研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

光热增强型ZIF/石墨烯复合气凝胶的构筑及海水提铀性能

赵曼淑，吴佳坤，万克明，赵德民，郭松鑫，蒋远志，王志宁

（山东大学环境科学与工程学院，山东 青岛 266237）

摘要： 从海水中分离和富集铀对保障核能的可持续发展具有重要意义。针对海水提铀过程中铀浓度低、传质速率慢及选择性富集难等问题，采用Zn^{2+}交联与原位生长策略构建了光热增强型氰基功能化ZIF-8/石墨烯复合气凝胶（ZIF-8-CN/graphene composite aerogel，ZCNGA）。ZIF-8-CN的引入使材料比表面积提高至243.93 m^2/g，并提供丰富的含氮配位位点。ZCNGA在可见光和近红外区吸光率超过90%，1 sun光照下光热蒸发效率为98.45%。吸附实验表明，ZCNGA在pH=4时对铀吸附量达826.5 mg/g，真实海水中吸附28 d后铀吸附量达11.95 mg/g。由于ZCNGA中N/O官能团与铀酰物种发生协同配位，光热效应可进一步强化界面迁移和局部富集，因此该材料表现出较高的铀吸附容量和良好的选择性，在低能耗光热增效海水提铀中具有一定应用前景。

关键词： 海水提铀；金属有机框架；吸附；传质；光热效应

中图分类号： TQ 028.8　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-14

Photothermal-enhanced ZIF/graphene composite aerogel for uranium extraction from seawater

ZHAO Manshu, WU Jiakun, WAN Keming, ZHAO Demin, GUO Songxin, JIANG Yuanzhi, WANG Zhining

(*School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao* 266237, *Shandong, China*)

Abstract: The separation and enrichment of uranium from seawater are of great significance for the sustainable development of nuclear energy resources. However, practical uranium extraction from seawater remains limited by the extremely low uranium concentration, slow mass transfer, and poor selective enrichment under complex ionic conditions. In this study, a photothermal-enhanced cyano-functionalized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8-CN)/graphene composite aerogel (ZCNGA) was constructed via a Zn^{2+}-crosslinking and in situ growth strategy. The introduction of ZIF-8-CN increased the specific surface area of the material to 243.93 m^2/g and provided abundant nitrogen-containing coordination sites. Meanwhile, the graphene aerogel framework provided continuous mass-transfer channels and a photothermal conversion interface. ZCNGA exhibited strong light absorption of over 90% in the visible and near-infrared regions. Under 1 sun irradiation, the photothermal evaporation efficiency reached 98.45%, indicating efficient solar-to-thermal conversion and interfacial water transport. Adsorption experiments

收稿日期： 2026-06-13　　**修回日期：** 2026-09-10

通信作者： 王志宁（1979—），男，博士，教授，wangzhn@sdu.edu.cn

第一作者： 赵曼淑（1999—），女，博士研究生，zmssdu@163.com

基金项目： 国家自然科学基金联合基金项目（U23A20116）；国家自然科学基金青年学生基础研究项目（博士研究生）（224B2805）；山东省泰山学者特聘专家项目（tsqn20240802）

引用本文： 赵曼淑, 吴佳坤, 万克明, 赵德民, 郭松鑫, 蒋远志, 王志宁 . 光热增强型ZIF/石墨烯复合气凝胶的构筑及海水提铀性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: ZHAO Manshu, WU Jiakun, WAN Keming, ZHAO Demin, GUO Songxin, JIANG Yuanzhi, WANG Zhining. Photothermal-enhanced ZIF/graphene composite aerogel for uranium extraction from seawater[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

showed that ZCNGA achieved a uranium adsorption capacity of 826.5 mg/g at pH = 4. In real seawater, the uranium uptake reached 11.95 mg/g after 28 d of adsorption, demonstrating its ability to enrich trace uranium under realistic high-salinity conditions. Mechanism analysis indicated that the efficient uranium capture of ZCNGA was mainly attributed to the synergistic coordination of uranyl species by nitrogen- and oxygen-containing functional groups, together with photothermal-induced interfacial migration and local enrichment. These results suggest that ZCNGA has promising potential for solar-assisted photothermal-enhanced uranium extraction from seawater.

Keywords: uranium extraction from seawater; metal-organic framework; adsorption; mass transfer; photothermal effect

引 言

随着全球能源需求增长和低碳减排战略持续推进，核能凭借其高能量密度、高可靠性及低排放等优势，不仅有效弥补了传统能源的不足，更在实现全球碳中和目标中发挥着至关重要的作用[1]。铀是核能发展的关键资源，其主要来源为陆地上的铀矿，但陆地铀储量仅能维持未来一个世纪内的使用需求[2]。海洋中铀的储量约为45亿吨，相当于陆地储量的1000倍，因此被认为是铀的重要潜在来源[3]。然而，天然海水中铀浓度极低（约为3.3 μg/L），且存在Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、VO_2^+等多种竞争干扰离子，导致铀酰离子（UO_2^{2+}）向吸附材料表面的迁移和配位过程受限，吸附动力学缓慢[4]。此外，海洋生物附着还会引发生物污损并堵塞活性位点，进一步降低材料的选择性和稳定性[5]。为解决以上问题，光、电等外场强化策略被引入海水提铀过程，以加速UO_2^{2+}跨界面传质、优化吸附界面微环境，并增强铀酰物种与功能位点之间的配位作用[6]。其中，光热转换可直接利用太阳辐射能产生局域热效应，无需额外复杂能量输入，因而在低能耗海水提铀中具有优势[7]。光热材料可将光能转化为热能，提高吸附界面局部温度，从而促进UO_2^{2+}扩散、加快离子迁移[8]。此外，铀吸附过程相较于钒等竞争离子表现出更明显的吸热特征，适度升温有利于提高材料对铀的吸附作用和选择性[9]。因此，构建兼具高效光热转换、快速传质通道和选择性配位位点的功能材料，是实现低能耗、高效率海水提铀的重要发展方向。

目前用于光热增效提铀的材料主要包括碳基材料[10-11]，二维光热纳米材料[12]以及多孔框架材料[13-14]，这些材料可通过宽光谱吸收或非辐射跃迁提高局部温度[15-16]。其中，金属有机框架材料（MOFs）具有高比表面积、孔道结构可调及活性位点丰富等优势，通过调控金属中心类型、有机连接体尺寸及孔道化学环境，能够实现对UO_2^{2+}的选择性识别与富集，从而受到广泛关注[14, 17]。沸石咪唑酯骨架材料（ZIFs）兼具较高的化学稳定性和丰富含氮配位环境，ZIF-8由Zn^{2+}和2-甲基咪唑配体构成，其骨架中的Zn位点、咪唑N位点及表面缺陷可形成酸碱协同作用，有助于增强其与铀酰物种的相互作用[18]。ZIF结构中释放的Zn^{2+}离子还可与细菌细胞膜发生作用，赋予材料一定的抗菌及抗生物污损能力[19]。然而，ZIF晶体多为纳米级颗粒，实际应用中易发生团聚、沉积和流失，从而降低活性位点利用率，并增加材料回收再利用难度[20]。为了克服这一限制，可将ZIF原位生长在宏观多孔载体上，从而改善其分散性、结构稳定性和工程可操作性。石墨烯气凝胶（GA）具有低密度、高孔隙率、连续的三维传质通道和优异光吸收能力，其三维自支撑网络可为ZIF晶体提供均匀生长位点，并通过光热效应强化海水局部传质与铀富集过程[11]。因此，将ZIF-8与GA相结合，可以协同提升材料的吸附动力学、选择性和抗污损性能；进一步引入含氰基配体可以调控ZIF孔道化学环境和含氮配位位点，从而强化铀酰离子的识别与结合。

本研究基于水热合成与原位生长相结合的策略，构建了一种兼具广谱光吸收与高效铀提取能力的新型功能化复合吸附材料。首先利用Zn^{2+}对氧化石墨烯（GO）进行原位交联，随后引入2-甲基咪唑与4,5-二氰基咪唑作为混合配体，在石墨烯片层表面原位生长ZIF晶体，从而制备ZIF-8-CN/石墨烯复合气凝胶（ZCNGA）。本文系统考察了ZCNGA的形貌结构、光热转换能力及其在不同环境条件下的铀吸附性能，并结合吸附动力学、等温吸附、选择性实验和表征分析探讨其铀富集机理。通过天然海水提铀和抗菌实验评估材料在复杂实际体系中的应用潜力，从而为太阳能驱动光热增强型海水提铀材料的传质强化、选择性配位和抗污损协同设计提供

重要依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

乙酸锌(二水)、30%过氧化氢、盐酸、六水合氯化铁、氯化铜、氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、硫酸、磷酸、高锰酸钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。2-甲基咪唑、4,5-二氰基咪唑,98%,麦克林生化科技有限公司。六水合硝酸铀酰,99%,麦克林生化科技有限公司。偶氮胂III,>95%,麦克林生化科技有限公司。氯化钡、羧甲基纤维素钠,分析纯,麦克林生化科技有限公司。偏钒酸钠,99%,阿拉丁试剂有限公司。鳞片石墨,99.95%,青岛金日来石墨有限公司。超纯水由锐思捷RODI超纯水机制得(电阻率18.2 MΩ·cm)。真实海水取自青岛市即墨区鳌山湾,经0.45 μm滤膜过滤预处理后用于吸附实验。

1.2 材料制备

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备 将1.5 g天然鳞片石墨分散于浓硫酸/浓磷酸混酸体系中(体积比为9:1),在冰水浴条件下搅拌均匀。随后,于约0 ℃下分批加入18.0 g高锰酸钾($KMnO_4$),并继续反应1 h以实现低温预氧化。将体系升温至50 ℃反应12 h,以促进石墨层间氧化和剥离。反应完成后,加入200 g冰块,并滴加30%过氧化氢溶液,直至悬浮液呈金黄色。经20 mL 5%盐酸处理去除残余金属杂质后,产物用纯水反复离心洗涤,并经冷冻干燥得到GO粉末。

1.2.2 石墨烯气凝胶(GA)和锌离子交联的GA(ZGA)制备 锌离子交联石墨烯气凝胶(ZGA)采用水热自组装法制备。首先,将40 mg GO粉末分散于6 mL纯水中,超声1 h得到均一GO分散液;另将4 mg羧甲基纤维素钠(CMC)加入4 mL纯水中,超声1 h。随后将两种分散液混合搅拌30 min,并加入329 mg(1.5 mmol)乙酸锌继续搅拌,使Zn^{2+}与GO/CMC体系配位交联。冷却后所得混合液转移至反应釜中,在120 ℃下水热反应10 h。反应完成后,将形成的水凝胶经乙醇/水混合溶液透析6 h,并冷冻干燥得到ZGA。GA作为对照样品,在不加入乙酸锌的条件下按相同流程制备。

1.2.3 ZCNGA的制备 称取配体单体0.45 mmol 4,5-二氰基咪唑与2.55 mmol 2-甲基咪唑,将其共溶于10 mL纯水中。随后,将10 mg ZGA浸入上述配体混合液中,室温下充分接触6 h。浸渍结束后,抽滤回收固体吸附材料,置于40 ℃烘箱中干燥,得到功能化ZCNGA吸附材料。

1.3 材料表征

材料的微观形貌利用场发射扫描电子显微镜(SEM,Quanta 250 FEG,美国)进行观察。测试前,将样品分散后滴涂于单晶硅片表面,并进行120 s真空喷金处理;元素组成及分布通过能量色散X射线光谱(EDS)分析。材料表面元素组成及化学价态由X射线光电子能谱(XPS,Bruker X 200,德国)测定,谱图以C 1s峰为基准进行荷电校正,并对相关高分辨谱图进行分峰拟合。官能团及配位结构通过傅里叶变换红外光谱(FTIR,BX00,美国)表征,样品经KBr压片后测试。孔结构特征通过比表面积及孔径分析仪(JW-BK 122W,中国)进行氮气吸附-脱附测试获得,并基于BET方法计算比表面积,同时结合孔径分布分析材料的孔结构。光吸收性能则利用紫外-可见-近红外光谱仪(Perkin Elmer Lambda 900,美国)在200-2500 nm波长范围内测试。

1.4 吸附实验

1.4.1 铀浓度检测 水中铀浓度的定量检测遵循紫外-可见分光光度法[21]。取样经0.22 μm滤膜过滤后,吸取适量滤液于50 mL比色管中,依次加入8 mL盐酸(0.1 mol/L)和2 mL偶氮胂III络合试剂(0.001 mol/L),加水稀释至刻度线并摇匀显色。利用紫外分光光度计(UV-2800A,中国)于特征吸收波长652 nm处测定溶液吸光度值,代入标准曲线方程换算出对应的铀浓度。铀的吸附容量(q_e)和提取率(E)按照式(1)、(2)进行计算,式中,C_0(mg/L)与C_e(mg/L)分别对应吸附初始与吸附平衡的铀浓度,V(L)代表测试体系液相总体积,m(g)为吸附剂的质量,E(%)为铀提取率。

$$qe = (C0 - Ce)V/m \quad (1)$$

$$E = (C0 - Ce)/C0 \times 100\% \quad (2)$$

1.4.2 其他离子浓度检测 溶液和海水中的金属阳离子(V、Fe、Cu、Ba、Ca、K、Mg、Na)通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,Agilent 7700,美国)进行检测。

1.5 太阳能蒸发实验

光热蒸发性能采用太阳光模拟界面蒸发实验评价。将ZCNGA气凝胶(密度12.45 mg/cm^3,直径

16 mm，高11 mm）置于50 mL待测水样液面，依靠其低密度结构实现稳定自漂浮。测试过程中，采用红外热成像仪（FOTRIC-615C，中国）记录材料表面温度分布，并通过高精度天平监测体系质量变化。样品首先在暗态条件下平衡1 h，随后在1 sun光照下连续测试60 min。光热蒸发效率（η）和总焓（H_{LV}）分别按照式（3）和式（4）计算，其中　为蒸发速率，C_{opt}为光学浓度，P　为标准太阳辐照度（1 kW/m^2），C为水的比热容（4.18 J/(g·K)），ΔT为温度变化，h_{vap}为蒸发焓。

$$\eta = (\quad \boldsymbol{H}\mathbf{LV})/(C\mathrm{opt}\,P\quad) \tag{3}$$

$$\boldsymbol{H}\mathbf{LV} = \boldsymbol{C}\quad \Delta T + h\mathrm{vap} \tag{4}$$

1.6　抑菌实验

材料抑菌性能采用平板计数法评价，测试菌株为大肠杆菌（*E. coli*）和金黄色葡萄球菌（*S. aureus*）。菌株经卢里亚肉汤（LB）培养基于37 ℃恒温培养24 h后，离心收集并用无菌生理盐水重悬至设定浓度。将吸附材料加入新鲜菌悬液中，在37 ℃下振荡接触2 h，随后取0.1 mL细菌溶液涂抹于固体培养基表面，并继续培养24 h。以未加入吸附材料的菌悬液为空白对照，通过平板菌落计数计算抑菌率（R_k）。式（5）中，N_C和N_A分别为空白对照组和材料处理组的菌落数。

$$R_k = (N\mathrm{C} - N\mathrm{A})/N\mathrm{C} \times 100\% \tag{5}$$

2　实验结果与讨论

2.1　吸附剂的表征

Zn^{2+}配位交联与ZIF-8-CN原位生长共同驱动了复合气凝胶由二维片层堆叠向三维多孔复合结构转化。如图1（a）所示，GO、CMC与Zn^{2+}首先通过水热自组装形成交联ZGA骨架，随后在混合咪唑配体作用下诱导ZIF-8-CN在骨架表面原位生长制得ZCNGA。SEM图像进一步验证了这一结构构筑过程：GA主要呈现相对分散、松散堆叠的石墨烯片层形貌（图1（b））；引入Zn^{2+}后，其与GO片层中含氧官能团发生配位交联，使石墨烯片层相互连接并形成连续的三维多孔网络（图1（c））[22]，该结构不仅提高了气凝胶骨架的完整性，也为水相渗透和铀酰物种扩散提供了开放通道。在此基础上，ZGA骨架进一步作为ZIF晶体的异相成核界面，使ZIF-8-CN能够在石墨烯片层表面实现均匀锚定和高密度生长。由图1（d）可见，ZCNGA表面覆盖大量分散均匀的ZIF晶体，局部放大图中可观察到典型晶体形貌，说明原位生长策略有效避免了ZIF颗粒的明显团聚和流失。上述结构特征表明，ZGA不仅作为宏观支撑骨架维持气凝胶形貌，也为ZIF-8-CN的空间分散和活性位点暴露提供了有效界面。

为优化ZIF晶体在石墨烯气凝胶骨架上的生长状态，在保持Zn^{2+}用量及2-甲基咪唑/4,5-二氰基咪唑混合配体比例不变的条件下，考察了配体总浓度对复合气凝胶铀吸附性能的影响。如图1（e）所示，当配体总浓度由0.1 mol/L增加至0.3 mol/L时，复合气凝胶的铀吸附容量由386 mg/g提高至693 mg/g。这说明适当增加配体浓度有助于促进ZIF晶体在气凝胶骨架上的均匀生长，并增加可参与铀酰配位的含氮活性位点，从而提高材料的铀吸附能力。然而，当配体浓度进一步增加至0.5 mol/L时，吸附容量显著降低。过量的配体可能导致ZIF晶体在气凝胶骨架上的过度堆积，甚至堵塞孔道，最终削弱了材料的铀吸附能力。因此，选择0.3 mol/L的配体总浓度作为ZCNGA的最优浓度，用于后续吸附材料的制备。

为进一步明确ZCNGA的表面化学组成与配位状态，对其进行了XPS和FTIR表征。如图1（f）所示，ZCNGA的Zn 2p谱图在1045.13 eV和1022.06 eV处分别出现Zn的两个特征峰，表明Zn物种成功引入复合气凝胶中。O 1s谱图可分解为O-C（532.98 eV）、O=C（531.94 eV）和Zn-O（531.02 eV）三个组分（图1（g）），其中Zn-O信号的出现证明Zn^{2+}与GO表面含氧官能团发生配位交联，为三维骨架稳定化和后续ZIF晶体原位生长提供了化学基础[23-24]。FTIR谱图中，ZCNGA除保留ZGA骨架相关吸收特征外，还在1568 cm^{-1}处出现咪唑环C=N伸缩振动峰，在2230 cm^{-1}处出现4,5-二氰基咪唑中C≡N特征峰，同时在423 cm^{-1}处观察到Zn-N振动峰（图1（h））[25-26]。这些特征峰共同表明，含氰基咪唑配体参与了ZIF骨架构筑，并将C≡N、C=N等含氮官能团引入复合气凝胶中，该结构为后续铀酰物种的选择性识别与络合固定提供了潜在活性位点。

ZIF晶体的原位生长也改善了复合气凝胶的孔结构和可接触界面。由图1（i）可见，ZCNGA和ZGA均表现出典型介孔材料的氮气吸附-脱附特征。BET分析结果表明，ZCNGA的比表面积由ZGA的79.87 m^2/g提高至243.93 m^2/g，约为ZGA的3.05倍，表明ZIF-8-CN的引入显著增加了材料的可接触表面积。孔径分布结果显示，两种材料的孔径主要集

中在介孔范围(ZGA为4.50 nm,ZCNGA为4.64 nm),既有利于铀酰物种向材料内部扩散、降低传质阻力,又可提供较高的比表面积和更多暴露吸附位点,从而兼顾吸附速率与吸附容量。同时,ZCNGA的孔体积由ZGA的0.11 cm^3/g增加至0.29 cm^3/g(图1(j))。这些结果表明,ZIF晶体的引入丰富了气凝胶的多级孔结构,增加了可接触表面积和孔体积,从而有利于水相中铀酰离子的扩散传质,并为其表面吸附提供更多可利用的活性位点。

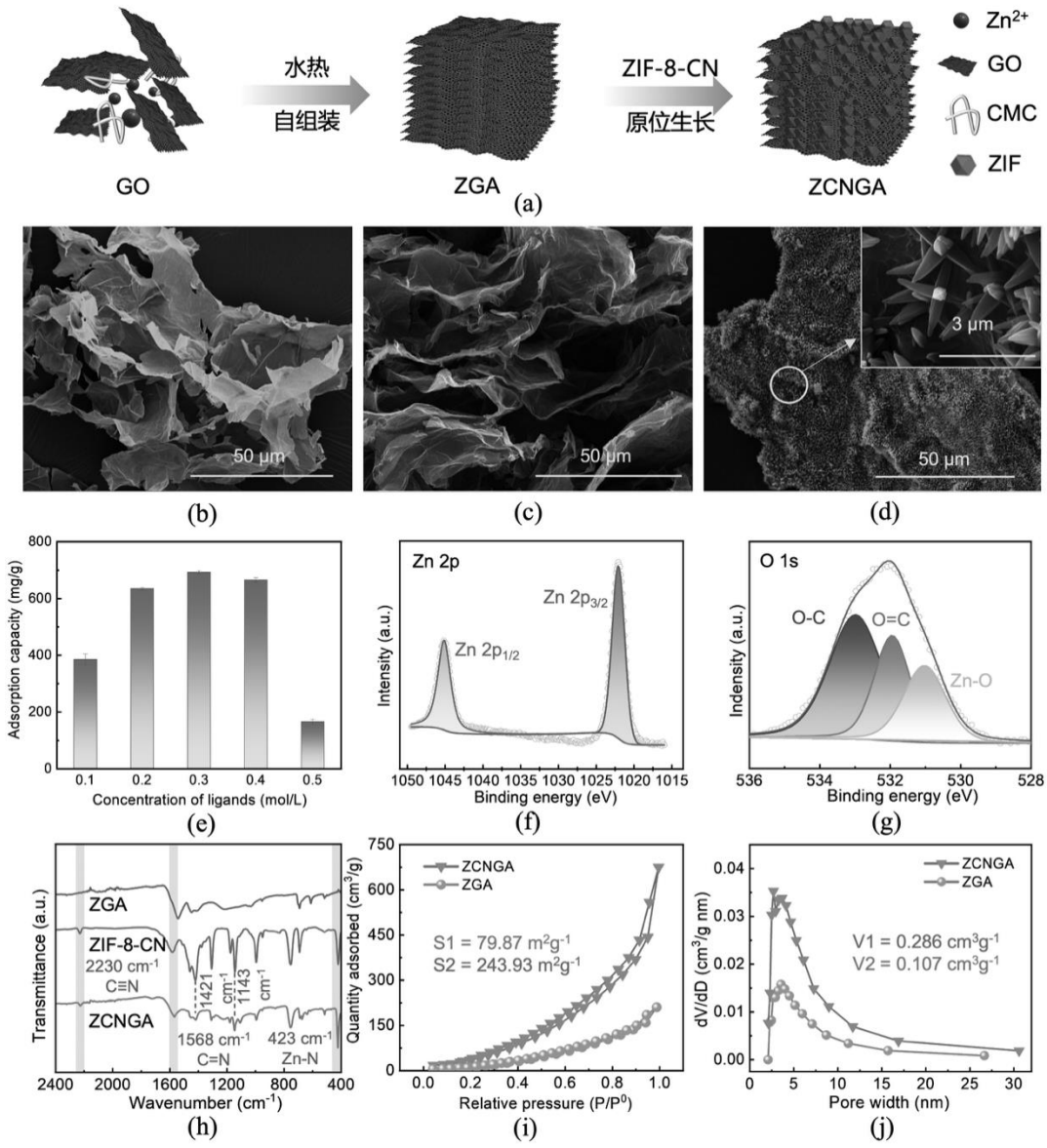

图1 ZCNGA的制备、形态及表征。(a)ZCNGA制备流程示意图;(b)GA的SEM图像;(c)ZGA的SEM图像;(d)不同放大倍数下ZCNGA的SEM图像;(e)不同配体总浓度下复合气凝胶的铀吸附容量;(f)ZCNGA的Zn 2p高分辨XPS谱图;(g)ZCNGA的O 1s高分辨XPS谱图;(h)ZGA、ZIF-8-CN和ZCNGA的FTIR谱图;(i)ZGA和ZCNGA的氮气吸附-脱附等温线;(j)ZGA和ZCNGA的孔径分布曲线。

Fig.1 Preparation, morphology and structural characterization of ZCNGA. (a) Schematic diagram of ZCNGA preparation. SEM image of (b) GA, (c) ZGA, and (d) ZCNGA at different magnifications. (e) Uranium adsorption capacity of composite aerogels prepared with different total ligand concentrations. (f) High-resolution Zn 2p XPS spectrum of ZCNGA. (g) High-resolution O 1s XPS spectrum of ZCNGA. (h) FTIR spectra of ZGA, ZIF-8-CN and ZCNGA. (i) N_2 adsorption-desorption isotherms of ZGA and ZCNGA. (j) The pore size distribution curves of ZGA and ZCNGA.

2.2　光热转换能力

光热转换能力是海水提铀光热材料强化界面传质的重要基础。对于光热吸附体系而言，宽光谱吸收有助于提高太阳辐射利用率，光热转换产生的局域热效应可升高材料/溶液界面温度，进而通过增强微区热对流和提高离子扩散速率，促进铀酰物种向吸附位点迁移[27]。如图2(a)所示，ZCNGA在可见光及近红外波段均保持90%以上的吸收率，说明石墨烯气凝胶骨架与ZIF晶体复合后能够有效捕获太阳光，为光热转换提供充足能量输入。其高吸光特性与石墨烯骨架的宽光谱吸收能力以及三维多孔结构对入射光的多重散射和吸收有关，ZIF晶体的原位生长也进一步增加了材料表面粗糙度和界面结构复杂性，有利于提升光捕获效率[28-29]。红外热成像结果进一步证明了ZCNGA的快速光热响应能力。由图2(b)可见，在1 sun光照下，湿润ZCNGA表面温度可在5 min时由初始的23.1℃升高至35.7℃，并在20 min和60 min时分别达到39.8℃和44.7℃。该升温过程表明，ZCNGA能够在水环境中持续将吸收的光能转化为热能，并在气-液界面形成稳定局域热区。由于界面局部升温可提高水分子热运动和溶质扩散速率，为后续铀酰物种的迁移和界面富集提供动力学条件。

进一步通过界面蒸发实验评价了材料在光照下的水分传输与界面蒸发能力。如图2(c)所示，在1 sun光照下，纯水、GA、ZGA和ZCNGA的水分损失随光照时间延长而增加，60 min内单位面积水分损失分别为0.35、1.13、2.29和3.17 kg/m^2，表明Zn^{2+}交联和ZIF-8-CN原位生长均对光热蒸发过程具有促进作用。高效界面蒸发有助于增强材料内部水分输运和溶质迁移，从而使铀离子更容易到达吸附剂上的吸附位点[8]。根据式(3)和式(4)计算，ZCNGA的光热蒸发效率达到98.45%，说明吸收光能能够高效转化为界面热能并用于水分蒸发。该结构不仅提高了太阳能利用效率和界面蒸发能力，也为铀酰物种在光照条件下的快速迁移、局部富集和吸附位点接触提供了有利条件，从而为光热增效海水提铀奠定了基础。

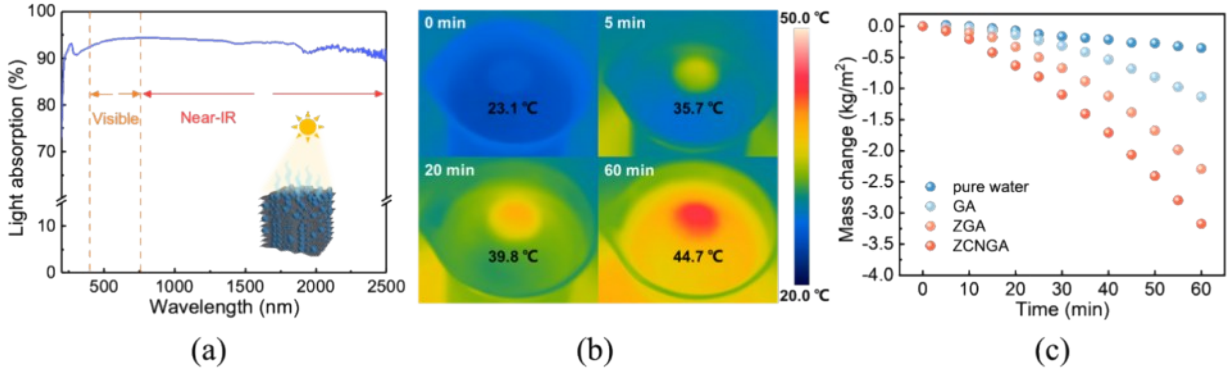

图2　ZCNGA的光热转换能力。(a)ZCNGA的UV-vis-NIR吸收光谱；(b)1 sun光照下ZCNGA在不同时间的红外热成像图；(c)纯水、GA、ZGA和ZCNGA在1 sun光照下的水分质量变化曲线。

Fig.2　Photothermal conversion capacity of ZCNGA. (a) UV-vis-NIR absorption spectrum of ZCNGA. (b) Infrared thermal images of ZCNGA at different times under 1 sun irradiation. (c) Mass change curves of pure water, GA, ZGA, and ZCNGA under 1 sun irradiation.

2.3　铀吸附性能

为评价ZCNGA的铀吸附性能及光热增效作用，首先考察了溶液pH对吸附行为的影响。pH会同时影响铀酰物种形态和材料表面官能团的质子化程度，是调控铀吸附的重要因素[30-31]。如图3(a)所示，ZCNGA的铀吸附量随pH升高呈先增加后降低的趋势，并在pH=4时达到最大值826.5 mg/g。图3(b)显示，ZCNGA的Zeta电位由pH=2时的+5.39 mV迅速降低至pH=4时的-32.47 mV，并在pH为4-10的范围内保持负值，表明材料表面官能团随pH升高逐渐去质子化。低pH条件下，大量H^+与UO_2^{2+}竞争配位位点，且材料表面官能团质子化程度较高，不利于铀酰离子结合[32]；当pH升高至4时，H+竞争作用减弱，表面负电性增强，有利于UO_2^{2+}向材料界面迁移并与活性位点发生配位。pH进一步升高后，U(VI)逐渐水解形成带负电物种，同时ZCNGA表面负电性增强，静电排斥作用使吸附量下降[33]。需要指出的是，天然海水通常呈弱碱性(pH约为8)，铀物种形态和竞争离子环境更加复杂，因此pH=4下的吸附量主要反映材料在模拟UO_2^{2+}体系中的配位捕

获能力，实际适用性仍需在真实海水体系中进一步评价。在此基础上，进一步区分ZIF-8-CN原位生长和光热作用对铀提取效果的影响。图3(c)显示，在初始铀浓度分别为50、100和200 mg/L时，ZCNGA的吸附容量分别为ZGA的2.6、4.0和4.5倍，说明ZIF-8-CN的引入增加了材料的比表面积和孔体积，暴露出更多可接触的吸附界面和含氮结合位点，显著增强了铀酰物种捕获能力。引入1 sun光照后，ZCNGA在上述浓度下的吸附量分别提高86.6%、45.3%和22.9%，这一浓度依赖表明，低浓度体系中铀酰物种由溶液向吸附界面的传质更易成为限制环节，而光热效应可通过促进物种迁移和界面传递有效缓解该限制，因此在低铀浓度下表现出更显著的增效作用。

为进一步解析ZCNGA的吸附速率控制过程和界面吸附特征，对其吸附动力学和等温吸附行为进行了分析。如图3(d)、(e)及表1所示，ZCNGA的铀吸附量随时间延长持续增加，在初始铀浓度分别为50、100和200 mg/L时，伪二级动力学模型的拟合参数R^2分别为0.9989、0.9987和0.9993，高于伪一级动力学，说明ZCNGA的铀吸附过程主要受化学吸附控制[34]。等温吸附结果显示，ZCNGA的吸附容量随温度升高而增加，说明铀吸附具有吸热特征。Langmuir模型在288、298和308 K下拟合得到的最大吸附容量分别为752.28、1292.56和1693.62 mg/g，拟合效果优于Freundlich模型，表明铀在ZCNGA表面的吸附更接近单分子层吸附行为(图3(f)和表2)[35]。结合不同初始铀浓度下的吸附动力学和等温吸附行为可知，光热作用一方面通过局域升温加快低浓度体系中的铀酰物种传质，另一方面利用吸热吸附的热力学特征提高平衡吸附容量，由此实现对传质过程和吸附平衡的协同强化。

材料的实际应用潜力还需结合循环稳定性和复杂离子体系中的选择性进行评价。循环实验在1 sun光照、铀初始浓度50 mg/L、溶液体积1000 mL的条件下进行，每次吸附2 h后，利用0.1 mol/L H_2O_2和1 mol/L Na_2CO_3混合洗脱液洗脱1 h。如图3(g)所示，ZCNGA经5次吸附-解吸循环后，铀提取率仍保持在90%以上，说明材料中的铀配位位点具有良好的可逆结合能力；同时，ZIF-8-CN在石墨烯气凝胶骨架上的原位锚定有助于降低功能晶体流失和结构坍塌风险，从而保证材料在多次循环中的稳定吸附性能。海水中大量Na^+、K^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}等背景离子浓度远高于铀，同时V物种常被认为是海水提铀过程中最具竞争性的干扰组分之一。复杂离子共存体系结果表明，在Ba^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、K^+、Mg^{2+}、Na^+、V^{5+}和UO_2^{2+}共存体系下，ZCNGA对铀表现出较强的选择性富集能力(图3(h)和表3)。光照条件下，铀吸附量由暗态下的21.06 mg/g提高至27.99 mg/g，U的分配系数K_d由1.73×10^5 mL/g提高至4.88×10^5 mL/g，相对于典型竞争离子V的选择性系数也由159.43提高至243.53。由此可见，ZCNGA兼具良好的可再生性、结构稳定性和铀选择性，光热作用则可在复杂离子背景下进一步强化铀的选择性富集，为其在光热增效海水提铀体系中的长期运行提供基础。

2.4 铀吸附机理

为进一步揭示ZCNGA对铀酰物种的固定机制，在吸附性能分析的基础上，采用EDS、FTIR和XPS对吸附前后材料的官能团变化及铀化学态进行表征。如图4(a)所示，铀吸附后U元素在ZCNGA中分布较为均匀，并与Zn、N元素的分布区域具有较好的空间重合性，表明铀被有效捕获并负载于ZCNGA的三维多孔骨架上。同时，FTIR结果显示ZCNGA在吸附铀后于913 cm^{-1}处出现新的特征吸收峰，该峰通常归属于铀酰基团中O=U=O的不对称伸缩振动，说明UO_2^{2+}已被有效固定于材料表面(图4(b))[36]。同时，解吸后该峰明显减弱，表明吸附的铀能够被洗脱液有效去除，进一步印证了图3(g)循环实验中材料较好的再生性能。U 4f高分辨XPS谱图进一步证明了铀的吸附状态。如图4(c)所示，吸附后样品在392.5 eV和381.6 eV处分别出现U $4f_{5/2}$和U $4f_{7/2}$特征峰，两峰结合能位置与U(VI)物种相符，说明ZCNGA主要通过捕获六价铀酰物种实现铀富集，而未发生明显价态转化[37]。该结果表明，ZCNGA的铀吸附过程以表面络合固定为主，与前述伪二级动力学和Langmuir等温吸附模型所反映的化学吸附特征一致。

O 1s和N 1s谱图进一步揭示了ZCNGA中含氧和含氮官能团在铀酰配位中的作用。由图4(d)可见，吸附铀后，O-C和O=C峰发生明显位移，并在529.8 eV附近出现新的O=U=O组分，表明羟基、羧基及羰基等相关含氧官能团参与了铀酰物种的络合固定[38]。与此同时，N 1s谱图中归属于C≡N、C=N和C-N的峰位在吸附后均发生不同程度变化，说明4,5-二氰基咪唑引入的氰基、咪唑N以及ZIF骨架中

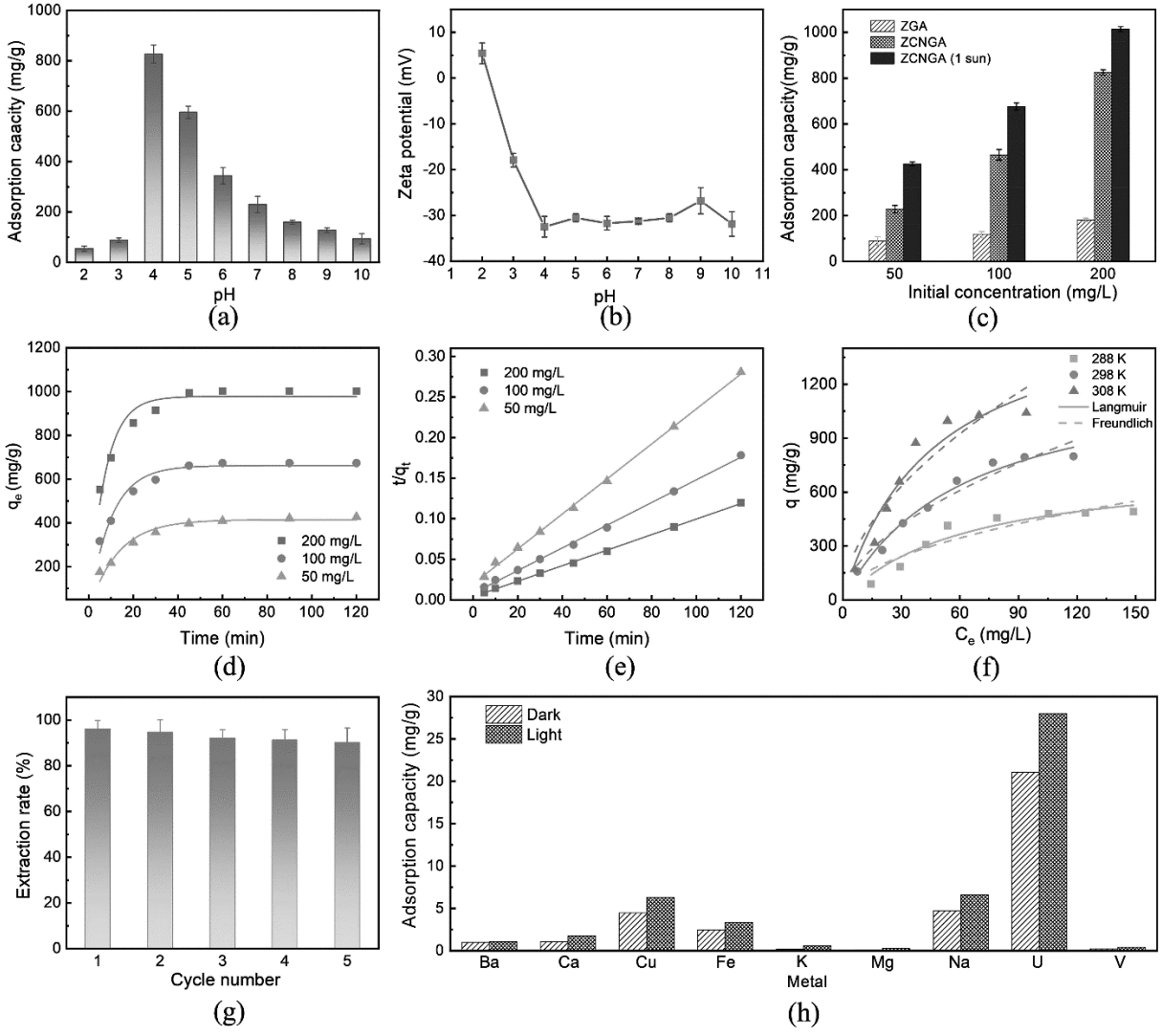

图3　ZCNGA 的铀吸附性能。(a)溶液 pH 对 ZCNGA 铀吸附性能的影响;(b)不同 pH 下的 Zeta 电位;(c)不同初始铀浓度下铀吸附性能的影响;(d)ZCNGA 在不同铀浓度下伪一级动力学拟合曲线;(e)ZCNGA 在不同铀浓度下伪二级动力学拟合曲线;(f)ZCNGA 铀吸附等温线及 Langmuir、Freundlich 模型拟合曲线;(g)ZCNGA 的循环吸附-解吸性能;(h)ZCNGA 在多种共存竞争离子体系中铀吸附性能。

Fig.3　Uranium adsorption performance of ZCNGA. (a) Effect of solution pH on the uranium adsorption performance of ZCNGA. (b) Zeta potential at different pH conditions. (c) Effect of different initial uranium concentrations on the uranium adsorption performance. (d) Pseudo-first-order kinetic fitting curves of ZCNGA at different uranium concentrations. (e) Pseudo-second-order kinetic fitting curves of ZCNGA at different uranium concentrations. (f) Uranium adsorption isotherms of ZCNGA and the fitting curves of the Langmuir and Freundlich models. (g) Cyclic adsorption-desorption performance of ZCNGA. (h) Uranium adsorption performance of ZCNGA in systems containing various coexisting competitive ions.

的含氮位点均与铀酰物种相互作用(图4(e))。从配位化学角度看,铀酰具有近线性的O=U=O构型,轴向U=O键稳定,而赤道面的配位水可被供电子原子取代,因此其选择性不仅受静电作用影响,还取决于供体原子的种类和空间排布[39]。ZCNGA 中的羧基、羟基和羰基等含氧位点可与铀形成稳定的U-O配位键,锚定UO_2^{2+}[40];邻近的咪唑N和氰基N则提供辅助配位或极性识别,从而与铀酰形成N/O协同双齿或多齿配位[41-42]。相比之下,其他共存离子的水合结构和配位构型与该多位点环境匹配程度较低,因而更易保持水合状态或仅形成较弱的单点作用。结合UO_2^{2+}特征峰、吸附动力学以及等温吸附拟合结果,ZCNGA 对铀的高效、选择性捕获主要源于N/O官能团对铀酰物种的协同配位、三维多孔结构

表1 ZCNGA铀吸附动力学拟合参数

Table 1 Fitting parameters of uranium adsorption kinetics for ZCNGA

初始铀浓度	伪一级动力学		伪二级动力学	
50 mg/L	k_1 (min^{-1})	0.0770	k_2 (g/(mg·min))	2.370×10^{-4}
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	414.51	$q_{e,cal}$ (mg/g)	462.96
	R^2	0.9601	R^2	0.9989
100 mg/L	k_1 (min^{-1})	0.1011	k_2 (g/(mg·min))	2.405×10^{-4}
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	661.69	$q_{e,cal}$ (mg/g)	714.29
	R^2	0.9588	R^2	0.9987
200 mg/L	k_1 (min^{-1})	0.1367	k_2 (g/(mg·min))	2.395×10^{-4}
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	977.83	$q_{e,cal}$ (mg/g)	1044.11
	R^2	0.9336	R^2	0.9993

表2 ZCNGA铀吸附等温吸附拟合参数

Table 2 Fitting parameters of uranium adsorption isotherms for ZCNGA

等温模型	参数	温度		
		288 K	298 K	308 K
Langmuir	K_L (L/mg)	0.01572	0.01623	0.02149
	q_m (mg/g)	752.28	1292.56	1693.62
	R^2	0.9189	0.9794	0.9395
Freundlich	K_F ((mg/g)(L/mg)$^{1/n}$)	42.3887	63.9512	98.2807
	n	1.9542	1.8168	1.8268
	R^2	0.8514	0.9515	0.8851

表3 共存离子体系中金属离子的初始浓度、分配系数(K_d)以及选择性系数(α)

Table 3 Initial concentrations, distribution coefficients (K_d), and selectivity coefficients (α) of metal ions in the coexisting ion system

元素	C_0 (μg/L)	K_d (mL/g)		α	
		黑暗	1 sun光照	黑暗	1 sun光照
U	335	1.73×10^5	4.88×10^5	–	–
V	214	1.08×10^3	2.00×10^3	159.43	243.53
Cu	125	5.60×10^4	9.98×10^4	3.10	4.89
Fe	322	8.15×10^3	1.16×10^4	21.28	41.91
Ba	292	3.68×10^3	3.72×10^3	47.16	131.17
Ca	254	4.46×10^3	7.50×10^3	38.81	65.01
K	187	8.58×10^2	3.43×10^3	202.04	142.13
Mg	93	9.76×10^2	3.06×10^3	177.57	159.30
Na	672	7.67×10^3	1.07×10^4	22.60	45.77

对传质过程的促进、以及光热效应强化的界面迁移与局部富集。

2.5 抑菌性能

海水提铀过程通常需要吸附材料在天然海水水体中长期暴露,微生物附着及其诱导的生物膜易堵塞传质通道并覆盖活性位点,从而降低材料的铀吸附效率和循环稳定性。因此,抗菌性能是评价吸附剂实际海水应用潜力的重要指标。为此,选取革兰氏阴性菌大肠杆菌(*E. coli*)和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)作为代表菌株,采用平板计数法比较ZGA和ZCNGA的抑菌效果。如图5所示,空白对照组中两种细菌均形成大量菌落,而ZGA处理后菌落数量明显减少,说明Zn^{2+}交联石墨烯气凝胶本身具有一定抑菌作用。进一步引入ZIF-8-CN后,ZCNGA的抑菌效果显著增强,对*E. coli*的抑菌率达到100%,对*S. aureus*的抑菌率达到98.84%,明显高于ZGA对*S. aureus*的抑菌率64.25%。这一结果表明,ZIF-8-CN的原位生长不仅增加了铀吸附相关的含氮配位位点,也提高了其抗菌性能。

ZCNGA增强的抗菌性能可能来源于Zn相关组分、ZIF结构和细菌表面相互作用的协同效应。一方面,Zn^{2+}及锌基ZIF结构可通过接触作用或Zn^{2+}释放影响细菌细胞膜通透性,破坏膜完整性并干扰细胞代谢过程[43];另一方面,咪唑配体和ZIF晶体的引入增加了材料表面含氮位点和局部正电性,而细菌细胞表面通常带负电荷,因此材料与细菌之间的静电吸附作用增强,使细菌更容易接近Zn活性中心和咪唑基团,从而加剧膜结构损伤并抑制细胞增殖[19]。值得注意的是,ZCNGA对两类典型细菌均表现出接近完全抑制的效果,证明其抗菌作用具有一定普适性,有利于在复杂天然水体或海水提铀体系中的长期稳定运行。

2.6 真实海水应用

由于真实海水中铀浓度处于μg/L量级,且共存大量高浓度盐离子和微量金属物种,开展真实海水实验是评价材料应用潜力和选择性富集能力的关键。由图6(a)可见,ZCNGA对真实海水中U的吸附量明显高于Na、Cu、Ca、Ni、K、Ba、V、Mg和Pb等共存离子,说明其在高盐和多离子竞争环境下仍能优先富集铀。表4进一步显示,真实海水中U浓度仅为3.80 μg/L,但ZCNGA对U的分配系数仍达到8.48×10^6 mL/g,明显高于其他竞争离子。尽管Fe的分配系数略高于U,但其初始浓度和吸附量均较低,可能与Fe物种在海水中的水解或沉积有关[44]。上述结果表明,ZCNGA对微量铀具有较强的选择性富集能力,其吸附过程并非简单静电作用主导,而是与特异性配位密切相关。

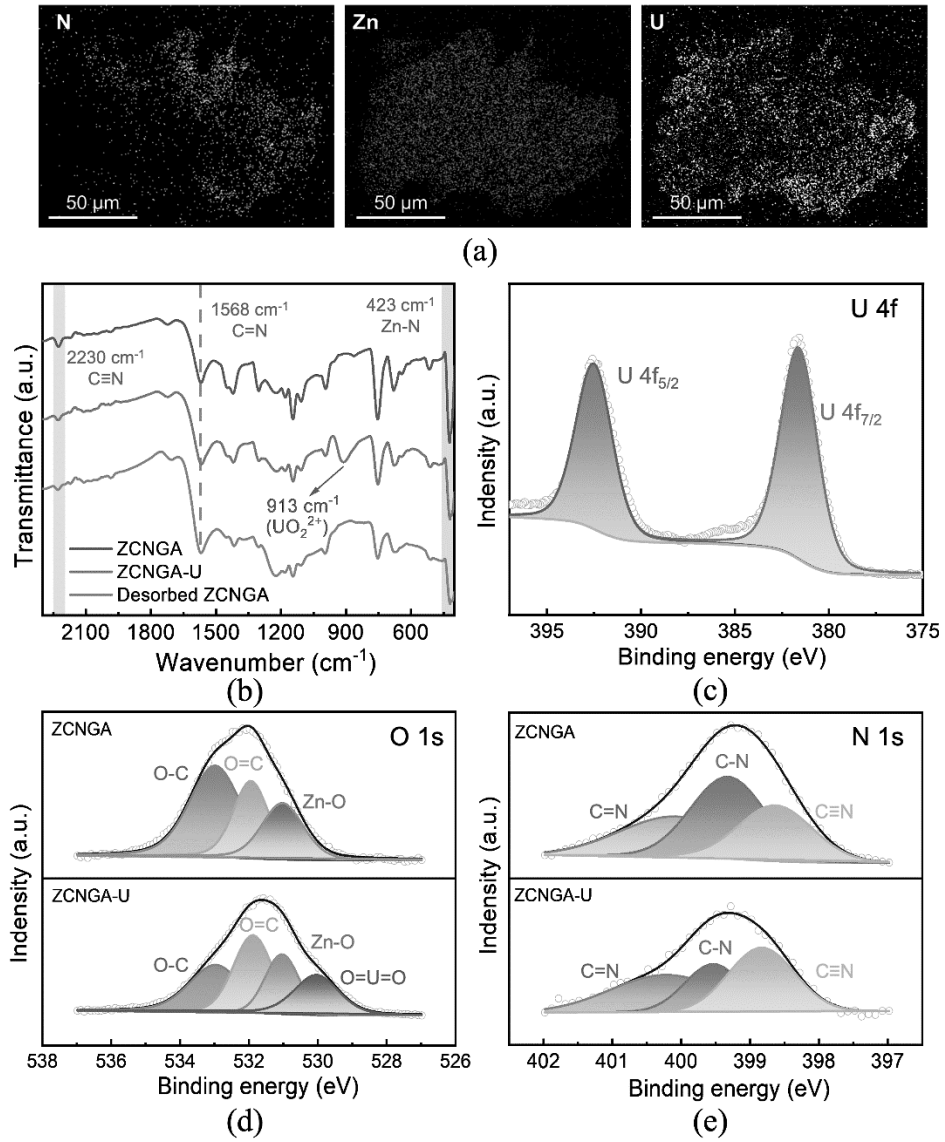

图4 ZCNGA铀吸附机理分析。(a)ZCNGA铀吸附后的EDS mapping谱图;(b)ZCNGA、铀吸附后和解吸后的ZCNGA的FTIR谱图;(c)铀吸附后ZCNGA的U 4f XPS谱图;(d)ZCNGA铀吸附前后的O 1s XPS谱图;(e)ZCNGA铀吸附前后的N 1s XPS谱图。

Fig.4 Adsorption mechanism analysis of ZCNGA before and after U(VI) adsorption. (a) The EDS mapping spectrum of ZCNGA after uranium adsorption. (b) FTIR spectra of ZCNGA, U(VI)-adsorbed ZCNGA and desorbed ZCNGA. (c) The U 4f XPS spectrum of ZCNGA after U(VI) adsorption. (d) The O 1s XPS spectra of ZCNGA before and after U(VI) adsorption. (e) The N 1s XPS spectra of ZCNGA before and after U(VI) adsorption.

长期吸附实验进一步验证了ZCNGA在真实海水中的铀提取能力。如图6(b)所示,ZCNGA的铀吸附量随时间延长逐渐增加,前10 d达到11.2 mg/g,随后趋于平衡,并在28 d时达到11.95 mg/g。表明在低铀浓度的真实海水中,ZCNGA仍能维持较快的富集速率和较高的长期吸附容量。这主要归因于石墨烯气凝胶的三维多孔结构有利于海水渗透和铀酰物种扩散,而ZCNGA中的官能团可共同提供N/O协同配位环境,增强对铀酰物种的络合固定。上述结果表明,ZCNGA在真实海水痕量铀浓度、高盐度及多种竞争离子共存条件下仍具有较好的选择性富集能力和长期提铀性能,体现了该材料在海水提铀中的良好适用性与实际应用潜力。

2.7 技术经济分析

为评估ZCNGA光热增效海水提铀技术的工程应用潜力,基于材料在真实海水条件下的提铀性能和工程化生产假设,对该过程进行了技术经济分析(TEA)。采用面向规模化应用的评价模式,综合考

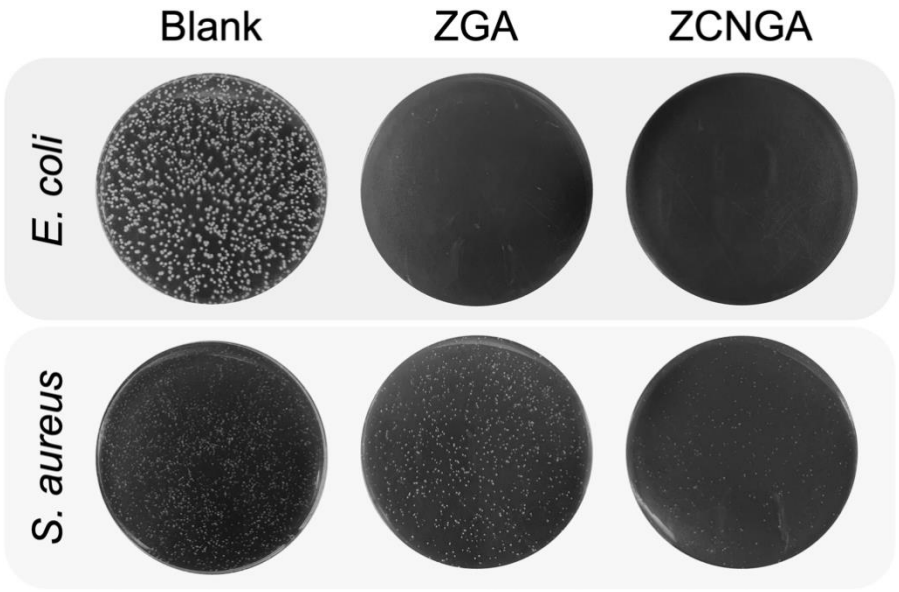

图5 ZCNGA对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性能

Fig.5 Antibacterial properties of ZCNGA against *E. coli* and *S. aureus*.

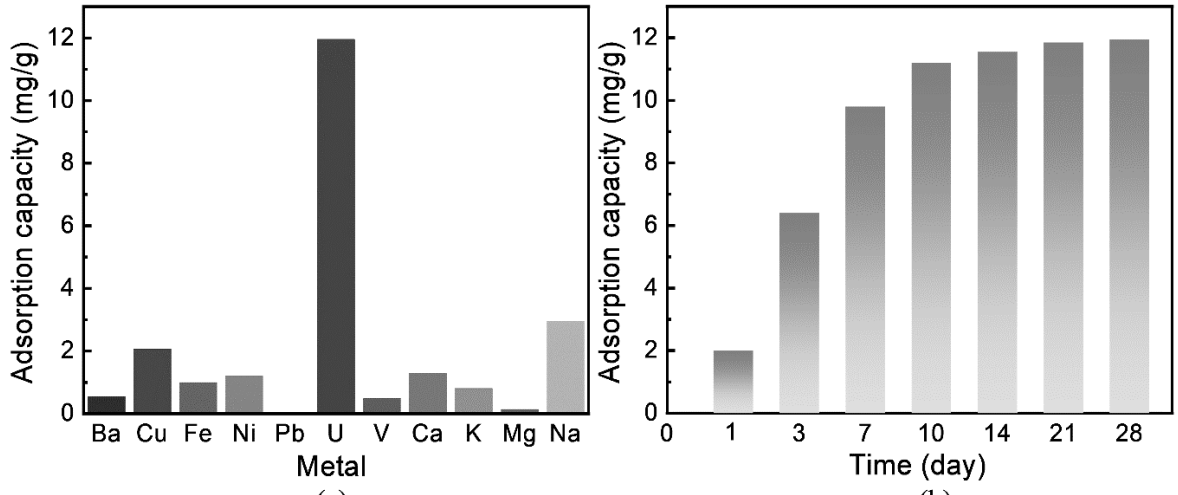

图6 ZCNGA在真实海水中的铀提取性能。(a)ZCNGA对真实海水中铀及共存金属离子的吸附容量;(b)ZCNGA在真实海水中不同吸附时间下的铀吸附容量。

Fig.6 Uranium extraction performance of ZCNGA in natural seawater. (a) Adsorption capacities of ZCNGA for U and coexisting metal ions in natural seawater. (b) Uranium adsorption capacity of ZCNGA in natural seawater as a function of adsorption time.

虑原材料、运行、维护、设备折旧、能源和人工等类别的成本因素,对相关费用进行分类核算。结果表明,在工程化优化条件下,ZCNGA光热增效海水提铀过程的铀回收成本约为1968 RMB/kg U(表5)。按照铀产品价值2992.8 RMB/kg U计算,该过程可实现约1024.8 RMB/kg U的潜在经济收益,表明ZCNGA体系在规模化应用条件下具有良好的经济可行性。总体而言,ZCNGA光热提铀体系在技术可行性和经济应用潜力方面均表现出良好优势,为海水中铀资源的高效、绿色获取提供了一种可持续技术路径,并为未来核能资源保障和可持续发展提供了重要的材料基础。

3 结 论

本研究通过Zn^{2+}交联与ZIF-8-CN原位生长策略,构建了光热增强型ZCNGA海水提铀材料。该材料将三维多孔传质骨架、N/O配位位点和光热界面强化作用相结合,实现了铀酰物种的高效吸附与选

表4 真实海水中金属离子的初始浓度、K_d和α

Table 4 Initial concentrations, K_d, and α of metal ions in natural seawater

元素	C_0/(μg/L)	q_e/(mg/g)	K_d/(mL/g)	α
U	3.80	11.95	8.48×10^6	–
Fe	0.30	0.99	9.56×10^6	0.89
V	1.30	0.49	4.04×10^5	20.97
Ni	1.42	1.20	1.02×10^6	8.33
Cu	2.15	2.06	1.19×10^6	7.15
Pb	0.20	0.00	–	–
Ba	57.9	0.54	9.34×10^3	907.03
K	3.12×10^5	0.80	2.57	3.30×10^6
Na	6.95×10^6	2.95	0.42	2.00×10^7
Ca	2.87×10^5	1.29	4.48	1.89×10^6
Mg	9.07×10^5	0.13	0.14	6.15×10^7

择性富集,为光热增强型海水提铀吸附材料设计提供了参考。具体结论如下:

(1)ZCNGA实现了结构骨架与功能位点的协同构筑。Zn^{2+}交联促进石墨烯片层形成稳定三维多孔网络,ZIF-8-CN的原位生长进一步引入C≡N、C=N和C-N等含氮配位位点。与ZGA相比,ZCNGA的比表面积由79.87 m^2/g提高至243.93 m^2/g,孔体积由0.11 cm^3/g增加至0.29 cm^3/g,为UO_2^{2+}的传质扩散和界面络合提供了结构基础。

(2)ZCNGA表现出良好的光热增效铀吸附性能和复杂水体适应性。材料在可见光和近红外区吸光率超过90%,1 sun光照下光热蒸发效率为98.45%。在pH=4条件下,ZCNGA对铀的吸附容量达到826.5 mg/g;光照使不同初始铀浓度下的吸附量提高22.9%–86.6%,说明光热效应可促进铀酰物种界面迁移与富集。材料经5次吸附-解吸循环后铀提取率仍保持在90%以上;在真实海水中吸附28 d后铀吸附量达到11.95 mg/g,U的分配系数达到8.48×10^6 mL/g。此外,ZCNGA对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到100%和98.84%,显示出一定抗菌抗污损潜力。

(3)ZCNGA的铀吸附机理主要源于N/O官能团协同配位、三维孔道强化传质和光热效应促进界面富集。动力学和等温吸附结果表明,铀吸附过程主要受化学作用控制,并更接近单分子层吸附行为;温度由288 K升高至308 K时,Langmuir拟合最大吸附容量由752.28 mg/g增加至1693.62 mg/g,说明升温有利于铀吸附。FTIR和XPS结果进一步证明,含氧官能团与氰基、咪唑N等含氮位点共同参与铀酰物种络合固定。总体来看,ZCNGA通过“多孔骨架传质—N/O位点配位—光热界面富集”的协同机制,实现了太阳能辅助条件下铀的高效捕获。

(4)面向实际海洋工程应用,在既定工程化假设下,ZCNGA光热提铀的铀回收成本约为1968 RMB/kg U,净经济效益为1024.8 RMB/kg U,具有一定的工程放大潜力。后续应开发连续化水相成胶、

表5 产品价格与成本详细清单

Table 5 Detailed list of product prices and costs

类别	工艺阶段	工作内容	成本说明	单位成本(RMB/kg U)
原材料成本	材料制备	GO制备	浸液循环使用20次	564
		GA/ZGA制备		60
		ZCNGA制备		45
运行药剂及耗材成本	运行阶段	解吸剂(Na_2CO_3/H_2O_2)	循环使用20次	100
		组件耗材及材料损耗		100
维护成本	材料制备	连续制备设备维护	按设备投资5%/年计算	60
	运行阶段	吸附和解吸模块维护		90
设备折旧成本	材料制备	连续制备设备	折旧年限为10年	180
	运行阶段	吸附模块及循环系统		120
能源成本	材料制备	连续化水热设备运行	电价0.7 RMB/kWh	150
	运行阶段	循环液和辅助设备运行		179
人工成本	材料制备	原料投加、运行监控	自动化运行,人工10 h/kg U	170
	运行阶段	吸附模块运行、再生		150
总生产成本	–	–	–	1968
铀产品收益	回收铀产品价值			2992.8
净经济效益	–			1024.8

规模化ZIF原位生长和低能耗干燥工艺，并推进配体及洗涤液循环利用，以降低制备成本；利用气凝胶轻质、自漂浮和光热响应特性，开发可更换吸附模块，构建多单元交替吸附—离线解吸的连续运行装置；在现有抗菌性能基础上，引入低毒亲水或两性离子防污界面，结合光热自清洁和温和反冲洗，并通过跨季节近海中试验证提铀效率、再生寿命、生态安全性和运行成本，推动其工程化应用。

符号说明

C——水的比热容，J/(g·K)

C_e——吸附平衡浓度，mg/L

C_{opt}——光学浓度，sun

C_0——吸附初始浓度，mg/L

E——铀提取率，%

H_{LV}——总焓，J/g

K_d——分配系数，mL/g

——蒸发速率，kg/(m²·h)

N_A——加入吸附材料处理后平板上的菌落数，CFU

N_C——空白对照平板上的菌落数，CFU

q_e——平衡吸附容量，mg/g

R^2——拟合相关系数

R_k——抑菌率，%

α——选择性系数

η——光热蒸发效率，%

参考文献

[1] 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**: 9124.

[2] Wang Y J, Wen G B, Liu Z J, et al. Bipolar electrochemical uranium extraction from seawater with ultra-low cell voltage[J]. Nature Sustainability, 2025, **8**: 682-691.

[3] Guo H L, Hu E M, Wang Y H, et al. A synergistic coordination-reduction interface for electrochemical reductive extraction of uranium with low impurities from seawater[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 2012.

[4] Zhang C, Wang Z Y, Ma R C, et al. Overcoming chemical dissociation processes: electrochemical modulation of high-affinity binding sites for rapid uranium extraction from seawater [J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(2): 2412712.

[5] Ma Y, Zhang Y L, Rong H Z, et al. Constructing a core-shell heterojunction with photo-activated antifouling shield via interface engineering for uranium extraction from water[J]. Desalination, 2026, **620**: 119662.

[6] 杨雅南, 常胜然, 薛松林, 等. 基于光、电驱动促进海水中铀和锂提取的研究进展[J]. 化工学报, 2025, **76**(5): 1927-1942.
Yang Y N, Chang S R, Xue S L, et al. Progress of research on photo- and electric-driven to promote uranium and lithium extraction from seawater[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(5): 1927-1942.

[7] Wang C X, Zhang X C, Xia T L, et al. Localization of photothermal effect enables impetus transition from heating to solar energy for liquid-phase reaction with superior productivity [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, **65**(6): e19227.

[8] Li T Y, Lin X B, Zhang Z H, et al. Photothermal-enhanced uranium extraction from seawater: a biomass solar thermal collector with 3D ion-transport networks[J]. Advanced Functional Materials, 2023, **33**(19): 2212819.

[9] Li X Y, Bai J W, Wang J H, et al. Dendritic hierarchical porous photothermal composite hydrogels based on directional freezing for highly efficient uranium extraction[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **538**: 176820.

[10] Li H, Sun J, Qin S L, et al. Zwitterion functionalized graphene oxide/polyacrylamide/polyacrylic acid hydrogels with photothermal conversion and antibacterial properties for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. Advanced Functional Materials, 2023, **33**(32): 2301773.

[11] Li N, Wu J K, Su R D, et al. Bioinspired green tea waste/graphene aerogel for solar-enhanced uranium extraction from seawater[J]. Desalination, 2023, **545**: 116153.

[12] Fu M T, Han L, Huang C, et al. Janus photothermal adsorbent for solar-powered simultaneous uranium extraction and co-production of freshwater and sea salt from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **477**: 147103.

[13] Zhang R W, Huang Q, Zhang J Q, et al. Photothermal-photocatalysis system by photosensitive covalent organic framework@wood for efficient solar-driven water evaporation and uranium removal[J]. Advanced Functional Materials, 2026, **36** (13): e15344.

[14] Liu T, Zhang X B, Wang H, et al. Photothermal enhancement of uranium capture from seawater by monolithic MOF-bonded carbon sponge[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **412**: 128700.

[15] He G K, Ou X W, Liu C, et al. Stabilizing radicals in aggregation-induced emission rotor-polyoxometalate crystals for efficient photothermal conversion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, **148**(9): 10143-10154.

[16] Wang L, Wu D C, Zhu X C, et al. Nonradiative photothermal process coupled with hydrogen-bond regulations of water molecules in covalent organic frameworks for efficient solar steam generation[J]. Advanced Functional Materials, 2026, **36**(32): e28068.

[17] 王换, 董涵舒, 田倩, 等. 金属有机框架吸附分离轻重稀土的研究进展[J/OL]. 化工学报(2026-05-06)[2026-09-10]. https://link.cnki.net/urlid/11.1946.TQ.20260430.1818.011.
Wang H, Dong H S, Tian Q, et al. Adsorption and separation of light/heavy rare earths by metal-organic frameworks: a review[J/OL]. CIESC Journal(2026-05-06)[2026-09-10]. https://link.cnki.net/urlid/11.1946.TQ.20260430.1818.011.

[18] Luo K W, Wang Q L, Xin Q, et al. Uranium adsorption properties and mechanism of ZIF-8/microalgae composite adsorbent with crosslinked chitosan/tannic acid curing supported by quaternary

phosphate ionic liquid[J]. Desalination, 2024, **592**: 118079.

[19] Shen B W, Wang Y X, Wang X L, et al. A cruciform petal-like (ZIF-8) with bactericidal activity against foodborne gram-positive bacteria for antibacterial food packaging[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**(14): 7510.

[20] Zhou T, Guo Y C, Zeng Z G, et al. ZIF-67-embedded polyacrylamide/sodium alginate/polyacrylic acid hydrogel for efficient and selective uranium extraction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, **17**(22): 33080-33088.

[21] 李楠. 高效铀吸附材料的设计制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
Li N. Study on preparation and properties of efficient uranium adsorbents[D]. Jinan: Shandong University, 2021.

[22] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process[J]. ACS Nano, 2012, **6**(3): 2693-2703.

[23] Yu J M, Huang T Z, Jiang Z K, et al. Synthesis and characterizations of zinc oxide on reduced graphene oxide for high performance electrocatalytic reduction of oxygen[J]. Molecules, 2018, **23**(12): 3227.

[24] Da Y S, Qu Q Q, Kong L, et al. A high-performance, oxidation resistance and flexible Zn@MXene/cellulose nanofibers electromagnetic shielding film[J]. RSC Advances, 2023, **13**(10): 6619-6629.

[25] Yu G L, Wang Z Y, Dong J C, et al. A zeolitic imidazolate framework with uncoordinated cyano groups in mixed matrix membranes for efficient propylene/propane separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **505**: 159352.

[26] Narimbi J, Balakrishnan S, Perova T S, et al. XRD and spectroscopic investigations of ZIF-microchannel glass plates composites[J]. Materials, 2023, **16**(6): 2410.

[27] Cui X M, Ruan Q F, Zhuo X L, et al. Photothermal nanomaterials: a powerful light-to-heat converter[J]. Chemical Reviews, 2023, **123**(11): 6891-6952.

[28] Saure L M, Kohlmann N, Qiu H Y, et al. Hybrid aeromaterials for enhanced and rapid volumetric photothermal response[J]. ACS Nano, 2023, **17**(22): 22444-22455.

[29] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, et al. Ultrafast graphene photodetector[J]. Nature Nanotechnology, 2009, **4**(12): 839-843.

[30] Cai J Y, Liu Y, Ma L L, et al. pH-responsive self-assembly of natural saponin glycyrrhizic acid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, **700**: 138511.

[31] 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.

[32] Lan T, Liu X C, Cong H F, et al. Highly efficient adsorption of uranium(VI) ions in aqueous solution by imidazole-4, 5-dicarboxylic acid-functionalized UiO-66[J]. Molecules, 2025, **30**(14): 2966.

[33] Faizrakhmanov F F. Speciation of uranium in trace concentrations in aqueous solutions of complex chemical composition[J]. Radiochemistry, 2024, **66**(2): 268-273.

[34] Xue S W, Fan J J, Wan K J, et al. Calcium-modified Fe_3O_4 nanoparticles encapsulated in humic acid for the efficient removal of heavy metals from wastewater[J]. Langmuir, 2021, **37**(37): 10994-11007.

[35] Li F F, Cui W R, Jiang W, et al. Stable sp^2 carbon-conjugated covalent organic framework for detection and efficient adsorption of uranium from radioactive wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **392**: 122333.

[36] Xiong T, Li Q C, Liao J, et al. Highly enhanced adsorption performance to uranium(VI) by facile synthesized hydroxyapatite aerogel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **423**: 127184.

[37] Wang C, Helal A S, Wang Z Q, et al. Uranium *in situ* electrolytic deposition with a reusable functional graphene-foam electrode[J]. Advanced Materials, 2021, **33**(38): 2102633.

[38] Liu Y L, Cao P, Zhang Q Y, et al. ZIF-8-based auto-photopotential-driven catalysis for uranium and organic pollutant removal in radioactive water[J/OL]. Nano Materials Science(2025-11-03) [2026-09-10]. https://doi. org/10.1016/j. nanoms.2025.10.002.

[39] Edwards S J, Bowron D T, Baker R J. Insights into the solution structure of the hydrated uranyl ion from neutron scattering and EXAFS experiments[J]. Dalton Transactions, 2022, **51**(36): 13631-13635.

[40] Huang Z W, Li Z J, Zheng L R, et al. Interaction mechanism of uranium(VI) with three-dimensional graphene oxide-chitosan composite: Insights from batch experiments, IR, XPS, and EXAFS spectroscopy[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **328**: 1066-1074.

[41] Wu J K, Shi N, Li N, et al. Dual-ligand ZIF-8 bearing the cyano group for efficient and selective uranium capture from seawater[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(40): 46952-46961.

[42] Li H, Wang J F, Sun J, et al. Efficient adsorption of uranyl from seawater by nitrogen-oxygen synergistic bidentate coordination: deciphering the mechanism from experimental and real-space functional aspects[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **497**: 154480.

[43] Mendes C R, Dilarri G, Forsan C F, et al. Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens[J]. Scientific Reports, 2022, **12**: 2658.

[44] Rose A L, Waite T D. Kinetics of hydrolysis and precipitation of ferric iron in seawater[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(17): 3897-3903.