

Research
Environmental Protection—Article用于环境催化的 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-8}$ 复合材料——太阳能驱动的
抗生素降解工程陈文倩^{a,c,#}, 李琳悦^{a,b,#}, 李林^a, 裘文慧^{d,e}, 唐量^{a,b,*}, 徐玲^a, 许科军^a, 吴明红^{a,b,*}^a School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China^b Key Laboratory of Organic Compound Pollution Control Engineering, Ministry of Education, Shanghai 200444, China^c Shanghai Institute of Applied Radiation, Shanghai University, Shanghai 201800, China^d Guangdong Provincial Key Laboratory of Soil and Groundwater Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China^e State Environmental Protection Key Laboratory of Integrated Surface Water-Groundwater Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2018

Revised 4 February 2019

Accepted 15 February 2019

Available online 4 April 2019

关键词

1T/2H- MoS_2

ZIF-8

抗生素降解

光催化

摘要

光催化净水是一种有效的环保方法,可用于消除工业废水中的有毒有害物质。然而,目前使用的 TiO_2 基催化剂仅吸收紫外(UV)区域中的小部分太阳光谱,导致效率降低。在本文中,我们提供了一种 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-8}$ 复合光催化剂,它可以使环丙沙星(CIP)和盐酸四环素(TC)的光催化降解率分别达到1T/2H- MoS_2 的1.21倍和1.07倍。初步确定了催化过程中CIP和TC的转化产物,金属有机骨架(MOF)被认为是主要的活性物种,其中空穴被认为是MOF中主要的活性物种。 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-8}$ 纳米复合材料的产氢率是 MoS_2 的1.79倍。这项工作通过优化表面纳米异质结构的构造,为探索原始和高效的1T/2H- MoS_2/MOF 基光催化剂提供了新的方向。我们发现复合光催化剂经久耐用,其催化性能在稳定性测试下得以保持。因此,1T/2H- MoS_2/MOF 基光催化剂具有良好的抗生素降解工程应用前景。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

鉴于目前全球对环境污染的认识和关注,人们对包括水污染在内的许多领域中新环境修复技术的需求正在增加。其中有一个严峻的水污染问题:人们滥用大量的光谱抗生素,包括环丙沙星(CIP)和盐酸四环素(TC),这些抗生素最终会进入供水系统。众所周知,水中的抗生素污染是危害人类健康的一个主要因素[1–3]。在过

去的几年中,人们将各种减少抗生素排放的技术应用于环境保护,包括物理吸附[4,5]、微生物降解[6]和光催化降解[7]。其中,基于半导体材料的光催化由于其环境友好性、低能耗以及低成本被认为是解决水中抗生素污染的一个有效方法[8,9]。然而,与染料等污染物相比,光催化降解抗生素相对困难[10,11]。因此,非常需要开发具有更高抗生素降解效率的新型有效光催化剂。

二硫化钼(MoS_2)是一种类似于石墨烯类似物的层

* Corresponding author.

E-mail address: tang1liang@shu.edu.cn (L. Tang), mhwu@shu.edu.cn (M.-H. Wu).

These authors contributed equally to this work.

状结构的过渡金属二硫化物催化剂, 这种结构在抗生素降解的催化作用中引起了极大的关注[12,13]。晶格中的S—Mo—S配位类似于“三明治”结构, 在边缘处产生不饱和现象[14]。此外, MoS₂有着可调的带隙结构, 其间接带隙为1.2(块状MoS₂)~1.8 eV(单层MoS₂) [15,16]。然而, 窄带隙和比表面积的限制阻碍了MoS₂的光催化活性。因此, MoS₂已被制备成不同的形状以改善其催化性能, 如纳米片、纳米颗粒和量子点。MoS₂有两个不同的晶形[17]: 金属相态1T(具有更多的催化活性位点)和半导体相态2H(可以提供更有效的边缘区)。因此, 为了获得MoS₂最大的光催化活性, 有必要找到一种有效的合成方法来获得具有许多边缘活性位点的混合相态的MoS₂。

金属有机骨架(MOF)是一种具有高孔隙率和巨大表面积的结晶材料, 在催化领域具有潜在的应用[18,19]。沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)是MOF家族中典型的一员, 由锌(Zn)离子和咪唑连接基团组成。ZIF-8由于其较大的比表面积、优异的热/化学稳定性和二氧化碳(CO₂)亲和力而得到了广泛的研究[20,21]。因此, 假设将ZIF-8纳米晶体与MoS₂纳米片结合将大大提高材料的比表面积, 从而获得更多的吸附位点和光催化活性中心。反应活性位点的增多可以促进光催化剂光催化降解抗生素的效率。在本工作中, 我们证明了ZIF-8框架紧密地生长在1T/2H-MoS₂纳米片上。就催化性能而言, 复合催化剂本身显示出比MoS₂更大的光催化抗生素降解活性。

2. 实验

2.1. 制备 ZIF-8 纳米片

ZIF-8的合成方法借鉴以前文献所报道的方法[22]。称取1.81 g六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]溶解在10 mL超纯水中; 1.0 g 2-甲基咪唑(2-MeIm, AR)溶解于10 mL氨水(NH₃·H₂O, AR)中。然后将2-甲基咪唑溶液逐滴加入硝酸锌水溶液当中, 之后将混合溶液于常温下磁力搅拌8 h, 接下来将产品离心、洗涤至中性。最后将白色ZIF-8纳米片置于冷冻干燥机中12 h。

2.2. 制备 1T/2H-MoS₂/ZIF-8 复合材料

1T/2H-MoS₂/ZIF-8复合材料的制备采用简便的一锅溶剂热法。即将0.151 g(2 mmol)硫代乙酰胺(TAA, AR≥99.0%)、0.242 g(1 mmol)钼酸钠(Na₂MoO₄,

AR≥99.0%)和0.05 g(0.14 mmol)溴化十六烷基三甲基铵(CTAB, AR)溶解于10 mL超纯水中, 经磁力搅拌5 min。之后称取适量的ZIF-8复合材料(质量分别为8.0 mg、11.2 mg、16.0 mg、24.0 mg和32.0 mg), 再加入40 mL DMF(N, N-二甲基甲酰胺AR≥99.5%)于上述混合溶液中。接下来把混合溶液超声处理2 h, 再转入高压反应釜中于200 °C下反应24 h。最后把黑色产物用无水乙醇和超纯水离心、洗涤3次, 再冷冻干燥。制备所得样品分别被标记为MZ-5、MZ-7、MZ-10、MZ-15和MZ-20(缩写中的数字表示ZIF-8的质量含量分别为5%、7%、10%、15%和20%)。合成过程如图1所示。纯MoS₂是用类似的不添加ZIF-8的一锅溶剂热法进行制备。

2.3. 1T/2H-MoS₂/ZIF-8 复合材料的表征

通过D8 ADVANCE粉末X射线衍射仪(Bruker Corporation, Germany)得到XRD数据。TEM图像是在JEM-2010F透射电子显微镜(TEM, JEOL Ltd., Japan)上得到的, 而SEM图片则是在FESEM-4800(SEM, Hitachi Ltd., Japan)上测得。UV-vis漫反射光谱数据是从Cary 300光谱仪(Agilent Technologies, USA)获得。使用荧光分光光度计(F-7000 fluorescence spectrophotometer, Hitachi Ltd., Japan)得到光致发光(PL)光谱数据, 其中激发波长为365 nm。

2.4. 光催化活性评价指标

1T/2H-MoS₂/ZIF-8复合材料的光催化活性评价是在可见光照射下, 光催化降解环丙沙星(CIP, 纯度≥98.0%, 20 mg·L⁻¹)和盐酸四环素(TC, 纯度≥98.0%, 20 mg·L⁻¹)。模拟光源采用加有λ≥420 nm的300 W氙(Xe)灯(南京斯东科电气设备有限公司)。在每次实验中, 称取20 mg催化剂样品于石英管中, 然后加入50 mL目标污染物水溶液。在照射前, 将溶液于黑暗条件下搅拌30 min。在照射过程中, 从反应器内取出2 mL混合液并用0.45 μm的滤头过滤。随后用TU-1810紫外分光光度计(PERSEE Ltd., China)在最大吸收波长276 nm和357 nm处分别测量CIP和TC相对应的浓度[23,24]。光催化析氢(H₂)反应在带有冷却水的气密石英反应器中进行, 以保持反应温度在25 °C; 使用500 W 氙灯作为自然光源。在照射之前, 将25 mg光催化剂粉末分散在50 mL 15%(体积分数)三乙醇胺(TEOA, AR)水溶液中。在照射期间, 通过气相色谱

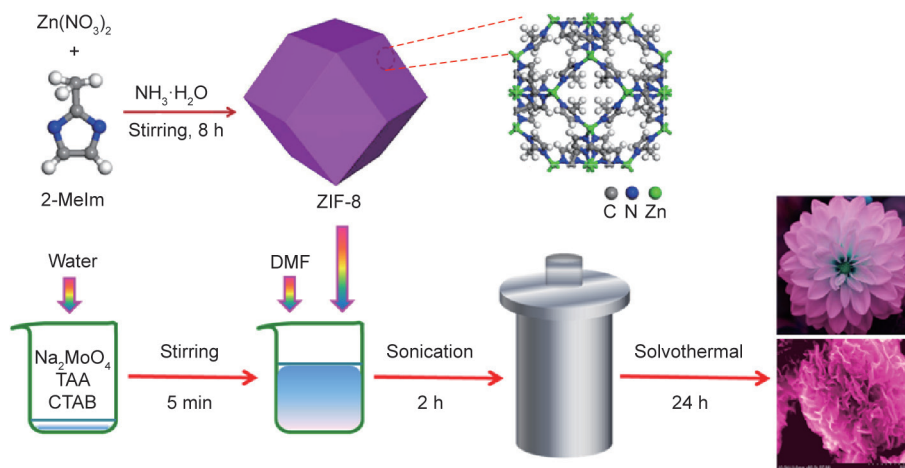


图1. MZ纳米复合材料的合成示意图。

仪 (GC7920, 北京中教金源科技有限公司) 以氮气 (N_2) 作为载气检测 H_2 。将气相色谱 (GC) 曲线的积分峰面积与一定体积的标准 H_2 曲线的积分峰面积进行比较, 然后计算实际的 H_2 量。通过高效液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS, 6460 Triple Quad LC-MS/MS, Agilent) 检测降解中间体。文后 Appendix A 中提供了降解产物的详细分析方法。

2.5. 光电化学表现

在电化学分析仪 (上海辰华 CHI660E 电化学工作站) 上绘制瞬态光电流电化学阻抗谱 (EIS) 和 Mott-Schottky 图。合成后的样品用作工作电极, 而饱和甘汞电极 (SCE) 和铂片分别用作参比电极和对电极。文献中报道了制备光电极的详细方法 [25]。使用具有 420 nm 截止滤光器的 500 W 氙弧灯作为光源。使用阻抗-电位模式进行 Mott-Schottky 测试。EIS 测试在黑暗环境中在 10^5 Hz 和 10^{-2} Hz 的频率范围内的开路电位下进行。所有实验中使用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 水溶液作为电解质。

3. 结果与讨论

3.1. 微观结构与组成

通过 XRD 研究了 MoS_2 和 1T/2H- MoS_2 /ZIF-8 纳米复合材料的结晶度; 测量结果显示在图 2 中。合成的 MoS_2 的 XRD 图像不同于原始的 2H- MoS_2 图像, 在 9.6° 和 18.0° 展示出新的 (002) 和 (002)* 晶面 [26]。根据布拉格方程可以算得, (002) 晶面的晶格间距是 0.95 nm [图 3 (e)], 这跟 TEM 图像测得的晶格间距相对应。层间距增大可以间接表明所制备的 MoS_2 为金属

1T 相 [27]。图 3 (f) 显示 0.27 nm 的条纹间距可以表示 2H- MoS_2 的 (100) 晶面指数。如 Appendix A 中的 Fig. S1 (a) 所示, 与标准值 (JCPDS Card No. 37-1492) 相比, 32.7° 和 58.4° 处的两个衍射峰分别表示 (100) 和 (110) 晶面。结果表明, 局部原子排列与标准 2H- MoS_2 结构保持相同 [28], 证明制备的 MoS_2 是混合相态。此外, 从 Fig. S1 (b) 可以看出, MZ-20 纳米复合材料含有 ZIF-8 晶体, 这表明 ZIF-8 与 MoS_2 纳米片紧密地贴合在一起。MZ-7 和 ZIF-8 的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱如图 4 所示。ZIF-8 的存在具有以下特征峰: 421 cm^{-1} 处的特征峰归因于 Zn—N 键的伸展, 而在 $500 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 区域中的特征峰则是因为咪唑环在平面内弯曲和拉伸引起的 [29]。值得注意的是, 我们在 MZ-7 纳米复合材料也观察到这些特征峰的位置。可以从 Fig. S2 中看出, MZ 系列复合材料的特征峰与纯 MoS_2 保持一致, 证实了金属相 MoS_2 已成功制备。

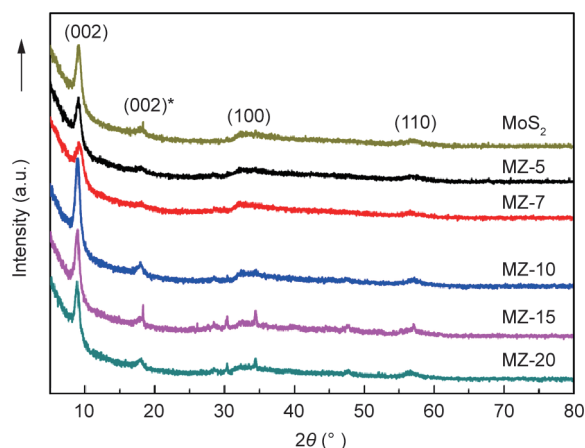


图2. MZ纳米复合材料与 MoS_2 的 XRD 图像。

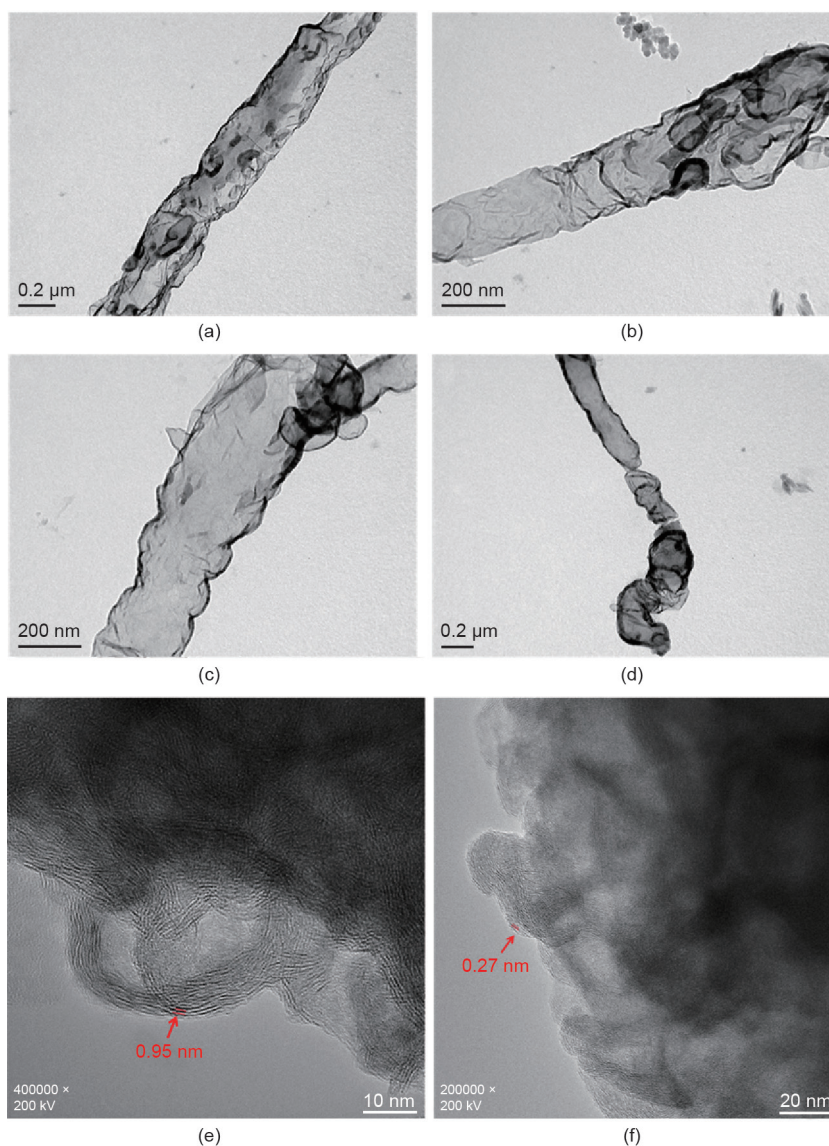


图3. (a)~(d) MZ-7纳米复合材料的TEM; (e)~(f) MZ-7纳米复合材料的高倍率TEM。

我们通过SEM (Fig. S3) 和TEM (图3) 对纯 MoS_2 、MZ-7和MZ-20样品进行了测试, 以研究ZIF-8晶体与 MoS_2 的贴合程度。如Figs. S3 (a) 和 (b) 所示, MZ-7呈现花状结构。此外, 这些薄片花不是彼此完全隔离的, 而是常叠加在一起。ZIF-8的小颗粒紧密贴合在花状1T/2H- MoS_2 表面上。通过仔细观察MZ-7的形态, 结果显示许多卷曲和交错的纳米片在表面上密集生长。在MZ-20中花状结构逐渐消失, 呈现出ZIF-8覆盖的光滑表面。这种结构变化的原因可能是ZIF-8含量的增加会影响1T/2H- MoS_2 的各向异性生长和花状结构的形成。图3 (a)~(d) 是单个MZ-7花瓣纳米片的TEM图

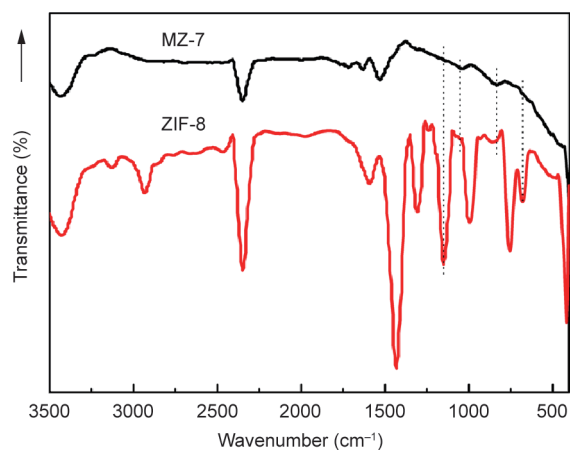


图4. MZ-7和ZIF-8的FT-IR光谱。

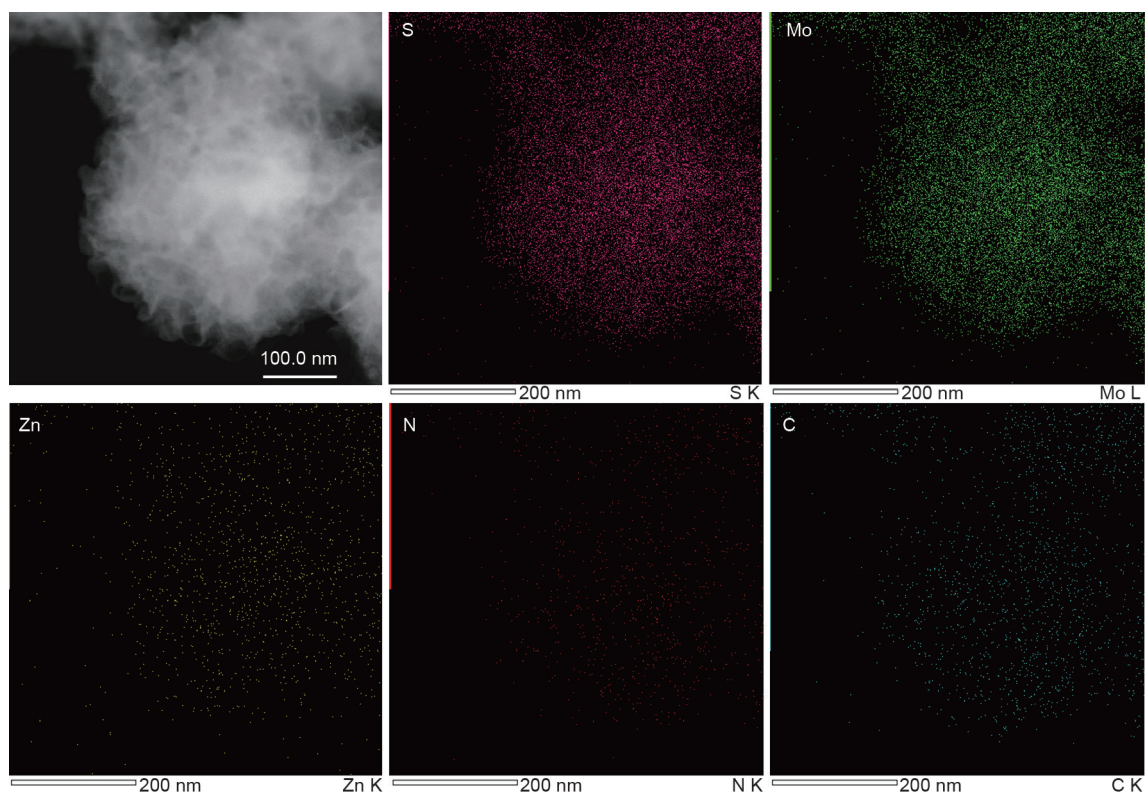


图5. MZ-7纳米复合材料的(EDS)能量色散谱元素映射数据。

像, 1T/2H-MoS₂纳米片卷曲以形成管状结构。ZIF-8颗粒部分附着在管状1T/2H-MoS₂结构上。在电子束照射下, 这些纳米片极其透明, 这表明纳米片非常薄[图3(b)和(c)]。超薄管状结构更有利于光激电子的快速传输, 从而降低复合率。图5显示MZ-7纳米复合材料中元素硫(S)、钼(Mo)、Zn、氮(N)和碳(C)的存在。值得注意的是, 这些元素均匀地分布在整个MZ-7中, 并且进一步证实ZIF-8高度均匀分散并附着在1T/2H-MoS₂上。

已制备材料的孔特征和比表面积测试采用N₂物理吸

附法(图6)。MZ-5、MZ-7、MZ-10、MZ-15和MZ-20的N₂吸附/解吸等温线是IV型吸附曲线[图6(d)和图S4(a)~(c)]。在较高的相对压力(P/P_0)下, MZ-7样品与其他制备的样品相比表现出更高的吸附性能, 表明有累积孔隙的存在[30]。与MZ纳米复合材料不同, ZIF-8显示出独特的I型等温线[Fig. S4(d)]。MZ-5、MZ-7、MZ-10、MZ-15和MZ-20的比表面积分别是17.789 m²·g⁻¹、33.308 m²·g⁻¹、25.150 m²·g⁻¹、11.482 m²·g⁻¹和27.354 m²·g⁻¹(Table S1)。这些发现表明MZ-7与其他纳米复合材料相

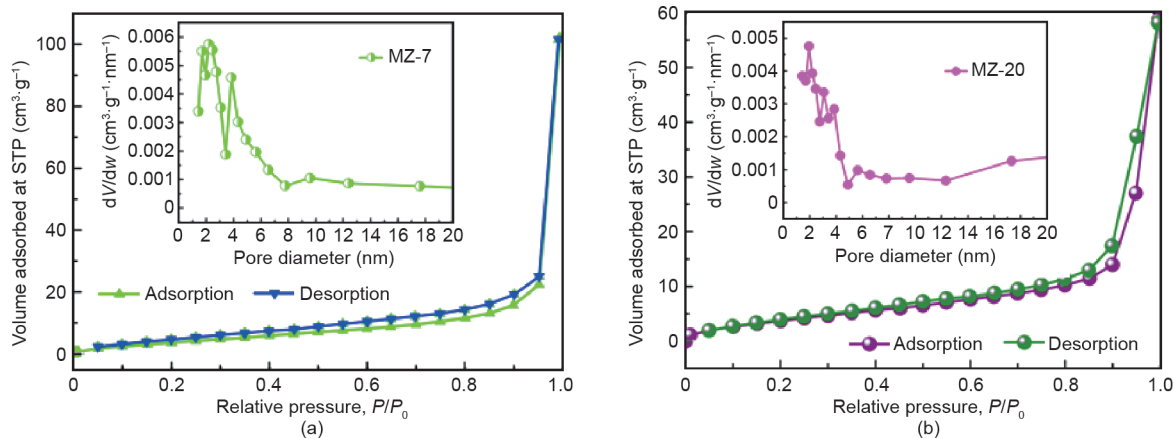


图6. MZ-7 (a) 和MZ-20 (b) 的吸附等温曲线和孔径分布数据。STP: 标准温度和压力。

比,可以提供更多的吸附位点和光催化活性中心。另外,如图6 (a)所示, MZ-7的孔径主要集中在2~8 nm,这与Barrett-Joyner-Halenda孔径分布曲线保持一致。如图6 (b)所示, MZ-20的孔径分布曲线表明其孔径主要集中在1~6 nm。这可能是由于ZIF-8的加入会影响1T/2H-MoS₂的粒径。考虑到各种孔隙协同效应和较高的比表面积,这有利于目标污染物分子的快速传质和光生电子的传输[31],因此MZ-7才能具有较高的光催化性能。

通过X射线光电能谱(XPS)进一步证实了1T/2H-MoS₂/ZIF-8纳米材料的元素组成和功能表征。

在图7 (a)中, XPS测量光谱显示MZ-7主要由元素S、Mo、Zn、C和N组成。S 2p的XPS结果显示在图7 (b)中。MZ-7在163.8 eV、162.4 eV和160.9 eV处有3个峰值,可分别对应于S 2p_{1/2}和S 2p_{3/2}[32]。如图7 (c)所示, MZ-7的Mo 3d光谱所在的4个峰位置分别是235.0 eV、231.7 eV、228.1 eV和225.3 eV,这证实了Mo 3d_{5/2}和3d_{3/2}的存在[23]。MZ-7和MoS₂的S 2p和Mo 3d的XPS光谱相互比较,我们可以发现MZ-7的S 2p和Mo 3d光谱向更高的结合能转移了大约0.7 eV,这满足了在形成1T-MoS₂之前所观察到的弛豫能量。结合能显著增

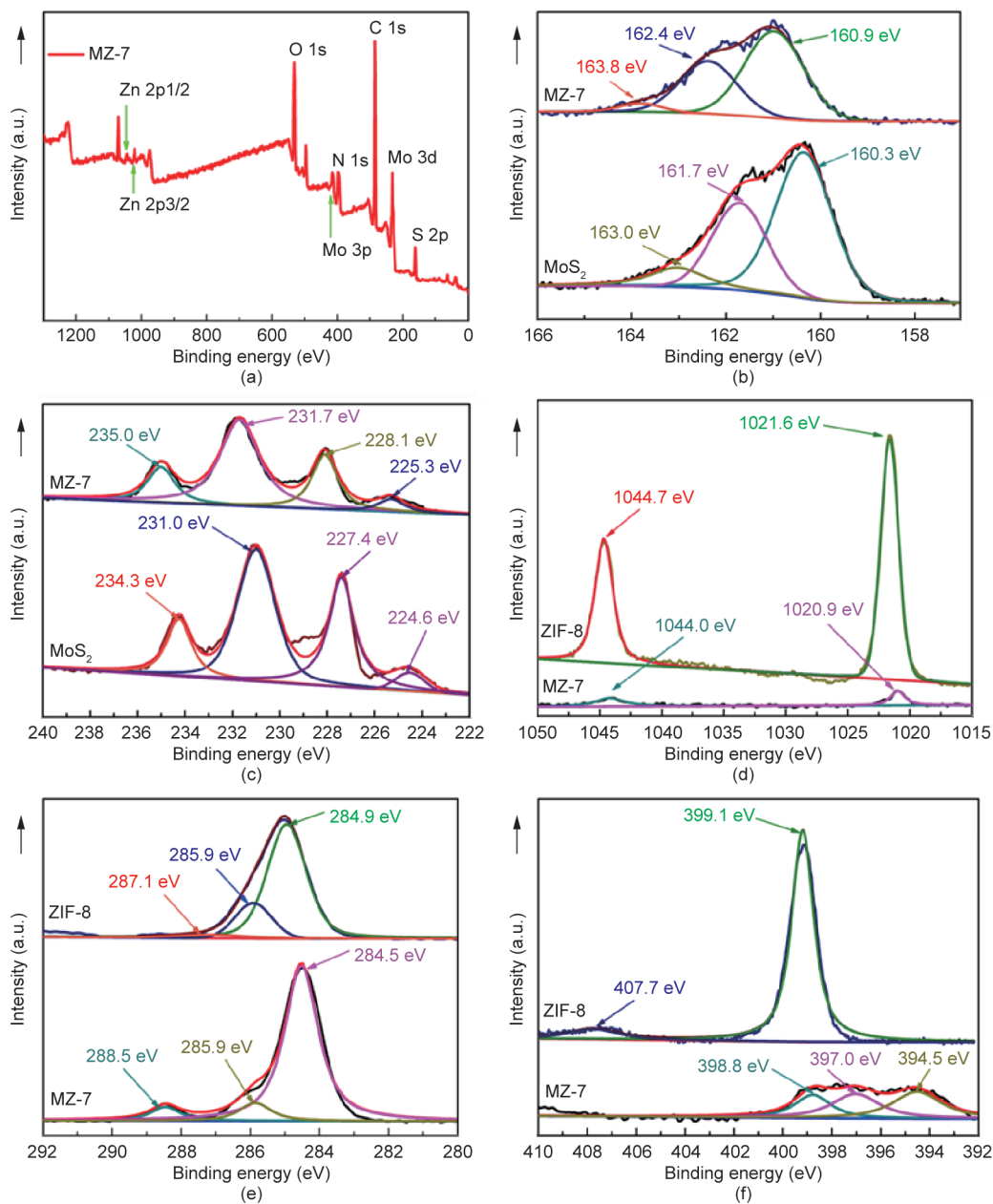


图7. 比较MZ-7与纯MoS₂、ZIF-8的XPS光谱。(a) 全谱;(b) S 2p;(c) Mo 3d;(c) Zn 2p;(e) C 1s;(f) N 1s。

加0.7 eV, 这是由于电子密度的损失导致的[33], 这可以产生更多的活性空位, 从而提高光催化效果。如图6(d)~(f)所示, 包含ZIF-8的复合材料MZ-7含有元素Zn、C和N。在1044.0 eV (Zn 2p_{1/2})和1020.9 eV (Zn 2p_{3/2})处分别观察到峰的存在, 其与ZIF-8结构的Zn²⁺相容[图7(d)]。相比之下, ZIF-8中两个峰的位置分别在1044.7 eV和1021.6 eV。MZ-7中的Zn²⁺的峰位置却负向偏移了0.7 eV, 这可能是由于电子的转移所导致的[34]。在C 1s XPS光谱图像中[图7(e)], MZ-7中3个峰位置分别是288.5 eV、285.9 eV和284.5 eV, 这可以各自归属于羧基碳(O=C—O)、羟基碳(C—O)和sp²杂化碳(C—C)[35]。在图7(f)中, N 1s的峰位置是398.8 eV、397.0 eV和394.5 eV, 这可能是由C—N键中的氮和2-甲基咪唑引起的[36]。XPS结果表明, MoS₂与ZIF-8表面紧密贴合, 且特定元素明显地存在于复合材料中。可以很明显地看出MoS₂/ZIF-8复合材料中的S 2p、Mo 3d和Zn 2p峰的位置发生了轻微偏移, 表明MoS₂和ZIF-8彼此相互作用。很有可能是在溶剂热处理过程中, ZIF-8纳米晶体嵌入MoS₂纳米片中[37]。因此, 上述分析表明在该工作中成功合成了1T/2H-MoS₂。更重要的是, 结果表明制备的样品本身具有比MoS₂或ZIF-8更多的活性位

点和更显著的光催化性能。

通过UV-vis DRS测量MZ纳米复合材料和MoS₂的吸收光性能。图8(a)显示所有样品在200~800 nm之间都有着优越的光吸收性能。纯ZIF-8只在约225 nm处检测到紫外线的特征吸收 [Fig. S5(a)]。但是, 在ZIF-8与1T/2H-MoS₂有效复合过后, 光吸收能力得到质的飞跃, 表明复合材料在增强光催化作用中的重要性。该发现意味着ZIF-8和1T/2H-MoS₂之间的异质结吸收可见光导致更多产生电子-空穴对的产生, 这进一步提升了光催化性能。不同纳米复合材料的波长与光子能量(eV)之间的关系可以通过下面提供的Kubelka-Munk函数(K-M函数)计算得出[38]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

式中, R 为反射率; $F(R)$ 与吸收系数(α)成正比。

K-M函数与所有合成的复合材料的波长之间的关系如图8(b)所示。如图8(c)和(d)所示, 1T/2H-MoS₂和ZIF-8的带隙能量(E_g)是从 $(ah\nu)^{1/2}$ [或 $(ah\nu)^2$]对光能的曲线的切线估算的。1T/2H-MoS₂、ZIF-8[Fig. S5(b)]和MZ-7的带隙分别为1.13 eV、5.12 eV和1.05 eV,

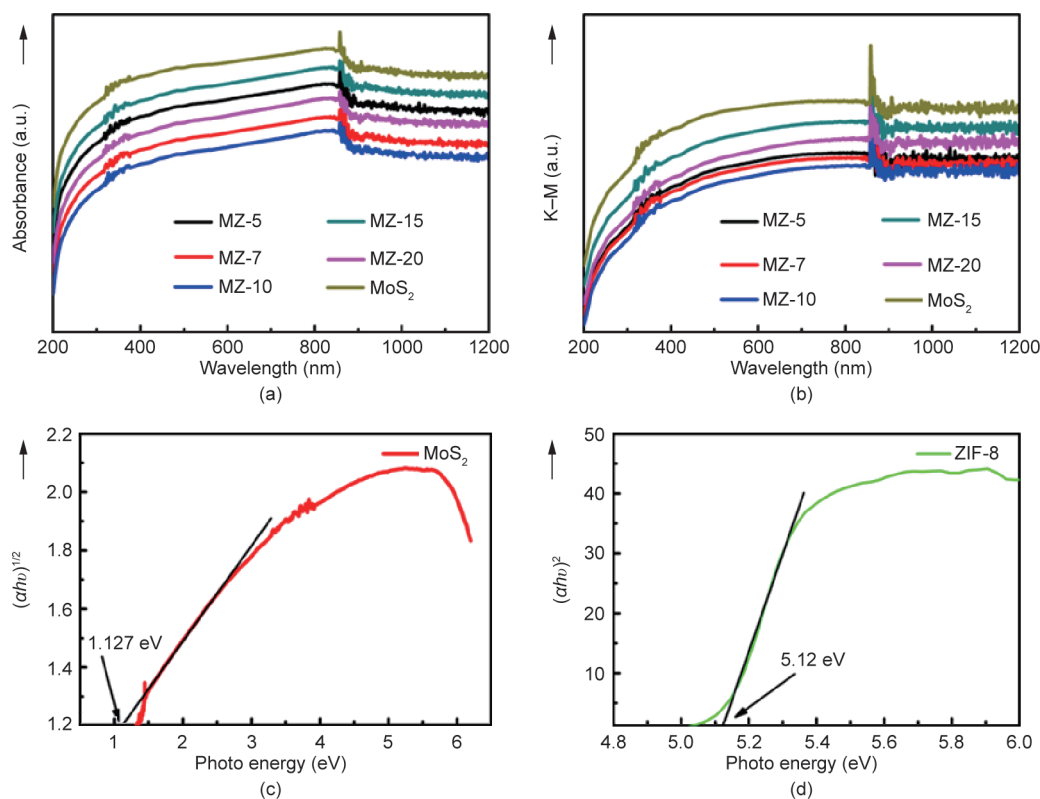


图8. (a) MZ纳米复合材料和纯MoS₂的紫外漫反射数据; (b) MZ纳米复合材料的K-M函数图; (c) 纯MoS₂的 $(ah\nu)^{1/2}$ 与光子能量的关系曲线图; (d) 纯ZIF-8的 $(ah\nu)^2$ 与光子能量的关系曲线图。

这说明引入1T/2H-MoS₂可以有效地减小ZIF-8的带隙值。所有结果表明样品在可见光区域的响应程度的提升；这就使得复合材料现在可以产生更多的光生载流子，从而提高光催化性能。

3.2. 光催化性能

为了评估MZ系列样品在环境修复中的用途，通过光催化降解CIP和TC来评估复合材料的光催化活性。从图9(a)可以看出，所有样品都对CIP有催化降解性能。其中，MZ-7具有最好的光催化降解效果，这与比表面积分析结果相对应。随着ZIF-8含量的增多，样品的光催化降解效果先提升后减缓。在可见光照射180 min后，CIP的降解效率达到了93.2%，是1T/2H-MoS₂光催化降解效率的1.21倍。图9(b)描述了不同ZIF-8含量的MZ纳米复合材料和纯MoS₂对ICP的光降解动力学过程。CIP降解的动力学曲线符合伪一级线性变换 $\ln(C/C_0) = -kt$ [39]。同时，MZ-7的伪一级反应动力学(k)值(0.0099 min⁻¹)分别是MZ-20和纯MoS₂的1.29倍和1.71倍；这可归因于1T/2H-MoS₂超薄纳米结构片和ZIF-8之间的耦合为光

生电荷载体的快速转移提供了途径。少量CTAB有助于1T/2H-MoS₂产生超薄纳米片[40]。

值得注意的是，在可见光照射180 min后，光催化剂MZ-7对TC的去除效率达到了75.6%[图9(c)]。如图9(d)所示，MZ-7的 k 值为0.0049 min⁻¹ (是MZ-15的1.53倍)。这可归因于光生载流子在1T-MoS₂上的快速分离；另一个重要因素是多孔ZIF-8提供了更多的反应活性位点，增强了光催化降解的进程。有趣的是，通过在1T/2H-MoS₂的表面上掺杂ZIF-8可以改善光催化活性。1T-MoS₂具有优异的导电性并加速电子的传导，2H-MoS₂则是提供了更多的边缘效应和活性位点。此外，ZIF-8增加了MZ-7的比表面积，使其具有更多的催化中心。另外，1T/2H-MoS₂和ZIF-8之间的协同合作效应在CIP和TC的降解中起了重要作用。

在可见光照射($\lambda \geq 420$ nm)下，通过在TEOA水溶液中进行光催化析氢反应来评估光催化活性。如图Fig. S6所示，ZIF-8的含量显著影响制氢效率。结果表明，MZ-7具有最大的光催化活性，产氢率为61.45 mmol·h⁻¹·g⁻¹，是纯MoS₂的1.79倍。因此，该实验表明，添加适量的

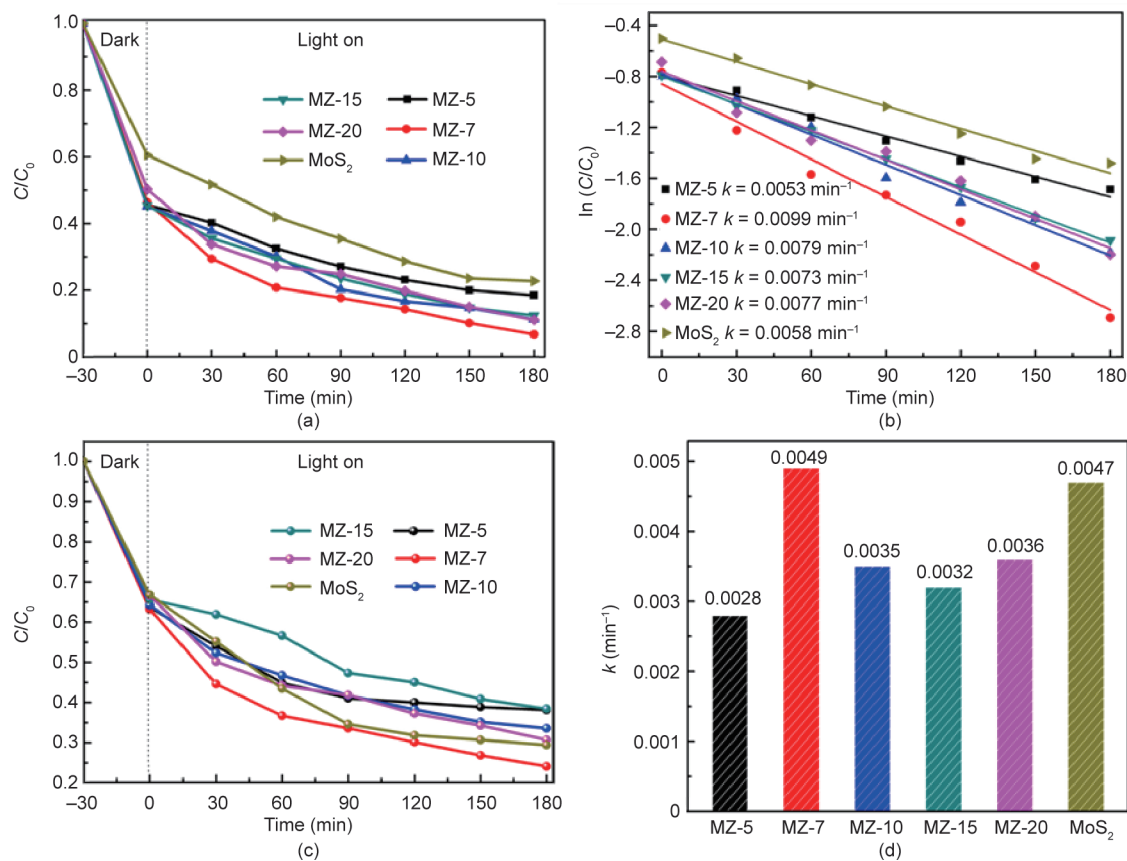


图9. MZ纳米材料和纯MoS₂对CIP (a, b) 和TC (c, d) 的光降解效率和光降解速率常数。C/C₀: normalized concentration.

ZIF-8增加了材料的导电性, 并且提供了更大的暴露边缘表面, 从而改善了1T/2H-MoS₂产生氢气的催化活性。这些发现也解释了由于混合态的存在和MZ-7边界引起的结构扭曲对光催化活性的改善[41]。这些结果都证实, 1T/2H-MoS₂和ZIF-8之间良好的界面异质结有助于有效的电荷转移和e⁻-h⁺分离。

3.3. MZ 复合材料的重现性和稳定性

为了评估复合材料催化剂在实际应用中的可能性, 测试了MZ-7的重现性和稳定性。重复性实验的目标污染物用CIP代替, 溶液浓度为20 mg·L⁻¹, 光催化剂的质量为20 mg。如图10 (a) 所示, 在重复两次光催化降解CIP过后, 运行了180 min的第三次重复性实验对CIP的去除率仍达到90%。MZ-7的光催化活性没有显著降低, 这表明MZ-7光催化剂具有高稳定性, 可以在实际应用中重复使用。XRD结果显示MZ-7在反应之前和之后是化学稳定的[图10 (b)]。

3.4. 光催化机理讨论

MZ-7复合材料虽然取得了较为可喜的抗生素降解性能, 但为了进一步阐明光催化机理, 进行了活性物质清除实验。3种典型的清除剂(剂量: 1 mmol·L⁻¹)——异丙醇、EDTA-2Na和ρ-苯醌分别被用作·OH、h⁺和·O₂⁻的清除剂[42]。实验基本条件为: CIP水溶液为20 mg·L⁻¹, MZ-7的样品质量为20 mg。如图11 (a) 所示, 加入EDTA-2Na后, CIP的光催化降解受到显著抑制, 这意味着h⁺在光催化反应中起着积极作用。此外, 在异丙醇存在下, CIP的光降解被抑制, 证实·OH在光催化中起次要作用。然而, 加入对苯醌后CIP的降解效果与不存在

清除剂相当, 表明活性物质·O₂⁻的含量微乎其微。

图11 (b) 所示的荧光(PL)光谱图提供了关于光致电子空穴(e⁻-h⁺)对的分离效率的信息[43]。结果表明, ZIF-8和1T/2H-MoS₂的结合可以显著降低PL强度, 这证实了转移到ZIF-8表面的e⁻-h⁺对的重组受到阻碍。这个结果可以理解为因为花状的1T/2H-MoS₂对光激发电子通过多个途径的快速转移加速了传导速率, 而且降低了电子-空穴重组的机会。已被证实的是, 1T/2H-MoS₂和ZIF-8之间的表面异质结结构可以有效地增强电子-空穴迁移, 因此能够提升光催化性能。为了进一步阐明上述结果, 通过研究EIS和光电流来评估光生电荷分离和转移性能。如图11 (c) 所示, 在EIS奈奎斯特阻抗图中, MZ-7的圆弧半径明显小于纯1T/2H-MoS₂和ZIF-8, 这证实了MZ-7具有增强的光致电荷载流子分离和迁移能力。Fig. S7为MZ-5、MZ-7、MZ-10、MZ-15和MZ-20的EIS奈奎斯特图。可以看出, MZ-7的圆弧半径小于其他样品的圆弧半径, 这表明在抗生素降解过程中改善了光生载流子的转移以及加速了电荷的分离[44]。异质结构还有助于提高电荷转移效率。图11 (d) 显示光电流-时间曲线, 其表明与1T/2H-MoS₂和ZIF-8相比, 在可见光照射下, MZ-7的光电流响应显著改善。该发现表明MZ-7具有最快的电子-空穴对分离效率, 这与上述PL荧光光谱图像的结论一致。

Mott-Schottky测量结果进一步阐明了这一结论。进一步测量Mott-Schottky曲线是为了确定MZ-7、MoS₂和ZIF-8的能带结构。所有分析测试均在黑暗中以1 kHz频率进行。如图12 (a) 所示, 图像的斜率表示MZ-7是典型的n型半导体。在pH=7时, 其平带电位相对于饱和甘汞电极(SCE)约为-0.57 V, 而转化为标准氢电极(NHE)

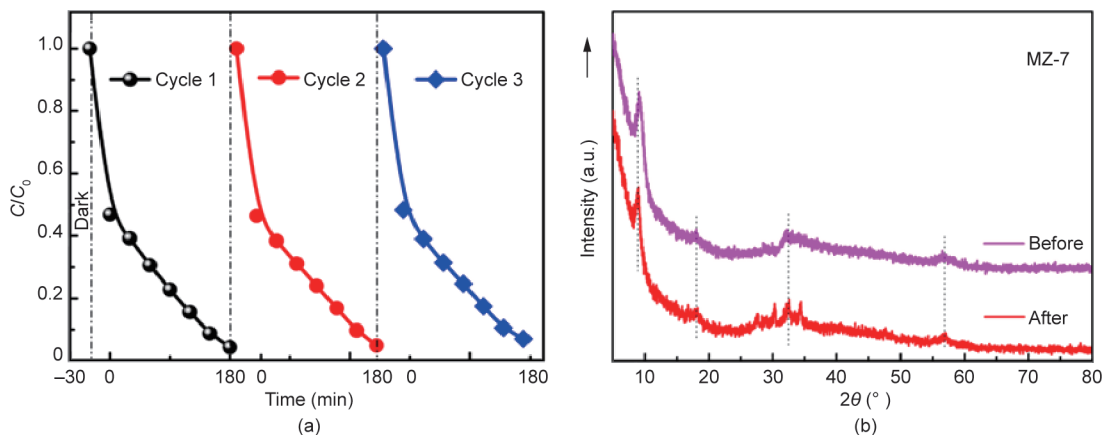


图10. (a) MZ-7对CIP的循环降解图线; (b) 光催化反应前后MZ-7复合材料的XRD图谱。

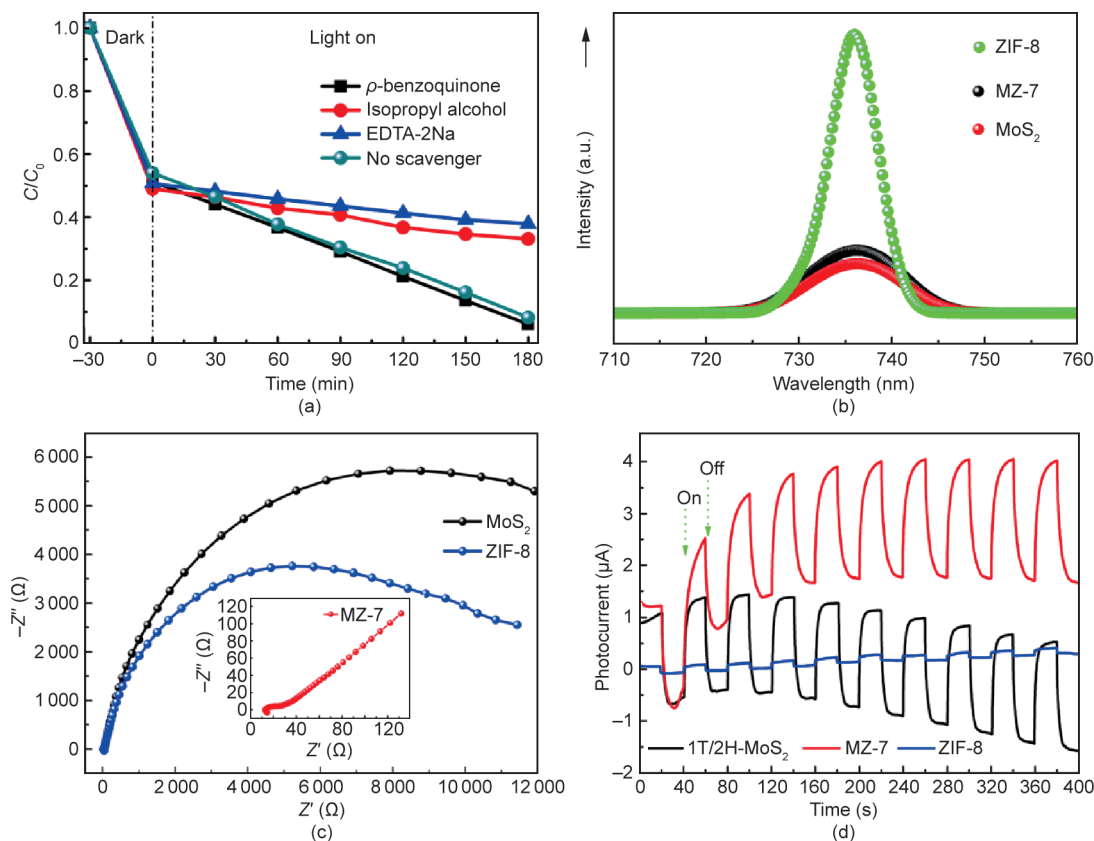


图11. (a) 不同清除剂对MZ-7光催化降解CIP的影响 ($C_{CIP} = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); MoS₂、MZ-7和ZIF-8的PL荧光光谱图 (b) 和EIS奈奎斯特阻抗图 (c); (d) 1T/2H-MoS₂、MZ-7和ZIF-8的瞬态光电流-时间响应图像。

时的值为 -0.33 V [45]。根据以往的文献， n 型半导体的导带 (CB) 电位比平带电位低 -0.1 V [46,47]。因此经过计算可以得到，相对于标准氢电极 (NHE)，MZ-7的导带电位为 -0.43 V ，此值比 O_2/O_2^- (-0.33 V vs NHE) 的电位还要低[48]。类似地，可以计算出MoS₂的ECB相对于NHE的值为 -0.14 [图12 (a) 中的插图]。如图12 (b) 所示，ZIF-8的ECB计算为相对于NHE为 -1.51 V 。同时考虑到MZ-7的UV-vis DRS光谱，MZ-7的价带 (VB)

电位计算为相对于NHE为 1.05 V ，低于 OH^-/OH (1.99 V vs NHE) [49]。这一发现表明，MZ-7不能通过氧化 OH^- 产生 $\cdot\text{OH}$ ，而是通过 h^+ 间接产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。然而，ZIF-8的价带上的空穴与羟基反应得到 $\cdot\text{OH}$ 。结果发现 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是抗生素降解过程中极为重要的氧化剂。基于以上分析，可以进一步证明 h^+ 在TC和CIP的光催化降解中起不可替代的作用。通过UV-vis DRS光谱数据可知MZ-7纳米复合材料对可见光有优异的吸收性能。此

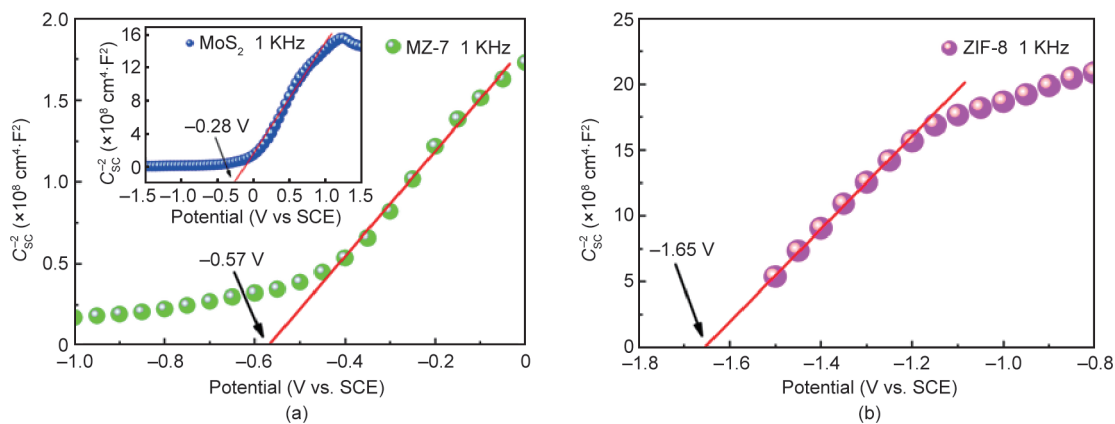


图12. MoS₂、MZ-7和ZIF-8的Mott-Schottky曲线图。

外, 清除剂测试实验表明, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 在光催化降解中起关键作用。这些表征表明 MoS_2 和 ZIF-8 的相互作用产生了具有突出的光催化降解性质的复合物。 $1\text{T}/2\text{H-MoS}_2$ 的超薄管状结构有利于光激发电子的捕获, ZIF-8 提供更多的催化中心, 增加反应和吸附活性位点, 这些确保了 MZ-7 的光催化降解能力。

3.5. CIP 和 TC 降解路径探究

为了更好地理解 MZ-7 纳米复合材料对CIP的降解途径, 通过液相色谱和质谱(LC/MS)检测光催化降解反应过程中产生的氧化产物。发现了9种中间产物, 分别是 P1 ($m/z=330$)、 P2 ($m/z=304$)、 P3 ($m/z=362$)、 P4 ($m/z=334$)、 P5 ($m/z=291$)、 P6 ($m/z=348$)、 P7 ($m/z=318$)、 P8 ($m/z=261$)和 P9 ($m/z=288$)。可以清

楚地发现中间产物的分子量降低, 这表明CIP在 MZ-7 反应体系中被有效地降解。基于上述结果和以往文献, 提出了3种主要的CIP降解途径, 如图13所示。在途径i中, CIP中的氟原子被羟基取代, 在取代后首先产生 P1 。最后, 通过环氧化形成 P2 、 P7 和 P8 [50,51]。在途径ii中, 由于哌嗪环被 $\cdot\text{OH}$ 攻击[52,53], 哌嗪侧链逐渐被氧化降解。CIP分子中的喹啉环氧化过程在途径iii中提出[54,55]。中间产物 P6 ($m/z=348$)通过CIP和羟基的组合形成。另外, 中间产物 P9 由 P6 ($m/z=348$)中的水分子和羧基的损失形成。因此, 原始的CIP分子和中间体最终被氧化成较小的分子, 包括水(H_2O)和 CO_2 。

本研究还使用LC-MS研究了TC在光催化降解过程中的转化产物。通过质谱法阐明了产物的可能结构。在途径i中(图14), TC通过羟基化转化为 TC-1 [56]。随

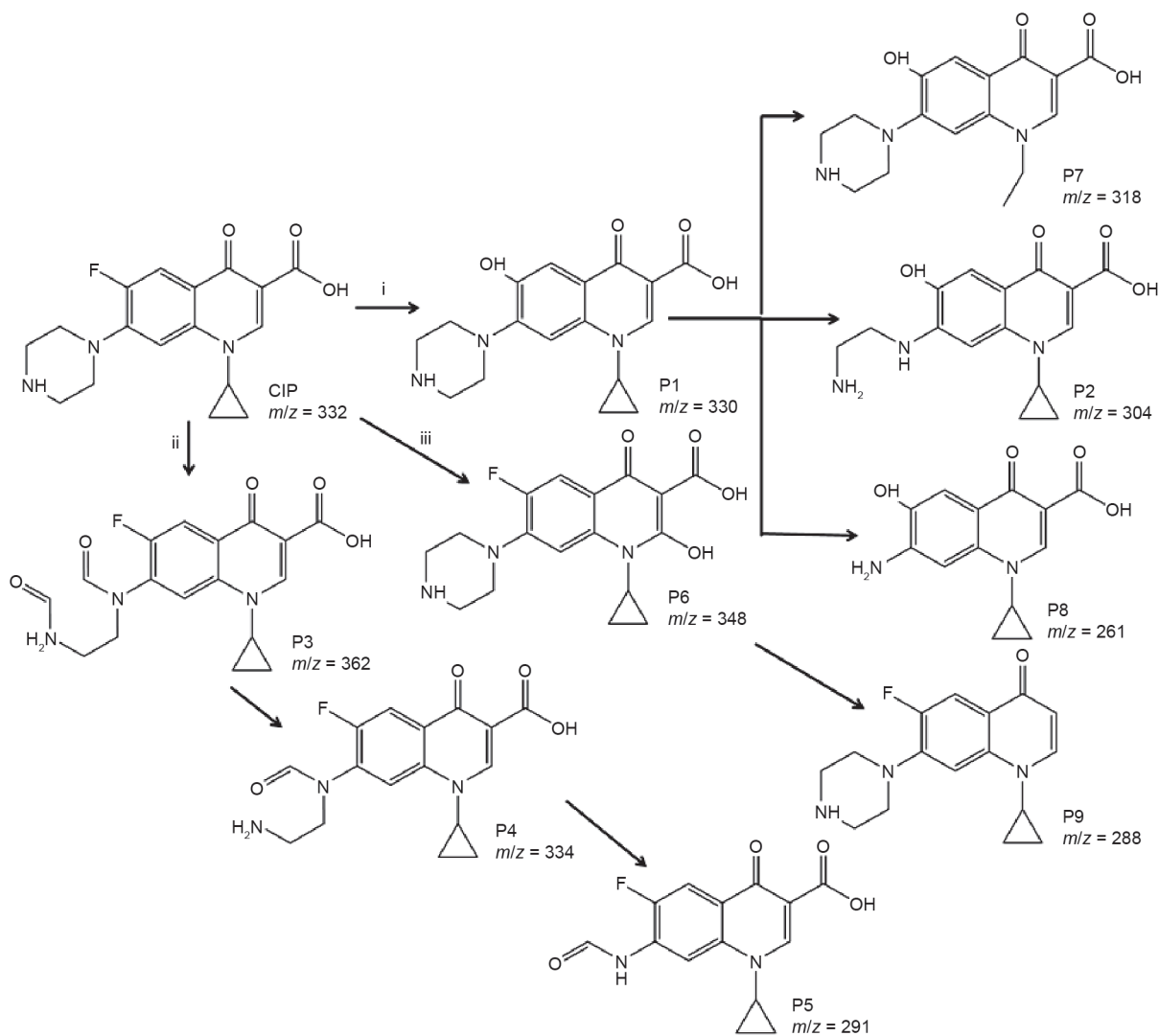


图13. MZ-7 降解环丙沙星可能的降解路径。 m/z : 质荷比。

后, TC-1上的氨基甲基被·OH攻击, 导致有机化合物TC-2的形成[57]。之后, 通过与TC-1在C=C双键处损失NH₃的反应产生TC-7。中间体TC-7通过失去H₂O转化为TC-8。最后, 通过氧化反应将TC-8改为TC-9、TC-10、TC-11和TC-12[58]。在途径ii中, TC通过去除—CONH₂和加成反应形成TC-3。同时, 随着可见光照射时间的增加, TC-3通过—N(CH₃)₂的损失而变为TC-4[58,59]。随后, TC-4被进一步氧化并分解成TC-6。最后, 中间产物进一步被矿化成其他小分子, 包括CO₂和H₂O。

4. 结论

通过简单可行的一锅溶剂热法合成了高效的可见光响应1T/2H-MoS₂/ZIF-8复合材料。MZ-7纳米复合材料在可见光照射下对TC和CIP的光催化降解能力明显高于纯MoS₂。其中, 混合相MoS₂增强了电子传导性并增加了活性位点的密度, 从而提高了电子转移能力和传质效

率。此外, MoS₂的超薄长管状结构有助于光激发电子的快速传输并减少重组, 从而增强TC和CIP的降解。本研究可能为开发高效的MOF基和1T/2H-MoS₂复合材料应用到环境净化和修复领域提供了新的见解。

致谢

本文作者非常感谢国家自然科学基金(41573096和21707064)、长江学者和大学创新研究团队(IRT_17R71), 以及国家环境保护综合地表水-地下水污染控制重点实验室、广东省土壤和地下水污染控制重点实验室(2017B030301012)提供的资金支持。

Compliance with ethics guidelines

Wen-Qian Chen, Lin-Yue Li, Lin Li, Wen-Hui Qiu, Liang Tang, Ling Xu, Ke-Jun Xu, and Ming-hong Wu

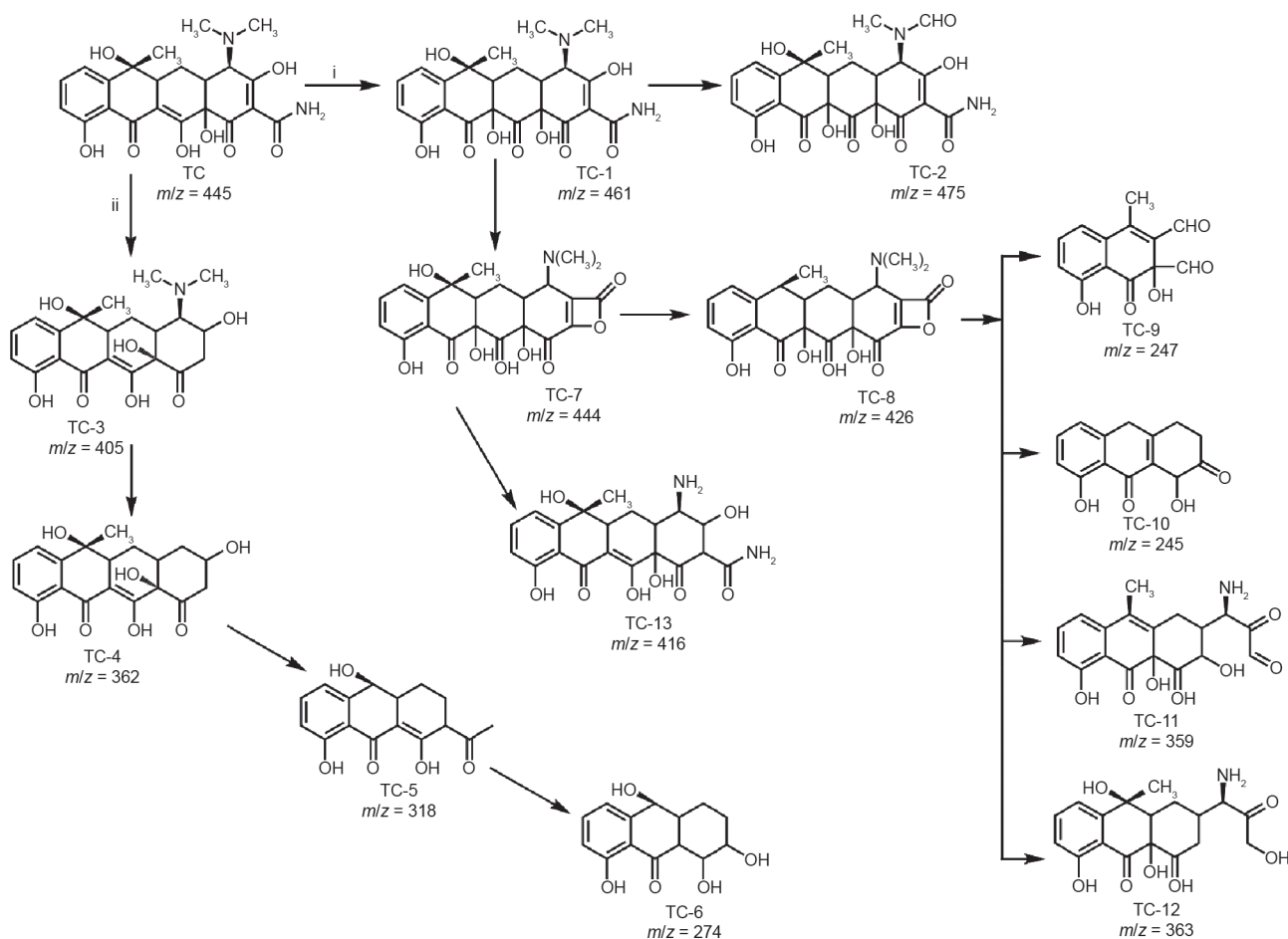


图14. MZ-7纳米复合材料光催化降解TC的可能路径。

declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.02.003>.

References

- [1] Zhu Z, Lu Z, Wang D, Tang X, Yan Y, Shi W, et al. Construction of high-dispersed Ag/Fe₃O₄/g-C₃N₄ photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity. *Appl Catal B* 2016;182:115–22.
- [2] Di J, Xia J, Ji M, Wang B, Yin S, Zhang Q, et al. Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight. *Appl Catal B* 2016;183:254–62.
- [3] Liu X, Steele JC, Meng XZ. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: a review. *Environ Pollut* 2017;223:161–9.
- [4] Li M, Liu Y, Liu S, Shu D, Zeng G, Hu X, et al. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrirotiacetic acid nanocomposite: competition and enhancement mechanisms. *Chem Eng J* 2017;319:219–28.
- [5] Song Q, Fang Y, Liu Z, Li L, Wang Y, Liang J, et al. The performance of porous hexagonal BN in high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution. *Chem Eng J* 2017;325:71–9.
- [6] Wang J, He MF, Zhang D, Ren Z, Song T, Xie J. Simultaneous degradation of tetracycline by a microbial fuel cell and its toxicity evaluation by zebrafish. *RSC Adv* 2017;7(70):44226–33.
- [7] Lei ZD, Wang JJ, Wang L, Yang XY, Xu G, Tang L. Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons. *J Hazard Mater* 2016;312:298–306.
- [8] Han J, Zheng X, Zhang L, Fu H, Chen J. Removal of SO₂ on a nanoporous photoelectrode with simultaneous H₂ production. *Environ Sci Nano* 2017;4(4):834–42.
- [9] Tang L, Wang J, Jia C, Lv G, Xu G, Li W, et al. Simulated solar driven catalytic degradation of psychiatric drug carbamazepine with binary BiVO₄ heterostructures sensitized by graphene quantum dots. *Appl Catal B* 2017;205:587–96.
- [10] Liu N, Huang W, Zhang X, Tang L, Wang L, Wang Y, et al. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB. *Appl Catal B* 2018;221:119–28.
- [11] Tang L, Jia C, Xue Y, Li L, Wang A, Xu G, et al. Fabrication of compressible and recyclable macroscopic g-C₃N₄/GO aerogel hybrids for visible-light harvesting: A promising strategy for water remediation. *Appl Catal B* 2017;219:241–8.
- [12] Liu Z, Gao Z, Liu Y, Xia M, Wang R, Li N. Heterogeneous nanostructure based on 1T-phase MoS₂ for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(30):25291–7.
- [13] Voiry D, Salehi M, Silva R, Fujita T, Chen M, Asefa T, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Lett* 2013;13(12):6222–7.
- [14] Jin X, Fan X, Tian J, Cheng R, Li M, Zhang L. MoS₂ quantum dot decorated g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced hydrogen evolution performance. *RSC Adv* 2016;6(58):52611–9.
- [15] Liu X, Jiang L, Jiang X, Tian X, Huang Y, Hou P, et al. Design of superior ethanol gas sensor based on indium oxide/molybdenum disulfide nanocomposite via hydrothermal route. *Appl Surf Sci* 2018;447:49–56.
- [16] Butler SZ, Hollen SM, Cao L, Cui Y, Gupta JA, Gutiérrez HR, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano* 2013;7(4):2898–926.
- [17] Gigot A, Fontana M, Serrapede M, Castellino M, Bianco S, Armandi M, et al. Mixed 1T–2H phase MoS₂/reduced graphene oxide as active electrode for enhanced supercapacitive performance. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(48):32842–52.
- [18] Song Z, Liu W, Cheng N, Norouzi Banis M, Li X, Sun Q, et al. Origin of the high oxygen reduction reaction of nitrogen and sulfur co-doped MOF-derived nanocarbon electrocatalysts. *Mater Horiz* 2017;4(5):900–7.
- [19] Liu S, Chen F, Li S, Peng X, Xiong Y. Enhanced photocatalytic conversion of greenhouse gas CO₂ into solar fuels over g-C₃N₄ nanotubes with decorated transparent ZIF-8 nanoclusters. *Appl Catal B* 2017;211:1–10.
- [20] Cardoso JC, Stulp S, De Brito JF, Flor JBS, Frem RCG, Zanonni MVB. MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media. *Appl Catal B* 2018;225:563–73.
- [21] Wan L, Shamsaei E, Easton CD, Yu D, Liang Y, Chen X, et al. ZIF-8 derived nitrogen-doped porous carbon/carbon nanotube composite for high-performance supercapacitor. *Carbon* 2017;121:330–6.
- [22] Zhang Y, Lu Y, Feng S, Liu D, Ma Z, Wang S. On-site evolution of ultrafine ZnO nanoparticles from hollow metal-organic frameworks for advanced lithium ion battery anodes. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2017;5(43):22512–8.
- [23] Lu X, Wang Y, Zhang X, Xu G, Wang D, Lv J, et al. NiS and MoS₂ nanosheet commodified graphitic C₃N₄ ternary heterostructure for high efficient visible light photodegradation of antibiotic. *J Hazard Mater* 2018;341:10–9.
- [24] Zhou C, Lai C, Xu P, Zeng G, Huang D, Li Z, et al. Rational design of carbon-doped carbon nitride/Bi12O17Cl2 composites: a promising candidate photocatalyst for boosting visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline. *ACS Sustain Chem & Eng* 2018;6(5):6941–9.
- [25] Zhao K, Zhang X, Zhang L. The first BiOI-based solar cells. *Electrochem Commun* 2009;11(3):612–5.
- [26] Wang D, Xiao Y, Luo X, Wu Z, Wang YJ, Fang B. Swollen ammoniated MoS₂ with 1T/2H hybrid phases for high-rate electrochemical energy storage. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5(3):2509–15.
- [27] Zhang X, Liang Y. Nickel hydr(oxy)oxide nanoparticles on metallic MoS₂ nanosheets: a synergistic electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Adv Sci* 2018;5(2):1700644.
- [28] Wu D, Wang Y, Wang F, Wang H, An Y, Gao Z, et al. Oxygen-incorporated few-layer MoS₂ vertically aligned on three-dimensional graphene matrix for enhanced catalytic performances in quantum dot sensitized solar cells. *Carbon* 2017;123:756–66.
- [29] Zeng X, Huang L, Wang C, Wang J, Li J, Luo X. Sonocrystallization of ZIF-8 on electrostatic spinning TiO₂ nanofibers surface with enhanced photocatalysis property through synergistic effect. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(31):20274–82.
- [30] Hao X, Jin Z, Yang H, Lu G, Bi Y. Peculiar synergetic effect of MoS₂ quantum dots and graphene on metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution. *Appl Catal B* 2017;210:45–56.
- [31] Liang C, Li Z, Dai S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew Chem Int Ed* 2008;47(20):3696–717.
- [32] Hsiao MC, Chang CY, Niu LJ, Bai F, Li LJ, Shen HH, et al. Ultrathin 1T-phase MoS₂ nanosheets decorated hollow carbon microspheres as highly efficient catalysts for solar energy harvesting and storage. *J Power Sources* 2017;345:156–64.
- [33] Liu S, Wang J, Yu J. ZIF-8 derived bimodal carbon modified ZnO photocatalysts with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance. *RSC Adv* 2016;6(65):59998–60006.
- [34] Liu S, Yu J, Mann S. Synergetic codoping in fluorinated Ti_{1-x}Zr_xO₂ hollow microspheres. *J Phys Chem C* 2009;113(24):10712–7.
- [35] Liang P, Zhang C, Sun H, Liu S, Tade M, Wang S. Solar Photocatalytic water oxidation and purification on ZIF-8-derived C–N–ZnO composites. *Energy Fuels* 2017;31(3):2138–43.
- [36] Zhang Y, Li Q, Liu C, Shan X, Chen X, Dai W, et al. The promoted effect of a metal-organic frameworks (ZIF-8) on Au/TiO₂ for CO oxidation at room temperature both in dark and under visible light irradiation. *Appl Catal B* 2018;224:283–94.
- [37] Pramoda K, Kaur M, Gupta U, Rao CN. Nanocomposites of 2D–MoS₂ nanosheets with the metal-organic framework, ZIF-8. *Dalton Trans* 2016;45(35):13810–6.
- [38] Sane PK, Tambat S, Sontakke S, Nemade P. Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation. *J Environ Chem Eng* 2018;6(4):4476–89.
- [39] Huang W, Liu N, Zhang X, Wu M, Tang L. Metal organic framework g-C₃N₄/MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light. *Appl Surf Sci* 2017;425:107–16.
- [40] Huang G, Chen T, Chen W, Wang Z, Chang K, Ma L, et al. Graphene-like MoS₂/graphene composites: cationic surfactant-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical reversible storage of lithium. *Small* 2013;9(21):3693–703.
- [41] Saber MR, Khabiri G, Maarouf AA, Ulbricht M, Khalil ASG. A comparative study on the photocatalytic degradation of organic dyes using hybridized 1T/2H, 1T/3R and 2H MoS₂ nano-sheets. *RSC Adv* 2018;8(46):26364–70.
- [42] Cui C, Wang Y, Liang D, Cui W, Hu H, Lu B, et al. Photo-assisted synthesis of Ag₃PO₄/reduced graphene oxide/Ag heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Appl Catal B* 2014;158–159:150–60.
- [43] Huang Y, Fan W, Long B, Li H, Zhao F, Liu Z, et al. Visible light Bi₂S₃/Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst for effective degradation of organic pollutants. *Appl Catal B* 2016;185:68–76.
- [44] Zhu Z, Yu Y, Dong H, Liu Z, Li C, Huo P, et al. Intercalation Effect of Attapulgite in g-C₃N₄ modified with Fe₃O₄ quantum dots to enhance photocatalytic activity for removing 2-mercaptobenzothiazole under visible light. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5(11):10614–23.
- [45] Zhang C, Ai L, Jiang J. Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(1):153–63.
- [46] Wang J, Yu Y, Zhang L. Highly efficient photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with Bi₂O₃/Br under visible light. *Appl Catal B* 2013;136–137:112–21.
- [47] Jin X, Ye L, Wang H, Su Y, Xie H, Zhong Z, et al. Bismuth-rich strategy induced photocatalytic molecular oxygen activation properties of bismuth oxyhalogen: the case of Bi_{2-x}O_{3-x}Cl_x. *Appl Catal B* 2015;165:668–75.

- [48] Wang K, Zhang G, Li J, Li Y, Wu X. 0D/2D Z-scheme heterojunctions of bismuth tantalate quantum dots/ultrathin g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient visible light photocatalytic degradation of antibiotics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(50):43704–15.
- [49] Li K, Zeng Z, Yan L, Luo S, Luo X, Huo M, et al. Fabrication of platinum-deposited carbon nitride nanotubes by a one-step solvothermal treatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity. *Appl Catal B* 2015;165:428–37.
- [50] Chen F, Yang Q, Wang Y, Yao F, Ma Y, Huang X, et al. Efficient construction of bismuth vanadate-based Z-scheme photocatalyst for simultaneous Cr(VI) reduction and ciprofloxacin oxidation under visible light: Kinetics, degradation pathways and mechanism. *Chem Eng J* 2018;348:157–70.
- [51] Ou H, Ye J, Ma S, Wei C, Gao N, He J. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H₂O₂ via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: effectiveness, intermediates and antibacterial activity. *Chem Eng J* 2016;289:391–401.
- [52] Deng J, Ge Y, Tan C, Wang H, Li Q, Zhou S, et al. Degradation of ciprofloxacin using α -MnO₂ activated peroxymonosulfate process: effect of water constituents, degradation intermediates and toxicity evaluation. *Chem Eng J* 2017;330:1390–400.
- [53] Paul T, Dodd MC, Strathmann TJ. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: transformation products and residual antibacterial activity. *Water Res* 2010;44(10):3121–32.
- [54] Wei X, Chen J, Xie Q, Zhang S, Ge L, Qiao X. Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin. *Environ Sci Technol* 2013;47(9):4284–90.
- [55] Ao X, Liu W, Sun W, Cai M, Ye Z, Yang C, et al. Medium pressure UV-activated peroxymonosulfate for ciprofloxacin degradation: kinetics, mechanism, and genotoxicity. *Chem Eng J* 2018;345:87–97.
- [56] Deng Y, Tang L, Zeng G, Wang J, Zhou Y, Wang J, et al. Facile fabrication of mediator-free Z-scheme photocatalyst of phosphorous-doped ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and bismuth vanadate composites with enhanced tetracycline degradation under visible light. *J Colloid Interface Sci* 2018;509:219–34.
- [57] Barhoumi N, Olvera-Vargas H, Oturan N, Huguenot D, Gadri A, Ammar S, et al. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite. *Appl Catal B* 2017;209:637–47.
- [58] Zhu Z, Yu Y, Huang H, Yao X, Dong H, Liu Z, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of a novel, recyclable and stable photocatalytic nanoreactor for recognition and degradation of tetracycline. *Catal Sci Technol* 2017;7(18):4092–104.
- [59] Yang Y, Zeng Z, Zhang C, Huang D, Zeng G, Xiao R, et al. Construction of iodine vacancy-rich BiOI/Ag@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visiblelight- driven tetracycline degradation: transformation pathways and mechanism insight. *Chem Eng J* 2018;349:808–21.