

## 三维大孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸附和光催化还原 U(VI)性能研究

蒋丽<sup>1</sup>, 高慧慧<sup>1</sup>, 曹茹雅<sup>1,2</sup>, 张守伟<sup>1</sup>, 李家星<sup>2</sup>

(1. 济南大学 物理科学与技术学院, 济南 250022; 2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 合肥 230031)

**摘要:** 将易溶的 U(VI)还原为微溶的 U(IV)是治理放射性铀污染的有效方法。本研究以  $\text{SiO}_2$  纳米球作为硬模板, 通过热聚合-刻蚀制备具有连续贯通的三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化剂, 用于吸附-光催化还原 U(VI)。材料表征结果显示: 三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  比表面积显著增加, 对可见光的吸收明显增强; 同时具有三维有序大孔结构, 并呈规则的紧密堆积结构, 孔壁完整多孔, 整个结构具有良好的三维连通性。吸附实验表明: 三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  对 U(VI)最大吸附容量可达  $\sim 30.5 \text{ mg/g}$ , 该过程更符合 Langmuir 吸附模型, 与块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相比吸附容量提高了  $\sim 1.83$  倍。光催化还原实验表明: 三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有高的光催化活性和良好的稳定性, 其还原反应速率常数为  $\sim 0.0142 \text{ min}^{-1}$ , 是块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $\sim 0.0024 \text{ min}^{-1}$ )的  $\sim 5.9$  倍。鉴于三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有较优异的吸附-催化还原性能, 该材料有望应用于放射性废水中 U(VI)的快速高效清除。

**关键词:** 三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; U(VI); 吸附; 光催化还原

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Construction of Novel Three Dimensionally Macroporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for Efficient Adsorption/Photocatalytic Reduction of U(VI)

JIANG Li<sup>1</sup>, GAO Huihui<sup>1</sup>, CAO Ruya<sup>1,2</sup>, ZHANG Shouwei<sup>1</sup>, LI Jiaying<sup>2</sup>

(1. School of Physics and Technology, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Reduction of soluble U(VI) to insoluble U(IV) oxide is an effective approach to control uranium contamination. Three-dimensional (3D) macroporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst with interconnected porous was prepared by thermal polymerization and template etching using self-assembly of  $\text{SiO}_2$  nanosphere as the template. The material was then applied to adsorption-photocatalytic reduction of U(VI). Characterization results showed that the 3D macroporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst presented a well-defined interconnected macroporous architecture and numerous nanopores existed on the well-defined macroporous skeleton. 3D macroporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  also had a significant increase in specific surface area which was beneficial to the absorption of visible light. Adsorption results showed that the maximum adsorption capacity of U(VI) on 3D macroporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  was  $\sim 30.5 \text{ mg/g}$ , which was more than  $\sim 1.83$  times higher than that of bulk  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . The adsorption isotherm matched well with the Langmuir equation. Photocatalytic reduction experiments showed that the 3D macroporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  had high photocatalytic activity

收稿日期: 2019-07-05; 收到修改稿日期: 2019-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(21707043, 21876178, 21677146); 山东省自然科学基金(ZR2017BEE005)

National Natural Science Foundation of China (21707043, 21876178, 21677146); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2017BEE005)

作者简介: 蒋丽(1997-), 女, 学士. E-mail: ax459684525@163.com

JIANG Li, female, Bachelor. E-mail: ax459684525@163.com

通讯作者: 张守伟, 副教授. E-mail: sps\_zhangsw@ujn.edu.cn; 李家星, 研究员. E-mail: lijx@ipp.ac.cn

ZHANG Shouwei, associate professor. E-mail: sps\_zhangsw@ujn.edu.cn; LI Jiaying, professor. E-mail: lijx@ipp.ac.cn

and good stability with the reduction rate constant of  $0.0142 \text{ min}^{-1}$ , which was  $\sim 4.9$  times higher than bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ( $\sim 0.0024 \text{ min}^{-1}$ ). As the sorption-photocatalytic performance of the sample is excellent, 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  is a high efficient visible-light-responsive photocatalyst for the removal of U(VI) from radioactive wastewater.

**Key words:** 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; U(VI); adsorption; photocatalytic reduction

铀是核燃料的重要组成部分,在整个核电运行中占有重要的地位,因此铀的放射性污染是核电发展过程中不可避免的问题。铀的化学毒性和放射性会导致不可逆的肾损伤、泌尿系统疾病, DNA 损伤和生物组织的破坏<sup>[1]</sup>。因此,高效去除环境中的铀备受人们关注<sup>[1-4]</sup>。众所周知,铀作为半衰期较长的放射性元素之一,在自然环境中通常以 U(III)、U(IV)和 U(VI)等多种价态存在<sup>[5]</sup>。其中, U(VI)易溶于水,易于在水环境中迁移并且容易被生物吸收而极易造成严重的环境危害;而 U(IV)微溶于水,并且易与废水中的无机碳形成稳定络合物而生成沉淀,其对环境的影响有限。因而,把易溶的 U(VI)还原成微溶的 U(IV)是去除放射性污染和重复利用铀资源的一种重要方法<sup>[6]</sup>。

纳米零价铁,具有比表面积大、还原性强等特点,被广泛应用于 U(VI)的还原固定<sup>[7-12]</sup>。但是它在水环境中易氧化、易团聚和受  $\text{CO}_3^{2-}$  影响较大等缺点,限制了其进一步应用<sup>[13]</sup>。光催化还原固定放射性核素技术,因具有无毒化、选择性好、快速高效、可在常温常压下进行等优点而日益受到重视<sup>[14-20]</sup>。 $\text{TiO}_2$  作为使用广泛的半导体光催化剂,具有低成本、高活性和稳定性等特点,但是其禁带宽度( $\sim 3.2 \text{ eV}$ )过宽,只能吸收利用太阳光谱中少量的紫外线,太阳光利用率和量子效率低,应用受到极大制约。与传统的半导体催化剂相比,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  作为光催化材料完全由 C、N 两种元素构成,不存在金属二次污染问题;制备原材料价格低廉,易合成;具有合适带隙( $\sim 2.7 \text{ eV}$ )和带边位置,有可能实现太阳光下高的量子效率;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有层状结构利于多样化的改性,是一种很有潜力的光催化材料,可被广泛用于光解水产氢/氧、吸附重金属离子、光催化有机选择性合成、光催化降解有机污染物等研究领域<sup>[21-24]</sup>。近几年,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在光催化还原放射性核素方面也己崭露头角,但其存在比表面积较小、对可见光的响应范围相对较窄、对光生电子和空穴的分离效率较低等不足<sup>[25-28]</sup>,在光催化还原 U(VI)方面存在诸多局限。为了解决上述问题,近年来国内外在放射性核素 U(VI)还原方面,提出了一系列改善  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  性能的方法<sup>[5,29-32]</sup>。然而,研究工作主要集中在通过掺杂改性来提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化还原 U(VI)的

能力,而通过调控  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  微纳米结构来提高光催化还原 U(VI)性能的研究还未见报道。

本研究以  $\text{SiO}_2$  纳米球作为硬模板,通过热聚合-刻蚀制备具有连续贯通的三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂,并用于光催化还原 U(VI)。

## 1 实验方法

双氰胺,氨水,正硅酸四乙酯(TEOS),氢氟酸和乙醇购自上海国药试剂有限公司,分析纯。

### 1.1 $\text{SiO}_2$ 纳米球的制备

首先,将乙醇(90 mL)与 TEOS(16.8 mL)混合搅拌 20 min 获得溶液 A。将去离子水(78 mL)、乙醇(84 mL)和氨水(30 mL)混合并充分搅拌获得溶液 B。在搅拌(300 r/min)条件下,将溶液 A 缓慢地加入到溶液 B 中,在室温下搅拌 2 h。反应结束将所得胶体溶液离心清洗 5 次。再对清洗后的产物冷冻干燥以供进一步使用。

### 1.2 三维大孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

首先,将  $\text{SiO}_2$ (3 g)和双氰胺(6 g)均匀地分散在去离子水(100 mL)中,充分超声搅拌,再将分散均匀的悬浮液在  $70^\circ\text{C}$  下加热 12 h 缓慢蒸干溶剂,得到的白色粉末,研磨充分。再将其转移至瓷舟中,在马弗炉中空气气氛下以  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $550^\circ\text{C}$ ,并保温 4 h。反应结束后冷却至室温,研磨均匀得到  $\text{SiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。取 1 g  $\text{SiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末,加入到 100 mL 1 mol/L HF 溶液中,超声 30 min 后室温搅拌 24 h,完全刻蚀掉  $\text{SiO}_2$ ,再将絮状沉淀洗涤至 pH 为中性,冷冻干燥 12 h。

### 1.3 表征手段

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2000 diffractometer)对样品的晶相结构进行检测。利用透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100F)和扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)表征样品的微观结构和形貌。利用紫外-可见漫反射光谱仪(岛津, UV-3600)分析样品的光吸收特性,待测波长范围为 200~800 nm。采用三电极系统在 CHI660E 电化学系统上进行电化学测量。在所有测试中,电解质均为 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。涂覆有光催化剂的清洁碳纤

维纸、饱和甘汞电极和铂片分别用作工作电极、参比电极和对电极,选择  $1.0 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  水溶液作为电解质。

#### 1.4 批量吸附/光催化还原实验

批量吸附实验:  $\text{UO}_2^{2+}$  溶液是由硝酸铀酰溶解在去离子水中制成的,吸附试验在常温常压下进行。测试吸附等温线时,将一定量吸附剂(初始浓度  $2 \text{ g/L}$ )、背景电解质溶液( $0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$ )和不同浓度的  $\text{UO}_2^{2+}$  溶液(初始浓度  $30 \text{ mg/L}$ )加入到  $10 \text{ mL}$  离心管中,混合后的溶液总体积控制在  $6 \text{ mL}$ ,以忽略体积的  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  调节溶液  $\text{pH}$  为  $5 \pm 0.1$ ;室温下在振荡器上持续振荡  $24 \text{ h}$  以达到吸附平衡后,取溶液进行分离测试,测试分析通过一定时间间隔分离出溶液的吸附动力学曲线。

光催化还原实验:  $0.05 \text{ g}$  催化剂加入到  $100 \text{ mL}$   $\text{UO}_2^{2+}$  溶液(初始浓度  $30 \text{ mg/L}$ )中,  $\text{UO}_2^{2+}$  溶液是由硝酸铀酰溶解在去离子水和甲醇的溶液中制成,去离子水和甲醇的体积比为  $95:5$ 。使用  $350 \text{ W}$  的氙灯作为光源。反应前,先通入  $60 \text{ min}$  氮气以排除溶液中的氧气,然后再进行暗反应  $6 \text{ h}$  以达到吸附-解吸平衡。光照后,每间隔一段时间,取出溶液进行分离测试。具体测试过程如下:将取出的溶液在高速离心机下离心,实现固液相分离,取  $2 \text{ mL}$  上清液加入到  $25 \text{ mL}$  容量瓶,依次添加  $1 \text{ mL}$   $0.5 \text{ mol/L}$  硝酸、 $1 \text{ mL}$   $2 \text{ g/L}$  偶氮氯磷(III)、纯水定容,摇匀静置显色  $10 \text{ min}$  后在  $650 \text{ nm}$  波长处用紫外分光光度计测定浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

图 1(a)显示制备的块体和三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有典型的石墨相氮化碳结构。在  $2\theta=12.8^\circ$  和  $27.5^\circ$  的特征峰分别来自于面内三均三嗪(tri-s-triazine)重复结构单元(100)和层状堆积结构(002)的衍射峰<sup>[27]</sup>。与块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相比,三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  衍射峰强度和峰位置没有明显变化,表明在块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中构建三维大孔的结构并没有显著影响  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的主体结构。

FT-IR 光谱可以提供材料的结构信息。如图 1(b)所示,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  有三个明显的吸收区域,分别位于  $3000\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1200\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  和  $500\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 。 $3100\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  的宽吸收带归属于残余的 N-H 组分和 O-H 键,说明直接加热双氰胺得到的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料不能完全缩聚,层状结构的边缘存在 N-H 键;  $1200\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  的吸收带归属于一系列 CN 杂环的典型伸缩振动模式;而  $810 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 s-

三嗪环的振动<sup>[20-21]</sup>。对比还发现,块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的峰形和峰位变化不大且都有  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 N-H 特征峰、CN 杂环特征峰和 s-三嗪环特征峰,表明三维大孔结构的存在并没有影响  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的结构和组成,这与 XRD 的分析结果一致。

利用紫外-可见漫反射光谱来分析制备的光催化剂的光吸收性能和能带结构。从图 2(a)可以看出,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  样品在  $460 \text{ nm}$  左右有明显且陡峭的吸收边,说明与带隙相关的吸收来源于带间跃迁而非其他形式的跃迁。但与块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相比,三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的吸收边缘从  $462 \text{ nm}$  蓝移至  $453 \text{ nm}$ ,相应的带隙从  $2.68 \text{ eV}$  变到  $2.73 \text{ eV}$ 。显然,三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的  $E_g$  比块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的  $E_g$  大,这可能是由于样品的颗粒尺寸减小所引起的量子尺寸效应。另外,从图 2(a)中还可以观察到在  $200\sim 400 \text{ nm}$  范围内,三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光吸收能力明显强于块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。这可能是由于入射光在三维大孔空隙内发生多次折射、散射提高了入射光的吸收和传递效率,从而表现出较强的光吸收能力。

通过氮气吸附-脱附实验测定了块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的比表面积,如图 2(b)所示。块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的比表面积分别为  $\sim 14.67$  和  $\sim 69.42 \text{ m}^2/\text{g}$ 。显然,三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有更大的表面积,有助于促进污染物的吸附,且可以提供

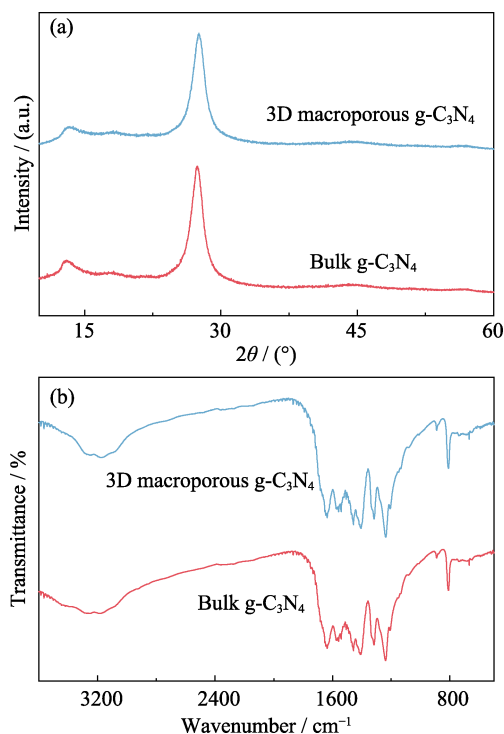


图 1 块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 光谱(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of the bulk  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and 3D macroporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

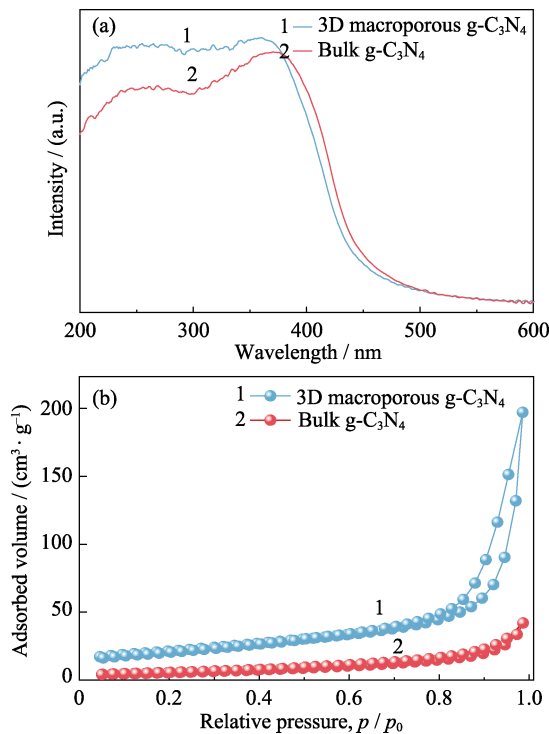


图 2 块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 UV-Vis DRS 谱图(a) 和比表面积图(b)

Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and surface areas (b) of the bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

更丰富的反应活性位点。同时,大孔结构不仅有利于促进物质的扩散和转移,增强反应物分子的传质效率,而且有利于缩短光生载流子的迁移路程,从而降低光生电子-空穴对的复合率。因此,对块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  而言,实验制备的三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在理论上会有更好的吸附和光催化还原  $\text{U(VI)}$  的性能。

图 3 给出了块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的

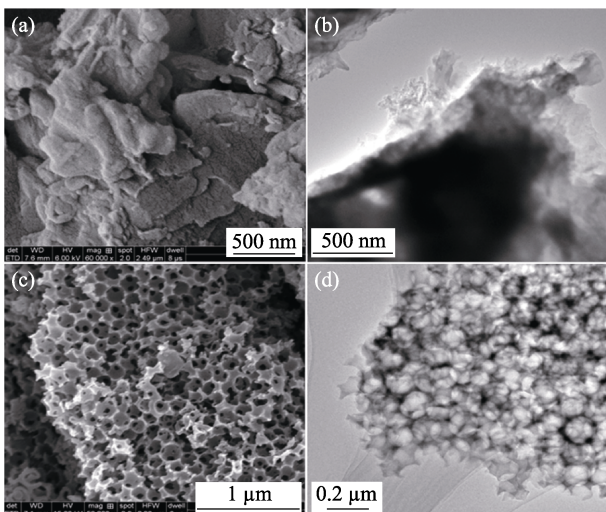


图 3 块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a, b)和三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (c, d)的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM images of the bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (a, b) and 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (c, d)

SEM 和 TEM 照片。如图 3(a~b),块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表现出紧密堆积且粒径较大的块体结构,而三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  则表现为三维有序大孔结构(图 3(c~d)),大孔结构呈规则的紧密堆积结构,孔壁完整多孔,整个结构具有良好的三维连通性。

## 2.2 吸附性能

图 4(a)为吸附动力学曲线,从图中可以看出在吸附初期吸附速率快;当吸附持续 50 min 以上时,吸附速率趋于平缓;当吸附 100 min 以上时,吸附基本达到平衡。这是由于在吸附初始阶段,吸附剂表面有大量的可用吸附位点,而当吸附进行到一定程度时,可用吸附位点减少导致吸附速率降低。其中块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  本身紧密堆积,造成活性位点少,进而表现出较低的吸附容量;而三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有三维大孔良好的开放结构和较多的活性位点,表现出高效吸附的能力。为了深入分析吸附动力学过程,用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,拟合公式如下<sup>[33-36]</sup>:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中,  $q_t(\text{mg/g})$  和  $q_e(\text{mg/g})$  分别代表  $t$  时刻和平衡时

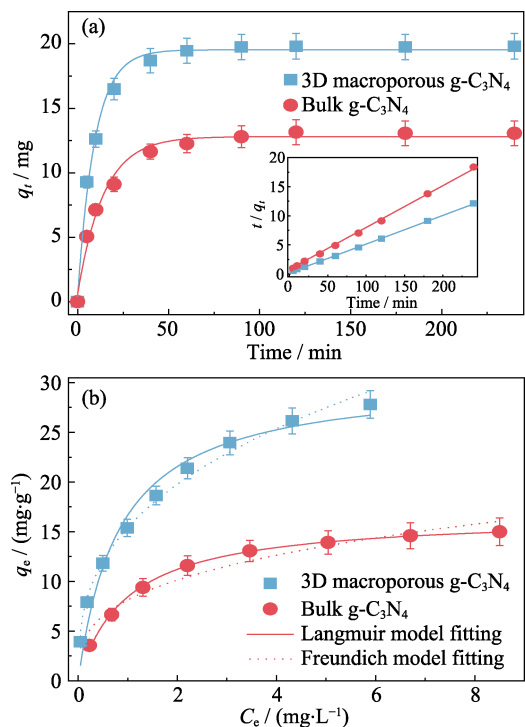


图 4 块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  吸附  $\text{U(VI)}$  的动力学曲线(a)和吸附等温线(b)

Fig. 4 (a) Adsorption kinetics and (b) adsorption isotherms for  $\text{U(VI)}$  on bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$   $\text{pH}=5.0\pm 0.1$ ,  $T=293 \text{ K}$ ,  $m/V=0.5 \text{ g/L}$

The insert in (a) is the pseudo-second-order kinetic plots

刻的吸附量,  $k_1(\text{min}^{-1})$  和  $k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$  分别代表准一级和准二级动力学常数。准二级动力学模型拟合结果如图 4(a) 中插图和表 1 所示, 可知准二级动力学的拟合度系数 ( $R^2$ ) 高于准一级动力学的, 因此吸附过程更接近准二级动力学模型。

块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对不同浓度 U(VI) 的吸附等温线示于图 4(b)。由图中的吸附等温线可以看出, 三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 U(VI) 的吸附能力远好于块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。为了进一步研究溶液初始浓度与吸附量的关系, 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验结果进行分析, 拟合公式如下<sup>[37-38]</sup>:

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

其中,  $q_{\max}(\text{mg}/\text{g})$  为单位质量吸附剂的最大吸附容量,  $K_L(\text{L}/\text{mg})$  是 Langmuir 常数,  $K_F((\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n)/\text{g})$  是 Freundlich 常数,  $n$  是与吸附强度相关的参数。拟合曲线如图 4(b) 所示, 所得的吸附等温线参数列于表 2 中。模型拟合结果显示, 三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 U(VI) 最大吸附容量可达 ~30.5 mg/g, 两种材料对 U(VI) 的吸附过程更符合 Langmuir 模型, 也说明吸附行为属于单分子层吸附。

### 2.3 光催化还原性能

图 5(a) 是可见光催化还原 U(IV) 性能图, 从图 5(a) 可以看出, 没有加催化剂的 U(VI) 溶液在被可见光照射 180 min 后, 含量无明显下降, 表明 U(VI) 本身稳定存在于溶液中, 几乎不发生可见光还原。在暗吸附实验过程中, 块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在吸附 60 min 后基本达到吸附/脱附平衡, 吸附去除率分别为 ~16.8% 和 ~41.6%。这一方面是由于大比表面积的三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可以提供更丰富的反应活性位点, 促进污染物的吸附; 另一方面, 三维开

放的结构有利于污染物的扩散和转移, 增强了污染物分子的传质效率。块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由于是紧密堆积且粒径较大的块体结构并且光生电子-空穴对的复合率较高, 因此表现出差的活性。经 180 min 可见光照射后, 它对 U(VI) 的还原率只达到 ~35.1%。而相同光催化条件下, 三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性明显增强, U(VI) 的还原率达到 94.8%, 表明通过在块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中造孔可以显著增强 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化还原性能。为了更直观地对比不同催化剂的反应速率, 对该反应过程进行一级动力学反应拟合, 拟合方程如下:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (5)$$

其中,  $C_0$ 、 $C$  和  $t$  分别为初始 U(VI) 浓度 (mg/L)、在反应时间为  $t$  的浓度 (mg/L) 以及反应时间;  $k$  是一级动力学常数 ( $\text{min}^{-1}$ )。由计算结果得知, 三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的反应速率常数为 ~0.0142  $\text{min}^{-1}$ , 是块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~0.0024  $\text{min}^{-1}$ ) 的 ~5.9 倍 (图 5(b))。三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的循环实验 (图 5(c)) 表明, 催化剂在循环使用三次以后, 其光催化性能保持良好, 表明该催化剂的循环性能良好。对 U(VI) 的光催化还原后, 三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面的铀价态的 XPS 分析如图 5(d) 所示。经拟合处理后可以看出, ~382.38 和 ~393.18 eV 处峰对应 U(IV) 的特征峰, ~384.78 和 ~394.68 eV 处峰对应 U(VI) 的特征峰, 表明三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂将 U(VI) 光催化还原为 U(IV)<sup>[24]</sup>。通过 XPS 分峰面积可知, U(IV)/U(VI) 的比值大约 ~5.89。这意味着尽管从水溶液中除去所有 U(VI), 但仍有部分 U 是以 U(VI) 的形式存在。在文献 [17, 30-32] 也得到了类似的结果, 因此在 U(VI) 光还原中最后得到的是 U(VI)+U(IV) 混合铀状态。这可能是由于 U(IV) 极易被光生空穴或者其他自由基重新氧化,  $\text{U(IV)} + \text{h}^+$

表 1 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Sample	Pseudo-first-order model		Pseudo-second-order model	
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
Bulk g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.0761	0.983	0.0493	0.999
3D macroporous g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.1087	0.992	0.0721	0.999

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

Sample	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
Bulk g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	16.7	1.03	0.998	8.13	3.14	0.936
3D macroporous g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30.5	1.21	0.999	15.42	2.78	0.964

$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{U(VI)}$ , 回到初始的状态  $\text{U(VI)}$ 。为了证明这一猜测, 在光照反应后立即用  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$  洗脱材料表面的  $\text{U}$ , 然后对脱附下来的  $\text{U}$  进行 XPS 检测, 发现残留在溶液中的  $\text{U(VI)}$  浓度约为  $0.87 \text{ mg/L}$  (初始浓度  $30 \text{ mg/L}$ )。这是由于大部分  $\text{U(VI)}$  已被还原成不溶的  $\text{U(IV)}$ , 只有少量被重新氧化的  $\text{U(IV)}$  脱附到了溶液中。

通过光电流响应和电化学阻抗谱研究光生载流子的转移和分离情况, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在可见光照下的光电流密度明显高于块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。从电化学阻抗谱中也可

以看出, 三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光生载流子传输阻抗远小于块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (图 6(b))。这些结果表明, 构筑三维大孔可以显著促进光生电子-空穴对的转移和分离, 提高光催化还原  $\text{U(VI)}$  的性能。

基于以上结果, 三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对  $\text{U(VI)}$  的光催化活性高于块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的主要原因可能有以下几点: 第一, 三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有更大的表面积, 有助于吸附污染物, 且可以提供更丰富的反应活性位点; 第二, 三维开放结构有利于物质的扩散和转移, 增强了反应物分子的传质效率; 第三, 多孔结构缩短了光生电子横向和纵向的迁移距离, 从而降低光生

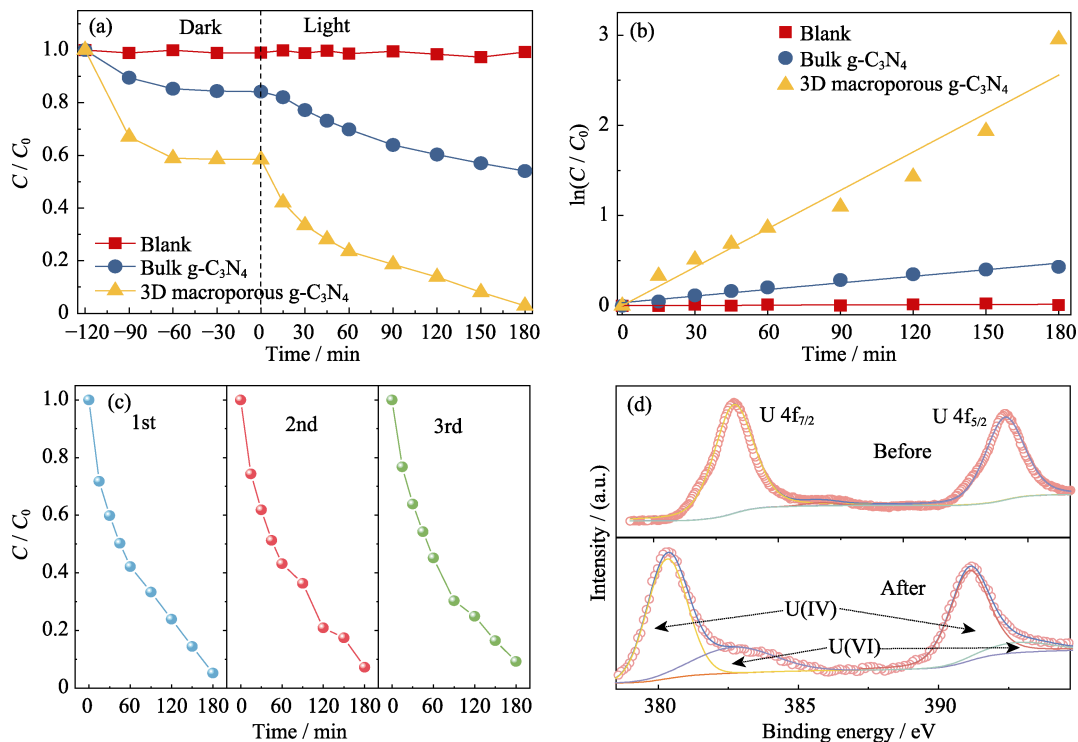


图 5 块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的可见光催化还原  $\text{U(VI)}$  性能图(a)和还原反应速率(b), 三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的循环实验(c)和光催化反应前后  $\text{U}$  元素的 XPS 图谱(d)

Fig. 5 (a) Dark adsorption and photocatalytic reduction of  $\text{U(VI)}$  and (b) the rate constant with bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (c) cycling runs of 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for the photocatalytic reduction of  $\text{U(VI)}$  and (d)  $\text{U}4f$  spectra of 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  before and after  $\text{U(VI)}$  photoreduction

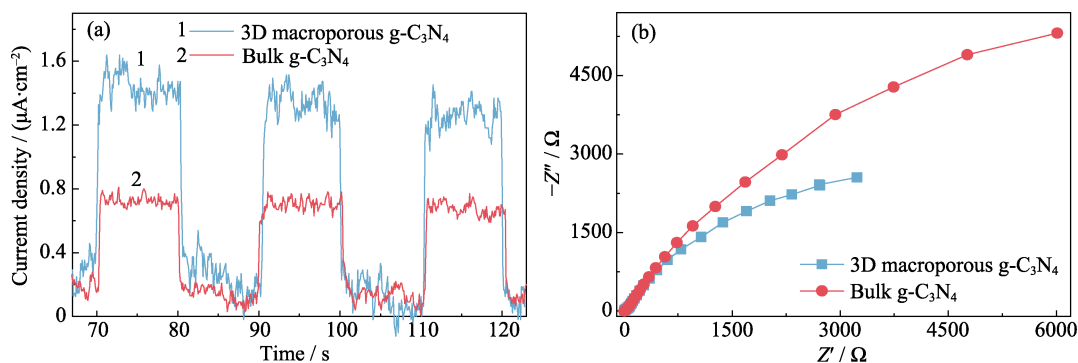


图 6 块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和三维大孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的(a)光电流响应图谱和(b)电化学阻抗谱

Fig. 6 (a) Transient photocurrent responses and (b) electrochemical impedance spectra of bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and 3D macroporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

电子-空穴对的复合率; 第四, 层状多孔结构促进光线的传播和反射, 提高了对太阳光的利用率, 能够产生更多的光生载流子, 从而有利于提高材料的光催化性能。

### 3 结论

以 SiO<sub>2</sub> 纳米球作为硬模板, 通过热聚合-刻蚀制备具有连续贯通的三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂用于水溶液中 U(VI) 的吸附-还原。批量吸附实验表明三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有更快的吸附动力学和较高的吸附容量。吸附过程符合 Langmuir 模型, 属于单分子层吸附。光催化实验结果表明同样的光催化条件下, 三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性明显增强, 并表现出良好的稳定性。XPS 结果显示三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂将 U(VI) 光催化还原为 U(IV)。较大的比表面积及三维大孔蜂窝状结构可以提供更多的光学吸收和界面反应活性位点, 缩短载流子的迁移路程, 增强电荷的分离和转移效率等, 是三维大孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 吸附-还原性能改善的主要原因。本研究为水环境中放射性 U(VI) 的高效去除开发了新型低成本纳米吸附-光催化剂材料, 进一步丰富了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的种类。

### 参考文献:

- [1] WANG X X, YU S J, WANG X K. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 17–26.
- [2] TAN X, FANG M, TAN L, *et al.* Core-shell hierarchical C@Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·9H<sub>2</sub>O nanostructures for the efficient removal of radionuclides. *Environmental Science: Nano*, 2018, **5**(5): 1140–1149.
- [3] BAI Z Q, YUAN L Y, ZHU L, *et al.* Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(2): 525–534.
- [4] CAI Y, CHEN L, YANG S, *et al.* Rational synthesis of novel phosphorylated chitosan-carboxymethyl cellulose composite for highly effective decontamination of U(VI). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(5): 5393–5403.
- [5] WU X, JIANG S, SONG S, *et al.* Constructing effective photocatalytic purification system with P-introduced g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for elimination of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. *Applied Surface Science*, 2018, **430**: 371–379.
- [6] WANG L, SONG H, YUAN L, *et al.* Efficient U(VI) reduction and sequestration by Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> MXene. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(18): 10748–10756.
- [7] LIU H, LI M, CHEN T, *et al.* New synthesis of nZVI/C composites as an efficient adsorbent for the uptake of U(VI) from aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(16): 9227–9234.
- [8] ZHU K, CHEN C, XU M, *et al.* In situ carbothermal reduction synthesis of Fe nanocrystals embedded into N-doped carbon nanospheres for highly efficient U(VI) adsorption and reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **331**: 395–405.
- [9] ZOU Y, WANG X, KHAN A, *et al.* Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7290–7304.
- [10] LI Z, WANG L, MENG J, *et al.* Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: new findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 1–11.
- [11] CHEN L, FENG S, ZHAO D, *et al.* Efficient sorption and reduction of U(VI) on zero-valent iron-polyaniline-graphene aerogel ternary composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **490**: 197–206.
- [12] SHENG G, YANG P, TANG Y, *et al.* New insights into the primary roles of diatomite in the enhanced sequestration of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> by zero-valent iron nanoparticles: an advanced approach utilizing XPS and EXAFS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **193**: 189–197.
- [13] SUN Y, LI J, HUANG T, *et al.* The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review. *Water Research*, 2016, **100**: 277–295.
- [14] DENG H, LI Z, WANG L, *et al.* Nanolayered Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> composites for photocatalytic reduction and removal of uranium (VI). *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(4): 2283–2294.
- [15] HU L, YAN X W, ZHANG X J, *et al.* Integration of adsorption and reduction for uranium uptake based on SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> electrospun nanofibers. *Applied Surface Science*, 2018, **428**: 819–824.
- [16] CHEN K, CHEN C L, REN X M, *et al.* Interaction mechanism between different facet TiO<sub>2</sub> and U(VI): experimental and density-functional theory investigation. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 944–954.
- [17] LI P, WANG J, WANG Y, *et al.* Photoconversion of U(VI) by TiO<sub>2</sub>: an efficient strategy for seawater uranium extraction. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **365**: 231–241.
- [18] LIU X N, DU P H, PAN W Y, *et al.* Immobilization of uranium(VI) by niobate/titanate nanoflakes heterojunction through combined adsorption and solar-light-driven photocatalytic reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **231**: 11–22.
- [19] LI Z J, HUANG Z W, GUO W L, *et al.* Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its graphene composite. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(10): 5666–5674.
- [20] FENG J N, YANG Z Q, HE S, *et al.* Photocatalytic reduction of Uranium(VI) under visible light with Sn-doped In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> microspheres. *Chemosphere*, 2018, **212**: 114–123.
- [21] ZHANG S, LIU Y, GU P, *et al.* Enhanced photodegradation of toxic organic pollutants using dual-oxygen-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: mechanism exploration from both experimental and DFT studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **248**: 1–10.
- [22] ZHANG S, SONG S, GU P, *et al.* Visible-light-driven activation of persulfate over cyano and hydroxyl group co-modified mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for boosting bisphenol A degradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(10): 5552–5560.
- [23] ZHANG S, GU P, MA R, *et al.* Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts towards water purification: a critical review. *Catalysis Today*, 2019, **335**: 65–77.
- [24] ZHANG S, HU C, JI H, *et al.* Facile synthesis of nitrogen-deficient mesoporous graphitic carbon nitride for highly efficient photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 2019, **478**: 304–312.
- [25] GAO H, CAO R, XU X, *et al.* Construction of dual defect mediated Z-scheme photocatalysts for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **245**: 399–409.

- [26] GAO H, CAO R, ZHANG S, *et al.* Three-dimensional hierarchical g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> architectures assembled by ultrathin self-doped nanosheets: extremely facile hexamethylenetetramine activation and superior photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(2): 2050–2059.
- [27] ZHANG S, GAO H, HUANG Y, *et al.* Ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets coupled with amorphous Cu-doped FeOOH nanoclusters as 2D/0D heterogeneous catalysts for water remediation. *Environmental Science: Nano*, 2018, **5**(5): 1179–1190.
- [28] GAO H, YANG H, XU J, *et al.* Strongly coupled g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxymonosulfate activation. *Small*, 2018, **14**(31): 1801353.
- [29] 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **228**: 29–38.
- [30] KE L, LI P F, WU X, *et al.* Graphene-like sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic reduction elimination of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **205**: 319–326.
- [31] LU C H, ZHANG P, JIANG S J, *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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **200**: 378–385.
- [32] LU C H, CHEN R Y, WU X, *et al.* Boron doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> reduction performance. *Applied Surface Science*, 2016, **360**: 1016–1022.
- [33] DUAN S, WU L, LI J, *et al.* Two-dimensional copper-based metal-organic frameworks nano-sheets composites: one-step synthesis and highly efficient U(VI) immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **373**: 580–590.
- [34] QIAN L, HU P, JIANG Z, *et al.* Effect of pH, fulvic acid and temperature on the sorption of uranyl on ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Science China Chemistry*, 2010, **53**(6): 1429–1437.
- [35] WANG D, XU Y, XIAO D, *et al.* Ultra-thin iron phosphate nanosheets for high efficient U(VI) adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **371**: 83–93.
- [36] LI S, WANG L, PENG J, *et al.* Efficient thorium(IV) removal by two-dimensional Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> MXene from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **366**: 192–199.
- [37] GAO H, CAO R, XU X, *et al.* Surface area- and structure-dependent effects of LDH for highly efficient dye removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(1): 905–915.
- [38] ZHU J, LIU Q, LIU J, *et al.* Ni-Mn LDH-decorated 3D Fe-inserted and N-doped carbon framework composites for efficient uranium (VI) removal. *Environmental Science: Nano*, 2018, **5**(2): 467–475.