

功能化金属有机骨架材料在放射性离子检测中的应用

魏伟¹, 夏炎^{1,2,*}

¹南开大学化学学院分析科学研究中心, 药物化学生物学国家重点实验室, 天津市生物传感与分子识别重点实验室, 天津 300071

²南开大学中心实验室, 天津 300071

摘要: 随着化石能源的短缺和环境污染的日益加剧, 核能由于具有高能量密度和低污染排放的特点而受到青睐。然而, 产生的放射性核废料仍会对人类健康和环境产生严重危害, 因此对其安全有效的处置仍是这一领域的重要问题。金属-有机骨架(MOFs)是一种新型多功能分子基材料, 由金属离子或者金属簇与多齿有机配体通过配位键连接自组装而成的具有周期性的网格结构。MOFs 材料具有许多优于传统多孔材料的特性, 使得 MOFs 材料在对放射性离子的吸附与检测中展现出了广阔的应用前景。本文综述了近年来关于 MOFs 材料功能化修饰的策略, 以及基于 MOFs 对放射性离子的吸附和传感的研究进展, 并对其今后的发展前景进行了总结和展望。

关键词: 金属-有机骨架材料; 放射性离子; 功能化; 荧光传感; 吸附

中图分类号: G64; O6

Application of Functionalized Metal-Organic Frameworks in Radioactive Ions Detection

Wei Wei¹, Yan Xia^{1,2,*}

¹ Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Research Center for Analytical Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China.

² Central laboratory of Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China.

Abstract: With the shortage of fossil energy and increasing environmental pollution, nuclear energy has received extensive attention by its virtue of high energy density and low emission of greenhouse gases. However, radioactive nuclear waste remains a serious task for its safe and effective disposal due to their harmful effects on human health and the environment. As a new type of multifunctional nanomaterial, metal-organic frameworks (MOFs) are synthesized via the self-assembling combination of inorganic metals and organic ligands. Compared with traditional porous materials, MOFs have broad application prospects in the adsorption and detection of radioactive ions. In this paper, we reviewed the functional modification strategies of MOFs and summarized the progress in the applications of functionalized MOFs in removal and fluorescence sensing of contaminated ions in recent years. Besides, the future development trends are also discussed.

Key Words: Metal-organic frameworks; Radioactive ions; Functionalization; Fluorescence sensing; Absorption

随着全球经济的快速发展, 能源需求与日俱增, 化石能源的滥用带来的雾霾、酸雨、温室效应

等环境问题已经影响到人类的健康。核能作为新兴的能源,与传统能源相比具有清洁、高效、低污染等优势^[1-3]。随着核电事业的大力发展,如何安全处置核燃料循环过程中产生的大量放射性废物,成为各国政府和公众十分重视和关注的问题^[4]。在放射性废液中,核素通常以阴阳离子的形式存在,这些放射性离子具有毒性周期长且难以降解的特点,它们通过土壤、水和食物链等各种途径进入生态系统,对环境和其他生物构成严重威胁^[5-7],有研究表明,放射性物质可能损伤人类机体的遗传物质,使一代甚至几代受到影响^[8-11]。1979 年在美国宾夕法尼亚州多芬县的三里岛核电站,发生了美国历史上最严重的核泄漏事故,造成重大经济损失并对核能发展产生了巨大影响;1986 年乌克兰切尔诺贝利发生核电站机组爆炸事故,不仅对当地居民的生活造成了毁灭性的打击,同时释放出来的放射性物质污染了几乎整个欧洲地区;2011 年,由于海啸引发的日本福岛核电站核泄漏事件更是引发了大规模的恐慌^[12]。以上事件都促使人们关注放射性物质在环境中的泄露与检测,目前对于含有放射性离子的废水处理办法一般可分为物理方法、化学方法及其他方法,具体包括共沉淀法、离子交换法、吸附法、电凝法、溶剂萃取法、氧化还原法、生物法和膜分离技术等方法。吸附分离法被认为是最有效的技术方法之一,与其他技术相比,吸附分离技术具有更多的优势,如设备简单、操作容易、高安全性、高效率、低消耗、良好的再生性能以及危害性小的次级产物等^[13]。当前,市场上应用最多的吸附剂包括活性炭、粘土矿物、介孔二氧化硅、有机树脂材料等,作为一类新型多孔材料,金属有机骨架材料在离子富集方面展现出了巨大的潜力^[14],有望成为具有高吸附容量、高比表面积的新型吸附剂。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子或者金属簇与多齿有机配体通过配位键连接自组装而成的具有周期性的网格结构^[15]。在过去 20 年中,金属-有机骨架材料由于其优越的性能已经成为化学领域、物理领域以及材料科学领域广泛研究的热点之一。与传统的无机沸石和多孔碳材料相比,MOFs 具有更优越的特性,比如:高的比表面积^[16],孔道尺寸可调^[17],骨架易于修饰^[18]等,这使得该材料在荧光传感^[19]、储能^[20]、吸附分离^[21,22]、磁性^[23]、催化^[24]、药物释放^[25]等方面均展现出良好的应用前景。

本文将从吸附与荧光传感角度出发,综述目前基于功能化 MOFs 材料在放射性离子吸附方面的设计策略与应用,以及近年来发光 MOFs 对于放射性离子的荧光传感的研究进展,并对未来这一领域的发展进行展望和总结。

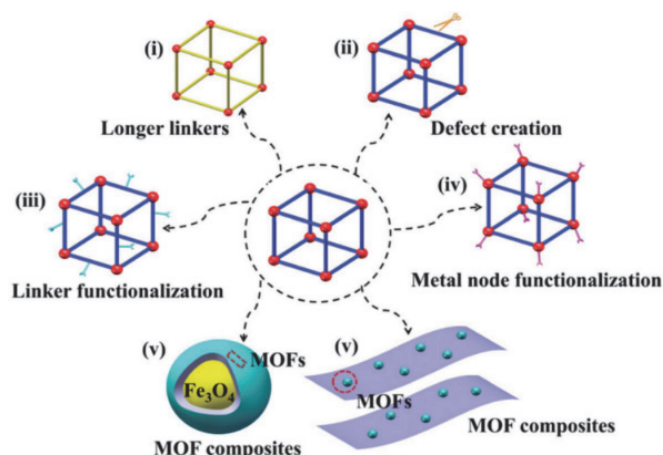
1 基于功能化 MOFs 的放射性离子吸附研究

1.1 提高 MOFs 吸附能力的修饰策略

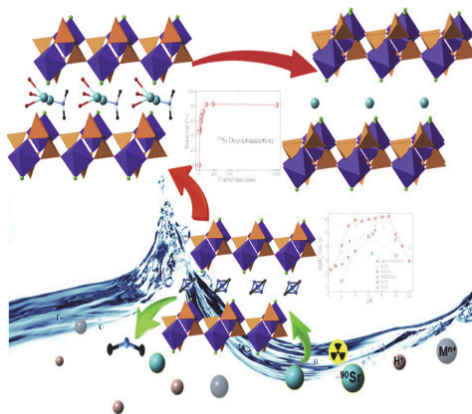
MOFs 的吸附性能,如吸附动力学、吸附容量、吸附热力学、选择性、稳定性和可回收性,都是由其高度有序的骨架结构、比表面积、功能基团以及孔径分布所控制的。近年来,提高 MOFs 吸附性能的途径备受关注^[26],可分为五种类型(图 1): (1) 利用更长的有机配体组成 MOFs。这种方法取决于目标有机连接配体的商业化程度,通常这些有机配体非常昂贵; (2) 设计有缺陷的 MOFs。具体而言,在前驱体混合物中加入调节剂将在 MOFs 中产生一定缺陷,从而扩大其孔径,并将额外的吸附位点引入到 MOFs 中,此外该设计策略也使 MOFs 更具亲水性能; (3) 合成 MOFs 的有机配体基团进行功能化修饰。对有机连接配体进行特定官能团功能化修饰,可以为 MOFs 提供额外的吸附位点,也提高了原始 MOFs 的选择性; (4) 对组成 MOFs 的金属位点进行功能化修饰; (5) MOFs 与其他功能材料(例如磁性材料)的组合,设计复合型金属有机骨架材料。MOFs 固有的缺点限制其进一步发展,通过与其他功能材料的组合,可以克服 MOFs 的许多自身缺陷。

1.2 放射性离子的吸附

放射性核素对人体健康和环境具有严重危害,近年来基于 MOFs 材料作为放射性离子吸附剂表现出不错的潜力,相关报道日益增多,我们总结了一些功能化 MOFs 作为吸附剂在典型的放射性金属离子的吸附应用方面的报道。

图1 提高 MOFs 材料吸附性能的策略^[26]

从酸性核废料溶液和受污染的海水中进行 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 的吸附和分离已引起了公众的广泛关注,但仍然存在重大挑战,主要来自过量的金属阳离子引起的离子交换竞争。Wang 等^[27]报道了一种非典型的氧化离子交换材料 SZ-4 (图 2),该材料在 pH 0.4–12 的范围内均可以有效去除 $^{90}\text{Sr}^{2+}$,在 pH=1 条件下对 Sr^{2+} 吸收容量仍可以达到 $59.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,此外,在 80 : 1 的固液比条件下从实际海水样品中去除 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 效率高达 90%。SZ-4 在酸性溶液和海水中的去除效果均达到创纪录的高水平,其中独特的两步嵌入机理可通过单晶结构直接观察到,这为设计用于放射性同位素去污的新一代离子交换材料提供了实际应用。铀作为核能的基础材料,在能源危机的推动下,铀的广泛使用也带来了相关各种环境问题。Luo 等^[28]道了一种简单易行的方法来实现对铀的吸附。通过配位后修饰合成策略,将香豆素接枝到配位不饱和 Zn(II)中心,制备了一系列香豆素修饰的 Zn-MOF-74。结果表明,在 pH 为 4 时,样品对水中 U(VI)离子具有超高的吸附能力,最大吸附量可达 $360 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Pumera 等^[29]基于 MOFs 制造了自驱动微电机,并展示了有效去除放射性铀的潜力。通过 Fe 掺杂到 ZIF-8 中确保了结构稳定性,在燃料(过氧化氢)和酸性介质的环境下,可以在 1 小时内从水溶液中高效去除放射性铀(96%),随后在磁控制下进行了回收,这一方法具有稳定的循环能力和高选择性。Bai 等^[30]制备了具有耐酸性金属有机骨架材料 MIL-101 及其氨基衍生物,探索其从水溶液中分离去除放射性核素 U(VI)的潜在用途。实验结果显示,合成多孔结构的 MIL-101-NH₂、MIL-101-ED (ED = 乙二胺)和 MIL-101-DETA (DETA = 二亚乙基三胺)对水溶液中 U(VI)的吸附与未修饰的 MIL-101 相比性能更加优异,这

图2 SZ-4 吸附 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 流程示意图^[27]

些 MOFs 对 U(VI) 的吸附能力按照 MIL-101-DETA > MIL-101-ED > MIL-101-NH₂ > MIL-101 的顺序排列, 其中 MIL-101-DETA 具有最高的吸附能力, 在 pH 约 5.5 时吸附容量达到 350 mg·g⁻¹。这项工作提供了一种简便的方法来开发耐酸的 MOFs, 为从水溶液中简单高效且选择性地提取放射性核素提供了新的设计方向。

⁹⁹TcO₄⁻ 广泛存在于铀/钚典型核裂变反应堆中, 从废旧核燃料的高酸性溶液中直接去除 ⁹⁹TcO₄⁻ 可以显著提高裂变产率, 更重要的是有助于消除向环境中排放放射性 ⁹⁹Tc。但是, 鉴于强酸环境、高离子强度和强辐射场的综合极端条件, 研发出具有高阴离子交换容量、快速动力学和良好选择性的新型稳定材料仍然是一个挑战。Wang 课题组^[31]报道了一种 8 倍互穿的三维阳离子金属有机骨架材料 SCU-100, 它是由四齿中性氮供体配体和两个 Ag⁺ 配位组装, 拥有丰富的阳离子潜在开放金属位点。SCU-100 在 pH 从 1 到 13 范围的水溶液中依旧可以保持良好的结晶度, 并具有出色的抗 β 和 γ 辐射性能。研究表明, SCU-100 能够在 30 分钟内定量且快速地从水中去除 TcO₄⁻, 交换容量高达 541 mg·g⁻¹, 分配系数 K_d 为 1.9×10^5 mL·g⁻¹。并且在大量的干扰阴离子(NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻) 存在的情况下, 仍可以高选择性地捕获 TcO₄⁻, 这项工作代表了 MOFs 材料去除 TcO₄⁻ 的实际应用案例, 并证明了在核废料处理过程中使用该类型的材料作为吸附放射性污染物的可行性。最近, 该课题组又成功合成一种对 TcO₄⁻ 拥有优良吸附能力的阳离子配合物(SCU-CPN-1)^[32], 该材料在四个方面均取得了重大突破: 最快的吸附动力学、最高的吸附能力、出色的耐酸性能, 以及优异的抗辐射性和水解稳定性。此外, 该材料可完全回收利用, 用于多次吸附/解吸试验, 对废物处理具有重要的意义和应用前景。近年来随着各国科研工作者的深入研究, 针对放射性离子污染物的相关报道日益增多(表 1)^[31,33-55], 相关报道在实验室阶段表现出不错的性能, 但有关理论模拟计算验证报道较少, 部分材料对于环境的要求也较为苛刻, 部分材料合成工艺的优化也存在较大的改进空间, 利用 MOFs 进行多种策略的功能化修饰也为设计出更加优异的吸附剂提供了一种新的思路和商业前景。

2 基于功能化 MOFs 的放射性离子荧光检测

近年来, 发光材料因其广泛应用于生物医学领域而备受关注。发光材料能够灵敏、快速地对环境条件产生比色响应, 在众多已报道的发光材料中, 发光金属有机骨架材料(LMOFs)由于其易于诱导发光而成为一种具有前景的化学传感器。与其他传统的发光传感器相比, 具有性能稳定、结构多样, 以及易于修饰等特点, 这使得发光 MOFs 吸引了越来越多的科研工作者关注。

2.1 MOFs 荧光传感的机制

功能化金属有机框架材料自身具有不同的发光机制, 如图 3 所示主要有四种类型的发光: 基于有机配体产生的荧光、金属中心发射荧光(所谓的天线效应)、电荷转移如配体向金属的电荷转移(LMCT)和金属向配体的电荷转移(MLCT)、客体分子与 MOFs 的相互作用^[56]。有机配体发光是当有机配体分子吸收一定的光子能量后, 会发生一系列的变化, 包括内部转换或振动弛豫, 系间窜跃, 荧光和磷光。金属中心离子发光主要以镧系金属为代表的 4f 电子层是未充满的状态, 这些未充满的 4f 电子结构导致了复杂的多重态能级, 镧系离子光吸收和光发射主要来自这些 4f 电子之间的跃迁。电荷转移发光是电荷从激发态转移到基态的过程, 一般在 MOFs 中存在配体到金属的电荷转移 LMCT (ligand-to-metal charge transfer) 和金属到配体的电荷转移 MLCT (metal-to-ligand charge transfer)。客体分子与 MOFs 作用发光主要是通过 MOFs 材料中封装发光物质实现的, 包括稀土离子、荧光染料、量子点等^[57]材料, 从而使 MOFs 材料具有优异的发光性能。

2.2 发光 MOFs 功能化的修饰策略

对于发光 MOFs 材料的功能修饰, Qian 课题组^[58]提出了“多光子单元(MPU)”的新概念(图 4), 以突出 MOFs 材料在这一新兴领域的独特特征。MPU 含有的元素非常丰富, 包括镧系金属离子、金属簇、染料、量子点、有机发色团、发光有机基团、钙钛矿等。其中一些可以设计或选择作为框架的构造单元, 用作二次构筑单元(SBU)和连接器, 还可以封装到 MOFs 孔道缝隙中作为客体发光物

质来组装发光 MOFs。根据 MOFs 的三个构建单元, 即 SBU、有机连接体和客体装载物质来讨论光子 MOFs 的设计策略。

表 1 报道关于功能化 MOFs 放射性离子吸附数据

Targets	MOF-based materials	Adsorption capacity/(mg·g ⁻¹)	Equilibrium time	Mechanism	Ref.
ReO ₄ ⁻	SCU-100	541	2 h	Ion-exchange	[31]
ReO ₄ ⁻	SLUG-21	602	—	Ion-exchange	[33]
ReO ₄ ⁻	UiO-66-NH ₂	159	24 h	Ion-exchange	[34]
ReO ₄ ⁻	SBN	786	2 h	Ion-exchange	[35]
ReO ₄ ⁻	SCU-101	217	10 min	Ion-exchange	[36]
ReO ₄ ⁻	IPM-206	195	—	Ion-exchange	[37]
TcO ₄ ⁻	NDTB-1	—	> 36 h	Ion-exchange	[38]
Ba ²⁺	MOF-808-SO ₄	131.1	< 250 min	Binding with sulfate group	[39]
Ba ²⁺	MIL-101Cr-SO ₃ H	70.5	< 250 min	Chelate with sulfonic group	[39]
Cs ⁺	MOF/KNiFC	153	45 min	Ion-exchange chemisorption	[40]
Cs ⁺	3D uranyl organic framework	432	20 min	Ion-exchange	[41]
U ⁴⁺	nZVI@MOF-74	348	2 h	Electrostatic interaction	[42]
U ⁴⁺	UiO-66-neomycin	296	12 h	Interaction with anti-biofouling	[43]
U ⁴⁺	UiO-66-AO	194.8	13 h	Electrostatic interaction	[44]
U ⁴⁺	JXNU-4	121.2	35 min	Coordination	[45]
Co ²⁺	UiO-66-COOCH ₃	334.4	24 h	Coordination	[46]
Co ²⁺	UiO-66-CONH ₂	339.7	24 h	Coordination	[46]
Co ²⁺	UiO-66-Schiff base	256	5 h	Coordination	[47]
Th ⁴⁺	SCU-3	—	—	Coordination ion-exchange	[48]
Th ⁴⁺	UiO-66-(COOH) ₂	350	30 min	Coordination	[49]
Th ⁴⁺	MIL-100(Al)	167	15 min	Chemisorption	[50]
Th ⁴⁺	DMn-MOF	46.3	—	—	[51]
Sr ²⁺	MOF-808-C ₂ O ₄	206.3	120 min	Chemisorption	[52]
Pd ²⁺	ASUiO-66	45.4	—	Acting with sulfur and alkene	[53]
Eu ³⁺	azofunctionalized anionic UOF	—	120 min	Ion-exchange	[54]
Eu ³⁺	HKUST-1@H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	14.58	120 min	Coordination with ligands	[55]

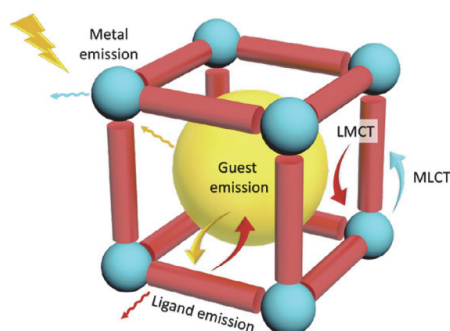
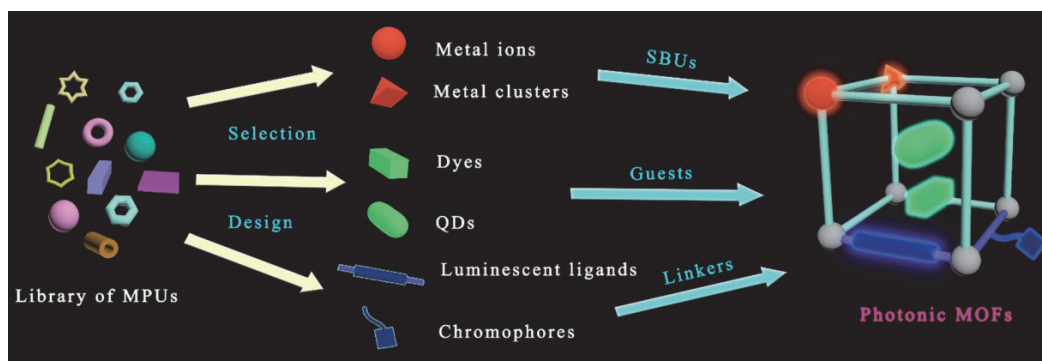


图 3 MOFs 发射荧光种类的示意图^[44]

图4 MPU 组装光子 MOFs 的概念表示^[46]

首先,金属离子/簇通过与有机配体的配位提供了构建 MOFs 的关键连接节点,镧系离子是一系列发光性能优良的光敏金属离子,其发射光谱锐利,对环境不敏感,是 MOFs 材料中金属位点的合适选择。其次,与发光金属离子/簇相比,具有荧光响应的有机配体种类较多并且易于修饰。有机配体的功能化方法包括延长配体的长度、溶剂辅助的连接交换以及在配体上添加或替换官能团。最后,除了金属位点和有机配体的固有发光外,利用其大而有序的孔结构,封装具有发光性质的物质是扩大 MOFs 发光模式的一种非常重要的策略,包括镧系金属离子^[59]、量子点(QDs)^[60]、有机染料^[61,62]等,利用多种设计策略合理地研发多功能 MOFs 复合材料,对于设计构建选择性高灵敏度强的新型化学传感器提供了丰富的选择。

2.3 放射性离子的荧光传感

随着核能日益发展,对放射性核废料的有效识别和安全处置已成为世界上许多国家所面临的严重问题,MOFs 材料在放射性离子的识别传感方面有着突破性研究进展。最近,Manos 等^[63]人报道了 MOR-1 和 MOR-2 两种用作探针的金属有机骨架材料,发现 MOR-1 和 MOR-2 对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 有着非常好的检测效果,此外在模拟酸性核废料的条件下, MOR-1 和 MOR-2 表现出对 ReO_4^- 高灵敏度、高选择性发光传感的特性,这是 MOFs 材料在这个领域的首次报道,为今后功能化 MOFs 作为核废料污染物传感器的应用提供了重要的指导意义和应用价值。Sun 等^[64]成功设计了基于 Co(II) 金属-有机骨架用于 UO_2^{2+} 检测的高效传感器,该材料具有暴露的嘧啶基路易斯碱位点,能够通过荧光猝灭检测低浓度的铀酰离子,更重要的是能够循环使用 5 次以上依然具有良好的荧光信号响应,在含有 UO_2^{2+} 的废水中检出限达到 $13.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该工作揭示了通过设计特殊配体实现 MOFs 作为发光传感器的实际应用,并扩展了基于低成本过渡金属的 MOFs 传感器的方法。Du 等^[65]设计用于检测放射性有毒污染物 UO_2^{2+} 的高效荧光传感器,合成了羧基官能化的 Zn(II) 金属有机骨架材料 $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 经过实验表征测试表明合成的该材料具有三维单峰 6 连接网络结构,通过荧光猝灭可以有效地检测水溶液中的 UO_2^{2+} 离子,对有毒放射性离子的高选择性和灵敏度证明它是一种良好的多功能化学传感器。Liu 等^[66]最近介绍了一种水解稳定的介孔钪(III)基 MOFs 材料(图 5),该材料孔道大至 $2.7 \text{ nm} \times 2.3 \text{ nm}$, 材料表面丰富的暴露路易斯碱性位点,因而荧光信号强度可以有效和选择性地被铀离子淬灭,检出限能够达到 $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于美国环境保护局定义的饮用水中 $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准,使得此化合物成为目前唯一能够实现这一目标的 MOFs 材料。更重要的是,这种材料在检测湖水和海水等天然水系统中的铀酰离子具有很强的能力,这为 MOFs 材料在铀探测方面提供了很好的发展战略。

Xing 等^[67]利用多齿有机配体(H_6TTHA)与氯化铟(InCl_3)通过水热反应合成了一个高度稳定的三维发光铟有机骨架 $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{TTHA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 。该材料具有显著的发光特性,对检测 Ru^{3+} 、 UO_2^{2+} 以及某些小分子具有较高的灵敏度和选择性。Song 等^[68]报道了一种三维发光金属有机骨架材料 $[\text{Eu}_2(\text{FDC})_3(\text{DMA})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 该材料具有出色的水稳定性,并且对放射性 Th^{4+} 离子具有优异的检测效

果($K_{SV} = 6.68 \times 10^4$), 检出限为 $3.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。铋及其化合物已广泛用于制备冶金添加剂和回收铀核燃料中, Huang 等^[69]成功合成了一种 MOFs 材料荧光探针 CAU-1-(OH)₂, 其被成功地用于水溶液中 Bi³⁺ 的荧光识别与检测, 这是迄今为止第一个基于 MOF 的 Bi³⁺ 荧光传感器。此外, MOFs 中的羧基和羟基与 Bi³⁺ 具有较强的配位性。因此, CAU-1-(OH)₂ 可以在 24 s 内快速高选择性地检测水中的 Bi³⁺, 检测限为 $2.16 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 优于传统的分光光度法和流动注射电位法。

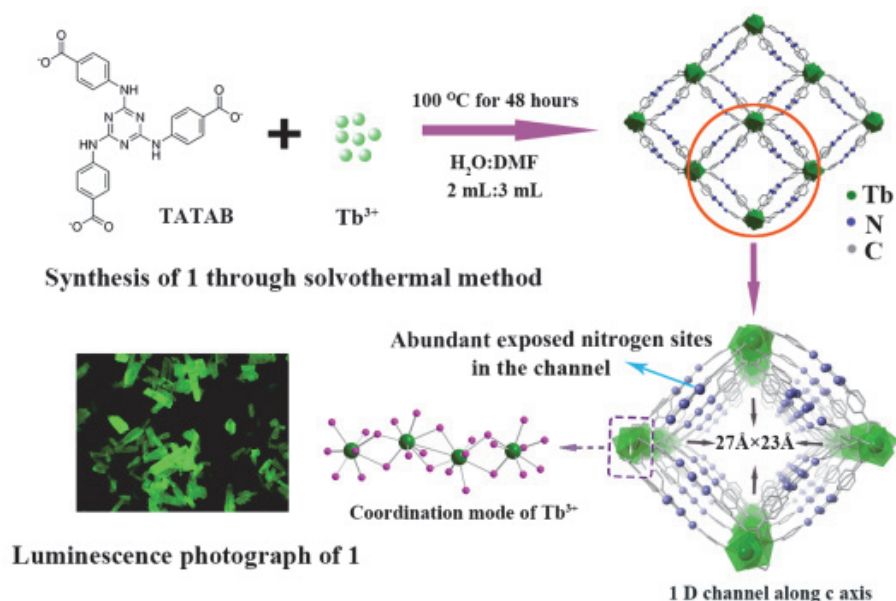


图5 化合物晶体结构及合成示意图^[54]

3 结语

正如在本文中所概述的那样, 功能化 MOFs 由于其具有设计灵活、孔隙度高、孔隙度可调、功能多样等优点而引起了人们的极大关注, 也因此得到了迅猛的发展。基于 MOFs 材料作为放射性离子吸附剂对其吸附行为和机理需要进行更详细的研究, 在污染处理中的实际应用不仅考虑其稳定性、高吸附能力、选择性和可重复使用性, 还需要探索大规模、低成本和环境友好的合成工艺。MOFs 和光子材料(如有机发光色团、功能基团、荧光染料等)组合的设计策略, 既保留了 MOFs 本身的优点, 又结合了其他发光材料的性质, 为未来用于放射离子发光 MOFs 传感器的设计研究提供了多种选择和新的思路。然而功能化 MOFs 在放射性污染离子的识别和吸附方面的研究是一个比较新兴的领域, 构筑结构新颖、性能良好, 并且满足生产需要的 MOFs 材料一直是广大科研工作者追求的目标, 在这方面任重而道远, 还需要进行广泛的研究和开发。

参 考 文 献

- [1] Zinkle, S. J.; Was, G. S. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 735.
- [2] Petrescu, F. I. T.; Apicella, A.; Petrescu, R. V. V.; Kozaitis, S. P.; Bucinell, R. B.; Aversa, R.; Abu-Lebdeh, T. M. *Am. J. Appl. Sci.* **2016**, *13*, 941.
- [3] Zou, Y.; Wang, X.; Khan, A.; Wang, P.; Liu, Y.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 7290.
- [4] 朱琳. 新型阳离子骨架材料高效去除放射性阴离子污染物及其机理研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- [5] Li, J.; Fan, Q.; Wu, Y.; Wang, X.; Chen, C.; Tang, Z.; Wang, X. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1737.
- [6] Yang, S.; Sheng, G.; Tan, X.; Hu, J.; Du, J.; Montavon, G.; Wang, X. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 6520.
- [7] Li, J.; Zhang, S.; Chen, C.; Zhao, G.; Yang, X.; Li, J.; Wang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4991.

- [8] Zhao, G.; Li, J.; Ren, X.; Chen, C.; Wang, X. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 10454.
- [9] Ewing, R. C. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 252.
- [10] Li, J.; Chen, C.; Zhao, Y.; Hu, J.; Shao, D.; Wang, X. *Chem. Eng. J.* **2013**, *229*, 296.
- [11] Li, J.; Zhang, S.; Chen, C.; Zhao, G.; Yang, X.; Li, J.; Wang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4991.
- [12] Naja, G. M.; Volesky, B. Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and Radionuclides in the Environment. In *Heavy Metals in the Environment*; Wang, L. K.; Chen, J. P.; Hung, Y. T.; Shammass, N. K. Eds.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2009; pp. 13–61.
- [13] Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- [14] Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594.
- [15] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [16] Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184.
- [17] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [18] Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Greneche, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 1127.
- [19] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1126.
- [20] Gándara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5271.
- [21] Ahmed, I.; Jhung, S. H. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *301*, 259.
- [22] Zhang, H.; Li, G.; Zhang, K.; Liao, C. *Acta Chim. Sin.* **2017**, *75*, 841.
- [23] Zhang, W.; Xiong, R. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1163.
- [24] Zhang, T.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5982.
- [25] Cunha, D.; Gaudin, C.; Colinet, I.; Horcajada, P.; Maurin, G.; Serre, C. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 1101.
- [26] Li, J.; Wang, X.; Zhao, G.; Chen, C.; Chai, Z.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2322.
- [27] Zhang, J.; Chen, L.; Dai, X.; Zhu, L.; Xiao, C.; Xu, L.; Zhang, Z.; Alekseev, E. V.; Wang, Y.; Zhang, C.; *et al.* *Chem* **2019**, *5*, 977.
- [28] Zhang, L.; Wang, L. L.; Le Gong, L.; Feng, X. F.; Luo, M. B.; Luo, F. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *311*, 30.
- [29] Ying, Y.; Pourrahimi, A. M.; Sofer, Z.; Matějková, S.; Pumera, M. *ACS Nano* **2019**, *13*, 11477.
- [30] Bai, Z. Q.; Yuan, L. Y.; Zhu, L.; Liu, Z. R.; Chu, S. Q.; Zheng, L. R.; Zhang, J.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 525.
- [31] Sheng, D.; Zhu, L.; Xu, C.; Xiao, C.; Wang, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Diwu, J.; Chen, J.; Chai, Z. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 3471.
- [32] Li, J.; Dai, X.; Zhu, L.; Xu, C.; Zhang, D.; Silver, M. A.; Li, P.; Chen, L.; Li, Y.; Zuo, D. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3007.
- [33] Fei, H.; Rogow, D. L.; Oliver, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7202.
- [34] Banerjee, D.; Xu, W.; Nie, Z.; Johnson, L. E. V.; Coghlan, C.; Sushko, M. L.; Kim, D.; Schweiger, M. J.; Kruger, A. A.; Doonan, C. J.; *et al.* *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8241.
- [35] Zhu, L.; Xiao, C.; Dai, X.; Li, J.; Gui, D.; Sheng, D.; Chen, L.; Zhou, R.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; *et al.* *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2017**, *4*, 316.
- [36] Zhu, L.; Sheng, D.; Xu, C.; Dai, X.; Silver, M. A.; Li, J.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14873.
- [37] Desai, A. V.; Sharma, S.; Roy, A.; Ghosh, S. K. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 7046.
- [38] Wang, S.; Alekseev, E. V.; Diwu, J.; Casey, W. H.; Phillips, B. L.; Depmeier, W.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1057.
- [39] Peng, Y.; Huang, H.; Liu, D.; Zhong, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8527.
- [40] Naeimi, S.; Faghihian, H. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 255.
- [41] Wang, Y.; Liu, Z.; Li, Y.; Bai, Z.; Liu, W.; Wang, Y.; Xu, X.; Xiao, C.; Sheng, D.; Diwu, J.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6144.
- [42] Li, J. H.; Yang, L. X.; Li, J. Q.; Yin, W. H.; Tao, Y.; Wu, H. Q.; Luo, F. *J. Solid State Chem.* **2019**, *269*, 16.
- [43] Yu, Q.; Yuan, Y.; Wen, J.; Zhao, X.; Zhao, S.; Wang, D.; Li, C.; Wang, X.; Wang, N. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900002.
- [44] Liu, J.; Yin, X.; Liu, T. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *95*, 416.
- [45] Liu, R.; Wang, Z. Q.; Liu, Q. Y.; Luo, F.; Wang, Y. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 735.
- [46] Yuan, G.; Tian, Y.; Li, M.; Zeng, Y.; Tu, H.; Liao, J.; Yang, J.; Yang, Y.; Liu, N. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2019**, *322*, 827.

- [47] Yuan, G.; Tian, Y.; Liu, J.; Tu, H.; Liao, J.; Yang, J.; Yang, Y.; Wang, D.; Liu, N. *Chem. Eng. J.* **2017**, 326, 691.
- [48] Wang, Y.; Li, Y.; Bai, Z.; Xiao, C.; Liu, Z.; Liu, W.; Chen, L.; He, W.; Diwu, J.; Chai, Z.; *et al.* *Dalton Trans.* **2015**, 44, 18810.
- [49] Zhang, N.; Yuan, L. Y.; Guo, W. L.; Luo, S. Z.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 25216.
- [50] Falaise, C.; Volklinger, C.; Giovine, R.; Prelot, B.; Huve, M.; Loiseau, T. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12010.
- [51] Guo, X. G.; Qiu, S.; Chen, X.; Gong, Y.; Sun, X. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12357.
- [52] Mu, W.; Du, S.; Li, X.; Yu, Q.; Hu, R.; Wei, H.; Yang, Y.; Peng, S. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 3284.
- [53] Zha, M.; Liu, J.; Wong, Y. L.; Xu, Z. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 3928.
- [54] Mei, L.; Liu, K.; Wu, S.; Kong, X. H.; Hu, K. Q.; Yu, J. P.; Nie, C. M.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 10309.
- [55] Zhang, H.; Xue, J.; Hu, N.; Sun, J.; Ding, D.; Wang, Y.; Li, L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, 308, 865.
- [56] Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H. C. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 354, 28.
- [57] Wang, J.; Chen, H.; Ru, F.; Zhang, Z.; Mao, X.; Shan, D.; Chen, J.; Lu, X. *Chem. - Eur. J.* **2018**, 24, 3499.
- [58] Cui, Y.; Zhang, J.; He, H.; Qian, G. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 5740.
- [59] Yan, B. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2789.
- [60] Jin, S.; Son, H. J.; Farha, O. K.; Wiederrecht, G. P.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 955.
- [61] 冯丹, 隗翠香, 夏炎. 光谱, **2017**, 35 (3), 237.
- [62] Cui, Y.; Song, R.; Yu, J.; Liu, M.; Wang, Z.; Wu, C.; Yang, Y.; Wang, Z.; Chen, B.; Qian, G. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1420.
- [63] Rapti, S.; Diamantis, S. A.; Dafnomili, A.; Pournara, A.; Skliri, E.; Armatas, G. S.; Tsipis, A. C.; Spanopoulos, I.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 20813.
- [64] Chen, W. M.; Meng, X. L.; Zhuang, G. L.; Wang, Z.; Kurmoo, M.; Zhao, Q. Q.; Wang, X. P.; Shan, B.; Tung, C. H.; Sun, D. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 13079.
- [65] Hou, J. X.; Gao, J. P.; Liu, J.; Jing, X.; Li, L. J.; Du, J. L. *Dyes Pigment.* **2019**, 160, 159.
- [66] Liu, W.; Dai, X.; Bai, Z.; Wang, Y.; Yang, Z.; Zhang, L.; Xu, L.; Chen, L.; Li, Y.; Gui, D. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 3911.
- [67] Du, N.; Song, J.; Li, S.; Chi, Y. X.; Bai, F. Y.; Xing, Y. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 28718.
- [68] Song, L.; Liu, W.; Wang, Y.; Chen, L.; Wang, X. F.; Wang, S. *CrystEngComm* **2019**, 21, 3471.
- [69] Gao, X.; Zhao, H.; Zhao, X.; Li, Z.; Gao, Z.; Wang, Y.; Huang, H. *Sens. Actuator B-Chem.* **2018**, 266, 323.