

g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合光催化剂的制备及其 催化还原 Cr(VI) 试验研究

秦玉馨¹, 查雨心¹, 何新雨¹, 史小舟², 陈琳³, 陈国壮¹,
马越¹, 马丙瑞¹, 李金成¹

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520;

2. 德州市湛泉给水工程设计有限公司, 山东 德州 253000;

3. 青岛引黄济青水务集团有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要:研究了采用水热法制备 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合光催化剂,并探究了其在可见光下催化还原 Cr(VI) 的性能及机制。结果表明:g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 为纳米片堆积成的花瓣状结构,比表面积比 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 更大,可为光催化反应提供更多活性位点;在 40 min 黑暗条件下,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的吸附率为 43.2%,其吸附行为符合准二级动力学模型;可见光照射 100 min 后,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原率为 81.3%,其光催化还原过程符合准一级动力学模型;g-C₃N₄ 与 Bi₂WO₆ 复合后形成了 Z 型异质结,拓宽了其光吸收范围,促进了光生电子-空穴的分离,从而显示出优异的可见光催化活性。

关键词:复合光催化剂;还原;g-C₃N₄/Bi₂WO₆;制备;Cr(VI);Z 型异质结;水热法

中图分类号:TQ426;X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)01-0100-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.014

近年来,随着工业化进程的快速发展,含重金属离子废水的污染问题日益突显。铬作为一种典型的重金属污染物,广泛存在于电镀、冶金、皮革等多个工业环节中,通常以 Cr(VI) 和 Cr(III) 形式存在,相较而言,Cr(VI) 的毒性、致癌性和化学稳定性均远高于 Cr(III),会对环境和人类健康构成严重威胁^[1],因此,探索和开发高效、环保的 Cr(VI) 去除技术显得尤为重要。传统的重金属废水处理技术,如吸附法、离子交换法、化学沉淀法等虽能一定程度上去除废水中的重金属离子,但也存在处理成本高、操作复杂、易产生二次污染等问题。因此,寻求更加绿色、可持续的废水处理技术逐渐成为研究热点。

光催化技术,作为一种新兴的重金属废水处理技术,因具有高效、环保、成本低,且不易产生二次污染等优点,越来越受到重视^[2]。铋酸铋(Bi₂WO₆)作为一种最简单的 Aurivillius 氧化物,具

有合适的禁带宽度,以及无毒和高稳定性等优点,在光催化领域日益受到关注^[3]。但 Bi₂WO₆ 在实际应用中,存在光生电子和空穴复合率较高等问题,极大限制了其光催化效率的提升^[4]。为了克服这一难题,研究人员探索了与不同半导体材料构建异质结体系来提高 Bi₂WO₆ 的光催化性能。其中,石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种典型的非金属半导体材料,因具有可见光吸收范围广、化学稳定性好和比表面积大等优点,成为了理想的选择^[3]。g-C₃N₄ 与 Bi₂WO₆ 之间匹配的能带结构,使得二者能够复合构建 Z 型异质结,促进光生电子与空穴分离,且相比于传统的 II 型异质结,还保留了 g-C₃N₄ 导带电子的高还原电势,从而为水中的有机污染物光催化降解^[5-7]及 Cr(VI) 的高效还原^[8-10]提供了一种新途径。

在非均相光催化反应过程中,污染物在催化剂表面的吸附是触发整个光催化过程的关键步骤,已

收稿日期:2024-06-11

第一作者简介:秦玉馨(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为废水处理。

通信作者简介:李金成(1969—),男,博士,教授,主要研究方向为水质深度处理和污水处理新型高级氧化技术。E-mail:lijch-1@163.com。

有的研究多聚焦于 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化氧化还原过程方面,而对污染物在其表面吸附的具体机制及吸附动力学特性研究方面关注较少。因此,试验以三聚氰胺、钨酸钠和五水硝酸铋为原料,研究了采用水热法制备 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合光催化材料,并探讨了其对废水中 Cr(VI)的光催化性能及反应动力学,并通过光电化学性能分析和自由基捕获试验揭示其光催化还原 Cr(VI)的机制。

1 试验部分

1.1 试验试剂

二水合钨酸钠、五水合硝酸铋、乙二醇、无水乙醇、重铬酸钾、碳酸钠、硫酸钠、硝酸钠、氯化钠、盐酸、氢氧化钠、硫酸、乙二胺四乙酸二钠、叔丁醇、溴酸钾,国药集团化学试剂有限公司;对苯醌,上海麦克林生化科技有限公司;三聚氰胺,天津奥普生试剂有限公司;二苯碳酰二肼,天津瑞金特化学品有限公司。上述试剂均为分析纯级,试验过程中直接使用。

1.2 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的制备

采用煅烧法制备层状 g-C₃N₄。将装有 15.0 g 三聚氰胺的坩埚放入马弗炉中,于 550 °C 下煅烧 4 h,待自然冷却至室温后充分研磨,得到淡黄色固体粉末,即为 g-C₃N₄。

采用水热法制备 g-C₃N₄/Bi₂WO₆^[11]。将 4 mmol Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 和 2 mmol Na₂WO₄ · 2H₂O 分别溶于 20 mL 乙二醇中,磁力搅拌 40 min 后超声处理 30 min 至完全溶解,之后将 2 种溶液混合,分别加入 0.25、0.40 和 0.55 g g-C₃N₄ 粉末,剧烈搅拌 40 min。将溶液转移至 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于 160 °C 下反应 12 h,自然冷却至室温后弃去上清液,分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次,置于烘箱中在 80 °C 下烘干,之后研磨成均匀粉末。所制备的材料分别命名为 x%g-C₃N₄/Bi₂WO₆ (x=8、13、18)。

1.3 材料的表征分析

使用 Sigma 300 扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-2100 F 透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形貌;使用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶型结构;使用 ESCALAB 250 X 射线能谱仪 (XPS) 对 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的表面元素进行测定;采用 SSA-4000 比表面与孔隙度分析仪 (BET) 测定样品比表面积;采用 UV-3600 Plus 紫外可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS) 分析样品的光吸收特性;使

用 CHI660E 辰华电化学工作站测试样品的瞬态光电流,评估光生载流子的分离和迁移效率。

1.4 光催化还原 Cr(VI) 性能测试

称取一定质量 K₂Cr₂O₇ 溶于去离子水中,配制 20.0 mg/L 的 Cr(VI) 溶液;取 20 mg 所制备催化剂浸入 50 mL 配制好的 Cr(VI) 溶液中;待催化剂分散均匀后置于暗箱磁力搅拌 40 min 保证达到吸附-解吸平衡。在 300 W 带紫外滤波片的氙灯下,每间隔一定时间用注射器抽取反应溶液 2 mL,采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI) 浓度。

2 试验结果与讨论

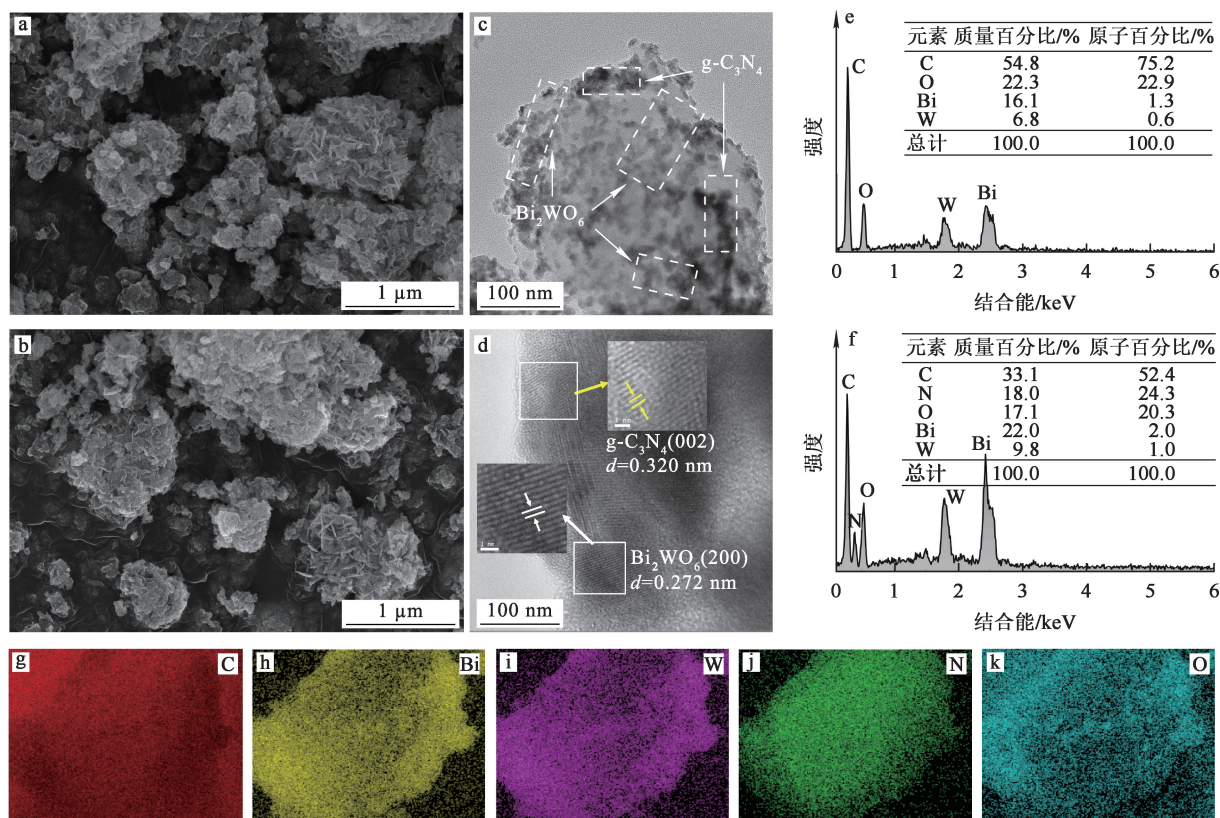
2.1 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的表征分析

2.1.1 SEM 和 TEM 分析

g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 SEM 和 TEM 分析结果如图 1 所示。由图 1(a) 看出:Bi₂WO₆ 由大量纳米片组成,呈花瓣状结构,直径约 2~4 μm,当其与 g-C₃N₄ 复合后(见图 1(b)),片状的 g-C₃N₄ 均匀分散在 Bi₂WO₆ 表面,且没有破坏 Bi₂WO₆ 的花状结构。由图 1(c)、(d) 看出:g-C₃N₄ 与 Bi₂WO₆ 复合在一起且出现了明显的晶格条纹,0.320 和 0.272 nm 的晶格分别对应 g-C₃N₄ 的 (002) 晶面和 Bi₂WO₆ 的 (200) 晶面。由图 1(e)、(f) 看出:Bi₂WO₆ 的 EDS 能谱中只有 C、O、Bi、W 元素的峰,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 EDS 能谱中检测到了 N 元素的峰,原子百分比为 24.3%。由图 1(g)~(k) 看出:C、Bi、W、N、O 五种元素均匀分布在 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 上。综上所述, g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合材料成功制备。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 g-C₃N₄、Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 XRD 图谱。可以看出:g-C₃N₄ 在 2θ=13.4° 和 27.6° 处有 2 个衍射峰,与其标准卡片 (JCPDS 87-1256) 中的衍射峰一致,分别对应于 (100) 和 (002) 晶面;Bi₂WO₆ 在 2θ=28.3°、32.8°、47.1°、55.9°、58.6°、68.8°、76.1° 和 78.4° 处出现衍射峰,这与 Bi₂WO₆ 的标准卡片 (JCPDS 39-0256) 相对应;g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的衍射峰与 Bi₂WO₆ 的一致,说明复合材料中存在 Bi₂WO₆;但在 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的谱线中并未出现 g-C₃N₄ 的衍射峰,这可能是由于 g-C₃N₄ 在 27.6° 处的衍射峰被 Bi₂WO₆ 在 28.3° 处的特征峰遮挡所致^[12]。



a, b—Bi₂WO₆、g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 SEM 照片；c, d—g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 TEM, HRTEM 分析结果；
e, f—Bi₂WO₆、g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 EDS 分析结果；g~k—g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 中 C、Bi、W、N、O 的元素映射照片。

图 1 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 SEM 和 TEM 分析结果
Fig. 1 SEM and TEM analysis results of g-C₃N₄/Bi₂WO₆

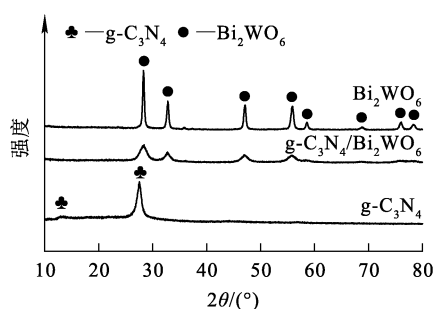


图 2 g-C₃N₄、Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of g-C₃N₄、Bi₂WO₆ and g-C₃N₄/Bi₂WO₆

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 光谱分析 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化剂的元素组成和化学价态,结果如图 3 所示。可以看出:g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 由 C、N、O、W、Bi 五种元素组

成;C 1s 分谱在 287.93、285.41 和 284.25 eV 处出现 3 个特征峰,分别归属于 g-C₃N₄ 含氮芳环中 sp² 杂化的 N—C=N 键、石墨位点的 sp³ 杂化 C—(N)₃ 键和 sp² 杂化的 C—C 键^[13];N 1s 分谱在 404.61、400.62、399.13 和 398.36 eV 处可识别出 4 个特征峰,分别归属于 π 电子激发、氨基官能团的出峰位置(C—N—H)、N—(C)₃ 和 sp² 杂化芳香氮(C=N—C)^[14-15];O 1s 分谱在 529.66 和 530.74 eV 处出现 2 个特征峰,分别对应晶格氧的 W—O 和 Bi—O 键^[16];W 4f 分谱分别在 36.98、34.84 eV 处出现 2 个特征峰,分别对应 W 4f_{5/2} 和 W 4f_{7/2},表明 W 以 W⁶⁺ 形式存在^[17];Bi 4f 分谱拟合后有 2 个特征峰,结合能位于 164.0 和 158.68 eV 的峰分别对应 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2},表明样品中 Bi 以 +3 价形式存在^[18]。

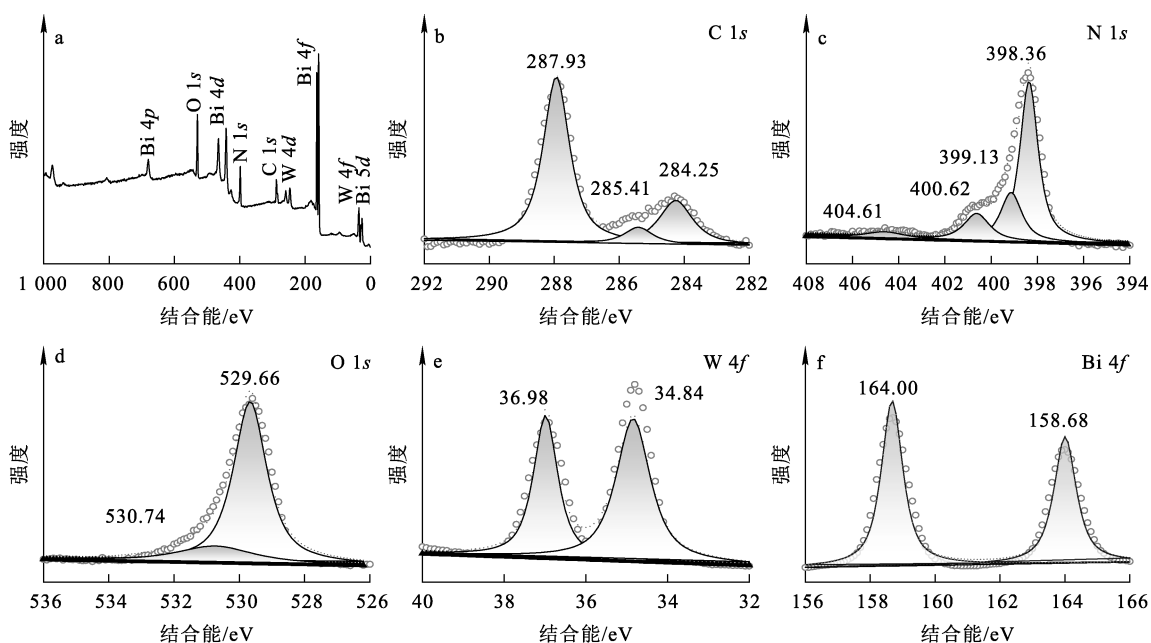


图 3 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 XPS 全谱(a)及不同元素的高分辨图谱(b~f)

Fig. 3 Full XPS spectrum of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ (a) and high-resolution spectra of different elements(b~f)

2.1.4 BET 分析

图 4 为 g-C₃N₄、Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 N₂ 吸附—脱附等温线和相应的孔径分布。由图 4(a)看出:3 种材料的吸附—脱附等温线均属于 IV 型,且在较高的相对压力下具有明显的 H3 型滞后环,表明所制备材料都具有介孔结构^[19]。由图 4(b)看出:g-C₃N₄、Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆

的孔径分布主要集中在 3.36、44.76 和 4.84 nm 左右,表明复合材料孔径较小。样品的比表面积、孔径、孔体积和最可几孔径见表 1。可知,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 比表面积为 78.86 m²/g,明显高于 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆。综上所述,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 具有较大比表面积和较小孔径,能为光催化反应提供更多的活性位点^[20]。

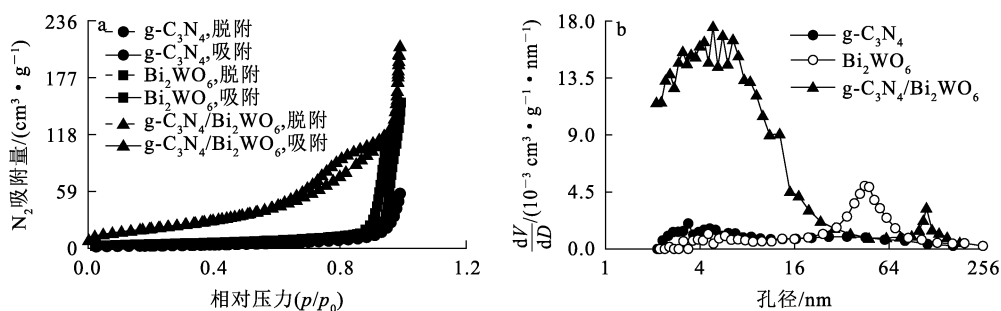


图 4 g-C₃N₄、Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 的 N₂ 吸附—脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 4 N₂ adsorption—desorption isotherms(a) and pore size distributions(b) of g-C₃N₄, Bi₂WO₆ and g-C₃N₄/Bi₂WO₆

表 1 样品的比表面积、孔径、孔体积和最可几孔径

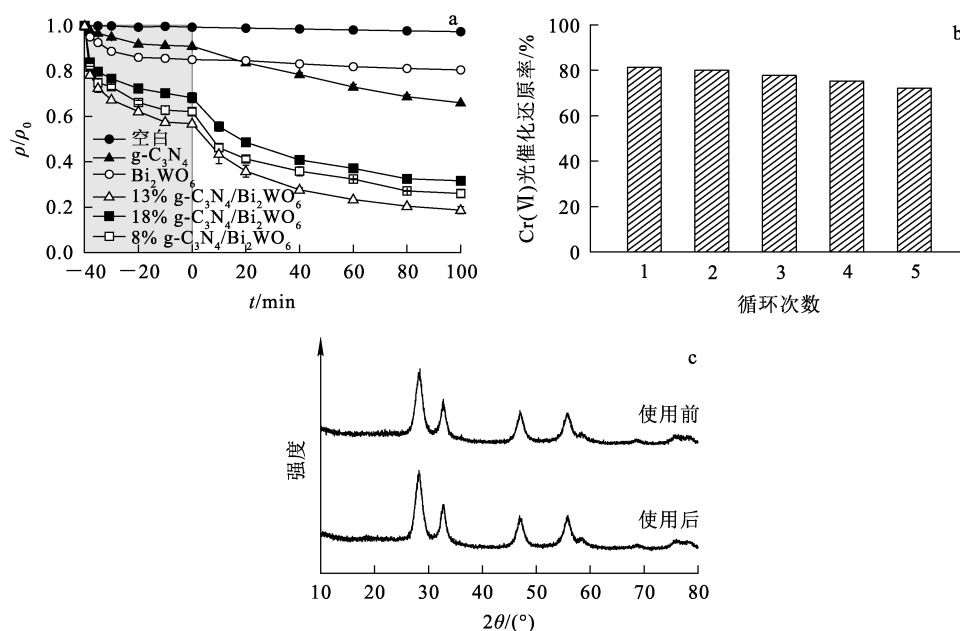
Table 1 Specific surface area, pore size, pore volume and maximum pore size of samples

样品	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	孔径/nm	孔容积/(cm ³ · g ⁻¹)	最可几孔径/nm
g-C ₃ N ₄	10.22	17.22	0.09	3.36
Bi ₂ WO ₆	16.45	28.41	0.24	44.76
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ WO ₆	78.86	8.23	0.35	4.84

2.2 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原性能

图 5(a) 为 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 和 x%g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原性能对比。可以看出: x%g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合材料对 Cr(VI) 的吸附和光催化还原率均高于单一材料, 表明 Bi₂WO₆ 中适量掺杂 g-C₃N₄ 可以提高催化剂的催化性能; 掺杂比为 13% 时, 对 Cr(VI) 的吸附和光催化还原效果最佳, 故选取 13%g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 进行后续研究。黑暗条件下, g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的吸附率为 43.2%, 分别是 g-C₃N₄ (9.0%) 和 Bi₂WO₆ (14.9%) 的 4.8 和 2.9 倍, 这是由于 g-C₃N₄/Bi₂WO₆

具有较大的比表面积和孔容积, 在前 10 min, g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的吸附效果最好, 这是由于其在吸附初始阶段具有较多的吸附位点; 光照条件下, g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原率明显高于 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆, 表明复合材料具有更高的光催化活性。由图 5(b) 看出, g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 经过 5 次循环使用后, 对 Cr(VI) 的光催化还原率仍能维持在 72% 以上。由图 5(c) 看出, g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 使用前、后, XRD 衍射峰强度并未发生明显变化, 表明 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 具有良好的稳定性。



a—不同光催化剂对 Cr(VI) 的光催化还原性能对比;
b—g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 还原 Cr(VI) 的循环光催化还原性能;
c—g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 使用前、后的 XRD 图谱。

图 5 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化还原 Cr(VI) 的性能测试结果

Fig. 5 Test results of photocatalytic reduction of Cr(VI) by g-C₃N₄/Bi₂WO₆

2.3 动力学分析

为进一步探究 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的吸附过程, 采用准一级和准二级动力学模型对试验数据进行拟合, 拟合方程如式(1)、(2)所示^[21]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (2)$$

式中: q_t —吸附 t 时刻的吸附量, mg/g; q_e —平衡吸附量, mg/g; k_1 —准一级动力学速率常数, min⁻¹;

k_2 —准二级动力学速率常数, g/(mg · min)。

根据上述方程得到准一级和准二级动力学模型拟合曲线, 如图 6(a) 和 (b) 所示, 拟合参数见表 2。可以看出: 准二级动力学模型拟合相关系数 (R^2) 高于准一级动力学模型, 表明对 Cr(VI) 的吸附过程更符合准二级动力学模型, 该过程主要受化学吸附控制^[22]。试验采用内扩散动力学模型确定 Cr(VI) 吸附过程中速率的限制步骤, 拟合方程为^[23]:

$$q_t = k_d t^{0.5} + C. \quad (3)$$

式中: k_d —粒子内扩散速率常数,mg/(g·min^{1/2});
C—边界层厚度,mg/g。

内扩散拟合曲线如图 6(c)所示。可以看出:g-C₃N₄、Bi₂WO₆和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆对 Cr(VI)的吸附拟合曲线均由 2 条不同线性关系的直线组成,说明催化剂对 Cr(VI)的吸附过程分为边界层膜扩散和颗粒内扩散 2 个阶段;结合动力学拟合参数可知,边界层膜扩散阶段的吸附速率常数(k_{d1})均大于颗粒内扩散阶段的吸附速率常数(k_{d2}),且拟合曲线均未通过坐标原点,表明颗粒内扩散是吸附过程的主要限速步骤,但不是唯一限速步骤^[24]。

光催化剂对 Cr(VI)的还原过程通常采用准一级动力学模型进行拟合,拟合方程为^[25]:

$$\ln(\rho_0/\rho) = kt \quad (4)$$

式中: k —反应速率常数, min⁻¹; ρ, ρ_0 — t 时刻、光照开始时溶液中 Cr(VI)质量浓度, mg/L。

光催化还原准一级动力学拟合曲线如图 6(d)所示。可以看出:g-C₃N₄/Bi₂WO₆对 Cr(VI)的一级反应速率常数($8.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)分别为 g-C₃N₄($2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)和 Bi₂WO₆($0.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)的 3.0 和 14.7 倍,表明 g-C₃N₄/Bi₂WO₆具有良好的光催化性能。

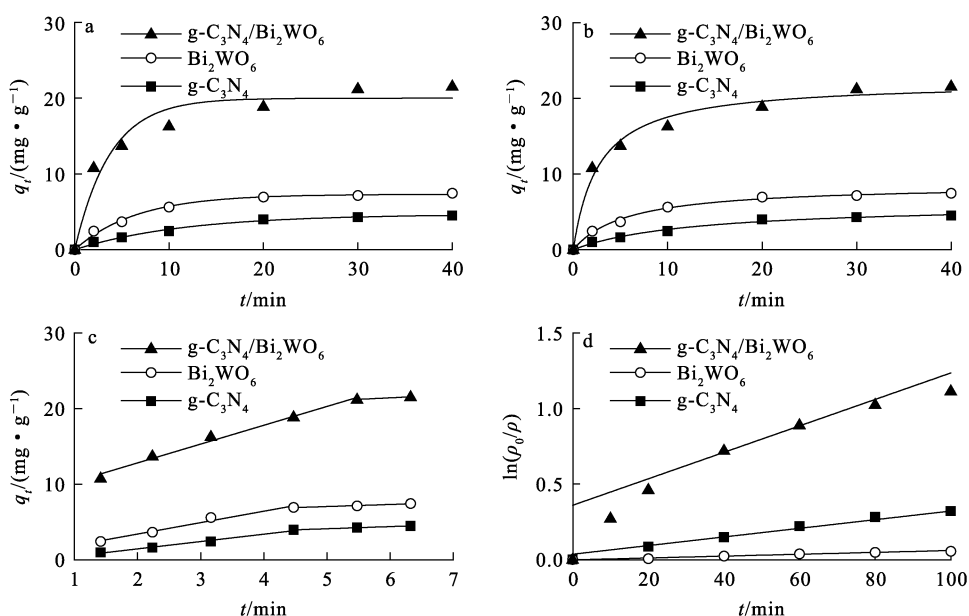


图 6 不同光催化剂吸附 Cr(VI)的准一级动力学(a)、准二级动力学(b)、内扩散(c)和光催化还原准一级动力学(d)拟合曲线

Fig. 6 Quasi-first-order kinetics(a), quasi-second-order kinetics(b), internal diffusion kinetics(c), quasi-first-order kinetics of photocatalytic reduction(d) fitting curve of Cr(VI) adsorption by different photocatalysts

表 2 g-C₃N₄、Bi₂WO₆和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆吸附 Cr(VI)的动力学模型参数

Table 2 Kinetic model parameters of Cr(VI) adsorption by g-C₃N₄, Bi₂WO₆ and g-C₃N₄/Bi₂WO₆

样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型			内扩散模型			
	q_e ,理论/ (mg·g ⁻¹)	k_1 / min ⁻¹	R^2	q_e ,理论/ (mg·g ⁻¹)	k_2 / (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	k_{d1} / min ⁻¹	k_{d2} / min ⁻¹	R_1^2	R_2^2
g-C ₃ N ₄	4.67	0.086	0.991 2	6.08	0.013	0.990 2	0.97	0.28	0.989 3	0.995 7
Bi ₂ WO ₆	7.32	0.153	0.992 1	8.62	0.020	0.994 6	1.51	0.27	0.978 7	0.973 4
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ WO ₆	20.00	0.267	0.948 1	22.25	0.017	0.984 1	2.49	0.40	0.987 7	0.999 9

2.4 光催化机制探讨

利用紫外-可见漫反射光谱分析了 g-C₃N₄、Bi₂WO₆和 g-C₃N₄/Bi₂WO₆的光吸收性能,结果

如图 7(a)所示。可以看出:与 g-C₃N₄和 Bi₂WO₆相比,g-C₃N₄/Bi₂WO₆的吸收边界发生了明显红移,表明异质结的构建拓宽了 g-C₃N₄/Bi₂WO₆的

光谱响应范围。根据 Kubelka-Munk 公式计算得出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2WO_6 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的禁带宽度分别为 2.67、2.79 和 2.52 eV。根据经验式(5)计算得出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 的价带电势(E_{VB})分别为 1.48 和 3.26 eV;由经验式(6)计算得出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 的导带电势(E_{CB})分别为 -1.19 和 0.47 eV^[26]。

$$E_{\text{VB}} = X - E_0 + 0.5E_g; \quad (5)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g。 \quad (6)$$

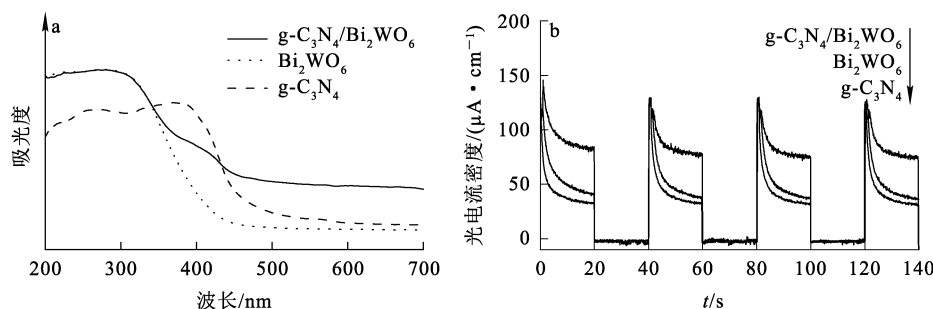
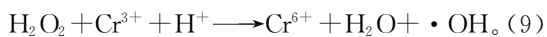
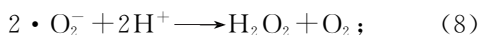
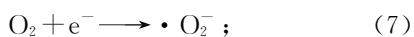


图 7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2WO_6 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的紫外-可见漫反射光谱(a)和瞬态光电流响应(b)
Fig. 7 Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra(a) and transient photocurrent response(b) of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Bi_2WO_6 and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

以对苯醌(BQ)、叔丁醇(TBA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、溴酸钾(KBrO_3)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、空穴和电子的捕获剂,探究光催化反应过程中的主要活性物种,结果如图 8 所示。可以看出:与对照组相比,加入 BQ 后, Cr(VI) 光催化还原率仅下降 5.1%,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 对 Cr(VI) 的光催化还原影响较小;加入 TBA 后, Cr(VI) 光催化还原率降至 68.5%,这是由于 $\cdot\text{OH}$ 被捕获,光催化还原过程发生式(7)~(9)的反应,平衡向 Cr(VI) 产生的方向移动^[28];加入 KBrO_3 后, Cr(VI) 光催化还原率明显降低,说明电子在光催化还原过程中发挥重要作用;而加入 EDTA-2Na 后, Cr(VI) 光催化还原率有所提高,这是因为空穴的捕获促进了光生电子-空穴对的分离,使更多的电子参与 Cr(VI) 的光催化还原^[29]。



基于上述表征分析和试验结果,进一步阐明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化还原 Cr(VI) 的机制。当

式中, X 、 E_0 、 E_g —半导体的绝对电负性、自由电子能量、带隙能量, eV。其中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 的 X 分别为 4.64 和 6.36 eV, E_0 为 4.5 eV。

通过瞬态光电流测试分析了材料光生载流子的分离效率,结果如图 7(b)所示。可以看出:在关灯情况下,光电流密度接近于零;在开灯情况下,光电流密度迅速增加并稳定在一定值。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 展现出最高的光电流密度,表明其具有较高的光生载流子分离效率^[27]。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 分别被可见光照射时,导带(CB)上的电子(e^-)受激发跃迁至价带,并在价带(VB)上留下空穴(h^+),形成光生电子-空穴对。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2WO_6 之间形成 Z 型异质结, Bi_2WO_6 导带上的电子与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带上的空穴发生复合,光生电子和空穴分别在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带和 Bi_2WO_6 价带上积聚。 Bi_2WO_6 价带上的空穴将 H_2O 或 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带上一部分电子将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$,另一部分电子将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) ^[30]。

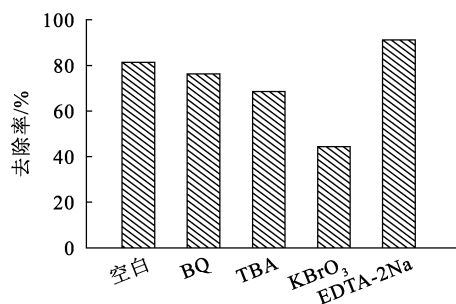


图 8 自由基捕获试验结果
Fig. 8 Test results of free radical capture

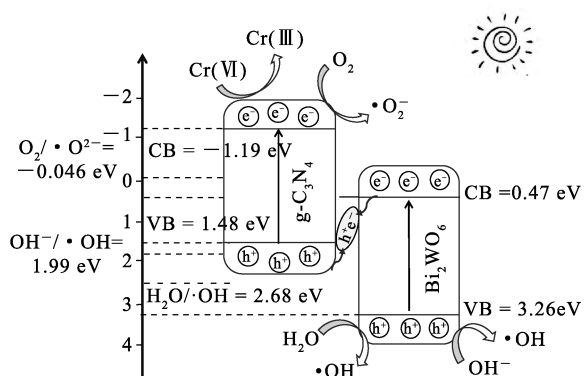


图 9 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原机制

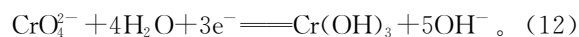
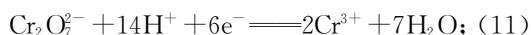
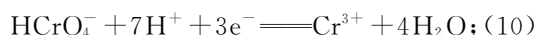
Fig. 9 Mechanism of photocatalytic reduction of Cr(VI) by g-C₃N₄/Bi₂WO₆

2.5 各因素对光催化还原 Cr(VI) 的影响

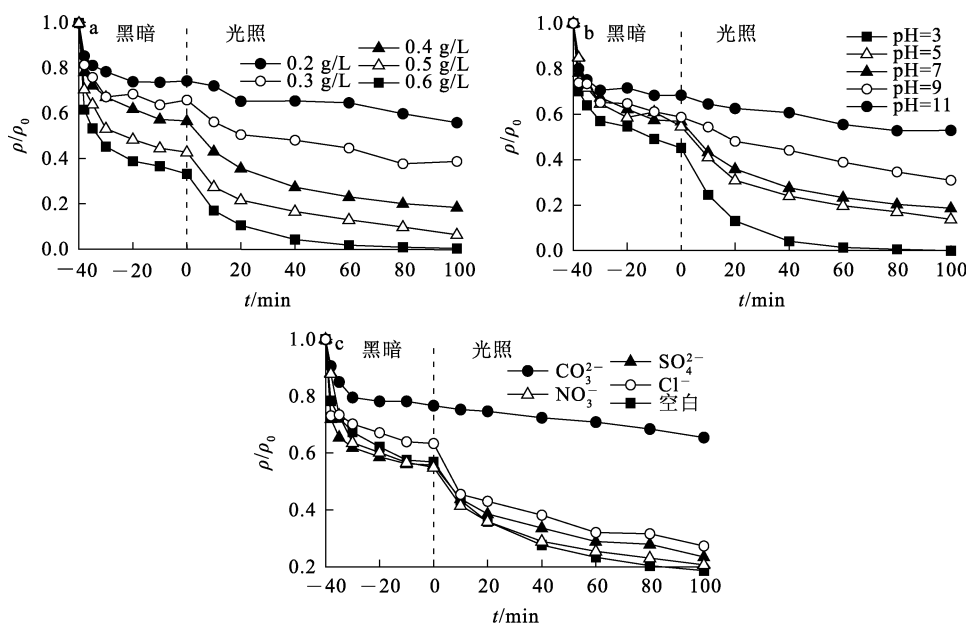
g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 投加量对光催化还原 Cr(VI) 的影响如图 10(a) 所示。可知:Cr(VI) 光催化还原率随 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 投加量增大而提高,这是由于 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 投加量越大,可提供活性位点越多,能促进 Cr(VI) 还原;投加量大于 0.5 g/L 时,Cr(VI) 光催化还原率虽有提高但不明显,这是由于体系中 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 过量会使溶液浊度增加,造成光散射,并降低溶液透光性,从而使光催化剂的光利用率降低^[31]。

溶液 pH 对 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化还原 Cr(VI)

的影响如图 10(b) 所示。可知,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原率随 pH 升高而降低:pH 为 3 时,Cr(VI) 光催化还原率较高,这是由于在酸性条件下,g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 表面带正电荷,Cr(VI) 主要以 HCrO₄⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 形式存在,因而 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 和 HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻ 之间存在强烈的静电吸引,光催化还原反应遵循式(10)、(11)^[32-33];pH 为 9 和 11 时,Cr(VI) 光催化还原率大大降低,这是由于在碱性条件下,Cr(VI) 主要以 CrO₄²⁻ 形式存在,光催化还原反应如式(12)所示,产生的 Cr(OH)₃ 沉淀占据 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 表面的活性位点,抑制了 Cr(VI) 的还原过程^[34]。



溶液中的无机离子对 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化还原 Cr(VI) 的影响试验结果如图 10(c) 所示。可以看出:溶液中存在的 4 种常见阴离子均不利于 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 对 Cr(VI) 的光催化还原,这是由于阴离子会与 Cr(VI) 竞争 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 表面的活性位点;其中,CO₃²⁻ 对 Cr(VI) 的还原具有明显抑制作用,导致 Cr(VI) 光催化还原率仅为 34.6%,这是由于 CO₃²⁻ 水解使水体中 H⁺ 减少,pH 升高,从而导致 Cr(VI) 还原率降低,这与碱性条件下 Cr(VI) 的还原效果一致^[35]。



a—g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 投加量;b—溶液 pH;c—溶液中的无机离子。

图 10 不同因素对 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化还原 Cr(VI) 的影响

Fig. 10 Effects of different factors on photocatalytic reduction of Cr(VI) by g-C₃N₄/Bi₂WO₆

3 结论

1) 采用水热法成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂, 该催化剂呈花瓣状结构, 且具有更大的比表面积, 吸附位点更丰富, 有利于吸附废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

2) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 具有优异的光催化活性, 可见光照射 100 min 后对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原效率为 81.3%。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 在黑暗条件下对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附过程符合准二级动力学模型, 在可见光条件下, 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光催化还原过程符合准一级动力学模型。循环试验结果表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 具有优异的光催化稳定性。

3) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化性能的提高得益于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2WO_6 之间形成 Z 型异质结, 能增强可见光吸收范围, 抑制光生电子-空穴对的复合。在光催化还原过程中, 电子为主要活性物种。

4) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 投加量、废水 pH 及常见阴离子 (CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-) 的加入均会影响 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的光催化还原效果。随催化剂投加量增大, $\text{Cr}(\text{VI})$ 光催化还原率呈先升高后降低趋势。在酸性条件下 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光催化还原率较高, 其中 CO_3^{2-} 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原抑制作用更明显。

参考文献:

- [1] 刘坤, 杨鑫, 茆平, 等. $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 高效光催化还原水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. 化工环保, 2023, 43(4): 456-463.
LIU Kun, YANG Xin, MAO Ping, et al. Efficient photocatalytic reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ from water by $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2023, 43(4): 456-463.
- [2] 铁伟伟, 邱帅彪, 王红霞, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{Graphene}$ 磁性气凝胶的构筑与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污水净化 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1987-1996.
TIE Weiwei, QIU Shuaibiao, WANG Hongxia, et al. Construction of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{Graphene}$ aerogel and $\text{Cr}(\text{VI})$ wastewater purification [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1987-1996.
- [3] ZHANG Y L, ZHAO Y C, XIONG Z, et al. Fabrication of Z-scheme $\text{V}_O\text{-Bi}_2\text{WO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunction composite with visible-light-driven photocatalytic performance for elemental mercury removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425. DOI: 10. 1016/j.cej. 2021. 131537.
- [4] MAO M, ZHAO S W, CHEN Z G, et al. Designing all-solid-state Z-Scheme $2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ for improved photocatalysis and photocatalytic mechanism insight [J]. Green Energy & Environment, 2018, 3: 229-238.
- [5] MO C, ZHOU L Y, ZHENG J H, et al. Efficient photodegradation of antibiotics by $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and 3D flower-like Bi_2WO_6 perovskite structure: insights into the preparation, evaluation, and potential mechanism [J]. Chemosphere, 2024, 359. DOI: 10. 1016/j.chemosphere. 2024. 142286.
- [6] YANG C Y, CHAI H, XU P, et al. One-step synthesis of a 3D/2D $\text{Bi}_2\text{WO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for effective photocatalytic degradation of atrazine: kinetics, degradation mechanisms and ecotoxicity [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288. DOI: 10. 1016/j.seppur. 2022. 120609.
- [7] LIU L, QI Y H, LU J R, et al. Dramatic activity of $\text{Bi}_2\text{WO}_6@g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with core@shell structure [J]. RSC Advances, 2015, 5: 99339-99346.
- [8] SAMPATH S, ROHINI V, MURALIDHARAN S, et al. Development of C_3N_4 embedded Bi_2WO_6 heterostructure for the improved toxic $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction performance [J]. Chemical Physics Letters, 2023, 830. DOI: 10. 1016/j.cplett. 2023. 140804.
- [9] NGUYEN H C, LE P D, CAO T M, et al. Establishing Z-scheme $\text{Bi}_2\text{WO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ interfaces toward efficient photocatalytic performance of NO_x under visible light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 989. DOI: 10. 1016/j.jallcom. 2024. 174244.
- [10] MA D, WU J, GAO M C, et al. Fabrication of Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{RGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 136-146.
- [11] MA B R, ZHA Y X, YU P, et al. Hydrothermal nanoarchitectonics of Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction with enhanced adsorption and photocatalytic activity for fluoroquinolone antibiotics removal: kinetics, mechanism and degradation pathway [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 952. DOI: 10. 1016/j.jallcom. 2023. 170061.
- [12] WANG J J, TANG L, ZENG G M, et al. Atomic scale $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis: B, 2017, 209, 285-294.
- [13] DAI B L, LI Y Y, XU J M, et al. Photocatalytic oxidation of tetracycline, reduction of hexavalent chromium and hydrogen evolution by $\text{Cu}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ S-scheme photocatalyst: performance and mechanism insight [J]. Applied Surface Science, 2022, 592. DOI: 10. 1016/j.apsusc. 2022. 153309.
- [14] HE K L, XIE J, LUO X Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic H_2 production over Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets/ WO_3 nanorods nanocomposites loaded with $\text{Ni}(\text{OH})_x$ cocatalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38: 240-252.
- [15] MA M X, JIN H M, WU Z K, et al. Selective photocatalyt-

- ic oxidation of aromatic alcohols using B-g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317. DOI:10.1016/j.seppur.2023.123915.
- [16] WANG J, WANG W L, WANG J T, et al. The generation of lattice oxygen defects enhanced by β particles: layered micro-sphere-like Bi₂WO₆ as a template leads to Bi_x@Bi_{2-x}WO₆ for the efficient removal of oxytetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129197.
- [17] ZHAO Y Y, LIANG X H, WANG Y B, et al. Degradation and removal of Ceftriaxone sodium in aquatic environment with Bi₂WO₆/g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 523:7-17.
- [18] ZHAO W, FENG Y, HUANG H B, et al. A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism[J]. *Applied Catalysis: B*, 2019, 245:448-458.
- [19] XUE X L, CHEN X Y, ZHANG Z Y, et al. Improved ionic organic pollutant degradation under visible light by Ag SPR-promoted phosphorus-doped g-C₃N₄/AgBr/Bi₂WO₆ with excellent charge transfer capacity and high surface area[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 930. DOI:10.1016/j.jallcom.2022.167457.
- [20] ZHANG M J, ZHANG Y, TANG L, et al. Ultrathin Bi₂WO₆ nanosheets loaded g-C₃N₄ quantum dots: a direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards degradation of organic pollutants under wide spectrum light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539:654-664.
- [21] FENG J, WANG L, RAN X, et al. Adsorption and photocatalytic synergistic removal of levofloxacin on mesoporous ErFeO₃/g-C₃N₄ heterojunction[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 28. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102785.
- [22] LI Q H, DONG M, LI R, et al. Enhancement of Cr(VI) removal efficiency via adsorption/photocatalysis synergy using electrospun chitosan/g-C₃N₄/TiO₂ nanofibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.117200.
- [23] YE X, WU L, ZHU M W, et al. Lotus pollen-derived hierarchically porous carbons with exceptional adsorption performance toward Reactive Black 5: isotherms, kinetics and thermodynamics investigations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121899.
- [24] 马芳,白妙妍,毛仁俊,等.茶树枝叶制备生物炭负载纳米零价铁净化水中 Cr(VI)[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(11):212-219.
- MA Fang, BAI Miaoyan, MAO Renjun, et al. Preparing nano zero-valent iron-embedded biochar with pruned tea wastes for efficient removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2023, 39(11):212-219.
- [25] LI Y X, WANG X, WANG C C, et al. S-TiO₂/UiO-66-NH₂ composite for boosted photocatalytic Cr(VI) reduction and bisphenol A degradation under LED visible light[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123085.
- [26] WANG J J, TANG L, ZENG G M, et al. Plasmonic Bi metal deposition and g-C₃N₄ coating on Bi₂WO₆ microspheres for efficient visible-light photocatalysis[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5:1062-1072.
- [27] GORDANSHEKAN A, ARABIAN S, SOLAIMANY NAZAR A R, et al. A comprehensive comparison of green Bi₂WO₆/g-C₃N₄ and Bi₂WO₆/TiO₂ S-scheme heterojunctions for photocatalytic adsorption/degradation of Cefixime: artificial neural network, degradation pathway, and toxicity estimation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451. DOI:10.1016/j.cej.2022.139067.
- [28] LIN Z L, WU Y L, JIN X Y, et al. Facile synthesis of direct Z-scheme UiO-66-NH₂/PhC₂ Cu heterojunction with ultrahigh redox potential for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and NOR degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.130195.
- [29] YI X H, MA S Q, DU X D, et al. The facile fabrication of 2D/3D Z-scheme g-C₃N₄/UiO-66 heterojunction with enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction performance under white light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375. DOI:10.1016/j.cej.2019.121944.
- [30] WANG Q, ZHENG S Z, MA W G, et al. Facile synthesis of direct Z-scheme PPy/NH₂-UiO-66 heterojunction for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction, industrial electroplating wastewater treatment, and tetracycline degradation[J]. *Applied Catalysis: B*, 2024, 344. DOI:10.1016/j.apcatb.2023.123669.
- [31] XU P, WANG P, WANG Q, et al. Facile synthesis of Ag₂O/ZnO/rGO heterojunction with enhanced photocatalytic activity under simulated solar light: kinetics and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124011.
- [32] LIU S H, TANG W T. Photodecomposition of ibuprofen over g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO heterostructured composites under visible/solar light[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.139172.
- [33] LI J, PENG T X, ZHANG Y C, et al. Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201:120-129.
- [34] TIAN J Y, LYU W C, SHEN A S, et al. Construction of the copper metal-organic framework (MOF)-on-indium MOF Z-

- scheme heterojunction for efficiently photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124903.
- [35] ZHANG F, ZHAN Y C, WANG Y Y, et al. Efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) by Zr⁴⁺ doped and polyaniline coupled SnS₂ nanoflakes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120161.

Preparation of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ Composite Photocatalyst and Its Catalytic Reduction of Cr(VI)

QIN Yuxin¹, ZHA Yuxin¹, HE Xinyu¹, SHI Xiaozhou², CHEN Lin³, CHEN Guozhuang¹,
MA Yue¹, MA Bingrui¹, LI Jincheng¹

- (1. *School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;*
2. *Dezhou Zhanquan Water Supply Engineering Design Co., Ltd., Dezhou 253000, China;*
3. *Qingdao Yinhuang Jiqing Water Co., Ltd., Qingdao 266000, China*)

Abstract: The g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalyst was prepared by hydrothermal method, and its properties and mechanism for Cr(VI) reduction were studied under visible light. The results show that g-C₃N₄/Bi₂WO₆ is a petaloid structure composed of nanosheets with larger surface area than the single g-C₃N₄ and Bi₂WO₆, which can provide more active sites for photocatalytic reaction. The adsorption efficiency of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ for Cr(VI) is 43.2% under 40 min dark condition, and the adsorption behavior is consistent with the quasi-second-order kinetic model. After 100 min of visible light irradiation, the photocatalytic reduction rate of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ for Cr(VI) is 81.3%, and the photocatalytic reduction process is consistent with the quasi-first-order kinetic model. After the combination of g-C₃N₄ and Bi₂WO₆, forms a Z-scheme heterojunction, which broadens the light absorption range and promotes the separation of photogenerated electron-hole, thus showing excellent visible light catalytic activity.

Key words: composite photocatalyst; reduction; g-C₃N₄/Bi₂WO₆; preparation; Cr(VI); Z-scheme heterojunction; hydrothermal method