

不同 pH 值条件合成纳米 Bi_2WO_6 及其 可见光下活性研究

张宇航, 邹学军, 杨宝灵, 董玉瑛, 郭宇飞

(大连民族大学 环境与资源学院, 辽宁 大连 116600)

摘要: 以水热法合成了 Bi_2WO_6 纳米花状球, 并考察了不同 pH 值的制备条件下对 Bi_2WO_6 晶形、形貌、孔径分布、光学性质及催化性能的影响。表征和催化结果表明: 在 pH 值为 1 的制备条件下, Bi_2WO_6 样品为内部有致密空隙的花球, 随着 pH 值的升高, Bi_2WO_6 的内部孔径变得越来越疏松, 当 pH 值达到 7 时变为片状; 在 pH 为 1、3、5、7 条件下合成出的 Bi_2WO_6 的带隙能在 2.14 ~ 2.26 eV 范围内; 光降解 RhB 的性能从大到小顺序为 pH = 7, pH = 5, pH = 3, pH = 1, 主要是由于在 pH = 7 制备条件下制备出的 Bi_2WO_6 衍射峰最强, 粉体的晶型发育完整, 结晶度高, 对 RhB 的降解率最高。

关键词: 纳米 Bi_2WO_6 ; RhB; 花球状; pH 值; 可见光活性

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)05-0106-06

Synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles under different pH conditions and investigation of their photocatalytic activity under visible light

ZHANG Yuhang, ZOU Xuejun, YANG Baoling, DONG Yuying, GUO Yufei

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

Abstract: The Bi_2WO_6 nanospheres were synthesized by hydrothermal method. The influences of different pH conditions on Bi_2WO_6 crystalline phase, morphology, pore distribution, chemical composition, optical proper and photocatalytic efficiency were researched. Characterization and catalytic results show that when the pH = 1, the shapes of Bi_2WO_6 sample is a sphere with many dense voids inside. Then, with the pH getting higher, the interior of the Bi_2WO_6 aperture has become looser. When the pH = 7, the Bi_2WO_6 nanospheres becomes flakes. The bandgap energy of Bi_2WO_6 synthesized at pH 1, 3, 5, 7 is 2.14 ~ 2.26 eV. The sequence of photo degradation of RhB from big to small is pH = 7, pH = 5, pH = 3, pH = 1, which is attributed to the strongest diffraction peak of Bi_2WO_6 under the condition of pH = 7, complete crystal form, high crystallinity and RhB degradation rate.

Key words: Bi_2WO_6 nanoparticles; Rhodamine B; flower sphere; pH value; visible light

1 研究背景

染料废水具有 COD_{Cr} 值高、色泽深、成分复杂、有害物质含量高以及难降解等特点, 给生态环境和人体健康带来严重危害, 因此高效地处理染料废水具有重大意义^[1]。染料废水处理常见的方法有很多, 如吸附法、膜分离法、光催化氧化法、电化学氧化

法、超声波降解法等。其中, 光催化氧化法^[2]以清洁的太阳能为能源, 反应条件温和, 无二次污染, 适用范围广, 因此引起人们的广泛重视。随着现代印染工业的迅速发展, 通过各种途径进入水体中的化合物的种类和数量急剧增多, 有机废水中就含有难以降解的有毒污染物 Rhodamine B (RhB), 其具有较高的难降解性和易累积等特点。由于生物降解较

收稿日期: 2017-05-05; 修回日期: 2017-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21477001); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2015136); 大学生创新创业训练计划, 大连民族大学太阳鸟项目。

作者简介: 张宇航(1995-), 男, 云南开远人, 本科生, 专业为环境科学。

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

难,大量使用会对水环境造成很大危害,因此对含有 RhB 废水的降解处理便显得十分重要。金属氧化物催化剂如 TiO_2 和 ZnO ,因其具有无毒、稳定、价廉、光催化活性高等优点,已被广泛用于处理染料废水^[3]。然而,这些金属氧化物的带隙能较宽,只能被太阳光中的紫外光(约占4%)激发,而对可见光(约占43%)没有响应,因此对太阳能的利用率很低,大大降低了其实际应用价值^[4]。铋酸铋(Bi_2WO_6)是纯态的正交晶系结构,独特的层状结构可有效地分离光生电子和空穴,间接跃迁的带隙结构可降低光生电子和空穴的复合率,因而光催化活性优异。另外, Bi_2WO_6 还具有结构稳定、无毒、易制备、成本低等优点,所以受到广泛的关注。目前,纳米 Bi_2WO_6 催化剂的制备方法主要是水(溶剂)热法、醇热法、软模板法、水解法、高温固相法和反相微乳法等,而较早被采用、最为简易的水热法是制备 Bi_2WO_6 的常用方法,其方法是把硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[5] 加入到溶剂 CH_3COOH 与 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液均匀混合,采用 pH 调节剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液调节混合液的 pH,反应一定时间后,经过离心、洗涤、干燥、煅烧即可制得微纳米 Bi_2WO_6 材料。通过实验研究了不同的 pH 值环境对合成的 Bi_2WO_6 性质及光催化性能的影响,并提出可能的光催化机理。

2 实验方法

2.1 试剂和仪器

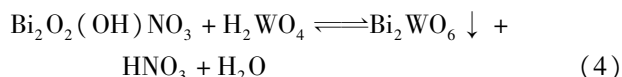
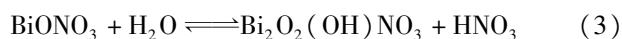
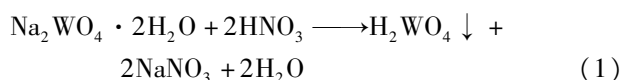
实验试剂: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、乙酸:分析纯 RhB:(10 mg/L),实验用水为去离子水。

试验仪器:LabX - 6000 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406$);JSM - 5600 LV 型扫描电子显微镜(日本电子光学公司);紫外-可见分光光度计(JASCO,UV - 550);500 W 氙灯(上海蓝晟电子有限公司,带有滤紫外光的滤光片,光强为 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$);可见光分光光度计(HITACHI,UH4150);荧光光谱仪(HITACHI,F - 4600);Bruker Vertex70 型红外光谱仪(Bruker 公司)。

2.2 实验方法

称取 3.92 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 5mol/L 的 CH_3COOH 的水溶液中,1.33 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 48 mL 去离子水中,室温时,将 Na_2WO_4 溶液逐滴加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,保持磁力搅拌 60 min,继续搅拌,用氨水调节体系 pH 值

(分别为 $\text{pH} = 1, 3, 5, 7$),然后将溶液移入 120 mL 聚四氟反应釜中。之后,高压蒸汽加热,保持在 200°C 反应 22 h,之后慢慢冷却到室温。将产物在 5000 r/min 的速度下离心 30 min 后从反应介质中分离出来,并用去离子水和乙醇清洗若干次,放入烘干箱中 60°C 烘干。待产物烘干之后,将其研磨成粉,并将粉末移入坩埚中,放进马弗炉中在 400°C 煅烧 2 h。其反应方程如公式(1)~(4)所示^[6-7]。



2.3 催化剂的表征

采用 X 射线粉末衍射仪测定所制备 Bi_2WO_6 的晶型,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率为 $0.02 (^\circ)/\text{s}$;采用扫描电子显微镜观测 Bi_2WO_6 的形貌; Bi_2WO_6 样品的光学性质通过 JASCO 紫外-可见分光光度计确定,扫描范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。

2.4 光催化降解 RhB

选择 RhB 染料作 Bi_2WO_6 的光催化降解对象,并考察合成环境 pH 值对 Bi_2WO_6 样品光催化性能的影响。可见光降解 RhB 过程如下:(1)将 100 mL、10 mg/L 的 RhB 溶液置于自制的石英反应器中;(2)将氙灯(500 W,带有滤紫外光的滤光片)置于距离反应器 20 cm 处;(3)暗箱下,向 RhB 溶液中加入 100 mg 的 Bi_2WO_6 样品,常温磁力搅拌 120 min,使 RhB 溶液在 Bi_2WO_6 样品表面上达到物理吸附和脱附平衡;(4)打开氙灯,每隔 20 min 取出 3 mL 样液,对样液进行高速离心分离,用 UV - 550 型紫外-可见分光光度计在 552 nm 处测定上层清液的吸光值。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征结果

3.1.1 XRD 表征结果 图 1 为 200°C 、反应 22 h、不同 pH 环境下 Bi_2WO_6 粉体的 XRD 衍射图谱。实验制备出的 4 组催化剂 Bi_2WO_6 纳米粉体均为纯态的正交晶系结构,其衍射峰与斜方晶型 Bi_2WO_6 型相一致,当合成环境的 pH 值在 $\text{pH} = 1, 3, 5, 7$ 的条件下,可以看到样品 4 个主要的衍射峰与标准数据库的图谱是一致的(JCPDS39 - 0256)^[8],且没有杂质峰存在,表明得到的样品是结晶度良好的 Bi_2WO_6 。

纯相晶胞参数与衍射数据相吻合 ($a = 0.5457\text{nm}$, $b = 1.6435\text{nm}$, $c = 0.5438\text{nm}$)。pH = 7 时衍射峰最强,粉体的晶型发育完整,结晶度高。

3.1.2 Bi_2WO_6 的红外光谱扫描 如图 2 所示 Bi_2WO_6 主要吸收带集中在 $400 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 低波数区间。这主要由 W-O、Bi-O 的伸缩振动以及 W-O-W 伸缩振动所决定^[9]。 574 cm^{-1} 和 829 cm^{-1} 分别对应的是 W-O-W 的桥连伸缩振动和 Bi-O 伸缩振动,而最大吸收峰 671 cm^{-1} 对应的是 WO_6 八面体中的 W-O 伸缩振动^[10]。 1109 cm^{-1} 和 1023 cm^{-1} 附近对应 N-H 弯曲振动,与制备过程中所用 pH 调节剂氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 中的 NH_4^+ 有关; 2331 cm^{-1} 处对应 N-O 弯曲振动,与制备过程中所用反应原料中的硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 中残留的 NO_3^- 有关^[11]。 1637 cm^{-1} 和 3469 cm^{-1} 对应的吸收峰催化剂表面微量的水存在,引起 -OH 的伸缩和弯曲振动^[12]。

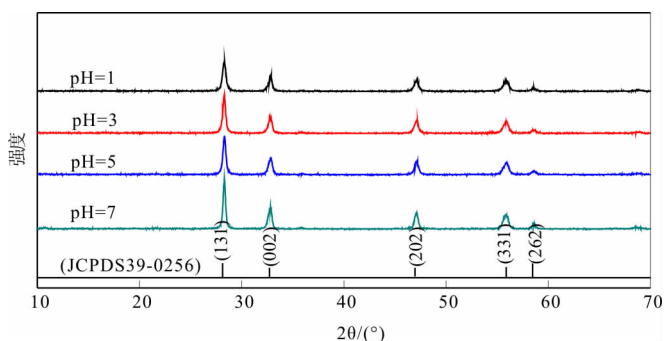


图 1 不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 的 XRD 谱图

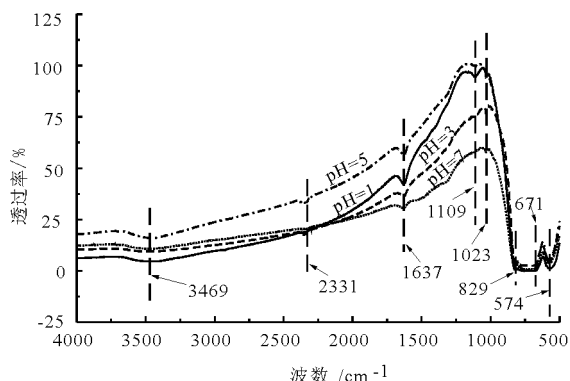


图 2 不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 的红外光谱扫描

3.1.3 Bi_2WO_6 的光致发光 (PL) 光谱分析

Bi_2WO_6 光催化剂在光激发后产生了光生电子和光生空穴,其中一部分以光能的形式复合释放出来发出荧光,而其中光生电子-空穴复合几率的高低由荧光发射峰强度的强弱来表示^[13]。

实验中的 PL 光谱是在激发波长为 300 nm 条件

下获得的,图 3 是样品的 PL 光谱图。从图 3 中可以看出, Bi_2WO_6 含有一个较弱紫外发射峰和几个相对较强的可见发射峰,分别在 429 、 450 、 454 、 466 和 480 nm 处,说明在可见光照射下光生载流子的再复合率偏高。

图 3 还表明,制备催化剂时环境的 pH 值对 PL 发射峰的强度也有影响^[14]。弱酸条件下制备的样品的 PL 发射峰的强度最强,这是由于体系酸度较低,样品结晶度不高,晶格较不完整,含有较多的缺陷成为电子与空穴复合中心;而体系酸度过高时,样品结晶度较高,晶格较完整 PL 发射峰的强度有所减弱。

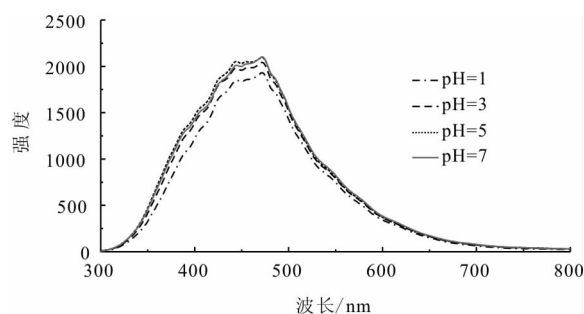


图 3 不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 的 PL 光谱

3.1.4 Bi_2WO_6 的 TG-DTA 分析

从纳米 Bi_2WO_6 的 TG-DAT 图(图 4)中可见在 TG 曲线 364°C 左右处有一个微弱的吸热峰,所对应的失重率为 2.44% ,DTA 曲线对应也相继振动。吸热峰可能是样品中的副产物 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ 吸热后 W-O 键断裂被释放出来造成的。由此可见,制备的纳米 Bi_2WO_6 粒子活性很高,热稳定性较强,催化剂会被氧气氧化成 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$,经 364°C 的高温后 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ 分解,剩下目标产物 Bi_2WO_6 。

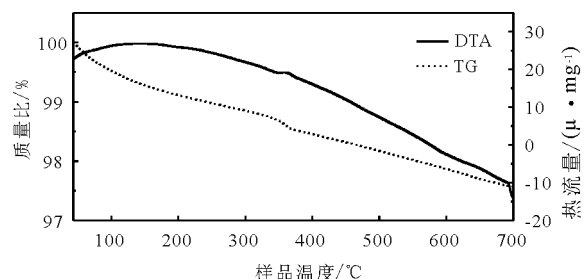


图 4 催化剂 Bi_2WO_6 的 TG-DAT 图

3.1.5 SEM 表征结果

图 5 为不同 pH 值条件下, 200°C , 反应 22h 得到的 Bi_2WO_6 粉体 SEM 照片。由图 5 可以看出,相同制备条件下,改变 pH 值对 Bi_2WO_6 体的微观形貌造成巨大的差异。在 pH = 1 (如图 5(a)、5(b)所示)时,此时片状钨酸铋“花瓣”

层层交错,像盛开的花朵球一样,所得到的催化剂形貌大小均一,粒径约为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$;当 $\text{pH} = 3$ (如图 5(c)、5(d)所示)时,形成花球的趋势有所减弱,片状“花瓣”开始剥离,图中可以观察到花球状和正在解离的钨酸铋粉体,结构变得疏松零散,粒径约为 $2 \mu\text{m}$;继续增大 pH 值,花状球体慢慢瓦解,直到 $\text{pH} =$

5 (如图 5(e)所示)时,花状球瓦解成零散片状,产物中已经完全不见钨酸铋花球,取而代之的是一个单分散的小“药片”;当 $\text{pH} = 7$ (如图 5(f)所示)时,零散单一片状更为明显,仔细观察这些“药片”也是由片状钨酸铋堆积而成,粒径大约在 $150 \sim 600 \text{ nm}$ 之间。

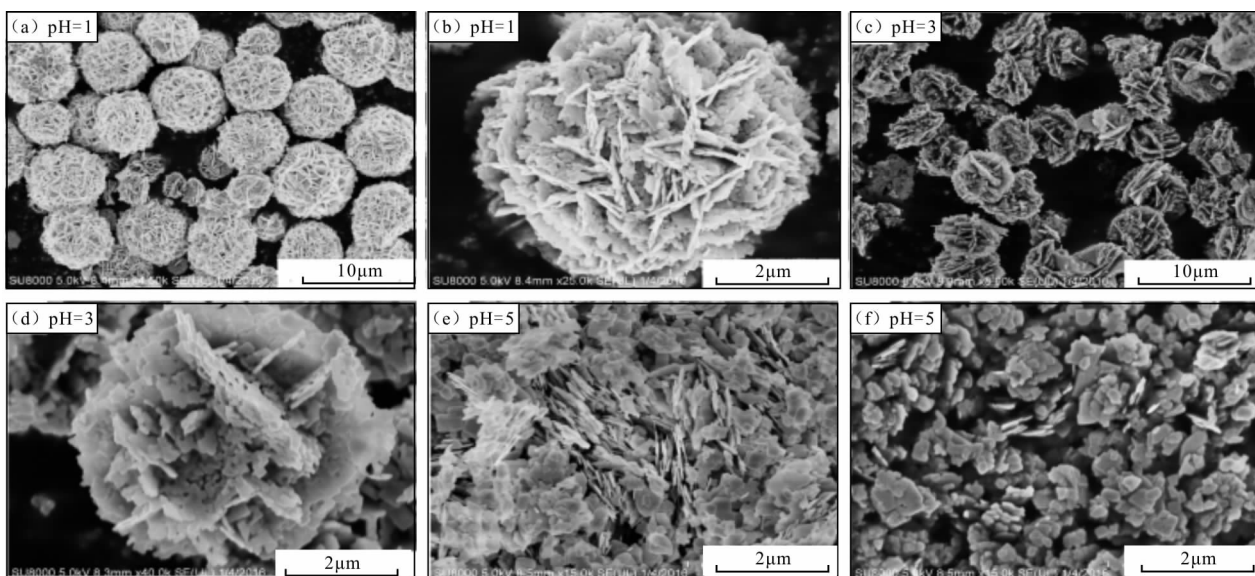


图5 在 $\text{pH} = 1$ 、 $\text{pH} = 3$ 、 $\text{pH} = 5$ 、 $\text{pH} = 7$ 条件下制备的 Bi_2WO_6 的 SEM 照片

3.1.6 紫外-可见漫反射(DRUVS)光谱表征结果

为了研究在不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 材料光催化效果的优劣,本实验对其进行了紫外-可见漫反射(DRUVS)测试。根据半导体的电子结构特点可以得出半导体的紫外-可见光吸收边与其带隙能有关系。图 6 为不同 pH 值条件下所制备纳米 Bi_2WO_6 的 DRUVS 光谱图,从图 6 中可以看出,在波长 > 320

nm 后,带隙能之间的跃迁而不是杂质的跃迁导致光催化材料对可见光的吸收从而导致曲线的急剧下降,4 个产物在紫外区及低于 464 nm 的可见光区域内都有吸收。同时,出现蓝移现象,由图中的曲线向短波方向移动可判断出来。因为量子尺寸效应导致了蓝移现象,这种现象的产生可能会增强导带的氧化还原能力,从而提高催化剂的光催化性能。

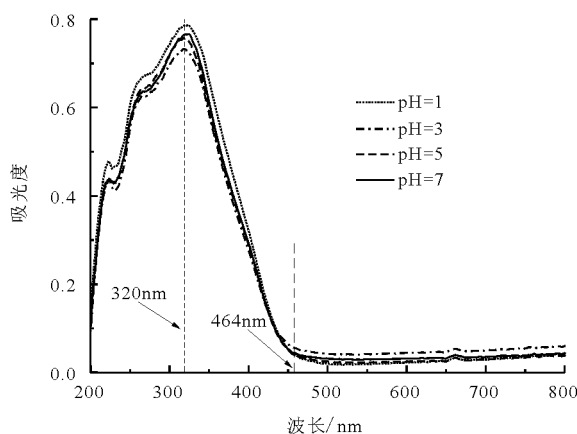


图6 不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 DRUVS 光谱图

利用公式(5)计算出半导体吸收系数^[15]:

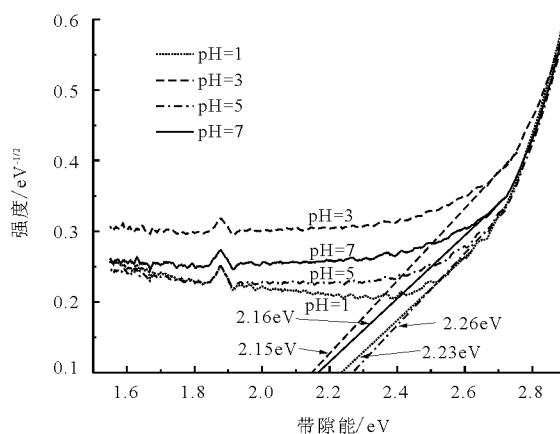


图7 不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 对应的带隙能图

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = A(h \cdot \nu - E_g) \quad (5)$$

式中: α 、 ν 、 A 、 h 和 E_g 分别表示吸收系数,光的频率,比例常数,普朗克常数和带隙能。

图 7 为不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 对应的带隙能图。从图 7 中可以看到产物的带隙能随着制备环境 pH 值的变化而改变,范围在 2.14 ~ 2.26 eV 之间,这与前面蓝移的结果相一致。由图 7 可知,pH 值为 1、3、5、7 的制备环境下, Bi_2WO_6 样品的带隙能分别为 2.23、2.14、2.26 和 2.16 eV,此结果说明合成的所有 Bi_2WO_6 纳米催化剂均能被可见光激发。 Bi_2WO_6 半导体材料的价带能量和导带能量可以根据价带导带能公式^[16](公式(6)~(7))计算。

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (6)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (7)$$

式中: E_{CB} 为导带最低电位, eV; X 为 Bi_2WO_6 材料的电负性, eV; E_e 为自由电子的能量, eV (大约为 4.5 eV); E_g 为带隙能, eV (见图 7); E_{VB} 为价带最高电位, eV。计算结果见表 1。

表 1 Bi_2WO_6 样品的带隙能、价带和导带值 eV

pH	E_g	E_{CB}	E_{VB}
1	2.23	0.78	3.01
3	2.14	0.82	2.96
5	2.26	0.76	3.02
7	2.16	0.81	2.97

3.2 催化剂的活性评价结果

在光照强度 200 mW/cm² 的氙灯光照下,加入催化剂 Bi_2WO_6 的量为 0.1 g,降解 100 mL 浓度为 10 mg/L RhB,暗态搅拌吸附 30 min,光催化反应 120 min,催化剂对 RhB 的降解效果的影响如图 8。

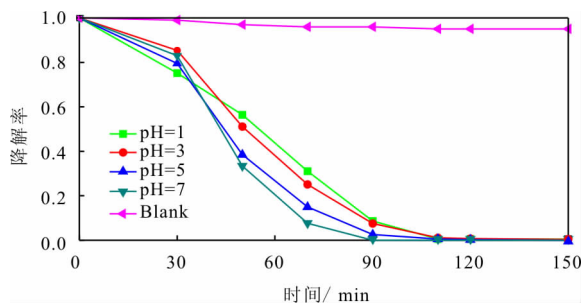


图 8 不同 pH 值条件下制备的 Bi_2WO_6 对 RhB 的去除率

由图 8 可以得出结论,在不同 pH 值条件下合成的催化剂对 RhB 的降解效率相似,均有着非常显著的效果。效果最好的当属在 pH = 7 条件下合成的催化剂,降解速率快且降解率已到达 99.95%, pH = 5 条件下制备的催化剂仅次于 pH = 7 下制备的。原因是在偏中性条件下合成的 Bi_2WO_6 纳米催化剂

相对于在强酸性条件下制备的催化剂,结构更趋于疏松多孔,比较表面积大^[17]。在可见光的照射下,促进电荷载体的产生和分离,同时可以多次反射提高光的利用率,有利于催化反应进行,最终提高样品的光催化性能。

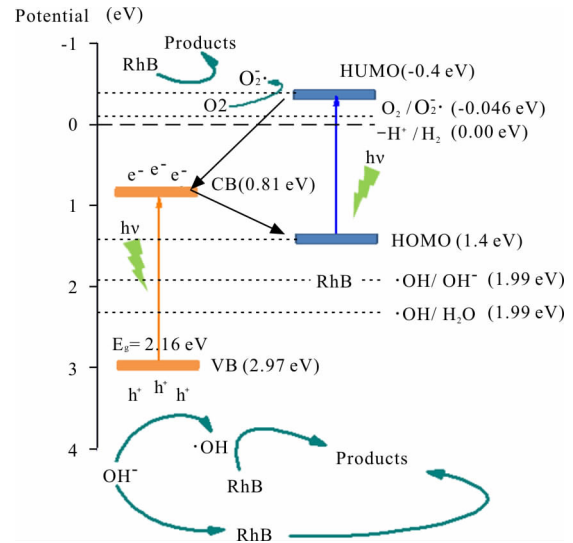
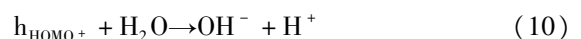
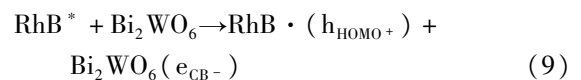
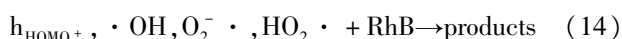
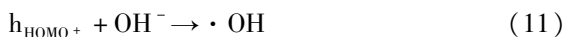


图 9 pH = 7 条件下制备的 Bi_2WO_6 降解 RhB 的机理

由图 7 的结果可知,所制备的所有 Bi_2WO_6 样品在可见光下都可以被激发,且由图 8 的结果可知,制成的 Bi_2WO_6 催化剂在可见光照射下的催化活性都很强,这是由于 RhB 与 Bi_2WO_6 之间出现了光敏化作用,在 RhB 溶液的吸光范围为 400 ~ 600 nm 内被可见光激发。在可见光照射无催化剂的情况下, RhB 降解率很差,是因为被可见光激发之后激发电子和空穴复合速度较快(图 8);投入催化剂后, RhB 分子被激发形为 RhB^* (化学方程式(8)),最高占据轨道的激发电子由(HOMO, 1.4 eV)跃迁至最低空轨道(HUMO, -0.4 eV),然后又从最低空轨道跃迁至 Bi_2WO_6 催化剂(样品 Bi_2WO_6) 在 RhB 最高占据轨道和最低空轨道之间的导带上形成光生电子 e_{CB}^- (表 1,化学方程式(9)),溶液中的溶解氧(O_2)被光生电子捕获生成活性物种 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等^[18](图 9,化学方程式(11)~(12)),空穴(h_{HOMO}^+) 在 RhB 的最高占据轨道出现,空穴夺取水中的氢氧根(OH^-)生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$) (化学方程式(10)~(11)),反应过程中产生的 h_{HOMO}^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等协同作用将 RhB 降解(化学方程式(13))。





4 结 论

(1) 通过水热法成功制备了 Bi_2WO_6 纳米光催化剂。在 $\text{pH} = 1 \sim 7$ 的合成环境下,随着制备环境 pH 值的升高,其结构由明显的花球解体为片状。

(2) Bi_2WO_6 含有一个较弱紫外发射峰和几个相对较强的可见发射峰,在可见光照射下光生载流子的再复合率偏高。弱酸条件能够降低电子-空穴的复合几率,提高光催化性能。对比纯强酸性条件下的样品,随着 pH 值的升高,紫外区吸光性能明显减弱,而在可见区的吸光性能明显增强。

(3) 弱酸条件下制备的 Bi_2WO_6 比纯强酸条件下制备的具有更好的光催化性能。而其光催化性能从大到小依次为: $\text{pH} = 7, \text{pH} = 5, \text{pH} = 3, \text{pH} = 1$ 。

(4) 在 $\text{pH} = 7$ 条件下制备的 Bi_2WO_6 降解效果最好, RhB 的去除率达 99.95% 并且稳定性较好,表现出了优良的应用与开发潜力。

(5) 本研究为研发处理水环境中高浓度难降解染料废水的高效治理技术提供了基础数据。

参考文献:

- [1] Martra G, Coluccia S, Marchese L, et al. The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapor phase on anatase TiO_2 catalyst: a FTIR study [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(4): 695–702.
- [2] 邹学军,董玉瑛,孙红杰,等. F/Ce 掺杂 Bi_2WO_6 可见光光催化氧化甲基橙 [J]. *水资源与水工程学报*, 2016, 27(1): 54–58.
- [3] Wu C H, Fang Y Y, Zhao P, et al. Preparation of Ag– BiVO_4 composite and its photocatalytic oxidation mechanism [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2015, 29(4): 369–381.
- [4] Jiang Zheng, Yang Fan, Luo Nianjun, et al. Solvothermal synthesis of N–doped TiO_2 nanotubes for visible light responsive photocatalysis [J]. *Chemical Communications*, 2008, 47(47): 6372–6374.
- [5] 邹文,郝维昌,信心,等. 不同晶型 Bi_2O_3 可见光光催化降解罗丹明 B 的研究 [J]. *无机化学学报*, 2009, 25(11): 1971–1976.
- [6] Tian Yue, Hua Guomin, Xu Wei, et al. Bismuth tungstate nano/microstructures: controllable morphologies, growth mechanism and photocatalytic properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(3): 724–730.
- [7] Zhang Lisha, Wang Huanli, Chen Zhigang, et al. Bi_2WO_6 micro/nano-structures: short, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1): 1–13.
- [8] Amano F, Nogami K, Abe R, et al. Preparation and characterization of bismuth tungstate poly-crystalline flake-ball particles for photocatalytic reactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(25): 9320–9326.
- [9] 章剑,章燕,沈玉华,等. 花状结构 Bi_2WO_6 多孔微球组装及光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 739–744.
- [10] Qian Xufang, Yue Dongting, Tian Zheyi, et al. Carbon quantum dots decorated Bi_2WO_6 nanocomposite with enhanced photocatalytic oxidation activity for VOCs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 16–21.
- [11] Daniel M F, Desbat B, Lassegues J C, et al. Infrared and raman spectroscopies of rf sputtered tungsten oxide films [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 73(1): 127–139.
- [12] Calzada M L, Sirera R, Carmona F, et al. Investigations of a diol-based sol-gel process for the preparation of lead titanate materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(7): 1802–1808.
- [13] Xiang Quanjun, Yu Jianguo, Wong Pokung. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(1): 163–167.
- [14] Xu Lin, Yang Xiaoyan, Zhai Zheng, et al. EDTA-mediated shape-selective synthesis of Bi_2WO_6 hierarchical self-assemblies with high visible-light-driven photocatalytic activities [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(24): 7267–7275.
- [15] Yosuke S, Ki-Hyouk C, Yozo K, et al. Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(3): 169–174.
- [16] Zhao Jing, Yang Ying, Dong Xiangting, et al. Electrospinning construction of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{RGO}$ composite nanofibers with significantly enhanced photocatalytic water splitting activity [J]. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, 6(69): 64741–64748.
- [17] Yu Huang, Ai Zhihui, Ho Wingkei, et al. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous Bi_2WO_6 microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6342–6349.
- [18] Kong Liang, Jiang Zheng, Xiao Tiancun, et al. Exceptional visible Light driven photocatalytic activity over $\text{BiO-Br}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ heterojunction [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 5512–5514.