

# Fe-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结的构建及其光芬顿反应性能研究

王振远, 李向阳, 李克艳\*, 郭新闻  
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**通过静电自组装 Fe 掺杂 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 构成异质结,利用 XRD、FT-IR、SEM、PL 光谱、电化学阻抗谱等手段对催化剂的组成、结构以及光电性能进行表征。以在可见光、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 条件下降解亚甲基蓝(MB)为模型反应,评价了 Fe-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 的光芬顿反应性能并解释了反应机理。由于光催化反应和芬顿氧化反应之间的协同作用,催化剂表现出优异的光芬顿催化性能,在 70 min 内可以降解 96.2% 的 MB(50 mg/L)。由于 Fe 掺杂 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 存在静电吸引作用,两者构成紧密接触的异质结界面,促进了光生电荷的分离和传递,加速了 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的循环,从而促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解产生羟基自由基高效降解有机污染物。

**关键词:**静电自组装;光催化;芬顿反应;金属掺杂;异质结

中图分类号:TQ204.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0183-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.037

## Construction of Fe-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction and research on its photo-Fenton reaction performance

WANG Zhen-yuan, LI Xiang-yang, LI Ke-yan\*, GUO Xin-wen  
(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A heterojunction is constructed by electrostatic self-assembly of Fe doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub>. The composition, structure and photoelectrochemical properties of the catalyst are characterized by XRD, FT-IR, SEM, PL spectra and electrochemical impedance spectra, etc. The degradation of methylene blue under visible light and hydrogen peroxide is taken as the model reaction to evaluate the photo-Fenton reaction performance of the catalyst and the reaction mechanism is proposed. Due to synergistic effect between photocatalysis and Fenton oxidation reactions, the catalyst shows excellent photo-Fenton reaction performance, which can degrade 96.2% of methylene blue (50 mg·L<sup>-1</sup>) within 70 min. A closely contacted heterojunction interface is formed due to the electrostatic attraction between Fe doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub>, which promotes the separation and transfer of photogenerated charges and accelerates the cycle of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Thus, hydrogen peroxide is promoted to decompose into hydroxyl radicals to degrade organic pollutants efficiently.

**Key words:** electrostatic self-assembly; photocatalysis; Fenton reaction; metal doping; heterojunction

随着工业、农业以及药业的快速发展,越来越多的有机污染物排入水体,例如染料、农药、抗生素等,造成了严重的水污染问题。这些有机污染物化学性质稳定、结构复杂、毒性高、难以降解。高级氧化技术(AOPs)是降解有机污染物的有效方法<sup>[1-2]</sup>。芬顿氧化技术作为一种高级氧化技术,因具有处理高浓度难降解有机污染物的巨大潜力而备受关注。芬顿反应通过 Fe<sup>2+</sup> 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解产生强氧化的羟基自由基(·OH),·OH 可将有机污染物氧化为低毒或无毒的小分子,甚至完全矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。由于传统的均相芬顿氧化技术存在易产生铁污泥、必须在强酸(pH≈3)条件下使用、催化剂难以回收利用等缺点,近年来非均相芬顿技术成为该领域的研究

热点。非均相芬顿反应能在较宽 pH 范围内降解有机污染物,催化剂可以回收利用,因此受到越来越多的关注<sup>[3-6]</sup>,但是其催化剂活性相对较低,催化剂的稳定性也需要进一步提高。

半导体光催化技术由于具有低成本、高效和环保等优点,近几十年来受到广泛关注。目前,光催化技术已广泛应用于分解水、有机污染物降解、抗菌等多个领域。其中 TiO<sub>2</sub> 由于无毒性、良好的稳定性和较强的光催化能力,一直是光催化领域的研究热点<sup>[7]</sup>。研究大多致力于提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率,其中包括元素掺杂<sup>[8]</sup>和构建异质结复合材料<sup>[9]</sup>。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 是一种典型的可见光驱动的半导体材料,它具有无毒、化学性质稳定、光催化活性高等优点<sup>[10]</sup>。

收稿日期:2021-04-16;修回日期:2021-06-01

基金项目:中央高校基本科研业务费项目(DUT19LK17)

作者简介:王振远(1996-),男,硕士生,研究方向为非均相芬顿催化剂的制备及其性能研究,zhenyuanw001@163.com;李克艳(1979-),女,博士,副教授,研究方向为芬顿催化与光电催化材料,通讯联系人,keyanli@dlut.edu.cn。

但是对于单一的半导体材料,光生电子和空穴极易复合,极大地抑制了其光催化性能,可以通过构建异质结的手段解决这一问题<sup>[11]</sup>。由于  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有较为匹配的能带结构,两者构成的异质结被广泛应用于污水降解<sup>[11-13]</sup>、 $\text{CO}_2$  还原<sup>[14]</sup>、废气降解<sup>[15]</sup>等。将芬顿反应和光催化反应耦合起来构建光芬顿体系,有望利用两者的协同作用高效降解有机污染物。

本文通过静电自组装构建了  $\text{Fe}-\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  异质结复合材料,以降解亚甲基蓝(MB)作为模型反应,评估了催化剂的光芬顿催化活性,并提出了光芬顿反应的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

硝酸铋、钨酸钠、氯化亚铁、钛酸丁酯、MB、无水乙醇、氢氟酸(HF)均为分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES, 99%)、苯甲酸(BA, 99.5%)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 30%)。

### 1.2 催化剂的制备

Fe 掺杂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的制备:将 1 mmol 钨酸钠、2 mmol 硝酸铋和一定量 CTAB 溶于 60 mL 去离子水中并充分搅拌 30 min,加入一定量的氯化亚铁搅拌 10 min 保证混合均匀,控制 Fe 与 Bi 摩尔比例分别为 5%、2%、1%。然后放入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中 180℃ 加热 24 h。所得沉淀用去离子水和乙醇洗 3~5 次,60℃ 真空干燥过夜。获得的产物命名为  $\text{Fe}_x\text{BW}$ ( $x=1, 2, 5$ )。作为对比,还制备了纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,除不加入氯化亚铁外,其他条件保持不变,产物命名为 BW。

带有正电荷  $\text{TiO}_2$  的制备:将 5 mL 钛酸丁酯与 1 mL HF 混合均匀,然后放入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中 180℃ 加热 24 h。用去离子水和乙醇洗 3~5 次,60℃ 真空干燥过夜。然后称取 0.4 g 产物分散于 200 mL 无水乙醇中,另加 2 mL APTES,放入 60℃ 水浴锅中搅拌 4 h,用去离子水和乙醇洗 3~5 次,60℃ 真空干燥过夜。获得的产物命名为 AT。

Fe 掺杂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  异质结的制备:控制质量比  $\text{Fe5BW}:\text{AT}=5:1$ ,将 1 g/L  $\text{Fe5BW}$  悬浮液逐滴加入 0.5 g/L  $\text{AT}$  悬浮液中,均匀搅拌 1 h,用去离子水和乙醇洗 3~5 次,60℃ 真空干燥过夜。获得的产物命名为  $\text{Fe5BW-AT}$ 。

作为对比,控制质量比  $\text{Fe5BW}:\text{AT}=5:1$ ,将两者物理搅拌混合,获得的产物命名为  $\text{Fe5BW+AT}$ 。

### 1.3 光电化学测试

使用三电极体系,利用 CHI760E 电化学工作站测试了催化剂的瞬态光电流谱和电化学阻抗谱,其中 Pt 和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极分别作为对电极和参比电极。电解质溶液为 0.2 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,采用 300 W 的氙灯作为可见光源(带有滤光片  $\lambda>420$  nm)。工作电极采用浸涂法在 FTO 玻璃(1 cm×1 cm)上制备,其中样品悬浮液是将 5 mg 测试样品分散在 950  $\mu\text{L}$  乙醇和 50  $\mu\text{L}$  萘酚溶液中制成。

### 1.4 反应性能评价

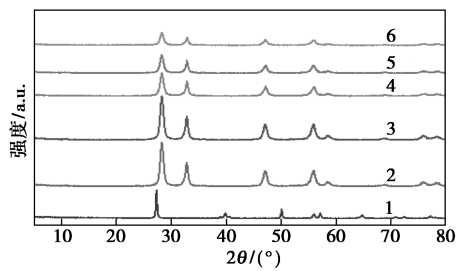
以降解 MB 作为模型反应,评估了催化剂的光芬顿反应性能。对于光芬顿实验,在玻璃反应器中放置 50 mL 的 MB(初始浓度为 50 mg/L),继续向溶液中加入 20 mg 催化剂。将混合物超声处理 20 min,磁力搅拌 10 min,达到吸附-脱附平衡。然后加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,同时打开光源,开始反应。采用 300 W 的氙灯(带有滤光片  $\lambda>420$  nm)作为可见光源,用循环水浴将反应温度保持在 308 K。暗芬顿反应步骤与上述相同,只是在没有可见光的情况下进行反应。间隔一定时间,提取 2 mL 的悬浮液并过滤以获得上清液进行测试。用紫外-可见分光光度计测定吸光度,用 665 nm 波长处的吸光度反映有机物的浓度。对于循环反应,将反应后的催化剂用去离子水与乙醇洗涤数次,干燥后使用,反应条件同前。

## 2 结果与讨论

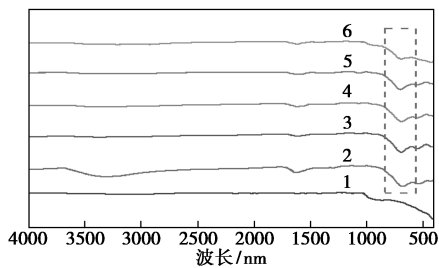
### 2.1 催化剂表征

$\text{TiO}_2$  通过 APTES 功能化后带有正电荷<sup>[16]</sup>。Zeta 电位测试表明, $\text{Fe5BW}$  和  $\text{AT}$  的 Zeta 电位分别为 -19.3 和 28.3 mV,表明二者之间存在静电吸引作用,使得二者可以通过静电自组装得到  $\text{Fe5BW-AT}$  异质结。采用 XRD 研究了催化剂的晶体结构,如图 1(a) 所示。具有正交结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  属于 Aurivillius 家族,是由  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2+}$  层和  $(\text{WO}_4)_n^{2-}$  层交替组成<sup>[17]</sup>。样品 BW 的 XRD 谱图在 28.4°、32.8°、47.0°、56.0°、58.7° 出现特征衍射峰,对应于正交  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶体结构(JCPDS No. 39-0256)<sup>[18]</sup>。对于  $\text{Fe}_x\text{BW}$ ,随着金属离子掺杂量的增加,BW 的衍射峰强度降低,当 Fe 的掺杂量大于 5% 时,会出现氧化铁的杂峰,因此在后续实验不做进一步研究。在复合材料  $\text{Fe5BW-AT}$  中可以观察到  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

的典型衍射峰,间接表明两者组装成功。图1(b)是样品的 FT-IR 谱图。AT 在 400~600 cm<sup>-1</sup>处表现出特征吸收带,对应于 Ti—O 键的伸缩振动<sup>[19]</sup>。BW 的谱图在 500~800 cm<sup>-1</sup>处表现出特征吸收带,对应于 W—O 键和 Bi—O 键的伸缩振动和 W—O—W 的弯曲振动<sup>[20]</sup>。



(a) XRD 谱图

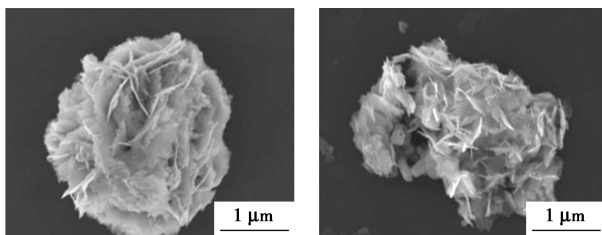


(b) FT-IR 谱图

1—AT;2—BW;3—Fe1BW;4—Fe2BW;5—Fe5BW;6—Fe5BW-AT

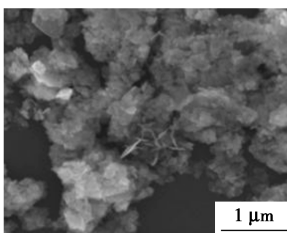
图1 样品的 XRD 与 FT-IR 谱图

图2 SEM 图揭示了催化剂的形貌。单一的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 为花状的片层结构,Fe 掺杂的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 仍然为片层结构,表明少量的金属掺杂并不影响 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的形貌。而 Fe5BW-AT 显示为团聚体,可以看到片层结构的 Fe5BW 与块状的 AT 静电自组装在一起。



(a) BW

(b) Fe5BW



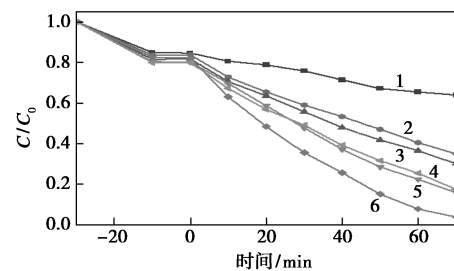
(c) Fe5BW-AT

图2 样品的 SEM 图

这表明在水溶液中通过静电自组装分别带有正电荷和负电荷的 TiO<sub>2</sub> 和 Fe 掺杂的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 能够成功形成异质结。

## 2.2 光芬顿性能评价

以降解 MB 作为模型反应,评估了样品的光芬顿反应性能,结果见图3。可以看出,纯 BW 的光芬顿性能较差,MB 移除率仅为 37.1%,引入少量的 Fe 明显提高了 BW 的光芬顿性能。Fe5BW 的光芬顿性能优于 Fe2BW 和 Fe1BW,MB 移除率达到 84.2%。因此,利用 Fe5BW 进一步与 AT 静电自组装制备异质结复合材料。静电自组装的催化剂 Fe5BW-AT 的光芬顿性能明显优于 Fe5BW 和 Fe5BW+AT,MB 移除率提升到 96.2%。表明通过静电自组装制备的异质结能够提升催化剂的反应性能,而物理混合的性能仅与 Fe5BW 接近,可以归因于两者没有形成紧密接触的界面作为载流子的传输通道。

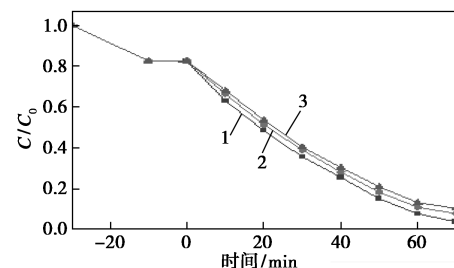


1—BW;2—Fe1BW;3—Fe2BW;4—Fe5BW;5—Fe5BW+AT;  
6—Fe5BW-AT

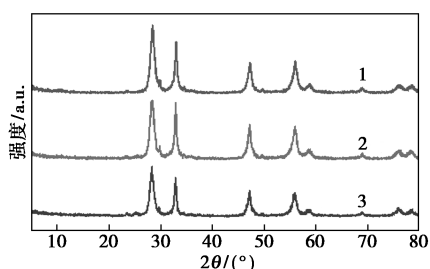
反应条件:MB 浓度为 50 mg/L,催化剂用量为 0.4 g/L,  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 35.5 mmol/L,反应温度为 308 K,可见光照射。

图3 样品的光芬顿反应性能

催化剂 Fe5BW-AT 的稳定性研究见图4。从图4(a)可以看出,3个循环后 MB 的移除率仍可保持在 89.6%。用 XRD 研究了催化剂的稳定性,如图4(b)所示,可以看出回收催化剂的基本结构与新催化剂相比变化不大,吸收峰强度降低可能是由于催化剂表面吸附了染料分子,由此证明催化剂 Fe5BW-AT 具有良好的循环稳定性。



(a) 催化剂 Fe5BW-AT 的循环使用性能



(b) 循环使用催化剂 Fe5BW-AT 的 XRD 谱图

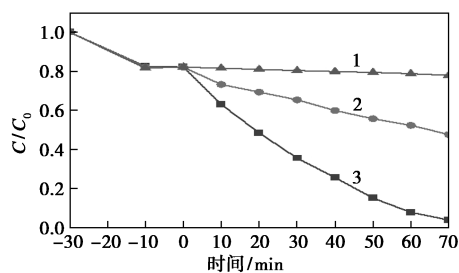
1—第一次循环;2—第二次循环;3—第三次循环

反应条件:MB 浓度为 50 mg/L, 催化剂用量为 0.4 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 35.5 mmol/L, 反应温度为 308 K, 可见光照射。

图 4 催化剂 Fe5BW-AT 的稳定性

### 2.3 催化机理

为了揭示催化剂的光芬顿反应机理,研究了 Fe5BW-AT 在不同条件下的 MB 降解速率。如图 5 所示,Fe5BW-AT 在可见光下表现出较低的光催化活性,在 70 min 时 MB 的移除率仅为 21.8%。当没有可见光照射时,向反应体系中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(即在暗芬顿反应条件下),MB 的移除率为 50.7%。当反应体系中同时引入可见光和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时(即在光芬顿反应条件下),MB 的移除率大幅度提高,达到 96.2%。且光芬顿反应的速率常数(Fe5BW-AT+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Vis, 0.031 min<sup>-1</sup>)远远大于暗芬顿反应(Fe5BW-AT+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.008 min<sup>-1</sup>)和光催化反应(Fe5BW-AT+Vis, 0.002 min<sup>-1</sup>)的总和,表明芬顿反应与光催化反应之间产生了协同效应。



1—Fe5BW-AT+Vis;2—Fe5BW-AT+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

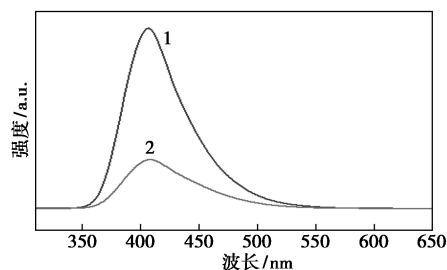
3—Fe5BW-AT+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Vis

反应条件:MB 浓度为 50 mg/L, 催化剂用量为 0.4 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 35.5 mmol/L, 反应温度为 308 K, 可见光照射。

图 5 Fe5BW-AT 在不同条件下降解 MB 的性能

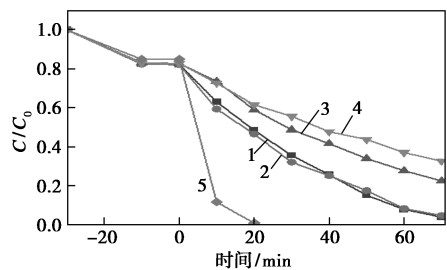
由于·OH 是芬顿反应中的主要活性自由基,苯甲酸与·OH 反应生成的产物羟基苯甲酸具有特征荧光发射峰,因此通过测量羟基苯甲酸的 PL 信号就能判断芬顿反应过程中产生的·OH 量。如图 6(a) 所示,光芬顿反应产生的羟基苯甲酸的 PL 信号比暗芬顿反应强得多,表明光芬顿反应中产生·OH 的

量要远远大于暗芬顿反应。通过自由基捕获实验研究了 Fe5BW-AT 在有机污染物光芬顿降解过程中起作用的活性物种。在光芬顿反应条件下,以叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)和硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)分别作为清除剂捕获·OH、·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、h<sup>+</sup>和 e<sup>-</sup>[21-25]。在悬浮液中加入 TBA 或 AgNO<sub>3</sub> 后,MB 的移除效率从 96.2% 明显下降到 73.2% 或 65.3%,表明·OH 和 e<sup>-</sup> 是光芬顿反应中的主要活性物种。随着 EDTA-2Na 的加入,MB 的降解效率迅速提升,在 20 min 内移除率达到 100%。这表明 EDTA-2Na 在反应过程中捕获了空穴,促进了电荷分离,使得 e<sup>-</sup> 在 MB 降解中的作用明显提升。当在反应体系中加入 BQ 时,MB 的移除率几乎保持不变,说明·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 不是反应的活性物种。由于 e<sup>-</sup> 和·OH 分别是光催化和芬顿反应的主要活性物种,这些结果进一步证明了光催化和芬顿催化之间的协同效应。



1—BA+Fe5BW-AT+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Vis;2—BA+Fe5BW-AT+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(a) 暗芬顿、光芬顿反应中产生的羟基苯甲酸的 PL 谱图



1—对照;2—BQ;3—TBA;4—AgNO<sub>3</sub>;5—EDTA-2Na

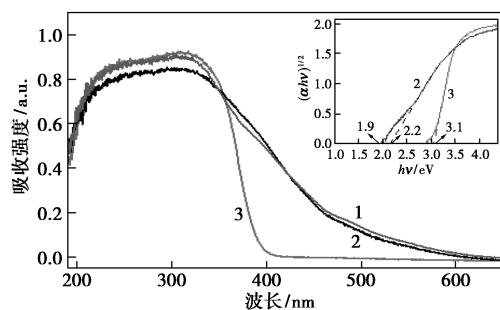
(b) 自由基捕获实验

反应条件:MB 浓度为 50 mg/L, 催化剂用量为 0.4 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 35.5 mmol/L, 反应温度为 308 K, 可见光照射。

图 6 羟基苯甲酸的 PL 谱图和自由基捕获实验

图 7 是样品的紫外-可见漫反射光谱,直接反映了样品的光吸收性质。AT 的吸收边缘位于 380 nm 左右,对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的本征吸收。Fe5BW 的吸收边缘位于 470 nm 左右,对应于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的本征吸收,在可见光区具有明显的吸收能力。Fe5BW-AT 异质结的光吸收性质与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 类

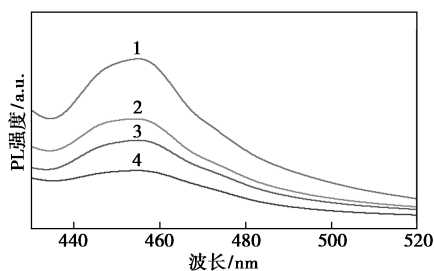
似。通过 Kubelka-Munk 方法计算了带隙<sup>[26]</sup>, 如图 7 插图所示。AT 的带隙为 3.1 eV, 而 Fe5BW 的带隙为 2.2 eV, Fe 的掺杂能级位于 Fe5BW 导带下方 0.3 eV 的位置。



1—Fe5BW-AT; 2—Fe5BW; 3—AT

图 7 样品的紫外-可见漫反射光谱(插图为用于估算 AT 和 Fe5BW 带隙的 Kubelka-Munk 图)

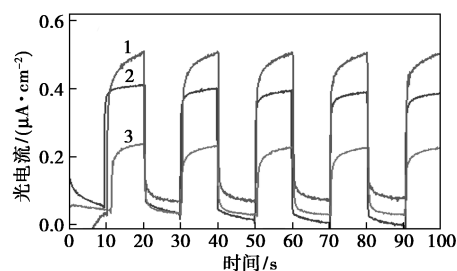
从图 8 所示的稳态 PL 光谱来看, BW 在 458 nm 处具有高强度荧光发射峰。随着 Fe 的引入和 AT 的复合, 峰的强度急剧降低。由于低的 PL 峰强度表明高的电荷分离效率, 因此金属掺杂可以有效地抑制光生电子和空穴的复合, 而异质结的形成可以进一步提高载流子分离效率<sup>[27]</sup>。其中物理混合催化剂的 PL 强度明显高于静电自组装的催化剂, 表明通过静电自组装能够形成接触良好的异质结界面, 加速光生电子和空穴的分离与传递, 促进光芬顿反应的进行。



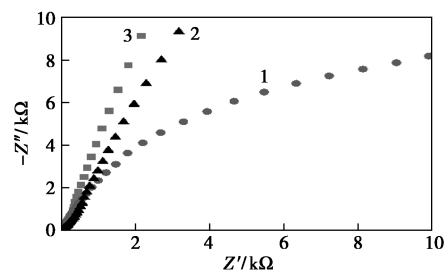
1—BW; 2—Fe5BW+AT; 3—Fe5BW; 4—Fe5BW-AT

图 8 样品的 PL 谱图

对样品的光电化学性质进行了表征, 样品的瞬态光电流谱和电化学阻抗谱如图 9 所示。Fe5BW 和 Fe5BW-AT 的光电流高于 BW, Fe5BW-AT 具有最大的光电流。一般来说, 电化学阻抗谱弧半径的大小与对应电极材料的阻抗有关, 较小的半径对应于较低的电荷传递阻抗<sup>[28]</sup>。因此, Fe5BW-AT 相对于 BW 和 Fe5BW 具有最小的半径, 表明电荷传递阻抗最小。上述结果表明, 金属掺杂和构建异质结可以有效地促进 BW 的电荷分离和传递。



(a) 瞬态光电流光谱



(b) 电化学阻抗谱

1—Fe5BW-AT; 2—Fe5BW; 3—BW

图 9 样品的瞬态光电流光谱和电化学阻抗谱

基于以上实验提出了 Fe5BW-AT 光芬顿条件下降解 MB 的反应机理, 如图 10 所示。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 颗粒在可见光照射下产生电子和空穴, 通过与 TiO<sub>2</sub> 形成异质结促进光生电子与空穴的分离。一部分光生电子可以快速转移到催化剂中的 Fe<sup>3+</sup> 上, 从而促进 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的快速循环, 生成的 Fe<sup>2+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成 ·OH 用于降解 MB。光生电子促进 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的循环, 可以在一定程度上减少 Fe 的用量, 提高 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的有效利用率, 加快芬顿反应速率。而另一部分光生电子也可以与反应溶液中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成 ·OH 用于氧化降解 MB。

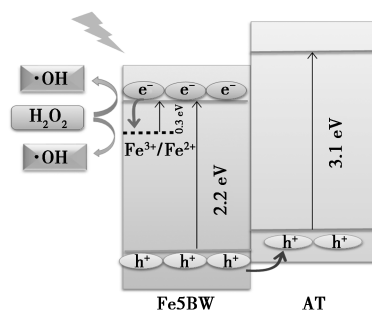


图 10 Fe5BW-AT 光芬顿条件下降解 MB 的机理示意图

### 3 结论

本文通过静电自组装的方法构建 Fe-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结, 并研究了其光芬顿反应性能及机理。实验结果表明, Fe-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂在

70 min 能够移除 96.2% 的 MB (50 mg/L)。通过 PL 稳态荧光光谱、瞬态光电流谱和电化学阻抗谱等手段对催化剂进行了表征,发现通过金属掺杂以及构建异质结能够促进光生电子与空穴的分离和传递,加速  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环。光催化反应与芬顿反应的协同作用促使催化剂的活性中心不断恢复,从而持续分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ ,对有机污染物具有良好的降解效果。本工作为高性能、高稳定性非均相芬顿催化剂的设计和制备提供了思路。

### 参考文献

- [1] Liu J, Gefen O, Ronin I, *et al.* Effect of tolerance on the evolution of antibiotic resistance under drug combinations [J]. *Science*, 2020, 367(6474): 200–204.
- [2] Khin M M, Nair A S, Babu V J, *et al.* A review on nanomaterials for environmental remediation [J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(8): 8075–8109.
- [3] Poyatos J M, Muño M M, Almecija M C, *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2010, 205(1/4): 187–204.
- [4] Wang N, Zheng T, Zhang G, *et al.* A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 762–787.
- [5] He J, Yang X, Men B, *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of catechol and 4-chlorocatechol catalyzed by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : Role of the interface [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 433–441.
- [6] Thomas N, Dionysiou D D, Pillai S C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 1–23.
- [7] Qi K, Cheng B, Yu J, *et al.* A review on  $\text{TiO}_2$ -based Z-scheme photocatalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 1936–1955.
- [8] Zhu Z, Murugananthan M, Gu J, *et al.* Fabrication of a Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe-TiO}_2$  photocatalytic composite with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Catalysts*, 2018, 8(3): 1–16.
- [9] Zhou L, Wang L, Zhang J, *et al.* The preparation, and applications of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction catalysts—A review [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(4): 2081–2101.
- [10] Liang W, Pan J, Duan X, *et al.* Biomass carbon modified flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical architecture with improved photocatalytic performance [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 3623–3630.
- [11] Ge L, Han C, Liu J. Novel visible light-induced  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 108/109: 100–107.
- [12] Li W, Ding X, Wu H, *et al.* In-situ hydrothermal synthesis of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunction with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2018, 227: 272–275.
- [13] Zhang J, Huang L, Yang L, *et al.* Controllable synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6(001)/\text{TiO}_2(001)$  heterostructure with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 37–45.
- [14] Yuan L, Lu K Q, Zhang F, *et al.* Unveiling the interplay between light-driven  $\text{CO}_2$  photocatalytic reduction and carbonaceous residues decomposition: A case study of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$  binanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 424–431.
- [15] Wang H, Wang L, Ye S, *et al.* Construction of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ /starch nanocomposite films for visible-light catalytic degradation of ethylene [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 92–100.
- [16] Yuan L, Weng B, Colmenares J C, *et al.* Multichannel charge transfer and mechanistic insight in metal decorated 2D-2D  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$  cascade with enhanced photocatalytic performance [J]. *Small*, 2017, 13(48): 1–10.
- [17] Li Y, Liu J, Huang X. Synthesis and visible-light photocatalytic property of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical octahedron-like structures [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2008, 3(10): 365–371.
- [18] Tian J, Sang Y, Yu G, *et al.* A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -based hybrid photocatalyst with broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(36): 5075–5080.
- [19] Shi H, Long S, Hu S, *et al.* Interfacial charge transfer in 0D/2D defect-rich heterostructures for efficient solar-driven  $\text{CO}_2$  reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 760–769.
- [20] Jo W K, Kumar S, Eslava S, *et al.* Construction of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{RGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  2D/2D/2D hybrid Z-scheme heterojunctions with large interfacial contact area for efficient charge separation and high-performance photoreduction of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  into solar fuels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 586–598.
- [21] Li X, Huang X, Xi S, *et al.* Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient Fenton-like catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12469–12475.
- [22] Zhou C, Lai C, Huang D, *et al.* Highly porous carbon nitride by supramolecular preassembly of monomers for photocatalytic removal of sulfamethazine under visible light driven [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 202–210.
- [23] Yang Y, Zeng G, Huang D, *et al.* Molecular engineering of polymeric carbon nitride for highly efficient photocatalytic oxytetracycline degradation and  $\text{H}_2\text{O}_2$  production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118970.
- [24] Chen F, Yang Q, Wang Y, *et al.* Novel ternary heterojunction photocatalyst of Ag nanoparticles and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets co-modified  $\text{BiVO}_4$  for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205: 133–147.
- [25] Zhang Z, Pan Z, Guo Y, *et al.* In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  and high efficient degradation of antibiotic under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118212.
- [26] Zhao Y, Tao C, Xiao G, *et al.* Controlled synthesis and photocatalysis of sea urchin-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$  nanocomposites [J]. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, 2016, 8(9): 5313–5326.
- [27] Yu J, Ma T, Liu S, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of mesoporous  $\text{TiO}_2$  aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(8): 3491–3501.
- [28] Yang M Q, Xu Y J, Lu W, *et al.* Self-surface charge exfoliation and electrostatically coordinated 2D hetero-layered hybrids [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1–9. ■