

$\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的制备及其 超声辅助光催化降解四环素的研究

冯兰惠^{1,2}, 包木太^{1,2*}, 杨玉双^{1,2}, 胡鑫^{1,2}

(1. 深海圈层与地球系统前沿科学中心和海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 中国海洋大学, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 采用水热合成法和超声机械混合法制备了不同质量比的 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。对催化剂进行了结构及光电化学性能表征, 并在可见光下用超声波研究了其对四环素的降解效果。结果表明, 当 $m(\text{BiO}_{2-x}):m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)=2:1$ 时, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂表现出的光催化活性最高, 并且在超声和可见光联合作用下其对四环素降解的时间会大大缩短。经过 6 次循环试验之后, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 仍然表现出较高的稳定性。催化剂活性的增加归因于超声波的机械混合作用, 超声波将层状 BiO_{2-x} 分散在球形 Bi_2WO_6 上, 加速了电子转移和分离。

关键词: $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$; 光催化; 超声; 四环素

中图分类号: X703; O643.36; O644.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0182-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.036

Preparation of $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ and study on its application in ultrasonic assisted photocatalytic degradation of tetracycline

FENG Lan-hui^{1,2}, BAO Mu-Tai^{1,2*}, YANG Yu-shuang^{1,2}, HU Xin^{1,2}

(1. Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of the Ministry of Education of PRC, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ with different mass ratio is prepared by means of hydrothermal method and ultrasonic mechanical mixing method. The structure and photoelectrochemical characterization of the catalyst is carried out, and the degradation of tetracycline over the catalyst is studied by ultrasonic wave under visible light. The results indicate that $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst with a molar ratio of 2:1 between BiO_{2-x} and Bi_2WO_6 has the highest photocatalytic activity, over which the degradation time of tetracycline can be greatly shortened when ultrasound and visible light are combined. After 6 cycles of experiments, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ still shows high stability. The increase in catalyst activity is attributed to the mechanical mixing of ultrasonic waves, which can disperse the layered BiO_{2-x} on the spherical Bi_2WO_6 , and accelerate the transfer and separation of electron.

Key words: $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$; photocatalysis; ultrasonic; tetracycline

我国抗生素的消费和生产量居世界之首, 大量抗生素未经处理排放到水体中, 对生态系统和人类健康造成了极大威胁^[1-2]。其中, 四环素在我国的使用量比较大, 且难以降解, 成为抗生素废水处理的热点和难点^[3-4]。

光催化技术因对抗生素处理得比较彻底、无二次污染且循环利用性高等优点而被广泛应用^[5-6]。另外, 超声波技术因其处理更加高效、省时, 故在处理水中有机污染物方面也受到了极大关注。将光催化技术与超声波技术相结合来处理水中的四环素, 不仅能使催化剂在抗生素溶液中分散均匀, 而且超声产生的空化效应也能够提高催化剂的降解

效率^[7]。

铋系化合物因其带隙相对较窄、对可见光的响应能力比较强等优点近年来受到广泛关注^[8-9]。 Bi_2WO_6 作为一种典型的极光氧化物, 由于其独特的层状结构和对可见光的催化活性比较高, 被认为是理想的光催化材料之一。然而, 裸 Bi_2WO_6 的光催化活性因其光生电子-空穴对的复合速率较快和对可见光吸收能力较低而使其应用受到限制^[10]。 BiO_{2-x} 由于 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 之间的电荷转移跃迁而具有较窄的带隙; 另一方面, Bi^{5+} 中空 6s 轨道和 Bi^{3+} 中杂化 O 2p 和 6s² 轨道有利于空穴迁移率^[11]。

笔者采用水热合成法和超声机械混合法制备了

收稿日期: 2020-09-22; 修回日期: 2021-06-08

作者简介: 冯兰惠 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为光催化, 1687466106@qq.com; 包木太 (1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为微生物驱油及环境修复应用基础研究, 通讯联系人, mtbao@ouc.edu.cn。

BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ 催化剂,在可见光下联合超声技术进行四环素的降解实验,通过改变超声功率来探究超声-光催化对四环素的降解效果,并通过循环实验来评定催化剂的稳定性。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

四环素(TC)、五水合硝酸铋(BiNO₃·5H₂O)、铋酸钠(NaBiO₃·2H₂O)、钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)、柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

氙灯光源(PLS-SXE300UV),北京泊菲莱科技有限公司生产;超声波分散仪(SCIENTZ-1500F),宁波新芝生物科技股份有限公司生产;紫外-可见分光光度计(UV-2550),日本岛津公司生产;磁力搅拌器(SB-5200D),金坛双捷仪器厂生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Bi₂WO₆的制备

根据文献[12]并用水热法合成Bi₂WO₆。将0.192 g 柠檬酸溶于40 mL 去离子水中,加入BiNO₃·5H₂O并剧烈搅拌10 min,加入0.165 g Na₂WO₄·2H₂O和0.168 g NaHCO₃,搅拌5 min。将上述溶液转移至100 mL 高压釜中,在200℃下保持10 h。冷却至室温后,收集得到Bi₂WO₆,用去离子水和无水乙醇清洗3次,在80℃下干燥。

1.2.2 BiO_{2-x}的制备

根据文献[13]并用水热法合成BiO_{2-x}。将2.8 g NaOH溶于70 mL 去离子水中,加入1.264 g NaBiO₃·2H₂O,搅拌1 h 形成溶液。将上述溶液转移至100 mL 特氟龙高压釜中,在180℃下保持6 h。冷却至室温后收集得到BiO_{2-x},用去离子水和无水乙醇清洗3次,在80℃下干燥。

1.2.3 BiO_{2-x}/Bi₂WO₆的制备

将合成的BiO_{2-x}、Bi₂WO₆分别研磨成粉末,按m(BiO_{2-x}):m(Bi₂WO₆)分别为3:1、2:1、1:1、1:2、1:3的比例投加到一定体积的去离子水中,在一定功率下超声一定时间,然后抽滤、烘干,得到不同质量比的BiO_{2-x}/Bi₂WO₆催化剂。

1.3 催化剂的表征

利用场发射扫描电子显微镜(JEOLJSM-6701F)和透射电子显微镜(JEM-2010)对催化剂进行形貌分析;利用XRD衍射仪(X'pert PRO型)对样

品的晶相结构进行测试;利用傅里叶变换红外光谱仪(Nexus 870型)鉴别样品分子中存在的官能团;光电化学测试是在带有标准三电极系统的CH-660C 电化学工作站上进行。

1.4 催化剂的催化性能研究

配制10 mg/L的四环素溶液,取80 mL溶液于夹套烧杯中,随后加入80 mg 催化剂,并将烧杯连接超级恒温水浴槽,使其温度始终维持在(25±2)℃。在黑暗条件下磁力搅拌30 min 达到吸附平衡,打开氙灯进行光照。并在一定时间间隔下进行取样,取3 mL 降解液,进行高速离心后,用紫外-可见分光光度计对离心后的上清液进行分析。

2 结果与讨论

2.1 电镜分析

Bi₂WO₆、BiO_{2-x}和BiO_{2-x}/Bi₂WO₆复合催化剂的SEM、HRTEM图如图1所示。

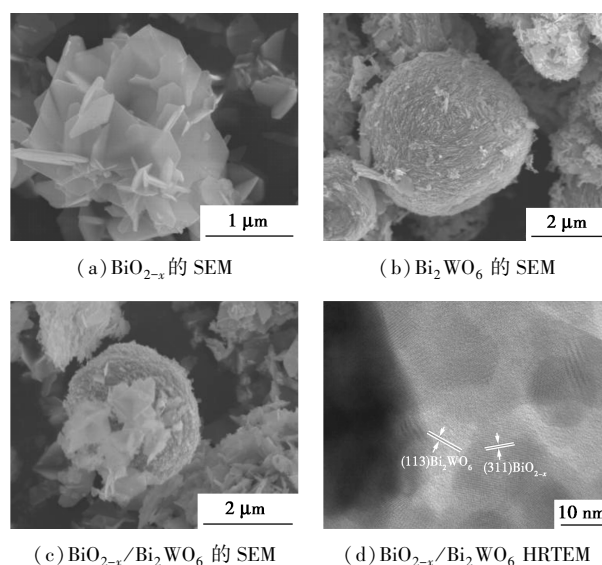


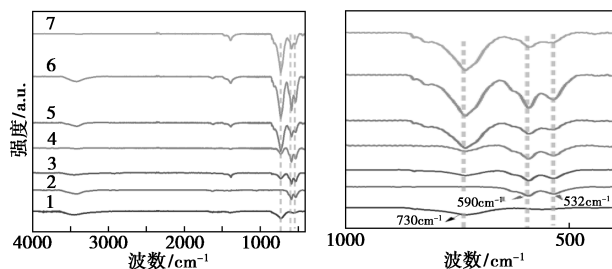
图1 BiO_{2-x}、Bi₂WO₆、BiO_{2-x}/Bi₂WO₆的SEM图及BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ HRTEM图

从图1(a)中可以看出,Bi₂WO₆呈类微球状结构,微球表面比较粗糙,平均粒径约为3 μm;从图1(b)中可以看出,BiO_{2-x}由片状结构组合在一起,其平均直径为1 μm左右;从图1(c)中可以看出,具有片状结构的BiO_{2-x}能够分散在球状Bi₂WO₆的表面,且Bi₂WO₆的平均直径并没有发生改变。从图1(d)中可以看出,晶格间距为0.165 nm和0.171 nm,分别对应于BiO_{2-x}的(311)晶面和Bi₂WO₆的(131)晶面,从而确定了催化剂的两相组成,证实了BiO_{2-x}和Bi₂WO₆的紧密接触,成功构建了BiO_{2-x}/Bi₂WO₆异

质结,异质结构的存在可以促进光生电子和空穴对的转移,从而提高光催化活性^[14]。

2.2 傅里叶变换红外光谱分析

样品的 FT-IR 谱图如图 2 所示。



(a) 催化剂的红外光谱 (b) 催化剂的局部放大红外光谱

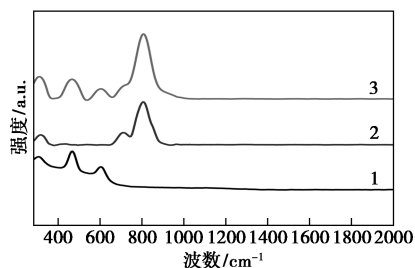
- 1—Bi₂WO₆; 2—BiO_{2-x}; 3— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 3 : 1$;
- 4— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 2 : 1$; 5— $m(\text{BiO}_{2-x}) :$
- $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 1 : 1$; 6— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 1 : 2$;
- 7— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 1 : 3$

图 2 制备的光催化剂的红外光谱

由图 2 可知, BiO_{2-x} 在波数为 532 cm⁻¹ 和 590 cm⁻¹ 处有较为明显的特征峰, 这与 BiO₃ 锥体单元中 Bi—O 键的振动有关^[15]。Bi₂WO₆ 的特征吸收峰位于 730 cm⁻¹ 处。合成的不同质量比的催化剂也明显地含有 BiO_{2-x} 和 Bi₂WO₆ 的特征峰, 主要是因为 W—O—W、W—O、Bi—O 的伸缩振动引起的^[16], 表明超声混合之后, BiO_{2-x} 和 Bi₂WO₆ 的基础结构并没有被破坏。对于 BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ 催化剂, Bi₂WO₆ 的比例越高, 其特征峰强度越大, 而特征峰的位置基本不变。

2.3 拉曼光谱分析

Bi₂WO₆、BiO_{2-x} 和 BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ 的拉曼光谱如图 3 所示。



1—Bi₂WO₆; 2—BiO_{2-x}; 3—BiO_{2-x}/Bi₂WO₆

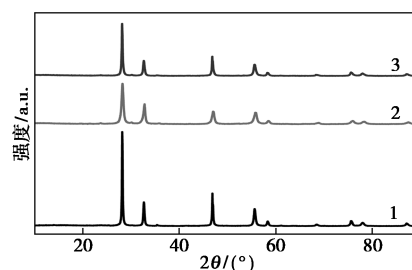
图 3 制备的光催化剂的拉曼光谱

由图 3 中可以看出, 位于 795 cm⁻¹ 的峰来自 BiO_{2-x}, 位于 468、607 cm⁻¹ 的峰来自 Bi₂WO₆。对于 BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ 催化剂, 可以检测到 Bi₂WO₆ 和

BiO_{2-x} 的所有特征峰, 进一步验证了这 2 种成分共存。

2.4 X 射线粉末衍射分析

Bi₂WO₆、BiO_{2-x} 和 BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ 复合催化剂的 XRD 衍射图如图 4 所示。



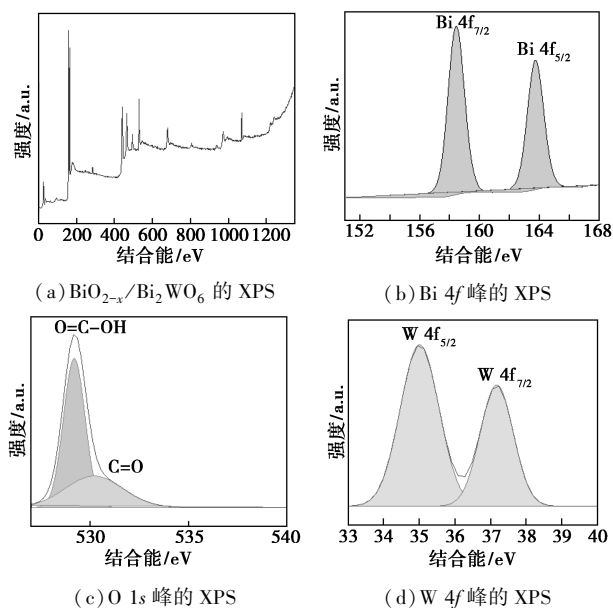
1—Bi₂WO₆; 2—BiO_{2-x}; 3—BiO_{2-x}/Bi₂WO₆

图 4 制备的光催化剂的 XRD 谱图

由图 4 中可以看出, 2θ 位于 28.2、32.7、46.9、55.6、58.3° 和 68.5° 处的特征峰分别来自 BiO_{2-x} 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 和 (400) 晶相^[17], 与 BiO_{2-x} 的标准卡片 (PDF#47-1057) 相吻合; 2θ 位于 28.2、32.8、47.0、55.7、58.4° 和 68.9° 处的特征峰分别来自 Bi₂WO₆ 的 (131)、(200)、(202)、(331)、(262) 和 (400) 晶相^[18], 与 Bi₂WO₆ 的标准卡片 (PDF#39-0256) 相吻合。由于 Bi₂WO₆ 和 BiO_{2-x} 的特征峰很接近, 所以在 BiO_{2-x}/Bi₂WO₆ 催化剂中表现出了两者特征峰的重合。

2.5 X 射线光电子能谱分析

复合材料的 XPS 光谱如图 5 所示。



(c) O 1s 峰的 XPS (d) W 4f 峰的 XPS

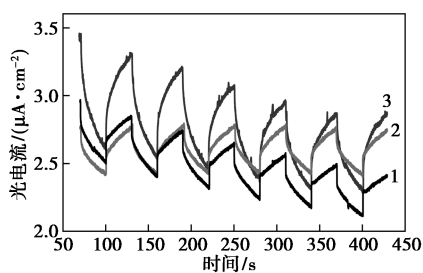
图 5 制备复合材料的 XPS 光谱

从图 5(b) 中可以看出, 157.78 eV 和 164.28 eV

处的峰分别对应于 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{5/2}$, 意味着复合材料中的铋元素是 Bi^{3+} [11], 从图 5(c) 中可以看出, 529.18 eV 和 529.28 eV 左右的 O 1s 峰分别对应于羧基氧和表面吸附的羟基氧 [15]。从图 5(d) 中可以看出, 结合能为 35.08 eV 和 38.18 eV 处的特征峰分别对应于 Bi_2WO_6 中 W^{6+} 的 $\text{W } 4f_{5/2}$ 和 $\text{W } 4f_{7/2}$ [19]。

2.6 瞬态光电流分析

为了分析催化剂的光电子迁移和分离效率进行了瞬态光电流响应测试, 结果如图 6 所示。



1— Bi_2WO_6 ; 2— BiO_{2-x} ; 3— $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

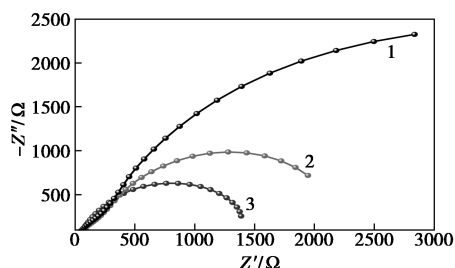
图 6 Bi_2WO_6 , BiO_{2-x} 和 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

光电流响应

光电流强度越高, 表明光生电子分离效率越高 [20]。从图 6 中可以看出, 在几个开关循环中, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光电流强度明显高于 BiO_{2-x} 和 Bi_2WO_6 , 说明复合催化剂具有最高的光生电子和迁移效率。这种现象可以解释为: 片状 BiO_{2-x} 与球状 Bi_2WO_6 之间异质结的存在加速了电子的转移和分离, 这对于提高催化剂的光催化效果至关重要。

2.7 电化学阻抗分析

采用电化学阻抗 (EIS) 研究了光生载流子的分离过程。 Bi_2WO_6 、 BiO_{2-x} 和 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化材料在可见光照射下的奈奎斯特曲线如图 7 所示。



1— Bi_2WO_6 ; 2— BiO_{2-x} ; 3— $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

图 7 Bi_2WO_6 , BiO_{2-x} 和 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的

奈奎斯特曲线

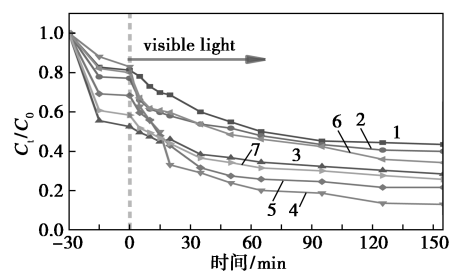
一般来说, 奈奎斯特曲线的半径越小, 界面电荷的转移越快, 载流子电荷与空穴的分离越有效 [21]。

从图 7 中可以看出, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的半径明显小于 Bi_2WO_6 和 BiO_{2-x} 的半径, 说明 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiO}_{2-x}$ 催化剂更有利于电子和空穴的分离, Bi_2WO_6 和 BiO_{2-x} 之间具有协同效应。

2.8 催化性能分析

2.8.1 光催化性能分析

为了探究 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光催化活性, 在可见光下将不同质量比复合所得的 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 进行降解四环素的实验, 结果如图 8 所示。



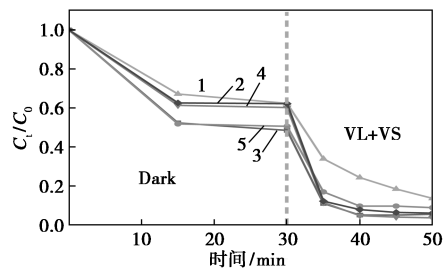
1— Bi_2WO_6 ; 2— BiO_{2-x} ; 3— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 3 : 1$;
4— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 2 : 1$; 5— $m(\text{BiO}_{2-x}) :$
 $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 1 : 1$; 6— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 1 : 2$;
7— $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 1 : 3$

图 8 可见光照射下光催化剂的光催化活性

由图 8 可知, 不同质量比的 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 相对于单独的 Bi_2WO_6 和 BiO_{2-x} 都表现出更高的光催化降解效果, 当 $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 2 : 1$ 时, 四环素的降解率最高, 光照 155 min 可达到 90% 左右, 这是相当优越的。推测 BiO_{2-x} 的加入能够促进催化剂对可见光的吸收, 并能有效地加速电子和空穴的分离。

2.8.2 超声-光催化性能分析

超声波在液体中的空化效应对有机污染物具有一定的降解作用, 而施加的超声功率的大小是影响声化学降解的重要因素之一。通过改变光催过程中超声波的功率来探究其对四环素降解效果的影响, 结果如图 9 所示。



1—0 W; 2—100 W; 3—200 W; 4—300 W; 5—400 W

图 9 光催化剂在不同功率的超声联合可见光作用下的光催化活性

由图 9 中可以看出,引入超声之后,降解四环素所用的时间会大大缩短。当超声功率为 200、300 W 时,四环素的降解效率最高,20 min 几乎可以达到 95% 的去除率。在 400 W 的时候降解效率有所降低,原因是功率过高会破坏 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂的结构。

2.8.3 催化剂的稳定性分析

为了测试催化剂的稳定性,做了超声-光催化降解四环素的循环实验,结果如表 1 所示。

表 1 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 超声-光催化降解 TC 的重复使用性

循环次数	1	2	3	4	5	6
降解率/%	96	93	87	85	84	83

在 $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 2 : 1$ 下,进行了连续降解四环素的测试。每次反应结束后,将溶液中的固体催化剂颗粒经过离心之后在去离子水中反复洗涤,最后在真空干燥箱中保持 60℃ 恒温干燥过夜,以备下一次循环实验使用。从表 1 中可以看出, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂经过 6 次降解四环素的循环实验后,降解效率依然能够保持在 80% 上,说明了 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂具有较高的稳定性。

3 结论

(1) 采用水热合成法和超声机械混合法合成了 $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, 对合成的催化剂进行了结构和光电化学表征。

(2) 在可见光下降解四环素,当 $m(\text{BiO}_{2-x}) : m(\text{Bi}_2\text{WO}_6) = 2 : 1$ 时,表现出的光催化性能最好,光照 155 min 能降解四环素达 90% 左右。

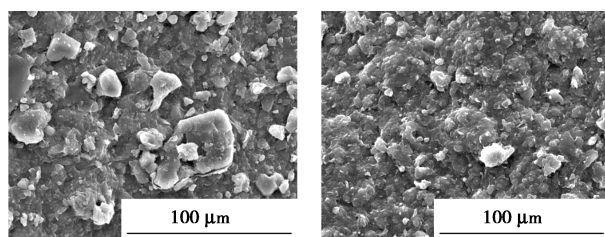
(3) 在光照同时引入超声之后,在 200 W 下 20 min 几乎可以达到 95% 的去除率。

(4) 经过 6 次超声-光催化循环实验, $\text{BiO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 对四环素的降解率仍然能保持在 80% 以上。

参考文献

- [1] Li L, Zheng X, Chi Y, *et al.* Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO_2 : Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121211.
- [2] Xiong H, Zou D, Zhou D, *et al.* Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 7-14.
- [3] Che H, Che G, Zhou P, *et al.* Yeast-derived carbon sphere as a bridge of charge carriers towards to enhanced photocatalytic activity of 2D/2D $\text{Cu}_2\text{WS}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 262-275.
- [4] Wang T, Quan W, Jiang D, *et al.* Synthesis of redox-mediator-free direct Z-scheme AgI/WO_3 nanocomposite photocatalysts for the degradation of tetracycline with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 280-290.
- [5] Bian Y, Zeng W, He M, *et al.* Boosting charge transfer via molybdenum doping and electric-field effect in bismuth tungstate; Density function theory calculation and potential applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 20-30.
- [6] Zhang T, Lin W, *et al.* Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5982-5993.
- [7] Wang J, Wang Z, Vieira C, *et al.* Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2019, 55: 273-278.
- [8] Zhang Z, Wang W, Gao W, Polypyrrole/ Bi_2WO_6 composite with high charge separation efficiency and enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(20): 7325-7332.
- [9] Li Z, Chang Q, Xue C, *et al.* Boosting photocatalytic activity through in-situ phase transformation of bismuth-based compounds on carbon dots and quantification analysis of intrinsically reactive species in photocatalysis [J]. *Carbon*, 2020, 165: 175-184.
- [10] Ma F, Yang Q, Wang Z, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity and photostability of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterostructures toward organic pollutant degradation and plasmonic Z-scheme mechanism [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(28): 15853-15862.
- [11] Liu Z, Wang J. Face-to-face $\text{BiOCl}/\text{BiO}_{2-x}$ heterojunction composites with highly efficient charge separation and photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832: 153771.
- [12] Ma D, Huang S, Chen W, *et al.* Self-assembled three-dimensional hierarchical umbilicate Bi_2WO_6 microspheres from nanoplates: Controlled synthesis, photocatalytic activities, and wettability [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4369-4374.
- [13] Li L, Chen T, Liu Z, *et al.* Novel BiO_{2-x} photocatalyst: Typical hierarchical architecture and commendable activity [J]. *Materials Letters*, 2018, 212: 267-270.
- [14] Yu X, Hao X, Li H, *et al.* Ultrasound-assisted construction of a Z-scheme heterojunction with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and flower-like Bi_2WO_6 microspheres and the photocatalytic activity in the coupling reaction between alcohols and amines under visible light irradiation [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 494: 111122.

(下转第 192 页)



(a) 未加入聚合物的滤饼 (b) 加入聚合物的滤饼

图 11 基浆的滤饼扫描电镜图(2 000×)

由图 11(a) 中可以看出,加入聚合物前的基浆滤饼中黏土颗粒分散性差、聚集程度较高、颗粒较大,存在较多的孔道,在实际应用过程中液体很容易通过这些孔道滤失掉,造成滤失量较高;由图 11(b) 中可以看出,加入聚合物后基浆滤饼中黏土颗粒分散性好、聚集程度低、颗粒较小、孔道少、致密程度高,可以有效地降低滤失量。说明该聚合物加入到基浆中可以有效地分散黏土颗粒,使形成的滤饼较为致密,有效降低滤失量。

3 结论

(1) 聚合物合成的最优条件为: 单体摩尔比 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{KYD}) : n(\text{DMAAC}-18) = 70 : 25 : 4.0 : 0.6$ 、单体质量分数为 25%、引发剂质量分数为 0.3%、pH 为 7、反应温度为 55℃、反应时间为 5 h。

(2) 在聚合物质量分数为 1.2% 时,基浆的滤失量为 9.6 mL,同时,可抗 35% 的 NaCl,抗温 180℃,具有一定的抗温、抗盐能力。

(3) 加入聚合物后的基浆中膨润土的粒径分布趋于变小,形成的滤饼更加致密,利于降低滤失量。

参考文献

- [1] 王爱荣,石海信,童张法,等.KH570-AM-淀粉接枝共聚物降滤失剂的制备及其性能[J].化工进展,2018,37(10):4022-4028.
- [2] 全红平,徐为明,袁志平.AM/APEG/AA/SSS 聚合物降滤失剂的合成及性能[J].石油化工,2017,46(3):356-363.
- [3] 全红平,吴洋,黄志宇,等.抗高温耐盐型钻井液用降滤失剂的合成与性能评价[J].化工进展,2015,34(5):1427-1432.
- [4] 姚林祥,许小荣,范少文,等.水基钻井液降滤失剂的研究进展[J].化工进展,2011,30(s1):302-305.
- [5] 马喜平,朱忠祥,侯代勇,等.抗高温抑制型钻井液降滤失剂的合成与评价[J].现代化工,2016,36(2):117-121.
- [6] 王晓娜,岳钦艳,高宝玉,等.分散聚合合法合成纳米有机阳离子聚合物 PDMDAAC-AM[J].化工学报,2007,58(7):1868-1874.
- [7] 吕挺,单国荣.丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液双水相聚合过程中的单体分配[J].化工学报,2009,60(6):1581-1586.
- [8] 钟传蓉,黄荣华,张熙,等.疏水缔合改性三元丙烯酰胺共聚物的合成[J].化工学报,2006,57(10):2475-2480.
- [9] 张太亮,刘婉琴,李亮,等.四元共聚钻井液降滤失剂的合成与性能评价[J].精细化工,2014,31(10):1269-1274.
- [10] 吴洋,王金玉,郭帆,等.阳离子聚合物型酸液缓速剂的合成与性能评价[J].现代化工,2018,38(1):102-106.
- [11] Hongping Q, Huan L, Zhiyu H, et al. Copolymer SJ-1 as a fluid loss additive for drilling fluid with high content of salt and calcium[J]. International Journal of Polymer Science, 2014, 2014: 1-7.
- [12] Quan Hongping, Li Zhuoke, Huang Zhiyu. Self-assembly properties of a temperature-and salt-tolerant amphoteric hydrophobically associating polyacrylamide[J]. RSC Advances, 2016, 6(54): 49281-49288.
- [13] 黄志宇,李鹏飞,饶政,等.疏水缔合聚合物 AHAPAM 的制备与性能评价[J].油田化学,2018,35(2):289-295. ■
- [15] Liu Z, Xu W. Fabrication of $\text{BiO}_{2-x}@\text{TiO}_2$ heterostructures with enhanced photocatalytic activity and stability[J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145460.
- [16] Shivani V, Harish S, Archana J, et al. Highly efficient 3-D hierarchical Bi_2WO_6 catalyst for environmental remediation[J]. Applied Surface Science, 2019, 488: 696-706.
- [17] Wang J, Liu Z, Liu Z, et al. $\text{BiO}_{2-x}/\text{NaBiO}_3$ hybrid composites: Facile synthesis, enhanced photocatalytic activity and mechanism[J]. Solid State Sciences, 2019, 95: 105935.
- [18] Wang J, Tang L, Zeng Z, et al. 0D/2D interface engineering of carbon quantum dots modified Bi_2WO_6 ultrathin nanosheets with enhanced photoactivity for full spectrum light utilization and mechanism insight[J]. Applied catalysis. B, Environmental, 2018, 222: 115-123.
- [19] Wang W, Zhao W, Zhang H, et al. 2D/2D step-scheme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst with efficient charge transfer for enhanced photo-Fenton catalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 97-106.
- [20] Chen Y, Xie X, Si Y, et al. Constructing a novel hierarchical $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4/\text{BiVO}_4$ photocatalyst with Z-scheme heterojunction utilizing Ag as an electron mediator[J]. Applied Surface Science, 2019, 498: 143860.
- [21] Bai X, Wang L, Wang Y, et al. Enhanced oxidation ability of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst via C_{60} modification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152-153: 262-270. ■

(上接第 186 页)