

综述

外场辅助光催化机理及降解有机污染物研究进展

周添红^{1,2}, 翟天骄^{1,2}, 王金怡^{1,2}, 沈会栋^{1,2}, 马凯^{1,2}, 张洪伟^{1,2*}

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 光催化技术能够利用太阳能生成自由基对有机污染物进行矿化降解, 具有绿色、节能、无污染的优势, 被认为是最有前景的高级氧化技术, 目前研究集中于提升光催化技术的降解效率。而采用电场、超声场等外场辅助的方法能够通过提高溶液传质效率、抑制载流子复合、提高自由基产率等途径, 进一步提高光催化效率。综述了电场、热场、微波场、超声场、磁场 5 种外场各自辅助光催化降解有机污染物的研究进展和应用现状, 重点介绍了外场提升光催化降解效率的主要机理, 归纳了每种外场辅助技术的优缺点, 对其在应用中面临的问题进行总结, 并对未来研究和方向进行了展望。

关键词: 外场辅助; 光催化氧化; 污染物降解; 降解机理; 研究进展

中图分类号: O643.36; O644.1; X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 06-1202-12

Field-assisted photocatalysis mechanism and degradation of organic pollutants: A review

ZHOU Tianhong^{1,2}, ZHAI Tianjiao^{1,2}, WANG Jinyi^{1,2}, SHEN Huidong^{1,2},
MA Kai^{1,2}, ZHANG Hongwei^{1,2*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, Gansu, China;
2. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: Photocatalysis, which is green, energy saving, and pollution-free, can generate free radicals to degrade and mineralize organic pollutants by absorbing solar energy and is considered the most promising advanced oxidation technology. While the current research is mainly focused on improving the degradation efficiency of photocatalytic technology, the use of external field-assisted methods, such as electric and ultrasonic field, can further improve the photocatalytic efficiency by improving the mass transfer efficiency of the solution, suppressing the carrier recombination, and improving the free radical yield. Herein, the research progress and application status of five external fields, including electric field, thermal field, microwave field, ultrasonic field and magnetic field, assisting photocatalytic degradation of organic pollutants were reviewed, with the main mechanism highlighted. The advantages, disadvantages as well as the existing problem in practical applications were presented and summarized. Finally, the future research and development directions were discussed.

Key words: field-assisted; photocatalytic oxidation; pollutants degradation; degradation mechanism; research progress

有机污染物主要包括染料、药品、农药等, 其随着人类活动流入水环境中, 难以自然降解, 会破坏水环境安全, 甚至危害人类健康。对其绿色高效处理, 越来越受到研究者的广泛关注^[1-3]。

光催化技术被认为是最有前景的水体污染物降解技术, 其利用可再生的太阳能转换成化学能降解污染物, 即光催化剂受到光照, 当光子的能量大于或等于半导体带隙时, 电子 (e^-) 会从价带 (VB)

收稿日期: 2022-09-20; 定用日期: 2022-11-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220865

基金项目: 甘肃省科技重大专项计划项目 (20ZD7FA005); 国家自然科学基金 (52060012); 甘肃省科技厅自然科学基金 (22JR5RA316)

作者简介: 周添红 (1984—), 男, 副教授, E-mail: zhouth@163.com。联系人: 张洪伟 (1979—), 男, 副教授, E-mail: 38047@163.com。

跃迁到导带 (CB) 上, 价带上留下等量空穴 (h^+)。电子具有还原性, 空穴具有氧化性, 在催化剂表面与水 and 氧气反应产生 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2$, 矿化降解有机污染物^[4-5]。该技术在节约资源的同时降低处理成本, 具有绿色安全、无二次污染优点^[6-9]。但光能-化学能转化效率低、载流子复合快等问题造成光催化技术处理效率较低, 限制其大规模实际应用^[10-12]。如何进一步提高光催化效率是近年光催化技术的研究关键。光催化过程包括载流子的产生、分离和转移及表面氧化还原反应 3 个步骤, 提高光催化效率需从提高这 3 个步骤的效率入手^[13-14]。目前, 研究主要分为两个方向, 对光催化剂的改性和外场辅助。对催化剂本身的改性研究较为广泛, 包括对催化剂尺寸形貌等的调控^[15]、离子掺杂^[16-17]、贵金属沉积^[18-19]、半导体复合^[20]等。材料的创新与理论的提出推动了光催化技术的发展。近年来, 光催化技术获得了诸多突破性进展, 但目前新型催化剂的改性难度越来越大, 催化剂性能的提升越来越难, 同时在环境污染治理领域仍需进一步提高光催化降解有机污染物的效率。

目前, 研究人员也致力于采用外场辅助的方法提高光催化效率。外场包括电场、微波场、超声场、磁场、热场等 (图 1)。将外场能量转移到光催化体系, 能够为光催化提供动力, 从而提高光催化效率^[21-22]。在光催化的 3 个步骤中, 不同外场具有不同的机理和优势, 能够通过提高溶液传质效率、抑制载流子复合、提高自由基产率等途径, 提高光催化效率。此外, 外场引入简单、条件可控、过程无污染, 在降解污染物方面具有极大的潜力^[23-24]。



图 1 提高光催化降解有机污染物效率的常见辅助外场
Fig. 1 Common external fields for improving the efficiency of photocatalytic degradation of organic pollutants

本文综述了电场、热场、微波场、超声场、磁场辅助光催化的基本原理以及在降解污染物方面的应用, 归纳了每种外场辅助技术的优缺点, 对其在

应用中面临的问题进行了总结, 并对未来研究和方向进行了展望。

1 外场辅助光催化

1.1 电场辅助光催化

在高级氧化技术中, 光电耦合技术研究较广泛, 可应用于制氢、全解水、还原 CO_2 、降解污染物等诸多领域。外加电场提供偏压, 使受光激发产生的电子和空穴向相反方向迁移, 从而加速光生载流子的分离, 避免其复合, 提高自由基产率, 进而提高光催化效率^[25-26]。

光电催化技术 (PEC) 是将光催化剂负载到衬底电极上, 其作为光阳极与另一阴极板相连。在电流作用下, 光阳极产生的光生电子迁移到阴极, 空穴留在阳极, 促进光生载流子的分离。空穴和电子在两极分别参与反应, 能够充分发挥载流子的作用, 提高活性物种数量, 实现能量的高效利用^[27-28]。利用导电性较好的催化剂可以促进载流子分离, 提高催化效率。马晓明等^[29]利用类石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 和二氧化钛纳米管阵列 (TNAs) 制备了 $g-C_3N_4/TNAs$ 光阳极材料, $g-C_3N_4$ 和 TNAs 的复合提高了光阳极对可见光的响应能力, 加速了光生电子迁移, 在光电催化体系内对邻氯硝基苯 ($o-CNB$) 的降解率高于单一催化, 光电催化的去除率能够达到 65.80%, 而可见光照射对 $o-CNB$ 的去除率仅为 17.87%。另外, 所有 $g-C_3N_4/TNAs$ 光阳极均表现出比 TNAs 更高的光电催化效果, 说明 $g-C_3N_4$ 的加入加速了光生电子的迁移。WANG 等^[30]设计和构建了 WO_3/Au /羟基氧化铁 ($FeOOH$) 纳米板光阳极用于盐酸四环素 (TC-HCl) 的光电催化降解, TC-HCl 在 50 min 内降解率达到 99.0%, 远高于光催化的 23.4% 和电催化的 7.0%。在光电催化体系下, 由于外加电源提高了空穴的利用率, 所以电极表面生成更多 $\cdot OH$ 。催化示意图如图 2a 所示, $WO_3/Au/FeOOH$ 负载在 FTO 导电玻璃上构建光阳极, 由于 WO_3 的导带能级 (E_{CB}) 高于 Au 的费米能级 (E_f), 二者结合形成肖特基势垒, 当受到光激发, Au 表面化学态 (SP state) 的热电子将流入 WO_3 。而 $FeOOH$ 作为助催化剂, 可以有效地从 WO_3 的价带能级 (E_{VB}) 转移空穴, 使其与 H_2O 反应产生大量 $\cdot OH$, 从而将大分子污染物氧化降解为小分子氧化物 (OX)。如图 2b 所示, WO_3 、 $FeOOH$ 与 Au 的三元复合极大提高了光电催化效率, 与二元复合 (WO_3/Au 、 $WO_3/FeOOH$) 相比, 降解率提高了约 1 倍。

与光电催化技术不同, 电助光技术 (EAP) 是将光催化剂自身制备成薄膜或薄片, 外加微小电场,

即可促进内部光生电子和空穴向薄膜或薄片两侧迁移,提高光催化反应的效率^[31]。这一技术无需加入对电极,仅需在光催化剂两侧施加电压,可降低成本。PAN 等^[32]构建了具有不同金属(如 Pt、Pd 和 Au)掺杂的 TiO₂ 纳米管薄膜,施加较小的外部电压且无需加入对电极即可有效抑制光生载流子的复合,从而显著提高光催化效率,该材料可用于液相或气相反应。

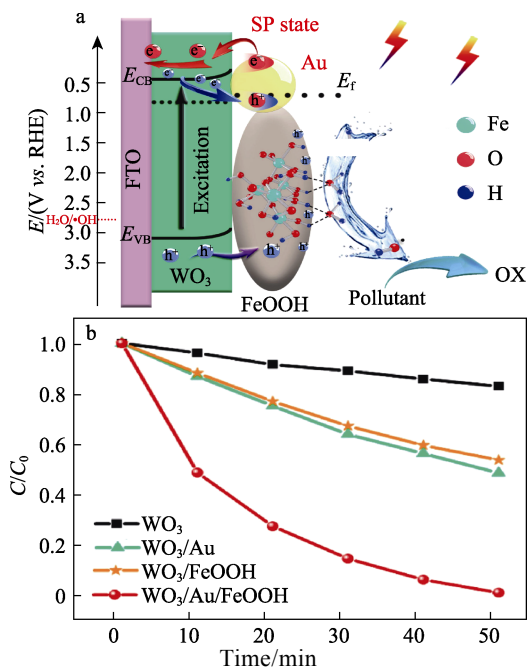


图 2 WO₃/Au/FeOOH 纳米板光阳极的光电催化机理示意图 (a) 及不同催化剂对 TC-HCl 的光电催化降解率 (b)^[30]

Fig. 2 Schematic diagram of photocatalysis mechanism of WO₃/Au/FeOOH nanoplate photoanode (a) and photoelectrocatalytic degradation rate of TC-HCl over different catalysts (b)^[30]

除此之外,将电源两极置于光催化装置中,通过施加偏压的方法也可以直接提高光催化效果。ZHAO 等^[33]以分层 TiO₂ 微球为光催化剂,铂丝和石墨棒为电场的阴阳两极,光电催化降解制革废水中的三丁基锡(TBT),其 120 min 对 TBT 的降解率为 100%,准一级反应动力学常数为 0.0488 min⁻¹,研究表明,电场的加入显著提高了光催化效率。

以上均采用外加电源的传统方式构建光电催化体系,还可以利用压电效应和摩擦起电效应等方法间接产生电场,提高光催化效率^[34-36]。YOU 等^[37]采用 Pr、Mn 掺杂的铁酸铋纳米纤维(BiPrFeMnO₃)通过磁力搅拌即可产生很大的压电势,压电光催化在 25 min 内能完全降解罗丹明 B,对应的速率常数为 0.1352 min⁻¹。优异的铁电极化性能和优良的纳米纤维结构使得催化剂可以有效地产生更多的·OH,从而具有优异的压电光催化性能。

PEC 是目前高级氧化技术的研究热点之一,具有效率高、矿化彻底的优势,具有广阔的发展和前景。在 PEC 中,利用导电性能较好的光催化剂能够获得更好的催化效率。然而,加入外部电路会使装置变得复杂、运行和管理成本增加。且光催化剂被负载到电极上或者制成薄膜,减小了光催化剂的光吸收面积和与污染物的接触面积,失去了粉末催化剂的优势^[38-39]。所以,PEC 应开发新型光电催化电极材料,在降低成本的同时保证催化性能。

1.2 热场辅助光催化

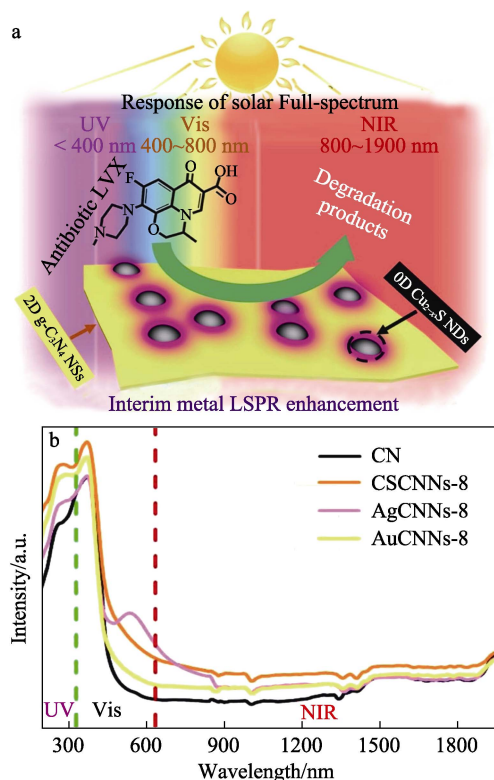
光热催化是利用热能提高催化剂活性,加速物质的迁移,从而提高活性物质的产率,具有更高的降解速率及矿化程度,效果优于光、热单一催化效果之和^[40]。该技术已广泛应用于饮用水消毒、疾病治疗、CO₂ 还原、H₂ 制备、挥发性有机化合物(VOCs)治理等领域^[41-46]。光热催化可以采用光源为热源,有效利用红外光中的能量来提高太阳能的利用率。光热催化可以采用具有光热效应的催化剂或者具有热释电效应的催化剂来提高光催化效率。

光热效应是指催化剂能够有效吸收光子能量,克服反应活化能,在光激发下非辐射衰变直接产生比光生载流子能量更高的热电子,参与到催化反应中^[47],如果热电子没能被充分利用,其能量会转移给附近的反应物分子,从而提高催化剂/反应物界面的局部温度,进而激发其反应活性,提高迁移速率,从而促进分子间的反应^[48-51]。贵金属纳米粒子(Au、Ag、Pt)是传统的光热催化剂,通过局域表面等离子体共振效应(LSPR)产生高能热电子。除此之外,研究者发现,某些半导体材料(Cu_{2-x}S、Bi₁₂Co₂₀等)通过调节载流子浓度也能够产生光热效应^[52-53,55]。

WANG 等^[52]制备了 Bi₁₂Co₂₀ 催化剂,在模拟太阳光照射下对苯酚的降解率约为 TiO₂ (平均粒径 25 nm) 的 3 倍。热效应使 Co³⁺ 转化为 Co²⁺,构建了载流子转移的通道,改变了能带结构,提高了活性物质产率。·OH 和·O₂ 对应的电子顺磁共振波谱(EPR)信号在 60 °C 比在 25 °C 分别约高 4 倍和 2 倍,说明光热效应显著促进了活性物种的产生。WANG 等^[53]采用三维花状 CuS 为催化剂,以模拟太阳光光源(光强 10 kW/m²)为热源,光热催化降解亚甲基蓝,其光热催化降解速率比单一光催化提高了 212.7%,准一级反应动力学常数(k)达到 0.222 min⁻¹。作为光热转化介质,CuS 能够吸收热量产生热电子,实现对亚甲基蓝的高效降解。另外,该催化剂具有三维结构,大的比表面积,促进了光吸收,同时增加了与污染物的接触面积,提高了催化效率。

将光热材料与半导体复合构建异质结可建立内部电场,促使热电子从光热材料转移到其他半导体

上, 实现热载流子的有效分离和收集利用。ZHAO 等^[54]制备了 Au/g-C₃N₄/Co₃O₄ 等离子体异质结, 以氙灯光源 (500 W, λ > 420 nm) 为热源, 光热催化还原 Cr(VI)和氧化降解双酚 A 的效率分别达到了 85.6%和 90.3%。该复合催化剂的表观量子效率(QE)可以达到 32.6%, 是 Co₃O₄ 的 3.5 倍, 原因在于 Au 能够通过 LSPR 效应产生高能载流子, 并且 Z 型异质结的形成促进了载流子高效分离和转移。ZHOU 等^[55]以零维/二维 (0D/2D) Cu_{2-x}S/g-C₃N₄ 等离子体为光催化剂、氙灯光源 (300 W, 模拟太阳光) 为热源、在 20 min 内能够完全降解左氧氟沙星 (LVX) (图 3a), •OH 是主要的活性物质。Cu_{2-x}S 的 LSPR 效应提高了催化剂对紫外光 (UV)、可见光 (Vis)、红外光 (NIR) 的吸收性能, 提高了对太阳能的利用率。与加入 Ag、Au 的催化剂相比, 加入 Cu_{2-x}S 的催化剂光吸收性能更好 (图 3b), 而且催化剂在近红外光下也具有催化活性, 300 min 降解率达到 47.02%。



注: NSs 为纳米片; NDs 为纳米点; Cu_{2-x}S (x 一般为 0~1) 为硫化铜不同价态的混合物; CSCNNs-8 为 Cu_{2-x}S NDs 的理论质量分数为 0.8%; AgCNNs-8 及 AuCNNs-8 中的 8 代表 Ag 和 Au 的质量分数为 0.8%。

图 3 0D/2D Cu_{2-x}S/g-C₃N₄ (CSCNNs-8) 等离子体光催化降解左氧氟沙星原理图 (a) 及其与 g-C₃N₄ (CN)、Ag/g-C₃N₄ (AgCNNs-8)、Au/g-C₃N₄ (AuCNNs-8) 的紫外-可见漫反射光谱 (b)^[55]

Fig. 3 Schematic diagram of the 0D/2D Cu_{2-x}S/g-C₃N₄ (CSCNNs-8) plasma photocatalytic degradation of levofloxacin (a) and its UV-Vis diffuse reflectance spectra with g-C₃N₄ (CN), Ag/g-C₃N₄ (AgCNNs-8) and Au/g-C₃N₄ (AuCNNs-8) (b)^[55]

热释电材料包括 ZnO、ZnSnO₃、BaTiO₃、WO₃ 等, 能够在具有时间温度梯度的热场下发生自发极化, 建立内部电场, 提高载流子分离效率^[56]。CHEN 等^[57]在紫外光和 20~65 °C 热循环条件下, 采用热释电材料 ZnSnO₃ 催化降解罗丹明 B 的效率可达 98.1%, 远高于单一光催化的 76.8% 和热分解的 20.2%, 如图 4a 所示, 光热催化的准一级反应动力学常数达到 0.039 min⁻¹。在热释电 ZnSnO₃ 纳米粒子中, 自发极化 (P_s) 会导致内部和表面两侧存在极化电荷。在热力学平衡 (ΔT=0) 中, ZnSnO₃ 是电中性的, 因为表面吸附的电荷屏蔽了催化剂中束缚的极化电荷。在热循环下 (ΔT≠0), ZnSnO₃ 的极化强度增加或降低, 可诱导其表面产生自由基。如图 4b 所示, 在热释电效应下, 温度变化会引起 ZnSnO₃ 中电偶极矩的变化, 产生的电极化促进了光生电子-空穴对的分离, 显著提高污染物矿化降解率和能源利用效率。

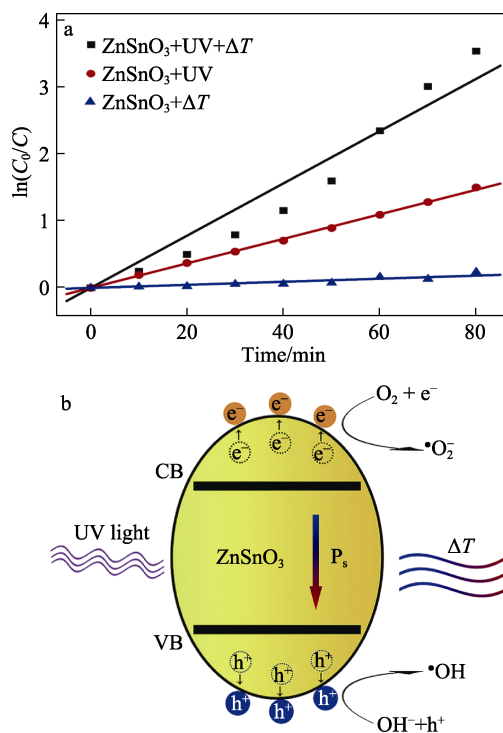


图 4 热释电半导体 ZnSnO₃ 不同条件下的降解速率 (a) 及其光热催化原理图 (b)^[57]

Fig. 4 Degradation rate under different conditions of pyroelectric semiconductor ZnSnO₃ (a) and its schematic diagram of photothermal catalysis (b)^[57]

表 1 总结了热场辅助光催化降解污染物的部分研究应用。光热催化具有良好的降解效果, 但是光热催化的热量不可避免地会散失, 从而无法被充分利用。因此, 光热催化需要使用控温装置控制热量的输入, 节约资源的同时保证其可靠性, 分析研究热场供能的最佳条件, 提高热量利用率。另外, 通过分析催化剂的构效关系, 研发具有高效光热效应

或热释电效应的光催化剂，提高光热催化效果。光热催化得到了广泛研究，但较少应用于污染物降解

领域，应从其他研究中获得思路，分析其机理，扩展其在污染物降解领域的应用。

表 1 热场辅助光催化降解污染物的应用
Table 1 Applications of thermal field-assisted photocatalytic degradation of pollutants

热场	光源	催化剂	污染物	降解率/% (时间/min)	k/min^{-1}	参考文献
恒温 60 °C	氙灯光源 (300 W, 具有 AM1.5 滤光片)	25 mg $\text{Bi}_{12}\text{CoO}_{20}$	50 mL 质量浓度为 5 mg/L 苯酚	~98.0 (40)	0.1130	[52]
光热效应	模拟太阳光光源 (光强 10 kW/m^2)	50 mg 三维花状 CuS	50 mL 质量浓度为 20 mg/L 亚甲基蓝	~90.0 (30)	0.2220	[53]
光热效应	氙灯光源 (500 W, $\lambda > 420 \text{ nm}$)	40 mg $\text{Au}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$	100 mL 质量浓度为 15 mg/L 双酚 A	90.3 (150)	0.0159	[54]
光热效应	氙灯光源 (300 W, 模拟太阳光)	50 mg $0\text{D}/2\text{D } \text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$	50 mL 质量浓度为 20 mg/L 左氧氟沙星	100 (20)	—	[55]
热循环 (20~65 °C)	紫外光源	50 mg ZnSnO_3	50 mL 质量浓度为 5 mg/L 罗丹明 B	98.1 (80)	0.0390	[57]

注：“—”代表未提及，下同。

1.3 微波场辅助光催化

与传统热源加热不同，微波场直接将微波作为热量传递的媒介，能够在短时间内产生大量的均匀热，具有加热速度快、能量利用率高等优势。除此之外，微波能够选择性地高效传递热量，携带的能量能够首先被固体光催化剂吸收，精准加热光催化剂，同时能够促进极性分子振动，提高反应活性。独特的加热模式可极大减少催化过程中的副反应，控制反应产物和产率^[58-59]。另外，微波具有非热效应，微波辐射与水中物质直接作用，激发粒子活性，使得粒子运动加快、促进自由基的产生，降低反应活化能，提高光催化效率^[60-62]。

在微波辅助光催化技术中，微波场除了能够采用具有光热效应的材料外，还可以采用具有良好微波吸收性能的材料为催化剂，将微波场的能量转移到光催化体系以提高催化效率。PANG 等^[63]采用 ZnFe_2O_4 为多相催化剂，通过微波辅助光催化氧化降解盐酸四环素，在 4 min 内降解率可达到 91.8%，远远超过单一催化的活性。 ZnFe_2O_4 具有良好的可见光催化性能和微波吸收能力，能够利用微波促进电子转移并产生电子-空穴对，提高催化效果。LING 等^[64]采用 Ag/TiO_2 为催化剂，如图 5a 所示，在紫外光和微波联合作用 (UV+MW) 下降解对氯苯酚 (4-CP) 或甲基橙 (MO)，60 min 内能够完全降解 4-CP 或 MO，且总有机碳 (TOC) 分别下降到 51% 和 69%，矿化率较高 (图 5b、c)。Ag 能够吸收微波携带的能量产生热电子转移到 TiO_2 中，促进载流子分离，提高催化效率。拉曼光谱表明，微波辅助使催化剂表面能够吸附更多反应物，有利于光催化反应，并且随着微波功率的加大，其促进作用越强。在相同反应温度下，微波光催化降解性能约为加热光催化 (UV+CH) 降解性能的 1.5 倍，这表明微波促进作用很大一部分来自非热效应。

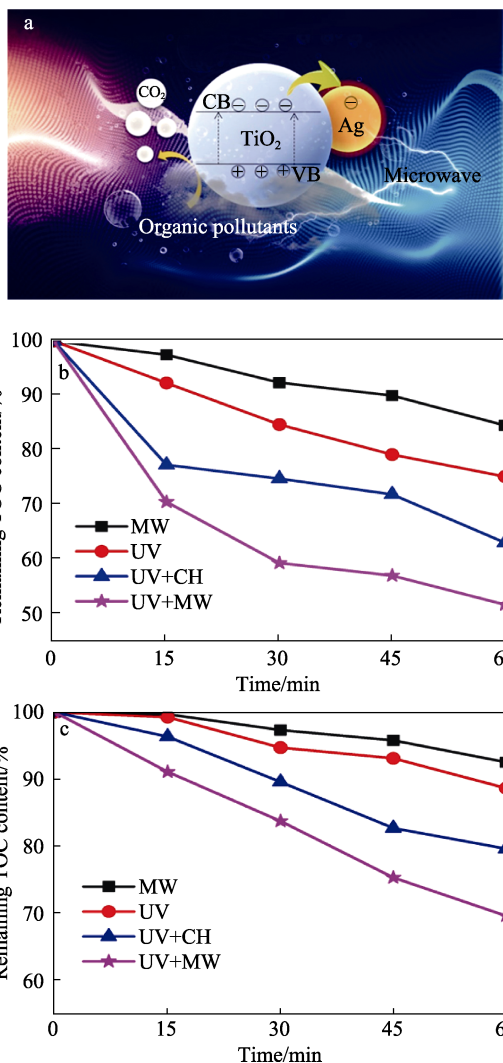


图 5 Ag/TiO_2 微波辅助光催化示意图 (a) 及在不同的反应条件下 Ag/TiO_2 光催化 4-CP (b)、MO (c) 的总有机碳 (TOC) 分析^[64]

Fig. 5 Schematic diagram of Ag/TiO_2 microwave-assisted photocatalysis (a) and total organic carbon (TOC) analyses of 4-CP (b), MO (c) oxidation on Ag/TiO_2 as photocatalyst under different reaction conditions^[64]

除了活化催化剂, 微波还能够活化极性分子氧化剂, 达到降解污染物的目的。ZUO 等^[65]构建了微波紫外耦合催化活化氧化系统, 在不添加任何催化剂的条件下, 分别活化 H_2O_2 、过碳酸盐 (SPC)、过硫酸盐 (PS) 和过一硫酸盐 (PMS) 光催化降解卡马西平, 20 min 的降解率分别达到 90%、70%、99% 和 97%。研究表明, 微波辐射使极性化合物 (包括 H_2O_2 、SPC 等) 剧烈运动, 使分子被激发到更高的激发态 (转动能级甚至更高的振动能级), 分子键强度降低, 提高粒子活性, 增加碰撞几率, 从而提高催化降解效率。KI 等^[66]使用具有微波和紫外线辐射的 TiO_2 光催化装置降解对氯苯酚, 发现在微波辐射和 H_2O_2 的协同下光降解性能最高, 准一级反应动力学常数约为单一催化之和的 3 倍。 H_2O_2 的加入使微波辅助光催化的准一级反应动力学常数提高 64%, 说明微波能够活化 H_2O_2 , 从而提高催化效果。

在微波的热效应和非热效应下, 光催化效率显著提高, 微波辅助光催化技术具有很强的应用前景。但较高的设备使用和维护成本限制了该技术的大规模实际应用。与热场相比, 微波场产生的热量能够较好地被充分利用, 但也存在很多能量散失。今后应在光催化的基础上深入研究微波场在光催化过程中的作用机制, 重点研究微波场的非热效应。探索更多的原位表征手段, 研究在微波影响下催化剂发生的变化。在此基础上, 发掘具有高效微波响应的光催化剂, 进一步提高自由基产率, 高效降解污染物。

1.4 超声场辅助光催化

超声催化也是一种高级氧化技术, 能够通过声波作用降解有机物。将超声引入光催化体系能够提高光催化剂活性、抑制载流子复合, 加快污染物降解, 极大提升催化速率^[67-70]。超声的作用机制主要有三方面。超声通过空化作用产生微小气泡, 使溶液微观上局部温度、压力发生迅速急剧的变化, 促进自由基的产生^[71-74]; 超声振动产生机械效应, 有效分散光催化剂, 暴露更多活性位点, 提高粒子碰撞几率, 促进催化剂和污染物接触^[75-76]; 另外, 超声也携带能量, 其产生的热效应能够提高光催化反应速率。

ISARI 等^[77]利用碳纳米管改性的 WO_3 在超声和可见光照射下降解质量浓度为 60 mg/L 的四环素, 当超声功率从 150 W/m^2 增大到 300 W/m^2 , 反应后四环素的质量浓度从 39.6 mg/L 降至接近 0, 超声功率的提高促进了催化剂的分散, 有效增加了催化剂的比表面积, 提高了催化剂活性。BABU 等^[78]制备了 CuO-TiO_2 /还原氧化石墨烯 (rGO) 超声辅助光催化降解甲基橙, 水浴控制温度为 $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$, 反应 90 min 能够实现完全降解, 其降解率是超声 (6%)

和光催化 (21%) 之和的 3.7 倍。研究表明, 超声波的机械作用使光催化剂有效分散, 超声波和紫外光的耦合协同作用提高了自由基产率, 使降解效率进一步增强。

压电半导体材料是目前超声波辅助光催化的理想催化剂, 能够将光催化和超声催化相互耦合, 包括 BiFeO_3 、 BaTiO_3 、 BiOCl 等^[79]。压电材料通过超声波的机械振动诱导产生压电势, 使能带弯曲构建内部电场, 直接将机械能转化为化学能, 有效促进了光生载流子分离的同时提高了自由基产率, 提高了光催化活性^[80-83]。ISMAIL 等^[84]以 BiOCl 为催化剂压电光催化降解罗丹明 B (RhB), 如图 6a、b 所示, RhB 在 96 min 内分解效率 (D) 约 99%, 而光催化和压电催化对罗丹明 B 的分解效率分别仅为 72% 和 26%。研究表明, BiOCl 带隙 (E_g) 为 3.04 eV, BiOCl 具有良好的压电响应性能, 振动产生的机械应变提供内部电场, 促进了光生电子-空穴对之间的分离以及超声和光催化的耦合。在可见光照射下, RhB 分子吸收光子, 使电子从最高占据分子轨道 (HOMO) 跃迁到最低未占分子轨道 (LUMO)。然后光生电子从 RhB 分子的导带转移到 BiOCl 的导带, 与氧分子反应, 生成活性物种, 进一步氧化 RhB。

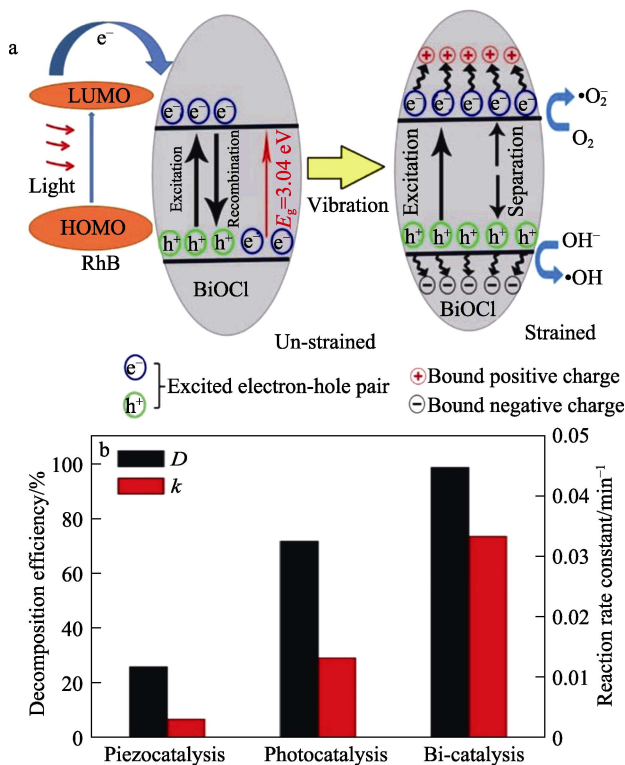


图 6 BiOCl 压电光催化降解罗丹明 B 示意图 (a) 及在不同工艺下的分解效率 (b)^[84]

Fig. 6 Schematic diagram of BiOCl piezoelectric photocatalytic degradation of Rhodamine B (a) and decomposition efficiency of different processes (b)^[84]

研究者们通过离子掺杂、异质结复合、加入助催化剂等方式，对压电材料进行改性，调节其压电光催化性能，提高超声辅助光催化效果。LAN 等^[85]采用 La 掺杂的 BiFeO₃ 为压电光催化剂，通过 La 掺杂调节 BiFeO₃ 的多铁性，控制温度保持在(25±5) °C，能够在 30 min 内降解 94.5%的卡马西平，其反应速率常数是光催化和超声催化之和的 2.2 倍。SUN 等^[86]合成 MoSe₂/Bi₂WO₆ 核壳球形催化剂，通过优化配比等方法，有效利用内建极化电场来提高对污染物的降解率，通过循环水控制温度，在模拟太阳光和超声波的共同作用下对双氯芬酸的降解率在 60 min 内达到 99.9%，远高于单一光催化(60.5%)和压电催化(50.8%)。ZHENG 等^[87]通过水热葡萄糖还原制备 BaTiO₃@C 核壳光催化剂，能够同时在太阳光和超声波照射下将罗丹明 B 在 100 min 内完全降解。纯 BaTiO₃ 带隙($E_g > 3.2$ eV)较宽，光催化活性较差，与碳复合后 BaTiO₃ 中的 Ti⁴⁺部分还原为 Ti³⁺并且增加氧空位，从而使得带隙改变，提高催化活性。碳壳层厚度为 1.4 nm 的催化剂具有最佳的压电光催化活性，适当厚度的碳壳层可有效地将污染物分子吸附到催化剂表面，增加反应活性位点，提高催化效率。

超声辅助光催化能够高效降解有机污染物，压电催化剂的加入促进了两个场的耦合，具有广阔的发展前景。但是超声波会造成噪音干扰，长期近距离地接触超声波会对人体组织细胞造成一定伤害，因此超声辅助光催化装置不能放置到人群密集的生活和工作场所，其实际应用受到限制。与热场相似，超声波产生的热量大部分不能被充分利用，长时间的发热反而会损害装置。因此，处理设备必须加入可靠的控温及隔音装置。对于超声辅助光催化的研究，应当探索更多的原位表征手段，研究在超声影响下半导体能带等发生的变化，探明超声辅助光催化的反应机制。除此之外，还应考虑超声场的多因素变量，深入对比分析不同条件下产生的降解效果，提高催化效率。

1.5 磁场辅助光催化

磁场辅助也是一种有效提高光催化性能的方法，近年来受到越来越多的重视。磁场产生的洛伦兹力能够极化粒子的表面电荷，分散粉末光催化剂，暴露更多活性位点，促进自由基和污染物在催化剂表面的接触^[88]。与此同时，洛伦兹力对电子和空穴的作用方向相反，在磁场作用下，载流子向相反方向迁移达到分离的目的^[89-92]。另外，半导体中的电子自旋态会影响催化剂的活性和选择性，而洛伦兹力能够优化自旋极化电子的排列，从而提高光催化效果^[93-95]。

静磁场能够提供不变的洛伦兹力，提高光催化体系的分散性，促进载流子分离。OKUMURA 等^[96]采用 ZnO 在磁场作用下多相光催化降解亚甲基蓝，研究采用永磁体提供磁场产生磁场效应，ZnO 周围的各种离子、自由基和吸附分子会受到磁场的扰动，提高了光催化效果。LI 等^[97]在可见光和静置永磁体磁场同时作用下，采用 Mn₃O₄/γ-MnOOH 异质结降解诺氟沙星，60 min 内降解率为 98.8%，准一级反应动力学常数为 0.0720 min⁻¹。在磁场的作用下，光催化剂电荷偏移，促进载流子分离，另外，洛伦兹力促进了诺氟沙星与 Mn₃O₄/γ-MnOOH 间的吸引，降低了反应活化能，提高了光催化活性。

动磁场提供大小方向改变的洛伦兹力，能控制粒子在光催化体系中的定向移动以及载流子在催化剂中的流动，抑制载流子复合的同时提高自由基产率，提高催化效果^[98]。GAO 等^[92]制备了 rGO/TiO₂ 纳米带异质结，旋转永磁体为磁场，将磁场的洛伦兹力和内置电场共同作用促进了光生电子和空穴的分离和转移，其 40 min 内光催化降解甲基橙的效率达到 89.0%，在相同的磁场条件下，比纯 TiO₂ 提高了 34%。SHI 等^[99]采用 Fe₃O₄@TiO₂ 纳米粒子(NPs)(SMPC)，通过磁场(H)调节提高磁性光催化剂的光催化活性，当磁场强度从 0.01 T 增加到 0.08 T 时，罗丹明 B 降解率从 96.4%提高到 99.6%，如图 7a、b 所示。

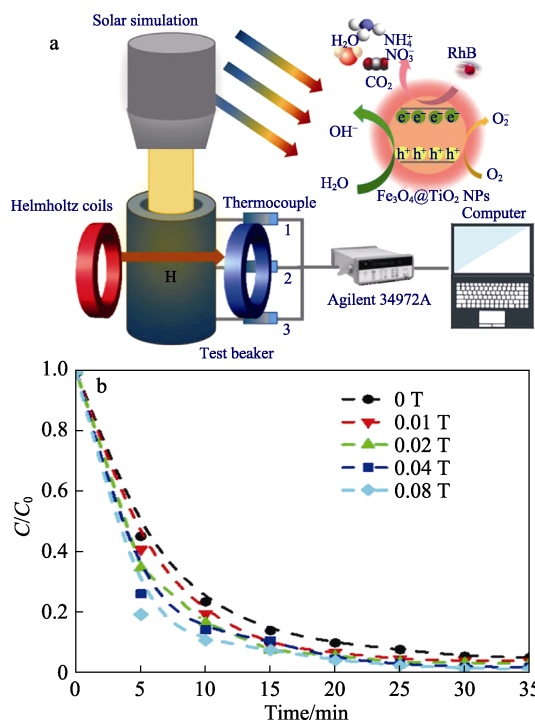


图 7 SMPC 磁场辅助光催化技术示意图 (a) 及其在不同磁场强度下的光降解率 (b)^[99]

Fig. 7 Schematic diagram of SMPC magnetic field assisted photocatalysis (a) and its photodegradation efficiency at different magnetic field strengths (b)^[99]

磁场强度的提高使极化的催化剂定向排列, 改变了其光学结构, 促进了催化剂对太阳光的吸收, 提高了催化剂产生、分离和转移光生载流子的能力。研究发现, 交流磁场的促进作用并不是随着交流磁场强度的增加而增加, 而是先增加后减弱^[93]。LU 等^[100]采用外加磁场提高 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MoS}_2$ 异质结对刚果红的光催化降解效率, 当外加磁场为 0.15 T 时, 光催化降解率最高, 达到 96.6%。外加磁场可以有效调节该异质结的电阻、带隙能、光生电子-空穴对的复合时间和分离效率, 极大提高其光催化活性。

除此之外, 构建对磁场具有强烈响应的光催化剂能够更好地利用磁场辅助提高光催化效率。MUSHTAQ 等^[101]制备了纳米八面体 (NO)、纳米立方体 (NC) 和纳米线 (NW) 3 种形状的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ BiFeO_3 核壳纳米粒子, 作为催化剂磁光催化降解罗丹明 B。如图 8a、b 所示, 磁光催化 60 min 的降解率达到 99%, 并且纳米八面体催化剂的催化效果最佳。和单一光催化相比, 加入交流磁场的磁光催化的准一级反应动力学常数提高了 2.3 倍。 BiFeO_3 (BFO) 具有铁电性和反铁磁性, 机械振动和磁场变化会使其产生电势, 提高催化效果。 CoFe_2O_4 (CFO) 具有磁致伸缩性, 磁场变化会使其形状发生变化; 二者结合形成核壳结构, CoFe_2O_4 核感受磁场变化产生的应变会传递到 BiFeO_3 壳上, 从而提高催化效果^[102-105]。除了磁场辅助光催化, 该催化剂还能够应用于超声辅助光催化领域, 适用于多物理场下催化降解污染物。

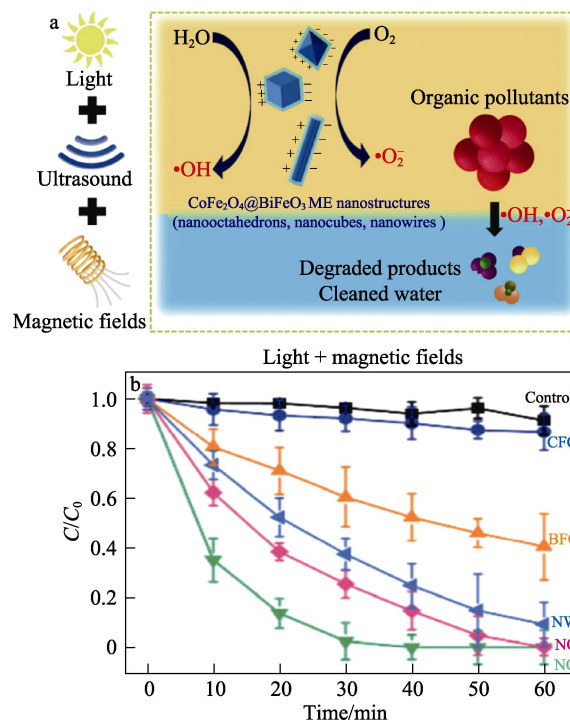


图 8 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ BiFeO_3 核壳纳米粒子多物理场降解罗丹明 B 废水示意图 (a) 及其光磁降解率 (b)^[101]

Fig. 8 Multi-physics field degradation of Rhodamine B wastewater by $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ BiFeO_3 core-shell nanoparticles (a) and their photomagnetic degradation rate (b)^[101]

表 2 总结了部分磁场辅助光催化降解污染物的应用。

表 2 部分磁场辅助光催化降解污染物的应用
Table 2 Applications of partly magnetic field-assisted photocatalytic degradation of pollutants

磁场	光源	催化剂	污染物	降解率/% (时间/min)	k/min^{-1}	参考文献
旋转永磁体 (0.16 T、900 r/min)	40 W UV 灯 (20 mW/cm ²)	50 mg rGO/TiO ₂	100 mL 质量浓度为 10 mg/L 甲基橙	89.0 (40)	0.0340	[92]
静态永磁体 (0~0.7 T)	UV-LED 光源 (500 mW/cm ²)	1 mg ZnO	3 mL 0.01 mmol/L 亚甲基蓝	50.0 (85)	—	[96]
静置永磁体 (0.03~0.09 T)	可见光	60 mg Mn ₃ O ₄ /γ-MnOOH	300 mL 质量浓度为 10 mg/L 诺氟沙星	98.8 (60)	0.0720	[97]
交流磁场 (0.08 T)	模拟太阳光光源	30 mg Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	50 mL 0.1 mmol/L 罗丹 明 B	99.6 (35)	0.2140	[99]
交流磁场 (0.15 T)	氙灯光源 (300 W)	30 mg $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MoS}_2$	100 mL 质量浓度为 20 mg/L 刚果红	96.6 (60)	0.0457	[100]
交流磁场 (15 mT、1.1 kHz)	光源 (300~600 nm)	20 mg $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ BiFeO_3	20 mL 质量浓度为 2 mg/L 罗丹明 B	99.0 (60)	~0.1200	[101]

磁场以永磁体或者亥姆霍兹线圈为场源, 结构简单、容易控制且发热较少, 是外加场的良好选择, 磁场辅助光催化在未来将有很好的发展。但是目前对磁场辅助光催化的机理研究还不够清晰, 还需从微观角度进一步深入分析作用机理。另外, 开发合适的表征手段, 探究构建具有磁场响应的光催化剂

以推动该技术的进一步发展。

2 不同外场辅助技术的比较

外场辅助光催化技术通过将外场能量转移到光催化体系, 提高光催化效率^[23]。每种外场辅助光催化技术具有不同的机理, 具有相应的优势和缺点,

但都能显著提高光催化效率, 总结如表 3 所示。

电场通过外加电压促进载流子分离。热场通过提高催化体系的热能提高催化活性, 促进反应发生。微波场具有特殊的热效应, 能够快速均匀加热并且优先加热固体催化剂。另外, 微波具有非热效应能够直接与水中物质反应, 激发催化剂活性, 促进自由基产生。超声波具有机械效应、空化作用和热效应, 能够促进粒子间碰撞, 提高氧化还原反应的效率。磁场产生的洛伦兹力能够促进催化剂分散以及载流子复合, 改变半导体的电子自旋态, 促进光催化反应的发生。

每种外场辅助技术可采用适合的催化剂, 将外

场能量充分转化为化学能, 进一步提高催化效率。电场中可采用导电性较好的催化剂, 能更好地促进载流子分离。热场中采用具有光热效应的材料以及具有热释电效应的材料, 能够将热能转化为化学能而充分利用。微波场除了能够采用具有光热效应的材料外, 还可利用具有优异微波吸收性能的材料, 提高催化剂局部温度, 有效利用微波能量。超声场可以采用具有压电效应的材料, 压电材料在超声的机械作用下产生压电势, 从而促进载流子分离。磁场可采用具有磁电耦合效应的材料或者构建对磁场具有强烈响应的材料, 在变化磁场中产生内建电场, 提高催化效果。

表 3 不同外场辅助光催化技术的比较

Table 3 Comparison of different external field assisted photocatalytic techniques

辅助外场	外场形式	特征	催化材料	优势	缺点
电场	外加电源或其他条件产生的电场	采用外加电场促进光生电子和空穴的分离	导电效果好的材料	效率高、矿化彻底	装置复杂, 提高运行和管理成本; 催化剂负载到电极上会减弱光催化优势
热场	外加光源或水浴控温装置	利用外加热能, 提高反应物活性, 加速物质迁移, 提高活性物质的产率	光热效应或热释电效应的材料	可直接利用光源热量	热量无法充分利用, 热量输入难控制
微波场	微波炉	具有特殊的热效应以及非热效应, 使粒子运动加快, 促进自由基的产生	具有光热效应或微波吸收性能的材料	加热速度快、能量利用率高	设备使用和维护成本都较高
超声场	超声清洗机或超声探头	超声携带能量, 还能通过空化作用, 机械效应, 促进载流子分离, 氧化还原反应发生	具有压电效应的材料	能充分发挥两个技术的优势	噪音干扰限制其实际应用, 持续发热损害装置
磁场	永磁体或亥姆霍兹线圈	磁场的洛伦兹力可分散催化剂、极化粒子的表面电荷促进载流子分离, 优化自旋极化电子的排列	具有磁电耦合效应、对磁场具有强烈响应的材料	结构简单、易控制且发热较少	强磁体存在安全隐患, 亥姆霍兹线圈成本较高

同时, 场之间还存在协同作用。如微波场中存在特殊的热效应, 超声场中的热效应是超声场辅助光催化机理的一部分。热场能够通过温度变化在热释电材料中产生内部电场, 超声场能够通过机械振动在压电材料中产生内部电场, 磁场能够通过变化的洛伦兹力在磁电材料中产生内部电场。

3 结束语与展望

综上所述, 外场辅助光催化技术通过引入外场能量能够从提高溶液传质效率、抑制载流子复合、提高自由基产率等途径提高光催化效率。外场的引入简单、条件可控、过程无污染, 可推动光催化技术的深远发展, 能够应用于包括高效降解有机污染物等诸多领域, 具有广阔的发展空间和应用前景。外场辅助光催化技术已经得到了广泛研究, 取得重要进展, 但是目前仍需要解决一些挑战性的问题。外场辅助光催化技术未来需从以下 4 个方面进行深入研究:

(1) 加强外场辅助光催化技术在理论上的研究, 尤其是在分子及原子水平的催化反应机理, 研究外场和光场的耦合机制和转化效率, 在理论上奠定坚实基础;

(2) 深入探究半导体光催化材料与在外场下的催化效果之间的构效关系, 设计开发在外场中具有强烈响应同时具有高效光催化能力的半导体催化材料;

(3) 开发更加精确的表征手段, 尤其是采用更多原位表征技术, 深入探索外场辅助的作用机理以及光催化剂在外场的响应机理;

(4) 外场辅助光催化技术降解有机污染物的研究应充分与实际处理的需求结合, 提升降解效率和效果的同时降低经济和管理成本, 为未来该技术的大规模实际应用奠定基础。

参考文献:

- [1] DI CESARE A, ECKERT E M, D'URSO S, *et al.* Co-occurrence of integrase 1, antibiotic and heavy metal resistance genes in municipal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2016, 94: 208-214.

- [2] WANG Q H (王庆宏), JIANG C X (姜晨旭), WANG X (王鑫), *et al.* An overview of natural mineral catalytic oxidation of refractory organic contaminants in wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(1): 417-434.
- [3] WANG J H (王佳豪), TIAN T (田湑), LI J C (李家成), *et al.* Research progress on removal of antibiotic resistant bacteria and genes in water by photochemical AOPs[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 889-897.
- [4] LI N (李宁), ZHANG W (张伟), LI G X (李贵贤), *et al.* Research progress of TiO₂ photocatalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2181-2188, 2258.
- [5] LI D L (李德丽), TANG Z J (唐忠家), TIAN L J (田丽君), *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B by palygorskite/Al-doped CdS composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2485-2491.
- [6] ADAMU H, DUBEY P, ANDERSON J A. Probing the role of thermally reduced graphene oxide in enhancing performance of TiO₂ in photocatalytic phenol removal from aqueous environments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 380-388.
- [7] WANG Z (王震), ZHENG X H (郑晓环), YUAN Y (袁翼), *et al.* Progress of photocatalytic oxidation for the removal of natural organic matter from water[J/OL]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2022. [2022-08-26]. DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0612.
- [8] ZHANG Z F (张转芳), TANG L (唐林), SUN L (孙立), *et al.* Preparation of CuS/GO nanocomposite and its photocatalytic degradation activity[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 237-242.
- [9] ZHENG Y J (郑永杰), LU Z R (卢致瑞), TIAN J Z (田景芝), *et al.* Preparation of TiO₂/MOFs and current status of pollutant degradation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2208-2218.
- [10] SAFIZADE B, MASOUDPANAH S M, HASHEMINIASARI M, *et al.* Photocatalytic activity of BiFeO₃/ZnFe₂O₄ nanocomposites under visible light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(13): 6988-6995.
- [11] LI X R, CHEN Y, TAO Y, *et al.* Challenges of photocatalysis and their coping strategies[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(6): 1315-1345.
- [12] WANG H J, LI X, ZHAO X X, *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(2): 178-214.
- [13] YU J G, WANG S H, LOW J X, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(39): 16883-16890.
- [14] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, *et al.* S-Scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [15] REMYA K P, PRABHU D, JOSEYPHUS R J, *et al.* Tailoring the morphology and size of perovskite BiFeO₃ nanostructures for enhanced magnetic and electrical properties[J]. *Materials & Design*, 2020, 192: 108694.
- [16] LI M Y (李明月), LI H P (李会鹏), ZHAO H (赵华), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of Fe-doped Bi₁₂TiO₂₀ photocatalytic catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2514-2520.
- [17] ZHANG Y Q (张仰全), LI L F (李龙飞), ZHOU F (周峰), *et al.* Zr-doped g-C₃N₄ photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(10): 2112-2121.
- [18] YANG J H, LUO X G. Ag-doped TiO₂ immobilized cellulose-derived carbon beads: One-pot preparation, photocatalytic degradation performance and mechanism of ceftriaxone sodium[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148724.
- [19] LI Y (李馨), SONG S (宋双), SHAN L X (单林曦), *et al.* Sonochemical preparation and photocatalytic properties of Au-modified nano ZnO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1597-1603.
- [20] LIU J (刘静), YANG L B (杨璐冰), LI C (李晨), *et al.* Preparation of ML-WO₃/TiO₂ heterojunction and its photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2456-2466.
- [21] YIN Q Y (尹棋亚), YIN S H (殷素华), LI D R (李道荣), *et al.* Progress of external field assisted preparation and photocatalysis of nano-material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27(2): 202-205.
- [22] LI J, PEI Q, WANG R Y, *et al.* Enhanced photocatalytic performance through magnetic field boosting carrier transport[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3351-3359.
- [23] LI X B, WANG W W, DONG F, *et al.* Recent advances in noncontact external-field-assisted photocatalysis: From fundamentals to applications[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(8): 4739-4769.
- [24] HU C, TU S C, TIAN N, *et al.* Photocatalysis enhanced by external fields[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(30): 16309-16328.
- [25] WANG X P, GAO P C, YAN T, *et al.* Ultrasensitive photoelectrochemical immunosensor for insulin detection based on dual inhibition effect of CuS-SiO₂ composite on CdS sensitized C-TiO₂[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 258: 1-9.
- [26] LI S P (李善鹏), LIU C L (刘春雷), LIU G G (刘国光), *et al.* Mechanism study of photoelectrocatalytic efficient reduction of hexavalent chromium and synchronous oxidation of *p*-chlorophenol by Pd-doped TiO₂ nanowire arrays@MoS₂ electrode[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2022, 42(11): 34-46.
- [27] XIAO Y T, TIAN G H, CHEN Y J, *et al.* Exceptional visible-light photoelectrocatalytic activity of In₂O₃/In₂S₃/CdS ternary stereoscopic porous heterostructure film for the degradation of persistent 4-fluoro-3-methylphenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 477-486.
- [28] PENG B B (彭兵兵), HUAN K W (宦克为), XIAO N (肖楠), *et al.* Preparation of WO₃/ZnWO₄ composite film and its photoelectrochemical performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2299-2304, 2311.
- [29] MA X M (马晓明), XIN S S (信帅帅), ZHANG C L (张春蕾), *et al.* Preparation of g-CaNa₄/TiO₂ nanotube arrays photoanode for photoelectrocatalytic degradation of *o*-chloronitrobenzene[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2022, 42(8): 166-178.
- [30] WANG J, JIANG L X, LIU F Y, *et al.* Enhanced photoelectrochemical degradation of tetracycline hydrochloride with FeOOH and Au nanoparticles decorated WO₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127195.
- [31] JIANG Z P (蒋展鹏), WANG H Y (王海燕), YANG H W (杨宏伟). Progress in electrically assisted photocatalysis[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2005, 17(4): 622-630.
- [32] PAN H H, SUN M H, WANG X G, *et al.* A novel electric-assisted photocatalytic technique using self-doped TiO₂ nanotube films[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 121174.
- [33] ZHAO Y, HUANG Z D, CHANG W K, *et al.* Microwave-assisted solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ microspheres for efficient electro-field-assisted-photocatalytic removal of tributyltin in tannery wastewater[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 75-83.
- [34] XUE X Y, ZANG W L, DENG P, *et al.* Piezo-potential enhanced photocatalytic degradation of organic dye using ZnO nanowires[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 414-422.
- [35] YU X, HAN X, ZHAO Z H, *et al.* Hierarchical TiO₂ nanowire/graphite fiber photoelectrocatalysis setup powered by a wind-driven nanogenerator: A highly efficient photoelectrocatalytic device entirely based on renewable energy[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 19-27.
- [36] SU Y J, YANG Y, ZHANG H L, *et al.* Enhanced photodegradation of Methyl Orange with TiO₂ nanoparticles using a triboelectric nanogenerator[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(29): 295401.

- [37] YOU D T, LIU L, YANG Z Y, *et al.* Polarization-induced internal electric field to manipulate piezo-photocatalytic and ferro-photoelectrochemical performance in bismuth ferrite nanofibers[J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106852.
- [38] DIJKSTRA M F J, MICHORIUS A, BUWALDA H, *et al.* Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation[J]. *Catalysis Today*, 2001, 66(2): 487-494.
- [39] WANG Z H, LI Y Y, WU C, *et al.* Electric-/magnetic-field-assisted photocatalysis: Mechanisms and design strategies[J]. *Joule*, 2022, 6(8): 1798-1825.
- [40] YANG M Q, GAO M M, HONG M H, *et al.* Visible-to-NIR photon harvesting: Progressive engineering of catalysts for solar-powered environmental purification and fuel production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): 1802894.
- [41] TANG Z Y, MA D R, CHEN Q, *et al.* Nanomaterial-enabled photothermal-based solar water disinfection processes: Fundamentals, recent advances, and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129373.
- [42] YASOTHAMANI V, KARTHIKEYAN L, SHYAMSIVAPPAN S, *et al.* Synergistic effect of photothermally targeted NIR-responsive nanomedicine-induced immunogenic cell death for effective triple negative breast cancer therapy[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(6): 2472-2490.
- [43] DAI X L, LI X, LIU Y H, *et al.* Recent advances in nanoparticles-based photothermal therapy synergizing with immune checkpoint blockade therapy[J]. *Materials & Design*, 2022, 217: 110656.
- [44] XU Y Y, LIU M, TONG F X, *et al.* Strain-assisted *in-situ* formed oxygen defective WO₃ film for photothermal-synergistic reverse water gas shift reaction and single-particle study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134199.
- [45] HE Y L, ZHOU Y, FENG J, *et al.* Photothermal conversion of CO₂ to fuel with nickel-based catalysts: A review[J]. *Environmental Functional Materials*, 2022, 1(2): 204-217.
- [46] WEI L F, YU C L, YANG K, *et al.* Recent advances in VOCs and CO removal via photothermal synergistic catalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(7): 1078-1095.
- [47] GUO C X (郭彩霞), MA X J (马小杰), WANG B (王博). Metal-organic frameworks-based composites and their photothermal applications[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2021, 79(8): 967-985.
- [48] GUO Z Y (国志颖). The research on Au nanoparticles plasmonic-enhanced photocatalytic water splitting for hydrogen evolution[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2022.
- [49] YAO G Y (姚国英). Study on localized surface plasmon resonance effect in Cu/TiO₂ composite photocatalytic material system[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2020.
- [50] ZHOU L N, SWEARER D F, ZHANG C, *et al.* Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis[J]. *Science*, 2018, 362(6410): 69-72.
- [51] YI F T, MA J Q, LIN C W, *et al.* Electronic and thermal transfer actuating memory catalysis for organic removal by a plasmonic photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 132028.
- [52] WANG Z L, WANG Y Y, ZHANG Y N, *et al.* Efficient photothermal degradation on Bi₁₂CoO₂₀ sillenite with a strong internal electric field induced by the thermal effect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 313: 121452.
- [53] WANG X Z, HE Y R, HU Y W, *et al.* Photothermal-conversion-enhanced photocatalytic activity of flower-like CuS superparticles under solar light irradiation[J]. *Solar Energy*, 2018, 170: 586-593.
- [54] ZHAO W, MA S S, YANG G, *et al.* Z-Scheme Au decorated carbon nitride/cobalt tetroxide plasmonic heterojunction photocatalyst for catalytic reduction of hexavalent chromium and oxidation of Bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124539.
- [55] ZHOU L, LIU Z H, GUAN Z P, *et al.* 0D/2D plasmonic Cu_{2-x}S/g-C₃N₄ nanosheets harnessing UV-Vis-NIR broad spectrum for photocatalytic degradation of antibiotic pollutant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118326.
- [56] ZHU Q H, ZHANG K, LI D Q, *et al.* Polarization-enhanced photocatalytic activity in non-centrosymmetric materials based photocatalysis: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131681.
- [57] CHEN J, LUO W S, YU S G, *et al.* Synergistic effect of photocatalysis and pyrolysis of pyroelectric ZnSnO₃ nanoparticles for dye degradation[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9786-9793.
- [58] XUE C, MAO Y P, WANG W L, *et al.* Current status of applying microwave-associated catalysis for the degradation of organics in aqueous phase-A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 81: 119-135.
- [59] ARELLANO-CORTAZA M, RAMÍREZ-MORALES E, PAL U, *et al.* pH dependent morphology and texture evolution of ZnO nanoparticles fabricated by microwave-assisted chemical synthesis and their photocatalytic dye degradation activities[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(19): 27469-27478.
- [60] REMYA N, SWAIN A. Soft drink industry wastewater treatment in microwave photocatalytic system-Exploration of removal efficiency and degradation mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 600-607.
- [61] MOREIRA A J, BORGES A C, GOUVEA L F C, *et al.* The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 347: 160-167.
- [62] XIA H L, LI C W, YANG G Y, *et al.* A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 131981.
- [63] PANG Y X, KONG L J, LEI H Y, *et al.* Combined microwave-induced and photocatalytic oxidation using zinc ferrite catalyst for efficient degradation of tetracycline hydrochloride in aqueous solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 397-404.
- [64] LING L L, FENG Y W, LI H, *et al.* Microwave induced surface enhanced pollutant adsorption and photocatalytic degradation on Ag/TiO₂[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 772-778.
- [65] ZUO S Y, LI D Y, XU H M, *et al.* An integrated microwave-ultraviolet catalysis process of four peroxides for wastewater treatment: Free radical generation rate and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122434.
- [66] KI S J, JEON K J, PARK Y K, *et al.* Improving removal of 4-chlorophenol using a TiO₂ photocatalytic system with microwave and ultraviolet radiation[J]. *Catalysis Today*, 2017, 293/294: 15-22.
- [67] CHENG X (程欣). Ultrasonic degradation of MO was studied with TiO₂ as catalyst[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University (陕西师范大学), 2007.
- [68] MA Z Y, HE Y Q, LI X B, *et al.* Ultrasonic-assisted efficient degradation of tetracycline over ZnO/BiOBr heterojunctions: Synergistic effect and role of oxidative species[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 146: 111591.
- [69] GAO B (高博), LIU B (刘彬), WANG X (王新), *et al.* Research progress of the combined use of ultrasonic and semiconductor materials in organic pollutants degradation[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment (生态与农村环境学报)*, 2018, 34(6): 481-488.
- [70] WANG Y (王颖), NIU J F (牛军峰), ZHANG Z Y (张哲赞), *et al.* Sono-photocatalytic degradation of organic pollutants in water[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2008, 20(10): 1621-1627.
- [71] WU C D (吴纯德), FAN J C (范瑾初). Research and development of ultrasonic cavitation to degrade organic matter in water[J]. *China*

- Water & Wastewater (中国给水排水), 1997, 13(6): 28-30.
- [72] FEDOROV K, DINESH K, SUN X, *et al.* Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon-A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 432: 134191.
- [73] WANG B W, SU H J, ZHANG B. Hydrodynamic cavitation as a promising route for wastewater treatment-A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128685.
- [74] GAĞOL M, PRZYJAZNY A, BOCZKAJ G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation-A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 599-627.
- [75] NIE G, HU K S, REN W, *et al.* Mechanical agitation accelerated ultrasonication for wastewater treatment: Sustainable production of hydroxyl radicals[J]. Water Research, 2021, 198: 117124.
- [76] DAVID B, LHOTE M, FAURE V, *et al.* Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution[J]. Water Research, 1998, 32(8): 2451-2461.
- [77] ISARI A A, MEHREGAN M, MEHREGAN S, *et al.* Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122050.
- [78] BABU S G, KARTHIK P, JOHN M C, *et al.* Synergistic effect of sono-photocatalytic process for the degradation of organic pollutants using CuO-TiO₂/rGO[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 50: 218-223.
- [79] MENG L, CHANG L Y, HOU J W. Degradation of methyl green from wastewater with ultrasound synergized with Bi₂O₂CO₃ catalysis: Kinetics, products, and pathways[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 342: 130976.
- [80] PAN L, SUN S C, CHEN Y, *et al.* Advances in piezo-phototronic effect enhanced photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(15): 2000214.
- [81] SU C J, LI R H, LI C L, *et al.* Piezo-promoted regeneration of Fe²⁺ boosts peroxydisulfate activation by Bi₂Fe₄O₉ nanosheets[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 310: 121330.
- [82] ZHOU X F, SHEN B, LYUBARTSEV A, *et al.* Semiconducting piezoelectric heterostructures for piezo- and piezophotocatalysis[J]. Nano Energy, 2022, 96: 107141.
- [83] HUANG S Y (黄仕元), WANG Z Y (王振宇), LI S (李胜), *et al.* Research progress in modification of bismuth ferrite photocatalyst[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 17-22.
- [84] ISMAIL M, WU Z, ZHANG L H, *et al.* High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition[J]. Chemosphere, 2019, 228: 212-218.
- [85] LAN S Y, YU C, SUN F, *et al.* Tuning piezoelectric driven photocatalysis by La-doped magnetic BiFeO₃-based multiferroics for water purification[J]. Nano Energy, 2022, 93: 106792.
- [86] SUN G F, LI N, ZUO S X, *et al.* Piezo-photocatalysis over phase-engineered MoSe₂ modified Bi₂WO₆ hierarchical microspheres: Utilizing piezoelectric effect to enhance photocatalytic performance[J]. Ceramics International, 2022, 48(24): 37242-37252.
- [87] ZHENG H J, LI X, ZHU K J, *et al.* Semiconducting BaTiO₃@C core-shell structure for improving piezo-photocatalytic performance[J]. Nano Energy, 2022, 93: 106831.
- [88] SUN F J, HE J, WU P, *et al.* Magnetic photocatalyst CoFe₂O₄-Ag₂O with magnetic aggregation bed photocatalytic reactor for continuous photodegradation of Methyl Orange[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125397.
- [89] YANG Q, DU J Y, NIE X Q, *et al.* Magnetic field-assisted photoelectrochemical water splitting: The photoelectrodes have weaker nonradiative recombination of carrier[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(3): 1242-1247.
- [90] WANG Y, WANG S L, WU Y B, *et al.* A α -Fe₂O₃/rGO magnetic photocatalyst: Enhanced photocatalytic performance regulated by magnetic field[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156733.
- [91] ZHAO X L, GAO W Q, LIU Q L, *et al.* Enhanced photo-induced carrier separation of CdS/MoS₂ via micro-potential of MO microsheet derived from electromagnetic induction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126972.
- [92] GAO W Q, ZHAO X L, CUI C, *et al.* High-efficiency separation and transfer of photo-induced charge carrier in graphene/TiO₂ via heterostructure in magnetic field[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 862: 158283.
- [93] ZHENG H B, CHEN H H, WANG Y L, *et al.* Fabrication of magnetic superstructure NiFe₂O₄@MOF-74 and its derivative for electrocatalytic hydrogen evolution with AC magnetic field[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(41): 45987-45996.
- [94] LI R, YANG Y, LI R, *et al.* Experimental and theoretical studies on the effects of magnetic fields on the arrangement of surface spins and the catalytic activity of Pd nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(11): 6019-6024.
- [95] GAO W Q, PENG R, YANG Y Y, *et al.* Electron spin polarization-enhanced photoinduced charge separation in ferromagnetic ZnFe₂O₄[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(6): 2129-2137.
- [96] OKUMURA H, ENDO S, JOONWICHEN S, *et al.* Magnetic field effect on heterogeneous photocatalysis[J]. Catalysis Today, 2015, 258: 634-647.
- [97] LI N, HE M T, LU X K, *et al.* Enhanced norfloxacin degradation by visible-light-driven Mn₃O₄/γ-MnOOH photocatalysis under weak magnetic field[J]. Science of the Total Environment, 2021, 761: 143268.
- [98] SERRÀ A, GRAU S, GIMBERT-SURINACH C, *et al.* Magnetically-actuated mesoporous nanowires for enhanced heterogeneous catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217: 81-91.
- [99] SHI L, WANG X Z, HU Y W, *et al.* Investigation of photocatalytic activity through photo-thermal heating enabled by Fe₃O₄/TiO₂ composite under magnetic field[J]. Solar Energy, 2020, 196: 505-512.
- [100] LU Y K, REN B Y, CHANG S C, *et al.* Achieving effective control of the photocatalytic performance for CoFe₂O₄/MoS₂ heterojunction via exerting external magnetic fields[J]. Materials Letters, 2020, 260: 126979.
- [101] MUSHTAQ F, CHEN X Z, TORLAKCIK H, *et al.* Enhanced catalytic degradation of organic pollutants by multi-stimuli activated multiferroic nanoarchitectures[J]. Nano Research, 2020, 13(8): 2183-2191.
- [102] KURIAN M, THANKACHAN S. Structural diversity and applications of spinel ferrite core-shell nanostructures-A review[J]. Open Ceramics, 2021, 8: 100179.
- [103] LI Y H (李英豪), ZHENG X Q (郑向前), GAO X Y (高晓亚), *et al.* Preparation of CoFe₂O₄ and its peroxymonosulfate activation for degradation of sulfamethoxazole[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1020-1027.
- [104] MUSHTAQ F, CHEN X Z, HOOP M, *et al.* Piezoelectrically enhanced photocatalysis with BiFeO₃ nanostructures for efficient water remediation[J]. iScience, 2018, 4: 236-246.
- [105] MUSHTAQ F, CHEN X Z, TORLAKCIK H, *et al.* Magneto-electrically driven catalytic degradation of organics[J]. Advanced Materials, 2019, 31(28): 1901378.