

PVDF/BiOBr 复合光催化剂的制备 及超声强化降解 RhB

李 心^{1,2}, 郭 琳¹, 黄金的¹, 王 丽¹, 谢海泉¹, 叶立群^{2*}

(1. 南阳师范学院, 河南省太阳能催化工程技术研究中心, 河南 南阳 473061;

2. 三峡大学材料与化工学院, 无机非金属晶态与能源转换材料重点实验室, 湖北 宜昌 443002)

摘要:采用“两步溶剂热”法制备 PVDF/BiOBr 复合光催化剂, 通过 XRD、SEM、TEM、XPS 和 UV-Vis DRS 等对催化剂进行表征, 并在模拟太阳光条件下研究复合催化剂对罗丹明 B (RhB) 的光催化降解性能。结果表明, PVDF/BiOBr 复合光催化剂的活性明显高于 BiOBr, 当 PVDF 掺杂量为 1% (质量分数) 时, 可达到 99% 的最佳降解效果。机理研究表明, PVDF 的修饰可促进 BiOBr 单线态氧 (1O_2) 的产生, 从而提高光降解能力。多次重复实验结果表明, 复合催化剂的光催化性能并无明显减弱, 稳定性较好。

关键词: PVDF/BiOBr; 吸附; 光催化; 太阳光; 罗丹明 B

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0143-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.029

Preparation of PVDF/BiOBr composite photocatalyst and its application in ultrasound-enhanced degradation of RhB

LI Xin^{1,2}, GUO Lin¹, HUANG Jin-di¹, WANG Li¹, XIE Hai-quan¹, YE Li-qun^{2*}

(1. Engineering Technology Research Center of Henan Province for Solar Catalysis, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: PVDF/BiOBr composite photocatalyst is prepared through two-step solvothermal method and characterized by means of XRD, SEM, TEM, XPS and UV-Vis DRS tests. The photocatalytic degradation performance of the catalyst to rhodamine B is evaluated under simulated sunlight conditions. Results show that the activity of PVDF/BiOBr composite photocatalyst is significantly higher than that of BiOBr. The degradation effect of rhodamine B can achieve the best of 99% over the catalyst with a PVDF doping amount of 1% (mass fraction). Study on the mechanism indicates that the modification of BiOBr by PVDF promotes the generation of singlet oxygen (1O_2), thereby improving the photodegradability. The results from repeated experiments show that the photocatalytic performance of PVDF/BiOBr has not significantly been weakened after repeated use, indicating a good stability.

Key words: PVDF/BiOBr; adsorption; photocatalysis; sunlight; rhodamine B

工业化进程的不断推进, 导致污水排放日益增多, 带来严重的水污染^[1-5], 尤其是有机染料水污染^[6-9]。大多数有机染料由于其抗氧化、高浓度、难降解、毒性大, 严重威胁着人类和水生生物的健康^[10-12], 其中, 罗丹明 B (RhB) 是最具代表性的致癌性有机染料。最常用的有机染料废水处理方法有物理法、化学法和生物法^[13-17]。化学法中的光催化氧化技术由于操作简单、能耗低、反应条件温和以及二次污染小, 近年来在降解有机染料领域备受关注^[18-19]。半导体光催化作为一种新型绿色废水净

化技术受到广泛关注^[20-22]。卤氧化铋 BiOX ($X = Cl, Br, I$) 被认为是一种高效的光催化反应剂, 其中的 BiOBr 作为一种新型窄禁带半导体, 因其独特的电子结构、优异的光学以及光催化性能受到广大研究者的青睐^[23-25]。近年来, 大量的研究工作聚焦于 BiOBr 光催化剂的改性, 以提高其催化活性。Ye 等^[26]制备的 $g-C_3N_4/BiOBr$ 复合物, 在 30 min 内对 RhB 的降解率可达 95%。Di 等^[27]制备出类石墨烯 BN/BiOBr 复合物, 经可见光照射 80 min 后 RhB 降解率为 81.5% (质量分数 1% BN/BiOBr), 而纯

收稿日期: 2021-01-14; 修回日期: 2021-04-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51872147); 111 计划 (5D20015); 河南省高等学校科技创新团队支持计划 (519IRTSTHN025)

作者简介: 李心 (1989-), 男, 硕士生, 研究方向为环境保护与生态修复, 1805438596@qq.com; 叶立群 (1986-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光催化材料设计与制备、水体污染物治理及利用、温室气体转化利用, 通讯联系人, lqye@ctgu.edu.cn。

BiOBr 的降解率仅为 57.3%。Miao 等^[28] 制备的 BiOBr-Bi₂MoO₆ 在 10 min 内可将 RhB 完全降解。Guo 等^[29] 提出 Zn 掺杂的 BiOBr, 可在 18 min 内完全降解 RhB。Yan 等^[30] 制备出 CaTiO₃/BiOBr 复合材料, 30 min 内可完全降解 RhB。Guan 等^[31] 还制备出 LaFeO₃/BiOBr 复合光催化剂, 30 min 内 RhB 的降解率可达 98.2%。

聚偏二氟乙烯(PVDF)是一种高度非反应性、热塑性含氟聚合物, 兼具氟树脂和通用树脂的特性, 具备良好的耐化学腐蚀性、耐高温性、抗氧化性、耐候性、耐射线辐射性能, 其压电性使之成为超声强化可见光催化材料的研究热点之一^[32-36]。而 PVDF/BiOBr 复合光催化剂尚未见报道。

本研究通过“两步溶剂热”法制备 PVDF/BiOBr 复合光催化剂, 并对复合催化剂进行光催化降解 RhB 的性能评估。为有机染料废水处理提供了新思路。

1 实验部分

1.1 材料

PVDF(HSV900), 法国 ARKEMA; 四氢呋喃, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水、无水乙醇(AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司; Bi(NO₃)₃·5H₂O、KBr, AR, 国药集团化学试剂有限公司; RhB, AR, 北京百灵威科技有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 BiOBr 的制备

将 0.002 mol Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.002 mol KBr 溶于 40 mL 无水乙醇中, 超声搅拌至溶解, 并将该溶液转移至 5 mL 不锈钢高压釜中, 在 160℃ 下保持 17 h。自然冷却至室温后, 将淡黄色产物过滤, 随后依次用去离子水和乙醇洗涤, 并在 80℃ 下干燥 24 h, 研磨至小颗粒备用。

1.2.2 PVDF/BiOBr 复合物的制备

向 50 mL 四氢呋喃中加入 0.2 g BiOBr, 磁力搅拌 1 h, 再加入 0.002 g PVDF, 用保鲜膜封口, 通风柜磁力搅拌处理, 直至四氢呋喃挥发完毕。离心分离, 并用去离子水和乙醇充分洗涤, 超声, 将沉淀物放置干燥箱中 80℃ 干燥 10 h, 得到 PVDF/BiOBr 质量比 1:100 的复合物。调整 PVDF 的用量, 重复上述过程, 即可制得不同质量比的复合催化剂。

1.3 光催化活性实验

将 20 mg 样品加入到 100 mL RhB 溶液(20 mg/L, 浓度记为 C₀)中, 在黑暗条件下搅拌 30 min, 体系达

到吸附平衡, 取 5 mL 悬浮液经离心分离, 用紫外-可见分光光度计测量波长 554 nm 处的吸光度, 记为 A₀; 开启 300 W 氙灯辐照反应体系, 每隔 5 min 取样, 按上述过程重复测量其吸光度 A_t。

RhB 降解率 D 的关系式为:

$$D = 1 - C_t/C_0 = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

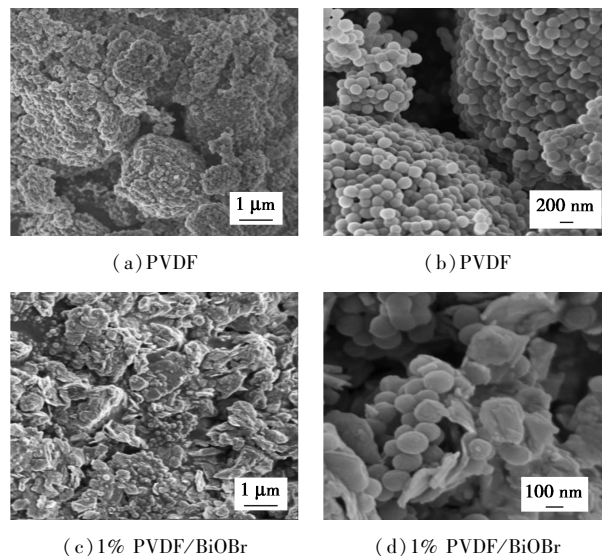
1.4 表征

通过 Bruker D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司)记录复合催化剂的 XRD 图, 测试条件为 40 kV、30 mA、Cu K_α 辐射、扫描范围 5°~80°。通过 Thermo ESCALAB 250XI X 射线光电子能谱仪(AI K_α 150 W)进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析。形貌和样品组成通过扫描电子显微镜(SEM, FEI, QUANTA 200, 加速电压 20 kV)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL, JEM-2100F)表征。比表面积及孔径分布通过 N₂ 吸附-脱附分析仪表征, 粒径分布采用 BJH 模型。红外谱图通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5)表征。通过紫外-可见分光光谱仪(Perkin Elmer, Lambda 850, BaSO₄ 作为参比)获取紫外-可见漫反射(DRS)图谱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 SEM 结果见图 1。由图 1(a)、1(b)可知, PVDF 呈现纳米圆饼状, 并出现团簇现象; 从图 1(c)、1(d)得知, 1% PVDF/BiOBr 样品呈现纳米圆饼和纳米片组合形貌; 由图 1(e)、1(f)可知, BiOBr 呈纳米薄片, 粒径约为 100~200 nm, 厚度约为 10~20 nm。表明 PVDF 纳米圆饼成功复合在 BiOBr 纳米薄片上。



(c) 1% PVDF/BiOBr

(d) 1% PVDF/BiOBr

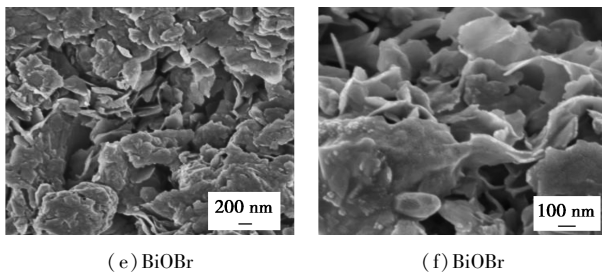


图1 样品的 SEM 图

1% PVDF/BiOBr 的 TEM 图见图 2。由图 2 可知(114)晶面对应的晶面间距为 0.304 nm。从 EDS 能谱图中可以观察到 C、F、O、Br 和 Bi 元素,证明制备的样品是 PVDF/BiOBr 复合材料。TEM 结果与 SEM 结果一致,都表明 PVDF/BiOBr 制备成功。

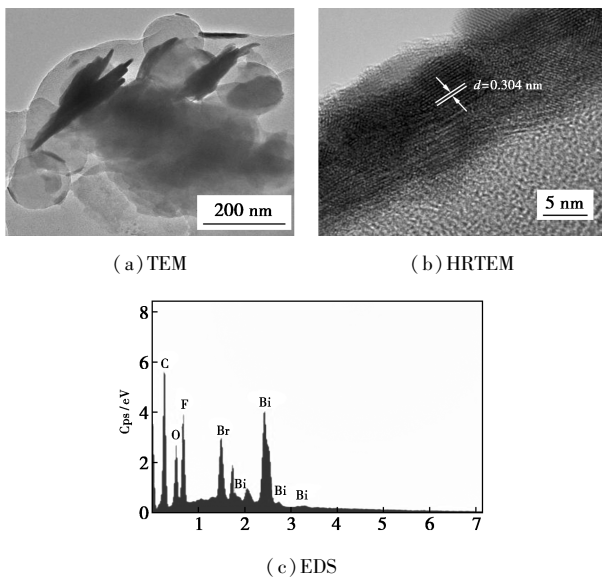


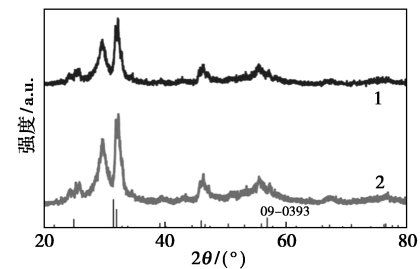
图2 1% PVDF/BiOBr 的能谱图及元素分析

图 3(a)是 1% PVDF/BiOBr 复合物的 XRD 图。由图可知,BiOBr 的衍射峰与标准卡片(JCPDS NO. 09-0393)一致,表明其结构为四方相^[37];而 1% PVDF/BiOBr 的 XRD 图中并无 PVDF 的特征峰,可能是由于 PVDF 含量仅占 1%,其衍射峰强度很弱,导致无法显现,但是 BiOBr 的峰强度变弱,由此推测,PVDF/BiOBr 复合物已经成功制备。

PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 DRS 结果见图 3(b)。BiOBr 显示出广泛而强的紫外光吸收和可见光吸收,而 PVDF 在 200~300 nm 范围内表现出狭窄而微弱的光吸收。值得注意的是,1% PVDF/BiOBr 兼具二者的优点,具有良好的捕光能力。

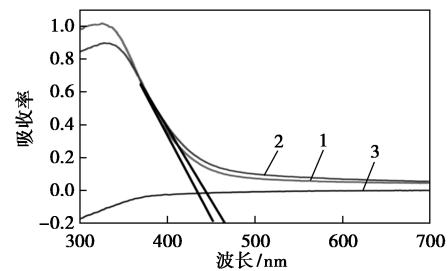
PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 FT-IR 结果见图 3(c)。PVDF 在 1403 cm^{-1} 处出现特征峰,是

CH_2 和 CF_2 的变形振动。1 182 和 1 072 cm^{-1} 处的峰分别对应 CF_2 和 C—C 的伸缩振动^[38]。BiOBr 在 510 cm^{-1} 处表现出 Bi—O 的拉伸模式^[39-40]。1% PVDF/BiOBr 复合材料中也出现了 Bi—O 带,但位置略有偏移,表明 PVDF 与 BiOBr 之间存在相互作用。因此,FT-IR 结果进一步证明 PVDF 与 BiOBr 的成功耦合,且 PVDF 与 BiOBr 之间存在相互作用。



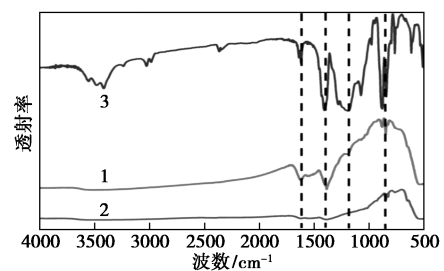
1—1% PVDF/BiOBr;2—BiOBr

(a) XRD



1—1% PVDF/BiOBr;2—BiOBr;3—PVDF

(b) DRS

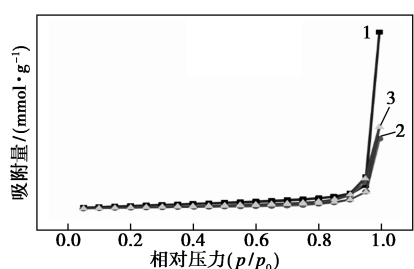


1—1% PVDF/BiOBr;2—BiOBr;3—PVDF

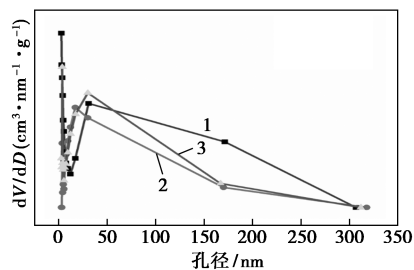
(c) FT-IR

图3 PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 XRD、DRS、FT-IR 图

PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 N_2 吸附-脱附曲线与孔径分布见图 4。通过 N_2 吸附和解吸等温线来表征催化剂的比表面积。由表 1 可知,PVDF 的比表面积为 17.155 m^2/g ,1% PVDF/BiOBr 的比表面积为 10.788 m^2/g ,BiOBr 的比表面积为 12.875 m^2/g 。众所周知,较大的比表面积可吸附更多的活性物种和反应物。但是在该体系中,比表面积可能不是决定光催化活性的主要因素。



(a) N₂ 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

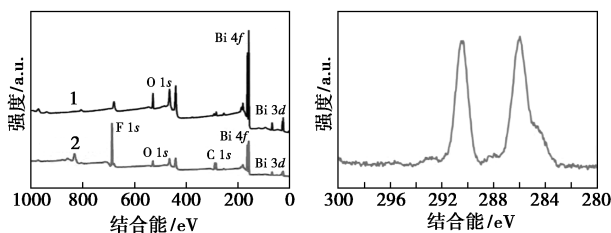
1—PVDF;2—1% PVDF/BiOBr;3—BiOBr

图 4 PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布图

表 1 1% PVDF/BiOBr、BiOBr、PVDF 的比表面积和孔径

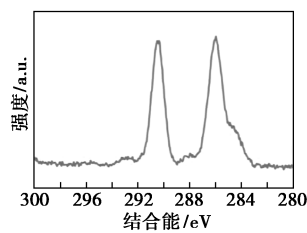
样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
1% PVDF/BiOBr	10.788	0.114	17.222
BiOBr	12.875	0.133	3.829
PVDF	17.155	0.282	3.060

通过 XPS 进一步分析样品的化学组成。图 5 是 1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 XPS 图。与 BiOBr 相比,1% PVDF/BiOBr 显示出新的 C 1s 和 F 1s 信号峰。159.02 和 164.31 eV 分别对应 Bi 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 峰,表明 BiOBr 中存在 Bi³⁺。Br 3d_{5/2} 和 Br 3d_{3/2} 分别在 68.26 和 69.02 eV 处有峰,这与标准数据库 Br 3d 的电子结合能相符^[41]。另外,O 1s 出现在 530.0 eV 左右的特征峰,表明 O 元素可能在催化剂表面形成羟基(-OH)^[42]。综合以上分析结果证明,PVDF/BiOBr 复合催化剂成功制备。

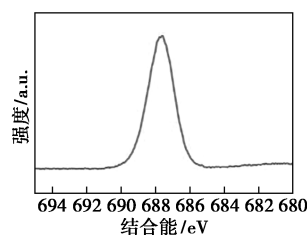


1—BiOBr;2—1% PVDF/BiOBr

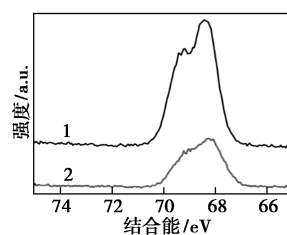
(a) 全谱



(b) C 1s

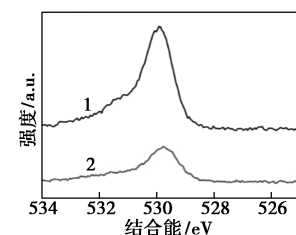


(c) F 1s



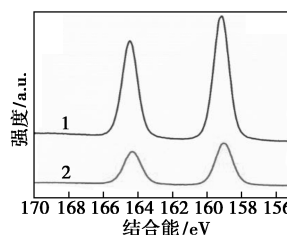
1—BiOBr;2—1% PVDF/BiOBr

(d) Br 3d



1—BiOBr;2—1% PVDF/BiOBr

(e) O 1s



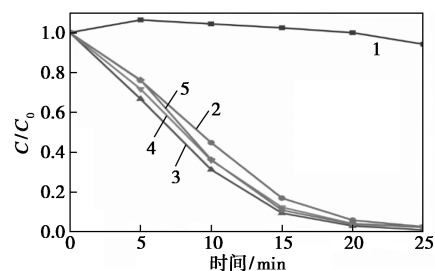
1—BiOBr;2—1% PVDF/BiOBr

(f) Bi 4f

图 5 1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 XPS 图

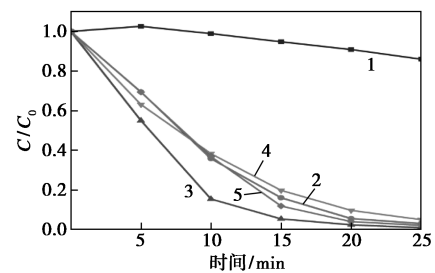
2.2 催化剂性能

图 6(a)、6(b)所示为 PVDF、BiOBr 及复合催化剂对 RhB 的降解性能。通过机械搅拌,在可见光光照 25 min 后,PVDF 的降解效率仅为 6%,超声条件下则为 15%,BiOBr 可达 98%;1% PVDF/BiOBr 在 15 min 时降解率超过 90%,25 min 时基本降解完全。从图 6(c)稳定性测试中可以看出,经过 5 次循环实验,催化剂的活性变化并不明显,仍具有较高的



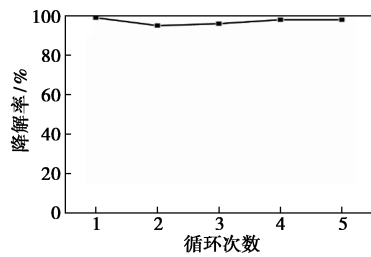
1—PVDF;2—0.5% PVDF/BiOBr;3—1% PVDF/BiOBr;
4—2% PVDF/BiOBr;5—BiOBr

(a) 机械+全光



1—PVDF;2—0.5% PVDF/BiOBr;3—1% PVDF/BiOBr;
4—2% PVDF/BiOBr;5—BiOBr

(b) 超声+全光



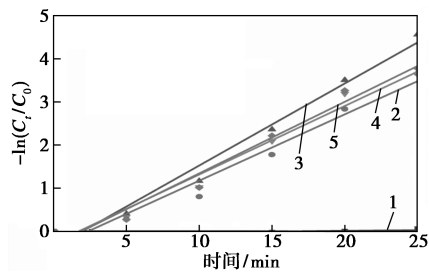
(c) 1% PVDF/BiOBr 的稳定性

图 6 PVDF、PVDF/BiOBr、BiOBr 对 RhB 的降解性能和 1% PVDF/BiOBr 的稳定性

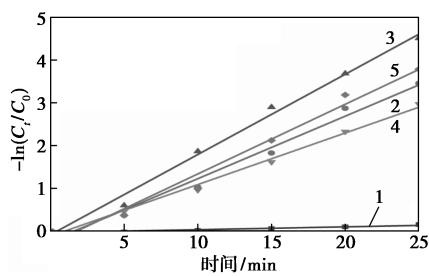
光催化活性,表明复合催化剂稳定性优异,具有研究价值和实际应用的可能性。催化活性的微弱下降可能与样品在回收过程中的损耗以及被中间产物等吸附有关^[43]。

2.3 催化机理

为了进一步阐明复合催化剂的光催化性能,本文利用一级动力学模型对催化剂光催化降解速率进行了研究,如图 7 所示。在机械搅拌下,PVDF、1% PVDF/BiOBr 和 BiOBr 的降解速率常数分别为 0.002 9、0.190 37 和 0.152 16 min⁻¹,超声条件下 3 者的降解速率常数分别为 0.006 63、0.204 58 和 0.162 97 min⁻¹。结果表明,1% PVDF/BiOBr 复合催化剂无论在超声还是机械搅拌下,对 RhB 的光降解速率均大于 PVDF 和 BiOBr,表现出较高的光催化活性。



(a) 机械+全光

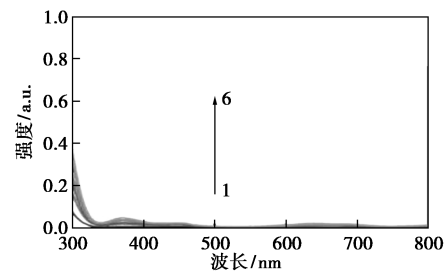


(b) 超声+全光

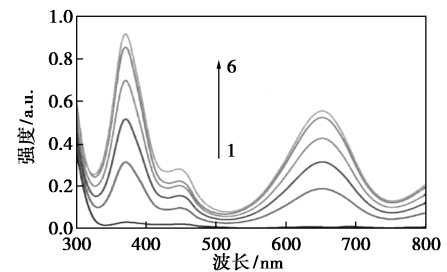
1—PVDF;2—0.5% PVDF/BiOBr;3—1% PVDF/BiOBr;
4—2% PVDF/BiOBr;5—BiOBr

图 7 光催化降解 RhB 动力学图形

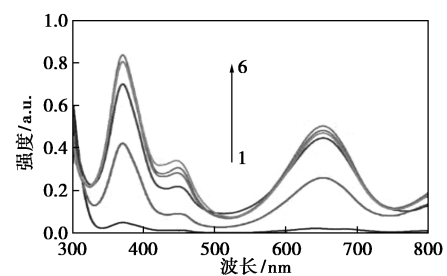
据文献报道^[44],单线态氧(¹O₂)显示出在光催化过程中降解有机污染物的能力,¹O₂和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)是分别来自氧气的激子光催化过程和载体光催化过程^[45]。为了评估复合催化剂的光催化机理,分别以 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)和硝基四氮唑(NBT)作为¹O₂和 $\cdot\text{O}_2^-$ 分子探针。如图 8(a)~8(c)所示,通过测试 TMB 的氧化过程发现,在无光照时,3 种材料几乎都没有¹O₂的信号峰出现,一旦开始光照,复合催化剂显示出很高的信号峰,并且随着时间增加,吸收强度增加。与 BiOBr 相比,PVDF/BiOBr 显示出更好的生成速率,能够产生更多的¹O₂。通过监测 NBT 的氧化过程,如图 8(d)~8(f)



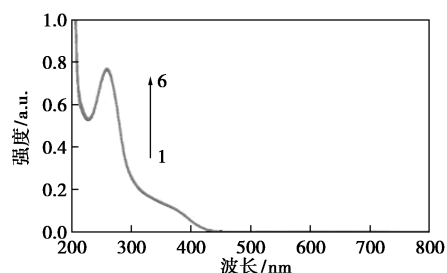
(a) PVDF 的 TMB 氧化



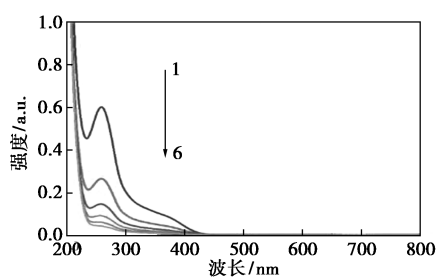
(b) 1% PVDF/BiOBr 的 TMB 氧化



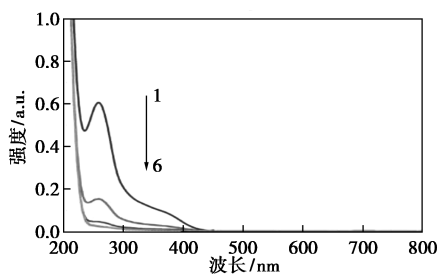
(c) BiOBr 的 TMB 氧化



(d) PVDF 的 NBT 氧化



(e) 1% PVDF/BiOBr 的 NBT 氧化



(f) BiOBr 的 NBT 氧化

1—空白;2—5 min;3—10 min;4—15 min;5—20 min;6—25 min

图 8 PVDF、1% PVDF/BiOBr、BiOBr 的 TMB 氧化和 NBT 氧化吸收光谱

所示,与 BiOBr 相比,PVDF/BiOBr 显示出更高的 $\cdot\text{O}_2$ 生成速率。

3 结论

综上所述,相比 BiOBr,PVDF/BiOBr 复合材料在模拟阳光照射下(特别是在超声条件下)对 RhB 的降解效果明显增强,并且在 PVDF 质量分数 1% 时达到最佳降解效果。经过 25 min 太阳光照,1% PVDF/BiOBr 可完全降解 RhB。多次循环实验表明,复合催化剂具有较好的稳定性和回收性。复合催化剂在可见光催化降解 RhB 中起主导作用的活性物种为 $^1\text{O}_2$ 。此外,稳定的晶相和形态使 PVDF/BiOBr 复合催化剂具备优异的耐久性,有利于开拓其在环保、催化等领域的应用。

参考文献

[1] 刘晓东,王珏.地表水污染源识别方法研究进展[J].水科学进展,2020,31(2):152-161.
 [2] Alam M K, Negishi J N, Rahman M A T M T, et al. Stable isotope ratios of emergent adult aquatic insects can be used as indicators of water pollution in the hyporheic food web [J]. Ecological Indicators, 2020, 118. DOI:10.1016/j.ecolind.2020.106738.
 [3] Chen H, Chen A, Xu L, et al. A deep learning CNN architecture applied in smart near-infrared analysis of water pollution for agricultural irrigation resources [J]. Agricultural Water Management, 2020, 240. DOI:10.1016/j.agwat.2020.106303.

[4] 郑利兵,焦赞仪,陈梅雪,等.磁混凝工艺处理市政废水中的污染物去除特征研究[J].环境科学学报,2020,40(6):190-199.
 [5] Wang J, Zhang Q, Liu J, et al. Preparation and excellent adsorption of water pollution dyes over magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanoparticles with hollow grape cluster morphology [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22(7):1-11.
 [6] Jamal N, Radhakrishnan A, Raghavan R, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic dye from aqueous solutions over zinc oxide incorporated nanocellulose under visible light irradiation [J]. Main Group Metal Chemistry, 2020, 43(1):84-91.
 [7] Al-Zahrani F A M, El-Shishtawy R M, Ahmed N S E, et al. Photocatalytic decolorization of a new water-insoluble organic dye based on phenothiazine by ZnO and TiO_2 nanoparticles [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(2):3633-3638.
 [8] Pan J, Shao X, Xu X, et al. Organic dye molecules sensitization-enhanced photocatalytic water-splitting activity of MoS_2 from first-principles calculations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(12):6580-6587.
 [9] 季海峰,王丽华,吴云,等.上海市金山区地表水中挥发性有机物检测结果分析[J].中国卫生检验杂志,2020,30(4):135-138.
 [10] Mantasha I, Shahid M, Saleh H A M, et al. A novel sustainable metal organic framework as the ultimate aqueous phase sensor for natural hazards: Detection of nitrobenzene and F at the ppb level and rapid and selective adsorption of methylene blue [J]. Cryst Eng Comm, 2020, 22(22):3891-3909.
 [11] Liu X, Hao C, Cui L, et al. An anionic cadmium-organic framework with an uncommon 3, 3, 4, 8-C network for efficient organic dye separation [J]. Polyhedron, 2020, 188. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114685.
 [12] Serrano J M, Khan A U, Liu T, et al. Capacitive organic dye removal by block copolymer based porous carbon fibers [J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(16). DOI:10.1002/admi.202000507.
 [13] Sun Q L, Chen B. Biotemplated fabrication of 3D hierarchically porous MgAl-LDH/CF composites with effective adsorption of organic dyes from wastewater [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(38):16838-16850.
 [14] Kauson M A, Gupta S S, Chakraborty D. Ag_3PO_4 -based nanocomposites and their applications in photodegradation of toxic organic dye contaminated wastewater: Review on material design to performance enhancement [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(1):20-41.
 [15] 翟俊,柳沛松,赵聚姣.过一硫酸盐碱催化处理染料废水[J].中国环境科学.2020,40(2):185-190.
 [16] 田丹,吴玮,沈芷璇,等. Co(II)活化过氧乙酸降解有机染料研究[J].环境科学学报,2018,38(10):4023-4031.
 [17] 娇娜,王东升,段晋明,等.改性硅藻土对三种有机染料的吸附作用研究[J].环境科学学报,2012,32(6):1364-1369.
 [18] 殷榕灿,崔玉民,苗慧,等. TiO_2 光催化降解有机染料反应机理 [J]. 水处理技术, 2020, 46(3):17-21.
 [19] 张爽,张蓬,葛林科,等.冰中和水中四环素光降解动力学及其

- 影响因素的比较[J].环境科学学报,2020,40(6):109-116.
- [20] Zhao X, Yang H, Zhang H, *et al.* Surface-disorder-engineering-induced enhancement in the photocatalytic activity of Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 145: 326-336.
- [21] 李航, 封磊, 宋萍, 等. Cu 改性石墨相氮化碳(g-C₃N₄)光催化灭活铜绿微囊藻的效能与机理研究[J].环境科学学报, 2020, 40(5): 160-170.
- [22] Wang S, Chen C, Li Y, *et al.* Synergistic effects of optical and photoluminescence properties, charge transfer, and photocatalytic activity in MgAl₂O₄:Ce and Mn-codoped MgAl₂O₄:Ce phosphors[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(10): 6675-6685.
- [23] Huo Y, Zhang J, Miao M, *et al.* Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111/112: 334-341.
- [24] Shang M, Wang W, Zhang L. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3): 803-809.
- [25] 杨黄根, 陈渊, 王治伟, 等. 多孔柿饼状 BiOBr 光催化剂的简易溶剂热法合成[J].无机化学学报, 2020, 35(2): 333-344.
- [26] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, *et al.* Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 142: 1-7.
- [27] Di J, Xia J X, Ji M X, *et al.* Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight[J]. Appl Catal B-Environ, 2016, 183: 254-262.
- [28] Miao Y, Yin H, Peng L, *et al.* BiOBr/Bi₂MoO₆ composite in flower-like microspheres with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. RSC Advances, 2016, 6(16): 13498-13504.
- [29] Guo J, Liao X, Lee M H, *et al.* Experimental and DFT insights of the Zn-doping effects on the visible-light photocatalytic water splitting and dye decomposition over Zn-doped BiOBr photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 243: 502-512.
- [30] Yan Y, Yang H, Yi Z, *et al.* Direct Z-scheme CaTiO₃@BiOBr composite photocatalysts with enhanced photodegradation of dyes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(28): 29020-29031.
- [31] Guan S, Yang H, Sun X, *et al.* Preparation and promising application of novel LaFeO₃/BiOBr heterojunction photocatalysts for photocatalytic and photo-Fenton removal of dyes[J]. Optical Materials, 2020, 100. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109644.
- [32] Dai Y, Chen J, Tian W, *et al.* A PVDF/Au/PEN multifunctional flexible human-machine interface for multidimensional sensing and energy harvesting for the internet of things[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 20(14): 7556-7568.
- [33] Yang Z, Wang J, He L, *et al.* The high energy density and efficiency of PVDF-based composites with double-shell Nd-BaTiO₃ particles as fillers[J]. Functional Materials Letters, 2020, 13(6). DOI: 10.1142/S179360472051042X.
- [34] Perrotta M L, Macedonio F, Giorno L, *et al.* Molecular insights on NaCl crystal formation approaching PVDF membranes functionalized with graphene[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(15): 7817-7827.
- [35] Weng L, Wang X, Zhang X, *et al.* The effect of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles on the dielectric properties of PVDF based nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2020, 41(6): 2245-2253.
- [36] 王晨, 贺辛亥, 郭志昂, 等. 静电纺制备 PVDF 基锂离子电池隔膜的研究进展[J].合成纤维, 2020, 49(1): 33-39.
- [37] Wang S, Yang X, Zhang X, *et al.* A plate-on-plate sandwiched Z-scheme heterojunction photocatalyst: BiOBr-Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2017, 391(Pt B): 194-201.
- [38] Wei C J, Dai F, Lin L, *et al.* Simplified and robust adhesive-free superhydrophobic SiO₂-decorated PVDF membranes for efficient oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 220-228.
- [39] Zhi C, Bando Y, Tang C, *et al.* Immobilization of proteins on boron nitride nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(49): 17144-17145.
- [40] Ye L, Zan L, Tian L, *et al.* The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets[J]. Chemical Communications, 2011, 47(24): 6951-6953.
- [41] Feng Y, Yan X, Liu C, *et al.* Hydrothermal synthesis of CdS/Bi₂MoO₆ heterojunction photocatalysts with excellent visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 87-94.
- [42] Adhikari R, Gyawali G, Cho S H, *et al.* Er³⁺/Yb³⁺ Co-doped bismuth molybdate nanosheets upconversion photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 209: 74-81.
- [43] Cui W, An W, Liu L, *et al.* Synthesis of CdS/BiOBr composite and its enhanced photocatalytic degradation for rhodamine B[J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 298-305.
- [44] Lee J, Hong S, Mackeyev Y, *et al.* Photosensitized oxidation of emerging organic pollutants by tetrakis C₆₀ aminofullerene-derivatized silica under visible light irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(24): 10598-10604.
- [45] Yamakoshi Y, Umezawa N, Ryu A, *et al.* Active oxygen species generated from photoexcited fullerene (C₆₀) as potential medicines: O₂^{•-} versus ¹O₂[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(42): 12803-12809. ■