

MoS₂/八面体 Fe₃O₄ 复合界面催化电化学 海水提铀的性能与机理研究

吕莹童, 刘 旺, 朱波明, 程 儒, 吴旭东, 刘欢欢, 何 嵘*

西南科技大学 国防科技学院, 四川 绵阳 621010

摘要: 电化学海水提铀是一种可持续补充核燃料的有效策略, 但由于海洋中铀的浓度极低(铀质量分数为 3.3×10^{-9}) 与复杂的环境干扰, 高活性电催化剂的合理设计仍然是一个挑战。本工作提出界面键合策略, 通过简单水热法制备 MoS₂/八面体 Fe₃O₄ 复合材料, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)、高分辨透射电镜(HRTEM)等一系列表征, 表明成功将八面体 Fe₃O₄ 的 {2 2 2} 晶面与 MoS₂ 的 {0 0 2} 晶面进行键合。在模拟溶液中, 经过 7 h 的电化学提取, 铀提取效率可以达到 96%。同时, 共存离子下的铀提取实验结果表明, MoS₂/Fe₃O₄ 对铀具有良好的选择性和对共存离子的抗干扰性。在 10 L 天然海水中进行电化学提取, 提取到 27.2 μg 的铀, 提取容量为 5.44 mg/g。通过对催化剂与提铀性能之间构效关系的研究, 验证了界面键合面向电化学海水提铀的可行性。机理探究揭示了界面键合策略对降低 Fe₃O₄ 的电荷转移电阻、提高电子在界面处的转移速率与 Fe₃O₄ 的循环稳定性的促进作用, 对电化学海水提铀的催化剂设计与开发提供了思路。

关键词: 电化学; 海水提铀; 界面

中图分类号: TL212; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0334-11

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0334

Performance and Mechanism of MoS₂/Octahedral Fe₃O₄ Composite Interface Catalytic Electrochemical Seawater Extraction of Uranium

LYU Ying-tong, LIU Wang, ZHU Bo-ming, CHENG Ru, WU Xu-dong, LIU Huan-huan, HE Rong*

National Institute of Defense Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Extracting uranium from seawater is an effective strategy for sustainable nuclear fuel supplementation. Uranium in seawater mainly exists in the form of hexavalent uranyl(U(VI)), although the total amount is large, the mass fraction of U(VI) is only 3.3×10^{-9} , and many metal ions coexist with uranium. Extracting uranium from seawater is extremely challenging. Electrochemical seawater uranium extraction has become an emerging method for seawater uranium extraction due to its advantages over physical and chemical adsorption processes, such as fast reaction rate, strong anti-interference ability, and simple desorption. However, due to the lack of research on the structure-activity relationship between catalysts and uranium extraction performance, the rational design of highly active electrocatalysts remains a challenge. In this work, we proposed an interface bonding strategy by using a simple hydrothermal method

收稿日期: 2023-11-08; 修订日期: 2024-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.21976147, 21906154); 四川省科技计划资助项目(No.2021JDRC0109, 2022JDRC0074, 2022YFG0371)

* 通信联系人: 何 嵘

to bond the {2 2 2} face of octahedral Fe₃O₄ to the {0 0 2} face of MoS₂. This significantly improves the electron transfer rate at the interface and the cycling stability of Fe₃O₄, verifying the feasibility of interface bonding for the electrochemical extraction of uranium from seawater. After 7 hours of electrochemical extraction in a simulated solution, the extraction efficiency of uranium can reach 96%. Meanwhile, the experimental results of coexisting ion extraction of uranium indicated that MoS₂/Fe₃O₄ has good selectivity for uranium and anti-interference ability against coexisting ions. Electrochemical extraction is also performed in 10 L natural seawater with a yield of 27.2 μg. The extraction amount of uranium is 5.44 mg/g. A series of characterizations such as XPS and HRTEM, show that Fe₃O₄ is dispersed on the surface of MoS₂ and effectively bound through interfacial interactions. This dispersion effectively solves the aggregation problem of Fe₃O₄, and the stability of MoS₂ structure ensures the cycling stability of Fe₃O₄. By combining the MoS₂ and Fe₃O₄ at the interface, an efficient electron transfer channel can be constructed, accelerating electron transfer and achieving the goal of simultaneously improving the selectivity, stability, and electron transfer rate of the catalyst. Therefore, the interfacial regulation strategy proposed in this work utilizes the synergistic effects of different components in the composite material to achieve stability and the cyclicity of the catalyst in seawater uranium extraction. At the same time, the interface control strategy will also provide a feasible solution for achieving efficient reduction and extraction of uranyl in a series of complex environments such as seawater. And the electron transfer path and the species change of uranium during catalytic reduction need to be further explored in the mechanism analysis in this work.

Key words: electrochemistry; uranium extraction from seawater; interface

核能由于其能量密度高及绿色环保而倍受关注。但是作为核电的主要燃料,随着清洁核能的快速发展,铀资源的需求也不断增加。新版红皮书预测到2040年的全球核电装机容量最高将达到6.77亿千瓦,年度铀需求为10.83万吨铀,现已探明的760万吨铀储量将在一个世纪内耗尽^[1-2]。因此,迫切需要开拓新的铀资源供应。据统计,海洋中的铀储量高达45亿吨,远远多于陆地铀资源,并且从海水中提取铀比陆地开采对环境的负面影响更小,因此海水提铀具有相当大的潜力^[3-5]。然而,海水的高盐环境和复杂的成分为海水提铀工作增加了难度^[6]。目前面向海水提铀的方法主要以吸附法为主,对于传统的吸附法而言,吸附剂仍有其固有局限性,如选择性差、吸附位点容易被干扰离子占据及动力学缓慢等^[7-8]。而新兴的电化学方法,通过施加外部电场,实现对离子的牵引移动,具有动力学迅速、提取容量大等特点。但是该方法要求对电极催化剂进行合理的设计。

对于电化学海水提铀而言,电极材料的催化性能与配位作用调控和还原作用调控相关,但目前的研究主要集中在电极材料对铀酰的配位作用调控^[9]。如山东大学王志宁团队^[10]通过在Fe₃O₄@TiO₂表面修饰偕胺肟的功能化基团,实现了对铀酰的选择性配位。除配位作用外,电极材

料的还原作用调控也影响着铀的电化学分离效率。如王祥科团队^[11]设计了碳氮掺杂的空心胶囊结构(In-N_x-C),提高了电子的质量,加快了电子的转移速率,在天然海水中,24 h铀提取容量高达6.35 mg/g。再如,竹文坤团队^[12]通过在金属铜纳米颗粒中同时引入了间隙硼原子和表面磷酸盐离子(B : Cu-PO₄),实现了整个材料的分层电荷分离,最终从10 L真实海水中提取24.9 μg铀,达到从海水中高效电化学分离铀的目的。但到目前为止,构筑对铀酰具备强配位作用与还原作用的电极材料,并将其应用于真实海水中的电化学提铀领域还鲜有报道^[13]。针对这一难题,界面协同作用是同时提升催化剂的选择性、稳定性与电子的转移速率的有效举措。Fe₃O₄因其成本低、毒性低、易于分离等特点而受到广泛关注,在还原铀方面具有足够的配位表面基团暴露(丰富的Fe²⁺位点),可以与氧阴离子相互作用,有助于U(VI)的还原,研究已有相关报道^[14-15]。但Fe₃O₄自身易发生团聚,阻碍了电子传递,导致催化性能变差,使Fe₃O₄对铀还原响应有限。因此,选择合适的基材实现对Fe₃O₄的高效分散,可达到提高催化还原能力的目的^[16]。MoS₂是典型的二维过渡金属二卤代化合物材料,通常比金属氧化物具有较低的电荷转移电阻,同时利用MoS₂具有较大的比

表面积和丰富的表面基团的特点,可作为催化基材有效提高对铀酰的吸附和选择^[17]。此外 MoS₂ 的结构十分稳定,不溶于水、稀酸、浓硫酸,以及其他碱、有机溶剂中,对于海水复杂环境体系下铀的提取具有一定的优势^[18]。但是由于层间范德华力和高表面能,MoS₂ 纳米片易于积聚,因此导致仅在边缘的活性位点可用于反应,大大减少了活性位点的暴露,限制了 MoS₂ 对铀酰催化还原的活性^[19]。因此,将 Fe₃O₄ 分散在 MoS₂ 表面,通过界面键合作用有效地将 Fe₃O₄ 束缚在 MoS₂ 上,不仅有效解决了 Fe₃O₄ 自身表面结合能较高易发生聚集的问题,同时利用 MoS₂ 结构的稳定性特点促进了 Fe₃O₄ 的循环稳定性。将二者进行复合,通过界面的键合,可以有效地构建高效电子传输通道,加快电子的转移,达到同时提升催化剂的选择性、稳定性与电子的转移速率的目的。因此,本工作提出催化剂界面调控思路,利用复合材料中不同组分的协同作用,使电催化反应的中间体具有高效的电子转移效率和适当的结合能^[15, 20-21],提高催化剂在海水提铀方面的稳定性与循环性,同时界面调控策略还将对实现海水等一系列复杂环境下铀酰的高效还原提取提供可行的解决思路。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

六水三氯化铁(纯度 99%)、七水硫酸亚铁(纯度 99%)、硝酸钾(纯度 99%)、硫脲(纯度 99%)、四水钼酸铵(纯度 99%)、氢氧化钠(纯度 98%)、乙二醇(纯度 99.7%)、氯乙酸(纯度 99.5%)、无水乙醇(纯度 99.7%)、无水硫酸钠(纯度 99%)、无水乙酸钠(纯度 99%)、七水硫酸锌(纯度 99.5%)、一水硫酸锰(纯度 99%)、六水硫酸镍(纯度 98.5%)、七水硫酸钴(纯度 99.5%)、五水硫酸铜(纯度 99%)、二水偏钒酸钠(纯度 99%),分析纯,成都市克隆化学品有限公司;六水合硝酸铀酰(纯度 99%),上海麦克林生化科技有限公司;偶氮胂 III,格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)采用场发射高分辨透射电子显微镜(FEI Tecnai F20, 美国 FEI),加速电压为 200 kV。扫描电子显微镜(SEM)使用场发射扫描电子显微镜(ZEISS Sigma 300, 德国蔡司)进行。采用 X 射

线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Ala, 美国赛默飞)分析材料的电子结构。通过 X 射线衍射仪使用 X 射线衍射(XRD, Rigaku Ultima IV, 日本理学 Rigaku)图谱来记录材料的晶体结构。用 UV-5800 分光光度计(Metash, 上海元析仪器有限公司)在 380~700 nm 的光谱区域记录紫外-可见光谱。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Agilent 公司)检测液体中离子浓度。

1.2 MoS₂ 的合成

MoS₂ 纳米片的合成参考文献^[18],将 1.164 g 四水合钼酸铵和 2.284 g 硫脲溶于 40 mL 去离子水中。然后将上述混合物进行机械搅拌,直至得到均匀的溶液。将得到的溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 200 °C 的烘箱中放置 20 h。冷却至室温后,将所得产物离心并用去离子水 and 无水乙醇洗涤。将黑色产物置于真空干燥箱中进行干燥。

1.3 MoS₂/Fe₃O₄ 的合成

纳米八面体 Fe₃O₄ 参照本团队以往报道^[22]方法制备。在此基础上,改进了 MoS₂/Fe₃O₄ 的合成方法。将 4 mmol 六水合三氯化铁、20 mmol NaOH 和制备的 MoS₂ 纳米片溶于 40 mL 乙二醇中,搅拌 2 h。然后将上述混合物转移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 200 °C 烘箱中放置 10 h。所得黑色产物经洗涤、干燥,得到的黑色产物为 MoS₂/Fe₃O₄。

1.4 电化学测试

所有电化学测试均在 CHI660 电化学工作站(上海辰华有限公司)上进行,以 Pt 丝为对电极,Ag/AgCl 为参比电极。以 100 mL 0.5 mol/L Na₂SO₄ 为电解液,模拟溶液中铀的质量浓度为 8 mg/L 进行对应的性能测试。并按照天然海水中干扰离子(Zn²⁺、Cu²⁺、V⁵⁺、Co²⁺、Ni²⁺和 Mn²⁺)和 U(VI)浓度的比例,在电解液中加入干扰离子进行选择测试。在真实海水中掺入 8 mg/L 的铀进行加标海水中的性能测试。

阴极制备:将 5 mg MoS₂/Fe₃O₄ 复合材料和 3 mg 炭黑溶于 2 mL 无水乙醇中,加入 30 μL Nafion 溶液,制成均匀分散液。将上述制备的混合物均匀涂刷在碳纸上得到工作电极。

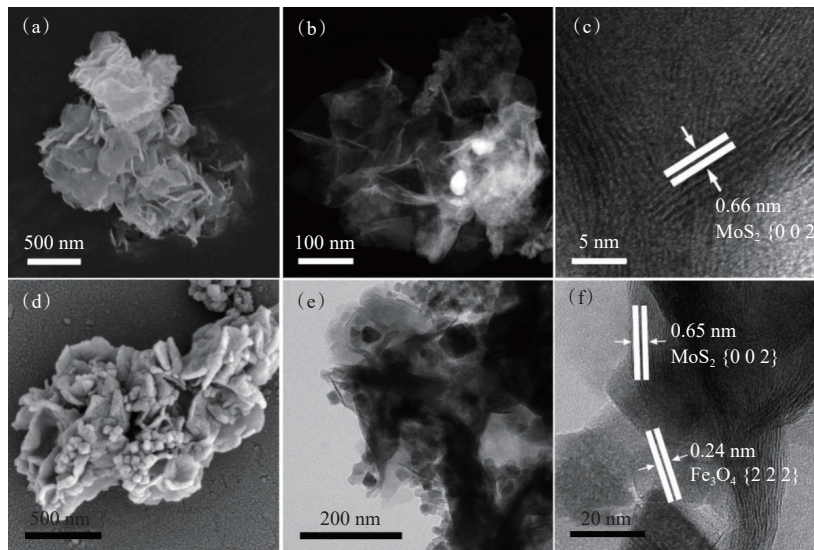
2 结果与讨论

2.1 结构表征

对初始的 MoS₂ 纳米片进行了形貌表征,结果

示于图1。如图1(a)和图1(b)所示, MoS₂为薄片堆积状, 片状结构具有相对大的比表面积和较多的活性位点, 能够形成Fe₃O₄的界面结合条件。图1(c)为MoS₂的HRTEM照片, 其晶面间距为0.66 nm, 对应于MoS₂的{0 0 2}晶面^[23-24]。然后, 采用水热法合成了MoS₂/Fe₃O₄, 在MoS₂/Fe₃O₄的SEM和TEM图像中(图1(d—e)), 发现

MoS₂纳米片中含有八面体形状的Fe₃O₄纳米颗粒。图1(f)展示了MoS₂/Fe₃O₄的HRTEM图像, 发现了0.24 nm和0.65 nm的晶格间距, 与初始Fe₃O₄和MoS₂的晶格间距值相同, 分别对应于Fe₃O₄的{2 2 2}晶面和MoS₂的{0 0 2}晶面^[25]。证明了Fe₃O₄暴露的{2 2 2}晶面和MoS₂的{0 0 2}晶面的成功键合。



(a, b, c)——MoS₂, (d, e, f)——MoS₂/Fe₃O₄;

(a, d) ——SEM照片, (b, e)——TEM照片, (c, f)——HRTEM照片和晶格间距

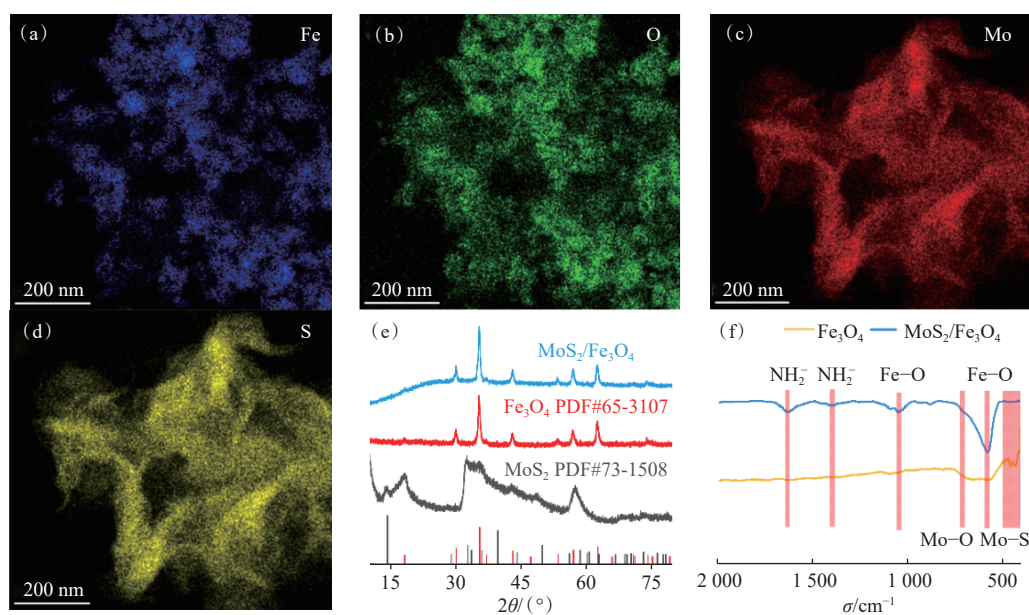
图1 MoS₂与MoS₂/Fe₃O₄的形貌图

Fig. 1 Morphology of MoS₂ and MoS₂/Fe₃O₄

MoS₂/Fe₃O₄和MoS₂的形貌证明Fe₃O₄和MoS₂形成复合, MoS₂/Fe₃O₄结构组成进一步验证了该结果(图2(a—d))。图2(a—d)的EDS mapping能谱中呈现Fe、O、Mo、S元素, Fe、O元素均匀分布在MoS₂存在的区域。图2(e)为Fe₃O₄、MoS₂和MoS₂/Fe₃O₄的XRD图谱, MoS₂/Fe₃O₄的典型特征峰对应于Fe₃O₄(PDF#65-3107)和MoS₂(PDF#73-1508)的标准卡片, 也表明Fe₃O₄和MoS₂成功复合, 合成的MoS₂/Fe₃O₄具有良好的晶体结构。FTIR光谱(图2(f))进一步描述了MoS₂/Fe₃O₄的结构和合成。如图2(f)所示, 主峰位于576.6 cm⁻¹处, 为Fe₃O₄中Fe—O键的伸缩振动峰, 460.9 cm⁻¹处的峰位是由于Mo—S键的伸缩振动造成的^[26]。其他峰分别位于1 049.7、1 625.6 cm⁻¹和3 409.8 cm⁻¹。而1 049.7 cm⁻¹和1 625.6 cm⁻¹处的峰对应于NH₂⁻^[27], 这是由于钼酸铵的引入导致的。

为了表征材料的电子性质, 分别对Fe₃O₄、

MoS₂和MoS₂/Fe₃O₄进行了XPS测试。图3(a)显示了XPS测量图谱, 表明存在Fe、O、Mo和S物种, 与上述表征结果一致。图3(b)显示了Fe 2p的XPS精细谱, Fe₃O₄的Fe 2p和MoS₂/Fe₃O₄的Fe 2p具有相同的特征峰位置。图3(c)为原始MoS₂与MoS₂/Fe₃O₄的Mo 3d XPS精细谱, 从中可发现, 位于Mo 3d_{5/2}的峰有了明显的偏移, 证明MoS₂与Fe₃O₄产生了电子的转移。并且在位于235.8 eV处的峰面积有明显的增加, 这是由于MoS₂被Fe₃O₄部分氧化产生了MoO₃, 这一明显的Mo—O信号来自于界面处的Mo—O—Fe相互作用^[28-29]。图4(a)显示了MoS₂/Fe₃O₄的S 2p XPS精细谱, 与原始MoS₂相比, 峰位发生了正移。161.5 eV和163.0 eV处的峰对应于S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}, 164.3 eV处的峰对应于未饱和的S元素。168.8 eV处的峰对应于S²⁻, 与原峰相比, 面积显著增加。同时, Fe₃O₄和MoS₂之间的相互作用可以



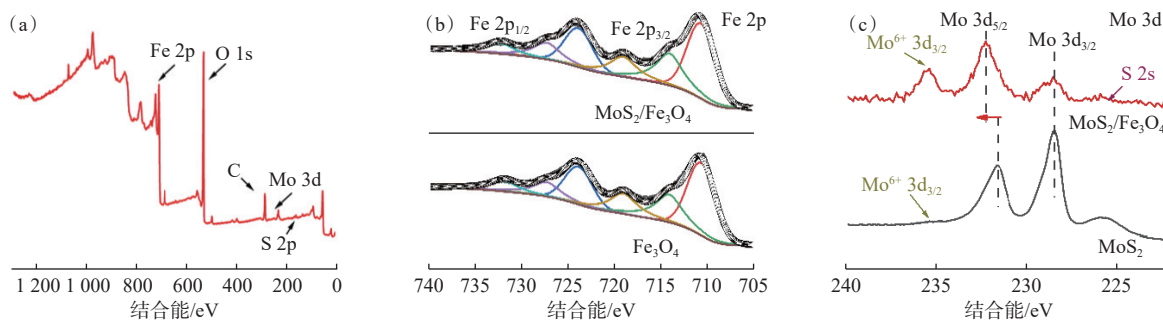
(a—d)中蓝色代表Fe原子,绿色代表O原子,红色为Mo原子,黄色为S原子

图2 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的TEM-EDS元素mapping图(a—d), Fe_3O_4 、 MoS_2 和 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的XRD(e)与FTIR图(f)

Fig. 2 TEM-EDS element mapping of $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a-d), XRD(e) and FTIR(f) of Fe_3O_4 , MoS_2 and $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

通过O 1s的高分辨率光谱进一步阐明,图4(b)展示了 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的O 1s的特征峰位于530.1、531.4 eV,分别属于晶格氧原子和邻近氧空位的氧原子,与原始的 Fe_3O_4 的O 1s XPS图谱对比发现,

$\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的O 1s XPS与S 2p的结合能也向更高的结合能有所偏移,并且拥有更高的结合能,与Mo 3d的XPS谱也存在电子转移一样,通过Mo—O—Fe的形式将 Fe_3O_4 与 MoS_2 键合。



(a)—— $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的XPS总谱;(b)—— $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 Fe_3O_4 的Fe 2p XPS光谱;(c)—— $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 MoS_2 的Mo 3d XPS图谱

图3 Fe_3O_4 、 MoS_2 和 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的Fe 2p、Mo 3d XPS图

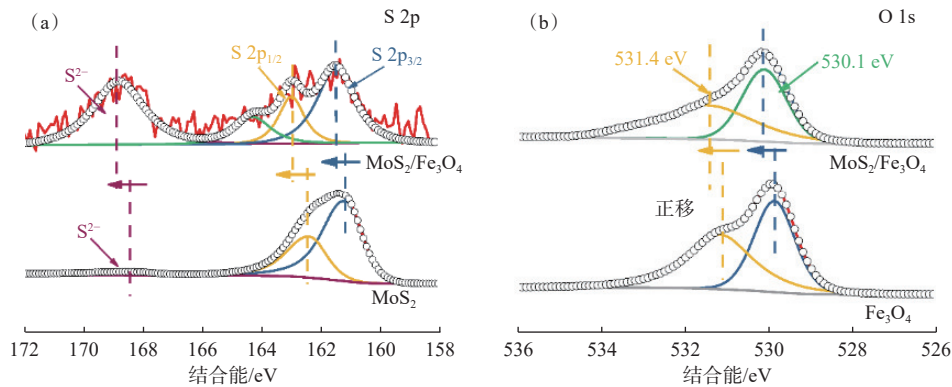
Fig. 3 Fe 2p and Mo 3d XPS spectra of Fe_3O_4 , MoS_2 and $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

2.2 性能测试

2.2.1 铀溶液中的电化学提取性能

为了研究纳米八面体 Fe_3O_4 与 MoS_2 的界面键合对铀提取效率的影响,首先在含8 mg/L U(VI)的模拟溶液中测试了铀的提取性能。在电化学工作站中,以恒定电压法对 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的电化学提铀性能进行测试。采用经典的三电极系统,以Ag/AgCl为参比电极,以铂丝为对电极,在100 mL 0.5 mol/L Na_2SO_4 和

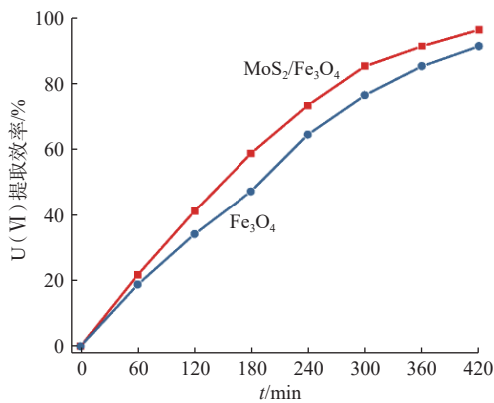
8 mg/L U(VI)电解质中进行测试。通过施加-1.6 V (vs. Ag/AgCl)的电压从模拟海水中对铀进行提取,对应的电流密度为0.1~150.0 mA/cm²。图5展示了纳米八面体 Fe_3O_4 与 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对U(VI)的提取效率。在电化学提取铀420 min后, $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对U(VI)的提取效率为96%,而纳米八面体 Fe_3O_4 在420 min时的提取效率为91%,可见 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合结构在低浓度的溶液中对铀的提取性能优



(a)——MoS₂/Fe₃O₄与原始 MoS₂ 纳米片的 S 2p XPS 谱对比; (b)——MoS₂/Fe₃O₄与纳米八面体 Fe₃O₄的 O 1s XPS 谱对比

图 4 Fe₃O₄、MoS₂ 和 MoS₂/Fe₃O₄ 的 S 2p、O 1s XPS 图

Fig. 4 S 2p and O 1s XPS spectra of Fe₃O₄, MoS₂ and MoS₂/Fe₃O₄



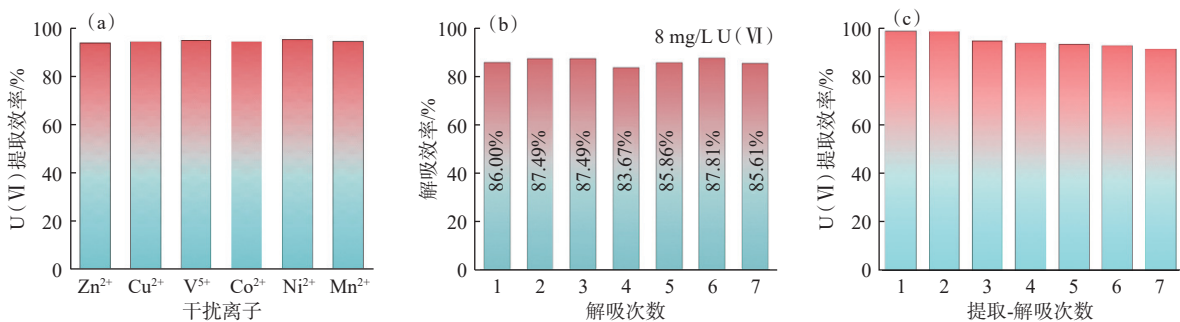
0.5 mol/L Na₂SO₄ + 8 mg/L U(VI) 溶液, 提取电压-1.6 V(vs. Ag/AgCl)

图 5 MoS₂/Fe₃O₄ 与纳米八面体 Fe₃O₄ 对 U(VI) 的提取效率

Fig. 5 Extraction efficiency for U(VI) of MoS₂/Fe₃O₄ and nano-octahedron Fe₃O₄

于纳米八面体 Fe₃O₄ 的, 在海水提铀方面有一定的潜力。考虑到海洋环境的高盐度的复杂环境,

在实验条件的基础上在电解液中添加干扰离子, 进行干扰离子测试及循环性能测试, 进一步评估了 MoS₂/Fe₃O₄ 的抗干扰性和耐久性。在电化学提铀实验中, 按照天然海水中干扰离子 (Zn²⁺、Cu²⁺、V⁵⁺、Co²⁺、Ni²⁺和 Mn²⁺) 和 U(VI) 浓度的比例, 在电解液中加入干扰离子。图 6(a) 为 MoS₂/Fe₃O₄ 的干扰离子测试与循环性能测试结果。如图 6(a) 所示, U(VI) 的电化学提取效率在干扰离子存在时仍然达到 95% 左右, 干扰离子的存在未降低提取效率, 说明 MoS₂/Fe₃O₄ 具有一定的抗干扰性能。通过施加 +1.6 V(vs. Ag/AgCl) 的正电位进行了电化学解吸, 发现在 3 min 内可以解吸出原 8 mg/L 铀溶液中 80% 的铀, 与团队前期工作^[22] 中报道的纳米八面体 Fe₃O₄ 相比, 解吸速率更快, 并且最终解吸效率也更高 (图 6(b))。确定解吸效率之后, 采用循环实验确定了材料的耐久性和稳定性 (图 6(c))。



(a)——MoS₂/Fe₃O₄ 在 100 mL Na₂SO₄+8 mg/L U(VI) 溶液中的干扰离子测试 (离子浓度与真实海水中的对应浓度成比例, 提取电压-1.6 V(vs. Ag/AgCl)); (b)——MoS₂/Fe₃O₄ 在 100 mL 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的解吸效率, (解吸电压+1.6 V(vs. Ag/AgCl)); (c)——MoS₂/Fe₃O₄ 在 100 mL Na₂SO₄+8 mg/L U(VI) 溶液中提取-解吸 7 次的提取效率, (提取/解吸电压-1.6 V/+1.6 V(vs. Ag/AgCl))

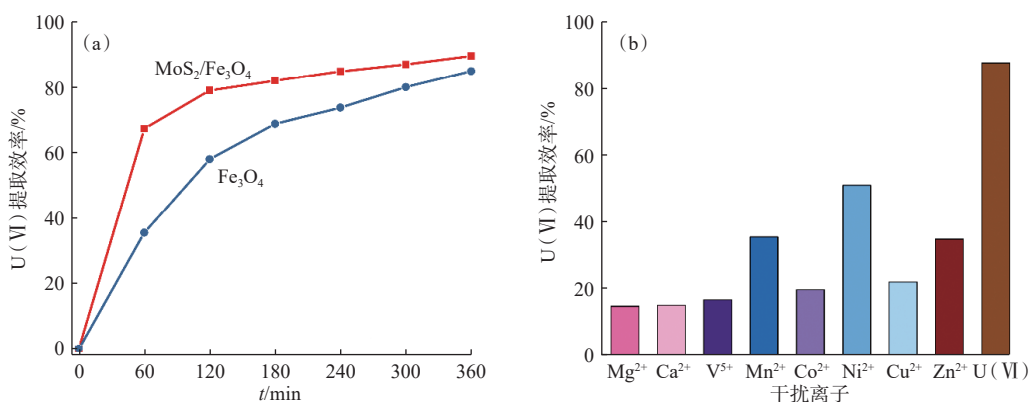
图 6 MoS₂/Fe₃O₄ 在含 U(VI) 的 Na₂SO₄ 溶液中的抗干扰性、循环性能测试以及解吸能力测试

Fig. 6 Anti-interference, cyclic test and desorption test in uranium solution of MoS₂/Fe₃O₄

如图 6(c) 所示, 经过 7 次提取-解吸循环, 电化学提取铀的提取效率仍能保持在 90% 以上, 可见经过界面键合的 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 拥有优异的铀提取性能、稳定性及可重复性。基于 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 良好的抗干扰性和稳定性, 进一步测试了其在海水环境中的铀提取性能。

2.2.2 海水环境电化学铀提取测试 配制了含 8 mg/L U(VI) 的海水溶液作为电解液, 以证实晶面调控关联电化学提取铀的效率的可行性。同样采用三电极恒压实验, 对 8 mg/L 铀加标海水进行了实验, 论证了 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电化学海水提铀的可能性。图 7(a) 为纳米八面体 Fe_3O_4 和 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在含铀加标海水中的铀提取效率-时间曲线。以 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为工作电极进行电化学提取 6 h 后, 其 U(VI) 提取效率可以达到 90% 左右, 与纳米八面体 Fe_3O_4 的 6 h 提取效率相比, 可以看出 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比纳米八面体 Fe_3O_4 的提取效率明显更快。可见

在多离子共存的海水环境下, 界面键合的 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的铀提取效率也明显高于纳米八面体 Fe_3O_4 的。同时, 通过测定 8 mg/L 铀加标海水中其他竞争离子的浓度, 评价海水中其他共存干扰离子对活性位点的占用情况(图 7(b))。如图 7(b) 所示, 经过 6 h 的电化学提取, U(VI) 的提取效率明显大大高于其他竞争离子的。采用双电极体系, 以涂有 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的碳纸为阴极, Pt 丝电极作为对电极, 对真实海水中铀的提取进行了测试。真实海水的电化学提取采用恒定电流法, 限制测试的电流为 -100 mA, 分别在不同体积(1、2、4、6、8、10 L) 的真实海水中进行了电化学提取(提取时间 7 h), 以探讨海水体积对电化学铀提取效率的影响。测试结果示于图 8。如图 8 所示, 不同体积的真实海水的铀提取效率达到 80% 左右。在 10 L 真实海水中进行电化学提取铀 7 h 后, $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 从天然海水中提取铀 27.2 μg , 提取容量为 5.44 mg/g。



(a) $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与纳米八面体 Fe_3O_4 在以海水配制的 8 mg/L U(VI) 溶液中的提取效率-时间曲线,
(b) $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在海水配制的 8 mg/L U(VI) 溶液中反应 6 h 的竞争离子与铀的电化学提取效率

图 7 在 8 mg/L 铀的加标海水中的电化学性能测试(提取电压 -1.6 V vs. Ag/AgCl)

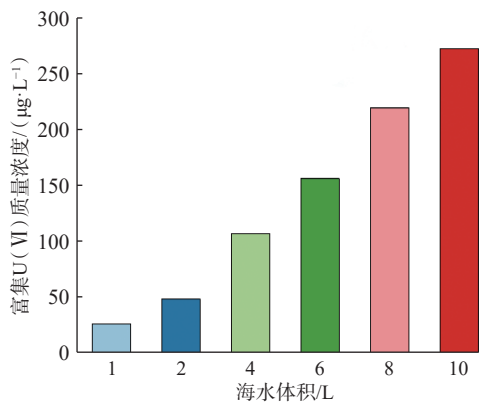
Fig. 7 Electrochemical performance test in 8 mg/L uranium-spiked seawater(-1.6 V vs. Ag/AgCl)

2.3 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 提取铀的机理表征

对电化学提取铀 7 h 后的材料进行了回收, 并对材料与铀中间体的组成与结构进行了研究与分析, 探索 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对铀的提取机理。图 9 为铀物种提取测试结果。如图 9(a) 所示, 在电化学提铀后的 EDS-mapping 图谱可以明显看到 Fe、O、Mo、S 和 U 五个物种的信号, 可以清晰地看到 U 元素均匀地分布在 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的区域中。为直观验证铀的成功提取, 增加铀的浓度, 在 400 mg/L 的铀溶液中进行电化学提取, 发现了明显铀的黄色结晶物(图 9(b)), 可见 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 成功地对铀

进行了提取。

随后对铀的物种与赋存形式进行了更多的表征, 结果示于图 10。图 10(a) 的 XRD 测试展示了电化学提取后材料的存在物种与形式, 可以看出存在 Fe_3O_4 与 MoS_2 的峰(PDF#65-3107 和 PDF#37-1492)。并且图中存在着明显的 UO_2 与 UO_3 的峰, 符合标准卡 PDF#41-1422 与 PDF#45-0856。通过 FTIR 对电化学提取后的材料进行了表征(图 10(b)), 如图 10(b) 所示, 发现原始催化剂的 Fe—O 键的特征峰位于 1047.4 cm^{-1} 与 620.0 cm^{-1} , Mo—S 键的特征峰位于 522.6 cm^{-1} , 并且仍然存在钼酸铵中的

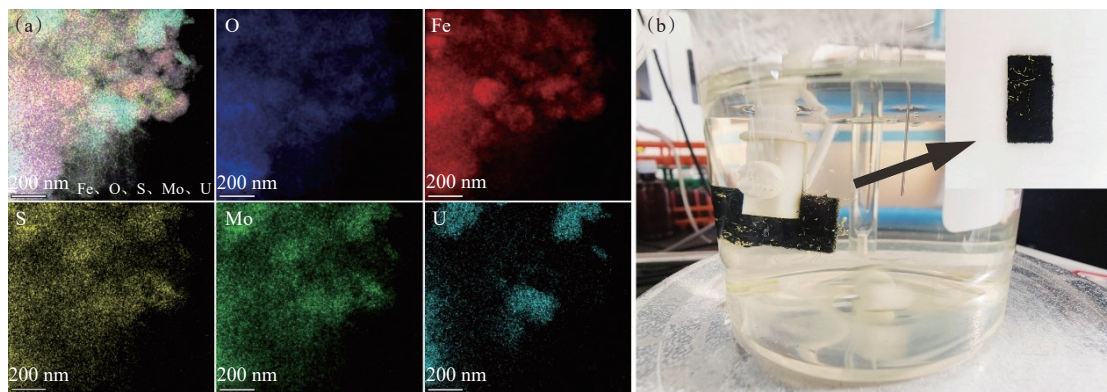


测试电流-100 mA; 提取/解吸电压: -1.6 V/+1.6 V(vs. Ag/AgCl)
 图8 MoS₂/Fe₃O₄ 在不同体积真实海水中经过 7 h 电化学提取铀之后解吸到 100 mL 0.5 mol/L Na₂SO₄ 与 0.1 mol/L HCl 中的铀浓度

Fig. 8 Concentration of uranium in MoS₂/Fe₃O₄ in different volumes of natural seawater after 7 h of electrochemical extraction and desorption to 100 mL of 0.5 mol/L Na₂SO₄ and 0.1 mol/L HCl after obtained

NH₂ 的峰, 分别位于 1 402.0 cm⁻¹ 与 1 631.8 cm⁻¹。新产生了位于 1 137.5、887.1 cm⁻¹ 与 415.0 cm⁻¹ 的肩峰分别对应 SO₄²⁻[30]、UO₃[31] 与 UO₂[32]。之后对反应后材料的电子状态进行了表征, 如图 10(c) 所示, 展示了电化学提取铀之后的 XPS 全谱, 可以明显看到 U 物种的存在, 与之前的结果相印证。除了催化剂与提取物的 XPS 光谱峰, 在图中也存在 Na 与 F 的 XPS 峰, Na 的存在归因于电解液中的 Na⁺, F 的存在主要是由于 Nafion 溶液的使用。

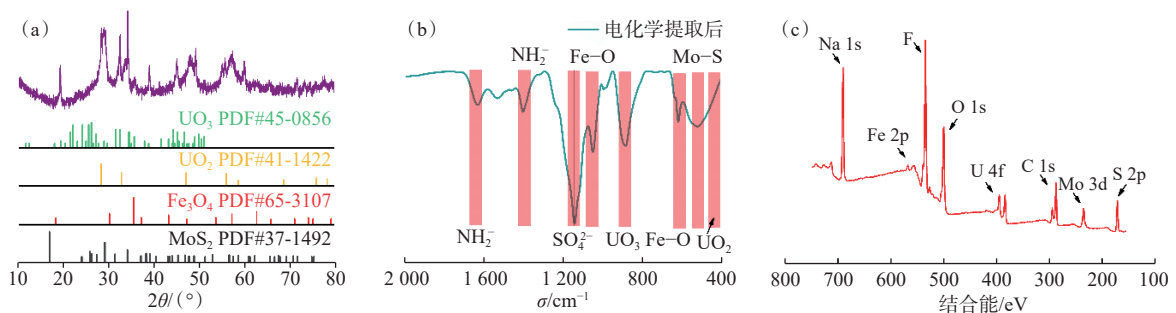
图 11 为反应后的 XPS 图谱。如图 11(a) 所示, U 4f 在 388~395 eV 和 377~386 eV 区域的 XPS 光谱分别对应于 U 4f_{5/2} 和 U 4f_{7/2}。U 4f_{7/2} 峰信号在 380.3 eV 和 381.5 eV 分别归属于 U(IV) 和 U(VI)[33]。U 4f_{5/2} 的峰信号位于 391.0 eV 和 392.4 eV, 分别对应 U(IV) 和 U(VI)[34]。因此提取后铀物种具有四价和六价两种价态, 分别属于 UO₂ 与 UO₃, 与 XRD 的结果一致。另外, 对电化学提铀后的



(a)——MoS₂/Fe₃O₄ 在电化学提取铀 7 h 后的 EDS-mapping 图谱;
 (b)——Fe₃O₄/MoS₂ 在 400 mg/L 铀溶液中电化学提取 7 h 后, 产生黄色铀结晶

图 9 铀物种提取测试

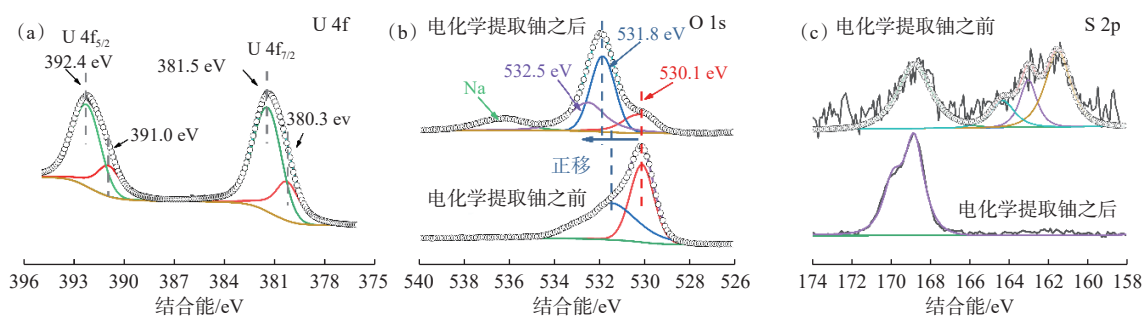
Fig. 9 Uranium species extraction test



MoS₂/Fe₃O₄ 电化学提取铀 7 h; (a)——XRD 图, (b)——FTIR 光谱, (c)——XPS 全谱

图 10 铀的赋存形式的表征

Fig. 10 Characterization of uranium occurrence form



(a)——U 4f XPS 总谱, (b)——O 1s XPS 图谱, (c)——S 2p XPS 图谱

图 11 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在电化学提取铀 7 h 后的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra after 7 h of electrochemical extraction of $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

$\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 O 1s 光谱进行了测试。图 11(b) 显示其有三组特征峰, 分别位于 530.1、531.8、532.5 eV。其中 530.1 eV 对应为晶格中的氧原子, 531.8 eV 对应为吸附氧, 532.5 eV 为水中—OH 的峰。发现材料的吸附氧峰位同电化学提取铀前相比, 发生了正向的偏移, 这是由于 Fe_3O_4 中的 O 与铀酰离子发生了作用, 形成了 $\text{U}=\text{O}$, 产生了电子转移。通过对比反应后的 S 2p XPS 图谱进一步研究铀的还原提取机制。如图 11(c) 所示, 电化学提取铀之后的 S 2p 峰向更大的结合能处移动, 表明存在电子从 S 转移到 U^[35-36], 纳米八面体 Fe_3O_4 与 MoS_2 同时对铀进行了电还原反应, 产生了协同作用, 因此相比于单独的纳米八面体 Fe_3O_4 催化, 界面键合的 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂具有更高的铀还原提取效率。

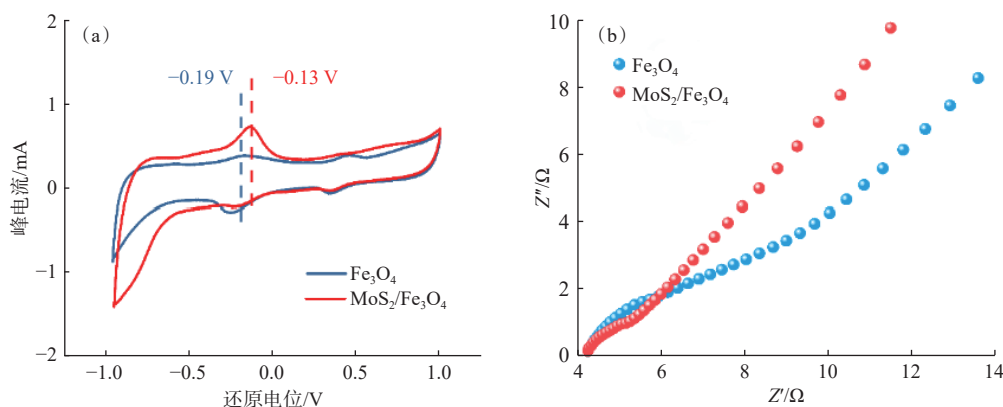
进一步利用电化学表征探索提取机制。图 12(a) 为 Fe_3O_4 与 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的循环伏安曲线, 发现 MoS_2 与 Fe_3O_4 的界面键合使材料对铀的还原电位降

低, 对铀的还原提取更加有利。在相同的实验条件下, 发现 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的峰电流更大, 意味着转移的电子量更大, 铀的还原量更高。之后对两种材料的电化学阻抗 (EIS) 进行测试分析, 结果示于图 12(b)。如图 12(b) 所示, 发现 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在相同的实验条件下拥有更小的半径, 表明 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 拥有更快的电子转移效率, 提升了铀的还原提取效率。

3 结 论

(1) 通过水热法成功制备了界面键合的 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂, 在铀的标准溶液和加标海水中, $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对铀的提取性能明显优于纳米八面体 Fe_3O_4 的提取效率。经过 7 次电化学提取-解吸循环, 其电化学海水提铀效率仍达到 90% 以上。在 10 L 天然海水中, $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 经过 7 h 的电化学提取, 铀的提取量达到 27.2 μg , 提取容量为 5.44 mg/g。

(2) 通过表征手段如 XPS、EIS 等, 证明了将



(a)——循环伏安法测试曲线 (CV), (b)——电化学阻抗谱 (EIS, 其中 Z' 、 Z'' 分别为阻抗的实部、虚部)

图 12 Fe_3O_4 与 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电化学提铀性能的机理探索

Fig. 12 Mechanism exploration of electrochemical uranium extraction performance of Fe_3O_4 and $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

MoS₂与Fe₃O₄进行界面键合,降低了材料的阻抗,MoS₂的协同作用不仅加快了电子的转移速率,提高了催化剂对铀的提取效率,还提升了纳米八面体Fe₃O₄催化剂的稳定性与循环性。

本工作通过对Fe₃O₄与MoS₂界面进行合理的设计与调控,以及机理的探究,为电催化铀酰还原和高效提取提供了可行的解决思路。然而,本工作对于整个反应过程中铀的物种变化以及对电子的转移路径分析仍缺乏深入的探究,需借助更多现代分析技术和多谱学方法实现对微观尺度下反应过程的进一步揭示,从而在真实海水环境中的工程化应用。

参考文献:

- [1] 伍浩松,张焰.2022年版铀红皮书发布[J].国外核新闻,2023(4):24-28.
- [2] Xie Y, Liu Z, Geng Y, et al. Uranium extraction from seawater: material design, emerging technologies and marine engineering[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(1): 97-162.
- [3] Abney C W, Mayes R T, Saito T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(23): 13935-14013.
- [4] 宋艳,牛玉清,宿延涛,等.未来海水提铀的前景规划与展望[J].核化学与放射化学,2022,44(3):229-232.
- [5] 李子明,牛玉清,宿延涛,等.海水提铀技术最新研究进展[J].核化学与放射化学,2022,44(3):233-245.
- [6] 刘鹏,王子昱,徐美芸,等.偕胺肟基团功能化共轭孔聚合物用于可监控快速海水提铀[J].核化学与放射化学,2022,44(3):265-275.
- [7] Liu C, Hsu P C, Xie J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(4): 17007.
- [8] He L, Chen L, Dong X, et al. A nitrogen-rich covalent organic framework for simultaneous dynamic capture of iodine and methyl iodide[J]. *Chem*, 2021, 7(3): 699-714.
- [9] 徐超,杨琪,杨雅婷,等.N,N-二甲基-6-酰胺-吡啶-2-羧酸与铀酰离子的配位化学研究[J].原子能科学技术,2023, 57(7):1330-1338.
- [10] Li N, Gao P, Chen H, et al. Amidoxime modified Fe₃O₄@TiO₂ particles for antibacterial and efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132137.
- [11] Liu X, Xie Y, Hao M, et al. Highly efficient electrocatalytic uranium extraction from seawater over an amidoxime-functionalized In-N-C catalyst[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(23): e2201735.
- [12] Li J, Jiao C, Lin Y, et al. Layered charge separation in surface boron doped copper with phosphate groups boosts the electrochemical uranium extraction from seawater[J]. *Appl Catal B Environ Energy*, 2024, 347: 123770.
- [13] 唐兴睿,黄鹏玲,阮昊明,等.海水提铀材料与方法的现状与挑战[J].核化学与放射化学,2023,45(4):267-283.
- [14] Lu B Q, Li M, Zhang X W, et al. Immobilization of uranium into magnetite from aqueous solution by electrodepositing approach[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 343: 255-265.
- [15] Yang S, Ye Z, Cheng X, et al. Electro-adsorption and reduction of uranium(VI) by Fe₃O₄@COFs electrode with enhanced removal performance[J]. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145598.
- [16] Xia X, Cheng X L, Liu Z, et al. Sensitive detection of As(III) on Fe₃O₄/MoS₂ through interfacial engineering to accelerate the Fe²⁺/Fe³⁺ cycle: identifying the dominant role of electron transfer induced by valence change in synergistic electroanalysis[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2022, 366: 132022.
- [17] Sun Y, Yuan N, Ge Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of U(VI) onto phytic acid-modified biochar/MoS₂ heterojunction materials[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121158.
- [18] Tang X, Liu Y, Liu M, et al. Sulfur edge in molybdenum disulfide nanosheets achieves efficient uranium binding and electrocatalytic extraction in seawater[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(17): 6285-6290.
- [19] Zhao Y, Yang S, Zhou K, et al. Preparation of ¹T/²H MoS₂@MMT with sphere structure: study on selective adsorption of Pb²⁺[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 343: 127152.
- [20] Richards W D, Miara L J, Wang Y, et al. Interface stability in solid-state batteries[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(1): 266-273.
- [21] Dai L, Li W, Zhou K, et al. Interfacial anchoring effect for enhanced lithium storage performance of sesame balls-like Fe₃O₄/C hollow nanospheres[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 855: 113626.
- [22] Liu W, Yang Y, Cheng R, et al. Facet-dependent electrochemical uranium extraction in seawater over Fe₃O₄ catalysts[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 319: 124054.
- [23] Zhou W Y, Li S S, Xiao X Y, et al. Defect- and phase-engineering of Mn-mediated MoS₂ nanosheets for ultrahigh electrochemical sensing of heavy metal ions: chemical interaction-driven *in situ* catalytic redox reactions[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(67): 9329-9332.
- [24] Vikraman D, Hussain S, Akbar K, et al. Design of basal plane edges in metal-doped nanostripes-structured MoSe₂

- atomic layers to enhance hydrogen evolution reaction activity[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(1): 458-469.
- [25] Zhong Y, Yu L, Chen Z F, et al. Microwave-assisted synthesis of Fe_3O_4 nanocrystals with predominantly exposed facets and their heterogeneous UVA/Fenton catalytic activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(34): 29203-29212.
- [26] Chen Q, Su K, Zhang M. Structure, thermal, magnetic and magneto-optical properties of core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ doped diamagnetic glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2019, 511: 166-176.
- [27] Aghagoli M J, Beyki M H, Shemirani F. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ nanohybrid for solid phase extraction of Ag(I) and Pb(II) : kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2017, 97(14-15): 1328-1351.
- [28] Lu J, Zhou Y, Zhou Y. Efficiently activate peroxy-monosulfate by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ for rapid degradation of sulfonamides[J]. *Chem Eng J*, 2021, 422: 130126.
- [29] Lu F, Xu C, Meng F, et al. Two-step synthesis of hierarchical dual few-layered $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ nanosheets and their synergistic effects on lithium-storage performance[J]. *Adv Materials Inter*, 2017, 4(22): 1700639.
- [30] Zhang X J, Zhang T J, Song Z X, et al. Effect of sulfate species on the performance of Ce-Fe- O_x catalysts in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, 49(6): 844-852.
- [31] Stefanovsky S V, Stefanovsky O I, Kadyko M I. FTIR and Raman spectroscopic study of sodium aluminophosphate and sodium aluminum-iron phosphate glasses containing uranium oxides[J]. *J Non Cryst Solids*, 2016, 443: 192-198.
- [32] 吕俊波,李赣,郭淑兰.非理想化学计量比氧化铀的拉曼和红外光谱[J].*光谱学与光谱分析*,2014,34(2):405-409.
- [33] Zhang H, Liu W, Li A, et al. Three mechanisms in one material: uranium capture by a polyoxometalate-organic framework through combined complexation, chemical reduction, and photocatalytic reduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(45): 16110-16114.
- [34] Huber F, Schild D, Vitova T, et al. U(VI) removal kinetics in presence of synthetic magnetite nanoparticles[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 96: 154-173.
- [35] Qi K, Yuan Z, Hou Y, et al. Facile synthesis and improved Li-storage performance of Fe-doped MoS_2 /reduced graphene oxide as anode materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 483: 688-695.
- [36] Bai R, Yan W, Xiao Y, et al. Acceleration of peroxy-monosulfate decomposition by a magnetic $\text{MoS}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ heterogeneous catalyst for rapid degradation of fluoxetine[J]. *Chem Eng J*, 2020, 397: 125501.