

分级大/介孔氮化碳-二氧化钛复合材料 对 U(VI) 的光催化还原

李姝阳^{1,2}, 牛智伟^{1,3,*}, 崔振鹏³, 潘多强³, 吴王锁³

1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 2. 西南科技大学, 核废物与环境安全省部共建协同创新中心,
四川 绵阳 621010; 3. 兰州大学 教育部稀有同位素前沿科学中心, 甘肃 兰州 730000

摘要: 光催化技术可以利用光生电子将易溶解的 U(VI) 还原为难溶解的 U(IV)。本工作在不引入有机模板或辅助添加剂的情况下, 合成了分级大/介孔 g-C₃N₄-TiO₂ 复合材料, 并用于光催化还原 U(VI)。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、全自动比表面积物理吸附仪 (BET)、紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-vis DRS) 等先进表征设备对 g-C₃N₄-TiO₂ 复合材料的形貌结构和光学性质进行了研究。通过光催化实验对 g-C₃N₄-TiO₂ 复合材料光催化还原 U(VI) 的性能进行了研究。结果表明: g-C₃N₄-TiO₂ 复合材料兼具分级大/介孔 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 的优点, 不仅具有大的比表面积 (174.68 m²/g) 和长通道, 而且具有更广的光吸收范围。因此, g-C₃N₄-TiO₂ 复合材料在 15 min 内对 U(VI) 的去除率就高达 98.4%。本工作对光催化处理含铀放射性废水提供了新的思路。

关键词: TiO₂; g-C₃N₄; 光催化; 铀; 分级介孔

中图分类号: TL212; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0396-05

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0396

Photocatalytic Reduction of U(VI) by Hierarchical Macro/Mesoporous Carbon Nitride-Titania Composites

LI Shu-yang^{1,2}, NIU Zhi-wei^{1,3,*}, CUI Zhen-peng³, PAN Duo-qiang³, WU Wang-suo³

1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;

2. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. MOE Frontiers Science Center for Rare Isotopes, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Photocatalytic technology can use photogenerated electrons to reduce easily soluble U(VI) to insoluble U(IV). In this work, hierarchical macro/mesoporous g-C₃N₄-TiO₂ composites were synthesized without the introduction of organic templates or auxiliary additives, and were used for photocatalytic reduction of U(VI). The morphology, structure and optical properties of g-C₃N₄-TiO₂ composites were studied by X-ray diffractometer(XRD), scanning electron microscope(SEM), automatic specific surface area physical adsorption instrument(BET), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrometer(UV-vis DRS) and other advanced characterization equipment. The photocatalytic reduction of U(VI) of g-C₃N₄-

收稿日期: 2023-10-25; 修订日期: 2024-03-26

基金项目: 国民核生化灾害防护国家重点实验室科研基金项目 (SKLNBC2022-09); 中央高校基本科研业务费 (lzujbky-2023-stlt01); 国家自然科学基金 (22176077)

* 通信联系人: 牛智伟

TiO₂ composites was studied by photocatalytic experiments. The results show that g-C₃N₄-TiO₂ composites have the advantages of hierarchical macro/mesoporous TiO₂ and g-C₃N₄, not only have a large specific surface area(174.68 m²/g) and pore channels, but also have a wider light absorption range. Therefore, the removal rate of g-C₃N₄-TiO₂ composites on U(VI) is as high as 98.4% within 15 min. This work provides new ideas for the treatment of uranium-containing radioactive wastewater.

Key words: TiO₂; g-C₃N₄; photocatalytic; uranium; hierarchical macro/mesoporous

铀是核燃料循环中的关键战略资源,同时乏燃料的主要成分也是铀,因此发展铀的分离提取技术对核能的可持续发展和环境保护均具有重要意义^[1]。将易溶解和易流动的U(VI)还原为难溶解和难流动的U(IV),实现铀的固定,被认为是实现这些目标的一个有希望的策略。事实上,U(VI)可以通过仅依靠太阳光为能源驱动的光催化技术还原为U(IV)^[2-3]。

近年来,非金属石墨化氮化碳(g-C₃N₄)以其成本低、稳定性高、合成相对简单、能隙适中(约2.7 eV)等优点引起了广泛的关注^[4-7]。g-C₃N₄的导带电位为-1.23 V(vs. 标准氢电极(SHE), pH=7.0),比UO₂²⁺/U⁴⁺(0.267 V)和UO₂²⁺/UO₂(0.411 V)的还原电位更负。所以,光催化还原U(VI)在热力学上是可行的。然而,通过直接热聚合得到的g-C₃N₄的光催化活性受到表面载流子迁移速率慢和光生电子-空穴对快速重组的限制。目前,已经发展了多种修饰策略以优化载流子转移路径。其中,异质结构可以整合多组分的优点,改善光诱导电荷分离,提高可见光利用率,同时保持电子-空穴对的高氧化还原能力^[8-9]。例如,范桥辉团队^[10]制备了CdS/g-C₃N₄纳米复合材料,用于可见光下还原U(VI),结果表明,仅在6 min内铀酰离子就被还原为U(IV),是目前报道的研究中还原速率最快的。

TiO₂具有良好的化学稳定性、环境相容性和较低的成本,被认为是最具前景的半导体光催化剂之一^[11-12]。然而,由于TiO₂带隙较宽(3.2 eV),且体内电荷重组速率快,导致其可见光响应弱。此外,TiO₂颗粒的比表面积较小。基于此问题,开发了大量的策略来提高其光吸收能力。例如,余家国团队^[13]将钛酸四丁酯简单滴加到纯水中,在室温下不添加模板或辅助添加剂制备分级大孔/介孔TiO₂,然后通过测定丙酮在空气中的光催化氧化活性来评价产物的光催化活性。结果表明,在没有有机模板或辅助添加剂的情况下,TiO₂的分级大/介孔结构可以通过自组装自发形

成,且具有良好的光催化活性。具有大孔结构的光催化材料由于其结构上的介孔和内在的相互连接的孔网络,能够有效地将污染目标物输送到框架结合位点。因此,可以预测分级大/介孔g-C₃N₄-TiO₂复合材料的构筑可以高效地光催化还原U(VI)。

在本工作中,拟以钛酸四丁酯和三聚氰胺为前驱体,采用简便的煅烧法制备分级大/介孔g-C₃N₄-TiO₂复合材料,并用于光催化还原U(VI)。辅以各种先进表征手段研究其形貌结构、比表面积和光吸收能力等性质,并通过光催化实验研究其对U(VI)的还原性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D/Max-2400型X射线衍射仪(XRD),Cu靶,以K α 为射线源,扫描范围为10°~80°,日本Rigaku公司; Apreo S型扫描电子显微镜(SEM),美国赛默飞公司; UV-2550型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS),日本Shimadzu; ASAP2020M&TriStar3020全自动比表面积物理吸附仪,美国麦克仪器公司; Kratos AXIS Ultra DLD型XPS能谱仪(XPS),英国Kratos。

三聚氰胺,分析纯,成都市科隆化学品有限公司; 钛酸四丁酯,纯度 $\geq 99.0\%$,上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 催化剂的制备

首先,将20 mL钛酸四丁酯缓慢添加至200 mL蒸馏水中,并使其在室温下反应36 h。之后,过滤收集白色沉淀物并充分漂洗。将白色沉淀物在60 °C烤箱中干燥12 h,获得分层大孔TiO₂。接下来,将3 g三聚氰胺放置在100 mL热蒸馏水中,加入0.5 g分层大孔TiO₂。随后将溶液在100 °C烘箱中干燥12 h,将干燥后的固体粉末在550 °C马弗炉中煅烧2 h,升温速率为5 °C/min。马弗炉冷却至室温后,获得黄色的g-C₃N₄-TiO₂催化剂,命

名为 CNT。例如, CNT550 表示催化剂是在 550 °C 的煅烧温度下制备的。为了进行比较,通过在 550 °C 下煅烧相应的前体制备了纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.3 光催化实验

在典型的光催化过程中,将各种催化剂添加到含有 2 mL 甲醇的 0.1 mmol/L UO_2^{2+} 溶液中(固液比为 0.2 g/L)。实验体系 pH 的精准调控是通过添加少量 HCl 和 NaOH 来完成的。通入氩气以保证悬浮液一直处于厌氧状态,随后在暗处磁力搅拌 120 min,以保障达到吸附-解吸平衡。光催化期间使用 300 W 氙灯(AM 1.5G)作为反应光源,在给定时间内,吸取 1 mL 悬浮液并通过 0.22 μm 注射过滤器收集。通过使用 Arsenazo III 的 UV 1800 紫外-可见分光光度计在 652 nm 处分析收集的滤液中 U(VI) 的浓度。根据 U(VI) 初始浓度(c_0)和 t 时刻浓度(c_t)计算去除率(Y , $Y=(c_0-c_t)/c_0 \times 100\%$)。

2 结果与讨论

通过 XRD 对纯 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CNT 光催化剂的晶相结构进行了研究,结果示于图 1。如图 1 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 27.4° 和 13.1° 处有两个主衍射峰,分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (1 0 0) 面和 (0 2 2) 面,这可能归因于对应芳香体系的面内结构填充基序和层间堆叠反射。而纯 TiO_2 为无定形结构,在与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 经过高温煅烧构成 CNT 复合材料后,转变为锐钛矿型 TiO_2 ,且同时具备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰,这表明 CNT 复合材料被成功制备。

图 2 展示了纯 TiO_2 和 CNT 异质结光催化剂

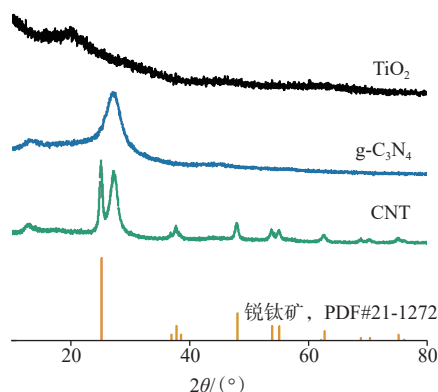
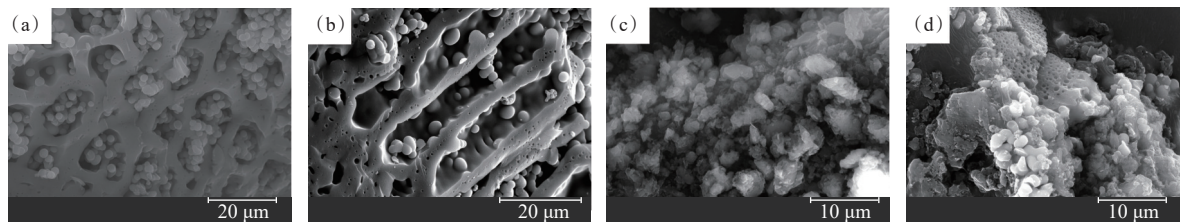


图 1 各种催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD images of various catalysts

的 SEM 图。如图 2(a) 所示,制备的 TiO_2 具有相对规则的大孔结构,孔径约为 4 μm ,壁厚约为 2 μm 。值得注意的是, TiO_2 会以微球(直径约 1 μm)的形式生长于大孔中。如图 2(b) 所示,纯 TiO_2 样品展示出独特的分层结构。纯 TiO_2 骨架自组装成十分规则的长通道,平均直径约为 7 μm ,由 2 μm 厚的 TiO_2 壁分隔开,而且壁上的小孔清晰可见。图 2(b) 进一步表明,超长微通道(孔径 40 μm)彼此平行运行,形成高度有序的大孔结构。这种有序的分层结构使本工作中的 TiO_2 允许目标物质的有效运输,增加了目标物质与光催化剂表面的接触。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的形貌结构(图 2(c))表现为不规则颗粒。CNT 则兼具 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特点(图 2(d)),不仅为目标物质运输提供了有效的通道,同时为系统内的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米颗粒提供了较高的内表面积^[14-15]。



(a)、(b)——分级大孔 TiO_2 , (c)—— $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (d)——CNT

图 2 各种催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of various catalysts

TiO_2 和 CNT 的氮吸附-脱附等温线示于图 3。如图 3 所示,对于制备好的 TiO_2 样品,等温线是 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT) 分类的 I 型和 IV 型的组合,有两个非常明显的区域:在相对

压力较低时,等温线表现出高吸附,说明存在微孔(I 型),而在相对压力较高时,等温线表现出小的滞后回线,说明样品含有少量的中孔(IV 型)。同时, TiO_2 样品的吸附等温线在相对压力(p/p_0)

为 0.2~0.4 范围内大幅度升高, 表现为中孔内毛细管凝结的特征。CNT 样品对应的等温线均为经典 IV 型, 表明中孔 (2~50 nm) 在 0.4~0.8 的相对压力范围内, 存在一个倾斜的吸附分支和一个相对尖锐的陡峭的解吸分支的滞后回线。这种类型的迟滞回线是在窄颈和宽体孔 (墨瓶孔, H2 型) 中观察到的。此外, 分级大/介孔 TiO_2 的比表面积高达 $508.42 \text{ m}^2/\text{g}$, 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构成 CNT 异质结后, 比表面积降低为 $174.68 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这是由于介孔结构的坍塌、 TiO_2 晶体的生长^[13]。

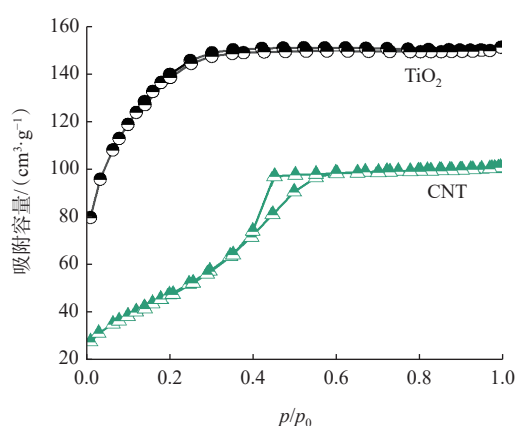


图3 TiO_2 和 CNT 的氮吸附-脱附等温线图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plots of TiO_2 and CNT

紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 可以为光催化剂的光学吸收特性提供深入的理解, 其结果示于图 4。如图 4 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出明显优于 TiO_2 的光吸收能力, 这可能与材料固有带隙有关。而相比于 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CNT 异质结的光吸收范围则得到明显拓展, 这意味着其可能具有更

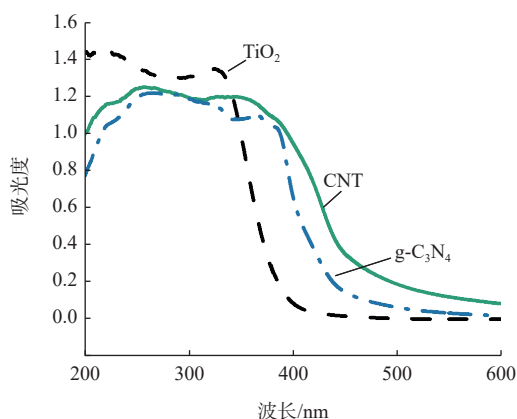
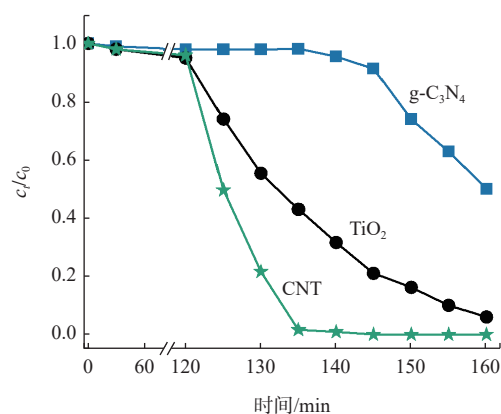


图4 各种催化剂的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra of various catalysts

好的光催化活性。

通过光催化实验考察了各催化剂对 U(VI) 的还原去除性能, 结果示于图 5。如图 5 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化还原能力较弱, 去除率仅为 50%。相比之下, TiO_2 的光催化活性较强, 在光照 40 min 内对 U(VI) 的去除率可以达到 94%。令人惊喜的是, CNT 在光照 15 min 内对 U(VI) 的去除率就高达 98.4%, 极大地提高了还原 U(VI) 的反应速率。这一方面归因于复合材料的构筑, TiO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的紧密界面接触抑制了光生电子-空穴对的快速重组, 加快了光生载流子的分离和转移^[16]。另一方面则是由于分级大/介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 复合材料的比表面积得到提高, 增加了光催化反应位点^[17]。此外, 内部的超长微通道和大孔结构加速了 U(VI) 的运输, 增加了电子和污染物的反应几率, 从而提高了光催化活性。



暗反应: 0~120 min, 光照反应: 120~160 min

pH=5, $c_0=0.1 \text{ mmol/L}$, 固液比 0.2 g/L

图5 各种催化剂对 U(VI) 的光催化去除效果

Fig. 5 Photocatalytic removal effect of various catalysts on U(VI)

3 结论

(1) 本工作通过简便的煅烧法制备了分级大/介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 复合材料, 用于光催化还原 U(VI)。借助于各种先进表征技术考察了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 复合材料的形貌结构和光学性质, 结果表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 复合材料具有较大的比表面积 ($174.68 \text{ m}^2/\text{g}$) 和利于物质运输的长通道。

(2) 相比于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 复合材料的光吸收范围得到极大的拓展。光催化实验结果显示: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 复合材料对 U(VI) 的去除率可达 98.4%, 表明其具备优异的光催化活

性。本工作提出的低成本、高性能的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 复合材料是有效处理含铀放射性废水的潜在候选材料。

参考文献:

- [1] Zhang H, Liu W, Li A, et al. Three mechanisms in one material: uranium capture by a polyoxometalate-organic framework through combined complexation, chemical reduction, and photocatalytic reduction[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(45): 16110-16114.
- [2] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and its graphene composite[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [3] Zhang Y, Zhu M, Zhang S, et al. Highly efficient removal of U(VI) by the photoreduction of $\text{SnO}_2/\text{CdCO}_3/\text{CdS}$ nanocomposite under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 279: 119390.
- [4] 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.
- [5] Li S, Niu Z, Pan D, et al. Efficient photoreduction strategy for uranium immobilization based on graphite carbon nitride/activated carbon nanocomposites[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(7): 3581-3584.
- [6] Li S, Pan D, Cui Z, et al. Synergistic effects of oxygen vacancies and heterostructures for visible-light-driven photoreduction of uranium[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 301: 121966.
- [7] Liu S, Wang Z, Lu Y, et al. Sunlight-induced uranium extraction with triazine-based carbon nitride as both photocatalyst and adsorbent[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 282: 119523.
- [8] Li Y, Zhou M, Cheng B, et al. Recent advances in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based heterojunction photocatalysts[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 56: 1-17.
- [9] Xu C, Anusuyadevi P R, Aymonier C, et al. Nanostructured materials for photocatalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(14): 3868-3902.
- [10] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Ultrafast recovery of aqueous uranium: photocatalytic U(VI) reduction over $\text{CdS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131552.
- [11] Jiang X H, Xing Q J, Luo X B, et al. Simultaneous photoreduction of uranium(VI) and photooxidation of arsenic(III) in aqueous solution over $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 228: 29-38.
- [12] Chen T, He P, Liu T, et al. MXene-derived 3D defect-rich TiO_2 @reduced graphene oxide aerogel with ultrafast carrier separation for photo-assisted uranium extraction: a combined batch, X-ray absorption spectroscopy, and density functional theory calculations[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(32): 12759-12771.
- [13] Yu J, Su Y, Cheng B. Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-/mesoporous titania[J]. *Adv Funct Materials*, 2007, 17(12): 1984-1990.
- [14] Lu L, Wang G, Zou M, et al. Effects of calcining temperature on formation of hierarchical $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ hybrids as an effective Z-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 441: 1012-1023.
- [15] Hao R, Wang G, Tang H, et al. Template-free preparation of macro/mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 187: 47-58.
- [16] Chen T, Zhang J, Ge H, et al. Efficient extraction of uranium in organics-containing wastewater over $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ hybrid nanosheets with type-II band structure[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121383.
- [17] Wang J, Wang Y, Wang W, et al. Tunable mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets as a metal-free catalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123193.