

氢化改性钒基催化剂降解氯苯的机理研究

陈士杰¹, 宗建成¹, 傅一泉², 罗京², 秦恒飞^{2*}

(1.常州刘国钧高等职业技术学校, 江苏常州 213025;
2.江苏理工学院资源与环境工程学院, 江苏常州 213001)

摘要:为了在低温下高效、稳定地降解挥发性氯代有机污染物(CVOCs),以偏钒酸铵为 VO_x 前驱体制备2D纳米片与3D纳米结构的互穿多孔网络结构的 $L-V_2O_5$ 催化剂,并通过氢化技术对催化剂中部分 V^{5+} 进行还原($H-V_2O_5$)。结果表明,该氢化技术降低了催化剂中部分 V^{5+} 的化学价态,增加了 $V-O(II)$ 和 $V-O(IV)$ 上的氧空位数量和催化剂表面活性氧数量。在275°C时,相较于 $L-V_2O_5$, $H-V_2O_5$ 对氯苯催化降解的效率提高了约40%。

关键词:多孔网络结构;钒基催化剂;氢化技术;氯苯降解;含氯挥发性有机物

中图分类号:O6-3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0167-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.031

Mechanism studies on degradation of chlorobenzene over hydrogenation-modified vanadium-based catalysts

CHEN Shi-jie¹, ZONG Jian-cheng¹, FU Yi-xiao², LUO Jing², QIN Heng-fei^{2*}

(1.Changzhou Liu Guojun Vocational Technology College, Changzhou 213025, China;

2.School of Resources and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: To efficiently and stably degrade chlorine-containing volatile organic compounds (CVOCs) at low temperature, $L-V_2O_5$ catalysts with interpenetrating porous network structures of 2D nanosheets and 3D nanostructures are prepared by using ammonium metavanadate as a VO_x precursor. Furthermore, part of V^{5+} in the catalysts is reduced through hydrogenation to form $H-V_2O_5$. Results show that this hydrogenation technique decreases the chemical valence of some V^{5+} in the catalyst, increases the number of oxygen vacancies on $V-O(II)$ and $V-O(IV)$, and increases the amount of active oxygen on the catalyst surface. The catalytic degradation efficiency of chlorobenzene by $H-V_2O_5$ at 275°C is around 40% higher than that by $L-V_2O_5$.

Key words: porous network structure; vanadium-based catalyst; hydrogenation technology; degradation of chlorobenzene; chlorine-containing volatile organic compounds

垃圾焚烧烟气中包括氯苯、二氯甲烷和多氯联苯等一系列可挥发性的氯代有机污染物(CVOCs), CVOCs对人体和环境都有巨大危害,尤其CVOCs的过量排放导致有机气溶胶、过氧乙酰硝酸盐和对流层臭氧的增加^[1-3]。因此,开发具有优良的先进催化材料以提高CVOCs降解效率显得尤为迫切。目前用于CVOCs催化氧化的常用催化剂包括贵金属催化剂($Pd^{[4]}$ 、 $Pt^{[5]}$ 、 $Ru^{[6]}$ 等)和过渡金属氧化物($Cu^{[7]}$ 、 $Fe^{[8]}$ 、 $Mn^{[9]}$ 、 $V^{[10]}$ 、 $Ce^{[11]}$ 、 $Mo^{[12]}$ 、 $Co^{[13]}$ 等),虽然贵金属催化剂具有较高的催化活性,但同时也具有易中毒、低稳定性、易产生多氯副产物和高成本等问题^[14],而过渡金属氧化物因其较好的催化活性且低成本逐步受到关注。五氧化二钒(V_2O_5)作为一种易还原的过渡金属氧化物,具有良好的催化活性和稳定性,其良好的稳定性主要与钒基催化剂上氯与 VO_x 的弱相互作用有关。钒在其各种还原相

中以各种氧化态的形式存在,这种多种价态结构使其具有高氧化还原性。在催化应用中,氧空位的存在可以诱导周围的电子积聚,使相邻钒原子的氧化态从 V^{5+} 变为 V^{4+} 或更低价态^[15]。正是这些氧空位提升了 VO_x 的催化性能,使其在CVOCs降解过程中表现出卓越的催化效果。

过渡金属的掺杂可以有效地增加催化剂中的氧空位数量,氧空位可以用作电子捕获位点,促进周围过渡金属氧化物的电荷转移,并充当活化氧分子的电子供体和吸附位点,改变晶体结构和表面特性,提高其氧化还原性能^[16]。相关研究表明^[17],V和Mn中心的最大配位数通常为6, $Mn(VO_3)_2$ 中的Mn和V中心显示出饱和配位模式,分别与氧原子配位4和5,证明其表面含有大量氧空位。 $Mn(VO_3)_2$ 中的 V^{5+} 作为含氧离子,对 MnO_2 的晶体结构有很大影响,因为高价金属离子比其他低价金属离子具有更

收稿日期:2024-05-16;修回日期:2024-06-28

基金项目:教育部高等学校科学研究发展中心专项课题(ZJXF2022320)

作者简介:陈士杰(1982-),男,硕士,副教授,主要研究方向为化学合成及虚拟仿真实验的教学,shijiechen8888@163.com;秦恒飞(1984-),男,博士,教授,主要研究方向为化学催化剂的合成,通讯联系人,jlgqinhf@jsut.edu.cn。

高的电荷密度,这使得其更容易激活催化剂表面吸附的分子氧,特别是反应气体中的 O_2 分子更有利于通过单电子转移过程吸附和活化在表面氧空位上,形成单原子氧离子(O^-),从而提高吸附在氧空位表面上的氧的量,以实现氯苯的低温催化降解^[18]。

目前制备钒基催化剂的常用方法包括浸渍法、水热法以及溶胶-凝胶法等。制备方法的不同很大程度上影响了催化剂表面活性氧数量、比表面积以及氧空位的数量。笔者通过水热—冷冻干燥—氢化改性三步法制备具有高表面氧空位的钒基催化剂,研究了氢化改性对钒基催化剂氧空位数量的影响,并对催化剂催化降解氯苯气体的性能进行了研究。

1 材料与试剂

1.1 试剂与仪器

偏钒酸铵(NH_4VO_3)、浓盐酸、氯苯,国药集团化学试剂有限公司生产;高纯空气(O_2/N_2)、氢气/氩气(H_2/Ar)、氩气(Ar)、氮气(N_2),常州京华气体有限公司生产;蒸馏水,自制。

X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产;Sigma 500 型扫描电子显微镜,德国蔡司 ZEISS 生产;Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞生产;RM2000 型 Raman 光谱仪,英国 Renishaw 公司生产;催化反应装置,上海凡伟仪器设备有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将 4 mmol NH_4VO_3 粉末添加到 78 mL 蒸馏水中,并将 2 mL 浓盐酸滴加到溶液中搅拌 1 h,使其混合均匀。然后,将其密封到 100 mL 的高压釜中加热至 200℃ 并反应 1 h,生成 V_2O_5 凝胶,冷冻干燥 48 h。将冷冻干燥后的 V_2O_5 在空气氛围中加热至 350℃ 保持 2 h 形成 L- V_2O_5 。L- V_2O_5 在 300℃ 的 H_2 气氛中氢化 3 h 获得 H- V_2O_5 。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X 射线衍射分析

将样品研磨成粉末,通过 X 射线衍射仪在 10~90° 的 2θ 范围内对样品进行 XRD 分析,Cu $K\alpha$ 辐射,电流为 30 mA,电压为 40 kV。

1.3.2 X 射线光电子能谱分析

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试催化剂表面各金属氧化物化学价态,以 Al $K\alpha$ 辐射为激发源。

1.3.3 场发射扫描电子显微镜表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM)和能量色

散 X 射线光谱仪(EDS)表征合成样品的微观结构和形态,以探索元素在制备样品上的分布。

1.3.4 Raman 光谱分析

通过拉曼光谱仪(RM2000)分析样品的 Raman 光谱。激光发射源为 Ar^+ 离子激光,激光波长为 514 nm,测试范围为 90~1 200 nm。

1.3.5 透射电子显微镜表征

通过 JOEL JEM 2100F (200 kV) 型透射电镜(TEM)研究样品的微观结构,分析前在超声作用下分散在乙醇中。

1.4 催化降解性能的分析方法

1.4.1 实验过程

在具有 8 mm 内径石英管的固定床反应器中测量样品的催化活性。将制备的催化剂(300 mg)添加到反应器床中,并在两端用石英棉固定催化剂。氯苯蒸气通过氯苯液体的恒温鼓泡产生。用高纯度空气作为载气携带氯苯气体,然后用第 2 路高纯度空气稀释,可以通过载气流量、温度以及第 2 路稀释气体来控制反应装置中的氯苯(CB)浓度。对于氯苯催化降解,反应物进料由 500 $\mu\text{g/g}$ 氯苯、21% O_2 和平衡 N_2 组成。使用 2 个质量流量控制器(D08-3E)调节进气流量,气体小时空速($GHSV$)保持在 20 000 h^{-1} 。反应温度由负载在催化剂床芯中的热电偶监测,测量范围为 100~500℃。通过配备火焰离子化检测器(FID 1 和 FID 2)的在线气相色谱仪定量分析反应产物 CB、CO 和 CO_2 的浓度。

1.4.2 分析方法

CB 去除率、 CO_2 选择性和 $GHSV$ 的计算式分别为:

$$\text{Conversion} = [(C_{CB,in} - C_{CB,out})/C_{CB,in}] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Mineralization} = [C_{CO_2,out}/(6\Delta C_{CB})] \times 100\% \quad (2)$$

$$GHSV = q_v/(\pi hr^2) \quad (3)$$

式中: C_{in} 和 C_{out} 分别为反应前后测得的物质浓度; ΔC_{CB} 为降解 CB 的浓度; q_v 为每小时的进料量。在测定催化剂活性之前,通过气相色谱连续 4 h 记录氯苯的质量分数,结果如图 1 所示。24 个样品的平均质量分数为 500 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差为 2.0%。

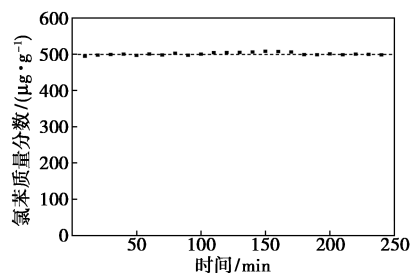


图 1 氯苯质量分数的稳定性

2 结果与分析

2.1 H-V₂O₅ 催化剂的物化性质

氢化前后催化剂宏观颜色的变化如图 2(a)、图 2(b)所示。从图 2(a)可知,在 350℃ 空气氛围下对前驱物进行碳化,可以得到黄色固体,由颜色判断可知为 V⁵⁺。从图 2(b)可知,对催化剂进行氢化处理后得到橙色固体,说明钒的价态可能发生改变,部分 V⁵⁺ 被还原成 V⁴⁺。催化剂氢化前后的 X 射线衍射图(XRD)如图 2(c)所示。从图 2(c)中可以看出,氢化前,2θ 为 15.3、20.3、26.2、30.9° 的衍射峰分别对应于层状 V₂O₅ 的(200)、(010)、(101)和(400)晶面(PDF#74-1595)。说明在氢化前催化剂主要是 V₂O₅ 的结构。然而氢化后,在 28.2° 和 37.9° 出现新的衍射峰,分别对应单斜晶系 VO₂ 的(120)和(111)晶面。表明在氢化过程中部分钒元素被还原,证实催化剂中存在多价态的钒。这种多价态的钒为氧空位的形成创造了有利条件。

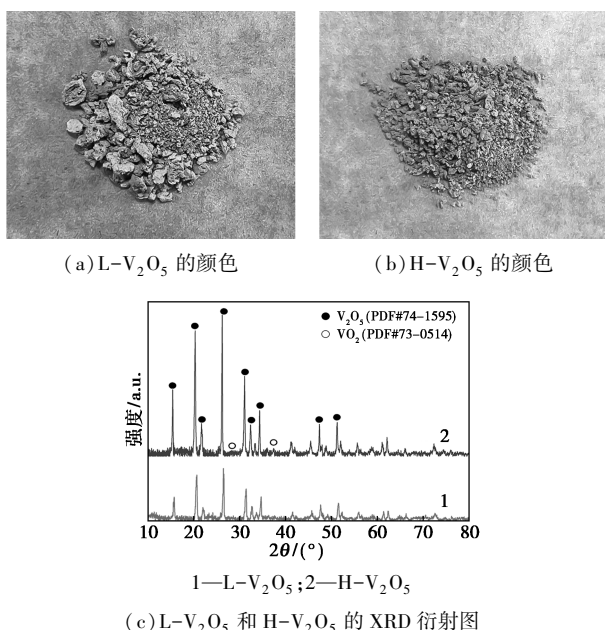


图 2 氢化前后催化剂颜色的变化及 L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的 XRD 衍射图

利用 SEM 进一步表征 L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的微观结构,结果如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(c)中可以看出,L-V₂O₅ 形成 3D 纳米结构与 2D 纳米片的互穿结构。同时从图 3(d)~图 3(f)中可以看出,在 H₂ 下通过热处理氢化后,H-V₂O₅ 仍然保留了原始 L-V₂O₅ 纳米片的微观结构。2D 纳米片和 3D 纳米的互穿结构在催化反应过程中为反应气体接触提供了更大的比表面积、氧空位数量和活性位点数量。

这些特征有利于氯苯在催化剂表面的吸附,提高催化剂的催化活性^[19]。从图 3(h)中可以看出,催化剂拥有大量孔隙结构,孔径集中在 3~4 nm。介孔结构与芳香环的动力学直径相匹配,在催化反应过程中有利于反应物的吸附,同时介孔孔道可作为解离通道,使产物快速脱离催化剂。从图 3(i)中可以看出,在催化剂表面可以观察到有序结晶区域,晶格条纹分别对应于 V₅O₂ 的(110)和 VO₂(120)晶面,这与 XRD 表征结果一致。

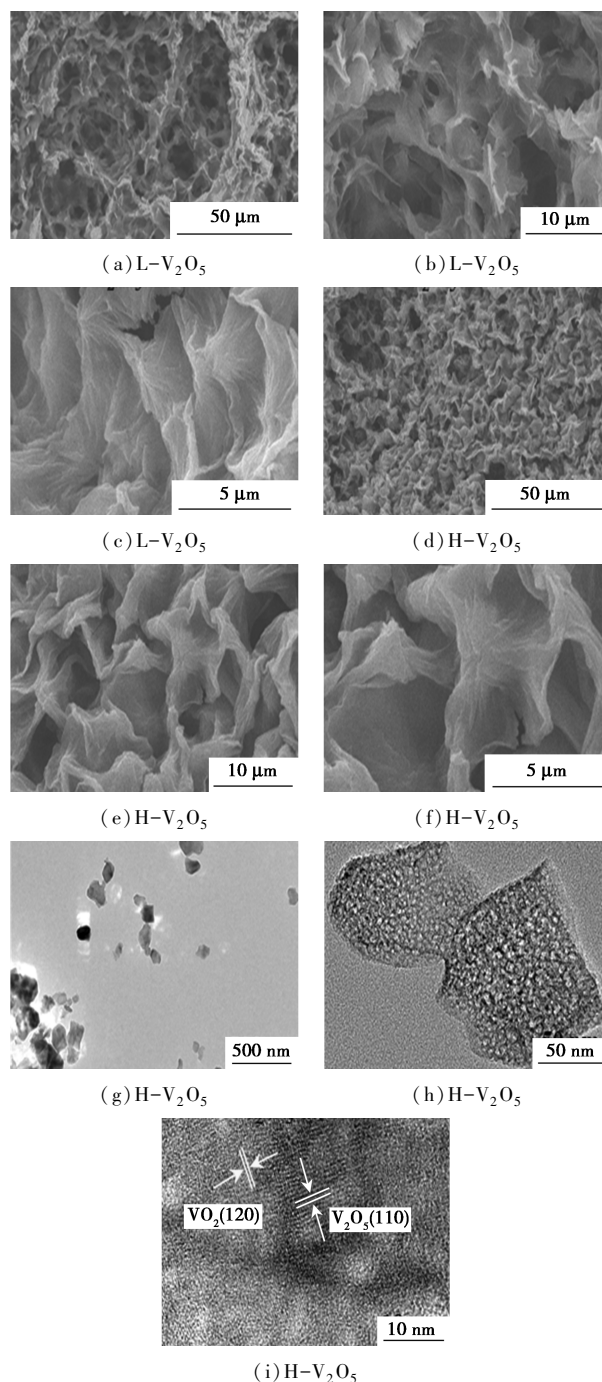


图 3 L-V₂O₅、H-V₂O₅ 的 SEM 图及 H-V₂O₅ 的 TEM 图

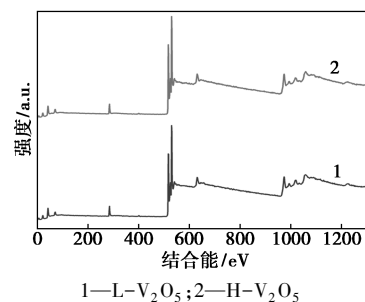
催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)图如图 4 所示。从图 4(b)中可以看出,解卷积氧(O 1s)光谱由 530.3、531.6 eV 和 532.3 eV 3 个组分组成,分别归因于晶格氧、表面氧和表面羟基。通常氧空位可以加速氧化过程,有利于表面氧原子的释放以及活化,从而进一步提高催化的氧化活性。对 L-V₂O₅ 氧特征的峰面积进行积分计算发现,H-V₂O₅ 的表面氧数量增加了 1 倍(如表 1 所示),对催化剂的活性有较大的提升,并且氧空位有利于周围电子的积聚^[20]。从图 4(c)中可以看出,催化剂所对应的 V 2p 的特征峰除了来自 V⁵⁺的 V 2p 3/2 在 517.7 eV 处的强峰之外,还观察到了 V⁴⁺在 516.1 eV 处的弱峰。与原始 V₂O₅ 相比,H-V₂O₅ 的 V⁵⁺峰有轻微移动以及 V⁴⁺数量的增加,证明氧空位的存在。由表 1 可知,氢化改性后, H-V₂O₅ 催化剂中氧空位(O_{surface}/O_{lattice})的数量提升了 2.13 倍,加快周围过渡金属氧化物的电荷转移,并充当活化氧分子的电子供体和吸附位点,从而促进反应气体中的氧分子更有利于通过单电子转移过程在表面氧空位上吸附和活化。

表 1 L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 催化剂的 XPS 数据

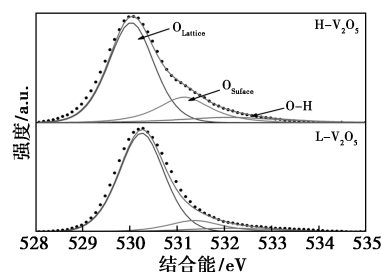
样品	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	O _{surface} /O _{lattice}
H-V ₂ O ₅	1.04	0.32
L-V ₂ O ₅	0.24	0.15

V₂O₅ 结构中存在 3 种不同类型的钒氧键:末端氧钒(V=O₁)、2 个钒位点的双桥氧和三桥氧^[21]。每个钒原子的最近邻形成 1 个扭曲的八面体,其中 1 个垂直于(001)面的钒氧键(V=O₁)较短(1.58 Å);另一个由与相邻层中的氧原子与连接 2 个相邻的钒原子键合,钒氧键较长(2.79 Å),2 个 V—O 键长为 1.77 Å,三重配位氧(称为 O₃)连接 3 个 V—O 键长为 1.88、1.88 Å 和 2.02 Å^[22]。而 Tepper 等^[20]通过高分辨率电子能量损失光谱(HREELS)和 ARUPS 技术研究了无载体 V₂O₅ 表面对原子氢的反应性,发现活性最高的氧原子是桥接氧,而末端和三重配位相对于原子氢的相互作用较为稳定。从图 4(d)中可以看出,通过 Raman 分析催化剂的表面氧空位,L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 在 143、194、281、404、480、525、697 cm⁻¹和 994 cm⁻¹处出现的特征峰是典型的 α-V₂O₅ 拉曼峰。在 697 cm⁻¹和 994 cm⁻¹处出现的特征峰来自于 V—O(I)和 V—O(III)键的拉伸振动,而 525 cm⁻¹和 480 cm⁻¹处的特征峰对应于 V—O(IV)键的伸缩振动及 V—O(II)

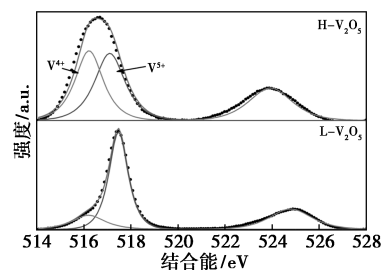
键的弯曲振动。404 cm⁻¹和 281 cm⁻¹处的峰归属于 V—O(I)键的振动,194 cm⁻¹和 143 cm⁻¹处的 2 个峰则为 [VO₅]-[VO₅] 振动。氢化后,480 cm⁻¹和 525 cm⁻¹处的拉曼峰明显地降低,表明氧空位主要位于桥接 V—O(II)和 V—O(IV)位点。



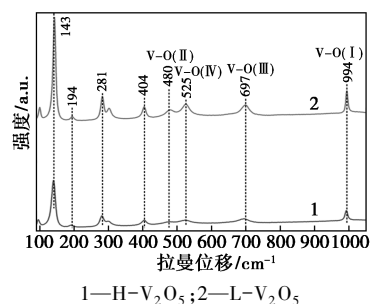
(a) L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的 XPS 能谱图



(b) L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的 O 1s 高分辨能谱图



(c) L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的 V 2p 高分辨能谱图



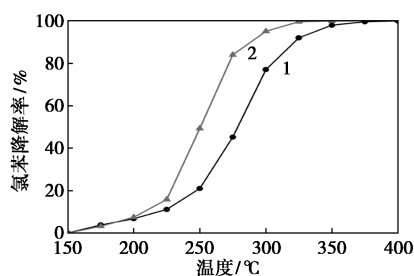
(d) L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的 Raman 能谱图

图 4 L-V₂O₅ 和 H-V₂O₅ 的 XPS 能谱图及 Raman 光谱图

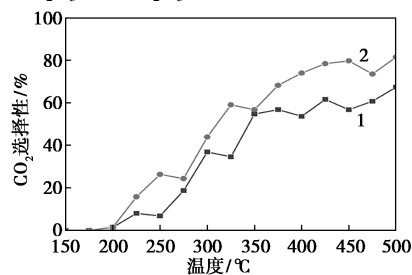
2.2 氢化前后 V₂O₅ 对氯苯催化降解性能研究

氢化前后催化剂对氯苯降解的影响和 CO₂ 选择性如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,氢化改性后 H-V₂O₅ 催化剂的活性明显增加,氯苯催化降解

的温度明显降低,其作用机制是:① $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 表面含有大量氧空位,是未改性前 2.13 倍,有利于在催化反应中吸附更多的氧,为钒的氧化/还原循环提供更高的活性;②与晶格氧相比,表面氧的迁移率更高,有利于降低催化反应能垒;③2D 纳米片和 3D 纳米的互穿结构延长了气体与催化剂的接触时间,对氯苯降解具有限域催化作用。具体的催化性能如表 2 所示, $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 呈现出优异的催化降解效率,在温度为 251℃ 条件下催化降解效率为 50% (T_{50}),而当催化温度升至 290℃ 时,降解效率可达 90% (T_{90}),与未改性相比分别降低了 27℃ 和 34℃。在 275℃ 时,与 $\text{L-V}_2\text{O}_5$ 相比, $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 对氯苯催化降解的效率提高了约 40%,节能减排效果显著。在氯苯氧化降解过程中,吸附在催化剂表面上的氯苯被氧空位中的活性氧物种氧化降解,从图 5(b) 中可以看出,改性前后 CO_2 的择性分别为 81% 和 67%,表明 $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 具有深度的氧化性能。



(a) $\text{L-V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 对氯苯催化降解效率的影响



(b) $\text{L-V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 对 CO_2 选择性的影响

1— $\text{L-V}_2\text{O}_5$; 2— $\text{H-V}_2\text{O}_5$

图 5 $\text{L-V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 催化剂在氯苯氧化中的催化性能

注:反应条件:CB 质量分数为 500 $\mu\text{g/g}$, $GHSV$ 为 20 000 h^{-1} , 催化剂质量为 300 mg。

表 2 $\text{L-V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 催化剂的催化性能

样品	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
$\text{L-V}_2\text{O}_5$	278	324
$\text{H-V}_2\text{O}_5$	251	290

3 结论

将偏钒酸铵作为钒基催化剂的前驱体,通过水

热冷冻干燥制备了 2D 纳米片与 3D 纳米结构的互穿多孔网络催化剂,采用氢化改性技术可有效地调控催化剂的微结构以及氧空位的数量,有效地改善氧物种的迁移和活化,实现氯苯在低温下的催化降解。在 $GHSV=20\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的空速下,氢化后 $\text{H-V}_2\text{O}_5$ 催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 251℃ 和 290℃,相比 $\text{L-V}_2\text{O}_5$ 对氯苯的降解温度降低了 27℃ 和 34℃。该催化剂具有突出的竞争优势和显著的节能减排效果,氢化改性调控氧空位数量策略可为钒基催化剂大规模应用提供理论基础和技术依据。

参考文献

- [1] Su Y, Fu K, Pang C, *et al.* Recent advances of chlorinated volatile organic compounds' oxidation catalyzed by multiple catalysts: Reasonable adjustment of acidity and redox properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56: 9854–9871.
- [2] Taralungam M, Innocent B, Mijoin J, *et al.* Catalytic combustion of benzofuran and of a benzofuran/1, 2-dichlorobenzene binary mixture over zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 75(1/2): 139–146.
- [3] Dai C, Zhou Y, Peng H, *et al.* Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: A review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 62: 106–119.
- [4] Bi F, Zhang X, Chen J, *et al.* Excellent catalytic activity and water resistance of UiO-66-supported highly dispersed Pd nanoparticles for toluene catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2020, 269: 118767.
- [5] Liu X, Chen L, Zhu T, *et al.* Catalytic oxidation of chlorobenzene over noble metals (Pd, Pt, Ru, Rh) and the distributions of polychlorinated by-products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 90–98.
- [6] Dai Q, Bai S, Wang Z, *et al.* Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 126: 64–75.
- [7] He C, Yu Y, Shi J, *et al.* Mesoporous Cu-Mn-Ce-O composites with homogeneous bulk composition for chlorobenzene removal: Catalytic performance and microactivation course [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 157: 87–100.
- [8] Wang Y, Wang G, Deng W, *et al.* Study on the structure-activity relationship of Fe-Mn oxide catalysts for chlorobenzene catalytic combustion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125172.
- [9] Weng X, Sun P, Long Y, *et al.* Catalytic oxidation of chlorobenzene over $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{HZSM-5}$ catalysts: A study with practical implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 8057–8066.
- [10] Huang H, Gu Y, Zhao J, *et al.* Catalytic combustion of chlorobenzene over VO_x/CeO_2 catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 326: 54–68.
- [11] Long G, Chen M, Li Y, *et al.* One-pot synthesis of monolithic Mn-Ce-Zr ternary mixed oxides catalyst for the catalytic combustion of chlorobenzene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 964–973.

(下转第 179 页)

- [9] Guanghui X, Yang L, Yong Y. Effects of polystyrene microplastics on uptake and toxicity of phenanthrene in soybean [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 147016–147016.
- [10] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J Comput Chem*, 2012, 33(5): 580–592.
- [11] Liu L, Fokkink R, Koelmans A A. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to polystyrene nanoplastic [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(7): 1650–1655.
- [12] Ma J, Zhao J, Zhu Z, *et al.* Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113104.
- [13] Guo X, Pang J, Chen S, *et al.* Sorption properties of tylosin on four different microplastics [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 240–245.
- [14] Yajun C, Jining L, Fenghe W, *et al.* Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation [J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129133.
- [15] Sun M, Yang Y, Huang M, *et al.* Adsorption behaviors and mechanisms of antibiotic norfloxacin on degradable and nondegradable microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 151042.
- [16] Dhote S, Dixit S. Water quality improvement through macrophytes—a review [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 152: 149–153.
- [17] Karlsson M V, Carter L J, Agatz A, *et al.* Novel approach for characterizing pH-dependent uptake of ionizable chemicals in aquatic organisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6965–6971.
- [18] Takács-Novák K, Józán M, Hermezc I, *et al.* Lipophilicity of antibacterial fluoroquinolones [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1992, 79(1/2/3): 89–96.
- [19] Wang C, Zhao J, Xing B. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124357.
- [20] Filius J D, Lumsdon D G, Meeussen J C L, *et al.* Adsorption of fulvic acid on goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(1): 51–60.
- [21] Aristilde L, Marichal C, Mische-Brendle J, *et al.* Interactions of oxy-tetracycline with a smectite clay: A spectroscopic study with molecular simulations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7839–7845.
- [22] Turku I, Sainio T, Paatero E. Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5: 225–228.
- [23] Wang Q, Zhang Y, Chen H, *et al.* Effects of humic acids on the adsorption of Pb(II) ions onto biofilm-developed microplastics in aqueous ecosystems [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 882: 163466.
- [24] Wang Qiongjie, Zhang Yong, Zhang Yangyang, *et al.* 老化微塑料对水体中重金属铜和锌的吸附行为研究 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2712–2726.
- [25] Li H, Zhang D, Han X, *et al.* Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 150–155.
- [26] Hüffer T, Weniger A K, Hofmann T. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 218–225.
- [27] Wang K, Han T, Chen X, *et al.* Insights into behavior and mechanism of tetracycline adsorption on virgin and soil-exposed microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129770. ■
-
- (上接第 171 页)
- [12] Chen G, Cai Y, Zhang H, *et al.* Pt and Mo Co-decorated MnO₂ nanorods with superior resistance to H₂O sintering, and HCl for catalytic oxidation of chlorobenzene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 14204–14214.
- [13] Deng W, Tang Q, Huang S, *et al.* Low temperature catalytic combustion of chlorobenzene over cobalt based mixed oxides derived from layered double hydroxides [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2020, 278: 119336.
- [14] He C, Xu B T, Shi J W, *et al.* Catalytic destruction of chlorobenzene over mesoporous ACeO_x (A = Co, Cu, Fe, Mn, or Zr) composites prepared by inorganic metal precursor spontaneous precipitation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130: 179–187.
- [15] Gillis E, Boesman E E P R. Studies of V₂O₅ single crystals. I. defect centres in pure, non-stoichiometric vanadium pentoxide [J]. *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, 2010, 14(2): 337–347.
- [16] Zhang Z, Xu B, Wang X. Engineering nanointerfaces for nanocatalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7870–7886.
- [17] Liu X, Cao T, Li S, *et al.* Unsaturated coordination modes of Mn/V in manganese vanadate: Inner capture and surface migration of zinc ions for high performance zinc-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 525: 231134.
- [18] Krishna B V, Hussain S K, Yu J S. Chelate mediated synthesis of novel Mn₂V₂O₇ and MnV₂O₆ materials with hierarchical morphological structures and improved redox behavior via multi-walled carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230193.
- [19] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs). A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117–134.
- [20] Qi W, Brier M, Joshi S, *et al.* Defect-induced Burstein-Moss shift in reduced V₂O₅ nanostructures [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(24): 245305.
- [21] Scanlon D, Walsh A, Morgan B, *et al.* An ab initio study of reduction of V₂O₅ through the formation of oxygen vacancies and Li intercalation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(26): 9903–9911.
- [22] Fu Y, Meng J, Luo J, *et al.* Oxidative decomposition of chlorobenzene on Mn_aVO_x catalysts: The critical roles of oxygen vacancies and hollow structure [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 155986. ■