

# 基于异质结的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂的制备及其在抗生素废水处理中的性能研究

田浩然, 刘福跃, 郇月辉, 韩博宇, 付威, 刘崎峰\*  
(内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古呼和浩特 010000)

**摘要:**以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为前驱体, 采用溶剂热法合成了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  异质结, 利用 XRD、XPS、SEM、TEM、BET、FT-IR、UV-Vis、PL 等对催化剂进行表征和分析。以环丙沙星和罗丹明 B 为目标污染物, 在可见光下对污染物进行降解, 并探究了材料的光催化活性。结果表明,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料的光催化活性远高于纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , 原因是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  之间形成了异质结, 提高了电子空穴的传输速率, 降低了载流子复合率。自由基淬灭试验发现, 超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和空穴 ( $\text{h}^+$ ) 是主要的活性物种。同时对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料降解污染物的机理进行了探究。

**关键词:** 异质结; 环丙沙星; 光催化;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$   
**中图分类号:** X523      **文献标志码:** A  
**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.022

**文章编号:** 0253-4320(2022)05-0109-05

## Preparation of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composite photocatalyst based on heterojunction and study on its performance in treatment of antibiotics-containing wastewater

TIAN Hao-ran, LIU Fu-yue, TAI Yue-hui, HAN Bo-yu, FU Wei, LIU Qi-feng\*  
(School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010000, China)

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  heterojunction catalyst is synthesized via solvothermal method using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as precursors. The catalysts are characterized and analyzed by means of XRD, XPS, SEM, TEM, BET, FT-IR, UV-Vis, PL, etc. Taking ciprofloxacin and Rhodamine B as the target pollutants, the photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  composite catalyst is investigated through the degradation of target pollutants under visible light. The results show that the photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  composite materials is much higher than those of pure  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and pure  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , which is contributed by a heterojunction formed between  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . The heterojunction improves the transmission rate of electron holes and reduces the recombination rate of carriers. It is found through free radical quenching test that superoxide radical ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) and hole ( $\text{h}^+$ ) are the main active species. The degradation mechanism of pollutants by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  composites is also explored.

**Key words:** heterojunction; ciprofloxacin; photocatalysis;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

近年来,随着抗生素在生活和生产中的大量使用,未完全处理的抗生素废水被排放到水体中造成了严重的环境问题,严重威胁了人类的身体健康<sup>[1-3]</sup>。其中,环丙沙星(CIP)长期存在于环境中会增加细菌的抗药性,这种抗药基因会在环境中广泛传播,对周围的生态环境造成巨大的破坏<sup>[4]</sup>。因此,如何处理环丙沙星(CIP)是当前的热点问题。

在污染物处理方法中,半导体光催化技术具有高效、便捷、环境友好的特点<sup>[5]</sup>。近年来铋系光催化剂广泛用于光催化领域<sup>[6]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  作为一种新

型可见光催化剂,因具有禁带宽度窄、制备方法简单、无毒、稳定性强等优点而受到研究人员的广泛关注,但单一  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂由于光生电子和空穴的复合率较高,导致其光催化效率降低<sup>[7]</sup>。为了提高其催化性能,学者们采用了很多方法,如元素掺杂<sup>[8]</sup>、构筑异质结<sup>[9]</sup>和负载<sup>[10]</sup>等。其中,构筑异质结可以有效地提高光生电子-空穴的寿命,提高载流子分离率,从而提高催化活性。近年来,学者报道了许多  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与其他半导体材料结构构筑异质结的实例,如  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MnO}_2$ <sup>[12]</sup> 等。

收稿日期:2021-06-06;修回日期:2022-03-04

基金项目:内蒙古自治区科技重大专项(ZDX2018054);国家自然科学基金地区基金(51868054);内蒙古自治区科技创新引导(KCJ2018005)

作者简介:田浩然(1997-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制,2558399277@qq.com;刘崎峰(1978-),男,博士,教授,研究方向为水污染防治与资源化,通讯联系人,21349914@qq.com。

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  具有 Aurivillius 型结构,  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层与  $\text{CO}_3^{2-}$  离子层正交交错叠加有利于光生空穴-电子的分离, 据报道其具有良好的光催化性能<sup>[13]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  具有相似的层状结构, 有利于两者之间构筑异质结。

因此, 笔者通过溶剂热法合成了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  异质结, 通过模拟可见光下对环丙沙星和罗丹明 B 的降解试验, 探究了其催化活性, 并结合自由基淬灭试验研究了复合光催化剂催化机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及仪器

材料: 五水硝酸铋、二水钨酸钠、稀硝酸、柠檬酸、氢氧化钠、乙二醇、无水乙醇等。

仪器: UV-2700 型紫外-可见分光光度计、D8 ADVANC 型 X 射线衍射仪 (XRD)、ESCALAB250XI 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、PE lambda750S 型紫外/可见漫反射仪 (UV-Vis)、S-4800 扫描电子显微镜 (SEM)、FEI 型高分辨场发射透射电子显微镜 (TEM)、FLS9800 型荧光光谱仪 (PL)、V-Sorb2800 型比表面积及孔径分析仪 (BET)。

### 1.2 样品制备

采用一步溶剂热法制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合光催化剂。将 5 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解在 55 mL 乙二醇中, 然后加入一定量的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  固体。搅拌 30 min 后, 在剧烈搅拌下加入 5 mL NaOH 溶液 (2 mol/L), 30 min 后, 将悬浮液转移到 100 mL 水热釜里, 放于 180℃ 真空干燥箱中反应 12 h。待自然冷却至室温, 分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 遍, 然后在 60℃ 真空干燥箱里干燥 12 h, 得到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合光催化剂。将加入  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  物质的量为 0.5、1.0、1.5 mmol 和 2.0 mmol 的样品分别记作 BOCW1、BOCW2、BOCW3、BOCW4。纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  的制备方法与复合光催化剂制备方法类似, 不同之处纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  制备时溶剂由乙二醇改为稀硝酸, 纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  制备时将  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  改为柠檬酸。

### 1.3 光催化活性评价

以环丙沙星为目标污染物探究样品的光催化活性。在 100 mL 套杯中加入污染物溶液 (30 mg/L), 加入光催化剂, 将套杯置于暗室 1 h 使反应体系达到吸附/解吸平衡, 然后打开 20 W LED 灯模拟可见光照射, 每隔 30 min 取样 1 次, 离心后取上层清液, 用紫外-可见分光光度计于 375 nm 处测定吸光度,

并计算环丙沙星的降解率:

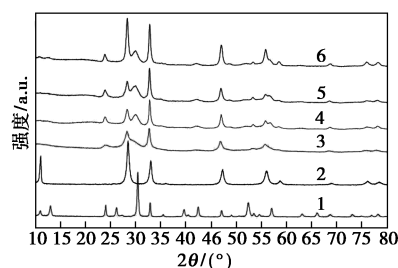
$$D(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

式中:  $C_0$  和  $C_t$  分别表示溶液初始浓度和  $t$  min 后浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的晶相结构

纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  光催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 在  $2\theta$  为 28.2、33.6、46.9、55.9° 处出现的特征衍射峰, 分别归属于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 (131)、(200)、(202)、(133) 晶面, 衍射峰与与斜方晶相  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (JCPDS 39-0256) 的一致; 在  $2\theta$  为 23.8、29.8、42.0、53.2° 和 68.6° 处出现的特征衍射峰, 分别归属于  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  的各晶面。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合光催化剂的 XRD 图谱中出现了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  的特征衍射峰, 说明复合光催化剂由  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  组成。从 BOCW1 到 BOCW4, 随着  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  物质的量的增加,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  特征衍射峰的强度不断增加。



1— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ; 2— $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 3—BOCW1; 4—BOCW2;  
5—BOCW3; 6—BOCW4

图 1 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  光催化剂的 XRD 图

### 2.2 样品的微观形貌

纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料的 SEM 图以及  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料的 TEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, 纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  由不规则的横向层状纳米片堆叠而成, 纳米片厚度均匀。由图 2(b) 中可以看出, 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  由不规则的竖向纳米片堆积而成, 形成花瓣状。由图 2(c)~图 2(f) 中可以看出, 花瓣状结构为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 横向的片状结构为  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  分布在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上。从 BOCW1~BOCW4, 随着  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  物质的量的增加, 竖向的纳米片结构不断增加, 对于 BOCW4, 竖向的纳米片紧密地结合在一起, 形成了球状结构, 产生了团簇现象。

由图2(g)中可以看出,复合材料晶格条纹清晰,说明材料结晶度高,晶格条纹间距 $d=0.295\text{ nm}$ 对应 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 $\{161\}$ 面,晶格条纹间距 $d=0.327\text{ nm}$ 对应 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 $\{131\}$ 面,出现了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的晶格条纹,说明2种物质之间形成了异质结。

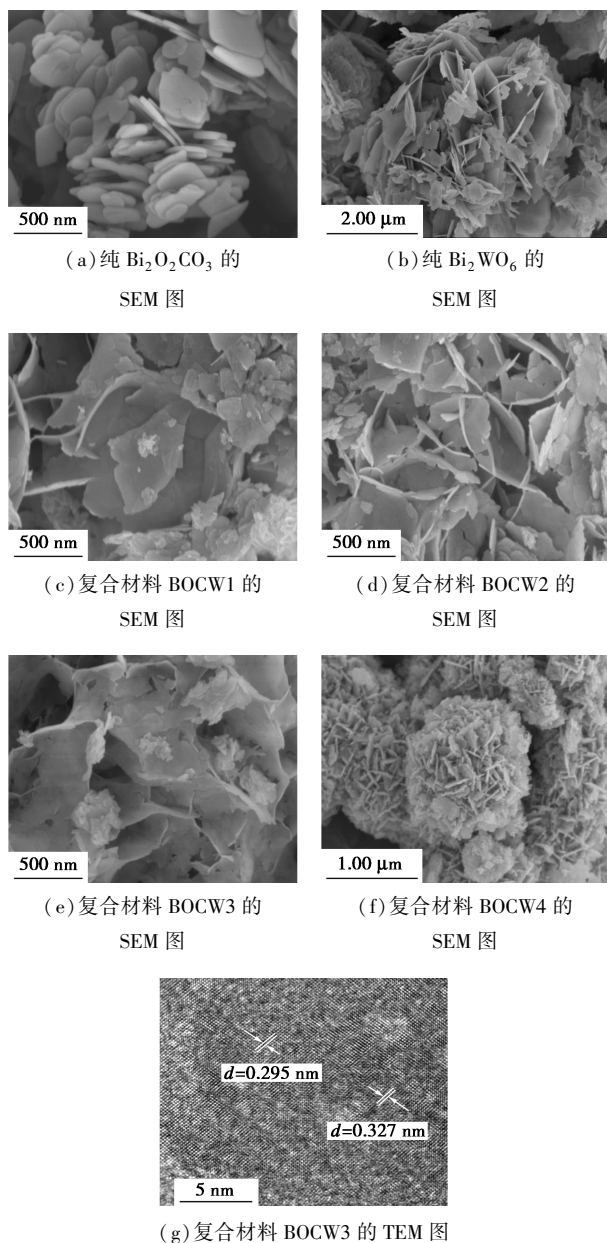


图2 纯 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的SEM图及TEM图

### 2.3 样品的比表面积

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 样品的比表面积、孔容如表1所示。由表1中可以看出,与纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 相比,复合材料均具有更大的比表面积和孔容,其中,BOCW3比表面积分别是纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和纯 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的2.2倍和6.0倍,这是因为复合材料形成了花瓣状和片状结构,增大了

比表面积。对于复合材料来说,随着 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 物质的量的增加,样品的比表面积先增加后降低,BOCW4比表面积降低是因为产生了团聚现象。

表1  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的比表面积和孔容

测试样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	20.11	0.06
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	7.41	0.02
BOCW1	35.21	0.11
BOCW2	37.04	0.12
BOCW3	44.64	0.18
BOCW4	35.58	0.13

### 2.4 样品的元素组成和化学价态

样品BOCW3的XPS全谱分析图如图3所示。从图3(a)中可以看出,复合光催化剂中主要包含Bi、W、C、O 4种元素。从图3(b)中可以看出,位于 $284.3\text{ eV}$ 和 $288.1\text{ eV}$ 处的2个峰分别属于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 和C—OH键<sup>[14]</sup>。

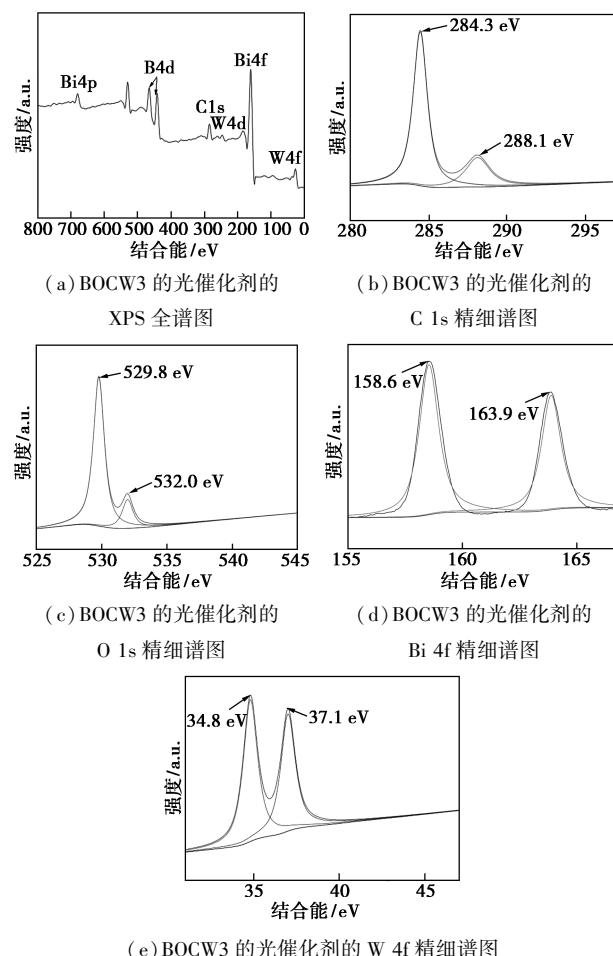


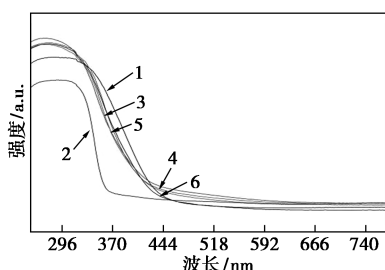
图3 BOCW3光催化剂的XPS全谱图、精细谱图

从图3(c)中可以看出,对数据峰拟合后可以观察到2个峰,位于 $529.8\text{ eV}$ 和 $532.0\text{ eV}$ ,其中

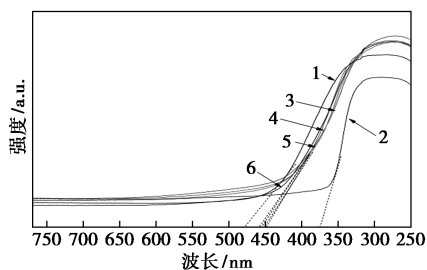
529.8 eV 对应  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  中的氧键位置<sup>[15]</sup>, 532.0 eV 对应  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  中的氧键位置<sup>[16]</sup>。从图 3(d) 中可以看出, 在 158.6 eV 和 163.9 eV 出现 2 个峰, 分别对应  $\text{Bi}4f_{7/2}$  和  $\text{Bi}4f_{5/2}$ 。  $\text{Bi}4f_{7/2}$  和  $\text{Bi}4f_{5/2}$  这 2 个峰分别对应  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  中的  $\text{Bi}^{3+}$  的位置<sup>[17]</sup>。说明复合材料中 Bi 元素以  $\text{Bi}^{3+}$  的形式存在。从图 3(e) 中可以看出, 在 34.8 eV 和 37.1 eV 位置出现 2 个峰, 这是  $\text{WO}_6$  八面体中  $\text{W}^{6+}$  的特征峰<sup>[18]</sup>, 说明复合光催化剂中 W 元素以  $\text{W}^{6+}$  的形式存在。

### 2.5 样品的吸光特性

纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料的 UV-Vis 图谱如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  对可见光几乎没有吸收, 而纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对可见光具有较强的吸收能力,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料的吸收边处于两者之间。从图 4(b) 中可以看出, 利用切线法得到纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和复合材料吸收边  $\lambda_g$  分别为 378、500 nm 和 470 nm, 根据禁带宽度的计算公式  $E_g = 1240/\lambda_g$  可计算得到几组样品的禁带宽度分别为 2.48、3.28、2.64 eV,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  异质结光催化剂与纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  相比, 具有较宽的光响应范围和较低的禁带宽度。



(a) 样品的紫外-可见漫反射图



(b) 样品紫外-可见漫反射切线图

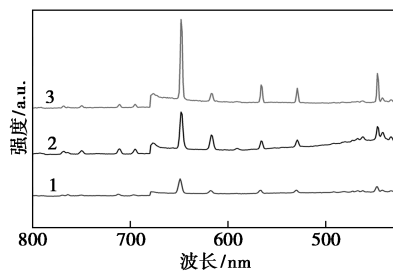
1— $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 2— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ; 3—BOCW1; 4—BOCW2;  
5—BOCW3; 6—BOCW4

图 4 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合光催化剂的紫外-可见漫反射光谱图

### 2.6 光生载流子分离效果

纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和 BOCW3 复合催化剂

的 PL 光谱图如图 5 所示, 通常更高的载流子分离率意味着材料具有更高的光催化活性。从图 5 中可以看出, 与纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  相比, 复合材料的荧光强度明显降低, 表明复合材料载流子分离率远远高于纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , 这是因为复合光催化剂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  形成了异质结构, 降低了光生电子-空穴的复合, 提高了载流子分离率。

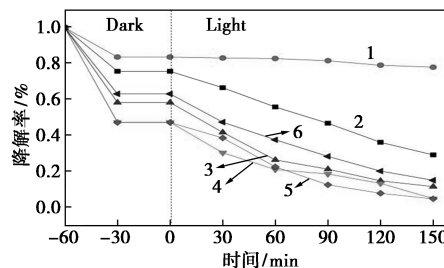


1—BOCW3; 2— $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 3— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

图 5 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合催化剂的 PL 光谱图

### 2.7 样品的光催化活性

以环丙沙星为目标污染物, 在可见光下的吸附降解曲线如图 6 所示。从图 6 曲线 1、曲线 2 中可以看出, 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  对污染物的吸附性和降解性能都较差,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的吸附率为 20.1%, 降解率为 38.8%;  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  的吸附率为 16.3%, 降解率仅为 6.8%。不同于纯相材料, 异质结  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合材料对污染物不仅具有良好的吸附性能, 还具有优异的降解性能, 其中 BOCW3 吸附率为 52.6%, 降解率达到了 89.4%, 总的去除率达到了 95%。具有良好的吸附性能是因为催化剂具有巨大的比表面积, 这与 BET 的结果一致, 而具有优异的降解性能是因为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  之间形成了异质结, 提高了载流子分离率, 延长了电子、空穴的寿命, 这与前面 PL 光谱的结果是一致的。

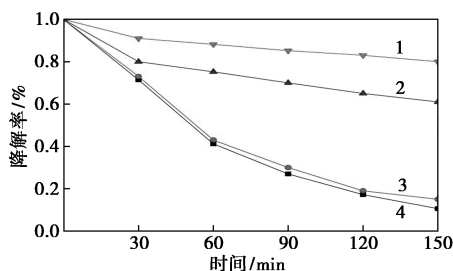


1— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ; 2— $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 3—BOCW1; 4—BOCW2;  
5—BOCW3; 6—BOCW4

图 6 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  复合催化剂的吸附降解图

## 2.8 自由基淬灭试验

为了探究 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 复合光催化剂降解环丙沙星主要的活性物种,对复合材料进行了自由基淬灭试验,利用对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和异丙醇(IPA)等自由基清除剂分别清除超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、空穴( $\text{h}^+$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),以环丙沙星为目标污染物,在照射之前,在3个分离的系统中,分别将清除剂加入到溶液里。添加不同自由基清除剂的可见光催化降解环丙沙星曲线如图7所示。由图7中可以看出,在未添加任何清除剂的情况下,复合材料对环丙沙星的降解率达到89.6%;添加IPA后,对环丙沙星的降解率为85.1%,降解效果几乎没受到影响,说明羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )不是参与催化的主要活性物种;添加BQ和EDTA-2Na后,复合材料对环丙沙星的降解率分别降低到39.0%和20.1%,说明超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ )是参与光催化反应的主要活性物种。



1—EDTA-2Na;2—BQ;3—IPA;4—空白

图7 添加不同自由基清除剂的可见光催化降解环丙沙星曲线

## 2.9 光催化机理

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 异质结光催化剂反应机理如图8所示。由图8中可以看出,受到可见光激发,电子从 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的价带(VB)跃迁到导带(CB)上,在价带(VB)的位置形成大量的空穴,但是对于 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 来说,其禁带宽度较大,只对紫外光响应,无法受可见光激发下形成电子空穴对。由于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的导带位置(-0.92 eV)比 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的导带位置(-0.59 eV)更负,因此电子从 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的导带转移到 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的导带上,电子与空气中的 O<sub>2</sub> 反应形成超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ),与此同时钨酸铋价带上有大量的光生空穴,使得环丙沙星被氧化分解。在整个反应过程中,由于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 之间形成了异质结,改变了电子传输路径,增加了电子在反应体系中的存在时间,抑制了电子-空穴的快速复合,提高了载流子分离率,因此提高了材料的光催化活性。

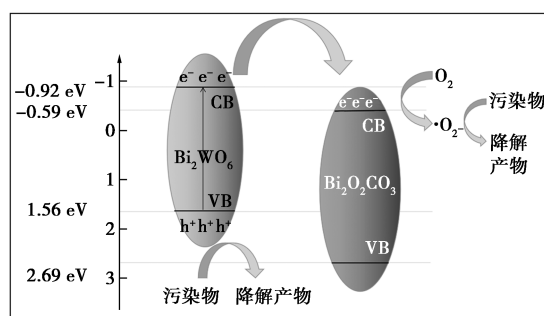


图8 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 XPS 价带图和 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 异质结催化剂的光催化降解机理

## 3 结论

通过溶剂热法成功制备了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 异质结光催化剂,考察了不同 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 物质的量对光催化性能的影响,复合材料展现出较高的降解环丙沙星和罗丹明 B 的能力,明显优于纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和纯 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,这是因为复合材料独特的三维结构和紧密相连的异质结界面加速了电荷转移,提高了电子-空穴的寿命。探究了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 异质结光催化剂的催化机理,在降解过程中发挥主要作用的活性物种是超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ )。

## 参考文献

- [1] Wang X, Xie Y, Yang G, *et al.* Enhancement of the electrocatalytic oxidation of antibiotic wastewater over the conductive black carbon-PbO<sub>2</sub> electrode prepared using novel green approach[J]. *Frontiers of Environmental Science & Eng*, 2020, 14(2): 1-16.
- [2] Chen H, Zhang S, Zhang Z, *et al.* Performance of a hybrid system for antibiotic wastewater treatment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 182: 109-117.
- [3] Kai, Changya, Chen, *et al.* Ternary Z-scheme heterojunction of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with reduced graphene oxide (rGO) and meso-tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 115-125.
- [4] Wang C, Gao S, Zhu J, *et al.* Enhanced activation of peroxydisulfate by strontium modified BiFeO<sub>3</sub> perovskite for ciprofloxacin degradation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 249-259.
- [5] Liu B, Wu H, Parkin I P. New insights into the fundamental principle of semiconductor photocatalysis[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(24): 14847-14856.
- [6] Xintong, Liu S, Gu Y, *et al.* BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalysis: A brief review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 56(21): 47-70.
- [7] Hu H, Kong W, Wang J, *et al.* Engineering 2D compressed layered g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets by the intercalation of BiVO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composites for boosting photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 557: 149796.

(下转第 120 页)

## 参考文献

- [1] 刘荣香,张焕祯.含 Cr(VI) 废水处理技术研究进展[J].环境科技,2011,24(S2):94-97.
- [2] 肖轲,徐夫元,降林华,等.含 Cr(VI) 废水处理研究进展[J].北京师范大学学报(自然科学版),2016,52(1):76-82.
- [3] Acharya R, Naik B, Parida K. Cr(VI) remediation from aqueous environment through modified-TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic reduction[J]. Beilstein J Nanotechnol, 2018, 9: 1448-1470.
- [4] Wang X L, Pehkonen S O, Ray A K. Removal of aqueous Cr(VI) by a combination of photocatalytic reduction and coprecipitation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(7): 1665-1672.
- [5] Liu X J, Lv T, Pan L K, et al. Microwave-assisted synthesis of ZnO for photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution[J]. Desalination Water Treat, 2012, 42(1-3): 216-221.
- [6] Cao Y, Yin H F, Fan T L, et al. Morphology-dependent of nanosizes CdS toward efficient photocatalytic Cr(VI) reduction[J]. J Nanopart Res, 2020, 22(8): 13.
- [7] Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, et al. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153(1-3): 86-93.
- [8] Djellabi R, Ghorab M F. Photoreduction of toxic chromium using TiO<sub>2</sub>-immobilized under natural sunlight: Effects of some hole scavengers and process parameters[J]. Desalination Water Treat, 2015, 55(7): 1900-1907.
- [9] Zhou P, Yu J, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. Adv Mater, 2014, 26(29): 4920-4935.
- [10] Xu Q, Zhang L, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [11] Huang J W, Yue P F, Wang L, et al. A review on tungsten-trioxide-based photoanodes for water oxidation[J]. Chin J Catal, 2019, 40(10): 1408-1420.
- [12] Yin S M, Han J Y, Zhou T H, et al. Recent progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based low cost photocatalytic system: Activity enhancement and emerging applications[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(12): 5048-5061.
- [13] Chai B, Li J, Xu Q, et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide/WO<sub>3</sub> nanoplates composites with enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2014, 120: 177-181.
- [14] Yu W, Xu D, Peng T. Enhanced photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for selective CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>3</sub>OH via facile coupling of ZnO: A direct Z-scheme mechanism[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(39): 19936-19947.
- [15] Nair S, Joy J, Limberkar C, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes by Ni(25%) doped WSe<sub>2</sub> nanosheets[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 125: 9.
- [16] Fu J, Xu Q, Low J, et al. Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 556-565.
- [17] Yan R H, Luo D Y, Fu C Y, et al. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) ions from wastewater by photoreduction with TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>[J]. J Water Process Eng, 2020, 33: 11.
- [18] Benhebal H, Chaib M, Salmon T, et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process[J]. Alexandria Engineering Journal, 2013, 52(3): 517-523.
- [19] 唐王朝,胡春,王怡中. TiO<sub>2</sub> 光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, (3): 192-199.
- [20] Chen Z P, Li Y R, Guo M, et al. One-pot synthesis of Mn-doped TiO<sub>2</sub> grown on graphene and the mechanism for removal of Cr(VI) and Cr(III)[J]. J Hazard Mater, 2016, 310: 188-198.
- [21] Liu W, Ni J R, Yin X C. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO<sub>2</sub> and titanate nanotubes[J]. Water Res, 2014, 53: 12-25.
- [22] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Chem Rev, 2017, 117(17): 11302-11336. ■
- (上接第 113 页)
- [8] Sun M, Dong X, Lei B, et al. Graphene oxide mediated co-generation of C-doping and oxygen defects in Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets: A combined DRIFTS and DFT investigation[J]. Nanoscale, 2019, 11(43): 20562-20570.
- [9] Jin X, Liu H. Preparation of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO heterojunction photocatalyst with improved photocatalytic performance[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 27(5): 1-10.
- [10] Huang Y, Zhang X, Zhou Z, et al. A new and facile co-modification by introducing oxygen vacancies and loading Ag nanoparticles to promote the photocatalytic activities of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 119: 110538.1-110538.7.
- [11] Liu J, Luo Z, Han W, et al. Preparation of ZnO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructures with improved photocatalytic performance[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 106: 104761.
- [12] Salari H, Yaghmaei H. Z-scheme 3D Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/MnO<sub>2</sub> heterojunction for increased photoinduced charge separation and enhanced photocatalytic activity-Science Direct[J]. Applied Surface Science, 2020, 532: 147413.
- [13] Lin K, Qian J, Zhao Z, et al. Synthesis of a carbon-loaded Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst with improved photocatalytic degradation of methyl orange dye[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20: 1-6.
- [14] Liu S, Sun H, O'Donnell K, et al. Metal-free melem/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid photocatalysts for water treatment[J]. Colloid Interface Sci, 2016, 464: 10-17.
- [15] Peng Y, Yan M, Chen Q G, et al. Novel one-dimensional Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> p-n hierarchical heterojunction with enhanced photocatalytic activity[J]. Mater Chem A, 2014, 2(22): 8517-8524.
- [16] Li Z Q, Chen X T, Xue Z L. Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 394: 69-77.
- [17] Ma Y, Bian Y, Tan P, et al. Simple and facile ultrasound-assisted fabrication of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with excellent photoactivity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 497: 144-154.
- [18] Yang J, Wang X, Zhao X, et al. Synthesis of uniform Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with significantly enhanced photocatalytic reduction activity[J]. J Phys Chem C, 2015, 119: 3068-3078. ■