

水中微塑料光催化处理的进展

钟宛真, 单 斌, 谭伟强, 罗思义*

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266000)

摘要: 近年来, 微塑料 (MPs) 作为新型污染物引发的环境问题受到了广泛关注, 水体环境作为微塑料的主要汇集地其治理工作已成为热点研究领域。微塑料具有化学性质稳定、易随环境介质迁移、吸附其他污染物易引发复合毒性等特性, 传统的水处理技术不能高效、彻底地将其去除。光催化技术在实验室规模上可将 MPs 转化为水溶性碳氢化合物和 CO₂, 在彻底降解 MPs 方面表现出巨大潜力。该文分析了光催化技术去除 MPs 的热点与前沿分布, 综述了光催化降解 MPs 的机理、单组分催化剂和复合催化剂的研究进展及影响催化降解效果的 MPs 的自身特性和环境因素, 为去除水环境中 MPs 的研究提供了可靠依据, 并且针对复杂水环境中 MPs 光催化降解和催化剂的发展进行了展望。

关键词: 水环境; 微塑料; 光催化氧化; 降解机理; 光催化剂

中图分类号: X-1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 06-1176-11

Advances on photocatalytic treatment of microplastics in water

ZHONG Wanzhen, SHAN Bin, TAN Weiqiang, LUO Siyi*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: In recent years, environmental problems caused by pollution of microplastics (MPs) have received extensive attention. The treatment of aqueous environment, the main pool of microplastics, has become a research hotspot. Due to its chemical stability, easy migration along with environmental media, and enhanced toxicity caused by the adsorption of other pollutants, the MPs could not be removed efficiently and thoroughly *via* conventional water treatment technologies. Photocatalysis can convert MPs to water-soluble hydrocarbons and CO₂ at a laboratory scale, showing great potential for the complete degradation of MPs. Herein, the advanced research on MPs removal by photocatalysis were summarized, followed by detailed review on the photocatalytic degradation mechanism, the research progress of single component catalysts and composite catalysts, and the characteristics of MPs and environmental factors affecting catalytic degradation. Finally, the development directions of photocatalytic degradation of MPs in complex aqueous environments as well as development of new catalysts were discussed.

Key words: aqueous environment; microplastics; photocatalytic oxidation; degradation mechanism; photocatalyst

塑料是由来自石油和天然气的单体聚合而成的有机聚合物, 具有超越许多天然衍生材料的强度、柔韧性、耐水性、耐久性, 被广泛应用于汽车、航空航天、电子电气、包装、建材、农业等领域^[1-2]。随着市场需求量的增大, 自 19 世纪 50 年代以来塑

料产量呈指数增长, 至 2019 年塑料产量达 3.53 亿 t/a, 其中 22% 的塑料被直接丢弃在露天环境中, 经物理、化学和生物作用进一步转化为具有较大比表面积的微塑料颗粒^[3]。

微塑料 (MPs) 是指直径 1 μm~5 mm 的塑料碎

收稿日期: 2022-10-10; 定用日期: 2022-12-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220922

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2019MEE015)

作者简介: 钟宛真 (1997—), 女, 博士生, E-mail: Zhongjiajiaa11@163.com。联系人: 罗思义 (1981—), 男, 教授, E-mail: luosiyi666@126.com。

片和颗粒, 可分为初级微塑料和次级微塑料^[4-5]。初级微塑料多为化妆品和洗漱用品中的塑料微珠, 次级微塑料则是轮胎、渔网、塑料袋等塑料垃圾经过机械磨损、光降解、生物降解等一系列过程产生的细小碎片。农业、工业以及日常生活均可造成微塑料的污染, 水环境中共检出 46 种聚合物, 其中检出频率最高类型为聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、尼龙 (NY)、聚酯纤维 (PES)^[6]。生活生产过程中产生的微塑料通过大气沉降、风力和地表径流等作用进入水体, 在光

和生物的作用下转化为更小的塑料颗粒, 最终汇入海洋, 密度较大的塑料颗粒会沉积在底泥中^[7]。部分微塑料在雨水、重力和土壤微生物的共同作用下迁移至深层土壤, 严重时污染地下水 (图 1)^[8]。微塑料在全球海洋、河流、湖泊、沉积物中均有分布, 甚至在最干净的南极洲采集的 19 个样品中共有 109 个微塑料颗粒^[9]。从世界范围来看, 中国水体是微塑料污染最为严重的区域, 而中国的污染又集中在东部和东南地区, 主要与水产养殖和地表径流有关; 其中, PP 和 PE 分布最广泛, 含量高达 80%^[6]。



图 1 微塑料在环境中的迁移^[8]

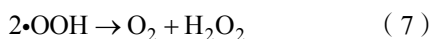
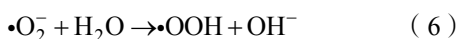
Fig. 1 Migration of microplastics in the environment^[8]

微塑料不易降解, 通过多种途径进入生物体内并稳定存在, 因此, 它们的持久性和剂量是导致生物健康风险的重要因素^[10]。微生物接触、捕食微塑料会引发机体毒性效应, 影响存活率和生长繁殖能力^[11-12]。在动物的肉乳制品样本中大范围检出微塑料, 其随着食物链在人体内累积。人类的血液、肺部、血栓、胎盘以及母乳中均发现微塑料, 说明生物已经不可避免地完全暴露在微塑料环境中, 并且已经出现遗传毒性^[13]。微塑料表面的官能团还具有吸附性能, 易与其他污染物 (多环芳烃、多氯联苯、金属离子等) 结合, 引发复合毒性^[11,14]。此外, 增塑剂、阻燃剂、稳定剂和抗氧化剂等常见的塑料添加剂在水中浸出也会对人类内分泌系统产生干扰以及毒性作用^[15]。

微塑料主要是通过水介质在环境中迁移转化及进入生物体内, 因此, 控制微塑料的产生以及研究其在水环境中的去除迫在眉睫。在过去的十年中, 多种技术被应用于处理水中微塑料污染, 均取得一定的效果, 但不同技术存在一定的不足:

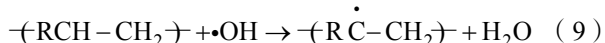
(1) 生物技术主要依靠生物代谢和酶降解来处理微塑料, 具有低能耗、低成本和环境友好等特点, 但存在微生物驯化困难、降解速度慢、降解机制复杂等问题^[16-18]; (2) 过滤、吸附、膜分离、磁性萃取等物理技术通过吸附和截留等方式将微塑料颗粒从水中富集分离, 该类技术无需能源, 能够处理混合微塑料且受环境影响小, 不足的是仅将微塑料从水环境中移除, 并未从根本上降解^[19-21]; (3) 化学技术中混凝能快速高效去除水中微塑料, 但过程中依赖药剂、产生大量污泥影响出水水质^[22-24]; O_3 、过硫酸盐氧化、芬顿等高级氧化技术通过生成自由基氧化分解微塑料, 但是需要投加药剂并且易受环境影响^[25-28]; (4) 光催化氧化技术相比于生物技术和物理技术能够实现目标污染物的高效降解; 和其他化学技术相比, 不依靠化学药剂和能源, 操作简单, 且固体催化剂可以回收循环使用, 被认为是一种环保、低成本的污染物处理技术^[29]。

为解决形势严峻的微塑料污染问题, 本文综

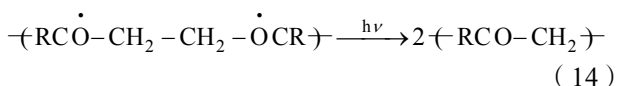
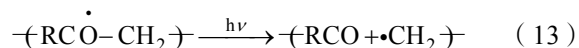
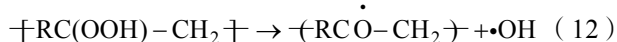
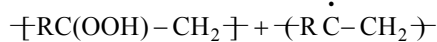
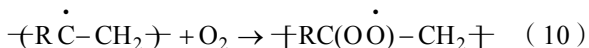


2.2 MPs 的降解反应机理

微塑料的降解包括链引发、链增长、链终止 3 个过程, 降解过程中缩聚物以单体结构 $\text{-(RCH-CH}_2\text{)-}$ 表示, 其中 R 根据微塑料种类而定, PE 中 R 为 H, PVC 中 R 为 Cl, PS 中 R 为苯环。链引发: 光催化产生的 ROS 攻击 MPs 长链的弱点 (如发色基团、缺陷) 处引发降解, 产生聚烷基自由基 [式 (9)]^[32,35]。



链增长: 聚烷基自由基与环境中的氧反应形成过氧自由基 [式 (10)], 然后从聚合物链中提取氢原子形成氢过氧化物基团 [式 (11)]。氢过氧化物基团分解为烷氧基和 $\cdot\text{OH}$ [式 (12)], 烷氧基通过 Norrish Type I 型和 Norrish Type II 型转化为醛、酮等含氧不饱和基团 [式 (13-14)], MPs 发生链断裂、支化、交联。不饱和基团继续吸收光子, 生成自由基, 持续引起链引发的进行^[36-38]。



链终止: 两个自由基反应生成足够稳定且不能重新引起链引发的中性产物 (如醛、酮等) 而终止, 中性产物进一步氧化可完全矿化生成 H_2O 和 CO_2 ^[37,39]。

3 水中 MPs 光催化降解的催化剂

光催化效率主要取决于催化剂的 3 个内在要素: 带隙 (E_g)、带边位置 (绝对电位)、光生电子-空穴动力学, 因此, 催化剂的选择和改性也是基于以上 3 个要素进行^[40]。最先用于光催化研究的是半导体催化剂, 为了降低带隙宽度, 抑制电子-空穴对分离, 促进催化剂与反应物的接触, 衍生出金属、非金属和生物分子修饰的复合光催化剂^[41]。

3.1 单组分光催化剂

3.1.1 TiO_2 催化剂

TiO_2 是最常见的单组分光催化剂, 广泛用于光催化去除水中难降解污染物, 也是首批用于降解微

塑料的光催化剂。 TiO_2 的形态和结构决定了光催化降解的性能, DOMINGUEZ-JAIMES 等^[42]用阳极氧化法制备了阻挡层结构 (TiO_2/B)、纳米管状 (TiO_2/T) 以及混合状态 (TiO_2/M) 的 TiO_2 (其 SEM 图见图 4) 用于紫外光下催化降解纳米级 PS (PS-NPs), 50 h 后降解效率分别为 15.0%、19.7%、23.5%。如图 4 所示, TiO_2/M 具有多层结构且带隙宽度最窄, 这种发达的结构表现出最佳的光生电荷载流子转移和分离, 以及最有效的 PS 光降解效率。通过 GC/MS 表征中间产物结构, 证实了聚合物链的断裂和交联、芳香环的破裂以及羰基的生成。

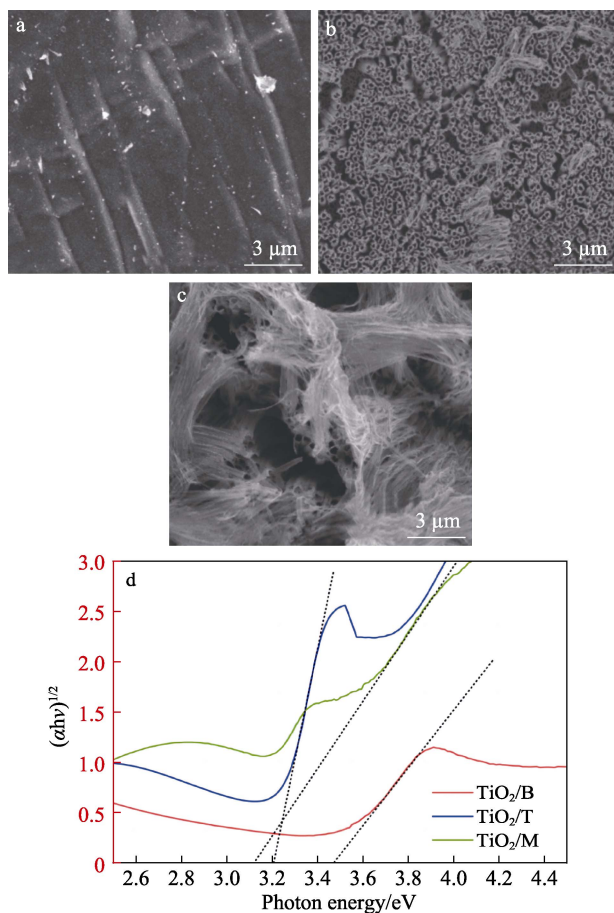


图 4 TiO_2/B (a)、 TiO_2/T (b) 和 TiO_2/M (c) 的 SEM 图及其带隙宽度 (d)^[42]

Fig. 4 SEM images of TiO_2/B (a), TiO_2/T (b), and TiO_2/M (c) and their band gap width (d)^[42]

NABI 等^[34]的研究证实了固相条件下光催化降解 24 h 后 PS 在纳米 TiO_2 表面可以完全降解, 为环境中微塑料的去除提供了有力理论支持。如图 5 所示, 光催化降解微塑料在液相和固相中的效果存在显著差异, 在固体 (微塑料)-固体 (TiO_2) 界面上发生矿化的效率远高于液相; h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2 在光催化降解 PS 中起重要作用, 其中 h^+ 是反应中的主要活性物种。在固体-固体界面上, 微塑料与 TiO_2 膜

直接接触，暴露表面较大，活性物种利用率增加，这是催化效率高于液相的主要原因。因此，对非均相的研究可通过增加微塑料颗粒与催化剂的有效接触面积来提高降解效率。

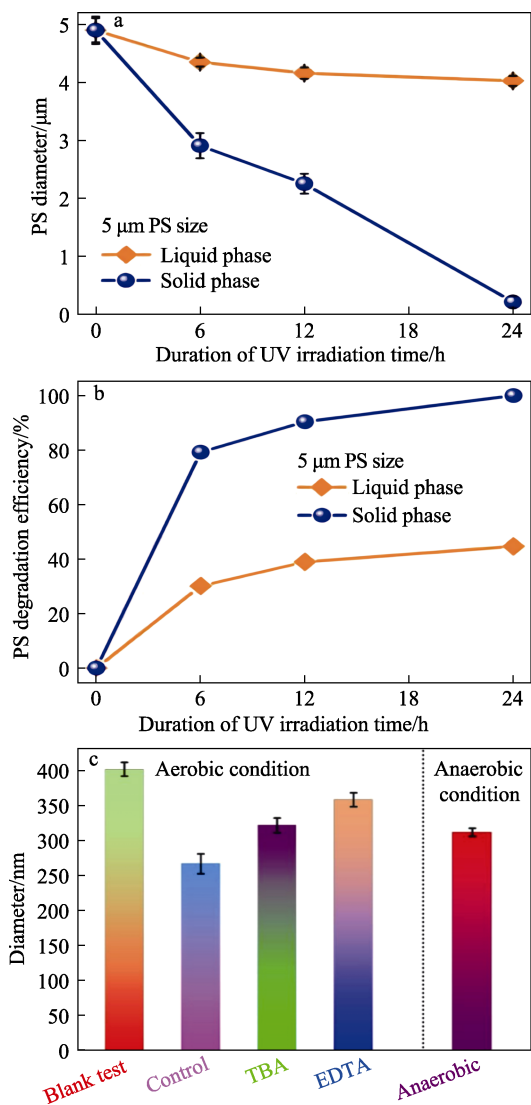


图 5 固相与液相中 PS 降解直径变化 (a) 和降解效率 (b); 活性物种分析 (c) [34]

Fig. 5 Degradation diameters of PS in solid and liquid phases (a) and PS degradation efficiency (b); Active species analysis (c) [34]

TiO₂ 作为一种成熟的催化剂实现了多种类微塑料的降解，表 1 为近年来 TiO₂ 单组分光催化剂对 MPs 去除的研究。结果表明，大的比表面积和较窄的禁带宽度有利于提高光催化效率，而由于 TiO₂ 半导体自身的限制使得催化作用只能局限在紫外光区域。为了拓宽光催化降解的应用范围，对新型催化剂的探究和 TiO₂ 改性研究持续展开。

3.1.2 ZnO 催化剂

因 ZnO 具有优异的光学性能、较高的氧化还原

电位、良好的电子迁移率和无毒性，所以其在金属氧化物光催化剂中脱颖而出 [35,45-46]。此外，ZnO 合成方便，还可通过低温水热生长法调控其形貌，更便于实际应用 [33]。TOFA 等 [35] 合成了不同长度的纳米棒状的 ZnO-NRs 催化剂，其在可见光下降解低密度聚乙烯 (LDPE) 反应进行 175 h 后，LDPE 表面出现大量的裂纹和空腔并且变脆 (图 6a、b)，且纳米棒越长催化效果越好。FTIR 图谱表明，反应过程中生成了新的小分子化合物，羰基和乙烯基的存在证实了 LDPE 膜的降解 (图 6c)，反应最终生成挥发性有机化合物 (如乙烷和甲醛) 而终止。

表 1 近年来 TiO₂ 光催化剂对 MPs 去除的研究

Table 1 Recent studies on the removal of MPs by TiO₂ photocatalysts

催化剂	禁带宽度/eV	微塑料种类及粒径	反应条件	时间/h	降解效率/%	参考文献
TiO ₂ P25	—	PE: 100~150 μm	254 nm UV	4	56.0	[43]
TiO ₂ /B	3.46	PS-NPs	UV	50	15.0	[42]
TiO ₂ /T	3.21				19.7	
TiO ₂ /M	3.11				23.5	
TiO ₂ powder	—	PA66: 10 μm	365 nm UV-A	106	26.0	[44]
			254 nm UV-C	48	97.0	
TiO ₂	—	PS: 5 μm	254 nm UV	12	44.6	[34]

注：“—”表示无数据。下同。

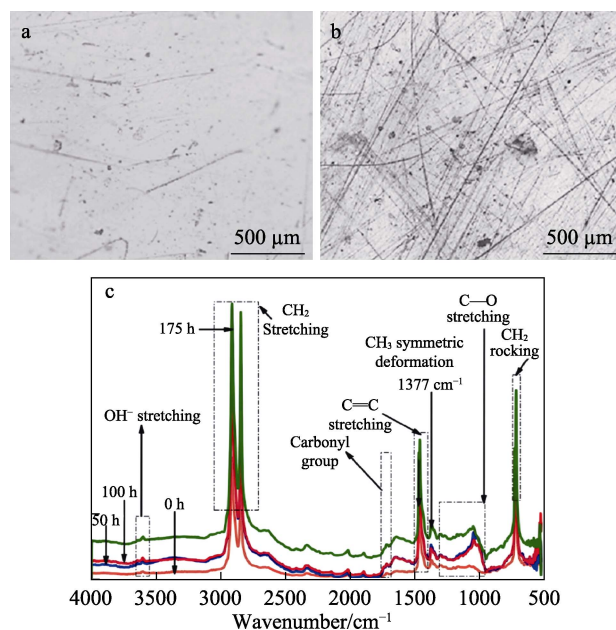


图 6 LDPE (a)、ZnO 光催化 LDPE 175 h 后 (b) 的显微图; ZnO 光催化 LDPE 的 FTIR 图谱 (c) [35]

Fig. 6 Microscopic images of LDPE (a), photo-irradiated LDPE with nanorods ZnO for 175 h (b); FTIR spectra of LDPE photocatalyzed by nanorods ZnO (c) [35]

为了将微塑料的光催化降解技术应用于传统的污水处理工艺, UHEIDA 等^[47]设计了 ZnO 纳米棒涂层连续流光催化反应器, 在可见光催化下降解 PP (图 7), 456 h 后 PP 颗粒的平均体积减小了 65%, 通过傅里叶变换红外耦合衰减总反射谱图 (FTIR-ATR) 观察到过程中羰基的快速动力学演变, 且生成的副产物毒性更低。降解遵循链引发、链传递、链终止 3 个过程, 这与 TOFA 等^[35]研究结论一致。

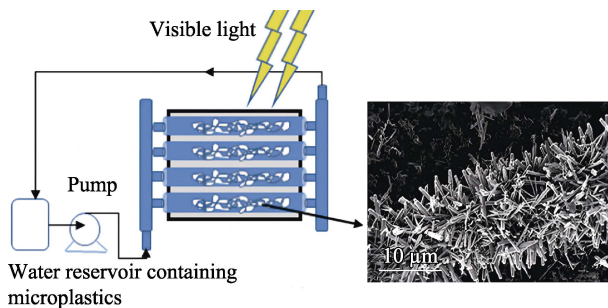


图 7 ZnO 纳米棒涂层连续流光催化反应器示意图^[47]
Fig. 7 Schematic diagram of ZnO nanorod coated continuous flow photocatalytic reactor^[47]

敏化剂与催化剂可产生协同作用促进微塑料的光催化降解, CHAKRABARTI 等^[48]研究发现, 染料

敏化的 PVC-ZnO 复合材料在 356 nm 紫外光下辐射 2 h 质量损失率为 20%, 染料敏化很大程度上增强了 PVC 的降解, 且遵循伪一级降解速率方程。敏化剂与光催化剂一起使用的催化潜力值得关注, 目前该技术还局限在紫外光区域。

在污水处理过程中, ZnO 对染料等难降解污染物表现出良好的催化降解性能, 还兼具抑菌效果, 多重作用使得 ZnO 在真实环境中的应用前景更为广阔^[49]。

3.1.3 其他催化剂

JIANG 等^[37]通过室温共沉淀法制备出新型的超薄材料 BiOCl 和富含羟基的 BiOCl-1 用于光催化降解微塑料的研究, 可见光下 BiOCl-1 催化降解 PE 的效率为 5.38%, 比用 BiOCl 光催化 (0.22%) 和仅用光 (0.04%) 降解效率高约 23 和 133 倍。自由基检测 (EPR) 证实了 BiOCl-1 的快速电荷转移能力和大量表面活性位点 (图 8a、b)。羟基是光催化降解的主要反应基团 (图 8c), •OH 形成主要是吸附的水与表面羟基的反应, 还有空穴与羟基的反应 (图 8d)。该研究进一步证实了表面羟基在催化过程中的关键作用, 对光催化降解微塑料的理论研究具有重要意义。

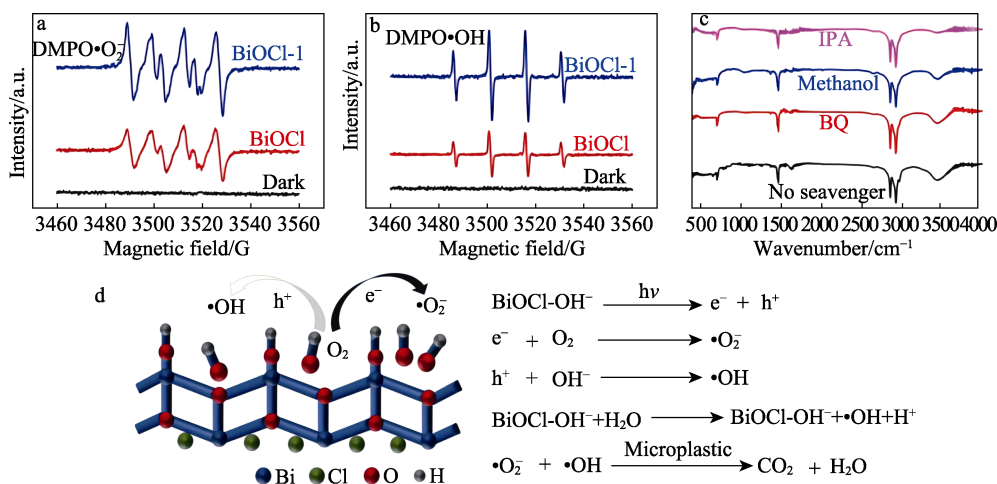


图 8 DMPO•O₂⁻ (a)、DMPO•OH (b) 的 EPR 信号, 捕获实验的 FTIR 光谱 (c), ROS 产生的示意图 (d)^[37]
Fig. 8 EPR signals for DMPO•O₂⁻ (a) and DMPO•OH (b), FTIR spectrum of trapping experiment (c), schematic diagram of ROS production (d)^[37]

基于 Bi 的催化剂如 α-Bi₂O₃ 和 BiFeO₃^[50] 等以及单组分催化剂如 CdS^[51]、ZrO₂^[52]、尖晶石结构 NiAl₂O₄^[53]、针铁矿^[54] 等具有良好的形貌结构和催化性能被用于固相光催化降解微塑料, 这些新型光催化剂在水环境中的应用也是值得关注的方向之一。

3.2 复合光催化剂

单组分催化剂的自身禁带较宽导致其应用效果受限。为了突破这一瓶颈, 研究人员将单组分催化剂掺杂金属或非金属改性。改性进一步拓宽了光催

剂的光谱响应范围, 并显著抑制了电子-空穴对的复合, 因此, 复合催化剂的催化效果相比单组分催化剂得到提升^[55]。

3.2.1 基于 TiO₂ 的复合催化剂

金属掺杂改性 TiO₂ 能够造成晶格缺陷, 形成更多的氧空位, 增加载流子扩散长度, 使电子与空穴的寿命延长, 降低电子-空穴的复合^[56]。FADLI 等^[43] 制备了 Ag/TiO₂ 和引入氧化还原石墨烯 (RGO) 的 Ag/TiO₂/RGO 光催化剂, 在紫外光下 PE 的降解效

率分别为 68%和 76%，与 TiO₂（56%）相比显著提高。掺杂后 Ag 充当良好的电子捕集器，Ag/TiO₂ 催化剂的带隙能较 TiO₂降低了 0.25 eV，可以吸收波长高于 380 nm 的光，这是催化效果增强的主要原因^[57]。SHI 等^[58]在石墨烯（GO）纳米片基质上原位生长

TiO₂制备出 TiO₂@GO 纳米片催化剂，结晶度更高、尺寸更小，并且光生电子从 TiO₂向 GO 的传输更快，可以有效地减少复合中心的产生，提高光诱导电子和空穴的分离效率。表 2 为近年来基于 TiO₂的复合光催化剂对 MPs 去除的研究结果。

表 2 近年来基于 TiO₂的复合光催化剂对 MPs 去除的研究
Table 2 Recent studies on the removal of MPs by TiO₂-based photocatalysts

催化剂	禁带宽度/eV	微塑料种类和粒径	反应条件	时间/h	降解效率/%	参考文献
Ag/TiO ₂	—	PE: 100~150 μm	254 nm UV	4	68	[43]
Ag/TiO ₂ /RGO	—	PE: 100~150 μm	UV	2	76	
Ag/TiO ₂	—	PE: 100~150 μm	UV	2	100	[57]
TiO ₂ /β-SiC	—	PMMA: 105 nm	UV-A	7	50	[64]
		PS: 104、508 nm			—	
尿素源 N-TiO ₂	3.1	HDPE: 382、814 μm	400~800 nm LED 灯	50	4.65、0.22	[61]
		HDPE: 3 nm×3 nm			1.38	
		5 nm×5 nm			0.97	
蛋白源 N-TiO ₂	2.9	HDPE: >500 μm	400~800 nm 可见光灯	20	6.4	[62]
蛋白源 C,N-TiO ₂	2.9	HDPE: (725±108) μm	400~800 nm LED 灯	50	71.8	[63]

非金属掺杂可通过对 TiO₂进行带隙调控和形成杂质能级来减小禁带宽度和电子跃迁所需的能量，拓宽光响应范围^[59]。碳、氮非金属掺杂具有经济、无害等特点，其中 N 元素具有与 O 元素类似的特性，如电子极化率、电负性、粒子半径等，这使 N 掺杂成为最有效合成 TiO₂可见光催化剂的方法之一^[60]。LLORENTE-GARCÍA 等^[61]以尿素为 N 前体合成了介孔 N-TiO₂，对高密度聚乙烯（HDPE）MPs 和低密度聚乙烯（LDPE）MPs 进行可见光光催化反应，结果表明，HDPE MPs 和 LDPE MPs 的降解遵循伪一级反应动力学方程，降解效果受 MPs 的尺寸和形状的影响，颗粒越小、比表面积越大越容易降解。ARIZA-TARAZONA 等^[62]分别用贻贝蛋白质和尿素为 N 前体合成了 N-TiO₂用于可见光下光催化降解水中的 HDPE，贻贝蛋白源 N-TiO₂的禁带宽度（2.9 eV）比尿素前体 N-TiO₂（3.1 eV）更窄，具有吸收波长 427 nm 光的能力，并且证明了水是光催化驱动活性氧物质生成降解微塑料的必要条件。ARIZA-TARAZONA 等^[63]进一步合成了 C,N-TiO₂，探究光催化降解 HDPE 过程中的活性物种的作用，结果首次揭示了光生电子参与生成的·OH 在微塑料降解中起着至关重要的作用，并且从反应系统中捕获 h⁺和·O₂后，e⁻和·OH 的存在也可以引发降解反应。

为了进一步解决非均相塑料颗粒污染问题，ALLÉ 等^[64]将 TiO₂-P25/β-SiC 泡沫光催化剂应用到流动式光反应器中，用于去除废水中的纳米塑料。结果表明，在 112 W/m²的辐照强度、10 mL/min 的

水速和 pH=6.3 的初始条件下，运行 7 h 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）纳米珠的总有机碳（TOC）去除率约为 50%；PS 在低 pH（4~6）和低水速下降解更快，且颗粒越小降解效果越好。

3.2.2 其他复合催化剂

贵金属的沉积和金属离子的掺杂都是对催化剂改性的有效途径^[65]。贵金属具有优异的催化活性、生物相容性和环境稳定性。此外，高比表面积和尺寸可调节性，使贵金属在光催化领域具有潜在价值^[66]。TOFA 等^[46]在 ZnO 表面沉积铂（Pt）纳米颗粒后发现氧化电位比 ZnO 提高了约 13%，光催化 175 h 后，羰基和乙烯基数量分别提高了 13%和 15%。当 Pt 分散在六方 ZnO-NPs 上时，可见区光吸收率提高了 78%^[64]。LAM 等^[67]以芙蓉叶为原料，通过绿色溶液法制备 Fe 修饰的 ZnO 颗粒，得到的 Fe-ZnO 带隙值较 ZnO 减小了 0.14 eV，催化活性位点增加，具有更好的磁性和光学性能；制备的 Fe-ZnO 复合材料（LDPE/Fe-ZnO）在可见光下对 LDPE 的降解效率为 41.3%，显著高于纯 LDPE（6.1%）和 LDPE/ZnO（16.1%）的降解效率。半导体复合也是提高光催化性能的重要途径，ACUÑA-BEDOYA 等^[68]首次使用阳极氧化获得的 Cu_xO 可见光下催化降解 PS-NPs，由于 Cu₂O/CuO 的混合组成和多孔结构减少了电子和空穴对的复合，反应进行 50 h 后 PS 质量分数降低至 23%，实现了高达 15%的矿化。

氮化碳（CN_x）以无毒、稳定、低成本的特性，被认为是可替代 TiO₂的光催化剂^[69]。在氰酰胺官能化的 CN_x上合成的 Ni₂P 有效促进电荷分离并提高了

催化性能, UEKERT 等^[70]以廉价、无毒的 $\text{CN}_x|\text{Ni}_2\text{P}$ 为催化剂研究了模拟太阳光下 PET、聚乳酸 (PLA) 的降解。与其他光催化剂不同的是, 该反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 几乎不起作用, 且 $\text{CN}_x|\text{Ni}_2\text{P}$ 非均相光催化系统通过 PET 和 PLA 等废物原料成功生成能源 H_2 。该过程中 h^+ 直接攻击聚合物分子, 致其分子量降低, 而 e^- 则与水反应生成 H_2 , 机理如图 9 所示。

3.3 光催化微机器人

光催化微机器人可从环境中获取能量转化为自身动能, 称为主动粒子, MPs 为被动粒子, 被动粒子会与主动粒子表现出很强的电泳相互作用, 随主动粒子形成一定的运动轨迹^[71], 利用这一特性可有效去除水中的 MPs 颗粒。光催化微机器人在复杂的环境中具有“即时”捕获和降解微塑料的能力, 为 TiO_2 光催化降解 MPs 提供了一种新思路, 并且对微塑料的去除不局限于某种材料和形状。

WANG 等^[72]通过用 $\text{Au}@\text{Ni}@\text{TiO}_2$ 磁性催化剂, 构建了磁性马达链, 通过改变入射紫外光控制微型

马达的移动方向, PS 也随之移动而被去除, 如图 10 所示, 微电机在两种燃料 (H_2O 和 H_2O_2) 中均稳定运动并且实现了 PS 的快速捕集, 但与 H_2O 相比, 在 H_2O_2 溶液中移动速度更快。

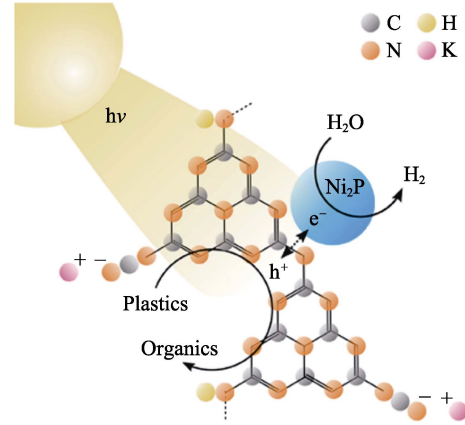


图 9 $\text{CN}_x|\text{Ni}_2\text{P}$ 光催化降解聚合物机理示意图^[70]
Fig. 9 Schematic diagram of $\text{CN}_x|\text{Ni}_2\text{P}$ photocatalytic degradation of polymers^[70]

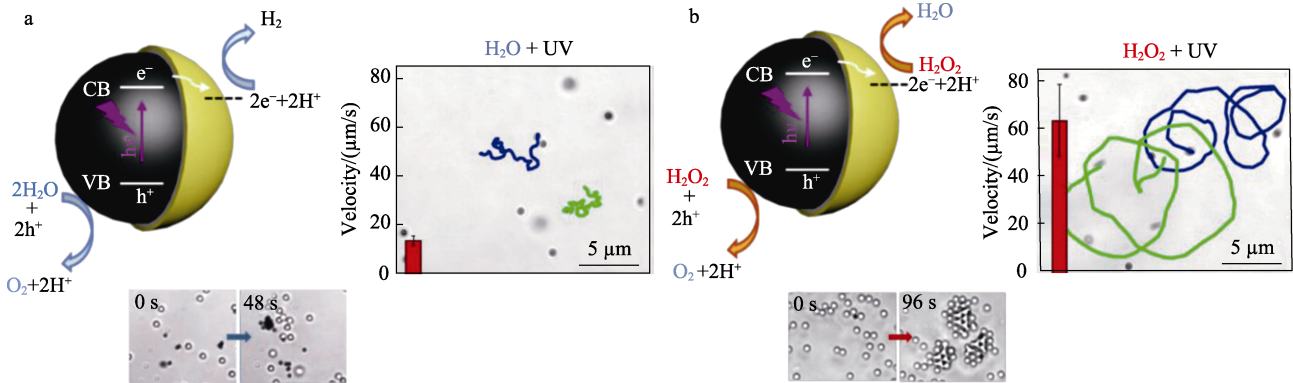


图 10 紫外线驱动下, H_2O (a) 和质量分数 0.1% H_2O_2 (b) 溶液中的 $\text{Au}@\text{Ni}@\text{TiO}_2$ 的运动轨迹及 PS 的去除效果^[72]
Fig. 10 Track lines and PS removal of $\text{Au}@\text{Ni}@\text{TiO}_2$ in H_2O (a) and mass fraction 0.1% H_2O_2 (b) solution driven by ultraviolet light^[72]

BELADI-MOUSAVI 等^[73]发明了可见光智能驱动的微机器人 $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 能够有效地降解不同的微塑料, 特别是 PLA 和聚己内酯 (PCL)。光催化微机器人具有磁性, 方便回收再利用, 这种低能耗技术适用于自然生态系统, 推动了微塑料处理技术的进程。该技术的瓶颈在于对微塑料的捕获速度远远大于降解速度, 这也将是后续研究重点突破的方向。

4 水中 MPs 光催化降解的影响因素

大量研究证明了光催化降解 MPs 的可行性, 但不同实验条件下降解效率存在着一定的差异, 微塑料性能、光催化剂性能和环境因素等都会对微塑料降解造成影响。复杂多变的环境因素 (包括光源、pH 和温度等) 是影响自然环境下降解的主要原因^[74]。

4.1 MPs 性质的影响

MPs 的种类、形态和颗粒大小等因素通过影响与催化剂以及活性基团的作用过程而显著影响了催化效果^[51,74]。ZHAO 等^[75]比较了相同条件下 TiO_2 对 PS 和 PE 的降解效率, 相比于 PS, PE 结构更简单降解效果更好。微塑料的尺寸和形状也会影响降解效率, LLORENTE-GARCÍA 等^[61]使用 N-TiO_2 光催化降解 HDPE 微球和薄膜发现, 平均粒径为 814 和 382 μm 的微塑料微球降解效率分别为 0.22% 和 4.65%, 尺寸为 3 $\text{nm} \times 3 \text{ nm}$ 的薄膜的降解效率是 5 $\text{nm} \times 5 \text{ nm}$ 薄膜的 1.42 倍; 由此可见, 微球粒径越小、薄膜越薄降解效率越高, 且 HDPE 微球比薄膜降解效果好。同样, 使用 $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ 降解水中的 PS 颗粒, 粒径 140 nm 的 PS 颗粒比粒径 508 nm 的颗粒降解速率更快^[64]。从形态角度分析, 膜状 MPs 更

易浮在水面,阻隔催化剂对光的吸收,其本身也难与催化剂接触,对活性基团的利用率较低;从尺寸方面分析,越小的颗粒,比表面积越大,越容易与催化剂和活性基团表面接触发生氧化反应^[61,76]。此外,浅色塑料对光的吸收弱,降解效果不如深色塑料^[37]。

4.2 催化剂的影响

光催化剂的结构和投加量影响微塑料的降解效果。掺杂 Cr 或 Mn 的 TiO₂ 降解速率降低,而 V、Mo 和 W 掺杂的光催化剂促进了 PS 的降解^[77]。掺杂改性 TiO₂ 对 PS 降解速率取决于其中锐钛矿的含量。随着煅烧温度的升高,使用 Mn 和 Cr 进行掺杂时促进了 TiO₂ 晶体类型从锐钛矿转变为金红石,降解速率降低^[51]。此外,掺杂剂的用量会通过改变催化剂粒径、比表面积、晶型和掺杂剂离子的位置影响光催化效率。在催化剂的设计上,大的比表面积和窄的禁带结构能够表现出更好的催化效果,禁带宽度越窄对光的响应范围越大^[42]。

光催化剂投加量与催化效果并不是成正比关系。初始光催化反应速率与催化剂的投加量成正比,但随着投加量的增多,降解速率显著减慢。LEE 等^[44]的研究表明,光照会使微塑料发生光氧化反应,表面皱裂、形成孔洞,进一步与催化剂接触发生光催化反应;随着催化剂投加量增多,光催化剂在微塑料表面堆积,浪费了大量催化活性位点,也阻碍了光和活性物种与微塑料的接触。

4.3 反应条件的影响

4.3.1 温度

不同 MPs 的特性不同,光催化降解效果受温度的影响不完全相同。ARIZA-TARAZONA 等^[62]的研究表明,磨砂膏中 HDPE 在低温(0 °C)下颗粒变得更加细小,更容易与 TiO₂ 相互作用。TOFA 等^[35]发现,随着温度降低,LDPE 薄膜弹性降低,催化效果增强。温度影响光催化效果的机理是低温促使微塑料变脆、破碎,比表面积增大,提高了与催化剂以及活性基团作用的几率。相反的是,在 PVC 降解过程中,升温有助于脱氯和提高降解效率^[26]。

4.3.2 pH

低 pH 将 H⁺ 掺入系统中,通过改变催化剂和 MPs 的表面特性,加强催化剂纳米颗粒与 MPs 的相互作用,促进降解。ALLÉ 等^[64]发现,在低 pH(4~6)下光催化废水中 PMMA,降解率约为 50%,降解速率更快。ARIZA-TARAZONA 等^[63]的研究也验证了这一结论,大量 H⁺ 存在下,TiO₂ 表面带正电,PMMA 表面带负电,二者相互吸引;同时在 pH 为 3 时,TiO₂ 纳米颗粒光催化剂的电势较高,不容易团聚,催化效率得以提升;H⁺ 也会进入微塑料表面,促进其降解。而 pH 低于 3 时,引入的阴离子增多,会与

MPs 竞争 TiO₂ 的活性位点,导致催化效果下降^[44]。

4.3.3 光照强度

光照强度通过改变光催化剂表面上的电子-空穴对的分离和重组速率来影响光催化降解速率。LIU 等^[28]在固相光催化降解研究中发现,用 2 mW/cm² 的紫外光强度照射的 PE-针铁矿薄膜的失重率比用 1 mW/cm² 的紫外光强度照射的薄膜高 24%。

5 结束语与展望

MPs 作为新型持久性有机污染物在各种环境介质被高频检出,在中国污染尤为严重,成为人类健康的“隐形杀手”。相比于微塑料的迁移和富集,探究高效的降解技术尤为重要。光催化降解 MPs 在实验室程度上证明为绿色、可行的方案,虽然在短时间内不能完全矿化,但大量的研究表明光催化过程中产生的中间产物和副产物比自然光解毒性低。由于塑料本身的疏水性,光催化降解的研究主要集中在固相环境中,在水环境中的光催化去除研究较少。因此,反应器的设计与优化也是亟待解决的问题,可通过研究过滤式催化剂固载反应器,使截留的塑料颗粒与催化剂在水中固相催化降解。

吸附饱和是光催化反应中的一个重要条件,而现有的研究中微塑料颗粒与催化剂表面电荷相斥,是催化效果不理想的原因之一。已有研究将金属有机框架结构(MOF)用于对微塑料的吸附去除。基于此,MOF 和相似的共价有机框架结构(COF)及碳化氮(CN_x)均可用于光催化降解的研究。成熟的微塑料降解光催化剂集中在 TiO₂ 和 ZnO,但局限在紫外光范围内,高效的可见光催化剂仍是未来研究的主要方向之一,例如:能够抑制光生载流子复合的高熵合金、钙钛矿型催化剂等。

目前,对 MPs 光催化降解的探究主要集中在实验室的理论与模拟研究,对微塑料以及降解的中间产物缺乏统一的定性、定量标准,与实际应用还有一定的差距。需建立统一的化学、物理表征方法,对真实环境中 MPs 的降解做出全面的分析,为应用提供基础。此外,现有的单一技术成本高昂或无法使 MPs 完全矿化,多项技术联用也将是未来的发展趋势。

参考文献:

- [1] EBRAHIMBABAIE P, YOUSEFI K, PICHTEL J. Photocatalytic and biological technologies for elimination of microplastics in water: Current status[J]. Science of the Total Environment, 2022, 806: 150603.
- [2] PHAM T H, DO H T, PHAN T L A, et al. Global challenges in microplastics: From fundamental understanding to advanced degradations toward sustainable strategies[J]. Chemosphere, 2021, 267: 129275.

- [3] OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). Plastic leakage in 2019 [Z/OL]. 2022. <https://doi.org/10.1787/108fd7fd-en>.
- [4] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, *et al.* Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [5] DU H, XIE Y Q, WANG J. Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126377.
- [6] GENG F (耿凤). Distribution and characteristics of microplastics in global water and sediments [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2020.
- [7] SHARMA S, CHATTERJEE S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: A short review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(27): 21530-21547.
- [8] LI Z R (李卓然), JI M (季民), ZHAO Y X (赵迎新), *et al.* Visual analysis of global microplastics research status and hotspots [J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2022, (041-004): 1124-1136.
- [9] AVES A R, REVELL L E, GAW S, *et al.* First evidence of microplastics in Antarctic snow [J]. *Cryosphere*, 2022, 16(6): 2127-2145.
- [10] WRIGHT S L, KELLY F J. Plastic and human health: A micro Issue? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6634.
- [11] WEBER A, RANDOW M V, VOIGT A L, *et al.* Ingestion and toxicity of microplastics in the freshwater gastropod *Lymnaea stagnalis*: No microplastic-induced effects alone or in combination with copper [J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 128040.
- [12] MENG Y, KELLY F J, WRIGHT S L. Advances and challenges of microplastic pollution in freshwater ecosystems: A UK perspective [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113445.
- [13] RAGUSA A, NOTARSTEFANO V, SVELATO A, *et al.* Raman microspectroscopy detection and characterisation of microplastics in human breastmilk [J]. *Polymers*, 2022, 14: 2700.
- [14] WANG C H, ZHAO J, XING B S. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124357.
- [15] LI A F (李爱峰), YAN C (闫晨), QIU J B (邱江兵). Progress on the main components, analytical methods and adverse effects of microplastic leachate [J]. *Periodical of Ocean University of China (中国海洋大学学报: 自然科学版)*, 2022, 52(10): 1-14.
- [16] LI A, ZHU W J, LI C C, *et al.* Rational design of yolk-shell nanostructures for photocatalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(7): 1874-1907.
- [17] HARRISON J P, SAPP M, SCHRATZBERGER M, *et al.* Interactions between microorganisms and marine microplastics: A call for research [J]. *Marine Technology Society Journal*, 2011, 45(2): 12-20.
- [18] PREMRAJ B J, RAJA S, BHAVESH N S, *et al.* Solution structure of 2',5'-d(G4C4): Relevance to topological restrictions and nature's choice of phosphodiester links [J]. *European Journal of Biochemistry*, 2004, 271(14): 2956-2966.
- [19] SEKIGUCHI T, SAIKA A, NOMURA K, *et al.* Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly(ϵ -caprolactone)-degrading bacteria [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(7): 1397-1403.
- [20] GRBIC J, NGUYEN B, GUO E, *et al.* Magnetic extraction of microplastics from environmental samples [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(2): 68-72.
- [21] BJERRUM S K, WÜRTZNER K I D, GREVE V C, *et al.* Sorption of fluorescent polystyrene microplastic particles to edible seaweed *Fucus vesiculosus* [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2018, 30: 1-5.
- [22] HIDAYATURRAHMAN H, LEE T G. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 696-702.
- [23] MA B W, XUE W J, DING Y Y, *et al.* Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78: 267-275.
- [24] MA B W, XUE W J, HU C Z, *et al.* Characteristics of microplastic removal *via* coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 159-167.
- [25] PERREN W, WOJTASIK A, CAI Q. Removal of microbeads from wastewater using electrocoagulation [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(3): 3357-3364.
- [26] MIAO F, LIU Y F, GAO M M, *et al.* Degradation of polyvinyl chloride microplastics *via* an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123023.
- [27] LUO H W, ZENG Y F, ZHAO Y Y, *et al.* Effects of advanced oxidation processes on leachates and properties of microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125342.
- [28] WANG Z F, LIN T, CHEN W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134520.
- [29] KIM S, SIN A, NAM H, *et al.* Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 9: 100213.
- [30] IBHADON A, FITZPATRICK P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications [J]. *Catalysts*, 2013, 3: 189-218.
- [31] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [32] ZHAO X U, LI Z, CHEN Y, *et al.* Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 268(1): 101-106.
- [33] CAI L Q, WANG J D, PENG J P, *et al.* Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 740-747.
- [34] NABI I, BACHA A U R, LI K, *et al.* Complete photocatalytic mineralization of microplastic on TiO₂ nanoparticle film [J]. *iScience*, 2020, 23(7): 101326.
- [35] TOFA T S, KUNJALI K L, PAUL S, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(3): 1341-1346.
- [36] ZHU K C, JIA H Z, ZHAO S, *et al.* Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8177-8186.
- [37] JIANG R R, LU G H, YAN Z H, *et al.* Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124247.
- [38] RAJAKUMAR K, SARASVATHY V, THAMARAI C A, *et al.* Natural weathering studies of polypropylene-Effect of climatic conditions [J]. *Global Journal of Environmental Science and Technology*, 2009, 17: 191-202.
- [39] BRACCO P, COSTA L, LUDA M P, *et al.* A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 155: 67-83.
- [40] GE J H (葛建华), WEI Z (卫洲), WU W (吴为), *et al.* Research progress on photocatalytic oxidation degradation of microplastics [J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2022, 42(10): 44-50.
- [41] BORA T, DUTTA J. Plasmonic photocatalyst design: Metal-semiconductor junction affecting photocatalytic efficiency [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2019, 19(1): 383-388.
- [42] DOMÍNGUEZ-JAIMES L P, CEDILLO-GONZÁLEZ E, LUÉVANO-HIPÓLITO E, *et al.* Degradation of primary nanoplastics by photocatalysis using different anodized TiO₂ structures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125452.
- [43] FADLI M H, IBADURROHMAN M, SLAMET S. Microplastic pollutant degradation in water using modified TiO₂ photocatalyst under UV-irradiation [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1011(1): 012055.
- [44] LEE J M, BUSQUETS R, CHOI I C, *et al.* Photocatalytic degradation of polyamide 66; Evaluating the feasibility of photocatalysis as a microfibre-targeting technology [J]. *Water*, 2020, 12(12): 3551.

- [45] QI K Z, CHENG B, YU J G, *et al.* Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017: S0925838817328712.
- [46] TOFA T S, YE F, KUNJALI K L, *et al.* Enhanced visible light photodegradation of microplastic fragments with plasmonic platinum/zinc oxide nanorod photocatalysts[J]. *Catalysts*, 2019, 9(10): 819.
- [47] UHEIDA A, MEJÍA H G, ABDEL-REHIM M, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124299.
- [48] CHAKRABARTI S, CHAUDHURI B, BHATTACHARJEE S, *et al.* Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite film in presence of a sensitizing dye and UV radiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1): 230-236.
- [49] RAGHAVENDRA V B, SHANKAR S, GOVINDAPPA M, *et al.* Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) for effective degradation of dye, polyethylene and antibacterial performance in waste water treatment[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2022, 32(2): 614-630.
- [50] PINO-RAMOS V H, BUCIO E, DÍAZ D. Fast photocatalytic polypropylene degradation by nanostructured bismuth catalysts[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190: 109648.
- [51] ZHANG K H, CAO W L, ZHANG J C. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC by tungstophosphoric acid-A novel method for PVC plastic degradation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 276(1): 67-73.
- [52] GUNASEKARA, SUNANDA, BANDARA, *et al.* Is nano ZrO₂ a better photocatalyst than nano TiO₂ for degradation of plastics?[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(73): 46155-46163.
- [53] VENKATARAMANA C, BOTSÁ S M, SHYAMALA P, *et al.* Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl₂O₄ spinels-Synthesis and characterization[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129021.
- [54] LIU G L, ZHU D W, ZHOU W B, *et al.* Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with goethite modified by boron under UV-Vis light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(8): 2546-2551.
- [55] KIM S H, KWAK S Y, SUZUKI T. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC[J]. *Polymer*, 2006, 47(9): 3005-3016.
- [56] 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.
- [57] MAULANA D A, IBADURROHMAN M, SLAMET. Synthesis of nano-composite Ag/TiO₂ for polyethylene microplastic degradation applications[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1011(1): 012054.
- [58] SHI Y Q, YU Z Y, LI Z J, *et al.* *In-situ* synthesis of TiO₂@GO nanosheets for polymers degradation in a natural environment [J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2158.
- [59] SU Y L (苏雅玲), LI Y (李轶), DU Y X (杜琰琦), *et al.* Visible-light-driven catalytic properties and first-principles study of fluorine-doped TiO₂ nanotubes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2011, 27(4): 939-945.
- [60] ZHANG Q (张倩), WANG Y D (王英迪), GAO F (高峰), *et al.* *In-situ* synthesis and photocatalytic performance of N-TiO₂/Ti₃C₂ composite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 525-532.
- [61] LLORENTE-GARCÍA B E, HERNÁNDEZ-LÓPEZ J M, ZALDÍVAR-CADENA A A, *et al.* First insights into photocatalytic degradation of HDPE and LDPE microplastics by a mesoporous N-TiO₂ coating: Effect of size and shape of microplastics[J]. *Coatings*, 2020, 10(7): 658.
- [62] ARIZA-TARAZONA M C, VILLARREAL-CHIU J F, BARBIERI V, *et al.* New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (7, Part B): 9618-9624.
- [63] ARIZA-TARAZONA M C, VILLARREAL-CHIU J F, HERNÁNDEZ-LÓPEZ J M, *et al.* Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122632.
- [64] ALLÉ P H, GARCIA-MUOZ P, ADOUBY K, *et al.* Efficient photocatalytic mineralization of polymethylmethacrylate and polystyrene nanoplastics by TiO₂/β-SiC alveolar foams[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 19(36): 1-6.
- [65] NGUYEN D T, HONG S S. Synthesis of metal ion-doped TiO₂ nanoparticles using two-phase method and their photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16(2): 1911-1915.
- [66] CHEN H, ZHANG B, LIANG X, *et al.* Light alloying element-regulated noble metal catalysts for energy-related applications[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(3): 611-635.
- [67] LAM S M, SIN J C, ZENG H, *et al.* Green synthesis of Fe-ZnO nanoparticles with improved sunlight photocatalytic performance for polyethylene film deterioration and bacterial inactivation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 123: 105574.
- [68] ACUÑA-BEDOYA J D, LUÉVANO-HIPÓLITO E, CEDILLO-GONZÁLEZ E I, *et al.* Boosting visible-light photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics with immobilized Cu_xO obtained by anodization[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106208.
- [69] LIN L H, YU Z Y, WANG X C. Crystalline carbon nitride semiconductors for photocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(19): 6164-6175.
- [70] UEKERT T, KASAP H, REISNER E. Photoreforming of nonrecyclable plastic waste over a carbon nitride/nickel phosphide catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15201-15210.
- [71] WANG L, POPESCU M N, STAVALE F, *et al.* Cu@TiO₂ Janus microswimmers with a versatile motion mechanism[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(34): 6969-6973.
- [72] WANG L, KAEPLER A, FISCHER D, *et al.* Photocatalytic TiO₂ micromotors for removal of microplastics and suspended matter [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 32937-32944.
- [73] BELADI-MOUSAVI M, HERMANOVÁ S, PLUTNAR J, *et al.* A maze in plastic wastes: Autonomous motile photocatalytic microrobots against microplastics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(21): 25102-25110.
- [74] SONG Y K, HONG S H, JANG M, *et al.* Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4368-4376.
- [75] ZHAO X, LI Z W, CHEN Y, *et al.* Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO₂ photocatalyst under solar light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(6): 1825-1829.
- [76] RICARDO I A, ALBERTO E A, SILVA JÚNIOR A H, *et al.* A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130282.
- [77] KEMP T J, MCINTYRE R A. Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(12): 3010-3019.
- [78] LIU G L, ZHU D W, LIAO S J, *et al.* Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene-goethite composite film under UV-light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2): 1424-1429.