

# CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Z型异质结用于光电类芬顿体系下高效降解环丙沙星

王秋霞<sup>1</sup>, 韩玉贵<sup>1</sup>, 赵鹏<sup>1</sup>, 王爽<sup>2</sup>, 刘亚茹<sup>2</sup>, 李轶<sup>2</sup>

(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300452;

2. 天津大学理学院, 天津 300072)

**摘要** 针对目前水环境中抗生素污染严重的问题, 使用简单的溶剂热法制备了CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(CBWO)Z型异质结催化剂. 扫描电子显微镜分析结果表明, 其结构为棒状和纳米片状. 能量色散元素图谱显示, Cu, W, Bi和O元素均匀分散在CBWO-60中; 使用X射线衍射和傅里叶变换红外光谱探究了催化剂的晶体结构和化学键、官能团组成; BET表征结果证明, CBWO-60具有较高的比表面积. X射线光电子能谱(XPS)证明Cu<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>共存, 促进了芬顿(Fenton)反应的循环进行, XPS结合能的位移证明了异质结中CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>之间具有强的电子相互作用, 而不是物理混合; 使用紫外-可见漫反射光谱和价带-X射线光电子能谱分析了异质结的能带结构; 利用光致发射光谱、电化学阻抗谱和瞬态光电流响应谱探究了催化剂的电荷转移情况. 在该系列催化剂中, CBWO-60在光电类芬顿(PEF-like)体系中对环丙沙星(CIP)的降解效率最高, 90 min时, 降解效率为98.0%. 同时, 溶液初始pH在2~6范围时, 体系始终能够维持有效的CIP去除效率, 与传统芬顿体系相比, 该体系的pH应用范围得到了有效拓宽. 在PEF-like体系中, CBWO-60对喹诺酮类、磺胺类和四环素类抗生素均表现出较强的降解能力, 充分证明了CBWO-60的普适性. CBWO-60在连续5次循环实验后, 对CIP仍保持87.8%的降解率, 并且反应后催化剂的晶体结构没有发生改变. 根据高效液相色谱-质谱的结果, 提出了CIP降解的5种可能途径.

**关键词** 光电类芬顿体系; 铋酸铜/钨酸铋; Z型异质结; 环丙沙星; 活性氧物种

中图分类号 O643; O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230370

## CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Z-type Heterostructures for Effective Removal Ciprofloxacin in Photo-electro-Fenton-like System

WANG Qiuxia<sup>1</sup>, HAN Yugui<sup>1\*</sup>, ZHAO Peng<sup>1</sup>, WANG Shuang<sup>2</sup>, LIU Yaru<sup>2</sup>, LI Yi<sup>2\*</sup>

(1. China National Offshore Oil Corporation, Tianjin Branch, Tianjin 300452, China;

2. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** In response to the serious problem of antibiotic pollution in the current water environment, herein, a CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (CBWO) Z-type heterojunction photoelectric catalyst was synthesized by a simple solvothermal method. The morphology and structure were obtained through SEM, which showed that the structure of the CBWO-60 was cuboid rod-like morphology and nanosheet. The EDS elemental mapping images displayed that Cu, W, Bi and O elements were evenly dispersed in CBWO-60. The crystalline phases and molecular structures of the catalyst were determined by XRD and FTIR. These results firmly confirmed that the successful synthesis of the composite. The

收稿日期: 2023-08-16. 网络首发日期: 2023-11-20.

联系人简介: 李轶, 女, 博士, 教授, 主要从事环境分析与控制方面的研究. E-mail: liyi@tju.edu.cn

韩玉贵, 男, 博士, 高级工程师, 主要从事化学驱提高采收率技术的研究. E-mail: hanyg4@cnoc.com.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22376157, 22176140, U19B2010).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22376157, 22176140, U19B2010).

large specific surface area of CBWO-60 was investigated *via* BET. XPS analysis proved that the  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  coexisted, which promoted the cycling of Fenton reaction. Moreover, the displacement of binding energy well verified the strong electronic interaction rather than a physical contact between  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  in the heterojunction. The band structure of the heterojunction was proved by UV-Vis DRS and VB-XPS analysis. The interface charge transfer situation of the heterojunction was investigated by PL, EIS, and transient photocurrent response spectra. In a series of catalysts, CBWO-60 has the highest degradation efficiency for Ciprofloxacin (CIP) in the photo-electro-Fenton-like (PEF-like) system, with a degradation efficiency of 98.0% at 90 min. At the same time, when the initial pH of the solution was in the range of 2—6, the system could always maintain effective CIP removal efficiency. The pH range of this system was broadened to some extent compared to the conventional Fenton method. In the PEF-like system, CBWO-60 showed high catalytic activity to quinolone, sulfonamides and tetracycline antibiotics, which proved the universality of CBWO-60. Finally, the degradation efficiency of CIP still maintained 87.8% after five cycles of experiments, and the crystal structure of CBWO-60 remained unchanged after the reaction. Based on the results of HPLC-MS, five possible pathways for CIP degradation were proposed. This study provided a new idea for the purification and treatment of antibiotic pollution in the water environment.

**Keywords** Photo-electro-Fenton-like system;  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; Z-type heterojunction; Ciprofloxacin; Reactive oxygen species

世界技术和经济的高速发展在给人类带来便利的同时,也引起能源短缺、生态破坏、污水排放等诸多问题<sup>[1]</sup>。水作为人类的生命之源,其污染问题更应该被人类所重视。在过去的几十年以来,抗生素因其具有方便、高效等优点,被广泛应用于医疗、畜牧业和水产养殖等方面,不可避免地导致了环境中的抗生素残留<sup>[2,3]</sup>。其中,环丙沙星(CIP)是一种喹诺酮类抗生素,其临床用途十分广泛,是我国消耗量最大的抗生素之一<sup>[4]</sup>。然而,此类抗生素的降解难度通常较高,其在水体中的残留可能会造成严重的公共卫生问题。据报道,CIP在我国沿海水样中的平均浓度已达到311 ng/L<sup>[5]</sup>。因此,开发高效且环保的技术来降解水体中的抗生素CIP对于环境保护和人类健康至关重要。

芬顿(Fenton)氧化法是高级氧化法的一种,可以通过生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、单线态氧( $^1\text{O}_2$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )等活性物种(ROS)将有机污染物降解为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和无机盐等小分子物质<sup>[6]</sup>,以实现难降解有机污染物的高效去除,具有十分广阔的应用前景。类电芬顿(EF-like)技术是 $\text{O}_2$ 通过阴极原位生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ 在低价金属离子的作用下被活化生成 $\cdot\text{OH}$ ,进而降解污染物的一种方法<sup>[7]</sup>。然而,此法的pH适用范围窄、容易产生氢氧化铁污泥,大大限制了EF-like技术的应用范围<sup>[8]</sup>。在EF-like体系中外加紫外光或可见光被称为光电类芬顿(PEF-like)技术,此法可以加速体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率<sup>[9]</sup>,并且,在光能的作用下,催化剂可以产生光生电子( $e^-$ )和光生空穴( $h^+$ ), $\text{O}_2$ 可以与 $e^-$ 发生作用产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 。最终,体系中的多种活性物种( $\cdot\text{OH}$ , $\cdot\text{O}_2^-$ , $h^+$ )可以共同发挥作用进而降解污染物<sup>[10]</sup>。

铋酸铜( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ )具有较窄的带隙( $E_g=1.8\text{ eV}$ ),具有较强的光吸收能力<sup>[11]</sup>。然而, $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 存在光生 $e^-h^+$ 对易快速重组的问题,这导致其光催化(PC)性能较差<sup>[12]</sup>。已有大量研究表明,通过形成异质结来加速光生载流子的分离和传输可能是提高半导体PC能力的有效方法<sup>[13,14]</sup>。

钨酸铋( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )是一种窄带隙半导体, $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层交错形成的层叠式结构有助于促进光生载流子的分离<sup>[15]</sup>。同时, $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 具有能级交错的结构,理论上可以形成Z型异质结,进一步扩大光吸收范围,并有效利用半导体价带(VB)上 $h^+$ 的氧化能力和导带(CB)上 $e^-$ 的还原能力来提升PC性能。

本文使用简单的溶剂热法制备了具有不同复合比例的 $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (CBWO)Z型异质结催化剂,并对该系列催化剂的光电化学性能进行了表征。将CBWO应用于PEF-like体系中催化降解CIP,进行了单因素实验,考察了不同条件对CIP降解性能的影响;探究了活性物种的种类,提出了催化反应机理和CIP的降解路径;进行了异质结催化剂的循环实验和普通性实验。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三水合硝酸铜[ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]和五水合硝酸铋[ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二水合钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )购于天津市化学试剂四厂;无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )购于天津市光复科技发展有限公司;硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )购于天津元立化工有限公司;氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、*L*-组氨酸( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ )、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )和5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)购于天津希恩思生化科技有限公司;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )和重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )购于天津江天化工技术股份有限公司;过氧化氢酶( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Catalase)购于南京都莱生物技术有限公司;异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , IPA)和三乙醇胺[ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , TEOA]购于天津渤化化学试剂有限公司;对苯醌( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , PBQ)和环丙沙星(CIP,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClFN}_3\text{O}_3$ )购于河北百灵威超精细材料有限公司;实验用水均为去离子水。

SU8010型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司); D/Max 2200 PC型X射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学公司); NicoletiS5型傅里叶变换红外光谱(FTIR, 美国赛默飞世尔科技公司); X射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司); Autosorb-IQ型比表面积分析仪(美国康塔仪器公司); UV-3600Plus型紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 日本岛津公司); F-7000型荧光光谱仪(PL, 日本日立公司); JES-FA200型电子顺磁共振波谱仪(EPR, 日本电子公司); XEVO TQS型高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS, 美国沃特世公司); CHI760E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

### 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 纳米棒通过一步水热法制备。首先,将1 mmol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入到25 mL去离子水中,持续搅拌15 min直至蓝色粉末充分溶解。向上述溶液中加入2 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,继续搅拌并超声15 min。之后,在剧烈搅拌下,向溶液中逐滴滴加5 mL(2 mol/L)NaOH溶液,直至溶液pH为14左右(悬浊液逐渐变为蓝绿色)。连续搅拌3 h后,将溶液转移至高压反应釜中,在180 °C下反应5 h。待高压釜自然冷却至室温后,离心分离产物,并用去离子水洗涤数次至上层清液呈中性。最后,将获得的 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 粉末在110 °C的鼓风炉中干燥。

使用溶剂热法制备CBWO复合催化剂。将1 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.5 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于25 mL乙二醇中,并加入适量 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 粉末,超声30 min。向上述溶液中加入25 mL乙醇,持续搅拌30 min。将分散好的溶液加入到高压釜中,于180 °C反应10 h。待高压釜自然冷却至室温后,离心收集反应产物,用去离子水洗涤数次后于60 °C烘箱中干燥。通过调整 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的添加质量,制备了 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 占 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的质量分数分别为40%,60%和80%的复合催化剂,并分别记为CBWO-40, CBWO-60和CBWO-80。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 单体的制备与上述制备CBWO催化剂的步骤相同,只是不添加 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 。

1.2.2 降解过程 在石英反应池中进行一系列PEF-like体系降解CIP的实验。使用的可见光源为带有截止滤波片的300 W氙灯( $\lambda \geq 420$  nm)。碳毡(CF, 3 cm×4 cm×0.5 cm)和Pt片(1 cm×3 cm)分别作为反应的阴极和阳极,在实验过程中始终保持平行放置。降解实验操作步骤如下:将一定质量的催化剂置于石英反应池中,加入70 mL(50 mg/L)CIP溶液,持续搅拌使催化剂在溶液中分散均匀。利用导气管向反应体系中通入 $\text{O}_2$ ,继续搅拌30 min使体系达到吸附平衡状态后,同时开启函数信号发生器电源及氙灯光源,此时刻为降解反应的开始时刻。反应持续进行,在规定的的时间间隔处收集2 mL的反应液,经微孔滤膜过滤后,用紫外-可见分光光度计监测溶液在276 nm处的吸光度值,计算CIP的降解效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌和结构表征

使用SEM对催化剂的形貌进行表征,如图1(A)所示, $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 呈现出光滑的棒状结构,而 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 是由纳米片组成的类球形结构[图1(B)]。将两种单体进行复合之后,复合物CBWO-60维持了 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的基本棒状结构,其表面均匀包覆的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片增大了催化剂的比表面积[图1(C)和(D)],这表明

两种单体已成功结合, 并且增大的比表面积可能更有利于污染物的吸附传质过程. 此外, 由复合材料 CBWO-60 的元素分析可见, 元素 Cu, O, W 和 Bi 均匀分布[图 1(E)~(H)].

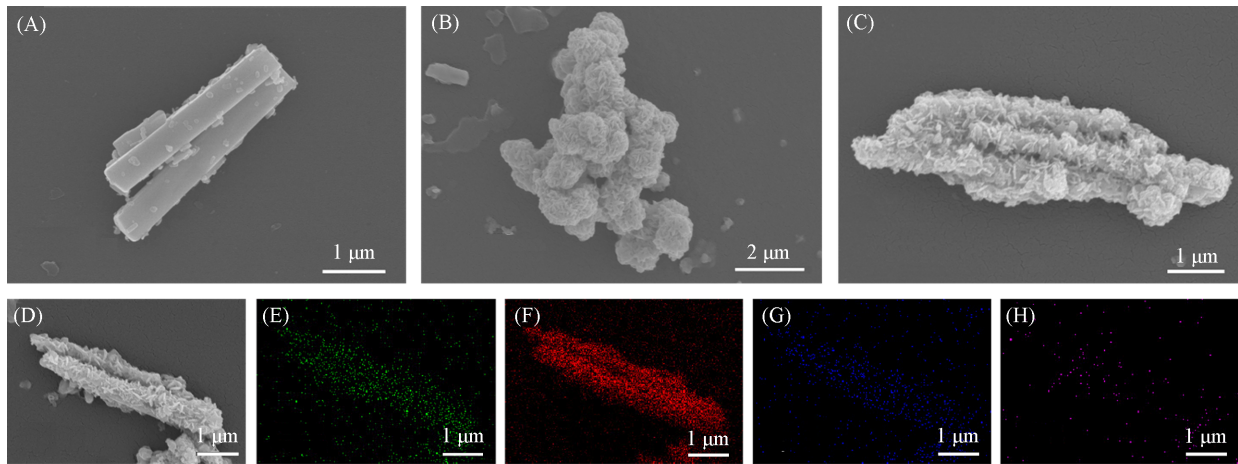


Fig. 1 SEM images of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ (A),  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (B) and CBWO-60(C, D), EDS element mapping images of Cu(E), O(F), W(G), Bi(H) in CBWO-60(E—H)

通过 XRD 谱图对催化剂的晶体结构进行分析, 如图 2(A)所示,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的衍射峰与标准卡片 (PDF #79-2381) 所对应的正交晶相一致<sup>[16]</sup>. 除此之外, 纯  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  的所有衍射峰也均与其四方晶相一致 (PDF #72-0493). CBWO 复合材料中显示出所有与  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对应的衍射峰, 并且随着  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  占比的增大, 复合催化剂中  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  相应的衍射峰强度较  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  逐渐增强. 特别地, 对于 CBWO 复合材料,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  的 (211) 晶面和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 (131) 晶面的峰重叠, 新的峰变得更宽, 这可能与单体之间异质结构的形成有关<sup>[11]</sup>. 如图 2(B)所示, 使用 FTIR 光谱进一步表征催化剂的化学键及官能团结构. 通过对比可知, 不同比例复合材料的光谱中均包含了  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  所有的特征衍射峰<sup>[17-20]</sup>. 这表明在 CBWO 纳米复合材料中, 单体的官能团和结构没有发生改变, 进一步证明了 CBWO 复合催化剂的成功合成.

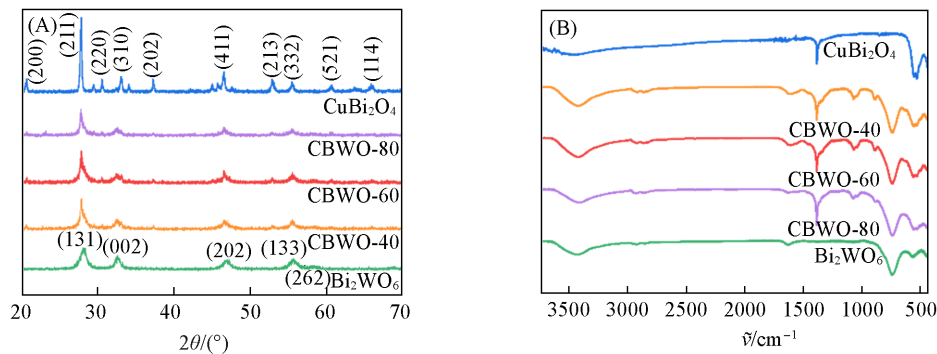


Fig. 2 XRD patterns(A) and FTIR spectra(B) of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and CBWO composite catalysts with different mass ratios between  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

图 3(A)为不同材料的 XPS 全谱图, 图 3(B)~(E)是各元素的精细谱. 如图 3(B)所示,  $\text{W}_{4f}$  能谱中位于 37.6 和 35.4 eV 处的两个峰可依次归属为  $\text{W}_{4f_{5/2}}$  和  $\text{W}_{4f_{7/2}}$ <sup>[16]</sup>. 图 3(C)是  $\text{Cu}_{2p}$  的精细能谱, 位于 933.0, 953.0 和 935.5~947.5 eV 附近的特征峰可分别归属为  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ ,  $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的卫星峰<sup>[21]</sup>. 其中, 在 933.0 和 953.0 eV 处的两个主峰可以进一步拟合为两个亚峰, 结合能为 933.8 和 953.6 eV 处的亚峰归属于  $\text{Cu}^{2+}$ , 位于 932.1 和 951.7 eV 处的两个亚峰同属于  $\text{Cu}^+$ . 值得注意的是, 与单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  相比, CBWO-60 中  $\text{W}_{4f}$  的特征峰向低结合能方向位移, 表明复合材料中  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面电子云密度增加; 与此相反,  $\text{Cu}_{2p}$  的特征峰则向高结合能方向位移. 这验证了复合材料中异质结构的形成, 并且证明了异质界面电子从  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  向  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的定向迁移<sup>[22,23]</sup>. 此外, 在所有样品的  $\text{Bi}_{4f}$  高分辨能谱[图 3(D)]中, 位于

159.1 和 164.4 eV 处的两个峰可分别归属为  $\text{Bi}^{3+}$  的  $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$  和  $\text{Bi}_{4f_{5/2}}$  [24]。如图 3(E) 所示, 在  $\text{O}_{1s}$  的精细谱图中, 位于 530.0 eV 处的峰为晶格氧, 位于 531.0 eV 处的峰可归属为具有低配位氧的缺陷位点, 而 532.3 eV 处的亚峰可归属于  $-\text{OH}$  或  $\text{O}_2$  等吸附氧 [25]。

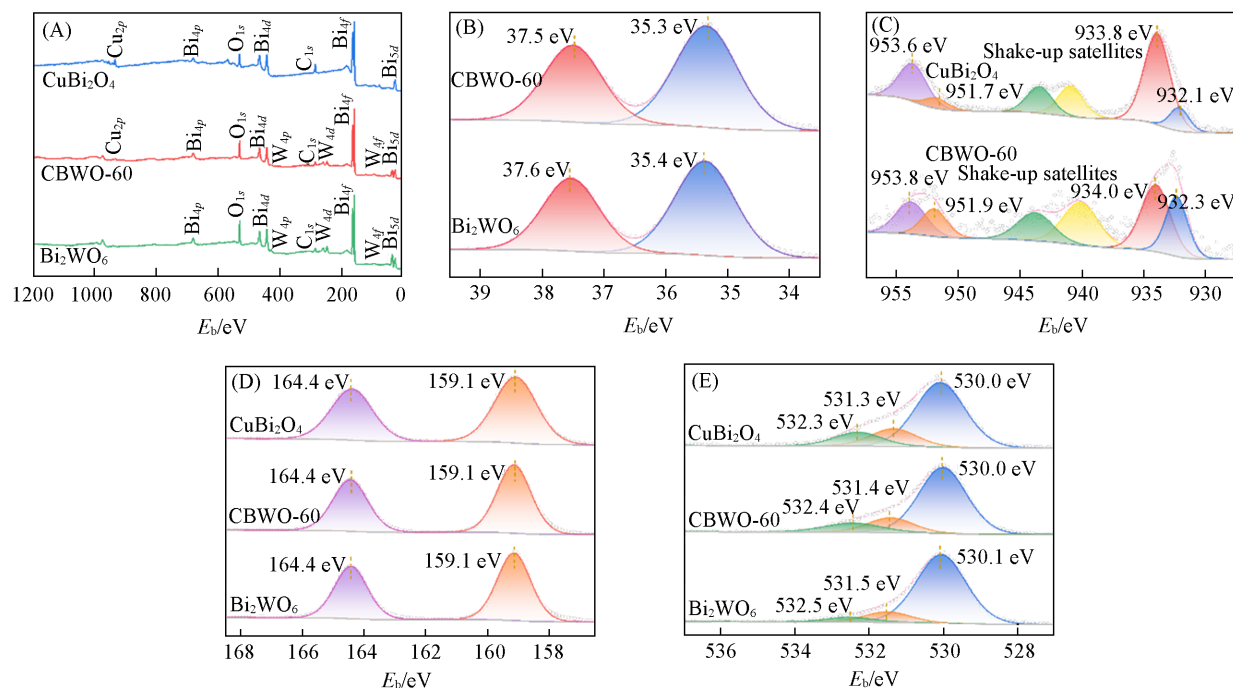


Fig. 3 XPS survey scan spectra(A) and XPS detailed spectra of W(B), Cu(C), Bi(D) and O(E) in  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and CBWO-60

为了进一步研究催化剂的微观结构, 通过氮气吸附-脱吸实验探究了材料的比表面积和孔径分布情况。图 4(A) 示出了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  和 CBWO-60 的氮气吸附-脱附等温线, 可见, 所有样品均呈现出 IV 型等温线特点, 并具有 H3 型滞后环, 表明催化剂存在介孔结构 [24]。图 4(B) 为 3 种材料的 BJH 孔径分布图, 其中,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  和 CBWO-60 的平均孔径分别为 5.55, 3.80 和 3.82 nm, 与介孔结构的孔径特点 (2~50 nm) 一致。由表 1 可知, 将  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合后, CBWO-60 的比表面积 ( $21.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 较  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  有一定程度的提高, 这与 SEM 中复合材料的表面形貌变化相关。

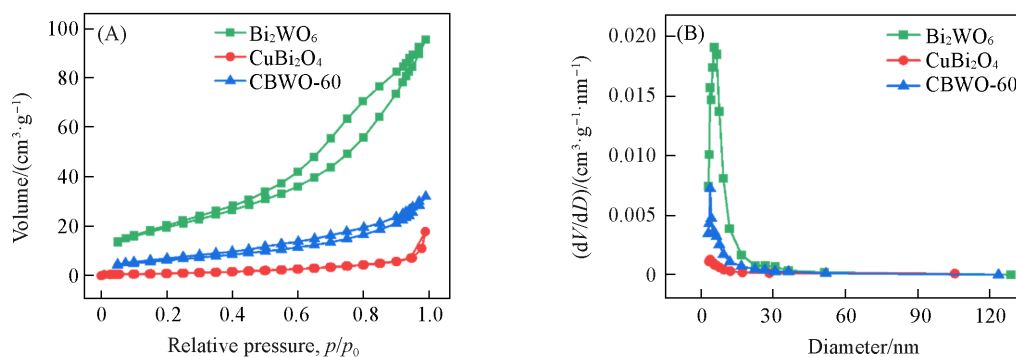


Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms(A), BJH pore-size distribution curves(B) of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and CBWO-60

Table 1 Specific surface area and pore structural details of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and CBWO-60

Catalyst	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	78.7	0.145	5.55
$\text{CuBi}_2\text{O}_4$	3.6	0.028	3.80
CBWO-60	21.9	0.046	3.82

## 2.2 催化剂的光电性能

使用紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱对催化剂的光吸收性能进行表征. 由图5(A)可见,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的最大吸收波长( $\lambda_g$ )分别在700和430 nm左右, 将 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 复合后, 复合材料CBWO-60与 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 相比,  $\lambda_g$ 略有红移(460 nm), 这表明复合催化剂的光吸收范围有所扩大, 吸光能力得到增强<sup>[26]</sup>. 图5(B)为经过Tauc plot公式[式(1)]计算得到的样品的Tauc图, 可见,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的 $E_g$ 分别为2.87和1.78 eV.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中:  $\alpha$ 为吸光指数( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ );  $h$ 为普朗克常数( $6.62\times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ );  $\nu$ (Hz)为频率;  $A$ 为常数;  $E_g$ (eV)为半导体禁带宽度;  $n$ 与半导体类型直接相关.

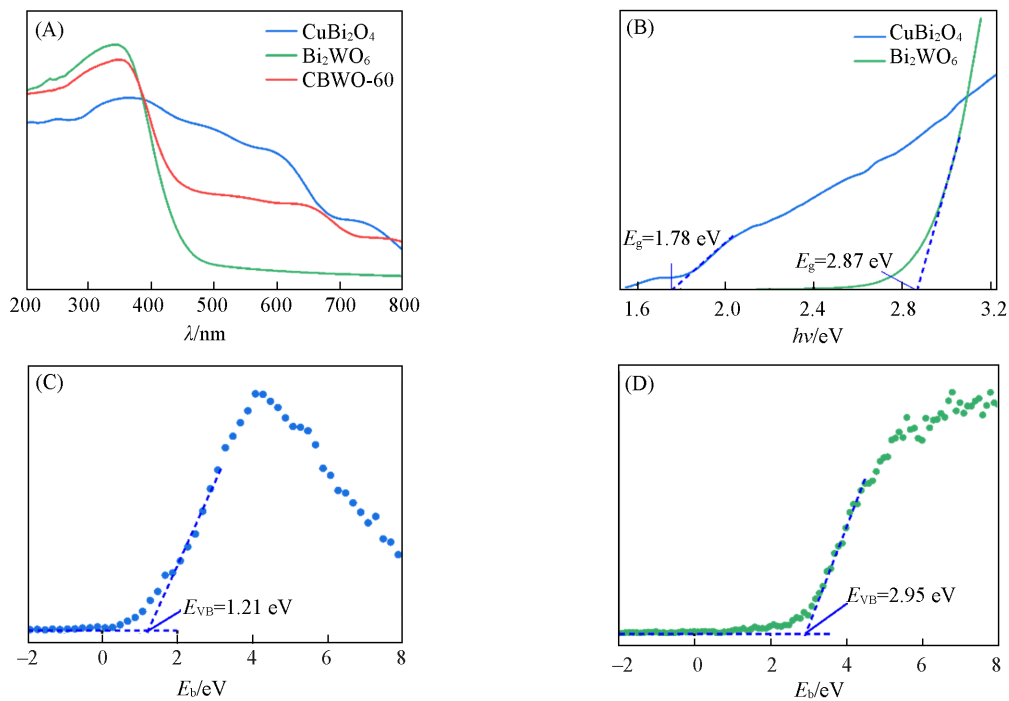


Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of as-prepared samples(A), Tauc plots of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (B), VB-XPS spectra of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ (C) and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (D)

图5(C)和(D)分别为 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的价带-X射线光电子的(VB-XPS)谱图, 可以得到这两种样品的半导体的价带电位( $E_{\text{VB}}$ )分别为1.21和2.95 eV. 因此, 利用式(2)可以计算得到 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的半导体的导带电位( $E_{\text{CB}}$ )分别为-0.57和0.08 eV. 综上所述, 可以推测出CBWO复合异质结催化剂价带导带分布关系图[图6(A)].

$$E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}} \quad (2)$$

为了探究不同催化剂在可见光下光生载流子的复合情况, 使用PL光谱对 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和CBWO-60催化剂进行表征. 使用375 nm的波长对样品进行激发, 最大吸收峰约在420 nm左右<sup>[27]</sup>. 在图6(B)中, 强度最高的发射峰源自于 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 在415~420 nm处的蓝绿色发射峰, 这归因于 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的本征发光, 其源于 $\text{Bi}_{6s}$ 和 $\text{O}_{2p}$ 的杂化轨道(VB)到空 $\text{W}_{5d}$ 轨道(CB)之间的光生载流子跃迁<sup>[28]</sup>. 复合 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 后, CBWO-60的PL峰强与 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 相比明显更弱, 这说明异质结结构的形成有效促进了光生 $e^-h^+$ 对的分离<sup>[29]</sup>.  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 表现出最低的PL峰强度, 可能是其在特定波长可见光激发下, 产生的光生载流子数量有限造成的<sup>[30]</sup>,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 单体对CIP的催化降解性能并非最佳也证明了这一结论.

使用电化学阻抗(EIS)谱探究了不同催化剂界面电子转移电阻的大小[图6(C)], 进行曲线拟合并绘制等效电路图[图6(C)插图], 其中,  $R_s$ ,  $R_{\text{ct}}$ , CPE和 $W_o$ 分别对应于溶液电阻、电荷转移电阻、恒定相位元件和Warburg阻抗, 其对应参数列于表2. 在EIS Nyquist图中的半圆半径越大, 界面电荷转移电阻

越大;反之,界面电荷转移电阻越小<sup>[31]</sup>.得益于Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>间异质结的构建,CBWO-60具有比相应单体催化剂明显更小的半圆半径,说明其具有最小的界面电荷转移电阻.

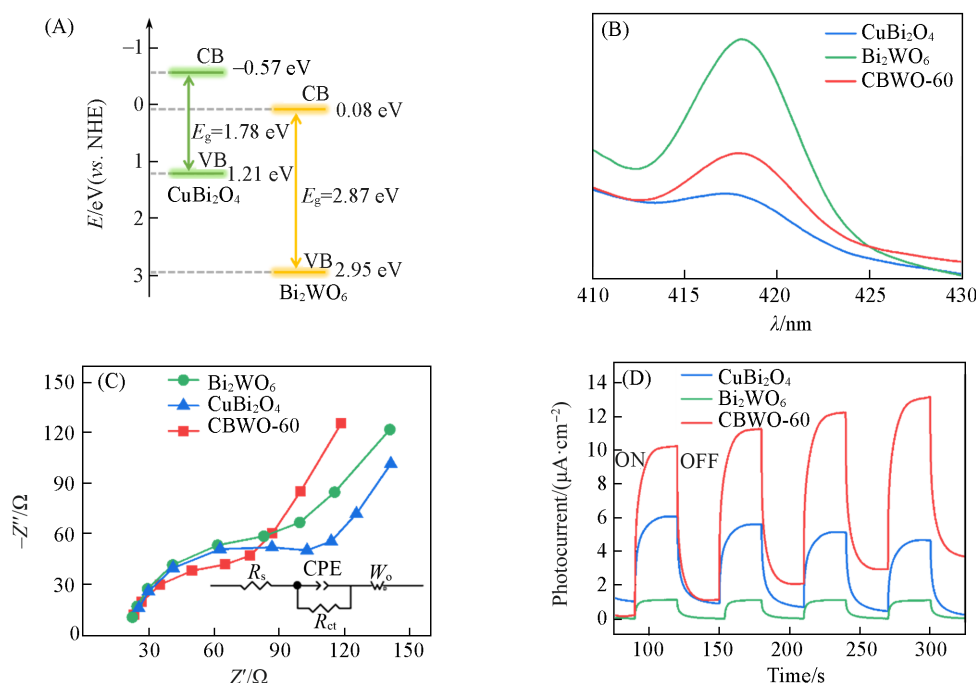


Fig. 6 Valence and conduction bands distribution of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(A), PL spectra(B), EIS(C) and transient photocurrent response spectra(D) of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CBWO-60

Inset of (C): equivalent circuit diagram.

Table 2 Resistance parameters of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CBWO-60 determined by EIS<sup>a</sup>

Catalyst	$R_s$	$10^7$ CPE-T	CPE-P	$R_{ct}$	$W_o-R$	$W_o-T$	$W_o-P$
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	19.16	1.9137	1.077	49.44	488	$1.7193 \times 10^{-3}$	0.65102
CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18.73	1.2728	1.037	72.15	13.1	$1.2344 \times 10^{-5}$	0.35936
CBWO-60	19.99	2.0426	1.030	43.98	1.244	$4.0139 \times 10^{-7}$	0.36839

<sup>a</sup> $R_s$ ,  $R_{ct}$ , CPE and  $W_o$  correspond to solution resistance, charge transfer resistance, constant phase angle element and warburg impedance, respectively.

图6(D)显示了在反复光照条件下不同催化剂的瞬态光电流响应情况.每当打开氙灯进行光照时,3种催化剂的光电流强度均有所增加,且CBWO-60的光电流强度显著高于Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,表明催化剂被可见光激发产生了光生载流子,并且通过将Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>紧密耦合构建异质结提高了电荷转移效率,成功抑制了光生e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>对的复合<sup>[32]</sup>.

### 2.3 催化剂的降解性能

如图7(A)~(C)所示,研究了两种单体和不同比例的复合材料在PEF-like系统中对CIP降解性能的差异.首先,3种不同复合比例的催化剂对CIP的降解效果差异较小,其中,CBWO-60复合催化剂表现出最佳的降解效率(90 min时,降解效率为98.0%)和最大的动力学常数( $k=0.04409 \text{ min}^{-1}$ ).因此,选择CBWO-60作为最佳比例复合材料用于材料性质的研究及表征.此外,与纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相比,CBWO-60对CIP的降解效率和降解动力学得到了极大提升,说明复合材料中异质结的形成促进了Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的协同催化作用.

如图7(D)~(F)所示,探究了CBWO-60在不同催化条件下对CIP降解性能的变化.可以看到,PEF-like体系较EF-like体系和PC体系对CIP的降解效率均有一定程度的提升,其动力学常数分别约是EF-like体系和PC体系的1.3倍和12.7倍.这是因为可见光的引入有利于·O<sub>2</sub>, e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>等多种活性物种的生成,并且光生e<sup>-</sup>可以参与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的活化过程,进而促进体系中产生更丰富的·OH以降解CIP.

探究了CBWO-60异质结催化剂及相同比例Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的机械混合物对CIP的降解效果,降

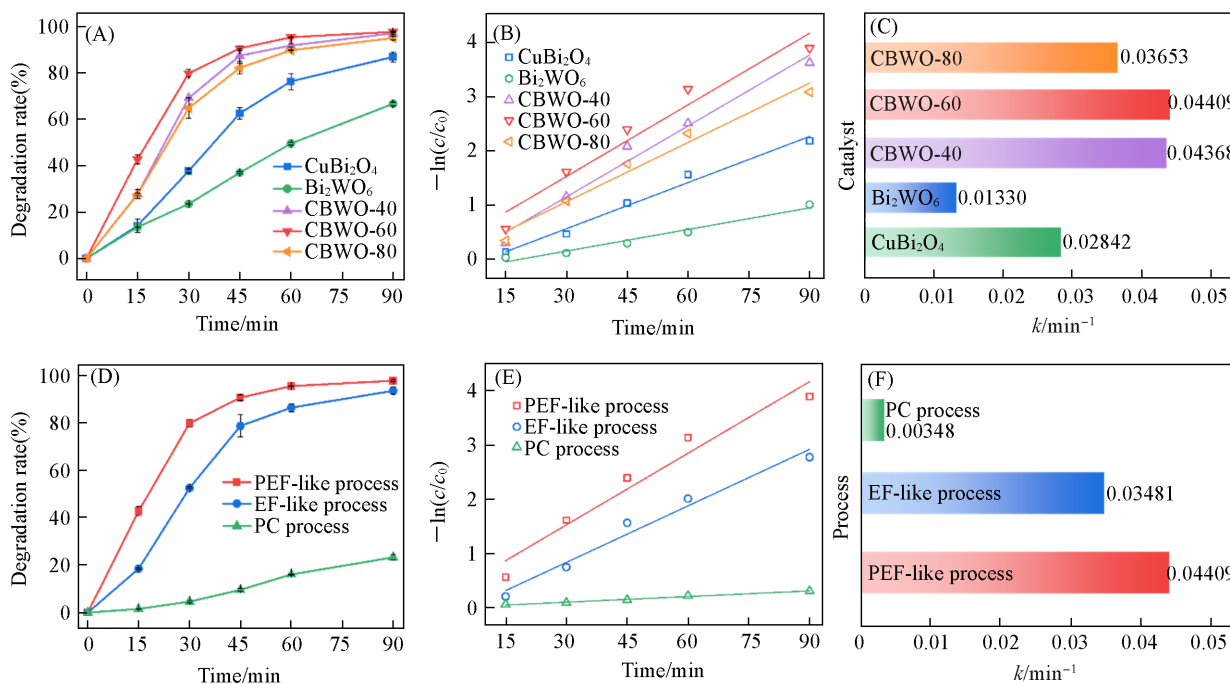


Fig. 7 CIP degradation rate curves(A), corresponding kinetic curves(B) and kinetic constant( $k$ )(C) in PEF-like system with  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and series of CBWO composite catalysts, CIP degradation efficiency curves(D), corresponding kinetic curves(E) and kinetic constant( $k$ ) during different catalytic systems(F)

解曲线如图8(A)所示。在整个反应过程中，机械混合催化剂对CIP的降解效率随时间的推移不断上升，但其催化性能始终比CBWO-60复合材料差。主要原因包括两方面：(1) CBWO-60中异质结构的形成提升了催化剂对可见光的吸收和利用，促进了光生载流子的有效分离，同时保证了光生 $h^+$ 的强氧化能力，有利于CIP的高效降解；(2) 在复合催化剂中 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的协同催化作用使PEF-like体系产生了更加丰富的ROS，在多种ROS的共同氧化下CIP的降解性能得到了有效提升。

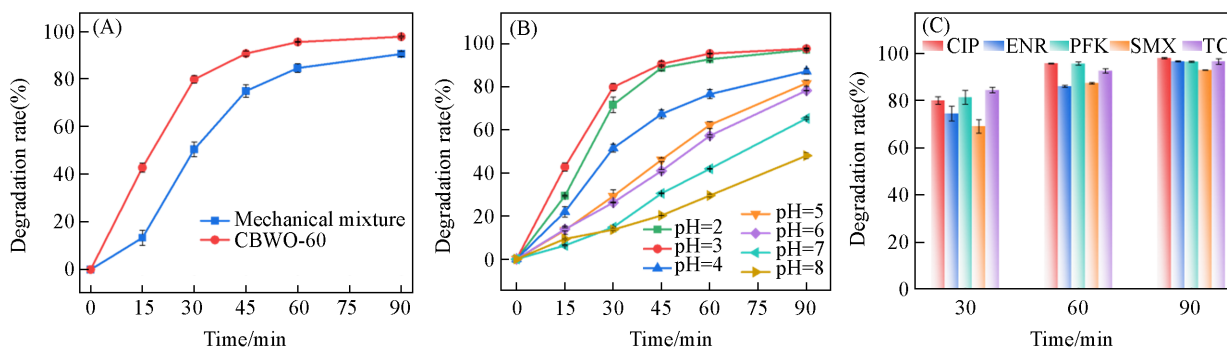


Fig. 8 Factors influencing the degradation efficiency of CIP in PEF-like system: the effect of mechanical mixtures and composite heterojunction catalysts(A), the effect of different initial pH values (B) and universal experiments(C) of CBWO-60 for the degradation of different antibiotics in PEF-like system

通过调节模拟污染物溶液初始pH值大小，探究了PEF-like体系中溶液酸碱度对CIP降解效率的影响。如图8(B)所示，溶液初始pH在2~6范围时，PEF-like体系始终能够维持有效的CIP去除效率。90 min内，CIP的降解效率分别达到了97.4%，98.0%，87.4%，81.9%和78.5%，相比于传统芬顿体系对溶液酸性条件的严苛要求(最佳pH范围为2.8~3.5)，PEF-like体系的pH应用范围得到了有效的拓宽。然而，当溶液pH值达到7和8时，CIP的降解效率在90 min时仅为65.5%和48.17%，这是由于中性和

碱性环境不利于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的产生( $\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>[33]</sup>,进而阻碍了 $\text{H}_2\text{O}_2$ 活化生成 $\cdot\text{OH}$ 的过程,严重影响了PEF-like体系的催化活性.

还探究了CBWO-60复合材料对不同种类抗生素污染物的催化活性和降解普适性,选择CIP、恩诺沙星(ENR)、培氟沙星(PFX)、磺胺甲恶唑(SMX)和盐酸四环素(TC)作为典型抗生素进行验证.如图8(C)所示,在PEF-like体系中,CBWO-60对喹诺酮类、磺胺类和四环素类抗生素均表现出较强的降解能力.在90 min内,CIP, ENR, PFX, SMX和TC的降解率分别达到了98.0%, 96.6%, 96.4%, 92.9%和96.5%,实验结果充分证明了CBWO-60的普适性.

## 2.4 催化剂的降解机理

利用不同的牺牲剂淬灭了PEF-like体系催化降解CIP过程中的活性物种,如图9(A)所示.在IPA, PBQ和Cr(VI)存在时,CIP的降解效率急剧下降.在90 min时,CIP的降解效率分别为43.5%, 49.3%和43.9%,表明 $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2$ 和 $\text{e}^-$ 在催化降解CIP过程中起到了非常重要的作用.此外,加入TEOA和Catalase分别淬灭 $\text{h}^+$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 后,CIP的降解效率在一定程度上也有所降低,说明 $\text{h}^+$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在CIP的催化氧化中也是必不可少的.上述结果证明了在PEF-like体系降解CIP的过程中, $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2$ ,  $\text{e}^-$ 和 $\text{h}^+$ 均发挥了一定作用.

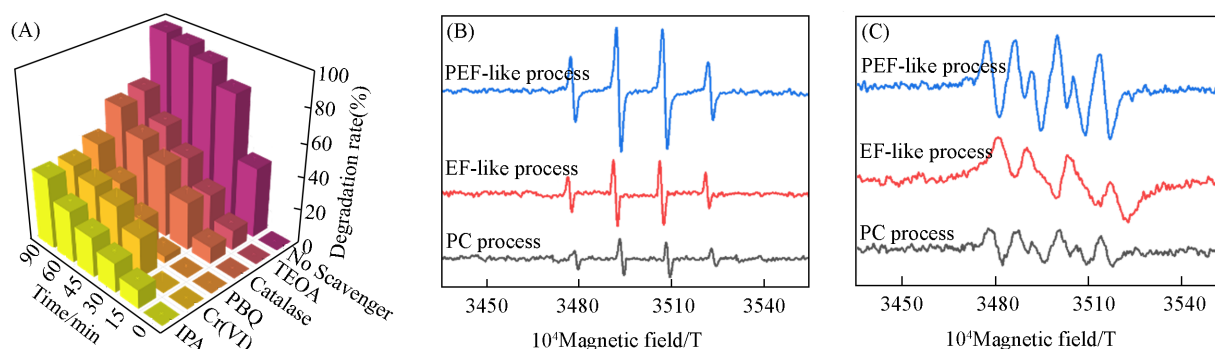
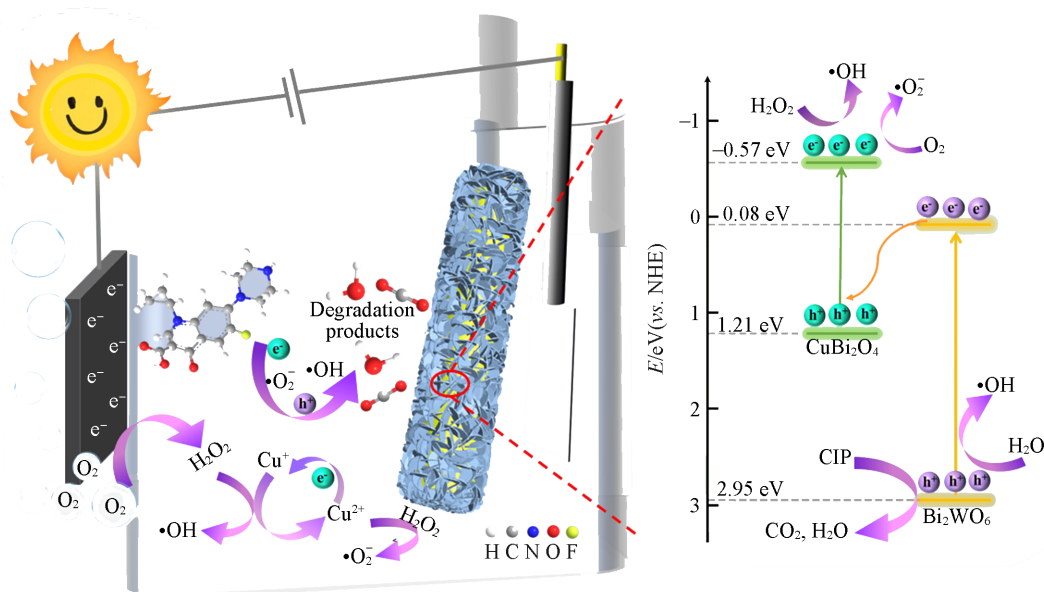


Fig. 9 Effect of different scavengers on CIP degradation during PEF-like process(A), EPR spectra of DMPO- $\cdot\text{OH}$ (B) and DMPO- $\cdot\text{O}_2$ (C) in different catalytic processes

使用DMPO作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 的捕获剂,在不同催化过程中进行了EPR实验.如图9(B)所示,以CBWO-60为催化剂的PEF-like, EF-like和PC体系均检测出强度为1:2:2:1的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的特征峰,证明了 $\cdot\text{OH}$ 的存在.值得注意的是,在PEF-like过程中DMPO- $\cdot\text{OH}$ 特征峰强度较EF-like和PC过程显著增强,表明PEF-like体系可以产生更丰富的 $\cdot\text{OH}$ 用于CIP的高效降解.此外,在利用DMPO捕获 $\cdot\text{O}_2$ 的实验中也获得了相似的结果[图9(C)],证明PEF-like体系产生了更多的 $\cdot\text{O}_2$ .以上EPR实验数据均与不同体系中CIP的降解趋势一致,充分验证了PEF-like体系中光电协同作用能够促进多种活性物种的生成.

通过单独分析两种单体催化剂可知,因为 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的 $E_{\text{VB}}$ 比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原电位(2.38 eV vs. NHE)更负,所以 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 受可见光激发产生的 $\text{h}^+$ 无法氧化 $\text{H}_2\text{O}$ 产生 $\cdot\text{OH}$ ;并且由于 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 $E_{\text{CB}}$ 比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2$ 的氧化还原电位(-0.33 eV vs. NHE)更正,因此, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 $\text{h}^+$ 不能与 $\text{O}_2$ 反应产生 $\cdot\text{O}_2$ .但是通过EPR实验可知,将 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合后得到的CBWO-60催化剂在外加光照条件下能够促进反应体系中产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ .由此,我们推测 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 之间形成了Z型异质结,光生载流子按照如下路径分离并快速迁移:在可见光的激发下, $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 分别产生光生 $\text{e}^-$ 和 $\text{h}^+$ ,其中, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的CB上的光生 $\text{e}^-$ 会通过异质结界面与 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的VB上的光生 $\text{h}^+$ 复合,同时保留了具有较强氧化作用的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的VB光生 $\text{h}^+$ ( $E_{\text{VB}}=2.95$  eV)和具有较强还原作用的 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的CB光生 $\text{e}^-$ ( $E_{\text{CB}}=-0.57$  eV),实现了光生载流子的有效分离和定向转移,有利于反应体系中多种自由基的产生.

综上所述,推测了PEF-like体系中CBWO-60复合异质结催化剂在外加电压和可见光辐射下催化降解CIP的反应机理,如Scheme 1所示.



Scheme 1 Schematic illustration of the mechanism of CBWO Z-scheme heterojunction catalyst for CIP degradation in PEF-like system

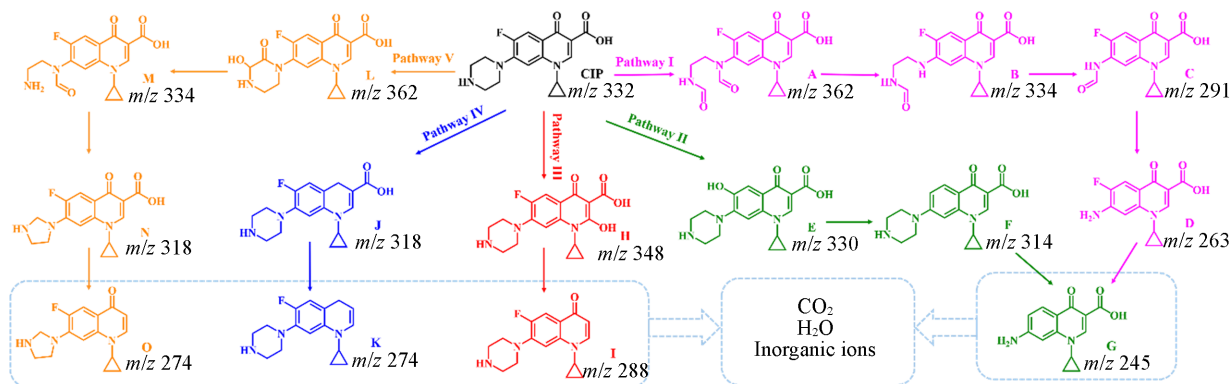
氙灯开启时, CBWO-60在光激发下会产生光生 $e^-$ 和 $h^+$ [式(3)], 其中, 聚集在 $Bi_2WO_6$  VB上的光生 $h^+$ 将与 $H_2O$ 反应产生 $\cdot OH$ [式(5)], 具有较强还原作用的 $CuBi_2O_4$  CB上的光生 $e^-$ 可以还原 $O_2$ 产生 $\cdot O_2^-$ [式(4)]. 此外, 在通电的条件下, CBWO-60的EF-like催化过程也会产生丰富的活性自由基. 首先,  $O_2$ 能够在阴极表面发生两电子还原产生 $H_2O_2$ [式(6)]. 然后, 催化剂中的Cu离子可以与 $H_2O_2$ 反应分别产生 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ [式(7)和式(8)]. 此外, 光生 $e^-$ 也能够参与 $Cu^{2+}$ 和 $Cu^+$ 的循环过程[式(9)]以及活化 $H_2O_2$ 产生 $\cdot OH$ 的反应[式(10)]. 最后, 在光电协同作用下, 多种活性自由基共同发挥催化氧化作用, 实现了对CIP分子的高效降解, 并且将其分别逐渐矿化为 $CO_2$ 、 $H_2O$ 和无机离子等小分子物质.



## 2.5 CIP的降解路径

根据HPLC-MS所获得的CIP降解过程中产生的中间体种类, 推测了CBWO-60在PEF-like体系降解CIP的可能路径(Scheme 2). 在路径I中, 双醛衍生物A( $m/z$  362)是由CIP分子中哌嗪环受到ROS的攻击氧化开环产生的. 随后, ROS持续攻击开环中的N—C键, 双醛衍生物进而失去一个醛基形成单醛衍生物B( $m/z$  334). 在ROS的进一步氧化下分别得到中间体C( $m/z$  291)、中间体D( $m/z$  263)和最终开环产物G( $m/z$  245)<sup>[34]</sup>. 在途径II中, CIP苯环上的F原子首先被羟基取代生成产物E( $m/z$  330), 紧接着先后消去羟基并完成哌嗪环的开环反应得到中间体F( $m/z$  314)和G( $m/z$  245). 在途径III中, 喹诺酮环上的C原子发生一步羟基自由基加成反应产生了中间体H( $m/z$  348), 之后在ROS的攻击下进一步失去羰基和羟基得到I( $m/z$  288)分子. 在路径IV中, CIP通过断裂羰基氧生成中间体J( $m/z$  318), 随后脱去一个羧基得到中间产物K( $m/z$  274). 在途径V中, CIP的哌嗪环首先被羟基催化氧化生成具有半缩醛结构的L( $m/z$  362), 由于半缩醛结构不稳定且易开环, 最终生成较稳定的单醛衍生物M( $m/z$  334)<sup>[35]</sup>. 紧接着

醛基可以失去一个H原子形成酰基,分子内发生双分子亲核取代反应并释放出一个CO分子后,得到中间产物N( $m/z$  318),进一步脱羧后可得到中间体O( $m/z$  274)<sup>[36]</sup>.在多种自由基的共同催化氧化作用下,CIP及其中间产物被逐步矿化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和无机离子等小分子物质.



Scheme 2 Possible degradation pathways of CIP

## 2.6 PEF-like 系统的稳定性实验

通过循环实验评价了CBWO-60复合催化剂的稳定性. CIP的降解情况如图10(A)所示,在连续5次循环中,CIP的降解效率分别达到了98.0%,96.8%,96.0%,91.3%和87.8%,充分证明CBWO-60在PEF-like体系中具有优异的稳定性.在第5次循环实验后,CIP的降解效率略有降低,可能是由于小部分催化剂在收集过程中的损失造成的.

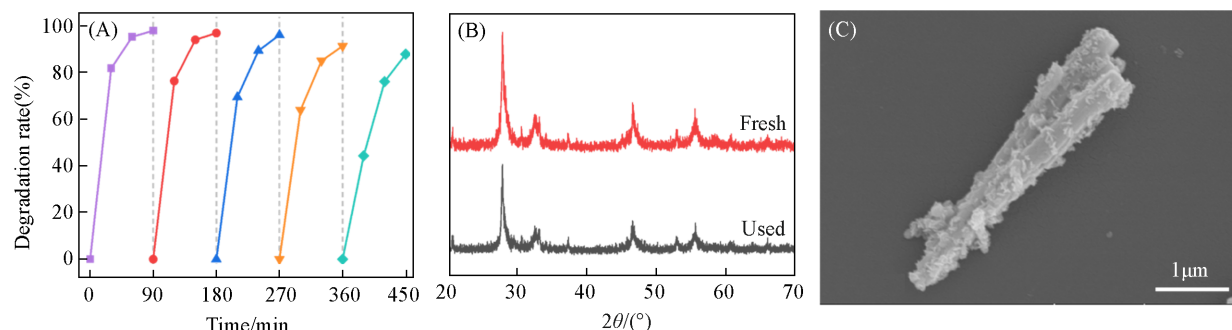


Fig. 10 Cycle experiment with CBWO-60 in PEF-like system(A), XRD patterns(B) of fresh and used CBWO-60 and SEM image of used CBWO-60(C)

图10(B)和(C)分别为降解反应前后CBWO-60的XRD谱图和SEM照片.由图10(B)可见,CBWO-60复合异质结催化剂所有的特征峰在降解反应前后基本保持不变,并且与图1(C)和(D)相比,催化剂反应前后形貌没有明显改变[图10(C)],这表明CBWO-60的异质结构非常稳定,与循环实验结果一致.

## 3 结 论

采用两步溶剂热反应制备得到了一系列不同复合比例的CBWO Z型异质结催化剂,通过SEM、XRD、FTIR、氮气吸附-脱吸实验和XPS对催化剂的形貌和结构进行了表征.探究了CBWO作为光电催化剂在PEF-like体系中催化降解CIP的性能.在溶液初始pH为3时,CBWO-60催化剂在90 min内对CIP降解效率达98.0%.并且,CBWO-60在连续5次循环实验后仍能实现对CIP的有效降解,反应后催化剂的晶体结构没有发生改变,证明复合催化剂的循环稳定性良好.此外,使用喹诺酮类、四环素类和磺胺类抗生素证明了CBWO光电催化剂在PEF-like系统中的降解普适性.使用UV-Vis DRS、EIS谱、PL谱和瞬态光电流响应对单体及复合材料进行了光电化学性质的表征与分析.此外,通过捕获剂实验及EPR测试探究了参与降解反应的活性物种,根据HPLC-MS确定了反应中间体的种类,提出了

PEF-like体系的催化反应机制及CIP的降解途径. 本研究构建了CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基Fenton催化剂并用于光电协同催化处理水环境中残留的抗生素, 对于改善水体污染、维护地球生态环境、保证人类生命健康具有重要的现实意义.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Chen L., Li K., Chen S., Wang X., Tang L., *Energy Econ.*, **2021**, *104*, 105633
- [ 2 ] Yang X., Chen Z., Zhao W., Liu C., Qian X., Zhang M., Wei G., Khan E., Ng Y., Ok Y., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *405*, 126806
- [ 3 ] Pan G. Y., Li Y. W., Ma L. J., Ma Y. F., Ai W. T., Wang Z. G., Hou X. H., Grigory V., Wang Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(4), 670—681(潘国勇, 荔雅文, 马立军, 马宇帆, 艾文婷, 王振国, 侯欣慧, 戈里戈瑞·齐格亚诺夫, 王卓. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(4), 670—681)
- [ 4 ] Guo F., Zhang H., Li H., Shen Z., *Appl. Catal. B*, **2022**, *306*, 121092
- [ 5 ] Lyu J., Yang L., Zhang L., Ye B., Wang L., *Environ. Pollut.*, **2020**, *266*, 115147
- [ 6 ] Nagai A., Chen X., Feng X., Ding X., Guo Z., Jiang D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*(13), 3770—3774
- [ 7 ] Jiang Y., Ni P., Chen C., Lu Y., Yang P., Kong B., Fisher A., Wang X., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(31), 1801909
- [ 8 ] Liu Y., Yang W., Li Y., Wang S., Zhan S., *J. Water Process. Eng.*, **2023**, *52*, 103534
- [ 9 ] Crispim A., Araujo D., Martinez-Huitle C., Souza F., Santos E., *Environ. Res.*, **2022**, *213*, 113552
- [ 10 ] Jia X. Q., Bai X. Y., Ji Z. Z., Li Y., Sun Y., Mi X. Y., Zhan S. H., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2021**, *37*(8), 2010042(贾晓庆, 白晓宇, 吉喆喆, 李轶, 孙妍, 秘雪岳, 展思辉. 物理化学学报, **2021**, *37*(8), 2010042)
- [ 11 ] Wang L., Yang G., Wang D., Lu C., Guan W., Li Y., Deng J., Crittenden J., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *495*, 143521
- [ 12 ] Lee J., Yoon H., Choi K., Kim S., Seo S., Song J., Choi B., Ryu J., Ryu S., Oh J., *Small*, **2020**, *16*(39), 2002429
- [ 13 ] Song Y., Huang L., Li Q. S., Chen L. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(6), 20220126(宋颖颖, 黄琳, 李庆森, 陈立妙. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(6), 20220126)
- [ 14 ] Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(20), 1601694
- [ 15 ] Jia J., Qin F., Guo J., Liu Z., Zhao Q., Guan W., *Mater. Lett.*, **2023**, *336*, 133862
- [ 16 ] Ren H., Qi F., Labidi A., Zhao J., Wang H., Xin Y., Luo J., Wang C., *Appl. Catal. B*, **2023**, *330*, 122587
- [ 17 ] Wang L., Huang T., Yang G., Lu C., Dong F., Li Y., Guan W., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *381*, 120956
- [ 18 ] Wu S., Yu X., Zhang J., Zhang Y., Zhu Y., Zhu M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *411*, 128555
- [ 19 ] Guo F., Shi W., Wang H., Liu Y., Kang Z., *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, *4*(10), 1714—1720
- [ 20 ] Yang C., Zhang Z., Wang P., Xu P., Shen T., Wang M., Zheng Q., Zhang G., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *451*, 131154
- [ 21 ] Guo Q., Jing L., Lan Y., He M., Xu Y., Xu H., Li H., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, *254*, 117546
- [ 22 ] Ma D., Hu B., Wu W., Liu X., Zai J., Shu C., Tsega T., Chen L., Qian X., Liu T., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 3367
- [ 23 ] Hu A., Lv W., Lei T., Chen W., Hu Y., Shu C., Wang X., Xue L., Huang J., Du X., *ACS Nano*, **2020**, *14*(3), 3490—3499
- [ 24 ] Yu G., Yang K., Yang Y., Li Y., Sun Q., Li P., Wang W., Song F., Ling T., Peng X., *Environ. Sci.*, **2024**, *138*, 46
- [ 25 ] Liu J. Q., Li T. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(4), 20220017(刘家琪, 李天保. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(4), 20220017)
- [ 26 ] Zhang Y., Qiu J., Zhu B., Fedin M., Cheng B., Yu J., Zhang L., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *444*, 136584
- [ 27 ] Shi W., Guo F., Yuan S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *209*, 720—728
- [ 28 ] Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Tan X., *Catal. Commun.*, **2008**, *9*(6), 1247—1253
- [ 29 ] Wei L., Chen S., Zhang H., Yu X., *J. Exp. Nanosci.*, **2011**, *6*(2), 102—120
- [ 30 ] Wang Q., Wang W., Zhong L., Liu D., Cao X., *Appl. Catal. B*, **2018**, *220*, 290—302
- [ 31 ] Ouyang C., Quan X., Zhang C., Pan Y., Li X., Hong Z., Zhi M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *424*, 130510
- [ 32 ] Zhang L., Jin Z., Tsubaki N., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *438*, 135238
- [ 33 ] Ye C., Xu L., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*(39), 22218
- [ 34 ] Zhu S., Li H., Wang L., Cai Z., Wang Q., Shen S., Li X., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *458*, 141415
- [ 35 ] Zheng X., Xu S., Wang Y., Sun X., Gao Y., Gao B., *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *527*, 202—213
- [ 36 ] Hu X., Hu X., Peng Q., Zhou L., Tan X., Jiang L., Tang C., Wang H., Liu S., Wang Y., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380*, 122366

(Ed.: V, K, S)