

硫化铋/钨酸铋/碳纳米管三元复合材料的制备及其光催化性能的研究

刘文杰, 孙 静, 李信荣, 左士祥, 姚 超*, 李霞章

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:采用一步水热法制备了硫化铋/钨酸铋/碳纳米管($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$)三元复合材料,并通过XRD、SEM、TEM、XPS等手段对材料进行了表征。结果表明,当 Bi_2S_3 与 Bi_2WO_6 摩尔比为1:1,水热处理时间为12 h时,复合材料表现出良好的光催化活性,即在90 min内对盐酸四环素(TCH)的光催化降解效率为92%。当复合材料循环使用3次后,催化效率仅略有下降,循环稳定性良好。

关键词: $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$; 盐酸四环素; TCH; 光催化降解

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0172-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.032

Preparation of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ composites and its application in photocatalytic degradation

LIU Wen-jie, SUN Jing, LI Xin-rong, ZUO Shi-xiang, YAO Chao*, LI Xia-zhang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ composites are prepared through one-step hydrothermal method, and well characterized by means of XRD, SEM, TEM, XPS, FT-IR, etc. The composites are used to degrade tetracycline hydrochloride (TCH) under visible light. It is found that the composites show good photocatalytic activity when the mole ratio of Bi_2S_3 to Bi_2WO_6 is 1:1 and the hydrothermal treatment spends 12 h. Over the composites, the degradation of TCH reaches 92% within 90 minutes. After the composites have been recycled for three times, the catalytic efficiency only slightly decreases, representing a good cycle stability.

Key words: $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$; tetracycline hydrochloride; TCH; photocatalytic degradation

随着工业的迅速发展,水污染问题不可避免地出现^[1-4]。其中盐酸四环素(TCH)过度使用会导致环境中水体受到严重污染,进而威胁人类社会的健康^[5-7]。传统的抗生素降解方法有物理吸附、电化学和生物降解等^[8-10],由于TCH结构相对稳定而无法被完全降解,因此光催化氧化作为一种重要的绿色技术应运而生,其可以将TCH完全降解为 CO_2 和 H_2O ^[11-13]。

二氧化钛(TiO_2)具有优异的导电性和电子空穴分离能力^[14-17]。但由于其具有较大的禁带宽度(3.2 eV)而限制了光响应范围,仅有4%的太阳光能够得到利用^[18-20]。而钨酸铋(Bi_2WO_6)作为一种简单的铋基氧化物,较 TiO_2 而言具有更窄的禁带宽度(2.8 eV),可以吸收太阳光中部分的可见光^[21-23]。但由于其具有较高的光生载流子复合率,

从而影响光催化降解效率^[24-27]。硫化铋(Bi_2S_3)具有较窄的禁带宽度(1.27 eV),能够在紫外、可见光甚至是近红外下激发,尤其是在可见光区域表现出很强的吸收效果^[28-30]。当然, Bi_2S_3 也具有其他金属硫化物的共同缺点,如难以分离光生载流子。一方面 Bi_2WO_6 具有较高的光生载流子复合率;另一方面 Bi_2S_3 难以分离光生载流子,因此两者的复合理论上可以起到中和的作用,进而达到理想的光生载流子分离率和光生电子-空穴对复合率^[31-32]。

碳纳米管(CNTs)管壁拥有独特的碳六边形网状结构,具有较高的比表面积。此外,CNTs中碳原子上p轨道电子可以形成具有共轭效应的大 π 键,因此使得CNTs还具有良好的导电性^[33-34]。

笔者通过水热法制备了海胆状的 Bi_2S_3 和麦片状的 Bi_2WO_6 ,CNTs作为电子传输的桥梁连接 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 。通过控制水热时间以及 Bi_2S_3 和

收稿日期:2023-02-15;修回日期:2023-09-08

基金项目:2018年江苏省重点研发计划(BE2018100);常州市科技支撑项目(社会发展)(CE20215031)

作者简介:刘文杰(1980-),男,博士,副教授,研究方向为黏土、碳及其复合材料的表面修饰及应用研究,wjliu@cczu.edu.cn;姚超(1969-),男,博士,教授,研究方向为超细功能材料的结构设计、制备、表面功能化与应用,通讯联系人,yaochao420@163.com。

Bi_2WO_6 的比例合成三元复合材料,最后研究了该材料在可见光下的 TCH 的降解效率以及光催化机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

五水硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、硫脲、二水合钨酸钠 [$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]、羟基化多壁碳纳米管 (CNTs)、对苯醌 (BQ)、异丙醇 (IPA)、硝酸银 (AgNO_3)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)、乙醇、0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液。

1.2 材料制备

取 4 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 去离子水中,分别依次加入 6 mmol 的硫脲、2 mmol 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 3% 的 CNTs,通过超声使其混合均匀,然后在室温下搅拌 6 h 后将反应液转入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,并在 160°C 下水热 12 h。冷却后,用去离子水抽滤洗涤并在 60°C 下干燥,得到 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 摩尔比为 1:1 的复合材料 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$,记作 BBC-1。同理,通过控制 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的用量制得 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 摩尔比为 1:2 和 2:1 的复合材料,分别记作 BBC-0.5 和 BBC-2。此外,为了对比三元复合材料的降解性能,分别在不加 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲并保持其他步骤不变的情况下制得二元复合材料 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$,分别记为 BSC 和 BWC。

1.3 材料的表征

利用岛津 X 射线衍射仪 (XRD, D/max2500PC 型) 分析材料的晶相结构;利用场发射扫描电子显微镜 (SUPRA55 SEM) 和高分辨透射电子显微镜 (JEOL-2100 TEM) 观察材料的微观形貌;利用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher ESCALAB250Xi XPS) 测定复合材料中元素构成;利用岛津紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS, UV-3600) 测定复合材料的吸光性能;利用荧光光度计 (PL, LS45) 测定复合材料的光致发光光谱;利用多功能电化学工作站 (CHI660D) 进行光电流和阻抗测量。

1.4 光催化降解性能测试

利用光化学反应仪测试了复合材料在可见光下降解 TCH 的降解效率来评估其光催化性能,用氙灯 (250 W) 作光源。在预先配制好的 100 mL 10 mg/L 的 TCH 原溶液中加入 40 mg 催化剂用于降解。在光催化降解开始前,将悬浮液进行避光吸附反应 30 min 从而达到吸附/脱附平衡,然后打开氙灯,每

隔 15 min 取 7 mL 溶液,在 8 000 r/min 下离心 5 min,取上层清液在 UV-3600 型紫外-可见分光光度计上测定其在波长 358 nm 处的吸光度。并计算其光催化降解效率^[35]:

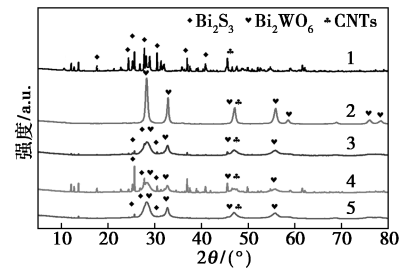
$$\eta\% = (1 - C_t/C_0) \times 100 \quad (1)$$

其中: η 为降解效率; C_0 为降解之前 TCH 原溶液的质量浓度,mg/L; C_t 为反应 t 时间后溶液的质量浓度,mg/L。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

BSC、BWC、BBC-1、BBC-0.5、BBC-2 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,BSC 在 2θ 为 17.6° 、 24.3° 、 25.6° 、 27.8° 、 30.52° 、 36.9° 、 40.9° 、 46.6° 处的衍射峰分别对应 Bi_2S_3 的 (120)、(130)、(103)、(112)、(212)、(240)、(141) 晶面以及碳纳米管的 (014) 晶面^[36]。而 BWC 在 2θ 为 28.2° 、 32.9° 、 47.2° 、 55.9° 、 58.5° 、 76.0° 、 78.7° 处的衍射峰分别对应 Bi_2WO_6 的 (131)、(002)、(202)、(133)、(262)、(333)、(460) 晶面,由于碳纳米管在 46.6° 处的衍射峰与 Bi_2WO_6 在 47.2° 的特征峰相接近,并且 Bi_2WO_6 的特征峰更明显,所以无法直观地观察到碳纳米管的特征峰^[33]。三元复合材料中基本上都有呈现 Bi_2S_3 以及 Bi_2WO_6 较强的特征峰,衍射强度有所降低。从 XRD 的分析结果可以说明三元复合材料的成功制备。



1—BSC;2—BWC;3—BBC-1;4—BBC-0.5;5—BBC-2

图 1 BSC、BWC、BBC-1、BBC-0.5、BBC-2 的 XRD 图

2.2 SEM 分析

2.2.1 不同 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 摩尔比条件下各个材料的 SEM 分析

BSC、BWC、BBC-1、BBC-0.5、BBC-2 的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,BSC 是由若干根棒状组成形似海胆状的 Bi_2S_3 和管状的碳纳米管。从图 2(b) 中可以看出,麦片状的 Bi_2WO_6 与碳纳米管相互交错,碳纳米管的存在将有利于电子

的传输。从图 2(c)、图 2(d)中可以看出,复合材料大小比较均一,原本呈麦片状的 Bi_2WO_6 由于加入海胆状 Bi_2S_3 使得 Bi_2WO_6 结构更为紧凑, Bi_2S_3 的棒状结构为 Bi_2WO_6 的片状生长提供了一定的支撑,从而使得其结构较纯物质相比更为聚集。图 2(d)中观察不到 Bi_2S_3 的棒状结构,进一步证实了麦片状 Bi_2WO_6 的生长在棒上的猜想。除此以外,还可以观察到碳纳米管存在于复合材料中,并且分散的也比较均匀。从图 2(e)中可以看到复合材料的片状结构比较明显,而从图 2(f)中可以看出复合材料的棒状结构比较明显,这些是与 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 所含不同的比例有关。所以,综合扫描电镜图的分析结果,成功制备了复合材料,并且由图像对比得到了最佳比例。

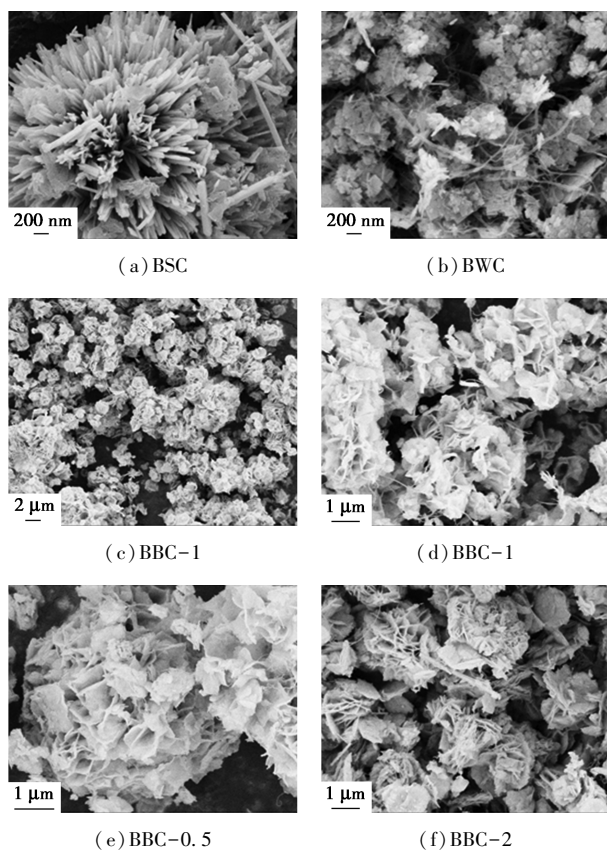


图 2 不同条件下各个材料的 SEM 图

2.2.2 SEM 能谱分析

BBC-1 的 mapping 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,复合材料 BBC-1 中 O、S、Bi、W 的质量分数分布比较均匀,说明了 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 都有形成且两者相互交错。C 来源于原材料中的碳纳米管,说明在生成的复合材料内部有碳纳米管的存在,只是在复合材料生长过程中被遮挡无法在图中观察到^[22]。

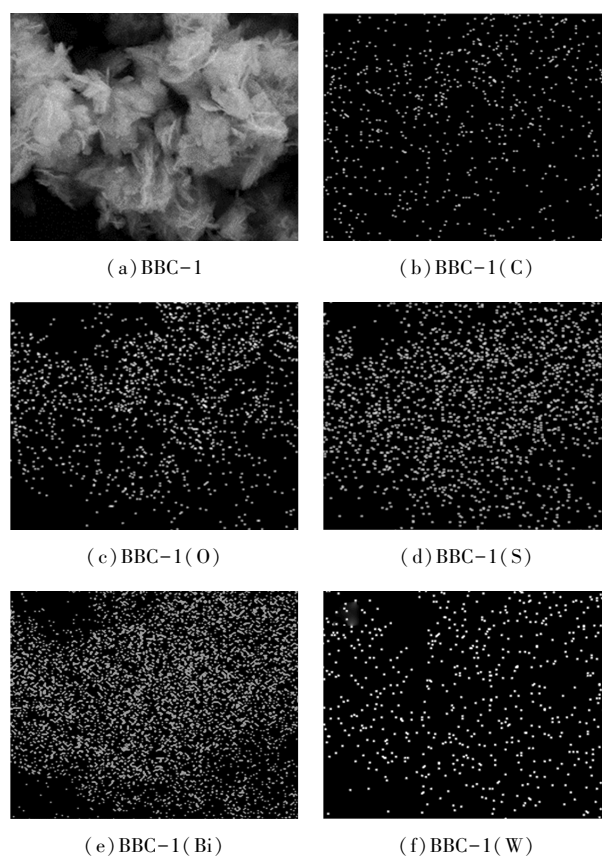


图 3 BBC-1 的 mapping 图

2.3 TEM 分析

复合材料的 TEM 照片如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,若干棒状结构组合而成的 Bi_2S_3 以及管状的 CNTs 与扫描电镜图中的图片相匹配。从图 (b)可以看出, Bi_2WO_6 的片状结构和 CNTs 的管状结构相互交错。从(c)图中可以看出, Bi_2S_3 的棒状结构明显较图 4(a)中的稀疏,并且在其周围负载着

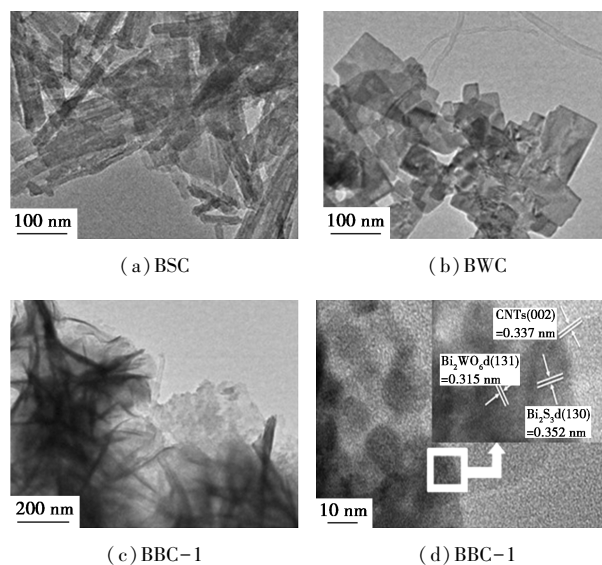


图 4 不同材料的 TEM 图

片状的 Bi_2WO_6 以及少许 CNTs, 充分说明 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 的紧密相连有利于两者之间异质结的构成。从图 4(d) 中可以清晰地看到 3 个方向晶格线的存在, 分别对应于 Bi_2WO_6 0.315 nm (131)^[37]、 Bi_2S_3 0.352 nm (130)^[38] 和 CNTs 0.337 nm (002) 方向的晶格间距^[39], 进一步证明了复合材料的成功制备。

2.4 XPS 分析

BBC-1 的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 复合材料里有 Bi、S、W、O 和 C 元素的存在。从图(b)中可以看出, 164.55 eV 和 159.30 eV 结合能附近的峰分别归属于 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$, 对应于复合材料晶体结构中的 Bi^{3+} ^[21]。从图 5(c) 中可以看出, 162.1 eV 和 160.8 eV 结合能附近的峰分别对应于 $\text{S } 2p_{1/2}$ 和 $\text{S } 2p_{3/2}$ ^[31]。从图 5(d) 中可以看出, 37.37 eV 和 35.29 eV 结合能附近的峰分别归属于 $\text{W } 4f_{5/2}$ 和 $\text{W } 4f_{7/2}$, 表明 W 在异质结中为八面体 WO_6 。从图 5(e) 中可以看出, O 1s 的 XPS 图谱中的 3 个峰分别位于 532.04 eV、531.59 eV 和 529.75 eV, 对应于 Bi_2WO_6 中表面氧和晶格氧^[22]。从图 5(f) 中可以看出, 在 285.8 eV 和 284.3 eV 结合能附近的峰分别对应于 CNTs 中的 C—C 和 C=C^[40]。

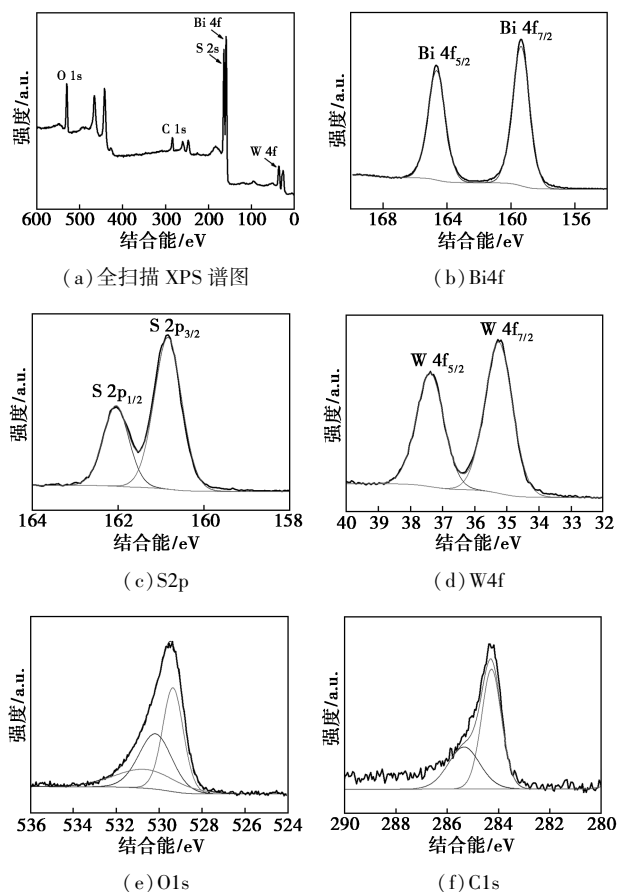


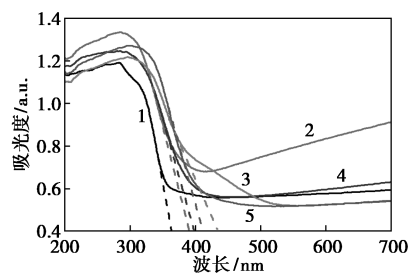
图 5 BBC-1 的各元素以及全扫描 XPS 谱图

2.5 UV-Vis DRS 分析

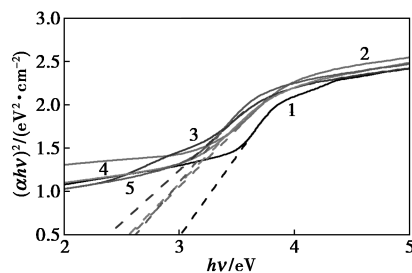
复合材料的 UV-Vis DRS 和 $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ 曲线如图 6 所示。通过 Kubelka-Munk 公式可以计算出所制备材料的带隙能^[40]。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

其中: α 为吸收系数; h 为普朗克常量; ν 为光频率; E_g 为带隙能。



(a) UV-Vis DRS 图



(b) $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ 曲线

1—BSC; 2—BWC; 3—BBC-1; 4—BBC-0.5; 5—BBC-2

图 6 不同材料的 UV-Vis DRS 图和 $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ 曲线

由图 6(a) 中可以看出, BSC、BWC、BBC-1、BBC-0.5、BBC-2 的光吸收边缘分别在 365、390、435、400 nm 和 410 nm, 除了 BBC-1 在可见光波段内, 其他几种复合材料基本在紫外光波段或者近紫外光波段。通过公式计算得到 BSC、BWC、BBC-1、BBC-0.5、BBC-2 的禁带宽度分别为 3.01、2.58、2.38、2.55 eV 和 2.62 eV, BBC-1 的光响应范围较二元复合材料和其他比例的三元复合材料明显扩大, 这是由于 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 之间形成了异质结而减小了复合材料的带隙宽度所导致。

2.6 I-t 与 EIS 曲线

BSC、BWC 和 BBC-1 三种材料在间歇性光源下的光电流-时间曲线如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出, 光照时材料中产生大量电子, 使得光电流的密度迅速增加; 当光照停止时, 材料中的电子与空穴迅速复合, 从而使得光电流的密度又迅速减小^[41]。因此, 光电流越大, 则光生电子迁移能力越强。与二元复合材料 BSC 和 BWC 相比, 三元复合

材料 BBC-1 具有更大的光电流密度,这是由于 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 之间形成了异质结从而促进电荷的分离,使得材料具有较好的光电效应。BSC、BWC 和 BBC-1 三种材料在光照条件下的交流阻抗图如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出,曲线的半径越小则代表电荷转移时的电阻越小。BBC-1 较 BSC 和 BWC 具有更小的半径,即具有更小的电荷转移电阻,因此,其具有更好的电荷分离能力以及更高的电子转移效率。

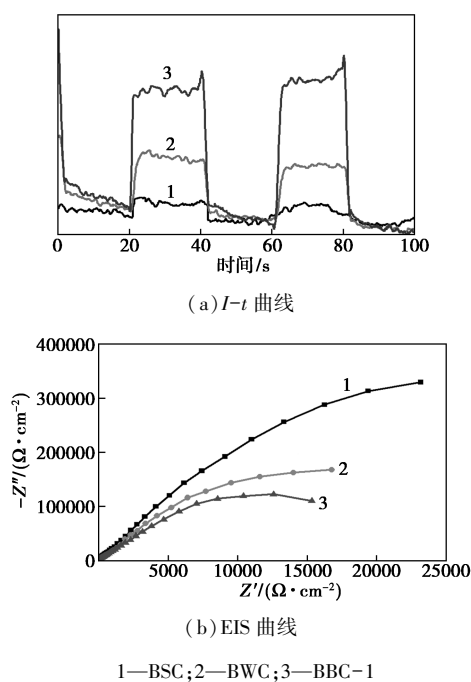


图 7 BSC、BWC 以及 BBC-1 的 $I-t$ 和 EIS 曲线

2.7 光催化性能分析

可见光下盐酸四环素的降解测试曲线如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出,在经过 30 min 的暗吸附后,催化剂基本达到吸附饱和状态,所以将 30 min 作为吸附平衡时间点。从图 8(b) 中可以看出,BSC 和 BWC 对 TCH 的降解效率分别为 40% 和 70%,而 BBC-1 对 TCH 的降解效率高达 92%,并且在光照 60 min 后基本完成催化,这归因于 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 形成的异质结,而 CNTs 的加入又增加了复合材料的导电性,所以增强了材料的光催化性能。考虑到实际的工业应用,对催化剂 BBC-1 的循环使用情况进行测试,结果如图 8(c) 所示。每次进行 90 min 的降解实验时,将取得的样品在 8 000 r/min 的条件下离心 3 min,倒去上层清液后收集样品烘干并用于下一次的降解实验。经过 3 次试验后,催化剂的降解效率仍旧可以达到 87%。由于回收样品过程中有一定的质量损失,所以降解效率有一定的减小。

这也说明了复合材料 BBC-1 在可见光下具有较高的光催化降解效率,并且具有稳定的催化性能且可重复利用。

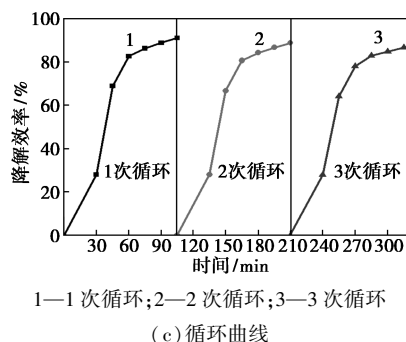
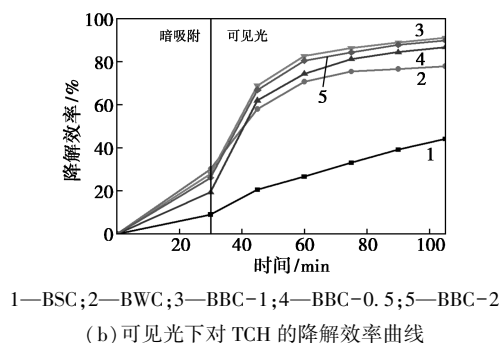
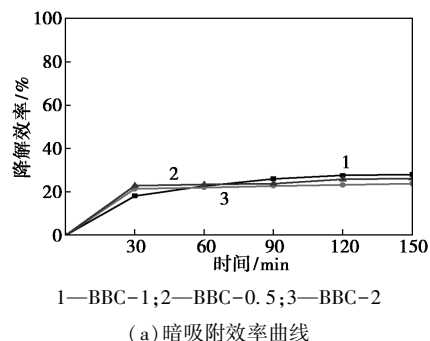


图 8 不同催化剂材料的暗吸附效率曲线、在可见光下对 TCH 的降解效率曲线及循环曲线

2.8 光催化氧化动力学

为了进一步研究不同催化剂降解 TCH 的速率,不同催化剂的动力学拟合曲线如图 9 所示。结果表

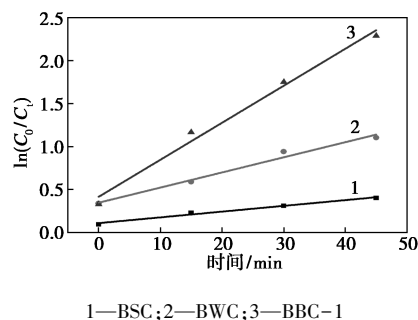


图 9 不同材料的催化降解速率常数

明,光催化材料 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 之间呈线性关系,符合一阶动力学关系式^[42]:

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

其中: C_0 为初始质量浓度,mg/L; C_t 为反应 t 时间后的质量浓度,mg/L; k 为一级反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间。

不同材料的动力学参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,BBC-1 的降解速率较 BSC 和 BWC 快,且拟合程度也高于 BSC 和 BWC。

表 1 催化动力学参数

催化剂	k/min^{-1}	R^2
BSC	0.007	0.979
BWC	0.018	0.974
BBC-1	0.043	0.982

3 结论

主要介绍了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ 光催化材料的制备以及结构表征,测定了其光催化降解性能并提出 Type-II 型异质结光催化降解机理。首先通过一步水热法合成了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ 三元复合材料,为了更好地对比,按照同样的步骤制备了二元复合材料 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ 。通过 XRD 以及 SEM 表征分析发现,三元复合材料在 Bi_2S_3 和 Bi_2WO_6 用量比例为 1:1 时结构最为规则。其次,通过光催化降解实验可以得到 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ 三元复合材料具有较二元复合材料 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNTs}$ 更优异的光催化性能。

参考文献

- [1] Wang K, Wu J, Zhu M, *et al.* Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO metal-organic framework composites [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 284: 121200.
- [2] Grgi I, Ana-Marija I B, Babi S, *et al.* UV filters as a driver of the antibiotic pollution in different water matrices [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 289(623): 112389.
- [3] Cerrillo J L, López-Hernández I, Palomares A E. Catalytic removal of bromates from water: A hands-on laboratory experiment to solve a water pollution problem through catalysis [J]. *Journal of Chemical Education*, 2021, 98(5): 1726–1731.
- [4] Han M, Wang S, Chen X, *et al.* Spinel CuB_2O_4 (B=Fe, Cr, and Al) oxides for selective adsorption of congo red and photocatalytic removal of antibiotics [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(8): 11194–11207.
- [5] Ren H, Bai R, Huang F, *et al.* Decorating upconversion

- nanoparticles mediated by both active and inert shells on $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ for the photocatalytic degradation of antibiotics and organic dyes [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(8): 4864–4873.
- [6] Minale M, Gu Z, Guadie A, *et al.* Application of graphene-based materials for removal of tetracyclines using adsorption and photocatalytic-degradation: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 276: 111310.
- [7] Ali N E, Al-Gheethi A, SAPHIRA R M R M, *et al.* Sustainable approaches for removal of cephalexin antibiotic from non-clinical environments: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126040.
- [8] He Z, Xia Y, Su J, *et al.* Fabrication of magnetically separable $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ nanocomposites and excellent photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Optical Materials*, 2019, 88: 195–203.
- [9] Li L, Gao H, Liu G, *et al.* Synthesis of carnation flower-like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ photocatalyst and its promising application for photoreduction of Cr(VI) [J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(3): 103481.
- [10] Moradi M, Hasanvandian F, Isari A A, *et al.* CuO and ZnO co-anchored on g-C₃N₄ nanosheets as an affordable double Z-scheme nanocomposite for photocatalytic decontamination of amoxicillin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119838.
- [11] Vijayakumar E, Govinda R M, Narendran M G, *et al.* Promoting spatial charge transfer of ZrO₂ nanoparticles: Embedded on layered MoS₂/g-C₃N₄ nanocomposites for visible-light-induced photocatalytic removal of tetracycline [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(6): 5079–5095.
- [12] Rong F, Lu Q, Mai H, *et al.* Hierarchically porous WO₃/CdWO₄ fiber-in-tube nanostructures featuring readily accessible active sites and enhanced photocatalytic effectiveness for antibiotic degradation in water [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 21138–21148.
- [13] Lu J, Fang C, Wang G, *et al.* Design of one-dimensional cadmium sulfide/polydopamine heteronanotube photocatalysts for ultrafast degradation of antibiotics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(2): 1100–1110.
- [14] Sayed M, Khan J A, Shah L A, *et al.* Solar light responsive poly(vinyl alcohol)-assisted hydrothermal synthesis of immobilized TiO₂/Ti film with the addition of peroxydisulfate for photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: A mechanistic approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 122(1): 406–421.
- [15] Wu J, Fang X, Zhu Y, *et al.* Well-designed TiO₂@UiO-66-NH₂ nanocomposite with superior photocatalytic activity for tetracycline under restricted space [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 12911–12917.
- [16] Dou H, Long D, Rao X, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics of gaseous formaldehyde flow using TiO₂ nanowires [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4456–4465.

- [17] Ravikumar M P, Bharathkumar S, Urupalli B, *et al.* Insights into the photocatalytic memory effect of magneto-plasmonic Ag-Fe₃O₄@TiO₂ ternary nanocomposites for dye degradation and H₂ production under light and dark conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 11503–11514.
- [18] Sambaza S S, Maity A, Pillay K. Polyaniline-coated TiO₂ nanorods for photocatalytic degradation of bisphenol a in water [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(46): 29642–29656.
- [19] Liu R, Wu L, Liu H, *et al.* High-efficiency photocatalytic degradation of tannic acid using TiO₂ heterojunction catalysts [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(43): 28538–28547.
- [20] Liu X, Fan B, Wang Z, *et al.* Dynamic internal field engineering in BaTiO₃-TiO₂ nanostructures for photocatalytic dye degradation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(4): 3742–3749.
- [21] Li B, Lai C, Zeng G, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of Z-Scheme Bi₂Fe₄O₉/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(22): 18824–18836.
- [22] Khan U A, Liu J, Pan J, *et al.* One-pot fabrication of hierarchical floating Bi-Bi₂S₃-Bi₂WO₆/expanded perlite photocatalysts for efficient photocatalysis of organic contaminants utilized sunlike illumination [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(22): 9286–9299.
- [23] Yang P, Zhang J, Chen C, *et al.* CdTe quantum dot/Bi₂WO₆ nanosheet photocatalysts with a giant built-in electric field for enhanced removal of persistent organic pollutants [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 5128–5139.
- [24] Zhu B, Song D, Jia T, *et al.* Effective visible light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin over flower-like Fe₃O₄/Bi₂WO₆ composites [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(2): 1647–1656.
- [25] Bai J, Ren X, Chen X, *et al.* Oxygen vacancy-enhanced ultrathin Bi₂O₃-Bi₂WO₆ nanosheets' photocatalytic performances under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2021, 37(16): 5049–5058.
- [26] Yang Y, Liu B, Xu J, *et al.* The synthesis of h-BN-Modified Z-scheme WO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for enhancing visible light photocatalytic degradation of tetracycline pollutants [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(7): 6035–6045.
- [27] Fenelon E, Bui D P, Tran H H, *et al.* Straightforward synthesis of SnO₂/Bi₂S₃/BiOCl-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ composites for drastically enhancing Rhodamine B photocatalytic degradation under visible light [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(32): 20438–20449.
- [28] Chen C, Bi W, Xia Z, *et al.* Hydrothermal synthesis of the CuWO₄/ZnO composites with enhanced photocatalytic performance [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(22): 13185–13195.
- [29] Cheng Y, Shah N H, Yang J, *et al.* Bi-based Z-Scheme nanomaterials for the photocatalytic degradation of organic dyes [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(10): 6418–6427.
- [30] Mandal S, Ananthkrishnan R. Double effects of interfacial Ag nanoparticles in a ZnO multipod@Ag@Bi₂S₃ Z-scheme photocatalytic redox system; Concurrent tuning and improving charge-transfer efficiency [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(11): 7681–7699.
- [31] Cao J, He J, Ye J, *et al.* Urchin-like Bi₂S₃/Ag nanostructures for photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(2): 1260–1269.
- [32] Zhang C, Wang W, Zhao M, *et al.* Construction of Zn_xCd_{1-x}S/Bi₂S₃ composite nanospheres with photothermal effect for enhanced photocatalytic activities [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 303–11.
- [33] Tian J, Zhu Z, Liu B. Novel Bi₂MoO₆/Bi₂WO₆/MWCNTs photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards degradation of RB-19 under visible light irradiation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 581: 123798.
- [34] Jiang D, Ma W, Xiao P, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/carbon nanotube/Bi₂WO₆ ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 693–700.
- [35] Mirzaeifard Z, Shariatinia Z, Jourshabani M, *et al.* ZnO photocatalyst revisited; Effective photocatalytic degradation of emerging contaminants using S-Doped ZnO nanoparticles under visible light radiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(36): 15894–15911.
- [36] Wang F, Liu Z, Dong Y, *et al.* Boosting visible light photocatalysis of Ag₆Si₂O₇/dandelion shaped Bi₂S₃ heterojunctions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128732.
- [37] Deng X X, Tian S, Chai Z M, *et al.* Boosted activity for toluene selective photooxidation over Fe-doped Bi₂WO₆ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(30): 13528–13538.
- [38] Zhang Y, Jin Z, Liu D, *et al.* S-scheme Bi₂S₃/CdS nanorod heterojunction photocatalysts with improved carrier separation and redox capacity for pollutant removal [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 5448–558.
- [39] Ling Y, Cao T, Liu L, *et al.* Fabrication of noble metal nanoparticles decorated on one dimensional hierarchical polypyrrole@MoS₂ microtubes [J]. *J Mater Chem B*, 2020, 8(34): 7801–7811.
- [40] Xu M L, Jiang X J, Li J R, *et al.* Self-assembly of a 3D hollow BiOBr@Bi-MOF heterostructure with enhanced photocatalytic degradation of dyes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(47): 56171–56180.
- [41] Murali A, Sarswat P K, Sohn H Y. Enhanced photocatalytic activity and photocurrent properties of plasma-synthesized indium-doped zinc oxide nanopowder [J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 11: 60–68.
- [42] Liu J, Li J, Wei F, *et al.* Ag-ZnO submicrometer rod arrays for high-efficiency photocatalytic degradation of congo red and disinfection [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11258–11266. ■