



# 柔性二维层状穿插框架对碘甲烷的高效捕获

郝梦婕<sup>1</sup>, 杨慧<sup>1\*</sup>, 王祥科<sup>1\*</sup>, 马胜前<sup>2\*</sup>

1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

2. 北德克萨斯大学化学系, 德克萨斯州 76201

\*通讯作者, E-mail: h.yang@ncepu.edu.cn; xkwang@ncepu.edu.cn; shengqian.ma@unt.edu

收稿日期: 2024-09-19; 接受日期: 2024-09-26; 网络版发表日期: 2024-11-18

核能作为高效、清洁、低碳的能源, 能有效缓解全球日益增长的能源需求. 核电运行产生的核废料中包含大量放射性核素, 一旦泄露, 将对环境造成极大的危害, 其中气态放射性碘是重要的核裂变产物, 主要包括<sup>129</sup>I和<sup>131</sup>I, 在核安全领域受到广泛关注<sup>[1]</sup>. <sup>129</sup>I具有半衰期长(1.6×10<sup>7</sup>年)和流动性强的特点, 在超过百万年时间尺度上造成潜在且持久的放射性污染<sup>[2]</sup>. 放射性碘以易挥发的碘单质和有机碘化合物(0~10%)的形式存在, 其中有机碘的化学稳定性较高以及处理浓度极低, 造成去除工艺复杂、对吸附材料要求极高<sup>[3]</sup>. 目前开发的先进有机碘捕获材料通常制备过程复杂、捕获效率较低、生产成本较高, 限制了其广泛应用. 因此, 开发高效、低成本的新型有机碘捕获材料, 对于维护核能发展和环境安全至关重要<sup>[4]</sup>.

近日, 苏州大学王旻凹教授课题组采用晶体工程构建了双交叉柱撑层MOF框架(SCU-20), 利用该柔性框架“滑轨状”孔道及层间弹性收缩性质, 暴露出多个可接近的活性位点, 从而对碘甲烷(CH<sub>3</sub>I)形成强相互作用力<sup>[5]</sup> (图1(a)). SCU-20在348 K下显示出高CH<sub>3</sub>I吸附能力, 超过了大多数报道的相同实验条件下的材料. 此外, SCU-20在湿度和高水平辐射条件下对CH<sub>3</sub>I的吸附性能不受到影响, 表明其在核废物处理中的应用潜力. 通过柱穿透实验, SCU-20在极低浓度下有效捕获CH<sub>3</sub>I, 表明柔性“滑轨状”孔道和丰富可及的活性位点

在捕获CH<sub>3</sub>I中起着至关重要的作用, SCU-20有望在后处理工艺碘污染治理方面实现应用.

吸附材料上多个结合位点有利于增强材料与CH<sub>3</sub>I之间的相互作用, 可扩展的弹性孔道可以促进材料和CH<sub>3</sub>I分子之间的吸附响应关系. 因此, 作者通过复杂的网状化学将多个极性位点引入框架材料, 并结合柔性孔隙结构, 采用水热和沉积结合技术合成了二维柔性层状穿插框架材料, 其具有优异的拓扑晶体结构. 粉末X射线衍射(PXRD)表明合成的晶体材料是纯相, 在195 K下进行的CO<sub>2</sub>吸附/解吸等温线和不同客体溶剂诱导SCU-20可逆结构转变后的PXRD证明了材料的柔性. 此外, 丰富的裸露氮位点以及氟位点能够与CH<sub>3</sub>I形成强相互作用力. 因此, SCU-20能够从乏核燃料(UHF)后处理中捕获碘物种. 吸附实验表明, SCU-20具有1.84 g/g的CH<sub>3</sub>I静态吸附能力(图1(b)), 尤其在极低浓度(20~25 ppm)的动态体系下仍具有优异的CH<sub>3</sub>I捕获能力, 超越了绝大多数已报到的CH<sub>3</sub>I吸附材料. 同时, SCU-20的CH<sub>3</sub>I捕获能力几乎不受环境湿度和高剂量辐照的影响(图1(c)).

多种先进表征技术证实了CH<sub>3</sub>I分子和SCU-20之间的稳定的分子间相互作用. 基于CH<sub>3</sub>I与骨架中未配位的亲核N位点之间的甲基化反应和F位点强烈的静电相互作用, CH<sub>3</sub>I和富含N和F的层状框架发生强烈的电荷转移. SCU-20在吸附CH<sub>3</sub>I后发生了较为明显的晶

引用格式: Hao M, Yang H, Wang X, Ma S. Construction of flexible interdigitated layered framework for high-performance CH<sub>3</sub>I capture. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2323-2324, doi: 10.1360/SSC-2024-0217

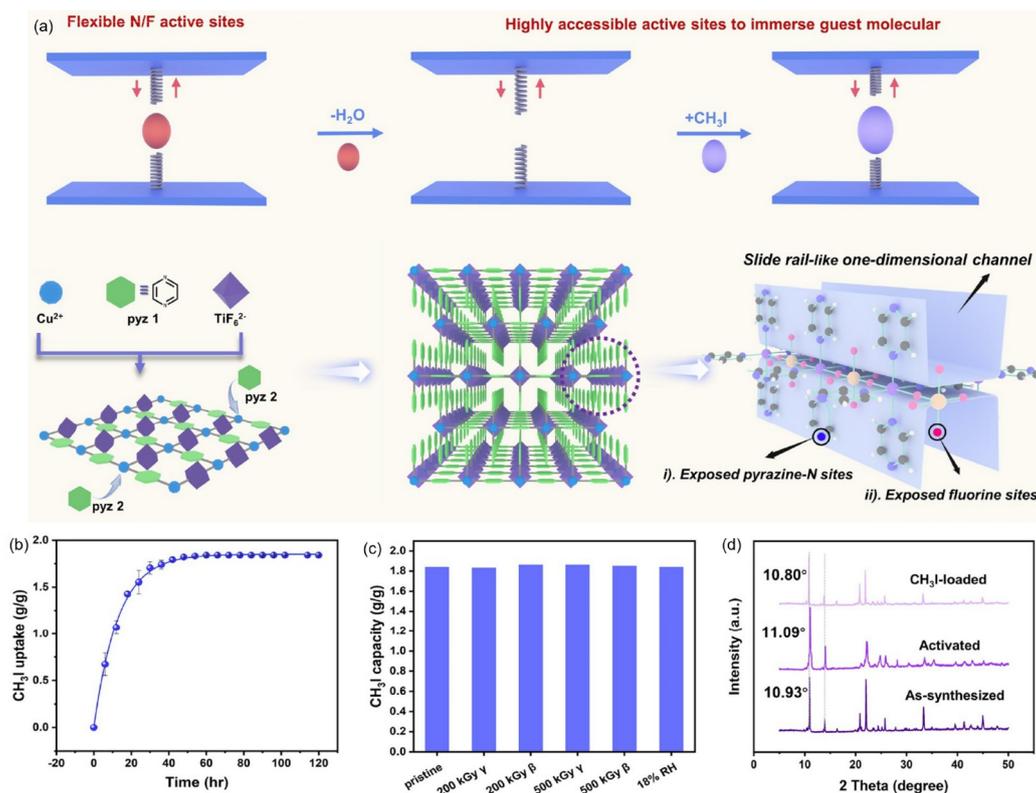


图 1 (网络版彩图)柔性二维层状穿插框架对碘甲烷的高效捕获<sup>[5]</sup>. (a) 可调双活性位点结构示意图; (b) 在348 K下SCU-20对CH<sub>3</sub>I的吸附性能; (c) 辐照后和高湿度下CH<sub>3</sub>I饱和吸附量; (d) 合成SCU-20、活化SCU-20和CH<sub>3</sub>I@SCU-20的PXRD图

Figure 1 (Color online) Construction of flexible interdigitated layered framework for high-performance CH<sub>3</sub>I capture [5]. (a) Schematic illustration of the dual-active sites in an adjustable structure; (b) CH<sub>3</sub>I adsorption on SCU-20 measured at 348 K; (c) CH<sub>3</sub>I saturated adsorption capacities in high humidity -and irradiation. (d) PXRD patterns of as-synthesized SCU-20, activated SCU-20, and CH<sub>3</sub>I@SCU-20.

格收缩, 表明其具有一定的自适应能力, 能够将CH<sub>3</sub>I固定在“滑轨状”孔道中(图1(d)). 进一步的理论计算也证明了SCU-20对CH<sub>3</sub>I的吸附机制为吡嗪中未配位的氮与CH<sub>3</sub>I的甲基化反应以及氟原子对CH<sub>3</sub>I的物理吸附作用, 材料的柔性与高密度活性位点的有机结合使得SCU-20对CH<sub>3</sub>I具有优异的捕获能力.

此工作通过原位组装N和F原子构建多位点、弹性

空间的先进材料SCU-20, 提出了高效捕获有机碘的方法策略, 显示出创纪录的CH<sub>3</sub>I吸附量(1.84 g/g). 同时模拟真实废气后处理条件的突破性实验使SCU-20具有实际UNF操作的可行性, 攻克了有机碘难以捕获的难题. SCU-20具有双位点的柔性二维层状穿插结构与CH<sub>3</sub>I之间强大客体相互作用, 展示了从核废料中有效捕获有机碘的前景, 也为新型碘捕获材料设计提供了新的思路.

## 参考文献

- Riley BJ, Vienna JD, Strachan DM, McCloy JS, Jerden Jr. JL. *J Nucl Mater*, 2016, 470: 307–326
- Liu X, Zhang Z, Shui F, Zhang S, Li L, Wang J, Yi M, You Z, Yang S, Yang R, Wang S, Liu Y, Zhao Q, Li B, Bu X, Ma S. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202411342
- Hao M, Xie Y, Lei M, Liu X, Chen Z, Yang H, Waterhouse GIN, Ma S, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 1904–1913
- Xie Y, Pan T, Lei Q, Chen C, Dong X, Yuan Y, Maksoud WA, Zhao L, Cavallo L, Pinnau I, Han Y. *Nat Commun*, 2022, 13: 2878
- Tai B, Li B, He L, Ma Z, Lin S, Zhang M, Chen J, Wu F, Chen L, Dai X, Ma F, Chai Z, Wang S. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1569–1577