

溴离子掺杂钨酸铜的制备及其声催化降解四环素

朱莹莹, 杨雨萱, 王宇宁, 钟雨晴, 周玲玲, 王新*

辽宁大学药学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2022年12月17日; 录用日期: 2023年1月13日; 发布日期: 2023年1月19日

摘要

本文采用水热法制备了溴离子掺杂钨酸铜($\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$)复合材料并对其进行表征。以喹诺酮类抗菌药氧氟沙星(Oxofloxacin, OFL)为药物废水模型, 考察了不同实验参数下对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 对OFL的声催化降解性能。当复合物中 Br^- 与 CuWO_4 掺杂比为1:1、催化剂加入量20 mg/mL、OFL溶液的初始浓度为10 mg/L、OFL的初始pH为3、超声功率为450 W、超声时间为30 min时, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声对OFL的降解率可达 $75.48\% \pm 4.02\%$ 。实验结果表明, 对 CuWO_4 进行 Br^- 掺杂以后, 其声催化降解OFL的活性明显提升。此研究结果将对进一步深入开发 CuWO_4 基声催化剂及其实际应用奠定基础。

关键词

$\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$, 氧氟沙星, 声催化降解

Preparation of Br^- Doped Copper Tungstate and Its Acoustic Catalytic Degradation of Tetracycline

Yingying Zhu, Yuxuan Yang, Yuning Wang, Yuqing Zhong, Lingling Zhou, Xin Wang*

School of Pharmaceutical Sciences, Liaoning University, Shenyang Liaoning

Received: Dec. 17th, 2022; accepted: Jan. 13th, 2023; published: Jan. 19th, 2023

Abstract

In this paper, Br^- doped copper tungstate ($\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$) composite was prepared by hydrothermal
*通讯作者。

文章引用: 朱莹莹, 杨雨萱, 王宇宁, 钟雨晴, 周玲玲, 王新. 溴离子掺杂钨酸铜的制备及其声催化降解四环素[J]. 自然科学, 2023, 11(1): 72-80. DOI: 10.12677/ojns.2023.111010

method and characterized. Using Ofloxacin (OFL), a quinolone antibiotic, as a drug wastewater model, the sonocatalytic degradation of $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ to OFL was investigated under different experimental parameters. When the doping ratio of Br^- and CuWO_4 in the complex is 1:1, the amount of catalyst is 20 mg/mL, the initial concentration of OFL solution is 10 mg/L, the initial pH of OFL is 3, the ultrasonic power is 450 W, and the ultrasonic time is 30 min, the degradation rate of OFL by $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ catalytic ultrasound was $75.48\% \pm 4.02\%$. The experimental results show that the catalytic activity of CuWO_4 for OFL degradation is significantly improved after Br^- doping. The results of this study will lay a foundation for further development of CuWO_4 -based sonocatalyst and its practical application.

Keywords

$\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$, Ofloxacin, Sonocatalytic Degradation

Copyright © 2023 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

随着抗生素使用量的不断增大, 抗生素污染及其带来的危害日益严重。例如氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)是氟喹诺酮类抗生素, 由于其结构稳定并且不易被分解, 所以很容易从各个途径最终进入水体环境造成严重的生态环境污染。通常采用物理法、化学法以及生物法等常规处理技术对抗生素废水进行处理[1]。但目前所采用的方法普遍存在低效率、产生二次污染等弊端, 因此需找寻一种绿色环保且效率高的环境友好型抗生素废水处理技术[2]。

将半导体材料与超声结合的声催化氧化技术显示出降解效率高、能量消耗低、绿色环保、方法相对简便且可行性强等优势, 成为降解有机污染物的重要研究方向, 而开发具有高催化活性半导体材料是超声氧化降解技术应用于降解有机污染物的关键。钨酸铜(CuWO_4)是过渡金属钨酸盐中重要的无机族候选元素, 由于其稳定的理化性质被广泛应用于闪烁探测器、水裂解、催化、光电解等多种领域[3]。到目前为止, 关于 CuWO_4 声催化性能的研究还未见相关报道。由于单一催化剂存在电子-空穴对复合快、声催化性能低的缺点, 研究人员采用形貌调控、惰性金属沉积、过渡金属掺杂、复合半导体、表面光敏化和表面整合及衍生等手段致力于提高其声催化性能[4]。因此, 本文以 KBr 为溴离子(Br^-)源, 采用水热法制备 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化剂, 以 OFL 为研究模型, 探索其在超声照射下降解 OFL 的最佳实验参数同时在不同实验参数下使用氧化-萃取分光光度法检测其超声激发 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 产生的 ROS 量。本文的研究结果将为采用离子掺杂手段提升钨酸盐的声催化性能研究及钨酸盐基声催化的实际应用提供有借鉴意义的参考。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器及原料

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 溴化钾(KBr), 四氯化碳(CF_4)均产自天津市大茂化学试剂厂; 冰醋酸(CH_3COOH), 丙酮(CH_3COCH_3), 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)均产自天津市富宇精细化工有限公司; 二苯基碳酰二肼(DPCI)产自天津市博迪化工股份有限公司; 亚硫酸钠(Na_2SO_3), 叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), 苯(C_6H_6)均产自天津市永大化学试剂厂, 以上试剂均为分析纯。氧氟沙星(OFL)为购自国药集团化学试剂

有限公司的原料药。

SRF-25(100)型聚四氟乙烯反应釜(上海予正仪器设备有限公司); 90 mm 玛瑙研钵 (上海书培实验设备有限公司); KQ5200DE 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); AL204 型分析天平(梅特勒托利多仪器(上海)有限公司); 101 型鼓风干燥烘箱(上海科恒实业发展有限公司); JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社); Diffraktometer D8 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); SU8010 型能谱仪(日本 HITACHI 公司); DF-101S 型磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); UV-2550 型 UV-vis 光度计(日本 Shimadzu 公司)。

2.2. Br⁻/CuWO₄ 复合材料的制备

精密称取 0.7242 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.9896 g Na₂WO₄·2H₂O, 分别溶于 30 mL 蒸馏水中, 将二者混合后进行磁力搅拌 2 h。然后将 20 mL KBr 溶液逐滴加入到上述混合溶液中, 继续磁力搅拌 10 min。然后将上述混合溶液放入超声波清洗器超声 30 min, 转入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 在 180℃ 反应 12 h。待反应完毕后自然冷却至室温、离心收集沉淀、过滤并用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤沉淀三次, 最后将得到的产物烘干备用。

2.3. Br⁻/CuWO₄ 催化超声降解 OFL 及产生活性氧

在声催化降解 OFL 实验过程中, OFL 溶液体积为 10 mL, OFL 溶液浓度为 7.5~15 mg/L, 加入 Br⁻/CuWO₄ (5~25 mg/mL) 纳米级粉末。此外, 采用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 OFL 溶液的 pH 值, 设定范围为 1~7。将装有纳米粉末和溶液的 25 mL 小烧杯放入可控制的超声装置(变量输出功率为 80~450 W, 固定频率为 40 kHz)中避光超声一定时间(5~45 min)后, 将上述溶液在室温、15,000 r/min 的条件下进行高速离心分离 20 min, 去除 Br⁻/CuWO₄ 并使用 0.22 μm 的有机滤头进行过滤并取其上清液测 UV-vis 光谱数据。

本实验探究了 Br⁻/CuWO₄ 的掺杂比、加入量, OFL 溶液的 pH、初始浓度以及超声功率、时间等因素对 OFL 降解率的影响。OFL 的降解率计算公式如下[5]:

$$\text{降解率}(\%) = \left[(A_0 - A_t) / A_0 \right] \times 100\% \quad (1)$$

OFL 溶液在其 λ_{max} = 293 nm 处的吸光度来计算, A₀ 是 OFL 溶液的初始吸光度, A_t 是 OFL 溶液在不同实验条件下的吸光度。

本文采用文献[6]的方法通过使用氧化 - 萃取光度法检测当 Br⁻/CuWO₄ 纳米粉末与超声照射协同作用时是否产生 ROS, 并探索在不同实验参数时超声激发 Br⁻/CuWO₄ 产生的 ROS 量的差异。

3. 结果与讨论

3.1. Br⁻/CuWO₄ 的表征

制备的 Br⁻/CuWO₄ 复合物的 XRD 图谱见图 1。可见, 制备的 CuWO₄ 与标准卡片 JCPDS NO.70-1723 相吻合, 随着 Br⁻ 浓度的增加, 制备的产物中未见 Br⁻ 相关的衍射峰, 可能是由于样品中 Br⁻ 含量较低。

制备的掺杂比分别为 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 的 Br⁻/CuWO₄ 催化剂粉末的 SEM 结果如图 2(A)~(D) 所示, 几种样品均主要呈聚集的纳米颗粒型态, 其颗粒尺寸差别不大, 粒径尺寸约为 20~30 nm, 即进行溴离子掺杂后催化剂形貌没有发生明显变化。

3.2. Br⁻/CuWO₄ 掺杂比对 OFL 降解率的影响

根据复合比加入不同量的 KBr 合成的 Br⁻/CuWO₄ 复合物催化超声降解 OFL 的效果如图 3(A) 所示。

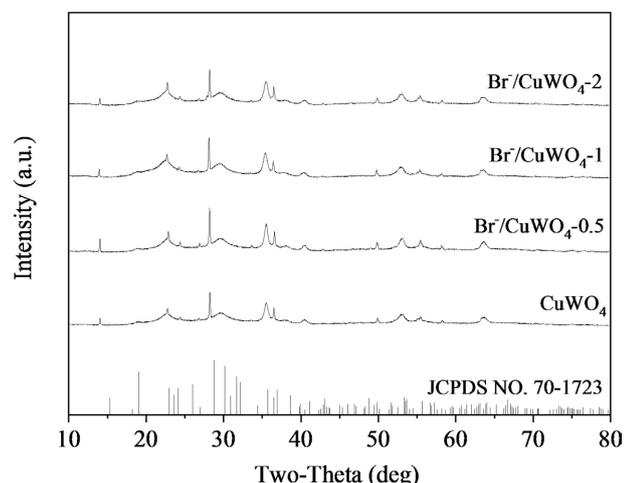


Figure 1. XRD patterns of $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ complexes

图 1. $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 复合物的 XRD 图

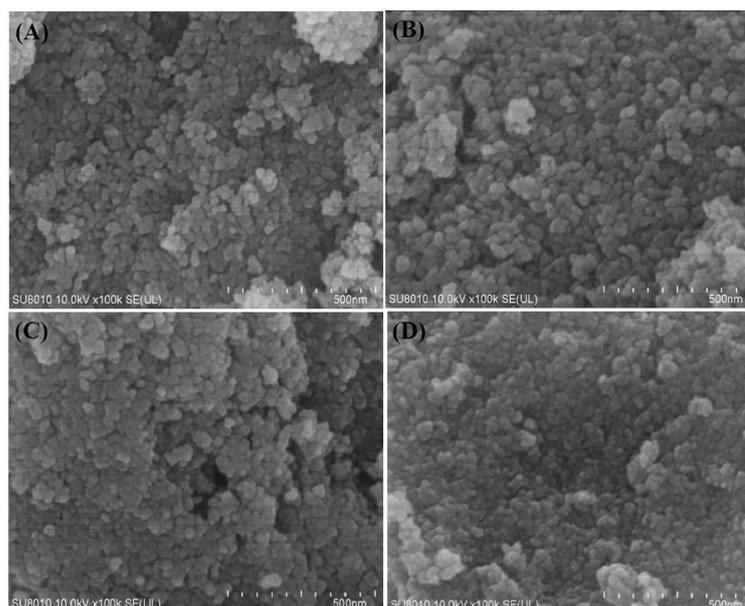


Figure 2. SEM images of $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ complexes (A = 0:1, B = 1:2, C = 1:1, D = 2:1)

图 2. $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 复合物的 SEM 图(A = 0:1, B = 1:2, C = 1:1, D = 2:1)

从图中我们可以看出,当复合物中 Br^- 的摩尔比为0.1 mol/L时,OFL的降解率达到最大值 $65.10\% \pm 6.70\%$ 。复合物 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 也具有一定的吸附性能。当卤族元素掺杂到纳米半导体材料时,会降低带隙宽度,降低电子-空穴对的复合率,进而能够产生更多的ROS。超声激发不同掺杂比的 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 复合物产生的ROS的量如图3(B)所示,证明当 CuWO_4 和KBr的摩尔比为1:1时超声激发 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 复合物产生的ROS最多,因此在KBr掺杂比为1:1时合成的 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 声催化活性最佳。

3.3. $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 的加入量对催化超声降解 OFL 的影响

$\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 的加入量对催化超声降解 OFL 的影响如图4(A)所示, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 的加入量范围为5~25 mg/mL(间隔为5 mg/mL)。实验通过加入量对 OFL 降解率的变化确定最佳加入量,用浓度为10 mg/L的

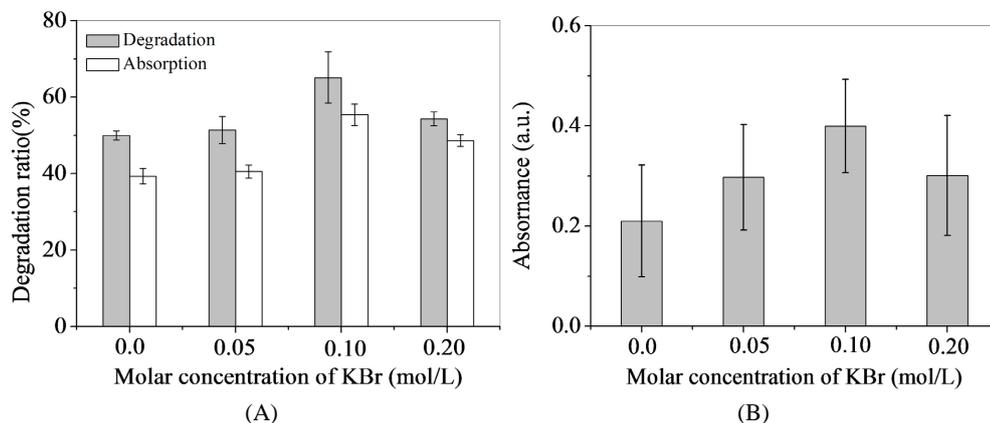


Figure 3. Effects of $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ doping ratio on degradation rate of OFL (A) and production of ROS (B)
图 3. $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 掺杂比对 OFL 降解率(A)及产生活性氧(B)的影响

OFL 溶液($\text{pH} = 3$)在功率为 450 W 的超声波清洗器中超声 30 min。由图可知,当催化剂的加入量由 5 mg/mL 增加到 15 mg/mL 的过程中 OFL 的降解率是逐渐升高的,然而在后半段过程中 OFL 的降解率呈缓慢升高最终趋于平稳状态。这种现象很可能是由于当催化剂的加入量逐渐升高时, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 粒子产生的活性位点会增加[7]。但是,当催化剂加入量超过一定量时催化剂粒子间会发生聚集,进而导致催化剂表面的活性部位被覆盖导致活性位点的数量减少,并且对声致发光的屏蔽作用增强,进而使催化剂达到一定量时 OFL 降解率提高不明显[8]。从图 4(B)可以看出,当 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 的加入量逐渐增加时,其超声激发 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 产生的 ROS 量也在增加。为了经济效益及得到最佳的 OFL 降解率,在后续超声降解实验过程中催化剂 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 的最佳加入量选定为 20 mg/mL。

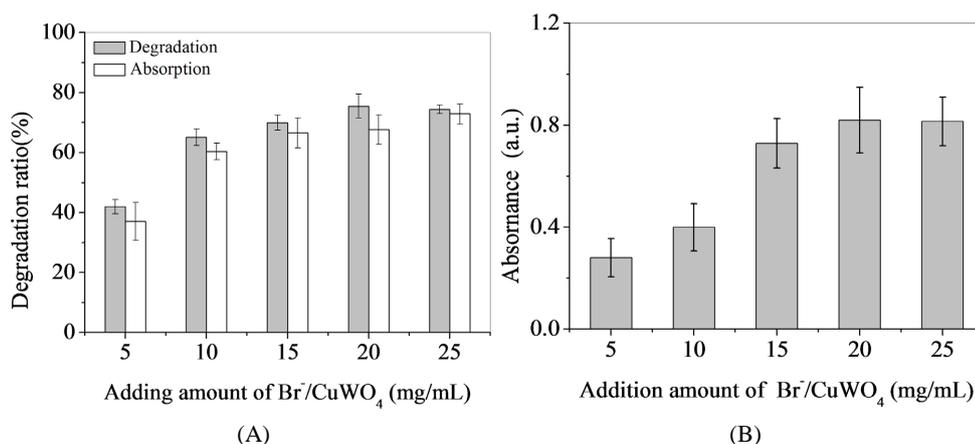


Figure 4. Effects of $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ addition on OFL degradation rate (A) and production of ROS (B)
图 4. $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 加入量对 OFL 降解率(A)及产生活性氧(B)的影响

3.4. 溶液的初始浓度对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响

抗生素溶液的初始浓度对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响如图 5 所示,抗生素溶液的初始浓度范围为 7.5~15 mg/L (间隔为 2.5 mg/L)。实验通过抗生素溶液的初始浓度对 OFL 降解率的变化确定最佳抗生素浓度, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 加入量为 20 mg/mL, 用 $\text{pH} = 3$ 的 OFL 溶液在功率为 450 W 的超声波清洗器中超声 30 min。从图可以看出,当抗生素溶液浓度从 7.5 mg/L 增加到 10 mg/L 时 OFL 的降解率是逐渐升高的,

然而当抗生素溶液浓度从 10 mg/L 增加到 12.5 mg/L 时 OFL 的降解率却是逐渐降低的。在高浓度 OFL 溶液下, 附着在 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 表面的 OFL 分子也随浓度的增加而增加, 这会使 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 的活性部位很容易被 OFL 分子所覆盖, 并且 OFL 分子和 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 之间的屏蔽作用会增强, 进而会降低 OFL 的降解率 [9]。为了得到最佳的降解率, 后续实验将使用浓度为 10 mg/L 的 OFL 溶液。

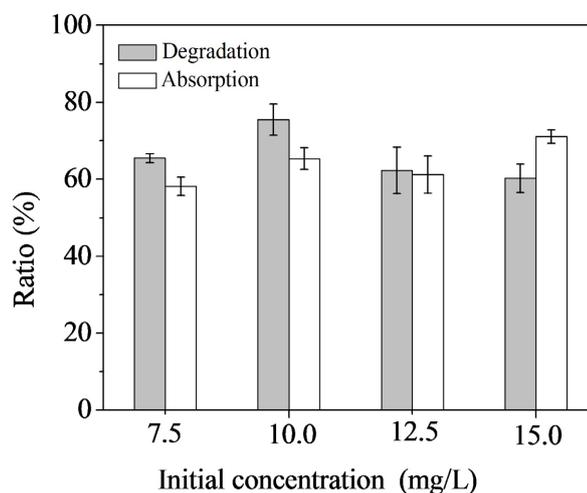


Figure 5. Effect of initial concentration of antibiotic solution on OFL degradation rate
图 5. 抗生素溶液的初始浓度对 OFL 降解率的影响

3.5. 抗生素溶液的 pH 值对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响

抗生素溶液的 pH 值对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响如图 6 所示, 抗生素溶液的 pH 值范围为 3~11 (间隔为 2)。实验通过改变抗生素溶液的 pH 值对 OFL 降解率的变化确定最佳抗生素 pH 值, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 加入量为 20 mg/mL, 用初始浓度为 10 mg/L 的 OFL 溶液在功率为 450 W 的超声波清洗器中超声 30 min。从图可以看出, 在抗生素溶液 pH 范围为 3~11 时 OFL 的降解率都呈比较稳定的状态, 在此实验中 OFL 溶液 pH 为 3 时 OFL 降解率最佳可达到 $75.48\% \pm 4.02\%$ 。此次实验结果说明, 无论是在酸碱条件 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 都具有一定的声催化活性。

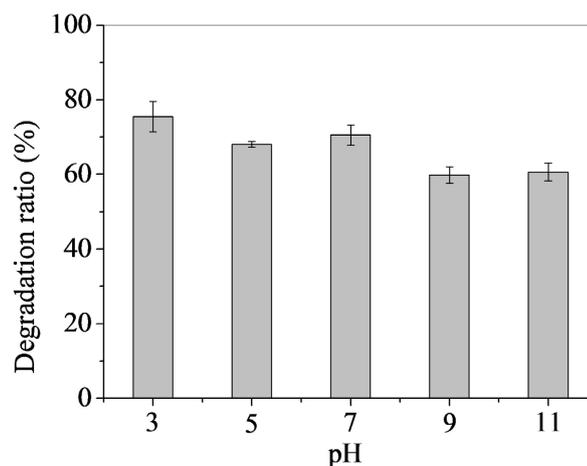


Figure 6. Effect of pH value of antibiotic solution on OFL degradation rate
图 6. 抗生素的 pH 值对 OFL 降解率的影响

3.6. 超声功率对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响

超声功率对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 超声催化降解 OFL 的影响如图 7(A)所示, 超声功率的范围为 80~450 W。实验通过超声功率对 OFL 降解率的变化确定最佳功率条件, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 加入量为 20 mg/mL, 用 pH = 3 浓度为 10 mg/L 的 OFL 溶液在超声波清洗器中超声 30 min。从图 7(A)中可看出, 当超声功率从 80 W 逐步增加到 450 W 时, OFL 的降解率从 $67.82\% \pm 4.04\%$ 提高到 $75.48\% \pm 4.02\%$ 。产生这一现象的原因是, 在整个超声催化过程中, 随着超声功率的增大会增加破灭气泡的产生, 从而会增强空化效应并使超声系统中产的 ROS 量增加(见图 7(B)), 使得 OFL 的降解率得到增加。

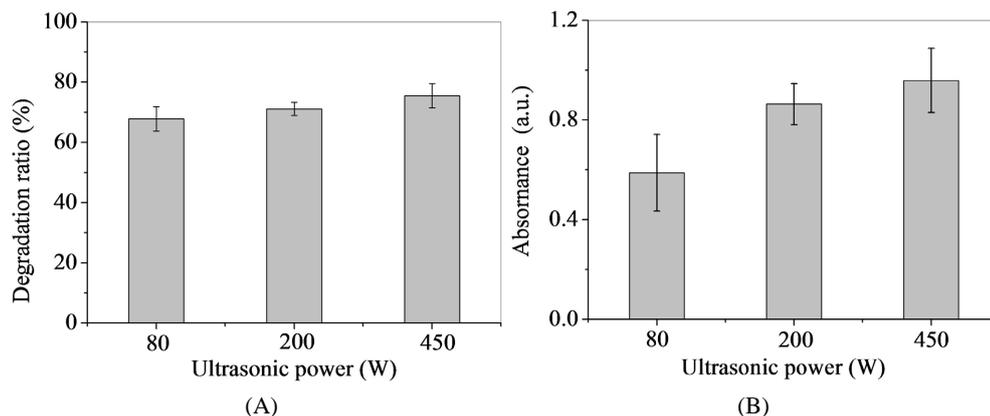


Figure 7. Effects of ultrasonic power on OFL degradation rate (A) and production of ROS (B)
图 7. 超声功率对 OFL 降解率(A)及产生活性氧(B)的影响

3.7. 超声时间对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响

超声时间对 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 催化超声降解 OFL 的影响如图 8(A)所示, 超声时间的范围为 5~45 min。实验通过超声时间对 OFL 降解率的变化确定最佳的时间条件, $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 加入量为 20 mg/mL, 用 pH = 3 浓度为 10 mg/L 的 OFL 溶液在超声功率为 450 W 的超声波清洗器中进行超声。从图 8(A)中可以看出, 当 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 和超声照射协同作用下, 随着超声时间从 5 min 逐渐延长到 30 min 时 OFL 的降解率也在逐渐增加, 然而, 当超声时间从 30 min 延长到 45 min 时 OFL 降解率反而下降。产生这种现象很可能是因为延长超声时间会增强超声的空化作用[10] [11], 超声体系中产生的 ROS 量增多。

除此之外, 为了探究 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 超声催化降解 OFL 的反应动力学, 我们采用了 Langmuir Hinshelwood 模型对实验数据进行分析[12]:

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (2)$$

式中 k 为表观反应速率常数/ min^{-1} , C_0 为 OFL 的初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_t 为 OFL 在反应时间 t 时的浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图 8 分别为超声与 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 共同存在和仅使用超声降解 OFL 时的 $-\ln(C_t/C_0)$ 对 t 做的线性拟合。由图 8(B)可知, $-\ln(C_t/C_0)$ 对 t 呈近似线性关系, 其相关回归系数 r 分别为 0.9919 和 0.9643。结果表明, 在两种情况下降解 OFL 均符合拟一级动力学, 计算表观反应速率常数 k 分别为 0.01633 min^{-1} 和 0.00383 min^{-1} 。超声与 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 共同存在下的表观反应速率常数 k 比单独使用超声的表观反应速率常数 k 高约 4.26 倍, 证明 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$ 纳米颗粒具有良好的声催化活性。

4. 结论

综上所述, 成功以 KBr 为溴源采用水热法合成 $\text{Br}^-/\text{CuWO}_4$, 并将其运用于催化超声降解 OFL。

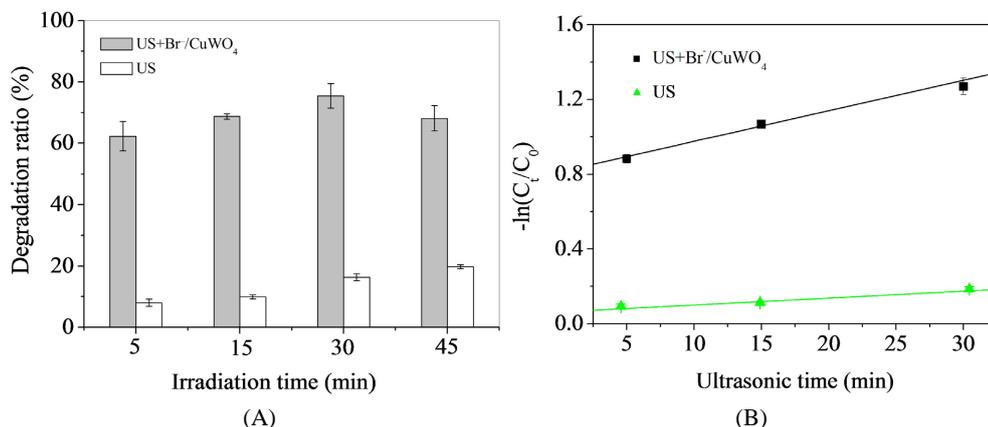


Figure 8. Effect of ultrasonic time on the degradation rate of OFL (A) and the kinetics of sonocatalytic degradation (B)

图 8. 超声时间对 OFL 降解率的影响(A)及声催化降解反应动力学(B)

分别考察了 KBr 的掺杂比、Br⁻/CuWO₄ 加入量、OFL 溶液的初始浓度、OFL 溶液的 pH 值、超声功率以及超声时间对 Br⁻/CuWO₄ 催化超声降解 OFL 的影响。实验结果表明，当对 CuWO₄ 纳米半导体材料进行非金属离子溴离子掺杂后，其声催化活性有所提高。在最佳条件下，即 KBr 掺杂比为 1:1、催化剂加入量 20 mg/mL、OFL 溶液的初始浓度为 10 mg/L、OFL 的溶液 pH 为 3、超声功率为 450 W、超声时间为 30 min 时，Br⁻/CuWO₄ 催化超声对 OFL 的降解率可达 75.48% ± 4.02%。已有研究表明，当对半导体材料进行非金属元素(N, C, F, Br, I 等)的不同价态的离子掺杂时会发生离子陷阱，进而被载体捕获，延长载流子的寿命。同时当非金属离子掺杂到半导体材料时，在带隙中形成掺杂能级，会引起价带电子的梯度跃迁，降低电子-空穴的重合率，进而使产生的具有强氧化性活性的物质数量增加[13] [14] [15]。同时，我们采用了氧化-萃取光度法证实 Br⁻/CuWO₄ 催化超声降解 OFL 的作用机制是由于 ROS 的产生。实验结果表明，对 CuWO₄ 纳米半导体材料进行非金属离子溴离子改性后其声催化活性显著提高，有助于对后续活性较高活性声催化剂的开发。本文的研究结果将为采用离子掺杂手段提升钨酸盐的声催化性能研究及钨酸盐基声催化的实际应用提供有价值的研究基础。

基金项目

本文由辽宁大学“大学生创新创业训练计划项目”资助。

参考文献

- [1] Wang, F., Li, W., Gu, S., *et al.* (2016) Fabrication of FeWO₄@ZnWO₄/ZnO Heterojunction Photocatalyst: Synergistic Effect of ZnWO₄/ZnO and FeWO₄@ZnWO₄/ZnO Heterojunction Structure on the Enhancement of Visible-Light Photocatalytic Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 6288-6298. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00660>
- [2] Ileperuma, O.A., Tennakone, K. and Dissanayake, W.D.D.P. (1990) Photocatalytic behaviour of Metal Doped Titanium Dioxide: Studies on the Photochemical Synthesis of Ammonia on Mg/TiO₂ Catalyst Systems. *Applied Catalysis*, **62**, L1-L5. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82226-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82226-5)
- [3] Zhang, X., Ding, Y., Tang, H., *et al.* (2014) Degradation of Bisphenol A by Hydrogen Peroxide Activated with CuFeO₂ Microparticles as a Heterogeneous Fenton-Like Catalyst: Efficiency, Stability and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 251-262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.051>
- [4] Zhou, M., Yang, H., Xian, T., *et al.* (2015) Sonocatalytic Degradation of RhB over LuFeO₃ Particles under Ultrasonic Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **289**, 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.054>
- [5] Khataee, A., Gholami, P., Vahid, B., *et al.* (2016) Heterogeneous Sono-Fenton Process Using Pyrite Nanorods Pre-

- pared by Non-Thermal Plasma for Degradation of an Anthraquinone Dye. *Ultrasonics Sonochemistry*, **32**, 357-370. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.002>
- [6] Wang, X., *et al.* (2021) Fabrication Z-Scheme Heterojunction of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnWO}_4$ with Enhanced Sonocatalytic Performances for Meloxicam Decomposition: Increasing Adsorption and Generation of Reactive Species. *Chemical Engineering Journal*, **405**, Article ID: 126922. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126922>
- [7] Taseidifar, M., Khataee, A., Vahid, B., *et al.* (2015) Production of Nanocatalyst from Natural Magnetite by Glow Discharge Plasma for Enhanced Catalytic Ozonation of an Oxazine Dye in Aqueous Solution. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **404-405**, 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.004>
- [8] Wang, J., Sun, W., Zhang, Z., *et al.* (2008) Preparation of Fe-Doped Mixed Crystal TiO_2 Catalyst and Investigation of Its Sonocatalytic Activity during Degradation of Azo Fuchsin under Ultrasonic Irradiation. *Journal of Colloid & Interface Science*, **320**, 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.013>
- [9] Yang, K., Dai, Y., Huang, B., *et al.* (2008) Density Functional Characterization of the Band Edges, the Band Gap States, and the Preferred Doping Sites of Halogen-Doped TiO_2 . *Chemistry of Materials*, **20**, 6528-6534. <https://doi.org/10.1021/cm801741m>
- [10] 胡杰珍, 邓培昌. 卤族元素掺杂改性 TiO_2 光催化剂研究进展[J]. 钛工业进展, 2010, 27(3): 8-12.
- [11] 方晓明, 张正国, 陈清林. 具可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 56-64.
- [12] 林华盛, 张宁, 陈超, 等. 碳掺杂 TiO_2 的制备及光电性质的研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(5): 27-29.
- [13] Dashtian, K., Ghaedi, M., Shirinzadeh, H., *et al.* (2018) Achieving Enhanced Blue-Light-Driven Photocatalysis Using Nanosword-Like $\text{VO}_2/\text{CuWO}_4$, Type II n-n Heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, **339**, 189-203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.107>
- [14] Enayat, M.J. (2018) Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaCO}_3/\text{CuWO}_4$ Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Activities for the Degradation of Organic Dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 19435-19442. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0072-3>
- [15] Thiruppathi, M., Kumar, J.V., Vahini, M., *et al.* (2019) A Study on Divergent Functional Properties of Sphere-Like CuWO_4 Anchored on 2D Graphene Oxide Sheets towards the Photocatalysis of Ciprofloxacin and Electrocatalysis of Methanol. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 10172-10182. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01353-6>