

偕胺肟基铀吸附材料研究进展

张建伟¹ 田波¹ 李金凤¹ 李志刚¹ 张楠¹ 李拓¹

刘志鑫^{1,2} 孙元杰¹ 赵弘韬¹

¹(黑龙江省原子能研究院 哈尔滨 150081)

²(烟台哈尔滨工程大学研究院 烟台 264006)

摘要 采用吸附材料处理铀矿开采、加工及乏燃料后处理产生的含铀废水和吸附海水中的铀为当前研究热点。吸附材料与铀的结合主要是通过官能团的配位作用,其中偕胺肟基团由于对铀具有特异性响应,而表现出优异的吸附选择性。本文归纳了偕胺肟基团的制备方法,对氰基-羟胺法进行了详细介绍。从吸附材料形态和功能角度详述了现阶段偕胺肟单官能团吸附材料的研究进展,同时对 $-NH_2$ 和 $-AO$ 或 $-COOH$ 和 $-AO$ 的双官能团协同吸附进行了介绍,并对偕胺肟基团与铀的配位机理进行了简要分析,最后对偕胺肟基吸附材料的基底材料选择、制备方法和特殊功能性进行了展望。

关键词 铀吸附,偕胺肟,制备方法,配位机理

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0099

Research progress of amidoxime uranium adsorption materials

ZHANG Jianwei¹ TIAN Bo¹ LI Jinfeng¹ LI Zhigang¹ ZHANG Nan¹ LI Tuo¹

LIU Zhixin^{1,2} SUN Yuanjie¹ ZHAO Hongtao¹

¹(Heilongjiang Institute of Atomic Energy, Harbin 150081, China)

²(Yantai Research Institute of Harbin Engineering University, Yantai 264006, China)

ABSTRACT Researching of adsorbent materials is a hot topic in the fields of uranium mining, processing and treatment of uranium-containing wastewater from spent fuel reprocessing and uranium extraction from seawater. The binding of adsorbent materials to uranium is mainly via the coordination of functional groups, among which the amidoxime groups exhibit excellent adsorption selectivity due to their specific interaction with uranium. In this paper, we summarize the preparation methods of amidoxime groups, especially the cyano-hydroxylamine method is introduced in detail. The progress of the present research on the mono-functional adsorption materials of amidoxime is elaborated from the perspective of the morphology and function of adsorbent materials, while the bifunctional

基金资助: 黑龙江省省属院所科研基本业务费(CZKYF2021-2-C015)和黑龙江省科学院青年创新基金项目(CXJQ2021WL01)资助

第一作者: 张建伟,女,1996年7月出生,2020年于河北民族师范学院获学士学位,现为黑龙江省原子能研究院在读研究生,从事辐射化学与放射化学研究

通信作者: 赵弘韬,研究员,E-mail: zhaohongtao2019@163.com

收稿日期: 初稿 2022-09-23; 修回 2022-11-14

Supported by the Fundamental Research Funds for Heilongjiang Provincial Institutes (CZKYF2021-2-C015) and Youth Innovation Foundation of Heilongjiang Academy of Sciences (CXJQ2021WL01)

First author: ZHANG Jianwei (female) was born in July 1996, and obtained her bachelor's degree from Hebei Normal University for Nationalities in 2020. Now she is a graduate student at Heilongjiang Institute of Atomic Energy, focusing on the radiation chemistry and radiochemistry

Corresponding author: ZHAO Hongtao, professor, E-mail: zhaohongtao2019@163.com

Received 23 September 2022; accepted 14 November 2022

synergistic adsorption of $-NH_2$ and $-AO$ or $-COOH$ and $-AO$ is introduced, and the coordination mechanism of amidoxime groups with uranium is briefly analyzed, and finally, trends are prospected in view of the selection of substrate materials, preparation methods and special functionalities of amidoxime-based adsorbent materials.

KEYWORDS Uranium adsorption, Amidoxime, Preparation method, Coordination mechanism

CLC TL13

核能是一种极具潜力的绿色、高效、安全清洁能源,核能的利用能够有效缓解化石能源紧缺及温室效应等环境问题。铀是核能发展的原料,铀资源的稳定供应是核能发展的前提和基础。经合组织核能机构和国际原子能机构联合发布的《2020年铀资源、生产和需求》(第28版)报告指出,截至2019年1月1日,全球已探明常规铀资源总量(可回收)约为 8.07×10^9 kg,预计到2040年,已探明铀资源将被消耗87%^[1]。海水中铀储量丰富,含铀约 4.50×10^{13} kg,是陆地上的1 000多倍^[2-3]。从海水中提取铀是缓解当前资源紧张的有效方法。同时,铀矿的开采、加工及反应堆在运行、维护过程中不可避免会产生大量放射性含铀废水,处理不当会对人类健康和生态环境构成威胁^[4-6],对含铀废水中的铀进行富集回收不仅可以降低放射性有害物质对身体健康和生态环境的损害,还可以对铀资源进行循环利用。

铀分离、提取的方法主要有吸附法^[7]、化学沉淀法^[8]、离子交换法^[9]、膜分离法^[10]、生物法^[11]、电化学处理^[12]、溶剂萃取^[13]等。其中,吸附法是利用吸附剂与吸附质之间的相互作用将铀酰离子吸附在吸附剂表面,进而达到分离的目的,吸附法具有操作简便、针对性强、材料来源广等优点,被广泛应用于放射性废水处理和海水提铀^[14-15]。研究者们致力于探索低成本、易制备、高选择性、高吸附容量、可再生的吸附剂,例如无机纳米材料^[16]、有机聚合物材料^[17]、生物质材料^[18]等。

在铀分离、提取过程中,配位作用是吸附剂与铀酰离子结合的重要机理^[19]。铀主要以正四价或正六价配合物形式存在,作为一种“硬”Lewis酸,U(VI)倾向于与“硬”Lewis碱形成稳定配合物,如羧基($-COOH$)、磷酸盐($(PO_4)^{3-}$)、膦酸盐($-PO(OH)_2$)、氨基($-NH_2$)、偕胺肟($-AO$)等含氧或含氮的配体^[20]。其中偕胺肟基团是一种良好的吸铀亲核配体,是目前公认的对铀具有优异选择性基团之一,偕胺肟基吸附剂对铀酰离子的吸附具有高效性和选择性。因此,通过改性引入偕胺肟基团定向识别、捕获或者固定不同形态的铀酰离子,可进一步提高材料对铀酰离子的吸附性能。

本文首先概述了偕胺肟基团的制备方法,其次从单官能团吸附和其他功能基团与偕胺肟协同作用的双官能团吸附角度介绍了偕胺肟基吸附材料研究现状,并对偕胺肟与铀的配位机理进行了简要介绍,最后对偕胺肟基吸附材料在铀吸附领域的应用进行了展望。

1 偕胺肟的制备方法

偕胺肟这一概念最早在1873年由Lossen和Schifferdecker提出,并由Tiemann赋予其结构^[21]。偕胺肟基团的结构通式为 $RC(NO)NH_2$,具体可分为单胺肟、二胺肟、亚胺肟、环状酰胺肟等,其合成方法主要有羟胺法、氨法和醛肟法三种。

1.1 羟胺法

羟胺法是指某几类物质与羟胺发生作用来制备出 $-AO$ 的方法。包括氰基-羟胺法、酰胺(硫代酰胺)-羟胺法、氯代醛肟-羟胺法、苯甲亚胺酸乙酯-羟胺法、脘盐酸盐-羟胺法^[21]。

氰基-羟胺法是目前实验室中最常用的方法,由Egawa等^[22]提出,是指通过游离的羟胺与材料中的氰基发生亲核取代反应,在反应中同时生成亚氨基羟胺和偕胺肟,且两者处于相互转化的动态平衡状态,但偕胺肟结构更稳定,因此产物主要以 $-AO$ 的形式存在,反应机理如图1所示。通过氰基-羟胺法制备偕胺肟通常有以下三种途径:(1)水溶液中,室温下搅拌数天,或调整pH至6~8在60~80℃搅拌数小时;(2)水和有机溶剂的混合液中,碱性条件70~80℃搅拌数小时;(3)有机溶剂,70~80℃搅拌数小时。因此,可根据基底材料选择恰当反应途径和溶剂。Das等^[23]以聚乙烯纤维(PE)为基底材料系统研究了常见水基溶剂和有机溶剂对氰基转化为 $-AO$ 的影响,结果表明以DMSO为溶剂有助于羟胺在PE上扩散,在70℃下反应3 h可得到 $-AO$,随着时间的延长 $-AO$ 逐渐转变为环状酰亚胺二肟。同时该课题组^[24]认为环状酰亚胺二肟可能通过改变聚合物结构以协同吸附方式提高吸附容量。Tian等^[25]研究也认为环状酰亚胺二肟对铀酰离子的亲和能力更强,

但目前环状酰亚胺二肟对铀酰离子的结合作用强弱在实际应用中尚不明确。

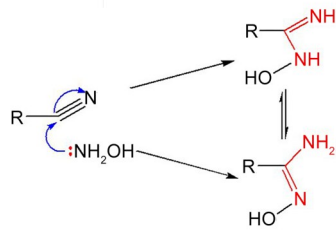


图1 氰基-羟胺法制备偕胺肟机理图
Fig.1 Mechanism diagram of amidoxime preparation by cyano-hydroxylamine method

酰胺(硫代酰胺)-羟胺法,其基本过程是将盐酸羟胺通过碳酸钠溶液处理与酰胺或硫代酰胺在乙醇溶剂中回流数小时,反应生成偕胺肟。因硫代酰胺的活性高于酰胺,易发生反应,因此在合成中大多使用硫代酰胺,该方法较易制备芳香型胺肟,并且只有在腈类比硫代酰胺难获得时才会考虑该方法。其典型的两个物质,结构式如图2所示^[21]。

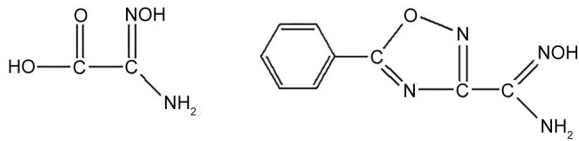
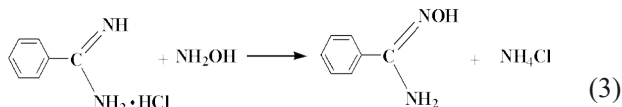
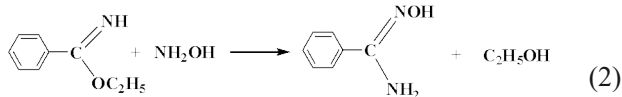
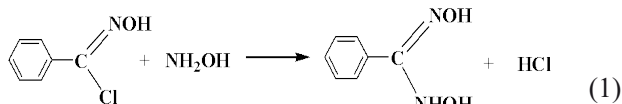


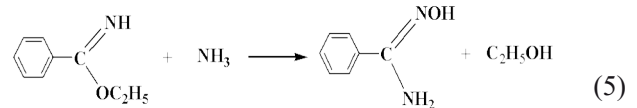
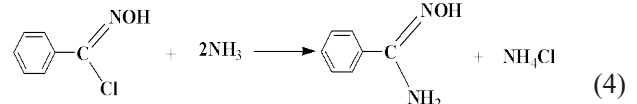
图2 酰胺(硫代酰胺)-羟胺法制备-AO典型物质^[21]
Fig.2 Amide (thioamide) -hydroxylamine method preparation -AO typical material^[21]

Eloy等^[21]对氯代醛肟-羟胺法、苯甲亚胺酸乙酯-羟胺法、脒盐酸盐-羟胺法进行了总结。氯代醛肟-羟胺法是将醛肟氯化得到氯代醛肟进而与羟胺反应得到偕胺肟。Ley等^[26]制备出了苯甲酰胺肟,反应见式(1)。苯甲亚胺酸乙酯-羟胺法和脒盐酸盐-羟胺法因合成过程复杂而鲜被使用,两者均可通过与羟胺作用来制备苯胺肟,反应方程式如式(2)和(3)所示。但由于苯甲亚胺酸乙酯和脒类是以腈为原料制备的,因此可由氰基-羟胺法直接制备。



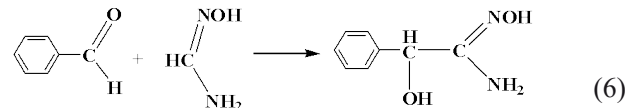
1.2 氨法

氯代醛肟-氨法和苯甲亚胺酸乙酯-氨法与羟胺法不同的是该方法是将二者与氨反应得到偕胺肟。具有代表性的是Werner等^[27]利用上述两种方法制得了苯胺肟,反应式如式(4)及(5)所示。



1.3 醛肟法

芳香醛-甲酰胺肟法是通过芳香醛与甲酰胺肟发生羟醛缩合反应而制得偕胺肟。目前报道只有Mandelamidoxime由此方法制得,反应见式(6)。



上述方法中,氨法和醛肟法因制备过程复杂或只能用来制备特定化合物而鲜被使用,而羟胺法反应物可选择性更加广泛,采用含有氰基的材料或者将氰基接枝到基体上作为前驱体,通过氰基-羟胺法制备偕胺肟基复合材料是目前通用的制备方法。

2 单官能团偕胺肟基吸附材料

优异的吸附剂通常具有吸附容量大、吸附选择性高、比表面积大和可循环利用等特点,同时吸附材料的存在形态也是重要的影响因素,粉体材料是铀吸附材料中常见的存在形式,但存在难回收的问题,因此研究者将其进一步制备成纤维、赋予磁性、膜、凝胶、电极材料等形态和功能以提升材料的循环利用性。

2.1 偕胺肟基粉体材料

粉体吸附剂制备时单体选择范围广,是吸附剂中最常见的一种存在形式,常见的基底材料有碳、金属有机框架、共价有机框架、生物质等。Li等^[28]将偕胺肟基团以有机聚合的方式接枝在具有稳定结构和大表面积的多孔芳烃骨架PAF-1上,合成了PAF-1-CH₂AO吸附剂,其比表面积855 m²/g,最大铀吸附量达304 mg/g。Aguila等^[29]在此基体上接枝两种不同链长的偕胺肟配体,制备了PAF-1-CH₂NHAO和PAF-1-NH(CH₂)₂AO两种吸附剂,结果表

明, PAF-1-NH(CH₂)₂AO 由于更高的接枝度及相邻胺基团之间的强相互作用, 表现出高于 PAF-1-CH₂NHAO 近 4 倍的吸附容量和更快的动力学。碳纳米管(CNT)是一种由碳制成的具有特殊结构的一维量子材料, CNT 具有比表面积大、重量轻、表面具有丰富的潜在锚定位点等优点, 在吸附领域显示出巨大的潜力。Zhuang 等^[30]采用均相反应制备的 PAO@CNT 具有丰富的 AO 基团和大比表面积。利用有机溶剂 DMF 溶解聚丙烯腈(PAN)和 CNT 对固体吸附剂进行改性, 提高了 AO 基团含量, 从而提升

吸附效率和吸附容量, 吸附平衡时间为 120 min, 吸附容量为 247 mg/g。同时也可选择 MOF、COF、ZIF 等大吸附容量材料作为基底材料, 对其修饰出偕胺基团, 以提升吸附材料对铀的选择性。Mei 等^[31]通过 ZIF-90 和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应引入氰基而在 ZIF-90 上接枝大量的 AO 基团, 制备偕胺胍化 ZIF-90 吸附剂(ZIF-90-AO), 其合成过程如图 3 所示, 最大铀吸附容量高达 468.3 mg/g, 且对铀的选择性远高于其他金属离子。粉体偕胺胍基吸附材料因难回收而限制了其在实际中的应用。

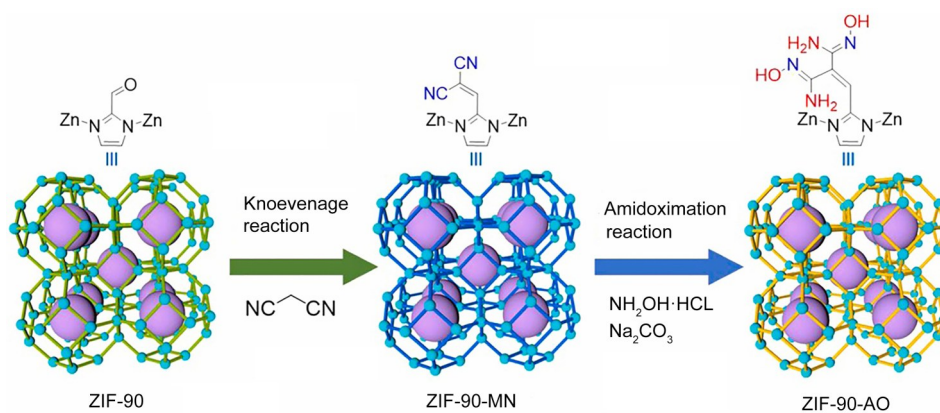


图3 偕胺胍功能化 ZIF-90-AO 的制备^[31]
Fig.3 Preparation of amidoxime functionalized ZIF-90-AO^[31]

2.2 偕胺胍基纤维材料

吸附剂的可重复使用性对于实际应用中的成本控制至关重要, 理想吸附材料在具备较高吸附容量、吸附效率的同时应更便于回收, 并具有良好的循环利用性。纤维材料是纤维状物质通过纺织加工工艺形成的结构化材料, 力学性能优异, 形状适应性好, 有效孔隙率高, 是偕胺胍基吸附材料的理想基底材料。因此, 目前制备偕胺胍基吸附材料较为经典的合成方案是以聚乙烯纤维(PE)^[32-36]、尼龙^[37]、聚乙烯醇(PVA)纤维^[38]、无纺布纤维^[39]等材料为基底材料, 通过化学或辐照接枝改性的方法在表面修饰出偕胺胍基团。Xu 等^[40]通过轴向接枝链的自组装, 制备了一种三维多孔、高比表面积的偕胺胍聚合物 ABP(H-ABP)纤维, 在天然海水中获得了 11.50 mg/g 的高吸附量。同时, 对铀的吸附高于其主要竞争元素钒。H-ABP 纤维还具有良好的机械强度和至少 10 次吸-脱循环的使用寿命。Chi 等^[41]对 PVA 纤维进行 γ -射线预辐照, 辐照后产生的 PVA 大分子自由基引发 AN 发生接枝反应, 然后在盐酸羟胺溶液中进行偕胺胍反应。该方法合成的聚酰胺胍类吸附剂, 提高了吸附容量和吸附效率。除 PVA 外, 美国

橡树岭国家实验室 Kim 等^[42-44]通过电子束辐射诱导 AN 和衣康酸(ITA)接枝到中空齿轮状高密度聚乙烯上(HDPE)上, 制备的聚偕胺胍(PAO)吸附剂具有良好力学性能, 在海水中对铀的最大吸附容量为 3.3 mg/g。此外, KOH 处理吸附剂后, 发现偕胺胍转化为环状酰亚胺二胍, 同时随着 KOH 浓度的增加, 或在同等浓度下时间和温度的增加, 吸附剂对模拟海水中铀的吸附能力均增强。该研究在偕胺胍基吸附材料的合成、高效吸附剂参数选择、优化吸附限速步骤等方面为研究者们提供良好的思路。Xu 等^[45]以水溶性 PAO 前驱体溶液为原料, 采用水溶液纺丝(ASBS)技术大规模制备了在海水中稳定的聚偕胺胍-海藻酸盐纳米纤维。将所合成的 PAO 进行碱处理, 该方法与上述 Kim 等提出的反应机理相同, 如图 4 所示。

在碱性环境中, PAO 链上的偕胺胍基团和环酰亚胺二胍会产生大量负电荷, 电荷的相互排斥为 PAO 具有更好的亲水性提供了可能。同时在制备过程中避免了有机溶剂的使用, 绿色环保, 其对天然海水中铀的平均提取能力达 8.42 mg/g。偕胺胍基纤维材料具有优异的力学性能, 能够抵住海水冲刷和

极端废水环境,同时相较于粉体材料易于回收,但聚乙烯、尼龙等纤维材料由于表面疏水,不利于铀

酰离子与偕胺肟基团接触,因此通过在纤维表面引入亲水基团有望进一步提升铀吸附性能。

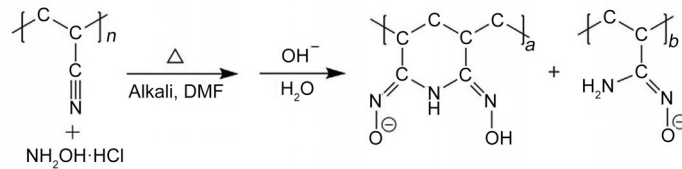


图4 PAO碱处理反应机理^[45]
Fig.4 Reaction mechanism of PAO alkali treatment^[45]

2.3 偕胺肟基磁性材料

具有磁性的吸附材料可以在外部磁场下快速地从水体中分离,且过程简单、无污染,因此制备磁性吸附材料是提升吸附材料可回收性的有效方法之一。Zhuang等^[46]制备的磁性偕胺肟化壳聚糖微球(MAO),最大吸附容量为117.65 mg/g。Li等^[47]将聚偕胺肟接枝在具有磁性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ 纳米离子上,制备新型磁性核壳吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2\text{-AO}$),其在2 h内达到吸附平衡,经过10次吸附-脱附循环后,仍保持78.5%的再生效率,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2\text{-AO}$ 具有良好的可循环利用性和稳定性。Zhao等^[48]在氰基二茂铁上修饰偕胺肟基团制备偕胺肟化二茂铁(AO-Fc),AO的引入增强材料的吸附容量和吸附选择性,N-溴代丁二酰亚胺(NBS)通过Fe-O键的形成与AO-Fc连接,并作为电子受体诱导电子从AO-Fc向NBS转移,得到具有磁性的M-AO-Fc,增强材料的可回收性。其吸附平衡时间在68 min内,最大吸附容量为510.60 mg/g。研究M-AO-Fc的磁回收特性,结果表明分散的M-AO-Fc可以在75 min内可以收集到近100%,表明该材料在水环境中具有较好的可回收性。

综上所述,对材料赋予磁性能够有效增强材料的可回收性,但是材料在长期使用中易因氧化或刻蚀而导致磁性减弱或消失,从而降低材料的循环利用性,因此磁性材料的稳定性有待提高。

2.4 偕胺肟基膜材料

膜因具有较大的比表面积和易回收等特性受到研究者的青睐。Yu等^[49]将壳聚糖(CS)、PAO和PAN在溶剂中均匀混合,采用相转化法制备了一种高通量抗菌PAO-PAN共混膜(PCP)。当其用于海水提铀时,海洋微生物会附着在膜表面。PCP对所研究的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和海洋细菌表现出优异的抗菌能力,这归因于CS的正电荷和细菌的负

电荷之间的相互作用,改变细菌细胞膜的通透性,导致细菌细胞死亡。同时,在将吸附材料制备成膜达到易回收目的的同时,研究者也致力于通过提高膜的比表面积而提升吸附能力,如将膜制成多孔膜,减小其直径至纳米级来提高比表面积,进而增强吸附性能。Shi等^[15]制备的聚(偕胺肟)多孔网络膜(PAO-PNM)在天然海水中吸附容量为 (9.35 ± 0.47) mg-U/g-Ads。Wang等^[50]采用独特的多喷嘴吹纺技术制备具有多螯合位点、优异亲水性、3D多孔结构和良好机械性能的聚(酰亚胺二肟)纳米纤维膜(PIDONF)吸附剂,在天然海水中吸附容量为8.74 mg-U/g-Ads。Xu等^[19]以双轴向拉伸聚乙烯(BSPE)为基体材料,采用两步接枝聚合制备了具有PAO纳米颗粒和介孔结构的双轴向拉伸偕胺肟化聚乙烯膜(PAO-BSPE),由于介孔结构和纳米通道的形成,PAO-BSPE膜的比表面积($16.6 \text{ m}^2/\text{g}$)明显大于基底材料BSPE膜($11.12 \text{ m}^2/\text{g}$),约是Yuan等^[51]制备的PAO-CB水凝胶膜($1.56 \text{ m}^2/\text{g}$)的10.6倍。Yu等^[52]通过在聚乙烯薄膜表面接枝改性制备了偕胺肟化聚乙烯薄膜材料(AFM),研究了接枝程度和薄膜厚度对吸附性能的影响,随着接枝程度增大,AFM的孔径减小,吸附容量下降;随着膜厚度的增加,比表面积降低、亲水性降低,AMF吸附容量降低。结果表明,活性吸附位点的数量及其暴露程度共同决定了吸附剂的吸附性能。综上,偕胺肟基膜材料在具有优异吸附容量和选择性的同时,更容易回收,是一种潜在的铀吸附材料。

2.5 偕胺肟基凝胶材料

凝胶具有三维网络结构、较大的比表面积,使铀酰离子能够进入其内部并与吸附位点结合,同时具有特定的形状和一定的力学强度,易回收,是有望实现工业化的一种材料^[53]。在海洋环境中,需要吸附剂具有足够的机械强度来承受海浪的撞击力,以及抗生物污染的能力,以防止海洋微生物堵塞螯

合位点。Shi 等^[54]采用一步法制备抗生物污染的 PAO 气凝胶。该凝胶具有孔隙率高、比表面积大、柔韧性好、机械强度高、能承受波浪的冲击等优点,吸附机理主要是抗菌化合物的黏性以及抗菌化合物与 PAO 分子之间紧密的共价键合,在 8 mg/L 标准铀溶液中,吸附容量可达 1 013.9 mg/g。同时 PAO 凝胶周围有明显的抑菌带,在含菌海水中的吸附量为无菌海水的 90.67%~94.82%,说明该气凝胶对铀的提取具有良好的防污效果,在天然海水中吸附容量为 (9.29±0.59) mg/g。但研究发现,聚偕胺肟基吸附剂表面带有负电荷,对海水中 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 产生排斥同时会吸引带正电荷的海洋生物黏附在吸附剂表面,因此减少吸附剂表面负电荷可有效提高铀吸附能力^[55-56]。Yuan 等^[51]通过含有 $-\text{NH}_2$ 的四亚乙基五胺交联聚偕胺肟制备水凝胶膜 PAO-CB, $-\text{NH}_2$ 在海水中

的质子化作用可调节 PAO-CB 表面电荷。PAO-CB 水凝胶膜对海洋污染物表现出很高的抗黏附能力,对铀提取能力达到 8.59 mg/g,比 PAO 水凝胶膜提高了 44.59%。通过离子交联制备超分子水凝胶也是高效吸铀的一种良好方案, Yan 等^[57]探索了一种新型离子交联超分子 Zn^{2+} -PAO 水凝胶实现对海水中铀的超高效吸附。同现有的 PAO 含量较低的偕胺肟功能化水凝胶基吸附剂和亲水性较弱的纤维基吸附剂相比, PAO 用少量的超亲水性锌离子直接交联。这种低成本的水凝胶膜表现出优异的铀吸附性能,在 32 mg/L 铀溶液中的吸附量达到 1 188 mg/g。更重要的是,在天然海水中浸泡 4 周后, Zn^{2+} -PAO 凝胶膜的铀提取能力达到 9.23 mg/g。部分偕胺肟基凝胶吸附剂在铀溶液中的吸附容量如表 1 所示。

表 1 偕胺肟基功能凝胶类吸附剂吸附性能
Table 1 Adsorption performance of amidoxime functional gel adsorbents

吸附剂 Adsorption	固液比 / (g·L ⁻¹) Solid-liquid ratio	初始铀浓度 / (mg·L ⁻¹) Initial uranium concentration	pH	平衡时间 / min Equilibrium time	最大吸附容量 / (mg·g ⁻¹) Maximum adsorption capacity	文献 Reference
AGH	0.500	100	6.0	120	398.40	[58]
semi-IPN-PAO	0.010	32	6.0	36 000	1 279±14.50	[59]
KTG	0.010	35	5.0	360	512.60	[60]
PAO-CB	0.005	128	6.0	1 920	1 466.98	[51]
PAMSA	3.000	500	3.0	300	39.50	[61]
NC-PAO-DN	0.010	16	6.0	2 880	465±27.00	[62]
CP-PAO	0.005	16	8.0	9 600	465±26.36	[63]
GO-CMC-AO	0.500	100	6.0	120	327.86	[64]
GO-CS-AO	0.500	100	6.0	120	248.75	[64]
Zn^{2+} -PAO	0.005	32	8.0	5 760	1 188±18.90	[57]
GMPAO	-	10	5.0	60	386.61	[65]
ZIF-90-AO	0.100	100	5.0	90	500.00	[31]
PAO@CHM	0.015	32	6.0	1 440	1 091.53	[66]
Fe@PDA-PAO	0.005	76	7.0	2 760	1 086.00	[67]
PAO-h-PEI	0.050	50	6.0	2 160	985.70	[68]

2.6 偕胺肟基电极材料

电吸附因具有高吸铀率、较快的动力学和易于产品回收等优点,被研究者广泛关注, AO 将铀酰离子吸附至电极表面再通过电催化作用使 U(VI) 还原为 U(IV), 有望提升对铀酰离子的选择性和吸附效率。Xue 等^[69]采用包覆法将 $-\text{CN}$ 接枝到石墨毡表面, 通过非均相反应制备了偕胺肟化石墨毡。偕胺肟改

性石墨毡电极在 -0.9 V (VS-SCE) 下, 铀的吸附容量可达 164.75 mg/g。在反向电压 (0.9 V) 的影响下, 碳酸钠为洗脱剂, 洗脱效率为 95%。重复使用 5 次后, 吸附量仍可达到初始值的 90%。Liu 等^[70]制备的偕胺肟功能化铟-氮-碳电极材料 ($\text{In-N}_x\text{-C-R}$, R 代表 AO), 合成示意图如图 5 所示。 $\text{In-N}_x\text{-C-R}$ 中 $-\text{AO}$ 可有选择性地将铀酰离子吸附至电极表面, 然后通过

电催化还原为U(V)中间体,再氧化成U(VI),得到固体沉淀物(即 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$)。在天然海水中铈提取能力达 $6.35 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$,与未进行偕胺肟功能化的 $\text{In-N}_x\text{-C}$ 相比具有更高的吸附容量和更快的吸附效

率。众所周知,在海水中钒离子是铈酰离子的主要竞争阳离子, $\text{In-N}_x\text{-C-R}$ 在吸附-电催化处理后对铈的选择性是钒的8.75倍,表明 $\text{In-N}_x\text{-C-R}$ 吸附-电催化在海水中铈提取中具有良好的潜在适用性。

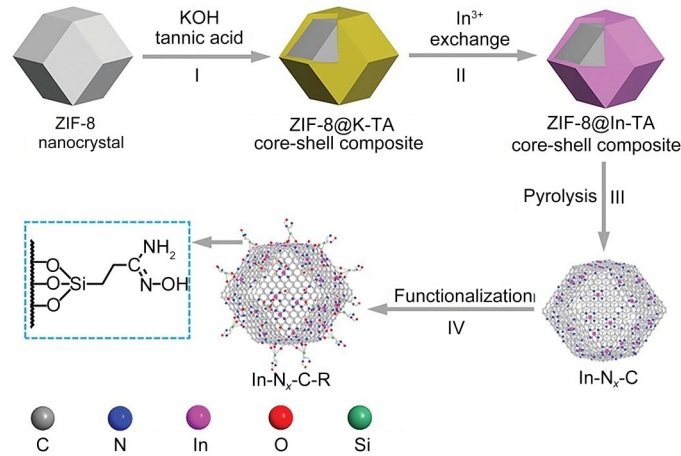


图5 $\text{In-N}_x\text{-C-R}$ 合成示意图^[70]
Fig.5 Schematic illustration of the synthesis of $\text{In-N}_x\text{-C-R}$ ^[70]

上述单官能团吸附剂主要是在化学稳定性好、力学性能优异的纤维类高分子材料或兼具大比表面积的CNT、MOF、ZIF等材料上修饰出对铈具有超高选择性的AO来捕获铈酰离子而实现铈分离和提取。同时,为实现在海水提铈及放射性废水处理的回收及循环利用,可对吸附材料赋予磁性或将其制备成块状、凝胶等。近年来,电吸附因具有优异的耐海洋微生物腐蚀能力、大提取能力、低成本和高能源效率等优点,成为了一种有前景的替代简单吸附技术的方法,在电极材料上修饰出偕胺肟基团,利用其对铈的选择性配位能力能有效加速铈酰离子迁移速率,使铈酰离子富集在电极表面,使电催化具有更高的吸附容量和更快的吸附效率。

3 第二官能团与偕胺肟基团协同吸附材料

偕胺肟基团因对铈具有优异的选择性,已被广泛应用于含铈废水的处理和海水提铈中,但因基底材料的不同,吸附材料的性能存在差异,为进一步提升吸附材料的铈吸附性能,研究者通过与丙烯酸(AA)^[71]、衣康酸^[72]、甲基丙烯酸^[73]、甲基丙烯酸-2-羟乙酯^[74]等含 $-\text{COOH}$ 单体,与丙烯酰胺^[59]、乙二胺^[17]等含 $-\text{NH}_2$ 单体,及与乙烯基磺酸^[75]、乙烯基膦酸^[75]等其他单体通过接枝共聚或与氧化石墨等直接复合的方法,在材料中引入 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等官能团,其中比较典型的是 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{AO}$ 的协同吸附,一方面,提高吸附剂的

亲水性,促进U(VI)在吸附剂内部的扩散;另一方面,为铈酰离子提供额外的吸附位点。

3.1 氨基与偕胺肟基团协同吸附

双官能团吸附也是目前乏燃料后处理领域的研究热点。 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{AO}$ 的双官能团吸附剂可制备成共轭微孔聚合物(CMP),通过形成络合物来增强对铈酰离子的亲和力,Yu等^[76]制备具有 $-\text{AO}$ 和 $-\text{NH}_2$ 双官能团协同作用的CMPs,与不含 $-\text{NH}_2$ 的对应物相比,双功能CMPs的吸附能力从 $105 \text{ mg}/\text{g}$ 增加至 $174 \text{ mg}/\text{g}$,增加了近70%。通过XPS分析和DFT计算,双功能CMPs与铈酰离子的配位机制为 AO 与铈酰离子1:1配位结合,邻位 $-\text{NH}_2$ 与铈发生相互作用。同时揭示了邻位取代官能团引导协同效应以促进 $-\text{AO}$ 与铈酰离子配位的基本原理。进一步研究发现, $-\text{NH}_2$ 取代基的位置不同对铈吸附性能存在很大差异。Sun等^[56]设计了一系列 $-\text{NH}_2$ 取代基位于 $-\text{AO}$ 不同位置的功能化单体,其结构式如图6(a)所示,发现 $-\text{NH}_2$ 处于邻位的 $\text{POP-}o\text{NH}_2\text{-AO}$ 的比表面积明显增大,它对铈酰离子表现出特别的亲和力,吸附容量达 $530 \text{ mg}/\text{g}$ 。 $-\text{NH}_2$ 除对铈酰离子具有一定的配位能力外,还是亲水基团, $-\text{NH}_2$ 的引入可通过增强聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维等材料的亲水性,同时过度的偕胺肟化会导致纤维材料收缩, $-\text{NH}_2$ 的亲水性可使部分材料发生溶胀进而增大铈吸附容量^[77]。Liu等^[78]以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)作为交联剂,通过N,N,N',N'-四甲基乙二胺

(TEMED)催化过硫酸胺(APS)产生自由基,引发N-异丙基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)和AN的接枝聚合反应,然后再进行偕胺肟反应制得环境敏感型AO-NIAMP水凝胶。其溶胀倍率受温度和pH影响,溶胀倍率最大时铀吸附能力最强,这是因为溶胀作用通过扩大表面积和空间结构提供更多有效吸附位点。Ting等^[79]通过预辐照聚丙烯纤维接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和AN,并通过化学修饰制备了含有-NH₂和-AO的双官能团吸附剂。-NH₂的引入能够提高纤维的亲水性,亲水性纤维可以加速铀扩散到纤维内部,对铀的去除率达92.6%。Gu等^[17]将乙二胺(EDA)引入PAN纤维并进行偕胺肟化反应制备PAN-NH₂-AO,通过在PAN表面引入-NH₂增强偕胺肟溶胀层(ARAO)以增强对铀的吸附能力,-NH₂的引入可显著减少过量的胺肟化引起的PAN纤维的黏连和收缩,与PAN-AO相比,PAN-NH₂-AO的亲水性明显增强,且溶胀倍率由5.01%提高到20.73%。由于-NH₂的强亲水性,PAN-NH₂-AO在U(VI)溶液中,水分子进入ARAO溶胀层并对层内分子链进行溶胀,铀酰离子与吸附位点结合,其与铀的结合过程如图6(b)所示。

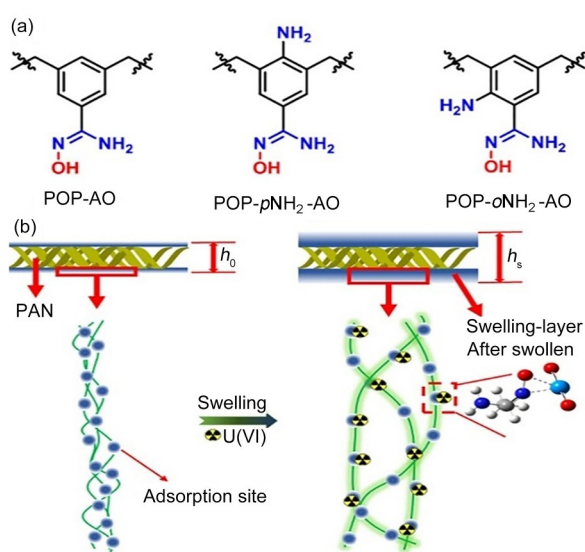


图6 (a)偕胺肟官能团分层多孔聚合物的结构^[56];
(b) PAN-NH₂-AO的U(VI)吸附过程示意图^[17]

Fig.6 (a) Structure of amidoxime-functionalized layered porous polymer^[56]; (b) diagram of U(VI) adsorption on PAN-NH₂-AO^[17]

3.2 羧基与偕胺肟基团协同吸附

羧基(-COOH)与-AO的协同作用对铀吸附也具有一定的促进作用。Kawai等^[80]通过辐射引发自由基聚合(RIGP)将甲基丙烯酸(MAA)和2-羟基甲

基丙烯酸羟乙酯(HEMA)分别与AN接枝到PE纤维上,并用氰基-羟胺法进行偕胺肟反应,获得了两种具有不同亲水性的MAA和HEMA共接枝偕胺肟(AO)纤维,对其吸附效果进行比较,由于MAA中-COOH比HEMA中-OH具有更强的亲水性,在偕胺肟程度相同的条件下,接枝MAA比接枝HEMA的吸附剂有更好的吸附性能。为了提高吸附剂的吸附效果,Oyola等^[35]使用上述方法将MAA和AN接枝到不同形状和直径的PE上,研究发现随着PE纤维直径的减小,其表面积逐渐增大,能够提供的接枝位点也相应增多,所合成的吸附剂对铀的吸附性能显著增强。同时发现带有齿轮结构的纤维不仅能在分子表面进行接枝,内部也能提供偕胺肟的接枝位点,其吸附容量是普通纤维吸附容量的两倍。因此,具有高比表面积且有孔结构的纤维更适合做带有偕胺肟基团的基体材料。此后学者们进一步将不同种含有-COOH的化合物引入到含有-AO的吸附剂中。Choi等^[81]分别将AN、丙烯酸(AA)和AN/AA的混合物接枝到PE上,偕胺肟化反应后制得吸附剂。PE上的-AO、-COOH和-AO/-COOH对铀酰离子起螯合作用,其中AN/AA(50/50)-AO吸附效果最佳,再一次证明了-COOH的存在能增加吸附效果。Li等^[82]采用原子转移自由基聚合(ATRP)结合RIGP的方法以AN和丙烯酸(AA)为原料,通过接枝聚合和偕胺肟化反应制备了不同摩尔含量的AO和AA的UHMWPE纤维吸附剂。当AO和AA摩尔比接近1:1的条件下,-AO和-COOH基团的协同作用更强,在人工海水和天然海水的吸附容量分别为7.01 mg/g和0.77 mg/g,均表现出较好的铀吸附性能。除纤维外,也可对MOF材料进行双官能团改性,MIL-101(Cr)因具有稳定的骨架和超大BET比表面积,经常被用来作为吸附材料的骨架。Meng等^[83]通过ATRP将苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)接枝到氯甲基化的MIL-101上得到MIL-101-SMA,再与氨基乙腈通过氨解反应在SMA链上引入-CN,并在相邻位置产生-COOH,最后通过偕胺肟化反应将氰基转化为-AO,得到同时包含-COOH和-AO的MIL-101-SMA-AO吸附材料,通过XPS对其吸附机理进行分析表明,-COOH和-AO对铀的协同配位作用赋予了吸附剂较高的吸附容量,在初始铀浓度为300 mg/L铀溶液中最大吸附容量为1086 mg/g,其吸附机理见图7。

此外,氧化石墨烯(GO)具有很强的化学稳定性、辐照稳定性和热稳定性,是研究者制备凝胶时

通常选用的材料之一,同时表面具有大量-COOH,对U(VI)具有很好的吸附性能^[84-86],研究者将GO作为可提供-COOH的辅助单体与偕胺肟基吸附材料复合。Wang等^[87]以丙烯腈为单体,GONRs为固体基质,采用溶剂热聚合法制备了超轻三维多孔偕胺肟功能化氧化石墨烯纳米带气凝胶(PAO/GONRs-A),具有质地轻(8.5 mg/cm³)、比表面积大(494.9 m²/g)的特点,在pH为4.5时吸附容量为2.475 mmol/g,这主要是由于PAO/GONRs-A中丰富的-COOH和-AO与铀的配位作用。Wang等^[58]利用材料本身含有-CN的亚氨基二乙腈(IDAN)与盐酸羟胺反应制备了偕胺肟基分散体,将其与Hummers法合成的GO直接混合,制备出了一种AGH水凝胶吸附剂,其最高吸附量为398.4 mg/g,并发现在有Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺和Sr²⁺等高浓度竞争离子时表现出较好的选择性。

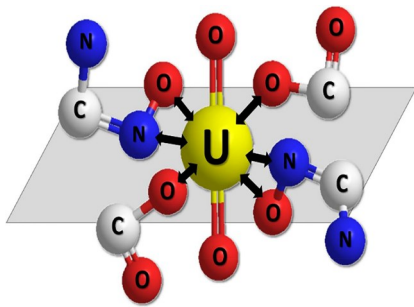


图7 MIL-101-SMA-AO的吸附机理^[83]
Fig.7 Adsorption mechanism of MIL-101-SMA-AO^[83]

综上所述,双官能团吸附剂主要是通过-NH₂和-AO或者-COOH和-AO协同作用,增强吸附材料的亲水性或与铀配位形成稳定的配合物,进而提高

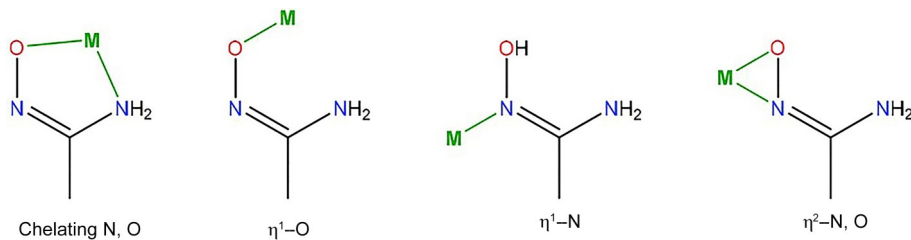


图9 偕胺肟基配体与金属离子常见的配位模式^[89]
Fig.9 Coordination modes of amidoxime ligands with metal ions^[89]

Vukovic等^[90]通过DFT计算铀酰离子与AO基配体配位时的几何结构、配位方式和配位热力学等参数,结果表明[UO₂(AO)_x]^{2-x}中配合物中无论化学计量数、AO数量、配体水分子数量和配合物电荷是否相同或溶剂化效应的影响,η²-N,O都是AO基配体与铀酰离子配位最稳定的构型。Stemper等^[91]、

对铀的吸附容量和吸附选择性。

4 偕胺肟与铀酰离子结合机理

偕胺肟基铀吸附材料是海水提铀和含铀废水处理中非常高效的材料之一,阐明吸附剂与铀酰离子的结合机理对于制备吸附效率高、选择性强的吸附剂具有指导意义。近年来,随着该领域的深入研究和计算机分析手段的不断进步,采用密度泛函理论(DFT)、分子动力学理论模拟等方法 and 电位滴定法、中子反射法、结晶法等实验验证二者相结合的方式,对吸附剂配体与铀酰离子之间的配位机理进行研究的工作越来越多。

偕胺肟(-C(NO₂)NH₂)中有三个亲核中心,即两个氮原子(N)和一个氧原子(O),如图8所示,三个亲核中心与铀酰离子可形成有效配位^[88]。

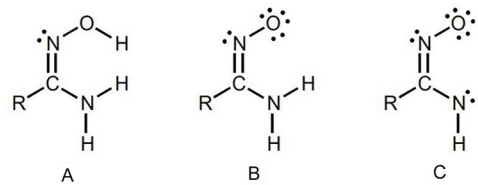


图8 偕胺肟基团的三个亲核中心^[88]
Fig.8 Three nucleophilic centers of amidoxime group^[88]

铀酰离子与偕胺肟基配体的配位方式通常有:N-O螯合、η¹-O配位、η¹-N配位和η²-N,O配位,见图9。其中前三种配位方式比较常见,但目前大多研究认为,偕胺肟基配体与铀酰离子以η²-N,O的方式配位^[89]。

Guo等^[92]及Barber等^[93]也通过DFT理论证明了AO与铀酰离子的配位方式为η²-N,O。Zhang等^[94]通过DFT与EXAFS光谱数据相互比较,偕胺肟配体可取代碳酸根配体与铀酰离子以η²-N,O进行配位。此外,学者们还研究了偕胺肟基吸附剂所带基团的电子效应对铀酰离子配位能力的影响,Abney等^[95]发

现给电子取代基能增强偕胺肟基配体的配位能力。Vukovic 等^[90]利用结晶法亦证明 AO 与铀酰粒子的配位方式,即在三乙胺存在下,将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和苯甲酰胺肟溶解于 CH_3OH 和 CH_3NO_2 混合溶液中,得到 $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ 晶体,通过 X 射线衍射分析其结构。结果表明,AO 基配体与铀酰离子的配位方式为 $\eta^2\text{-N,O}$,此结果与密度泛函理论模拟所得结果相符。因此,目前被公认的偕胺肟与铀酰的配位方式为 $\eta^2\text{-N,O}$ 配位,C=N 双键中 N 上和 N-O 单键中 O 上的孤对电子与铀酰离子进行螯合。吸附机理的研究对偕胺肟基吸附材料基体的选择和协同吸附中官能团的选择具有指导意义。

5 结论与展望

本文总结了偕胺肟基团的制备方法,并对氨基-羟胺法进行了详细介绍。单官能团吸附材料主要是在 PAN 上直接进行偕胺肟化反应或在 PVA、PE、尼龙等材料表面上接枝 AN 或其他含有氨基的单体再进行偕胺肟化反应制备成粉体、纤维、磁性材料、膜、凝胶、电极材料等不同形态和功能,在提高铀的吸附性能的同时,增强材料的可回收性和循环利用性。为扩大基底材料的选择范围和进一步提升铀吸附性能,研究者致力于开发第二官能团与偕胺肟基团协同吸附材料,主要是通过 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{AO}$ 或者 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{AO}$ 协同作用,增强吸附剂的亲水性或增加额外的吸附位点来增强吸附性能。对铀具有高效选择性的偕胺肟基吸附材料,易于合成,适用于不同的载体,具备进一步工业化应用的前景。

深入研究吸附材料化学结构与材料性能之间的关系和 U(VI) 与偕胺肟基团之间的结合机制,能够为新型铀吸附材料的设计和制备提供理论基础和指导。将吸附材料制备成三维多孔的偕胺肟基膜或凝胶类吸附剂,使其多次解吸仍具有较好的吸附效率,是一种绿色可持续的方案。将偕胺肟基团引入到金属有机框架、共价有机框架等纳米材料中,制备出高效去铀的复合材料,充分发挥基体与功能性基团的优势,亦是未来热门的发展方向。以力学性能优异的纤维材料为基体,引入大量亲水基团,通过官能团协同,制备出性能优异的铀吸附材料也是一种潜在的方法。此外,通过反应条件温和、无需外加引发剂、利于大规模制备的伽马射线或加速器高能射线辐照来合成新型高效吸附材料,是一种经济环保的制备方法,同时也是未来在高效提铀领域的重要研究方向。总之,未来的偕胺肟基吸附材

料应有较大的吸附容量、较快的吸附效率、可多次循环利用以及较强的抗菌性和优异的化学稳定性等特点,能够适应复杂海洋环境和核环境,同时应在经济和环保上具有优势。

作者贡献声明 张建伟完成了文献分析、整理、归纳和综述初稿撰写;赵弘韬、田波、李金凤、李志刚、张楠对初稿进行了修改;李拓、刘志鑫、孙元杰三人参与了文献调研和讨论。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

参考文献

- 1 Nuclear Energy Agency/International Atomic Energy Agency. Uranium 2020: Resources, production and demand[R]. Paris: OECD Publishing, 2021.
- 2 Ivanov A S, Parker B F, Zhang Z C, *et al.* Siderophore-inspired chelator hijacks uranium from aqueous medium [J]. *Nature Communications*, 2019, **10**: 819. DOI: 10.1038/s41467-019-08758-1.
- 3 Lin K, Sun W Y, Feng L J, *et al.* Kelp inspired bio-hydrogel with high antibiofouling activity and super-toughness for ultrafast uranium extraction from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 133121. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133121.
- 4 Liatsou I, Pashalidis I, Nicolaidis A. Triggering selective uranium separation from aqueous solutions by using salophen-modified biochar fibers[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, **318**(3): 2199-2203. DOI: 10.1007/s10967-018-6186-5.
- 5 Yao W, Wang X X, Liang Y, *et al.* Synthesis of novel flower-like layered double oxides/carbon dots nanocomposites for U(VI) and ^{241}Am (III) efficient removal: batch and EXAFS studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **332**: 775-786. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.011.
- 6 Wang Z Y, Ma R C, Meng Q H, *et al.* Constructing uranyl-specific nanofluidic channels for unipolar ionic transport to realize ultrafast uranium extraction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**(36): 14523-14529. DOI: 10.1021/jacs.1c02592.
- 7 Zhang Z B, Dong Z M, Wang X X, *et al.* Synthesis of ultralight phosphorylated carbon aerogel for efficient removal of U(VI): batch and fixed-bed column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 1376-1387. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.012.
- 8 Szenknect S, Mesbah A, Descostes M, *et al.* Uranium

- removal from mining water using Cu substituted hydroxyapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **392**: 122501. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122501.
- 9 Amphlett J T M, Choi S, Parry S A, *et al.* Insights on uranium uptake mechanisms by ion exchange resins with chelating functionalities: Chelation vs. anion exchange[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 123712. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123712.
- 10 Shen J J, Schäfer A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review[J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 679-691. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.090.
- 11 Krawczyk-Bärsch E, Gerber U, Müller K, *et al.* Multidisciplinary characterization of U(VI) sequestration by *Acidovorax facilis* for bioremediation purposes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **347**: 233-241. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.030.
- 12 Kong L J, Su M H, Mai Z H, *et al.* Removal of uranium from aqueous solution by two-dimensional electrosorption reactor[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, **8**: 57-63. DOI: 10.1016/j.eti.2017.04.001.
- 13 Wannachod T, Wongsawa T, Ramakul P, *et al.* The synergistic extraction of uranium ions from monazite leach solution via HFSLM and its mass transfer[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **33**: 246-254. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.10.006.
- 14 Meng J, Lin X Y, Li H N, *et al.* Adsorption capacity of kelp-like electrospun nanofibers immobilized with bayberry tannin for uranium(VI) extraction from seawater [J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(14): 8091-8103. DOI: 10.1039/c8ra09297d.
- 15 Shi 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. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104629.
- 16 Ruan Y, Zhang H M, Yu Z J, *et al.* Phosphate enhanced uranium stable immobilization on biochar supported nano zero valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**: 127119. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127119.
- 17 Gu H Q, Ju P H, Liu Q, *et al.* Constructing an amino-reinforced amidoxime swelling layer on a polyacrylonitrile surface for enhanced uranium adsorption from seawater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **610**: 1015-1026. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.11.152.
- 18 Zhang W H, Han X, You J, *et al.* Rapid and manual-shaking exfoliation of amidoximated cellulose nanofibrils for a large-capacity filtration capture of uranium[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(14): 7920-7927. DOI: 10.1039/D1TA10357A.
- 19 Xu X, Huang C, Wang Y J, *et al.* Engineering biaxial stretching polyethylene membrane with poly(amidoxime)-nanoparticle and mesopores architecture for uranium extraction from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 133159. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133159.
- 20 Cai Y W, Chen L, Yang S T, *et al.* Rational synthesis of novel phosphorylated chitosan-carboxymethyl cellulose composite for highly effective decontamination of U(VI) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7** (5): 5393-5403. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06416.
- 21 Eloy F, Lenaers R. The chemistry of amidoximes and related compounds[J]. *Chemical Reviews*, 1962, **62**(2): 155-183. DOI: 10.1021/cr60216a003.
- 22 Egawa H, Harada H. Recovery of uranium from sea water by using chelating resins containing amidoxime groups[J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1979: 958-959. DOI: 10.1246/nikkashi.1979.958.
- 23 Das S, Wang Z Y, Brown S, *et al.* Strategies toward the synthesis of advanced functional sorbent performance for uranium uptake from seawater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, **60**(42): 15037-15044. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c02920.
- 24 Das S, Brown S, Mayes R T, *et al.* Novel poly(imide dioxime) sorbents: development and testing for enhanced extraction of uranium from natural seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **298**: 125-135. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.013.
- 25 Tian G X, Teat S J, Zhang Z Y, *et al.* Sequestering uranium from seawater: binding strength and modes of uranyl complexes with glutarimidedioxime[J]. *Dalton Transactions*, 2012, **41**(38): 11579-11586. DOI: 10.1039/C2DT30978E.
- 26 Ley H, Ulrich M. Über salzbildung Bei oxyamidoximen. (über innere komplexsalze. XI) [J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1914, **47**(3): 2938-2944. DOI: 10.1002/cber.19140470388.
- 27 Werner A, Buss H. Ueber benzhydroximsäurechlorid[J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1894, **27**(2): 2193-2201. DOI: 10.1002/cber.189402702201.

- 28 Li B Y, Sun Q, Zhang Y M, *et al.* Functionalized porous aromatic framework for efficient uranium adsorption from aqueous solutions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(14): 12511-12517. DOI: 10.1021/acsami.7b01711.
- 29 Aguila B, Sun Q, Cassady H, *et al.* Design strategies to enhance amidoxime chelators for uranium recovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(34): 30919-30926. DOI: 10.1021/acsami.9b09532.
- 30 Zhuang S T, Wang J L. Poly amidoxime functionalized carbon nanotube as an efficient adsorbent for removal of uranium from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **319**: 114288. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114288.
- 31 Mei D C, Liu L J, Li H, *et al.* Efficient uranium adsorbent with antimicrobial function constructed by grafting amidoxime groups on ZIF-90 via malononitrile intermediate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **422**: 126872. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126872.
- 32 Xing Z, Hu J T, Wang M H, *et al.* Properties and evaluation of amidoxime-based UHMWPE fibrous adsorbent for extraction of uranium from seawater[J]. *Science China Chemistry*, 2013, **56**(11): 1504-1509. DOI: 10.1007/s11426-013-5002-x.
- 33 Ao J X, Zhang H J, Xu X, *et al.* A novel ion-imprinted amidoxime-functionalized UHMWPE fiber based on radiation-induced crosslinking for selective adsorption of uranium[J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(49): 28588-28597. DOI: 10.1039/c9ra05440e.
- 34 Xu L, Hu J T, Ma H J, *et al.* Amidoxime-based adsorbents prepared by cografting acrylic acid with acrylonitrile onto HDPE fiber for the recovery of uranium from seawater[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2017, **28**(4): 45. DOI: 10.1007/s41365-017-0198-7.
- 35 Oyola Y, Janke C J, Dai S. Synthesis, development, and testing of high-surface-area polymer-based adsorbents for the selective recovery of uranium from seawater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4149-4160. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03981.
- 36 Liu X Y, Liu H Z, Ma H J, *et al.* Adsorption of the uranyl ions on an amidoxime-based polyethylene nonwoven fabric prepared by preirradiation-induced emulsion graft polymerization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(46): 15089-15095. DOI: 10.1021/ie301965g.
- 37 Zhang M X, Gao Q H, Yang C G, *et al.* Preparation of amidoxime-based nylon-66 fibers for removing uranium from low-concentration aqueous solutions and simulated nuclear industry effluents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(40): 10523-10532. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02652.
- 38 Wang F X, Song Y J, Liang S H, *et al.* Polyamidoxime nanoparticles/polyvinyl alcohol composite chelating nanofibers prepared by centrifugal spinning for uranium extraction[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, **159**: 104812. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104812.
- 39 Omichi H, Katakai A, Sugo T, *et al.* A new type of amidoxime-group-containing adsorbent for the recovery of uranium from seawater[J]. *Separation Science and Technology*, 1985, **20**(2/3): 163-178. DOI: 10.1080/01496398508058357.
- 40 Xu X, Zhang H J, Ao J X, *et al.* 3D hierarchical porous amidoxime fibers speed up uranium extraction from seawater[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(6): 1979-1988. DOI: 10.1039/C9EE00626E.
- 41 Chi F T, Hu S, Xiong J, *et al.* Adsorption behavior of uranium on polyvinyl alcohol-g-amidoxime: Physicochemical properties, kinetic and thermodynamic aspects[J]. *Science China Chemistry*, 2013, **56**(11): 1495-1503. DOI: 10.1007/s11426-013-5003-9.
- 42 Kim J, Tsouris C, Oyola Y, *et al.* Uptake of uranium from seawater by amidoxime-based polymeric adsorbent: field experiments, modeling, and updated economic assessment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(14): 6076-6083. DOI: 10.1021/ie4039828.
- 43 Das S, Tsouris C, Zhang C, *et al.* Enhancing uranium uptake by amidoxime adsorbent in seawater: an investigation for optimum alkaline conditioning parameters[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4294-4302. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02735.
- 44 Kim J, Oyola Y, Tsouris C, *et al.* Characterization of uranium uptake kinetics from seawater in batch and flow-through experiments[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(27): 9433-9440. DOI: 10.1021/ie400587f.
- 45 Xu X, Yue Y R, Cai D, *et al.* Aqueous solution blow spinning of seawater - stable polyamidoxime nanofibers from water-soluble precursor for uranium extraction from seawater[J]. *Small Methods*, 2020, **4**(12): 2000558. DOI:

- 10.1002/smt.202000558.
- 46 Zhuang S T, Cheng R, Kang M, *et al.* Kinetic and equilibrium of U(VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **188**: 655-661. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.047.
- 47 Li N, Gao P, Chen H W, *et al.* Amidoxime modified Fe₃O₄@TiO₂ particles for antibacterial and efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chemosphere*, 2022, **287**: 132137. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132137.
- 48 Zhao S L, Feng T T, Feng L J, *et al.* Rapid recovery of uranium with magnetic-single-molecular amidoxime adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **287**: 120524. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120524.
- 49 Yu J Q, Zhang H S, Liu Q, *et al.* A high-flux antibacterial poly(amidoxime)-polyacrylonitrile blend membrane for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **440**: 129735. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129735.
- 50 Wang D, Song J N, Wen J, *et al.* Significantly enhanced uranium extraction from seawater with mass produced fully amidoximated nanofiber adsorbent[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(33): 1802607. DOI: 10.1002/aenm.201802607.
- 51 Yuan Y H, Guo X, Feng L J, *et al.* Charge balanced anti-adhesive polyacrylamidoxime hydrogel membrane for enhancing uranium extraction from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **421**: 127878. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127878.
- 52 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. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115965.
- 53 Tafreshi O A, Mosanenzadeh S G, Karamikamkar S, *et al.* A review on multifunctional aerogel fibers: processing, fabrication, functionalization, and applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, **23**: 100736. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100736.
- 54 Shi S, Li B C, Qian Y X, *et al.* A simple and universal strategy to construct robust and anti-biofouling amidoxime aerogels for enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **397**: 125337. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125337.
- 55 Zhang Z B, Dong Z M, Wang X X, *et al.* Ordered mesoporous polymer-carbon composites containing amidoxime groups for uranium removal from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**: 208-217. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.044.
- 56 Sun Q, Aguila B, Perman J, *et al.* Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste[J]. *Nature Communications*, 2018, **9**: 1644. DOI: 10.1038/s41467-018-04032-y.
- 57 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. DOI: 10.1002/adma.201906615.
- 58 Wang F H, Li H P, Liu Q, *et al.* A graphene oxide/amidoxime hydrogel for enhanced uranium capture[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 19367. DOI: 10.1038/srep19367.
- 59 Ma C X, Gao J X, Wang D, *et al.* Sunlight polymerization of poly(amidoxime) hydrogel membrane for enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Advanced Science*, 2019, **6**(13): 1900085. DOI: 10.1002/advs.201900085.
- 60 Zhang C R, Cui W R, Niu C P, *et al.* rGO-based covalent organic framework hydrogel for synergistically enhance uranium capture capacity through photothermal desalination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131178. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131178.
- 61 Hazer O, Kartal S. Use of amidoximated hydrogel for removal and recovery of U(VI) ion from water samples [J]. *Talanta*, 2010, **82**(5): 1974-1979. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.08.023.
- 62 Liu R R, Wen S X, Sun Y, *et al.* A nanoclay enhanced Amidoxime-Functionalized Double-Network hydrogel for fast and massive uranium recovery from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **422**: 130060. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130060.
- 63 Gao J X, Yuan Y H, Yu Q H, *et al.* Bio-inspired antibacterial cellulose paper-poly(amidoxime) composite hydrogel for highly efficient uranium(VI) capture from seawater[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2020, **56**(28): 3935-3938. DOI: 10.1039/c9cc09936k.
- 64 Yang S S, Huang Y W, Huang G L, *et al.* Preparation of amidoxime-functionalized biopolymer/graphene oxide gels and their application in selective adsorption separation of U(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, **324**(2):

- 847-855. DOI: 10.1007/s10967-020-07101-z.
- 65 Bai X, Tang J, Li H, *et al.* Self-Emulsifying air-in-water HIPes-Templated construction of amidoxime functionalized and chain entanglement enhanced macroporous hydrogel for fast and selective uranium extraction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **452**: 138982. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138982.
- 66 Jiao G J, Ma J L, Zhang J Q, *et al.* Porous and biofouling-resistant amidoxime-based hybrid hydrogel with excellent interfacial compatibility for high-performance recovery of uranium from seawater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **287**: 120571. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120571.
- 67 Liu T, Xie Z J, Chen M W, *et al.* Mussel-inspired dual-crosslinked polyamidoxime photothermal hydrogel with enhanced mechanical strength for highly efficient and selective uranium extraction from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 133182. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133182.
- 68 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127995.
- 69 Xue Y, Cao M, Gao J Z, *et al.* Electroadsorption of uranium on amidoxime modified graphite felt[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **255**: 117753. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117753.
- 70 Liu X L, Xie Y H, Hao M J, *et al.* Highly efficient electrocatalytic uranium extraction from seawater over an amidoxime-functionalized In-N-C catalyst[J]. *Advanced Science*, 2022, **9**(23): e2201735. DOI: 10.1002/adv.202201735.
- 71 Ahmad Z, Li Y, Ali S, *et al.* Benignly-fabricated supramolecular poly(amidoxime) -alginate-poly(acrylic acid) beads synergistically enhance uranyl capture from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **441**: 136076. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136076.
- 72 Xiao F, Cheng Y X, Zhou P C, *et al.* Fabrication of novel carboxyl and amidoxime groups modified luffa fiber for highly efficient removal of uranium(VI) from uranium mine water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**(4): 105681. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105681.
- 73 Kawai T, Saito K, Sugita K, *et al.* Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cografting acrylonitrile and methacrylic acid from an optimized monomer composition[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, **59**(4): 405-411. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00298-X.
- 74 Kawai T, Saito K, Sugita K, *et al.* Comparison of amidoxime adsorbents prepared by cografting methacrylic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate with acrylonitrile onto polyethylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, **39**(8): 2910-2915. DOI: 10.1021/ie990474a.
- 75 Oyola Y, Dai S. High surface-area amidoxime-based polymer fibers co-grafted with various acid monomers yielding increased adsorption capacity for the extraction of uranium from seawater[J]. *Dalton Transactions*, 2016, **45**(21): 8824-8834. DOI: 10.1039/C6DT01114D.
- 76 Yu B X, Zhang L, Ye G, *et al.* De novo synthesis of bifunctional conjugated microporous polymers for synergistic coordination mediated uranium entrapment[J]. *Nano Research*, 2021, **14**(3): 788-796. DOI: 10.1007/s12274-020-3217-7.
- 77 Wiechert A I, Liao W P, Hong E, *et al.* Influence of hydrophilic groups and metal-ion adsorption on polymer-chain conformation of amidoxime-based uranium adsorbents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **524**: 399-408. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.04.021.
- 78 Liu X Y, Xie S B, Wang G H, *et al.* Fabrication of environmentally sensitive amidoxime hydrogel for extraction of uranium (VI) from an aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **611**: 125813. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125813.
- 79 Ting C F, Jie X, Wei H J, *et al.* Improvement in uranium adsorption properties of amidoxime-based adsorbent through cografting of amine group[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, **34**(4): 604-610. DOI: 10.1080/01932691.2012.666188.
- 80 Kawai T, Saito K, Sugita K, *et al.* Comparison of amidoxime adsorbents prepared by cografting methacrylic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate with acrylonitrile onto polyethylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, **39**(8): 2910-2915. DOI: 10.1021/ie990474a.
- 81 Choi S H, Nho Y C. Adsorption of UO_2^{2+} by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, **57**(2): 187-193. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00348-5.

- 82 Li R, Pang L J, Ma H J, *et al.* Optimization of molar content of amidoxime and acrylic acid in UHMWPE fibers for improvement of seawater uranium adsorption capacity[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, **311**(3): 1771-1779. DOI: 10.1007/s10967-016-5117-6.
- 83 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]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **291**: 120946. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120946.
- 84 Sun Y B, Shao D D, Chen C L, *et al.* Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(17): 9904-9910. DOI: 10.1021/es401174n.
- 85 Sun Y B, Yang S B, Chen Y, *et al.* Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(7): 4255-4262. DOI: 10.1021/es505590j.
- 86 Romanchuk A Y, Slesarev A S, Kalmykov S N, *et al.* Graphene oxide for effective radionuclide removal[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, **15**(7): 2321-2327. DOI: 10.1039/c2cp44593j.
- 87 Wang Y, Hu X W, Liu Y T, *et al.* Assembly of three-dimensional ultralight poly(amidoxime)/graphene oxide nanoribbons aerogel for efficient removal of uranium(VI) from water samples[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **765**: 142686. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2020. 142686.
- 88 Bolotin D S, Bokach N A, Kukushkin V Y. Coordination chemistry and metal-involving reactions of amidoximes: relevance to the chemistry of oximes and oxime ligands [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **313**: 62-93. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.005.
- 89 Parker B F, Zhang Z, Rao L, *et al.* An overview and recent progress in the chemistry of uranium extraction from seawater[J]. *Dalton Transactions*, 2018, **47**(3): 639-644. DOI: 10.1039/c7dt04058j.
- 90 Vukovic S, Watson L A, Kang S O, *et al.* How amidoximate binds the uranyl cation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(6): 3855-3859. DOI: 10.1021/ic300062s.
- 91 Stemper J, Tuo W, Mazarío E, *et al.* Synthesis of bis (amidoxime)s and evaluation of their properties as uranyl-complexing agents[J]. *Tetrahedron*, 2018, **74**(21): 2641-2649. DOI: 10.1016/j.tet.2018.04.016.
- 92 Guo X J, Wang Y X, Li C, *et al.* Optimum complexation of uranyl with amidoxime in aqueous solution under different pH levels: density functional theory calculations [J]. *Molecular Physics*, 2015, **113**(11): 1327-1336. DOI: 10.1080/00268976.2014.993732.
- 93 Barber P S, Kelley S P, Rogers R D. Highly selective extraction of the uranyl ion with hydrophobic amidoxime-functionalized ionic liquids via η^2 coordination[J]. *RSC Advances*, 2012, **2**(22): 8526-8530. DOI: 10.1039/C2RA21344C.
- 94 Zhang L J, Su J, Yang S T, *et al.* Extended X-ray absorption fine structure and density functional theory studies on the complexation mechanism of amidoximate ligand to uranyl carbonate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4224-4230. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03217.
- 95 Abney C W, Liu S B, Lin W B. Tuning amidoximate to enhance uranyl binding: a density functional theory study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**(45): 11558-11565. DOI: 10.1021/jp408460x.