

引用:周文涛,龙诗敏,王文广,等. $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 异质结材料的制备及其光催化性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(5): 715-724.

Citation:ZHOU Wentao, LONG Shimin, WANG Wenguang, QIAN Yannan. Preparation and photocatalytic performance of $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ heterojunction materials[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(5): 715-724.

文章编号 1672-6634(2025)05-0715-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025040005

$\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 异质结材料的制备及其光催化性能研究

周文涛,龙诗敏,王文广,钱艳楠

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要 开发性能优异的光催化剂对于降解抗生素污染物具有重要的研究意义。采用简单的水浴法制备了 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 异质结材料,对样品的晶体结构、微观形貌、表面化学状态和光电化学性能进行了系统表征。以盐酸四环素(TCH)为目标污染物,研究了不同复合比例光催化材料的降解性能。结果表明,当 BiOCl 和 ZnWO_4 的物质的量比为 10 : 3 时, $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 表现出最高的光催化活性,其在可见光光照 60 min 后对 TCH 的降解率达 79.67%。该复合材料高效光催化性能是由于 Z 型异质结的形成提高了光生电子-空穴对的分离效率。自由基捕获实验表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是参与降解 TCH 的主要活性物种。

关键词 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$;异质结;光催化降解;盐酸四环素

中图分类号 X52;O644.1;Q643.36

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and photocatalytic performance of $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ heterojunction materials

ZHOU Wentao, LONG Shimin, WANG Wenguang, QIAN Yannan

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The development of high-performance photocatalysts is of great research significance for the degradation of antibiotic pollutants. $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ heterojunction materials were prepared using a simple water bath method, and their crystal structure, microstructure, surface chemical state and photoelectrochemical properties of the samples were systematically characterized. The degradation performance of photocatalytic materials with different composite ratios was studied using tetracycline hydrochloride (TCH) as the target pollutant. The results showed that when the molar ratio of BiOCl to ZnWO_4 was 10 : 3, $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ exhibits the highest photocatalytic activity, with a degradation ratio of 79.67% for TCH after 60 min of visible light irradiation. The efficient photocatalytic performance of this composite material is due to the formation of Z-scheme heterojunction, which promotes the separation efficiency of photo generated electron-hole pairs. The free radical capture experiment showed that $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ and h^+ are the main active species involved in the degradation of TCH.

收稿日期:2025-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(52072079)资助

通信作者:王文广,男,汉族,博士,副教授,研究方向:能源与环境光催化,E-mail:wwg2014@gdut.edu.cn;钱艳楠,女,汉族,博士,教授,广东省自然科学基金杰出青年项目获得者,研究方向:太阳能电池与光学材料,E-mail:qianyannanhit@126.com。

Keywords $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$; heterojunction; photocatalytic degradation; tetracycline

0 引言

盐酸四环素(TCH)是一种广泛使用的广谱抗生素,在人类医疗、畜牧业和水产养殖等领域发挥了关键作用,为控制细菌传染和预防疾病做出了重要贡献^[1-2]。然而,由于人们对TCH的滥用以及处理不当,导致大量的TCH被排放至生态系统中,对水生生物和人类的健康产生了威胁^[3]。因此,对TCH的处理是众多研究学者关注的热点问题。近年来,半导体光催化技术备受关注,其具有环保、绿色和能耗低等优点,可以在温和的条件下去除TCH,是一种很有前途的环境保护技术^[4]。

在光催化技术中,光催化剂起着决定性作用。 BiOCl 是一种典型的层状宽带隙半导体光催化剂,因其高氧化还原电位以及良好的稳定性而备受关注^[5]。层状结构的 BiOCl 中存在内部静电场,可以有效分离光生电子-空穴对,从而提高光催化活性^[6]。然而,由于其带隙较宽, BiOCl 只能被紫外光激发,这严重限制了 BiOCl 的应用^[7]。研究人员提出了众多改性策略,包括元素掺杂、形貌调控以及异质结构建。其中,与另一种半导体构建异质结构是提高 BiOCl 光催化活性的常用手段。Xie等人综述了 BiOCl 异质结的构建和光催化性能及其应用^[8]。Xue等人采用溶剂热法制备了 $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3/\text{BiOCl}$ Z型异质结,该复合材料在光照120 min后可去除94.48%的2-巯基苯并噻唑,是纯 $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$ 的2.3倍和 BiOCl 的9.7倍。这是因为Z型异质结的形成反应提供了更多的活性位点,并抑制了光生电子-空穴对的快速复合,提高了光催化反应效率^[9]。 ZnWO_4 是一种常见的n型半导体,它是由 ZnO_6 和 WO_6 八面体共边形成的锯齿形金属-氧链结构组成的。 ZnWO_4 因其良好的光催化性能和无毒性而成为光纤、光致发光、湿度传感器、催化和闪烁器等应用的首选材料^[10]。 ZnWO_4 作为光催化剂的主要缺点是其光生电子-空穴对的复合率太高^[11]。

ZnWO_4 的晶粒尺寸与 BiOCl 接近,并具有与 BiOCl 匹配的能带结构,这都有利于构建 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 异质结,促进光生电荷分离和转移,提高光催化性能。本研究采用简便和低成本的水浴法构建了 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 异质结光催化材料,对其晶体结构、微观形貌和表面组成等进行了一系列的表征。选取TCH作为目标污染物,对光催化剂的性能进行了评估,并探究其光催化机理。 ZnWO_4 和 BiOCl 之间形成Z型异质结,不仅拓宽了 BiOCl 的光响应范围,而且显著提高了光生电子和空穴的分离效率。

1 实验部分

1.1 试剂

所用六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、钨酸钠(Na_2WO_4)、氯化钾(KCl)、五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、盐酸四环素和无水乙醇均为分析纯试剂。

1.2 ZnWO_4 的制备

称取2 mmol的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于20 mL去离子水中,得到溶液A。称量2 mmol的 Na_2WO_4 溶于20 mL去离子水中,得到溶液B。随后,在磁力搅拌下将溶液B缓慢滴加入溶液A中,再滴加氨水将溶液pH值调节至8.5。充分搅拌30 min后,将混合溶液转移至高压反应釜中,在180 °C下反应12 h。待自然冷却至室温后,离心收集产物,用去离子水和无水乙醇交替洗涤数次,最后将样品置于60 °C下干燥12 h,得到 ZnWO_4 白色粉末。

1.3 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 的制备

将1 mmol的KCl溶解于50 mL去离子水中,然后加入1 mmol的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,超声处理10 min使溶液混合均匀。随后,加入X mmol($X = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)的 ZnWO_4 粉末,继续搅拌30 min后,将悬浮液转移到水浴锅中,在80 °C条件下水浴加热2 h。反应结束后,离心收集产物,用去离子水和无水乙醇交替洗涤数次,最后将样品在60 °C下干燥12 h,得到 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 复合材料。根据 ZnWO_4 的加入量($X = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$),将所制备的复合材料分别命名为ZWO/BOC-2、ZWO/BOC-3、ZWO/BOC-4和ZWO/BOC-5。此外,制备了不同水浴温度 and 不同水浴时间的ZWO/BOC-3材料,根据水浴温度(60、70、80和90 °C)将样品命名为ZWO/BOC-3-60 °C、ZWO/BOC-3-70 °C、ZWO/BOC-3-80 °C和ZWO/BOC-3-90 °C。根据

不同的水浴时间(1、2、3 和 4 h),将样品命名为 ZWO/BOC -3-1h、 ZWO/BOC -3-2h、 ZWO/BOC -3-3h 和 ZWO/BOC -3-4h。采用同样的方法,在制备过程中不添加 ZnWO_4 制备得到纯 BiOCl 。

1.4 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX-UItima IV,Rigaku,日本)确定样品的晶体结构。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR,Nicolet iS50,美国)对样品的分子结构及化学键进行分析。使用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6330F,日本)以及透射电子显微镜(TEM,JEM2010F,日本)表征样品的微观形貌。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi,ThermoFisher Scientific,美国)分析催化剂的元素组成和价态。采用紫外可见分光光度计(UV9000,上海元析仪器有限公司)测定吸光度,分析样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)。采用电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)测试样品的电化学性能。

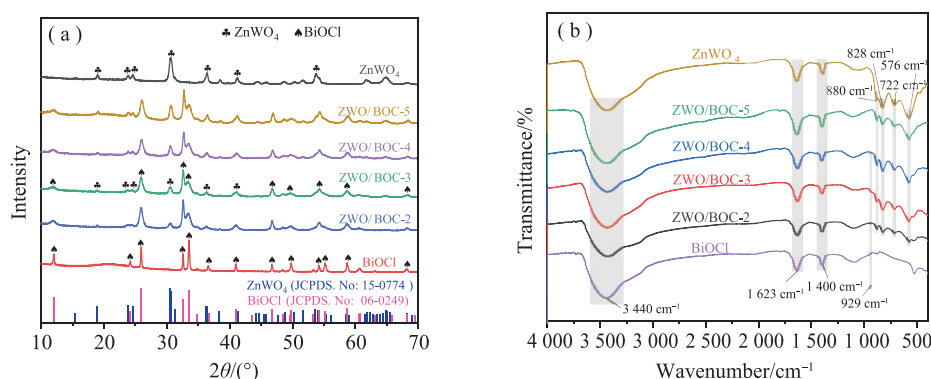
1.5 光催化性能测试

通过对 TCH 溶液的可见光降解来评估样品的光催化性能。取 10 mg 光催化剂分散于 TCH (50 mL, 10 mg/L)溶液中,在黑暗中搅拌 30 min 实现吸附-解吸平衡。随后,将悬浮液置于光源下进行光催化反应。每隔 10 min 取 4 mL 悬浊液,离心分离后,取上清液用紫外-可见分光光度计测定其在 357 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

所制备的 ZnWO_4 、 BiOCl 和 ZWO/BOC 复合材料的 XRD 衍射图如图 1(a)所示。从图中可以看出,纯 BiOCl 为四方晶相,其衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 06-0249)一致。而纯 ZnWO_4 为单斜晶系,其衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 15-0774)一致^[12]。在所有复合光催化剂的 XRD 图中,均可观察到 BiOCl 和 ZnWO_4 的特征衍射峰,未见其他杂相的特征峰,这表明 ZnWO_4 和 BiOCl 成功复合。采用 FTIR 进一步分析样品的结构,如图 1(b)所示。所有样品在 $3\,440$ 和 $1\,623\text{ cm}^{-1}$ 都存在两个吸收峰,这与吸附 H_2O 中—OH 的伸缩振动和弯曲振动相关^[13],而 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于吸附 CO_2 分子中的 C—O 键的振动^[14]。对于纯 ZnWO_4 ,在 880 和 828 cm^{-1} 的振动峰对应于 Zn—O—W 的弯曲振动和伸缩振动,而 722 和 576 cm^{-1} 处的吸收峰则归因于 WO_6 八面体中的 W—O 拉伸振动^[15-17]。纯 BiOCl 在 929 cm^{-1} 处的特征峰源于 Bi—O 键的对称伸缩振动^[13]。值得注意的是,在所有 ZWO/BOC 复合材料的 FTIR 光谱中,都可以观察到 ZnWO_4 和 BiOCl 的特征吸收峰。此外,随着 ZnWO_4 含量的增加, ZnWO_4 吸收峰的强度逐渐增强,而 BiOCl 吸收峰的强度逐渐减弱。FTIR 分析结果与 XRD 分析结果相一致,也证实了 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 复合材料的成功制备。



注:(a) XRD 图谱;(b) FTIR 光谱。

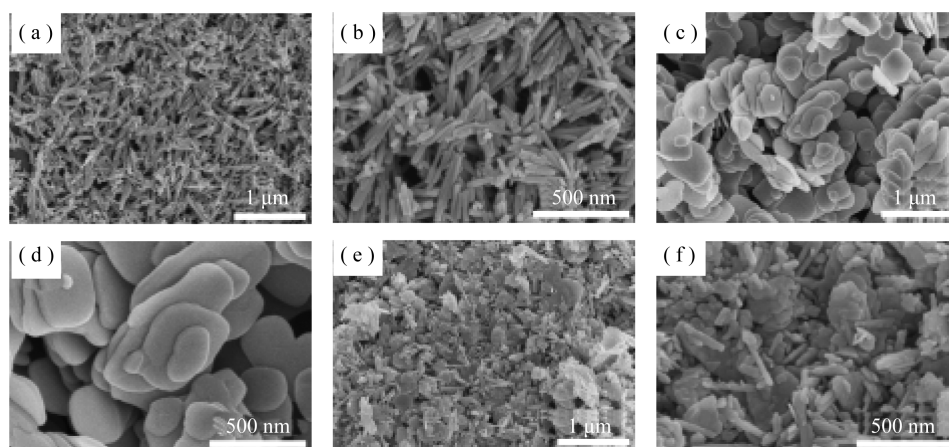
图 1 所制备样品的 XRD 图谱和 FTIR 图

Fig. 1 XRD patterns and FTIR spectra of as-prepared samples

2.2 微观形貌

图 2 为所制备光催化材料的 SEM 图。如图 2(a)和 2(b)所示,纯 ZnWO_4 呈现棒状结构,而纯 BiOCl 则由大量不规则的纳米片堆叠而成[图 2(c,d)],纳米片的直径为 $100\sim 500\text{ nm}$ 。 ZWO/BOC -3 复合光催化剂

的 SEM 如图 2(e,f) 所示,其形貌由纳米片与纳米棒紧密接触而成,这一结果证明了 ZnWO_4 纳米棒和 BiOCl 纳米片的成功复合。



注:(a,b) ZnWO_4 ; (c,d) BiOCl ; (e,f) ZWO/BOC-3 。

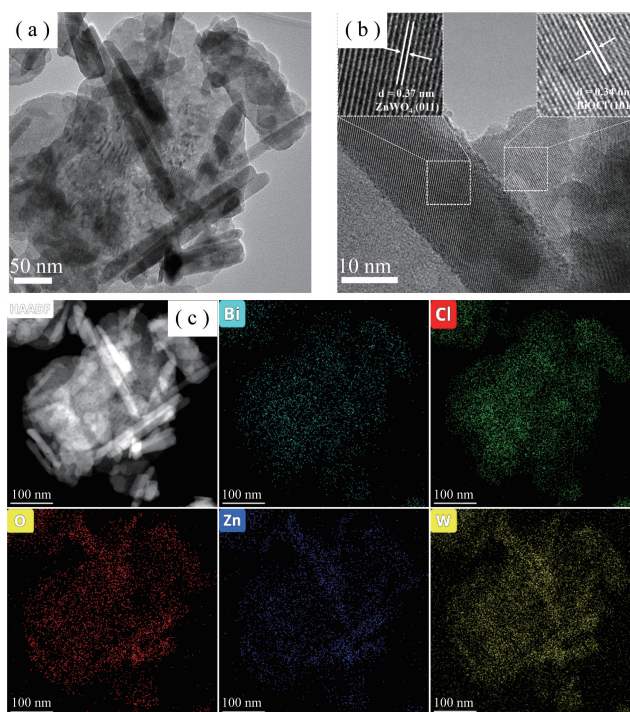
图 2 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of samples

通过 TEM 进一步观察了 ZWO/BOC-3 的微观结构,如图 3 所示。从图 3(a)可以看出, ZWO/BOC-3 的形貌和尺寸与 SEM 图像基本一致, BOC 纳米片与 ZWO 纳米棒紧密接触。 ZWO/BOC-3 的高分辨 TEM (HRTEM) 图像显示出 ZnWO_4 和 BiOCl 清晰的交错晶格条纹[图 3(b)], 0.34 nm 和 0.37 nm 的晶面间距分别对应于 BiOCl 的 (101) 晶面以及 ZnWO_4 的 (011) 晶面。图 3(c) 的元素分布图可以观察到 ZWO/BOC-3 存在 Bi、Cl、O、Zn 和 W 元素。O 元素均匀分布在整個结构中,Bi 和 Cl 元素分布在纳米片上,而 Zn 和 W 元素主要分布在纳米棒上。交错的元素分布也证明了 ZnWO_4 和 BiOCl 的成功复合。

2.3 XPS 分析

利用 XPS 技术进一步研究了材料的化学组成和元素价态。XPS 全谱图如图 4(a) 所示, ZWO/BOC-3 异质结中检测到 Bi、Cl、O、Zn 和 W 元素,这与元素分布图一致。图 4(b) 为 Bi 4f 的 XPS 高分辨谱图, 159.78 eV 和 165.08 eV 处的两个特征峰分别对应于 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 轨道结合能,表明 ZWO/BOC-3 中的 Bi 主要以正三价化学状态存在^[18]。图 4(c) 为 Cl 2p 的 XPS 高分辨谱图,在 198.42 eV 和 200.03 eV 处的两个特征峰分别对应于 Cl^- 的 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2} 的结合能^[19-20]。图 4(d) 中的 O 1s 峰可以拟合成两个峰,其中 530.64 eV 处的峰对应于 O^{2-} 离子价态, 531.70 eV 处的峰源于表面吸附水^[21-23]。图 4(e) 显示了 Zn 2p 的 XPS 高分辨谱图,结合能为 1021.99 eV 和 1045.03 eV 处呈现两个特征峰,分别对应于 Zn^{2+} 的 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 峰^[24-25]。W 4f 的 XPS 高分辨谱如图 4(f) 所示, 36.10 eV 和 38.24 eV 的峰分别对应于 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2},表明 ZWO/BOC-3 异质结中的 W 主要以正六价化学状态存在^[26-27]。值得注意的是,与纯 BiOCl 相比, ZWO/BOC-3 异质结的 Bi 4f 和 Cl 2p 峰向低结合能方向移动,而与纯 ZnWO_4 相比,复合材料的 Zn 2p 和 W 4f 峰向高结合能方向移动。这种化学位移说明 ZWO/BOC-3 异质结中 ZnWO_4 上的电子向

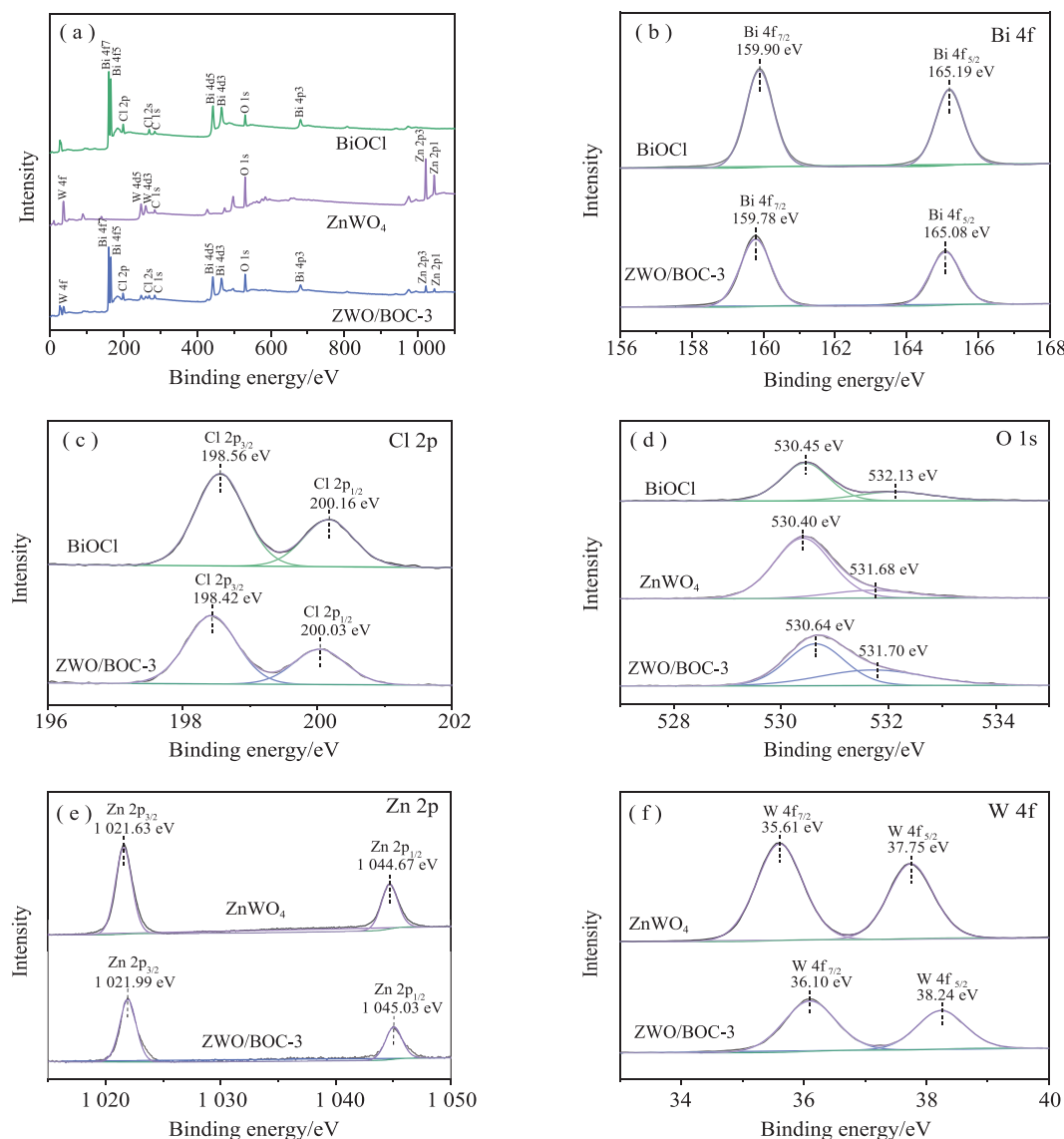


注:(a) TEM; (b) HRTEM; (c) Bi、Cl、O、Zn、W 的元素分布。

图 3 ZWO/BOC-3 的形貌和元素分布图

Fig. 3 Morphology and elemental distribution maps of ZWO/BOC-3

BiOCl 转移,表明 BiOCl 和 ZnWO_4 之间形成了异质结^[28]。



注: (a) 全谱; (b) Bi 4f; (c) Cl 2p; (d) O 1s; (e) Zn 2p; (f) W 4f。

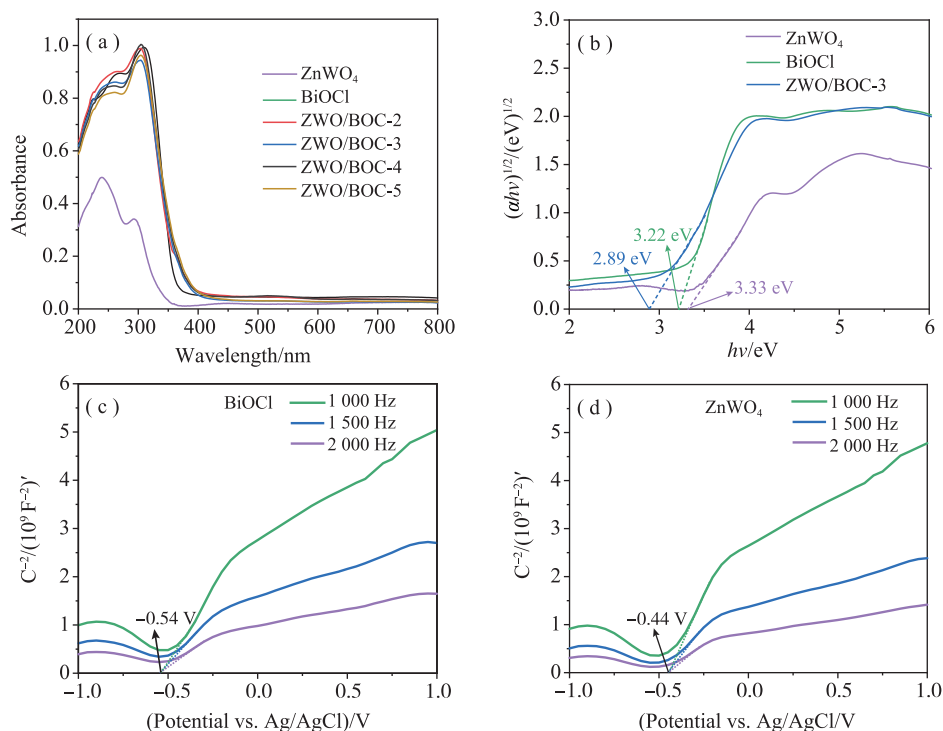
图4 BiOCl 、 ZnWO_4 和 ZWO/BOC-3 的 XPS 光谱

Fig. 4 XPS survey spectra of BiOCl , ZnWO_4 and ZWO/BOC-3

2.4 能带结构分析和光电化学性质

通过 UV-vis DRS 光谱测试了光催化剂的光吸收能力,结果如图 5(a)所示。从吸收曲线可以看出,纯 BiOCl 和 ZnWO_4 的吸收带边分别位于 366 和 338 nm,其光吸收范围主要集中在紫外光区域。当 BiOCl 与 ZnWO_4 复合后, ZWO/BOC 异质结复合材料的光吸收带边从紫外光区域扩展至可见光区域,且光吸收强度略高于单一的 BiOCl 和 ZnWO_4 ,这表明异质结的形成在一定程度上增强了材料对可见光的吸收能力。如图 5(b)所示,采用 Kubelka-Munk 方法计算了 BiOCl 、 ZnWO_4 和 ZWO/BOC-3 的带隙值(E_g),分别为 3.22、3.33 和 2.89 eV。 ZWO/BOC-3 的带隙小于 BiOCl 和 ZnWO_4 ,这可能是因为两者之间形成的异质结存在强的相互作用,使得电子和空穴分别局域在不同的材料中,这种空间分离降低了复合材料的有效带隙^[29]。此外,通过对 BiOCl 和 ZnWO_4 进行了莫特-肖特基测试(M-S)确认材料的能带结构。如图 5(c)和 5(d)所示, BiOCl 和 ZnWO_4 的 M-S 曲线斜率均为正值,表明它们均为 n 型半导体^[30-31]。同时得到 BiOCl 和 ZnWO_4 的平带电位 $E(\text{vs. Ag/AgCl, pH} = 7)$ 分别为 -0.54 和 -0.44 V。根据公式 $E_{\text{fb}}(\text{vs. NHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.22 \text{ V}$,可将平带电位值转换为标准氢电极(vs. NHE, pH = 7)下的电位值。因此, BiOCl 和 ZnWO_4 标准平带电位 $E_{\text{fb}}(\text{vs. NHE})$ 分别为 -0.32 和 -0.22 V。通常, n 型半导体的导带电位(E_{CB})比 E_{fb} 更

负 0.1 V^[32], 可以计算得出 BiOCl 和 ZnWO₄ 的 E_{CB} 分别为 -0.42 和 -0.32 V(vs. NHE, pH = 7)。根据公式 $E_{VB} = E_{CB} + E_g$, 可以得到 BiOCl 和 ZnWO₄ 的价带电位(E_{VB})分别为 2.80 和 3.01 V(vs. NHE, pH = 7)。



注: (a) UV-vis DRS 光谱; (b) Tauc 图; (c) BiOCl 的 M-S 曲线; (d) ZnWO₄ 的 M-S 曲线。

图 5 样品的 UV-vis DRS 光谱、Tauc 图和 M-S 曲线

Fig. 5 UV-vis DRS spectra, Tauc plots and M-S curves of samples

为了更深入地了解光催化剂的电荷分离效率, 对 BiOCl、ZnWO₄ 和 ZWO/BOC 复合材料进行了瞬态光电流响应测试, 结果如图 6 所示。一般而言, 较大的光电流密度意味着光生电子-空穴对的分离效率较高。从图中可以看出, 所有 ZWO/BOC 复合材料的光电流密度均高于纯 BiOCl 和 ZnWO₄。由此可见, BiOCl 和 ZnWO₄ 之间形成的异质结能够有效加速光生载流子的分离, 从而提高光催化活性。其中, ZWO/BOC-3 表现出最大的光电流密度, 表明其具有最强的光生电荷载流子分离能力。

2.5 光催化性能

选取 TCH 溶液作为目标污染物, 测试了 BiOCl、ZnWO₄ 和 ZWO/BOC 复合材料的光催化性能(图 7)。首先, 样品在 TCH 溶液中暗反应 30 min 达到吸附-解析平衡, 结果显示, 含有 ZWO/BOC 复合材料的 TCH 浓度明显降低[图 7(a)], 其吸附容量显著

高于纯 BiOCl 和 ZnWO₄。TCH 具有较高的稳定性, 在不添加光催化剂的情况下, TCH 溶液的光降解可以忽略不计。当加入光催化剂之后, TCH 溶液的降解效率显著提高。其中, 纯的 ZnWO₄ 和 BiOCl 在 60 min 光照下对 TCH 的降解效率分别为 39.67% 和 39.39%, 而 ZWO/BOC 复合材料则表现出优异的光催化性能。ZWO/BOC-2、ZWO/BOC-3、ZWO/BOC-4 和 ZWO/BOC-5 在 60 min 光照下对 TCH 的降解效率分别为 72.60%、79.67%、74.12% 和 60.46%。显然, ZWO/BOC-3 复合材料表现出最优的光催化活性。

此外, ZnWO₄ 和 BiOCl 的物理混合物对 TCH 的降解效率为 52.73%, 其光催化活性略高于纯 BiOCl 和 ZnWO₄, 但低于所有 ZWO/BOC 复合材料。为更好地对比不同光催化剂对 TCH 的降解效果, 采用一阶

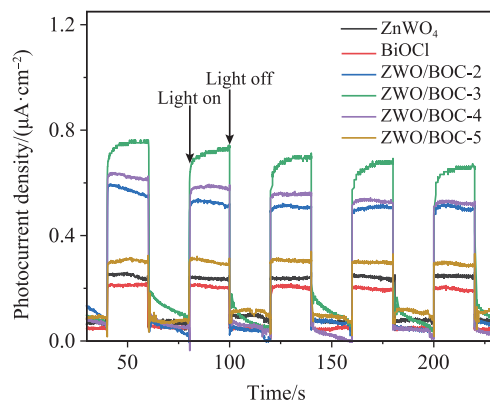
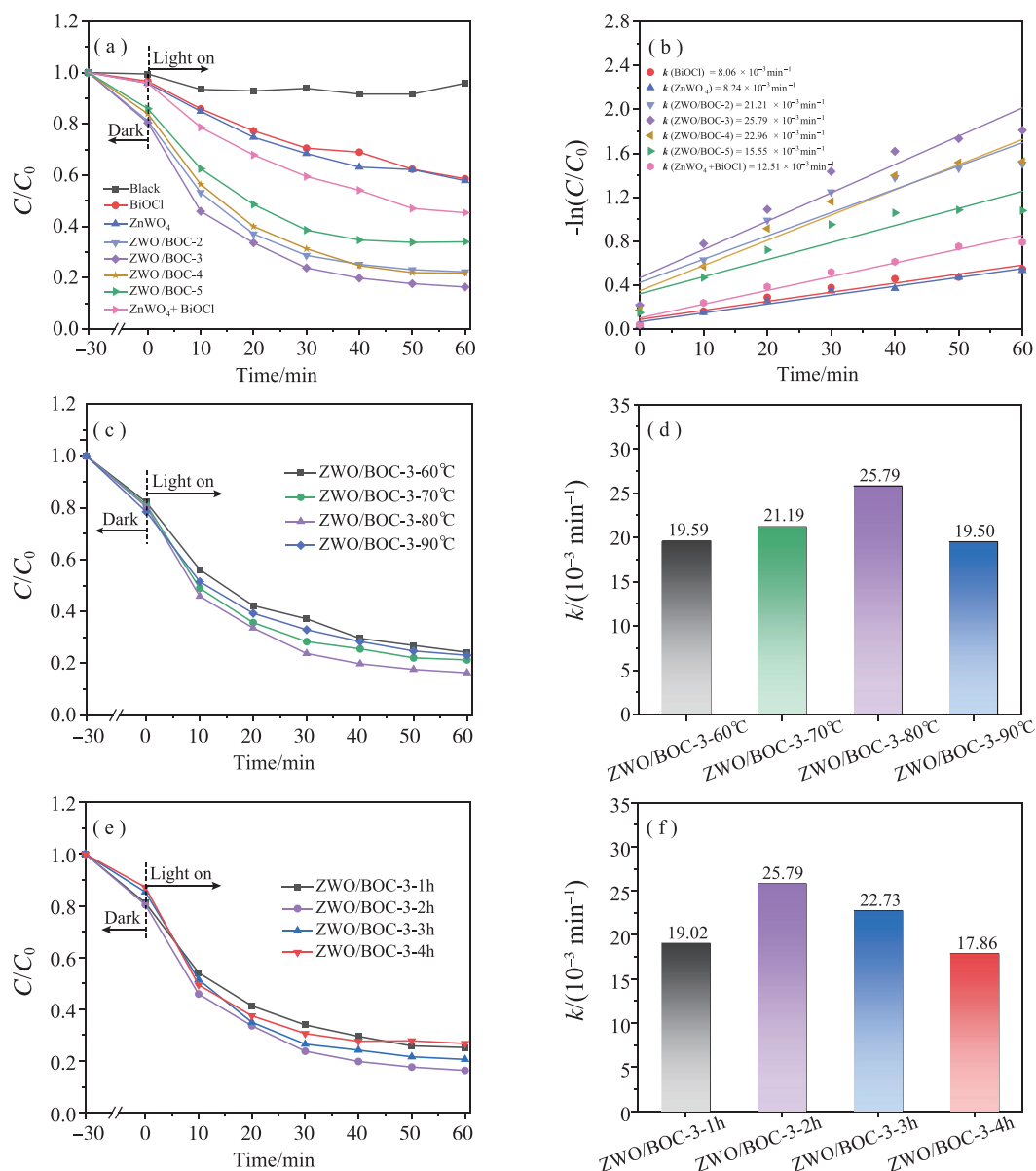


图 6 所制备样品的光电流响应曲线

Fig. 6 Photocurrent curves of as-prepared samples

反应动力学方程拟合实验数据,如图 7(b)所示。所有复合材料的反应速率常数均高于纯 ZnWO_4 和 BiOCl ,其中,ZWO/BOC-3 的反应速率常数最大($25.79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$),分别是纯 ZnWO_4 ($8.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)和 BiOCl ($8.06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)的 3.13 和 3.20 倍。上述结果进一步表明 BiOCl 和 ZnWO_4 之间形成的异质结有效增强了光催化活性。此外,还研究了水浴温度和时间对 ZWO/BOC-3 的光催化活性的影响。如图 7(c, d)所示,ZWO/BOC-3-60℃、ZWO/BOC-3-70℃、ZWO/BOC-3-80℃ 和 ZWO/BOC-3-90℃ 在 60 min 光照下对 TCH 的降解效率分别为 75.74%、78.67%、83.65% 和 76.92%,反应速率常数分别为 19.59×10^{-3} 、 21.19×10^{-3} 、 25.79×10^{-3} 和 $19.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。从图 7(e, f)可以看出,ZWO/BOC-3-1h、ZWO/BOC-3-2h、ZWO/BOC-3-3h 和 ZWO/BOC-3-4h 在 60 min 光照下对 TCH 的降解效率分别为 74.82%、83.65%、79.37% 和 73.23%,反应速率常数分别为 19.02×10^{-3} 、 25.79×10^{-3} 、 22.73×10^{-3} 和 $17.86 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。以上结果表明, BiOCl 和 ZnWO_4 形成异质结的最佳反应条件为在 80℃ 下水浴 2 h。水浴温度过高或过低以及水浴时间过长或过短,都会影响复合材料的结晶性和形貌,进而影响其比表面积和光催化活性。不同水浴条件下制备的 ZWO/BOC-3 样品的光催化性能比较如表 1 所示。



注:(a) 所制备样品对 TCH 的光降解活性;(b) 准一级反应动力学曲线图;(c,d) 在不同反应温度和(e,f) 不同反应时间下制备的 ZWO/BOC-3 对 TCH 的光降解活性和反应速率常数比较。

图 7 BiOCl 、 ZnWO_4 和 ZWO/BOC 的光催化性能

Fig. 7 Photocatalytic performances of BiOCl , ZnWO_4 and ZWO/BOC

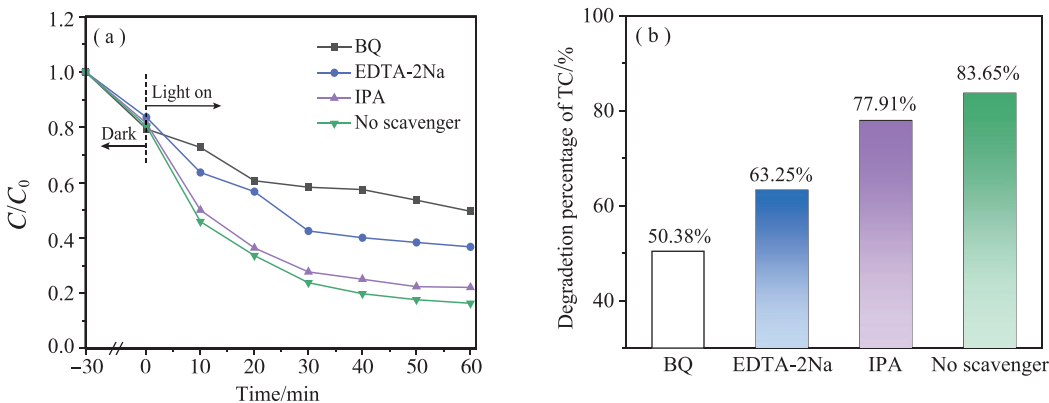
表 1 不同水浴条件下 ZWO/BOC-3 的性能比较

Tab. 1 Comparison of performances of ZWO/BOC-3 prepared under different water bath conditions

样品名称	水浴温度/℃	水浴时间/h	TCH 的降解率/%	反应速率常数/ min^{-1}
ZWO/BOC-3-60℃	60	2	75.74	19.59×10^{-3}
ZWO/BOC-3-70℃	70	2	78.67	21.19×10^{-3}
ZWO/BOC-3-80℃	80	2	83.65	25.79×10^{-3}
ZWO/BOC-3-90℃	90	2	76.92	19.50×10^{-3}
ZWO/BOC-3-1h	80	1	74.82	19.02×10^{-3}
ZWO/BOC-3-2h	80	2	83.65	25.79×10^{-3}
ZWO/BOC-3-3h	80	3	79.37	22.73×10^{-3}
ZWO/BOC-3-4h	80	4	73.23	17.86×10^{-3}

2.6 光催化机理

将苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)分别作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 的捕获剂,进行了自由基捕获实验,探究了 ZWO/BOC-3 在光催化降解 TCH 时主要的反应活性物种,如图 8(a,b)所示。在不添加捕获剂时,ZWO/BOC-3 对 TCH 的降解效率为 79.67%,而加入 BQ 和 EDTA-2Na 后,ZWO/BOC-3 对 TCH 的降解效率分别下降至 37.46%和 56.04%。这表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是参与降解 TCH 的主要活性物种。而在反应溶液中加入 IPA 时,观察到 TCH 降解效率仅下降至 72.89%,这说明 $\cdot\text{OH}$ 对 TCH 的光降解作用较弱,在光催化降解反应中起次要作用。



注:(a) 光催化降解曲线;(b) TCH 降解效率。

图 8 不同捕获剂对 ZWO/BOC-3 光催化性能和 TCH 降解效率的影响

Fig. 8 Influence of different trapping agents on the photocatalytic performances of ZWO/BOC-3 and corresponding degradation ratio of TCH

基于上述实验结果,提出了 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 异质结在降解 TCH 时表现出增强的光催化活性机理,如图 9 所示。在可见光照射下, BiOCl 和 ZnWO_4 均被光激发,其价带(VB)中的光生电子(e^-)吸收光子能量后跃迁到导带(CB)中,同时在价带中留下相应的光生空穴(h^+)。假设 $\text{ZnWO}_4/\text{BiOCl}$ 为传统的 II 型异质结,由于 BiOCl 的导带和价带位置比 ZnWO_4 的更负, BiOCl 导带上的 e^- 倾向于迁移到 ZnWO_4 的导带上,而 ZnWO_4 价带上 B 的 h^+ 会迁移到 BiOCl 的价带上,以达到热力学平衡^[33]。然而,由于 ZnWO_4 的导带电势(-0.32 V vs. NHE)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的标准电势(-0.33 V vs. NHE)更正, ZnWO_4 的导带上的光生电子不足以将溶解氧还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。这一机理与自由基捕获实验结果及 XPS 分析中的电荷转移方向不一致,而 Z 型异质结则可以合理解释实验结果。在可见光照射下, ZnWO_4 的导带上的光生电子转移至 BiOCl 的价带中,并与光生空穴复合。因此,电子在 BiOCl 的导带中积累,而空穴在 ZnWO_4 的价带中积累,这样可以显著抑制 ZnWO_4 的价带空穴和 BiOCl 导带电子的复合。 BiOCl 的导带电位为 -0.49 V(vs. NHE) ,低于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 标准还原电位(-0.33 V vs. NHE);同时, ZnWO_4 的价带电位为 2.98 V(vs. NHE) ,显著高于 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的

标准氧化电位(1.99 V vs. NHE)。这意味着 BiOCl 的导带中的电子可以与溶解 O₂ 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 而 ZnWO₄ 价带上的空穴可以直接参与氧化反应,也可以将水中的 OH⁻ 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基。最后, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h⁺ 两种主要活性物种与部分 $\cdot\text{OH}$ 可将 TCH 降解为 H₂O、CO₂ 以及其他小分子化合物。

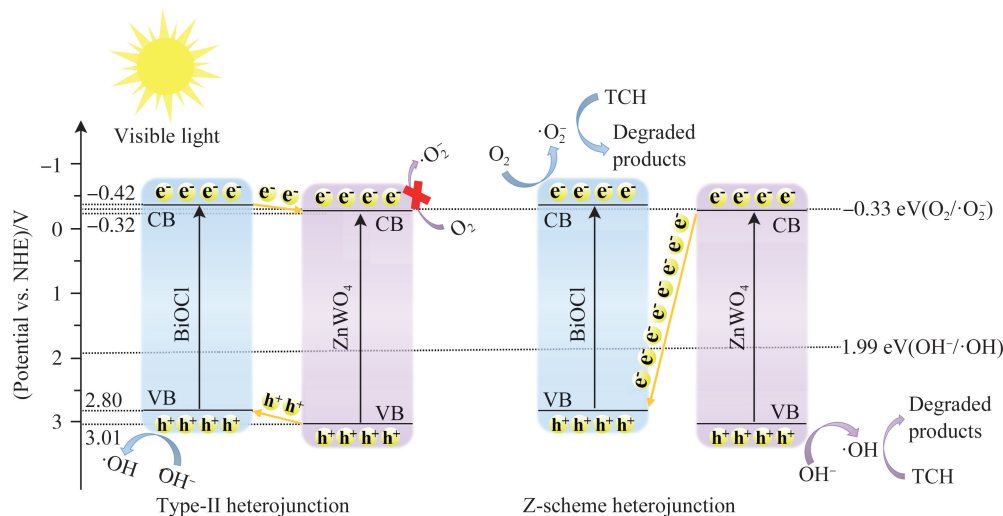


图9 ZnWO₄/BiOCl 异质结的电荷转移途径和 TCH 降解机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of possible charge transfer pathways in the ZnWO₄/BiOCl heterojunction for degradation of TCH

3 结论

采用简单的水浴法,成功制备出了 ZnWO₄/BiOCl 异质结复合材料。与单一的纯 BiOCl 和 ZnWO₄ 相比,ZnWO₄/BiOCl 异质结材料表现出增强的光催化活性,其光催化性能的提升的主要原因是 BiOCl 和 ZnWO₄ 之间形成的 Z 型异质结有效地提升了光生载流子的转移和分离效率。自由基捕获实验结果表明该异质结复合催化剂在降解 TCH 过程中的主要活性物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h⁺。本研究为 BiOCl 基异质结复合光催化剂的设计及制备提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] KUMAR M, JAISWAL S, SODHI K K, et al. Antibiotics bioremediation: perspectives on its ecotoxicity and resistance[J]. *Environment International*, 2019, 124: 448-461.
- [2] ZHAO Y, LIN J W, WU Q, et al. Revolutionizing tetracycline hydrochloride remediation: 3D motile light-driven MOFs based micromotors in harsh saline environments[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(40): 2406381.
- [3] WU Y H, LI Y W, ZHAO T, et al. Bimetal-organic framework-derived nanotube@cellulose aerogels for peroxymonosulfate (PMS) activation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119969.
- [4] ZHANG S Q, HAN D M, WANG Z H, et al. Bi-doped and Bi nanoparticles loaded CeO₂ derived from Ce-MOF for photocatalytic degradation of formaldehyde gas and tetracycline hydrochloride[J]. 2024, 20(36): 2309656.
- [5] SUN H Y, LIN H L, JIA X M, et al. Dual structure cobalt sites on surface hydroxyl and oxygen vacancy of BiOCl for cooperative CO₂ reduction and tetracycline oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 359: 124514.
- [6] SHEN T, SHI X K, GUO J X, et al. Photocatalytic removal of NO by light-driven Mn₃O₄/BiOCl heterojunction photocatalyst: optimization and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 128014.
- [7] ZHANG X M, XU C, YU C B, et al. Oxygen vacancy defect engineering in MoO₃/Mo-doped BiOCl Ohmic junctions for enhanced photocatalytic antibiotic elimination[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1005: 176220.
- [8] XIE K F, XU S Y, XU K, et al. BiOCl Heterojunction photocatalyst: construction, photocatalytic performance, and applications[J]. *Chemosphere*, 2023, 317: 137823.
- [9] XUE M, ZHAO J Z, CHEN J J, et al. Improving charge separation Bi₁₉S₂₇Cl₃/BiOCl Z-scheme heterojunction for efficient visible-light photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 710: 136136.
- [10] BARVEEN N R, PARASURAMAN B, WANG P Y, et al. Facile construction of ZnWO₄/g-C₃N₄ heterojunction for the improved pho-

- tocatalytic degradation of MB, RhB and mixed dyes[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 53: 105039.
- [11] TAMTAM M R, KOUTAVARAPU R, SHIM J. InVO₄ nanosheets decorated with ZnWO₄ nanorods: a novel composite and its enhanced photocatalytic performance under solar light[J]. *Environmental Research*, 2023, 227: 115735.
- [12] BATHULA B, EADI S B, LEE H D, et al. ZnWO₄ nanorod-colloidal SnO₂ quantum dots core@shell heterostructures: efficient solar-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Environmental Research*, 2023, 228: 115851.
- [13] ZHENG Y Y, SUN Y G. Construction of a flower-like S-scheme Bi₂WO₆/BiOCl nano-heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(44): 21418-21427.
- [14] LÜ H, WU H, ZHENG J Z, et al. Engineering of direct Z-scheme ZnIn₂S₄/NiWO₄ heterojunction with boosted photocatalytic hydrogen production[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 666: 131384.
- [15] ZHANG J, MA J Y, SUN X F, et al. Construction of Z-scheme Ag₂MoO₄/ZnWO₄ heterojunctions for photocatalytically removing pollutants[J]. *Langmuir*, 2023, 39(3): 1159-1172.
- [16] KUMAR P, VERMA S, KOROŠIN N Č, et al. Increasing the photocatalytic efficiency of ZnWO₄ by synthesizing a Bi₂WO₆/ZnWO₄ composite photocatalyst[J]. *Catalysis Today*, 2022, 397-399: 278-285.
- [17] ANDRADE NETO N F, NUNES T B O, LI M, et al. Influence of microwave-assisted hydrothermal treatment time on the crystallinity, morphology and optical properties of ZnWO₄ nanoparticles: photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 1766-1774.
- [18] ZHANG J F, LÜ J L, DAI K, et al. One-step growth of nanosheet-assembled BiOCl/BiOBr microspheres for highly efficient visible photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 639-646.
- [19] SHI B, YIN H, LI T, et al. Synergistically enhanced visible light photocatalytic activity by surface plasmon and facet-dependent oxygen vacancy on Ag/BiOCl[J]. *Materials Technology*, 2017, 32(7): 415-423.
- [20] SUN X M, LU J, WU J, et al. Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 32-42.
- [21] PAN J B, LIU J J, ZUO S L, et al. Structure of Z-scheme CdS/CQDs/BiOCl heterojunction with enhanced photocatalytic activity for environmental pollutant elimination[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 177-186.
- [22] HONG W F, WANG L, LIU K, et al. Asymmetric supercapacitor constructed by self-assembled camellia-like BiOCl and activated carbon microspheres derived from sweet potato starch[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746: 292-300.
- [23] LI S, DENG C X, KARMAKER P G, et al. Yb-doped BiOBr for highly efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride under visible light irradiation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 178: 112895.
- [24] ANITHA T, REDDY A E, DURGA I K, et al. Facile synthesis of ZnWO₄@WS₂ cauliflower-like structures for supercapacitors with enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 841: 86-93.
- [25] CHEN Z Q, SONG Q W, NI L, et al. Microfluidic synthesis of ZnWO₄ nanoparticles and its performance in DMSO-containing wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106528.
- [26] HE H B, LUO Z Z, YU C L. Multifunctional ZnWO₄ nanoparticles for photocatalytic removal of pollutants and disinfection of bacteria[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 401: 112735.
- [27] ANDRADE A O C, LACERDA L H D S, LAGE JÚNIOR M M, et al. Enhanced photocatalytic activity of BiOBr/ZnWO₄ heterojunction: a combined experimental and DFT-based theoretical approach[J]. *Optical Materials*, 2023, 138: 113701.
- [28] WANG H H, SUN S D, DING M Q, et al. Mechanism insight into boosting photocatalytic purification of tetracycline hydrochloride over 2D/2D S-scheme (BiO)₂CO₃/BiOCl heterojunctions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112723.
- [29] LIU C, ZHOU J L, SU J Z, et al. Turning the unwanted surface bismuth enrichment to favourable BiVO₄/BiOCl heterojunction for enhanced photoelectrochemical performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 506-513.
- [30] ZHOU J X, TANG H L, YAO C X, et al. 2D/2D Ni-MOF/BiOCl S-scheme heterojunction with boosted charge transfer and photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 39: e00825.
- [31] HE G P, WANG D, HUANGFU H J, et al. Bifunctional modulation of Ce⁴⁺ doping for ZnWO₄ morphological structure and bandgap width to enhance photocatalytic degradation and electrochemical energy storage[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(28): 13541-13559.
- [32] ZHEN W L, SUN J J, NING X F, et al. Polymeric carbon nitride with internal n-p homojunctions for efficient photocatalytic CO₂ reduction coupled with cyclohexene oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120568.
- [33] LI X J, ZHANG P P, ZHANG H Y, et al. Van der Waals type II carbon nitride homojunctions for visible light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Research*, 2023, 16(4): 5864-5872.

(责任编辑:蒲锡鹏)