



CuO/BiFeO₃ 异质结光催化还原 溶液中 U(VI) 的性能

李小燕¹, 陈超², 刘义保¹, 刘宸¹, 李寻¹, 官芬芬¹, 肖慧¹

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;

2. 中国辐射防护研究院, 太原 030006)

摘 要: 通过湿浸渍法制备了 CuO/BiFeO₃ 可见光响应异质结光催化剂, 通过 SEM、XRD、XPS、UV-Vis 等分析手段对材料进行表征, 并在室温下以氙灯为光源, 探讨 CuO/BiFeO₃ 异质结复合催化剂光催化还原溶液中 U(VI) 的性能, 并对光催化还原机理进行了初步分析。结果表明, CuO 颗粒呈球状, 表面光滑, 为单斜晶型。BiFeO₃ 由不规则的颗粒团聚成层状, 为钙钛矿结构。与纯 CuO 和 BiFeO₃ 相比, 含 10% CuO 的 CuO/BiFeO₃ 对 U(VI) 的光催化还原效果最好, 其去除效率远高于纯 CuO 和 BiFeO₃ 的; 在可见光照射下催化反应 100min 时, U(VI) 的去除率达 96% 以上。该催化剂光催化活性的提升主要是由于在 CuO 和 BiFeO₃ 界面上形成的 p-n 异质结结构有效地抑制了光生电子与空穴的复合, 增强了界面电荷传输效率, 使光催化效率得到了提高。光催化剂循环使用 4 次后, U(VI) 的去除率仍在 80% 左右, 说明其稳定性比较好。

关键词: 氧化铜; 铁酸铋; 异质结; 光催化; 还原; 铀

文章编号: 1004-0609(2020)-06-1389-10

中图分类号: X703.5

文献标志码: A

铀是一种重要的核工业原料, 随着核工业的快速发展, 对核燃料铀的需求日益增大。在天然铀矿的开采及冶炼处理过程中, 均会产生大量含铀废水; 铀不仅具有放射性, 还有很强的化学毒性, 如果含铀废水不经过处理而直排入水体, 将对人体健康和生态环境构成严重危害, 高效处理含铀废水并回收铀成为亟待解决的核环境问题^[1-3]。目前, 国内外针对铀的分离富集方法主要有萃取法、液膜法、离子交换法、吸附法等^[4-6], 都取得了较好的效果。近年来, 光催化技术被证明是一种去除有害有机污染物和重金属的绿色高效技术。半导体材料受光照射后会产生电子-空穴对, 电子具有很强的还原能力, 空穴具有很强的氧化能力; 当污染物质(如有机物或金属离子)吸附到半导体表面时, 就会分别得到电子或空穴, 发生相应的还原或氧化反应, 从而达到消除污染物的目的^[7-8]。目前所使用的半导体光催化剂中, TiO₂ 因具有化学稳定性、热稳定性、耐腐蚀和吸附性能等优点而得到了大量的研究^[9-11]。对于 U(VI) 的光催化还原, 现已有大量的文献报道^[12-17]。如郭亚丹等^[18]采用低温制备锐钛矿型 TiO₂

光催化剂, 通过光催化还原 U(VI) 研究了锐钛矿型 TiO₂ 的光催化还原活性, 结果表明, 锐钛矿型 TiO₂ 对 U(VI) 的光催化还原活性可达到 99%。然而, 目前所使用的 TiO₂ 光催化剂的光谱响应范围比较窄(~3.0 eV), 一定程度上影响了光催化剂的应用。尽管研究者们通过各种方法对 TiO₂ 进行了不同程度的改性, 使吸收带红移至可见光区域, 增强可见光吸收性能^[19-23], 但是量子效率依然比较低, 且在改性过程中光催化稳定性及光生电子-空穴复合率高的问题仍然没有得到有效解决。近几年, 铋系光催化剂引起了研究者的广泛关注, 因为铋系化合物的价带(VB)都是由 Bi 6s 和 O 2p 轨道杂化形成, 两种轨道的强相互作用使得对称性降低, 从而产生相应的偶极子。这些偶极子的产生使得铋系光催化剂的禁带宽度较窄, 能在可见光的驱动下迅速产生光生电子和空穴并分离, 因而提高了光催化剂的催化性能^[24-25]。BiFeO₃ (简称 BFO) 作为一种新型的窄带隙半导体(2.1~2.7 eV), 在室温下它既有铁电性又有铁磁性, 是唯一具有光催化活性和磁性分离性能的光催化剂, 成为目前可见光催化领域的一个研究

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41761090, 11465002); 江西省自然科学基金资助项目(20171ACB2021); 核资源与环境国家重点实验室资助项目(NRE1608)

收稿日期: 2019-08-01; **修订日期:** 2019-12-30

通信作者: 刘义保, 教授, 博士; 电话: 18907918672; E-mail: ybliu@ecut.edu.cn

热点。但纯相的 BiFeO_3 在应用过程中仍存在一定的问題，如光生电子-空穴分离效率不高、较慢的反应速率以及严重的光腐蚀现象等。研究发现， BiFeO_3 不仅可以与有着窄带隙、在可见光下可响应的半导体复合，还可以和宽带隙、在紫外光下响应的半导体复合，且复合后的半导体材料的光催化性能比单纯半导体的光催化性能显著提高，其原因主要归结于异质结促进了光生电子与空穴的分离^[26-28]。 CuO 是一种典型的 p 型窄禁带半导体($E_g \approx 1.4 \text{ eV}$)，具有许多优良的光学、电子和气体传感性能，被广泛应用于光催化、太阳能电池等领域。但由于 CuO 半导体在光照时产生的光生电子和空穴复合率较高，导致其光催化效率较低，因此， CuO 作为辅助催化剂被广泛应用于提高许多其他催化剂的催化性能^[29-30]。本文用溶胶-凝胶法制备 BiFeO_3 材料，并且通过湿浸渍法将不同质量比的 CuO 负载到 BiFeO_3 材料表面上合成可见光响应型的 p-n 异质结 CuO/BiFeO_3 复合光催化剂，并探讨了其光催化性能及稳定性。

1 实验

1.1 材料

实验材料如下：九水硝酸铋，五水硝酸铁，三水硝酸铜，硝酸，盐酸，八氧化三铈，氯乙酸，乙酸钠，偶氮胂 III，2, 4-二硝基酚，甲醇，聚乙烯醇(PVA)和聚乙二醇(PEG)等；上述试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 分析测试仪器

实验仪器如下：光催化反应仪，GHX，上海嘉鹏；紫外-可见漫反射吸收光谱(简称 UV-vis)，752B，天津普瑞斯；X 射线衍射仪，D8 advance，德国布鲁克；X 射线光电子能谱仪，Axis Ultra DLD，日本岛津；扫描电子显微镜，捷克；万分之一电子天平，JA-1003 型，上海海康。

1.3 光催化剂制备

1.3.1 BiFeO_3 催化剂的制备

采用溶胶凝胶法制备：分别称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入两个烧杯中，依次加入 30 mL 去离子水充分溶解，再加入少量稀 HNO_3 ，分别得到了溶液 1 与溶液 2。取一定量的聚乙烯醇(PVA)于 150 mL 烧杯中然后加入 80 mL 去离子水，在 85 °C 的水浴加热下充分搅拌溶解后自然冷却至

室温。然后将溶液 1 与溶液 2 依次缓缓地加入 PVA 溶液中充分搅拌使其混合均匀，直至有白色胶状物质析出。将胶体放入烘箱中于 80 °C 中烘干 48 h 后形成干溶胶，得到棕黄色蓬松物，最后将该样品置于马弗炉中 500 °C 下灼烧 120 min，得到深棕色粉末状的 BiFeO_3 催化剂材料。

1.3.2 CuO 催化剂的制备

称取一定量硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 置于一定量的去离子水中，搅拌至完全溶解后得到黄色硝酸铜溶液，然后加入少量聚乙二醇(PEG)，在 80 °C 水浴中加热溶解，边搅拌边加入浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 后迅速生成大量绿色沉淀。当沉淀完全转变为黑色时，将溶液放入超声振荡器中超声 30 min 后得到黑色沉淀。将沉淀物用去离子水洗涤至中性，再用无水乙醇洗涤 2~3 遍，在 80 °C 下干燥 4 h，最后于马弗炉中 400 °C 下煅烧 5 h，得到黑色细粒状 CuO 催化剂。

1.3.3 CuO/BiFeO_3 异质结材料的制备

采用湿浸渍法制备 CuO/BiFeO_3 异质结催化剂。取一定量研磨精细的 BiFeO_3 与不同质量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 混合置于坩埚，在超声波振荡器中超声 1 h，然后放置于 80 °C 的水浴锅中搅拌蒸干，最后置于马弗炉中于 300 °C 煅烧 4 h，得到不同 CuO 质量分数(5%，10%，15%，20%)的 CuO/BiFeO_3 异质结催化剂。

1.4 光催化材料的表征分析

催化剂的晶相结构由 X 射线衍射仪(XRD)测定；催化剂表面离子价态用 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定；催化剂的表面形态和物质组成用扫描电镜(SEM)和配套的能谱仪(EDS)测定；光催化剂的光吸收性能采用紫外-可见漫反射吸收光谱(简称 UV-vis)测定。

1.5 光催化性能实验

采用 GHX 型光催化反应装置进行光催化还原 U(VI)实验，以可调的 500 W 氙灯作为光源，用冷却循环泵对光源进行充分冷却，实验过程中控制反应温度在 25 °C 左右。具体步骤为：将一定量的光催化剂加入到 25 mL 浓度为 5 mg/L 的 U(VI)溶液中混合均匀，再加入一定量的无水甲醇作为空穴捕获剂；用 1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值，避光反应 50 min，使 U(VI)达到吸附-脱附平衡，然后开启光源，每隔 20 min 取一次样。用偶氮胂 III 分光光度法于 650 nm 处测量并计算溶液中 U(VI)的浓度 C，由 L-H 方程进行反应动力学分析：

$$\ln\left(\frac{\rho_t}{\rho_0}\right) = -kt \quad (1)$$

式中: 式中 ρ_0 和 ρ_t 分别为初始和光照至 t 时刻时溶液中的 U(VI) 浓度, mg/L; k 为光催化还原 U(VI) 速率常数; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果分析

2.1.1 扫描电镜结果分析

CuO 负载量为 10% 时 CuO/BiFeO₃ 异质结材料及单质 CuO 与 BiFeO₃ 催化剂的 SEM 像和 EDS 谱如图 1 所示。

由图 1(a) 可以看出, 纯相的 CuO 颗粒呈球状, 表

面光滑, 具有良好的分散性以及较小的粒径, 粒径约为 80 nm 左右。从图 1(b) 可以看出, EDS 谱中有 Cu 峰和 O 峰的出现, 表明该材料为 CuO, 其中 Si 峰来源于负载样品的硅片。从图 1(c) 可以看出, 纯 BiFeO₃ 由不规则的颗粒团聚成层状, 少量以不规则球状分散分布, 且表面较为光滑。图 1(d) 中 Bi、Fe 和 O 峰表明合成材料为 BiFeO₃, 且纯度较高。从图 1(e) 可以看出, BiFeO₃ 负载了 CuO 后, 样品的表面变得粗糙, 球状的小颗粒聚集分布在片状结构表面。从图 1(f) 可以看出, 复合材料主要由 Cu、O、Bi、Fe 和 C 组成, 没有其他杂质元素, 说明 CuO 负载到了 BiFeO₃ 的表面, 且样品的纯度较高。

2.1.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为 CuO、BiFeO₃ 和不同比例 CuO/BiFeO₃ 异质结催化剂的 XRD 谱。

从图 2 可见, 2θ 值在 22.417°、32.069°、38.953°、

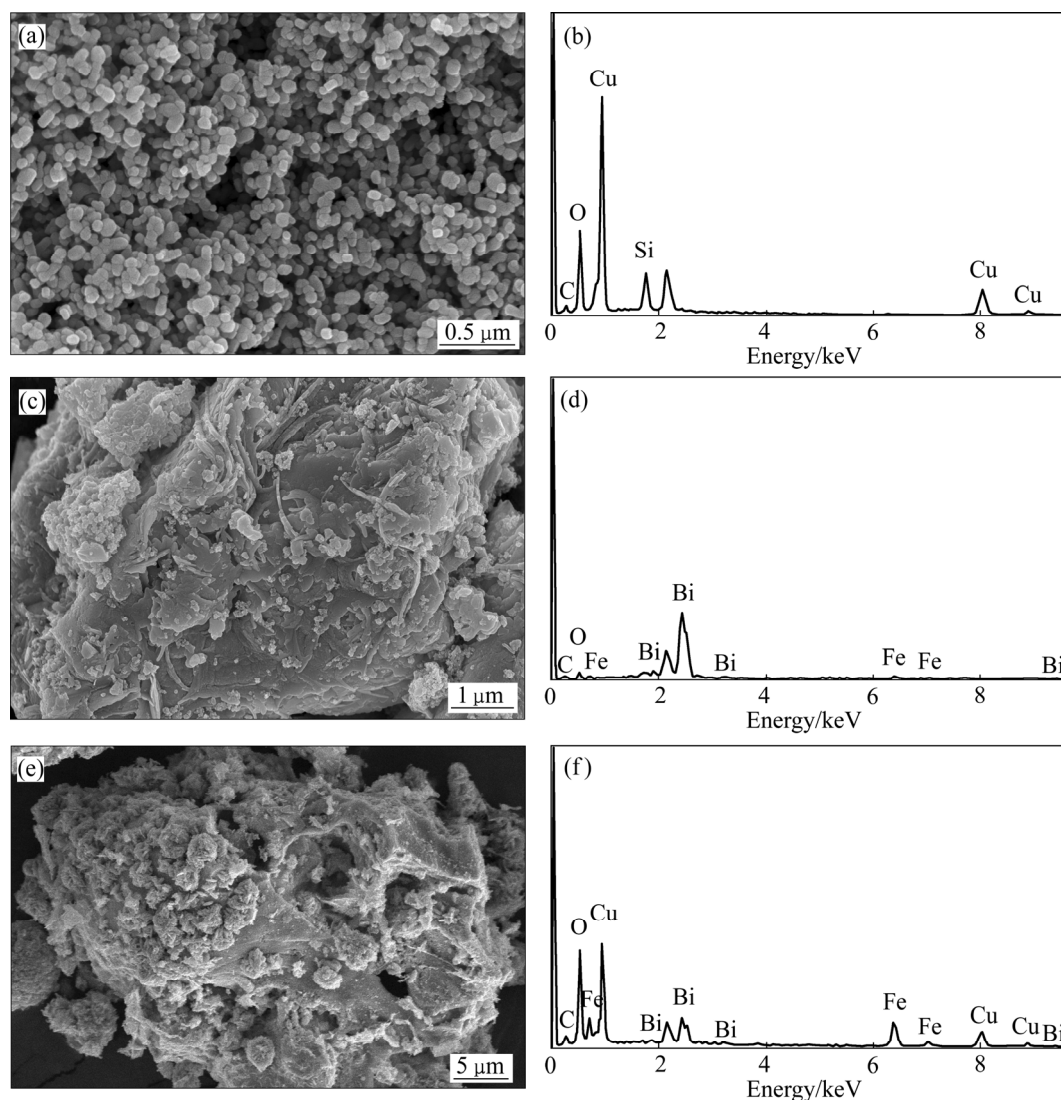


图 1 CuO、BiFeO₃ 和 CuO/BiFeO₃ 的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 1 SEM images and EDS spectra of CuO((a), (b)), BiFeO₃((c), (d)) and CuO/BiFeO₃((e), (f))

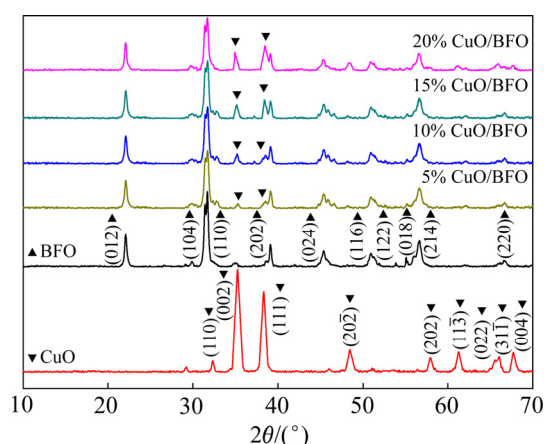


图2 CuO、BiFeO₃和CuO/BiFeO₃复合材料的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of CuO, BiFeO₃ and CuO/BiFeO₃

39.481°、45.755°、51.739°、56.7°、57.318°和67.556°等处出现的衍射峰分别属于 BiFeO₃ 的(012)、(104)、(110)、(202)、(024)、(116)、(122)、(018)、(214)和(220)晶面的衍射峰,与标准卡片(JCPDS No.74-2016)基本一致,说明制备的 BiFeO₃ 为钙钛矿结构,空间群为 $R3c$ ^[31],且图谱中几乎没有杂质峰,说明 BiFeO₃ 催化剂纯度比较高,结晶性好。在 CuO 的 XRD 谱中,所有的衍射峰都是尖锐的,这表明所制备的 CuO 是高度结晶,且除 CuO 峰外,不存在前驱体分子 Cu(OH)₂ 和 Cu₂O 的其他峰,所有的前体分子都被完全转化为 CuO。2 θ 值为 32.5°、35.5°、38.8°、48.7°、58.2°、61.5°和 64.8°等处出现的衍射峰分别与 CuO 卡片数据库(JCPDS No.45-0937)标准的(110)、(002)、(111)、(202)、(113)和(022)等衍射晶面对应,表明所制得的产物为单斜晶型 CuO^[32]。而复合材料在 2 θ =35.5°和 2 θ =38.8°处出现了微弱的衍射峰,该峰为 CuO 的(002)和(111)晶面衍射峰,且衍射峰随着 CuO 负载量的增多而渐渐增强,说明复合材料中有 CuO 的存在,且 BiFeO₃ 表面负载 CuO 后的 XRD 谱和纯 BiFeO₃ 谱基本相似,说明 CuO 的负载对 BiFeO₃ 的晶型结构并没有产生影响。

2.1.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为了了解材料中的化学价态和具体成分,对所合成的材料进行了 X 射线光电子能谱分析,结果如图 3 所示。

图 3(a)所示为 CuO/BiFeO 的 XPS 全谱图。在 XPS 测试的真空处理中,通过将 C 1s 核心能级设为 284.8 eV,对光谱进行了标定,因此,所有的峰值都符合 Cu、O、Fe 和 Bi 元素的结合能,没有其他峰值存在,

表明制备的 CuO/BiFeO 复合材料只含有 Cu、O、Fe 和 Bi 等元素^[33-34]。图 3(b)~(e)所示分别为 Cu、O、Bi 和 Fe 元素的 XPS 高分辨率图谱,在图 3(b)中 Cu 2p 谱由 934.1 eV 和 954.1 eV 的单双态组成,分别对应于 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}。在 943.9 eV 和 962.2 eV 出现的振激伴峰,表明 Cu²⁺在 CuO 相中的存在,因而排除了 Cu₂O 的存在,而图 3(c)中 O 1s 特征峰对应的 529.6 eV 的结合能归属于 Cu²⁺O,进一步表明样品中不存在 Cu₂O 和 Cu(OH)₂ 等杂质,而是纯的 CuO^[35-36]。图 3(d)所示为样品的 Bi 4f 精细 XPS 谱, Bi 4f 的特征光谱由自旋双态 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 对应的两个特征峰组成,特征峰对应的结合能在 159 eV 和 164.3 eV 处,说明该材料中的 Bi 元素为+3 价。图 3(e)所示为 Fe 的高分辨谱图,结合能在 710.8 eV 和 724.4 eV 处的峰分别是 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的两个能谱峰,而两峰中间出现的伴峰属于 Fe 的氧化态特征^[37]。

2.1.4 紫外可见漫反射(UV-vis)分析

紫外可见光谱可分析半导体的禁带宽度等光学性质,图 4 所示为不同 CuO 负载量的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis)。

从图 4(a)可知,每种材料在 300~700 nm 波段范围都有较强的光吸收能力,其中 CuO 样品在大约 550 nm 处,出现了可见光下的光吸收限;而 BiFeO₃ 的光吸收能力相对较弱,表面负载 CuO 后,使 BiFeO₃ 的吸收边带发生了一定的红移;随着 CuO 的负载量的增加,红移程度进一步增强,吸收带的红移对光催化活性的提高起着尤为重要的作用。图 4(b)所示为根据 Tauc 法则得到的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线,其中 α 表示光吸收系数, $h\nu$ 是入射光子能量;将曲线的线性部分外延至与横坐标轴相交,则交点的横坐标值可近似为样品的禁带宽度值^[38]。从图 4(b)可以看出,纯相 BiFeO₃ 和 CuO 光催化剂的禁带宽度值分别为 2.18 eV 和 1.63 eV; CuO 的负载量分别为 5%、10%、15%和 20%时,各样品的禁带宽度分别减小至 2.13、2.05、2.0 和 1.97 eV。负载 CuO 后,复合材料的禁带宽度介于纯的 CuO 和 BiFeO₃ 之间,主要是因为 CuO 与 BiFeO₃ 耦合形成了异质结,有效抑制了光生电子和空穴的复合,提高了光响应范围,从而可以提高光催化活性。

2.2 光催化性能测试

在光催化实验中,在溶液 pH 为 4.5、U(VI)溶液浓度为 5 mg/L、光催化剂的投加量为 0.6 g/L、空穴捕获剂用量为 8%的条件下,探究了不同 CuO 所占比例对异质结材料光催化还原 U(VI)的影响,同时以单质

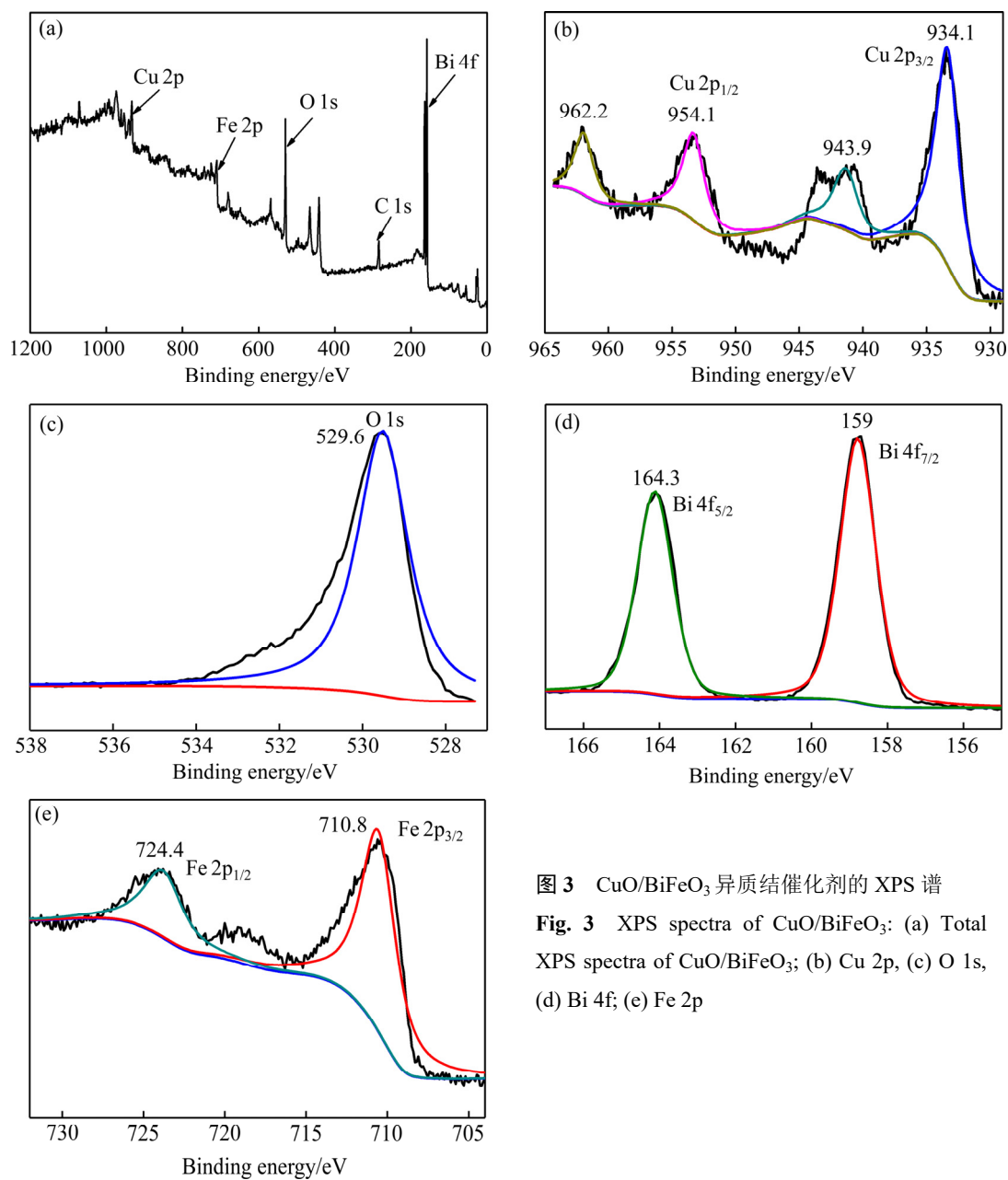
图 3 CuO/BiFeO₃ 异质结催化剂的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of CuO/BiFeO₃: (a) Total XPS spectra of CuO/BiFeO₃; (b) Cu 2p, (c) O 1s, (d) Bi 4f; (e) Fe 2p

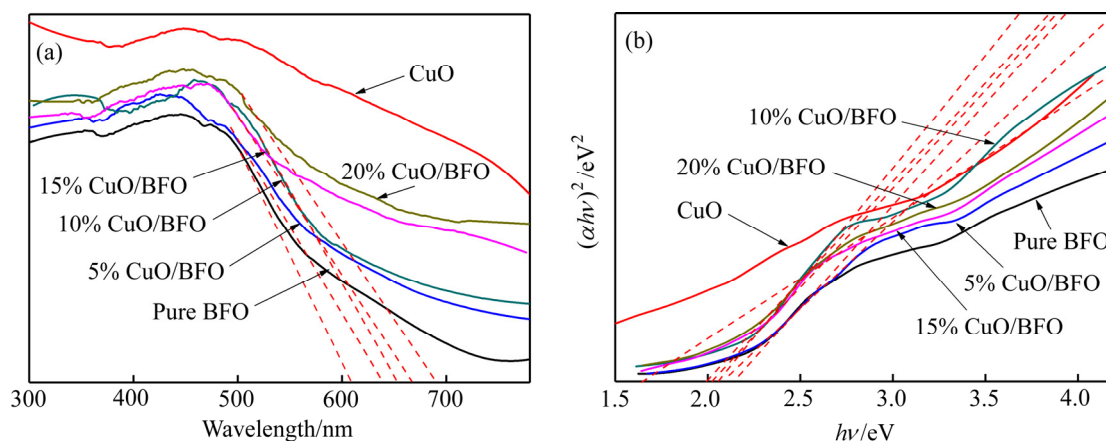
图 4 CuO/BiFeO₃ 异质结催化剂的 UV-vis 谱

Fig. 4 UV-vis spectra of CuO/BiFeO₃(a) and UV-vis absorption spectra of $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ curves(b)

光催化剂的光催化反应和黑暗条件下的反应作为对比,结果如图5所示。

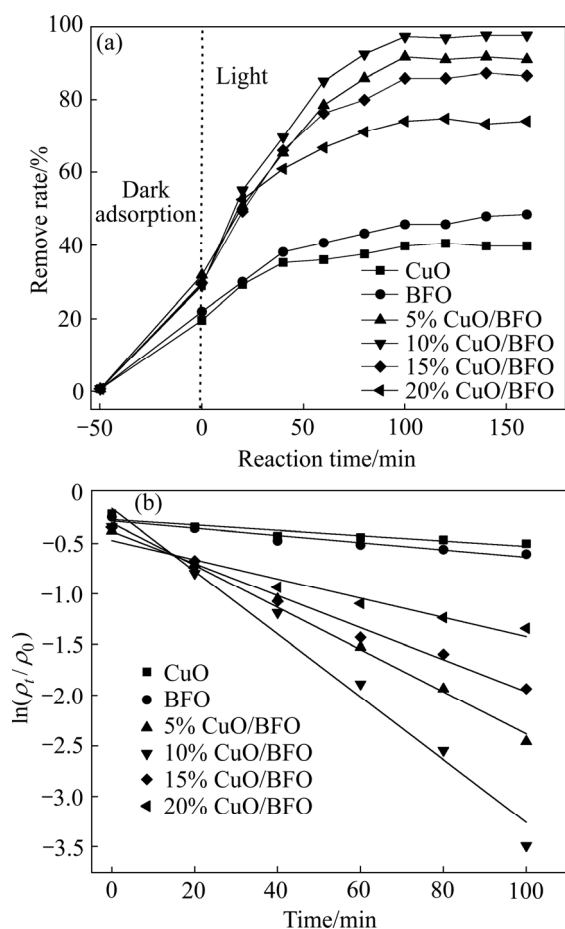


图5 可见光照射下 U(VI)的光催化还原曲线

Fig. 5 Dynamic curves of U(VI) reduction under visible light irradiation: (a) Remove rate; (b) $\ln(\rho_t/\rho_0)$

在光催化还原反应前,光催化剂和 U(VI)溶液在黑暗中搅拌 50 min,获得吸附-解吸平衡。从图5可以看出,在暗反应阶段,所有材料对溶液中 U(VI)均有一定的去除效果,但去除能力较弱,去除率在30%左右。该阶段主要为物理吸附,U(VI)吸附于催化剂材料表面,从而为光催化还原反应的进行创造了一定的条件。光照一定时间后,纯 BiFeO₃ 和 CuO 光催化剂对 U(VI)的去除率在40%~45%左右,而 CuO/BiFeO₃ 的异质结复合光催化剂的去除率要远远高于单质催化剂,且随着 CuO 负载量的增加而增加,当负载量为10%,反应时间为100 min时,去除率达到96%以上。异质结催化剂对 U(VI)有较高的去除效率,一方面是由于 CuO 加入,可以提高 CuO/BiFeO₃ 的异质结对可见光的吸收性能,能激发产生更多的电子-空穴对;另一方面是由于在催化剂表面形成 p-n 异质结,有效抑制了光生载流子的复合,进而提高了光催化活性。

但当 CuO 复合量达到15%后,去除率反而降低,主要原因是过量的 CuO 颗粒在材料表面堆积而成为光生电子-空穴对的复合中心,进而抑制了光催化活性。从动力学拟合曲线可以看出(见图5(b)),反应过程在前100 min符合一级还原动力学,且复合材料的斜率均高于单质催化剂材料,说明通过异质结的构建,有效提高了光催化剂材料的光催化活性。

2.3 光稳定性测试

在实际应用中,光催化剂的稳定性是一个重要的参数,光催化稳定性测试是通过更换 U(VI)浓度在相同条件下进行光催化还原循环实验,结果如图6所示。

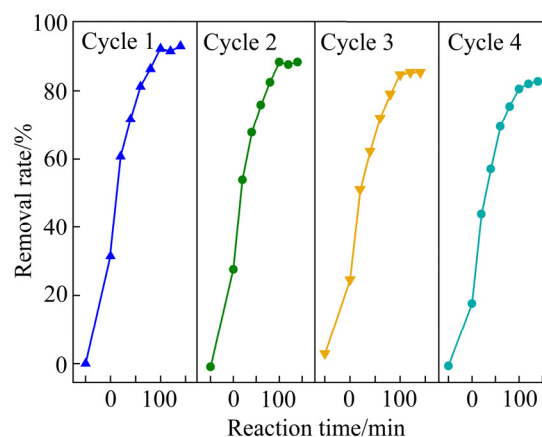


图6 CuO/BiFeO₃ 异质结复合光催化剂光稳定性

Fig. 6 Photostability of CuO/BiFeO₃ heterojunction composite photocatalyst

从图6可以看出,经过4次循环以后,催化剂材料对溶液中 U(VI)的去除率仍然有80%以上,说明该材料具有较好的稳定性和可重复利用性。

2.4 去除机理探讨

通过对反应后的材料进行 XPS 分析,并结合前面的实验结果,初步构建了简易的 CuO/BiFeO₃ 异质结催化剂光催化还原 U(VI)的机理模型,如图7所示。

对 U 4f 的精细结构表征结果可以看出(见图7(a)),在大约 381.28、382.6、391.83 和 393.39 eV 处有4个特征结合能峰,其中 381.28 eV 和 391.83 eV 的峰为 U(VI)的特征峰,382.6 eV 和 393.39 eV 的峰为 U(IV)的特征峰^[39],表明 CuO/BiFeO₃ 异质结复合催化剂成功地将溶液中的 U(VI)还原成 U(IV);从峰面积来看,U(IV)的峰面积大于 U(VI)的峰面积,说明该材料对 U(VI)有较强的催化还原作用。

综合材料的表征分析及复合材料光催化还原

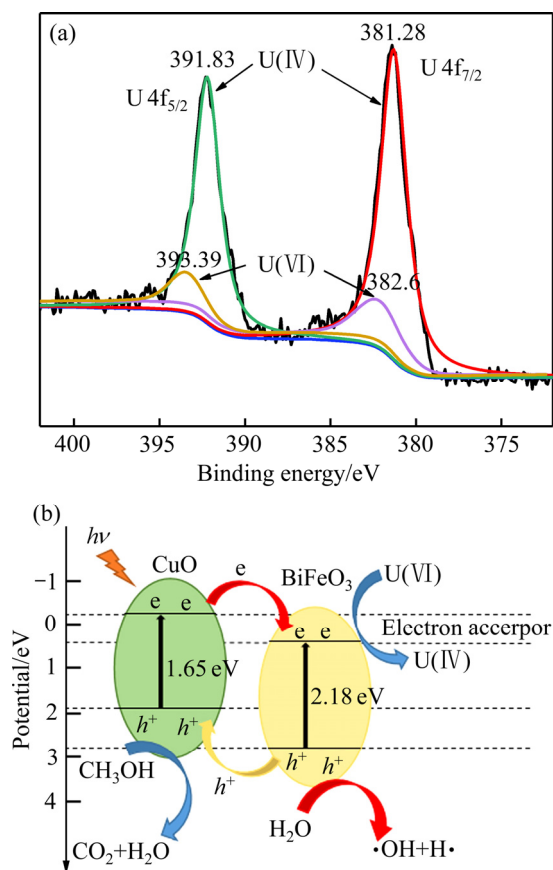
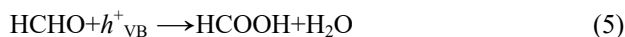
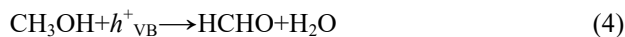
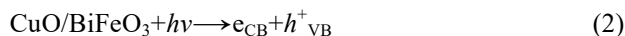


图7 CuO/BiFeO₃ 异质结复合光催化剂催化还原 U(VI) 的机理

Fig. 7 Catalytic reduction mechanism of U(VI) by CuO/BiFeO₃ heterojunction photocatalyst: (a) XPS spectrum of U 4f; (b) Catalytic reduction mechanism

U(VI)的分析,对可能的反应机理进行初步探讨:光催化还原反应是吸附和催化还原的相互协作共同作用的结果,CuO 的加入大大增加了 BiFeO₃ 的比表面积,增强了复合材料的吸附性能;溶液中 U(VI)首先被大量地吸附到催化剂表面,达到吸附-解吸平衡;在光催化还原过程中,BiFeO₃ 发挥了催化中心的作用,在可见光的照射下产生电子-空穴对(e_{CB}-h⁺_{VB}),在复合材料中,BiFeO₃ 优异的导电性能促进光生电子从 CuO 的导带上转移到 BiFeO₃ 表面,从而抑制了电子-空穴对的复合,为 U(VI)还原提供了更多的活性位点。同时,产生的空穴(h⁺_{VB})具有很强的氧化性,反应体系中的甲醇(甲醇充当空穴捕获剂的作用),将被空穴(h⁺_{VB})氧化为甲醛,甲醛捕获空穴(h⁺_{VB})进而氧化成甲酸,甲酸继续捕获空穴(h⁺_{VB}),最终被氧化成 CO₂ 和 H₂O,而电子(e_{CB})将 U(VI)还原成 U(IV)。此外,体系中的水也可以捕获空穴(h⁺_{VB}),从而促进与光生电子的分离,促进了光电子还原 U(VI)的过程,光催化还原效率得

到显著提高^[40]。具体的反应过程可以用下式来表示:



3 结论

1) 通过湿浸渍法制备了 CuO/BiFeO₃ 异质结复合光催化剂;表征结果表明,CuO 颗粒呈球状,表面光滑,是单斜晶型,结晶度高,纯度好。BiFeO₃ 由不规则的颗粒团聚成球状,具有钙钛矿结构,CuO 不均匀的分布在 BiFeO₃ 的表面。通过控制 CuO 的负载量,能够增强可见光响应能力,有效抑制电子-空穴对的复合,提高光催化活性。

2) CuO/BiFeO₃ 异质结光催化剂对溶液中 U(VI)有较好的催化还原能力;催化还原 U(VI)实验结果表明,当复合材料中 CuO 的负载量为 10%,pH 为 4.5,U(VI)溶液浓度为 5 mg/L,光催化剂的投加量为 0.6 g/L,空穴捕获剂用量为 8%,反应时间为 100 min 时,U(VI)的去除率达到 96%以上。

3) 材料光稳定性实验结果表明,经过 4 次循环以后,复合催化剂对溶液中 U(VI)的去除率仍然有 80%以上,说明该材料具有较好的稳定性和可重复利用性。

4) 还原机理分析表明,CuO/BiFeO₃ 异质结复合光催化剂光催化还原 U(VI)过程是吸附和光催化协同作用的结果,主要以光催化为主,CuO 与 BiFeO₃ 的复合,加快了电子传递过程,抑制了电子-空穴对的复合,提高了 U(VI)的光催化还原效率。

REFERENCES

- [1] 王亮,谢水波,杨金辉,曾涛涛,刘金香. 氧化石墨烯/二氧化硅复合材料对铀(VI)的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1264-1271.
WANG Liang, XIE Shui-bo, YANG Jin-hui, ZENG Tao-tao, LIU Jin-xiang. Adsorption properties of graphene oxide/silica composite materials for uranium(VI)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1264-1271.

- [2] 谢水波, 陈 胜, 马华龙, 唐振平, 曾涛涛, 凌 辉, 吴宇琦. 硫酸盐还原菌颗粒污泥去除 U(VI)的影响因素及稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1713–1720.
XIE Shui-bo, CHEN Sheng, MA Hua-long, TANG Zhen-ping, ZENG Tao-tao, LING Hui, WU Yu-qi. Influence factors and stability of U(VI) removal by sulfate reducing bacteria granular sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1713–1720.
- [3] 彭国文, 蒲移秋, 肖方竹, 余丽梅, 王 成, 刘 婕, 刘永. 功能化杯[4]芳烃对称硫醚衍生物的制备及其对铀的吸附行为[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(2): 422–428.
PENG Guo-wen, PU Yi-qiu, XIAO Fang-zhu, YU Li-mei, WANG Cheng, LIU Jie, LIU Yong. Preparation of functionalized calyx [4] arene symmetrical sulfide derivative and its adsorption behavior uranium(VI)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 422–428.
- [4] 王 成, 彭国文, 肖方竹, 余丽梅, 蒲移秋, 许玉历, 张康, 许东阳, 刘 永. 新型杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的合成及其对 U(VI)的萃取性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(3): 659–664.
WANG Cheng, PENG Guo-wen, XIAO Fang-zhu, YU Li-mei, PU Yi-qiu, XU Yu-li, ZHANG Kang, XU Dong-yang, LIU Yong. Synthesis of novel calyx [4] arene phosphate derivative and its extraction performance for uranium(VI)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(3): 659–664.
- [5] 彭国文, 肖方竹, 丁德馨, 张志军, 胡 南, 王晓亮, 周归, 黄 红, 杨锦然. 新型功能化吸附剂 G-PA-SBA-15 对 U(VI)的吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 3237–3244.
PENG Guo-wen, XIAO Fang-zhu, DING De-xin, ZHANG Zhi-jun, HU Nan, WANG Xiao-liang, ZHOU Gui, HUANG Hong, YANG Jin-ran. Adsorption mechanisms of uranium(VI) from aqueous solution by G-PA-SBA-15[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 3237–3244.
- [6] 肖方竹, 何淑雅, 彭国文, 唐 艳, 戴益民. 功能化磁性载体固定耐辐射奇球菌及其对铀的吸附行为与机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1568–1575.
XIAO Fang-zhu, HE Shu-ya, PENG Guo-wen, TANG Yan, DAI Yi-min. Adsorption behavior and mechanism of uranium(VI) on deinococcus radiodurans immobilized functionalization magnetic carrier[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1568–1575.
- [7] 李 雪, 额尔敦, 况媛媛, 张 微, 李 春, 武旭芳. 光催化剂在水污染处理的研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2016(11/12): 4–5.
LI Xue, E Er-dun, KUANG Yuan-yuan, ZHANG Wei, LI Chun, WU Xu-fang. Research progress of photocatalyst in water pollution treatment[J]. Inner Mongolia Petrochemical Technology, 2016(11/12): 4–5.
- [8] 姜淑娟, 宋少青, 卢长海, 乐长高. 用于降解重金属铬和铀的光催化剂: 综述[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2017, 40(1): 88–93.
JIANG Shu-juan, SONG Shao-qing, LU Chang-hai, LE Zhang-gao. Photocatalysts for degrading heavy metal chromium and uranium: A review[J]. Journal of East China University of Technology, 2017, 40(1): 88–93.
- [9] CHEN Gong-de, FENG Ji, WANG Wen-shou, YIN Ya-dong, LIU Hai-zhou. Photocatalytic removal of hexavalent chromium by newly designed and highly reductive TiO₂ nanocrystals[J]. Water Research, 2017, 108: 383–390.
- [10] SANEJA P, CHAUDHARIA S, NEMADEA P, SONTAKKE S. Photocatalytic reduction of chromium(VI) using combustion synthesized TiO₂[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018(6): 68–73.
- [11] 张文通, 陈 勇, 陈 超, 陈昌兵, 刘欣伟. 纳米 TiO₂ 光催化材料在环境土壤修复中的应用研究进展[J]. 材料导报 A, 2015, 29(6): 49–54.
ZHANG Wen-tong, CHEN Chao, CHEN Chang-bing, LIU Xin-wei. Utilizing nano-TiO₂ as photocatalytic materials for environment soil remediation[J]. Materials Review A, 2015, 29(6): 49–54.
- [12] LU C, ZHANG P, JIANG S, WU X, SONG S, ZHU M, LOU Z, LI Z, LIU F, LIU Y, WANG Y, LE Z. Photocatalytic reduction elimination of UO₂²⁺ pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g-C₃N₄ photocatalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 200: 378–385.
- [13] VANES N S, JORGE M M, MARTA I. Heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in the presence of formic acid: U(III) formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 28–35.
- [14] WANG, ZHEN J, ZHOU L, WU F, DENG N. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 304: 579–585.
- [15] SALOMONE V N, MEICHTRY J M, ZAMPIERI G, LITTER M I. New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol[J]. Chem Eng J, 2015, 261: 27–35.
- [16] LI P, WANG J, LIANG J, WANG Y, HE B, PAN D, FAN Q, WANG X. Photoconversion of U(VI) by TiO₂: An efficient strategy for seawater uranium extraction[J]. Chem Eng J, 2019, 365: 231–241.

- [17] WANG Guang-hui, ZHENG Jie, ZHOU Li-min, WU Feng, DENG Nan-sheng. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304: 579–585.
- [18] 郭亚丹, 江海鸿, 卜显忠, 高 柏, 马文杰. 低温合成光催化还原锐钛矿 TiO₂ 的 U(VI) 的研究[J]. *陶瓷学报*, 2016, 37(3): 283–288.
- GUO Yan-dan, JIANG Hai-hong, PU Xian-zhong, GAO Bai, MA Wen-jie. Low-temperature synthesis and photocatalytic reduction of U(VI) of anatase TiO₂[J]. *Journal of Ceramics*, 2016, 37(3): 283–288.
- [19] LI Z J, HUANG Z W, GUO W L, WANG L, ZHENG L R, CHAI Z F, SHI W Q. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and its graphene composite[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5666–5674.
- [20] SOARES O S G P, PEREIRA M F R, ÓRFÃO J J M, FARIA J L, SILVA C G. Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251: 123–130.
- [21] LEI X F, XUE X X, YANG H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321: 396–403.
- [22] LEI X F, XUE X X, YANG H. Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) Co-doped TiO₂ nano-materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 332: 172–180.
- [23] LEI X F, CHEN C, LI X, XUE X.X, YANG H. Characterization and photocatalytic performance of La and C Co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 161: 8–15.
- [24] 钮 峰. 铁氧体铋光催化剂的合成、改性及光催化性能[D]. 杭州: 中国计量学院, 2015.
- NIU Feng. Synthesis, modification and photocatalytic performances of bismuth ferrite photocatalyst[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2015.
- [25] CHEN Lang, HE Jie, LIU Ying, CHEN Peng, AU Chak-tong, YIN Shuang-feng. Recent advances in bismuth-containing photocatalysts with heterojunctions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37: 780–791.
- [26] 周 岩. 高效异质结复合光催化剂的制备及其可见光驱动光催化性能[D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- ZHOU Yan. Fabrication of highly efficient heterojunction composite photocatalysts and their visible-light-driven photocatalytic properties[D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.
- [27] TAO Ran, SHAO Chang-lu, LI Xing-hua, LI Xiao-wei, LIU Shuai, YANG Shu, ZHAO Cheng-cheng, LIU Yi-chun. Bi₂MoO₆/BiFeO₃ heterojunction nanofibers: Enhanced photocatalytic activity, charge separation mechanism and magnetic separability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529: 404–414.
- [28] LIU Yi-ling, WU Jyh Ming. Synergistically catalytic activities of BiFeO₃/TiO₂ core-shell nanocomposites for degradation of organic dye molecule through piezophototronic effect[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 74–81.
- [29] LIU Chang, MENG Fan-ling, ZHANG Lei, ZHANG Dan-tong, WEI Shu-ting, QI Kun, FAN Jin-chang, ZHANG Hai-yan, CUI Xiao-qiang. CuO/ZnO heterojunction nanoarrays for enhanced photoelectrochemical water oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 276–282.
- [30] LI Wei, HE Shu-ao, SU Zi-ying. XU Wei, WANG Xue-chuan. A BiOCl-CuO photocatalyst based on p-n heterojunction and its photocatalytic performance under visible-light[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 707–715.
- [31] PURUSOTTAM REDDY B, CHANDRA SEKHAR M, POORNA PRAKASH B, SUH Y, HYUN P. Photocatalytic, magnetic, and electrochemical properties of La doped BiFeO₃ nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2018, (44): 19512–19521.
- [32] SRINANDHINI S, PADMANABAN A, DHANASEKARAN T, PRAVEEN KUMA G. GNANAMOORTHY, STEPHEN A, NARAYANAN V. Synthesis, characterization and electro catalytic activity of CuO-TiO₂[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018(5): 8804–8807.
- [33] 范庆飞. CuO 和 CuO/Ag 纳米材料的制备及其光催化性能[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- FAN Qing-fei. Preparation of CuO and CuO/Ag nano materials and their photocatalytic property[D]. Chengdu: South West Jiaotong University, 2016.
- [34] MARYAM K, SYED R, SYED I. Facile synthesis of a BiFeO₃/nitrogen-doped graphene nanocomposite system with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 121: 8–16.
- [35] YIN Li, WANG Hong-bing, LI Lin, LI Hong, CHEN De-liang, ZHANG Rui. Microwave-assisted preparation of hierarchical CuO@rGO nanostructures and their enhanced low-temperature H₂S-sensing performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 107–114.
- [36] WANG Wen, XU Lin-hua, ZHANG Ruo-fan, XU Ji-lin, XIAN Feng-lin, SU Jing, YANG Fan. Coexistence of

- erromagnetism and paramagnetism in ZnO/CuO nanocomposites[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 721: 57–61.
- [37] 肖瑞娟, 杨若琳, 边小兵, 周剑平, 王 振. PEG 辅助水热法合成 BiFeO₃ 粉体及其光催化性能[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(2): 39–43.
- XIAO Rui-juan, YANG Ruo-lin, BIAN Xiao-bin, ZHOU Jian-ping, WANG Zheng. PEG-assisted hydrothermal synthesis of BiFeO₃ powders and its photocatalytic property[J]. *Journal of Shanxi Normal University(Natural Science Edition)*, 2013, 41(2): 39–43.
- [38] LEI X F, XUE X X, YANG H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321: 396–403.
- [39] ZHU Ming-yu, CAI Ya-wen, LIU Shu-ya, FANG Ming, TAN Xiao-li, LIU Xiao-yan, KONG Ming-guang, XU Wei, MEI Hui-yang, TASAWAR H. K₂Ti₆O₁₃ hybridized graphene oxide: Effective enhancement in photodegradation of RhB and photoreduction of U(VI)[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 448–455.
- [40] 任 新, 周 鑫, 赵雪松. 钛基石墨烯复合材料的制备及其光催化还原 Cr(VI)[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2632–2641.
- REN Xin, ZHOU Xin, ZHAO Xue-song. Preparation of titanium based graphene composites and their photo-catalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(7): 2632–2641.

Photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous solution by CuO/BiFeO₃ heterojunction under visible light irradiation

LI Xiao-yan¹, CHEN Chao², LIU Yi-bao¹, LIU Chen¹, LI Xun¹, GUAN Fen-fen¹, XIAO Hui¹

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

Abstract: CuO/BiFeO₃ heterojunction catalysts were prepared by wetness impregnation method and the structures, morphologies and optical properties of the samples were characterized by SEM, XRD, XPS and UV-Vis. The photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous solution by CuO/BiFeO₃ heterojunction catalyst was investigated under visible light irradiation at room temperature and analyzed the mechanism of photocatalytic reduction of U(VI). The results show that the CuO particles are spherical and smooth in surface, they are monoclinic. BiFeO₃ particles are irregular and agglomerated into layers, which are perovskite structure. CuO/BiFeO₃ containing 10% CuO exhibited the lowest photoluminescence intensity and the maximum photocatalytic reduction of U(VI) than pure CuO and BiFeO₃ and the removal rate of U(VI) reached above 96% after 100 min under visible-light irradiation. The improvement of photocatalytic activity of the catalyst is mainly due to the p-n heterostructure formed on the interface of CuO and BiFeO₃, which effectively inhibits the recombination of photogenerated electrons and holes, enhances the transfer efficiency of interfacial charge, and improves the photocatalytic efficiency. The removal rate of U(VI) is above 80% after four cycles, which indicates that CuO/BiFeO₃ composite catalyst has an excellent photocatalytic stability.

Key words: copper oxide; bismuth ferrite; heterojunction; photocatalytic; reduction; uranium

Foundation item: Projects(41761090, 11465002) supported by the Natural Science Foundation of China; Project (20171ACB2021) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project (NRE1608) supported by the State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, China

Received date: 2019-08-01; **Accepted date:** 2019-12-30

Corresponding author: LIU Yi-bao; Tel: +86-18907918672; E-mail: ybliu@ecut.edu.cn

(编辑 何学锋)