

纳米技术与核能发展

袁立永 王琳 王聪芝 李飞泽 胡孔球 石伟群

(中国科学院高能物理研究所 100049)

1. 前言

随着人类现代化进程的加快,全世界的能源需求也在迅速攀升。核能由于具有极低的二氧化碳排放和极大的发展潜力,越来越受到众多国家的重视。但是,核能产业的迅猛发展也引起公众对核安全、核扩散等问题更加关注。现役的反应堆使用寿命的最大化、核资源的高效利用以及与核燃料循环相关的放射性废物有效处理是核能发展必须面临的挑战。纳米材料是近年来受到广泛重视的新型材料,纳米尺寸使得纳米材料不仅具有量子尺寸效应与量子隧道效应,而且比其他普通材料具有更大的比表面积,显示出不同于一般材料的独特物理化学性质。世界上主要核能国家非常重视纳米材料与技术先进核能系统中的前瞻性研究,其中美国能源部下属的五个国家实验室,早在2002年,均成立了专门从事纳米材料与技术研究的中心或实验室。纳米技术已经被应用于核燃料循环的各个环节,在未来先进核能体系中具有广泛的应用前景。

2. 纳米技术与先进核燃料

核燃料作为反应堆的核心,其结构和组成直接影响到能量转化的效率、稳定性以及使用寿命。近年来随着核能工业的不断发展,人们提出了先进核能系统的概念,要求核燃料进一步提高燃耗,同时保证其安全性。由于先进核能系统新型核燃料需要在更为苛刻的强辐照、高温和强腐蚀等极端条件下长期工作,并且随着燃耗的加深还会产生更多物理化学性质各异的裂变元素产物,这会进一步影响核燃料的结构稳定性,因此新型核燃料的设计和制

造极具挑战。将纳米材料技术应用到核燃料设计与制造领域,从微纳米尺度对核燃料进行更为精细的设计与合成,将对先进核燃料的研发产生重要影响。例如,研究表明如果核燃料中存在一定量的纳米孔则可以容纳更多的裂变产物,这种多孔燃料在更高的燃耗下依然保持结构稳定,从而在一定程度上防止燃料元件过快肿胀失效。核燃料的纳米掺杂技术则可以改变氧化物燃料的导热性能,研究表明燃料芯块中掺入0.05 wt%~0.15 wt%的 SnO_2 纳米颗粒,其在高温下的导热能力将提高2~3倍。尽管目前技术成熟的铀系纳米材料合成还处于基础研究初级阶段,相关的纳米核燃料分析表征技术和性能评价体系尚未完全建立和完善,但这一领域具有十分广阔的发展前景。以下将从不同类型铀系氧化物微结构的视角对纳米核燃料的制备、特点以及潜在应用进行简要介绍。

2.1 铀系氧化物纳米晶

有机相热解是制备高质量无机纳米晶材料的常用方法,2006年研究人员在油酸、油胺和十八烯的混合溶液中加入乙酰丙酮铀酰,通过升温热解首次合成了二氧化铀(UO_2)纳米晶,这些纳米晶粒径分布极窄,控制油酸和油胺的比例能够使纳米晶尺寸在3~8 nm范围内连续可调。进一步更换有机介质以及铀系金属盐前体,则可以成功制备二氧化钍(ThO_2)、二氧化镎(NpO_2)、二氧化钚(PuO_2)以及铀钍混合氧化物($\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, $0 \leq x \leq 1$)纳米晶材料。不同铀系氧化物纳米晶的微观结构差异较大,例如 UO_2 纳米晶为各向同性近似球形的纳米点(图1(a)), ThO_2 纳米晶为沿(200)晶面生长的各向异性纳米棒

(图 1(b)), NpO_2 纳米晶为部分团聚的各向同性纳米点, 而 PuO_2 纳米晶则包含了纳米点和纳米棒的同时存在。此外, 水溶液体系中经辐照还原或者控制低价铀水解速率也可以制备尺寸小于 10 nm 的 UO_2 纳米晶, 但是它们的分散性和结晶性普遍较差, 不利于后续作为模型体系进行核燃料性质的测试评估。受小尺寸效应影响, 锕系氧化物纳米晶的理化性质较体相材料差异显著, 从而为先进核燃料的探索制备提供了可能。例如 UO_2 纳米晶在 500~600 °C 的较低温度下即可实现快速烧结, 与体相 UO_2 材料相比这一温度降低了 700~1000 °C。 ThO_2 纳米晶也呈现出熔点降低现象(降低约 400~600 °C)。因此以锕系氧化物纳米晶为前体进行烧结有助于核燃料芯块的低能耗、高质量快速制备。

2.2 锕系氧化物一维纳米结构

锕系氧化物一维纳米结构目前报道还较少, 一般采用硬模板填充复刻的方法制备得到。例如将多孔阳极氧化铝(AAO)作为模板, 通过溶胶-凝胶-煅烧法可合成 ThO_2 纳米管; 以高分子纳米多孔膜为模板, 控制沉积条件可以选择性得到氢氧化铀酰纳米线和纳米管, 经煅烧处理后可以得到形貌保持的 U_3O_8 一维纳米结构(图 2(a), 2(b))。此外, 通过改变有机溶剂极性进行有机相热解能够合成直径约 1 nm、长度 50 nm 至 500 nm 的超细 U_3O_8 纳米线; 而以

U_3Si_2 为前体进行高压水热反应则可生长无定形 SiO_2 均匀包覆的 UO_2 纳米线。我们或许可以把这些铀氧化物一维纳米结构想象成为一根根小尺寸的核燃料反应棒, 这些材料的调控制备将有助于未来核反应装置的微型化设计。

2.3 锕系氧化物多孔结构

相关研究表明核燃料中若存在纳米多孔结构有助于提高其对裂变气体的储存能力、增强燃料自身的抗辐照性能, 并能进一步提高燃耗, 因此具有纳米多孔结构的锕系氧化物材料合成是新型核燃料制备领域的重要研究方向。以有序介孔硅材料(KIT-6 和 SBA-15)作为硬模板, 通过纳米灌注及模板移除技术能够制备 U_3O_8 与 UO_2 的有序介孔材料, 它们的孔径约 10 nm, 比表面积以及孔隙率也较微米尺寸的体相材料有了显著的增加。除模板法外, 利用水热反应还可以合成功能独特的海胆状含铀微米球, 该材料内部具有纳米多孔结构, 是制备多孔铀氧化物微米球的理想前体。通过控制后续的煅烧温度以及气体氛围, 可得到直径约 1.5 微米的多孔铀氧化物微球材料。调节相关参数还可以实现对铀氧化物微米球的化学组分、表面微观形貌以及内部孔隙率的多重调控(图 2 (c)-(n))。以上基础研究丰富了锕系氧化物纳米多孔材料的制备方法, 并能够为先进核能系统中新型核燃料的制备提供

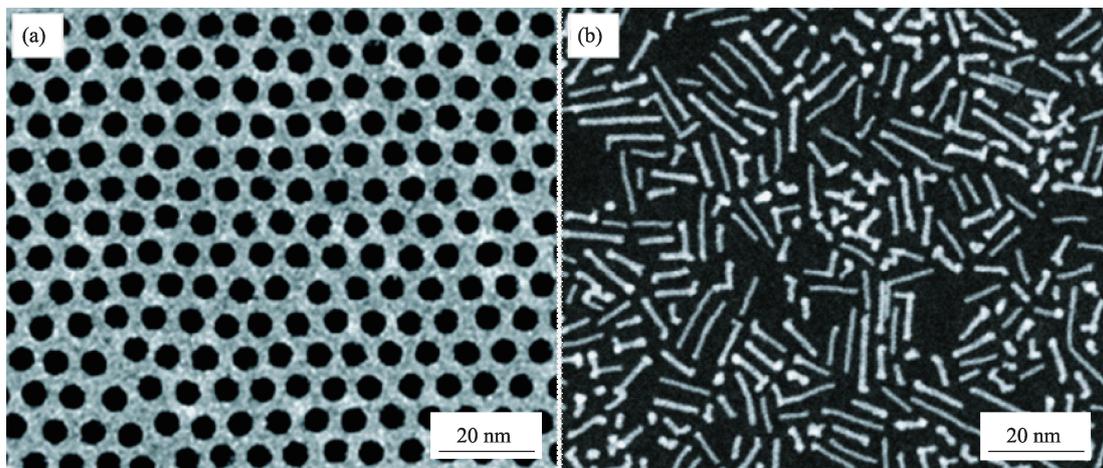


图 1 有机相热解法制备得到的锕系氧化物纳米晶 TEM 照片 (a) UO_2 纳米晶明场 TEM 照片; (b) ThO_2 纳米晶暗场 TEM 照片

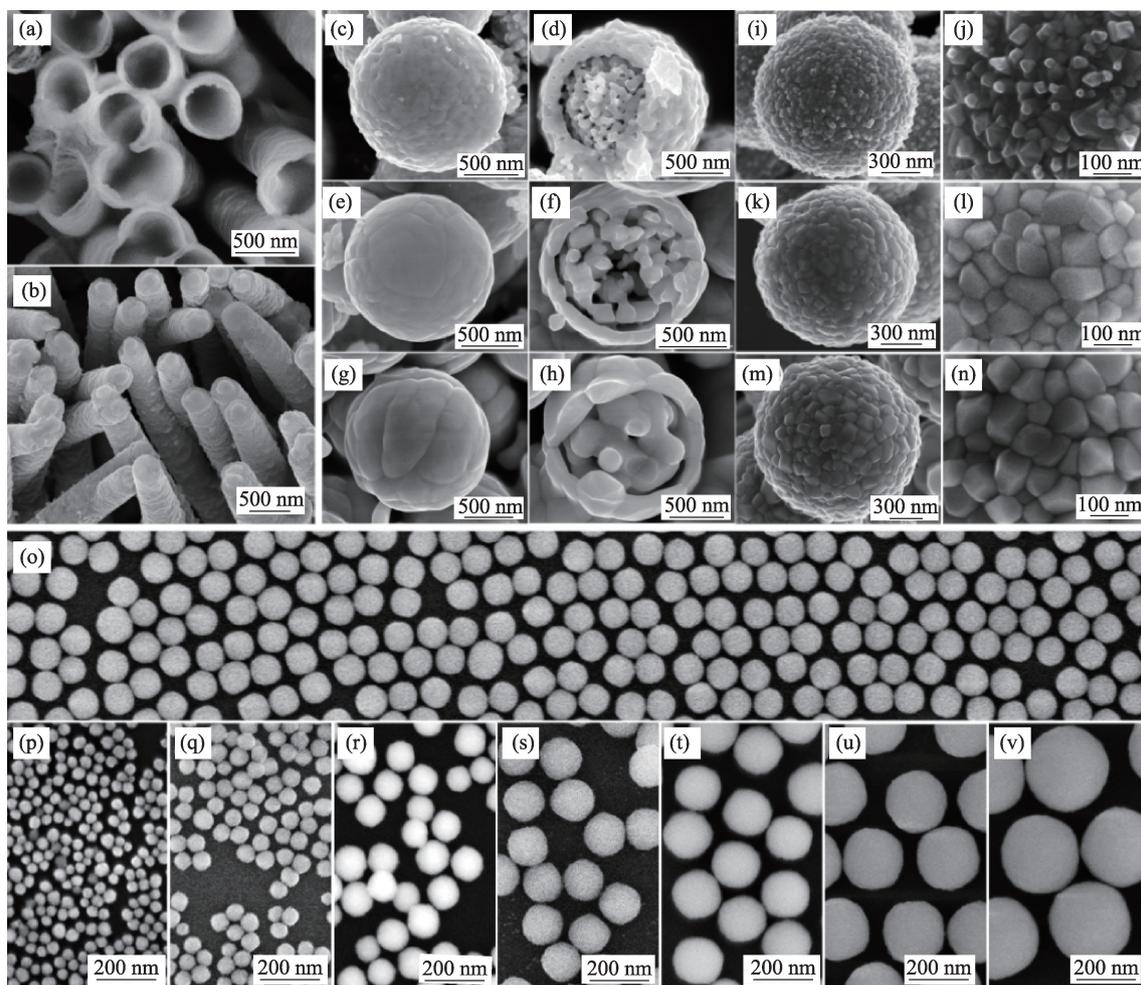


图2 由硬模板法和水热法制备的不同锕系氧化物/氢氧化物纳米结构SEM照片 (a) $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 纳米管; (b) U_3O_8 纳米线; (c-h) 多孔 U_3O_8 微球; (i-n) 多孔 UO_2 微球; (o-v) 尺寸均匀可控的 ThO_2 球形纳米颗粒

一定的实验依据和技术参考。

2.4 锕系氧化物纳米颗粒

锕系氧化物纳米颗粒通常由简易的水热法制备得到,其尺寸一般在几十纳米至数百纳米之间,这一范围有效填补了纳米晶与体相材料之间的空白。水热反应的条件参数对于锕系氧化物纳米颗粒形貌和尺寸调控至关重要。例如,利用乙二胺与三丙胺反应活性的不同,能够将醋酸铀酰分别还原为球形的二氧化铀纳米颗粒和棒状的八氧化三铀纳米颗粒;而以水合肼替代有机胺作为还原剂和矿化剂,通过简单地控制反应体系的pH即可制得不同物相的铀氧化物纳米颗粒。在硝酸钍为钍源,尿

素为沉淀剂,丙三醇为络合剂的水热体系中还可以合成得到高质量的二氧化钍纳米颗粒,这种球形二氧化钍纳米颗粒具有高度的单分散性与粒径可调性(图2(o)-(v))。它们的尺寸非常均匀,以至于离心后出现类“光子晶体”的周期性密堆积排布,日光下原本白色的二氧化钍纳米颗粒会根据尺寸的不同呈现出不同颜色的光泽。以上锕系氧化物纳米颗粒的可控合成研究能够为弥散型核燃料制备的新工艺探索提供理想的候选材料,同时它们在催化领域也有潜在的应用前景。

3. 纳米材料与放射性废物处理

放射性废物处理是核燃料循环的关键环节,对

于核环境安全和核能的可持续发展意义重大。放射性废物处理一般包括分离回收铀、钚等可裂变或可增殖材料和分离回收长寿命次锕系元素(minor actinides)及重要裂变产物元素,以提高核资源利用率,并降低废物对环境的长期威胁。放射性废物按照来源不同其中可能含有几十种化学性质各异的放射性核素,部分核素化学价态复杂且极易发生变化,且处理过程需要在强辐照环境中进行,这使得放射性废物处理与普通废物处理相比极具挑战且难度很大。纳米材料因其特殊的物理化学性质在放射性废物处理中将发挥重要作用。以下分别针对几类热点纳米材料做以简要介绍。

3.1 介孔材料

介孔材料是20世纪末发展起来的新型功能性纳米多孔材料。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的界定,介孔材料的孔径介于2~50 nm之间。纳米级的孔道尺寸使介孔材料具有很多传统材料不能比拟的突出优点。将介孔材料应用于核能领域,将有望充分发挥其独特的优势,为放射性废物处理提供新线索和新思路。这主要是因为:(1)介孔材料大多基于无机杂化材料,具有较高的化学稳定性和辐射稳定性,应用性更强。(2)介孔材料具有高的比表面积和规则有序的孔道结构,利于其与待分离元素离子充分接触,可显著提高分离效率。(3)介孔材料可设计,易回收。通过对其进行功能化设计,可实现不同的预期分离目的。(4)基于介孔材料的固相萃取操作简单,吸附剂可循环使用,不产生大量二次废物,将显著降低处理成本。从已有的文献报道来看,介孔硅基材料是目前应用和研究最多的一类介孔材料。这主要是因为该类材料制备简单、成本低、易修饰。比较经典的介孔硅基材料有MCM-41和SBA-15。前者呈球状结构,孔径一般为2~3 nm。后者呈六方结构,孔径达到6~8 nm。如此大的孔道尺寸加之本身较高的比表面积和表面丰富的羟基基团为介孔硅基材料吸附U(VI)等放射性元素提供了先决条件。但必须要指出的是,未经修饰的介孔硅基材料对目标元素的吸附

选择性差,吸附动力学过程也比较慢。为此,需要对介孔材料进行表面功能化修饰。例如有研究学者通过共缩聚或后接枝等方法将对U(VI)等具有良好键合能力的磷酸酯、二氢咪唑等功能基团修饰到介孔硅基材料表面。结果发现,修饰后的材料对U(VI)、Th(IV)的吸附容量大,吸附速度快,吸附选择性高,同时,吸附后的U(VI)和Th(IV)经过简单酸处理即能从吸附剂上脱附,且吸附剂可循环使用。除了介孔硅,介孔碳也是众多学者普遍关注的一类介孔材料。与介孔硅相比,介孔碳具有更好的耐酸耐碱性。此外,介孔金属氧化物和金属氢氧化物,如 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等,也被用于吸附分离U(VI)等放射性离子。

3.2 金属有机框架材料(MOFs)

金属有机骨架材料(MOFs),顾名思义,是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。MOFs具有孔隙率高、结构多变、比表面积大、可设计等诸多优点。这些异于传统材料的优点使得MOFs在分离领域具有潜在的应用价值。起初,MOFs主要用于轻质气体和蒸汽的吸附及某些液态有机质的分离。近年来随着核能技术的不断开发及核工业的蓬勃发展,将MOFs材料作为吸附剂用于核能相关放射性核素的分离提取开始引起人们的广泛关注。从已发表的研究工作来看,MOFs种类繁多,结构多变,在金属离子吸附上的表现也千差万别。例如,特定功能基团的引入可使MOFs对某种金属离子的吸附能力提高几个数量级。具有相同拓扑结构的MOFs,当改变金属节点时,吸附能力发生显著改变;同类MOFs材料当使用不同方法合成时,对金属离子的吸附行为明显不同。这些现象说明影响MOFs吸附能力的因素有很多,例如,功能基团,孔结构(孔径,孔体积,比表面积),金属节点,拓扑结构,缺陷及客体分子等。这些因素对吸附能力的影响机理如何? 哪个或哪几个因素起主导作用? 是否能够进行针对性控制? 这些都是功能性MOFs材料设计制备前必须要回答的问题。要回答以上问

题,首先必须可控合成具有不同功能基团、拓扑结构、金属节点及缺陷等的 MOFs 材料,这需要对 MOFs 相关的有机配体、金属节点及合成条件等进行综合考虑。

3.3 共价有机框架材料(COFs)

共价有机框架材料(COFs)是在 MOFs 的基础上发展而来的一类新型多孔功能材料。与 MOFs 相比,COFs 骨架中不包含金属离子,非金属元素间通过强共价键连接,形成二维或者三维的网状多孔结构。COFs 作为新型放化分离材料具有很多优点:(1)COFs 的合成一般比较简单,通常通过简单的缩合反应制备,且大多不需要特殊的催化剂;(2)COFs 具有多孔结构且比表面积大,文献已报道的 COFs 最高比表面积达到 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$;(3)COFs 结构中不含金属元素,晶体密度低。吸附应用中通过简单煅烧即可实现金属元素的回收;(4)COFs 结构具有可调控性,可通过变换单体控制 COFs 的框架结构,也可通过单体引入特殊的官能基团,以获得功能性 COFs;(5)COFs 稳定性高。很多 COFs 的热稳定性超过 500°C ,通过合理设计也可使 COFs 耐酸、耐碱或者耐辐照,使 COFs 在特殊环境下发挥作用。由于 COFs 具有以上特点,将 COFs 用于强酸性条件下吸附分离 U(VI)、Pu(IV)等放射性元素,将有可能为乏燃料后处理提供新思路和新线索。目前在这方面已经有了初步的尝试。例如有学者利用功能单体的缩合反应首次合成了基于胍键骨架的二维磷酸酯功能化 COFs 材料。该材料表现出优良的化学和辐射稳定性。即使在 1 mol/L 硝酸溶液中,材料对 U(VI)的吸附量仍然高达 112 mg/g ,代表了已知固相吸附材料中在如此高的酸度下对 U(VI)吸附量的最高值。同时材料对 U(VI)、Pu(IV)表现出极高的选择性。该工作突破了高酸度下固相吸附剂对锕系核素的高效高选择性提取,同时也为发展设计新型锕系固相吸附剂指明了新方向。

3.4 MXenes

MXenes 是一类新型的过渡金属碳化物/碳氮

化物纳米材料。由于这种材料具有类石墨烯片层结构,故将其简称为 MXenes。制备 MXenes 所使用的母体材料为具有六方层状结构的三元金属陶瓷 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 相材料(又称 MAX 相),其中 M 为早期过渡金属元素,A 为第 III 或第 IV 主族元素(通常为 Al 或 Si),X 为碳或氮,n 一般为 1~4。MAX 相材料自身具有很高的化学稳定性,但其中 M-A 的键合能力与 M-X 相比较弱,因此中间的 A 层原子相对活泼。通过氢氟酸选择性刻蚀将 MAX 相中的 A 位原子移除即可得到层状结构的 MXenes。将 MXenes 材料用于放射性元素分离主要基于其如下特点:(1)MXenes 属于无机材料,稳定性尤其是辐照稳定性更高;(2)MXenes 具有片层结构,比表面积大,且制备简单,成本低廉;(3)MXenes 表面富含 -OH、-O 以及 -F 等功能基团,利于其吸附应用;(4)MXenes 片层自身大多具有良好的柔韧性及可溶胀等特点,利用尿素等有机小分子可对其进行插层处理。同时由于其表面负电性和亲水性,水溶液中的阳离子与之接触时也会发生自发插层效应。这一特点大大拓展了 MXenes 在吸附分离领域的应用;(5)借助水合离子/有机分子插层可实现 MXenes 的单片层剥离,部分 MXenes 因此具有较强的还原能力,可用于放射性元素的吸附-还原-固定。正是由于 MXenes 的以上特点,近年来,以 MXenes 及其复合物为固相吸附剂分离提取放射性元素的研究报道不断增加。例如,二维碳化钒材料(V_2CTx)表面富含钒羟基。相邻两个钒羟基能够与铀酰离子形成稳定的二齿配合物,从而可实现对 U(VI)的高效去除;二维碳化钛材料($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$)通过插层处理后其对 U(VI)的吸附能力提升 5 倍以上。同时通过低温快速煅烧处理可有效减小材料的层间距,从而将被吸附的铀囚禁在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 多层结构当中,实现了 U(VI)的封装固定;此外,还有研究学者利用单片层 MXenes 的强还原能力,实现了 U(VI)的吸附-还原-固定。这些研究进一步展示了 MXenes 材料在放射性废物处理中的广阔应用前景。

4. 铜系纳米材料分子器件

4.1 铜系内嵌富勒烯及硼球烯

富勒烯是一种由五元环和六元环组成的全碳化合物,在光电、生物医学、催化等领域具有潜在应用价值。通过富勒烯的功能化修饰,可形成多种结构新颖、性能优异的新型富勒烯分子。一方面可在笼外引入功能基团合成新的衍生物;另一方面可在笼内引入原子、离子、分子等,形成内嵌富勒烯。内嵌富勒烯兼具富勒烯的物理化学性质以及内嵌物种的磁性、光致发光等特性。目前已有大量不同类型的内嵌富勒烯被成功合成、分离和表征。其中,内嵌金属富勒烯是研究最早、种类最为丰富的一类,该领域的研究工作主要集中在铜系内嵌富勒烯,这主要是由于它们相对容易合成,且产率较高。但是,与铜系元素相比,铜系元素具有更丰富的价态和更复杂的电子结构。内嵌铜系富勒烯由于合成较为困难,相关研究相对较少。1992年,美国莱斯大学的 Scuseria 和 Smalley 及其合作者采用激光蒸发方法,首次检测到一系列内嵌铜系金属富勒烯,如 $U@C_{28}$ 和 $U@C_{60}$ 等,这一发现为后续研究奠定了重要基础。随后, $U@C_{74}$ 、 $U@C_{82}$ 和 $U_2@C_{80}$ 被相继报道,以 Ac、Th、Pa、Np、Pu 或 Am 取代 U,得到了类似的单金属内嵌富勒烯,这些铜系内嵌富勒烯大部分都为自下而上的碳笼生长机制。同时,学者们也从理论角度针对各种内嵌铜系金属富勒烯进行了系统的结构预测和性质研究,包括 $Pu@C_{24}$ 、 $An@C_{26}$ ($An=Pa^-、U、Np^+、Pu^{2+}、Am^{3+}、Cm^{4+}$)、 $An@C_{28}$ ($An=Th-Md$)、 $An@C_{28}$ ($An=Th、Pa^+、U^{2+}、Pu^{4+}$)、 $U@C_{36}$ 、 $Th@C_{76}$ 、 $Th@C_{84}$ 、 $U_2@C_{36}$ 、 $U_2@C_{60}$ 、 $U_2@C_{80}$ 等。

然而,上述这些铜系金属富勒烯的研究主要限于质谱、光谱学研究以及理论研究。最近,铜系金属富勒烯的实验研究有了新的突破。德克萨斯大学的 Cai 等首次报道了铀金属富勒烯的单晶结构 ($U@C_{2n}$, $2n=74, 82$), 结合理论研究发现金属的氧化态依赖于碳笼的结构。苏州大学的谌宁和其合作

者首次成功地分离出基于钍的金属富勒烯 $Th@C_{82}$, 并确定了其单晶结构。他们发现 $Th@C_{82}$ 的电子和光谱性质与铜系金属富勒烯明显不同。随后,他们又成功的合成并分离了内嵌铜系双金属富勒烯 $U_2@C_{80}$ 以及铜系金属碳化物内嵌富勒烯 $UCU@C_{80}$ 。迄今为止,其他类型的铜系金属内嵌富勒烯尚未见报道。

作为周期表中碳的近邻元素,硼是典型的缺电子元素,倾向于形成多中心离域键,这导致硼与碳存在一定的化学相似性以及结构差异性。在富勒烯 C_{60} 被发现之后,人们就开始猜测硼富勒烯存在的可能性。直到2014年,山西大学李思殿及其合作者首次在气相中观察到全硼富勒烯(硼球烯)的结构,开启了硼球烯化学研究的新篇章。与碳富勒烯相似,内嵌金属硼球烯能够用来稳定或合成稳定的硼球烯结构。他们首次对硼球烯 B_{40} 进行了化学修饰,采用密度泛函理论方法预测了金属内嵌硼球烯 $M@B_{40}$ ($M=Ca、Sr$) 和金属外挂硼球烯 $M&B_{40}$ ($M=Be、Mg$) 的几何结构和光谱性质。通过化学修饰和功能化,硼球烯材料有可能在能源、环境、光电材料和药物化学等方面具有应用前景。目前包括主族金属、过渡金属和铜系金属在内的内嵌金属硼球烯已被相继报道。最近,吉林大学王志刚课题组采用量子化学计算方法研究了 $U@B_{40}$ 的电子结构,中科院高能所石伟群课题组通过全局极小结构搜索和量子化学理论计算,预测了铜系硼球烯团簇 AnB_n ($An=U、Th; n=36、38、40$) 的几何结构和光谱性质。其中, $U@B_{36}$ 和 $Th@B_{38}$ 具有近乎完美的金属内嵌硼球烯结构,而且热力学和动力学稳定性极高。这些理论研究工作丰富了类富勒烯化学,同时为硼球烯的化学合成、修饰和改性指出了新的途径。随着实验水平和技术的不断提高,铜系内嵌硼球烯有望被成功合成并分离。

4.2 纳米材料与技术核素识别和检测中的应用

随着纳米技术的发展,多种基于纳米材料的光

学、电学、磁学和其他物化性质的纳米传感器已经被开发出来,并应用于各种产业。高灵敏度和操作方便的放射性核素检测方法对于核燃料循环体系中各个环节的安全运行以及核环境安全均非常重要。因此,高灵敏度的纳米传感器在核能领域有很好的应用前景。目前文献报道的对于核素具有高灵敏度识别和检测的纳米传感器主要包括三种,负载了DNA酶的金纳米颗粒、荧光MOFs材料以及纳米孔传感器等。

DNA酶(DNAzyme)是指具有催化功能的DNA片段,其本质上属于DNA分子。DNA酶因其独特的结构特点,能够有效结合铀酰离子,并发生剪切分解。美国伊利诺伊斯大学的Lu等利用DNA酶的这一特征,报道了一种基于纳米金颗粒(gold nanoparticles, AuNPs)的生物传感器来检测铀酰离子。纳米金颗粒均匀分散在水中,形成酒红色的溶胶。而一旦外界条件改变使纳米金颗粒发生聚集,溶液就会从酒红色变为紫色或蓝色(颜色与聚集颗粒大小有关)。该课题组将DNA酶负载在纳米金颗粒上,使得后者发生聚集,溶液颜色发生改变。向溶液中加入痕量的铀酰离子后,铀酰离子能够有效的结合并切割DNA酶,纳米金粒子重新分散,溶液恢复为红色,因此可以实现铀酰离子的定量检测。这种传感器的检测下限为50 nmol/L,而且具有很好的选择性。而在此工作的基础上,Fu课题组通过引入纳米磁珠的方法,将检测信号放大,展现出超高的检测灵敏度,检测下限达7 pmol/L。

金属有机框架材料(Metal-organic Frameworks, MOFs)因其独特的孔道结构和在很多领域的应用前景而备受关注。中科院高能物理所的石伟群与长春应用化学研究所的孙忠明合作,首次将荧光MOFs材料应用于铀酰离子的检测。Tb-MOF-76由均苯三甲酸与 Tb^{3+} 离子构筑而成,具有 $0.66\text{ nm} \times 0.66\text{ nm}$ 的一维孔道,适合铀酰离子进入。Tb-MOF-76在488 nm和544 nm处具有强烈的荧光吸收峰。在引入铀酰离子后,随着铀酰离子浓度的增加,Tb-MOF-76荧光吸收峰的强度随之逐渐减弱。

当铀酰离子浓度为2 mmol/L时,荧光强度衰减50%。

纳米孔传感技术是近年来发展的新技术。纳米孔指的是孔径尺寸在纳米尺度的孔道,通常为1~100纳米,其工作原理是在纳米孔两端施加一个外加电场,通过监测电解液流经纳米孔时的微弱电流(皮安级)信号变化来判断穿越纳米孔的离子或分子的浓度、带电情况和结构特征等。Guan课题组以多肽 HH_{14} 为客体分子设计合成了一种铀酰离子纳米孔传感器。铀酰离子可以与多肽分子特异性结合,形成的复合物难以在纳米孔中迁移。因此可以通过未复合的多肽分子在纳米孔中的迁移情况间接计算铀酰离子的浓度。这种传感器可以在几分钟的时间内检测出水溶液中nmol/L浓度级别的铀酰离子,同时还具有很好的选择性。

另外,近年来,基于镧系纳米材料的高灵敏度检测方法也开始受到了学者们的关注。由于与镧系及过渡金属相比,镧系金属具有独特的5f电子性质,因此将其应用于高灵敏度的检测,将有望于发展出各类具有特殊应用的新方法和新材料。

以铀为例,其最为常见的阳离子形式为 UO_2^{2+} ,几何结构为不同于镧系的线性构型。受MOFs制备的启发,近年来诸多学者开始将其引入到配位聚合物纳米材料的制备和应用研究中,并发展出了一系列具有特殊性质和潜在应用的铀基MOFs。由于分子杂化轨道中并不存在Laporte禁阻,因此当受到光照时铀酰通常能够发出比镧系强度更高的荧光,这使得铀基材料在荧光检测方面表现出了十分巨大的应用前景。苏州大学王旻凹通过将铀酰和均苯三甲酸在DMF中溶剂热反应,制备出了一例对 Fe^{3+} 具有高灵敏度荧光响应的铀基MOF材料 $UO_2(C_6H_3O_6) \cdot DMF$ 。研究发现,该材料对溶液中 Fe^{3+} 的检出限低至6.3 ppb,同时不对溶液中包括 Na^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} 及 Sr^{2+} 等在内的干扰离子产生明显响应(图3)。

此外,在射线检测方面,镧系纳米材料同样展现出了独特的优势。同样以苏州大学制备的MOFs材料SCU-9为例,研究表明其具有较高的水稳定

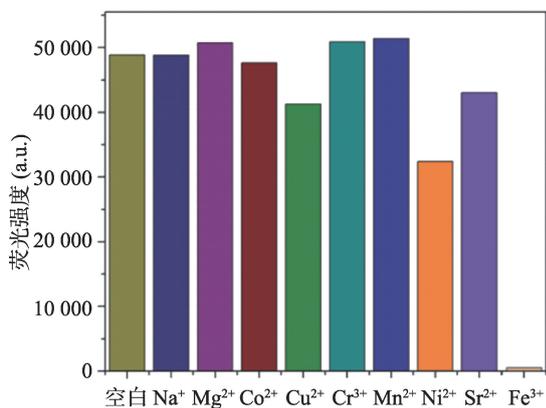


图 3 MOF 材料 $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \text{DMF}$ 对溶液中 Fe^{3+} 的选择性响应(激发波长:364nm,检测波长:512 nm)

性、热稳定性和辐照稳定性,并且能够对 X 射线产生非常强的荧光响应(图 4)。与商用的 CsI:TI 闪烁体相比,SCU-9 的 X 射线激发性质更为优越,并能够在湿度高达 95% 的情况下仍然保持较高的激发产率。此外,目前已报道的另一种含铀 MOFs 材料

$(\text{TMA})_2[(\text{UO}_2)_4(\text{ox})_4\text{L}]$ 同样能够在紫外线和 X 射线照射下发生荧光猝灭,表现出了对这两种射线的响应检测性质。该系列材料对射线的高灵敏度响应,有效地拓展了铀系纳米材料的应用,为拓展铀系化学的研究和新型纳米材料提供了新思路和新方法。

5. 结语

总之,纳米材料与技术在以核燃料循环为代表的核科学技术领域正在发挥越来越重要的作用,为核科学的发展提供了助力和交叉研究方向。纳米技术有望为核燃料制备、核能结构材料以及核废物处理与处置提供全新的解决方案。尤其值得注意的是,尽管铀系纳米材料自身的放射性一定程度上限制了其在其他领域的应用,但是其在发光、分子磁性、超导和催化等领域已经显示出了很多本征优点,这些课题将会是未来核科学领域的重要研究方向。

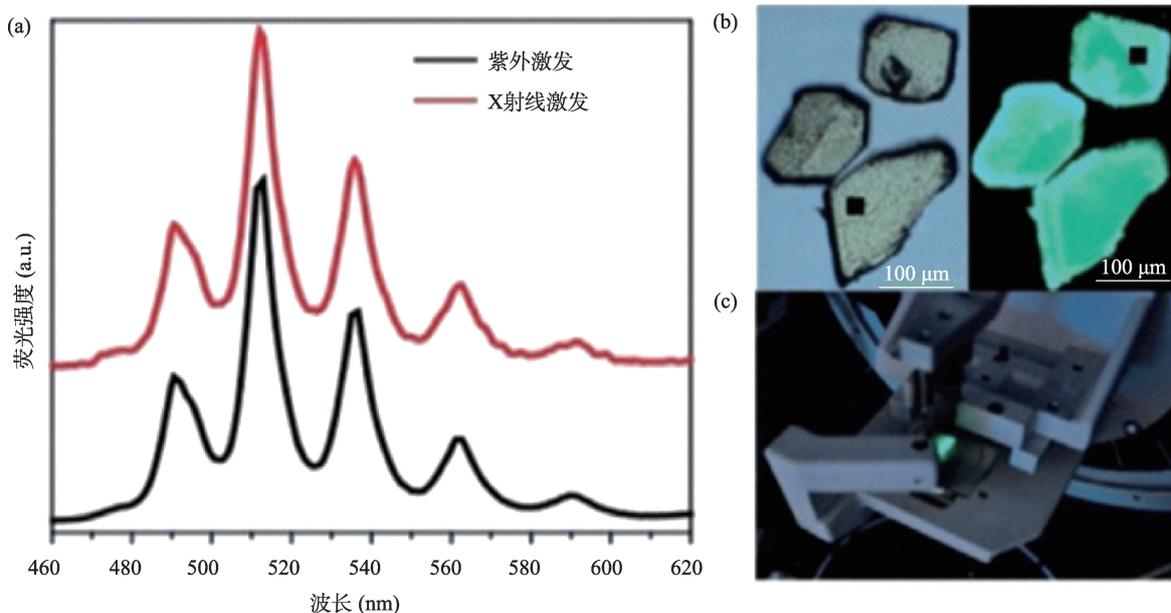


图 4 (a) SCU-9 在紫外和 X 射线照射下的荧光发射光谱;(b) SCU-9 在标准白光照射(左)和 365 nm 紫外光照(右)下的显微照片;
(c) SCU-9 在 X 射线照射下发出的绿色荧光