

文章编号: 1008-9357(2025)06-0481-23

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250616001

高效聚合物基海水提铀材料: 结构设计及功能化策略

易 铨, 乔小瑜, 岑宗恒, 纪轶炜, 刘绍鸿
(中山大学化学学院, 广州 510006)

摘要: 充分开发海洋铀资源对于核能可持续发展具有重大战略意义。然而, 受海水环境中铀浓度低、离子环境复杂及微生物污染等因素影响, 实现高效的海水提铀极具挑战性。发展至今, 已有多种具备优异性能的海水提铀材料被先后开发。其中, 聚合物材料因其便于生产投放、结构可调且亲和力高等特点被认为是最有望实现工业化海水提铀的材料之一。本文主要从聚合物海水提铀材料的结构设计及功能化策略出发, 综述了当前聚合物海水提铀材料的研究进展。重点阐述了具有高吸附容量、高选择性和优异抗生物污染性能的聚合物提铀材料的制备方法, 并深入探讨了聚合物海水提铀材料所面临的关键技术挑战 and 未来发展方向。

关键词: 聚合物吸附剂; 海水提铀; 结构设计; 化学吸附; 离子催化剂

中图分类号: O63

文献标志码: A

Polymer-Based Materials for Highly-Efficient Uranium Extraction: Structural Design and Functionalization Strategies

YI Tan, QIAO Xiaoyu, CEN Zongheng, JI Yiwei, LIU Shaohong
(School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The full utilization of marine uranium resources holds significant strategic importance for sustainable nuclear energy development. However, achieving efficient uranium extraction from seawater remains highly challenging because of the ultra-low uranium concentration, complex ionic environment, and microbial fouling in marine ecosystems. To date, numerous advanced materials with exceptional extraction performance have been developed. Among these, polymer materials have emerged as one of the most promising candidates for industrial-scale seawater uranium extraction, owing to their scalable production, tunable architecture, and superior binding affinities. From the point of structural design and functionalization strategies, this review presents an overview of the latest advancements in the polymer-based uranium extraction materials and the methodologies towards the function-oriented development of uranium adsorbents with high adsorption capacity, selectivity, and biofouling resistance, along with various emerging polymer-enabled seawater uranium extraction technologies. Furthermore, the critical technical challenges and future research directions in the development of polymer-based uranium extraction materials are thoroughly elucidated.

收稿日期: 2025-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(52172061); 广东省自然科学基金杰出青年项目(2024B1515020023)

作者简介: 易 铨(1998—), 男, 博士生, 主要研究方向为功能高分子及其衍生炭材料。E-mail: yitan@mail2.sysu.edu.cn

通信联系人: 刘绍鸿, E-mail: liushh27@mail.sysu.edu.cn

引用格式: 易 铨, 乔小瑜, 岑宗恒, 纪轶炜, 刘绍鸿. 高效聚合物基海水提铀材料: 结构设计及功能化策略 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 481-503.

Citation: YI Tan, QIAO Xiaoyu, CEN Zongheng, JI Yiwei, LIU Shaohong. Polymer-Based Materials for Highly-Efficient Uranium Extraction: Structural Design and Functionalization Strategies [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 481-503.

Key words: polymer adsorbent; uranium extraction from seawater; structural design; chemical adsorption; ionic catalyst

能源问题已成为 21 世纪最具挑战性的议题之一。如今,随着化石燃料资源的日渐减少及其带来的环境污染问题加剧,人们对于深度脱碳的清洁能源系统的需求日益增长,开发清洁能源也成为人类社会可持续发展的必然选择^[1]。因此,风能、太阳能、潮汐能、地热能等可再生能源被不断开发,然而这类能源在可靠性、经济性等方面仍存在较大不足^[1]。相比之下,核电作为一种能稳定输出且技术安全成熟的清洁能源,正在人类社会能源体系中发挥着越来越重要的作用^[2]。基于国际原子能机构预测,未来十年,全球核电装机容量将净增长 45%^[3]。

铀(U)作为核能生产的主要原料,对全球核工业的可持续发展至关重要。近年来,随着核电规模的激增,对铀矿的需求也不断扩大。然而,陆地上可经济开采的铀资源极为有限且分布不均^[4],这极大地制约了核能的可持续发展。此外,陆地铀矿开采还伴随着大量有害三废的产生^[5]。据统计,获得 1 t 天然铀需要处理超过 1000 t 铀矿石并产生约 3000 t 废水^[5]。海洋中蕴含约 4.5×10^9 t 铀,是陆地铀储量的 1000 倍。据估算,海洋中铀储量足以供给数千台规模在百万千瓦的核电机组持续使用数万年。此外,相较于陆地铀矿开采,从海洋中获取铀资源的过程更为绿色环保,这使海水提铀具有重要的现实意义。早在 2016 年,《Nature》便将海水提铀评为“七种改变世界的化学分离技术”之一^[6]。目前,我国在实现“双碳”的大背景下,发展核能对于国内能源结构调整、产业优化、经济绿色发展意义重大,因此,中国工程院在《能源中长期(2030、2035)发展战略研究》中提出了不断扩大核电运行的中长期目标。然而,我国作为贫铀国家,可陆地开采的铀矿资源极为有限。为实现我国核能的绿色可持续发展,海水提铀材料的开发与应用具有重要的战略意义^[7]。2022 年,中国科协也将海水提铀列为 10 个对科学发展具有导向作用的前沿科学问题之一。

发展至今,多种海水提铀材料如聚合物分子刷^[8-14]、金属/炭杂化材料^[4, 15-17]、金属有机骨架(MOFs)^[18-21]、共价有机骨架(COFs)^[22-25]、多孔芳香骨架(PAFs)^[26, 27]、氢键有机骨架(HOFs)^[28, 29]、生物材料^[30-33]、碳硼烷^[34]和纳米离子流道^[26, 35]等被先后开发,并衍生出吸附法、溶剂萃取法、共沉淀法、生物处理法、电化学法、光化学法、离子交换法和膜分离法等多种海水提铀技术。受海水中极低的铀质量浓度(约 $3.3 \mu\text{g/L}$)、复杂的离子环境(总离子质量浓度大于 $2 \times 10^4 \text{ mg/L}$)以及大量存在的微生物的影响,目前尚无材料被实际应用于工业化海水提铀。聚合物海水提铀材料具备易于生产投放、配体结构可调与亲和力高等特性,被认为是最有望实现工业化海水提铀的材料之一。本文总结了聚合物材料在海水提铀领域的研究进展,并重点对目前聚合物海水提铀材料的结构与功能化设计策略进行讨论。最后,对当前聚合物材料应用于海水提铀时所面临的机遇与挑战进行总结和展望。

1 化学吸附型聚合物材料

自发进行的化学吸附过程具有最低的能耗,因此被认为是最具工业化海水提铀潜力的技术之一。自海水提铀概念被提出以来,各类针对提升吸附剂铀的吸附容量、选择性和抗污染性能的策略被先后报道。鉴于此,本节将从吸附剂的配体调控、离子选择性、微纳结构设计与抗海洋生物污染性能这 4 个方面出发,系统综述近年来聚合物基铀吸附剂在设计合成方面的最新进展。

1.1 高亲和力配体设计

对依靠化学吸附的海水提铀材料而言,其吸附能力与可及配体密度、配体与铀的亲和力密切相关。鉴于此,大量促进配体与铀相互作用的策略被先后报道。经过一系列筛选,偕胺肟(AO)被认为是最为理想的海水提铀配体^[36, 37]。铀作为强电子受体,与配体的结合能力同配体电子分布密切相关。因此,通过在 AO 配体周围引入修饰基团,可以有效调节配体的电子云分布,降低铀酰离子的电荷密度,进而显著增强 AO 配体与铀之间的亲和力。Ma 团队^[38]通过精确调控氨基与 AO 基团在材料中的相对位置,开发出一系列具有强铀酰离子亲和力的多孔聚合物材料(图 1(a)),并系统评估了氨基与 AO 基团的空间分布对 AO 基团吸附能力的影响。结果表明,辅助氨基的引入能有效降低铀酰-AO 配合物中铀酰离子的电荷密度,进而大幅提高 AO 基团与铀酰离子的结合能力。Ma 团队^[39]还在共轭微孔聚合物中的偕胺肟官能团附近修饰氨基以提高材料的吸附能力(图 1(b))。实验中,氨基功能化的吸附剂对铀的吸附能力相较于对比样可提高 70%,吸附剂中的 AO 配体与铀酰离子的配位比也降至 1:1^[39]。

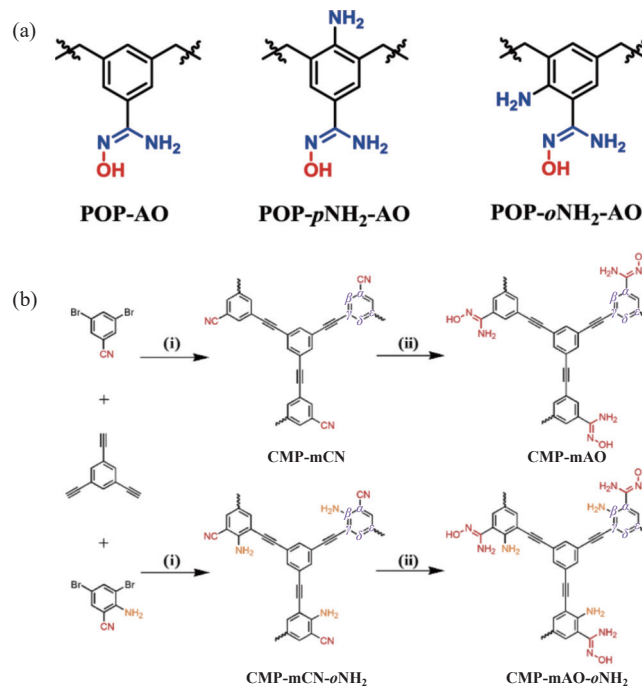


图1 (a)氨基功能化多孔聚合物结构单元^[38]; (b)氨基功能化共轭微孔聚合物的合成路径(试剂: (i) 双三苯基磷二氯化钯、碘化亚铜、三乙胺、*N,N*-二甲基甲酰胺; (ii) 盐酸羟胺、三乙胺、*N,N*-二甲基甲酰胺)^[39]

Fig. 1 (a) Structural units of amino-functionalized porous polymer^[38]; (b) Synthetic route of amino-functionalized conjugated microporous polymers (Reagents: bis-(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride, cuprous iodide, triethylamine, *N,N*-Dimethylformamide; (ii) hydroxylamine hydrochloride, triethylamine, *N,N*-Dimethylformamide)^[39]

除在配体周围引入修饰基团外,优化配体的空间分布与排列方式也可增强吸附剂对铀的吸附能力。基于此策略, Ma 团队^[40]通过精确控制聚合物链中 AO 配体间的空间位置设计出一系列具有超高铀酰离子富集指数的多孔聚合物吸附剂(图 2(a, b))。通过与 AO 连接的双键、苯环与咪唑基团对 AO 基团电子云密度的影响与 AO 配体间的协同作用,新的 AO 配体具有相较于传统单一 AO 配体更强的铀结合能力与选择能力。在实际测试中, 2.5 mg 该吸附剂便能从 19 L 天然海水中提取超过 1/3 的铀,展现出高达 3836 的浓缩指数且在竞争性吸附实验中对铀的分配系数显著高于钒(V)。

值得注意的是,该策略还可拓展至其他对铀酰离子结合力较弱但选择性强的配体。例如, Ma 团队^[41]将二羟基磷酰脲配体在多孔聚合物中有序排列(图 2(c)),使配体间能有效发挥协同作用,进而大幅提高配体的利用率和配合物的热力学稳定性。这使得材料能在 10 min 内将加标海水中的铀质量浓度从 5 mg/L 降至 1 μg/L 以下。这一吸附效率已与骨架结构稳定的 COFs 材料相似,极大地促进了除 AO 外的其他配体在海水提铀中的应用。

大量研究表明,调节吸附剂中配体排布或结构能显著提高材料吸附性能,仅依靠对配体的调控难以构建高效的海水提铀材料。由于材料中的功能配体通过共价键与分子链骨架相连,因此吸附剂分子链在工作状态下的构象会极大影响配体的可及性与结合能力。海水中的离子浓度高,由于聚电解质效应,聚合物吸附剂分子链暴露于海水中时往往发生蜷曲,这使得连接于分子链上的功能配体无法暴露或相互形成分子内氢键,因而无法参与配位,这极大地影响了材料的吸附能力。

由于聚电解质效应,聚合物吸附剂暴露于海水中时仅有不到 1% 的配体参与配位^[42, 43]。此外,由于铀能同时与多个配体结合,使高分子链在配位过程中极易形成以铀为中心的链间交联位点,这进一步阻碍了配体的暴露与离子传质过程。因此,改善分子链在海水中蜷曲的构象对提高材料吸附能力有着重要意义。近年来,针对吸附剂分子链空间构象的调控正受到越来越多研究人员的关注。例如,叶刚团队^[42]以纯聚偕胺脲(PAO)和嵌段接枝单体聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(PEGMA)的聚合物链(PAO_{*m*}-*b*-PPEGMA_{*n*})为样本。得益于 PEGMA 的可溶性, PAO_{*m*}-*b*-PPEGMA_{*n*} 分子链在海水中空间构象相较于 PAO 更为舒展(图 3(a~c)),这一特性使其 AO 配体的利用率从 12%(PAO 纤维)提升至 97%(PAO_{*m*}-*b*-PPEGMA_{*n*} 纤维, *n/m* 约为 0.17)。通过将实验结果与理论计算相结合,该工作还系统性地研究了在铀吸附过程中,材料分子链构象与吸附行为间的构

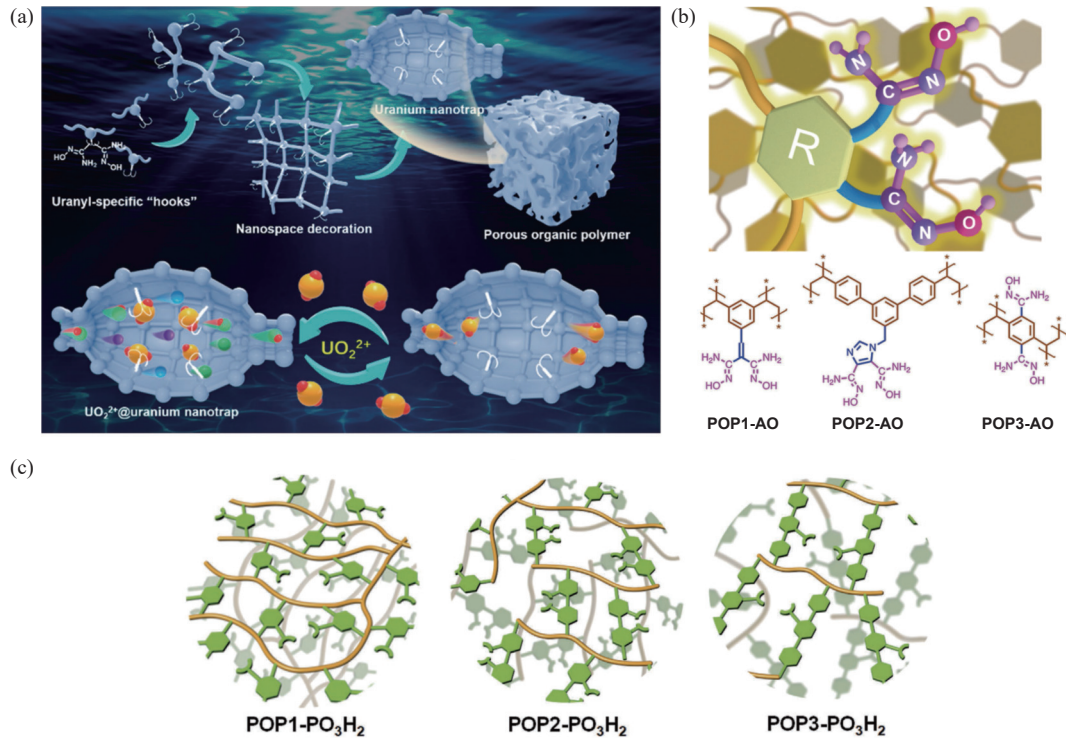


图 2 (a) 基于铀酰特异性配体的有机多孔聚合物吸附剂^[40]; (b) 铀酰特异性配体结构^[40]; (c) 不同空间位置磷脲功能化多孔聚合物结构^[41]

Fig. 2 (a) Organic porous polymer adsorbents based on uranyl-specific ligands^[40]; (b) Structures of uranyl-specific ligands^[40]; (c) Structures of phosphorylurea-functionalized hierarchical porous polymers at different spatial positions^[41]

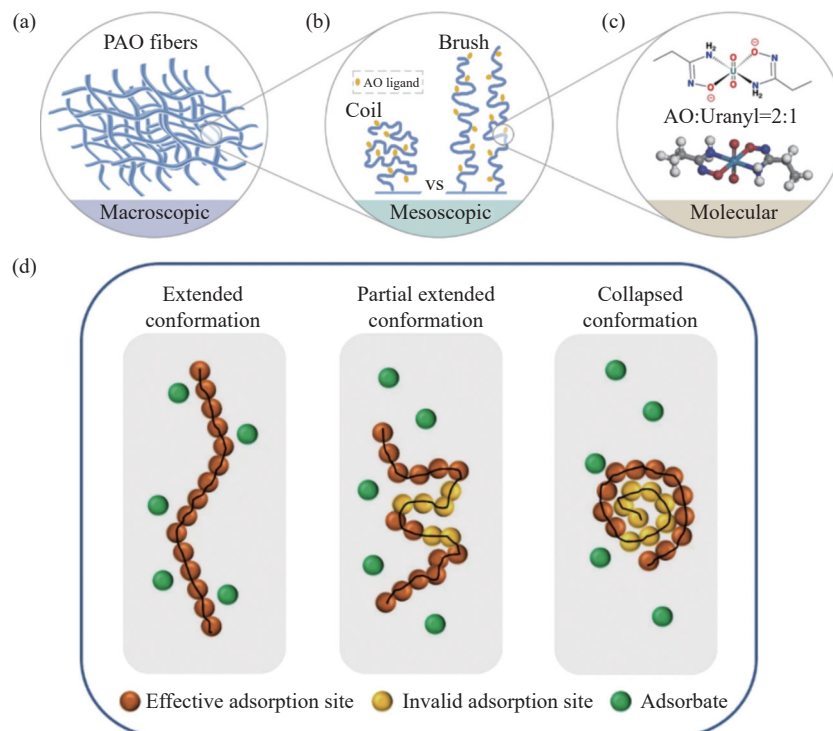


图 3 (a) 宏观 PAO 纤维形态; (b) PAO 分子链在介观尺寸的空间构象; (c) 铀和配体在分子水平上的相互作用^[42]; (d) 铀酰特异性配体的结构聚合物链的空间构象对其吸附能力的影响示意图^[43]

Fig. 3 (a) Morphology of PAO fibers at the macroscopic level; (b) Spatial conformations of PAO chains at the mesoscopic level; (c) Metal-ligand interaction at the molecular level^[42]; (d) Schematic illustration of spatial conformations of polymer chains influencing their adsorption ability^[43]

效关系。进一步地, 叶刚团队^[43]还利用光引发 RAFT 链转移剂, 通过“一锅法”制备出一系列以两性离子为嵌段的高抗盐 PAO 基海水提铀吸附剂, 并利用两性离子单体在离子化后大幅降低内部静电相互作用的特性, 进一步调节分子链在海水中的构象以使材料具备更高的抗聚电解质能力, 使 PAO 基材料在高盐环境中具备更好的铀酰离子富集效果(图 3(d))。

基于聚合物在海水中的分子链构象调节策略, 本课题组^[8]利用分子刷聚合物侧链受强烈空间位阻影响而相互排斥向外伸展的特性, 设计制备出一类星型分子刷海水提铀材料。得益于具有多个引发位点的纳米尺度基底, 该星型聚合物吸附剂的 AO 配体密度高达 10.5 mmol/g。高密度的 PAO 侧链因空间位阻效应而相互排斥向外伸展, 最大化地提升了吸附剂中 AO 基团的利用率, 并降低铀酰离子的扩散阻力(图 4)。基于该星型聚合物吸附剂的结构优势, 其铀酰结合系数低至 0.31×10^{-12} mol/L, 并于 24 h 内在天然海水中达到 10.9 mg/g 的吸附容量。

此外, 为解决 PAO 分子链在海水中因收缩而产生的 AO 配体利用率低的问题, 王宁团队^[44]也将预水解策略引入 PAO 基水凝胶的制备过程中(图 5)。在对聚丙烯腈(PAN)进行预水解后, 基于水解 PAN 制备的 PAO 基水凝胶(h-PAO)具备更多的水溶性基团, 这大幅改善了 PAO 分子链在海水中的收缩率。实际测试中, h-PAO 中的海水迁移速率可提高 6.5 倍, 在天然海水中的吸附容量也提升了 60.3%。

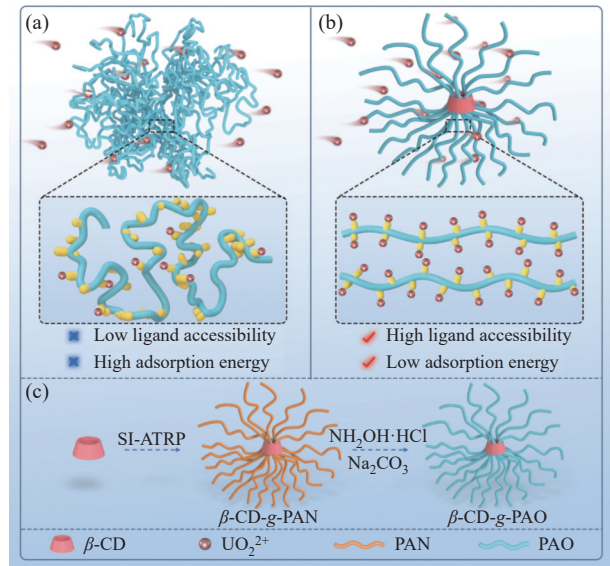


图 4 (a)线性 PAO 和(b)星型 β -CD-g-PAO 吸附剂对铀的吸附示意图; (c) β -CD-g-PAO 的合成示意图^[8]

Fig. 4 Schematic illustration of the uranium adsorption with (a) linear PAO and (b) star β -CD-g-PAO adsorbents; (c) Synthetic process of β -CD-g-PAO^[8]

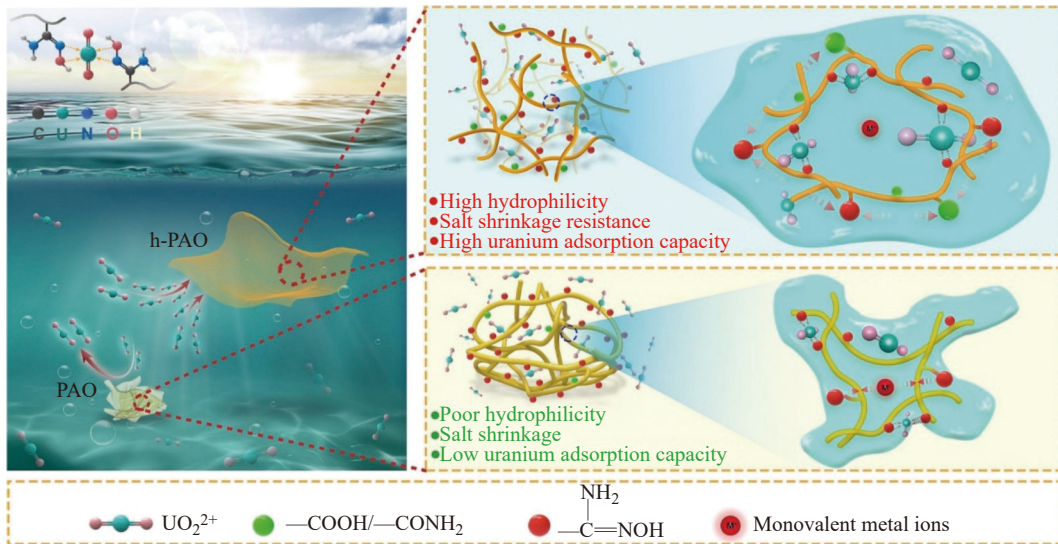


图 5 h-PAO 水凝胶相较于 PAO 水凝胶收缩性更低、铀吸附能力增强的机理示意图^[44]

Fig. 5 Schematic illustration of the mechanisms underlying reduced shrinkage behavior and strengthened uranium adsorption ability of h-PAO hydrogel compared with those of PAO hydrogel^[44]

在天然海水($\text{pH} \approx 8$)中, 铀酰离子多以三碳酸铀酰的形式存在, 传统吸附剂在吸附过程中需要与碳酸根共同竞争铀酰离子, 因此设计可直接吸附三碳酸铀酰离子的结合位点可显著降低吸附剂所需能垒。基于此策略, 朱广山团队^[45]提出了一种利用多重化学键协同作用从而选择性捕获铀的新策略。通过将三碳酸铀酰结构相似的均苯三甲酸与环氧丙醇形成的配合物作为分子模板修饰于 COFs 孔道中, 该团队成功合成了一系列富含羟基且孔结构可调的 COFs 材料(图 6)。该 COFs 材料孔道中富含的电负性羟基能有效结合并固定阳离子, 因此在吸附测试中需先向含铀海水中加入氯化铵使三碳酸铀酰与 NH_4^+ 通过静电作用选择性结合并

形成均苯三甲酸结构类似物。随后,利用 COFs 孔道中基于均苯三甲酸分子模板形成的羟基位点稳定结合三碳酸铀酰与 NH_4^+ 形成的配合物。因无需与碳酸根离子竞争,该吸附剂展现出极为优异的吸附速率,可在 400 min 内去除含铀溶液(铀质量浓度为 5 mg/L)中超过 99.99% 的铀,并创纪录地在 7 d 内在天然海水中达到 23.66 mg/g 的吸附容量。

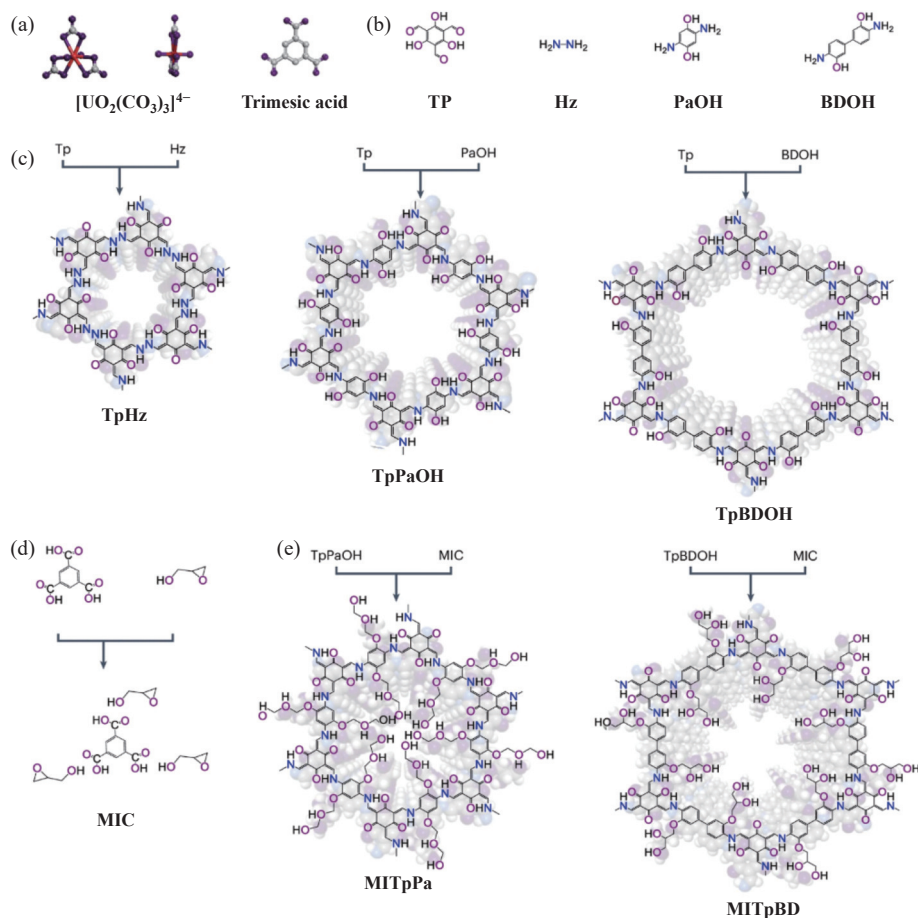


图 6 (a)三碳酸铀酰离子与均苯三甲酸的结构示意图;(b)COFs 网络构建单元;(c)以不同结构单元构建的 COFs;(d)以均苯三甲酸为模板构建的分子印记配合物;(e)富含羟基网络的分子印记 COFs^[45]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of uranyl tricarbonato ion and trimesic acid; (b) Building units for COFs networks; (c) COFs synthesized by different building units; (d) Trimesic acid as the template to form the imprinted complex; (e) Hydroxyl-enriched molecularly imprinted COFs^[45]

功能配体的性质对于依靠化学配位吸附的聚合物吸附剂至关重要,通过调整功能性配体的电子结构、改变配体间的空间位置等策略可有效构建高性能的铀结合配体。针对配体可及性差、利用率低等问题则可以通过调整聚合物吸附剂分子链空间结构的方法解决。然而,新型配体的合成难度高、经济性较差且难以同时构建优异分子链结构。因此,构建兼具优异配体与分子链结构的新型聚合物吸附剂尤为重要。近年来,基于多配体协同配位或调控铀吸附分子型态的新型吸附策略也为开发选择性更强、提取效率更高的新一代吸附剂提供了新的思路。

1.2 选择性吸附设计

海水中复杂的离子环境使得海水提铀材料对于铀的选择能力极为重要。尽管以往研究已确定 AO 为铀的理想螯合配体,然而实际研究中观察到 V 与 AO 的结合能力强于铀^[46]。此外,Fe、Cu 等金属离子均能与 AO 形成稳定的配合物^[47],这一结果使得 AO 基聚合物吸附剂难以在天然海水中实现高的铀吸附容量。

离子/分子印迹技术的发展使得在聚合物中构建铀酰离子识别位点成为可能^[48]。马红娟团队^[49]利用铀酰离子在吸附过程中对分子链的交联作用,通过在 AO 功能化的聚合物纤维吸附剂中吸附并脱除这一简单过程,成功制备了一种铀酰离子印记型聚合物海水提铀材料(图 7(a))。得益于铀在聚合物链中脱除后形成的空位点,该聚合物吸附剂 AO 基团对铀的选择能力大幅提升。实际测试中,该离子印记型吸附剂对 V、Fe 等离子的吸附容量低于铀,但铀酰离子交联带来的分子链钝化也使得该材料在天然海水中仅有 1.0 mg/g 的吸附容量。

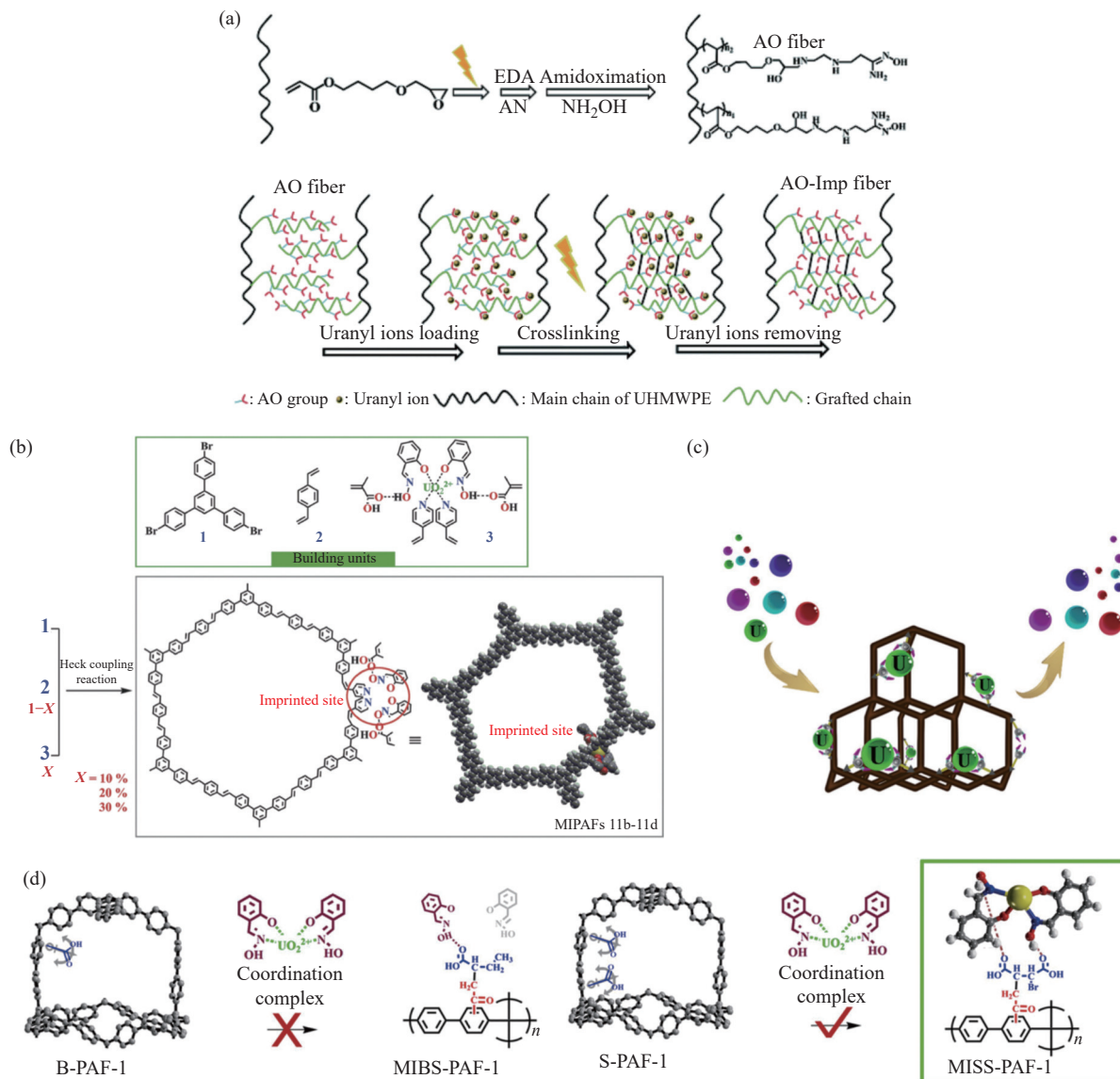


图7 (a)基于辐射诱导交联制备的铀酰离子印记聚合物吸附剂^[49]以及(b)分子印记型 PAFs 的结构示意图^[27]; 基于分子模板构建的具有高选择性铀结合腔的 PAFs 的(c)吸附与(d)结构示意图^[50]

Fig. 7 Schematic illustration of (a) uranyl ion-imprinted polymer adsorbent based on radiation-induced crosslinking^[49] and (b) molecularly imprinted PAFs^[27]; Schematic illustration of (c) adsorption mechanism and (d) structural configuration of molecularly templated PAFs with high-selectivity uranyl-binding cavities^[50]

多孔有机框架材料具有孔隙明确、结构模块化等独特优势,这也使其成为铀酰离子印记型海水提铀材料的主要研究方向。朱广山团队^[27]将硝酸铀酰、水杨醛肟、甲基丙烯酸和4-乙烯基吡啶制成分子印迹配合物,并在合成过程中将其引入多孔聚合物骨架中形成具有铀酰分子印迹位点的 PAFs(MIPAF-11c)(图7(b))。基于铀酰离子在骨架中的稳定加载与脱除后形成的位点, MIPAF-11c 能选择性地高效捕捉铀酰离子。在实际测试中, MIPAF-11c 的吸附容量相较于未经分子印迹的 PAFs 提升近 400%,且与其他竞争性金属离子的选择性系数超过 171。调整 PAFs 骨架结构与配体空间位置也能有效提升吸附剂对于铀酰离子的选择性。进一步地,朱广山团队^[50]通过调整 PAFs 的骨架结构与配体空间位置,利用分子配位模板策略,在 PAFs 中构建具有特定尺寸且含有“双水杨醛肟”的铀酰离子特异性结合位点(图7(c、d))。实际测试中,该 PAFs 的选择性系数超过 821,并在天然海水中实现 5.79 mg/g 的吸附容量。

生物蛋白基于其特定的折叠结构而具有与金属离子的特异性结合能力。基于该特性,研究人员已通过基因工程技术成功构建出多种具有铀酰离子特异性识别功能的工程蛋白,这也为解决传统聚合物材料离子选择性不足的缺陷提供了新的思路。基于 He 团队^[51]利用甲烷杆菌突变设计合成的高选择性(平衡解离常数

为 7.4×10^{-15} mol/L 铀酰结合蛋白(SUP), 王宁团队^[30]通过仿生纺丝技术将 SUP 与蜘蛛丝蛋白嵌合, 成功设计合成了一系列基于具有超高铀选择能力的蛋白质吸附剂(SSUP)(图 8(a))。得益于 SUP 对铀的超高选择性与亲和力, SSUP 在 3.5 d 内便在天然海水中达到 12.33 mg/g 的吸附容量。进一步地, 王宁团队^[31]通过将 SSUP 中的蜘蛛丝蛋白替换为 SUP, 设计了一种包含 2 个 SUP 的新型嵌合蛋白(DSUP)(图 8(b))。由于该蛋白质纤维间独特的相互作用, 在将其纺丝成蛋白质纤维水凝胶的过程中, 该水凝胶能自发地呈现出丝瓜瓢状结构, 这使 SUP 位点暴露更加充分。得益于上述优点, DSUP 在天然海水中仅需 3 d 便达到 17.45 mg/g 的吸附容量。由于单个 SUP 中仅有一个铀结合位点, 为进一步提高 SUP 基海水提铀材料的吸附性能, 王宁团队^[52]通过将 SUP 中的 Val45 和 Ile60 残基分别替换为 Asp45 和 Glu60, 成功在 SUP 中引入一个额外的铀结合位点, 并据此设计制备出一种新型的铀酰结合蛋白(LSUBP)(图 8(c))。得益于更多的特异性铀结合位点, LSUBP 仅在 4 d 内便于天然海水中达到了 25.6 mg/g 的吸附容量。在生物体中, 蛋白质纳米通道可利用静电相互作用选择性地通过特定离子。基于该策略, 按三碳酸铀酰与季铵分子物质的量之比为 1:3 在 COFs 孔内表面修饰分子印迹配体。元野团队^[53]开发了一种利用离子静电相互作用选择性吸附铀酰离子的仿生纳米离子通道(图 8(d))。实验表明, 该带正电的分子印迹 COFs 可高选择性地捕获带负电的三碳酸铀酰络离子, 对铀的选择性系数高达 163.1, 并在 35 d 内于天然海水中实现了 25.3 mg/g 的铀吸附容量。

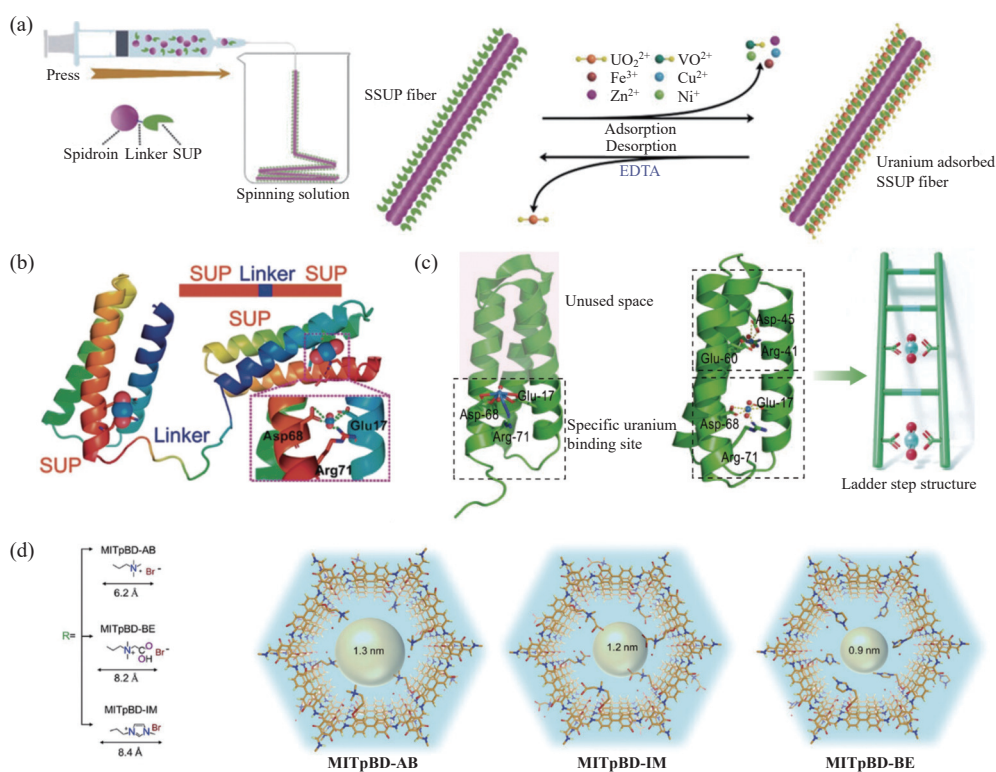


图 8 (a) 蜘蛛丝蛋白基纤维吸附剂的合成及特异性铀吸附机制示意图^[30]; (b) DSUP^[31] 和 (c) LSUBP^[52] 的结构组成与铀吸附机制示意图; (d) 仿生纳米通道的结构示意图^[53]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of the synthesis and selective uranium extraction mechanism of the spidroin-based fibrous adsorbent^[30]; Structural composition and uranium adsorption mechanism of (b) DSUP^[31] and (c) LSUBP^[52]; (d) Schematic illustration of the biomimetic nanochannel architecture^[53]

综上所述, 通过分子印迹或构建特异性结构可以有效提高聚合物材料的提铀选择性。近年来, 多种具有超高选择能力与优异吸附性能的蛋白类海水提铀材料先后被报道。然而, 高昂的价格和繁琐的制备过程目前仍限制着高选择性聚合物吸附剂的大规模生产和应用。未来, 还需进一步探究铀与其他金属离子在聚合物中的竞争性吸附过程, 以设计、制备新一代更具经济性的高选择性吸附剂。

1.3 微纳结构设计

材料结构对材料性能有重要影响。通常, 优化吸附剂结构是提高材料吸附能力最为有效的方法之一。纤维状聚合物材料易于生产部署, 被较早用于海水提铀。例如, 日本原子能研究所将丙烯腈(AN)和丙烯酸共

价接枝于聚乙烯 (PE) 纤维表面, 随后偕胺肟化构建的海水提铀材料在较大规模的天然环境海水提铀实验中可回收超过 1 kg 的黄饼^[54,55]。Dai 团队^[13] 也利用辐射诱导接枝聚合 (RIGP)、原子转移自由基聚合 (ATRP) 等多种接枝聚合技术, 将丙烯腈与各类亲水性单体在聚氯乙烯 (PVC)、PE 等纤维上进行接枝共聚, 并进一步通过先将聚氯乙烯苯接枝于 PE 纤维表面, 随后在聚氯乙烯苯分子链上共聚接枝 AN 和丙烯酸叔丁酯 (TBA) 的策略构建三维接枝结构^[56]。然而, 由于该三维接枝结构材料接枝密度高、分子链间相互缠结, 这类材料往往存在离子传质效率低、可用吸附位点难以暴露等问题。为进一步改善纤维接枝类材料侧链结构紧密的问题, 马红娟团队^[11] 利用辐射刻蚀超分子量聚乙烯 (UHMWPE) 内部无定形区域制备出连续开孔结构, 然后利用 RIGP 与铈离子引发自由基聚合 (CIGP), 在孔内部接枝“刷中刷”结构的高分子链, 制备出了具有连续开孔结构与高 AO 密度的纤维状海水提铀吸附剂 (AO-OpNpNc) (图 9(a))。该吸附剂基底内部自支撑且相互连接的孔结构最大限度地发挥了孔隙内高分子链的作用。在天然海水中, 该吸附剂具备高达 17.57 mg/g 的铀吸附容量与长达 30 次循环的超长使用寿命, 并成功从天然海水中回收 5.6 g 黄饼。

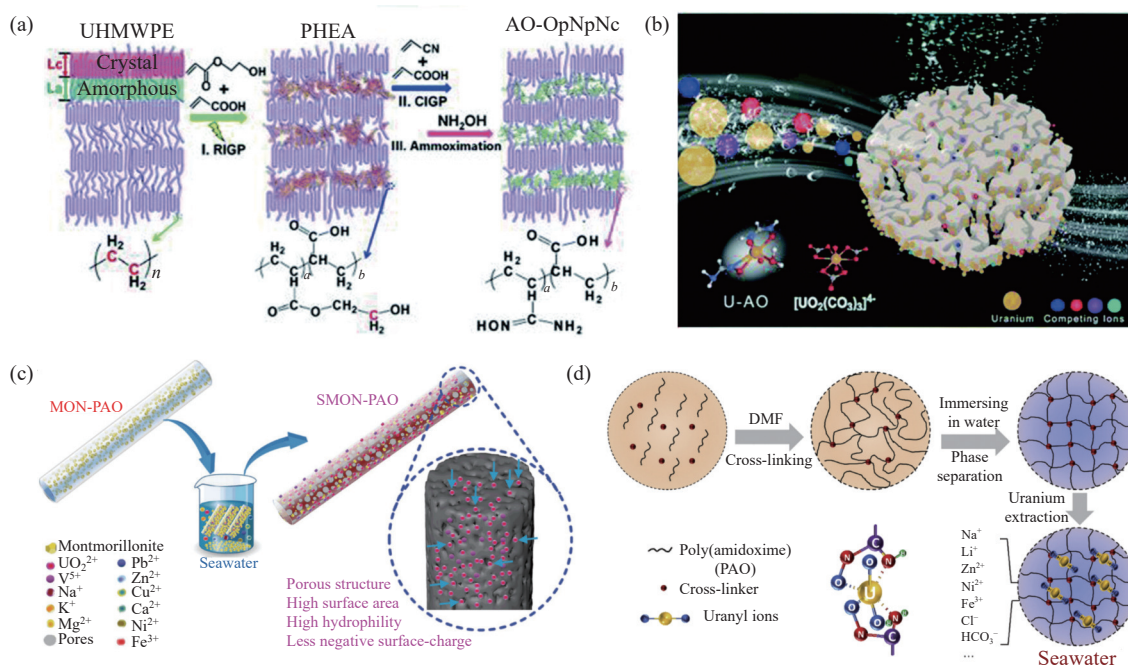


图 9 (a)AO-OpNpNc 的制备与 (b)铀吸附过程示意图^[11]; (c)蒙脱土复合 PAO 多孔纤维的铀提取示意图^[57]; (d)通过相分离制备的多孔 PAO 吸附剂示意图^[58]

Fig. 9 Schematic illustration of (a) AO-OpNpNc synthesis and (b) uranium adsorption^[11]; Schematic illustration of (c) montmorillonite composited porous PAO fiber for uranium extraction^[57]; (d) Porous PAO adsorbent based on phase separation^[58]

除纤维类材料外, 具有高比表面积且制备简便的聚合物多孔吸附剂也被广泛应用于海水提铀。例如, 王宁团队^[57] 以蒙脱土作为孔模板, 通过高压气体吹纺成功制备了具有多孔结构的 AO 基纳米纤维吸附剂 (图 9(b))。该团队还进一步地利用 PAO 在不同溶剂中的溶解性差异, 通过简单的相分离设计制备了一类兼具优异吸附能力与力学强度的多孔 PAO 海水提铀材料 (图 9(c))^[58]。

尽管传统的多孔聚合物海水提铀材料具备比表面积高、制备简便等优点, 但其内部孔隙无法暴露、配体难以充分利用与传质作用较差等问题仍限制着其在海水提铀中的应用。受植物蒸腾过程启发, 王宁团队^[59] 通过仿生植物导管结构与植物蒸腾作用, 利用定向冷冻技术构建一种具有定向孔道结构的 PAO 基气凝胶吸附剂 (图 10(a))。利用凝胶表面的海水蒸腾作用驱动海水中的铀沿着取向孔道被快速泵送至气凝胶内部。得益于, 该定向冷冻凝胶吸附剂的铀吸附容量相较于无规孔结构的吸附剂提高 79.33%, 在天然海水中具备 6.42 mg/g 的铀吸附容量。近年来, 随着膜材料的快速发展, 其在海水提铀中的应用也日益广泛, 为解决传统多孔聚合物材料孔结构单一、孔体积无法暴露的问题, 闻利平团队^[60] 通过仿生人体血管结构, 利用非溶剂诱导相分离技术, 成功开发了一类具有仿生人体血管分级结构的层次孔吸附剂, 该吸附剂经 AO 官能化修饰后可用于海水提铀 (图 10(b~e))。在海水提铀过程中, 铀酰离子首先通过吸附剂中的大孔迅速进入吸附剂, 随

后通过毛细作用向更小的孔道中扩散。该过程能使吸附剂表面的配体被尽可能利用,并使铀具备更高的扩散速率。经测试,该吸附剂的吸附容量高于无定形孔结构吸附剂 20 倍以上,并在天然海水中实现了 9.03 mg/g 的吸附容量。

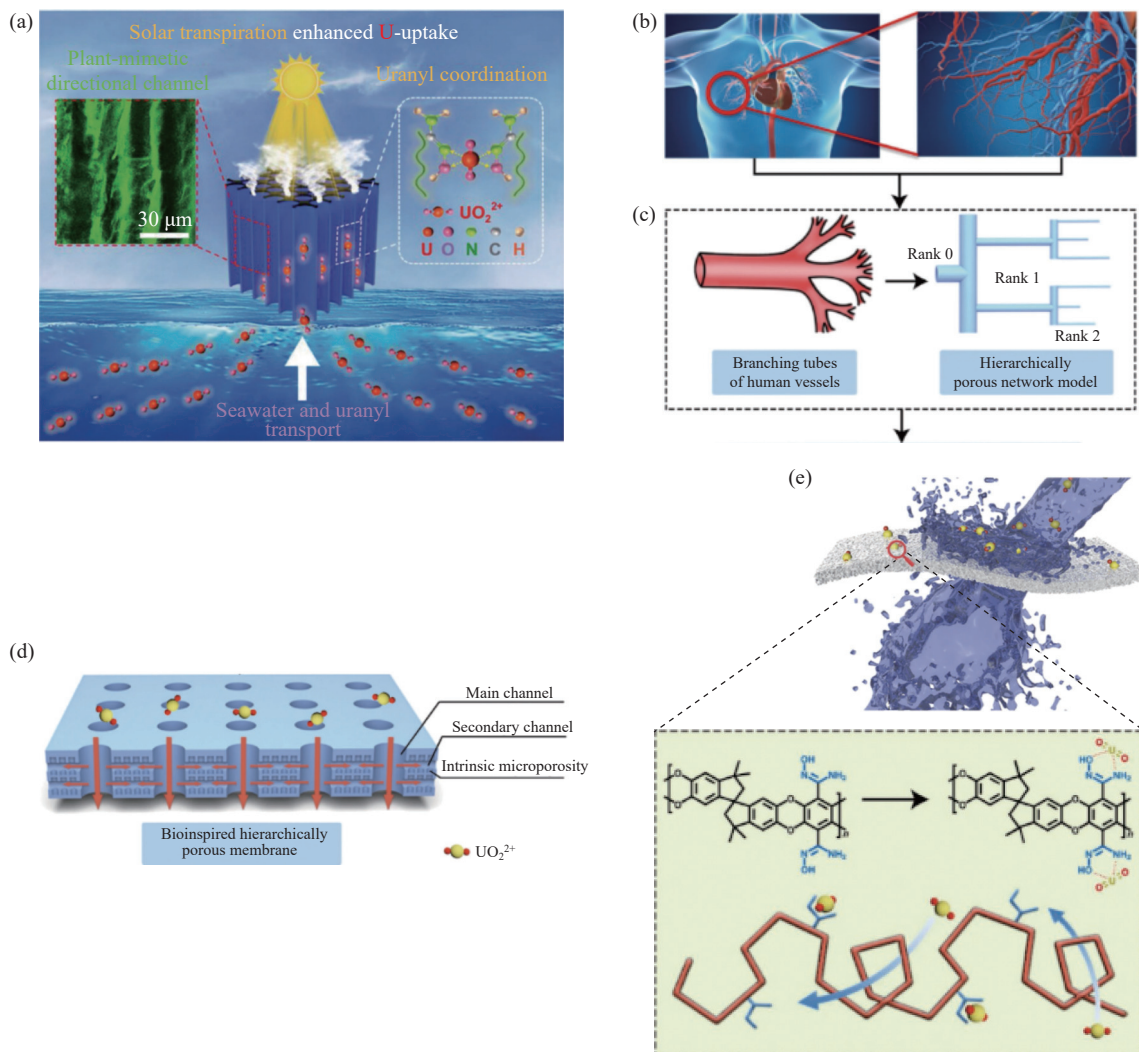


图 10 (a) 利用定向孔道通过蒸腾作用驱动增强材料海水提铀效率示意图^[59]; (b) 人体中血管的层次网络; (c) 基于人体血管的分支结构模型; (d) 仿生多层多孔膜示意图; (e) 分级多孔膜在铀吸附时的工作原理^[60]

Fig. 10 (a) Schematic illustration of transpiration-enhanced uranium extraction from seawater by directional-channel hydrogel^[59]; (b) Hierarchical networks of blood vessels in human body; (c) Branched tube-based model inspired by the demic circulatory system; (d) Schematic diagram of the bioinspired hierarchical porous membrane; (e) Working principle of the hierarchical porous membrane for uranium adsorption^[60]

相较于其他多孔聚合物吸附材料,水凝胶在溶胀后内部松散的三维网络可以促使铀酰离子快速扩展至其结构内部。王宁团队^[61]利用交联聚丙烯酰胺(PAM)形成三维网络固定 PAO 分子链,开发出一系列用于海水提铀的水凝胶材料(semi-IPN)(图 11(a, b))。该水凝胶在加标海水和天然海水中分别获得了最高 1279、4.87 mg/g 的铀提取容量。然而,水凝胶中的共价交联组分将减少功能配体在吸附剂中的含量,影响材料对铀的提取容量。为提高水凝胶中的功能组分含量,王宁团队^[62]基于离子交联开发出一类具有高配体含量与利用率的超分子水凝胶(图 11(c))。由于依靠离子络合交联,该水凝胶具备更为松散的三维网络结构,使其具有极高的亲水性与 PAO 含量($w=96\%$)。得益于上述优点,该水凝胶在天然海水中实现了 9.23 mg/g 的吸附容量。

近年来,基于铀酰离子配位吸附过程的吸热反应特性,光热效应也被广泛应用于海水提铀。例如,王宁团队^[63]将具有光热能力的氧化石墨烯与 PAO 共混,经定向冷冻后制备了一类具有取向孔道的气凝胶(图 12(a)),利用氧化石墨烯的光热效应和定向孔道的高效液体传输性能,大幅提高了铀酰离子配位这一吸热过程的反应动力学,进而促进铀酰离子的提取效率。在质量浓度为 8 mg/L 的铀加标海水中,复合有氧化石

石墨烯气凝胶的铀提取容量相较于 PAO 气凝胶可增加 15.4%, 并在天然海水中具备 13.63 mg/g 的铀吸附容量。闻利平团队^[64]也通过将氧化石墨烯与草甘膦改性后的壳聚糖共价交联, 构建了一类兼具光热效应与抗菌性能的水凝胶(图 12(b))。在 8 mg/L 的铀加标海水中, 处于模拟日光照射下的水凝胶吸附容量可较对照组(无光照)提升 54%, 并在 14 d 内于天然海水中实现了 9.18 mg/g 的铀吸附容量。

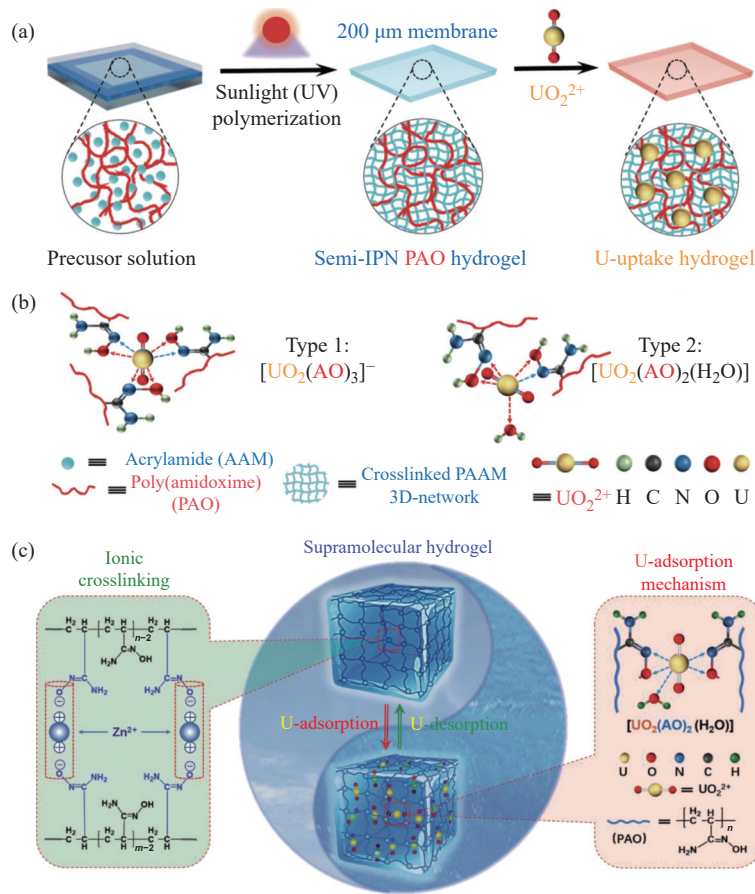


图 11 (a) semi-IPN 水凝胶的制备与铀提取示意图; (b) 铀酰离子在凝胶网络中的配位形式^[61]; (c) Zn²⁺-PAO 超分子水凝胶的离子交联与选择性铀吸附机理示意图^[62]

Fig. 11 (a) Schematic illustration of semi-IPN synthesis and uranium extraction; (b) Coordination modes of uranyl ions within the gel network^[61]; (c) Schematic illustration of the ionic crosslinking and selective uranium-adsorption mechanism in Zn²⁺-PAO supramolecular hydrogel^[62]

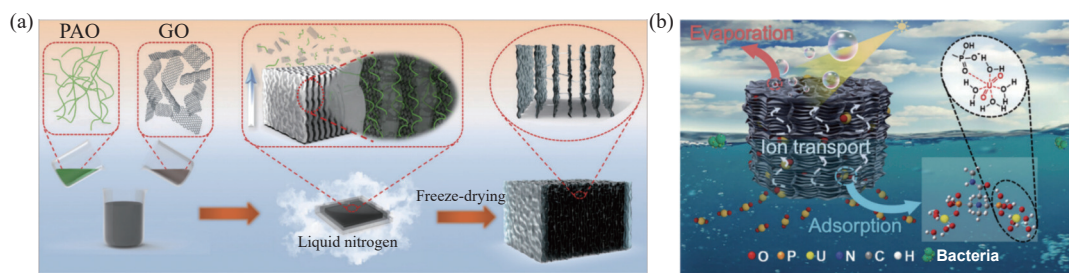


图 12 (a) 具有光热效应的定向冷冻气凝胶的制备过程^[63]; (b) 光热效应增强的海水提铀水凝胶示意图^[64]

Fig. 12 (a) Synthetic process of the directional freeze-dried aerogel with photothermal enhancement^[63]; (b) Schematic illustration of the photothermal-enhanced hydrogel for uranium extraction from seawater^[64]

吸附剂微纳结构对其提铀性能至关重要。目前, 通过增大比表面积、降低凝胶网络密度、构建取向离子通道或协同光热等其他功能均可显著提升材料的吸附能力。然而, 受制于传统配体, 各类具有独特结构的吸附剂性能并不理想。未来, 还需将优异的微纳结构与新型配体或其他新兴的海水提铀技术相结合, 进一步发挥材料结构优势。

1.4 抗海洋生物污损功能化设计

在天然海水中,海洋生物会不断附着在材料表面进而将材料完全包裹,这极大地限制了海水提铀材料的工作时长。近年来,随着大型海试装置的先后部署,具备抗生物性能的海水提铀材料也备受关注。

抗黏附型海水提铀材料通过防止海洋生物黏附在材料表面的方式以抑制海洋生物污染。以往研究表明,高亲水性材料外层的水化膜能有效削弱微生物与材料表面的相互作用,从而防止微生物在材料表面附着。基于此,王君团队^[65]通过将聚多巴胺(PDA)嵌入蒙脱土纳米片中并进一步与丙烯酰胺(AM)进行自由基聚合反应,成功制备了一种具有高亲水性的防黏附型水凝胶(MMT-PDA/PAM)(图 13(a))。得益于 PDA 与 PAM 构建的亲水层,在含有尼氏菌和藻类的海水中进行为期 8 d 的铀吸附实验时,该水凝胶表面仅附着少量微生物。除提高材料亲水性外,调整材料表面电荷也对吸引或排斥微生物有显著影响。近年来,调节材料表面电荷也逐渐成为制备抗生物黏附剂的新策略。王宁团队^[66]通过将带有正电荷的正四乙胺戊胺与带负电荷的 PAO 共价交联,成功制备了一种带电性平衡的水凝胶吸附剂(PAO-CB)(图 13(b, c))。得益于电中性的表面,带表面电荷的微生物难以吸附在材料表面,因此 PAO-CB 有着极强的抗生物黏附能力,在天然海水中浸泡 7 d, PAO-CB 表面仅附着极少量微生物。PAO-CB 优异的抗生物黏附性能也使其在未经过滤的天然海水提铀测试中具备 8.59 mg/g 吸附容量,相较于传统的 PAO 水凝胶高出 44.59%。

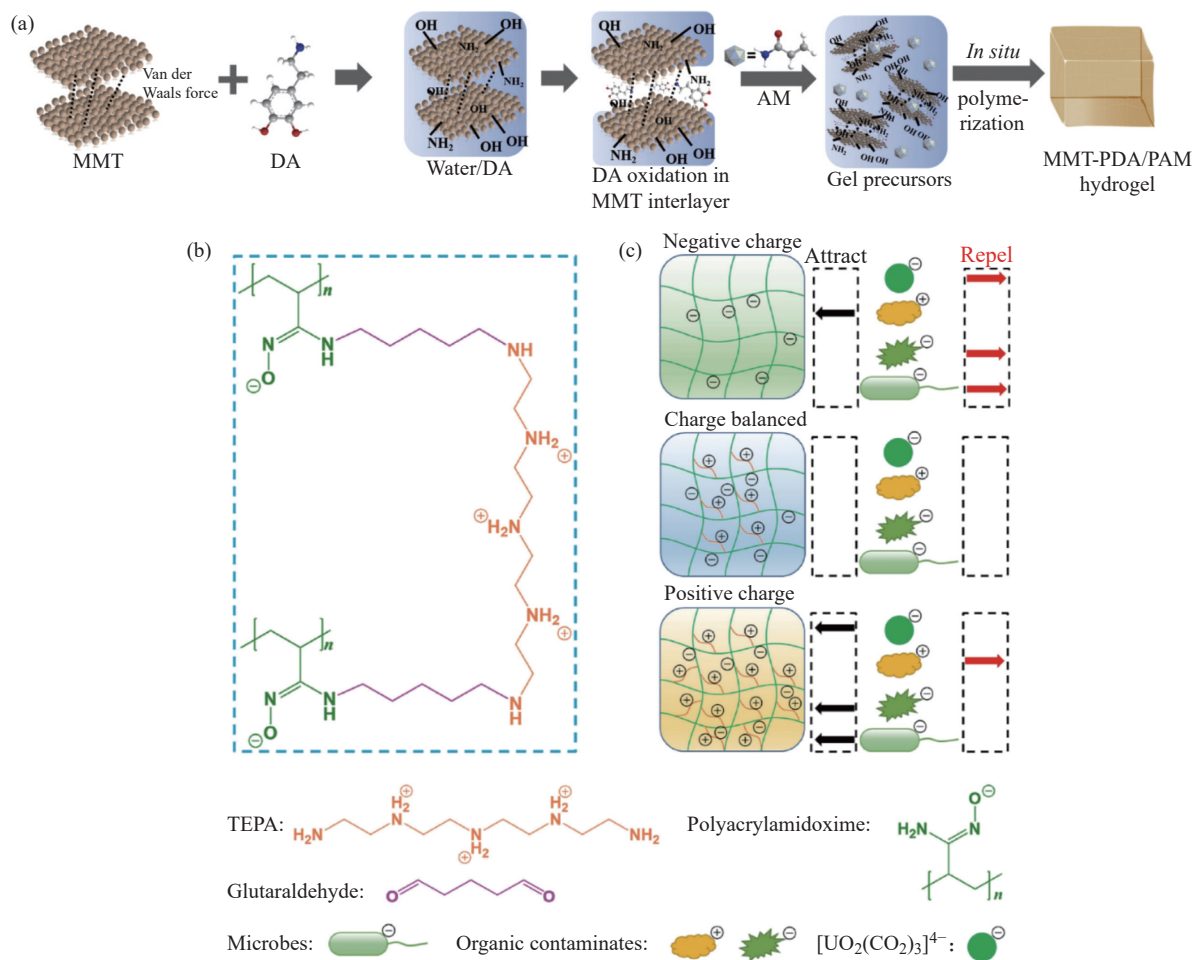


图 13 (a) MMT-PDA/PAM 水凝胶的制备过程^[65]; (b) PAO-CB 的交联结构; (c) PAO-CB 的防黏附机理示意图^[66]

Fig. 13 (a) Synthetic process of MMT-PDA/PAM hydrogel^[65]; (b) Cross-linked structure of PAO-CB; (c) Schematic illustration of the anti-fouling mechanism of PAO-CB^[66]

直接杀灭附着在吸附剂上的海洋微生物,通常能使材料获得更为优异的抗生物污染效果。早期研究人员主要通过添加银纳米颗粒^[67-69]或在材料表面改性小分子抗菌基团^[70,71](如氨基糖苷、多肽等)从而使吸附剂具备抗微生物性能。然而,这类方法均存在显著局限性,无机纳米添加剂在材料中易发生脱除,难以具备长期稳定性;而小分子抗菌剂则难以使材料具备足够的抗菌性能。相比之下,抗微生物聚合物具备

更强且更为广谱的抗菌能力。作为代表性的天然抗菌材料之一,壳聚糖能通过静电作用有效杀死各类微生物^[72]。基于此,王宁团队^[73]将 PAO 和壳聚糖以戊二醛交联成功制备出一类具有优异抗菌性能且力学性能优异的气凝胶海水提铀材料(Anti-PAO)(图 14(a, b))。在实际测试中, Anti-PAO 在天然海水中的灭菌率高达 90.67%~94.82%。得益于 PAO 组分优异的铀亲和能力与高抗菌壳聚糖组分的协同作用, Anti-PAO 在未经处理的天然海水中具有 9.29 mg/g 的铀吸附容量。

随着生物技术的不断发展,具有抗菌性能的生物蛋白也被逐渐开发并被应用于海水提铀。王宁团队^[32]以阳离子抗菌肽(Omiganan)为原料,经过戊二醛交联后成功制备出一类具有高抗菌能力的海水提铀水凝胶(PPH-OP)(图 14(c))。通过交联作用形成水凝胶后,凝胶网络中的 Omiganan 组分仍能有效破坏微生物的细胞膜,对于天然海水中的微生物生长抑制率超过 99%。此外, Omiganan 中的 Arg11 和 Lys12 氨基酸也能有效吸附铀酰离子。得益于上述优势, PPH-OP 在天然海水中展现出 7.12 mg/g 的铀提取容量与较高的离子选择能力(富集指数为 89.17)。

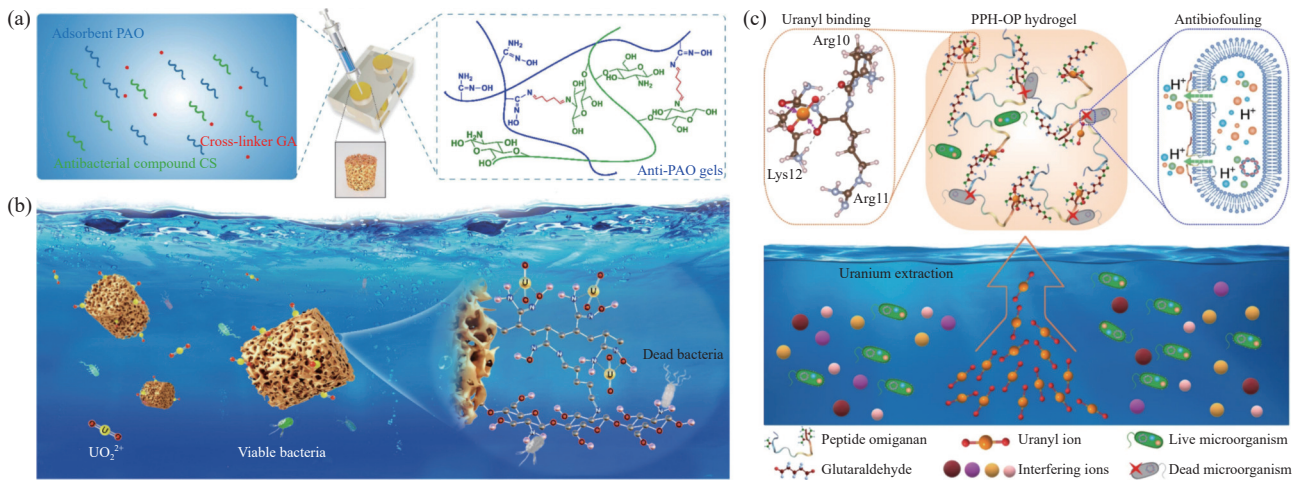


图 14 Anti-PAO 凝胶的(a)合成与(b)铀吸附示意图^[73]; (c)PPH-OP 的铀酰结合与抗生物污染机制示意图^[32]

Fig. 14 Schematic illustration of (a) synthetic process and (b) uranium adsorption of Anti-PAO^[73]; (c) Schematic illustration of the uranyl binding and antibiofouling mechanisms of PPH-OP^[32]

光化学灭菌技术可使材料在接受适当波长的光照后产生能杀死微生物的氧自由基(ROS)或局部高温。得益于该技术能量消耗低、作用时间长、抗菌效果好等优势,其在抗微生物海水提铀领域的应用也日渐广泛。2020年前,研究人员主要通过添加 TiO₂ 和 ZnO 等具有光响应生成 ROS 活性的半导体材料^[74, 75],成功获得了具有高抗海水微生物能力的提铀材料。2022年,王宁团队^[76]利用球磨将具有 ROS 产生能力的 Co 金属单原子通过与 N、O 配位作用锚定在 PAO 基质中,并成功制备了一种具有抗海洋生物活性的海水提铀材料(PAO-Co)(图 15(a))。利用 Co 单原子与 O₂ 在光电子转移过程中形成 ROS,自然光照下, PAO-Co 对于海洋细菌和藻类的生长抑制率高达 77.0%~93.4%。得益于 PAO-Co 优异的抗微生物性能,在未经处理的天然海水中, PAO-Co 也实现了 9.7 mg/g 的铀提取容量。

除光催化材料外,半导体材料在光刺激下产生的光热与光电效应也被用于构建抗菌型海水提铀材料。王宁团队^[77]利用黑磷纳米片在光刺激下产生 ROS 的特性,通过在传统 PAO 纳米纤维中共混黑磷纳米片,制备了一系列抗生物污染的 PAO 纤维材料(BP-PAO)(图 15(b))。BP-PAO 对海洋细菌群落的生长抑制率高达 96.67%。此外,黑磷纳米片的光电效应还能使吸附剂释放电子并使纤维表面呈现正电性,从而进一步提升吸附剂与负电性碳酸铀酰离子的静电吸引作用。BP-PAO 纤维在天然海水中可实现 11.76 mg/g 的铀吸附容量,比普通 PAO 纤维高 1.5 倍。

近年来,兼具抗菌与光催化能力的 COFs 海水提铀材料备受关注。邱建丁团队^[78]开发了一类兼具抗菌与光催化铀酰离子性能的 AO 基 COFs 材料(NDA-TN-AO)(图 15(c))。NDA-TN-AO 不仅能在光照下产生 O₂⁻、¹O₂ 等多种 ROS,从而显著抑制多种革兰氏阴性菌与阳性菌的生长,还成功将 U(VI) 催化转变为 U(IV),表明其光化学位点能持续吸附并催化铀酰离子。基于上述优点, NDA-TN-AO 在光照下的铀提取容量也达到 6.07 mg/g。

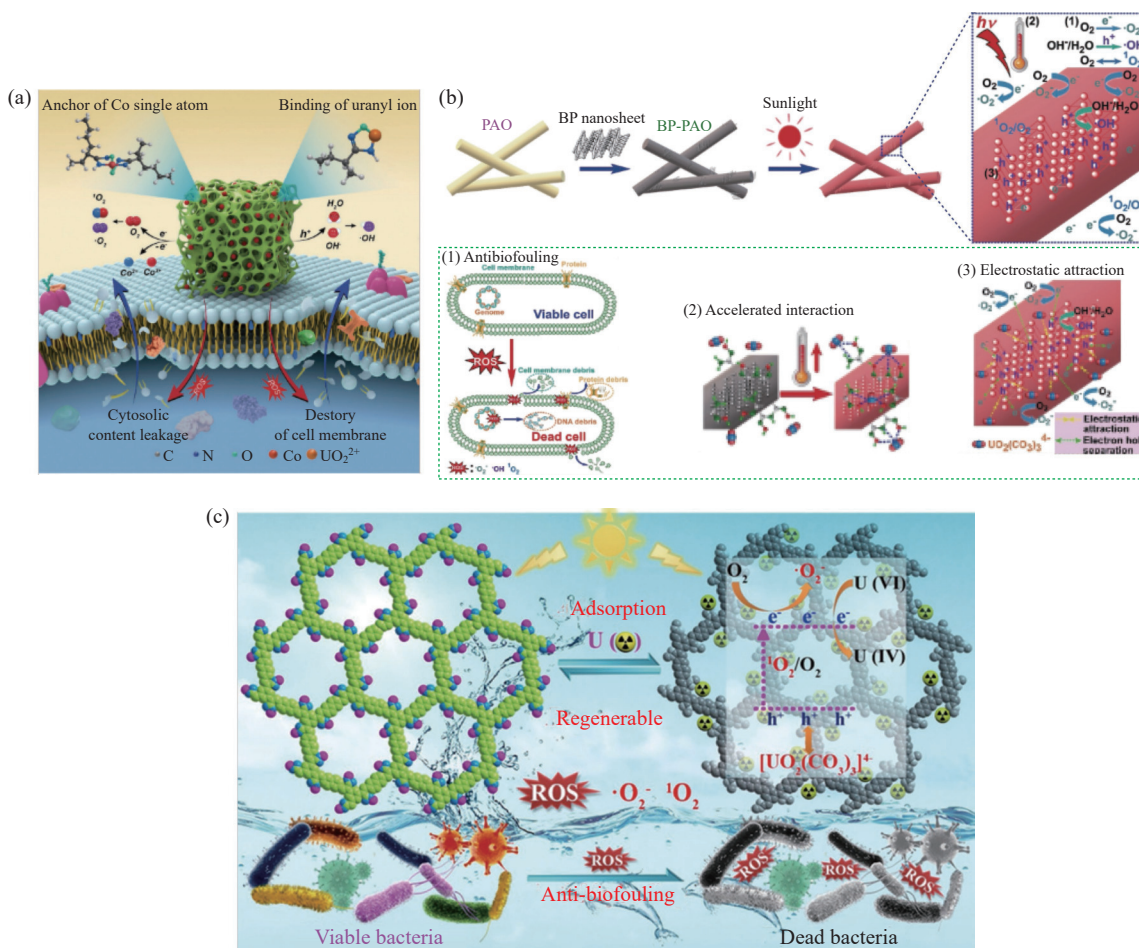


图 15 (a)PAO-Co 的抗菌与铀吸附机制示意图^[76]; (b)BP-PAO 制备与抗菌机制示意图^[77]; (c)NDA-TN-AO 的铀催化与抗菌机制示意图^[78]

Fig. 15 (a) Schematic illustration of antimicrobial and uranium adsorption mechanisms of PAO-Co^[76]; (b) Schematic illustration of the synthetic process and antibacterial mechanism of BP-PAO fabrication^[77]; (c) Schematic illustration of uranium catalysis and antibacterial mechanism of NDA-TN-AO^[78]

在长时间的海水提铀过程中,微生物污染极大地限制了材料的吸附性能。发展至今,调节吸附剂表面带电性质、添加抗菌组分、构建光催化产 ROS 结构或直接采用抗菌蛋白作为吸附主体等策略均可有效抑制吸附过程中的海洋微生物干扰。然而,这类材料在长时间多循环测试过程中的持续抗菌能力还需进一步探究。

2 吸附-催化协同型聚合物材料

在吸附-催化协同作用下,铀酰离子不断吸附于材料表面并被催化。因此,这类吸附-催化一体化的材料往往在海水提铀中展现出极高的吸附容量与吸附速率。近年来,多种在天然海水中具有超高铀提取容量(高于 20 mg/g)的吸附-催化协同型聚合物材料先后被开发,并引起广泛关注。本节系统总结了近年来吸附-催化协同型聚合物材料的原理与结构设计策略。

2.1 光催化功能设计

在光能辅助下,由热力学控制的吸附-解吸平衡将不断被打破,具有光化学能力的聚合物海水提铀材料也具备更高的提取能力,对光能的利用也使材料无需人为输入能量便可实现高效的铀酰离子催化转化。2020 年前后,研究人员将 TiO_2 ^[79, 80]、 Fe_3O_4 ^[81] 或 C_3N_4 ^[82, 83] 等无机物用于光催化还原铀酰离子,但由于其易失活、选择性差、催化性能不足等问题,这类材料并未在海水提铀中被广泛应用。

COFs 因具有的高比表面积与多反应位点而在光化学领域有着广泛应用。随着对 COFs 骨架结构、配体种类和电子密度的精细化调控,大量具有超高提取效率的 COFs 海水提铀材料被开发。研究^[84-87]表明,均匀

的电子结构不利于光催化活性的提升。通过引入吸电子和推电子基团进而精确调控 COFs 中的电荷分布, Ma 团队^[22] 设计并制备出一类具有非对称电子结构的 COFs 光催化剂 (图 16(a))。通过 COFs 骨架中电子供体和受体的相互作用, COFs 骨架中的分子极化作用增强, 从而显著提高电子-空穴对分离和光生载流子利用率。该光催化材料在天然海水中具有 8.02 mg/(g·d) 的超高吸附速率, 并能在日光照射下产生大量 ROS, 在实际测试中抗海洋生物污染性能极佳。光催化海水提铀效率极大程度地取决于材料的太阳光吸收能力及激发态载流子向受体的传输路径与能量损失。对此, Ma 团队^[23] 通过调控 COF 连接体的电子对称性以改善 COFs 骨架中的电子结构进而优化光生电子从 COFs 向 U(VI) 受体的传输过程, 并成功制备出一类具有高光生电子传输效率的海水提铀材料(图 16(b~d))。实验表明, C₃ 连接体电子结构均匀的 COF-3/COF-4 具有更单一的电子传输位点, 因而具备更低的摩尔吸光系数和更高的电荷分离效率。COF-4 也在 3 d 内获得了 20.52 mg/g 的铀提取容量。

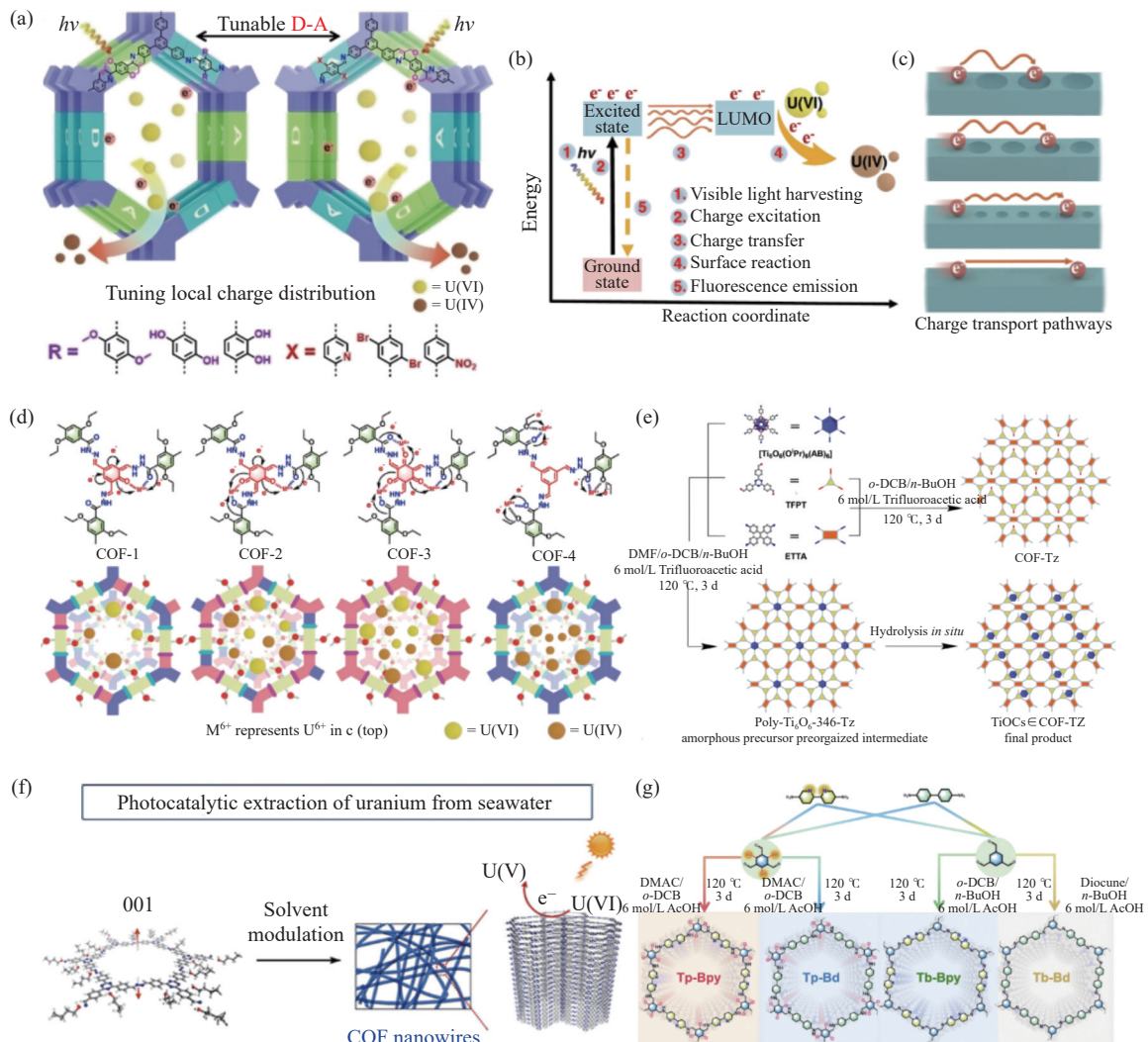


图 16 (a)通过调控局部分子内供体/受体相互作用制备的光催化海水提铀 COFs^[22]; (b)光催化过程中 COFs 海水提铀材料的电子激发过程示意图^[23]; (c)光催化过程中 COFs 与 U(VI) 电荷转移示意图^[23]; (d)不同种类 COFs 骨架电子结构特性和电荷传输特性^[23]; (e)具有 Ti-oxo 簇的光催化 COFs 的制备过程示意图^[25]; (f)用于光催化海水提铀的 COFs 纳米线^[85]; (g)基于光催化原位形成过氧化铀纳米点的 COFs 海水提铀材料^[87]

Fig. 16 (a) Photocatalytic COFs for uranium extraction from seawater fabricated by regulating intramolecular donor/acceptor interactions^[22]; (b) Schematic illustration of the electron excitation process in COFs-based uranium extraction materials during photocatalysis^[23]; (c) Charge transfer mechanism between COFs and U(VI) during photocatalytic processes^[23]; (d) Electronic structure characteristics and charge transport properties of different types of COFs frameworks^[23]; (e) Schematic illustration of the fabrication process for photocatalytic COFs with Ti-oxo clusters^[85]; (f) COFs nanowires for photocatalytic uranium extraction from seawater^[85]; (g) COFs-based uranium extraction material utilizing photocatalytically *in situ* formed stannite nanodots^[87]

传统的金属光催化材料颗粒较大,难以与有机组分充分结合,部分基于表面活性剂分散的纳米金属光催化剂也易因其高比表面能而相互团聚,进而逐渐丧失催化活性。针对上述问题,王芑凹团队^[25]将 Ti-oxo 簇配合物作为骨架节点固定在 COFs 骨架内部,进而有效防止了纳米金属团簇的聚集,并提高了其光化学与耐酸碱性能(图 16(e))。与此同时,在天然海水中铀的组成主要为碳酸铀酰,封装在 COFs 骨架中的金属团簇的表面阳离子能与碳酸铀酰产生静电吸引进而促进 U(VI)与光催化剂的有效接触。基于上述优势,该 COFs 首次在碱性环境与可见光范围内实现了对 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的直接催化,在天然海水中的铀提取效率高达 89.9%。针对传统的小尺寸不规则颗粒状 COFs 对于可见光的吸收较弱,且易出现光电子-空穴复合现象的问题,朱广山团队^[85]通过溶剂介导的策略首次制备了三嗪连接的微米级二维 COFs 纳米线(图 16(f))。该 COFs 纳米线在质量浓度为 100 mg/L 的铀溶液中实现了创纪录的 10.9 g/g 的提取容量,并于 42 d 内在天然海水中获得了 34.5 mg/g 的提取容量。

以往研究表明,过氧化氢与水可共同与铀酰离子形成 $(\text{UO}_2) \cdot (\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀^[4,86],且该沉淀物可通过稀酸进行溶解。基于此,王祥科团队^[87]成功设计并制备了一种耐酸且具有优异产过氧化氢能力的光催化 COFs(图 16(g))。利用光化学过程中产生过氧化氢,并和吸附于 COFs 中的铀酰离子生成 $(\text{UO}_2) \cdot (\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,该 COFs 能从海水中高效提铀,并在天然海水中具备 12.875 mg/(g·d) 的吸附速率。由于催化完成后通过简单的酸溶便可将 $(\text{UO}_2) \cdot (\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀溶解,进而实现材料循环再生,该 COFs 在循环 7 次后仍能保持超过 90% 的提取效率。由于催化过程中产生过氧化氢,该 COFs 还具备良好的抗海洋生物污染性能。

近年来,各类新兴的 COFs 基光催化海水提铀材料已展现出惊人的铀提取能力,部分材料多日的平均吸附速率甚至超过 10 mg/(g·d),这使其快速成为聚合物海水提铀材料的研究热点。在光催化含铀离子过程中,这类材料还具备 ROS 产生能力,使其具备良好的抗生物性能。此外,由于光催化电位确定,这类材料也表现出较为优异的选择能力。然而,复杂的分子结构调控、繁琐的合成过程与较小的尺寸目前仍限制着这类材料的大规模应用。

2.2 氧化还原功能设计

基于可变价态金属离子构建的微型氧化还原反应器,能在无需外界能量输入的情况下有效参与氧化还原反应。刘云海团队^[88]针对以往物理/化学吸附剂与光催化型吸附剂配体利用率低、尺寸过小、难以部署且抗生物污染差的问题,通过将铜单原子锚定在羧甲基壳聚糖和 P(AO-co-AM) 共聚物构成的海藻状吸附剂中,成功构建了一种以 Cu(I)/Cu(II) 为氧化还原反应中心的可自发将 U(VI) 转化为不溶性 U(IV) 的吸附催化一体化的海水提铀材料 CMCS-P(AO-co-AM)-Cu(图 17)。在吸附-催化过程中,CMCS-P(AO-co-AM)-Cu 中的 AO 基团能将 Cu(II) 温和地还原为 Cu(I)。随后,利用吸附剂中的 Cu(I) 将 AO 和 AM 基团上吸附的 U(VI) 还原为不溶的 U(IV) 颗粒。最后,利用吸附剂中的 Cu(I) 将 AO 和 AM 基团上吸附的 U(VI) 还原为不溶的 U(IV) 颗粒。由于具备催化功能,该吸附剂的铀结合位点可被反复利用,使得吸附剂配体利用率提高了 25%

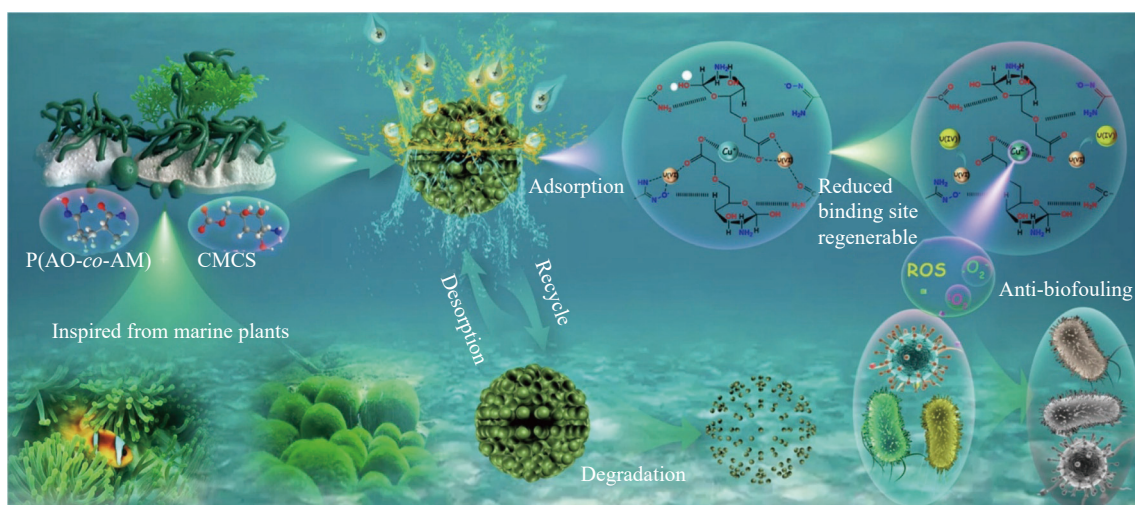


图 17 带有微型氧化还原反应器的海藻状吸附剂的海水提铀示意图^[88]

Fig. 17 Schematic illustration of enhanced uranium adsorption in seawater by seaweed-like adsorbents bearing micro-redox reactors^[88]

以上,并在质量浓度为 32 mg/L 的铀加标海水中具有 962.4 mg/g 的吸附容量。同时, Cu(I)/Cu(II) 氧化还原反应还可产生大量 ROS, 显著抑制了海洋生物污染对于材料的钝化作用, 使该吸附剂在天然海水中具备 14.62 mg/g 的吸附容量。

3 电辅助型聚合物材料

电辅助海水提铀技术主要利用外接电场推动含铀离子定向移动至特定电极, 并被电极捕获或催化转化。作为一种新兴的海水提铀技术, 电化学海水提铀材料的发展时间较短。2015 年, Ismail 等^[89] 开发了一种利用活性炭电极与电化学工作站组成的电化学海水提铀装置。该装置通过向电极间施加电压以在工作电极外形成双电层, 进而促使铀络合物向工作电极迁移。基于此策略, 该电化学装置仅在 300 min 内便在天然海水中获得了 3.4 mg/g 的提取容量, 这一提取效率显著优于大多数基于化学/物理吸附的海水提铀材料。崔屹团队^[4] 也基于 PAO 和活性炭制备了复合电极用于电化学海水提铀(图 18(a)), 并开创性地提出了一种用于海水提铀的半波交流电化学法(HW-ACE), 在周期方波信号的推动下, 铀酰离子不断定向迁移至电极并被还原沉积。实际测试中, 基于该策略制备的电化学装置在质量浓度为 0.15~2 000 mg/L 的铀加标海水中均能实现近乎 100% 的铀提取率, 展现出优异的提取效率。

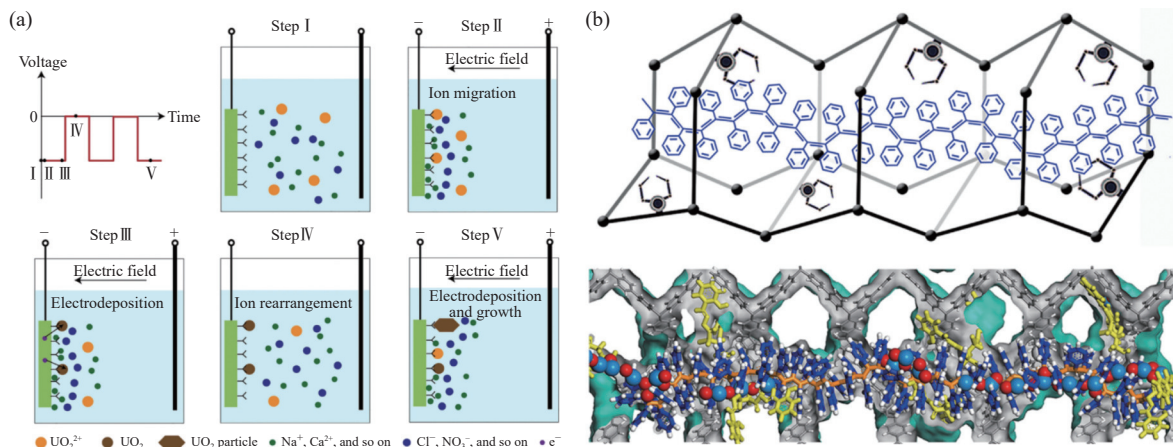


图 18 (a)通过 HW-ACE 技术进行铀提取示意图^[4]; (b)PPA@MISS-PAF-1 的结构示意图^[35]

Fig. 18 (a) Schematics illustration of uranium extraction by HW-ACE technology^[4]; (b) Schematic illustration of the structure of PPA@MISS-PAF-1^[35]

过高的方波电压将不可避免地造成海水电解。为提高能量转化效率, 并防止因海水电解而产生 $Mg(OH)_2$ 或 $Ca(OH)_2$ 等沉淀物质沉积在电极表面, 朱广山团队^[35] 通过将导电的聚苯乙炔(PPA)与离子印记后的 PAFs 进行复合, 制备了一种铀酰离子电富集材料(PPA@MISS-PAF-1)(图 18(b))。得益于 PPA 带来的高德拜长度与分子印迹 PAFs 对铀酰离子的高亲和力, 在电场驱动下, PPA@MISS-PAF-1 的吸附效率较化学吸附过程可提升 2~3 个数量级, 并展现出优异的选择性, 能在 120 min 内捕获天然海水中 99.1% 的铀, 并于天然海水中实现 16.5 mg/g 的高吸附容量。

电化学海水提铀过程中电极的催化活性对海水提铀效率至关重要, 利用金属单原子催化剂的高催化活性, Ma 团队^[16] 也开发出一类 PAO 改性的金属单原子碳催化剂($Fe-N_x-C-R$)(图 19(a))。得益于 PAO 对铀的亲合力与炭骨架中 Fe-N 结构高效电子转换能力, $Fe-N_x-C-R$ 实现了对铀酰离子的高效吸附催化。实验表明, $Fe-N_x-C-R$ 有着极高的催化效率, 其能在质量浓度为 1 000 mg/L 的铀加标海水中获得 14 302 mg/g 的吸附容量, 并在 24 h 内将天然海水中铀的质量浓度从 3.5 $\mu\text{g/L}$ 降至 0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下。

针对电化学海水提铀材料价格高昂与制备工艺复杂等问题, 本课题组^[90] 将廉价的商用树脂聚苯乙烯磺酸(PSSH)与三聚氰胺(MA)进行简单热处理, 设计制备出一类具有高催化活性的氮/硫共掺杂多孔炭纳米片(CNSs), 进一步与 PAO 共混后制备出一种吸附-催化一体化海水提铀复合电极(图 19(b))。得益于 CNSs 自身高导电性与杂原子掺杂带来的高催化活性^[91], 该电极能在 -2 V 的电压下将铀酰离子转化为 $Na_2O(UO_3 \cdot H_2O)_x$

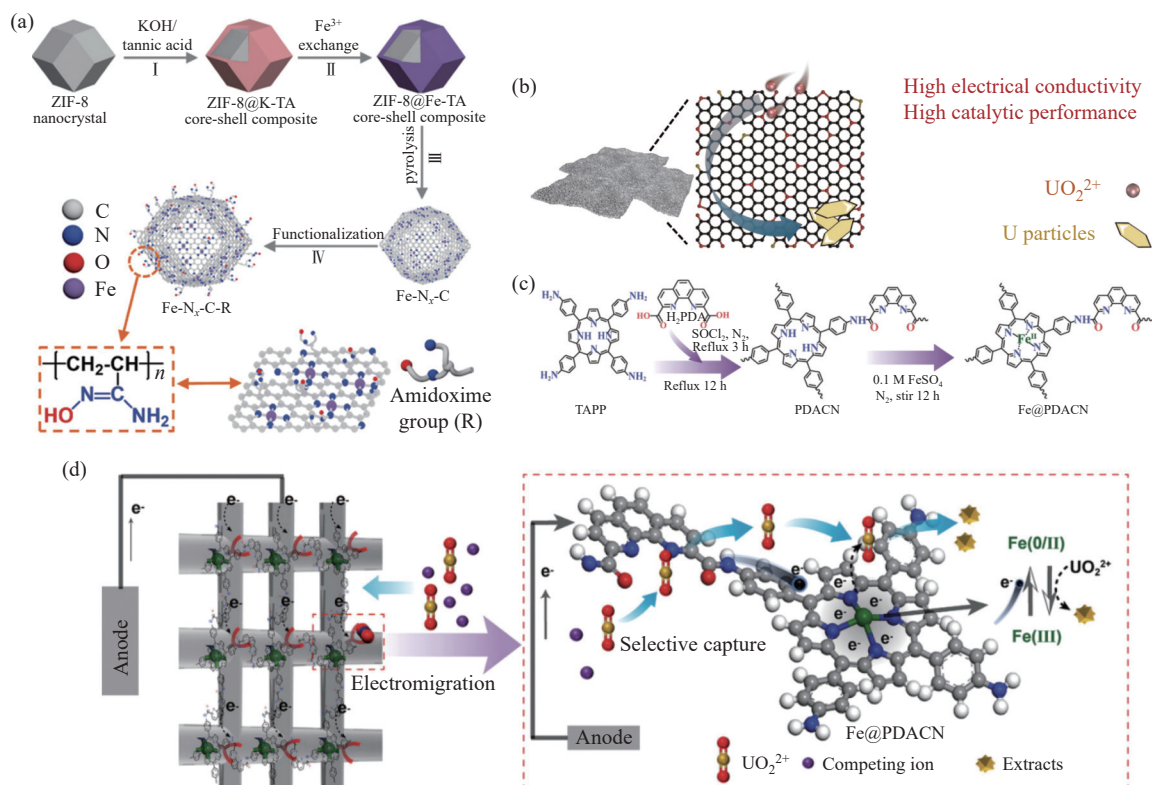


图 19 (a) Fe-N_x-C-R 合成示意图^[16]; (b) CNSs 催化铀酰离子示意图^[90]; (c) Fe@PDACN 的合成路线图^[92]; (d) 基于 Fe@PDACN 电极的电催化过程示意图^[92]

Fig. 19 (a) Schematics illustration of the synthesis process of Fe-N_x-C-R^[16]; (b) Illustration of uranium UO₂²⁺ catalysis by CNSs^[90]; (c) synthesis route of Fe@PDACN^[92]; (d) Schematic of the electrocatalytic process based on Fe@PDACN electrode^[92]

沉淀, 从而在铀加标海水中实现 3923.7 mg/g 的超高提取容量, 相应的铀提取率高达 98.1%。此外, 该复合电极在天然海水中还表现出良好的应用潜力, 可以回收天然海水中 72.7% 的铀。近年来, 随着二维共轭金属有机聚合物的发展, 华道本团队^[92]也开发出一类 Fe-卟啉共轭网络(Fe@PDACN)(图 19(c, d))。得益于聚合物中 Fe-卟啉嵌段的催化能力, 以 Fe@PDACN 为活性的电极仅需 -1.5 V 电压即可在模拟核废水中实现 24646.3 mg/g 的吸附容量, 并实现了 90.1% 的法拉第效率。

综上所述, 依靠电场驱动与电化学反应, 基于电辅助的聚合物海水提铀材料在提取效率、提取容量与抗生物性能等方面具备显著优势。提取性能方面, 在电场的促进下含铀离子能快速迁移并吸附在电极表面。此外, 由于含铀离子能被催化还原形成不溶性沉淀, 电极在吸附过程中并不会出现明显的饱和吸附状态, 这使其提铀容量大幅提升。抗生物污染方面, 由于工作时电解池中存在持续电流, 细菌等微生物难以在装置中存活。因此, 在海水提铀过程中无需考虑生物污染的问题。离子选择性方面, 由于共存金属离子的可还原能力与氧化还原电位不同, 在依靠电场进行吸附或催化铀酰离子的过程中, 这类电吸附材料往往具备良好的选择性。由于 Cu²⁺、Fe³⁺等金属离子的还原电势范围与 U(VI) 部分重叠, 电极在催化过程中也将产生部分含 Cu、Fe 等金属的沉淀物。此外, 当海水提铀电极的工作电压过高时, 将不可避免地造成海水电解, 这也将造成电极附近产生 Mg(OH)₂ 或 Ca(OH)₂ 等副产物。

4 结论与展望

聚合物基海水提铀材料在材料稳定性、功能定制化、环境兼容性、部署灵活性和成本效益等方面具备独特优势。本文从提升聚合物基海水提铀材料性能的角度出发, 系统性地回顾了聚合物基海水提铀材料的最新研究进展, 并分别针对基于化学配位吸附、催化和电辅助策略的海水提铀材料的结构与功能化设计进行了综述。目前, 尽管聚合物基海水提铀材料已衍生出多种类型, 并已在提取性能、选择能力等方面获得显著突破, 但其在天然环境中的应用仍然面临以下问题。

(1) 尽管目前基于化学配位吸附的聚合物基海水提铀材料实现海水提铀经济预定评价指标(6 mg/g)已不再困难, 然而目前仍难以使材料兼具高提取容量、高选择性与高抗生物性能。这极大地限制了其在长时间大规模海试中的应用。因此, 设计综合性能更为优异的配体与吸附结构尤为重要。

(2) 近年来涌现出的一系列具备光催化与抗生物污染功能的 COFs 基海水提铀材料具备极高的吸附速率与吸附容量, 但受制于高昂的制备成本与较差的离子选择能力, 这类材料难以进行大规模实验。对此, 寻求制备更为简便且光催化选择性更高的分子结构也逐渐成为这类材料未来发展的主要方向。

(3) 目前, 新兴的依靠电辅助进行海水提铀的聚合物材料具备提取效率高、产物易收集、选择性优异等诸多优势, 但其连续工作需要外界电能持续输入, 因此其经济性备受质疑。此外, 大多电辅助型材料所需工作电压过高, 当海水提铀时往往伴随着海水电解并在电极附近产生 $Mg(OH)_2$ 或 $Ca(OH)_2$ 等副产物, 这也大大增加了对产物提纯的难度。因此, 寻求工作电位更低、能耗更小的新型催化/富集位点或开发具有自供能体系的电辅助海水提铀系统已成为该技术重要的发展方向。

参考文献:

- [1] XIE Y, LIU Z, GENG Y, LI H, WANG N, SONG Y, WANG X, CHEN J, WANG J, MA S, YE G. Uranium extraction from seawater: Material design, emerging technologies and marine engineering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(1): 97-162.
- [2] LI Y, ZHENG Y, AHAMD Z, ZHU L, YANG J, CHEN J, ZHANG Z. Strategies for designing highly efficient adsorbents to capture uranium from seawater [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 491: 215234.
- [3] RIEDHAMMER J, HALTER D P, MEYER K. Nonaqueous electrochemistry of uranium complexes: A guide to structure-reactivity tuning [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(12): 7761-7781.
- [4] LIU C, HSU P C, XIE J, ZHAO J, WU T, WANG H, LIU W, ZHANG J, CHU S, CUI Y. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(4): 17007.
- [5] YE Y, JIN J, HAN W, MIAO S, FENG Y, QIN Z, TANG X, LI C, CHEN Y, CHEN F, WANG Y. Spontaneous electrochemical uranium extraction from wastewater with net electrical energy production [J]. *Nature Water*, 2023, 1(10): 887-898.
- [6] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world [J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.
- [7] CHEN S, XING W, DU X. Forecast of the demand and supply plan of China's uranium resources till 2030 [J]. *International Journal of Green Energy*, 2017, 14(7): 638-649.
- [8] YI T, CEN Z, JI Y, HUANG J, LIANG M, LIU S. Amidoxime-based star polymer adsorbent with ultra-high uranyl affinity for extremely fast uranium extraction from natural seawater [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(41): 2404220.
- [9] XU X, DING X, AO J, LI R, XING Z, LIU X, GUO X, WU G, MA H, ZHAO X. Preparation of amidoxime-based PE/PP fibers for extraction of uranium from aqueous solution [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2019, 30(2): 20.
- [10] XU X, ZHANG H, AO J, XU L, LIU X, GUO X, LI J, ZHANG L, LI Q, ZHAO X, YE B, WANG D, SHEN F, MA H. 3D hierarchical porous amidoxime fibers speed up uranium extraction from seawater [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1979-1988.
- [11] XU X, XU L, AO J, LIANG Y, LI C, WANG Y, HUANG C, YE F, LI Q, GUO X, LI J, WANG H, MA S, MA H. Ultrahigh and economical uranium extraction from seawater via interconnected open-pore architecture poly(amidoxime) fiber [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(42): 22032-22044.
- [12] XU X, HUANG C, WANG Y, CHEN X, WANG Z, HAN J, WU M, LIU G, LI L, XU L, MA H. Engineering biaxial stretching polyethylene membrane with poly(amidoxime)-nanoparticle and mesopores architecture for uranium extraction from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133159.
- [13] SAITO T, BROWN S, CHATTERJEE S, KIM J, TSOURIS C, MAYES R T, KUO L J, GILL G, OYOLA Y, JANKE C J, DAI S. Uranium recovery from seawater: Development of fiber adsorbents prepared via atom-transfer radical polymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35): 14674-14681.
- [14] BROWN S, CHATTERJEE S, LI M, YUE Y, TSOURIS C, JANKE C J, SAITO T, DAI S. Uranium adsorbent fibers prepared by atom-transfer radical polymerization from chlorinated polypropylene and polyethylene trunk fibers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(15): 4130-4138.
- [15] LIU X, XIE Y, HAO M, CHEN Z, YANG H, WATERHOUSE G I N, MA S, WANG X. Highly efficient electrocatalytic uranium extraction from seawater over an amidoxime-functionalized In-N-C catalyst [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(23): 2201735.

- [16] YANG H, LIU X, HAO M, XIE Y, WANG X, TIAN H, WATERHOUSE G I N, KRUGER P E, TELFER S G, MA S. Functionalized iron-nitrogen-carbon electrocatalyst provides a reversible electron transfer platform for efficient uranium extraction from seawater [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(51): 2106621.
- [17] WANG Z, MA R, MENG Q, YANG Y, MA X, RUAN X, YUAN Y, ZHU G. Constructing uranyl-specific nanofluidic channels for unipolar ionic transport to realize ultrafast uranium extraction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(36): 14523-14529.
- [18] MOLLICK S, SAURABH S, MORE Y D, FAJAL S, SHIROLKAR M M, MANDAL W, GHOSH S K. Benchmark uranium extraction from seawater using an ionic macroporous metal-organic framework [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(8): 3462-3469.
- [19] FENG L, WANG H, FENG T, YAN B, YU Q, ZHANG J, GUO Z, YUAN Y, MA C, LIU T, WANG N. *In-situ* synthesis of uranyl-imprinted nanocage for selective uranium recovery from seawater [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 61(13): 82-86.
- [20] YUAN Y, FENG S, FENG L, YU Q, LIU T, WANG N. A bio-inspired nano-pocket spatial structure for targeting uranyl capture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(11): 4262-4268.
- [21] ZHANG H, LIU W, LI A, ZHANG D, LI X, ZHAI F, CHEN L, CHEN L, WANG Y, WANG S. Three mechanisms in one material: Uranium capture by a polyoxometalate-organic framework through combined complexation, chemical reduction, and photocatalytic reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(45): 16110-16114.
- [22] YANG H, HAO M, XIE Y, LIU X, LIU Y, CHEN Z, WANG X, WATERHOUSE G I N, MA S. Tuning local charge distribution in multicomponent covalent organic frameworks for dramatically enhanced photocatalytic uranium extraction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(30): e202303129.
- [23] CHEN Z, WANG J, HAO M, XIE Y, LIU X, YANG H, WATERHOUSE G I N, WANG X, MA S. Tuning excited state electronic structure and charge transport in covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic performance [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1106.
- [24] SUN Q, AGUILA B, EARL L D, ABNEY C W, WOJTAS L, THALLAPALLY P K, MA S. Covalent organic frameworks as a decorating platform for utilization and affinity enhancement of chelating sites for radionuclide sequestration [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1705479.
- [25] ZHANG S, CHEN L, QU Z, ZHAI F, YIN X, ZHANG D, SHEN Y, LI H, LIU W, MEI S, JI G, ZHANG C, DAI X, CHAI Z, WANG S. Confining Ti-oxo clusters in covalent organic framework micropores for photocatalytic reduction of the dominant uranium species in seawater [J]. *Chem*, 2023, 9(11): 1-13.
- [26] CHEN D, LI Y, ZHAO X, SHI M, SHI X, ZHAO R, ZHU G. Self-standing porous aromatic framework electrodes for efficient electrochemical uranium extraction [J]. *ACS Central Science*, 2023, 9(12): 2326-2332.
- [27] YUAN Y, YANG Y, MA X, MENG Q, WANG L, ZHAO S, ZHU G. Molecularly imprinted porous aromatic frameworks and their composite components for selective extraction of uranium ions [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12): 1706507.
- [28] KAUSHIK A, MARVANIYA K, KULKARNI Y, BHATT D, BHATT J, MANE M, SURESH E, TOTHADI S, PATEL K, KUSHWAHA S. Large-area self-standing thin film of porous hydrogen-bonded organic framework for efficient uranium extraction from seawater [J]. *Chem*, 2022, 8(10): 1-17.
- [29] FENG L, YUAN Y, YAN B, FENG T, JIAN Y, ZHANG J, SUN W, LIN K, LUO G, WANG N. Halogen hydrogen-bonded organic framework (XHOF) constructed by singlet open-shell diradical for efficient photoreduction of U(VI) [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1389.
- [30] YUAN Y, YU Q, WEN J, LI C, GUO Z, WANG X, WANG N. Ultrafast and highly selective uranium extraction from seawater by hydrogel-like spidroin-based protein fiber [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(34): 11785-11790.
- [31] YU Q H, YUAN Y H, FENG L J, FENG T T, SUN W Y, WANG N. Spidroin-inspired, high-strength, loofah-shaped protein fiber for capturing uranium from seawater [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(37): 15997-16001.
- [32] YUAN Y, YU Q, CAO M, FENG L, FENG S, LIU T, FENG T, YAN B, GUO Z, WANG N. Selective extraction of uranium from seawater with biofouling-resistant polymeric peptide [J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(8): 708-714.
- [33] FENG S, FENG L, WANG M, YUAN Y, YU Q, FENG T, CAO M, WANG N, PENG Q. Highly efficient extraction of uranium from seawater by natural marine crab carapace [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(3): 133038.
- [34] KEENER M, HUNT C, CARROLL T G, KAMPEL V, DOBROVETSKY R, HAYTON T W, MÉNARD G. Redox-switchable carboranes for uranium capture and release [J]. *Nature*, 2020, 577(7792): 652-655.
- [35] WANG Z, MENG Q, MA R, WANG Z, YANG Y, SHA H, MA X, RUAN X, ZOU X, YUAN Y, ZHU G. Constructing an ion

- pathway for uranium extraction from seawater [J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1683-1691.
- [36] ASTHEIMER L, SCHENK H J, WITTE E G, SCHWOCHAU K. Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater: Part 2. The accumulation of uranium from seawater by resins containing amidoxime and imidoxime functional groups [J]. *Separation Science and Technology*, 1983, 18(4): 307-339.
- [37] ABNEY C W, LIU S, LIN W. Tuning amidoximate to enhance uranyl binding: A density functional theory study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(45): 11558-11565.
- [38] SUN Q, AGUILA B, PERMAN J, IVANOV A S, BRYANTSEV V S, EARL L D, ABNEY C W, WOJTAS L, MA S. Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1644.
- [39] YU B, ZHANG L, YE G, LIU Q, LI J, WANG X, CHEN J, XU S, MA S. De novo synthesis of bifunctional conjugated microporous polymers for synergistic coordination mediated uranium entrapment [J]. *Nano Research*, 2021, 14(3): 788-796.
- [40] SONG Y, ZHU C, SUN Q, AGUILA B, ABNEY C W, WOJTAS L, MA S. Nanospace decoration with uranyl-specific “hooks” for selective uranium extraction from seawater with ultrahigh enrichment index [J]. *ACS Central Science*, 2021, 7(10): 1650-1656.
- [41] SUN Q, SONG Y, AGUILA B, IVANOV A S, BRYANTSEV V S, MA S. Spatial engineering direct cooperativity between binding sites for uranium sequestration [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(2): 2001573.
- [42] LIU Z, LAN Y, JIA J, GENG Y, DAI X, YAN L, HU T, CHEN J, MATYJASZEWSKI K, YE G. Multi-scale computer-aided design and photo-controlled macromolecular synthesis boosting uranium harvesting from seawater [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3918.
- [43] WANG W, LIU Z, GENG Y, GAO Q, JIA J, LI H, CHEN J, YE G. Anti-polyelectrolyte zwitterionic block copolymers as adaptable uranium harvester in high-salinity environments: Catalyst-free light-driven polymerization and conformational dynamics study [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(6): 1879-1891.
- [44] LUO G, MA Y, CAO M, FENG L, AI J, ZHANG J, ZHAO S, LIU T, SHI S, WANG H, YUAN Y, WANG N. Salt-shrinkage resistant poly(amidoxime) adsorbent for improved extraction of uranium from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464(15): 142569.
- [45] YUAN Y, CAO D, CUI F, YANG Y, ZHANG C, SONG Y, ZHENG Y, CAO J, CHEN S, SONG Y, WANG F, ZHU G. High-capacity uranium extraction from seawater through constructing synergistic multiple dynamic bonds [J]. *Nature Water*, 2025, 3: 89-98.
- [46] IVANOV A S, LEGGETT C J, PARKER B F, ZHANG Z, ARNOLD J, DAI S, ABNEY C W, BRYANTSEV V S, RAO L. Origin of the unusually strong and selective binding of vanadium by polyamidoximes in seawater [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1560.
- [47] ABNEY C W, MAYES R T, PIECHOWICZ M, LIN Z, BRYANTSEV V S, VEITH G M, DAI S, LIN W. XAFS investigation of polyamidoxime-bound uranyl contests the paradigm from small molecule studies [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(2): 448-453.
- [48] 黄辰浩, 程格格, 黄金福, 韩丹妙, 刘秀宇, 黄钦. 白杨素表面分子印迹聚合物的制备及其应用 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(3): 262-270.
- HUANG C H, CHENG G G, HUANG J F, HAN D M, LIU X Y, HUANG Q. Preparation and application of chrysin surface molecularly imprinted polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(3): 262-270.
- [49] AO J, ZHANG H, XU X, YAO F, MA L, ZHANG L, YE B, LI Q, XU L, MA H. A novel ion-imprinted amidoxime-functionalized UHMWPE fiber based on radiation-induced crosslinking for selective adsorption of uranium [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(49): 28588-28597.
- [50] YUAN Y, MENG Q, FAHEEM M, YANG Y, LI Z, WANG Z, DENG D, SUN F, HE H, HUANG Y, SHA H, ZHU G. A molecular coordination template strategy for designing selective porous aromatic framework materials for uranyl capture [J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(8): 1432-1439.
- [51] ZHOU L, BOSSCHER M, ZHANG C, ÖZÇUBUKÇU S, ZHANG L, ZHANG W, LI C J, LIU J, JENSEN M P, LAI L, HE C. A protein engineered to bind uranyl selectively and with femtomolar affinity [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(3): 236-241.
- [52] ZHOU Q, CAO X, ZHANG J, LI Y, DU X, MA Y, GUO Z, YUAN Y, WANG N. Protein with twin binding sites for uranium extraction from seawater [J]. *National Science Review*, 2025, 12(5): nwaf126.
- [53] CAO D, CUI F, ZHANG C, YANG Y, CAO J, SONG Y, ZHENG Y, WEN L, KONG X, MA H, CHEN S, SONG Y, WANG F, ZHU G, YUAN Y. Constructing biomimetic nanochannels for high-capacity capture of uranyl tricarbonate complex ions [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(17): 2500567.
- [54] SEKO N, KATAKAI A, HASEGAWA S, TAMADA M, KASAI N, TAKEDA H, SUGO T, SAITO K. Aquaculture of uranium in

- seawater by a fabric-adsorbent submerged system [J]. *Nuclear Technology*, 2003, 144(2): 274-278.
- [55] SEKO N, TAMADA M, KASAI N, YOSHII F, SIMIZU T. Synthesis and evaluation of long braid adsorbent for recovery of uranium from seawater [J]. *Proceedings of Civil Engineering in the Ocean*, 2004, 20: 611-616.
- [56] OYOLA Y, DAI S. High surface-area amidoxime-based polymer fibers co-grafted with various acid monomers yielding increased adsorption capacity for the extraction of uranium from seawater [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(21): 8824-8834.
- [57] YUAN Y, ZHAO S, WEN J, WANG D, GUO X, XU L, WANG X, WANG N. Rational design of porous nanofiber adsorbent by blow-spinning with ultrahigh uranium recovery capacity from seawater [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1805380.
- [58] SHI S, QIAN Y, MEI P, YUAN Y, JIA N, DONG M, FAN J, GUO Z, WANG N. Robust flexible poly(amidoxime) porous network membranes for highly efficient uranium extraction from seawater [J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104629.
- [59] WANG N, ZHAO X, WANG J, YAN B, WEN S, ZHANG J, LIN K, WANG H, LIU T, LIU Z, MA C, LI J, YUAN Y. Accelerated chemical thermodynamics of uranium extraction from seawater by plant-mimetic transpiration [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(24): 2102250.
- [60] YANG L, XIAO H, QIAN Y, ZHAO X, KONG X Y, LIU P, XIN W, FU L, JIANG L, WEN L. Bioinspired hierarchical porous membrane for efficient uranium extraction from seawater [J]. *Nature Sustainability*, 2021, 5: 71-80.
- [61] MA C, GAO J, WANG D, YUAN Y, WEN J, YAN B, ZHAO S, ZHAO X, SUN Y, WANG X, WANG N. Sunlight polymerization of poly(amidoxime) hydrogel membrane for enhanced uranium extraction from seawater [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(13): 1900085.
- [62] YAN B, MA C, GAO J, YUAN Y, WANG N. An ion-crosslinked supramolecular hydrogel for ultrahigh and fast uranium recovery from seawater [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(10): 1906615.
- [63] LIU T, ZHANG R, CHEN M, LIU Y, XIE Z, TANG S, YUAN Y, WANG N. Vertically aligned polyamidoxime/graphene oxide hybrid sheets' membrane for ultrafast and selective extraction of uranium from seawater [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(14): 2111049.
- [64] LI T, LIN X, ZHANG Z, YANG L, QIAN Y, FU L, ZHOU S, CHEN W, WANG Q, LI X, KONG X Y, XIAO H, JIANG L, WEN L. Photothermal-enhanced uranium extraction from seawater: A biomass solar thermal collector with 3D ion-transport networks [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(19): 2212819.
- [65] BAI Z, LIU Q, ZHANG H, LIU J, CHEN R, YU J, LI R, LIU P, WANG J. Mussel-inspired anti-biofouling and robust hybrid nanocomposite hydrogel for uranium extraction from seawater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120984.
- [66] YUAN Y, GUO X, FENG L, YU Q, LIN K, FENG T, YAN B, FEDOROVICH K V, WANG N. Charge balanced anti-adhesive polyacrylamidoxime hydrogel membrane for enhancing uranium extraction from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127878.
- [67] DAS S, PANDEY A K, ATHAWALE A A, SUBRAMANIAN M, SESHAGIRI T K, KHANNA P K, MANCHANDA V K. Silver nanoparticles embedded polymer sorbent for preconcentration of uranium from bio-aggressive aqueous media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2): 2051-2059.
- [68] GUO X, CHEN R, LIU Q, LIU J, ZHANG H, YU J, LI R, ZHANG M, WANG J. Graphene oxide and silver ions coassisted zeolitic imidazolate framework for antifouling and uranium enrichment from seawater [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 6185-6195.
- [69] ZHANG F, ZHANG H, CHEN R, LIU Q, LIU J, WANG C, SUN Z, WANG J. Mussel-inspired antifouling magnetic activated carbon for uranium recovery from simulated seawater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 172-182.
- [70] YU Q, YUAN Y, WEN J, ZHAO X, ZHAO S, WANG D, LI C, WANG X, WANG N. A universally applicable strategy for construction of anti-biofouling adsorbents for enhanced uranium recovery from seawater [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(13): 1900002.
- [71] ZHANG H, ZHANG L, HAN X, KUANG L, HUA D. Guanidine and amidoxime cofunctionalized polypropylene nonwoven fabric for potential uranium seawater extraction with antifouling property [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(5): 1662-1670.
- [72] 张楚楚, 雷雨, 屈雪, 刘昌胜. 溴化壳聚糖抗菌敷料的电化学制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(2): 160-166.
ZHANG C C, LEI Y, QU X, LIU C S. Electrochemical fabrication and properties of brominated chitosan antimicrobial dressing [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(2): 160-166.
- [73] SHI S, LI B, QIAN Y, MEI P, WANG N. A simple and universal strategy to construct robust and anti-biofouling amidoxime aerogels for enhanced uranium extraction from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125337.
- [74] MA H, ZHANG F, LI Q, CHEN G, HU S, CHENG H. Preparation of ZnO nanoparticle loaded amidoximated wool fibers as a

- promising antibiofouling adsorbent for uranium(VI) recovery [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(32): 18406-18414.
- [75] WEN J, LI Q, LI H, CHEN M, HU S, CHENG H. Nano-TiO₂ imparts amidoximated wool fibers with good antibacterial activity and adsorption capacity for uranium(VI) recovery [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(6): 1826-1833.
- [76] SUN W, FENG L, ZHANG J, LIN K, WANG H, YAN B, FENG T, CAO M, LIU T, YUAN Y, WANG N. Amidoxime group-anchored single cobalt atoms for anti-biofouling during uranium extraction from seawater [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(10): 2105008.
- [77] YUAN Y, NIU B, YU Q, GUO X, GUO Z, WEN J, LIU T, ZHANG H, WANG N. Photoinduced multiple effects to enhance uranium extraction from natural seawater by black phosphorus nanosheets [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(3): 1220-1227.
- [78] CUI W R, LI F F, XU R H, ZHANG C R, CHEN X R, YAN R H, LIANG R P, QIU J D. Regenerable covalent organic frameworks for photo-enhanced uranium adsorption from seawater [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(40): 17684-17690.
- [79] LI P, WANG J, WANG Y, LIANG J, HE B, PAN D, FAN Q, WANG X. Photoconversion of U(VI) by TiO₂: An efficient strategy for seawater uranium extraction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 231-241.
- [80] WANG J, WANG Y, WANG W, PENG T, LIANG J, LI P, PAN D, FAN Q, WU W. Visible light driven Ti³⁺ self-doped TiO₂ for adsorption-photocatalysis of aqueous U(VI) [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114373.
- [81] LI N, GAO P, CHEN H, LI F, WANG Z. Amidoxime modified Fe₃O₄@TiO₂ particles for antibacterial and efficient uranium extraction from seawater [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132137.
- [82] WANG J, WANG Y, WANG W, DING Z, GENG R, LI P, PAN D, LIANG J, QIN H, FAN Q. Tunable mesoporous g-C₃N₄ nanosheets as a metal-free catalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of U(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123193.
- [83] LI P, WANG Y, WANG J, DONG L, ZHANG W, LU Z, LIANG J, PAN D, FAN Q. Carboxyl groups on g-C₃N₄ for boosting the photocatalytic U(VI) reduction in the presence of carbonates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128810.
- [84] 周婷, 龚祎凡, 郭佳. 共价有机骨架的设计、制备及应用 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(3): 189-215.
- ZHOU T, GONG Y F, GUO J. Covalent organic frameworks: Design, synthesis and applications [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(3): 189-215.
- [85] MA X, MEIHAUS K R, YANG Y, ZHENG Y, CUI F, LI J, ZHAO Y, JIANG B, YUAN Y, LONG J R, ZHU G. Photocatalytic extraction of uranium from seawater using covalent organic framework nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(33): 23566-23573.
- [86] WANG Z, LI B, SHANG H, DONG X, HUANG L, QING Q, XU C, CHEN J, LIU H, WANG X, XIONG X G, LU Y. Photo-induced removal of uranium under air without external photocatalysts [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(18): 7092-7099.
- [87] GAO P, HU Y, SHEN Z, ZHAO G, CAI R, CHU F, JI Z, WANG X, HUANG X. Ultra-highly efficient enrichment of uranium from seawater via studtite nanodots growth-elution cycle [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 6700.
- [88] ZHANG Y, WANG Y, DONG Z, WANG Y, LIU Y, CAO X, ZHANG Z, XU C, WANG N, LIU Y. Boosting uranium extraction from seawater by micro-redox reactors anchored in a seaweed-like adsorbent [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 9124.
- [89] ISMAIL A F, YIM M S. Investigation of activated carbon adsorbent electrode for electrosorption-based uranium extraction from seawater [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2015, 47(5): 579-587.
- [90] YI T, HUANG J L, CEN Z H, JI Y W, LIU S H. N/S co-doped carbon nanosheets for efficient electrochemical extraction of uranium from seawater [J]. *New Carbon Materials*, 2024, 39(6): 1-9.
- [91] LU X W, ZHANG X, CHEN R, WANG S, WANG Z, TIAN H, JIAO L. Synthesis of uniform two-dimensional nitrogen-doped graphene films via thermal evaporation as efficient oxygen reduction catalysts [J]. *Energy Materials and Devices*, 2024, 2(4): 9370052.
- [92] WANG W, XU M, WU H, SONG Y, LIU P, YU H, ZHANG L, CHEN S, HUA D. Precise electrocatalysis on Fe-porphyrin conjugated networks achieves energy-efficient extraction of uranium [J]. *Advanced Science*, 2024, 11(44): 2409084.

(责任编辑: 王吉晶)