

铜渣基化学键合陶瓷材料吸附 Cr(VI) 的性能及机理

韦宇, 母维宏, 罗中秋*, 周新涛*

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 以富含铁的铜渣 (CS) 为原料, 在碱激发条件下制备了铜渣基化学键合陶瓷材料 (CSCBC), 将其用于废水中 Cr(VI) 的吸附。考察了吸附剂投加量、Cr(VI) 初始质量浓度及溶液 pH 对 Cr(VI) 吸附率的影响。通过吸附动力学和热力学分析, 结合吸附前后吸附材料结构表征, 对其吸附机理进行了探讨。结果表明, 当 Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L、pH=1、吸附剂投加量为 8 g/L 时, 在 120 min 内达吸附平衡, Cr(VI) 吸附率在 99% 以上。Langmuir 等温吸附模型计算所得最大理论吸附容量为 25.3 mg/g。与生物炭基铁氧化物复合材料、FeS 复合材料、铁掺杂吸附剂等同类型吸附剂相比, CSCBC 对 Cr(VI) 的吸附容量明显提高。CSCBC 对 Cr(VI) 的吸附过程符合准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。其吸附机制主要是物理吸附和化学吸附同时作用的结果。6 次吸附-解吸后, 其吸附容量保持初次吸附容量的 75% 以上。

关键词: 铜渣; Cr(VI); 化学键合陶瓷; 吸附; 模型; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0194-10

Adsorption of Cr(VI) by copper slag based chemically bonded ceramics: Property and mechanism

WEI Yu, MU Weihong, LUO Zhongqiu*, ZHOU Xintao*

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: Copper slag based chemically bonded ceramic material (CSCBC) was prepared from iron-rich copper slag under alkali excitation, and was used to adsorb Cr(VI) in the waste water. The effects of addition amount of adsorbent, initial mass concentration of Cr(VI) and pH of the solution on the adsorption rate of Cr(VI) were investigated. The adsorption mechanism was discussed by the adsorption kinetics, thermodynamics analysis and characterization of adsorbent before and after adsorption. The results showed that the adsorption equilibrium could be reached within 120 min, the adsorption rate of Cr(VI) was up to 99% under the optimal conditions [adsorbent addition amount of 8 g/L, initial mass concentration of Cr(VI) of 100 mg/L and pH=1]. The maximum theoretical adsorption capacity of 25.3 mg/g was obtained by Langmuir isothermal adsorption model calculation. CSCBC had higher adsorption capacity of Cr(VI) than the same type adsorbents such as biochar-based iron oxide composites, FeS composite and ion doped adsorbent. The adsorption process of Cr(VI) by CSCBC was in accordance with the quasi-first order kinetic model and Langmuir isotherm adsorption model. The adsorption mechanism could be explained from two aspects of reduction and physical adsorption. The adsorption capacity remained more than 75% of the initial adsorption capacity after 6 adsorption-desorption experiments.

Key words: copper slag; Cr(VI); chemically bonded ceramics; adsorption; model; water treatment technology

铬是工业废水中常见的有毒污染物, 通常以 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形式存在^[1], 其中 Cr(VI) 的毒性远大于 Cr(III)。此外, Cr(VI) 迁移能力强、污染持续时间久、易在人体内富集且难降解^[2], 对人体有致畸、

收稿日期: 2021-07-18; 定用日期: 2021-09-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210734

基金项目: 国家自然科学基金 (21866018); 云南省万人计划 “青年拔尖人才”

作者简介: 韦宇 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 13795920689@163.com。联系人: 罗中秋 (1987—), 女, 副教授, E-mail: luozhongq@126.com; 周新涛 (1979—), 男, 教授, E-mail: zhouxu@kmust.edu.cn。

致癌、致突变等毒害作用,当富集到一定程度会使人体生长受阻、发育停滞甚至死亡^[3]。因此,重金属 Cr(VI)污染对人类和环境造成了严重的威胁和危害,已成为全球关注的环境污染问题之一。

目前, Cr(VI)废水处理有吸附法、化学沉淀法、离子交换法、氧化还原法和膜分离技术等^[4]。相较于其他处理方法,吸附法具有设备简单、操作简便、成本低廉、易回收和可再生利用等优点,已在处理含 Cr(VI)工业废水中得到了广泛的应用和研究^[5]。胡美世等^[6]使用以铜渣为原料经碳热还原法制备的多孔硅酸盐负载型微纳米铁对废水中 Cr(VI)进行吸附处理,发现在微纳米铁用量为 1 g/L、废水温度为 27 °C、初始 pH 为 3、Cr(VI)初始质量浓度为 10 mg/L 的条件下,反应 2.5 min 后即可 100%去除 Cr(VI)。宋向荣^[7]采用 Fe₃O₄ 和磷酸反应制备出的磷酸铁化学键合陶瓷对 Cr(VI)进行吸附处理,发现在溶液 pH<2 条件下, Cr(VI)吸附率均达 90%以上。上述研究表明,铁系吸附剂对 Cr(VI)有显著去除作用,但存在制备工艺、原料成本高等不足。因此,寻找低廉铁源和低成本制备方法是处理含 Cr(VI)废水技术发展的关键。铜渣是火法炼铜过程中产生的废渣,以生产 1 t 金属铜产生 2.5 t 铜渣计算,中国每年铜渣排放量远超 1.0×10⁷ t^[8-9]。其铁含量较高,约为 40%左右,主要以铁橄榄石(Fe₂SiO₄)和磁铁矿(Fe₃O₄)的形式存在。含铁矿物已被证明是包括 Cr(VI)在内的多种污染物的有效还原剂^[10]。另外,磁铁矿是一种磁性的混合价氧化铁,作为吸附剂用于去除污水中 Cr(VI)已取得很好效果^[11], Cr(VI)不仅会静电吸附在带电的磁铁矿表面,还会与磁铁矿结构中的 Fe(II)发生反应,还原成 Cr(III),然后嵌入磁铁矿结构的八面体位置。但目前关于利用化学键合陶瓷材料(CBC)去除废水中 Cr(VI)的研究甚少,尤其是利用铜渣制备化学键合陶瓷材料(CSCBC)作为吸附

剂去除 Cr(VI)方面更是很少涉及。

本文拟利用碱性激发剂激发铜渣(CS)活性制备铜渣基化学键合陶瓷材料(CSCBC),以此作为吸附剂对废水中 Cr(VI)进行吸附处理,通过 NaOH 溶液作为解吸剂研究其循环利用性能,并采用 XRD、FTIR、XPS、BET 和 SEM-EDS 等手段对吸附过程进行探讨,为 CS 综合利用和含 Cr(VI)废水处理提供一定的思路和理论依据,达到以废治污的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CS, 云南某炼铜厂,经 80 °C 干燥 24 h 后用球磨机粉磨 2 h 过 80 目筛制得 CS 粉末备用; NaOH、K₂Cr₂O₇、HCl, AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 水玻璃 Na₂O·nSiO₂ (模数 n=3.2), 工业级, 广州穗欣化工有限公司。

ND7-2L 型行星式球磨机,南京南大天尊电子有限公司; XRF-1800 型 X 射线荧光分析仪(XRF), 日本 Shimadzu 公司; 722 型紫外-可见分光光度计, 上海奥谱勒仪器有限公司; TTR III 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; Qunanta 200 型扫描电子显微镜(SEM-EDS), 美国 FEI 公司; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国 Bruker 公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Belsorp-max 型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET), 日本 Microtrac BEL 公司。

1.2 方法

用 XRF 对 CS 进行化学组成分析,结果以质量分数表示见表 1。由表 1 可知,CS 主要化学组成为 Fe₂O₃、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 等,其中 Fe₂O₃ 质量分数达 58.09%。

表 1 铜渣主要化学组成

Table 1 Chemical composition of copper slag

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	SO ₃	K ₂ O	CuO	其他
质量分数/%	58.09	22.84	4.99	3.40	3.28	1.67	1.50	0.99	0.92	2.32

1.2.1 铜渣基化学键合陶瓷吸附剂制备

称取 100 g CS、8 g Na₂O·nSiO₂ (n=1.6) [Na₂O·nSiO₂ (n=1.6) 由 2.28 g NaOH 和 5.72 g 工业级 Na₂O·nSiO₂ (n=3.2) 溶液配制而成,掺量为 8% (以 CS 质量为基准,下同)],加入 18 g 去离子水(含量为 18%,以 CS 质量为基准,下同),搅拌均匀后将混合料注入 20 mm×20 mm×20 mm 的六联试模中,在振动台上振动成型,再用刮尺抹平,然后装入自封袋置于 40 °C 的恒温干燥箱中 24 h 后脱

模,试样自然放置 28 d 并测试其抗压强度,高达 110 MPa。将压裂的 CSCBC 试块放入行星式球磨机中进行破碎处理,之后用 18 目的标准筛进行筛分,过筛粒子用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,最终将洗涤粒子在 60 °C 下干燥 48 h 作为吸附剂,备用。

1.2.2 吸附实验

将 K₂Cr₂O₇ 在 120 °C 下干燥 2 h,待冷却至常温后准确称取 2.8288 g,加去离子水配制成质量浓度为 1000 mg/L 的 Cr(VI)标准溶液。根据所需将其稀释为

不同质量浓度 (50、100、150、200、250 mg/L)。取 50 mL 待处理 Cr(VI) 溶液于锥形瓶, 采用 0.1 mol/L 盐酸溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 至规定值, 再加入一定量吸附剂, 摇匀后放置于恒温水平振荡器中进行振荡吸附 (130 次/min), 反应至规定时间进行过滤, 滤液中 Cr(VI) 质量浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法^[12]进行测试。其中, 每个实验方案进行 3 组平行实验, 最后取平均值作为实验结果。CSCBC 对 Cr(VI) 吸附率和吸附容量按式 (1) 和 (2) 进行计算:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: R 为吸附率, %; ρ_0 为吸附前 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L; ρ_t 为吸附 t 时刻滤液中 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L; q_t 为不同时刻吸附容量, mg/g; V 为所处理 Cr(VI) 溶液体积, L; m 为所投加吸附剂质量, g。

吸附动力学和吸附热力学实验具体步骤: 配制质量浓度分别为 150、200、250 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 并将其 pH 调至 1, 各取 50 mL 待处理样液于锥形瓶中, 加入吸附剂 8 g/L, 在温度为 25 °C, 130 次/min 下振荡吸附处理, 测定不同吸附时间下溶液中 Cr(VI) 质量浓度, 直至吸附达到平衡为止。

1.3 测试与表征

采用 XRD 分析原料和吸附前后吸附剂的物相组成, 操作参数: Cu $K_{\alpha 1}$ 射线 (λ 射波长为 0.15406 nm), 管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA。采用 SEM-EDS 观察吸附前后吸附剂微观形貌变化, 并通过 EDS 对吸附剂进行点分析和面分析, 从而确定选定区域的化学元素组成及质量分数。采用 FTIR 测定吸附前后吸附剂基团变化。采用 XPS 分析吸附前后吸附剂元素组成及价态, X 射线光源, 单色化的 Al K_{α} 源 (Mono Al K_{α}); 灯丝功率 72 W; 全谱扫描通能 100.0 eV, 步长 1.0 eV; 窄谱扫描通能 30.0 eV, 步长 0.1 eV; 分析过程中以 C 1s (284.8 eV) 为标准进行结合能校正。采用全自动比表面及孔隙度分析仪测定吸附前后吸附剂的比表面积、孔体积以及孔径的变化, 吸附质 N_2 , 测试温度为 -195.86 °C。

2 结果与讨论

2.1 CSCBC 投加量对吸附行为的影响

在 Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L、pH=1、振荡时间 120 min、温度 25 °C 的条件下, 考察 CSCBC 投加量对 Cr(VI) 吸附的影响见图 1。由图 1 可知, CSCBC 对 Cr(VI) 的吸附率随其投加量的增加而逐渐

增大, 当投加量从 4 g/L 增加至 8 g/L 时, Cr(VI) 的吸附率从 79.3% 增加至 98.8%, 增加趋势显著; 当 CSCBC 用量超过 8 g/L 后, 吸附率达 99% 以上。由此可知, 随着 CSCBC 投加量的增加, 总比表面积不断增大, 吸附体系中吸附位点不断增多, 促使 Cr(VI) 的吸附率不断增大。而 Cr(VI) 吸附容量随着 CSCBC 投加量的增加而不断减小, 当 CSCBC 投加量从 4 g/L 增加至 14 g/L 时, 吸附容量从 19.8 mg/g 减小至 7.1 mg/g, 这是由于随着 CSCBC 投加量的增加, 单位质量 CSCBC 所吸附的 Cr(VI) 不断减少。因此, 优选 CSCBC 投加量为 8 g/L, 此时吸附容量 12.8 mg/g, 对 Cr(VI) 的吸附率达 98.8%。

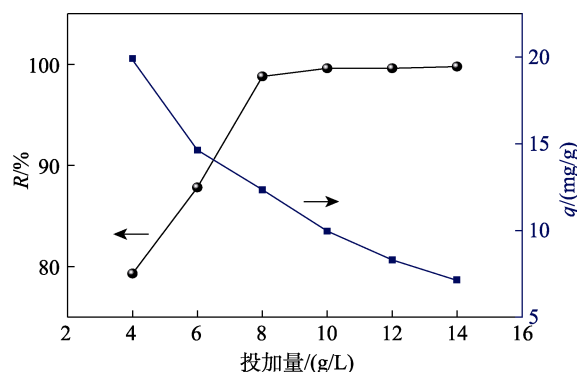
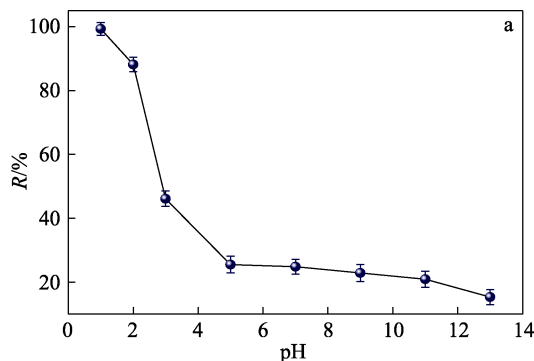


图 1 CSCBC 投加量对 Cr(VI) 吸附的影响

Fig. 1 Effect of CSCBC dosage on Cr(VI) adsorption

2.2 溶液 pH 对吸附行为的影响

在 Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L、CSCBC 投加量为 8 g/L、振荡时间 120 min、温度 25 °C 的条件下, 考察不同 pH 对 Cr(VI) 吸附的影响见图 2a。如图 2a 所示, Cr(VI) 吸附率随 pH 的增加而减小, 且减小趋势非常显著。当 $pH \leq 2.0$ 时, CSCBC 对 Cr(VI) 的吸附效果较好, 吸附率保持在 88% 以上; 当 $pH > 2.0$ 后, CSCBC 对 Cr(VI) 的吸附效果相对较差; 当 pH 增至 13.0 时, 吸附率降低至 15.3%。利用 Visual MINTEQ 软件绘制了不同 pH 水溶液中 Cr(VI) 的存在形式, 见图 2b。Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 、 $HCrO_4^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 等阴离子形式存在。



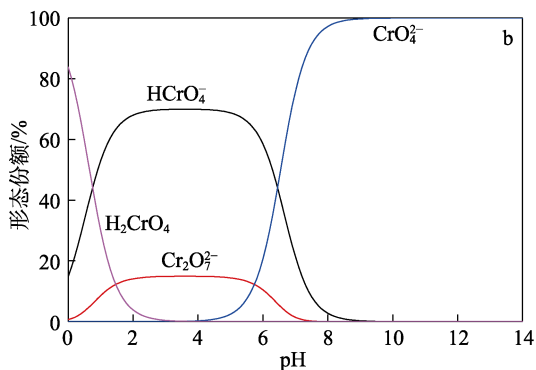


图 2 溶液 pH 对 CSCBC 吸附 Cr(VI)的影响 (a)及 Cr(VI)在不同 pH 下的形态分布 (b)

Fig. 2 Effect of pH of the solution on Cr(VI) adsorption by CSCBC (a); Cr(VI) speciation distribution at different pH (b)

当溶液 $1 \leq \text{pH} \leq 2$ 时, Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 的形式存在;当 $2 < \text{pH} < 9$ 时, Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 和 HCrO_4^- 的形式存在;当 $\text{pH} > 9$ 后, Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在。结合图 2a 可知, 吸附 $\text{pH}=1$ 时, 吸附效果最佳。

2.3 吸附动力学

在 $\text{pH}=1$ 、CSCBC 投加量为 8 g/L 、温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Cr(VI)初始质量浓度分别为 50 、 100 、 150 、 200 和 250 mg/L 的条件下, 考察 CSCBC 对 Cr(VI)的吸附率随振荡时间的变化曲线如图 3a 所示。由图 3a 可知, 随着吸附时间的延长, 吸附率均不断增大; 随着 Cr(VI)初始质量浓度的增加, 吸附达平衡时间不

断延长, 吸附率逐渐降低。当 Cr(VI)初始质量浓度为 50 和 100 mg/L 时, 吸附 30 和 120 min 可达平衡, 吸附率分别为 99.5% 和 99.6% ; 当 Cr(VI)初始质量浓度为 150 mg/L 时, 吸附 240 min 后, Cr(VI)的吸附率达 99% 以上; 当 Cr(VI)溶液初始质量浓度增大至 200 和 250 mg/L 时, 达平衡所需时间分别增加至 480 和 510 min , 并且对应的平衡吸附率分别下降至 93.0% 和 80.3% 。CSCBC 对 Cr(VI)的吸附过程可分为 3 个阶段^[13-14]: 第 1 阶段, 反应初期, 吸附剂刚加入 Cr(VI)溶液中, 吸附剂上的吸附位点相对充足, 且 Cr(VI)质量浓度也相对较高, 分布相对密集, 多位点和高质量浓度 Cr(VI)之间的传质动力较为明显, 所以这个阶段吸附速度较快, 此阶段也称为快速吸附阶段。第 2 阶段, 反应中期, 吸附速度逐渐变小, 吸附率增加相对变缓慢, 这个阶段被称为慢速吸附阶段。第 3 阶段, 反应后期, 吸附达平衡, 吸附率则不再增加, 此阶段为吸附平衡阶段。在这个阶段, 吸附剂表面的活性吸附位点均被 Cr(VI)占据, 溶液中 Cr(VI)质量浓度达最低, 传质动力最小, 致使吸附达到平衡。由此可知, 在 Cr(VI)初始质量浓度为 100 mg/L 下的最优吸附条件为: 温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1$ 、CSCBC 投加量为 8 g/L 、振荡时间 120 min 。

为进一步探讨 CSCBC 对 Cr(VI)的吸附行为, 选用 4 种经典吸附动力学模型进行拟合分析: 准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型、Elovich 方程模型^[15]。模型及相应的线性方程见表 2。

表 2 典型吸附动力学模型
Table 2 Typical adsorption kinetics models

模型名称	动力学模型	线性方程	线性拟合	特征参数
准一级动力学	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$	$\ln(q_e - q_t)$ 对 t	q_e, k_1
准二级动力学	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ 对 t	q_e, k_2
颗粒内扩散	$q_t = k_t t^{1/2} + C$	$q_t = k_t t^{1/2} + C$	q_t 对 $t^{1/2}$	k_t, C
Elovich 方程	$\frac{dq_t}{dt} = v_0 e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(v_0 \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	q_t 对 $\ln t$	v_0, β

表 2 中, q_t 为吸附 t 时刻时的吸附容量, mg/g ; t 为吸附时间, min ; q_e 为吸附达平衡时的吸附容量, mg/g ; k_1 为准一阶速率平衡常数, min^{-1} ; k_2 为准二阶速率平衡常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_t 为颗粒内扩散速率平衡常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C 的大小与边界层厚度有关, 无量纲; v_0 为初始时刻的扩散速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; β 为解析常数, g/mg 。

线性拟合结果如图 3b~e 所示, 4 种吸附动力学模型的拟合参数如表 3 所示。由图 3b~e 可知, 除 Elovich 方程模型得到的拟合曲线拟合度较差外, 其

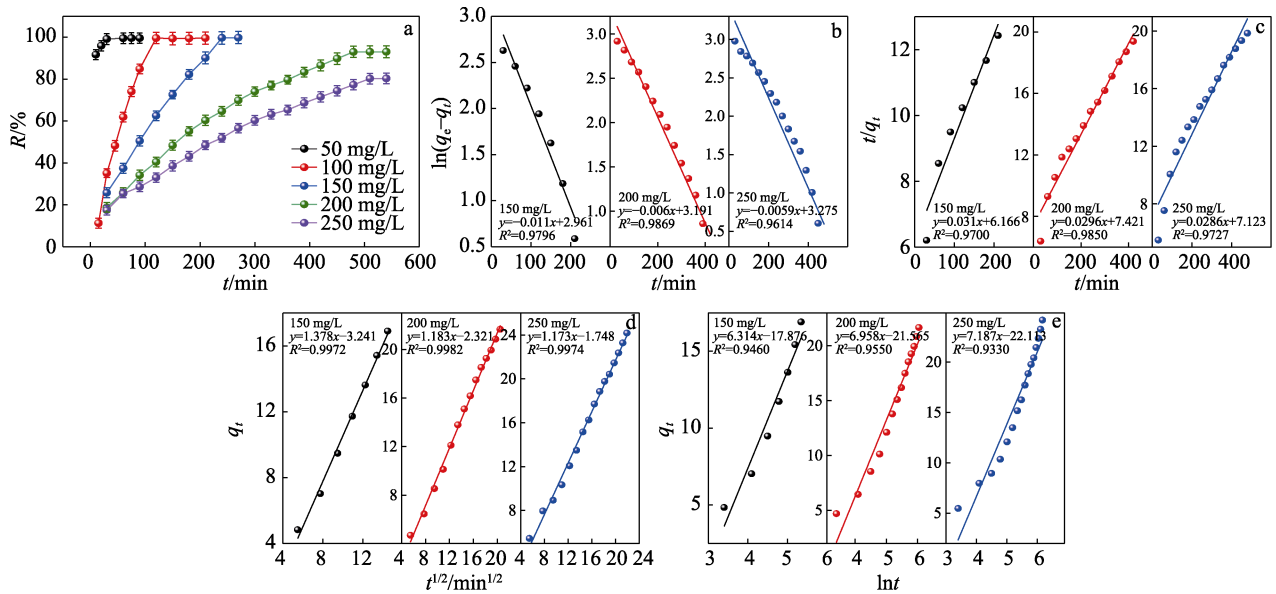
余 3 种动力学模型得到的拟合曲线回归系数 R^2 均在 0.96 以上。由此推断, 在吸附过程中物理吸附和化学吸附同时作用^[16]。从表 3 可知, 准一级动力学模型和准二级动力学模型计算所得的理论平衡吸附容量 ($q_{e, \text{cal}}$) 分别为 19.3 、 24.3 、 26.4 mg/g 和 32.3 、 33.8 、 35.0 mg/g , 实验实际所得平衡吸附容量 ($q_{e, \text{exp}}$) 分别为 18.7 、 23.2 、 25.1 mg/g ; 对比可知, 准一级动力学模型的理论值与实际值总体较为相近, 表明准一级动力学模型最符合 CSCBC 吸附 Cr(VI)过程, 则 CSCBC 对 Cr(VI)的吸附过程主要受物理吸附控

制, 显著特征是更有利于解吸, 说明其具有优异的再生性能; 颗粒内扩散模型拟合度虽然很好, 但是其拟合得到的线性均未通过原点, 表明在 CSCBC 吸附 Cr(VI)过程中, 颗粒内扩散并不是唯一控制过程, 可能存在其他的控制机制。

2.4 吸附等温线

吸附热力学主要是利用吸附等温线进行描述,

而吸附等温线主要表现为吸附达平衡时, 平衡质量浓度 ρ_e 和平衡吸附容量 q_e 间的数学方程式。为较好描述 CSCBC 吸附 Cr(VI)过程的热力学现象, 分别使用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 模型 3 种经典热力学模型对实验数据进行拟合分析^[15], 模型及相应线性方程见表 4。



a—Cr(VI)质量浓度对 Cr(VI)吸附率的影响; b—准一级动力学模型; c—准二级动力学模型; d—颗粒内扩散模型; e—Elovich 方程模型

图 3 动力学模型拟合分析

Fig. 3 Dynamics models fitting analysis

表 3 吸附动力学模型的拟合参数结果

Table 3 Fitting parameters results of the dynamics models

动力学模型	Cr(VI)质量 吸附/(mg/L)	$q_{e,exp}/(mg/g)$	$q_{e,cal}/(mg/g)$	k_1/min^{-1}	$k_2/[g/(mg \cdot \text{min})]$	$k_t/[mg/(g \cdot \text{min}^{1/2})]$	$v_0/[mg/(g \cdot \text{min})]$	$\beta/(g/mg)$	R^2
准一级 动力学模型	150	18.7	19.3	0.0110	—	—	—	—	0.9796
	200	23.2	24.3	0.0060	—	—	—	—	0.9869
	250	25.1	26.4	0.0059	—	—	—	—	0.9614
准二级 动力学模型	150	18.7	32.3	—	0.000155	—	—	—	0.9700
	200	23.2	33.8	—	0.000118	—	—	—	0.9850
	250	25.1	35.0	—	0.000115	—	—	—	0.9727
颗粒内 扩散模型	150	18.7	—	—	—	1.378	—	—	0.9972
	200	23.2	—	—	—	1.183	—	—	0.9982
	250	25.1	—	—	—	1.173	—	—	0.9974
Elovich 方程模型	150	18.7	—	—	—	—	0.38	0.158	0.9460
	200	23.2	—	—	—	—	0.31	0.144	0.9550
	250	25.1	—	—	—	—	0.33	0.139	0.9330

表 4 典型吸附热力学模型

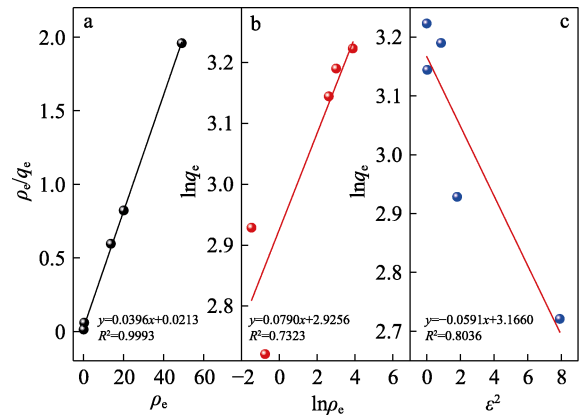
Table 4 Typical adsorption thermodynamic models

热力学模型	线性方程	线性拟合	特征参数
Langmuir 模型	$\frac{\rho}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \rho_e$	$\frac{\rho_e}{q_e}$ 对 ρ_e	q_{\max}, b
Freundlich 模型	$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln \rho_e$	$\ln q_e$ 对 $\ln \rho_e$	n, K
D-R 模型	$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta_2 \varepsilon^2$	$\ln q_e$ 对 ε^2	β_2

表 4 中, ρ_e 为吸附达到平衡时 Cr(VI) 质量浓度, mg/L; q_{max} 为单层饱和最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 模型中吸附相关的平衡常数; K 为 Freundlich 模型吸附平衡常数, $\text{mg}^{1+n}/(\text{L}^n \cdot \text{g})$; n 为特征吸附常数; β_2 为 D-R 模型的吸附常数, mol^2/kJ^2 ; ε 为 Polanyi 势能。

热力学实验数据线性拟合结果如图 4 所示, 3 种吸附等温线拟合参数如表 5 所示。由图 4a~c 可以看出, 根据实验数据拟合所得的 Langmuir 模型等温线、Freundlich 模型等温线和 D-R 模型等温线的拟合曲线回归系数 R^2 分别为 0.9993、0.7323 和 0.8036。比较 3 种模型拟合曲线的 R^2 , 可以发现 Langmuir 等温吸附模型对实验数据的拟合程度更高, 表明 Langmuir 等温吸附模型较为符合 CSCBC 吸附 Cr(VI) 过程的热力学特征, 即吸附过程吸附质 Cr(VI) 以单分子层的形式吸附在吸附剂表面。由表 5 可知, 由 Langmuir 等温吸附模型计算出的最大吸附容量 (q_{max}) 为 25.3 mg/g, 非常接近于实验所得的 $q_{e,exp}$ 25.1 mg/g。此外, 将 CSCBC 的最大吸附容量与已报道的生物炭基铁氧化物复合材料 (FeYBC)、FeS

复合材料 (FeS)、铁掺杂吸附剂 (FeRH) 等吸附剂进行比较 (表 6), 发现 CSCBC 对 Cr(VI) 吸附效果优于 FeYBC、FeS, 且是 FeRH 的 2 倍多^[17-19]。结果表明, CSCBC 对 Cr(VI) 具有良好的吸附能力, 是一种有效的吸附剂。



a—Langmuir 模型; b—Freundlich 模型; c—D-R 模型

图 4 吸附等温线模型拟合曲线

Fig. 4 Adsorption isotherm models fitting curves

表 5 吸附热力学模型的拟合参数结果

Table 5 Fitting equation and parameters of adsorption isotherm models

Langmuir 等温线			Freundlich 等温线			D-R 等温线	
$q_{max}/(\text{mg/g})$	b	R^2	n	$K/[\text{mg}^{1+n}/(\text{L}^n \cdot \text{g})]$	R^2	$\beta_2/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25.3	1.86	0.9993	12.7	18.6	0.7323	0.0591	0.8036

表 6 其他含 Fe 吸附剂对 Cr(VI) 的最大吸附容量

Table 6 Maximum adsorption capacity of Cr(VI) by other Fe-based adsorbents

吸附剂	$q_{max}/(\text{mg/g})$	参考文献
FeYBC	24.37	[17]
FeS	22.45	[18]
FeRH	11.14	[19]
CSCBC	25.30	本研究

2.5 吸附机理探讨

2.5.1 物相分析

吸附前后 CSCBC 和 CS 的 XRD 谱图如图 5 所示。对比分析发现, 原料 CS 和 CSCBC 的特征峰相似, 且主要由晶相和非晶态矿物组成, 检测出结晶相为铁橄榄石 (Fe_2SiO_4 , JCPDS No.76-0512) 和磁铁矿 (Fe_3O_4 , JCPDS No.74-0748)。虽然 CSCBC 在 XRD 谱图中显示出相似的晶体矿物, 但衍射峰强度明显降低, 说明在碱激发作用下, Fe_2SiO_4 和 Fe_3O_4 部分发生化学键合反应, 参与化学键合陶瓷体的形成。由此可知, 在水玻璃作用下, CS 可以反应形成化学键合陶瓷体胶结基质。另外, 将吸附前后 CSCBC 的 XRD 谱图对比可知, 吸附前和吸附后

CSCBC 的物相组成并未见明显变化, 表明吸附前后未有新的物相生成。

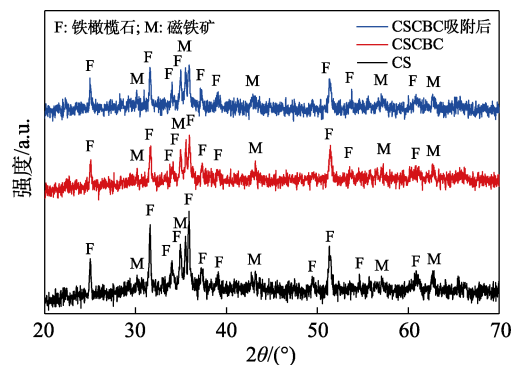


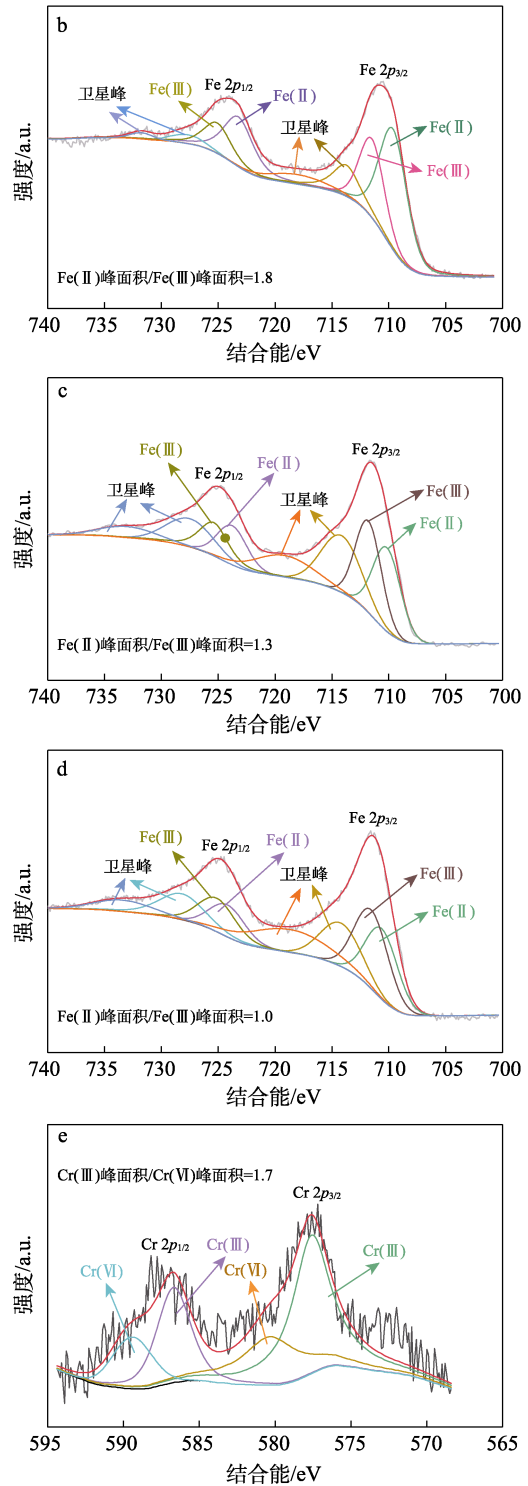
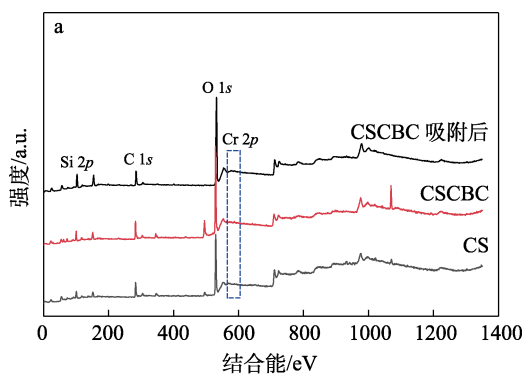
图 5 CS 和 CSCBC 吸附前后的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of CS and CSCBC before and after adsorption

2.5.2 XPS 分析

为进一步了解碱激发 CS 形成 CSCBC 过程和 CSCBC 吸附 Cr(VI) 后材料表面结构的变化, 采用 XPS 进行表征分析, 结果如图 6 所示。从图 6a 的全谱图可以看出, CSCBC 在吸附后检测到了 Cr 元素峰, 由于 Cr 元素的自旋偶合, Cr 2p 核心能级分为

了 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 双重峰,表明 Cr 成功被吸附到 CSCBC 上。为了更加准确阐明 CSCBC 的吸附机理,将 Fe 和 Cr 元素经过 284.8 eV 的 C 1s 峰校准后进行分峰拟合,结果如图 6b~e 所示。图 6e 显示 CSCBC 吸附后的 Cr 2p 谱图中产生了 4 个峰,其中 577.6 和 586.7 eV 与 Cr(III)有关^[20-21],而 580.3 和 589.4 eV 则可归因于 Cr(VI)^[22]。此外,580.3 和 589.4 eV 处的峰面积小于 577.6 和 586.7 eV 处的峰面积,Cr(III)与 Cr(VI)峰面积比值为 1.7,这可能是由于 CSCBC 主要通过将 Cr(VI)还原为 Cr(III)再吸附在 CSCBC 表面和孔道去除。据文献报道,Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的结合能强烈依赖于 Fe 元素的离子态,且其卫星峰位置也对 Fe 元素的化学态非常敏感,这些峰已用于定性确定铁的离子态^[23-24]。在 CS 的 Fe 2p 光谱中出现了 Fe(II)和 Fe(III)的峰,分别在 709.7、723.3 eV 和 711.7、725.3 eV 处,其中 Fe(II)和 Fe(III)峰面积比值为 1.8(图 6b)。而 CSCBC 的 Fe 2p 光谱的 Fe(II)和 Fe(III)的峰略微偏移,其峰位分别出现在 710.1、723.7 eV 和 711.8、725.4 eV,且 Fe(II)和 Fe(III)峰面积的比值减小为 1.3,表明 CS 被碱性激发剂活化形成 CSCBC 后,部分 Fe(II)转化为了 Fe(III),在谱图上对应为 711.8 和 725.4 eV 特征峰面积的增加(图 6c)。可以推测出,原料 CS 经碱性激发剂激发形成 CSCBC 的过程为:CS 中的铁橄榄石(Fe₂SiO₄)在碱性条件下被溶解为 Fe(II)和 SiO₄⁴⁻,被溶解后的 Fe(II)在体系中反应转化成 Fe(III),Fe(III)在形成的 N-A-S-H(其中,N 代表 Na,A 代表 Al,S 代表 Si,H 代表 H₂O)凝胶中部分取代 Al³⁺,形成铁氧四面体,最终体系中的 N-A-S-H 凝胶不仅含有铝氧四面体和硅氧四面体,还含有铁氧四面体,其存在更有利于材料化学键合陶瓷体的形成。而在 CSCBC 吸附后的 Fe 2p 光谱中,Fe(II)和 Fe(III)分别对应 710.6、724.2 eV 和 711.5、725.1 eV,Fe(II)和 Fe(III)峰面积的比值进一步减小为 1.0(图 6d)。表明吸附后大量的 Fe(II)转换为 Fe(III),为 Cr(VI)还原成 Cr(III)提供孤对电子。说明 CSCBC 通过将 Cr(VI)还原成 Cr(III)再吸附在材料表面及孔道除去,这一发现与 CAI 等^[25]研究结论一致。



a—CS 和 CSCBC 吸附前后 XPS 全谱; b—CS 的 Fe 2p 谱; c—CSCBC 吸附前的 Fe 2p 谱; d—CSCBC 吸附后的 Fe 2p 谱; e—CSCBC 吸附后的 Cr 2p 谱

图 6 CS 和 CSCBC 吸附前后 XPS 谱图

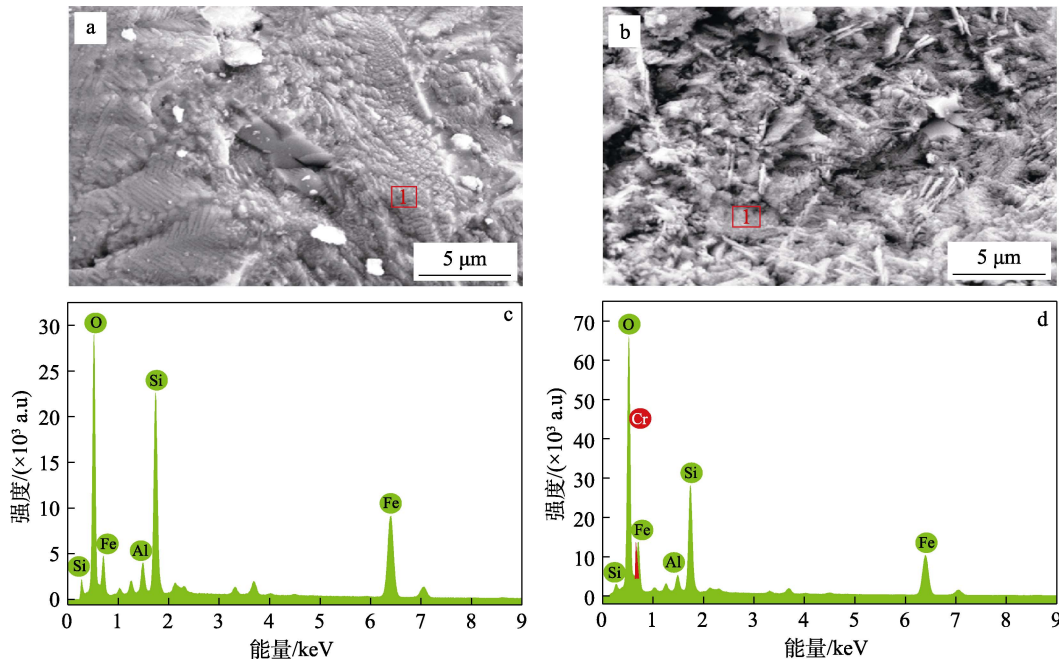
Fig. 6 XPS spectra of CS and CSCBC before and after adsorption

2.5.3 微观结构分析

CSCBC 吸附前后的 SEM 分析如图 7 所示。从图 7a 可以看出,吸附剂存在微小孔隙,为吸附 Cr(VI)提供了较为有利的条件。由图 7b 可以看出,吸附后的吸附剂表面的孔隙变得更加明显,推测是强酸性

环境下吸附剂部分溶解所致。孔隙之间可以看出存在一些片状物质, 推测是铬酸根离子被吸附至吸附剂表面所致。为进一步比较吸附前后的吸附剂表面的元素组成差异, 对吸附前后的吸附剂进行 EDS 分析, 结果如图 7c、d 所示。由图 7c、d 可知, 吸附剂所含主要元素为 Fe、O、Si 等, 吸附之后增加了 Cr 元素, 说明 CSCBC 作为吸附剂可有效吸附 Cr(VI)。为了验证是否强酸条件下会导致其孔隙结构发生变

化, 将 CSCBC 放置在 pH 为 1 的溶液 120 min 与之对照, 采用比重瓶真密度测定方法^[26], 测试其孔隙率的变化情况, 结果如表 7 所示, A1 为 CSCBC, A2 为对比实验后的材料。根据表 7 的数据可以得知, 将 CSCBC 放置在 pH 为 1 的溶液中 120 min 后, 孔隙率从 4.01% 增加到 12.48%, 说明 CSCBC 在强酸性条件下会导致材料部分溶解产生更多的孔结构以及更大的比表面积。



a、c—吸附前; b、d—吸附后

图 7 CSCBC 吸附前后的 SEM-EDS 谱图

Fig. 7 SEM-EDS spectra of CSCBC before and after adsorption

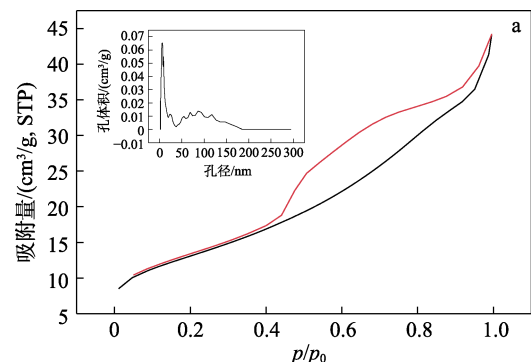
表 7 CSCBC 在 pH 为 1 溶液中孔隙率变化

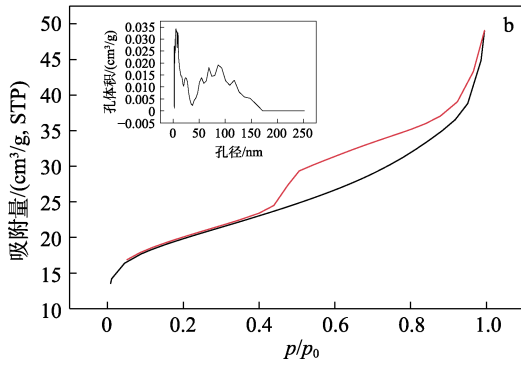
Table 7 Porosity of CSCBC changes in a solution of pH=1

序号	试块 体积/cm ³	试块 质量/g	堆积密度 /(g/cm ³)	真实密度 /(g/cm ³)	孔隙率 /%
A1	6.5	18.3036	2.82	2.93	4.01
A2	6.5	18.3036	2.82	3.22	12.48

吸附材料的 BET 大小和孔径对吸附材料性能影响尤为重要。采用 BET 和 BJH 方法对吸附前后的 CSCBC 比表面积和孔结构进行分析, 其 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线及相关参数如图 8 和表 8 所示。根据国际纯粹与应用化学联合会的分类, 图 8 描述的 CSCBC 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线符合 IV 型等温线^[27]。该类型等温线的特点是在 N₂ 吸附-脱附等温线中间段存在一个吸附回滞环, 说明该吸附剂为一种介孔材料 (2~50 nm), 但其内部也存在少量微孔。从表 8 可以看出, 吸附后, CSCBC 的 BET 比表面积从 45.946 m²/g 增加到 69.889 m²/g, 孔体积

从 0.0563 cm³/g 增加到 0.0599 cm³/g, 说明在强酸性条件下会使吸附剂内部结构有部分溶解的倾向, 导致吸附剂比表面积和孔体积都增大。但其溶解不影响吸附剂整体结构, 而且对吸附更有利。从平均孔径变化可看出, 吸附后吸附剂平均孔径从 4.906 nm 减少到 3.430 nm, 代表大量铬酸根占据了孔道的活性吸附位点, 导致孔径减小和孔体积增大, 进一步说明了 CSCBC 去除 Cr(VI) 的优性能。





a—CSCBC 吸附前；b—CSCBC 吸附后

图 8 CSCBC 吸附前后的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布(插图)
Fig. 8 N₂ adsorption-desorption curves and pore size distribution(insert) of CSCBC before and after adsorption

表 8 CSCBC 吸附前后 BET 及孔结构参数

Table 8 BET and pore structure parameters before and after CSCBC adsorption

	BET 比 表面积/(m ² /g)	平均 孔径/nm	总孔体积/ (cm ³ /g)
CSCBC 吸附前	45.946	4.906	0.0563
CSCBC 吸附后	69.889	3.430	0.0599

2.6 CSCBC 再生性能及毒性浸出

探讨吸附剂再生性能对其在工业化应用尤为重要。选取吸附条件：CSCBC 投加量 8 g/L，Cr(VI) 初始质量浓度为 150 mg/L，吸附时间为 240 min，pH=1；以首次吸附为起点，采用 1 mol/L 的 NaOH 溶液作为解吸剂研究 CSCBC 上 Cr(VI) 的解吸过程。CSCBC 对 Cr(VI) 吸附再生性能如图 9 所示。

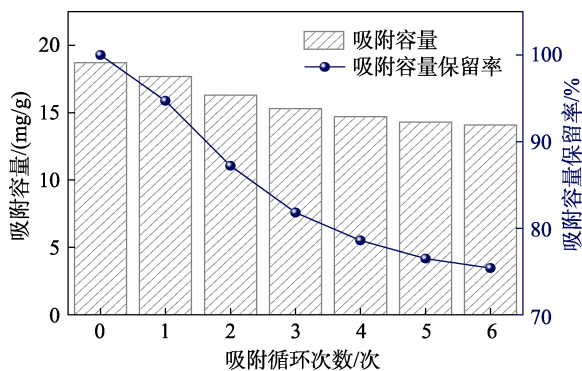


图 9 CSCBC 连续吸附-解吸循环去除 Cr(VI)

Fig. 9 CSCBC continuous adsorption-desorption cycles to remove Cr(VI)

从图 9 可知，吸附循环次数增加，吸附容量逐渐下降，从最开始的 18.7 mg/g 降低至 14.1 mg/g。但 6 次循环实验后的吸附容量依旧保持初次吸附容量的 75% 以上，这表明 CSCBC 作为 Cr(VI) 吸附剂再生性能较好，有着良好的工业应用价值。此外，采用 ICP-OES 分析吸附前后 CSCBC 的总 Fe 离子质

量浓度及溶出率。结果显示，CSCBC 含 Fe 量高达 298945 mg/kg，而吸附后溶液中 Fe 离子质量浓度仅为 25.86 mg/L，溶出率为 1%，表明材料具有优异的水稳定性，并且不会对环境造成二次污染。

3 结论

(1) CS 经掺量 8% 的水玻璃（模数为 1.6）激发作用下制备的 CSCBC 可高效吸附 Cr(VI)。当 Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L 时，在吸附温度为 25 °C，pH=1，吸附剂投加量为 8 g/L，吸附 120 min 内达吸附平衡，Cr(VI) 吸附率在 99% 以上，最大理论吸附容量可达 25.3 mg/g，并且在循环使用 6 次后依旧保持优异的吸附性能。

(2) 吸附动力学和热力学研究表明，CSCBC 吸附 Cr(VI) 过程的动力学和热力学可用准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型进行描述。

(3) 采用 XPS 对吸附机理进行探究发现，CSCBC 吸附 Cr(VI) 机理是通过将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) 并吸附在材料表面及内部实现的。未来的研究方向还应更重视在实际废水和动态吸附方面的应用。

参考文献：

- [1] YANG J B, YU M Q, QIU T. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 480-486.
- [2] TANG J C, ZHAO B B, LIU H H, *et al.* Development of a novel pyrite/biochar composite (BM-FeS₂@BC) by ball milling for aqueous Cr(VI) removal and its mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125415.
- [3] LIU Z, YU R T, DONG Y P, *et al.* The adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) on 3D hierarchical α-Fe₂O₃ structures exposed by (001) and non-(001) planes[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 815-823.
- [4] JIANG Y H, LI F, DING G B, *et al.* Synthesis of a novel ionic liquid modified copolymer hydrogel and its rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 455: 125-133.
- [5] PARSONS J G, HERNANDEZ J, GONZALEZ C M, *et al.* Sorption of Cr(III) and Cr(VI) to high and low pressure synthetic nanomagnetite (Fe₃O₄) particles[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 171-180.
- [6] HU M S (胡美世), LE C T (乐成涛), WANG M (王淼), *et al.* Preparation of porous silicate loaded micro-nano Zero-valent iron by modification of copper slag and its removal of Cr(VI) from wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources (矿产保护与利用), 2020, (3): 40-45.
- [7] SONG X R (宋向荣). Preparation of ferrophosphate chemically bonded ceramics and study on adsorption properties of Cr(VI)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2018.
- [8] WANG X (王鑫). Research on the experimental study on comprehensive utilization of iron from copper slag[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology (西安建筑科技大学), 2016.
- [9] XU L (徐露), KU J G (库建刚), LIN C J (林存键). Progress in iron recovery from copper slags[J]. Modern Chemical Industry (现代化

- 工), 2016, (2): 26-29.
- [10] FENDORF S, WIELINGA B W, HANSEL C M. Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction[J]. *International Geology Review*, 2000, 42(8): 691-701.
- [11] CREAN D E, COKER V S, LAAN G, *et al.* Engineering biogenic magnetite for sustained Cr(VI) remediation in flow-through systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3352.
- [12] Science and Technology Standards Department of the State Environmental Protection Bureau. Conventional analysis with smoking machine definition and standard conditions: GB/T 1555.5—1995[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 1995.
- [13] YUAN Z H (袁忠华). Preliminary study on the migration activity of copper and zinc in paddy soil and its control technique[D]. Changchun: Jilin Agricultural University (吉林农业大学), 2015.
- [14] YU Z G (于志刚). Preparation of different crystalline magnetic iron oxides and their adsorption of Pb(II) and Cd(II)[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2016.
- [15] FU Y Z (符义忠). Preparation of oxalate chemical cementitious material based on nickel-iron slag and study on adsorption property of Cr(VI)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2020.
- [16] SHANG J, GUO Y N, HE D L, *et al.* A novel graphene oxide-dicationic ionic liquid composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416(12): 125706.
- [17] DONG F X, YAN L, ZHOU X H, *et al.* Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol by biochar-based iron oxide composites in water: Performance, kinetics and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125930.
- [18] YANG Y, ZHANG Y H, WANG G Y, *et al.* Adsorption and reduction of Cr(VI) by a novel nanoscale FeS/chitosan/biochar composite from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105407.
- [19] SINGH V, SINGH J, MISHRA V. Development of a cost-effective, recyclable and viable metal ion doped adsorbent for simultaneous adsorption and reduction of toxic Cr(VI) ions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105124.
- [20] ZENG H T, ZENG H H, ZHANG H, *et al.* Efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 286: 124964.
- [21] LEI Z J (雷增江), YANG B (杨斌), YANG J H (杨金辉), *et al.* Adsorption performance and mechanism of Cr(VI) by aluminum sludge composite gel spheres[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1450-1458.
- [22] SHI Y Y, SHAN R, LU L L, *et al.* High-efficiency removal of Cr(VI) by modified biochar derived from glue residue[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254: 119935.
- [23] KAYA S, OGASAWARA H, NILSSON A. Determination of the surface electronic structure of Fe₃O₄(III) by soft X-ray spectroscopy[J]. *Catalysis Today*, 2014, 240: 184-189.
- [24] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [25] CAI W Q, WEI J H, LI Z L, *et al.* Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2019, 563: 102-111.
- [26] HU Y F (胡亚非), XIONG J J (熊建军). Experimental study on porosity measurement of graphite porous materials[J]. *Lubrication Engineering (润滑与密封)*, 2010, 35(10): 99-101.
- [27] SING K S, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- (上接第 113 页)
- [18] DO T H, VAN C N, TSAI K A, *et al.* Superior photoelectrochemical activity of self-assembled NiWO₄-WO₃ heteroepitaxy[J]. *Nano Energy*, 2016, 23: 153-160.
- [19] CHEN H H, XIONG X Q, HAO L L, *et al.* Improved visible light photocatalytic activity of WO₃ through CuWO₄ for phenol degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 491-495.
- [20] YOUREY J E, KURTZ J B, BARTLETT B M. Water oxidation on a CuWO₄-WO₃ composite electrode in the presence of [Fe(CN)₆]³⁻: Toward solar Z-scheme water splitting at zero bias[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(4): 3200-3205.
- [21] NAM K M, CHEON E A, SHIN W J, *et al.* Improved photoelectrochemical water oxidation by the WO₃/CuWO₄ composite with a manganese phosphate electrocatalyst[J]. *Langmuir*, 2015, 31(39): 10897-10903.
- [22] SALIMI R, ALVANI A A S, MEI B T, *et al.* Ag-functionalized CuWO₄/WO₃ nanocomposites for solar water splitting[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(5): 2196-2203.
- [23] CHEN S J, ZHOU J H, CHEN X T, *et al.* Fabrication of nanocrystalline ZnWO₄ with different morphologies and sizes via hydrothermal route[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 375(1/2): 185-190.
- [24] LIN S, CHEN J B, WENG X L, *et al.* Fabrication and photocatalysis of mesoporous ZnWO₄ with PAMAM as a template[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(5): 1102-1105.
- [25] FU H B, LIN J, ZHANG L W, *et al.* Photocatalytic activities of a novel ZnWO₄ catalyst prepared by a hydrothermal process[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 306: 58-67.
- [26] AMOUZEGAR Z, NAGHIZADEH R, REZAIE H R, *et al.* Microwave engineering of ZnWO₄ nanostructures: Towards morphologically favorable structures for photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8352-8359.
- [27] ZHAO X, ZHU Y F. Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO₄ film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3367-3372.
- [28] WEI L J, ZHANG H M, CAO J. Electrospinning of Ag/ZnWO₄/WO₃ composite nanofibers with high visible light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 171-174.
- [29] LI W, CAO L Y, KONG X G, *et al.* In situ synthesis and photocatalytic performance of WO₃/ZnWO₄ composite powders[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(28): 23783-23789.
- [30] LEONARD K C, NAM K M, LEE H C, *et al.* ZnWO₄/WO₃ composite for improving photoelectrochemical water oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(31): 15901-15910.
- [31] KEEREETA Y, THONGTEM S, THONGTEM T. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by WO₃/ZnWO₄ composites synthesized by a combination of microwave-solothermal method and incipient wetness procedure[J]. *Powder Technology*, 2015, 284: 85-94.
- [32] CUI Y, PAN L, CHEN Y, *et al.* Defected ZnWO₄-decorated WO₃ nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(10): 5492-5500.