刘 波,聂倩倩,左霜霜,等.天然磁赤铁矿赋磁的 Bi_2WO_6 材料制备及其光催化降解异丁基黄药的研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5459-5470.
Liu B, Nie Q Q, Zuo S S, et al. Magnetization of Bi_2WO_6 composite by using natural maghemite and its application in photocatalytic degradation of isobutyl xanthate [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5459-5470.

天然磁赤铁矿赋磁的 Bi_2WO_6 材料制备及其光催化降解异丁基黄药的研究

刘 波[1],聂倩倩[2*],左霜霜[1],崔云佩[1],谢广元[1],刘嘉友[3],俞和胜[1**] (1.中国矿业大学化工学院,江苏 徐州 221116；2.徐州工程学院物理与新能源学院,江苏 徐州 221018；3.宁波东方理工大学高等研究院,浙江 宁波 315200)

摘要：将天然磁赤铁矿 γ-Fe_2O_3 用 SiO_2 纳米颗粒包覆后与 Bi_2WO_6 复合制备磁性光催化剂 γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6,采用 XRD,FESEM,XPS,VSM 等方法对样品进行表征.VSM 测试结果表明 γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 具有磁性,可通过磁力回收复用.相较于 Bi_2WO_6,γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 光催化降解异丁基黄药的性能略有下降,5%γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 在 60min 内仍能完全降解 60mg/L 的异丁基黄药,且 TOC 测试结果显示异丁基黄药废水的矿化程度为 76.86%.5 次循环实验结果显示 γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 的催化活性几乎没有下降,异丁基黄药降解效率均保持在 99%以上,且材料的回收率高达 82.00%,证明了 γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 的稳定性和可回用性.通过牺牲剂实验以及 ESR 测试表明·O_2^-是异丁基黄药降解过程的主要活性基团.最后,通过 DFT 计算确定了催化剂表面和黄药的活性位点分别是 W 原子和 S 原子.

关键词：光催化降解；黄药；磁性；磁赤铁矿；钨酸铋
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5459-12

Magnetization of Bi_2WO_6 composite by using natural maghemite and its application in photocatalytic degradation of isobutyl xanthate.

LIU Bo[1], NIE Qian-qian[2*], ZUO Shuang-shuang[1], CUI Yun-pei[1], XIE Guang-yuan[1], LIU Jia-you[3],YU He-sheng[1**] (1.School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China；2.School of Physics and New Energy, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China；3.Institute for Advanced Study, Eastern Institute of Technology, Ningbo 315200, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5459~5470

Abstract：Natural maghemite (γ-Fe_2O_3) particles were coated with SiO_2 and combined with Bi_2WO_6 to prepare a magnetic photocatalyst γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6. The samples were characterized by multiple means of XRD, FESEM, XPS and VSM. The VSM tests indicated that γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 possesses magnetic properties, allowing for magnetic recovery and reuse. Compared with Bi_2WO_6, the catalytic performance of γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 for degrading isobutyl xanthate slightly decreases, but the 5%γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 can almost completely degrade isobutyl xanthate (60mg/L) within 60min, and the TOC test results showed that the mineralization degree of isobutyl xanthate wastewater was as high as 76.86%. The results of cyclic experiments showed that catalytic activity of γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 hardly decreased after 5cycles. The degradation efficiency of isobutyl xanthate stabilized over 99% and the recovery rate of 5%γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 was as high as 82.00%. It proved the stability and recyclability of the prepared γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 composites. Sacrificial agent experiments and ESR tests indicated that ·O_2^- was the predominant species in the photo-degradation process of isobutyl xanthate. Finally, DFT calculations confirmed that the active sites on the catalyst surface and xanthate were W atom and S atom, respectively.

Key words：photocatalytic degradation；xanthate；magnetic；maghemite；bismuth tungstate

烃基黄药是浮选最常用的捕收剂之一,其药耗约为 50~300g/t 矿石[1].大部分黄药会进入浮选产品中,但仍有 50%左右残留于选矿废水中,浓度范围为 5~40mg/L,若不经处理外排,会严重破环水体环境[2].因此,有效去除选矿废水中残留的烃基黄药至关重要.近年来,光催化技术因其经济高效、矿化率高、无二次污染、易于操作等特点在处理有机废水领域备受关注,是一种实用的“绿色”废水处理技术[3-4].但该技术目前仍存在催化剂带隙较宽、太阳能利用率低等难题[5].为攻克这一难题,研究人员尝试开发新型催化剂,如 Bi_2WO_6,其可响应约占太阳光 44%的可见光[6-7].刘嘉友等[8]采用水热法制备卷心菜状 Bi_2WO_6,其在可见光下对异丁基黄药的降解率高达 99.11%.但 Bi_2WO_6 纳米材料不易回用,限制了该催

收稿日期：2025-02-24
基金项目：国家自然科学基金项目(51878655);江苏特聘教授项目;中央高校基本科研业务费专项资金(2020ZDPY0214)
* 责任作者，讲师, nieqq@xzit.edu.cn; ** 教授, heshengyu@cumt.edu.cn

化剂的工业应用[9].

磁性材料易于分离、回用,若将磁性材料成功负载于光催化剂便可实现纳米催化剂材料的回收和重复利用.Yu 等[10]在 γ-Fe_2O_3 和 TiO_2 之间引入 SiO_2 层制备了 γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2,Qamar 等[11]将 ZnO 和 γ-Fe_2O_3 复合制备了磁性可回收的 ZnO@γ-Fe_2O_3,这两种光催化剂不仅能高效降解氯酚衍生物和罗丹明 B,且均能够磁性回收,具有广阔的应用前景.上述研究表明将 γ-Fe_2O_3 负载于光催化剂不仅能赋磁,且对光催化性能影响较小.然而,人工合成 γ-Fe_2O_3 材料存在制备工艺复杂、成本高等问题.若将天然磁赤铁矿 γ-Fe_2O_3 用于赋磁,则可有效解决相应的问题.

本文首次将 SiO_2 包覆于天然磁赤铁矿 γ-Fe_2O_3 颗粒表面,得到 γ-Fe_2O_3@SiO_2 中间体,继而将 Bi_2WO_6 和 γ-Fe_2O_3@SiO_2 复合制备γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 磁性材料,并用 XRD、SEM、HRTEM、XPS、UV-Vis DRS、VSM 等手段分析其物相、光学性质、磁性等性质.最后,通过降解异丁基黄药来研究复合催化剂的光催化性能和稳定性,以及不同因素对复合材料催化性能的影响,并研究该磁性材料的降解机理.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

本实验所用试剂如下.五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3·5H_2O$)、二水合钨酸钠($Na_2WO_4·2H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、正硅酸四乙酯($C_8H_{20}O_4Si$)、叔丁醇($C_4H_{10}O$)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、氨水($NH_3·H_2O$)均购自国药集团化学试剂有限公司.硝酸(HNO_3)、甲醇(CH_3OH)购自西陇科学股份有限公司.二水合氯化钙($CaCl_2·2H_2O$)、六水合氯化镁($MgCl_2·6H_2O$)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司.异丁基钠黄药($C_4H_9OCSSNa$,以下统称黄药)购自烟台均邦选矿材料有限公司,并按照文献方法进行提纯[8].以上试剂除黄药和氨水(优级纯)外均为分析纯.

1.2 实验仪器

本研究使用的仪器主要包括紫外可见分光光度计(U-3900H,日本日立),光化学反应仪(YG-GHX-V,上海豫明仪器有限公司),X 射线衍射仪(SmartLab SE,日本 Rigaku 公司),傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS20,美国 Thermo Scientific 公司),扫描电子显微镜(Sigma 300,德国 ZEISS 公司),X 射线光电子能谱仪(K-Alpha,美国 Thermo Scientific 公司),顺磁共振波谱仪(Bruker EMXplus-6/1,德国).

1.3 催化剂制备

1.3.1 γ-Fe_2O_3@SiO_2 的制备 本研究所用磁赤铁矿为大冶铁矿有限公司的磁选精矿,其中 γ-Fe_2O_3 含量高达 91.19%.此外,原矿样粒度较大,需进行球磨预处理.将 0.5g 球磨后的γ-Fe_2O_3 超声分散于由 375mL 无水乙醇、100mL 超纯水和 5.0mL 氨水组成的混合液.随后将 0.9mL 正硅酸四乙酯和 25mL 无水乙醇加入上述混合液中,并在室温下机械搅拌 12h.搅拌结束后离心分离固体,用超纯水和无水乙醇先后洗 3 次,80℃下干燥 3h,得到γ-Fe_2O_3@SiO_2.记为 FS.

1.3.2 Bi_2WO_6 以及γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6 的制备 将 3mmol $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 分散于 25mL HNO_3 中,记为 A.将 1.5mmol $Na_2WO_4·2H_2O$ 溶于 55mL 超纯水中,记为 B.A 和 B 混合后用 4.5mol/L 的 NaOH 溶液将混合液的 pH 值调至 2 得到前驱液 C.将 C 转移至反应釜中,180℃下水热反应 24h.冷却后离心分离固体,用超纯水和无水乙醇各洗 3 次,随后在 60℃下干燥 12h,得到 Bi_2WO_6.接着,将 0.2g Bi_2WO_6 超声分散至 100mL 甲醇中.然后将 0.006、0.01 和 0.014g γ-Fe_2O_3@SiO_2 样品分别加入悬浮液中,35℃水浴下机械搅拌 24h.搅拌结束后离心分离固体,在 60℃下真空干燥 12h,得到 3%,5%,7%γ-Fe_2O_3@SiO_2/Bi_2WO_6.记为 3%,5%,7%FS/BWO.

1.4 催化剂表征

本研究采用 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、场发射扫描电镜(FESEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱分析仪(XPS)、振动样品磁强计(VSM)、全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)、激光粒度分析仪(LDPA)对催化剂的晶相结构、形貌、元素价态、磁性、比表面积、粒径等进行分析;通过紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)、莫特-肖特基(M-S)、光电流和电化学阻抗测试分析催化剂的能带结构和光电化学性质.利用顺磁共振波谱仪获取 5,5-二甲基-1-吡罗啉-N-氧化物(DMPO)的电子自旋共振(ESR)谱图,并通过密度泛函理论(DFT)计算确定催化活性位点.

1.5　光催化降解黄药的性能测试

用黄药配置模拟选矿废水,在光化学反应仪中进行光催化降解实验.实验的具体步骤如下:将25mg催化剂置于50mL模拟废水中并超声分散.随后放入光化学反应仪,在黑暗状态下搅拌 30min 使黄药在催化剂表面实现吸脱附平衡,然后打开氙灯模拟可见光(300W,λ>380nm,29mW/cm^2)催化反应.每隔10min 取一次样,每次取 2~3mL,用紫外可见光分光光度计测量水样在 301nm(黄药特征吸收峰)处的吸光度,进而得到降解过程中黄药浓度的变化趋势.为验证光催化处理黄药废水的矿化度,采用总有机碳分析仪(TOC)(TOC-L CPH,日本)测试黄药废水降解前后的 TOC 浓度.

2　结果与讨论

2.1　催化剂的结构与形貌

2.1.1　XRD,FTIR 和 BET 分析　图1(a)为不同样品的 XRD 谱图.γ-Fe_2O_3 和 FS 在 30.30°、35.74°、43.40°、57.30°和 62.98°处的衍射峰位与 γ-Fe_2O_3 标准卡(JCPDS No.39-1346)完全一致[12].BWO 和 FS/BWO 在 28.54°,33.04°,47.34°,56.08°和 58.79°处的衍射峰与 BWO 的标准卡(JCPDS No.79-2381)相符[13].在 FS/BWO 的谱图中,γ-Fe_2O_3 和 SiO_2 的衍射峰不明显,可能是因为 γ-Fe_2O_3 和 SiO_2 含量较低以及 SiO_2 的衍射峰较宽[14].

图1(b)为 BWO,FS 和 5%FS/BWO 的 FTIR 谱图.三条曲线在 3300~3500cm^{-1} 处的宽带归因于材料表面吸附水的 O–H 的拉伸振动[15-16].在 FS 的谱图中,464cm^{-1} 处对应于 O–Si–O 的弯曲振动,1090cm^{-1} 处的尖峰和 1170cm^{-1} 处的肩峰归属于 Si–O–Si 键[17],说明 FS 中含有 SiO_2;577cm^{-1} 处的峰为 γ-Fe_2O_3 中 Fe–O–Fe 键的特征峰[17],证明 FS 中含有 γ-Fe_2O_3.在 5%FS/BWO 的谱图中,819cm^{-1} 处为 W–O–W 的弯曲振动,730cm^{-1} 处的强峰是 W–O 的振动峰,578cm^{-1} 处的弱峰归因于 BiO_6 八面体的 Bi–O 振动[18],这些表明 5%FS/BWO 中含有 BWO.同时,在 1090cm^{-1} 和 1170cm^{-1} 处出峰证明 5%FS/BWO 中含有 SiO_2.

图1(c)和图1(d)展示了 BWO,5%FS/BWO 和 FS 的 BET 等温线和孔径分布曲线.三种材料的 BET 等温线均属于 IV 型,表明材料中均存在介孔[19].表1展示了 BWO、5%FS/BWO、FS 的比表面积、孔容、孔径.由表 1 可知,5%FS/BWO 的比表面积略小于 BWO,这可能是由于 FS 的引入导致部分孔结构的堵塞,从而降低了比表面积.然而,5%FS/BWO 仍然保持介孔结构,这表明 FS 的引入不会对复合材料的性能造成太大的影响.

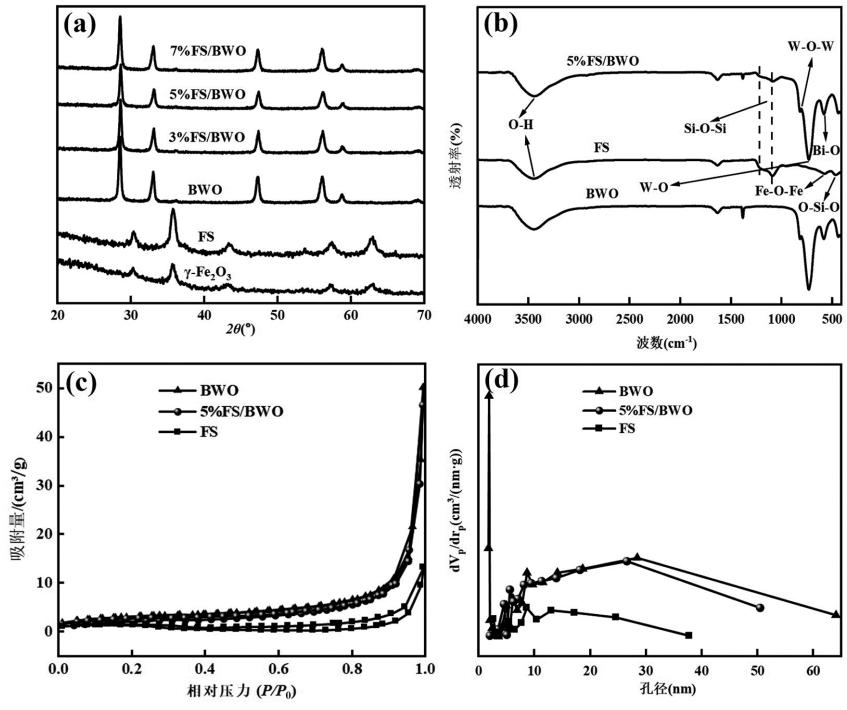


图 1　不同材料的 XRD,FTIR 谱图,BET 曲线和孔径分布

Fig.1　XRD and FTIR spectra, BET curves and pore size distribution curves of different materials

表 1 三种材料的比表面积,孔容和孔径

Table 1 Surface area, pore volume and pore diameter of three materials

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	孔径(nm)
BWO	11.28	0.08	33.66
5%FS/BWO	9.88	0.07	33.02
FS	5.72	0.02	25.08

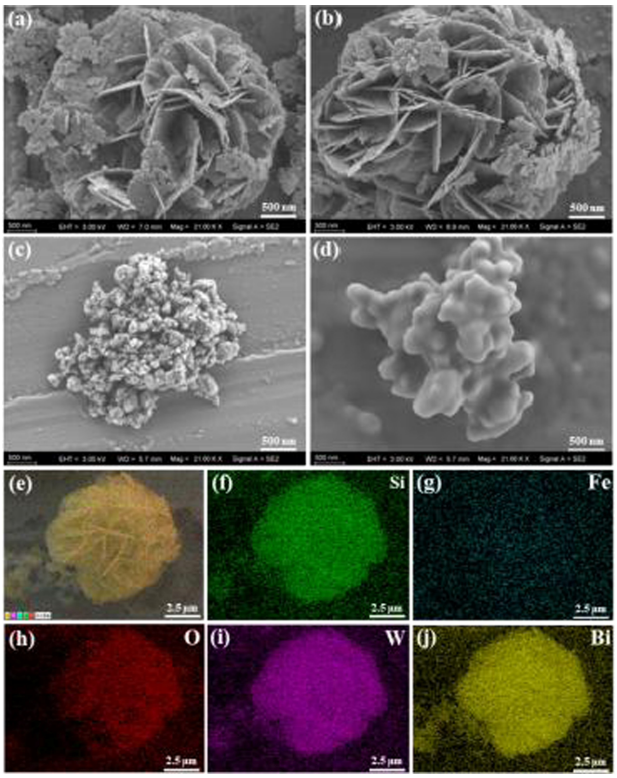


图 2 (a) BWO, (b) 5%FS/BWO, (c) γ−Fe_2O_3 和(d) FS 的 FESEM 图; (e) 5%FS/BWO 的 FESEM 图; (f) Si, (g) Fe, (h) O, (i) W 和(j) Bi 的 EDS 扫描图

Fig.2 FESEM images of (a) BWO, (b) 5%FS/BWO, (c) γ−$Fe_2O_3$and (d) FS;FESEM image of (e) 5%FS/BWO; EDS mappings of (f) Si, (g) Fe, (h) O, (i) W and (j) Bi

2.1.2 SEM 和 TEM 分析 图 2(a)显示 BWO 呈现由纳米片组成的花状结构,与文献[8]中报道的一致.图 2(b)显示 5%FS/BWO 仍为花状结构,但纳米片排列更加紧密,这可能是由于长时间的高速机械搅拌会产生一定的剪切力和碰撞,一定程度上使 5%FS/BWO 的纳米片重新排列,使得花状结构更加致密[20].图 2(c)表明 γ−Fe_2O_3 的形貌为颗粒团簇;图 2(d)显示 FS 表面光滑且团簇加剧,这可能是因为 γ−Fe_2O_3 被无定型 SiO_2 包裹,以及 FS 的高表面能引起的团聚效应所致[21].图 2(e)为 EDS 的全景扫描图,图 2(f)(j)显示 5%FS/BWO 中主要含有 Si,O,Bi 和 W,但未检测到 Fe 元素.这是由于 Fe 的含量较低(5%),且 γ−Fe_2O_3 已被 SiO_2 包裹,导致 EDS 能谱仪无法在催化剂表面无法检测出 Fe 元素的存在.上述结果说明 5%FS/BWO 中含有 BWO 和 SiO_2.

从图 3(a)可以看出,纯 BWO 的纳米片表面是光滑的.而图 3(b)显示出两处亮度差异非常明显的区域(红色框线部分为较暗的区域),这表明 5%FS/BWO 中存在两种不同的物质.图 3(c)显示 BWO 表面仅存在间距为 0.315nm 的晶格,该晶格对应于 BWO 的(131)晶面[22];图 3(d)显示 5%FS/BWO 表面还出现了另一间距为 0.252nm 的晶格,该晶格属于 γ−Fe_2O_3 的(311)晶面[23].HRTEM 结果表明 5%FS/BWO 中含有 γ−Fe_2O_3.

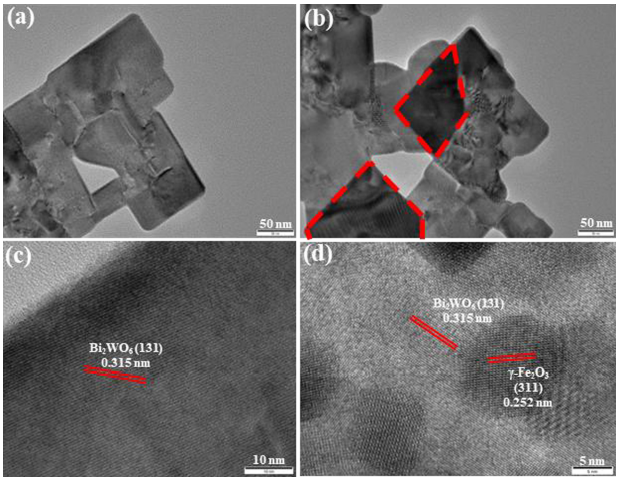


图 3 (a) BWO 和(b) 5%FS/BWO 的 TEM 图; (c) BWO 和(d) 5%FS/BWO 的 HRTEM 图

Fig.3 TEM images of (a) BWO and (b) 5%FS/BWO; HRTEM images of (c) BWO and (d) 5%FS/BWO

2.1.3 XPS 分析 图 4 展示了 BWO 和 5%FS/BWO 的 XPS 全扫总谱图及各元素的精细谱图.所有谱图均基于 C 1s 标准峰的 284.8eV 校正.从图 4(a)可知 5%FS/BWO 中包含 BWO.然而,总谱图未显示 Si 和 Fe 元素的特征峰,这主要是因为这两种元素的含量较低.图 4(b)为 Si 的窄扫谱图,位于 104.63eV 和 102.24eV 处的特征峰归属于 SiO_2 的 Si $2p^{4+}$和 Si $2p^{-1}$[24].图 4(c)为 Fe 的窄扫谱图,其中未检测到显著的 Fe 特征峰,这是因为 γ−Fe_2O_3 被 SiO_2 包覆,Fe 元素极少裸露在材料表面.在图 4(d)中,164.54eV 和 159.23eV 处的特征峰对应 BWO 中 Bi^{3+}的 Bi $4f_{5/2}$

和 Bi $4f_{7/2}$[25];而在复合材料 5%FS/BWO 中对应于 Bi $4f_{5/2}$ 和 Bi $4f_{7/2}$ 的两处特征峰分别位移至 164.41eV 和 159.10eV 处.在图 4(e)中,37.65eV 和 35.52eV 处的特征峰对应于 BWO 中 W^{6+}的 W $4f_{7/2}$ 和 W $4f_{5/2}$[25];而在复合材料 5%FS/BWO 中归属于 W $4f_{7/2}$ 和 W $4f_{5/2}$ 的两处特征峰分别位移至 37.52eV 和 35.36eV 处.Bi 和 W 的 XPS 谱图表明 FS 的引入使 BWO 的结合能向低能方向发生了轻微的位移,这在其他文献中也有类似的报道[26].在图 4(f)中,530.17eV 和 531.62eV 处的特征峰分别对应 BWO 中的晶格氧和表面吸附氧[27];而在复合材料 5%FS/BWO 中,对应于晶格氧和表面吸附氧的特征峰分别位移至 530.00 和 531.04eV 处.此外,532.99eV 的峰归属于 5%FS/BWO 表面吸附的羟基[24].这可能是因为 FS 和 BWO 复合后材料的表面性质发生了部分改变.

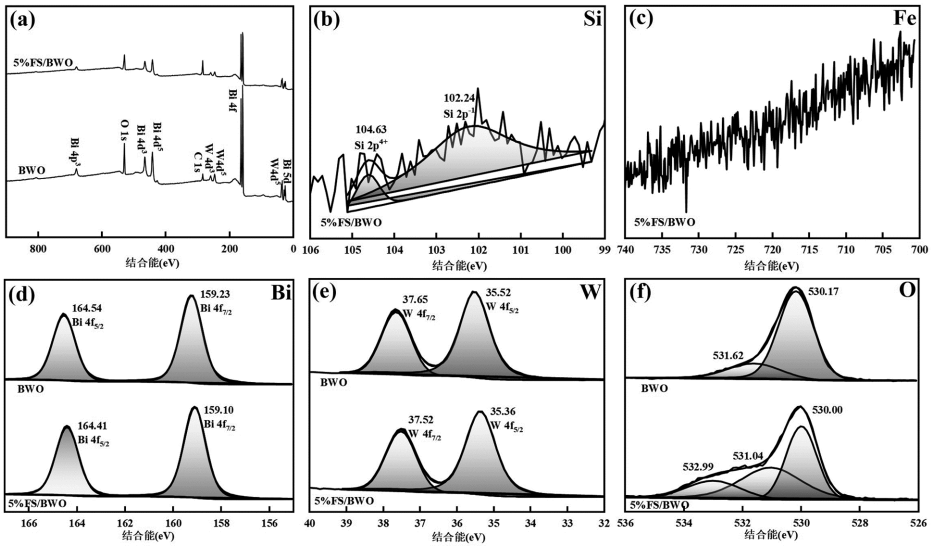


图 4　BWO 和 5%FS/BWO 的 XPS 谱图

Fig.4　XPS spectra of BWO and 5%FS/BWO

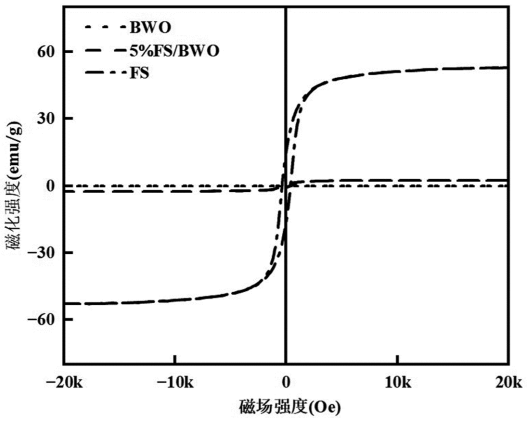


图 5　BWO,FS 和 5%FS/BWO 的磁滞回线

Fig.5　Hysteresis loops of BWO, FS and 5%FS/BWO

2.1.4　VSM 分析　图 5 和表 2 分别展示了 BWO,FS 和 5%FS/BWO 的磁滞回线以及 VSM 测试结果.由图 5 和表 2 可知,BWO 本身不具有磁性,而 FS 表现出较强的磁性.通过 BWO 与 FS 复合得到的 5%FS/BWO 亦显示一定的磁性特性.由于 5%FS/BWO 中 FS 的含量较低,5%FS/BWO 的饱和磁性强度值低于 FS,但是两者的矫顽力变化不大.这表明 FS 的引入仅对 BWO 起到赋磁的作用,二者并未发生化学作用.

表 2　BWO,FS 和 5%FS/BWO 的磁性参数

Table 2　Magnetic parameters of BWO, FS and 5%FS/BWO

样品	饱和磁化强度(emu/g)	剩余磁化强度(emu/g)	矫顽力(Oe)
BWO	0	0	0
5%FS/BWO	2.48	0.68	371.60
FS	52.84	15.59	381.60

2.2　催化剂光催化降解黄药的因素分析

2.2.1　γ-Fe_2O_3 磨矿时间　通过激光粒度分析仪测试不同磨矿时间下 γ-Fe_2O_3 的粒径.当磨矿时间分别为 30,60,90 和 120min 时,对应的粒径分别为 2.286,0.878,0.724 和 0.667μm.磨矿时间越长,γ-Fe_2O_3 粒径越小.图 6 展现了不同 γ-Fe_2O_3 磨矿时间下 3%FS/BWO 和 BWO 对黄药降解效率的影响.随着磨矿时间的增加,3%FS/BWO 对黄药的降解性能先提升后下降,磨矿时间为 90min 时性能最佳,非常接近 BWO

的性能.这表明 γ−Fe_2O_3 在粒径为 0.724μm 时最易被 SiO_2 包覆,从而最大程度降低 γ−Fe_2O_3 对 FS/BWO 催化性能的负面影响.因此,磨矿时间选择 90min.

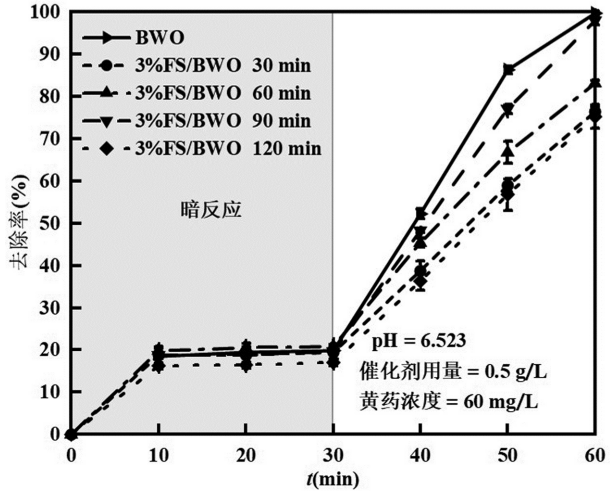


图 6 γ−Fe_2O_3 磨矿时间对黄药降解效率的影响

Fig.6 Effects of grinding time of γ−Fe_2O_3 on the performance of xanthate removal

2.2.2 黄药降解影响因素分析 图 7(a)展示了 FS 掺杂量对黄药降解效率的影响.与 BWO 相比,γ−Fe_2O_3/BWO 的催化活性略有所降低,这是因为 γ−Fe_2O_3 本身没有催化活性,其引入不利于黄药降解.而 FS/BWO 的催化活性下降幅度要比 γ−Fe_2O_3/BWO 要小,这说明 SiO_2 包裹 γ−Fe_2O_3 可有效降低其负面影响.此外,5%FS/BWO 的催化性能最佳.因此,选择 5%FS/BWO 进行后续研究.

图 7(b)展示了黄药初始浓度对黄药降解效率的影响.黄药的吸附去除率随黄药浓度的升高而降低(37.64%降至 14.4%),这是因为 5%FS/BWO 催化剂的表面活性位点有限,能吸附黄药的量是一定的.随着黄药浓度升高,经 5%FS/BWO 吸附后溶液中所剩的黄药越多,其完全降解黄药所需的时间越长. 20, 40,60mg/L 的黄药在 60min 内几乎被完全降解,而 80mg/L 的黄药完全降解则需要 90min 左右.综合考虑时间成本和降解率,后续研究选择 60mg/L 的黄药进行光催化实验.

图 7(c)展示了 5%FS/BWO 催化剂用量对黄药降解效率的影响.当 5%FS/BWO 的用量由 0.3g/L 增至 0.7g/L,黄药吸附率由 10.93%增至 25.40%,完全降解黄药的时间从 90min 缩减至 60min.这是因为随着 5%FS/BWO 的增多,体系内有充足的活性位点用于吸附、降解黄药.由于 5%FS/BWO 用量在 0.5g/L~0.7g/L 范围内均可在 60min 内完全降解黄药,故 5%FS/BWO 用量将选择 0.5g/L.

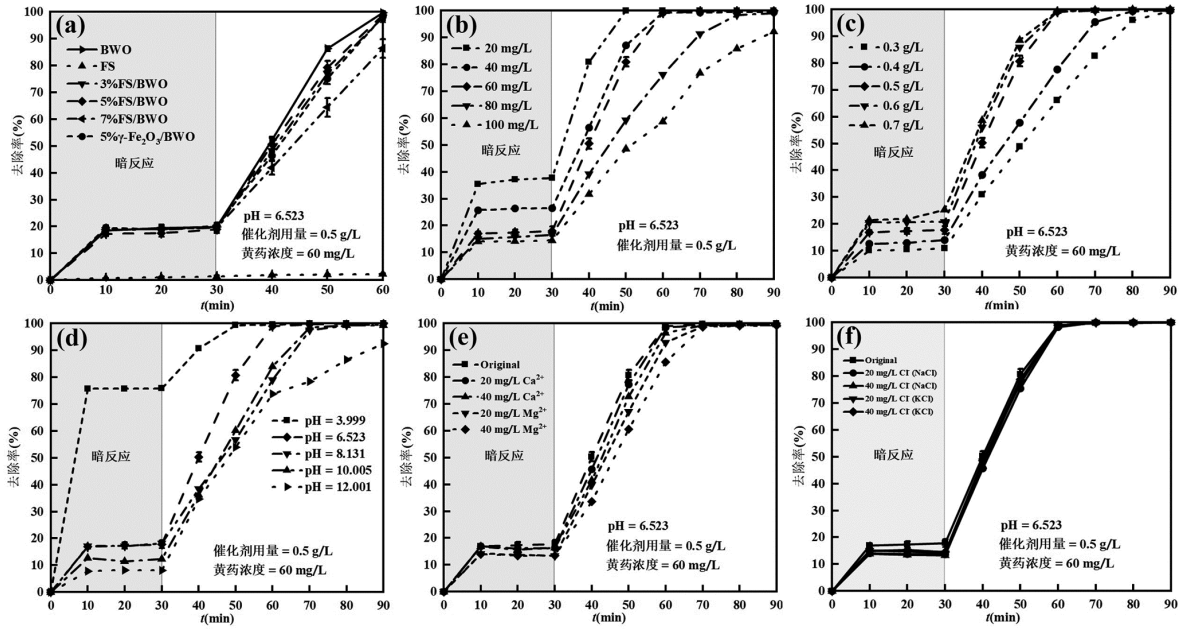


图 7 (a) FS 掺杂量对黄药降解效率的影响; (b)黄药浓度对黄药降解效率的影响; (c) 5%FS/BWO 用量对黄药降解效率的影响; (d) pH 对黄药降解效率的影响; (e) Ca^{2+}、Mg^{2+}和(f) Cl^-对黄药降解效率的影响

Fig.7 (a) Effects of doping amount of FS on xanthate removal; (b) Effects of initial xanthate concentration on xanthate removal; (c) Effects of 5%FS/BWO dosage on xanthate removal; (d) Effects of pH on xanthate removal; Effects of (e) calcium, magnesium and (f) chloride ions on xanthate removal

图 7(d)展示了黄药废水 pH 值对黄药降解效率的影响.在 pH=3.999 时,暗反应阶段黄药的降解效率高达 75.78%,这主要是因为黄药在酸性条件下会与 H^+水解生成黄原酸,且黄原酸会进一步分解成 CS_2 造成二次污染[28],故 pH 值不宜过低.在 pH=12.001 时,暗反应阶段黄药的去除效率为 8.06%(与初始 pH=6.523 条件下的去除效率相比下降了 10%左右),这主要是因为废水中含有大量的 OH^-,导致催化剂的表面电位太负,不利于黄药的吸附,从而降低黄药去除效率.此外,在 3.999~10.005 的宽 pH 值范围内,5%FS/BWO 在 70min 内均能完全降解黄药,而实际选矿废水多呈现碱性(pH≈10)[8],这表明 5%FS/BWO 具有处理实际选矿废水的潜力.

图 7(e)和图 7(f)分别展示了钙镁离子和氯离子对黄药降解效率的影响.Ca^{2+}和 Mg^{2+}的浓度设置参考文献[28].从图 7(e)可看出,Ca^{2+}和 Mg^{2+}对 5%FS/BWO 降解黄药有些许的抑制作用,但在 70min 时 5%FS/BWO 也几乎能完全降解黄药,这说明略微延长反应时间即可基本消除 Ca^{2+}、Mg^{2+}带来的负面影响.由图 7(f)可知,Cl^-对 5%FS/BWO 降解黄药几乎没有影响.故黄药废水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}和 Cl^-对 5%FS/BWO 光催化降解黄药的影响不大,其他光催化文献[28]也有类似报道.

2.3　TOC 测试

通过测试黄药废水光催化降解前后的 TOC 值探究 5%FS/BWO 光催化降解黄药的矿化程度.60mg/L 黄药废水的初始 TOC 为 13.74mg/L.当 5%FS/BWO 用量为 0.5g/L 时,光催化降解 60min 后废水的 TOC 稳定在 3.18mg/L,计算可知矿化度为 76.86%.这表明 5%FS/BWO 能很好地矿化黄药废水,将绝大部分的黄药转化为 CO_2、H_2O 和 SO_4^-等无机物.

2.4　催化剂的回收以及循环稳定性

图 8(a)展示了 5%FS/BWO 的磁力回收效果.将磁铁放置在石英比色皿一侧,5%FS/BWO 在短时间内即可积聚在磁铁一侧,实现了 5%FS/BWO 纳米催化剂的有效分离.通过差重法计算可知 5%FS/BWO 的回收率为 82.00%.

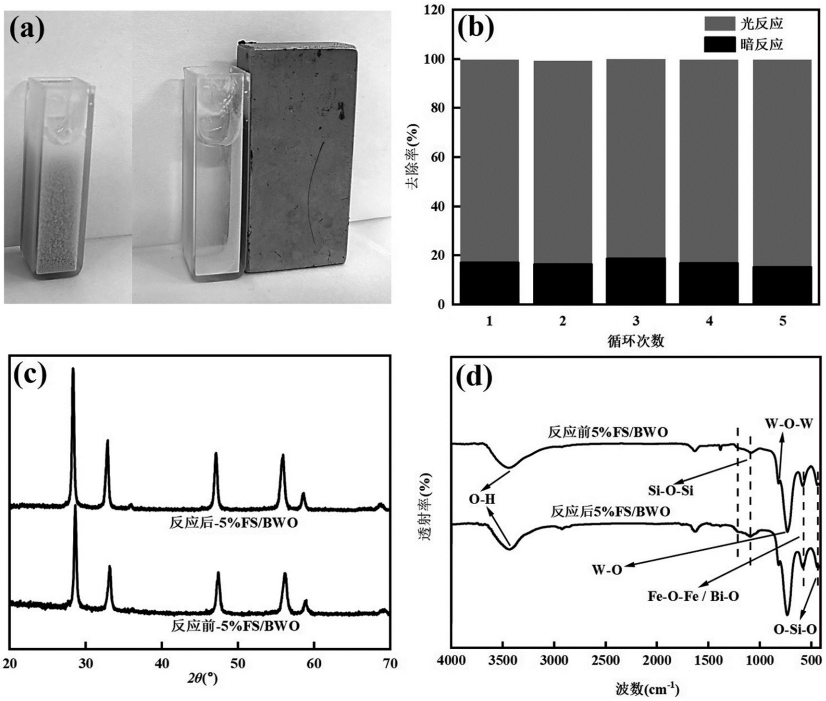


图 8　(a)反应后 5%FS/BWO 的磁力回收效果图; (b) 5%FS/BWO 的循环实验结果; (c) 5%FS/BWO 反应前后的 XRD 谱图; (d) 5%FS/BWO 反应前后的 FTIR 谱图

Fig.8　(a) Magnetic recovery of used 5%FS/BWO; (b) The cyclic experiment results of 5%FS/BWO;(c) XRD spectra of 5% FS/BWO before and after reaction; (d) FTIR spectra of 5% FS/BWO before and after reaction

图 8(b)展示了 5 次循环实验的降解结果.每次光催化降解实验结束后,我们将磁力回收后的催化剂用超纯水和无水乙醇各洗 3 次,期间用超声清洗机将催化剂表面的黄药溶解至洗液中,接着通过抽滤

对洗净后的催化剂进行回收.随后在烘箱中 60℃干燥 12h 后进行下一次实验.5%FS/BWO 在循环实验中催化活性几乎没有变化,黄药降解效率均保持在99%以上.图 8(c)和图 8(d)分别是 5%FS/BWO 反应前后的 XRD 图和 FTIR 图,反应前后的图谱均无明显变化,这表明 5%FS/BWO 在催化过程中没有出现物相和分子结构的变化.

综上可知 5%FS/BWO 具有优异的稳定性以及良好的工业应用前景.

2.5 机理分析

2.5.1 催化剂的光电化学性质 图 9(a)展示了 FS, 5%FS/BWO 和 BWO 的紫外−可见漫反射光谱.从光谱可以看出,BWO 的吸收带边缘约在 450nm 附近. 5%FS/BWO 的吸收光谱与 BWO 相似,但在 450nm 以后的可见光区吸收性能有所增强,这可能是因为 FS 的引入对复合材料光学性能的调控作用.FS 本身在紫外区和可见光区均未显示明显的吸收带,表明其对光的吸收能力较弱.综合分析表明,FS 的引入未显著改变复合材料的吸收边界,但在一定程度上增强了材料在可见光的吸收性能.图 9(b)为通过 Kubelka−Munk 法变换得到的$(F(R)h\nu)^{1/2}$与光子能量关系图,BWO 和 5%FS/BWO 的禁带宽度分别为 2.88 和 2.95eV,二者复合后带隙变化较小.

图 9(c)和图 9(d)分别为 5%FS/BWO 和 BWO 的 M−S 曲线.从图中可以看出,两种材料的 M−S 曲线斜率均为正值,表明它们均属于 n 型半导体[6].5%FS/BWO 和 BWO 的平带电位(E_{fb})分别为−0.765V 和−0.795V(*vs.* SCE).根据标准氢电极(NHE)和甘汞电极(SCE)之间的转换关系($E_{NHE}=E_{SCE}+0.24V$)[29],可以计算出 5%FS/BWO 和 BWO 的平带电位分别为−0.525V 和−0.555V(*vs.* NHE).进一步依据公式 $E_{CB}=E_{fb}-0.1V$[30],可得 5%FS/BWO 和 BWO 的导带电位(E_{CB})分别为−0.625V 和−0.655V(*vs.* NHE).此外,5%FS/BWO 和 BWO 的带隙(E_g)分别为 2.95V 和 2.88V.通过公式 $E_{VB}=E_{CB}+E_g$[30],计算得 5%FS/BWO 和 BWO 的价带电位(E_{VB})分别为 2.325V 和 2.225V (*vs.* NHE).

图 9(e)和图 9(f)分别为 BWO 和 5%FS/BWO 的电化学阻抗谱图(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)和光电流响应曲线.EIS 曲线的曲率半径越小,表明材料内部载流子的分离阻抗越小[13].从图 9(e)可看出,BWO 的 EIS 曲线的曲率半径小于 5%FS/BWO,表明 BWO 中光生载流子更易分离.此外,从图 9(f)中可以观察到,5%FS/BWO 光电流响应强度低于 BWO,这与 EIS 测试结果一致.这可能是由于 FS 的引入占据了 BWO 表面的部分活性位点,从而降低了光生载流子的分离和迁移效率,导致材料对太阳光的利用率有所下降.

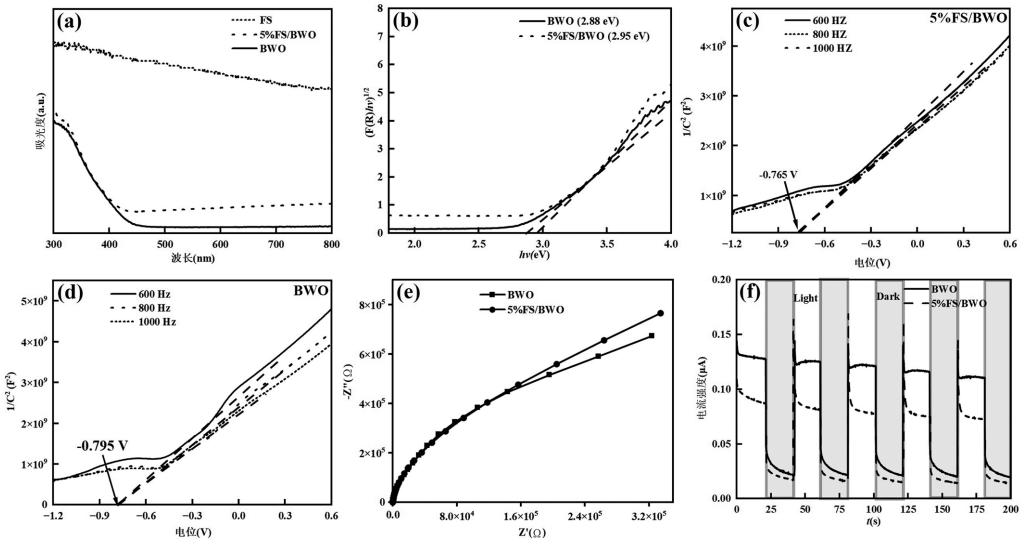


图 9 (a) FS,BWO 和 5%FS/BWO 的紫外−可见漫反射光谱; (b) BWO 和 5%FS/BWO 的能带示意; (c) 5%FS/BWO 的莫特−肖特基曲线; (d) BWO 的莫特−肖特基曲线; (e) BWO 和 5%FS/BWO 电化学阻抗图; (f)BWO 和 5%FS/BWO 的光电流响应曲线

Fig.9 (a) UV−Vis DRS spectra of FS, BWO and 5%FS/BWO; (b) The band gap determinde from the $(F(R)h\nu)^{1/2}$versus ($h\nu$) plots of BWO and 5%FS/BWO;Mott−Schottky plots of (c) 5%FS/BWO and (d) BWO; (e) EIS plots and (f) Photocurrent curves of BWO and 5%FS/BWO

2.5.2　活性自由基的检测　为探究 5%FS/BWO 光催化降解黄药的机理,先进行牺牲剂实验确定反应体系中的主要活性基团,后通过 ESR 测试进行验证.分别向黄药废水中加入甲醇、异丙醇、对苯醌来捕获光生空穴(h^+),羟基自由基(·OH)和超氧自由基($\cdot O_2^-$).由图 10(a)可见,在不添加牺牲剂的条件下,光照 30min 后黄药降解效率高达 99.58%.加入甲醇后,光催化反应受到轻微抑制,但在光照 30min 后黄药降解效率仍能达到 98.85%,说明光生 h^+的作用不大.当加入异丙醇后,光催化反应受到明显地抑制,光照 30min 后黄药降解效率与不添加异丙醇时相比下降了 47.78%,这说明·OH 是光催化降解黄药过程中的活性基团.然而加入对苯醌后,光催化对黄药没有降解效果,说明$\cdot O_2^-$是反应体系中的主要活性基团.图 10(b)展示了 ESR 测试的结果.黑暗状态下,DMPO−$\cdot O_2^-$和 DMPO−·OH 谱线均没有出现峰信号,表明$\cdot O_2^-$和·OH 无法在黑暗状态下产生.开灯后,能观察到 4 个明显的$\cdot O_2^-$和·OH 的特征峰,证明$\cdot O_2^-$和·OH 能在光催化过程中产生.此外,从图 10(b)还可以看出,$\cdot O_2^-$的峰信号强于·OH,这进一步说明了光催化降解黄药体系中$\cdot O_2^-$是发挥主要作用的自由基,与牺牲剂实验的结果一致.

由图 11 可见,光照射下,FS/BWO 价带上的 e^-受到激发跃迁至导带,并在价带上产生 h^+.FS/BWO 价带电位 E_{VB}(2.325V *vs*. NHE)比 OH^-/·OH(1.99V *vs*. NHE)和 H_2O/·OH (2.30V *vs*. NHE)更正,故 h^+能将 H_2O 和 OH^-氧化成·OH.FS/ BWO 导带电位 E_{CB}(−0.625V *vs*. NHE)比 $O_2/\cdot O_2^-$ (−0.33V *vs.* NHE)更负,故 e^-能将 O_2 还原成$\cdot O_2^-$.·OH 和$\cdot O_2^-$进而将黄药氧化成 CO_2 和 H_2O 等无机物.

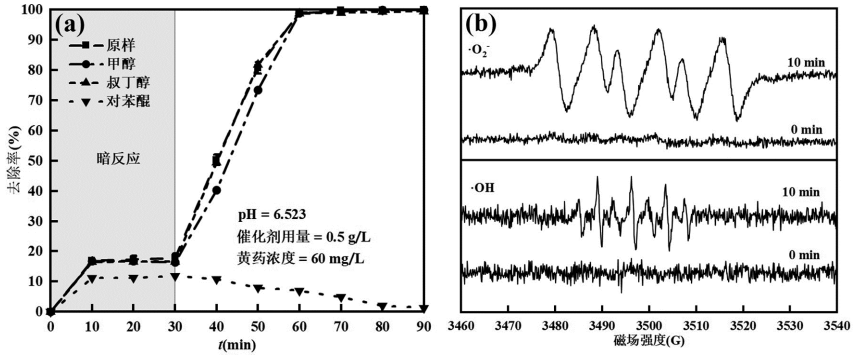


图 10　(a) 5%FS/BWO 的牺牲剂实验和(b) DMPO−$\cdot O_2^-$和 DMPO−·OH 的 ESR 谱图

Fig.10　(a) The scavenger tests and (b) ESR spectras of DMPO−$\cdot O_2^-$ and DMPO−·OH for 5%FS/BWO

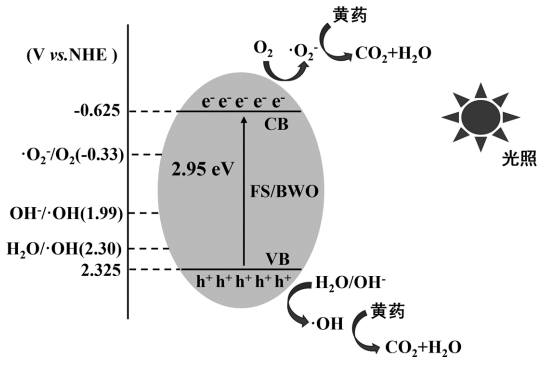


图 11　FS/BWO 光催化降解黄药的机理

Fig.11　The mechanism of photocatalytic degradation for xanthate by FS/BWO

2.5.3　DFT 计算　DFT 计算部分包括 BWO 主要晶面电子结构的分析和黄药及其电离产物异丁基黄原酸根离子($C_4H_9OCSS^-$)内部的电子结构分析,以确定可能的催化活性位点.

通过 BWO 各表面结构的投影态密度(Projected Density of State, PDOS)结果分析各元素的轨道贡献情况.图 12 是 BWO 的(131)和(001)面优化结构所对应的 PDOS 图.由图 12(a−b)可知,BWO 的(131)表面的价带顶(VBM)主要由 Bi 和 O 的 2p 轨道组成,而导带底(CBM)的主要由 W 的 5d 和 Bi 的 2p 空轨道组成,这与文献[13]中报道的一致.故光照时,VBM 中的电子受激发后形成光生电子并跃迁至 CBM 的 W 5d 空轨道.由此可推断 $C_4H_9OCSS^-$将倾向于在 BWO 表面的 W 原子处发生吸附并进行后续反应.由图 12(c−d)可知,BWO 的(001)表面的 PDOS 已经跨越费米能级,这主要是因为(001)表面暴露较多的 W 原子[31].此外,BWO(001)表面的 VBM 和 CBM 均主要由 W 5d 轨道贡献.因此,在 BWO 的(001)表面上,$C_4H_9OCSS^-$依然会倾向吸附于 BWO 表面暴露的 W

原子并发生强相互作用.

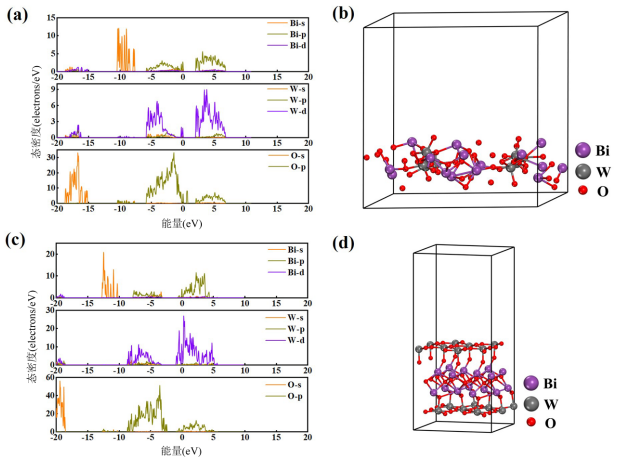


图 12 (a) BWO (131)面各元素的 PDOS;(b)优化后的 BWO (131)表面超胞结构;(c) BWO (001)面各元素的 PDOS;(d)优化后的 BWO (001)表面超胞结构

Fig.12 (a) PDOS of elements for BWO (131) surface; (b) The optimized supercell structure of BWO (131) surface; (c) PDOS of elements for BWO (001) surface ; (d) The optimized supercell structure of BWO (001) surface

通过分析黄药和 $C_4H_9OCSS^-$的电子结构计算结果以进一步探究黄药和催化剂之间的相互作用和降解机理.由图 13 可知,黄药的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)主要分布在 S 原子周围,而最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)由 Na 原子贡献.当黄药溶于水电离成为 $C_4H_9OCSS^-$时,其 HOMO 所在位置未发生改变,而 LUMO 主要分布在其碳链一端.有机分子中对 HOMO 贡献较多的原子通常更可能成为亲电反应的位点[32],由此推断 $C_4H_9OCSS^-$中的两个 S 原子更倾向在催化剂表面发生吸附并进行电子转移.此外,在自由基氧化反应中,HOMO 的能量(E_{HOMO})越高通常越有利于电子的转移[33].通过计算可知,黄药电离成为 $C_4H_9OCSS^-$后,其 E_{HOMO} 由−5.60eV 升高为−0.62eV,因此 $C_4H_9OCSS^-$更易参与反应[34].

由图 14 可知,蓝色区域主要分布在两个 S 原子周围,这证明 $C_4H_9OCSS^-$中含有 S 原子的一端作为易感位点更容易受到自由基的攻击[34],从而实现对 $C_4H_9OCSS^-$的初步降解.结合 BWO 的(131)面和(101)面的 PDOS 分析结果,可以进一步推断 $C_4H_9OCSS^-$中 S 原子将会倾向在 BWO 表面的 W 原子处发生吸附并进行后续降解反应.

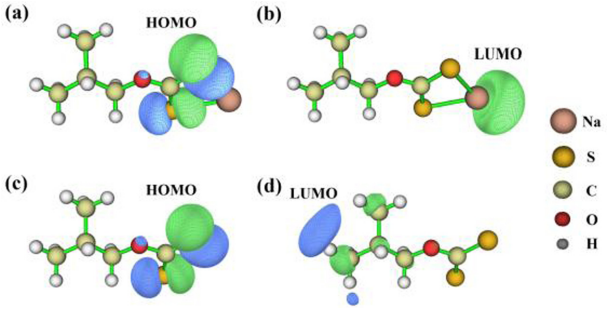


图 13 (a)黄药的 HOMO 分布和(b)LUMO 分布; (c) $C_4H_9OCSS^-$的 HOMO 和(d)LUMO 分布示意图 (轨道的蓝绿色代表正负相位)

Fig.13 Distribution of (a) HOMO and (b) LUMO for xanthate; Distribution of (c) HOMO and (d) LUMO for $C_4H_9OCSS^-$(The blue−green color of the orbit represents the positive and negative phases)

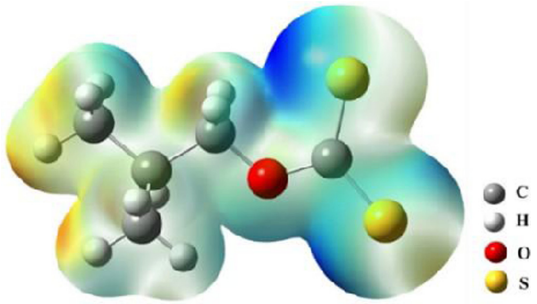


图 14 $C_4H_9OCSS^-$的福井函数(f^-)在电子密度等值面上的填色图(色彩由红到蓝对应 f^-数值由负到正)

Fig.14 Color map of Fukui function (f^-) for $C_4H_9OCSS^-$ on electron density isosurface surface (The color from red to blue corresponds to the value of f^- changing from negative to positive)

综上可知,催化剂在降解黄药的过程中,黄药首先吸附于复合物 5%FS/BWO 中 BWO 表面的 W 原子处;在光照条件下,体系中产生的·O_2^-和·OH 攻击黄药的 S 原子并使其发生断键,最终将黄药氧化成 CO_2 和 H_2O 等无机物.

3 结论

3.1 制备了基于天然 γ−Fe_2O_3 的 FS/BWO 光催化剂,实现了 SiO_2 包覆后的 γ−Fe_2O_3 与 BWO 的成功复合.VSM 测试结果表明 FS/BWO 具有磁性,可通过磁力回收复用,回收率高达 82.00%.

3.2 5%FS/BWO 对黄药的降解效果最佳,可在 60min 内完全降解黄药.系统探究了黄药初始浓度,

催化剂用量,黄药废水 pH 值,Ca^{2+},Mg^{2+}和 Cl^-等因素对 FS/BWO 光催化降解黄药的影响.

3.3　循环实验和催化剂反应前后的表征结果证明 FS/BWO 具有优异的循环稳定性.TOC 测试结果显示黄药废水的矿化程度为 76.86%,说明该催化剂可将绝大部分的黄药完全转化为 CO_2,H_2O 和 SO_4^-等无机物,具有较好的工业应用价值.

3.4　牺牲剂实验和 ESR 测试表明光催化过程中产生的·O_2^-是主要的活性自由基.DFT 计算结果显示催化剂表面和黄药的活性位点分别是 W 原子和 S 原子.

参考文献：

[1] 徐　珊,袁澳铧,张　宁,等.Ag_3PO_4/GO/Bi_2MoO_6 复合材料的制备及用于尾矿废水中黄药的高效降解 [J]. 当代化工, 2024,53(02):430−434.
Xu S, Yuan A H, Zhang N, et al. Preparation of Ag_3PO_4/GO/Bi_2MoO_6 composites and its application in efficient degradation of xanthate in tailings wastewater [J]. Contemporary Chemical Industry, 2024,53(2): 430−434.

[2] Wang X, Chen M, Ma L, et al. Degradation of residual xanthates in mineral processing wastewater−A review [J]. Minerals Engineering, 2024,212:108717.

[3] 于瀚博,陈凝露,李奥祥,等.生物炭与氧空位共修饰溴氧化铋光催化降解四环素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):310−321.
Yu H B, Cheng N L, Li A Y, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by bismuth oxybromide co−modified with biochar and oxygen vacancies [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):310−321.

[4] 尹　泽,高博熠,刘愿强,等. g−C_3N_4/Pd/Bi_2WO_6 光催化剂协同降解苯扎贝特机理研究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(5):2504−2513.
Yin Z, Gao B Y, Liu Y Q, et al. Study on g−C_3N_4/Pd/Bi_2WO_6 heterostructure and its synergistic degradation mechanism of bezafibrate [J]. China Environmental Science, 2024,44(5):2504−2513.

[5] 蔡奉颖,许煜航,龙浩然,等.Bi_2WO_6/MIL−101 光催化降解水中四环素的性能与机理 [J]. 中国环境科学, 2024,44(8):4652−4660.
Cai F Y, Xu Y H, Long H R, et al. Performance and mechanism of photocatalytic tetracycline degradation by Bi_2WO_6/MIL−101in water [J]. China Environmental Science, 2024,44(8):4652−4660.

[6] Liu J, Nie Q Q, Tan Z, et al. Insights into the impurities of Bi_2WO_6 synthesized using the hydrothermal method [J]. RSC Advances, 2020, 10(67):40597−45607.

[7] Liu J, Wang T, Nie Q Q, et al. One−step synthesis of metallic Bi deposited Bi_2WO_6 nanoclusters for enhanced photocatalytic performance: An experimental and DFT study [J]. Applied Surface Science, 2021,559:149970.

[8] 刘嘉友,聂倩倩,俞和胜,等.卷心菜状 Bi_2WO_6 光催化降解黄药废水 [J]. 金属矿山, 2020,(2):122−128.
Liu J Y, Nie Q Q, Yu H S, et al. Photocatalytic degradation of xanthate wastewater by cabbage−like Bi_2WO_6 [J]. Metal Mine, 2020,(2):122−128.

[9] 薄新党,柴凤兰,张　帆,等.磁纳米复合光催化剂的制备及催化性能研究 [J]. 当代化工研究, 2024,(23):182−184.
Bo X D, Cai F L, Zhang F, et al. Preparation of magnetic nanocomposite photocatalysts and its research on catalytic performance [J]. Contemporary Chemical Industry and Engineering Research, 2024,(23):182−184.

[10] Yu X, Liu S, Yu J. Superparamagnetic γ−Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 composite microspheres with superior photocatalytic properties [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011,104(1):12−20.

[11] Qamar M T, Aslam M, Ismail I M I, et al. The assessment of the photocatalytic activity of magnetically retrievable ZnO coated γ−Fe_2O_3 in sunlight exposure [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,283: 656−667.

[12] 蒋　周,李　鹏,闫炳基,等.基于铜渣制备 γ−Fe_2O_3 及其光催化−降解性能研究 [J]. 中国有色冶金, 2023,52(4):88−96.
Jiang Z, Li P, Yan B J, et al. Preparation of γ−Fe_2O_3 based on copper slag and its research photocatalytic−degradation performance [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023,52(4):88−96.

[13] Cui Y P, Wang T, Liu J Y, et al. Enhanced solar photocatalytic degradation of nitric oxide using graphene quantum dots/bismuth tungstate composite catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420:129595.

[14] Dubey R S, Rajesh Y B R D, More M A. Synthesis and characterization of SiO_2 nanoparticles via sol−gel method for industrial applications [J]. Materials Today: Proceedings, 2015,2(4): 3575−3579.

[15] Marikutsa A, Yang L L, Kuznetsov A N, et al. Effect of W−O bonding on gas sensitivity of nanocrystalline Bi_2WO_6 and WO [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,856:158159.

[16] 高艺芳,郭　瑞,焦　媛,等.一种 C_3N_4 光催化剂的制备及其对四环素类抗生素的降解 [J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2073−2082.
Gao Y F, Guo R, Jiao Y, et al. Preparation of a C_3N_4 photocatalyst and its degradation of tetracycline antibiotics [J]. China Environmental Science, 2024,44(4):2073−2082.

[17] Wang Y, Ren J, Liu X, et al. Facile synthesis of ordered magnetic mesoporous γ−Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites with diverse mesostructures [J]. Journal Colloid and Interface Science, 2008,326(1): 158−165.

[18] Lee S S, Huy B T, Phuong N T K, et al. Enhanced performance in the photocatalytic degradation of 2,4,5−trichlorophenoxyacetic acid over Eu−doped Bi_2WO_6 under visible light irradiation [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019,36(10):1716−1723.

[19] Phanichphant S, Nakaruk A, Chansaenpak K, et al. Evaluating the photocatalytic efficiency of the $BiVO_4$/rGO photocatalyst [J]. Scientific Reports, 2019,9(1):16091.

[20] Yang L, Pan Z, Tian Z J. Mechanochemical synthesis of solid catalysts and application in catalytic reaction [J]. ChemCatChem, 2024,16(10): e202301519.

[21] Pacuraiu C, Taculescu E−A, Ianrs R, et al. Synthesis and characterization of γ−Fe_2O_3/SiO_2 composites as possible candidates for magnetic paper manufacture [J]. Ceramics International, 2015,41(1, Part B):1079−1085.

[22] Wang H T, Shi B X, Liu Y Q, et al. Construction of Ag/Bi_2WO_6/BiOCl

with enhanced photocatalytic performance for efficient degradation of organic pollutant [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023,153: 110816.

[23] Zhang Y, Wan Y, Liao Y, et al. Janus γ-Fe_2O_3/SiO_2-based nanotheranostics for dual-modal imaging and enhanced synergistic cancer starvation/chemodynamic therapy [J]. Science Bulletin, 2020, 65(7):564-572.

[24] Kasimayan U, Nadarajan A, Singaravelu C M, et al. In-situ drift investigation of photocatalytic reduction and oxidation properties of SiO_2@α-Fe_2O_3 core-shell decorated RGO nanocomposite [J]. Scientific Reports, 2020,10(1):2128.

[25] Huang J, Li X, Su G, et al. Construction of layer-by-layer g-C_3N_4/Ag/Bi_2WO_6 z-scheme system with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Materials Science, 2018,53(23):16010-16021.

[26] Wu Y, Zhao X, Tian J, et al. Heterogeneous catalytic system of photocatalytic persulfate activation by novel Bi_2WO_6coupled magnetic biochar for degradation of ciprofloxacin [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022,651:129667.

[27] Tang X, Yu Y, Ma C, et al. The fabrication of a biomass carbon quantum dot-Bi_2WO_6hybrid photocatalyst with high performance for antibiotic degradation [J]. New Journal of Chemistry, 2019,43(47): 18860-18867.

[28] 刘林峰. $Bi_2Fe_4O_9$ 光催化剂及其复合材料光催化降解黄药的研究 [D]. 徐州:中国矿业大学, 2023.
Liu L F. Study on photocatalytic degradation of xanthate by $Bi_2Fe_4O_9$ photocatalyst and its composites [D]. Xuzhou:China University of Mining and Technology, 2023.

[29] Xiao Q, Yang T T, Guo X, et al. S-scheme heterojunction constructed by ZnCdS and $CoWO_4$ nano-ions promotes photocatalytic hydrogen production [J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 43:103577.

[30] Wang Z S, Meng S, Li J L, et al. Oxygen vacancy engineering and constructing built-in electric field in Fe-g-C_3N_4/Bi_2MoO_6 z-scheme heterojunction for boosting photo-fenton catalytic degradation performance of tetracycline [J]. Small, 2024,20:2406125.

[31] Wu Y, Zhang J, Long B, et al. Thermodynamic stability and electronic structure properties of the Bi_2WO_6 (001) surface: first principle calculation [J]. Applied Surface Science, 2021,548:149053.

[32] Zhou L, Zheng W, Ji Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,263:422-430.

[33] Luo S, Wei Z, Spinney R, et al. Quantitative structure–activity relationships for reactivities of sulfate and hydroxyl radicals with aromatic contaminants through single–electron transfer pathway [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,344:1165-1173.

[34] Wu B, Deng S, Wang H, et al. Insight into the degradation of ammonium dibutyl dithiophosphate by natural pyrrhotite-activated peroxydisulfate: activation mechanisms, DFT studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,401:126105.

作者简介：刘 波(2001-),男,江西吉安人,中国矿业大学硕士研究生,主要研究方向为光催化氧化技术处理选矿废水.liubosuccess@163.com.