

P25 半导体矿物光催化还原 U(VI)

罗昭培¹, 董发勤^{1,2,*}, 何辉超³, 刘明学⁴, 代群威¹, 宗美荣¹,
王萍萍¹, 王 岩¹, 李 刚¹, 马 杰¹

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;
2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;
4. 西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010

摘要:采用直流电压法将 P25 型 TiO₂ 粉末负载于 FTO 导电玻璃制成半导体矿物电极, 研究其在不同小分子有机物(甲酸、甲醇、乙酸、乙醇)、不同浓度(0、20、40、60、80、100 mmol/L)甲酸作为空穴捕获剂下对 U(VI) 的光催化还原。研究表明, 由于电离能力的强弱不同, 酸类小分子有机物对空穴的捕获能力强于醇类小分子有机物, 添加的小分子有机物均能提高 U(VI) 的还原率且甲酸效果最好, 添加 60 mmol 甲酸光催化反应 4 h 后, U(VI) 的还原率能达到 90.26%。扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)分析表明, 反应后电极表面有大颗粒方块状 U(IV) 的矿物生成, 占据反应活性位点。电化学阻抗分析显示, 反应后电极传递电子的阻力增大, 电子传输能力减弱, 催化活性降低。

关键词:小分子有机物; P25; U(VI); 电化学阻抗; 空穴捕获剂

中图分类号: X591 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)01-0030-06

doi: 10.7538/hhx.2017.39.01.0030

Photocatalytic Reduction of U(VI) by P25 Semiconductor Mineral

LUO Zhao-pei¹, DONG Fa-qin^{1,2,*}, HE Hui-chao³, LIU Ming-xue⁴, DAI Qun-wei¹,
ZONG Mei-rong¹, WANG Ping-ping¹, WANG Yan¹, LI Gang¹, MA Jie¹

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 4. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: The TiO₂ (P25) semiconductor mineral electrode was used to study the photocatalytic reduction of U(VI) with low-molecular-weight organics (formic acid, methanol, acetic acid, ethanol) and formic acid at different concentrations (0, 20, 40, 60, 80, 100 mmol/L) as hole scavengers, respectively. The results indicate that due to the higher ionizing ability,

收稿日期: 2016-09-12; 修订日期: 2016-12-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(973 计划, 2014CB846003); 西南科技大学研究生创新基金资助项目(16ycx043)

作者简介: 罗昭培(1989—), 男, 四川泸州人, 硕士研究生, 环境科学与工程专业, E-mail: wangyi163lzp@163.com

* 通信联系人: 董发勤(1963—), 男, 陕西扶风人, 博士, 教授, 博士生导师, 矿物学专业, E-mail: fqdong2004@163.com

the hole scavenging capacity of low-molecular-weight organic acid is stronger than that of low-molecular-weight alcohol. In addition, all hole scavengers studied in this paper can improve the reduction rate of U(VI) and formic acid is best with the reduction rate as high as 90.26% at 60 mmol/L. SEM and EDS results show that some squares of uranium minerals were formed after photocatalytic reaction, which were adsorbed on the electrode surface and occupied active sites of TiO₂. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis indicates that mineral semiconductor electrode exhibits a higher electron transport resistance ability after photocatalytic reaction.

Key words: low-molecular-mass organics; P25; U(VI); electrochemical impedance spectroscopy; hole scavenge

铀是一种重要的核工业原料,随着核工业技术的发展与应用,核燃料铀的需求日益增大,在天然铀矿的开采及后续铀矿加工处理过程中均会产生大量含铀废水^[1-2],大量的含铀废水进入地表或地下水体,造成水体污染,含铀水体的无害化处理研究越来越受到重视。含铀水体的传统处理方法主要有以下几种:化学沉淀法、离子交换法、蒸发浓缩法、膜分离及吸附法^[3]等,这些方法存在能耗大、工艺繁琐、易造成二次污染等问题。而光催化处理因具有清洁无二次污染、耗能少、处理迅速等优点而备受关注^[4]。

在光催化领域, TiO₂ 由于具有较高的光催化性能、稳定的化学性质、无二次污染、廉价易得等特点而成为常见研究用半导体矿物,但是纳米 TiO₂ 依然存在光生空穴及光生电子易复合、光生电子产率低等缺点,而 P25 型 TiO₂ 由 $\omega=80\%$ 锐钛矿与 $\omega=20\%$ 金红石组成,具有较高光催化效果。近些年对 TiO₂ 在光催化降解污染物领域的研究发现, TiO₂ 展现出良好的应用潜力,已成为环境保护领域的研究热点^[5-7],但是研究主要集中在 TiO₂ 对重金属及有机物的降解,对于将 TiO₂ 制成工作电极结合电化学工作站利用三电极体系研究核素铀的降解较少涉及。

本研究拟采用 P25 型 TiO₂ 粉末通过直流电压法制作半导体矿物工作电极,与铂片电极、Ag/AgCl 参比电极构成三电极光催化体系,添加不同小分子有机物作为空穴捕获剂,通过对比 U(VI) 还原率的大小,筛选出特定类型特定浓度的空穴捕获剂,并通过电化学阻抗 (EIS)、扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 对光催化反应前后半导体矿物电极的电子传输能力、形貌物相及元素定性分析,考查 P25 型 TiO₂ 电极在不同小分子有机物溶液中对 U(VI) 的还原能力,以期对 U(VI) 的

光催化实际处理提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

P25 型 TiO₂, 上海倍墨实业有限公司; 硝酸铀酰, 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室提供; 氯化钠、正丁醇、甲酸、甲醇、乙酸、乙醇, 成都市科龙化工试剂厂; FTO 导电玻璃, 深圳华南湘城科技有限公司。

Evolution 300 紫外可见分光光度计, 赛默飞世尔科技有限公司; PARSTAT 4000 电化学工作站, 美国普林斯顿仪器公司; CEL-HXF300 300 W 氙灯光源, 北京中教金源科技有限公司; TP114 电子天平, 精度 0.1 mg, 美国丹佛仪器有限公司。

1.2 TiO₂ 电极的制备

称取 0.100 0 g P25 型 TiO₂ 粉末, 加入正丁醇作为分散剂, 配制质量浓度为 2 g/L 的 TiO₂ 溶液。选取 3.0 cm×3.0 cm 的 FTO 导电玻璃置于直流电源正负极两端, 在直流电压 60 V 下电镀 30 s 制备半导体矿物面积为 2.0 cm×3.0 cm 工作电极。

1.3 不同小分子有机物对 U(VI) 还原影响

实验主要设置光照组和黑暗对照组做比较, 其中光照组采用三电极体系, 制备的矿物电极为工作电极, 铂片作对电极, Ag/AgCl 参比电极, 60 mmol/L 的小分子有机物 (甲酸、甲醇、乙酸、乙醇) 作为空穴捕获剂, $\omega=0.9\%$ NaCl 作电解液, 反应时间 4 h, U(VI) 质量浓度 50 mg/L, pH=4, 光谱范围 300~700 nm, 光源到反应池的距离为 20 cm, 开路电位, 反应池在实验前通 30 min N₂ 去除氧气并做黑暗对照。黑暗对照组除了不光照外其他实验条件和光照实验组一致。每隔一个小时取样用偶氮胂三法测定 U(VI) 浓度, 并进行交

流阻抗(EIS)分析,交流阻抗测试的实验参数:频率范围 100 mHz~10 000 Hz,振幅 10 mV。

1.4 不同浓度甲酸对 U(VI) 还原影响

在 1.3 节实验条件下,添加不同浓度甲酸(0、20、40、60、80、100 mmol/L)作为空穴捕获剂,每隔一个小时取样并用偶氮胂三法测定 U(VI)浓度。

1.5 分析方法

黑暗条件下 U(VI)的吸附量:

$$\rho' = \rho_0 - \rho_t \quad (1)$$

式中: ρ' 为黑暗条件下 U(VI)的吸附量,mg/L; ρ_0 为初始 U(VI)质量浓度,mg/L; ρ_t 为 t 时刻剩余 U(VI)质量浓度,mg/L。

光照条件下 U(VI)的还原率(R):

$$R = (\rho_0 - \rho' - \rho_t) / (\rho_0 - \rho') \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 不同小分子有机物对光催化还原 U(VI) 的影响

光催化半导体能促使一定的光生电子及光生空穴的分离,不同的空穴捕获剂对空穴的捕获能力不同。本研究选取了小分子有机物甲酸、甲醇、乙酸、乙醇作为空穴捕获剂,探究其对空穴的捕获能力,结果示于图 1。由图 1 可见,初始 U(VI)质量浓度为 50 mg/L,黑暗条件下甲酸、甲醇、乙酸、乙醇及空白实验组 U(VI)浓度均有少量的减少,吸附率分别为 2.56%、1.58%、2.66%、2.59%、0.52%,主要的原因是半导体矿物电极及添加的有机物对重金属及核素具有吸附作用^[8-10]。而光照条件下,甲酸、甲醇、乙酸、乙醇及空白实验组 U(VI)浓度均大幅度减小,说明光催化半导体产生光生电子将 U(VI)还原去除,光照 4 h 后,甲酸、甲醇、乙酸、乙醇及空白实验组 U(VI)的还原率分别为 90.26%、72.05%、78.04%、67.45%、52.93%,即还原率:甲酸>乙酸>甲醇>乙醇>空白,总体上添加了小分子有机物的实验组 U(VI)的还原率要大于未添加实验组,且在黑暗条件下没有明显的促进作用,说明添加的四种小分子有机物空穴捕获剂均能促进 U(VI)的光催化还原,这和其他学者的研究类似^[11-13]。研究发现,在半导体光催化反应中,光催化半导体能产生空穴和电子,电子具有还原性而空穴具有氧化性,添加的空穴捕获剂能与空穴发生不可逆结合,阻止半导体表面电子和空穴的复合,从而提高电子的存在寿命,最终可提高光催化还原效率^[14]。而甲

酸除了能捕获空穴,还能形成有强还原活性的二氧化碳单电子负离子等,使目标离子的还原反应发生,故甲酸能更高效促进光催化还原反应的进行^[15]。Guo 等^[16]在研究氧化锌/累托石复合材料对 U(VI)的还原时发现,500 mL 反应体积里添加了 0.5 mL 甲醇空穴捕获剂后能够使 U(VI)的还原率 3 h 达到 60%,而且添加 0.5~1.0 mL 甲醇,随着甲醇体积的增加 U(VI)的还原率在提高。Wang 等^[17]在研究甲酸钠对 TiO₂ 光催化还原 U(VI)的影响时发现,甲酸钠作为空穴捕获剂能够增加 U(VI)在 TiO₂ 表面的吸附从而增加 U(VI)的还原率。而在本研究中,添加的空穴捕获剂均能提高 U(VI)的还原率,且酸类空穴捕获剂的空穴捕获效果要强于醇类的空穴捕获效果:甲酸>乙酸>甲醇>乙醇,可能的原因是,在本实验体系下(pH=4),水溶液中酸类小分子有机物电离能力强于醇类小分子有机物,TiO₂ 表面带正电荷,更有利于吸附甲酸根和乙酸根,便于发生酸性空穴捕获剂的氧化反应,从而使更多的空穴被捕获。

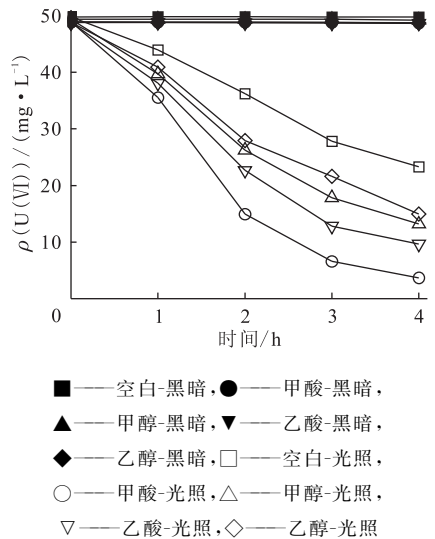


图 1 甲酸、甲醇、乙酸、乙醇对 TiO₂ 光催化还原 U(VI) 的影响

Fig. 1 Influence of formic acid, methanol, acetic acid and ethanol on the photocatalytic reduction of U(VI) by TiO₂ electrode

2.2 不同浓度甲酸对光催化还原 U(VI) 的影响

不同浓度甲酸(0、20、40、60、80、100 mmol/L)对 P25 光催化还原 U(VI)的影响示于图 2。由图 2 可见,在黑暗条件下,4 h 后初始质量浓度为

50 mg/L 的 U(VI) 只有少量减少,但是波动不大;在光照条件下,U(VI)浓度随着反应时间而逐步减小,在光催化反应 4 h 后,甲酸浓度为 0、20、40、60、80、100 mmol/L 实验组 U(VI)的还原率分别为 52.24%、77.55%、86.21%、90.26%、82.86%、78.42%,可以发现,随着甲酸浓度的增加,U(VI)的还原率逐渐增加,当增加到 60 mmol/L 时,U(VI)的还原率达到最高,为 90.26%,甲酸浓度继续增加,U(VI)的还原率逐渐下降,由此可见甲酸浓度对催化还原效果的影响与 UO_2^{2+} 和 HCOO^- 在 TiO_2 表面的吸附竞争有关,甲酸在催化剂表面的吸附是催化还原反应的重要步骤,当甲酸浓度很低时,吸附在 TiO_2 电极表面的甲酸不能有效地捕获光生空穴,光催化半导体产生的光生电子及光生空穴极易复合,所以 U(VI) 的还原率很低。当甲酸浓度过高时, HCOO^- 和 UO_2^{2+} 会在 TiO_2 表面上相互竞争吸附,过多的 HCOO^- 占据 TiO_2 表面,一定程度上减少了 UO_2^{2+} 在催化剂表面的吸附,最终被光催化还原的 UO_2^{2+} 的量就减少。适量的甲酸能有效地提高光生空穴的捕获率及 U(VI) 的还原率。

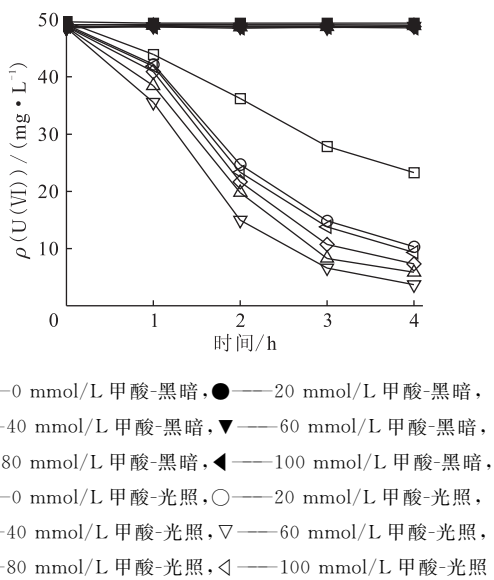


图2 不同浓度甲酸对 TiO_2 光催化还原 U(VI) 的影响

Fig. 2 Influence of formic acid concentration on the photocatalytic reduction of U(VI) by TiO_2 electrode

2.3 电化学阻抗(EIS)分析

电化学阻抗法(EIS)可以反映电极上进行反应的难易程度,通过交流阻抗法的分析能够了解

TiO_2 电极光催化还原 U(VI) 的反应过程^[18]。在光催化剂的 Nyquist 图中,高频区阻抗圆弧代表半导体本体的阻抗;低频区阻抗圆弧半径代表电极反应过程的法拉第阻抗,由半导体光催化活性决定,圆弧半径越小,说明反应速率越快和光生电子-空穴复合速率低^[19]。对未添加空穴捕获剂的光催化反应前后进行电化学阻抗测试,结果示于图 3。由图 3 可知,高频区圆弧半径较小,说明电荷在电极表面的传输电阻较小,传输速率较快, P25 半导体矿物电极本身具有较好的电荷传输性能。而在低频区,反应前的圆弧半径要小于反应后的圆弧半径,说明反应前较反应后光生电子-空穴复合速率较低、反应速率较快。这可能与 U(VI) 在溶液中的浓度以及 U(VI) 的光催化还原产物有关,在一定浓度范围内,溶液中 U(VI) 浓度越大,反应速率越大,随着光催化反应的进行, U(VI) 浓度逐渐减小,反应速率也逐渐下降;而且 U(VI) 在溶液中主要以离子形式存在,而 U(IV) 则主要是不溶矿物^[20],随着反应的进行,生成 U(IV) 产物越多,还原反应后生成的 U(IV) 产物吸附在 TiO_2 电极表面,占用部分 U(VI) 还原反应及空穴捕获剂的氧化反应活性位点,当电极表面存在较厚且致密的钝化膜时,由于膜电阻很大,离子的迁移过程受到极大地抑制,反应就越难进行,影响电荷传递,从而电荷传递越困难。

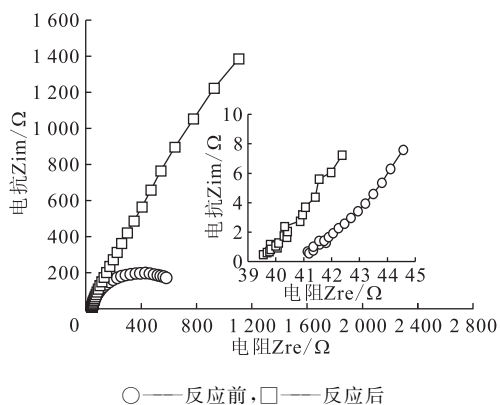


图3 TiO_2 电极光催化还原 U(VI) 前后交流阻抗图

Fig. 3 EIS spectra of TiO_2 electrode before and after photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous

2.4 SEM 和 EDS 分析

光催化反应前后 TiO_2 电极 SEM 图像及 EDS 分析结果分别示于图 4、图 5。由图 4(a)、图 5(a)可知,光催化反应前, TiO_2 在电极片上呈纳

米级圆形颗粒状,颗粒分散较好,颗粒小而分布均匀,而光催化反应还原U(VI) 4 h后,由图 4(b)可见,TiO₂电极片上不仅有小颗粒TiO₂,而且还

有大颗粒方块状物质,结合图 5(b)能谱分析,反应后 TiO₂ 电极表面出现了铀的吸收峰,推测是 U(VI)还原生成的 UO₂^[21]。

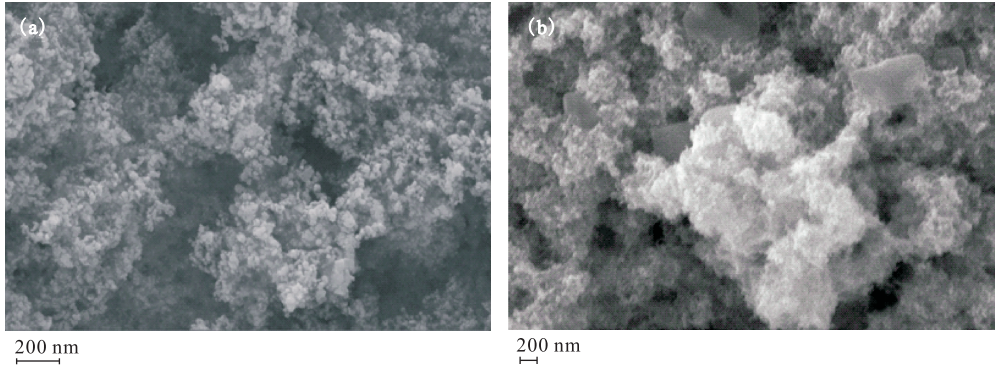


图 4 TiO₂ 电极反应前(a)、后(b)SEM 图

Fig. 4 SEM images of TiO₂ electrode before(a) and after(b) photocatalytic reduction of U(VI)

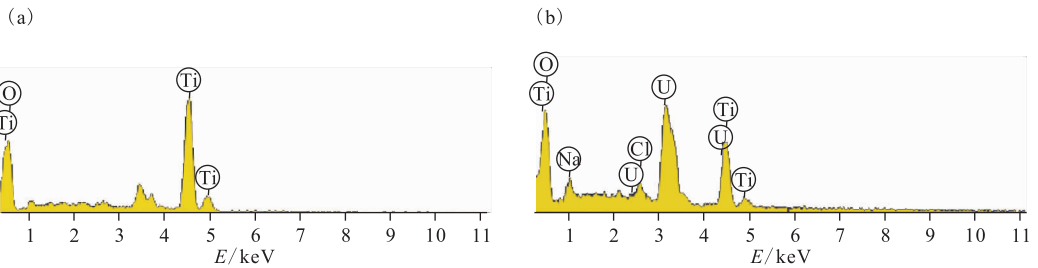


图 5 TiO₂ 电极反应前(a)、后(b)EDS 图

Fig. 5 EDS results of TiO₂ electrode before(a) and after(b) photocatalytic reduction of U(VI)

3 结 论

(1) 相同浓度条件下,由于小分子有机物电离能力的强弱不同,酸性条件下,酸类小分子有机物对空穴的捕获能力要强于醇类小分子有机物。

(2) 不同类型、不同浓度小分子有机物对 P25 型 TiO₂ 光催化还原 U(VI) 的影响不同,甲酸对空穴的捕获效果最佳,且添加 60 mmol/L 甲酸后,U(VI)的还原率达到 90.26%,表明电极具有较好的光催化还原 U(VI)能力。

(3) 电化学阻抗分析表明,反应后,电极传递电子的阻力增大,电子传输能力减弱,光催化活性降低。SEM 及 EDS 分析表明在电极表面有大颗粒方块状 U(IV) 矿物,占据光催化反应活性位点。

参考文献:

[1] Bai J, Yao H J, Fan F L, et al. Biosorption of uranium by chemically modified rhodotorula glutinis[J]. J

Environ Radioact, 2010, 101(11): 969-973.

[2] McMaster S A, Ram R, Pownceby M I, et al. Characterisation and leaching studies on the uranium mineral betafite (U,Ca)(2)(Nb,Ti,Ta)(2)O-7[J]. Minerals Engineering, 2015, 81: 58-70.

[3] 肖益群,周彦同,夏良树,等. 改性稻秆吸附 U(VI) 的特性研究[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(1): 51-57.

[4] Wang L, Wen M, Wang W Y, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using rGO supported TiO₂-CdS composite under visible light irradiation[J]. J Alloys Compds, 2016, 683: 318-328.

[5] Zhao J H. Research on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of organic matter in drinking water and its influencing factors[J]. Appl Mechan Mater, 2014, 12(Part A): 2358-2362.

[6] Zheng S, Jiang W, Rashid M, et al. Selective reduction of Cr(VI) in chromium, copper and arsenic (CCA) mixed waste streams using UV/TiO₂ photocatalysis[J]. Molecules, 2015, 20(2): 2622-2635.

- [7] Zhu X, Wang Y, Zhou D. TiO₂ photocatalytic degradation of tetracycline as affected by a series of environmental factors[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(8): 1350-1358.
- [8] Liu W, Zhao X, Wang T, et al. Adsorption of U(VI) by multilayer titanate nanotubes: effects of inorganic cations, carbonate and natural organic matter[J]. *Chem Eng J(Amsterdam, Neth)*, 2016, 286: 427-435.
- [9] Yakout S M. Evaluation of mineral and organic acids on the selective separation of radioactive elements (U and Th) using modified carbon[J]. *Desalination Water Treat*, 2016, 57(7): 3292-3297.
- [10] Wang S T, Liu H L, Liu W, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on nano-hydroxyapatite adsorption of cadmium and lead[J]. *J Biomater Tissue Eng*, 2016, 6(6): 433-439.
- [11] Qamar M, Gondal M A, Yamani Z H. Laser-induced efficient reduction of Cr(VI) catalyzed by ZnO nanoparticles[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 187(1-3): 258-263.
- [12] Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, et al. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst[J]. *Chem Eng J(Amsterdam, Neth)*, 2009, 153(1): 86-93.
- [13] Shao D D, Fan Q H, Li J X, et al. Removal of Eu(III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 123(1): 1-9.
- [14] Dozzi M V, Saccomanni A, Selli E. Cr(VI) photocatalytic reduction: effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO₂[J]. *J Hazard Mater*, 2012, s211-212(211-212): 188-195.
- [15] Belloni J, Treguer M, Remita H, et al. Enhanced yield of photoinduced electrons in doped silver halide crystals[J]. *Nature*, 1999, 402(6764): 865-867.
- [16] 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.
- [17] Wang G, Zhen J, Zhou L, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304(2): 579-585.
- [18] 孔海霞. 电化学阻抗图谱法 TiO₂ 薄膜光电极能带结构和催化活性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.
- [19] Singh L K, Karlo T, Pandey A. Electrochemical impedance spectroscopic study of anatase TiO₂ nanoparticle[J]. *Materials Science Forum*, 2014, 781: 127-133.
- [20] Wall J D, Krumholz L R. Uranium reduction[J]. *Annu Rev Microbiol*, 2006, 60(1): 149-166.
- [21] 宗美荣, 何辉超, 董发勤. 钠盐溶液中 U(VI) 的电化学电子转移与晶化研究[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(9): 1701-1709.