

偕胺肟基碳纳米管的辐射接枝构筑及 光热驱动下的铀吸附性能

李九程^{1,2} 胡江涛¹ 吴国忠^{1,3}

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (中国科学院大学 北京 100049)

³ (上海科技大学 上海 201210)

摘要 从液体体系中高效提取铀对于核能的可持续发展至关重要。本研究采用无催化剂辐射诱导接枝聚合 (RIGP) 策略, 合成了具有“聚合物刷”结构的偕胺肟基功能化多壁碳纳米管 (AO-MWCNTs)。该吸附剂对 U (VI) 表现出高亲和力, 在 pH 5.0 (初始浓度 12 mg/L) 下吸附容量达 84.30 mg/g。吸附动力学和等温线分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型, 表明这是一个发生在异质表面上的化学吸附主导过程。此外, AO-MWCNTs 表现出显著的光热增强吸附性能。在 24 h 的模拟太阳光照射 (100 mW/cm²) 下, 该材料实现了铀的近乎完全去除 (>99.99%), 将残留浓度降至检测限以下。这种增强归因于碳纳米管的光热效应引起的局部界面加热, 它加速了铀酰离子扩散并在热力学上促进了吸热的配位反应。X 射线光电子能谱证实, U (VI) 的捕获是通过与肟基氮和氧原子的稳定双齿螯合实现的。本研究为铀污染水体的修复提供了一种可行的太阳能驱动策略。

关键词 铀富集, 碳纳米管, 辐射接枝, 偕胺肟基, 光热效应

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0039

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0039

引用该文:

李九程, 胡江涛, 吴国忠. 偕胺肟基碳纳米管的辐射接枝构筑及光热驱动下的铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0039.

LI Jiucheng, HU Jiangtao, WU Guozhong. Radiation-grafted amidoxime-functionalized carbon nanotubes as photothermal adsorbents for efficient uranium extraction[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0039.



基金资助: “海水提铀项目” (HNKF202216 (36))

第一作者: 李九程, 男, 1998 年 8 月出生, 2023 年 6 月于黑龙江大学获得学士学位, 目前在上海应用物理研究所攻读硕士学位, 无机化学专业

通信作者: 吴国忠, 博士, 研究员, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn; 胡江涛, 博士, 副研究员, E-mail: hujiangtao@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2026-03-23; 修回 2026-06-30

Supported by "Uranium Extraction from Seawater Project" (HNKF202216 (36))

First author: LI Jiucheng (male) was born in August 1998 and obtained his bachelor's degree from Heilongjiang University in June 2023. Now he is a master's candidate at Shanghai Institute of Applied Physics, majoring in inorganic chemistry

Corresponding author: WU Guozhong, doctoral degree, researcher, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn; HU Jiangtao, doctoral degree, associate researcher, E-mail: hujiangtao@sinap.ac.cn

Received 23 March 2026; accepted 30 June 2026

Radiation-grafted amidoxime-functionalized carbon nanotubes as photothermal adsorbents for efficient uranium extraction

LI Jiucheng^{1,2} HU Jiangtao¹ WU Guozhong^{1,3}

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

³(ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

ABSTRACT The efficient extraction of uranium from aqueous solutions is critical for the sustainable development of nuclear energy. In this study, amidoxime-functionalized multi-walled carbon nanotubes (AO-MWCNTs) featuring a "polymer brush" architecture were synthesized via a catalyst-free radiation-induced grafting polymerization (RIGP) strategy. The resulting adsorbent exhibited high affinity toward U(VI), achieving an adsorption capacity of 84.30 mg/g at pH 5.0 ($C_0 = 12$ mg/L). Adsorption kinetics and isotherms aligned with the pseudo-second-order and Freundlich models, respectively, indicating a chemisorption-dominated process on a heterogeneous surface. Furthermore, AO-MWCNTs demonstrated significant photothermal-enhanced adsorption capabilities. Under simulated solar irradiation (100 mW/cm² for 24 h), the material achieved near-complete removal of uranium (>99.99%), reducing residual concentrations below the limit of detection. This enhancement is attributed to localized interfacial heating induced by the photothermal effect of the CNTs, which accelerates ion diffusion and thermodynamically promotes the endothermic coordination reaction. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed that U(VI) capture occurs via stable bidentate chelation with oxime nitrogen and oxygen atoms. This study presents a viable, solar-driven strategy for the remediation of uranium-contaminated water.

KEYWORDS Uranium extraction, Carbon nanotubes, Radiation grafting, Photothermal effect, Amidoxime

CLC TL13

随着全球对清洁能源需求的不断增长,核能作为一种高效、低碳的能源形式得到了快速发展^[1-2]。然而,核燃料的开采、精炼以及乏燃料后处理等过程不可避免地产生了大量含铀放射性废水^[3-4]。铀在水溶液中主要以六价铀酰离子(UO_2^{2+})及其多种水解或络合形态存在,其不仅具有严重的化学毒性,还具有放射性,若未经妥善处理直接排放,将通过食物链富集,对生态系统和人类健康(如肾脏损伤)造成严重威胁^[5-7]。因此,从水溶液中高效分离和去除铀酰离子,对于环境保护和核能的可持续发展均具有至关重要的意义。

在现有的分离技术(如膜分离^[8]、化学沉淀^[9]、离子交换^[10]和吸附^[11-13])中,吸附法因其操作简单、成本效益高和吸附剂结构可调性强^[14-15],被认为是最具大规模应用潜力的策略。因此,开发高性能吸附材料已成为该领域的核心问题。在过去的几十年里,由于偕胺肟(AO)对 UO_2^{2+} 具有优异的特异性配位亲和力,研究主要集中在AO功能化材料的构建上^[16-17]。尽管研究人员

已成功将AO基团引入各种基底,包括聚合物纤维^[18-20]、无机氧化物^[21]和金属-有机框架^[22],但在载体表面功能化的过程中,如何实现功能基团的有效引入并改善吸附容量,仍是该领域研究中需要关注的方面。

碳纳米管(CNTs)作为吸附基材引起了广泛关注,这归因于其大的比表面积、高耐酸/碱/热性、卓越的电学和机械性能、表面功能化的潜力,以及显著的光热转换效率^[23-24]。然而,CNTs在水溶液中选择性差、疏水性强及易团聚等特性阻碍了其作为吸附剂的有效铀吸附行为,而用作配体的功能基团修饰CNTs则是提高其分散性和吸附性能的有效途径^[25-27]。由于反应活性较低,CNTs表面的共价修饰通常需要繁琐的反应过程,并且需昂贵的引发剂或催化剂,效率较低,不利于CNTs基吸附材料的批量制备。

辐射诱导接枝聚合技术是一种生态友好、无需引发剂或催化剂且高效的表面改性方法,可将目标官能团通过共价键引入材料结构中^[28],并被用于改性CNTs^[29-31]。然而,由于碳纳米管中广泛

存在的共轭结构,使得所生成的自由基稳定性不足,从而导致乙烯基单体的接枝效率较低,最终影响了材料的吸附性能。为克服这一瓶颈,本研究提出一种基于两步 γ 射线辐照的绿色合成策略,成功构建了偕胺肟基功能化多壁碳纳米管(AO-MWCNTs)。该策略首先利用乙醇介质在 γ 射线辐照下产生的活性自由基(如 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)对MWCNTs表面进行改性,引入含氧官能团(如羟乙基)作为接枝锚点^[29]。随后,采用共辐照接枝技术诱导丙烯腈单体在活化的MWCNTs表面原位引发和聚合物链增长,从而高效构建了具有三维“聚合物刷”结构的功能层。

与传统的吸附材料相比,将偕胺肟基团引入碳纳米管表面具有以下优势:(1)高密度接枝的聚合物链在纳米尺度上被水溶胀可充分暴露偕胺肟官能团,从而最大化活性位点的利用率;(2)通过构建亲水纳米通道显著降低传质阻力并缩短离子扩散路径,从而协同提高材料的吸附容量和动力学^[32];(3)研究发现当发生U(VI)吸附时,倾向于促使电子向铀酰离子转移,进而使吸附剂表面局部呈缺电子状态(带部分正电荷)。当电子迁移能力增加时,将形成向表面迁移电子的高速通道,该通道能够迅速补充表面电荷,从而可以提高对铀的吸附容量。因此,MWCNTs优越的电子传输和 π -共轭特性是提高铀酰离子富集效率的有效手段^[33];(4)MWCNTs具有全光谱吸收能力,能高效地将太阳光转化为热能,导致吸附剂表面温度瞬间升高。该过程无需额外能量输入,且基于热力学考虑,大部分铀吸附是吸热过程。局部升温同时改善了吸附反应的热力学(增加平衡常数)和动力学(增大扩散系数),从而显著提高吸附材料的铀吸附性能。

本研究旨在利用辐射诱导接枝聚合技术,将含氰基单体接枝到多壁碳纳米管表面,随后经偕胺肟化反应,成功制备了一种高效的偕胺肟功能化碳纳米管(AO-CNTs)吸附剂。本工作评估了AO-CNTs从水溶液中去除U(VI)的吸附性能,探讨了溶液pH、接触时间、初始铀浓度等关键参数对吸附行为的影响。通过引入动力学和等温线模型,结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)等表征手段,揭示了AO-CNTs对铀酰离子的微观配位机制。本研究不仅为含铀水体的净化提供了一种高性能的候选材料,也为纳米碳基吸附剂的绿色可控改性

提供了理论依据与技术参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

多壁碳纳米管(MWCNTs,纯度>99%,直径3~15 nm)购自深圳穗德科技有限公司。丙烯腈(AN)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇以及浓硝酸均为分析纯(AR)。硝酸铀酰标准溶液(1 000 mg/L)购自上海麦克林生化科技有限公司。整个实验过程中均使用去离子水。

1.2 MWCNTs的纯化与预活化

将一定量的MWCNTs分散在2.6 mol/L HNO_3 溶液中,在95 °C下磁力搅拌回流12 h,以去除原始MWCNTs中残留的催化剂杂质。反应结束后,用去离子水洗涤产物直至滤液呈中性,然后在60 °C烘箱中干燥过夜,得到纯化多壁碳纳米管(p-MWCNTs)。为提高p-MWCNTs的分散性并引入接枝位点,利用 γ 射线在乙醇中辐照进行表面羟乙基化。参考本课题组之前的研究^[29],将100 mg p-MWCNTs与60 mL无水乙醇混合于玻璃管中,并超声分散30 min。随后,混合物在 ^{60}Co γ 射线源下辐照(剂量率:49.0 Gy/min;总吸收剂量:50.0 kGy)。接枝样品使用乙醇洗涤后在60 °C下真空干燥12 h,得到羟乙基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)。(注: ^{60}Co γ 射线源位于中国科学院上海应用物理研究所,吸收剂量由聚苯乙烯剂量计测定。)

1.3 偕胺肟基功能化MWCNTs(AO-MWCNTs)的制备

1.3.1 聚丙烯腈(PAN)接枝MWCNTs(PAN-g-MWCNTs-OH)的制备

将100 mg MWCNTs-OH和50 mL含有质量分数为5% AN单体的无水乙醇溶液加入辐照管中。超声处理30 min后,鼓入高纯 N_2 30 min脱除体系中的溶解氧。接着,在 ^{60}Co γ 射线源下进行辐射诱导接枝聚合(剂量率:24.5 Gy/min;总吸收剂量:25.0 kGy)。反应结束后,用DMF和乙醇交替洗涤产物数次,以去除残留的单体和均聚物,最后在60 °C下真空干燥12 h,得到PAN-g-MWCNTs-OH。

1.3.2 PAN-g-MWCNTs-OH的胺肟化

将 5.0 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶解于 50 mL 去离子水中, 用 NaOH 溶液调节 pH 至 8.0, 然后加入 50 mL DMSO。将上述溶液与 PAN-g-MWCNTs-OH 一同转移至圆底烧瓶中, 在 80 °C 下磁力搅拌反应 4 h。反应结束后, 产物经彻底洗涤并在 60 °C 下真空干燥, 得到最终产品 AO-MWCNTs。

1.4 表征方法

使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Tensor 207, Bruker, Germany) 在 400~4 000 cm^{-1} 范围内分析了各阶段产物的表面官能团。

碳结构通过拉曼光谱仪 (Raman, Horiba HR evolution, Horiba Jobin Yvon, France) 在 400~2 000 cm^{-1} 范围内表征, 并计算 D 带与 G 带的强度比 (I_D/I_G) 以评估材料的缺陷程度。

MWCNTs、PAN-g-MWCNTs-OH 和 AO-MWCNTs 的晶体结构使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany; Cu K α 源, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 进行分析。

使用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB Xi+, ThermoFisher Scientific, Czech Republic) 对 PAN-g-MWCNTs-OH 和 AO-MWCNTs 表面进行 C 1s、N 1s 和 O 1s 能级的高分辨率扫描, 以确定其表面元素组成和化学状态。

美国 FEI 公司的透射电子显微镜 (FEI Tecnai G2) 表征材料的微观形貌。通过水溶液分散实验定性评估了 MWCNTs、MWCNTs-OH、PAN-g-MWCNTs-OH 和 AO-MWCNTs 在水中的分散稳定性。利用紫外-可见分光光度计 (U-3900, 日立公司, 日本) 评估改性多壁碳纳米管在水中的沉降行为。测定不同静置时间 t (0、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h) 的上清液吸光度 A_t 。以相对吸光度 A/A_0 (A_0 为 $t=0$ h 时的初始吸光度) 对 t 作图。

热重分析 (TGA) 在 TG 209 F3 Tarsus (NETZSCH, Germany) 仪器上进行。样品在氮气氛围下以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 加热至 600 °C。碳纳米管的接枝率计算见式 (1)。

$$Y_G = \frac{W_{\text{MWCNTs-OH, 600}} - W_{\text{PAN-g-MWCNTs-OH, 600}}}{W_{\text{PAN-g-MWCNTs-OH, 600}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_{\text{MWCNTs-OH, 600}}$ 和 $W_{\text{PAN-g-MWCNTs-OH, 600}}$ 分别为 MWCNTs-OH 和 PAN-g-MWCNTs-OH 在 600 °C 时的质量保留率, %。

1.5 吸附实验

采用间歇法研究了铀 (VI) 的吸附行为。将铀标准溶液 (1 000 mg/L) 稀释至所需浓度, 并使用 0.1 mol/L NaOH 或 2% HNO_3 溶液调节 pH 值。在实验中, 将 10 mg 吸附剂加入 100 mL 铀溶液中, 置于恒温振荡器 (25 °C, 130 r/min) 中进行反应。随后, 将悬浮液通过 0.45 μm 滤膜过滤, 并通过电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS, NexION 300D, PerkinElmer, USA) 测定吸附前后滤液中的铀浓度。平衡吸附容量 q_e (mg/g) 和 t 时刻吸附容量 q_t (mg/g) 计算见式 (2)、(3)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3)$$

式中: C_0 、 C_e 和 C_t 分别为初始、平衡及 t 时刻的滤液中的铀浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与化学结构

利用傅里叶变换红外光谱 (图 1) 表征了不同阶段化学结构的变化。

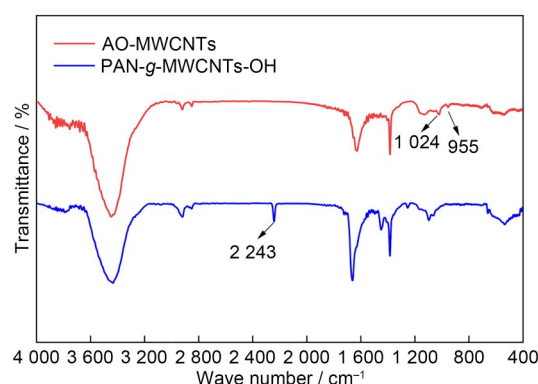


图1 PAN-g-MWCNTs-OH和AO-MWCNTs的FTIR光谱 (彩色见网络版)

Fig.1 FTIR spectra of PAN-g-MWCNTs-OH and AO-MWCNTs (color online)

在 PAN-g-MWCNTs-OH 的谱图中, 2 242 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于 PAN 链段上氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 的伸缩振动, 而该峰在 AO-MWCNTs 的谱图中几乎消失。此峰的出现证实了 AN 的成功接枝, 而其随后的消失证明了氰基在与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 反应后定量转化为偕胺肟基团。同时, 在指纹区观察到两个

明显的新峰：955 cm^{-1} 处的峰归属于偕胺肟基团中 N-O 键的伸缩振动，而 1 024 cm^{-1} 处的峰对应于 C-N 键的伸缩振动。这些结果明确证实了偕胺肟基团成功引入到在碳纳米管表面。

2.2 拉曼光谱分析

采用拉曼光谱跟踪 MWCNTs 在接枝及后续化学改性步骤中的微观结构演变（图 2）。原始 MWCNTs 显示两个特征峰^[34]：位于 1 337 cm^{-1} 的 D 带，源于缺陷引起的 sp^3 杂化碳原子的无序振动；以及位于 1 583 cm^{-1} 的 G 带，归属于石墨晶格内 sp^2 碳原子的面内伸缩振动。此外，通过计算 I_D/I_G 比值量化了缺陷密度。该比值从原始 MWCNTs 的 1.10 增加到 MWCNTs-OH 的 1.11，最终在 PAN-g-MWCNTs-OH 中达到 1.50。 I_D/I_G 比值的显著增加证实了在接枝聚合过程中，CNT 表面的 sp^2 石墨结构部分转化为富含缺陷的 sp^3 杂化结构。这一结果印证了 FTIR 分析，进一步证实了接枝反应的发生。

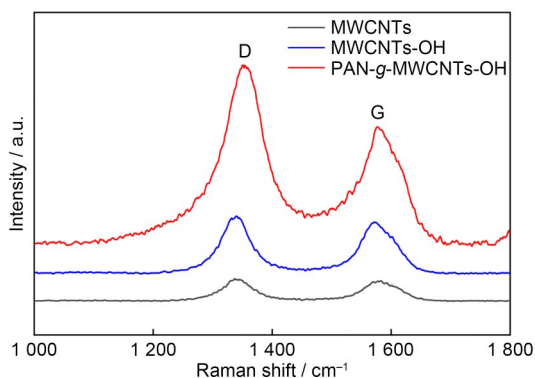


图2 MWCNTs、MWCNTs-OH 和 PAN-g-MWCNTs-OH 的拉曼光谱(彩色见网络版)

Fig.2 Raman spectra of MWCNTs, MWCNTs-OH, and PAN-g-MWCNTs-OH (color online)

2.3 XRD 分析

图 3 展示了不同阶段样品的 XRD 图谱，以揭示改性过程中晶体结构的演变。原始 MWCNTs 在 (002) 和 (100) ($2\theta=25.6^\circ, 43.3^\circ$) 处显示典型石墨材料的特征衍射峰^[34]。接枝反应后，PAN-g-MWCNTs-OH 的谱图中在 $2\theta=16.7^\circ$ 处出现了一个新的宽衍射峰，归属于半结晶 PAN 的 (100) 晶面^[35]，证实了 PAN 分子链已成功共价接枝到 MWCNTs 表面。值得注意的是，氨肟化后 (AO-MWCNTs)， $2\theta=16.7^\circ$ 处的 PAN 特征峰显著减弱甚

至消失，而 MWCNTs 的骨架峰依然保留。这一现象表明，氰基转化为较大的偕胺肟基团破坏了聚合物的有序结构，聚合物层转变为无序的非晶结构，为腈基转换为偕胺肟官能团的反应提供了间接证据。

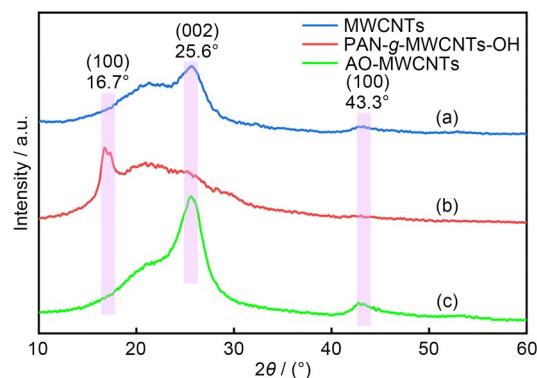


图3 (a)MWCNTs, (b)PAN-g-MWCNTs-OH 和 (c)AO-MWCNTs 的 XRD 图谱(彩色见网络版)

Fig.3 XRD patterns of (a)MWCNTs, (b) PAN-g-MWCNTs-OH, and (c) AO-MWCNTs (color online)

2.4 热重分析

为了定量评估 PAN 的接枝率以及后续的官能团转化情况，对各阶段样品进行了 TGA。如图 4 所示，原始 MWCNTs（曲线 a）在 600 $^\circ\text{C}$ 下具有极高的热稳定性，质量损失几乎可以忽略不计，而 MWCNTs-OH（曲线 b）由于表面羟基和羧基等含氧官能团的热分解，在 600 $^\circ\text{C}$ 时表现出约 3.4% 的质量损失。当 PAN 成功接枝到碳管表面后，PAN-g-MWCNTs-OH（曲线 c）在 300~600 $^\circ\text{C}$ 区间出现了显著的聚合物降解台阶，结合 FTIR 谱图中 2 242 cm^{-1} 处氰基峰的出现，这一阶段的失重主要对应了 PAN 链段中氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 的环化、脱氢及热解碳化过程，其在 600 $^\circ\text{C}$ 时的总质量损失增加至约 9.0%；根据公式 (1)，可推算出 PAN 聚合物在碳纳米管表面的表现接枝率约为 6.2%。经肟化反应制备的 AO-MWCNTs（曲线 d）整个热解过程表现出更早的降解特征，在 600 $^\circ\text{C}$ 时的总失重增至 11.8%，这主要是由于引入的亲水性偕胺肟基团 ($-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}$) 在低温下释放结合水，并在高温下发生剧烈的脱水和脱氮反应所致。综上，TGA 曲线中规律性的失重增加 (3.4%→9.0%→11.8%) 不仅直观地证实了表面化学结构的演变，也定量验证了 PAN 的成功接枝与高效转化。

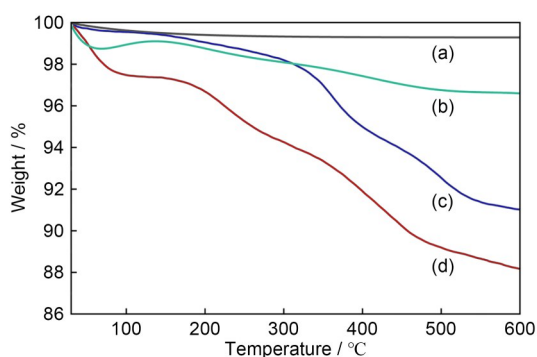


图4 (a)MWCNTs, (b)MWCNTs-OH, (c)PAN-g-MWCNTs-OH 和 (d)AO-MWCNTs 的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of (a) MWCNTs, (b) MWCNTs-OH, (c) PAN-g-MWCNTs-OH, and (d) AO-MWCNTs

2.5 微观形貌与水分散性

图 5 展示了 (a, e) MWCNTs, (b, f) MWCNTs-OH, (c, g) PAN-g-MWCNTs-OH 和 (d, h) AO-MWCNTs 的透射电子显微镜 (TEM) 图像。如图 5 (a, e) 所示, 原始 MWCNTs 管壁光

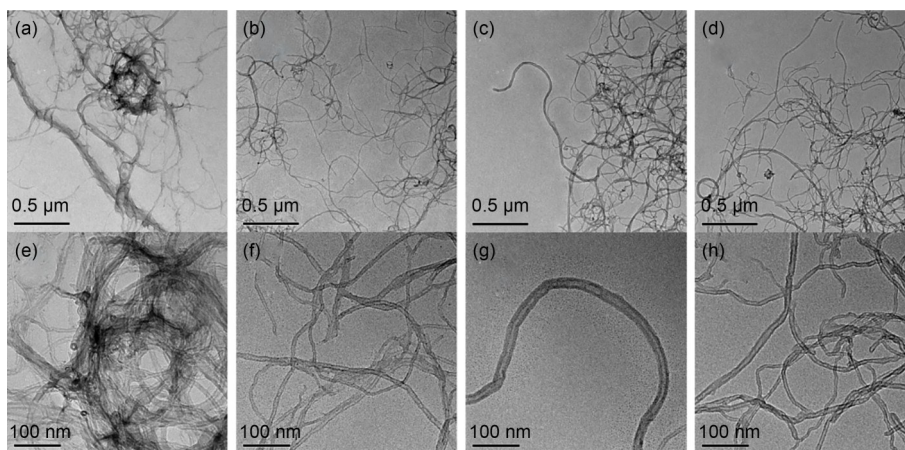


图5 TEM 图片:(a, e)MWCNTs; (b, f)MWCNTs-OH; (c, g)PAN-g-MWCNTs-OH 和 (d, h)AO-MWCNTs
Fig.5 TEM images of (a, e) MWCNTs, (b, f) MWCNTs-OH, (c, g) PAN-g-MWCNTs-OH, and (d, h) AO-MWCNTs

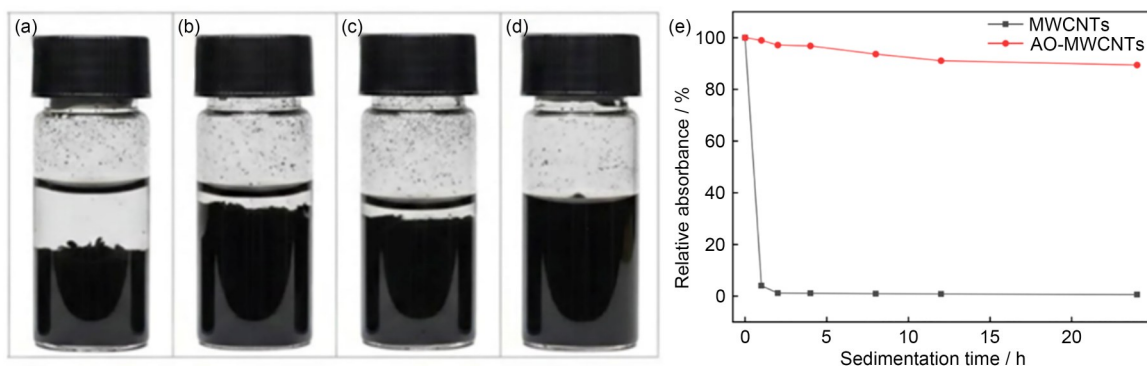


图6 (a~d)MWCNTs、MWCNTs-OH、PAN-g-MWCNTs-OH、AO-MWCNTs 分散光学照片(浓度 1 mg/mL, 静置 3 个月后);
(e)MWCNTs 与 AO-MWCNTs 的沉降曲线(0.1 mg/mL)

Fig.6 (a-d) Digital photographs of MWCNTs, MWCNTs-OH, PAN-g-MWCNTs-OH, and AO-MWCNTs dispersions (1 mg/mL, after standing for 3 months); (e) sedimentation curves of MWCNTs and AO-MWCNTs (0.1 mg/mL)

滑, 但由于管间强范德华力呈现致密的束状聚集集体。辐照后, MWCNTs-OH 的分散性得到改善, 表明引入的含氧官能团在一定程度上削弱了管间相互作用。接枝反应后, PAN-g-MWCNTs-OH 和 AO-MWCNTs 的直径显著增加, 表面被聚合物层包裹。这种形态变化为聚合物链成功共价接枝到 MWCNTs 表面提供了直接证据。此外, 聚合物壳层的厚度表现出一定的不均匀性, 这主要归因于 MWCNT 表面活性接枝位点的非均匀分布以及辐射接枝过程中聚合物链增长的随机性。

通过沉降实验进一步评估了材料的水分散稳定性 (图6)。结果表明, 原始 MWCNTs 和 PAN-g-MWCNTs-OH 在水相中均表现出强疏水性, 导致短时间内发生严重团聚和沉降。尽管 TEM 证实了 PAN 的成功接枝, 但 PAN 链中氰基之间强烈的偶极-偶极相互作用导致水溶性差。相比之下, 最终产物 AO-MWCNTs 表现出优异的亲水性, 其悬浮液可保持均匀稳定分散数月。

这表明疏水的脒基已成功转化为亲水的偕胺肟基团 (PAO)。空间位阻和溶剂化效应的引入有效克服了CNTs的团聚,从而赋予吸附剂优越的水分散稳定性。利用紫外分光光度计测得的稀释后样品沉降曲线(图6(e))进一步印证了上述观察结果。原始MWCNTs的相对吸光度在1 h内迅速衰减至5%以下,表明其悬浮稳定性极差。而AO-MWCNTs在静置24 h后,其相对吸光度仍维持在90%。

2.6 U(VI)溶液中的吸附性能

2.6.1 pH的影响

溶液的初始pH是调节铀吸附行为的关键参数,因为它决定了吸附剂的表面电荷状态和水溶液中U(VI)的存在形式。图7展示了在初始铀浓度为12 mg/L、pH范围为4.0~9.0时的吸附性能变化。实验结果表明,吸附过程具有强烈的pH依赖性:吸附容量随pH增加先升高后降低,在pH 5.0时达到峰值,吸附容量为84.30 mg/g。

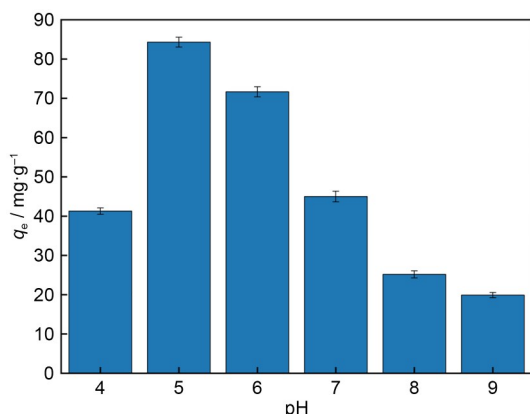


图7 pH对AO-MWCNTs在水溶液中吸附U(VI)的影响 ($C_0=12 \text{ mg/L}$, $V=100 \text{ mL}$, $m=10 \text{ mg}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.7 Effect of pH on the adsorption of U(VI) onto AO-MWCNTs in aqueous solution ($C_0=12 \text{ mg/L}$, $V=100 \text{ mL}$, $m=10 \text{ mg}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

在较低pH ($\text{pH}<5.0$)下,吸附容量受到显著抑制。这是因为高浓度的 H^+ 容易质子化吸附剂表面的活性位点,导致表面带正电,从而与 UO_2^{2+} 产生静电排斥^[36]。随着pH升至5.0,表面官能团逐渐去质子化,暴露出更多活性配位位点,通过配位作用高效捕获铀酰离子。然而,当pH继续升高 ($\text{pH}>5.0$)时,吸附容量下降。这归因于溶液中的铀主要以带负电的铀酰碳酸盐络合物(如 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$)形式存在,导致吸附剂与吸附质之间产生静电排斥,从而阻碍吸附过程。因此,

选择pH 5.0作为后续实验的最佳条件。

2.6.2 吸附动力学

为了研究吸附时间对吸附性能的影响并揭示潜在机理,在暗环境下、初始铀浓度12 mg/L和pH 5.0条件下进行了吸附动力学实验。图8显示了吸附容量随时间的变化曲线。结果表明,吸附过程呈现典型的两阶段特征:在前8 h内,吸附速率快,容量迅速增加;随后吸附速率逐渐减慢,最终在约24 h达到平衡。此外,使用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,分别如式(4)和(5)所示。

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{Q_e (k_2 Q_e) t}{1 + (k_2 Q_e) t} \quad (5)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别代表 t 时刻和平衡状态下的吸附容量,mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 。

相关动力学参数和相关系数(R^2)总结于表1中。比较拟合结果,准二级模型的相关系数($R^2=0.9921$)高于准一级模型($R^2=0.9745$)。更重要的是,由准二级模型计算的理论平衡吸附容量($Q_{e, \text{cal}}=89.74 \text{ mg/g}$)与实验值(87.80 mg/g)吻合良好。这一结果表明,吸附剂对U(VI)的吸附遵循准二级动力学,这意味着吸附剂表面官能团与铀酰离子之间形成了配位键,该过程以化学吸附为主。

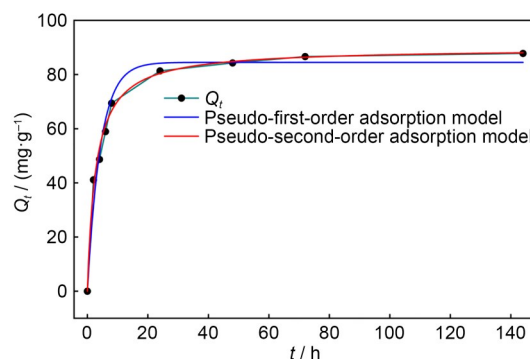


图8 吸附时间对AO-MWCNTs在水溶液中吸附U(VI)的影响 ($\text{pH } 5.0$, $C_0=12 \text{ mg/L}$, $V=100 \text{ mL}$, $m=10 \text{ mg}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) (彩色见网络版)

Fig.8 Effect of contact time on the adsorption capacity of AO-MWCNTs for U(VI) ($\text{pH } 5.0$, $C_0=12 \text{ mg/L}$, $V=100 \text{ mL}$, $m=10 \text{ mg}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) (color online)

2.6.3 吸附等温线

为了评估AO-MWCNTs的吸附容量和机理,在暗环境、298 K和pH 5.0的条件下进行了吸附等

温线实验，铀的初始浓度范围为1~50 mg/L。图9显示了吸附容量与平衡浓度的关系曲线，相关拟合参数列于表2中。使用Langmuir和Freundlich模型对数据进行了分析，如式(6)和(7)所示。

表1 AO-MWCNTs的铀吸附准一级和准二级动力学模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for uranium adsorption onto AO-MWCNTs

准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model		
k_1 / h^{-1}	$Q_{e,\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$Q_{e,\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
0.230 5	84.51	0.974 5	0.004 0	89.74	0.992 1

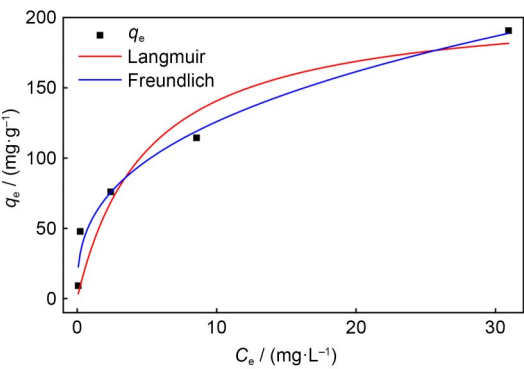


图9 U(VI)在AO-MWCNTs上的吸附平衡等温线(pH 5.0, $C_0=1\sim50$ mg/L, $V=100$ mL, $m=10$ mg, $T=25$ °C)
(彩色见网络版)

Fig.9 Adsorption equilibrium isotherms of U(VI) on AO-MWCNTs (pH 5.0, $C_0=1\sim50$ mg/L, $V=100$ mL, $m=10$ mg, $T=25$ °C) (color online)

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \tag{6}$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{7}$$

式中： Q_e 为平衡吸附容量，mg/g； C_e 为平衡浓度，mg/L； Q_m 为理论最大单层吸附容量，mg/g； K_L 为Langmuir常数，L/mg； K_F 为Freundlich常数，(mg/g) (L/mg)^{1/n}；1/n为反映吸附强度及表面非均匀性的无量纲因子。

拟合结果表明（表2），Freundlich模型的相关系数（ $R^2=0.976\ 9$ ）高于Langmuir模型（ $R^2=0.895\ 1$ ）。这表明吸附过程与Freundlich模型拟合良好，揭示吸附发生在异质表面并涉及多层吸附机制。这种表面异质性主要归因于接枝的偕胺肟聚合物链在MWCNTs表面的不均匀分布以及不同活性位点（如羟基）之间结合能的差异。此外，Freundlich模型中计算出的强度因子1/n为0.359（介于0和1之间），证实了在所研究的浓度范围内，该吸附过程是容易进行的^[37]。

表2 等温吸附模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm models

Langmuir等温吸附模型 Langmuir isotherm model			Freundlich等温吸附模型 Freundlich isotherm model		
$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / ((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1/n}))$	1/n	R^2
211.02	0.200	0.895 1	55.14	0.359	0.976 9

2.6.4 光热辅助吸附性能

鉴于碳纳米管（CNT）骨架优异的全光谱光捕获能力和光热转换效率，本研究进一步考察了模拟太阳光照射对AO-MWCNTs吸附性能的增强效果。在与暗吸附一致的实验条件下（初始铀浓度12 mg/L，pH 5.0），引入氙灯光源（100 mW/cm²）对吸附体系进行连续照射。结果显示，光照显著强化了吸附过程，缩短了铀酰离子的吸附时间。在光热辅助下（24 h），铀去除率超过99.99%；ICP-MS检测证实残留铀浓度低于检测限，而在缺乏光热辅助的黑暗条件下（吸附24 h

后），去除率仅维持在70.25%。

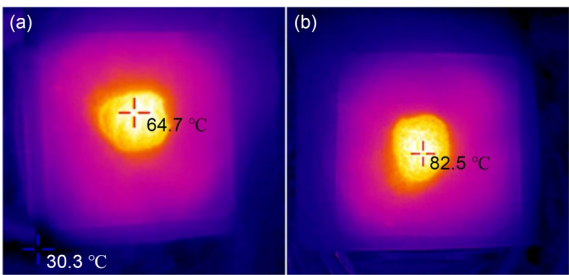


图10 AO-MWCNTs在模拟光照不同时间下的热红外图像：(a)0 min；(b)20 min
Fig.10 Infrared thermal images of AO-MWCNTs under simulated light irradiation at (a) 0 min, and (b) 20 min

这种显著的吸附增强主要归因于 AO-MWCNTs 的光热效应。在光照下, MWCNTs 通过非辐射弛豫过程迅速将吸收的光子能量转化为热能, 诱导吸附剂-溶液界面发生显著的局部加热 (图 10)。这种局部热效应通过双重机制促进吸附反应: 一方面, 界面温度升高降低了溶液粘度并减小了液膜扩散阻力, 从而加速了铀酰离子向吸附位点的热运动和传质扩散; 另一方面, 局部高温提供了克服吸附能垒所需的活化能, 增加了铀酰离子与表面活性位点之间的有效碰撞概率, 从而显著提高配位反应速率。这些结果证实了 AO-MWCNTs 作为高效光热响应吸附剂, 利用清洁太阳能高效富集海水中铀酰离子的巨大潜力。

2.6.5 吸附机理

为了阐明 AO-MWCNTs 与 U(VI) 之间的微观相互作用机理, 采用 XPS 对吸附前后的样品进行了表征。图 11 为 XPS 全谱。与吸附前的谱图相比, 吸附后的样品在 382 eV 和 393 eV 的结合能处出现了两个明显的新峰, 分别对应 U 4f_{7/2} 和 U 4f_{5/2}, 证实了铀酰离子成功吸附在 AO-MWCNTs 表面。

为了进一步揭示参与配位的活性官能团, 对 N 1s 和 O 1s 的高分辨率谱图进行了分峰拟合。在

N 1s 高分辨率谱图中, 吸附前的 N 1s 峰可分解为两个组分, 分别对应 C=N-OH (400.38 eV) 和 C-NH₂ (399.82 eV)。吸附铀后, C=N-OH 峰向低能方向移动了 0.33 eV 至 400.05 eV。这种显著的结合能变化表明, 偕胺肟基氮原子周围的电子云密度因与铀酰离子的配位作用而发生改变, 从而证实了偕胺肟基团中的肟基氮直接参与了吸附过程。

O 1s 谱图的变化进一步证实了配位机理。吸附前, O 1s 谱图显示三个特征峰: C-O-H (533.13 eV)、N-O-H (532.02 eV) 和 C=O (531.45 eV)。吸附后, 除了原始峰的位移外, 在 531.14 eV 处出现了一个新峰, 归属于铀酰基团中的 O=U=O 键。新峰的出现结合 N-O-H 峰的位移 (至 532.50 eV), 表明偕胺肟基团中的氧原子通过提供孤对电子与铀形成了稳定的配位键。最后, 分析了吸附后的高分辨率 U 4f 谱图。U 4f_{7/2} 和 U 4f_{5/2} 的结合能分别为 382.44 eV 和 393.27 eV, 自旋轨道分裂为 10.83 eV。这一特征与六价铀 (U(VI)) 的标准结合能高度一致, 且在 ~385.2 eV 处观察到典型的 U(VI) 卫星峰, 表明在吸附过程中铀主要以 U(VI) 形式存在, 未发生明显的氧化还原反应。

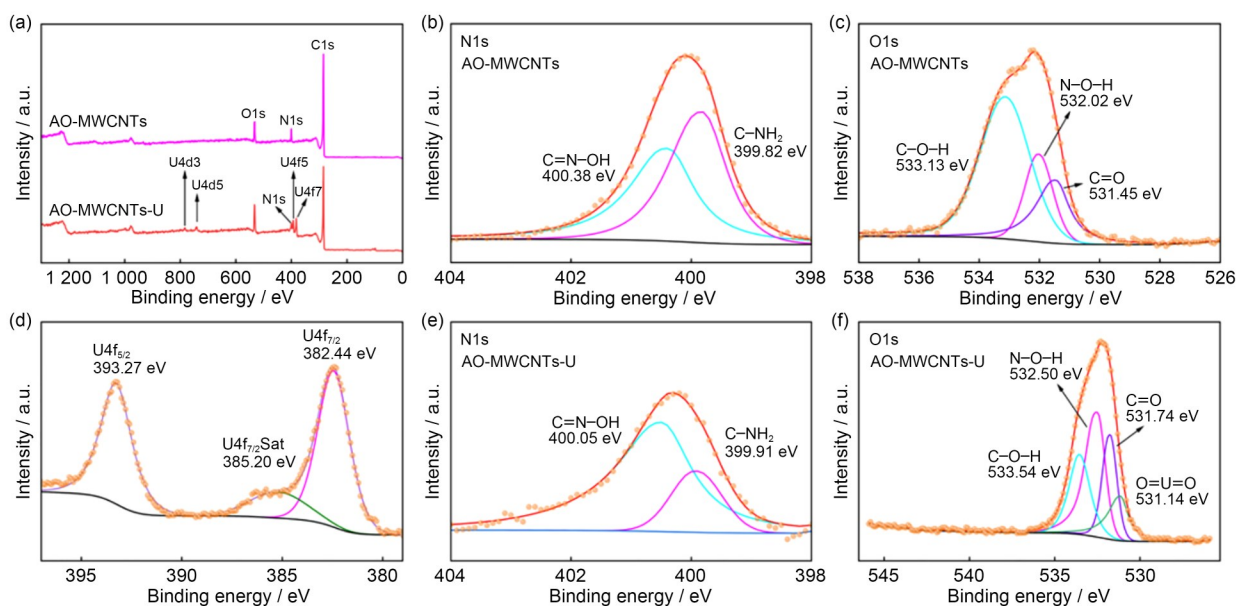


图 11 AO-MWCNTs 吸附 U(VI) 前后的 XPS 光谱:

(a) 吸附前后全谱; (b) 吸附前 N 1s、(c) O 1s 高分辨谱; (d) 吸附后 U 4f 全谱; (e) 吸附后 N 1s、(f) O 1s 高分辨谱

Fig.11 XPS spectra of AO-MWCNTs before and after U(VI) adsorption: (a) survey spectra before and after adsorption; (b) N 1s and (c) O 1s high-resolution spectra before adsorption; (d) U 4f high-resolution spectra after U(VI) adsorption; (e) N 1s and (f) O 1s high-resolution spectra after U(VI) adsorption

综上所述, XPS 分析证实 AO-MWCNTs 对 U(VI) 的吸附主要通过化学配位机理实现。具体机

理可描述为: 偕胺肟基团作为双齿配体, 利用其偕胺肟基团的氮 (=N-OH) 和偕胺肟基团的氧

(N-O-H) 上的孤对电子与铀酰离子 (UO_2^{2+}) 形成稳定的螯合物, 从而实现高效的铀捕获。

3 结论

本研究通过辐射诱导接枝聚合成功制备了一种光热响应吸附剂—偕胺肟基功能化多壁碳纳米管 (AO-MWCNTs), 并系统研究了其铀 (U(VI)) 吸附性能及机理。FTIR、Raman 和 XRD 分析证实, 通过辐射接枝聚合成功将偕胺肟基团以共价键接枝到 CNTs 表面, 同时 CNTs 保持了良好的骨架结构完整性。吸附实验表明, 该过程受溶液 pH 显著影响 (最佳 pH 5.0), 遵循准二级动力学和 Freundlich 等温线模型, 揭示了这是一个发生在能量异质表面上的化学吸附主导过程。值得注意的是, AO-MWCNTs 表现出优异的光热辅助吸附性能: 在模拟太阳光照射 (100 mW/cm^2) 下, 得益于 CNTs 光热效应产生的局部加热, 该材料在 24 h 内实现了铀酰离子的完全脱除。XPS 分析进一步阐明了吸附机理, 证实铀酰离子是通过与偕胺肟配体中的肟基氮和肟基氧原子形成稳定的双齿配位键而被捕获的。综上所述, AO-MWCNTs 凭借其高吸附容量、快速动力学和独特的光热增强特性, 为利用清洁太阳能快速富集水体中的铀酰离子提供了一种有前景的解决方案。

作者贡献声明 李九程、胡江涛、吴国忠设计实验方案并撰写初稿; 李九程负责材料的制备及表征、吸附实验、数据处理与分析; 胡江涛、吴国忠负责论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Liu L M, Guo H, Dai L H, *et al.* The role of nuclear energy in the carbon neutrality goal[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2023, **162**: 104772. DOI: 10.1016/j.pnucene.2023.104772.
- Wang Q, Guo J L, Li R R, *et al.* Exploring the role of nuclear energy in the energy transition: a comparative perspective of the effects of coal, oil, natural gas, renewable energy, and nuclear power on economic growth and carbon emissions[J]. *Environmental Research*, 2023, **221**: 115290. DOI: 10.1016/j.envres.2023.115290.
- Yu K F, Zhou L, Wu L Z, *et al.* Photo-assisted uranium extraction based on heterogeneous catalysts[J]. *Science Bulletin*, 2024, **69**(24): 3800-3805. DOI: 10.1016/j.scib.2024.09.039.
- Xue B C, Ji Y L, Yi H T, *et al.* Electrochemical uranium extraction from wastewater and seawater[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, **36**(35): e29094. DOI: 10.1002/adfm.202529094.
- Ma M H, Wang R X, Xu L N, *et al.* Emerging health risks and underlying toxicological mechanisms of uranium contamination: Lessons from the past two decades[J]. *Environment International*, 2020, **145**: 106107. DOI: 10.1016/j.envint.2020.106107.
- Horvit A M, Molony D A. A systematic review and meta-analysis of mortality and kidney function in uranium-exposed individuals[J]. *Environmental Research*, 2024, **248**: 118224. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118224.
- Faqir Y, Li Z A, Gul T, *et al.* Uranium's hazardous effects on humans and recent developments in treatment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2025, **293**: 118043. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2025.118043.
- 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. DOI: 10.1038/s41893-021-00792-6.
- Yang D X, Song S, Zou Y D, *et al.* Rational design and synthesis of monodispersed hierarchical SiO_2 @layered double hydroxide nanocomposites for efficient removal of pollutants from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**: 143-152. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.158.
- Chen L, Fu L H, Feng K, *et al.* Ion exchange-based microreactors harness self-generated pH gradients and long-range flow for dual-enhanced uranium extraction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(51): e09597. DOI: 10.1002/adfm.202509597.
- Yuan Y H, Zhao S L, Wen J, *et al.* Rational design of porous nanofiber adsorbent by blow-spinning with ultrahigh uranium recovery capacity from seawater[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(2): 1805380. DOI: 10.1002/adfm.201805380.
- Yuan Y, Cao D D, Cui F C, *et al.* High-capacity uranium extraction from seawater through constructing synergistic multiple dynamic bonds[J]. *Nature Water*, 2025, **3**(1): 89-98. DOI: 10.1038/s44221-024-00346-y.
- Xin Q, Wang Q L, Luo K W, *et al.* Mechanism of selective uranium adsorption using polyvinyl alcohol/Cyphos IL-101/reduced graphene oxide composites[J].

- Chemical Engineering Journal, 2024, **500**: 157256. DOI: 10.1016/j.cej.2024.157256.
- 14 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. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124792.
 - 15 Liu L J, Zhao B, Wu D D, *et al.* Rational design of MOF@COF composites with multi-site functional groups for enhanced elimination of U(VI) from aqueous solution [J]. Chemosphere, 2023, **341**: 140086. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140086.
 - 16 张建伟, 田波, 李金凤, 等. 偕胺肟基铀吸附材料研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, **41**(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0099.
ZHANG Jianwei, TIAN Bo, LI Jinfeng, *et al.* Research progress of amidoxime uranium adsorption materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, **41**(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0099.
 - 17 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. DOI: 10.7538/yzk.2022.youxian.0885.
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. DOI: 10.7538/yzk.2022.youxian.0885.
 - 18 胡莉军, 毛选之, 冯鑫鑫, 等. 胍基抗菌型超高分子量聚乙烯纤维海水提铀吸附材料的制备及其性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(4): 040205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0005.
HU Lijun, MAO Xuanzhi, FENG Xinxin, *et al.* Preparation and properties of guanidine-based antimicrobial ultra-high molecular weight polyethylene fiber for uranium extraction from seawater[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(4): 040205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0005.
 - 19 金长先, 邵大冬, 高乾宏. 磷酸酯功能化超高分子量聚乙烯纤维的制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, **41**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0126.
JIN Changxian, SHAO Dadong, GAO Qianhong. Phosphate-functionalized ultrahigh-molecular-weight polyethylene fiber: preparation and uranium adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, **41**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0126.
 - 20 任婉宁, 冯鑫鑫, 韩泓炜, 等. 多氨基协同的偕胺肟基吸附材料制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0061.
REN Wanning, FENG Xinxin, HAN Hongwei, *et al.* Preparation of amidoxime-based adsorption materials with a multi-amino synergistic effect and their uranium adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0061.
 - 21 Priya S, Ilaiyaraja P, Priyadarshini N, *et al.* Effective removal of uranium (VI) using magnetic acid functionalized Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposite from aqueous solutions[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, **178**: 480-493. DOI: 10.1016/j.psep.2023.08.034.
 - 22 Li J F, Zhang N, Wang Q W, *et al.* γ -irradiation induced preparation of pyrazolate-based metal-organic framework for efficient uranium adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **515**: 163435. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163435.
 - 23 Sajid M, Asif M, Baig N, *et al.* Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, **47**: 102815. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102815.
 - 24 Liu H C, Huang G C, Wang R, *et al.* Carbon nanotubes grown on the carbon fibers to enhance the photothermal conversion toward solar-driven applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, **14**(28): 32404-32411.
 - 25 He Y, Yu S P, Shaban M, *et al.* Plasma-assisted preparation of amidoxime-carbon nanotubes hybrids for effective uranium extraction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(6): 114495. DOI: 10.1016/j.jece.2024.114495.
 - 26 Wang Y, Gu Z X, Yang J J, *et al.* Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI) [J]. Applied Surface Science, 2014, **320**: 10-20. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.182.
 - 27 Wu J L, Tian K, Wang J L. Adsorption of uranium (VI) by amidoxime modified multiwalled carbon nanotubes [J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, **106**: 79-86. DOI: 10.1016/j.pnucene.2018.08.012.

- 10.1016/j.pnucene.2018.02.020.
- 28 Forsythe J S, Hill D J T. The radiation chemistry of fluoropolymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, **25** (1): 101-136. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00008-3.
 - 29 Chen S M, Wu G Z, Liu Y D, *et al.* Preparation of poly (acrylic acid) grafted multiwalled carbon nanotubes by a two-step irradiation technique[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(1): 330-334.
 - 30 Fan K, Li J H, Li L F, *et al.* Fabrication of polyacrylamide - carbon nanotubes by one-step radiation-induced graft polymerization[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, **26**(1): 12-15. DOI: 10.1080/1536383X.2017.1391226.
 - 31 Gu Y, Li H X, Liu L X, *et al.* Constructing CNTs-based composite membranes for oil/water emulsion separation *via* radiation-induced “grafting to” strategy[J]. *Carbon*, 2021, **178**: 678-687. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.03.051.
 - 32 Wang J L, Zhuang S T. Extraction and adsorption of U (VI) from aqueous solution using affinity ligand-based technologies: an overview[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, **18**(3): 437-452. DOI: 10.1007/s11157-019-09507-y.
 - 33 Patra K. Seawater to sustainable energy solutions: leveraging functionalized carbon-based materials for uranium extraction[J]. *ACS Applied Engineering Materials*, 2026, **4**(1): 1-37. DOI: 10.1021/acsaenm.5c00641.
 - 34 Zhang H B, Lin G D, Zhou Z H, *et al.* Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system[J]. *Carbon*, 2002, **40**(13): 2429-2436. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00148-3.
 - 35 Zhang H L, Quan L, Gao A J, *et al.* The structure and properties of polyacrylonitrile nascent composite fibers with grafted multi walled carbon nanotubes prepared by wet spinning method[J]. *Polymers*, 2019, **11**(3): 422. DOI: 10.3390/polym11030422.
 - 36 Wen S Q, Wang H Q, Xin Q, *et al.* Selective adsorption of uranium (VI) from wastewater using a UiO-66/calcium alginate/hydrothermal carbon composite material[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, **315**: 120970. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120970.
 - 37 Tseng R L, Wu F C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(1/2): 277-287. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.061.