

海水提铀吸附材料研究进展与展望

尚子茗^{1,2}, 吴浩天^{1,2}, 李 壑^{1,2}, 李子明^{1,2}, 勾阳飞^{1,2}, 陈树森^{1,2}

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;
2. 铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 北京 101149)

摘要: 核能发展对国家能源结构调整及环境可持续发展具有重大战略意义, 确保其所需天然铀资源的稳定供应至关重要。中国陆地铀资源储量相对有限, 从辽阔的海洋中提取铀资源具有重要战略价值。然而, 海水环境复杂多变, 常规吸附材料与技术难以有效提取极低浓度的铀, 迫切需要研发专用的海水提铀吸附材料。近年来, 国内外研究者开发了诸多铀分离材料, 并在海水条件下进行了实用化验证与评估。本研究根据不同类型吸附材料的特点, 综述了海水提铀技术的最新研究进展, 总结了真实海水条件下提取铀面临的多方面技术挑战, 并对未来海水提铀技术的发展做出了展望。

关键词: 海水提铀; 吸附材料; 铀容量; 吸附铀; 海试; 吸附剂; 海洋铀资源; 研究进展

中图分类号: TL212.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2026)01-0023-16

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.08.12

采用清洁能源替代传统火力发电是减少碳排放的策略之一, 有助于实现中国提出的碳达峰碳中和目标。相比于太阳能、风能和水能等清洁能源, 核能发电具有受环境影响小、能量密度大和供能稳定的优势, 具有广阔前景^[1]。近年来, 中国核电产业蓬勃发展, 截至 2023 年底, 国内在运核电装机容量达 5 691 万千瓦, 是 2013 年底的 3.9 倍; 在运及在建的总装机容量达 10 033 万千瓦。

核电产业的稳步发展离不开核燃料的稳定供应。铀是主要的核燃料, 现有的铀资源主要来自矿石开采; 然而陆地已探明铀资源储量相对有限, 以当前的消耗速度估算, 仅能供应数十年^[2-3], 而且铀矿开采过程产生的扬尘与渗液对周边土壤与水源具有放射性污染隐患^[4-5]。因此, 开发新型铀资源并探索环境友好型开采方式, 对能源可持续发展具有重要意义。

海水提铀是一种旨在从海洋中提取铀资源的前沿技术, 海水中的铀资源总量高达 45 亿吨^[6], 几乎是陆地已探明铀储量的 1 000 倍^[7]。但是, 海水中的铀质量浓度仅为 3.3 $\mu\text{g/L}$, 在复杂离子环境与生物污染干扰下从海水中提取天

然铀, 是一项极具挑战性的工作。海水提铀技术因其巨大价值, 受到了全球研究者的高度重视, 被 Nature 期刊评为改变世界的七种化学分离方法之一^[8]。近年来, 新型海水提铀材料不断涌现, 不同材料性能差异显著, 笔者分析了不同类型材料的优势与局限, 并对未来海水提铀材料的发展方向进行了展望。

1 海水提铀吸附材料的研究进展

表 1 汇总了近年来有代表性的海水提铀材料在天然海水环境中的性能表现。

1.1 有机/高分子材料

1.1.1 偕胺肟基功能高分子材料及其衍生物

偕胺肟基功能高分子材料及其衍生物, 凭借其对铀酰离子(UO_2^{2+})的高亲和力与优异选择性, 已成为海水提铀吸附材料研究的核心体系^[34-35]。该材料通过对丙烯腈基团的化学改性(如羟胺处理)实现官能团转化, 形成的偕胺肟基团($-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$)中的氮、氧原子可与 UO_2^{2+} 形成多种螯合结构, 从而显著提升其对铀的吸附容量并改善其吸附稳定性(图 1)^[36]。

收稿日期: 2025-08-29; 修回日期: 2025-09-22

通信作者: 陈树森

表 1 天然海水提铀材料性能
Table 1 Properties of uranium extraction materials from natural seawater

材料	分类	提铀容量/(mg/g)	提铀周期/d	提铀速率/[mg/(g·d)]	发表年份	参考文献
C ₃ N ₄ 修饰的 UIO-66 纳米口袋	有机-无机杂化材料	6.85	28	0.24	2020	[9]
聚偕胺肟多孔网络膜	有机/高分子材料	9.35	35	0.27	2020	[10]
Zn ²⁺ -偕胺肟交联超分子水凝胶	有机-无机杂化材料	9.23	28	0.33	2020	[11]
排列氧化石墨烯纳米片的分层多孔超薄 PAO 薄膜	有机-无机杂化材料	10.40	10	0.10	2024	[12]
偕胺肟官能化 Z-90	有机-无机杂化材料	2.80	7	0.40	2021	[13]
偕胺肟功能化共价有机框架	有机-无机杂化材料	5.12	25	0.21	2021	[14]
ZIF-67 与偕胺肟功能化纤维	有机-无机杂化材料	2.03	36	0.06	2021	[15]
铀酰印迹纳米笼	有机/高分子材料	7.35	16	0.46	2022	[16]
聚偕胺肟/氧化石墨烯杂化膜	有机-无机杂化材料	13.63	32	0.43	2022	[17]
Cu ₂ O 与偕胺肟功能化生物质	生物质与仿生材料	7.73	30	0.26	2022	[18]
偕胺肟功能化仿生多孔膜	生物质与仿生材料	9.03	28	0.32	2022	[19]
铜修饰氨基官能化 UIO-66	有机-无机杂化材料	9.16	28	0.33	2023	[20]
蛋白质水凝胶	生物质与仿生材料	5.29	21	0.25	2023	[21]
泡沫镍/偕胺肟-乙烯亚胺网络	有机-无机杂化材料	1.10	20	0.06	2023	[22]
新型偕胺肟化聚乙烯纳米纤维膜	有机/高分子材料	6.03	70	0.09	2022	[23]
Cu(I)/Cu(II)改性偕胺肟纤维	有机-无机杂化材料	14.62	56	0.26	2024	[24]
大孔多孔聚偕胺肟水凝胶	有机/高分子材料	10.07	28	0.36	2024	[25]
偕胺肟功能化有机分子笼	有机/高分子材料	11.97	30	0.40	2025	[26]
生物炭修饰 Bi ₂ WO ₆ /g-C ₃ N ₄	无机材料	3.20	7	0.46	2025	[27]
植酸功能化分层 UIO-66	有机-无机杂化材料	6.76	15	0.45	2025	[28]
富酚羟基生物吸附剂	生物质与仿生材料	4.20	16	0.26	2025	[29]
偕胺肟功能化聚偏二氟乙烯膜	有机/高分子材料	9.84	21	0.47	2025	[30]
聚丙烯腈纳米纤维膜	有机/高分子材料	8.32	50	0.17	2025	[31]
磷酸盐-偕胺肟功能化纤维	有机-无机杂化材料	3.70	20	0.24	2025	[32]
PAO@CHM 杂化水凝胶	有机-无机杂化材料	7.49	28	0.27	2022	[33]

为改进材料性能,采用的协同优化策略主要包括 3 类:1)构建多级孔复合结构。例如偕胺肟化聚丙烯腈/石墨烯复合水凝胶,借由高比表面积与限域效应增强传质效率,在复杂盐水体系中实现铀的高选择性吸附^[37]。2)引入磁性功能单元。典型代表为偕胺肟修饰的 Fe₃O₄@TiO₂核壳微球,其超顺磁性赋予材料快速分离能力,同时 TiO₂壳层保障了化学稳定性与再生性能^[38]。3)发展多功能协同修饰。通过将偕胺肟基团与胺基(如聚乙烯亚胺)或羧基复合,形成双功能位点协同作用,显著增强对海水中[$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$]⁴⁻的静电吸引与配位能力,其中聚偕胺肟-乙烯亚胺网络膜在 50 mg/L 加标铀溶液中的铀吸附容量达 985.7 mg/g^[39]。

当前针对酰胺肟的研究聚焦于提升材料的抗生物污损性与环境适应性,例如利用共价有机框架(COF)的周期性有序结构负载偕胺肟基团以优化稳定性。然而,工业化应用仍面临长期循环

性能与成本控制的双重挑战。未来需深入解析材料微观结构与铀结合机制的构效关系,为开发高效、可持续的海水提铀材料提供理论支撑。

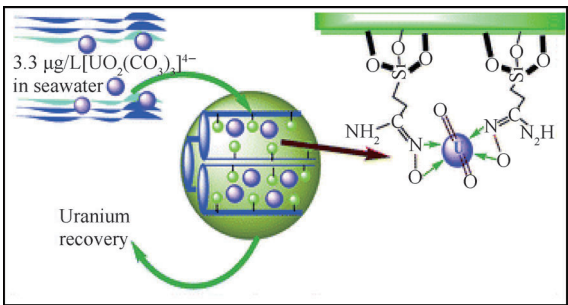


图 1 偕胺肟基材料吸附铀的机理图

Fig. 1 Adsorption mechanism of uranium on amidoxime-based materials

1.1.2 分子印迹多孔框架材料

偕胺肟基材料展现出优异的化学亲和力,但其选择性主要依赖于化学配位作用,在含有大量

干扰离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等)的真实海水环境中,可能面临竞争吸附导致的选择性下降问题。为突破这一限制,研究者开始探索从分子层面精确设计识别位点的新策略。分子印迹多孔框架材料(Molecularly Imprinted Porous Frameworks, MIPFs)是一类以目标离子(如 UO_2^{2+})为模板制备的功能材料,通过在多孔聚合物基质中构建特异性识别空腔实现对特定离子的筛选。其合成机制基于模板离子与功能单体的预组装过程,经交联聚合形成具有精确空间匹配与化学配位位点的三维网络聚合物;去除模板离子后形成的空腔可实现对目标离子的高选择性识别。这种分子识别效应赋予材料在复杂高盐体系中精准吸附 UO_2^{2+} 的能力。

Wang 等引入导电聚苯乙炔(PPA)链,对具有双水杨酸二脲吸附位点的分子印迹多孔芳香骨架材料进行修饰,在交流电下提供扩展电场以覆盖微米大小的吸附剂颗粒,该策略显著提升 UO_2^{2+} 迁移效率,在 90 d 的天然海水吸附条件下实现 16.5 mg/g 的铀吸附容量^[40]。针对常规分子印迹材料酸解吸造成的结构损伤问题,Ren 以细菌纤维素/聚(N-异丙基丙烯酰胺)为基底结合 UO_2^{2+} 模板共聚的反应过程,设计了印迹水凝胶(UITB),借助多孔材料增加了特异性吸附位点^[41]。值得注意的是,传统三维印迹结构常因空腔深埋导致传质受限。为此,Hua 团队提出二维印迹新策略:利用 UO_2^{2+} 在赤道平面与芳香单元的定向配位,构筑开放式纳米阱,该材料在高盐度环境中的铀吸附容量达 1 365.7 mg/g (图 2)^[42]。

这些研究展示了分子印迹技术在海水提铀领域的创新应用,但值得注意的是,各种印迹策略仍面临一些共同挑战。印迹材料的合成过程通常受模板-单体预组装效率影响,且识别空腔的均匀性和稳定性尚需优化。从应用角度看,这些材料的海水提铀性能虽有提升,但在长期稳定性、选择性维持和成本效益方面仍需系统评估。未来研究方向应聚焦于优化印迹效率、提高模板去除率、增强材料稳定性及降低制备成本。同时,将分子印迹技术与其他先进策略(如表面工程、智能响应机制)相结合,有望构建更高效的铀富集系统,从而为海水提铀技术的规模化应用提供更具经济可行性的解决方案。

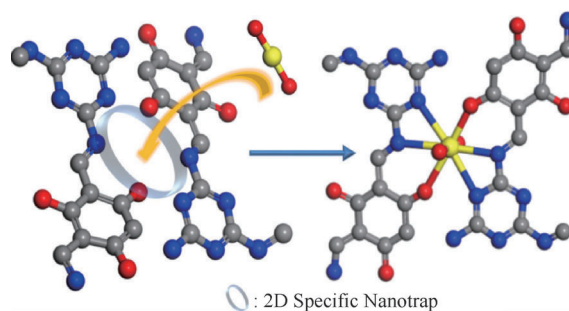


图 2 UO_2^{2+} 与特定纳米阱的可能配位结构

Fig. 2 Possible coordination structures of UO_2^{2+} with specific nanotrap

1.1.3 纳米膜吸附材料

纳米膜吸附材料是重要的海水提铀材料,比表面积高和孔隙结构可控,在传质效率和回收便捷性方面展现出更好的性能^[43]。近年来,超薄聚合物纳米纤维膜成为研究热点,Yu 等通过双轴拉伸技术制备了超薄聚乙烯纳米纤维膜(UT-PENFM),大幅提升了比表面积和孔隙率,使铀吸附速率显著提高。该材料在 8 mg/L 铀的模拟海水中浸泡 6 h,铀吸附容量即达 172.88 mg/g;而在天然海水环境中 7 d 的铀吸附容量达 3.38 mg/g^[44]。在此基础上开发的偕胺脒改性聚乙烯纤维膜(AFM)进一步优化了膜厚度与接枝率的协同效应,在模拟海水中浸泡 96 h 实现 147.38 mg/g 的吸附容量;在天然海水中浸泡 56 d,其吸附容量达 7.46 mg/g^[45]¹¹⁵⁹⁶⁵。对于复合水凝胶膜体系,Gui 等设计的聚丙烯脒-聚偕胺脒(PAN-PAO)水凝胶膜,通过羧基与偕胺脒的协同配位作用,对铀的最大吸附容量达 835.8 mg/g,且在含钒等多离子体系中保持优异选择性(U/V 选择性因子 3.5)^[46]¹⁰⁶⁷³²。多孔网络膜方面,Se 等开发的聚偕胺脒多孔网络膜(PAO PNM)通过相分离技术构建三维互穿孔隙结构,兼具 16.98 MPa 的高机械强度和 707 mg/g(模拟海水)及 9.35 mg/g(天然海水)的吸附性能(图 3)^[47]¹⁰⁴⁶²⁹。胶原纤维复合膜则利用胶原的三维网络与共轭微孔聚合物(CM-PA-F)的协同作用,通过毛细效应实现对铀的快速捕获^[48]¹²⁰¹⁶⁰。

当前,纳米膜吸附材料在通量提升和易回收方面优势显著,但抗生物污染和长期稳定性仍需突破。在海洋环境中,微生物污染是不可避免的挑战,会导致膜通量下降和使用寿命缩短。CMPA-F/CFM 复合膜展现出较好的抗污染性,

尽管 5 次循环后通量恢复率高于 92%，但总通量仍有所下降，表明微生物污染对膜性能的长期影响不容忽视^{[48] 120160}。在循环稳定性方面，现有材料表现出明显的差异化特征。PAO PNM 凭借其高达 16.98 MPa 的机械强度，不仅在 10 次循环后仍保持 79.04% 的初始吸附能力，还展现了优异的物理耐久性，能承受相当于 5 kg 水质量的载荷而不被损坏^{[47] 104629}。PAN-PAO 水凝胶膜通过引入 PAN 骨架增强了机械韧性，6 次循环后吸附容量仍维持在 85% 以上，脱附率稳定在 90% 以上^{[46] 106732}。

然而，部分材料的稳定性仍有待提升，如 AFM 膜在 8 次循环后性能便出现显著衰减，且偕胺肟化改性过程会导致其机械强度从 223.55 MPa 降至 105.35 MPa，下降约 50%，这揭示了在提升吸附性能与维持材料结构完整性之间的普遍性挑战^{[45] 115965}。因此，未来研究需在继续优化吸附容量和选择性的同时，更加注重材料的抗生物污染特性和力学性能、循环寿命，通过结构设计 with 表面工程协同策略，开发出能够适应复杂海洋环境的下一代高性能吸附材料。

1.2 无机材料

1.2.1 零价金属材料

零价金属材料在海水提铀领域展现出独特的优势，其主要通过化学还原机制将水溶性的六

价铀[U(VI)]转化为难溶的四价铀[U(IV)]，实现铀的高效固定。以零价铜[Cu(0)]为例，其被整合到共价有机框架(COF)材料中形成双功能复合材料，该材料利用表面官能团(如羟基)与Cu(0)的协同作用在模拟海水和天然海水中均表现出优异的铀提取性能(目标吸附量达 90%)，这归因于Cu(0)的还原活性与官能团的配位捕获双重机制^[49]。类似地，零价铁，如纳米级Fe(0)，通过硫化改性(S-nZVI)可增强其铀去除效率，去除机制包括表面配合与还原沉淀^[50]。BS-ZVI 去除U(VI)的机理见图 4。

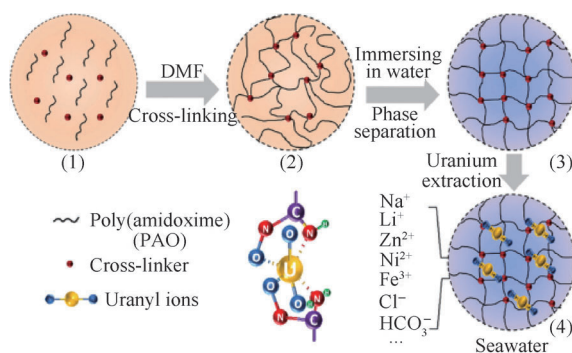


图 3 聚偕胺肟多孔网络膜(PAO PNM)制备过程及其与 UO_2^{2+} 的键合机理

Fig. 3 Preparation process of PAO PNM and its bonding mechanism with UO_2^{2+}

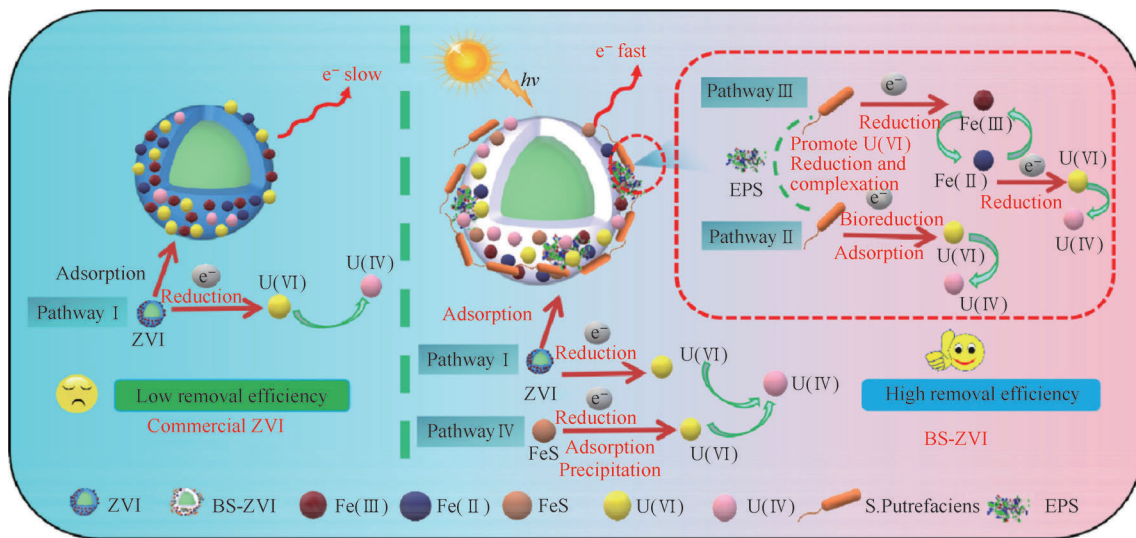


图 4 BS-ZVI 去除 U(VI) 的机理图^[51]

Fig. 4 Mechanism diagram of U(VI) removal by BS-ZVI^[51]

这种基于还原-沉淀的策略为铀的捕获与固定提供了高效途径,但零价金属材料在复杂海洋环境中的实际应用仍面临反应选择性与长期稳定性等关键挑战。一方面,零价金属的强还原性使其在富含溶解氧及多种竞争性离子的海水中易发生钝化或非目标消耗,从而降低其对铀的有效还原能力和材料寿命。另一方面,将 $U(VI)$ 转化为稳定 $U(IV)$ 沉淀物的固定机制,虽然捕获效率高,却也使材料的洗脱再生变得异常困难;这与基于离子交换或螯合作用的吸附剂相比,这种不可逆的固定方式在经济可持续性方面面临显著挑战。因此,当前的研究趋势正转向构建精密的复合体系,旨在通过协同作用提升材料的选择性和反应活性位点,更关键的是能够有效提高活性金属中心的稳定性与分散性,从而在保证高反应活性的同时,延长其在海洋环境中的服役寿命。

1.2.2 杂原子掺杂多孔炭材料

杂原子掺杂多孔炭作为一类高效的无机吸附材料,在海水提铀领域展现出广阔的应用前景^[52]。通过引入多种杂原子,多孔炭的表面化学性质和电子结构得以优化,从而显著提升其对 UO_2^{2+} 的吸附能力与选择性。例如,Hou 等人采用自模板法将共价有机框架(COF-LZU1)衍生的氮掺杂多孔碳(LZU1@PNC)用于海水提铀,该材料不仅保留了 COF 前驱体的有序孔结构,还克服了传统 COF 材料在酸碱环境中的不稳定性问题。LZU1@PNC 的比表面积高达 $435.7 \text{ m}^2/\text{g}$,丰富的含氮官能团通过静电吸引和表面配合作用有效促进了铀的吸附^[53]。此外,Song 等以聚丙烯腈-聚丙烯酸丁酯共聚物为前驱体,通过模板碳化法制备的氮掺杂介孔碳(CTNCs)在 $\text{pH}=5$ 条件下对铀的最大吸附容量为 17.2 mg/g ,其介孔结构有利于 UO_2^{2+} 的扩散传质(图 5)^[54]。

为提升材料的吸附容量,磷掺杂也被广泛用于功能化多孔炭。Zhang 等报道的磷酸基介孔碳(PC)通过同步碳化蔗糖和植酸制得,介孔结构与高磷含量(磷酸基团含量高)的结合使其对铀的吸附容量高达 928 mg/g ,且在 60 s 内即可达到吸附平衡^[55]。类似地,Wei 等以磷酸预处理锯末所得生物炭(PS700)的铀吸附容量达 808 mg/g ($\text{pH}=7$)^[56]。值得注意的是,多元素共掺杂可产生显著的协同效应。Liu 等开发的硼/氮/磷三元掺杂多孔炭(BNPCs- PO_4)结合了高导电性

和磷酸基团的强配合能力,在电吸附过程中对铀的吸附容量达 750 mg/g ,远优于单掺杂材料^[57]。这些研究证实,通过调控杂原子类型和比例,共掺杂多孔炭可实现吸附位点密度、亲水性及化学稳定性的同步优化,为设计高效海水提铀吸附剂提供了新策略。

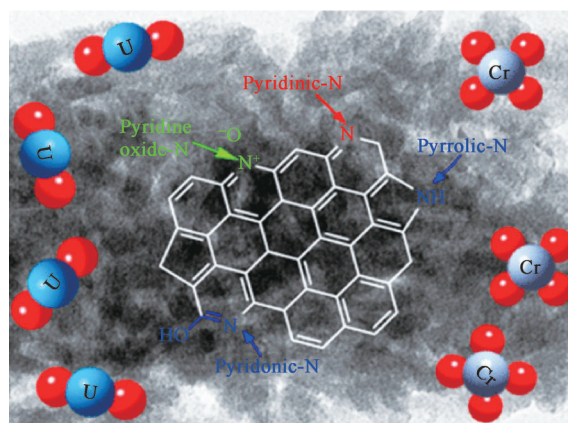


图 5 杂原子掺杂多孔炭的铀吸附位点

Fig. 5 Uranium adsorption sites of heteroatom-doped porous carbons

1.3 有机-无机杂化材料

1.3.1 金属有机框架(MOFs)材料

金属有机框架(MOFs)作为新型复合吸附材料,凭借其高比表面积、可调控孔径结构及灵活的表面功能化特性,在提铀领域展现出显著潜力^[58-59]。研究初期主要聚焦于功能化修饰策略以提升铀选择性:Wang 等通过构建酰胺/羧基双功能位点 MOFs,首次实现在无预处理条件下 1 min 内的超快吸附($6 \mu\text{g/L}$ 人工海水,吸附容量为 0.53 mg/g)^[60];Wu 等采用后合成修饰技术将酰胺基团锚定于 MIL-101 介孔内,改性材料(MIL-101-OA)在真实海水中 5 d 的铀吸附容量达 4.6 mg/g ^[61]。后续研究转向结构优化突破容量极限,Mollick 等设计的离子大孔 MOFs 通过协同配位机制,在 120 min 内实现 99.98% 的铀脱除率,在人工海水中铀吸附容量达 895.6 mg/g ,并在真实海水环境中经 25 d 持续吸附,吸附容量达 28.2 mg/g (图 6)^[62]。针对海洋生物污损这一工程化瓶颈,Luo 等通过调控金属节点(以 Cu 替代 Ag),开发出 Cu-CTU 基 MOFs(JNM-101-AO),该材料实现 7.96 mg/g 的铀吸附容量,并具有同步抑制微生物附着的特性^[63]。

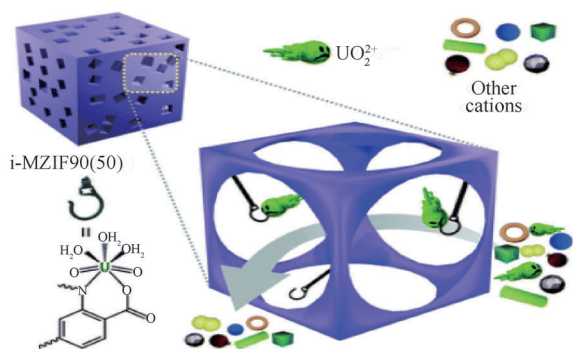


图6 功能化离子大孔 MOF 从多种阳离子混合物中选择性捕获 UO_2^{2+} 的示意图

Fig. 6 Schematic representation of the selective capture of UO_2^{2+} by functionalized ionic macroporous MOF from a mixture of multiple cations

MOFs 材料通过精准功能化、孔道工程及金属协同效应,系统性解决了选择性、吸附动力学与抗生物污损等关键科学问题,为海水提铀技术的工程应用奠定了材料基础。然而,从实验室向海洋工程转化仍面临热稳定性、合成成本和加工成型等挑战。尽管通过金属节点调控可提升材料稳定性,但其在高盐环境下的长期结构完整性仍待验证;同时,将粉末状 MOFs 制备成适合海洋部署的宏观器件(如膜、纤维),已成为制约其工程化应用的瓶颈。未来发展需在保持高性能基础上,通过结构设计和复合化策略,实现材料稳定性、经济性与可加工性的协调统一,以推动其实际应用。

1.3.2 MOF-聚合物复合材料

除了对单一材料进行内部结构和化学性质的优化,近年来,另一种开发高性能杂化与多功能材料的关键策略是将不同类型的材料有效结合。在海水提铀领域,金属有机框架(MOF)与聚合物的复合物,因其协同效应而受到广泛关注。这类复合物既保留了 MOF 的高比表面积和丰富孔结构的优势,又兼具聚合物的良好加工性能和机械稳定性。Song 等人利用配位键将 MOF-808 植入聚丙烯酰胺/聚丙烯酸共聚物与壳聚糖网络,制备出复合水凝胶,其机械性能显著提高,溶胀率降低,从而增强了铀吸附能力^[64]。Yang 等使用网络修复策略以羧甲基纤维素/聚丙烯酰胺(CMC/PAM)表面的羧基和氨基驱动 ZIF-67 在其内部均匀生长,形成定向贯通的微通道阵列;这一策略不仅消除了 ZIF-67 的团聚,还优化了界面相容性,使铀离子扩散更快速,实现了 952 mg/g 的超高铀吸附容量和

良好的循环稳定性(图 7)^[65]。Bai 等开发了具有抗生物污损性能的平衡电荷聚电解质水凝胶 ZIF-67/SA-PEI,通过带相反电荷的聚乙烯亚胺(PEI)和海藻酸钠(SA)链的静电作用结合离子交联,构建出外部多孔结构,为 ZIF-67 提供支撑,有效抑制了藻类附着;该材料在含高浓度藻类的海水中铀吸附容量达 2.11 mg/g,在真实海水中铀吸附容量达 6.99 mg/g^[66]。通过纤维素和壳聚糖与金属有机框架(MOFs)复合,可制备出复合气凝胶:醛基修饰的纤维素与氨基功能化 MOF 和壳聚糖通过席夫碱反应形成稳定网络,不仅提高了机械强度和水稳定性,还实现了对 UO_2^{2+} 和染料的高效选择性吸附^[67]。

此外,针对 MOF 粉体在海水应用中难分离的问题,Meng 等采用表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)在 MIL-101 表面接枝苯乙烯-马来酸酐共聚物链,并通过后续的氨解和偕胺肟化,在聚合物链上同时引入羧基和偕胺肟基团。这种功能化策略赋予材料超高比表面积和 1 086 mg/g 的铀吸附容量,且对铀具有优异的选择性^[68]。

综上,MOF-聚合物复合物通过结构设计与功能协同,解决了 MOF 材料成型难度大、易团聚和吸附动力学慢等问题,同时引入多重官能团以提升吸附性能,为海水提铀提供了高效且稳定的吸附剂平台。这种复合策略的成功不仅体现在材料性能的量化指标提升上,更重要的是为解决 MOF 材料从实验室向海洋工程应用转化的系统性障碍提供了可行路径。从界面工程角度看,通过精心设计的共价键、配位键或静电相互作用,能够在分子尺度上实现 MOF 与聚合物基质的有效集成,克服了传统物理混合中的相分离问题。这种界面控制不仅保证了活性位点的可及性,同时提高了材料在海水环境中的稳定性。此外,多层次孔道结构的构建赋予材料优异的质量传递特性,解决了单一 MOF 材料在实际应用中存在的扩散限制问题,显著提升了吸附动力学性能。特别值得注意的是,这类复合材料通过功能组合实现了抗生物污损与高效提铀的双重功能,为解决海洋环境中的长期服役挑战提供了新思路。未来,随着原位表征技术的发展和计算模拟方法的完善,以及对 MOF-聚合物界面微观结构与宏观性能关系的深入理解,将进一步推动此类复合材料在海水提铀领域的创新应用。

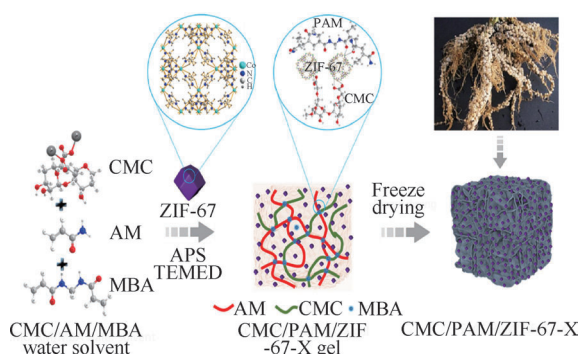


图 7 CMC/PAM/ZIF-67-X 合成路线

Fig. 7 Zynthetic route of CMC/PAM/ZIF-67-X

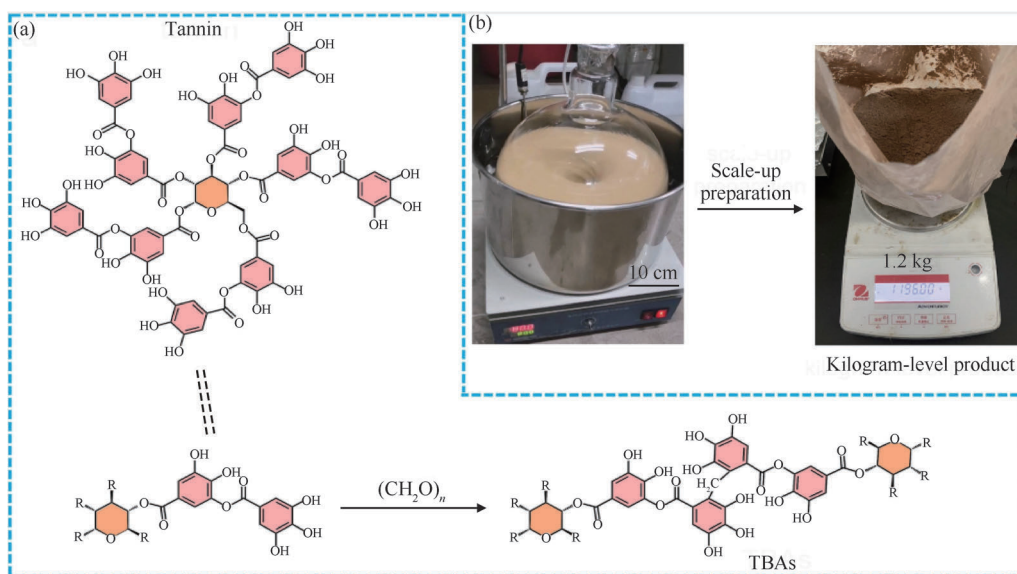
1.4 生物质与仿生材料

1.4.1 生物质基吸附剂

生物质材料因其来源广、可再生、环境友好和成本低而在海水提铀领域备受关注^[69]。典型的生物质基吸附剂包括纤维素、壳聚糖、单宁和海藻酸钠等,它们含有丰富的功能基团(如羟基、羧基、氨基等),通过物理或化学修饰(如氧化、交联、接枝)进一步引入特定官能团(如醛基、氨基、酚羟基和羧基),可以提高其对 UO_2^{2+} 的吸附性能。例如,单宁作为一种富含酚羟基的天然多酚,通过酚醛缩合反应形成吸附剂(TBAs),保留了酚羟基,在配制溶液中展现出高达 897 mg/g 的吸附容量。该吸附剂负载于三聚氰胺泡沫后(MF@TBAs),在 16 d 的真实海水测试中实现了 4.2 mg/g 的铀提取

容量(图 8)^[70]。在仿生材料方面,Zhang 等利用 DNA 对铀酰离子的特异性识别能力,将 DNA 与海藻酸钠(SA)复合制成水凝胶微球(SA-DNA),利用铀与 DNA 中磷酸二酯键的磷氧原子配位机制,该材料在模拟海水中对铀/钒的选择性系数高达 43.6^[71]。

这些研究不仅拓展了生物基吸附剂的设计策略,还为海水提铀的实际应用提供了经济高效且环境友好的解决方案。与传统合成材料相比,生物质基吸附剂在可持续性方面具有明显优势,其生产过程通常能耗低且二次污染少,与海水提铀技术追求的“绿色开采”理念高度契合。然而,生物质材料在实际应用中仍面临诸多挑战,如机械稳定性较弱、水溶胀性大,以及抗海洋生物附着能力有限等。通过与无机组分复合或合理交联改性等策略可在保留生物质材料固有优势的同时,有效弥补这些不足。值得注意的是,生物质基材料的分子结构多样性为功能化设计提供了丰富平台,特别是利用生物大分子(如 DNA、蛋白质)特异性识别机制的仿生策略,为实现高选择性铀捕获开辟了新途径,这一方向在未来研究中具有显著潜力。随着绿色化学与可持续发展理念的深入人心,生物质基吸附材料在海水提铀领域的应用将持续扩大,尤其是在复合功能材料设计和规模化制备方面的突破,将为其工程化应用奠定坚实的基础。



(a) 单宁基吸附剂(TBAs)制备示意图;(b) TBAs 的大规模制备。

图 8 单宁基吸附剂制备

Fig. 8 Production of TBAs from tannin

1.4.2 仿生结构设计材料

除了对生物质材料进行功能化修饰以增强其化学吸附能力外,进一步通过仿生结构设计,模拟生物系统的层次化传质机制,能够实现化学结构协同增效,从而在传质效率和吸附位点接触方面显著提升吸附材料的整体性能^[72-74]。其核心在于构建多级孔道结构,其中微米级通道加速离子扩散,纳米级微孔提供高密度吸附位点,二者协同克服了传统材料传质阻力大、位点利用率低的问题。例如, Yang 等制备的分级多孔膜受生物血管分形网络启发,在聚合物基底中引入互连的微米级通道提升铀的扩散速率,在天然海水中 4 周内铀吸附容量达 9.03 mg/g(图 9)^[75]。微米通道缩短了离子迁移路径,而纳米级偕胺肟基团充分暴露,解决了微孔堵塞导致的位点浪费问题。类似地, Zhang 等通过 COF 纳米通道内嵌带电聚合物(PSS/PVBA),构建了类似生物离子通道的“铀高速公路”:带负电的聚合物链在纳米尺度驱动铀酰离子定向迁移,同时磺酸基/羧基与偕胺肟基团协同配位,使铀吸附容量提升 3.8 倍^[76]。 Xu 等进一步整合光热与微纳结构,通过蜂窝状微米阵列实现宽光谱捕获,纳米粗糙纤维表面诱导局部高温梯度,协同触发铀离子富集效应,吸附容量达 5.9 mg/g(天然海水,

30 d)^[77]。 Yao 等则通过阳极电沉积技术在 GO 层间生长二维 MOF(Cu-BDC-NH₂),形成微米级柱层状孔道与纳米级功能基团(氨基/羧基)的分级结构,模拟超铀结合蛋白(SUP)的双位点配位机制,吸附容量高达 1 078.4 mg/g^[78]。

这些案例共同表明,仿生微纳协同设计通过优化传质路径与位点可及性,为高选择性、高容量的海水提铀材料提供了新范式。该设计策略的核心优势在于突破了传统“单一功能、单一尺度”材料的性能瓶颈,通过跨尺度的结构工程实现了吸附动力学与热力学的双重优化。从传质角度看,分级孔道网络有效降低了扩散阻力,使铀离子能够快速到达内部活性位点;从配位化学角度看,多位点协同机制模拟了生物体内金属离子的高效识别过程,显著提升了吸附选择性。然而,仿生结构的精确构建和批量制备仍面临挑战,特别是在保持结构稳定性的同时实现大规模生产。此外,复杂的多级结构可能增加材料的制备成本,需要在性能提升与经济性之间寻求平衡。未来发展应重点关注制备工艺的简化与标准化,以及通过计算机辅助设计优化仿生结构参数,从而推动这类高性能材料从概念验证向工程应用的转化。

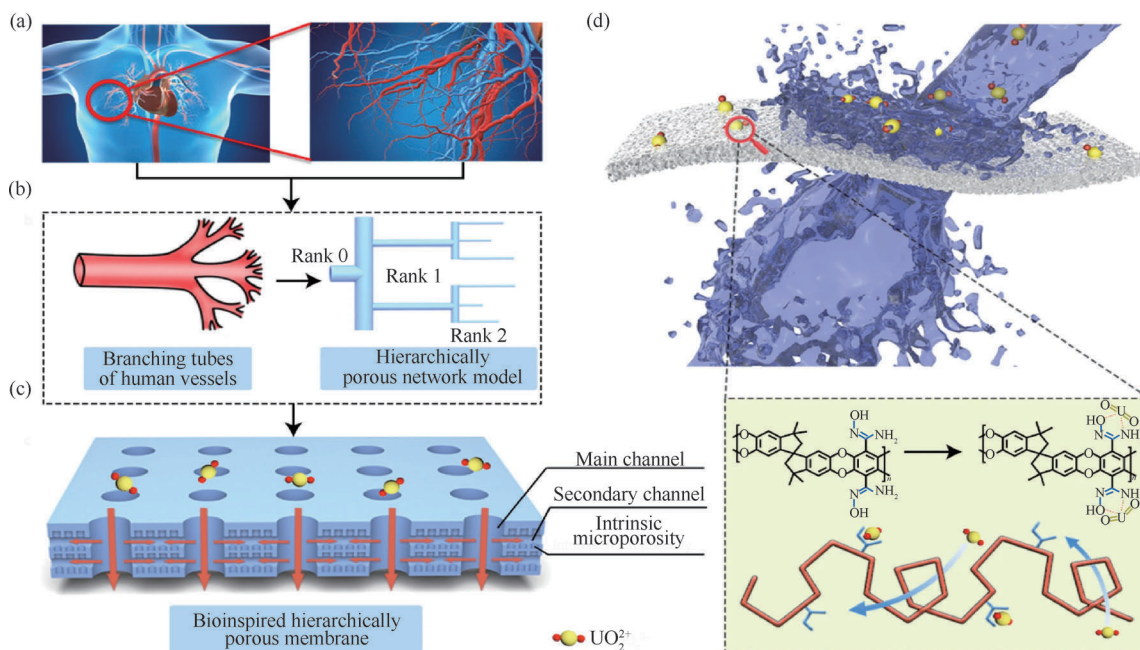


图 9 分级多孔膜示意图

Fig. 9 Schematic diagram of graded porous membrane

2 当前技术挑战

2.1 材料性能瓶颈

生物污染影响海水提铀材料性能是当前材料研发所面临的难题之一^[79]。海洋生物在吸附材料表面形成的微生物膜(如细菌、硅藻、藻类等)会阻塞铀吸附活性位点,导致其吸附容量显著衰减(试验证实降幅可达 30%),也会加速材料结构劣化并增加后续洗脱难度。生物污染进程分为 4 个阶段:有机质初始沉积形成薄膜;微生物附着定植;生物膜粗糙化并捕获更多颗粒;大型生物(如藤壶、贝类)繁殖生长^[80-82]。其中有机质初始沉积形成薄膜和微生物附着定植阶段是防控生物污染的关键窗口期。当前抗生物污染策略主要集中于 2 类:1)通过抗菌组分(如银离子、季铵盐)直接杀灭微生物;2)抑制微生物粘附(如构建超亲水表面隔离污染物)。然而,现有技术存在明显局限:无机抗菌金属(如 Ag^+ 、Co 单原子)易从载体上脱落^[83];聚合物材料虽技术成熟但成本高;生物质材料机械强度不足;多孔框架材料(如 MOFs)的长期稳定性尚未验证。另外,在复杂海洋环境中,高盐度、pH 波动及多离子竞争会与生物污染协同作用,进一步降低铀吸附效率。此外,洗脱工艺不成熟导致材料重复利用率低,间接加剧了生物污染对经济性的负面影响^[84]。

与生物污染同样构成材料性能瓶颈的是来自海水中高浓度竞争性离子的干扰,且在复杂海洋环境中常产生协同作用。海水中的铀质量浓度极低(约 $3.3 \mu\text{g/L}$),而其他共存离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 等质量浓度却远高于铀质量浓度,这些离子会与铀离子竞争吸附材料上的活性位点,显著降低材料对铀的选择性和吸附容量。尤其是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不仅与铀离子竞争吸附位点,还会与海水中的碳酸根形成配合物,改变铀离子的化学形态^[85]。研究表明,海水中的铀主要以三碳酸铀酰配合物 $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 形式存在, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子能与该配合物形成稳定的三元配合物 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{Mg}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$,进而降低铀离子与吸附材料表面官能团的结合能力。此外,海水中高浓度的盐离子会导致电荷屏蔽效应,减弱吸附材料对铀离子的静电吸引力。海水中的其他金属离子如 $\text{V}(\text{V})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 也会占据吸附位点,进一步降低材料对铀的选择

性^[86]。为应对这一挑战,研究者开发了分子印迹技术、离子印迹聚合物和具有特异性识别能力的功能化材料,通过引入特定配位基团如酰胺肟、胍基等来增强其对铀的选择性识别和结合能力。然而,提高吸附材料在复杂海水环境中的抗干扰能力、同时保持高吸附容量和快速吸附动力学仍是海水提铀材料研发面临的重大挑战。

2.2 工程化应用障碍

海水提铀大规模吸附装置设计面临的核心挑战在于如何解决真实海洋环境复杂性与工程可行性之间的矛盾。首先,天然海水中存在复杂的生物污损问题,会显著降低材料的吸附效率。循环水槽试验证明,吸附剂在光照条件下暴露 42 d 后,因微生物附着导致铀吸附容量下降达 30%。为此,一种可行的工程化路径是将吸附装置部署在光照无法到达的深水区以规避生物污损,但这又会面临水温降低导致吸附动力学变慢的新问题^[87]。其次,水动力性能设计需平衡通量与稳定性。PNNL 的水动力模型表明,吸附装置阵列密度需低于 $1\ 800 \text{ 束}/\text{km}^2$,才可避免显著影响洋流和元素迁移。然而,低密度部署可能限制海水通量,因此要求装置结构需兼顾流体动力学特性与机械抗冲刷能力。此外,材料的磨损不仅来自物理冲刷,也源于化学处理过程。如碱液(KOH)预处理时间若超过 1 h,聚合物纤维就可能发生化学转化,从而影响其结构与性能稳定性。

尽管存在上述挑战,但海试数据也揭示了巨大的技术进步潜力。例如,日本早期的编织吸附剂在 30 d 的海试中铀回收率约为 1.5 mg/g ,而中国科学院上海应用物理研究所(SINAP)后续开发的 AO-OpNpNc 纤维在 90 d 的南海测试中,铀吸附容量达 15.42 mg/g ,这清晰地展示了材料迭代带来的性能飞跃。吸附装置需与海上平台、洗脱单元协同作业,而强酸洗脱易导致材料降解,限制了材料循环使用次数,显著增加了总成本。开发温和再生工艺是工程化的核心路径之一,已有报道指出中国研制的某些纤维在保持性能的同时,实现了多达 30 次的吸附-解吸循环。除了材料本身的性能瓶颈外,其海上部署和回收成本也是主要的工程障碍。例如,日本的系泊操作成本一度占总成本的 70% 以上,后续通过优化设计将部署成本降低了 40%。因此,解决腐蚀防护、开

发高效低成本的部署回收系统等配套技术同样至关重要^[88]。

2.3 评价体系与实际应用条件的差异

目前,海水提铀材料研究存在评价体系与实际应用条件脱节问题。研究者普遍采用加标人工海水或单一铀离子配制溶液作为试验介质,这种简化体系虽有利于控制变量和比较不同材料性能,但与真实海洋环境相去甚远。在实际海水环境中,吸附材料面临的是复杂离子条件、生物污染与悬浮颗粒物冲刷的多重叠加效应。首先,海水中的动态化学条件(如近岸径流导致的离子梯度与季节性波动)会显著影响材料的实际性能表现。这些变化不仅改变了 UO_2^{2+} 的存在形态,还会对吸附材料的活性位点可及性产生直接影响。其次,微生物在材料表面的代谢活动会产生局部微环境变化,如硫酸盐还原菌产生的硫化物会与某些功能基团发生不可逆结合。此外,悬浮颗粒物的持续冲刷会加速材料物理磨损,同时颗粒表面吸附的有机质又可能竞争性结合铀离子。

更值得关注的是,大多数研究仅考察材料的短期(数小时至数周)吸附性能,而忽视了在长周期(数月至数年)实际应用中材料老化、功能基团失活等问题。已有海试研究表明,即使在实验室性能表现优异的吸附材料,在实际海洋环境中其吸附性能通常存在衰减,且循环稳定性也大幅下降。因此,现有试验体系对材料实际应用效能的预测存在显著偏差,亟需建立包含多重环境因素且时间尺度更长的综合评价体系,以真实反映材料在复杂海洋环境中的表现,为材料改进与工程化应用提供更可靠的依据。

3 研究方向与展望

3.1 技术创新路径

未来海水提铀吸附材料的技术创新应立足于多学科交叉融合的系统性思维。首先,光催化与电化学的协同集成代表了一个极具前景的发展方向。自驱动光电化学系统通过合理设计的光阳极与阴极结构,无需外加电压即可高效提取铀,这不仅简化了操作流程,更显著降低了能耗,为可持续铀资源开发提供了新思路。特别是纳米结构光电极利用内建电场与外部偏置电压的协同效应,已在实验室条件下展现了利用太阳能从水溶液中高效分离铀的可能性,未来有望通过结构优化与材

料筛选进一步提升其实际应用性能。

电化学与膜技术的融合创新同样值得关注,具备筛分-吸附双重特性的电催化膜通过微观结构的精准设计,能够同时实现物理过滤与静电吸附作用,从而在提升铀富集效果的同时简化后续分离工艺。而面对海洋环境中的生物污染挑战,抗污染功能化材料的开发已成为解决实际应用瓶颈的关键。新型异质结构和自驱动光电催化系统不仅能高效去除铀离子,还可同步降解有机污染物,并具备优异的抗菌特性,这种多功能一体化设计理念将是未来海水提铀技术的重要发展趋势。

生物化学启发下的材料设计为海水提铀开辟了全新视角。通过模拟酶活性位点构建纳米口袋结构,可实现对铀酰离子的高选择性识别,这种分子层面的精准设计策略将大幅提升提铀材料的选择性。同时,表面润湿性调控已成为突破低浓度铀提取瓶颈的核心策略。通过精准设计材料表面化学与微观结构,可显著改善铀的传质效率:在化学吸附体系中,亲水链段嫁接促使聚合物链膨胀,增加功能基团暴露率;在孔道工程中,缺陷调控结合表面修饰可提升铀酰离子迁移速率;而对于电化学提取技术,电极-溶液界面的润湿性优化则可确保离子的有效吸附。这些润湿性调控策略为高效可持续的铀资源开发开辟了新途径。

当前海水提铀研究的突破口在于克服被动吸附过程中的扩散传质限制。在海水铀浓度极低的条件下,智能响应型吸附材料展现出巨大的潜力。光驱动型智能纳米捕集器通过近红外光控制运动轨迹,主动寻找目标离子,有效克服扩散限制;温度响应材料则通过构象变化实现铀的可控捕获与释放,大幅提升循环利用效率。这类材料在实际海水环境中已展现出提取痕量铀的能力,未来通过优化响应机制、提升选择性和稳定性,有望实现规模化应用。

未来海水提铀技术创新应着眼于系统集成与工程化实现。一方面,需整合多种功能于单一材料或系统,实现提铀、抗污染、自清洁等多重功能;另一方面,应注重材料制备工艺的简化与规模化,降低成本,提高工程可行性。同时,绿色低碳理念应贯穿技术开发全过程,确保铀资源开发与海洋生态保护的和谐统一。通过多学科交叉融合与系统性创新,海水提铀技术有望在不久的将来实现高效、低能耗、环境友好的突破性发展,从而为人类能源安全提供坚实保障。

3.2 规模化应用与系统集成

海水提铀技术实现规模化应用需同时突破绿色制备工艺和系统集成两大关键环节。在绿色制备方面,计算辅助设计通过理论模拟快速预测材料性能,减少试错成本;用温和碱性洗脱剂替代传统强酸强碱洗脱剂,可降低材料腐蚀和二次污染风险;通过数据分析技术辅助优化系统部署,被动利用海洋动能助力提铀。这些创新方法显著降低了能源消耗与环境负担,为技术大规模推广奠定基础。海洋工程集成是连接实验室成果与实际应用的桥梁,其核心任务是构建吸附-解吸-富集连续化系统。多功能材料设计已成为主流趋势,通过构建三维多孔结构可加速传质过程,借助表面修饰技术抑制生物污损,从而提升材料在海洋环境中的稳定性。太阳能驱动的一体化装置展现出巨大潜力,光热吸附-蒸发联产系统实现能源高效利用,双功能表面结构同步完成铀提取与淡水产出,体现资源综合利用理念。电化学与膜分离技术的耦合有望进一步提高铀富集效果。

展望未来,海水提铀技术仍面临三大挑战:近岸生物污损与远海能耗的矛盾;批次式解吸与连续化运行的矛盾;材料成本与铀回收经济性的矛盾。解决这些问题需系统性思维,将海水提铀与海水淡化、海洋能源开发等过程集成,通过多学科交叉与协同创新,构建涵盖材料设计、系统集成、能源管理和环境评价的完整技术体系,最终实现规模化应用,为能源安全提供保障,开创海洋资源可持续利用新纪元。

4 结语

海水提铀是一项具有挑战性和深远战略意义的科研与工程任务。为了深入剖析海水提铀材料的最新研究进展,系统评述了有机/高分子材料、无机材料、有机-无机杂化材料,以及生物质与仿生材料等在海水提铀方面所取得的关键性进展。通过精准的分子设计、多级孔结构构建、表面功能化,以及多元素协同掺杂等策略,已显著提升了材料对铀的吸附容量、选择性及稳定性。然而,尽管海水提铀材料研发不断取得突破,海水提铀规模化应用仍面临严峻挑战。真实海洋环境中生物污染与高浓度竞争性离子协同干扰,显著制约着材料的吸附效率和稳定性。工程应用层面,复杂环境下吸附装置设计、水动力学优化、洗脱再生技术

及长期运行经济性与可靠性保障仍是关键瓶颈。

未来的研究需整合材料科学、化学工程、海洋工程等多学科交叉知识,协同发展高效、稳定、经济且环境友好的海水提铀吸附材料及配套装备;同时,还应聚焦多学科交叉与系统集成创新。关键技术路径包括:开发智能响应型吸附材料,以克服传质限制并实现可控解吸;融合光催化、电化学等低能耗原理,构建高效富集技术体系;开发具有优异抗污损能力的仿生材料以保障系统在海洋环境中的长期稳定运行。规模化应用须推广绿色制备工艺、深化计算辅助设计应用并加强海洋工程系统集成。此过程需将材料性能优化与吸附-解吸-富集系统构建紧密结合,解决近岸生物污损与远海部署能耗、批次式解吸与连续化运行、材料成本与铀回收经济性等核心矛盾,最终推动海水提铀迈向大规模工业化和商业化应用,为中国乃至全球核能事业的持续健康发展提供坚实保障。

参考文献:

- [1] WEI Y Q, ZHANG L X, SHEN L, et al. Positively charged phosphonate-functionalized mesoporous silica for efficient uranium sorption from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 1231-1236.
- [2] DE DECKER J, FOLENS K, DE CLERCQ J, et al. Ship-in-a-bottle CMPO in MIL-101(Cr) for selective uranium recovery from aqueous streams through adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 335:1-9.
- [3] PIECHOWICZ M, ABNEY C W, ZHOU X, et al. Design, synthesis, and characterization of a bifunctional chelator with ultrahigh capacity for uranium uptake from seawater simulant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (15): 4170-4178.
- [4] 宋鑫,熊芷毓,李杰,等.华南铀尾矿附近土壤和水体中铀的分布与污染评价[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(12):139-145.
SONG Xin, XIONG Zhiyu, LI Jie, et al. Distribution and evaluation of the contamination profile of uranium in soil and water near uranium tailings in South China[J]. *Nonferrous Metals (Smelting Section)*, 2024(12):139-145.
- [5] 彭海榕,房俊旭,文旺凤.粤北某退役铀矿区周边沉积物中铀污染特征研究[J]. *广东化工*, 2021, 48

- (14):175-176.
- PENG Hairong, FANG Junxu, WEN Wangfeng. Study on uranium pollution characteristics in sediments around a decommissioned uranium mining area in Northern Guangdong[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(14):175-176.
- [6] SEKO N, KATAKAI A, HASEGAWA S, et al. Aquaculture of uranium in seawater by a fabric-adsorbent submerged system [J]. Nuclear Technology, 2003, 144(2):274-278.
- [7] ABNEY C W, MAYES R T, SAITO T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(23):13935-14013.
- [8] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world [J]. Nature, 2016, 532(7600):435-437.
- [9] YUAN Y, FENG S, FENG L, et al. A bio-inspired nano-pocket spatial structure for targeting uranyl capture[J]. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2020, 59(11):4262-4268.
- [10] SE S, QIAN Y X, MEI P P, et al. Robust flexible poly(amidoxime) porous network membranes for highly efficient uranium extraction from seawater [J]. Nano Energy, 2020, 71:104629.
- [11] YAN B J, MA C X, GAO J X, et al. An ion-crosslinked supramolecular hydrogel for ultrahigh and fast uranium recovery from seawater [J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2020, 32(10):e1906615.
- [12] AI J Y, FENG L J, ZHANG J C, et al. Hierarchically self-supporting porous ultrathin films with aligned photothermal nanosheets for ultrafast uranium extraction from seawater [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498:155754.
- [13] QIN X D, YANG W T, YANG W K, et al. Covalent modification of ZIF-90 for uranium adsorption from seawater [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323.
- [14] CHENG G, ZHANG A R, ZHAO Z W, et al. Extremely stable amidoxime functionalized covalent organic frameworks for uranium extraction from seawater with high efficiency and selectivity [J]. Science Bulletin, 2021, 66(19):1994-2001.
- [15] LI W T, LIU Y Y, BAI Y, et al. Anchoring ZIF-67 particles on amidoximerized polyacrylonitrile fibers for radionuclide sequestration in wastewater and seawater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395:122692.
- [16] FENG L J, WANG H, FENG T T, et al. In situ synthesis of uranyl-imprinted nanocage for selective uranium recovery from seawater [J]. Angewandte Chemie, 2022, 134(13).
- [17] LIU T, ZHANG R Q, CHEN M W, et al. Vertically aligned polyamidoxime/graphene oxide hybrid sheets' membrane for ultrafast and selective extraction of uranium from seawater [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 32(14).
- [18] PU Y D, QIANG T T, REN L F. Anti-biofouling bio-adsorbent with ultrahigh uranium extraction capacity: One uranium resource recycling solution [J]. Desalination, 2022, 531.
- [19] YANG L S, XIAO H Y, QIAN Y C, et al. Bioinspired hierarchical porous membrane for efficient uranium extraction from seawater [J]. Nature Sustainability, 2022, 5(1):71-80.
- [20] LIU T, GU A, WEI T, et al. Ligand assistant iced photocatalytic reduction to synthesize atomically dispersed Cu implanted metal-organic frameworks for photo-enhanced uranium extraction from seawater [J]. Small, 2023, 19(26):2208002.
- [21] CAO M, PENG Q, WANG Y, et al. High-efficiency uranium extraction from seawater by low-cost natural protein hydrogel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242:124792.
- [22] YANG J J, LI Y, TIAN T, et al. Novel mesocellular silica foam supported poly(amidoxime-ethyleneimine) network for fast and highly efficient uranium extraction from seawater [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465.
- [23] YU R, ZHANG X, LU Y, et al. Advanced amidoximated polyethylene nanofibrous membranes for practical uranium extraction from seawater [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(37):12307-12318.
- [24] ZHANG Y S, WANG Y C, DONG Z M, et al. Boosting uranium extraction from Seawater by micro-redox reactors anchored in a seaweed-like adsorbent [J]. Nature Communications, 2024, 15(1):9124.
- [25] WANG H, YAO W K, YUAN Y H, et al. Yeast-raised polyamidoxime hydrogel prepared by ice crystal dispersion for efficient uranium extraction from seawater [J]. Advanced Science, 2024, 11(17):2306534.

- [26] WU W N, CHEN D Y, ZHANG M Y, et al. Uranium extraction from seawater via hydrogen bond porous organic cages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(2): 2228-2236.
- [27] ZHANG J C, WANG Y, FENG L J, et al. Biochar decorated 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic activity for uranium extraction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360(P2): 131026.
- [28] TUO K, LI J, LI Y, et al. Phytic acid functionalized hierarchical porous metal-organic framework microspheres for efficient extraction of uranium from seawater[J]. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2025, 21(2): 2407272.
- [29] FU X Y, SHI M S, CHEN D Y, et al. Facile and scalable synthesis of bio-based adsorbents from tannin for economical uranium extraction from seawater[J]. *Desalination*, 2025, 601: 118553.
- [30] TAN H H, SHAN T H, DENG B F, et al. Bioinspired surface engineering of amidoxime functionalized polyvinylidene fluoride membrane for efficient uranium extraction from seawater and wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360(P3): 131194.
- [31] WU Y, YAO Y Y, DING Z J, et al. Co-irradiation induced graft polymerization of pre-swollen polyacrylonitrile nanofiber membranes for uranium extraction from seawater[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(5): 3424-3434.
- [32] LYU L A, DENG T T, WANG L, et al. Hydrophilic modification and synergistic interaction of phosphate-amidoxime adsorbent for enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Desalination*, 2025, 600: 118491.
- [33] JIAO G J, MA J, ZHANG J, et al. Porous and biofouling-resistant amidoxime-based hybrid hydrogel with excellent interfacial compatibility for high-performance recovery of uranium from seawater[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 287: 120571.
- [34] 黄晨, 毛承凯, 姚运友, 等. 海水提铀用偕胺肟基纤维吸附材料的研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2022, 44(3): 246-264.
- HUANG Chen, MAO Chengkai, YAO Yunyou, et al. Research progress of amidoxime-based fiber for uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2022, 44(3): 246-264.
- [35] 田国新, 刘婷婷, 杨素亮. 偕胺肟基材料海水提铀技术研究评述及展望[J]. *原子能科学技术*, 2023, 57(1): 1-22.
- TIAN Guoxin, LIU Tingting, YANG Suliang. Review and perspective on technology for uranium extraction from seawater using amidoxime-based materials[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2023, 57(1): 1-22.
- [36] GUNATHILAKE C, GÓRKA J, DAI S, et al. Amidoxime-modified mesoporous silica for uranium adsorption under seawater conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(21): 11650-11659.
- [37] BAI J, CHU J, YIN X J, et al. Synthesis of amidoximated polyacrylonitrile nanoparticle/graphene composite hydrogel for selective uranium sorption from saline lake brine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123553.
- [38] ZHAO M, CUI Z P, PAN D Q, et al. An efficient uranium adsorption magnetic platform based on amidoxime-functionalized flower-like Fe_3O_4 @ TiO_2 core-shell microspheres[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15): 17931-17939.
- [39] AHMAD Z, LI Y, YANG J J, et al. A membrane-supported bifunctional poly (amidoxime-ethyleneimine) network for enhanced uranium extraction from seawater and wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127995.
- [40] WANG Z Y, MENG Q H, MA R C, et al. Constructing an ion pathway for uranium extraction from seawater[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1683-1691.
- [41] REN S, LI Z, LYU J, et al. Tunable swelling behaviors of temperature-responsive UO_2^{2+} -imprinted polymeric hydrogel tailored for highly selective uranium extraction[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(11): 6706-6718.
- [42] XU M Y, ZHOU L, ZHANG L J, et al. Two-dimensional imprinting strategy to create specific nanotrap for selective uranium adsorption with ultrahigh capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(7): 9408-9417.
- [43] ZHANG Y, LIU J X, MA J, et al. Recent progress on metal-organic framework membranes towards uranium separation from seawater[J]. *CIESC Journal*, 2025, 76(5): 2087-2100.
- [44] YU R, CHEN X, CHEN W, et al. Biaxial stretching to prepare the membrane adsorbent to achieve the ultrafast adsorption of uranium from seawater[J]. *ACS Applied Engineering Materials*, 2024, (3):

- 762-771.
- [45] YU R, LU Y R, ZHANG X S, et al. Amidoxime-modified ultrathin polyethylene fibrous membrane for uranium extraction from seawater[J]. Desalination, 2022, 539:115965.
- [46] GUI Y Y, DU K Z, LIN H, et al. High-performance membrane for rapid and selective extraction of uranium from simulated seawater: A novel polyacrylonitrile-poly(amidoxime) hydrogel membrane material[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 69:106732.
- [47] SE S, QIAN Y X, MEI P P, et al. Robust flexible poly(amidoxime) porous network membranes for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. Nano Energy, 2020, 71:104629.
- [48] YE X X, LIU J, CHEN X Y, et al. Effective uranium extraction from seawater through immobilization of conjugated microporous polymers on collagen fiber membrane[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 295:120160.
- [49] LIU F, LU J, HU B. In situ anchored nano zero-valent copper on ellagic acid-derived covalent organic frameworks: A dual-function strategy for antifouling and uranium enrichment from seawater[J]. Chem Eng J, 2025, 521:166623.
- [50] LEI M, ZHANG J, LIU C, et al. Synthesis of magnetic S-nZVI nanoparticle and its application for the effective removal of radioactive uranium from seawater[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024, 333(12):6429-6440.
- [51] YANG G, WEI L, WANG X, et al. Enhancing commercially iron powder electron transport by surface biosulfuration to achieve uranium extraction from uranium ore wastewater[J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(2):1378-1387.
- [52] 甘嘉莉. 磷酸功能化碳基材料的制备及其对海水中铀的选择性吸附[D]. 衡阳:南华大学, 2023.
- [53] HOU H R, MA Z X, WU D D, et al. COF-derived porous nitrogen-doped carbon for removal of emerging organic contaminants and efficient uranium extraction from seawater[J]. Chemosphere, 2024, 365:143354.
- [54] SONG Y, WEI G, KOPEĆ M, et al. Copolymer-templated synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbons for enhanced adsorption of hexavalent chromium and uranium[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(6):2536-2543.
- [55] ZHANG X, LIU R J, WANG H, et al. Fabrication of phosphate-containing mesoporous carbon for fast and efficient uranium (VI) extraction[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 662:130994.
- [56] WEI X L, WANG Y, BIAN W J, et al. Phosphate-functionalized mesoporous carbon for efficient extraction of uranium (VI)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024, 333(2):629-639.
- [57] LIU X P, LIU X Y, WANG Y, et al. Efficient electrosorption of uranium(VI) by B, N, and P co-doped porous carbon materials containing phosphate functional groups[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2021, 25(8):2443-2454.
- [58] 蔡婷婷. 共价有机框架材料及其在放射性核素铀分离中的应用进展[J]. 山东化工, 2024, 53(13):122-125.
- CAI Tingting. Advances in covalent organic framework materials and application in separation of radionuclide uranium[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(13):122-125.
- [59] 田明. 金属-有机框架(MOFs)材料对铀吸附的最新研究进展[J]. 江西化工, 2018, 34(3):46-48.
- TIAN Ming. Recent progress in uranium adsorption by metal-organic frameworks(MOFs) materials[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018, 34(3):46-48.
- [60] WANG L L, LUO F, LI L D, et al. Ultrafast high-performance extraction of uranium from seawater without pretreatment using an acylamide- and carboxyl-functionalized metal-organic framework[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26):13724-13730.
- [61] WU H Y, CHI F T, ZHANG S, et al. Control of pore chemistry in metal-organic frameworks for selective uranium extraction from seawater[J]. Microporous and Mesoporous Mater, 2019, 288:109567.
- [62] MOLICK S, SAURABH S, MORE Y D, et al. Benchmark uranium extraction from seawater using an ionic macroporous metal-organic framework[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(8):3462-3469.
- [63] LUO J, LUO X, MO X, et al. Molecular regulation of metal-organic frameworks for rapid and efficient extraction of uranium from seawater[J]. Science

- China (Chemistry), 2025, 68(5):1906-1915.
- [64] SONG Y C, LI H, SHAN T H, et al. MOF-implanted poly (acrylamide-co-acrylic acid)/chitosan organic hydrogel for uranium extraction from seawater[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 302:120377.
- [65] YANG P P, SONG Y C, SUN J, et al. Carboxymethyl cellulose and metal-organic frameworks immobilized into polyacrylamide hydrogel for ultra-high efficient and selective adsorption U(VI) from seawater [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 266(P2):130996.
- [66] BAI Z Y, LIU Q, ZHANG H S, et al. Anti-biofouling and water: Stable balanced charged metal organic framework-based polyelectrolyte hydrogels for extracting uranium from seawater[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (15): 18012-18022.
- [67] LIU C, ZHAO M, LIU H, et al. Robust and anti-biofouling bio-based aerogel with Schiff base network stabilized MOFs for efficient removal of tartrazine dye and U(VI) ions[J]. Sep Purif Technol, 2025, 361:131277.
- [68] MENG Y J, WANG Y D, LIU L J, et al. MOF modified with copolymers containing carboxyl and amidoxime groups and high efficiency U(VI) extraction from seawater [J]. Sep Purification and Purification Technology, 2022, 291:120946.
- [69] 王莹, 李倩, 曹丽霞, 等. 生物质基铀吸附材料的研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(3):1205-1216.
- WANG Ying, LI Qian, CAO Lixia, et al. Progress of biomass-based materials for uranium adsorption [J]. CIESC Journal, 2021, 72(3):1205-1216.
- [70] FU X, SHI M, CHEN D, et al. Facile and scalable synthesis of bio-based adsorbents from tannin for economical uranium extraction from seawater[J]. Desalination, 2025, 601:118553.
- [71] ZHANG W S, XIN Y Y, FA Y, et al. SA-DNA hydrogel microspheres for ultra-selective uranyl (VI) extraction from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495:153690.
- [72] 冯世伟. 蛋白质空间结构仿生海水提铀 MOF 吸附剂研究[D]. 海口:海南大学, 2021.
- [73] 陈琳. 多孔水凝胶的仿生构筑及其海水提铀、海水淡化性能研究[D]. 海口:海南大学, 2022.
- [74] 倪思洁. 仿生分级多孔膜助力高效海水提铀[N/OL]. (2021-12-08) [2025-08-20]. https://www.cas.cn/cm/202112/t20211208_4817504.shtml.
- [75] YANG L S, XIAO H Y, QIAN Y C, et al. Bioinspired hierarchical porous membrane for efficient uranium extraction from seawater[J]. Nature Sustainability, 2021, 5(1):71-80.
- [76] ZHANG C R, CHEN X J, NIU C P, et al. Reconstruction of biomimetic ionic channels within covalent organic frameworks for ultrafast and selective uranyl capture [J]. Science China (Chemistry), 2024, 67(10):3423-3431.
- [77] XU Y, ZHU J, ZHANG H, et al. Biomimetic porous cellular foam with space thermal domains for efficient uranium extraction from seawater [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(21):11264-11271.
- [78] YAO B, ZHOU F, HU Y, et al. Anodic electrodeposition of bioinspired Cu-BDC-NH₂@graphene oxide membrane for efficient uranium extraction[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2024, 40(10):5348-5359.
- [79] 李璐琰, 文君, 胡胜, 等. 抗生物污损型海水提铀材料研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2022, 44(3):299-312.
- LI Luyan, WEN Jun, HU Sheng, et al. Research progress of anti-biofouling materials for uranium extraction from seawater [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2022, 44(3):299-312.
- [80] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surface Coatings Technology, 2006, 201(6):3642-3652.
- [81] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(8):4347-4390.
- [82] HU P, XIE Q, MA C, et al. Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling [J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2020, 36(9):2170-2183.
- [83] YU Q, YUAN Y, WEN J, et al. A universally applicable strategy for construction of anti-biofouling adsorbents for enhanced uranium recovery from seawater [J]. Advanced Science, 2019, 6(13):1900002.
- [84] YU K, PAN H Y, JIANG Y F, et al. Anti-biological contamination strategies for enhanced uranium extraction from seawater [J]. Desalination, 2023, 566:116893.

- [85] ENDRIZZI F, LAO L F. Chemical speciation of uranium(VI) in marine environments: Complexation of calcium and magnesium ions with $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ and the effect on the extraction of uranium from seawater[J]. *Chemistry* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2014, 20(44): 14499-14506.
- [86] WANG C Z, WU Q Y, LAN J H, et al. Complexation of vanadium with amidoxime and carboxyl groups: Uncovering the competitive role of vanadium in uranium extraction from seawater[J]. *Radiochimica Acta*, 2017, 105(7): 541-553.
- [87] GILL G A, KUO L J, JANKE C J, et al. The uranium from seawater program at the Pacific Northwest National Laboratory: Overview of marine testing, adsorbent characterization, adsorbent durability, adsorbent toxicity, and deployment studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(15): 4264-4277.
- [88] XIE Y, LIU Z Y, GENG Y Y, et al. Uranium extraction from seawater: material design, emerging technologies and marine engineering[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(1): 97-162.

Research Progress and Prospects of Adsorbent Materials for Uranium Extraction from Seawater

SHANG Ziming^{1,2}, WU Haotian^{1,2}, LI He^{1,2}, LI Ziming^{1,2}, GOU Yangfei^{1,2}, CHEN Shusen^{1,2}

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;

2. National Key Laboratory of Uranium Resources Exploration and Extraction and Nuclear Remote Sensing, Beijing 101149, China)

Abstract: The development of nuclear energy plays a vital role in the adjustment of national energy structure and environmental sustainability. The stable supply of natural uranium is essential for nuclear energy development. Given China's relatively limited terrestrial uranium reserves, extracting uranium resources from the vast oceanic territories holds significant strategic value. However, the complex and variable marine environment presents considerable challenges for conventional adsorbent materials and technologies to effectively separate uranium at extremely low concentrations, necessitating the urgent development of specialized adsorbent materials for uranium extraction from seawater. In recent years, researchers domestically and internationally have developed numerous uranium separation materials and conducted promising practical trials under seawater conditions. This review comprehensively summarizes the latest research progress in various seawater uranium extraction technologies based on the characteristics of different adsorbent materials, addresses the multifaceted technical challenges encountered in uranium extraction under real seawater conditions, and provides insights into future prospects for the development of uranium extraction technologies from seawater.

Key words: uranium extraction from seawater; adsorption materials; uranium capacity; adsorption of uranium; marine testing; adsorbent; marine uranium resources; research progress