

用于高效电化学海水提铀的氮/硫共掺杂炭纳米片

易 铨¹, 黄俊龙^{2,*}, 岑宗恒¹, 纪轶炜¹, 刘绍鸿^{1,*}

(1. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省人民医院, 广东 广州 510080)

摘 要: 碳基催化剂是最具潜力的电化学海水提铀材料之一, 但其实际应用性能常受高昂成本与低催化活性限制。本文利用廉价的聚苯乙烯磺酸树脂与三聚氰胺为原料, 结合低温水处理与高温炭化, 开发了一类具有高催化活性的氮/硫共掺杂炭纳米片 (CNSs), 进一步与聚偕胺肟 (PAO) 共混后制备出一种吸附-催化一体化海水提铀复合电极。得益于 CNSs 自身高导电性与杂原子掺杂带来的高催化活性, 基于 CNSs 的复合电极能在 -2 V 的电位下将海水中的铀酰离子催化为易于回收的 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ 沉淀物, 并能在 $1 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ 的高浓度铀加标海水中实现 3923.7 mg g^{-1} 的提取容量与 98.1% 的铀去除率。原位拉曼光谱表明, 电化学提铀 40 min 内, 复合电极表面出现大量的铀化合物。值得指出的是, 即使在铀浓度极低的天然海水中, 该复合电极仍能回收 72.7% 的铀, 具有优异的应用前景。

关键词: 炭纳米片; 海水提铀; 杂原子掺杂; 电催化

中图分类号: TQ127.1⁺¹

文献标识码: A

1 前言

目前, 核电规模已占世界总发电量的 13%^[1], 随着核电规模的进一步发展, 未来陆地铀储量将面临短缺的风险, 而海洋中蕴含的铀资源足以支撑核电的长期发展^[2-4]。因此, 发展海水提铀对于保障核能可持续发展和推进海洋资源综合利用具有重要战略意义^[5]。目前, 物理/化学吸附法是海水提铀中最为常用的技术手段之一, 已有各种海水提铀吸附剂被先后开发^[2,6,7]。尽管已取得一定成果, 但海水中极低的铀浓度与复杂的离子环境所导致的动力学缓慢、饱和提取容量低以及吸附成本高昂等问题严重制约了海水提铀吸附剂的实际应用; 而且, 严苛的洗脱环境也常使吸附材料快速钝化失去重复利用价值^[8]。因此, 开发新型的海水提铀材料对实现工业化海水提铀具有重要意义。

电化学海水提铀技术主要通过施加外部电场, 促使海水中的金属离子向电极迁移, 进而实现对铀酰离子的富集或诱导铀酰离子在电极表面沉积。与物理/化学吸附法相比, 电化学法在提取速率与容量上具备明显优势, 同时电化学提取

材料的洗脱过程更为温和, 不易造成吸附剂钝化。得益于上述优点, 电化学海水提铀被认为是未来海水提铀技术的发展方向之一。近年来, 随着电化学海水提铀技术的兴起, 大量基于电化学的海水提铀吸附剂被先后开发, 例如碳基单原子催化剂^[8,9]、聚合物导电多孔芳香骨架^[10,11]、石墨烯基多孔材料^[12,13]、羟基氧化铁^[14]等。其中, 碳基催化剂因其具备可调的骨架结构、高导电性与优异的催化性能而受到广泛关注。目前, 已有多种基于炭材料的电化学海水提铀吸附剂被报道^[15], 但现有研究中提出的电化学提取材料往往存在催化活性低、制备工艺复杂、成本高昂、选择能力不足以及铀酰离子亲和力和力差等诸多问题。

将具有不同电子构型和电负性的杂原子 (如 N、B、S 和 P 等) 部分取代碳原子, 可在炭骨架中引入结构缺陷, 重构其电子结构, 形成更多活性位点, 同时提高电极材料的电解液浸润性, 从而显著改善其电化学性能^[16-20]。有鉴于此, 本文将廉价的商业树脂 (聚苯乙烯磺酸, PSSH) 与三聚氰胺 (MA) 进行简单热处理, 开发出了一类具有高催化活性的氮/硫共掺杂炭纳米片 (CNSs), 进一

收稿日期: 2024-04-21; 修回日期: 2024-05-16

通讯作者: 黄俊龙, 博士. E-mail: huangjunlong@gdph.org.cn;

刘绍鸿, 博士, 教授. E-mail: liushh27@mail.sysu.edu.cn

作者简介: 易 铨, 硕士研究生. E-mail: yitan@mail2.sysu.edu.cn

支撑材料见网络版。

步与聚偕胺肟(PAO)共混后制备出一种吸附-催化一体化海水提铀复合电极。得益于炭纳米片自身高导电性与杂原子掺杂带来的高催化活性,该电极能在-2 V的电位下将铀酰离子转化为 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ 沉淀,从而在铀加标海水中实现 $3\,923.7\text{ mg g}^{-1}$ 的超高提取容量,相应的铀提取率高达98.1%。此外,该复合电极在天然海水中还表现出良好应用潜力,可以回收天然海水中72.7%的铀。

2 实验

2.1 材料

质量分数18%聚苯乙烯磺酸(PSSH)水溶液购自默克化工有限公司,三聚氰胺(MA)、聚丙烯腈(PAN)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)购自上海麦克林有限公司,盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、浓硝酸购自阿拉丁有限公司,碳毡购自碳能科技股份有限公司。

2.2 CNSs的制备

将1 g PSSH水溶液(质量分数18%)以及9 g MA加入20 mL去离子水并搅拌均匀,随后将其装入水热釜中,于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热4 h,得到炭前驱体(PSSH/MA)。将PSSH/MA放入刚玉瓷舟中,在 N_2 氛围下以 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温2 h,得到氮/硫共掺杂炭纳米片(CNSs-700)。将CNSs-700于 N_2 氛围下继续以 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率分别升温至800、900、1025和 $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温2 h,得到样品CNSs-800、CNSs-900、CNSs-1025和CNSs-1150。

2.3 电极的制备

首先,将CNSs、PAN与DMF以特定比例混合,将上述分散液搅拌6 h并超声2 h得到电极浆料,随后将其滴加于体积为 0.5 cm^3 的炭毡方块,并在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 加热板上烘干。将负载有10 mg CNSs与PAN的炭毡方块加入25 mL含有2.0 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 与1.5 g Na_2CO_3 的水溶液中,并于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴锅中反应1.5 h。反应结束后将所得偕胺肟功能化电极用去离子水清洗3次后备用。

2.4 材料表征

材料结构表征仪器包括扫描电子显微镜(S-4800,日本日立公司)、激光显微拉曼谱图仪(DXR-3xi,美国赛默飞世尔科技公司)、X射线光电子能谱仪(K-Alpha,美国赛默飞世尔科技公司)、元素分析仪(Elementar Vario EL,美国赛默飞世尔科

技公司)、光学接触角测量仪(OCA50,德国德飞公司)、X射线衍射仪(SmartLab,日本理学株式会社)、粉末电阻测试仪(ST2722-SD,苏州晶格)、氮气吸附仪(ASAP2460,美国麦克仪器公司)以及热重分析仪(Pyris 1,美国珀金埃尔默公司)等。电化学吸附的仪器包括信号发生器(UTG2000A,优利德有限公司)、电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)以及电感耦合等离子体质谱仪(iCAPRQ,美国赛默飞世尔科技公司)。

2.5 吸附性能测试

将制备的电极插在铂丝电极上组成工作电极,铂片电极为对电极。吸附前,利用稀硝酸将海水的pH值调至5.5。随后以工作电极为负极、对电极为正极将吸附装置与信号发生器连接。吸附完成后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试海水中剩余的铀浓度,电极对铀的提取容量通过以下公式计算:

$$q = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{M}$$

式中, $q(\text{mg g}^{-1})$ 是样品对铀的提取容量, $C_0(\text{mg L}^{-1})$ 是海水中铀的初始浓度, $C_1(\text{mg L}^{-1})$ 是吸附后海水中的铀浓度, $V(\text{L})$ 是用于吸附的海水体积, $M(\text{g})$ 为吸附剂质量。

2.6 循环伏安测试

将炭毡(工作电极),铂片电极(对电极),甘汞电极(参比电极)组成三电极系统,采用电化学工作站进行伏安循环测试(CV)。测量电压范围为 $-1.0\text{ } \sim\text{ } 1.0\text{ V}$,扫描速率为 0.2 mV s^{-1} 。

2.7 电化学阻抗测试

将炭毡(工作电极),铂片电极(对电极)和甘汞电极(参比电极)组成三电极系统,采用电化学工作站在 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ mHz}$ 的频率范围内进行交流阻抗测试(EIS)。直流电压为0 V,交流扰动电压振幅为5 mV。

2.8 原位拉曼测试

将炭毡(工作电极)和铂片电极(对电极)在原位拉曼电解池中组成双电极系统,以信号发生器为电源,激光拉曼光谱仪以0.8 min间隔采样。

3 结果与讨论

图1a为CNSs的制备过程。首先,采用廉价的商用PSSH和MA作为原料,在水热过程中将

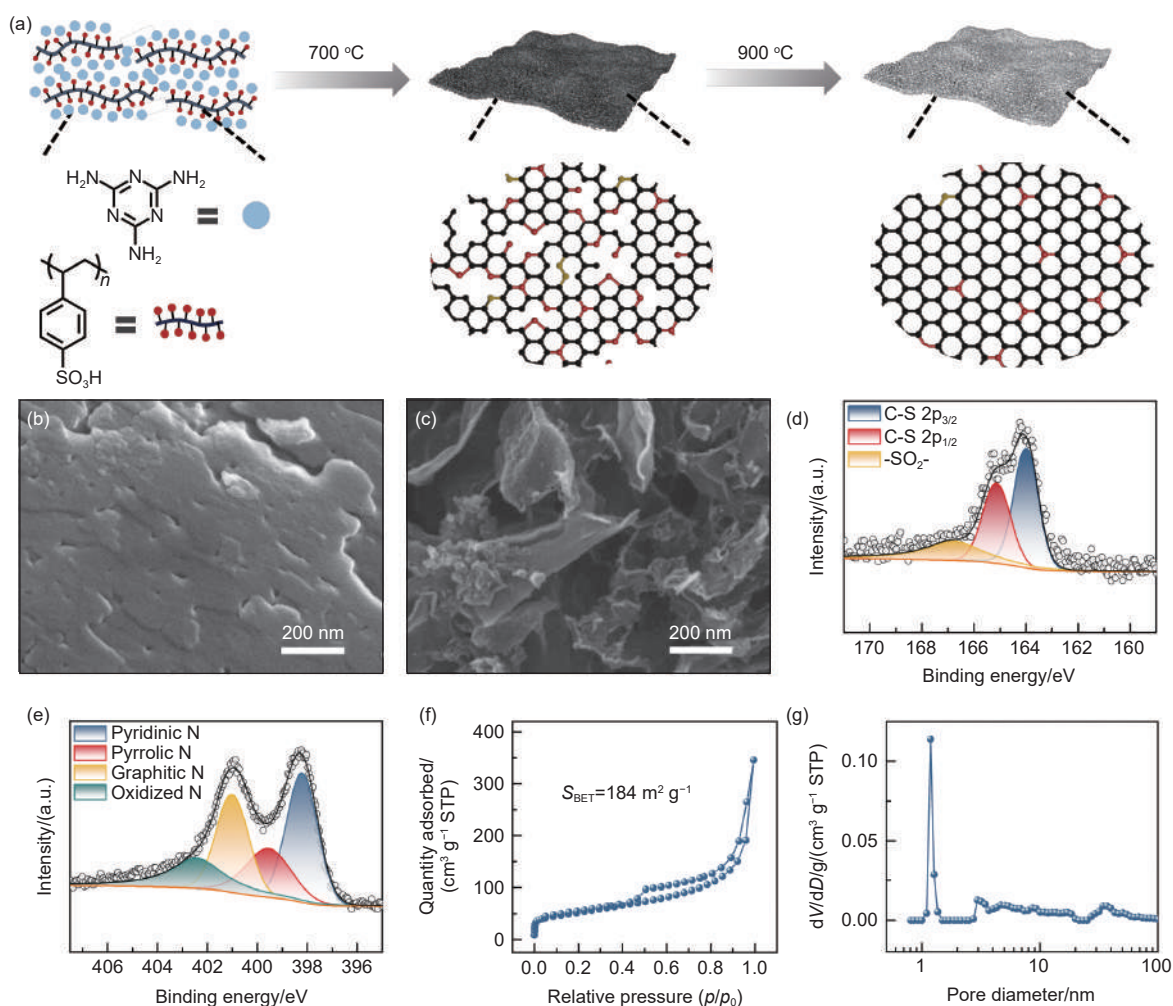


图1 (a) CNSs的制备过程示意图。(b) PSSH/MA和(c) CNSs-900的SEM照片。CNSs-900的高分辨率(d) S 2p和(e) N 1s XPS谱图。CNSs-900的(f)吸附-脱附等温线和(g) DFT孔径分布曲线

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the fabrication process for CNSs. SEM images of (b) PSSH/MA and (c) CNSs-900. High-resolution (d) S 2p and (e) N 1s XPS spectra of CNSs-900. (f) N_2 adsorption-desorption isotherm and (g) DFT pore size distribution curve of CNSs-900

PSSH与MA结合形成前驱体(PSSH/MA)(图1b)。如图S1所示, PSSH/MA在 3469 和 3417 cm^{-1} 处出现明显的 $-\text{NH}_2$ 特征峰。与PSSH相比, PSSH/MA中 $-\text{SO}_3$ 的对称振动吸收峰由 1039 偏移至 1029 cm^{-1} ,表明PSSH与MA在水热过程中发生反应^[21,22]。随后,对PSSH/MA进行炭化处理,基于MA在炭化过程中形成的片状 C_3N_4 中间体起到的模板导向作用, PSSH/MA最终在高温作用下形成氮/硫共掺杂多孔炭纳米片。为研究PSSH/MA在炭化过程中的相互作用,采用热重分析研究CNSs的成型过程。如图S2所示, PSSH/MA在 $250\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生快速失重,这主要与MA的分解有关。随着温度进一步升高,MA在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 后逐渐转化为片状的 C_3N_4 。基于 C_3N_4 的结构导向作用,热解产物也开始逐渐形成片状形貌。如

图1c所示,所制CNSs-900仍保持了片状结构特征。元素映射图显示, N和S元素在CNSs-900中均匀分布(图S3)。通过元素分析测试(EA)可知, CNSs-900中N和S的元素质量分数分别为 16.49% 和 2.80% 。如图1d、e所示, CNSs-900中的N原子主要为吡啶氮(398.2 eV)和石墨氮(401.0 eV),并含有一定量的吡咯氮(399.6 eV)和氧化氮(402.5 eV)^[23,24];硫原子主要为噻吩硫(164.0 以及 165.2 eV)与二氧化硫(166.8 eV)^[25-28]。这些掺杂于炭骨架中的氮原子与硫原子可在电化学催化反应过程中作为催化位点,有效促进铈酰离子的催化反应动力学^[29,30]。此外,通过 N_2 等温吸脱附测试,分析了CNSs-900的孔隙特征。如图1f、g及表S1所示, CNSs-900的BET比表面积(S_{BET})以及外部孔比表面积(S_{ext})分别为 184 与

156 m² g⁻¹。这说明 CNSs-900 含有大量介孔及中大孔,可促进电化学提取过程中离子快速传输。而且, CNSs-900 还表现出优异的亲水性(图 S4),这有利于 CNSs-900 在催化过程中与海水的充分接触。

进一步分析炭化温度对 CNSs 结构的影响。在 700、800、1 025 和 1 150 °C 下对 PSSH/MA 进行炭化处理,可分别得到 CNSs-700、CNSs-800、CNSs-1025 和 CNSs-1150,其均具有典型的片状结构特征(图 S5)。N₂ 等温吸脱附测试表明,不同炭化温度下制备的 CNSs 均含有丰富的孔结构(图 S6、S7 与表 S1)。通常,炭骨架中的吡啶氮、石墨氮与噻吩硫对材料的电化学性能有着重要影响^[31-34]。随着炭化温度从 700 升高至 1 150 °C, CNSs 中的 N 质量分数从 33.11% 下降至 4.06% (表 S2)。高分辨率 X 射线光电子能谱进一步表明,随着炭化温度升高, CNSs 中的吡啶氮与吡咯氮在 1 025 °C 时几乎被完全去除,更为稳定的石墨氮也在 1 150 °C 下逐渐从炭骨架中脱出(图 S8)。此外,由于噻吩硫较为稳定,硫在炭化过程中的质量分数变化不大(图 S9)。低的杂原子质量分数使炭纳米片在电化学提取过程中的活性中心数量与亲水性降低(图 S4),使其无法与海水充分接触,并降低材料的催化性能。拉曼光谱图(图 S10)显示,随着炭化温度升高, CNSs 的 I_D/I_G 呈现先降低后升高的趋势,这主要因为炭化温度升高后 CNSs 的石墨微晶排列更有序^[35],但炭化温度进一步升高后炭骨架中的杂原子容易脱出而形成缺陷^[36]。如表 S3 所示,随着炭化温度的逐渐提升, CNSs 的电导率也不断增加,其中 CNSs-900 的电导率为 2.8 S cm⁻¹,远高于 CNSs-700(1.1 × 10⁻⁴ S cm⁻¹)。

随后,将 CNSs 与 PAN 负载于炭毡上,经偕胺胍化,获得 CNSs/PAO 复合电极,并探究该电极在铀加标海水中的电化学提铀性能。首先,评估了不同炭化温度下 CNSs 的铀提取性能。如图 2a 所示,随着炭化温度的升高, CNSs 的电化学海水提铀性能呈现先上升后下降的趋势。其中,基于 CNSs-900 的复合电极在 10 mg L⁻¹ 铀加标海水中的铀提取率高达 99.8%,高于其他炭化温度下得到的 CNSs。这主要因为炭化温度过低时, CNSs 的导电性较差(CNSs-700, 1.1 × 10⁻⁴ S cm⁻¹),难以实现电子的快速传输;炭化温度过高时(CNSs-

1150, 38.6 S cm⁻¹),炭骨架中的杂原子大量脱出, CNSs 的活性位点数量与亲水性下降,使得 CNSs 催化活性降低且难以被海水充分浸润(图 S4e)。电化学阻抗证实,基于 CNSs-900 的复合电极的界面阻抗显著低于 CNSs-700 与 CNSs-1150(图 S11)。

通常,电极中适量的 PAO 组分能提高电极对于铀酰离子的亲和力,从而提高电极在吸附-催化过程中的吸附效率,但过高的 PAO 质量分数则会覆盖 CNSs 的活性位点并阻碍铀酰离子与 CNSs 间的电接触。对此,测试了含有不同 CNSs 与 PAN 质量比的电极的铀提取性能。图 2b 表明,当 CNSs 与 PAN 的质量比为 1 : 1 时,基于 CNSs-900 的复合电极具备最佳的提铀性能。

基于上述结果,进一步评估了基于 CNSs-900 的复合电极在不同浓度铀加标海水中的电化学吸附性能。如图 2c 所示,该电极在 1-20 mg L⁻¹ 的铀加标海水中均能实现近乎 100% 的铀提取率。这显著高于该复合电极在依靠化学配位作用下的铀吸附性能(图 S12),表明电场驱动的电化学吸附相较于化学吸附具有巨大优势。随后,测试了该电极的电化学提铀动力学。如图 2d 所示,在电场的驱动作用下,基于 CNSs-900 的复合电极能在 640 min 内实现超过 95% 的铀去除率。值得指出的是,得益于 CNSs 的独特优势,该电极能在仅为 -2 V 的电压下实现最高 99.8% 的铀提取率,这一铀提取效率优于以往各类电化学海水提铀材料,包括炭材料^[8,9,39]、抗菌蛋白^[37] 和导电多孔芳香骨架^[10] 等(图 2e 和表 S4)。由于电化学吸附能将铀酰离子转化为不溶性沉淀从而不断促进铀酰离子的吸附,因此电极在电化学吸附过程中不会发生明显的饱和吸附点。得益于此,即使在 1 × 10³ mg L⁻¹ 高浓度铀加标海水中,该电极也具备 3 923.7 mg g⁻¹ 的提取容量与 98.1% 的铀去除率。此外,由于电场驱动大大加速了离子与电极表面的接触,该电极能将天然海水中的铀浓度从 3.3 μg L⁻¹ 降低至 0.9 μg L⁻¹,提取率高达 72.7%。

如图 3a、b 所示,电极在 1 × 10³ mg L⁻¹ 铀加标海水中电化学提铀 24 h 后,电解池中出现大量黄色沉淀,同时铀加标海水的颜色由黄绿色变为无色。SEM 照片也表明电极表面出现大量颗粒状产物(图 3c、d)。随后采用 XRD 表征以确定电化

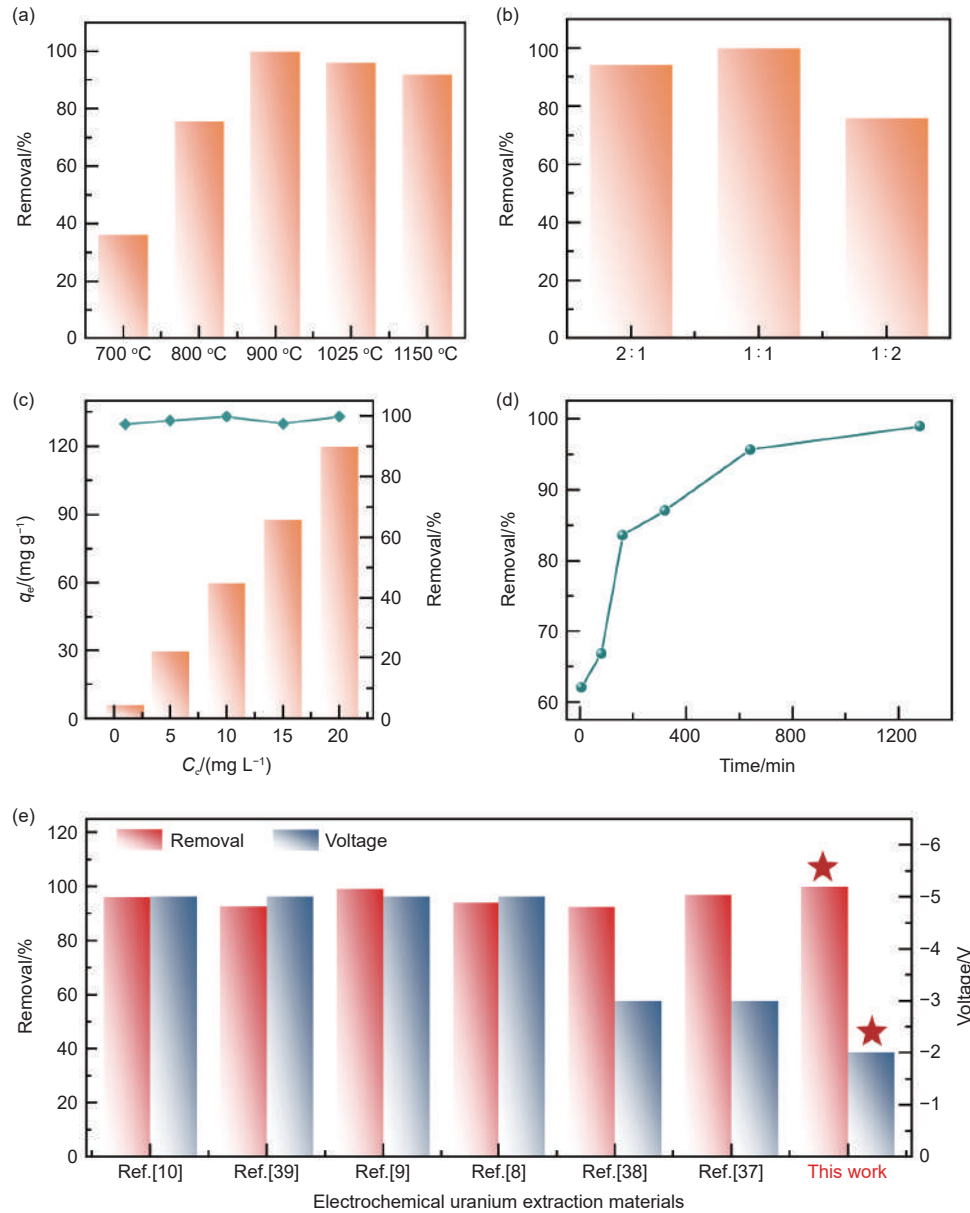


图 2 (a)不同炭化温度所得 CNSs 的铀提取率。(b)CNSs 与 PAN 的质量比对提铀性能的影响。基于 CNSs-900 的复合电极(c)在不同浓度的铀加标海水中的提铀性能,(d)在铀加标海水中的提铀动力学以及(e)与以往提铀材料的性能对比^[8-10,37-39]。

Fig. 2 (a) Effect of carbonization temperature of CNSs on uranium extraction. (b) Effect of the mass ratio of CNSs-900 to PAN on uranium extraction. (c) Uranium extraction performance of the composite electrode based on CNSs-900 in uranium-spiked seawater with different concentrations. (d) Uranium extraction kinetics of the composite electrode based on CNSs-900 in uranium-spiked seawater. (e) Comparison of the uranium extraction performance between the electrode based on CNSs-900 and previous uranium extraction materials^[8-10,37-39]

学产物的组成。通过与标准卡片对比可知,电化学沉积物的主要成分为 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ (图 3e、f)。进一步使用循环伏安(CV)法对电化学提铀过程中的氧化还原反应进行表征。如图 3g 所示, CV 曲线中位于 -0.16 V 处的还原峰来自于海水中的氧还原,位于 -0.47 V 处的还原峰来自于铀(VI)向铀(V)的转化。而在第一圈 CV 曲线中位于 $+0.82 \text{ V}$ 处的氧化峰则可能来自于铀(V)向铀(VI)的转化^[38,39]。此外,图 3g 中并未显示铀

(V)向铀(IV)的还原峰,这表明在催化过程中铀(V)并未向铀(IV)转化,这一结果也与催化产物中铀的组成相对应。依据上述结果推测, $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ 的产生主要经历以下过程:首先, $\text{U(VI)}\text{O}_2^{2+}$ 在电化学活性位点被还原形成 $\text{U(V)}\text{O}_2^+$, 随后 $\text{U(V)}\text{O}_2^+$ 与海水中的 Na^+ 、 OH^- 结合,并在活性中心被氧化形成 $\text{Na}_2\text{O}(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ ^[8,9]。

进一步采用原位拉曼光谱表征电化学产物的形成过程,图 S13 为原位拉曼测试时的实物装

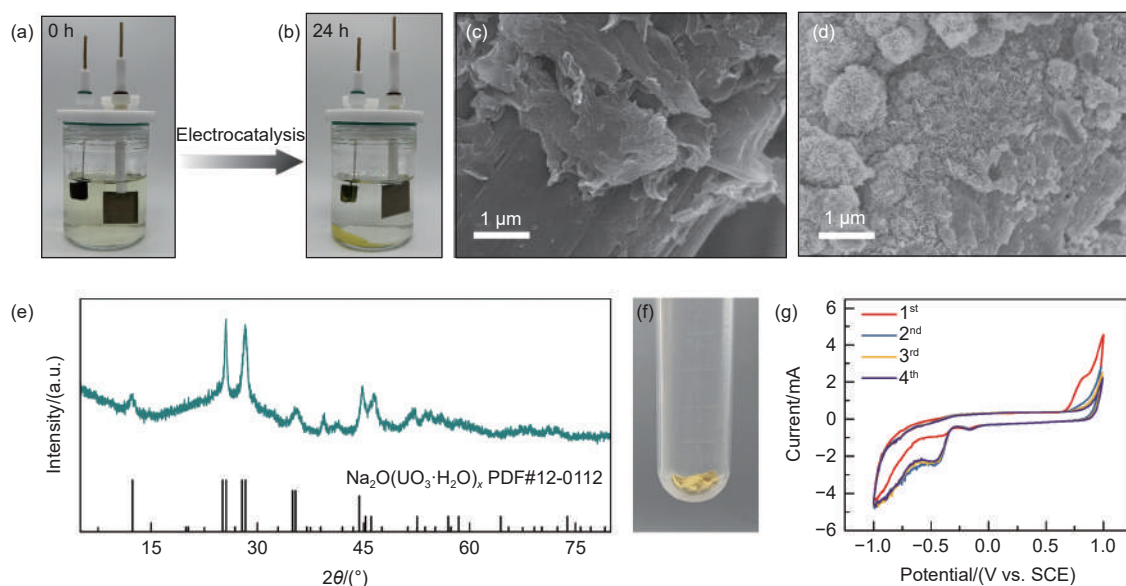


图3 (a)提取前及(b)提取后 $1 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ 铀加标海水的数码照片。(c)提取前及(d)提取后复合电极的 SEM 照片。电化学提取产物的(e)XRD 谱图及(f)实物图片。(g)复合电极在 50 mg L^{-1} 铀加标海水中的 CV 曲线

Fig. 3 Digital photos of $1 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ uranium-spiked seawater (a) before and (b) after electrochemical extraction of uranium for 24 h. SEM images of the composite electrode (c) before and (d) after electrochemical extraction of uranium. (e) XRD pattern and (f) digital photo of electrochemical extraction products. (g) CV curves of the composite electrode with 50 mg L^{-1} uranium-spiked seawater

置图。如图 4a 所示,在电化学提铀前,电极的拉曼光谱图显示出明显的 *D* 峰与 *G* 峰,而在电化学提铀开始后的 40 min 内,电极表面的拉曼谱图在 827.7 cm^{-1} 处出现电化学沉积物的散射峰(图 S14)。

随着时间的延长,电极表面被铀化合物覆盖,炭纳米片的 *D* 峰和 *G* 峰强度也逐渐减小,此时电极表面也出现大量黄色沉淀。在提铀后电极的元素映射图中也可以看出,产物中的 U、Na 等特征

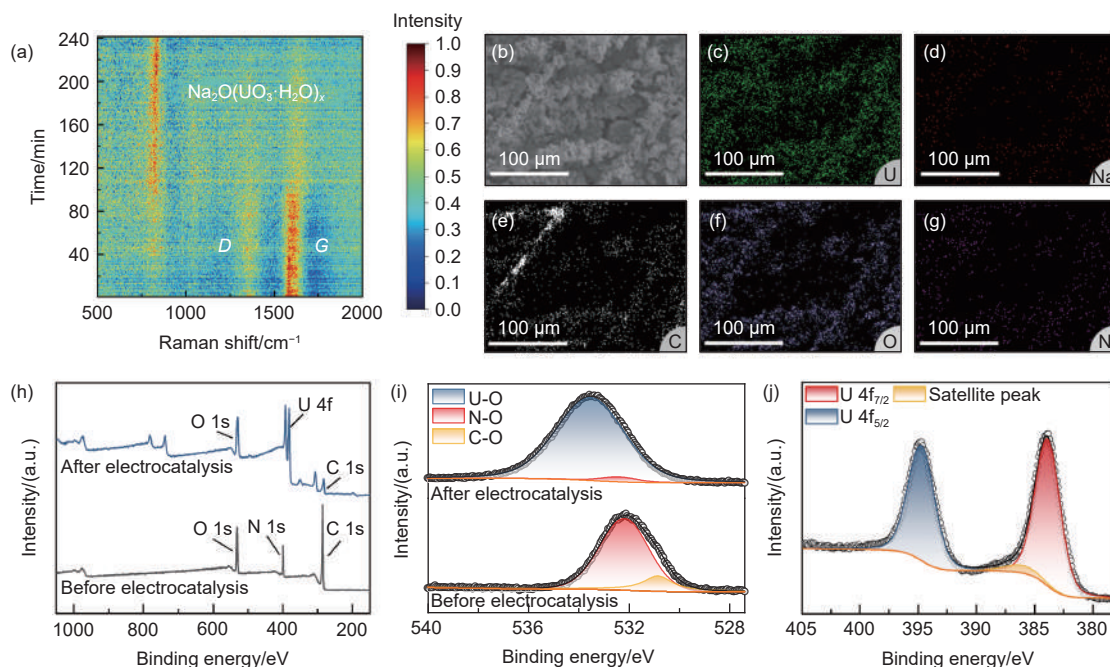


图4 (a)复合电极在铀加标天然海水中电化学提铀过程的原位拉曼光谱图。(b-g)电化学提铀后复合电极的 U、Na、C、O 和 N 的元素映射图。(h)电化学提铀前后复合电极的 XPS 全谱图。电化学提铀前后复合电极的高分辨率(i)O 1s 和(j)U 4f XPS 谱图

Fig. 4 (a) In situ Raman spectroscopy of the composite electrode during the electrochemical extraction process in uranium-spiked seawater. (b-g) Elemental mapping for U, Na, C, O and N of the composite electrode after electrochemical extraction. (h) XPS survey spectra of the electrodes before and after electrochemical extraction. (i) High-resolution O 1s and (j) U 4f XPS spectra of the composite electrode before and after electrochemical adsorption

元素均匀的分布于炭毡纤维表面,表明了电提取产物在炭毡中均匀负载(图 4b-g)。此外,采用 XPS 表征电化学提铀后电极的成分变化。如图 4h 所示,在电化学提铀后,电极的 XPS 全谱中出现明显的 U 4f 双峰;高分辨率 O 1s 光谱(图 4i)显示在电化学提铀后,位于 530.9 eV 处的 C-O 的特征峰已完全消失,且位于 532.2 eV 处的 N-O 特征峰也几乎消失不见。与此同时,提铀后电极在 533.6 eV 处出现强烈的 U-O 特征峰^[40]。上述结果表明,电极表面已几乎被含铀沉积物所覆盖。如图 4j 所示,U 4f 的高分辨率 XPS 光谱图可分为两个主峰(U 4f_{7/2} 和 U 4f_{5/2})与一个卫星峰。通常 U 4f_{7/2} 和 U 4f_{5/2} 的峰位置用于表明 U 的价态,而卫星峰用于表明 U 的氧化物型态^[41]。图 4j 显示,U 4f_{7/2} 和 U 4f_{5/2} 特征峰分别位于 383.9 和 394.8 eV,且 U 4f_{7/2} 和 U 4f_{5/2} 特征峰并未在低结合能处出现铀(V)和铀(IV)的分峰。表明电极表面沉积物中的铀仍为铀(VI)^[42,43]。这进一步证实在电化学沉积中的铀并未发生价态变化^[8]。此外,位于 386.5 eV 处的卫星峰也表明电极表面的铀以单一类型的氧化物型态存在,这也与电化学沉积物的成分相符。

4 结论

综上所述,本文以廉价的 PSSH 与 MA 为原料,通过简单温和的热处理制备了一类氮/硫共掺杂多孔炭纳米片,并通过将其与 PAO 的复合制备出一种吸附-催化一体化海水提铀电极。得益于 CNSs 的丰富孔结构及高氮、硫掺杂量,该电极能在 -2 V 的电位下将海水中的铀酰离子催化为易于回收的 Na₂O(UO₃·H₂O)_x 沉淀物。结果表明,该电极能在 1×10³ mg L⁻¹ 高浓度铀加标海水中实现 3923.7 mg g⁻¹ 的提取容量与 98.1% 的铀去除率。此外,该催化电极还能回收天然海水中 72.7% 的铀。该工作通过改变炭化温度实现对 CNSs 的导电性、杂原子质量分数与亲水性等参数的调控,并阐明了 CNSs 结构参数与其电化学海水提铀性能间的构效关系,为设计新型的低成本无金属海水提铀电催化剂提供了新的思路。

致谢

感谢国家自然科学基金项目(52172061)、广东省自然科学基金杰出青年项目

(2024B1515020023)、中央高校基本科研业务费(23yxqntd002 和 23lgbj004)以及广东省高等学校功能分子工程基础研究卓越中心的资助。

参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [2] Xie Y, Liu Z, Geng Y, et al. Uranium extraction from seawater: material design, emerging technologies and marine engineering[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52: 97-162.
- [3] Wu Y, Xie Y, Liu X, et al. Functional nanomaterials for selective uranium recovery from seawater: Material design, extraction properties and mechanisms[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 483: 215097.
- [4] Li Y, Zheng Y, Ahamd Z, et al. Strategies for designing highly efficient adsorbents to capture uranium from seawater[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 491: 215234.
- [5] Zhao L, Wang S, Wang G, et al. Phosphorus nitride imide nanotubes for uranium capture from seawater[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(18): 11804-11812.
- [6] Yang A, Yang S, Zhu Y. Magnetic modification of used tea leaves for uranium adsorption[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(4): 821-826.
- [7] Liu Y, Liu X, Dai Y, et al. Preparation of a N, S, P co-doped and oxidized porous carbon for the efficient adsorption of uranium(VI)[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(6): 1138-1146.
- [8] Liu X, Xie Y, Hao M, et al. Highly efficient electrocatalytic uranium extraction from seawater over an amidoxime-functionalized In-N-C catalyst[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2201735.
- [9] Yang H, Liu X, Hao M, et al. Functionalized iron-nitrogen-carbon electrocatalyst provides a reversible electron transfer platform for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(51): 2106621.
- [10] Chen D, Li Y, Zhao X, et al. Self-standing porous aromatic framework electrodes for efficient electrochemical uranium extraction[J]. *ACS Central Science*, 2023, 9(12): 2326-2332.
- [11] Wang Z, Meng Q, Ma R, et al. Constructing an ion pathway for uranium extraction from seawater[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1683-1691.
- [12] Wang Z, Ma R, Meng Q, 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.
- [13] Wang C, Helal A S, Wang Z, et al. Uranium in situ electrolytic deposition with a reusable functional graphene-foam electrode[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): 2102633.
- [14] Wang Y, Wang Y, Song M, et al. Electrochemical-mediated regenerable Fe(II) active sites for efficient uranium extraction at ultra-low cell voltage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62: e202217601.
- [15] Shi N, Wu J, Zhi X, et al. Amidoxime-functionalized cellulose

- nanofibers/MXene aerogel for electric field enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146563.
- [16] Gong T, Qi R, Liu X, et al. N, F-codoped microporous carbon nanofibers as efficient metal-free electrocatalysts for ORR[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 9.
- [17] Ma G, Ning G, Wei Q. S-doped carbon materials: Synthesis, properties and applications[J]. *Carbon*, 2022, 195: 328-340.
- [18] Li G, Tang Y, Fu T, et al. S, N co-doped carbon nanotubes coupled with CoFe nanoparticles as an efficient bifunctional ORR/OER electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132174.
- [19] Zhao H, Han S, Jia J, et al. The effect of N-doping on the synergy between adsorption and 2e-ORR performance of activated carbon cathode in an electro-Fenton system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143505.
- [20] Jin Z E, Wang J L, Zhao R J, et al. Synthesis of S, N co-doped porous carbons from polybenzoxazine for CO₂ capture[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(5): 392-401.
- [21] Balding P, Borrelli R, Volkovinsky R, Russo P S. Physical properties of sodium poly(styrene sulfonate): Comparison to incompletely sulfonated polystyrene[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(5): 1747-1762.
- [22] Wang X, Cao L, Hu Y, et al. Highly transparent, hydrophobic, hard and flexible coatings based on a novel melamine-formaldehyde resin synthesized by hydrophobic melamine[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179: 107487.
- [23] Chuang J, Yu C, Song X, et al. A C-S-C linkage-triggered ultrahigh nitrogen-doped carbon and the identification of active site in triiodide reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(7): 3587-3595.
- [24] Dong Y, Zhang Q J, Tian Z Q, et al. Ammonia thermal treatment toward topological defects in porous carbon for enhanced carbon dioxide electroreduction[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(28): 2001300.
- [25] Yin X, Sun W, Lv L P, Wang Y.. Boosting lithium-ion storage performance by synergistically coupling Zn_{0.76}Co_{0.24}S with N-/S-doped carbon and carbon nanofiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 376-387.
- [26] Liu Y, Qiao Y, Wei G, et al. Sodium storage mechanism of N, S co-doped nanoporous carbon: Experimental design and theoretical evaluation[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11: 274-281.
- [27] Cheng X, Ran F, Huang Y, et al. Insight into the synergistic effect of N, S co-doping for carbon coating layer on niobium oxide anodes with ultra-long life[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(19): 2100311.
- [28] Lu Y H, Tang Y C, Tang K H, et al. Controllable fabrication of superhierarchical carbon nanonetworks from 2D molecular brushes and their use in electrodes of flexible supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(5): 978-987.
- [29] Wang B, Zou J, Shen X, et al. Nanocrystal supracrystal-derived atomically dispersed Mn-Fe catalysts with enhanced oxygen reduction activity[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103851.
- [30] Wu M, Tang Q, Dong F, et al. Fe/N/S-composited hierarchically porous carbons with optimized surface functionality, composition and nanoarchitecture as electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 208-217.
- [31] Ding X B, Li F, Cao Q C, et al. Core-shell S-doped g-C₃N₄@P123 derived N and S co-doped carbon as metal-free electrocatalysts highly efficient for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132469.
- [32] Lai L, Potts J R, Zhan D, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7936-7942.
- [33] Zhai Q, Pan Y, Dai L. Carbon-based metal-free electrocatalysts: Past, present, and future[J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, 2(12): 1239-1250.
- [34] Ye X W, Hu L B, Liu M C, et al. Improved oxygen reduction performance of a N, S co-doped graphene-like carbon prepared by a simple carbon bath method[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(5): 531-539.
- [35] Zhao Y, Lin H, Bi Q, et al. Preparation and efficient tetracycline removal of Co-Fe bimetallic carbon nanotubes catalytic membranes[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(4): 381-391.
- [36] Yang H, Huang J, Liu S, et al. Pseudocapacitive potassium-ion intercalation enabled by topologically defective soft carbon toward high-rate, large-areal-capacity, and low-temperature potassium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19: 2302537.
- [37] Ye H, Li T H, Huang Y Q, et al. Amyloid-like coatings decorated electrodes boost the uranium electro-adsorption from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138615.
- [38] 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.
- [39] Liu C, Hsu P C, Xie J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(4): 17007.
- [40] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(45): 16110-16114.
- [41] Kaushik A, Marvaniya K, Kulkarni Y, et al. Large-area self-standing thin film of porous hydrogen-bonded organic framework for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chem*, 2022, 8: 1-17.
- [42] Ye Y, Fan B, Qin Z, et al. Electrochemical removal and recovery of uranium: Effects of operation conditions, mechanisms and implications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128723.
- [43] Ye Y, Jin J, Han W, et al. Spontaneous electrochemical uranium extraction from wastewater with net electrical energy production[J]. *Nature Water*, 2023, 1(10): 887-898.

