

AgI/BiOI 复合材料的制备及其光催化性能研究

唐建可*, 马春蕾, 康燕, 薛彦峰
(太原工业学院化学与化工系, 山西太原 030008)

摘要:采用简单的离子交换法制备了Z型AgI/BiOI异质结光催化剂,通过XRD、SEM、TEM、UV-Vis DRS和PL等手段对其结构和形貌等进行了表征分析,并考察了可见光下这些光催化剂对土霉素(OTC)的光降解性能。结果表明,在可见光照射150 min后,S2光催化剂(AgI占AgI/BiOI摩尔百分比为50%)对OTC的降解效果最佳,OTC去除率为76.1%,高于单一AgI或BiOI的降解效果。此外,S2光催化剂在5次光降解循环使用后对OTC的去除率并未明显下降,显示良好的循环稳定性。AgI/BiOI复合材料光催化活性的增强源于AgI和BiOI之间形成了Z型异质结,使体系中载流子实现了有效的分离。

关键词: AgI; BiOI; 可见光; 降解; 土霉素

中图分类号: TQ139.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0111-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.021

Preparation of AgI/BiOI composite material and study on its photocatalytic properties

TANG Jian-ke*, MA Chun-lei, KANG Yan, XUE Yan-feng

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Z-type AgI/BiOI heterojunction photocatalysts are prepared via a simple ion exchange method, and their structure and morphology are characterized by means of XRD, SEM, TEM, UV-Vis DRS, and PL techniques. The photodegradation performance of the AgI/BiOI photocatalysts to oxytetracycline is examined under visible light. It is shown that after 150 min of visible light irradiation, the S2 photocatalyst (the molar percentage of AgI in AgI/BiOI is 50%) has the best degradation effect on oxytetracycline, delivering a removal efficiency of 76.1%, higher than that AgI or BiOI alone does. In addition, the removal efficiency of oxytetracycline by the S2 photocatalyst does not decrease significantly after five cycles of photocatalytic degradation, indicating a good cycling stability. The enhanced photocatalytic activity of AgI/BiOI composite is due to the formation of a Z-type heterojunction between AgI and BiOI, which enables charge carriers in the system to separate effectively.

Key words: AgI; BiOI; visible light; degradation; oxytetracycline

四环素类抗生素(TCs)是目前世界上应用最广泛的抗生素之一^[1-2],在临床医学以及畜牧业中发挥着重要作用。但医疗行业过量使用或畜牧业未被动物有效代谢的四环素未得到有效处理而通过生活、生产废水排入生态系统,成为影响人类健康安全和生态可持续发展而迫在眉睫需要解决的问题。土霉素是一种常用的四环素类抗生素,对含土霉素废水的降解具有现实意义。

光催化降解技术凭借操作简单、反应温和、成本低、对目标降解物无选择性等优势,成为降解水体有机污染物的一种有效手段。碘氧化铋(BiOI)是一种p型半导体材料,其特殊的层状结构、合适的禁带

宽度、较高的化学稳定性和催化活性,使其成为光催化领域研究的热点。但是由于其内部电子-空穴对的快速复合,使其表现出较低的量子效率和较高的载流子复合率,进而限制了单一BiOI的实际应用,而通过构建异质结是一种非常有效的提升其半导体光催化性能的方法^[3-4]。异质结形式通常包括II型、p-n型、Z型等,其中,构建Z型异质结光催化体系对于实现污染物高效降解具有一定的优势,它能够将电子和空穴在不同半导体材料上实现空间分离,最大程度地保留较低还原电势电子和较高氧化电势空穴,增强体系氧化还原能力,从而提高单一半导体光催化活性^[5-7]。AgI的价带位置和BiOI的导带位

收稿日期:2024-11-04;修回日期:2025-06-05

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22072105);山西省高等学校科技创新项目(2024L359);太原工业学院引进人才科研资助项目(2023KJ039)

作者简介:唐建可(1990-),男,博士,高级实验师,主要从事光催化材料研究,通讯联系人,tangjk@tit.edu.cn。

置相近,两者具备构成 Z 型异质结的条件^[8]。

本研究针对单一 BiOI 可见光降解活性有限的问题,采用简易离子交换法制备 Z 型 AgI/BiOI 异质结光催化剂,有效提升 BiOI 可见光降解活性。利用不同的表征手段对 AgI/BiOI 进行表征分析,并将其用于可见光下土霉素的光降解以研究其光催化活性,最后提出 AgI/BiOI 复合材料光催化活性提升的机理。

1 实验部分

1.1 BiOI 的制备

在 15 mL 乙二醇中加入 0.97 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 超声处理 10 min, 在室温搅拌下向上述体系中匀速滴加 15 mL 的 KI 水溶液(含 0.332 g KI), 滴加完成后在室温下继续搅拌反应 1 h, 之后再离心、水洗、醇洗, 在 60°C 烘箱中下干燥 10 h^[9]。

1.2 AgI/BiOI 的制备

通过简易离子交换法制备 AgI/BiOI 复合材料。室温搅拌下将一定量的 AgNO_3 加入 100 mL 乙二醇中形成溶液 A, 随后向 A 溶液中加入 0.35 g BiOI 固体, 超声处理 5 min, 继续搅拌反应 5 h, 离心收集样品, 水洗、醇洗, 60°C 下干燥 10 h。通过改变 AgNO_3 的加入量, 制得 AgI 占 AgI/BiOI 复合物摩尔百分比分别为 25%、50% 和 75% 的复合材料, 分别标记为 S1、S2 和 S3。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab 型)、扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7200F 型)、X 射线能谱仪(EDS, NORAN System 7 型)、透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100F 型)、X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250 XI 型)、紫外-可见近红外分光光度计(UV-VIS-NIR, 岛津 UV-3600 型)对样品的晶体结构、微观形貌、表面元素组成、光吸收性能进行表征; 采用荧光光谱仪(PL, Hitachi F-7000 型)在 325 nm 的激发波长下获得样品光致发光光谱; 采用电子顺磁共振波谱仪(ESR, Bruker A300 型)测试光催化过程中产生的自由基。

1.4 光催化降解土霉素测试

在可见光(300 W 氙灯, 420 nm 截止滤光片过滤紫外光)条件下, 对 AgI、BiOI 和 AgI/BiOI 复合材料降解土霉素的光催化活性进行测试。将 40 mg 的 5 种光催化剂分别以超声分散于 100 mL 土霉素(20 mg/L)溶液中, 随后在黑暗中连续搅拌 30 min, 保证光催化剂和待降解物达到吸附-解吸平衡。打

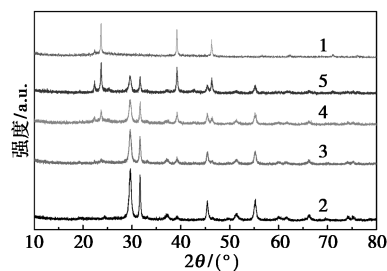
开光源, 每隔 30 min 取出 3 mL 反应液, 离心后取上清液, 用分光光度计测其吸光度来分析土霉素浓度以得到去除率数据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 XRD 分析

样品 AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 的 XRD 谱图如图 1 所示。AgI 的 XRD 谱图显示为立方相 γ -AgI(JCPDS No.09-0399) 和六方相 β -AgI(JCPDS No.09-0374) 的混相, 位于 22.3° 的衍射峰对应为 β -AgI 的(100)晶面。BiOI 的衍射峰均与四方相 BiOI(JCPDS No.73-2062) 相对应。在 S1、S2 和 S3 的 XRD 谱图中, BiOI 和 AgI 的特征峰共存, 随着 AgI/BiOI 复合材料中 BiOI 含量的下降, 29.7° 和 31.7° 处对应的 BiOI 衍射峰强度也逐渐减弱。3 种 AgI/BiOI 复合材料均未出现杂质峰, 表明在制备过程中没有产生与 Bi 或 I 相关的杂质。



1—AgI; 2—BiOI; 3—S1; 4—S2; 5—S3

图 1 AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM、EDS 及 TEM 分析

用扫描电子显微镜对 BiOI、AgI、S1、S2 和 S3 样品形貌进行观察, 如图 2 所示。BiOI 为纳米片组装成的类球形结构, AgI 为类球状颗粒。在 AgI/BiOI 复合材料中, AgI 分布在 BiOI 上, 复合材料保留了 BiOI 微球结构, 并且分布在 BiOI 表面的 AgI 相较于单一 AgI 的尺寸明显减小。随着复合材料中 AgI 含量增加, BiOI 表面颗粒状物质也逐渐增多。如图 3 所示, S2 的 EDS 谱图中出现了 O、Bi、Ag 和 I 元素, 进一步表明经离子交换法得到了 AgI/BiOI 复合材料。S2 的 TEM 和 HRTEM 图如图 4 所示。图 4(a) 中红色椭圆圈住的为 AgI 颗粒, 表明 AgI 分布在 BiOI 上; 图 4(b) 中 0.282 nm 的晶格间距对应于 BiOI 的(110)晶面, 0.375 nm 晶格间距对应于 β -AgI 的(002)晶面和 γ -AgI 的(111)晶面, 以上结果表明成功制备了 AgI/BiOI 异质结光催化剂。

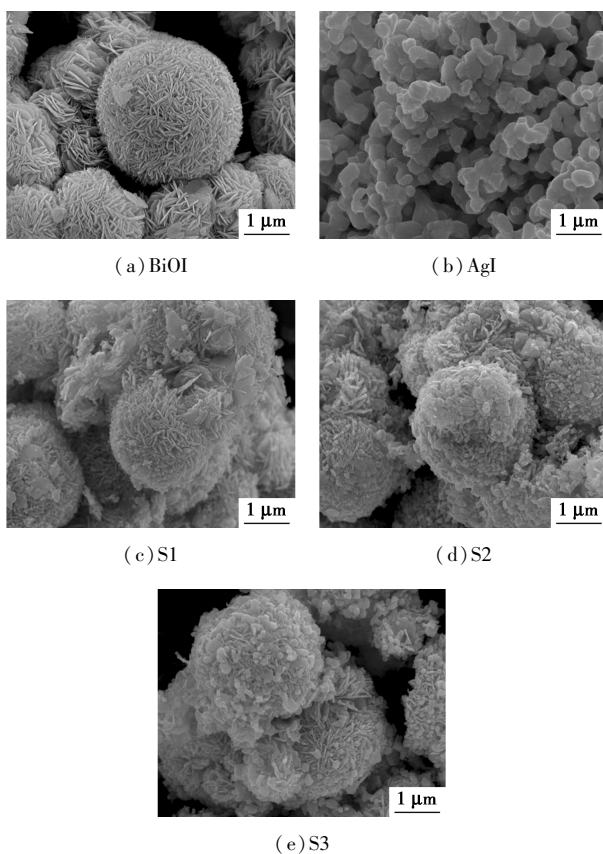


图 2 5 种光催化剂的 SEM 图

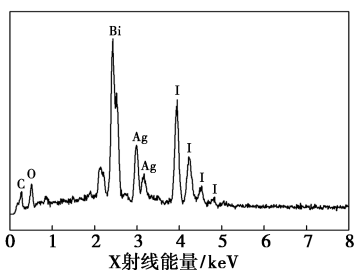


图 3 S2 的 EDS 谱图

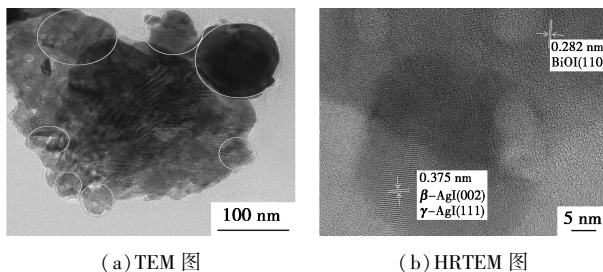


图 4 S2 的 TEM 和 HRTEM 图

2.1.3 XPS 分析

图 5 为 S2 的 XPS 谱图。从全谱图中观察到 Bi、Ag、O 和 I 元素在 S2 复合材料中共存。Bi 4f 谱图中位于 159.1 eV 和 164.4 eV 的峰分别对应 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}。Ag 3d 谱图中 368.3 eV 和 374.3 eV

处出现的 2 个峰,各自对应 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 轨道。I 3d 谱图中 2 个峰值 619.2 eV 和 630.7 eV 分别对应 I 3d_{5/2} 和 I 3d_{3/2}。O 1s 经过拟合的谱图,在 530.0 eV 和 532.1 eV 出现了 2 个峰,分别对应 Bi—O 键和 S2 表面吸附的羟基中氧。

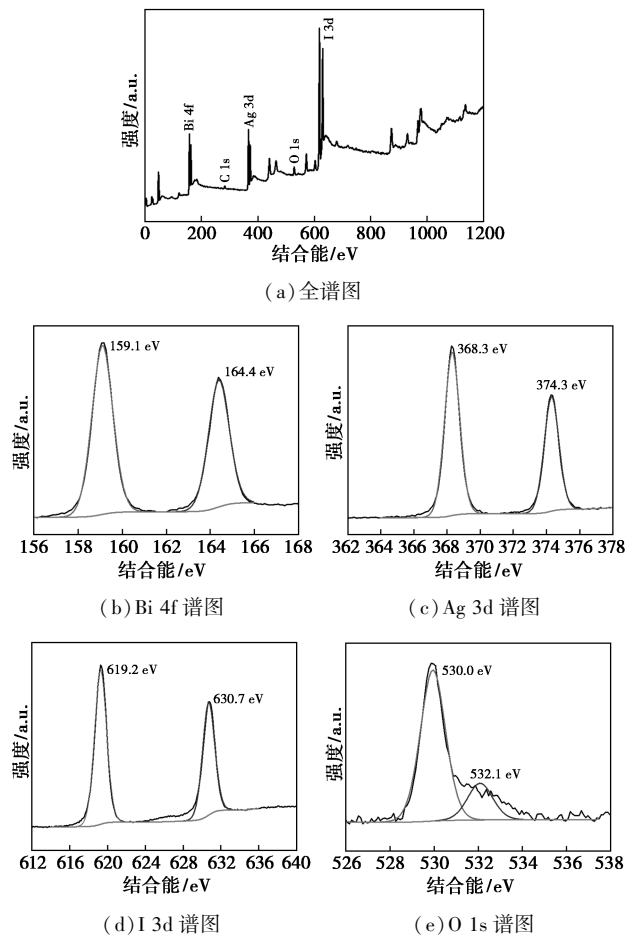


图 5 S2 的 XPS 谱图

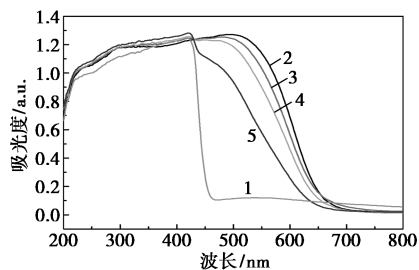
2.1.4 UV-Vis DRS 分析

图 6 为 AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 的 UV-Vis DRS 谱图。AgI 在 450 nm 以下的可见光区域有良好的吸收能力, BiOI 在可见光区域的吸收能力有明显提升。S1、S2 和 S3 复合材料在可见光区域的吸收能力介于 AgI 和 BiOI 之间,表明它们均可用作可见光催化剂。禁带宽度(E_g)可由下式计算得出^[10-11]:

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

式中, α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为光频率, A 为常数, n 取决于光学跃迁类型, AgI 跃迁方式为直接跃迁, 对应的 n 值为 1^[12]。通过对紫外-可见漫反射光谱数据处理后得到 AgI 的 E_g , 以能量($h\nu$) 为横坐标, $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标作图, 图中切线与 X 轴交点即为 AgI 的 E_g , 具体见图 7, 数值为 2.77 eV。BiOI 的禁带宽度在本课题组之前报道中做过计算,

为 1.76 eV^[13]。



1—AgI; 2—BiOI; 3—S1; 4—S2; 5—S3

图 6 AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 的 UV-Vis DRS 谱图

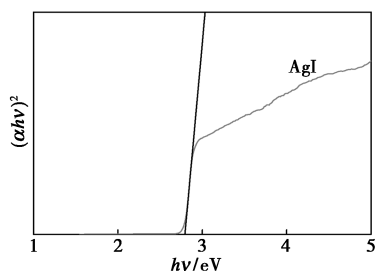
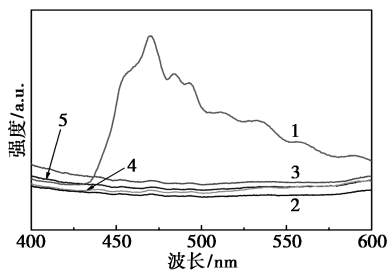


图 7 AgI 的 $(\alpha hv)^2$ 与能量 (hv) 图

2.1.5 PL 分析

光催化剂光生载流子能否有效分离是决定其光催化性能的重要因素之一。荧光光谱 (PL) 是研究光催化剂的光生电子和空穴的复合几率高低的一个重要途径。图 8 给出了 AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 的荧光光谱, 激发波长为 325 nm。未观测到 BiOI 的荧光发射峰, 因为 BiOI 属于间接跃迁半导体, 被激发的电子有可能通过热辐射或其他方式返回了基态^[14-15]。AgI 的荧光发射峰强度最高, 远高于 3 种 AgI/BiOI 复合材料, 表明与 AgI 相比, AgI/BiOI 复合材料电子和空穴的复合明显受到抑制。



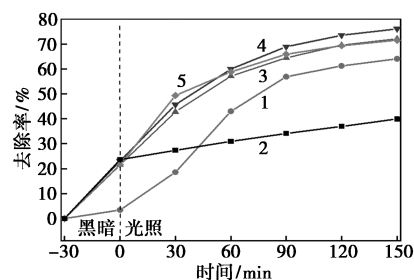
1—AgI; 2—BiOI; 3—S1; 4—S2; 5—S3

图 8 5 种光催化剂的 PL 谱图

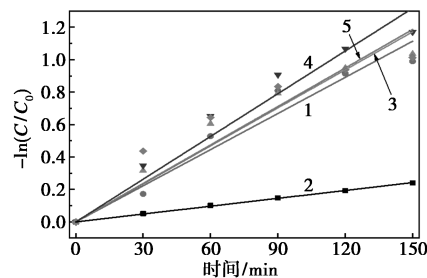
2.2 光催化性能分析

AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 对 OTC 进行光催化降解的时间-去除率曲线如图 9(a) 所示。在可见光照射 150 min 后, AgI 与 BiOI 对 OTC 的去除率分别为 64.1% 和 39.9%。与 AgI 和 BiOI 相比, AgI/BiOI 复

合材料表现出更高的 OTC 去除率, 其中 S2 对 OTC 去除率最高, 达 76.1%。AgI/BiOI 复合材料相比于单一 AgI 和 BiOI 具有更高的载流子分离效率, 因此具有更高的光催化活性。将不同光催化剂降解 OTC 过程进行拟合, 得到图 9(b) 所示的一级反应动力学曲线。AgI、BiOI、S1、S2 和 S3 光催化剂的反应动力学常数 (k) 分别为 0.007 4、0.001 6、0.007 8、0.008 8 min⁻¹ 和 0.007 9 min⁻¹, 其中 S2 的 k 值最大, 同样表明 S2 具有最高的光催化活性。



(a) 时间-去除率曲线



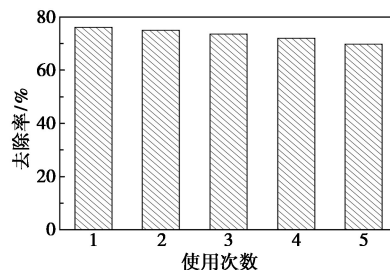
(b) 一级反应动力学曲线

1—AgI; 2—BiOI; 3—S1; 4—S2; 5—S3

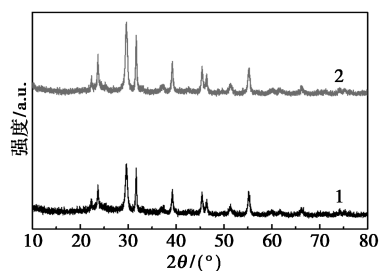
图 9 5 种催化剂对 OTC 的时间-去除率曲线图及其相应的一级反应动力学曲线图

2.3 光催化剂的循环使用性能分析

通过对 OTC 进行 5 次光降解来评估 S2 光催化剂的循环使用性能, 结果如图 10(a) 所示。在 5 次循环使用后, S2 对 OTC 的去除率并未出现明显的下降, 表明 S2 光催化剂具有良好的稳定性。进一步对比了 S2 在光催化循环实验前后的 XRD 谱图, 具体见图 10(b), 发现循环实验结束后其 XRD 谱图并无明显变化, 同样表明 S2 具有良好的循环稳定性。



(a) S2 对 OTC 的循环去除率

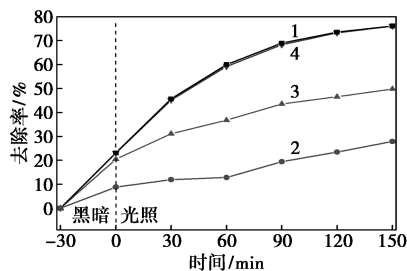


1—S2 循环前;2—S2 循环后
(b) S2 在光催化循环实验前后的 XRD 谱图

图 10 S2 的循环稳定性

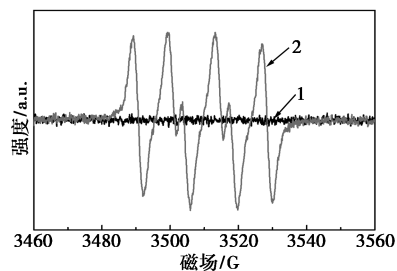
2.4 光催化机理分析

通过自由基捕获实验研究 S2 对 OTC 的光降解过程起主要作用的活性物质,具体结果见图 11。当添加 EDTA-2Na 或苯醌(BQ)时,可以观察到 OTC 的去除率显著降低,表明空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)共同参与了 OTC 的光降解反应, h^+ 在 OTC 光降解中起更关键的作用。加入异丙醇(IPA)对 OTC 的降解几乎无影响,说明在 OTC 降解过程中无羟基自由基($\cdot OH$)参与反应。通过电子顺磁共振(ESR)法来验证 S2 光催化体系是否产生了 $\cdot O_2^-$,具体见图 12。发现在黑暗条件下没有 DMPO- $\cdot O_2^-$ 信号,在可见光照射 20 min 后出现了明显的 DMPO- $\cdot O_2^-$ 信号,表明光照条件下 S2 体系确实产生了 $\cdot O_2^-$ 。



1—无捕获剂;2—EDTA-2Na;3—BQ;4—IPA

图 11 捕获剂对 S2 光降解 OTC 的影响



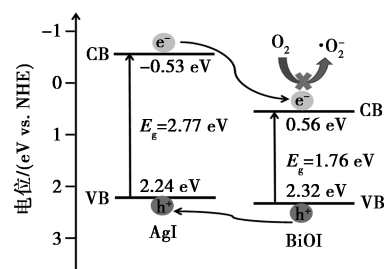
1—黑暗;2—光照

图 12 S2 的 ESR 图谱

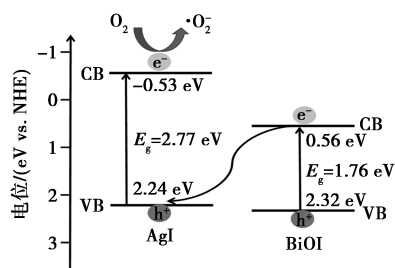
AgI 的价带值(E_{VB})和导带值(E_{CB})可通过 $E_{VB} = X - E^{\circ} + 0.5E_g$ 和 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ 进行计算^[16]。 X 为半

导体的绝对电负性,AgI 的 X 值为 $5.35 \text{ eV}^{[17-18]}$, E° 是氢谱的自由电子能(约 4.5 eV)。算得 AgI 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 2.24 eV 和 -0.53 eV 。BiOI 能带位置在本课题组先前报道中做过计算,其 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 2.32 eV 和 $0.56 \text{ eV}^{[13]}$ 。如图 13(a) 所示,若 AgI/BiOI 复合材料符合传统 II 型载流子转移机制,AgI 导带电子转移至 BiOI 导带,BiOI 导带值大于 $O_2/\cdot O_2^-$ 的氧化还原电势,因此 BiOI 导带电子不会和 O_2 发生反应,体系不能产生 $\cdot O_2^-$,这与自由基捕获实验结论相矛盾。

图 13(b)为 Z 型载流子转移机制。AgI 价带位置和 BiOI 导带位置较为接近,可见光激发后 AgI 价带空穴和 BiOI 导带电子发生快速复合,实现了 AgI/BiOI 体系电子和空穴的有效分离。AgI 导带电子可以与溶解氧反应生成 $\cdot O_2^-$,BiOI 价带空穴直接 OTC 的降解。以上过程证明, $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 共同参与了 OTC 的光降解反应。



(a) 传统 II 型载流子转移机制



(b) Z 型载流子转移机制

图 13 S2 光催化降解 OTC 机理示意图

3 结论

在制得 BiOI 基础上,通过离子交换法得到 AgI/BiOI 复合材料(光催化剂)。AgI/BiOI 复合光催化剂对 OTC 具有较好的降解活性,降解过程符合伪一级动力学模型。其中样品 S2 具有最高的光催化活性,在可见光照射 150 min 后,对 OTC 的去除率为 76.1%,高于单一 AgI 和 BiOI。在经过 5 次光降解循环后,S2 对 OTC 的去除率下降并不明显,表明 S2 光催化剂稳定性良好。自由基捕获实验表明 h^+ 和

·O₂共同参与了 OTC 的光降解反应。AgI/BiOI 光催化活性的提升源于负载 AgI 和 BiOI 之间形成了 Z 型异质结,实现了体系电子和空穴的有效分离。

参考文献

- [1] Xu L, Zhang H, Xiong P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141975.
- [2] Balakrishnan A, Chinthala M, Polagani R K, *et al.* Removal of tetracycline from wastewater using g-C₃N₄ based photocatalysts: A review[J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114660.
- [3] Che L, Pan J, Cai K, *et al.* The construction of p-n heterojunction for enhancing photocatalytic performance in environmental application: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315: 123708.
- [4] 高艳林, 景红霞, 李龙祥, 等. 溶剂热法制备 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料及对四环素的降解应用[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 677-684.
- [5] 石东新, 杜含笑, 李锋锋, 等. Z 型 Ag₃PO₄ 基异质结光催化复合材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(6): 70-75.
- [6] 梅邱峰, 张飞燕, 王宁, 等. 二氧化钛基 Z 型异质结光催化剂[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(8): 1321-1339.
- [7] Fu J, Yu J, Jiang C, *et al.* g-C₃N₄-Based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [8] Liu X, Zhong Y, Feng H, *et al.* Synthesis of novel AgI/BiOI nanocomposites and their high-efficiency visible-light-driven photocatalytic degradation performance for norfloxacin[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(2): 800-810.
- [9] Liu J, Zou S, Lou B, *et al.* Interfacial electronic interaction induced engineering of ZnO-BiOI heterostructures for efficient visible-light photocatalysis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(13): 8525-8532.
- [10] Butler M A. Photoelectrolysis and physical properties of the semi-conducting electrode WO₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(5): 1914-1920.
- [11] Zeng J, Wang H, Zhang Y, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore La₂Sn₂O₇ nanocubes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(32): 11879-11887.
- [12] Wu D, Long M. Realizing visible-light-induced self-cleaning property of cotton through coating N-TiO₂ film and loading AgI particles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(12): 4770-4774.
- [13] Tang J, Xue Y, Ma C, *et al.* Facile preparation of BiOI/T-ZnO w-p-n heterojunction photocatalysts with enhanced removal efficiency for rhodamine B and oxytetracycline[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(27): 13010-13020.
- [14] Zhang C, Fei W, Wang H, *et al.* p-n Heterojunction of BiOI/ZnO nanorod arrays for piezo-photocatalytic degradation of bisphenol A in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123109.
- [15] Tong Y, Zheng C, Lang W, *et al.* ZnO-embedded BiOI hybrid nanoflakes: Synthesis, characterization, and improved photocatalytic properties[J]. *Materials & Design*, 2017, 122: 90-101.
- [16] Du Q, Wu P, Sun Y, *et al.* Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted ZnO@NH₂-UiO-66 composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124614.
- [17] Cheng H, Huang B, Dai Y, *et al.* One-step synthesis of the nanostructured AgI/BiOI composites with highly enhanced visible-light photocatalytic performances[J]. *Langmuir*, 2010, 26(9): 6618-6624.
- [18] Chen L, Jiang D, He T, *et al.* In-situ ion exchange synthesis of hierarchical AgI/BiOI microsphere photocatalyst with enhanced photocatalytic properties[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(37): 7556-7563. ■
- (上接第 110 页)
- [4] Kellcutt A B, Salary R, Abdelrahman O A, *et al.* An examination of the intrinsic activity and stability of various solid acids during the catalytic decarboxylation of γ -valerolactone[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2014, 4: 2267-2279.
- [5] Wang X, Zeng J, Lu X, *et al.* High aluminum content beta zeolite as an active Lewis acid catalyst for γ -valerolactone decarboxylation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(27): 11841-11848.
- [6] Lin L F, Sheveleva A M, Silva I D, *et al.* Quantitative production of butenes from biomass-derived γ -valerolactone catalysed by heteroatomic MFI zeolite[J]. *Nature Materials*, 2020, 19: 1-8.
- [7] Yu H B, Wang P, Du X W, *et al.* Catalyst characterization and catalytic evaluation of 3 wt% Al-KIT-6 toward biomass-derived γ -valerolactone decarboxylation to butene[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124815.
- [8] Yu H B, Jia X, Wang P, *et al.* High efficiency Al modified mesoporous SBA-15 catalyst for biomass-derived γ -valerolactone decarboxylation to butene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 327: 111432.
- [9] Kim T W, Kleitz F, Paul B, *et al.* MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system[J]. *Journal of the ACS*, 2005, 127: 7601-7610.
- [10] Duan A, Li T. Synthesis of hierarchically porous L-KIT-6 silica-alumina material and the super catalytic performances for hydrodesulfurization of benzothiophene[J]. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 2015, 165: 763-773.
- [11] Zhang D, Duan A, Zhao Z, *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 274(2): 273-286.
- [12] Wang H, Zhang L, Hu C, *et al.* Enhanced Fenton-like catalytic performance of Cu-Al/KIT-6 and the key role of O₂ in triggering reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124006.
- [13] Shankar H, Rajasudha G, Karthikeyan A, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of nanotitania loaded W-MCM-41[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 315711.
- [14] Chen K, Gan Z, Horstmeier S, *et al.* Distribution of aluminum species in zeolite catalysts: ²⁷Al NMR of framework, partially-coordinated framework, and non-framework moieties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143: 6669-6680.
- [15] Zheng Q, Grossardt J, Almkhelfe H, *et al.* Study of mesoporous catalysts for conversion of 2,3-butanediol to butenes[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 354: 182-196.
- [16] Pieterse J A, Veeffkind-Reyes S. On the accessibility of acid sites in ferrierite for pyridine[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 187: 518-520. ■