

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019061803

何玲玲, 李昱, 齐齐, 等. 煅烧的 $ZnWO_4$ 催化超声降解藏红 T[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1290-1296.

HE Lingling, LI Yu, QI Qi, et al. Sonocatalytic degradation of C.I. Basic Red 2 in the presence of calcined $ZnWO_4$ [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1290-1296.

煅烧的 $ZnWO_4$ 催化超声降解藏红 T*

何玲玲¹ 李昱¹ 齐齐¹ 萧启明¹ 黄峰¹ 周卫申¹ 王新^{2**}

(1. 沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳, 110142; 2. 辽宁大学药学院, 沈阳, 110036)

摘要 本文使用水热合成法制备了 $ZnWO_4$ 并进行了高温煅烧, 以藏红 T(BR2) 为降解对象考察了煅烧后 $ZnWO_4$ 催化超声降解有机污染物的活性. 结果表明, 当煅烧温度为 673 K 时, $ZnWO_4$ 具有更好的催化超声降解活性. $ZnWO_4$ 催化超声降解 BR2 的主要作用机制是产生的活性氧(ROS) 如 $\cdot OH$ 和 O_2^- 以及空穴(h^+) 的氧化作用. 当煅烧后 $ZnWO_4$ 的加入量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BR2 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液起始 pH 值为 7、超声功率为 200 W、超声时间为 120 min、温度为 $25\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 时, BR2 的降解率为 $90.23\%\pm 0.93\%$. 研究表明, 煅烧可显著提升 $ZnWO_4$ 催化超声降解有机污染物的活性, 将为其进一步应用提供研究基础.

关键词 $ZnWO_4$, 藏红 T, 煅烧, 声催化降解.

Sonocatalytic degradation of C.I. Basic Red 2 in the presence of calcined $ZnWO_4$

HE Lingling¹ LI Yu¹ QI Qi¹ XIAO Qiming¹ HUANG Feng¹
ZHOU Weishen¹ WANG Xin^{2**}

(1. College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, 110142, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Liaoning University, Shenyang, 110036, China)

Abstract: $ZnWO_4$ was prepared by a hydrothermal method and further calcined at different temperatures in this paper. The sonocatalytic degradation activity of calcined $ZnWO_4$ to organic pollutants was studied with C.I. Basic Red 2 (BR2) as the degradation object. The results showed that $ZnWO_4$ had better sonocatalytic degradation activity when calcining temperature was 673 K. The main mechanism was the production of the reactive oxygen species (ROS), such as $\cdot OH$ and O_2^- , and holes (h^+), which were identified and played major roles during the oxidation process. When the addition amount of $ZnWO_4$ was $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the initial concentration of BR2 was $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the initial pH was 7, the ultrasonic power was 200 W, the ultrasonic time was 120 min, and the temperature was $25\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$, the degradation ratio of BR2 was $90.23\%\pm 0.93\%$. The results showed that calcination could significantly improve the sonocatalytic degradation activity of $ZnWO_4$ to organic pollutants, which would provide research basis for its further application.

Keywords: $ZnWO_4$, C.I. Basic Red 2 (BR2), calcination, sonocatalytic degradation.

2019年6月18日收稿(Received: June 18, 2019).

* 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0190)和沈阳化工大学"大学生创新创业训练计划"项目(201810149092)资助.

Supported by the Province Natural Science Foundation of Liaoning (2019-ZD-0190) and the Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates of Shenyang University of Chemical Technology (201810149092).

** 通讯联系人, Tel: 15942368763, E-mail: xin_wang@lnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 15942368763, E-mail: xin_wang@lnu.edu.cn

超声催化氧化技术是一种先进的高级氧化技术^[1],它因超声波洞穿能力强、适用范围广、高效无污染的特点被广泛应用于处理造纸废水^[2]、染料废水^[3-4]和制药废水中^[5]。钨酸锌作为一种新型高效半导体纳米材料,近几年内被大量应用在光催化降解和电化学方面^[6-7]。本课题组前期的研究表明, ZnWO_4 作为一种环境友好型声催化剂在处理有机污染物废水方面展示出良好的应用前景^[8]。为进一步提升其催化超声降解有机污染物的性能,本文通过水热合成法制备 ZnWO_4 并对其进行煅烧,考察该催化剂对藏红 T (C.I. Basic Red 2, BR2) 的催化超声降解性能,同时探讨了其超声催化机理及降解工艺条件。

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 主要仪器和试剂

马弗炉 (SX-2.5-10, 鹤壁天冠); 数控超声波清洗器 (KQ5200DE, 昆山舒美); X 射线衍射仪 (D8 Advance, 德国 Bruker); 高分辨场发射扫描电镜 (SU8000, 日本日立); N_2 吸附-脱附仪 (Autosorb iQ Station 1, 美国 Quantachrome); 紫外可见分光光度计 (UV-2550, 日本岛津); Zeta 电位仪 (ZEN4002, 英国马尔文); 所有试剂均为国产分析纯试剂。

1.2 催化剂的制备

ZnWO_4 的水热合成是依据何玲玲等^[9] 制备 CoWO_4 的方法进行适当修改合成的。将 0.9896 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4089 g ZnCl_2 分别溶于 30 mL 去离子水中,混合后磁力搅拌 30 min,然后转入 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,在温度为 180 °C 的鼓风干燥箱反应 24 h。反应结束并冷却至室温后,离心收集沉淀,用蒸馏水、无水乙醇洗涤数次,80 °C 烘干,研磨后放入坩埚,在马弗炉中煅烧 2 h,冷却后待用。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射仪 (XRD) 用于测试合成样品的物相纯度和结构形态。利用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线为辐射光源,波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 $10^\circ\text{--}80^\circ$,步长为 0.05° ;高分辨场发射扫描电镜 (SEM) 测试样品的微观样貌和大小;Zeta 电位仪测定 ZnWO_4 催化剂的电位。

1.4 催化超声降解过程

在 250 mL 的具塞锥形瓶中加入 40 mL 的 BR2 溶液, BR2 的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7, ZnWO_4 的加入量 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。于避光处磁力搅拌 30 min,使 ZnWO_4 纳米粒子充分分散并达到和 BR2 之间的吸附-脱附平衡。然后在避光条件下将锥形瓶放入超声装置中进行超声,超声功率 200 W、超声时间为 120 min、使用循环水控制实验温度为 $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,单因素控制变量。取上清液进行 UV-vis 光谱测定, BR2 的降解率根据在 518 nm 处的吸光度进行计算。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 ZnWO_4 的表征

如图 1 所示,在不同温度煅烧后的样品的所有衍射峰均与单斜系 ZnWO_4 (标准卡片号为 88-0251) 的晶格参数 $a = 4.69263 \text{ \AA}$, $b = 5.72129 \text{ \AA}$, $c = 4.92805 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 90.632^\circ$ 几乎完全符合。从图 1a—d 对比可知,随着煅烧温度上升到 400 °C 时, ZnWO_4 的衍射峰宽度变宽,晶粒尺寸变小,结晶度变高;煅烧温度在 400—600 °C 时,衍射峰宽度变窄导致粒径尺寸变大从而结晶度降低。此外,从其 XRD 图谱上并未发现其他杂质峰。

图 2 是在不同温度煅烧后所得 ZnWO_4 的 SEM 图。在煅烧温度 300 °C 时, ZnWO_4 的形貌主要呈现直径约 40—50 nm、长度约 100—150 nm 的棒状;在 400 °C 时,其形貌主要呈现直径约 50—80 nm 的颗粒状;然后随着煅烧温度的升高,其形貌趋向于块状生长,在 600 °C 明显有很多直径约 100—200 nm 的块状 ZnWO_4 生成。BET 表面积测定的结果表明,煅烧温度为 300 °C、400 °C、500 °C 和 600 °C 时 ZnWO_4 的比表面积分别为 28.57 、 23.55 、 21.13 、 $18.67 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 煅烧温度对 ZnWO_4 催化超声降解 BR2 影响

如图 3 可见,随着煅烧温度的升高, ZnWO_4 对 BR2 的吸附率逐渐降低,主要是因为随着煅烧温度的

升高,产物的形貌发生了变化,比表面积降低因而吸附性能降低.

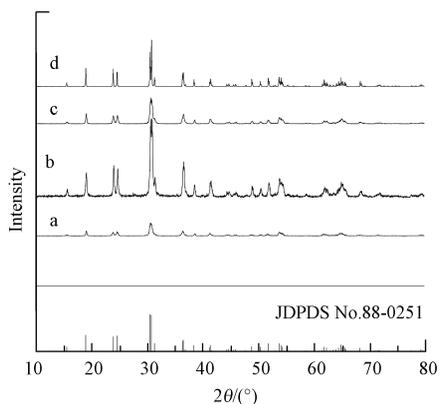


图1 在不同温度下煅烧的 $ZnWO_4$ 的 XRD 图

a. 300 °C ; b. 400 °C ; c. 500 °C ; d. 600 °C

Fig.1 XRD pattern of $ZnWO_4$ calcined at different temperatures

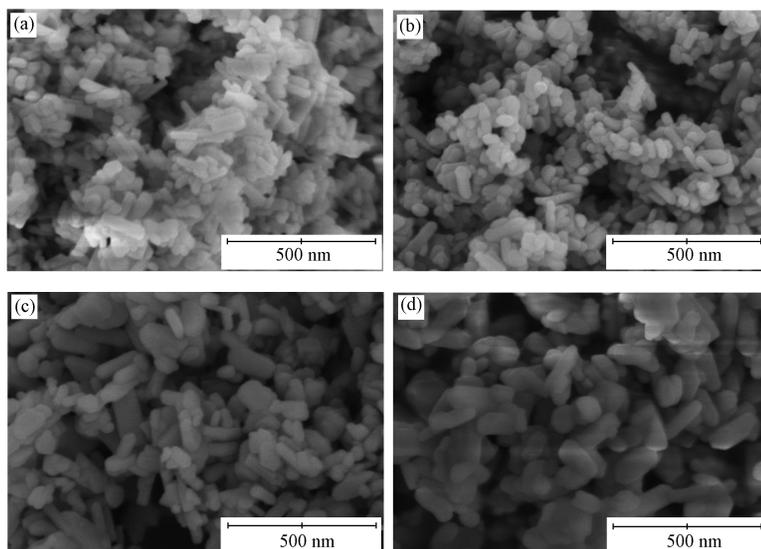


图2 在不同温度下煅烧的 $ZnWO_4$ 的 SEM 图

(a) 300 °C ; (b) 400 °C ; (c) 500 °C ; (d) 600 °C

Fig.2 SEM diagrams of $ZnWO_4$ calcined at different temperatures

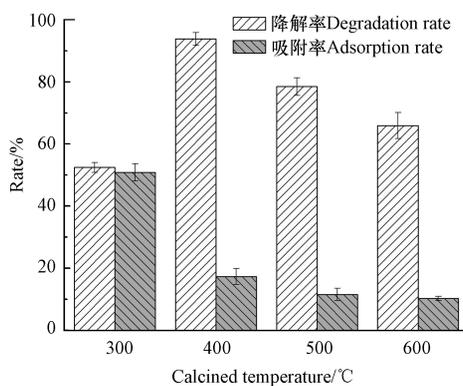


图3 煅烧温度对 BR2 降解率的影响

Fig.3 The influence of the calcined temperature on the degradation ratio of BR2

在超声照射条件下, 煅烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZnWO_4 催化超声降解 BR2 的效果最好. 产生这一现象的原因是比表面积的增加能够提供更多的活性位点, 但同时吸附效果也会增加的双重作用结果. 煅烧温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZnWO_4 虽然具有最大的比表面积, 能够提供更多的活性位点, 但 BR2 在 ZnWO_4 表面的过度吸附会阻碍声致发光激发催化剂产生活性氧 (Reactive oxygen species, ROS), 进而导致其催化超声降解 BR2 的性能最低. 在煅烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZnWO_4 催化超声降解 BR2 的降解率最高, 然后随着煅烧温度的升高, BR2 的降解率逐渐降低. 这是由于催化剂比表面积增大能够提供更多的活性位点产生更多的 ROS, 同时在一定的吸附量范围内, BR2 对声致发光无阻碍作用, 且 BR2 在催化剂表面吸附量的增加可增加 ROS 与 BR2 的反应机率, 从而导致 BR2 的降解率升高.

2.3 ZnWO_4 催化超声降解 BR2 作用机制的探讨

为了探讨煅烧后的 ZnWO_4 催化超声降解 BR2 的作用机制, 不同种类的 ROS 清除剂如 $\cdot\text{OH}$ 清除剂甘露醇^[10] (D-Mannitol, D-Man, $3.00 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂 N_2 ^[11]、所有 ROS 清除剂抗坏血酸^[12] (Vitamin C, Vc, $3.00 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 以及空穴 (h^+) 清除剂乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)^[13] 对 BR2 降解率的影响如图 4. 不加 ROS 清除剂时 BR2 的降解率高达 $90.23\% \pm 0.93\%$. 向反应体系中加入 Vc 后, BR2 的降解率只有 $5.70\% \pm 0.71\%$, 说明 ROS 的产生是导致 BR2 降解的主要原因. 向反应体系中加入 D-Man 和 N_2 后, BR2 的降解率分别下降到 $50.23\% \pm 1.17\%$ 和 $62.75\% \pm 2.41\%$, 说明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在 BR2 的降解过程中发挥主要作用. 向反应体系中加入 EDTA 后, BR2 的降解率下降到 $72.51\% \pm 2.58\%$, 说明 h^+ 在 BR2 的降解过程中也发挥一定作用.

结合以上实验结果和文献报道, 在 ZnWO_4 催化超声降解 BR2 过程中, 其作用机理可归纳为: 在超声波照射过程中, 液体中的微小气泡被超声激活而产生的扩大、收缩、膨胀直至崩溃等一系列动力学过程, 即产生空化效应^[14]. 超声产生的空化效应可形成局部热点 (Hot spot), 温度可达到 5000 K 以上, 压力可高达上千个大气压^[15]. 超声空化效应产生的能量可使水分子裂解产生 $\cdot\text{OH}$ (式 1)^[16]. 同时, 在超声照射过程中超声空化效应会导致声致发光 (Sonoluminescence), 当声致发光的能量超过了 ZnWO_4 的带隙能量, 会激发 ZnWO_4 产生电子 (e^-) 和 h^+ (式 2)^[17]. 所产生的 e^- 被 O_2 捕获生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 然后经过一系列的自由基反应产生 $\cdot\text{OH}$ (式 3-6). 所产生的 h^+ 除了能够直接氧化分解 BR2 外, 也能够与 H_2O 反应产生 $\cdot\text{OH}$ (式 7)^[18]. 这些 ROS 及 h^+ 与 BR2 反应, 从而导致其降解 (示意图见图 5).

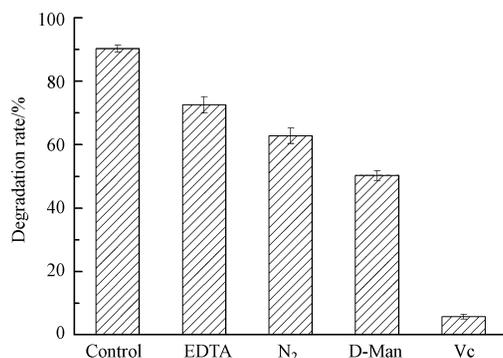
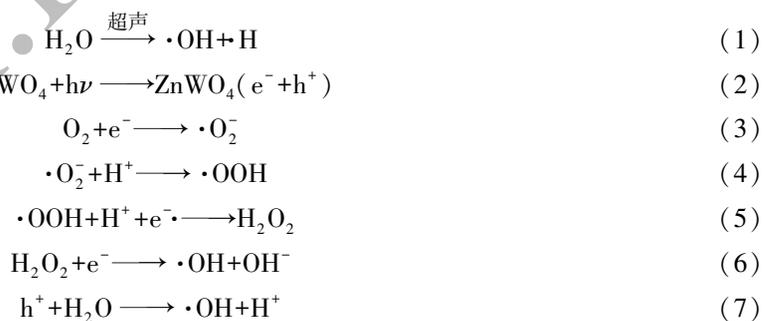


图 4 不同清除剂对 BR2 降解率的影响

Fig.4 The influence of the different scavengers on the degradation ratio of BR2

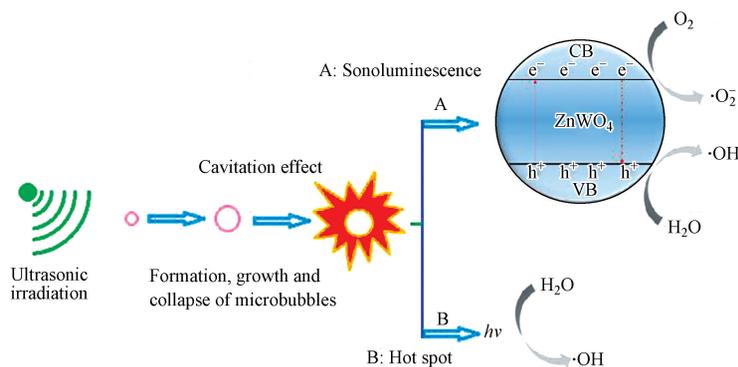


图5 ZnWO₄催化超声降解 BR2 机理示意图

Fig.5 Schematic diagram of sonocatalytic degradation mechanism of BR2 in the presence of ZnWO₄

2.4 ZnWO₄的加入量对 ZnWO₄催化超声降解 BR2 的影响

从图6可以看出,随着 ZnWO₄的加入量从 0.5 g·L⁻¹增加到 1.5 g·L⁻¹,BR2 的降解率逐渐增大.说明随着 ZnWO₄加入量的增多,其与声致发光接触的活性位点也增多,能产生更多的 ROS,使 BR2 有效的降解^[19];当加入量超过 1.5 g·L⁻¹时,降解率逐渐降低,这是由于过量的 ZnWO₄可能引起催化剂的团聚从而减少其表面的活性位点^[20],也可能是过量的催化剂对光的遮蔽和散射作用,使声致发光的利用率降低,从而减弱了催化剂产生 ROS 的能力^[21].

2.5 溶液的初始 pH 值对 ZnWO₄催化超声降解 BR2 的影响

由图7可知,当溶液的初始 pH 值在 1—3 范围内 BR2 的降解率随 pH 值的升高而升高;初始 pH 值在 3—7 范围内 BR2 的降解率处于较高的水平;在初始 pH=7—11 范围内, BR2 的降解率随 pH 值升高而降低.其主要原因是在初始 pH=1—3 和 7—11 范围内,煅烧的 ZnWO₄和 BR2 均带同种电荷,两者之间的排斥力增大,不利于催化超声降解反应的正常进行;当初始 pH 值在 3—7 之间时,二者带相反电荷,相互吸引而促进反应的进行^[22].

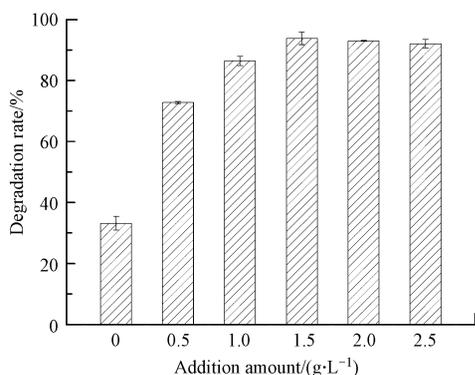


图6 煅烧后 ZnWO₄的加入量对 BR2 降解率的影响

Fig.6 The influence of the addition amount of the calcined ZnWO₄ on the degradation ratio of BR2

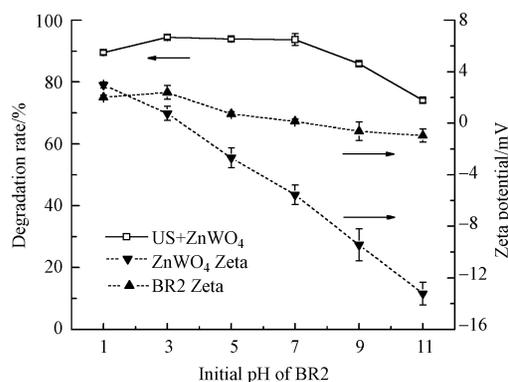


图7 初始 pH 值对 BR2 降解率及 ZnWO₄和 BR2 的 Zeta 电位的影响

Fig.7 The influence of the initial pH of BR2 solution on the degradation ratio of BR2 and the Zeta potential of calcined ZnWO₄ and BR2

2.6 BR2 初始浓度对 ZnWO₄催化超声降解 BR2 的影响

如图8所示,在煅烧后的 ZnWO₄与超声波协同作用下,当 BR2 的初始浓度在 5 mg·L⁻¹至 10 mg·L⁻¹时降解率没有发生显著变化;当高于 10 mg·L⁻¹后,其降解率随浓度的增加而减弱.其原因可能是分子之间以及分子和 ZnWO₄催化剂之间的相互屏蔽作用随着 BR2 溶液浓度的增加而增强,从而限制了由超声空化作用产生的声致发光的传播,进而导致 ROS 产量的降低^[23].另外,在整个染料初始浓度下,加入

ZnWO_4 后 BR2 溶液的降解率明显高于未加入 ZnWO_4 时的降解率,由此可以证明对于降解有机污染物, ZnWO_4 有很好的催化超声活性.

2.7 超声时间对催化超声降解 BR2 的影响及动力学研究

如图 9 所示, BR2 的降解率随超声时间的延长而逐渐增加,说明随着超声时间的延长,体系中产生的 ROS 逐渐增加;加入 ZnWO_4 后 BR2 的降解率明显高于单独超声的降解率,说明 ZnWO_4 有良好的催化活性,在超声的激发下产生了更多的 ROS,从而导致 BR2 更好的降解.采用公式 $-\ln(C_t/C_0) = kt$ 对其实验数据进行动力学研究.结果表明, $-\ln(C_t/C_0)$ 与超声时间 t 均呈现良好线性关系,说明 ZnWO_4 催化超声和单独超声降解 BR2 均符合拟一级反应动力学^[24],其反应速率常数分别为 0.01764 min^{-1} 和 0.00333 min^{-1} .

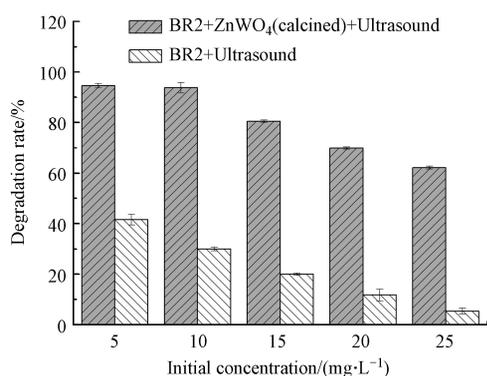


图 8 染料溶液的初始浓度对 BR2 降解率的影响

Fig.8 The influence of the initial concentration of dye on the degradation ratio of BR2

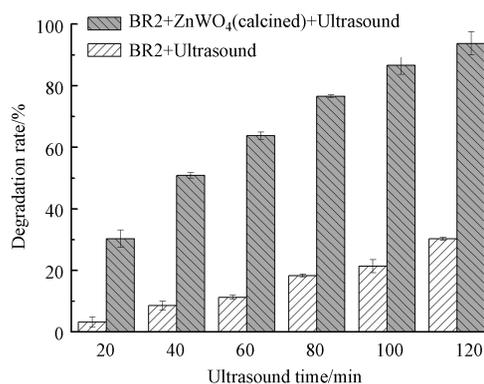


图 9 超声时间对 BR2 降解率的影响

Fig.9 The influence of ultrasonic irradiation time on the degradation ratio of BR2

2.8 ZnWO_4 催化超声降解 BR2 的可重复利用性

在每次降解实验结束后,将使用过的催化剂从溶液中离心分离出来,在烘箱中干燥后,再用于催化超声降解 BR2 溶液.重复利用 5 次对 BR2 的降解率分别为: $88.54\% \pm 0.43\%$ 、 $88.02\% \pm 0.91\%$ 、 $86.74\% \pm 1.72\%$ 、 $85.42\% \pm 0.86\%$ 和 $83.10\% \pm 1.51\%$.可见 BR2 的降解率随着催化剂的重复使用未有明显下降,在重复使用 5 次后,仅下降了 5.44%,表明了 ZnWO_4 具有良好的可重复利用性.

3 结论 (Conclusion)

本文使用水热合成法制备了 ZnWO_4 并进行了煅烧.结果表明,当煅烧温度为 673 K 时, ZnWO_4 具有更好的催化超声降解活性.当煅烧后 ZnWO_4 的加入量为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、BR2 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 7$ 、超声功率为 200 W、超声时间为 120 min、温度为 $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, BR2 的降解率为 $90.23\% \pm 0.93\%$. ZnWO_4 催化超声降解 BR2 的主要原因是 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 h^+ 的产生.结果表明,煅烧可显著提升 ZnWO_4 催化超声降解有机污染物的活性,该研究将为 ZnWO_4 基催化剂的制备及其应用提供研究基础.

参考文献 (References)

- [1] 高博, 刘彬, 王新, 等. 半导体材料联合超声用于降解有机污染物研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(6): 481-488.
GAO B, LIU B, WANG X, et al. Research progress of semiconductor materials combined with ultrasound in degradation of organic pollutants [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2018, 34(6): 481-488 (in Chinese).
- [2] WU X H, ZHOU S, LU X H. Decomposition of black liquor by ultrasound process[J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 2004(Z1): 22-28.
- [3] 张格红, 赵平歌, 廖志鹏, 等. 超声强化铋掺杂氧化铟降解偶氮染料废水[J]. 环境化学, 2016, 35(3): 526-532.
ZHANG G H, ZHAO P G, LIAO Z P, et al. Ultrasonic enhancement of bismuth mixed indium oxide for degradation of azo dye wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(3): 526-532 (in Chinese).

- [4] HE L L, LIU X P, WANG Y X, et al. Sonochemical degradation of methyl orange in the presence of Bi_2WO_6 : Effect of operating parameters and the generated reactive oxygen species [J]. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2016, 33: 90-98.
- [5] 郭喜丰, 肖广全, 马丽莉, 等. 超声波降解四环素类抗生素废水 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4): 1503-1509.
- GUO X F, XIAO G Q, MA L L, et al. Ultrasonic degradation of tetracycline antibiotic wastewater [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(4): 1503-1509 (in Chinese).
- [6] 侯珊, 刘向春. 新型光催化剂钨酸锌的制备及性能改性研究进展 [J]. *材料导报*, 2019, 33(5): 1541-1549.
- HOU S, LIU X C. Progress in preparation and performance modification of new photocatalyst zinc tungstate [J]. *Material Introduction*, 2019, 33(5): 1541-1549 (in Chinese).
- [7] 罗龙京. ZnWO_4 及其复合电极材料的制备与电化学性能的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- LUO L J. Preparation and electrochemical properties of ZnWO_4 and its composite electrode materials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018 (in Chinese).
- [8] 王新, 刘贤平, 王志新, 等. ZnWO_4 催化超声降解偶氮染料酸性铬蓝 K // 中国化学会. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第二十六分会: 环境化学 [C]. 中国化学会: 中国化学会, 2016.
- WANG X, LIU X P, WANG Z X, et al. Sonochemical degradation of C.I. mordant blue K in the presence of ZnWO_4 // Chinese Chemical Association. Abstract of the 30th Academic Conference of China Chemical Association 26th Session: Environmental Chemistry [C]. China Chemical Association: China Chemical Association, 2016 (in Chinese).
- [9] 何玲玲, 高峰伟, 李昱, 等. 钨酸钴催化超声降解模拟日落黄废水的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(11): 1285-1288.
- HE L L, GAO F W, LI Y, et al. Studies on sonocatalytic degradation of simulated sunset yellow wastewater in the presence of CoWO_4 [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(11): 1285-1288 (in Chinese).
- [10] DESESSO J M, SCIALLI A R, GOERINGER G C. D-mannitol, a specific hydroxyl free radical scavenger, reduces the developmental toxicity of hydroxyurea in rabbits [J]. *Teratology*, 1994, 49: 248-259.
- [11] DING P, DI J, CHEN X, et al. Partially etched $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ by metal chloride for enhanced reactive oxygen species generation: A tale of two strategies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 325-333.
- [12] YU T, BAI J, HU K, et al. The effect of free radical scavenger and antioxidant on the increase in intracellular adriamycin accumulation induced by ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, 10: 33-35.
- [13] HASSANI A, EGHBALI P, METIN Ö. Sonocatalytic removal of methylene blue from water solution by cobalt ferrite/mesoporous graphitic carbon nitride ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$) nanocomposites: Response surface methodology approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 32140-32155.
- [14] MAHDAVI R, TALESH S S A. Enhancement of ultrasound-assisted degradation of Eosin B in the presence of nanoparticles of ZnO as sonocatalyst [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2019, 51: 230-240.
- [15] ADEWUYI Y G. Sonochemistry in environmental remediation. 2. Heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 8557-8570.
- [16] EGHBALI P, HASSANI A, SÜNDÜ B, et al. Strontium titanate nanocubes assembled on mesoporous graphitic carbon nitride ($\text{SrTiO}_3/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$): Preparation, characterization and catalytic performance [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111208.
- [17] YAO Y, SUN M, YUAN X, et al. One-step hydrothermal synthesis of N/Ti^{3+} co-doping multiphase $\text{TiO}_2/\text{BiOBr}$ heterojunctions towards enhanced sonocatalytic performance [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2018, 49: 69-78.
- [18] REN H T, YANG Q. Fabrication of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ with enhanced photocatalytic performances for dye pollutants degradation by a pH-induced method [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 530-538.
- [19] KHATAEE A, FATHINIA S, FATHINIA M. Production of pyrite nanoparticles using high energy planetary ball milling for sonocatalytic degradation of sulfasalazine [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 904-915.
- [20] FARHADI S, SIADATNASAB F, KHATAEE A. Ultrasound-assisted degradation of organic dyes over magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{ZnS}$ core-shell nanocomposite [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 298-309.
- [21] SOLTANI R D C, MIRAFTABI Z, MAHMOUDI M, et al. Stone cutting industry waste-supported zinc oxide nanostructures for ultrasonic assisted decomposition of an anti-inflammatory non-steroidal pharmaceutical compound [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2019, 58: 104669.
- [22] GHOLAMI P, DINPAZHOH L, KHATAEE A, et al. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120742.
- [23] ACISLI O, KHATAEE A, SOLTANI R D C, et al. Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 210-218.
- [24] CHEN C R, ZENG H Y, YI M Y, et al. Fabrication of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ decorated ZnAl-layered double hydroxide with enhanced visible light photocatalytic activity for tetracycline degradation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 172: 423-431.