

# FePc/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O复合材料的制备及光芬顿降解污染物

王慧婷, 苏春平\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年4月7日; 录用日期: 2024年5月10日; 发布日期: 2024年5月20日

## 摘要

采用水热法和机械搅拌法成功制备了酞菁铁(FePc)修饰的WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O复合材料(FePc/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 简称FPWH)。复合材料在光芬顿体系下对对乙酰氨基酚(APAP)的降解活性显示, 随FePc含量增加, 复合材料的活性呈现先提升再下降的趋势, 其中FePc的最佳复合比例为5%, 复合材料的催化活性得到明显提升, 5%FPWH对APAP的降解活性比单组份WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O高14倍。紫外-可见漫反射光谱(DRS)、光致发光光谱(PL)、瞬态光电流响应(i-t测试)和电化学阻抗谱(EIS)测试结果显示, FePc的修饰不仅拓宽了材料的光响应范围, 还降低了光生载流子的复合率, 提高了光生载流子的迁移率, 加强了载流子在材料表面的传输, 使得更多的光生电子能够被H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消耗, 进而提升了材料在光芬顿反应中的活性。

## 关键词

WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, FePc, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/FePc, 光芬顿, 对乙酰氨基酚

# Preparation of FePc/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O Nanomaterials and Photo-Fenton Degradation of Pollutants

Huiting Wang, Chunping Su\*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Apr. 7<sup>th</sup>, 2024; accepted: May 10<sup>th</sup>, 2024; published: May 20<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Iron phthalocyanine (FePc) modified WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O composite (FePc/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, FPWH) was successfully

\*通讯作者。

prepared by hydrothermal method and mechanical agitation method. The catalytic activity of the composites for the degradation of acetaminophen (APAP) in the photo-Fenton system showed that the activity of the composites increases first and then decreases with the increase of FePc content. And the optimal composite ratio of FePc is 5%, and the activity of the composites was significantly improved. The degradation activity of 5% FPWH on APAP was 14 times higher than that of single component  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The results of ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), transient photocurrent response tests (i-t test), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicated that the modification of FePc not only broadened the photoresponse range of the material, but also reduced the carrier recombination rate, improved the carrier migration rate, enhanced the carrier transport on the surface of the material, and enabled more photogenerated electrons to be consumed by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , thus improved the activity of the material in the photo-Fenton reaction.

## Keywords

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , FePc,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{FePc}$ , Photo-Fenton, Acetaminophen

Copyright © 2024 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

过去几十年来, 各种各样的药物被用来给动物和人类治疗疾病, 同时也伴随着越来越多的药物被过度使用甚至滥用, 因此水体环境中就出现了种类复杂的污染物[1] [2]。药品和个人护理品(PPCPs)作为一类新兴污染物, 由于其潜在的生态毒性、抗氧化性和环境中普遍存在性, 引起了越来越多的关注和研究兴趣。PPCPs 可以通过各种途径进入水生环境, 如卫生废水、医疗废水和污水处理厂等[3] [4] [5]。对乙酰氨基酚(Acetaminophen, APAP)是一种非麻醉性镇痛抗炎药, 广泛用于治疗发热和轻中度镇痛。由于 APAP 的使用量高达  $1.45 \times 10^5$  吨/年,  $20^\circ\text{C}$ 时在水中的溶解度高达  $14 \text{ g/L}$ , 且在体内的吸收率低(约 5%~15%), 因此大量的 APAP 被释放到天然水体中[6]。通常, APAP 在天然水体中的浓度范围为  $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ , 在制药废水中可能检测到更高的浓度。例如, 在亚洲的河流中发现浓度达到  $33 \text{ ng/L}$ , 韩国污水处理厂进水中检测到的浓度高达  $8.8 \mu\text{g/L}$  [5]。APAP 浓度高于  $1.8 \mu\text{g/L}$  时被认为对水生生物具有生物毒性[7]。据报道, 微生物、动植物和人类长期接触该药物可能会导致内分泌紊乱和慢性疾病[8], 过量服用该药物甚至有可能导致致命性肝损伤。因此, 为了避免对生物的有害影响, 急需开发出有效去除水环境中 APAP 的有效方法。

研究表明, 光 - 芬顿技术作为 AOPs 的一种深度氧化技术, 将光催化和芬顿氧化技术相结合, 可以有效提高材料的催化活性, 实现高效的氧化降解, 具有试剂环保和操作简单的优点[9] [10] [11] [12]。氧化钨是一种 n-型窄禁带宽度的半导体材料, 可以吸收部分可见光, 但光能利用率仍不高, 且其导带位置相对势能较低, 光生电子 - 空穴对的复合率较高, 空气中的氧与氧化钨表面上的电子结合较缓慢, 因此导致氧化钨光催化降解有机污染物时的效率并不高, 光催化性能需要进一步提升。

酞菁铁(FePc)由有机酞菁配体和铁离子组成, 可以固定  $\text{Fe}^{2+}$ 的活性位点, 构建高效的非均相光 - 芬顿前驱体, 既具有非均相光 - 芬顿体系的优点, 又保留了均相光 - 芬顿体系的一些优点, 被认为是一种很有前途的芬顿前驱体[13]。它是一种优秀的还原性半导体, 在红外和可见光区域表现出宽的光谱响应, FePc 的 HOMO 能级与  $\text{WO}_3$  的 CB 接近[14], 但其在水环境中易聚集, 导致其自降解、导电性能差、活

性中心被掩盖等问题, 严重限制了其实际应用, 所以将其与其他材料有效结合不仅可以避免这些缺点, 还可以提高材料的稳定性, 因此其复合材料在光芬顿催化领域具有巨大的潜力。例如, Zhang 等人通过热聚合和煅烧工艺成功制备了酞菁铁纳米点(FePc)/超薄多孔氮化碳(UPCN)纳米复合材料, 在少量(10  $\mu\text{L}$ )过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )和自然 pH 条件下, 1%-FePc/UPCN 纳米催化剂的降解效果最好, 60 min 内 TC 去除率达到 99%; 该纳米复合材料的优异性能得益于体系中以 UPCN 为主的光催化反应中心和以 FePc 为主的 Fenton 反应中心的协同作用[15]。Xu 等人采用一步热聚合法构建了一种新型 FePc/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ (CNFP)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光-芬顿体系, 在可见光下活性显著增强, 60 min 内对 OTC 的去除率可达 88.48%; 活性增强的原因是 FePc 在 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  上的高度分散的不仅避免了高聚集导致的自降解, 而且提供了更多的活性中心[16]。Qian 等人通过热聚合法制备了 ZnO@FePc 复合材料, 对布洛芬的降解表现出良好的光-芬顿活性和稳定性, 在模拟阳光下 10 min 内降解率大于 90%, 这主要是由于 ZnO@FePc 的双反应中心之间的协同作用[17]。

基于以上考虑, 本工作通过水热法和机械搅拌法合成了表面修饰 FePc 的  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  材料(FePc/ $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ )。通过 XRD、FT-IR、SEM 和 EDX-mapping 等手段对材料的物相结构进行了表征, 研究了其光芬顿降解 APAP 的活性。对活性最优的样品进行了光电化学性质研究, 并开展了捕获剂实验对降解过程中产生的活性物种进行分析。最后, 进行了环境因素干扰实验如阴离子、pH 等条件下对降解效果的影响。并开展催化剂循环实验分析了材料的循环使用性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 药品与试剂

二水钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、一水柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ )、盐酸(HCl)、草酸钠(SO)、异丙醇(IPA)、孔雀石绿(MG)、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 38%)、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 99.5%)均购自国药集团化学试剂有限公司。酞菁铁(II) ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$ , 98%)购自安耐吉化学。抗坏血酸(VC)购自上海麦克林生化科技有限公司。2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP,  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}$ )购自同仁化学。以上试剂无需进一步处理即可直接使用。色谱级甲醇购自上海麦克林生化科技有限公司。

### 2.2. 材料合成

(1)  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的合成: 采用水热法, 首先准确称量 0.9896 g 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 1.0086 g  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ , 然后将其溶于 60 mL 去离子水中并超声混合均匀。然后滴入一定量的盐酸, 使得溶液的 pH 值达到 1~2。将上述溶液搅拌 30 分钟, 移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 并在 120 $^\circ\text{C}$  下反应 3 小时。待冷却后, 离心收集固体, 用去离子水洗涤至中性, 之后用酒精离心洗涤 1 次, 60 $^\circ\text{C}$  真空干燥 12 小时, 所得样品即为  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) FePc/ $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  复合材料的合成: 采用机械搅拌法, 称取 0.3 g  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  样品分散在 30 mL 无水乙醇中, 在室温下超声处理 1 小时。然后向上述悬浊液中加入一定量的 FePc, 剧烈搅拌 2 小时。最后, 在 80 $^\circ\text{C}$  的剧烈搅拌下, 乙醇溶剂完全蒸发, 收集剩余的固体粉末, 得到的样品命名为 n%FePc/ $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 其中 n% 表示 FePc 与  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的质量比(2.5%、5%、10%、20%、40%)。注: 在本文中复合后的 n%FePc/ $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  简称为 n%FPWH。

### 2.3. 材料表征

样品的晶相结构组成通过粉末 X 射线衍射仪(XRD, Bruker axS D8 Advance, 德国)进行表征, 其中 X 射线源为 Cu K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$ , 管压: 40 kV, 管流: 40 mA), 扫描步长为 0.02 $^\circ$ , 扫描速度为 10 $^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为 10 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 。通过傅里叶变换红外吸收光谱仪(FT-IR, Bruker Tensor 27, 德国)对样品的化学键进

行分析。样品的微观结构均通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi Su8010, 日本)表征得到。样品的紫外可见漫反射光谱通过紫外-可见分光光度计(DRS, Hitachi UH 4150, 日本)测得, 并且通过后续公式转换计算得到样品的禁带宽度(使用  $\text{BaSO}_4$  作为内部反射标准)。样品的荧光光谱通过日本 Hitachi F4600 型荧光分光光度计测得, 激发波长为 250 nm, 扫描范围为 300~800 nm。采用电化学工作站(上海辰华 CHI 760 型)测试样品的光电化学性质, 包括瞬态光电流响应测试和电化学阻抗测试。

## 2.4. 光催化活性测试

为了研究催化剂的光芬顿催化性能, 以得到的样品在可见光下降解 APAP 的性能测试为例。使用配有白光 LED ( $\lambda > 400$  nm)的 PCX 50C Discover 多通道光催化反应系统(Perfectlight, 北京)进行实验, 通过循环冷凝水控制温度为 20℃。具体操作如下: 称取 0.010 g 样品于 50 mL 石英反应器中, 再向其中加入 30 mL 10 mg/L APAP 溶液, 超声分散均匀, 将其在避光条件下持续搅拌 30 分钟, 以达到催化剂和污染物两者间的吸附-脱附平衡, 之后加入 3 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 待其搅拌混合均匀后, 打开光源进行光照, 以引发光芬顿反应。在照射过程中, 每隔 30 分钟收集 1 mL 悬浮液, 离心分离后得到的上清液用 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜水系滤膜过滤。通过高效液相色谱 HPLC Agilent 1260 Infinity II 测试有机物浓度, 配备四元泵 G1311X 和多波长紫外可见吸收检测器 DAD-G1365C 型。色谱柱选择 ZORBAX XDB-C18 ( $4.6 \times 150$  mm, 5  $\mu\text{m}$ ), 柱温为 25℃。流动相选择水和甲醇(80/20)体系, 流速 0.8 mL/min, 检测波长 254 nm。

## 2.5. 捕获剂实验

选择草酸钠(SO)、抗坏血酸(VC)和异丙醇(IPA)分别作为空穴( $\text{h}^+$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的捕获剂。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 物相结构分析

图 1 为所合成样品的 X 射线粉末衍射(XRD)谱图。与合成的单纯  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  样品相比, 所有不同 FePc 负载量的 n%FPWH 复合材料的衍射峰均与前者无明显区别, 与正交晶系  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的标准卡片 ICDD #84-0886 的特征衍射峰吻合, 且没有观察到 FePc 的峰, 这可能是由于 FePc 分子含量低(超出设备的检测极限)和高度分散, 不能被 XRD 检测出。

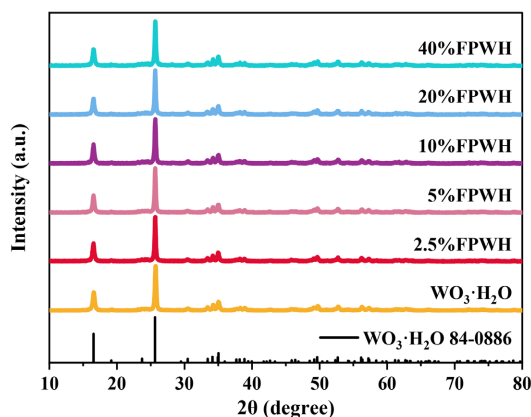
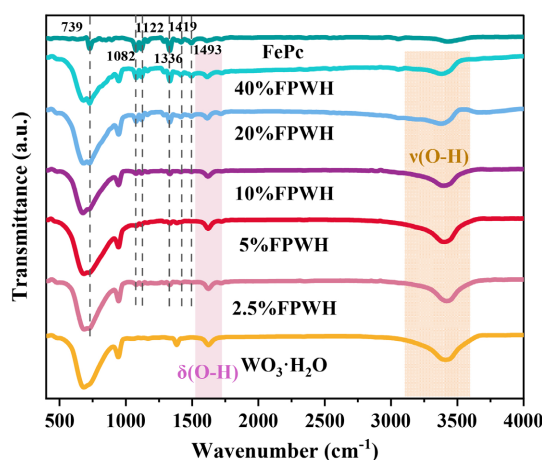


Figure 1. XRD pattern of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and n%FPWH samples

图 1.  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 n%FPWH 样品的 XRD 谱图

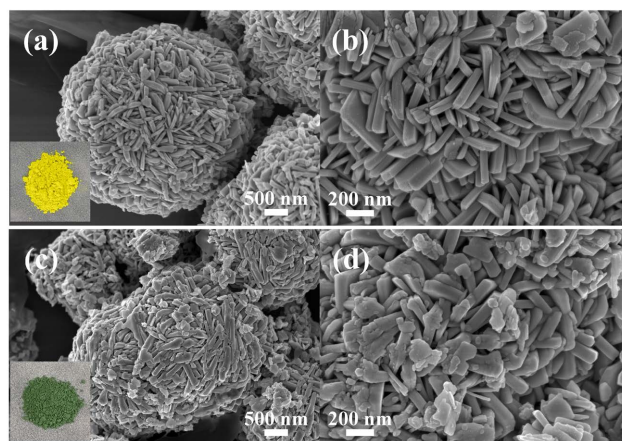
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、FePc 和 n%FPWH 样品的化学键通过傅里叶变换红外吸收光谱仪(FT-IR)进行表征。如图 2 所示, 在 739、1082、1122、1336、1419 和 1493  $\text{cm}^{-1}$  波数附近出现了几个吸收峰, 这可能归因于酞菁骨架和金属配体振动。1600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应羟基 O-H 弯曲振动, 3100~3700  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的吸收带对应于水分子的羟基 O-H 伸缩振动。这表明羟基 O-H 在  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 n%FPWH 表面的存在。且羟基 O-H 也有助于  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 FePc 的连接[18]。n%FPWH 复合材料的谱图中,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 FePc 的主峰仍然存在, 表明复合材料中存在  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 FePc。在 3100~3700  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中的 O-H 伸缩振动导致的宽频带强度降低, 表明 FePc 与  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  通过氢键连接[19]。

样品的形貌及元素分布图通过扫描电子显微镜(SEM)进行表征。如图 3(a), 图 3(b)所示, 单纯  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  样品为纳米片组装的球状结构, 粉末颜色为亮黄色。当引入 FePc 后, 如图 3(c), 图 3(d)所示, 表面变得比较粗糙, 且粉末颜色变为深绿色。



**Figure 2.** FT-IR pattern of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , FePc and n%FPWH samples

**图 2.**  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、FePc 和 n%FPWH 样品的 FT-IR 谱图

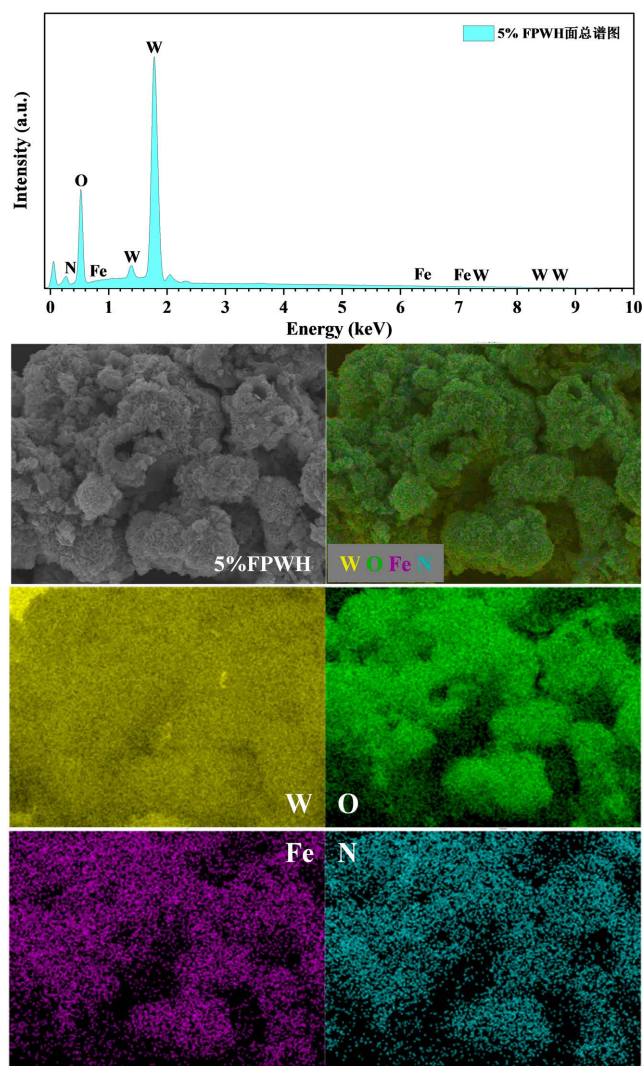


**Figure 3.** SEM images of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a), (b) and 5%FPWH (c), (d) samples

**图 3.**  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a), (b)和 5%FPWH (c), (d)样品的 SEM 图

为了进一步表征材料的化学组成, 选取 5%FPWH 进行了 EDX-mapping 表征。结果如图 4 所示,

5%FPWH 复合材料由 W、O、Fe、N 四种元素组成，这些元素在样品表面分布均匀，并未观察到明显的团聚现象，显示出良好的分散性。说明 FePc 较均匀地修饰在  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  材料表面。



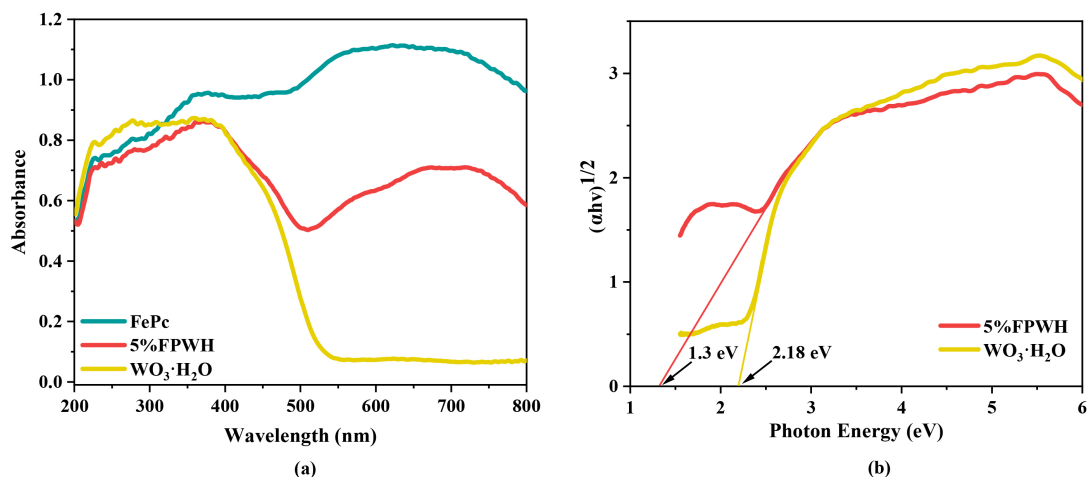
**Figure 4.** The EDX-mapping of W, O, Fe, N in 5%FPWH sample  
**图 4.** 5%FPWH 样品中 W、O、Fe、N 的 EDX-mapping 谱图

### 3.2. 光学性质分析

为了深入探究 FePc 负载量对光学性质的影响，对所制备的具有不同负载量的复合样品，进行了紫外-可见漫反射光谱测试。如图 5(a)所示，5%FPWH 复合材料较单组份  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的光吸收能力明显增强，最大吸收边红移，展现出可见光区的光吸收能力，有利于光催化反应的进行。通过 Kubelka-Munk 公式(式 1)计算 5%FPWH 光催化剂的带隙为 1.3 eV，较  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  半导体光催化剂的带隙(2.14 eV)明显减小(图 5(b))。以上结果表明，FePc 的修饰成功拓宽了  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的光响应范围。

### 3.3. 光催化活性测试

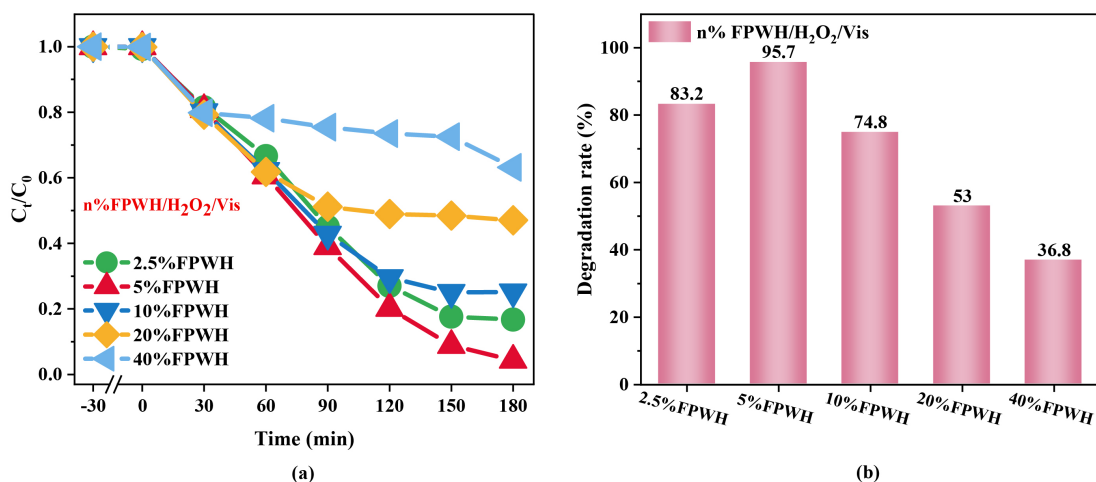
测试了不同 FePc 负载量的 n%FPWH 复合材料(2.5%、5%、10%、20%、40%的 FPWH)光芬顿降解



**Figure 5.** Ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum of WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, FePc and 5%FPWH (a) and the plots of function versus light energy transformed via Kubelka-Munk formula of WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and 5%FPWH samples (b)

**图 5.** WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, FePc 和 5%FPWH 样品的紫外 - 可见漫反射光谱(a)和经 Kubelka-Munk 公式转换的功能与光能函数(b)

APAP 的活性, 结果如图 6 所示。随着 FePc 负载量的递增, 降解活性先呈现出增强的趋势, 随后逐渐减弱。其中 5%FPWH 展现出最佳的光催化降解活性。Li 等人[20]研究表明, 适当的 FePc 修饰有利于 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的电荷分离。而当 FePc 含量过高时, 由于其易团聚难分散特性, 导致 FePc 自身的团簇结构很难被打破, 会使产生的光生电子与空穴对很快地进行复合, 从而降低了污染物降解的效率。



**Figure 6.** Photo-Fenton catalytic degradation of APAP by n%FPWH with different loads (a), (b)

**图 6.** 不同负载量的 n%FPWH 样品对 APAP 的光芬顿催化降解性能(a), (b)

为了进一步探究光芬顿体系对污染物降解的关键因素, 选取上述活性最佳的 5%FPWH 样品开展了一系列对照实验, 结果如图 7 所示。经过对比发现, 单一材料、单独 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、单独光照或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+光照存在下对 APAP 降解效率均可忽略不计, 光照 180 分钟对 APAP 的降解率只有不到 10%。5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系光照 180 分钟对 APAP 的降解率可达到 35.6%, 可能是因为复合材料中的 FePc (Fe<sup>2+</sup>)和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 共同存在引发了芬顿氧化反应, 使 APAP 产生部分降解[21]。5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Vis 体系光照 180 分钟后对 APAP 的降解率可达到 95.7%。以上结果表明, 欲实现对 APAP 污染物的有效降解, 半导体光催化剂、光照、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

都是不可缺少的条件，光催化与芬顿氧化的协同作用至关重要。

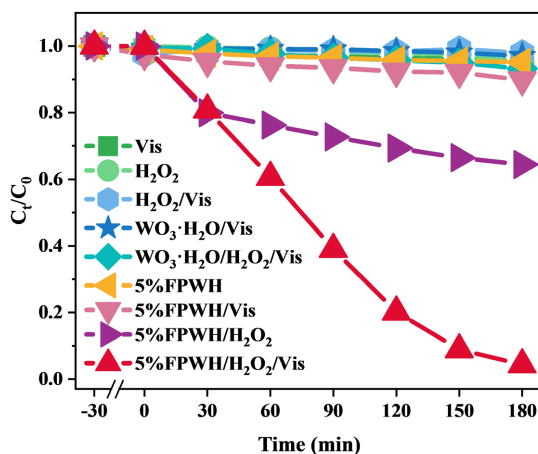
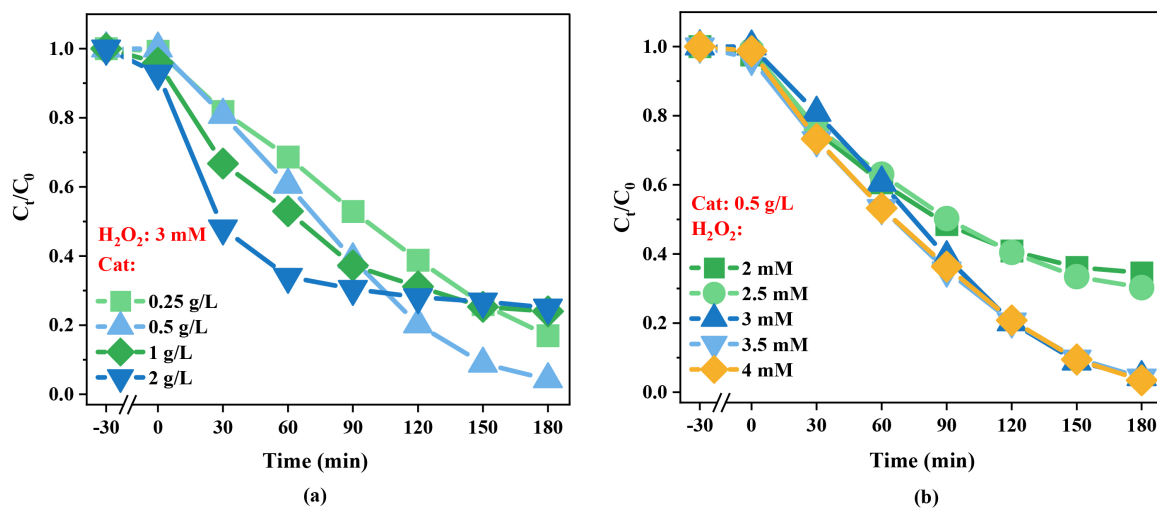


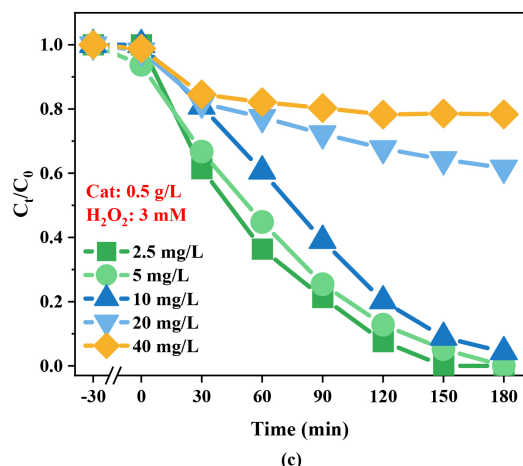
Figure 7. Comparison of APAP degradation by 5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Vis

图 7. 5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Vis 体系降解 APAP 的对照实验

为了进一步优化 5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Vis 体系对 APAP 的降解活性，在改变催化剂用量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度、APAP 浓度等一系列条件下测试相应的活性，结果如图 8 所示。由图 8(a)可知，在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 3 mM 条件下，5%FPWH 用量由 0.25 g/L 增加到 2 g/L 时，APAP 的降解率从 83% 提升至 95.7% 又降低到 74.9%，降解率随催化剂浓度增加呈现先增加后降低的趋势，最佳用量是 0.5 g/L。由图 8(b)可知，在催化剂浓度为 0.5 g/L 条件下，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度从 2mM 增加到 3 mM，APAP 的降解率从 65.5% 提升至 95.7%，继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度至 4 mM，APAP 的降解率几乎无变化，说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对降解有一定影响，但达到一定浓度后，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加对降解影响不大。由图 8(c)可知，在相同的降解时间，5%FPWH 浓度为 0.5 g/L，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 3 mM 时，当 APAP 浓度从 2.5 mg/L 增加至 40 mg/L，APAP 降解率逐渐下降，当 APAP 浓度大于 10 mg/L 后，降解率明显下降，这可能与反应体系中活性自由基数量不足以及 APAP 及其降解产物对活性自由基的竞争有关[22]。综合以上实验结果，考虑经济性因素，实验采用的催化剂浓度为 0.5 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 3 mM，APAP 浓度为 10 mg/L。





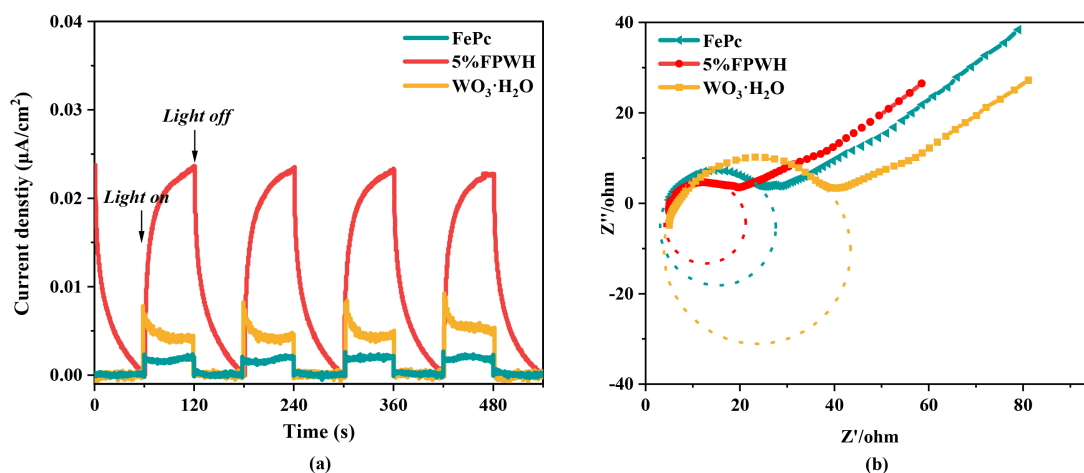


**Figure 8.** Effect of catalyst dosage (a),  $H_2O_2$  concentration (b), and APAP concentration (c) over the degradation of APAP in 5% FPWH/ $H_2O_2$ /Vis system

**图 8.** 催化剂用量(a)、 $H_2O_2$  浓度(b)和 APAP 浓度(c)对 5% FPWH/ $H_2O_2$ /Vis 体系降解 APAP 的影响

### 3.3. 电化学性质分析

为了深入探究 5%FPWH 活性提升的内在机制,对其进行了光电流和交流阻抗测试,结果如图 9 所示。由 9(a)可知, 5%FPWH 复合材料的光电流密度显著优于单组份  $WO_3 \cdot H_2O$  和 FePc。这一结果表明, FePc 的引入能够显著增强 5%FPWH 的表面电荷密度,进而促使更多的载流子参与到表面反应中,从而提升其活性。由图 9(b)可知,复合材料 5%FPWH 的阻抗圆弧半径小于单组份的  $WO_3 \cdot H_2O$  和 FePc。阻抗圆弧半径越小,说明材料具有更小的反应内阻和更快的光生载流子迁移率,也就意味着更多的载流子能够迅速迁移至材料表面,从而参与催化反应。因此, FePc 的引入能够显著促进光生电子-空穴对的生成。



**Figure 9.** Transient photocurrent response (a) and electrochemical impedance spectra (b) of  $WO_3 \cdot H_2O$ , FePc and 5%FPWH samples

**图 9.**  $WO_3 \cdot H_2O$ 、FePc 和 5%FPWH 的瞬态光电流响应谱(a)和电化学阻抗谱(b)

### 3.4. 荧光光谱分析

通过光致发光测试样品的光生载流子复合率。电子从激发态返回基态的过程中,会通过发出荧光的形式释放能量。荧光强度的大小直接反映了半导体内部光生电子-空穴对的复合率,荧光强度越大,说明

复合率越高,进而分离效率就越低。由图 10 可知,5%FPWH 复合材料的荧光强度明显低于单组份  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,说明 5%FPWH 复合材料中载流子复合率低于  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这可能是由于少量 FePc 的引入优化了材料的电子结构,在 FePc 与  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的接触界面处形成的特殊结构有利于电子的传输,从而有效降低了  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  内部电子-空穴的复合率。这一结果不仅证明了 5%FPWH 复合材料的构筑有助于  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电子转移,还延长了载流子的寿命,使更多的载流子都能参与到光催化反应中,从而显著提高了材料的活性。

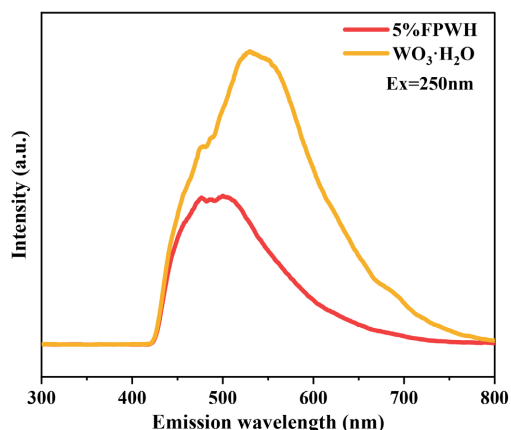


Figure 10. The photoluminescence spectra of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and 5%FPWH samples

图 10.  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 5%FPWH 样品的光致发光光谱图

### 3.5. 活性物种分析

通过捕获剂实验探究 5%FPWH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Vis 体系内参与 APAP 降解过程的活性物种,结果如图 11 所示。选择浓度为 0.5 mM 的草酸钠(SO)、1 mM 的抗坏血酸(VC)、200 mM 的异丙醇(IPA)和 2,2,6,6-四甲基哌啉(TEMP)分别作为空穴( $\text{h}^+$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )的捕获剂。由图 11(b)可知,在反应体系中加入 SO、VC、IPA 后,APAP 的降解率分别降低了 68.3%、22.4%、39.4%。但向反应体系中加入 TEMP 后,APAP 的降解率几乎没有变化,仅下降了 4.5%,可以忽略不计,说明反应过程中没有  $^1\text{O}_2$  产生。以上实验结果说明,在降解过程中发挥作用的活性物种有  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ 。

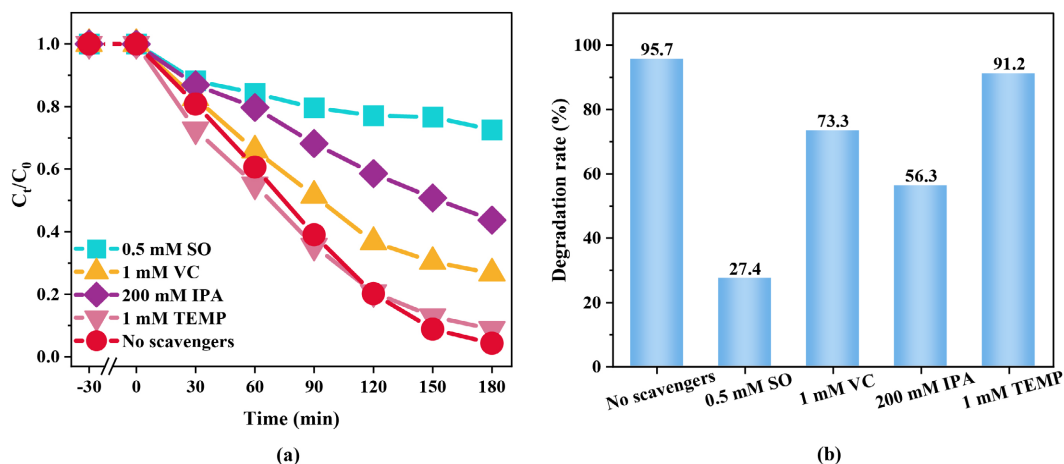


Figure 11. Scavengers experiments for APAP degradation under 5%FPWH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Vis system (a), (b)

图 11. 5%FPWH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Vis 体系降解 APAP 的捕获剂实验(a), (b)

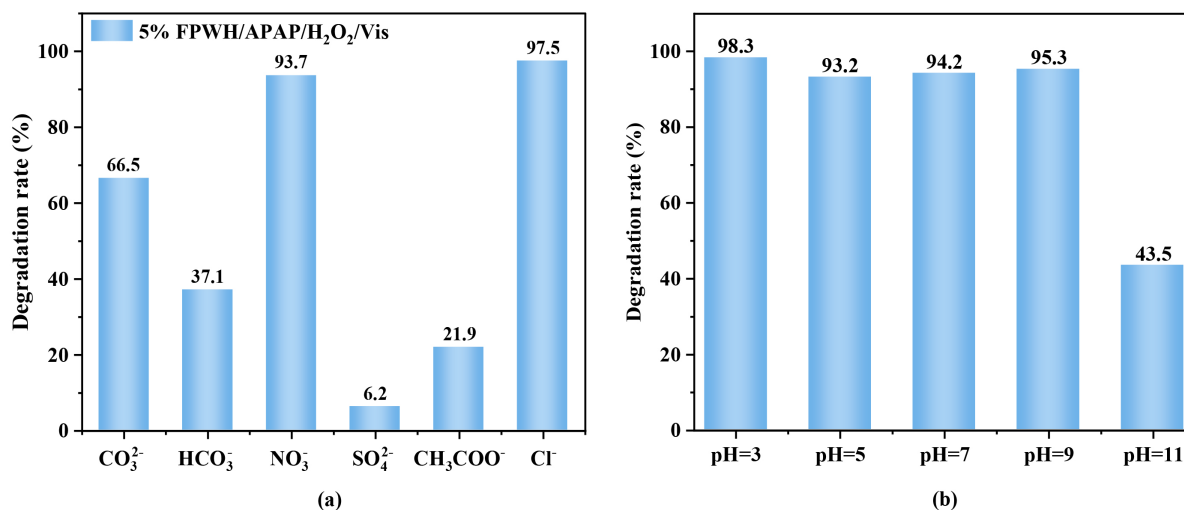
### 3.6. 环境因素干扰实验

为了研究材料在实际水体环境中的催化降解性能, 我们向反应体系中加入浓度为 10 mM 的常见阴离子, 包括  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、 $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{NaHCO}_3$ )、 $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NaNO}_3$ )、 $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、 $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ )。如图 12(a)所示, 除了  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  这两种离子, 其他阴离子对 APAP 的降解均产生了不同程度的影响。 $\text{HCO}_3^-$  存在的条件下, 降解效率有部分下降, 这可能是由于这种阴离子的存在均会改变溶液的 pH, 测得溶液的 pH 为 9.96, 高 pH 条件下, 这主要是由于  $\text{HCO}_3^-$  能够选择性地淬灭自由基, 其通过式(1)与  $\cdot\text{OH}$  反应生成氧化还原电位更低的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  ( $E^0 = 1.78 \text{ V}$ ), 从而显著降低 5%FPWH/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系对 APAP 的降解率[23]。



$\text{CO}_3^{2-}$  存在的条件下, 降解效率有部分下降, 这是因为这种阴离子会改变溶液的 pH, 测得溶液的 pH 为 9.96, 高 pH 条件下, 会导致氧化钨发生部分溶解, 从而使降解率降低。

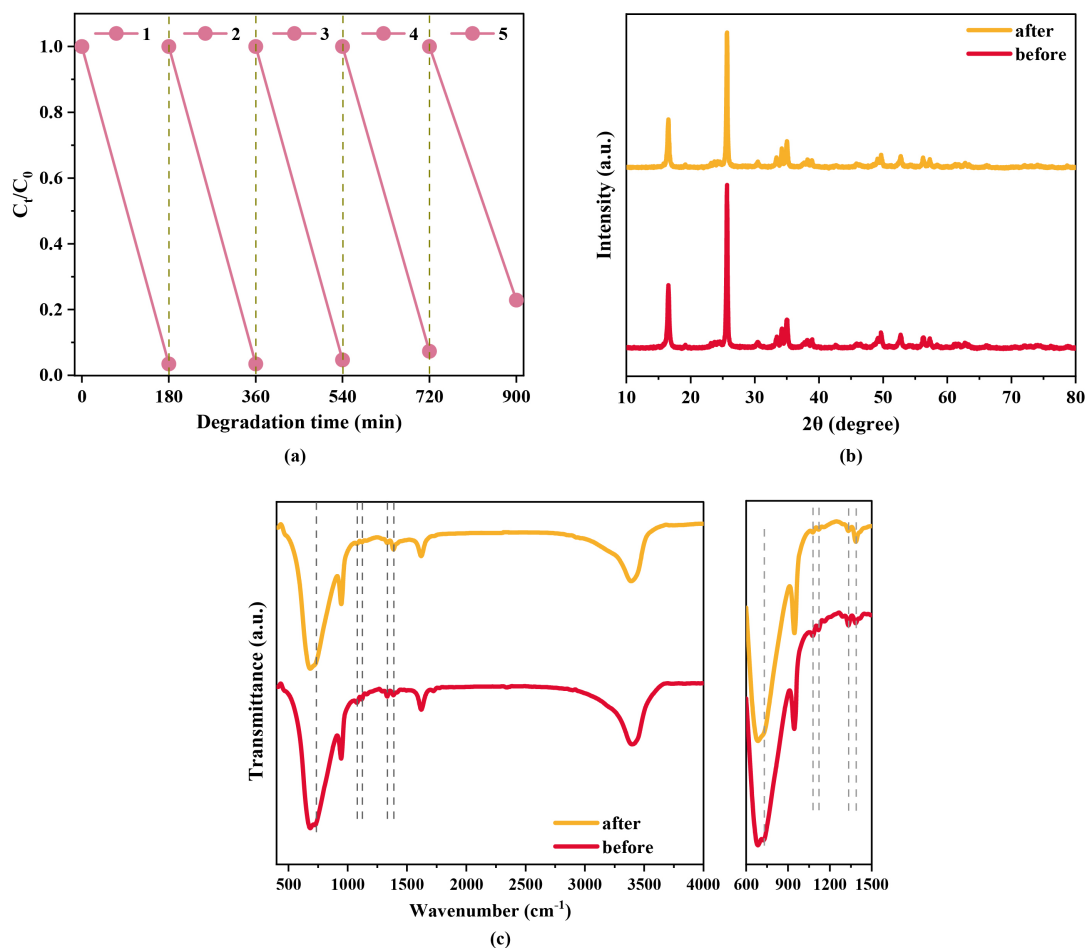
催化体系中不同类型的污染物受 pH 值影响降解率也会有所不同。为研究溶液初始 pH 对 APAP 降解效果的影响, 在 5%FPWH 投加量为 0.5 g/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 3 mM、APAP 浓度为 10 mg/L 以及溶液 pH 值分别为 3、5、7、9、11 的条件下进行了 APAP 的降解实验, 实验结果如图 12(b)所示。当 pH 值为 3、5、7、9 时, 降解效果几乎不受影响, 但当 pH 值为 11 时, 降解率明显下降。这可能是由于氧化钨不耐碱, 即在高 pH 条件下会发生溶解造成的。



**Figure 12.** Effects of different anions (a) and pH (b) on APAP degradation performance in 5%FPWH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Vis system  
**图 12.** 不同阴离子(a)和 pH(b)对 5%FPWH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Vis 体系降解 APAP 性能影响

### 3.7. 催化剂的循环性能

催化剂的循环利用性是评价其性能的一个重要指标。选择 5%FPWH 样品进行了光芬顿催化降解 APAP 的循环性能测试, 实验结果如图 13(a)所示。结果显示, 5%FPWH 催化剂循环使用 5 次后, 对 APAP 的降解率仍能达到 77.1%。通过 XRD 和 FT-IR 对反应前后样品的物相结构进行了分析。由图 13(b)可知, 反应前后材料晶相结构未发生明显变化, 但图 13(c)显示 FePc 的吸收峰强度降低(虚线标注处为 FePc 的吸收峰), 说明复合材料中的 FePc 在多次实验过程中可能发生了脱落或被光解, 导致循环性能下降。



**Figure 13.** Cycle degradation of APAP by 5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Vis system (a), XRD (b) and FT-IR (c) patterns of 5%FPWH before and after cycling

**图 13.** 5%FPWH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Vis 体系对 APAP 的循环降解性能(a), 循环前后 5%FPWH 样品的 XRD (b)和 FT-IR 谱图(c)

## 4. 结论

在本文中, 通过水热法和机械搅拌法得到了 FePc/WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 复合材料。通过 XRD、FT-IR、SEM 和 EDX-mapping 等表征手段对材料的物相结构进行了表征。5%FPWH 复合材料在可见光下对 APAP 的降解率最佳, 可达到 95.7%, 相比单组份 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 活性提高了 14 倍。DRS、PL 及电化学性质分析表明, FePc 的修饰不仅拓宽了材料的光响应范围, 还降低了光生载流子的复合率, 提高了光生载流子的迁移率, 强化了载流子在材料表面的迁移能力, 从而使得更多的载流子能够参与到催化反应中。对体系的活性物种进行分析, 发现降解过程中发挥作用的活性物种有 h<sup>+</sup>、•OH 和 •O<sub>2</sub>。材料在降解 APAP 实验中显示出良好的循环使用性能。本文工作开发了一种简单易得的 FePc 修饰的 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 复合材料, 将光催化和芬顿氧化技术耦合, 构建了绿色高效的光芬顿体系, 为 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的光催化性能进一步提升提供了一种可行的方案。

## 参考文献

- [1] Wu, J.L., Liu, Z.H., Ma, Q.G., Dai, L. and Dang, Z. (2023) Occurrence, Removal and Risk Evaluation of Ibuprofen and Acetaminophen in Municipal Wastewater Treatment Plants: A Critical Review. *Science of the Total Environment*,

- 891, 164600-164610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164600>
- [2] Martin, P.A., Ricardo, P.B., Oscar, M.R.N., Enric, B. and Juan, M.P.H. (2022) A Critical Review on Paracetamol Removal from Different Aqueous Matrices by Fenton and Fenton-Based Processes, and Their Combined Methods. *Chemosphere*, **303**, 134883-134908. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134883>
- [3] Lee, W.J., Goh, P.S., Lau, W.J. and Ismail, A.F. (2020) Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol. *Arabian Journal for Science and Engineering*, **45**, 7109-7135. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04446-1>
- [4] Alexandro, J.D.S., Matheus, S.K., Fortunato, G.V. and Marcos, R.V.L. (2021) Recent Advances in Electrochemical Water Technologies for the Treatment of Antibiotics: A Short Review. *Current Opinion in Electrochemistry*, **26**, 100674-100685. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100674>
- [5] Hoang, N.P.V., Le, G.K., Thi, M.H.N., Xuan, T.B., Nguyen, K.H., Rene, E.R., Vo, T.D.H., Cao, N.D.T. and Mohan, R. (2019) Acetaminophen Micropollutant: Historical and Current Occurrences, Toxicity, Removal Strategies and Transformation Pathways in Different Environments. *Chemosphere*, **236**, 124391-124391. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124391>
- [6] Su, C.C., Cada, C.A., Dalida, M.L.P. and Lu, M.C. (2013) Effect of UV Light on Acetaminophen Degradation in the Electro-Fenton Process. *Separation and Purification Technology*, **120**, 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.034>
- [7] Yang, X., Flowers, R.C., Weinberg, H.S. and Singer, P.C. (2011) Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in an Advanced Wastewater Reclamation Plant. *Water Research*, **45**, 5218-5128. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026>
- [8] Enric, B. and Juan, M.P.H. (2023) Removal of Paracetamol (Acetaminophen) by Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. A Critical Review. *Separation and Purification Technology*, **309**, 122982-123025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122982>
- [9] Leichtweis, J., Carissimi, E., Hagemann, U., Ulbricht, M. and Fischer, L. (2023) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Biochar Decorated Porous Polymer Membranes for the Flow-Through Photo-Fenton Degradation of Tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, **477**, 147203-147217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147203>
- [10] Shao, C., Zhang, J., Wang, Z., Zhang, L., Wang, B., Ren, J., Zhang, X. and He, W. (2024) Photo-Fenton Degradation of Tetracycline on Nitrogen Vacancy and Potassium-Doped Z-Scheme FeOCl/Nvcn Heterojunction with Low H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Consumption: Activity and Mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, **970**, 172532-172548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172532>
- [11] Shi, W., Sun, W., Liu, Y., Zhang, K., Sun, H., Lin, X., Hong, Y. and Guo, F. (2022) A Self-Sufficient Photo-Fenton System with Coupling *In-Situ* Production H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Ultrathin Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets and Amorphous FeOx Quantum Dots. *Journal of Hazardous Materials*, **436**, 129141-129155. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129141>
- [12] Li, J., You, J., Wang, Z., Zhao, Y., Xu, J., Li, X. and Zhang, H. (2022) Application of A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst in Wastewater Treatment: A Review of Recent Advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 108329-108345. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108329>
- [13] Qian, H., Hou, Q., Yu, G., Nie, Y., Bai, C., Bai, X. and Ju, M. (2020) Enhanced Removal of Dye from Wastewater by Fenton Process Activated by Core-Shell NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@FePc Catalyst. *Journal of Cleaner Production*, **273**, 123028-123037. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123028>
- [14] Zhang, X., Peng, T., Yu, L., Li, R., Li, Q. and Li, Z. (2015) Visible/Near-Infrared-Light-Induced H<sub>2</sub> Production over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Co-Sensitized by Organic Dye and Zinc Phthalocyanine Derivative. *ACS Catalysis*, **5**, 504-510. <https://doi.org/10.1021/cs5016468>
- [15] Zhang, K., Wang, L., Hong, Y., Duan, X., Ai, C., Zhang, L., Zhang, T., Chen, Y., Lin, X., Shi, W. and Guo, F. (2023) Iron Phthalocyanine Nanodots Decorated Ultra-Thin Porous Carbon Nitride: A Combination of Photocatalysis and Fenton Reaction to Achieve Two-Channel Efficient Tetracycline Degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, **966**, 171580-171591. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171580>
- [16] Xu, F., Lai, C., Zhang, M., Ma, D., Li, L., Liu, S., Zhou, X., Yan, H., Wang, N., Xu, M., Qin, L. and Yi, H. (2023) Graphite Carbon Nitride Coupled with High-Dispersed Iron (II) Phthalocyanine for Efficient Oxytetracycline Degradation under Photo-Fenton Process: Performance and Mechanism. *Separation and Purification Technology*, **308**, 122829-122840. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122829>
- [17] Qian, H., Yu, G., Hou, Q., Nie, Y., Bai, C., Bai, X., Wang, H. and Ju, M. (2021) Ingenious Control of Adsorbed Oxygen Species to Construct Dual Reaction Centers ZnO@FePc Photo-Fenton Catalyst with High-Speed Electron Transmission Channel for PPCPs Degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **291**, 120064-120073. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120064>
- [18] Bian, J., Feng, J., Zhang, Z., Li, Z., Zhang, Y., Liu, Y., Ali, S., Qu, Y., Bai, L., Xie, J., Tang, D., Li, X., Bai, F., Tang, J.

- 
- and Jing, L. (2019) Dimension-Matched Zinc Phthalocyanine/BiVO<sub>4</sub> Ultrathin Nanocomposites for CO<sub>2</sub> Reduction as Efficient Wide-Visible-Light-Driven Photocatalysts Via a Cascade Charge Transfer. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 10873-10878. <https://doi.org/10.1002/anie.201905274>
- [19] Xie, W., Li, R. and Xu, Q. (2018) Enhanced Photocatalytic Activity of Se-Doped TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. *Scientific Reports*, **8**, 8752-8761. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27135-4>
- [20] Li, B., Sun, L., Bian, J., Sun, N., Sun, J., Chen, L., Li, Z. and Jing, L. (2020) Controlled Synthesis of Novel Z-Scheme Iron Phthalocyanine/Porous WO<sub>3</sub> Nanocomposites as Efficient Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **270**, 118849-118858. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118849>
- [21] Wang, J. and Zhuan, R. (2020) Degradation of Antibiotics by Advanced Oxidation Processes: An Overview. *Science of the Total Environment*, **701**, 135023-135069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- [22] Ding, M., Chen, W., Xu, H., Shen, Z., Lin, T., Hu, K., Lu, C.H. and Xie, Z. (2020) Novel A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mxene Nanocomposite as Heterogeneous Activator of Peroxymonosulfate for the Degradation of Salicylic Acid. *Journal of Hazardous Materials*, **382**, 121064-121072. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121064>
- [23] Sharma, J., Mishra, I.M., Dionysiou, D.D. and Kumar, V. (2015) Oxidative Removal of Bisphenol a by UV-C/Peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, Influence of Co-Existing Chemicals and Degradation Pathway. *Chemical Engineering Journal*, **276**, 193-204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.021>