

# Z 型异质结 $C_3N_4/WO_3$ 光催化还原处理含 Cr(VI) 废水的研究

许荣杰, 吴 潘, 何 坚, 刘长军, 蒋 炜\*  
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**光催化技术处理含铬废水存在降解速率慢、外加有机牺牲剂等问题,限制了其实用化。设计构建了 Z 型异质结光催化剂  $C_3N_4/WO_3$  并用于处理含铬(Cr)废水,Z 型异质结结构保证了其在可见光驱动下的光生载流子的有效分离,同时兼具  $WO_3$  的强氧化性和  $g-C_3N_4$  的强还原性;利用水或牺牲剂消耗光生空穴,可有效提升其对 Cr(VI) 的光还原效率和速率。在以甲醇为牺牲剂时,光反应 36 min 内可将 Cr(VI) 完全去除。通过对 pH 和催化剂用量的优化,无牺牲剂的体系中光还原反应 50 min 即可达到 98.37% 的降解率。

**关键词:**含 Cr(VI) 废水; Z 型异质结; 无牺牲剂; 光催化还原

**中图分类号:** TQ138.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)05-0114-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.023

## Study on photocatalytic reduction of Cr(VI)-containing wastewater by Z-type heterojunction $C_3N_4/WO_3$

XU Rong-jie, WU Pan, HE Jian, LIU Chang-jun, JIANG Wei\*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Photocatalytic reduction technology is an effective way to treat with Cr(VI)-containing wastewater, but it suffers the problems such as slow degradation and the addition of organic sacrifice agent, which limits its practical application. Therefore,  $C_3N_4/WO_3$  Z-type heterojunction is constructed to treat with Cr(VI)-containing wastewater. Z-type heterojunction structure promotes the separation of photoelectric charge and has strong redox capacity under visible light. The photogenerated holes can be consumed by sacrificial agent or water, and therefore the photodegradation efficiency of Cr(VI) is effectively improved. Cr(VI) can be completely removed within 36 min of photoreaction when methanol is used as sacrificial agent. Through optimizing the pH and the dosage of catalyst, the degradation rate of Cr(VI) can achieve 98.37% after 50 min of photoreduction in the system without sacrificial agent.

**Key words:** Cr(VI)-containing wastewater; Z-type heterojunction; non-sacrificial agent; photocatalytic reduction

含铬废水是化工和冶金等行业大量产生的典型重金属离子废水<sup>[1]</sup>,传统含铬废水处理如化学还原法等多存在能耗高、难完全净化及二次污染等问题<sup>[2]</sup>。光催化法可利用光激发光催化剂产生具还原能力的光生电子,可将 Cr(VI) 还原为低毒性的 Cr(III)<sup>[3]</sup>,再结合吸附或沉淀等方式实现铬的完全去除。与传统方法相比,光催化还原技术能彻底去除废水中的 Cr(VI),具有无外加能源、无二次污染的优势,且可有效应用于极低质量浓度 Cr(VI) 治理。

常见光催化剂如  $TiO_2$ <sup>[4]</sup>、 $ZnO$ <sup>[5]</sup> 等均可有效光催化还原 Cr(VI),紫外光照射对 Cr(VI) 去除率可达到 90% 以上;随后 CdS 等多种可见光响应光催化剂被用于治理 Cr(VI),有效拓展了光利用率<sup>[6]</sup>。但

现有光催化还原治理 Cr(VI) 的光催化剂为提高还原能力往往氧化能力不足,需添加有机牺牲剂消耗空穴,阻止光生载流子复合<sup>[7-8]</sup>。但牺牲剂的加入增加了过程成本同时引入了有机污染物。

构建 Z 型异质结,通过将具有强氧化能力的光生空穴和具强还原能力的光生电子的 2 种可见光光催化剂复配,形成特殊的电荷转移路径<sup>[9]</sup>;在保留二者高效氧化还原性能的同时,使可见光催化剂的光生载流子分离和迁移效率提升<sup>[10]</sup>。

$WO_3$  是一种廉价环保可见光光催化剂<sup>[11]</sup>,价带高于 2.7 eV,光激发后具有强氧化能力,可将  $H_2O$  氧化为  $\cdot OH$ 。 $g-C_3N_4$  是一种强还原性可见光催化剂<sup>[12]</sup>,可在有牺牲剂条件下实现 Cr(VI) 的有效还原。 $WO_3$  低导带弱还原性和  $g-C_3N_4$  的高价带导

收稿日期:2021-05-11;修回日期:2022-03-17

基金项目:国家自然科学基金(21978181 和 21676168)

作者简介:许荣杰(1997-),男,硕士研究生,研究方向为化工反应过程,18309600424@163.com;蒋炜(1976-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为化学工程与技术,通讯联系人,weijiang@scu.edu.cn。

致的弱氧化性均难以单独实现以水为空穴捕获剂光催化还原 Cr(VI)。但将二者复配,在保留 WO<sub>3</sub> 强氧化性能同时通过 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提供合适的还原端,使催化剂被激发后产生的光生空穴和电子能够被反应介质消耗,避免光生载流子复合,实现无牺牲剂前提下可见光光催化还原快速高效去除 Cr(VI)。

笔者制备了 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合异质结光催化剂,用于可见光下无牺牲剂光催化还原去除 Cr(VI),明确其异质结构型和光催化降解机制,并针对反应工艺进行了探索优化。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备:3 g 三聚氰胺在马弗炉中按照 5℃/min 的升温速率上升至 520℃,并在该温度下保持 2 h。待自然冷却至室温后再按照同样的升温速率升温至 500℃并保持 2 h。冷却至室温后备用。

WO<sub>3</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的制备:将 0.5 g NaWO<sub>4</sub> 溶解于 50 mL 去离子水中搅拌 15 min,随后加入 1 mL 乳酸搅拌 15 min 得到淡黄色溶液,取 0.3 g 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末加入溶液中搅拌 15 min 并超声波辅助震荡 20 min。然后滴加 1 mol/L 的 HCl 溶液使混合溶液的 pH 被调节至 1 并搅拌 20 min。将混合溶液转移至水热反应釜中,在 180℃ 条件下加热 24 h。用去离子水和乙醇进行 3 次交替洗涤和离心分离,并且经干燥和研磨后得到 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 异质结催化剂粉末。纯组分 WO<sub>3</sub> 的制备方法和复合催化剂的制备方法一样,但制备过程中不添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末。

### 1.2 催化剂的表征

利用粉末 X 射线衍射仪(DX2700 型,丹东浩元生产)对样品的物相结构进行分析,扫描范围为 5~80°,扫描步长为 0.06°,每步停留时间为 0.5 s。利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Spectrum Two Li10014 型,PerkinElmer 生产)对样品的表面官能团进行分析,测试范围是 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM 7610F 型, JEOL Ltd. 生产)和能量色散 X 射线能谱仪(EDS)进行样品微观形貌和表面元素分布分析。利用 UV-Vis-DRS 光谱仪(lambda750 型,PerkinElmer 生产)对样品的紫外-可见漫反射光谱进行测试。为测试光催化剂中产生的氧化还原活性物种,以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获剂,在 MS-5000X 电子顺磁共振光谱仪上进行电子自旋共振(ESR)测试。

### 1.3 光催化性能测试

以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为原料配置 20 mg/L 和 30 mg/L 的 Cr(VI) 溶液。称取一定量的催化剂和 25 mL Cr(VI) 溶液,在石英管中混合后置于黑暗中搅拌 40 min 使其达到暗吸附平衡。牺牲剂条件分为 2 mL 甲酸和无牺牲剂条件,反应体系的 pH 用硝酸进行调节。以 500 W 的长弧氙灯为可见光光源进行光催化降解 Cr(VI) 实验。反应后溶液中 Cr(VI) 的浓度由紫外-可见分光光度计测定,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(ICAP7400, Thermo Fisher)测定溶液中的总 Cr 浓度。对 Cr(VI) 的去除率的计算式为:

$$D = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

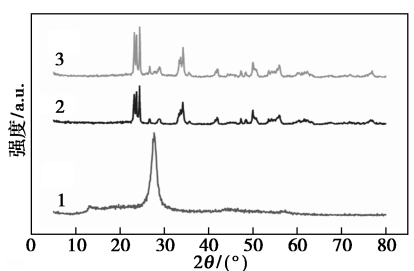
式中:C<sub>0</sub> 为溶液中目标污染物的初始质量浓度,mg/L;C 为溶液中目标污染物的浓度,mg/L。

## 2 结果与分析

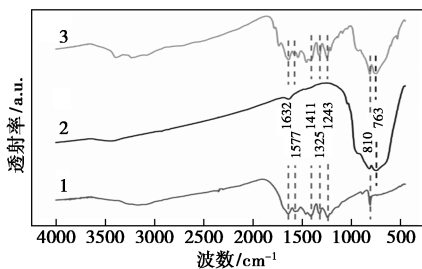
### 2.1 催化剂的组成结构表征

纯组分 WO<sub>3</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图如图 1(a) 所示。由图 1(a) 中可以看出,在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 上分别观察到 13.1° 和 27.6° 的衍射峰,与石墨相 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(JCPDS 87-1526) 的(1 0 0) 和(0 0 2) 晶面的衍射峰的位置相对应。WO<sub>3</sub> 的衍射谱图显示所制备的样品为单斜晶型,在 23.1°、23.6° 和 24.3° 的高强度衍射峰对应于(0 0 2)、(0 2 0) 和(2 0 0) 3 个特征晶面(JCPDS 83-0951)。C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的衍射谱图与 WO<sub>3</sub> 接近,说明制备得到的复合催化剂是以 WO<sub>3</sub> 为主体。证实 WO<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中同时包含 WO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 两种组分。

催化剂的 FT-IR 谱图如图 1(b) 所示。由图 1(b) 中可以看出,WO<sub>3</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料在 763 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于 W—O—W 的伸缩振动<sup>[13]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料在 1 243、1 325 cm<sup>-1</sup> 和 1 411 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中三嗪环芳香结构 C—N 的伸缩振动,1 577 cm<sup>-1</sup> 和 1 632 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 C—N 键的伸缩振动。在 810 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于缩合 C—N 杂环的存在。水分子的吸收和未缩合胺基的 N—H 振动导致在 3 400 cm<sup>-1</sup> 附近产生较宽的吸收峰<sup>[14]</sup>。在 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 样品中同时发现 WO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征峰。结果表明,WO<sub>3</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可以成功制备成为复合催化剂。



(a) XRD 谱图

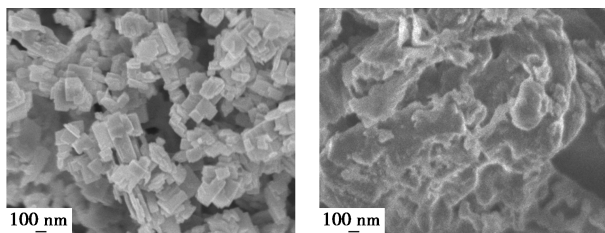


(b) FT-IR 谱图

1—C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—WO<sub>3</sub>; 3—C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

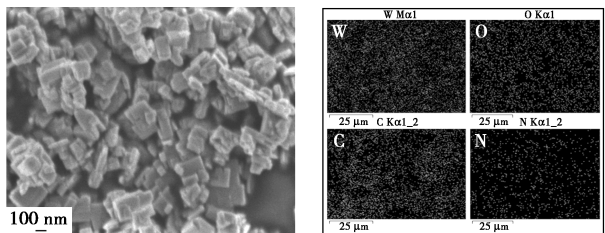
图 1 催化剂的组成结构与表征

纯组分 WO<sub>3</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合催化剂的微观形貌如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 纯 WO<sub>3</sub> 由大量厚度约为 10~50 nm 的纳米板堆积而成, 其表面相对光滑, 体相分散均匀没有严重的团聚现象。从图 2(b) 中可以看出, 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是由不规则的形状结构堆积而成, 并且表面有明显的褶皱。C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合催化剂的形貌如图 2(c) 所示。可以清楚地观察到 WO<sub>3</sub> 的特征形貌, 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合后, 催化剂的表面不再光滑, 并出现轻微的团聚现象。



(a) WO<sub>3</sub>

(b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



(c) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

(d) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

图 2 样品的 SEM 及 EDS 图片

图 2(d) 是 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的 EDS 图片。该样品中

包含有 WO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的所有元素, 并且 C 和 N 原子均匀分布在 WO<sub>3</sub> 的晶粒表面。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 WO<sub>3</sub> 表面的均匀分散表明两者成功复合, 并且 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 WO<sub>3</sub> 的表面遮盖非常小, 这将促进半导体界面间的电荷转移, 并能够保证 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 WO<sub>3</sub> 组分都能够受到充分的光照。

### 2.2 催化剂的光吸收性能

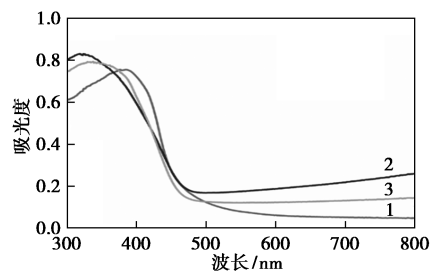
WO<sub>3</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的光吸收特性如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的光吸收范围和强度与 WO<sub>3</sub> 相似, 在 300~800 nm 范围内都有一定的光吸收能力, 并且对大于 500 nm 波长的可见光吸收能力强于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 在 350~450 nm 波长范围的吸收强度强于纯 WO<sub>3</sub>。该结果证实 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 有优良的可见光响应能力。

对样品的 UV-Vis 结果处理后得到半导体的带隙宽度<sup>[15]</sup>:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

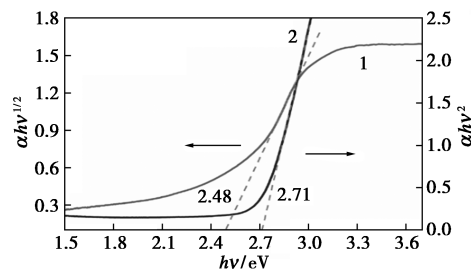
其中:  $\alpha$  为吸收系数;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为光的频率;  $A$  为比例系数;  $E_g$  为半导体的禁带宽度; 对于直接和间接带隙形式的半导体,  $n$  分别等于 1/2 和 2。

WO<sub>3</sub> 的能带形式为直接带隙, 取  $n = 1/2$ , 而 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带形式为间接带隙, 取  $n = 2$ 。由图 3(b) 中可以看出, WO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的禁带宽度分别为 2.71 eV 和 2.48 eV。根据价带能级测试得到 WO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带能级分别为 2.84 eV 和 1.8 eV, 结合其禁带宽度可以得出 WO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带能级



1—C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—WO<sub>3</sub>; 3—C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

(a) UV-Vis 漫反射光谱



1—C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—WO<sub>3</sub>

(b) 禁带能量图

图 3 WO<sub>3</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的光吸收特性

分别位于 0.13 eV 和 -0.68 eV。表明  $WO_3$  的光生空穴具有强氧化性能,能够将  $H_2O$  氧化<sup>[16]</sup>,但其光生电子的还原性能不足,难以将  $Cr(VI)$  还原; $g-C_3N_4$  的光生电子具有强还原性能,能够将  $Cr(VI)$  还原,但其光生空穴的氧化性能不足,不能以  $H_2O$  作为氧化介质。

$C_3N_4/WO_3$  的 ESR 检测结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在 DMPO 水溶液和 DMPO 乙醇溶液中分别明显检测到典型四重峰和六重峰。表示  $C_3N_4/WO_3$  具有 Z 型异质结的性质,能够将  $O_2$  氧化为  $\cdot O_2^-$  ( $E = -0.33$  eV vs NHE),具有强还原性;同时能够将  $H_2O$  氧化为  $\cdot OH$  ( $E = 2.69$  eV vs NHE),具有强氧化性。结果表明, $C_3N_4/WO_3$  复合催化剂具有 Z 型异质结结构, $WO_3$  的光生空穴和  $g-C_3N_4$  的光生电子被分离和保留,使  $C_3N_4/WO_3$  促进了光生电荷迁移的同时保留了  $WO_3$  的强氧化性和  $g-C_3N_4$  的还原性能。

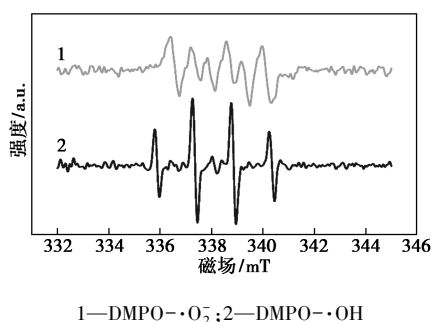


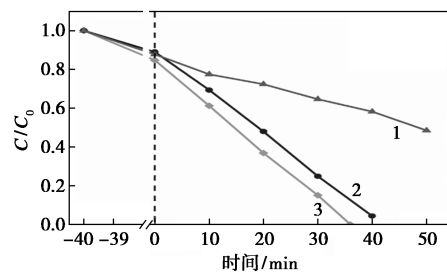
图4  $C_3N_4/WO_3$  的 ESR 谱图

### 2.3 光催化还原 $Cr(VI)$ 速率评价

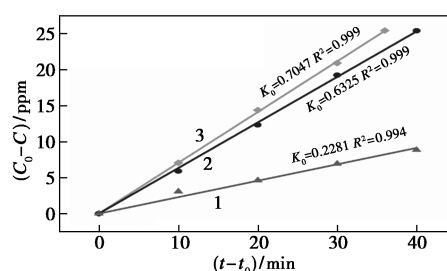
分别以  $WO_3$ 、 $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  为光催化剂,反应体系中加入 2 mL 甲酸作为牺牲剂,在可见光下降解 30 mg/L  $Cr(VI)$  的性能评价结果及反应动力学如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,避光搅拌 40 min 达到吸附平衡后溶液中, $WO_3$ 、 $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  对  $Cr(VI)$  的去除率分别为 12.29%、11.00%和 15.29%。3 种催化剂对  $Cr(VI)$  的吸附能力相近。 $C_3N_4/WO_3$  在光照 36 min 后即可将溶液中的  $Cr(VI)$  全部脱除,而  $WO_3$  在光照 50 min 后对  $Cr(VI)$  的去除率只有 51.5%。

对 3 种催化剂降解过程的动力学进行拟合后符合零级动力学,从图 5(b)中可以看出, $WO_3$ 、 $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  在以甲酸为牺牲剂时降解  $Cr(VI)$  的速率分别为 0.228 1、0.632 5 和 0.707 4。 $WO_3$  降解速率最慢是由于导带能级较高、还原能力不足导致。 $C_3N_4/WO_3$  具有最高的降解速率,即使在有甲醇消

耗光生空穴的情况下,其降解速率依然高于强还原性光催化剂  $g-C_3N_4$ 。这是因为 Z 型异质结不但具有强氧化还原性能,同时还能够促进光生电子和空穴的迁移,从而提高光催化反应的效率。



(a) 催化剂性能评价



(b) 反应动力学

1— $WO_3$ ; 2— $g-C_3N_4$ ; 3— $C_3N_4/WO_3$

图 5 有牺牲剂光催化降解  $Cr(VI)$

### 2.4 无牺牲剂光催化还原 $Cr(VI)$ 的性能

$g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  在无牺牲剂条件下还原  $Cr(VI)$  的性能如图 6 所示,反应体系由  $HNO_3$  调节至  $pH = 1$ 。由图 6(a)中可以看出,暗吸附 40 min 后, $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  都仅去除了 4.07% 的  $Cr(VI)$ ,表示在该反应体系下  $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  对  $Cr(VI)$  的吸附能力相当。经过 100 min 的光反应后  $C_3N_4/WO_3$  对  $Cr(VI)$  的降解率达到 92.36%,而  $C_3N_4$  仅有 20.8% 的降解率。经过 125 min 的光反应后  $C_3N_4/WO_3$  能够使  $Cr(VI)$  完全去除。说明  $C_3N_4/WO_3$  在无牺牲剂的条件下依旧能够快速地将  $Cr(VI)$  还原,这是因为  $C_3N_4/WO_3$  作为 Z 型异质结同时具有强氧化还原能力,能够利用强氧化性的空穴将  $H_2O$  氧化,从而消耗光生空穴。而  $C_3N_4$  的光生空穴在该体系中无法被消耗,其会与大量的光生电子复合。

对  $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4/WO_3$  在无牺牲剂条件下还原  $Cr(VI)$  反应进行了动力学拟合。由图 6(b)中可以看出,2 种光催化剂光还原反应均符合零级动力学,但  $C_3N_4$  的反应速率常数仅为 0.034 3,而  $C_3N_4/WO_3$  在无牺牲剂条件下还原  $Cr(VI)$  的反应速率常数达到了 0.177 9,证实了  $C_3N_4/WO_3$  具有良好的光

催化还原治理 Cr(VI) 的能力。

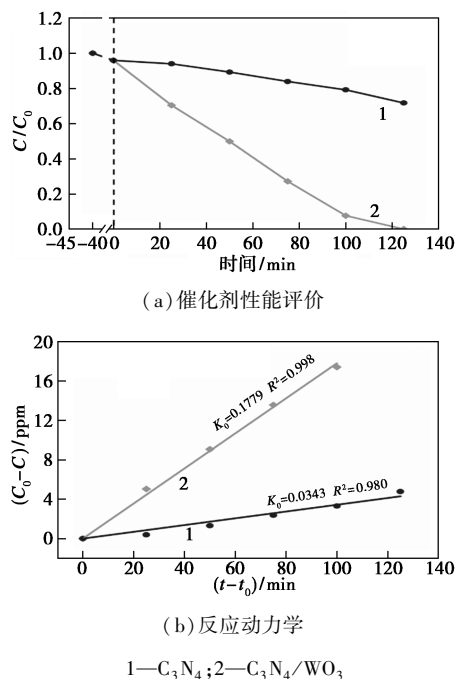
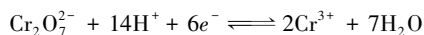


图 6 无牺牲剂光催化降解 20 mg/L Cr(VI) 的性能

### 2.5 pH 对无牺牲剂光还原 Cr(VI) 的影响

为考察 pH 对无牺牲剂光催化还原 Cr(VI) 反应性能的影响,使用 HNO<sub>3</sub> 调节反应体系至 pH=2 和 1, 20 mg/L Cr(VI) 原液的 pH=3.1, 以 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 为光催化剂,在不同 pH 条件下反应性能的评价结果如图 7 所示。由图 7(a) 中可以看出,暗吸附 40 min 后 pH=3.1、2 和 1 反应条件下对 Cr(VI) 的吸附去除率分别为 17.56%、7.23% 和 4.07%, pH=3.1 时催化剂对 Cr(VI) 具有最强的吸附能力,随着 pH 降低对 Cr(VI) 的吸附能力也降低。pH=1 时,光反应 125 min 后即可使溶液中的 Cr(VI) 被完全降解。pH=2 时,光反应 200 min 后 Cr(VI) 的降解率达到 94.5%。而当反应体系 pH=3.1 时,光反应 300 min 后 Cr(VI) 的降解率仅有 66.67%。降低反应体系 pH 后光还原 Cr(VI) 的能力明显提高。根据 Cr(VI) 氧化还原反应的能斯特方程[式(3)],溶液中 H<sup>+</sup> 浓度的增加将使 Cr(VI) 的氧化还原电位增加<sup>[17]</sup>,Cr(VI) 更容易被还原。这与实验结果相符合。



$$E = 1.33 + (0.059/6)\lg\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}\right) \text{V} \quad (3)$$

对不同 pH 条件下的反应分别进行了零级和伪一级动力学拟合<sup>[18-19]</sup>。从图 7(b)、图 7(c) 中可以看出,当 pH=3.1 和 2 时,伪一级动力学拟合的 R<sup>2</sup> 分别为 0.991 和 0.998,对比其零级动力学拟合结

果,反应过程更符合伪一级动力学,并且 pH=2 时反应速率常数为 0.009 6,高于 pH=3.1 时的反应速率常数 0.004 9。但当 pH=1 时,伪一级动力学和零级动力学拟合得到的 R<sup>2</sup> 分别为 0.929 和 0.998,反应过程更符合零级动力学,反应速率常数为 0.177 9。

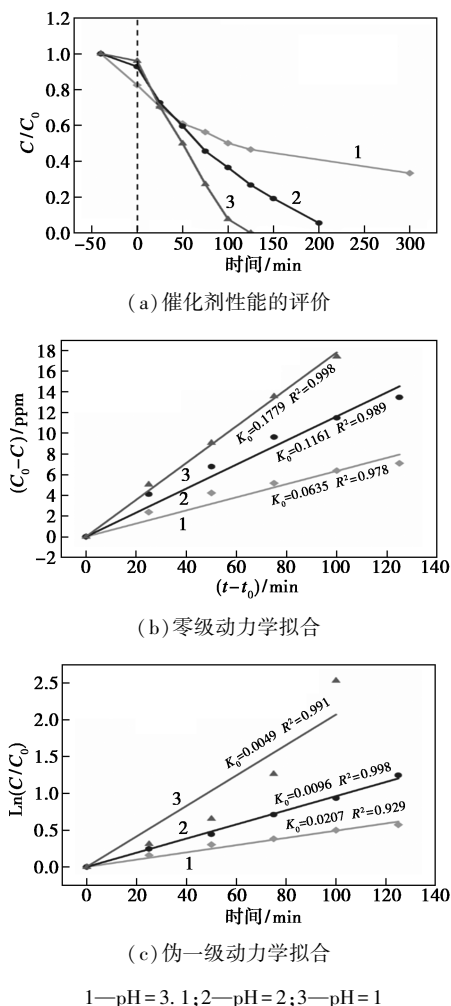


图 7 pH 对无牺牲剂光还原 Cr(VI) 的影响

光催化还原处理含 Cr 废水一般是将 Cr(VI) 还原为 Cr(III),还原得到的 Cr(III) 位于光催化剂表面,但其非常容易被溶液中的 Na<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等阳离子交换至液相<sup>[20-21]</sup>。无牺牲剂体系中,不同 pH 条件下 Cr(VI) 和总 Cr 的去除率如表 1 所示。由表 1 中可以看出,pH=3.1 时光催化还原 Cr(VI) 的同时总 Cr 也随之降低,反应 300 min 后溶液中 Cr(VI) 的降解率为 79.35%,总 Cr 的去除率达到 40.98%。说明该条件下光还原产生的 Cr(III) 大部分吸附于催化剂表面;当 pH=2 时催化剂表面仍有少量 Cr(III) 被吸附;但当 pH 降低至 1 时,溶液中大量的 H<sup>+</sup> 将催化剂表面吸附的 Cr(III) 几乎完全交换至液相中,当 Cr(VI) 被完全还原后,溶液中总 Cr 去除率仅

为 0.21%。

表 1 光还原处理含 Cr 废水中总 Cr 的变化

pH	反应时间/min	Cr(VI)的降解率/%	总 Cr 的降解率/%
3.1	125	53.49	31.46
3.1	300	79.35	40.98
2.0	125	73.27	1.67
2.0	200	94.50	5.27
1.0	125	100	0.21

因此,pH降低有利于提高反应性能的同时会将催化剂表面吸附的反应物清除,这有利于催化剂表面活性位点的快速更新,使其有足够多活性位点吸附 Cr(VI) 并与其反应,反应速率不再受表面位点数量制约而仅与光照强度相关。这是 pH=1 时反应动力学由伪一级转化为零级反应的原因。

## 2.6 催化剂质量浓度及循环次数的影响

在 pH=2 的无牺牲剂体系中,分别以 1、2、3、4 g/L 质量浓度的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 光催化还原 Cr(VI) (20 mg/L) 的结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,当光催化剂质量浓度从 1 g/L 增加至 4 g/L,暗反应阶段对 Cr(VI) 的吸附去除率从 7.23% 增加至 13.50%。当催化剂质量浓度为 1 g/L 时,光反应 200 min 后 Cr(VI) 的降解率为 94.50%;当催化剂质量浓度增大至 3 g/L 时,光反应 50 min 内就能使 Cr(VI) 的降解率达到 98.37%;而当催化剂质量浓度继续增加到 4 g/L 时,仍需光反应 50 min 才能使 Cr(VI) 的降解率达到 97.07%。说明光催化剂质量浓度的增加会提供更多的吸附和光还原反应的位点,使光催化还原 Cr(VI) 的活性增加。但催化剂质量浓度过大时会形成光催化剂间的屏蔽效应,不利于光催化还原反应。

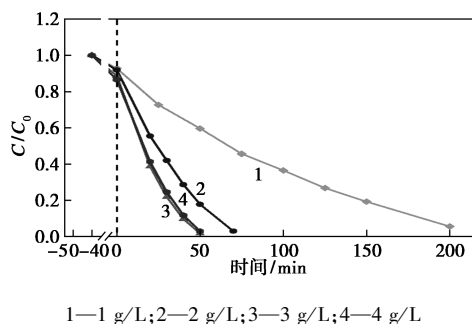


图 8 不同光催化剂用量光催化还原 Cr(VI) 性能的评价

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 在 pH=1 条件下光催化还原 Cr(VI) 循环使用性能的评价结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,经过 5 次循环使用后,对 Cr(VI)

的降解率仍能保持在 94.07%。说明 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 结构稳定,在光催化处理含 Cr 废水中能够循环使用。

表 2 催化剂的循环性能评价

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	98.72	96.15	95.51	94.55	94.07

## 2.7 Z型异质结光催化还原 Cr(VI) 机理

Z型异质结光催化还原 Cr(VI) 的过程机理如图 9 所示。

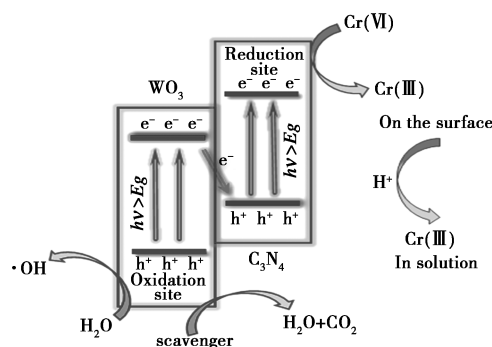


图 9 Z型异质结光催化还原 Cr(VI) 的机理

基于 Z 型异质结中 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 组分光生电子的强还原性能,Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 并吸附于催化剂表面。在酸性条件下 Cr(VI) 的氧化还原电位增加使其更容易被还原,并且大量的 H<sup>+</sup> 与催化剂表面吸附的 Cr(III) 交换,使其进入反应液中,更新了催化剂表面的活性位点。基于 WO<sub>3</sub> 组分光生空穴的强氧化性,可以以 H<sub>2</sub>O 取代有机牺牲剂作为氧化介质,达到消耗光生空穴的目的。生成的·OH 进一步转化为 H<sub>2</sub>O 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[22]</sup>,其存在时间极短。WO<sub>3</sub> 光生电子和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 空穴的复合,促进了 Z 型异质结中具有强氧化还原性光生载流子在空间上的分离,使光还原 Cr 的性能相较于纯组分催化剂得到提升。

## 3 结论

合成了 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> Z 型异质结光催化剂并用于光催化还原治理含 Cr(VI) 废水。Z 型异质结结构在兼具 WO<sub>3</sub> 强氧化性和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 强还原性同时显著提升了含 Cr(VI) 废水处理效率和速率。以甲酸作牺牲剂时,光反应 36 min 内即可将 Cr(VI) 完全降解。pH 的降低有利于光还原 Cr(VI)。C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 具有的强氧化还原性能够以 H<sub>2</sub>O 为氧化介质,在不添加有机牺牲剂的体系中,光还原反应 50 min 即可去除 98.37% 的 Cr(VI),反应速率远高于 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。表明 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> Z 型异质结可在可见光驱动下实现高效无二次污染的含 Cr(VI) 废水治理。

## 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 nanosized 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. ■