

空气下 CDs/SiO₂ 复合材料光诱导除铀

张令宇¹, 李 凯¹, 王 哲^{1, 2, *}, 王祥科¹

1. 华北电力大学 环境科学与工程学院, 北京 102206; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 铀是核电的主要燃料, 从含铀废水中去除铀对环境保护和资源回收均具有重要意义。光诱导铀酰离子固化是一种新型的、高效的分离方法。本工作采用溶剂热法合成了一种蓝光碳点, 随后用溶胶-凝胶法合成了碳点/二氧化硅(CDs/SiO₂)的复合材料。通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜等方法对复合材料形貌进行了表征, 并研究了其在光诱导去除铀中的应用。实验发现, 在可见光照射下, 引入碳点后的 SiO₂ 对铀的光沉淀速率是纯 SiO₂ 的 5.8 倍, 在空气气氛下可以将铀转型为水丝铀矿的固体产物, 对铀的去除容量超过 800 mg/g。为了评估在可见光照射下 CDs/SiO₂ 光诱导还原铀的实际应用性, 系统地研究了 pH 等因素的影响。并且该材料在循环使用 5 次后对铀的去除效率仍保持在 85% 以上, 表现出优异的循环使用性能。CDs/SiO₂ 复合材料制备简单且通过光诱导能够高效去除水中的铀酰离子, 为光诱导去除铀提供了新的方法及材料。

关键词: 碳点; SiO₂; 铀酰离子; 光催化; 空气气氛

中图分类号: TQ426; TL212

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0358-09

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0358

Application of CDs/SiO₂ Composites for Photo-Induced Uranium Removal Under Air

ZHANG Ling-yu¹, LI Kai¹, WANG Zhe^{1, 2, *}, WANG Xiang-ke¹

1. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

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

Abstract: Uranium is the main fuel of nuclear power, and the removal of uranium from uranium-containing wastewater is important for environmental protection and resource recovery. Photo-induced uranyl ion removing is an economical and efficient method to remove U(VI) from uranium-containing wastewater. Many materials have been used for photo-induced reduction of U(VI). However, the practical application of most materials is still limited by many factors, such as the complexity of its synthesis process, the harsh conditions required, and the poor selectivity and reusability in the photocatalytic process. More importantly, most materials can only be photocatalyzed under the protection of an inert atmosphere. In the presence of oxygen, the photocatalytic product uranium dioxide(UO₂) is unstable and easily oxidized resulting in reduced removal effect, so it becomes particularly vital to find an effective catalyst. Carbon dots(CDs) are a new type of carbon-based materials with excellent fluorescence performance, good water solubility and biocompatibility. However, due to the small size and hydrophilicity of the CDs, it is difficult

收稿日期: 2023-06-07; 修订日期: 2023-10-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21906051); 中国科学技术协会青年人才托举工程项目(2021QNRC001)

* 通信联系人: 王 哲

to separate from water. It needs to be combined with other solid materials when applied. The application of CDs to the photocatalytic removal of uranyl ions in water has rarely been studied. Silica(SiO₂) is an ideal loader due to its excellent mechanical strength and irradiation stability, as well as its large specific surface area and easy modification. In this paper, a blue carbon dot was prepared by solvothermal method and CDs/SiO₂ composites were synthesized by sol-gel method. The morphology of the composite was characterized by scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM) technologies, and their application in photocatalytic removal of uranium were studied. Under visible light irradiation, CDs/SiO₂-b can remove more than 95% of uranium in 100 min. Experiments have found that the photo-precipitation rate of silica to uranium after the introduction of carbon dots is about 5.8 times of that of the pure silica, and uranium can be transformed into solid product of (UO₂)O₂·2H₂O under air atmosphere, with a removal capacity of more than 800 mg/g. The morphology and structure of the photocatalytic products were characterized by SEM and XPS technology, and the solid products were easy to separate and remove. In order to evaluate the practical application of CDs/SiO₂ light-induced reduction of uranium under visible light irradiation, pH and other influencing factors were systematically studied. Moreover, the removal efficiency of uranium is higher 85% after 5 cycles of recycling, showing excellent recycling performance. CDs/SiO₂ composites are simple to prepare and can efficiently remove uranyl ions in water through photoinduction, which provides a new method and material for photoinduced removal of uranium.

Key words: carbon dots; silica; uranyl ions; photocatalysis; air atmosphere

核电是助力我国实现“双碳”目标的重要举措,其主要燃料是铀,在满足日益增长的全球能源需求方面发挥着重要而不可替代的作用。然而我国是一个贫铀国家,铀资源的储量不高,开采难度大,需要大量从国外进口。此外铀是一种兼有化学和放射毒性的重金属,其半衰期长^[1],对人类和环境具有潜在危害^[2]。在铀矿开采、加工^[3]、生产以及核研究、武器制造^[4]等过程中可能会产生含铀废水。因此从含铀废水中高效分离提取铀对于铀资源的回收和环境保护均具有重要的经济意义和社会价值^[5]。

科研人员已经研发了许多从废水中去除和回收铀的技术,如溶剂萃取^[6]、膜过滤^[7]、絮凝^[8]、浮选^[9]、离子交换^[10]、沉淀^[11]和吸附^[12-13]等。其中,吸附法因其成本低、效率高、操作简便而引起广泛关注。到目前为止,已经合成了许多吸附剂来处理含铀废水,包括聚合物^[14]、碳材料^[15]和多孔材料^[16]等。然而,由于吸附剂的吸附能力和选择性较低,在实际应用中仍受到一定限制。与传统吸附法相比,光催化法能够将游离的铀酰离子U(VI)转化为不溶于水的固态形式如二氧化铀等产物,可以释放活性位点,而且中性产物能够降低如铀酰离子同性电荷之间的排斥,进一步增加

提取容量。此外,光催化法具有更快的动力学,是处理含铀废水的有效方法之一^[17-19]。许多光催化材料包括TiO₂^[20-21]、g-C₃N₄^[22-24]、MOFs^[25-26]、COFs^[27-29]等,已被用于光催化还原U(VI)。然而,大多数光催化剂的实际应用仍然受到很多因素的限制,例如其合成过程复杂、所需条件苛刻,光催化过程中选择性和重复使用性较差。更重要的是,大多数光催化剂只能在惰性气氛保护下进行光催化,因为在氧气存在情况下,光催化产物二氧化铀(UO₂)不稳定,极易被氧化从而导致去除效果降低。

本课题组提出了一种空气气氛下利用光催化实现铀酰离子固化去除的方法^[30],可以将铀酰离子固化生成铀的过氧化物如水丝铀矿,从而实现溶液中铀酰离子的高效去除。合成了石墨烯气凝胶^[19]、碳点/氮化碳^[31]等光催化剂,空气下对铀酰离子的去除容量均超过1 000 mg/g。并对其光催化机理进行了深入研究,发现铀酰离子自身光化学性质发挥了重要作用^[30]。在空气气氛下,铀酰离子受光照射跃迁到激发态,该激发态具有很强的氧化性,能够与有机物发生夺氢反应,进而与空气中的氧气生成过氧化氢,该过氧化氢与铀酰离子结合生成水丝铀矿,实现对溶液中铀酰

离子的固化去除。然而依靠铀酰离子自身的这一性质实现该过程的动力学不够快,需要合成合适的材料以加快该动力学过程。

碳点(CDs)是一种新型的碳基材料,其具有优异的荧光性能、良好的水溶性和生物相容性等优点,并且制备方法简单,价廉易得^[32-33]。碳点在生物成像、药物递送和生物传感等生物领域以及光催化^[34-35]和光学器件等非生物医学领域有着广泛的应用。碳点的光催化已应用于降解有机污染物^[36]、提取重金属离子^[37]、析氢^[38]等领域,但很少有研究将碳点应用于水中光催化去除铀酰离子^[39]。由于碳点的小尺寸和亲水性使其难以与水分分离,因此碳点在实际应用时需要与其他固体材料结合。介孔二氧化硅(SiO_2)材料具有优异的机械强度和辐照稳定性,以及大的比表面积和易于改性等特点^[40-41],因此成为分离放射性核素的理想吸附剂。

本工作拟合成碳点功能化的二氧化硅复合材料,对其在光照下去除水中铀酰离子的性能进行探究,并对其光化学反应的条件如溶液的pH值、铀酰离子的浓度、复合材料的用量、重复使用性能等条件进行考察,并对光催化产物进行表征,分析讨论其光催化机理,为光诱导铀酰离子固化去除提供新的材料,以拓宽碳点的应用领域。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

正硅酸四乙酯(TEOS,纯度>99%)、乙醇(纯度96%)、氨(质量分数 $w=25\%\sim 28\%$)、色氨酸、邻苯二胺,上海阿拉丁试剂有限公司;浓硫酸($w=98\%$)、浓盐酸($w=37\%$)、浓硝酸($w=65\%$),北京化工厂;硝酸铀酰水合物($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),市售;本实验使用自制的超纯水制备所需溶液。

756P型紫外-可见分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;CEL-LB70型光催化反应箱,北京中教金源科技有限公司;PHI Quantro SXM型X射线光电子能谱仪(XPS),日本ULVAC-PHI公司;ME204型电子天平,精度为0.1 mg,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 碳点的合成

以色氨酸和邻苯二胺为原料,通过溶剂热法合成碳点^[42]。准确称取0.528 g色氨酸和0.375 g邻苯二胺,将其均匀分散在30 mL无水乙醇中,随

后置于高压反应釜中,160 °C下反应7 h。待反应结束后,冷却至室温,所得样品经0.22 μm 滤膜过滤后密封保存。

1.3 CDs/ SiO_2 复合材料的合成

SiO_2 的合成:采用溶胶-凝胶法制备 SiO_2 ,在100 mL的烧杯中依次加入50 mL无水乙醇、2 mL硅酸四乙酯(TEOS),搅拌10 min后,滴加6 mL $w=25\%$ 的氨水。搅拌一段时间后,观察到溶液变为乳白色溶胶状,此时于室温下搅拌24 h。反应结束后,用高速离心机进行离心洗涤,11 000 r/min离心20 min。先用水洗2次,再用乙醇洗涤2次即可。最终放入真空干燥箱内干燥后得到白色粉末,密封保存备用。

CDs/ SiO_2 复合材料的合成:在100 mL的烧杯中依次加入50 mL无水乙醇、2 mL TEOS,分别加入0.2、3、5 mL蓝光碳点,搅拌均匀后观察到溶液此时变为蓝色。随后滴加6 mL 25%氨水,搅拌一段时间后观察到溶液变为溶胶状。将上述溶液于室温下搅拌24 h,反应结束后用高速离心机进行离心洗涤,11 000 r/min离心20 min。先用水洗2次,再用乙醇洗涤2次即可。最后放入真空干燥箱内干燥,所得的粉末样品密封保存备用。根据合成过程中加入碳点溶液的含量,所得的材料分别命名为CDs/ SiO_2 -a (0.2 mL CDs)、CDs/ SiO_2 -b (3 mL CDs)和CDs/ SiO_2 -c (5 mL CDs)。

1.4 光诱导去除铀酰离子的实验

分别准确称取30 mg SiO_2 以及CDs/ SiO_2 复合材料添加到50 mL UO_2^{2+} (0.4 mmol/L)溶液中,同时于上述体系中添加2 mL甲醇作为空穴清除剂。在光照实验进行前,通过加入 HNO_3 (0.1 mol/L)或 NaOH (0.1 mol/L)溶液来调节铀酰离子溶液的pH。将上述溶液在黑暗中搅拌1 h,以达到U(VI)在材料表面的吸附-解吸平衡。利用市售500 W氙灯提供光源,并在光源处加装420 nm滤光片以得到可见光,调节光强为20 mW/cm^2 后,将反应容器置于光下经其照射后,每隔20 min取出一定量(0.5 mL)的悬浮液,经过0.22 μm 的滤膜过滤。溶液中铀酰离子的浓度通过紫外-可见光谱法测量,紫外-可见分光光度计比色池的光程为10 mm,偶氮胂Ⅲ作为显色剂,于652 nm的波长下测量其吸光度,测试溶液中剩余铀酰离子的吸光度 I ,通过与初始吸光度 I_0 的比值(I/I_0)可得到光诱导对溶液中铀酰离子的去除率 $Y(Y=1-I/I_0)$ 。

铈酰离子去除容量实验: 在一次光催化实验结束后, 将反应溶液进行离心, 洗涤后去除上清液, 随后继续加入 50 mL UO_2^{2+} (0.4 mmol/L) 溶液, 重复以上操作直至光催化过程中铈浓度无明显下降。根据紫外-分光光度计测量不同浓度铈溶液的吸光度, 得出标准曲线:

$$y = 2.0842x - 0.0008 \quad (\text{其中 } x \text{ 为铈浓度, mmol/L})$$

$$\text{去除容量 } q(\text{mg/g}) = (0.4 - x) \times 50 \times 502.13 / 30$$

每次光催化实验去除容量累加得到总去除容量。

2 结果与讨论

2.1 碳点及 CDs/SiO₂ 复合材料表征

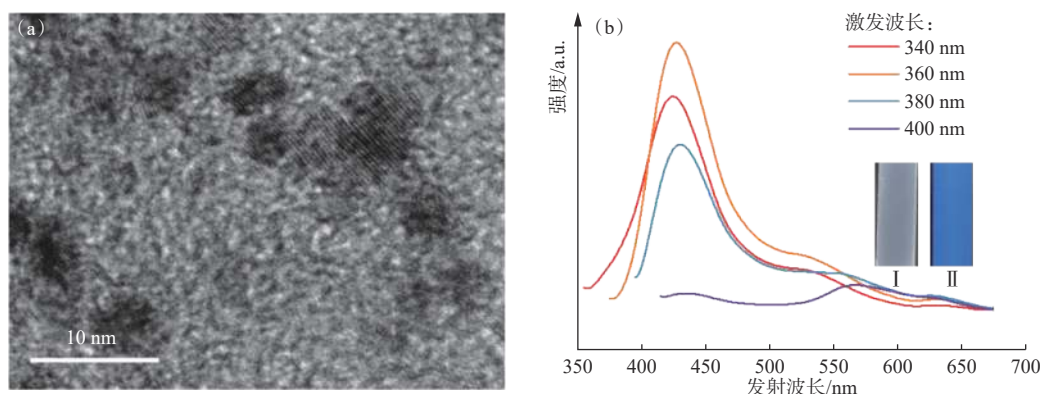
对合成的碳点进行性能表征, 结果示于图 1。如图 1(a) 的透射电子显微镜(TEM)图像所示, 合成的碳点分散良好, 尺寸分布较窄, 平均尺寸约为 4 nm。图 1(b) 是该碳点的荧光光谱图, 可以看出其最强激发波长约为 360 nm, 最大发射波长约为 425 nm, 表明该碳点为蓝色荧光碳点。碳点的发射波长随激发波长无明显变化, 发射波长稳定在 425 nm 左右, 呈现出单元发射的光谱特性^[42]。而图 1(b) 中的内插图显示碳点在 365 nm 紫外光照射下可以发出蓝色荧光, 与荧光光谱图的结果一致。

图 2 为 SiO₂ 及其复合材料的 TEM 和 SEM 图像。图 2(a) 显示出不加碳点的纯 SiO₂ 几近圆球状, 粒径为 150 nm 左右。由图 2(b) 可知, 加入 0.2 mL 碳点溶液合成的 CDs/SiO₂-a 复合材料发生了团聚。图 2(c) 和图 2(d) 显示出添加碳点溶液

体积越多, 所合成的 CDs/SiO₂ 复合材料的形状发生变化越大, 可以看出复合材料发生了较为严重的团聚。不同材料的 SEM 图像能清楚地展现复合材料的形貌以及团聚现象, 这与 TEM 图像保持一致。由此可见, 功能化碳点后的 SiO₂ 形貌发生了变化, 这主要是因为酸性碳点的引入改变了硅酸四乙酯的水解速率, 使得合成的 SiO₂ 发生了团聚现象。

2.2 碳点及碳点负载量对铈光诱导去除性能的影响

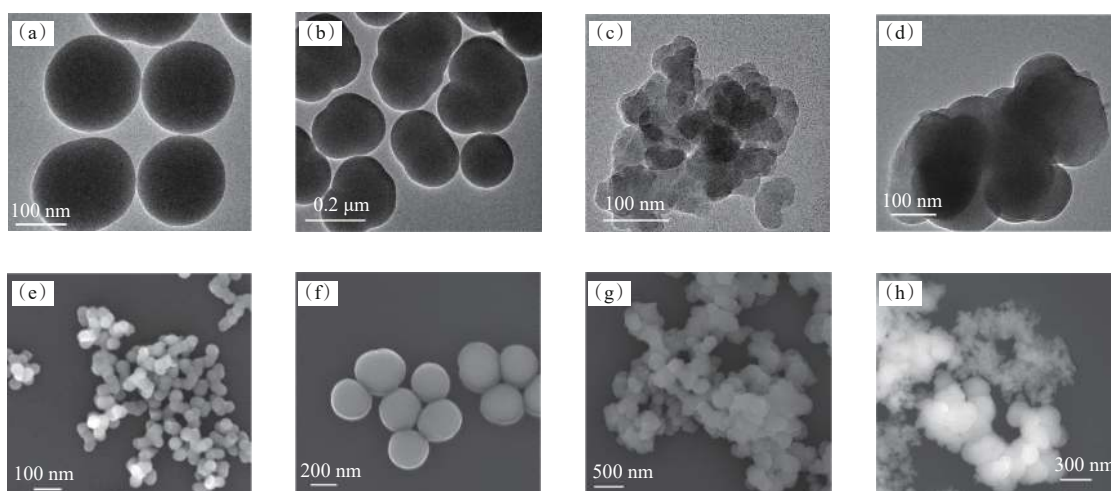
铈本身可以在光照下与甲醇等有机物发生夺氢反应, 在氧气存在的条件下生成 H_2O_2 。大量的 H_2O_2 可以与铈结合形成固体产物, 实现铈的固化和分离^[30]。首先在可见光下测试了加入不同量碳点溶液后对铈的光诱导去除性能, 结果示于图 3(a)。由图 3(a) 可以看出, 碳点的加入使得铈酰离子浓度降低, 且随着碳点的增多, 铈酰离子的去除速率也进一步加快, 说明碳点在该过程中发挥了作用。然而纯碳点溶液对铈酰离子的去除速率较慢, 因此本实验将其负载到 SiO₂ 材料中, 以期通过增加铈酰离子在材料表面的团聚作用而提高光诱导去除速率。接着研究了 SiO₂ 与不同量碳点修饰的 CDs/SiO₂ 的光诱导固化实验, 结果示于图 3(b)。如图 3(b) 所示, 进行 1 h 暗反应后, SiO₂ 吸附效果最佳, 能吸附 20% 以上的铈酰离子并达到吸附平衡, 复合材料吸附效果无明显差异, 均达到吸附平衡。SiO₂ 本身没有光催化性能, 溶液中铈酰离子浓度的降低主要是铈酰离子自身的光化学性质引起的。而碳点的引入加速



(b) 中内插图为碳点在日光(I)和365 nm紫外线(II)下的照片

图1 碳点的TEM图像(a)和荧光光谱(b)

Fig. 1 TEM image(a) and fluorescence spectra(b) of CDs

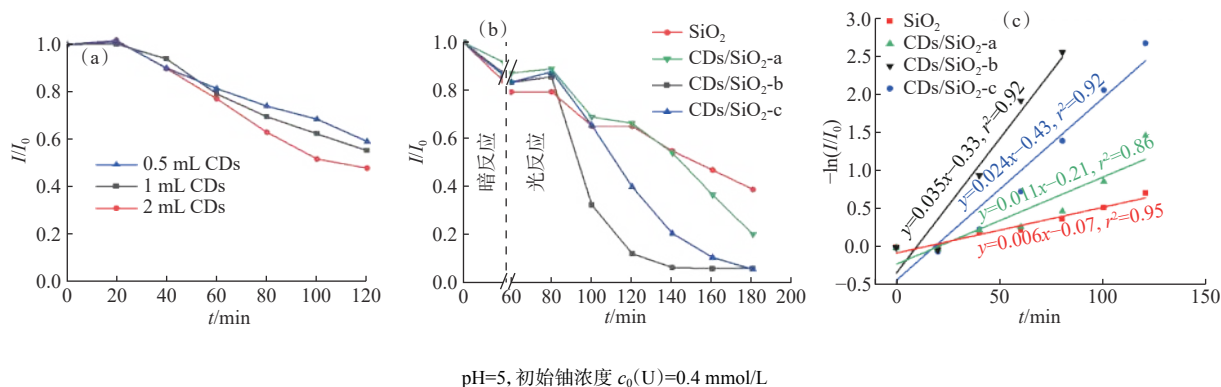


TEM: (a)——SiO₂, (b)——CDs/SiO₂-a, (c)——CDs/SiO₂-b, (d)——CDs/SiO₂-c;

SEM: (e)——SiO₂, (f)——CDs/SiO₂-a, (g)——CDs/SiO₂-b, (h)——CDs/SiO₂-c

图2 SiO₂及CDs/SiO₂复合材料的TEM图像(a—d)和SEM图像(e—h)

Fig. 2 TEM(a-d) and SEM(e-h) images of SiO₂ and CDs/SiO₂ composites



pH=5, 初始铀浓度 $c_0(\text{U})=0.4 \text{ mmol/L}$

图3 不同量碳点光催化消除铀的性能(a)、SiO₂和不同量碳点修饰的复合材料光催化消除铀的性能(b)

以及SiO₂和不同复合材料光催化速率对比(c)

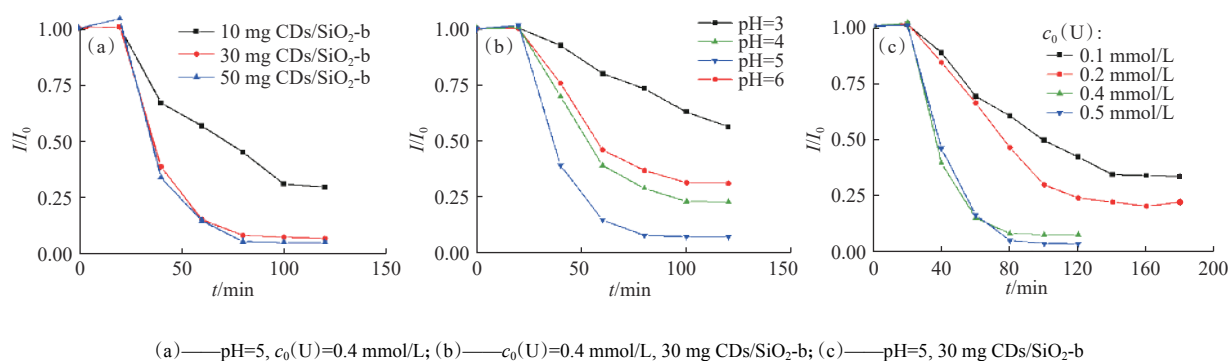
Fig. 3 Photocatalytic elimination of uranium with different amounts of CDs(a), photocatalytic elimination of uranium with SiO₂ and different amounts of carbon dots modified composites(b), and rate of UO₂²⁺ reduction of SiO₂ and different CDs modified composites(c)

了铀的固化过程,与SiO₂相比,CDs/SiO₂-b可以在100 min内去除95%以上的铀。CDs/SiO₂-a和CDs/SiO₂-c对铀的去除率也有不同程度的提升,表明碳点在铀的固化过程中起着至关重要的作用。图3(c)显示了四种材料对铀的去除率的对比,斜率代表其对铀的去除速率,CDs/SiO₂-b对铀的去除速率(0.035)约是SiO₂的5.8倍,去除容量超过800 mg/g,其光诱导去除铀的速率最快,由此说明CDs/SiO₂-b是碳点修饰SiO₂的最优量。

2.3 CDs/SiO₂-b的光反应优化条件

进行了更多批次实验优化CDs/SiO₂-b的光反应条件。首先对CDs/SiO₂-b用量进行优化,结果

示于图4(a)。图4(a)表明:10 mg的CDs/SiO₂-b可以有效去除70%以上的铀;当CDs/SiO₂-b用量增加时,对铀的去除率明显提高;但当CDs/SiO₂-b用量提升到50 mg时,对铀的去除率没有明显增加;可以推测过量的CDs/SiO₂-b充当了光的掩蔽剂,阻止了CDs/SiO₂-b的有效光吸收^[22]。随后选择30 mg的CDs/SiO₂-b对溶液的pH和浓度进行优化,结果示于图4(b—c)。如图4(b)和(c)所示,铀的去除率随着pH的增加而增强,这可能是因为低pH下,较多的H⁺与CDs/SiO₂-b表面的铀竞争,且CDs/SiO₂-b的活性位点被H⁺占据^[43]。此外,铀本身的荧光性质可能在较低的pH下被淬



(a)——pH=5, $c_0(\text{U})=0.4 \text{ mmol/L}$; (b)—— $c_0(\text{U})=0.4 \text{ mmol/L}$, 30 mg CDs/SiO₂-b; (c)——pH=5, 30 mg CDs/SiO₂-b

图4 CDs/SiO₂-b 复合材料光催化去除 U(VI) 的综合研究

Fig. 4 Comprehensive research of CDs/SiO₂-b composites for photocatalytic reduction of U(VI)

灭,导致铀在整个光催化过程中的活性降低。另一方面,不同 pH 条件下铀的存在形式也可能影响铀的去除率。在弱碱性条件下, U(VI) 会与氢氧化物配位,然后它们会与带负电的 CDs/SiO₂-b 产生静电排斥,从而抑制还原反应^[23]。铀初始浓度的提升有利于铀的快速去除,这是因为增大反应物的浓度,导致反应速率加快^[24]。并且铀初始浓度提升致使其相互团聚,增大了与 CDs/SiO₂-b 接触的可能性,更有利于变水丝铀矿的生成。

2.4 光催化产物表征

对 CDs/SiO₂-b 复合材料上的光催化产物进行表征,结果示于图 5。图 5(a) 中灰色团聚不规则球状物为光催化后的 CDs/SiO₂-b 材料,覆盖于其表面的针状或棒状的晶体则为铀的固体产物;图 5(b) 的 EDS 能谱图表明 U、Si、O 元素均匀分布在材料表面。由图 5(c) 看出,光催化产物的晶型结构与水丝铀矿((UO₂)₂O₂·2H₂O, PDF#35-0571) 的结构一致^[44],该矿石是自然界中存在最多的过

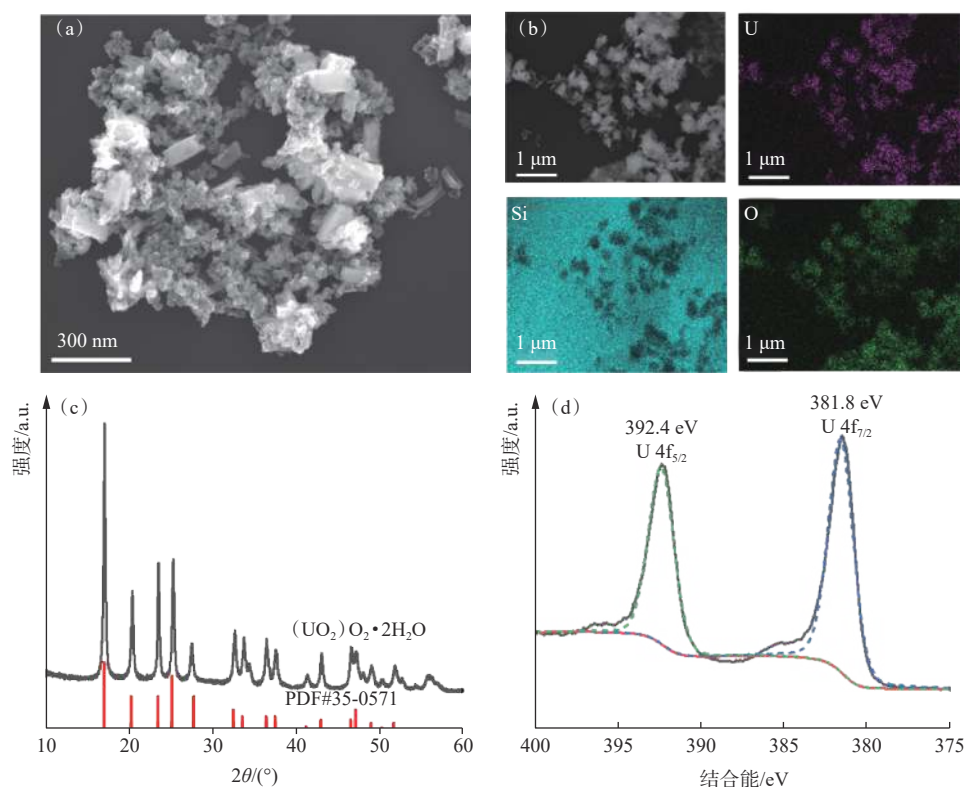


图5 铀产物的 SEM 图像(a), U、Si、O 元素的 EDS 能谱图(b), XRD 图谱(c), 以及 U 的 4f XPS 图谱(d)

Fig. 5 SEM image(a), and elemental distribution maps of Si, U, O(b), and XRD pattern(c), and U 4f XPS spectrum(d) of uranium products

氧化铀的物种之一,证明在空气下通过光诱导可将铀酰离子转型为变水丝铀矿。此外,利用X射线光电子能谱(XPS)对光照后铀酰离子的产物进行了表征,并对铀的谱图进行了深入分析,从分峰结果(图5(d))可以看出,在381.8、392.4 eV处的峰值与U(VI)的 $U 4f_{7/2}$ 、 $U 4f_{5/2}$ 一致^[23],进一步证明了该产物为变水丝铀矿。

2.5 CDs/SiO₂-b 的循环使用性

循环使用性能是评判材料能否实际应用的标准之一,本实验对此进行了研究,按照之前的操作流程先光催化一次,开光后测量吸光度,测量值达到<0.1时结束,将溶液离心弃去上清液部分,将固体溶解在20 mL HNO₃ (0.1 mol/L)溶液中,静置30 min,测量铀的吸光值回到初始值时为止。然后离心,用纯水清洗两次,倒掉上清液加入新的铀溶液,开始新一轮的光催化。如此循环5次,记录每一次的数据。铀酰离子聚集在CDs/SiO₂-b复合材料的表面,然后与光催化过程中产生的H₂O₂反应,形成变水丝铀矿。固体晶体生长成更大的颗粒,从材料表面脱落到溶液里,CDs/SiO₂-b上的活性位点暴露之后的反应中。这种活性位点的自我再生为CDs/SiO₂-b提供了良好的循环使用性(图6),CDs/SiO₂-b在5次光催化循环后去除率仍然保持在85%以上。

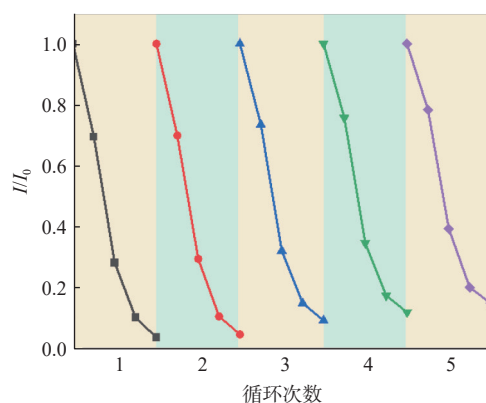


图6 CDs/SiO₂-b 在光催化去除铀中的循环使用性能

Fig. 6 Recyclability of CDs/SiO₂-b in photocatalytic elimination of uranium

3 结 论

(1)本工作采用溶剂热法合成了具有蓝色荧光的碳点,并用溶胶-凝胶法将其修饰于SiO₂材料上。

(2)所制备的CDs/SiO₂复合材料可以在空气气氛下通过光照将游离的铀酰离子去除,生成固

体产物,其中CDs/SiO₂-b可以在100 min内去除95%以上的铀,并且其去除率是纯SiO₂的5.8倍,去除容量超过800 mg/g。

(3)较高的pH值和较高的铀浓度可以增强光诱导去除铀酰离子的速率,光照的固体产物为短棒状形貌的变水丝铀矿(UO₂)O₂·2H₂O。

(4)CDs/SiO₂复合材料在循环使用5次后对铀的去除率仍保持在85%以上,表现出优异的循环使用性能,是一种良好的光诱导去除水中铀酰离子的材料。

参考文献:

- [1] Duster T A, Szymanowski J E S, Fein J B. Experimental measurements and surface complexation modeling of U(VI) adsorption onto multilayered graphene oxide: the importance of adsorbate-adsorbent ratios[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(15): 8510-8518.
- [2] Chen L, Bai Z, Zhu L, et al. Ultrafast and efficient extraction of uranium from seawater using an amidoxime appended metal-organic framework[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(38): 32446-32451.
- [3] Feng M L, Sarma D, Gao Y J, et al. Efficient removal of [UO₂]²⁺, Cs⁺, and Sr²⁺ ions by radiation-resistant gallium thioantimonates[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(35): 11133-11140.
- [4] Jain R, Peräniemi S, Jordan N, et al. Removal and recovery of uranium(VI) by waste digested activated sludge in fed-batch stirred tank reactor[J]. *Water Res*, 2018, 142: 167-175.
- [5] 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.
- [6] Chu H, He L, Jiang Q, et al. CMPO-calix[4]arenes with spacer containing intramolecular hydrogen bonding: effect of local rigidification on solvent extraction toward f-block elements[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 264: 211-218.
- [7] Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(7): 2322-2356.
- [8] Li P, Zhun B, Wang X, et al. Highly efficient interception and precipitation of uranium(VI) from aqueous solution by iron-electrocoagulation combined with cooperative chelation by organic ligands[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(24): 14368-14378.

- [9] Liu G, Yang X, Zhong H. Molecular design of flotation collectors: a recent progress[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 246: 181-195.
- [10] Quinn J E, Sedger D S, Brennan A T, et al. Recovery of uranium from carbonate solutions using Lewatit TP 107 resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194: 105360.
- [11] Zhang M, Li Y, Bai C, et al. Synthesis of microporous covalent phosphazene-based frameworks for selective separation of uranium in highly acidic media based on size-matching effect[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(34): 28936-28947.
- [12] 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.
- [13] Xiong X H, Yu Z W, Gong L L, et al. Ammoniating covalent organic framework(COF) for high-performance and selective extraction of toxic and radioactive uranium ions[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(16): 1900547.
- [14] Yuan Y, Feng S, Feng L, et al. A bio-inspired nano-pocket spatial structure for targeting uranyl capture[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(11): 4262-4268.
- [15] Wang Z, Hu H, Huang L, et al. Graphene aerogel encapsulated precipitants for high efficiency and rapid elimination of uranium from water[J]. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125272.
- [16] Panagiotou N, Liatsou I, Pournara A, et al. Water-stable 2-D Zr MOFs with exceptional UO_2^{2+} sorption capability[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(4): 1849-1857.
- [17] Cui W R, Li F F, Xu R H, et al. Regenerable covalent organic frameworks for photo-enhanced uranium adsorption from seawater[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(40): 17684-17690.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Kim Y K, Lee S, Ryu J, et al. Solar conversion of seawater uranium(VI) using TiO_2 electrodes[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 163: 584-590.
- [21] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Photoconversion of U(VI) by TiO_2 : an efficient strategy for seawater uranium extraction[J]. *Chem Eng J*, 2019, 365: 231-241.
- [22] Li Z, Xie Z, Wang B, et al. Gas-sculpted $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for efficient photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 326(3): 1805-1817.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Song H, Wang N, Shi X, et al. Photocatalytic active silver organic framework: Ag(I)-MOF and its hybrids with silver cyanamide[J]. *Applied Organom Chemis*, 2020, 34(12): e5972.
- [26] Chen X, Zhang Y, Kong X, et al. Photocatalytic performance of the MOF-coating layer on SPR-excited Ag nanowires[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 2882-2889.
- [27] Cui W R, Zhang C R, Xu R H, et al. Rational design of covalent organic frameworks as a groundbreaking uranium capture platform through three synergistic mechanisms[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 294: 120250.
- [28] Luo B, Chen Y, Zhang Y, et al. Benzotriothiophene and triphenylamine based covalent organic frameworks as heterogeneous photocatalysts for benzimidazole synthesis[J]. *J Catal*, 2021, 402: 52-60.
- [29] Cui W R, Zhang C R, Xu R H, et al. Low band gap benzoxazole-linked covalent organic frameworks for photo-enhanced targeted uranium recovery[J]. *Small*, 2021, 17(6): e2006882.
- [30] 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.
- [31] Li H, Qing Q, Zheng L, et al. Carbon dots and carbon nitride composite for photocatalytic removal of uranium under air atmosphere[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(7): 3573-3576.
- [32] Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [33] Baker S N, Baker G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2010, 49(38): 6726-6744.
- [34] Ke J, Li X, Zhao Q, et al. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 496: 425-433.
- [35] Li H, He X, Kang Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angew*

- [Chem Int Ed Engl](#), 2010, 49(26): 4430-4434.
- [36] Yang Y, Liu N, Qiao S, et al. Silver modified carbon quantum dots for solvent-free selective oxidation of cyclohexane[J]. [New J Chem](#), 2015, 39(4): 2815-2821.
- [37] Li D Y, Wang S P, Azad F, et al. Single-step synthesis of polychromatic carbon quantum dots for macroscopic detection of Hg^{2+} [J]. [Ecotoxicol Environ Saf](#), 2020, 190: 110141.
- [38] Li H, Liu R, Lian S, et al. Near-infrared light controlled photocatalytic activity of carbon quantum dots for highly selective oxidation reaction[J]. [Nanoscale](#), 2013, 5(8): 3289-3297.
- [39] 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.
- [40] Vivero-Escoto J L, Carboni M, Abney C W, et al. Organo-functionalized mesoporous silicas for efficient uranium extraction[J]. [Microporous Mesoporous Mater](#), 2013, 180: 22-31.
- [41] Dudarko O A, Gunathilake C, Wickramaratne N P, et al. Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranium species from aqueous solutions[J]. [Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects](#), 2015, 482: 1-8.
- [42] Ru Y, Sui L, Song H, et al. Rational design of multicolor-emitting chiral carbonized polymer dots for full-color and white circularly polarized luminescence[J]. [Angew Chem Int Ed](#), 2021, 60(25): 14091-14099.
- [43] Li P, Yin Z, Lin J, et al. The immobilization of U(VI) on iron oxyhydroxides under various physicochemical conditions[J]. [Environ Sci: Processes Impacts](#), 2014, 16(10): 2278-2287.
- [44] Wei W, Luo J, Liu S, et al. Enhancing the photocatalytic performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by using iron single-atom doping for the reduction of U(VI) in aqueous solutions[J]. [J Solid State Chem](#), 2022, 312: 123160.