

铁掺杂钼酸铋光催化活化过二硫酸盐高效降解阿特拉津

张宇瀚, 陈 嵘, 赵慧平*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 新型反应器与绿色化工工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉

收稿日期: 2021年11月21日; 录用日期: 2021年12月1日; 发布日期: 2021年12月8日

摘 要

采用溶剂热法制备了不同铁掺杂量的Fe掺杂型钼酸铋(FeB), 通过X射线粉末衍射(XRD)和火焰原子吸收光谱(AAS)确定了材料的物相组成和Fe掺入量。与纯Bi₂MoO₆相比, Fe掺杂型Bi₂MoO₆表现出显著提升的可见光活化过二硫酸盐(PDS)降解阿特拉津(ATZ)性能。优化反应条件后, 反应30 min后对ATZ的降解效率达98.5%。光电性质测试和稳态荧光表征结果表明, Fe掺杂促进了Bi₂MoO₆的光生电子空穴的生成、分离和迁移效率, 从而提升材料光催化活化PDS降解ATZ的活性。电子顺磁共振(EPR)和自由基捕获剂实验结果表明反应体系中促进ATZ降解的主要活性物种是硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$), 该自由基由PDS的过氧键断键活化而产生。

关键词

钼酸铋, 铁掺杂, 过二硫酸盐, 阿特拉津

High Efficiency Degradation of Atrazine by Photocatalytic Peroxydisulfate Activation of Fe Doped Bismuth Molybdate

Yuhan Zhang, Rong Chen, Huiping Zhao*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Nov. 21st, 2021; accepted: Dec. 1st, 2021; published: Dec. 8th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 张宇瀚, 陈嵘, 赵慧平. 铁掺杂钼酸铋光催化活化过二硫酸盐高效降解阿特拉津[J]. 材料科学, 2021, 11(12): 1225-1233. DOI: 10.12677/ms.2021.1112142

Abstract

Fe doped Bi_2MoO_6 (FeB) with different Fe amounts was synthesized via solvothermal method. Powder X-Ray diffraction (XRD) and flame atomic adsorption spectra (AAS) results confirmed the composition and Fe content of the prepared FeB samples. Compared with pure Bi_2MoO_6 , Fe doped Bi_2MoO_6 samples exhibited a significantly enhanced photocatalytic PDS activation for atrazine ATZ degradation ability. The degradation efficiency of ATZ during 30 minutes achieved to 98.5% after optimization. The photoelectric property test and fluorescence characterization indicated that Fe doping promoted the generation, separation and migration efficiency of photogenerated electron-holes of Bi_2MoO_6 , and thus enhanced the photocatalytic activated PDS performance for ATZ degradation. The electron paramagnetic resonance (EPR) and trapping experiments indicated that sulfate radical ($\cdot\text{SO}_4^-$) was the main active species in ATZ degradation, and $\cdot\text{SO}_4^-$ was generated by the activation of PDS by peroxide bond breaking.

Keywords

Bismuth Molybdate, Fe Doping, Peroxydisulfate, Atrazine

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人类社会工农业的蓬勃发展使得环境水体污染成为了亟待解决的新问题[1] [2] [3] [4]。以光催化技术为代表的新兴处理办法在环境治理应用上大放异彩，其效率高、能耗低、环境友好，受到研究者的青睐[5]。随着研究的深入，结合光催化和过硫酸盐(PS、PMS、PDS)活化的高级氧化技术成为新的思路，在处理难降解污染物等方面做出巨大贡献[6]。一般而言，PS可以通过紫外光照射、加热、超声或过渡金属给电子等方式被激活，产生具有强氧化性的硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)，达到处理水体中有机污染物的目的[7]。而光催化剂受光激发后产生的光生电子空穴对能向PS提供能量使其活化，然而具有高可见光活化PS性能的光催化剂仍较少，相关研究有待进一步完善[8]。

钼酸铋(Bi_2MoO_6)是一类典型的奥里维里斯层状结构化合物，其具有较合适的禁带宽度(2.5~2.8 eV)、层间结构易于调控，在光催化环境治理、二氧化碳还原、产氢等研究领域表现出优良的性能[9]。近年来，关于 Bi_2MoO_6 光催化活化过硫酸盐降解有机污染物的报道表明其具有较大的应用前景[10]。然而，纯 Bi_2MoO_6 的可见光吸收范围较窄、光生电子-空穴对复合速率较快，导致其催化能力不足，限制了其进一步发展[11]。寻找合适的改性策略，提高 Bi_2MoO_6 可见光活化 PDS 降解有机污染物的性能意义重大。元素掺杂是一种常用的简单有效的半导体材料改性策略。当杂原子进入本征半导体后，能使其晶格排序发生一定的改变，进而影响其光催化性能[12]。例如，Dai Zan 等人将铈掺入 Bi_2MoO_6 中，提升了其光激发后产生活性氧物种的能力，显著提高了光催化降解有机染料和菌种的能力[13]。目前已有的关于 Bi_2MoO_6 掺杂改性的研究中，以 Fe、Co、Ti、Mn、Zn 等过渡金属离子作为掺杂剂的报道越来越多[14]，为提升钼酸铋光催化性能建立了扎实的理论基础。Fe 在地壳中的含量丰富，以 Fe 为代表的过渡金属元素在掺杂研究中研究广泛，具有成本低廉、效果优异的优点。Meng Qingqiang 等人制备了 Fe 掺杂的 Bi_2MoO_6 ，由 Fe 掺杂诱导的表面功函数的降低促进了其载流子向催化剂表面的迁移，同时表面的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

氧化还原对提高了材料对电荷的收集, 使得其光催化固氮性能显著提升[15]。

基于以上调研分析, 本工作拟通过 Fe 掺杂对钼酸铋进行改性, 并以此研究 Fe 掺杂型钼酸铋中 Fe 掺杂量、催化剂和 PDS 浓度对其可见光活化 PDS 降解 ATZ 性能的影响。通过比较掺杂前后 Bi_2MoO_6 样品的光吸收性能和光电性质来分析 Fe 掺杂改变其催化活性的原因, 并利用电子顺磁共振(EPR)和自由基捕获剂实验以探究其反应机理。致力于拓展铋基半导体材料在过硫酸盐活化领域的应用。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、二水钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇(EG)、无水乙醇、无水甲醇、过二硫酸盐($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, PDS)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸氢钾(KHCO_3)、碘化钾(KI)、异丙醇(IPA)、叔丁醇(TBA)购于国药化学试剂。阿特拉津(ATZ)、铁氰化钾($\text{K}_3(\text{CN})_6$)、亚铁氰化钾($\text{K}_4(\text{CN})_6$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)购于阿拉丁化学试剂。以上试剂均为分析纯, 无需进一步提纯, 直接使用。

2.2. 样品的制备

首先称量 0.97 g (2 mmol)硝酸铋和 0.242 g (1 mmol)钼酸钠, 分别置于 10 mL 乙二醇中, 超声溶解后混合。在搅拌下将 40 mL 无水乙醇滴加至上述溶液中, 搅拌 30 min 后移入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 置于 160°C 烘箱中反应 6 h。待反应釜自然冷却, 将所得固体离心分离, 用去离子水和酒精离心洗涤 6 次, 在 60°C 真空干燥箱中隔夜干燥, 得到 BMO 样品。保持其它条件不变, 在上述反应前驱体中加入 40、100、200、400 和 1000 μL 现配的铁氰化钾溶液(0.1 M), 分别得到 FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品。

2.3. 样品的表征

通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker axs D8 Advance)表征样品的物相结构, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。通过火焰原子吸收仪(AAS, Spectrum Shanghai SP 3520AA)表征样品的铁掺杂含量。通过紫外-可见漫反射分光光度计(DRS, Hitachi UH 4150)测定样品的光响应范围。通过荧光分光光度计(PL, Hitachi F4600)测得样品的荧光光谱, 激发波长设定为 365 nm。通过电子顺磁共振(EPR, Bruker EMX plus)检测反应过程中的活性物种。

2.4. 可见光活化 PDS 性能测试

可见光活化过二硫酸盐(PDS)降解 ATZ 反应是在光化学反应系统(Perfect Light, PCX 50C)中进行的。将 0.025 g 催化剂超声分散在 50 mL ATZ 溶液(5 mg/L)中, 暗处磁力搅拌 20 min 使催化剂与反应底物形成吸附-脱附平衡, 然后加入 0.5 mL PDS 溶液(100 mM), 打开光源后每隔一定时间取出 2 mL 反应液, 加入 0.2 mL 无水甲醇作为猝灭剂, 离心后立即用针式过滤器收集上清液, 等待下一步检测。利用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1260 LC)检测反应过程中 ATZ 的相对浓度, 具体检测条件如下: 流动相为 70% 甲醇溶液, 流速为 0.8 mL/min; 检测器为光二极管阵列(1260 DAD WR), 检测波长为 225 nm。利用式(1)和(2)算得各反应时间点 ATZ 的相对浓度(C_t/C_0)和降解率(Degradation date)。其中 $Area_0$ 和 $Area_t$ 分别为 ATZ 原液和反应过程中 ATZ 的峰面积。

$$C_t/C_0 = Area_t/Area_0 \quad (1)$$

$$\text{Degradation date}\% = 1 - Area_t/Area_0 \quad (2)$$

2.5. 光电性能测试

样品的光电性能在电化学工作站(CHI-660E, 上海)上测得。采用室温下的标准三电极系统测试, 其中对电极为铂电极、参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为涂覆有样品的铟锡氧化物导电玻璃或玻碳电极。光电流测试中, 将 0.01 g 样品分散在 1 mL 75% 乙醇和 10 μ L Nafion 中, 超声均匀后制成膜溶液, 取 20 μ L 覆盖在导电玻璃上, 风干后作为工作电极。以 Na_2SO_4 溶液(0.5 M)为电解液、氙灯(CEAULIGHT, 300 W)为光源测试样品的瞬态光电流。交流阻抗测试中则是取 10 μ L 膜溶液涂覆在玻碳电极上以制备工作电极, 电解液为铁氰化钾和亚铁氰化钾(25 mM)与氯化钾(100 mM)的混合溶液。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的物相、结构与性质表征

图 1(a)为所合成 BMO、FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品的 XRD 图谱。由图可知, BMO 样品的衍射峰与正交晶系 Bi_2MoO_6 的标准卡片(PDS: 01-077-1246)相一致, 未检测到其他杂质峰, 表明所制备的 BMO 样品为 Bi_2MoO_6 , 且纯度较高。FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品的衍射图谱与 BMO 的基本一致, 也没有其他杂峰出现, 表明铁离子的加入未改变钼酸铋的物相组成, 也不会因此形成 BiFeO_3 等副产物[16]。从 $31^\circ\sim 34^\circ$ 处的 XRD 放大图谱中我们发现, 引入铁离子后, 样品的(002)晶面对应的衍射峰向高衍射角偏移, 且偏移程度随加入量的增加而增大。这可能是由于合成过程中 Fe 占据了 Bi_2MoO_6 晶格中 Bi 原子的位点, 造成晶格收缩所致[17]。图 1(b)为火焰原子吸收光谱测得的所合成样品的 Fe 元素含量。由图可知, BMO 中不含 Fe, FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品中 Fe 含量分别为 0.510、1.123、2.075、3.928 和 7.878 mg/g, 其变化趋势与合成时的 Fe 离子加入量一致。以上测试表明, 合成过程加入的 Fe 均以杂原子的形式进入 Bi_2MoO_6 晶格中, 形成了铁掺杂型钼酸铋, 并通过加入不同量的 Fe 离子成功调控了所得样品的铁掺杂量。

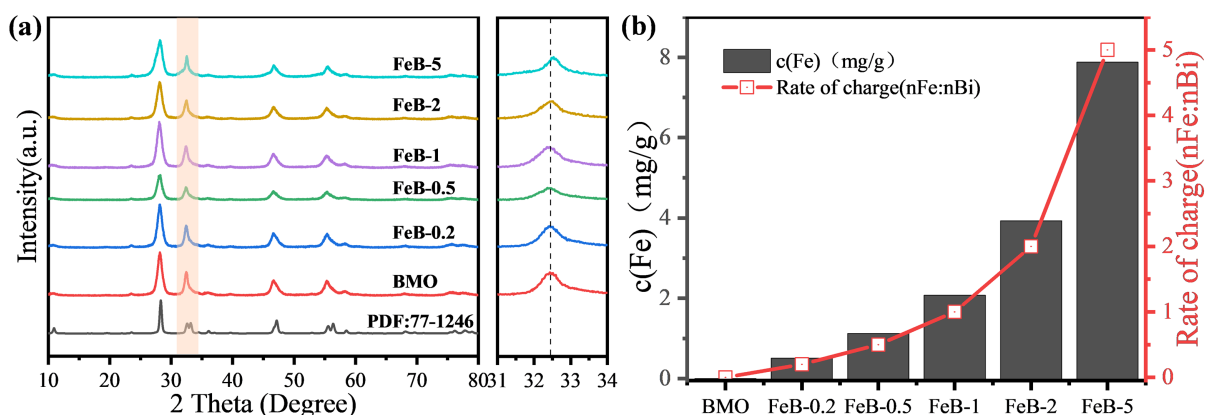


Figure 1. XRD and local magnification patterns of BMO, FeB-0.2, FeB-0.5, FeB-1, FeB-2 and FeB-5 samples (a) and the theoretical and practical content of Fe (b)

图 1. BMO、FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 的 XRD 和放大图谱(a), 样品中铁元素的理论和实际含量(b)

图 2(a)为所合成的引入铁掺杂前后钼酸铋样品的紫外-可见漫反射光谱。由图可知, 纯钼酸铋样品 BMO 的光吸收边在 500 nm 附近, 而铁掺杂钼酸铋的吸收边向可见光区发生红移。图 2(b)为利用 Kubelka-Munk 公式 $(\alpha hv)^{1/2} = A(hv - E_g)$ 算得的样品的禁带宽度(E_g)。其中 BMO、FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品的 E_g 分别为 2.41、2.39、2.34、2.26、2.17 和 1.94 eV, 表明铁掺杂拓宽了钼酸铋样品的可见光吸收范围, 并且其 E_g 随着掺杂量的增大而降低。

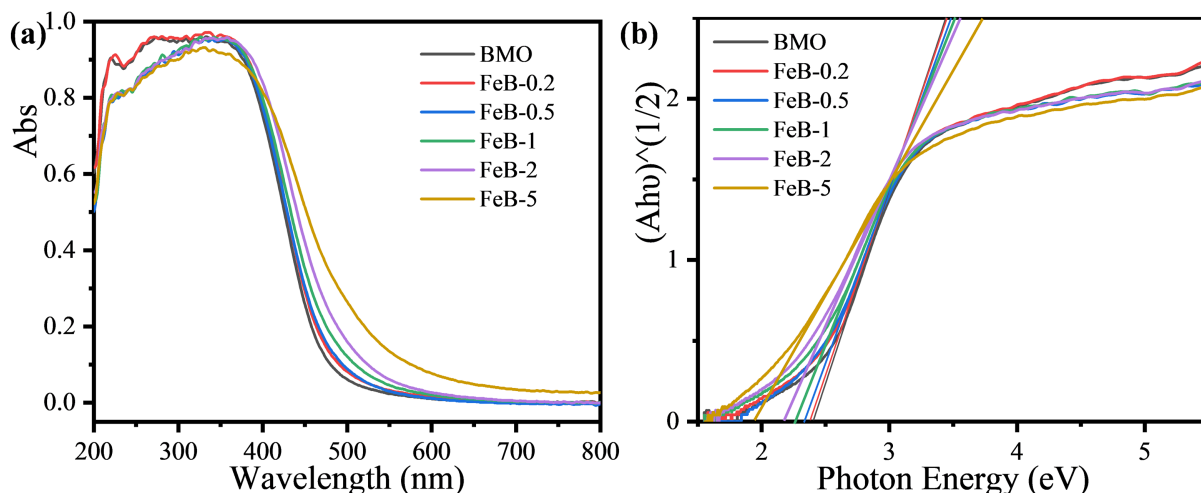


Figure 2. UV-vis diffuse reflectance spectra (a) and function of $(\alpha h\nu)^{1/2} - E_g$ (b) of BMO, FeB-0.2, FeB-0.5, FeB-1, FeB-2 and FeB-5 samples

图 2. BMO、FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品的紫外 - 可见漫反射光谱(a)和 $(\alpha h\nu)^{1/2} - E_g$ 函数(b)

3.2. 样品光催化活性分析

测试了所合成样品在不同反应条件下对 ATZ 的降解性能, 如图 3 所示。图 3(a)为不同 Fe 掺杂量钼酸铋可见光活化 PDS 降解 ATZ 的活性图。由图可知, 反应 30 min 后, 纯钼酸铋 BMO 的可见光活化 PDS 降解 ATZ 效率仅为 14.9%, 而 FeB-0.2、FeB-0.5、FeB-1、FeB-2 和 FeB-5 样品对 ATZ 的降解率分别为 44.7%、60.6%、67.7%、82.8% 和 60%。这一结果表明 Fe 掺杂显著提升了钼酸铋可见光活化 PDS 降解 ATZ 的性能, 且提升效率因 Fe 掺杂量的不同而具有一定差异, 其中 2% 掺杂量时活性最佳。进一步测试了 FeB-2 在不同反应条件下可见光活化 PDS 降解 ATZ 的效率。如图 3(b)所示, 只有在 FeB-2、PDS 和可见光照同时参与反应时, ATZ 才能被有效降解。进一步我们对 FeB-2 可见光活化 PDS 降解 ATZ 的反应条件进行优化。从图 3(c)可知, FeB-2 的用量对其可见光活化 PDS 降解 ATZ 的活性影响较大。用量增加时, 相同时间内 ATZ 的降解率随之增大, 当 FeB-2 用量达到 0.8 g/L 时, 反应 30 min 后 ATZ 的降解率达到 90.3%, 继续增大用量至 1 g/L 时, 活性变化不明显。这可能是由于催化剂浓度影响了反应体系对光的捕获量, 进而影响了催化性能。由图 3(d)可知, PDS 浓度对 FeB-2 可见光活化 PDS 降解 ATZ 活性的影响规律与催化剂浓度的影响类似, 当 PDS 浓度为 1 mM 时, 反应体系降解 ATZ 的效率为 98.5%, 而继续增加 PDS 浓度对体系降解 ATZ 的活性影响不明显。以上结果表明, FeB-2 可见光活化 PDS 降解 ATZ 的最适催化剂用量为 0.8 g/L, 最适 PDS 浓度为 1 mM。

3.3. 光催化反应过程及性能提升机制分析

上述活性测试结果表明, Fe 掺杂能显著提升钼酸铋可见光活化 PDS 降解 ATZ 的性能, 因此探究该活性提升的原因至关重要。图 4(a)为 BMO 和 FeB-2 样品的瞬态光电流谱图, 由图可知, FeB-2 的光电流密度明显大于 BMO, 表明 Fe 掺杂显著提高了钼酸铋的光生载流子产生效率[18]。图 4(b)是该两样品的荧光光谱, 发现 FeB-2 具有更低的荧光强度, 表明其光生电子 - 空穴对的分离效率得到了一定提升[19]。从图 4(c)是 BMO 和 FeB-2 样品经过交流阻抗测试得到的 Nyquist 曲线。由图可知, FeB-2 的曲线高频区的半径明显小于 BMO, 表明其反应内阻(R_{ct})更小, 有利于光生载流子在材料内部的迁移[20]。我们测试了 BMO 和 FeB-2 样品的氮气吸附 - 脱附曲线, 结果如图 4(d)所示。通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller)方程

计算 BMO 和 FeB-2 样品的比表面积, 分别为 52.33 和 $61.57 \text{ m}^2/\text{g}$ 。结果表明, Fe 掺杂增大了钼酸铋样品的比表面积, 可能使材料表面的反应活性位点增加[21]。以上结果表明, Fe 掺杂改性促进了 Bi_2MoO_6 光生电子-空穴对的产生和分离, 并且提高其向材料表面的迁移速率, 同时增加了样品的反应活性位点, 使得 FeB-2 样品具有更高的可见光活化 PDS 降解 ATZ 的性能。

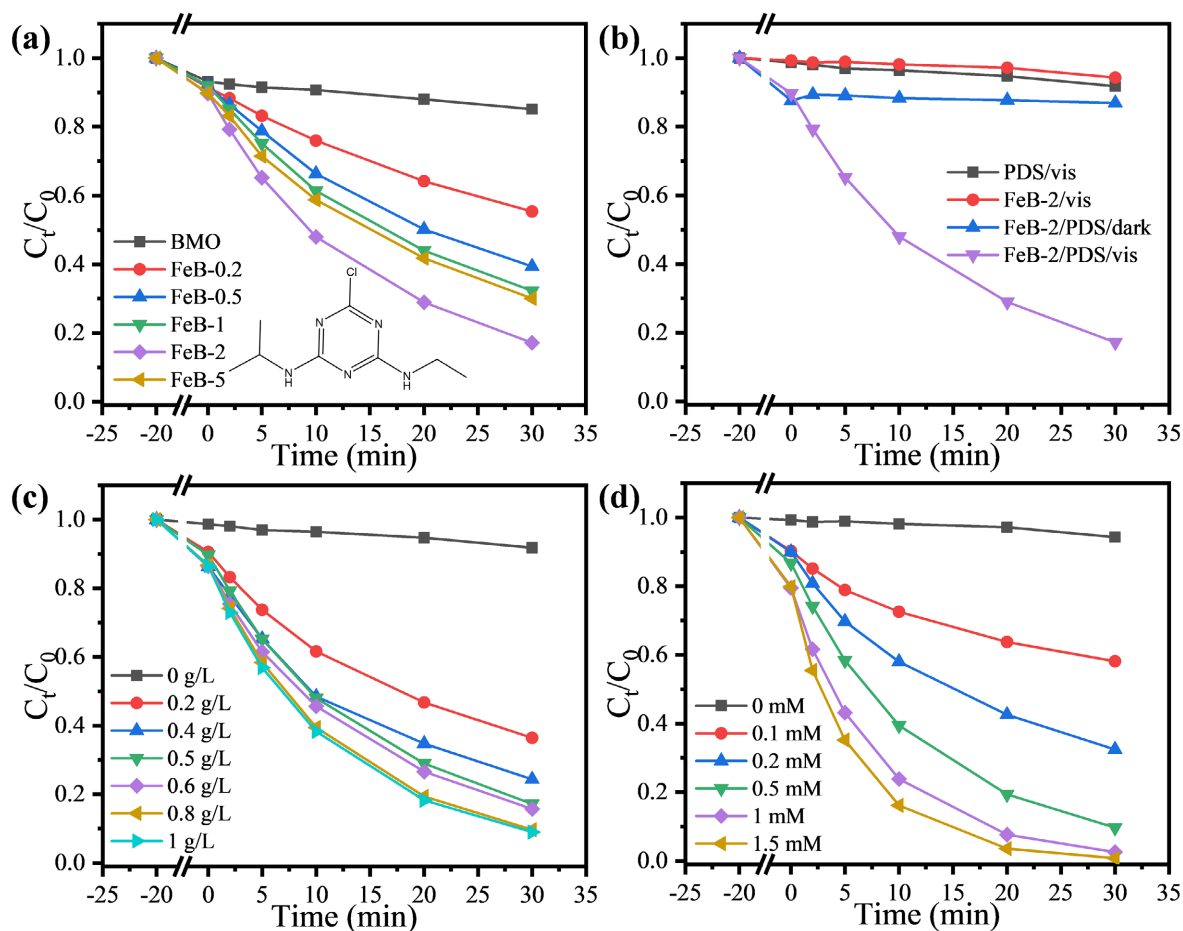
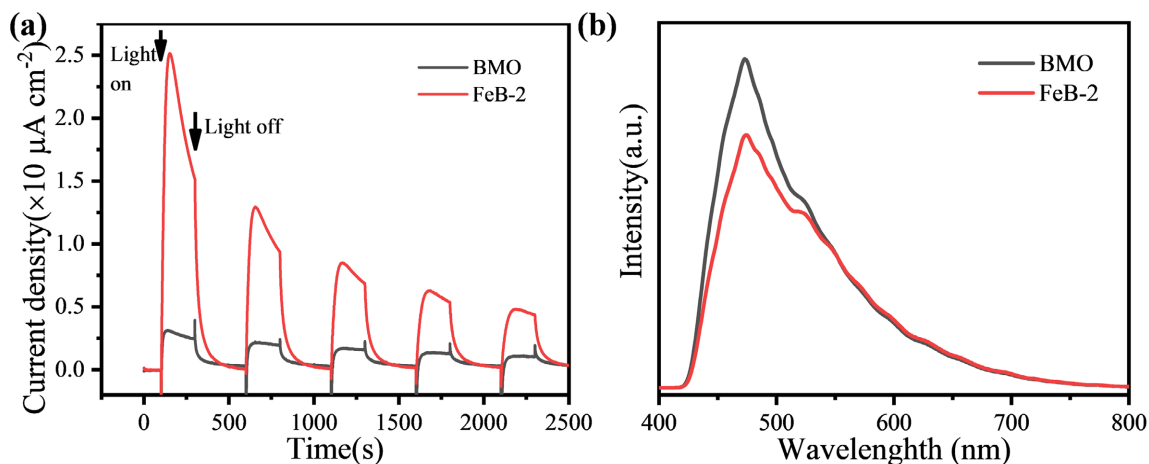


Figure 3. Degradation of ATZ by FeB samples under different reaction conditions

图 3. 不同反应条件下 FeB 样品降解 ATZ 的活性图



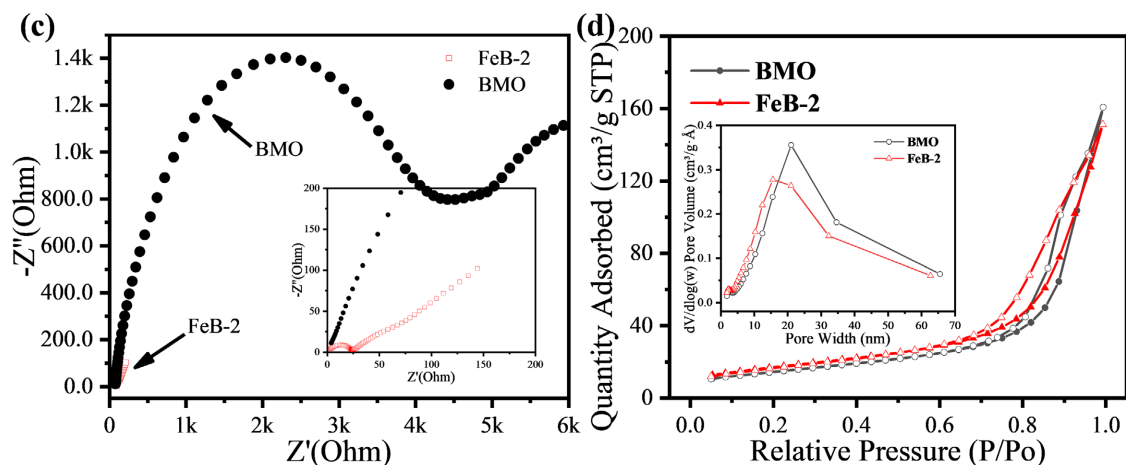


Figure 4. Photocurrent (a), fluorescence spectrum (b), ac impedance (c) and N_2 adsorption-desorption curves (d) and pore size distribution (insert) of BMO and FeB-2 samples

图 4. BMO 和 FeB-2 样品的光电流(a)、荧光光谱(b)、阻抗(c)和 N_2 吸附-脱附曲线(d)及孔径分布(插图)

众所周知，基于过硫酸盐活化的高级氧化反应中，污染物的高效降解往往得益于过硫酸盐分解形成的硫酸根自由基($\cdot SO_4^-$)的强氧化性[22]。为了分析 FeB-2 可见光活化 PDS 降解 ATZ 反应体系中的主要活性物种和其产生机制，设计了电子顺磁共振(EPR)和自由基捕获实验。图 5(a)是 BMO 和 FeB-2 样品在可见光照射下的 EPR 谱图。在以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获剂的测试下，FeB-2/PDS 反应体系中出现明显的 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot OH$ 信号[23]，表明反应时 PDS 的过氧键(O-O)发生断裂，形成 $\cdot SO_4^-$ ，而 $\cdot OH$ 的形成可能是由 $\cdot SO_4^-$ 与溶液中的水分子(H_2O)发生的反应[24]：



然而 BMO/PDS 反应体系中却未检测到 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot OH$ 的 EPR 信号，表明 BMO 可见光活化 PDS 产生 $\cdot SO_4^-$ 的能力较弱。图 5(b)是 FeB-2/PDS 体系光催化降解 ATZ 的自由基捕获剂实验。利用异丙醇(IPA)捕获体系中的 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot OH$ ，利用叔丁醇捕获体系中的 $\cdot OH$ ，通过氮气排尽溶液中的溶解氧，以捕获可能产生的超氧自由基($\cdot O_2^-$) [25]。结果表明，IPA 对 FeB-2 光催化活化 PDS 降解 ATZ 活性的抑制率为 83%，

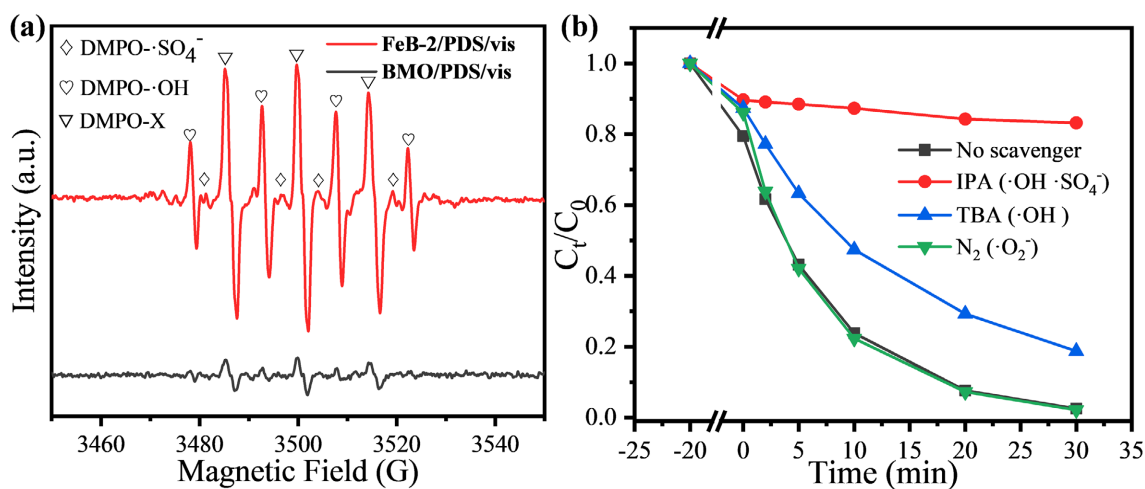


Figure 5. Electron paramagnetic resonance spectra of BMO and FeB-2 (a) and free radical trapping experiments of ATZ degradation by FeB-2/PDS/vis system (b)

图 5. BMO、FeB-2 的电子顺磁共振谱(a)和 FeB-2/PDS/vis 系统降解 ATZ 的自由基捕获剂实验(b)

TBA 对其抑制率为 18.7%，因此 FeB-2 可见光活化 PDS 反应体系中，使 ATZ 发生降解的主要活性物种为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。此外，鼓入 N_2 后反应体系对 ATZ 的降解活性不受影响。以上结果表明，Fe 掺杂提高了钼酸铋可见光活化 PDS 的能力，使其产生高氧化性的 $\cdot\text{SO}_4^-$ ，参与 ATZ 的降解反应。

4. 结论

通过溶剂热法合成了纯 Bi_2MoO_6 (BMO) 和 Fe 掺杂型 Bi_2MoO_6 (FeB)，通过改变 Fe 离子的加入量实现了对铁掺杂量的调节，并测试了所合成样品的可见光活化 PDS 降解 ATZ 性能。结果表明，铁掺杂型钼酸铋显著提升了 BMO 的催化性能，当掺杂量为 2% 时活性最优，反应 30 min 可使 ATZ 浓度降低 82.8%，是 BMO 性能的 5.5 倍。样品的紫外可见漫反射光谱、光电性质测试和荧光测试表明 Fe 掺杂可降低钼酸铋的带隙值，提高光生子的产生、分离和随后的迁移效率，因此促进其可见光活化 PDS 降解 ATZ 的性能。EPR 和捕获剂实验表明，反应体系降解 ATZ 的主要活性物种为 $\cdot\text{SO}_4^-$ ，其由 PDS 断键活化得来。

参考文献

- [1] Wang, C.Y., Zhang, Y.J., Wang, W.K., Pei, D.N., Huang, G.X., Chen, J.J., *et al.* (2018) Enhanced Photocatalytic Degradation of Bisphenol A by Co-Doped BiOCl Nanosheets under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **221**, 320-328. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.036>
- [2] Moreira, N.F.F., Orge, C.A., Ribeiro, A.R., Faria, J.L., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., *et al.* (2015) Fast Mineralization and Detoxification of Amoxicillin and Diclofenac by Photocatalytic Ozonation and Application to An Urban Wastewater. *Water Research*, **87**, 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.059>
- [3] Mai Lien, T., Fu, C.C. and Juang, R.S. (2019) Removal of Metronidazole and Amoxicillin Mixtures by UV/TiO₂ Photocatalysis: An Insight into Degradation Pathways and Performance Improvement. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 11846-11855. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04683-4>
- [4] Zhitkovich, A. (2011) Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Research in Toxicology*, **24**, 1617-1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>
- [5] Li, H.J., Tu, W.G., Zhou, Y. and Zou, Z.G. (2016) Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. *Advanced Science*, **3**, Article ID: 1500389. <https://doi.org/10.1002/adv.201500389>
- [6] Yang, Q., Ma, Y.H., Chen, F., Yao, F.B., Sun, J., Wang, S.N., *et al.* (2019) Recent Advances in Photo-Activated Sulfate Radical-Advanced Oxidation Process (SR-AOP) for Refractory Organic Pollutants Removal in Water. *Chemical Engineering Journal*, **378**, Article ID: 122149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- [7] Wan, Z., Sun, Y., Tsang, D.C.W., Hou, D., Cao, X., Zhang, S., *et al.* (2020) Sustainable Remediation with An Electroactive Biochar System: Mechanisms and Perspectives. *Green Chemistry*, **22**, 2688-2711. <https://doi.org/10.1039/D0GC00717J>
- [8] Wang, Y.B., Zhao, X., Cao, D., Wang, Y. and Zhu, Y.F. (2017) Peroxymonosulfate Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation Bisphenol A by Single-Atom Dispersed Ag Mesoporous g-C₃N₄ Hybrid. *Applied Catalysis B: Environmental*, **211**, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.079>
- [9] Yu, H.B., Jiang, L.B., Wang, H., Huang, B.B., Yuan, X.Z., Huang, J.H., *et al.* (2019) Modulation of Bi₂MoO₆-Based Materials for Photocatalytic Water Splitting and Environmental Application: A Critical Review. *Small*, **15**, Article ID: 1901008. <https://doi.org/10.1002/smll.201901008>
- [10] Shen, Z., Zhou, H.Y., Pan, Z.C., Guo, Y., Yuan, Y., Yao, G., *et al.* (2020) Degradation of Atrazine by Bi₂MoO₆ Activated Peroxymonosulfate under Visible Light Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **400**, Article ID: 123187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123187>
- [11] Di, J., Zhao, X.X., Lian, C., Ji, M.X., Xia, J.X., Xiong, J., *et al.* (2019) Atomically-Thin Bi₂MoO₆ Nanosheets with Vacancy Pairs for Improved Photocatalytic CO₂ Reduction. *Nano Energy*, **61**, 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.029>
- [12] Tian, F., Li, G.F., Zhao, H.P., Chen, F.X., Li, M., Liu, Y.L., *et al.* (2019) Residual Fe Enhances the Activity of BiOCl Hierarchical Nanostructure for Hydrogen Peroxide Activation. *Journal of Catalysis*, **370**, 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.023>
- [13] Dai, Z., Qin, F., Zhao, H.P., Ding, J., Liu, Y.L. and Chen, R. (2016) Crystal Defect Engineering of Aurivillius Bi₂MoO₆ by Ce Doping for Increased Reactive Species Production in Photocatalysis. *ACS Catalysis*, **6**, 3180-3192.

- <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00490>
- [14] Dutta, D.P., Ballal, A., Chopade, S. and Kumar, A. (2017) A Study on the Effect of Transition Metal (Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+})-Doping on Visible Light Photocatalytic Activity of Bi_2MoO_6 Nanorods. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **346**, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.044>
- [15] Meng, Q.Q., Lv, C.D., Sun, J.X., Hong, W.Z., Xing, W.N., Qiang, L.S., *et al.* (2019) High-Efficiency Fe-Mediated Bi_2MoO_6 Nitrogen-Fixing Photocatalyst: Reduced Surface Work Function and Ameliorated Surface Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **256**, Article ID: 117781. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117781>
- [16] Yang, Y.X., Kang, L. and Li, H. (2019) Enhancement of Photocatalytic Hydrogen Production of BiFeO_3 by Gd^{3+} Doping. *Ceramics International*, **45**, 8017-8022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.150>
- [17] Ding, X., Ho, W.K., Shang, J. and Zhang, L.Z. (2016) Self Doping Promoted Photocatalytic Removal of NO under Visible Light with Bi_2MoO_6 : Indispensable Role of Superoxide Ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 316-325. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.046>
- [18] Tian, F., Chen, J., Chen, F.X., Liu, Y.L., Xu, Y.Q. and Chen, R. (2021) Boosting Hydrogen Evolution over $\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{12}$ Nanocluster Modified TiO_2 via Pseudo-Z-Scheme Interfacial Charge Transfer. *Applied Catalysis B: Environmental*, **292**, Article ID: 120158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120158>
- [19] Li, J.T., Cushing, S.K., Zheng, P., Senty, T., Meng, F.K., Bristow, A.D., *et al.* (2014) Solar Hydrogen Generation by A CdS-Au- TiO_2 Sandwich Nanorod Array Enhanced with Au Nanoparticle as Electron Relay and Plasmonic Photosensitizer. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 8438-8449. <https://doi.org/10.1021/ja503508g>
- [20] Chen, Y., Yang, W.Y., Gao, S., Sun, C.X. and Li, Q. (2018) Synthesis of Bi_2MoO_6 Nanosheets with Rich Oxygen Vacancies by Postsynthesis Etching Treatment for Enhanced Photocatalytic Performance. *ACS Applied Nano Materials*, **1**, 3565-3578. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00719>
- [21] Kong, X.Y., Lee, W.Q., Mohamed, A.R. and Chai, S.P. (2019) Effective Steering of Charge Flow through Synergistic Inducing Oxygen Vacancy Defects and *p-n* Heterojunctions in 2D/2D Surface-Engineered $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOI}$ Cascade: Towards Superior Photocatalytic CO_2 Reduction Activity. *Chemical Engineering Journal*, **372**, 1183-1193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.001>
- [22] Wang, Y.P., Liu, C., Zhang, Y.T., Meng, W.D., Yu, B., Pu, S.Y., *et al.* (2018) Sulfate Radical-Based Photo-Fenton Reaction Derived by CuBi_2O_4 and Its Composites with $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ under Visible Light Irradiation: Catalyst Fabrication, Performance and Reaction Mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **235**, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.058>
- [23] Zhang, J.L., Zhao, W., Li, Z., Lu, G. and Zhu, M.S. (2021) Visible-Light-Assisted Peroxymonosulfate Activation over Fe(II)/V(IV) Self-Doped FeVO_4 Nanobelts with Enhanced Sulfamethoxazole Degradation: Performance and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **403**, Article ID: 126384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126384>
- [24] Liu, Y., Zhang, Y.L., Guo, H.G., Cheng, X., Liu, H.W. and Tang, W.H. (2017) Persulfate-Assisted Photodegradation of Diethylstilbestrol Using Monoclinic BiVO_4 under Visible-Light Irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 3739-3747. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8020-3>
- [25] Tang, H., Dai, Z., Xie, X.D., Wen, Z.P. and Chen, R. (2019) Promotion of Peroxydisulfate Activation over $\text{Cu}_{0.84}\text{Bi}_{2.08}\text{O}_4$ for Visible Light Induced Photodegradation of Ciprofloxacin in Water Matrix. *Chemical Engineering Journal*, **356**, 472-482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.066>