

S 型异质结光催化剂 MIL-88B(Fe)/CdS 可见光高效降解 2-氯苯酚

王智娟^{1*}, 缪应纯¹, 王旭东¹, 胡柠檬²

(1. 曲靖师范学院化学与材料工程学院, 云南 曲靖 655000;

2. 楚雄师范学院资源环境与化学学院, 云南 楚雄 675000)

摘要:光催化处理含酚废水是消除其对水体环境污染的有效手段。研究制备了一种新型的 S 型异质结光催化剂 MIL-88B(Fe)/CdS, 并将其用于 2-氯苯酚的光催化降解。在优化条件下, 可见光辐照 2 h 后, 2-氯苯酚的脱除效率达到 88.4%。2-氯苯酚较高的去除效率一方面源于多孔 MIL-88B(Fe) 材料对 2-氯苯酚的吸附作用, 另一方面是 CdS 对 MIL-88B(Fe) 的表面修饰提升了材料的光催化活性。这是因为二者紧密接触且具有相匹配的费米能级, 从而使 CdS 和 MIL-88B(Fe) 产生能带弯曲且界面间形成了内建电场, 这使得 CdS 和 MIL-88B(Fe) 界面间形成光生电子 S 型转移路径, 从而加快了光生载流子的迁移, 并促进了光生电子-空穴对的分离。MIL-88B(Fe)/CdS 在较宽的 pH(3~9) 值范围内, 均可对 2-氯苯酚起到光催化降解作用。通过一系列光学和光电化学表征对 MIL-88B(Fe)/CdS 的光催化机制进行了分析, h^+ 和 $\cdot OH$ 对 2-氯苯酚的降解起主要作用。

关键词:光催化; 2-氯苯酚降解; S-型异质结; MIL-88B(Fe)

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0218-11

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.035

Enhanced photocatalytic degradation of 2-chlorophenol over S-type heterojunction photocatalyst MIL-88B(Fe)/CdS under visible light

WANG Zhi-juan^{1*}, MIAO Ying-chun¹, WANG Xu-dong¹, HU Ning-meng²

(1. College of Chemistry and Material Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655000, China;

2. College of Resources, Environment and Chemistry, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: Photocatalytic treatment of phenol-containing wastewater is an effective means to eliminate its environmental impact on water bodies. In this study, a novel iron-based S-type heterojunction photocatalyst, MIL-88B(Fe)/CdS, is prepared and applied to photocatalytic degradation of 2-chlorophenol. Under the optimized conditions, the removal efficiency of 2-chlorophenol reaches 88.4% over MIL-88B(Fe)/CdS after 2 h of visible light irradiation. Such a satisfactory removal efficiency of 2-chlorophenol originates from the adsorption of porous MIL-88B(Fe) for 2-chlorophenol, and also results from the improved photocatalysis activity caused by the surface decoration of MIL-88B(Fe) with CdS. Thanks to the matched Fermi energy level and intimate contact between MIL-88B(Fe) and CdS, their energy band bends and an internal-built electric field is formed between the interfaces, thus leading to the formation of an S-type transfer route for photogenerated electrons between MIL-88B(Fe) and CdS interfaces. Thus, the migration of photogenerated carriers is accelerated, which facilitates the separation of photogenerated electron-hole pairs. Besides, MIL-88B(Fe)/CdS is able to play a photocatalytic role in degradation of 2-chlorophenol over a wide pH range (3-9). The photocatalytic mechanism of MIL-88B(Fe)/CdS is analyzed via a series of optical and photoelectrochemical characterization, verifying that h^+ and $\cdot OH$ play a major role in the degradation of 2-chlorophenol.

Key words: photocatalysis; 2-chlorophenol degradation; S-type heterojunction; MIL-88B(Fe)

氯酚(CP),作为一种有机污染物,具有生物降解率低、自然环境中可持续时间长、致畸、致癌、致突变风险高的特点,1976年被美国环境保护局(USEPA)列为优先控制的危险物质^[1-2],在造纸、合成染料、塑料、制药和纺织等行业的排放废水中经常被检测

到^[2-4]。近半个世纪以来,含氯酚废水的处理一直受到科研人员的持续关注,吸附^[5]、生物处理^[6]、高级氧化^[7]、电化学方法^[8]等已经被广泛用于含氯酚废水的处理,但吸附法仅发生污染物相转移,会造成二次污染,生物方法处理周期长,高级氧化和电化学

收稿日期:2025-02-21;修回日期:2025-05-13

基金项目:云南省曲靖市科学技术局曲靖师范学院科技创新联合专项项目(KJLH2023ZD01);云南省地方本科高校基础研究联合专项资金项目(202301BA070001-078);云南省高校协同创新中心(曲靖绿色光伏产业协同创新中心);云南省科技厅科技人才与平台计划项目(202405AF140016);曲靖师范学院光催化净化光伏废水和回收退役光伏器件中贵金属博士创新团队;上海市稀土功能材料重点实验室开放课题;曲靖市科创企业孵化中心有限公司横向项目;教育厅科学研究基金项目(2022J0829)

作者简介:王智娟(1984-),女,博士,副教授,研究方向为固废资源化、光催化,通讯联系人,boying2004@163.com。

方法需持续输入氧化剂或电能,因此进一步探索高效经济的氯酚去除方法迫在眉睫。

光催化因绿色环保、太阳能取之不竭、易于操作等优点已成为降解甚至矿化有机污染物的常用方法^[4,9]。目前,开发可见光响应性强、光生电子-空穴对复合率低、氧化电位高的光催化剂仍然是高效清除氯酚的关键,另外光催化反应有典型的表面反应特性,故良好的光催化剂还需对污染物具有适当的吸附能力。金属有机框架材料(MOFs)自诞生以来,因其有序、可调的孔结构和比表面积大的特点,在吸附中得到了广泛应用^[10-11]。自2007年 Alvaro Mercedes 验证了它们的半导体特性以来^[12],MOFs 在光催化领域的研究也在持续深入。因此,MOFs 已成为构建高效光催化剂的优秀候选者。其中,常见的 Fe-MOFs 之一 MIL-88B(Fe)带隙小(2.39~2.87 eV)^[13-14]、化学稳定性高^[15]、具有典型的呼吸及溶胀效应^[16]、地壳含量丰富、制备过程简单,从而可用于光催化领域。但 MIL-88B(Fe)的光生电子-空穴对极易复合,抑制了其光催化活性^[17]。目前,已有通过形貌调控^[17-18]、缺陷设计^[19]、MOF 结合 MOF^[20]、稀土元素掺杂^[15]、与其他半导体构建异质结^[14]等措施来提升 MIL-88B(Fe)光催化效率的相关报道。其中,基于氧化型(OP)和还原型(RP)光催化剂间匹配的费米能级、内建电场(IEF)和能带弯曲原理构建的 S 型异质结不仅可加速 e^- 和 h^+ 的分离,还能保留复合材料的高氧化还原性,从而获得令人满意的光催化效果^[21]。CdS 可见光响应性好,还原能力高,因此常被选为 RP 与其他半导体构建异质结。据报道,含 CdS 的 S 型异质结复合材料,如间苯二酚-甲醛球/CdS^[22]、CdS/BiOCl^[23]、BiOIO₃/CdS^[24]、WO_x/CdS^[25]已成功应用于光催化 H₂O₂ 生成、制备 H₂、污染物降解、苯甲醇氧化、CO₂ 还原等。

受上述内容启发,本文通过在 MIL-88B(Fe)颗粒表面原位生长 CdS,制备了一种 CdS 修饰的 MIL-88B(Fe)S 型异质结复合材料,并将其用于降解氯酚代表污染物之一—2-氯苯酚。MIL-88B(Fe)/CdS 对 2-氯苯酚表现出较高的去除率一方面源于其在 MIL-88B(Fe)/CdS 上的吸附效果,另一方面源自其在光催化剂表面被活性氧化物种(ROS)氧化降解。此外,论文还对 MIL-88B(Fe)/CdS 进行了 XPS、EPR 等表征和能带结构测试,深入分析了 MIL-88B(Fe)/CdS 电荷转移机制和 2-氯苯酚的降解机理。

1 实验

1.1 化学试剂

所用试剂有六水氯化铁(FeCl₃·6H₂O, ≥99.0%, Greagent)、对苯二甲酸(H₂BDC, ≥99.0%, Adamas)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, ≥99.8%, Adamas)、二水乙酸镉(≥99.0%, Greagent)、硫脲(≥99.0%, Greagent)、甲醇(≥99.9%, Greagent)、乙醇(99.9%, Adamas)、2-氯苯酚(2-CP, 99.9%, Adamas)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na, ≥99.0%, 天津众联)、对苯醌(p-BQ, 99.9%, Adamas)和异丙醇(IPA, ≥99.7%, Greagent)。

1.2 MIL-88B(Fe)/CdS 的制备

首先,将 4.6 mmol (1.244 g) FeCl₃·6H₂O 和 4.6 mmol (0.764 g) 对苯二甲酸溶解在 50 mL DMF 溶剂中,充分搅拌混合后将其转移至 100 mL 水热反应釜中,于 150℃ 下反应 12 h。反应结束后,离心分离出固体产物 MIL-88B(Fe)并分别用 DMF 和无水乙醇各洗涤两次,最后置于 60℃ 烘箱进行干燥。准确称取 100 mg MIL-88B(Fe)置于 50 mL DMF 中超声 30 min,然后分别加入 0.5 mL(或 1.0 mL, 1.5 mL)乙酸镉 DMF 溶液(15.9 mg/mL)和硫脲 DMF 溶液(5.25 mg/mL)后持续搅拌 1 h。之后,将悬浊液转移至 100 mL 水热反应釜并于 200℃ 下反应 2 h。反应结束后,离心分离出固体产物 MIL-88B(Fe)/CdS-x 并分别用 DMF 和甲醇各洗涤两次,最后置于 60℃ 烘箱干燥。所得复合材料中 CdS 的质量比分别为 5%、10% 和 15%,分别标记为 MIL-88B(Fe)/CdS-5, MIL-88B(Fe)/CdS-10 和 MIL-88B(Fe)/CdS-15。CdS 的制备过程与 MIL-88B(Fe)/CdS-x 类似,但不添加 MIL-88B(Fe)。

1.3 光催化剂表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, 德国)对光催化剂的结晶性和物相进行分析(使用 Cu K α 辐照, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 扫描速率是 5°/min)。利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALab 250Xi, Thermo Fisher, 美国)对材料的表面元素含量及价态进行分析。通过配有能量色散 X 射线光谱仪(EDS)的扫描电镜 SEM(S4800, Hitachi, 日本)对 MIL-88B(Fe)/CdS-x 形貌、表面元素组成及映射图进行分析。使用表面积孔分析仪(tristar II 3020, 美国)测试材料的比表面积和孔径分布。在紫外/可见/近红外分光光度计(Hitachi U4100, 日本)上测试材料的紫外-可见漫反射光谱(DRS)。利用荧光分

光光度计(日立 F-7000, 日本)在 325 nm 的激发波长下测试材料的稳态光致发光(PL)光谱。利用电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker EMXplus, 德国)对 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)试剂自旋俘获信号进行测试。通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific, 美国)对 MIL-88B(Fe)/CdS-x 的官能团进行测定。利用电化学工作站(上海辰华, CH1760D, 中国)对材料的光电化学性能进行测试。

1.4 活性测试及分析

在 100 mL 的石英杯中对 2-氯苯酚的降解活性进行测试,光源采用配有 420 nm 滤波片的 500 W 氙灯。每次降解实验中,将一定量 MIL-88B(Fe)/CdS-x 分散在 50 mL 浓度为 15 mg/L 的 2-CP 溶液中,然后在可见光照射下将混合物磁力搅拌 120 min。每隔一定时间,取出 1 mL 悬浮液并用 0.22 μm 聚四氟乙烯膜进行过滤除去固相以便滤液进行液相色谱分析。将 2-CP 溶液用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 至 3, 5, 7, 9 来研究液相 pH 对 2-CP 降解效果的影响。实验中分别加入 IPA、p-BQ 和 EDTA-2Na 作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 h^+ 的淬灭剂进行淬灭实验。2-CP 溶液的浓度由高效液相色谱(HPLC, Thermo Fisher, USA)进行分析。

2 结果与讨论

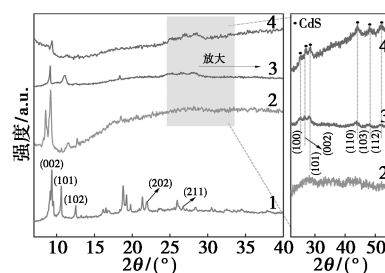
2.1 光催化剂表征

利用 XRD 对 MIL-88B(Fe) 及其含 CdS 复合物的物相进行分析。如图 1(a) 所示,原始 MIL-88B(Fe) 在 2θ 为 9.3° (002), 10.6° (101), 12.5° (102), 21.9° (202) 和 26.7° (211) 出现了一系列 X 射线衍射峰,这与文献[26-27]的结果一致,证实了 MIL-88B(Fe) 被成功合成。对于 MIL-88B(Fe)/CdS-x 样品,随着 CdS 含量比增加, MIL-88B(Fe) 的典型衍射峰逐渐变弱,而 CdS 在 24.9° (100), 26.6° (002), 28.3° (101), 43.9° (110), 48.1° (103) 和 52.1° (112) 处的典型衍射峰(JCPDS No. 80-0006) 逐渐增强^[28],这说明不同比例含量的 CdS 成功原位生长在 MIL-88B(Fe) 表面。

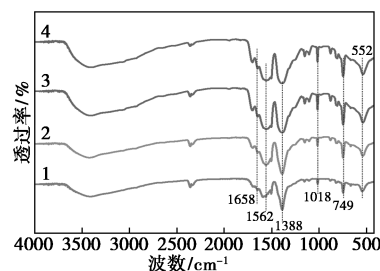
随后利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对样品的官能团进行了分析,结果如图 1(b) 所示。位于 552 cm^{-1} 的吸收峰可归因于 H_2BDC 的 $-\text{COOH}$ 和 Fe^{3+} 之间形成的铁氧簇中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[18]。 $1\ 658\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 562\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为连接到芳香环的 $\text{C}=\text{O}$ 键的不对称伸缩振动, $\text{C}=\text{O}$ 键的对称伸

缩振动出现在 $1\ 388\text{ cm}^{-1}$ ^[14,29]。在 749 cm^{-1} 处观察到对苯二甲酸连接体苯环中 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动^[14,18]。上述结果与文献[29-30]结果高度一致,再次证实了 MIL-88B(Fe) 的成功制备。然而, MIL-88B(Fe)/CdS-x 的 FT-IR 光谱中并未观察到 CdS 在 618 cm^{-1} 处的典型吸收峰^[28,31],这可能是其含量较低的缘故。

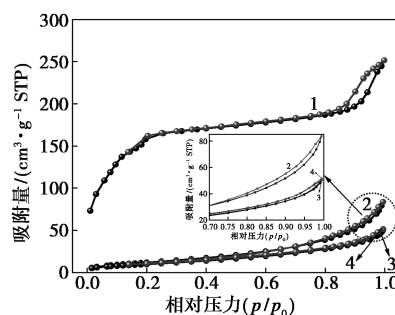
图 1(c)、(d) 和表 1 显示了 MIL-88B(Fe) 和 MIL-88B(Fe)/CdS-x 的氮气吸附-脱附等温线、孔



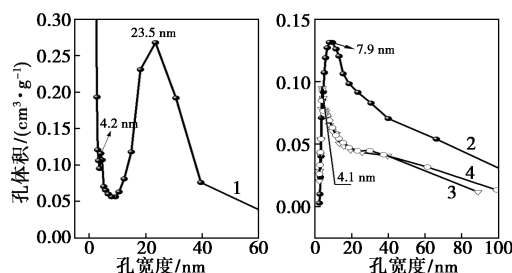
(a) 光催化剂的 XRD 图



(b) 光催化剂的 FT-IR 图



(c) 光催化剂的氮气吸附-脱附等温线



(d) 光催化剂的孔径分布曲线

1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-5;
3—MIL-88B(Fe)/CdS-10; 4—MIL-88B(Fe)/CdS-15

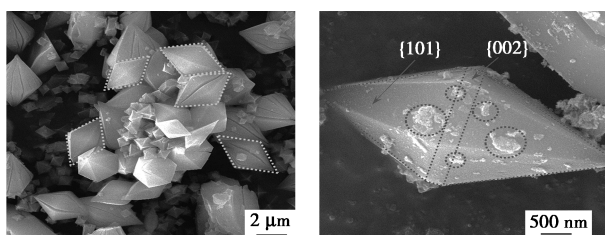
图 1 光催化剂的表征

表1 光催化剂的比表面积和孔结构数据

样品名称	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
MIL-88B(Fe)	568.88	0.170	7.91
MIL-88B(Fe)/CdS-5	46.62	0.140	10.07
MIL-88B(Fe)/CdS-10	38.36	0.083	7.77
MIL-88B(Fe)/CdS-15	38.04	0.086	7.92

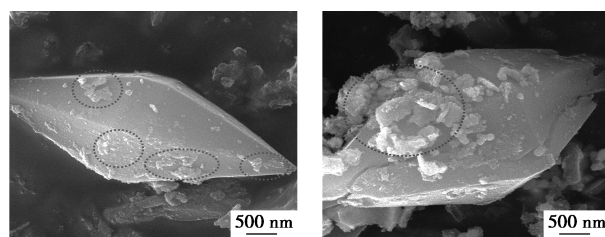
径分布曲线和孔结构参数。原始 MIL-88B(Fe) 为典型的 IV 型吸附等温线且在 P/P^0 为 0.8 时呈现出 H4 型介孔回滞环^[18,29], 这说明 MIL-88B(Fe) 表现出介孔结构特征。如图 1(c) 所示, MIL-88B(Fe) 的孔径宽度主要分布在 4.2 nm 和 23.5 nm 处。当引入 CdS 后, MIL-88B(Fe)/CdS-x 呈现出典型的 III 型吸附等温线且其 H3 型回滞环呈明显缩小状, 这说明 MIL-88B(Fe) 的部分介孔被 CdS 占据, 介孔体积下降。如图 1(d) 所示, MIL-88B(Fe)/CdS-x 的孔径宽度主要分布在约 4.1 nm 和 7.9 nm 处, 这说明原始 MIL-88B(Fe) 23.5 nm 左右大小的介孔被 CdS 逐渐占据, 且其比表面积和孔体积分别从原始 MIL-88B(Fe) 的 568.88 m^2/g 和 0.17 cm^3/g 降低至 46.62 m^2/g 和 0.14 cm^3/g (MIL-88B(Fe)/CdS-5), 38.36 m^2/g 和 0.083 cm^3/g (MIL-88B(Fe)/CdS-10), 38.04 m^2/g 和 0.086 cm^3/g (MIL-88B(Fe)/CdS-15)。

所制备光催化剂的形貌如图 2(a)~(d) 所示。原始 MIL-88B(Fe) 显示出典型的纺锤状形貌[图 2(a)]并暴露出 {101} 和 {002} 晶面。在图 2(b)~(d) 圆圈标记的位置可以明显观察到 CdS 纳米粒子随机黏附在 MIL-88B(Fe) 表面, 且随着乙酸镉和硫脲添加量的增加, CdS 纳米粒子的数量变得更多, 颗粒直径逐渐变大。如图 2(e) 所示, 从 MIL-88B(Fe)/CdS-5 到 MIL-88B(Fe)/CdS-10 和 MIL-88B(Fe)/CdS-15, Cd 和 S 元素峰强度的逐渐增加也再次证实了复合样品 MIL-88B(Fe)/CdS-x 中 CdS 含量的增大。用 CdS 对 MIL-88B(Fe) 进行表



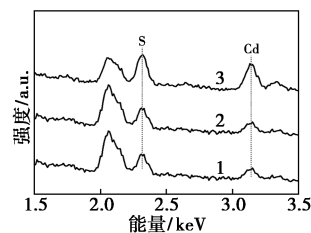
(a) MIL-88B(Fe)

(b) MIL-88B(Fe)/CdS-5



(c) MIL-88B(Fe)/CdS-10

(d) MIL-88B(Fe)/CdS-15

1—MIL-88B(Fe)/CdS-5; 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10;
3—MIL-88B(Fe)/CdS-15

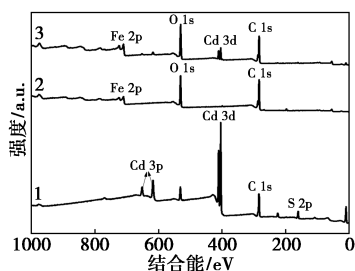
(e) MIL-88B(Fe)/CdS-x 的 X 射线能谱图

图2 光催化剂的 SEM 图和 EDS 能谱图

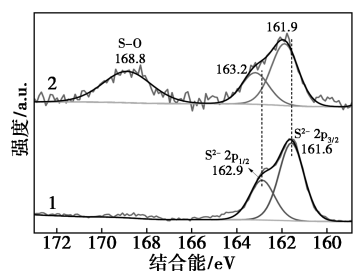
面修饰且二者紧密地界面接触可以促进光生载流子的转移和分离, 从而提高 2-CP 的光催化降解效率。

利用 XPS 对所制备光催化剂的元素组成和化学价态进行了进一步分析。如图 3(a) 所示, MIL-88B(Fe)/CdS-10 的 XPS 全谱中 Fe、O、C、S 和 Cd 元素的共存再次说明成功制备了 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的二元复合物。图 3(b) 中, 对于纯 CdS, 位于 161.6 eV 和 162.9 eV 的峰可归属于 S^{2-} 的 $\text{S} 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S} 2\text{p}_{1/2}$ 轨道。而对于二元复合物 MIL-88B(Fe)/CdS-10, S^{2-} 的 $\text{S} 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S} 2\text{p}_{1/2}$ 反卷积峰移动到更高结合能位置, 即 161.9 eV 和 163.2 eV 处, 此外在 168.8 eV 处观察到一个可归属于 S—O 键的峰^[32], 这说明 MIL-88B(Fe) 和 CdS 间存在紧密的原子间键合。如图 3(c) 所示, 纯 CdS 样品, 结合能位于 405.3 eV 和 410.2 eV 处的峰分别为 Cd $3\text{d}_{5/2}$ 和 Cd $3\text{d}_{3/2}$, 而在 MIL-88B(Fe)/CdS-10 二元复合物中, Cd $3\text{d}_{5/2}$ 和 Cd $3\text{d}_{3/2}$ 峰明显地移向了高结合能方向 (405.6 eV 和 412.3 eV)。如图 3(d) 所示, 纯 MIL-88B(Fe) 样品, 位于 530.2、531.9 eV 和 533.6 eV 处的 3 个 O 1s 反卷积峰可分别归属于铁氧簇的 Fe—O 键 (O1)^[29]、有机配体的晶格氧 (O2)^[27] 和催化剂表面吸附水的 H—O 键 (O3)^[31,33]。值得注意的是, 引入 CdS 后, MIL-88B(Fe)/CdS-10 的 O1 反卷积峰结合能不变, 而其 O2 和 O3 反卷积峰的结合能均下降了 0.2 eV。图 3(e) 显示了样品的 C 1s 谱图, MIL-88B(Fe) 在 284.8、286.5 eV 和 288.8 eV 处的

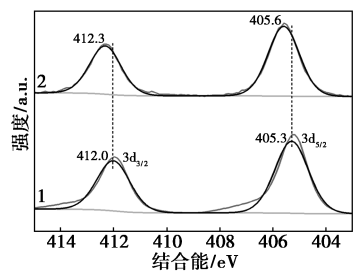
C 1s 拟合峰可分别归属于 C—C^[34]、C—O^[35] 和 O=C—O^[27]。和初始 MIL-88B(Fe) 相比, MIL-88B(Fe)/CdS-10 的 C—O 和 O=C—O 键的结合能分别降低了 0.1 eV 和 0.2 eV。Fe 2p 的 XPS 谱图见图 3(f), MIL-88B(Fe) 表面的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 峰的结合能分别位于 711.6 eV 和 724.6 eV, 同时伴有 718.7 eV 和 731.2 eV 处的卫星峰。另外, MIL-88B(Fe) 的 Fe 2p_{3/2} 峰可拟合为结合能是 711.4 eV 和 714.9 eV 处的两个峰, 分别归属于八面体 Fe(III) 和四面体 Fe(III) 物种。和初始 MIL-88B(Fe) 相比, MIL-88B(Fe)/CdS-10 复合物的 Fe 2p_{3/2} 峰的结合能从 711.6 eV 负移至 711.4 eV。根据以上分析, 不难发现与纯 MIL-88B(Fe) 和 CdS 相比, MIL-88B(Fe)/CdS-10 异质结光催化剂的 Fe、O、C 和 Cd、S 元素的结合能均发生了一定程度移动。S 2p 和 Cd 3d 轨道的结合能呈现出明显的正移, 说明 CdS 的电子密度降低; 反之, O 1s、C 1s 和 Fe 2p 峰略微向结合能降低的方向移动, 这说明 MIL-



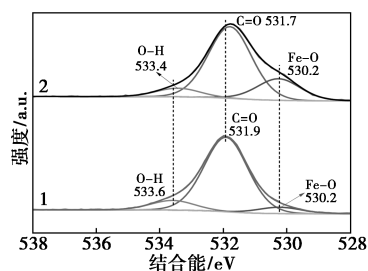
1—CdS; 2—MIL-88B(Fe); 3—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(a) 光催化剂的 XPS 全谱



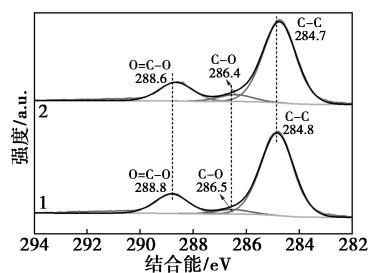
1—CdS; 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(b) 光催化剂的 XPS 精细谱(S 2p)



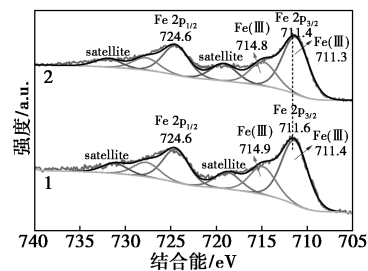
1—CdS; 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(c) 光催化剂的 XPS 精细谱(Cd 3d)



1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(d) 光催化剂的 XPS 精细谱(O 1s)



1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(e) 光催化剂的 XPS 精细谱(C 1s)



1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(f) 光催化剂的 XPS 精细谱(Fe 2p)

图 3 光催化剂的 XPS 谱图

88B(Fe) 的电子密度增加。元素结合能的变化证实由于 MIL-88B(Fe) 和 CdS 间费米能级的差异^[36], 当二者发生紧密的界面接触时, 电子会从 CdS 转移到 MIL-88B(Fe), 在 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的界面处产生内建电场(IEF), 从而促使二者间形成 S-型异质结, 大大促进了光生载流子的分离。

2.2 光催化性能

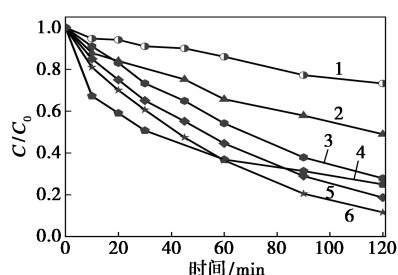
为了具体评估 MIL-88B(Fe)/CdS-x 的光催化性能, 在可见光照射下进行了一系列 2-CP 的光催化降解实验, 结果如图 4(a) 所示。含 2-CP 模拟废水在可见光辐照下, 若不添加任何光催化剂, 经 120 min 后, 2-CP 的 C/C₀ 值降低至 0.73, 表明 2-CP 具有一定程度的光自降解性, 但不显著。当体系加入 12 mg MIL-88B(Fe) 时, 2-CP 的 C/C₀ 值急剧降至 0.25, 这证实了 MIL-88B(Fe) 有较好的光催化能力。当 MIL-88B(Fe) 表面被不同量 CdS 修饰后, MIL-88B(Fe)/CdS-5、MIL-88B(Fe)/CdS-10 和

MIL-88B(Fe)/CdS-15 对 2-CP 的移除率分别达到 72.1%、88.4% 和 81.3%，且其相应的降解速率常数 (k_{obs}) 从初始 MIL-88B(Fe) 的 0.010 min^{-1} 分别提高至 0.011 、 0.018 min^{-1} 和 0.014 min^{-1} [图 4(b)]。考虑到原始 MIL-88B(Fe) 和 MIL-88B(Fe)/CdS-x 对 2-CP 潜在的吸附作用,还进行了 2-CP 的暗吸附实验作为对照。如图 4(c) 所示,经暗吸附 120 min 后,42.3% 的 2-CP 可被 MIL-88B(Fe) 吸附,当 CdS 的负载量为 5%、10% 和 15% 时,2-CP 的吸附率略有下降,分别降至 21.2%、36.7% 和 32.9%。显然,多孔 MIL-88B(Fe) 对 2-CP 的吸附作用对 2-CP 的

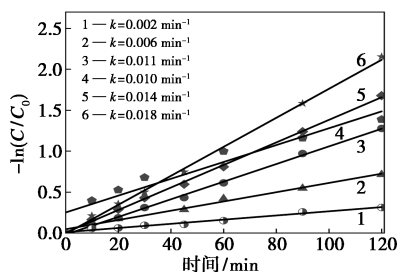
去除有一定贡献,但更重要的是表面吸附的 2-CP 能被催化剂表面的活性氧物种 (ROS) 进行原位攻击和氧化,从而加速整个光催化氧化过程,因为 ROS 在液体中扩散和迁移时易被淬灭。此外, MIL-88B(Fe)/CdS-x 对 2-CP 暗吸附效果下降可能是因为原位生长的 CdS 颗粒遮蔽或阻塞了部分 MIL-88B(Fe) 孔道,使得 MIL-88B(Fe)/CdS-x 比表面积和孔体积下降所致。

从图 4(c) 可以看出, CdS 表面修饰的 MIL-88B(Fe) 对 2-CP 的光催化降解贡献由 MIL-88B(Fe) 的 32.7% ($75.0\% - 42.3\% = 32.7\%$) 分别扩大至 50.9% (MIL-88B(Fe)/CdS-5, $72.1\% - 21.2\% = 50.9\%$)、51.7% (MIL-88B(Fe)/CdS-10, $88.4\% - 36.7\% = 51.7\%$) 和 48.4% (MIL-88B(Fe)/CdS-15, $81.3\% - 32.9\% = 48.4\%$), 这证实 MIL-88B(Fe)/CdS-x 对 2-CP 降解的光催化性能优于初始 MIL-88B(Fe), 但 CdS 量对 2-CP 降解效果的影响并不明显。此外, 当同时添加 11 mg MIL-88B(Fe) 和 1 mg CdS 时 (与复合物 MIL-88B(Fe)/CdS-10 中 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的量相当), 2-CP 的脱除率仅为 51.0%, 远低于 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的效果, 这证实 MIL-88B(Fe)/CdS-10 光催化性能的提升源于复合材料异质结的构建, 而非额外添加了 CdS。

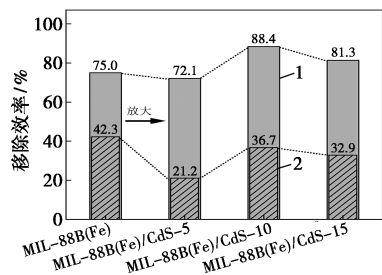
此外, 对影响 2-CP 光催化降解过程的关键过程参数 (初始溶液 pH 和催化剂用量) 也进行了分析。因 MIL-88B(Fe)/CdS-10 显示出最高的光催化活性, 故选 MIL-88B(Fe)/CdS-10 进行后续实验。如图 5(a)、(b) 所示, 当 MIL-88B(Fe)/CdS-10 用量从 4 mg 增加到 16 mg 时, 2-CP 的降解效率呈火山状趋势, 即先增加后减少。MIL-88B(Fe)/CdS-10 的最佳用量是 12 mg, 其 k_{obs} 达到 0.018 min^{-1} 。这是因为较大的催化剂用量能提高光生载流子浓度, 从而使催化剂表面生成更多的 ROS 来参与 2-CP 的氧化降解过程, 但若 MIL-88B(Fe)/CdS-10



1—仅光照;2—光照+MIL-88B(Fe)+CdS;3—光照+MIL-88B(Fe)/CdS-5;4—光照+MIL-88B(Fe);5—光照+MIL-88B(Fe)/CdS-15;6—光照+MIL-88B(Fe)/CdS-10
(a) 各种光催化剂对 2-CP 的光催化降解效果



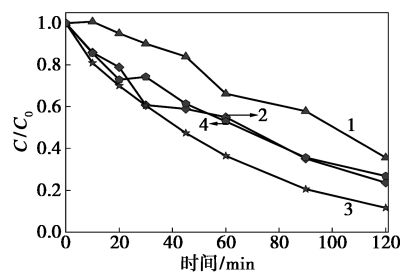
1—仅光照;2—光照+MIL-88B(Fe)+CdS;3—光照+MIL-88B(Fe)/CdS-5;4—光照+MIL-88B(Fe);5—光照+MIL-88B(Fe)/CdS-15;6—光照+MIL-88B(Fe)/CdS-10
(b) 拟一级动力学曲线



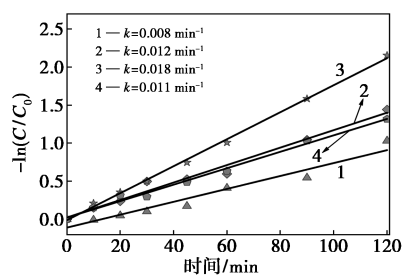
1—总移除效率;2—仅吸附的移除效率
(c) 可见光及黑暗条件下 2-CP 去除效率的对比

图 4 各种光催化剂对 2-CP 的光催化降解效果对比

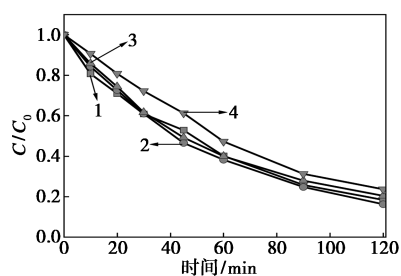
实验条件: $[2\text{-CP}]_0 = 15 \text{ mg/L}$, $[\text{光催化剂}] = 12 \text{ mg}$ 。



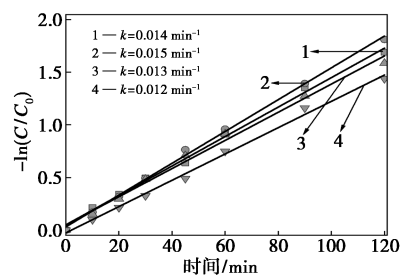
1—4 mg;2—8 mg;3—12 mg;4—16 mg
(a) 催化剂用量的影响



1—4 mg; 2—8 mg; 3—12 mg; 4—16 mg
(b) 催化剂用量影响拟一级动力学曲线



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9
(c) pH 的影响



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9
(d) pH 影响拟一级动力学曲线

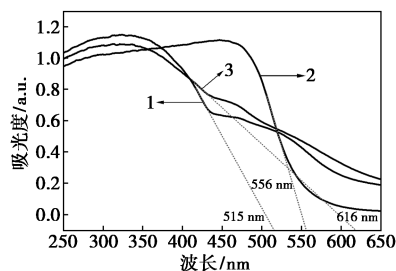
图 5 光催化过程参数对 2-CP 降解效果的影响

过量, 由于光的屏蔽和散射效应^[37], MIL-88B(Fe)/CdS-10 的可见光吸收性会大大降低, 从而降低了其光催化活性。如图 5(c)、(d) 所示, 随着液体初始 pH 从 3 增加到 9, 2-CP 的光降解效率变化不大, 这意味着 MIL-88B(Fe)/CdS-10 对 2-CP 的光催化降解能在较宽的 pH 范围内进行。

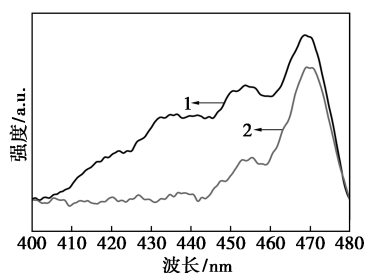
2.3 光催化活性的增强机制

如前文所述, 初始 MIL-88B(Fe) 上复合 CdS 可大大提高材料对 2-CP 的光催化降解性能, 测试了初始 MIL-88B(Fe) 和典型 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的一系列光学和光电化学性质, 结果如图 6 所示。图 6(a) 显示 MIL-88B(Fe) 对 250~380 nm 范围的紫外光有强吸收, 对可见光的吸收稍弱, 其光吸收边缘为 515 nm, 这是 MIL-88B(Fe) 在光照下存在 $O^{II} \rightarrow Fe^{III}$ 的配体至金属电荷转移 (LMCT) 现象所致^[14]。而 CdS 对 400~490 nm 范围的可见光有强吸收作用, 其光吸收边缘为 556 nm。复合 CdS 后,

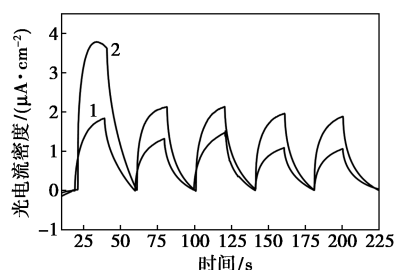
MIL-88B(Fe)/CdS-10 在可见光区域的吸收性能有明显上升, 且其光吸收边缘得到极大扩展, 扩展至 616 nm, 这说明 MIL-88B(Fe)/CdS-10 能更好地吸收可见光, 从而提升催化剂的光生载流子浓度。图 6(b) 为 MIL-88B(Fe) 和 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的稳态荧光光谱, 结果显示 MIL-88B(Fe)/CdS-10 比 MIL-88B(Fe) 表现出更低的荧光发射强度, 这说明 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的光生电子和空穴对的复合受到明显抑制, 从而促进更多的光生载流子能参与到表面反应中。如图 6(c) 所示, MIL-88B(Fe)/CdS-10 的瞬时光电流密度明显高于初始 MIL-88B(Fe) 的瞬时光电流密度, 这也再次印证了 MIL-88B(Fe) 表面原位生长 CdS 后, 材料的光生载流子得到有效分离, 光生载流子的复合受到抑制。如图 6(d) 所示, 与 MIL-88B(Fe) 相比, MIL-88B(Fe)/CdS-10 的阻抗弧半径更小, 这说明 MIL-88B(Fe)/CdS-10 具有更低的电荷转移电阻和更好的电荷转移能力。通常 Tafel 斜率越小, 电流密度随过电位增加而



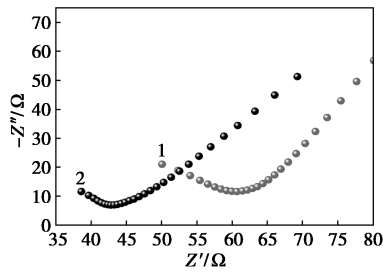
1—MIL-88B(Fe); 2—CdS; 3—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(a) 紫外-可见漫反射光谱



1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(b) 稳态荧光光谱

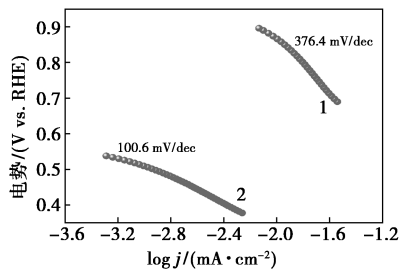


1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10
(c) 瞬时光电流响应



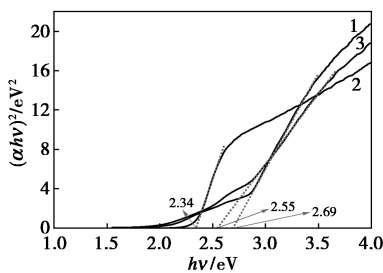
1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10

(d) 电化学阻抗谱奈奎斯特图



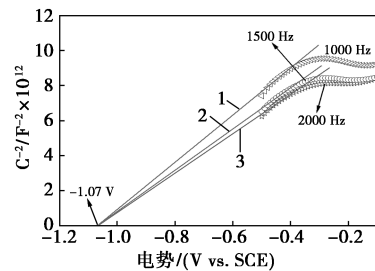
1—MIL-88B(Fe); 2—MIL-88B(Fe)/CdS-10

(e) Tafel 斜率



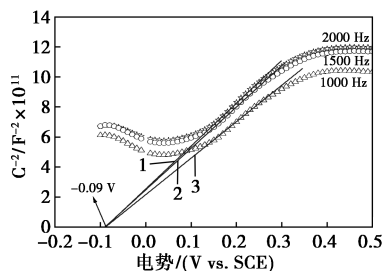
1—MIL-88B(Fe); 2—CdS; 3—MIL-88B(Fe)/CdS-10

(f) 紫外-可见漫反射数据的 Tauc 图



1—MIL-88B(Fe); 2—CdS; 3—MIL-88B(Fe)/CdS-10

(g) CdS 的 Mott-Schottky (MS) 图



1—MIL-88B(Fe); 2—CdS; 3—MIL-88B(Fe)/CdS-10

(h) MIL-88B(Fe) 的 (MS) 图

图 6 所制备光催化剂的光电化学表征

提升得越快,反应动力学越快,催化活性越高。图 6(e) 显示 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的 Tafel 斜率为 100.6 mV/dec,远低于初始 MIL-88B(Fe) 的 Tafel 斜率(376.4 mV/dec),这再次证明 MIL-88B(Fe)/CdS-10 有更快的电子转移能力,可获得更高的反应速率。相比于初始 MIL-88B(Fe),MIL-88B(Fe)/CdS-10 的可见光吸收能力明显提高,且有更快的载流子迁移能力和低的电荷转移阻力,从而使得 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的光生电子和空穴的分离性能大大提升,两方面共同作用使得更多的光生载流子参与到 2-CP 的光降解中,从而提高了复合材料的光催化性能。

2.4 光生载流子转移机制

为揭示 MIL-88B(Fe)/CdS-10 光生载流子的转移机制,首先对 MIL-88B(Fe)/CdS-10 的能带结构进行了分析,如图 6(f)~(h) 所示。根据公式分别计算光催化材料的带隙。式中, α , h 和 ν 分别为吸光系数、普朗克常数和光的频率; n 与半导体类型有关,直接带隙半导体 n 值取 1/2,间接带隙半导体 n 为 2; A 为常数^[38]。根据文献,CdS 和 MIL-88B(Fe) 的 n 值均取均为 1/2^[13,38],则 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 的 Tauc 图见图 6(f),结果显示初始 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的带隙分别为 2.69 eV 和 2.34 eV,MIL-88B(Fe)/CdS-10 复合物的带隙因窄带隙 CdS 的引入降低至 2.55 eV。

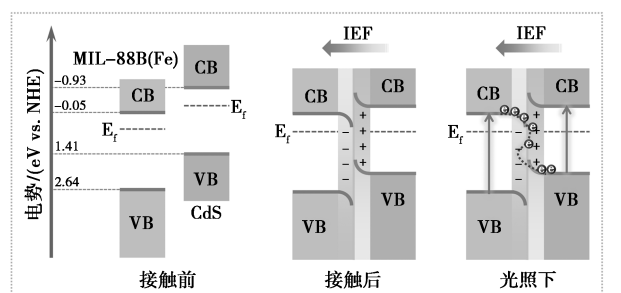
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

如图 6(g)、(h) 所示,MIL-88B(Fe) 和 CdS 的莫特-肖特基图(MS)显示二者均具备 n-型半导体属性,因为 MS 图的斜率为正。从 MS 图得到的 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的平带电位(E_{fb})分别为 -0.09 V 和 -1.07 V(vs.SCE)。对于 n 型半导体,其导带电位(E_{CB})一般比其平带电势低约 0.10 V^[33,39]。故 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的导带电位是 -0.19 V 和 -1.17 V(vs.SCE),即 -0.05 V 和 -0.93 V(vs.NHE)。带隙为价带电位(E_{VB})和导带电位之差,则 MIL-88B(Fe) 和 CdS 的价带电位分别为 2.64 eV 和 1.41 eV(vs.NHE)。MIL-88B(Fe) 和 CdS 接触前的能带结构见图 7(a),两者间匹配的能带边缘为之形成 II 型或 S 型异质结提供了可能。

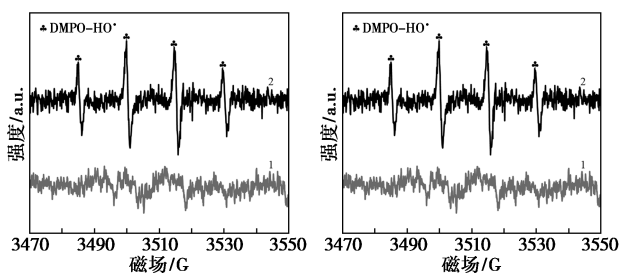
根据文献^[40-41],MIL-88B(Fe) 和 CdS 的功函数分别为 5.71 eV 和 4.29 eV,意味着和 MIL-88B(Fe) 相比,CdS 具有更高的费米能级。因此,当 CdS 和 MIL-88B(Fe) 密切接触时,电子将自发地从 CdS 转移到 MIL-88B(Fe) 直到二者的费米能级趋于—

致, XPS 结果也恰好证实了这一电子转移过程。由于电子转移, 在 CdS 和 MIL-88B(Fe) 的两侧分别形成了电子耗尽区和电子积累区, 从而形成了由 CdS 指向 MIL-88B(Fe) 的内建电场(IEF)。此外, 由于 CdS 和 MIL-88B(Fe) 两侧的电子损失和积累使得二者的能带分别向上和向下弯曲。在可见光照射下, IEF 驱使 MIL-88B(Fe) 导带的光生电子与 CdS 价带的光生空穴结合, 从而构成 S-型电子转移过程, 这不仅加速了光生载流子的分离还拓宽了光催化剂的氧化还原能力。

为进一步证实 MIL-88B(Fe)/CdS-10 S-型异质结的界面电荷转移机制, 通过电子自旋共振(ESR)对超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基($\cdot\text{OH}$)自由基进行了测定。如图 7(b)、(c)所示, 若二者间形成 II 型异质结, 则 CdS 导带的光生电子将移至 MIL-88B(Fe) 导带, 而 MIL-88B(Fe) 价带空穴将转移到 CdS 价带。因为 MIL-88B(Fe) 的导带电位(-0.05 V vs. NHE)高于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 V vs. NHE), 且 CdS 价带电位低于 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (2.38 V vs. NHE)^[42], 故无法生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。只有 MIL-88B(Fe) 和 CdS 间形成 S-型异质结才能解释 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 强信号的出现, 即更多的光生电子和空穴分别留在 CdS 导带和 MIL-88B(Fe) 价带上, 高的 CdS 导带电位(-0.93 V vs. NHE)和 MIL-88B(Fe) 价带电位(2.64 V vs. NHE)



(a) MIL-88B(Fe)/CdS-10 S 型异质结示意图



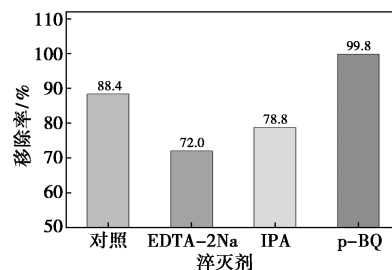
1—黑暗下; 2—光照 5 min
(b) DMPO- $\cdot\text{OH}$ EPR 信号 (c) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ EPR 信号

图 7 MIL-88B(Fe)/CdS-10 光催化体系电子转移机制分析

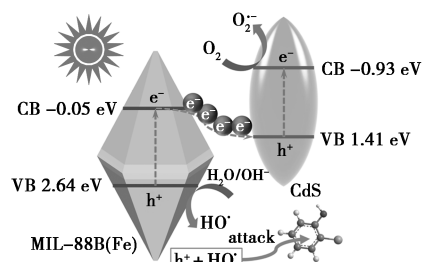
vs. NHE) 促使溶解氧或 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 被还原或氧化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

2.5 光催化机理

为进一步明确 MIL-88B(Fe)/CdS-10 对 2-CP 的光催化降解机制, 在最佳反应条件下进行了淬灭实验。如图 8 所示, 当体系分别加入过量 EDTA (h^+ 的淬灭剂) 和 IPA ($\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂) 时, 2-CP 的移除率分别从 88.4% 降至 72.0% 和 78.8%, 说明 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 均对 2-CP 的光催化降解有一定贡献。通常, 在光催化反应体系中, p-BQ 能与 $\cdot\text{O}_2^-$ 以 $(0.9-1.0) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[43] 的速率进行反应, 从而抑制 $\cdot\text{O}_2^-$ 对有机污染物的氧化降解能力。但从图 8 可见, 在 MIL-88B(Fe)/CdS-10 光催化降解体系中加入 p-BQ, 2-CP 的移除率并未下降, 反而大大提高至 99.8%。这很可能是因为醌类化合物可以很容易地被光还原为 $\cdot\text{OH}$ 和半醌自由基^[44]。此外, p-BQ 对光生电子的捕获阻碍了 e^- 和 h^+ 的复合, 从而使更多的 h^+ 可以将 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 氧化为 $\cdot\text{OH}$ ^[44], h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的增加促进了 2-CP 的降解。



(a) 淬灭剂对光催化效果的影响



(b) 光催化降解 2-CP 的机理示意图

图 8 MIL-88B(Fe)/CdS-10 光催化降解 2-CP 的机理分析

因此, 2-CP 的光催化降解机制主要是: 当 MIL-88B(Fe)/CdS-10 在可见光照射下, MIL-88B(Fe) 和 CdS 均产生光生空穴和电子, 且 MIL-88B(Fe) 和 CdS 间形成的内建电场和它们的能带弯曲促使形成 S 型电子转移过程, 从而加速了载流子分离。CdS 导带电子与溶解氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, MIL-88B(Fe) 价带空穴与 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$, h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 主导了

2-CP 的降解。

3 结论

本文通过在 MIL-88B(Fe) 表面原位生长 CdS 纳米粒子,制备了一种新型铁基 S 型异质结光催化剂并将其用于可见光下消除典型的氯酚污染物 2-CP。在 50 mL 浓度为 15 mg/L 的 2-CP 溶液中,当加入 12 mg MIL-88B(Fe)/CdS-10 时,光照 2 h 后 2-CP 的去除率达到 88.4%。和原始 MIL-88B(Fe) 相比,MIL-88B(Fe)/CdS-10 因其增强的可见光吸收、更快的载流子转移和 S 型异质结弱化的电子-空穴对复合使其对 2-CP 的光催化贡献由 32.7% 提高到 51.7%。此外,MIL-88B(Fe)/CdS-10 对 2-CP 的光催化降解可在 pH 为 3~9 的较宽范围内操作,光催化活性几乎没有差异。总之,MIL-88B(Fe)/CdS-10 新型光催化剂的构造为解决氯酚污染问题提供了一种可行的方法。

参考文献

- [1] Hu D, Song L, Yan R, *et al.* Valence-mixed iron phthalocyanines/(100) Bi₂MoO₆ nanosheet Z-scheme heterojunction catalysts for efficient visible-light degradation of 2-chlorophenol via preferential dechlorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135786.
- [2] Yadav S, Kumar S, Haritash A K. A comprehensive review of chlorophenols: Fate, toxicology and its treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118254.
- [3] Jankowska K, Su Z, Zdarta J, *et al.* High performance removal of chlorophenols from an aqueous solution using an enzymatic membrane bioreactor [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 357: 124348.
- [4] Wang Q, Liu Q, Ma Y Y, *et al.* A photocatalyst with an enhanced Schottky effect and an efficient electron-transfer channel fabricated by assembling Ni-WC heterojunction nanoparticles on g-C₃N₄ for highly efficient removal of chlorophenols [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(4): 1238-1251.
- [5] El-Sheikh A H, Newman A P. Partially pyrolyzed-non-activated olive stones: Characterization and utilization of olive stones partially-pyrolyzed at various temperatures for 2-chlorophenol removal from water [J]. *Emerging Contaminants*, 2023, 9(2): 100209.
- [6] Lin H, Chen G, Zhang Z, *et al.* Exploration of the mechanism of 2-CP degradation by *Acinetobacter* sp. stimulated by *Lactobacillus plantarum* fermentation waste: A bio-waste reuse [J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116119.
- [7] Li C X, Wang Y J, Chen C B, *et al.* Interactions between chlorophenols and peroxymonosulfate: pH dependency and reaction pathways [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 664: 133-139.
- [8] Xu Y, Li Q, Tang Y, *et al.* Electrocatalytic denitrification biofilter for advanced purification of chlorophenols via ceramsite-based Ti/SnO₂-Sb particle electrode: Performance, microbial community structure and mechanism [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 346: 123594.
- [9] Patchai M K, Sabarinathan S, Prabhakaran N, *et al.* Valorization of hazardous chrome tanned leather buffing waste for the production of Cr₂O₃/carbon/TiO₂ composite semiconductors with the removal of chlorophenol from its wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143547.
- [10] Zhang X, Yuan N, Li Y, *et al.* Fabrication of new MIL-53(Fe)@TiO₂ visible-light responsive adsorptive photocatalysts for efficient elimination of tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131077.
- [11] Sağlam S, Türk F N, Arslanoğlu H. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110568.
- [12] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, *et al.* Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF) [J]. *Chemistry A European Journal*, 2007, 13: 5106-5112.
- [13] Liao X, Wang F, Wang Y, *et al.* Constructing Fe-based bi-MOFs for photo-catalytic ozonation of organic pollutants in Fischer-Tropsch waste water [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145378.
- [14] Zhao K, Zhang Z, Feng Y, *et al.* Surface oxygen vacancy modified Bi₂MoO₆/MIL-88B(Fe) heterostructure with enhanced spatial charge separation at the bulk & interface [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118740.
- [15] Dang Thi M H, Hoang Thi L G, Huynh C D, *et al.* La-doped MIL-88B(Fe)-NH₂: A mixed-metal-organic framework photocatalyst for highly efficient reduction of Cr(VI) in an aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(29): 20543-20552.
- [16] He H, Wang Y, Li J, *et al.* Confined conductive and light-adsorbed network in metal organic frameworks [MIL-88B(Fe)] with enhanced photo-Fenton catalytic activity for sulfamethoxazole degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131962.
- [17] Wei J, Zhang Y, Zhou Z, *et al.* PVP-modified spindle-shaped MIL-88B(Fe) to enhance the degradation of tetracycline by activated peroxydisulfate: A comparative study and mechanistic investigation [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2023, 33(6): 872-880.
- [18] Liu N, Wu J, Fei F, *et al.* Ibuprofen degradation by a synergism of facet-controlled MIL-88B(Fe) and persulfate under simulated visible light [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 1-12.
- [19] Li Y H, Wang C C, Wang F, *et al.* Nearly zero peroxydisulfate consumption for persistent aqueous organic pollutants degradation via nonradical processes supported by in-situ sulfate radical regeneration in defective MIL-88B(Fe) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 331: 122699.
- [20] Le H T, López-Francés A, Abúnades L I, *et al.* Heteroepitaxial MOF-on-MOF photocatalyst for solar-driven water splitting [J]. *ACS*

- Nano, 2024, 18(31):20201–20212.
- [21] Li T, Tsubaki N, Jin Z. S-scheme heterojunction in photocatalytic hydrogen production[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 169:82–104.
- [22] Zhu B, Liu J, Sun J, *et al.* CdS decorated resorcinol-formaldehyde spheres as an inorganic/organic S-scheme photocatalyst for enhanced H₂O₂ production[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 162:90–98.
- [23] Hao P, Cao Y, Ning X, *et al.* Rational design of CdS/BiOCl S-scheme heterojunction for effective boosting piezocatalytic H₂ evolution and pollutants degradation performances[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 639:343–354.
- [24] Lee D E, Mameda N, Reddy K P, *et al.* Bifunctional S-scheme hybrid heterojunction comprising CdS nanorods and BiOIO₃ nanosheets for efficient solar-induced antibiotic degradation and highly-selective CO₂ reduction[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 161:74–87.
- [25] Tian J, Zhang X, Zhang Z, *et al.* Photocatalytic hydrogen production coupled with selective benzyl alcohol oxidation via WO_x/CdS S-scheme heterojunction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 74:31–38.
- [26] Ye Z, Zhang W, Lanzalaco S, *et al.* Ultra-uniform MIL-88B(Fe)/Fe₃S₄ hybrids engineered by partial sulfidation to boost catalysis in electro-Fenton treatment of micropollutants: Experimental and mechanistic insights[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455:140757.
- [27] Hu P, Yao C, Yang L, *et al.* Boosted photodegradation of tetracycline hydrochloride over Z-scheme MIL-88B(Fe)/Bi₂WO₆ composites under visible light[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 627:127248.
- [28] Zhang X, Chen Z, Luo Y, *et al.* Construction of NH₂-MIL-125(Ti)/CdS Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405:124128.
- [29] Hu C, Yoshida M, Huang P H, *et al.* MIL-88B(Fe)-coated photocatalytic membrane reactor with highly stable flux and phenol removal efficiency[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418:129469.
- [30] Jing Y, Jia M, Xu Z, *et al.* Facile synthesis of recyclable 3D gelatin aerogel decorated with MIL-88B(Fe) for activation peroxydisulfate degradation of norfloxacin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424:127503.
- [31] Zhao H, Xing Z, Su S, *et al.* Gear-shaped mesoporous NH₂-MIL-53(Al)/CdS P-N heterojunctions as efficient visible-light-driven photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291:120106.
- [32] Liu X, Liu T, Zhou Y, *et al.* Synergic effect of CuS and MgO for boosting adsorption-photocatalytic activity of S-doped biochar[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 185:111781.
- [33] Su Q, Li J, Yuan H, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin by g-C₃N₄/NH₂-MIL-88B(Fe) heterostructure: Mechanisms, DFT calculation, degradation pathway and toxicity evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427:131594.
- [34] Yang Z, Xia X, Shao L, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by Z-scheme Ag₃PO₄/mixed-valence MIL-88A(Fe) heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410:128454.
- [35] Yang C, Li X, Li M, *et al.* Anchoring oxidation co-catalyst over CuMn₂O₄/graphdiyne S-scheme heterojunction to promote eosin-sensitized photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2024, 56:88–103.
- [36] Wang M, Zeng S, Woldu A R, *et al.* BiVO₄/Bi₂S₃ Z-scheme heterojunction with MnOx as a cocatalyst for efficient photocatalytic CO₂ conversion to methanol by pure water[J]. Nano Energy, 2022, 104:107925.
- [37] Li S, Wang Z, Zhao X, *et al.* Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr/BC under visible LED light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360:600–611.
- [38] Xiao R, Zhao C, Zou Z, *et al.* In situ fabrication of 1D CdS nanorod/2D Ti₃C₂ MXene nanosheet Schottky heterojunction toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268:118382.
- [39] Hayati F, Moradi S, Farshineh Saei S, *et al.* A novel, Z-scheme ZnO@AC@FeO photocatalyst, suitable for the intensification of photo-mediated peroxymonosulfate activation: Performance, reactivity and bisphenol A degradation pathways[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 321:115851.
- [40] Zhang G, Li X, Chen D, *et al.* Internal electric field and adsorption effect synergistically boost carbon dioxide conversion on cadmium sulfide@covalent triazine frameworks core-shell photocatalyst[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(51):2308553.
- [41] Liu N, Fei F, Dai W, *et al.* Visible-light-assisted persulfate activation by SnS₂/MIL-88B(Fe) Z-scheme heterojunction for enhanced degradation of ibuprofen[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 625:965–977.
- [42] Gu X, Li L, Wu Y, *et al.* Enhancement of microplastics degradation with MIL-101 modified BiOI photocatalyst under light and dark alternated system[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3):112958.
- [43] Wang Z J, Lin Y Q, Zhou H J, *et al.* Boosting persulfate activation via paper mill sludge-based biochar for efficient degradation of bisphenol A: Inherent multiple active sites[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455:140795.
- [44] Schneider J T, Firak D S, Ribeiro R R, *et al.* Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: Truths, half-truths, and misinterpretations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(27):15723–15733. ■