高材料的性能。此外,通过构建模型,预测材料对超铀元素的吸附能力、选择性分离效率等性能指标,可以快速筛选出具有潜力的分离材料,减少实验成本和时间。目前机器学习还存在着数据稀缺和泛化能力不足等问题,然而随着技术的突破,我们相信利用机器学习模型探索新型材料体系,建立超铀元素分离材料的公共数据库指日可待。这不仅可以促进数据共享和开源,还为机器学习模型提供更多的训练数据。除此之外,开发自动化实验平台,结合机器学习模型的预测结果,快速合成和测试新材料也是未来研究的重点。总之,实现多孔材料的商业化生产和实际应用,需要跨学科合作,包括化学、材料科学、核工程和环境科学等领域的共同努力;结合机器学习、量子化学计算和实验研究,推动形成多学科融合的研究新模式,从而实现从实验室到工业规模的转变,为核能的可持续发展和环境安全提供支持。随着研究的深入,相信多孔材料将在超铀元素分离及核废料管理中发挥更加关键的作用。

作者简介



王丽英,2022年6月毕业于南华大学核科学技术学院,获工学学士学位;2022年9月至今为东华理工大学和中国科学院高能物理研究所联合培养研究生。



于吉攀,副研究员。2008年获江苏师范大学学士学位;2011年获南开大学硕士学位;2014年获清华大学博士学位;2014年7月至2016年7月清华大学化学系博士后;2016年7月加入中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室。目前主要研究方向:铜系元素化学。



刘峙嵘,本科毕业于青岛理工大学,博士毕业于中国原子能科学研究院。在国内外学术期刊上发表百余篇学术论文、专利12项;获省部级奖6项。先后主持国家自然科学基金面上/地区项目/江西省自然科学基金项目/江西省科技支撑计划项目多项。国家自然科学基金函评专家、中国博士后科学基金评审专家、中国博士后科学基金特别资助评审专家、教育部留学归国人员科研启动基金评审专家、中国辐射防护学会环境放射化学分会理事、中国核学会铀系元素物理与化学分会理事、中国核学会核化工分会理事。Journal of Hazardous Materials、Environmental Science & Technology、Applied Surface Science 等国际学术刊物审稿专家。



石伟群,上海交通大学特聘教授,国家杰出青年科学基金获得者,长期致力于核燃料循环化学相关基础研究。在JACS、Angew. Chem.、Chem.、Chem. Sci.、CCS Chem.、Nat. Commun.、Adv. Mater.等国际知名期刊发表SCI论文300余篇,成果被国内外同行广泛关注和引用,文章总引18000余次,H因子67(Google Scholar),2019~2023年每年均入选Elsevier中国高被引学者榜单(核科学技术)。分别担任期刊《Supramolecular Materials》副主编,《Chinese Chemical Letters》、《Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology》、《International Journal of Advanced Nuclear Reactor Design and Technology》和《Journal of Nuclear Science and Technology》的编委与国际顾问编委,中文期刊《核化学与放射化学》编委。现为中国核学会铀系物理与化学分会副理事长、中国有色金属学会熔盐化学与技术专业委员会副主任委员、中国化学会核化学与放射化学专业委员会委员、中国核学会核化工分会常务理事兼副秘书长。

References

- [1] Usman, O.; Ozkan, O.; Ike, G. N. *J. Clean. Prod.* **2024**, *451*, 142070.
- [2] Li, K.; Yan, C.-C.; Wang, J.-R.; Zhu, K.; Guo, J.-J.; Zhang, Y.-G.; Shi, G.-Z.; Yin, Y.-C.; Cheng, L.-W.; Sun, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, H.-L.; Sun, Y.; Yuan, J.-Y.; Ma, W.-L.; Ji, G.-X.; Chai, Z.-F.; Wang, Y.-X.; Ouyang, X.-P.; Wang, S.-A. *Nature* **2024**, *633*, 811.
- [3] Bashir, M. F.; Ma, B.-L.; Sharif, A.; Ao, T.; Koca, K. *Technol. Soc.* **2023**, *75*, 102385.
- [4] Sadekin, S.; Zaman, S.; Mahfuz, M.; Sarkar, R. *Energy Procedia* **2019**, *160*, 513.
- [5] Poumadère, M.; Bertoldo, R.; Samadi, J. *WIREs Clim. Change* **2011**, *2*, 712.
- [6] Myasoedov, B. F.; Kalmykov, S. N.; Kulyako, Yu. M.; Vinokurov, S. E. *Geochem. Int.* **2016**, *54*, 1156.
- [7] Rodríguez-Penalonga, L.; Moratilla Soria, B. *Energies* **2017**, *10*, 1235.

- [8] Madic, C.; Boullis, B.; Baron, P.; Testard, F.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J.-O.; Christiansen, B.; Ferrando, M.; Facchini, A.; Geist, A.; Modolo, G.; Espartero, A. G.; De Mendoza, J. *J. Alloys Compd.* **2007**, *444–445*, 23.
- [9] Ewing, R. C. *Mineral. Mag.* **2011**, *75*, 2359.
- [10] Modolo, G.; Wilden, A.; Geist, A.; Magnusson, D.; Malmbeck, R. *Radiochim. Acta* **2012**, *100*, 715.
- [11] Abderrahim, H. A.; Giot, M. *Sustainability* **2021**, *13*, 12643.
- [12] Salvatores, M. *Nucl. Eng. Des.* **2005**, *235*, 805.
- [13] Chen, J.; Wang, J.-C. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1366 (in Chinese). (陈靖, 王建晨, 化学进展, **2011**, *23*, 1366.)
- [14] Veliscek-Carolan, J. J. *Hazard. Mater.* **2016**, *318*, 266.
- [15] Zhang, H.-L.; Li, A.; Li, K.; Wang, Z.-P.; Xu, X.-C.; Wang, Y.-X.; Sheridan, M. V.; Hu, H.-S.; Xu, C.; Alekseev, E. V.; Zhang, Z.-Y.; Yan, P.; Cao, K.-C.; Chai, Z.-F.; Albrecht-Schönzart, T. E.; Wang, S.-A. *Nature* **2023**, *616*, 482.
- [16] Du, X.-W.; Ye, Q.-Z.; Xu, M.; Wan, Y.-X.; Peng, X.-J.; Su, G.; Yang, Y.; Gao, X.; Shi, X.-M. *Chin. J. Eng. Sci.* **2018**, *20*, 17 (in Chinese). (杜祥婉, 叶奇葵, 徐鍊, 万元熙, 彭先觉, 苏罡, 杨勇, 高翔, 师学明, 中国工程科学, **2018**, *20*, 17.)
- [17] Miguiditchian, M.; Vanel, V.; Marie, C.; Pacary, V.; Charbonnel, M.-C.; Berthon, L.; Hérès, X.; Montuir, M.; Sorel, C.; Bollesteros, M.-J.; Costenoble, S.; Rostaing, C.; Masson, M.; Poinssot, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2020**, *38*, 365.
- [18] Magnusson, D.; Christiansen, B.; Glatz, J.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 26.
- [19] Serrano-Purroy, D.; Baron, P.; Christiansen, B.; Glatz, J.-P.; Madic, C.; Malmbeck, R.; Modolo, G. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *45*, 157.
- [20] Takao, K.; Ikeda, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3443.
- [21] De Jesus, K.; Rodriguez, R.; Baek, D. L.; Fox, R. V.; Pashikanti, S.; Sharma, K. J. *Mol. Liq.* **2021**, *336*, 116006.
- [22] Zhang, Y.; Li, X.; Wang, W.-T. *J. Nucl. Radiochem.* **2024**, *46*, 37 (in Chinese). (张烨, 李想, 王文涛, 核化学与放射化学, **2024**, *46*, 37.)
- [23] Zu, J.-H.; Fu, L.-X.; Pan, X.-H.; Wang, H. *Nucl. Tech.* **2020**, *43*, 34 (in Chinese). (祖建华, 付凌霄, 潘晓晗, 王煥, 核技术, **2020**, *43*, 34.)
- [24] Chi, Z.-X.; Luo, S.; Tian, J.-L.; Jiang, C.-X.; Zhou, J.-L.; Deng, Y.; Pan, Q. *Appl. Chem. Ind.* **2019**, *48*, 656 (in Chinese). (池哲鑫, 罗爽, 田景林, 姜春雪, 周江林, 邓煜, 潘茜, 应用化工, **2019**, *48*, 656.)
- [25] Meng, Y.; Ni, S.; Liu, Y.-F.; Wang, W.-J.; Zhao, Y.; Zhu, Y.-D.; Yang, L.-R. *CIESC J.* **2024**, *75*, 1616 (in Chinese). (孟园, 倪善, 刘亚峰, 王文杰, 赵越, 朱育丹, 杨良蝶, 化工学报, **2024**, *75*, 1616.)
- [26] Xu, Y.; Wang, P.; Zhao, M.; Niu, Z.-W.; Pan, D.-Q.; Wu, W.-S. *At. Energy Sci. Technol.* **2019**, *53*, 1773 (in Chinese). (徐杨, 王鹏, 赵敏, 牛智伟, 潘多强, 吴王锁, 原子能科学技术, **2019**, *53*, 1773.)
- [27] Xie, Y.-H.; Yu, L.; Chen, L.; Chen, C.; Wang, L.; Liu, F.-L.; Liao, Y.; Zhang, P.; Chen, T.; Yuan, Y.-H.; Lu, Y.-X.; Huang, B.-Y.; Yang, H.; Wang, S.-H.; Wang, S.-A.; Ma, L.-J.; Luo, F.; Liu, Y.-H.; Hu, B.-W.; Wang, H.-Q.; Pan, D.-Q.; Zhu, W.-K.; Wang, N.; Wang, Z.; Mao, L.; Ma, S.-Q.; Wang, X.-K. *Sci. China Chem.* **2024**, *67*, 3515.
- [28] Khayambashi, A.; Chen, L.; Dong, X.; Li, K.; Wang, Z.-P.; He, L.-W.; Annam, S.; Chen, L.-X.; Wang, Y.-X.; Sheridan, M. V.; Xu, C.; Wang, S.-A. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 3429.
- [29] Li, X.-B.; Wu, Q.-Y.; Wang, C.-Z.; Lan, J.-H.; Zhang, M.; Shi, W.-Q. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, *35*, 109359.
- [30] Mikeska, E. R.; Wilson, R. E.; Sen, A.; Autschbach, J.; Blakemore, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 21509.
- [31] Dong, X.; Xu, C.; Chen, J. *Bull. Chem.* **2022**, *83*, 289 (in Chinese). (董雪, 徐超, 陈靖, 化学通报, **2022**, *83*, 289.)
- [32] Wang, Y.-H.; Li, W.; Luo, S.; Liu, S.-X.; Ma, C.-H.; Li, J. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 85 (in Chinese). (王引航, 李伟, 罗沙, 刘守新, 马春慧, 李坚, 化学学报, **2018**, *76*, 85.)
- [33] Xu, H.; Wang, C.-Z.; Liu, Z.-R.; Shi, W.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 458 (in Chinese). (徐晗, 王聪芝, 刘峙嵘, 石伟群, 化学学报, **2024**, *82*, 458.)
- [34] Barbet, F.; Rascalou, F.; Chollet, H.; Babouhot, J. L.; Denat, F.; Guillard, R. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *502*, 179.
- [35] Meyer, D. J. M.; Bourg, S.; Conocar, O.; Broudic, J.-C.; Moreau, J. J. E.; Chi Man, M. *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10*, 1001.
- [36] Ning, S.-Y.; Zou, Q.; Wang, X.-P.; Liu, R.-Q.; Wei, Y.-Z.; Zhao, Y.-P.; Ding, Y.-Q. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *307*, 993.
- [37] Ning, S.-Y.; Zhang, S.-C.; Zhou, J.; Zhang, W.; Wei, Y.-Z. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2019**, *322*, 1023.
- [38] Ning, S.-Y.; Wang, X.-P.; Zou, Q.; Shi, W.-Q.; Tang, F.-D.; He, L.-F.; Wei, Y.-Z. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 14679.
- [39] Ning, S.-Y.; Zhou, J.; Zhang, S.-C.; Zhang, W.; Wei, Y.-Z. *Radiochim. Acta* **2020**, *108*, 425.
- [40] Li, H.-B.; Ye, G.-A.; Wang, X.-R.; Lin, C.-S.; Su, Z.; Liu, Z.-Y.; Zhao, X.-H. *J. Nucl. Radiochem.* **2010**, *32*, 65 (in Chinese). (李辉波, 叶国安, 王孝荣, 林灿生, 苏哲, 刘占元, 赵兴红, 核化学与放射化学, **2010**, *32*, 65.)
- [41] Wang, Z.; Liu, M.-C.; Wang, L.; Chang, Z.-Y.; Li, H.-B. *Molecules* **2022**, *27*, 3110.
- [42] Lin, Y.-H.; Fiskum, S. K.; Yantasee, W.; Wu, H.; Mattigod, S. V.; Vorpapel, E.; Fryxell, G. E.; Raymond, K. N.; Xu, J.-D. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1332.
- [43] Fryxell, G. E.; Lin, Y.-H.; Fiskum, S.; Birnbaum, J. C.; Wu, H.; Kemner, K.; Kelly, S. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1324.
- [44] Burns, J. D.; Clearfield, A.; Borkowski, M.; Reed, D. T. *Radiochim. Acta* **2012**, *100*, 381.
- [45] Cao, S.-W.; Yu, J.-G. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2016**, *27*, 72.
- [46] Yang, D.; Shi, X.-F.; Zhang, Y.-J.; Bu, X.-H. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1052 (in Chinese). (杨地, 史潇凡, 张冀杰, 卜显和, 化学学报, **2023**, *81*, 1052.)
- [47] Parsons-Moss, T.; Wang, J.-X.; Jones, S.; May, E.; Olive, D.; Dai, Z.-R.; Zavarin, M.; Kersting, A. B.; Zhao, D.-Y.; Nitsche, H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11209.
- [48] Kumar, P.; Sengupta, A.; Singha Deb, A. K.; Dasgupta, K.; Ali, S. M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 107011.
- [49] Chappa, S.; Singha Deb, A. K.; Ali, S. M.; Debnath, A. K.; Aswal, D. K.; Pandey, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2942.
- [50] Wang, Z.-P.; Huang, L.-Q.; Dong, X.; Wu, T.; Qing, Q.; Chen, J.; Lu, Y.-X.; Xu, C. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 261.
- [51] Mazzoldi, P.; Carturan, S.; Quaranta, A.; Sada, C.; Sglavo, V. M. *Riv. Nuovo Cimento* **2013**, *36*, 397.
- [52] Rao, T. P.; Praveen, R. S.; Daniel, S. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2004**, *34*, 177.
- [53] Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1363.
- [54] Zhang, A.-Y.; Kuraoka, E.; Hoshi, H.; Kumagai, M. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1061*, 175.
- [55] Ansari, S.; Pathak, P.; Husain, M.; Prasad, A.; Parmar, V.; Manchanda, V. *Talanta* **2006**, *68*, 1273.
- [56] Husain, M.; Ansari, S. A.; Mohapatra, P. K.; Gupta, R. K.; Parmar, V. S.; Manchanda, V. K. *Desalination* **2008**, *229*, 294.
- [57] Merrifield, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [58] Horwitz, E. P.; McAlister, D. R.; Bond, A. H.; Barrans, R. E. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 319.
- [59] Deepika, P.; Sabharwal, K. N.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R. *Nucl. Technol.* **2012**, *179*, 407.
- [60] Sreenivasulu, B.; Brahmananda Rao, C. V. S.; Suresh, A.; Sivaraman, N. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2022**, *331*, 3623.
- [61] Pathak, S. K.; Tripathi, S. C.; Singh, K. K.; Mahtele, A. K.; Kumar, M.; Gandhi, P. M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *308*, 47.
- [62] Ruhela, R.; Panja, S.; Singh, A. K.; Dhami, P. S.; Gandhi, P. M. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *318*, 186.
- [63] Singh, K. K.; Panja, S.; Ruhela, R.; Kumar, M.; Tripathi, S. C.; Singh, A. K.; Chakravarty, J. K.; Bajaj, P. N. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *154*, 186.
- [64] Pribyl, J. G.; Taylor-Pashow, K. M. L.; Shehee, T. C.; Benicewicz, B. C. *ACS Omega* **2018**, *3*, 8181.
- [65] James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.
- [66] Zhou, H.-C.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415.
- [67] Maurin, G.; Serre, C.; Cooper, A.; Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104.
- [68] Abdul Hamid, M. R.; Shean Yaw, T. C.; Mohd Tohir, M. Z.; Wan Abdul Karim Ghani, W. A.; Sutrisna, P. D.; Jeong, H.-K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *98*, 17.
- [69] Yuan, S. H.; Isfahani, A. P.; Yamamoto, T.; Muchtar, A.; Wu, C. Y.; Huang, G.; You, Y. C.; Sivaniah, E.; Chang, B. K.; Ghalei, B. *Small Methods* **2020**, *4*, 2000021.
- [70] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [71] Zhao, G.-G.; Qin, N.-Q.; Pan, A.; Wu, X.-Y.; Peng, C.-Y.; Ke, F.; Iqbal, M.; Ramachandriah, K.; Zhu, J. *J. Nanomater.* **2019**, *2019*, 1.
- [72] Jin, K.; Lee, B.; Park, J. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *427*, 213473.
- [73] Patra, K.; Ansari, S. A.; Mohapatra, P. K. *J. Chromatogr. A* **2021**, *1655*, 462491.

- [74] Acher, E.; Hacene Cherkaski, Y.; Dumas, T.; Tamain, C.; Guillaumont, D.; Boubals, N.; Javierre, G.; Hennig, C.; Solari, P. L.; Charbonnel, M.-C. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5558.
- [75] Zhang, N.; Yuan, L.-Y.; Guo, W.-L.; Luo, S.-Z.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 25216.
- [76] Guo, X.-G.; Qiu, S.; Chen, X.-T.; Gong, Y.; Sun, X.-Q. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12357.
- [77] Li, B.-Y.; Zhang, Y.-M.; Ma, D.-X.; Shi, Z.; Ma, S.-Q. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5537.
- [78] Xiong, L.-P.; Gu, M.; Yang, C.-T.; Lv, K.; Wu, F.-C.; Hu, S.; Long, X.-G. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 132753.
- [79] Zhao, X.-L.; Yu, X.-Z.; Wang, X.-Y.; Lai, S.-J.; Sun, Y.-Y.; Yang, D.-J. *Chem. Eng. J.* **2021**, *407*, 127221.
- [80] Xiong, L.-P.; Lv, K.; Gu, M.; Yang, C.-T.; Wu, F.-C.; Han, J.; Hu, S. *Chem. Eng. J.* **2019**, *355*, 159.
- [81] Qi, S.-Z.; Xiong, S.-S.; Xiong, L.-P.; Li, H.; Liu, B.-Y.; Liu, Y.; Xiong, K.; Yan, H.; Lv, K.; Liu, H.-W.; Hu, S. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 10881.
- [82] Xiong, L.-P.; Lyu, K.; Zeng, Y.-Y.; Yang, C.-T.; Chi, F.-T.; Hu, S.; Long, X.-G. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 109619.
- [83] Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [84] Wang, H.-M.; Ding, H.-M.; Meng, X.-S.; Wang, C. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1376.
- [85] Li, T.; Pan, Y.; Shao, B.-B.; Zhang, X.-S.; Wu, T.; He, Q.-Y.; He, M.; Ge, L.; Zhou, L.-F.; Liu, S.; Zheng, X.-M.; Ye, J.; Liu, Z.-F. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2304990.
- [86] El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.
- [87] Yu, J.-P.; Yuan, L.-Y.; Wang, S.; Lan, J.-H.; Zheng, L.-R.; Xu, C.; Chen, J.; Wang, L.; Huang, Z.-W.; Tao, W.-Q.; Liu, Z.-R.; Chai, Z.-F.; Gibson, J. K.; Shi, W.-Q. *CCS Chem.* **2019**, *1*, 286.
- [88] Zhang, H.-D.; Wang, S.; Yu, J.-P.; Li, Z.-J.; Lan, J.-H.; Zheng, L.-R.; Liu, S.-Y.; Yuan, L.-Y.; Xiu, T.-Y.; Wang, J.-D.; Wang, X.-P.; Shi, W.-Q. *Chem. Eng. J.* **2023**, *463*, 142408.
- [89] Cao, R.-J.; Zhou, H.-Y.; Wu, Q.-Y.; Xiao, Z.; Xiu, T.-Y.; Li, J.; Tang, H.-B.; Yuan, L.-Y.; Wu, W.-S.; Shi, W.-Q. *Adv. Mater.* **2024**, *2414659*.
- [90] Wang, L.-Y.; Yu, J.-J.; Wang, S.; Liu, Y.; Song, K.-X.; Yu, J.-P.; Yuan, L.-Y.; Liu, Z.-R.; Shi, W.-Q. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, 110706.
- [91] Merchant, A.; Batzner, S.; Schoenholz, S. S.; Aykol, M.; Cheon, G.; Cubuk, E. D. *Nature* **2023**, *624*, 80.
- [92] Qiu, R.-Z.; Tang, J.; Chen, J.-F.; Liu, P.-C.; Wang, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 14122.
- [93] Zhao, J.-J. *Physics* **2024**, *53*, 450 (in Chinese). (赵纪军, 物理, **2024**, *53*, 450.)
- [94] Lu, M.-Y.; Ji, H.-N.; Zhao, Y.; Chen, Y.-X.; Tao, J.-D.; Ou, Y.-Y.; Wang, Y.; Huang, Y.; Wang, J.-L.; Hao, G.-L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 1871.
- [95] Dangayach, R.; Jeong, N.; Demirel, E.; Uzal, N.; Fung, V.; Chen, Y.-S. *Environ. Sci. Technol.* **2025**, *59*, 993.
- [96] Zhu, C.-L.; Bamidele, E. A.; Shen, X.-Y.; Zhu, G.-M.; Li, B.-W. *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 4258.
- [97] Liu, T.-Y.; Johnson, K. R.; Jansone-Popova, S.; Jiang, D.-E. *JACS Au* **2022**, *2*, 1428.
- [98] Zhang, Z.-Y.; Cheng, M.; Xiao, X.-Y.; Bi, K.-X.; Song, T.; Hu, K.-Q.; Dai, Y.-Y.; Zhou, L.; Liu, C.; Ji, X.; Shi, W.-Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 33076.
- [99] Wang, B.-B.; Zhang, Z.-Y.; Dong, Y.; Qiu, Y.-Q.; Ren, J.-Y.; Bi, K.-X.; Ji, X.; Liu, C.; Zhou, L.; Dai, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 13293.
- [100] Zhang, Z.-Y.; Dong, Y.; Qiu, Y.-Q.; Bi, K.-X.; Hu, K.-Q.; Dai, Y.-Y.; Zhou, L.; Liu, C.; Ji, X.; Shi, W.-Q. *J. Nucl. Radiochem.* **2023**, *45*, 456 (in Chinese). (张智渊, 董越, 邱雨晴, 毕可鑫, 胡孔球, 戴一阳, 周利, 刘冲, 吉旭, 石伟群, 核化学与放射化学, **2023**, *45*, 456.)

(Cheng, B.)