文章编号:1674-2869(2024)03-0237-07

$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料光活化过硫酸盐降解2,4-二氯苯酚和双酚A研究

王 鑫[1],苏春平[*1],陈 嵘[*2]
1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 武汉纺织大学纺织新材料与先进加工技术省部共建国家重点实验室,湖北 武汉 430200

摘 要:采用两步水热法制备不同$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料,通过X射线粉末衍射和扫描电子显微镜确定其物相组成和形貌。利用火焰原子吸收光谱测定$Cu_2(OH)PO_4$的实际负载量。复合材料用于可见光下活化过硫酸盐(PDS)降解2,4-二氯苯酚(DCP)和双酚A(BPA),$Cu_2(OH)PO_4$与Bi_2WO_6的摩尔比为1∶4时具有最佳的催化性能,可见光光照60 min内DCP和BPA的降解率分别达93.4%和89.8%。对照实验表明,可见光、催化剂和PDS三要素的协同作用促进了BPA的降解。探究了催化剂用量、PDS浓度和BPA初始浓度对BPA降解性能的影响。结果表明催化剂用量越大,BPA降解率越高;PDS浓度对其无明显影响;BPA初始浓度越高,BPA降解速率越慢。自由基捕获剂实验结果表明反应体系中硫酸根自由基(·SO_4^-)和羟基自由基(·OH)是降解BPA的主要活性物种。

关键词:钨酸铋;复合材料;过硫酸盐;光催化
中图分类号:TQ116 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202404019

Degradation of 2,4-dichlorophenol and bisphenol A with persulfate photoactivated by $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$

WANG Xin[1], *SU Chunping*[*1], *CHEN Rong*[*2]
1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technology, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China

Abstract: Different $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$ composite materials were prepared using a two-step hydrothermal method. The phase composition and morphology of the materials were characterized by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The actual loading of $Cu_2(OH)PO_4$ was determined using flame atomic absorption spectroscopy. These composites were utilized to activate persulfate (PDS) for degrading 2, 4-dichlorophenol (DCP) and bisphenol A (BPA) under visible light. Optimal catalytic performance was achieved with a $Cu_2(OH)PO_4$-to-Bi_2WO_6 molar ratio of 1∶4, with degradation rates of 93.4% for DCP and 89.8% for BPA within 60 minutes of visible light exposure. Control experiments highlighted the synergistic effect of visible light, catalyst, and PDS on promoting BPA degradation. The impact of catalyst dosage, PDS concentration, and initial BPA concentration on the degradation performance of BPA was investigated. Results revealed that higher catalyst dosages led to increased BPA degradation rates, while PDS concentration had no

收稿日期:2024-04-13
基金项目:国家自然科学基金(22076149);湖北省自然科学基金青年项目(2023AFB332)
作者简介:王 鑫,硕士研究生。Email:WANGXin212420@163.com
***通信作者**:苏春平,博士,讲师。Email:cpsu2019@wit.edu.cn
陈 嵘,博士,教授。Email: rchenhku@hotmail.com
引文格式:王鑫,苏春平,陈嵘. $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料光活化过硫酸盐降解2,4-二氯苯酚和双酚A研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(3):237-243.

significant influence. Higher initial BPA concentrations correlated with slower degradation rates. Free radical scavenging experiments identified sulfate radicals (•SO_4^-) and hydroxyl radicals (•OH) as the primary active species responsible for BPA degradation in the reaction system.

Keywords: bismuth tungstate; composite material; persulfate; photocatalysis

有机污染物难以被环境自然降解,并可能通过生物积累对人体造成潜在的危害[1-2]。过硫酸盐高级氧化技术作为一种新兴的高级氧化技术,因其可产生氧化性更强pH适应范围更广的硫酸根自由基(·SO_4^-)而被广泛研究[3]。在最常用的方法中,过硫酸盐可通过物理法、化学法和组合活化法进行活化,主要包括热[4]、超声波[5]、碱[6]、光活化[7]、电化学[8]和过渡金属离子[9]等活化方式。此外,非均相光催化也是过硫酸盐活化的一种有效方法[10]。然而,在传统催化剂(如TiO_2)中,有限的光响应范围和光生电子空穴对容易重组成为光催化剂发展的瓶颈。因此,有必要探索一种能被可见光激发、有效且稳定的半导体材料。

钨酸铋(Bi_2WO_6)作为铋系催化剂的一种,因其具有合适的带隙和高稳定性而备受关注[11]。尽管单组分Bi_2WO_6具有潜在的优良性能,但其发展仍受到一些限制,如较窄的可见光吸收范围、较低的载流子分离效率以及有限的氧化还原能力。半导体复合有利于促进载流子的迁移速率,提高催化剂的可重复使用性,将各组分中有利性质组合在一起,被证明是高效、可靠和颇具有应用前景的改性方法之一[12-13]。如LÜ等[14]通过水热法和超声-热处理技术制得了花状结构的II型SnS_2/Bi_2WO_6异质结,异质结的构筑扩宽了光吸收范围,提高光生载流子的迁移效率,进而促进了催化剂在可见光下对草甘膦的降解。Yang等[15]构筑了Bi_2WO_6/Fe_2O_3异质结光催化剂,催化剂中Fe(III)/Fe(II)循环促进了过二硫酸盐(peroxydisulfate, PDS)活化,从而加速了四环素在Bi_2WO_6/Fe_2O_3/PDS/Vis体系中的降解。其他半导体复合催化剂也被广泛研究,如Bi_2WO_6/$CuBi_2O_4$[16]、Bi_2WO_6/BiOBr[17]、Co_3O_4/Bi_2WO_6[18]、$BiPO_4$/Bi_2WO_6[19]、g-C_3N_4/Bi_2WO_6[20]、$CuWO_4$/Bi_2WO_6/MnS[21]等。在半导体复合过程中,将Bi_2WO_6与具有适当带隙电位的半导体材料结合才能制备出具有高效光电电荷分离的复合材料[22]。此外,两个半导体之间紧密的非均质界面接触所产生的电位差对于电子转移至关重要。碱式磷酸铜[$Cu_2(OH)PO_4$]由于其结构中富含中—OH基团,有利于加强不同相之间的连接,从而促进电荷的转移,为构建高效的复合材料提供了有利条件。已有文献报道了$Cu_2(OH)PO_4$在活化过氧一硫酸盐以降解2,4-二氯苯酚方面的应用实例,这进一步证实了$Cu_2(OH)PO_4$作为过硫酸盐活化材料的潜力[23]。

本文采用两步水热法合成$Cu_2(OH)PO_4$/Bi_2WO_6复合材料。通过X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对制备样品的物相组成和形貌进行表征。通过火焰原子吸收仪(atomic absorption spectroscopy, AAS)测定不同复合材料中$Cu_2(OH)PO_4$的复合量。将催化剂用于光催化活化过硫酸盐降解有机物污染物评价其催化性能,并探究污染物的降解机理。

1 实验部分

1.1 化学试剂与设备

五水硝酸铋[$Bi(NO_3)_3·5H_2O$]、三水硝酸铜[$Cu(NO_3)_3·3H_2O$]、十二水磷酸氢二钠($Na_2HPO_4·12H_2O$)无水乙醇、过二硫酸钾($K_2S_2O_8$, PDS)、氢氧化钠(NaOH)、无水甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)购于国药化学试剂。二水钨酸钠($Na_2WO_4·2H_2O$)、双酚A(BPA)、2,4-二氯苯酚(DCP)购于阿拉丁化学试剂。以上试剂均为分析纯,无需进一步提纯,直接使用。色谱级甲醇由赛默飞世尔科技(中国)有限公司供应。

1.2 材料合成

1.2.1 Bi_2WO_6合成 称取0.97 g $Bi(NO_3)_3·5H_2O$(2 mmol)于20 mL去离子水中,超声分散均匀后加入0.014 4 g NaBr得到溶液A;与此同时,称取0.33 g $Na_2WO_4·2H_2O$(1 mmol)于20 mL水中得到溶液B,完全溶解后将B溶液逐滴加入A溶液中,加入20 mL去离子水并在磁力搅拌器上搅拌30 min,然后转移至100 mL聚四氟乙烯内胆高压反应釜中,在160 ℃下反应6 h。反应结束后取出高压反应釜并自然冷却至室温,所得产物用去离子水和乙醇洗涤5次,在60 ℃下干燥6 h,得到Bi_2WO_6。

1.2.2 $Cu_2(OH)PO_4$/Bi_2WO_6复合材料的合成 称取0.242 g $Cu(NO_3)_3·3H_2O$(1 mmol)和0.18 g $Na_2HPO_4·12H_2O$(0.5 mmol)于50 mL去离子水中,

超声分散均匀后加入定量NaOH，搅拌均匀后加入1.395 6 g Bi_2WO_6（2 mmol），分散均匀后在磁力搅拌器上搅拌30 min，然后转移至100 mL Teflon高压反应釜中，在160 ℃下反应6 h。反应结束后取出高压反应釜并自然冷却至室温，所得产物用去离子水和乙醇洗涤5次，60 ℃下干燥6 h，得到0.25CB。其他条件不变，将1.395 6 g Bi_2WO_6换成0.349 0 g（0.5 mmol）和0.087 2 g（0.125 mmol），分别得到CB和4CB。

1.2.3　$Cu_2(OH)PO_4$的合成　详细步骤见复合材料的合成，不加入Bi_2WO_6反应得到单一相碱式磷酸铜[$Cu_2(OH)PO_4$]。

1.3　材料表征

通过XRD（Bruker axs D8 Advance，德国）表征样品的物相结构，扫描速度为10 (°)/min。通过SEM（Hitachi S4800，日本）测得所制备样品的形貌。通过AAS（SP-3520AA，上海）测定样品中Cu元素的含量。

1.4　光催化活化PDS性能探究

可见光活化PDS降解BPA、DCP反应是在光化学反应系统（Perfect Light，PCX 50C）中进行的。将0.015 g催化剂超声分散在30 mL有机污染物溶液中，暗处磁力搅拌30 min使催化剂与反应底物形成吸附-脱附平衡，然后加入300 μL PDS溶液（100 mmol/L），打开光源后每隔一定时间取出2 mL悬浊液，离心后立即以0.22 μm水系滤头滤除固体后收集上清液，等待下一步检测。利用高效液相色谱（high performance liquid chromatography，HPLC，Agilent 1260 LC）检测反应过程中BPA和DCP的相对浓度，具体检测条件如下：流动相为质量分数80%甲醇和质量分数20%水，流速为0.6 mL/min；检测器为光二极管阵列（1260 DAD WR），检测波长分别为276和287 nm。

1.5　捕获剂实验

选取甲醇（MeOH）作为•OH和$•SO_4^-$的捕获剂，叔丁醇（TBA）作为•OH的捕获剂，对苯醌（p-BQ）作为超氧根自由基（$•O_2^-$）的捕获剂。

2　结果与讨论

2.1　样品的物相和形貌表征

图1（a）和图1（b）分别为纯$Cu_2(OH)PO_4$和不同$Cu_2(OH)PO_4$负载量的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料的XRD图谱。由图1（a）可知，所制备的$Cu_2(OH)PO_4$与标准卡片（ICDD 01-077-0922）特征衍射峰相对应，无其他特征衍射峰，说明合成了单一相的$Cu_2(OH)PO_4$。由图1（b）可知，通过水热法制备的Bi_2WO_6以及$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料中28.3°、32.8°、47.2°和55.8°处的特征衍射峰均分别与纯Bi_2WO_6标准卡片（ICDD 01-0736-1126）中（113）、（200）、（220）和（313）晶面相吻合，表明水热法可成功制得Bi_2WO_6，且二次水热对样品的物相无明显影响。此外，在复合材料中，15.2°、18.4°、18.6°、23.8°和30.7°处的特征衍射峰均与$Cu_2(OH)PO_4$标准卡片（ICDD 01-077-0922）中（110）、（011）、（101）、（120）和（220）晶面一一对应，且随着$Cu_2(OH)PO_4$复合量增加，特征衍射峰的强度逐渐增强，表明成功制得了不同比例的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料。

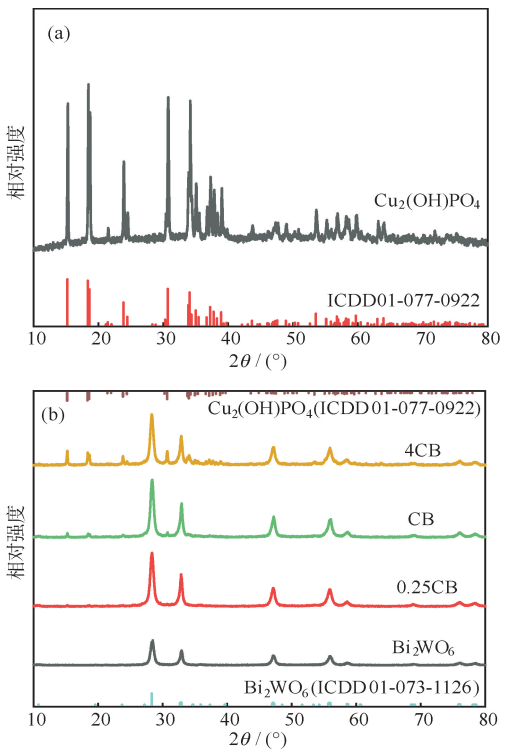


图1　$Cu_2(OH)PO_4$（a）和不同负载量的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$（b）样品的XRD谱图

Fig. 1　XRD patterns of $Cu_2(OH)PO_4$ (a) and $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$ (b) samples with different loading loads

为进一步确定$Cu_2(OH)PO_4$在复合材料$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$中的实际负载量，通过火焰原子吸收光谱测定了不同复合材料中Cu元素的含量，并进一步计算得到$Cu_2(OH)PO_4$的实际摩尔量，结果如表1所示。可以看出，样品中$Cu_2(OH)PO_4$含量与理论值较为接近，说明成功合成了不同比的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料。

进一步采用SEM对制得Bi_2WO_6、$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$、$Cu_2(OH)PO_4$样品的形貌进行表征，

表1 火焰原子吸收光谱法测试不同$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料中$Cu_2(OH)PO_4$的含量

Tab. 1 The content of $Cu_2(OH)PO_4$ in different $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$ composites tested with flame atomic absorption spectroscopy

样品名	$n(Cu_2(OH)PO_4):n(Bi_2WO_6)$	实际物质的量比
0.25 CB	1:4(0.25)	0.199
CB	1:1(1)	0.839
4 CB	4:1(4)	3.503

如图2所示。由图2可知，一步水热法制得的Bi_2WO_6样品为纳米片(图2(a-b))，而$Cu_2(OH)PO_4$样品为棒状组装成圆柱状的三维结构[图2(i-j)]。由图2(c~h)可知，两步水热法制得的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料中Bi_2WO_6样品的纳米片自组装为三维的类球菊结构，且随着$Cu_2(OH)PO_4$含量增加，圆柱状样品比例逐渐升高，进一步说明成功合成了不同比例的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料。

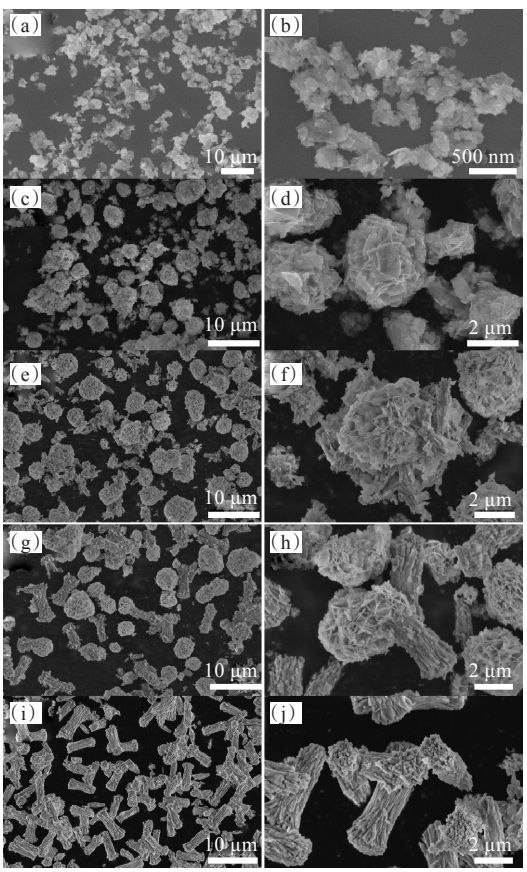


图2 SEM图：Bi_2WO_6(a-b)、0.25CB(c-d)、CB(e-f)、4 CB(g-h)和$Cu_2(OH)PO_4$(i-j)

Fig. 2 SEM diagram: Bi_2WO_6 (a-b), 0.25CB (c-d), CB (e-f), 4CB (g-h) and $Cu_2(OH)PO_4$ (i-j)

2.2 光催化性能探究

在PDS与可见光同时存在的条件下，测定了Bi_2WO_6、$Cu_2(OH)PO_4$以及$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料对BPA和DCP的光催化降解活性。由图3(a)可知，在可见光照射60 min内，单一$Cu_2(OH)PO_4$、Bi_2WO_6活化PDS对DCP的降解率分别为25.3%和38.0%，表明单一催化剂用于可见光下活化PDS的催化性能较差。然而，构建$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料在可见光下活化PDS对DCP的降解性能有不同程度的提升。在光照60 min后，0.25CB、CB、4CB在催化剂/PDS/可见光的反应体系中，对DCP的降解率分别为93.4%、73.6%和50.6%。由图3(b)可知，在PDS存在时，纯相$Cu_2(OH)PO_4$、Bi_2WO_6可见光照射60 min内对BPA的降解率分别为5.5%和29.5%，相同反应时间内0.25CB、CB、4CB样品对BPA的降解率分别为89.8%、74.0%和70.4%。其降解率分别是Bi_2WO_6的2.85、2.51和2.39倍，是$Cu_2(OH)PO_4$的15.3、13.5和12.8倍。根据前述实验结果，可以得知构建$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料用于光催化活化PDS有利于提升DCP和BPA的降解性能。

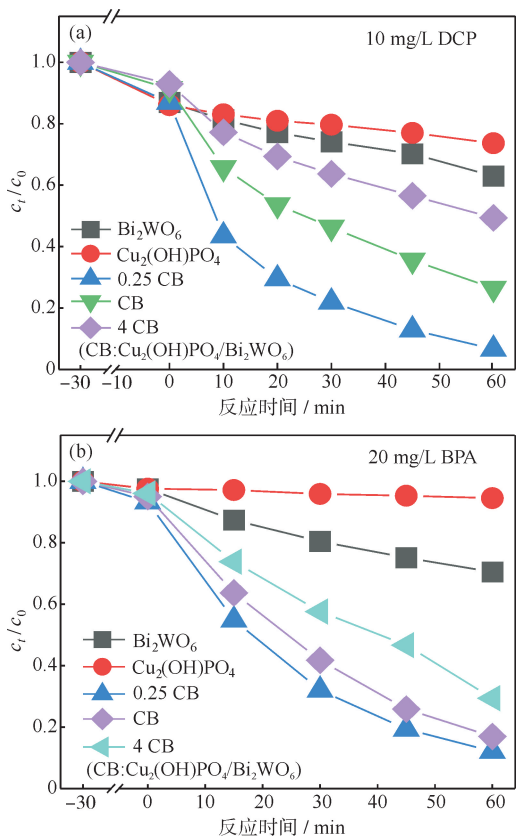


图3 $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料光活化PDS降解DCP(a)和BPA(b)

Fig. 3 Degradation of DCP (a) and BPA (b) by photoactivated PDS using $Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$ composites

基于以上实验结果，选取0.25CB为主要材

料，BPA 为目标污染物，探究不同条件下 BPA 的降解性能。由图 4 可知，在可见光存在的条件下，不加入其他物质时 BPA 几乎无法降解，说明直接光照不能降解 BPA。在光照条件下仅添加 PDS 或催化剂时，BPA 的降解率分别为 6.7% 和 12.4%，这表明其降解性能有略微提升。继而将催化剂、可见光和 PDS 相结合用于降解 BPA，发现三者同时存在时 BPA 的降解率可达 89.8%；并且由 0.25CB/PDS/Dark 降解 BPA 可知，黑暗条件下 0.25CB/PDS 仅能降解 19.2% 的 BPA，这表明可见光在催化剂活化 PDS 降解 BPA 过程中发挥着重要作用。综上所述，0.25CB 材料、PDS 和可见光三因素的协同作用促进了 BPA 的降解。

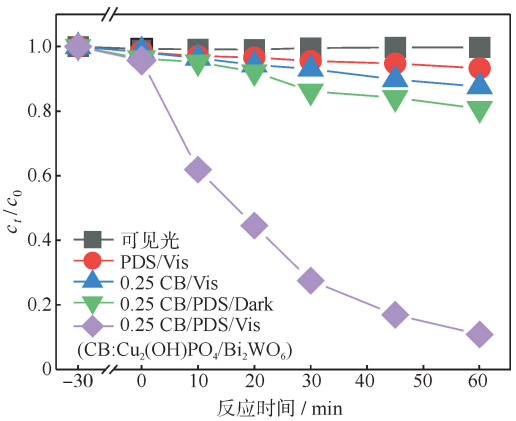


图 4　0.25CB/PDS/Vis 体系降解 BPA 对照实验

Fig. 4　Controlled experiment of BPA degradation by 0.25CB/PDS/Vis system

进一步探究了催化剂的用量、PDS 浓度和 BPA 初始浓度对 BPA 降解性能的影响，如图 5 所示。其中，图 5(a)为不同催化剂量在可见光下活化 PDS 降解 BPA 的活性图，催化剂质量浓度由 0.1 g/L 增至 1.0 g/L，BPA 的降解率 25.0% 增至 100%，当催化剂用量为 1.5 g/L 时，BPA 在 60 min 内被完全降解，上述结果表明，催化剂的用量越大，可见光活化 PDS 降解 BPA 的性能越好。由图 5(b)可知，PDS 浓度由 0.5 mmol/L 增至 2.0 mmol/L 时，BPA 降解率由 85.3% 提升至 92.5%，其性能提升较小，说明 PDS 浓度变化对 BPA 降解的影响较小。从图 5(c)中可知，BPA 初始浓度为 5 mg/L 时，0.25CB/PDS/Vis 反应体系在 30 min 内可以完全降解 BPA，BPA 初始浓度由 10 mg/L 增至 40 mg/L 时，BPA 降解率从 98.7% 降低到 65.7%，由此说明 BPA 的初始浓度对 BPA 的降解有较大的影响，BPA 初始浓度越高，0.25CB/PDS/Vis 反应体系对 BPA 的降解率越低。以上结果表明，催化剂用量、BPA 初始浓度对 BPA 的降解率影响较大，而 PDS 浓度的变化对其无明显影响。

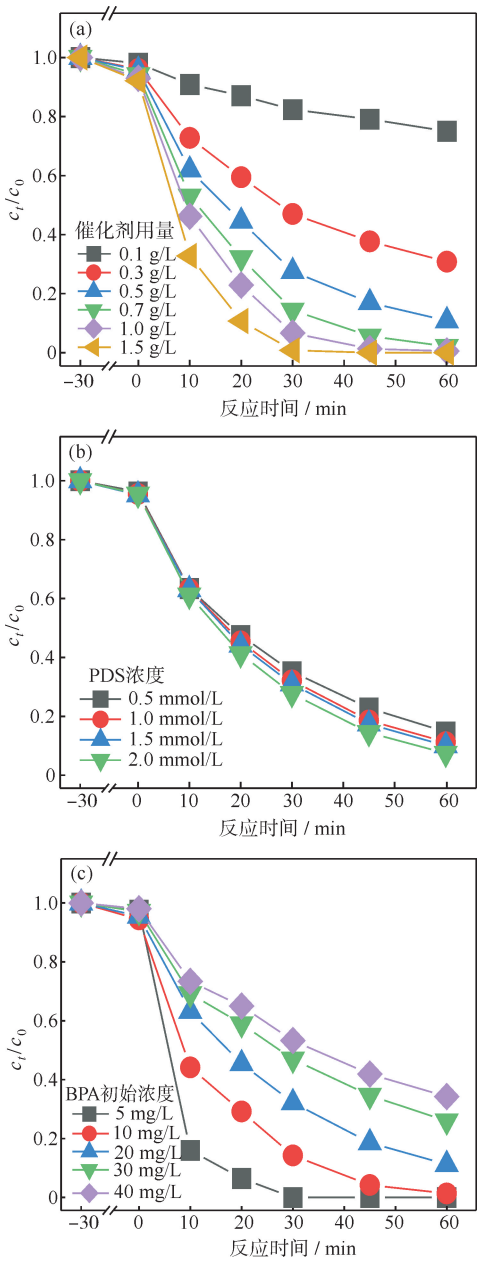


图 5　0.25CB/PDS/Vis 体系降解 BPA：0.25 CB 催化剂用量(a)、PDS 浓度(b)和 BPA 初始浓度(c)

Fig. 5　0.25CB/PDS/Vis system degradation of BPA: 0.25CB catalyst dosage (a), PDS concentration (b) and initial BPA concentration (c)

2.3　光催化反应过程中机理探究

为深入探究 BPA 降解过程中发挥作用的活性物种，设计了针对性的捕获剂实验，如图 6 所示。MeOH 具备同时淬灭·SO_4^-和·OH 的能力，而 TBA 在清除·OH 方面表现出比·SO_4^-更强的能力[24]。基于此，选取 MeOH 为·SO_4^-和·OH 的捕获剂，TBA 作为·OH 的捕获剂。由图 6 可知，添加 TBA

后，BPA的降解率由88.8%降至74.5%，这说明·OH是发挥降解作用的活性物种；而添加MeOH后，BPA的降解率仅为41.2%，表明·SO_4^-是作用于BPA降解的活性自由基。选取p-BQ为·O_2^-的捕获剂时，加入PDS且光照10 min后，BPA的降解率达90%，这可能是$Cu_2(OH)PO_4$催化剂表面的Cu(II)与p-BQ的协同作用，加速了PDS活化，促进了BPA的降解[25]。综上，0.25CB催化剂在可见光下活化PDS降解BPA的活性氧物种是·SO_4^-和·OH。

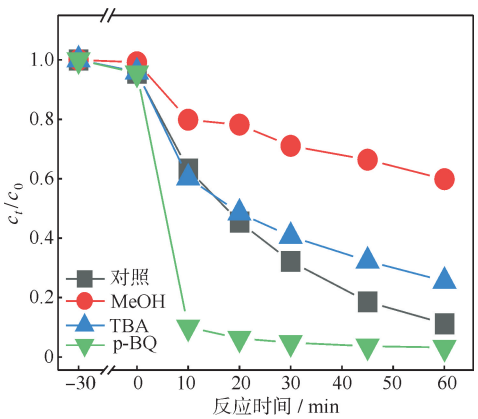


图6 0.25CB/PDS/Vis体系降解BPA捕获剂实验

Fig. 6 Scavenger experiment for the degradation of BPA in 0.25CB/PDS/Vis system

3 结 论

本文通过简单的水热法合成了纯相$Cu_2(OH)PO_4$、Bi_2WO_6以及不同比例的$Cu_2(OH)PO_4/Bi_2WO_6$复合材料。当$Cu_2(OH)PO_4$与Bi_2WO_6的摩尔比为1∶4时，即0.25CB，其光催化活化PDS性能最佳，DCP和BPA的降解率分别为93.4%和89.8%。催化剂、PDS和可见光在BPA降解过程中均发挥着重要的作用。催化剂用量的增加促进BPA的降解，PDS浓度对其降解性能无明显影响，BPA的初始浓度越高其降解率越低。捕获剂实验表明•SO_4^-和•OH是BPA降解过程中发挥作用的主要活性物种。

参考文献

[1] MORIN-CRINI N, LICHTFOUSE E, LIU G, et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review [J] Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(4): 2311−2338.

[2] 郭远选，王静，周佳，等.手性农药的环境行为及毒理学研究进展[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(6)：591−598.

[3] LEE J, VON GUNTEN U, KIM J H. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3064−3081.

[4] 肖妮，朱小涵，王小凤，等.热解工艺条件对生物炭活化过硫酸盐性能的影响[J]. 武汉工程大学学报，2024，46(2)：130−136.

[5] WEI Z S, VILLAMENA F A, WEAVERS L K. Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: an in situ EPR spin trapping study [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(6): 3410−3417.

[6] GARCÍA-CERVILLA R, SANTOS A, ROMERO A, et al. Compatibility of nonionic and anionic surfactants with persulfate activated by alkali in the abatement of chlorinated organic compounds in aqueous phase [J]. Science of the Total Environment, 2021, 751: 141872−141881.

[7] DENG X Y, ZHAO Z W, WANG C, et al. Insight into the nonradical mechanism of persulfate activation via visible-light for enhanced degradation of sulfonamides without catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 316: 121653−121667.

[8] MATZEK L W, TIPTON M J, FARMER A T, et al. Understanding electrochemically activated persulfate and its application to ciprofloxacin abatement [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5875−5883.

[9] FU C, YI X L, LIU Y, et al. Cu^{2+} activated persulfate for sulfamethazine degradation [J]. Chemosphere, 2020, 257: 127294−127302.

[10] TIAN D Q, ZHOU H Y, ZHANG H, et al. Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: from basic catalyst design principles to novel enhancement strategies [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131166−131180.

[11] YI H, QIN L, HUANG D L, et al. Nano-structured bismuth tungstate with controlled morphology: fabrication, modification, environmental application and mechanism insight [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 480−496.

[12] LOW J X, JIANG C J, CHENG B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts [J]. Small Methods, 2017, 1(5): 1700080−1700101.

[13] LOW J X, YU J G, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts [J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694−1601714.

[14] LÜ Y R, WANG Z L, YANG Y X, et al. Tin bisulfide nanoplates anchored onto flower-like bismuth tungstate nanosheets for enhancement in the photocatalytic degradation of organic pollutant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432: 128665−

128673.

[15] YANG Q, BAI C W, SUN Y J, et al. Efficient degradation of antibiotics by heterojunction photocatalysts driving peroxydisulfate activation under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145221−145233.

[16] YUAN X J, SHEN D Y, ZHANG Q, et al. Z-scheme $Bi_2WO_6/CuBi_2O_4$ heterojunction mediated by interfacial electric field for efficient visible-light photocatalytic degradation of tetracycline [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 292−301.

[17] WU J M, LI K Y, YANG S Y, et al. In-situ construction of $BiOBr/Bi_2WO_6$ S-scheme heterojunction nanoflowers for highly efficient CO_2 photoreduction: regulation of morphology and surface oxygen vacancy [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139493−139503.

[18] SUN J, SHEN C H, GUO J, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by Co_3O_4/Bi_2WO_6 p-n heterojunction composites for the degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 588: 19−30.

[19] WU R Y, SONG H B, LUO N, et al. Hydrothermal preparation of 3D flower-like $BiPO_4/Bi_2WO_6$ microsphere with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524: 350−359.

[20] YANG C Y, CHAI H, XU P, et al. One-step synthesis of a 3D/2D $Bi_2WO_6/g\text{-}C_3N_4$ heterojunction for effective photocatalytic degradation of atrazine: kinetics, degradation mechanisms and ecotoxicity [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120609−120624.

[21] SUBHIKSHA V, OKLA M K, ALARAIDH I A, et al. A prominent dual heterojunction framed $CuWO_4/Bi_2WO_6$/MnS ternary NCs for para-chlorophenol degradation, Cr(VI) reduction & toxicity studies [J]. Chemosphere, 2022, 302: 134802−134813.

[22] WANG L F, LIU Y G, LIN Y J, et al. Z-scheme $Cu_2(OH)_3F$ nanosheets-decorated 3D Bi_2WO_6 heterojunction with an intimate hetero-surface contact through a hydrogen bond for enhanced photoinduced charge separation and transfer [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131704−131715.

[23] LIU G S, ZHOU Y N, TENG J, et al. Visible-light-driven photocatalytic activation of peroxymonosulfate by $Cu_2(OH)PO_4$ for effective decontamination [J]. Chemosphere, 2018, 201: 197−205.

[24] WANG L L, LAN X, PENG W Y, et al. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124436−124453.

[25] WANG Y, PAN T, YU Y F, et al. A novel peroxymonosulfate (PMS) -enhanced iron coagulation process for simultaneous removal of trace organic pollutants in water [J]. Water Research, 2020, 185: 116136−116144.

本文编辑：张　瑞