

引文格式:李震坤,王佩芬,安小伟,等. Cs^+ 印迹 Ho-xCs-MnO_x 膜电极电控离子选择性分离 Cs^+ [J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 591-600.

LI Zhenkun, WANG Peifen, AN Xiaowei, et al. Cs ion-Imprinted Ho-xCs-MnO_x film for electrochemically switched ion exchange selective separation of Cs^+ [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 591-600.

Cs^+ 印迹 Ho-xCs-MnO_x 膜电极电控离子 选择性分离 Cs^+

李震坤¹, 王佩芬¹, 安小伟¹, 马旭莉¹, 张兴隆¹, 杜晓²

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原; 2. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原)

摘要:【目的】针对去除核废水中放射性 Cs^+ 的诸多技术如吸附、化学沉淀、溶剂萃取、膜分离以及电容去离子等各自存在的缺陷, 提出电控离子选择性分离 Cs^+ 技术。【方法】采用氧化还原共沉淀法制备了新型 Cs^+ 印迹锰基氧化物 (Ho-xCs-MnO_x) 膜电极; 通过循环伏安 (CV)、电化学阻抗 (EIS) 等方法探索了不同比例 Cs^+ 印迹 Ho-xCs-MnO_x 膜电极对放射性核污染废水中 Cs^+ 的选择性分离性能, 并经 XRD、SEM、XPS 等表征分析了膜电极的表面形貌结构与微观机理。【结果】结果表明, 当 Cs^+ 印迹量为与 K^+ 具有相等摩尔数 (即 Cs^+ 与 K^+ 的摩尔比 = 1) 时制得 Ho-1Cs-MnO_x 膜电极, 在 Cs^+ 质量浓度为 100 mg/L 溶液中进行电控离子交换, 对 Cs^+ 吸附容量最高, 达 157 mg/g, 高于纯 MnO_x 膜电极 (77.04 mg/g); 另外, 通过将 Cs^+ 与其他碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 进行选择测试比较, 分离系数分别为 6.51、4.42 和 2.61, 表明 Ho-1Cs-MnO_x 膜电极对 Cs^+ 具有更高的选择性。经过 10 次吸脱附循环后, Ho-1Cs-MnO_x 薄膜仍对 Cs^+ 保留最大吸附容量的 92.33%。因此, 利用氧化还原共沉淀法制备 Cs^+ 印迹型 Ho-xCs-MnO_x 活性膜材料为 Cs^+ 的分离去除提供了一种新的研究思路。

关键词: 离子印迹; 锰基薄膜; 铯离子; 选择性; 电控离子交换

中图分类号: TQ151 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20240207

文章编号: 1007-9432(2026)03-0591-10

Cs ion-Imprinted Ho-xCs-MnO_x Film for Electrochemically Switched Ion Exchange Selective Separation of Cs^+

LI Zhenkun¹, WANG Peifen¹, AN Xiaowei¹, MA Xuli¹, ZHANG Xinglong¹, DU Xiao²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: 【Purposes】 For removal of radioactive Cs^+ in nuclear wastewater, various technologies such as adsorption, chemical precipitation, solvent extraction, membrane separation, and capacitive deionization are widely used and exhibit certain separation and removal effects. However, each of them has its own limitations. 【Methods】 In this paper, a novel Cs^+ ion-imprinted manganese-based oxide film electrode (Ho-xCs-MnO_x) was prepared by using the redox co-precipitation method. The selective separation performances of the Ho-xCs-MnO_x film electrode with different ratios of Cs^+ im-

收稿日期: 2024-03-25; 修回日期: 2024-05-15

第一作者: 李震坤, 硕士研究生, (E-mail) 2833754787@qq.com

通信作者: 马旭莉, 教授, 主要从事电化反应工程研究, (E-mail) maxuli@tyut.edu.cn

printing for Cs^+ in radioactive nuclear waste water were explored through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods. Additionally, the surface morphology and microstructure of the film electrode were characterized and analyzed by using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. **【Results】** The results indicate that when the Cs^+ imprinting amount has a molar ratio equal to that of K^+ (Cs^+/K^+ molar ratio = 1), the product Ho-1Cs-MnO_x film electrode exhibits the highest adsorption capacity for Cs^+ at 157 mg/g in a solution with a Cs^+ concentration of 100 mg/L, which is higher than that of a pure MnO_x film electrode (77.04 mg/g). Furthermore, by comparing its selectivity towards Cs^+ against other alkali metal ions Li^+ , Na^+ , and K^+ , the separation factors are 6.51, 4.42, and 2.61, respectively, demonstrating that the Ho-1Cs-MnO_x film electrode has a higher selectivity for Cs^+ . After 10 adsorption-desorption cycles, the Ho-1Cs-MnO_x film still retains 92.33% of its maximum adsorption capacity for Cs^+ . Therefore, the use of redox co-precipitation method to prepare Cs^+ imprinted Ho-*x*Cs-MnO_x active film materials provides a new research approach for the separation and removal of Cs^+ .

Keywords: ion imprinting; MnO_x film; cesium ion; selectivity; electrochemically switched ion exchange

在当代能源短缺情形下,核能作为一种替代化石能源的清洁能源正发挥着应有的作用。虽然核能相对清洁,但其放射性铯会作为铀的主要裂变产物广泛以离子形式(Cs^+)存在于核废水中^[1,2],其会随水体流动等途径在自然环境中传播,并经生物链富集至生物体内,对生物体造成强生物毒性,严重影响其他生物体甚至人类的健康与生命安全^[3,4]。因此,从水体或者水溶液中分离去除放射性 Cs^+ 至关重要。

针对核废水中放射性 Cs^+ ,诸多去除技术例如吸附、化学沉淀、溶剂萃取、膜分离以及电容去离子等被广泛采用且有一定的分离去除效果,然而各自存在一定缺陷^[5,6]。吸附法分离过程中,诸如普鲁士蓝及其类似物等离子交换型吸附材料^[7]、沸石等黏土型吸附材料^[8]以及氧化石墨烯等活性炭型吸附材料^[9]对 Cs^+ 有较好的吸附能力,但由于 Cs^+ 与其他碱金属离子具有相似的物理与化学性质,特别是水合离子半径相近,例如 $R_{\text{H}}(\text{Li}^+)=0.382\text{ nm}$ 、 $R_{\text{H}}(\text{Na}^+)=0.358\text{ nm}$ 、 $R_{\text{H}}(\text{K}^+)=0.331\text{ nm}$ 、 $R_{\text{H}}(\text{Cs}^+)=0.329\text{ nm}$ ^[10],存在竞争吸附现象,难以实现有效选择分离;由于 Cs^+ 不会因pH值的变化而自发沉淀形成常见不溶性沉淀物(如硫酸盐和卤化物),因此化学沉淀法需要使用特殊沉淀剂(如亚铁氰化物和磷钨酸盐等)才可以在极端pH条件下有效去除 Cs^+ ^[11,12];溶剂萃取法则因使用的萃取剂如冠醚^[13]、杯冠醚系列^[14]等在分离去除单一碱金属离子时,受限于效率低、成本高,且仅限高浓度含碱金属离子的卤水效果好,对低浓度 Cs^+ 的析出率不理想^[11,15];膜分离法,如膜过滤(MD)、膜蒸馏(MD)、电渗析(ED)以及离子交

换膜分离等因其功能核心膜组件容易受到杂质污染,影响膜的使用寿命和效率^[16,17],也存在其应用局限性。此外,电容去离子方法,电极材料通过形成双电层电容去除各种离子^[18],导致脱盐能力有限、离子选择性差。

电控离子交换技术(Electrochemically switched ion exchange, ESIX)是一项将离子分离与电容技术相结合的新型分离技术^[19],因其对低浓度离子具有良好的选择性、绿色环保、高效,在碱金属离子^[20-22]、碱土金属离子^[23]、重金属离子^[24]及卤素阴离子^[25, 26]等资源分离回收领域被广泛研究。ESIX技术的核心是开发具有良好选择性、优异的电子和离子传输能力,以及高离子交换容量的电控离子交换膜材料(EXIMs)^[25]。迄今为止,过渡金属氧化物^[20,27]、铁氰化物^[28-31]、MOF^[32,33]、LDH^[25]以及卤氧铋^[34]等具有较高理论吸附容量和丰富离子吸附活性位点的材料被选作各类阴、阳离子分离的EXIMs^[35]。其中,过渡金属氧化物中锰氧化物因其具有层状结构,且分层处理后能暴露更多离子吸附活性位点,对碱金属离子的选择性分离具有一定的潜力^[36]。MAKSIMOVA^[37]报道了MnO_x应用于离子吸附,不同晶型的锰氧化物均显示了其独特优势,但因其内部活性位点很多难以利用等因素使其性能充分发挥受到局限;WANG^[38]报道了使用稀土元素钬(Ho)掺杂诱导缺陷生成用于MnO_x分层,Ho³⁺掺杂有助于生成影响其导电性的氧空位^[39,40],且通过调整Ho³⁺的掺杂量,实现氧空位浓度调控,进而优化过渡金属元素Mn^{r+}与氧元素的电子分布结构,形成

电子聚集中有利于提升吸附阳离子的性能。

本文通过在MnO_x制备过程中掺杂痕量Ho³⁺,同时选择Cs⁺对Ho-MnO_x进行离子印迹,通过引入目标离子印迹在Ho-MnO_x内部形成对Cs⁺具有高度选择性的空腔或孔道结构^[41,42],实现对Cs⁺的有效选择性分离。

1 实验材料和方法

实验所需药品试剂均为分析纯。硫酸锂水合物(Li₂SO₄·H₂O)、高锰酸钾(KMnO₄)、无水乙醇购买于国药集团化学试剂有限公司;五水合硝酸铈(Ho(NO₃)₃·5H₂O)购买于上海阿拉丁生物化学技术有限公司;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、醋酸锰(Mn(CH₃COO)₂)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和硫酸铯(Cs₂SO₄)由上海麦克林生物化学技术有限公司提供。

1.1 材料制备

通过氧化还原共沉淀法制备Cs⁺印迹的1%铈(Ho³⁺)掺杂Ho-*x*Cs-MnO_x(*x*为K⁺与Cs⁺的摩尔比)。将0.738 g KMnO₄、0.147 g Ho(NO₃)₃·5H₂O以及0.483、0.967、1.934 g Cs₂SO₄(*x*=0.5, 1和2),溶解在175 mL去离子水中,制备为溶液A;1.531 g Mn(CH₃COO)₂溶解在175 mL去离子水中制备成溶液B。后使用蠕动泵将两种溶液缓慢混合,搅拌3.5 h。

混合液用去离子水、无水乙醇各离心洗涤3次,干燥并研磨后置于马弗炉350℃煅烧3 h,得到Cs⁺未印迹的Ho-MnO_x以及Cs⁺印迹的Ho-*x*Cs-MnO_x黑色粉末,MnO_x作为对照样品。

1.2 膜电极制备

不锈钢丝网基体预处理:将不锈钢丝网剪裁成3 cm×4 cm尺寸,分别于1 mol/L 稀H₂SO₄和无水乙醇中各浸泡一天,增加其亲水性及清除不锈钢丝网表面杂质。

分别将制备的MnO_x、Ho-MnO_x、Ho-*x*Cs-MnO_x粉末与导电碳、PVDF按8:1:1质量比充分研磨混合,置于NMP中充分搅拌6 h使涂膜浆料分散均匀。将浆料涂覆在不锈钢丝网表面,在真空烘箱中60℃烘干12 h,最终得到电活性薄膜电极。

1.3 材料表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, Japanese)观察活性材料粉末的微观结构与形貌;EDS映射样品表面的Ho、Mn、K和O元素分布;X射线衍射仪(XRD, Aeris, Netherlands)分析晶体结构;通过X射线光谱(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi,

America)进行薄膜电极样品元素价态的组成和含量检测;采用北京普析通用仪器有限公司的原子吸收分光光度计(TAS-990 Super)测量溶液中金属离子浓度;使用上海辰华仪器有限公司的电化学工作站(CHI760E)进行电化学表征和电控离子交换吸附性能检测。

1.4 电化学测试以及吸附实验

电化学测试和吸附实验,均采用三电极体系进行:工作电极Ho-*x*Cs-MnO_x电活性薄膜电极,钛板为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极。通过CV和EIS测量Ho-*x*Cs-MnO_x电活性薄膜电极的电化学活性。MnO_x、Ho-MnO_x或Ho-*x*Cs-MnO_x为电活性薄膜电极的CV测试分别在0.1 mol/L Cs⁺溶液中进行,扫描速率1 mV/s;EIS测试分别在0.1 mol/L Cs⁺溶液中开路电压下进行,频率范围从0.01 Hz到100 kHz。通过Ho-1Cs-MnO_x在不同离子溶液中的CV观察其对不同离子的电化学反应,分别在Li₂SO₄、Na₂SO₄、K₂SO₄、Cs₂SO₄配制的0.1 mol/L Li⁺、Na⁺、K⁺和Cs⁺溶液中进行。本研究吸附实验所使用的溶液为Cs⁺模拟溶液,质量分数为100×10⁻⁶。

离子的吸附容量(*Q_e*)通过公式(1)计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_i)V_i}{m} \quad (1)$$

式中:*C₀*为溶液初始浓度;*C_i*为第*i*次取样浓度;*V_i*为第*i*次取样时溶液体积;*m*为电活性材料质量。

溶液中离子分配系数*K_D*以及*M₁*对*M₂*离子选择性因数 $\alpha_{M_2}^{M_1}$ 经由(2)、(3)式计算:

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

$$\alpha_{M_2}^{M_1} = \frac{K_D(M_1)}{K_D(M_2)} \quad (3)$$

式中:*C₀*为溶液初始浓度;*C_e*为离子平衡浓度;*V*为溶液体积;*m*为电活性材料质量。*K_D*(*M₁*)和*K_D*(*M₂*)分别是两种离子在相同条件下的离子分配系数。

Ho-1Cs-MnO_x薄膜电极吸附容量循环稳定性测试时,扫描速率50 mV/s,在0.1 mol/L Cs⁺溶液(Cs₂SO₄)中进行1 500次CV循环以及10次循环吸附实验。

为确保准确性和重复性,所有实验数据均来自三次平行吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图1(a、b和c)展示了MnO_x、Ho-MnO_x和Ho-

1Cs-MnO_x的微观形貌。图(a)中MnO_x粒径尺寸较小,展示出较为均匀细密的部分孔道结构;(b)中因为Ho³⁺的引入,粒径有所增大,有团聚的痕迹,结合BET分析表明孔道结构增多,材料表面积明显增大;(c)图为Cs⁺印迹后的SEM图像,出现更大且不规则团簇现象,结合BET分析表明孔隙结构明显增多加深,进一步加大表面积,这是由于印迹一定量

Cs⁺导致MnO_x晶格中存在大量带电的Cs⁺而发生了团聚。从图1(d-1~5)的EDS能谱图可以看出,Cs⁺成功地进入MnO_x结构内,经EDS能谱图所呈现出各种元素原子比为:K为0.7%、Cs为2.3%、Ho为1.0%、Mn为29.9%以及O为66.0%,说明印迹Cs⁺后锰氧化物中留存了大量Cs⁺,且添加一定量Cs⁺对Ho³⁺的掺杂过程影响不明显。

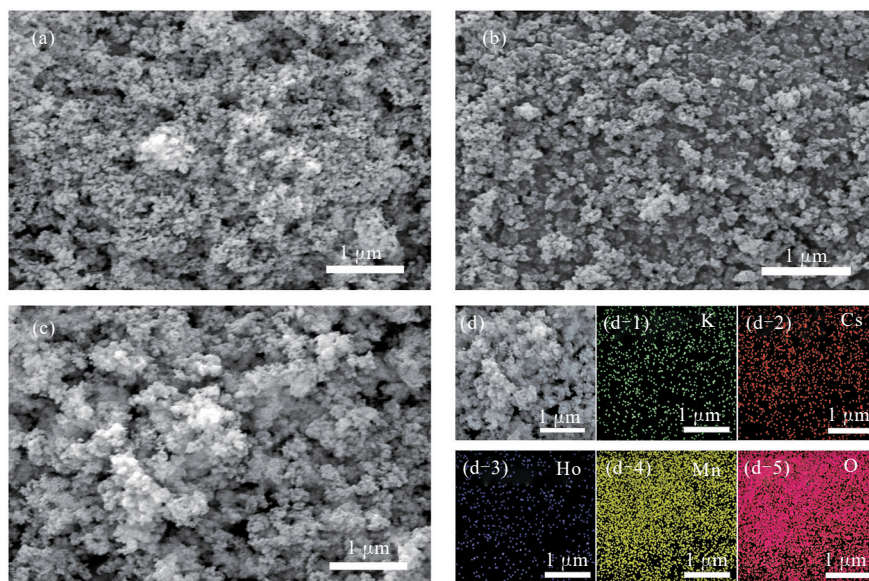


图1 (a) MnO_x、(b) Ho-MnO_x和(c) Ho-1Cs-MnO_x的SEM图像;(d-1~5)Ho-1Cs-MnO_x的EDS能谱图
Fig.1 SEM images of (a) MnO_x, (b) Ho-MnO_x, and (c) Ho-1Cs-MnO_x, (d-1~5) EDS mappings of Ho-1Cs-MnO_x

图2为MnO_x、Ho-MnO_x和Ho-*x*Cs-MnO_x的XRD图谱。其中,MnO_x的衍射峰对应具有I2/m(12)空间群的锰钾矿相K_{2-x}Mn₈O₁₆(JCPDS卡片号44-1386),表示MnO_x具有类似α-MnO₂的大2×2隧道结构。材料在掺杂Ho³⁺、印迹Cs⁺时,显示出特征峰逐步减弱的情况,但是仍可观察到2θ=37.9°(211)晶面的特征峰,说明Ho³⁺、Cs⁺离子对MnO_x起到一定剥层作用,在降低材料整体结晶度的同时,保留有一定数量的(211)晶面。(211)晶面对应Mn₂O₈结构的0.24 nm层间距,其衍射峰向宽峰转变,说明材料结构向无定型结构变化这是由于体积较大的Ho³⁺、Cs⁺的存在阻碍了MnO_x片层的组装过程,导致MnO_x分层并形成暴露(211)晶面的无定型结构。MnO_x、Ho-MnO_x中2θ=12.6°的特征峰随着Cs⁺的印迹消失;而在印迹Cs⁺后,Ho-*x*Cs-MnO_x在22.8°~27.8°出现具有无定形结构特征的宽峰,结构对应于Cs₂MnO₄,可归因于Cs⁺印迹后与MnO_x结合形成Cs₂MnO₄结构(JCPDS卡片号26-0389)。

图3(a)为MnO_x和Ho-1Cs-MnO_x的N₂吸附-脱附等温线。可以看出,样品中存在丰富的孔道结

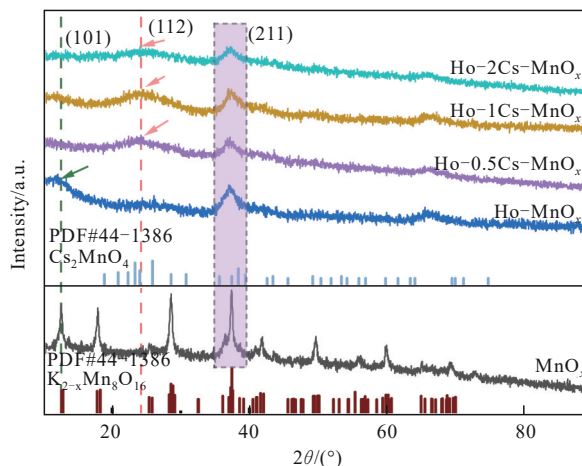


图2 MnO_x、Ho-MnO_x和Ho-*x*Cs-MnO_x的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of MnO_x, Ho-MnO_x, and Ho-*x*Cs-MnO_x

构,其中少部分为大孔大部分为介孔。MnO_x的比表面积为80.16 m²/g,而Ho-1Cs-MnO_x的比表面积为127.43 m²/g,比表面积的增加表明掺杂Ho³⁺导致MnO_x的分层,MnO_x表面提供更多用于离子吸附活性位点。通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法分析,如图3(b)所示,膜的孔径分布范围从2 nm到250 nm,表明Ho-1Cs-MnO_x膜中存在大量介孔和

部分大孔。这些孔道结构提供了丰富的离子扩散通道,可有效降低膜内的离子扩散阻力。

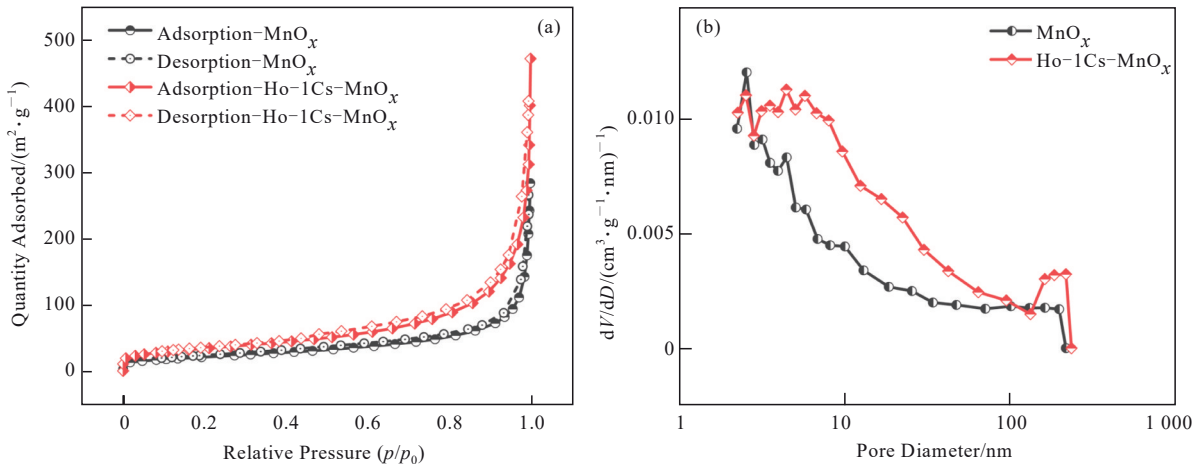


图3 (a)MnO_x和Ho-1Cs-MnO_x的N₂吸附-脱附等温线;(b)MnO_x和Ho-1Cs-MnO_x的孔径分布
Fig.3 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of MnO_x and Ho-1Cs-MnO_x

根据XPS全谱计算,各元素百分比如表1:

表1 MnO_x和Ho-1Cs-MnO_x各元素占比
Table 1 Elemental compositions of MnO_x and Ho-1Cs-MnO_x %

Ingredient	w(K)	w(Cs)	w(Ho)	w(Mn)	w(O)
MnO _x	6.06	0	0	27.55	66.39
Ho-1Cs-MnO _x (Pre-desorption)	2.69	1.66	0.69	27.58	67.37
Ho-1Cs-MnO _x (After adsorption)	6.06	6.06	1.48	21.93	64.48

由表1可知,合成的Ho-1Cs-MnO_x材料中存在K、Cs、Ho、Mn、O元素,Cs⁺已成功印迹入MnO_x膜材料中。通过XPS谱分析计算了Ho-1Cs-MnO_x的表面元素组成和元素价态,其中所有结合能以284.8 eV的C 1s峰为参考进行校正。通过对图4(a)中Mn 2p_{1/2}和Mn 2p_{3/2}的峰进行拟合,确定Mn的价态。拟合结果显示,预脱附前,Ho-1Cs-MnO_x中Mn⁴⁺、Mn³⁺和Mn²⁺的相对质量分数分别为44.98%、22.85%和32.17%,吸附Cs⁺后,Ho-1Cs-MnO_x中Mn⁴⁺、Mn³⁺和Mn²⁺的相对质量分数分别为23.80%、33.17%和34.04%,Ho-1Cs-MnO_x中的Mn²⁺质量分数的变化相对较低,吸附后Mn³⁺质量分数增加的同时Mn⁴⁺减少,表明Mn⁴⁺还原为Mn³⁺的相互转化发生在离子吸脱附过程中,导致Cs⁺的嵌入。整个过程符合电控离子交换机理,为实现电平衡,发生还原反应时,Cs⁺离子进入,发生氧化反应时,Cs⁺离子脱出。

Ho-1Cs-MnO_x的O 1s光谱在529、531和532.5 eV的结合能,分别代表晶格氧(O_{latt})、吸附氧(O_{ads})和表面结合H₂O分子^[43]。图4(b)表明与氧空位相关氧的比值由Ho-1Cs-MnO_x预脱附Cs⁺的 $n(\text{O}_{\text{latt}})/n$

(O_{ads})=0.45增加到了Ho-1Cs-MnO_x吸附Cs⁺后的 $n(\text{O}_{\text{latt}})/n(\text{O}_{\text{ads}})=0.87$,吸附后吸附氧的占比减小而晶格氧的占比增加,说明随着Cs⁺的吸附,Mn⁴⁺还原为Mn³⁺的同时晶格内的小部分氧原子脱出转化为吸附氧用于氧元素的补充,反之在脱附过程中氧化为Mn⁴⁺的同时氧空位被部分吸附氧补充,重新转化为晶格氧。

此外,在图4(c)中显示的XPS全谱中,Ho-1Cs-MnO_x以及MnO_x均显示出明显的K 2p、Mn 2p和O 1s特征峰,证实了样品吸附前后均存在K、Mn和O元素。然而,在Ho-1Cs-MnO_x的全谱中则显示出明显的Cs 3d以及Ho 4d特征峰,尤其是Cs 3d的特征峰在预脱附以及吸附后有很明显的变化。

2.2 电化学性能

图5(a)中,对比MnO_x和Ho-MnO_x的CVs曲线,可以看出,Ho-MnO_x电化学性能优于MnO_x,但效果增加不明显。图5(b)比较了不同Cs⁺印迹比例的Ho-*x*Cs-MnO_x电化学性能,从图中观察到,随Cs⁺印迹量增加,Ho-*x*Cs-MnO_x电极CVs曲线的峰强度及积分面积明显增大,且表现出先增加后减小的趋势,Ho-1Cs-MnO_x时达到最大值,表明在所有Ho-*x*Cs-MnO_x和MnO_x样品中,最佳的Cs⁺印迹量为*x*=1。当*x*=2时,CVs的峰强度及电活性面积下降,这是由于Cs⁺印迹量过多,使Ho³⁺的相对占比降低,减弱了Ho³⁺插层MnO_x程度,降低材料活性位点暴露量,降低Ho-2Cs-MnO_x的导电性,因此,过多Cs⁺印迹不利于膜材料对Cs⁺的选择性吸附。

图5(c)EIS图中,圆环半径表示电荷转移电阻(*R*_{ct}),代表膜材料的电子转移能力,其与法拉第电

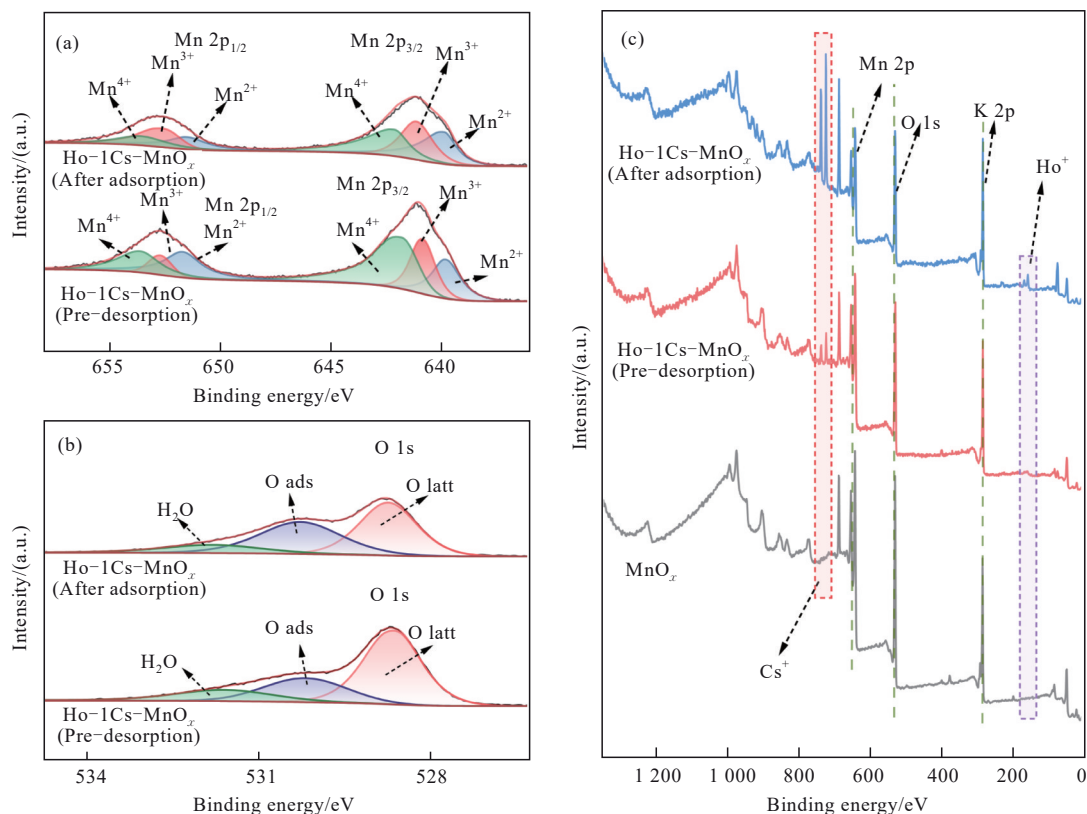


图 4 (a)Ho-1Cs-MnO_x的 Mn 2p_{1/2}和 Mn 2p_{3/2}光谱;(b)Ho-1Cs-MnO_x的 O 1s 光谱;(c)Ho-1Cs-MnO_x预脱附及吸附后与 MnO_x的全 XPS 光谱
Fig.4 (a) Mn 2p_{1/2} and Mn 2p_{3/2} XPS spectra of Ho-1Cs-MnO_x; (b) O 1s XPS spectra of Ho-1Cs-MnO_x; and (c) XPS survey spectra of MnO_x and Ho-1Cs-MnO_x after pre-desorption and adsorption

化学反应密切相关;线性部分代表扩散电阻(Z_w),反映电解质离子在电极材料表面的扩散难易^[44,45],Ho-1Cs-MnO_x样品具有较小的半圆直径和较大的线性斜率,表明材料具有更小的电荷转移电阻和更高的离子扩散能力。

此外,如图 5(d)所示,Ho-1Cs-MnO_x分别在 0.1 mol/L 的 Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺的硫酸盐溶液中进行 CV 测试,分别计算其 CVs 曲线的电活性面积,证实 Ho-1Cs-MnO_x在 Cs⁺溶液中表现出最高的电化学活性,可以得出:Cs⁺的印迹效应可有效增加材料对溶液中 Cs⁺的选择识别能力。

2.3 电控离子交换吸附性能

在 -0.2~-1.0 V 范围内,研究了不同电位对 Ho-1Cs-MnO_x 薄膜电极吸附 Cs⁺ 的影响。如图 6(a)所示,电位从 -0.2 V 增加到 -0.6 V 时,Cs⁺ 的吸附容量逐渐增加,此时还原电位作为 Cs⁺ 嵌入膜电极的主要驱动力;然而,施加 -0.8 V 以及 -1.0 V 的电位时,Cs⁺ 的吸附能力下降,分析原因是较大还原电位下 Mn 的溶损加剧造成骨架结构的损伤,导致膜电极的吸脱附功能下降。且过大的还原电位导致水分子的电解影响离子交换过程的正常进行。

如图 6(b)所示,在最佳吸附电位 -0.6 V 下对 MnO_x、Ho-MnO_x、Ho-*x*Cs-MnO_x 薄膜电极在 100 mg/L Cs⁺ 溶液中进行吸附实验, $x=1$ 时具有最佳吸附效果,吸附饱和时间 20 min,最高吸附容量达到 157 mg/g,与前期表征结果一致。表明 Cs⁺ 印迹的 Ho-1Cs-MnO_x 薄膜电极显著增强了 Cs⁺ 吸附性能,同时与其具有较大表面积、孔道结构、良好的电化性有关。

图 7 为电控离子选择性研究,通过使用 Ho-1Cs-MnO_x 薄膜电极对等摩尔比 Li₂SO₄、Na₂SO₄、K₂SO₄ 和 Cs₂SO₄ 混合配制的 3 mmol/L Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺ 混合液进行选择吸附,其中 Cs⁺ 明显被选择性吸附。图中,Cs⁺ 的竞争吸附容量可达 0.36 mmol/g,高于 Li⁺、Na⁺ 和 K⁺ 的吸附容量,经计算,Cs⁺/Li⁺、Cs⁺/Na⁺、Cs⁺/K⁺ 的分离系数分别为 6.51,4.42,2.61,表明在 Cs⁺ 印迹后的 Ho-1Cs-MnO_x 的电活性膜材料对 Cs⁺ 有显著的选择性。

2.4 稳定性测试

循环稳定性是评估 Ho-1Cs-MnO_x 膜电极应用的重要指标之一。根据图 8(a),Ho-1Cs-MnO_x 膜电极在扫描速度 50 mV/s 时进行 1 500 次 CVs 循环

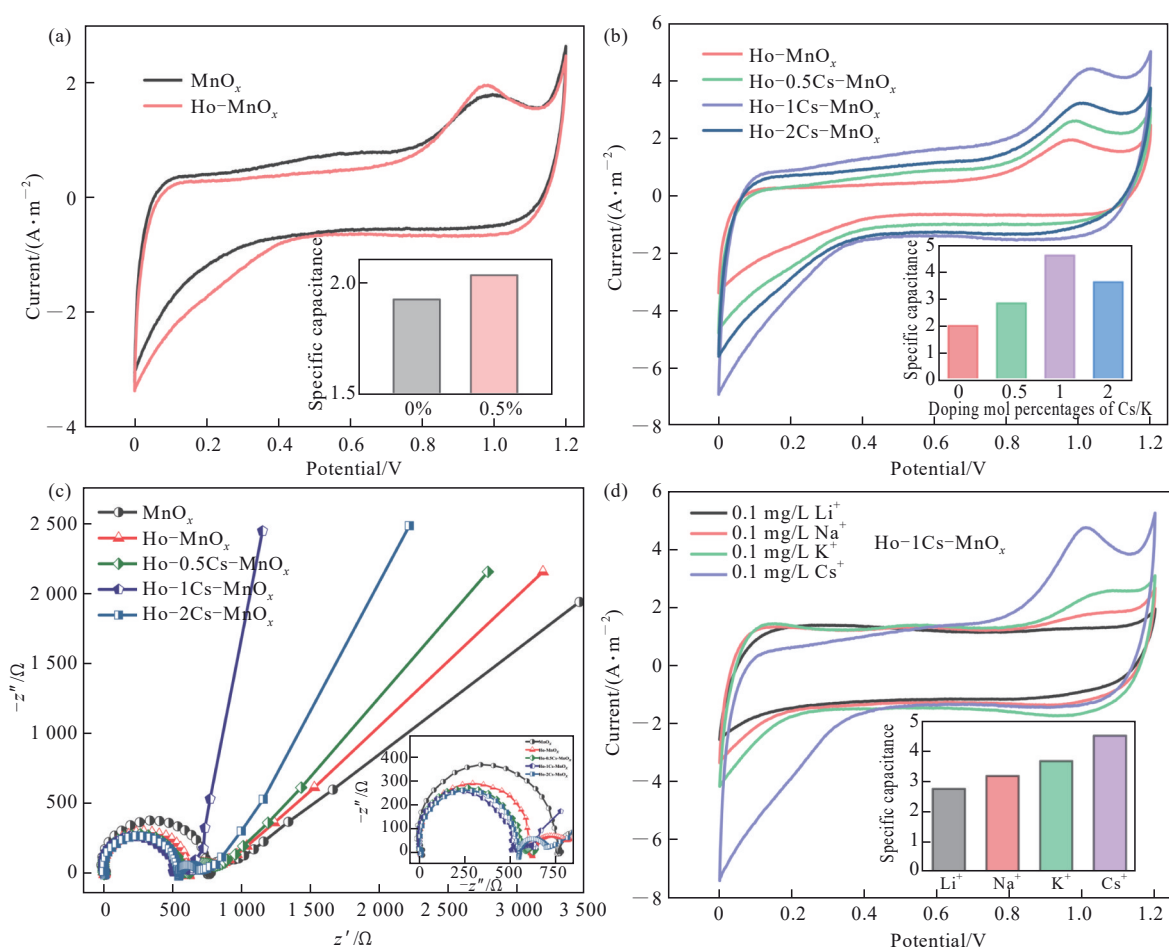


图5 (a)MnO_x和Ho-MnO_x薄膜电极在0.1 mol/L Cs⁺溶液中的CV曲线;(b)Ho-xCs-MnO_x薄膜电极在0.1 mol/L Cs⁺溶液中的CV曲线;(c) MnO_x、Ho-MnO_x和Ho-xCs-MnO_x薄膜电极在0.1 mol/L Cs⁺溶液中的EIS曲线;(d)Ho-1Cs-MnO_x在Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺溶液中的CV曲线
Fig.5 (a) CV curves of MnO_x and Ho-MnO_x film electrodes in 0.1 mol/L Cs⁺ solution; (b) CV curves of Ho-xCs-MnO_x film electrode in 0.1 mol/L Cs⁺ solution; (c) EIS of MnO_x, Ho-MnO_x, and Ho-xCs-MnO_x film electrodes in 0.1 mol/L Cs⁺ solution; (d) CV curves of Ho-1Cs-MnO_x in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺ solutions

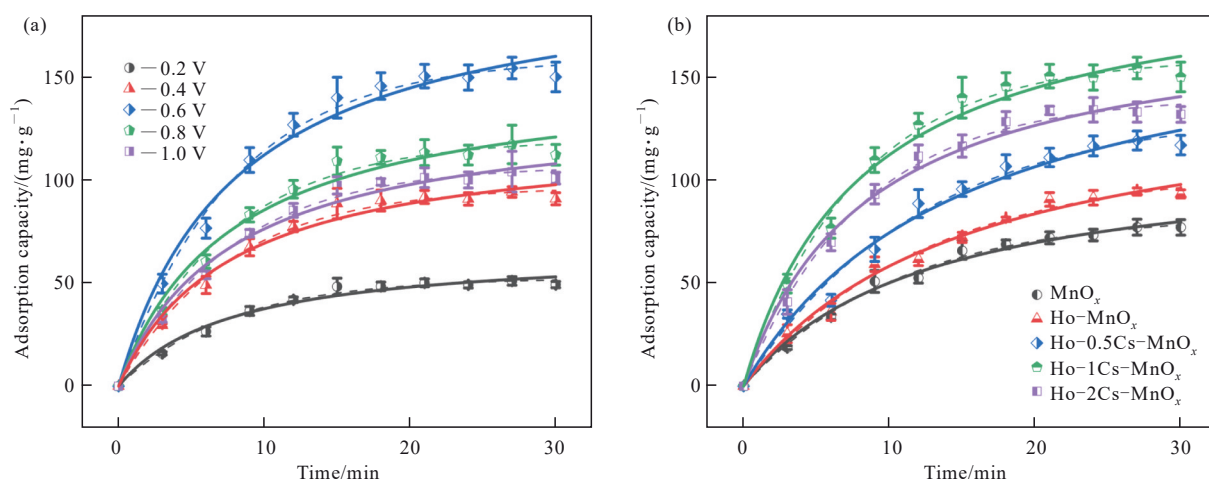


图6 (a)100 mg/L Cs⁺溶液中,不同电位下Ho-1Cs-MnO_x薄膜涂层电活性电极的吸附容量;(b)100 mg/L Cs⁺溶液中,+0.6 V处不同含量 Ho-xCs-MnO_x薄膜涂层电活性电极的吸附容量

Fig.6 Adsorption capacities of (a)Ho-1Cs-MnO_x film coated electroactive electrode at different potentials in 100 mg/L Cs⁺ solution and (b)MnO_x and Ho-xCs-MnO_x film coated electroactive electrodes at +0.6 V in 100 mg/L Cs⁺ solution

稳定性测试后,初始和最终的比电容分别为55.29和49.45 mA·V/m²,保持了初始值的89.4%,显示

出Ho-1Cs-MnO_x膜电极在快速氧化还原过程中具有良好的稳定性。此外,图8(b)所示进行的10次吸

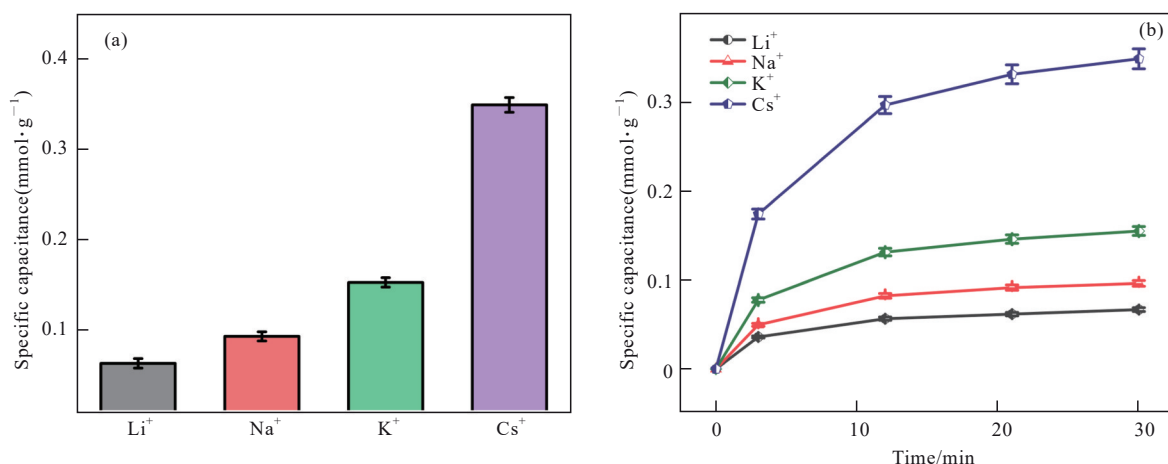


图7 -0.6 V 电位时 Ho-1Cs-MnO_x 薄膜电极在各离子浓度为 3 mmol/L 混合溶液中的吸附容量的柱状图(a)和曲线(b)

Fig.7 (a) Bar chart and (b) curves of the adsorption capacities of Ho-1Cs-MnO_x film electrodes in mixed solution with an ion concentration of 3 mmol/L for each at -0.6 V

附/脱附循环实验,经过 10 次循环后,初始和循环后 Cs⁺ 的吸附容量分别为 154.08 和 142.27 mg/g,性能仍保留约 92%,表明 Ho-1Cs-MnO_x 膜电极在 Cs⁺ 吸

附过程中具有良好的稳定性。因此, Ho-*x*Cs-MnO_x 在 ESIX 技术中展现出了良好的可逆性,有效地避免了二次污染的产生,从而为其应用提供了可能性。

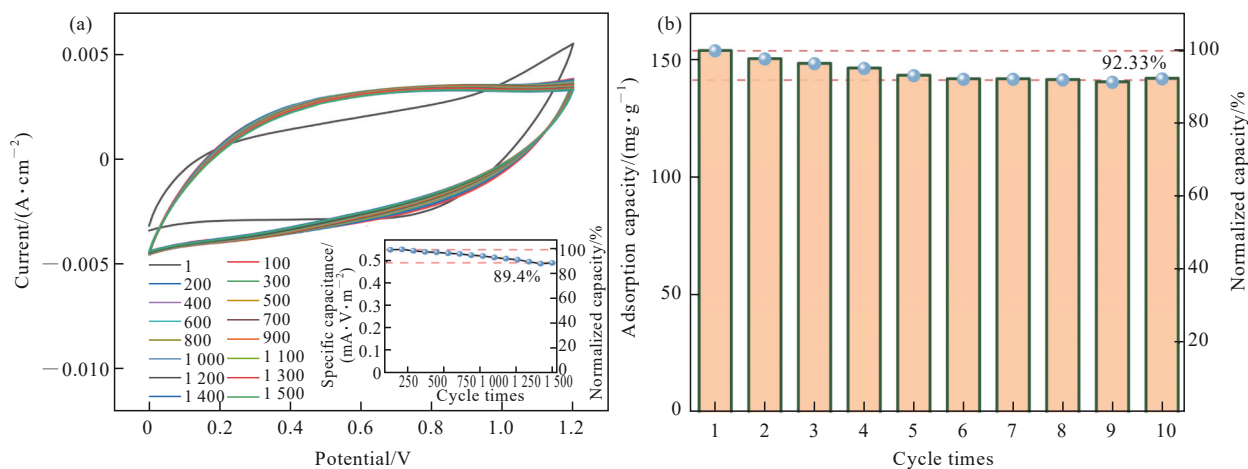


图8 (a)Ho-1Cs-MnO_x 薄膜电极的电化学稳定性;(b)Ho-1Cs-MnO_x 薄膜电极的吸附能力随循环次数的变化

Fig.8 (a) Electrochemical stability of Ho-1Cs-MnO_x film electrode; (b) Adsorption capacity of Ho-1Cs-MnO_x film electrode in cycles

3 结论

采用氧化还原共沉淀法制备的 Cs⁺ 印迹 Ho-*x*Cs-MnO_x 薄膜电极,通过 CV、EIS、XRD、XPS、SEM 等物理化学表征可知 Cs⁺ 与 K⁺ 的摩尔比为 1 时制得的 Ho-1Cs-MnO_x 膜电极具有最优的电化学性能及离子吸附性能。在初始质量浓度为 100 mg/L 的 Cs₂SO₄ 溶液中,吸附容量在 30 min 内达到 157 mg/g;

在 Li⁺、Na⁺、K⁺ 和 Cs⁺ 的等摩尔比混合溶液中, Cs⁺/Li⁺、Cs⁺/Na⁺、Cs⁺/K⁺ 的分离系数分别为 6.51, 4.42, 2.61, 表明 Ho-*x*Cs-MnO_x 膜电极对 Cs⁺ 的高选择性。此外,经 CV 循环 1 500 次以及循环吸脱附 10 次的稳定性测试表明, Ho-1Cs-MnO_x 膜电极表现出良好的电化学稳定性和吸脱附稳定性,证实 Ho-1Cs-MnO_x 膜电极在利用 ESIX 技术用于核废液中 Cs⁺ 的选择性分离回收具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] CLEARFIELD A. Seizing the caesium[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(3): 161-162.
- [2] 史建君. 放射性核素对生态环境的影响[J]. 核农学报, 2011, 25(2): 397-403.
- [3] BEYEA J, LYMAN E, VON HIPPELF N. Accounting for long-term doses in "worldwide health effects of the fukushima dai-ichi nuclear accident"[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 1042-1045.

- [4] 韩非,顾平,张光辉.去除放射性废水中铯的研究进展[J].工业水处理,2012,32(1):10-14.
- [5] WANG J, ZHUANG S. Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2019, 18(2): 231-269.
- [6] LIU X, WU J, WANG J. Removal of Cs(I) from simulated radioactive wastewater by three forward osmosis membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 344: 353-362.
- [7] AGUILA B, BANERJEE D, NIE Z, et al. Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste[J]. Chemical Communications, 2016, 52(35): 5940-5942.
- [8] OSMANLIOGLU A E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey[J]. Journal of hazardous materials, 2006, 137(1): 332-335.
- [9] BOLISSETTY S, MEZZENGA R. Amyloid - carbon hybrid membranes for universal water purification[J]. Nature nanotechnology, 2016, 11(4): 365-371.
- [10] NIGHTINGALE E R J. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions[J]. Effective Radii of Hydrated Ions, 1959, 63(9): 566-567.
- [11] SHAHK M, BILLINGE I H, CHEN X, et al. Drivers, challenges, and emerging technologies for desalination of high-salinity brines: a critical review[J]. Desalination, 2022, 538: 115827.
- [12] VALSALAT P, SONAVANE M S, KORE S G, et al. Treatment of low level radioactive liquid waste containing appreciable concentration of TBP degraded products[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196(2011): 22-28.
- [13] DOZOL J, DOZOL M, MACIAS R. Extraction of strontium and cesium by dicarbolides, crown ethers and functionalized calixarenes[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2000, 38: 1-22.
- [14] JAGASIA P, MOHAPATRA P, DHAMI P, et al. Studies on the radiolytic stability of newly developed solvent systems containing four calix-crown-6 ligands for radio-cesium recovery[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 302: 1087-1093.
- [15] AHMED F E, KHALIL A, HILAL N. Emerging desalination technologies; current status, challenges and future trends[J]. Desalination, 2021, 517: 115183.
- [16] DING S, YANG Y, LI C, et al. The effects of organic fouling on the removal of radionuclides by reverse osmosis membranes[J]. Water Research, 2016, 95: 174-184.
- [17] NIU L, ZHANG X, ZHAO X, et al. EDTA fouling in dead-end ultrafiltration of low level radioactive wastewater[J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, 295: 276-282.
- [18] XING W, LIANG J, TANG W, et al. Versatile applications of capacitive deionization(CDI)-based technologies[J]. Desalination, 2020, 482: 114390.
- [19] WANG C, DU X, GAO F, et al. Electrochemically switched ion separation technologies: A review on electroactive ion exchange materials and system architectures[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151708.
- [20] ZHANG Z, DU X, WANG Q, et al. A scalable three-dimensional porous λ -MnO₂/rGO/Ca-alginate composite electroactive film with potential-responsive ion-pumping effect for selective recovery of lithium ions[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118111.
- [21] WANG P, DU X, CHEN T, et al. A novel electroactive PPy/HKUST-1 composite film-coated electrode for the selective recovery of lithium ions with low concentrations in aqueous solutions[J]. Electrochimica Acta, 2019, 306: 35-44.
- [22] 张金凤,孙海东,张荣子,等.电控离子交换复合膜电极的界面结合行为与提锂性能[J].太原理工大学学报,2024,55(3): 522-529.
- ZHANG J F, SUN H D, ZHANG R Z, et al. Interracial bonding behavior and lithium extraction performance of electrochemically switched ion exchange composite film[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2024, 55(3): 522-529.
- [23] ZHANG B, DU X, HAO X, et al. A novel potential-triggered SBA-15/PANI/PSS composite film for selective removal of lead ions from wastewater[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(8): 2473-2483.
- [24] JIN T, MA X, LIU M, et al. Electroactive polymers meet solid acid: a synergetic poly(acid yellow 9)/layered alpha tin phosphate(PAY/ α -SnP) composite film for absorbing heavy metal ions[J]. Thin Solid Films, 2020, 704: 137956.
- [25] GUO X, AN X, WANG P, et al. Electroactivity variable valence NiFe layered double hydroxyde for Cl⁻ removal through electrically switched ion exchange[J]. Chemistry Select, 2023, 8(20): e202301114.
- [26] 于学佳,田思航,牛俊健,等.聚吡咯膜电极电控离子交换技术除氯应用研究[J].水处理技术,2020(3):5.
- [27] 杨薪攸,杜晓,安小伟,等.纳米棒状LiV₃O₈电控离子交换选择性提锂的应用[J].太原理工大学学报,2022,53(4): 628-634.
- YANG X Y, DU X, AN X W, et al. Application of electrochemically switched ion exchange to the extraction of lithium ions with high selectivity using nanorod LiV₃O₈[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2022, 53(4): 628-634.

- [28] CHEN R, TANAKA H, KAWAMOTO T, et al. Thermodynamics and mechanism studies on electrochemical removal of cesium ions from aqueous solution using a nanoparticle film of copper hexacyanoferrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 12984–12990.
- [29] SUN B, HAO X G, WANG Z D, et al. Separation of low concentration of cesium ion from wastewater by electrochemically switched ion exchange method: experimental adsorption kinetics analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233: 177–183.
- [30] ZENG G, YE D, ZHANG X, et al. A potential-responsive ion-pump system based on nickel hexacyanoferrate film for selective extraction of cesium ions[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 63: 51–62.
- [31] 李永国, 郝晓刚, 马旭莉, 等. 多排石墨芯基体 NiHCF 膜电极的制备与电控离子分离性能[J]. *太原理工大学学报*, 2009, 40(4): 429–433.
- [32] LI S, JIANG Z, XIAO X, et al. MOF-derived Co nanoparticles embedded in N, S-codoped carbon layer/MWCNTs for efficient oxygen reduction in alkaline media[J]. *Ionics*, 2019, 25(2): 785–796.
- [33] CHEN T, WANG P, DU X, et al. A novel hexagonal prism Cu-BTC by unipolar pulse electropolymerization[J]. *Materials Letters*, 2019, 254: 137–140.
- [34] ZHANG L, MA Z, SUN H, et al. A novel CNTs/QCS/BiOBr composite membrane with electron-ion transfer channel for Br⁻ recovery in ESIX process[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 646: 784–793.
- [35] DU X, HAO X, WANG Z, et al. Electroactive ion exchange materials: current status in synthesis, applications and future prospects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(17): 6236–6258.
- [36] LING C, MIZUNO F. Capture lithium in $\alpha\text{-MnO}_2$: Insights from first principles[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(20): 3943–3951.
- [37] MAKSIMOVA T, VIKHNIN V, ASATRYAN H, et al. EPR and optical spectroscopy of MnO_4^{2-} doped proper ferroelastic $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$: local transition and Jahn-Teller effect[J]. *Physica status solidi c*, 2007, 4(3): 843–846.
- [38] WANG P, WANG J, ZHAO J, et al. Trace holmium assisting delaminated OMS-2 catalysts for total toluene oxidation at low temperature[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 1662–1675.
- [39] WANG S, HE T, CHEN P, et al. In situ formation of oxygen vacancies achieving near-complete charge separation in planar Bi-VO₄ photoanodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(26): 2001385.
- [40] ZHUANG G, CHEN Y, ZHUANG Z, et al. Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(11): 2089–2118.
- [41] BUDNICKA M, SOBIECH M, KOLMAS J, et al. Frontiers in ion imprinting of alkali- and alkaline-earth metal ions—recent advancements and application to environmental, food and biomedical analysis[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 156: 116711.
- [42] ZHOU X, WANG B, WANG R. Insights into ion-imprinted materials for the recovery of metal ions: Preparation, evaluation and application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121469.
- [43] FRANKCOMBE T J, LIU Y. Interpretation of oxygen 1s X-ray photoelectron spectroscopy of ZnO[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(14): 5468–5474.
- [44] GABERŠČEK M. Understanding Li-based battery materials via electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6513.
- [45] VIVIER V, ORAZEM M E. Impedance analysis of electrochemical systems[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 11131–11168.

(编辑:贾丽红)