Bi_2O_3-TiO_2/污泥活性炭复合催化剂的制备及其可见光催化性能研究

秦海洋,郑永杰*,田景芝,刘雯雯,赵云鹏,郑禾山,李 硕
(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院,黑龙江 齐齐哈尔 161000)

摘要:以热裂解市政污泥获得的活性炭(ASS)为载体、钛酸四丁酯为钛源、$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$为铋源,采用溶胶-凝胶法制备Bi_2O_3-TiO_2/ASS光催化剂,并测试其对医疗废水中的头孢成分在可见光下的光催化降解活性。结果表明,ASS的最佳制备条件为:污泥预处理的活化剂氯化锌的浓度为2 mol/L、热解温度为600℃、热解时间为40 min;Bi_2O_3、TiO_2、ASS质量比为1∶1∶2制备的Bi_2O_3-TiO_2/ASS三元催化剂具有较高光催化活性,可见光照射180 min对头孢氨苄的降解率可达70%,优于单体Bi_2O_3和TiO_2,表现出优越的可见光光催化性能。

关键词:污泥基活性炭;二氧化钛;氧化铋;复合材料;可见光催化
中图分类号:TH3 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2021)03-0154-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.031

Preparation of Bi_2O_3-TiO_2/sludge activated carbon composite catalyst and study on its photocatalytic performance

QIN Hai-yang, *ZHENG Yong-jie**, *TIAN Jing-zhi*, *LIU Wen-wen*, *ZHAO Yun-peng*, *ZHENG He-shan*, *LI Shuo*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161000, China)

Abstract: Taking the photocatalytic effect of catalyst as evaluation criteria, activated carbon (ASS) obtained from pyrolysis of municipal sludge as carrier, tetrabutyl titanate as titanium source and $Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ as bismuth source, Bi_2O_3-TiO_2/ASS photocatalyst is prepared by sol-gel method, and its photocatalytic degradation activity for cephalosporin in medical wastewater is tested under visible light. The optimal preparation conditions for ASS are obtained as follows: the concentration of zinc chloride is 2 $mol\cdot L^{-1}$, pyrolysis temperature remains at 600℃, the pyrolysis lasts for 40 min, and the mass ratio of Bi_2O_3, TiO_2 and ASS is 1∶1∶2. Bi_2O_3-TiO_2/ASS ternary catalyst prepared under the optimal conditions can realize 70% degradation rate to cephalexin under visible light irradiation within 180 min, which is superior to either Bi_2O_3 or TiO_2 alone, showing superior visible light photocatalytic performance.

Key words: sludge-based activated carbon; titanium dioxide; bismuth oxide; composite; visible light catalysis

头孢氨苄适用于敏感菌所致的急性扁桃体炎、咽峡炎、中耳炎、鼻窦炎、支气管炎、肺炎等呼吸道感染、尿路感染及皮肤软组织感染等,因其具有不易挥发和吸附、难以降解、随水体广范围流动等特点,对环境造成巨大的污染[1]。我国的抗生素和非抗生素使用量巨大,排放到环境中会对自然界食物链的平衡和人体的健康造成威胁,也将提高微生物的抗药性。近年来,在医疗废水处理过程中,光催化技术由于具有能耗低、操作简便、反应条件温和、无二次污染,能有效地将有机污染物转化为无机小分子,达到完全无机化等突出优点而倍受关注。目前在光催化领域人们对TiO_2光催化体系的研究最为活跃,但TiO_2作为光催化剂时带隙较宽,只能被紫外光激发,对太阳光利用率极低,且纳米TiO_2在使用过程中呈现出失活、团聚、回收困难等问题。有研究表明,可以通过将其负载到特制的载体上来改善上述不足[2]。Bi_2O_3是一种近年来新兴的光催化剂,其带隙能范围(2.0~3.96 eV)小于TiO_2,因此Bi_2O_3对太阳光的光响应好于TiO_2[3]。且Bi_2O_3有较高的折射率和介电常数以及显著的荧光特性和疏水性,是一种有潜力的可见光分解水和降解污染物的催化剂[4]。陈华军等[5]采用超声波下共水解法制备Bi_2O_3/TiO_2复合光催化剂,与传统制备方法相比,该方法操作简单、快速,且Bi_2O_3的掺入拓宽了TiO_2

收稿日期:2020-05-11;**修回日期**:2021-01-10
基金项目:黑龙江省教育厅校地合作项目(135309212);黑龙江省教育厅面上项目(135209213);黑龙江省属高校科研基本业务费项目(135309019)
作者简介:秦海洋(1995-),男,硕士研究生,研究方向为污泥处理,844311500@qq.com;郑永杰(1964-),男,博士,教授,研究方向为污泥处理,通讯联系人,zyj1964@163.com。

对光的吸收范围,提高了 TiO_2 的光催化活性。但由于 TiO_2、Bi_2O_3 均为粉末,无论在水中还是气体中利用率都较低,且不易回收,所以近年来尝试将其负载到载体上来提高其利用率[6]。

采用溶胶-凝胶法以 ASS 为载体,以钛酸四正丁酯、$Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 为原料,制备了 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料,并以头孢氨苄为探针,考察了催化剂在可见光下对模拟医疗废水中头孢氨苄的光催化降解活性,以及 Bi_2O_3、TiO_2 的负载对催化剂的禁带宽度、光生电子-空穴对等的影响,并结合 XRD、XPS、紫外-可见漫反射等表征手段对催化剂的晶型、化学结构、带隙能进行分析,探究了不同复合材料对模拟医疗废水中头孢氨苄的降解的影响[7]。

1　材料与方法

1.1　主要试剂与仪器

试剂:硝酸,AR,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;无水乙醇,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;钛酸丁酯,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;冰乙酸,AR,天津市天力化学试剂有限公司生产;30 mg/L 头孢氨苄水溶液,北京悦康凯悦制药有限公司生产;五水硝酸铋,AR,上海科昌精细化学品公司生产;实验用水均为二次蒸馏水。

仪器:电子天平,FA1104 型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;恒温磁力搅拌器,DF-Ⅱ型,金坛市荣华仪器制造公司生产;马弗炉,TNX1400-30 型,上海向北实业有限公司生产;TU-双光束紫外-可见分光光度计,TU-1901 型,北京普析通用仪器有限公司生产;光化学反应仪、光源专用控制器,BL-GHX-V 型,上海比朗仪器有限公司生产。

1.2　负载催化剂的制备

1.2.1　污泥基活性炭的制备

将含水污泥(SS)在 105℃烘干 24 h,取出后放入粉碎机中研磨 30 min,用 100 目筛子筛滤,筛分后的样品浸入 $ZnCl_2$ 溶液浸渍 24 h 后抽滤,再放入管式炉中进行热解,冷却后得污泥基活性炭(ASS)。

1.2.2　溶胶-凝胶法制备 Bi_2O_3-TiO_2/ASS

室温下将 $Ti(C_4H_9O)_4$ 在剧烈搅拌下加入到无水乙醇溶液中,经过 30 min 搅拌得到均匀的混合液,即为 A 溶液;将提前配好的硝酸溶液在剧烈搅拌下加入到无水乙醇中,即为 B 液;将制备的污泥活性炭放入 A 溶液中,搅拌 30 min 得到均匀的混合液。在剧烈搅拌下将 B 溶液加入到 A 溶液中,加入 $Bi(NO_3)_3·5H_2O$,再将混合溶液搅拌 1 h 得到含有 TiO_2 和 $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 的溶胶,将得到的透明溶胶移入聚四氟乙烯的瓶子内,盖上盖子,移入反应釜内,将反应釜放入烘箱内,在 120℃的温度下加热 24 h;取出反应釜后将产物放入烘箱中,80℃烘干即可得到的最终固体即 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料。

1.3　光催化活性的评价

取一定量的 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料,加入到 50 mL 浓度为 30 mg/L 的头孢氨苄溶液中,将其置于光反应器中,光源采用 1 000 W 氙灯,采用滤光片使其获得大于 420 nm 可见光,间隔 30 min 取样,离心并在头孢氨苄最大吸收波长 262 nm 处测得其吸光度,根据光照前后的吸光度的变化计算头孢的去除率:

$$D = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

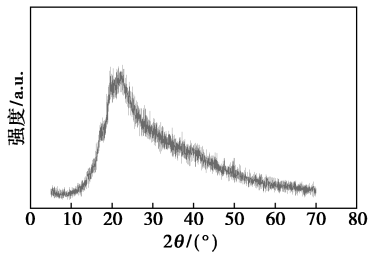
式中:D 为去除率;A_0 和 A 分别为头孢溶液的初始吸光度和光降解后的吸光度。

2　结果与讨论

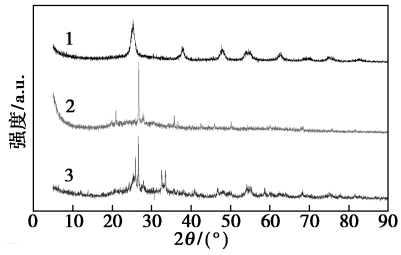
2.1　催化剂的晶相分析

ASS 及 TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3-TiO_2/ASS 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,由于活性炭属微晶碳形态,没有特征谱线,但在 20~30°之间有较宽的衍射峰存在。ASS 在 2θ 为 20~30°区间内有明显宽衍射峰存在,与文献[8]中的研究结果相符。证明污泥通过热解所得材料中含有活性炭。

由图 1(b)中可知,所制备的 TiO_2 在 2θ 为



(a) ASS



1—TiO_2;2—TiO_2/ASS;3—Bi_2O_3-TiO_2/ASS

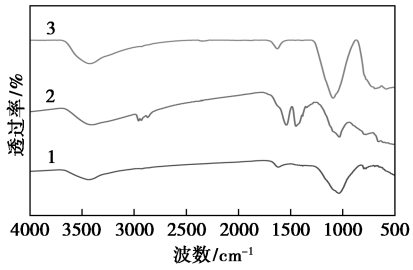
(b) TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3-TiO_2/ASS

图 1　ASS 及 TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3-TiO_2/ASS 催化剂的 XRD 图谱

25.28、37.75、47.85、54.64、62.76°处均出现明显锐钛矿特征衍射峰，与标准卡片 TiO_2 锐钛矿（PDF No. 21-1272）的特征峰相对应[9]。所制备的 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料在 2θ 为 26.72、28.00、50.21°处出现 Bi_2O_3 衍射峰，与标准卡片 Bi_2O_3（PDF No.85-1329）的特征峰相对应[10]，因此所制备的复合材料中含有 Bi_2O_3。

2.2 催化剂的化学组成分析

利用傅里叶变换红外光谱仪对 ASS、TiO_2/ASS 和 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 进行化学结构分析，结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出，ASS 和 TiO_2/ASS 复合材料的红外吸收峰位置基本一致，说明 2 种材料所具有的官能团大体相同，其中在 3 400 cm^{-1} 处的吸收峰主要是醇、酚的—OH 以及—NH、—NH_2 的吸收峰，羟基基团的出现是因为复合材料中含有水分，但其峰型相对较弱，是由于活化剂的脱水作用，将一部分的 O 和 OH 以水的形式释放出来，但是 ASS 还是残留了一部分—OH 存在；ASS 在 1 650 cm^{-1} 左右时，主要有 C═O、—COOH 和 C═C 几种吸收峰，但吸收峰较弱，这是因为 C—O—C、C═O 的分解与键合所致[13]。Bi_2O_3-TiO_2/ASS 和 TiO_2/ASS 复合材料均在 1 060 cm^{-1} 处有较强的吸收峰，此处对应的是 Ti—O—C 的结构，主要是因为纳米 TiO_2 的加入，在催化剂的焙烧过程中 ASS 内部元素和纳米 TiO_2 作用形成 Ti—O—C 结构[14]，而 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料在 828 cm^{-1} 处的吸收峰为 Bi—O—Bi 键的吸收振动峰[15]。通过红外光谱分析可知，复合催化剂中含有醇羟基、氨基及酚羟基等官能团，对污染物的吸附与降解起到一定作用。

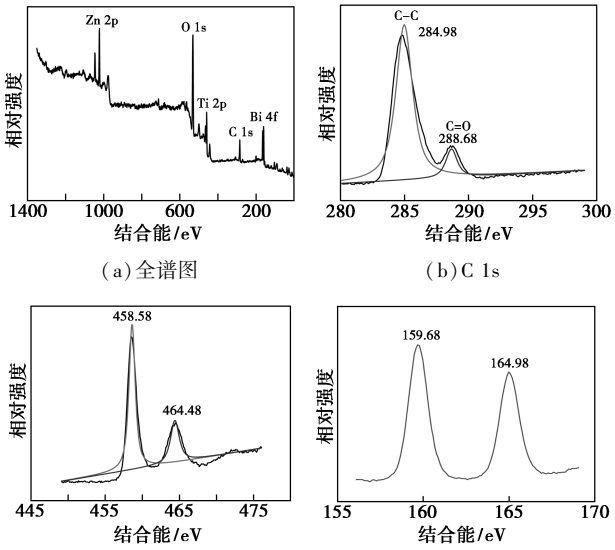


1—ASS；2—TiO_2/ASS；3—Bi_2O_3-TiO_2/ASS

图 2 ASS、TiO_2/ASS 和 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 的 FT-IR 谱图

2.3 复合材料的 XPS 能谱分析

利用 X 射线光电子能谱（XPS）对 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料进行测试，分析催化剂中的元素组成和结合态，结果如图 3 所示。



(a)全谱图 (b)C 1s (c)Ti 2p (d)Bi 4f

图 3 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料的全谱图及 C 1s、Ti 2p、Bi 4f 谱图

由图 3(a)中可以看出，C 1s、O 1s、Ti 2p、Bi 4f 的峰出现在全谱图中，表明复合材料由 Ti、O、C、Bi 等元素组成。

由图 3(b)中可以看出，C 1s 在 284.98 eV 和 288.68 eV 处出现 2 个吸收峰，2 个特征峰说明 C 元素分别以 C—C 和 O—C═O 形式存在。

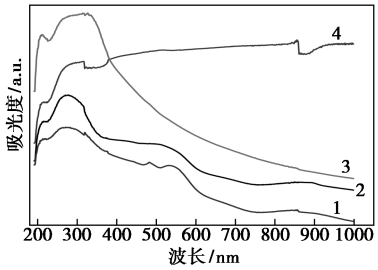
从图 3(c)可知，TiO_2 的 2 个特征峰为 464.48 eV 和 458.58 eV，分别对应 Ti $2p_{1/2}$ 和 Ti $2p_{3/2}$，表示锐钛矿型 TiO_2 中 Ti 离子以 Ti^{4+} 形式存在[16]。

由图 3(d)可知，Bi 4f 可以将 159.68 eV 和 164.98 eV 为中心的峰分别对应 Bi $4f_{7/2}$ 和 Bi $4f_{5/2}$，相比于 Bi_2O_3 的标准峰 158.8 eV 和 163.9 eV 发生一定偏移，表明 Bi_2O_3 与 TiO_2 和 ASS 之间存在一定的相互作用[17]。

2.4 紫外-可见漫反射吸收光谱（UV-Vis DRS）分析

Bi_2O_3、TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3-TiO_2/ASS 的紫外-可见漫反射（UV-Vis DRS）图谱如图 4 所示。无机半导体催化剂对光的吸收利用主要是由于价带电子的禁带跃迁到导带所致，禁带宽度越小，催化剂对可见光的响应就越强。从图 4 中可以看出，TiO_2 的光吸收范围主要是 200～400 nm 左右的紫外光区，而在可见光区则吸收较差。TiO_2/ASS 复合材料相比 TiO_2 向可见光区发生了红移，吸收可见光能力相比 TiO_2 也相应有所增强，这是由于活性炭和 TiO_2 结构上的紧密结合导致的。Bi_2O_3 在可见光区没有吸收，因为 Bi_2O_3 呈白色，而白色物质反射可见光[18]。Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料在可见光范围内表现出

较强的吸收效果。半导体的载流子被限制在 1 个小尺寸的势阱中,从而导致导带和价带能级由连续变为分离,能隙变宽,价带电位变得更正,增加了光生电子和空穴的氧化-还原能力,提高了光催化活性。



1—TiO_2;2—TiO_2/ASS;3—Bi_2O_3-TiO_2/ASS;4—Bi_2O_3

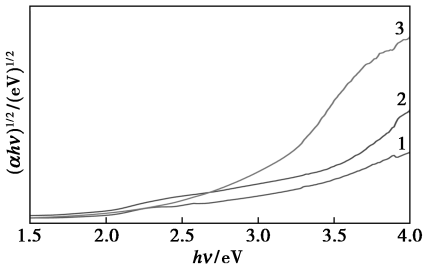
图 4　不同催化剂的紫外漫反射图谱

根据 Kubelka-Munk 方程计算得到$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$的关系曲线:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中:α 为吸收系数,L/(mol·cm);h 为普朗克常数,$h=6.63\times10^{-34}$ J/s;ν 为光频率,$\nu=3\times10^8$ m/s;A 为催化剂有关常数;E_g 为禁带能量,eV[19]。

TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3-TiO_2/ASS 的$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$图如图 5 所示。



1—TiO_2;2—TiO_2/ASS;3—Bi_2O_3-TiO_2/ASS

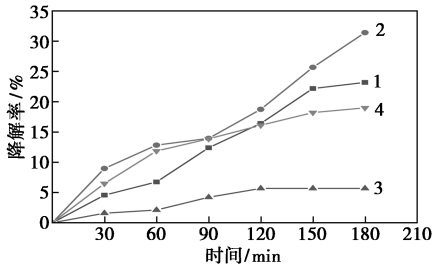
图 5　TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3-TiO_2/ASS 的$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$图

由图 5 可知,不同催化剂的带隙顺序为:Bi_2O_3-TiO_2/ASS<TiO_2/ASS<TiO_2。Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料的带隙小于 TiO_2/ASS 复合材料,表明 Bi_2O_3 的负载使得 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料的禁带宽度减小。因此,通过负载 Bi_2O_3 和 TiO_2 使 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料的光响应范围得以拓展。

2.5　光催化活性的评价

2.5.1　不同质量比的 TiO_2/ASS 复合材料的光催化活性的评价

以头孢氨苄为目标污染物,分别考察在可见光、相同活化剂浓度下不同质量比 TiO_2/ASS 复合光催化剂对模拟医疗废水中头孢氨苄的光催化降解效率,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在活化剂 $ZnCl_2$ 浓度均为 2 mol/L 情况下,当 $m(TiO_2)$:m(ASS)为 1:2时光催化效果最佳,随着 $m(TiO_2)$:m(ASS)的增加光催化效果反而降低。原因是在载体添加量较少时,TiO_2 可以均匀地分布在载体的孔隙和表面;而随着载体添加量的增加,TiO_2/ASS 复合材料表面的活性位点相对减少,导致了光催化活性的降低。

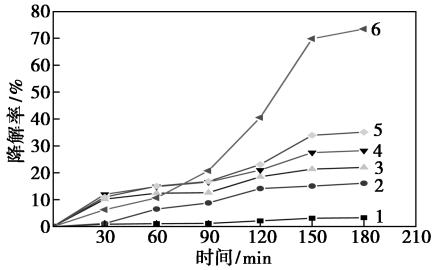


1—$m(TiO_2)$:m(ASS)= 1:1;2—$m(TiO_2)$:m(ASS)= 1:2;
3—$m(TiO_2)$:m(ASS)= 1:3;4—$m(TiO_2)$:m(ASS)= 1:5

图 6　不同质量比 TiO_2/ASS 复合材料在可见光下对头孢氨苄的降解效果

2.5.2　不同催化剂的光催化活性的评价

以头孢氨苄为目标污染物,分别考察在可见光条件下 ASS、TiO_2、TiO_2/ASS、Bi_2O_3、Bi_2O_3-TiO_2/ASS 5 种光催化剂对模拟医疗废水中头孢氨苄的光催化效果,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,不同条件制备的光催化剂性能具有显著差异。在环境相同条件下,当不加催化剂时,在 180 min 内头孢氨苄本身基本不降解,表明其自降解可以忽略不计。ASS 对头孢氨苄的吸附率为 6.29%,纯 TiO_2 降解率为 10.69%,TiO_2/ASS 复合材料降解率达到 20.75%,纯 Bi_2O_3 则超过 TiO_2/ASS 复合材料,达到 40.54%。而负载 TiO_2 和 Bi_2O_3 后的 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料显示出较高的降解率,达到了 69.81%,远优于制备的其他催化剂。



1—空白样;2—ASS;3—TiO_2;4—TiO_2/ASS;5—Bi_2O_3;
6—Bi_2O_3-TiO_2/ASS

图 7　不同催化剂在可见光下对头孢氨苄的光催化降解效果

2.6 光催化机理初探

Bi_2O_3-TiO_2/ASS 光催化剂在可见光下的光催化机理如图 8 所示。由图 8 中可以看出，Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料中的活性炭可以在短时间内对水中极低浓度的污染物进行快速的表面富集。在可见光的作用下，TiO_2 的 VB 电子被激发到 CB 上，在 VB 中留下空穴(h^+)的同时，TiO_2 的光生电子通过 ASS 的导电网络转移到 Bi_2O_3 上。样品 CB 上产生的光生电子与 O_2 反应生成超氧($\cdot O_2^-$)自由基，同时样品 VB 上的空穴与 H_2O 和氢氧化物离子发生反应生成·OH 自由基。强氧化剂·O_2^-能有效地将头孢氨苄分解为 CO_2、H_2O 或其他中间产物，降低了 TiO_2 和 Bi_2O_3 的表面和内部电子空穴对的复合机率，从而大大提高对头孢氨苄的光催化效果。而在污染物被降解后，活性炭又恢复其吸附能力。这种催化剂与载体的协同作用既增强了 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料的光催化活性，又延长使用寿命使其可以持续地发挥作用[20]

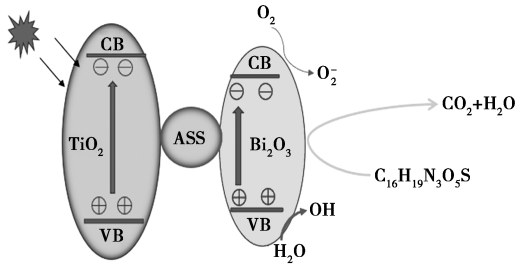


图 8 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料光催化机理

3 结论

利用溶胶-凝胶法成功制备 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料。结果表明，该催化剂以经过 600℃ 煅烧 40 min 后得到污泥基活性炭为载体，$m(Bi_2O_3)$∶$m(TiO_2)$∶$m(ASS)$为 1∶1∶2时制备的复合材料对头孢氨苄的降解效果最好。其原因是 Bi_2O_3 与 TiO_2 的复合加速了光生电子-空穴的分离率。因此，Bi_2O_3-TiO_2/ASS 复合材料在可见光下具有显著增强的光催化活性。由于该法制备简单方便，且制备的复合材料对可见光的吸收能力相比 TiO_2 及 Bi_2O_3 有了较大提高，显示出了 Bi_2O_3-TiO_2/ASS 催化剂在净化药物废水方面具有良好的应用前景，是一种很有前途的光催化剂。

参考文献

[1] 张莉.头孢氨苄的质量分析[J].实用医技杂志，2011，18(11)：1130.

[2] 钱春军.污泥基活性炭固化处理工程技术研发与应用[J].环境卫生工程，2010，18(6)：55-61.

[3] Aissani T，Yahiaoui Idris，Boudrahem Farouk，*et al*. The combination of photocatalysis process (UV/TiO_2，(P25) and UV/ZnO) with activated sludge culture for the degradation of sulfamethazine[J].Separation Science & Technology，2018，53(9)：1-11.

[4] 张彩红.新型可见光响应的复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[D].南充：西华师范大学，2015.

[5] 陈华军，尹国杰，吴春来.纳米 Bi_2O_3/TiO_2 复合光催化剂的制备及性能研究[J].环境工程学报，2008，2(11)：1516-1518.

[6] 郭宇，金玉家.负载型二氧化钛光催化材料的制备及其光催化性能研究[J].光谱学与光谱分析，2015，35(6)：1677-1681.

[7] 谷麟，杨文昊，崔建军，等.尿素活化污泥制备生物质活性炭的研究[J].现代化工，2018，38(9)：124-127，129.

[8] Simelane S，Dlamini L N.An investigation of the fate and behaviour of a mixture of WO_3 and TiO_2 nanoparticles in a wastewater treatment plant[J].Journal of Environmental Sciences，2019，76(2)：37-47.

[9] Jamil T S，Sharaf El-Deen S E A.Removal of persistent tartrazine dye by photodegradation on TiO_2，nanoparticles enhanced by immobilized calcinated sewage sludge under visible light[J].Separation Science and Technology，2016，51(10)：1744-1756.

[10] 闫世成，罗文俊，李朝升，等.新型光催化材料探索和研究进展[J].中国材料进展，2010，29(1)：1-10.

[11] 臧丹炜，杨亚君.纳米 TiO_2 光催化剂的改性进展[J].化学工业与工程，2010，27(1)：79-83.

[12] Sunil Athalathil，Bŏstjan Erjavec.TiO_2-sludge carbon enhanced catalytic oxidative reaction in environmental wastewaters applications[J].Journal of Hazardous Materials，2015，300：406-414.

[13] Dong S，Feng J，Fan M，*et al*.Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts：A review[J]. RSC Advances，2015，5(19)：14610-14630.

[14] 朱新曼.负载纳米 TiO_2 的污泥基催化剂的制备及其催化降解性能的研究[D].泰安：山东农业大学，2018.

[15] 马颖.氧化铋基可见光催化剂的制备、负载及催化性能研究[D].天津：天津大学，2017.

[16] 周云龙，胡志彪，陈武华，等.TiO_2/竹炭复合材料研究(Ⅰ)制备与表征[J].功能材料，2010，41(1)：94-96.

[17] Bosio M，Satyro，Suéllen，Bassin，Joo Paulo，*et al*.Removal of pharmaceutically active compounds from synthetic and real aqueous mixtures and simultaneous disinfection by supported TiO_2/UV-A，H_2O_2/UV-A，and TiO_2/H_2O_2/UV-A processes[J].Environmental Science & Pollution Research，2018(3)：1-12.

[18] Kim J B，Park H J，Shon H K，*et al*. Preparation of TiO_2 nanoparticle from Ti-salt flocculated sludge with dye wastewater[J].J Nanosci Nanotechnol，2010，10(5)：3260-3265.

[19] Eashed M N，Eltaher M A，Abdou A N A.Adsorption and photocatalysis for methyl orange and Cd removal from wastewater using TiO_2，/sewage sludge-based activated carbon nanocomposites[J]. Royal Society Open Science，2017，4(12)：170834.

[20] Lin H P，Lee W W，Huang S T，*et al*.Controlled hydrothermal synthesis of $PbBiO_2$ Br/BiOBr heterojunction with enhanced visible-driven-light photocatalytic activities[J].Journal of Molecular Catalysis A Chemical，2016，417：168-183.■