

# 分层型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 声催化协同降解 亚甲基蓝的研究

孙啊朋, 莫润阳\*, 王成会, 杜栋栋

(陕西师范大学, 陕西省超声重点实验室, 陕西 西安 710062)

**摘要:** 采用水热法将 PVP 粘合剂负载于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上, 制备出一种新型分层型的高比表面积催化剂, 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见光漫反射 (UV-Vis/DRS) 及  $\text{N}_2$  吸附对其晶体结构、微观形貌、光学特性进行了表征。以亚甲基蓝 (MB) 为模型污染物来评价  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的超声催化活性。研究了吸附、超声和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  辅助超声催化 3 种情况下降解 MB 的降解效率的大小为: 吸附 < 超声 <  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  声催化, 表明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  微球具有良好的超声催化活性。此外, 还研究了超声功率、超声占空比、催化剂质量浓度对超声催化效率的影响。在超声功率为 500 W、占空比为 9:1、催化剂质量浓度为 1.5 g/L 的最佳条件下, 80 min 后降解率达 93.5%。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  声催化降解 MB 过程与活性氧 (ROS) 的生成有关, 其中过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 在 MB 的声化学降解中起重要作用。

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 亚甲基蓝; 声催化; 活性物质; 降解机理

**中图分类号:** TB559

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)03-0122-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.027

## Sonocatalytic degradation of methylene blue by $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ particles with hierarchical structures

SUN A-peng, MO Run-yang\*, WANG Cheng-hui, DU Dong-dong

(Shaanxi Provincial Key Laboratory of Ultrasonics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** A kind of hierarchical structural  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microsphere catalyst with high specific surface area is prepared in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) via an optimized hydrothermal method. The crystal structure, morphology and optical property of the prepared  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalyst are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and  $\text{N}_2$ -adsorption. Its sonocatalytic performance is evaluated by using methylene blue (MB) as a model pollutant under the ultrasonic irradiation. The degradation efficiency is studied in three cases such as adsorptions only, ultrasound only and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  assisted sonocatalytic, which is found to be in the following order: adsorptions < ultrasounds < sonocatalysis. In addition, the degradation efficiency can achieve about 93.5% after 80 min under the optimum conditions that ultrasonic power is 500 W, ultrasonic pulse mode is 9:1 and the concentration of catalyst 1.5 g·L<sup>-1</sup>. The degradation of MB in the presence of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under ultrasonic irradiation is related to the generation of reactive oxygen species, in which both hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) play important roles in the sonochemical degradation of MB.

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; methylene blue; sonocatalysis; active substances; degradation mechanism

亚甲基蓝 (MB) 是一种常见工业染料, 含 MB 的废水呈碱性且有毒, 不经处理直接排放将对水环境产生严重污染<sup>[1-2]</sup>。超声降解是一种绿色、先进的氧化处理技术, 对染料废水处理有较大应用潜力<sup>[3-4]</sup>。超声降解一般是通过超声空化瞬间崩溃产生的局部 1 900~5 200 K 高温、50 662 kPa 以上高压等极端条件, 直接或间接降解废水中的染料分子<sup>[5-6]</sup>。但超声降解需要较长反应时间且一次处理量少, 效率极其有限<sup>[7-8]</sup>, 于是将超声与化学反应联合而产生超声催化降解的方法越来越多被采

用<sup>[9-11]</sup>。超声不仅能够对化学反应过程进行催化、减少化学试剂用量, 而且能够使降解更加充分, 具有良好吸附性能的声催化剂通过提供额外的原子核形成空化核, 提高空化气泡形成速率来进一步增加染料的退化效率<sup>[12-13]</sup>。其中半导体光催化剂因其低成本、效率高、无二次污染等独特优势, 成为国内外研究的重点。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是隶属于 Aurivillius 家族的一种新型半导体材料, 较传统光催化剂具有更丰富的层状结构和更窄的带隙宽度, 在环境治理方面以及新能源开发领域有重要应用价值<sup>[14]</sup>, 但是否可作为

收稿日期: 2018-06-12; 修回日期: 2019-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (11474191, 11274216)

作者简介: 孙啊朋 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为超声空化与声化学, 15829003933@163.com; 莫润阳 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为超声检测与超声空化, 通讯联系人, mmrrycn@snnu.edu.cn。

超声催化剂用于有机染料降解却少报道。因此,笔者利用水热法将 PVP 复合于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上合成具有多层结构的新型催化剂颗粒,并以其作为超声催化剂,考察了超声功率、占空比、催化剂质量浓度对 MB 降解率的影响,并对降解过程中产生的活性氧(reactive oxygen species, ROS)进行分析,为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  声催化处理废水技术的进一步发展提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 合成方法

分别取 0.329 g 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与 0.971 g 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  加入到 40 mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌均匀,将 2 种混合液分别标记为 A1、A2。然后将 0.15 g PVP 添加到 A1 溶液中继续搅拌 2 h 后,再将 A2 溶液缓慢加入到含有 PVP 的 A1 溶液中,超声震荡 20 min,得到大量白色沉淀,以此混合液作为前驱物,并将其转移到 100 mL 的反应釜内密封,置于 180℃ 鼓风干燥箱内,保温 8 h 后取出,自然冷却到室温,离心法收集产物并用去离子水清洗 2 次,再用无水乙醇清洗 2 次,之后 60℃ 真空烘干 6 h,即可得到具有分层结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  微米球。

### 1.2 样品表征

利用 Rigaku 公司生产的 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构和成分,工作电压为 40 kV,电流为 50 mA,辐射源为 Cu 靶 Ka;扫描电子显微镜(SEM)图像利用 Hitachi 公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜进行拍摄;样品的吸收光谱通过 Perkin Elmer 公司生产的 PE950 型紫外-可见分光光度计进行测定(以  $\text{BaSO}_4$  为参比样品),光谱扫描范围为 190~800 nm;样品比表面积及孔径分布通过 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型低温氮气吸附仪进行测定。

### 1.3 MB 降解效果测试方法

通过紫外-可见分光光度计对经不同方法降解后溶液中 MB 含量进行测试并确定 MB 降解效果。按 1.1 中所述的方法制备一定浓度的样品,加入 0.1 L 质量浓度为 0.01 g/L 的 MB 溶液(pH=5.2),将此混合液置于磁力搅拌机中搅拌 30 min 使混合液中的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与 MB 溶液达到吸附平衡。然后将剩余混合液在超声细胞粉碎机(BILON-650L 型,上海比朗生产)下超声辐射 80 min,上述操作均每隔 10 min 取 3 mL 悬浮液用离心机去除  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒,然后迅速测量剩余 MB 溶液的紫外吸收光谱,当为最大吸收波长 664 nm 时记录下此时吸光度值。因

为多层  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是一种光催化剂,为避免实验环境中光对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的刺激,实验均在避光环境下进行。MB 降解率的计算式为:

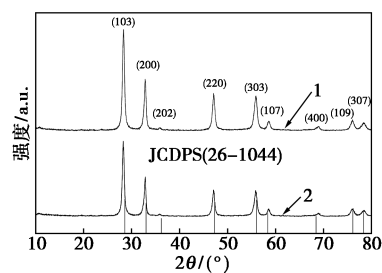
$$\text{降解率} = (A_0 - A_1)/A_0 = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: $A_0$ 、 $A_1$  分别为降解前后溶液的吸光度; $C_0$ 、 $C_1$  分别为降解前后溶液的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分层型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品表征及比表面积测定

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 XRD 图谱如图 1 所示。

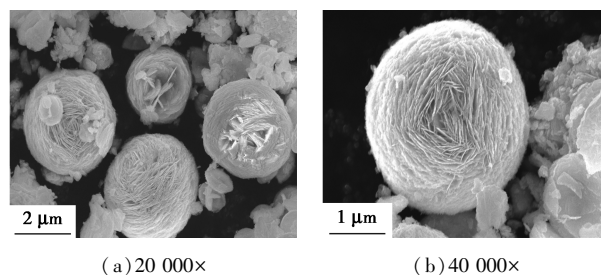


1— $m(\text{PVP}) = 0 \text{ g}$ ; 2— $m(\text{PVP}) = 0.15 \text{ g}$

图 1  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 XRD 图谱

由图 1 可以看出,未复合 PVP 与复合了 0.15 g PVP 2 种样品的主晶相均为正交  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  晶相(JCPDS-26-1044),并没有因为 PVP 的加入而发生晶相转变。在  $2\theta = 28.58$ 、 $33.02$ 、 $47.30$ 、 $56.02^\circ$  处出现样品的主要衍射峰,这与 (103)、(200)、(220)、(303) 晶面位置相对应,并与标准卡(JCPDS-26-1044)结果一致。同时,样品的各个峰均较为尖锐,并且没有明显的杂质峰,在 XRD 检测中没有第二物质的痕迹。说明所制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纯度以及结晶度都较高。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品微球的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,球体分布均匀且直径相近。由图 2(b)可以看出,整体均匀呈多层球状结构,直径约为 2  $\mu\text{m}$ ,像一朵层层堆叠的花球。这种由多层的纳米薄片拼装而成、有很高比表面积的多层  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  结构,为声催化所需空化泡的产生提供更多的空化核<sup>[15]</sup>。



(a) 20 000×

(b) 40 000×

图 2  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 SEM 图

所制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的漫反射吸收光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, 样品的光吸收边界值为 410 nm, 表明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  可以对紫外光产生响应。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  属于间接带隙半导体, 可由式(2)得到所制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的带隙能量( $E_g$ ):

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

其中: $A$  是常数; $h$  是普朗克常量; $h\nu$  是光子能量; $\alpha$  是吸收系数; $E_g$  带隙能量。

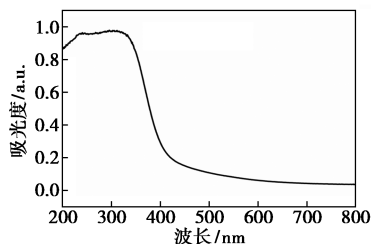


图 3  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 UV-Vis 漫反射吸收谱

以  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  及  $h\nu$  分别为纵轴和横轴, 用线性外推法可以得到  $E_g$ , 如图 4 所示。由图 4 可以看出, 样品的带隙能量为 2.68 eV, 与文献[16]中的报道值(2.6-2.8 eV)相吻合。

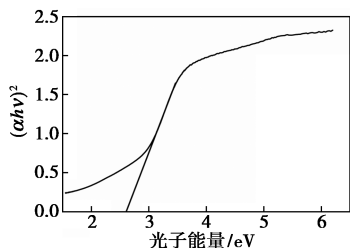


图 4  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  与光电子能量(eV)的关系

所制备的多层状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $\text{N}_2$  吸附-解吸等温线与孔径分布图(插图)如图 5 所示。经计算, 样品的比表面积为  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ , 因样品的比表面积与其催化活性正相关<sup>[17]</sup>, 高比表面积的催化剂为声催化活动提供更大的反应界面, 从而促进 MB 的降解。

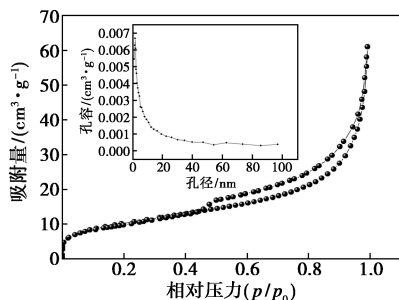


图 5  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $\text{N}_2$  吸附-解吸等温线和孔径分布

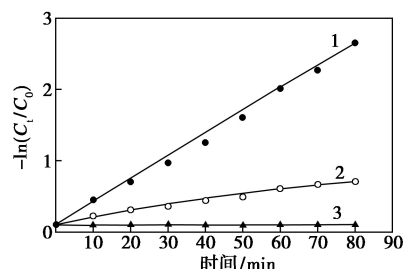
## 2.2 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 与超声协同催化降解 MB

为探究 MB 降解时的动力学过程, 对实验获得

的每组  $C_t/C_0$  取负对数  $[-\ln(C_t/C_0)]$  与降解时间  $t$  的关系进行线性拟合, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,  $-\ln(C_t/C_0)$  与超声辐照时间  $t$  在上述实验的 3 种条件下均呈现出良好的线性关系, 且比例系数表示反应速率常数, 于是反应速率常数  $k$  的计算式为<sup>[18]</sup>:

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (3)$$

式中: $C_t$  和  $C_0$  分别对应 MB 在  $t$  时刻与 0 时刻的浓度。



1—超声与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 2—单独超声; 3—单独  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

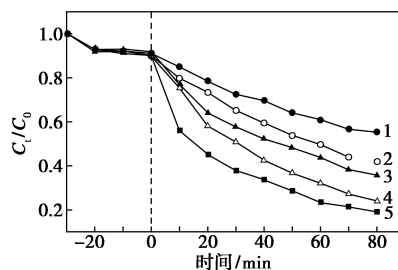
图 6 MB 降解的动力学分析

3 组实验结果表明, 所有 MB 的降解遵循准一阶动力学公式, 且 3 条线所对应的动力学常数依次为  $3.175 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $7.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $1.388 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 。此常数另一层含义是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  声催化降解率分别是超声单独催化与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单独吸附降解率的 4.2 倍与 2442 倍。因此,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与超声共同作用的效果不是简单的叠加, 而是具有协同效应。

## 2.3 各因素对降解的影响

MB 降解率受多种实验因素的影响, 下面针对声参数(功率、超声占空比)、催化剂参数( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在 MB 的质量浓度)这 3 种因素进行研究。

保持催化剂质量浓度为  $1.2 \text{ g/L}$ 、超声占空比为 9:1 不变, 调整超声功率依次为 100、200、300、400、500 W, 超声处理 80 min。 $C_t/C_0$  与超声辐照时间的关系图 7 所示。由图 7 可以看出, 吸附平衡时(0 时刻之前),  $C_t/C_0 = 90\%$ , 约 10% 的 MB 发生降解。随



1—超声功率 100 W; 2—超声功率 200 W; 3—超声功率 300 W; 4—超声功率 400 W; 5—超声功率 500 W

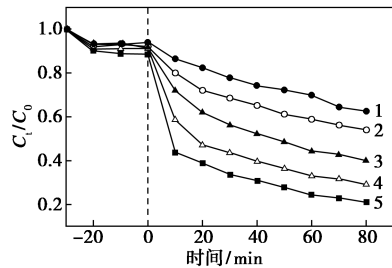
图 7 超声功率对 MB 降解效率的影响

着超声的介入以及输入功率的增大, C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> 降低, MB 降解率逐渐上升, 降解率与超声功率的关系如表 1 所示。由表 1 可以看出, 随着降解率从 100 W 时的 45% 上升到 500 W 时的 81%, 超声功率越大, 超声空化强度就越大, 混合液中会产生更多的 ·OH 且超声震荡越剧烈, 催化剂颗粒与 MB 分子接触并促使降解的几率变大。

表 1 不同超声功率对应的 MB 降解率

超声功率/W	100	200	300	400	500
MB 降解率/%	45	58	65	76	81

保持超声功率为 400 W、超声占空比为 9:1 不变, 调整催化剂质量浓度依次为 0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 g/L, MB 降解效果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 1.5 g/L 时 C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> 值较 0.3 g/L 时明显减小, 可见随着 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度的增大, MB 降解率总趋势增大。由表 2 可看出, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度从 0.3 g/L 增加到 1.5 g/L 时, 染料的降解率从 38% 上升到 79%。表明催化剂质量浓度越大, 发生有核空化的几率和强度就会越大<sup>[19]</sup>, 更多 ·OH 的产生导致 MB 降解率的增大。



1—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度为 0.3 g/L; 2—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度为 0.6 g/L;  
3—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度为 0.9 g/L; 4—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度为 1.2 g/L;  
5—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度为 1.5 g/L

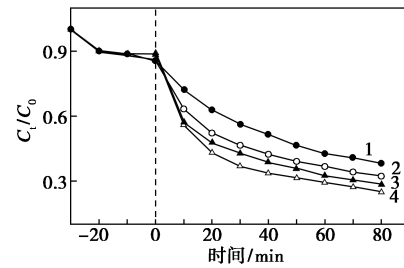
图 8 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度对 MB 降解效率的影响

表 2 不同 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 质量浓度对应的 MB 降解率

Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> 质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
MB 降解率/%	38	46	60	70	79

保持超声功率为 400 W, 催化剂质量浓度为 1.2 g/L 不变, 依次调整超声占空比为 3:7、5:5、7:3、9:1, MB 降解效果如图 9 所示。占空比与降解率的关系如表 3 所示。由表 3 可以看出, 对应的 MB 的降解率分别为 62%、68%、71%、75%。表明超声占空比越大, 即作用时间越长, 关闭时间越短, MB 的降解率就越大。超声占空比越大溶液中的超声能

量就越多, 导致 MB 降解率越高<sup>[20-21]</sup>。



1—超声占空比为 3:7; 2—超声占空比为 5:5;  
3—超声占空比为 7:3; 4—超声占空比为 9:1

图 9 超声占空比对 MB 降解效率的影响

表 3 不同超声占空比对应的 MB 降解率

超声占空比	3:7	5:5	7:3	9:1
MB 降解率/%	62	68	71	75

根据最佳声参数与催化剂参数对 MB 降解率的影响, 得到 MB 降解最佳条件如 10 所示。由图 10 可以看出, 80 min 时 MB 的最佳降解率为 93.5%, 此时超声功率为 500 W, 占空比为 9:1, 催化剂质量浓度 1.5 g/L。

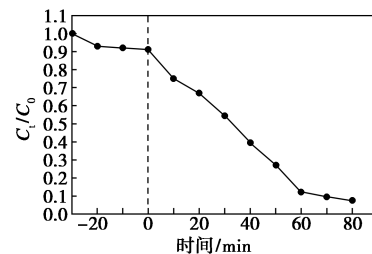
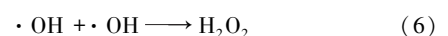
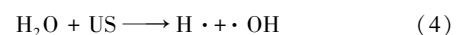


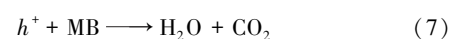
图 10 MB 降解最佳条件

### 2.4 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 声催化过程中活性物质分析

超声与催化剂联合降解有机染料的过程中产生的 ROS (reactive oxygen species) 主要包括 ·OH、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub>·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等。在本实验处理和反应中可能生成 ROS 的过程: 一是声空化产生大量的热量可使 H<sub>2</sub>O 分解为 ·OH 与 H·, H· 与 O<sub>2</sub> 结合成 HO<sub>2</sub>·, 而 ·OH 又可互相结合形成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。反应式如下:



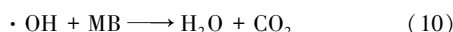
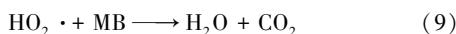
二是声空化导致声致发光中提供的光能量超过了钨酸铋的带隙能量, 可激发 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 作为光催化剂然后产生光生电子-空穴对, 光生空穴 (h<sup>+</sup>) 可直接降解吸附于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 上的亚甲基蓝, 反应式为:



但大多数的光生空穴 ( $h^+$ ) 是与溶液中的  $^-OH$  发生反应产生  $\cdot OH$ , 反应式为:



此时溶液中产生的  $\cdot OH$  越多, 染料的降解率就越大。最终这些高活性的 ROS 将诸如 MB 的有机染料分解为  $CO_2$ 、 $H_2O$  和其他小分子化合物。反应式为:



### 3 结论

利用 PVP-水热法合成的具有高表面积比的分层型  $Bi_2WO_6$  用于声催化降解 MB, 通过实验探究发现 MB 降解效果有以下特点: 超声与  $Bi_2WO_6$  联合的降解率远远大于单独超声与  $Bi_2WO_6$  单独吸附的降解率之和。其他因素如超声功率、 $Bi_2WO_6$  质量浓度、超声占空比等也对 MB 的降解率有影响。获得的最佳的实验条件为: 超声功率为 500 W, 超声占空比为 9:1,  $Bi_2WO_6$  质量浓度为 1.5 g/L, 超声辐射 80 min 时 MB 最终降解率为 93.5%。超声与  $Bi_2WO_6$  联合在降解亚甲基蓝的过程中具有协同效应, 其机理是过程中产生了具有高强度氧化性的 ROS 与光生空穴 ( $h^+$ ), 这些物质将 MB 氧化成  $CO_2$  与  $H_2O$  和低分子化合物。同时,  $Bi_2WO_6$  的制作工艺与 MB 降解率还有提升空间。

### 参考文献

- [1] Karthik R, Mutheszilan R, Hussain A J, *et al.* Effective removal of Methylene Blue dye from water using three different low-cost adsorbents[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 57(23): 10626-10631.
- [2] 梁威, 胡洪营. 印染废水生物强化处理技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2004, 5(1): 8-11.
- [3] David B, Lhote M, Faure V, *et al.* Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution[J]. *Water Research*, 1998, 32(8): 2451-2461.
- [4] Luo P, Zhao Y, Zhang B, *et al.* Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes[J]. *Water Research*, 2010, 44(5): 1489-1497.
- [5] Ayyildiz O, Anderson P R, Peters R W. Laboratory batch experiments of the combined effects of ultrasound and air stripping in removing  $CCl_4$  and 1,1,1-TCA from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 120(1): 149-156.
- [6] 宁平, 徐金球, 徐晓军, 等. 超声空化降解水中有机污染物的研究进展[J]. *化工环保*, 2002, 22(5): 265-267.
- [7] Misik V, Kirschenbaum L J, Riesz P. Free radical production by sonolysis of aqueous mixtures of *N,N*-dimethylformamide: An EPR spin trapping study[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(16): 5970-5976.
- [8] Taghizadeh M T, Mehrdad A. Calculation of the rate constant for the ultrasonic degradation of aqueous solutions of polyvinyl alcohol by viscometry[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, 10(6): 309-313.
- [9] Pang Y L, Abdullah A Z, Bhatia S. Effect of annealing temperature on the characteristics, sonocatalytic activity and reusability of nanotubes  $TiO_2$ , in the degradation of Rhodamine B [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, 100(1): 393-402.
- [10] Wang J, Guo B, Zhang X, *et al.* Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of  $TiO_2$ , catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12(5): 331-337.
- [11] Wang J, Pan Z, Zhang Z, *et al.* Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(6): 493-500.
- [12] Kubo M, Matsuoka K, Takahashi A, *et al.* Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of  $TiO_2$  particles[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12(4): 263-269.
- [13] Sekiguchi H, Saita Y. Effect of alumina particles on sonolysis degradation of chlorobenzene in aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2002, 34(8): 1045-1048.
- [14] Cui Z, Hua Y, Wang B, *et al.* Effect of experimental parameters on the hydrothermal synthesis of  $Bi_2WO_6$  nanostructures[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 190.
- [15] Tuziuti T, Yasui K, Sivakumar M, *et al.* Correlation between acoustic cavitation noise and yield enhancement of sonochemical reaction by particle addition [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(21): 4869-4872.
- [16] Sahoo P P, Maggard P A. Crystal chemistry, band engineering, and photocatalytic activity of the  $LiNb_3O_8$ - $CuNb_3O_8$  solid solution [J]. *Cheminform*, 2013, 52(8): 4443-4450.
- [17] Papadaki M, Emery R J, Abu-Hassan M A, *et al.* Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents[J]. *Separation & Purification Technology*, 2004, 34(1): 35-42.
- [18] Zhu Gangqiang, Liang Jia, Mirabbos Hojamberdiev. Ethylenediamine (EDA)-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped  $Bi_2WO_6$  powders[J]. *Materials Letters*, 2014, 122(5): 216-219.
- [19] Huang Hongwei, Liu Kun, Chen Kai, *et al.* Ce and F comodification on the crystal structure and enhanced photocatalytic activity of  $Bi_2WO_6$  photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2015, 62(2): 163-169.
- [20] Deojay D M, Sostaric J Z, Weavers L K. Exploring the effects of pulsed ultrasound at 205 and 616 kHz on the sonochemical degradation of octylbenzene sulfonate [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(3): 801-809.
- [21] Abulizi A, Okitsu K, Zhu J. Ultrasound assisted reduction of graphene oxide to graphene in *L*-ascorbic acid aqueous solutions: Kinetics and effects of various factors on the rate of graphene formation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(3): 1174-1181. ■