胡 磊,张东源,丁 宁,等.EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$漂浮光催化体系藻类去除机理 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1554-1567.
Hu L, Zhang D Y, Ding N, et al. Mechanism of algal removal in the EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$ floating photocatalytic system [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1554-1567.

EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$漂浮光催化体系藻类去除机理

胡 磊[1],张东源[1],丁 宁[2],刘 宏[1*] (1.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏 苏州 215009；2.北京工商大学环境科学与工程学院,北京 100048)

摘要：通过水热法成功构建了具有Ⅱ型异质结的漂浮型EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$(EP-BFO)光催化材料.采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线能谱(XPS)及紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等表征方法,分析光催化剂的形貌结构、组成元素、化学价态.结果表明,EP-BFO具有三维多孔结构、宽光谱响应(200~700nm)和优化的能带结构(Eg = 2.08eV),其氧空位与异质结界面有效促进了光生载流子分离.研究了EP-BFO在可见光下对铜绿微囊藻的去除效果,探究了其去除机理.结果表明,EP-BFO在可见光下对铜绿微囊藻的去除率高达93.6%,反应速率常数(0.4191h^{-1})显著优于单组分催化剂.通过研究EP-BFO在复杂水体环境(含10mg/L腐殖酸或富里酸)的去除性能,发现其去除率仍有82%.自由基捕获实验表明,超氧自由基($\cdot O_2^-$)和空穴(h^+)为主要活性物质.同时,在光催化过程中产生的活性物质通过氧化作用导致藻细胞膜(离子泄漏、MDA积累)及光合系统(藻胆蛋白降解)的损伤.

关键词：光催化；除藻；BiOBr/$ZnFe_2O_4$；异质结；铜绿微囊藻
中图分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1554-14

Mechanism of algal removal in the EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$ floating photocatalytic system. HU Lei[1], ZHANG Dong-yuan[1], DING Ning[2], LIU Hong[1*] (1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China；2.Department of Environmental Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1554~1567

Abstract: A floating-type EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$ (EP-BFO) photocatalyst with a type-II heterojunction was successfully synthesized via the hydrothermal method. Characterization techniques including SEM, XRD, XPS, and UV-Vis DRS were employed to analyze the morphology, elemental composition, and chemical valence states of the photocatalyst. Results indicate that EP-BFO exhibits a three-dimensional porous structure, broad spectral response (200~700nm), and an optimized band structure (Eg = 2.08eV). Its oxygen vacancies and heterojunction interface effectively promote photogenerated charge separation. The removal efficiency of EP-BFO against *Microcystis aeruginosa* under visible light was investigated, along with its removal mechanism. Results demonstrated that EP-BFO achieved a removal rate of 93.6% for *Microcystis aeruginosa* under visible light, with a reaction rate constant (0.4191h^{-1}) significantly superior to that of single-component catalysts. When tested in complex aquatic environments containing 10mg/L humic acid or fulvic acid, EP-BFO still maintained an 82% removal rate. Radical scavenging experiments indicated that superoxide radicals ($\cdot O_2^-$) and holes (h^+) were the primary active species. Concurrently, the active species generated during photocatalysis caused damage to algal cell membranes (ion leakage, MDA accumulation) and photosynthetic systems (degradation of phycobiliproteins) through oxidative processes.

Key words: photocatalytic; algae removal; BiOBr/$ZnFe_2O_4$; heterojunction; *Microcystis aeruginosa*

目前,大量氮、磷等营养物质排入自然水体,引发藻类爆发性增殖,致使水华现象在全球范围内不断增加[1-2].微藻的大规模增值不仅降低水体透光率,破坏水生生态系统平衡,其释放的藻毒素也会威胁水生生物及人类健康[3-5].蓝藻水华治理主要有物理法、化学法和生物法.物理法依赖机械打捞[6]、气浮[7]或紫外线照射[8]等手段,化学法[9]通过投加NaClO[10]、$CuSO_4$[11]等氧化剂直接破坏藻细胞,而生物法则是利用细菌或水生植物的生态调控作用达到控制藻类的目的[12].现有技术均存在显著缺陷,如物理法效率低且成本高昂,化学法易引发二次污染,生物法见效缓慢[13-14].光催化法具有高效、环保、持久且无二次污染等优点,卤氧化铋(BiOX, X = Cl, Br, I)半导体光催化剂因其优异的光电化学特性而备受关注[15-17].目前成功开发出了多种BiOX基异质结体

收稿日期：2025-08-02
基金项目：国家自然科学基金青年基金(51708381)
* 责任作者, 副教授, hong.liu@usts.edu.cn

系,包括 CeO_2/BiOBr[16]、BiOCl/Ag/Ag_3PO_4[18]、Ag/ZnO/BiOCl[19]、Cu−$BiVO_4$/BiOI[20]、S−BiOBr/$Bi_2Sn_2O_7$[21]等已被用于去除藻类等有机污染物.其中,溴氧化铋(BiOBr)由于具有$[Bi_2O_2]^{2+}$阳离子层和Br^-阴离子层交替排列的独特层状结构,可以形成强大的内置电场,从而提升材料的光量子效率[22].然而,BiOBr 具有光生电子−空穴对复合率较高的技术瓶颈,众多研究者通过设计多元异质结体系来促进光生载流子的空间分离,从而提升光催化性能[23-24].例如构建具有绣球花状结构的 CdSe/Se/BiOBr 复合光催化剂来降低光生载流子复合率[25].Anjitha 等[26]则利用双 Z 型异质结促进电荷分离并抑制复合,所产生的活性氧可对铜绿微囊藻细胞造成不可逆氧化损伤.此外,通过元素掺杂(如 Sn)调控氧空位并形成 S 型异质结,在增强光吸收的同时提升载流子分离效率,表现出对铜绿微囊藻的高效灭活[17].这些研究表明,通过合理的异质结设计可调控 BiOBr 的光生电荷行为,进而提升其光催化性能.

尖晶石铁氧体 MFe_2O_4(M=Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Zn)具备稳定的理化性质、高比表面积及铁磁性,在环境光催化领域备受关注.该材料既能用于构建磁性异质结以提升催化性能,又可借助外磁场实现快速分离回收,从而显著提高催化剂的实用性与循环利用效率[27].其中,$ZnFe_2O_4$(ZFO)具有窄带隙和优异的光响应特性,成为构建异质结的理想材料之一.ZFO 与能带结构匹配的半导体(如 $BiVO_4$、g−C_3N_4 等)复合形成异质结,不仅能够有效促进光生电子−空穴对的分离,提升光催化性能,还能赋予复合材料磁性,从而增强其在实际应用中的可回收性和稳定性[28-29].然而, ZFO 的价带(VB)空穴氧化能力不足,无法将 H_2O 分子氧化生成·OH,而且 ZFO 的形态多为颗粒状,接触面积有限,这限制了其光催化性能的进一步提升[30].相比之下,BiOBr 的价带具有足够高的正电势,能够将 H_2O 氧化为·OH,但其导带(CB)的还原能力较弱,难以将溶解氧还原为$\cdot O_2^-$.基于此,将 ZFO 与 BiOBr 复合构建光催化体系,不仅可以有效降低光生载流子的复合率,还能充分利用两者的氧化还原能力协同生成·OH 和$\cdot O_2^-$,同时通过外部磁场回收光催化剂粉末,从而显著提升污染物的降解效率[31-32].

此外,粉体催化剂在实际水体应用中易沉降、难回收,易造成二次污染.为了提高光催化剂的太阳能利用效率和氧化过程,提升其循环利用效率,实现催化剂的分离和回收,将粉末状催化剂负载到漂浮载体表面已成为一种很有前景的方法[33-34].膨胀珍珠岩(EP)作为一种催化剂载体,其密度小于水,是一种轻质、多孔、化学性质稳定的无机矿物材料,能确保复合材料长时间漂浮于水面,充分接触并富集于藻细胞层[35].已有研究表明,将 EP 作为载体而构建的漂浮型 $BiOCl_{0.6}I_{0.4}$/GO 光催化剂,在可见光下光照 6h 对铜绿微囊藻的去除率可达 96.27%[13].这些研究表明,通过构建 BiOBr 基异质结光催化剂,并负载于漂浮载体上,能有效抑制光生电子−空穴对的复合,从而显著提升材料的光催化性能.

本研究采用两步水热法制备了具有磁性的光催化剂 BiOBr/$ZnFe_2O_4$,并利用 EP 作为载体,设计了具有磁性的漂浮型催化剂 EP−BiOBr/$ZnFe_2O_4$.通过测试材料的结构、形貌和光电化学性能,分析光催化剂的缺陷和异质结类型,明确缺陷设计中的氧空位作为电子捕获中心,对电子−空穴对复合的有效抑制作用,在可见光下探索了 EP−BiOBr/$ZnFe_2O_4$ 材料对藻类的去除效率,并分析了 EP−BiOBr/$ZnFe_2O_4$ 对藻类细胞膜透性、藻胆蛋白和抗氧化系统的影响,以揭示光催化除藻的可能机制.

1　材料与方法

1.1　主要试剂及材料

膨胀珍珠岩(EP,信阳中科矿业有限公司).六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$,上海麦克林生化科技有限公司);氯化锌($ZnCl_2$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3·5H_2O$,分析纯,广州昊宣化工有限公司);乙二醇($C_2H_6O_2$,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);溴化钾(KBr,色谱纯,无锡市展望化工试剂有限公司);铜绿微囊藻(FACHB−905,中国科学院淡水藻种库).

1.2　主要仪器

X−射线衍射仪(Ultima IV,日本理学公司);X 射线电子能谱仪(K−Alpha+,美国 Thermo 公司);扫描电子显微镜(Regulus 8100,日本日立公司);傅里叶红外光谱分析仪(Nicolet iS20,美国 Thermo 公司);紫外可见分光光度计(UV−1800PC,上海美谱达仪器有限公司);紫外可见漫反射光谱仪(UV−3600i Plus,日本岛

津公司);光照培养箱(SN-GZX-350B,上海尚仪仪器设备有限公司).

1.3 光催化材料的制备

1.3.1 膨胀珍珠岩的预处理 选取粒径为 20~30 目的 EP 作为原料,将其置于 5%稀硝酸溶液中浸泡 24h,期间搅拌 2~3 次以充分去除表面杂质.随后收集上浮物料,用去离子水反复洗涤至中性(pH≈7),最后在 60℃鼓风干燥箱中烘干备用.

1.3.2 $ZnFe_2O_4$ 的制备 称取 0.54g(2mmol)氯化铁和 0.136g(1mmol)氯化锌置于烧杯中,加入 50mL 乙二醇,在 50℃下搅拌 15min 至混合溶液均质,继续加入 3.6g 醋酸钠和 1g PEG400 搅拌均匀,置于聚四氟乙烯材质的水热反应釜中,在 200℃下保持 10h,等待加热结束,冷却至室温后用磁选法分离沉淀物,并使用去离子水和乙醇洗涤 3 次,最后在 50℃真空干燥.

1.3.3 EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$ 的制备 称取 0.241g (1mmol)$ZnFe_2O_4$ 加入到含有 40mL 乙二醇的烧杯中,然后加入 4.85g(10mmol)$Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 分散均匀后加入 1.19g(10mmol)KBr、2.0g EP 和 50mL 去离子水,再次搅拌直至完全融合.置于水热反应釜中,在鼓风干燥箱内 160℃下保持 8h.等待水热反应结束,冷却至室温后抽滤出沉淀物,并使用去离子水和乙醇洗涤 3 次,最后在 60℃真空干燥研磨获得 EP-BiOBr/$ZnFe_2O_4$(EP-BFO).通过改变 $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 和 KBr 的投加量可以制备出不同物质的量之比(n(BiOBr):n($ZnFe_2O_4$))的复合型催化剂,分别标记为 EP-BFO-1(n(BiOBr): n($ZnFe_2O_4$) = 5:1) 、 EP-BFO-2 (n(BiOBr):n($ZnFe_2O_4$) = 10:1)、EP-BFO-3(n(BiOBr): n($ZnFe_2O_4$) = 15:1)、EP-BFO-4(n(BiOBr):n($ZnFe_2O_4$) = 20:1).其他条件保持不变,在没有 $ZnFe_2O_4$ 或 BiOBr 的情况下分别合成 EP-BiOBr 和 EP-$ZnFe_2O_4$ 材料.

1.4 光催化材料除藻性能评价

1.4.1 藻种的培养 本研究使用中国科学院淡水藻种库提供的铜绿微囊藻标准菌株(FACHB-905),将藻种培养至对数生长期.按以下步骤处理,先对锥形瓶及 BG-11 培养基进行消毒,经 120℃高压蒸汽灭菌 30min,冷却后与藻种一并置于超净工作台内,紫外照射 30min.随后在无菌条件下接种对数期藻液,瓶口覆盖 0.22μm 无菌透气封口膜,置于恒温光照培养箱中培养.培养条件为:温度(25±1)℃,白炽灯光照 2000lx,湿度 60%,光暗周期 12h:12h,每天摇动 2~3 次.

1.4.2 光催化材料除藻实验 将藻类培养至对数生长期,取适量藻液 5500r/min 离心 8min,弃去上清液.随后,用去离子水重复洗涤并离心 3 次,以彻底去除培养基对实验结果的潜在影响.实验前,将藻液稀释至 OD_{680} = 0.2 备用.OD_{680} = 0.2 透光率较高,可确保光催化反应高效进行.实际水体中藻华的形成需经历低密度-指数增长-高密度的过程.OD_{680} = 0.2 (约 10^5~10^6cells/mL)对应藻华爆发的初期,此时研究光催化对藻细胞的抑制机制,对早期干预更具指导意义.实验采用配备 420nm 滤光片的 300W 氙灯作为可见光源,并将其安装在光催化反应器内.取适量光催化材料加入至 100mL 铜绿微囊藻溶液中,在避光条件下进行 30min 的暗反应.随后,开启氙灯并启动外接循环水系统.每隔 1h 取样 5mL 藻液,按照式(1)测定各时间点的叶绿素 a 含量,并依据式(2)计算光催化剂对铜绿微囊藻的去除效率,以评估光催化材料的降解性能.

$$\text{chl a(mg/L)}=\frac{\left[11.85\times\left(OD_{664}-OD_{750}\right)-1.54\times\left(OD_{647}-OD_{750}\right)-\left(OD_{630}-OD_{750}\right)\right]V_1}{LV_2} \quad (1)$$

式中:OD_{750}、OD_{647}、OD_{664} 和 OD_{630} 分别表示上清液在 750, 647, 664 和 630nm 处的吸光度值;V_1 为提取液定容后体积,mL;V_2 为表示添加丙酮体积,mL;L 为比色皿光程,cm.

$$\text{去除率}=\left(1-C_t/C_0\right)\times 100\% \quad (1)$$

式中:C_t 为 t 时刻藻细胞中叶绿素 a 浓度,mg/L;C_0 为光催化处理前的叶绿素 a 浓度,mg/L.

1.4.3 影响因素探究 探究了催化剂投加量和溶解性有机物(DOM)对光催化除藻性能的影响.实验设计如下:向稀释至 OD_{680} = 0.2 的藻液中分别投加不同浓度的光催化材料(0.2,0.5,1,2,3g/L);同时,考察溶解性有机物(腐殖酸(HA)和富里酸(FA))的影响,浓度分别设置为 0,5,10mg/L.除上述变量外,其余实验步骤均与光催化材料除藻实验保持一致.

1.4.4 光催化剂循环性和稳定性实验 为评估所制备光催化材料的长期使用性能,设计了循环实验.每次光催化反应结束后,利用 EP 载体的漂浮特性,使用目数为 100 目的标准筛网轻松捞取漂浮于液面的光催化剂材料,并通过磁分离方法将催化剂从反应体系中分离,用去离子水和无水乙醇交替洗涤,去

除表面吸附的有机物和杂质.将洗涤后的催化剂置于真空干燥箱中,60℃条件下干燥至恒重,确保催化剂的物理化学性质稳定.在相同反应条件下,重复进行光催化除藻实验,记录每次循环中叶绿素 a 的去除效率.

1.4.5　自由基捕获实验　为明确光催化过程中起主要作用的活性物质,实验采用异丙醇(IPA)、对苯醌(BQ)和草酸铵(AO)分别作为羟基自由基(·OH)、超氧自由基($\cdot O_2^-$)和空穴(h^+)的捕获剂.在光催化实验中,分别向藻液中加入 1mmol 的 IPA,BQ 和 AO,其余步骤与光催化材料除藻实验一致,通过测定叶绿素 a 的变化分析不同活性物质的作用.

1.4.6　藻细胞膜透性的评价　藻细胞质膜是维持细胞内外渗透压平衡的重要结构,其完整性直接影响藻细胞的存活.实验通过测定藻细胞内电解质(K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+})的外泄情况,评估光催化剂对藻细胞膜透性的影响.在光催化反应 5h 内,每隔 1h 分别取对照组和实验组 10mL 藻液,5000r/min 离心 10min,取上清液经 0.45μm 滤膜过滤后,酸化处理,采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP−OES)测定 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}的浓度变化,以此分析藻细胞膜透性的改变.

1.4.7　藻细胞 Zeta 电位的测试　通过测定藻细胞表面 Zeta 电位的变化,可以评估铜绿微囊藻在光催化过程中的稳定性.通过在光催化实验中每隔 1h 取 5mL 藻液,室温下使用 Zeta 电位仪测定藻细胞表面电荷的变化,持续监测 5h.

1.4.8　藻胆蛋白的提取与检测方法　藻胆蛋白(PB)是蓝藻中重要的光合色素复合物,主要由藻红蛋白(PE)、藻蓝蛋白(PC)和别藻蓝蛋白(APC)组成.通过每隔 1h 分别取对照组和实验组 5mL 藻液,4℃下 6000r/min 离心 10min,弃去上清液,加入 5mL PBS 缓冲液重悬沉淀.将样品在−20℃和 25℃条件下反复冻融 3 次,随后用超声波细胞破碎仪处理 10min,最后低温离心取上清液,分别在 650,565 和 620nm 处测定 PE,PC 和 APC 的含量[18].

1.4.9　藻细胞抗氧化能力的测定　超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)在清除活性氧(ROS)过程中起关键作用.实验采用南京建成生物工程研究所生产的 SOD 测定试剂盒和 CAT 活性测定试剂盒进行检测.具体方法为:每隔 1h 取对照组和实验组各 3mL 藻液,4℃下 6000r/min 离心 10min,弃去上清液,加入 1mL PBS 提取液,用超声波细胞破碎仪处理(功率 200W,超声 10s,间隔 5s),再次离心后取上清液用于 SOD 和 CAT 活性的测定.

1.4.10　藻细胞脂质过氧化物的测定　脂质过氧化是自由基作用于脂质的结果,其终产物丙二醛(MDA)的含量可反映细胞损伤程度.实验采用南京建成生物工程研究所生产的 MDA 测定试剂盒进行检测.具体方法为:每隔 1h 取对照组和实验组各 3mL 藻液,4℃下 6000r/min 离心 10min,弃去上清液,用 PBS 缓冲液洗涤 3 次,加入 1mL PBS 缓冲液重悬,再次离心后取上清液用于 MDA 含量的测定.

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

2.1.1　SEM 分析　如图 1(a)所示,原始 EP 呈现不规则表面形貌,其凹凸不平的表面结构为光催化剂的负载提供了更大的比表面积.如图 1(b)显示,直径约为 3~7μm 的 BiOBr 纳米微球紧密负载于 EP 表面,这些纳米微球表面具有明显的褶皱结构.通过图 1(c)可以观察到,$ZnFe_2O_4$ 以直径 100~200nm 的纳米球形颗粒均匀分布在 EP 表面.值得注意的是,图 1(d)显示,EP−BFO−2 复合材料中 $ZnFe_2O_4$ 主要以微球形式存在,由于其含量较低,可能嵌入到 BiOBr 的板层结构中.$ZnFe_2O_4$ 的引入诱导复合材料表面发生层状堆叠现象,导致颗粒聚集和团聚结构的形成.研究结果表明,这种三维多层结构有利于增强光催化剂的光吸收能力,能够缩短光生载流子的迁移路径,从而延长其寿命;促进反应过程中污染物的有效去除,最终提升光催化性能.

2.1.2　XRD 分析　如图 2 所示,载体 EP 在 2θ 为 20°~30°之间有较宽的衍射峰,但合成的光催化剂样品中在 20°~30°并无明显的特征衍射峰,表明 EP 作为载体对所负载的 3 种光催化材料无明显影响.结果表明,除去 EP 外所有样品均呈现出清晰且强烈的衍射峰,证实了材料具有良好的结晶特性.具体而言,EP−BiOBr 的衍射峰分别位于 2θ = 10.9°、25.2°、31.7°、32.2°、46.2°和 57.2°,可分别归属为(001)、(101)、(102)、(110)、(200)和(212)晶面,与四方晶相 BiOBr 的标准衍射图谱(PDF#09−0393)相符[36]. EP−$ZnFe_2O_4$ 的特征衍射峰出现在 2θ = 35.4°、43.0°、56.8°和 62.4°,分别对应于尖晶石结构 $ZnFe_2O_4$ 的

(311)、(400)、(511)和(440)晶面(PDF#89−1009)[37].值得注意的是,在 EP−BFO−2 复合材料的 XRD 图谱中未观察到明显的 $ZnFe_2O_4$ 衍射峰,这可能是由于 $ZnFe_2O_4$ 在复合材料中的含量较低,其衍射峰强度远低于 BiOBr 所致.然而,通过 SEM 和 XPS 表征可以证实 $ZnFe_2O_4$ 的存在.此外,EP−BFO−2 样品中未检测到其他杂质峰,表明所制备的复合材料具有较高的纯度.

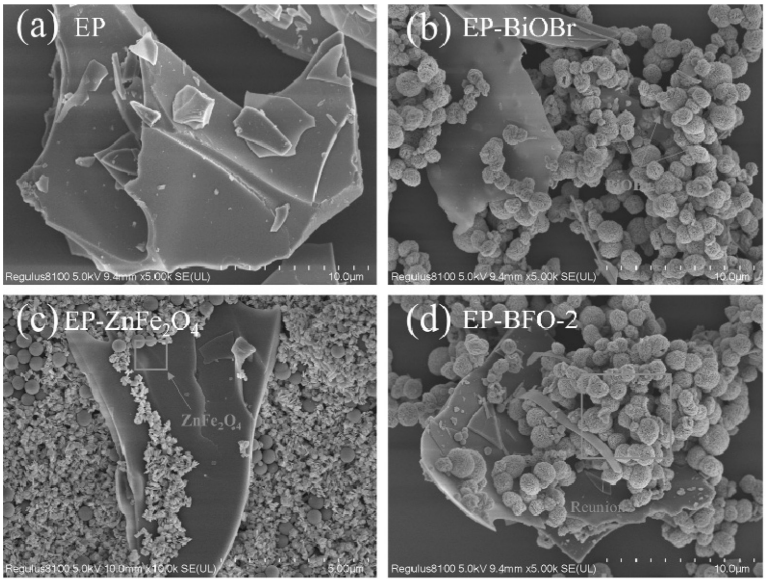


图 1 EP, EP−BiOBr, EP−$ZnFe_2O_4$ 和 EP−BFO−2 的 SEM 图

Fig.1 SEM of EP, EP−BiOBr, EP−$ZnFe_2O_4$, and EP−BFO−2

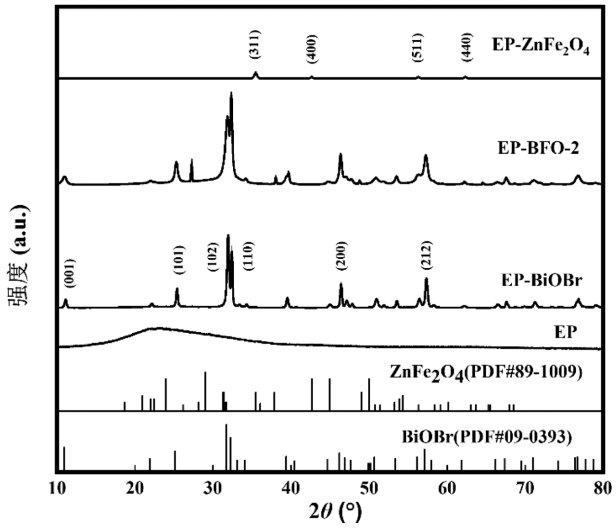


图 2 EP, EP−BiOBr, EP−BFO−2 和 EP−$ZnFe_2O_4$ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of EP, EP−BiOBr, EP−BFO−2, and EP−$ZnFe_2O_4$

2.1.3 XPS 分析 如图 3(a)所示, XPS 全谱分析表明该材料由 Zn、Fe、Bi、Br 和 O 元素组成.为进一步解析各元素的化学状态,对 Bi、Br、O、Zn 和 Fe 元素进行了高分辨率 XPS 光谱分析.

在图3(b)中,位于 158.4 和 163.9eV 的特征峰分别归属于 Bi $4f_{7/2}$ 和 Bi $4f_{5/2}$,证实了 Bi^{3+}的存在.Br 3d 谱图如图 3(c)所示,68.3 和 69.2eV 处的双峰分别对应 Br $3d_{5/2}$ 和 Br $3d_{3/2}$,表明 Br^-的存在.值得注意的是,与文献中报道纯 BiOBr 的 Br 3d 结合能相比,可以观察到约 0.3eV 的正向结合能位移,表明其周围的电子云密度降低[38].O 1s 谱图(图 3(d))可解卷积为 3 个特征峰,529.7eV 处的峰归属于晶格氧,532.3eV 处的峰与羟基氧相关,而更高结合能处的峰则来源于材料表面物理吸附的 H_2O 分子[39].在 Zn 2p 谱图(图 3(e))中,1023.2 和 1043.7eV 处的特征峰分别对应 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$,证实了 Zn^{2+}的存在[28].如图 3(f)所示, 710.9 和 724.5eV 处的特征峰分别归属于 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$,同时观察到的卫星峰(718.3 和 732.9eV)进一步证实了 Fe^{3+}的存在[40].与已报道的纯 $ZnFe_2O_4$ 在 Zn $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 峰的结合能为 1021.2 和 710.7eV 相比,可以观察到约 2 和 0.2eV 的负向结合能位移,Zn 和 Fe 元素结合能的负移表明其周围的电子云密度升高[41].证明了在 EP−BFO−2 复合材料中,电子从 BiOBr 自发地流向 $ZnFe_2O_4$,表明了有 II 型异质结的形成,其界面处存在电荷重排,形成了内建电场,促进了载流子分离[42-43].这些结果表明,复合材料成功地将各组分整合在一起,并保持了各元素的特征化学状态.

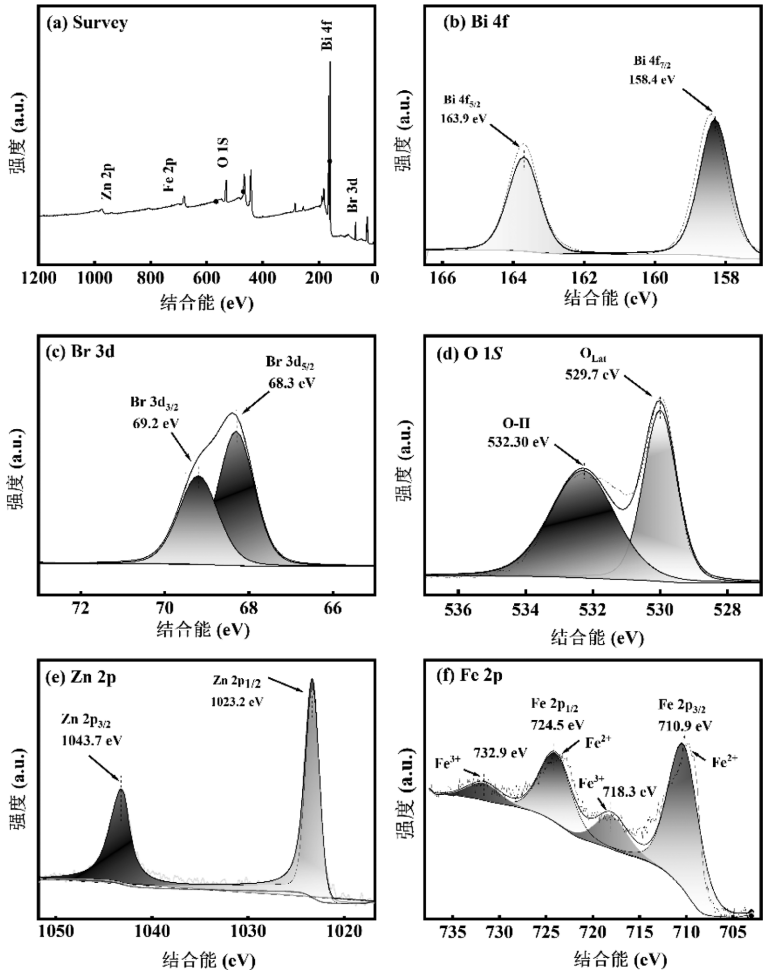


图 3　EP−BFO−2 的 XPS 图谱分析

Fig.3　XPS spectrum analysis of EP−BFO−2

2.1.4　光学特性分析　如图 4 光谱分析表明，EP−BiOBr 的光吸收范围主要局限于紫外区，其吸收边约为 425nm；而 EP−$ZnFe_2O_4$ 在波长大于 600nm 的可见光区域几乎无光响应.相比之下，EP−BFO−2 复合材料在 200~700nm 的宽光谱范围内表现出显著增强的光吸收特性，特别是在 600nm 以上的近红外区域，其光吸收能力明显优于 EP−$ZnFe_2O_4$.这一现象表明，通过构建含氧空位的异质结，可有效拓宽材料的光响应范围并增强其光吸收强度.

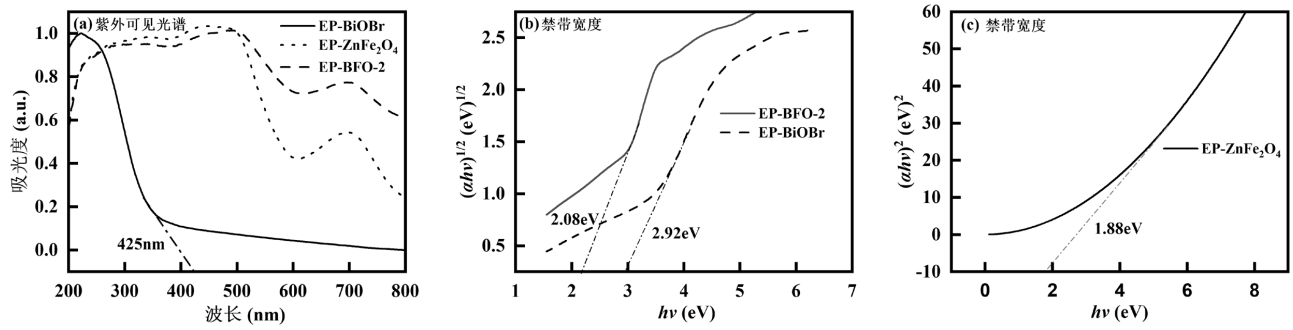


图 4　光催化剂的紫外可见光谱和禁带宽度分析

Fig.4　Analysis of the UV−Vis spectrum and band gap of photocatalysts photocatalyst

基于 Tauc plot 方法，通过测量 200~700nm 的光吸收值，计算禁带宽度.通过 Kubelka−Munk 公式估算了

EP−BiOBr 和 EP−BFO−2 的带隙能量.对于 EP−BiOBr 和 EP−BFO−2,由于其间接跃迁特征,n 取为 4;以$(ahv)^{1/2}$为 Y 轴,曲线的切线在 X 轴上的截距即为禁带宽度.而 EP−$ZnFe_2O_4$ 的跃迁为直接带隙跃迁,n=1,对应于$(\alpha hv)^2$和 hv 之间的关系.带隙宽度由最长直线段的正切延伸确定.如图 4(b, c)所示,EP−BiOBr 和 EP−BFO−2 的 E_g 估计分别为 2.92 和 2.08eV, EP−$ZnFe_2O_4$ 的 E_g 为 1.88eV. E_{CB} 和 E_{VB} 通过公式(3)~(5)进行计算:

$$\alpha hv = A\left(hv - E_g\right)^{n/2} \quad (3)$$

式中:α、h、v、A 和 E_g 分别指吸收系数、普朗克常数、光频率、比例常数和带隙能量;n 是与半导体中带间跃迁类型相关的常数.

$$E_{CB} = X - E^C - 0.5E_g \quad (4)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (5)$$

式中:X 是催化剂的绝对电负性.E^c 为 4.5eV.$ZnFe_2O_4$ 和 BiOBr 的 X 值分别为 5.09,6.17eV.通过计算可知,$ZnFe_2O_4$ 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为−0.35 和 1.53eV, BiOBr 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 0.21 和 3.13eV.

2.2 光催化材料去除铜绿微囊藻的影响因素探究

2.2.1 不同催化剂去除铜绿微囊藻的效果评价分析 在模拟太阳光照射条件下反应 5h,研究各催化剂对铜绿微囊藻生长的抑制效果.实验在 pH(8.0 ± 0.1)条件下进行,该 pH 值与天然水体和实验室培养藻溶液的 pH 值相符,且在此条件下光催化除藻效果最佳.

如图 5(a)所示,除空白对照组外,所有实验组在 30min 暗吸附阶段均表现出叶绿素 a 浓度的下降,这主要归因于材料本身的吸附作用.值得注意的是,空白对照组(仅藻液无催化剂)在 5h 模拟太阳光照射后,叶绿素 a 含量未出现显著变化,但在光照开始的第 1h 内观察到其含量有轻微上升.这可能是因为实验所用的 300W 氙灯在滤除紫外光后,强烈的可见光成分在短期内促进了铜绿微囊藻的光合作用,导致叶绿素 a 含量出现暂时性增长[18,44].随着光照时间延长,在没有催化剂存在的情况下,藻细胞逐渐适应光照环境,因此整体变化不显著.

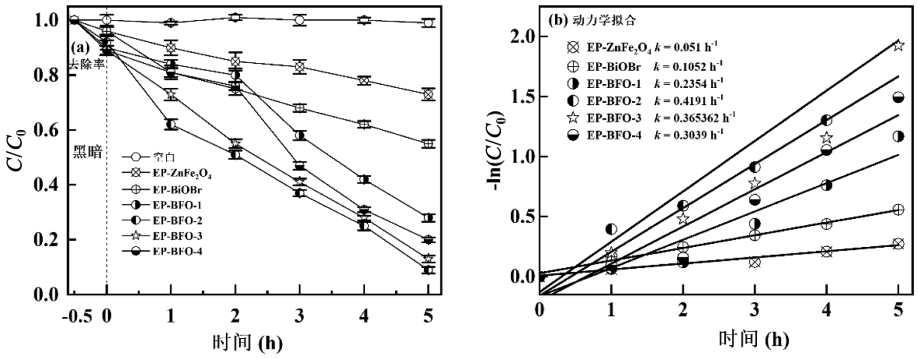


图 5 不同光催化剂对铜绿微囊藻的去除率和动力学拟合

Fig.5 The removal rate and kinetic fitting of *Microcystis aeruginosa* by different photocatalysts

在光催化反应阶段,EP−$ZnFe_2O_4$ 对藻细胞的灭活作用在前 3h 内效果甚微.相比之下,EP−BFO−X 复合光催化剂展现出的除藻性能显著优于 EP−BiOBr 和 EP−$ZnFe_2O_4$.而 EP−BFO−2 在 5h 光照下可实现 93.6%的去除率,分别为 EP−$ZnFe_2O_4$ 和 EP−BiOBr 的 8.2 倍和 4.2 倍,其优异的除藻性能主要归因于独特的异质结结构和氧空位调节机制.具体而言,EP−BFO−2 异质结构中的氧空位可作为电子捕获活性位点,有效抑制光生电子−空穴对的复合,从而显著提升光催化性能[45-46].EP−BFO−1 中 $ZnFe_2O_4$ 相对过量,可能因其深色对光产生屏蔽效应,且过多的异质结界面对载流子迁移而言可能成为复合中心[47-48].在 EP−BFO−3 和 EP−BFO−4 中 BiOBr 含量过高,而 $ZnFe_2O_4$ 含量相对不足,导致异质结效应减弱,氧空位浓度可能随之变化,因此性能下降[30,32].如图 5(b)所示,EP− $ZnFe_2O_4$、EP−BiOBr、EP−BFO−1、EP−BFO−2、EP−BFO−3 和 EP−BFO−4 光降解的反应速率分别为 0.051, 0.1052, 0.2354, 0.4191, 0.365362 和 0.3093h^{-1}.基于此,本研究选择光催化性能最优的 EP−BFO−2 进行后续的实验.

2.2.2 催化剂投加量对铜绿微囊藻去除的影响 考察 EP−BFO−2 在投加量分别为 0.2, 0.5, 1, 2 和 3g/L 时的除藻效果.如图 6(a)所示,当 EP−BFO−2 的投加量为 0.1g/L 时,5h 内铜绿微囊藻去除率达到

35.9%.随着催化剂投加量的增加,去除率呈现先升高后降低的趋势,5h 后的去除率依次为 35.9%、66.1%、93.6%、88.4%和 82.5%.其中,投加量为 1g/L 时表现出最佳的光催化去除效果,这一现象可归因于适量光催化剂能够提供更多的活性位点,从而提高去除效率.

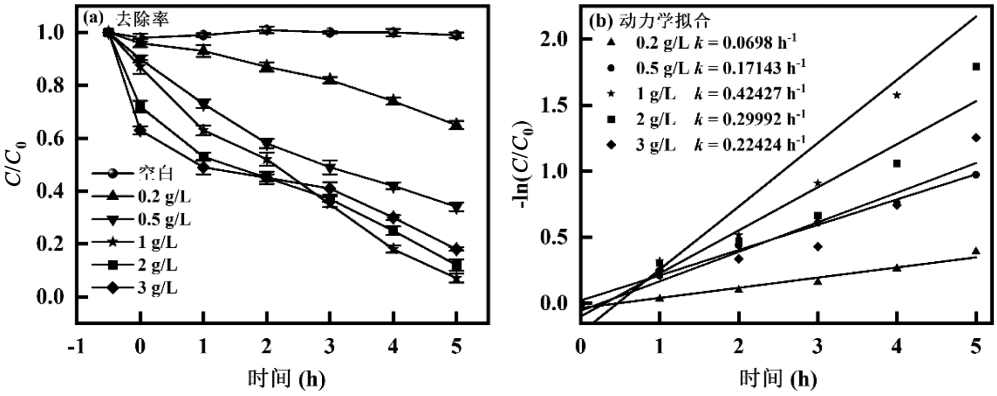


图 6　EP−BFO−2 投加量对去除率和动力学拟合的影响

Fig.6　Effect of EP−BFO−2 dosage on removal efficiency and kinetic fitting

如图 6(b)所示,EP−BFO−2 在不同投加量条件下的光催化降解反应速率常数分别为 0.0698, 0.17143, 0.42427, 0.29992, 0.22424h^{-1}.值得注意的是,投加量为 1g/L 时,k 值达到最高,但继续增加投加量反而导致反应效率下降.这种现象可能是过量的光催化剂颗粒会导致光散射效应增强;同时藻细胞在材料表面的吸附增加,导致反应体系浊度上升,透光率降低,从而减少了参与光催化反应的光子数量,最终导致反应速率下降[49].

2.2.3　光催化剂循环稳定实验测试　如图 7(a)所示,复合光催化剂表现出优异的循环稳定性.在前 2 次循环实验中,降解效率保持稳定,未出现显著下降.经过 5 次连续循环后,降解效率仅从 91.2%降至 82.3%,表明该催化剂具有良好的结构稳定性.实验结果证实,复合漂浮型光催化剂具有优异的耐用性和可回收性,其良好的循环使用性能主要归因于材料结构的稳定性以及催化活性位点的有效保持.因此,EP−BFO−2 在水环境中铜绿微囊藻去除的规模化应用中展现出显著的应用潜力.

2.2.4　水环境溶解有机物的影响　考察不同浓度 HA 和 FA 对复合材料光催化性能的影响.如图 7(b, c)所示,当 HA 和 FA 浓度均为 5mg/L 时,复合材料对藻类的去除效率分别为 85.36%和 87.04%,相比于无 HA/FA 时,光催化效率分别降低了 2.12%和 4.32%.当 HA 和 FA 浓度升至 10mg/L 时,去除效率进一步下降至 79.85%和 81.53%.

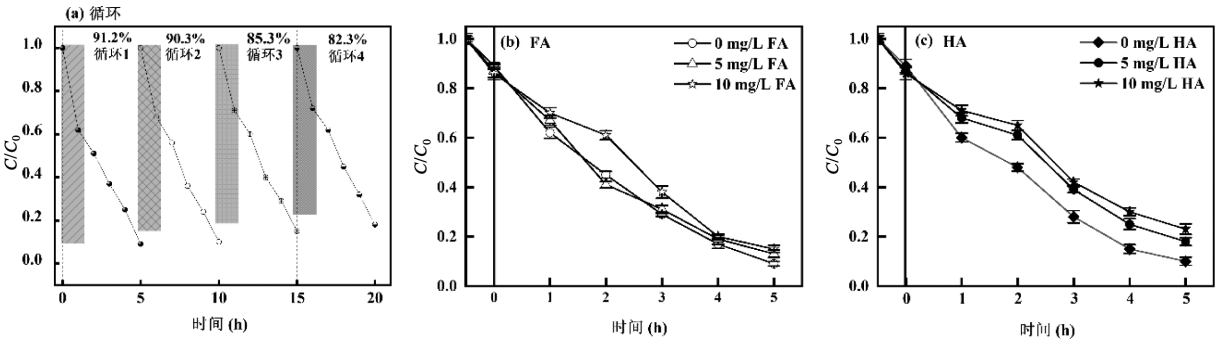


图 7　EP−BFO−2 去除铜绿微囊藻的循环使用性能与溶解性有机物影响分析

Fig.7　Analysis of the reusability performance of EP−BFO−2 in removing *Microcystis aeruginosa* and the influence of dissolved organic matter

HA 和 FA 的存在对 EP−BFO−2 光催化剂的性能产生了一定的抑制作用.在低浓度条件下(5mg/L),

天然有机物表现出一定的光敏性,能够产生活性物质,从而在一定程度上促进藻细胞失活[50].然而,当HA和FA浓度升高至10mg/L时,天然有机物与光催化剂之间产生了光子竞争效应[51],降低了催化剂的光子利用率,导致除藻效率下降.尽管如此,EP-BFO-2 光催化剂在含有天然有机物的水体中仍保持了较高的除藻效率,表明在实际水体环境中具有良好的应用前景.

2.3 光催化材料对铜绿微囊藻生理活性的影响

2.3.1 细胞膜透性 藻细胞膜的选择透过性对维持藻类渗透压平衡和正常生理功能具有重要作用.通过测定藻细胞内 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}的释放量来评估光催化反应对细胞膜的损伤程度(图 8),在光催化反应过程中,3 种离子的释放量均呈现显著增加趋势.具体而言,K^+的释放量在反应初期(前 2h)迅速升高,随后逐渐趋于稳定;而 Ca^{2+}和 Mg^{2+}的释放量则随时间推移持续增加.反应 6h 后,K^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}的释放量分别达到 83.9%、30.6%和 75.3%.这些数据表明,光催化反应导致藻细胞膜完整性遭到严重破坏,致使细胞内大量离子外泄.EP-BFO-2 光催化剂能够有效破坏藻细胞膜的选择透过性,导致细胞膜通透性丧失,进而引起藻细胞失活.这种作用机制为光催化剂除藻提供了重要的理论依据,同时也解释了光催化过程中藻细胞失活的具体生理过程.

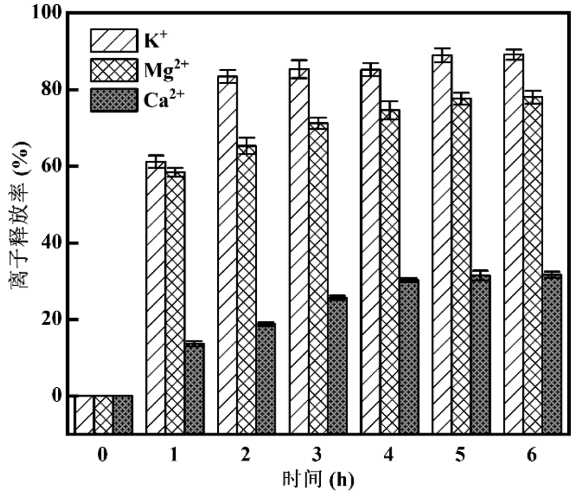


图 8 光催化反应过程中离子的释放量

Fig.8 The release amount of ions during the photocatalytic reaction

2.3.2 藻胆蛋白分析 图 9 表明,在对照组中, PC、PE、APC 和 PB 的含量基本保持稳定,仅出现轻微下降,这可能是由于藻细胞正常代谢活动所致.然而,在实验组中,PC、APC 和 PE 的含量在光催化反应 3h 内显著下降,分别降低至初始值的 58%、65%和 45%,并在后续实验过程中维持在较低水平.这一现象表明,光催化除藻过程对蓝藻细胞的光合作用系统造成了严重破坏,显著降低了藻细胞对水环境中光子的捕获能力和能量传输效率.同时, PB 含量也呈现相似的变化趋势,在反应 3h 内降低至初始值的 19%.这些实验结果支持以下推测:在光催化除藻过程中,产生了大量 ROS,这些 ROS 攻击藻细胞,导致其光合作用系统遭到破坏,从而实现了藻类的失活.这一发现为光催化除藻机制提供了重要的实验依据,进一步阐明了光催化过程中藻细胞光合系统损伤的具体过程.

2.3.3 藻细胞 Zeta 电位测定 在自然水体中,藻细胞以胶体状态分散于水溶液中,其表面附着的胞外聚合物(EOM)因官能团解离而带负电荷,从而维持藻细胞在水体中的稳定性.Zeta 电位是衡量体系稳定性的重要指标,其绝对值越高,体系越稳定;反之, Zeta 电位越低,藻细胞越倾向于发生凝聚,导致体系稳定性下降.如图 10(a)所示,对照组中藻溶液的 Zeta 电位在-43.5mV 左右波动,表现出较高的稳定性.而在实验组中,铜绿微囊藻的 Zeta 电位绝对值在光催化过程中逐渐下降,5h 内从-43.7mV 升至-38.5mV.这一变化可能是由于 EP-BFO-2 在光催化过程中产生的活性物质对藻细胞表面有机物的氧化分解作用,导致藻细胞表面电荷减少,Zeta 电位绝对值降低,进而削弱了藻细胞在水中的稳定性,促使藻细胞发生团聚.这一结果揭示了光催化过程中活性物质对藻细胞表面特性及其稳定性的影响机制.

2.3.4 藻细胞抗氧化活性评价 MDA 含量是评估细胞膜脂质过氧化程度的重要指标,可作为细胞氧化损伤的生物标志物[52].如图 10(b)所示,实验组中 MDA 含量随暴露时间延长呈现显著上升趋势,表明藻细胞受到严重的氧化应激, ROS 的积累加剧了细胞膜的脂质过氧化反应.实验结果表明,在光催化反应 3h 后,实验组的 MDA 含量从初始的 0.168nmol/ mL 升至 0.313nmol/mL,这一显著增加表明铜绿微囊藻细胞膜正在遭受 ROS 的持续攻击.

尽管在 3~5h 内 MDA 含量有所下降,但仍维持在较高水平.这种现象可能是由于严重的脂质过氧化反应导致细胞膜结构破坏,最终引发细胞凋亡.这些结果进一步证实,EP−BFO−2 光催化剂通过产生 ROS 引发藻细胞膜的脂质过氧化,导致细胞膜完整性的丧失和细胞功能的不可逆损伤,从而实现藻类的失活.这一发现为光催化除藻机制提供了重要的实验依据.

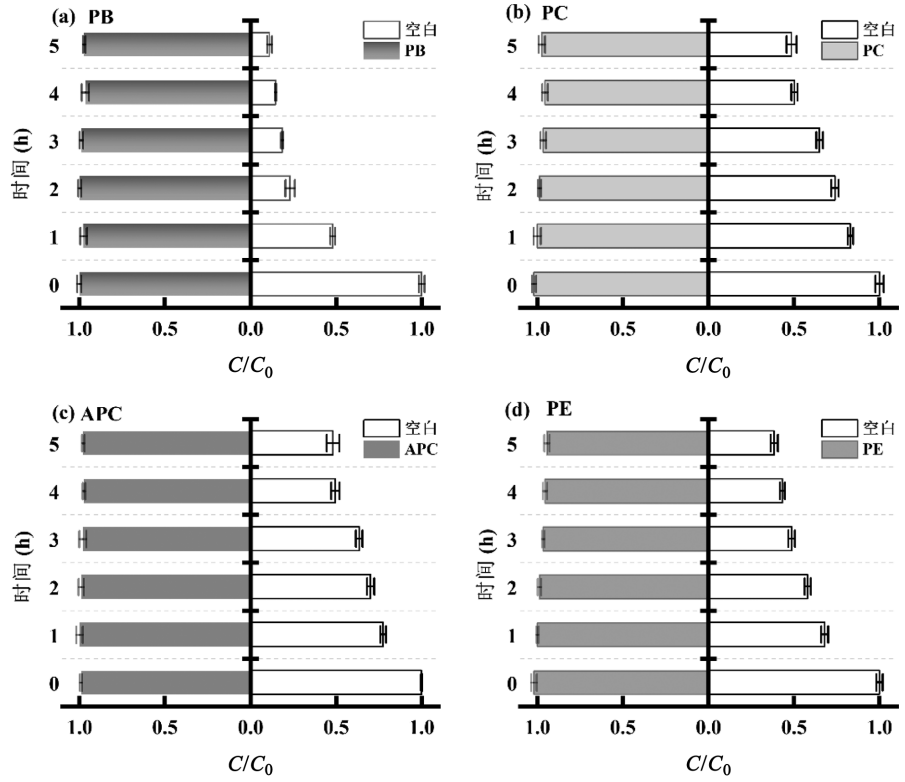
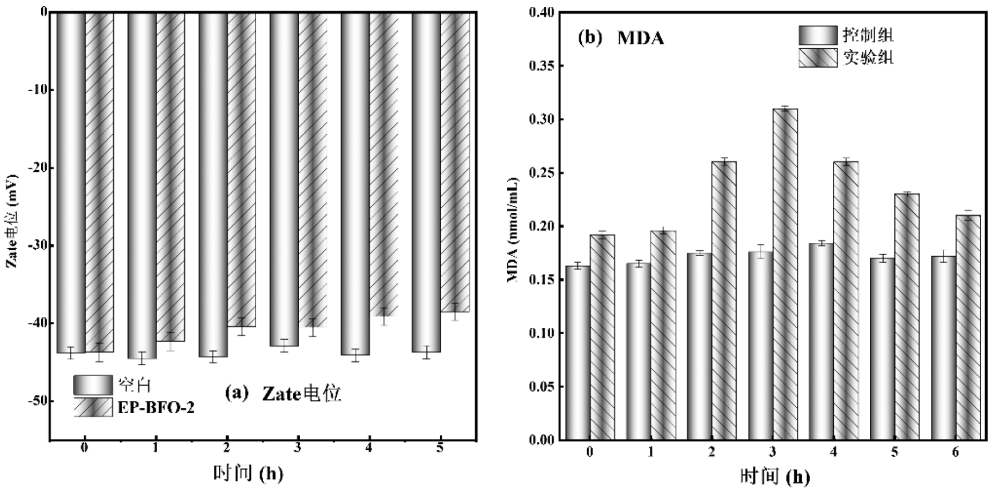


图 9　EP−BFO−2 光催化除藻过程中 PB, PC, APC,和 PE 含量的变化

Fig.9　The changes in the content of PB, PC, APC, and PE during the photocatalytic algae removal process by EP−BFO−2

在可见光照射下,复合光催化材料能够产生大量 ROS,对藻细胞造成氧化损伤.为维持细胞内 ROS 的正常水平,藻细胞会激活抗氧化系统,合成 SOD 和 CAT 等抗氧化酶.这些酶通过与活性物质反应,清除细胞内的氧化物质,并催化过氧化氢分解,从而保护藻细胞免受氧化损伤.



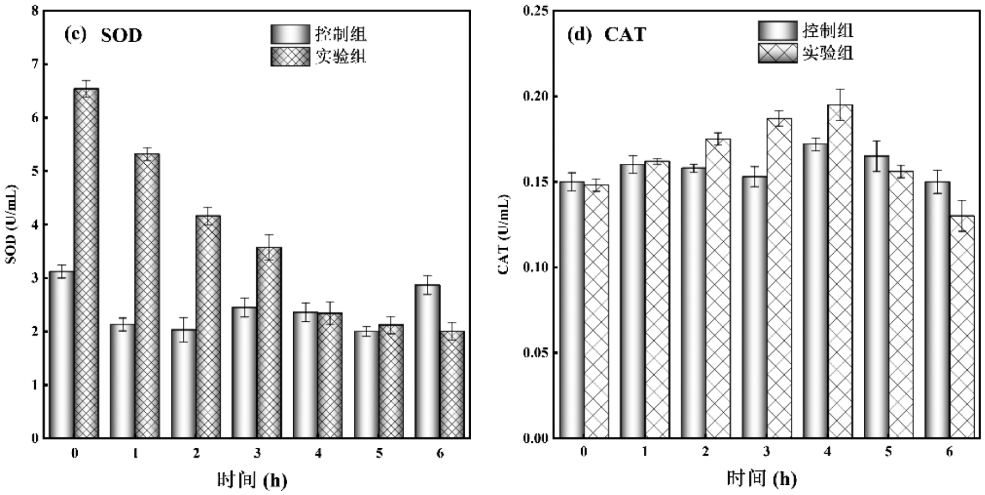


图 10 光催化反应过程中藻细胞的 Zeta 电位和抗氧化活性分析

Fig.10 (a) Analysis of zeta potential and antioxidant activity of algal culture during photocatalytic reactions

如图 10(c)所示,对照组中铜绿微囊藻细胞的 SOD 活性呈现先轻微上升后下降的趋势,表明藻细胞的抗氧化系统能够有效应对可见光的刺激.然而,在 EP−BFO−2 存在的情况下,SOD 活性从暗吸附阶段的3.12U/mL 显著增至6.54U/mL,说明藻细胞通过激活 SOD 以应对光催化的氧化作用.在光照反应阶段,实验组的 SOD 活性持续维持在较高水平,表明 EP−BFO−2 对藻细胞造成了持续的氧化损伤.随后,SOD 活性的下降可能归因于抗氧化酶系统的崩溃以及藻细胞完整性的丧失.如图 10(d)所示,对照组的 CAT 活性在可见光照射下短暂升高后恢复至正常水平,表明 CAT 能够有效分解细胞内积累的过氧化氢.相比之下,实验组的CAT活性显著高于对照组,说明藻细胞不断合成 CAT 以应对过氧化氢的积累,反映出光催化过程的强氧化作用.

综上所述,EP−BFO−2 产生的高浓度 ROS 对藻细胞的生理特性产生了显著影响,导致抗氧化系统的持续激活和最终崩溃,从而引起藻细胞的不可逆损伤和失活.这一结果揭示了复合光催化剂通过氧化应激途径实现藻类失活的作用机制.

2.4 光催化材料去除铜绿微囊藻机理探究

2.4.1 自由基捕获实验 由图 11 可知,在未添加任何淬灭剂的条件下,EP−BFO−2 光催化剂在 5h 内对叶绿素 a 的去除率可达91.2%.值得注意的是,当体系中加入 IPA 作为淬灭剂时,光催化除藻效率并未出现显著降低,这一现象表明在 EP−BFO−2 光催化过程中·OH 的生成量极少.然而,当分别加入 AO 和 BQ 后,光催化性能出现明显下降,其中 AO 实验组的去除率降至约 10%,这一显著差异表明 h^+在光催化过程中起着主导作用,而$\cdot O_2^-$的作用相对次要.基于以上实验结果可知,在光催化过程中,$\cdot O_2^-$和 h^+是导致藻类失活的主要活性物质.

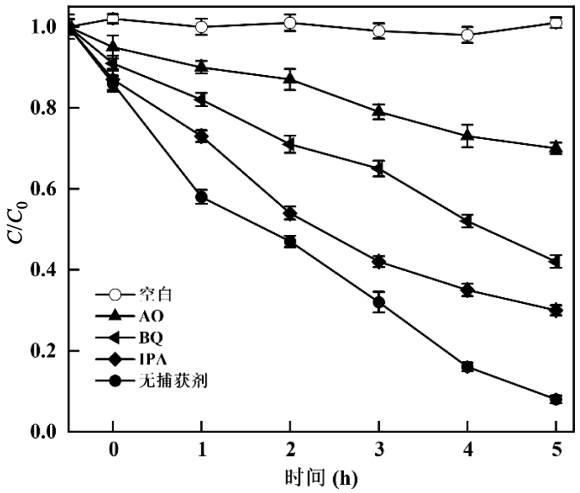


图 11 不同捕获剂对 EP−BFO−2 除藻实验的影响

Fig.11 The effects of different scavengers on the algae removal experiment by EP−BFO−2

2.4.2 光催化除藻机理 光催化活性的本质取决于催化剂能带结构特性,其直接调控光生载流子的激发、分离及界面迁移效率,是决定光催化体系应用效能的核心因素.本研究以 $ZnFe_2O_4$ 和 BiOBr 为研究对象,结合二者能带匹配特性,系统揭示其在可见光照射下的电荷转移机制及光催化灭活藻类的作用本质,为复合光催化材料的设计与优化提供理论

支撑.如图 12 所示,在可见光激发条件下,$ZnFe_2O_4$ 和 BiOBr 均能吸收光子能量并发生光生电子−空穴对分离,其中电子从 VB 激发至 CB,同时在 VB 产生具有氧化性的 h^+.值得注意的是,$ZnFe_2O_4$ 导带上的光生电子会自发迁移至 BiOBr 的导带,并进一步被 BiOBr 中的氧空位捕获,这些被氧空位捕获的电子能够直接参与分子氧的还原反应,生成具有强氧化性的$\cdot O_2^-$,为后续氧化损伤过程提供关键活性物种[31,53].与此同时,BiOBr 价带中的空穴会转移并富集于 $ZnFe_2O_4$ 的价带中,导致 $ZnFe_2O_4$ 价带区域的空穴浓度显著升高.这种独特的电荷分离机制不仅大幅提升了复合材料中光生载流子的分离效率,同时显著抑制了光生电子与空穴的复合过程[30].通过 II 型异质结的空间分离作用,分别将 e^-和 h^+输送至有利于发挥其氧化还原能力的空间位置,从而实现协同增效[54].

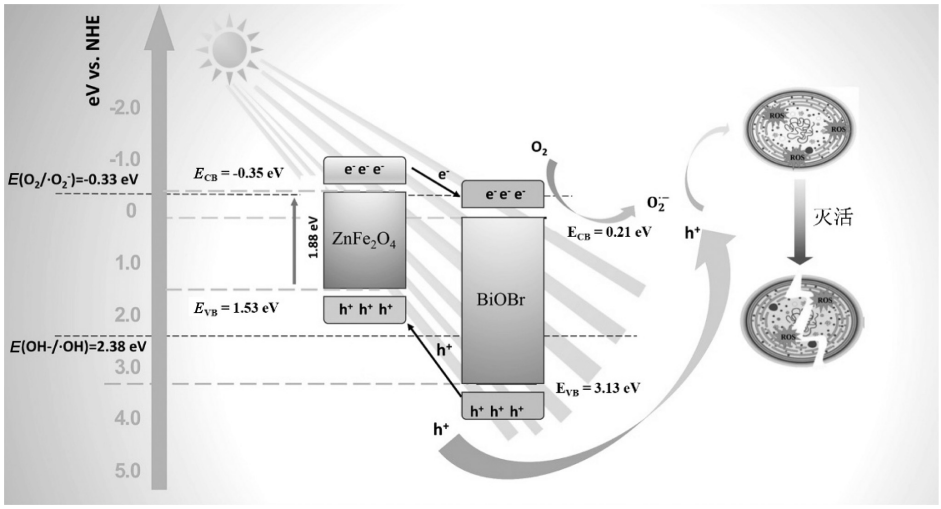


图 12　光催化降解铜绿微囊藻反应机理示意

Fig.12　Schematic of the reaction mechanism of photocatalytic degradation of *Microcystis aeruginosa*

实验结果表明,体系中生成的$\cdot O_2^-$和 h^+具有显著的氧化能力,能够对藻类细胞造成多层次的生理损伤.首先,活性物种优先攻击细胞内 SOD 等核心抗氧化酶,导致酶活性不可逆失活,抗氧化防御系统彻底崩溃.然后,活性物种持续氧化细胞膜脂质分子,引发脂质过氧化反应,破坏细胞膜完整性与选择性渗透功能.最终,细胞膜破裂、胞内关键物质(如藻胆蛋白、光合酶)流失,藻类细胞彻底丧失代谢与增殖能力,实现高效灭活.这一机制不仅揭示了复合催化剂体系中电荷转移的具体路径,还阐明了光催化过程对生物细胞的破坏作用.通过调控催化剂的能带结构和引入氧空位等缺陷,可以优化光生载流子的分离效率,从而增强光催化剂的氧化能力.未来研究将着重于开发规模化制备工艺,降低材料生产成本.优化反应器设计,提升太阳光利用效率.探究材料对多种藻毒素的降解效果.评估长期使用过程中的生态安全性.

3　结论

3.1　构建了具有氧空位缺陷的漂浮型异质结光催化剂 EP−BiOBr/$ZnFe_2O_4$,通过系统的表征和实验研究证实,该材料独特的三维多孔结构和优化的能带特性(Eg=2.08eV)使其在可见光照射下对铜绿微囊藻的去除率高达 93.6%,反应速率常数(0.4191h^{-1})显著优于单一组分催化剂.

3.2　氧空位与Ⅱ型异质结的协同作用有效促进了光生载流子的分离,产生的$\cdot O_2^-$和 h^+通过氧化损伤藻细胞膜和光合系统实现高效除藻.该材料在五次循环使用后仍保持 82%以上的除藻效率,且在含 10mg/L 腐殖酸/富里酸的实际水环境中表现出优异的稳定性,展现出良好的工程应用前景.

参考文献:

[1] 蔡　婕,徐源源,文　刚.缺陷氧化钼的制备及其可见光催化控藻机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6343−6352.
Cai J, Xu Y Y, Wen G. Visible−light−active defective MoO_3 for photocatalytic algae inactivation: Preparation and mechanisms [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6343−6352.

[2] Duan Z, Tan X, Shi L, et al. Phosphorus accumulation in extracellular polymeric substances (eps) of colony−forming cyanobacteria challenges imbalanced nutrient reduction strategies in eutrophic lakes

[J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(4):1600−1612.

[3] Wang X, Huang K, Gao J, et al. Effects on photosynthetic and antioxidant systems of harmful cyanobacteria by nanocrystalline Zn−MOF−FA [J]. Science of the Total Environment, 2021,792:148247.

[4] 王永磊,王兴林,李亚男,等.两亲性壳聚糖制备优化及其气浮除藻研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3704−3712.
Wang Y L, Wang X L, Li Y N. Preparation optimization of amphiphilic chitosan and removal of algae by air flotation [J]. China Environmental Science, 2022,42(8):3704−3712.

[5] Mohan H, Vadivel S, Rajendran S. Removal of harmful algae in natural water by semiconductor photocatalysis− A critical review [J]. Chemosphere, 2022,42(8):3704−3712.

[6] Maredová N, Altman J, Kaštovský J. The effects of macrophytes on the growth of bloom−forming cyanobacteria: Systematic review and experiment [J]. Science of the Total Environment, 2021,792:148413.

[7] Jeong Y H, Choi Y H, Kim M S, et al. Dissolved air flotation to control phosphorus release of benthic sediment in a coastal brackish lake [J]. Environmental Engineering Science, 2021,38(10):944−954.

[8] Chen Y, Bai F, Li Z, et al. UV−assisted chlorination of algae−laden water: Cell lysis and disinfection byproducts formation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,383:123165.

[9] Li K, Liu Q, Fang F, et al. Microalgae−based wastewater treatment for nutrients recovery: A review [J]. Bioresource Technology, 2019,291: 121934.

[10] 刘佩蕊,洪 喻,谢 兴.藻华防控方法及灭活与捕获新技术研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2021,44(2):171−185.
Liu P R, Hong Y, Xie X. Research progress on the prevention and control methods of algal bloom andthe new technologies for algal capture and inactivation [J]. Environmental Science & Technology, 2021,44(2):171−185.

[11] Wu P, Li S, Ye X, et al. Cu/Au/Pt trimetallic nanoparticles coated with DNA hydrogel as target−responsive and signal−amplification material for sensitive detection of microcystin−LR [J]. Analytica Chimica Acta, 2020,1134:96−105.

[12] 文鑫茹,张立秋,封 莉.湖库蓝藻藻华防治原理及原位防治技术研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2025,47(4):120−128.
Wen X R, Zhang L Q, Feng L. Prineiples and progress of technologies of in situ prevention and treatment of cyanobacterial blooms in lakes and reservoirs [J]. Environmental Pollution & Control, 2025,47(4): 120−128.

[13] 杨留留,刘 宏,陈厚望,等.漂浮型 $BiOCl_{0.6}I_{0.4}$/GO 光催化剂的制备及其除藻性能 [J]. 中国环境科学, 2021,41(10):4633−4644.
Yang L L, Liu H, Chen H W, et al. Preparation of floating $BiOCl_{0.6}I_{0.4}$/GO photocatalyst and its algae removal performance [J]. China Environmental Science, 2021,41(10):4633−4644.

[14] Zeng G, Zhang R, Liang D, et al. Comparison of the advantages and disadvantages of algae removal technology and its development status [J]. Water, 2023,15(6):1104.

[15] Zhong Y, Wu C L, Feng Y M, et al. Enriched surface oxygen vacancies of BiOCl boosting efficient charge separation,whole visible−light absorption,and photo to thermal conversion [J]. Applied Surface Science, 2022,585:152656.

[16] 郭天宇,范祥瑞,白德豪,等.异质结 CeO_2/BiOBr 的构筑及其光催化降解罗丹明 B [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5845−5854.
Guo T Y, Fan X R, Bai D H, et al. Construction of CeO_2/BiOBr heterojuction for photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5845−5854.

[17] Zheng P, Tu X, Yan Z, et al. Sn doping induced 3D hierarchical porous BiOBr/Bi_2S_3heterostructure with modulated oxygen vacancies for enhancing photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa* [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(3):116525.

[18] Zhong S, Peng Y, Wei X, et al. Novel Z−type BiOCl/Ag/Ag_3PO_4heterojunction photocatalysts for efficient inactivation of *Microcystis aeruginosa* under visible light [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,76:108163.

[19] Zuo D Y, Yin Y H, Jiang L M, et al. Synthesis of Ag/ZnO/BiOCl Composite Material and Its Photodegradation Performance on Ciprofloxacin [J]. Coatings, 2024,14(2):192.

[20] Hao Y, Shao M, Ma J, et al. Innovative S−scheme heterojunction of Cu−doped $BiVO_4$ integrated with BiOI for simultaneous antibiotic degradation and algal inactivation: DFT insights and applications [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025.

[21] Fan G, Zhou J, Ruan F, et al. The Z−scheme photocatalyst S−BiOBr/$Bi_2Sn_2O_7$with 3D/0D interfacial structure for the efficient degradation of organic pollutants [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309:123099.

[22] Guan C S, Hou T, Nie W Y, et al. Enhanced photocatalytic reduction of CO_2 on BiOBr under synergistic effect of Zn doping and induced oxygen vacancy generation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023,633:177−188.

[23] Li S, Ma Q P, Chen L, et al. Hydrochar−mediated photocatalyst Fe_3O_4/BiOBr@HC for highly efficient carbamazepine degradation under visible LED light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,433:134492.

[24] Zhang Y H, Shen G D, Sheng C H, et al. The effect of piezo−photocatalysis on enhancing the charge carrier separation in $BaTiO_3$/$KNbO_3$ heterostructure photocatalyst [J]. Applied Surface Science, 2021,562:150164.

[25] Du C, Nie S, Zhang C, et al. Dual−functional Z−scheme CdSe/Se/BiOBr photocatalyst: Generation of hydrogen peroxide and efficient degradation of ciprofloxacin [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022,606:1715−1728.

[26] A A, K S, K. V A, et al. Combating eukaryotic and prokaryotic harmful algal blooms with visible−light driven $BiOBr_XI_{1-X}$/MFe_2O_4/g−C_3N_4 (M = Co & Ni) recyclable photocatalysts [J]. Environmental Science: Nano, 2025,12(1):262−275.

[27] Sanchez−Lievanos K R, Sun T, Gendrich E A, et al. Surface adsorption and photoinduced degradation: a study of spinel ferrite nanomaterials for removal of a model organic pollutant from water [J]. Chemistry of Materials, 2024,36(9):3981−3998.

[28] Wang B B, Qian K J, Yang W P, et al. $ZnFe_2O_4$/BiVO4Z−scheme heterojunction for efficient visible−light photocatalytic degradation of ciprofloxacin [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2023,17(11):1728−1740.

[29] Dai Z R, Zhen Y, Sun Y S, et al. $ZnFe_2O_4$/g−C_3N_4S−scheme photocatalyst with enhanced adsorption and photocatalytic activity for

uranium(VI) removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,415: 129002.

[30] Shi K, Qian G, Kong Y, et al. A magnetic recyclable MCM-48/$ZnFe_2O_4$/BiOBr heterojunction with improved RhB visible light degradation efficiency [J]. Surfaces and Interfaces, 2023,41:103280.

[31] Meng X R, Yang Y Z, Zhang L P, et al. Preparation and visible light catalytic degradation of magnetically recyclable $ZnFe_2O_4$/BiOBr flower-like microspheres [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 954:169981.

[32] Cui S, Cong Y, Zhao W, et al. A novel multifunctional magnetically recyclable BiOBr/$ZnFe_2O_4$-GO S-scheme ternary heterojunction: Photothermal synergistic catalysis under Vis/NIR light and NIR-driven photothermal detection of tetracycline [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024,654:356-370.

[33] Liu G C, Yi X H, Chu H Y, et al. Floating MIL-88A(Fe)@expanded perlites catalyst for continuous photo-Fenton degradation toward tetracyclines under artificial light and real solar light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,472:134420.

[34] Li G, Zeng G, Tang N, et al. Floatable expanded perlite-loaded Z-scheme n-C_3N_5/Ag_2CO_3core-shell structure with C-defects for enhanced adsorption and photodegradation of microcystin-LR: Insights into performance and mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,361:124614.

[35] Han G, Cui S, Fu Z, et al. Preparation of lanthanum-modified bentonite and its combination with oxidant and coagulant for phosphorus and algae removal [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,59:104925.

[36] Li S, Wang Z W, Zhao X T, et al. Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst Fe_3O_4/BiOBr/BC under visible LED light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,360:600-611.

[37] Yang J, Chu H R, Zhu M X, et al. Preparation and study on the photocatalytic mechanism of $ZnFe_2O_4$/Ag_3PO_4 composite photocatalysts [J]. Materials Technology, 2018,33(4):262-270.

[38] Huang L Y, Liu J W, Li P P, et al. CQDs modulating Z-scheme g-C_3N_4/BiOBr heterostructure for photocatalytic removing RhB, BPA and TC and E. coli by LED light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022,895:162637.

[39] Xue X L, Chen R P, Chen H W, et al. Oxygen vacancy engineering promoted photocatalytic ammonia synthesis on ultrathin two-dimensional bismuth oxybromide nanosheets [J]. Nano Letters, 2018, 18(11):7372-7377.

[40] Cao L D, Ma D K, Zhou Z L, et al. Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe_3O_4 nanocomposites under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,368:212-222.

[41] Meng X, Yang Y, Zhang L, et al. Preparation and visible light catalytic degradation of magnetically recyclable $ZnFe_2O_4$/BiOBr flower-like microspheres [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023,954: 169981.

[42] Zhang F, Xiao X, Xiao Y. In situ fabrication of type II 3D hierarchical flower-like BiOBr/Bi_3O_4Br heterojunction with improved photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 923:166417.

[43] Yan Y, Gu X, Zheng S, et al. Designing a type Ⅱ heterojunction $ZnFe_2O_4$/$ZnGa_2O_4$ for photocatalytic reaction: Theoretical investigation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024,59: 224-233.

[44] Zhang X, Cai M, Cui N, et al. One-step synthesis of b-N-TiO_2/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity to degrade *Microcystis aeruginosa* [J]. Catalysts, 2020,10(5).579.

[45] Leng C, Zhang D, Ding N, et al. Sunlight-driven algae control: Mechanistic insights into *Microcystis aeruginosa* inhibition by floatable BiOBr/Bi_3O_4Br S-scheme photocatalytic systems [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(5):118066.

[46] Yao S, Gao F, Wang H, et al. Z-scheme $InVO_4$/$ZnFe_2O_4$ heterojunction for efficient photocatalytic nitrogen fixation [J]. Applied Surface Science, 2025,681:161464.

[47] Chen M, Dai Y, Guo J, et al. Solvothermal synthesis of biochar@$ZnFe_2O_4$/BiOBr Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic ciprofloxacin degradation under visible light [J]. Applied Surface Science, 2019,493:1361-1367.

[48] Fan G, Lin X, You Y, et al. Magnetically separable $ZnFe_2O_4$/Ag_3PO_4/g-C_3N_4photocatalyst for inactivation of *Microcystis aeruginosa*: Characterization, performance and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,421:126703.

[49] Wang X, Wang X J, Zhao J F, et al. Adsorption-photocatalysis functional expanded graphite C/C composite for in-situ photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa* [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,341:516-525.

[50] Guo C S, Gao S W, Lv J P, et al. Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: Kinetics, intermediates, and influencing factors [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017,205:68-77.

[51] Yin K, Deng Y X, Liu C B, et al. Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,346:298-306.

[52] Jin Y, Pei H Y, Hu W R ,et al. A promising application of chitosan quaternary ammonium salt to removal of *Microcystis aeruginosa* cells from drinking water [J]. Science of the Total Environment, 2017,583: 496-504.

[53] Shi Y, Li L, Xu Z, et al. Engineering of 2D/3D architectures type II heterojunction with high-crystalline g-C_3N_4 nanosheets on yolk-shell $ZnFe_2O_4$ for enhanced photocatalytic tetracycline degradation [J]. Materials Research Bulletin, 2022,150:111789.

[54] Ren X Z, Wu K, Qin Z G, et al. The construction of type II heterojunction of Bi_2WO_6/BiOBr photocatalyst with improved photocatalytic performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,788:102-109.

作者简介：胡　磊(1999-),男,湖北荆州人,苏州科技大学硕士研究生,主要从事废水处理与资源化利用方面的研究.发表论文 2 篇.2635108552@qq.com.