

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.23.011

C/ZnO/BiOI的制备及其光催化头孢他啶性能

刘志生¹, 王建辉¹, 杨海鹏², 谭冲², 左金龙², 曲智¹,
张小雨¹

(1. 吉林建筑大学 市政与环境工程学院, 吉林 长春 130118; 2. 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 以乙酸锌、氢氧化钠为原料,采用水热法制备纳米级ZnO,然后以葡萄糖为碳源,制备C/ZnO纳米材料,再采用超声方法将事先制备好的BiOI与C/ZnO进行复合,得到了三元复合材料C/ZnO/BiOI。采用X-射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、X-射线光电子能谱分析仪(XPS)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、光致发光光谱仪(PL)等对样品进行表征。结果表明,C/ZnO/BiOI三元复合催化剂的结晶性好,纯度高。交错的晶格条纹显示出ZnO与BiOI之间形成了异质结。异质结延缓了电子与空穴的结合,同时C良好的电荷传导性加速了载流子传输效率,极大地提高了光催化活性。在汞灯模拟太阳光条件下,C/ZnO/BiOI对头孢他啶的降解率在180 min内达到了98.52%,相比于ZnO提高了51.07%。

关键词: 光催化; 氧化锌; 碳; 碘氧化铋; 头孢他啶

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)23-0075-08

Preparation of C/ZnO/BiOI and Its Photocatalytic Property for Cefprozil

LIU Zhi-sheng¹, WANG Jian-hui¹, YANG Hai-peng², TAN Chong², ZUO Jin-long²,
QU Zhi¹, ZHANG Xiao-yu¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China; 2. School of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: Nano-ZnO was prepared by hydrothermal method with zinc acetate and sodium hydroxide as raw materials, and then nano-C/ZnO was prepared with glucose as carbon source. The prepared BiOI was compounded with C/ZnO by ultrasonic method to obtain ternary composite C/ZnO/BiOI. The C/ZnO/BiOI samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis) and photoluminescence (PL). The ternary composite catalyst C/ZnO/BiOI had good crystallinity and high purity. The interlaced lattice fringes showed that there were heterojunctions between ZnO and BiOI. The heterojunction delayed the binding of electrons and holes, and the good charge conductivity of C accelerated the carrier transport efficiency and greatly improved the photocatalytic activity. Under the simulated sunlight created by mercury lamp, C/ZnO/BiOI demonstrated degradation

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20200403007SF)

通信作者: 左金龙 E-mail: mdjzjl@163.com

rate of 98.52% for ceftazidime within 180 min, which was 51.07% higher than that of ZnO.

Key words: photocatalysis; zinc oxide; carbon; iodine bismuth oxide; ceftazidime

抗生素是指由微生物和高等动植物产生的一类次级代谢产物^[1],主要包括青霉素类抗生素、头孢菌素类抗生素、四环素类抗生素、甲硝唑类抗生素等,在头孢菌素类抗生素中头孢他啶较为常见^[2-3]。头孢他啶在畜牧业及医疗业已被广泛使用,它的排放不仅会对动物、微生物产生影响,还会对人类赖以生存的水环境产生破坏,因此如何去除水环境中的头孢他啶已逐渐成为研究热点。目前,常见处理头孢他啶的方法有吸附法、高级氧化法、光催化法等^[4],其中光催化法因绿色环保、高效、低成本等优点被广泛关注。

氧化锌(ZnO)是一种重要的半导体光催化剂,具有六边纤锌矿、立方闪锌矿和比较少见的八面体三种晶体结构^[5]。ZnO成本低、化学性质稳定、无毒,是一种环保材料,但是其具有载流子复合较快、对可见光响应较弱等缺点^[6-7]。因此,对氧化锌进行改性显得尤为重要。碳元素具有类石墨的 sp^2 杂化和类金刚石的 sp^3 杂化,其中 sp^2 杂化在制备光催化材料上具有促进电荷转移的巨大潜力。因此,将碳与ZnO进行复合可以有效抑制载流子复合,提高光催化效率。Leichtweis等^[8]以山核桃壳衍生的生物碳和氧化锌为原料,通过机械混合及氮气热解的方法制备了高效、低成本的C/ZnO复合材料,在紫外光照射67 min后对活性红97(RR97)的降解率就达到了100%;Wang等^[9]制备了以生物炭(BC)为载体的纳米级氧化锌,在可见光照射下,120 min时C/ZnO对亚甲基蓝的降解率达到了61.6%,有效提高了ZnO的光催化活性;Xia等^[10]制备了钨修饰的rGO/ZnO,用于可见光下高效检测 CH_4 ,发现在470 nm可见光照射下,该材料对 CH_4 的传感性能最好,这与rGO优异的电荷转移性有关。尽管C/ZnO比单一ZnO的光催化效果好,但是其对可见光响应较弱,光催化效果尚待提高。碘氧化铋(BiOI)是一种相对窄带隙的半导体材料,带隙为1.8 eV,具有良好的可见光响应性能^[11-13]。据报道^[14],将BiOI与半导体进行复合,能扩宽其可见光响应范围并形成异质,从而提高光催化活性。因此,将BiOI与ZnO进行复合来提高其光催化活性是一种理想方法。

笔者采用水热-超声法制备了C/ZnO/BiOI复合材料,以头孢他啶为目标污染物,以250 W汞灯为光源测试该样品的光催化活性。通过X-射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X-射线光电子能谱分析仪(XPS)、光致发光光谱仪(PL)等表征手段阐述了C、BiOI对复合材料光催化性能的影响,分析了C、BiOI对ZnO的改性机理,旨在为ZnO在光催化方面的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验试剂主要包括二水合乙酸锌、无水乙醇、聚乙二醇4000、氢氧化钠、葡萄糖、碘化钾、硝酸铋 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ 、乙二醇;头孢他啶产自浙江巨泰药业有限公司;实验用水为蒸馏水。

1.2 催化剂的制备

ZnO纳米粒子的制备:采用水热法制备ZnO纳米粒子。将1.317 g二水合乙酸锌加入100 mL蒸馏水中,磁力搅拌10 min直至溶解,然后加入1 g聚乙二醇4000,磁力搅拌10 min(A液)。B液为0.2 mol/L的NaOH溶液。将B液缓慢加入A液中,用pH计测定溶液pH,直至pH为12,将混合液剧烈搅拌30 min,随后转移至聚四氟乙烯反应釜中,于180 °C烘箱中反应3 h,待反应釜冷却至室温后收集样品,将样品用蒸馏水和无水乙醇清洗数次,所得样品在70 °C烘箱中干燥4 h,随后于300 °C下煅烧,得到ZnO样品。

C/ZnO材料的制备:C/ZnO纳米粒子的制备方法与ZnO纳米粒子的制备方法类似,区别在于向A液中加入1.025 g葡萄糖。

BiOI的制备:将0.97 g $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ 和0.332 g碘化钾加入到100 mL蒸馏水中,随后加入20 mL乙二醇溶液,磁力搅拌均匀,随后缓慢滴加20 mL蒸馏水,搅拌60 min后经抽滤、洗涤处理后留下固体颗粒,烘干备用。将烘干收集的样品置于100 mL烧杯中,加入60 mL蒸馏水,超声3 h,所得样品经蒸馏水洗涤3次,于60 °C烘箱烘干后得到BiOI样品。

C/ZnO/BiOI的制备:本研究采用超声法制备C/ZnO/BiOI。将0.8 g的C/ZnO溶于20 mL蒸馏水中

(C液),将0.27 g BiOI溶于20 mL蒸馏水中(D液),随后将C液逐滴加入到D液中,超声4 h,离心后于70 °C烘箱中烘干,即得C/ZnO/BiOI样品。

1.3 催化剂的表征

采用XRD分析样品的物相组成,采用SEM和TEM观察样品形貌,采用XPS确定样品所含的元素种类及化学键、官能团,采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析样品结构组成,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)分析样品紫外光谱,采用PL测定样品的光致发光光谱。

1.4 光催化活性评价方法

以20 mg/L的头孢他啶溶液为目标污染物、250 W汞灯为光源分析样品的光催化活性。在100 mL石英烧杯中依次加入100 mL浓度为20 mg/L的头孢他啶溶液与1 g/L样品,保持光源距离烧杯壁10 cm。首先在暗环境中避光搅拌30 min,随后打开光源,每隔30 min取样1次,共取样6次,经离心后测定吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相组成分析

ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI材料的XRD图谱如图1所示。

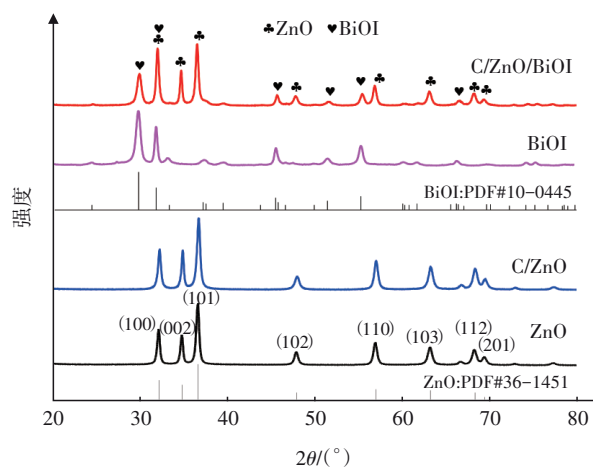


图1 ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI材料的XRD图谱

Fig.1 XRD spectrum of ZnO, C/ZnO and C/ZnO/BiOI composite materials

从图1可知,ZnO在 2θ 为 31.9° 、 34.6° 、 36.5° 、 47.7° 、 56.6° 、 63.0° 、 67.8° 、 69.1° 处出现衍射峰,与六方纤锌矿结构的ZnO标准卡(PDF#36-1451)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(201)晶面能够一一对应^[15]。在C/ZnO样品中,并没

有发现C的衍射峰,可能是制备的样品中C以无定型相存在的缘故^[16-17]。对于C/ZnO/BiOI样品,除了之前发现的衍射峰外,还在 2θ 为 29.6° 、 31.9° 、 45.4° 、 51.3° 、 55.1° 、 66.3° 处发现了新的衍射峰,分别对应于四方晶系BiOI标准卡(PDF#10-0445)的(102)、(110)、(104)、(114)、(212)和(214)晶面。C/ZnO/BiOI样品的衍射峰对称、尖锐且没有出现其他杂质,说明制备的样品结晶性强、纯度好。在引入C、BiOI后,ZnO的晶体结构并没有发生改变,只是位于 31.9° 处的衍射峰增强,这是ZnO的(100)晶面与BiOI的(110)晶面发生叠加的缘故。

2.2 催化剂的微观形貌分析

图2为ZnO、C/ZnO、BiOI和C/ZnO/BiOI的SEM照片。可以看出,ZnO材料呈现出纳米球状,大小不一,平均粒径约为38 nm,有轻微的团聚现象;C/ZnO与ZnO形貌相似,只是粒径略有减小,这可能是碳元素的加入抑制了ZnO晶粒生长的原因;BiOI为长条形柱状结构;从C/ZnO/BiOI样品的SEM照片可以看到球状的C/ZnO与柱状的BiOI,且C/ZnO生长在BiOI表面。

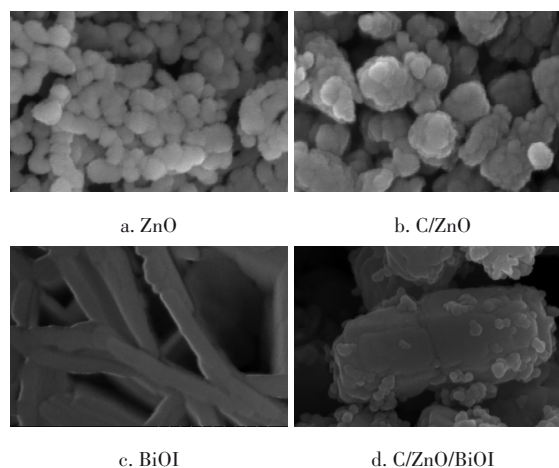


图2 ZnO、C/ZnO、BiOI和C/ZnO/BiOI的SEM照片

Fig.2 SEM photos of ZnO, C/ZnO, BiOI and C/ZnO/BiOI

通过能谱仪(EDS)分析了C/ZnO/BiOI样品的元素组成及含量,结果如图3所示。不考虑预处理过程中Au及Cu的影响,可以看出在C/ZnO/BiOI样品中,仅存在Zn、O、C、Bi、I元素。5种元素的原子百分比分别为35.70%、43.74%、7.37%、6.57%、6.62%,可见Bi与I的比例约为1:1,而O元素的比例高于Zn元素和Bi元素(或者I元素)的和,这可能是空气中CO₂和材料表面吸附氧的影响。表面吸附

氧能够影响光催化反应中活性基团的产出率,这也是光催化活性提高的原因^[18]。

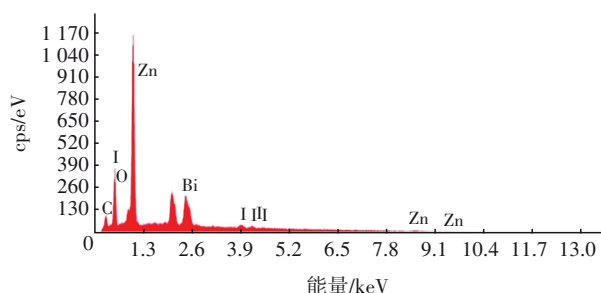
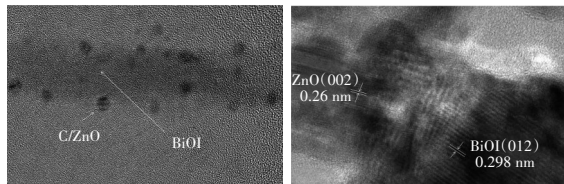


图3 C/ZnO/BiOI的EDS能谱

Fig.3 EDS spectrum of C/ZnO/BiOI

图4为C/ZnO/BiOI的TEM和高分辨率投射电镜(HRTEM)图像。图4(a)显示了C/ZnO/BiOI的微观结构,可以看到长条形片层状的BiOI与球状的C/ZnO,这与SEM照片一致。从图4(b)可以看出,ZnO(002)晶面的晶格间距约为0.26 nm;BiOI(200)晶面的晶格间距约为0.298 nm。晶格条纹之间平滑、交错,这说明ZnO和BiOI形成了异质结,异质结的形成可以延长载流子寿命,抑制电子-空穴对的复合,从而增强光催化活性^[19]。



a. TEM图像

b. HRTEM图像

图4 C/ZnO/BiOI的TEM和HRTEM图像

Fig.4 TEM and HRTEM images of C/ZnO/BiOI

2.3 催化剂的元素组成分析

图5为ZnO、C/ZnO、C/ZnO/BiOI的XPS图谱。从图5(a)可知,3种样品中均含有Zn、O和C元素。除此之外,C/ZnO/BiOI样品中还存在Bi、I元素,且未发现其他杂质,说明各样品均制备成功。图5(b)为Zn 2p的XPS高分辨率图谱,可见出现了两组特征峰,其中1 043.7、1 044.2、1 044.4 eV处的特征峰为Zn 2p_{1/2};1 020.6、1 021.1、1 021.4 eV处的特征峰归因于Zn 2p_{3/2}^[20]。相比于ZnO,其余样品的吸收峰向结合能高的方向偏移,说明C/ZnO、C/ZnO/BiOI中Zn对电子的吸收能力增强^[21]。图5(c)为O 1s的XPS高分辨图谱,其中529.8、530.2 eV处的特征峰对应Zn—O^[20],530.8 eV处的特征峰对应Bi—O^[22],而531.5 eV处的峰则对应表面缺氧区域中的一OH基

团^[23]。图5(d)为C 1s的XPS高分辨率图谱,其中284.7、284.5、284.8 eV的峰属于sp²杂化碳。图5(e)为Bi 4f的XPS高分辨率图谱,其中143.8 eV处的特征峰对应于Bi 4f 5/2,158.5 eV的特征峰对应于Bi 4f 7/2^[24]。图5(f)为I 3d的XPS高分辨率图谱,其中630.2 eV的特征峰对应于I 3d 3/2,618.2 eV的特征峰对应于I 3d 5/2^[19]。

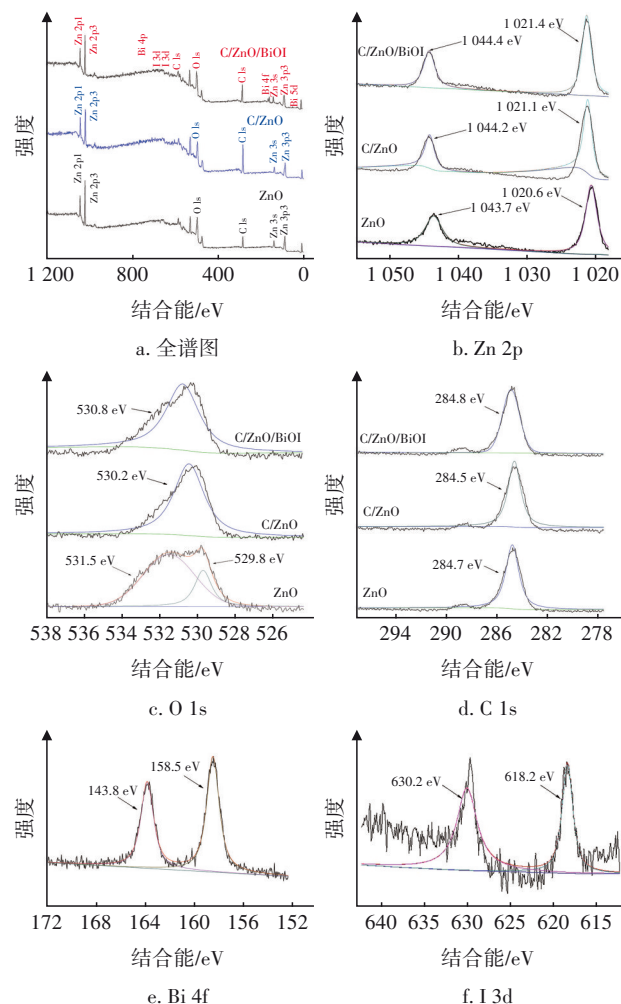


图5 ZnO、C/ZnO、C/ZnO/BiOI的XPS图谱

Fig.5 XPS spectra of ZnO, C/ZnO and C/ZnO/BiOI

2.4 催化剂的官能团分析

图6为ZnO、C/ZnO、C/ZnO/BiOI的FTIR图谱。由图6(a)可知,三种样品均在3 480和1 635 cm⁻¹附近出现伸缩峰,分别归因于吸附在样品表面水中的O—H和CO₂中的C=O;443和492 cm⁻¹附近的吸收峰对应于Zn—O的伸缩振动;C/ZnO和C/ZnO/BiOI位于1 075 cm⁻¹处的吸收峰对应于C—OH的伸缩振动,而C/ZnO/BiOI在509 cm⁻¹处的吸收峰归因于Bi—O的伸缩振动。综上可知,本研究成功制备出

了C/ZnO/BiOI。C/ZnO/BiOI中Zn—O的伸缩振动有所减弱,这可能是由于ZnO与其他物质形成异质结的缘故。

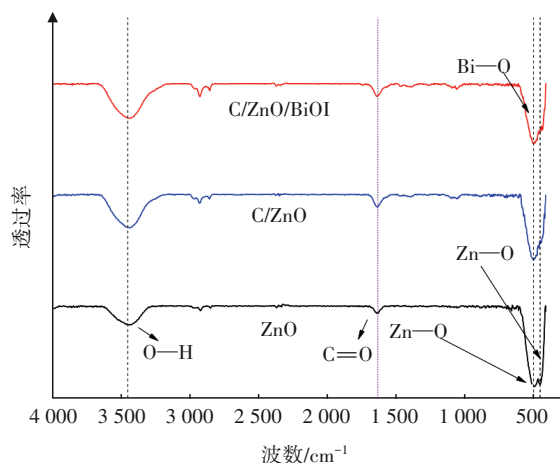


图6 ZnO、C/ZnO、C/ZnO/BiOI的FTIR图谱

Fig.6 FTIR spectra of ZnO, C/ZnO and C/ZnO/BiOI

2.5 催化剂的光学性质分析

图7为ZnO、C/ZnO、C/ZnO/BiOI的UV-Vis图谱和光学带隙图。

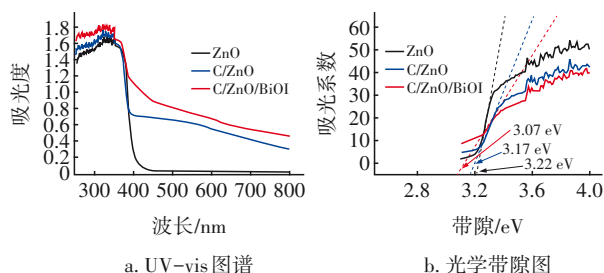


图7 ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI的UV-Vis图谱和光学带隙图

Fig.7 UV-Vis spectra and estimated band gap of ZnO, C/ZnO and C/ZnO/BiOI

从图7(a)可以看到,ZnO的吸收峰主要集中在紫外光范围,而复合C及BiOI后,C/ZnO/BiOI材料的光响应提高到了465 nm附近,属于可见光范围。通过式(1)^[25]计算样品的禁带宽度,结果如图7(b)所示。从图7(b)可以看出,ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI的禁带宽度分别为3.22、3.17、3.07 eV。各样品的禁带宽度逐渐减小,说明C和BiOI的加入能够拓宽样品的光响应范围并减小样品的带隙。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中: α 为吸光指数; h 为普朗克常数; ν 为入射光频率; A 为常数; E_g 为禁带宽度; n 的大小与半导体材料类型有关(半导体材料为直接带隙时, $n=1/2$;当半导体材料为间接带隙时, $n=2$)。

2.6 催化剂的界面电荷转移分析

激发波长为325 nm处ZnO、C/ZnO、C/ZnO/BiOI的PL图谱如图8所示。可以看出,ZnO在410 nm附近出现了发射峰,属于可见光范围,发射峰的存在归因于缺陷引起的相关发射,如氧空位(V_o)、氧填隙(O_i)、锌空位(V_{zn})和锌填隙(Zn_i)^[20]。与ZnO光催化材料相比,C/ZnO和C/ZnO/BiOI的发射峰强度都有所减弱,且均发生一定的蓝移,这说明三元复合材料中电子-空穴对的复合被抑制,光催化活性有所增强。

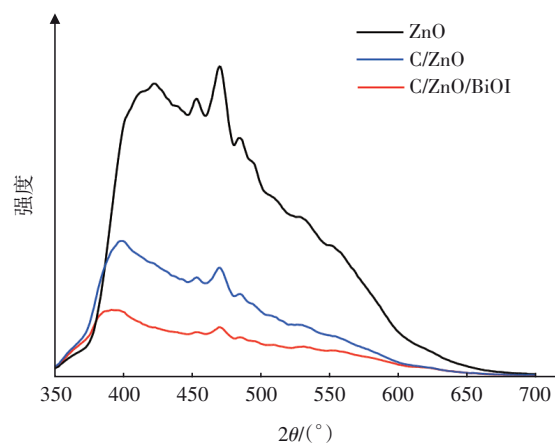


图8 ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI的PL图谱

Fig.8 PL spectra of ZnO, C/ZnO and C/ZnO/BiOI

2.7 催化剂光催化性能测试

图9为ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI催化降解头孢他啶的效果。

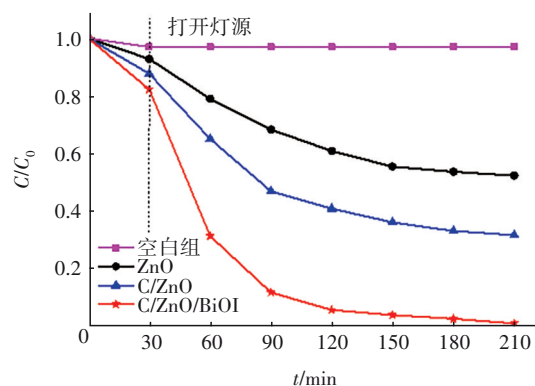


图9 ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI催化降解头孢他啶的效果

Fig.9 Effect of ZnO, C/ZnO and C/ZnO/BiOI on ceftazidime degradation

从图9可以看出,在前30 min的暗反应阶段,各样品处于吸附状态,对头孢他啶溶液的吸附量较少。随着可见光照射时间的增加,空白组头孢他啶

的吸附量无明显变化,而其他组对头孢他啶均有降解效果;ZnO、C/ZnO和C/ZnO/BiOI组在150 min时,对头孢他啶的降解开始减弱;210 min时,各实验组均达到了平衡状态。ZnO组对头孢他啶溶液的降解效果相对较差,210 min时降解率达到了47.45%,而C/ZnO和C/ZnO/BiOI组的降解率分别为67.98%和98.52%,比ZnO组分别提高20.53%和51.07%。可见,C、BiOI的加入改善了ZnO的光催化性能,明显提升了光催化降解头孢他啶的效果。

2.8 光催化机理分析

在C/ZnO/BiOI光催化降解头孢他啶过程中,自由基捕获剂对降解效果的影响如图10所示。其中对苯醌(BZQ)为 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂,异丙醇(IPA)为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{-EDTA}$)为空穴(h^+)捕获剂。可以看出,在加入BZQ、 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 、IPA后,头孢他啶的降解率分别为39.18%、57.10%、89.68%,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 在光催化过程中起主要作用, $\cdot\text{OH}$ 对C/ZnO/BiOI的光催化反应影响较小。

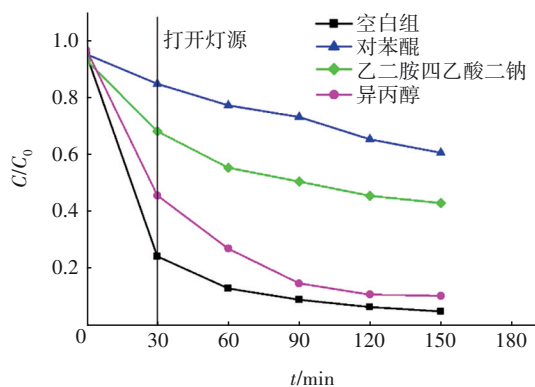


图10 自由基捕获剂对头孢他啶降解效果的影响

Fig.10 Effect of free radical scavenger on ceftazidime degradation

根据式(2)、(3)计算ZnO及BiOI的导带(CB)和价带(VB)。

$$E_{\text{CB}} = \chi - E^{\circ} + 0.5E_{\text{g}} \quad (2)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (3)$$

式中: χ 为半导体的绝对电负性; E° 为氢标度上的自由电子能量,取4.5 eV; E_{g} 为半导体的带隙能量; E_{CB} 为导带能量; E_{VB} 为价带能量。

经计算,ZnO的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为-0.3和2.9 eV;BiOI的分别为0.8和2.6 eV。C/ZnO/BiOI光催化机理如图11所示。ZnO为n型半导体材料^[26],BiOI为p型半导体材料,当二者接触时会形成p-n型异质

结^[27]。异质结的形成会在ZnO与BiOI之间形成一个内部电场,直至二者的费米能级达到平衡。在可见光的照射下,BiOI导带的电子会跃迁到ZnO导带,并在价带上留下空穴,而C良好的电荷传导性会加速这一进程,最终大量的电子与 O_2 发生反应,生成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$;此外,ZnO价带的电位高于BiOI,ZnO价带上的空穴会转移到BiOI价带上,空穴会与 H_2O 反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 。这样电子聚集在ZnO的导带上而空穴聚集在BiOI的价带上,抑制了电子-空穴对的复合,从而提高了C/ZnO/BiOI的光催化活性。

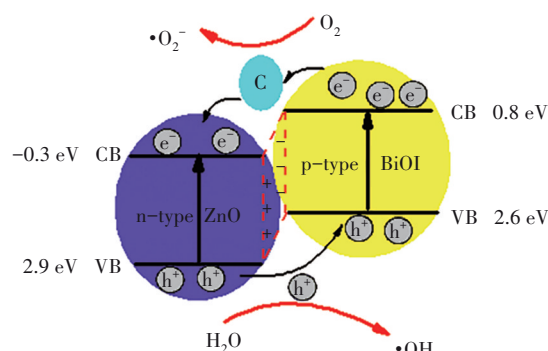


图11 C/ZnO/BiOI的光催化机理

Fig.11 Photocatalytic mechanism of C/ZnO/BiOI

3 结论

① XRD与XPS结果表明,本研究成功制备出了C/ZnO/BiOI复合材料,且通过SEM观察到该复合材料为球状的C/ZnO生长在柱状的BiOI表面;TEM结果证明,ZnO与BiOI之间形成了异质结,异质结的形成有利于载流子的运输,提高了光催化活性。

② 自由基捕获实验表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 为光催化降解头孢他啶的主要活性基团;在光催化降解头孢他啶的过程中,C/ZnO/BiOI表现出较好的光催化活性,同等条件下对头孢他啶的降解率较ZnO高出51.07%。

③ C/ZnO/BiOI复合材料光催化活性的增强归因于C良好的电荷传导性以及ZnO与BiOI形成的异质结,C/ZnO/BiOI复合体系的构建具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 田吉宸,曾颖,舒兴权,等.水环境中抗生素污染现状 & 环境效应研究进展[J].广东化工,2021,48(16):150-151,189.

- TIAN Jichen, ZENG Ying, SHU Xingquan, *et al.* Research progress on current pollution status and environmental effects of antibiotics in water environment [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48 (16): 150-151, 189 (in Chinese).
- [2] LIU X, WANG Z, ZHANG L, *et al.* Inconsistent seasonal variation of antibiotics between surface water and groundwater in the Jiangnan Plain: risks and linkage to land uses [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 33(11): 102-113.
- [3] 王晓娟, 年夫照, 夏运生, 等. 抗生素使用现状及其在生态环境系统的行为研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2020(6): 286-292.
- WANG Xiaojuan, NIAN Fuzhao, XIA Yunsheng, *et al.* Current status of antibiotic use and its behavior in ecological system [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2020(6): 286-292 (in Chinese).
- [4] 杨婷婷, 陈星, 陈长斌, 等. CeO₂/g-C₃N₄光催化-芬顿高效降解盐酸强力霉素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2576-2587.
- YANG Tingting, CHEN Xing, CHEN Changbin, *et al.* Efficient degradation of doxycycline hydrochloride by CeO₂/g-C₃N₄ through photocatalysis-Fenton [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15 (8): 2576-2587 (in Chinese).
- [5] MAO Y Q, LI Y H, ZOU Y J, *et al.* Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnO micro/nanostructures [J]. Ceramics International, 2019, 45 (2): 1724-1729.
- [6] PHIN H Y, ONG Y T, SIN J C. Effect of carbon nanotubes loading on the photocatalytic activity of zinc oxide/carbon nanotubes photocatalyst synthesized via a modified sol-gel method [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(3): 103222.
- [7] ZHANG Y G, WEI Y Q, LI H P, *et al.* Simple fabrication of free-standing ZnO/graphene/carbon nanotube composite anode for lithium-ion batteries [J]. Materials Letters, 2016, 184: 235-238.
- [8] LEICHTWEIS J, SILVESTRI S, CARISSIMI E. New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis [J]. Biomass and Bioenergy, 2020, 140: 105648.
- [9] WANG S S, ZHOU Y X, HAN S W, *et al.* Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/biochar nanocomposites: enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Chemosphere, 2018, 197: 20-25.
- [10] XIA Y, WANG J, XU L, *et al.* A room-temperature methane sensor based on Pd-decorated ZnO/rGO hybrids enhanced by visible light photocatalysis [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 304: 127334.
- [11] AMIRI O, BEDHKAR F, AHMED S S, *et al.* Hierarchical p-BiOI/n-BiPO₄ heterojunction nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic desulfurization of thiophene under mild conditions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 46 (9): 6547-6560.
- [12] CAO J, LIN B Y, LI H L, *et al.* Highly improved visible light photocatalytic activity of BiPO₄ through fabricating a novel p-n heterojunction BiOI/BiPO₄ nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 482-488.
- [13] CUI Z K, SI M M, ZHENG Z, *et al.* Preparation and characterization of Ag₃PO₄/BiOI composites with enhanced visible light driven photocatalytic performance [J]. Catalysis Communications, 2013, 42 (3): 121-124.
- [14] WANG Y H, ZHANG L N, CUI K, *et al.* Solar driven electrochromic photoelectrochemical fuel cells for simultaneous energy conversion, storage and self-powered sensing [J]. Nanoscale, 2018, 10(7): 3421-3428.
- [15] 朱晓东, 王娟, 马洋, 等. 热处理对Ag-ZnO异质结构光催化性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34 (10): 770-776.
- ZHU Xiaodong, WANG Juan, MA Yang, *et al.* Influence of heat treatment on photocatalytic activity of Ag-ZnO heterostructure [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34 (10): 770-776 (in Chinese).
- [16] LIU C, DONG S S, CHEN Y G. Enhancement of visible-light-driven photocatalytic activity of carbon plane/g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite by improving heterojunction contact [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 706-718.
- [17] DING D L, LAN W, YANG Z W, *et al.* A simple method for preparing ZnO foam/carbon quantum dots nanocomposite and their photocatalytic applications [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 47: 25-31.
- [18] 刘昊. Ag@AgBr/ZnO的制备及光催化氧化性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2020.

- LIU Hao. Preparation of Ag@AgBr/ZnO and Its Photocatalytic Oxidation Performance [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2020(in Chinese).
- [19] ZHANG C J, FEI W H, WANG H Q, *et al.* p-n heterojunction of BiOI/ZnO nanorod arrays for piezo-photocatalytic degradation of bisphenol A in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123109.
- [20] MOU H Y, SONG C X, ZHOU Y H, *et al.* Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 565-573.
- [21] 张理元, 尤佳, 董志红, 等. Ag修饰氟化二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(10): 1898-1906, 1919.
- ZHANG Liyuan, YOU Jia, DONG Zhihong, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of Ag modified fluorinated titanium dioxide [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(10): 1898-1906, 1919(in Chinese).
- [22] 刘勇, 咎佳慧, 陈莹, 等. Ag/Bi₂WO₆复合材料的制备及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(8): 1499-1505.
- LIU Yong, ZAN Jiahui, CHEN Ying, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of Ag/Bi₂WO₆ composites [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(8): 1499-1505(in Chinese).
- [23] SHI L, LIANG L, MA J, *et al.* Highly efficient visible light-driven Ag/AgBr/ZnO composite photocatalyst for degrading Rhodamine B [J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 3495-3502.
- [24] 李小燕, 何登武, 李冠超, 等. Bi₂O₃-Bi₂WO₆直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2646-2654.
- LI Xiaoyan, HE Dengwu, LI Guanchao, *et al.* Preparation and characterization of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2646-2654 (in Chinese).
- [25] 赵杰, 王婷, 梁芯芯, 等. Ga₂O₃/Pt/GaPO₄“Z”型光催化体系构建及其性能[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(4): 66-72, 89.
- ZHAO Jie, WANG Ting, LIANG Xinxin, *et al.* Construction of Ga₂O₃/Pt/GaPO₄ “Z” scheme photocatalyst system and its performance [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2021, 39(4): 66-72, 89(in Chinese).
- [26] 华方霞. 半导体导带能级电位对Ag@AgX/半导体复合材料光催化性能影响研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- HUA Fangxia. Effect of Semiconductor Conduction Band on the Photocatalytic Property of Ag@AgX/Semiconductor Composite [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016(in Chinese).
- [27] 郭冀峰, 李靖, 孙泽鑫, 等. Ag₃PO₄/Cu-BiVO₄ p-n异质结的制备及其增强可见光催化降解四环素性能[J]. 中国环境科学, 2022, 42(1): 146-159.
- GUO Jifeng, LI Jing, SUN Zexin, *et al.* Synthesis of Ag₃PO₄/Cu-BiVO₄ p-n heterojunction and enhancement of its visible-light photocatalytic degradation of tetracycline [J]. China Environmental Science, 2022, 42(1): 146-159(in Chinese).

作者简介:刘志生(1972-),男,吉林长春人,博士,正高级工程师,主要研究方向为水污染控制与资源化利用。

E-mail:chinalzs@163.com

收稿日期:2022-07-22

修回日期:2022-10-13

(编辑:任莹莹)