

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能

李小燕 何登武 李冠超 王杨 曹小岗 刘义保

Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

LI Xiaoyan, HE Dengwu, LI Guanchao, WANG Yang, CAO Xiaogang, LIU Yibao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{FeVO}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 异质结制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of $\text{FeVO}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ heterojunction

复合材料学报. 2020, 37(12): 3128–3136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200917.001>

凹凸棒/ Bi_2WO_6 光催化复合材料的制备及性能

Preparation and performance of attapulgite/ Bi_2WO_6 photocatalytic composite

复合材料学报. 2019, 36(9): 2119–2130 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181203.001>

$\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化分解水制氢性能及机制

H_2 production performance of photocatalyst and mechanism of $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

可磁分离 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ /还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of magnetically separable $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ /reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 758–766 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190731.002>

$\text{Bi@Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 等离子体复合纤维的制备及增强可见光催化性能

Preparation and highly enhanced visible-light photocatalytic performances of $\text{Bi@Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ plasmonic composite fibers

复合材料学报. 2020, 37(3): 609–617 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190701.001>

$\text{WO}_3\text{-Ag}$ /石墨相 C_3N_4 Z型复合光催化剂的合成及其光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of $\text{WO}_3\text{-Ag}$ /graphitic C_3N_4 Z-scheme composite photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(1): 209–220 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 直接 Z-scheme 异质结的制备、表征及光催化还原 U(VI) 的性能



分享本文

李小燕¹, 何登武¹, 李冠超², 王杨¹, 曹小岗¹, 刘义保^{*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. 广东省核工业地质局辐射环境监测中心, 广州 510800)

摘要: 根据能带理论, 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为铋源, 采用水热煅烧法制备了 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料, SEM、XRD、XPS、紫外可见漫反射 (UV-vis DRS)、电化学阻抗 (EIS) 等表征手段对材料进行表征与分析, 以 U(VI) 为目标污染物, 在可见光下进行光催化还原 U(VI) 的性能研究。结果表明: 与纯 Bi₂WO₆ 相比, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合材料具有较高的光催化活性, 当 Bi₂O₃ 与 Bi₂WO₆ 的摩尔比为 2.4 : 1 时, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 的光催化活性最好, 光催化活性增强归因于 Bi₂O₃ 的加入, 在 Bi₂O₃ 与 Bi₂WO₆ 界面形成的直接 Z-scheme 异质结, 提高了光生电子-空穴的传输速率, 降低了其复合率; 另一方面, Bi₂O₃ 的加入使 Bi₂WO₆ 带隙变小, 扩大对可见光的响应范围, 从而提高了 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 光催化剂的活性。本研究为设计和合成具有高可见光活性的光催化剂和了解增强 U(VI) 光催化还原机理提供了新的思路。

关键词: 铋酸铋; 直接 Z-scheme 异质结; 光催化; 还原; 铀

中图分类号: TQ340.64; X703

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)08-2646-09

Preparation and characterization of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

LI Xiaoyan¹, HE Dengwu¹, LI Guanchao², WANG Yang¹, CAO Xiaogang¹, LIU Yibao^{*1}

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Radiation Environment Monitoring Center of Guangdong Geological Bureau of Nuclear Industry, Guangzhou 510800, China)

Abstract: According to the energy band theory, Bi(NO₃)₃·5H₂O was used as bismuth source to synthesize Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite photocatalyst materials by hydrothermal calcination. The samples were characterized by means of SEM, XRD, XPS, DRS and EIS, respectively, and the photocatalytic activity was assessed in terms of reduction of U(VI) under visible light irradiation. The results show that the prepared Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite materials exhibit enhanced photocatalytic performance for the photo-reduction of U(VI) than the pure Bi₂WO₆, the optimized photocatalytic efficiency for U(VI) is achieved when the mole ratios of Bi₂O₃ to Bi₂WO₆ is 2.4 : 1. The improved photocatalytic activity is ascribed to the direct Z-scheme heterojunction between Bi₂O₃ and Bi₂WO₆, resulting in the rapid interfacial transfer of photoelectron-hole and wide light response range. This work provides a new idea to design and synthesize the photocatalysts with high visible light activity and understand the enhanced photocatalytic reduction mechanism of U(VI).

Keywords: bismuth tungstate; direct Z-scheme heterojunction; photocatalysis; reduction; uranium

收稿日期: 2020-08-24; 录用日期: 2020-10-25; 网络首发时间: 2020-11-12 08:45:05

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (41761090; 11465002); 江西省自然科学基金 (20171ACB2021)

通信作者: 刘义保, 博士, 教授/硕士生导师, 研究方向为原子核物理与粒子物理 E-mail: ybliu@ecut.edu.cn

引用格式: 李小燕, 何登武, 李冠超, 等. Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 直接 Z-scheme 异质结的制备、表征及光催化还原 U(VI) 的性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2646-2654.

LI Xiaoyan, HE Dengwu, LI Guanchao, et al. Preparation and characterization of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2646-2654(in Chinese).

铀是核能发电的主要原料,核能作为一种低碳能源清洁能源,在全球范得到了广泛使用,其发电量约占全世界总发电量的 13%^[1],铀资源的持续供应对核能可持续发展有着重要的影响,但是,在铀资源的开采和加工过程及乏燃料后处理过程中会产生大量的含铀废水,铀在溶液中主要以可溶性 U(VI)(UO₂²⁺) 形式存在,在环境中易于随水溶液迁移而被生物吸收,铀既有放射性,又有化学毒性,进入生物体的铀会产内照射和化学毒性,对生物体造成严重伤害,长期遭受铀辐射会使皮肤发生癌变,心脏能力衰竭甚至死亡。因此,在含铀废水排入环境之前,去除废水中的铀对于环境保护及人类健康至关重要^[2-3]。近年来的研究发现,利用光催化还原技术,将 U(VI) 还原成 U(IV),最终以 UO₂ 沉淀的形式收集,是一种清洁高效、无二次污染的有效方法。目前,国内外学者对光催化还原 U(VI) 的性能进行了研究,并取得了一定的成果^[4-7]。但研究也发现,很多光催化材料由于光谱响应范围窄及量子效率低而导致光催化效率较低,限制了其应用。因此,拓宽光催化剂的光谱响应范围和提高量子效率成为目前光催化材料研究的热点。近年来,铋系催化剂引起了研究者的广泛关注,研究发现,铋系催化剂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,提高原因主要形成的异质结结构有效地抑制了光生载流子与空穴的复合,增强了界面电荷传输效率,使光催化效率得到了提高^[8-11]。其中 Z-scheme 异质结可以同时提高载流子分离效率和保留强的氧化还原性,成为目前光催化领域研究的热点,各国学者开展了一定的研究,取得了一定的成果^[12-17]。Bi₂WO₆ 作为一种新型可见光催化剂,因禁带宽度窄(2.8 eV)、制备方法简单、无毒、稳定性强等优良性能,受到研究人员的广泛关注^[18]。但单一的 Bi₂WO₆ 作为光催化剂由于光生电子和空穴的复合率较高,导致它们的光催化效率降低。研究发现,将 Bi₂O₃ 和 Bi₂WO₆ 的能带结构相互匹配,可以形成异质结,有效降低单体 Bi₂WO₆ 的禁带宽度,显著提高其光催化性能,其原因在于异质结效应,可以有效降低光生电子-空穴的复合速率^[19-21]。

本文用水热煅烧法制备 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光

催化材料,采用现代先进的表征手段对材料的物质组成及物理性能进行表征分析,以样品对溶液中 U(VI) 的光催化还原性能为评价指标,探讨其光催化还原 U(VI) 的性能与机制,该研究目前尚未见公开报道,故本研究结果可以为含 U(VI) 废水的经济高效的光催化还原处理提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

五水硝酸铋 (Bi(NO₃)₃·5H₂O)、Na₂WO₄、HCl、NaOH、八氧化三铋、氯乙酸、乙酸钠、偶氮胂 III、2,4-二硝基酚、甲醇、无水乙醇、乙二醇等,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 样品制备

通过水热煅烧法制备:取一定量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 于 20 mL 乙二醇中,超声溶解至溶液澄清,加入 20 mL 乙醇后置于磁力搅拌器上搅拌 10 min,并加入 1 mmol 的 Na₂WO₄·2H₂O 固体,形成白色悬浮液。然后将混合物转移至反应釜中,放于 160℃ 烘箱中反应 6 h。待自然冷却后,分别用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次后放于真空干燥箱中干燥。最后将干燥后的粉末置于马弗炉中于 400℃ 煅烧 1 h,得到不同 Bi₂O₃ 所占摩尔比 (Bi₂O₃-Bi₂WO₆=2.4 : 1、2.8 : 1、3.0 : 1) 的 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料。

1.3 样品表征分析

用 X 射线衍射仪 (D8 advance, 德国布鲁克) 对样品进行结构表征,用 Cu Kα 射线 (λ=0.154056 nm) 辐射源,波长 λ= 0.154178 nm,入射狭缝 D_s= 0.05 mm,接收狭缝 R_s=0.15 mm,管电流设置为 40 mA,管电压设置为 40 kV,扫描范围为 10°~70°。用 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,加速电压为 100 kV;用紫外可见分光光度计 (752B, 天津普瑞斯) 对样品进行紫外-可见光吸收性能进行测定。测试光谱范围为 300~550 nm;X 射线光电子能谱 (XPS)(Axis Ultra DLD, 日本岛津) 分析样品的元素组成及化学形态,单色 Al K_α 射线为激发源 (λ=0.84 nm);采用三电极系统在电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器有限公司) 上进行电化学测量,在所有测试中,电解质均为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液。涂覆有光催化剂的清洁碳纤维纸、饱和甘汞电极和铂片分别用作工作电极、参比电极和对电极,选择 1.0 mol/L Na₂SO₄

水溶液作为电解质。

1.4 光催化性能测试

准确称取一定量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化材料，加入到 20 mL 初始浓度为 10 mg/L 的 U(VI) 溶液中，用 1.0 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值为 5.5，再加入 6vol% 的无水甲醇，在无光条件下磁力搅拌反应 40 min 以达到吸附-解吸平衡，之后用 500 W 可调金卤灯作为光源，并加以 420 nm 滤光片，进行光催化反应，每隔 10 min 取一次上清液，以偶氮胂 III 为显色剂，用可见分光光度计在 650 nm 波长处测量剩余 U(VI) 浓度，并根据 Langmuir-Hinshelwood 方程进行动力学分析：

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \tag{1}$$

式中： k 为光催化还原速率常数； t 为时间； C_0 为初始溶液中 U(VI) 溶度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)； C_t 为反应 t 时刻溶液中剩余 U(VI) 溶度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2 实验结果与讨论

2.1 样品形貌和元素组成

各样品的 SEM 和 EDS 表征结果如图 1 所示。

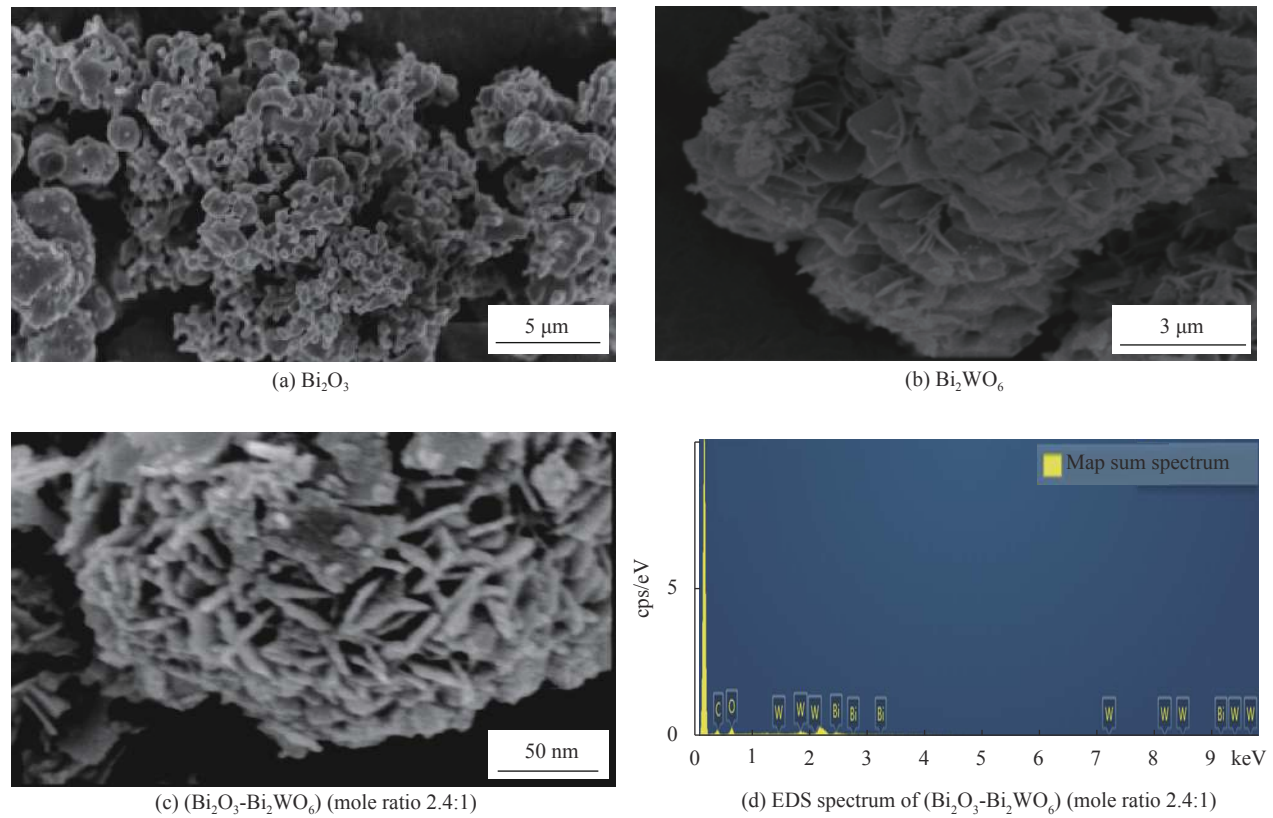


图 1 不同样品的 SEM 图像和 EDS 谱图

Fig. 1 SEM images and EDS spectrum of samples with different proportion

可以看出，单一 Bi_2O_3 材料呈短棒状，且表面比较光滑。单一 Bi_2WO_6 材料呈片状堆积，形成花瓣状。由图 1(c) 可以看出， Bi_2O_3 与 Bi_2WO_6 复合后， Bi_2O_3 棒状堆积在 Bi_2WO_6 层片之间， Bi_2WO_6 材料表面变得粗糙，片层结构变得不明显。从图 1(d) 可以看出，合成的复合材料主要由 C、O、Bi、W 元素组成，没有其他杂质峰，说明样品纯度比较高。

2.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化材料的晶相结构

Bi_2O_3 、 Bi_2WO_6 及不同比例的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的 XRD 表征结果如图 2 所示。可知，在 2θ 为 28.16° 、 33.55° 、 46.89° 、 55.96° 处出现的特征衍射峰，分别归属于 Bi_2WO_6 的 (131)、(200)、(202)、(133) 晶面，与斜方晶相 Bi_2WO_6 (JCPDS 39-0256) 的衍射峰一致，表明单体 Bi_2WO_6 为完整的斜方晶相结构 [22]。在 2θ 为 27.86° 、 45.88° 、 54.13° 、 57.56° 处出现的特征衍射峰，分别归属于立方相 Bi_2O_3 的各晶面，该峰与标准卡片 (JCPDS 71-0465) 完全一致 [23]。随着 Bi_2O_3 量的增加， Bi_2WO_6 衍射峰的强度逐渐增强，而 Bi_2WO_6 的衍射峰没有出现明显的移动，表明在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料中， Bi_2O_3 和 Bi_2WO_6 仍保留原来的晶相结构 [24-25]。

2.3 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的元素组成和化学价态

Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合材料的高分辨率全谱图及其精细图谱如图 3 所示。从图 3(a)可以看出, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料中只包含 C、O、Bi 和 W 元素, 其中, C 元素来源于空气中的 CO₂, 与 EDS 分析结果一致, 说明所制备的材料纯度比较高。图 3(b) 为 Bi 4f 内层电子结合能的高分辨 XPS 谱图。在结合能 164.1 eV 和 158.8 eV 处的峰, 分别是 Bi₂WO₆ 中 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2} 的特征峰, 通过分析, 样品中 79.18% 的 Bi 元素以 Bi³⁺ 的形式存在, 163.9 eV 和 158.6 eV 分别是 Bi₂O₃ 中 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2} 的特征峰^[26-27]。图 3(c) 为 W 4f 的精细图谱。在 37.2 eV 和 35.1 eV 处的 XPS 特征峰分别对应 W 4f_{5/2} 和 W 4f_{7/2} 的内层电子, 通过分析, 样品中 18.13% 的元素 W 以 W⁶⁺ 形式存在^[28]。图 3(d) 为 O 1s

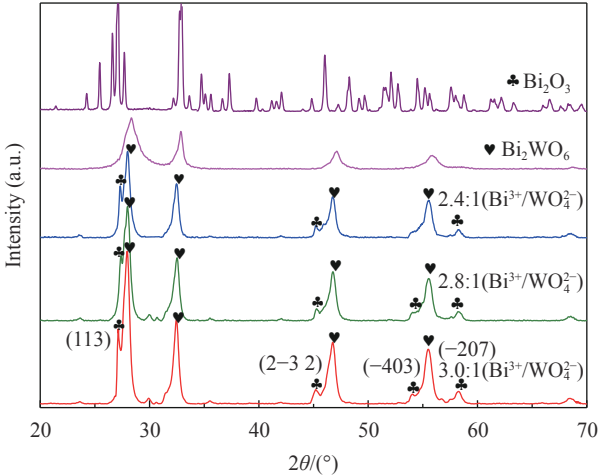


图 2 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites

的精细图谱。可以观察到三个峰位, 529.7 eV 和 531.6 eV 处的特征峰分别对应 Bi—O 键和 W—O

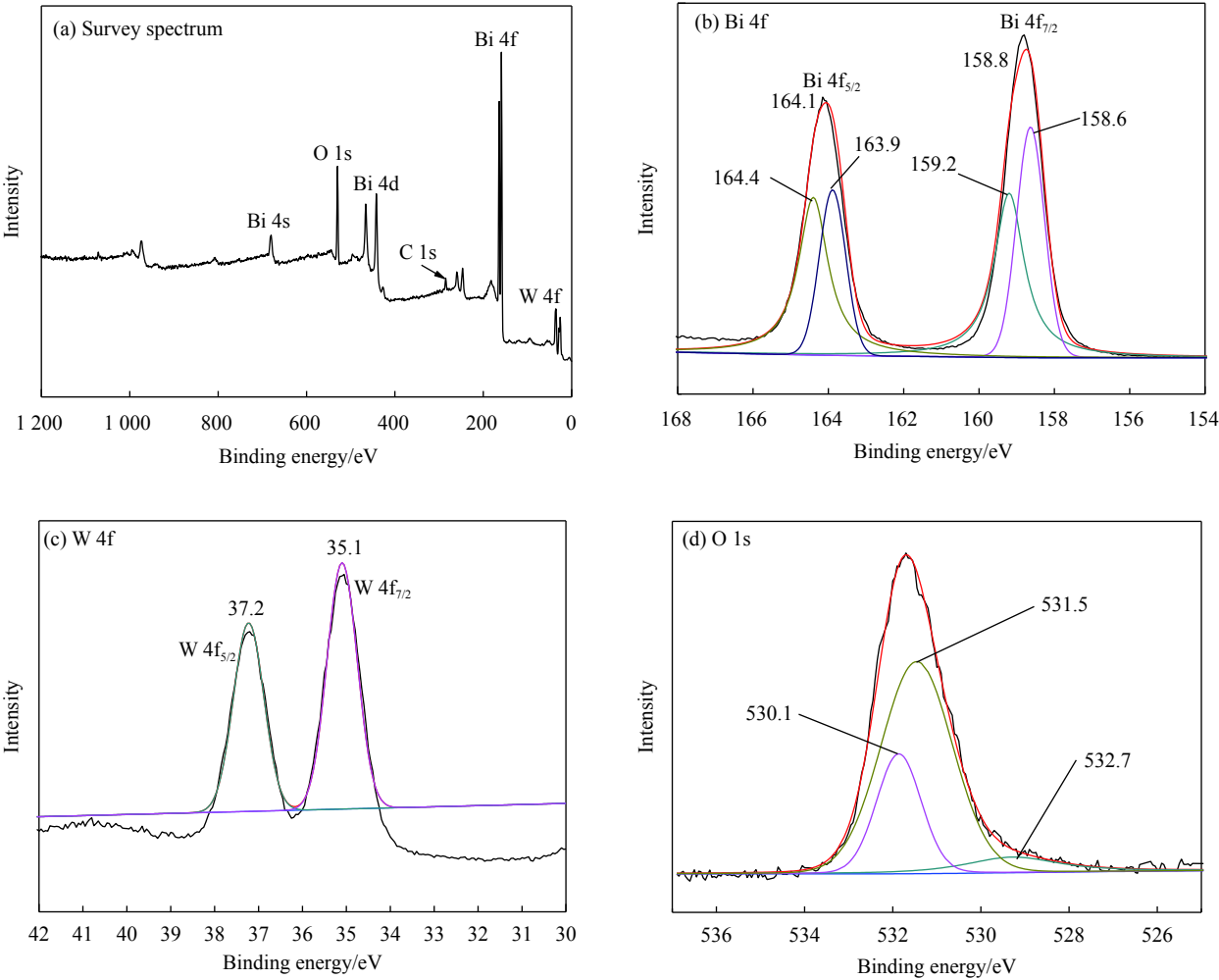


图 3 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites

上的氧，532.7 eV 处的特征峰认为是材料表面的羟基氧 (O_{OH})^[29]。

2.4 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的光学性质

材料的光学性质是决定其光催化效率的重要因素，光催化活性在很大程度上取决于它的禁带宽度的大小，禁带宽度越窄，吸收波长越往红外方向移动，对可见光的利用率就越高，其光催化活性就越强。所制备样品的紫外可见漫反射吸收光谱结果如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出，所有样品在可见光区域均有吸收，从吸收边缘位置可知，与纯 Bi₂WO₆ 材料相比，Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 结复合材料的吸收边带均发生了红移，说明有部分电荷在 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 半导体界面发生了转移。图 4(b) 为各样品的禁带宽度。通过将直线外推到横坐标轴来计算禁带宽度，由此可得出 Bi₂WO₆、Bi₂O₃-

Bi₂WO₆ 摩尔比为 2.4 : 1、2.8 : 1 和 3.0 : 1 的禁带宽度分别为 2.80 eV、2.18 eV、2.23 eV 和 2.20 eV，可看出，Bi₂O₃ 与 Bi₂WO₆ 复合缩小了 Bi₂WO₆ 带隙能量，扩展了 Bi₂WO₆ 催化剂的光吸收波长范围。

2.5 光生载流子分离效果

电化学阻抗 (EIS) 可以反映催化剂界面电子转移和光生电子-空穴之间的分离效率，在 EIS 谱图中，曲线的弧度半径越小，其电子转移电阻越低，电子传递能力就越强，而瞬态光电流响应曲线可以反映材料的光电响应和迁移效率^[30]，样品的电化学阻抗 (EIS) 谱图和光电流响应曲线如图 5 所示。

从图 5(a) 可以看出，Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料比纯 Bi₂WO₆ 材料表现出更小的 EIS 半圆半径，说明 Bi₂O₃ 的加入使复合材料的电阻减小，其中 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 摩尔比为 2.4 : 1 的材料圆弧半

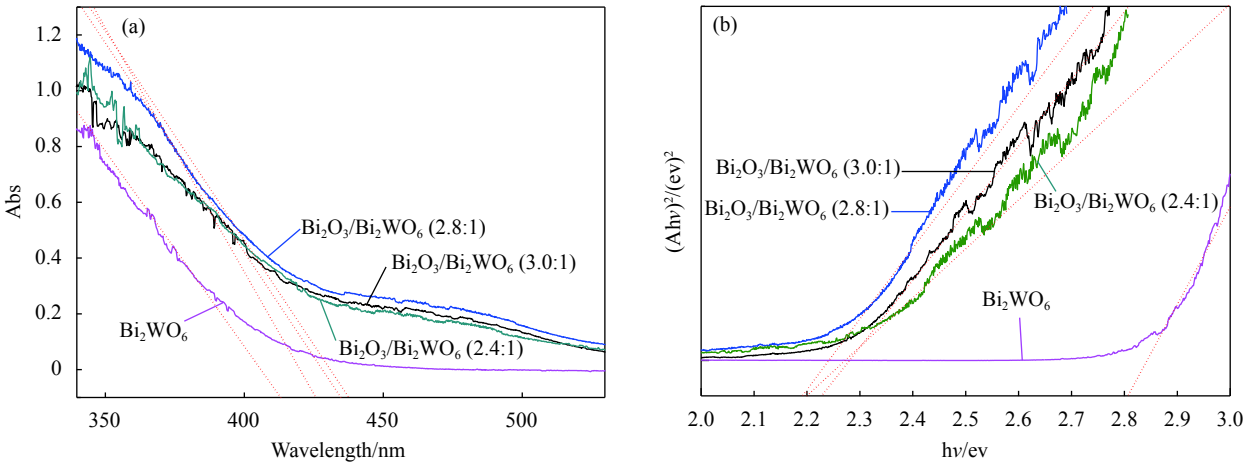


图 4 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的紫外可见漫反射吸收光谱 (a) 和禁带宽度 (b)
Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and band gap (b) of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites

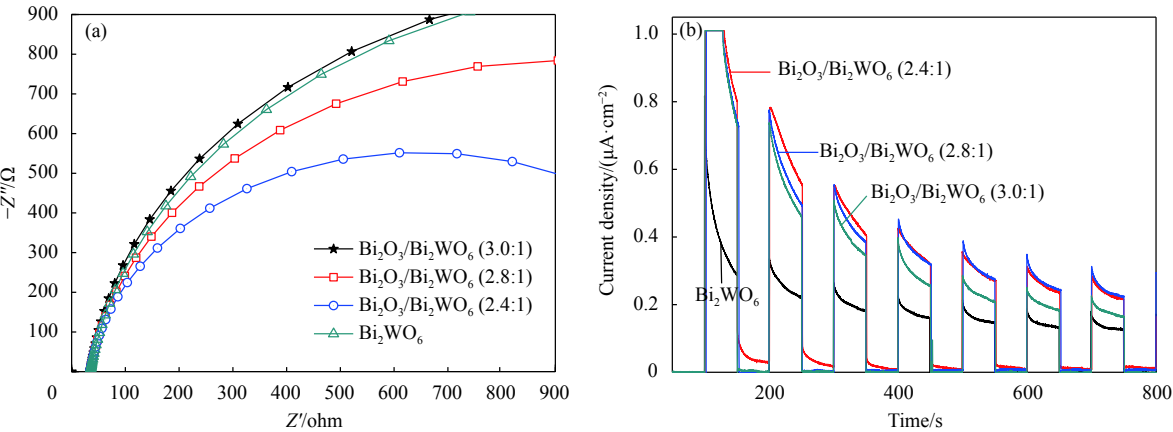


图 5 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的电化学阻抗谱 (a) 和瞬态光响应曲线 (b)

Fig. 5 Electrochemical impedance spectra (a) and transient photocurrent response curve (b) of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites

径最小,说明 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料具有较好的电子电导率,能够更好地促进界面电荷的传输和光生电子的分离。从图 5(b)可以看出,所有样品在辐照时均表现出高度可重复的光电流,表明其具有良好的稳定性。还可以看到,与纯 Bi₂WO₆ 相比, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料表现出了较好的光响应,并且在初始辐照阶段延迟了光电流

的降低,表明 Bi₂O₃ 引入制成 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合材料,有效的提高了光生电子-空穴的迁移率和分离率,进而可以提高材料的光催化活性。

2.6 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的光催化性能

为了考察 Bi₂O₃ 复合对 Bi₂WO₆ 光催化性能的影响,以 U(VI) 作为污染物,在可见光下进行光催化还原实验,结果如图 6 所示。

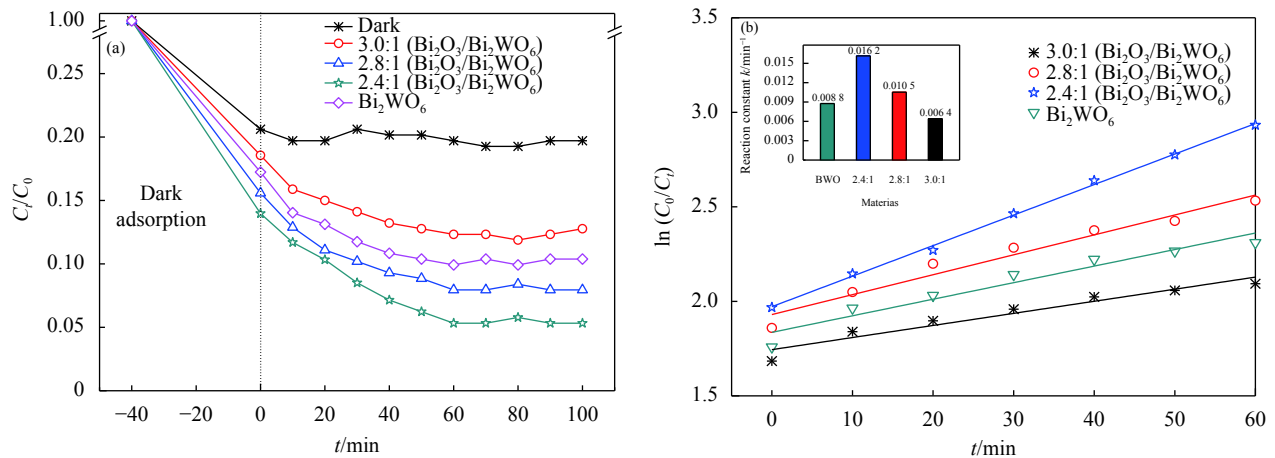


图 6 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料光催化还原 U(VI) 的性能 (a) 和一级动力学曲线 (b)

Fig. 6 Photocatalytic reduction by Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites (a) and first-order kinetics curves (b) of U(VI)

从图 6(a)可以看出,所有样品在暗反应阶段,对 U(VI) 都有较好的去除性能,其中 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 摩尔比为 2.4 : 1 的材料对 U(VI) 的去除率达到了 80% 左右,表明所有样品都有较好的吸附能力,暗反应阶段的吸附为光催化还原反应提供了条件。光照 60 min 时, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 摩尔比为 2.4 : 1 的材料对 U(VI) 的最大去除率达到了 95% 左右,与纯 Bi₂WO₆ 相比,在相同条件下复合光催化剂对 U(VI) 去除能力更强。对光催化还原反应过程采用一级动力学拟合,拟合后所得速率常数结果如图 6(b) 所示。可以明显看出,光催化还原过程复合一级动力学模型,复合材料的光催化还原速率常数随 Bi₂O₃ 量的增加而增加,但超过 2.8 以后又开始下降,其中摩尔比为 2.4 : 1 的还原速率常数明显大于纯 Bi₂WO₆ 的还原速率常数,综上分析说明, Bi₂O₃ 的复合可以明显提高 Bi₂WO₆ 的光催化性能。

2.7 光催化还原增强机制

以甲醇为空穴捕获剂,探讨了不同甲醇用量 (0%~6%) 下 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料光催化还原 U(VI) 的效果,实验结果如图 7 所示。

由图 7(a) 可知,当没有添加空穴捕获剂甲醇

时, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 对 U(VI) 的去除率为 82% 左右,而添加甲醇后, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 对 U(VI) 的去除率会随甲醇用量的增加而增大,当添加了 6vol% 的甲醇时,对 U(VI) 的去除率为 96% 左右。对实验数据运用一级动力学模型进行线性拟合结果如图 7(b),从图 7(b) 可以看出,反应过程符合一级动力学模型,且反应速率常数随甲醇用量的增加而增大,说明光催化还原反应中的活性物种是电子 (e^-),空穴捕获剂的增加可以提高 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的光催化还原效率。

将反应后 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合材料的 U 4f 特征峰分峰处理,结果如图 8 所示,结合能为 380.6 eV、381.41 eV、390.9 eV 和 392.1 eV 处的信号峰分别代表的是 U(IV) 和 U(VI) 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 的特征峰,说明该催化材料与 U(VI) 发生了反应,将部分 U(VI) 还原成了 U(IV),部分 U(VI) 以表面吸附的方式从溶液中分离,光催化反应完成后, U 在溶液中 4% 以 UO_2^{2+} 形式存在, 96% 以 UO_2 形式存在。

根据上述综合分析,提出 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料光催化还原溶液中 U(VI) 的机制如图 9 所示。如果光生载流子符合图 9(a) 传统异质结电

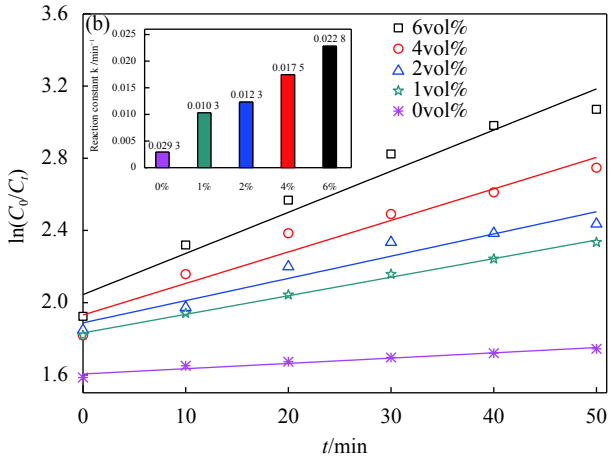
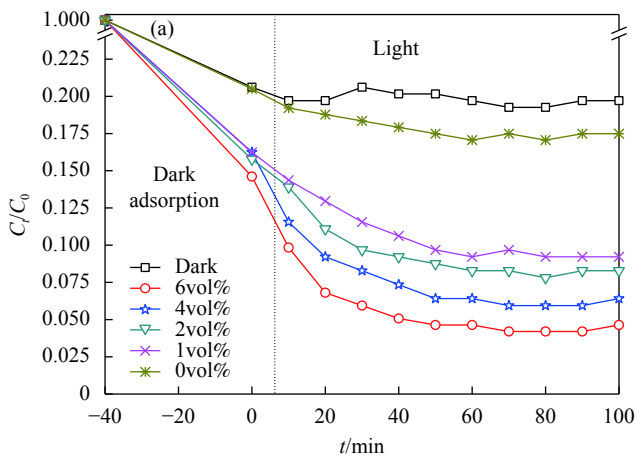


图 7 甲醇对 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料光催化还原 U(VI) 活性的影响 (a) 和一级动力学曲线 (b)

Fig. 7 Effect of methanol on the photocatalytic activity of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites (a) and first order kinetics curves (b)

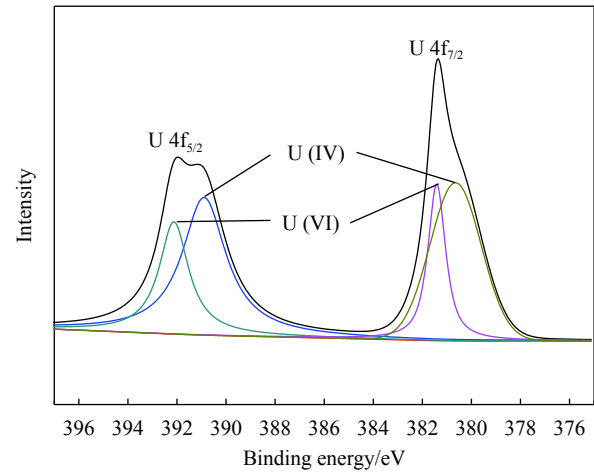


图 8 反应后 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 中 U 的精细 XPS 图谱

Fig. 8 XPS spectra of U in Bi₂O₃-Bi₂WO₆ after reaction

荷转移机制，在可见光照射下，Bi₂O₃ 导带上的光生电子将迁移到 Bi₂WO₆ 的导带上，Bi₂WO₆ 价带上的空穴转移至 Bi₂O₃ 的价带上，分别发生还原和氧化反应，但由于 Bi₂WO₆ 的导带边缘电位 (0.46eV vs. NHE) 比氧的标准氧化还原电位 E⁰(O₂/·O₂⁻) (-0.33eV vs. NHE) 和 U(VI) 的氧化还原电位 E⁰(U(VI)/U(IV)) (0.27eV vs. NHE) 更正，故 Bi₂WO₆ 导带上的电子不能把 O₂ 转化为 ·O₂⁻，也不能把 U(VI) 还原为 U(IV)，因此认为，Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 电荷转移机制符合直接 Z-scheme 异质结 (图 9(b))。在反应初期阶段，由于静电作用，U(VI) 被吸附在 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 的表面或附近，然后在可见光照射下，当光子能量等于或高于 Bi₂O₃、Bi₂WO₆ 的带隙时，其价带上的光生电子 (e⁻) 将被激发并迁移到导带，在价带中产生相同数量的空穴 (h⁺)，

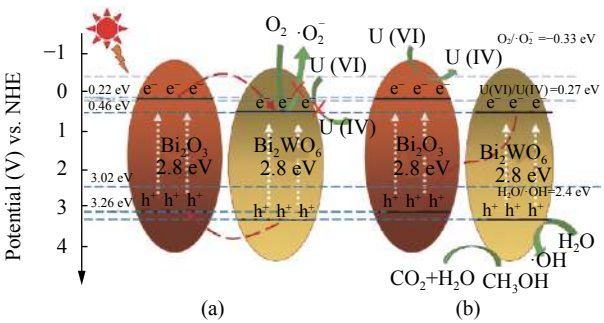
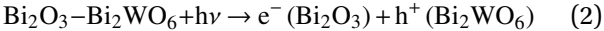


图 9 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料光催化还原 U(VI) 的机制

Fig. 9 Mechanism of photocatalytic reduction of U(VI) by Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites

由于 Bi₂O₃ 和 Bi₂WO₆ 价带和导带之间的能级差，Bi₂O₃ 和 Bi₂WO₆ 复合生成直接 Z-scheme 异质结，Bi₂WO₆ 导带上的电子转移到 Bi₂O₃ 的价带，并与价带中的空穴复合，Bi₂O₃ 导带上积累的光生电子将溶液中的 U(VI) 还原为 U(IV)，而 Bi₂WO₆ 中积累的光生空穴被甲醇捕获，最后形成 CO₂ 和 H₂O。Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 直接 Z-scheme 异质结可以加速光生电子-空穴的分离，提高光催化还原 U(VI) 的性能，还原 U(VI) 的主要反应过程如下：



2.8 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料稳定性

在实验条件下，以对 U(VI) 的光催化还原能力为考核指标，考察 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料的稳定性，实验结果如图 10 所示。可以看出，循环使用 4 次后，Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料对 U(VI) 仍有较高的去除效果，去除率在 90% 左

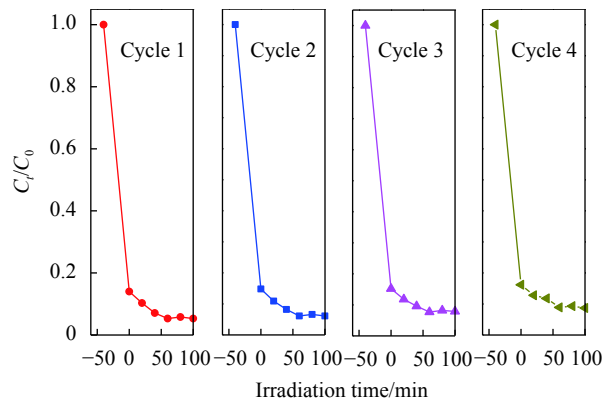


图 10 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料稳定性

Fig. 10 Stability of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composites

右,说明该材料具有较好的稳定性和重复使用性。对于光催化反应后的废催化材料,进行集中收集后按照危险废物统一交给有危险废物处置资质的单位进行处理与处置。

3 结论

以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为铋源,采用水热煅烧法制备了 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料,并对其形貌、物质组成和光电性质进行了表征分析,考察了其对于溶液中 U(VI) 的光催化还原性能,取得了如下的结论:

(1) 所合成的 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料中, Bi₂O₃ 和 Bi₂WO₆ 晶相结构没有发生明显的变化;

(2) 相比纯的 Bi₂O₃ 和 Bi₂WO₆, Bi₂O₃ 的加入有效减小了 Bi₂WO₆ 的带隙,拓宽了光响应范围,促进了光生载流子的分离与传输,抑制了光生电子与空穴的复合,而电子的传输路径复合直接 Z-scheme 异质结传输规律;

(3) 与纯 Bi₂WO₆ 相比, Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料活性得到了明显的提升,光照 60 min 时, U(VI) 的最大去除率达到了 95% 左右,光催化还原过程复合一级动力学模型;

(4) 复合材料具有较好的稳定性和重复使用性,循环使用 4 次后,对 U(VI) 去除率仍在 90% 左右。 Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 复合光催化材料在 U(VI) 等重金属光催化还原方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] LIU C, SHU P C, XIE J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(4): 17007.
[2] 王宁, 庞宏伟, 于淑君, 等. 层状双羟基及其复合材料对放射性

铀的吸附机理研究: 综述[J]. *化学学报*, 2019, 77: 143-152.
WANG Ning, PANG Hongwei, YU Shujun, et al. Investigation of adsorption mechanism of layered double hydroxides and their composites on radioactive uranium: A review[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77: 143-152(in Chinese).
[3] 黄国林, 陈中胜, 梁喜珍, 等. 新型交联壳聚糖磁性微珠对 U(VI) 离子的吸附行为[J]. *化工学报*, 2012, 63(3): 834-840.
HUANG Guolin, CHEN Zhongsheng, LIANG Xizhen, et al. Adsorption behavior of U(VI) ions from aqueous solution on novel cross-linked magnetic chitosan beads[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2012, 63(3): 834-840(in Chinese).
[4] SALOMONE V N, MEICHTRY J M, ZAMPIERI G, et al. New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 261: 27-35.
[5] WANG Guanghui, ZHEN Jie, ZHOU Limin, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2015, 304: 579-585.
[6] 郭亚丹, 江海鸿, 卜显忠, 等. 锐钛矿型 TiO₂ 的低温制备及其光催化还原六价铀活性研究[J]. *陶瓷学报*, 2016, 37(3): 283-288.
GUO Yadan, JIANG Haiou, PU Xianzhong, et al. Low-temperature synthesis and photocatalytic reduction of U(VI) of anatase TiO₂[J]. *Journal of Ceramics*, 2016, 37(3): 283-288(in Chinese).
[7] WANG Jingjing, WANG Yun, WANG Wei. et al. Unable mesoporous g-C₃N₄ nanosheets as a metal-free catalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123-132.
[8] 张小婧, 刘旸, 张塞, 等. 铋单质及其复合材料在光催化中的应用[J]. *化学进展*, 2016, 28(10): 1560-1568.
ZHANG Xiaojing, LIU Yang, ZHANG Qian, et al. Bismuth and bismuth composite photocatalysts[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(10): 1560-1568(in Chinese).
[9] 郭琪瑶, 许辉, 郑宜清. Bi₂WO₆-SrTiO₃ 异质结构光催化剂的合成及其光催化活性[J]. *广东化工*, 2017, 44(9): 39-41.
GUO Qiyao, XU Hui, ZHENG Xuanqing. Synthesis and photocatalytic activity of Bi₂WO₆-SrTiO₃ heterostructure photocatalysts[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(9): 39-41(in Chinese).
[10] SITTIKORN Jonjana, ANUKORN Phuruangrat, SOMCHAI Thongtem, et al. Synthesis, characterization and photocatalysis of heterostructure Ag-Br/Bi₂WO₆ nanocomposites[J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 92-96.

- [11] RUAN Xian, HU Yongyou. Effectively enhanced photodegradation of bisphenol A by in-situ g-C₃N₄-Zn/Bi₂WO₆ heterojunctions and mechanism study[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125782.
- [12] 李平, 李海金, 涂文广, 等. Z型光催化材料的研究进展[J]. *物理学报*, 2015, 64(9): 094209.
LI Ping, LI Haijin, TU Wenguang, et al. Photocatalytic application of Z-type system[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(9): 094209(in Chinese).
- [13] 陈博才, 沈洋, 魏建红, 等. 基于g-C₃N₄的Z-Scheme光催化体系研究进展[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(6): 1371-1382.
CHEN Bocai, SHEN Yang, WEI Jianhong, et al. Research progress on g-C₃N₄-based Z-scheme photocatalytic system[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(6): 1371-1382(in Chinese).
- [14] XU Quanlong, ZHANG Liuyang, YU Jiaguo, et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042-1063.
- [15] CHEN Yongyang, XIE Xin, SI Yushan, et al. Constructing a novel hierarchical β -Ag₂MoO₄/BiVO₄ photocatalyst with Z-scheme heterojunction utilizing Ag as an electron mediator[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143860.
- [16] TANG Qiangyong, CHEN Wenfeng, LV Yanran, et al. Z-scheme hierarchical Cu₂S/Bi₂WO₆ composites for improved photocatalytic activity of glyphosate degradation under visible light irradiation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116243.
- [17] XU Quanlong, ZHANG Liuyang, CHENG Bei, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6: 1543-1559.
- [18] 陈颖, 韩星月, 梁宏宝, 等. 微波蚀刻法合成 RGO-BiOCl/Bi₂WO₆异质结光催化剂及其光催化活性[J]. *化工学报*, 2018, 69(4): 1758-1764.
CHEN Yin, HAN Xingyue, LIANG Hongbao, et al. Synthesis and photocatalytic activity of RGO-BiOCl/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst by microwave etching method[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2018, 69(4): 1758-1764(in Chinese).
- [19] HE Wenjie, SUN Yanjun, JIANG Guangming, et al. Activation of amorphous Bi₂WO₆ with synchronous Bi metal and Bi₂O₃ coupling: Photocatalysis mechanism and reaction pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 340-347.
- [20] BING Xingmei, LI Jia, LIU Jun, et al. Biomimetic synthesis of Bi₂O₃/Bi₂WO₆/Mg Al-CLDH hybrids from lotus pollen and their enhanced adsorption and photocatalysis performance[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364: 449-460.
- [21] WANG Tianye, XIAO Guosheng, LI Chenyang, et al. One-step synthesis of a sulfur doped Bi₂WO₆/Bi₂O₃ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2015, 138: 81-84.
- [22] CHEN Xi, LI Yixuan, LI Li. Facet-engineered surface and interface design of WO₃/Bi₂WO₆ photocatalyst with direct Z-scheme heterojunction for efficient salicylic acid removal[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 144796.
- [23] CHU Liangliang, ZHANG Jing, WU Zisheng, et al. Solar-driven photocatalytic removal of organic pollutants over direct Z-Scheme coral-branch shape Bi₂O₃/SnO₂ composites[J]. *Materials Characterization*, 2020, 159: 110036.
- [24] 陈曦, 王永强, 刘敏敏, 等. Bi₂O₃/Bi₂WO₆异质结光催化剂的制备及其光催化活性[J]. *中国石油学报(石油加工)*, 2019, 35(1): 59-65.
CHEN Xi, WANG Yongqiang, LIU Minmin, et al. Preparation and photocatalytic activity of Bi₂O₃/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalysts[J]. *Acta Petrolri Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2019, 35(1): 59-65(in Chinese).
- [25] WANG Tianye, LIU Shuxia, MAO Wei, et al. Novel Bi₂WO₆ loaded N-biochar composites with enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B and Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121827.
- [26] GAO Xiaoming, ZHANG Rong, SHANG Yanyan, et al. Synergism of 3D g-C₃N₄ decorated Bi₂WO₆ microspheres with efficient visible light catalytic activity[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 119: 19-28.
- [27] CUI Yuqi, LI Chaonengzi, GOU Jianfeng, et al. Fabrication of dual Z-scheme MIL-53(Fe)/ α -Bi₂O₃/g-C₃N₄ ternary composite with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 232: 115959.
- [28] 郑先君, 陈萍萍, 赵梦, 等. Cu₂O/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 三元复合光催化剂的制备及性能研究[J]. *化工学报*, 2019, 47(12): 191-196.
ZHENG Xianjun, CHEN Pingping, ZHAO Meng, et al. Study on synthesis and property of Cu₂O/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ ternary photocatalyst[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(12): 191-196(in Chinese).
- [29] FENG Jun, JIANG Tao, HAN Yingchun, et al. Construction of dual Z-scheme Bi₂S₃/Bi₂O₃/WO₃ ternary film with enhanced visible light photoelectrocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144632.
- [30] 陈克龙, 黄建华. g-C₃N₄-CdS-NiS复合纳米管的合成及其在可见光下H₂生成的光催化活性[J]. *化工学报*, 2020, 71(1): 397-408.
CHEN Kelong, HUANG Jianhua. g-C₃N₄-CdS-NiS composite nanotube: Synthesis and its photocatalytic activity for H₂ generation under visible light[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2020, 71(1): 397-408(in Chinese).