第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200462

Cu 掺杂 Bi_2WO_6 的光催化还原 U(VI)特性

李小燕，王 杨，何登武，陈玉洁，曹小岗，刘义保

(东华理工大学，核资源与环境国家重点实验室，南昌 330013)

摘 要：以 $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 为铜源，采用水热法制备了不同 Cu 掺杂量的 Bi_2WO_6 光催化材料，用扫描电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、紫外可见漫反射、电化学阻抗等表征手段对材料进行表征与分析，并以金卤灯为光源，U(VI)为目标污染物，进行光催化还原 U(VI)的性能研究。结果表明：与纯 Bi_2WO_6 相比，Cu/Bi_2WO_6 材料具有较高的活性；当 Cu 掺杂量为 10%时，Cu/Bi_2WO_6 纳米材料的光催化活性最好，对 U(VI)的去除率可达 94%左右。Cu/Bi_2WO_6 材料光催化活性增强归因于 Cu 的掺杂提高了光生电子–空穴的传输速率，降低了其复合率；Cu 掺杂使 Bi_2WO_6 带隙变小，扩大对可见光的响应范围，从而提高了 Cu/Bi_2WO_6 光催化剂的活性。铜掺杂的 Bi_2WO_6 纳米材料在太阳能驱动处理含 U(VI)废水中具有广阔的应用前景。

关键词：钨酸铋；光催化；还原；铀；环境材料
中图分类号：X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–1025–08
网络出版时间：2021–4–13

Photocatalytic Reduction of U(VI) with Cu-doped Bi_2WO_6

LI Xiaoyan, *WANG Yang*, *HE Dengwu*, *CHEN Yujie*, *CAO Xiaogang*, *LIU Yibao*
(State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Cu-doped Bi_2WO_6 nanomaterials (Cu/Bi_2WO_6) were prepared by a hydrothermal method. The structures of Cu/Bi_2WO_6 nanomaterials were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. The photocatalytic activities were examined through the photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation. The results show that Cu-doped Bi_2WO_6 samples exhibit much higher photocatalytic activity than pure Bi_2WO_6 for reduction of U(VI) under visible light irradiation. It is also revealed that 10% Cu/Bi_2WO_6 sample exhibits the optimum photocatalytic activities in the reduction of U(VI), The enhanced photocatalytic activity of Cu/Bi_2WO_6 materials are attributed to the increased transmission rate and reduced recombination rate of photogenerated electron-hole by Cu doping on $BiWO_6$. Also, Cu doping reduces the Bi_2WO_6 band gap and expands the response range to visible light, thus improving the activity of Cu/Bi_2WO_6 photocatalyst. Cu doped Bi_2WO_6 materials have considerable potential applications in solar-driven treatment of wastewater with U(VI).

Keywords: bismuth tungstate; photocatalytic; reduction; uranium; ecomaterials

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后续冶炼加工处理过程中，均会产生大量含铀废水。铀在水溶液中主要以 U(VI)和 U(IV)形式存在，U(VI)主要以 UO_2^{2+}的形式存在，易溶于水并随水流动迁移。而 U(IV)在水体中常以化合态氧化物存在，有些与无机碳络合而成稳定的物种，最终以 UO_2 沉淀形成沉积在水体底部[1]。铀不仅具有放射性，同时具有重金属毒性，环境中的铀进入食物链后会对人类健康产生严重威胁。进入人体中的铀，以内照射或化学毒性方式会引起急性/慢性中毒，严重的会诱发癌症，甚至致死，因此，从废水中去除

收稿日期：2020–06–16。　修订日期：2020–07–20。
基金项目：江西省自然科学基金(20171ACB2021)；国家自然科学基金(41761090，11465002)。
第一作者：李小燕(1974—)，女，博士，教授。
通信作者：刘义保(1967—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–16.　**Revised date:** 2020–07–20.
First author: LI Xiaoyan(1974–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: 372040739@qq.com
Correspondent author: LIU Yibao(1967–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: ybliu@ecut.edu.cn

放射性核素铀，无论是对人类健康，还是对环境保护都具有重要意义[2]。近年来，人们对废水中铀的去除和回收进行了广泛的研究，其中光催化还原技术将 U(VI)还原为 U(IV)被证明是一种治理铀污染的绿色高效技术[3–4]。铋系光催化剂，尤其是 Bi_2WO_6，由于具有带隙窄、光化学稳定性高、氧化还原能力较强及无毒、成本低等优点而引起了广泛关注和深入研究，在环境污染治理领域具有潜在的实用价值[5]。缺点是带隙能较大，吸收光范围窄，只能吸收紫外光激发生成电子和空穴，对可见光的利用率不高。此外，纯 Bi_2WO_6 光生载流子复合率较高，导致其光催化效率降低[6–7]。因此，如何提高其可见光利用率和光生载流子的分离效率，提高光催化活性，是当前主要的研究方向。其中在 Bi_2WO_6 中掺杂金属离子被认为是一种有效的改性手段，如 Liu 等[8]采用简单水热法制备了新型 Sm^{3+} 掺杂的 Bi_2WO_6 纳米片，结果表明：Sm^{3+} 掺杂增强了与氧空位有关的可见光吸收用，Sm^{3+} 取代 Bi^{3+} 所产生的氧空位作为正电荷中心来捕获电子，从而提高了光生载流子的寿命。Hojamberdiev 等[9]研究了 Ce 掺杂对 Bi_2WO_6 和 Bi_2WO_6-BiOCl 光催化性能和稳定性的影响，结果表明：Ce 掺杂能够大大促进光生载流子的有效分离和转移，提高光催化性能，样品也表现出良好的稳定性。Dumrongrojthanat 等[10]研究了掺 Ag 后 Bi_2WO_6 的光催化活性，结果表明：掺 3%(摩尔分数) Ag 的 Bi_2WO_6 在 180 min 内光催化活性最高，达到 98.20%。Koteski 等[11]研究了钨晶格点掺杂钼、铬、铁和锌的 Bi_2WO_6 的光学和电子性质，结果表明：对于所有研究的过渡金属掺杂物，可见光范围内的光学性质都比未掺杂的 Bi_2WO_6 有所改善。Cu 价格低廉、储量丰富，逐渐成为替代 Au、Ag 等贵金属掺杂元素的最佳选择，但目前将 Cu 掺杂改性后的 Bi_2WO_6 用于光催化还原溶液中 U(VI)方面的研究还未见报道。

为此，采用水热法合成了 Cu 掺杂的 Bi_2WO_6 催化剂(Cu/Bi_2WO_6)，探讨了 Cu/Bi_2WO_6 在可见光下光催化还原 U(VI)的性能和机理。

1 实验

准确称取 2.802 7 g $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 并将其溶解在 5.0 mL 的硝酸溶液中，磁力搅拌至澄清。准确称取 0.989 7 g $Na_2WO_4•2H_2O$ 将溶解于 60 mL 去离子水中，搅拌 30 min 后缓慢滴加到 $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 溶液中，再按 Cu/Bi 不同的摩尔比分别将 $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 加入到悬浮液中，持续搅拌 30 min 后得到前驱液，将其转移至反应釜中，置于 180 ℃烘箱中继续反应 1 h 后，用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，在真空干燥箱中 80 ℃干燥 24 h，得到不同摩尔比[n(Cu)/n(Bi)=2.5%、7.5%、10%、20%]的 Cu-Bi_2WO_6 复合催化剂。

用 D8 Advance X 射线衍射仪对样品进行结构表征：以 Cu K_α 靶为光源(λ=0.154 nm)，加速电压为 50 kV，电流为 100 mA，扫描速率为 10(°)/min，扫描范围为 10°~70°。

用 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌；用 TU1901 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)对样品进行紫外–可见光吸收性能进行研究；AXIS-ULTRA DLD X 射线光电子能谱(XPS)分析样品的元素组成及化学形态；采用三电极系统在 CHI660D 电化学工作站上进行电化学测量，在所有测试中，电解质均为 0.5 mol/L Na_2SO_4 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 Na_2SO_4 水溶液作为电解质。

准确称取 0.015 g 的 Cu-Bi_2WO_6 光催化剂材料，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 8%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，取出 1 组溶液，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 1 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 Langmiur-Hinshelwood 方程进行动力学分析：

$$\ln\frac{c_t}{c_0}=-kt \tag{1}$$

式中：k 为光催化还原速率常数；c_0 和 c_t 分别为初始和光照某时刻溶液中 U(VI)浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 Bi_2WO_6 和不同掺杂比例的 Cu-Bi_2WO_6 复合材料的 SEM 照片。

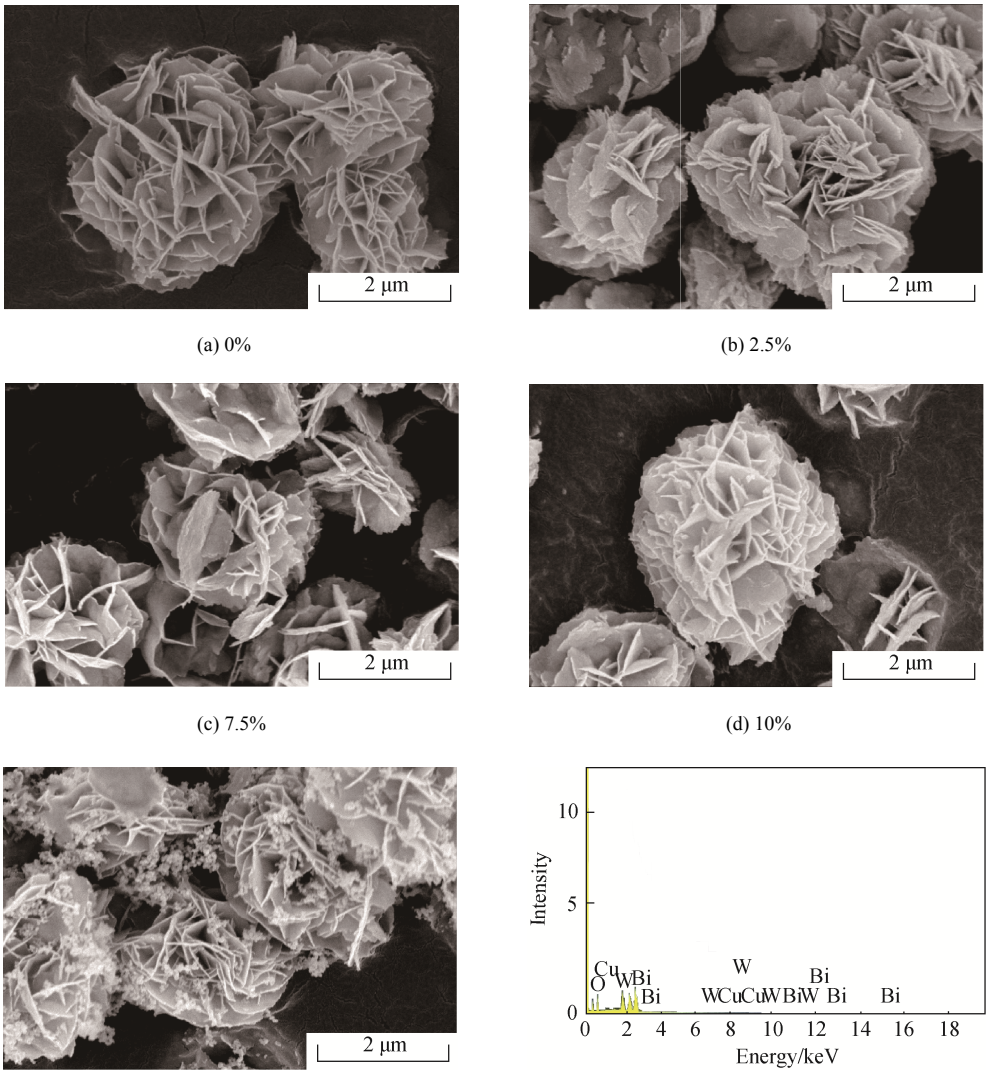
由图 1a 可以看出，纯 Bi_2WO_6 是由表面光滑的厚度在 20 nm 左右的纳米片堆积成的花瓣状结构。由图 1b~图 1e 可以看出，Cu 掺杂后各样品的形态与纯的 Bi_2WO_6 微花无显著差异，但随着 Cu 掺杂量的增大，纳米片的厚度逐渐变薄。当 Cu 含量增加到 20%时，可以看到 Cu 纳米颗粒堆积在片状结构

材料表面和片层之间，花瓣状结构变得不明显。通过能量色散光谱(EDS)对合成的 Cu 掺杂 Bi_2WO_6 的元素组成进行了表征，结果如图 1f 所示。从图 1f 可以看出，EDS 能谱中只有 Bi、W、O、Cu 等元素的峰，没有检测到其他杂质峰，说明 Bi_2WO_6 中有 Cu 原子存在，Cu 原子是否被掺杂到 Bi_2WO_6 晶格中，需要结合 XRD 表征进一步分析。

2.2　XRD 分析

Bi_2WO_6 和不同 Cu 掺杂比例的 Bi_2WO_6 的 XRD 谱如图 2 所示。

从图 2a 可以看出，所有样品都表现出良好的晶体性质，在 2θ 为 28.299º、32.790º、46.908º、55.658º 等处所出现的衍射峰与 Bi_2WO_6 标准卡(JCPDF No. 39-0256)一致[11−12]，说明 Cu 掺杂不会引起新的晶体取向的形成和取向的改变，样品为纯斜方相，但随着 Cu 掺杂量的增加，Bi_2WO_6 衍射峰强度随之增强且变得更尖锐，说明 Cu 离子的加入增强了 Bi_2WO_6 的结晶性。从图 2b 可以看出，在 2θ=27.5º~29.5º 范围内，随着 Cu 含量的增加，(131)晶面衍射角不断向小角度移动，这主要是由于 Cu 离子半径(Cu^+:0.077, Cu^{2+}:0.073 nm)大于 W^{6+}的离子半径(0.06 nm)，而小于 Bi^{3+}离子半径(0.103 nm)，故部分 Cu 原子取代 W^{6+}而进入 Bi_2WO_6 晶格中，根据 Bragg 方程 $d=\lambda/2\sin\theta$，d 是晶面间距离，λ是 X 射线的波长，θ 是晶面的衍射角，晶格参数的增大导致衍射角 θ 向小角度方向移动[13]。



(a) 0%　(b) 2.5%　(c) 7.5%　(d) 10%　(e) 20%　(f) EDS of Cu doped Bi_2WO_6

图 1　不同 Cu-掺杂比例的 Bi_2WO_6 光催化材料的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 1　SEM images and EDS spectrum of Cu doped Bi_2WO_6 samples with different dosage of Cu

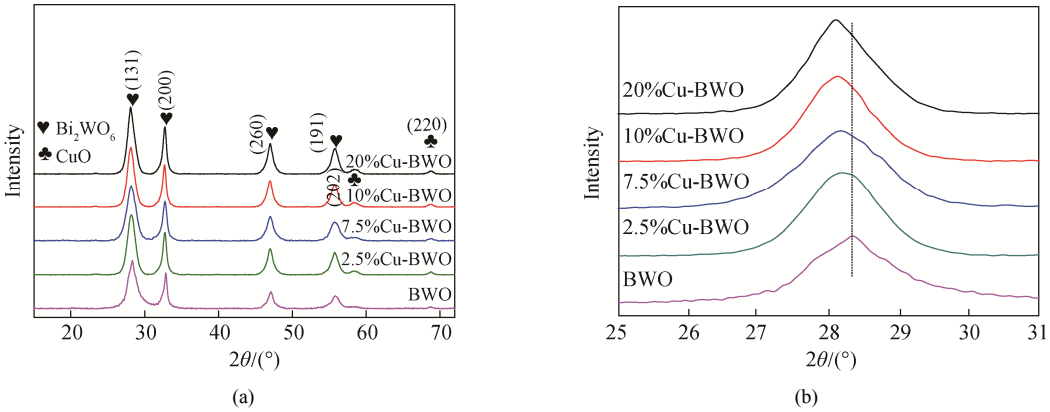


图 2 不同 Cu 掺杂比例的 Bi_2WO_6 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Bi_2WO_6 samples with different contents of doped Cu

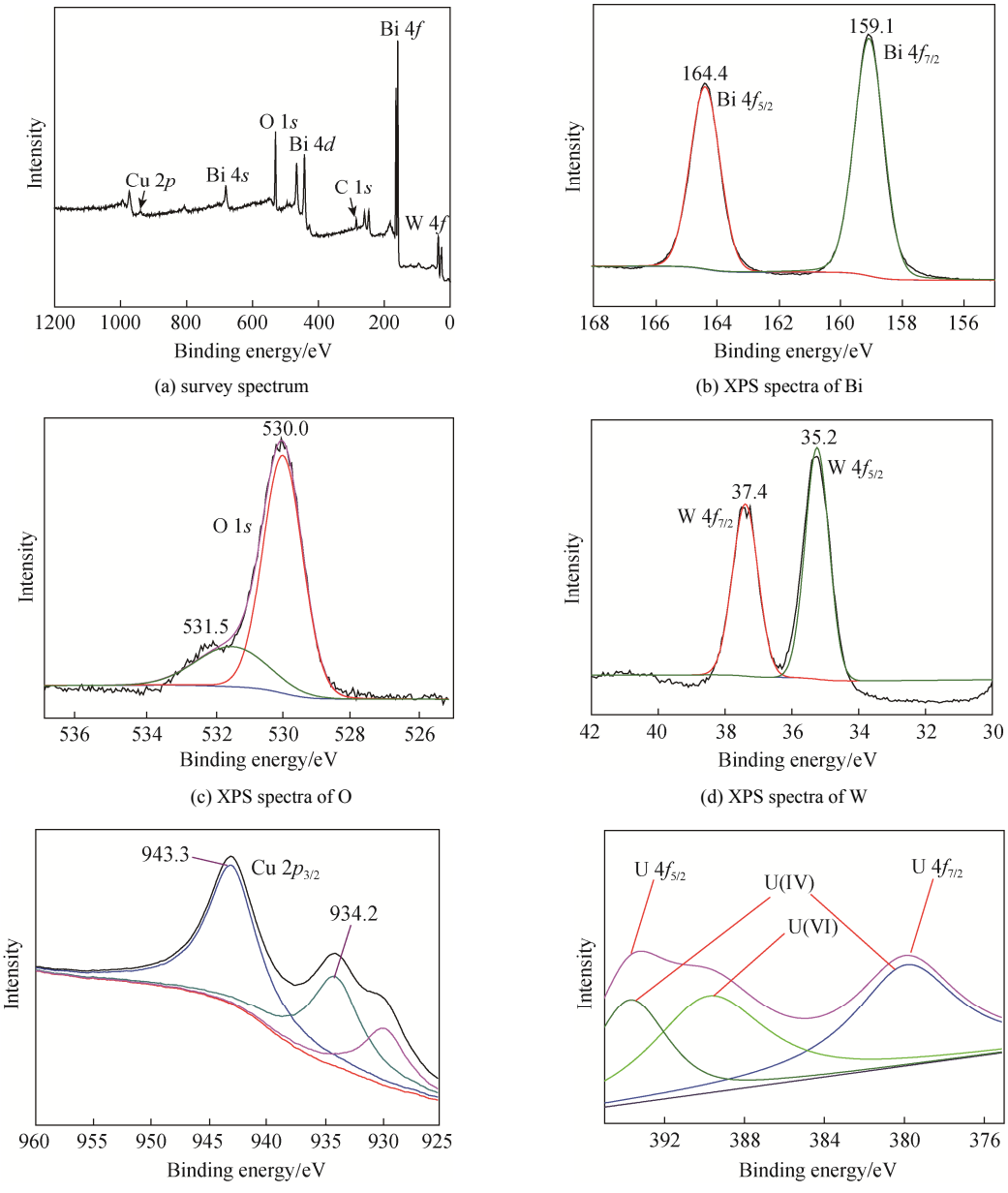


图 3 10% Cu-Bi_2WO_6 样品的 XPS 谱

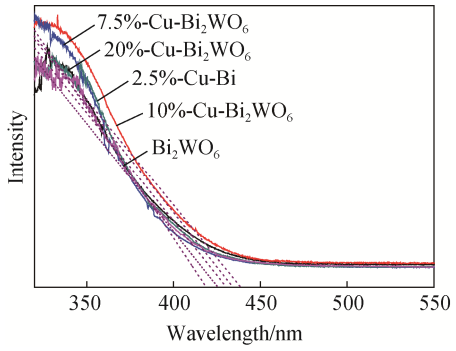
Fig. 3 XPS spectra of 10% Cu-Bi_2WO_6 sample

2.3 XPS 能谱

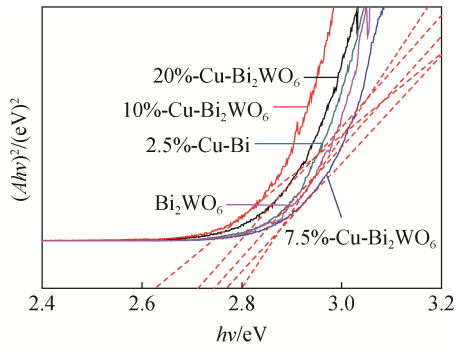
图 3 为样品的 XPS 能谱。图 3a 中可观察到 Bi、O、W、Cu、C 的信号峰，这与 EDS 能谱分析结果一致。需要说明的是，C 来源于环境中的 CO_2。图 3b 中结合能为 164.4 eV 和 159.1 eV 处的峰分别是 Bi $4f_{5/2}$ 和 Bi $4f_{7/2}$ 的特征峰，表明 Bi 在 Bi_2WO_6 中以 Bi^{3+}的形式存在[14–15]。图 3c 中 O 1*s* 峰是不对称的，可以拟合出 2 个特征峰(530.0 eV 和 531.5 eV)，其分别对应于 Bi—O 和 W—O[16]。图 3d 中结合能为 37.4 eV 和 35.2e V 处的峰分别是 W $4f_{5/2}$ 和 W $4f_{7/2}$ 的特征峰，表明 W 在样品中以 W^{6+}的形式存在[17]。图 3e 中结合能为 934.2 eV 处的峰是 Cu $2p_{3/2}$ 的特征峰，该特征峰属于 Cu^{2+}，而 943.3 eV 处的振动卫星峰属于 Cu^{+}特征峰[18]，说明 Cu 在溶液中以 Cu^{2+}和 Cu^{+}形式存在。反应前后样品 $U4_f$ 的 XPS 分析结果如图 3f 所示。由图 3f 可知，结合能为 379.9、389.8 eV 和 393.7 eV 的峰分别代表了 U(IV) 4 $f_{7/2}$、4$f_{5/2}$和 U(VI) 4 $f_{5/2}$ 特征峰，说明材料与 U(VI)发生了反应，将部分 U(VI)还原成 U(IV)[19–20]。

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为 Bi_2WO_6 和不同掺杂比例的 Cu/Bi_2WO_6 复合材料的 UV-Vis 吸光谱。



(a) Absorption spectra



(b) Band gaps

图 4　不同 Cu 掺杂比例的 Bi_2WO_6 紫外可见漫反射光谱

Fig. 4　UV-Vis diffuse reflectance spectra of Bi_2WO_6 samples with different Cu contents

从图 4a 可以看出，所制备的样品都是半导体结构，且从紫外到可见光区都有较强的吸收，与纯的 Bi_2WO_6 相比，随着 Cu 掺杂量的增加，Cu/Bi_2WO_6 样品的吸收边发生了明显的红移，这种红移是由掺杂的 Cu 离子中 *d* 轨道中的电子和 Bi_2WO_6 中导带和价带光生载流子的转移跃迁所致，也可能是由于 Cu 的引入在 Bi_2WO_6 导带中形成新的杂质带，从而降低势垒[20–22]。故 Cu 的掺杂可以拓宽 Bi_2WO_6 的可见光响应范围，提高光谱利用率。根据公式 $\alpha hv=A(hv-E_g)^{1/2}$[23]分别做各吸收曲线的切线如图 4b，对材料的带隙进行求解，得到 Bi_2WO_6、2.5%Cu/Bi_2WO_6、7.5%Cu/Bi_2WO_6、10%Cu/Bi_2WO_6 和 20%Cu/Bi_2WO_6 样品的禁带宽度分别为 2.80、2.74、2.76、2.62 eV 和 2.71 eV，由此可以看出，Cu 的掺杂减小了禁带宽度，增强了 Bi_2WO_6 的光吸收能力。这些结果表明，Cu 掺杂增强了可见光区光响应，从而增强了 Bi_2WO_6 的光催化活性。

2.5 电化学阻抗谱(EIS)分析

图 5 为 Bi_2WO_6 和不同 Cu 掺杂比例的 Bi_2WO_6 材料阻抗谱。从图 5 可以看出，相较于纯的 Bi_2WO_6 而言，Cu 掺杂后样品的 EIS 谱圆弧半径明显减小，当掺杂比例为 10%时，圆弧半径最小，说明 Cu/Bi_2WO_6 复合材料光生电子-空穴的分离效率较高，具有更好的电荷传输性能，可以促进光催化反应的进行，提高材料的光催化活性。

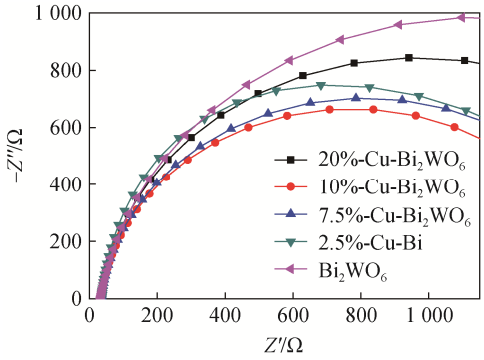


图 5　不同 Cu 掺杂比例的 Bi_2WO_6 样品的电化学阻抗谱

Fig. 5　Electrochemical impedance spectra of Bi_2WO_6 samples

2.6 瞬态光电流响应(PEC)分析

图 6 为所制备的材料瞬态光电流响应曲线。从图 6 可以看出，所有的电极在有光的情况下都会产生快速的光电流响应，掺杂 Cu 后的 Bi_2WO_6 材料产生的光电流大于纯 Bi_2WO_6 材料，光电流强度基本随着 Cu 掺杂量的增大而增强。在可见光照射下，10%Cu/Bi_2WO_6 的光电流比纯 Bi_2WO_6 的光电流提

高了 2 倍左右，表明纯的 Bi_2WO_6 具有较高的光生电子复合率，而 10% Cu/Bi_2WO_6 具有有效的电荷分离能力。光电流密度和 EIS 研究结果表明，10% Cu/Bi_2WO_6 具有最高的电子-空穴传输和分离效率。

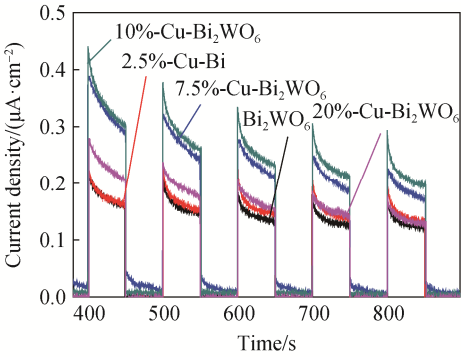


图 6 不同 Cu 掺杂比例的 Bi_2WO_6 材料瞬态光电流曲线

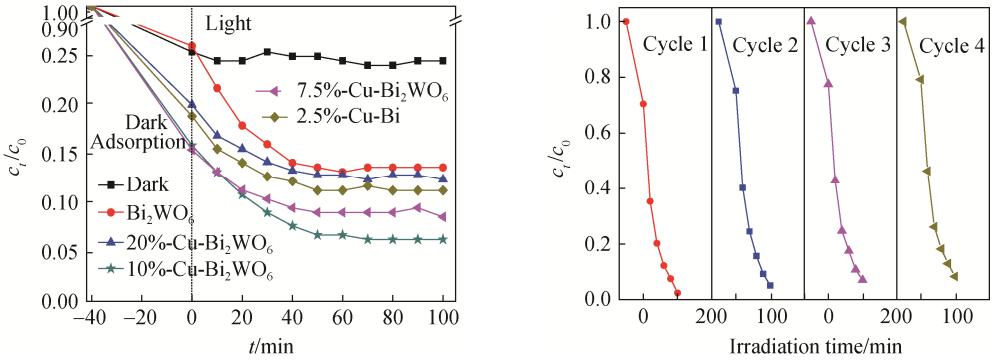
Fig. 6 Transient photocurrent response curve of Cu doepd Bi_2WO_6 samples

2.7 光催化性能及光催化剂稳定性

图 7 为材料的光催化性能及其稳定性。从图 7a 可以看出，在暗反应阶段，各材料对 U(VI)有较好的去除效果，随着 Cu 掺杂量的增大，去除率在增大，去除率最大达 85%左右，说明各材料对 U(VI)有一定的吸附作用，吸附应被视为确定光催化反应起点的重要因素，为光催化还原反应创造了反应条件。在光反应阶段，U(VI)的去除速率随着 Cu 掺杂量的增加而快速增加，其中 10% Cu/Bi_2WO_6 材料的光催化还原效率最高，U(VI)的去除率达 94%左右。而当 Cu 掺杂量超过 10%以后，U(VI)的去除率急剧下降，说明适量的 Cu 掺杂有助于光生电荷的分离，过量 Cu 会在材料的表面形成复合中心，增加光生载流子的复合效率，降低了光生载流子的分离，所以导致了样品光催化活性的下降，这与前面的表征分析结果比较吻合。为了评估 10%Cu/Bi_2WO_6 的稳定性，保持实验条件不变连续 4 次循环，结果如图 7b 所示。可以看出，循环使用 4 次后，10%Cu/Bi_2WO_6 对 U(VI)仍有较高的去除效果，说明该材料具有较好的稳定性和重复使用性。

2.8 光催化还原机理分析

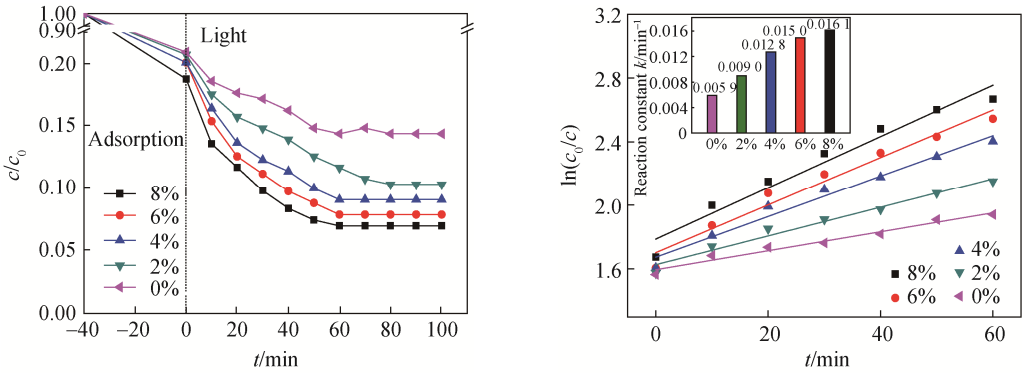
以甲醇为空穴捕获剂，探讨了不同甲醇用量(0~8%)下 10%Cu/Bi_2WO_6 光催化还原 U(VI)的效果，结果如图 8 所示。



(a) (b)

图 7 Cu/Bi_2WO_6 光催化还原 U(VI)性能(a)和光催化剂稳定性(b)

Fig. 7 Photoreduction performance of U(VI) by Cu-Bi_2WO_6 (a) and (b) photocatalyst stability



(a) (b)

图 8 甲醇用量对光催化还原 U(VI)的影响和(a)和一级动力学曲线(b)

Fig. 8 Effect of methanol concentration on the photocatalytic reduction of U(VI) (a) and pseudo first order kinetics curve(b)

从图 8a 可以看出，10%Cu/Bi_2WO_6 的光催化还原 U(VI)的效果因甲醇的加入而得到明显的提升，当甲醇用量为 0%时，在可见光照射下 10%Cu/Bi_2WO_6 对 U(VI)的去除率为 85%左右，而添加甲醇后，10%Cu/Bi_2WO_6 对 U(VI)的去除率也随之增大，当甲醇用量为 8%时，10%Cu/Bi_2WO_6 对溶液中 U(VI)的去除率达到 94%左右。对实验数据进行动力学拟合，结果如图 8b 所示。从图 8b 可以看出，反应过程符合一级动力学模型，相关系数均大于 0.95，且反应速率常数随甲醇用量的增加而增大，说明空穴捕获剂的增加可以提高光催化还原的效率，而光生 e^-是 U(VI)光催化还原过程中的主要活性物种。

基于实验结果和表征分析，提出 Cu/Bi_2WO_6 复合光催化剂催化还原 U(VI)的机理，在可见光照射下，当光子能量大于带隙(E_g)时，Bi_2WO_6 的价带电子被激发至导带，而在价带留下空穴，由于 Bi_2WO_6 的导带氧化还原电位(0.46 eV *vs*. NHE)比 $O_2/\cdot O_2^-$ (–0.33 eV *vs*. NHE)和 U(VI)/U(IV)(0.27 eV *vs*. NHE)更正，所以不能直接将 O_2 和 U(VI)分别还原为$\cdot O_2^-$和 U(IV)。而 Bi_2WO_6 的价带氧化还原电位(3.26 eV *vs*. NHE)比 $H_2O/\cdot OH$(2.4 eV *vs*. NHE)更正，故可以将 H_2O 还原为·OH，但在反应过程中，Bi_2WO_6 对光的利用率不高，且光生电子和空穴容易发生复合，故光催化还原效率不高。Bi_2WO_6 掺杂 Cu 后，在材料的表面形成了表面缺陷位，捕获光生载流子，延缓其复合，从而提高了光生载流子的寿命[24]。在光照下，Bi_2WO_6 导带上的光生电子迁移至催化剂表面将 U(VI)还原为 U(IV)，部分被 O_2 捕获，形成具有氧化能力的$\cdot O_2^-$，产生的$\cdot O_2^-$和空穴作为活性物种和甲醇发生反应，生成 CO_2 和 H_2O。Cu/Bi_2WO_6 的光催化具体反应过程如下所示：

$$Cu/Bi_2WO_6 \xrightarrow{h\nu} e_{CB}^- + h_{VB}^+ \quad (1)$$

$$H_2O + h_{VB}^+ \xrightarrow{h\nu} \cdot OH + H^+ \quad (2)$$

$$CH_3OH + h_{VB}^- \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (3)$$

$$O_2 + h_{VB}^+ \rightarrow \cdot O_2^- \quad (4)$$

$$CH_3OH + \cdot O_2^-/\cdot OH \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (5)$$

$$U(VI) + e_{CB}^- \rightarrow U(IV) \quad (6)$$

3　结论

Cu 掺杂以后可以缩小 Bi_2WO_6 的带隙，提高了可见光激发下光生电子–空穴对的分离和迁移速率，并拓宽了可见光的响应范围。在还原 U(VI)方面，10%Cu/Bi_2WO_6 比纯 Bi_2WO_6 表现出最佳的光催化活性，在可见光照射下 50 min 内对 U(VI)的去除率可达 94%，而且该材料具有良好的稳定性和重复使用性能。

参考文献:

[1] 陈荣跃. 光催化还原去除六价铀污染非金属光催化材料制备与性能研究[D]. 南昌：东华理工大学硕士论文, 2017.
CHEN Rongyue. Study on the preparation and photocatalytic activities of metal-free photocatalytic materials for reduction elimination of UO_2^{2+} (in Chinese, dissertation). Nanchang: Donghua University of Technology, 2017.

[2] LING Yin, HU Yezi, MA Ran, et al. Smart construction of mesoporous carbon templated hierarchical Mg-Al and Ni-Al layered double hydroxides for remarkably enhanced U(VI) management[J]. Chem Eng J, 2010(359): 1550–1562.

[3] 任金秋, 司明强, 张灵杰, 等. 光催化及其处理铀废水的研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 62–66.
REN Jinqiu, SI Mingqiang, ZHANG Linjie, et al. Modern Chem Ind (in Chinese), 2020, 40(2): 62–66.

[4] SALOMONE V N, MEICHTRY J M, SCHINELLI G, et al. Photochemical reduction of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2014, 277: 19–26.

[5] 张伟, 俞龙. Bi_2WO_6 光催化剂的制备及在废水处理中的研究现状[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2020, 29(2): 68–72.
ZHANG Wei, YU Long. J Hunan City Univ(in Chinese), 2020, 29(2): 68–72.

[6] 任艳娇, 范辉, 张晓瑞, 等. 改性 Bi_2WO_6 可见光催化材料的研究进展[J] 山东化工, 2017, 48(24): 45–48.
REN Jiaoyan, FANG Hui, ZHANG Xiaorui, et al. Shan Dong Chem Ind (in Chinese), 2017, 48(24): 45–48.

[7] 陈石林, 杨亦宸, 戴高鹏, 等. 微波水热两步法合成花状 Ag@AgBr/Bi_2WO_6 及其可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7): 1059–1063.
CHEN Shilin, YANG Yichen, DAI Gaopeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(7): 1059–1063.

[8] LIU Zhen, LIU Xingqiang, WEI Longfu, et al. Regulate the crystal and optoelectronic properties of Bi_2WO_6 nanosheet crystals by Sm^{3+} doping for superior visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Appl Surface Sci, 2020, 508: 145309.

[9] HOJAMBERDIEV M, KADIROV Z C, ZAHEDI E, et al. Tuning the morphological structure, light absorption, and photocatalytic activity of Bi_2WO_6 and Bi_2WO_6-BiOCl through cerium doping[J]. Arab J Chem, 2020, 13: 2844–2857.

[10] DUMRONGROJTHANATH Phattharanit, THONGTEM Titipun, PHURUANGRAT Anukorn, et al. Synthesis and characterization of hierarchical multilayered flower-like assemblies of Ag doped Bi_2WO_6 and their photocatalytic activities[J]. Superlatt Microstruct, 2013, 64: 196–203.

[11] KOTESKI V. BELOŠEVIĆ-ČAVOR J, IVANOVSKI V, UMIĆEVIĆ A, TOPREK D. Abinitio calculations of the optical and electronic properties of Bi_2WO_6 doped with Mo, Cr, Fe, and Zn on the W–lattice site[J]. Appl Surf Sci, 2020, 515: 146036.

[12] 刘成, 杨占旭. Bi_2WO_6/WO_3/C 异质结型复合光催化剂的制备及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 90–95.
LIU Chen, YANG Zhanxu. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 90–95.

[13] HOJAMBERDIE M, KADIROVA Z C, ZAHEDI E, et al. Tuning the

morphological structure, light absorption, and photocatalytic ctivity of Bi_2WO_6 and Bi_2WO_6-BiOCl through cerium doping[J]. Arab J Chem, 2020, 13: 2844–2857.

[14] LIU Zhen, LIU Xingqiang, WEI Longfu, et al. Regulate the crystal and optoelectronic properties of Bi_2WO_6 nanosheet crystals by Sm^{3+} doping for superior visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Appl Surface Sci, 2020, 508: 145309.

[15] 戈磊, 张宪华. 微乳液法合成新型可见光催化剂 Bi_2WO_6 及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 457–462.
GE Lei, ZHANG Xianhua. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(3): 457–462.

[16] GAO Xiaoming, ZHANG Rong, SHANG Yanyan, et al. Synergism of 3D g-C_3N_4 decorated Bi_2WO_6 microspheres with efficient visible light catalytic activity[J]. J Phys Chem Solids, 2018, 119: 19–28.

[17] GUO Wei, FAN Kai, ZHANG Jiajun, et al. 2D/2D Z-scheme Bi_2WO_6/Porous-g-C_3N_4 with synergy of adsorption and visible-light-driven photodegradation[J]. Appl Surf Sci, 2018, 447: 125–134.

[18] WANG Tianye, LIU Shuxia, MAO Wei, et al. Novel Bi_2WO_6 loaded N-biochar composites with enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B and Cr(VI)[J]. J Hazard Mater, 2020, 389: 121827.

[19] LIU Chang, MENG Fanling, ZHANG Lei, et al. CuO/ZnO heterojunction nanoarrays for enhanced photoelectrochemical water oxidation[J]. Appl Surface Sci, 2019, 469: 276–282.

[20] PANG Hongwei, DIAO Zhuofan, WANG Xiangxue, et al. Adsorptive and reductive removal of U(VI) by Dictyophora indusiate-derived biochar supported sulfide NZVI from) wastewater[J]. Chem Eng J, 2019, 366: 368–377.

[21] 余长林, 杨凯, YU J C, 等. 水热合成 Bi_2WO_6/ZnO 异质结型光催化剂及其光催化性能[J]. 无机材料学报, 2011, 26(11): 1157–1162.
YU Changlin, YANG Kai, YU J C, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2011, 26(11): 1157–1162.

[22] GU Haidong, YU Lei, WANG Juan, et al. Tunable luminescence and enhanced photocatalytic activity for Eu(III) doped Bi_2WO_6 nanoparticles[J]. Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc, 2017, 177: 58–62.

[23] 朱圣, 江向平, 李菊梅, 等. HNO_3 浓度对水热合成 Bi_2WO_6 形貌及光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(4): 563–571.
ZHU Shen, JIANG Xiangping, LI Jumei, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(4): 563–571.

[24] 樊海梅, 颜桂炀, 黄仁昆. 铜掺杂 $BiVO_4$ 的制备及光生电荷性质研究[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版), 2016, 28(1): 40–44.
FAN Haimei, YAN Guiyang, HUANG Renkun. J Ningde Normal Univ(in Chinese), 2016, 28(1): 40–44.