

氮化碳异质结用于光催化还原 U(VI) 的研究进展

吴林珍¹, 张 玲¹, 孟 旗¹, 李姝阳¹, 张友魁^{1,*}, 段 涛^{1,2,*}

1. 西南科技大学 核废物与环境安全省部共建协同创新中心, 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 四川天府新区创新研究院, 四川 成都 610299

摘要: 对核工业产生的含铀废水进行铀污染处理和铀资源回收, 有利于维护核能的可持续发展。光催化还原技术友好地协同了吸附-还原能力, 克服了单一吸附去除的热力学限制, 用于核废水中铀去除与回收具有较大的发展潜力。氮化碳基纳米材料因其优异的光化学性能、出色的理化可调性和良好的化学稳定性而被认为是一类光催化 U(VI) 还原的理想光催化剂。近年来围绕氮化碳进行的改性和应用研究为光催化铀还原提供了深入见解。近期的研究揭示了基于 C₃N₄ 的异质结纳米结构的构筑及其对铀的光催化还原过程和机制。本文旨在阐明这一快速发展的主题, 立足于光催化还原 U(VI) 的机理, 着眼于有效改善 C₃N₄ 的光催化性能, 系统总结了基于 C₃N₄ 异质结光催化材料的设计开发及其在 U(VI) 还原中的应用。最后, 展望了当前基于 C₃N₄ 的光催化材料在含铀废水中对 U(VI) 的还原去除面临的困难, 为未来的突破提供视角和方向。

关键词: 氮化碳; 异质结; 光催化; 铀还原; 核废水

中图分类号: TL941.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0299-15

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0299

Carbonitride Heterojunctions for Photocatalytic Reduction of Uranium(VI)

WU Lin-zhen¹, ZHANG Ling¹, MENG Qi¹, LI Shu-yang¹, ZHANG You-kui^{1,*}, DUAN Tao^{1,2,*}

1. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Tianfu Institute of Research and Innovation, Southwest University of Science and Technology, Chengdu 610299, China

Abstract: The development and application of nuclear energy is often considered as a potential solution to meet the increasing energy demand. However, it is important to acknowledge that the utilization of nuclear energy resources and the treatment of nuclear waste pollution pose significant challenges that require careful consideration and management. Therefore, it is crucial to address the challenges of uranium pollution treatment and uranium resource recovery to ensure the sustainable development of nuclear energy. The technology of photocatalytic reduction has been found to have a synergistic adsorption reduction ability, which allows it to overcome the thermodynamic limitations of single adsorption removal. As a result, photocatalytic reduction technology is widely recognized as having great potential in the removal and recycling of uranium in nuclear waste liquid. One of the key factors for the effective

收稿日期: 2023-11-07; 修订日期: 2024-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976148); 国家国防科技工业局基础科研项目(JCKY2018404C008)

* 通信联系人: 张友魁, 段 涛

application of this technology is the acquisition of a catalyst with high photocatalytic reduction ability. Nitride carbon materials are considered an ideal photocatalyst for photocatalytic reduction of U(VI) due to their excellent photochemical properties, excellent physicochemical adjustability, and good chemical stability. However, the pure g-C₃N₄ photocatalyst still suffers from its low separation efficiency of photogenerated charge carriers, which results in unsatisfactory photocatalytic activity. In recent years, research on modifying and applying carbon nitride has provided in-depth insights into the reduction of uranium through photocatalysis. Discussing the strategy of modifying C₃N₄, constructing heterojunction nanostructures, and utilizing them for the photocatalytic reduction of uranium, along with the mechanisms involved. This review summarizes the recent significant progress on the design of g-C₃N₄-based heterostructure photocatalysts and their special separation/transfer mechanisms of photogenerated charge carriers. On the one hand, according to the key steps of photocatalytic uranium reduction, modification strategies using g-C₃N₄ photocatalysts can be classified into the following groups: morphology modification, band-structure regulation, and heterostructure construction. Moreover, according to the different transfer mechanisms of photogenerated charge carriers between g-C₃N₄ and the coupled components, the g-C₃N₄-based heterostructure photocatalysts can be divided into the following categories: g-C₃N₄-based conventional Type-II heterojunction, g-C₃N₄-based Z-scheme heterojunction, g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction, and g-C₃N₄/metal heterostructure. We also focused on the structure-activity relationship between the modification of photocatalytic materials based on carbon nitride and their photocatalytic reduction performance for U(VI), as well as the mechanism of their catalytic reduction removal. Finally, this section offers concluding remarks and prospects for exploring the challenges and opportunities faced by advanced carbon nitride-based photocatalytic materials in the removal of uranium pollution and the recovery of uranium resources. It also provides directions for future breakthroughs.

Key words: carbon nitride; heterojunction; photocatalysis; uranium reduction; nuclear wastewater

核技术已广泛应用于工业、农业、医学等诸多与人们生活密切相关的领域。坚持总体安全,倡导理性、协调、并进的核安全观,确保核安全与和平利用是核能事业可持续发展的关键^[1]。富集并回收核工业中包括铀矿开采、铀浓缩、核电站运行等各应用环节中产生的含铀废水中的铀,对核工业的绿色可持续发展具有重要的意义^[2]。水溶液中的铀主要以六价铀(U(VI))形式存在,具有高迁移率和高毒性。将其中的六价铀还原为低迁移性的四价铀(U(IV))固定并去除是铀污染问题处理的可行策略^[3]。近年来,包括吸附法、生物还原、化学还原、光催化还原等技术已经被广泛研究并应用于核废水中的铀处理^[4-6]。其中光催化还原方式通过转化清洁的太阳能为化学能将可溶性U(VI)还原并固定,具有清洁高效、环保节能的优势,在核废水铀污染处理和铀资源回收方面极具发展潜力^[7-9]。但是仍面临着催化剂成本高昂、铀还原效率低的困难。因此,解决这些困难的关键必须立足于光催化铀还原机制,多

学科交叉,设计并制备具有高效光催化铀还原性能的光催化材料。

在典型的光催化铀还原过程中主要包括:(1)催化剂对环境中的铀的捕获能力;(2)催化剂的光响应能力;(3)光激发产生载流子的迁移利用。基于传统吸附剂的理解,提高催化剂对铀的捕获能力需要充分考虑材料的表面活性位点与电负性等因素;然而对于催化剂的光响应能力和载流子的迁移利用则需要从内部(缺陷、掺杂等)与外部(构建异质结)协同优化催化剂的带隙工程与载流子转移路径^[10-14]。自2009年,Wang等^[15]发现石墨相氮化碳(g-C₃N₄)可以应用于光催化裂解水以来,氮化碳材料凭借其低成本、易制备、可修饰性强,在包括二氧化钛等众多传统光催化材料中脱颖而出,受到了越来越多研究者的青睐^[14, 16-24]。然而,石墨相氮化碳(g-C₃N₄)在实际应用中存在缺陷。g-C₃N₄具有光响应能力,但其较大的禁带宽度(≈ 2.7 eV)限制了g-C₃N₄的光响应范围,在太阳光中占比较大(43%)的可见光区域不能被充分

利用(图1(a));其次是单一相的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还存在载流子极易发生复合的缺陷,这制约了利用光激发产生的电子直接或间接触发光催化铀还原反应的效率。因此,近年来针对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性策略被研究并发展。例如,对于单一相氮化碳催化材料的形貌与结构改性,促进其在光吸收范围扩展和底物吸附^[14, 25-27];其次,基于传统碳氮化物进行元素掺杂、缺陷和富氮结构构筑等分子结构改性,从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料本身出发调节了其能带结构使其向着有利于光激发产生的电子转移并应用于光催化铀还原的方向发展^[13, 28-30];此外,更多的研究者关注基于单一相的氮化碳光催化材料合理设

计并制备异质结复合催化材料,从外部有效改善了载流子的转移路径,增加了空间分离概率及其利用率以显著提高其光催化铀还原效率^[31-34]。

本文旨在阐明氮化碳基光催化材料应用于光催化铀还原这一快速发展的主题,立足于光催化U(VI)还原的机理,着眼于有效改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化铀还原性能的策略,系统总结基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化材料的设计、开发及其在光催化U(VI)还原中的应用。最后,展望当前基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化材料在含铀废水中U(VI)的还原去除应用中的发展机遇,为未来将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料应用于处理核废水中铀污染处理难题提供视角和方向。

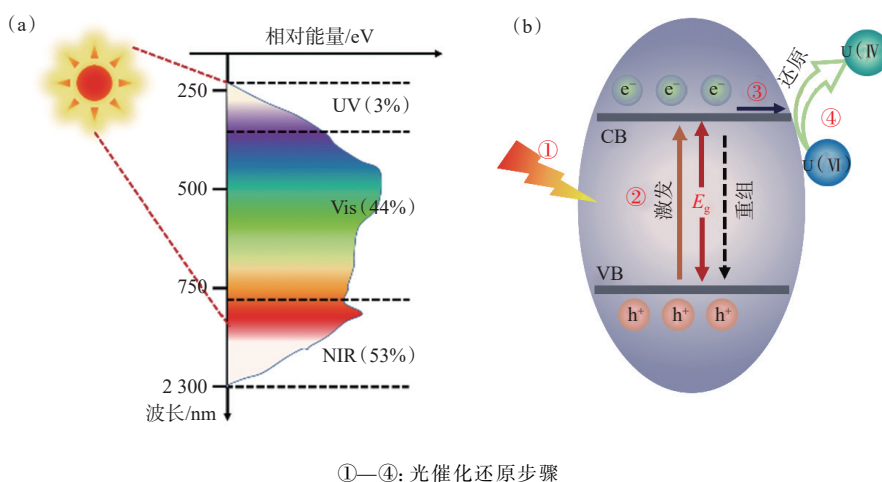


图1 太阳光中紫外(UV)、可见光(Vis)和红外光(NIR)所占比例(a);光催化铀还原步骤(b)

Fig. 1 Oxidation reduction potential during hexavalent uranium reduction(a); energy band structure of conventional carbon nitride and uranium reduction potential(b)

1 光催化铀还原机理

水溶液中的铀存在状态主要有 III、IV、V 和 VI,其中 U(VI)和 U(IV)是水体中稳定存在的状态。U(VI)在溶液中迁移性较高且存在高毒性,而 U(IV)迁移性较低^[1, 35]。因此利用光催化方式将高迁移性的 U(VI)还原为低迁移性的 U(IV)并去除是一种非常具有发展潜力的核废水中铀污染处理技术。而光催化铀还原过程主要包含以下四个基本步骤:首先是光催化材料的光响应能力,这由光催化材料的禁带宽度直接决定;然后是催化材料受光激发产生的电子从价带(VB)跃迁至导带(CB),在导带形成电子富集区,在价带留下剩余空穴;其次是在导带富集的电子从内部迁移至催化材料的表面;最后是迁移至材料表面的电子与被吸附在催化剂表面的 U(VI)接触触发

还原反应(图1(b))^[36]。

光催化铀还原过程中的每一个步骤都是相互联系、互相影响,共同决定着最终的光催化铀还原效率。例如,由 $E=hc/\lambda=1240/\lambda$ (E , 电子从价带跃迁到导带所需最小能量, kJ; h , 普朗克常数, 其值约为 $4.13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$; v , 光速, $3 \times 10^8 \text{ m/s}$; λ , 光的波长, μm)可知光催化材料能级结构中带隙值的大小决定着其光响应范围的大小,材料的带隙值越小越有利于将光响应范围拓展至可见光区域甚至是近红外区域。但不可忽视的是当带隙值偏小时,价带与导带之间的距离不足以使位于价带的空穴和导带的电子克服内部库仑力的作用而趋于强复合,从而降低了光激发产生电子在催化还原过程中的利用率。因此,在光催化铀还原过程中,材料的带隙值存在一个恰当的范围。其

次,还需要注意的是催化剂还原电位需要满足光催化铀还原的电位条件。核废水环境中铀的存在状态主要为 UO_2^{2+} , 而 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ 的还原电位条件为 0.41 V, 各还原电位如图 2 所示^[7]。对于传统的氮化碳材料, 其导带电位 (≈ 1.1 V) 远低于铀还原电位, 理论上满足光催化铀还原条件。然而在实际应用过程中正是由于复合导致的低效率, 因此仍需要充分考虑载流子分离和利用率, 催化剂对溶液中铀的捕获能力也应该被考虑^[37]。

2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用于光催化铀还原的改性策略

近年来, 对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 单一相光催化剂的研究众多^[38-39]。例如分子结构的调控和形貌调控。一方面, 通过分子结构的调控对单一相的氮化碳光催化材料的改性, 可以在较大程度上改变碳氮化物的能级结构, 调整了其光学、电子和化学特性以

适用于各种应用场景。一类是基于三嗪结构和七嗪结构两种核心重复单元的桥接单元, 如传统 C_3N_4 材料的 C—N 键桥接和 N=N 键桥接单元等, 类似这样的基于传统 C_3N_4 的分子结构调控, 极大地提高了氮化碳材料的丰富性。例如, Kumar 等^[14] 在 2019 年针对传统 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料, 通过精心控制热脱氮过程合成具有显著 3:5 的 C:N 化学计量的碳氮化物材料, 对以三嗪结构为核心重复单元的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过叔氮 (N=N) 桥接后构成了新型的 C_3N_5 结构。由于 C_3N_5 结构中 N=N 的桥接单元导致的共轭延长, 及其庚嗪单元的芳香 π 网络使庚嗪核上电子密度的增加, 相对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带顶向上移动, C_3N_5 将带隙降低至 1.76 eV, 光响应范围扩展至 700 nm。其次, C_3N_5 结构中的富氮特性使其表面表现为负电性, 这对于在溶液中表现为正电性铀酰离子的吸附具有促进作用(图 3(a))。

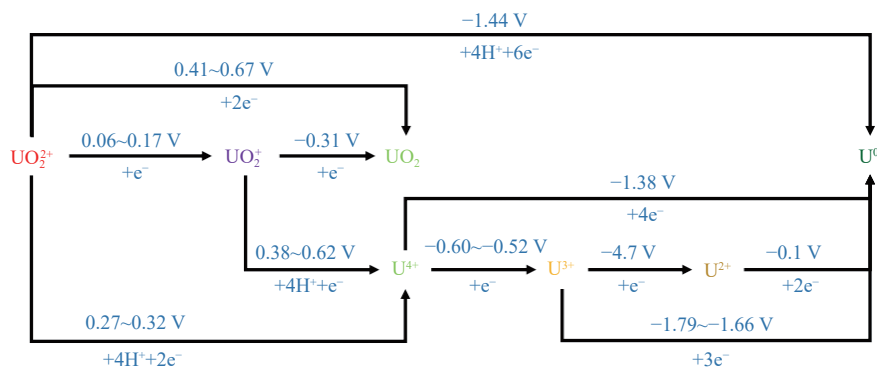


图 2 常见的 U 种态及其氧化还原反应和电化学电位(vs. 标准氢电极电位(NHE))^[7]

Fig. 2 Commonly present U species and their redox reactions and electrochemical potentials(vs. NHE)^[7]

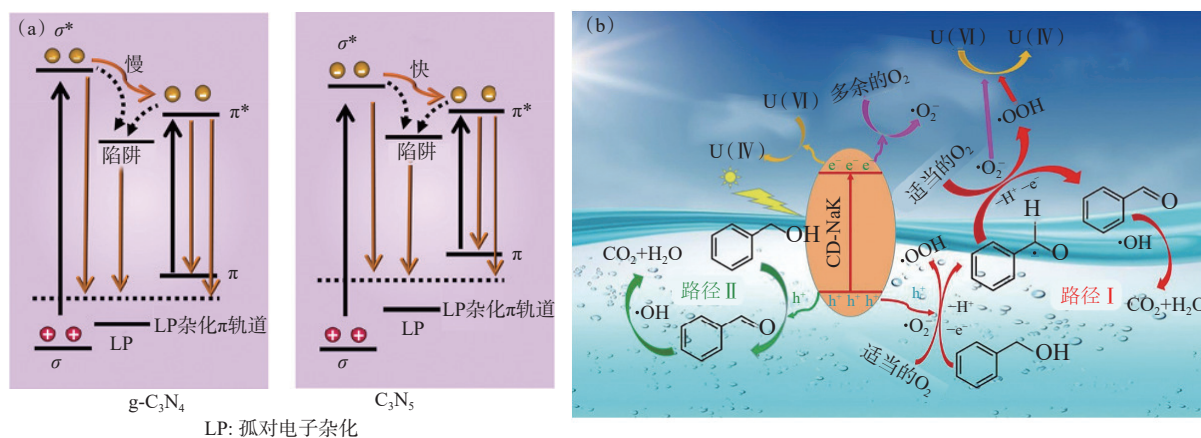


图 3 C_3N_4 和 C_3N_5 的各种能级频带的原理图和载流子复合的可能路径(a)^[14],

Na、K 共掺杂的氮化碳材料用于光催化铀还原(b)^[40]

Fig. 3 Schematic diagram of various energy level bands of C_3N_4 and C_3N_5 and possible paths for carrier recombination(a)^[14],

Na, K co-doped carbon nitride materials for photocatalytic uranium reduction(b)^[40]

另一类则是通过对单一相材料进行元素掺杂或缺陷构筑来针对性的调控其光电化学性能。例如对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行 Na^+ 、 K^+ 等元素掺杂或缺陷构筑,在一定程度上也能够有效调节其能带结构。Li 等^[40]设计制备的 Na^+ 、 K^+ 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化剂(CD-NaK)将原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带从 -1.27 eV 调节至 -0.47 eV ,有效减小 CD-NaK 的带隙值。并在有氧条件下通过光催化还原去除 U(VI) (图 3(b))。结合第一性原理(DFT)理论计算和实验结果证明了面内掺杂的 Na^+ 和面内层间掺杂的 K^+ 增强了空穴和电子的分离性能。在可见光条件下,20 min 内对 U(VI) 的去除率几乎可以达到 100%,且表现出良好的可重复使用性和稳定性。

Wu 等^[41]通过用磷酸三丁酯部分取代 C 作为前体,构建了引入 P 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{PC}_3\text{N}_4)$ 光催化剂^[42],并利用所设计的 PC_3N_4 光催化剂在可见光照射下通过光催化还原技术去除溶液中的铀酰离子(图 4(a))。结合实验和 DFT 结果分析表明,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中引入的 P 显著改变了其电子结构,而

PC_3N_4 的优越性源于 P 掺杂后有效的电荷转移和利用(图 4(b))。 $\text{P}_3\text{C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性远高于原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和传统还原型光催化剂(图 4(c))。所构建的 $\text{P}_3\text{C}_3\text{N}_4$ 在光催化去除 UO_2^{2+} 方面表现出的光还原活性是原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 2.75 倍。

另一方面,可以通过修饰块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的形貌结构以扩展材料与目标物的接触概率、丰富材料表面的活性位点。例如, Yan 等^[43]对块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在进一步热解处理后, N 和 O 在超薄石墨氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)纳米片中的凝聚导致了一个内部电场,抑制了光生载流子的重组,从而增强了光催化活性。共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(N-O-CNNS)的层状结构不仅提供了与反应介质丰富的接触位点,而且减少了光生电子-空穴对传输到反应界面的距离。超薄结构中的量子限制导致带隙增加,使光催化反应比块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 更有利。

3 基于氮化碳材料的异质结复合光催化材料

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带电位位于 -1.1 V 附近,满足光

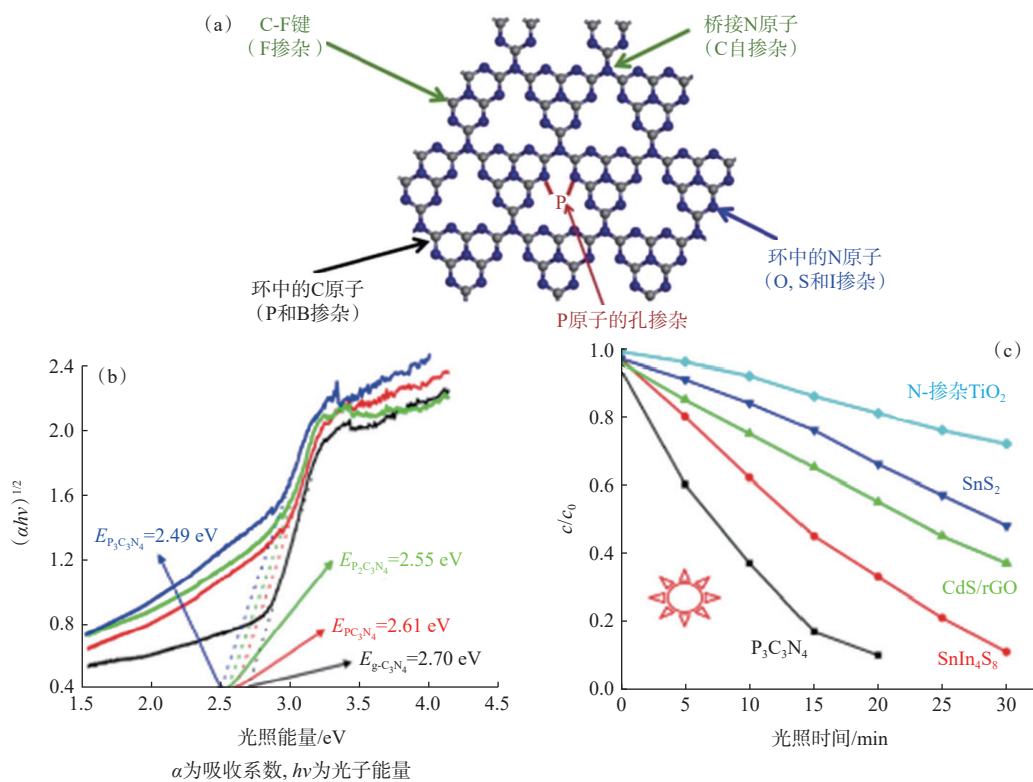


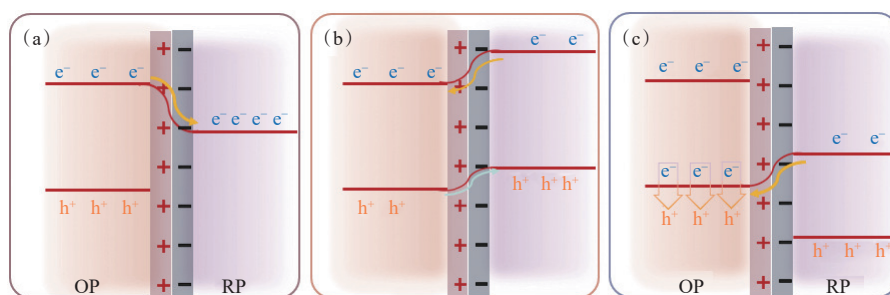
图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单层中非金属掺杂的取代位点(a)^[42];不同位点 P 取代的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 带隙宽度变化(b);

$\text{P}_3\text{C}_3\text{N}_4$ 、 SnIn_4S_8 、 CdS/rGO 、 SnS_2 和 N-掺杂 TiO_2 对 UO_2^{2+} 去除随时间的变化(c)^[41]

Fig. 4 Possible substituted sites of non-metal doping in the single layer of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a)^[42]; changes in bandgap width of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ substituted with different P sites(b); the variation of UO_2^{2+} concentration vs. irradiation time over $\text{P}_3\text{C}_3\text{N}_4$, SnIn_4S_8 , CdS/rGO , SnS_2 , and N-doped TiO_2 (c)^[41]

催化铀还原反应的电位条件(0.411 V),但对于单一相的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 由于内部库仑力的作用导致其受光激发跃迁至导带中的电子具有强烈返回价带与空穴发生复合的倾向,从而不能被用于光催化铀还原。对此,基于碳氮化物材料构建具有不同的载流子转移路径的异质结复合催化材料是提高载流子转移分离和有效利用的关键策略之一。在异质结复合材料中,基于不同催化材料

相互之间的能级结构差异,可以分为氧化型催化材料(oxidized photocatalyst, OP)和还原型催化材料(reducing photocatalyst, RP)。使受光激发产生的电子和空穴分别位于 RP 和 OP, 以实现载流子在催化材料上的空间分离^[13]。已报道的基于氮化碳材料用于光催化铀还原的异质结有肖特基异质结、Type-II 异质结和 Z 型异质结催化材料(图 5)。



(a)——肖特基异质结, (b)——Type-II 型异质结, (c)——Z 型异质结

图 5 基于氮化碳材料的不同异质结复合催化材料示意图

Fig. 5 Different heterojunction composite catalytic materials based on carbon nitride materials for photocatalytic uranium reduction

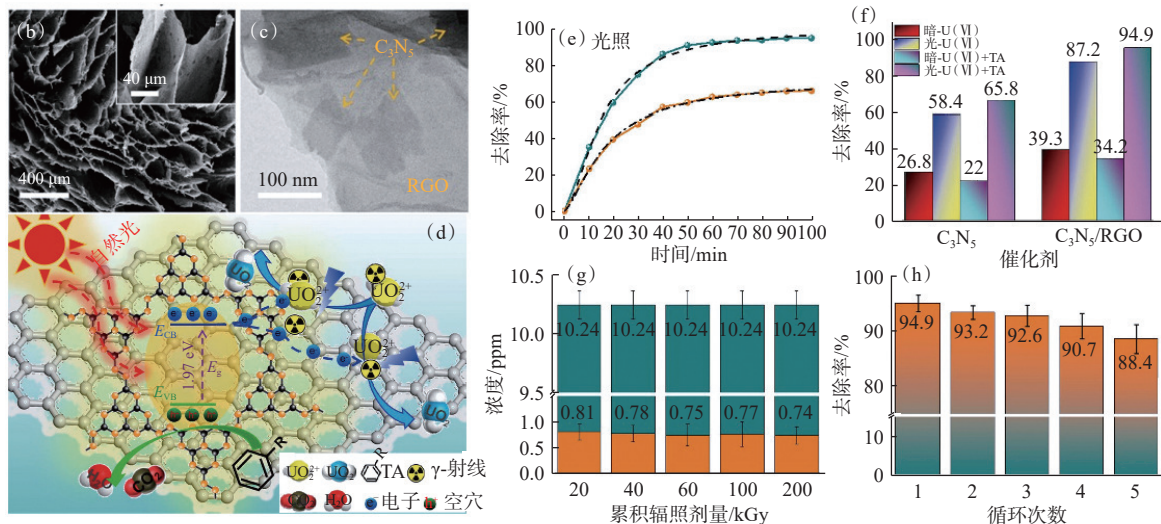
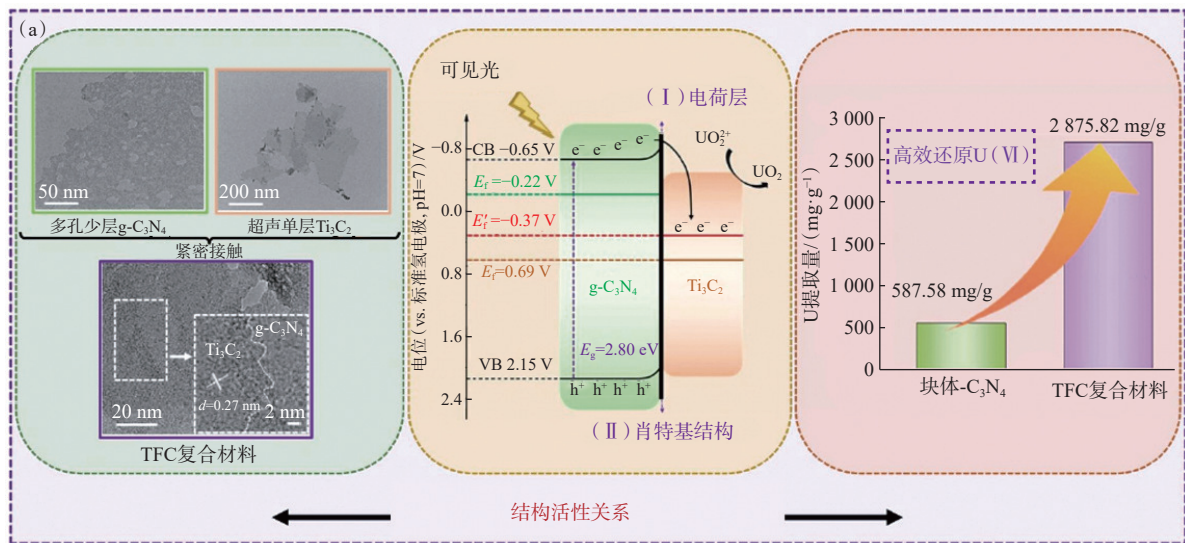
3.1 基于氮化碳的肖特基异质结复合材料用于光催化铀还原

通过金属-半导体之间的接触界面形成的肖特基异质结中,当金属和半导体还未正式接触时,半导体的费米能级高于金属费米能级;当两者在进行接触的过程中,半导体中光激发产生的电子会从半导体侧快速转移至金属一侧,与此同时在半导体的一侧保留了未移动的带正电的空穴而表现为正电性,电场方向由催化材料体内指向表面,使得表面电子的能量较高,能带向上弯曲继而产生表面势垒即肖特基势垒,这有助于抑制到达金属侧的电子返回至半导体侧。形成的肖特基结载流子转移路径示意图,示于图 5(a),其空间电荷区只存在于半导体,而不会在金属一侧产生。此外,热电子现象也会在肖特基中发生,产生的载流子获得能量并通过运动越过肖特基势垒传递到金属表面。基于半导体侧光激发产生电子的转移方向,构建肖特基结时,常选用费米能级高于金属的 n 型半导体,可促使半导体光生电子高效地流向金属表面,这样就能够使得电子和空穴分离效率进一步提高,同时增强光催化活性^[35, 44]。

Yu 等^[45]采用自下而上方法制备多孔少层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,

并将其与具有金属性的 Ti_3C_2 结合通过静电组装构建了具有肖特基异质结结构的 TFC 2D/2D 复合催化材料用于光催化铀还原(图 6(a))。该复合材料表现出显著的铀提取性能(2875.82 mg/g),铀提取效率比块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 高 4.9 倍。通过理论计算结合实验表征分析,制备的多孔少层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的功函数($W_{F1}=4.69\text{ eV}$)小于 Ti_3C_2 的值($W_{F2}=5.61\text{ eV}$),导致前者的费米能级(相对于真空能级)更高。在光照条件下,光激发产生的电子可以在多孔少层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中从 VB 激发到 CB,从而产生光生电子-空穴对。在两者相互接触后,电荷转移发生,直到费米能级趋于平衡。由于 Ti_3C_2 的金属特性,两者之间的交界处形成肖特基,光生电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 迁移到 Ti_3C_2 的费米能级,且通过肖特基势垒防止电子向后流动并导致载流子在金属-半导体(M-S)界面单向转移。因此,电荷载流子的空间分离得到促进,同时提高了光催化活性。此外,该样品具有良好的选择性和稳定性(五次循环后的铀提取率仍大于 90.05%)。简单的制备工艺和优异的光催化提取铀的能力使得 TFC 2D/2D 复合材料在铀提取方面具有广阔的应用前景。

Wu 等^[46]在基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和肖特基异质结催化剂的研究基础上,结合吸附-光催化还原策略报道



(e): $\rho(U(VI)) + \rho(TA) = (10+2) \text{ ppm}$; \bullet - C_3N_5 ; \blacktriangle - C_3N_4/RGO ; - -拟合曲线; - -拟合曲线; 1 ppm=1 mg/L, TA: 单磷酸

图6 用于高效提取U(VI)的Ti₃C₂/g-C₃N₄ 2D/2D肖特基异质结(a)^[45]; SEM(b)和TEM(c) of C₃N₅/RGO 2D/2D肖特基异质结的扫描图和透射图, C₃N₅/RGO 2D/2D肖特基异质结材料用于光催化铀还原机理示意图(d), 光照条件下光催化铀还原动力学(e); 单一相C₃N₅材料与异质结材料对铀去除性能对比(f); 异质结材料在不同累积剂量照射(g)和循环次数后的铀去除性能(h)^[46]

Fig. 6 Ti₃C₂/g-C₃N₄ 2D/2D Schottky heterojunction for efficient extraction of U(VI)(a)^[45]; SEM(b) and TEM(c) of C₃N₅/RGO 2D/2D Schottky heterojunction; schematic diagram of the mechanism of using C₃N₅/RGO 2D/2D Schottky heterojunction materials for photocatalytic uranium reduction(d); kinetics of photocatalytic uranium reduction under light conditions(e); comparison of uranium removal performance between single phase C₃N₅ material and heterojunction material(f); uranium removal performance of heterojunction materials after different doses of irradiation(g) and cycles(h)^[46]

了通过 N=N 桥接七嗪核心结构的 C₃N₅ 与还原氧化石墨烯构筑了具有 3D 宏观形态的新型 C₃N₅/还原氧化石墨烯 (C₃N₅/RGO) 气凝胶光催化剂。结合光物理化学信息表征与理论结果证明了 C₃N₅/RGO 是由微观 2D/2D 纳米片组成的具有肖特基异质结构的宏观 3D 催化材料, 其宏观 3D 多孔结构不仅可以促进复合材料对于水溶液中铀

酰离子的吸附, 还避免了铀浓缩过程中纳米材料对环境造成的二次污染。微观的 2D/2D 异质结结构中, 特殊的载流子转移路径则有效地减少了半导体表面的电子-空穴对的复合, 提高了光催化铀还原中光生电子的利用率。该材料在含铀水溶液中对铀的光催化还原去除率为 96%, 当充分考虑核废水的复杂环境时, 在含有机物废水系统中

对 U(VI) 的去除率仍保持为 94.9%。此外在高浓度竞争离子共存条件下(竞争离子浓度为铀的 10 倍), 经过高剂量 γ 辐照(200 kGy)后, 其光催化铀还原性能和结构稳定性几乎不受影响(图 6(b)–(h))。

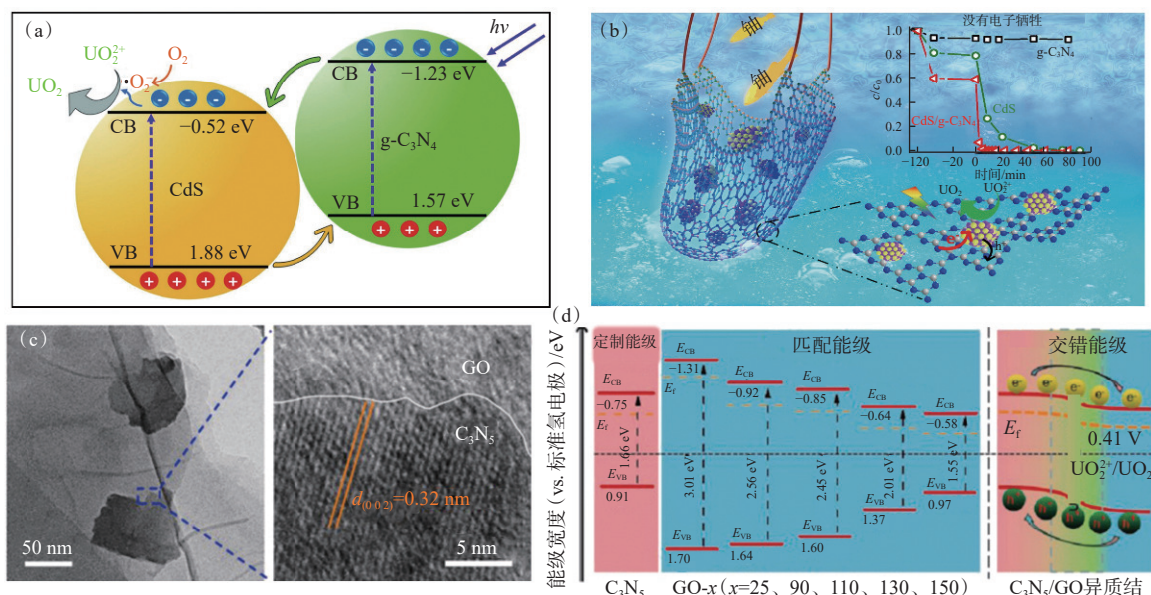
构筑具有肖特基异质结的复合光催化材料, 能够增加光激发产生载流子的空间分离概率, 降低复合率以提高光催化活性。但其局限性表现为其中导体相不具有类似于半导体的光响应能力, 体系中的光响应程度全部由氮化碳的能级结构决定。

3.2 基于氮化碳的 Type-II 型异质结用于光催化铀还原

区别于上述肖特基异质结, 采用具备光响应能力的两种半导体材料形成 Type-II 型异质结结构, 其能级结构形成交错能带, 能级结构及其载流子转移路径示意图示于图 5(b)。基于氮化碳材料的导带电位(-1.1 V)远低于其他大多数的半导体, 因此在可见光照射下, $g-C_3N_4$ 的导带上的光激发电子可以以较高的电位快速迁移到与之构成 Type-II 异质结的第二光催化剂的导带中, 而由于两者接触界面中内建电场的作用会导致第二相光催化剂的价带上的空穴趋向 $g-C_3N_4$ 的价带

移动。因此形成了光激发产生电子与空穴分别位于还原型催化剂和氧化型催化剂, 从而实现了在空间上的分离, 有效抑制了光激发产生的电子和空穴的复合。

近年来, $CdS/g-C_3N_4$ ^[47]、 $g-C_3N_4/WO_3$ ^[48]、 C_3N_5/GO ^[49] 等众多典型 Type-II 异质结复合催化材料应用于光催化铀还原均表现出良好的光催化还原活性。例如, Li 等^[47] 用原位生长的方式在 $g-C_3N_4$ 上修饰一定数量的 CdS 颗粒, 形成 $CdS/g-C_3N_4$ 异质结纳米复合材料, 如图 7(a)、(b) 所示, 在光照条件下, 光激发产生的电子持续从高能级的 $g-C_3N_4$ 材料侧转移至相对低能级的 CdS 侧, 即在复合材料 $CdS/g-C_3N_4$ 中 CdS 为还原型催化剂, 光催化铀还原反应发生在 CdS 侧。 $CdS/g-C_3N_4$ 在可见光下对 U(VI) 表现出良好的光催化还原性能。在 $CdS/g-C_3N_4$ 上获得了 0.641 min^{-1} 的最佳 U(VI) 还原速率, 分别是单一相 CdS 和 $g-C_3N_4$ (添加甲醇作为空穴牺牲剂) 的 9.67 倍和 64.10 倍。此外, 在实际应用测试中, 在自然阳光/4W LED 光下, 在高浓度竞争离子共存的条件下, 以及在露天条件下, $CdS/g-C_3N_4$ 不仅表现出了 2379 mg/g 的高提取能力, 并且提取的铀在空气中再次氧化后可以很容



E_{CB} : 价带能量, E_{VB} : 导带能量; (b) 图中的插图时间为负代表暗反应

图 7 $CdS/g-C_3N_4$ 异质结的载流子转移路径(a)及用于光催化铀还原的概述图(b)^[47]; C_3N_5/GO 异质结材料的形貌(c)及其基于能带弯曲理论定制的无金属 2D/2D C_3N_5/GO 异质结示意图(d)^[49]

Fig. 7 Carrier transfer pathway of $CdS/g-C_3N_4$ heterojunction(a) and overview diagram for photocatalytic uranium reduction(b)^[47]; the morphology(c) of C_3N_5/GO heterojunction material and its customized non-metallic 2D/2D C_3N_5/GO heterojunction schematic diagram based on band bending theory(d)^[49]

易地被 Na_2CO_3 洗脱。 CdS/CN 复合材料可以在光催化反应和洗脱处理中保持结构和性能的稳定, 为从海水、盐湖水和放射性废水等水溶液中回收铀提供了一种参考。

Wu^[46]、Meng 等^[49] 合成了禁带宽度远低于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (2.7 eV) 的具有丰富氮含量结构的 C_3N_5 催化材料, 其 1.66 eV 的禁带宽度将光响应范围拓展至 747 nm 的可见光范围。其次, 通过对氧化石墨烯进行微还原处理可以得到具有不同能带结构的 GO-x 材料(图 7(c)、(d))。在一系列的微还原的 GO 中选择了一种能够与 C_3N_5 形成最佳匹配的能带结构, 共同组成了具有典型 Type-II 型电子转移路径的异质结催化材料 $\text{C}_3\text{N}_5/\text{GO}$ 。结合密度泛函理论分析, 理论上证明了 C_3N_5 和 GO 交替能级的存在, 能够使 C_3N_5 中光激发产生的电子可以连续注入到 GO 的导带并转移至表面, 以确保电子-空穴对的有效分离并增加材料活性; 其次, 充分利用 GO 材料的大比表面积, 不仅丰富了催化还原反应的活性位点, 还促进了复合催化材料对于溶液中铀酰离子的捕获以增加底物与转移至表面电子的接触概率而促进催化还原反应的进行。结果表明, 即使在 10 mg/L 的低浓度条件下, $2\text{D}/2\text{D}$ $\text{C}_3\text{N}_5/\text{GO}$ 异质结对铀的去除率也能达到 96.1%, 即使暴露在累积辐照剂量 200 kGy 的 γ 射线照射后对溶液中铀的去除率仍高达 93.4%。

如上所述, 具有 Type-II 型异质结的复合催化剂, 有效地改善了单一相光催化剂中载流子易发生复合的问题, 还克服了肖特基异质结中催化材料对于光的响应范围仅取决于单一光催化材料的局限性。但 Type-II 型异质结仍存在一些缺陷, 动力学角度: 由于接触界面间静电相互作用的存在, 各相光催化剂中的光生电子-空穴的存在会抑制其他催化剂中的电子空穴的界面转移; 另一方面从热力学角度分析则是 Type-II 型异质结催化材料中光生电子-空穴对的空间分离效率是以降低氧化型和还原型半导体光催化剂的部分氧化还原能力为代价的, 这一严重缺陷有可能导致形成的异质结能级结构不满足光催化反应所需的电位条件。因此, 针对这一缺点仍需要更深入研究, 力求能充分利用形成异质结材料的各相催化剂的氧化/还原能力。

3.3 基于氮化碳的 Z 型异质结用于光催化铀还原

近年来, 参考自然界中植物光合作用光反应

阶段所采用的电荷转移方式提出了一种新型的 Z 型异质结^[50]。这种异质结主要由功函数较小、费米能级较高的还原型半导体光催化剂 (RP) 和功函数较大、费米能级较低的氧化型半导体光催化剂通过错开型方式构建而成(载流子转移路径如图 5(c) 所示), 由于其载流子转移路径是由 RP 中导带上的电子转移至 OP 价带上, 并与其上的空穴发生复合; 在较高能级结构的 OP 上保留了导带上的电子和在较低能级结构的 RP 价带上的空穴, 几乎完整地保留了 OP 和 RP 上的氧化还原性能, 可以有效实现强还原能力。例如 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}@\text{TiO}_2$ ^[51]、 CN/TC ^[52]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ ^[53] 等具有典型 Z 型异质结的复合光催化材料。

Zhang 等^[48] 利用 WO_3 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的偶联制备了不同比例的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 并将其用作可见光下光催化还原 U(VI) 的光催化剂。 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成的直接 Z 型异质结结构, 增强了可见光吸收、光生载流子的分离效率, 进而提高了光催化活性。与 WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, pH 在 5.0~6.0 条件下所制备的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (质量比 1 : 6) 复合材料表现出最好的光催化 U(VI) 还原去除性能。在 25 min 内可去除 99.6% 的 U(IV), 萃取能力达到 2250 mg/g, 分别是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 的 1.83 倍和 4.58 倍。进一步通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射 (XRD) 对催化产物的分析证实了被还原的 U(VI) 产物是以 UO_2 形式存在的 U(IV)。

Li 等^[53] 基于石墨氮化碳和钙钛矿氧化物设计了一种石墨-氮化碳-钙钛矿氧化物异质结复合材料 ($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$), 用于在模拟阳光条件下从水溶液中光催化还原 U(IV)。DFT 计算结果表明, 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ 异质结体系中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 LaFeO_3 之间的相互作用是由 Fe 3d、O 2p、C 2p 和 N 2p 杂化引起的。光致发光光谱 (PL) 和时间分辨光致发光光谱 (TRPL) 表明, 光生载流子的复合被有效抑制, 其寿命显著延长, 由此产生的强还原能力提高了 U(IV) 的去除效率(萃取容量: 460 mg/g)。利用 XPS 和 X 射线近边吸收 (XANES) 分析鉴定了提取铀的种类, 证明了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ 对 U(IV) 的还原作用。

Li 等^[52] 利用部分氧化的 Ti_3C_2 , 即 TiO_2 在 Ti_3C_2 表面的形成并进一步在氮化碳 (CN) 上的修饰合成了由 TiO_2 、 Ti_3C_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三种材料组成的具有 Z 型异质结特征的复合材料, 标记为 CN/TC。

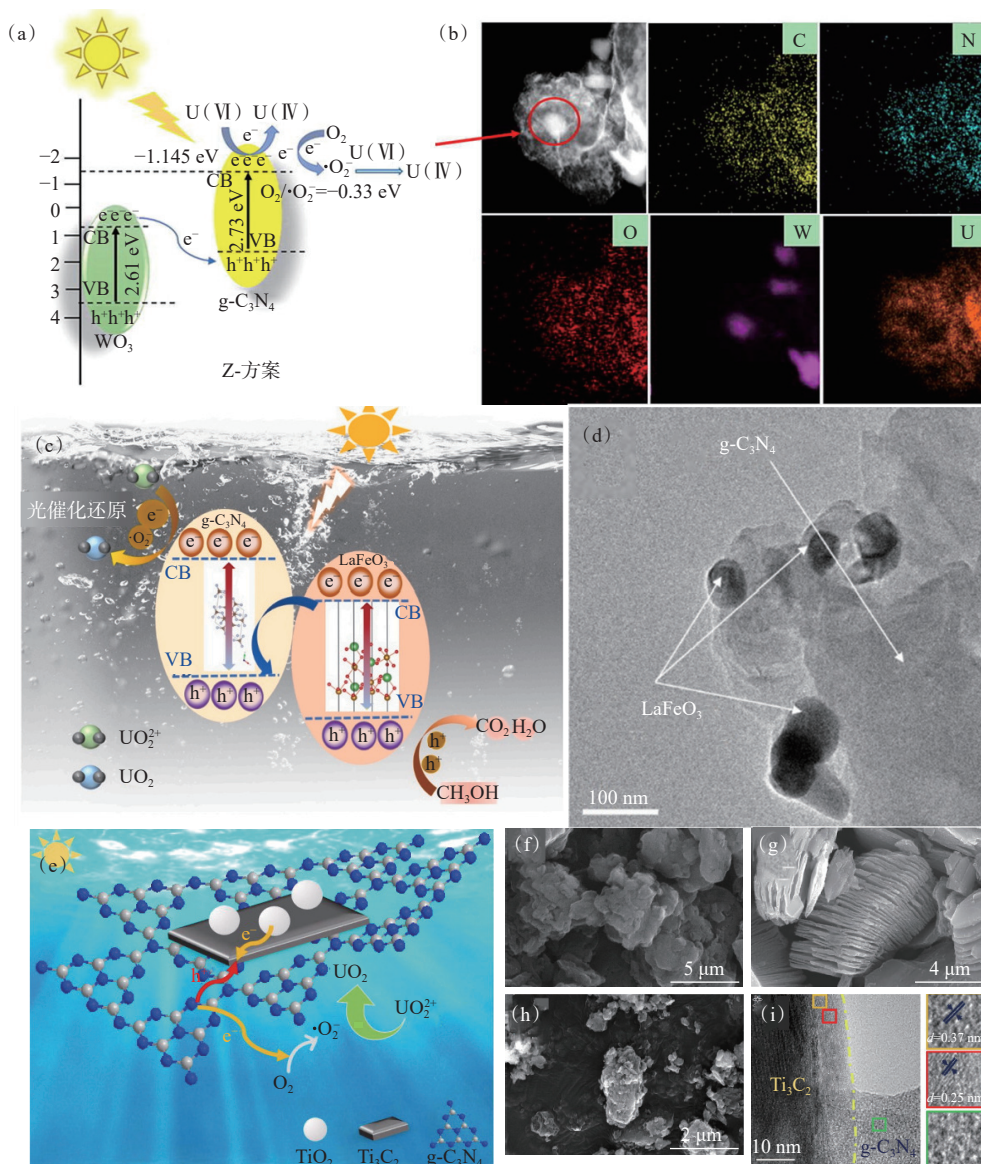


图 8 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z 型异质结能带结构示意图(a)及其形貌和元素分布(b)^[48]; $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ Z 型异质结能带结构示意图(c)及其形貌(d)^[53]; CN/TC 异质结的光催化铀还原机理示意图(e)及其形貌结构((f)—(i))^[52]

Fig. 8 Schematic diagram of the mechanism for photoreduction U(VI) with $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites(a)^[48]; elemental distribution of C, N, O, W, and U for $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1 : 6) after photocatalytic reduction(b)^[48]; schematic diagram of energy band structure of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ Z-scheme heterojunction(c) and its morphology(d)^[53]; schematic diagram of photocatalytic uranium reduction mechanism(e) and morphology structure(f-i) of CN/TC heterojunction^[52]

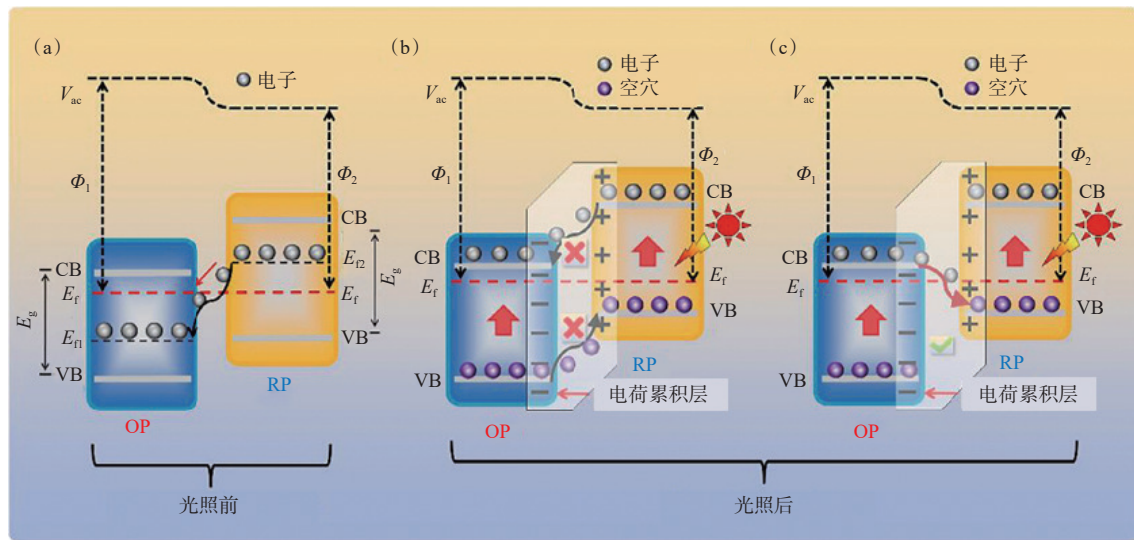
该体系中 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 均具有光响应能力, 而 Ti_3C_2 增强了对 U(VI) 的吸附亲和力。 TiO_2 、 Ti_3C_2 和 CN 之间形成的全固态 Z-scheme 异质结促进了载流子的分离, 是有效分离和利用电荷载流子以提高 CN/TC 复合材料光催化活性的关键。 其中, CN/TC 对 U(VI) 的光催化还原速率为 0.267 min^{-1} , 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.019 min^{-1}) 的 14.05 倍。

尽管 Z 型异质结光催化剂在 Type-II 异质结的基础上, 最大程度地保留了复合催化剂中各相

催化材料的氧化还原性能。 但是全固态 Z 型光催化剂并不如预期那样令人满意, 因为无论是氧化还原偶联体或导体其通过氧化还原电子介体对实现两种半导体之间的电荷传输, 而这些离子只有在溶液中才能实现足够的迁移速率, 这使得该体系受限于溶液相的反应。 近年来, 在对传统异质结理解的基础上, 文献 [54-56] 提出了一种新的 S 型异质结 (S-scheme heterojunction) (图 9), 将来有望在光催化铀还原的研究中得到应用。 具体

而言, S 型异质结由两种不同的 n 型半导体组成, 即氧化光催化剂(OP)和还原光催化剂(RP)。RP 的 CB 能级和费米能级比 OP 更负, 而 OP 的 VB 能级比 RP 更正。典型的 OPs 包括氧化铈、三氧化钨、磷酸银、 BiVO_4 、二氧化钛、氧化锌、钛酸锶等, 典型的 RPs 包括 CaIn_2S_4 、硫化镉、氧化铜和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等。当 RP 和 OP 接触时, 由于费米能级的差异, 电子将从 RP 转移到 OP, 直到费米能级匹配。这种电子转移过程可以在界面上产生内部电场和

能带弯曲, 从而促进光诱导载流子的转移。在宏观层面上, S 方案异质结中的载流子转移类似于一个“台阶”, 因为电子和空穴分别走向更负的 CB 和更正的 VB。此外, 当电子在 OP 和 RP 中都被光激发时, 并且在 OP 的 CB 能级中的电子迁移到 RP 的 VB 能级中时, 它在微观水平上与“N”型相似。所得到的 S 方案异质结不仅通过内部电场和能带弯曲促进了光产生的载流子的分离, 而且还保持了光催化体系的最大氧化还原能力。



Φ_1 、 Φ_2 : 功函数, E_g : 带隙值, V_{ac} : 真空层, E_f : 费米能级

图9 新型S型异质结光催化剂的电荷转移路径及机理^[55]

Fig. 9 Charges transfer path and mechanism of novel S-scheme heterojunction photocatalyst^[55]

综上所述, 构建基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结构是提高原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能的有效策略。而异质结构的设计主要考虑的是扩展光吸收、增加比表面积、丰富活性位点数量和增强光生电子-空穴对的分离。恰当的异质结构可以带来更好的光利用、更有效的界面接触、更高的比表面积和更丰富的活性位点, 这些因素也正是提高光催化性能的主要影响因素。异质结体系中的电荷转移类型取决于其成分、各相材料的微观结构、异质结催化剂的接触界面和制备条件。对此, 利用 XPS、电子顺磁共振(EPR)、光致发光光谱以及理论计算等多方法结合, 是阐明电荷转移机制的有效工具。在这里, 总结了部分基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结光催化剂体系, 结果列入表1。它们在光催化铀还原应用中都表现出了增强的活性, 这在很大程度上归因于根据 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构和形貌结

构组成的异质结机制的高效电荷转移。

4 总结与展望

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 已经成为一种优秀、多功能的催化材料。然而, 为了进一步提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用于铀还原的催化效率、使其经济可行, 仍面临一些挑战需要解决。

(1) 更精密的带隙工程

由于二维材料具有更大的比表面积和更丰富的活性位点, 且对于材料本身的修饰改性不仅可以丰富活性位点还存在带隙的依赖性, 因此对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行探索是必要的。带隙工程可以通过杂原子掺杂来实现。事实上, 掺杂剂在系统中产生了新的能级, 这有助于防止电荷载流子复合。通过激光照射、微波和离子束等非平衡策略, 可以获得精确掺杂。由于这方面的文献不多, 因此需

表1 基于 g-C₃N₄ 的光催化材料用于光催化铀还原Table 1 Application of g-C₃N₄ based photocatalytic materials for photocatalytic uranium reduction

| 催化剂 | 类型 | 实验条件 | 反应时间 | 去除率/% | 文献 |
|---|---------------|--------------|----------|-------|------|
| S-g-C ₃ N ₄ | 其他类型 | 0.12 mmol/L | 20 min | 95 | [57] |
| B-g-C ₃ N ₄ | | 1.2 mmol/L | 20 min | 93 | [58] |
| P-g-C ₃ N ₄ | | 100 mg/L | 20 min | 84 | [41] |
| Br-g-C ₃ N ₄ | | 200 mg/L | 240 min | 95 | [29] |
| 羧化g-C ₃ N ₄ | | 6.4 mmol/L | 10 min | ≈100 | [59] |
| 介孔g-C ₃ N ₄ | | 0.1 mmol/L | 20 min | ≈100 | [60] |
| 气体雕刻 g-C ₃ N ₄ | | 50 mg/L | 60 min | 99 | [61] |
| π-电子结合的g-C ₃ N ₄ | | 40 mg/L | 80 min | 99 | [62] |
| 同型 g-C ₃ N ₄ | | 0.168 mmol/L | 20 min | 98 | [63] |
| ZIF-8/g-C ₃ N ₄ | | 10 mg/L | 30 min | ≈100 | [64] |
| mGO/g-C ₃ N ₄ | 肖特基异质结 | 90 mg/L | 1440 min | 96.02 | [65] |
| CdS/CN-33 | Type- II 型异质结 | 40 mg/L | 6 min | ≈100 | [47] |
| SnS ₂ /g-C ₃ N ₄ | | 40 mg/L | 90 min | 92.74 | [66] |
| 花状 MoS ₂ /g-C ₃ N ₄ | | 50 mg/L | 75 min | 88.83 | [67] |
| MoS ₂ /g-C ₃ N ₄ | | 50 mg/L | 60 min | 93 | [68] |
| g-C ₃ N ₄ /WS ₂ | | 50 mg/L | 140 min | 98 | [69] |
| MoS ₂ /P-g-C ₃ N ₄ | | 30 mg/L | 60 min | 99.75 | [70] |
| MoS ₂ /g-C ₃ N ₄ | | 5 mg/L | 120 min | 81.9 | [71] |
| g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ | | 0.1 mmol/L | 180 min | 83 | [72] |
| ZnFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄ | Z型异质结 | 10 mg/L | 2400 min | 94.62 | [73] |
| g-C ₃ N ₄ /LaFeO ₃ | | 0.1 mmol/L | 120 min | 93.8 | [52] |
| g-C ₃ N ₄ /Ti ₃ C ₂ | | 50 mg/L | 15 min | ≈100 | [51] |

要进行几项优化,以达到精确的掺杂百分比和掺杂性质。目前已经使用 B、P、O、N、Na、K 等实现了掺杂,并且已经报道了对应的变化。而过渡金属掺杂以及对其进行面内掺杂和层间掺杂的相关研究仍需要进一步扩展。

(2) 异质结的构筑

尽管已经进行了一些尝试来获得基于 g-C₃N₄ 的异质结构并将其用于各种催化反应,但在基于二维氮化碳材料的杂化体中获得无功能的清洁界面是至关重要的。这种清洁的界面将支持受控的激发和复合以及层状片材之间的激发态电荷/能量转移,这对实际应用至关重要。在 2D/2D、2D/1D 和 2D/0D 杂化物的清洁界面上控制层间相互作用,使用各种能量输送源可以导致快速的电荷转移,从而有助于催化反应的进行。同时对层间耦合、催化过程中的电荷/能量转移以及激子产生和复合速率的估计进行实验测量和建模/模拟/计算,将有助于深入了解催化反应过程。

(3) g-C₃N₄ 用于 U(VI) 还原机制的深入探索

光催化铀还原去除常用于含铀核废水环境,该体系成分复杂,竞争离子、温度和强酸性环境等干扰因素众多,通过更贴近实际反应过程监测的原位原子尺度等表征工具,对于更深入地了解其催化作用过程和机制是必要的。这将有助于了解催化反应的实际过程和催化活性变化。其次,可充分利用机器学习和人工智能等方法助力研究将光催化技术用于光催化还原去除核废水中的铀污染,进一步探索将污染水中的铀还原固定后再回收利用,实现含铀核废水的铀污染处理和铀资源回收的双重利用。

参考文献:

- [1] Burns P C, Ewing R C, Navrotsky A. Nuclear fuel in a reactor accident[J]. *Science*, 2012, 335(6073): 1184-1188.
- [2] Ewing R. C. Long-term storage of spent nuclear fuel[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 252-7.
- [3] Chen T, Yu K, Dong C, et al. Advanced photocatalysts for

- uranium extraction: elaborate design and future perspectives[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 467: 214615.
- [4] Malaviya P, Singh A. Phytoremediation strategies for remediation of uranium-contaminated environments: a review[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2012, 42(24): 2575-2647.
- [5] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [6] Li W W, Yu H Q. Electro-assisted groundwater bioremediation: fundamentals, challenges and future perspectives[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 196: 677-684.
- [7] Ye Y, Jin J, Chen F, et al. Removal and recovery of aqueous U(VI) by heterogeneous photocatalysis: progress and challenges[J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138317.
- [8] 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.
- [9] Xie Y, Chen C, Ren X, et al. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 103: 180-234.
- [10] Shi Y, Zhao Z, Yang D, et al. Engineering photocatalytic ammonia synthesis[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(20): 6938-6956.
- [11] Ran J, Guo W, Wang H, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C₃N₄ van der waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ production[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(25): 1800128.
- [12] Liu X, Zhang Q, Ma D. Advances in 2D/2D Z-scheme heterojunctions for photocatalytic applications[J]. *Sol RRL*, 2021, 5(2): 2000397.
- [13] Liu X, Ma R, Zhuang L, et al. Recent developments of doped g-C₃N₄ photocatalysts for the degradation of organic pollutants[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2021, 51(8): 751-790.
- [14] Kumar P, Vahidzadeh E, Thakur U K, et al. C₃N₅: a low bandgap semiconductor containing an azo-linked carbon nitride framework for photocatalytic, photovoltaic and adsorbent applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(13): 5415-5436.
- [15] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visiblelight[J]. *Nature Mater*, 2009, 8(1): 76-80.
- [16] Zhang W, Li L, Gao Y, et al. Graphitic carbon nitride-based materials for photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *New J Chem*, 2020, 44(46): 19961-19976.
- [17] Zhang C, Li Y, Shuai D, et al. Graphitic carbon nitride(g-C₃N₄)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: a review[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 462-479.
- [18] Tian Z, López-Salas N, Liu C, et al. C₂N: a class of covalent frameworks with unique properties[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(24): 2001767.
- [19] Inagaki M, Tsumura T, Kinumoto T, et al. Graphitic carbon nitrides(g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials[J]. *Carbon*, 2019, 141: 580-607.
- [20] Fu J, Yu J, Jiang C, et al. G-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(3): 1701503.
- [21] Cheng L, Zhang H, Li X, et al. Carbon-graphitic carbon nitride hybrids for heterogeneous photocatalysis[J]. *Small*, 2021, 17(1): e2005231,
- [22] Wu L, Chen Y, Li Y, et al. Functionally integrated g-C₃N₄@wood-derived carbon with an orderly interconnected porous structure[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 540: 148440.
- [23] Lee J S M, Cooper A I. Advances in conjugated microporous polymers[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(4): 2171-2214.
- [24] Kumar P, Singh G, Guan X, et al. Multifunctional carbon nitride nanoarchitectures for catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, DOI: [10.1039/d3cs00213f](https://doi.org/10.1039/d3cs00213f).
- [25] Zhang M, Yang Y, An X, et al. A critical review of g-C₃N₄-based photocatalytic membrane for water purification[J]. *Chem Eng J*, 2021, 412: 128663.
- [26] Yang S, Li W, Ye C, et al. C₃N: a 2D crystalline, hole-free, tunable-narrow-bandgap semiconductor with ferromagnetic properties[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(16), DOI: [10.1002/adma.201605625](https://doi.org/10.1002/adma.201605625).
- [27] Makaremi M, Grixti S, Butler K T, et al. Band engineering of carbon nitride monolayers by N-type, P-type, and isoelectronic doping for photocatalytic applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(13): 11143-11151.
- [28] Zhou Z, Liu Q, Zhu J, et al. Defective carbon nitride ultrathin nanosheets enriched with amidoxime groups for enhanced visible light-driven reduction of hexavalent uranium[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 628: 840-848.
- [29] Xue J, Wang B, Li Z, et al. Bromine doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic reduction in U(VI)[J]. *Res Chem Intermed*, 2022, 48(1): 49-65.
- [30] Patnaik S, Sahoo D P, Parida K. Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: a review[J]. *Carbon*, 2021,

- 172: 682-711.
- [31] Wu F, Zhang Z, Cheng Z, et al. The enhanced photocatalytic reduction of uranium(VI) by ZnS@g-C₃N₄ heterojunctions under sunlight[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 329(2): 1125-1133.
- [32] Ren Y, Zeng D, Ong W J. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride(g-C₃N₄)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: a review[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40(3): 289-319.
- [33] Mei P, Xiao J, Huang X, et al. Enhanced photocatalytic reduction of U(VI) on SrTiO₃/g-C₃N₄ composites: synergistic interaction[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2022(7), DOI: [10.1002/ejic.202101005](https://doi.org/10.1002/ejic.202101005).
- [34] Li Y, Gu M, Zhang X, et al. 2D g-C₃N₄ for advancement of photo-generated carrier dynamics: status and challenges[J]. *Mater Today*, 2020, 41: 270-303.
- [35] He P, Zhang L, Wu L, et al. Synergistic effect of the sulfur vacancy and Schottky heterojunction on photocatalytic uranium immobilization: the thermodynamics and kinetics[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(4): 2242-2250.
- [36] Low J, Yu J, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(20), DOI: [10.1002/adma.201601694](https://doi.org/10.1002/adma.201601694).
- [37] Kumar S, Karthikeyan S, Lee A F. g-C₃N₄-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis[J]. *Catalysts*, 2018, 8(2): 74.
- [38] Zhang X, Yuan X, Jiang L, et al. Powerful combination of 2D g-C₃N₄ and 2D nanomaterials for photocatalysis: recent advances[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124475.
- [39] Wang C C, Yi X H, Wang P. Powerful combination of MOFs and C₃N₄ for enhanced photocatalytic performance[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 247: 24-48.
- [40] Li Y, Shi L, Mao Y, et al. Efficient reduction of uranyl under aerobic conditions by sodium and potassium Co-doped carbon nitride[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136872.
- [41] Wu X, Jiang S, Song S, et al. Constructing effective photocatalytic purification system with P-introduced g-C₃N₄ for elimination of UO₂²⁺ [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 430: 371-379.
- [42] Wen J, Xie J, Chen X, et al. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 72-123.
- [43] Yan B, Du C, Yang G. Constructing built-in electric field in ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets by N and O codoping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *Small*, 2020, 16(4): e1905700.
- [44] Wu L, Zhang L, Liu R, et al. 2D/2D g-C₃N₄/1T-MoS₂ nanohybrids as Schottky heterojunction photocatalysts for nuclear wastewater pretreatment[J]. *ACS EST Water*, 2021, 1(10): 2197-2205.
- [45] Yu J, Zhang H, Liu Q, et al. 2D/2D heterojunction of Ti₃C₂/porous few-layer g-C₃N₄ nanosheets for high-efficiency extraction of uranium(VI)[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 312: 123442.
- [46] Wu L, Yang X, Chen T, et al. Three-dimensional C₃N₄/RGO aerogels with enhanced visible-light response and electron-hole separation efficiency for photocatalytic uranium reduction[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131773.
- [47] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Ultrafast recovery of aqueous uranium: photocatalytic U(VI) reduction over CdS/g-C₃N₄[J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131552.
- [48] Zhang X Y, Wang J J, Li P, et al. Removal of U(VI) from aqueous solution via photocatalytic reduction over WO₃/g-C₃N₄ composite under visible light[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131209.
- [49] Meng Q, Yang X, Wu L, et al. Metal-free 2D/2D C₃N₄/GO nanosheets with customized energy-level structure for radioactive nuclear wastewater treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 422: 126912.
- [50] Low J, Jiang C, Cheng B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts[J]. *Small Meth*, 2017, 1(5): 1700080.
- [51] Liu Y, Yuan Y, Ni S, et al. Construction of g-C₃N₄/Ag/TiO₂ Z-scheme photocatalyst and its improved photocatalytic U(VI) reduction application in water[J]. *Water Sci Technol*, 2022, 85(9): 2639-2651.
- [52] Li S, Wang Y, Wang J, et al. Modifying g-C₃N₄ with oxidized Ti₃C₂ MXene for boosting photocatalytic U(VI) reduction performance[J]. *J Mol Liq*, 2022, 346: 117937.
- [53] Li S, Yang X, Cui Z, et al. Efficient photoreduction strategy for uranium immobilization based on graphite carbon nitride/perovskite oxide heterojunction nanocomposites[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 298: 120625.
- [54] Xu Q, Zhang L, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [55] Li Y, Xia Z, Yang Q, et al. Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 125: 128-144.
- [56] Jiang L, Yuan X, Pan Y, et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a review[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 217: 388-406.
- [57] Lu C, Zhang P, Jiang S, et al. Photocatalytic reduction elimination of UO₂²⁺ pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 200: 378-385.
- [58] Lu C, Chen R, Wu X, et al. Boron doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic UO₂²⁺ reduction performance[J].

- Appl Surf Sci, 2016, 360: 1016-1022.
- [59] Li P, Wang Y, Wang J, et al. Carboxyl groups on g-C₃N₄ for boosting the photocatalytic U(VI) reduction in the presence of carbonates[J]. Chem Eng J, 2021, 414(28): 128810.
- [60] Wang J, Zhuang S, Extraction and adsorption of U(VI) from aqueous solution using affinity ligand-based technologies: an overview[J]. Rev Environ Sci Bio, 2019, 18(3): 437-452.
- [61] Li Z, Xie Z, Wang B, et al. Gas-sculpted g-C₃N₄ for efficient photocatalytic reduction of U(VI)[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2020, 326(3): 1805-1817.
- [62] Gong J, Xie Z, Xiong C, et al. Efficient photocatalytic removal of U(VI) over π -electron-incorporated g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. Radioanal Nucl Chem, 2019, 322(2): 1115-1125.
- [63] Le Z, Xiong C, Gong J, et al. Self-cleaning isotype g-C₃N₄ heterojunction for efficient photocatalytic reduction of hexavalent uranium under visible light[J]. Environ Pollut, 2020, 260: 114070.
- [64] Qiu M, Liu Z, Wang S, et al. The photocatalytic reduction of U(VI) into U(IV) by ZIF-8/g-C₃N₄ composites at visible light[J]. Environ Res, 2021, 196: 110349.
- [65] Dai Z, Sun Y, Zhang H, et al. Photocatalytic reduction of U(VI) in wastewater by mGO/g-C₃N₄ nanocomposite under visible LED light irradiation[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126671.
- [66] Liu C, Dong Z, Yu C, et al. Study on photocatalytic performance of hexagonal SnS₂/g-C₃N₄ nanosheets and its application to reduce U(VI) in sunlight[J]. Appl Surf Sci, 2021, 537: 147754.
- [67] Zhang Z, Liu C, Dong Z, et al. Synthesis of flower-like MoS₂/g-C₃N₄ nanosheet heterojunctions with enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI)[J]. Appl Surf Sci, 2020, 520: 146352.
- [68] Zhang Z, Zhou R, Dong Z, et al. Visible-light induced photocatalytic removal of U(VI) from aqueous solution by MoS₂/g-C₃N₄ nanocomposites[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2021, 328(1): 9-17.
- [69] Wang T, Zhang Z B, Dong Z, et al. A facile synthesis of g-C₃N₄/WS₂ heterojunctions with enhanced photocatalytic reduction activity of U(VI)[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2022, 331: 577-586.
- [70] Li Z, Zhang Z, Dong Z, et al. Synthesis of MoS₂/P-g-C₃N₄ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity for the removal of uranium(VI)[J]. J Solid State Chem, 2021, 302: 122305.
- [71] Huang X, Xiao J, Mei P, et al. The synthesis of Z-scheme MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction for enhanced visible-light-driven photoreduction of uranium[J]. Catal Lett, 2021, 152: 1981-1989.
- [72] Jiang X, Xing Q, Luo X, et al. Simultaneous photoreduction of uranium(VI) and photooxidation of arsenic(III) in aqueous solution over g-C₃N₄/TiO₂ heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 228: 29-38.
- [73] Dai Z, Zhen Y, Sun Y, et al. ZnFe₂O₄/g-C₃N₄ S-scheme photocatalyst with enhanced adsorption and photocatalytic activity for uranium(VI) removal[J]. Chem Eng J, 2021, 415: 129002.