

改性金属有机框架光催化剂制备及水处理效能

宁荣盛^{1,2}, 黎雷^{1,2}, 于水利^{1,2}, 袁江^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 采用简单的多级搅拌方法, 利用 AgCl 对金属有机框架(MOF)光催化剂(MIL-100(Fe))进行改性。利用 X 射线衍射仪(XRD)和傅里叶红外光谱仪(FT-IR)等表征手段, 证明了新型异质结材料(AgCl/MIL-100(Fe))的成功制备。以磺胺假二嘧啶(SMZ)作为目标污染物, 考察了催化剂投量、污染物浓度和 pH 等因素对光催化去除效果的影响, 并初步探讨了 SMZ 的降解机理和路径。结果表明, 异质结的成功构建更合理的利用了光生电子(e^-)和空穴(h^+), 加速了界面处载流子的传递, 提高了材料的光催化性能。当 pH = 7, 催化剂投加量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 1.5 h, $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMZ 去除率达到 99.9%。在 SMZ 的光催化降解过程中, 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 h^+ 起主要作用, 主要有氧化、羟基化和脱硝 3 种方式。

关键词: 水处理; 光催化氧化; 有机金属框架; 降解

中图分类号: X703

文献标志码: A

Fabrication of Modified Metal Organic Framework Photocatalysts and Water Treatment Efficiency

NING Rongsheng^{1,2}, LI Lei^{1,2}, YU Shuli^{1,2}, YUAN Jiang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: A simple multistage stirring methods was utilized to modifications of Metal organic framework (MOF) catalyst (MIL-100(Fe)) (incorporation of AgCl). Characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) were employed to confirm the successful preparation of the novel heterojunction material (AgCl/MIL-100(Fe)). Sulfamethazine (SMZ) was chosen as the targeted contaminant. The removal efficiency of SMZ by

the photocatalyst was investigated, considering factors such as catalyst dosage, pollutant concentration, and pH. Furthermore, an initial exploration of the degradation mechanism and pathway of SMZ was conducted. The results demonstrated that the rational construction of the heterojunction effectively harnesses photo-electrons (e^-) and holes (h^+), accelerating the transfer of charge carriers at the interface, thereby enhancing the photocatalytic performance of the material. When pH = 7, catalyst dosage was $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, reaction time was 1.5 h, the removal rate of 99.9% for an initial SMZ concentration of $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. During the photocatalytic degradation of SMZ, superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$), hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), and h^+ play dominant roles, involving three main ways: oxidation, hydroxylation, and denitrification.

Key words: water treatment; photocatalytic oxidation; Metal organic framework; degradation

抗生素是一类广泛分布在水生环境中的有机污染物, 对人类健康和整个生态系统的稳定性构成越来越大的潜在风险^[1]。大多数抗生素分子量小于 1 kDa, 在水中的浓度较低, 难以自然降解^[2]。其中, 磺胺假二嘧啶(SMZ)作为典型的磺胺类药物, 广泛应用于医疗、养殖、食品相关领域, 其母体和次级代谢物具有高度化学稳定性和水溶性, 在环境中残留会导致抗生素抗性基因(ARG)或抗生素耐药细菌(ARB)^[3]。然而, 传统的水处理工艺对 SMZ 的去除效果有限, 去除率仅约为 50%~70%, 污染物仍然进入环境水体中^[4]。因此, 迫切需要更有效的水处理技术用于降解水中的 SMZ。

基于半导体材料的光催化高级氧化技术被广泛应用于污染物降解, 具有高效、简单、绿色等优点^[5]。

收稿日期: 2023-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(51678420, 51978484); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07502003-03, 2017ZX0710100204)

第一作者: 宁荣盛(1996—), 男, 博士生, 主要研究方向为水处理理论与技术。E-mail: ningrongsheng@tongji.edu.cn

通信作者: 黎雷(1984—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: lilei@tongji.edu.cn



论文
展
展
介
绍

其中,金属有机框架(MOF)具有高比表面积、多孔结构和丰富的功能位点,是一类高效的光催化材料。MIL 系列(Materials of Institute Lavoisier)作为 MOF 材料的代表,因其优异的水稳定性和低毒性而备受关注^[6]。合适的带隙和表面均匀的 Fe 活性位点,表明它具有良好的光催化潜力。MIL-100(Fe)是典型的八面体结构材料,在高压或沸水中仍能保持其化学稳定性。同时,无氢氟酸参与的搅拌制备方法的发明,使其在未来的大规模生产中具有较好前景^[7]。然而,作为单组分半导体,在光激发下产生的光生电子(e^-)—空穴(h^+)对的快速复合,限制了材料的光催化活性。基于上述考虑,采用简单的多级搅拌法制备了 AgCl/MIL-100(Fe)异质结材料,更合理地利用了 e^- — h^+ 对。以 SMZ 作为研究对象,考察制备的改性 MOF 材料对水中 SMZ 的去除效果、影响因素和降解机理,以期提高抗生素类污染水体的处理效能。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料:均苯三甲酸、氯化钠、氢氧化钠、对苯醌,由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供;硝酸银、氯化铁四水合物、异丙醇、草酸钠、重铬酸钾,由上海国药集团化学试剂有限公司提供。所有药品均

为分析纯,无需进一步纯化。

实验仪器:FA1204N 型电子分析天平,上海精其仪器有限公司;HJ-3 型恒温磁力搅拌器,常州国华电器有限公司;PHS-3C 型精密 pH 计,上海雷磁有限公司;Smartlab SE 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国 Nicolet 公司;Verios G4 型超高分辨率场发射扫描电镜(UFSEM),美国 FEI 公司;Genesis XM 型能谱仪(EDS),美国 EDAX 公司;UV-3 600i Plus 型紫外—可见分光光度计(UV-vis),日本岛津公司;ZS90 型纳米粒径电位分析仪,英国马尔文公司;LC-2030 型高效液相色谱仪(HPLC),日本岛津公司;1100 LC/MSD Trap XCT 液相色谱/质谱仪(HPLC-MS),美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 材料的制备

如图 1 所示,将 1.676 g 均苯三甲酸和 2.26 g 氯化铁四水合物溶解于 120 mL 去离子水中,并利用 1 M NaOH 将 pH 值为调至 5 左右。在室温下经过 24 h 的搅拌后,洗涤烘干后得到 MIL-100(Fe)。将 0.2 g MIL-100(Fe)加入 28 mL 硝酸银溶液(53.7 mM)中,剧烈搅拌 3 h。然后,将 98 mL NaCl 溶液(10.48 mM)逐滴加入(约为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),在自然光照射条件下充分搅拌 8 h。经过反复洗涤和隔夜干燥,得到 AgCl/MIL-100(Fe)。

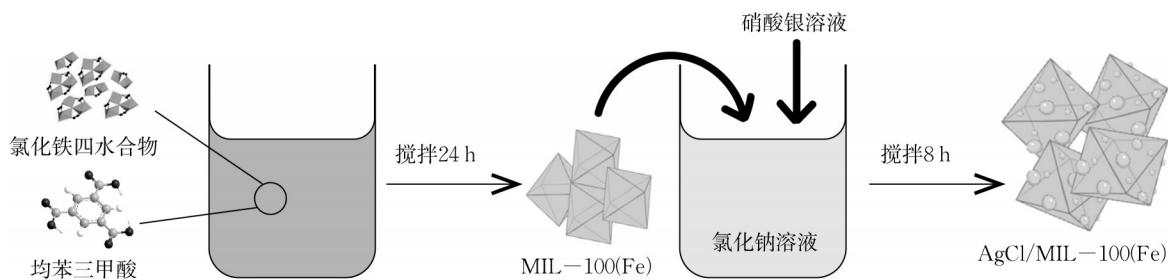


图 1 MIL-100(Fe)和 AgCl/MIL-100(Fe)的合成过程

Fig.1 Synthesis process of MIL-100(Fe) and AgCl/MIL-100(Fe)

1.2.2 光催化去除污染物实验

光催化降解 SMZ 实验在光催化仪器(DY-D 型,上海德洋仪器有限公司)中进行,配备 8 个 100 mL 的石英玻璃管、冷阱和冷却水循环系统。带有 400 nm 截止滤光片的钨灯(500W,荷兰皇家飞利浦公司)作为可见光光源,光照强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在反应过程中,每隔一段时间取出 1 mL 溶液,通过 $0.45 \mu\text{m}$ PES 膜后注入液相小瓶中。HPLC 配备 C18 柱($4.6 \times 150 \text{ mm}$, $0.45 \mu\text{m}$, 美国安捷伦公

司)和紫外检测器($\lambda = 355 \text{ nm}$)。SMZ 浓度的测试条件:流动相为 0.1% 甲酸水溶液与乙腈溶液,体积比为 3:2;进样体积为 $20 \mu\text{L}$;流速为 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。利用 HPLC-MS 测定 SMZ 的中间产物,正离子模式下扫描样品,扫描荷质比(m/z)范围为 0~500 m/z ,其他条件与 SMZ 浓度测试过程一致。在活性物质捕获实验中,对苯醌、草酸钠、异丙醇和重铬酸钾分别作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、 h^+ 、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 e^- 的淬灭剂。在循环实验中,用乙醇和去离子水对材料进

行3次水洗,充分烘干后用于下一次的光催化实验。

2 结果与讨论

2.1 改性MOF光催化材料的表征

MIL-100(Fe)和AgCl/MIL-100(Fe)的晶体结构由XRD光谱进行表征。如图2所示,MIL-100(Fe)的特征峰与Du等人获得的MIL-100(Fe)的XRD标准图谱相匹配^[7],表明MOF单体的成功制备。对于AgCl/MIL-100(Fe),其XRD衍射峰与AgCl(JCPDS No. 85-1355)和MIL-100(Fe)的特征一致。在5-25°范围内的衍射峰来自MIL-100(Fe),在 $2\theta = 27.8^\circ$ 、 32.2° 、 46.2° 、 54.8° 、 57.5° 、 74.5° 和 76.7° 的特征峰属于AgCl的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(331)和(420)晶面。在 67.5° 出现了Ag⁰的峰,可能是由于过量的Ag被还原。Ag⁰可以作为异质结中电子转移的媒介,对材料的光催化性能有积极影响^[8]。此外,所有复合材料中没有额外的杂峰,表明在合成过程中没有杂质混合。

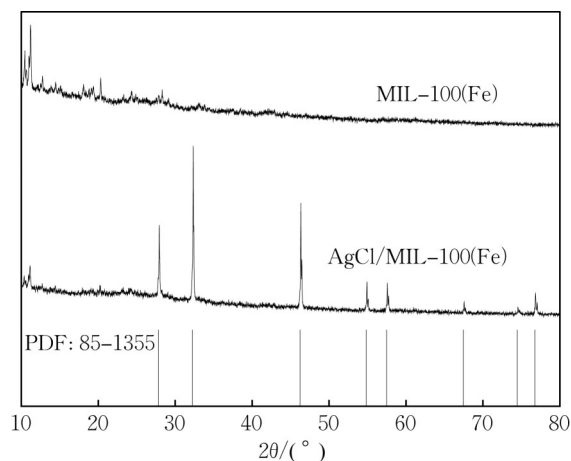


图2 MIL-100(Fe)和AgCl/MIL-100(Fe)的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of MIL-100(Fe) and AgCl/MIL-100(Fe)

利用FT-IR光谱对MIL-100(Fe)和AgCl/MIL-100(Fe)的官能团进行了检测。如图3所示,在 484 cm^{-1} 和 711 cm^{-1} 处的特征峰分别归因于Fe-O键和C-H键的拉伸振动,在 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 4200\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收带来自水分子的O-H拉伸振动,羧基对称和不对称拉伸振动位于 $1379\text{ cm}^{-1}\sim 1627\text{ cm}^{-1}$ 处。引入AgCl后,MIL-100(Fe)的所有特征峰均得到良好保留,对MOF底物结构没有产生不利影响^[9]。同时,AgCl/MIL-100(Fe)中羧基拉伸振动的位移表明AgCl与MIL-100(Fe)之间存在相

互作用^[8]。上述结果证明,AgCl/MIL-100(Fe)光催化剂的成功合成,AgCl和MIL-100(Fe)具有交联效应,而不是简单的机械混合。

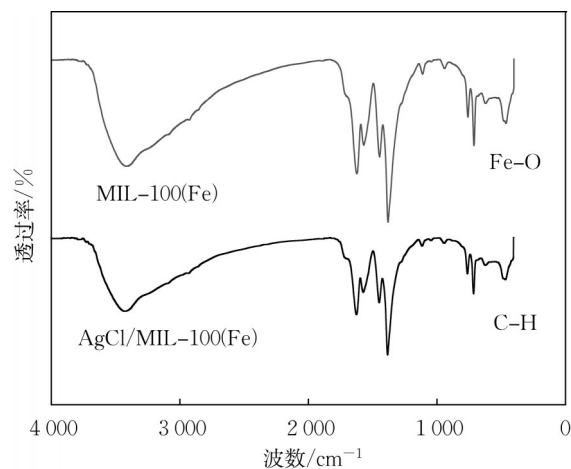


图3 MIL-100(Fe)、AgCl/MIL-100(Fe)的FT-IR谱图
Fig.3 FT-IR spectra of MIL-100(Fe) and AgCl/MIL-100(Fe)

利用了UFSEM对所制备的AgCl/MIL-100(Fe)的微观形貌进行观测。如图4a所示,由AgCl为球形颗粒,MIL-100(Fe)为具有明显角度的菱形多面体立方体结构,AgCl颗粒覆盖在MIL-100(Fe)的表面。为进一步观察AgCl与MIL-100(Fe)组分材料在复合材料中的位置关系,进行了TEM表征。如图4b所示,将AgCl颗粒负载在MIL-100(Fe)多面体表面,并构建了紧密致密的异质结界面,这与SEM的结果一致。异质结的形成通常可以促进电子的转移,提高电子-空穴对的分离效率。并且,元素能谱分析的结果表明(图5),AgCl/MIL-100(Fe)中含有Fe、O、C、Ag和Cl元素,元素占比分别为34.5%、31.3%、1.5%、27.2%和5.6%,重量占比分别为53.13%、36.14%、0.77%、9%和0.96%,进一步表明复合材料的成功制备。

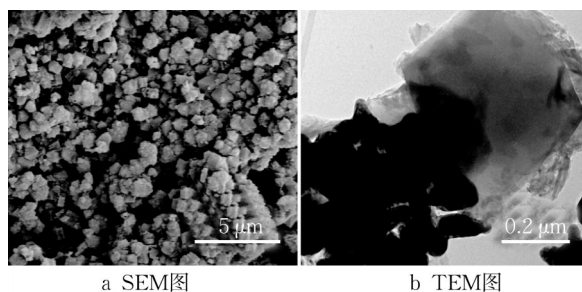


图4 AgCl/MIL-100(Fe)的SEM和TEM
Fig.4 SEM and TEM images of MIL-100(Fe) and AgCl/MIL-100(Fe)

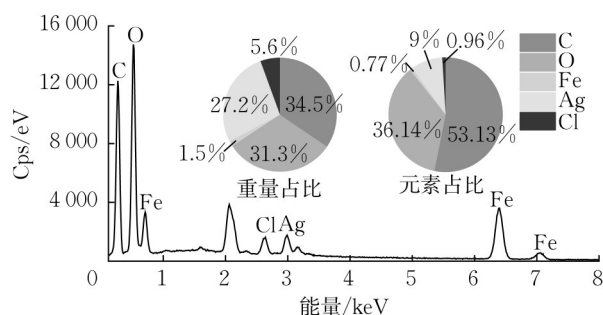


图5 AgCl/MIL-100(Fe)的EDS图
Fig 5 EDS image of AgCl/MIL-100(Fe)

利用UV-vis漫反射光谱研究了AgCl、MIL-100(Fe)和AgCl/MIL-100(Fe)的光学性质。由图6可知,MIL-100(Fe)在可见光和紫外区域都可以被激发。可见光区域的光激发主要归因于Fe-O团簇的存在,UV区域与配体到金属的电荷转移有关^[10]。当AgCl引入后,AgCl/MIL-100(Fe)的光响应明显提升,在可见光照射下产生了更多的光生载流子。

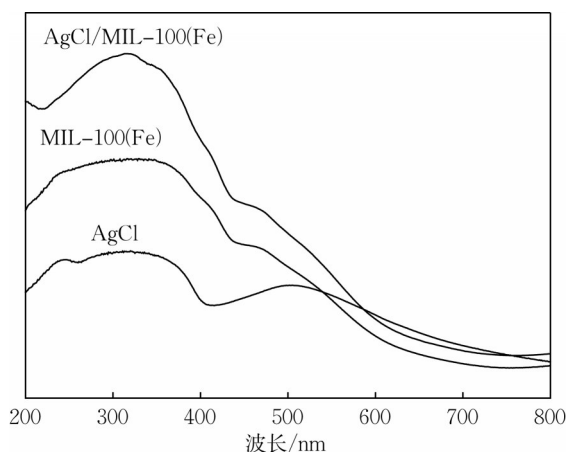


图6 MIL-100(Fe)和AgCl/MIL-100(Fe)的UV-vis光谱图

Fig.6 UV-vis spectra of MIL-100(Fe) and AgCl/MIL-100(Fe)

2.2 改性MOF材料光催化去除污染物效能

2.2.1 对SMZ的去除效能

比较了不同光催化剂种类的SMZ去除性能。由图7所示,SMZ具有较好的化学稳定性,在可见光下几乎不会被光解。并且,观察到不同光催化剂种类的SMZ去除效率存在显著差异。MIL-100(Fe)在90 min光照条件下,对SMZ的去除率分别达到的22.8%。由AgCl和MIL-100(Fe)组成的复合材料对SMZ的光催化降解效率有显著提高,去除率提升至99.3%。同时,此结果间接表明,在光生电子转移过程中,异质结的成功构

建有助于光催化能力提升^[11]。

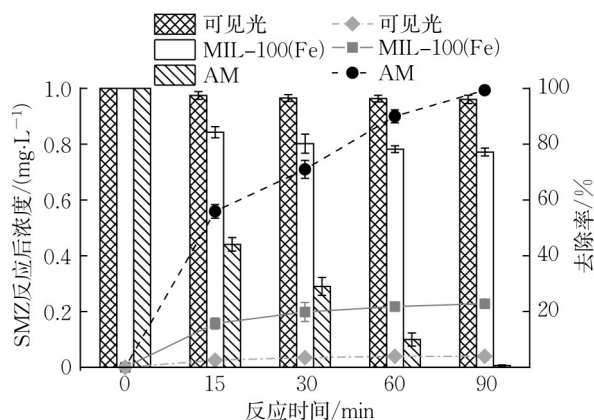


图7 不同光催化剂对SMZ的去除效果

Fig.7 The removal ratio of SMZ with different photocatalysts

2.2.2 不同条件对SMZ去除效能的影响

如图8a所示,随着SMZ浓度从 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,SMZ的去除率几乎都达到了99.9%,降解动力学速率从 0.028 min^{-1} 增加到 0.044 min^{-1} 。表明SMZ浓度较低时,部分SMZ分子可能进入具有介孔结构的MIL-100(Fe)内部^[12],与光催化活性表面位点接触机会的减少,从而降低了光催化去除率。当SMZ浓度达到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除效果明显降低, k_{obs} (表观降解速率)从 0.044 min^{-1} 降低到 0.024 min^{-1} 。过量的SMZ分子之间和降解中间体竞争光催化剂表面有限的活性位点,导致去除率的降低^[13]。

当光催化剂投加量在 $0.1 \sim 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,SMZ的去除率随着催化剂提高(图8b)。同时, k_{obs} 从 0.017 min^{-1} 增加到 0.044 min^{-1} 。由于光催化剂数量的增加,引入了更多的活性位点和自由基,促进了SMZ的降解。然而,当投加量达到 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SMZ的去除率从99.87%下降到95.42%。过量催化剂产生的团聚效应和遮光效应,减少了可利用的活性位点数量和可见光吸收率^[14]。因此,出于去除效果和节约投药成本的考虑,选择 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为合适的投加量。

考察了不同初始pH条件下,AgCl/MIL-100(Fe)对SMZ的光催化去除效果。如图8c所示,随着pH从4增加到10,SMZ的去除率和 k_{obs} 呈正相关。Zeta电位测试结果表明,AgCl/MIL-100(Fe)的Zeta电位随着pH的升高,从 -20.8 mV 降低至 -41.2 mV 。SMZ在 $\text{pH} > 5.6$ 时,主要以阴离子形式存在,在 $\text{pH} = 1.85 \sim 5.60$ 时以中性形式存在^[15],

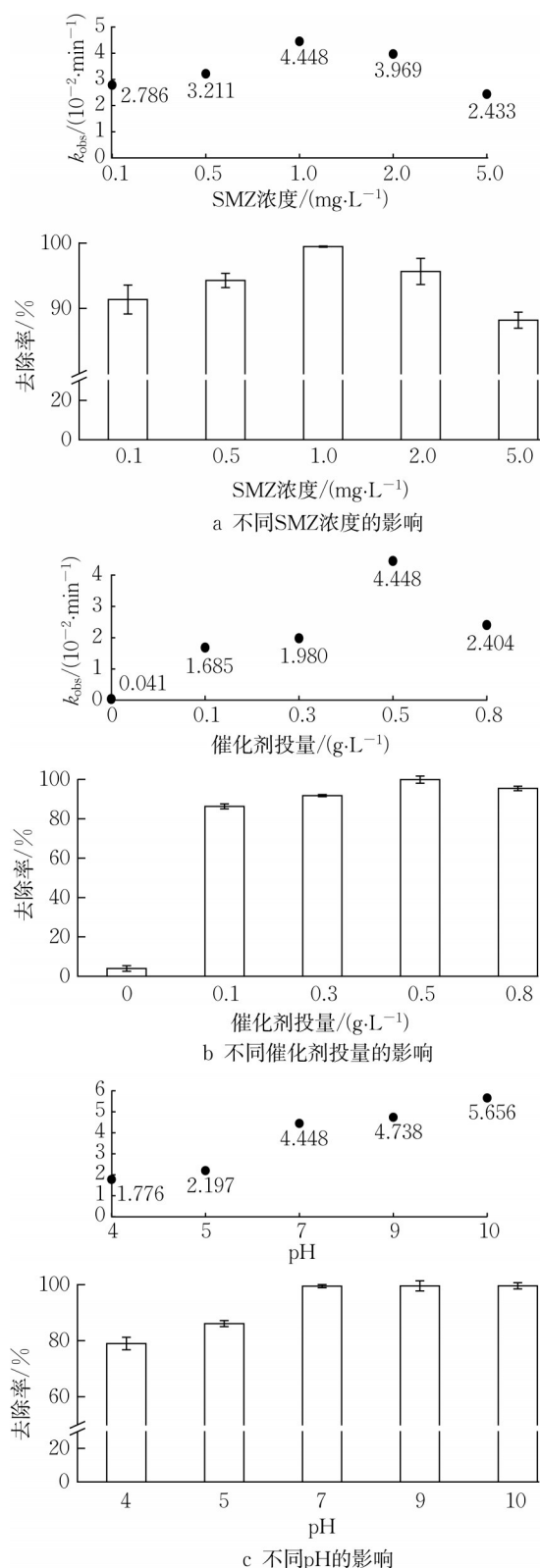


图8 不同SMZ浓度、催化剂投量和pH对SMZ的去除效果的影响

Fig.8 Effects of different SMZ concentrations, catalyst dosage and pH on the removal of SMZ

SMZ与催化剂之间存在微弱的静电吸引作用。在碱性和碱性条件下(pH = 9和pH = 10)光催化效果得

到提升,这归因于作为 $\cdot\text{OH}$ 前驱体的 OH^- 的量增加^[16]。

2.2.3 去除SMZ的循环利用效能

为了充分考察所制备的光催化剂在实际水处理工艺中的应用潜力,必须充分考虑其可重复使用性。如图9所示,在最优条件下经过5次光催化循环实验后,AgCl/MIL-100(Fe)对SMZ的去除效率仅比第1次实验的去除效果降低了5.2%。因此,AgCl/MIL-100(Fe)光催化剂具有良好的回收率和循环利用性,在实际抗生素废水处理中具有较强的应用潜力。

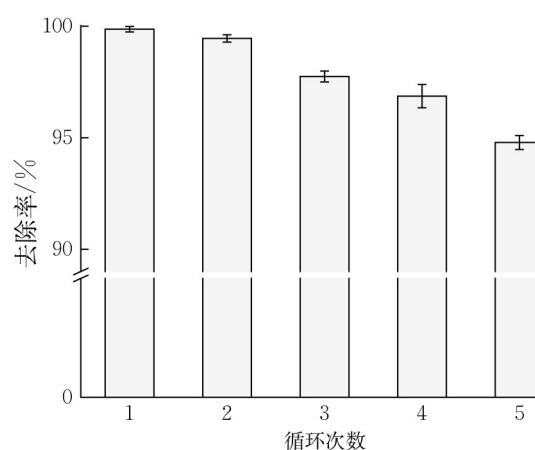


图9 光催化剂的循环利用效率

Fig.9 Photocatalyst reuse efficiency

2.3 改性MOF光催化材料去除污染物的机理

利用对苯醌、草酸钠、异丙醇和重铬酸钾对 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 e^- 进行淬灭,确定AgCl/MIL-100(Fe)光催化剂在可见光下光催化降解SMZ的主要活性氧。如图10a所示,对苯醌、异丙醇的存在显著抑制了SMZ的降解。 k_{obs} 分别为 0.011 min^{-1} 和 0.015 min^{-1} ,明显低于未淬灭条件下的 0.044 min^{-1} 。草酸钠和重铬酸钾对降解反应的抑制作用较小。AgCl和MIL-100(Fe)都为n型半导体,导带的位置分别为 -0.13 eV 和 -0.61 eV ,价带的位置分别为 3.02 eV 和 1.81 eV ,构成的异质结结构如图10b所示^[8, 17]。在典型的光催化过程中,光生电子在可见光照射的作用下从CB带跃迁至VB带。多余的 e^- (来自AgCl的CB)和 h^+ (来自MIL-100(Fe)的VB)在内电场下结合在异质结界面上,带边弯曲和载流子间的库仑相互作用进一步抑制了无用的 e^- 在CB中的迁移^[18]。同时,MIL-100(Fe)的CB带的位置比 $\cdot\text{O}_2^-/\text{O}_2$ 更负(-0.33 eV),AgCl的VB带的位置比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.72 eV)更正,因此,可以在两个位置分别生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[19]。此外,少量的AgCl可以直接参与污染

物的光催化降解。

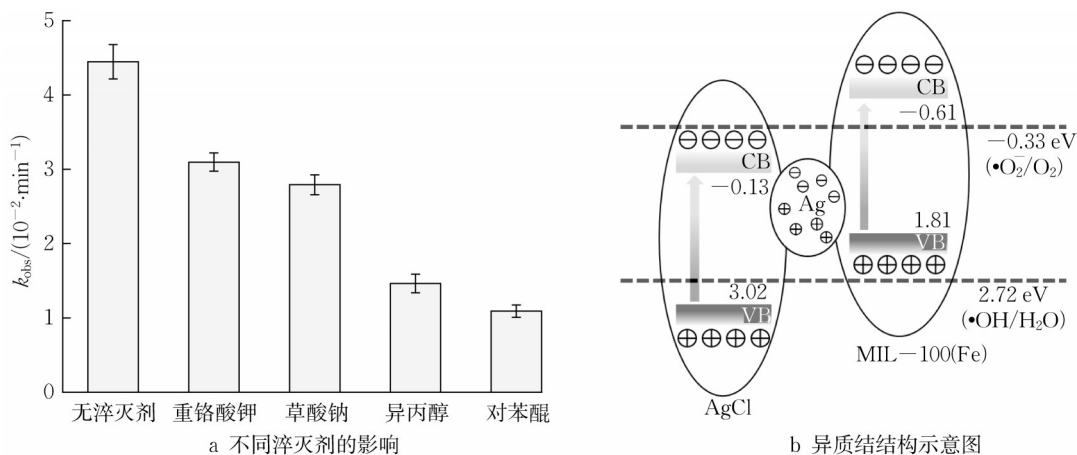


图10 淬灭实验和AgCl/MIL-100(Fe)异质结构

Fig.10 Quenching experiment and AgCl/MIL-100(Fe) heterojunction structure

2.4 SMZ的降解路径

通过HPLC-MS分析对AgCl/MIL-100(Fe)光催化降解SMZ过程中产生的中间产物进行鉴定,收集到的产物结构和推测的降解路径如图11所示(P1~P7)。SMZ分子主要通过3种途径降解,分别是 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 氧化途径、 OH^{\bullet} 和 h^+ 氧化和脱硝途径。在 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 氧化途径中,SMZ分子在 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 作用下分解为P1($m/z = 123$)和P2($m/z =$

187)。在 OH^{\bullet} 和 h^+ 氧化途径中,生成P3($m/z = 295$),然后转化为P4($m/z = 309$)。在 OH^{\bullet} 的进一步作用下,P4($m/z = 309$)转变为P5($m/z = 324$)。此外,SMZ经过脱硝后生产P6($m/z = 94$),进一步被 OH^{\bullet} 羟基化转变为P7($m/z = 114$),并随着反应时间的延长而进一步矿化,预测的分解产物和途径与以往其他研究一致^[20]。

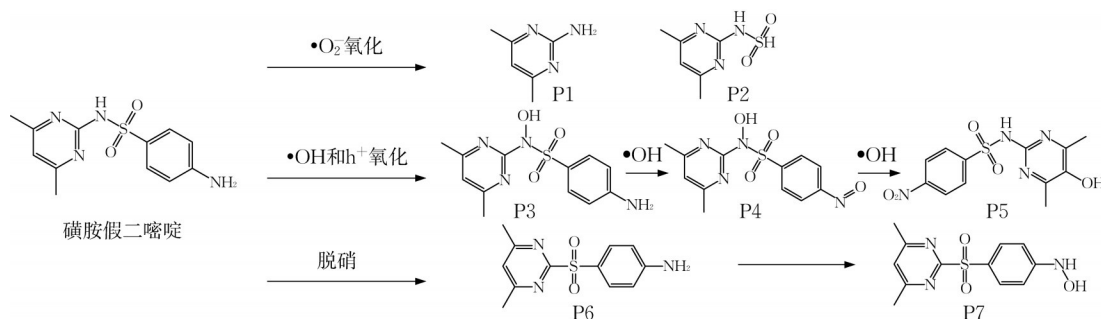


图11 推测的SMZ的光催化降解路径

Fig.11 The proposed photocatalytic degradation pathway of SMZ

3 结论

成功制备了改性MOF光催化材料,应用于水中SMZ的去除,同时考察不同催化剂投量、污染物浓度和pH的影响,得到以下主要结论:

(1) AgCl/MIL-100(Fe)可以有效去除水中的SMZ。当反应溶液pH值为7.0,催化剂投量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应1.5 h后, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的SMZ去除率达到99.9%。经5次循环使用后,SMZ的去除率维持在94%以上;

(2) 污染物浓度、光催化剂投量和pH值对SMZ去除效果有显著的影响。随着污染物浓度和催化剂投量的提升,SMZ的去除效果先升高后降低。pH会影响催化剂和污染物表面的Zeta电位,SMZ的降解动力学常数随着pH的升高而升高,更多的 OH^- 有利于 OH^{\bullet} 的产生;

(3) AgCl/MIL-100(Fe)光催化降解SMZ的过程中, $\text{O}_2^{\bullet-}$ 、 OH^{\bullet} 、 h^+ 是主要发挥作用的自由基。SMZ的降解路径主要分为3条,包括 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 氧化途径、 OH^{\bullet} 和 h^+ 氧化和脱硝。1.5 h的光催化降解不能

将 SMZ 完全矿化,残留不同降解产物。

作者贡献声明:

宁荣盛:制定研究方案,开展实验和论文撰写;

黎雷:提供技术指导和全文审阅修改;

于水利:提供思路,研究支持和全文审阅修改;

袁江:数据处理。

参考文献:

- [1] GINN O, TANK J L, BADILLA-AGUILAR A, *et al.* Persistence of antibiotic resistance genes varies with particle size and substrate conditions in recirculating streams [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(24): 8902.
- [2] WANG Y, DONG X, ZANG J, *et al.* Antibiotic residues of drinking-water and its human exposure risk assessment in rural Eastern China[J]. *Water Research*, 2023, 236: 119940.
- [3] PEHRSSON E C, TSUKAYAMA P, PATEL S, *et al.* Interconnected microbiomes and resistomes in low-income human habitats[J]. *Nature*, 2016, 533(7602): 212.
- [4] ZHANG L, ZHU Z, ZHAO M, *et al.* Occurrence, removal, emission and environment risk of 32 antibiotics and metabolites in wastewater treatment plants in Wuhu, China[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 899: 165681.
- [5] 杨赞,周媛媛,胡豪,等. MOF-808/MIL-101(Fe)的制备及其光催化性能研究[J]. *工业水处理*, 2023, 43(8): 97
- YANG yun, ZHOU yuanyuan, HU hao, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of MOF-808/MIL-101(Fe) [J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(8): 97
- [6] GAMBOA-SAVOY F, ONFRAY C, HASSAN N, *et al.* Enhanced catalytic reduction of emerging contaminant by using magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-100(\text{Fe})$ in Fenton-based electrochemical processes [J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139231.
- [7] GUO J, JIA H, ZHANG A, *et al.* MIL-100(Fe) with mixed-valence coordinatively unsaturated metal site as Fenton-like catalyst for efficiently removing tetracycline hydrochloride: Boosting Fe(III)/Fe(II) cycle by photoreduction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 262: 118334.
- [8] FAN G, NING R, YAN Z, *et al.* Double photoelectron-transfer mechanism in $\text{Ag-AgCl}/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for trimethoprim degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123964.
- [9] HE Y, WANG D, LI X, *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline by metal-organic frameworks modified with Bi_2WO_6 nanosheet under direct sunlight [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131386.
- [10] GAO Q, LIN D, FAN Y, *et al.* Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) by self-assembled and amorphous $\text{Fe}-2\text{MI}$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 10.
- [11] XIA P, CAO S, ZHU B, *et al.* Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5218.
- [12] WANG Y, HE L, DANG G, *et al.* Preparation of $\text{Fe-MIL}(100)-\text{encapsulated magnetic g-C}_3\text{N}_4$ for adsorption of PPCPs from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(29): 39769.
- [13] ROMEIRO A, AZENHA M E, CANLE M, *et al.* Titanium dioxide nanoparticle photocatalysed degradation of ibuprofen and naproxen in water: competing hydroxyl radical attack and oxidative decarboxylation by semiconductor holes [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(39): 10915.
- [14] GAO K, HOU L, AN X, *et al.* $\text{BiOBr}/\text{MXene}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme heterostructure photocatalysts mediated by oxygen vacancies and MXene quantum dots for tetracycline degradation: Process, mechanism and toxicity analysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122150.
- [15] YUAN R, QIU J, YUE C, *et al.* Self-assembled hierarchical and bifunctional $\text{MIL}-88\text{A}(\text{Fe})/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterostructure as a reusable sunlight-driven photocatalyst for highly efficient water purification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126020.
- [16] XU J, XU J, JIANG S, *et al.* Facile synthesis of a novel $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MIL}-100(\text{Fe})$ Z-scheme photocatalyst for enhancing tetracycline degradation under visible light [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(30): 37839.
- [17] NING R, PANG H, YAN Z, *et al.* An innovative S-scheme $\text{AgCl}/\text{MIL}-100(\text{Fe})$ heterojunction for visible-light-driven degradation of sulfamethazine and mechanism insight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129061.
- [18] XU Q, ZHANG L, CHENG B, *et al.* S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543.
- [19] WU Y, WANG F, JIN X, *et al.* Highly active metal-free carbon dots/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hollow porous nanospheres for solar-light-driven PPCPs remediation: Mechanism insights, kinetics and effects of natural water matrices [J]. *Water Research*, 2020, 172: 115492.
- [20] WEN X, QIAN L, LÜ X, *et al.* Photocatalytic degradation of sulfamethazine using a direct Z-Scheme $\text{AgI}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ photocatalyst: Mineralization activity, degradation pathways and promoted charge separation mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121508.