

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023052101

CSTR:32061.14.hjhx.2023052101

马同宇, 张雪, 郭盛祺. WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料对磷酸氯喹的光催化降解[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3863-3872.

MA Tongyu, ZHANG Xue, GUO Shengqi. WO<sub>3</sub>/BiOBr composites on photocatalytic degradation of chloroquine phosphate[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3863-3872.

## WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料对磷酸氯喹的光催化降解\*

马同宇<sup>1</sup> 张雪<sup>3</sup> 郭盛祺<sup>1,2,3</sup>\*\*

(1. 天津生态城水务投资建设有限公司, 天津, 300467; 2. 柳州工学院食品与化学工程学院, 柳州, 545616;  
3. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津, 300401)

**摘要** 水中有机污染物的持久性积累对人类用水安全造成威胁, 用常规的方法很难降解, 其中磷酸氯喹作为近年来新兴的污染物, 伴随大规模应用, 不可避免地释放到地表水以及在生物体内聚集. 光催化技术是处理废水的一种绿色经济方法, 其中设计高效催化性能的催化剂是该技术走向实践的关键. 本文通过两步水热法将 WO<sub>3</sub> 与 BiOBr 进行复合, 利用多种表征手段对材料的微观形貌和结构特征进行表征, 将纯相 WO<sub>3</sub>、BiOBr 以及不同摩尔比的 WO<sub>3</sub>/BiOBr 在可见光下进行了水中磷酸氯喹的降解, 结果显示 WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料催化活性优于 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr, 可以高效降解磷酸氯喹, 反应 60 min 后, 催化剂对 20 mg·L<sup>-1</sup> 磷酸氯喹的降解率可达到 92.6%. 材料的复合将显著提高光电流响应以及电子迁移率, 同时在反应过程中能保持良好的结构和循环稳定性. 为构建新的复合光催化剂以及环境治理提供新思路.

**关键词** WO<sub>3</sub>, BiOBr, 复合材料, 光催化, 磷酸氯喹.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## WO<sub>3</sub>/BiOBr composites on photocatalytic degradation of chloroquine phosphate

MA Tongyu<sup>1</sup> ZHANG Xue<sup>3</sup> GUO Shengqi<sup>1,2,3</sup>\*\*

(1. Tianjin Eco-City Water Investment and Construction Co., Ltd., Tianjin, 300467, China; 2. Department of Food and Chemical Engineering, Liuzhou Institute of Technology, Liuzhou, 545616, China; 3. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin, 300401, China)

**Abstract** As an effective drug for the treatment of novel coronavirus pneumonia, chloroquine phosphate is widely used in clinic. With its excessive use and arbitrary discharge, the water environment is seriously polluted. Photocatalytic technology is a green and economical method for wastewater treatment, and the design of catalysts with high catalytic performance is the key to the practice of this technology. In this paper, WO<sub>3</sub> and BiOBr were composited by two-step hydrothermal method, and the microstructure and structural characteristics of the materials were characterized by various characterization methods. Pure WO<sub>3</sub>, BiOBr and a series of WO<sub>3</sub>/BiOBr with different molar ratios were used to degrade chloroquine phosphate in water under visible light. The results show that the catalytic activity of WO<sub>3</sub>/BiOBr composite is better than that of WO<sub>3</sub> and BiOBr, and it can efficiently degrade chloroquine phosphate. Among them, WB-1.0 is the most prominent, and after 60 min of reaction. The degradation rate of chloroquine phosphate reached

2023年5月21日收稿(Received: May 21, 2023).

\* 国家重点研发计划(2022YFE0125100)资助.

Supported by the National National Key R&D Plan of China (2022YFE0125100).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: guosq@hebut.edu.cn

92.6%. The composite material will significantly improve the photocurrent response and electron mobility, while maintaining good structure and cycle stability during the reaction. This work will provide new ideas for the construction of new composite photocatalysts and environmental governance.

**Keywords**  $\text{WO}_3$ , BiOBr, composite materials, photocatalysis, chloroquine phosphate.

工业进程快速发展的同时也带来了许多环境问题,以水体污染最为突出,造成生态环境紊乱并威胁人类健康<sup>[1-3]</sup>. 磷酸氯喹通常用于在治疗和预防疟疾方面作为仿制药,在治疗阿米巴病和类风湿性关节炎方面作为抗炎剂. 作为一种可能治疗由严重急性呼吸系统综合征冠状病毒引起的冠状病毒病的方法而受到越来越多的关注. 具有持久性和生物累积性的磷酸氯喹作为抗病毒和抗菌药物,在自然界中难以降解,可能对生物体和环境产生潜在威胁<sup>[4]</sup>. 利用绿色经济的新型能源转换技术已经成为各领域的研究热点,其中光催化技术由于其低能耗、无污染等先天优势,被认为是解决环境问题与能源危机的重要工具而受到广泛关注<sup>[5-7]</sup>. 但受到材料高成本限制,研究者期待获得高效率、低成本的光催化剂,因此能否制备出高效稳定且低成本的光催化材料成为该技术的关键因素<sup>[8]</sup>. 近年来,三氧化钨( $\text{WO}_3$ )因其优异的氧化和可见光响应能力而备受关注,为了追求更高的空穴利用率,研究者构建出大量  $\text{WO}_3$  基催化剂<sup>[9-10]</sup>. 如 Shi 等<sup>[11]</sup> 研究发现,通过水热法可以制备 N 掺杂石墨烯基  $\text{CuO}/\text{WO}_3/\text{Cu}$  光催化剂,多相材料的复合为空穴和电子的分离和转移提供了途径,从而有效提高了光催化性能. 实验证实,复合光催化剂可以有效降解水中结晶紫(CV)、甲基橙(MO)、罗丹明 B(RhB)和亚甲基蓝(MB)等多种污染物. Zhu 等<sup>[12]</sup> 先利用水热法合成  $\text{WO}_3$  纳米板,再将 Ag 纳米粒子通过还原法负载于  $\text{WO}_3$  纳米板表面,形成  $\text{WO}_3/\text{Ag}$  催化剂. 作为电子俘获中心的 Ag 纳米粒子可以促进电荷分离,此外,在可见光照射下增强的抗菌活性可以归因于 Ag 粒子的抑菌作用和  $\text{WO}_3/\text{Ag}$  复合材料的光催化抗菌活性,因此对处理磺胺类抗生素(SAs)和病原体污染废水具有优越性.

在众多光催化剂中, BiOBr 凭借独特的晶体结构和合适的带隙,可以有效吸附化合物并促进光生载流子分离,因此被广泛应用到各个领域<sup>[13-15]</sup>. 例如 Sabit 等<sup>[16]</sup> 通过简单的水热和共沉淀法制备了新型磁性 BiOBr/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}$  光催化剂,其构成的三元异质结构不仅促进电荷解离,而且会产生大量具有氧化还原的活性物质. Fu 等<sup>[17]</sup> 成功制备了具有氧空位的  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{BiOBr}$  复合材料,其界面可以有效促进电荷转移,同时表现出较高的稳定性以及可回收利用型性.

由于  $\text{WO}_3$  和 BiOBr 具有合适的能带结构,本研究通过水热法将  $\text{WO}_3$  与 BiOBr 进行复合,得到了一系列不同摩尔比的  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  光催化剂. 选择磷酸氯喹为目标污染物以期实现  $\text{WO}_3$  基光催化材料在实际水净化方面的应用.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 实验材料

五水合硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、溴化钾(KBr)、氯化钨( $\text{WCl}_6$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、乙二醇( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ )、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ),在此次实验中,用到的均为去离子水,涉及的所有化学品以及试剂均为分析级,未经过进一步纯化.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 $\text{WO}_3$ 纳米片的制备

$\text{WO}_3$  纳米片是通过传统水热方法<sup>[18]</sup> 制备得到的. 首先向盛有 80 mL 乙醇的烧杯中加入 4 g 草酸搅拌至全部溶解,在混合溶液中加入 0.4 g  $\text{WCl}_6$  持续搅拌,溶液会从绿色到黄色再到无色透明,当溶液为透明状时停止搅拌,随后转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜,100 °C 下持续 24 h,反应结束后用乙醇和去离子水反复洗涤几次,在真空环境下 60 °C 烘干.

#### 1.2.2 BiOBr 纳米片的制备

在装有 20 mL 乙二醇和 20 mL 水溶液容器中分别加入 0.485 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 0.119 g KBr,持续

搅拌 20 min, 搅拌结束后将两溶液混合, 混合溶液继续搅拌 40 min, 随后装入 50 mL 的高压釜, 160 °C 下水热 12 h, 降至室温后用乙醇和去离子水反复洗涤, 在 60 °C 下烘干。

### 1.2.3 WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料的制备

通过水热-溶剂法制备不同比例的 WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料. 将先前制备的 WO<sub>3</sub>(0.3 g) 分散于 20 mL 乙二醇中, 随后加入 1 mmol·L<sup>-1</sup> 的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 搅拌 20 min, 后续制备步骤与“1.2.2”相同, 最终获得 WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合催化剂, 用不同摩尔的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 KBr(0.5、1.0、1.5 mmol·L<sup>-1</sup>) 合成不同比例的 WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料, 分别命名为 WB-*x*(*x*=0.5、1.0、1.5)。

### 1.3 催化剂表征

X 射线衍射分析仪(XRD, Smart Lab), 日本理学; 扫描电子显微镜(SEM, Phynom), 美国 FEI 公司; X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi), 美国 Thermo Fischer 公司; 全自动比表面与孔隙度分析仪(BET, ASAP 2460), 美国 Micro 仪器公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, U-3900H), 日本 HITACHI 公司; 傅立叶红外光谱仪(FTIR, V80), 德国 Bruker 公司; 电化学工作站(CHI 660E), 上海辰华仪器有限公司。

### 1.4 光催化降解实验

本次实验装置主要包括紫外-可见分光光度计、带有循环水的石英反应器和氙灯光源. 具体实验过程如下, 首先在 40 mL 磷酸氯喹溶液(20 mg·L<sup>-1</sup>) 中加入 20 mg 催化剂使其充分分散, 随后打开 300 W 的氙灯进行光照, 通过观察磷酸氯喹溶液在光照持续 60 min 内的降解效率来比较不同摩尔比材料的光催化性能. 磷酸氯喹的浓度是在一定的时间间隔内, 取适量反应溶液进行过滤, 以纯水为背景, 在紫外-可见分光光度计中测定不同时间间隔下磷酸氯喹溶液的吸光度, 并根据磷酸氯喹在 347 nm 波长下的吸光度计算出光催化降解效率. 磷酸氯喹的去除率  $\mu$  根据(式 1) 进行计算, 最后对各个样品进行性能分析, 从而确定最佳比例的催化剂。

$$\mu = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

### 1.5 催化剂稳定性实验

为了评估 WB-1.0 的稳定性, 收集降解完磷酸氯喹后的样品, 在 4000 r·min<sup>-1</sup> 的转速下离心 3 min, 再次经乙醇和去离子水洗涤几次, 随后样品在 60 °C 下烘干, 可以重新获得 WO<sub>3</sub>/BiOBr 催化剂. 将获得的催化剂反复进行降解步骤 3 次, 可以分析催化剂的循环稳定性。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

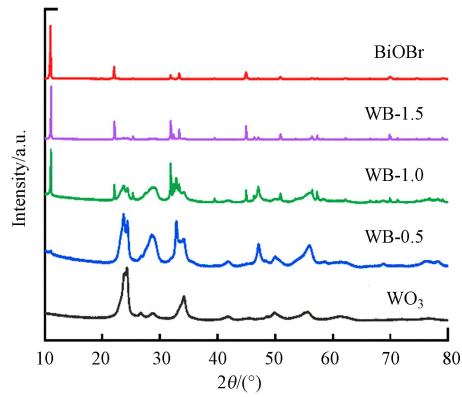
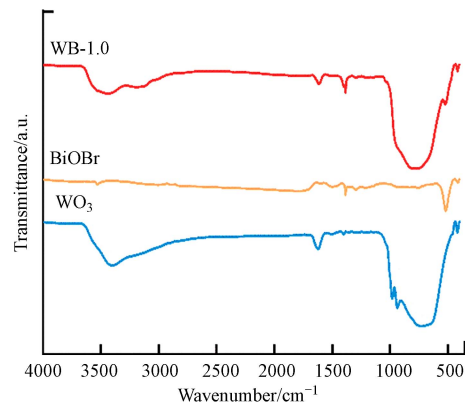
### 2.1 材料组成与结构特征

#### 2.1.1 XRD 分析

首先通过 XRD 来进行催化剂结构的分析. 图 1 展示了纯相 WO<sub>3</sub>、BiOBr 以及不同摩尔比的 WO<sub>3</sub>/BiOBr 复合材料. 从图 1 可以看出, WB-*x* 在 24.8°、34.9°、55.4° 处显示出 WO<sub>3</sub> 的特征峰, 在 11.2°、22.4°、45.4° 处显示出 BiOBr 的特征峰<sup>[19-22]</sup>, 均保留了纯相材料的特征峰, 证明了复合催化剂的合成. 同时还可以看出, 随着 BiOBr 摩尔比的增大, 表现出来的衍射峰形状越来越趋于 BiOBr. 对比纯相和复合材料的 XRD 图谱, 可以看到 WO<sub>3</sub> 与 BiOBr 进行复合没有导致其他衍射峰的生成, 表明 WO<sub>3</sub> 与 BiOBr 进行水热反应不会引起催化材料晶体结构的改变。

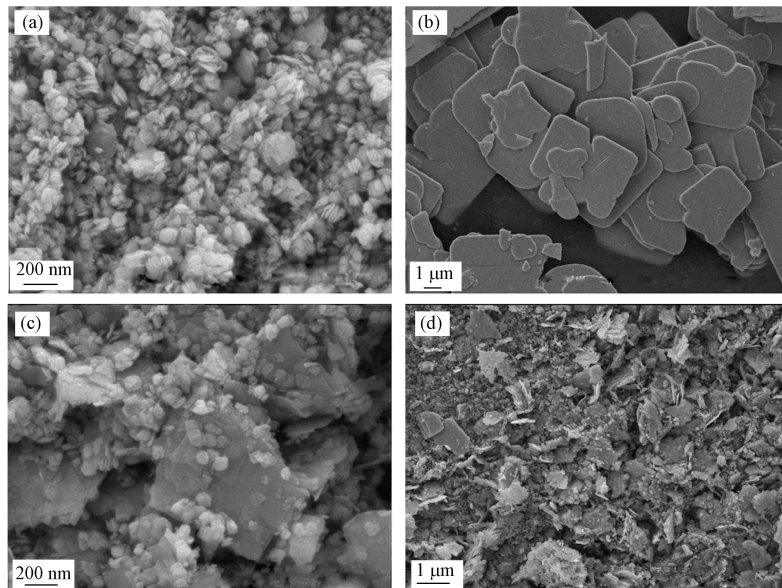
#### 2.1.2 FT-IR 分析

纯相和复合催化剂的化学键及官能团通过 FT-IR 进行分析. 图 2 为纯相 WO<sub>3</sub>、BiOBr 以 WB-1.0 的 FT-IR 分析, WB-1.0 在 3430、1630、707、515 cm<sup>-1</sup> 处有明显的特征峰, 其中 3430 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于—OH 的伸缩振动, 707 cm<sup>-1</sup> 是 WO<sub>3</sub> 的主要吸收带, 可归因于 O—W—O 的伸缩振动<sup>[23]</sup>, 515 cm<sup>-1</sup> 处的峰归因于 Bi—O 键<sup>[24]</sup>. WB-1.0 包含纯相 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr 的所有特征峰, 再次证实了复合催化剂的合成。

图 1 合成  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$ 图 2  $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiOBr}$  and  $\text{WB-1.0}$  FTIR 图谱Fig.2 FTIR spectrum of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiOBr}$  and  $\text{WB-1.0}$ 

### 2.1.3 SEM 分析

样品的微观形貌通过 SEM 分析,从图 3(a)可以看出,水热后的  $\text{WO}_3$  呈现出片状结构,制备的  $\text{BiOBr}$ (图 3(b))同样呈片状形貌,相对于  $\text{WO}_3$  其片状结构呈明显的堆叠关系.图 3(c、d)为制备的  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  复合催化剂的微观形图,表明  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  为  $\text{WO}_3$  纳米片附着在  $\text{BiOBr}$  的表面.

图 3  $\text{WO}_3$  (a)、 $\text{BiOBr}$ (b) 和  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  (c、d)的 SEM 谱图Fig.3 SEM images of  $\text{WO}_3$  (a)  $\text{BiOBr}$ (b) and  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  (c, d)

### 2.1.4 XPS 分析

通过 XPS 光谱进一步探究催化剂表面化学特征<sup>[25]</sup>. 图 4(a)为  $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiOBr}$  和  $\text{WB-1.0}$  的 XPS 全光谱,可以看出  $\text{WB-1.0}$  表面元素存在 W、Bi、Br、C 和 O,其中 W 元素来自  $\text{WO}_3$ , Bi 和 Br 元素来自  $\text{BiOBr}$ ,再次印证了  $\text{WB-1.0}$  的合成. 从 W 4f 的高分辨 XPS 谱图(图 4(b))可见,在结合能为 35.27 eV 和 37.41 eV 处的两个特征峰分别归属于 W 4f<sub>7/2</sub> 和 W 4f<sub>5/2</sub>,是  $\text{W}^{6+}$  的特征峰<sup>[26]</sup>; Br 3d 高分辨 XPS 谱图(图 4(c))显示位于 68.01 eV 和 69.03 eV 两个特征峰,分别对应于 Br 3d<sub>5/2</sub>、Br 3d<sub>3/2</sub> 的结合能; 图 4(d)为 Bi 4f 高分辨 XPS 谱图,特征峰位于 158.91 eV 和 164.28 eV,分别属于 Bi 4f<sub>7/2</sub> 和 Bi 4f<sub>5/2</sub> 结合能<sup>[27]</sup>. 从图 4(b-d)可以看出,复合材料相对于纯相材料结合能发生轻微移动,表明  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  之间强烈的相互作用.

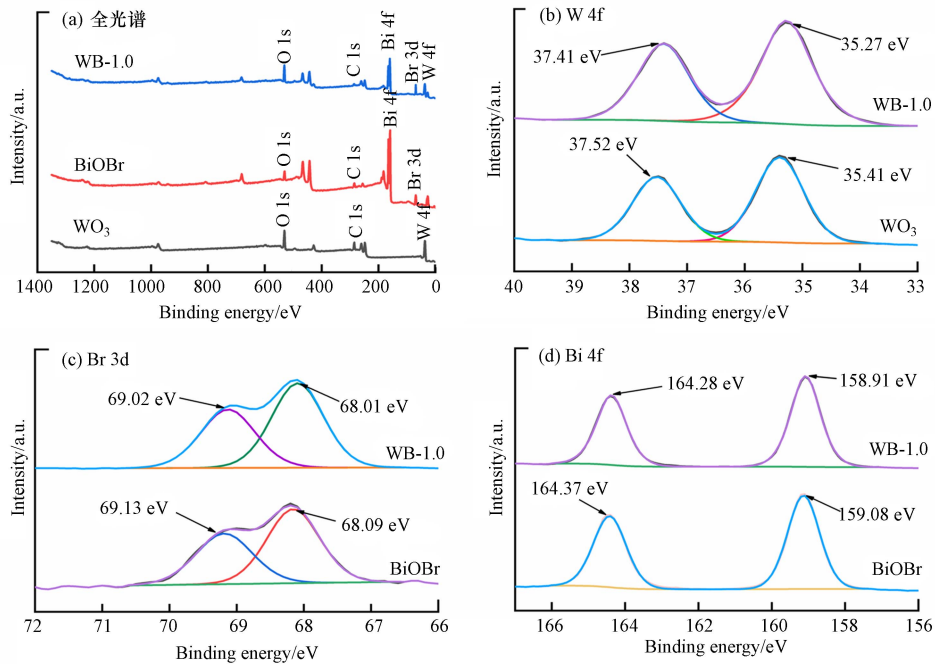


图 4  $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiOBr}$  和  $\text{WB-1.0}$  的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiOBr}$  and  $\text{WB-1.0}$

### 2.1.5 BET 分析

BET 可以进一步分析  $\text{WB-1.0}$  的结构特征. 图 5 为催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线,可归于 IV 型滞后回环,表明所制备的催化剂均属于介孔材料<sup>[28]</sup>. 测试结果显示,纯相  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  的 BET 比表面积分别为  $23.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $29.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而  $\text{WB-1.0}$  的 BET 比表面积增长至  $37.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,增大的 BET 比表面积会暴露更多的活性位点,更有利于  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  光催化剂与污染物之间的充分接触. 此外,如表 1 所示, $\text{WB-1.0}$  平均孔径以及总孔体积较  $\text{BiOBr}$  和  $\text{WO}_3$  都有所提高,说明材料复合过程有利于  $\text{BiOBr}$  孔结构的改善,提高其光催化性能.

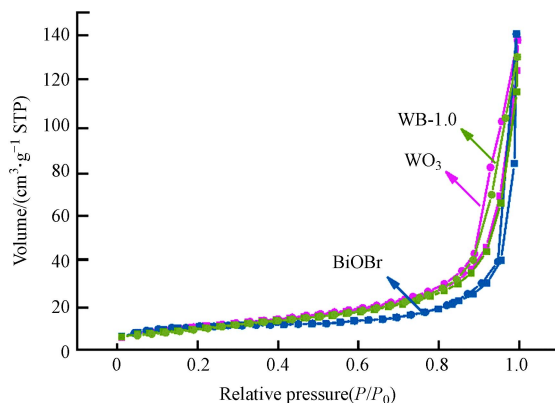


图 5  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线图

Fig.5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms

表 1 催化剂比表面积、平均孔径以及孔体积

Table 1 Specific surface area, average pore size and pore volume of catalyst

催化剂 Catalyst	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) SBET	平均孔径/nm Pore size	孔体积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Pore volume
BiOBr	23.47	7.7935	0.096333
WO <sub>3</sub>	29.68	8.6813	0.107933
WB-1.0	37.31	10.9311	0.135055

## 2.2 光电性能分析

### 2.2.1 UV-vis DRS 分析

为了探究 WB-1.0 光催化性能提升的原因,采用 UV-vis DRS 来考察制备样品的光学性质<sup>[29]</sup>. 图 6(a) 是 WO<sub>3</sub>、BiOBr 和 WB-1.0 样品的 UV-vis DRS 图谱,可以看出相对于纯相 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr,复合催化剂在整体上展现出了更强的可见光吸收能力,有效延长了光吸收. WO<sub>3</sub> 的吸收边界为 502 nm, BiOBr 为 455 nm, WB-1.0 的吸收边界为 558 nm,其相较于纯相 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr 有明显的红移现象,说明 WB-1.0 光吸收范围扩大,在可见光下的催化能力增强. 图 6(b) 为材料禁带宽度估算图,从中可以得出, BiOBr 的禁带宽度为 2.58 eV, WO<sub>3</sub> 的禁带宽度为 2.52 eV, WB-1.0 为 2.38 eV. 图 6(c) 为 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr 价带谱,可以看出, WO<sub>3</sub> 与 BiOBr 的价带值分别为 2.63 eV、1.32 eV,由 WO<sub>3</sub> 与 BiOBr 的禁带宽度,得出其导带值分别为 0.11 eV、-1.26 eV. 结果表明,复合减小了带隙宽度,且对可见光的响应能力更强,这与 UV-vis 图谱分析结论一致.

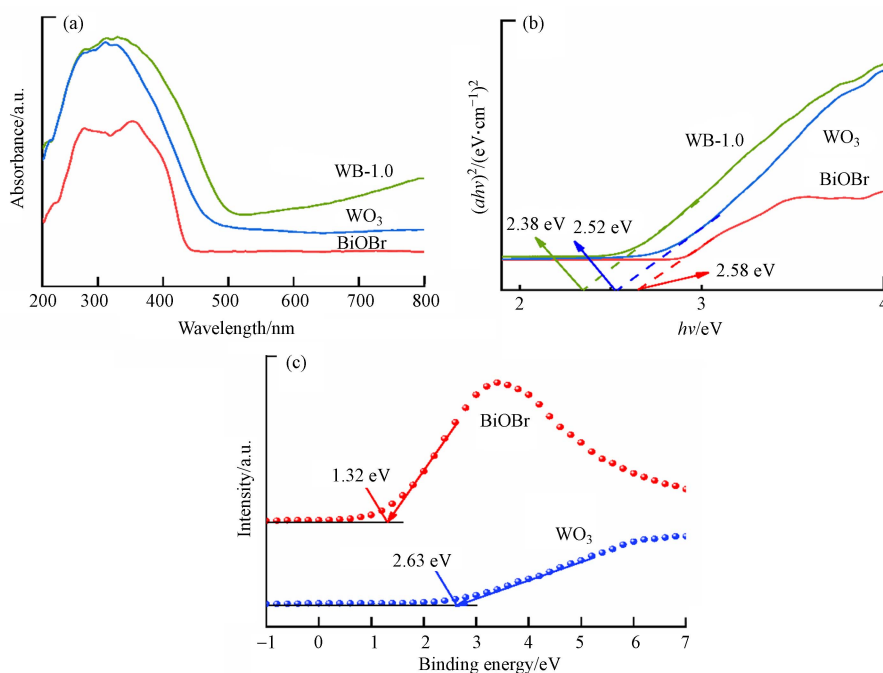


图 6 催化剂的 UV-vis 图(a), 禁带宽度估算图(b)和 VB-XPS 价带谱(c)

Fig.6 The UV-vis spectra (a), band gap estimation (b) of with different doping amounts, and VB-XPS valence band spectrum(c) of the catalyst

### 2.2.2 电化学分析

在光照射下半导体价带上的电子被激发,因此材料光催化能力与电荷的有效分离密切相关<sup>[30]</sup>,可以对 WO<sub>3</sub>、BiOBr 和 WB-1.0 进行可见光下的瞬态光电流响应,进一步分析光生电荷的分离能力. 通过光响应测试来表征材料的电荷分离效率,图 7(a) 显示 WB-1.0 复合材料相对于纯相 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr 光电流响应强度明显增强,大概是 3 倍左右的关系,随后在 10 次开关灯循环下 WB-1.0 仍保持较高强度,表明对 WO<sub>3</sub> 和 BiOBr 进行复合可以有效提高电荷分离效率,且具有良好的稳定性. 为了更加深入地了解光电效率,对 WO<sub>3</sub>、BiOBr 和 WB-1.0 催化剂进行电化学阻抗测试,如图 7(b)所示, WB-1.0 的圆弧半

径明显小于纯相  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$ , 说明了在可见光下 WB-1.0 的电子转移阻力更小. 结果分析均表明  $\text{BiOBr}$  表面沉积的  $\text{WO}_3$  能明显加强催化剂中电荷的分离.

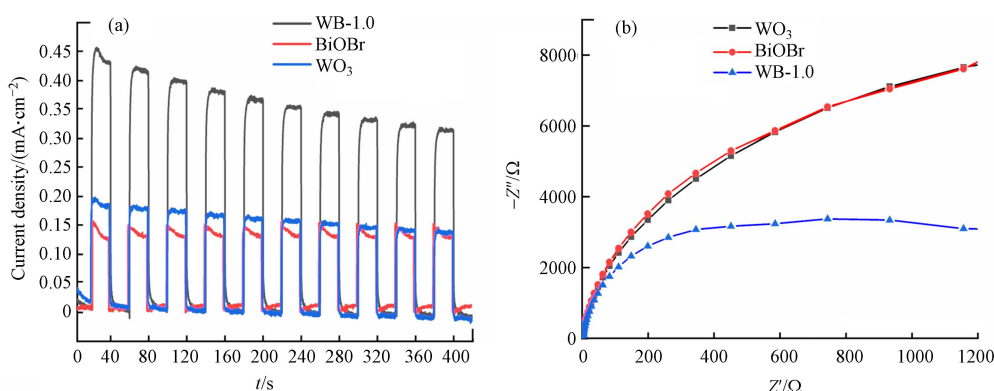


图 7  $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiOBr}$  和 WB-1.0 复合材料在可见光下瞬态光电流响应(a)和电化学阻抗谱(b)

Fig.7 Photocurrent responses under visible light irradiation (a) and the electrochemical impedance spectra (b) of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiOBr}$  and WB-1.0

## 2.3 光催化性能研究

### 2.3.1 $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiOBr}$ 以及 WB-1.0 的光催化性能比

图 8 是制备的催化剂在黑暗和可见光下的降解曲线. 与纯相的  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  相比, WB-x 表现出更加优异的光催化性能. 在一系列  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  催化剂中, WB-1.0 表现出了最高的光催化性能. 在可见光下持续照射 1 h 后, 磷酸氯喹的去除率达到 92.6%. 纯相  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  对磷酸氯喹的去除率分别为 18.7% 和 17.3%, 复合材料 WB-0.5 和 WB-1.5 对磷酸氯喹的去除率分别为 61.2% 和 75.1%. 为了排除制备材料本身吸附作用的影响, 同时进行了在黑暗条件下的对比实验, 结果表明催化剂本身对磷酸氯喹的吸附作用在实验过程的影响微乎其微, 磷酸氯喹的去除主要依靠光催化过程.

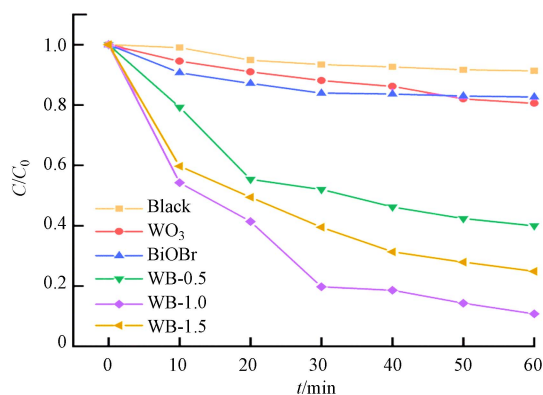


图 8 不同催化剂对磷酸氯喹的降解效率比较

Fig.8 Comparison of different catalyst degradation efficiency of chloroquine phosphate

### 2.3.2 pH 值对 WB-1.0 降解磷酸氯喹的影响

pH 值是影响催化剂活性的另一关键因素. 分别用  $\text{NaOH}$  和稀盐酸调节磷酸氯喹溶液浓度, pH 值范围为 2—10(使用 pH 计测定). 图 9 为 WB-1.0 光催化降解磷酸氯喹分别在 pH=2、4、6、8、10 时的降解率. 可以看出, 当 pH=4 时, 磷酸氯喹表现出最高的去除率, 在 60 min 后达到 92.6%. pH=6 时, 磷酸氯喹去除率次高, 在 60 min 后达到 90.1%. 当溶液的 pH 较低时, 磷酸氯喹的降解率迅速下降, pH=2 时, 磷酸氯喹的降解率最低, 仅为 47.3%. 说明强酸性条件明显对 WB-1.0 光催化降解磷酸氯喹有抑制作用, 而碱性条件下对 WB-1.0 的催化活性影响不大.

### 2.3.3 WB-1.0 光催化稳定性分析

为了进一步探究 WB-1.0 复合材料的优越性, 如图 10 进行了在不同循环次数下 WB-1.0 的光催化稳定性测试. 可以看出, 虽然其降解率略有下降, 但是磷酸氯喹的去除率仍然很高, 在 60 min 后去除率仍然稳定在 84.2%, 证实了所制备材料的光催化稳定性.

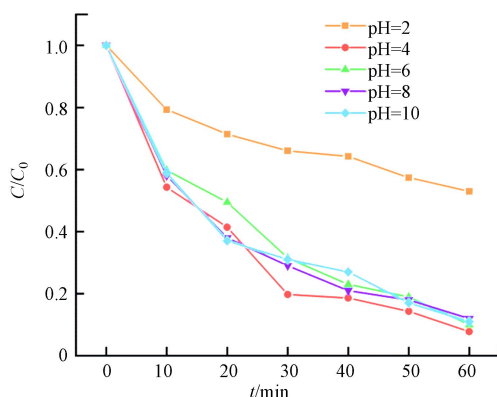


图9 磷酸氯喹溶液的 pH 环境对 WB-1.0 降解能力的影响

Fig.9 Effect of pH environment of chloroquine phosphate solution on WB-1.0 degradation ability

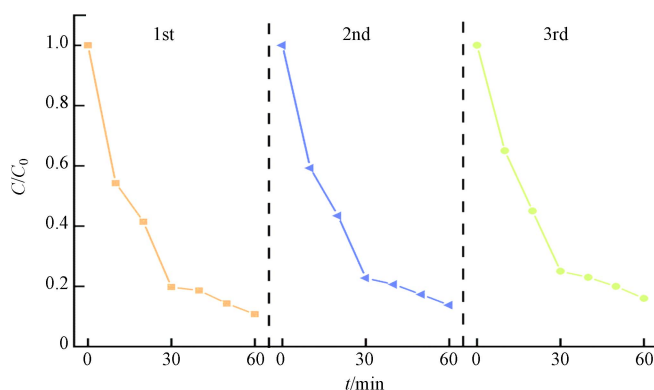


图10 WB-1.0 对磷酸氯喹的循环催化效果

Fig.10 Cyclic photocatalytic effect of WB-1.0 on chloroquine phosphate

#### 2.4 光催化机理研究

为深入探究 WB-1.0 对磷酸氯喹的降解机制,进一步进行了将不同自由基捕获剂加入到反应体系中的测试<sup>[31]</sup>.如图 11 所示,向反应溶液中分别加入碘化钾(KI  $h^+$ 捕获剂)、对苯醌(BQ  $\cdot OH$ 捕获剂)、L-组氨酸(L-histidine  $^1O_2$ 捕获剂)和超氧化物歧化酶(SOD  $O_2^-$ 捕获剂),当加入 L-组氨酸和 KI 后,磷酸氯喹的光催化降解率分别降低了 4.7% 和 11.3%.可以看出,磷酸氯喹降解受到了轻微抑制,造成整体去除率下降,说明  $^1O_2$  和表面空穴在反应过程中起一定的作用,但绝对不是最主要的活性物质.另外,在加入 SOD 和 BQ 后, WB-1.0 对磷酸氯喹的降解速率受到很大的抑制,降解率分别降低了 38.9% 和 47.2%,说明  $O_2^-$  和  $\cdot OH$  在溶液反应体系里极为重要,对磷酸氯喹的降解起到很大作用.由此可见,该反应过程中磷酸氯喹的降解主要依赖  $O_2^-$  和  $\cdot OH$ .综上所述, WB-1.0 光催化降解磷酸氯喹反应过程如下(式 2—7).

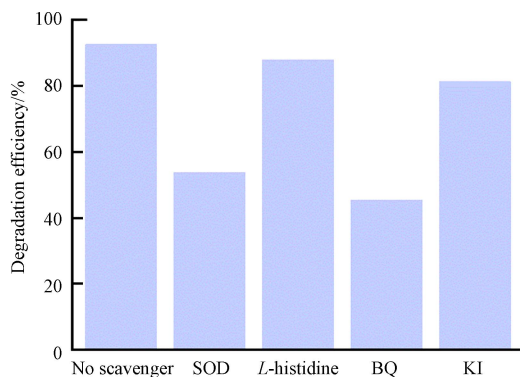


图11 WB-1.0 光催化降解磷酸氯喹过程中活性物种的捕获实验

Fig.11 Trapping experiments of active species in photocatalytic degradation of chloroquine phosphate with WB-1.0





基于以上结果,分析  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  复合催化剂在可见光下降解磷酸氯喹的可能机理.如图 12 为通过前期的 XPS 谱图得到的  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  价带和禁带宽度,分析得到复合材料可能存在的反应机理图.从图 12 可以看出,  $\text{WO}_3$  可以很好地与  $\text{BiOBr}$  进行能带匹配,形成 WB 异质结.由此可见,在光激发下  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  价带中的电子跃迁至导带,其中  $\text{WO}_3$  导带上的电子会与  $\text{BiOBr}$  价带上空穴进行复合,最终实现  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  上载流子的有效分离,进而有效提高其光催化活性.

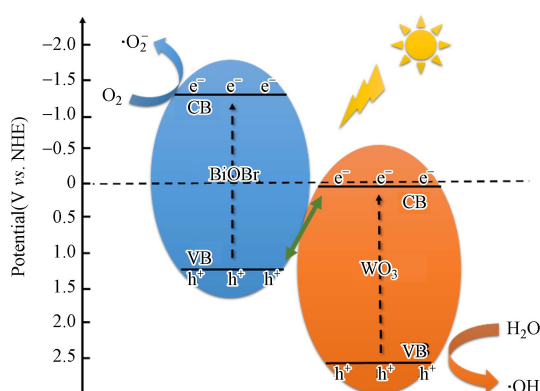


图 12  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  光催化剂提高光催化反应机理图

Fig.12 Schematic diagram of photoreaction mechanism by  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  photocatalyst.

### 3 结论(Conclusion)

本文通过水热法将  $\text{WO}_3$  与  $\text{BiOBr}$  进行复合,制备出一系列不同摩尔比的  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  复合催化剂.其晶体结构包含  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  的所有特征峰,且  $\text{WO}_3$  与  $\text{BiOBr}$  形成的界面紧密接触.可见光下对磷酸氯喹进行降解测试中可以发现,  $\text{WO}_3/\text{BiOBr}$  复合催化剂的光催化性能较纯相  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  显著优异.  $\text{WO}_3$  和  $\text{BiOBr}$  复合中不同摩尔比也影响甚大,其中以 WB-1.0 最为突出,反应 60 min,磷酸氯喹的降解率达到 92.6%.除 pH=2 之外,在不同 pH 值下对磷酸氯喹的降解影响不大,复合材料在较为宽泛的环境条件下仍然具有优异的催化性能.在催化实验中可以看出,复合材料能保持良好的结构和循环稳定性.通过对其催化机理的进一步探究,复合催化剂不仅可以加快光生电荷的分离效率,而且均匀结构有益于载流子的转移与迁移.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] MENG X R, YANG Y Z, ZHANG L P, et al. Preparation and visible light catalytic degradation of magnetically recyclable  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOBr}$  flower-like microspheres[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 954: 169981.
- [ 2 ] 赵艳利, 潘宝, 秦佳妮, 等. O- $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BP}$  光催化剂的制备及降解四环素研究 [J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2107-2116. ZHAO Y L, PAN B, QIN J N, et al. Preparation of O-  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BP}$  photocatalyst and study on its degradation of tetracycline[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(6): 2107-2116(in Chinese).
- [ 3 ] JABBAR Z H, GRAIMED B, ALSUNBULI M M, et al. Developing a magnetic bismuth-based quaternary semiconductor boosted by plasmonic action for photocatalytic detoxification of Cr(VI) and norfloxacin antibiotic under simulated solar irradiation: Synergistic work and radical mechanism[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 958: 170521.
- [ 4 ] SUN Q Y, FAN Y J, YANG J, et al. Role of trace TEMPO as electron shuttle in enhancing chloroquine phosphate elimination in UV-

- LED-driven persulfate activation process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108641.
- [ 5 ] SHAHID M Z, CHEN Z H, MEHMOOD R, et al. The synergy of active sites induced by surface pits in BiOCl nanoplates for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction[J]. *Materials Today Energy*, 2023, 34: 101303.
- [ 6 ] HAN Z F, ZHONG D J, XU Y L, et al. MIL-53(Fe)@BiOBr/TCN/Ti photoanode assembled visible light responsive photocatalytic fuel cell to enhance rhodamine B degradation and electricity generation[J]. *Optical Materials*, 2023, 139: 113739.
- [ 7 ] MURR C G, KOZLINSKEI L L, GRZEBIELUCKA E C, et al. Foamed glass functionalized with iron compounds: A strategic material for heterogeneous photocatalysis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 304: 127880.
- [ 8 ] 郭盛祺, 马同宇, 杨波, 等. 机械混合法制备 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料及其光催化降解双酚 A 的性能 [J]. *环境化学*, 2022, 41(4): 1425-1434.
- GUO S Q, MA T Y, YANG B, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite material by mechanical mixing method and study on its photocatalytic degradation performance of bisphenol A[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(4): 1425-1434(in Chinese).
- [ 9 ] ALZHRANI K A, ISMAIL A A. Highly efficient AgVO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> photocatalyst n-n heterojunction toward visible-light induced degradation antibiotic[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 124: 270-278.
- [10] NAAZ F, ALSHEHRI S M, MAO Y B, et al. Unraveling the chemoselective catalytic, photocatalytic and electrocatalytic applications of copper supported WO<sub>3</sub> nanosheets[J]. *Catalysis Communications*, 2023, 178: 106678.
- [11] SHI R, ZHANG Z J, LUO F. N-doped graphene-based CuO/WO<sub>3</sub>/Cu composite material with performances of catalytic decomposition 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of organic dyes[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 121: 108246.
- [12] ZHU W Y, LIU J C, YU S Y, et al. Ag loaded WO<sub>3</sub> nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 407-416.
- [13] GUAN X S, ZHANG X C, ZHANG C M, et al. Original self-assembled S-scheme BiOBr-(001)/Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Bi heterojunction photocatalyst with rich oxygen vacancy for boosting CO<sub>2</sub> reduction performance[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2023, 644: 426-436.
- [14] EIMETWALLY A E, SAYED M S, SHIM J J, et al. Plasmon-enhanced photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde using BiVO<sub>4</sub>/BiOBr/Au nanosheets[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 5909-5917.
- [15] ZHANG J Y, YANG Y C, SUN Z C, et al. Ag@BiOBr/PVDF photocatalytic membrane for remarkable BSA anti-fouling performance and insight of mechanism[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 677: 121611.
- [16] SABIT D A, EBRAHIM S E. Fabrication of magnetic BiOBr/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO heterojunction for improving the photocatalytic destruction of malachite green dye under LED irradiation: Dual S-scheme mechanism[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 163: 107559.
- [17] FU S, DU Y Q, BIE J H, et al. Facile fabrication of Z-scheme Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/BiOBr heterostructure with oxygen vacancies for improved visible-light photocatalytic performance[J]. *Journal of Science:Advanced Materials and Devices*, 2023, 8(2): 100561.
- [18] Li J J, Zhang M, Weng B, Chen X, Chen J, Jia H P. Oxygen vacancies mediated charge separation and collection in Pt/WO<sub>3</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145133.
- [19] ANDRADE A O C, Da SILVEIRA LACERDA L H, LAGE M M J, et al. Enhanced photocatalytic activity of BiOBr/ZnWO<sub>4</sub> heterojunction: A combined experimental and DFT-based theoretical approach[J]. *Optical Materials*, 2023, 138: 113701.
- [20] KUANG X, FU M, KANG H, et al. A BiOIO<sub>3</sub>/BiOBr n-n heterojunction was constructed to enhance the photocatalytic degradation of TC[J]. *Optical Materials*, 2023, 138: 113690.
- [21] LI Z, WANG R, WEN M, et al. WO<sub>3</sub>/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S heterojunction for highly efficient visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 178: 111351.
- [22] HASSAN A, MUHAMMAD Y, ASABUWA N F, et al. Boosting photocatalytic degradation of estrone hormone by silica-supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> using response surface methodology coupled with Box-Behnken design[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2023, 441: 114733.
- [23] YASEEN M, JIANG H P, LI J H, et al. Synergistic effect of Z-scheme and oxygen vacancy of CeO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction for enhanced CO<sub>2</sub> reduction activity[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 631: 157360.
- [24] XU H, YANG J, LI Y, et al. Fabrication of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> QDs decorated TiO<sub>2</sub>/BiOBr dual Z-scheme photocatalysts for efficient degradation of gaseous toluene under visible-light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 950: 169959.
- [25] 王旭, 陈熙, 徐新阳, 等. CQDs/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及光催化降解抗生素 [J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 3876-3885.
- WANG X, CHEN X, XU X Y, et al. Preparation of CQDs/TiO<sub>2</sub> composites and photocatalytic degradation of antibiotic wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(12): 3876-3885(in Chinese).
- [26] LIU Y, CAO S, WU H, et al. Synthesis of hollow spherical WO<sub>3</sub> powder by spray solution combustion and its photocatalytic properties[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 21175-21184.
- [27] ZHANG Q R, GUAN X S, WANG X K, et al. In-situ electrochemical-ion-exchange synthesis of S-scheme 1D/2D BiPO<sub>4</sub>/BiOBr heterojunction film from Bi plate with highly efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity[J]. *Catalysis Communications*, 2023, 177: 106664.
- [28] WANG K R, LUO L, WANG C, et al. Photocatalytic methane activation by dual reaction sites co-modified WO<sub>3</sub>[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 46: 103-112.
- [29] DAI Y X, LIU W R, FU X Y, et al. Fabrication of a novel double Z-scheme WO<sub>3</sub>/Cd<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>S/CoSx photocatalyst for facilitating photocatalytic hydrogen production[J]. *Materials Letters*, 2023, 338: 134072.
- [30] LIU Y H, LI Y Y, LIU X G, et al. In situ construction of rich oxygen vacancy Bi/Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> heterojunction photocatalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
- [31] HARIKUMAR B, OKLA M K, KOKILAVANI S, et al. Insights into oxygen defect enriched and non-metal dopant co modulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres embedded WO<sub>3</sub> nanorods for ameliorated photodegradation of doxycycline, Cr(VI) reduction and its genotoxicity[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 398: 136549.