

水热法合成的 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的可见光 光催化还原工业废水中 Cr(VI) 效果分析

郭思琪, 邹学军, 董玉瑛, 崔玉波

(大连民族大学 环境与资源学院, 辽宁 大连 116600)

摘要: 针对工业废水中 Cr(VI) 毒性大, 迁移性强的问题, 采用水热法制备了不同复合比例的 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片光催化剂, 通过 XRD、SEM、XPS 和 DRS 测试手段进行了表征。结果表明: LaVO_4 能进入 WO_3 晶格之中, 使其产生晶格缺陷; 晶格缺陷可作为活性位点, 促进光生载流子的分离, 提高 WO_3 的光催化活性。可见光下光催化还原工业废水中 Cr(VI) 测试表明: $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的光催化还原效率比 WO_3 更高, 当 LaVO_4 以质量比为 3% 负载 WO_3 时, 复合纳米片光催化还原性最高, 可达 92%, 是纯 WO_3 还原效率的 8.3 倍。分析结果表明, LaVO_4 能使 WO_3 的氧空位得到扩散, 提高界面光生电子的迁移速率, 促进光生电子还原 Cr(VI) , 提高复合纳米片的光催化还原性能。本研究为重金属工业废水, 特别是难降解重金属污染物高效治理技术的研发提供了理论参考。

关键词: 水热合成法; $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$; 复合纳米片; 光催化还原; 工业废水; Cr(VI)

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2019)06-0116-07

Analysis of the effect of visible photocatalytic reduction of Cr(VI) in industrial wastewater by hydrothermal synthesis of $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ composite nanoplate

GUO Siqi, ZOU Xuejun, DONG Yuying, CUI Yubo

(College of Environment and Resources, Dalian Nationality University, Dalian 116600, China)

Abstract: To solve the problem of high toxicity and strong migration of Cr(VI) in industrial wastewater, photocatalysts of $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ composite nanoplate with different composite ratios were prepared by the hydrothermal method and characterized by XRD, SEM, XPS and DRS techniques. The results showed that LaVO_4 could enter the lattice of WO_3 , causing lattice defects. Lattice defects can be used as active sites to promote the separation of photogenic carriers and improve the photocatalytic activity of WO_3 . The Cr(VI) test in industrial wastewater for photocatalytic reduction under visible light showed that the photocatalytic reduction efficiency of $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ composite nanoplate was higher than that of WO_3 . When LaVO_4 loaded WO_3 with a mass ratio of 3%, the photocatalytic reduction efficiency of the composite nanoplate was the highest, up to 92%, which was 8.3 times that of pure WO_3 . LaVO_4 could diffuse the oxygen vacancy of WO_3 , improve the photogenerated electron migration rate at the interface, promote the photogenerated electron reduction Cr(VI) , and improve the photocatalytic reduction of composite nanoplate. This study provides a theoretical reference for the research and development of efficient treatment technology of heavy metal industrial wastewater, especially refractory heavy metal pollutants.

Key words: hydrothermal synthesis method; $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$; composite nanoplate; photocatalytic reduction; industrial waste water; Cr(VI)

收稿日期: 2019-04-04; 修回日期: 2019-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21477001); 辽宁省博士科研启动基金项目(20170520007); 2018年大学生创新创业训练计划项目(201812026314)

作者简介: 郭思琪(1998-), 女, 辽宁大连人, 本科生, 研究方向为新型纳米材料。

通讯作者: 邹学军(1980-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 副教授, 研究方向为环境污染物控制。

1 研究背景

Cr(VI) 作为水体中优先控制污染物,具有溶解性高、毒性强、能致畸、致突变的特点^[1],来源主要是纺织、印染、制革、电镀、木材防腐等工业废水的不合理排放^[2]。传统去除工业废水中 Cr(VI) 的方法主要有物理吸附法、离子交换法、微生物法、电化学处理法等^[3];而以上方法大多成本较高,且易造成二次污染。因此,如何高效、经济地处理含 Cr(VI) 工业废水已成为目前水污染治理方面的重要课题^[4]。

近年来,光催化还原法具有效率高,成本低,污染小的优点,受到广泛关注^[5]。区别于高能耗的传统重金属污染治理方式,光催化还原技术可利用太阳光能将工业废水中 Cr(VI) 还原成人体所需的微量元素 Cr(III) ^[6],无二次污染且具有高效性。

WO_3 是一种典型的 n 型半导体材料,具有禁带宽度低(2.4~2.8 eV)、性质稳定、无二次污染等特点,被认为是具有前景的可见光光催化剂^[7]。但 WO_3 存在电子传输能力低、氧化还原性弱、降解稳定性低等缺点,使其广泛应用受到了限制^[8]。因此,解决此问题的研究主要集中于对其进行改性。目前,采用不同半导体复合以提高 WO_3 催化性能方面已有许多报道。陈亮等^[9]用共沉淀法制备的新型 CeO_2-WO_3 复合氧化物催化剂对 NO_x 表现出良好的还原性。侯静静等^[10]以水热法制备的 MoS_2/WO_3 复合半导体光催化剂对罗丹明 B 的光催化活性较 WO_3 有显著提高。喻洋等^[11]采用喷雾干燥-高温煅烧两步法制备的介孔 TiO_2/WO_3 空心球复合材料对甲基蓝吸附能力极佳,在可见光下几乎完全去除污染物。由此可见,采用半导体复合方式改性 WO_3 催化活性为一种有效的方法。

稀土钒酸盐因其特殊的 4f 电子外层结构在光催化领域得到广泛应用^[12]。在镧系元素中, La^{3+} 半径最大,易形成高配位数且稳定的单斜相结构,提高光催化性能^[13]。鉴于此,通过水热法制备 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片光催化剂,并对合成产物进行表征,以含 Cr(VI) 废水为研究对象,探讨了 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片光催化剂在可见光下还原水中 Cr(VI) 效果并研究了其可能的光催化还原机理。

2 材料与方法

2.1 实验试剂

试剂:钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、偏钒酸铵 (NH_4VO_3)、硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钠 (NaNO_3)、草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、无水乙醇。以上试剂均为分析纯 (AR),购自国药集团化学试剂有限公司,实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

称取 6.5 mmol NaOH 与 6.5 mmol NH_4VO_3 溶解于 10 mL 去离子水中,搅拌 15 min 后向其中加入 13 mL 0.5 mol/L 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,搅拌 10 min。最后将所得溶液移入反应釜中,保持 200℃ 水热反应 48 h,自然冷却到室温。用去离子水和无水乙醇清洗,后在 60℃ 下烘干^[14],即得 LaVO_4 。

称取 4.04 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25 mL 去离子水中,向其中逐滴加入 25 mL HCl ,搅拌 15 min。将 0.274 g 草酸溶于 50 mL 去离子水中,后与上述溶液混合,搅拌 30 min。将 LaVO_4 分别以不同质量比(1%、2%、3%、4%、5%)加入其中继续搅拌(纯 WO_3 的制备过程省略此步骤)。后将所得溶液移入 60 mL 反应釜中,保持 90℃ 水热反应 3 h,自然冷却至室温。用去离子水和无水乙醇清洗,在 60℃ 下烘干。最后在马弗炉中以 5℃/min 速率升温至 500℃ 煅烧 1 h,即得到 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片。

2.3 催化剂的表征

采用 LabX - 6000 X 射线粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406$) 进行晶型分析,扫描范围为 20°~70°,扫描步速为 0.02°/s;光催化剂表面形貌使用 JSM - 5600LV 型扫描电子显微镜(日本电子光学公司)进行测试;采用 X - 射线光电子能谱仪(日本岛津公司)分析光催化剂的化学组成和化学价态;光催化剂的吸光性能使用紫外可见漫反射光谱仪(PerkinElmer 公司)进行测试,扫描波长范围为 200~700 nm。

2.4 催化剂的活性评价

向 200 mL 50 mg/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 0.01 g 催化剂,在暗反应下搅拌 60 min,以达到吸附-脱附平衡状态,将此时的混合溶液作为零时刻样品。将混合溶液置于 500W 氙灯下 15 cm 处照射,每隔 30 min 取出 2 mL 样液,离心 15 min,在 340 nm 处测定上层清液的吸光值。

3 结果分析与讨论

3.1 XRD 表征结果

如图 1 为不同 LaVO_4 含量光催化剂的 XRD 图谱。由图 1 可知, $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的主要强峰出现在 2θ 为 23.10°、23.58°、24.34°、34.15° 处,

分别对应(002)、(020)、(200)、(202)晶面,与 WO_3 (JCPDS No. 83-0950) 标准图谱吻合,表明复合纳米片晶型结构为单斜晶型^[15],狭窄的衍射峰表明了其结晶度较好。与 WO_3 相比, $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片衍射峰的峰强有所增加但峰位未发生明显移动,推测是因为 LaVO_4 的衍射峰较弱且与 WO_3 的(120)和(112)晶面所对应的衍射峰位较为接近,发生衍射峰位的部分融合或重叠导致^[16]。由 Scherrer 公式和 Bragg 公式^[17] 计算出样品的粒径和晶胞参数,见表 1。计算结果表明, LaVO_4 负载 WO_3 后, WO_3 粒径尺寸、晶胞参数均增大,说明 LaVO_4 的负载能促进 WO_3 晶粒的生长。这可能是因为 La^{3+} 离子半径(0.103 nm)与 W^{6+} (0.068 nm)相差较大,部分 La^{3+} 进入到 WO_3 晶格中,使其发生晶格缺陷^[18],从而促进了 WO_3 晶粒的成长。Zheng 等^[19] 研究表明,光催化剂的晶格缺陷可作为活性位点,促进光生载流子的分离。由此可知, LaVO_4 的负载可增强 WO_3 光催化活性。

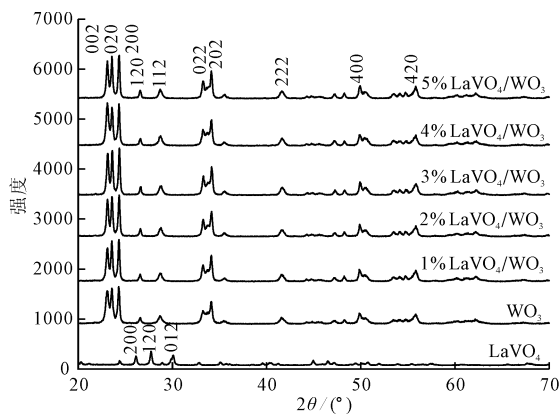


图1 不同 LaVO_4 含量复合纳米片光催化剂的 XRD 图

表1 不同 LaVO_4 含量复合纳米片光催化剂的晶粒尺寸及晶胞参数表

样品	平均粒径尺寸	晶胞参数			nm
		a	b	c	
LaVO_4	382	7.054	7.260	6.750	
WO_3	85	7.306	7.536	7.690	
1% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	244	7.309	7.552	7.691	
2% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	357	7.312	7.556	7.699	
3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	423	7.507	7.681	7.793	
4% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	388	7.311	7.553	7.701	
5% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	373	7.315	7.550	7.700	

3.2 SEM 表征结果

图2为 WO_3 和 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的

SEM 图。由图 2(a)可见, WO_3 粒子大小不均匀,粒径约为 30 ~ 100 nm。主体呈零散方块状,棱角明显;部分呈纳米颗粒状附在其上,有团聚现象。由图 2(b)可知,3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片粒径约为 250 ~ 500 nm,呈排列疏松的薄片状,颗粒之间界限清晰,分散性强。晶粒的团聚可能会遮盖具有光催化性能的晶面,而 LaVO_4 的负载能够改变 WO_3 的团聚现象,弥补这一缺陷,使得复合纳米片的光催化性能得以提高。除此之外,SEM 结果表明 LaVO_4 能增大 WO_3 的粒径,这可能与 La^{3+} 进入 WO_3 晶格之中使其发生晶格畸变有关,与 XRD 分析结果一致。

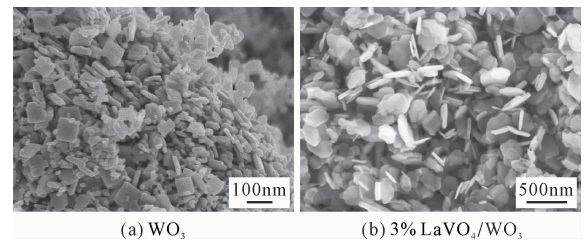


图2 WO_3 和 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的 SEM 图

3.3 XPS 表征结果

为了确定 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的成分,对 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片进行 XPS 测试,结果如图 3 所示。图 3(a)为 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 的全谱扫描图,由图 3(a)可知,该样品含 W、O、C、V、La 5 种元素,说明 LaVO_4 成功掺杂入 WO_3 之中,与预期结果一致。而 C 元素可能来源于样品测试时吸附的空气中的 CO_2 ^[20],非样品所固有。

由图 3(b)可知, $\text{O}1s$ 峰由两部分组成,结合能分别为 530.5 和 531.0 eV,分别对应晶格氧(结合能为 529.5 ~ 530.5 eV)和吸附氧(结合能为 531.0 eV)^[21],后者对应 W-O 和 V-O 键中的结合能。由图 3(c)可知,在约 523.68 和 516.37 eV 处的两个峰,分别属于 $\text{V}2p_{5/2}$ 和 $\text{V}2p_{3/2}$,表明 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片中 V 为 +5 价^[22]。如图 3(d)所示, $\text{La}3d$ 在 834.26 和 851.15 eV 处有两个峰,分别对应 $\text{La}3d_{5/2}$ 和 $\text{La}3d_{3/2}$ ^[23],表明 La 以 +3 价形式存在。W 4f 图谱如图 3(e)所示,拟合后 W 4f 主双峰的结合能位于约 32.4 eV 和 34.5 eV 处,对应 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ ^[24],与晶格结构中 W^{6+} 的结合能相符,说明 W 主要以 +6 价形式存在。次双主峰的结合能为 33.2 eV 和 35.3 eV,对应于 W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ ^[25],说明少量 W 以 +5 形式存在。Leghari 等^[26] 的研究表明,在光照条件下, W^{6+} 可以束缚光生电子,并转化成 W^{5+} ,可以有效分离电子和空穴。

由此可推测 LaVO₄ 的负载使得 WO₃ 自身具有的氧空位得到扩散,生成 W⁵⁺。此时,原本全部是 W⁶⁺ 的 5 d 轨道将部分被 W⁵⁺ 占据^[27],此后 5 d 轨道将

用于传递电子从而减小了光生电子和空穴的复合几率,提高了光催化活性。XPS 分析结果表明,LaVO₄ 与 WO₃ 成功负载。

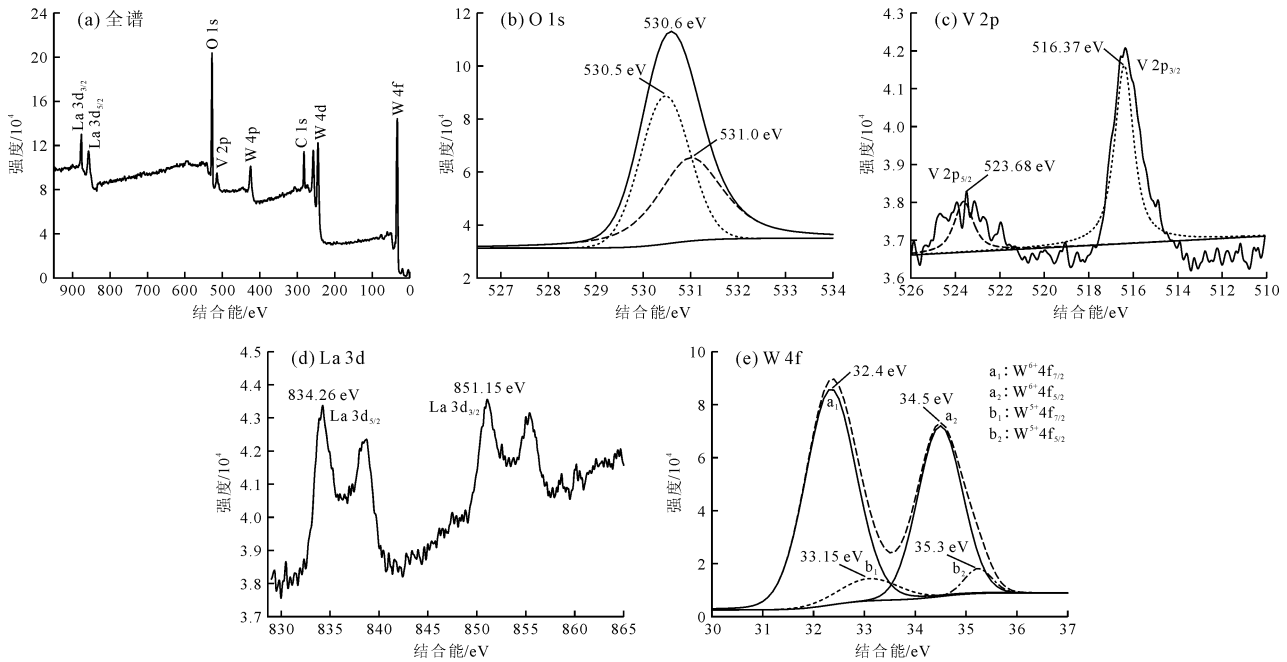


图 3 3% LaVO₄/WO₃ 复合纳米片 XPS 图谱

3.4 DRS 表征结果

如图 4(a) 为不同 LaVO₄ 含量复合纳米片光催化剂样品的 DRS 图。由图 4(a) 可知,LaVO₄ 在紫外和可见光区吸收值均较高,以不同质量比负载 WO₃ 后,WO₃ 吸收边有一定的红移,说明 LaVO₄ 的复载能够扩大 WO₃ 光吸收范围,提高其对可见光吸收能力^[28]。利用公式 $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ 作图得到图 4(b),对光谱吸收边做切线延长至 x 轴得到其禁带宽度^[29],见表 2。(其中 α, ν, A, h 和 E_g 分别为吸收系数,光的频率,比例常数,普朗克常数和带隙能)。

由表 2 可知,LaVO₄ 的负载能够明显窄化 WO₃ 禁带宽度,这可能是 LaVO₄ 掺入 WO₃ 晶格中引起晶格缺陷所致,与上述 XRD 和 XPS 分析结果一致。禁带宽度的大小影响光催化的催化性能,理论上禁带宽度越窄,光催化性越强^[30]。因此,3% LaVO₄/WO₃ 复合纳米片中可能是其中最有效的光催化剂。

此外,通过禁带宽度可以继续探讨能带结构位置。根据电负性理论,LaVO₄、WO₃ 及 LaVO₄/WO₃ 复合纳米片中的价带能量和导带能量可由价带导带公式计算^[31](公式(1)~(2))。

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

式中: E_{CB} 为导带最低电位,eV; X 为半导体的电负性; E_e 为自由电子的电势,大约为 4.5 eV; E_g 为半导体禁带宽度,eV; E_{VB} 为价带最高电位,eV;计算结果同见表 2。

表 2 不同 LaVO₄ 含量复合纳米片光催化剂的禁带宽度、导带和价带值 eV

半导体	E_g	E_{CB}	E_{VB}
LaVO ₄	1.24	0.63	1.87
WO ₃	2.47	0.86	3.33
1% LaVO ₄ /WO ₃	2.40	0.89	3.29
2% LaVO ₄ /WO ₃	2.20	0.99	3.19
3% LaVO ₄ /WO ₃	2.03	1.08	3.11
4% LaVO ₄ /WO ₃	2.10	1.04	3.05
5% LaVO ₄ /WO ₃	2.12	1.03	3.15

3.5 催化剂的活性效果评价

图 5 为不同光催化剂对 Cr(VI) 的还原效果及动力学曲线图,表 3 为拟合的一级动力学方程结果。由表 3 可知, $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 线性关系较好($R^2 \geq 0.97$),表明 LaVO₄/WO₃ 复合纳米片对 Cr(VI) 的还原满足一级反应动力学方程^[32]。由图 5(a) 可知,纯 WO₃ 在可见光下照射 2.5 h 后,Cr(VI) 还原

率仅为 11%, 光催化还原性较弱; 而 LaVO_4 以不同质量比(1%、2%、3%、4%、5%)复载 WO_3 后, WO_3 光催化还原性有明显提高, 其对 Cr(VI) 的还原率可以分别达到 55%、66%、92%、89%、85%。该结果表明, Cr(VI) 的还原率随 LaVO_4 负载量增加呈先增大后减小的趋势。当 LaVO_4 负载量为 3% 时, Cr(VI) 还原率达到最佳值, 为 92%, 是 WO_3 还原率的 8.3 倍, 此时复合纳米片的还原速率为 0.9757/h。这表明 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片是最有效的光催化剂, 与 DRS 分析结果一致。复合纳米片光催化还原性的增强可能是因为 LaVO_4 进入 WO_3 晶格之中, 使其发生氧空位扩散现象。 WO_3 的氧空位属于正电中心, 带正电荷, 可以束缚自由电子^[33]。 WO_3 氧空位的扩散, 使得被其束缚的电子数目增加, 从而减少光生电子与空穴的复合^[34], 增强了复合纳米片光催化还原能力。此外, WO_3 氧空位含量

的增加使得界面电子的迁移和分离速率有所提高^[35], 可以促进自由电子与光催化剂表面污染物质的氧化还原反应, 更进一步提高了光催化剂的光催化活性。然而过多的 LaVO_4 会覆盖在 WO_3 表面, 减小 WO_3 的光催化有效面积, 使进行光催化的反应活性位点减少^[36], 影响其对可见光的吸收, 使得 WO_3 的光催化还原能力有所减弱。

表 3 不同 LaVO_4 含量复合纳米片光催化剂对水体中 Cr(VI) 还原反应动力学方程

样品	动力学方程	R^2
WO_3	$y = 0.0474x + 0.0071$	0.9775
1% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	$y = 0.3282x - 0.0289$	0.9920
2% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	$y = 0.4326x + 0.0049$	0.9994
3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	$y = 0.9757x - 0.0062$	0.9924
4% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	$y = 0.8738x - 0.0572$	0.9899
5% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$	$y = 0.7577x - 0.0673$	0.9897

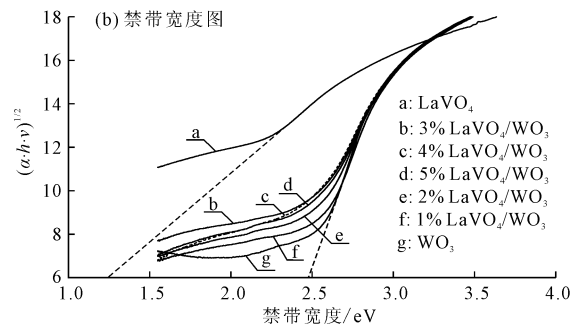
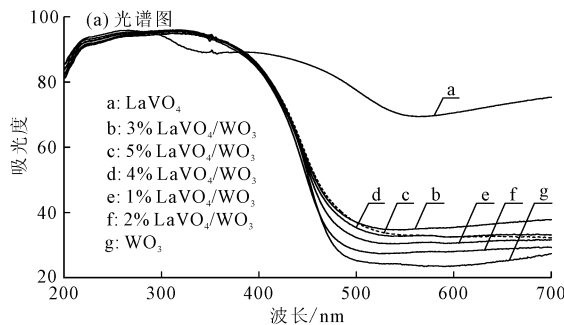


图 4 不同 LaVO_4 含量复合纳米片光催化剂的可见紫外漫反射光谱图及对应的禁带宽度图

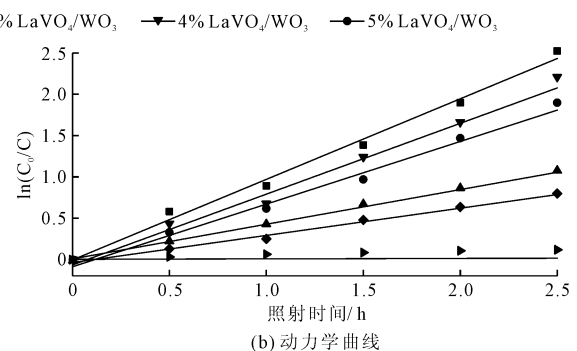
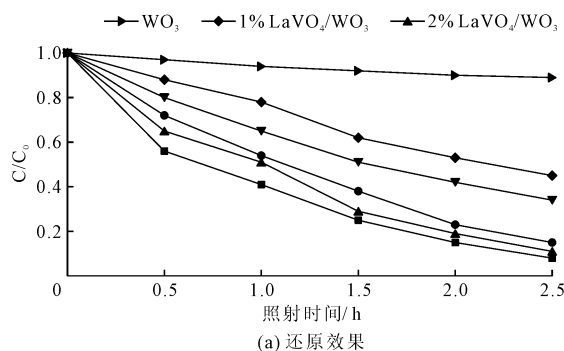


图 5 不同 LaVO_4 含量复合纳米片光催化剂在可见光下对 Cr(VI) 的还原效果及动力学曲线图

3.6 催化反应机理分析

基于以上分析, 对 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片在可见光下还原水中 Cr(VI) 体系提出了可能的反应机理, 见图 6, 其中主要的反应方程式见方程式 (3) ~ (5)。在可见光作用下, LaVO_4 和 WO_3 被激发产生电子空穴对, 如方程式 (3) 所示。由图 6 可知, 在 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片中, WO_3 价带 (3.11 eV) 和导带 (1.08 eV) 位置均远远正于

LaVO_4 (价带 1.87 eV, 导带 0.63 eV), 所以在可见光辐射下, 光生电子从 LaVO_4 导带跃迁到 WO_3 导带上, 光生空穴被激发从 WO_3 价带跃迁到 LaVO_4 价带。一方面, 光生空穴与吸附在复合纳米片表面的水分子反应生成氧气和 H^+ ^[37], 如方程式 (4) 所示。研究表明, 酸性条件有利于水体中 Cr(VI) 的还原^[38], 所以光生空穴的氧化反应对 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的光催化还原能力有促进作用。

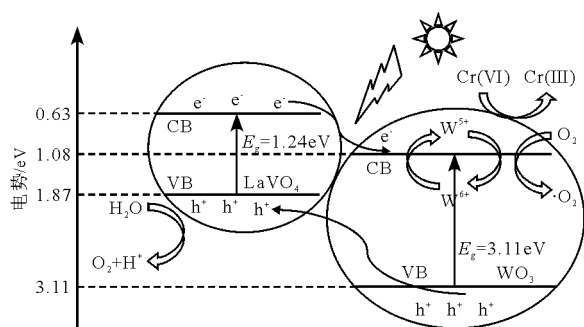
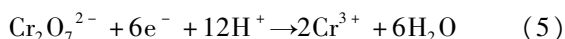
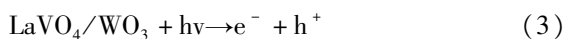


图6 3% $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片在可见光下对水中 Cr(VI) 的还原机理图



另一方面,光生电子具有强还原性,可将 Cr(VI) 还原成人体所需的微量元素 Cr(III) ,无二次污染且具有高效性。此外,部分光生电子与 W^{6+} 结合,使得 WO_3 氧空位得到扩散,生成 W^{5+} 。此时,原本全部是 W^{6+} 的 5 d 轨道将部分被 W^{5+} 占据。此后,5 d 轨道将用于传递电子,从而减小了光生电子和空穴的复合几率。Wang 等^[39]的研究表明,在可见光照射下, W^{5+} 会产生自由电子,这些自由电子与 W^{5+} 反应,在催化剂表面生成 W^{6+} 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。 W^{6+} 和 W^{5+} 之间的转化过程构成一个循环系统,生成大量的超氧自由基($\cdot\text{O}_2$)。超氧自由基的生成可抑制光生电子与空穴的复合^[40],可进一步提高复合纳米片的光催化还原能力。 LaVO_4 和 WO_3 之间的能带结构促进了光生电子的转移,能够有效减少光生电子与空穴的复合作用率,有利于提高 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片的光催化还原性能。

4 结 论

(1)通过水热法成功制备了 $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片光催化剂。其呈排列疏松的薄圆片状,尺寸约为 250~500 nm,具有可见光响应范围较大、电子-空穴对的分离效率较高、光催化还原性较强等优点。

(2) LaVO_4 能进入 WO_3 晶格之中,使其产生晶格缺陷;晶格缺陷可作为活性位点,促进光生载流子的分离,提高 WO_3 的光催化活性。而过多的 LaVO_4 会覆盖在 WO_3 表面,使得光催化的反应活性位点减少, WO_3 的光催化还原能力减弱。

(3) LaVO_4 能使 WO_3 的氧空位得到扩散, W^{6+} 的 5 d 轨道将部分被 W^{5+} 占据,用于传递电子,从而减少了光生电子与空穴的复合;二者之间的能带结

构能够促进光生电子的转移,提高光生电子还原工业废水中 Cr(VI) 的效率,进而提高了复合纳米片的光催化还原能力。

(4) $\text{LaVO}_4/\text{WO}_3$ 复合纳米片光催化剂在可见光作用下,在还原工业废水中 Cr(VI) 实验中表现出比 WO_3 更高的光催化还原性,当 LaVO_4 以 3% 的质量比负载 WO_3 时对 Cr(VI) 的还原率最高,可达 92%,其还原效率是纯 WO_3 的 8.3 倍。

(5)本研究为重金属工业废水,特别是难降解重金属污染物的绿色治理技术的研发提供了理论参考。

参考文献:

- [1] 刘荣香,张焕祯. 含 Cr(VI) 废水处理技术研究进展[J]. 环境科技, 2011, 24(S2): 94-97.
- [2] HASSANPOUR S, TAGHIUZADEH M, YAMINI Y. Magnetic Cr(VI) ion imprinted, polymer for the fast selective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(1): 101-115.
- [3] MAINE M A, HADAD H R, SANCHEZ G, et al. Kinetics of Cr(III) and Cr(VI) removal from water by two floating macrophytes [J]. International Journal of Phytoremediation, 2016, 18(3): 261-268.
- [4] 周晓玲,温丽萍,蔺万峰. 电纺丝制备单晶 BiFeO_3 纳米纤维及用于可见光光催化还原六价铬的研究[J]. 江西化工, 2015(6): 109-113.
- [5] CHUN S Y, MOON C J, HAN N S, et al. Power-dependent photocatalytic activity of ZnO [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2017, 38(3): 410-413.
- [6] HUANG Xianfeng, WANG Xiran, GUAN Dongxing et al. Decomplexation of $\text{Cr(III)}-\text{EDTA}$ and simultaneous abatement of total Cr by photo-oxidation: efficiency and in situ reduction of intermediate Cr(VI) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(9): 8516-8524.
- [7] 邵梓桥,毕恒昌,谢 骁,等. 三氧化钨/氧化银复合材料的水热法合成及其光催化降解性能研究[J]. 物理学报, 2018, 67(16): 343-352.
- [8] 顾康平. $\text{WO}_3:\text{Er}$ 纳米材料的制备及光催化性能研究[J]. 化工管理, 2018(7): 101-103.
- [9] 陈 亮,李俊华,葛茂发,等. CeO_2-WO_3 复合氧化物催化剂的 NH_3-SCR 反应机理[J]. 催化学报, 2011, 32(5): 836-841.
- [10] 侯静静,赵清华,李廷鱼,等. 球状 MoS_2/WO_3 复合半导体制备及其对 RhB 的光催化性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(9): 1527-1536.
- [11] 喻 洋,佟明兴,何玉兰,等. 介孔 TiO_2/WO_3 空心球的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机材料学报, 2017, 32(4): 365-371.
- [12] WANG Nian, CHEN Wen, ZHANG Quanfei, et al. Synthe-

- sis, luminescent, and magnetic properties of LaVO_4 : Eu nanorods [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(1): 109–112.
- [13] 杜俊平, 陈启元, 赵娟, 等. 铈掺杂 WO_3 的表征及其光解水催化性能的研究 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(6): 1005–1010.
- [14] 邹学军, 李新勇, 肇启东, 等. 可见光响应的 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管的合成、表征及对气相甲苯的光催化性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(5): 1046–1049.
- [15] 钱静雯, 彭志坚, 赵增迎, 等. 缺氧型钨氧化物纳/微米结构的制备及其光催化性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(S1): 413–416.
- [16] 王永强, 陈曦, 刘昕, 等. $\text{MWCNT}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂的制备及其活性研究 [J]. *材料导报*, 2019, 33(2): 211–214.
- [17] ZHAO Wenhua, WEI Zhiqiang, WU Xiaojuan, et al. Microstructure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(1): 157–164.
- [18] 李静萍, 杨仕海, 刘洋, 等. 凹凸棒黏土负载纳米 $\text{TiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 吸附剂的制备及 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的脱除 [J]. *应用化学*, 2019, 36(3): 324–334.
- [19] ZHENG Yi, CHEN Gang, YU Yaoguang, et al. Synthesis of carbon doped $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ hierarchical photocatalyst with improved photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 182–190.
- [20] 刘志强, 要红昌, 申小清, 等. 三维有序大孔 WO_3 的制备及其对丙酮的气敏响应 [J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(11): 2626–2633.
- [21] LUO Dian, KANG Yong. Controlled preparation of fiber-shaped 4-Br/ Bi_2O_3 composite photocatalysts with excellent visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(2): 1549–1565.
- [22] 徐爱菊, 照日格图, 贾美林, 等. $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 催化剂的合成表征及其催化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(2): 252–256.
- [23] 刘布雷, 张改, 高敏, 等. $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空微球的制备及模型汽油光催化氧化脱硫性能 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(12): 3371–3378.
- [24] MOZALEV A, KHATO V, BITTENCOURT C, et al. Nanostructured column like tungsten oxide film by anodizing Al/W/Ti layers on Si [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(20): 6482–6493.
- [25] LIU Yang, YANG Yahui, LIU Qiong, et al. Films of WO_3 plate-like arrays with oxygen vacancies proportionally controlled via rapid chemical reduction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(1): 208–218.
- [26] LEGHARI S A K, SAHHAD S, CHEN F, et al. WO_3/TiO_2 composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 906–915.
- [27] 王旋, 郭芹, 李耀民, 等. C 掺杂 WO_3-x 的制备及其光解水活性研究 [J]. *中国钨业*, 2010, 25(4): 27–30.
- [28] 刘宏伟, 任学昌, 万建新, 等. $g-\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(2): 30–33.
- [29] 周亮, 张雪华, 林琳, 等. 无模板法水热合成 CoTe 及其可见光光催化还原 CO_2 性能 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(9): 1884–1890.
- [30] 张问问, 陈东辉. 片状 Bi_2O_3 的制备及其光催化性能 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 1961–1966.
- [31] 张宇, 王敏, 周鑫, 等. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂的制备及性能 [J]. *材料导报*, 2019, 33(10): 1597–1601.
- [32] 兰隽如, 周晓琴, 李子富, 等. 硅胶负载 TiO_2 催化剂的制备与光催化效果 [J]. *环境工程*, 2017, 35(2): 43–48.
- [33] 高友良, 陈启元, 尹周澜, 等. 氧空位对 WO_3 光催化析氧活性影响的研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1510–1514 + 1438.
- [34] HOIK L, KIM M, SOHN D, et al. Electrospun tungsten trioxide nanofibers decorated with palladium oxide nanoparticles exhibiting enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(10): 6108–6113.
- [35] 汪滨, 张广心, 郑水林, 等. Ce 掺杂纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料的光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(8): 1192–1199.
- [36] 陈苗, 胡春华, 郭昌胜, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及其催化降解水中磺胺甲恶唑研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 2018, 29(5): 46–52.
- [37] ZHAO Hongmei, XIA Qiansu, XING Hongzhu, et al. Construction of pillared-layer MOF as efficient visible-light photocatalysts for aqueous $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction and dye degradation [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5(5): 4449–4456.
- [38] 杜雪冬, 衣晓虹, 王鹏, 等. 模拟太阳光照射下 $\text{MIL}-100(\text{Fe})/g-\text{C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原和双氯芬酸钠降解 [J]. *催化学报*, 2019, 40(1): 70–79.
- [39] WANG Lianwei, LIU Jianxin, WANG Yawen, et al. Insight into the enhanced photocatalytic performance of Ag_3PO_4 modified metastable hexagonal WO_3 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 541: 145–153.
- [40] CAI Li, XIONG Xiaoli, LIANG Ninggang, et al. Highly effective and stable $\text{Ag}_3\text{PO}_4-\text{WO}_3/\text{MWCNTs}$ photocatalysts for simultaneous $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction and orange II degradation under visible light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 939–948.