

复杂环境下铀的光电催化分离研究进展

林 涛¹, 何 嵘¹, 陈 涛¹, 张浩雨¹, 钟连兵^{2,*}, 竹文坤^{1,*}

1. 西南科技大学 国防科技学院 核废物与环境安全省部共建协同创新中心, 核环境安全技术创新中心,
环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 四川东树新材料公司, 四川 德阳 618000

摘要: 作为核电运行最重要的燃料, 铀是保障核能可持续发展的关键。我国铀资源的供需矛盾逐年突出, 缺口部分需要由境外开发与国际市场采购来保障。一方面, 海水中的铀储量是陆地的近千倍; 另一方面, 核工业开采及生产应用过程产生大量的含铀放射性废水。若能实现海水和含铀放射性废水中铀的高效分离回收, 对降低铀资源对外依存度、实现核能的可持续发展具有重要战略意义。本文聚焦于近年来在海水和含铀放射性废水等复杂体系中光催化提铀和电催化提铀的最新研究进展, 总结了在光催化还原和电催化还原过程中催化剂的结构设计、功能改性策略以及催化机理, 介绍了用于有效识别和监测铀催化反应中间过程的先进表征技术, 并讨论了光催化还原与电催化还原技术面临的挑战和未来的发展方向。

关键词: 铀资源; 海水提铀; 放射性废水提铀; 光催化; 电催化

中图分类号: TL212; TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0281-18

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0281

Advances in Photocatalysis and Electrocatalysis of Uranium Extraction in Complex Environments

LIN Tao¹, HE Rong¹, CHEN Tao¹, ZHANG Hao-yu¹, ZHONG Lian-bing^{2,*}, ZHU Wen-kun^{1,*}

1. Collaborative Innovation Center for Nuclear Waste and Environmental Safety, Nuclear Waste and Environmental Safety
Key Laboratory of Defense, State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, School of National
Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Sichuan Dongshu New Materials Co., Ltd., Deyang 618000, China

Abstract: Uranium, as the most important fuel for nuclear power operation, is crucial to ensure the sustainable development of nuclear power. However, the supply-demand contradiction of uranium resources in China has become increasingly prominent, and the gap needs to be filled by overseas development and international market procurement. The photoreduction and electroreduction of uranium under complex conditions are mainly targeted at uranium containing radioactive wastewater, real seawater, and other systems. Uranium containing radioactive wastewater comes from the processes of uranium mining, uranium enrichment, uranium conversion, and manufacture of nuclear fuel elements, with the characteristics of complex interfering ions. Although the total amount of uranium in seawater is very large,

收稿日期: 2023-11-16; 修订日期: 2024-04-26

基金项目: 国家自然科学基金核技术创新联合基金重点项目(U2267224); 中核海水提铀技术重点实验室开放基金(23zh0137); 四川省科技计划项目(2020JDJQ0060, 2020YFQ0014, 2020JDRC0099)

* 通信联系人: 钟连兵, 竹文坤

the concentration of uranium in seawater is low, making the extraction of uranium from seawater extremely challenging. On the one hand, the reserves of uranium in seawater are nearly a thousand times higher than those on land; on the other hand, the entire application process of the nuclear industry produces a large amount of uranium containing radioactive wastewater. If efficient separation of uranium from seawater and uranium containing radioactive wastewater can be achieved, it can promote the secondary supply of uranium resources and alleviate the supply-demand contradiction of uranium resources in China. Therefore, the development of uranium recovery and extraction technology from seawater and uranium containing radioactive wastewater is important for the sustainable development of the nuclear industry. This paper reviews the recent research progress in separating uranium in complex environments such as seawater and uranium containing radioactive wastewater. In terms of uranium speciation analysis, it describes the coordination environment of complex environmental uranyl and summarizes the advantages of photocatalysis and electrocatalysis in the fields of uranium extraction from uranium containing radioactive wastewater and seawater. In terms of designing photocatalysts, strategies such as element doping, metal loading, defect engineering, and introducing heterojunctions have been summarized for the preparation of photocatalytic semiconductor materials. The modification of functional groups on heterojunctions to regulate their energy band structure had introduced, which improved the overall performance of the material. The integration of selective adsorption and catalytic reduction, electrochemical methods can reduce soluble uranyl ions to neutral and insoluble products for separation, with advantages such as fast kinetics, wide extraction concentration range, and large separation capacity. However, there are also many key technical challenges in the practical application process, such as the competition between multiple cations and uranyl ions in complex systems, and the problem of excessive energy consumption caused by the competing reaction of water splitting during the cathodic uranium extraction process. In terms of electrocatalysis, various aspects such as electrode carrier selection, electrochemical device design, defect engineering, surface engineering, interface engineering, and microbial electrochemistry have been summarized to design electrocatalytic materials. In terms of key technical bottlenecks, combining photocatalysis and electrocatalysis technology with challenges in complex scenarios such as uranium speciation analysis, material functionalization design, intermediate reaction species analysis, uranium extraction mechanism analysis, cost control, and real-world application outcomes, relevant research have focused on challenges such as efficient photocatalytic reduction of uranium under natural light, identification of intermediate uranium species, uranium extraction from uranium containing radioactive wastewater, and seawater extraction from real ocean environments.

Key words: uranium resources; seawater uranium extraction; uranium containing radioactive wastewater extraction; photocatalysis; electrocatalysis

碳达峰、碳中和目标的提出,为核电在内的清洁能源提供了新的发展机遇,中国工程院《能源中长期(2030、2050)发展战略研究》提出2030年核电总装机规模达到2亿千瓦,2050年达到4亿千瓦的目标^[1-2]。随着核燃料生产和核能利用,我国核燃料铀的供需缺口将达到每年1~2万吨。为了降低对外部铀资源的依赖和相关风险,探寻和开拓非常规铀资源成为了必然的选择。海洋中蕴藏着大约45亿吨的铀资源,是目前陆地已知铀矿储量的近千倍^[3],如果能够有效利用这部分资源,将极大地促进核能的可持续发展^[4]。

核工业的整个应用过程(铀矿开采、加工、后处理等)会产生大量的含铀放射性废水^[5-6],若能实现含铀放射性废水中铀的高效分离回收,可促进铀资源二次供给,缓解我国铀资源的供需矛盾。因此,发展从海水和含铀放射性废水中铀回收和提取技术对核能可持续发展以及推进碳达峰、碳中和具有重要的现实意义。传统含铀体系处理方式主要采用物理化学吸附,包含蒸发^[7]、吸附^[8]、膜分离^[9]、化学沉淀法等^[10]。然而,在海水和含铀放射性废水等复杂环境中不仅含有放射性核素,而且还含有多种可溶性有机物(柠檬酸、草酸、乙

二胺四乙酸、单宁酸和氨基磺酸盐等)和某些特殊环境中的共存离子^[8-10],这极大地增加了铀提取和回收难度。相比于传统方法,光催化法具有绿色、环境友好等优点^[11]。半导体催化剂在光激发下产生的电子和空穴分别具有还原和氧化能力,使得光催化技术不仅能实现铀的光还原,还能同时氧化废液中的有机物^[12-14]。但光催化提铀的效率受限于光照条件,如强度、波长等,这限制了光催化提铀的工业应用。利用电场辅助将U(VI)还原为U(IV),诱导铀氧化物或其衍生晶体沉积在电极上,是目前发展复杂环境下提铀的新兴方法^[15-17]。在电场作用下,能够提高铀酰离子(UO_2^{2+})的扩散速率和对吸附剂的碰撞速率;降低通过电沉积产生的库仑排斥,中和带电的铀酰离子;同时使用特定电压降低难还原共存阳离子的竞争,提高铀的提取容量,实现复杂环境中铀的快速、高效提取。但电催化过程可能会产生副反应,如水的电解,这会降低提铀的选择性,并增加电能消耗,增加系统的运营成本。本文从材料体系、技术分类、机理概括等方面综述了复杂情况下铀的光催化与电催化提取的研究进展,介绍了铀物种识别的关键技术,讨论了光催化还原与电催化还原技术面临的挑战和未来的发展方向。

1 铀光电催化还原的基础概述

复杂条件下铀的光电催化还原主要针对含铀放射性废水、真实海水等体系^[18-20]。含铀放射性废水来源于铀矿开采、铀浓缩、铀转化、核燃料元件制造等过程,具有干扰离子复杂、有机物含量高、铀含量高、产量大等特点^[21-22]。海水中的铀总量虽然很大,但铀含量低,共存离子复杂,因此从海水中提取铀极具挑战性^[23-26]。为了实现铀的光电还原,首先需要分析这些体系中铀的化学价态。铀的价态主要包括四种,即VI价、V价、IV价和III价,其中VI价是最稳定的价态^[27-28]。在含铀体系中,铀离子通常为VI价,以铀酰离子(UO_2^{2+})存在,在水相体系中容易发生迁移^[29-30]。相反,IV价铀的离子半径更小($1.05 \times 10^{-8} \text{ cm}$),常为 UO_2 或 UO_{2-x} ($0 < x < 1$)固体,具有相对稳定性,水溶性也较低^[31-33]。此外,溶液酸碱度对铀形态也有影响:在 $\text{pH} < 4$ 时,铀主要以 UO_2^{2+} 形式存在;在 $\text{pH} > 7$ 时,铀主要以铀酰配合物形式存在,如 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 等;在 $5 < \text{pH} < 7$ 时,铀可以二者共存^[34-36]。光电还原宗旨是将可溶性的VI价铀还原为不可溶的

IV价铀。图1显示了根据pH值绘制的区域铀物种,考虑到海水中的pH值在8.3左右,海水中铀的物种为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 。在含铀放射性废水中,碳酸盐对铀物种分布也有显著影响,对不同pH条件下铀-碳酸盐配合物的形成进行了分析:在pH为2~6,主要的铀物种为 UO_2^{2+} 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 、 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^{7+}$,少数为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$;当pH在6~10时,主要物种转变为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$,同时伴有少量的 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$;在更高的pH值下(≥ 10),铀物种为 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 。

在铀的还原分离方法中,光催化技术可同时实现有机物降解和铀还原。当有光照射时,催化剂光激发形成光生电子-空穴对,利用光生电子可将吸附于催化剂上的U(VI)转化为U(V)或难溶解U(IV)^[37-38]。此外,光生空穴与水反应生成羟基自由基能够实现有机物的降解。目前光催化还原反应主要通过三条途径^[32-33]。第一类是单电子还原机理,即U(VI)被单电子还原为U(V),再由U(V)接受另外一个电子而还原为U(IV)。在特定条件下,U(V)会发生自歧化,形成U(VI)和U(IV)。第二种途径是利用双电子的方式,将U(VI)进行双电子还原,形成U(IV)。第三种机理为在酸性环境中,H参与双电子还原反应,实现U(VI)的还原。

在以上铀还原机理分析上,本课题组^[33]提出了在设计光催化反应半导体时应注意的几个关键因素,即能带结构、带隙和载流子转移。半导体的光吸收阈值与带隙能量成反比,这直接决定了光吸收的波长范围^[39]。光催化剂的导带还需具有比铀更高的还原电位($+0.41 \text{ V}$)^[40],以确保电子转移。此外,与其他光催化反应不同,光催化U(VI)还原还与其独特的位点设计密切相关^[34],吸附位点提高了U(VI)与催化剂接触的可能性,使被捕获的U(VI)更容易地获得电子进而被还原。电还原是目前发展水相体系提铀的另一种新兴方法,可利用电场辅助将U(VI)还原为U(IV),诱导铀氧化物或其衍生晶体沉积在电极上。电化学法可在电场的驱动力下,提高 UO_2^{2+} 的扩散速率和对吸附剂的碰撞速率;降低通过电沉积产生的库仑排斥,中和带电的 UO_2^{2+} 。使用特定电压抑制阳离子的竞争(如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 VO^{2+} 等干扰离子),提高铀的提取容量,实现

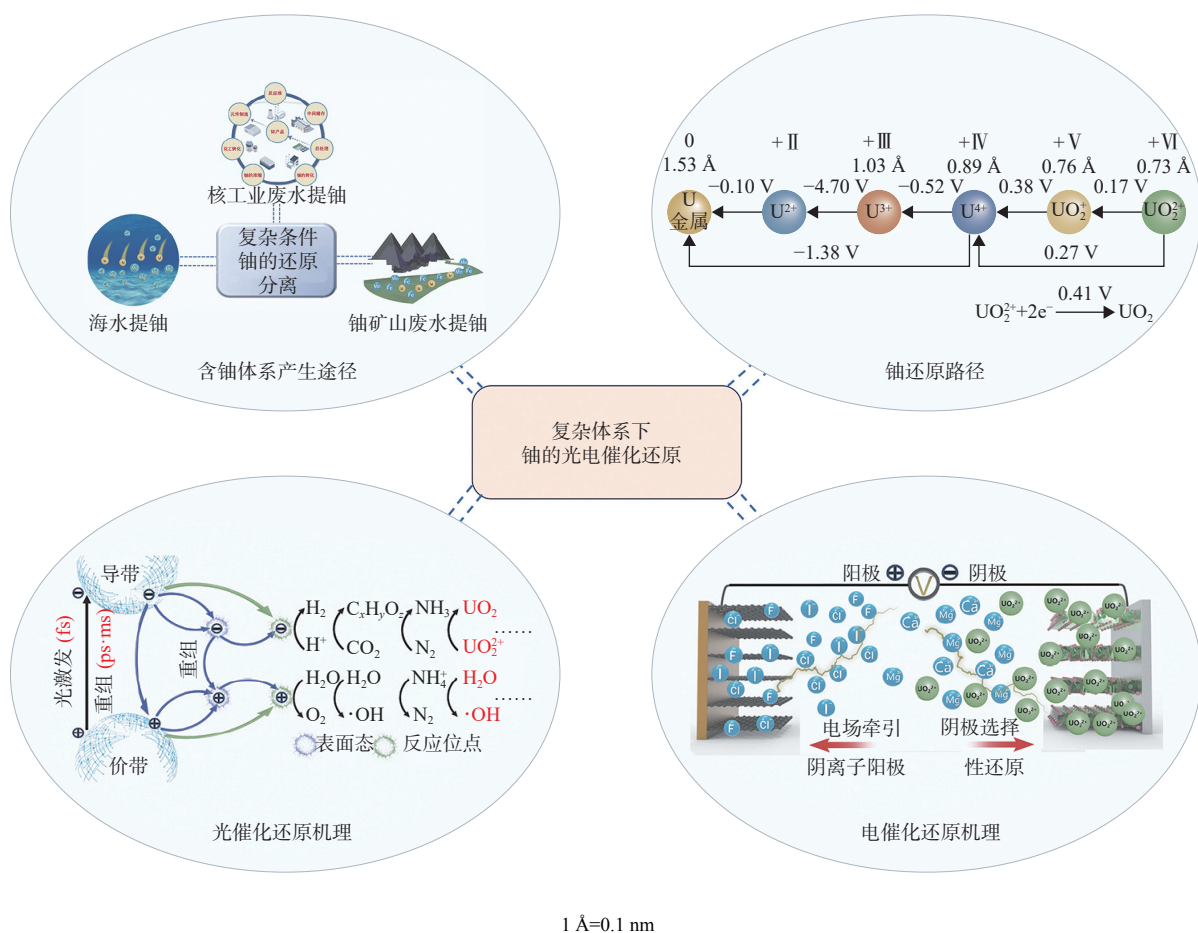


图1 复杂体系下铀的光电催化还原: 从产生途径到铀还原路径, 从光催化还原机理到电催化还原机理

Fig. 1 Photoreduction and electroreduction of uranium in complex system: progressing from generation of uranium-containing system to uranium reduction pathway, and progressing from photoreduction mechanism to electroreduction mechanism

真实含铀体系中铀的快速、高效提取^[41-42]。一方面施加反向电压, 使离子形态的 UO_2^{2+} 在电极表面还原为 UO_2 , 另一方面, 施加正向电压, 将表面沉积的铀脱附下来, 实现铀的浓缩, 整个脱附过程无需使用淋洗剂, 减小了脱附成本。

本章节针对含铀放射性废水和真实海水等复杂体系, 探讨了光催化与电催化还原 U(VI) 的机制。光催化还原涉及多种还原机制, 包括单电子、双电子以及在酸性条件下 H^+ 参与的还原反应。在设计光催化剂时需考虑其能带结构、带隙能量、载流子转移效率以及特异性识别位点等因素, 以促进 U(VI) 的吸附和还原。此外, 电还原作为一种新兴方法, 利用电场辅助还原 U(VI) 至 U(IV) 并促使其在电极上沉积, 同时通过调节电压实现铀的提取和浓缩, 无需使用淋洗剂, 降低了成本并提高了提铀效率。

2 铀的光催化还原进展

为了实现含铀放射性废水或海水中铀的高效光催化分离提取, 许多研究采用诸如元素掺杂、金属负载、缺陷工程和引入异质结等策略, 用于制备光催化半导体材料。

2.1 异质结设计

光催化过程中光生电子-空穴传输到催化剂表面, 在半导体上实现铀的还原与有机物的氧化。但光生电子-空穴复合会产生热量, 阻碍了光催化过程。异质结工程避免了电子-空穴复合, 实现电子-空穴的空间分离, 是构建光催化剂的潜在途径^[43]。在此, 主要讨论了用于铀还原的四种类型的异质结: I 型异质结、II 型异质结、Z 型异质结和肖特基异质结。

2.1.1 I 型异质结 对于 I 型异质结, 半导体 B 具有比半导体 A 更低的导带和价带, 在光照下,

半导体 A 的载流子(电子和空穴)将同时在半导体 B 的导带和价带上转移和累积^[44-47]。电子和空穴在同一半导体上的累积导致电子-空穴对的低效分离。基于此,研究人员通常采用牺牲剂的方式去除多余的空穴来促进半导体上的铀还原。例如 He 等^[48]报道了一种新型的 Ag 掺杂 $\text{SnS}_2/\text{InVO}_4$ 复合催化剂,其大量表面活性位点、高可见光利用率以及窄的带隙结构增强了光催化活性。和对照组相比,Ag 掺杂 $\text{SnS}_2/\text{InVO}_4$ 表现出 97.6% 的铀提取效率。机理研究表明, InVO_4 上的电子通过异质结作用转移到 Ag 掺杂 SnS_2 上的导带能级上,促进了光发电荷的分离和转移。另外, Liu 等^[34]制备了可用于 $\text{U(VI)}/\text{Na}^+$ 离子交换的 Nb/TiNFs 钛铌酸盐光催化剂,表现出高效的吸附效率和提取能力。

2.1.2 II 型异质结 对于 II 型异质结,半导体 A 具有比 B 更高的导带和价带能级,在光照下,光生电子转移到半导体 B,光生空穴转移到半导体 A,从而实现电子-空穴的空间分离^[49]。因氧化还原电位的不同,半导体 B 发生还原反应,半导体 A 发生氧化反应。得益于电子-空穴的空间分离,II 型异质结被认为是提升光催化效率的最有效途径之一。 TiO_2 迄今已被广泛应用于水处理和光催化水分解,由于 TiO_2 电子-空穴特性,可以将 TiO_2 与半导体复合来构筑 II 型异质结^[50-51]。例如, Yu 等^[43]制备了异质结构的 CdS/TiO_2 纳米管阵列复合材料(CdS/TNTAs),在 240 min 内表现出 97% 的铀提取效率。机理研究表明, TNTA 的多孔管状结构能抑制光腐蚀并促进光诱导实现界面电子-空穴对的分离。此外, Li 等^[52]构筑了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 异质结催化剂, TiO_2 光电子与 Fe^0 、 Fe(II) 协同作用使催化性能提高了 19.3 倍。最近将半导体与二维材料复合构建 II 型异质结是新兴的策略。例如 Meng 等^[53]根据能带弯曲理论构建了二维 C_3N_4 /石墨烯(GO)纳米片,实现了铀的高效吸附与还原。密度泛函理论证实,交替的能级使光生电子不断注入 GO 的表面,促使电子-空穴空间分离并提高材料的活性。Chen 等^[54]针对含单宁酸的含铀放射性废水,构筑了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 纳米片,得益于交错的能带结构, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上产生的光生电子转移到 GO 上,同时实现了铀提取和有机物的光降解。Li 等^[55]通过 CdS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合表现出了对铀的超快去除能力。此外, $\text{SnS}_2/\text{g-}$

C_3N_4 ^[56]、 $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[57]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WS}_2$ ^[58]、 $\text{BiOBr}/\text{TpPa-1}$ ^[59] 和 $\text{MoS}_2/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ ^[60] 等半导体-二维材料 II 型异质结均实现了铀的光催化还原与提取。

2.1.3 Z 型异质结 在 Z 型异质结中,由于低能电子和空穴在界面处的静电吸引作用促进了它们的复合,这导致参与化学反应的高能载流子在物理上能够更有效地分离^[61]。例如, Dai 等^[37]构筑了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 直接 Z 型异质结,达到了 94.62% 的 U(VI) 提取效率和 1892.4 mg/g 的提取容量。Liu 等^[62]构筑了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂,增强了光催化还原 U(VI) 性能(其铀提取效率为 TiO_2 的 1.64 倍以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 56.97 倍),机理研究表明, Z 型异质结有效地避免了电子-空穴复合,从而提高了光催化效率。Xu 等^[63]制备了 TiO_2 /环化聚丙烯腈(CPAN)-AO 催化剂,由于 AO 基团作用,光生电子选择性地吸附 U(VI) ,实现了 U(VI) 的快速还原。此外, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ ^[64]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[65] 和 $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[66] 等 Z 型异质结均具有高效还原与提取 U(VI) 的能力。

2.1.4 肖特基异质结 肖特基异质结是控制光生载流子传递的有效策略,图 2 显示了金属/半导体肖特基结形成和载流子转移过程的能带结构图。在金属-半导体肖特基异质结中,金属可以充当光生电子或空穴的聚集体,由于肖特基势垒的存在,能有效地阻止金属中的电子和空穴向半导体的传输。因此肖特基异质结保证了金属-半导体(M-S)界面上电荷载流子的单向传输,促进电荷在空间上的分离^[67-68]。Guo 等^[69]构筑了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 复合体系,利用肖特基异质结能将光生电子从 Fe_2O_3 导带传递至氧化石墨烯(mGO)表面,加速催化反应。Zhu 等^[70]制备了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{GO}$ 杂化材料,GO 和 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 之间形成的肖特基势垒有效减少了电子-空穴的复合,提高了整体的催化性能。Dai 等^[71]合成了磁性氧化石墨烯/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,在 LED 可见光下实现了 96.02% 的铀提取效率和 2880.6 mg/g 的提铀容量。Li 等^[72]构筑了 FH-graphene-MoS_2 杂化纳米片,实现了放射性有机废液的光降解。Chen 等^[30]将肖特基异质结和 S 空位结合,开发了细菌纤维素二硫化钼异质结(BC-MoS_{2-x}),实现了铀的靶向性吸附。考虑到 BC-MoS_{2-x} 异质结还原铀的能力较弱,Chen 等^[29]进一步开发了 $\text{MoS}_x/\text{还原氧化石墨烯(RGO)}$ 异质结,铀提取效率达到了 91.6%。类似的, RGO/TiO_2 ^[73]

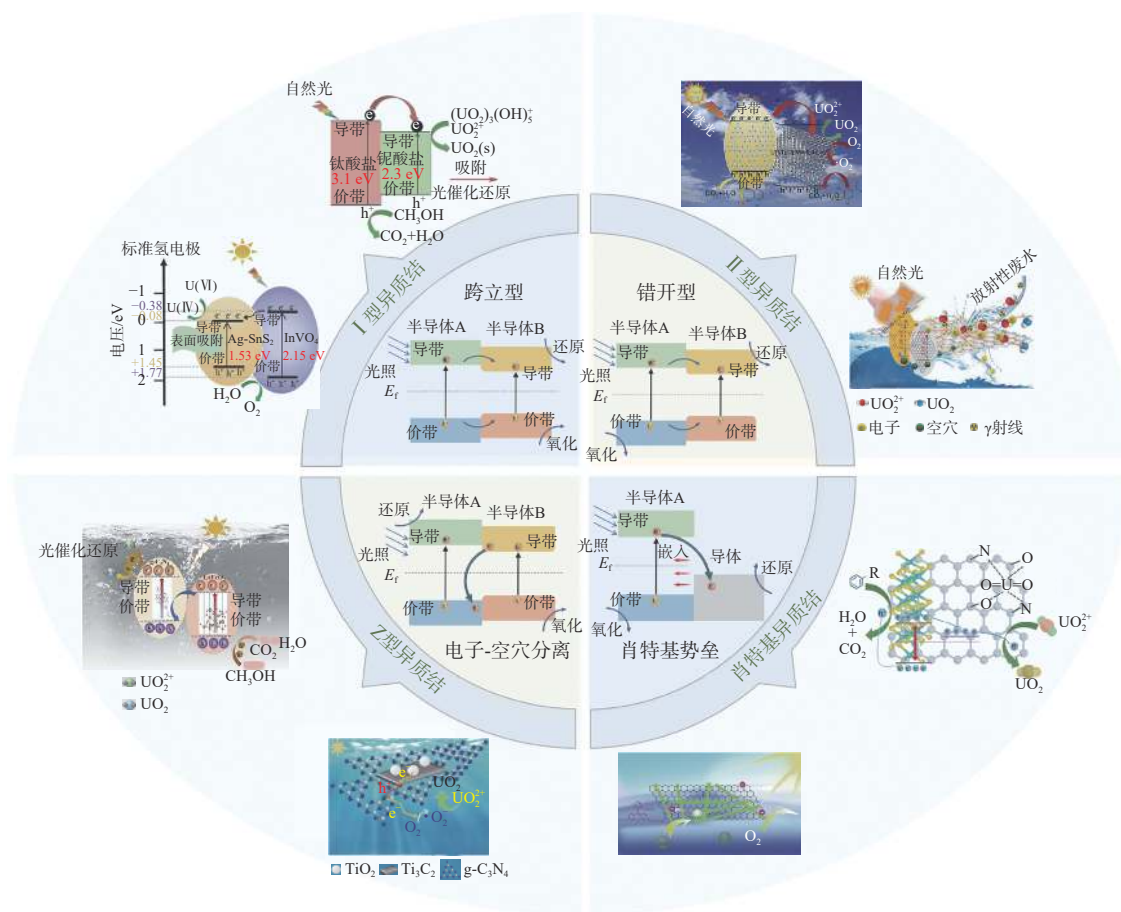


图2 光催化提铀异质结设计思路, 包括 I 型异质结、II 型异质结、Z 型异质结、肖特基异质结^[34,48,53-54,64-65,70,72]

Fig. 2 Development of heterojunction design for efficient photo-assisted uranium extraction, including Type I heterojunction, Type II heterojunction, Z-type heterojunction, and Schottky heterojunction^[34,48,53-54,64-65,70,72]

和 CA/CdS-SV^[74] 肖特基结在 140、40 min 内分别实现了 99.5% 和 97.16% 的铀提取效率。

本章节阐明了通过异质结设计促进光生电子-空穴对的有效分离来提高催化效率。介绍了光催化提铀异质结设计思路(图2), 包含 I 型异质结、II 型异质结、Z 型异质结和肖特基异质结设计。I 型异质结在同一半导体上累积电子和空穴, 通常需要牺牲剂来去除多余空穴。II 型异质结实现电子和空穴在不同半导体之间的空间分离, 提高了光催化活性。Z 型异质结无需电子介质即可实现高能电荷载流子的有效分离。肖特基异质结利用金属和半导体之间形成的势垒来保证电荷载流子的单向传输。这些结构通过各自独特的机制促进了铀的光催化还原, 展现了高效的铀提取能力。

2.2 能带结构调控

鉴于异质结能够有效提高材料的光催化还原能力, 研究者们相继在异质结上进行功能改性调

控其能带结构, 提高了材料的整体性能。

2.2.1 缺陷工程 利用缺陷对半导体的能带结构进行调控, 可以提高催化剂的光吸收范围和强度。同时, 半导体的表面缺陷也可作为活性中心, 直接参与光催化反应^[75]。此外, 缺陷还能增加催化剂的载流子密度, 加速载流子的迁移^[76]。在氧空位处, 光激发产生的电子可以直接从价带跃迁至缺陷能级, 或者从缺陷能级跃迁至导带, 这种跃迁过程所需的能量低于半导体原本的带隙能量, 增强材料的光催化活性^[77]。例如, Lei 等^[40]在 WO_3 中插入了氧空位, 同时实现了铀的光催化还原(提取效率 95.6%)和有机物的降解。 UO_2^{2+} 与单宁酸(TA)耦合生成 TA-UO_2^{2+} , 再通过光生电子将 TA-UO_2^{2+} 还原为 UO_2 和 TA。Chen 等^[29]通过控制 S 空位浓度调控了 MoS_x -RGO 的能带结构, 实现了铀的高效还原, 其最大提取效率达到了 91.6%。在 MoS_2 的禁带中引入 S 空位进而产生了新的缺陷能级, 这提高了光激发电荷载流子分离

效率。

2.2.2 表面工程 对催化剂进行表面改性并引入对铀具有配位作用的活性位点是提高光催化性能的方法之一。通过对催化剂进行表面修饰,实现光生电子-空穴的有效分离,促进光生电子-空穴的传输^[78]。例如, Gao 等^[79]创建了共掺杂氰基(—CN)的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, —CN 扩大了光敏范围,提高了载流子的分离效率,使光催化效率提高了 6.09 倍。Li 等^[80]构筑了羧酸碳氮化物(CCN),在碳酸盐体系中实现了铀的光催化还原。与没有羧基的氮化碳相比,CCN 更窄的带隙和更低导带更容易收集电子,从而降低了铀的还原电位。Dong 等^[81]创制了由乙二胺修饰的含硫碲化镉纳米带($\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$),实现了 97.4% 的铀提取效率和 836 mg/g 的提取容量。Liu 等^[82]将 H 引入到 VO_2 纳米片中,增强了 VO_2 和铀的相互作用,从而提高催化剂的活性和稳定性。理论计算表明,表面羟基化的 VO_2 的 (0 1 1) 晶面中产生了 O 平衡限域位点,增强了铀在 $\text{H}_x\text{-VO}_2$ 纳米片上的结合能。

2.2.3 相工程 相结构是决定纳米材料的物理化学性质以及功能性的重要参数^[83]。通过对半导体材料进行相重构,可以实现对其光催化性能的调控。比如, TiO_2 的晶体取向不同,其能带结构也会影响其氧化还原性能^[84]。此外,不同 TiO_2 的暴露晶面,还对 TiO_2 光生载流子的分离及对反应物的吸附性能有直接的影响。 TiO_2 具有如锐钛矿、金红石、两者混合相等晶向^[85]。Bonato 等^[86]利用 X 射线光电子能谱(XPS)技术首次证实了锐钛矿型 TiO_2 上铀的还原。Zhang 等^[87]研究表明,每单位面积的金红石 TiO_2 对铀的还原性能比锐钛矿型 TiO_2 提高 10 倍以上。Li 等^[88]还发现金红石 TiO_2 的反应活性比锐钛矿 TiO_2 更强。金红石-锐钛矿型聚集体将光生电子从锐钛矿向金红石传递,有利于光生电子与空穴的有效分离,从而增强其光催化活性。

2.2.4 等离子体工程 等离子体诱导的热载流子传输为光催化提供了新的方向,等离子金属能够有效地获取和转换太阳能^[67]。在等离子金属中,等离子共振效应使 Au、Ag 和 Cu 在可见光内具有明显的光吸收^[89]。基于此, Jiang 等^[90]在不添加牺牲剂的条件下,将 Ag 纳米颗粒封装在 ZIF-8 中实现 U(IV) 的光催化还原,铀提取效率达到

92.8%。机理研究表明, ZIF-8 中的含氮基团是吸附 U(IV) 的活性位点。通过原位 XPS 和 X 射线近边吸收光谱(XANES)研究了热电子转移路径, Ag 纳米颗粒产生的热电子转移到 ZIF-8 上,提高了 Ag/ZIF-8 的催化性能。与昂贵的 Ag 相比,来源广泛且廉价的 Cu 在等离子催化中更具有应用价值。Yu 等^[91]通过多孔 ZnO (CCNCl/ZnO) 上沉积 Cu 纳米晶体,在 60 min 内, CCNCl/ZnO 的提铀容量达到了 2405.3 mg/g。在自然光下, CCNCl/ZnO 的铀提取效率也达到了 95%。经过 5 次循环后, CCNCl/ZnO 依旧保持了 93% 以上的铀提取效率。此外, Yu 等^[92]通过将 Ag 纳米颗粒定位在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-O}$ 纳米片上,有效地改善了 U(IV) 的吸附和还原电位。Lei 等^[93]将 Te 纳米线包覆在 SnS_2 纳米片上,为 U(VI) 吸附还原提供了大量的结合位点并降低了 U(VI) 还原电位。

本章节介绍了缺陷工程、表面工程、相工程和等离子体工程策略,调控设计思路示于图 3。缺陷工程利用材料表面的缺陷作为活性中心,并增加载流子密度以促进其迁移和光催化活性。表面工程则通过引入对铀具有配位作用的官能团来提高光生电子-空穴的分离效率。相工程通过改变半导体材料的晶体相来优化其能带结构,提升光催化性能。等离子体工程则采用金属纳米颗粒,利用等离子共振效应来提高光吸收能力,从而增强光催化还原效率。这些方法都旨在通过改善材料的电子结构和表面特性来提高光催化还原铀的能力,实现铀的高效光催化还原。光催化材料的提铀性能总结列入表 1。

3 铀的电催化还原进展

集选择性吸附和催化还原于一体,电化学方法将可溶性铀酰还原为中性难溶产物实现分离,具有动力学快、提取浓度范围广、分离容量大等优点。但是在实际应用的过程中也面临许多关键技术难题,比如说,复杂体系中多种阳离子与铀酰离子的竞争配位的问题;阴极提铀的过程存在电解水析氢的竞争反应,造成的能耗过大的问题。本节从对电极载体选择、电化学技术设计、空位调控、表面重构、界面工程以及微生物电化学等方面部分总结了相关案例并涵盖了部分机制。

3.1 电极材料的选择

电极材料的选择是实现高效电化学海水提铀

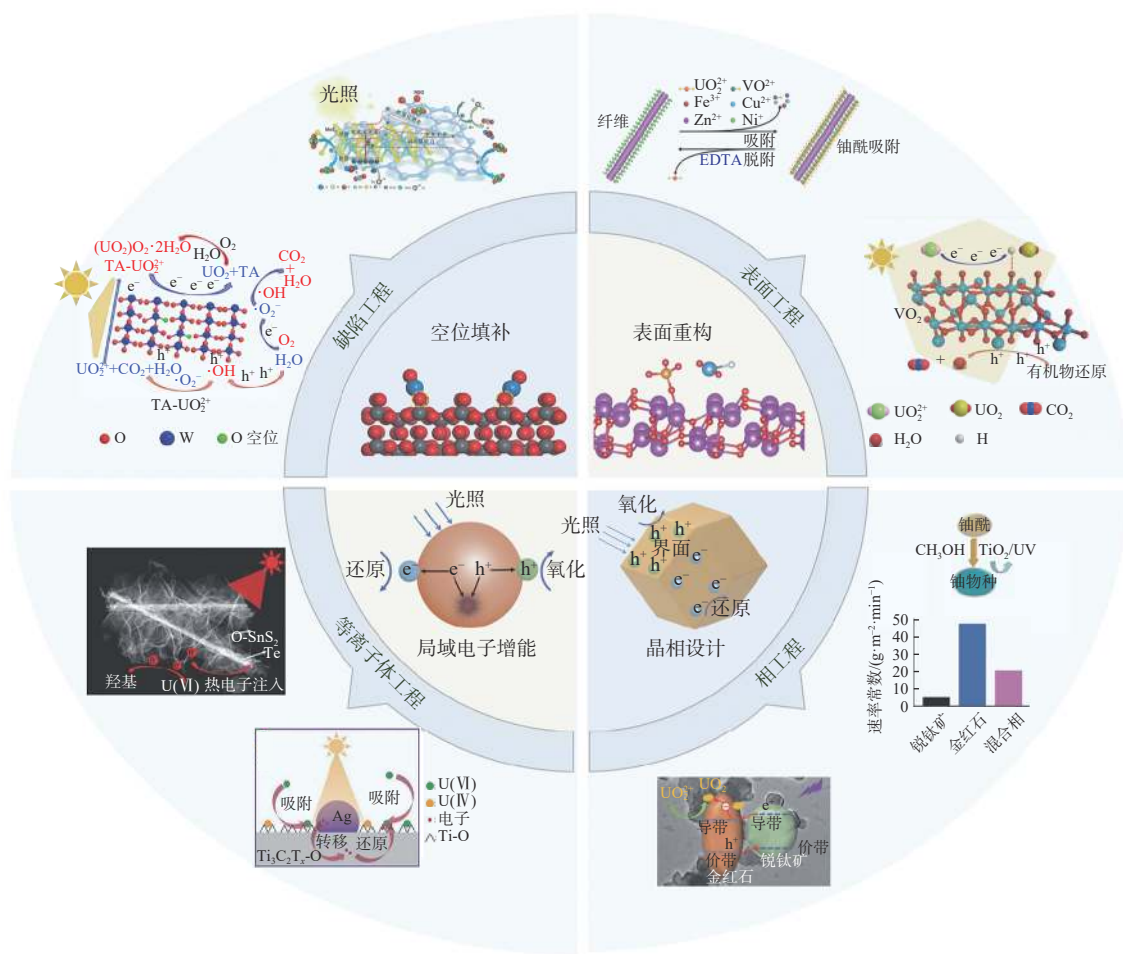


图3 光催化剂能带结构调控设计思路,包括缺陷工程、表面工程、相工程、等离子体工程^[29,40,81-82,87-88,93]

Fig. 3 Development of band structure design for photocatalyst, including defective engineering, surface engineering, phase engineering, and plasma engineering^[29,40,81-82,87-88,93]

表1 光催化与电催化材料设计

Table 1 Design of photocatalytic and electrocatalytic materials

催化剂	异质结类型	提铀容量/(mg·g ⁻¹)	文献	催化剂	能带结构调控	提铀容量/(mg·g ⁻¹)	文献
Nb/TiNFs	I 型异质结	298.5	[34]	MoS _x -还原氧化石墨烯	缺陷工程	231	[29]
Ag掺杂SnS ₂ @InVO ₄	I 型异质结	167.7	[48]	WO _{2.87}	缺陷工程	507.2	[40]
TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	II 型异质结	252	[52]	氨基-g-C ₃ N ₄	表面工程	115.4	[80]
g-C ₃ N ₄ /GO	II 型异质结	352	[54]	CdS _x Te _{1-x}	表面工程	836	[81]
ZnFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Z型异质结	1892.4	[37]	金红石TiO ₂	相工程	380	[87]
TiO ₂ /CPAN-AO	Z型异质结	2380	[63]	多孔ZnO	等离子体工程	2405.3	[91]
mGO/g-C ₃ N ₄	肖特基异质结	2880.6	[71]	Ag/Ti ₃ C ₂ T _x -O	等离子体工程	1257.6	[92]
FH-石墨烯-MoS ₂	肖特基异质结	275	[72]	Te@O-SnS ₂	等离子体工程	704.8	[93]

的关键。电化学提铀的电极材料需具有高导电性,并具备丰富的活性中心。传统的粉末状材料在制备电极过程中需要用到 Nafion 溶剂,电极材料会相互堆垛,造成活性位点的覆盖从而降低对

活性中心的利用率。同时,Nafion 溶剂降低电极材料的导电性,使得电化学提铀性能大打折扣。构筑非粉末一体化电极策略同时可避免传统粉末状电极材料堆垛,保证最大程度上活性位点的

暴露,也可加快电化学还原过程中电子的传输速率、提高电解材料导电性。例如 Ye 等^[94]在碳纤维毡上负载牛血清白蛋白(BSA)实现电化学海水提铀,铀提取容量达到 2850 mg/g, BSA 上的二硫键以及亲疏水界面提高了电极整体的防污性和防粘性,能够抑制电化学提铀过程的污垢现象。Huang 等^[95]构筑了植酸聚吡咯/碳毡电极(PA-PPy/CF),采用双电位阶跃技术(DPST)实现含铀体系的高效电化学提取,铀提取效率达到了 98.8%,提取容量达到 1562 mg/g。DPST 技术能够抑制水分解并保持表面基团的电催化活性,铀提取效率是传统吸附方法的 6 倍。Gao 等^[96]采用非均相法制备了双官能团改性的聚丙烯腈石墨毡(TETA-PAO/GF),在 16 L 实际海水试验中,提取了 90.08% 的铀,同时提取的铀可以通过 HCl 洗脱回收。

3.2 电化学技术设计

电化学技术的发展对电化学提铀的效率以及在实际场景的应用具有重要意义。压电催化来源于超声辐照下结构变形引发的电荷转移和分离,并已在水分解、有机物降解、细菌消毒等方面得到了广泛的应用。将压电材料应用于铀分离提取,对于控制环境污染和铀资源回收具有工业应用价值。Cai 等^[97]构筑了立方形状的 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 压电催化剂,在 40 kHz、120 W 的超声辐照下提取效率达到了 90%, U(VI) 首先吸附在催化剂表面,然后被压电产生的电子还原为 UO_2 。压电产生的电子也与溶解氧反应生成 H_2O_2 ,再将 UO_2 重新氧化为 $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。Zhu 等^[98]构筑了 BaTiO_3 纳米线压电催化剂(BTO-NWs),在铀矿山废水中的铀提取效率达到了 96.8%,同时电化学过程中捕获的铀羟基自由基显著提高了电催化性能。此外, Liu 等^[15]采用半波整流法,对铀质量浓度 150 $\mu\text{g/L}$ 和 2000 mg/L 的模拟海水均实现了 98% 以上的铀提取效率。

3.3 空位调控

通过精准调控催化剂表面的原子结构,空位调控能够优化铀在电极表面的吸附能,降低反应的热力学能垒。其次,空位位点可以直接作为反应活性中心,参与到电催化反应过程中。Zhang 等^[99]构筑了含氧空位的 $\text{CC}/\gamma\text{-MnO}_2\text{-OV}$ 电极,铀提取性能提高了 3.6 倍,提铀容量达到了 1648.1 mg/g。理论计算表明, Mn 3d 轨道和 UO_2^{2+} 中的 O 2p 轨道之间的相互作用加速了电荷转移并降低了铀吸

附能。这种协同效应使电极对 UO_2^{2+} 表现出良好的选择性和快速的吸附动力学。此外, Wang 等^[100]构筑表面硫化的还原性纳米铁粉(S-NRI),在 0.1 V 的超低电压下实现了铀的高效提取,在海水中 24 h 的铀提取效率几乎达到 100%。硫化表面增强了铁粉对 UO_2^{2+} 的选择性吸附,加强了 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 的氧化循环与电子转移,促进了 Fe(II) 的电子再生。

3.4 表面重构

表面重构对于电化学提铀起着重要的作用,对催化剂进行表面重构能够调节催化剂表面的电子结构、化学结构和吸附能,从而优化电催化活性、稳定性和选择性。Tang 等^[101]以三聚氰胺海绵为支撑骨架,偕胺肟和戊二酰亚胺为功能联基,羟基化多壁碳纳米管为导电介质,同时实现了电化学提铀以及抗菌,在 3 h 内铀提取容量达到 831.5 mg/g。研究表明: UO_2^{2+} 迁移到电极表面并迅速扩散到电极的孔隙结构中,同时吸附和电化学还原。此外, Zhang 等^[102]通过重氮盐反应将胺肟接枝在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面上,在电场作用下对铀的吸附容量达到 626 mg/g。

3.5 界面工程

由于催化剂组分界面之间的强耦合作用,界面结构可以用作不同组分之间的电子或电催化反应中间体的运输通道,同时提高催化剂的导电性和稳定性。Liu 等^[103]构筑了具有 (2 2 2) 晶面结构的八面体 Fe_3O_4 ,在 10 L 真实海水中提取了 17.49 μg 的铀。理论计算表明,八面体 Fe_3O_4 由 4 个氧原子以及 2 个铁原子口袋组成, UO_2^{2+} 上的铀原子与口袋中 4 个氧原子结合, UO_2^{2+} 上的氧原子与口袋中 2 个铁原子结合,增强了对 UO_2^{2+} 的选择性吸附。此外, Lv 等^[104]通过电化学矿化法将磁铁矿中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,反尖晶石结构的破坏促进了铀原子的迁移、聚集和分离,进而回收了 80% 的铀和 99.5% 的铁。

3.6 微生物电化学

微生物电化学系统是一种新型的技术,微生物呼吸链电子传递过程可以产生超氧离子,在还原反应过程中将 UO_2^{2+} 还原。例如, Liu 等^[105]开发了带有二氧化钛纳米管阵列(TNTA)阴极的微生物燃料电池系统,实现了 95% 铀提取效率和 97% 的铀回收率。 $\text{Ca}^{2+}\text{-U(VI)-CO}_3^{2-}$ 可以有效地将 UO_2^{2+} 还原为 UO_2 并沉积在 TiO_2 阴极表面。此外 Liu 等^[106]通过混合微生物聚集体开发了微生物电解池系

统(MEC),在低能量输入下,连续去除阴极涂层上的铀,经过22次循环实验,去除率均高于94.0%。

本章节介绍了通过选择合适的电极材料、设计适宜的电化学装置、应用空位调控、表面重构、界面工程以及微生物电化学等策略,能够有效地从复杂体系中提取铀。这些方法优化了电极的导电性和催化活性,提高了铀的提取效率和选择性。在真实海水中的测试表明,合理的材料和工程技术设计能够实现高效且稳定的铀提取。电催化剂的设计策略示于图4,提铀性能列入表2。相比于光催化提铀,电催化法的提铀容量更大,效率更快。但现今大多催化剂性能研究集中在实验室配制的模拟溶液或模拟海水中,缺少真实的海试验证实验。同时真实海水性能与实验室水平上存在很大差距,研究人员需要开发适应在

波浪、洋流、微生物干扰等因素影响下的催化材料,以满足真实条件下的试验需求。

4 铀物种监测与机理分析

捕获铀中间反应物种并监测最终的铀还原产物,对于阐明U(VI)在真实条件下的光电催化还原机理,并指导新型光催化剂的研发具有重要意义(图5)。为了进一步揭示铀在不同反应阶段的演化历程,可以使用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线吸收精细结构谱(XAFS)来测量U(VI)还原产物在不同反应过程的形态和晶相,从而揭示光电催化还原U(VI)的机理。例如,在光催化还原中,通常在厌氧环境中产生 UO_2 ,在富氧环境中

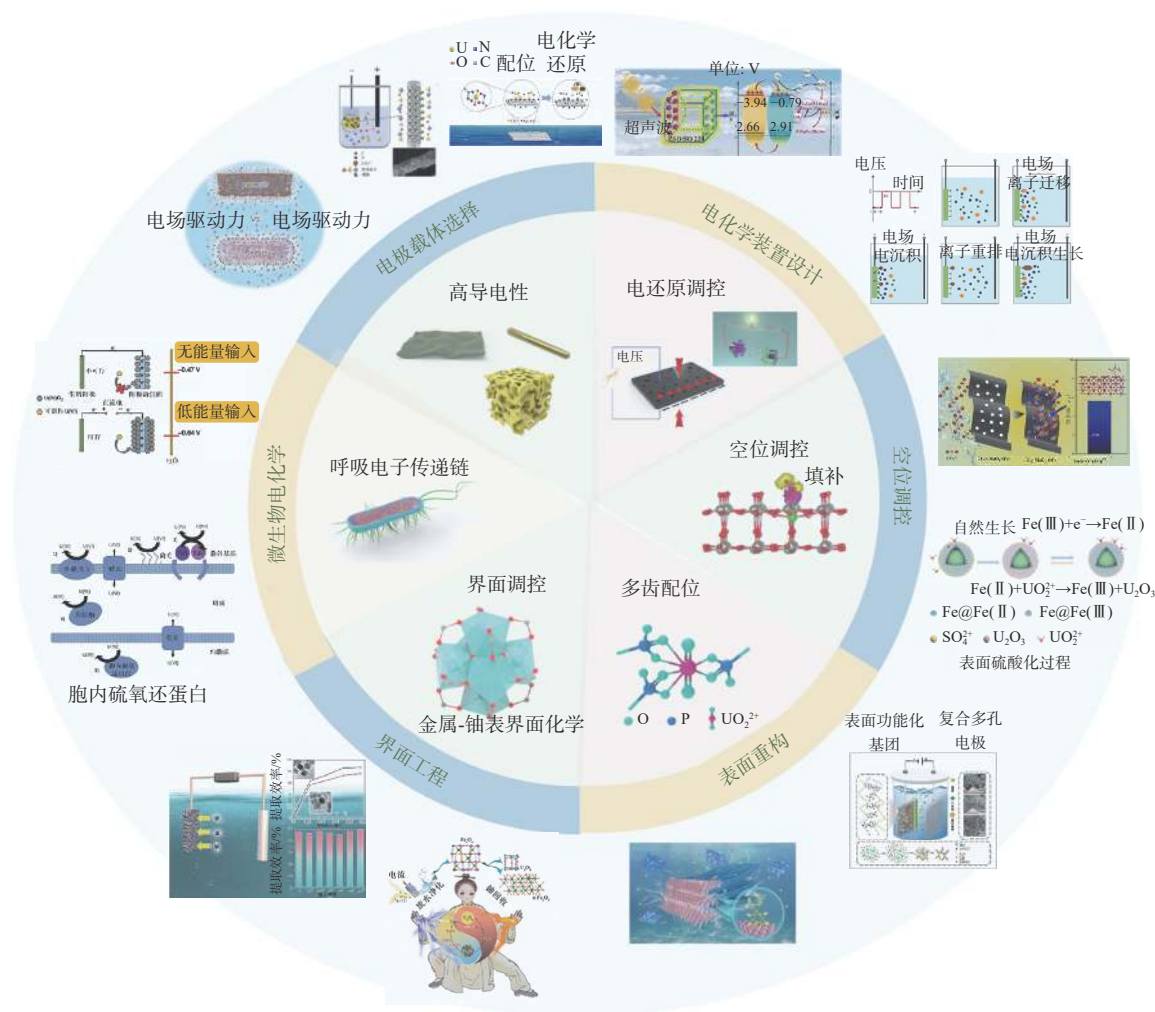


图4 电催化剂工程设计策略:包括电极材料选择、电化学技术设计、空位调控、表面重构、界面工程和微生物电化学^[94-106]

Fig. 4 Development of engineering design for electrocatalyst: including electrode carrier selection, electrochemical technology design, vacancy engineering, reconstitution engineering, interface engineering, and microbial electrochemistry^[94-106]

表 2 电催化材料设计及提铀性能

Table 2 Design of electrocatalytic materials and uranium extraction performance

催化剂	提铀容量/(mg·g ⁻¹)	文献	催化剂	提铀容量/(mg·g ⁻¹)	文献
酰胺脲功能化碳电极	1932	[15]	TETA-PAO/GF	1 142	[96]
WO _{2.7}	507.2	[40]	CC/ γ -MnO ₂ -OV	1 648.1	[99]
CCNCl/ZnO	2 405.3	[91]	表面硫酸化纳米还原铁	755.03	[100]
Ag/Ti ₃ C ₂ T _x -O	1 257.6	[92]	多孔复合电极	831.5	[101]
Te@O-SnS ₂	704.8	[93]	脲肟官能化Ti ₃ C ₂ T _x	626	[102]
BSA@CF	2 850	[94]	八面体Fe ₃ O ₄	3.49 (真实海水)	[103]

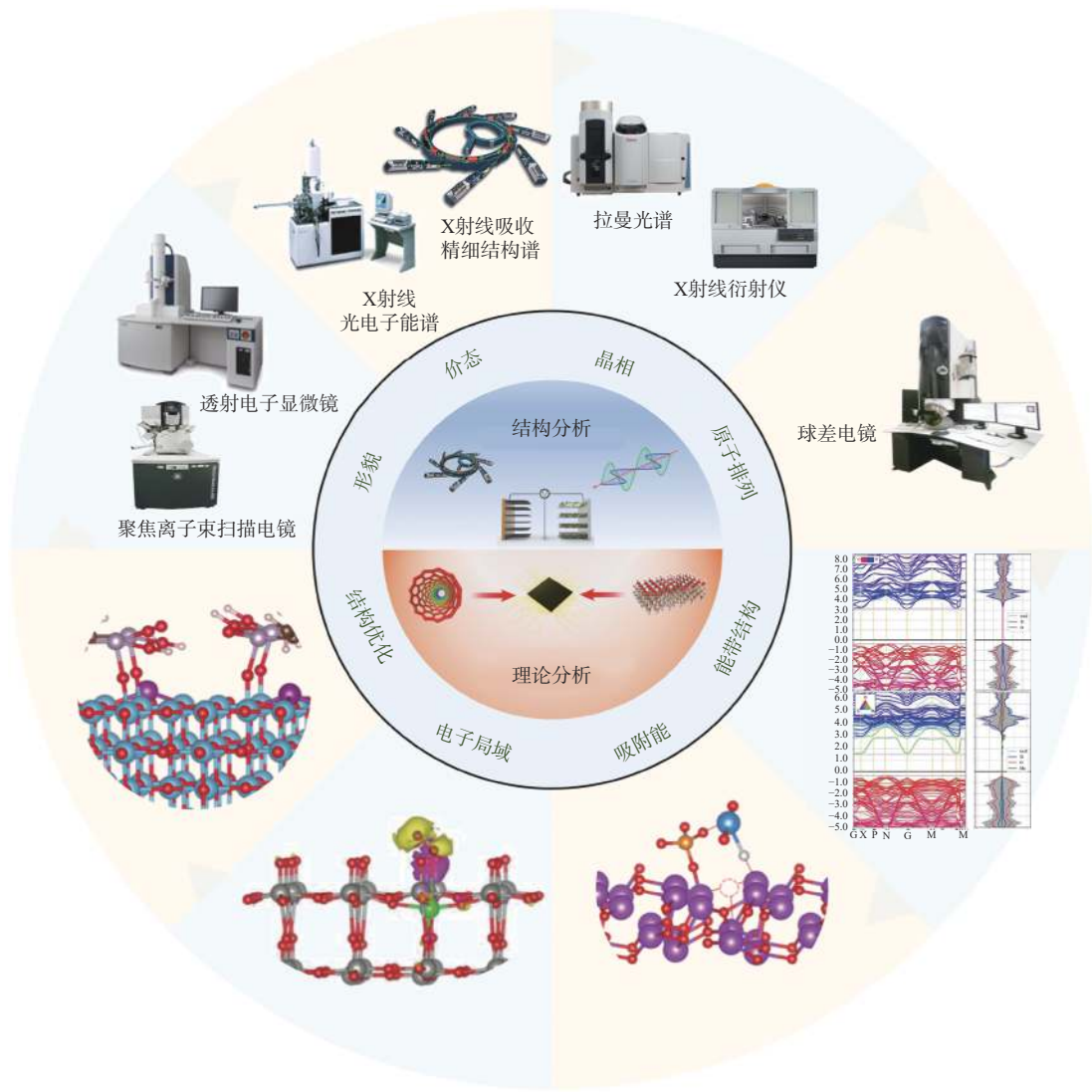


图 5 铀物种监测与机理分析: 从监测铀还原产物到原位测量反应过程, 从理论计算到理论计算与机器学习/人工智能相结合^[11,107-109]

Fig. 5 Effective pathways to further understand the mechanism and their development: progressing from the monitoring of uranium reduction products to *in-situ* measurements of reaction process, and progressing from theoretical computing to the combining theoretical computing with machine learning/artificial intelligence^[11,107-109]

产生 (UO₂)₂O₃·2H₂O^[11]。沉积和成核过程, 需要开发原位观测技术如原位 XAFS、原位 FTIR 和原位 TEM, 以便实时监测铀

为了深入了解铀在催化剂表面原子尺度上的

的形核和生长过程。原位手段为解决铀还原过程中四个关键问题提供了重要的实验基础：(1) 催化剂在反应条件下的稳定性；(2) 关键中间体的确立和结构关系；(3) 催化活性位点的识别；(4) 反应环境的影响^[107]。在这些原位监测技术中，原位 XAFS 技术能够给出不同反应阶段下目标反应物的原子和电子结构变化的信息。同时，原位 XAFS 技术还可以将散射分析和理论计算优化相结合，给出可信的动态反应过程，例如反应中间体随时间演变的几何构型。文献^[108]通过原位 XAFS 技术发现在电化学过程中，铀原子和 TiO_2 晶格之间的金属-载体相互作用 (MSI) 增强。此外，原位 XAFS 技术能够获得反应过程中光电催化剂结构演变信息，为真实催化活性位点的识别奠定了基础。

理论计算也是分析催化机理的重要方法，对高效光电催化剂的精确设计具有指导意义。目前，光电的理论研究主要集中在光催化剂的能带结构分析和铀的吸附能上，而对催化剂的活性中心、目标反应物种、不同反应阶段的结构动力学演变的研究很少，例如 Liu 等^[109]将耗散粒子动力学与分子动力学相结合，模拟了铀的吸附过程和动力学。在传统的催化方式下，理论计算通常是在真空条件下进行，而光电的作用则是通过电子或电场来进行的。在光电催化系统中引入外部光场或电场具有复杂的物理和化学效应，理论模拟结果不可避免地与实际光电催化系统不同。因此，如何在理论计算中更好地模拟光照、电场和复杂的真实环境，还需要相关理论计算专家的进一步研究。此外，将理论计算与机器学习/人工智能相结合是环境放射化学领域未来发展方向之一。理论计算结合大量实验与机器学习，将有助于筛选高效的光电催化剂，并确定铀物种结构的演化过程^[110]。

本节内容强调了监测和分析铀的中间反应物种以及最终的还原产物在实际分析条件下 U(VI) 光电催化还原过程方面的机理。通过使用 X 射线衍射、拉曼光谱等技术可以揭示不同反应阶段铀的形态和晶相变化，通过原位观测技术如原位 XAFS、原位红外等能够实时监测铀在液相中的反应过程，为探明铀物种结构的演化过程提供技术支持。理论计算也是分析催化机理的重要手段，但如何在计算中模拟真实环境下的光电催化系统仍需要进一步研究，结合理论计算和机器学习

习的方法有望筛选出高效的光电催化剂。

5 铀分离技术瓶颈与挑战

5.1 自然光下铀的高效光催化还原

当前，利用不同的光催化还原策略，研究者已经开发出了多种高性能的半导体材料。然而，这些材料的测试和验证大多在实验室的光源条件下进行，而非自然光照环境。鉴于自然光的强度通常较弱，并且其主要能量分布于较长波长的可见光至红外光区域，这限制了现有半导体在自然环境下的性能。因此，提升半导体在可见光至近红外光谱范围内的光吸收能力，是半导体研发创新的关键方向之一。此外，为了实现光催化剂在低光强条件下的有效工作，需要进一步减少光生电子-空穴对的复合率。

5.2 铀从催化剂上的分离回收

对于光催化提铀产物，往往需要引入进一步的洗脱工艺实现产物分离，需综合考虑多种因素，包括洗脱效率、成本、环境影响以及与后续处理步骤的兼容性等。无机酸（如硝酸、盐酸等）、有机酸（如乙酸、柠檬酸）、螯合剂（如乙二胺四乙酸 (EDTA)）、某些生物分子（如磷酸酯类化合物）、无机盐（如碳酸钠）可以有效地将铀从催化剂表面脱附，但可能会对环境造成负面影响，并且需要额外的后处理步骤。在实际操作中，洗脱剂的选择需要根据具体的场景条件和目标进行优化和调整，需综合考虑催化剂在可循环使用性、脱附效率、对环境造成影响等因素。相比于光催化法，电化学法可直接通过施加正向电压将表面沉积的铀脱附下来，实现铀的提取浓缩，整个脱附过程无需使用淋洗剂，减小了脱附成本。此外，铀的产率分析和纯度分析对于评估催化系统的经济效益具有重大意义。从原始料液中提取出的铀的数量比例直接关系到生产成本和效率，催化系统设计要立足于较低的材料消耗和较高的铀产出。同时还需评估回收铀的质量和杂质含量，高纯度的铀能减少后续处理成本，提高催化系统的经济效益。

5.3 反应中间产物的鉴定

尽管光催化与电催化对铀还原产物的鉴定方面已取得了一些结果，但对铀还原中间产物的确立仍缺少研究。确定反应中铀物种的中间产物有助于深入了解铀还原的潜在机制。例如， U(VI)

的还原路线仍存在争议,如电子还原、 $U(V)$ 自歧化和自由基还原等。在过去的几十年里,随着光谱学与显微工具的不断发展,原位 TEM、XPS 和 XAFS 技术取得了重大进展。这些技术为光电催化铀还原过程中中间铀物种的鉴定提供了支持。此外,原位 XPS 和 XAFS 的应用能够在时间尺度上监测铀物种在催化剂上的配位结构的演变,为理解催化剂-铀还原的构效关系提供助力。

5.4 核工业生产含铀放射性废水提铀

尽管已报道的许多光电催化剂在多种离子和多种有机物共存的复杂环境下实现了铀还原,但实验室研究中采用的共存离子和有机物的浓度通常只有毫克水平。在实际复杂环境下的含铀放射性废水,其共存离子和有机物的浓度比实验室水平高出数万倍。特别是磷酸三丁酯提铀的过程中产生的含铀放射性废水,其大多数成分甚至是有机物。在这种情况下,光电催化剂的实际应用无疑具有挑战性。此外,复杂环境下的含铀放射性废水具有放射性。从工业应用角度来看,整体式金属氧化物催化剂是最具工业应用潜力的光电催化剂。相对于传统的粉末催化剂,整体式金属氧化物具有较好的传质和传热性能,这有助于缩短反应物在催化剂内部的扩散时间,从而提高反应效率。整体式金属氧化物催化剂还可以减小集成反应器的体积和压降,这对于节省空间和成本具有重要意义。同时整体式金属氧化物催化剂可以提高活性组分的负载量,从而增强催化效果,减少设备投入和工艺运行的难度。结合现代技术如 3D 打印,可以实现对整体式金属氧化物催化剂微观形貌和宏观大孔结构的精确控制。相比于粉末状催化剂,整体式催化剂更容易从反应体系中分离出来,这简化了后续的产品提纯过程。综上所述,整体式金属氧化物催化剂在传质效率、压降、结构多样性、活性位点构筑、稳定性、产物分离、可重复使用性等方面都显示出较粉末催化剂更为优越的性能,这些优势使得整体式金属氧化物催化剂在工业应用中更具吸引力。

5.5 真实海洋环境的海水提铀

在海水提铀领域,光电催化还原可以显著提高海水提铀的动力学、提铀容量和抗菌性能,但仍缺少海试验证。其次,天然海水的成分复杂且铀的浓度低($3.3 \mu\text{g/L}$),迄今所开发的光电催化剂难以实现铀富集浓缩试验。目前光电催化剂缺

少在波浪、洋流等开放环境下实施的技术手段。光电催化过程中,海水微生物的干扰也是尚需研究的课题,开发宏观可行的光催化或电催化集成系统、设计海洋环境中可行的催化材料是满足海水提铀应用的发展方向。此外,光催化法具有绿色、环境友好的潜在优势,但在实验室研究中常用的空穴清除剂可能会带来新的环境和安全问题,这影响了光催化法在海水提铀的工程化应用。因此,现今许多研究人员开发无牺牲剂的材料构筑策略,以实现海水中铀的高效提取。例如 Yu 等^[111]开发具有空间分离的双助催化剂 $\text{MnO}_x/\text{UiO-66/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 在含 8 mg/L 铀的真实海水中的铀提取效率达到了 91.1%; Hu 等^[112]开发了具有吸附和光还原的氰基功能化石墨氮化碳材料($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CN}$), 在真实海水试验中提铀容量达到 0.26 mg/g ; Yu 等^[113]开发了具有平面 π 骨架的 TTh-COF-AO 光催化剂, 在天然海水中的提铀容量达到了 10.24 mg/g ; Chen 等^[114]构筑了网状结晶酰胺的 COF 光催化剂, 在真实海水中的提铀容量达到了 $6.84 \text{ mg/(g}\cdot\text{d)}$ 。上述研究为无牺牲剂条件下高效光催化海水提铀材料构筑提供了新的思路,若能结合海试验证,未来无牺牲剂光催化技术有望在海水提铀和环境治理等领域发挥更大的作用。

6 结论与展望

从海水和含铀放射性废水中提取和回收铀对于核能的可持续发展以及铀资源的开发具有重大的战略意义。近年来,利用光催化和电催化技术提铀已经取得了显著的研究进展。这些进展涉及催化剂结构设计、应用技术的研发以及反应物种分析,为提高光催化和电催化提铀的选择性、反应动力学和提铀容量等关键性能参数奠定了坚实的基础,但仍需进一步改进以满足实际复杂环境下的应用。

(1) 在光催化提铀方面,研究者们已经开发出多种高性能的半导体材料,但这些材料大多仅在实验室光源下进行验证,而非自然光照条件。这一局限性不仅增加了运营成本,也限制了对材料在实际工况中的应用评估。因此,未来工作的一个重点是扩展光催化剂在可见光谱范围内的光吸收能力,以提升光催化提铀技术的适用性。此外,当前光催化法常用的空穴清除剂可能会带来新的环境和安全问题,对于无牺牲剂光催化剂

的开发是未来的发展方向。

(2) 尽管光催化与电催化技术已经在鉴定铀还原产物方面取得了一些成果,但关于识别铀还原过程的中间产物还存在研究空白。深入剖析反应中间产物有助于揭示铀还原的潜在机制,并为催化剂的精确设计和结构优化提供理论指导。结合现代光谱学技术和显微技术,可以反映铀在还原过程中的结构演变信息,为指明催化剂真实活性位点提供助力。此外,运用理论模拟和机器学习方法将有助于筛选出高效的催化剂,并阐明铀物种结构的演化过程,反馈指导催化剂设计与机理研究。

(3) 虽然光催化和电催化提铀技术在实验室条件下已显示出良好的性能,但还缺乏在真实海水或含铀放射性废水中的试验验证。实际应用中需要考虑到诸多复杂因素,如高浓度干扰离子、放射性污染、生物附着以及洋流冲刷等环境影响。此外,电催化技术还需要平衡能耗和提铀效率之间的关系。应立足真实应用场景,将研发适应真实环境的催化剂作为重要环节,推动科技成果有效转化为实际产品,实现光催化与电催化提铀技术从实验室研究转换到工业应用的高质量发展。

参考文献:

- [1] 张蕴.双碳目标下我国核电发展趋势分析[J].核科学与工程,2021,41(6):1347-1351.
- [2] 唐兴睿,黄鹏玲,阮昊明,等.海水提铀材料与方法的现状与挑战[J].核化学与放射化学,2023,45(4):267-283.
- [3] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.
- [4] 宋艳,牛玉清,宿延涛,等.未来海水提铀的前景规划与展望[J].核化学与放射化学,2022,44(3):229-232.
- [5] Winstanley E H, Morris K, Abrahamsen-Mills L G, et al. U(VI) sorption during ferrihydrite formation: underpinning radioactive effluent treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 98-104.
- [6] Foster R I, Kim K W, Oh M K, et al. Effective removal of uranium via phosphate addition for the treatment of uranium laden process effluents[J]. *Water Res*, 2019, 158: 82-93.
- [7] Ting C F, Jie X, Wei H J, et al. Improvement in uranium adsorption properties of amidoxime-based adsorbent through cgrafting of amine group[J]. *J Dispers Sci Technol*, 2013, 34(4): 604-610.
- [8] Stetten L, Blanchart P, Mangeret A, et al. Redox fluctuations and organic complexation govern uranium redistribution from U(IV)-phosphate minerals in a mining-polluted wetland soil, Brittany, France[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(22): 13099-13109.
- [9] Feng M L, Sarma D, Qi X H, et al. Efficient removal and recovery of uranium by a layered organic-inorganic hybrid thioannate[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(38): 12578-12585.
- [10] Faizova R, Fadaei-Tirani F, Bernier-Latmani R, et al. Ligand-supported facile conversion of uranyl(VI) into uranium(IV) in organic and aqueous media[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(17): 6756-6759.
- [11] 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.
- [12] Xiong L, Tang J. Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(8): 2003216.
- [13] Toe C Y, Tsounis C, Zhang J, et al. Advancing photoreforming of organics: highlights on photocatalyst and system designs for selective oxidation reactions[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(3): 1140-1175.
- [14] Kou J, Lu C, Wang J, et al. Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(3): 1445-1514.
- [15] 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.
- [16] Yang H, Liu X, Hao M, et al. Functionalized iron-nitrogen-carbon electrocatalyst provides a reversible electron transfer platform for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(51): 2106621.
- [17] Li Y, Zheng Y, Ahamd Z, et al. Strategies for designing highly efficient adsorbents to capture uranium from seawater[J]. *Coord Chem Rev*, 2023, 491: 215234.
- [18] Mei D, Liu L, Yan B. Adsorption of uranium(VI) by metal-organic frameworks and covalent-organic frameworks from water[J]. *Coord Chem Rev*, 2023, 475: 214917.
- [19] Wang Z, Meng Q, Ma R, et al. Constructing an ion pathway for uranium extraction from seawater[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1683-1691.
- [20] Yang L, Xiao H, Qian Y, et al. Bioinspired hierarchical porous membrane for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Nat Sustain*, 2021, 5(1): 71-80.
- [21] 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.
- [22] Liu M, Chen H, Tang X, et al. Synthesis of uranium single atom from radioactive wastewater for enhanced water dissociation and hydrogen evolution[J]. *Small*, 2022, 18(11): 2107444.
- [23] Wu Y, Xie Y, Liu X, et al. Functional nanomaterials for selective uranium recovery from seawater: material design, extraction properties and mechanisms[J]. *Coord Chem Rev*, 2023, 483: 215097.
- [24] Yan B, Ma C, Gao J, et al. An ion-crosslinked supramolecular hydrogel for ultrahigh and fast uranium recovery from seawater[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(10): 1906615.
- [25] Wang M, Wu S, Guo J, et al. Enhanced immobilization of uranium(VI) during the conversion of microbially induced calcite to hydroxylapatite[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 434: 128936.
- [26] Estes S L, Powell B A. Enthalpy of uranium adsorption onto hematite[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(23): 15004-15012.
- [27] Tatarchuk T, Shyichuk A, Mironyuk I, et al. A review on removal of uranium(VI) ions using titanium dioxide based sorbents[J]. *J Mol Liq*, 2019, 293: 111563.
- [28] 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.
- [29] Chen T, Li M, Zhou L, et al. Harmonizing the energy band between adsorbent and semiconductor enables efficient uranium extraction[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 127645.
- [30] Chen T, Liu B, Li M, et al. Efficient uranium reduction of bacterial cellulose-MoS₂ heterojunction via the synergistically effect of Schottky junction and S-vacancies engineering[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126791.
- [31] Yu F, Zhu Z, Wang S, et al. Tunable perylene-based donor-acceptor conjugated microporous polymer to significantly enhance photocatalytic uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2021, 412: 127558.
- [32] Yu S, Tang H, Zhang D, et al. MXenes as emerging nanomaterials in water purification and environmental remediation[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 811: 152280.
- [33] Xie Y, Liu Z, Geng Y, et al. Uranium extraction from seawater: material design, emerging technologies and marine engineering[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(1): 97-162.
- [34] Liu X, Du P, Pan W, et al. Immobilization of uranium(VI) by niobate/titanate nanoflakes heterojunction through combined adsorption and solar-light-driven photocatalytic reduction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 231: 11-22.
- [35] Ke L, Li P, Wu X, et al. Graphene-like sulfur-doped g-C₃N₄ for photocatalytic reduction elimination of UO₂²⁺ under visible light[J]. *Appl Catal B-environ*, 2017, 205: 319-326.
- [36] Xie Y, Chen C, Ren X, et al. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 103: 180-234.
- [37] Dai Z, Zhen Y, Sun Y, et al. ZnFe₂O₄/g-C₃N₄ S-scheme photocatalyst with enhanced adsorption and photocatalytic activity for uranium(VI) removal[J]. *Chem Eng J*, 2021, 415: 129002.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] Lei J, Liu H, Yuan C, et al. Enhanced photoreduction of U(VI) on WO₃ nanosheets by oxygen defect engineering[J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 129164.
- [41] Ye Y, Fan B, Qin Z, et al. Electrochemical removal and recovery of uranium: effects of operation conditions, mechanisms, and implications[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 432: 128723.
- [42] Keener M, Hunt C, Carroll T G, et al. Redox-switchable carboranes for uranium capture and release[J]. *Nature*, 2020, 577(7792): 652-655.
- [43] Yu C, Zhang Z, Dong Z, et al. Fabrication of heterostructured CdS/TiO₂ nanotube arrays composites for photoreduction of U(VI) under visible light[J]. *J Solid State Chem*, 2021, 298: 122053.
- [44] 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.
- [45] Low J, Yu J, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(20): 1601694.
- [46] Xie P, Liu Y, Feng M, et al. Hierarchically porous Co/C nanocomposites for ultralight high-performance microwave absorption[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4(1): 173-185.
- [47] White J L, Baruch M F, Pander J E III, et al. Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts

- and photoelectrodes[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(23): 12888-12935.
- [48] He S, Yang Z, Cui X, et al. Fabrication of the novel Ag-doped $\text{SnS}_2/\text{InVO}_4$ composite with high adsorption-photocatalysis for the removal of uranium(VI)[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127548.
- [49] Moniz S, Shevlin S, Martin D, et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting: a critical review[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(3): 731-759.
- [50] Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems[J]. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, 2008, 9(1): 1-12.
- [51] Wu H, Zhong Y, Tang Y, et al. Precise regulation of weakly negative permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ metacomposites by synergistic effects of carbon nanotubes and graphene[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2022, 5(1): 419-430.
- [52] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and its graphene composite[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [53] Meng Q, Yang X, Wu L, et al. Metal-free 2D/2D $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ nanosheets with customized energy-level structure for radioactive nuclear wastewater treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 422: 126912.
- [54] Chen T, Zhang J, Ge H, et al. Efficient extraction of uranium in organics-containing wastewater over $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ hybrid nanosheets with Type-II band structure[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121383.
- [55] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Ultrafast recovery of aqueous uranium: photocatalytic U(VI) reduction over $\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131552.
- [56] Liu C, Dong Z, Yu C, et al. Study on photocatalytic performance of hexagonal $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and its application to reduce U(VI) in sunlight[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 537: 147754.
- [57] Zhang Z, Liu C, Dong Z, et al. Synthesis of flower-like $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet heterojunctions with enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI)[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 520: 146352.
- [58] Wang T, Zhang Z B, Dong Z, et al. A facile synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WS}_2$ heterojunctions with enhanced photocatalytic reduction activity of U(VI)[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2022, 331(1): 577-586.
- [59] Zhong X, Liu Y, Wang S, et al. *In-situ* growth of COF on BiOBr 2D material with excellent visible-light-responsive activity for U(VI) photocatalytic reduction[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 279: 119627.
- [60] Li Z, Zhang Z, Dong Z, et al. Synthesis of $\text{MoS}_2/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity for the removal of uranium(VI)[J]. *J Solid State Chem*, 2021, 302: 122305.
- [61] Low J, Jiang C, Cheng B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts[J]. *Small Meth*, 2017, 1(5): 1700080.
- [62] Liu Y, Wu S, Liu J, et al. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanostructures for enhanced photocatalytic reduction of U(VI) in water[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(8): 4810-4817.
- [63] Xu Y, Zhang H, Liu Q, et al. Surface hybridization of π -conjugate structure cyclized polyacrylonitrile and radial microsphere shaped TiO_2 for reducing U(VI) to U(IV)[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 125812.
- [64] 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.
- [65] Li S, Wang Y, Wang J, et al. Modifying $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with oxidized Ti_3C_2 MXene for boosting photocatalytic U(VI) reduction performance[J]. *J Mol Liq*, 2022, 346: 117937.
- [66] Huang X, Xiao J, Mei P, et al. The synthesis of Z-scheme $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for enhanced visible-light-driven photoreduction of uranium[J]. *Catal Lett*, 2022, 152(7): 1981-1989.
- [67] Bai S, Li X, Kong Q, et al. Toward enhanced photocatalytic oxygen evolution: synergetic utilization of plasmonic effect and Schottky junction via interfacing facet selection[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(22): 3444-3452.
- [68] Zhong W, Shen S, He M, et al. The pulsed laser-induced Schottky junction via *in-situ* forming Cd clusters on CdS surfaces toward efficient visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 258: 117967.
- [69] Guo Y, Guo Y, Wang X, et al. Enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI) from aqueous solution using the Fe_2O_3 -graphene oxide nanocomposite[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(43): 14762-14770.
- [70] Zhu M, Cai Y, Liu S, et al. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ hybridized graphene oxide: effective enhancement in photodegradation of RhB and photoreduction of U(VI)[J]. *Environ Pollut*, 2019, 248: 448-455.
- [71] Dai Z, Sun Y, Zhang H, et al. Photocatalytic reduction of U(VI) in wastewater by $\text{mGO/g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite

- under visible LED light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126671.
- [72] Li Y, Zou G, Yang S, et al. Integration of bio-inspired adsorption and photodegradation for the treatment of organics-containing radioactive wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2019, 364: 139-145.
- [73] Dong Z, Zhang Z, Li Z, et al. 3D structure aerogels constructed by reduced graphene oxide and hollow TiO₂ spheres for efficient visible-light-driven photoreduction of U(VI) in air-equilibrated wastewater[J]. *Environ Sci: Nano*, 2021, 8(8): 2372-2385.
- [74] He P, Zhang L, Wu L, et al. Synergistic effect of the sulfur vacancy and Schottky heterojunction on photocatalytic uranium immobilization: the thermodynamics and kinetics[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(4): 2242-2250.
- [75] Xiong J, Di J, Xia J, et al. Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis[J]. *Adv Funct Materials*, 2018, 28(39): 1801983.
- [76] Bai S, Zhang N, Gao C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 296-336.
- [77] Yu F, Wang C, Li Y, et al. Enhanced solar photothermal catalysis over solution plasma activated TiO₂[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(16): 2000204.
- [78] 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.
- [79] Gao H, Xu J, Zhou J, et al. Metal organic framework derived heteroatoms and cyano(CN) group co-decorated porous g-C₃N₄ nanosheets for improved photocatalytic H₂ evolution and uranium(VI) reduction[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 570: 125-134.
- [80] Li P, Wang Y, Wang J, et al. Carboxyl groups on g-C₃N₄ for boosting the photocatalytic U(VI) reduction in the presence of carbonates[J]. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128810.
- [81] Dong C, Qiao T, Huang Y, et al. Efficient photocatalytic extraction of uranium over ethylenediamine capped cadmium sulfide telluride nanobelts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(10): 11968-11976.
- [82] Liu H, Lei J, Chen J, et al. Hydrogen-incorporated vanadium dioxide nanosheets enable efficient uranium confinement and photoreduction[J]. *Nano Res*, 2022, 15(4): 2943-2951.
- [83] Chen Y, Lai Z, Zhang X, et al. Phase engineering of nanomaterials[J]. *Nat Rev Chem*, 2020, 4(5): 243-256.
- [84] Yu J, Low J, Xiao W, et al. Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {0 0 1} and {1 0 1} facets[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(25): 8839-8842.
- [85] Singh N, Jana S, Singh G P, et al. Graphene-supported TiO₂: study of promotion of charge carrier in photocatalytic water splitting and methylene blue dye degradation[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2020, 3(1): 127-140.
- [86] 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.
- [87] Zhang L, Li H, Li L, et al. Photocatalytic reduction of uranyl ions over anatase and rutile nanostructured TiO₂[J]. *Chem Lett*, 2013, 42(7): 689-690.
- [88] Li P, Wang J, Peng T, et al. Heterostructure of anatase-rutile aggregates boosting the photoreduction of U(VI)[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 483: 670-676.
- [89] Xin Y, Yu K, Zhang L, et al. Copper-based plasmonic catalysis: recent advances and future perspectives[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(32): 2008145.
- [90] Jiang P, Yu K, Yuan H, et al. Encapsulating Ag nanoparticles into ZIF-8 as an efficient strategy to boost uranium photoreduction without sacrificial agents[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(15): 9809-9814.
- [91] Yu K, Jiang P, Yuan H, et al. Cu-based nanocrystals on ZnO for uranium photoreduction: plasmon-assisted activity and entropy-driven stability[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 288: 119978.
- [92] Yu K, Jiang P, Wei J, et al. Enhanced uranium photoreduction on Ti₃C₂T_x MXene by modulation of surface functional groups and deposition of plasmonic metal nanoparticles[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 426: 127823.
- [93] Lei J, Liu H, Wen F, et al. Tellurium nanowires wrapped by surface oxidized tin disulfide nanosheets achieves efficient photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130756.
- [94] Ye Hao, Li T H, Huang Y Q, et al. Amyloid-like coatings decorated electrodes boost the uranium electro-adsorption from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138615.
- [95] Huang J, Liu Z R, Huang D, et al. Efficient removal of uranium(VI) with a phytic acid-doped polypyrrole/carbon felt electrode using double potential step technique[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 433: 128775.
- [96] Gao Z, Chen S, Ding H, et al. Experimental study on efficient electrocatalytic reduction of U(VI) at amine-amidoxime bifunctional graphite felt electrode[J]. *Inorg*

- [Chem Commun](#), 2022, 146: 110134.
- [97] Cai Y, Zhang Y, Lv Z, et al. Highly efficient uranium extraction by a piezo catalytic reduction-oxidation process[J]. [Appl Catal B Environ](#), 2022, 310: 121343.
- [98] Zhu W, Wang C, Hui W, et al. Intrinsically morphological effect of perovskite BaTiO₃ boosting piezocatalytic uranium extraction efficiency and mechanism investigation[J]. [J Hazard Mater](#), 2023, 455: 131578.
- [99] Zhang S, Yang F, Cao X, et al. Enhanced uranium separation by charge enabling γ -MnO₂ with oxygen vacancies[J]. [J Hazard Mater](#), 2023, 459: 132112.
- [100] Wang Y, Song M, Wei J, et al. Strengthening Fe(II)/Fe(III) dynamic cycling by surface sulfation to achieve efficient electrochemical uranium extraction at ultralow cell voltage[J]. [Environ Sci Technol](#), 2023, 57(35): 13258-13266.
- [101] Tang W, Li D, Zhang X, et al. A modified freezing-casted conductive hierarchical porous polymer composite electrode for electrochemical extraction of uranium from water[J]. [Sep Purif Technol](#), 2023, 319: 124087.
- [102] Zhang P, Wang L, Huang Z, et al. Aryl diazonium-assisted amidoximation of MXene for boosting water stability and uranyl sequestration via electrochemical sorption[J]. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2020, 12(13): 15579-15587.
- [103] Liu W, Yang Y, Cheng R, et al. Facet-dependent electrochemical uranium extraction in seawater over Fe₃O₄ catalysts[J]. [Sep Purif Technol](#), 2023, 319: 124054.
- [104] Lv S Y, Li M, Wu X Y, et al. A non-polluting method for rapidly purifying uranium-containing wastewater and efficiently recovering uranium through electrochemical mineralization and oxidative roasting[J]. [J Hazard Mater](#), 2021, 416: 125885.
- [105] Liu W, Lin L, Qie Y, et al. Continuous and efficient uranium recovery in a bioelectrochemical system[J]. [Resour Conserv Recycl](#), 2022, 177: 105993.
- [106] Liu W, Lin L, Meng Y, et al. Recovery and separation of uranium in a microbial fuel cell using a titanium dioxide nanotube array cathode[J]. [Environ Sci: Nano](#), 2021, 8(8): 2214-2222.
- [107] Handoko A D, Wei F, Jenndy, et al. Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques[J]. [Nat Catal](#), 2018, 1(12): 922-934.
- [108] Chen T, Liu T, Pang B, et al. Actinide-uranium single-atom catalysis for electrochemical nitrogen fixation[J]. [Sci Bull](#), 2022, 67(19): 2001-2012.
- [109] Liu Z, Lan Y, Jia J, et al. Multi-scale computer-aided design and photo-controlled macromolecular synthesis boosting uranium harvesting from seawater[J]. [Nat Commun](#), 2022, 13: 3918.
- [110] Li H, Jiao Y, Davey K, et al. Data-driven machine learning for understanding surface structures of heterogeneous catalysts[J]. [Angew Chem Int Ed](#), 2023, 62(9): 2216383.
- [111] 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 Materials](#), 2022, 32(20): 2200315.
- [112] Hu E, Chen Q, Gao Q, et al. Cyano-functionalized graphitic carbon nitride with adsorption and photoreduction isosite achieving efficient uranium extraction from seawater[J]. [Adv Funct Materials](#), 2024, 34(19): 2312215.
- [113] Yu F, Li C, Li W, et al. π -skeleton tailoring of olefin-linked covalent organic frameworks achieving low exciton binding energy for photo-enhanced uranium extraction from seawater[J]. [Adv Funct Materials](#), 2024, 34(1): 2307230.
- [114] Chen Z, Wang J, Hao M, et al. Tuning excited state electronic structure and charge transport in covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic performance[J]. [Nat Commun](#), 2023, 14: 1106.