

铜纳米粒子负载的石墨相氮化碳的 制备及其光催化还原铀

张宏森, 李 明, 刘 琦, 王 君*

哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要: 采用熔盐法和化学还原法分别制备了高分散性石墨相氮化碳 (WSGCN) 和铜纳米粒子负载的高分散性石墨相氮化碳 (Cu-WSGCN) 复合材料。使用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱、透射电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱、光致发光光谱等表征方法, 分析光催化剂的化学结构及光电性能。结果表明, 与 WSGCN 相比, Cu-WSGCN 复合材料的光吸收范围更大, 带隙更窄; 铜纳米粒子与 WSGCN 界面存在肖特基势垒, 促进了电荷的传递和光生载流子的分离, 从而提高了光催化能力。当铜纳米粒子质量分数为 1% 时, Cu-WSGCN 复合材料的铀去除率最高, 为 81.07%。经过三次光催化还原铀循环实验后, 1%Cu-WSGCN 对铀的去除率仍然可以达到 75.96%。本研究为开发高效光催化去除铀的新型材料提供了有益的参考。

关键词: 高分散性石墨相氮化碳; 光催化还原铀; 铜纳米粒子; 光催化复合材料

中图分类号: TQ426; TL212

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)04-0387-09

doi: 10.7538/hhx.2024.46.04.0387

Preparation of Copper Nanoparticle-Loaded Graphitic Carbon Nitride and Photocatalytic Reduction of Uranium

ZHANG Hong-sen, LI Ming, LIU Qi, WANG Jun*

College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Abstract: In this work, molten salt method was used to prepare highly dispersed graphitic carbon nitride (WSGCN), and chemical reduction method was used to load Cu nanoparticles on WSGCN to prepare Cu-WSGCN composites. FTIR, XRD, XPS, TEM, SEM, ICP-AES, UV-vis DRS, PL spectroscopy, ESR and EIS characterization methods were carried out to investigate the structure and photoelectric properties of the photocatalyst. The results show that compared with WSGCN, Cu-WSGCN has a larger light absorption range and a narrower band gap. In addition, the presence of Schottky barriers at the interface between Cu nanoparticles and WSGCN promotes charge transfer and separation of photogenerated carriers, which improves the photocatalytic ability. The uranium removal rate of Cu-WSGCN composite is relatively high (81.07 %) when the load of Cu nanoparticles is 1%. After three cycles of photocatalytic uranium reduction experiments, the uranium removal rate by 1%Cu-WSGCN can still reach 75.96%, which provides a useful reference for the development of novel materials with high

收稿日期: 2023-09-04; 修订日期: 2024-03-28

基金项目: 黑龙江省自然科学基金联合引导项目 (LH2021E030)

* 通信联系人: 王 君

efficiency photocatalytic removal of uranium.

Key words: highly dispersed g-C₃N₄; photocatalytic reduction of uranium; Cu nanoparticles; photocatalytic composites

随着全球能源需求持续增长和传统铀矿资源逐渐减少,海水提铀的战略价值日益凸显;开发和利用海水中的铀资源对于实现核工业的可持续性发展,保障国家能源安全具有重要意义^[1]。目前,吸附法因其操作简单、成本低廉等诸多优点,成为海水提铀的主要方法。吸附法主要基于配位方式提取铀酰离子,其很难实现对于海水中竞争离子的高度识别和区分。此外,吸附材料的吸附位点被占据后,在吸附过程中无法再生,导致吸附材料的吸附容量难以显著提升。因此,吸附容量和吸附选择性问题成为制约吸附法在海水提铀领域进一步发展的瓶颈问题。

光催化还原法是一种新兴的海水提铀方法,通过光催化还原的方式将水中易溶的铀酰离子转化为难溶于水的四价铀,实现对铀的提取。该方法具有高效率、节能环保等优势,逐渐成为海水提铀领域研究的热点^[2]。在光催化还原铀过程中,铀酰离子首先吸附在材料表面,然后被还原为难溶的二氧化铀,实现铀的提取。该过程涉及到吸附材料的吸附、催化以及产物溶解性等多种性质^[3];海水中的绝大多数金属离子很难同时具有上述性质,因此光催化还原铀具备较高的选择性。此外,在光催化还原铀的过程中,大部分生成的二氧化铀会从材料表面脱落,实现铀提取与材料再生的同步进行,从而显著提高铀的提取容量。

在光催化材料中,石墨相氮化碳因其高稳定性和适用的能带结构等特点备受关注。该材料的带隙约为 2.7 eV,能够有效吸收可见光中 460 nm 波长的光线。其导带电位(大约为 -1.1 V)低于 UO₂²⁺/UO₂ 的氧化还原电位(0.411 V),从而确保了铀的光催化还原过程能够顺利进行^[4]。然而,石墨相氮化碳存在光生电子和空穴快速复合的问题,这会减弱其光催化活性。此外,在水溶液中,石墨相氮化碳的分散性较差,这也成为影响其吸附和催化性能进一步提升的重要因素。

熔盐法是一种在低熔点盐类反应介质中合成产物的方法,其独特的液相介质有利于促进反应物的扩散和进一步反应,通过这种方法制备的材料具有纯度高和粒径小等优点。研究^[5]表明,熔

盐介质能够合成具有优异水分散性的纳米碳氮化合物。本工作拟采用熔盐法制备高分散性石墨相氮化碳(WSGCN),并使用化学还原法负载微量铜纳米粒子,基于界面存在的肖特基势垒,促进电荷的传递和光生载流子的分离,以提高光催化还原铀的效率。本工作所制备的光催化剂,可将溶液中可溶的六价铀还原为难溶的四价铀,与吸附法相比,提铀过程不受吸附位点数量的限制,在黑暗条件下达到饱和吸附后,经过光照处理,提铀容量将会进一步提高。本工作拟为开发新一代高分散性石墨相氮化碳海水提铀材料奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双氰胺、氯化钠、氯化钾、氯化铜、硼氢化钠、无水硫酸钠等,均为市售分析纯试剂,未进行进一步纯化处理;硝酸双氧铀酰,中国医药公司。

QUINTIX35-1CN 型电子分析天平,德国赛多利斯公司,精度 0.000 01 g; D/Max-FTR III X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司; Avater 370 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国尼高力公司; IGMA 扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司; Tecnai G2 S-Twin 透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher 公司; UV-2550 型紫外-可见漫反射光谱仪,日本岛津公司; FLS980 型稳态瞬态荧光光谱仪(PL),英国爱丁堡公司; ICP-8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),美国利曼公司; 电化学工作站(CHI660D),上海辰华公司。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 WSGCN 的制备 采用熔盐法^[6]制备 WSGCN。具体如下:将 6 g 双氰胺、2.922 0 g 的氯化钠和 3.727 5 g 的氯化钾在 60 ℃ 下溶解在蒸馏水中,经过搅拌、蒸发、烘干、研磨处理后装入坩埚中,在马弗炉中以 2 ℃/min 的升温速率在 670 ℃ 加热 45 min。冷却至室温后,将产物用体积比为 1 : 2 的乙醇和去离子水的混合溶剂纯化 3 次。随后,

以 10 000 r/min 离心 10 min 并收集产物,在 60 °C 烘箱下干燥,即可得到 WSGCN。

1.2.2 Cu-WSGCN 的制备 化学还原法^[7]被用于制备 Cu-WSGCN 复合材料。首先配制 50 mmol/L 的 CuCl₂ 溶液和 NaBH₄ 溶液。称取 1 g WSGCN 分散于 50 mL 去离子水中,超声 30 min 后置于冰浴环境下,且以恒速搅拌。将 CuCl₂ 溶液逐滴加入 WSGCN 分散液中,搅拌 30 min。随后再将 NaBH₄ 溶液逐滴加入,反应 120 min。用体积比为 1:2 的无水乙醇和去离子水混合溶液纯化,在离心机中以 10 000 r/min 离心 20 min 后,将产物放在真空干燥箱中 50 °C 下干燥,即可得到 Cu-WSGCN 复合材料。根据 Cu²⁺ 溶液所加入体积的不同,即可得到铜纳米粒子质量分数分别为 1%、3%、5% 的 Cu-WSGCN。

1.3 光催化剂的表征

通过电子分析天平准确称量材料质量。通过 X 射线衍射仪测试石墨相氮化碳复合材料的物相、结晶程度以及晶面间距,测试条件为:铜靶,波长为 $\lambda = 1.541\ 78\ \text{\AA}$ ($1\ \text{\AA} = 0.1\ \text{nm}$),加速电压 40 kV,工作电流 150 mA,扫描速度 10°/min。通过傅里叶变换红外光谱仪分析合成的光催化剂——石墨相氮化碳复合材料表面的官能团。通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分析石墨相氮化碳复合材料的微观形貌以及粒径尺寸。X 射线光电子能谱仪(XPS)被用于分析材料的价键信息。紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS)被用于确定材料的光吸收范围及带隙。稳态瞬态荧光光谱仪(PL)被用于比较光照下不同样品光生电子和光生空穴的分离情况。

1.4 光催化性能测试

光催化性能测试过程用 300 W 高压汞灯作为光源,其发射光为汞灯自身全波长范围内的光,即 320~780 nm。

1.4.1 光电化学性能测试 利用电化学工作站对光催化剂进行电化学阻抗谱、瞬态光电流响应以及莫特肖特基曲线测试,评价材料的光电性能。测试系统为三电极体系,以饱和甘汞电极作为参比电极,铂片(面积为 1×1 cm²)为对比电极,电解液为 0.5 mol/L 硫酸钠溶液,其 pH=7。工作电极的制备方法如下:首先,将准备好的 ITO 导电玻璃(面积为 1×2 cm²)表面用去离子水清洗干净。分别量取 500 μL 去离子水、500 μL 异丙醇和 60 μL

聚四氟乙烯分散液,并置于样品管中,随后称取 10 mg 光催化剂和 1.2 mg 炭黑加入样品管中。将样品管超声 1 h,使光催化剂分散更加均匀,形成混合分散液。将混合分散液涂在 ITO 导电玻璃,形成面积为 1×1 cm² 的涂层,然后干燥处理。PL 光谱测试条件为:激发波长为 375 nm,发射波长为 500 nm。UV-vis DRS 测试范围为 200~800 nm,以硫酸钡粉末作为样品测试背景。

1.4.2 光催化还原铈性能测试 首先将 100 mL $\phi=10\%$ 甲醇的 100 mg/L 铈标准溶液置于 250 mL 烧杯中。随后加入 20 mg 光催化剂,用保鲜膜封住烧杯口,再用锡纸包裹整个烧杯。将烧杯放在磁力搅拌器上,反应温度为 25 °C,转速为 500 r/min。反应 2 h 后,拆掉锡纸和保鲜膜,量取 8 mL 铈溶液(上清液)。然后将烧杯放在 300 W 汞灯下光照 2 h,反应同样在磁力搅拌器上进行,反应条件同为 25 °C 和 500 r/min。在光照期间,每隔 20 min 取 8 mL 铈溶液一次。应用 ICP-AES 检测阳离子含量。铈的去除率和去除量计算分别按照式(1)和(2)进行计算:

$$R = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = (\rho_0 - \rho_t) / m \times V \quad (2)$$

式中: R , 铈的去除率, %; ρ_0 , 初始铈质量浓度, mg/L; ρ_t , 不同时间 t 时的铈质量浓度, mg/L; Q , 铈的去除量, mg/g; V , 铈溶液体积, L; m , 光催化剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

WSGCN 和不同复合比例的 Cu-WSGCN 的 FTIR 图示于图 1(a)。WSGCN 在 796 cm⁻¹ 处有一个尖峰,是石墨相氮化碳典型的三嗪环结构弯曲振动吸收峰;而位于 1 500、1 447、1 372、1 287、1 167 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于三嗪环结构中 C—NH—C 的伸缩振动;位于 1 647、1 570 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 C=N 的伸缩振动引起的;位于 3 000~3 300 cm⁻¹ 处的宽吸收峰对应—OH、—NH₂ 的伸缩振动;2 184 cm⁻¹ 处的振动吸收峰则归属于 C≡N 的伸缩振动。从图 1(a)可以看出, Cu-WSGCN 复合材料的 FTIR 谱图与 WSGCN 基本一致,说明将铜纳米粒子负载在 WSGCN 上没有改变其官能团,更没有破坏 WSGCN 的化学结构。

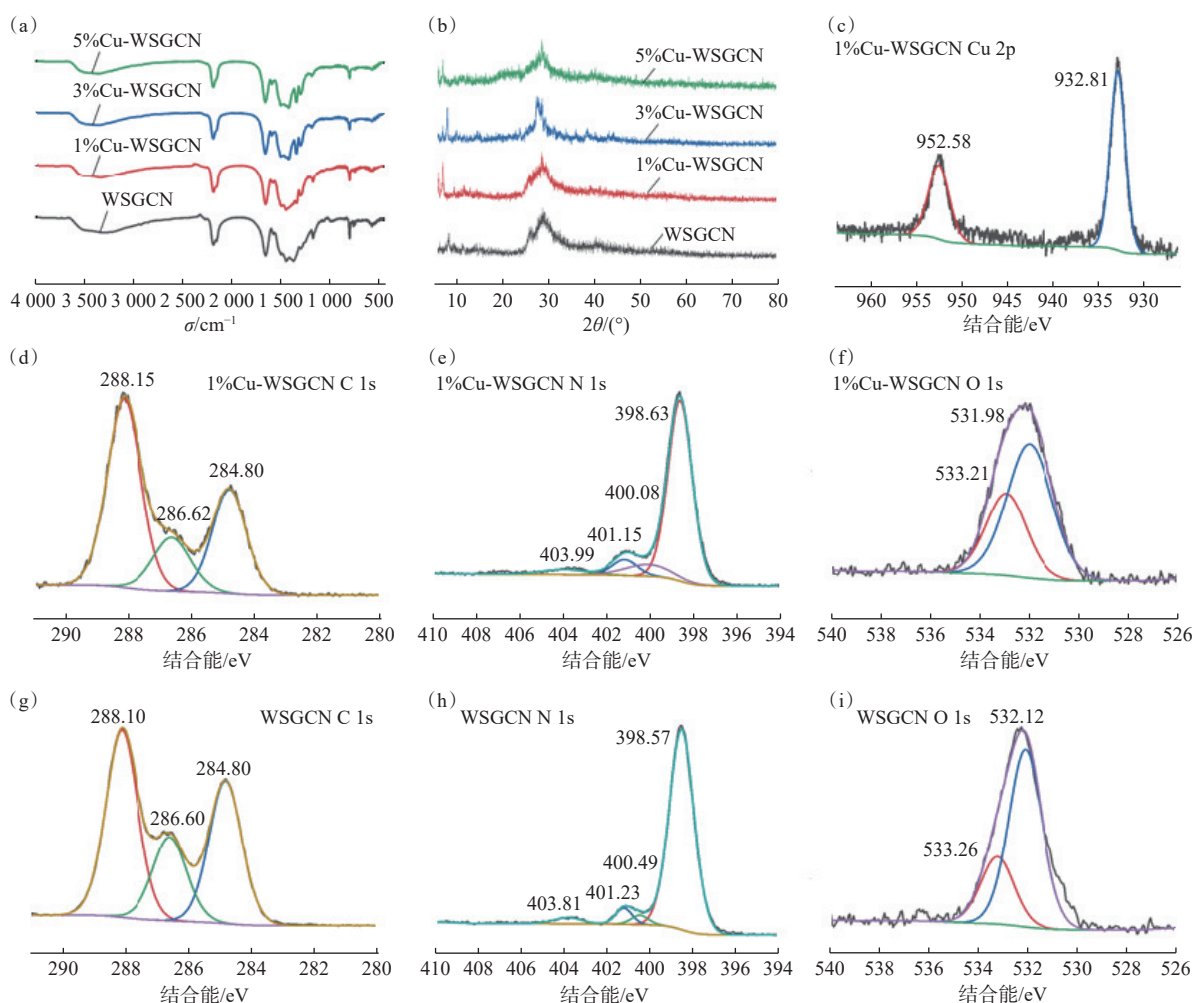


图1 WSGCN和Cu-WSGCN复合材料(铜纳米粒子质量分数1%、3%、5%,下同)的FTIR谱图(a)和XRD谱图(b);
1%Cu-WSGCN复合材料的Cu 2p(c)、C 1s(d)、N 1s(e)和O 1s(f) XPS谱图;
WSGCN的C 1s(g)、N 1s(h)和O 1s(i) XPS谱图

Fig. 1 FTIR spectra(a) and XRD spectra(b) of WSGCN and Cu-WSGCN composites (1%, 3%, 5%; the same below)

Cu 2p(c), C 1s(d), N 1s(e), and O 1s(f) XPS spectra of 1%Cu-WSGCN composites;

C 1s(g), N 1s(h), and O 1s(i) XPS spectra of WSGCN

图1(b)为WSGCN和不同复合比例Cu-WSGCN的XRD图。WSGCN在 2θ 值为 28.88° 处有个强度相对较高的衍射峰(002),是典型的平面层间堆积芳香结构的特征衍射峰^[8],该衍射峰峰宽较大,表明该衍射峰所对应的层间距变化较大,这可能是与煅烧温度过高或盐分离子的掺入有关。此外,在 5.9° 、 7.7° 处还有两个弱衍射峰,这可能是由于盐分离子的掺入导致三嗪环结构的N缺陷和重排,形成悬挂键,引起的三嗪环结构的周期性破坏。从XRD图中可以看出,与WSGCN相比,Cu-WSGCN复合材料的XRD图没有发生明显的变化,这表明Cu-WSGCN复合材料基本保持了WSGCN的基本框架结构。在Cu-WSGCN的

XRD谱图中,缺少明显的与Cu相关的衍射峰,这主要与铜纳米粒子尺寸小、结晶度低有关。

图1(g—i)分别为WSGCN的C 1s、N 1s和O 1s的XPS谱图。对WSGCN的C 1s XPS谱图进行分峰拟合处理,其中位于 284.80 、 286.60 、 288.10 eV的特征峰分别归属于C—C、C≡N、N=C—N^[9];在WSGCN的N 1s XPS谱图中,位于 398.57 、 400.49 、 401.23 、 403.81 eV处的特征峰被分别归属于C—N=C、N—(C)₃、C—N—H和末端硝酸基团^[10];WSGCN的O 1s XPS谱图可以拟合为两个特征峰,其中, 532.12 、 533.26 eV处的特征峰被分别归属为C—OH/C—O—C、C=O^[5]。图1(c—f)为1% Cu-WSGCN的Cu 2p、C 1s、N 1s、O 1s的XPS谱

图。与 WSGCN 的 C 1s、N 1s、O 1s 的 XPS 谱图相比, N 1s 的 XPS 谱图发生了较大变化, 其中 N—(C)₃ 特征峰的结合能位置与 WSGCN 相比, 向低结合能方向偏移了 0.41 eV。这说明铜纳米粒子与 WSGCN 之间存在相互作用, 且反应历程极有可能是 N—(C)₃ 中的氮原子与铜离子产生了静电引力, 铜离子再通过硼氢化钠被还原为铜纳米粒子后与氮原子相互作用。如图 1(c) 所示, Cu 2p 的 XPS 谱图在 932.81、952.58 eV 处有两个特征峰, 分别对应 Cu 2p_{1/2}、Cu 2p_{3/2}。这证明了铜纳米粒子成功负载在 WSGCN 上。

图 2(a—d) 为 WSGCN 和 Cu-WSGCN 复合材料的 SEM 图。如图 2(a—d) 所示, 不同比例的 Cu-WSGCN 均为不规则颗粒, 其表面上则长满了雪花状细小片层, 这是由于铜纳米粒子负载在 WSGCN 上, 最大程度保留了 WSGCN 上的亲水官能团, 并且 Cu-WSGCN 复合材料片层之间的自聚力仍很强, 以致相互堆积形成颗粒状所导致的。图 2(e—f) 为 WSGCN 和 1%Cu-WSGCN 的 TEM 图。如图所示: WSGCN 呈片状, 分散性良好; 1%Cu-WSGCN 基本上保留了 WSGCN 的片状结构。为了测试不同复合比例 Cu-WSGCN 中铜元素的实际含量, 对 Cu-WSGCN 复合材料进行消解处理, 并通过 ICP-AES 测试铜元素的浓度, 结果列于表 1。从表 1 可以发现, 1%Cu-WSGCN 中铜元素含量较低, 实际质量分数约为 0.26%; 当 Cu 元素投料量为 WSGCN 的 5% 时, 实际负载在 WSGCN 上的 Cu 质量分数约为 2.12%。

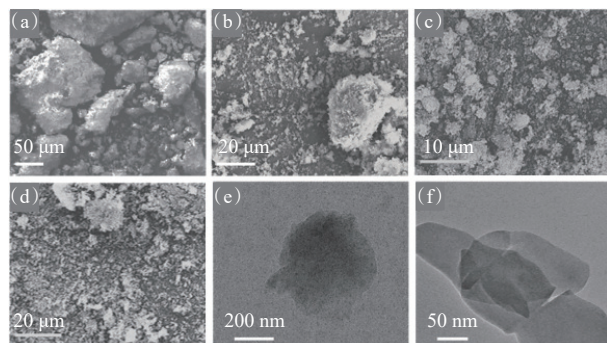


图 2 WSGCN(a)、1%Cu-WSGCN(b)、3%Cu-WSGCN(c) 和 5%Cu-WSGCN(d) 复合材料的 SEM 图; WSGCN(e)、1%Cu-WSGCN 复合材料(f) 的 TEM 图

Fig. 2 SEM images of WSGCN(a), 1%Cu-WSGCN(b), 3%Cu-WSGCN(c) and 5%Cu-WSGCN(d) composites; TEM images of WSGCN(e) and 1%Cu-WSGCN composites(f)

表 1 不同复合比例 Cu-WSGCN 中铜元素的实际含量

Table 1 Actual content of copper element in Cu-WSGCN with different composite proportions

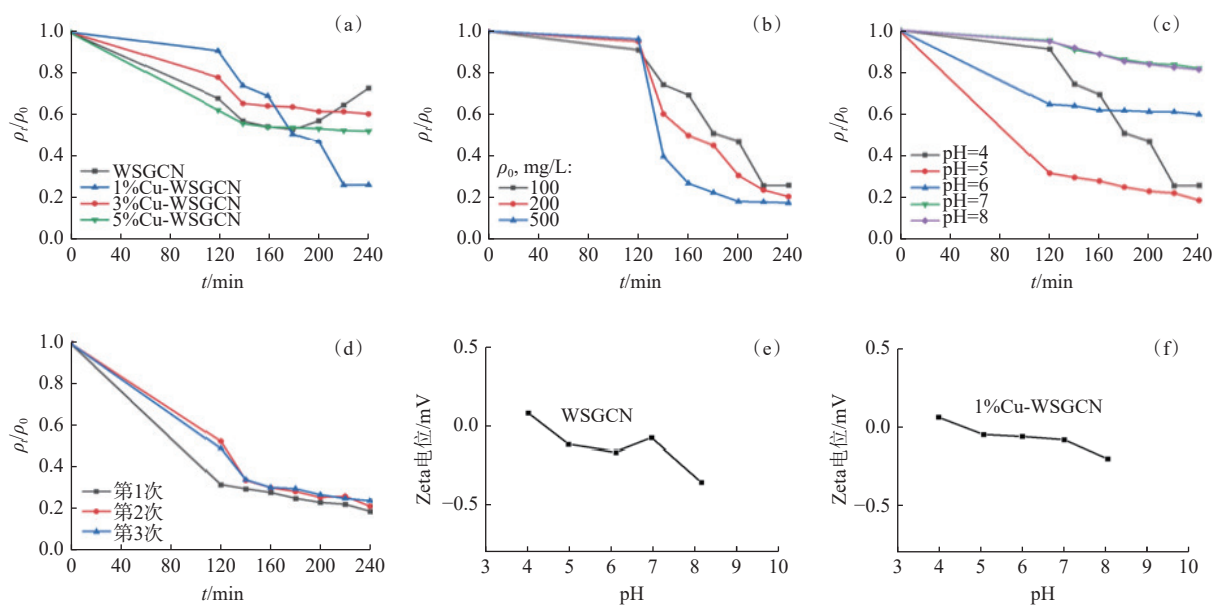
Cu-WSGCN 复合材料	铜元素质量分数/%
1%Cu-WSGCN	0.259 2
3%Cu-WSGCN	0.469 3
5%Cu-WSGCN	2.118 0

2.2 光催化性能分析

图 3(a) 为不同复合比例的 Cu-WSGCN 复合材料对 U(VI) 的去除性能图。如图 3(a) 所示, 在暗反应阶段 (0~120 min), 随着铜纳米粒子负载量的增加, Cu-WSGCN 的铈吸附量逐渐增大。当铜纳米粒子质量分数为 0、1%、3% 和 5% 时, 暗反应 120 min 时材料对铈的去除率分别为 31.85%、9.02%、21.76% 和 37.49%, 并且 5%Cu-WSGCN 复合材料对铈的去除率高于 WSGCN 材料对铈的去除率。这种现象可能是由于铜纳米粒子负载在 WSGCN 上, 铜纳米粒子自身对铈酰离子也有一定的吸附, 随着铜纳米粒子负载量的增加, Cu-WSGCN 复合材料的铈吸附量呈增大的趋势。在光照阶段 (120~240 min), 随着铜纳米粒子负载量的增加, Cu-WSGCN 复合材料的光催化去除铈的能力逐渐下降。当铜纳米粒子质量分数为 0、1%、3% 和 5% 时, 240 min 时材料对铈的总去除率 (黑暗+光照) 分别为 26.96%、74.00%、39.33% 和 47.60%。这可能是由于铜纳米粒子负载过多会发生聚集, 影响 Cu 与 WSGCN 界面存在的肖特基势垒, 不利于光催化过程中光生电子的传输。与其他比例的 Cu-WSGCN 复合材料相比, 1%Cu-WSGCN 表现出更好的光催化去除铈的能力, 因此, 选择 1%Cu-WSGCN 复合材料开展后续实验研究。

图 3(b) 为不同初始铈浓度对 1%Cu-WSGCN 铈去除性能的影响。随着初始铈浓度越高, 1%Cu-WSGCN 对铈的去除效果越好。当初始铈质量浓度为 500 mg/L 时, 1%Cu-WSGCN 对铈的去除率高达 82.50%, 这主要是由于样品中铜纳米粒子含量低, 铈酰离子转移到光催化剂表面过程成为了整个反应的决速步; 初始铈浓度越高, 有利于铈酰离子与光催化剂的接触, 即有利于吸附铈, 有利于光催化还原铈的发生。

不同 pH 值的铈溶液对 1%Cu-WSGCN 复合材料铈去除性能的影响示于图 3(c), 当 pH 值从 4 升至 5 时, 在暗反应阶段 1%Cu-WSGCN 对铈的去除



暗反应阶段: 0~120 min, 光照阶段: 120~240 min

(a)——pH=4, $\rho_0=100$ mg/L; (b)——pH=4; (c)—— $\rho_0=100$ mg/L

图3 不同比例 Cu-WSGCN 复合材料的铀去除性能(a), 不同初始铀浓度(b)和 pH 值(c)下 1%Cu-WSGCN 复合材料的铀去除性能, 1%Cu-WSGCN 复合材料的循环性能(d), pH 值对 WSGCN(e)和 1%Cu-WSGCN 复合材料的 Zeta 电位(f)的影响

Fig. 3 Uranium removal properties of Cu-WSGCN composites of different proportions(a); uranium removal properties of 1%Cu-WSGCN composites at different initial uranium concentrations(b) and different pH values(c), cycling performance of 1%Cu-WSGCN composite(d), effect of pH value on Zeta potential of WSGCN(e) and 1%Cu-WSGCN composite(f)

率显著提高。pH 值为 5~8 时, 1%Cu-WSGCN 在暗反应阶段对铀的去除率随着 pH 值的增加反而下降。为进一步探究不同 pH 值下 1%Cu-WSGCN 复合材料对 U(VI) 吸附作用机制, 对 WSGCN 和 1%Cu-WSGCN 复合材料的 Zeta 电位进行测试, 结果示于图 3(e—f)。如图 3(e—f)所示: 与 WSGCN 相比, 不同 pH 值下 1%Cu-WSGCN 复合材料的 Zeta 电位变化趋势基本相同; 相对而言, 1%Cu-WSGCN 复合材料 Zeta 电位波动幅度略小, 这可能是由于铜纳米粒子与 WSGCN 表面官能团结合, 导致材料表面性质变化所致。1%Cu-WSGCN 的等电点在 4.6 左右; 当 pH 值从 4 升至 5 时, 1%Cu-WSGCN 的 Zeta 电位从 0.069 6 mV 降至 -0.040 3 mV; 尽管 pH 值从 4 至 8 时, 铀离子中带正电荷的铀正离子含量越来越少, 带负电荷的铀负离子含量越来越多, 但是当 pH 值处于 4~6 时, 铀正离子仍占据了主体地位。因此, 当 pH 值为 5 时, 1%Cu-WSGCN 对铀的吸附量最大, 1%Cu-WSGCN 在 pH 值为 6 时的铀吸附量仍旧大于 WSGCN 在 pH 值为 4 时的铀吸附量。当 pH 值处

于 7~8 时, 1%Cu-WSGCN 的 Zeta 电位为 -0.197 0~0.073 4 mV, 而此时铀离子中铀负离子占据了主体地位, 1%Cu-WSGCN 和铀负离子之间存在静电排斥作用, 不利于吸附。

在光照期间, pH 值为 4 时, 1%Cu-WSGCN 表现出最佳的光催化还原铀能力。这主要与溶液中铀的存在形式有关; pH 值为 4 时, 溶液中的铀以 UO_2^{2+} 形式存在, 更容易发生光催化还原反应。结合暗反应阶段和光催化阶段整体的铀去除性能, 当 pH 值为 5 时, 1%Cu-WSGCN 复合材料对铀的去除性能最好, 去除率达 81.07%。为探索 1%Cu-WSGCN 复合材料的化学稳定性, 对 1%Cu-WSGCN 复合材料进行循环性能测试, 其结果示于图 3(d)。从图 3(d)可以发现, 1%Cu-WSGCN 在暗反应阶段的吸附量比起第一次有所下降, 这可能与循环过程中材料的损失以及脱附不彻底有关。在三次循环实验中, 1%Cu-WSGCN 对铀的去除率均保持在 75.96% 以上。

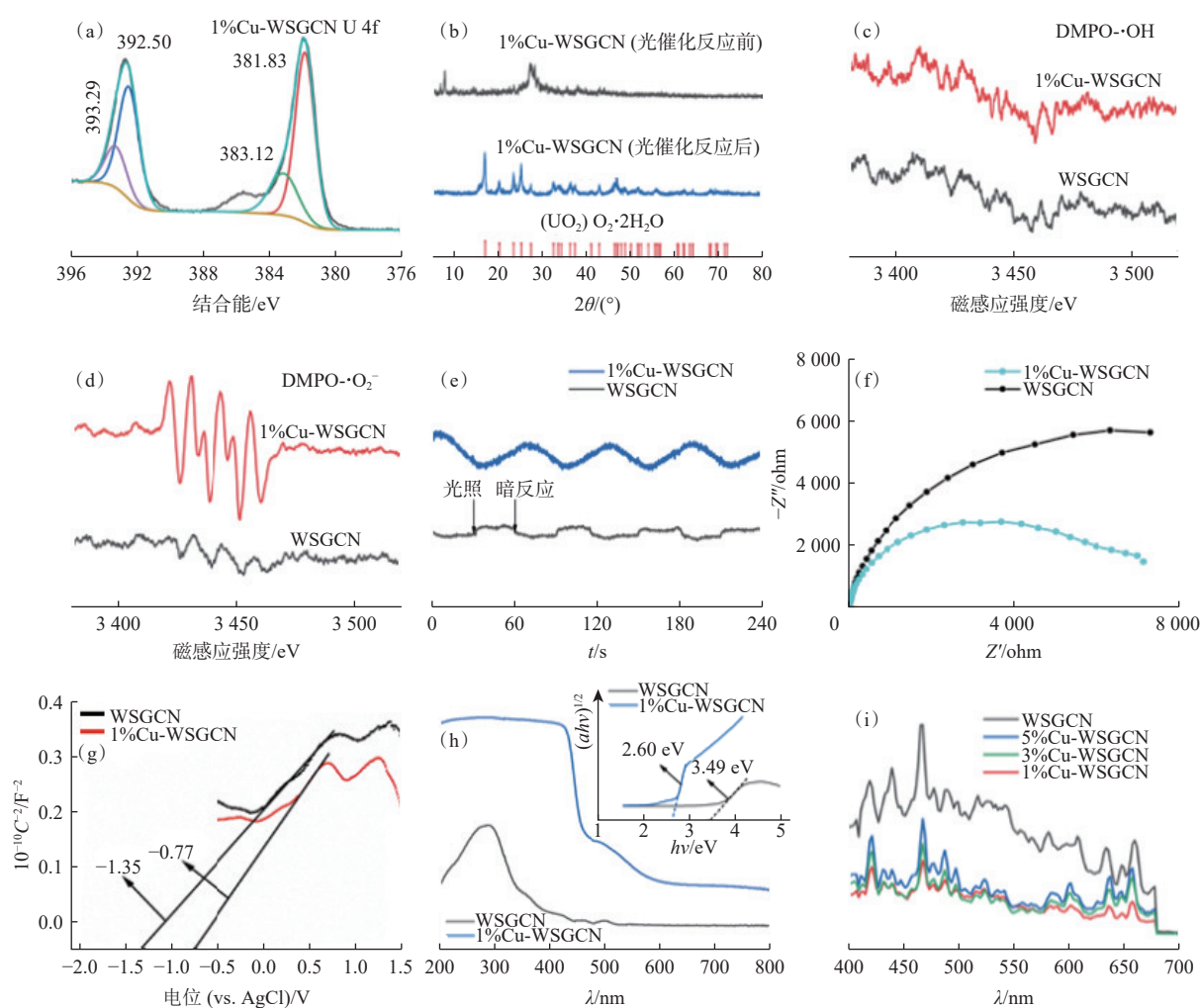
2.3 光催化还原铀机理

XPS 和 XRD 被用于对光催化还原铀后的

1%Cu-WSGCN 复合材料进行测试, 结果示于图4。如图4(a)为复合材料光催化还原铀后所收集产物的U 4f XPS谱图, 经拟合可以分为四个特征峰和一个位于385.55 eV处的卫星峰^[11]。其中, 位于393.29 eV和383.12 eV的两个特征峰归属为U(VI)的U 4f_{5/2}和U 4f_{7/2}特征峰; 392.50 eV和381.83 eV的特征峰属于U(IV)的U 4f_{5/2}和U 4f_{7/2}特征峰^[12]。其中属于U(IV)的特征峰面积占比为79.73%, U(VI)特征峰面积占比为20.27%, 表明1%Cu-WSGCN复合材料成功将U(VI)还原为U(IV)。

在光催化后产物的XRD图中, 出现了较多的衍射峰, 如16.9°、20.2°、23.4°、25.2°、27.4°、32.5°、33.5°、36.3°、37.5°、43.0°等, 发现其主要衍射峰的数量和位置与(UO₂)O₂·2H₂O的XRD图谱基本一致, 这主要是因为U(VI)首先在光催化剂表面还原生成UO₂, 氧化反应生成H₂O₂, H₂O₂进一步将UO₂氧化生成(UO₂)O₂·2H₂O^[13]。

图4(c—d)为WSGCN和1%Cu-WSGCN在光照下DMPO·OH和DMPO·O₂⁻的ESR光谱。在图4(c)中, 用5, 5'-二甲基-1-吡咯烷-N-氧化物



图中Z'和Z''分别表示复阻抗的实部和虚部; C为电极-电解质界面的电容; α 为吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为光子的频率
图4 1%Cu-WSGCN复合材料光催化还原U(VI)后U 4f的XPS光谱(a)和XRD图谱(b); WSGCN和1%Cu-WSGCN复合材料光照下DMPO·OH的ESR光谱(c)、光照下DMPO·O₂⁻的ESR光谱(d)、瞬态光电流响应(e)、电化学阻抗谱(f)、莫特肖特基曲线(g)、紫外-可见漫反射光谱及内嵌带隙计算图(h); WSGCN和1%、3%、5%Cu-WSGCN复合材料的PL光谱(i)

Fig. 4 XPS spectra(a) and XRD patterns(b) of U 4f after photocatalytic reduction of U(VI) by 1%Cu-WSGCN composite; ESR spectra of DMPO·OH under light(c), and ESR spectra of DMPO·O₂⁻ under light(d) of WSGCN and 1%Cu-WSGCN composites, transient photocurrent response(e), electrochemical impedance spectroscopy(f), Mott-Schottky curve(g), UV-VIS diffuse reflection spectrum(inset is bandgap calculation diagram)(h); PL spectra of WSGCN and 1%, 3%, 5%Cu-WSGCN composites(i)

(DMPO)作为自由基捕获剂捕获 $\cdot\text{OH}$ 后, WSGCN和1%Cu-WSGCN的 $\cdot\text{OH}$ 特征峰强度相近, 几乎没有 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生; 而在图4(d)中, 1%Cu-WSGCN的 $\cdot\text{O}_2^-$ 特征峰强度比WSGCN大大增强。ESR光谱表明1%Cu-WSGCN在光催化还原过程中起主要作用的是 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基。

图4(i)为WSGCN以及1%、3%、5%Cu-WSGCN复合材料的PL光谱, 激发波长为375 nm, 发射波长为500 nm。从图中可以看出, Cu-WSGCN复合材料的发射峰强度比WSGCN大大降低。随着铜纳米粒子负载量的减少, Cu-WSGCN复合材料的发射峰强度逐渐降低。这说明铜纳米粒子负载在WSGCN上, 表面产生等离子共振效应, 有效阻止了光生电子和光生空穴的复合。铜纳米粒子负载量越少, 二者分离效果越明显, 这有利于提高复合材料的光催化能力。为进一步研究1%Cu-WSGCN的光生电荷的传递能力, 对WSGCN和1%Cu-WSGCN进行了瞬态光电流响应和电化学阻抗谱测试, 结果示于图4(e—f)。如图4(e—f)所示, 1%Cu-WSGCN比WSGCN的光电流强度增大, 1%Cu-WSGCN比WSGCN半圆弧更小, 这表明1%Cu-WSGCN比WSGCN具有更好的光生电荷传递能力。图4(h)为WSGCN和1%Cu-WSGCN复合材料的紫外-可见漫反射光谱图和利用Tauc-Plot法计算得到的带隙图。与WSGCN相比, 在相同波长范围内, 1%Cu-WSGCN对光的吸收强度更高, 而且其光吸收边缘发生明显红移。将紫外-可见漫反射光谱经过Tauc-Plot法计算得到相应的带隙图, WSGCN和1%Cu-WSGCN的禁带宽度分别为3.49、2.60 eV。由此可见, 1%Cu-WSGCN比WSGCN的禁带宽度更窄, 更容易激发光生电子, 进而提高光催化能力。

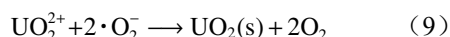
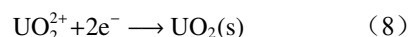
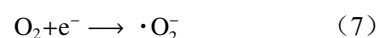
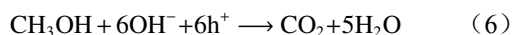
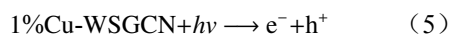
$$E_{\text{CB},\text{SHE}} = E_{\text{CB},\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.197 + 0.059 \lg(\text{pH}) \quad (3)$$

$$E_{\text{VB},\text{SHE}} = E_{\text{CB},\text{SHE}} + E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中: $E_{\text{CB},\text{SHE}}$ 为导带电位(vs. 标准氢电极(SHE)), $E_{\text{CB},\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 为导带电位(vs. Ag/AgCl), $E_{\text{VB},\text{SHE}}$ 为价带电位(vs. SHE), E_{g} 为带隙。

图4(g)为WSGCN和1%Cu-WSGCN的莫特-肖特基曲线。二者正斜率表明WSGCN和1%Cu-WSGCN均是n型半导体。莫特-肖特基曲线的切线与横坐标的截距为各自的平带电位(E_{fb}), 分别为-1.35、-0.77 V(vs. Ag/AgCl)。一般而言, n型半导体的导带位置与平带电位相差 ± 0.1 V, 本工作

以n型半导体的平带电位比导带电位高0.1 V为准^[14]。根据式(3)可计算出 $E_{\text{CB},\text{SHE}}$ 和 $E_{\text{CB},\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 相差约0.25 V, 即可知道WSGCN和1%Cu-WSGCN的导带电位, 分别为-1.20、-0.62 V(vs. SHE)。尽管负载铜纳米粒子后, 1%Cu-WSGCN的导带电位正移至-0.62 V(vs. SHE), 但是其足以进行U(VI)的还原。价带电位($E_{\text{VB},\text{SHE}}$)可根据式(4)计算, 进而根据导带和价带电位可绘制出1%Cu-WSGCN的能带示意图, 示于图5。



综上所述, 将铜纳米粒子负载在WSGCN上, 减小了WSGCN的带隙, 有利于吸收更长波长的光, 扩大了光吸收范围, 提高了光催化能力。铜纳米粒子的功函数相对于真空能级为 (4.65 ± 0.05) eV, 费米能级大致为0.15 V, 因此铜纳米粒子的费米能级比WSGCN的导带电位低^[15]。由于铜纳米粒子与WSGCN相互作用, 电荷重新分配产生内部电场, 因此铜纳米粒子提高了对WSGCN光激发电子的捕获能力, 抑制了WSGCN光激发电子与空穴的复合。如式(5—9)所示, 在光照下, 电子被激发到导带上, 在价带上留下相应的空穴。光生电子可以用于还原 UO_2^{2+} 和溶解氧 O_2 , 分别得到 UO_2 和 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 也可将 UO_2^{2+} 还原为 UO_2 。光生空穴则被甲醇所消耗, 生成 CO_2 和 H_2O 。还原后的 UO_2 还可以与氧还原反应生成的 H_2O_2 反应, 生

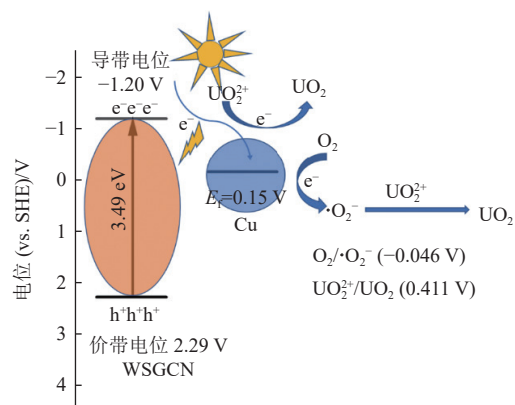


图5 1%Cu-WSGCN复合材料光催化还原U(VI)机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of photocatalytic U(VI) reduction mechanism of 1%Cu-WSGCN composite

成(UO_2) $\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

3 结 论

采用熔盐法成功制备了高分散性石墨相氮化碳(WSGCN),并通过化学还原法将铜纳米粒子负载在WSGCN上,得到了Cu-WSGCN复合材料。Cu-WSGCN复合材料比WSGCN具有更高的铀去除率;当铜纳米粒子负载量为1%时,复合材料具有最佳的铀去除率;随着铀溶液初始浓度的增加,在500 mg/L铀溶液中,1%Cu-WSGCN对铀的去除率最高;当铀溶液pH值为5时,1%Cu-WSGCN对铀的去除效果最佳,去除率达到81.07%,经过三次光催化还原铀循环后,1%Cu-WSGCN对铀的去除率维持在75.96%以上。

通过XRD和XPS对复合材料光催化还原铀前后铀的价态分析确定光催化过程中U(VI)到U(IV)的转变;经过ESR测试发现在光催化还原铀过程中起主要作用的自由基是 $\cdot\text{O}_2^-$;经过光致发光光谱、瞬态光电流响应以及电化学阻抗谱证明了负载铜纳米粒子后抑制了WSGCN光生电子和光生空穴的复合,提高了光催化能力;由紫外-可见漫反射光谱和Tauc-Plot法计算得到的带隙图可知,复合材料的光吸收范围更宽,带隙更窄,有利于光生电子的激发。光电化学测试结果表明,铜纳米粒子负载在WSGCN上后,两者界面存在肖特基势垒,促进了电荷的传递和光生载流子的分离,从而提高了光催化能力。

综上所述,本工作使用简单的方法制备了WSGCN和铜纳米粒子负载的WSGCN复合材料,其具备良好的光催化还原铀性能,为开发新一代高分散性石墨相氮化碳海水提铀材料奠定了基础。

参考文献:

- [1] Abney C W, Mayes R T, Saito T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(23): 13935-14013.
- [2] 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.
- [3] 宋艳,陈树森,康绍辉,等.光催化材料CdS/TiO₂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.
- [4] 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.
- [5] Wang Y, Li Y, Ju W, et al. Molten salt synthesis of water-dispersible polymeric carbon nitride nanoseaweeds and their application as luminescent probes[J]. *Carbon*, 2016, 102: 477-486.
- [6] Guo X, Huang J, Wang M, et al. A dual-emission water-soluble g-C₃N₄@AuNCs-based fluorescent probe for label-free and sensitive analysis of trace amounts of ferrous(II) and copper(II) ions[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2020, 309: 127766.
- [7] Zhang P, Wang T, Zeng H. Design of Cu-Cu₂O/g-C₃N₄ nanocomponent photocatalysts for hydrogen evolution under visible light irradiation using water-soluble Erythrosin B dye sensitization[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 404-414.
- [8] Li Y, Li P, Wang J, et al. Water soluble graphitic carbon nitride with tunable fluorescence for boosting broad-response photocatalysis[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 225: 519-529.
- [9] Wu M, Yan J M, Tang X N, et al. Synthesis of potassium-modified graphitic carbon nitride with high photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(9): 2654-2658.
- [10] Aleksandrak M, Baranowska D, Kedzierski T, et al. Superior synergy of g-C₃N₄/Cd compounds and Al-MOF-derived nanoporous carbon for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 257: 117906.
- [11] 罗丽珠,杨江荣,周萍.铀钼合金表面热氧化膜结构研究[J].*原子能科学技术*,2010,44(9):1047-1053.
- [12] Gong J, Xie Z, Wang B, et al. Fabrication of g-C₃N₄-based conjugated copolymers for efficient photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(1): 104638.
- [13] 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.
- [14] Li S, Wang C, Liu Y, et al. Photocatalytic degradation of antibiotics using a novel Ag/Ag₂S/Bi₂MoO₆ plasmonic p-n heterojunction photocatalyst: mineralization activity, degradation pathways and boosted charge separation mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2021, 415: 128991.
- [15] Eastman D E. Photoelectric work functions of transition, rare-earth, and noble metals[J]. *Phys Rev B*, 1970, 2(1): 1-2.