

# MOFs 自牺牲模板法制备 $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料 用作高效光催化还原 U(VI)

洪佳辉, 马冉, 仵云超, 文涛, 艾玥洁

(华北电力大学 环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206)

**摘要:** 近年来, 利用石墨氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )光催化法将易溶的 U(VI)还原为难溶的 U(IV)来清除铀, 已逐渐成为放射性核素研究的热点。本研究将一种含金属钴的金属有机框架材料(MOFs)作为自牺牲模板, 利用简单热共聚法成功合成了含有  $\text{Co-N}_x$  构型的  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  催化剂。在固液比为 1.0 g/L、pH 5.0、可见光照射 45 min 下, 制备的催化剂 ( $w(\text{Co-MOFs}) : w(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1 : 1$ )对 50 mg/L 的 U(VI)标准溶液还原率达到 100%。从形貌, 微观结构和光学性能等方面对催化剂进行了表征, 结果显示, 引入 Co 有效拓宽了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对可见光的吸收范围, 抑制了光生电子与空穴的复合, 从而促进了 U(VI)的还原反应。此外, 基于捕获实验深入探究了 U(VI)在  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料表面催化可能的反应机理。研究表明,  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂光学性能优异, 制备方法简单且绿色环保, 对放射性废水中的 U(VI)的光催化还原去除效果较好。本工作对后续石墨氮化碳类新型材料的设计、合成与实际应用具有一定的参考作用。

**关键词:** 石墨氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ); 金属有机框架材料(MOF); 光催化还原; 铀

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanomaterials Preparation by MOFs Self-sacrificing Template Method for Efficient Photocatalytic Reduction of U(VI)

HONG Jiahui, MA Ran, WU Yunchao, WEN Tao, AI Yuejie

(MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Broad application of nuclear energy has resulted in the release of radionuclides such as uranium [U(VI)], into the environment, and its potential toxic and irreversible effects on the environment are among the paramount issues in nuclear energy use. Graphite carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) is a kind of non-metallic material with the triazine structure. In recent years, the reduction of U(VI) to insoluble U(IV) by  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalysis has become a major research focus on the area of radioactive pollutants. In this work, a metal-organic framework (MOF) material containing cobalt metal was used as a self-sacrificial template. Through simple thermal copolymerization, the  $\text{Co-N}_x$  coordination was successfully incorporated into  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  to synthesize the  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst. The effects of the morphology, structure, and photoelectric properties of  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  on the photocatalytic reduction of U(VI) were investigated using macroscopic batch experiments. The results showed that the introduction of Co effectively

收稿日期: 2021-09-22; 收到修改稿日期: 2021-12-16; 网络出版日期: 2022-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(22076044) National Natural Science Foundation of China (22076044)

作者简介: 洪佳辉(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: 136919867@qq.com

HONG Jiahui (1997-), female, Master candidate. E-mail: 136919867@qq.com

通信作者: 艾玥洁, 副教授. E-mail: aiyuejie@ncepu.edu.cn

AI Yuejie, associate professor. E-mail: aiyuejie@ncepu.edu.cn

broadened the absorption range of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to visible light, inhibited recombination of the photogenerated electrons and holes, and facilitated the reduction of U(VI). Under irradiation in visible light for 45 min, pH 5.0 and solid-liquid ratio of 1.0 g/L, the photocatalytic reduction of a standard 50 mg/L U(VI) solution reached 100% by CoN<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w(Co-MOFs) : w(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)=1 : 1). Furthermore, the photocatalytic mechanism of CoN<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was investigated through capture experiments. In summary, the CoN<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite exhibits excellent optical performance, has simple operation, is eco-friendly, and has a significant photocatalytic effect on U(VI) in radioactive wastewater. This work also provides design strategy and technical reference for applying g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials to treat radioactive wastewater.

**Key words:** graphite carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); metal organic framework (MOF); photocatalytic reduction; uranium

核能因能量密度高且无碳排放等特点,在新能源领域得到了广泛发展<sup>[1]</sup>。但核能在使用过程中产生的放射性污染物会对人类健康和环境产生严重的影响,污染物主要通过放射性废水排放的形式进入到环境中。铀(元素符号 U)作为放射性废水中的主要污染物,因强放射性和较长的半衰期而引起了广泛关注<sup>[1]</sup>。在自然界中,铀的主要存在形态是 U(VI),并极易随水迁移<sup>[2]</sup>。将可溶性较好的 U(VI)转化为沉淀态的 U(IV),并随同材料收集去除,是去除废水中 U(VI)的常用方法之一<sup>[3]</sup>。半导体光催化技术因为环保、效率高、材料可重复利用、成本低廉<sup>[4]</sup>等优点,成为治理 U(VI)污染最有效的方法之一。因此,目前开发稳定、无毒、高催化活性的新型半导体材料是光催化法去除 U(VI)研究的关键。

石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)具有良好的化学和高热稳定性,以及优越的电子特性,得到了广泛研究<sup>[5]</sup>。然而,石墨氮化碳结构中的氮原子具有高电负性,交替的碳和氮原子会增加光生电荷的复合概率<sup>[5]</sup>。同时,该材料相对较宽的能带隙也会导致可见光利用率低,从而削弱 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能<sup>[6]</sup>。通常采用以下几种策略提高纯石墨氮化碳的光催化活性,包括金属<sup>[7]</sup>或非金属<sup>[8]</sup>掺杂、纳米结构设计<sup>[9]</sup>(介孔结构、纳米片、纳米管和纳米球)、构建复合材料<sup>[10]</sup>等。Gao 等<sup>[7]</sup>通过掺杂一定量的 Fe 强烈地改变了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电子性能,在光照射下,对亚甲基蓝的降解率提高了 1.7 倍,产氢效率是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 6 倍。Ke 等<sup>[8]</sup>将 S 引入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中减弱其平面氢键,从实验和计算的角度证实了 S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 通过改变其电子结构,提高了导电和价带能级,以及光生电子的输运能力。片状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比球状、管状和棒状的性能更加优异,如比表面积大,光催化活性位点较多等。在这些改进方法中,复合材料的纳米化可以增大比表面积,增加活性位置,已被广泛用作调节原有材料的导电、光学、磁性或其它物理性质<sup>[11]</sup>。除此之外,纳

米复合材料不仅保持各组分材料性能的优点,而且通过各组分性能的互补和关联可以获得单一组成材料所不能达到的综合性能,对于提升光催化剂的稳定性,拓展光吸收光谱也有显著的作用,是一种操作简单、效果显著的改性方式<sup>[9]</sup>。

金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属簇合物或金属离子与有机配体构成的新型多孔材料。它具有许多潜在的配位点、缺陷和孔隙,可以锚定金属原子,使其成为金属原子的理想载体<sup>[11]</sup>。具体而言,在光催化降解污染物中,由于 MOFs 有机配体含有丰富的芳香环,同 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的三嗪环之间存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用,以及丰富的表面静电相互作用,有助于它们实现紧密接触、高比表面积、均匀分布的活性位点以及有效的电子转移,进而提高材料的光催化活性<sup>[11-15]</sup>。Devarayapalli 等<sup>[14]</sup>在研究中发现,Co-MOF@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料独特的介孔结构和合适的带隙使其在可见光照射下表现出优异的降解效率,MOF 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的协同作用有效优化了电荷分布,增强了电荷转移。此外,许多研究也通过引入含有过渡金属 Co 的 Co-MOF 作为助催化剂来提高其光还原效率<sup>[16-19]</sup>。例如,Zhang 等<sup>[18]</sup>发现 Co 位点不仅有助于复合材料与污染物结合,而且可以均匀地呈原子级分散在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面,使复合材料的析碳率高达 464.1  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,在已报道的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基光催化剂中达到最高。Chen 等<sup>[19]</sup>研究发现 Co-MOF 的带隙较窄,是复合材料可见光吸收范围变宽的主要原因,不仅有效地连接了原始的结构,而且增强了电荷分离和转移,具有较好的光学性能。总的来说,MOFs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的活性位点均匀分布且高效,光吸收范围较宽,可以有效分离电子-空穴对,进而提高光催化还原能力,而金属 Co 分散均匀,有助于阻止 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 本身的团聚,进而提高其多孔位点和与污染物接触的比表面积。但是,在 MOFs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料制备过程中,高温会破坏多孔结构

和化学稳定性<sup>[20]</sup>。自牺牲模板法是制备纳米材料的经典方法之一, 由于纳米结构的模板也作为反应物参与到化学反应过程中, 因此自牺牲模板直接决定了所要制备纳米结构的形状。Xu 等<sup>[21]</sup>在 MOFs 中加入有机小分子(即糠醇)作为外部碳源, 赋予了纳米多孔材料高达  $3405 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积, 大大提高了 MOFs 自身的比表面积。此外, 还有一些研究将甘油、乙二胺和四氯化碳作为构建多功能 MOFs 的碳源, 也达到了很好的催化效果<sup>[22-23]</sup>。但是利用尿素或双氰胺作为前体, 制备  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  为碳源的研究还很少。另外, 尽管许多文献已经对 MOF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料进行了广泛的研究, 但是利用它们光催化降解 U(VI) 的报道较少, 现有研究大多数专注于纯 MOFs 或  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料提取铀的强大潜力<sup>[24-25]</sup>。

本工作通过 Co-MOFs 和双氰胺的简单热共聚, 将  $\text{Co-N}_x$  构型设计到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中, 并从形貌、结构、光吸收性能等方面对所得的  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料系列进行研究。此外, 系统探索了  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  催化剂对水溶液中 U(VI) 的光催化还原能力, 重点考察了不同 Co 含量、催化剂用量、pH、U(VI) 浓度以及干扰离子存在下的光催化还原能力, 并通过捕获实验揭示光催化还原阶段的主要反应机理。研究将为石墨氮化碳类新型材料应用于放射性废水处理提供设计思路和技术参考。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂与仪器

**试剂:** 六水硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2-甲基咪唑( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ )、2,4-二硝基苯酚指示液( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ )、双氰胺( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ )、偶氮胂 III( $\text{C}_{22}\text{H}_{18}(\text{As}_2)\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ )和氯乙酸( $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ )购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙酸钠( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )和氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )均购于北京化学试剂厂; 硝酸铀酰( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )购于湖北楚盛威化工有限公司。以上试剂均为分析纯, 试验用水为超纯水。

**仪器:** ME204 电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司), TC-2.5-10 程序陶瓷纤维炉(北京中兴伟业仪器有限公司), 日本 JEOL 公司 F50 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 JEOL 公司 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM), 麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司 ASAP2460 型比表面积分析仪(BET), 日本理学 Scintag-XDS-2000 X 射线衍射仪(XRD), Thermo Fisher 公司 XPS 250 Xi 光谱仪, 德国 Bruker 公司 Bruker Tensor 傅里叶转换红外光谱仪(FT-IR),

岛津国际贸易有限公司 UV-2700 固体紫外-可见光漫反射分析仪(UV-Vis)。

### 1.2 催化剂的制备

**Co-MOFs 前体合成:** 采用湿法球磨法制备 Co-MOFs 前驱体。先将 6.386 g 硝酸钴, 4.72 g 2-甲基咪唑和 4.32 g 聚乙烯吡咯烷酮一同溶解在 12 mL 的甲醇中, 然后置于高速球磨机中球磨 2 h。所得的沉淀物通过离心收集, 用乙醇和超纯水冲洗, 并在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥过夜。

**$\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的合成:** 首先, 将制备得到的 Co-MOFs 前驱体与双氰胺按一定比例混合溶解在水中( $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -1/2、 $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -1、 $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2 材料中的 Co-MOFs :  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的质量比分别为 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1)。在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌得到均匀溶液, 使水分蒸发。待粉末完全干燥后转移至  $\text{N}_2$  气氛管式炉中, 在  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h。在煅烧前预充氮气用以排出其他干扰气体, 在整个煅烧过程中保持无氧状态, 防止材料被氧化。将黑色粉末产物取出并分散在水中, 进行后续光催化试验。

### 1.3 光催化活性评价

在光催化还原实验中, 将材料放入预先调好 pH 的 50 mL 50 mg/L 含 U(VI) 溶液中, 并加入 2 mL 甲醇作为牺牲剂。光催化的整个过程是在磁力搅拌下进行的, 并且通入氮气以保证缺氧条件。开灯前, 在黑暗中磁力搅拌 60 min, 使材料同污染物之间达到吸附-解吸平衡。然后, 在  $10000 \text{ } \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的模拟可见光灯下照射 60 min。在反应期间, 按规定的间隔从反应器中取样。随后取 2 mL 的上层清液并转移至容量瓶中, 利用紫外分光光度计和偶氮胂 III 分光光度法测定 U(VI) 的残留浓度。采用氢氧化钠和盐酸溶液对铀标准溶液的 pH 进行调节, 使其还原效率达到最佳。根据公式(1)将 U(VI) 的浓度随光照时间的变化转化为 U(VI) 的光催化还原效率,

$$\eta_{\text{U(VI)}} = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $C_0$  (mg/L) 和  $C_t$  (mg/L) 分别为初始和反应  $t$  (min) 时溶液中残留的 U(VI) 瞬时浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构分析

$\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM、TEM 照片及元素分布如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  呈典型的块状堆叠。而  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  显示出疏松的多孔层状结构, 如图 1(b, c) 所示, 材料表面呈现褶皱、轻薄的雪

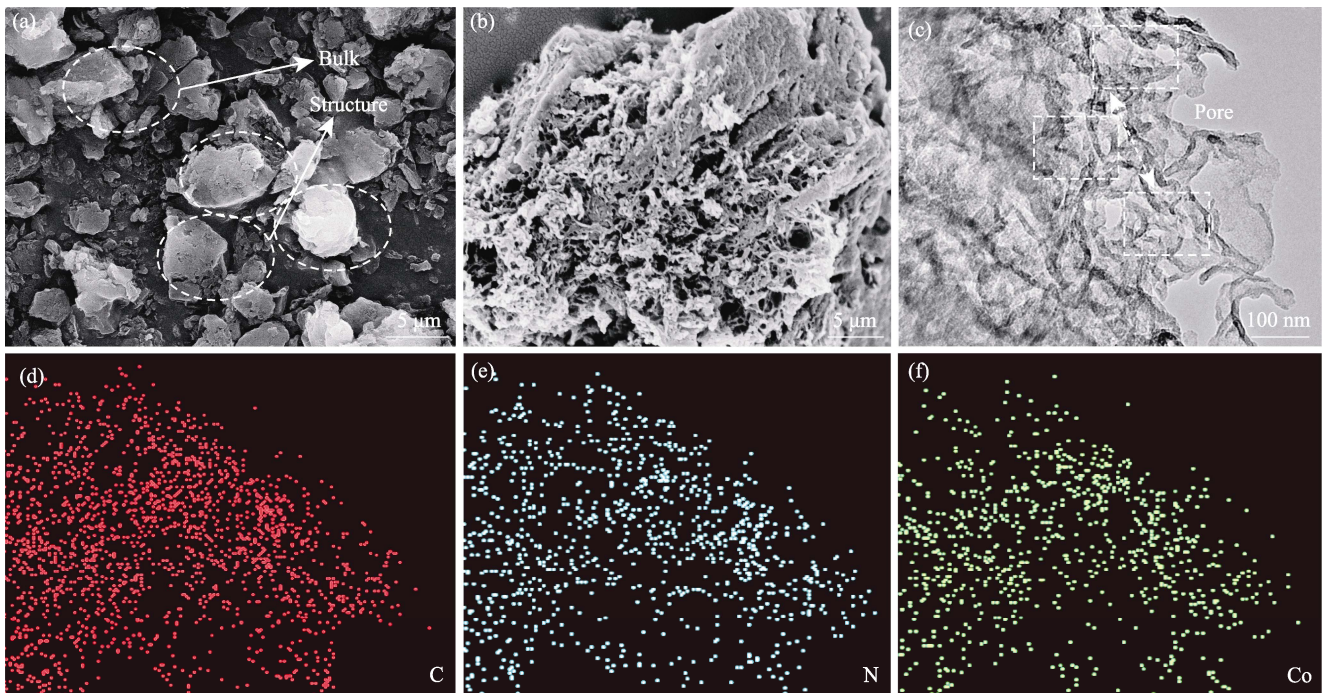


图 1  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (a) 和  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  (b) 的 SEM 照片, (c)  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的 TEM 照片和 (d~f)  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的 C、N、Co 元素分布图

Fig. 1 SEM images of (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and (b)  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ , (c) TEM images of  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  and (d~f) elements distribution mappings of element C (red), N (blue), and Co (green) in  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$

纺状, 在空间上具有分散性和孔结构。这样的多孔结构会增大材料的比表面积, 从而有利于暴露活性位点, 增加光生载流子在半导体表面的迁移和可见光吸收, 进而提高光催化降解效率。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)结果表明, 催化剂  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  中钴的含量为 11.38%。图 1(d~f) 分别是  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的 C、N、Co 元素分布图, 可以看出实验成功地将 Co 元素固定在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  上, 其散乱分布特征表明 Co 原子在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  基底上没有出现明显的团聚。

## 2.2 XRD 表征和 BET 分析

为了分析合成后的材料结构和组成, 对纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4$  样品进行 XRD 分析。如图 2(a) 所示,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在  $2\theta=13.2^\circ$  出现的弱特征衍射峰是典型的 3-s-三嗪环结构单元的层内重复的反映; 在  $2\theta=27.5^\circ$  处出现的强衍射峰, 即典型  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相的(002)衍射峰, 对应于共轭芳香环的层堆积。加入 Co 使得(002)特征峰强度降低, 表明  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中面内结构的有序度降低, 这是由于在反应过程中, Co 的负载过程与  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的合成过程同步进行, 且引入 Co 原子对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的结构产生了影响。在  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1/2}$  和  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的 XRD 图谱中, 没有观察到 Co 原子团聚峰和原子簇峰, 在  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-2}$  的 XRD 图谱中, 位于  $2\theta=41.68^\circ, 44.76^\circ$  的特征峰分别与 Co(JCPDS 050727)

的(100)和(002)晶面衍射峰匹配。随着 Co 含量增大, Co 的衍射峰强度明显增强, 这可能是由于金属 Co 增多而导致的金属团簇。为了进一步确定 Co-MOF 对材料微观结构的改变, 实验利用  $\text{N}_2$  吸附-脱附法测定两种材料的比表面积, 如图 2(b) 所示, 两种材料的吸附-脱附特性曲线都属于 IV 型, 且均有明显的  $\text{H}_2$  型滞后环, 说明两种材料都具有层状多孔结构。由图 2(b) 插入表可知  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  比  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有更大的比表面积, 与前述 SEM 形貌特征一致。

## 2.3 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)可用来确认材料表面物种和化学价态。图 3 为  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的 XPS 图谱。如图 3(a) 所示, 在  $\text{N}1s$  的光谱中, 位于 398.6, 399.7 和 400.6 eV 的三组峰分别对应于吡啶氮中的  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ ,  $\text{N}-(\text{C})_3$  和  $\text{N}-\text{H}$  基团。在  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的  $\text{C}1s$  光谱中发现了三嗪芳基环的  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$  配位峰(288.2 eV)、 $\text{C}-\text{NH}_2$  基团(286.4 eV)和  $\text{C}-\text{C}$  基团(284.7 eV)。在  $\text{Co}2p$  谱图(图 3(c))中, 位于 782、786.1 eV 的核心信号峰来自于  $\text{Co}2p_{3/2}$ , 位于 797.2 eV 的峰来自于  $\text{Co}2p_{1/2}$ , 其中 Co 元素的含量为 2.42%。值得注意的是, 在 782 eV 处的主峰可归属于  $\text{Co}-\text{N}$  键, 表明存在  $\text{Co}-\text{N}_x$  配位。由于氮(3.04 eV)的电负性



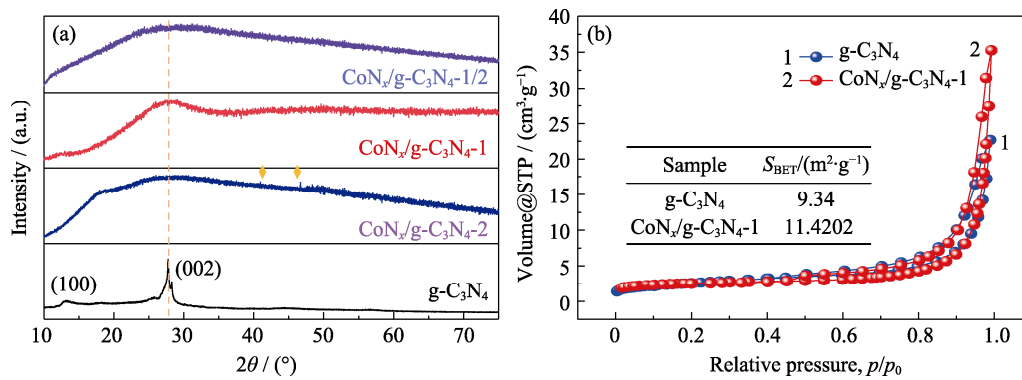


图 2 (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 谱图和 (b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线及其比表面积  
Fig. 2 (a) XRD patterns of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  and (b)  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms and corresponding specific surface areas of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$

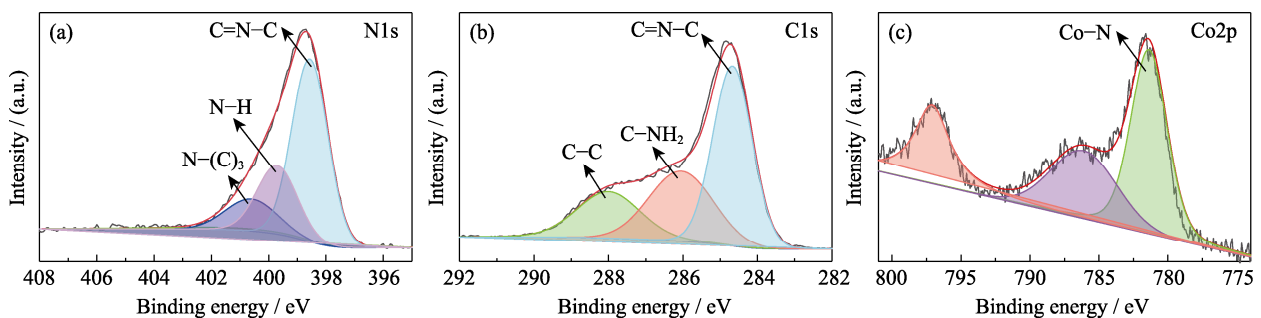


图 3  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  的 (a)  $\text{N}1\text{s}$ , (b)  $\text{C}1\text{s}$  和 (c)  $\text{Co}2\text{p}$  高分辨率 XPS 图谱  
Fig. 3 High-resolution (a)  $\text{N}1\text{s}$ , (b)  $\text{C}1\text{s}$  and (c)  $\text{Co}2\text{p}$  XPS spectra of  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$

大于钴(1.88 eV)和氧(2.55 eV), 化学位移(782 eV)大于金属钴(779 eV)和含钴氧化物(780 eV), 因此排除了  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  中氧化钴和金属钴的存在。此外, 位于 786.1 和 797.2 eV 的峰分别归属于  $\text{Co}^{3+}/2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Co}^{2+}/2\text{p}_{1/2}$ 。

## 2.4 光学性质与光电化学表征

为了进一步探究  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对可见光的吸收能力, 实验测试了样品的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis), 如图 4(a)所示。  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  均显示出较宽的吸收带, 涵盖区域从紫外到可见光范围。原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的最大吸收带边为 463 nm, 随着金属 Co 的加入,  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  催化剂的吸收带边红移至 538 nm, 且可见光吸收的强度进一步增强, 从而有利于光催化反应。同时, 根据 Kubelka-Munk 公式变换得到材料的带隙从 2.75 eV( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )减小到 1.7 eV ( $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ ) (图 4(b))。  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  光学吸收能力增加可能是由于多孔结构造成的多次入射光反射和引入 Co 导致的电子结构调节的结果。为了探究结构缺陷对载流子在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  上的分离和转移, 对样品进行光电化学测量。从图 4(c) 的瞬态光电流响应图中可以看出  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  的光

电流比  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  高约 11 倍, 这表明光生载流子的复合受到表面缺陷的强烈抑制。此外, 通过电化学阻抗谱对样品的电荷转移进行深入研究, 如图 4(d)所示。  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  催化剂的阻抗谱奈奎斯特曲线半径比  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  小得多, 即  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  在电荷转移中表现出较低的电阻率。这些现象均表明, Co 能够更高效地进行电子捕获和改善电子-空穴对的分离, 从而降低电荷转移电阻, 提高光催化能力。

## 2.5 $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料光催化性能测试

### 2.5.1 不同催化剂材料光催化还原 $\text{U(VI)}$ 的影响

为了确定  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  中不同的 Co 元素含量对催化剂的物理化学吸附和光催化辅助还原性能的影响, 分别测试无催化剂, 催化剂为  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1/2$ 、 $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  和  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$  分别与  $\text{U(VI)}$  在黑暗和可见光条件下的光催化还原情况(图 5(a))。在无催化剂加入时, 可见光照射 60 min 后,  $\text{U(VI)}$  浓度几乎没有下降, 说明铀酰离子是稳定的, 几乎没有发生光解。加入不同光催化剂, 污染物的还原性有很大不同。可见光照射 60 min 后,  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1/2$ 、 $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  和  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$  对  $\text{U(VI)}$  的去除率分别为 91.5%、99% 和 85%。相比之下,

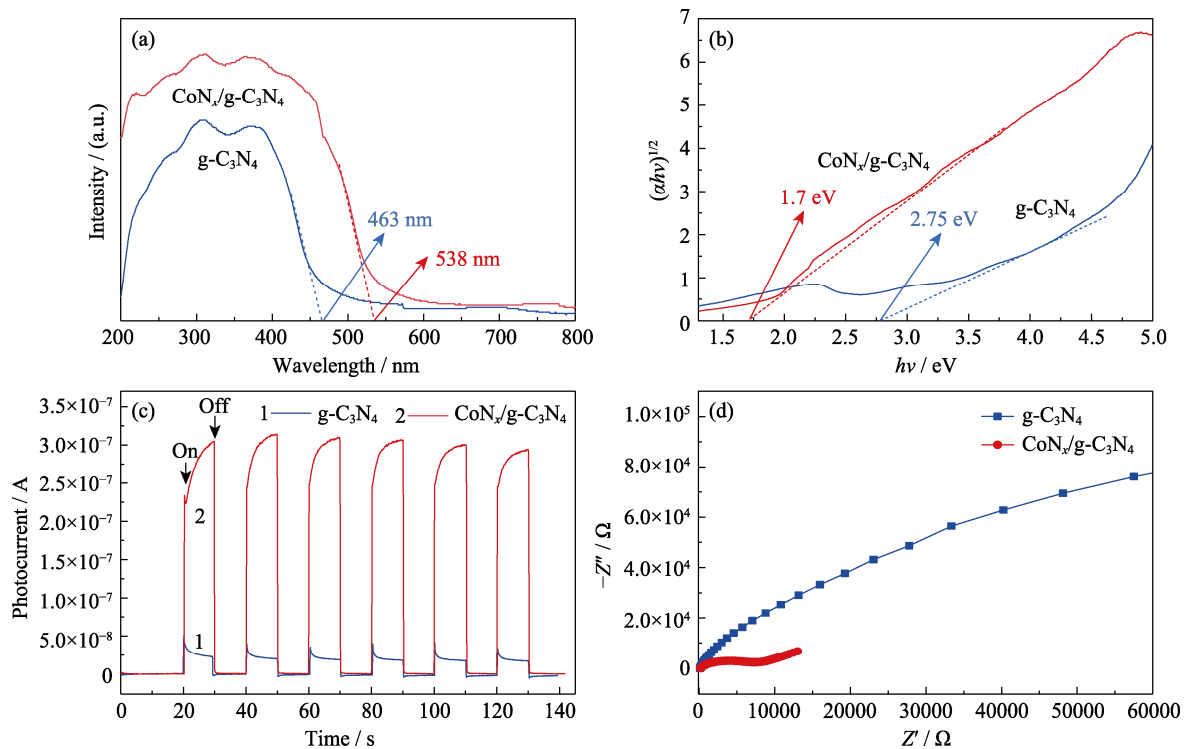


图 4  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  光学性质与光电化学表征

Fig. 4 Optical properties and photoelectrochemical characterization of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$

(a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ ; (b) Plots of  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus energy ( $hv$ ) for the band gap energies of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ ; (c) Time dependent photocurrent responses; (d) EIS Nyquist plots of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$

$\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  对  $\text{U(VI)}$  的光催化还原性能最好, 说明加入适量金属 Co 可以增强催化活性, 增大比表面积, 促进电子快速转移, 进而提高光催化能力。显然, 在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中加入 Co 元素可以有效调节电子结构, 诱导  $\text{U(VI)}$  还原的光催化活性。但当 Co-MOFs: 双氰胺的比例为 2:1 时, 由于聚集的 Co 物种活性较低, 占据了孔隙,  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-2}$  的光催化活性略有下降, 这也与 XRD 图谱中出现金属 Co 的特征峰相对应。

### 2.5.2 pH 对光催化还原 $\text{U(VI)}$ 的影响

反应溶液 pH 是影响材料吸附和催化还原过程的重要因素之一, 它不仅会对催化剂自身所带电荷造成影响, 而且会影响溶液中  $\text{U(VI)}$  离子的存在形式。因此, 探究溶液 pH 对  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  去除  $\text{U(VI)}$  的影响对于深入了解催化过程十分重要。研究显示, 酸性环境能够提高材料还原  $\text{U(VI)}$  的效率<sup>[26]</sup>, 因此, 本实验采用 pH 4.0、pH 5.0、pH 6.0 的溶液来测试  $\text{U(VI)}$  还原的最佳反应酸碱度。如图 5(b) 所示, 在不同 pH 环境下,  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  光催化还原铀酰也有不同表现。图中显示, 光催化还原能力由大到小为: pH 5.0 溶液 > pH 6.0 溶液 > pH 4.0 溶液, 由此可见, pH 5.0 是最佳的反应酸碱度: 在光催化反应 10 min 内的还原速率最高, 并且在 45 min 内光催化反应体系内所有铀酰都发生了还原反应。针对这种情况,

对各个 pH 环境下整个体系的状态进行分析。当溶液 pH 4.0 时, 水溶液中的  $\text{H}^+$  会与  $\text{U(VI)}$  竞争  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  上的结合位点和光生电子。当溶液 pH 6.0 时, 铀酰离子不可避免地会发生水解和沉淀, 生成负离子的  $\text{U(VI)}$  物种, 例如:  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{7-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$  和  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 。虽吸附过程更易发生, 但在光照阶段,  $\text{H}^+$  含量相对减少, 不能激发足够的光生电子, 复合材料的光催化活性无法达到最佳。综上所述, 选择 pH 5.0 作为最佳酸碱度进一步研究其他条件对光催化还原  $\text{U(VI)}$  的影响。

### 2.5.3 固液比对光催化还原 $\text{U(VI)}$ 的影响

从经济成本的角度来看, 催化剂用量是评价废水处理的一个重要因素。不同的光催化剂投放浓度造成还原效率的差异很大。由图 5(c) 可见, 可见光照射 60 min 后,  $\text{CoN}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  的还原能力随着固液比从 0.2 g/L 上升至 1.0 g/L, 其还原效率也从 68.2% 增大到 99.8%。  $\text{U(VI)}$  的残余浓度由于有效位点的增多而显著降低。由此可见, 催化剂浓度对接触位点和催化活性至关重要。在一定范围内, 光催化剂浓度越高, 光生电子就越多, 越有利于催化反应的进行。但过高的固液比又会对反应中水环境的浑浊度造成影响, 从而影响材料的可见光吸收。

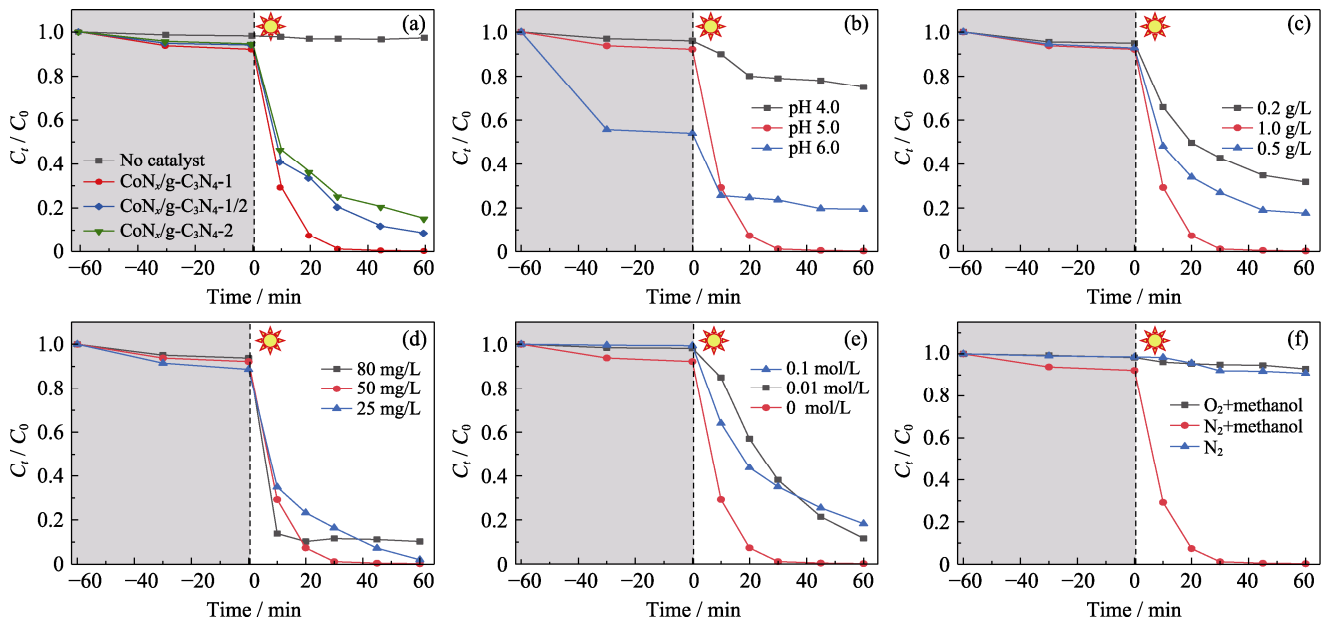


图 5 物理化学条件对  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光还原 U(VI)的影响(a-e); 不同捕获条件下 U(VI)浓度随时间变化的曲线(1.0 g/L  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ , pH 5.0, [U(VI)]=50 mg/L)(f)

Fig. 5 Influence of physico-chemical condition on photoreduction of U(VI) by  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (a-e), and curves of U(VI) changing with time under different capture conditions (1.0 g/L  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ , pH 5.0, [U(VI)]=50 mg/L) (f)

- (a) Influence of different catalysts(1.0 g/L catalysts, pH 5.0, [U(VI)]=50 mg/L); (b) Effect of pH (1.0 g/L  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ , [U(VI)]=50 mg/L); (c) Effect of solid-liquid ratio( $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ , [U(VI)]=50 mg/L, pH 5.0); (d) Effect of U(VI) concentration(1.0 g  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ , pH 5.0); (e) Influence of different ionic strengths(1.0 g/L  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$ , pH 5.0, [U(VI)]=50 mg/L)

### 2.5.4 初始 U(VI)浓度对光催化还原 U(VI)的影响

基于上述两组实验,在最佳酸碱度以及最佳催化剂用量基础上,进一步探讨铀酰初始浓度的影响。实验进一步评估  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  在 25~80 mg/L 初始 U(VI)浓度变化下的光还原能力。由图 5(d)可见,污染物浓度为 25、50 和 80 mg/L 时,催化剂都能高效地降解污染物。在暗反应条件下,随着 U(VI)初始浓度增大,吸附效率降低,而吸附量相应增加。当污染物浓度为 80 mg/L 时,还原效率略有延迟,但还原率仍可以达到 90%。而污染物浓度为 25 和 50 mg/L 时,催化剂可在 60 min 内达到同样的还原效果。由此可见,在一定污染物浓度下,光催化剂上的反应活性位点是有限的,污染物浓度过高时,不能让所有 U(VI)都进入催化剂的孔隙,会有一部分未被吸附的铀在溶液中游离,使反应速率降低。而当污染物浓度过低时,虽然还有空余的位点没有发生反应,但是溶液中的 U(VI)分散存在,也使催化降解效率低下。

### 2.5.5 NaCl 浓度对光催化还原 U(VI)的影响

自然水生系统通常包含各种离子,这些离子也会对放射性核素的吸附行为产生重要影响<sup>[27]</sup>。为了探讨离子浓度的影响,本工作以 NaCl 为背景电解质,研究了在不同 NaCl 浓度条件下, $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  对 U(VI)的还原能力。由图 5(e)可以看出, pH 5.0,

0.01、0.1 mol/L NaCl 与 U(VI)共存时,对黑暗条件下 U(VI)的吸附有轻微的影响;在紫外光照射下,对催化剂的降解效果有一定削弱。这可能是由于较高离子浓度会与 U(VI)产生竞争性吸附,从而占据了活性位点造成的。一般而言,固水界面的双电层会在高离子强度下被压缩,因此, U(VI)很难到达体系的界面吸收电子( $e^-$ ),导致  $e^-$  的迁移受阻,进而影响光催化剂的降解效率。尽管如此,当 NaCl 作为干扰离子存在时, $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  仍具有较好的处理含铀废水的能力。

### 2.6 捕获实验与光催化机理分析

众所周知,有效光生电子对 U(VI)的光还原反应起着重要作用。为了探究  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化反应机理,进行了一系列的捕获实验,实验结果如图 5(f)所示。将 50 mg  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4-1$  分散到浓度为 50 mg/L 的 U(VI)标准溶液中,调节溶液 pH 5.0,其他条件不变。首先,在光照前将 U(VI)的反应环境由  $\text{N}_2$  转变为  $\text{O}_2$ ,可以发现,当甲醇作为空穴( $h^+$ )清除剂时, $\text{O}_2$  处于饱和状态,照射 60 min 内 U(VI)浓度还原了 7.1%,说明光产生的电子主要与  $\text{O}_2$  反应。当反应在无甲醇的氮气氛围下进行,铀酰的含量降低了 9.2%。基于以上数据,可以推断只有在  $\text{N}_2$  和甲醇共同参与条件下,催化剂光催化降解铀酰的效率最高。基于上述分析,图 6 提出了  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材



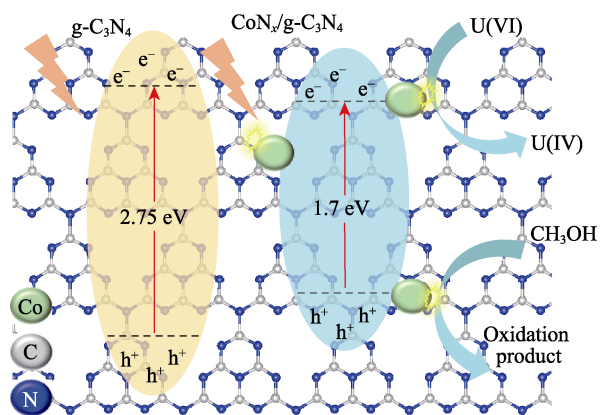


图 6  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化还原  $\text{U(VI)}$  的反应机理图  
Fig. 6 Reaction mechanism for photocatalytic reduction of  $\text{U(VI)}$  with  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$

料可能的光催化机理：在模拟太阳光的照射下， $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料吸收光子，内部带负电的还原性电子( $e^-$ )会被激发迁移至导带，同时在价带上留下带正电荷的氧化性空穴( $h^+$ )，这样就在催化剂的表面形成光生-电子空穴对。在可见光的照射下，处于激发态的电子-空穴是起到还原作用的主要粒子。在此基础上，引入 Co 又可以明显降低纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的带隙，电子-空穴复合速率受到明显抑制。同时，由于  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有大的比表面积，铀酰很容易吸附在  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  上，使得光发电荷容易转移到铀酰上，发生光催化反应。同时，甲醇作为空穴捕获剂，消耗了价带上的  $h^+$ ，减少了空穴与电子的结合，从而提高了光催化效果。因此， $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  比纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有更高的催化活性。

### 3 结论

研究采用简单的热共聚法制备  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂，以 Co-MOFs 为前驱体，成功制备出具有优良层状结构，可见光吸收范围宽，高可见光吸收能力的二维褶皱介孔结构的  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。与纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比， $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的带隙结构更窄，这有效增大了光生电子的转移速率，提高了光生电子利用率，对可见光具有更宽的响应范围，从而使光催化能力得到加强。固液比为 1.0 g/L 的  $\text{CoN}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -1 材料，在 pH 5.0 的条件下，处理 50 mg/L  $\text{U(VI)}$  标准溶液，45 min 光催化还原率即可达到 100%。综上所述，在高温条件下，利用 Co-MOF 作为自牺牲模板，将  $\text{Co-N}_x$  构型作为光催化活性中心，对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行改性用以提升光催化还原  $\text{U(VI)}$  性能是一种行之有效的改性策略，可为光催化还原  $\text{U(VI)}$  提供参考。

### 参考文献:

- [1] WAKAMATSU H, MIYATA T. Effects of radioactive safety information on consumer fears of radioactive contamination from oyster products in Japan. *Marine Policy*, 2021, **126**: 104401.
- [2] HASEGAWA A, TANIGAWA K, OHTSURU A, *et al.* Health effects of radiation and other health problems in the aftermath of nuclear accidents, with an emphasis on Fukushima. *Lancet*, 2015, **386(9992)**: 479–488.
- [3] LI Y, SU J, MITCHELL E, *et al.* Photocatalysis with visible-light-active uranyl complexes. *Science China Chemistry*, 2013, **56(12)**: 1671–1681.
- [4] LU C, ZHANG P, JIANG S, *et al.* Photocatalytic reduction elimination of  $\text{UO}_2^{2+}$  pollutant under visible light with metal-free sulfur doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **200**: 378–385.
- [5] GAO G, JIAO Y, MA F, *et al.* Metal-free graphitic carbon nitride as mechano-catalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Catalysis*, 2015, **332**: 149–155.
- [6] 王陈煜, 程琳, 徐琳, 等.  $\text{MnO}_2@/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料的制备及其光催化还原  $\text{U(VI)}$  的性能试验研究. *湿法冶金*, 2021, **40(2)**: 148–154.
- [7] GAO J, WANG Y, ZHOU S, *et al.* A facile one-step synthesis of Fe-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets and their improved visible-light photocatalytic performance. *ChemCatChem*, 2017, **9**: 1708–1715.
- [8] KE L, LI P, WU X, *et al.* Graphene-like sulfur-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for photocatalytic reduction elimination of  $\text{UO}_2^{2+}$  under visible Light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **205**: 319–326.
- [9] ZHAO Z, SUN Y, DONG F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. *Nanoscale*, 2015, **7**: 15–37.
- [10] HONG J, CHEN C, BEDOYA F E, *et al.* Carbon nitride nanosheet/metal-organic framework nanocomposites with synergistic photocatalytic activities. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6(13)**: 5042–5051.
- [11] WANG C C, YI X H, WANG P. Powerful combination of MOFs and  $\text{C}_3\text{N}_4$  for enhanced photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **247**: 24–48.
- [12] BAI C, BI J, WU J, *et al.* Fabrication of noble-metal-free  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -MIL-53(Fe) composite for enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$ -generation performance. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, **32(12)**: e4597–7.
- [13] MARSZEWSKI M, CAO S, YU J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic  $\text{CO}_2$  conversion. *Materials Horizons*, 2015, **2(3)**: 261–278.
- [14] DEVARAYAPALLI K C, VATTIKUTI S V P, SREEKANTH T V M, *et al.* Hydrogen production and photocatalytic activity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Co-MOF (ZIF-67) nanocomposite under visible light irradiation. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, **34(3)**: e5376.
- [15] HUANG W, LIU N, ZHANG X, *et al.* Metal organic framework  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light. *Applied Surface Science*, 2017, **425**: 107–116.
- [16] XIE Y, CHEN C, REN X, *et al.* Coupling  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets with metal-organic frameworks as 2D/3D composite for the synergetic removal of uranyl ions from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **550**: 117–127.
- [17] AO C, FENG B, QIAN S, *et al.* Theoretical study of transition metals supported on  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  as electrochemical catalysts for  $\text{CO}_2$  reduction



- to  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_4$ . *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, **36**: 116–123.
- [18] MU J, LI J, ZHAO X, *et al.* Cobalt-doped graphitic carbon nitride with enhanced peroxidase-like activity for wastewater treatment. *RSC Advances*, 2016, **6**(42): 35568–35576.
- [19] ZHAO N, KONG L, DONG Y, *et al.* Insight into the crucial factors for photochemical deposition of cobalt cocatalysts on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(11): 9522–9531.
- [20] 姚显芳, 李映伟. MOFs 作为牺牲模板制备纳米多孔碳材料的方法及其应用. *科学通报*, 2015, **60**(20): 1906–1914.
- [21] JIANG H L, LIU B, LAN Y Q, *et al.* From metal-organic framework to nanoporous carbon: toward a very high surface area and hydrogen uptake. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(31): 11854–11857.
- [22] YUAN D, CHEN J, TAN S, *et al.* Worm-like mesoporous carbon synthesized from metal-organic coordination polymers for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(6): 1191–1194.
- [23] HU J, WANG H, GAO Q, *et al.* Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors. *Carbon*, 2010, **48**(12): 3599–3606.
- [24] WANG J, WANG Y, WANG W, *et al.* Tunable mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as a metal-free catalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of U(VI). *Chemical Engineering Journal*, 2020, **383**: 123193.
- [25] LI H, ZHAI F, GUI D, *et al.* Powerful uranium extraction strategy with combined ligand complexation and photocatalytic reduction by postsynthetically modified photoactive metal-organic frameworks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 47–54.
- [26] WU Y, PANG H, YAO W, *et al.* Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI): batch experiments and spectroscopy study. *Science Bulletin*, 2018, **63**(13): 831–839.
- [27] HAO X, CHEN R, LIU Q, *et al.* A novel U(VI)-imprinted graphitic carbon nitride composite for the selective and efficient removal of U(VI) from simulated seawater. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, **5**(9): 2218–2226.