

以细菌纤维素为模板制备花状硫化铜及其光催化性能研究

邝美霞¹, 曾威^{1*}, 陈倩¹, 钟成²

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;

2. 天津科技大学, 食品营养与安全国家重点实验室, 天津 300457)

摘要:以细菌纤维素(BC)为模板,硫酸铜、硫脲为原料,通过一步水热合成法得到具有三维花状结构的硫化铜(CuS)复合微球。通过XRD、SEM表征了BC/CuS复合材料的结晶结构和微观形貌,并对花状微球的形成机理进行了探究。在紫外照射条件下通过BC/CuS复合材料进行罗丹明B(RhB)的光降解实验并评估其光催化性能,结果表明,复合材料对RhB降解率高达98.2%,且重复5次后仍能保持较高的催化活性。捕捉剂实验证明超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h^+)是复合材料光催化降解反应中的主要活性物种。

关键词:硫化铜;细菌纤维素;模板法;光催化;三维花状

中图分类号:O63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0167-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.032

Preparation of flower-like copper sulfide with bacterial cellulose as template and study on its photocatalytic activity

KUANG Mei-Xia¹, ZENG Wei^{1*}, CHEN Qian¹, ZHONG Cheng²

(1.College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract:Bacterial cellulose/copper sulfide composite (BC/CuS) microspheres with three-dimensional flower-like structure are synthesized from copper sulfate and thiourea by one-step hydrothermal method using BC as the template.The crystalline structure and morphology of BC/CuS composites are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the mechanism of formation of flower-like microsphere is explored.The photodegradation of Rhodamine B (RhB) by BC/CuS composites under UV irradiation is carried out.It is shown that the degradation rate of RhB by BC/CuS composites reaches as high as 98.2%, and the catalytic activity of the composites remains intact after 5 times of repeated photocatalytic degradation.It is verified through capture agent experiments that superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$) and hole (h^+) are the main active species of composites during photocatalytic degradation.

Key words:copper sulfide; bacterial cellulose; template method; photocatalysis; three-dimensional flower-like

全球范围内有约 10 万种染料被广泛用于纺织、造纸、食品和制药工业等行业^[1-3]。染料的主要成分是有有机化合物,年产量超过 7×10^5 万 t,大多数有机染料有毒且不可生物降解,因此,被视作一类持久性污染物^[4]。这些有毒污染物经常性在水介质中排放和积累对环境构成了非常大的威胁。目前解决染料污染的最经济、最有效的方法之一是利用光催化剂将染料降解为小分子产物而被环境安全消纳。

作为重要的 p 型半导体,硫化铜(CuS)由于其独特的电学、光学以及其他的物理特性,在气体传感器、光催化剂、太阳能电池和非线性光学材料等领域

具有广泛的应用^[4-6],特别是三维结构的 CuS 颗粒因其高的比体积、大的比表面积和足够活跃的表面位点而备受关注。由于三维结构化 CuS 具有成本低、光催化性能好、稳定性高等优点,可用于废水处理过程中染料降解的光催化剂材料^[7-8]。传统制备 CuS 的方法有水热法、溶胶-凝胶法、微波法等^[9],但是传统方法制备的 CuS 容易团聚,限制了其实际应用,而利用模板法可以比较容易的制备得到具备规整形貌且分散性良好的 CuS,应用潜力巨大。

细菌纤维素(BC)是木糖葡萄糖杆菌生产的 3D 生物合成纤维网络,以高度水合的膜形式存在,并因

收稿日期:2021-04-13;修回日期:2022-02-08

基金项目:天津市自然科学基金资助项目(19PTSJJC00060,19JCZDJC34700)

作者简介:邝美霞(1995-),女,硕士研究生,主要从事有机/无机杂化材料的研究,2740698065@qq.com;曾威(1976-),男,博士,副研究员,硕士生导师,研究方向为有机/无机杂化体系的制备与应用,通讯联系人,zwei@tust.edu.cn。

其高纯度、高聚合度、高模量和优异的保水性而备受关注^[10]。另外,BC 高度多孔、易于表面改性、可生物降解、生物相容性良好且无毒,广泛应用于电子、生物传感器、包装和造纸工业等领域^[11-13]。特殊的结构和表面大量的氢键使 BC 可用作支撑其他功能化材料的基质或用于构建新型纳米结构材料的模板^[14-17]。

笔者以细菌纤维素为模板,采取一步水热合成法制备了三维花状 CuS 微球,探究了其花状结构的形成机制以及 BC/CuS 复合材料对染料的光降解及其作用机理。

1 实验材料及测试方法

1.1 实验原料

1.1.1 原料

木葡糖酸醋杆菌(CGMCC No.2955);蛋白胨、酵母浸粉,均为生物试剂;葡萄糖、磷酸氢二钠、氢氧化钠(NaOH)、五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),均为分析纯试剂;实验用水为实验室自制蒸馏水。

1.1.2 实验过程

(1) 细菌纤维素的制备及预处理

BC 膜通过常规的方法制备。配制含有磷酸氢二钠、酵母粉、蛋白胨和葡萄糖组成的无菌营养培养基,调整 pH 为 6.0。接种木葡糖酸醋杆菌,在温度为 30℃、湿度为 50% 的恒温恒湿箱中培养 1 周得到具有一定厚度的 BC 膜。将 BC 膜在 0.4% 的氢氧化钠溶液中浸泡 1 周,用蒸馏水充分洗涤直至滤液变为中性。用均质机将 BC 打成浆液(固含量为 0.26%)备用。

(2) BC/CuS 复合材料的制备

将 BC 浆液与 0.05 mol/L 的硫酸铜充分搅拌 1 h,然后将 0.05 mol/L 的硫脲逐滴加入其中进行充分混合,将混合溶液移入 100 mL 反应釜中,在 150℃ 反应 4 h,反应结束后得到黑色沉淀物,将其进行抽滤、洗涤、干燥得到 BC/CuS 复合材料。

1.2 测试与表征

1.2.1 材料表征

利用 X 射线衍射仪(XRD-6100 型,日本岛津公司生产)对 CuS 材料的晶体结构进行表征,Cu Ka 辐射, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$,扫描角度为 20~80°,扫描速度为 7°/min;利用日本电子公司生产的扫描电子显微镜(JSM-6380 型)对材料微观形貌进行分析;利用日本岛津公司生产的紫外分光光度计(UV2007)

测定染料的紫外吸收光谱。

1.2.2 光催化性能测试

测定罗丹明 b 溶液在最大波长处的吸光度,拟合得到罗丹明 b 溶液的标准曲线方程。称取 0.05 g 的 CuS,加入到 100 mL 15 mg/L RhB 染料中混合均匀得到待测悬浮液。在黑暗条件下磁力搅拌 30 min 以建立吸附-解吸平衡。然后用紫外灯($\lambda = 254 \text{ nm}$,100 W)进行照射,在照射期间持续搅拌以保证待测液的均匀性。每隔 20 min 取出 1 mL 悬浮液进行高速离心分离,通过紫外-可见吸收光谱仪对上清液进行检测,利用 RhB 标准曲线计算染料浓度变化,对 CuS 的光催化性能进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

CuS 和 BC/CuS 的 XRD 衍射图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,与标准衍射卡片(PDF#78-2121)对比,在 2θ 为 27.85、29.36、31.85、32.84、48.16、52.75、59.81° 处出现的衍射峰分别对应 CuS 的 (101)、(102)、(103)、(006)、(110)、(108)、(116) 晶面,没有其他杂峰出现,证明反应成功得到了 CuS,且纯度较高。BC/CuS 复合材料的衍射峰与前者一一对应,吻合度良好,只在 2θ 为 22.8° 处出现 1 个新的衍射峰,与细菌纤维素的 (200) 晶面对应,同样没有其他杂峰出现,证明制得的 BC/CuS 也具有较高的纯度。

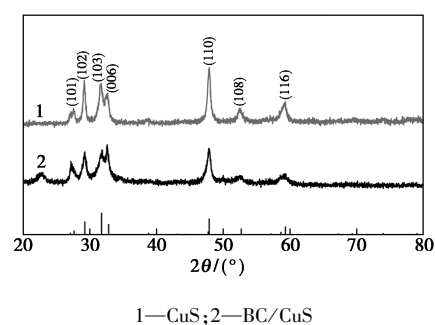


图 1 CuS 与 BC/CuS 复合材料的 XRD 图

2.2 微观形貌及形成机理分析

制得的 CuS 和 BC/CuS 的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,由溶液法直接制备的 CuS 主要是由散片状和针状堆积成的不规则结构,长度为 1~4 μm 。以 BC 为模板制得的 CuS 形貌较为规整,大多为三维花状微球结构,该微球表面为均匀的薄片交错结构,这些微球通过细菌纤维素的丝连接在一起,平均尺寸约为 2 μm ,分布比较均匀。

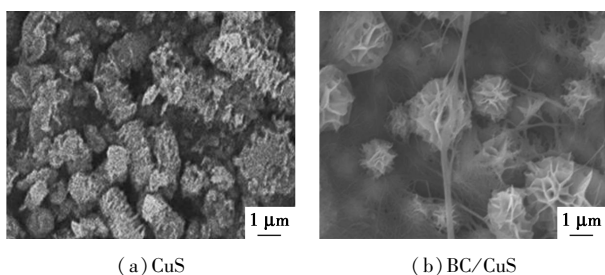


图 2 CuS 和 BC/CuS 复合材料的 FT-SEM 图

为了探究这一形貌的形成过程,取不同反应时间的产物进行观察,结果如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(d)中可以看出,无模板存在时,反应 1 h 时既有片状 CuS 生成,又有针状 CuS 生成,并且迅速团聚在一起。该团聚机制在很多金属氧化物和硫化物等体系中均有发现。团聚是为了降低在高离子浓度范围的双电子层厚度或者是为了减少靠近等势点的表面电荷^[18-19],随着反应时间增加,为了降低粒子表面能,纳米片重新排列和组合,各个粒子彼此相互靠近而排列成为无规则结构。随反应时间延长,CuS 进一步堆积,反应 4 h,形貌没有发生明显变化。从图 3(e)~图 3(h)中可以看出,当体系中存在 BC 模板时,当反应进行 1 h 后,电镜照片中并没有发现明显的 CuS 生成,呈现出与 BC 模板相同的纤丝网状结构,说明细菌纤维素的存在减缓了反应进程,随着反应时间的增加,硫化物逐渐增加,依然先形成纳米薄片,细菌纤维素的三维网状结构会阻止纳米片之间的团聚,所以这些纳米片为了使自身的表面自由能最低化,会自组装形成稳定的花状微球^[20]。反应 2 h 后,出现了少量的花状微球,随着反应时间增加,微球逐渐长大,4 h 后形成了由薄片交错的形状规则的微球状结构,微球间有纤丝相连。

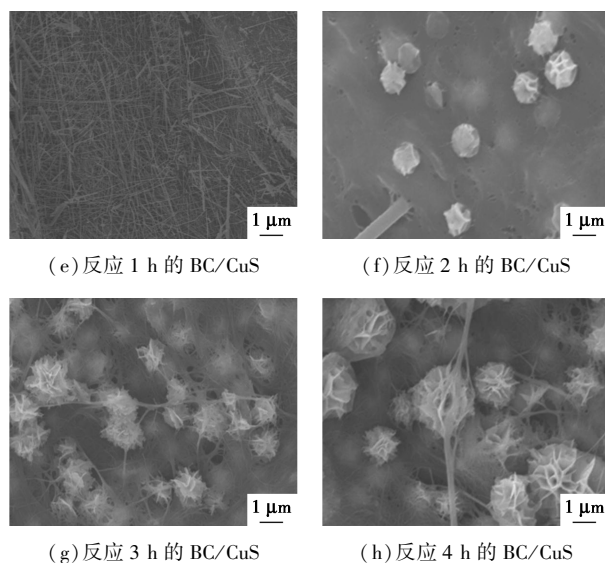
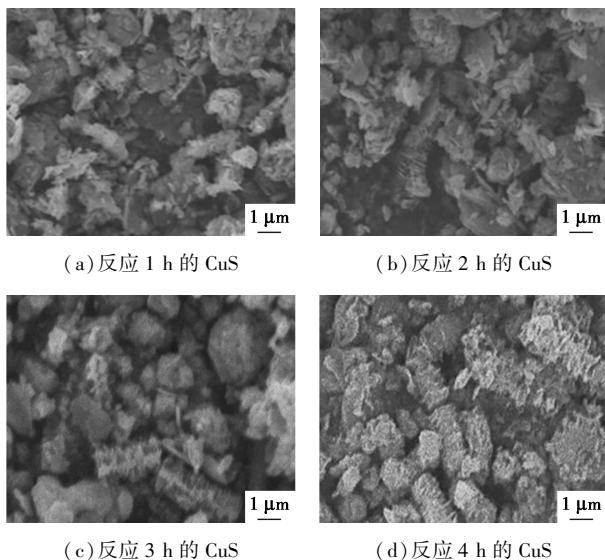


图 3 不同反应时间 CuS 和 BC/CuS 的 FT-SEM 图

花状 CuS 微球的生长机制如图 4 所示。CuS 微结构的形成是一个多步生长过程,涉及 CuS 的络合、分解、聚集和受控生长。首先溶液中的 Cu^{2+} 被吸附在 BC 纤丝上,加入硫脲后, Cu^{2+} 、硫脲在纤丝表面聚集形成棒状的配合物,随后在高压反应釜中,将反应加热一段时间后,配合物分解产生 CuS 晶核,细菌纤维素的存在改变了各个晶面的生长速率,抑制了(103)晶面的生长速率,使纳米片沿着(006)和(110)晶面优先生长成纳米薄片,由于纳米片两侧具有不同电性,铜离子富集一侧呈现出正电性(阳性),硫离子富集一侧呈现出负电性(阴性),所以这些纳米片具有很高的表面能且不稳定,为了降低表面自由能,纳米片通过相互连接机制达到稳定状态,从而自组装成为花状多层结构^[20]。

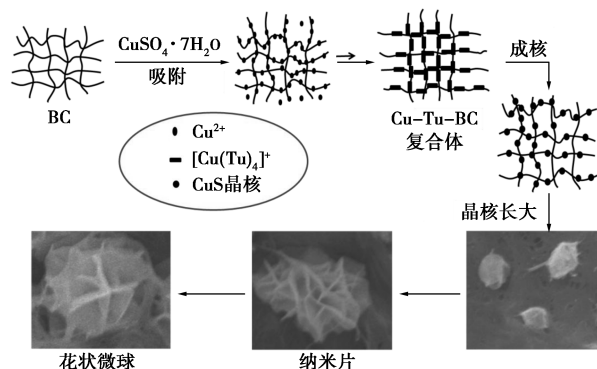


图 4 花状 CuS 微球的生长示意图

2.3 紫外吸收光谱分析

CuS 及 BC/CuS 复合材料的紫外吸收光谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,CuS 对紫外光具有良好的吸收能力。BC/CuS 复合材料在 200 ~

400 nm 范围内紫外吸收值均大于 CuS,说明复合材料具有更强的紫外消纳作用。计算 CuS 材料的光学带隙^[21]:

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

其中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; A 为常数; E_g 为能带间隙。

为了确定带隙,以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图,结果如图 6 所示,切线延长线在能轴上的截距即为带隙值。由图 6 中可以看出,CuS 和 BC/CuS 的带隙值分别为 1.59 eV 和 1.45 eV。BC/CuS 带隙值降低是由于 BC 表面与硫化铜粒子之间的相互作用使得在晶格中产生了晶格缺陷,由于缺陷能级的出现降低了带隙值,带隙值的降低提高了催化剂对光的吸收,从而产生更多的电子-空穴对^[22]。

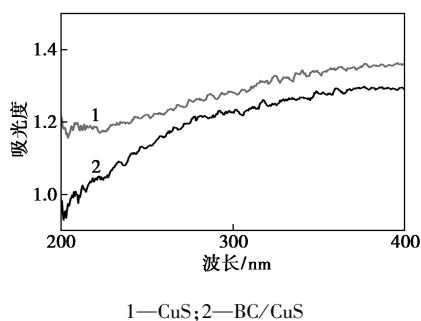


图 5 CuS 和 BC/CuS 复合材料的紫外吸收光谱图

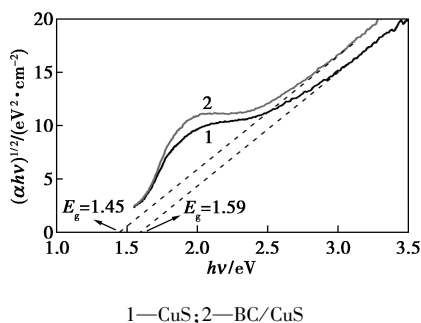
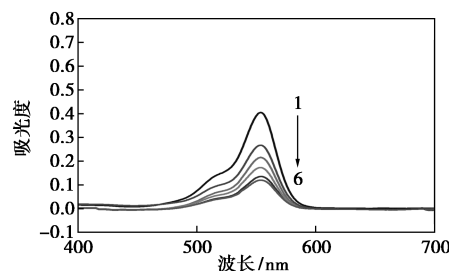


图 6 CuS 和 BC/CuS 复合材料的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 图

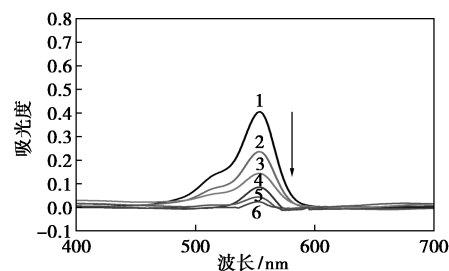
2.4 光降解 RhB 实验

CuS 和 BC/CuS 复合材料对 RhB 的光降解曲线如图 7(a)、图 7(b)所示。从图 7(a)、图 7(b)可以看出,随着时间增加,RhB 的吸收峰强度逐渐下降,表明溶液中的染料浓度下降,CuS 和 BC/CuS 对 RhB 的降解率逐渐升高。BC/CuS 作为光催化剂时,RhB 的峰强度下降更快,证明 BC/CuS 的光催化作用更好,反应 100 min 后,RhB 几乎被完全降解。以 C_t/C_0 对 t 作图,结果如图 7(c)所示。由图 7(c)中可以看出,在 100 min 后,没有加入催化剂的染料浓度基本保持不变,因此在实验过程中可以忽略紫

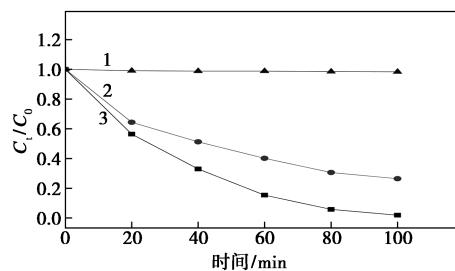
外光本身对 RhB 的降解作用。经紫外光照射 100 min 后,CuS 可以催化降解 74%的 RhB,而 BC/CuS 对 RhB 的光降解率高达 98.2%,与 CuS 相比提高了 24.2%,证明 BC/CuS 复合材料具有良好的光催化作用。这是由于 BC/CuS 对紫外光具有更强的吸收能力,其催化性能也更好。



1—0 min;2—20 min;3—40 min;4—60 min;5—80 min;6—100 min
(a) CuS 光降解 RhB 的 UV-Vis 谱图



1—0 min;2—20 min;3—40 min;4—60 min;5—80 min;6—100 min
(b) BC/CuS 光降解 RhB 的 UV-Vis 谱图



1—无催化剂;2—CuS;3—BC/CuS
(c) CuS 和 BC/CuS 对 RhB 的光降解率曲线

图 7 CuS 和 BC/CuS 光降解 RhB 的 UV-Vis 谱图和光降解率曲线

以 $\ln(C_t/C_0)$ 对 t 作图进行线性拟合,结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出, $\ln(C_t/C_0)$ 与 t 的线性关系良好,表明 RhB 的降解反应过程遵循一级反应动力学,其反应速率计算式为^[23]:

$$R = kC \quad (2)$$

其中: R 为反应速率,即光降解速率; k 为反应速率常数,代表光催化的速率快慢,可以由图 8 中直线的斜率得到。以 CuS 和 BC/CuS 为光催化剂的反应速率常数分别为 0.04 min^{-1} 和 0.013 min^{-1} ,说明 BC/CuS 复合材料对 RhB 的降解速率大约是 CuS 的

3 倍,BC/CuS 的光催化活性高于 CuS。

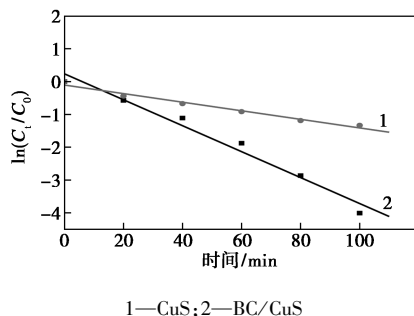


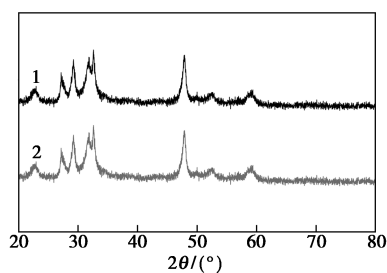
图 8 不同反应时间的 RhB 标准化浓度的对数

2.5 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性和重复性是衡量其使用性能的重要指标。将使用过的光催化剂离心分离、过滤、洗涤和干燥后,再次进行光催化实验,此过程重复 5 次,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,经历 5 次循环使用后,BC/CuS 对 RhB 的催化降解率保持在 97.58%,比首次使用降低了约 0.62%,表明循环使用后的材料仍然保持很高的光催化活性。对 5 个循环后收集的样品进行 XRD 结构表征,结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出,催化剂使用后的 XRD 峰的位置没有发生明显偏移,衍射峰的强度也没有明显变化,说明材料的结晶结构保持不变。利用 SEM 对其进行形貌观察,结果如图 10 所示。由图 10 中可

表 1 BC/CuS 复合材料对 RhB 的光催化循环测试

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	98.2000	98.1017	98.0054	98.0023	97.5753



1—使用前;2—使用后

图 9 使用前前后 BC/CuS 复合材料的 XRD 谱图

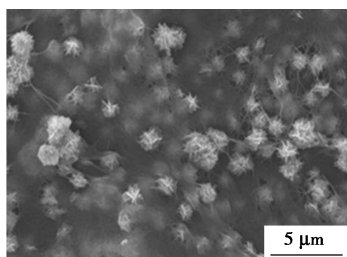
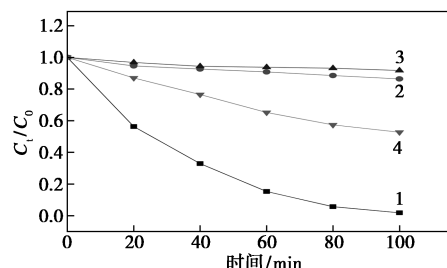


图 10 使用后的 BC/CuS 复合材料的 SEM 图

以看出,其形貌也没有发生明显变化,复合材料仍然保持着完整的花球状结构。所有测试结果表明,BC/CuS 作为光催化剂具有良好的循环利用性能。

2.6 光催化降解机制探究

一般情况下,自由基($\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等)是染料降解中的主要物质,通过捕捉实验来评估各种活性物质在光催化中的作用^[24],结果如图 11 所示。由图 11 中可以看出,采用不同类型的捕捉剂抗坏血酸(ASC)、异丙醇(IPA)、三乙醇胺(TEA)可以分别识别超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)。捕捉剂可以抑制活性种对染料的降解作用。不加捕捉剂时 RhB 的降解率为 98.2%,加入 ASC、IPA、TEA 后,RhB 的光降解率分别为 8.3%、47.26%、13.64%。捕捉剂 ASC 和 TEA 的加入使 RhB 的光降解率显著降低,证明超氧自由基和空穴在光降解过程中起到了关键作用。在 IPA 存在的情况下,RhB 的光降解率变化相对较小,证明羟基自由基在光降解过程中起次要作用。实验结果与刘廷子等^[25]制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂降解罗丹明 B 的研究实验结果类似。



1—无捕获剂;2—TEA;3—ASC;4—IPA

图 11 不同捕获剂对 RhB 光降解率的影响

对于染料分子的降解,电子-空穴对起着重要的作用。最初,染料分子被吸附在催化剂表面上。当催化剂吸收可见光时,将产生电子和空穴对,其进一步与染料分子反应,将染料污染物氧化成无毒的产物。在紫外光辐射下,来自价带的电子被激发到导带形成电子-空穴对,CuS 导带的电子被转移到催化剂表面还原 O_2 至 $\cdot\text{O}_2^-$;另一方面,价带中的空穴与 H_2O 反应在催化剂表面形成羟基自由基。这些自由基与有机染料发生反应使其氧化,从而使得染料降解。由于 BC/CuS 能产生更多的电子-空穴对,所以提高了与染料的反应速率,而且 BC/CuS 是由纳米片组装成的三维花状结构,其分层结构使光能够多次散射,从而增强光吸收,也有助于提高染料降解率。

3 结论

(1) 以细菌纤维素为模板可以制备尺寸为 2~3 μm 的三维花状 CuS 微球。

(2) 制得的 BC/CuS 复合材料具有良好的光催化活性, 在紫外光照射下, 100 min 后对 RhB 的降解率可以达到 98.2%。

(3) 制得的 BC/CuS 复合材料对 RhB 的光降解反应是一级反应, 速率常数为 0.04 min^{-1} 。

(4) 制得的复合材料具有较好的循环稳定性, 超氧自由基和空穴在 BC/CuS 复合材料光降解 RhB 过程中起关键作用。

参考文献

- [1] Robinson T, McMullan G, Marchant R, *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77(3): 247-255.
- [2] Azari A, Nabizadeh R, Nasseri S, *et al.* Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies [J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126238.
- [3] Danuta W, Andrzej B, Rodica M I. Ion Mixtures of synthetic organic dyes in a photoelectrochemical cell [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 138(1): 7-22.
- [4] Han Y, Wang Y P, Gao W H. Synthesis of novel CuS with hierarchical structures and its application in lithium-ion batteries [J]. *Powder Technology*, 2011, 212(1): 64-68.
- [5] Roy P, Srivastava S K. Hydrothermal growth of CuS nanowires from Cu-dithiooxamide, a novel single-source precursor [J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(8): 1921-1926.
- [6] Masar M, Urbanek M, Urbanek P, *et al.* Synthesis, characterization and examination of photocatalytic performance of hexagonal covellite CuS nanoplates [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 237: 121823.
- [7] Wang X Z, He Y R, Hu Y W, *et al.* Photothermal-conversion-enhanced photocatalytic activity of flower-like CuS superparticles under solar light irradiation [J]. *Solar Energy*, 2018, 170: 586-593.
- [8] 陈良伟, 王娟, 田成成, 等. 花状 ZnO/石墨烯复合微球制备及其光催化性能的研究 [J]. *宿州学院学报*, 2016, 31(2): 115-117.
- [9] 石云峰. 超支化聚合物在无机纳米晶体制备与组装中的应用 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [10] Huang H C, Chen L C, Lin S B, *et al.* Nano-biomaterials application: In situ modification of bacterial cellulose structure by adding HPMC during fermentation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 979-987.
- [11] Cheng K C, Catchmark J M, Demirci A. Effect of different additives on bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* and analysis of material property [J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1033-1045.
- [12] Yagub M T, Sen T K, Afroz S, *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 172-84.
- [13] Chen S Y, Zhou B H, Hu W L, *et al.* Polyol mediated synthesis of ZnO nanoparticles templated by bacterial cellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1953-1959.
- [14] Zhou M, Chen J W, Hou C J, *et al.* Organic-free synthesis of porous CdS sheets with controlled windows size on bacterial cellulose for photocatalytic degradation and H₂ production [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 908-916.
- [15] Menchaca-Nal S, Londoño-Calderón C L, Cerrutti P, *et al.* Facile synthesis of cobalt ferrite nanotubes using bacterial nanocellulose as template [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 726-731.
- [16] Eivazihollagh A, Backstrom J, Dahlstrom C, *et al.* One-pot synthesis of cellulose-templated copper nanoparticles with antibacterial properties [J]. *Materials Letters*, 2017, 187: 170-172.
- [17] Basu M, Sinha A K, Pradhan M, *et al.* Evolution of hierarchical hexagonal stacked plates of CuS from liquid-liquid interface and its photocatalytic application for oxidative degradation of different dyes under indoor lighting [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6313-6318.
- [18] Cheng Z G, Wang S Z, Si D J, *et al.* Controlled synthesis of copper sulfide 3D nanoarchitectures through a facile hydrothermal route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 492, (1-2): L44-L49.
- [19] Liu Y S, Qin D H, Wang L, *et al.* A facile solution route to CuS hexagonal nanoplatelets [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 102(2): 201-206.
- [20] Hu X S, Shen Y, Xu L H, *et al.* Preparation of flower-like CuS by solvothermal method and its photodegradation and UV protection [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 289-294.
- [21] Saranya M, Santhosh C, Ramachandran R, *et al.* Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties [J]. *Powder Technology*, 2014, 252: 25-32.
- [22] Edwards A L, Slykhouse T E, Drickamer H G. The effect of pressure on zinc blende and wurtzite structures [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, 11(1-2): 140-148.
- [23] Sood S, Umar A, Mehta S K, *et al.* $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2, 4, 6-trichlorophenol [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 3355-3364.
- [24] 李丽, 刘晓明, 周舒婷, 等. 球形和花形 ZnO 纳米结构的可控制备及其光催化机理 [J]. *无机化学学报*, 2016, 32(2): 241-249.
- [25] 刘廷予, 宫懿桐, 赵锦, 等. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂降解罗丹明 B 的研究 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(2): 92-95. ■