

doi: 10.12452/j.fxcxb.240716225

电化学海水和废水提铀中电极设计及机制研究进展

刘柯^{1,2}, 邓恺元^{1,3}, 雷蕾^{1*}, 费玲^{1,2}, 汪德高^{1,2*}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省数据驱动高安全能源材料及应用重点实验室 宁波市特种能源材料与化学重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 101408; 3. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 从海水和核工业废水中高度选择性和有效地富集U(VI), 不仅对核能和可持续发展的能源发展具有重要价值, 而且对减少放射性核素对环境 and 人类健康的潜在威胁具有重要意义。电化学U(VI)提取技术作为一种简单、高效、低成本的策略, 越来越受到研究者的关注。该文简要介绍了新型金属电极的设计, 以及其应用于海水及废水电化学提铀的机制研究进展。在此基础上, 对于目前所提出的先进的铀提取方法进行了进一步阐述。该文旨在为海水及废水提铀的实质进展提供更直观的电极设计, 机制和策略的见解。

关键词: 废水提铀; 电化学; 机制; 电化学还原沉积

中图分类号: O646; F407.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)10-1589-09

Progress in Electrode Design and Mechanism Research for Electrochemical Uranium Extraction from Seawater and Wastewater

LIU Ke^{1,2}, DENG Kai-yuan^{1,3}, LEI Lei^{1*}, FEI Ling^{1,2}, WANG De-gao^{1,2*}

(1. Zhejiang Key Laboratory of Data-Driven High-Safety Energy Materials and Applications, Ningbo Key Laboratory of Special Energy Materials and Chemistry, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The selective and efficient enrichment of U(VI) from seawater and nuclear industry wastewater holds significant importance for the advancement of nuclear energy and sustainable energy sources, as well as for mitigating the potential environmental and health risks associated with radioactive isotopes. Electrochemical extraction of U(VI) has emerged as a cost-effective and efficient method that is gaining attention among researchers. This paper provides a brief overview of the development of novel metal-based electrodes and the detailed exploration of their application in extracting uranium from seawater and wastewater sources. Additionally, it discusses advanced methods for uranium extraction operations currently under consideration. The primary objective of this article is to offer insights into electrode design, mechanisms, and strategies to facilitate the progress of uranium extraction from seawater and wastewater.

Key words: extracting uranium; electrochemistry; mechanism; electrochemical reduction deposition

为了开发化石燃料的替代能源, 风能、太阳能、潮汐能和地热能等可再生能源近年来引起了人们的广泛关注。然而, 这些绿色能源在可靠性、经济性和环境影响方面仍然存在一定的局限性。相比之下, 核裂变被认为是一种成熟且安全的技术, 能够持续生产能源并保持最低的碳足迹^[1-3]。因此, 核能的蓬勃发展对全球低碳能源的需求做出了重要贡献。其中, 铀(U)作为核能生产的重要资源, 对全球核工业的可持续发展具有重要的战略意义^[4-7]。近年来, 核能规模的扩大推动了铀需求的显著增长^[8-9]。据估计, 现有陆地铀储量只能支撑大约一个世纪的消耗^[1], 因此引发了人们对识别和利用非常规铀储

收稿日期: 2023-07-16; **修回日期:** 2023-09-03

基金项目: 宁波顶尖人才团队计划; 国家自然科学基金项目(22106166); 甬江创新个人引才项目; 中国博士后科学基金项目(2022M723253)

* **通讯作者:** 雷蕾, 博士, 博士后/助理研究员, 研究方向: 纳米功能材料合成及电催化能源转换应用, E-mail: leilei0219@nimte.ac.cn;

汪德高, 博士, 研究员, 研究方向: 新材料合成以及在能源转换中的应用, E-mail: wangdegao@nimte.ac.cn

量的极大兴趣。从海水和核废水中提取 U(VI) 被认为是满足这一需求的潜在方法^[10-12]。尤其是海洋中约有 45 亿吨铀, 是目前估计的陆地铀储量(760 万吨铀)的近 1 000 倍^[13]。如果化学分离技术的发展能够实现经济上可行的 U(VI) 回收, 海洋中铀的储备量将能够满足全球对铀资源的需求至少 1 万年^[1]。同时, 相较于陆地铀矿的开采, 海水提铀对生态系统的负面影响更小。

迄今为止, 从海水和核废水中富集和去除 U(VI) 的技术包括离子交换、化学沉淀、膜分离、吸附、光催化、电催化等方面^[5,14]。目前, 离子交换法和化学沉淀法的一个难点是选择性問題, 当多种离子同时存在时, 其他离子会干扰 U(VI) 的结合。此外, 用于离子交换的树脂成本较高。膜分离法的一个不可避免的缺点是膜容易被污染, 需要频繁清洗或更换, 运维成本也较高。此外, 膜分离技术在不同给水组成的海水和废水中实现一致的渗透量也具有挑战性的。由于吸附技术操作简单且适合大规模应用, 被认为是最有前景的方法。一般来说, 最佳的多孔吸附剂必须满足四个关键标准, 即高吸附能力、高选择性、快速动力学和良好的循环利用, 才能成功地从溶液中去掉或回收 U(VI)^[5,15]。例如, 日本开发的含偕胺肟基的高分子吸附材料具有吸附速率快、吸附量大、耐腐蚀、易洗脱和易制备等优点。日本 2001 年进行的海试结果表明, 堆积型偕胺肟基聚丙烯纤维具有良好的提铀应用前景, 提铀成本降低至每千克铀 1 200 美元, 但这仍远高于陆地铀资源价格^[16]。除了依赖于各种吸附剂的表面物理化学吸附特性的成熟吸附方法外, 近年来, 电催化和光催化等新方法也被应用于新兴的水系提铀系统, 尤其是电催化结合合理的材料设计提取水体中 U(VI) 的应用, 近年来受到越来越多的关注^[17]。例如, 2017 年, 美国斯坦福大学开发出一种基于半波整流交流电的海水提铀电催化方法(HW-ACE), 使铀吸附量增加了一倍^[18]。借助于额外的电场, 由热力学控制的吸附-解吸平衡将被打破, 从而促进铀的传质扩散^[1]。因此, 与目前的被动吸附方法相比, 这些电驱动系统在铀提取中表现出了更高的容量和更快的动力学。这些更具吸引力的方法为铀提取开辟了新的前景, 并可能导致更有效且经济可行的过程。

为了高效富集和分离水体中的 U(VI), 开发具有优异 U(VI) 吸附能力和电催化活性的材料至关重要。前期研究已开发出多种催化材料用于从水介质中提取 U(VI)。以海水体系为例, Ma 等^[19]开发了一种功能化的 $\text{FeN}_x\text{-C-R}$ 电催化剂, 该催化剂由 FeN_x 单原子位点和表面整合的偕胺肟基组成, 在 24 小时内能够从 10 ppm 的含铀海水中去除 99% 的铀。这种新型的海水提铀电催化策略有效避免了传统吸附剂所面临的繁琐且昂贵的铀洗脱过程及再生过程。此外, Li 等^[20]采用水热工艺合成了一种功能化的还原氧化石墨烯泡沫(3D-FrGOF)电极, 该电极能够在 14 h 内将掺铀海水中铀浓度从 3 ppm 降低至 19.9 ppb。电化学策略在水系提铀的实际应用潜力正在不断被探索。总体而言, 电化学方法与提铀过程的结合在化学分离的动力学和热力学方面都展现出显著优势。首先, 在外加电场的辅助下, 铀酰离子向功能配体的扩散传质加速, 从而提高了铀的提取效率。其次, 通过电化学还原过程, 结合在功能配体上的铀酰离子转化为中性沉淀(如 UO_2 , $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$)^[1]。这一过程打破了传统的吸附-解吸平衡, 并生成更多的铀产品。最后, 与传统的吸附法不同, 采用上述电化学方法获得的铀产品为固体形式, 便于回收^[1]。这消除了繁琐的洗脱过程, 并降低了成本。考虑到目前众多应用于电化学提铀材料的开发, 本文综述了新型金属电极的设计, 以及在其海水和废水电化学提铀中的机制的研究进展。在此基础上, 本文还进一步阐述了目前提出的先进铀提取方法。

1 过渡金属基提铀电极的设计

在电化学技术系统中, 电极是最重要的组成部分, 它在很大程度上决定了电化学反应的性能。目前, 已经设计了多种材料作为从水介质中提取 UO_2^{2+} 的电极, 包括 UiO-66-AO 、 GO-PA@CF 、植酸修饰的壳聚糖, COF 基材料以及 MXene-基材料^[21-26]。然而, 这些电极材料的商业应用前景仍然受到高成本、动力学缓慢和不稳定性等因素的限制。为了从废水中回收铀而不产生任何新污染物, 需要解决以下三个问题: (1) 寻找环境友好的快速合成方法, 并选择性整合铀的中间载体; (2) 中间载体应能够有效分离铀, 同时其结构必须稳定且独立; (3) 该中间载体必须能够在不产生新污染物的情况下重复使用。

1.1 过渡金属氧化物

过渡金属基氧化物材料已广泛应用于含铀废水的处理。铁基材料因其无毒、低成本及多价态的特

性,通常被认为是处理铀的合适中间载体^[27]。研究表明,由于U(VI)和Fe(II)具有相似的原子半径,水铁矿^[28]、赤铁矿^[29]、针铁矿^[30]和磁铁矿^[31]等材料可以实现铀的高选择性晶格嵌入。铀通常以六价U(VI)形式嵌入未被占据的八面体位置,从而更容易形成间隙固态溶液。其中,磁铁矿(Fe_3O_4)被认为是铀的最佳中间载体,主要基于以下几个特点:(1)可进行磁分离;(2)其两种价态易于发生结构转变;(3)可再利用作为铁的原料。与其他金属氧化物相比,纳米 Fe_3O_4 具有显著的电导率和丰富的 Fe^{2+} 位点,这有利于U(VI)的还原反应。作为一种有效且强大的控制局部结构的方法,催化剂表面调控能够灵活调整原子间距和原子配位环境,从而影响 UO_2^{2+} 的吸附构型和配位数^[32]。考虑到 UO_2^{2+} 和 O^{2-} 之间的强结合,金属氧化物的表面调控为控制 O^{2-} 活性位点的局部结构提供了理想的平台。因此,了解具有可调小切面的氧化物催化剂的构效关系,对于揭示从水系中提取铀的机理具有重要意义。研究发现,在铀的电化学提取过程中,具有 $\{200\}$ 和 $\{222\}$ 面的立方和八面体 Fe_3O_4 纳米颗粒中, $\{222\}$ 面的铀提取性能明显优于 $\{200\}$ 切面^[32]。这是因为 $\{222\}$ 面具有与 UO_2^{2+} 更紧密协调的原子结构。这种吸附结构导致了更低的吸附能和明显的O-U-O键弯曲(图1),这是提高水系电化学提铀效率的内在因素。

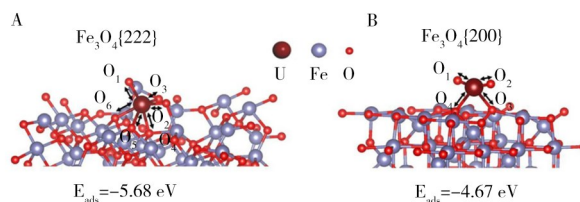


图1 Fe_3O_4 不同面上 UO_2^{2+} 相互作用的理论模型^[32]

Fig. 1 The theoretical model of UO_2^{2+} interaction on different facets of Fe_3O_4 ^[32]

WO_3 具有良好的电化学稳定性、环境友好性和低成本等优点,被认为是一种电化学去除水环境中 UO_2^{2+} 的潜在材料。然而,纯 WO_3 对 UO_2^{2+} 的吸附能力较弱,限制了 UO_2^{2+} 在电极表面的聚集,导致 UO_2^{2+} 的电催化还原动力学较慢。近期,Yan等^[33]设计并合成了一种三维碳毡支撑的磷功能化的 WO_3 纳米片($\text{P-WO}_3\text{@CF}$)复合材料,用于去除含铀废水中 UO_2^{2+} 。三维碳毡不仅作为导电基底,还为活性材料的均匀分散提供了强有利的支持,有利于电极的循环利用。此外, WO_3 和 P-WO_3 的修饰显著提高了电极的亲水性。磷在 WO_3 上的修饰诱导了表面P-O官能团的形成,增强了对 UO_2^{2+} 的结合亲和力,从而促进了 UO_2^{2+} 的电化学还原反应。在含有多种干扰金属离子的复杂水环境中,该电极对 UO_2^{2+} 萃取表现出显著的抗干扰能力,在240 min内可实现98.8%的 UO_2^{2+} 的提取效率。这项工作为设计从水溶液中高效提取铀的新型电极提供了一种新策略。

1.2 其他过渡金属基复合材料

在电化学提铀过程中, UO_2^{2+} 与活性位点的局部结构直接影响铀的提取效率。例如,在Fe-N-C单原子附近的酰胺基团在24 h内能够在真实海水中实现1.2 mg/g的铀提取能力^[19]。Yan等^[34]进一步提出了一种铜表面介导的Knoevenagel缩聚(Cu-SMKP)方法,用于在任意铜基底上制备 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ 薄膜,以实现从海水中提取铀(图2)。在该方法中,铜既充当衬底,又作为催化剂源,得益于铜表面提供的反应成核位点, $\text{sp}^2\text{c-COF}$ 晶格能够在铜界面不断生成并堆叠,从而形成连续的薄膜,直接作为从掺铀海水中电化学提取铀的功能电极。此外,研究者们构建了一种双功能的Co/Al改性的1T- MoS_2 /还原氧化石墨烯($\text{CA-1T-MoS}_2/\text{rGO}$)催化剂,用于海水的产氢和提铀^[35]。首先,通过将2H- MoS_2 、铝粉和钴粉合并球磨,制备得到 CA-1T-MoS_2 。然后,将 CA-1T-MoS_2 与氧化石墨烯水溶液混合,并在160 $^\circ\text{C}$ 下进行水热反应12 h,最终得到 $\text{CA-1T-MoS}_2/\text{rGO}$ 气凝胶(图3)。值得注意的是, MoS_2 边缘的硫缺陷也被认为是铀还原的有效活性中心^[36]。

考虑到大多数含铀核废水的核燃料生产过程中, F^- 与 UO_2^{2+} 共存,导致形成复杂的 UO_2F_x 物质,从而降低了提取效率,Lin等^[37]在 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ 中构建了 $\text{Ti}^{\delta+}-\text{PO}_4^{3-}$ 离子对位点,以实现核燃料生产废水中高效的电化学铀提取。这种离子对位点的构建起源于薄层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 的重建,如图4所示。首先,对 Ti_3AlC_2 的铝层进行蚀刻,形成堆叠的F端 Ti_3C_2 纳米片。随后,在 N_2 保护的水溶液中进行剥离,将堆叠的F端 Ti_3C_2 纳米片转化为层状OH端 Ti_3C_2 纳米片。最后,采用湿化学处理,将剥离的薄层状OH端 Ti_3C_2 转化为 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$,其中包含一对离子对 $\text{Ti}^{\delta+}(\delta < 4)$ 和 PO_4^{3-} 。这些位点通过结合的Ti-F和多个O-U-O键选择性地与 UO_2F_x 结合。

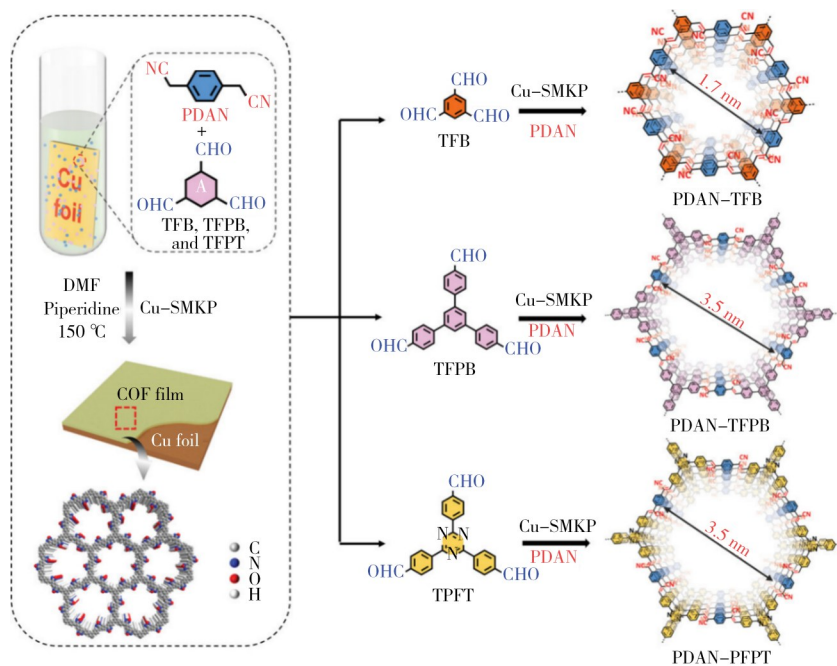


图2 通过 Cu-SMKP 在 Cu 衬底上制备 sp^2c -COF 薄膜的示意图^[34]
Fig. 2 Schematic representation for the preparation of sp^2 carbon-conjugated 2D COF films on Cu substrates through Cu-SMKP^[34]



图3 CA-1T-MoS₂/rGO 的制备示意图^[35]
Fig. 3 Scheme of the preparation of CA-1T-MoS₂/rGO^[35]

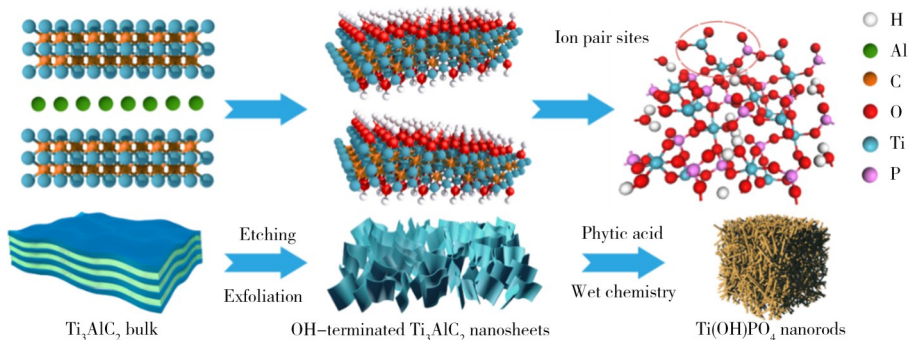


图4 用离子对位点制备 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ 的示意图^[37]
Fig. 4 The schematic illustration for the preparation of the $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ with ion pair sites^[37]

2 电化学海水提铀机制

2.1 电化学还原沉积

对含铀废水的电化学处理主要有两种思路：(1)使用特殊电极在电极表面沉积铀。例如，Liu 等^[38]采用直接电化学还原法研究了铀的去除和回收率。在钛电极表面， $\text{U}(\text{VI})$ 被还原为 $\text{U}(\text{IV})\text{O}_2$ ，积累的 $\text{U}(\text{IV})\text{O}_2$ 回收率可达到 98.0% 以上。Yuan 等^[39]通过电化学法将磁铁矿上的铀还原，磁铁矿电极表面的 $\text{U}(\text{VI})$ 被还原为 $\text{U}(\text{V})$ 。在 $\text{P-WO}_3@\text{CF}$ 电极中，电化学提取铀后，XPS 分析显示 P-O 键的强度降低，表明 UO_2^{2+} 与该 P-O 键结合，进一步促进了 UO_2^{2+} 的电吸附过程^[33]。此外，从图 5A 中 $\text{U} 4f$ 的 XPS 谱可以看出，铀吸附后的样品 ($\text{P-WO}_3@\text{CF-U}$) 中表面部分 $\text{U}(\text{VI})$ 被还原为 $\text{U}(\text{IV})$ 物质。这表明，在 UO_2^{2+} 萃取过程中，还原的铀物质与 $\text{P-WO}_3@\text{CF}$ 电极发生了强烈的沉积和结合，而非仅仅是物理吸附。

然而, 由于U(IV)或U(V)在环境中的不稳定性, 它们容易被进一步氧化并重新进入自然环境^[27]。针对这一问题, 当 $\text{FeN}_x\text{-C-R}$ 催化剂作为负极材料用于海水体系提铀时, 酰胺基团使吸附剂具有亲水性, 并为 UO_2^{2+} 的捕获提供了表面特异性结合位点。位点分离的 FeN_x 中心将吸附的 UO_2^{2+} 还原为 UO_2^+ 。随后, 在 Na^+ 的存在下, 通过 FeN_x 位点的电化学还原, 不稳定的U(V)离子被重新氧化为U(VI), 生成黄色固体 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$, 这种固体很容易从电极中收集到(图5B)^[19]。进一步的EAXFS光谱显示, 铀在 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ 中的配位数为6。这种新型的海水提铀电催化策略有效避免了传统吸附剂所面临的繁琐且昂贵的铀洗脱过程及再生过程。考虑到整体 UO_{2+x} 的吸附是影响铀提取效率的关键因素, Lin等^[37]从理论上模拟了 UO_2F_x 在 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米棒离子对位点上的吸附, 并在物种进化的基础上, 构建了一个模拟反应过程的方案(图6)。 UO_2F_x 被吸附在 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米棒的离子对位点上, 而不分离U-F键。随后, 铀酰被还原为低价物质, 削弱了铀酰和F之间的库仑力, 从而形成了中间的 UO_{2+x} 产物。亚稳态低价铀被氧化, 然后与F结晶, 形成最终的 $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ 。在铀提取过程中, 铀的种类经历了从 U_3O_8 到 $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ 的结晶转变。因此, 离子对位点稳定了 UO_2F_x 的吸附, 促进了 UO_2^{2+} 的还原, 这是实现高浓度含F溶液中铀提取的关键。这项工作为核生产实际废水中的电化学铀回收提供了一种有效途径。

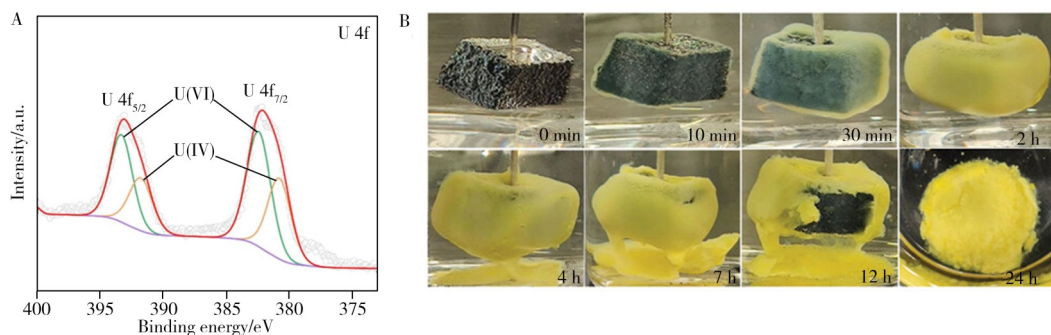


图5 P- WO_3 @CF-U中U 4f XPS光谱^[33](A); 电催化提铀过程中 $\text{FeN}_x\text{-C-R}$ 电极表面变化照片^[19](B)

Fig. 5 High-resolution spectrum of U 4f for P- WO_3 @CF-U^[33] (A); Photographs of the $\text{FeN}_x\text{-C-R}$ electrode in spiked seawater (initial uranium concentration of $\approx 1\,000$ ppm) during electrocatalytic extraction^[19] (B)

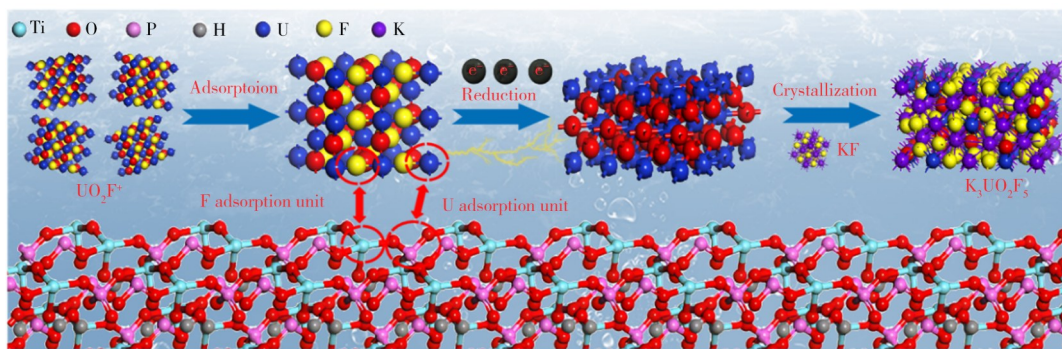


图6 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ 离子对位点的合理反应机理示意图^[37]

Fig. 6 The schematic diagram of the rational reaction mechanism of $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ ion pair sites^[37]

另一种思路是采用电化学方法将铀以掺杂形式引入矿物晶格。例如, Lu等^[40]通过电化学方法成功地将铀固定在磁铁矿(Fe_3O_4)上, 实现了对含铀废水的有效纯化。理论模拟表明, 具有 $\{222\}$ 面的 Fe_3O_4 纳米面体能够将 UO_2^{2+} 被限制在四个氧原子的口袋中, 同时两个铁原子与 UO_2^{2+} 的原始氧原子配合, 这成为铀结合和还原的显著原因^[32]。

2.2 电解沉积

除了电化学还原沉积外, Li等^[20]最近的一项研究还尝试通过电解策略在水溶液中沉积铀。研究采用水热工艺合成了一种功能化的还原氧化石墨烯泡沫(3D-FrGOF)电极。在水热反应过程中, 氧化石墨烯上的官能团与乙二胺(EDA)、聚硫化物、聚硫异胺和自由多硫化物自由基发生反应, 形成了硫和胺改性的石墨烯泡沫。当对3D-FrGOF电极施加-0.9 V(vs. SCE)的负电位时, 铀酰离子会迁移到工作电极上, 并与石墨烯泡沫上的官能团形成配合物。随后, 由于电极上发生析氢反应, 局部OH⁻浓度增加, 导致溶液pH值上升, 从而使铀沉积。

2.3 电吸附

在电化学提铀过程中,可能仅发生电吸附。有研究利用EDS分析了U(VI)在TFPM-PDAN-AO上的分布^[24]。研究表明,与物理化学吸附相比,电吸附显著提高了U(VI)的吸附能力。随着绝对电压的增加,铀酰离子的迁移率相应提高,从而增强了材料的电提取能力。在-5 V的外加电压下,海水体系中U(VI)的电提取效率达到了98.2%。此外,在电吸附过程中,电极表面出现了黄色絮凝体,这与含铀类化合物的电沉积有关。XPS光谱表明,电沉积后铀的价态保持不变,表明U(VI)未被还原为U(V)。类似地,在双功能CA-1T-MoS₂/rGO催化剂中,析氢反应(HER)过程中,UO₂²⁺在电场作用下聚集在阴极附近,使其更容易吸附在CA-1T-MoS₂/rGO的硫原子上^[35]。铀与硫原子之间发生电子转移,削弱了铀原子上的电子云密度,增强了HER过程中铀与OH⁻的吸附能力,进一步降低了铀与硫的结合强度,使UO₂²⁺更容易与OH⁻反应形成UO₂(OH)₂沉淀,并在电极表面积累,从而实现快速高效的模拟海水中铀提取。同时,基于CA-1T-MoS₂/rGO的高效HER,在电极表面周围形成大量的气泡,促进沉淀从电极表面脱落,实现含铀产物的回收(图7)。在此过程中,吸附在CA-1T-MoS₂/rGO表面的铀仍为六价,表明在电提取过程中,铀保持在六价状态。外部电路提供的电子只能用于HER,而不会引起铀的氧化还原反应。

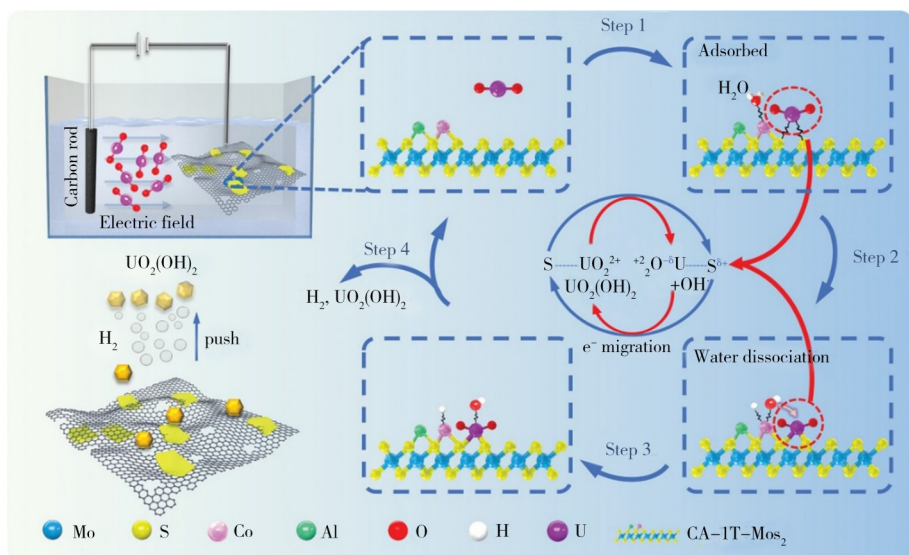


图7 CA-1T-MoS₂/rGO中的铀提取和电子转移示意图^[35]

Fig. 7 Schematic diagram for uranium extraction and electron transfer of CA-1T-MoS₂/rGO^[35]

3 电化学提铀运行方式

3.1 双电位步进技术

在电化学提铀体系中,除了电极设计和铀去除机制外,电化学操作方式也是影响铀去除性能的重要因素。在电化学铀沉积过程中,施加直流电压会导致严重的水裂解。此外,持续的高电压会诱导大量的竞争离子占据活性位点,从而导致铀去除效率下降。为了解决这一问题,Huang等^[23]采用了一种双电位步进技术(DPST)从模拟含铀废水中提取铀。在该方法中,电压在零和负值之间周期性交替施加(图8)。在初始状态下(第一步),溶液中的所有离子都被随机分散;第二步,对体系施加一个电场,所有的阳离子都向GO-PA@CF电极迁移,并与其表面的磷酸基团相互作用。同时,部分被吸附的铀离子被还原为不溶性UO₂,并沉积在电极表面。在第三步中,电场强度降为零。由于铀离子与磷酸基团之间的强相互作用,在周期性电压结束后,铀离子仍能粘附在电极材料的表面。然而,其他未与磷酸基团牢固结合的金属离子由于库仑排斥力,会从磷酸基团中分离并扩散到溶液中。这种效应使得大量吸附基团恢复吸附活性,从而确保电极材料具有高选择性去除铀的效率。通过将周期电压的频率提高到适当的值,可以有效抑制废水中水分裂带来的影响。

3.2 耦合电化学和萃取技术

通过耦合电化学介导的Fe(II)/Fe(III)氧化还原反应与铀萃取,Wang等^[41]成功实现了在含有20

ppm $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的海水溶液中, 以超低电池电压 (-0.1 V) 进行铀的提取。机理研究证实, 这种耦合电化学提铀过程包括铀离子的电化学吸附, $\text{Fe}(\text{II})$ 电子自发转移至 $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 电还原为 $\text{Fe}(\text{II})$, 形成的 $\text{Fe}(\text{II})$ 进一步自发还原 $\text{U}(\text{VI})$, 并循环重复进行(图9)。这项研究提供了一种新的电化学介导的低能耗铀提取策略, 同时为其他金属资源的回收提供了重要参考。

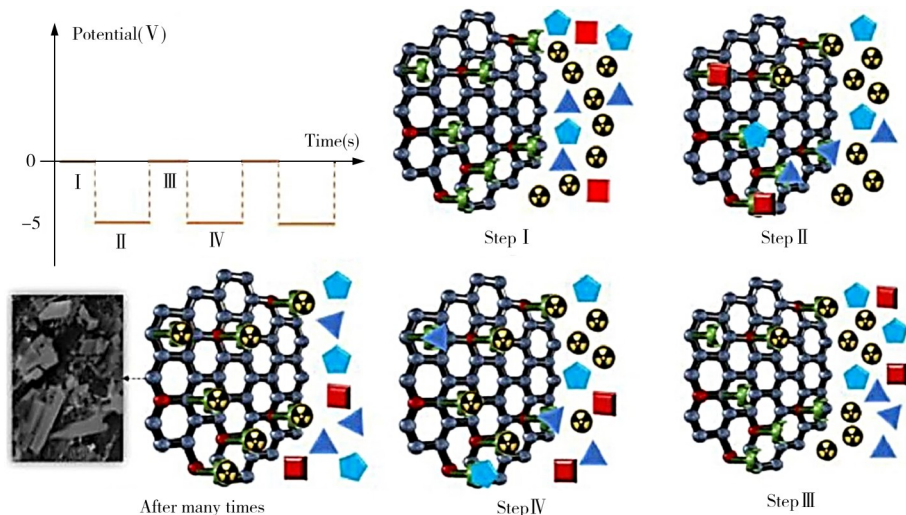


图8 双电位步进技术(DPST)示意图^[23]

Fig. 8 Schematic of double potential step technique (DPST)^[23]

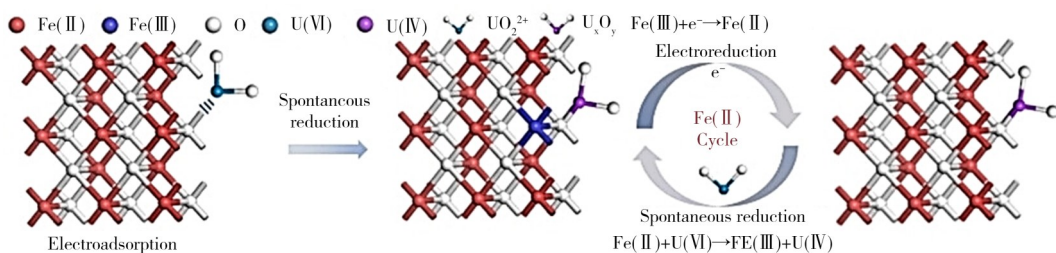


图9 电化学铀提取机制图^[41]

Fig. 9 Schematic diagram of electrochemical uranium extraction^[41]

3.3 自发电化学方法

最近, 一种由零价铁(ZVI)氧化驱动的自发电化学(SPEC)方法被提出用于废水中铀的提取, 同时实现能量回收^[42]。在这种SPEC系统中, $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附发生在多孔碳质阴极表面, 而 $\text{Fe}^0\text{-Fe}^{2+}$ 的氧化则发生在阳极室, 提供电子流通过外部电路到达阴极, 从而驱动 $\text{U}(\text{VI})$ 向 $\text{U}(\text{IV})$ 的还原(图10)。该SPEC方法在模拟废水中实现了 $2\,438 \text{ mg/g}$ 的铀提取, 在不饱和的真实铀矿废水中提取量达到 352 mg/g , 且铀提取产品易于回收。整个铀提取与回收过程实现了净电能的生产, 无需外部能量输入。这项研究为开发能源高效且经济的铀提取技术提供了新的思路。

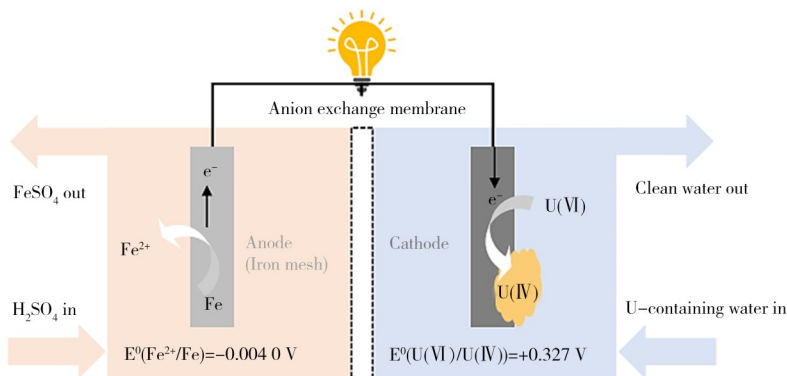


图10 SPEC铀提取方法的示意图^[42]

Fig. 10 The schematic representation of the SPEC uranium extraction method^[42]

3.4 电化学矿化技术

针对电化学方法诱导的掺杂铀的磁铁矿中铁和铀难以分离的问题, Lv 等^[27]设计了一个简单的电化学矿化系统。该系统以金属铁为阳极, 石墨为阴极, 通过诱导微电流快速获得短程有序的纳米磁铁矿晶体, 并在环境温度和压力下同步加入铀。这种短程有序的纳米磁铁矿能够在 $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的有氧环境中改变其反尖晶石结构, 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 从而有助于含铀废水中同步分离 U_3O_8 (图 11)。 U_3O_8 在稀硫酸中能够快速溶解, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 则不溶, 有助于铀和铁的分离。在炼铁过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被认为是重新转化为金属铁的原料, 因此, 在此过程中不会产生新的放射性固体材料。

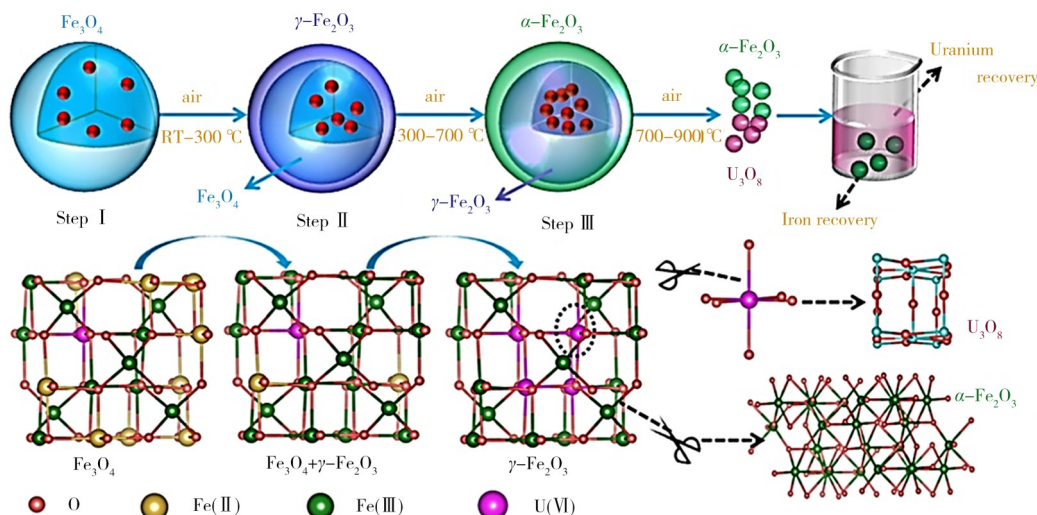


图 11 铀隔离机理示意图^[27]

Fig. 11 Schematic diagram of the uranium isolation mechanism^[27]

4 总结与展望

水环境中 U(VI) 提取技术的进展引起了学术界的广泛关注。本文重点关注了电化学提铀领域的最新进展, 简要介绍了新型过渡金属基电极的构建, 深入探讨了废水中电化学提铀的机制, 并对目前提出的先进铀提取方法进行了进一步阐述。尽管在水环境中电化学铀提取方面已经取得了显著的研究进展, 但仍然存在一些亟待解决的问题。

(1) 大多数电化学提铀的水系反应都是在酸性环境中进行的($\text{pH}=4.0\sim 5.0$)。在此 pH 范围内, 水体中铀的主要物种是带正电荷的 UO_2^{2+} 。然而, 天然海水呈弱碱性($\text{pH}=8.3$), 铀以 $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 的形式存在, 且带负电荷。在这种条件下, 催化剂是否能够保持良好的吸附性能是一个亟待研究的问题。从催化剂设计策略出发, 可以从两个方面进一步提升其吸附性能: 1) 在分子层面上调控官能团的数量, 并增强官能团对铀酰离子的络合能力, 例如在电催化剂中引入具有供电子基团的偕胺肟类配体; 2) 从宏观层面上设计具有大比表面积的材料结构, 典型的如三维框架或多孔结构催化剂。

(2) 由于电化学方法需要外部电场, 因此在海洋中部署这种分离系统时, 需要在工程设计层面进行更多的考虑(如方法的安全性、施工成本和操作成本等)。应充分利用现有的海试平台, 积累工程经验, 并结合一定规模的海试实验, 全面评估海水提铀的经济性。

(3) 由于海水中铀的浓度极低, 电化学装置需要在海水中浸泡较长时间才能获得可回收的铀产品。因此, 有必要评估高浓度盐分和海洋中各种微生物对电化学装置的影响, 并解决其腐蚀问题。开发更温和的催化体系以及筛选具有更强机械性能的基体材料, 是改善提铀材料结构稳定性的有效方法。同时, 针对海洋生物污染对材料性能的影响, 可以尝试开发表面具备抗生物污染能力的海水提铀材料。例如, 可以借鉴水处理膜领域在抗生物污染研究方面的经验, 发展抑制微生物黏附的功能层、改善材料表面电荷, 或引入具有抗菌能力的结构等。因此, 在实现海水提铀的大规模工程化之前, 仍需进行大量基于材料物理和化学性质的基础研究以及系统性的过程评估。

参考文献:

- [1] Xie Y, Liu Z, Geng Y, Li H, Wang N, Song Y, Wang X, Chen J, Wang J, Ma S, Ye G. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(1): 97–162.
- [2] Li P, Wang J, Wang Y, Liang J, He B, Pan D, Fan Q, Wang X. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 365: 231–241.
- [3] Li P, Wang Y, Wang J, Dong L, Zhang W, Lu Z, Liang J, Pan D, Fan Q. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 414: 128810.
- [4] Taylor R. *Chem.*, **2016**, 1(5): 662–663.
- [5] Wen C, Yao Y, Meng L, Duan E, Wang M, Chen Z, Wang X. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(44): 18230–18250.
- [6] Gao J, Chen J, Lv H, Liao S, Feng X, Yan Y, Xue Y, Tian G, Ma F. *J. Environ. Manage.*, **2023**, 342: 118151.
- [7] Zhu W, Wang C, Hui W, Huang X, Yang C, Liang Y. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 455: 131578.
- [8] Rani N, Singh P, Kumar S, Kumar P, Bhankar V, Kamra N, Kumar K. *Environ. Res.*, **2023**, 234: 116536.
- [9] Conca J L. *Encyclopedia of Nuclear Energy*, **2021**, 277–285.
- [10] Dungan K, Butler G, Livens F, Warren L. *Prog. Nucl. Energ.*, **2017**, 99: 81–85.
- [11] Sholl D S, Lively R P. *Nature*, **2016**, 532(7600): 435–437.
- [12] Kushwaha S, Patel K. *Chem.*, **2021**, 7(2): 271–274.
- [13] Kim J, Tsouris C, Mayes R T, Oyola Y, Saito T, Janke C J, Dai S, Schneider E, Sachde D. *Sep. Sci. Technol.*, **2013**, 48(3): 367–387.
- [14] Mittal H, Alfantazi A M, Alhassan S M. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, 12(1): 111705.
- [15] Kaur B, Rana P, Singh P, Singh A, Chaudhary V, Kaya S, Le Q V, Nguyen V H, Raizada P, Coord. *Chem. Rev.*, **2024**, 518: 216057.
- [16] Song Y, Liu Y. *Foreign Nuclear News*(宋岳, 刘渊. 国外核新闻), **2017**, (9): 27–28.
- [17] Liu X, Xiao M, Han Y, Liu X, Chen Z, Yang H, Wang X. *Sci. Sin. Chim.*, **2024**, 54(2): 250–259.
- [18] Liu C, Hsu P C, Xie J, Zhao J, Wu T, Wang H, Liu W, Zhang J, Chu S, Cui Y. *Nat. Energy*, **2017**, 2(4): 17007.
- [19] Yang H, Liu X, Hao M, Xie Y, Wang X, Tian H, Waterhouse G I N, Kruger P E, Telfer S G, Ma S. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(51): 2106621.
- [20] Wang C, Helal A S, Wang Z, Zhou J, Yao X, Shi Z, Ren Y, Lee J, Chang J K, Fugetsu B, Li J. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(38): 2102633.
- [21] Liu J, Yin X, Liu T. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2019**, 95: 416–423.
- [22] Huang J, Huang B, Jin T, Liu Z, Huang D, Qian Y. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 284: 120284.
- [23] Huang J, Liu Z, Huang D, Jin T, Qian Y. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, 33(8): 3762–3766.
- [24] Zhang C R, Qi J X, Cui W R, Chen X J, Liu X, Yi S M, Niu C P, Liang R P, Qiu J D. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(2): 562–569.
- [25] Tang Z, Wu Y, Wang Z, Hao Z, Qu Z, Ji Z, Wang X. *Sci. Sin. Chim.*, **2024**, 54(7): 1117–1126.
- [26] Zhu J, Wang J, Liu Q, Yu J, Liu J, Chen R, Song D, Li R, Wang J. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 942: 173755.
- [27] Lv S, Li M, Wu X, Zhang X, Hua Y, Bi L, Fang Q, Cai T. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416: 125885.
- [28] Massey M S, Lezama-Pacheco J S, Michel F M, Fendorf S. *Environ. Sci.-Proc Imp.*, **2014**, 16(9): 2137–2144.
- [29] Kerisit S, Felmy A R, Ilton E S. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(7): 2770–2776.
- [30] Sadegaski L R, Hixon A E. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(17): 9818–9826.
- [31] Pan Z, Bártoová B, LaGrange T, Butorin S M, Hyatt N C, Stennett M C, Kvashnina K O, Bernier-Latmani R. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1): 1–12.
- [32] Liu W, Yang Y, Cheng R, Wu X, Chen T, He R, Liu Y, Zhu W. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 319: 124054.
- [33] Yan Z, Pu Y, Zhang M, Deng R, Shi F, Li H, Duan T, Zhang Y. *Desalination*, **2024**, 581: 117617.
- [34] Yan H, Kou Z, Li S, Zhang T. *Small*, **2023**, 19(35): 2207972.
- [35] Jian J, Kang H, Yu D, Qiao X, Liu Y, Li Y, Qin W, Wu X. *Small*, **2023**, 19(21): 2207378.
- [36] Tang X, Liu Y, Liu M, Chen H, Huang P, Ruan H, Zheng Y, Yang F, He R, Zhu W. *Nanoscale*, **2022**, 14(17): 6285–6290.
- [37] Lin T, Chen T, Jiao C, Zhang H, Hou K, Jin H, Liu Y, Zhu W, He R. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1): 1–11.
- [38] Liu T, Yuan J, Zhang B, Liu W, Lin L, Meng Y, Yin S, Liu C, Luan F. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(24): 14612–14619.
- [39] Yuan K, Ilton E S, Antonio M R, Li Z, Cook P J, Becker U. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(10): 6206–6213.
- [40] Lu B, Li M, Zhang X, Huang C, Wu X, Fang Q. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 343: 255–265.
- [41] Wang Y, Wang Y, Song M, Chen S, Wei J, You J, Zhou B, Wang S. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2023**, 62(21): e202217601.
- [42] Ye Y, Jin J, Han W, Miao S, Feng Y, Qin Z, Tang X, Li C, Chen Y, Chen F, Wang Y. *Nat. Water*, **2023**, 1(10): 887–898.