

声化学改性钨酸锌光催化净化印染废水性能

颜有缘¹, 杜乐添¹, 曹美茹¹, 胡楠¹, 叶丽娟¹, 蒋建宏¹, 邓斌¹, 余长林², 何洪波¹

(1. 湘南学院化学与环境科学学院, 湖南 郴州 423000; 2. 广东石油化工学院化学工程学院, 广东 茂名 525000)

摘 要: 光催化技术是当前高效、理想的环境污染治理技术之一。钨酸锌作为最具有潜力的金属钨酸盐光催化剂之一, 具有很大的研究价值。目前改性钨酸锌光催化性能的方法主要聚焦于材料复合和掺杂等方面, 而声化学改性钨酸锌光催化活性相关的研究鲜有报道。以声化学辅助水热法成功制备了具有氧空位缺陷的钨酸锌纳米材料, 并通过 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附曲线、扫描电子显微镜、红外光谱、紫外-可见漫反射光谱、电化学阻抗谱等技术表征了其物理化学性质; 以亚甲基蓝染料废水为目标污染物, 探究了声化学处理对钨酸锌光催化活性的影响。结果表明: 超声波处理可以诱导钨酸锌氧空位缺陷的形成, 从而优化电子结构, 暴露出更多的活性位点, 拓宽光响应范围, 提高光生载流子的转移效率, 从而显著提高钨酸锌对印染废水的光催化降解性能。

关键词: 钨酸锌; 光催化; 声化学; 亚甲基蓝

中图分类号: X703.5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0133-10

网络出版时间: 2023-12-02



近年来, 随着经济文化的高速发展, 染料已经广泛应用于纺织、印刷和摄影等领域, 在生产过程中, 约有 10%~20% 的染料随废水排出^[1]。目前, 全球染料的年产量超过 700 万 t, 染料品种早已达到 10 万余种, 日常的生产生活中常用的染料超过了 2000 种, 且新型染料的数量也在逐年递增。大部分染料都是有机合成产物, 有一定的毒性甚至致癌性, 如偶氮染料、含氟染料、苯系染料等^[2-5]。此外, 许多有机合成染料含有芳香母核结构, 很难在水体中被生物完全降解。因此, 染料废水如果不及处理, 会对环境和人体健康造成严重威胁^[6-8]。因此, 深度净化水体中的染料污染物成为当下的研究热点。

目前, 国内外的科学家们研究出了多种处理染料废水的方法, 主要有沉淀法、过滤法、生物降解法、电化学法、光催化降解法以及吸附法等^[9-12]。其中, 光催化降解法由于其存在温和的反应条件, 驱动能源来源简单、反应结束后没有二次污染等特点, 逐渐发展成为一种高效的环境污染治理的技术^[13-17]。钨酸锌作为一种物理化学性质稳定的半

导体光催化剂材料, 其在光催化环境污染物移除方面表现出不错的应用潜力。但 ZnWO₄ 自身带隙较宽, 光生载流子的迁移效率不高, 导致其光催化本征活性并不理想^[18-19]。为此, 研究者们尝试通过调控 ZnWO₄ 半导体催化剂的形貌、尺寸和结晶度等特征来优化其光催化性能。He 等^[20]以不同浓度的乙二醇为溶剂, 通过简单的溶剂热法实现了 ZnWO₄ 纳米颗粒到纳米棒结构的可控构筑, 得到的 ZnWO₄ 纳米棒光催化剂对亚甲基蓝染料和含 Cr(VI) 重金属离子废水表现出优异的光催化移除活性。亚甲基蓝作为光敏剂能有效提升 ZnWO₄ 对含铬废水的光催化移除性能: 一方面, 亚甲基蓝吸附在 ZnWO₄ 光催化剂的表面能显著拓宽其光响应范围, 提高太阳光中可见光的利用率; 另一方面, 在光催化反应过程中, 亚甲基蓝光催化降解会消耗掉体系中的光生空穴, 减少光生空穴和光生电子的复合概率, 进而增大了体系中光生电子的有效浓度, 而光生电子浓度的增大直接强化了 ZnWO₄ 光催化除铬活性。此外, 研究表明 ZnWO₄ 异质结复合材

收稿日期: 2023-07-11。 修订日期: 2023-08-03。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42020619); 湖南省自然科学基金项目(2023JJ40608); 湖南省教育厅优秀青年项目(22B0813); 湘南学院校级科研项目青年项目(2022XJ09); 湘南学院开放性实验项目(校发〔2023〕18 号 NO13)。

第一作者: 颜有缘(2004—), 女, 本科生。

通信作者: 何洪波(1992—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2023-07-11. Revised date: 2023-08-03.

First author: YAN Youyuan (2004—), female, Undergraduate.

E-mail: 2844585659@qq.com

Correspondent author: HE Hongbo (1992—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: hehb5@mail2.sysu.edu.cn

料的界面协同催化作用会显著提升光催化性能^[21]。He 等^[22]报道了一种新型的海星状钨酸锌/苯甲酸锌 [$\text{ZnWO}_4/\text{Zn}(\text{Bro})_2$] 无机/有机异质结光催化剂, $\text{Zn}(\text{Bro})_2$ 纳米片通过自组装均匀修饰在海星状钨酸锌表面, ZnWO_4 和 $\text{Zn}(\text{Bro})_2$ 之间的无机-有机界面提高了电荷的迁移和传输效率, 降低了 e^- 和 h^+ 的复合概率, 提高了 ZnWO_4 的光催化活性。声化学法是一种备受关注的纳米材料的合成方法。在超声空化条件下, 反应体系的物理化学环境会发生显著的变化, 如瞬间产生高温、高压和强烈的冲击波, 其有益于强化化学键的断裂和新化学键的生成, 从而实现材料形貌和结构的调控。何洪波等^[23]发现超声处理能有效调控 BiOCl 在溶剂热制备过程中的晶粒尺寸和形貌结构, 适当的超声处理能有效提升 BiOCl 对染料和酚类废水的光催化降解活性。此外, Yu 等^[24]通过超声辅助溶剂热法实现了 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 从无定形到规则橄榄球状形貌的可控制备, 并以其为载体, 制备了橄榄球状 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料。这种特殊形貌的复合材料对亚甲基蓝(MB)表现出优异的吸附和光催化移除活性。由此可见, 声化学法在制备新型高效纳米催化材料方面具有很好的研究前景。

本工作主要通过声化学辅助水热法制备氧空位 ZnWO_4 纳米材料, 采用 X 射线衍射(XRD)、 N_2 -吸附脱附曲线(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、电化学阻抗谱(EIS)等技术对其进行表征, 并以 MB 为目标污染物, 探究了超声诱导的氧空位缺陷对 ZnWO_4 纳米材料光催化性能的影响。超声诱导的氧空位缺陷使得 ZnWO_4 内部发生晶格收缩, 这有益于优化电子结构、暴露更多的催化活性位点、拓宽催化剂的光响应范围和提高光生载流子的迁移效率, 从而显著提升 ZnWO_4 对印染废水的光催化降解性能。

1 实验

1.1 材料的制备

称取 0.297 g 六水合硝酸锌溶解于 8 mL 去离子水, 得到硝酸锌溶液; 再称取 0.392 g 的二水合钨酸钠溶解于 7 mL 去离子水, 配制成钨酸钠溶液, 并将其用移液枪滴加至硝酸锌溶液中, 继续磁力搅拌 30 min。在冰水浴条件下, 通过 LC-UP-400 型超声破碎仪进行超声处理(变幅杆 $\phi 6$, 超声功率 50%, 超声 2 s、间隔 2 s), 然后将超声处理所得的悬浮液转移至聚四氟乙烯内衬中, 并将其密封在反应釜中,

接着放入鼓风干燥箱中水热反应(140 $^{\circ}\text{C}$, 20 h)。冷却后, 离心收集沉淀, 用去离子水和乙醇多次洗涤, 再将其置于鼓风干燥箱中干燥后得到 ZnWO_4 样品。为了探究不同的超声处理的时间对 ZnWO_4 纳米材料的结构以及光催化性能的影响, 根据对其超声处理的时间, 分别将样品命名为 $\text{ZnWO}_4\text{-X}$ 。

1.2 材料的表征

用日本株式会社理学的 UITIMA IV 型 X 射线粉末衍射仪分析样品晶相和结晶度。运用美国麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司的 Tristar II 3020 型物理吸附仪器测定样品的 N_2 吸附-脱附曲线得出其比表面积, 脱气温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 脱气时间 3 h。分别采用日立 SU500 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和英国牛津 AZtecLiveOne Xplore 30 型能谱仪(EDS)测定样品表面形貌和元素组成。样品的化学键的存在状态由 Fourier 红外光谱仪测定, 仪器型号为 Avatar360。在岛津 2550 型紫外可见分光光度计上测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱, 以标准 BaSO_4 为参比, 扫描范围为 200~700 nm。电化学阻抗(EIS)测试在辰华 CHI 660E 电化学工作站上进行。分别以 Ag/AgCl 电极和铂丝电极作为参比电极和对电极, 将 10 mg 催化剂薄膜涂覆于 1.0 cm $\times$ 1.0 cm 面积的氧化铟锡(ITO)导电玻璃制备得到工作电极, 然后采用标准的三电极体系测试催化剂的电化学阻抗谱。

1.3 光催化性能测试

以 MB 为目标污染物进行光催化降解实验。首先, 称取 10 mg 的 ZnWO_4 光催化剂和量取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液于石英管中, 为了使 ZnWO_4 和 MB 达到吸附平衡, 需要进行 1 h 的暗反应(即在黑暗环境下搅拌)。为了保证测试过程不受温度的影响, 营造一个恒温的环境, 测试过程中一直通入冷水维持恒温。暗反应结束后, 用 500 W 的汞灯作为光源, 对溶液进行照射降解, 根据不同污染物选择合适的取样间隔时间(本实验条件: MB, 10 min)。然后将溶液放入离心机离心(转速为 11 000 r/min, 4 min), 将上清液转移至比色皿中, 用紫外分光光度计测试其吸光度(扫描范围为 350~800 nm), 以 MB 的降解率评价 ZnWO_4 光催化剂的光催化活性。降解率可间接通过吸光度的变化得出^[5]:

$$A = Kbc \quad (1)$$

$$D = (c_0 - c_x) / c_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中: A 为上清液的吸光度; K 为摩尔吸光系数; b 为吸收层厚度; c 为吸光物质的浓度; D 为降解率; c_0 为目标污染物(MB)的初始浓度; c_x 为 MB 降解后

的浓度。

由式(1)和式(2), 得降解率计算公式:

$$D = (A_0 - A_x) / A_0 \times 100\% \quad (3)$$

其中: A_0 为 MB 的吸光度; A_x 为 MB 降解离心后上清液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 对制备的 ZnWO_4 样品进行分析, 图 1 为不同超声处理时间制备的 ZnWO_4 样品和未经超声处理制备 ZnWO_4 样品的 XRD 谱。由图 1a 可见, 经过超声处理的系列 ZnWO_4 样品与未经过超声处

理的 ZnWO_4 样品表现出大致相同的衍射峰, 且并未检测到其它杂质峰, 说明超声处理并没有破坏 ZnWO_4 的整体晶格结构。在衍射角 $2\theta=18.9^\circ$ 、 23.8° 、 24.5° 、 30.4° 、 30.7° 、 36.4° 、 38.3° 、 51.7° 、 54.0° 、 61.4° 和 65.0° 的衍射峰分别与单斜晶系的 ZnWO_4 (JCPDS 96-210-1675) 的 (100), (01 $\bar{1}$), (110), (11 $\bar{1}$), (111), (002), (200), (130), (221), (310) 和 (132) 晶面对应, 空间群为 $P2_1/c$ 。此外, 经过超声处理后的 ZnWO_4 样品 (002) 晶面的衍射峰向高角度偏移 (图 1b), 其主要原因在于超声处理会诱导 ZnWO_4 样品中氧空位的生成, 氧空位缺陷在一定程度上导致了 ZnWO_4 样品的晶格收缩^[25-26]。

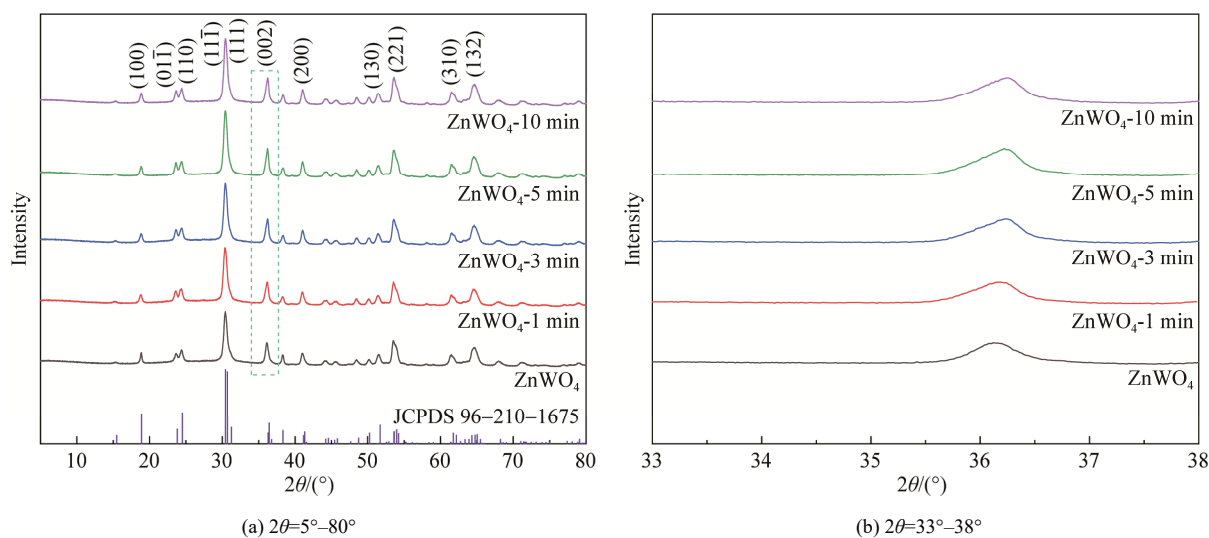


图 1 不同超声时间合成的 ZnWO_4 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnWO_4 prepared by different sonochemistry treatment times

2.2 SEM 及 EDS 分析

图 2 为不同超声处理时间下制备的样品 ZnWO_4 的扫描电子显微镜照片。超声处理后样品 ZnWO_4 的整体形貌没有发生明显变化, 均为细小颗粒状。通过与未进行超声处理的样品进行对比, 可以发现, 随着超声时间的延长, 粒子间的间隙在不断变大, 粒子间独立存在, 有利于电子的转移, 但是超声处理 10 min 后得到的样品 ZnWO_4 团聚现象较为明显, 不利于电子的转移, 这会影响其光催化活性。

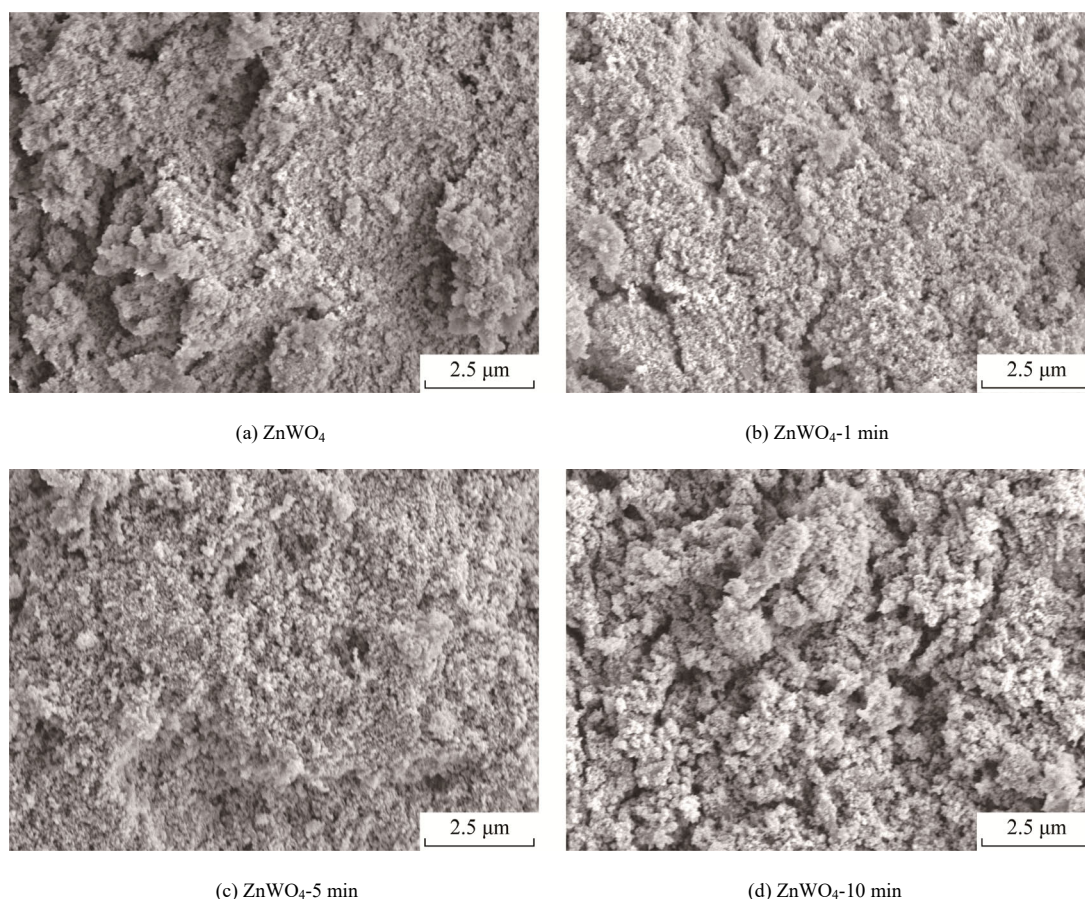
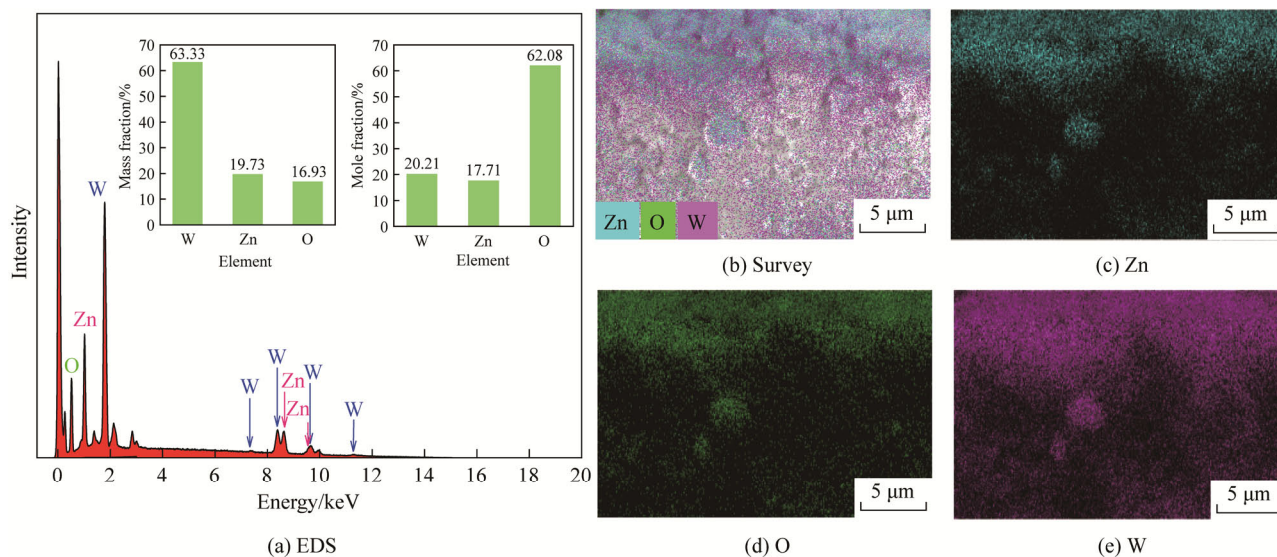
通过 EDS 分析了样品 ZnWO_4 -5 min 的元素组成及其分布状况。图 3a 为样品 ZnWO_4 -5 min 的 EDS 元素分布图和各元素质量分数及摩尔分数。从图 3a 可见, Zn、W、O 的原子百分比约为 1:1:4, 符合 ZnWO_4 的化学式。图 3b 和图 3e 为样品 ZnWO_4 -5 min 的元素成像分布图, 可以发现, Zn、W、O 这 3 种元素在样品 ZnWO_4 -5 min 中均匀分散。

2.3 BET 分析

通过 N_2 -物理吸附实验测定样品的比表面积及晶粒尺寸的结果。图 4 为样品 ZnWO_4 和 ZnWO_4 -5 min 的吸附-脱附等温曲线, 由图 4 可见, 二者具有相似的 N_2 吸附-脱附等温线, 均在中压附近开始出现滞后环, 吸附类型均为 IV 型等温线^[27-28]。一般来说, 样品的孔容越大, 材料中的孔隙越多, 比表面积越大, 吸附性能越好, 更小的晶粒尺寸也能在反应中提供更多的活性点位, 从而提高样品的光催化活性。由表 1 可知, 超声处理后, 样品 ZnWO_4 的比表面积、孔容、平均孔径均减小。说明样品 ZnWO_4 的比表面积并不是影响其光催化活性的主要原因。

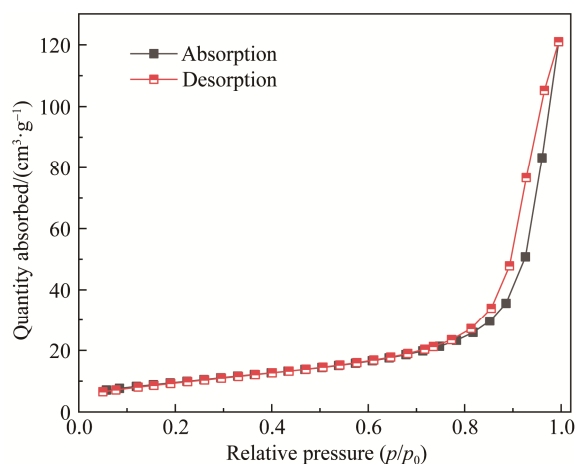
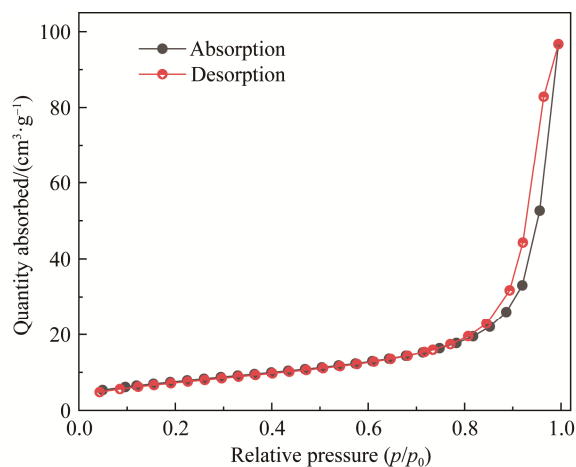
2.4 FTIR 分析

图 5 为样品 ZnWO_4 和 ZnWO_4 -5 min 的 FTIR 谱。由图 5 可见, 超声处理前后, 样品的化学键的吸收峰位置并没有发生明显的变化, 说明超声处理没有

图2 不同超声时间处理合成的 ZnWO_4 样品的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of ZnWO_4 prepared by different sonochemistry treatment times图3 样品 ZnWO_4 -5 min 的 EDS 及其元素分布Fig. 3 EDS and elemental mappings of ZnWO_4 -5 min sample

对样品内部的价键造成破坏。在 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为样品 ZnWO_4 表面羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动峰^[24], $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰为样品表面发生

吸附的水分子($\text{H}-\text{O}-\text{H}$)的弯曲振动峰^[29], 在 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[30]。比较可以发现, 超声处理后, 样品 ZnWO_4 -5 min

(a) ZnWO₄(b) ZnWO₄-5 min图 4 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples表 1 ZnWO₄ 样品的 BET 测试结果Table 1 Results of N₂ physical adsorption for the samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size/ nm
ZnWO ₄	35.1	0.16	7.5
ZnWO ₄ -5 min	29.9	0.12	6.7

BET surface area calculated from the linear part of the BET plot ($p/p_0=0.05-0.30$); Average pore diameter, estimated using the adsorption branch of the isotherm and the Barrett-Joyner-Halenda formula; Total pore volume, taken from the volume of N₂ adsorbed at $p/p_0=0.995$.

的 Zn—O 键的伸缩振动峰发生了明显的偏移, 进一步说明超声处理会在样品 ZnWO₄ 中引入氧空位缺陷^[31], 这能暴露更多的催化活性位点, 从而提高其光催化活性。

2.5 UV-Vis DRS 分析

半导体光催化剂对光的吸收能力是影响其光催化性能的重要因素之一。图 6 为样品 ZnWO₄ 和样品 ZnWO₄-5 min 的 UV-Vis DRS 谱和光学带隙的 $(ah\nu)^2-h\nu$

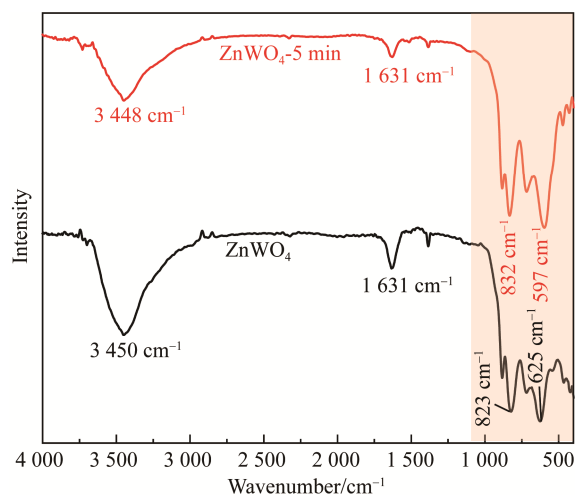
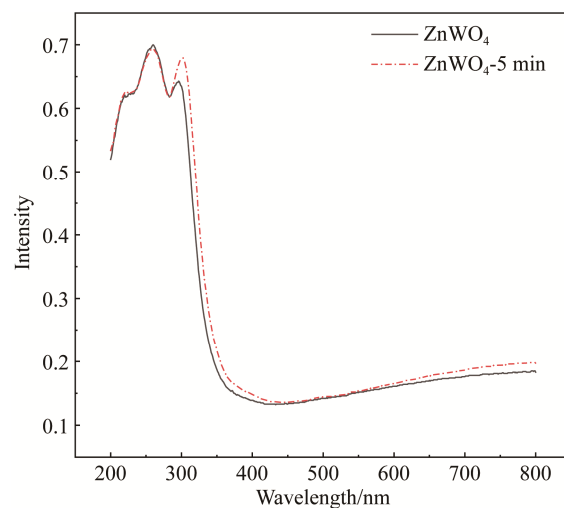


图 5 样品的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectra of the samples



(a) UV-Vis DRS

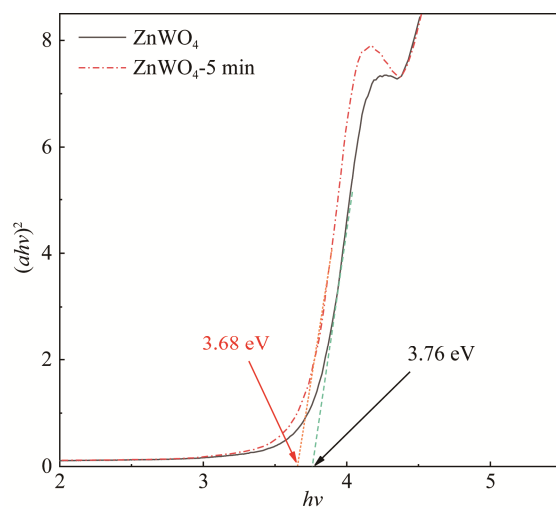
(b) $(ah\nu)^2-h\nu$

图 6 样品的 UV-Vis DRS 谱和光学带隙

Fig. 6 UV-Vis DRS and optical band gap of the samples

曲线。由图 6 可见, 超声处理后, 样品 ZnWO_4 -5 min 的吸收边发生轻微的红移, 这是由于氧空位缺陷改变了样品 ZnWO_4 的能带结构, 拓宽了样品 ZnWO_4 -5 min 对可见光的吸收范围^[32]。根据光学带隙的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线, 分别做它们吸收曲线的切线, 切线与 X 轴相交点即是样品的带隙能 E_g ^[4, 33]。结果表明, 超声处理后, 样品 ZnWO_4 -5 min 的带隙能减小, 光响应能力增强, 有益于其光催化性能的提升。

2.6 EIS 分析

在光催化反应过程中, 光生电子(e^-)和空穴(h^+)的转移和分离效率直接关系到催化反应的速率, 光生 e^- 和 h^+ 分离效率越高, 体系中生成的活性物种越多, 催化反应的效率也就越快。电化学阻抗谱是分析光生 e^- 和 h^+ 分离效率的常用方法之一^[34]。图 7 为样品 ZnWO_4 和样品 ZnWO_4 -5 min 的 Nyquist 曲线。由图 7 可见, 样品 ZnWO_4 -5 min 的圆弧半径比 ZnWO_4 的圆弧半径小, 表明样品 ZnWO_4 -5 min 具有更小的界面电子转移电阻和更快的载流子转移效率^[35–36]。说明超声处理诱导的氧空位缺陷有利于加速载流子 e^- 和 h^+ 分离, 有益于提升催化剂的光催化反应活性。

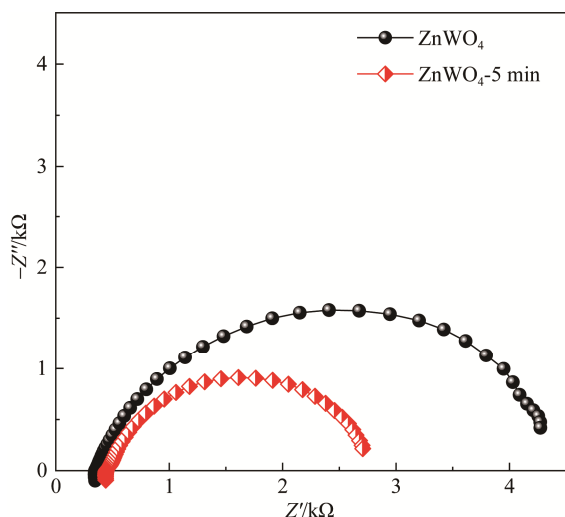


图 7 样品的电化学阻抗测试 Nyquist 曲线

Fig. 7 Nyquist plots of electrochemical impedance spectroscopy of samples

2.7 光催化性能分析

以 MB 作为目标污染物, 评价了不同超声处理时间下制备的 ZnWO_4 样品的光催化活性。从图 8a 和图 8b 可以看出, 光照 40 min 后, ZnWO_4 对 MB 的光催化降解效率为 52.1%, 而超声处理后的样品

ZnWO_4 -5 min 样品对 MB 的光催化降解率达到了 95.0%。相较于样品 ZnWO_4 , 样品 ZnWO_4 -5 min 的降解率提高了 54.8%, 说明超声处理能极大地提高 ZnWO_4 对 MB 的光催化活性。由图 8c 可见, 样品 ZnWO_4 -5 min 对 MB 的光催化降解反应速率常数为 0.067 min^{-1} , 约为 ZnWO_4 的 4.5 倍 (0.015 min^{-1}), 说明了超声诱导的氧空位缺陷能显著增强 ZnWO_4 对 MB 染料的光催化降解活性。图 8d 为添加样品 ZnWO_4 -5 min 作为催化剂的条件下, MB 在不同光照时间作用下测得的紫外-可见吸收光谱曲线。由图 8d 可见, MB 溶液的特征吸收波长约为 664 nm, 随着光照时间的延长, MB 的特征吸收峰强度逐渐减弱, 当光照 40 min 后, MB 染料在 664 nm 处的特征吸收峰已基本消失, 说明样品 ZnWO_4 -5 min 对 MB 表现出优异的光催化降解活性。

图 9 为不同超声处理时间下制备的 ZnWO_4 样品对 MB 的光催化活性。相比于未经超声处理条件制备的样品 ZnWO_4 , 经过超声处理过后制备的 ZnWO_4 样品对 MB 的光催化降解活性有明显的提升。整体来说, 超声处理时间为 1~15 min 的 ZnWO_4 样品的降解率相差不大。在 20 min 及之后的超声处理条件下制备的样品 ZnWO_4 , 其对 MB 的暗反应吸附及光催化降解活性整体呈下降的趋势, 其主要原因在于过长时间的超声处理会加剧 ZnWO_4 纳米颗粒的团聚, 从而削弱了其对 MB 染料的吸附能力, 同时团聚现象也会影响光生载流子的迁移效率, 降低光催化活性。当超声处理时间为 40 min 时, 制备的样品 ZnWO_4 -40 min 对 MB 的光催化降解率只有 78.7%, 说明超声时间过长不利于光催化性能的提升。

光催化剂的循环稳定性是评价催化剂实用性的一个重要方面, 通过循环降解实验测试了 ZnWO_4 和样品 ZnWO_4 -5 min 的光催化循环稳定性。由图 10a 可见, 经过 5 次循环, 样品 ZnWO_4 和样品 ZnWO_4 -5 min 的光催化效率并没有发生明显的减弱。说明样品 ZnWO_4 和 ZnWO_4 -5 min 表现出优异的光催化循环稳定性。此外, 图 10b 比较光催化反应前后样品 ZnWO_4 -5 min 的 XRD 测试结果, 样品 ZnWO_4 -5 min 在光催化反应后并没有检测到其他物质的晶体衍射峰, 说明样品 ZnWO_4 -5 min 能保持很好的晶体结构稳定性。可见样品 ZnWO_4 -5 min 对 MB 染料废水表现出优异的光催化降解活性和循环稳定性, 说明制备的氧缺陷样品 ZnWO_4 -5 min 是一种极具应用潜力的光催化材料。

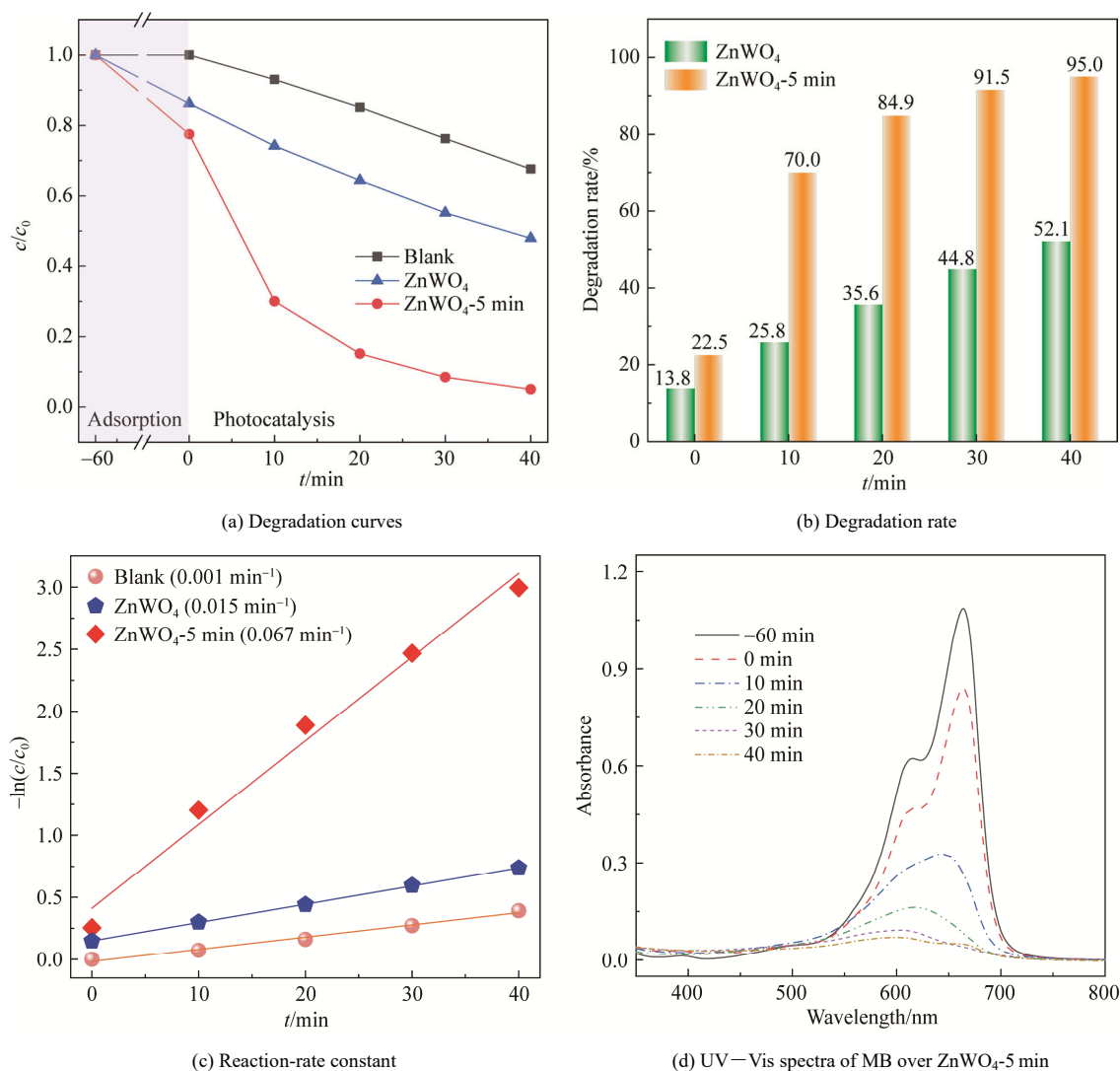


图 8 样品对 MB 的光催化性能
Fig. 8 Photocatalytic performance of samples

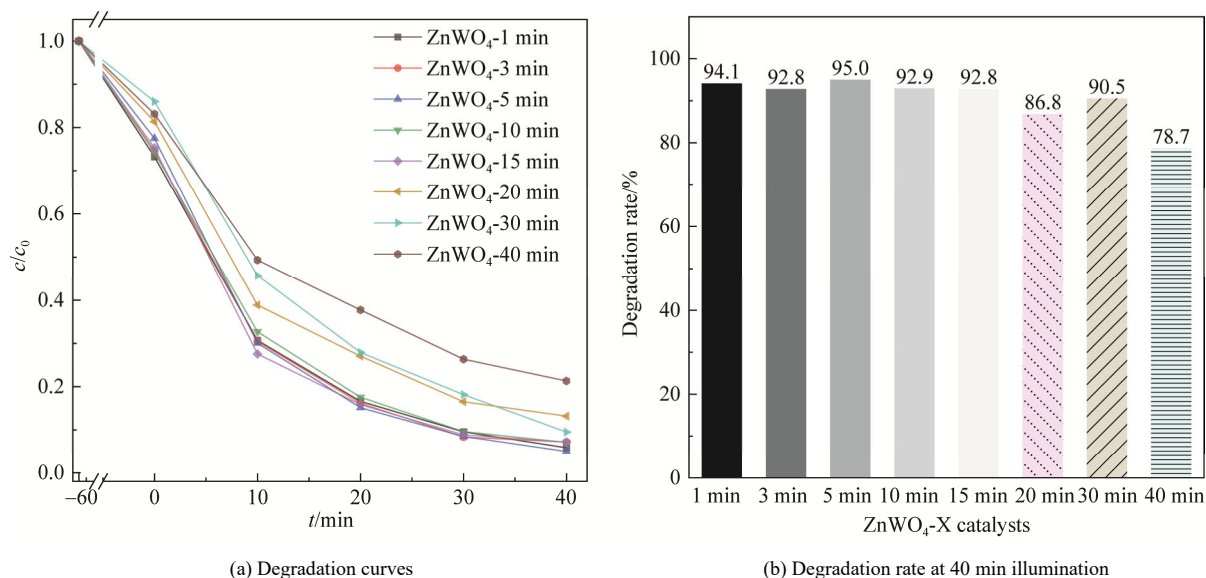


图 9 不同超声处理时间下制备的 ZnWO_4 样品的光催化性能
Fig. 9 Comparison of photocatalytic performance of ZnWO_4 samples prepared by different sonochemical treatment times

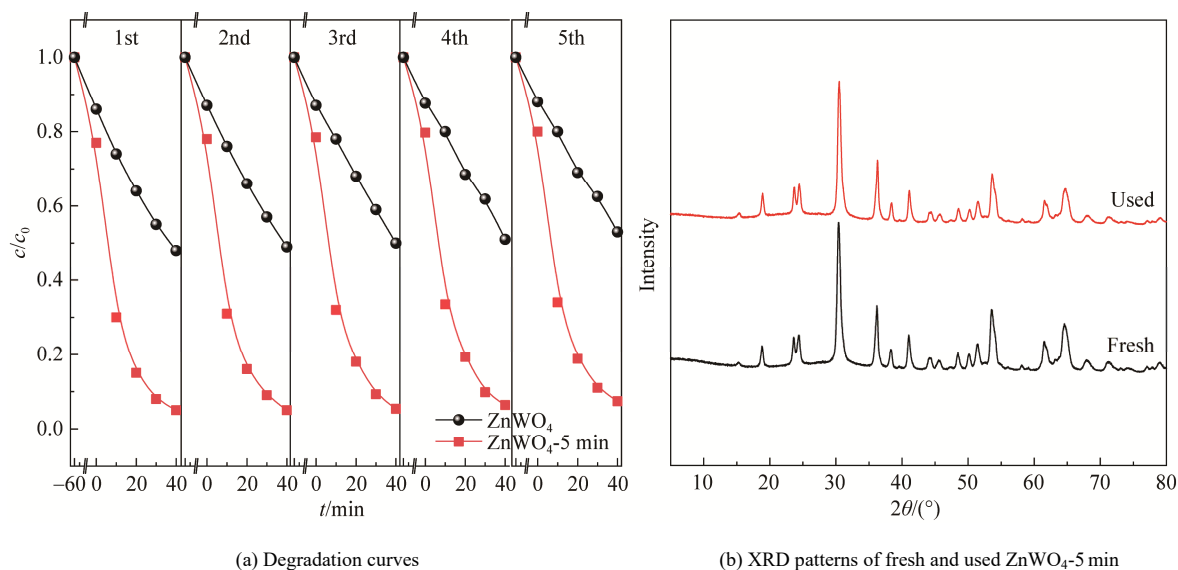


图 10 样品对 MB 光催化降解的稳定性测试和表征
Fig. 10 Photocatalytic stability test of the samples in the recycling reactions for MB removal

3 结论

通过声化学辅助水热法制备了 ZnWO_4 纳米材料, 并利用 XRD、BET、SEM、FTIR 等技术对其进行表征。结果表明, 超声处理能诱导 ZnWO_4 纳米颗粒氧空位缺陷的生成, 从而使得 ZnWO_4 内部发生晶格收缩。这有益于优化电子结构、暴露更多的催化活性位点, 拓宽光响应范围, 提高光生载流子的迁移效率, 进而显著提升 ZnWO_4 的光催化性能。值得注意的是, 超声处理时间过长会加剧 ZnWO_4 纳米颗粒的团聚, 不利于电子的转移和光催化性能的提升。光催化降解性能测试结果表明, 样品 $\text{ZnWO}_4\text{-5 min}$ 对 MB 染料废水表现出最优的光催化降解活性。光照 40 min 时, 样品 $\text{ZnWO}_4\text{-5 min}$ 对 MB 的去除率高达 95%, 远优于样品 ZnWO_4 的 52.1%, 且样品 $\text{ZnWO}_4\text{-5 min}$ 对 MB 的光催化降解速率常数为 0.067 min^{-1} , 约为样品 ZnWO_4 的 4.5 倍。此外, 样品 $\text{ZnWO}_4\text{-5 min}$ 对 MB 染料废水的光降解表现出优异的光催化循环稳定性。由此可见, 声化学诱导氧空位缺陷是提升钨酸盐光催化性能的一种有效方法, 本工作可为制备高性能的氧缺陷过渡金属氧化物半导体光催化材料提供新的思路。

参考文献:

- [1] 方稳, 何洪波, 薛霜霜, 等. $\text{BiOCl}_{1-x}\text{I}_x$ 复合半导体的热稳定性及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 711–719.
FANG Wen, HE Hongbo, XUE Shuangshuang, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(5): 711–719.
- [2] MUNAWAR T, BASHIR A, NADEEM M S, et al. Core-shell

$\text{CeO}_2@\text{C}_{60}$ hybrid serves as a dual-functional catalyst: Photocatalyst for organic pollutant degradation and electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. Ceram Int, 2023, 49(5): 8447–8462.

- [3] WANG C T, DANG Y C, PANG X X, et al. A novel S-scheme heterojunction based on 0D/3D $\text{CeO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ for the photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. New J Chem, 2022, 46(33): 15987–15998.
- [4] HE H B, XUE S S, WU Z, et al. Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ composite microrods[J]. Chin J Catal, 2016, 37(11): 1841–1850.
- [5] XUE S S, HE H B, WU Z, et al. An interesting Eu, F-codoped BiVO_4 microsphere with enhanced photocatalytic performance[J]. J Alloys Compd, 2017, 694: 989–997.
- [6] 江梓聪, 张留洋, 余家国. S 型异质结光催化材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 73–81.
JIANG Zicong, ZHANG Liuyang, YU Jianguo. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 73–81.
- [7] 肖舒宁, 霍梦佳, 程学健, 等. 微波法高效光催化材料合成研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 82–93.
XIAO Shuning, HUO Mengjia, CHENG Xuejian, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 82–93.
- [8] XIAO Y, TAO Y L, JIANG Y H, et al. Construction of core-shell CeO_2 nanorods/ SnIn_4S_8 nanosheets heterojunction with rapid spatial electronic migration for effective wastewater purification and H_2O_2 production[J]. Sep Purif Technol, 2023, 304: 122385.
- [9] CAI M J, LIU Y P, DONG K X, et al. A novel S-scheme heterojunction of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{BiOCl}$ with oxygen defects for antibiotic norfloxacin photodegradation: Performance, mechanism, and intermediates toxicity evaluation[J]. J Colloid Interface Sci, 2023, 629: 276–286.
- [10] WANG H J, TIAN Y M, KÖNIG B. Energy- and atom-efficient chemical synthesis with endergonic photocatalysis[J]. Nat Rev Chem, 2022, 6(10): 745–755.
- [11] WANG J, CHEN Y X. Simple synthesis of conjugated polyvinyl alcohol derivative-modified ZnFe_2O_4 nanoparticles with higher photocatalytic efficiency[J]. Powder Technol, 2022, 402: 117360.

- [12] WU H J, WANG D D, ZHOU P Y, et al. Probing effective charge migration and highly improved photocatalytic activity on Polyaniline/ $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ nano-flower under long wavelength light[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 119004.
- [13] HE H B, LUO Z Z, YU C L. Multifunctional ZnWO_4 nanoparticles for photocatalytic removal of pollutants and disinfection of bacteria[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2020, 401: 112735.
- [14] HE H B, LUO Z Z, YU C L. Diatomite-anchored g- C_3N_4 nanosheets for selective removal of organic dyes[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 816: 152652.
- [15] YU C L, HE H B, LIU X Q, et al. Novel SiO_2 nanoparticle-decorated BiOCl nanosheets exhibiting high photocatalytic performances for the removal of organic pollutants[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40(8): 1212–1221.
- [16] BILICI Z, İŞİK Z, AKTAŞ Y, et al. Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions[J]. *J Water Process Eng*, 2019, 31: 100826.
- [17] LIU W, WANG M L, XU C X, et al. Facile synthesis of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties[J]. *Chem Eng J*, 2012, 209: 386–393.
- [18] ALAM U, KHAN A, BAHNEMANN D, et al. Synthesis of Co doped ZnWO_4 for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr(VI) under UV-light irradiation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6(4): 4885–4898.
- [19] HE H B, LUO Z Z, YU C L. Embellish zinc tungstate nanorods with silver chloride nanoparticles for enhanced photocatalytic, antibacterial and antifouling performance[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 613: 126099.
- [20] HE H B, LUO Z Z, TANG Z Y, et al. Controllable construction of ZnWO_4 nanostructure with enhanced performance for photosensitized Cr(VI) reduction[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 490: 460–468.
- [21] KOUTAVARAPU R, REDDY C V, SYED K, et al. Novel Z-scheme binary zinc tungsten oxide/nickel ferrite nanohybrids for photocatalytic reduction of chromium (Cr(VI)), photoelectrochemical water splitting and degradation of toxic organic pollutants[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423(Pt A): 127044.
- [22] HE H B, JIANG J H, LUO Z Z, et al. Novel starfish-like inorganic/organic heterojunction for Cr(VI) photocatalytic reduction in neutral solution[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, 667: 131357.
- [23] 何洪波, 薛霜霜, 余长林, 等. 声化学辅助溶剂热合成高光催化性能的 BiOCl 光催化剂[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(4): 625–632.
HE Hongbo, XUE Shuangshuang, YU Changlin, et al. *Chin J Inorg Chem*, 2016, 32(4): 625–632.
- [24] YU C L, HE H B, ZHOU W Q, et al. Novel rugby-ball-like $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2@/\text{C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with highly enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 217: 137–146.
- [25] YUN L X, WU H, SHEN Z G, et al. Ultrasmall CeO_2 nanoparticles with rich oxygen defects as novel catalysts for efficient glycolysis of polyethylene terephthalate[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10(16): 5278–5287.
- [26] YAO J, XU D X, MA X Z, et al. Trimetallic CoNiFe -layered double hydroxides: Electronic coupling effect and oxygen vacancy for boosting water splitting[J]. *J Power Sources*, 2022, 524: 231068.
- [27] HE H B, LI J D, YU C L, et al. Surface decoration of microdisk-like g- C_3N_4 /diatomite with Ag/AgCl nanoparticles for application in Cr(VI) reduction[J]. *Sustain Mater Technol*, 2019, 22: e00127.
- [28] LIU H D, CHENG M, LIU Y, et al. Single atoms meet metal-organic frameworks: Collaborative efforts for efficient photocatalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(9): 3722–3749.
- [29] YU C L, HE H B, FAN Q Z, et al. Novel B-doped BiOCl nanosheets with exposed (001) facets and photocatalytic mechanism of enhanced degradation efficiency for organic pollutants[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 694: 133727.
- [30] YUAN G Q, LI K Z, ZHANG J Z, et al. A novel insight into the microwave induced catalytic reduction mechanism in aqueous Cr(VI) removal over ZnFe_2O_4 catalyst[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 443: 130211.
- [31] ZHANG Y, LU J C, ZHANG L M, et al. Investigation into the catalytic roles of oxygen vacancies during gaseous styrene degradation process via CeO_2 catalysts with four different morphologies[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 309: 121249.
- [32] MIAO Y X, ZHAO Y X, ZHANG S, et al. Strain engineering: A boosting strategy for photocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(29): e2200868.
- [33] XUE S S, HE H B, FAN Q Z, et al. La/Ce-codoped Bi_2O_3 composite photocatalysts with high photocatalytic performance in removal of high concentration dye[J]. *J Environ Sci (China)*, 2017, 60: 70–77.
- [34] LI S J, CAI M J, LIU Y P, et al. S-Scheme photocatalyst $\text{TaON}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanofibers with oxygen vacancies for efficient abatement of antibiotics and Cr(VI) : Intermediate eco-toxicity analysis and mechanistic insights[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(10): 2652–2664.
- [35] HE H B, XIAO J Y, LIU Z B, et al. Boosting the hydrogen evolution of layered double hydroxide by optimizing the electronic structure and accelerating the water dissociation kinetics[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139751.
- [36] HE H B, ZENG L B, PENG X Y, et al. Porous cobalt sulfide nanosheets arrays with low valence copper incorporated for boosting alkaline hydrogen evolution via lattice engineering[J]. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138628.

Improvement of Photocatalytic Performance of ZnWO_4 by Sonochemical Method for Purifying Dyeing Wastewater

YAN Youyuan¹, DU Letian¹, CAO Meiru¹, HU Nan¹, YE Lijuan¹, JIANG Jianhong¹, DENG Bin¹, YU Changlin², HE Hongbo¹

(1. School of Chemistry and Environmental Sciences, Xiangnan University, Chenzhou 423000, Hunan, China; 2. School of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Dyeing wastewater is one of environmental pollutions, having a serious threat to the environment and human-being

health. Therefore, the purification of dyeing wastewater becomes a challenge. Among various methods for treating dyeing wastewater, photocatalysis is developed as an efficient environmental pollution control technology due to its mild reaction conditions, sustainable driving energy sources, and no secondary pollution after the reaction. Zinc tungstate (ZnWO_4) as a semiconductor photocatalyst material with stable physical and chemical properties has a promising application potential in photocatalytic removal of environmental pollutants. However, ZnWO_4 has a wide bandgap and a low migration efficiency of carriers, resulting in unsatisfactory photocatalytic intrinsic activity. Therefore, researchers attempted to optimize the photocatalytic performance of ZnWO_4 via regulating its morphology, size and crystallinity. Sonochemical method is a highly concerned method for synthesizing nanomaterials. Under ultrasonic cavitation conditions, the physical and chemical environment of the reaction system will undergo significant changes, *i.e.*, the instantaneous generation of high temperature, high pressure, and strong shock waves, which are beneficial for strengthening the fracture of chemical bonds and the generation of new chemical bonds, thereby regulating the morphology and structure of material. In this work, ZnWO_4 with oxygen defects nanomaterials were prepared by a sonochemistry-assisted hydrothermal method, and the influence of sonochemical treatment time on the photocatalytic activity of ZnWO_4 was investigated as methylene blue was used as a target pollutant.

Methods ZnWO_4 with oxygen defects nanomaterials were prepared by a sonochemistry-assisted hydrothermal method. In the preparation, 0.297 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 8 mL distilled water under constant stirring, to obtain solution A. Also, 7 mL distilled water containing 0.392 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was added in dropwise to solution A and mixed by stirring for 30 min. Afterwards, LC-UP-400 ultrasonic signal connected $\Phi 10$ luffing rod (selecting ultrasonic power was 50%, ultrasonic treatment for 2 s, and stay for 2 s) was used to irradiate the white suspension for 1 h, and then the suspensions were put into Teflon-lined autoclave, sealed and maintained at 140 °C for 20 h. After cooling to room temperature, the product was washed with distilled water and ethanol for several times. The final products were obtained after drying at 60 °C for 12 h. The samples of ZnWO_4 nanomaterials treated at different ultrasonic treatment time (X min) were named as $\text{ZnWO}_4\text{-}X$.

Results and discussion The photocatalytic activity of as-prepared samples was evaluated by MB photocatalytic removal in 10 mg/L of MB dyeing wastewater. Herein, MB dyeing wastewater under light illumination without the addition of photocatalysts as a blank test for comparison, having an unsatisfactory photoreduction effect. After 40 min of illumination, ZnWO_4 has a weak photocatalytic activity for MB photodegradation, *i.e.*, 52% of MB is photocatalytically degraded by pure ZnWO_4 . However, the induction of oxygen vacancy defects results in an enhanced photocatalytic performance for MB removal over $\text{ZnWO}_4\text{-}5$ min. The optimized $\text{ZnWO}_4\text{-}5$ min displays a superior photocatalytic activity for MB removal, which can remove 95.0% of MB after 40 min of illumination. The kinetic of MB photodegradation was further analyzed by plotting the $-\ln(c/c_0)$ as a function of irradiation time. The calculated rate constant k of $\text{ZnWO}_4\text{-}5\text{min}$ is 0.067 min^{-1} , which is 4.5 times greater than that of ZnWO_4 . The reusability of $\text{ZnWO}_4\text{-}5\text{min}$ was investigated by performing 5 consecutive cycles for MB photodegradation. The results show that the photoreduction efficiency maintains at a high level (*i.e.*, >90%) after five cycling experiments, indicating the superior stability and huge potential value of $\text{ZnWO}_4\text{-}5$ min for the treatment of dyeing wastewater. The oxygen vacancy defects induced by ultrasound cause the lattice contraction within ZnWO_4 , which is beneficial for optimizing electronic structure, exposing more catalytic active sites, broadening the photocatalytic response range, and improving the migration efficiency of photogenerated carriers, thereby significantly enhancing the photocatalytic degradation performance of ZnWO_4 in dyeing wastewater.

Conclusions ZnWO_4 with oxygen defects nanomaterials were prepared by a sonochemistry-assisted hydrothermal method, and the influence of sonochemical treatment time on the photocatalytic activity of ZnWO_4 was investigated when MB was used as a target pollutant. The results showed that sonochemical treatment could induce the formation of oxygen vacancy defects in ZnWO_4 nanoparticles, thereby optimizing electronic structure, exposing more active sites, broadening the light response range and improving the transfer efficiency of photogenerated carriers, thus enhancing the photocatalytic degradation performance of ZnWO_4 for dyeing wastewater. The optimized $\text{ZnWO}_4\text{-}5$ min displayed a superior photocatalytic activity for MB removal, which removed 95.0% of MB after 40 min of illumination. The calculated rate constant k of $\text{ZnWO}_4\text{-}5$ min was 0.067 min^{-1} , which was 4.5 times greater than that of ZnWO_4 . Furthermore, $\text{ZnWO}_4\text{-}5\text{min}$ displayed a superior photocatalytic stability, and the photoreduction efficiency maintained at a high level (>90%) after five cycling experiments. This indicated that sonochemically-induced oxygen vacancy defects be an effective method to improve the photocatalytic performance of ZnWO_4 . This work can provide some ideas for the preparation of high-performance semiconductor photocatalytic materials for the treatment of dyeing wastewater.

Keywords zinc tungstate; photocatalysis; sonochemistry; methylene blue