



水热反应前驱液pH对钨酸铋形貌结构及光催化性能调控

刘婷婷 曹利兵 吴颜 闫梦鸽 杨帆宇 武峥

Mechanism of morphology regulation and photocatalytic performance of bismuth tungstate by precursor pH in hydrothermal reactions

LIU Tingting, CAO Libing, WU Yan, YAN Mengge, YANG Fanyu, WU Zheng

引用本文:

刘婷婷, 曹利兵, 吴颜, 闫梦鸽, 杨帆宇, 武峥. 水热反应前驱液pH对钨酸铋形貌结构及光催化性能调控[J]. *北科大: 工程科学学报*, 2025, 47(4): 958–969. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.11.20.001

LIU Tingting, CAO Libing, WU Yan, YAN Mengge, YANG Fanyu, WU Zheng. Mechanism of morphology regulation and photocatalytic performance of bismuth tungstate by precursor pH in hydrothermal reactions[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(4): 958–969. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.11.20.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.11.20.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能

Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance

工程科学学报. 2020, 42(1): 78 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.25.003>

晶面协同NaFTiO₂/rGO的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of NaFTiO₂/rGO with facet synergy

工程科学学报. 2023, 45(2): 278 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.04.07.002>

前驱体烘干温度对富锂锰基正极材料形貌和电化学性能的影响

Effect of precursor drying temperature on the morphology and electrochemical performance of lithium-rich manganese-based cathode materials

工程科学学报. 2021, 43(8): 1019 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.31.007>

g-C₃N₄材料在光催化能源转换领域的新进展

Recent progress of graphitic phase carbon nitride photocatalytic materials on solar energy conversion

工程科学学报. 2022, 44(4): 641 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.01.001>

氧化石墨烯掺杂量与pH值对石墨烯气凝胶储能性能的影响

Effects of graphene oxide doping content and pH on energy storage performance of graphene aerogel

工程科学学报. 2021, 43(2): 239 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.01.07.001>

抗生素菌渣水热催化产油及其特性

Preparation and properties of bio-oil from the antibiotic residue by hydrothermal liquefaction

工程科学学报. 2022, 44(1): 152 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.17.003>

水热反应前驱液 pH 对钨酸铋形貌结构及光催化性能调控

刘婷婷^{1,2)✉}, 曹利兵¹⁾, 吴 颜³⁾, 闫梦鸽¹⁾, 杨帆宇¹⁾, 武 峥^{1)✉}

1) 西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048 2) 西安建筑科技大学西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055 3) 邯郸市生态环境局, 邯郸 056000

✉通信作者, 刘婷婷, E-mail: tliu@xpu.edu.cn; 武峥, E-mail: wuzheng@xpu.edu.cn

摘 要 氟伐他汀作为常用的降血脂药物, 常随人体排泄物排入水体. 环境水体中的氟伐他汀很难被自然光所降解, 长期累积会对环境构成一定的威胁. 本研究采用钨酸铋(Bi_2WO_6)可见光催化降解氟伐他汀, 研究不同水热反应前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 的形貌结构及光电性能变化规律, 结合活性自由基及中间产物解析揭示氟伐他汀降解机理. 结果表明, 前驱液 pH 由酸性转向中性时 Bi_2WO_6 晶体发育过程被破坏引起纳米片堆叠, 前驱液 pH 为碱性时形成无序的八面体物相高聚体. 随着 pH 升高, Bi_2WO_6 的比表面积和孔径逐渐减小. 当 pH 值为 0.5 时, Bi_2WO_6 呈现有序的三维纳米花球结构, 具有最佳光催化性能, 光照 120 min 后氟伐他汀降解率达 69.84%. 经过四轮循环实验后, 催化剂性能仍较为稳定. 电化学实验结果表明, 当前驱液 pH 值为 0.5 时, Bi_2WO_6 具有最佳的光生电子-空穴(e^- - h^+)分离性能, 进而促进活性自由基高效产生. 自由基实验结果表明, 在降解过程中 h^+ 发挥主要的氧化作用, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 起辅助作用. Bi_2WO_6 降解氟伐他汀的机理是以 h^+ 为主, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 为辅, 联合攻击氟伐他汀分子的 C—C 键, 形成小分子环状有机物、直链有机物和羟基化衍生物, 进而将其矿化为 CO_2 和 H_2O .

关键词 钨酸铋; 氟伐他汀; 水热反应; 前驱液 pH; 光催化性能

分类号 X52

Mechanism of morphology regulation and photocatalytic performance of bismuth tungstate by precursor pH in hydrothermal reactions

LIU Tingting^{1,2)✉}, CAO Libing¹⁾, WU Yan³⁾, YAN Mengge¹⁾, YANG Fanyu¹⁾, WU Zheng^{1)✉}

1) School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

2) Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, MOE, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

3) Handan Municipal Bureau of Ecology and Environment, Handan 056000, China

✉Corresponding author, LIU Tingting, E-mail: tliu@xpu.edu.cn; WU Zheng, E-mail: wuzheng@xpu.edu.cn

ABSTRACT Fluvastatin, a widely used lipid-lowering drug, is frequently released into water bodies *via* human excreta. Due to its resistance to natural light degradation, its prolonged accumulation in the environment may pose significant ecological risks. Semiconductor photocatalysis has gained increasing attention as an eco-friendly and versatile method for removing refractory pollutants. Among various photocatalysts, bismuth tungstate (Bi_2WO_6) has emerged as a promising photocatalyst due to its strong visible-light response and high chemical stability. However, its application remains limited by its energy band structure, low separation efficiency of photogenerated carriers, and small specific surface area. In this study, Bi_2WO_6 was utilized for the visible-light driven photocatalytic degradation of fluvastatin. The research investigates the influence of precursor pH during hydrothermal synthesis on the morphological

收稿日期: 2024-11-20

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2023MD734204); 陕西省教育厅自然科学专项研究计划资助项目(23JK0458); 西安工程大学博士科研启动项目(310/107020512); 陕西省重点产业创新链(群)项目(2022ZDLSF06-05); 西北水资源与环境生态教育部重点实验室开放基金资助项目(2022SZY02)

structure and photoelectric properties of Bi_2WO_6 . Additionally, reactive radicals and intermediates analyses were conducted to elucidate the degradation mechanism of fluvastatin. The morphology, crystal phase, optical absorption performance, specific surface area, electrochemical performance, and carrier separation ability of the synthesized Bi_2WO_6 photocatalyst were characterized using an electrochemical workstation and steady-state fluorescence spectroscopy. Its performance and stability were evaluated through degradation and cyclic experiments, and the effects of different pH conditions on photocatalytic efficiency were also examined. Additionally, active species analysis and intermediate product identification were employed to elucidate the degradation mechanism of fluvastatin. The results indicate that as the precursor pH shifts from acidic to neutral, the crystal growth of Bi_2WO_6 is disrupted, leading to the stacking of nanosheets. Under alkaline conditions, disordered octahedral phase polymers are formed. The optimal precursor pH was found to be 0.5, yielding an ordered, three-dimensional nanoflower morphology. Although variations in precursor pH did not significantly affect the light absorption capacity of Bi_2WO_6 , increasing the pH resulted in a decrease in specific surface area and pore volume, from $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.045 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ to $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.002 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Electrochemical experiments and steady-state fluorescence spectra further revealed that the efficiency of photogenerated carrier separation gradually decreases with increasing precursor pH. At pH 0.5, Bi_2WO_6 exhibited the highest photocatalytic performance, achieving 69.84% fluvastatin degradation after 120 min of illumination. Moreover, after four cycles of testing, the catalyst demonstrated stable performance, with the degradation rate remaining nearly unchanged. Free radical experiments demonstrated that h^+ ions play the primary oxidative role in the degradation process, with $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$ radicals contributing as supplementary effects. These reactive species attack the C-C bonds in fluvastatin molecule, breaking them down into small cyclic organics, straight-chain organics, and hydroxylated derivatives, which are ultimately converted into CO_2 and H_2O .

KEY WORDS bismuth tungstate; fluvastatin; hydrothermal reaction; precursor pH; photocatalytic performance

近年来, 药物和个人护理产品 (PPCPs) 在各类水体中被频繁检出, 高效的 PPCPs 去除方式引起了研究人员的关注^[1-2]. 氟伐他汀是常用的血脂调节剂, 主要作用是降低胆固醇水平和保护心脏血管. 氟伐他汀并不能被人体完全吸收, 以原始和代谢产物形式随排泄物进入城市污水厂并最终被排放到环境水体中^[3-4]. 环境水体中的氟伐他汀很难被自然光降解, 虽然它们在水体中的浓度极小 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 但不断累积并持久存在于环境中会对人类及生态系统构成不可估量的威胁^[5-6]. 半导体光催化技术因生态友好、操作灵活等优势而被广泛应用于难降解污染物的去除^[7-9]. 钨酸铋 (Bi_2WO_6) 具有类似于三明治的层状结构, 因对可见光响应能力强、化学稳定性高等优点而逐渐发展成为最具前景的催化剂之一^[10-12]. 但是受自身能带结构限制, 光催化过程中光生载流子分离效率低、比表面积小等问题限制了其应用^[13-15]. 因此对 Bi_2WO_6 进行结构和性能调控以提高其催化效率成为热点.

水热法是应用较为广泛的制备催化剂的方法, 通过调节水热反应温度、水热反应时间和前驱液 pH 等参数制备出不同形貌结构和性能的催化剂^[16-18]. Wang 等^[19] 发现水热反应温度变化会影响催化剂的形貌结构以改变催化剂的比表面积和结晶程度进而影响其光催化效率. 王蕊等^[20] 的研究结果表明, 水热反应时间过短, 催化剂晶体生长不充分, 结晶程度较低, 晶粒尺寸也较小. 水热反应

时间延长时催化剂样品的结晶程度提高, 晶粒尺寸逐渐增大, 但会导致样品的比表面减小从而降低光催化效率. 除了水热反应温度和时间外, 前驱液 pH 也是影响催化剂最终形貌和性能的关键因素. 李文涛等^[21] 发现粉末催化剂的形貌和尺寸强烈依赖于前驱体溶液的 pH 值. 随着前驱液 pH 的逐渐升高, 样品由最初聚集程度较高的球形逐渐转变成松散的花球直至微球结构完全坍塌. 在前驱液由酸性变为碱性的过程中, 微球的直径逐渐减小, 组成微球的纳米片的厚度逐渐增加. 前驱液 pH 通过影响催化剂的形貌和结构来改变催化剂的比表面积和光学吸收性能进而影响光催化降解效率. 综上所述, 研究水热反应条件对催化剂结构和性能的调控机理是至关重要的.

目前针对水热反应前驱 pH 对 Bi_2WO_6 结构和性能的影响尚未系统研究, 同时优化制备的 Bi_2WO_6 光催化降解氟伐他汀机理研究鲜有报道. 基于此, 本研究重点探讨水热反应前驱液 pH 对 Bi_2WO_6 形貌结构、光电性能和光催化活性的调控机理, 以确定最佳制备条件. 以优化制备的 Bi_2WO_6 为对象通过自由基定量实验、矿化度分析和中间产物鉴定研究氟伐他汀降解机理.

1 实验

1.1 实验材料

五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、二水合钨酸钠

($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氟伐他汀($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{FNNaO}_4$)、草酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、硝基四氮唑蓝(NBT, $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{C}_{12}$)、对苯二甲酸(PTA, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、氢氧化钠(NaOH)、2-羟基对苯二甲酸(2-HTA, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$)以上试剂皆为分析纯。

1.2 Bi_2WO_6 催化剂的制备

将 0.02 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01 mol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 依次溶解于 150 mL 去离子水中, 采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节前驱液 pH 为 0.5、3、7 和 11, 在恒温磁力搅拌器上持续搅拌 1 h 使之混合均匀, 过程中伴随大量白色沉淀产生. 将混合物移入 200 mL 聚四氟乙烯内衬并置于不锈钢反应釜中, 密封后放入鼓风干燥箱中于 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h, 自然冷却至室温得到淡黄色沉淀. 用去离子水洗涤数次, 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥得到样品。

1.3 催化剂的表征

采用 GeminiSEM500 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 卡尔蔡司(上海)管理有限公司)对催化剂的形貌结构进行表征. 将适量的催化剂粉末均匀分散在喷金样品台上, 并在 20 kV 下进行表征. 采用 MiniFlex600 型 X-射线衍射仪(XRD, 日本理学公司)对催化剂的晶相进行表征. 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 采用 Micromeritics ASAP2020 气体吸附仪(麦克默瑞提克仪器有限公司)对催化剂的比表面积、孔径等进行表征. 催化剂在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气 7 h, 在 77 K 下测定. 采用 U-3310 型紫外可见光束扫描分光光度计(UV-Vis, 日本日立公司)对催化剂的光吸收性能进行表征. 测试范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$, 扫描速度为 $10 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. 采用 CH760e 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)对催化剂的瞬时光电流和电化学阻抗进行测定. 采用传统的三电极结构, 以 Pt 为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸钠水溶液作为电解液, 500 W 氙灯作为光源. 瞬时光电流测定 ($I-T$) 在 20 s 时间间隔内持续交替测定 200 s 黑暗和光照条件下样品的瞬时光电流强度. 电化学阻抗(EIS)的条件为交流电压(AC)为 5 mV, 频率范围为 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 初始电位为 0 V。

1.4 光催化试验

反应装置为 MC-XS500($\lambda > 420 \text{ nm}$) 氙灯光源系统, 光强为 $250 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 配置 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟伐他汀模拟污染物溶液, 按照投加量 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 将 Bi_2WO_6 加入到污染物溶液中. 首先在黑暗条件下搅拌 60 min 达到吸附解吸平衡, 然后打开光源进行光催化反

应. 每间隔 20 min 取一次样品, 样品经过 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后于 236 nm 下测量其吸光度. 按照公式 (1) 计算去除率 η :

$$\eta = 1 - C_t / C_0 \quad (1)$$

式中: η 为污染物的去除率, %; C_t 为反应时间为 t 时污染物的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为初始污染物的质量浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

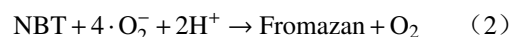
1.5 活性自由基分析

1.5.1 原位捕获实验

采用对苯醌($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、草酸铵($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和异丙醇($1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$)分别作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获剂加入到反应体系中, 实验操作过程与光催化实验相同, 通过对比投加不同捕获剂后氟伐他汀降解率的变化确定光催化反应过程中各种活性自由基的贡献作用。

1.5.2 探针分子实验

通过探针分子实验定量分析光催化反应过程中产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 浓度. 以 NBT 作为探针分子, 对 $\cdot\text{O}_2^-$ 进行定量分析. 将 $0.025 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBT 与 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Bi_2WO_6 光催化剂在水溶液中混合, 光催化 2 h, 通过紫外可见分光光度计在 259 nm 波长下检测 NBT 浓度的变化, 通过反应式 (2) 计算 $\cdot\text{O}_2^-$ 浓度. NBT 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的反应式如下:



$\cdot\text{OH}$ 与 PTA 分子发生化学反应会形成具有荧光特性的 2-羟基对苯二甲酸(2-HTA)产物, 按反应式 (3) 进行. 将 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PTA 与 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂在 NaOH 溶液中混合, 光催化 2 h, 使用 F-7000 荧光分光光度计(日立, 东京, 日本)在激发波长 315 nm 和发射波长 425 nm 条件下监测 2-HTA 的浓度, 从而计算 $\cdot\text{OH}$ 浓度。



2 结果与讨论

2.1 Bi_2WO_6 表征结果分析

2.1.1 形貌结构分析

图 1 为不同前驱液 pH 合成 Bi_2WO_6 形貌结构. 由图 1(a) 可知当前驱液 pH 值为 0.5 时, 产物整体呈现二维纳米片有序自组装成的三维纳米花球形貌. 由图 1(b) 和 (c) 可以看出在 pH 值为 3 和 7 的条件下合成的 Bi_2WO_6 形貌结构发生变化, 呈现出二维纳米片无序堆叠的纳米花结构. 这种结构产生的原因可能是由于 OH^- 引入后降低了溶液的酸

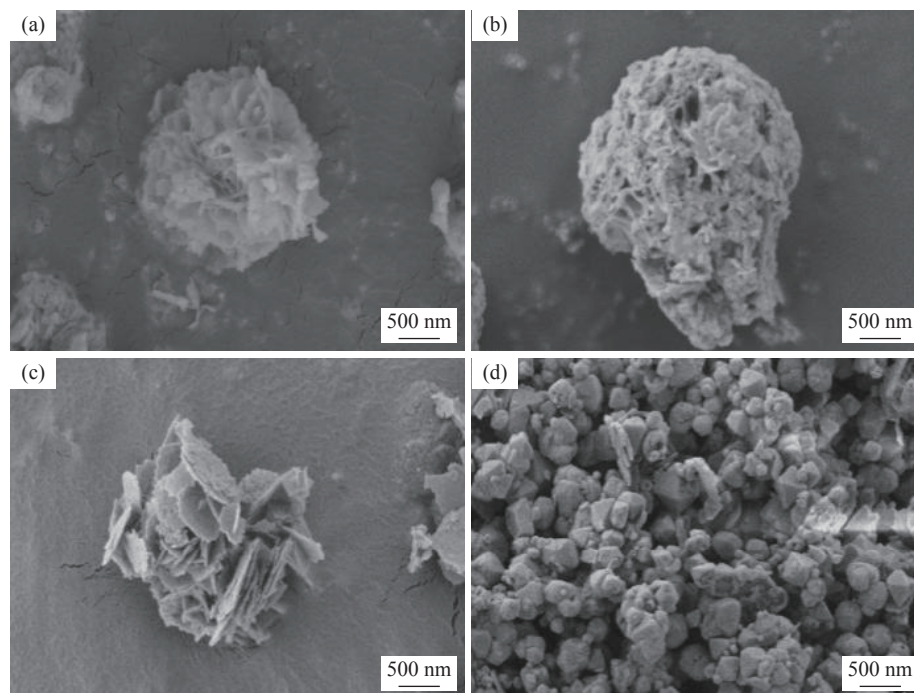
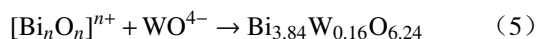


图1 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的 SEM 图. (a) pH 0.5; (b) pH 3; (c) pH 7; (d) pH 11

Fig.1 SEM images of bismuth tungstate catalyst synthesized at different precursor pH values: (a) pH 0.5; (b) pH 3; (c) pH 7; (d) pH 11

度,从而干扰了 Bi_2WO_6 晶体的正常生长发育所致.随着 pH 进一步提升到 11,如图 1(d)所示,形成了一种新型的八面体相物质 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$.这是因为在高度碱性环境下, Bi^{3+} 更容易发生水解并与 OH^- 结合形成 $[\text{Bi}_n\text{O}_n]^{n+}$ 这类高聚物,高聚物进而与 WO_4^{2-} 离子之间相互作用共同生成了该八面体相物质,如反应式(4)和(5)^[22].随着前驱液 pH 的升高, Bi_2WO_6 纳米片逐渐堆叠,最终形成无序的团聚体.这种形貌结构的变化进一步影响 Bi_2WO_6 催化剂的比表面积和光生载流子(e^-h^+)的传输通道,从而影响光催化效率.



2.1.2 XRD 分析

图 2 所示为不同前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱.由图可知,在水热反应前驱液为酸性和中性的条件下制备的 Bi_2WO_6 仍然是正交相.

然而随着 pH 上升至 11 时发生物相转变,由正交相转变为立方相,这是因为在强碱环境中, Bi^{3+} 更容易发生水解并与 OH^- 结合形成 $[\text{Bi}_n\text{O}_n]^{n+}$,高聚物进而与 WO_4^{2-} 离子之间相互作用共同生成了八面体相物质 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$ (JCPDS card NO.43-0447)^[23].结果表明酸性条件有利于 Bi_2WO_6 晶体发育,随着前驱液 pH 的上升, Bi_2WO_6 晶体发育受限并在碱性条件下产生新的物相.

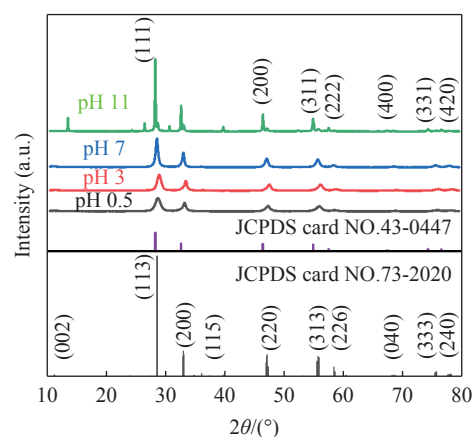


图2 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD images of Bi_2WO_6 catalyst synthesized at different precursor pH values

2.1.3 UV-Vis 分析

通过紫外-可见漫反射光谱对不同前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 的可见光吸收性能进行表征,结果如图 3 所示.由图可知,四种样品在可见光波长范围内均出现了吸收边,这表明因为半导体本身的带隙电子跃迁导致四种 Bi_2WO_6 对可见光的吸收.

根据公式(6)计算得到的不同前驱液 pH 下制备 Bi_2WO_6 的带隙能如表 1 所示.

$$\alpha h\nu^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (6)$$

式中: A 是常数; h 是普朗克常数; ν 是光频率; E_g 是带隙值; n 是由半导体光学跃迁类型决定的系数

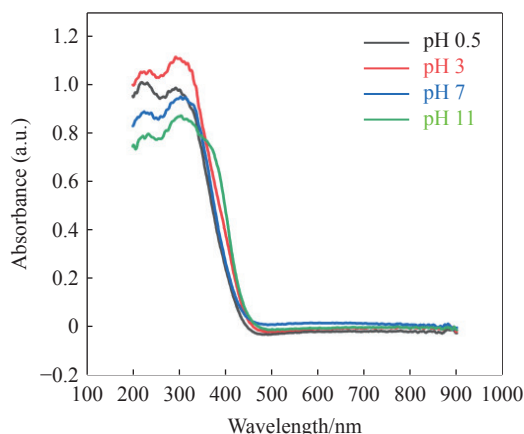


图3 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的 UV-Vis 图

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of Bi_2WO_6 catalyst synthesized at different precursor pH values

表1 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的 E_g

Table 1 E_g values of Bi_2WO_6 catalyst synthesized at different precursor pH values

Precursor liquid pH	0.5	3	7	11
E_g/eV	2.77	2.92	3.03	2.79

(直接带隙为 1/2, 间接带隙为 2); 是根据库贝尔卡-芒克理论由散射和反射光谱确定的光吸收系数^[24]. Bi_2WO_6 是直接带隙半导体, 故 n 值为 1/2. 通过 $ah\nu^{1/n}$ 对 $h\nu$ 作图, 将直线部分延长与横坐标的交点即为带隙宽度.

表 1 即为通过 $ah\nu^2$ 对 $h\nu$ 作图得到的不同前驱液 pH 下制备的 Bi_2WO_6 催化剂的带隙宽度. 由表 1 可知, 不同前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 样品禁带宽度分别为 2.77、2.92、3.03 和 2.79 eV. 随着反应时间的上升, 钨酸铋的禁带宽度逐渐增大, 原因可能是随着 OH^- 的引入, Bi_2WO_6 晶体的形成速率降低造成发育不完全, 导致禁带宽度升高. pH 为 11 时产生了一种新的物质 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$.

对前驱液 pH 0.5 条件下制备的 Bi_2WO_6 进行能谱分析可知, Bi、W、O 的摩尔比为 2.28 : 1 : 5.79. Bi_2WO_6 导带和价带电位可根据公式 (7) ~ (8) 进行计算.

$$E_{\text{VB}} = \chi - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (7)$$

表2 前驱液 pH 0.5 时所制备 Bi_2WO_6 催化剂的 E_{CB} 和 E_{VB}

Table 2 E_{CB} and E_{VB} potentials of Bi_2WO_6 catalyst prepared at pH 0.5 of the precursor

Element	Element electronegativity/eV ^[25]	Molar ratio	χ/eV	E_{g}/eV	E_{VB}/eV	E_{CB}/eV
Bi	4.69	2.28				
W	4.40	1	6.31	2.77	3.2	0.43
O	7.54	5.79				

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (8)$$

式中: χ 是半导体催化剂的绝对电负性, 可以通过计算构成半导体各原子绝对电负性的几何平均值得出; E_{e} 是自由电子能 (4.5 eV vs NHE); E_{g} 是半导体的禁带宽度; E_{VB} 和 E_{CB} 分别为价带和导带电位. Bi_2WO_6 导带电位和价带电位的计算结果见表 2.

2.1.4 BET 分析

图 4 给出不同前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 的氮气吸附-脱附等温曲线以及孔径分布曲线, 图中纵坐标 STP 表示在 273.15 K, 100 kPa 的标准状态下进行测试. 如图所示, 四种样品氮气吸附-脱附等温线均属于第 IV 类等温线. 在低压范围内, 吸附和脱附曲线几乎重叠, 意味着在此压强范围内发生的是单分子层可逆吸附过程. 在高压范围内出现滞后特性, 滞后环为 H3 型, 表明有介孔结构存在.

表 3 是通过氮气吸附-脱附等温线计算出的样品的比表面积、孔体积. 从表中可知, 四种样品的比表面积和孔体积随着 pH 的升高呈现逐渐减小的趋势, 可能是因为随着 OH^- 的加入与溶液中的 Bi^{3+} 反应生成沉淀在钨酸铋表面聚集导致的. 随着 pH 升高至 11 时产生一种新的八面体物相高聚物, 结果显示这种物质具有极低的比表面积. 在前驱液 pH 0.5 时, Bi_2WO_6 呈现有序的三维纳米花球形态, 这种结构使其具有较大的比表面积和孔体积, 有利于获得更多的活性位点, 进而提升光催化性能.

2.1.5 电化学表征

图 5 为不同前驱液 pH 条件下制备的 Bi_2WO_6 样品的电化学表征结果. 图 5(a) 为瞬时光电流图谱. 结果表明在前驱液 pH 为 0.5 时, 瞬时光电流响应较高. 随着 pH 的升高瞬时光电流响应逐渐降低, 这是因为在前驱液 pH 0.5 时制备的 Bi_2WO_6 具有较低的禁带宽度, e^- - h^+ 分离速率较快. 随着 pH 的升高, 酸性条件下不利于 Bi_2WO_6 晶体的发育, 破坏了 Bi_2WO_6 的选择性生长, 导致制备的 Bi_2WO_6 禁带宽度较大, e^- - h^+ 分离性能较差. 因此, 在前驱液 pH 0.5 条件下制备的 Bi_2WO_6 具有较强的 e^- 、 h^+ 分离与迁移能力, e^- - h^+ 寿命较长, 有利于活性自由

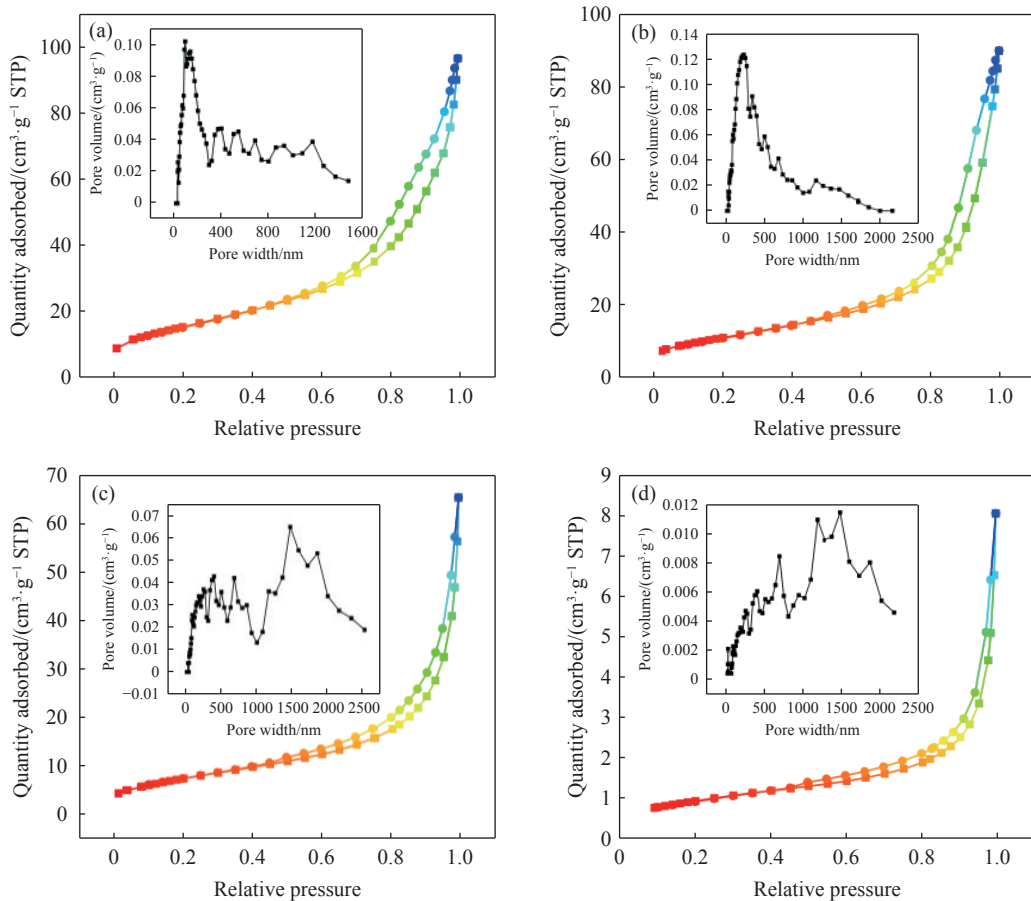


图4 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的氮气吸附-脱附等温曲线图. (a) pH 0.5; (b) pH 3; (c) pH 7; (d) pH 11

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Bi_2WO_6 catalyst synthesized at different precursor pH values: (a) pH 0.5; (b) pH 3; (c) pH 7; (d) pH 11

表3 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的 BET 表面积和孔体积数据

Table 3 BET surface area and pore volume data of Bi_2WO_6 catalyst synthesized at different precursor pH values

Precursor liquid pH	0.5	3	7	11
BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	57.0	40.2	27.8	3.5
Total pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0.045	0.031	0.020	0.002

基的产生, 这是其光催化效率高的重要原因.

图 5(b) 为电化学阻抗图谱. 如图所示, 水热反应前驱液 pH 0.5 条件下制备的 Bi_2WO_6 阻抗图谱半径最小, 表明 e^- - h^+ 分离遇到的阻力最小, 催化剂具有最佳的 e^- - h^+ 分离性能, e^- 和 h^+ 高效分离促进活性自由基产生, 对于实现高效光催化过程具有重要作用^[26]. 随着 pH 的升高, 酸性条件下不利于 Bi_2WO_6 晶体的发育, 导致制备的 Bi_2WO_6 e^- 和 h^+ 分离性能变差, 电化学阻抗增大. 该结果与瞬时光电流响应测试结果完全一致.

结果表明, 随着前驱液 pH 的升高, 光电流响应逐渐降低, 电阻逐渐变大. 在前驱液 pH 0.5 时制

备的 Bi_2WO_6 催化剂具有最佳的 e^- - h^+ 分离性能. 这种性能提高的原因可能是因为在 pH 0.5 时, Bi_2WO_6 呈现有序的纳米片堆叠的三维纳米花球形貌, 这种形貌具有较大的孔体积, 从而改变了 e^- - h^+ 的分离传输通道, 促进了 e^- - h^+ 的分离.

2.1.6 稳态荧光光谱

采用稳态荧光光谱 (PL) 来表征不同水热反应前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 的 e^- - h^+ 复合速率. 在准平衡状态下, e^- 与 h^+ 经重新结合而发出光致发光谱. PL 光谱中峰的强度体现了 e^- - h^+ 的复合效率, 峰值强度越高, 说明复合率越高、分离效率越低. 结果如图 6 所示. 随着前驱液 pH 的升高, 峰强度逐渐增大. 这是因为随着 NaOH 的引入, OH^- 与 Bi^{3+} 反应产生沉淀在 Bi_2WO_6 表面聚集, 随着 OH^- 越多的引入产生的沉淀越多, 这些沉淀在 Bi_2WO_6 表面形成光生 e^- - h^+ 复合中心, 加快了 e^- - h^+ 的复合速率. 在前驱液 pH=0.5 时 Bi_2WO_6 的峰值强度最低, 这意味着在此前驱液 pH 条件下制备的 Bi_2WO_6 的 e^- - h^+ 复合速率最低, 光催化性能最好. e^- - h^+ 分离性能提升的原因可能是因为在 pH 0.5 条件下制备

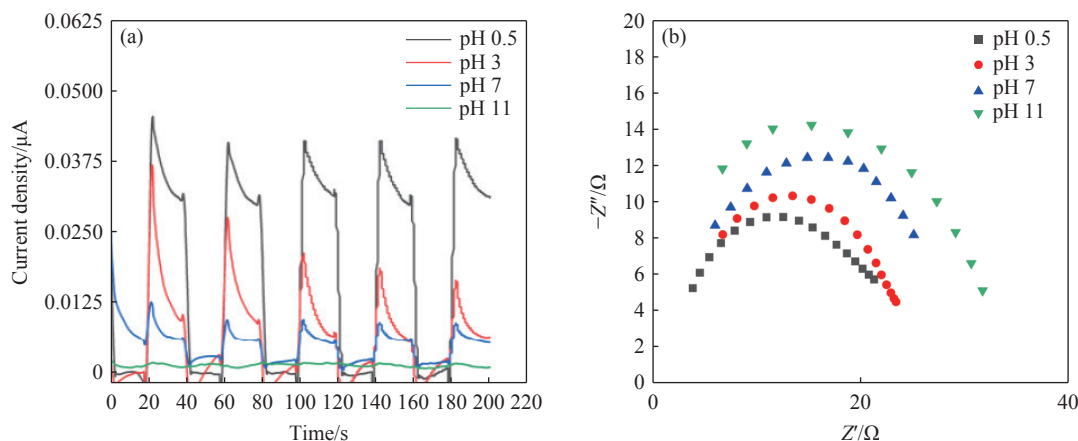


图 5 不同前驱液 pH 合成的 Bi_2WO_6 催化剂的电化学表征图. (a) I - T 曲线; (b) EIS 图

Fig.5 Electrochemical characterization of Bi_2WO_6 catalyst synthesized at different precursor pH values: (a) I - T curves; (b) EIS spectra

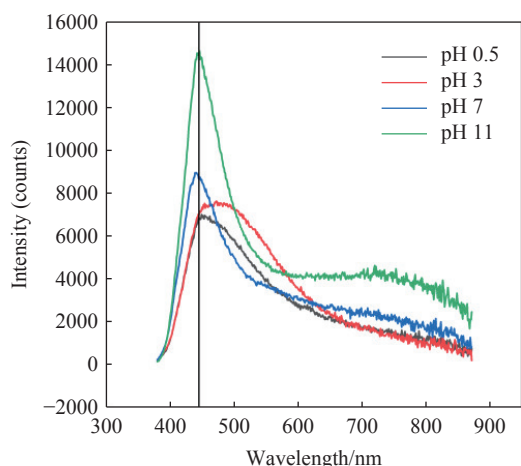


图 6 不同水热反应前驱液 pH 制备 Bi_2WO_6 催化剂的光致发光光谱

Fig.6 Photoluminescence spectrum of Bi_2WO_6 synthesized at different precursor pH values on the degradation of fluvastatin

的 Bi_2WO_6 具有有序疏松多孔的形貌, 这种形貌会促进 e^- - h^+ 的传输, 进而提升其分离效率.

2.1.7 光催化性能分析

可见光照射条件下, 采用不同前驱液 pH 制备的 Bi_2WO_6 光催化剂, 以投加量 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 考察其对 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟伐他汀的光催化性能, 结果如图 7(a) 所示. 随着前驱液 pH 增高 Bi_2WO_6 样品对氟伐他汀去除率逐渐降低, 当前驱液 pH 0.5 时去除效率最高, 达到 69.84%. 这是因为 OH^- 的加入与 Bi^{3+} 反应产生沉淀在钨酸铋表面团聚, 使钨酸铋对光的利用率较低. 前驱液 pH 升高时, Bi_2WO_6 样品的比表面积下降、禁带宽度增加, 光吸收性能和光生电子和空穴分离性能变差. 结合稳态荧光光谱可以看出随着 pH 的升高光生和电子空穴复合速率较快, 相对于 pH 0.5 时制备的 Bi_2WO_6 产生的活性自由基减少, 导致去除率下降. 当前驱液 pH 为 11 时产生新的物相, 此物相的比表面积非常小, 导致其

表面活性点位很少, 从而导致去除率大幅度下降. 结合前文表征结果, 前驱液 pH 的改变虽然未对 Bi_2WO_6 光催化剂的光吸收性能产生显著影响. 但是它会改变 Bi_2WO_6 光催化剂的形貌结构来影响其比表面积和 e^- - h^+ 分离效率, 从而影响了其光催化效率.

对前驱液 pH 5 时制备的 Bi_2WO_6 催化剂进行了四轮连续光催化降解实验来探究其光催化性能的稳定性, 结果如图 7(b) 所示. 由图可知, 在多个循环测试的过程中, Bi_2WO_6 对氟伐他汀展现出较高的降解效率且具备良好的光催化稳定性. 尽管在经过四轮循环试验之后, 氟伐他汀的降解率从起初的 70.24% 小幅降到了 68.28%, 但这一降幅相对较小, 且在每个实验结束时都需要进行催化剂分离、清洗和干燥等处理步骤可能导致了一定程度上的催化剂损耗. 结果表明, 在四轮循环实验后, Bi_2WO_6 依然能够保持相对较高的氟伐他汀降解率, 证明其出色的稳定性和可循环能力. 综上, 当前驱液 pH 0.5 时制备的 Bi_2WO_6 性能最佳.

在此基础上进一步考察了前驱液 pH 0.5 条件下制备的 Bi_2WO_6 催化剂在不同溶液初始 pH 环境下对氟伐他汀降解效率的影响, 结果如图 7(c) 所示. 在所考察的 pH 范围(2 到 12.5)内, 随着氟伐他汀溶液初始 pH 值的升高, 暗吸附效率和光催化降解速率呈现先升高后下降的趋势. 在溶液 pH 6.5 时, 对氟伐他汀的降解率最高达 69.83%. 出现这种现象的原因可能归结于以下两点. 一方面, 在较低的 pH 值下 (<6.5), Bi_2WO_6 的结构稳定性较差并会全部转变为 H_2WO_4 和 Bi_2O_3 , 这导致了其对可见光的利用度减小以及催化活性的削弱^[27]. 另一方面, 在 $6.5 < \text{pH} < 12.5$ 的范围内, 氟伐他汀上的羧基

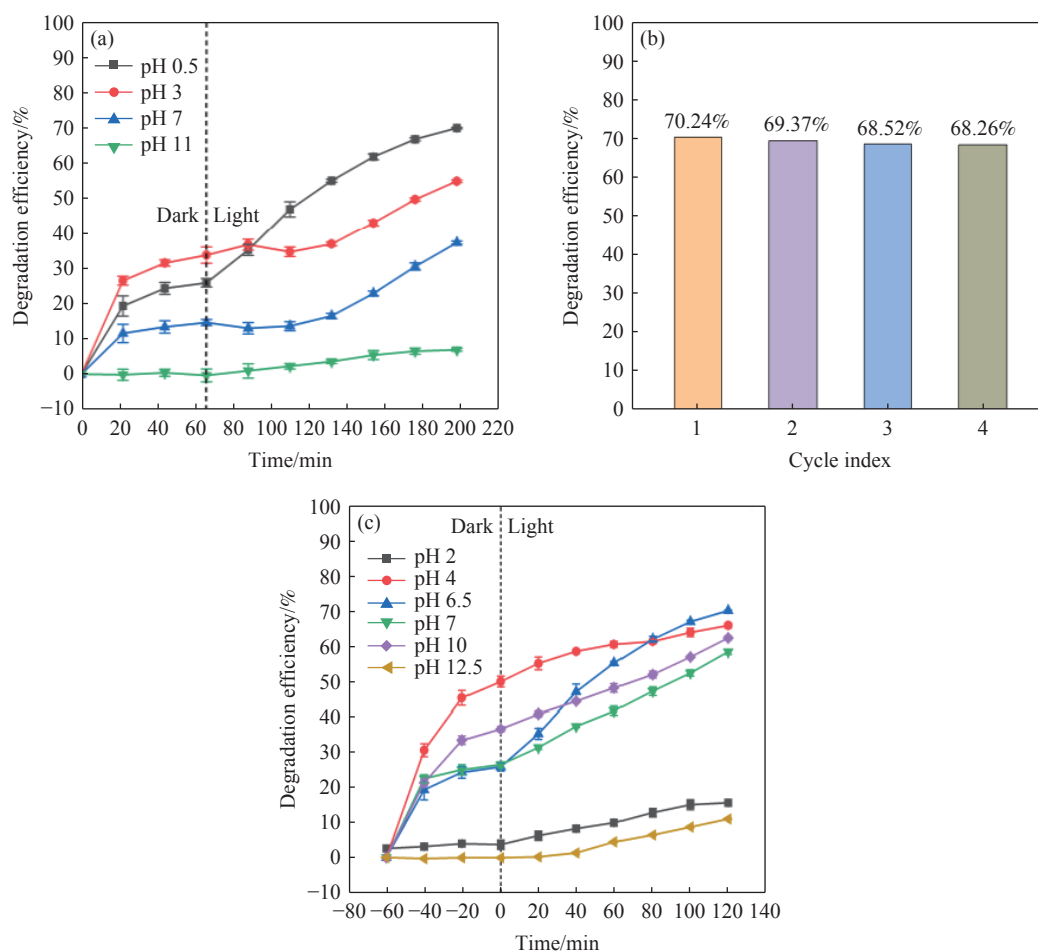


图7 光催化性能分析。(a) 不同前驱液 pH 条件下制备的催化剂降解氟伐他汀的性能; (b) 循环实验结果; (c) 溶液初始 pH 对 Bi_2WO_6 光催化性能的影响

Fig.7 Photocatalytic performance analysis: (a) degradation of fluvastatin using Bi_2WO_6 synthesized at different precursor pH values; (b) cycle test results; (c) effect of pH of solution on the photocatalytic properties of Bi_2WO_6

会发生离子化形成 COO^- 和 H^+ , 使得其带有负电荷。与此同时, 测定的 Bi_2WO_6 等电点约为 6.29^[28]。故在该 pH 值范围内其表面也为负电荷状态。伴随着溶液中 pH 值由 6.5 逐步提升到 11.5, 氟伐他汀与 Bi_2WO_6 表层的负电荷密度随之增加, 造成它们之间的斥力不断增强, 最终降低了暗吸附效率和光催化效率。

此外, 团队前期研究发现, Bi_2WO_6 光催化降解萘普生、普伐他汀等污染物时去除效率可达 95% 以上, Bi_2WO_6 在光催化降解不同类型污染物时具有较为优异的性能^[28-29]。在本研究基础上, 将前驱液优化调控的 Bi_2WO_6 进一步与 ZnIn_2S_4 复合制备 Z-Scheme 异质结催化剂, 相较于单组分催化剂性能显著提升, 表明 Bi_2WO_6 在光催化降解污染物方面具有潜在的应用价值^[13]。

2.2 Bi_2WO_6 光催化降解氟伐他汀机理

2.2.1 活性自由基定性分析

通过自由基捕获实验来分析前驱液 pH 0.5 条

件下制备的 Bi_2WO_6 催化剂在光催化反应过程中活性自由基的贡献作用, 结果如图 8 所示。

从图中可以看出, 未加捕获剂时, 氟伐他汀降

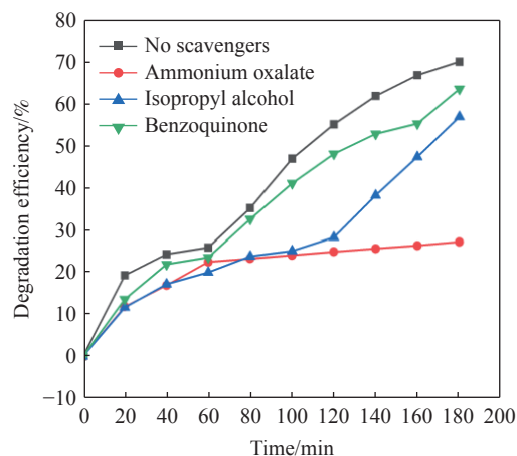


图8 自由基捕获剂对 Bi_2WO_6 光催化降解氟伐他汀性能影响

Fig.8 Influence of free radical trappers on the photocatalytic degradation of fluvastatin by Bi_2WO_6

解率达到 69.84%, 加入草酸铵、异丙醇和对苯醌后, 氟伐他汀降解率分别下降到 27.11%、56.78% 和 63.37%. 这表明在 Bi_2WO_6 催化体系中, 三种活性自由基都发挥了作用, 且贡献作用为 $\text{h}^+ > \cdot\text{OH} > \cdot\text{O}_2^-$. 这可能是因为在 Bi_2WO_6 催化体系中, h^+ 具有较强的氧化能力, 大部分可以直接作用氧化降解污染物. 同时, 少量 h^+ 可以和 H_2O 和 OH^- 反应, 生成羟基自由基进而辅助氧化降解污染物^[30-31].

2.2.2 活性自由基定量分析

为进一步确定光催化实验中 Bi_2WO_6 产生的

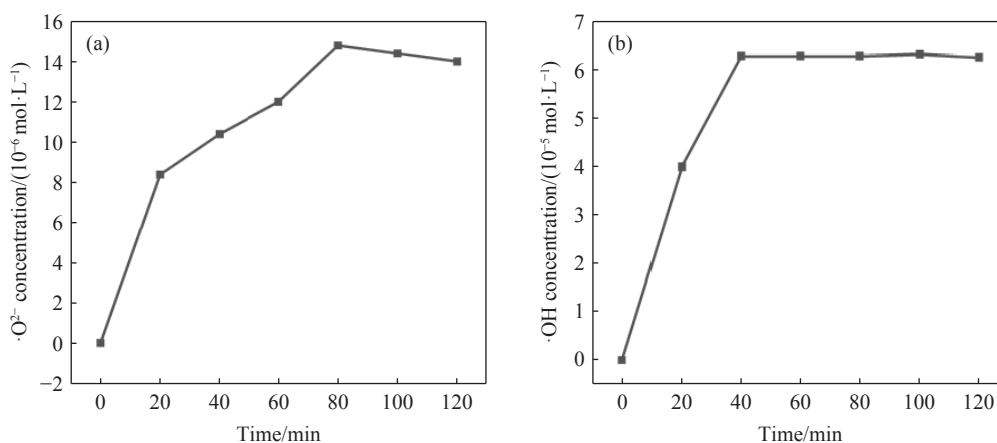


图 9 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度. (a) $\cdot\text{O}_2^-$; (b) $\cdot\text{OH}$

Fig.9 Concentrations of $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$: (a) $\cdot\text{O}_2^-$; (b) $\cdot\text{OH}$

2.2.3 矿化度分析

通过测定 Bi_2WO_6 光催化降解氟伐他汀反应体系中的总有机碳 (TOC) 来确定矿化度. 如图 10 所示. 在暗反应阶段, TOC 去除率仅有 12.3%, 这是因为在暗反应阶段仅仅发生的是吸附作用, 不能有效的将氟伐他汀及中间产物完全转化为 CO_2 和

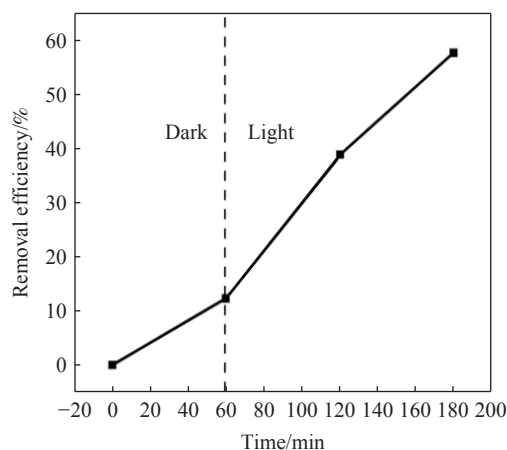


图 10 Bi_2WO_6 降解氟伐他汀总有机碳分析

Fig.10 Total organic carbon analysis of fluvastatin degradation by Bi_2WO_6

$\cdot\text{O}_2^-$ 浓度, 以 NBT 为探针分子对其进行分析, 结果如图 9 所示. 从图 9(a) 中可以看出, 80 min 之前, 随着光催化反应的进行, $\cdot\text{O}_2^-$ 的浓度逐渐上升, 80 min 后, $\cdot\text{O}_2^-$ 的浓度基本保持不变, 120 min 后, 体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 浓度为 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 为进一步确定光催化实验中 Bi_2WO_6 产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度, 以对苯二甲酸为探针分子进行分析, 从图 9(b) 中可以看出, 40 min 之前, 随着光催化反应的进行, $\cdot\text{OH}$ 的浓度逐渐升高, 40 min 后, $\cdot\text{OH}$ 的浓度基本保持不变, 120 min 后, 体系中 $\cdot\text{OH}$ 浓度为 $6.29 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

H_2O . 在光催化反应阶段, TOC 的去除效率明显增高. Bi_2WO_6 光催化降解氟伐他汀 2 h 时 TOC 的去除率达到 57.7%. 光催化反应阶段 TOC 明显上升是由于该阶段体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性自由基具有强氧化性, 可以将氟伐他汀及产物等有机物进一步分解并部分矿化为 H_2O 和 CO_2 .

2.2.4 降解路径分析

本试验采用高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱在负离子模式下对氟伐他汀降解中间产物进行分析测定, 具体产物信息如图 11(a) 所示. 氟伐他汀经过降解后得到一系列中间产物, 具体的质荷比 (m/z) 为: 410.18、310.93、178.98、112.92、272.11、212.89 和 193.82.

Razavi 等^[32-33] 的研究表明, 氟伐他汀在光催化降解过程中主要通过 $\cdot\text{O}_2^-$ 对长链分子进行攻击, 导致 C—C 或 C—N 键断裂, 从而将长链化合物转化为短链化合物. 同时, $\cdot\text{OH}$ 可能攻击双键, 引入一个或两个羟基官能团形成羟基化衍生物. 此外, $\cdot\text{O}_2^-$ 还能将羟基官能团氧化为羰基官能团. 通过对氟伐他汀光催化降解过程中检测到的中间产

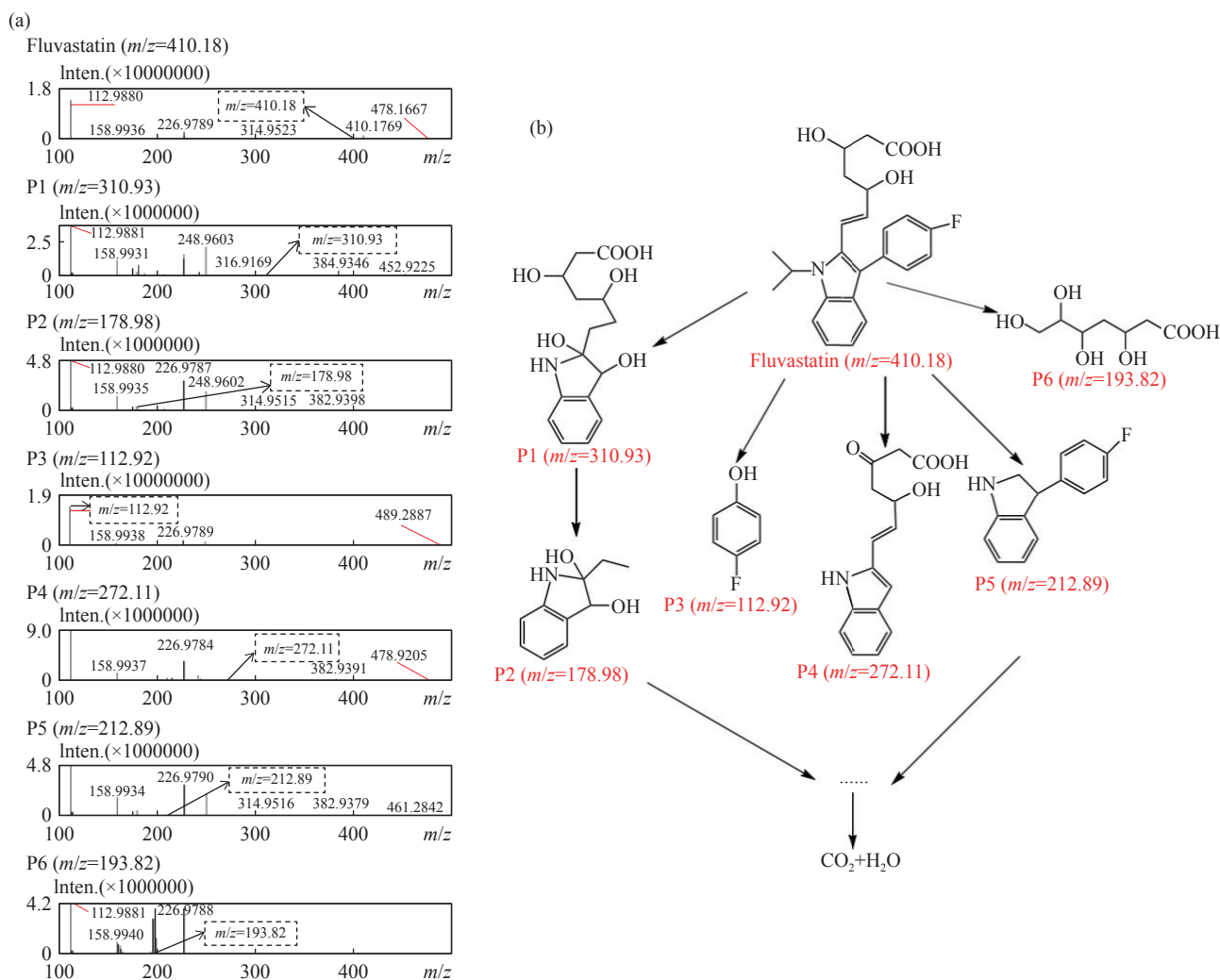


图 11 降解路径图。(a) 氟伐他汀中间产物质谱图 ($m/z=\text{MW}-\text{H}$); (b) Bi_2WO_6 降解氟伐他汀路径

Fig.11 Degradation pathway analysis: (a) mass spectrum of fluvastatin intermediate products ($m/z=\text{MW}-\text{H}$); (b) proposed fluvastatin degradation pathway via Bi_2WO_6

物进行质谱分析, 可以推断出氟伐他汀的可能降解途径如图 11(b) 所示。

氟伐他汀分子在 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 共同作用下被氧化分解生成羟基化 P1 和 P3, P1 中的 C—C 键在自由基攻击下断裂继续生成小分子环状 P2。同时, 氟伐他汀分子侧链环状结构也可以被活性自由基氧化并破坏形成 P3 和环状 P4。此外, 氟伐他汀分子直链结构被破坏可直接产生小分子环状 P5 和小分子链状 P6。相比与结构复杂的氟伐他汀分子, 上述小分子产物更容易被氧化分解, 在以 h^+ 为主、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 为辅的 Bi_2WO_6 光催化降解氟伐他汀体系中进一步被氧化分解并矿化成为 H_2O 和 CO_2 。

3 结论

利用水热法系统探讨了不同前驱液 pH 制备的 Bi_2WO_6 催化剂的形貌结构变化及光催化性能

调控机理。结论如下:

(1) 前驱液酸性越强, 纳米片的聚集程度越高。前驱液 pH 由酸性向中性转变时, 破坏了晶体发育过程, Bi_2WO_6 纳米片发生堆叠导致其结构变化。当前驱液 pH 为碱性时则会形成新的八面体物相导致光催化性能下降。前驱液 pH 上升引起的 Bi_2WO_6 结构变化会导致 Bi_2WO_6 光吸收性能下降、比表面积降低、电子和空穴分离性能变差、光催化性能下降。当前驱液 pH 0.5 时, 该催化剂呈三维纳米花球形貌, 比表面积最大达 $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 带隙能最小为 2.77 eV, 对氟伐他汀的降解率最高达到 69.84%, 矿化度为 57.7%, 稳定性较好。

(2) 前驱液 pH=0.5 时制备的 Bi_2WO_6 降解氟伐他汀反应体系中关键活性物种为 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 起辅助作用, 浓度分别为 $6.29 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 共同作用于氟伐他汀分

子的 C—C 键等关键部位, 将其转变为易降解的小分子有机物。随后, 这些小分子产物在一系列反应中最终被转化为 CO₂ 和 H₂O。

参 考 文 献

- [1] Wang H, Xi H, Xu L L, et al. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review. *Sci Total Environ*, 2021, 788: 147819
- [2] Hu Y K, Li L, Li B Q, et al. Spatial variations and ecological risks assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical lakes of Wuhan, China. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 174: 828
- [3] Tete V S, Nyoni H, Mamba B B, et al. Occurrence and spatial distribution of statins, fibrates and their metabolites in aquatic environments. *Arab J Chem*, 2020, 13(2): 4358
- [4] Liu T T, Wang L, Liu X, et al. Dynamic photocatalytic membrane coated with ZnIn₂S₄ for enhanced photocatalytic performance and antifouling property. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122379
- [5] Lincho J, Gomes J, Martins R C. Paraben compounds: Part II: An overview of advanced oxidation processes for their degradation. *Appl Sci*, 2021, 11(8): 3556
- [6] Santos M M, Ruivo R, Lopes-Marques M, et al. Statins: An undesirable class of aquatic contaminants? *Aquat Toxicol*, 2016, 174: 1
- [7] Zhang F Y, Han W G, Zhang X, et al. Application and research progress of WO₃ hydrate in the field of photocatalysis. *Chin J Eng*, 2024, 46(1): 44
(张方圆, 韩伟光, 张雪, 等. WO₃ 水合物在光催化领域的应用与研究进展. 工程科学学报, 2024, 46(1): 44)
- [8] Ma X J, Tang X J, Jin F X, et al. Research advancements in the use of TiO₂-based materials for the photocatalytic degradation of volatile organic compounds. *Chin J Eng*, 2023, 45(4): 590
(马晓佳, 唐学静, 靳凤先, 等. 二氧化钛基材料光催化降解 VOCs 的研究进展. 工程科学学报, 2023, 45(4): 590)
- [9] Wang J M, Jiang S J, Wang C X, et al. Photocatalytic properties of MoS₂/ZnO heterojunction nanomaterials for degradation of methylene blue. *J Xi'an Polytech Univ*, 2024, 38(1): 24
(王进美, 蒋守杰, 王春霞, 等. MoS₂/ZnO 异质结纳米材料降解亚甲基蓝的光催化性能研究. 西安工程大学学报, 2024, 38(1): 24)
- [10] Chang W, Gu X Q, Lei C, et al. Preparation and properties of monolithic Bi₂WO₆/graphene aerogel. *J Xi'an Polytech Univ*, 2024, 38(1): 77
(常薇, 顾小祺, 雷超, 等. 整体型 Bi₂WO₆/石墨烯气凝胶的制备及性能. 西安工程大学学报, 2024, 38(1): 77)
- [11] Bunluesak T, Phuruangrat A, Thongtem S, et al. Visible-light-driven heterostructure Ag/Bi₂WO₆ nanocomposites synthesized by photodeposition method and used for photodegradation of rhodamine B dye. *Res Chem Intermed*, 2021, 47(7): 3079
- [12] Liang Z Y, Zhou C X, Yang J, et al. Visible light responsive Bi₂WO₆/BiOCl heterojunction with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline and rohdamine B. *Inorg Chem Commun*, 2018, 93: 136
- [13] Liu T T, Yang F Y, Wang L M, et al. Synergistic effect of charge separation and multiple reactive oxygen species generation on boosting photocatalytic degradation of fluvastatin by ZnIn₂S₄/Bi₂WO₆ Z-scheme heterostructured photocatalyst. *Toxics*, 2022, 10(10): 555
- [14] Li X, Liu T T, Tao X Y, et al. Enhanced degradation of organic compounds under visible light by O-C₃N₄/Ag₂O p-n heterojunction photocatalysts. *J Xi'an Polytech Univ*, 2021, 35(3): 1
(李雪, 刘婷婷, 陶喜洋, 等. O-C₃N₄/Ag₂O p-n 异质结光催化剂增强可见光降解有机物. 西安工程大学学报, 2021, 35(3): 1)
- [15] Zhang Y J, Yu H J, Zhai R Q, et al. Recent progress in photocatalytic degradation of water pollution by bismuth tungstate. *Molecules*, 2023, 28(24): 8011
- [16] Xia Y W, Yang D X, Luo Y H, et al. Microstructure and photocatalytic performance study of visible-light-responsive two-dimensional Bi₂MoO₆ nanosheets. *Mater Lett*, 2024, 357: 135630
- [17] Chen Z L. *Study on Visible Light Degradation of Norfloxacin by Bismuth Tungstate-Based Photocatalyst* [Dissertation]. Dalian: Dalian Maritime University, 2023
(陈卓玲. 钨酸铋基光催化剂可见光降解诺氟沙星研究[学位论文]. 大连: 大连海事大学, 2023)
- [18] Yuan T L, Li Q, Cai X B, et al. Construction of In₂S₃/UiO-67 heterojunction for photocatalytic removal of Cr(VI) and RhB. *J Xi'an Polytech Univ*, 2023, 37(4): 64
(袁童乐, 李庆, 蔡信彬, 等. In₂S₃/UiO-67 异质结的构筑及可见光催化清除 Cr(VI) 和 RhB. 西安工程大学学报, 2023, 37(4): 64)
- [19] Wang J, Zhu X D, Qin F Q, et al. Synthesis and photocatalytic performance of three-dimensional flower-like bismuth tungstate: Influence of hydrothermal temperature. *Mater Lett*, 2022, 314: 131892
- [20] Wang R, Xu M, Xie J W, et al. Effects of hydrothermal reaction conditions on the structure and properties of porous spherical Bi₂WO₆ photocatalyst. *Chem J Chin Univ*, 2020, 41(6): 1320
(王蕊, 徐梅, 谢家文, 等. 水热反应条件对多孔球状 Bi₂WO₆ 光催化剂结构及性能的影响. 高等学校化学学报, 2020, 41(6): 1320)
- [21] Li W T, Ouyang S Y, Cheng Z L, et al. Effect of pH value on morphology and photocatalytic performance of Bi₂WO₆ synthesized with hydrothermal method. *J Ceram*, 2022, 43(4): 605
(李文涛, 欧阳思仪, 程照麟, 等. pH 值对水热法合成 Bi₂WO₆ 形貌和光催化性能的影响. 陶瓷学报, 2022, 43(4): 605)
- [22] Wang L, Guo C F, Chen F, et al. pH-induced hydrothermal synthesis of Bi₂WO₆ nanoplates with controlled crystal facets for switching bifunctional photocatalytic water oxidation/reduction activity. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 602: 868

- [23] Shi J W, Liang Y, Li Z, et al. Synthesis, microstructure and photodegradation activity of bismuth tungsten oxides. *Chemistry Select*, 2019, 4(17): 5010
- [24] Tan B H, Fang Y, Chen Q L, et al. Construction of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$ heterojunctions for enhancing the visible-light photocatalytic activity of tetracycline degradation. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 601: 581
- [25] Pearson R G. Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry. *Inorg Chem*, 1988, 27(4): 734
- [26] Zwane S, Dlamini D S, Mamba B B, et al. Evaluation of the photodegradation of pharmaceuticals and dyes in water using a highly visible light-active graphitic carbon nitride modified with tungsten oxide. *Inorg Chem Commun*, 2023, 151: 110637
- [27] Wang J, Wu S S, Zhao W B, et al. Research progress of visible light catalyst bismuth tungstate. *New Chem Mater*, 2014, 42(6): 21
(王军, 伍水生, 赵文波, 等. 钨酸铋可见光催化剂的研究进展. 化工新型材料, 2014, 42(6): 21)
- [28] Fan J M, Wang L, Liu T T, et al. Performance and mechanism of photocatalytic degradation of pravastatin. *China Environ Sci*, 2018, 38(6): 2157
(樊佳敏, 王磊, 刘婷婷, 等. 普伐他汀的光催化降解性能及机理研究. 中国环境科学, 2018, 38(6): 2157)
- [29] Liu X, Wang L, Liu T T, et al. Performance and mechanism of photocatalytic degradation of naproxen by bismuth tungstate. *Chin J Environ Eng*, 2020, 14(10): 2643
(刘秀, 王磊, 刘婷婷, 等. 钨酸铋光催化降解萘普生效果及其机理. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2643)
- [30] Chen C G, Zhang J F, Chu H L, et al. Chalcogenide-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Chin J Catal*, 2024, 63: 81
- [31] Pang Z Z, Ding N, Liu H. Preparation of silver-based photocatalyst $\text{W-Ag}_3\text{PO}_4$ and its visible light degradation of antibiotic levofloxacin. *China Environ Sci*, 2023, 43(9): 4606
(庞族族, 丁宁, 刘宏. 银基光催化剂 $\text{W-Ag}_3\text{PO}_4$ 的制备及其可见光降解抗生素左氧氟沙星. 中国环境科学, 2023, 43(9): 4606)
- [32] Razavi B, Song W H, Cooper W J, et al. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of fibrates pharmaceuticals: Kinetic studies and degradation mechanisms. *J Phys Chem A*, 2009, 113(7): 1287
- [33] Razavi B, Song W H, Santoke H, et al. Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: Kinetic considerations and destruction mechanisms. *Radiat Phys Chem*, 2011, 80(3): 453