

HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料的制备及其在氯四环素光催化降解中的应用

张海楠¹, 左士祥¹, 刘文杰¹, 李霞章¹, 姚超^{1,2*}

(1.常州大学,江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心,江苏常州 213164;

2.常州大学盱眙凹土研发中心,江苏盱眙 211700)

摘要:利用两步反应制备了 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料,并通过 X 射线衍射仪、透射电镜、扫描电镜、紫外-可见漫反射光谱仪等对复合材料的结构形貌、化学成分以及光学性能进行了表征,并利用氯四环素(CTC)在水相中的光催化降解对制备的样品进行光催化活性的评价。结果表明,TiO₂ 粒子均匀地吸附在 HNTs 的表面,MoS₂ 的引入成功地扩大了 TiO₂ 的光响应范围;与单半导体 MoS₂ 和二元复合材料 HNTs/TiO₂ 相比,三元复合材料 HNTs/TiO₂/MoS₂ 具有更高的光催化活性。HNTs/TiO₂/MoS₂ 三元结构经过 4 次循环后显示出良好的光稳定性。

关键词: HNTs/TiO₂/MoS₂; 氯四环素; 光催化; 异质结; 协同作用

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0122-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.026

Preparation of halloysite nanotube/TiO₂/MoS₂ composite and its application in photocatalytic degradation of chlorotetracycline

ZHANG Hai-nan¹, ZUO Shi-xiang¹, LIU Wen-jie¹, LI Xia-zhang¹, YAO Chao^{1,2*}

(1.Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Xuyi R&D Center of Attapulgit Applied Technology, Changzhou University, Xuyi 211700, China)

Abstract: Halloysite nanotube/TiO₂/MoS₂ composites (HNTs/TiO₂/TiO₂) are successfully prepared by a simple two-step reaction. The structure, chemical composition and optical properties of the composites are investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, respectively. Photocatalytic degradation of chlorotetracycline (CTC) in aqueous phase is used to evaluate the photocatalytic activity of the prepared samples. Results show that TiO₂ nanoparticles are loaded on the surface of HNTs uniformly and the addition of MoS₂ successfully expands the light response range of TiO₂. The ternary composite HNTs/TiO₂/MoS₂ has higher photocatalytic activity than the single semiconductor MoS₂ and the binary composite HNTs/TiO₂. HNTs/TiO₂/MoS₂ ternary structure can be regenerated by washing and drying for more than four times, which is useful for practical applications.

Key words: HNTs/TiO₂/MoS₂; chlorotetracycline; photocatalysis; heterojunction; synergistic effect

目前,利用太阳能进行多相光催化是一种能够替代传统环境保护和修复的方法,尤其在去除废水中有害有机化合物方面有着很好的应用前景^[1-4]。为了得到更高的可见光利用率,目前主要研究有两个方面:摸索能够产生可见光响应的新型催化剂,即开发窄带的半导体材料;对禁带宽度较宽的半导体进行优化、改性,开发其可见光响应性能,如金属或非金属的掺杂^[5-6]、半导体的复合^[7-8]、染料敏化^[9]、形貌控制等^[10-11]。根据以往的报道^[12-13],与单个

半导体相比,半导体复合能够增加光响应范围,从而提高光催化剂的活性,不同类型的半导体进行复合能够得到这种异质结复合光催化剂^[14]。

锐钛矿二氧化钛以其催化活性较高、性能比较稳定、廉价易得、绿色环保等优点,成为一种较为理想的光催化材料。然而二氧化钛纳米粒子易聚集、易失活,严重制约了其实际的应用。

HNTs 纳米管具有较高的比表面积、较多的酸性活位点等优点,成为研究催化剂载体的热点之

收稿日期:2019-09-05;修回日期:2020-05-05

基金项目:江苏省重点研发计划(BE2018649, BE2018100);“江苏省六大人才高峰”第十三批创新人才团队项目(XCL-CXTD-029);市自然科学基金研究计划(HAB201952)

作者简介:张海楠(1994-),男,硕士研究生,研究方向为催化材料的开发与应用,1193752792@qq.com;姚超(1969-),男,博士,教授,研究方向为新型化工吸附和催化材料的开发与应用,通讯联系人,yaochao@cczu.edu.cn。

—^[15]。此外 HNTs 纳米管表面含有丰富的羟基结构,这些表面羟基自由基使 TiO₂ 纳米颗粒容易沉积在 HNTs 表面^[16]。TiO₂ 与 HNTs 的结合可以有效抑制 TiO₂ 纳米粒子的聚集,从而提高其光催化活性。

研究证明分层材料的边缘是许多重要催化反应的活性部位,如加氢脱硫^[17]、氧还原反应^[18]、甲烷转化和析氢反应(HER)^[19]。MoS₂ 的带隙随着层数的减少而增大,当二硫化钼的厚度减少到一个单层大小时,二硫化钼的间接带隙(1.3 eV)转变成直接带隙(1.8 eV)^[20]。为了解决 HNTs/TiO₂ 复合材料光生电子与空穴的分离效率低的问题,利用半导体复合的方法在 MoS₂ 与 TiO₂ 之间形成异质结。

笔者通过简单的两步反应合成了 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料。研究了 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料的结构、形貌和光学性能。另外,在可见光条件下研究了 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料在光催化降解氯四环素(CTC)的应用。

1 实验

1.1 实验原料

氢氧化钠、钼酸钠、硫代乙酰胺、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;四氯化钛水溶液,江苏纳欧新材料有限公司生产;埃洛石纳米管,远鑫纳米科技有限公司生产。

1.2 HNTs/TiO₂ 和 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料的制备与表征

HNTs/TiO₂ 复合材料的制备:将 TiCl₄ 溶液(2.5 mol/L,20 mL)加入到三口烧瓶中并搅拌,然后向其中逐滴加入 NaOH 溶液(2.5 mol/L,60 mL),滴加速度为 3~4 mL/min,反应温度为室温,此时 TiCl₄ 会快速水解为 TiO₂ 水合物,滴加完后得到白色浑浊液,随后向其中加入 50 mL HNTs 浆体(固含量为 8%),滴加完后继续搅拌 30 min,系统升温至 85℃并维持 2 h,持续搅拌,结束后用 NaOH 溶液(2.5 mol/L)调节体系的 pH 至 4~5,趁热抽滤,蒸馏水洗涤数次,80℃下干燥、研磨,即得到埃洛石/二氧化钛复合材料(HNTs/TiO₂)。

HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料的制备:准确称量 0.8 g 上述制备的 HNTs/TiO₂ 复合材料、0.082 4 g Na₂MoO₄ 和 0.600 g CH₃CSNH₂ 置于烧杯中,加入 60 mL 去离子水并搅拌溶解,用少量 NaOH 溶液调节 pH 为 5~6 并不停搅拌 30 min,装入水热釜在 200~260℃水热处理 24 h,水热反应结束后,反应液用去离子水洗去游离离子,80℃烘干研磨后得到埃

洛石/二氧化钛/硫化钼复合材料(HNTs/TiO₂/MoS₂)。

利用日本理学公司生产的 D/max 2500PC 型 X 射线衍射(XRD)仪分析合成样品的物相组分。利用日本电子公司生产的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜观察粒子的形貌和粒径大小,取适量的样品分散于无水乙醇中,超声后滴于 300 目铜网,待无水乙醇挥发后,于透射电子显微镜下观察样品的微观形貌和粒度,仪器配备了 GATAN832CCD,工作电压为 200 V。利用德国 Zeiss 公司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌,加速电压为 5 kV。利用 SHIMADZU 公司生产的 UV2500 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱,催化剂粉体直接压片,扫描范围为 200~800 nm。

1.3 光催化性能测试

实验中以氯四环素为降解对象,以 300 W 高压汞灯为紫外光光源。称量 0.10 g 催化剂并投加到光化学反应仪中,再加入配置好的氯四环素溶液(20 mg/L,500 mL),开启磁力搅拌装置,从瓶底部通入空气鼓泡,暗吸附 30 min,使其达到吸附脱附平衡。然后开启汞灯,定期取样 10 mL,离心分离后取上层清液,于 UV-3600 型紫外-可见分光光度计上测定其在波长为 370 nm 处的吸光度,计算降解率:

$$\eta = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

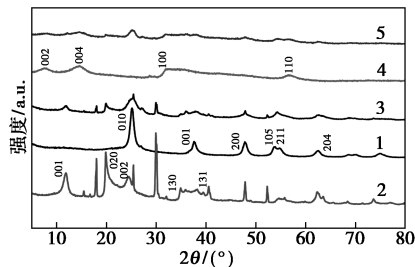
其中: η 为降解率,%; A_0 为原液吸光度; A_t 为 t 时间后溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

利用 X 射线衍射(XRD)分析了锐钛矿 TiO₂、HNTs、HNTs/TiO₂、纯 MoS₂ 和 HNTs/TiO₂/MoS₂ 的晶相,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,TiO₂ 在 25.3、37.8、48.1、53.9、55.1°和 62.6°处的衍射峰分别对应锐钛矿 TiO₂(JCPDS 21-1272)的(101)、(001)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面;在 12.1、19.7、24.7、34.89°和 38.23°处的衍射峰分别对应 HNTs(JCPDS 29-1487)的(001)、(020)、(002)、(130)和(131)晶面;在 HNTs/TiO₂ 复合材料的 XRD 谱图中均观察到 TiO₂ 和 HNTs 的特征衍射峰,但是没有晶红石和板钛矿 TiO₂ 的特征峰,说明反应没有发生晶型的变化。表明锐钛矿 TiO₂ 成功地负载在 HNTs 的表面上。在 8.9、17.9、33.3°和 56.9°处的衍射峰分别对应纯 MoS₂(JCPDS 37-1492)的

(002)、(004)、(100)和(110)晶面。在 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料中可以明显看到 MoS₂ 的峰,说明 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料的成功制备。



1—TiO₂; 2—HNTs; 3—HNTs/TiO₂; 4—MoS₂; 5—HNTs/TiO₂/MoS₂

图 1 TiO₂、HNTs、HNTs/TiO₂、纯 MoS₂ 和 HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 XRD 谱图

2.2 TEM 和 SEM 分析

HNTs、TiO₂、MoS₂ 和 HNTs/TiO₂ 的 TEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,天然 HNTs 呈随机排列的管状结构且表面光滑,纯 TiO₂ 呈现为聚集的纳米颗粒,MoS₂ 纳米片聚集形成了微米大小的团聚体, HNTs/TiO₂ 复合材料中可明显看到 TiO₂ 纳米颗粒均匀地沉积在 HNTs 上,形成良好的界面接触。

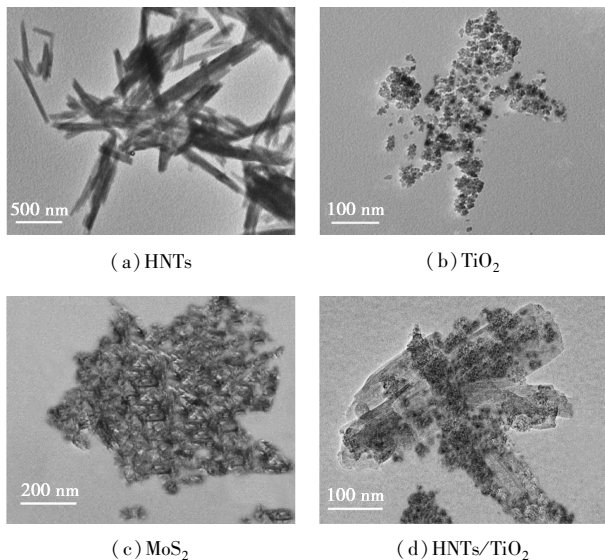
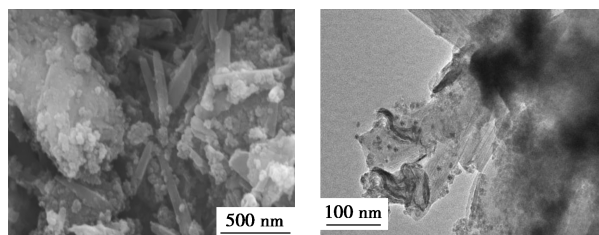
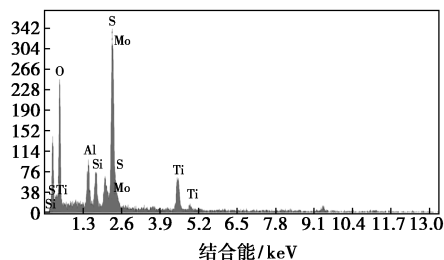


图 2 HNTs、TiO₂、MoS₂ 和 HNTs/TiO₂ 的 TEM 图

三元复合材料的 TEM、SEM 以及 EDS 图如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,三元复合材料除保留了 HNTs/TiO₂ 二元材料的结构外,还可以明显观察到 MoS₂ 纳米片分散在 HNTs/TiO₂ 上,同样的结论也可从图 3(b)中看出,SEM 表征更加清晰直观地反映了 3 种组分的结合状态。由图 3(c)中可以看出,Al、Si、O、Ti、Mo、S 六种元素被检测到,进一步证明材料中 3 种组分的成功复合。



(a) HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 TEM 图 (b) HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 SEM 图

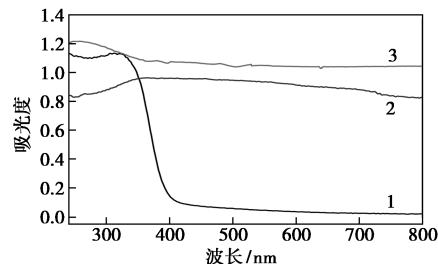


(c) HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 EDS 图

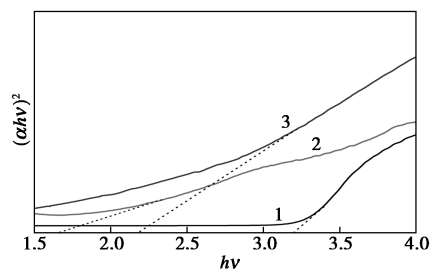
图 3 HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 TEM 图、SEM 图和 EDS 图

2.3 UV-Vis 分析

TiO₂、MoS₂ 和 HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 UV-Vis 谱图及 $h\nu-(A h\nu)^2$ 曲线如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,纯 TiO₂ 在紫外光区内有基本的吸收带,然而,纯 MoS₂ 和 MoS₂/TiO₂/HNTs 复合材料在可见光区的吸光强度明显增强。相较于纯 TiO₂ 和纯 MoS₂,复合材料的吸光强度明显增强。原因是:由于埃洛石载体的引入,提高了 TiO₂ 以及 MoS₂ 的分



(a) UV-Vis 谱图



(b) $h\nu-(A h\nu)^2$ 曲线

1—TiO₂; 2—MoS₂; 3—HNTs/TiO₂/MoS₂

图 4 TiO₂、MoS₂、HNTs/TiO₂/MoS₂ 的 UV-Vis 谱图及 $h\nu-(A h\nu)^2$ 曲线

散性,使得更多的活性点位暴露出来,从而使材料对光的利用率增加;MoS₂ 和 TiO₂ 之间的相互作用可以诱导协同效应增加对光的捕获能力,从而增强了复合催化剂的光催化活性。此外,光催化剂的禁带宽度的计算式为:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{n/2}/h\nu$$

其中: α 为吸收系数; A 为比例常数; h 为普朗克常数; ν 入射光频率; E_g 为禁带宽度。对于半导体光生电子直接跃迁, $n=1$ 。

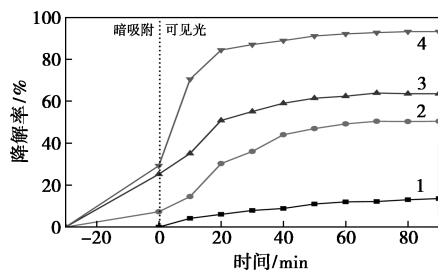
以 $h\nu$ 为横坐标, $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标作图,结果如图 4(b) 所示。曲线中直线段的延伸线与 x 轴的交点即为 E_g 值,由图 4(b) 计算所得的所有材料的禁带宽度如表 1 所示。

表 1 不同材料的禁带宽度

不同材料	TiO ₂	MoS ₂	MoS ₂ /TiO ₂ /HNTs
禁带宽度/eV	3.19	1.72	2.19

2.4 不同材料的光催化性能分析

不同光催化剂对 CTC 的降解率如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在没有加催化剂时,CTC 仅在可见光照下也能发生部分降解,这是由于 CTC 分子中含有多种官能团以及共轭双键结构,而共轭双键通常可以吸收短波长的光通过化学反应进行结构调整^[21]。HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料对 CTC 的降解率明显优于 TiO₂ 和 HNTs/TiO₂,表明 MoS₂ 在反应中发挥了重要作用。由前面分析可知,MoS₂ 和 TiO₂ 之间的相互作用可以诱导协同效应增加对光的捕获能力,从而增强复合催化剂的光催化活性,极大地促进反应过程中光生电子和空穴的分离,提高光催化反应效率。HNTs/TiO₂ 复合材料对 TC 的最终降解率要大于纯 TiO₂,这是由于纯 TiO₂ 易发生团聚,用 HNTs 作催化剂的载体,使得 TiO₂ 可以得到很好的分散,从而暴露更多的反应活性位点,提高反应速率。此外,对于 HNTs/TiO₂ 和 HNTs/TiO₂MoS₂ 两种



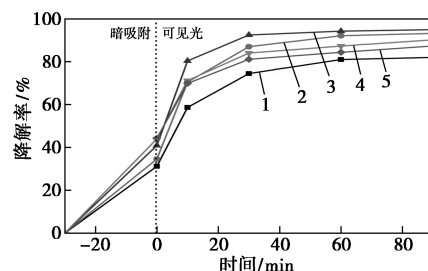
1—未加催化剂;2—TiO₂;3—HNTs/TiO₂;4—HNTs/TiO₂/MoS₂

图 5 不同光催化剂在可见光下对 TC 的降解率曲线

复合材料而言,暗吸附 30 min 后,CTC 的降解率可达到 25% 以上,这是由于 HNTs 纳米管具有较高的比表面积、较多的酸性活位点等优点,使得其对 CTC 具有良好的吸附性能。通过分析 TiO₂ 的光响应、HNTs 的载体吸附以及 MoS₂ 与 TiO₂ 之间形成的异质结,从而得到复合材料展现出优异的光催化活性。

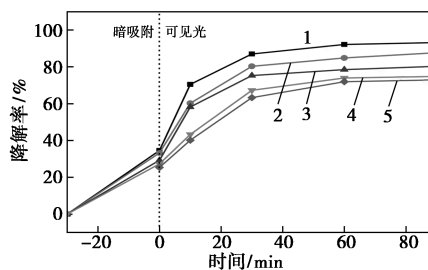
2.5 催化剂质量浓度和 CTC 初始质量浓度的影响

不同催化剂质量浓度和不同 CTC 初始质量浓度对 HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料光催化活性的影响如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出,当催化剂质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.4 g/L 时,CTC 的降解效率也逐渐增大,这是由于催化剂质量浓度增加可以产生更多的活性反应基团,从而促进降解反应的进行。然而,当催化剂质量浓度增加到一定程度时,催化剂的降解效率随之下降。这是由于过多的催化剂在一定程度上会抑制催化剂对于光的吸收,从而导致催化剂对 CTC 的降解效率的降低。由图 6(b) 可以看出,随着 CTC 初始质量浓度从 20 mg/L 增加到 100 mg/L,复合材料的光催化性能逐渐降低,原因是在较高的 CTC 质量浓度下,催化剂表面会产生较多的氧化中间体,这些氧化中间体会覆盖催化剂表面的活性位点,从而抑制活性自由基的产生,使得材料在质量浓度较高的 CTC 溶液中光催化活性变低。因此,确定最佳降解条件为 CTC 初始质量浓度为 20 mg/L、催化剂质量浓度为 0.4 g/L。



1—0.1 g/L;2—0.2 g/L;3—0.4 g/L;4—0.6 g/L;5—0.8 g/L

(a) 光催化剂质量浓度



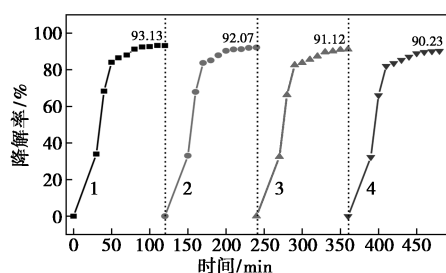
1—20 mg/L;2—40 mg/L;3—60 mg/L;4—80 mg/L;5—100 mg/L

(b) CTC 初始质量浓度

图 6 光催化剂质量浓度和 CTC 初始质量浓度对 CTC 可见光下降解率的影响

2.6 光催化材料的循环稳定性分析

为了考察 HNTs/MoS₂/TiO₂ 复合材料的稳定性,将光催化反应后的催化剂离心分离,在 80℃ 的烘箱中干燥 6 h,在相同的条件下将催化剂回收利用 4 次,研究其降解效果,如图 7 所示。从图 7 中可以看出,4 次循环后光催化降解效率分别为 93.13%、92.07%、91.12% 和 90.23%,催化效率略微减小,说明 HNTs/MoS₂/TiO₂ 复合材料在降解 CTC 的过程中比较稳定,可以回收利用。去除效率的略微下降是由于洗涤和干燥循环过程中催化剂不能够完全被回收利用所致。



1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次

图 7 HNTs/TiO₂/MoS₂ 光催化降解 CTC 的循环实验

3 结论

(1) 通过简单的两步反应制备出 HNTs/TiO₂/MoS₂ 三元复合材料,电镜分析结果表明,该材料是由 HNTs、TiO₂ 纳米颗粒和 MoS₂ 纳米片组成。

(2) UV-Vis 分析结果表明,与 MoS₂ 和二元复合材料 HNTs/TiO₂ 相比,三元复合材料 HNTs/TiO₂/MoS₂ 的光吸收能力更强,吸收的范围拓宽,禁带宽度变小。

(3) 在可见光下,相较于 TiO₂ 和 HNTs/TiO₂ 这 2 种材料,HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料对 CTC 的降解效率具有明显的优势,其最终降解率可达 93.13%,HNTs/TiO₂/MoS₂ 复合材料的最佳降解条件为:氯四环素初始质量浓度为 20 mg/L,催化剂质量浓度为 0.4 g/L。通过循环稳定性分析结果得到,经 4 次循环使用后,其光催化活性没有明显降低。

参考文献

[1] Chen X, Liu L, Yu P Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. *Science*, 2011, 331(6018): 746–750.
 [2] Hameed A, Aslam M, Ismail I M I, *et al.* Sunlight induced formation of surface Bi₂O_{4-x}-Bi₂O₃ nanocomposite during the photocatalytic

mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 444–451.

- [3] Marschall Roland. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(17): 2421–2440.
 [4] Kim E S, Nishimura N, Kim J Y, *et al.* Fabrication of CaFe₂O₄/TaON heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5375–5383.
 [5] Chang C, Fu Y U, Meng H U, *et al.* Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C₃N₄) under simulated solar light irradiation[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, 142–143(5): 553–560.
 [6] Hu S, Li F, Fan Z, *et al.* Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability[J]. *Dalton Trans*, 2014, 44(3): 1084–1092.
 [7] Sun J X, Yuan Y P, Qiu L G, *et al.* Fabrication of composite photocatalyst g-C₃N₄-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(22): 6756–6763.
 [8] Wang J, Guan Z, Jing H, *et al.* Enhanced photocatalytic mechanism for the hybrid g-C₃N₄/MoS₂ nanocomposite[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7960–7966.
 [9] Min S, Gongxuan L U. Enhanced electron transfer from the excited eosin Y to mpg-C₃N₄ for highly efficient hydrogen evolution under 550 nm irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 116(37): 19644–19652.
 [10] Wu X, Liu C, Li X, *et al.* Effect of morphology on the photocatalytic activity of g-C₃N₄ photocatalysts under visible-light irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 32: 76–81.
 [11] Mo Z, Jing X, Zong R, *et al.* Enhancement of visible light photocatalytic activities via porous structure of g-C₃N₄[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 147(8): 229–235.
 [12] Zhang Z, Jiang D, Di L, *et al.* Construction of SnNb₂O₆ nanosheet/g-C₃N₄ nanosheet two-dimensional heterostructures with improved photocatalytic activity: Synergistic effect and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 183: 113–123.
 [13] Sun L, Xian Z, Jia C J, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄-ZnWO₄ by fabricating a heterojunction: Investigation based on experimental and theoretical studies[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(44): 23428–23438.
 [14] Wang X, Li S, Ma Y, *et al.* H₂WO₄·H₂O/Ag/AgCl composite nanoplates: A plasmonic Z-scheme visible-light photocatalyst[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(30): 14648–14655.
 [15] Liu M, Jia Z, Jia D, *et al.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(8): 1498–1525.
 [16] Wang R, Jiang G, Ding Y, *et al.* Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO₂ and halloysite nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(10): 4154–4158.

(下转第 132 页)

- ergy and environmental applications [J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 172–192.
- [6] Huang H, Xiao K, Zhang T, *et al.* Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 879–888.
- [7] Yang J, Xu L, Liu C, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of porous Bi₅O₇I nanosheets [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319: 265–271.
- [8] Chen R, Chen Z, Ji M, *et al.* Enhanced reactive oxygen species activation for building carbon quantum dots modified Bi₅O₇I nanorod composites and optimized visible-light-response photocatalytic performance [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 532: 727–737.
- [9] Chen Y, Zhu G, Hojamberdiev M, *et al.* Three-dimensional Ag₂O/Bi₅O₇I p-n heterojunction photocatalyst harnessing UV-Vis-NIR broad spectrum for photodegradation of organic pollutants [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 42–54.
- [10] Shao B, Liu X, Liu Z, *et al.* A novel double Z-scheme photocatalyst Ag₃PO₄/Bi₂S₃/Bi₂O₃ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 730–745.
- [11] Liu J, Xie F, Li R, *et al.* TiO_{2-x}/Ag₃PO₄ photocatalyst: Oxygen vacancy dependent visible light photocatalytic performance and BPA degradative pathway [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 97: 1–10.
- [12] Cheng H, Wu J, Tian F, *et al.* Visible-light photocatalytic oxidation of gas-phase Hg⁰ by colored TiO₂ nanoparticle-sensitized Bi₅O₇I nanorods: Enhanced interfacial charge transfer based on heterojunction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 951–963.
- [13] Li X, Chen T, Lin H, *et al.* Intensive photocatalytic activity enhancement of Bi₅O₇I via coupling with band structure and content adjustable BiOBr_xI_{1-x} [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(4): 219–227.
- [14] Huang S, Xu Y, Zhou T, *et al.* Constructing magnetic catalysts with in-situ solid-liquid interfacial photo-Fenton-like reaction over Ag₃PO₄@NiFe₂O₄ composites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 40–50.
- [15] Zhang N, Zhang X, Gan C, *et al.* Heterostructural Ag₃PO₄/UiO-66 composite for highly efficient visible-light photocatalysts with long-term stability [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 376: 305–315.
- [16] Wang Y, Deng K, Zhang L. Visible light photocatalysis of BiOI and its photocatalytic activity enhancement by in situ ionic liquid modification [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(29): 14300–14308.
- [17] Zhao Z, Wang M, Yang T, *et al.* In situ co-precipitation for the synthesis of an Ag/AgBr/Bi₅O₇I heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 424: 8–16.
- [18] Feng Z, Zeng L, Zhang Q, *et al.* In situ preparation of g-C₃N₄/Bi₄O₅I₂ complex and its elevated photoactivity in Methyl Orange degradation under visible light [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 87: 149–162.
- [19] Liu L, Qi Y, Lu J, *et al.* A stable Ag₃PO₄@g-C₃N₄ hybrid core@shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 133–141.
- [20] Idris A M, Shinger M I, Barkaoui S, *et al.* Fabrication of RGO-Fe₃O₄ hybrid functionalized with Ag₃PO₄ as photocatalyst for degradation of rhodamine B under visible light irradiation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102: 100–107.
- [21] Panthi G, Ranjit R, Kim H Y, *et al.* Size dependent optical and antibacterial properties of Ag₃PO₄ synthesized by facile precipitation and colloidal approach in aqueous solution [J]. *Optik*, 2018, 156: 60–68.
- [22] Liu R, Li H, Duan L, *et al.* The synergistic effect of graphene oxide and silver vacancy in Ag₃PO₄-based photocatalysts for rhodamine B degradation under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 462: 263–269.
- [23] Fu F, Shen H, Sun X, *et al.* Synergistic effect of surface oxygen vacancies and interfacial charge transfer on Fe(III)/Bi₂MoO₆ for efficient photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 150–162.
- [24] Zhang G, Chen D, Li N, *et al.* Fabrication of Bi₂MoO₆/ZnO hierarchical heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 313–324.
- [25] Liu C, Huang H, Du X, *et al.* In Situ Co-crystallization for fabrication of g-C₃N₄/Bi₅O₇I heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(30): 17156–17165.
- [26] Wang H, Lei Z, Li L, *et al.* Holey g-C₃N₄ nanosheet wrapped Ag₃PO₄ photocatalyst and its visible-light photocatalytic performance [J]. *Solar Energy*, 2019, 191: 70–77. ■

(上接第126页)

- [17] Prins R, De Beer V H J, Somorjai G A. Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulfurization catalysts [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1989, 31(1–2): 1–41.
- [18] Ahmed S M, Gerischer H. Influence of crystal surface orientation on redox reactions at semiconducting MoS₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 1979, 24(6): 705–711.
- [19] Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, *et al.* Biomimetic hydrogen evolution; MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(15): 5308–5309.
- [20] Li T, Galli G. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(44): 16192–16196.
- [21] Lee H, Lee E, Lee C H, *et al.* Degradation of chlorotetracycline and bacterial disinfection in livestock wastewater by ozone-based advanced oxidation [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2011, 17(3): 468–473. ■