

## Y<sup>3+</sup>掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化还原 U(VI)

卢转红<sup>1</sup>, 何 腾<sup>1</sup>, 李 平<sup>1,2,\*</sup>, 梁建军<sup>1,2</sup>, 范桥辉<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院 西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州 730000;

2. 甘肃省油气资源勘探与评价重点实验室, 甘肃 兰州 730000

**摘要:** 光催化是一种重要的分离溶液中铀的技术方法。氮化碳(CN)作为一种无金属聚合物半导体,其成本低、制备简单,并具有优异的理化和光电特性,在光催化领域受到越来越多的关注。然而,由于氮化碳活性位点少、载流子分离效率低,其在U(VI)光催化还原领域的应用受限。本工作通过原位掺杂的方法在氮化碳中引入Y<sup>3+</sup>构建了Y掺杂氮化碳(YCN),改善氮化碳光催化活性。结果显示,Y<sup>3+</sup>的引入影响了3-s-三嗪单元的周期性拓扑结构和层间堆积结构,使3-s-三嗪单元在高温条件下发生不完全聚合,显著增加了催化剂活性位点,有效改善了能带结构。与CN相比,YCN<sub>2</sub>表现出更强的可见光吸收和光生载流子分离效率,且伴随着载流子密度增加,活性氧物种( $\cdot\text{O}_2^-$ )数量明显增多,其在20 min内可以去除约95%的U(VI)。YCN<sub>2</sub>对U(VI)的光催化还原速率(0.112 min<sup>-1</sup>)是原始CN(0.021 min<sup>-1</sup>)的5.3倍。光催化反应中,水溶性U(VI)主要被 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原为难溶的UO<sub>2+x</sub>沉积于催化剂表面,可实现U(VI)的高效分离。

**关键词:** 光催化; 氮化碳; U(VI)还原; Y<sup>3+</sup>; 掺杂

中图分类号: TL212; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0378-09

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0378

## Photocatalytic Reduction of U(VI) on Y<sup>3+</sup> Doped Carbon Nitride

LU Zhuan-hong<sup>1</sup>, HE Teng<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1,2,\*</sup>, LIANG Jian-jun<sup>1,2</sup>, FAN Qiao-hui<sup>1,2</sup>

1. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Key Laboratory of Petroleum Resources Exploration and Evaluation, Gansu Province, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** The photocatalytic conversion of soluble U(VI) to insoluble U(IV) is regarded as an effective method for the separation of solution uranium. During the photocatalytic reactions, the design of photocatalyst plays a role. As a metal free polymer semiconductor, carbon nitride(CN) has attracted increasing attentions in photo-catalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation due to its low cost, easy preparation, excellent physicochemical stability and adjustable structure. However, the application of carbon nitride in photocatalytic U(VI) reduction is limited by its low photocatalytic reduction efficiency, which is caused by the poor reactive sites low separation rate of charge carriers, and slow transport efficiency of electrons. This study aimed to evaluate the transformation of U(VI) in aqueous solution over Y-doped CN(YCN). YCN photocatalysts with different amount of Y<sup>3+</sup> were prepared by *in situ* doping to

收稿日期: 2023-10-09; 修订日期: 2024-04-15

基金项目: 中国科学院青年创新促进会资助项目(2020423); 中国科学院基础研究领域青年团队稳定支持项目(YSBR-017); 黄河上游战略性矿产资源重点实验室和甘肃省重点实验室项目(1309RTSA041)

\* 通信联系人: 李 平

modify the energy band structure and physicochemical properties of carbon nitride. It was revealed that the presence of Y<sup>3+</sup> changed the in-plane periodic topology and inter-layer stacking structure of the tri-s-triazine unit of carbon nitride, resulting in the incomplete polymerization of the tri-s-triazine unit. The doping of Y<sup>3+</sup> lead to the formation of porous structure in YCN, which increases the specific surface area and the active sites. Comparing with pristine CN, YCN shows enhanced absorbance for light and increases separation rate of charge carriers. The average fluorescence life is subsequently increased under light irradiation, which is 1.8 times for YCN<sub>2</sub> than the pristine CN. The EPR spectra demonstrates that, compared to CN, significantly more  $\cdot\text{O}_2^-$  radicals and less  $\cdot\text{OH}$  radicals are generated on YCN<sub>2</sub> under light irradiation. The free radical trapping experiments verifies that  $\cdot\text{O}_2^-$  radicals act as the dominant reactive species for the reduction of U(VI) and the small amount of other radicals do not bring obvious influence. The enhanced generation of  $\cdot\text{O}_2^-$  radicals on YCN<sub>2</sub> therefore provides favorable conditions for the photocatalytic reduction of U(VI). When using methanol as a sacrificial agent, it can remove about 95% of U(VI) within 20 min for the YCN<sub>2</sub>-containing system under light. The rate of the photocatalytic reduction of U(VI) on YCN<sub>2</sub>(0.112 min<sup>-1</sup>) is 5.3 times higher than CN(0.021 min<sup>-1</sup>). Analysis of the products reveals that water-soluble U(VI) is reduced in the photocatalytic reaction, with approximately 80% U(IV) and 20% U(VI). The soluble U(VI) is mainly reduced to insoluble UO<sub>2+x</sub> deposited on the surface of YCN by  $\cdot\text{O}_2^-$  radicals. This study improves the photocatalytic performance of CN for the reduction of U(VI) by Y<sup>3+</sup> doping.

**Key words:** photocatalysis; carbon nitride; U(VI) reduction; Y<sup>3+</sup>; doping

随着核能的快速发展,铀资源对核工业的重要性日益凸显<sup>[1]</sup>。然而,已探明陆地铀资源有限,有报道<sup>[2]</sup>预计将在一个世纪内耗尽。海水中蕴含丰富的铀(约45亿吨),其储量可达陆地资源的上千倍<sup>[3]</sup>。因此,从海水中提取铀有望成为传统陆地铀矿资源的有力补充或替代<sup>[4-8]</sup>。另一方面,铀矿的开采、加工和利用等过程往往伴随着含铀废物的产生,从放射性废水中分离铀是环境保护和资源回收利用的重要举措<sup>[9]</sup>。铀通常以六价(U(VI))或四价(U(IV))形式存在<sup>[10]</sup>,U(IV)相对U(VI)具有较高的稳定性和较低的溶解度<sup>[11]</sup>。因此,将可溶性U(VI)转化为不溶的U(IV)是含铀水体中分离和回收铀的有效途径<sup>[1]</sup>。

光催化技术可有效利用太阳能诱导氧化还原反应,在有机合成、污水处理、能源转换等方面具有广阔的应用前景<sup>[12]</sup>。已有大量研究显示,利用光催化反应可将U(VI)光还原为U(IV)<sup>[13-14]</sup>,为溶液中铀的分离提取提供了一种高效的技术策略<sup>[15-20]</sup>。例如,在紫外线(UV)照射下,TiO<sub>2</sub>可高效去除含磷酸盐溶液中的铀<sup>[21-22]</sup>。迄今为止,针对U(VI)光催化还原已发展了形式多样的催化剂<sup>[12-13]</sup>。在众多光催化剂中,石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,CN)廉价易得,且具有良好的可见光响应、优异的热稳

定性和化学稳定性,已广泛应用于各类催化反应<sup>[23]</sup>。CN是由3-s-三嗪形成的二维平面聚合物,其导电电位约为-1.23 V(vs.标准氢电极(SHE),pH=7)<sup>[1,24]</sup>,比氧化还原电位 $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+})(0.267\text{ V})$ 、 $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)(0.411\text{ V})$ 和 $E^\ominus(\text{U}_4\text{O}_9/\text{UO}_2)(0.456\text{ V})$ 更低,理论上对U(VI)具有一定的光催化还原能力。然而,CN自身活性位点有限,且光生电子和空穴的复合严重,导致其光催化活性较低。已有研究表明,通过元素掺杂(如B、S、P、Fe、Zn、K和Cu)<sup>[24-25]</sup>、微纳结构调控<sup>[26-27]</sup>、单原子修饰<sup>[28]</sup>、构筑异质结<sup>[29-30]</sup>等策略可调节CN的光吸收率、氧化还原电位和载流子迁移率,进而改善其光催化反应性能。其中,元素掺杂是一种简单易实现的方法,通过在CN结构中引入杂质原子可有效调节催化剂能带结构和光电特性<sup>[24,31]</sup>。众所周知,稀土元素(Y、Gd、Nd、Sm等)的4f轨道可以与多种路易斯酸碱形成配合物,且其离子易与多种有机分子官能团相互作用<sup>[32]</sup>。此外,Y<sup>3+</sup>的半径(1.03 Å,1 Å=0.1 nm)大于C(0.77 Å)和N(0.75 Å)的原子半径,引入Y<sup>3+</sup>可以在CN晶格中形成大量缺陷,产生丰富的活性位点<sup>[33]</sup>,同时可改变CN的电子结构,调节其能带结构以改变光催化活性<sup>[34-36]</sup>。

基于上述分析,本工作将Y<sup>3+</sup>引入CN结构,

制备不同量  $Y^{3+}$  掺杂的无定形  $YCN_n$  ( $n$  代表  $Y^{3+}$  掺杂量)。通过透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等分析催化剂的物理化学特性, 并研究其对  $U(VI)$  的光催化还原活性和作用机理。相关实验结果有利于加深对  $U(VI)$  光催化还原的理解, 促进光催化技术在海水提铀和含铀废水处理中的潜在应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲醇、三聚氰胺、氯化钠、硝酸、氢氧化钠、硝酸钇, 市售分析纯。

D/Max-2400 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku; Tecnai F30 透射电子显微镜 (TEM)、Thermo Fisher ESCALAB 250 X 射线衍射光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher 公司; Bruker ALPHA 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; Chi660e 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; UV-4802 紫外-可见吸收光谱仪, 日本 Shimadzu; Eco-S15UV 超纯水机, 上海和泰仪器有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

准确称取 1.0 g 三聚氰胺, 分别与 0.5、1.0、2.0、3.0 g  $Y(NO_3)_3$  研磨后置于石英舟中, 在氮气保护下以  $2^\circ C/min$  的速率升温至  $550^\circ C$  保持 4 h。待产物自然冷却至室温, 经研磨、洗涤和干燥后备用, 所得催化剂分别命名为  $YCN_{0.5}$ 、 $YCN_1$ 、 $YCN_2$ 、 $YCN_3$ 。同时制备 CN 用作对比。

### 1.3 催化剂表征

使用 XRD 分析了材料的晶体结构 (扫速为  $5^\circ/min$ ); 透射电子显微镜表征材料的组成和形貌等; FTIR 用于研究催化剂化学结构; 并使用 XPS 分析催化剂的化学组成及状态变化信息 (射线源为  $Al K\alpha$ , 单色器能量为 1468.68 eV), 所有元素的结合能均以 C 1s 谱 (284.6 eV) 进行荷电校正; 紫外-可见吸收光谱仪测试催化剂的光吸收能力, 通过 Tauc-plot 方法计算催化剂带隙  $E_g$  ( $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , 其中  $\alpha$  为吸光系数,  $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为入射光频率,  $A$  为常数); 用电化学工作站测试催化剂的光电性能。

### 1.4 催化剂性能测试

向 25 mL 石英管中加入 9.0 mg 催化剂, 依次添加 14.725 mL 去离子水、2 mL  $CH_3OH$  和 0.375 mL

$c_0=0.1$  mmol/L  $U(VI)$ 。用微量的  $HNO_3$  和  $NaOH$  调节溶液 pH 值至  $6.0\pm 0.1$ 。该体系在黑暗中静置 2 h 达吸附平衡后, 向体系中鼓入  $N_2$ , 并置于市售 300 W 氙灯下光照。反应一定时间后, 取 1.0 mL 悬浊液, 立即使用  $0.22\ \mu m$  滤膜过滤, 并以偶氮胂 III 为显色剂, 使用分光光度计在  $\lambda=652$  nm 下测量溶液中  $U(VI)$  浓度 ( $c$ )。

准确称取 6 mg 催化剂, 分别溶于 10 mL 甲醇和去离子水中, 超声分散 3 min 后加入 20  $\mu L$  自由基捕获剂 (DMPO) 摇匀, 分别在黑暗和电化学工作站光源下辐照 3 min 后将悬浊液置于石英毛细管中用电子自旋共振光谱仪在中心场为 3362 mT 下检测  $DMPO\cdot O_2$  和  $DMPO\cdot OHOH$  的信号。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂物理化学性质表征

通过 X 射线衍射 (XRD) 对 CN 和  $YCN_n$  的结构研究, 可知 CN 在  $2\theta=13^\circ$  和  $28^\circ$  附近存在两个典型的衍射峰, 分别对应 CN 的 (100) 晶面和 (002) 晶面, 可归属于 3-s-三嗪结构的周期性拓扑结构和共轭芳香平面的层间堆积 (图 1(a))<sup>[37]</sup>。与 CN 相比,  $YCN_n$  在  $2\theta\approx 13^\circ$  处的衍射峰明显减弱, 说明  $Y^{3+}$  的引入破坏了 3-s-三嗪结构的层间周期性堆叠, 导致  $27^\circ$  处的峰减弱变宽<sup>[38]</sup>。且 (002) 衍射峰向高衍射角方向移动, 说明  $YCN_n$  的平均晶格间距减小了, 这可能与高温下  $Y(NO_3)_3$  熔盐引起的热剥离有关。这一结果证实了, 引入  $Y^{3+}$  后 CN 晶格发生了畸变, 长程原子序列遭到破坏, 短程原子序列得以保留, 导致三聚氰胺的不完全聚合, 形成非晶态氮化碳<sup>[25,37-39]</sup>。值得注意的是,  $YCN_3$  与其他  $YCN_n$  的衍射峰完全不同, 但与  $Y_2O_3$  的标准峰匹配, 可能是  $Y(NO_3)_3$  含量过高、在煅烧过程中三聚氰胺难以发生聚合、 $Y^{3+}$  形成了大量的  $Y_2O_3$  所致。使用透射电子显微镜 (TEM) 观察  $YCN_2$  和 CN 的形貌, CN 呈现典型的层状堆积结构 (图 1(b))。与原始 CN 相比,  $Y^{3+}$  的引入导致  $YCN_2$  尺寸减小, 堆积程度减弱, 主要是因为高温条件下 C—N 杂环的团聚过程受到抑制所致。 $YCN_2$  由于 3-s-三嗪单元的不完全团聚, 形成微米级的小碎片, 表面形成疏松多孔结构, 可能为催化反应提供了丰富的活性位点, 使反应物更易扩散到反应位点<sup>[39]</sup>。因此, 可以预期无定形  $YCN_n$  对反应物的吸附和传质性能增强, 可以加快化学活化速度, 进而

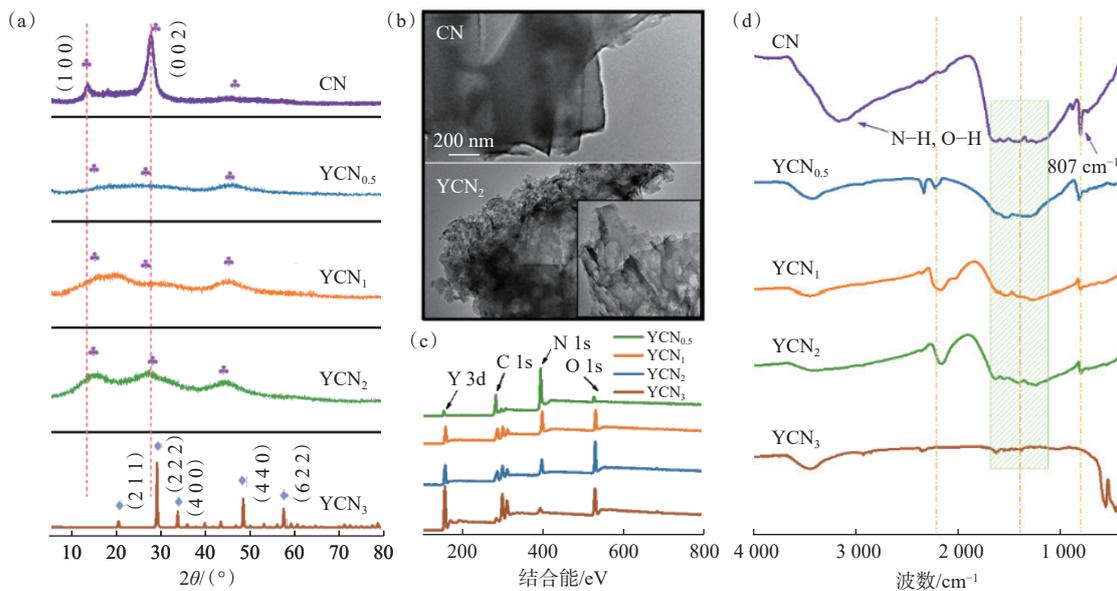


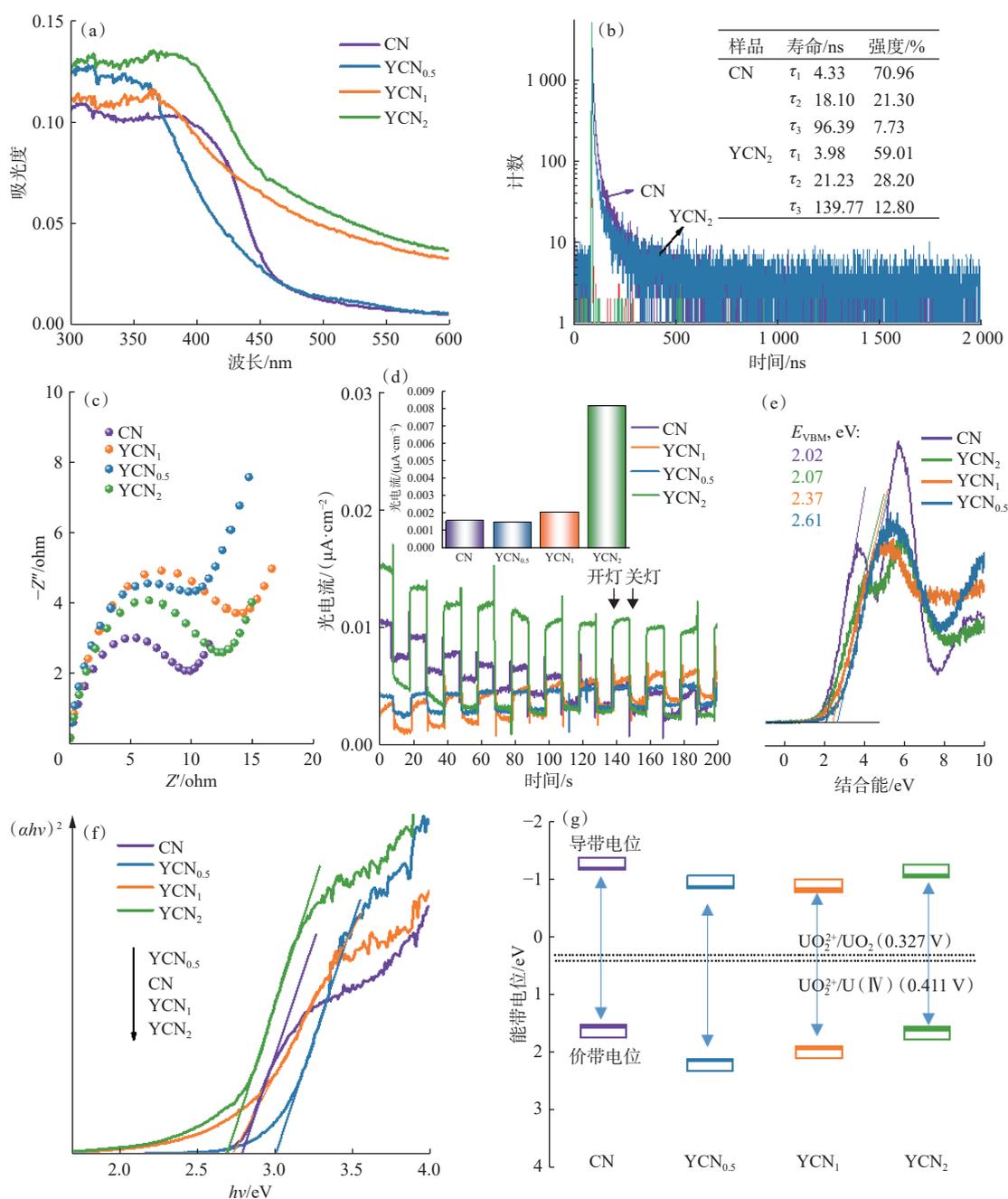
图1 CN和YCN<sub>n</sub>( $n=0.5, 1, 2, 3$ )的XRD谱图(a)、TEM图(b)、XPS survey谱(c)和FTIR光谱(d)  
Fig. 1 XRD spectra(a), TEM images(b), XPS survey spectra(c) and FTIR spectra(d) of CN and YCN<sub>n</sub>( $n=0.5, 1, 2, 3$ )

增强光催化活性<sup>[40]</sup>。X射线光电子能谱(XPS)(图1(c))显示,YCN<sub>n</sub>主要由157.0、287.3、398.3、531.3 eV处的四个尖锐峰组成,分别对应Y 3d、C 1s、N 1s、O 1s的峰位置<sup>[12, 33]</sup>。随着Y<sup>3+</sup>含量的增加,O含量随之增加,可能是CN碎片边缘形成含氧官能团增多所致。FTIR光谱(图1(d))表明,除了YCN<sub>3</sub>外,CN和YCN<sub>n</sub>( $n=0.5, 1, 2$ )的主要化学结构基本相同<sup>[41]</sup>。1200~1600 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰来源于C—N杂环的伸缩振动,位于约884、807 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应N—H的弯曲振动和3-s-三嗪结构特有的面外弯曲振动,1638 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是三嗪结构中C=N的伸缩振动,1272、1321、1413、1550 cm<sup>-1</sup>处的四个吸收峰归属于芳香族的C—N伸缩振动。位于约3435、3290 cm<sup>-1</sup>处的宽峰可分别归属为—NH<sub>2</sub>和=NH基团的伸缩振动<sup>[42]</sup>。与CN不同的是,YCN<sub>n</sub>在1200~1600 cm<sup>-1</sup>处与3-s-三嗪结构有关的吸收峰明显减弱并发生了微小的移动,这可能与CN的长程有序和层间结构被破坏、电子结构发生改变有关<sup>[35]</sup>,这一结果与XRD和TEM分析结果一致。

## 2.2 催化剂光电性能及电子结构

CN和YCN<sub>n</sub>的光谱特性示于图2。由图2(a)可知,所有样品均显示典型的可见光吸收特性,相对CN而言,YCN<sub>1</sub>和YCN<sub>2</sub>在可见光范围内的吸收显著增强,YCN<sub>2</sub>相对其他催化剂表现出更高的可见光吸收,主要是由于YCN<sub>2</sub>的多孔表面

对光的多次反射和电子结构变化所致<sup>[41]</sup>。分析CN和YCN<sub>2</sub>的时间分辨荧光衰减光谱(图2(b)),结果显示,YCN<sub>2</sub>的平均荧光寿命为100.5 ns,是CN(55.7 ns)的1.8倍。本征荧光寿命的增加会提高载流子密度,提升催化反应效率<sup>[42]</sup>。电化学阻抗谱(EIS)(图2(c))显示,与CN相比,YCN<sub>n</sub>的阻抗谱圆弧半径均存在一定程度增大。其中,YCN<sub>2</sub>阻抗增大程度较小。说明Y<sup>3+</sup>掺杂使得CN中光生载流子传输受到阻碍,这是因为结构中长程有序和堆积结构受到破坏,且晶格中大量缺陷的形成不利于电荷传输,使催化剂内的电荷转移效率减弱<sup>[33]</sup>。光照下,所有样品均表现出迅速的光电响应(图2(d)),光电流强度依次为YCN<sub>2</sub>>CN≈YCN<sub>1</sub>≈YCN<sub>0.5</sub>,其中YCN<sub>2</sub>的光电流强度为CN的5倍(图2(d)中插图),而其他催化剂的光电流强度相差较小,YCN<sub>2</sub>光电流强度的增强与其高密度的长寿命载流子有关。由以上结果可知,尽管引入Y<sup>3+</sup>后催化剂阻抗增大,但光吸收、载流子分离效率等得到改善,催化剂整体反应活性增强。通过价带X射线光电子能谱(VB-XPS)(图2(e))可知,催化剂的价带顶( $E_{\text{VBM}}$ )大小顺序为2.61 eV(YCN<sub>0.5</sub>)>2.37 eV(YCN<sub>1</sub>)>2.07 eV(YCN<sub>2</sub>)>2.02 eV(CN)<sup>[41]</sup>。由DRS光谱得到的Tauc曲线(图2(f))可知,各催化剂的带隙分别为2.68 eV(YCN<sub>2</sub>)<2.73 eV(YCN<sub>1</sub>)<2.75 eV(CN)<3.01 eV(YCN<sub>0.5</sub>),可能由于Y<sup>3+</sup>的引入起到杂质能级作用,使YCN<sub>n</sub>体系的电



$Z'$ 、 $Z''$  分别为阻抗实部、虚部

图2 CN和YCN<sub>n</sub>的紫外-可见漫反射光谱(a)、荧光衰减动力学(b)、电化学阻抗谱(c)、瞬态光电流响应曲线(插图:光电流强度)(d)、VB-XPS能谱(数值和颜色对应)(e)、Tauc曲线(箭头指示趋势)(f)和理论能带结构(虚线为氧化还原电位 $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)$ 和 $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{U(IV)})$ )(g)

Fig. 2 UV-vis DRS spectra(a), time-resolved PL decay kinetic(b), electrochemical impedance spectra(c), potential bias-dependent photocurrent measurements under intermittent irradiation(after baseline deduction, inset: intensity of photocurrent)(d), valence band(VB)-XPS spectra(results and colour correspondences)(e), Tauc plotting of experimental data(arrows indicate trends)(f), and estimated band structures(the dotted line are the redox potential)(g) of CN and YCN<sub>n</sub>

子更容易向导带跃迁<sup>[43-45]</sup>。进一步计算得到各催化剂相应的导带(CB)电位分别为-1.05、-0.80、-1.16、-0.84 eV( $E_{\text{CB}}=E_{\text{VB}}-E_{\text{g}}$ , 其中 $E_{\text{CB}}$ 、 $E_{\text{VB}}$ 和 $E_{\text{g}}$ 分

别代表材料的导带电位、价带电位和带隙, XPS谱仪功函数 $\Phi=4.00$  eV<sup>[10]</sup>。由此可以得到各催化剂的能带结构(图2(g)), 图2(g)结果显示, 所

有催化剂的导带电位均低于  $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)$  和  $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{U(IV)})$ , 热力学上可驱动 U(VI) 还原。YCN<sub>2</sub> 带隙最窄, 说明引入 Y<sup>3+</sup> 后使能带结构发生变化, 价带电子更易被激发, 光电活性增强, 这与电化学和光学性质分析结果一致。

### 2.3 U(VI) 的光催化还原

CN 和 YCN<sub>n</sub> 对 U(VI) 的光催化还原动力学曲线示于图 3(a)。如图 3(a) 所示, 在黑暗中吸附 120 min 后, YCN<sub>0.5</sub>、YCN<sub>1</sub>、YCN<sub>3</sub> 和 CN 对 U(VI) 的吸附作用较弱, 仅约占 5%。而 U(VI) 在 YCN<sub>2</sub> 上的吸附约可达 20%, 显著高于其他催化剂。与 CN 相比, YCN<sub>2</sub> 对 U(VI) 表现出较高的吸附率, 说明 YCN<sub>2</sub> 的多孔结构能够为 U(VI) 提供有效吸附位点。Y<sup>3+</sup> 掺杂含量过低时吸附位点增加较少, 吸附率增加不明显, 而 Y<sup>3+</sup> 含量过高则形成

大量 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 使吸附率下降<sup>[33]</sup>。在可见光下, 溶液中 U(VI) 浓度迅速降低, U(VI) 去除速率遵循 YCN<sub>2</sub>>CN>YCN<sub>1</sub>>YCN<sub>0.5</sub>>YCN<sub>3</sub> 的顺序, YCN<sub>2</sub> 显示出最高催化活性, 在光照后 20 min 内可以将 98% 以上的 U(VI) 去除。应用准一级动力学模型拟合计算光催化反应速率常数 ( $k$ ) 分别为 0.112(YCN<sub>2</sub>)、0.021(CN)、0.017(YCN<sub>1</sub>)、0.010 min<sup>-1</sup>(YCN<sub>0.5</sub>) 和 0.003 min<sup>-1</sup>(YCN<sub>3</sub>) (图 3(b))。YCN<sub>2</sub> 对 U(VI) 的光催化去除速率约为 CN 的 5.3 倍。该结果表明, 掺杂一定量 Y<sup>3+</sup> 可有效调节 CN 能带结构, 增大载流子密度和寿命, 增强光催化性能<sup>[42]</sup>。但由于 Y<sup>3+</sup> 掺杂后催化剂电荷传输能力减弱, 导致 Y<sup>3+</sup> 掺杂量较低时, 光催化性能反而降低。此结果与催化剂光电性能分析结果一致。

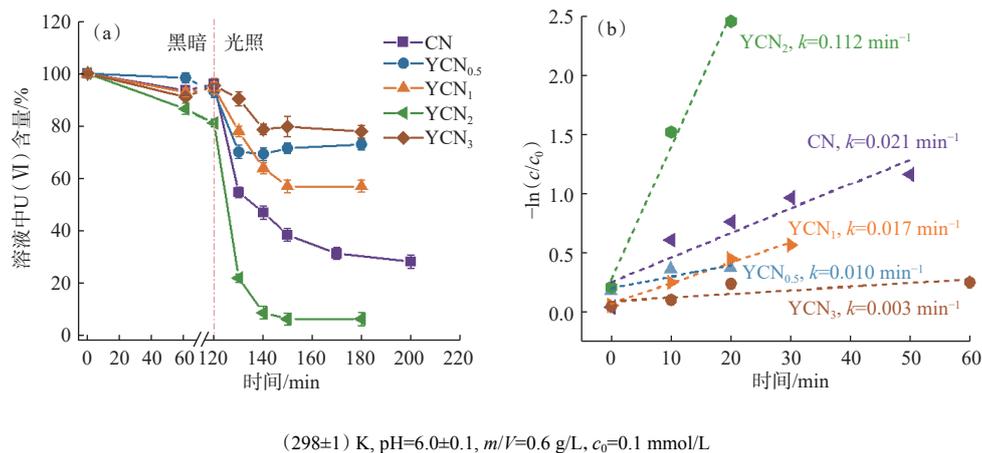


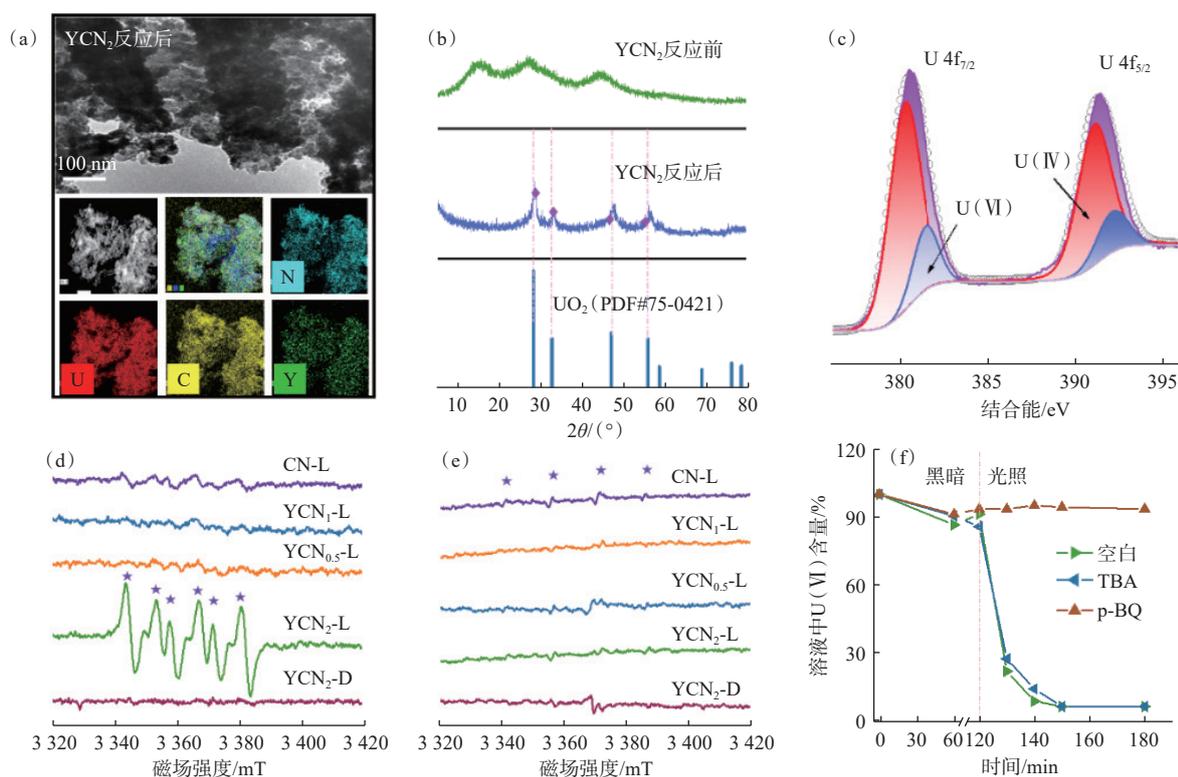
图 3 CN 和 YCN<sub>n</sub> 对 U(VI) 的光催化还原动力学(a)及一级动力学反应速率常数(b)

Fig. 3 Photocatalytic reduction of U(VI)(a), and rate constant using pseudo-first-order model plotting(b) of CN and YCN<sub>n</sub>

采用 TEM、XRD 和 XPS 进一步探究了光催化反应产物。在 U(VI) 被光催化还原后, 从微观形貌可以看出催化剂表面沉积了大量纳米颗粒 (图 4(a))。从 YCN<sub>2</sub> 反应后的元素分布图可知, Y<sup>3+</sup> 均匀地分布在 CN 片层上, 且反应后表面沉积了大量的铀。XRD 显示光催化还原产物具有显著的 UO<sub>2</sub> (PDF#75-0421) 特征衍射峰 (图 4(b))<sup>[46]</sup>, 说明在 U(VI) 光催化还原过程中, 最终形成与 UO<sub>2</sub> 晶体结构相似的产物。产物的 XPS 分析显示, 与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 相比<sup>[33]</sup>, 光催化产物的 U 4f 结合能向低偏移 1.0 eV。如图 4(c) 所示, U 4f 谱在 380.2 eV 和 391.1 eV 处的拟合峰分别对应于 U(IV) 的 U 4f<sub>7/2</sub> 和 U 4f<sub>5/2</sub>, 而 381.5 eV 和 392.1 eV 处的拟合峰分别

对应于 U(VI) 的 U 4f<sub>7/2</sub> 和 U 4f<sub>5/2</sub>, 表明光催化反应中 U(VI) 被还原为 U(IV)。值得注意的是, 产物中 U(IV) 约占 80%, U(VI) 占 20%, 推测该光催化产物主要为 UO<sub>2+x</sub> 沉淀<sup>[42]</sup>。

进一步通过电子自旋共振 (EPR) 光谱研究 U(VI) 光催化还原过程中的活性反应物种, 结果示于图 4(d—e)。如图 4(d—e) 所示, 在黑暗条件下未检测到 DMPO-·O<sub>2</sub> 和 DMPO-·OH 信号, 可见光照射条件下均检测到一定的自由基特征峰<sup>[41]</sup>, 表明在光照下催化剂表面生成 ·OH 和 ·O<sub>2</sub> 自由基。其中, YCN<sub>2</sub> 中产生的 ·O<sub>2</sub> 自由基信号远强于其他催化剂, 而 ·OH 自由基生成量均较少。以叔丁醇 (TBA, 100 mmol/L) 和对苯醌 (p-BQ,



(298±1) K, pH=6.0±0.1,  $m/V=0.6$  g/L,  $c_0=0.1$  mmol/L; L代表光照条件下, D代表黑暗条件下

图4 YCN<sub>2</sub>反应后的TEM图和元素分布图(a)、XRD谱图(b)和产物的U 4f XPS能谱(c); CN和YCN<sub>n</sub>体系在光照条件下DMPO·O<sub>2</sub>·(d)和DMPO·OH·(e)的EPR谱以及自由基捕获实验(f)  
Fig. 4 TEM images and element mapping(a), XRD spectra(b) of YCN<sub>2</sub> after reaction, and U 4f XPS spectra(c) of reaction product, EPR spectra of DMPO·O<sub>2</sub>·(d) and DMPO·OH·(e) of CN and YCN<sub>n</sub> under irradiation and capture experiment on free radicals(f)

1 mmol/L)分别作为·OH和·O<sub>2</sub>·自由基捕获剂评估其对U(VI)光催化还原的影响<sup>[43]</sup>,结果示于图4(f)。从图4(f)可知,p-BQ的加入显著抑制了U(VI)的还原,而TBA对U(VI)还原几乎没有影响,表明·O<sub>2</sub>·自由基是U(VI)光催化还原过程中的关键活性物种,而少量的·OH自由基对U(VI)光催化还原影响较小。因此,一定量Y<sup>3+</sup>掺杂可有效提升CN光催化反应活性,促进·O<sub>2</sub>·的生成,进而将U(VI)还原为UO<sub>2+x</sub>沉淀。

### 3 结论

(1) 光催化技术可将U(VI)还原为U(IV)沉淀,为水体中铀的分离和提取提供了一种高效的方法。

(2) 本研究将一定量的Y<sup>3+</sup>掺杂到CN中制备了Y<sup>3+</sup>修饰的非晶态氮化碳。Y<sup>3+</sup>的引入有效改善了CN的能带结构,提升了CN的光催化反应活性。其中,YCN<sub>2</sub>在20 min以内可将15 mL 0.1 mmol/L

U(VI)完全去除,对U(VI)的光催化分离速率是原始CN的5.3倍。

(3) 光催化反应中,可溶性U(VI)被还原,以UO<sub>2+x</sub>的形式沉积于催化剂表面。

相关研究结果为含铀废水处理及铀资源回收提供了绿色、高效的新途径。然而该光催化反应需在惰性氛围中以甲醇为牺牲剂才可进行,反应条件相对苛刻,进一步对催化体系进行优化可望提升该方法的适用范围。

### 参考文献:

- [1] Lu C, Zhang P, Jiang S, et al. Photocatalytic reduction elimination of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 200: 378-385.
- [2] Yue Y, Sun X, Mayes R T, et al. Polymer-coated nanoporous carbons for trace seawater uranium adsorption[J]. *Sci China Chem*, 2013, 56(11): 1510-1515.
- [3] Lee S, Kang U, Piao G, et al. Homogeneous

- photoconversion of seawater uranium using copper and iron mixed-oxide semiconductor electrodes[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 207: 35-41.
- [4] 唐兴睿,黄鹏玲,阮昊明,等.海水提铀材料与方法的现状与挑战[J].*核化学与放射化学*,2023,45(4):267-283.
- [5] 田国新,刘婷婷,杨素亮.偕胺肟基材料海水提铀技术研究评述及展望[J].*原子能科学技术*,2023,57(1):1-22.
- [6] 李璐琰,文君,胡胜,等.抗生物污损型海水提铀材料研究进展[J].*核化学与放射化学*,2022,44(3):299-312.
- [7] 李子明,牛玉清,宿延涛,等.海水提铀技术最新研究进展[J].*核化学与放射化学*,2022,44(3):233-245.
- [8] 宋艳,牛玉清,宿延涛,等.未来海水提铀的前景规划与展望[J].*核化学与放射化学*,2022,44(3):229-232.
- [9] Li S, Hu Y, Shen Z, et al. Rapid and selective uranium extraction from aqueous solution under visible light in the absence of solid photocatalyst[J]. *Sci China Chem*, 2021, 64(8): 1323-1331.
- [10] Wang J, Wang Y, Wang W, et al. Visible light driven Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> for adsorption-photocatalysis of aqueous U(VI)[J]. *Environ Pollut*, 2020, 262: 114373.
- [11] Bargar J R, Bernier-Latmani R, Giammar D E, et al. Biogenic uraninite nanoparticles and their importance for uranium remediation[J]. *Elements*, 2008, 4(6): 407-412.
- [12] Li P, Wang J, Wang Y, et al. An overview and recent progress in the heterogeneous photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, 2019, 41: 100320.
- [13] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Photoconversion of U(VI) by TiO<sub>2</sub>: an efficient strategy for seawater uranium extraction[J]. *Chem Eng J*, 2019, 365: 231-241.
- [14] Rincon A. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: implications in solar water disinfection[J]. *Appl Catal B Environ*, 2004, 51(4): 283-302.
- [15] Wang Y, Liu B, Wang Y, et al. Plasmonic semiconductor: a tunable non-metal photocatalyst[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(58): 29858-29888.
- [16] Milena-Pérez A, Rodríguez-Villagra N, Fernández-Carretero S, et al. Thermal air oxidation of UO<sub>2</sub>: joint effect of precursor's nature and particle size distribution[J]. *Prog Nucl Energy*, 2023, 159: 104629.
- [17] 宋艳,陈树森,康绍辉,等.光催化材料 CdS/TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化还原 U(VI) 性能研究[J].*原子能科学技术*,2022, 56(7):1251-1257.
- [18] 罗昭培,董发勤,何辉超,等.P25 半导体矿物光催化还原 U(VI)[J].*核化学与放射化学*,2017,39(1):30-35.
- [19] 闫增元,习海玲,袁立永,等.U(VI) 的还原固定研究进展[J].*核化学与放射化学*,2019,41(2):186-193.
- [20] 刘秀华,徐自力,雷家荣,等.TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及光催化活性研究[J].*原子能科学技术*,2003,37(6):485-488.
- [21] Wang G, Zhen J, Zhou L, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions enhanced with sodium formate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304(2): 579-585.
- [22] Guo Y, Li L, Li Y, et al. Adsorption and photocatalytic reduction activity of uranium(VI) on zinc oxide/rectorite composite enhanced with methanol as sacrificial organics[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310(2): 883-890.
- [23] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76-80.
- [24] Wang K, Li Q, Liu B, et al. Sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction performance[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 176: 44-52.
- [25] Zhao J, Ma L, Wang H, et al. Novel band gap-tunable K-Na Co-doped graphitic carbon nitride prepared by molten salt method[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 332: 625-630.
- [26] Liu L, Xu X, Si Z, et al. Noble metal-free NiS/PS codoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with strong visible light absorbance and enhanced H<sub>2</sub> evolution activity[J]. *Catal Commun*, 2018, 106: 55-59.
- [27] Wang Y, Li G, Liu C, et al. Optimizing metal geometrical structure of transition metal phosphides/P doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enabling boosted water splitting[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 933: 167729.
- [28] Yang Y, Zeng G, Huang D, et al. *In situ* grown single-atom cobalt on polymeric carbon nitride with bidentate ligand for efficient photocatalytic degradation of refractory antibiotics[J]. *Small*, 2020, 16(29): e2001634.
- [29] Li P, Wang J, Wang Y, et al. Ultrafast recovery of aqueous uranium: photocatalytic U(VI) reduction over CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131552.
- [30] Li W, Feng C, Dai S, et al. Fabrication of sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 168: 465-471.
- [31] Guo S, Deng Z, Li M, et al. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(5): 1830-1834.
- [32] Shi H, Zhang T, An T, et al. Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO<sub>2</sub> particles Co-doped by rare earth elements and heteropolyacids[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 380(1): 121-127.

- [33] 陈定凯,张德华,何德东,等.杂原子 (Zr,Y) 掺杂的铈基催化剂中氧物种与其催化  $\text{CH}_3\text{SH}$  分解的活性/稳定性之间的关系[J].催化学报,2018,39(12):1929-1941.
- [34] Yuan S, Sheng Q, Zhang J, et al. Synthesis of  $\text{La}^{3+}$  doped mesoporous titania with highly crystallized walls[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 79(1-3): 93-99.
- [35] He D, Chen D, Hao H, et al. Structural/surface characterization and catalytic evaluation of rare-earth (Y, Sm and La) doped ceria composite oxides for  $\text{CH}_3\text{SH}$  catalytic decomposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 959-967.
- [36] Manikandan A, Manikandan E, Meenatchi B, et al. Rare earth element(REE) lanthanum doped zinc oxide(La : ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and anti-bacterial studies[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 723: 1155-1161.
- [37] Liang Q, Li Z, Huang Z H, et al. Holey graphitic carbon nitride nanosheets with carbon vacancies for highly improved photocatalytic hydrogen production[J]. *Adv Funct Materials*, 2015, 25(44): 6885-6892.
- [38] Tyborski T, Merschjann C, Orthmann S, et al. Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications[J]. *J Phys Condens Matter*, 2013, 25(39): 395402.
- [39] Zhang T, Cai X, Lin X, et al. Mechanical activation-enhanced doping and defect strategy to construct Fe-S Co-doped carbon nitride for efficient photocatalytic tetracycline degradation and hydrogen evolution[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 314: 123618.
- [40] Fina F, Callear S K, Carins G M, et al. Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(7): 2612-2618.
- [41] 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  $\text{U(VI)}$ [J]. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123193.
- [42] Wang J, Li P, Wang Y, et al. New strategy for the persistent photocatalytic reduction of  $\text{U(VI)}$ : utilization and storage of solar energy in  $\text{K}^+$  and cyano co-decorated poly(heptazine imide)[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(5): e2205542.
- [43] 赵旭才,晋宇恒,郭思嘉,等.镧系元素 (Ce、Pr、Nd、Sm、Eu) 掺杂  $\text{NaTaO}_3$  光电性质影响的第一性原理研究[J].电子元件与材料,2023,42(9):1094-1101.
- [44] Yu Z, Guo H, Sun Z, et al.  $\text{U7Co}$  3d impurity energy level mediated photogenerated carriers transfer in  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}:\text{Co}/\text{TiO}_2$  photoanode[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 134458.
- [45] 王泉崑,刘桂安,陈巧悦,等.不同浓度稀土元素 Y 掺杂  $\text{ZnO}$  的电子结构的第一性原理计算[J].伊犁师范学院学报(自然科学版),2018,12(4):35-41.
- [46] Li P, Li J, Feng X, et al. Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2177.