

共价有机框架纳米反应器中高铼酸盐的 辐射催化还原研究

王月¹ 汪伟毅⁴ 彭浩宇¹ 吴翼茜¹ 杨成畅³ 王以诚¹ 彭静¹ 李久强¹
柴之芳² 袁立永² 翟茂林¹ 石伟群³

¹(北京大学化学与分子工程学院 放射化学与辐射化学重点学科实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室
北京分子科学国家研究中心 北京 100871)

²(中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室 北京 100049)

³(上海交通大学机械与动力工程学院核燃料循环与核材料研究所 上海 200240)

⁴(中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家研究中心 精准智能化学重点实验室 合肥 230026)

摘要 高价金属含氧酸盐还原为低价态,是其资源化利用的重要途径。然而,诸如高铼酸盐(ReO_4^-)等含氧酸盐固有的低氧化还原电位,对传统还原方法构成了严峻挑战。本研究通过在烯烃连接的共价有机框架纳米反应器中负载过渡金属中心($M\text{-COF}$),在 γ 射线的驱动下实现了 ReO_4^- 的高效辐射催化还原。得益于空间限域效应与电子结构的调控,该催化剂可通过独特的三电子($3e^-$)路径,以接近定量的选择性生成 ReO_2 ,还原能量效率高达42.1 mmol/MJ。机理研究表明,水辐解产生的水化电子(e_{aq}^-)参与了电子传递过程,并促成了关键中间体 $[\text{M-O}(\text{O})\text{-Re}]$ 的形成。本工作拓展了COF材料在辐射化学领域的应用,为氧化还原惰性污染物的处理提供了新策略。

关键词 共价有机框架,辐射催化,限域活性位点, $3e^-$ 还原,高铼酸盐

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0099

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0099

引用该文:

王月,汪伟毅,彭浩宇,等.共价有机框架纳米反应器中高铼酸盐的辐射催化还原研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2026,44(2):021510. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0099.

WANG Yue, WANG Weiyi, PENG Haoyu, *et al.* Study on the radiation catalytic reduction of per-rhenate in covalent organic framework nanoreactors[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021510. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0099.



基金资助: 国家自然科学基金(12375336、22276193和12205009)、国家自然科学基金青年科学基金(A类)(21925603)、中国博士后科学基金(2022M710197和2023T160018)和中央高校基本科研业务费(WK9990000152)资助
收稿日期: 初稿 2025-10-15; 修回 2025-11-25

Supported by National Natural Science Foundation of China (12375336, 22276193, and 12205009), the National Natural Science Foundation of China Young Scientists Fund (Category A) (21925603), the China Postdoctoral Science Foundation (2022M710197 and 2023T160018), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities (WK9990000152)

Received 15 October 2025; accepted 25 November 2025

注: 本文研究内容首发于 *Journal of the American Chemical Society*

Study on the radiation catalytic reduction of perrhenate in covalent organic framework nanoreactors

WANG Yue¹ WANG Weiyi⁴ PENG Haoyu¹ WU Yiqian¹ YANG Chengchang³ WANG Yicheng¹
PENG Jing¹ LI Jiuqiang¹ CHAI Zhifang² YUAN Liyong² ZHAI Maolin¹ SHI Weiqun³

¹(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, The Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of the Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

²(Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

³(Institute of Nuclear Fuel Cycle and Materials, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

⁴(Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale & State Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT The reduction of high-valent metal oxysalts to lower valent states represents a critical pathway for their resource utilization. However, the inherently low redox potentials of oxysalts such as perrhenate (ReO_4^-) pose significant challenges to conventional reduction methods. This study demonstrates efficient γ -ray-driven radiation catalytic reduction of ReO_4^- within olefin-linked covalent organic framework nanoreactors incorporating transition metal centers (M -COF). Owing to spatial confinement effects and tailored electronic structures, the catalyst facilitates a unique three-electron ($3e^-$) transfer pathway, achieving near-quantitative selectivity for ReO_2 production with a remarkable energy efficiency of 42.1 mmol/MJ. Mechanism investigations reveal that hydrated electrons (e_{aq}^-), generated via water radiolysis, participate in the electron transfer process and promote the formation of key $[\text{M}-\text{O}(\text{O})-\text{Re}]$ intermediates. This work expands the application of COF materials in radiation chemistry and offers a novel strategy for treating redox-inert pollutants.

KEYWORDS Covalent organic framework, Radiation catalysis, Confined active sites, $3e^-$ Reduction, Perrhenate

CLC TL13

过渡金属因其优异的机械强度、热稳定性以及可变的氧化态等特性，在航空航天、石油化工等领域展现出广阔的应用前景^[1-2]。这些金属常形成高价含氧酸盐^[3]，然而，部分含氧酸盐因氧化还原惰性较强，导致其资源化回收面临较大挑战。以高铼酸盐为例，其氧化还原电位较同族高锰酸盐低约 1.2 V ($E^\circ(\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2)=0.51$ V, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)=1.70$ V)，使得传统还原方法在回收高铼酸盐时效率有限^[4]。热还原法需在氢气气氛中进行高温处理，不仅能耗高，过程可控性也较差^[5]；电还原法则受制于缓慢的吸附-扩散动力学，导致过电位升高，同时析氢副反应进一步降低了法拉第效率^[6]。因此，开发能够有效激活此类含氧酸根氧化还原反应的新策略具有重要研究意义。

水化电子(e_{aq}^-)是水分子辐解的关键产物之一^[7-10]，可在皮秒级时间内生成，并表现出极强的还原能力($E^\circ(\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-)=-2.87$ V)^[11-12]，为惰性含氧

酸根的高效还原提供了新途径。为实现高铼酸盐(ReO_4^-)的高效辐射催化还原，并深入理解其构效关系，本工作采用过渡金属(Ni/Cu)负载的烯烃连接共价有机框架材料(M -COF, $M=\text{Ni}, \text{Cu}$)，通过非均相催化路径将 ReO_4^- 高效还原为 ReO_2 。该材料对底物具有适中的吸附强度，还具有优异的抗辐照性能，是理想的辐射催化平台。材料合成及辐射催化过程如图1所示。以1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)茚(TFP)和5,5'-双(氰基甲基)-2,2'-联吡啶(BCP)为单体，在真空溶剂热条件下通过Knoevenagel缩合反应合成了烯烃连接的TB-sp²-COF。该材料具有规整的纳米孔道和延展的共轭结构，其空间限域效应与电子结构调控为催化反应提供了有利条件。随后，在材料的联吡啶位点上分别配位Ni、Cu等过渡金属，构建了具有单原子分散配位结构的活性中心，从而得到适用于辐射催化反应的Ni-COF和Cu-COF。

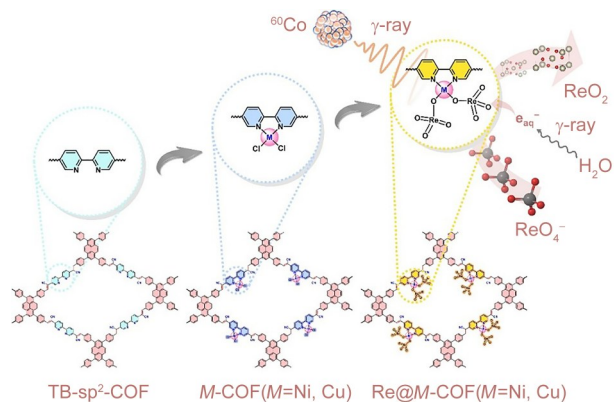


图1 M-COF用于辐射催化还原 ReO_4^- ^[13]
Fig.1 M-COF for the radiation catalytic reduction of ReO_4^- ^[13]

扫描电子显微镜(SEM)图像显示(图2(a)~

(b)), 在负载过渡金属的过程中, 材料原有的微米级柳叶片状形貌表面出现粗糙的颗粒状突起。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像进一步表明(图2(c)~(f)), 过渡金属的引入导致COF材料(110)晶面的晶格间距从2.6 nm收缩至2.4 nm, 这与粉末X射线衍射(PXRD)图谱中主衍射峰从 3.18° 偏移至 3.32° 的结果相对应(图2(g))。在Ni-COF和Cu-COF的X射线光电子能谱(XPS)中, 分别检测到Ni 2p与Ni LMM俄歇峰, 以及Cu 2p与Cu LMM俄歇峰, 证实了Ni与Cu的成功负载。Ni-COF和Cu-COF的Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积分别为 $285 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $203 \text{ m}^2/\text{g}$, 表明在引入过渡金属后材料仍保持多孔结构特性(图2(h))。

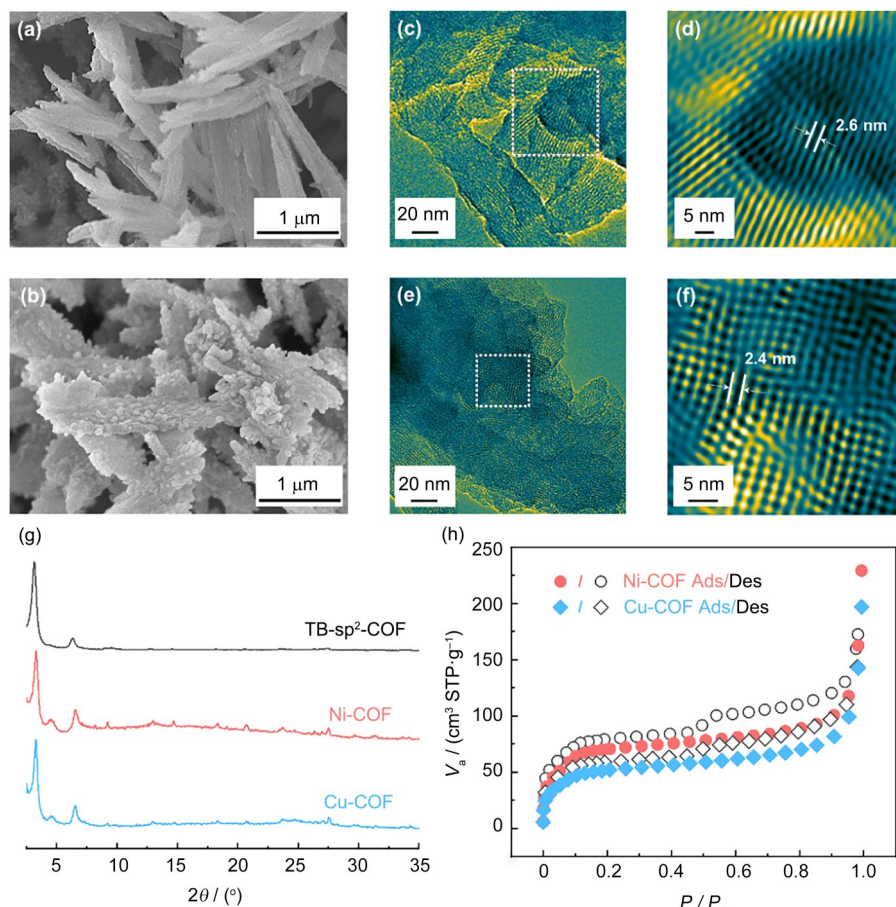


图2 (a)TB-sp²-COF和(b)Cu-COF的SEM图像;(c)TB-sp²-COF的HRTEM图像和(d)其中所选区域的傅里叶滤波图;
(e)Cu-COF的HRTEM图像和(f)其中所选区域的傅里叶滤波图;(g)TB-sp²-COF、Ni-COF和Cu-COF的PXRD图谱;
(h)77 K下Ni-COF和Cu-COF的 N_2 吸附脱附等温线^[13]

Fig.2 SEM images of (a) TB-sp²-COF and (b) Cu-COF; (c) HRTEM image and (d) Fourier-filtered image of the selected area of TB-sp²-COF; (e) HRTEM image and (f) Fourier-filtered image of the selected area of Cu-COF; (g) PXRD patterns of TB-sp²-COF, Ni-COF and Cu-COF; (h) 77 K N_2 adsorption-desorption isotherms of Ni-COF and Cu-COF^[13]

基于稳定的纳米框架与明确的配位位点, 本研究系统评估了M-COF在 γ 射线辐照下对 ReO_4^- 的催化还原性能。在初始Re浓度为 5.37 mmol/L

($1000 \mu\text{g/mL}$)、固液比为 1 g/L 的条件下, Ni-COF和Cu-COF对 ReO_4^- 表现出适中的吸附能力, 溶液中Re浓度变化($\Delta c(\text{Re})$)分别为 0.70 mmol/L 和

0.78 mmol/L。随后, 在剂量率为 110 Gy/min、总吸收剂量为 100 kGy 的 γ 射线辐照处理后, $\Delta c(\text{Re})$ 分别上升至 2.99 mmol/L 和 2.77 mmol, 去除率提升至原来的约 4 倍(图 3(a))。辐照后溶液中出现明显的黑色悬浮物, 表明 γ 辐射驱动了 ReO_4^- 的催化还原反应。进一步对 Ni-COF 的辐射催化性能进行研究。随着吸收剂量增加, $\Delta c(\text{Re})$ 逐渐上升并最终趋于稳定, 在低剂量区间内拟合得到 γ 辐射下 $G(\text{Re})$ 值为 41.0 mmol/MJ(图 3(b))。随着初始 Re 浓度升高, $\Delta c(\text{Re})$ 呈现先增后降的“火山型”分布(图 3(c)), 峰值为 4.91 mmol/L, 在排除吸附引起的浓度变化后, 计算得到还原反应的最大能量效率为 42.1 mmol/MJ, 与拟合 $G(\text{Re})$ 高度吻合。从弱酸性至碱性的宽 pH 范围内, Ni-COF 均表现出有效的辐射催化还原性能, 而在强酸性条件下仅以吸附作用为主, 该趋势与 $G(e_{\text{aq}}^-)$ 随 pH 的变化规律一致(图 3(d))。通过鼓入 N_2O 以清除 e_{aq}^- 后, $\Delta c(\text{Re})$ 显著下降, 证实水辐解产生的 e_{aq}^- 在辐射催化还原过程中起关键作用(图 3(e))。回收使用后的 Ni-COF 催化剂重复用于后续 5 个循环实验, 在仅考虑还原去除贡献时, 其催化性能仍保持相对稳定。

本工作随后结合理论计算与实验表征, 深入

解析了 M-COF 催化剂的辐射催化还原机理。研究表明, 该材料可通过独特的三电子($3e^-$)路径, 以接近定量的选择性将 ReO_4^- 还原为 ReO_2 。以 Ni 活性中心为例, 其辐射催化还原过程如图 3(f) 所示。首先, Ni-COF 中的 Ni-Cl 键发生断裂, 形成有利于 ReO_4^- 吸附的 Ni-O 键, 此时 Re 的氧化态仍为 +7; 随后, 在 e_{aq}^- 的作用下, Re(VII) 被还原为 Re(VI), 释放一个 ReO_4^- 并形成 $\mu\text{-O}$ 双桥型 [M-O(O)-Re] 中间体; 接着, 其中一根 Re-O 键发生氢解, 释放一个 OH^- , Re(VI) 被进一步还原为 Re(V); 随后另一根 Re-O 键也发生氢解, 再次释放 OH^- , Re(V) 被还原为 Re(IV), 最终以 ReO_2 形式从活性中心脱附。新的 ReO_4^- 可通过离子交换重新吸附于活性位点, 从而启动新一轮催化循环。

与热催化、电催化及光催化等方法不同, 辐射催化利用水辐解产生的 e_{aq}^- 作为主要还原物种, 具备独特反应路径。该方法无需高温高压条件、电极或导电基底, 同时避免了光穿透深度和材料带隙限制等问题。本工作展示了辐射催化在处理高价态金属含氧酸盐还原反应中的应用潜力, 为在辐射场中驱动氧化还原惰性物种的转化提供了新路径。

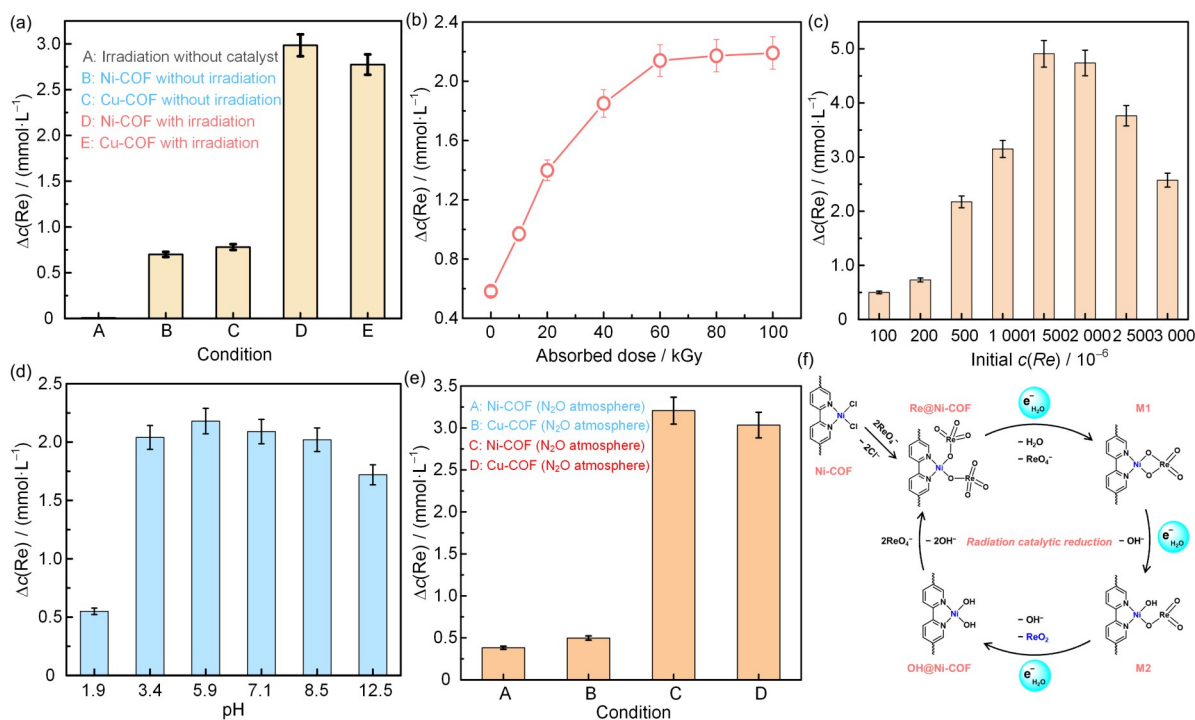


图3 Re 浓度变化($\Delta c(\text{Re})$)受多种因素的影响:(a)M-COF 的加入和辐照处理;(b)吸收剂量;(c)初始 Re 浓度;(d)溶液 pH;(e)气氛;(f)Ni-COF 对 ReO_4^- 进行辐射催化还原的路径示意图^[13]

Fig.3 Variations in Re concentration ($\Delta c(\text{Re})$) influenced by multiple factors, including: (a) incorporation of M-COF and exposure to irradiation; (b) absorbed dose; (c) initial Re concentration; (d) solution pH; (e) atmosphere; (f) schematic representation of the catalytic pathway for the radiation catalytic reduction of ReO_4^- using Ni-COF^[13]

作者贡献声明 王月撰写了本文主要内容；翟茂林是本文的构思者及负责人，并对文章进行了统筹修改和指导；汪伟毅、彭浩宇、吴翼茜、杨成畅、王以诚、彭静、李久强、柴之芳、袁立永、石伟群对本文提出了修改意见。全体作者都阅读并同意最终的文本。

参考文献

- Gandeevan P, Müller T, Zell D, *et al.* 3d transition metals for C-H activation[J]. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(4): 2192-2452. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00507.
- Franco F, Rettenmaier C, Jeon H S, *et al.* Transition metal-based catalysts for the electrochemical CO₂ reduction: from atoms and molecules to nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(19): 6884-6946. DOI: 10.1039/d0cs00835d.
- Riedel S, Kaupp M. The highest oxidation states of the transition metal elements[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**(5/6): 606-624. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.07.014.
- Deng H, Li Z J, Wang X C, *et al.* Efficient photocatalytic reduction of aqueous perrhenate and pertechnetate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(18): 10917-10925. DOI: 10.1021/acs.est.9b03199.
- Tang J J, Sun Y, Zhang C W, *et al.* Reaction mechanism and process control of hydrogen reduction of ammonium perrhenate[J]. *Metals*, 2020, **10**(5): 640. DOI: 10.3390/met10050640.
- Vargas-Uscategui A, Mosquera E, Cifuentes L. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **109**: 283-290. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.091.
- Hart E J, Boag J W. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, **84**(21): 4090-4095. DOI: 10.1021/ja00880a025.
- Siefermann K R, Abel B. The hydrated electron: a seemingly familiar chemical and biological transient[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2011, **50**(23): 5264-5272. DOI: 10.1002/anie.201006521.
- Le Caër S. Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation[J]. *Water*, 2011, **3**(1): 235-253. DOI: 10.3390/w3010235.
- Hu C J, Cheng L W, Zhou L H, *et al.* Radiolytic water

splitting sensitized by nanoscale metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(9): 5578-5588. DOI: 10.1021/jacs.3c00547.

- Zhu D, Zhang L H, Ruther R E, *et al.* Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction[J]. *Nature Materials*, 2013, **12**(9): 836-841. DOI: 10.1038/nmat3696.
- Zhang L H, Zhu D, Nathanson G M, *et al.* Selective photoelectrochemical reduction of aqueous CO₂ to CO by solvated electrons[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2014, **53**(37): 9746-9750. DOI: 10.1002/anie.201404328.
- Wang Y, Wang W Y, Peng H Y, *et al.* Radiation-powered catalytic alchemy: 3e⁻ reduction of perrhenate *via* confined active sites in covalent organic framework nanoreactors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(35): 32015-32027. DOI: 10.1021/jacs.5c09962.



第一作者：王月，男，1994年出生，2021年于北京大学获博士学位，目前为北京大学博士后，主要研究方向为辐射化学与材料，E-mail: ywang12chem@pku.edu.cn

First author: WANG Yue (male) was born in 1994, and obtained his doctoral degree from Peking University in 2021. Now he is a postdoctoral fellow at Peking University, focusing on radiation chemistry and materials, E-mail: ywang12chem@pku.edu.cn



通信作者：翟茂林，男，1967年出生，1999年于北京大学获博士学位，教授，博士生导师，主要从事辐射化学与材料研究，E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

Corresponding author: ZHAI Maolin (male) was born in 1967, and obtained his doctoral degree from Peking University in 1999. Now he is a professor and doctoral supervisor at Peking University, engaging in radiation chemistry and materials, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn