

室内微量苯类 VOCs 光氧化降解 催化剂的研究进展

杜凯强¹, 官小玉¹, 张佳鑫⁴, 王学川^{2,3}, 韩庆鑫^{1*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021; 3. 陕西省轻工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 苯类挥发性有机化合物 (苯类 VOCs) 普遍具有持久毒性, 会使人们产生一系列的亚健康效应, 如基因突变和脑瘤、白血病等癌症, 纳米光催化剂因具有光能转换和深度氧化的特点被广泛应用于苯类 VOCs 的去除领域。简单介绍了光催化降解苯类 VOCs 的基本原理; 根据纳米光催化剂自身的物理化学性能以及所处的环境, 探讨了内、外部因素对其降解活性的影响; 从增强对光的吸收、抑制电子-空穴对的复合以及促使表面电荷参与反应 3 个方面系统分析了提高光催化降解效率的方法; 详细介绍了光催化降解苯类 VOCs 最新研究进展; 最后指出了纳米光催化剂存在的问题, 并对该领域的未来发展进行了展望。

关键词: 苯类挥发性有机化合物; 光催化剂; 光氧化; 降解

中图分类号: X701; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 04-0754-10

Research progress on catalysts for photooxidative degradation of indoor trace benzene VOCs

DU Kaiqiang¹, GUAN Xiaoyu¹, ZHANG Jiabin⁴, WANG Xuechuan^{2,3}, HAN Qingxin^{1*}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Benzene volatile organic compounds (benzene VOCs) generally have long-lasting toxicity, causing a series of sub health problems, such as genetic mutation, brain cancer, leukemia and other cancers. Nano-photocatalysts have been widely used for benzene VOCs removal due to their characteristics of light energy conversion and deep oxidation. Herein, the basic principles of photocatalytic degradation of benzene VOCs were firstly briefly introduced, followed by discussions on the influence of internal and external factors on the degradation activity of nanophotocatalysts based on their own physicochemical properties and the environment located. Methods for improvement of degradation efficiency of photocatalysts were then systematically analyzed, mainly from the aspects of light absorption enhancement, electron-hole pairing inhibition and promote of surface charge participation in the reaction. Moreover, the recent research progress in photocatalytic degradation of benzene VOCs was introduced in detail. Finally, the existing problems of nano-photocatalysts were pointed out and the future development directions were prospected.

Key words: benzene volatile organic compounds; photocatalysts; photooxidation; degradation

收稿日期: 2022-07-23; 定用日期: 2022-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220692

基金项目: 国家自然科学基金 (21908140); 轻工助剂化学与技术教育部重点实验室 (KFKT2021-15); 陕西省轻工助剂化学与技术协同创新中心 (KFKT2021-15); 陕西省重点科技创新团队 (2020TD-009)

作者简介: 杜凯强 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 210112144@sust.edu.cn. 联系人: 韩庆鑫 (1989—), 男, 副教授, E-mail: hanqingxin@sust.edu.cn.

随着现代社会城市化和工业化的不断进步, 民用建筑气密性的增加和有机溶剂的广泛使用导致室内苯类挥发性有机化合物(苯类 VOCs)(如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等)的来源大大增加, 给人类的生存造成了巨大的威胁^[1-2]。中国最新发布的 GB/T 18883—2022《室内空气质量标准》规定民用建筑中室内空气中的苯、甲苯和二甲苯的限值分别为 0.03、0.20 和 0.20 mg/m³。世界卫生组织(WHO)最新发布的一项研究表明, 空气污染已造成约 700 万人非正常死亡和过早死亡^[3]。因此, 苯类 VOCs 的有效去除已成为当前空气净化领域的研究重点。传统的空气净化技术(如吸附^[4-7]和催化燃烧^[8-11]等)存在去除效率低、成本高及二次污染等缺点。因此, 开发高效、可行的去除苯类 VOCs 的新材料和新技术备受关注。

与传统的空气净化技术相比, 光催化氧化(PCO)技术^[12-13]具有成本低、易操作、无二次污染等优点, 可有效去除苯类 VOCs, 但当前 PCO 催化剂普遍存在着吸收波长短(主要集中在紫外区)、催化性能差的问题, 这限制了其实际应用。常规光催化剂(如 TiO₂、ZnO、WO₃、ZnS、CdS 等^[14-15])在降解过程中存在稳定性差、降解效率低等缺点。近年来, 科研工作者致力于研究光催化体系下苯类 VOCs 的有效降解, 扩大其在可见光频段下的实际应用。

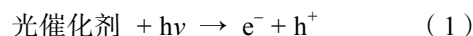
本文概述了光催化降解苯类 VOCs 的基本原理和影响光催化剂催化活性的因素, 并从增强对光的吸收、抑制电子-空穴对的复合及促使表面电荷参与反应 3 个方面总结了提高光催化剂降解效率的方法, 还重点介绍了光催化降解苯类 VOCs 的最新研究进展, 最后指出了纳米光催化剂仍存在的问题, 并展望了未来光催化剂的设计及应用。

1 光催化降解苯类 VOCs 的基本原理

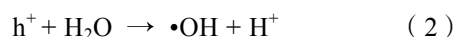
根据固体能带理论, 材料中电子填充的最低能态为价带(VB), 电子未填充的最高能态为导带(CB)。光催化剂的能带是由 VB、CB 和夹在两者之间的禁带组成的, VB 与 CB 之间的能量差被称为禁带宽度, 即带隙能(E_g)。光催化反应的原理和基本过程如图 1 所示, 当照射光子的能量($h\nu$, 其中 h 为普朗克常量, 6.626×10^{-34} J·s)大于光催化剂的 E_g 时, 催化剂吸收一定波长的光子(光收集), VB 上的 e^- 被激发而跃迁至 CB, 在 VB 上留下带正电的空穴(h^+)(电荷分离), 其中 e^- 带有还原效应、 h^+ 带有氧化效应; e^- 和 h^+ 分别扩散到催化剂表面被附着在催化材料表面的 O₂ 和 H₂O 捕获生成 $\cdot O_2^-$ 与 $\cdot OH$, 进而与苯类 VOCs 物种发生反应。一般而言, $\cdot O_2^-$ 与 $\cdot OH$ 具有强氧化性, 可以将苯类 VOCs 转化为

CO₂、H₂O 及其他产物。需要指出的是, 部分 e^- 和 h^+ 会在静电引力的作用下, 在晶体中发生重组或被晶体缺陷捕获, 最终将吸收到的能量以光或热的形式释放掉, 使得光催化反应效率降低。

光催化降解苯类 VOCs 主要涉及的过程可通过式(1)~(5)表示:



空穴氧化反应:



电子跃迁:



苯类 VOCs 氧化反应:

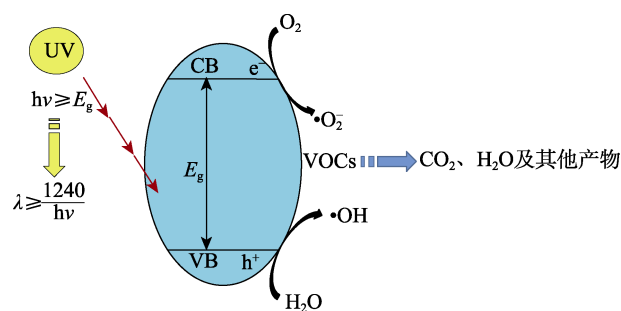
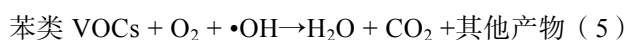


图 1 光催化基本原理

Fig. 1 Basic principles of photocatalysis

2 影响光催化剂催化活性的因素

结合光催化降解苯类 VOCs 的原理, 光催化反应时各历程的因素都会影响光催化剂的催化活性, 其中, 内部因素包括晶体结构、禁带宽度、比表面积、粒径尺寸和形貌等; 外部因素包括光照强度、温度和相对湿度(RH)、气体流速、污染物初始浓度和催化剂用量等^[16]。

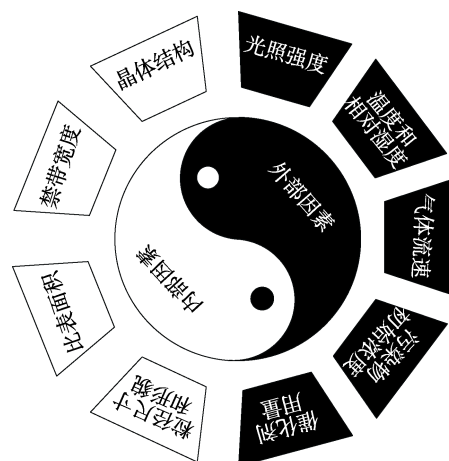


图 2 影响光催化剂催化活性的因素

Fig. 2 Factors affecting the catalytic activity of photocatalysts

2.1 内部因素

2.1.1 晶体结构

光催化剂的晶型、晶面以及晶格缺陷是决定光催化剂活性的 3 个重要参数。如 TiO_2 具有锐钛矿晶型、金红石晶型和板钛矿晶型。与其他两种晶型的 TiO_2 相比, 锐钛矿晶型的 TiO_2 更易吸附 O_2 , 并且激发后的电子-空穴对不易复合, 所以锐钛矿晶型的 TiO_2 在降解苯类 VOCs 过程中表现出良好的性能。在同种晶型中, 催化剂内部的各个晶面的吸附能力与降解效率不同, 所以在光催化剂制备过程中暴露高活性的晶面可有效提高光催化性能^[17]。如暴露 (001) 晶面的锐钛矿型 TiO_2 比暴露 (101) 晶面的锐钛矿型 TiO_2 对甲苯具有更高的吸附性能与降解效率^[18]。LI 等^[19]研究了暴露晶面 (100) 和 (111) 的立方体和球体 Cu_2O 的光催化活性, 测试发现, 立方体 Cu_2O 的 (100) 晶面比球体 Cu_2O 的 (111) 晶面具有更好的光电分离效率。晶格缺陷会加快载流子的复合, 但 CAO 等^[20]研究表明, 适当的晶格缺陷会减小催化剂的 E_g , 使吸收带发生红移, 从而提高对光的利用率。

2.1.2 禁带宽度

催化剂是否能够进行光吸收是由其 E_g 决定的, 利用紫外-可见漫反射测量的吸光度与波长作图, 得到催化剂的吸收波长阈值 (λ) 与 E_g 的关系见式 (1):

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \quad (1)$$

由两者关系可得, 若要提高催化剂对光的利用率, 就必须使其 E_g 足够小^[21-22]。SHANDILYA 等^[23]发现, 通过掺杂、光敏化、构建异质结等改性手段使禁带宽度变窄。但当禁带宽度非常小时, 光生电子-空穴对会在电场力的作用下复合, 使光催化效率降低。因此, 在考虑催化剂对光吸收的同时还要使其拥有适当的禁带宽度, 从而有效降解污染物。

2.1.3 比表面积

光催化反应发生在催化剂表面, 所以比表面积直接影响到光催化剂的性能。比表面积的增大使催化剂表面的活性位点增多, 在动力学上提高了光催化效率。例如: 与其他维度的 TiO_2 材料相比, 一维 (1D) 纳米结构 TiO_2 纳米管 (TNT) 具有更大的比表面积, 所以 TNT 显示出更优异的光催化活性^[24]。通过负载助催化剂^[25]、制备纳米片^[26]和核壳结构^[27]等策略均可提高光催化剂的比表面积。

PARVARI 等^[28]将 40 mg Cu 沉积在 400 mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}-10\%$ [其中, Cu-10% 代表 Cu 含量为 10% (以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量计, 下同)] (记为 FO/Cu10); 再将 40 mg g- C_3N_4 涂覆在 400 mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}-10\%$ 上 [其中, g- C_3N_4 含量为 10% (以

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}-10\%$ 的质量计, 下同)] (记为 CN10), 制备了具有核-壳结构 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}-10\%/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-10\%$ (记为 FO/Cu10/CN10) 的纳米催化剂, 核 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导带上的电子与壳层 g- C_3N_4 价带上的空穴通过 Cu 快速结合, 使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 价带的空穴和 g- C_3N_4 导带的电子得以保留, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的价带边缘电位高于 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ 和 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的标准氧化还原电位, g- C_3N_4 的导带边缘电位低于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的标准氧化还原电位, 因此, FO/Cu10/CN10 能够产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。利用气相乙苯连续流动反应器测试了其在不同气氛、RH 下的光催化性能, 结果如图 3 所示。与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、g- C_3N_4 、FO/CN10 相比, FO/Cu10/CN10 对乙苯的光催化降解效率得到了显著的提升。BET 测试表明, FO/Cu10/CN10 的比表面积分别是原始 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、g- C_3N_4 和 FO/CN10 的 1.85、1.59 和 1.20 倍, 例如, 当流动气体为空气, RH=30% 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、g- C_3N_4 、FO/CN10 和 FO/Cu10/CN10 对乙苯的平均去除效率为 22.4%、20.1%、31.4% 和 37.5%, 这主要是由于 FO/Cu10/CN10 具有较高的比表面积, 有利于乙苯在 FO/Cu10/CN10 表面的吸附。所以, 比表面积在纳米光催化剂降解目标污染物过程中起着关键的作用。

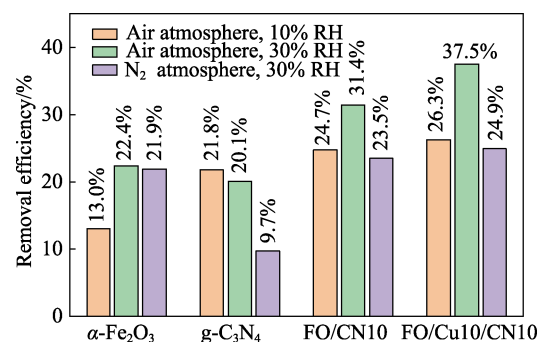


图 3 在气体流量为 15 mL/min 和质量浓度为 20 mg/L 时, 催化剂对乙苯的平均去除效率^[28]

Fig. 3 Average removal efficiency of ethylbenzene over the catalysts at gas flowrate of 15 mL/min and $\rho=20$ mg/L^[28]

2.1.4 粒径尺寸和形貌

光催化剂的粒径尺寸和形貌是影响其光催化性能的重要因素^[29], 催化剂的大小和形状决定了其表面结构, 导致催化性能不同。理论上, 光催化剂粒径的减小会导致比表面积的二次增长和活性位点增多, 从而提高光催化性能。LI 等^[30]将碱离子渗透到 TiO_2 晶格中来限制 TiO_2 纳米晶体的生长, 通过调节碱水热反应时间, 得到不同粒径尺寸的 TiO_2 纳米粒子, 结果发现, 晶粒尺寸的减小可以促进光催化效率。但光催化剂粒径尺寸越小越容易团聚, 使比表面积减小, 并且会因为量子约束效应促进光生电子-空穴的复合^[31]。另外, 光催化剂的形貌会影响活性

位点的分布。例如: JAAFAR 等^[32]通过微波辅助法制备了一系列 ZnO 纳米粒子, 研究表明, 不规则的纳米尺寸球状 ZnO 聚集体在可见光照射下光催化效率最高。WEERATHUNGA 等^[33]采用非水解法合成了六方纳米锥、纳米板和棒状 ZnO 纳米粒子, 研究发现, 纳米锥 ZnO 对苯甲醇的光催化效率高达 30%, 而纳米板和棒状 ZnO 的催化效率仅为 12% 和 17%。所以, 有必要根据实际应用需求, 来确定合适催化剂的粒径尺寸和形貌。

2.2 外部因素

2.2.1 光照强度

光照强度在很大程度上影响光催化剂的性能^[34], 其中入射光子的能量决定了光生电子的能量能否满足还原反应的热力学势垒^[35], 光照强度的增加使电子-空穴对浓度增加, 进而影响到光生载流子迁移到光催化剂表面与光生载流子的复合和被缺陷捕获之间的竞争。一般认为, 在低光照强度下, 光催化反应速率 (R) 与光照强度 (I) 线性相关, 即 $R \propto I$; 在中光照强度下, 光催化反应速率与光照强度为指数关系, 即 $R \propto I^\beta, 0 < \beta < 1$; 在高光照强度下, 光催化反应速率与光照强度为零阶关系, 即 $R \propto I^0$ ^[36]。但在 PCO 反应过程中, 光的反射、散射和电子-空穴对会损失一部分光能, 导致光源利用率降低。

2.2.2 温度和相对湿度

温度和相对湿度对光催化反应速率有一定的影响。根据 Arrhenius 方程 (2), 可以得到 k 、 T 的关系:

$$k \propto A \left[e^{-\frac{E_a}{RT}} \right] \quad (2)$$

式中: k 为反应速率系数; A 为前因子常数; E_a 为活化能, J/mol 或 kJ/mol, 大于 0; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。所以, 反应速率随 T 升高而增大^[37]。相对湿度在光催化反应中具有双重作用, 吸附在催化剂表面的水分可以捕捉空穴生成羟基自由基, 从而来抑制电子-空穴对的复合。但有研究报道, 许多催化剂的性能受到 H_2O 的强烈影响, H_2O 可能覆盖在其表面, 使活性位点失活或与产物过度反应导致发生某些副反应^[38]。总之, 相对湿度增加会抑制光催化效率。

ZHANG 等^[39]以 TiO_2 负载 Pt (TiO_2/Pt) 为光催化剂, 在动态流动反应器中, 研究了不同相对湿度水平对二甲苯 PCO 效率的影响。将二甲苯质量浓度和氧气含量分别设定为 1 mg/L 和 21%, 结合不同 RH (0、20%、50% 和 100%) 水平分别进行测试, 如图 4 所示, 当 RH=0 时, 该催化剂对二甲苯的降解效率可以达到 97.5%, 而当 RH=100% 时, 二甲苯的降解效率减至 87.9%。这是由于 H_2O 占据了催化剂的活性位点, 阻碍二甲苯分子的进入; 附着在 TiO_2/Pt

催化剂表面的 H_2O 分子降低了光照强度。

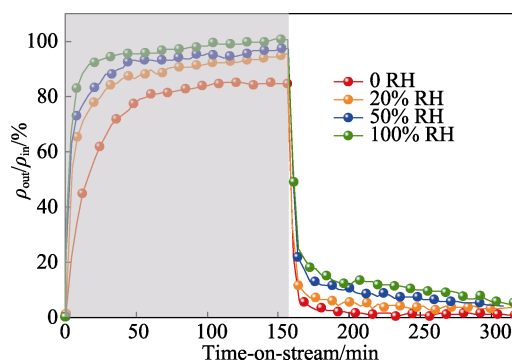


图 4 RH 水平对 PCD 效率的影响^[39]

Fig. 4 Impact of RH level on PCD efficiency^[39]

2.2.3 气体流速

在光催化降解过程中, 气体流速对降解效率会有正负两方面的影响。气体流速会直接影响 VOCs 在催化剂表面的滞留时间。在低气体流速下, VOCs 的转移率低, 其有足够的时间与催化剂表面的超氧物种发生反应; 而在高气体流速下, VOCs 的转移率高, 其并未完全与超氧物种发生反应就被迫转移。然而, 气体流速的增加会使空气和催化剂之间的传质效率增加, 有助于提高光催化效率^[40]。虽然气体流速会对污染物的滞留时间和空气与催化剂之间的传质有影响, 但光催化效率主要受污染物在催化剂表面滞留时间的影响。例如: BELLE 等^[41]利用环型塞流反应器测试了气体流速对甲苯降解效率的影响, 研究发现, 降解效率随气体流速的增大而减小。SERHANE 等^[42]也发现, 流速的增加会导致污染物的去除率降低。

2.2.4 污染物初始浓度

污染物初始浓度是构成光催化反应动力学的主要因素。因此, 光催化降解效率与污染物初始浓度有直接的关系^[43]。当污染物初始质量浓度很低时, 如 $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L 时, 随着污染物浓度的增加, 污染物从气相空间到催化剂表面的传质速率增加, 而产生的活性物质足以使催化剂在光照作用下降解目标污染物, 所以降解效率增加^[44]。然而, 当降解高浓度的污染物时, 降解效率和矿化率随污染物初始浓度的增大而减小^[45]。这主要是由于表面上的活性位点被污染物覆盖, 阻碍了光吸收; 中间产物的浓度增加占据了部分活性位点。总体来讲, 在低浓度下, 污染物初始浓度与光催化降解效率呈线性正相关; 在高浓度下, 污染物初始浓度与光催化降解效率呈线性负相关。

2.2.5 催化剂用量

光催化降解效率不仅由催化剂自身特性决定, 而且与催化剂用量也有关系^[46]。光催化剂用量增加,

超氧物质产量增加,会使光催化降解效率提高。例如:AREEB 等^[47]发现,光催化剂用量的增加,活性位点和光降解的照明面积增加,从而提高光催化降解效率。然而,使用过多的光催化剂会降低降解效率^[48],主要是由于大量光催化剂负载会屏蔽入射光源,粉体团聚使比表面积下降并影响光的散射。总体来讲,降解效率随催化剂的用量增加先增大后减小。因此,光催化剂的适量使用可以避免过高的处理成本。

3 提高光催化剂降解效率的方法

目前,光催化降解仍不满足工业发展的需求,对此,研究人员进行了大量研究来提升降解效率。WANG 等^[49]总结出光催化降解效率与光吸收、电荷分离、表面电荷参与反应的关系,如式(3)所示:

$$\eta = \eta_{\text{abs}} \eta_{\text{sep}} \eta_{\text{inter}} \quad (3)$$

式中: η 为光催化降解效率; η_{abs} 为催化剂对光的吸收效率; η_{sep} 为电子-空穴对分离效率; η_{inter} 为表面电荷参与氧化还原反应效率,所以,在开发、设计光催化体系时应从提高催化剂对光的吸收、抑制电子-空穴对复合以及促进表面电荷参与反应的角度入手。

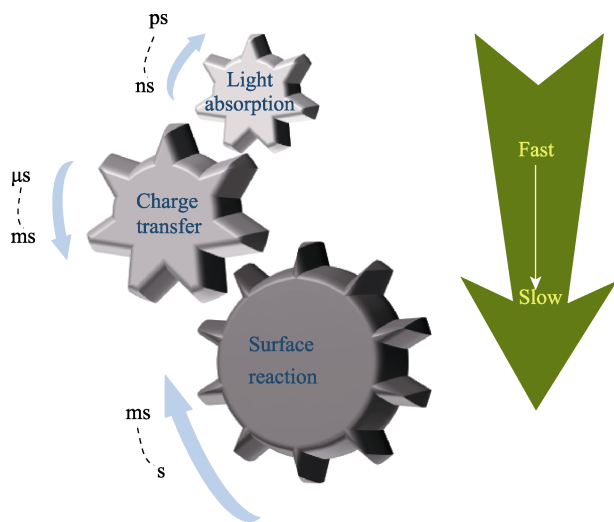


图 5 光催化过程的 3 个关键步骤及相对时间尺度^[49]

Fig. 5 Three key steps of photocatalytic process and their relative time scales^[49]

3.1 增强对光的吸收

光催化剂对光的吸收直接决定降解反应是否进行,目前,掺杂^[50]、染料敏化^[51]、开发新型催化剂^[52]等是光催化领域的研究热点,通过这些改性方式可以拓宽光催化剂的光响应范围。

3.1.1 掺杂

掺杂是目前拓宽催化剂光响应范围的有效方

法,包括金属离子掺杂、非金属元素掺杂和共掺杂。金属离子掺杂主要以贵金属、过渡金属和部分稀土金属为主^[53-55]。非金属元素掺杂主要以 N^[56-57]、C^[58-59]和 S^[60-61]元素为主;共掺杂包括金属-金属掺杂、金属-非金属掺杂和非金属-非金属掺杂。金属离子掺杂会导致催化剂带隙中产生新的掺杂能级,使带隙宽度减小,简单来说,在光的照射下,催化剂掺杂能级的电子被直接激发到导带。非金属元素掺杂会使氧原子被取代,氧化物价带最高能级增加,使带隙变窄。共掺杂会因为掺杂剂之间的协同作用而拓宽光吸收范围。此外,掺杂元素的种类和数量是光催化反应的两个决定性参数,适当的掺杂会抑制电子和空穴的复合。但是,过多的掺杂会变成光生载流子的复合中心,不利于电子-空穴对的分离。

3.1.2 借助染料敏化促使生成活性物种

染料敏化是指吸附在光催化剂上的染料分子吸收可见光将电子从染料最高占据分子轨道(HOMO)激发到最低未占分子轨道(LUMO),然后,被激发的染料分子将电子转移到催化剂的导带,随后电子与吸附在催化剂表面的氧气反应,生成高活性物质来氧化目标污染物,同时染料转化为自由基阳离子^[62]。目前,常用的敏化剂有贵金属 Ru 或 Ir 的配合物和一些有机染料,如叶绿素、原黄素和类胡萝卜素等^[63-64]。此外,光敏化降解过程发生在催化剂表面,因此,光催化剂的表面性质对降解效率至关重要。

3.1.3 开发新型的催化剂基体

迄今为止,研究人员对光催化降解的研究不仅仅局限于改性常规催化剂。在污染物去除领域,研究人员对新型光催化体系的开发也取得了巨大进步,如钒系光催化剂^[65-66]、铋系光催化剂^[67]、尖晶石类和钙钛矿类^[68]等。

3.2 抑制电子-空穴对的复合

通过降解苯类 VOCs 的作用机理可知,电子-空穴对彻底分离并迁移到催化剂表面才能有效降解 VOCs。通过将光催化剂与金属、石墨烯和半导体杂化来构建异质结或者引入表面缺陷可以有效地抑制电子-空穴对的复合^[69]。当与带隙匹配的半导体进行复合时,在异质结处产生电场,在电场力作用下,电子和空穴分别迁移到不同的半导体中,有效地促进电子-空穴对在异质结处的分离^[70],进而使催化剂表面产生更多的高活性物质,有效提高了苯类 VOCs 的降解效率。

3.3 促使表面电荷参与反应

表面电荷反应对苯类 VOCs 的降解尤为重要,在很大程度上依赖光催化剂的表面特性。助催化剂表面存在大量的活性位点,大多数光催化剂需要额

外的助催化剂来改善其表面反应动力学^[71]。例如: 纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 界面反应活性位点少, 导致了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性低, 在装载助催化剂碳量子点 (CQDs) 后, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$ 具有更稳定的微观结构, 光催化活性也大幅提升^[72]。通常情况下, 装载合适的助催化剂来降低反应的活化能, 会使催化降解效率显著提高。

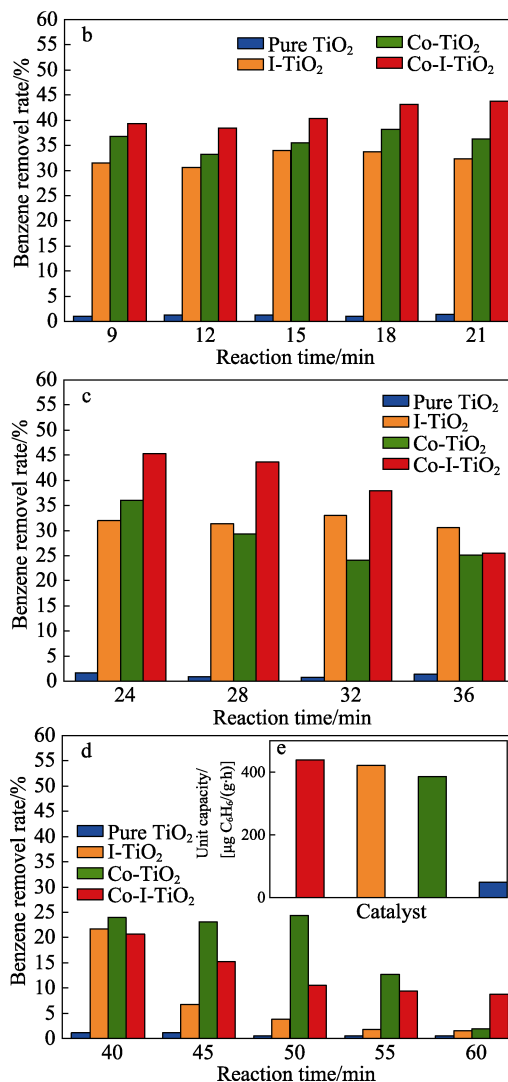
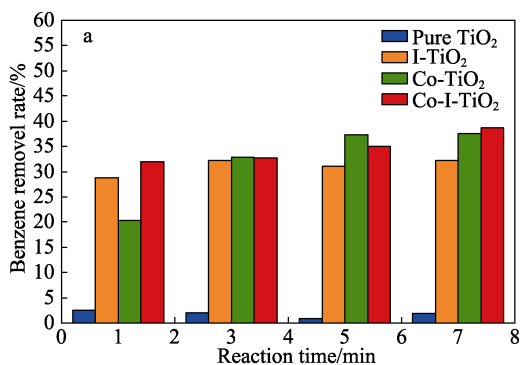
4 光催化降解苯类 VOCs 的最新研究进展

金属氧化物催化的有机分子转化在苯类 VOCs 去除领域已经占据主导地位。但常规光催化材料催化性能差, 迫使人们对其进行一系列改性。目前, 人们对光催化剂的改性主要集中在提高对光的吸收和抑制光生载流子的复合这两个方面。

4.1 提高对光的吸收

通过单一掺杂来引入缺陷或改变晶格类型可有效降低光生载流子的复合, 并使吸收带向可见光区发生红移。有报道称, 通过双元素掺杂可更进一步提高光催化剂的活性。适当的金属离子和非金属元素或非金属元素和金属离子共掺杂会与催化剂间发生协同作用, 不但能拓宽其吸收范围, 还能降低载流子的复合率, 所以要比单元素掺杂表现出更有利的性能。

CHEN 等^[73]采用溶胶-凝胶法制备了 Co 和 I 共掺杂的 Co-I-TiO₂ 光催化剂。Co 和 I 的掺杂显著降低了 TiO₂ 的晶粒和带隙, 并增加了氧空位, 使 TiO₂ 的晶格缺陷和比表面积大幅增加。在已知的测试结果中发现, 与纯 TiO₂、I-TiO₂ 和 Co-TiO₂ 相比, Co-I-TiO₂ 对气态苯 (C₆H₆) 的降解性能最好, 结果如图 6 所示。在可见光下, Co-I-TiO₂ 光催化剂对气态苯的降解效率高达 45.02%, 对苯的最大单位容量为 441.46 $\mu\text{g C}_6\text{H}_6/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。适当的 Co 和 I 元素共掺杂使禁带宽度降低, 光响应范围提高。Co-I-TiO₂ 中高比例的化学吸附氧有利于光催化过程的进行。分布在 TiO₂ 上的 Co 和 I 的不同价态能有效捕获光生电子, 促使光生电子与空穴的分离。此外, 共掺杂体系可以延长光生载流子的寿命, 获得高效的光催化能力, 这是 Co-I-TiO₂ 光催化剂催化效率增大的原因。



a—反应时间为 1~7 min; b—反应时间为 9~21 min; c—反应时间为 24~36 min; d—反应时间为 40~60 min; e—不同催化剂在可见光下降解苯的单位容量

图 6 催化剂在可见光下的光催化性能^[73]

Fig. 6 Photocatalytic performance of catalysts under visible light^[73]

研究人员发现, 掺杂可有效扩大纳米光催化剂的光响应范围, 并抑制光生电子-空穴对的复合, 促使苯类 VOCs 的降解, 但光催化剂的热稳定性、空穴的氧化能力等都会受到严重影响。

4.2 抑制光生载流子的复合

4.2.1 贵金属沉积

在常规光催化剂表面沉积 Pt、Pd、Rh、Au、Ag 等贵金属的方法已被广泛使用。其原理是因为贵金属与催化剂的费米能级有差异, 所以二者之间会形成 Schottky 能垒, 促进光生载流子的分离。

WANG 等^[74]研究了核壳结构 Au@TiO₂ 催化剂 (Au@TiO₂-CS) 和蛋黄壳结构 Au@TiO₂ 催化剂 (Au@TiO₂-YS) 在可见光下对甲苯的光催化活性。其中, Au 纳米粒子 (NPs) 接收 TiO₂ 和 Ti³⁺ 的电子

来抑制载流子的复合，使其在光催化剂表面生成自由基来破坏苯环，将气态甲苯氧化为 H_2O 和 CO_2 。样品的比表面积 (S_{BET})、孔隙体积和孔隙尺寸如表 1 所示。通过光催化降解实验， $Au@TiO_2$ -YS 对气态甲苯的降解效率最高达到 57.3%，是相同 Au 含量下 $Au@TiO_2$ -CS 的 1.63 倍。在此基础上，经过 3 轮循环， $Au@TiO_2$ -YS 催化剂具有良好的稳定性。 $Au@TiO_2$ -YS 对甲苯降解效率的提高是由于 Au NPs 的等离子体共振 (LSPR) 效应以及负载的 Au NPs 与 TiO_2 界面之间形成的 Schottky 势垒。其次，光在蛋黄壳结构提供的腔内可以多次反射和折射，提高了光的吸收，从而增强了 Au 的 LSPR 效应，进一步缩小了结合能。再者，薄的 TiO_2 壳层和 Ti^{3+} 物种可以促进光生电子-空穴对的分离效率，Au NPs 的存在将进一步促进这一过程。最后， $Au@TiO_2$ -YS 提供了大的比表面积和众多的介孔通道，可以增强对甲苯的吸收，提供更多的活性位点。

表 1 不同催化剂的 S_{BET} 、孔隙体积、孔隙尺寸
Table 1 S_{BET} , pore volume and pore size of different catalysts

样品	$Au@TiO_2$ -CS	$Au@TiO_2$ -YS
$S_{BET}/(m^2/g)$	34.1360	128.9021
孔隙体积/ (cm^3/g)	0.0614	0.2478
孔隙尺寸/nm	5.3086	7.9743

尽管贵金属沉积可以从根本上提高光催化效率，但贵金属成本高且容易团聚，这些问题限制了其在降解苯类 VOCs 方面的应用。

4.2.2 半导体复合

将光催化剂与带隙匹配的半导体进行耦合，两者 VB 与 CB 位置的不同会导致光生载流子相互转移，进一步抑制载流子复合，使载流子都尽可能地扩散到催化剂表面生成高活性物种，并且两者之间的协同作用使污染物彻底降解。

金属有机框架 (MOFs) 是由有机配体 (如有机膦酸、羧酸) 连接无机金属离子或簇 (也叫二级结构单元, SBUs) 形成的一种具有多孔网络结构的晶体材料, 可通过有机配体收集光源, 激发 MOFs 中的金属节点, 使其表现半导体的行为。其中, UiO-66 是一种典型的 Zr 基 MOFs 材料, 与其他 MOFs 材料相比, 具有很强的金属-羧酸键, 特别是在配体空位或缺陷存在的情况下, 依然具有优良的化学稳定性和热稳定性, 并且 Zr 的存在可以抑制材料的快速失活, 有利于苯类 VOCs 的持续降解。

YU 等^[75]通过准原位法将 CQDs 引入具有分级孔结构的 UiO-66 金属有机框架凝胶 (MOG) 中, 得到了样品 CQDs/UiO-66 MOG。通过测试发现, CQDs/UiO-66 MOG 对甲苯的降解效率是原始 UiO-66 MOG 的 4.4 倍。CQDs/UiO-66 MOG 在可见光下降解甲苯的机制示意图如图 7 所示, 在可见光激发下, UiO-66 MOG 价带中的电子跃迁至导带, 而 CQDs 作为电子受体接受 UiO-66 MOG 导带中的电子, 与 O_2 反应生成 $\cdot O_2^-$, 另外, CQDs 的引入不仅提高了样品对甲苯的吸附, 还使两者间形成肖特基异质结, 从而提高对光的利用率。

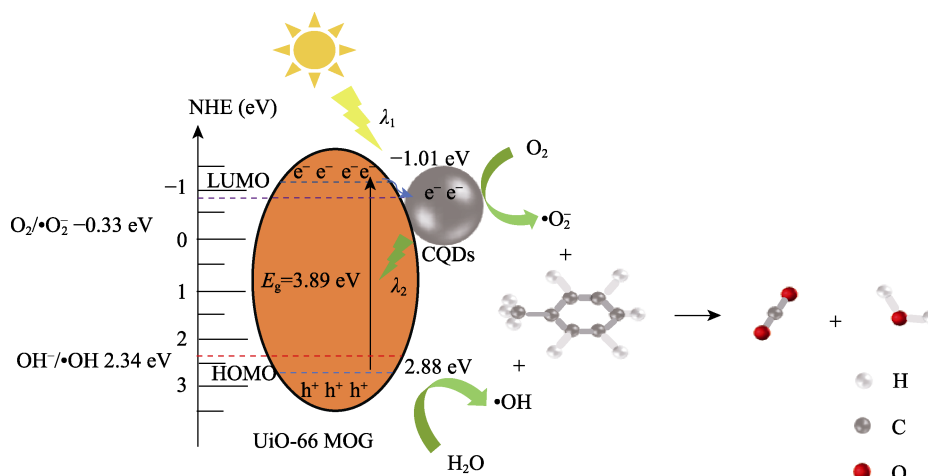


图 7 CQDs/UiO-66 MOG 在可见光下降解甲苯的机制示意图^[75]
Fig. 7 Degradation of toluene by CQDs/UiO-66 MOG in visible light^[75]

CHEN 等^[76]采用超声处理使 Zr^{4+} 吸附到黑磷 (BP) 表面, 交联构建了 $Zr-P$ 键, 进一步使 BP 被 UiO-66 封装层覆盖, 得到了 $BP@UiO-66$ 。通过将 UiO-66 与 BP 混合制备了 $BP/UiO-66$ 。结果表明,

$BP@UiO-66$ 具有更强的稳定性、优异的可见光捕获能力以及电荷转移能力, 通过 5 次循环测试发现, $BP@UiO-66$ 对甲苯的降解效率仍接近于 89.7%, 表明样品具有良好的重复使用性。Zr 原子与 P 原子之

间的键相互作用导致了界面电荷分布不平衡, 加快了电荷从配体到 Zr 原子, 以及通过 Zr—P 键到 BP 表面的转移, 从而抑制了电子-空穴对的复合, 增强了催化剂在可见光下对甲苯的降解效率。BP@UiO-66 的合成成为增强电荷转移提供了新的方法, 展示了 BP@MOFs 材料的可行性, 为苯类 VOCs 的降解提供了理论基础。

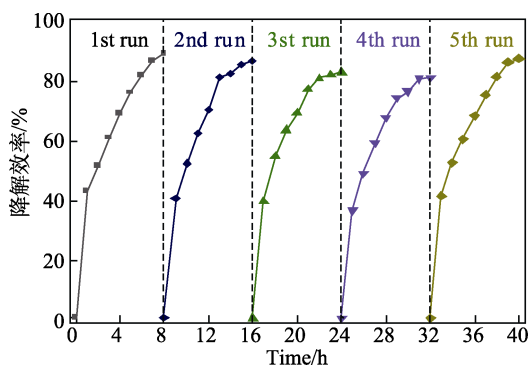


图 8 BP@UiO-66 光降解甲苯的可重用性^[76]

Fig. 8 Reusability of BP@UiO-66 for photodegradation of toluene^[76]

4.2.3 牺牲光生电子

快速连续消耗光生电子可有效促进电子-空穴对的分离, 提高光催化效率。CAO 等^[77]通过水热法制备出 Bi₂WO_{6-x}/非晶态 BiOCl (p-BWO) 纳米片。p-BWO 纳米片被可见光照射产生电子-空穴对, 光生电子被[W(VI)O_{6-x}]捕获, 将 W(VI)还原为 W(V), 使纳米片变蓝, 而 O₂将 W(V)氧化为 W(VI) (漂白态), 通过完成变色循环可不断消耗光生电子, 而空穴促进了甲苯 C(sp³)—H 键的活化, 使 p-BWO 纳米片在降解甲苯时具有良好的性能。与 Bi₂WO₆ 相比, p-BWO 对甲苯的降解效率显著提高, 其转化率提高了 166 倍, 其中丰富的晶态-非晶态边界缩短了空穴的迁移路径, 丰富的[W(VI)O_{6-x}]单元能捕获电子而强制分离载流子。

5 结束语与展望

太阳能是自然界的可再生资源, 将其充分利用来有效去除苯类 VOCs, 会为人类社会带来一定的经济效益。本文阐述了光催化降解的作用机理, 整理出内、外部因素对降解效率的影响, 并指出可以通过掺杂、贵金属沉积、半导体复合、牺牲光生电子的改性技术来有效提高催化剂的光学性能, 但纳米光催化剂仍存在以下 5 个问题:

(1) 部分光催化剂原料成本高、消耗大且存在环境污染问题;

(2) 被开发的光催化剂仅在实验研究中特定的条件下表现出良好的催化活性和稳定性, 但在实际

应用中的情况并不清楚;

(3) 多数催化剂的稳定性和循环使用性能欠佳;

(4) 在利用纳米光催化剂降解目标污染物的过程中, 可能会产生一些活性中间体或新的物种, 它们的寿命及危害性需进一步探究;

(5) 复杂的制备流程限制了光催化剂在工业上的大规模应用。

由于对 PCO 技术的了解有限, 针对以上问题提出一些建议: 继续深入研究各种光催化材料的属性, 并根据理论研究来设计光催化体系, 可以预测出其在未来研究中的性能, 同时关注均相催化剂的发展, 得到价格低廉, 合成方法简单的光催化剂; 综合利用工业活动产生的废弃物合成高效的催化材料, 通过“以废治废”的理念避免因废弃而导致危害环境的问题 [如利用含铬污泥合成 MIL-101(Cr)]。结合其他技术来协同达到预期效果 (如光热催化和光电催化); 在催化剂催化性能的评价方面, 建立评价标准, 遵循评价标准, 进而促进高性能催化剂的开发。未来 PCO 技术的研究应集中在新型光催化剂的开发、废弃资源高值化利用和结合其他技术等来进一步靠近实际应用。

参考文献:

- [1] GUO D W, FENG D D, ZHANG Y L, *et al.* Synergistic mechanism of biochar-nano TiO₂ adsorption-photocatalytic oxidation of toluene [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 229(1): 107200-107213.
- [2] HO V T T, CHAU D H, BUI K Q, *et al.* A high-performing nanostructured Ir doped-TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene[J]. *Inorganics*, 2022, 10(3): 29-45.
- [3] QIU S X, WANG W J, YU J Q, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation efficiency of formaldehyde by *in-situ* fabricated TiO₂/C/CaCO₃ heterojunction photocatalyst from mussel shell extract[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 311(2022): 123110-123120.
- [4] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, *et al.* Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235(26): 116213-116273.
- [5] ALIVAND M S, TEHRANI N H M H, ASKARIEH M, *et al.* Defect engineering-induced porosity in graphene quantum dots embedded metal-organic frameworks for enhanced benzene and toluene adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416(47): 125973-125985.
- [6] BAYTAR O, ŞAHİN Ö, HOROZ S, *et al.* High-performance gas-phase adsorption of benzene and toluene on activated carbon: Response surface optimization, reusability, equilibrium, kinetic, and competitive adsorption studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(4): 26191-26210.
- [7] ZHAO H, YANG C Y, LV K L, *et al.* Single atomic Au induced dramatic promotion of the photocatalytic activity of TiO₂ hollow microspheres[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(11): 1745-1748.
- [8] WU P, JIN X J, QIU Y C, *et al.* Recent progress of thermocatalytic and photo/thermocatalytic oxidation for VOCs purification over manganese-based oxide catalysts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 4268-4286.
- [9] VIKRANT K, WEON S, KIM K H, *et al.* Platinized titanium dioxide (Pt/TiO₂) as a multi-functional catalyst for thermocatalysis, photocatalysis, and photothermal catalysis for removing air pollutants[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 23(7): 100993-101032.

- [10] VIRANT K, KIM K H, DONG F, *et al.* Deep oxidation of gaseous formaldehyde at room-temperature by a durable catalyst formed through the controlled addition of potassium to platinum supported on waste eggshell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428(27): 131177-131193.
- [11] ZHENG Y F, LIU Q L, CANG P S, *et al.* Defective ultrafine MnO_x nanoparticles confined within a carbon matrix for low-temperature oxidation of volatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5403-5411.
- [12] BATHLA A, YOUNIS S A, PAL B, *et al.* Recent progress in bimetallic nanostructure impregnated metal-organic framework for photodegradation of organic pollutants[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24(7): 101105-101123.
- [13] XU Z M, WEI C, CAO J Z, *et al.* Controlling the gas-water interface to enhance photocatalytic degradation of volatile organic compounds [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(7): 1140-1148.
- [14] TAHIR M, TASLEEM S, TAHIR B. Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(32): 15985-16038.
- [15] CHENG R, XIA J C, WEN J Y, *et al.* Nano metal-containing photocatalysts for the removal of volatile organic compounds: Doping, performance, and mechanisms[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(8): 1335-1361.
- [16] ZHAO W C, ADEEL M, ZHANG P, *et al.* A critical review on surface modified nano-catalysts application for photocatalytic degradation of volatile organic compounds[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(1): 61-80.
- [17] DING D N, ZHOU Y, HE T H, *et al.* Facet selectively exposed α -MnO₂ for complete photocatalytic oxidation of carcinogenic HCHO at ambient temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431(4): 133737-133750.
- [18] WANG M J, ZHANG F, ZHU X D, *et al.* DRIFTS evidence for facet-dependent adsorption of gaseous toluene on TiO₂ with relative photocatalytic properties[J]. *Langmuir*, 2015, 31(5): 1730-1736.
- [19] LI J W, HE M Z, YAN J K, *et al.* Room temperature engineering crystal facet of Cu₂O for photocatalytic degradation of methyl orange[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(10): 1697-1715.
- [20] CAO Y, HUANG L, BAI Y, *et al.* Synergic effect of oxygen vacancy defect and shape on the photocatalytic performance of nanostructured TiO₂ coating[J]. *Polyhedron*, 2020, 175(39): 114214-114220.
- [21] NIE J K, YU X J, LIU Z B, *et al.* Energy band reconstruction mechanism of Cl-doped Cu₂O and photocatalytic degradation pathway for levofloxacin[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363(30): 132593-132605.
- [22] LONG X X, FENG C P, YANG S Q, *et al.* Oxygen doped graphitic carbon nitride with regulatable local electron density and band structure for improved photocatalytic degradation of Bisphenol A[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435(27): 134835-134846.
- [23] SHANDILYA P, SAMBYAL S, SHARMA R, *et al.* Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO₃ based photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428(48): 128218-128253.
- [24] LEE J H, MUN S J, LEE S Y, *et al.* Promoted charge separation and specific surface area *via* interlacing of N-doped titanium dioxide nanotubes on carbon nitride nanosheets for photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1): 1592-1605.
- [25] LIU Y, HAN J, ZENG X P, *et al.* g-C₃N₄ homophase junction with high crystallinity using MoS₂ as cocatalyst for robust visible-light-driven photocatalytic pollutant degradation[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(3): 3884-3896.
- [26] WANG Y T, ZHU C Z, ZUO Q C, *et al.* 0D/2D Co₃O₄/TiO₂ Z-scheme heterojunction for boosted photocatalytic degradation and mechanism investigation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119298-119308.
- [27] XIAO M, WANG Z L, LU M Q, *et al.* Hollow nanostructures for photocatalysis: Advantages and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1801369-1801392.
- [28] PARVARI R, GHORBANI F, BAHRAMI A, *et al.* A novel core-shell structured α -Fe₂O₃/Cu/g-C₃N₄ nanocomposite for continuous photocatalytic removal of air ethylbenzene under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 399(34): 112643-112653.
- [29] KUSIAK-NEJMAN E, WOJNAROWICZ J, MORAWSKI A, *et al.* Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541(37): 148416-148430.
- [30] LI D Q, SONG H C, MENG M, *et al.* Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(3): 546-560.
- [31] PANTHI G, PARK M. Approaches for enhancing the photocatalytic activities of barium titanate: A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 73(31): 160-188.
- [32] JAAFAR N, NAJMAN A, MARFUR A, *et al.* Strategies for the formation of oxygen vacancies in zinc oxide nanoparticles used for photocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 388: 112202-112212.
- [33] WEERATHUNGA H, TANG C, BROCK A, *et al.* Nanostructure shape-effects in ZnO heterogeneous photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606(57): 588-599.
- [34] GUO D W, FENG D D, ZHANG Y, *et al.* Carbon material-TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ and degradation of VOCs: A critical review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 231(1): 107261-107281.
- [35] ZHU Z H, XUAN Y M, LIU X L, *et al.* What role does the incident light intensity play in photocatalytic conversion of CO₂: Attenuation or intensification?[J]. *ChemPhysChem*, 2022, 23(14): 851-859.
- [36] DENG Y. Developing a langmuir-type excitation equilibrium equation to describe the effect of light intensity on the kinetics of the photocatalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337(23): 220-227.
- [37] PILL D, WIESEN P, KLEFFMANN J. Temperature dependencies of the degradation of NO, NO₂ and HONO on a photocatalytic dispersion paint[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(15): 9418-9427.
- [38] ZHU J, WANG L, HU Q X, *et al.* Hydrophobic zeolite containing titania particles as wettability-selective catalyst for formaldehyde removal[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(10): 5250-5254.
- [39] ZHANG J J, VIKRANT K, JIN J X, *et al.* Unveiling the collective effects of moisture and oxygen on the photocatalytic degradation of *m*-xylene using a titanium dioxide supported platinum catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439(27): 135747-135760.
- [40] HU Y C, SUN Y J, WANG X W. Effect of gas flow rate on transport properties of Sr₂FeMoO₆[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 553(48): 169234-169247.
- [41] BELLE U, UNVEMIZZI M, POLVARA E, *et al.* A novel nanotubular TiO₂-based plug-flow reactor for gas phase photocatalytic degradation of toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437(27): 135323-135936.
- [42] SERHANE Y, BELKESSA N, BOUZAZA, *et al.* Continuous air purification by front flow photocatalytic reactor: Modelling of the influence of mass transfer step under simulated real conditions[J]. *Chemosphere*, 2022, 295(51): 133809-133819.
- [43] DAI B L, ZHAO W, WEI W, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ and degradation of Bisphenol-S by g-C₃N₄/Cu₂O@Cu S-scheme heterojunction: Study on the photocatalytic performance and mechanism insight[J]. *Carbon*, 2022, 193(60): 272-284.
- [44] NI S Y, FU Z R, LI L, *et al.* Step-scheme heterojunction g-C₃N₄/TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride under UV light[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 649(30): 129475-129487.
- [45] ZHANG L Y, YUE M, DAI T T, *et al.* Fabrication of a coated

- BiVO₄@LDHs Z-scheme heterojunction and photocatalytic degradation of norfloxacin[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 219(38): 106435-106447.
- [46] BINJHADE R, MONDAL R, MONDAL S. Continuous photocatalytic reactor: Critical review on the design and performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107746-107770.
- [47] AREEB A, YOUSAF T, MURTAZA M, *et al.* Green photocatalyst Cu/NiO doped zirconia for the removal of environmental pollutants [J]. *Materials Today Communications*, 2021, 28(1): 102678-102691.
- [48] KADER S, ALMAMUN M, SUHAN M, *et al.* Enhanced photodegradation of Methyl Orange dye under UV irradiation using MoO₃ and Ag doped TiO₂ photocatalysts[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 27(56): 102476-102491.
- [49] WANG Z L, WANG L Z. Progress in designing effective photoelectrodes for solar water splitting[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(3): 369-378.
- [50] SUKHADEVE G, JANBANDHU S, KUMAR R, *et al.* Visible light assisted photocatalytic degradation of indigo carmine dye and NO₂ removal by Fe doped TiO₂ nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2022, 5(1): 53-69.
- [51] AMANI-GHADIM A R, AREFI-OSKOUI S, MAHMOUDI R, *et al.* Improving photocatalytic activity of the ZnS QDS *via* lanthanide doping and photosensitizing with GO and g-C₃N₄ for degradation of an azo dye and Bisphenol-A under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2022, 295(51): 133917-133930.
- [52] SURENDER S, BALAKUMAR S. Insight into the melamine-derived freeze-dried nanostructured g-C₃N₄ for expeditious photocatalytic degradation of dye pollutants[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 128(42): 109269-109279.
- [53] RAGUPATHY S, PRIYADHARSAN A, ALSALHI M S, *et al.* Effect of doping and loading parameters on photocatalytic degradation of brilliant green using Sn doped ZnO loaded CSAC[J]. *Environmental Research*, 2022, 210(35): 112833-112841.
- [54] ZHU M D, TANG Y, CHEN X Q, *et al.* Internal electric field and oxygen vacancies synergistically optimized Ba²⁺ doped SrBi₂B₂O₇ for photocatalytic tetracycline degradation from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433(27): 134580-134592.
- [55] DENG A J, YU C H, XUE Z Y, *et al.* Rare metal doping of the hexahydroxy strontium stannate with enhanced photocatalytic performance for organic pollutants[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19(11): 1073-1089.
- [56] ZHAO F, GAO D, ZHU X M, *et al.* Rational design of multifunctional C/N-doped ZnO/Bi₂WO₆ Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic degradation of antibiotics[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 587(38): 152780-152791.
- [57] AMALA J, RESHMA M, IRFANA B, *et al.* Facile tartaric acid assisted microwave synthesis of spherical clusters of S, N, and C doped ZnO for solar photocatalytic applications[J]. *Materials Letters*, 2022, 324(41): 132714-132718.
- [58] HERMAWAN A, HASEGAWA T, ASAKURA Y, *et al.* Enhanced visible-light-induced photocatalytic NO_x degradation over (Ti, C)-BiOBr/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites: Role of Ti and C doping[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270(25): 118815-118825.
- [59] XIN W, MO G L, LUO J H. Metal-organic frameworks derived TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2023, 101(3): 1358-1370.
- [60] LE T T T, TRAN D T, DANH T H. Remarkable enhancement of visible light driven photocatalytic performance of TiO₂ by simultaneously doping with C, N, and S[J]. *Chemical Physics*, 2021, 545(49): 111144-111154.
- [61] HE X D, ZHU J M, TAN L, *et al.* Visible light-induced photocatalytic degradation of gaseous toluene by Ce, S and N doped ionic liquid-TiO₂[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 120(1): 105259.
- [62] WEI S H, GAO J, WU P Y, *et al.* Bi and Al co-doped anatase titania for photosensitized degradation of Rhodamine B under visible-light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 28296-28303.
- [63] KHAVAR A H C, MOUSSAVI G, YAGHMAEIAN K, *et al.* A new Ru(II) polypyridyl complex as an efficient photosensitizer for enhancing the visible-light-driven photocatalytic activity of a TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for the degradation of atrazine: DFT and mechanism insights[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(10): 22500-22514.
- [64] LUO Y, GUO R C, HUANG L, *et al.* Eosin Y covalently modified on graphene oxide for enhanced photocatalytic activity toward the degradation of antibiotic cefaclor under visible light irradiation[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(1): 1929-1936.
- [65] WU J Z, LI W, GUAN S Y, *et al.* Study on the performance of vanadium doped NaNbO₃ photocatalyst degradation antibiotics[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 131(24): 108669-108680.
- [66] SREERAM N, ARUNA V, KOUTAVARAPU R, *et al.* Visible-light-driven indium vanadium oxide nanosheets supported bismuth tungsten oxide nanoflakes heterostructure as an efficient photocatalyst for the tetracycline degradation[J]. *Chemosphere*, 2022, 299(51): 134477-134487.
- [67] LI W, LIU Z L, DONG Y B, *et al.* Micellar interface modulation self-assembly strategy towards mesoporous bismuth oxychloride-based materials for boosting photocatalytic pharmaceuticals degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450(27): 137897.
- [68] SHAH P, UNNARKAT A, PATEL F, *et al.* A comprehensive review on spinel based novel catalysts for visible light assisted dye degradation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 161(1): 703-722.
- [69] ZHANG L L, LIU M, WANG K A, *et al.* Assembling Ag/Uio-66-NH₂ composites for photocatalytic dye degradation[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2022, 32(18): 1896-1901.
- [70] LI B C, YUAN D H, GAO C Y, *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂/ZnO heterostructural composite for ultraviolet photocatalytic degrading dom in landfill leachate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 356(29): 1-15.
- [71] GARG R, GUPTA R, BANSAL A. Degradation mechanism, reaction pathways and kinetics for the mineralization of Bisphenol A using hybrid ZnO/graphene oxide nano-catalysts[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(1): 485-497.
- [72] JIN T, LIU C B, CHEN F, *et al.* Synthesis of g-C₃N₄/CQDs composite and its photocatalytic degradation property for Rhodamine B[J]. *Carbon Letters*, 2022, 839(1): 1-12.
- [73] CHEN F L, TIAN L J, LIU B K, *et al.* Investigation on the gaseous benzene removed by photocatalysis employing TiO₂ modified with cobalt and iodine as photocatalysts under visible light[J]. *Environmental Technology*, 2021, 43(19): 1-10.
- [74] WANG Y Y, YANG C Z, CHEN A Y, *et al.* Influence of yolk-shell Au@TiO₂ structure induced photocatalytic activity towards gaseous pollutant degradation under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251(28): 57-65.
- [75] YU J J, WANG X, CHEN L, *et al.* Enhanced adsorption and visible-light photocatalytic degradation of toluene by CQDs/Uio-66 mog with hierarchical pores[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435(27): 135033-135043.
- [76] CHEN J F, YANG Y, ZHAO S H, *et al.* Stable black phosphorus encapsulation in porous mesh-like Uio-66 promoted charge transfer for photocatalytic oxidation of toluene and *o*-dichlorobenzene: Performance, degradation pathway, and mechanism[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(13): 8069-8081.
- [77] CAO X, CHEN Z, LIN R, *et al.* A photochromic composite with enhanced carrier separation for the photocatalytic activation of benzylic C—H bonds in toluene[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(9): 704-710.