

双 Z 型 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 光催化剂在可见光下对有机污染物的光催化降解和氧化还原活性研究

韩琼^{1*}, 曹文全¹, 朱超¹, 张瑞²

(1. 中石化广元天然气净化有限公司, 四川 广元 628400;

2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:采用水热合成方法成功制备了聚苯胺/溴化氧铋/铁酸锌复合光催化剂 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄。利用各种表征技术对样品的晶体结构和形貌进行分析。结果表明,与其他样品相比,PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料在可见光照射下具有更高的光催化活性,对罗丹明 B(RhB)的降解效率最高达到 99.26%;同时,该复合材料在可见光下对硝基苯(NB)的还原具有良好的催化活性,转化效率可达 87.1%。此外,根据 PL 谱和电化学阻抗谱(EIS)分析可以得出,PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料的光催化性能提高可归因于电子空穴对的快速分离和转移。通过紫外-可见 DRS 光谱、M-S 曲线分析、ESR 谱和自由基捕获实验,提出了适合该体系的双 Z 型电子转移机理。

关键词: PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料; 双 Z 型电荷转移; 有机污染物; 硝基苯

中图分类号: TQ12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0206-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.041

A dual Z-scheme PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ photocatalyst with excellent photocatalytic redox activity for organic pollutant under visible-light

HAN Qiong^{1*}, CAO Wen-quan¹, ZHU Chao¹, ZHANG Rui²

(1. Sinopec Guangyuan Natural Gas Purification Co., Ltd., Guangyuan 628400, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Polyaniline/bismuth bromide/zinc ferrite (PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄) composite photocatalyst is rationally designed and successfully prepared via a facile hydrothermal synthesis method. The crystal structure and morphology of the samples are analyzed by various characterization techniques. It is shown that PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ composite photocatalyst exhibits higher photocatalytic activity under visible light irradiation than other samples. The highest degradation efficiency of rhodamine B (RHB) over PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ can reach 99.26%. Meanwhile, the composite photocatalyst exhibits an excellent catalytic activity for the reduction of nitrobenzene (NB) under visible light, with a conversion efficiency of 87.1%. Additionally, according to PL spectra and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis, it can be concluded that the improved photocatalytic performance of PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ composite can be attributed to the rapid separation and transfer of electron-hole pairs. The dual Z-scheme electron transfer mechanism suitable for this system is proposed by means of UV-Vis DRS spectra, M-S curves analysis, ESR spectra and free radical capture experiments.

Key words: PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ composite; dual Z-scheme electric charge transfer; organic pollutants; nitrobenzene

近年来,污水排放中的有机污染物的降解对解决环境污染、大力发展可持续的绿色化学具有重要意义^[1]。光催化技术能将太阳能转化为化学能,被认为是去除有机污染物的一种有效策略^[2-3]。通过制备异质结^[4]、掺杂^[5]和表面形貌修饰^[7]均可以提高催化剂的活性。异质结可以通过 2 个带隙不相等的半导体之间的界面来实现电子空穴对的空间分

离。许多复合材料如 Bi₂S₃/BiOBr^[8]、MoS₂/g-C₃N₄/GO^[9]、BiOBr/rGO/g-C₃N₄^[10] 等两元或三元复合材料在去除污染物方面取得了很大的效果。

BiOBr 具有较大比表面积、高渗透性的层状花瓣结构,由于其价带(约 3.19 eV)远高于传统光催化剂或氧化剂的价带^[11],因而具有较高的氧化能力,可有效地去除污染物,将其他半导体与 BiOBr 结

收稿日期:2021-02-09;修回日期:2021-11-09

作者简介:韩琼(1994-),女,硕士,助理工程师,研究方向为光催化剂的制备及催化性能研究,通讯联系人,1032841867@qq.com。

合是提高催化活性的最有效途径。与传统的异质结相比,Z方案体系具有更高的氧化还原能力,引起了广泛的关注。研究表明,引入具有非局部 π - π 共轭结构的导电聚合物可以加速电荷转移、提高光催化活性^[12]。其中,导电聚合物聚苯胺(PANI)作为一种具有高载流子迁移率和良好环境稳定性的p型半导体材料,被认为是最合适的候选材料之一。更重要的是,其能带结构能够很好地与BiOBr匹配,PANI的VB电位与BiOBr的CB电位的电位差为0.32 eV^[13]。ZnFe₂O₄是一种典型的尖晶石半导体,具有典型的带隙能(约为1.9 eV),可吸收653 nm甚至更大波长范围的阳光,由于其成本低、稳定性好、磁回收率高等优点,在光催化领域受到越来越多的关注。因此,通过将其与光催化剂结合合成具有良好光催化性能的异质结复合材料是一种有前景的方法。

在上述分析的基础上,笔者设计并合成了一种新型双Z型三元光催化剂,分别以PANI、BiOBr和ZnFe₂O₄为光系统PS I、PS II和PS III。采用不同的表征方法对其结构和光学性能进行了表征,并通过在可见光下催化降解有色染料(RhB)和还原无色有机污染物(硝基苯,NB)对样品的光催化性能进行了评价。在UV-Vis DRS分析、M-S曲线、ESR光谱和能带理论的基础上,提出了适用于PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄体系的双Z型电荷转移机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、溴化钠(NaBr)、硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、聚苯胺(磺基水杨酸掺杂)等,均为分析纯。

紫外-可见光分光光度计(UV-2600型),日本岛津仪器公司生产;透射电子显微镜(TEM,JEOL JEM-2100型),日本电子公司生产;扫描电子显微镜(SEM,EVO MA15型),德国卡尔蔡司光学有限公司生产;X射线衍射仪(XRD,Xpert Pro,MPD型),荷兰PANtical公司生产;紫外-可见漫反射分光光度计(UV-Vis DRS,Lambda 850型),美国Perkin Elmer公司生产;超声波清洗机(JP-030S型),深圳洁盟清洗设备公司生产;高温高压反应釜(CY-100型),上海瑞兹仪器设备有限公司生产。

1.2 ZnFe₂O₄的水热合成

室温下,在30 mL去离子水中加入10 mmol

Fe(NO₃)₃·9H₂O和5 mmol Zn(NO₃)₂·6H₂O,大力搅拌20 min至完全溶解。然后,逐滴加入6 mol/L的NaOH溶液将溶液pH调至13,并继续搅拌1 h。然后将反应混合液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在180℃下加热13 h。反应结束后冷却至室温,离心法收集红棕色ZnFe₂O₄沉淀,并用纯水和无水乙醇交替洗涤3次。最后,在70℃的真空烘箱中干燥24 h。

1.3 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄光催化剂的制备

采用水热法制备PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄光催化剂,如图1所示。

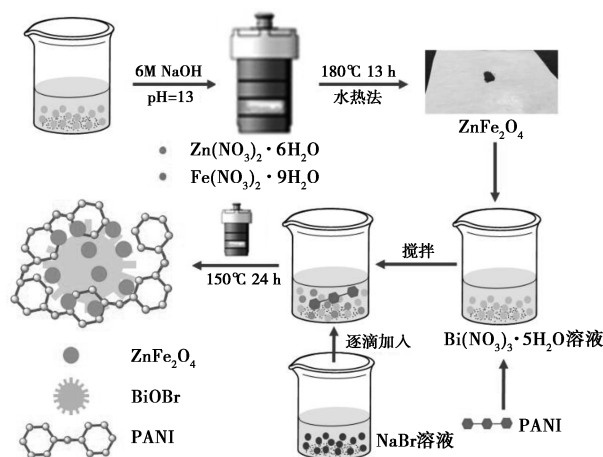


图1 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄复合光催化剂的制备机理

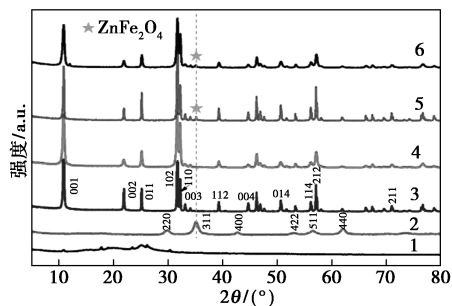
首先,将一定量的PANI和ZnFe₂O₄加入到20 mL去离子水中超声分散20 min。固定ZnFe₂O₄在PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄中的质量分数为7%。随后,将1 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O加入到上述分散液中并搅拌20 min,再缓慢滴加含有1 mmol NaBr的20 mL水溶液继续搅拌30 min。在此基础上,将该反应悬浮液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,在150℃下反应24 h。在室温下自然冷却,用去离子水和乙醇反复离心洗涤3次,在60℃下干燥24 h,得到PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄复合材料。根据PANI在PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄复合材料中的质量分数分别为3%、5%、7%和9%,将得到的PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄分别命名为3% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄、5% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄、7% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄和9% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄。为了对比,在不添加PANI和ZnFe₂O₄的情况下,制备得到了纯BiOBr催化剂;在不添加PANI和不添加ZnFe₂O₄的情况下,分别制备了BiOBr/ZnFe₂O₄和BiOBr/PANI复合光催化剂。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

2.1.1 晶体结构分析

光催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—PANI; 2— $ZnFe_2O_4$; 3—BiOBr; 4—BiOBr/PANI;
5—BiOBr/ $ZnFe_2O_4$; 6—PANI/BiOBr/ $ZnFe_2O_4$

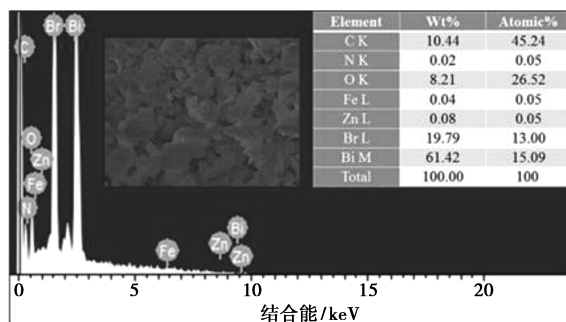
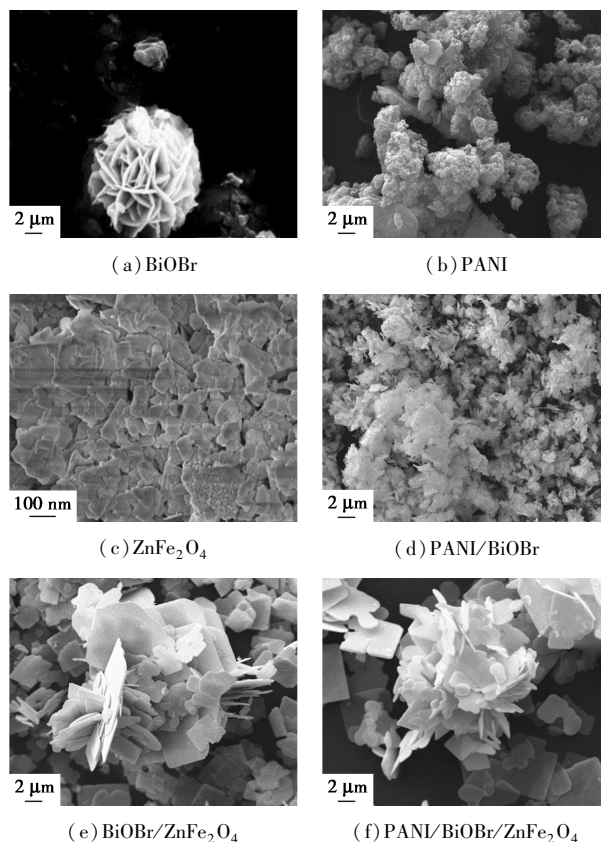
图 2 光催化剂的 XRD 图谱

由图 2 中可以看出,纯 PANI 为非晶态,这是由于其聚合物链的垂直性和周期性^[11]。对于纯 $ZnFe_2O_4$, 在 29.75° 、 35.11° 、 42.71° 、 53.10° 、 56.51° 、 62.10° 处的衍射峰分别对应于 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 衍射面,可以很容易地被索引至 $ZnFe_2O_4$ 的尖晶石相 (JCPDS 22-1012)^[14]。位于 10.82° 、 21.91° 、 25.22° 、 31.84° 、 32.17° 、 33.21° 、 39.5° 、 44.84° 、 50.63° 、 56.25° 、 57.24° 、 69.61° 和 76.63° 处的衍射峰分别对应于 BiOBr 四方相的 (001)、(002)、(012)、(004)、(003)、(112)、(014)、(114)、(212)、(211) 和 (310) 衍射面^[5]。XRD 分析结果表明,PANI 的存在对 BiOBr 的晶格结构没有影响,且在 BiOBr/PANI 和 PANI/BiOBr/ $ZnFe_2O_4$ 复合材料中没有观察到明显的 PANI 衍射峰,这归因于 PANI 的低质量分数和弱结晶度。此外, $ZnFe_2O_4$ 已成功地负载于 BiOBr 和 BiOBr/PANI 的表面和内部,且没有出现杂质的其他衍射峰,表明该复合光催化剂具有良好的结晶度。

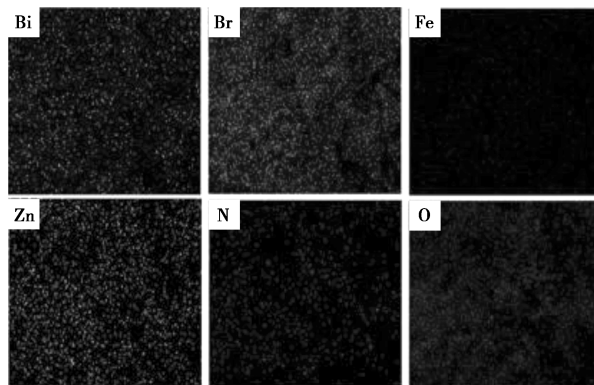
2.1.2 显微结构与形貌分析

利用扫描电子显微镜测定样品的表面形貌和微观结构,如图 3 所示。从图 3(f) 中可以看出, $ZnFe_2O_4$ 紧紧固定在由 PANI 包裹的 BiOBr 花瓣状结构表面,因此形成了具有紧密而大接触面的 PANI-BiOBr- $ZnFe_2O_4$ 结构。该结构不仅能加速光生电子空穴对的分离和迁移,而且还能提供更多有利于光催化反应的反应位点。此外,从图 3(g) 中可以看出,PANI/BiOBr/ $ZnFe_2O_4$ 复合材料是由 Br、Bi、Zn、Fe、N 和 O 元素组成。从图 3(h) 中可以看出,这些

元素均匀而密集地分布在复合材料的整个表面上。



(g) PANI/BiOBr/ $ZnFe_2O_4$ 的 EDS 谱图



(h) 元素分布图

图 3 光催化剂的电子显微镜图及 PANI/BiOBr/ $ZnFe_2O_4$ 的 EDS 谱图和元素分布图

通过 TEM 和 HRTEM 图确定 PANI/BiOBr/ $Zn-$

Fe₂O₄ 复合材料更详细的结构和形貌,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,水热法合成的 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料具有三维空间层状微球结构,由大量花瓣状的二维纳米片组成,中间有空隙 PANI 外层氮原子上的孤对电子很容易吸附污染物分子,有利于光催化活性的提高。并且从 HRTEM 图中可以清楚地观察到 BiOBr、ZnFe₂O₄ 和 PANI 之间紧密的界面交联结构,该结构加速了光生电子-空穴对的分离和转移。

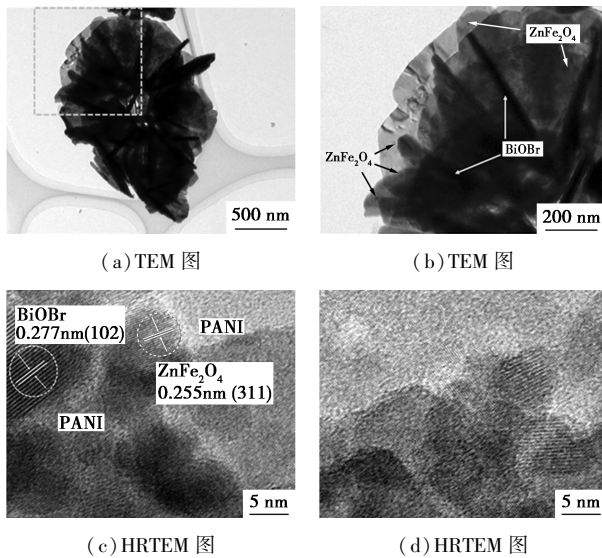
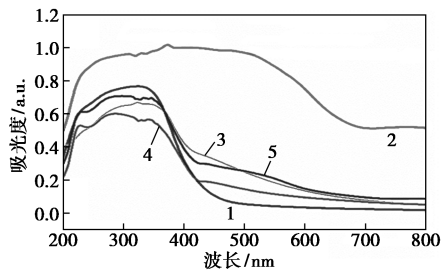


图 4 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料的 TEM 和 HRTEM

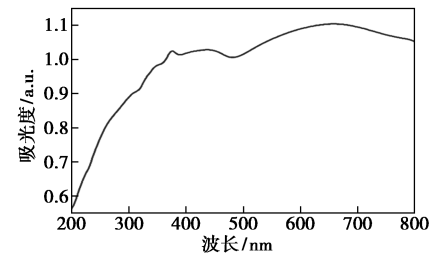
2.1.3 光吸收性能分析

利用紫外-可见漫反射光谱对制备的样品的光吸收特性和能带结构进行分析,结果如图 5(a)、图 5(b)所示。由图 5(a)、图 5(b)中可以看出,PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料在整个可见光区域内表现出较强光吸收,表明异质结的形成极大地拓宽了可见光响应范围。此外,禁带宽度(E_g)值可以根据 Kubelka-Munk 函数计算,结果如图 5(c)~图 5(e)所示。BiOBr、PANI 和 ZnFe₂O₄ 的 E_g 值分别为 2.78、1.97 eV 和 1.89 eV。

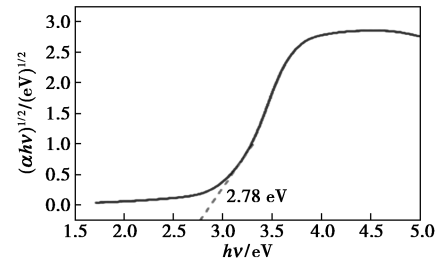


1—BiOBr;2—ZnFe₂O₄;3—BiOBr/ZnFe₂O₄;
4—BiOBr/PANI;5—PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄

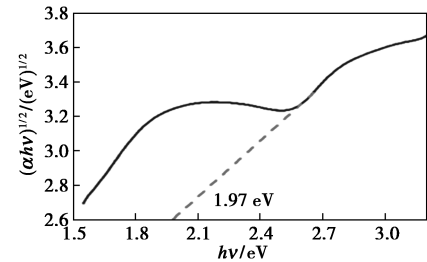
(a) 光催化剂的紫外-可见漫反射光谱



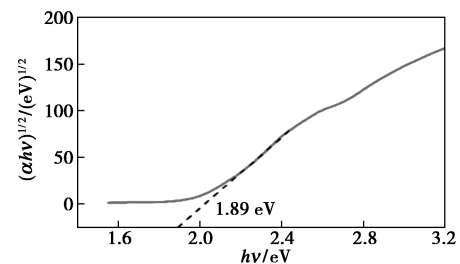
(b) PANI



(c) BiOBr 的 Kubelka-Munk 曲线



(d) PANI 的 Kubelka-Munk 曲线

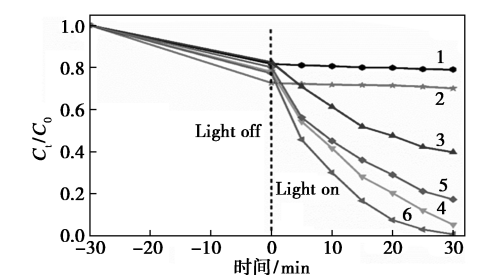


(e) ZnFe₂O₄ 的 Kubelka-Munk 曲线

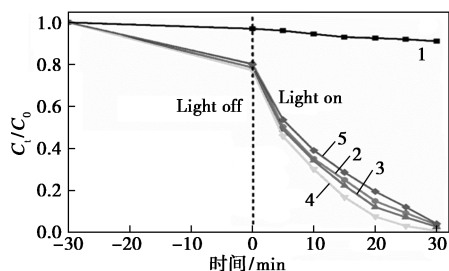
图 5 光催化剂的紫外-可见漫反射光谱及 BiOBr、PANI 和 ZnFe₂O₄ 的 Kubelka-Munk 曲线

2.2 光催化活性评价与还原性研究

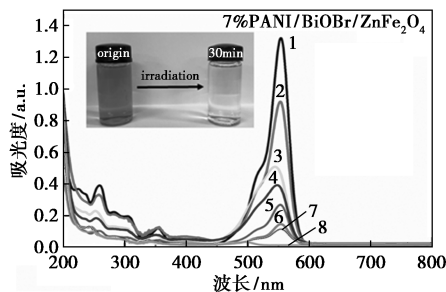
室温下,光催化剂对 RhB 水溶液(20 mg/L)的可见光降解性能如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 三元复合光催化剂对 RhB 染料分子显示出较高的吸附能力,光催化降解效率最高。通过一系列光催化实验,确定了 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料中 PANI 的最佳加量,从图 6(b)中可以看出,7% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 对 RhB 溶液的降解性能最好,降解率高达 99.26%。从图 6(c)中可以看出,7% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料降解 RhB 溶液过程中,随着照射时间的增加,554 nm 处的特征峰的强度明显降低,且特征峰显示



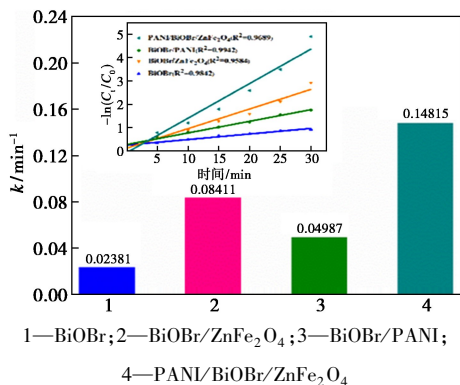
1—ZnFe₂O₄; 2—PANI; 3—BiOBr; 4—BiOBr/ZnFe₂O₄;
5—BiOBr/PANI; 6—PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄
(a) 不同光催化剂光催化降解效率



1—No photocatalyst; 2—3% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄;
3—5% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄; 4—7% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄;
5—9% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄
(b) 不同 PANI 质量分数的 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 的光催化降解效率



1—Origin; 2—0 min; 3—5 min; 4—10 min; 5—15 min;
6—20 min; 7—25 min; 8—30 min
(c) 紫外-可见吸收光谱图

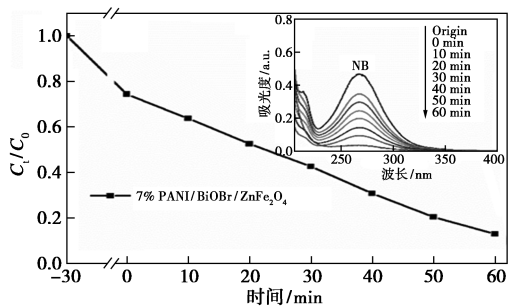


1—BiOBr; 2—BiOBr/ZnFe₂O₄; 3—BiOBr/PANI;
4—PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄
(d) 一阶动力学反应拟合曲线及其反应速率常数

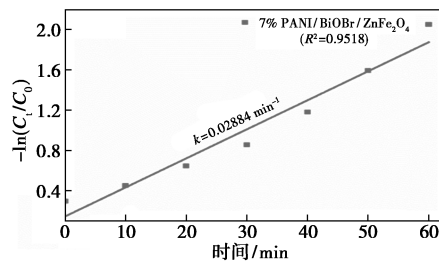
图 6 光催化剂对 RhB 水溶液 (20 mg/L) 的可见光降解性能

出轻微的蓝移,这归因于 RhB 分子的脱乙基作用以及共轭结构被破坏。可以用相应的一阶动力学方程来更好地理解催化反应降解速率,7% PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料的反应速率常数最高 ($k = 0.14815 \text{ min}^{-1}$),分别是 BiOBr、BiOBr/ZnFe₂O₄ 和 BiOBr/PANI 的 6.22、1.76 和 2.97 倍。

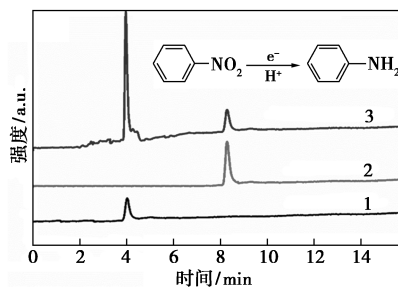
催化还原硝基苯效率图、UV 谱图 (插图)、一阶动力学曲线和 HPLC 谱图如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出,光照 60 min 后,复合材料对 NB 的转化率可达 87.1%。从图 7(a) 中插图可以看出,随着照射时间的增加其强度明显降低。从图 7(b) 中可以看出,PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料的表观动力学速率常数为 0.02884 min^{-1} 。从图 7(c) 中可以看出,在光照 60 min 后 NB 的特征峰 (约 8.3 min) 呈明显下降趋势,说明 NB 质量分数降低。同时,在



1—Origin; 2—0 min; 3—10 min; 4—20 min; 5—30 min;
6—40 min; 7—50 min; 8—60 min
(a) 催化还原硝基苯效率图、UV 谱图 (插图)



(b) 一阶动力学曲线



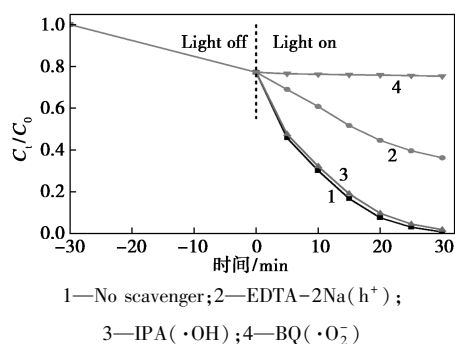
1—AN standard; 2—NB standard; 3—irradiation 60 min
(c) 催化还原 NB 的 HPLC 谱图

图 7 催化还原硝基苯效率图、UV 谱图 (插图)、一阶动力学曲线和 HPLC 谱图

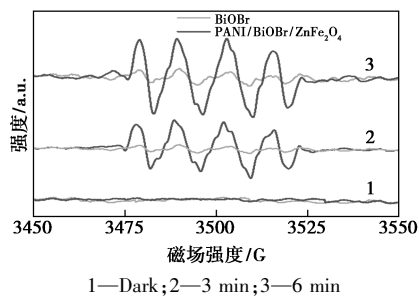
4.0 min 左右出现了 1 个新的色谱峰,通过对标准保留时间和色谱峰形的比较,证实在光催化下,随着—NO₂ 官能团还原成—NH₂, NB 逐渐被还原为苯胺 (AN)。

2.3 光催化机理研究

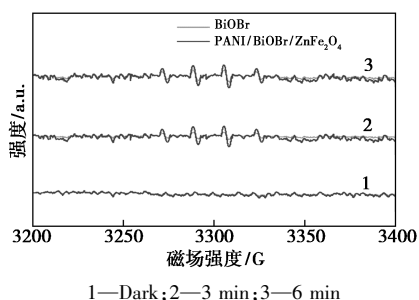
通过自由基捕获实验研究了 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料在光催化降解 RhB 过程中的主要活性组分,结果如图 8 所示。在反应体系中分别加入 IPA、BQ 和 EDTA-2Na,分别作为清除羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧负离子($\cdot\text{O}_2^-$)和光生空穴(h^+)的清除剂。



(a) PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 对 RhB 的降解曲线及 ESR 谱图



(b) 在甲醇中 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的 ESR 谱图



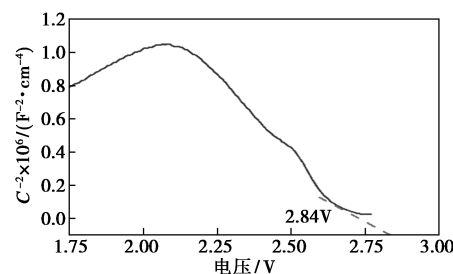
(c) 在水分散液中 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 谱图

图8 PANI/BiOBr/ZnFe₂O₄ 复合材料在光催化降解 RhB 中的主要活性组分分析

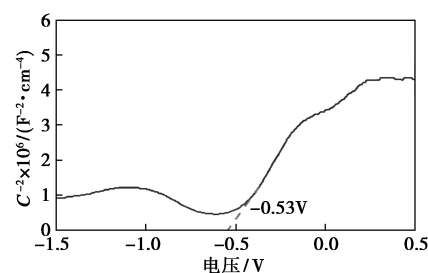
由图 8(a) 中可以看出,加入 EDTA-2Na 和 BQ 后,RhB 的降解率从 99.26% 急剧下降到 63.75% 和 24.68%;而添加 IPA 后,RhB 的降解率仅从 99.26% 下降到 98.21%。可见光催化体系中生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和

h^+ 是光催化反应过程中的主要活性物种。此外,采用电子自旋共振谱 (ESR),以 DMPO 为捕获剂,进一步测定在光催化反应中的主要活性物质,结果如图 8(b) 和图 8(c) 所示。从图 8(b) 和图 8(c) 中可以看出,复合材料的双 Z 型电子转移机制可产生更多的 $\cdot\text{O}_2^-$,有利于提高光催化活性, $\cdot\text{OH}$ 在光催化反应中也起着较小的作用,与自由基捕获实验结果能很好地吻合。

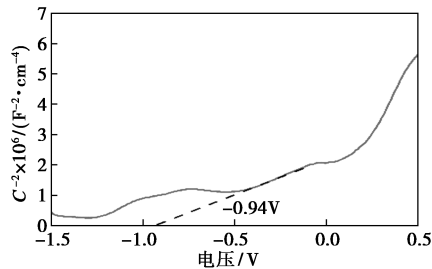
BiOBr、PANI、ZnFe₂O₄ 的 Mott-Schottky 图及其能带图如图 9 所示。利用 Mott-Schottky 图的水平轴截距计算了 BiOBr、PANI 和 ZnFe₂O₄ 的平带电势 (U_{fb}) 值,从图 9(a) 中可以看出,BiOBr 的 M-S 图的



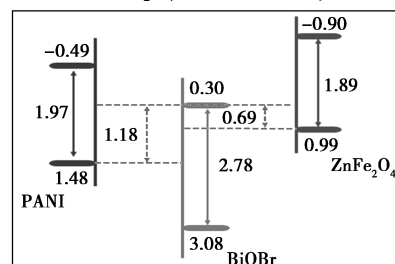
(a) BiOBr 的 Mott-Schottky 图



(b) PANI 的 Mott-Schottky 图



(c) ZnFe₂O₄ 的 Mott-Schottky 图



(d) 能带图

图9 BiOBr、PANI、ZnFe₂O₄ 的 Mott-Schottky 图及其能带图

负斜率表明其是 p 型半导体, BiOBr 的 U_{fb} 为 2.84 V (vs SCE), 其 VB 值为 2.84 V (vs SCE, $VB \approx U_{\text{fb}}$), 所以与正常氢电极 (NHE, $NHE = SCE + 0.24 \text{ V}$) 相比^[15], VB 值为 3.08 V (vs NHE)。从图 9(b) 和图 9(c) 中可以看出, 对于 PANI 和 ZnFe_2O_4 , M-S 图的正斜率表示其是 n 型半导体。PANI 和 ZnFe_2O_4 的 U_{fb} 分别为 -0.53 V 和 -0.94 V (vs SCE)。因此, CB 值分别为 -0.73 V 和 -1.14 V (vs SCE, $CB \approx U_{\text{fb}} - 0.2 \text{ V}$)^[16]。经计算, PANI 和 ZnFe_2O_4 的 CB 值确定为 -0.49 V 和 -0.90 V (vs NHE)。通过公式 $E_{\text{g}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$ 计算得到了 BiOBr 的 CB 值为 0.30 V, PANI 和 ZnFe_2O_4 的 VB 值分别为 1.48 V 和 0.99 V。从图 9(d) 中可以看出, BiOBr、PANI 和 ZnFe_2O_4 的近似能带表明其能带结构能够很好的匹配。

在上述研究结果的基础上, 提出了一种可能适用于 PANI/BiOBr/ ZnFe_2O_4 对 RhB 催化降解的电荷转移机制, 如图 10 所示。首先, BiOBr、PANI 和 ZnFe_2O_4 可以吸收可见光来产生电子-空穴对。根据双 Z 型电子转移机制^[17], BiOBr 的 CB 中的光生电子将迁移到 PANI 和 ZnFe_2O_4 的 VB 中, 并与空穴重新结合。结果导致具有较强还原能力的光生电子聚集在 PANI (-0.49 V vs NHE)^[18] 和 ZnFe_2O_4 (-0.90 V vs NHE) 的 CB 中, 这些光电子很容易将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。同时, BiOBr 价带 (3.08 V vs NHE) 中的光生空穴不仅能直接氧化污染物, 而且还能将 H_2O 或 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ ^[19]。这与自由基捕获实验结果一致, 污染物与光催化过程中形成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 发生反应, 逐渐被分解成无机小分子。另外, 由于 BiOBr 的导带位置 (0.30 V) 比 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ V}$ 更负, 其 CB 上的电子能够将 O_2 还原成少量的 H_2O_2 ^[20], 而 H_2O_2 会消耗价带上的空穴产生 H^+ , 而 H^+ 在还原硝基苯过程中起着重要作用。

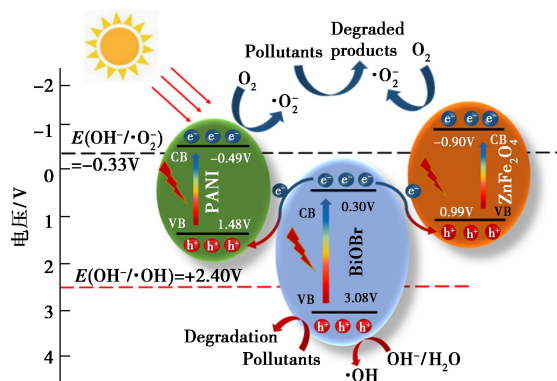


图 10 PANI/BiOBr/ ZnFe_2O_4 复合材料在可见光下的双 Z 型电子传输及污染物降解机理

3 结论

采用水热法成功地设计并合成了新型双 Z 结构光催化剂 PANI/BiOBr/ ZnFe_2O_4 。该光催化剂具有良好的电子转移能力和结构特性, 通过异质结的协同效应分离电子-空穴对, 大大提高了光催化性能。因此, 所制备的 PANI/BiOBr/ ZnFe_2O_4 光催化剂对 RhB 的降解和 NB 的还原具有较高的双功能光催化性能。特别是对于 7% PANI/BiOBr/ ZnFe_2O_4 , 其降解率和催化还原率分别为 99.26% 和 87.1%。这种双 Z 型光催化体系的建立, 将为开发解决环境问题的可见光响应复合材料提供新的思路。

参考文献

- [1] Feng Y W, Li H, Ling L L, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation performance by fluid-induced piezoelectric field [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 7842-7848.
- [2] Shi L, Wang D, Yang S, *et al.* Rationally designed $\text{MoS}_2/\text{protonated g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet composites as photocatalysts with an excellent synergistic effect toward photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 431-441.
- [3] 陈水辉, 彭峰, 王红娟. 具有可见光活性的光催化剂研究进展 [J]. *现代化工*, 2004, (7): 24-28.
- [4] Fu Y, Xu P, Huang D, *et al.* Au nanoparticles decorated on activated coke via a facile preparation for efficient catalytic reduction of nitrophenols and azo dyes [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 578-588.
- [5] 彭峰, 黄垒, 陈水辉. 非金属掺杂的第二代二氧化钛光催化剂研究进展 [J]. *现代化工*, 2006, (2): 23-27.
- [6] Shao P, Duan X, Xu J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenols [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 532-539.
- [7] Cui Y, Jia Q, Li H, *et al.* Photocatalytic activities of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ nanocomposites synthesized by a facile hydrothermal process [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 233-239.
- [8] 尚会建, 周艳丽, 赵彦, 等. 固载型 AC/TiO_2 催化剂光催化降解氨氮实验研究 [J]. *现代化工*, 2012, (11): 65-68.
- [9] Bao Y, Chen K. Novel Z-scheme BiOBr/reduced graphene oxide/protonated $\text{g-C}_3\text{N}_4$, photocatalyst: Synthesis, characterization, visible light photocatalytic activity and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437: 51-61.
- [10] Cui W Q, An W J, 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.
- [11] 李平, 李海金, 涂文广, 等. Z 型光催化材料的研究进展 [J]. *物理学报*, 2015, 64(9): 94209-094209.
- [12] Plam T, Lee B, Nguyen V N. Novel photocatalytic activity of vanadium-doped tantalum nitride sensitized/protected by polyaniline for efficient visible light water splitting [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 13-21.

(下转第 217 页)

比容量为 221.9 F/g,容量保持率高达 99.07%,表明 CAC-2 具有最高的比容量和最优异的循环性能。由此可见,采用微波法制备玉米芯基活性炭的最佳碱炭比为 2.0:1。

参考文献

- [1] Xiao Yong, Long Chao, Zheng Mingtao, *et al.* High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(6): 865-868.
- [2] Feng Gao, Shao Guanghua, Qu Jiangying, *et al.* Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 155: 201-208.
- [3] Chang Jiuli, Gao Zhiyong, Wang Xiaorui, *et al.* Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 157: 290-298.
- [4] 邢宝林, 李龙, 马爱玲, 等. 微波法煤基活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(18): 133-136.
- [5] 黄兴兰. 超级电容器活性炭材料的研究进展[J]. 东方电气评论, 2019, 33(130): 11-14.
- [6] Stéphanie Laurichesse Luc Avérous. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(7): 1266-1290.
- [7] Gu Jiajun, Zhang Wang, Su Huilan, *et al.* Morphology genetic materials templated from natural species[J]. Advanced Materials, 2015, 27(3): 464-478.
- [8] 邢宝林, 陈丽薇, 张传祥, 等. 玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(3): 45-48.
- [9] Joan Han, Kyubock Lee, Kwangchul Roh. Herbaceous biomass waste-derived activated carbons for supercapacitors[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2018, 9(2): 157-162.
- [10] Ao Wenya, Fu Jie, Mao Xiao, *et al.* Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, (92): 958-979.
- [11] Li Jing, Dai Jianjun, Liu Guangqing, *et al.* Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, (94): 228-244.
- [12] Liu Chaozheng, Chen Weimin, Hong Shu, *et al.* Fast microwave synthesis of hierarchical porous carbons from waste palm boosted by activated carbons for supercapacitors[J]. Nanomaterials, 2019, 405(9): 1-13.
- [13] Xing Baoling, Huang Guangxu, Chen Lunjian, *et al.* Microwave synthesis of hierarchically porous activated carbon from lignite for high performance supercapacitors[J]. J Porous Mater, 2016, 23: 67-73.
- [14] Foo K Y, Hameed B H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical Activation[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, (35): 3257-3261.
- [15] 李大伟, 马腾飞, 田原宇, 等. 碱炭比及活化温度对稻壳活性炭极微孔的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30(1): 17-22.
- [16] 谢应波, 张维燕, 张睿, 等. NaOH 活化法中碱炭比对孔结构和电化学性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(5): 732-737.
- [17] 张琳, 刘洪波, 李步广, 等. 碱炭比对活性炭孔结构及电容特性的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版) 2005, 32(3): 23-27.
- [18] Liang Jiyuan, Chen Shenglan, Xie mingjiang, *et al.* Expeditious fabrication of flower-like hierarchical mesoporous carbon superstructures as supercapacitor electrode materials [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(40): 16884-16891.
- [19] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4): 340-345.
- [20] Ilgeun Oh, Myeongjin Kim, Jooheon Kim. Deposition of Fe₃O₄ on oxidized activated carbon by Hydrazine reducing method for high performance supercapacitor[J]. Microelectronics Reliability, 2015, 55(1): 114-122. ■
-
- (上接第 212 页)
- [13] Liu X, Cai L. A novel double Z-scheme BiOBr-GO-polyaniline photocatalyst: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 875-887.
- [14] Xu Y, Ma Y, Ji H, *et al.* Enhanced long-wavelength light utilization with polyaniline/bismuth-rich bismuth oxyhalide composite towards photocatalytic degradation of antibiotic[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 537: 101-111.
- [15] Cai T, Liu Y, Liu C, *et al.* Ultrafine Ag@AgI nanoparticles on cube single-crystal Ag₃PO₄(100): An all-day-active Zscheme photocatalyst for environmental purification[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 95-105.
- [16] Sun L, Shao R, Tang L. Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 564: 55-62.
- [17] Cai T, Liu Y, Wang L, *et al.* Silver phosphate-based Z-Scheme photocatalytic system with superior sunlight photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 1-13.
- [18] Zhang W, Wang M, Zhao W J. Magnetic composite photocatalyst ZnFe₂O₄/BiVO₄: Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2013, 42: 15464-15474.
- [19] Xu Y, Liu Q, Xie M, *et al.* Synthesis of zinc ferrite/silver iodide composite with enhanced photocatalytic antibacterial and pollutant degradation ability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 528: 70-81.
- [20] 付孝锦, 张丽, 胡玉婷, 等. SmVO₄/g-C₃N₄ 异质结复合物对罗丹明 B 光催化性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(1): 144-149. ■