



共价有机框架纤维膜的制备及其海水提铀应用

胡张挺, 陈乾浩, 叶昊, 温柔铭, 袁梓豪, 吴铭榜, 姚菊明

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为解决共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)粉末在海水提铀中分离困难和传质效率低等问题, 通过静电纺丝牺牲模板法与原位合成法制备自支撑 COFs 纤维膜(COFs fiber membrane, COFs-M)。分析 COFs-M 的微观形貌、比表面积、孔径分布、晶体结构和热稳定性, 并探究铀溶液 pH 值、吸附时长、铀起始质量浓度以及循环吸附-解吸次数等因素对 COFs-M 铀吸附性能的影响。结果表明: COFs-M 纤维截面呈多级孔结构, 拥有远高于粉末的比表面积($77.48 \text{ m}^2/\text{g}$), 微孔以小于 2 nm 为主, 有利于促进铀酰离子的传质过程; 具有良好结晶性和热稳定性; 在 pH 值为 6.00 时吸附量最高, 最大理论吸附容量达 217.97 mg/g , 较传统粉末状 COFs(67.53 mg/g)提升了 2.2 倍, 吸附过程符合伪二级动力学模型, 实现快速化学吸附; 经 6 次循环使用后, 铀酰吸附率仍保持在 91.18% 以上, 有效克服了粉末回收困难与吸附团聚问题。该文制备的 COFs-M 保留了原有粉末的优异化学结构, 而且通过提供铀酰离子快速迁移的传质通道和暴露更多的吸附位点等方式提高了吸附能力, 为海水提铀材料的实际应用提供了创新策略。

关键词: 共价有机框架; 静电纺丝; 海水提铀; 吸附; 多级孔结构

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)01-0001-12

引文格式: 胡张挺, 陈乾浩, 叶昊, 等. 共价有机框架纤维膜的制备及其海水提铀应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(1): 1-12.

Reference Format: HU Zhangting, CHEN Qianhao, YE Hao, et al. Preparation of a covalent organic framework fiber membrane and its application to uranium extraction from seawater[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(1): 1-12.

Preparation of a covalent organic framework fiber membrane and its application to uranium extraction from seawater

HU Zhangting, CHEN Qianhao, YE Hao, WEN Rouming, YUAN Zihao, WU Mingbang, YAO Juming

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To address the issues of separation difficulties and low mass transfer efficiency of covalent organic frameworks (COFs) powders in uranium extraction from seawater, a self-supporting COFs fiber membrane (COFs-M) was prepared using an electrospinning sacrificial template method combined with *in situ* synthesis. The micro-morphology, specific surface area, pore size distribution, crystal structure, and thermal stability of COFs-M were analyzed, and the effects of uranium solution pH, adsorption time, initial uranium concentration, and the number of adsorption-desorption cycles on the uranium adsorption performance of COFs-M were investigated. The results showed that the fiber cross-section of COFs-M displayed a hierarchical pore structure with a significantly higher specific surface area ($77.48 \text{ m}^2/\text{g}$) than that of the powder, primarily comprising micropores of less than 2 nm, which is beneficial for facilitating the mass transfer of uranyl ions. It also exhibited good crystallinity and thermal stability. The highest adsorption capacity was achieved at a pH of 6.00, with a maximum theoretical adsorption capacity of 217.97 mg/g , which is 2.2 times higher than that of traditional powder COFs (67.53 mg/g), and the

收稿日期: 2025-05-07 网络出版日期: 2025-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103273); 浙江理工大学基本科研业务费专项项目(23212109-Y)

作者简介: 胡张挺(1998—), 男, 安徽池州人, 硕士研究生, 主要从事海水提铀方面的研究。

通信作者: 吴铭榜, E-mail: wumingbang@zstu.edu.cn

adsorption process fitted a pseudo-second-order kinetic model, achieving rapid chemical adsorption. After six cycles of use, the uranyl adsorption rate remained above 91.18%, effectively overcoming the challenges of powder recovery and adsorption agglomeration. The COFs-M prepared in this study retains the excellent chemical structure of the original powder while enhancing adsorption capacity by providing mass transfer pathways for the rapid migration of uranyl ions and exposing more adsorption sites, thus offering an innovative strategy for the practical application of materials in uranium extraction from seawater.

Key words: covalent organic frameworks; electrostatic spinning; uranium extraction from seawater; adsorption; hierarchical porous structure

0 引言

在全球能源结构加速向低碳转型的背景下,²³⁵U作为核反应堆的核心原料,其稳定供应直接关乎核能产业的可持续发展^[1]。相比陆地上贫乏的铀矿资源,海洋中铀资源蕴含量高达45亿t,若能有效提取,足以满足人类数万年的核能发展使用需求^[2]。海水中的铀主要以六价铀形式存在于碳酸铀酰或中性电荷衍生物中^[3],质量浓度仅为3.3 μg/L,存在大量竞争离子,这导致海洋铀酰资源难以充分开发利用^[4]。因此,从海水中高效、选择性地提取铀酰资源成为一项极其艰巨的任务。

尽管多孔碳基吸附剂^[5]、MXene材料^[6]和金属有机框架(MOFs)^[7]等材料已被用于海水提铀研究,但普遍存在吸附动力学迟缓、吸附容量有限、结构稳定性不足等缺陷。共价有机框架(Coalent organic frameworks, COFs)是由有机单体通过共价键连接的多孔材料,其有序孔道结构可显著加速吸附动力学过程,纯有机骨架赋予材料优异的结构稳定性,还能通过多种策略精准调控吸附位点,是一种极具应用潜力的海水提铀材料^[8]。然而,目前已报道的COFs基吸附材料多以粉末形态存在,这不仅制约了其大规模合成,还导致实际应用中易发生团聚^[9]。为突破传质效率低与回收困难的瓶颈,研究者们通过共混^[10]、表面原位生长^[11]或界面聚合^[12]等方法进行形态调控。Li等^[13]提出了一种可回收的共价有机框架/纤维素共混气凝胶(TpTHA/CNF),CNF基材提升了COFs的分散性且有效增强复合材料的性能,TpTHA提供了足够的铀吸附活性基团。TpTHA/CNF对U(VI)的最大吸附容量(实验值)为177.90 mg/g,经过5次吸附循环后,吸附剂的吸附能力略有变化。Wang等^[14]提出了一种通过电化学界面聚合快速原位合成电致变色共价有机框架(EC-COFs)的方法,采用该方法能成功将

反应时间从传统溶剂热法的72 h大幅缩短至2.5 h。由于 UO_2^{2+} 与EC-COFs结合时产生的空间位阻效应,薄膜会呈现从红色到青色的明显电致变色变化,展现出对 UO_2^{2+} 的选择性监测能力。尽管上述研究实现了COFs粉末的塑性加工,但仍存在明显局限性:COFs粉末与基材高负载共混时易团聚导致吸附位点暴露不足;界面聚合形成的致密层会增加传质阻力,同时难以实现对孔隙结构的有效调控。因此,开发具有均匀高负载和多级孔结构的COFs基材料是优化材料结构与性能的重要研究方向。

本文提出了一种静电纺丝牺牲模板策略制备COFs纤维膜(COFs fiber membrane, COFs-M)。COFs-M的纤维结构在显著改善COFs粉末的团聚现象的同时,还赋予了材料优异的多级孔结构与牢固的结构稳定性;在此基础上,分析COFs-M的微观形貌、比表面积、孔径分布、晶体结构和热稳定性,并探究铀溶液pH值、吸附时长、铀起始浓度以及循环吸附-解吸次数等因素对COFs-M铀吸附性能的影响。该研究可为COFs基吸附材料的塑性加工提供一定的技术参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:聚丙烯腈(PAN)购自东莞科达塑胶原料有限公司,六水硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自湖北广奥生物科技有限公司,3,5-二氨基苯甲酸(DABA)和2,4,6-三甲酰基间苯三酚(Tp)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,硝酸(HNO_3)购自杭州双林化工试剂有限公司,醋酸(Acetic acid)、四氢呋喃(THF)、偶氮胂Ⅲ(Arsenazo Ⅲ)和氢氧化钠(NaOH)均购自上海麦克林生化科技有限公司,丙酮(Acetone)购自湖州双林化学科技有限公司,二氯甲烷(Dichloromethane)、N,N-二甲基甲酰

胺(DMF)和甲醇(Methanol)均购自杭州高晶精细化工有限公司,实验全程使用去离子水。

仪器:ME104E 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 国际有限公司)、Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)、PQ 9000 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,德国耶拿分析仪器股份公司)、ST2100E 型 pH 计(美国 Ohaus 公司)、Milli-Q Biocel 纯水仪(美国 Millipore 公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)、DHG9031A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏设备有限公司)、U-3900 紫外分光光度计(日本日立公司)、Ultra 55 场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Carl Zeiss 公司)、INCA 20 型能谱仪(EDS 和 mapping,日本 OXFORD 公司)、TG209 F1 热重分析仪(德国 NETZSCH 公司)、Autosorb TQ2-MP 全自动比表面和微孔孔径分析仪(美国 Quantachrome 公司)、采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司)、K-Alpha X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.2 共价有机框架纤维膜的制备

将 PAN(1.56 g)和 DABA(1.56 g)加入 DMF (10.44 g)溶液中。在 65 °C 的恒温条件下,通过 3 h 的磁力搅拌,将其制备成均质的静电纺丝液;在 12 kV 的高压电场下,以 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的推进速率进行静电纺丝操作,收集距离保持在 30 cm;取 91.2 mg PAN/DABA,并置于一个包含 42 mg Tp、2 mL 6 mol/L 醋酸和 30 mL 二氯甲烷的反应釜中,经过 15 min 的超声分散处理后,在氮气保护环境下进行 120 °C 的溶剂热反应,反应时间设为 72 h。在此过程中,依次使用丙酮、四氢呋喃、DMF 和甲醇对产物进行洗涤,最终获得 PAN/COFs 复合纤维膜。最后将该复合纤维膜浸入 DMF 溶剂中,在 160 °C 的高温下处理 24 h,以完全去除 PAN 模板,对样品进行去离子水和甲醇交替清洗后冷冻干燥,制得自支撑多孔 COFs 纤维膜,命名为 COFs-M,通过同样的溶剂热反应条件制备了 COFs 粉末,命名为 COFs-P。COFs-M 的合成示意图如图 1 所示。



图 1 COFs-M 合成示意图

1.3 吸附性能研究

为了测试 COFs-M 对铀的吸附效果,探究了铀溶液 pH 值(3~9)、吸附时长(0~180 min)、铀起始浓度(5~50 mg/L)以及循环吸附-解吸次数等参数对吸附性能的影响。在 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的硝酸铀酰溶液中,加入 0.005 g 吸附剂,于 25 °C 的空气浴恒温振荡器中以 160 r/min 的转速进行吸附实验。分别在 2.5、5、10、20、40、60、90、120、150、180 min 的时间点取样。使用紫外分光光度计测量铀浓度,在波长 652 nm 处检测吸光度,所用显色剂为偶氮胂 III。铀吸附量由式(1)计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

其中: C_0 表示铀溶液的初始质量浓度,mg/L; C_e 表示吸附平衡时溶液中剩余的铀质量浓度,mg/L; V 为测试铀溶液的总体积,L; m 为干吸附剂的质量,g; q_e 表示吸附平衡时 COFs 对铀的吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 COFs 的基本表征

2.1.1 COFs 的微观形貌

通过 SEM 对不同生长阶段的纤维膜及粉末的微观形貌进行观察,结果如图 2 所示。由图 2 可知:单体 DABA 借助静电纺丝工艺均匀地分布于 PAN 纤维的内部和外部,在经过溶剂热反应原位生长 COFs 后,PAN 纤维表面上长出花簇形状的 COFs;将 PAN 完全去除后 COFs-M 的纤维截面呈现多孔形态^[15],在纤维上可以观察到与 COFs-P 相似的结构,这初步说明通过静电纺丝牺牲模板法成功制备多级孔电纺纤维膜。

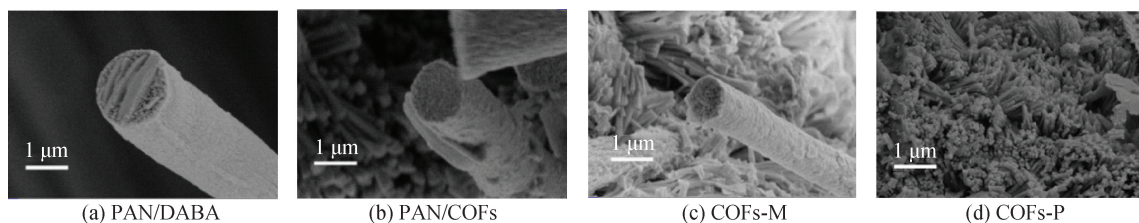
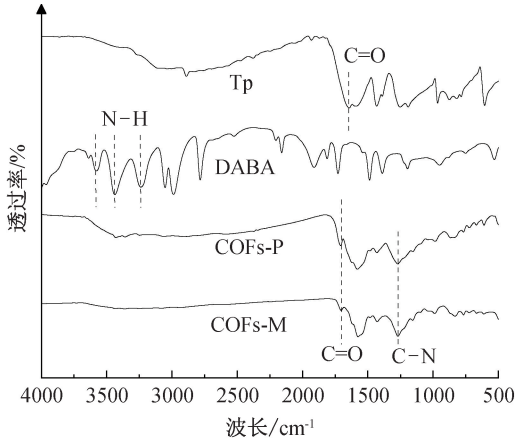


图 2 PAN/DABA、PAN/COFs、COFs-M 和 COFs-P 的扫描电子显微镜图

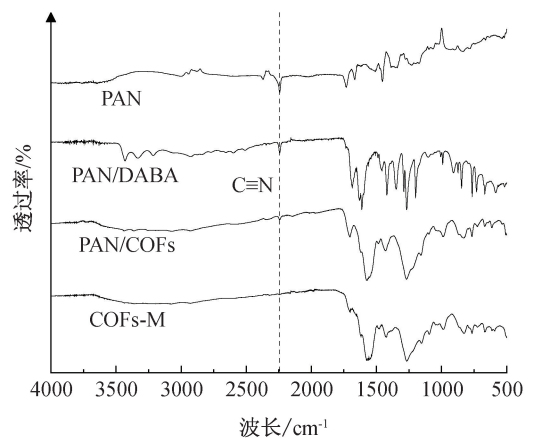
2.1.2 COFs的化学结构

为了进一步证明 COFs-M 的成功合成,使用 FTIR 分析了不同材料的化学结构变化,结果如图 3 所示。由图 3 可知:1646 cm^{-1} 处的特征峰属于单体 Tp 的 C=O^[16], 3577、3436 cm^{-1} 和 3238 cm^{-1} 为单体 DABA 的 N-H 特征峰^[17];经过溶剂热反



(a) Tp、DABA、COFs-P和COFs-M的红外光谱图

应原位生成 COFs 后,原属于单体的 C=O 和 N-H 峰消失,1269 cm^{-1} 处出现属于 COFs 的 C-N 峰,并且 COFs-M 与 COFs-P 的红外光谱一致,表明 β -酮胺连接的 COFs 合成成功^[17];2243 cm^{-1} 处属于 PAN 的 C \equiv N 特征峰,在经过高温 DMF 的浸泡后消失^[18]。

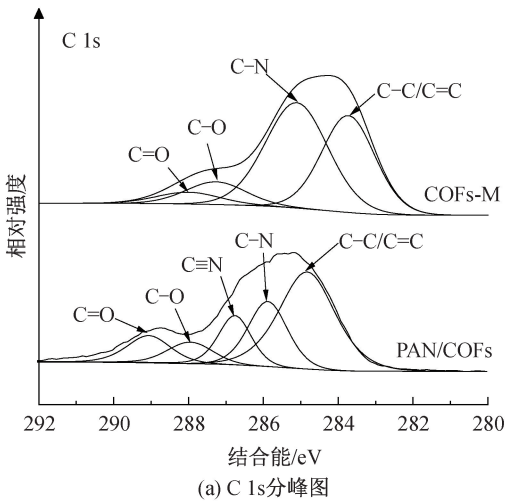


(b) PAN、PAN/DABA、PAN/COFs和COFs-M的红外光谱图

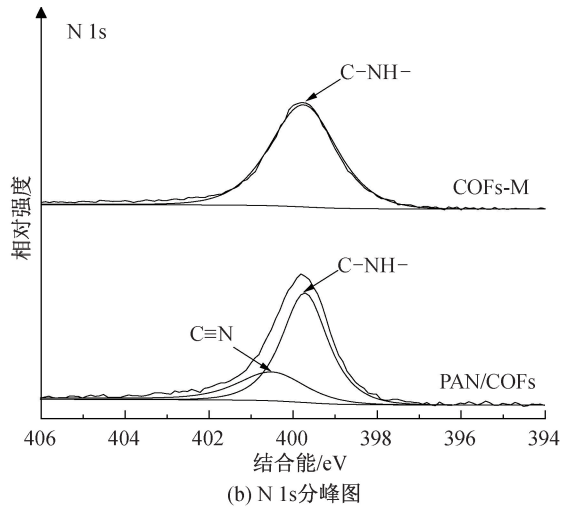
图 3 Tp、DABA、COFs-P、COFs-M、PAN、PAN/DABA 和 PAN/COFs 的红外光谱图

图 4 为去除 PAN 前后 COFs-M 的 XPS 图谱, C 1s 和 N 1s 分峰中 C \equiv N 峰的消失和 C-NH- 的

形成,说明了已去除 PAN,这与 FTIR 和 SEM 的表征结果相吻合。



(a) C 1s分峰图



(b) N 1s分峰图

图 4 COFs-M 和 PAN/COFs 的 XPS 图

2.1.3 COFs的结晶程度

图 5 为 COFs 的 XRD 图谱。从图 5 可知, COFs-M 与 COFs-P 均在 8.7° 、 27.3° 出现 (110) 和 (001) 晶面的特征峰,表明 COFs-M 和 COFs-P 具有良好的结晶度^[19]。从 Materials Studio 软件模拟出的 AA 堆叠数据可以看出,模拟的 (100) 的特征峰远低于 (110)。由于基团的干涉效应,实验所测出的 XRD 小角度 5.04° 处并没有出现 (100) 晶面的特征峰,这与报道情况^[20]类似。此外,COFs-P 的 (001)

晶面的特征峰更强,这是垂直方向上层与层之间较差的 π - π 堆积作用导致的^[21]。

2.1.4 COFs的热稳定性

图 6 为热重曲线图。从图 6 可知: PAN/COFs、COFs-M 和 COFs-P 在低于 300°C 的温度下表现出极低的失重率,表明这 3 种材料都具有优异的热稳定性;当温度达到 350°C , PAN/COFs 最先发生质量损失,可能归因于 PAN 上氰基的破坏,这与纯 PAN 电纺纤维在相应温度下的失重结果一

致;随着温度的进一步升高,3 种材料均观察到继发性重量减轻,这归因于 COFs 的基本骨架被破坏和分

解^[22],COFs-M 和 PAN/COFs 的残留量分别为 60.10%和 53.89%,残留量的差异表明 PAN 的去除。

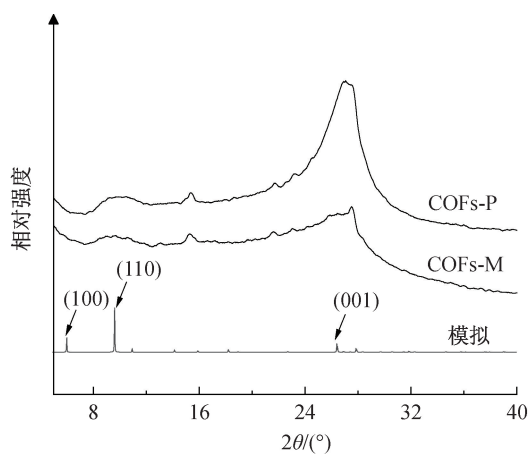


图 5 COFs-M 和 COFs-P 的 XRD 图

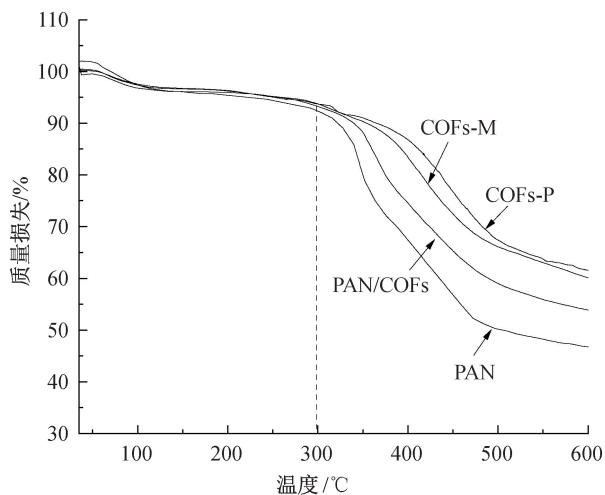
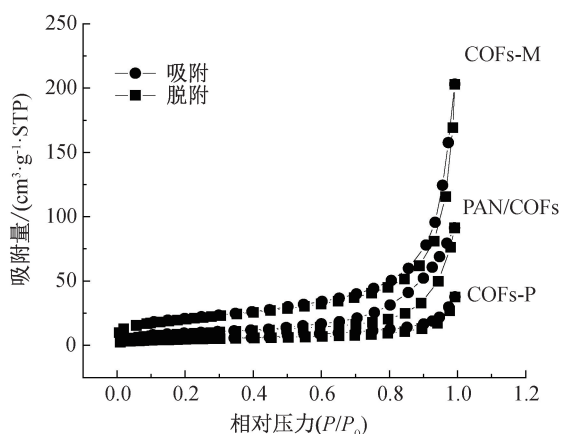


图 6 PAN、PAN/COFs、COFs-M 和 COFs-P 的热重曲线

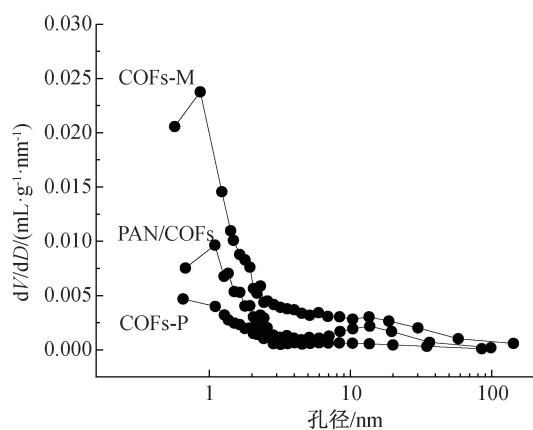
2.1.5 COFs 的 BET 比面积和孔径分布

图 7(a)为 COFs-M 的氮气吸附-脱附图,不同形态的 COFs 材料均表现出典型的 I 型氮气吸附等温线^[23],以粉末形态存在的 COFs-P 由于团聚现象导致 BET 比表面积不佳,仅为 $17.15 \text{ m}^2/\text{g}$;相较之下,PAN/COFs 纤维的比表面积显著提升至 $33.03 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而在去除 PAN 后,COFs-M 呈

现出更优异的多孔结构,其比表面积高达 $77.48 \text{ m}^2/\text{g}$ 。COFs 的孔径分布如图 7(b)所示,COFs-M 的微孔数量显著增加,这有助于提高作用位点的暴露;这些微孔主要以小于 2 nm 的孔径为主,大于铀酰离子(0.8 nm)的尺寸,这种结构有助于铀酰离子的传质并提高其与作用位点的结合概率^[24]。



(a) 氮气吸附脱附等温曲线



(b) 孔径分布图

图 7 PAN/COFs、COFs-M 和 COFs-P 的氮气吸附-脱附图和孔径分布图

2.2 吸附时间对吸附性能的影响

图 8 为吸附时间对 COFs-M 和 COFs-P 铀吸附的影响以及吸附动力学拟合曲线。从图 8 中可以看出:COFs-M 在最初的 10 min 内可达到平衡吸附量的 82.4% ,COFs-P 仅为 48.5% ;随后将吸附时间延长至 3 h ,COFs-M 的平衡吸附量是 191.95 mg/g ,COFs-P 的平衡吸附量是 59.96 mg/g 。这表明 COFs-M 纤维丰富的孔隙结构,不仅为铀酰离子提供了快速迁移的传质通道,加快了其与作用位

点的结合速率,使 COFs-M 在较短时间内就能达到较高的吸附率,并且这种多级孔结构也增大了吸附位点的数量,显著提升了对铀酰离子的吸附量。

使用伪一级动力学、伪二级动力学模型和颗粒内扩散模型来分析吸附过程中随时间发生的传质和化学反应^[25]。动力学模型和颗粒内扩散模型可用式(2)~(4)表示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

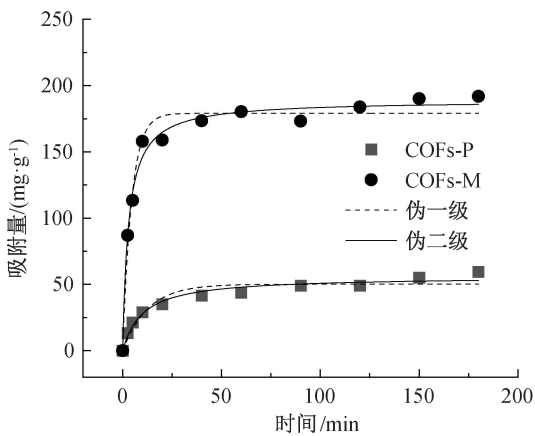
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (3)$$

$$q_t = K_3 t^{1/2} + C \quad (4)$$

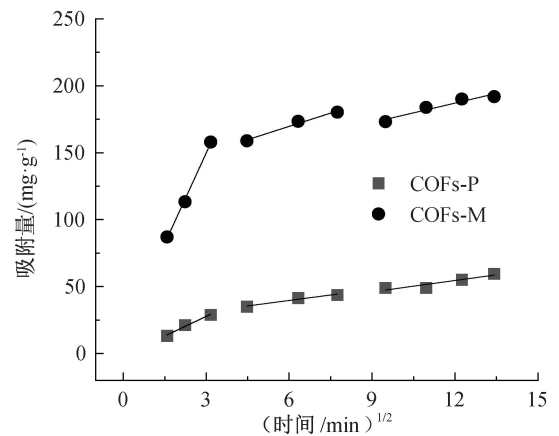
其中: q_e 是平衡时的铀吸附量,mg/g; q_t 是 t 时刻铀的吸附量,mg/g; K_1 为伪一级动力学的速率常数, min^{-1} ; K_2 是伪二级动力学的速率常数, $10^{-2} \cdot \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_3 是颗粒内扩散模型的速率常数,mg/(g·min); C 为边界层厚度常数。

COFs-M的伪二级动力学模型的拟合效果高于伪一级动力学模型($R_2^2 > R_1^2$),COFs-P亦呈现类似规律(见表1)。这表明化学吸附是吸附过程的主要速率控制因素^[26],涉及活性结合位点与铀酰离子之

间的配位相互作用。颗粒内扩散模型用于进一步分析吸附过程的限速步骤,结果如图8(b)所示。铀酰离子在COFs-M上的吸附包括3个不同的阶段:初始阶段是铀酰离子从本体溶液快速扩散COFs-M的外表面;在随后的阶段中,铀酰离子从表面迁移并吸附在材料的内部活性位点上,表1显示 K_{3-1} 大于 K_{3-2} ,表明铀离子在边界层中的扩散速度大于在孔道中的扩散速度^[27];最后动态平衡阶段,达到吸附速率等于解吸速率^[28]。 C 是显示初始扩散阶段靠近吸附剂表面区域的重要参数, $C > 0$ 表示存在清晰的边界层,而COFs-P因团聚产生不规则几何形状表面, C_1 为负值^[29]。



(a) COFs-M和COFs-P的动力学模型拟合曲线



(b) COFs-M和COFs-P的颗粒内扩散模型拟合曲线

图8 吸附时间对COFs-M和COFs-P铀吸附性能的影响图以及吸附动力学模型拟合曲线

表1 COFs-M和COFs-P对铀吸附的动力学模型拟合参数

模型	参数	COFs-P	COFs-M
伪一级动力学模型	$K_1/(\text{min}^{-1})$	0.10	0.22
	R_1^2	0.91	0.97
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	50.15	179.12
伪二级动力学模型	$K_2/(10^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.18	0.18
	R_2^2	0.97	0.99
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	55.96	188.87
颗粒内扩散模型	$K_{3-1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	9.78	45.59
	C_1	-1.59	14.59
	R_{3-1}^2	0.97	0.99
	$K_{3-2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2.72	6.61
	C_2	23.33	130.06
	R_{3-2}^2	0.92	0.97
	$K_{3-3}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2.83	4.84
	C_3	20.58	128.99
	R_{3-3}^2	0.81	0.90

2.3 初始质量浓度对吸附性能的影响

图9为不同初始质量浓度对COFs-M和COFs-P铀吸附能力的影响以及吸附等温线拟合曲

线。为了探究COFs的最大吸附量和吸附机理,使用Langmuir和Freundlich等温吸附模型^[25]来探究COFs对铀酰离子的吸附过程,其方程可用式(5)~(6)表示:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

其中: q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; q_{\max} 为最大吸附量,mg/g; C_e 是吸附平衡时的铀浓度,mg/L。 K_L 为Langmuir等温吸附模型常数,L/mg; n 为吸附相关的经验常数; K_F 为Freundlich等温吸附模型常数, $\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n/\text{g}$ 。

COFs-M和COFs-P的吸附等温模型参数如表2所示,从表中可以看出:相比于Freundlich等温线模型,Langmuir等温线模型($R^2 = 0.99$)表现出优异的拟合效果,表明铀在COFs上的吸附主要遵循单层吸附机制,结合位点在吸附剂表面均匀分布;COFs的吸附能力随着初始铀浓度的升高而持续增加,计算得到COFs-M的理论最大吸附量为

217.97 mg/g, 相比于 COFs-P 的 67.53 mg/g, COFs-M 的吸附量提高了 2.2 倍^[30], 说明对 COFs 多级孔结构设计可以显著地提高材料的提铀能力。

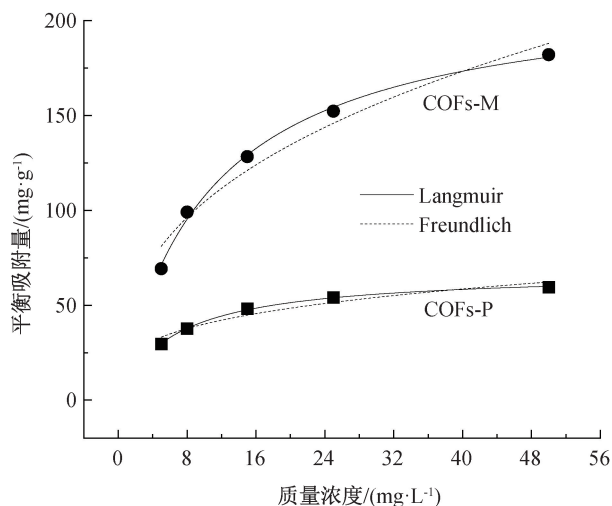
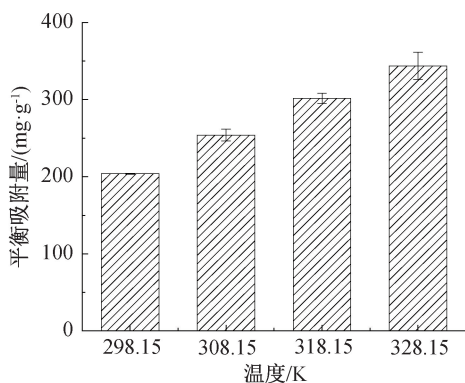


图 9 COFs-P 和 COFs-M 的吸附等温线图以及 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线

表 2 COFs-M 和 COFs-P 吸附铀的吸附等温模型参数

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F/(\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
COFs-M	217.97	0.10	0.99	0.37	45.01	0.95
COFs-P	67.53	0.16	0.99	0.27	21.34	0.91



(a) 不同温度对 COFs-M 铀吸附性能的影响图

2.4 温度对吸附性能的影响

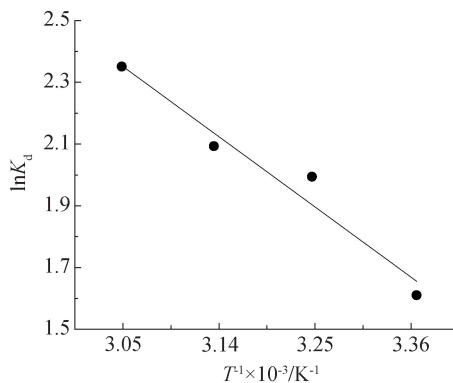
图 10 为温度对 COFs-M 铀吸附性能的影响, COFs-M 在较高温度下显示出更大的铀吸附容量, 表明温度升高有利于 COFs-M 吸附。通过 Gibbs-Helmholtz 方程和 Gibbs 函数公式(式(7)–(8))计算热力学参数:

$$\Delta G = RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

其中: ΔG 表示吉布斯自由能, kJ/mol; ΔS 表示反应过程熵的变化, J/(mol·K); ΔH 表示反应过程焓变, kJ/mol; T 为热力学温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K), K_d 为热力学平衡常数。

表 3 显示了不同温度条件下的吸附焓变 (ΔH)、熵变 (ΔS) 和吉布斯自由能变 (ΔG) 热力学参数结果, ΔH 的正值意味着 COFs-M 对铀的吸附是一个吸热过程, ΔG 值在 4 个温度下均为负值, 表明对铀的吸附过程是自发的, 正的 ΔS 证实了吸附过程中随机性的增强。在实际使用中, 可以通过优化分离温度来进一步提高提铀性能^[31]。



(b) COFs-M 的热力学拟合曲线

图 10 不同温度下 COFs-M 对铀吸附的影响图及其热力学拟合曲线

表 3 COFs-M 的吸附热力学参数

T/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298.15	-12.36	0.02	77.24
308.15	-18.23		
318.15	-21.91		
328.15	-28.48		

2.5 pH 值对吸附性能的影响

图 11 为 pH 值对 COFs 铀吸附性能的影响、

Zeta 电位图以及铀物种在不同 pH 值下的分布图。图 11 显示: COFs-M 表面的 Zeta 电位在 pH 值为

3.53至9.00时为负值,表明COFs-M在pH值>3.53时带负电荷,使用Visual MINTEQ v3.1软件模拟U(VI)物种在不同pH值下的分布曲线显示,在酸性条件下主要以 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 等带正电荷形式存在,在碱性条件下,带负电的 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^{3-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ 占主导地位;当pH值为3.56至6.00时,带负

电的COFs与带正电的U(VI)产生静电吸引作用,同时酸性减弱导致 H^+ 竞争吸附剂活性位点的能力逐渐减弱,使得吸附量逐渐增加^[32];当pH值为6.00时,COFs-M达到了最高吸附容量,为187.81 mg/g,当pH值为6.00~9.00时,带负电的COF与带正电的U(VI)产生静电排斥作用,使得吸附量逐渐降低。

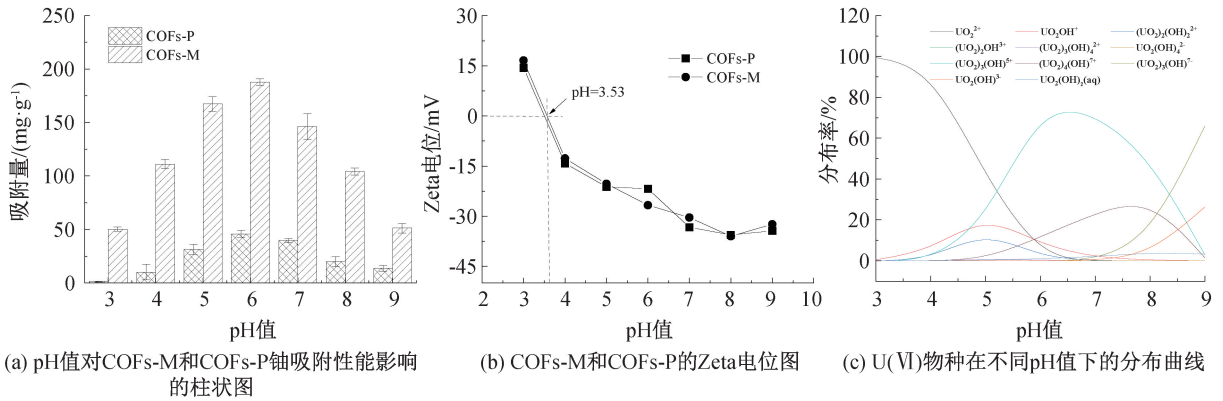


图11 COFs-M和COFs-P在不同pH值下的铀吸附性能图和Zeta电位图以及U(VI)物种在不同pH值下的分布曲线

2.6 循环吸附-解吸次数对吸附性能的影响

吸附剂的循环利用对于实际环境中的应用同样重要^[33]。为了测试COFs-M的循环利用能力,将铀吸附平衡后的吸附剂用0.1 mol/L HNO_3 溶液处理3 h,完全释放铀酰离子后,冷冻干燥,进行下一个吸附-解吸循环的测试。洗脱液中铀的浓度通过紫外-可见分光光度计获得,用于计算每个循环的洗脱效率,通过6次吸附-解吸循环评价COFs的可重复使用性。洗脱效率(E_e)^[6]计算公式可用式(9)表示:

$$E_e/\% = \frac{q_{dc}}{q_{ad}} \times 100 \quad (9)$$

其中: q_{dc} 为1次循环测试中的铀解吸量,mg/g; q_{ad}

为1次循环测试中的铀吸附量,mg/g。

图12为COFs-M和COFs-P的循环次数影响图及其洗脱效率图。图12(a)~(b)可以看出:经过6次吸附-解吸循环后,拥有自支撑多孔结构的COFs-M的铀吸附能力仅下降了8.82%,洗脱效率维持在92.55%,而COFs-P由于吸附时团聚造成吸附位点的掩盖以及回收需过滤造成了额外的质量损失,使得性能出现了明显下降。

图13为COFs-M循环6次前后的SEM图和实物图。图13(a)~(b)显示:循环6次前后COFs-M的SEM图,并无明显的结构破坏,这表明COFs-M具有优异的结构稳定性以及可重复使用性能。

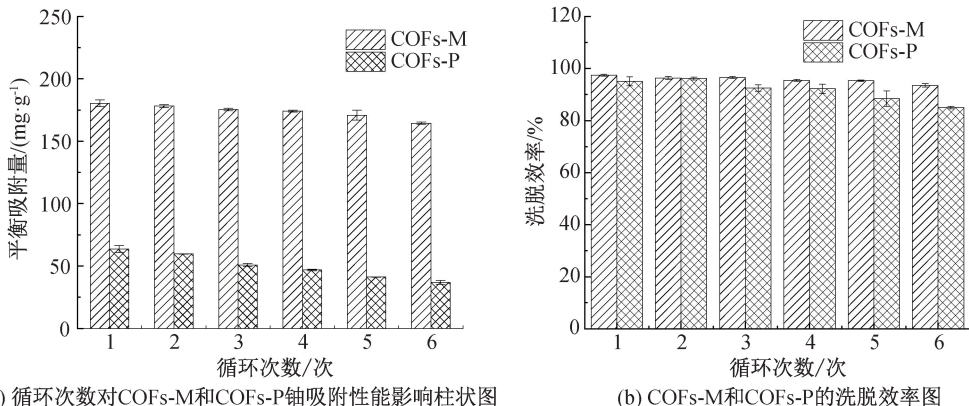


图12 COFs-M和COFs-P的循环次数的影响及其洗脱效率图

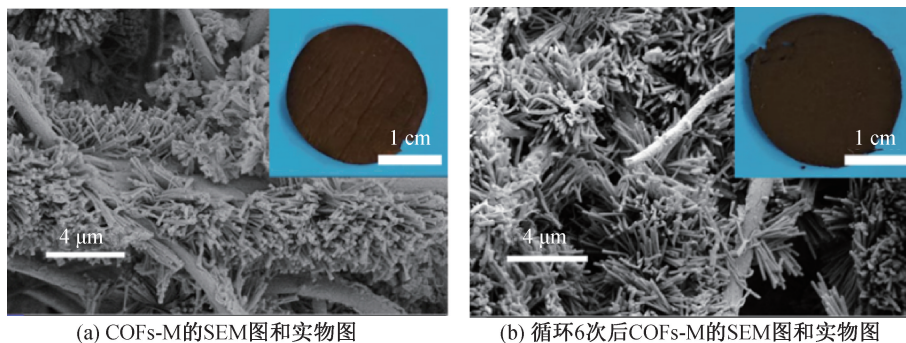


图 13 COFs-M 循环 6 次前后的 SEM 图和实物图

2.7 竞争离子对吸附性能的影响

海水中含有多种竞争离子影响着吸附剂对铀的提取,为了研究 COFs-M 对铀的选择性吸附,将 0.005 g 吸附剂加入 100 mL 含有多种竞争离子 (UO_2^{2+} 、 VO^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Li^+ 和 Ni^{2+}) 的模拟海水溶液中(见表 4),测试离子浓度是海水中相应离子浓度的 10000 倍。取吸附 12 h 前后的溶液用 3% 稀硝酸稀释,将溶液各离子浓度低于 5 mg/L 以便采用 ICP-OES 对痕量离子浓度进行测定。图 14 显示了竞争离子对 COFs-M 和 COFs-P 铀吸附性能的影响,从图中可以看出,即使存在各种离子干扰,COFs-P 的铀吸附量为 23.22 mg/g,COFs-M 的铀吸附量高达 73.93 mg/g,表明 COFs-M 对铀表现出独特的吸附选择性^[34]。

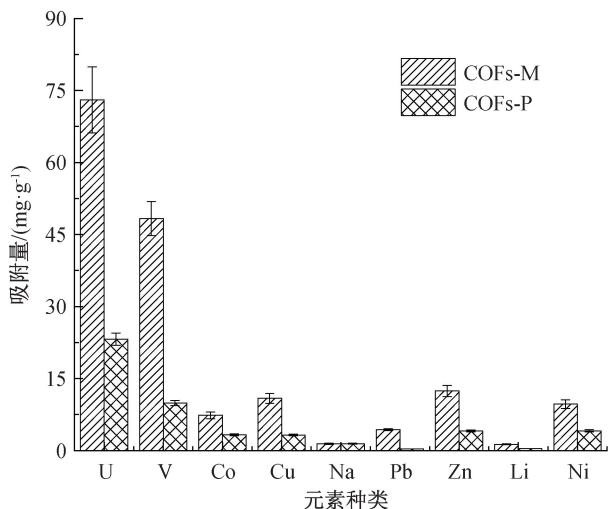


图 14 竞争离子对 COFs-M 和 COFs-P 铀吸附性能的影响图

2.8 动态吸附性能

在低浓度铀和高浓度盐溶液环境中进行 COFs-M 的动态吸附测试(见图 15(a))。将 COFs-M(0.1 g) 用砂芯固定于实验室自制吸附柱中,将 NaCl (256.00 g)、 NaHCO_3 (1.93 g) 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (80.00 mg) 加入超纯水 (10.00 L) 中,制备 pH 值为 6.00 的高盐铀溶液^[31],溶液以泵速 1.0 L/h

循环于装置中,每 24 h 测量 1 次铀含量。经过 15 d 的吸附后测试,COFs-M 的铀提取能力达到 9.95 mg/g(见图 15(b)),这证实 COFs-M 在高盐环境长期稳定性测试中展现出卓越的应用潜力。

表 4 海水中铀及共存金属离子种类和质量浓度

元素	离子种类	天然海水中的质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
U	UO_2^{2+}	3.3
V	VO^{3+}	2.3
Co	Co^{2+}	2.7
Cu	Cu^{2+}	1.4
Na	Na^+	10.8×10^6
Pb	Pb^{2+}	0.03
Zn	Zn^{2+}	4.0
Li	Li^+	180
Ni	Ni^{2+}	1

2.9 机理分析

图 16 为 COFs-M 的吸附机理图,EDS mapping 图像、FTIR 光谱和 XPS 光谱的分析结果证实了 COFs-M 与铀酰离子的结合。在铀吸附后,EDS mapping 图像显示 U 元素吸附在纤维膜上。红外光谱中,在 916 cm^{-1} 处观察到了 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 伸缩振动的特征吸收峰,进一步表明铀酰的存在,在 XPS 图谱中也检测到了 U 4f 峰。通过对 O 1s 高分辨率 XPS 图谱的分析,研究了 COFs-M 的吸附机制,在吸附铀后,C=O 峰的结合能从 530.32 eV 增加至 530.53 eV,增加了 0.21 eV;同时,C-O 峰的结合能从 531.70 eV 上升至 531.75 eV,增加了 0.05 eV。表明羧基官能团在铀的吸附过程中发挥了重要作用^[35]。

图 17 为铀酰离子与 COFs-M 的配位结构图。为了进一步验证吸附机理,采用密度泛函理论(DFT)计算 COFs-M-U 体系的总结合能(E_t)以及 COFs-M 与 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ 作用的单结合能(E_b),计算公式^[36]如下:

$$E_t = E_{\text{COF-U}} - E_{\text{COF}} - E_{\text{UO}_2^{2+}} - 3E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

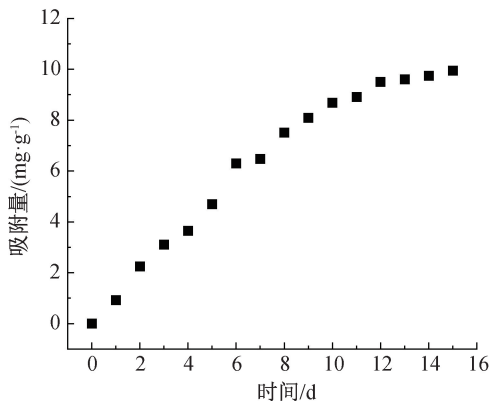
$$E_b = E_{\text{COF-U}} - E_{\text{COF}} - E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}} \quad (11)$$

其中: $E_{\text{COF-U}}$ 表示配位后整个体系的总能量, kJ/mol ; E_{COF} 、 $E_{\text{UO}_2^{2+}}$ 、 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}}$ 分别代表

COFs-M、铀酰离子、单个水分子和三水铀酰离子的能量, kJ/mol 。

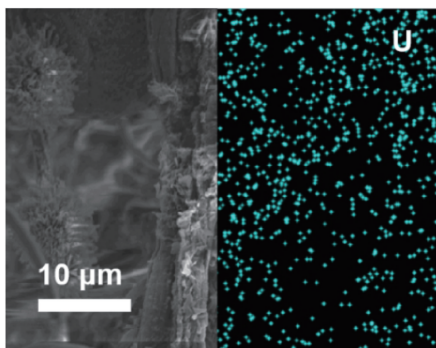


(a) 实验室自制吸附柱装置实物图

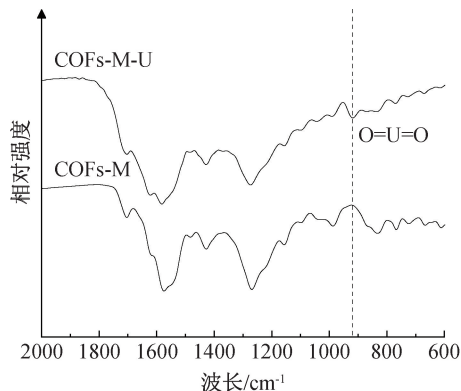


(b) 15 d内COFs-M的动态吸附量图

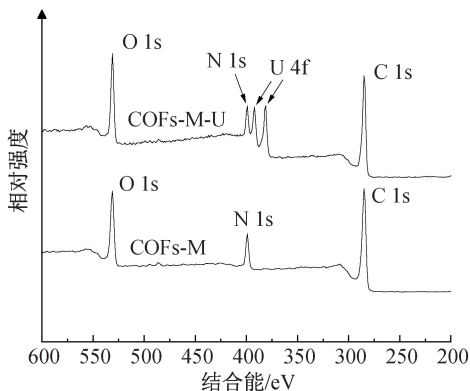
图 15 COFs-M 的动态吸附图



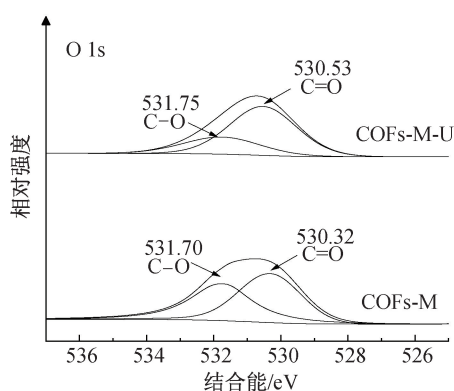
(a) COFs-M-U的EDS mapping图



(b) COFs-M吸附铀前后的FTIR图



(c) COFs-M吸附铀前后的XPS图



(d) COFs-M吸附铀前后的O 1s分峰图

图 16 COFs-M 的铀负载表征图以及铀吸附机理图

所计算的结果为 $E_t = -152.45 \text{ kJ/mol}$, $E_b = -97.45 \text{ kJ/mol}$, 意味着配位后的体系总能量低于各组分单独存在时的能量之和, 表明铀酰离子与 COFs-M 结合后体系能量降低, 形成了更稳定的结构, 即两者之间存在吸引力并发生了有效结合^[37]。

3 结论

本文将单体 DABA 和 PAN 混纺, 然后通过溶

剂热反应原位生成 COFs, 将 PAN 去除制备了拥有丰富孔隙结构及优异稳定性的 COFs-M 自支撑纤维膜, 并对 COFs-M 的提铀性能进行评估, 所得主要结论如下:

a) COFs-M 与 COFs-P 化学结构相似, 均通过 β -酮胺连接形成稳定骨架, 结晶性良好; 自支撑纤维的多孔结构使 COFs-M 的比表面积达 $77.48 \text{ m}^2/\text{g}$, 远高于 COFs-P; 微孔以小于 2 nm 为主, 且大于铀

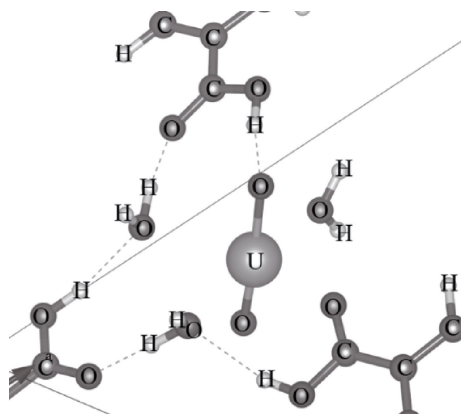


图 17 铀酰离子与 COFs-M 的配位结构图

酰离子尺寸,为铀酰离子提供高效传质通道。吸附动力学性能优异,10 min 内达平衡吸附量的 82.4%,3 h 实现吸附平衡,符合伪二级动力学模型,以化学吸附为主,颗粒内扩散模型显示边界层扩散速度快于孔道内扩散,传质效率显著提升。

b)COFs-M 的多级孔结构与羧基官能团协同作用,充分暴露吸附位点。在 50 mg/L 铀溶液中平衡吸附量达 191.95 mg/g,Langmuir 模型计算最大理论吸附容量 217.97 mg/g,是 COFs-P(67.53 mg/g)的 2.2 倍。pH 值为 6.00 时吸附效果最佳,此时带负电的 COFs-M 与带正电的铀酰离子静电吸引强,且 H^+ 对吸附位点的竞争弱。

c)经 6 次吸附-解吸循环后,COFs-M 铀吸附率仍超 91.18%,洗脱效率维持在 92.55%以上,SEM 图和实物图显示其结构未明显破坏,循环利用性能优异。在含多种竞争离子的模拟海水中对铀选择性高,吸附量 73.93 mg/g。DFT 计算证实铀酰离子与 COFs-M 结合能为 -152.45 kJ/mol,形成稳定配位结构。

参考文献:

- [1] You W B, Peng W T, Tian Z C, et al. Uranium bioremediation with U(VI)-reducing bacteria [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 798: 149107.
- [2] 宋艳,牛玉清,宿延涛,等. 未来海水提铀的前景规划与展望 [J]. *核化学与放射化学*, 2022, 44(3):229-232.
- [3] 宋艳,王凤菊,陈刚,等. PAO/In-N-C 电极材料对海水中铀的提取性能研究 [J]. *湿法冶金*, 2025, 44(2):215-221.
- [4] Wang C, Helal A S, Wang Z Q, et al. Uranium in situ electrolytic deposition with a reusable functional graphene-foam electrode [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): e2102633.
- [5] Yang H, Liu X L, Hao M J, et al. Functionalized iron-nitrogen-carbon electrocatalyst provides a reversible electron transfer platform for efficient uranium extraction from seawater [J].

- Advanced Materials*, 2021, 33(51): e2106621.
- [6] Xu L Z, Chen Y B, Zhang Y Y, et al. Highly adherent $Ti_3C_2T_x$ nanosheet-loaded amidoxime polyacrylonitrile composite membrane for uranium extraction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125613.
- [7] 张越,刘佳鑫,马敬,等. 金属有机骨架膜应用于海水提铀研究进展 [J]. *化工学报*, 2025, 76(5): 2087-2100.
- [8] Pachfule P, Kandmabeth S, Mallick A, et al. Hollow tubular porous covalent organic framework (COF) nanostructures [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(58): 11717-11720.
- [9] Fan C Y, Wu H, Guan J Y, et al. Scalable fabrication of crystalline COF membranes from amorphous polymeric membranes [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(33): 18051-18058.
- [10] Ramezanzade V, Dinari M, Mehvari F. Investigation study of methyl violet photodegradation over alginate-carboxymethyl cellulose/titanium(IV) oxide/covalent organic frameworks bio-nanocomposite beads under ultraviolet irradiation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134287.
- [11] Lu Y, Liang Y, Zhao Y X, et al. Fluorescent test paper via the in situ growth of COFs for rapid and convenient detection of Pd(II) ions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 1644-1650.
- [12] Wang M D, Wang Y T, Zhao J Y, et al. Electrochemical interfacial polymerization toward ultrathin COF membranes for brine desalination [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2023, 62(13): e202219084.
- [13] Li M, Qing B, Luo H Y, et al. Recyclable covalent organic frameworks/cellulose aerogels for efficient uranium adsorption [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 282: 137156.
- [14] Wang Y G, Wu Q, Wang X, et al. In situ electrochemical interfacial polymerization for covalent organic frameworks with tunable electrochromism [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 136(46): e202413071.
- [15] Ding C H, Breunig M, Timm J, et al. Flexible, mechanically stable, porous self-standing microfiber network membranes of covalent organic frameworks: Preparation method and characterization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(49): 2106507.
- [16] Xiong K H, Wang Y X, Zhang F L, et al. Linker length-dependent photocatalytic activity of β -ketoenamine covalent organic frameworks [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122135.
- [17] Li R, Zhang K, Yang X, et al. Construction of a carboxyl-functionalized clover-like covalent organic framework for selective adsorption of organic dyes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126765.
- [18] Xiao C M, Yao Y Y, Guo X, et al. Ultralight and robust covalent organic framework fiber aerogels [J]. *Small*, 2024, 20(32): e2311881.

- [19] Leng R, Sun Y C, Wang C Z, et al. Design and fabrication of hypercrosslinked covalent organic adsorbents for selective uranium extraction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(26): 9615-9626.
- [20] Pang X, Shi B B, Liu Y W, et al. Confining phosphoric acid in quaternized COF channels for ultra-stable and fast anhydrous proton transport[J]. *Angewandte Chemie*, 2025, 137(13): e202423458.
- [21] Da H J, Yang C X, Yan X P. Cationic covalent organic nanosheets for rapid and selective capture of perchlorate: An analogue of radioactive pertechnetate from aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5212-5220.
- [22] Wang X Q, Liu H R, Chen S X, et al. In situ construction of covalent organic framework membranes on polyacrylonitrile nanofibers for carbon dioxide capture[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(9): 10911-10920.
- [23] Li X, Qi Y, Yue G Z, 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.
- [24] Zhang J, Zhou L H, Jia Z M, 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.
- [25] 龚文丽, 丁雁鸿, 张晨一, 等. 超分子结构纤维素基吸附剂对水体中钴离子的去除[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 46(5): 604-611.
- [26] Cui W R, Chen Y R, Xu W, et al. A three-dimensional luminescent covalent organic framework for rapid, selective, and reversible uranium detection and extraction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122726.
- [27] Huo L, Gao F X, Li M K, et al. Polyamide reinforced alginate-based hydrogel for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 371: 133330.
- [28] Ahmad Z, Jan F, Li Y, et al. Function-oriented network of bifunctional poly (amidoxime-ethyleneimine) decorated on graphene oxide for synergistically enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 371: 133342.
- [29] Zhang L, Sun M Y, Li X Y, et al. Uranium extraction from radioactive wastewater by NH₂-MIL-125 immobilized in a double-network aerogel microsphere [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(14): 5345-5354.
- [30] Sun W Y, Feng L J, Zhang J C, et al. Amidoxime group-anchored single cobalt atoms for anti-biofouling during uranium extraction from seawater[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(10): 2105008.
- [31] Wu M B, Liu S C, Fei J Y, et al. Natural cellulose-based microspheres decorated with amidoxime groups for decontamination of radioactive wastewater[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153659.
- [32] Bi R X, Liu X, Peng Z H, et al. Covalent bonding confining polyoxometalates in covalent organic frameworks for efficiently capturing uranium [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125333.
- [33] Zhang C, Wang Z Y, Ma R C, et al. Overcoming chemical dissociation processes: Electrochemical modulation of high-affinity binding sites for rapid uranium extraction from Seawater[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(2): 2412712.
- [34] Wang S Y, Wei G, Xie Y H, et al. Constructing nanotraps in covalent organic framework for uranium sequestration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122256.
- [35] Li N, Yang L, Wang D, et al. High-capacity amidoxime-functionalized β -cyclodextrin/graphene aerogel for selective uranium capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 9181-9188.
- [36] 牟永晓, 曹建平, 陈媛媛, 等. 水溶液中四种脱氧核苷酸与水合铀酰离子相互作用的理论计算[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(9): 1609-1618.
- [37] Liu P, Liu Y R, Ruan H, et al. Amine-functionalized polyether ether ketone prepared by simple solvothermal method for high-efficiency removal of uranium[J]. *Desalination*, 2025, 613: 119062.

团队介绍

浙江理工大学材料科学与工程学院生物高分子实验室专注于天然高分子基功能材料的研发,主要研究方向包括木质纤维素的高效分离与转化、生态阻燃纺织材料、多孔材料的表界面设计、海洋资源开发等。团队现有教授2名,副教授2名,硕博研究生30余名。姚菊明,教授,博士生导师。1999年10月赴东京农工大学攻读博士学位,2003年4月任东京农工大学VBL实验室博士后,2004年4月任浙江理工大学副教授,2006年11月破格晋升为教授,2007年1月被聘为博士生导师。入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”、浙江省“万人计划”科技创新领军人才。已发表SCI收录论文100余篇,授权发明专利40余项;获浙江省科学技术一等奖1项、二等奖3项;获中国纺织工业联合会教学成果奖3项。团队近期在海洋资源开发领域取得了突破性进展,开发了纤维素纳米纤维复合膜材料,并成功应用于高效、低能耗的重水同位素分离。

(责任编辑:张会巍)