

综述

异质结压电光催化材料：高级水处理的新机遇

胡可心, 白圆*, 沈莘桐, 郑昊昱

(兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 近年来, 随着医疗、化工等领域的快速发展, 大量污染物的产生和排放已经逐渐影响生态环境和人类的健康。光催化过程由于其“绿色”特性, 一直处于环境/催化的前沿, 在未来的“碳中和”中可能会发挥重要作用。异质结压电光催化材料因高效利用太阳能而成为一种有前途的光催化剂, 为解决环境污染危机, 已开发了多种异质结压电光催化材料, 目前的研究还需要进一步深化、拓展和创新。该文综述了异质结压电材料的合成及改性方法, 重点介绍了压电材料的压电性、异质结的合成方法、种类及改性; 总结了影响异质结压电材料催化效率的因素, 如压电催化剂的形态、超声振动、pH、共存无机阴离子等, 并探讨了对污染物的降解机理; 介绍了异质结压电材料在水处理中的应用; 指出了异质结压电材料处理持久性有机污染物面临的挑战, 并提出了相应的策略及未来发展方向。

关键词: 水处理; 压电技术; 异质结; 光催化; 合成

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1434-14

Heterojunction piezoelectric photocatalytic materials: New opportunities for advanced water treatment

HU Kexin, BAI Yuan*, SHEN Xintong, ZHENG Haoyu

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: In recent years, with the rapid development of medical treatment, chemical industry and other fields, a large number of pollutants have been produced and discharged, which has gradually affected the ecological environment and human health. Photocatalytic processes have been at the forefront of environmental/catalysis due to their "green" properties and may play an important role in future carbon neutrality. Heterojunction piezoelectric photocatalytic materials have become a promising photocatalyst due to their efficient utilization of solar energy, and many kinds of heterojunction piezoelectric photocatalytic materials have been developed trying to solve the environmental pollution crisis. However, the current research needs to be further deepened, expanded and innovated. Herein, the synthesis and modification methods of heterojunction piezoelectric materials were reviewed, with emphasis on the materials' piezoelectricity, the synthesis methods, types and modification of heterojunction. The influencing factors on the catalytic efficiency of heterojunction piezoelectric materials were then summarized, such as the shape of piezoelectric catalysts, ultrasonic vibration, pH, coexistence of inorganic anions, with the degradation mechanism of pollutants further discussed. The application of heterojunction piezoelectric materials in water treatment was introduced. The challenges facing the treatment of persistent organic pollutants by heterojunction piezoelectric materials were discussed, and the corresponding strategies and future development directions were proposed.

Key words: water treatment; piezoelectric technology; heterojunction; photocatalysis; synthesis

收稿日期: 2024-04-23; 定用日期: 2024-07-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240335

基金项目: 甘肃省科学技术厅重点研究开发项目 (21YF5GA051); 甘肃省自然科学基金项目 (21JR11RA068); 甘肃省高校产业支持计划项目 (2020c-38)

作者简介: 胡可心 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 3013707769@qq.com。联系人: 白圆 (1976—), 博士, E-mail: 1834402619@qq.com。

高级氧化技术能够产生活性自由基, 有快速降解各类污染物的潜力。该技术具有效率高、适用范围广和反应进行彻底等优点^[1-3], 通常可分为 Fenton 及类 Fenton 氧化法^[4]、臭氧氧化法^[5]、过硫酸盐氧化法^[6]、超声氧化法^[7]、超临界氧化法^[8]、电化学氧化法^[9]、光催化氧化法^[10]。其中, Fenton 氧化法中催化剂分离困难、会形成污泥难以回收, 容易造成二次污染; 臭氧氧化法能耗高、成本高、部分污染物降解能力差^[11-13]; 光催化氧化法是将光能转化为化学能, 把不同性质的新兴污染物矿化为 CO_2 、 H_2O 及易降解的小分子, 是低成本和生态有益的方法, 具有良好的应用前景^[14]。但传统的高级氧化工艺存在设备复杂、臭氧半衰期长、污染物矿化不足、紫外线活性不足, 实际应用的传统催化剂材料还有光降解过程效率较低等缺陷^[15-17]。对传统材料进行改性可提高催化活性, 目前, 催化剂改性方法有形态控制、元素掺杂、表面工程、功能化及异质结的构建^[18]。应用压电技术构建异质结复合材料(如金属有机框架与纳米颗粒、金属有机框架与共价有机框架等)是一种有效的改性方法, 材料的压电性和极化电荷降低了电子-空穴对的复合速率, 扩大了吸收光谱范围, 提高了材料的氧化能力和催化效率^[19-24]。此外, 光催化氧化法还可有效去除重金属离子、有机污染物、高浓度盐等。

本文拟详细讨论异质结压电光催化材料对水中污染物光催化降解的研究进展, 主要论述异质结的合成方法、种类、光催化过程影响因素和作用机理(图 1)。

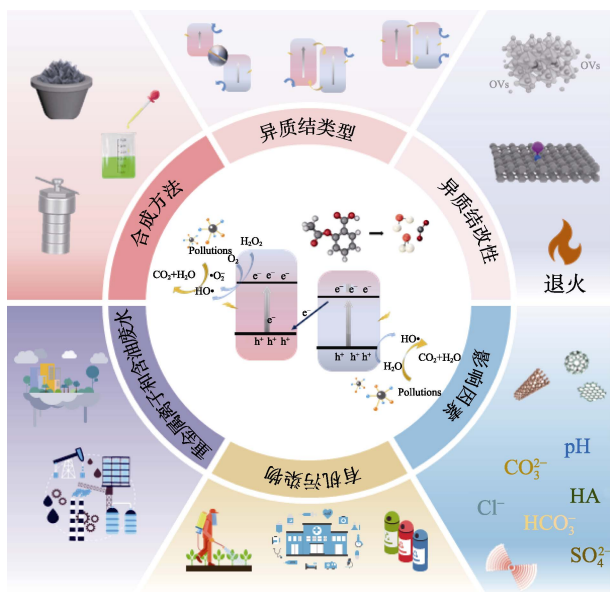


图 1 本文整体构架图

Fig. 1 Overall framework diagram of this article

1 异质结压电材料的合成及改性方法

1.1 压电材料的压电性

由于压电性, 压电材料可产生被光激发的电子-空穴对, 其与溶解氧和水分子反应会在材料表面形成强氧化活性基团, 从而将污染物氧化降解^[25-27]。当材料面对物理压力、电磁场或可能的温度变化等外部刺激时, 产生内部电极化, 促使电荷载流子向相反方向迁移, 因此, 压电材料的催化活性由其电学和半导体性能决定, 如极化增强、比表面积、非均相结构、相结构等^[28-31]。常用的压电光催化剂有 ZnO 、 ZnSnO_3 、 KNbO_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 。但单一的压电光催化剂的光谱响应有限、重组率较高、选择性差, 并且稳定性差, 因此, 可通过掺杂、功能化、材料复合、异质结形成和形貌修饰等来提高材料的灵敏度和选择性^[32-34]。异质结可通过调整铁电材料的微观结构来改变内建电场, 增强的局域压电效应均匀地增强了光化学反应活性。如 PRIYADARSHINI 等^[35]通过耦合宏观自发压电极化和内置电场, 制备了 FeOOH 纳米棒 (NRs) 锚定的 NaNbO_3 (NNO) 压电微立方体 (MC), 表面氧空位 (OVs) 引起的局域电场及 FeOOH NRs 在 NNO MC 上的取向使极化电场显著增强, 推动了电荷载体从块体向表面的快速分离/迁移。极化后的 NNO/ FeOOH 复合材料表现出良好的压电光催化降解环丙沙星 (CIP) 的性能, 1 h 内降解率达 93%, 图 2 为材料的导带 (CB) 和价带 (VB) 结构排列示意图^[35]。

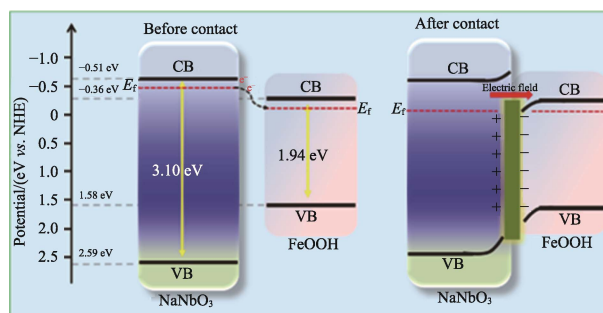


图 2 复合材料的带结构排列示意图^[35]

Fig. 2 Schematic diagram of band-structured arrangement of composite materials^[35]

1.2 异质结的合成方法

半导体/铁电杂化光催化剂可以显著提高压电催化性能, 产生外电场, 在周期性超声激发下促进自由基的产生, 并在异质结界面处有效分离光生载流子, 保持降解过程, 提高催化性能^[36]。研究表明, 异质结的构成可以加速材料电荷的分离和转移, 提高吸附速率, 加速催化活性, 并增强电子-空穴的消

耗界面, 极有发展前景^[37-39]。

异质结的合成方法主要有水/溶剂热法、溶胶-凝胶法、沉淀法、煅烧法、湿浸渍法及离子交换法等(表 1)。其中, 水热法因易于控制而得到广泛的应用, 可通过调整温度、压力、反应时间和表面活性剂来控制合成材料的尺寸、形状及结晶度^[40-42]。有些材料会与水相互作用或含有对水敏感的物质, 此时可用溶剂热法, 但该方法使用有机溶剂, 成本较高、易燃且对环境有毒, 多用于氧化物及少数硫化物的制备^[43]; 合成薄膜、涂料、纤维和粉末等材料时一般采用溶剂-凝胶法, 该方法简单, 但前驱体稳定性较差、重金属氧化物成分控制困难^[44-45]; 制备粒径小的粉体材料时一般用沉淀法, 该方法易于控制晶

粒尺寸和形态, 但重复性较差, 沉淀剂的加入可能会产生团聚或组成不够均匀^[46-47]; 原位煅烧法是在材料制备过程中进行高温处理, 可控制结构、组成和性能, 但烧结过程需具有较高时间分辨率和空间分辨率的高灵敏度原位工具来观察支撑表面上的单原子/分子扩散和保护层中孔隙结构的变化, 以设计合理结构的抗烧结催化剂^[48]; 浸渍法具有操作简单、利用率高、成本低、合成条件易于控制、环境污染少等优点^[49]; 离子交换法可精确地控制纳米材料的化学成分、结构和形态, 能在纳米材料内产生异质结, 可形成亚稳态或非平衡纳米结构^[50]; 光沉积法具有合成简单、成本低、毒性低等优点, 但合成材料的粒径均匀性差、准备时间长及需要高能光源^[51]。

表 1 异质结合成方法的对比
Table 1 Comparison of heterojunction synthesis methods

| 合成方法 | 优点 | 不足 | 适用范围 |
|--------|---------------------|---------------------------|--|
| 水热法 | 反应条件温和、易于控制 | 不适用于与水相作用的材料、设备要求高(高压、恒温) | 金属、半导体、无机氧化物、有机、碳基材料和其他复杂材料(如金属-半导体、金属-氧化物等异质结材料) |
| 溶剂热法 | 反应条件温和、适用范围广 | 成本高、溶剂易燃、对环境有毒 | 与水相互作用或含有对水敏感的材料、多用于氧化物及少数硫化物 |
| 溶胶-凝胶法 | 易于控制、低温合成、环境友好 | 反应速率慢、产物纯度低、操作复杂 | 金属氧化物、半导体、碳基、有机-无机复合材料、生物材料(如生物大分子修饰的纳米颗粒、生物-无机复合材料) |
| 沉淀法 | 操作简单、制成材料粒径小 | 重复性较差、产物纯度不高 | 金属氧化物、金属硫化物、碳基材料、半导体、无机盐类(如氯化物、硝酸盐) |
| 原位煅烧法 | 结构控制精准、反应过程可控 | 需要高精度仪器、能耗大 | 金属氧化物、金属硫化物、半导体、无机盐类(如氯化物、硝酸盐)、复合材料(如金属-半导体、金属-氧化物) |
| 湿浸渍法 | 操作简单、易于控制、适用范围广 | 反应速率慢、产物纯度较低、需溶剂回收处理 | 金属氧化物、金属硫化物、碳基材料、半导体、生物材料 |
| 离子交换法 | 易于控制、产物纯度高、形貌可控 | 反应速率慢、操作复杂、成本高 | 金属氧化物、金属硫化物、离子交换树脂、半导体、生物材料 |
| 光沉积法 | 可控性高、反应条件温和、过程环保可持续 | 光照条件要求高、反应速率慢、产物纯度较低 | 半导体、金属氧化物、金属硫化物、碳基材料、光敏材料(如光敏聚合物、光敏纳米颗粒) |

1.3 异质结的种类

根据结构或组成不同, 光催化剂可分为肖特基势垒、 $p-n$ (或非 $p-n$)、范德华和面内异质结。异质结也可以根据能带位置和电荷转移机制进行分类, 这一部分将对此进行讨论。根据 VB 和 CB 的位置, 异质结主要有 3 种类型: I 型(跨接间隙)、II 型(错接间隙)和 III 型(断裂间隙)。

I 型异质结结构是一种材料的能带包含另一半导体能带, 如图 3a 所示, 电子迁移到能带较低的半导体, 空穴迁移到较高的半导体能带上, 电子和空穴都在一个半导体上, 电子-空穴对分离效率较低。在 II 型异质结结构中, 2 种材料的 VB 和 CB 边缘呈现

交错排列。生成的空穴迁移到较高半导体 VB 上, 电子迁移到较低半导体的 CB 上, 如图 3b 所示, 电子-空穴迁移到不同的半导体上, 有利于电荷分离, 提高催化活性。

II 型异质结结构可以扩大吸收光谱和减少电子-空穴对复合, 增强材料的光催化性能^[52-54]。从热力学角度来看, II 型异质结有一个缺点, 即提高电荷分离是以降低氧化还原电位为代价的。当电子从较高电位的半导体移动到较低电位时, 将具有弱的还原电位, 同样, 通过这样的跳跃过程, 空穴将具有弱的氧化电位。为克服这个问题, 研发了 II 型异质结的子类型, 并被称为基于电荷转移机制的 Z 型和 S 型。

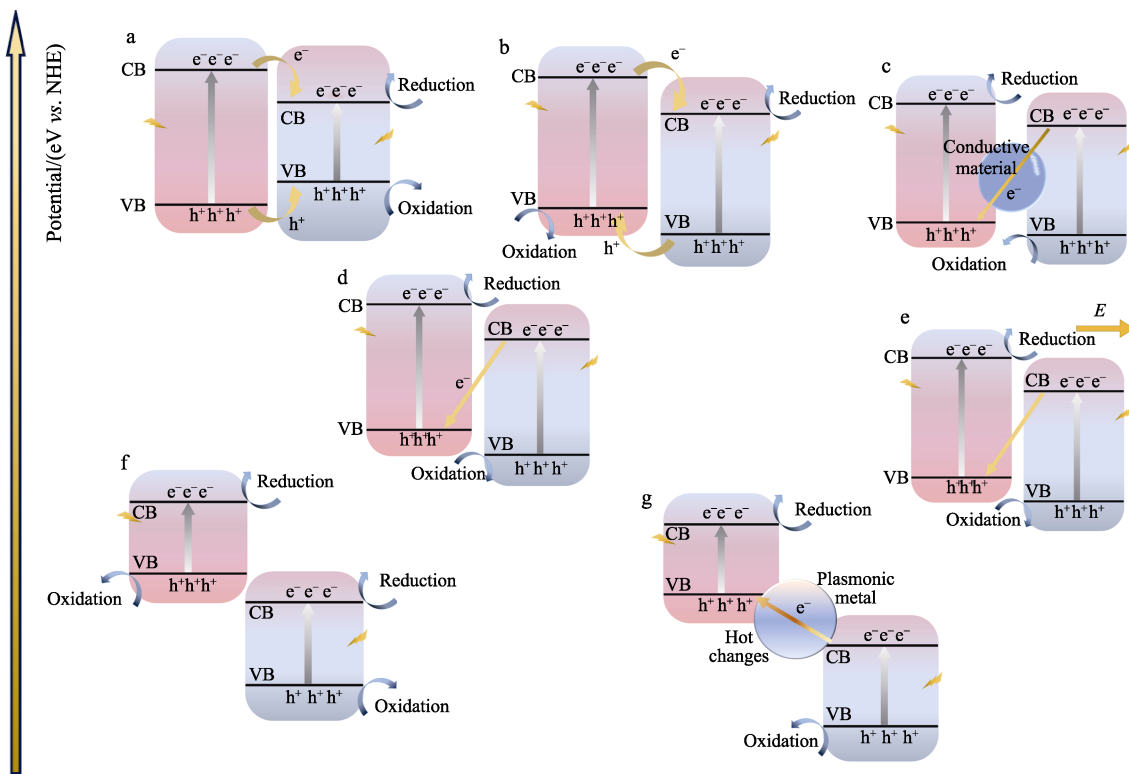


图 3 不同类型异质结结构机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of structure mechanism of different types of heterojunction

Z 型异质结 VB 交错排列, 通过电子介质, 较低半导体 CB 的电子迁移到较高半导体的 VB 上。电子主要在较高能级半导体的 CB 上, 空穴主要在较低能级半导体 VB 上, 相比于 II 型异质结, 电子在较高能级上积累, 空穴在较低能级上积累, 氧化还原能力更强。因此, Z 型结构的光吸收范围更广, 反应体系的氧化还原能力较强, 能够提高光产生的电子-空穴对的分离速率^[55-57]。Z 型可进一步分为间接 Z 型和直接 Z 型, 间接 Z 型即电荷转移是通过电子介质(导体)实现的, 如图 3c 所示; 直接 Z 型则没有这样的电子介质的使用, 如图 3d 所示。但在较高的 CB 和较低的 VB 能级之间的电子和空穴的不必要组合并没有完全避免。因此, 还引入了一种称为 S 型的进一步亚型, 如图 3e 所示, 即氧化光催化剂与还原光催化剂耦合。氧化型光催化剂具有较高的氧化电位, 还原型光催化剂具有较高的还原电位。从宏观的角度来看, S 型中的电子转移像一个“台阶”, 从微观的角度来看, 类似于字母“n”^[58]。PEI 等^[59]用溶剂热法构建 II 型异质结材料 $\text{SiO}_2@\text{BiOCl}$ 和 Z 型异质结材料 $2\text{H-MoS}_2@\text{SiO}_2@\text{BiOCl}$, 将其用于降解水体中的氧氟沙星, 100 min 的降解率分别为 92.67% 和 98.57%。虽然 II 型异质结中的载流子分离良好, 但 II 型异质结缺乏光生空穴, Z 型异质结有更高的光生电子-空穴对分离效率且更活跃^[60]。

III 型异质结在几个方面类似于 II 型异质结, 但

CB 和 VB 能带的位置使得所述半导体的带隙不交叉。III 型异质结结构如图 3f 所示, 2 种材料之间断崖式排列, 因此, 电荷转移需要更强的驱动力, 可通过金属纳米颗粒连接 2 种半导体来促进电荷转移, 这种亚型结构被称为 B 型异质结, 见图 3g^[58]。

综上所述, I 型异质结存在低的电荷分离效率和带隙分量, 将发生电荷积累和氧化还原电位受损。与 I 型异质结相比, II 型异质结具有有效的电荷分离效率和均匀的电荷分布等优点, 但也存在氧化还原电位受损。因此, 对于高的氧化还原电位, Z 型是一个合适的选择, 但电荷重组并没有完全避免, 而 S 型则弥补了 Z 型的缺点, 提高了电荷分离效率和光吸收。III 型异质结由于间隙带位置断裂, 导致无/低效率的电荷分离, 可以通过添加导电组件作为热电荷转移的源(即转换为 B 型异质结)来有效地避开这种间隙带位置断裂。

1.4 异质结的改性

虽然异质结的构成可大大提高光催化效率, 但材料的电荷分离效率还需进一步提高, 对异质结改性可以提高其性能和稳定性, 拓展应用领域, 降低成本, 提高环境友好性和应用价值。目前, 异质结改性方法有掺杂^[61]、引入氧空位^[62]和界面工程^[63]。

掺杂通常是在材料或基体中添加外来元素或化合物, 改变催化剂的结构, 掺入新的活性位点, 调整材料的物理化学性质^[61]。常见的掺杂元素包

括 Fe、Co、N 等，其可以改变压电材料的晶体结构和电子排布，通过合理选择和掺杂元素来调节和改善压电材料的性能，从而满足不同应用的需求。如 LI 等^[64]将超薄 P 掺杂 C_3N_4/In_2S_3 ($UP-C_3N_4/In_2S_3$) 异质结用于降解氧氟沙星，120 min 的降解率达 90.2%，明显优于未掺杂催化剂 C_3N_4/In_2S_3 ，这可能是由于 P 掺杂形成了新的费米能级，降低了带宽。

氧空位是金属氧化物半导体中常见的一种特殊

类型的表面缺陷，可以提供更多的表面活性位点，减小材料的带隙，提高电荷分离效率，增加光吸收能力和氧化还原电位^[65]。LAI 等^[66]通过控制椰子壳 (CHP) 和冰乙酸的加入量制备了含不同 CHP 质量分数 ($x\%$ ，以 BiOI 的质量计，下同) 的异质结 $x\%Bi_4O_5I_2/BiOI$ (图 4a~d)，如 1.0% $Bi_4O_5I_2/BiOI$ 氧空位含量最高，催化效果最佳，其降解罗丹明 B 和四环素的降解速率常数 (0.01225 和 0.00706 min^{-1}) 分别是 $Bi_4O_5I_2/BiOI$ 的 2.5 和 1.5 倍。

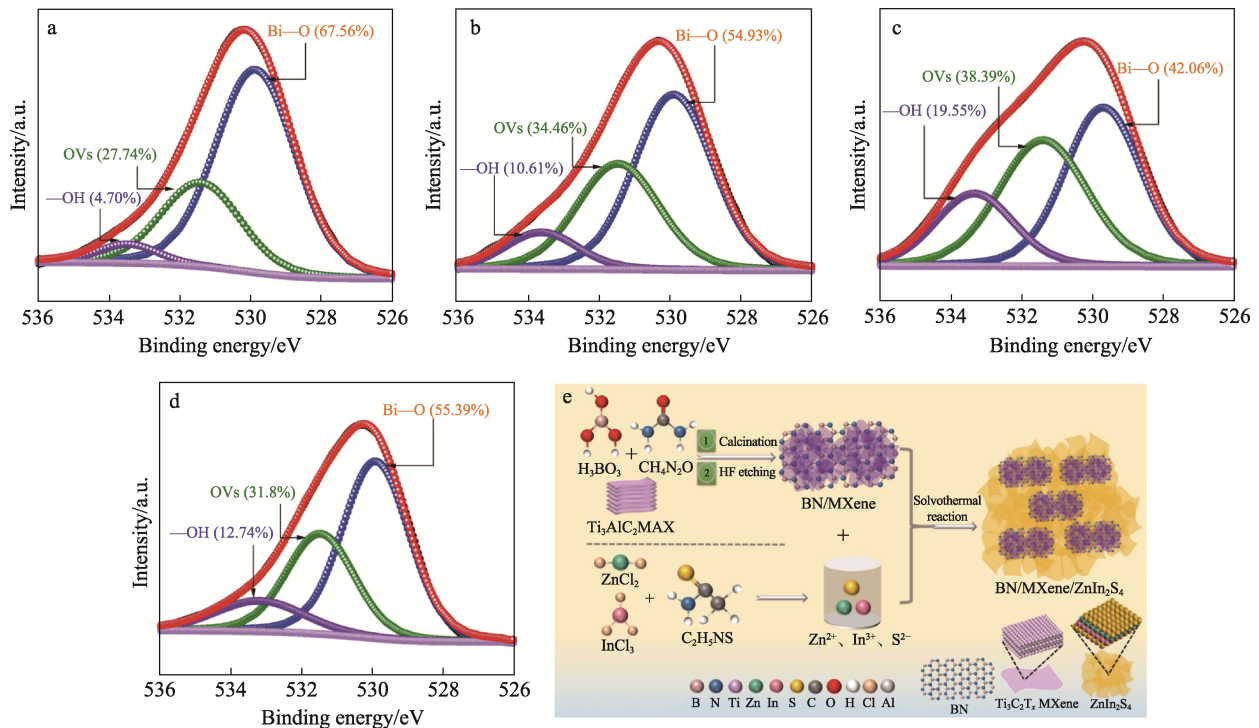


图 4 $x\%Bi_4O_5I_2/BiOI$ 的高分辨 XPS 谱图，其中 x 依次为 0 (a)、0.5 (b)、1.0 (c) 和 1.5 (d)^[66]；BN/MXene/ $ZnIn_2S_4$ 异质结改性及制备过程示意图 (e)^[63]

Fig. 4 High-resolution of O 1s XPS spectra of $x\%Bi_4O_5I_2/BiOI$, herein, $x=0$ (a), 0.5 (b), 1.0 (c) and 1.5 (d)^[66]; Schematic diagram of modification and preparation process BN/MXene/ $ZnIn_2S_4$ heterojunction (e)^[63]

界面工程改性是通过在材料表面或界面上引入不同种类或不同性质的材料，一般使用硅氧烷、硅氧烷共聚物、有机硅烷等，这些材料具有优良的界面能力和稳定性，可以有效地改善异质结的性能和稳定性，进而改变原材料的性能和特性，实现材料性能的优化和提升。改性过程可用插层、化学气相沉积技术修饰和退火等处理方法。如异质结处大量的类受主缺陷将表面费米能级固定在 VB 附近，这种费米能级固定将导致不足的型反转和弱带弯曲，在界面的 n 型掺杂下，强带弯曲可能引发固有电位，从而产生驱动力，促使界面的电荷分离，此时可进行退火改性^[67]。DAI 等^[63]通过超声和氟化氢蚀刻处理制备了 BN/MXene/ $ZnIn_2S_4$ 异质结 (图 4e)，解决了六方

氮化硼 (h-BN) 带隙较宽和超声过程中 MXene 的剥离，对 4-氯苯酚的降解率在 120 min 后达 90%。

以上 3 种改性方法中，掺杂可直接改变材料的电子结构和能带特性，调控电化学性能并实现多种特定功能，改性过程简单，但会引入杂质，影响材料的纯度和结晶性能，掺杂后可能出现材料局部电荷密度及电子传输路径不均匀；氧空位可改变材料的结构和性能，增加催化活性，但氧空位引入后可能使材料结构不稳定，且难以精确控制氧空位的形成和分布；界面工程能够改善异质结的结合性能和传输性能，减少材料之间的能带不匹配和界面缺陷，提高材料的稳定性，但改性过程需要特殊的仪器和工艺，成本高，效果难以控制。

2 影响异质结压电材料催化效率的因素

2.1 压电催化剂的形态

催化剂材料形式多样, 如纳米纤维 (NFs)、纳米立方体 (NCs)、纳米颗粒 (NPs) 等, 可直接合成或对散装材料进行插层和剥离制得^[68]。LIU 等^[69]制备了 BaTiO₃ (BTO) 纳米纤维、纳米颗粒、纳米立方体 3 种不同的纳米结构, 如图 5a~c 所示。结果表明, BTO 纳米纤维比纳米颗粒和纳米立方体催化活性更高。WU 等^[70]制备了 BaTiO₃ 纳米纤维和纳米颗粒, 结果表明, BTO 纳米纤维的降解速率高于纳米颗粒。这可能是因为, 与纳米颗粒和纳米立方体相比, 纳米纤维具有更大的比表面积和孔径, 反应位点更多, 而且其晶粒尺寸更小, 活性位点更多, 有利于电子-空穴对的快速迁移, 生成活性自由基, 提高了催化活性^[69-70]。光催化过程必须先将 2 个相互作用的分子吸附在附近的位点上, 才能通过表面的活化络合物发生光催化过程, 因此, 反应物在催化剂表面的覆盖量决定了反应速率^[71]。更大的比表面积可提供更多的活性位点, 吸附更多的污染物, 综上所述, 合成比表面积大的纳米结构复合材料会有更好的催化活性。

2.2 超声振动

研究发现, 在光降解过程中如果不加入催化剂, 仅有超声振动处理, 污染物的浓度几乎不变, 表明单一超声处理降解效果不佳^[27,72-73]。LI 等^[74]制备了 Bi₂O₂(OH)NO₃-Bi₂MoO₆ 异质结, 将其用于催化光降解四环素, 在光照和超声同时存在下的反应速率常数 (0.021 min⁻¹) 高于仅光照条件下的速率常数 (0.016 min⁻¹)。这可能是由于半导体的非中心对称和表面结构缺陷的结构特性, 超声波能量刺激催化剂产生内部电场, 激活部分电荷, 生成活性自由基, 提高降解效率, 并且超声波的周期性能够促进持续性的电化学反应^[69,72]。因此, 在异质结催化光降解过程中, 可以施加适当频率的超声振动, 使光子更易获得足够的能量 (不小于催化剂带隙能), 从而提高催化效率。

2.3 pH

pH 是影响光催化效果的重要因素, pH 能够改变光催化剂的表面电荷, 影响材料对污染物的吸附能力。ZHANG 等^[75]制备了催化剂 Bi₂WO₆/PhC₂Cu, 将其用于降解 2,4,6-三氯苯酚, 当 pH=6 时, 污染物以阴离子形式存在, 催化剂的零点电位 (pH_{PZC}) 为 10.96, 表明在 pH<10.96 环境下, 催化剂表面带正电, 此时具有较强的吸附作用, 催化效果好。CHEN 等^[76]制备了催化剂 ZnO/ZnTiO₃, 将其用于降解甲基橙 (MO)、罗丹明 B (RhB) 和亚甲基蓝 (MB),

研究发现, 阳离子染料 RhB 和 MB 在碱性条件下的降解率高, 阴离子染料 MO 在酸性条件下降解率高, 如图 5d 所示。因此, 对于与零点电荷 (PZC) 相关的光催化剂, pH<pH_{PZC} 时, 光催化剂表面带正电, 有利于吸附阴离子污染物; pH>pH_{PZC} 时, 光催化剂表面带负电, 有利于吸附阳离子污染物^[77-78]。此外, 微酸环境能够促进羟基自由基的形成, 高酸性环境会影响金属氧化物的阴极置换, 降低催化效率; 强碱性环境下, 高浓度的 OH⁻捕获 CO₂ (在降解过程中产生), 导致形成 CO₃²⁻和 HCO₃⁻, 淬灭了羟基自由基, 降低了反应速率^[78-79]。综上所述, 根据降解污染物的离子类型和催化剂的零点电位, 调节反应的 pH, 能够提高吸附能力和催化效率。

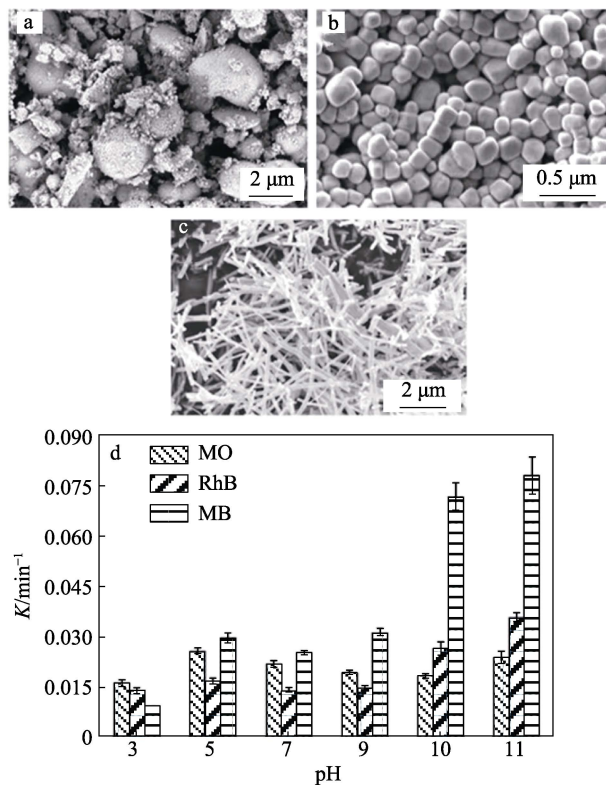


图 5 BaTiO₃ 纳米颗粒 (a)、BaTiO₃ 纳米立方体 (b)、BaTiO₃ 纳米纤维 (c) 的 SEM 图^[69]; 不同初始 pH 下光催化剂 ZnO/ZnTiO₃ 降解 MO、RhB 和 MB 的一阶动力学常数 (K) (d)^[76]

Fig. 5 SEM images of BaTiO₃ nanoparticles (a), BaTiO₃ nanocubes (b) and BaTiO₃ nanofibers (c)^[69]; First-order kinetic constant (K) of degradation of MO, RhB and MB over ZnO/ZnTiO₃ photocatalysts at different initial pH (d)^[76]

2.4 共存无机阴离子

实际废水不仅含有机污染物, 还含有无机阴离子, 这些离子的存在会影响异质结的催化效果。少数情况下, 无机阴离子对催化过程起促进作用, 如 CHENG 等^[80]制备了 BTO/CdS 异质结催化剂, 将其用于催化降解 MB, 结果发现, Cl⁻和 HCO₃⁻的存在

轻微促进了 MB 的降解, 可能是因为, 这 2 种离子的加入生成了 $\cdot\text{Cl}$ 和 $\cdot\text{CO}_3$, 加快了染料降解, 同时空穴的消耗会导致更多的电子用于生成超氧自由基。但大部分情况下, 无机离子的存在会抑制催化过程, 可能的原因是: 催化剂表面的活性点被无机阴离子占据; 一些还原性无机离子与污染物竞争活性氧, 导致活性氧量减少; 一些无机阴离子会增加溶液的碱度和 pH, 导致氧化还原电位降低, 从而抑制光催化剂的催化活性^[81]。DAI 等^[63]研究发现, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 能够抑制对 4-氯苯酚的降解。

2.5 污水中自然有机质

污水中存在的自然有机质可能由于竞争吸附, 或与光催化剂中的活性物种发生竞争反应, 影响光催化剂的降解活性。以腐植酸(HA)为例, 当 HA 浓度较低时, 催化剂的光催化活性不受影响, 去除效率略微提高, 这可能是因为, 低浓度的 HA 有利于活性物质的产生, 当 HA 浓度较高时, 催化剂会与 HA 形成竞争关系, 导致催化活性下降^[82]。PARIDA 等^[83]制备了 Cu-g-CN/BiOBr 异质结催化剂, 将其用于催化降解环丙沙星, 当 HA 质量浓度为 100 mg/L 时, 环丙沙星降解率从 91.5%降至 42.9%。这可能是由于, HA 猝灭了 $\cdot\text{OH}$ 等一些活性物种, 且较大尺寸的 HA 分子可能会阻塞反应位点, 损害光催化剂中的电荷转移^[83-84]。综上, 在制备复合材料时可以通过优化光催化剂的结构或表面改性来增强其与污染物的接触, 提高其稳定性, 降低自然有机质对光催化剂的影响。

2.6 吸附作用

压电材料能够催化降解有机污染物, 但很多材料的活性位点较少, 降解污染物的选择性较差。因此, 在制备复合材料时, 将有一定吸附性的材料和压电材料复合, 吸附目标污染物使其降解, 抑制污染物大量积累导致活性位点被占据, 促进分子传输过程和活性自由基的产生, 可以降解高浓度有机污染物和去除某种特定污染物^[85-87]。并且吸附-光催化协同作用会更好地去去除污染物, 能够抑制吸附材料可能产生的二次污染, 不需解吸, 可直接用于新的污水的催化降解^[85]。吸附力强的催化剂其降解效率通常高于弱吸附力的催化剂, 降解有机污染物并同时解决其他环境污染问题, 如水中的 CO_2 、其他气态污染物、无机污染物、细菌和抗生素抗性基因^[88]。

3 异质结压电材料在水处理中的应用

3.1 降解持久性有机污染物 (POPs)

POPs 主要有农业类、工业化学品和生产副产品及有机燃料等。农业类 POPs 主要是农药和杀虫剂等, 性质稳定、降解速率缓慢。对于有机氯农药,

压电催化剂生成的活性自由基能够断裂 C—Cl 键, 随后在水中进一步降解, 最终产物为 Cl^- 和低分子有机物^[75,89]。UBAIDULLAH 等^[90]制备了 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ce}_2\text{S}_3$ 异质结, 其对印度河水和工业用水中阿特拉津(ATZ)的降解率分别为 70%和 59%, 可以实际应用。农业类 POPs 降解途径以 ATZ 降解过程为例, WANG 等^[91]将 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 异质结材料用于催化降解 ATZ, 液相色谱-质谱联合分析表明, 降解途径如图 6a 所示, 途径 1 中 ATZ 的烷基被自由基氧化、随后发生水解反应进行降解, 途径 2 中 ATZ 的侧链被氧化, 随后进一步矿化。农业类 POPs 降解过程主要是脱烷基化、烷基羟基化、烷基氧化、脱氯-羟基化和脱氨基-羟基化, 最后矿化为 H_2O 、 CO_2 和 NH_3 ^[92-93]。

工业化学品和生产副产品类持久性污染物由于其化学结构难以被传统的氧化还原方法降解, 如多氟烷基类化合物的 C—F 键难以被破坏, 高级氧化技术产生的活性自由基可以对多环芳烃、多氯联苯等污染物进行分解, 生成更简单、毒性更小的化学物质^[94-96]。DUAN 等^[97]制备了 BN/TiO₂ 异质结, 以塑料瓶为容器, 将其在户外阳光下降解全氟辛酸, 4 h 后总脱氟率为 60%, 该材料可低成本地去除全氟辛酸, 极具发展前景。全氟辛酸的可能降解过程如图 6b 所示, 活性自由基引发脱羧、分解和脱氟, 最后降解为 F^- 和 CO_2 ^[98]。工业化学品如多氯联苯、萘等光催化降解过程主要是经过氧化、羟基化、开环反应和去氧化反应, 最终生成 CO_2 和 H_2O ^[78,99]。

有机染料污染物在水中的可见度高、毒性大, 并且影响生态环境, 因此, 染料的去除对水污染防治具有重要的影响^[100]。ZHONG 等^[101]制备了 BiOBr/BTO 异质结, 将其用于湖水中 RhB 的降解, RhB 在 14 min 后的降解率为 62%。SHI 等^[102]制备了用于降解 RhB 的 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 异质结, 24 min 后 RhB 的降解率为 100%, 其降解途径如图 6c 所示, RhB 经过 N-脱乙基化、发色团裂解和开环矿化, 进一步被氧化为 CO_2 、 H_2O 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 。有机染料结构中含有磺酸、阴离子或羧酸基团, 可以通过亲水表面有效地与光催化剂结合, 产生的活性物质使有机染料中的苯环羟基化、C—N 断裂和偶氮键断裂等, 降解成相对无毒的产物, 不产生二次污染^[103]。

3.2 降解内分泌干扰化学物质 (EDCs)

EDCs 是疏水性和亲脂性的, 具有强持久性、潜在的长距离传播和生物蓄积效应, 需要氧化性较强的去除方法^[104]。ROUT 等^[105]制备了 $\text{ZnO}/\text{GO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 异质结, 将其用于自来水、池塘水和河水中双酚 A (BPA) 的降解, 20 min 后降解率分别为 88.82%、81.23%和 71.54%, 表明该材料在实际应用上催化活

性很高, 具有应用前景。EDCs 光催化降解途径以 BPA 为例, 如图 6d 所示, BPA 经过 β 裂解、甲基化、脱水脱甲基和脱羟基, 或被自由基氧化成羟基化产物, 或直接脱甲基后降解为小分子有机物^[106]。

异质结催化剂能够有效地催化 EDCs 的光降解, 污染物通过羟基化反应、氧化和开环反应形成毒性较小的小分子中间体, 再矿化为 H_2O 和 CO_2 。

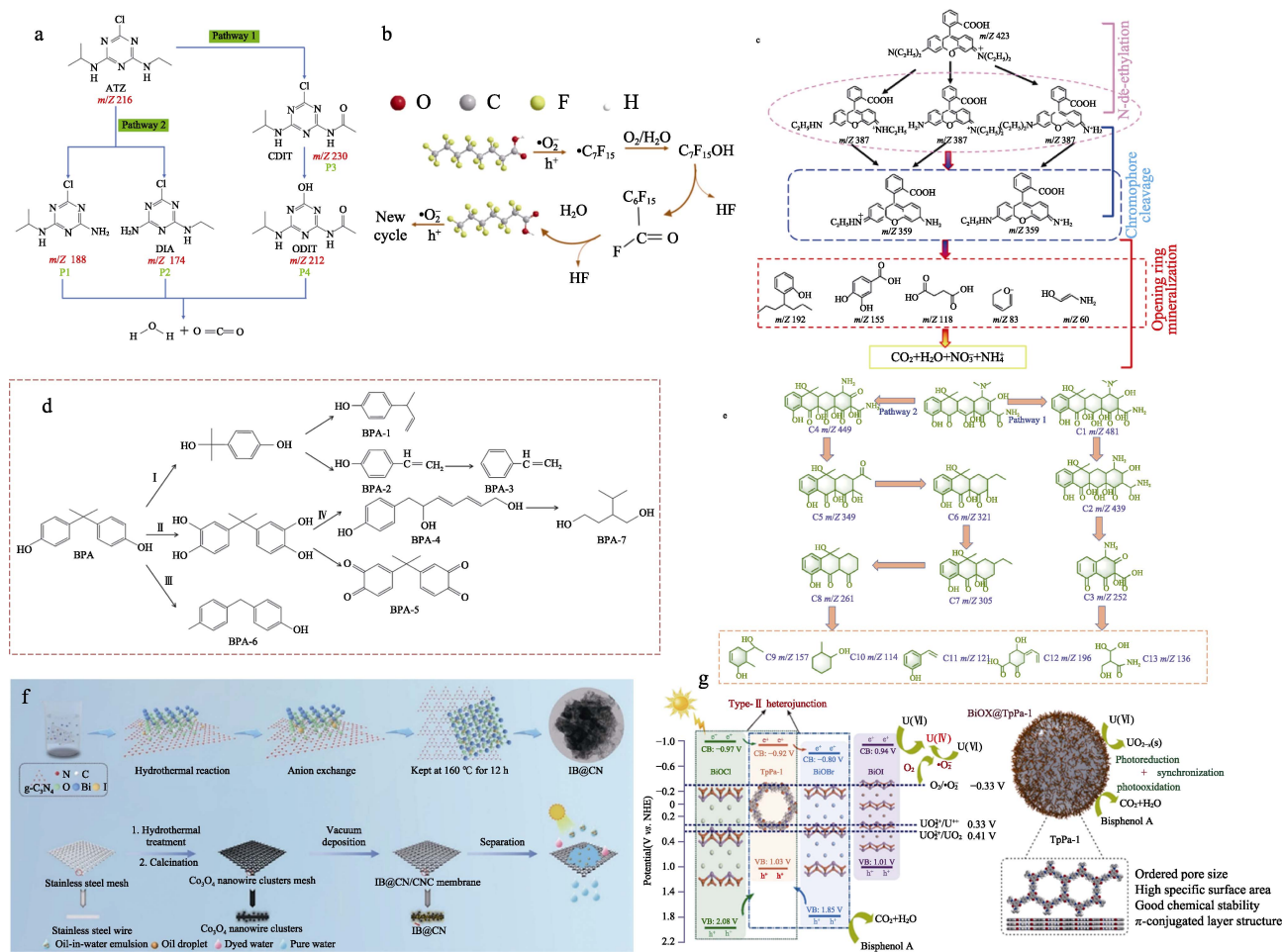


图 6 ATZ 降解途径 (a)^[91]; 全氟辛酸降解途径 (b)^[98]; RhB 降解途径 (c)^[102]; BPA 降解途径 (d)^[106]; 四环素降解途径 (e)^[111]; IB@CN/CNC 膜的制备及其应用过程 (f)^[115]; BiOX@TpPa-1 中 U(VI) 还原、双酚 A 降解和光激发电子转移的机制示意图 (g)^[125]

Fig. 6 ATZ degradation pathway (a)^[91], Perfluorooctanoic acid degradation pathway (b)^[98], RhB degradation pathway (c)^[102], BPA degradation pathway (d)^[106], Tetracycline degradation pathway (e)^[111], Preparation of IB@CN/CNC membrane and its application process (f)^[115], Schematic diagram of mechanisms of U(VI) reduction, bisphenol A degradation and photoexcited electron transfer in BiOX@TpPa-1 (g)^[125]

3.3 降解药品和个人护理产品 (PPCP)

哌嗪喹诺酮类、磺胺类和四环素类药物是人类最广泛使用且水中常见的 PPCP, 其在水生环境中较低的浓度即能造成危害, 因此, 研究其降解及降解途径很有意义^[107-109]。OLUWOLE 等^[110]制备了 BWO/g-CN 异质结, 其对南非废水厂中布洛芬的降解率为 $67.20\% \pm 6.91\%$, 具有良好的光催化潜力。PPCP 的降解途径以降解四环素为例, JABBAR 等^[111]制备了用于降解四环素的 $Bi_5O_7I/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuO$ 异质结, 60 min 时四环素降解率达 92%, 降解途径如图 6e 所示。结果发现, 四环素降解可能有 2 条路径,

途径 I 中, 四环素和羟基自由基发生羟基化反应, 随后和 h^+ 进行脱羟基化、去甲基化和还原反应, 然后在超氧自由基和空穴的作用下, 降解为小分子有机物; 途径 II 中, 烯醇经 $N-CH_3$ 键裂解和甲基化反应转化为酮产物, 接着经氧化和开环降解为小分子。哌嗪喹诺酮类药物降解过程主要是哌嗪环裂解和羟基化降解, 磺胺类药物主要是苯环上的 $C-N$ 键断裂、氨基氧化和苯环的氧化, 最终矿化为小分子有机物^[112-113]。

3.4 处理含油废水

光催化降解技术也能用于处理含油废水, 将其

与膜处理结合，能够低成本进行油水分离，同时降解水中污染物。可以利用异质结光催化剂改性分离膜表面来制备双功能膜，此时光催化膜有自清洁和防污特性，解决了易结垢问题^[114]。DENG 等^[115]用水热法制备了 I-Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ 的异质结，将其均匀分布在 Co₃O₄ 上制成了光催化膜 IB@CN/CNC (图 6f)。IB@CN/CNC 对含有二甲苯、甲苯和氯仿的水包油乳液，产水通量在 300.80~660.98 L/(m²·h)，分离效率>90%，100 min 内对 RhB、甲基蓝和甲基紫的降解率分别为 99.14%、97.43%和近 100%^[115]。光催化膜通过分子排斥和光降解过程的协同作用以及光降解污垢来实现自清洁，从而提高分离性能，膜固定化使光催化剂不易丢失且易于恢复^[116]。为提高光催化膜催化活性和自清洁能力，将异质结光催化剂以嵌入式和表面式均匀地添加到膜中，如 Fe/Cu-LDH-GO@P/P^[117]、泡沫镍 (NF)@CoMoO₄@Bi₂MoO₆^[118]和聚偏二氟乙烯 (PVDF)/Ti₃C₂/WO₃·H₂O^[119]等。

3.5 去除水中重金属离子

异质结光催化剂可以通过氧化还原重金属离子或吸附作用在降解有机污染物的同时去除水中的重金属，如 P/S-g-C₃N_x^[120]、In₂S₃/Gd₂O₃^[121]和 BiVO₄/FeVO₄@rGO^[122]等。CHEN 等^[123]制备了 NCDs/BiOBr/AgBr 异质结，其能够降解四环素，并将水中的 Cr⁶⁺氧化为 Cr³⁺，在 pH=3、30 min 后质量浓度为 20 mg/L 的 Cr⁶⁺全部被还原。BANO 等^[124]制备了 CuO/SnO₂ 异质结，其能够降解 4-硝基苯酚和吸附

Mn²⁺，对 Mn²⁺的吸附容量为 227 mg/g，可以使用 pH=5 的稀盐酸再生，在处理实际工业废水时，240 min 后 Mn²⁺的去除率达 94.5%。ZHONG 等^[125]制备了 BiOX@TpPa-1 异质结 (图 6g)，其能够降解 BPA 和将废水中 U(VI)转化为 UO_{2-x} 沉淀物，U(VI)的去除率可达 68%。

3.6 压电催化过程的消毒

研究发现，一些光催化剂不仅能够有效催化 POPs 的降解，还有一定的灭菌作用，如 MoS₂/Bi₄O₅Br₂^[102]、Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄@Ag-AgVO^[126]和 MgS/Ag₂MoO₄^[127]。在光照几小时后，材料能够灭活致病微生物 (如大肠杆菌、铜绿假单胞菌和枯草芽孢杆菌等)，这是因为，复合材料产生的活性物质能够破坏细菌的细胞膜，使细菌中的酶失活，达到消毒效果。与传统的氯消毒相比，不产生二次污染物，绿色环保。

4 异质结压电材料的压电光催化机理

为探究电子与空穴的分离行为，可以通过材料的瞬态光电流、EIS 奈奎斯特频谱及紫外-可见漫反射光谱来辅助分析。ZHONG 等^[128]制备了 BiOBr/BTO，用于降解水中的米托蒽醌、诺氟沙星和环丙沙星，并探讨了其作用机理。用模拟太阳光照射材料电极，瞬态光电流-时间曲线如图 7a 所示，异质结表现出更强的光电流响应。

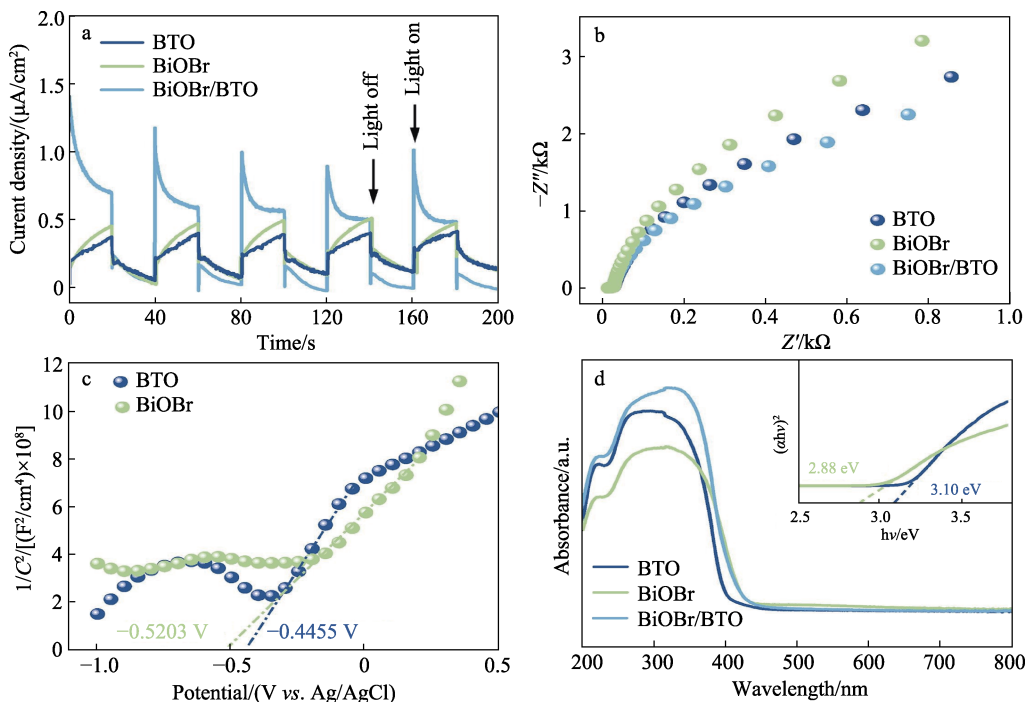


图 7 BiOBr、BTO 和 BiOBr/BTO 的光电流-时间响应曲线 (a)、EIS 奈奎斯特频谱 (b)、莫特-肖特基曲线 (c) 和 UV-Vis DRS 光谱 (d)，插图为 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系^[128]

Fig. 7 Photocurrent-time response curves (a), EIS Nyquist spectra (b), Mott-Schottky curves (c) and UV-Vis DRS spectra of BiOBr, BTO and BiOBr/BTO (d), the inset is relationship between $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ ^[128]

由图 7b 的电化学阻抗谱 (EIS) 可知, BiOBr/BTO 的 EIS 奈奎斯特图的阻抗半径最小, 表明其结构中的电子-空穴对被有效分离, 并且复合被抑制, 根据莫特-肖特基曲线 (图 7c) 和图 7d 计算 BTO 和 BiOBr 的相对 CB 和 VB 位置, 推测压电光催化机理。

在可见光照射和超声振动环境下, 复合材料吸收能量 ($h\nu$) 不小于带隙光子产生电子-空穴对 [式 (1)], 导带电子 (e^-) 从 p 型半导体的 CB 到 n 型半导体的 CB 中, 并在溶液中与氧气生成超氧自由基阴离子 ($\cdot O_2^-$) [式 (2)], $\cdot O_2^-$ 质子化产生的氢过氧自由基 ($\cdot HO_2$) 与捕获的电子结合生成 H_2O_2 和羟基自由基 ($\cdot OH$) [(式 3) 和式 (4)], 光生空穴 (h^+) 从 n 型 VB 向 p 型 VB 移动, 并与水分子生成 $\cdot OH$

等活性自由基, 直到达到费米能级 (E_f) 平衡 [式 (5)] [129-131]。它们之间界面处的内置极化场可促进电子-空穴对的分离, 并将电子和空穴的浓度保持在一定水平, 最终具有很强的氧化还原能力, 图 8 中的活性自由基能攻击有机污染物, 产生更小的分子, 随后通过氧化还原反应将其矿化 [式 (6)] [35,129,132]。

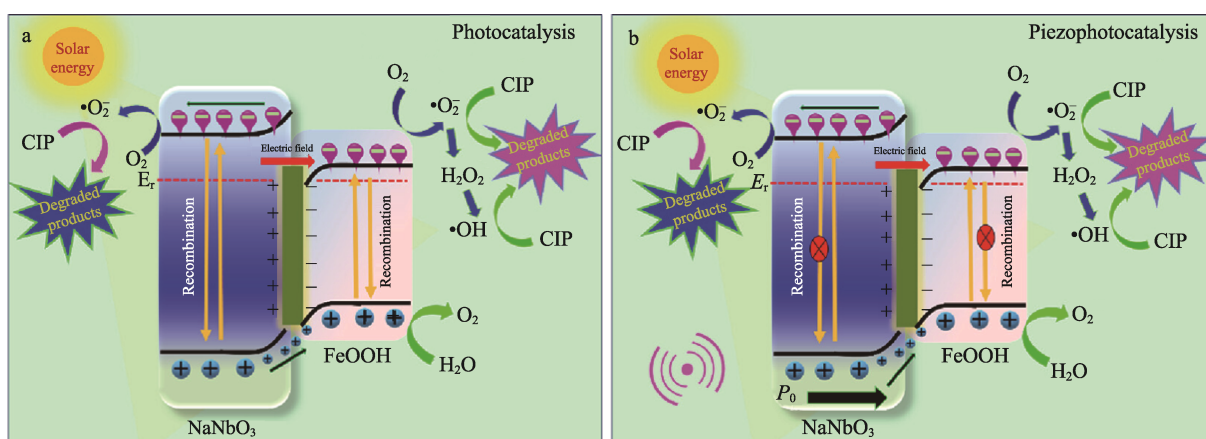
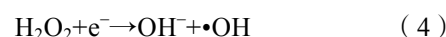
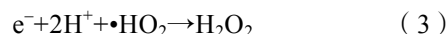
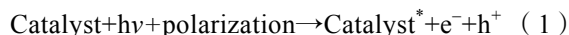


图 8 复合材料 NF-11 光催化 (a) 和压电光催化 (b) 机理示意图^[35]

Fig. 8 Schematic diagram of photocatalytic (a) and piezoelectric (b) photocatalysis mechanisms of NF-11 composites^[35]

5 结束语与展望

异质结材料的优异性能及异质结催化技术的高效、低能耗的特点有助于推动减污降碳协同增效, 促进经济发展和全面绿色转型, 因此, 异质结压电材料在催化、环境科学等领域具有广阔的应用前景。但异质结压电复合材料的催化效果受很多外部因素的控制, 如纳米结构、超声振动、pH、无机阴离子和材料吸附性等, 与单一光催化材料相比, 异质结压电复合材料的催化效果更好且能够重复使用。研究新型压电材料对于加深对压电光催化及其机理的理解具有重要意义。本文综述了合成异质结压电复合材料的制备方法、类型及应用。

迄今为止, 异质结催化剂大部分用于光催化有机染料等常见有机污染物, 对于持久性有机污染物的降解还需进一步研究如何构建优异性能的材料对其毒性进行评价。以异质结压电复合材料处理持久性有机污染物目前面临的挑战和相应的策略概述如下:

(1) 虽然异质结压电催化复合材料降解污染物的效果较好, 但其合成会受到材料性质和相容性的限制, 并且光腐蚀、高复合和低量子效率等限制了这些材料的适用性。异质结压电催化复合材料的合成过程复杂, 量产难度大、制备成本高, 难以实际应用, 因此加强材料制备方法和过程是实现优质和高性能的关键。通过优化化学反应条件和参数以获得优良的产品, 同时, 人工智能的兴起为材料的发展提供了新的动力。人工智能中的机器学习可以预测和设计材料的结构和性质, 极大地方便了工作。然而, 机器学习还处于起步阶段, 如何使用机器学习还需要大量的研究。未来, 将应用机器学习来设计新的纳米材料, 以满足水处理的需求;

(2) 压电材料催化降解污染物主要在处理单一污染物或模拟污水的实验室环境中, 但实际排除污水的环境较为复杂, 为了实际应用, 需要考虑更多不可控的外部因素。例如: 天气、温度、和地理分布等因素都会对实际应用产生影响; 另外, 需考虑成本和环境保护。因此, 还有很长的路要走, 相信

在未来的某个时候会实现质的飞跃；

(3) 异质结压电催化材料发展的一个根本障碍在于缺乏对其性质和基本机制的全面理解, 从而限制了其应用范围和提高性能潜力。可以从异质结压电催化材料的结构特征、组成、表面特征、电子结构等方面对其物理化学性质进行细致研究, 阐明其关键机理和影响因素; 同时, 利用超快瞬态吸收显微镜 (TAM) 研究跨异质结的电荷动力学和输运。通过 TAM 技术, 个别材料的载流子扩散通过界面可视化。TAM 研究可以直接量化电荷通过异质结的传输。利用计算模拟和理论分析来预测和解释异质结压电催化材料的性质和行为。总之, 异质结压电催化材料作为一种有前途的催化材料, 需要进一步的技术和机理研究, 优化制备工艺, 满足实际应用的需要。

参考文献:

- [1] JIANG W X, HAN J G, GUO H. Highlight the plasma-generated reactive oxygen species (ROSs) dominant to degradation of emerging contaminants based on experiment and density functional theory[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125309.
- [2] LU W Y, DONG D C, XU L J, *et al.* Sulfite activation by ultrasound for the degradation of emerging contaminants: The dependence of pollutant property and mechanistic study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126738.
- [3] MUNTER R. Advanced oxidation processes-current status and prospects[J]. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry*, 2001, 50(2): 59-80.
- [4] SCARIA J, GOPINATH A, NIDHEESH P V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 124014.
- [5] ISSAKA E, AMU-DARKO J N O, YAKUBU S, *et al.* Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants-A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133208.
- [6] WU Z Z, GONG S C, LIU J, *et al.* Progress and problems of water treatment based on UV/persulfate oxidation process for degradation of emerging contaminants: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 58: 104870.
- [7] MONTOYA-RODRÍGUEZ D M, SERNA-GALVIS E A, FERRARO F, *et al.* Degradation of the emerging concern pollutant ampicillin in aqueous media by sonochemical advanced oxidation processes-Parameters effect, removal of antimicrobial activity and pollutant treatment in hydrolyzed urine[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261: 110224.
- [8] AVIEZER Y, LAHAV O. Removal of contaminants of emerging concern from secondary-effluent reverse osmosis retentates by continuous supercritical water oxidation-Parametric study and conceptual design[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129379.
- [9] SANDOVAL M A, CALZADILLA W, VIDAL J, *et al.* Contaminants of emerging concern: Occurrence, analytical techniques, and removal with electrochemical advanced oxidation processes with special emphasis in Latin America[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 345: 123397.
- [10] LI H, CHENG B, ZHANG J, *et al.* Recent advances in the application of bismuth-based catalysts for degrading environmental emerging organic contaminants through photocatalysis: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110371.
- [11] YASIR M, ALI H, MASAR M, *et al.* Design and fabrication of TiO₂/Nd polyurethane nanofibers based photoreactor: A continuous flow kinetics study for estriol degradation and mechanism[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 56: 104271.
- [12] GÜL Ş, ÖZCAN-YILDIRIM Ö. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes[J]. 2009, 155(3): 684-690.
- [13] NORADOUN C E, CHENG I F. EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 7158-7163.
- [14] KAVITHA V. Global prevalence and visible light mediated photodegradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)-A review[J]. *Results in Engineering*, 2022, 14: 100469.
- [15] LI S J, CAI M J, LIU Y P, *et al.* Constructing Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi₂WO₆ S-scheme heterojunction for boosted photocatalytic antibiotic oxidation and Cr(VI) reduction[J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2(1): 100073.
- [16] YUE J P, YANG H P, LIU C, *et al.* Constructing photocatalysis-self-Fenton system over a defective twin C₃N₄: *In-situ* producing H₂O₂ and mineralizing organic pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 331: 122716.
- [17] ZHU D D, ZHOU Q X. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019, 12: 100255.
- [18] ZHANG Q, GONG W R, CHE H N, *et al.* S doping induces to promoted spatial separation of charge carriers on carbon nitride for efficiently photocatalytic degradation of atrazine[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2023, 42(12): 100205.
- [19] PAN L, SUN S C, CHEN Y, *et al.* Advances in piezo-phototronic effect enhanced photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(15): 2000214.
- [20] WANG D B, JIA F Y, WANG H, *et al.* Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 519: 273-284.
- [21] ZHAO C, LI Y, CHU H Y, *et al.* Construction of direct Z-scheme Bi₅O₇/UiO-66-NH₂ heterojunction photocatalysts for enhanced degradation of ciprofloxacin: Mechanism insight, pathway analysis and toxicity evaluation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126466.
- [22] LIN D Y, DUAN P, YANG W T, *et al.* Facile fabrication of melamine sponge@covalent organic framework composite for enhanced degradation of tetracycline under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132817.
- [23] WANG H, ALMATRAFI E, WANG Z W, *et al.* Self-assembly hybridization of COFs and g-C₃N₄: Decipher the charge transfer channel for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 1051-1063.
- [24] YIN C (殷超), LIU Y L (刘亚利), LYU S Y (吕舒怡), *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline by PS synergizing with Z-type heterojunction two-dimensional BiOI/g-C₃N₄[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1457-1463, 1480.
- [25] WANG J F, HU J D, LU X H, *et al.* Molecular scale influence mechanism of reaction raw materials on catalyst particle size and its piezoelectric catalytic performance[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(3): 5285-5292.
- [26] WANG H R, ZHANG X B, HU C P, *et al.* Layered perovskite piezoelectric Bi₃TiNbO₉ as a piezo-photocatalyst: Synergistically enhanced catalytic activity and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 650: 159214.
- [27] XIE C, NIU B T, GUO H X, *et al.* Piezoelectric-catalytic degradation of organic dyes and catalytic reduction of Cr(VI) with BaCO₃@BaTiO₃

- microspheres[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 154: 110922.
- [28] LIU Y, XU H Y, KOMARNENI S. The piezoelectric and piezoelectric effects: Emerging strategies for catalytic performance enhancement of low-dimensional nanostructures[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2024, 670: 119550.
- [29] ZHAO D, GAO Y, B YANG L, *et al.* Critical roles of multiphase coexistence in boosting piezo-catalytic activity of BaTiO₃-based piezoelectric ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 2350-2362.
- [30] LI G Q, SONG T H, GAO Y J, *et al.* Piezoelectric polarization coupled with photoinduced catalytic oxidation technology for environmental pollution control: Recent advances and future prospects[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167284.
- [31] ALTOWIREB S M, GOMRI-SAID S. Core-shell structures for the enhancement of energy harvesting in piezoelectric nanogenerators: A review[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023, 55: 102982.
- [32] UMA S, SHOBANA M K. Band structure and mechanism of semiconductor metal oxide heterojunction gas sensor[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 160: 111941.
- [33] DAS S, PAL M. Review-non-invasive monitoring of human health by exhaled breath analysis: A comprehensive review[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(3): 037562.
- [34] WANG Z M, YUE X Y, XIANG Q J. MOFs-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 504: 215674.
- [35] PRIYADARSHINI N, MANSINGH S, DAS K K, *et al.* Macroscopic spontaneous piezopolarization and oxygen-vacancy coupled robust NaNbO₃/FeOOH heterojunction for pharmaceutical drug degradation and O₂ evolution: Combined experimental and theoretical study[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 63(1): 256-271.
- [36] LI J L, LIU X L, ZHAO G X, *et al.* Piezoelectric materials and techniques for environmental pollution remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 869: 161767.
- [37] SHEN Y, YUAN Z H, CUI Z, *et al.* The g-ZnO/PtSe₂ S-scheme heterojunction with controllable band structure for catalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 56: 807-816.
- [38] SHARMA P, KUMAR A, DHIMAN P, *et al.* Recent progress in photocatalytic applications of metal tungstates based Z-scheme and S-scheme heterojunctions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 132: 1-21.
- [39] SALAZAR-MARIN D, OZA G, REAL J A D, *et al.* Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2024, 19: 100536.
- [40] SHARMA P, KUMAR A, SHARMA G, *et al.* Recent advances in oxygen vacancies rich Z-scheme and S-scheme heterojunctions for water treatment and hydrogen production[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 161: 112112.
- [41] KUMAR A, RANA S, DHIMAN P, *et al.* Current progress in heterojunctions based on Nb₂O₅ for photocatalytic water treatment and energy applications[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 399: 124360.
- [42] DANG T T, NGUYEN T L A, ANSARI K B, *et al.* Chapter 7-Perovskite materials as photocatalysts: Current status and future perspectives[M]. *Nanostructured Photocatalysts*. Elsevier, 2021: 169-216.
- [43] KUMAR A, RANA S, WANG T T, *et al.* Advances in S-scheme heterojunction semiconductor photocatalysts for CO₂ reduction, nitrogen fixation and NO_x degradation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 168: 107869.
- [44] RANA S, KUMAR A, SHARMA G, *et al.* Recent advances in perovskite-based Z-scheme and S-scheme heterojunctions for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139765.
- [45] HAO P Y, CHEN Z, YAN Y J, *et al.* Recent advances, application and prospect in g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125302.
- [46] LIU J W, SHI J, DENG H P. Current status of research on BiOX-based heterojunction photocatalytic systems: Synthesis methods, photocatalytic applications and prospects[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110311.
- [47] JABBAR Z H, GRAIMED B H, AMMAR S H, *et al.* A critical review describes wastewater photocatalytic detoxification over Bi₅O₇I-based heterojunction photocatalysts: Characterizations, mechanism insight, and DFT calculations[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112241.
- [48] DAI Y Q, LU P, CAO Z M, *et al.* The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(12): 4314-4331.
- [49] LI Z X, HU M L, WANG P, *et al.* Heterojunction catalyst in electrocatalytic water splitting[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 439: 213953.
- [50] ZHENG Z, ZU X T, ZHANG Y, *et al.* Rational design of type-II nano-heterojunctions for nanoscale optoelectronics[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 15: 100262.
- [51] WANG J, WANG Z L, DAI K, *et al.* Review on inorganic-organic S-scheme photocatalysts[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 165: 187-218.
- [52] LIU M, HUANG J Z, XIE H H, *et al.* Constructing a novel type-II ZnO/BiO₂COOH heterojunction microspheres for the degradation of tetracycline and bacterial inactivation[J]. *Chemosphere*, 2024, 346: 140664.
- [53] HU Y Y, REN G H, WANG X J, *et al.* Bi₅O₇I/BiOBr type-II heterojunction broaden the light absorption range to achieve high photocatalytic activity[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 163: 107551.
- [54] XU C X, JIN Z H, CUI J G, *et al.* One step grinding method to prepare BiFeO₃/α-Fe₂O₃ type-II heterojunction for enhancing phenolic wastewater degradation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 155: 107242.
- [55] BAO T F, TANG C X, LI S M, *et al.* Hollow structured CdS@ZnIn₂S₄ Z-scheme heterojunction for bifunctional photocatalytic hydrogen evolution and selective benzylamine oxidation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 659: 788-798.
- [56] CHE L, PAN J L, CAI K X, *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.
- [57] TIAN M, YAN Y M, ZHANG Y, *et al.* Construction of biomass carbon decorated TiO₂ and g-C₃N₅ Z-scheme heterojunction photocatalyst for removal of Rhodamine B[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 158: 111578.
- [58] BALAPURE A, DUTTA J R, GANESAN R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: A detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials[J]. *RSC Applied Interfaces*, 2024, 1(1): 43-69.
- [59] PEI Z Z, GUO H. Synthesis of SiO₂-doped BiOX (X=Cl, Br) II-type heterojunctions and 2H-MoS₂-doped SiO₂@BiOX Z-scheme heterojunctions: A comparative study[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 176: 111236.
- [60] KANG Z H, KE K H, LIN E Z, *et al.* Piezoelectric polarization modulated novel Bi₂WO₆/g-C₃N₄/ZnO Z-scheme heterojunctions with g-C₃N₄ intermediate layer for efficient piezo-photocatalytic decomposition of harmful organic pollutants[J]. *Journal of Colloid*

- and Interface Science, 2022, 607: 1589-1602.
- [61] LYU Y, CHEN P F, FOO J J, *et al.* Dimensionality-dependent MoS₂ toward efficient photocatalytic hydrogen evolution: From synthesis to modifications in doping, surface and heterojunction engineering[J]. *Materials Today Nano*, 2022, 18: 100191.
- [62] SHARMA P, KUMAR A, SHARMA G, *et al.* Recent advances in oxygen vacancies rich Z-scheme and S-scheme heterojunctions for water treatment and hydrogen production[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 161: 112112.
- [63] DAI M F, HE Z L, CAO W R, *et al.* Rational construction of S-scheme BN/MXene/ZnIn₂S₄ heterojunction with interface engineering for efficient photocatalytic hydrogen production and chlorophenols degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123004.
- [64] LI Y Y, YANG H X, LI W, *et al.* P-doped ultrathin g-C₃N₄/In₂S₃ S-scheme heterojunction enhances photocatalytic hydrogen production and degradation of ofloxacin[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2024, 685: 416053.
- [65] LIU Y X, WEI J, ZONG Q, *et al.* Enhancing photocatalytic norfloxacin degradation: Synergistic engineering of heterojunctions and oxygen vacancies in Fe-based MIL[J]. *Optical Materials*, 2024, 150: 115158.
- [66] LAI C X, LUO L M, CHEN Y, *et al.* In-situ construction of S-scheme Bi₄O₅I₂/BiOI heterojunctions with enriched oxygen vacancies and enhanced photocatalytic properties towards destruction of Rhodamine B and tetracycline[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 158: 111622.
- [67] HE M R, SUN K W, SURYAWANSHI M P, *et al.* Interface engineering of p-n heterojunction for kesterite photovoltaics: A progress review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 1-8.
- [68] ZHU Y Q, CHEN H H, WANG L, *et al.* Piezoelectric materials for pollutants degradation: State-of-the-art accomplishments and prospects[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(4): 87-98.
- [69] LIU D M, JIN C C, SHAN F K, *et al.* Synthesizing BaTiO₃ nanostructures to explore morphological influence, kinetics, and mechanism of piezocatalytic dye degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 17443-17451.
- [70] WU J, QIN N, BAO D J. Effective enhancement of piezocatalytic activity of BaTiO₃ nanowires under ultrasonic vibration[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 44-51.
- [71] KUMAR A, RANA S, DHIMAN P, *et al.* Current progress in heterojunctions based on Nb₂O₅ for photocatalytic water treatment and energy applications[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 399: 124360.
- [72] LING J S, WANG K, WANG Z Y, *et al.* Enhanced piezoelectric-induced catalysis of SrTiO₃ nanocrystal with well-defined facets under ultrasonic vibration[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 61: 104819.
- [73] JIANG L, XIE N, HOU Y W, *et al.* Enhanced piezocatalytic performance of (Bi_{1/2}Na_{1/2})_(1-x)Ba_xTiO₃ piezoelectric material with morphotropic phase boundary for degradation of RhB[J]. *Catalysis Communications*, 2023, 181: 106735.
- [74] LI T, HU C P, LI H T, *et al.* Piezoelectric polarization and interfacial electric field synergistically promote piezo-photocatalysis of in-situ transformed heterojunction[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 630: 157478.
- [75] ZHANG J F, LIN Z L, YU Z S, *et al.* Simplified synthesis of direct Z-scheme Bi₂WO₆/PhC₂Cu heterojunction that shows enhanced photocatalytic degradation of 2,4,6-TCP: Kinetic study and mechanistic insights[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132065.
- [76] CHEN Q D, WU L, ZHAO X L, *et al.* Fabrication of Zn-Ti layered double oxide nanosheets with ZnO/ZnTiO₃ heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of MO, RhB and MB[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 353: 118794.
- [77] KAUR P, KHAN M A, LI Y D, *et al.* Investigating the effectiveness of bifacial mixed metal MOF electrodes for the photoelectro-catalytic treatment of municipal wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 392: 136165.
- [78] FENG Y F, TAO Y, QU J H, *et al.* S-scheme P-doped g-C₃N₄/BiOBr heterojunction with oxygen vacancy for efficient photocatalytic degradation of phenanthrene: Enhance molecular oxygen activation and mechanism insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 145053.
- [79] KAUR P, KHAN M A, LI Y D, *et al.* Investigating the effectiveness of bifacial mixed metal MOF electrodes for the photoelectro-catalytic treatment of municipal wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 392: 136165.
- [80] CHENG T T, GAO H J, LIU G R, *et al.* Preparation of core-shell heterojunction photocatalysts by coating CdS nanoparticles onto Bi₄Ti₃O₁₂ hierarchical microspheres and their photocatalytic removal of organic pollutants and Cr(VI) ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127918.
- [81] ZHOU H, WANG H, YUE C Y, *et al.* Photocatalytic degradation by TiO₂-conjugated/coordination polymer heterojunction: Preparation, mechanisms, and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123605.
- [82] HUANG J H, ZHU B K, SONG D B, *et al.* Synergistic photocatalysis for naphthalene (NAP) removal in seawater by S-scheme heterojunction Bi₂S₃/CeVO₄: Mechanistic investigation and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142784.
- [83] PARIDA V K, DHAKAD R, CHOWDHURY S, *et al.* Facile synthesis of a 2D/3D Z-scheme Cu-g-C₃N₄/BiOBr heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111569.
- [84] YU Q Q, DAI Y Z, LING Y L, *et al.* Z-scheme heterojunction WO₃/BiOBr supported-single Fe atom for ciprofloxacin degradation via visible-light photocatalysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108693.
- [85] CHEN Y X, YUAN Y M, YANG H Y, *et al.* Hierarchical porous tannic-acid-modified MOFs/alginate particles with synergized adsorption-photocatalysis for water remediation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125435.
- [86] GAO Y W, LI Y X, ZOU D L. Unraveling the synergistic effect of adsorption-photocatalysis in magnetically recyclable Fe₃O₄/metal-organic gels/sodium alginate beads for chlortetracycline hydrochloride elimination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148049.
- [87] GUO Y J, YAN J Y, CHEN Z, *et al.* Synergistic adsorption-photocatalysis effect of α-Fe₂O₃-loaded acyl chloride-covalent organic framework (AC-COF)@MIL-101 porous composites for boosted tetracycline removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112481.
- [88] YU Y T, HUANG H W. Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139755.
- [89] VAYA D, SUROLIA P K. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101128.
- [90] UBaidULLAH M, AL-ENIZI A M, NAFADY A, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction and pesticide degradation over g-C₃N₄/Ce₂S₃ heterojunction[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109675.
- [91] WANG M J, FENG Y N, MENG Q Q, *et al.* Constructing a narrow band gap ZnIn₂S₄/Fe₂O₃ Z-scheme heterojunction for improving degradation activity of atrazine and methylene blue[J]. *Materials*

- Science in Semiconductor Processing, 2024, 175: 108290.
- [92] CHAWLA H, GARG S, ROHILLA J, *et al.* Visible LED-light driven photocatalytic degradation of organochlorine pesticides (2,4-D & 2,4-DP) by *Curcuma longa* mediated bismuth vanadate[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 132923.
- [93] YANG C Y, CHAI H, XU P, *et al.* One-step synthesis of a 3D/2D Bi₂WO₆/g-C₃N₄ heterojunction for effective photocatalytic degradation of atrazine: Kinetics, degradation mechanisms and ecotoxicity[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120609.
- [94] RIVERO M J, RIBAO P, GOMEZ-RUIZ B, *et al.* Comparative performance of TiO₂-rGO photocatalyst in the degradation of dichloroacetic and perfluorooctanoic acids[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 240: 116637.
- [95] LIU F Q, GUAN X H, XIAO F. Photodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances in water: A review of fundamentals and applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129580.
- [96] DEVENDRAPANDI G, LIU X H, BALU R, *et al.* Innovative remediation strategies for persistent organic pollutants in soil and water: A comprehensive review[J]. Environmental Research, 2024, 249: 118404.
- [97] DUAN L, WANG B, HECK K N, *et al.* Titanium oxide improves boron nitride photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448: 137735.
- [98] LIU X Q, DUAN X G, BAO T, *et al.* High-performance photocatalytic decomposition of PFOA by BiOX/TiO₂ heterojunctions: Self-induced inner electric fields and band alignment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128195.
- [99] ALOMAIRY S, GNANASEKARAN L, RAJENDRAN S, *et al.* Nanosized core-shell (NiFe₂O₄/TiO₂) heterostructure for enhanced photodegradation against polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemosphere, 2023, 343: 140274.
- [100] JAWADUDDIN M, SU Z Y, SIDDIQUE M S, *et al.* purifying surface water contaminated with azo dyes using nanofiltration: Interactions between dyes and dissolved organic matter[J]. Chemosphere, 2024, 361: 142438.
- [101] ZHONG S Q, WANG Y B, CHEN Y, *et al.* Improved piezo-photocatalysis for aquatic multi-pollutant removal via BiOBr/BaTiO₃ heterojunction construction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 151002.
- [102] SHI H X, XIE Y, WANG W, *et al.* In-situ construction of step-scheme MoS₂/Bi₄O₅Br₂ heterojunction with improved photocatalytic activity of Rhodamine B degradation and disinfection[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 623: 500-512.
- [103] LANJWANI M F, TUZEN M, KHUHAWAR M Y, *et al.* Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 159: 111613.
- [104] XIAO Y, HAN D M, CURRELL M, *et al.* Review of endocrine disrupting compounds (EDCs) in China's water environments: Implications for environmental fate, transport and health risks[J]. Water Research, 2023, 245: 120645.
- [105] ROUT D R, JENA H M. Facile synthesis of novel Z-scheme GO-modified ternary composite as photocatalyst for enhanced degradation of bisphenol-A under sunlight[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 147: 104914.
- [106] WANG Y Q, LU N, QUAN X S. Surface-surface contacted direct Z-scheme TiO₂-BiVO₄-PI heterostructure for enhanced photoelectrocatalytic degradation of bisphenols under solar driven[J]. Chemosphere, 2024, 351: 141210.
- [107] LIU T Q, ANIAGOR C O, EJIMOFOR M I, *et al.* Technologies for removing pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from aqueous solutions: Recent advances, performances, challenges and recommendations for improvements[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 374: 121134.
- [108] BHATTU M, SINGH J. Recent advances in nanomaterials based sustainable approaches for mitigation of emerging organic pollutants[J]. Chemosphere, 2023, 321: 138072.
- [109] LIN K Z, WANG R, HAN T Z, *et al.* Seasonal variation and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in a typical semi-enclosed bay-the Bohai bay in northern China[J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159682.
- [110] OLUWOLE A O, OLATUNJI O S. Synthesis and characterization of binary bismuth tungstate-graphitic carbon nitride (BWO/g-C₃N₄) heterojunction nanocomposites for efficient photodegradation of ibuprofen in aqueous media[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 104045.
- [111] JABBAR Z H, GRAIMED B H, AMMAR S H, *et al.* Design and construction of a robust ternary Bi₅O₇I/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuO photocatalytic system for boosted photodegradation of antibiotics via dual-S-scheme mechanisms: Environmental factors and degradation intermediates[J]. Environmental Research, 2023, 234: 116554.
- [112] JIANG Y G, XI H Q, LI L Y, *et al.* Mechanism of action of the heterojunction structure of the photocatalyst ZnO-g-C₃N₄@TiO₂ and its application to the degradation of acetaminophen[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023, 445: 115010.
- [113] ROY N, KANNABIRAN K, MUKHERJEE A. Integrated adsorption and photocatalytic degradation based removal of ciprofloxacin and sulfamethoxazole antibiotics using Fc@rGO-ZnO nanocomposite in aqueous systems[J]. Chemosphere, 2023, 333: 138912.
- [114] SAMUEL O, OTHMAN M H D, KAMALUDIN R, *et al.* Treatment of oily wastewater using photocatalytic membrane reactors: A critical review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108539.
- [115] DENG W X, XIANG X, CHEN D Y, *et al.* A bifunctional heterostructured membrane for efficient emulsion separation and photocatalytic degradation of waterborne organic pollutants[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 282: 119344.
- [116] GAO T, YU S, WANG H H, *et al.* MOFs-based photocatalytic self-cleaning membranes for highly efficient wastewater treatment: A review[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 278: 118891.
- [117] LI S S, ZHANG L Y, YIN X Y, *et al.* Efficient photocatalysis improves the self-cleaning property of the superwetting nanofibrous membrane toward emulsified oily wastewater[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 650: 120440.
- [118] LI J S, SUN Y L, ZHANG L H, *et al.* Visible-light induced CoMoO₄@Bi₂MoO₆ heterojunction membrane with attractive photocatalytic property and high precision separation toward oil-in-water emulsion[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 277: 119568.
- [119] SAHU S, PURKAYASTHA D D. WO₃•H₂O micro-flowers decorated PVDF/Ti₃C₂ MXene membrane for oily wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125486.
- [120] YU Y X, WU K, XU W C, *et al.* Adsorption-photocatalysis synergistic removal of contaminants under antibiotic and Cr(VI) coexistence environment using non-metal g-C₃N₄ based nanomaterial obtained by supramolecular self-assembly method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124171.
- [121] MURUGALAKSHMI M, MAMBA G, MUTHURAJ V. A novel In₂S₃/Gd₂O₃ p-n type visible light-driven heterojunction photocatalyst for dual role of Cr(VI) reduction and oxytetracycline degradation[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146890.
- [122] YANG R X, ZHU Z J, HU C Y, *et al.* One-step preparation (3D/2D/2D) BiVO₄/FeVO₄@rGO heterojunction composite photocatalyst for the removal of tetracycline and hexavalent chromium ions in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124522.