空气气氛下光催化辅助提铀技术研究进展

余珊珊,王 哲,陈 靖,陆跃翔*

清华大学核能与新能源技术研究院,北京 100084

摘要:光催化辅助提铀技术是近年来快速发展的一种废水和海水提铀技术,其可以显著提升铀的提取容量和 提取速率。然而空气气氛下大部分光催化剂的活性受到抑制,阻碍了光催化辅助提铀技术的实用化进程。 基于此,本文探讨了空气气氛下光催化辅助提铀技术的最新进展,重点分析了空气气氛下光催化辅助提铀的 不同机理及产物特性,尤其是无催化剂情况下的光反应与化学反应机理。相较于光催化还原生成铀氧化物 的机理,利用光催化过程产生的过氧化氢将铀酰转化为铀的过氧化物的机理,其产物在空气气氛下更稳定, 提铀效率更高,具有更好的实际应用前景。结合对光照条件下铀提取反应机制的探讨以及催化剂材料的设 计思考,希望能为研究者开发空气气氛下的高效铀提取催化剂和机理研究提供启示。

关键词:铀富集;海水提铀;空气气氛;反应机理;光催化剂设计

中图分类号: O615.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024) 04-0314-11 doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0314

Progress in Photocatalytic Assisted Uranium Extraction in Air Atmosphere

YU Shan-shan, WANG Zhe, CHEN Jing, LU Yue-xiang*

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Photocatalytic assisted uranium extraction technology is a rapidly developed technology for uranium extraction from wastewater and seawater in recent years, which can significantly improve the extraction capacity and extraction rate of uranium. However, the activity of most photocatalysts in air atmosphere is inhibited, which hinders the practical application of this technology. Based on this, this paper discusses the latest progress of photocatalytic assisted uranium extraction technology in air atmosphere, focusing on the analysis of different mechanisms and product characteristics of photocatalytic assisted uranium extraction in air atmosphere, especially the photoreaction and chemical reaction mechanism in the absence of catalyst. There are mainly two mechanisms for the photocatalysis assist uranium extraction. The first one is based on the photocatalytic reduction of U(N) to U(N). Under illumination, electrons and holes pairs are generated on photocatalysts, and the electrons could reduce the soluble UO_2^{2+} to insoluble uranium oxide(UO_2). However, under air atmosphere, at the presence of oxygen, the newly formed UO_2 could be oxidated back to UO_2^{2+} and dissolved into solution, resulting in the decrease of uranium extraction performance. Therefore, this mechanism is usually applied under inert atmosphere. Although with proper

收稿日期: 2024-05-16;修订日期: 2024-07-24

^{*}通信联系人:陆跃翔

design of photocatalyst, the oxygen could be covert to $\cdot O_2^-$ to further reduce UO_2^{2+} , the performance is still not comparable with that under inert atmosphere. The other recently developed photocatalysis assisted extraction mechanism is based on the convert of soluble UO_2^{2+} to uranium peroxide((UO_2) $O_2 \cdot xH_2O$), which can work well under air atmosphere. Under light illumination, hydrogen peroxide(H₂O₂) can be first produced with the assist of efficient photocatalysts or the photoactivity of UO_2^{2+} itself. Then H₂O can react with to UO_2^{2+} form insoluble uranium peroxide. As uranium peroxide is stable under air and oxygen may contribute to the formation of H2O2, this mechanism can obtain excellent performance under air. Researchers have developed composite materials such as carbon nitride, carbon dots, graphene aerogels, and metal-organic frameworks(MOFs), which exhibit superior uranium removal performance under aerobic conditions. Besides, research on uranium extraction via photocatalysis under air is still in its infancy, and the specific reaction mechanisms may vary under different environments, necessitating further investigation. Based on the mechanism of uranium extraction via the photo-assisted transformation to uranium peroxides, the design of catalysts and uranium extraction materials will be greatly broadened. Combined with the discussion of the reaction mechanism of uranium extraction under light conditions and the design of catalyst materials, we hope to provide inspiration for researchers to develop highly efficient uranium extraction catalyst and mechanism research under air atmosphere.

Key words: uranium enrichment; uranium extraction from seawater; air atmosphere; reaction mechanism; photocatalyst design

近年来我国核电事业发展迅速,对于铀资源的供应提出了更高的要求^[1-2]。在整个核燃料循环中,从铀矿开采到燃料加工和后处理,都会产生含铀废水。分离回收含铀废水中的铀资源,一方面可以提高铀资源的利用率,另一方面也可以降低其对环境带来的压力^[3]。同时,海水中蕴含着丰富的铀资源,发展海水提铀技术,可以进一步 拓展铀的来源,具有重要的经济价值和战略意义^[4]。

吸附法^[5]是目前海水提铀和废水除铀的重要 方法,其具有操作简便、成本较低、吸附剂可设计 等优点,但发展高效、高选择性、高吸附容量的吸 附材料仍然具有很大的挑战。吸附材料表面吸 附位点的总量有限,铀酰离子之间的静电排斥会 降低吸附位点的利用率,两者均限制了提铀容量 的进一步提升[6-8]。光催化辅助提铀[9],为提高吸 附材料的提铀容量、选择性和吸附速率,提供了 新的思路。通过光生电荷可以将铀酰离子转化 为中性的纳米颗粒,打破原有的化学平衡,并实 现吸附位点的再生,可以显著提高提铀容量和速 率。最初,研究者[9-10]主要是利用光生电子将铀酰 离子还原为二氧化铀的机理来提高吸附容量,但 由于新生成的二氧化铀极易被氧化变为铀酰离 子重新溶解回水体中,因此光催化辅助提铀通常 需要在惰性气氛保护的条件下进行,极大地限制

了该方法的应用场景。近年来,研究者^[11-12]通过 深入的机理研究,开发了能够在空气气氛下工作 的光催化提铀方法,提出了新的反应机理和提铀 材料设计策略,甚至发展了无催化剂的光催化提 铀技术,大大拓展了光催化辅助提铀技术的应用 范围,展示了优异的应用前景(图1)。本综述将 重点探讨近年来在空气气氛下的光催化辅助提 铀机制、反应路径、产物特性及催化剂的设计原 则及应用条件,旨在为未来的研究者提供有益的 启示和方向。





1 光催化还原生成铀的氧化物

光催化反应中U(VI)转化的机理研究对于开 发合适的光催化剂、提高U(VI)的光催化还原性 能具有重要意义。通常条件下,这类光催化反应 是在惰性气氛保护下进行的。因此多数文献^[13-15] 的机理解释为惰性气氛下的光催化铀还原机理研究。由于空气气氛下的研究有助于实际应用,因而近年来有一些研究者^[11]开始关注空气气氛下光催化还原反应的机理。

1.1 惰性气氛下的光催化还原

在光催化过程中,铀物种的变化比较复杂,可能存在众多的价态变化,但大部分研究认为U(Ⅶ)最终会被光还原成U(Ⅳ)^[16-24]。U(Ⅶ)的光催化还原可能是通过两电子还原过程进行^[18-20](式(1))。

$$U(\mathbf{M}) + 2e^{-} \longrightarrow U(\mathbf{M})$$
(1)

也有研究者^[21-22]认为, U(W)的光催化还原过 程还包含单电子还原过程(式(2))。

$$U(VI) + e^{-} \longrightarrow U(V)$$

(2)

随后, 生成的 U(V) 再次被单电子还原(式(3)) 或发生歧化反应^[23-24](式(4))。

$$U(V) + e^{-} \longrightarrow U(IV)$$
(3)

 $U(V) \longrightarrow U(V) + U(V)$ (4)

一些研究者^[25] 还观察到了还原性更强的铀 物种。例如,使用 TiO₂ 催化剂,在 1.0 mol/L HCOOH、 pH<2.0 的条件下,使用直接分光光度法检测到了 U(V)、U(N)和 U(Ⅲ)的存在。但 U(Ⅲ)不稳 定,容易被空穴或自由基氧化为 U(N)。

基于以上机理, 文献 [26-36] 设计合成了一系 列的催化剂, 使光催化剂的导带比铀的还原电位 更负, 以确保电子的转移, 实现铀的还原。g-C₃N₄^[29]、 TiO₂^[30-33]、金属有机框架材料(MOFs)^[34]等, 都已 在 U(\II)的溶液还原过程中得到应用, 体系中还 经常需要加入牺牲剂^[35-36], 如甲醇, 一方面用于消 耗空穴, 避免 U(\IV) 被重新氧化, 另一方面促进电 子转移和空穴分离, 增强光催化剂的活性。

在还原产物表征方面,大多数研究^[37-40]中使 用 XPS 研究了U的价态变化,发现在光催化反应 之后,出现了U(\mathbb{N})的峰,证明发生了还原反应。 但是,研究中也经常会发现U(\mathbb{N})的峰。一些研 究^[41-43]借助X射线吸收精细结构谱(EXAFS)分析 来获取更多的证据。例如范桥辉团队^[43]通过 EXAFS 分析发现,UO₂是光催化沉积产物的主要 成分。然而,除了UO₂的信息,EXAFS 拟合也在 $R\approx$ 2.15Å(1Å=0.1 nm)处发现了额外的约 2.50个O原 子。这不能归因于UO₂或UO₂²⁺的U-O距离。对 此现象,通常认为是水体中的溶解氧、光催化过 程中产生的空穴或自由基、样品处理和转移过程 中与空气接触等^[44-46]原因,造成了产物表面的 U(Ⅳ)发生了部分氧化。基于相似的原因,很多 研究中没能获得足够用于进行 XRD 表征的还原 产物,或者产物没有很好的晶型。

1.2 光催化还原机理在空气气氛下的应用

人们普遍认为厌氧条件对金属离子的还原至 关重要,这是因为还原产物很容易被 O_2 重新氧化^[47]。 例如,当使用 Ti O_2 作为催化剂^[22-23]时,光催化系 统暴露在空气中会使 U(Π)的光催化还原无法发 生。这主要是由于 O_2 和铀酰离子对光生电子的 竞争,限制了 U(Π)的还原。 O_2 同样会将溶液中 的 U(Π)重新氧化为 U(Π)。

但是,随着反应机理的深入研究,研究者认为O₂也可能会对还原过程有贡献。在涉及O₂和水的光催化过程中,氧通常会转化为四种主要的活性氧^[48],包括超氧阴离子自由基(·O₂)、过氧化氢(H₂O₂)、单线态氧('O₂)和羟基自由基(·OH)。其中·O₂对于U(VI)的还原较为有利,在一些体系中,研究者认为·O₂能直接还原U(VI),反应方程式如式(5)—(7)。

$$O_2 + e^- \longrightarrow \cdot O_2^-$$
 (5)

$$\cdot \mathbf{O}_2^- + \mathbf{U}^{6+} \longrightarrow \mathbf{U}^{(6-x)+} + x\mathbf{O}_2 \tag{6}$$

范桥辉团队^[49]采用原位生长方法制备了 CdS/g-C₃N₄异质结光催化材料,使用CdS质量比 例为33%和50%的CdS/g-C₃N₄,在pH=6、铀浓度 为4.0×10⁻³ mol/L时,铀酰离子被还原为U(IV)仅 需6min。机理研究表明,CdS/CN在露天环境中 还原U(VI)的优异性能可能主要是由于溶解O₂快 速转化为活性·O₂。尽管·O₂容易被消耗形成具 有较强氧化能力的·OH,对U(VI)还原有一定负 面影响,但在本体系中,光生成的·O₂和电子足以 同时还原氧和U(VI)(图2)。实验上表现为光催 化U(VI)的还原在空气中被轻微抑制,即最终产 物为UO_{2+x},少部分光转化的UO₂被再氧化形成 UO_{2+x},40min内U(VI)从溶液中完全消除。

该课题组^[50]还报道了一种基于 K⁺和氰基共 修饰的聚七嗪酰亚胺持续驱动光照/非光照下 U(\II)的提取。这一材料可以被光激发形成长寿 命的自由基,推动 U(\II)在黑暗中还原超过 3 d。 实验表明 ·O₂ 在 U(\II)的还原中起了主要作用, 而加入甲醇之后,由于其可以捕获空穴,促进分 子氧利用电子形成 ·O₂,光催化反应速率加快(图 3)。



图 2 异质结构的光催化剂 CdS/g-C₃N₄上 U(N)光还原的原理示意图^[49] Fig. 2 Proposed mechanism of the photoreduction of uranium(N) by the heterostructured CdS/g-C₃N₄ catalyst^[49]



- 图 3 K⁺和氰基共修饰的聚七嗪酰亚胺上的光反应和 暗反应的机理示意图^[50]
- Fig. 3 Schematic diagram of the mechanisms for photoand dark- reduction of U(VI) on K⁺ and cyano co-decorated poly(heptazine imide)^[50]

2 光催化生成铀的过氧化物

2.1 光催化中铀过氧化物的生成机理探究

很多光催化提取铀的研究报道了铀过氧化物 ((UO₂)O₂•xH₂O)的生成,光催化提取铀的产物是 UO₂还是(UO₂)O₂•xH₂O取决于反应过程中氧的 含量,一般在有氧条件下生成铀过氧化物,又称 为水丝铀矿或变水丝铀矿,主要区别在于结晶水 的含量^[5]。水丝铀矿是自然界存在的一种重要的 铀矿石,其最早是在废弃核燃料 UO₂表面被发现 的,认为是由核燃料 UO₂和 H₂O₂的反应生成^[51]。

然而在光催化提铀过程中,对于铀过氧化物 的生成机理的认识还不够清晰。第一种可能的 反应路径是,铀酰离子被光还原生成UO₂(式(8)), 在O₂存在时,光催化过程中同时生成了H₂O₂, H₂O₂能够与UO₂发生化学反应进而生成(UO₂)O₂• xH₂O(式(9))。这一机理在一定程度上受到了前 期核燃料表面铀过氧化物形成过程的影响。第 二种反应路径是,在O₂存在时,光催化过程中生 成了H₂O₂,H₂O₂能够直接与铀酰离子反应生成铀 过氧化物(式(10))。这两种反应路径的区别,会 导致对于催化剂的设计要求不同。第一种反应 路径要求催化剂在还原铀酰离子生成UO₂的同 时还能够氧化水或有机物等生成H₂O₂,而第二种 反应路径只需要催化剂能够产生H₂O₂即可。因 此,在空气下光催化过程中铀过氧化物的生成机 理有待深入研究。

$$UO_2^{2+} \longrightarrow UO_2$$
 (8)

$$UO_2 + H_2O_2 \longrightarrow (UO_2)O_2 \bullet xH_2O \tag{9}$$

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow (UO_2)O_2 \bullet xH_2O$$
(10)

另一方面,在机理研究过程中,催化剂的存在 会给铀产物的表征带来干扰,而且催化剂对铀酰 离子的吸附及光催化等作用的结合进一步增加 了机理研究的复杂程度。

本课题组^[12]在实验过程中发现,即使在不添 加任何催化剂、仅添加甲醇作为牺牲剂的情况 下,水溶液中的铀酰离子也可以在可见光照射下 生成固体产物分离出来。其中在空气气氛下生 成淡黄色固体,扫描电镜和透射电镜的表征发现 该产物呈短棒状结构,粉末X射线衍射峰表示产 物为铀的过氧化物,即变水丝铀矿((UO₂)O₂• 2H₂O)。而在惰性气氛下生成黑色固体,表征结 果显示该纳米颗粒为二氧化铀(UO₂),与传统惰 性气氛下光催化铀的产物一致。这一现象的发 现主要依赖于铀酰离子自身的光化学性质。铀 酰离子受光照激发后的激发态(式(11))具有很 强的氧化性(-2.6 eV),其氧化能力仅次于氟,能 够与多数有机物发生夺氢反应。

随后对空气气氛下、铀酰离子受光照后转化

为水丝铀矿的反应过程进行了深入研究。首先 通过对比实验发现,惰性气氛下新生成的UO₂在 与空气接触后,会先被溶解为UO²⁺,而后随着空 气的持续通入,再由UO²⁺生成变水丝铀矿,而不 是在接触空气后直接由UO₂反应生成变水丝铀 矿(图4(a))。又设计了光照20min后停止光照 的实验,观察溶液中铀酰离子浓度的变化,发现 区别于氮气下的反应行为,空气下铀酰离子浓度 在光照结束后会持续降低,说明光照时生成了寿命较长的化学物质如H₂O₂而非短寿命的自由基(图4(b))。结合其他实验结果,发现在空气下光催化产物铀的过氧化物是铀酰离子与H₂O₂直接发生化学反应生成的,而非先被还原为UO₂,而后与H₂O₂反应生成(图4(c))。通过一系列实验以及理论计算等手段,总结了无催化剂体系铀酰离子在光照下的反应路径如式(11)—(20)。



I₀初始铀酰吸光度; I 剩余铀酰吸光度

(a)——氮气鼓泡 20 min 后再改为空气,(b)——不同气氛下光照 20 min 后铀浓度的变化,

(c)——由光催化过程和铀与过氧化氢直接反应过程所收集的固体产物的多晶 X 射线衍射谱图

图 4 不同气氛下铀的光化学消除[11]

Fig. 4 The photochemical elimination of uranium under different atmospheres^[11]

 $UO_2^{2+} + H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow (UO_2)O_2 \bullet 2H_2O \downarrow + 2H^+$ (20)

即铀酰离子受光激发后会形成具有强氧化能力的激发态,夺取甲醇中的H形成自由基,自由基分解后生成U(V)。在惰性气氛下,U(V)可以与甲醇生成的自由基反应,或者发生歧化,生成U(N)。在空气气氛下,U(V)会被氧化为U(N),甲醇自由基与O2反应生成H2O2。随后局部高浓度的H2O2与铀酰离子能够在合适条件下,通过化学反应生成铀的过氧化物,实现对溶液中铀酰离子的固化沉积(图 5)。该过程受多种因素如光照

$$\mathrm{UO}_{2}^{2+} + hv \longrightarrow *\mathrm{UO}_{2}^{2+} \tag{11}$$

$$*UO_2^{2+} + CH_3OH \longrightarrow \cdot (H-UO_2^{2+}) + \cdot CH_2OH \quad (12)$$

$$\cdot (\mathrm{H}-\mathrm{UO}_{2}^{2+}) + \mathrm{O}_{2} \longrightarrow \cdot \mathrm{OOH} + \mathrm{UO}_{2}^{2+}$$
(13)

$$OOH + \cdot (H - UO_2^{2+}) \longrightarrow H_2O_2 + UO_2^{2+}$$
(14)

 $\cdot (\text{H-UO}_2^{2+}) \longrightarrow \text{H}^+ + \text{UO}_2^+ \tag{15}$

惰性气氛下: ·CH₂OH + UO₂⁺
$$\rightarrow$$
 UO₂↓ +CH₂O + H⁺ (16)

- 空气气氛下: $UO_2^+ + O_2 \rightarrow UO_2^{2+}$ (17)
 - $\cdot CH_2OH + O_2 \longrightarrow \cdot OOH + CH_2O$ (18)
- $\cdot \text{OOH} + \cdot \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \qquad (19)$



图 5 铀酰离子在不同气氛下光化学反应机理示意图[12]

Fig. 5 Illustration of the whole reaction mechanism with methanol as the sacrificial reagent under N₂ and air^[12]

强度、溶液的 pH值、铀酰离子浓度、有机物的种 类、共存离子如 Cl-等的影响。在含铀废水体系 可以利用该性质实现对铀的光化学去除,而在海 水等复杂体系,当铀酰离子自身的光化学性质受 到较大影响时,可以引入能够高效产 H₂O₂的催化 剂,利用局部高浓度的 H₂O₂ 与溶液中的铀酰离子 直接反应,实现空气气氛下对铀的光催化提取。

这一结论与赵桂霞教授课题组^[52]的相关研究结论一致,他们的研究同样发现了在无催化剂的体系中,惰性气氛下能够生成UO₂,而空气气氛下生成淡黄色的铀过氧化物。他们通过一系列对比实验发现,在空气气氛下,U(V)不会发生歧化反应而是直接被氧化为U(V),而后与反应过程中生成的H₂O₂发生结合,生成铀的过氧化物并沉积出来。这种利用铀自身光化学性质实现其固化分离的研究,可用于废水和海水体系对铀的提取,实验表明,在铀酰离子浓度为0.042~0.84 mmol/L的溶液中,加入甲醇后光照,对铀的去除率高达100%,并且在铀浓度为4.2×10⁻⁶ mol/L 的海水体系光照 24 h 后对铀的去除率在 62.7% 左右。这些结果证明所提出的光化学引发自提取策略具有良好的应用前景。

2.2 催化剂的合成及其对铀的光催化提取

1)氮化碳及其复合材料

石墨相氮化碳(graphical-carbon nitrides, g-C₃N₄) 是一种碳氮化合物,该材料便于合成且能带结构 易于调控,具有优异的化学稳定性和热稳定性, 在光催化领域已有广泛应用。然而传统氮化碳 的光谱吸收范围较窄,主要吸收蓝光和紫外光, 对可见光的利用率低,且产生的光生载流子易于 复合,导致其量子效率较低。因此需要进一步优 化合成条件或与其他材料复合功能化以提高其 光催化性能。

本课题组^[11,53]采用一元高温熔盐法改善了氮 化碳的光催化活性以及对U(Ⅵ)的光催化提取效 率。实验发现,在氯化锌熔盐体系通过改变合成 温度即可调控氮化碳材料对U(Ⅵ)的吸附性能和 光催化活性。合成温度为500~650℃,氮化碳的 吸附性能和光催化活性逐渐升高然后降低,其中 550℃合成的CN550的综合性能最优。CN550表 现出优异的光催化提取能力的同时还具备了传 统氮化碳所欠缺的吸附性能,CN550的U(Ⅵ)吸 附容量及光催化活性相对于g-C₃N₄提升了近 10 倍。这是因为氯化锌熔盐作为"软模板"可 诱导产生更多的缺陷,使得 CN550 相较于 g-C₃N₄ 具有更高的表面积从而暴露更高的吸附位点,具 有吸附和光催化提铀的双重效果。在空气气氛 的催化过程可以描述为: UO²⁺通过官能团吸附在 CN550 的表面,在光照条件下,UO²⁺受光激发到 激发态,激发态与 CN550 的协同作用可以将 O₂还 原为 H₂O₂,铀酰离子与 H₂O₂反应生成(UO₂)O₂• 2H₂O 颗粒。通过克服静电斥力的影响,在溶液中 铀的提取容量可高达 1556 mg/g,在加标真实海水 体系中铀的提取容量高达 1057 mg/g。而且,这种 空气气氛下的光辅助铀提取方法在真实太阳光 作为激发光源时,仍表现出良好的提铀性能,具 有很强的实际应用潜力。

本课题组还在氢氧化钾熔盐中通过三聚氰胺 的聚合制备了不同的氮化碳材料^[54],表征发现 KOH 的剥蚀作用使得合成的氮化碳材料均具有 三嗪-七嗪的结构,三聚氰胺质量分数为80%时所 产生的 K-CN-80 的光催化性能最优,对铀的光催 化反应速率是传统 g-C₃N₄ 的 6.6 倍,且空气气氛 下的光催化产物也同样是铀的过氧化物((UO₂)O₂• 2H₂O)。

刘云海教授课题组^[55-58]近年来致力于铀的光 催化提取,他们首先以三聚氰胺作为前驱体,二 氧化硅为模板,在不同气氛下合成了g-C₃N₄空心 球状(HCN)催化剂^[55],空心球状的结构有利于暴 露更多的表面活性位点,缩短电子传输距离,入 射光可在空心球腔内多次反射和折射,从而提高 光的利用效率。NH₃气氛下合成的HCN-NH₃具有 较好的结晶度以及对U(VI)的光催化提取能力。 在光催化对比实验中,当仅有甲醇存在于光催化 体系时,铀浓度并未发生明显变化,表明空气气 氛下甲醇本身不能提取U(VI),同样在光催化剂 HCN-NH₃存在但没有牺牲剂时U(VI)的还原效果 也并不理想。添加甲醇后,光催化效果显著提高, 说明光生电子和·O₂有利于光催化反应的进行, 其光催化机理如式(21)—(26)。

 $hv + \text{HCN-NH}_3 \longrightarrow \text{HCN-NH}_3(h^+ + e^-)$ (21)

$$O_2 + e^- \longrightarrow \cdot O_2^- \tag{22}$$

$$UO_2^{2+} + 2e^{-}/2 \cdot O_2^{-} \longrightarrow UO_2$$
 (23)

$$UO_2 + 2 \cdot O_2^- + 4H^+ \longrightarrow (UO_2)O_2 \cdot 2H_2O \qquad (24)$$

$$H_2O_2 + h^+ \longrightarrow \cdot OH \tag{25}$$

$$\cdot CH_3OH + \cdot OH + H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (26)$$

在此基础上,该课题组又合成了一系列给体-受体 (donor-acceptor, D-A) 异质结光催化剂, 如共 轭微孔聚合物和氮化碳复合材料[56-58],并研究了 这些光催化剂对U(VI)的提取性能及反应机理。 其中通过廉价的三聚氰胺和海藻酸钠合成的一 种由三嗪(给体)和碳环(供体)组成的空心管状 有机半导体光催化剂^[58],表现出对U(N)的优异 的光催化提取性能,并根据此研究提出了一种新 的光催化诱导铀酰配位反应机理。该反应机理 (photocatalytic-induced-uranyl-coordination-reaction, PIUCR)强调晶核的形成速率和途径是光催化分 离表面反应的最关键步骤。研究者认为,尽管 UO2+和H2O2之间会发生直接反应,但还是需要一 个底物作为成核位点。这种光催化诱导铀酰配 位反应过程可以分为四个步骤:(1)光催化剂吸 附水中的溶解氧;(2)在光生电子的作用下产生 •O⁻₂或H₂O₂;(3)•O⁻₂根据配位作用与U(N)成核; (4) 晶核与光催化剂或U(Ⅵ)(有甲醇的情况下) 产生的自由基(或H₂O₂)结合后聚集生长。同时, 通过光照实验和对反应产物的表征,研究者发现 步骤(3)为反应过程的决定步骤^[58]。

在光催化提铀过程中需要加入有机牺牲剂以 消耗光生空穴,使得光催化反应能够持续进行。 而有机牺牲剂的加入不仅会给环境带来负担,还 会增加额外的成本和操作步骤,在一定程度上限 制了该方法的进一步应用。本课题组在对其光 催化机理充分研究的基础上,提出了无牺牲剂的 光催化反应体系^[59]。本课题组通过将 MOF 与氮 化碳有机结合,改善了氮化碳的禁带宽度和能带 结构,使其能够高效分离光生电子和空穴,光生 电子可直接与溶解氧反应生成H2O2, 空穴则与水 反应生成 O_2 ,局部高浓度的 H_2O_2 能够与 UO_2^{2+} 结 合生成水丝铀矿,提取容量高达1355 mg/g,实现 了无牺牲剂体系下对铀的高效光催化提取。此 外,由于惰性气氛下仍能够产生H₂O₂,其惰性气 氛下的光催化产物也是水丝铀矿,而非传统被还 原的产物二氧化铀。该研究为光催化提铀催化 剂的设计提供了新思路,拓展了空气下光催化提 铀方法的应用前景。

2) 碳点复合材料

碳点是一类新兴的零维碳纳米材料,其表面 官能团丰富且易于调节,能够与基底结合产生异 质结构,增强其光催化性能。此外,碳点对光的 吸收光谱较宽,可以快速产生光生电子和空穴, 能够优化基底材料的能带结构。本课题组^[60]合 成了一系列碳点/氮化碳(carbon dots/carbon nitride, CDs/CN)复合材料,并比较了不同氨基酸前驱体 合成的复合材料的光催化辅助除铀性能。实验 发现,引入的 CDs 可以带来更高的光电流密度, 更低的界面电荷转移阻抗和更窄的带隙,从而提 高对 U(VI)的提取性能。其中 SerCDs/CN(丝氨酸 作为前驱体)表现出最佳的光催化活性,并在光 照条件下表征出大量的·O₂和·OH。SerCDs/CN 在空气气氛下对铀的提取容量为1690 mg/g,其光 催化反应过程为铀酰离子或二氧化铀与H₂O₂反 应生成光催化提铀产物(UO₂)O₂•2H₂O。

由于碳点尺寸较小且易溶于水,对其后续分离工作带来干扰。本课题组^[61]通过溶胀法将黄色荧光的碳点修饰在海绵状聚氨酯(PU)上,所制备的 CDs/PU 复合材料能将溶液中的 U(VI)转化为不溶的(UO₂)O₂•2H₂O,从而将铀酰离子从溶液中分离。研究表明,较高的 pH 值和较高的铀浓度可以促进光催化过程,由于 CDs/PU 的海绵形状结构,可以很容易地将催化剂从溶液中分离出来,并且由于碳点具有优异的化学稳定性和物理稳定性,该材料在光催化循环 5 次后,对铀的去除率仍保持在 95% 以上,具有优异的循环使用性能。

3) 石墨烯气凝胶

石墨烯气凝胶 (graphene aerogel, GA) 是一种主要由氧化石墨烯还原生成的三维石墨烯材料,该材料具有优异的导电性和独特的三维介孔通道,可以促进催化过程中的电子和质量传递。本课题组^[62]首次将石墨烯气凝胶材料应用到空气气氛下铀的光催化提取领域。该材料由水热法合成,并且可以通过温度来调控还原程度。部分还原后的GA仍保留着功能团,并拥有更高的光电流响应和窄的带隙。优化后的材料GA-200(200℃下水热合成的材料)对铀的去除率为96%,在批次实验中对铀的去除容量大于1050 mg/g。机理研究表明,空气气氛下GA作为光催化剂的反应机理与上述碳点复合材料的光催化提铀机理相似,在光催化辅助吸附双重作用机制下,吸附的UO²⁺ 与中间产物H₂O₂反应生成(UO₂)O₂•2H₂O。

4) TiO₂复合材料

TiO2是最早用于光催化领域的一类光催化

剂,但其禁带宽度较宽,约为3.2 eV,导致其只能 吸收紫外光生成光生电子和空穴,因此单独作为 空气气氛下U(VI)的催化剂时,光催化效率极其 有限。刘云海课题组^[63]合成了一种Co₃O₄@TiO₂@ CdS@Au (CTCA)的双壳纳米笼,TiO₂与CdS之间 产生的Z型异质结促进了光生电子在TiO₂中积 累,·O₂会进一步夺取光生电子并结合溶液中的 质子生成H₂O₂,进一步生成了(UO₂)O₂•2H₂O。结果 表明,在10 mmol/L NaHCO₃条件下,模拟阳光照 射 10 min 后,CTCA 对U(VI)的去除率可达 98.8%。

5) MOFs 复合材料

金属有机框架材料(MOFs)是一类具有高度 有序孔道结构的晶体材料,其具有丰富的官能团 和有机配体的端部官能团,可修饰各种材料用于 提高光催化性能。而金属硫化物的带隙较窄,载 流子分离效率较低,因此通常采用构建异质结来 提升其光催化活性。刘云海教授课题组[64] 通过 将 CdS 纳米颗粒均匀地负载在氨基功能化 UiO-66 表面,设计和合成了新型 CdS/UiO-66-NH,异质结 光催化材料。UiO-66 表面的-NH2 基团可以有效 地分散 CdS 纳米颗粒, 提高 CdS 的光催化活性; CdS 优异的光响应能力为光催化反应提供了大量 的光生电子; UiO-66-NH2 合适的导带位置使其成 为光生电子的受体,促进光生载流子的分离;光 生空穴反向转移到 CdS 的价带上, 与 S²⁻反应生成 SO₄²⁻; UiO-66-NH₂ 表面—NH₂可以与Cd²⁺配位,防 止了 Cd²⁺的浸出。在空气气氛和无牺牲剂添加的 条件下,可见光照射15 min, CdS/UiO-66-NH2 对 U(Ⅵ)的去除率为100%, 光催化去除速率高达 3.78 mmol/(g•h),产物为无定形的(UO₂)O₂•2H₂O₀ 值得注意的是,邻甲苯胺比色法显示该反应体系 的光催化过程中并无H2O2存在,因此U(N)是由 光生电子和 ·O₅转化为(UO₂)O₂•2H₂O₂ 此外,该 材料还可以在太阳光、无牺牲剂和O₂气氛条件 下治理铀矿山蒸发池高盐、高氯含铀废水,对U(VI) 的去除率也高达85.62%。

3 总结与展望

光催化辅助铀提取技术由于其高度的选择 性、高效率和无污染,被广泛认为是从海水/放射 性废水中提取铀的最有前途的策略之一。本文 重点关注空气气氛下以及有无催化剂条件下铀 的光反应与化学反应机理,并总结了克服现有障 碍和限制的材料的设计策略。光催化还原生成 铀氧化物的机理,对于空气中的氧比较敏感,即 使是经过优化设计的催化剂材料,在空气气氛下 也比惰性气氛下表现出了性能的下降。而在充 足的空气气氛下,光催化反应产生的H₂O₂可以与 铀酰离子发生化学反应生成铀的过氧化物,产物 更加稳定,表现出优异的提铀性能。空气气氛下 的光催化提铀研究,仍然处于初步探索阶段,其 具体的反应机理在不同的环境下可能会不尽相 同,仍需要进一步的研究。基于光辅助转型为铀 过氧化物的提铀机理,将大大拓宽催化剂和提铀 材料的设计思路。结合上述对光照条件下铀提 取反应机制的探讨以及催化剂材料的设计思考, 希望能为研究者在此领域提供新的视角和启示, 进一步推动光催化铀提取技术的进步与创新。

参考文献:

- Monnet A, Gabriel S, Percebois J. Long-term availability of global uranium resources[J]. Resour Policy, 2017, 53: 394-407.
- [2] Fell H, Gilbert A, Jenkins J D, et al. Nuclear power and renewable energy are both associated with national decarbonization[J]. Nat Energy, 2022, 7(1): 25-29.
- [3] Tu B, Yu K, Fu D, et al. Amino-rich Ag-NWs/NH₂-MIL-125(Ti) hybrid heterostructure via LSPR effect for photoassist uranium extraction from fluorine-containing uranium wastewater without sacrificial agents[J]. Appl Catal B Environ, 2023, 337: 122965.
- [4] Abney C W, Mayes R T, Saito T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. Chem Rev, 2017, 117(23): 13935-14013.
- [5] Liu C, Hsu P C, Xie J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. Nat Energy, 2017, 2(4): 17007.
- [6] Li H, Zhai F, Gui D, et al. Powerful uranium extraction strategy with combined ligand complexation and photocatalytic reduction by postsynthetically modified photoactive metal-organic frameworks[J]. Appl Catal B Environ, 2019, 254: 47-54.
- [7] Wang D, Song J, Lin S, et al. A marine-inspired hybrid sponge for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(32): 1901009.
- [8] 李子明,牛玉清,宿延涛,等.海水提铀技术最新研究进 展[J].核化学与放射化学,2022,44(3):233-245.
- [9] 闫增元,习海玲,袁立永,等.U(VI)的还原固定研究进

展[J].核化学与放射化学,2019,41(2):186-193.

- [10] Li P, Wang J, Wang Y, et al. An overview and recent progress in the heterogeneous photocatalytic reduction of U(VI)[J]. J Photochem Photobiol C Photochem Rev, 2019, 41: 100320.
- [11] Liu S, Wang Z, Lu Y, et al. Sunlight-induced uranium extraction with triazine-based carbon nitride as both photocatalyst and adsorbent[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 282: 119523.
- [12] Wang Z, Li B, Shang H, et al. Photo-induced removal of uranium under air without external photocatalysts[J]. Green Chem, 2022, 24(18): 7092-7099.
- [13] Wang H, Guo H, Zhang N, et al. Enhanced photoreduction of U(VI) on C₃N₄ by Cr(VI) and bisphenol A: ESR, XPS, and EXAFS investigation[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(11): 6454-6461.
- [14] Wang Y, Wang J, Ding Z, et al. Light promotes the immobilization of U(VI) by ferrihydrite[J]. Molecules, 2022, 27(6): 1859.
- [15] Gao Z, Wang Y, Lin Y, et al. Constructing dual-functional porphyrin-based thorium metal-organic framework toward photocatalytic uranium(VI) reduction integrated with organic oxidation[J]. Sci China Chem, 2022, 65(8): 1544-1551
- [16] Bard A J, Parsons R, Jordan J. Standard potentials in aqueous solution[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985.
- [17] Bard A J, Parsons R, Jordan J. Iron, ruthenium, and osmium[M]//Standard potentials in aqueous solution. London: Routledge, 2017: 391-428.
- [18] Guo Y, Li L, Li Y, et al. Adsorption and photocatalytic reduction activity of uranium(VI) on zinc oxide/rectorite composite enhanced with methanol as sacrificial organics[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310: 883-890
- [19] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Photoconversion of U(VI) by TiO₂: an efficient strategy for seawater uranium extraction[J]. Chem Eng J, 2019, 365: 231-241
- [20] Guo Y, Guo Y, Wang X, et al. Enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI) from aqueous solution using the Fe₂O₃-graphene oxide nanocomposite[J]. Dalton Trans, 2017, 46(43): 14762-14770
- [21] Chen J, Ollis D F, Rulkens W H, et al. Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from TiO₂ suspensions[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 1999, 151(1-2): 339-349
- [22] Selli E, Eliet V, Spini M R, et al. Effects of humic acids on the photoinduced reduction of U(VI) in the presence of semiconducting TiO₂ particles[J]. Environ Sci Technol,

2000, 34(17): 3742-3748

- [23] Bonato M, Allen G C, Scott T B. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of TiO₂ anatase nanotubes[J]. Micro Nano Lett, 2008, 3(2): 57-61.
- [24] Litter M I. Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic[J]. Curr Opin Green Sustain Chem, 2017, 6: 150-158
- [25] Salomone V N, Meichtry J M, Litter M I. Heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in the presence of formicacid: U(III) formation[J]. Chem Eng J, 2015, 270: 28-35
- [26] Chen T, Yu K, Dong C, et al. Advanced photocatalysts for uranium extraction: elaborate design and future perspectives[J]. Coord Chem Rev, 2022, 467: 214615.
- [27] Dastbaz A, Keshtkar A R. Adsorption of Th⁴⁺, U⁶⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solution by a novel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent prepared by electrospinning[J]. Appl Surf Sci, 2014, 293: 336-344.
- [28] Evans C J, Nicholson G P, Faith D A, et al. Photochemical removal of uranium from a phosphate waste solution[J]. Green Chem, 2004, 6(4): 196-197.
- [29] Lu C, Zhang P, Jiang S, et al. Photocatalytic reduction elimination of UO₂²⁺ pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g-C₃N₄ photocatalyst[J]. Appl Catal B Environ, 2017, 200: 378-385.
- [30] Chen K, Chen C, Ren X, et al. Interaction mechanism between different facet TiO₂ and U(VI): experimental and density-functional theory investigation[J]. Chem Eng J, 2019, 359: 944-954.
- [31] Gong X, Tang L, Zou J, et al. Introduction of cation vacancies and iron doping into TiO₂ enabling efficient uranium photoreduction[J]. J Hazard Mater, 2022, 423: 126935.
- [32] Bonato M, Ragnarsdottir K V, Allen G C. Removal of uranium(VI), lead(II) at the surface of TiO₂ nanotubes studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Water Air Soil Pollut, 2012, 223: 3845-3857.
- [33] 宋艳,陈树森,康绍辉,等.光催化材料 CdS/TiO₂ 的制备及 其光催化还原 U(VI) 性能研究[J].原子能科学技术,2022, 56(7):1251-1257.
- [34] Zhang H, Liu W, Li A, et al. Three mechanisms in one material: uranium capture by a polyoxometalate-organic framework through combined complexation, chemical reduction, and photocatalytic reduction[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(45): 16110-16114.
- [35] Salomone V N, Meichtry J M, Zampieri G, et al. New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol[J].

Chem Eng J, 2015, 261: 27-35.

- [36] He H, Zong M, Dong F, et al. Simultaneous removal and recovery of uranium from aqueous solution using TiO₂ photoelectrochemical reduction method[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 313(1): 59-67.
- [37] Ilton E S, Haiduc A, Cahill C L, et al. Mica surfaces stabilize pentavalent uranium[J]. Inorg Chem, 2005, 44(9): 2986-2988.
- [38] Yuan K, Ilton E S, Antonio M R, et al. Electrochemical and spectroscopic evidence on the one-electron reduction of U(VI) to U(V) on magnetite[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(10): 6206-6213.
- [39] Wang G, Zhen J, Zhou L, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 304(2): 579-585.
- [40] Hu L, Yan X W, Zhang X J, et al. Integration of adsorption and reduction for uranium uptake based on SrTiO₃/TiO₂ electrospun nanofibers[J]. Appl Surf Sci, 2018, 428: 819-824.
- [41] Li S, Yang X, Cui Z, et al. Efficient photoreduction strategy for uranium immobilization based on graphite carbon nitride/perovskite oxide heterojunction nanocomposites[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 298: 120625.
- [42] Chen T, Liu T, Zhou L, et al. Ternary boron carbon nitrides hollow nanotubes with tunable pn homojunction for photoassisted uranium extraction: a combined batch, EXAFS and DFT calculations[J]. Appl Catal B Environ, 2022, 318: 121815.
- [43] Wang J, Wang Y, Wang W, et al. Tunable mesoporous g-C₃N₄ nanosheets as a metal-free catalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of U(VI)[J]. Chem Eng J, 2020, 383: 123193.
- [44] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and its graphene composite[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [45] Wu X, Jiang S, Song S, et al. Constructing effective photocatalytic purification system with P-introduced $g-C_3N_4$ for elimination of $UO_2^{2+}[J]$. Appl Surf Sci, 2018, 430: 371-379.
- [46] Wang J, Wang Y, Wang W, et al. Visible light driven Ti³⁺ self-doped TiO₂ for adsorption-photocatalysis of aqueous U(VI)[J]. Environ Pollut, 2020, 262: 114373.
- [47] Cantrell K J, Kaplan D I, Wietsma T W. Zero-valent iron for the *in situ* remediation of selected metals in

groundwater[J]. J Hazard Mater, 1995, 42(2): 201-212.

- [48] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Chem Rev, 2017, 117(17): 11302-11336.
- [49] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Ultrafast recovery of aqueous uranium: photocatalytic U(VI) reduction over CdS/ g-C₃N₄[J]. Chem Eng J, 2021, 425: 131552.
- [50] Wang J, Li P, Wang Y, et al. New strategy for the persistent photocatalytic reduction of U(VI): utilization and storage of solar energy in K⁺ and cyano co-decorated poly(heptazine imide)[J]. Adv Sci, 2023, 10(5): 2205542.
- [51] Corbel C, Sattonnay G, Guilbert S, et al. Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO₂[J]. J Nucl Mater, 2006, 348(1-2): 1-17.
- [52] Hu Y, Tang D, Shen Z, et al. Photochemically triggered self-extraction of uranium from aqueous solution under ambient conditions[J]. Appl Catal B Environ, 2023, 322: 122092.
- [53] Liu S, Li X D, Huang L Q, et al. Molten salt synthesis of carbon nitride nanostructures at different temperatures for extracting uranium from seawater [J]. ACS Appl Nano Mater, 2023, 6: 4782-4792.
- [54] Liu S, Luo J H, Maguire D J, et al. Synthesis of carbon nitride in potassium hydroxide molten salt for efficient uranium extraction from radioactive wastewater[J]. Front Environ Sci Eng, 2024, 18(8): 99.
- [55] Zhu X, Luo J, Dong Z, et al. Synthesis of high crystallinity g-C₃N₄ hollow spheres for efficient photocatalytic removal of U(VI) under visible light[J]. Sep Purif Technol, 2023, 324: 124235.
- [56] Yu K, Tang L, Cao X, et al. Semiconducting metal-organic frameworks decorated with spatially separated dual cocatalysts for efficient uranium(VI) photoreduction[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(20): 2200315.
- [57] Wei B, Luo J, Lin S, et al. Exciton dissociation and electron transfer behavior of a novel donor-acceptor g-C₃N₄ organic semiconductor photocatalytic separation of uranium[J]. Sep Purif Technol, 2023, 318: 123918.
- [58] Li Z, Zhang Z, Zhu X, et al. Exciton dissociation and transfer behavior and surface reaction mechanism in donoracceptor organic semiconductor photocatalytic separation of uranium[J]. Appl Catal B Environ, 2023, 332: 122751.
- [59] Zhang L, Yang Y, Zhao N, et al. MOF-modified C₃N₄ for efficient photo-induced removal of uranium under air without sacrificial agents[J]. J Mater Chem A, 2024, 12(16): 9651-9660.
- [60] Li H, Qing Q, Zheng L, et al. Carbon dots and carbon

- [61] Wang Z, Zhang L, Lei Z, et al. Carbon dots and polyurethane composite for photo-induced elimination of uranium under air atmosphere[J]. Chin Chem Lett, 2023, 34(9): 108146.
- [62] Wang Z, Liu H, Lei Z, et al. Graphene aerogel for photocatalysis-assist uranium elimination under visible light and air atmosphere[J]. Chem Eng J, 2020, 402:

126256.

- [63] Dong Z, Meng C, Li Z, et al. Novel Co₃O₄@TiO₂@ CdS@Au double-shelled nanocage for high-efficient photocatalysis removal of U(VI): roles of spatial charges separation and photothermal effect[J]. J Hazard Mater, 2023, 452: 131248.
- [64] Li Z, Zhang Z, Dong Z, et al. Solar light-responsive CdS/UiO-66-NH₂ for ultrafast uranium reduction from uranium-containing mine wastewater without external sacrificial agents[J]. Sep Purif Technol, 2022, 283: 120195.