

Ag₃PO₄ 修饰 BiOI 纳米微球的制备及其光催化降解性能

朱敏¹, 陈兴裕², 彭晓涵², 许雅旭², 黄晓晨¹, 苟永博², 徐丹¹, 朱禹^{2*}
(1. 南京中医药大学翰林学院药学院, 江苏泰州 225300;
2. 泰州学院医药与化学化工学院, 江苏泰州 225300)

摘要:以溶剂热法合成花瓣状 BiOI 纳米微球,在其表面负载纳米 Ag₃PO₄, 构筑 BiOI/Ag₃PO₄ 二元复合材料。通过光催化降解实验确认最佳复合比例。通过 XRD、SEM、HRTEM、XPS 和固体紫外等表征材料的结构和组成,同时研究其光催化降解罗丹明 B 性能,探究不同质量浓度光催化材料、不同离子强度下降解性能的差异。结果表明,当 BiOI 与 Ag₃PO₄ 理论质量比为 1:3 时,复合材料的光催化效果最优,质量浓度为 0.6 g/L 时对罗丹明 B 的去除率达 98%,并在离子干扰下保持较高的光催化活性。活性自由基捕集实验表明,降解罗丹明 B 的主要活性物质为 ·O₂⁻。

关键词: BiOI; Ag₃PO₄; 纳米材料; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0141-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.025

Preparation of Ag₃PO₄ modified BiOI nanospheres and study on their photocatalytic degradation performance

ZHU Min¹, CHEN Xing-yu², PENG Xiao-han², XU Ya-xu², HUANG Xiao-chen¹,
GOU Yong-bo², XU Dan¹, ZHU Yu^{2*}

(1. School of Pharmacy, Hanlin College, Nanjing University of Chinese Medicine, Taizhou 225300, China;

2. College of Pharmacy and Chemistry & Chemical Engineering, Taizhou University, Taizhou 225300, China)

Abstract: Petal-like bismuth iodide oxide (BiOI) nanospheres are synthesized via solvothermal method, and loaded with silver phosphate (Ag₃PO₄) on their surface to prepare BiOI/Ag₃PO₄ binary composite materials. The optimal composite ratio is confirmed through photocatalytic degradation experiment. The structure and composition of the composite materials are characterized through XRD, SEM, HRTEM, XPS, and solid ultraviolet spectroscopy, and their photocatalytic degradation performance for Rhodamine B is studied. The performance of the composite materials with different mass concentrations and ion strengths are explored in the degradation of Rhodamine B. It is shown that the composite material with a BiOI to Ag₃PO₄ theoretical mass ratio of 1:3 exhibits the best photocatalytic effect, delivering a removal rate of 98% for Rhodamine B when the dosage of the composite material is 0.6 g/L. It also maintains high photocatalytic activity under ion interference. The experiment for capturing active free radicals shows that ·O₂⁻ active free radical is the main active substance for degrading Rhodamine B, and its photocatalytic degradation mechanism is analyzed.

Key words: BiOI; Ag₃PO₄; nanomaterial; photocatalysis; Rhodamine B

持久性有机污染物种类多,其难降解及“三致”的特性,不但一定程度上破坏了生态平衡,而且对人类的生活健康有着不可忽视的影响^[1-3]。染料广泛应用于纺织、化妆品和食品等领域^[4]。染料未经处理进入水体后会严重毒害水中生物,破坏生物光合作用,且在自然条件下难以降解^[5],进入人体后也会有致癌等风险。因此,解决水体中染料的污染问题,已经成为社会可持续绿色发展的焦点。

持久性有机污染物常用的降解方法有物理法、化学法和生物法^[5]。其中化学法中半导体光催化降解在目前的研究最为广泛^[6-7]。其催化原理为,在光源的激发下产生一系列活性自由基,将吸附在催化剂表面的有机污染物直接降解为 CO₂ 和 H₂O 等小分子^[8-9]。目前合成具有较高催化效率的光催化剂是光催化降解有机污染物的重点。

在众多半导体光催化材料中, BiOX (X = Br, Cl,

收稿日期: 2024-08-13; 修回日期: 2025-04-11

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20190245); 江苏高校青蓝工程项目; 泰州市科技支撑计划(农业)项目(TN202122/SYN20210010); 泰州学院高层次人才项目(QD2016006)

作者简介: 朱敏(1986-), 女, 硕士, 讲师, 从事功能复合材料研究; 朱禹(1987-), 男, 博士, 副教授, 从事水处理技术研究, 通讯联系人, zhuy@tzu.edu.cn。

I) 由于具有许多优异特性而被广泛研究^[10-12], BiOI 在三者中光学吸收范围最大、带隙宽度最低、光催化活性最优,但也存在载流子迁移速率慢、光生电子(e^-)-空穴(h^+)复合率高等缺陷,从而限制了其应用^[13-15]。通过与其他半导体复合,构建异质结形成更加高效的载流子迁移通路是常见改善半导体光催化性能的方法^[16-17]。在金属银基光催化剂中, Ag_3PO_4 是一种新型的光催化材料,对水中的有机污染物有较强的光催化活性^[18]。通过将 BiOI 和 Ag_3PO_4 复合,构筑半导体复合物光催化剂,可有效提升光催化活性及推动其实际应用^[19]。

本文将 BiOI 和 Ag_3PO_4 复合形成异质结,制备出具有优异光催化活性的 BiOI/ Ag_3PO_4 二元复合材料,并开展光催化降解实验,研究影响光催化性能的因素,以实现更高效的光催化降解过程。

1 实验

1.1 原料

实验所用药品及溶剂均为分析纯。甲醇、无水乙醇、乙二醇、 $AgNO_3$ 、 Na_3PO_4 、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、KI、罗丹明 B、NaCl、草酸钠和异丙醇均购自国药集团化学试剂有限公司;对苯醌自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 仪器

多晶 X 射线衍射仪(XD-3)、双光束紫外-可见分光光度计(TU-1901)、紫外-可见分光光度计(T6 新世纪),北京普析通用仪器有限责任公司。扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 X 射线光谱(EDS)在 QUANTA 250 仪器(Fe SEM, USA)上进行。在 Tecnai G2 20 仪器(Fei, USA)上获得透射电子显微镜(TEM)。X 射线光电子能谱(XPS)在 Thermo ESCALAB 250XI 仪器(ThermoFisher Scientific, USA)上测试。在 TU-1901 光谱仪(Persee TU-1901, 中国)上得到固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。

1.3 样品的制备及性能测试

1.3.1 BiOI 的制备

称取 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (4.86 g) 溶解于 40 mL 乙二醇中,加入 KI (1.66 g),室温下剧烈搅拌 2 h 后转移至 100 mL 高压反应釜中,密封并放入鼓风干燥箱中 160℃ 反应 12 h。自然冷却至室温,产物用去离子水洗涤 3 次后,离心,80℃ 干燥 24 h。

1.3.2 Ag_3PO_4 的制备

称取 Na_3PO_4 (0.039 2 g) 和 $AgNO_3$ (0.121 8 g)

分别溶解于 15 mL 去离子水中,随后将 $AgNO_3$ 溶液在暗室逐滴加入至 Na_3PO_4 溶液中,搅拌 2 h。产物用去离子水洗涤 3 次后,离心,80℃ 干燥 24 h,避光保存。

1.3.3 BiOI/ Ag_3PO_4 的制备

称取 0.10 g 的 BiOI 加入 15 mL 去离子水中,超声形成均匀悬浊液。称取一定量的 Na_3PO_4 溶于 15 mL 去离子水中,加入上述悬浊液混合均匀。另称取 $AgNO_3$ ($AgNO_3$ 与 Na_3PO_4 的物质的量之比为 3:1) 溶于 15 mL 去离子水,逐滴加入到悬浊液中暗室搅拌 2 h,沉淀用去离子水洗涤 3 次,离心,80℃ 烘箱内干燥 24 h。调整 $AgNO_3$ 和 Na_3PO_4 的质量,分别制备出理论质量比为 1:1、1:2、1:3、1:4、2:1 的 BiOI/ Ag_3PO_4 复合材料,记为 BA-1、BA-2、BA-3、BA-4、BA-5。

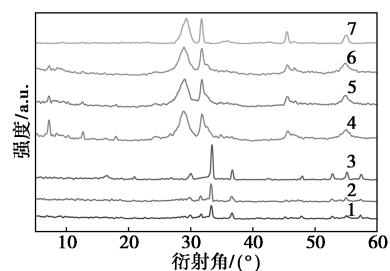
1.4 光催化性能测试

以罗丹明 B 为目标物,称取 20 mg 的催化剂置于 100 mL 的 10 mg/L 罗丹明 B 溶液中,超声 5 min 至均匀悬浊。暗反应 30 min 后,打开氙灯,每隔 5 min 抽取一次溶液。离心后用紫外分光光度计测试上层清液在波长 554 nm 处的吸光度。此外,研究了光催化剂质量浓度、不同离子强度下光催化剂的降解性能。以异丙醇(2 mmol/L)、对苯醌(0.2 mmol/L) 和草酸钠(1 mmol/L) 分别作为 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 和空穴的捕获剂研究复合材料的光催化机理。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 BiOI、 Ag_3PO_4 和 BiOI/ Ag_3PO_4 二元复合材料的 XRD 图。BiOI 在 29.26°、31.74°、45.41°、55.07° 出现较强的衍射峰^[20], Ag_3PO_4 在 29.93°、33.42°、47.78°、52.77°、55.07°、57.57° 出现多个衍射峰^[21], 当 BiOI 与 Ag_3PO_4 理论质量比为 2:1 (BA-5)、1:1 (BA-1)、1:2 (BA-2) 主要显示出 BiOI 的



1—BA-4; 2—BA-3; 3— Ag_3PO_4 ; 4—BA-5; 5—BA-2;
6—BA-1; 7—BiOI

图 1 BiOI、 Ag_3PO_4 和 BiOI/ Ag_3PO_4 的 XRD 图

4个较强特征峰。而随着 Ag_3PO_4 的含量增加,主要显示 Ag_3PO_4 的特征峰,并可见 BiOI 在 45.41° 的特征峰但强度较弱。以上结果证明二元复合材料合成正确。

2.2 微观结构和形貌

通过 SEM 研究 BiOI/ Ag_3PO_4 二元复合材料的微观结构。BiOI 单体显示为片状构建的花瓣状微球结构^[22-23]。如图 2 所示,BiOI 和 Ag_3PO_4 复合后,可见颗粒状的 Ag_3PO_4 分散于 BiOI 花瓣状微球表面,说明两者之间具有较强的相互作用。同时可见球表面的部分孔道被堵塞,对后续吸附性能也有所影响。此外,通过 EDS 验证复合材料的元素组成。如图 3 所示,EDS 光谱显示了 Bi、O、I、Ag 和 P 元素的存在,并均匀分布在复合材料中,也进一步佐证了 BiOI/ Ag_3PO_4 二元复合材料成功制备。

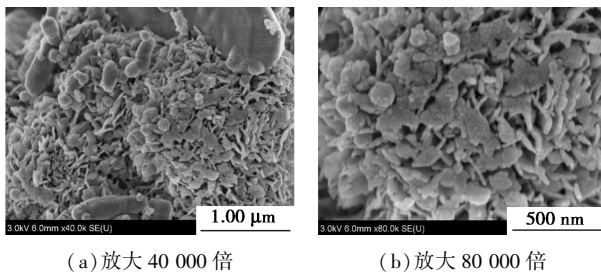


图 2 BA-3 的 SEM 图

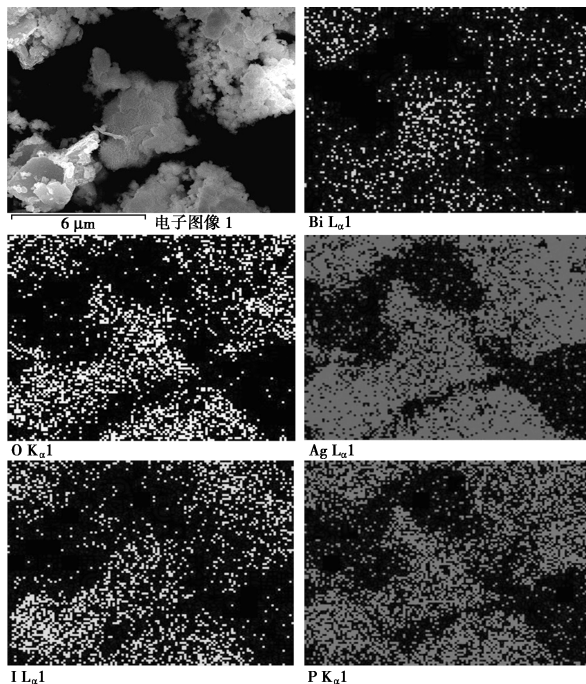


图 3 BA-3 的 EDS 元素映射图

2.3 光吸收分析

通过 UV-Vis DRS 研究系列材料的光吸收性能

[图 4(a)]。单体的带隙(E_g , eV)通过 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 计算^[24],其中: α 为吸收系数, m^{-1} ; A 为常数; h 为普朗克常量, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; ν 为光频率, Hz; n 为电子跃迁类型相关参数, Ag_3PO_4 是直接跃迁模式, n 取 1, BiOI 是间接跃模式, n 取 4。BiOI 的吸收边位于 625 nm,表明其具有良好的可见光吸收能力。 Ag_3PO_4 在 200~800 nm 区间均具有一定的光吸收,并随着波长增加吸光度逐渐降低。如图 4(b) 所示,根据带隙图可知, Ag_3PO_4 和 BiOI 的带隙分别为 2.01 eV 和 1.92 eV。

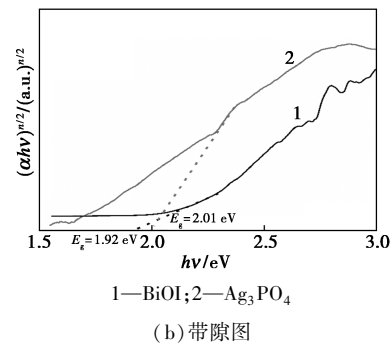
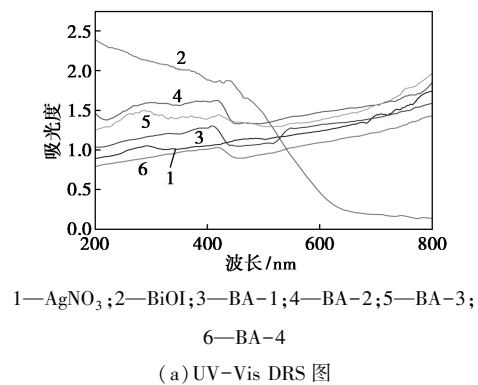


图 4 BiOI、 Ag_3PO_4 和 BiOI/ Ag_3PO_4 的 UV-Vis DRS 图和 BiOI、 Ag_3PO_4 的带隙图

2.4 XPS 分析

通过 XPS 进一步分析 BiOI/ Ag_3PO_4 的元素组成及其价态。如图 5(a) 所示,在复合材料中可见 Bi 元素在 164.66 eV 和 159.39 eV 处的两个峰,分别对应于 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$,表明 Bi 元素以 Bi^{3+} 形式存在^[25]。由图 5(b) 所示,631.42 eV 和 619.93 eV 处分别对应 $\text{I } 3d_{3/2}$ 和 $\text{I } 3d_{5/2}$ 的特征峰,表明元素 I 以 I^- 形式存在^[26]。在图 5(c) 中,374.04 eV 和 368.02 eV 处的峰分别对应于 $\text{Ag } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Ag } 3d_{5/2}$,表明 Ag 主要以 +1 价形式存在^[27]。在图 5(d) 中,132.64 eV 的峰主要归属于 PO_4^{3-} ^[27]。XPS 结果与 XRD、SEM 分析结果一致,进一步证明了二元复合材料的组成。

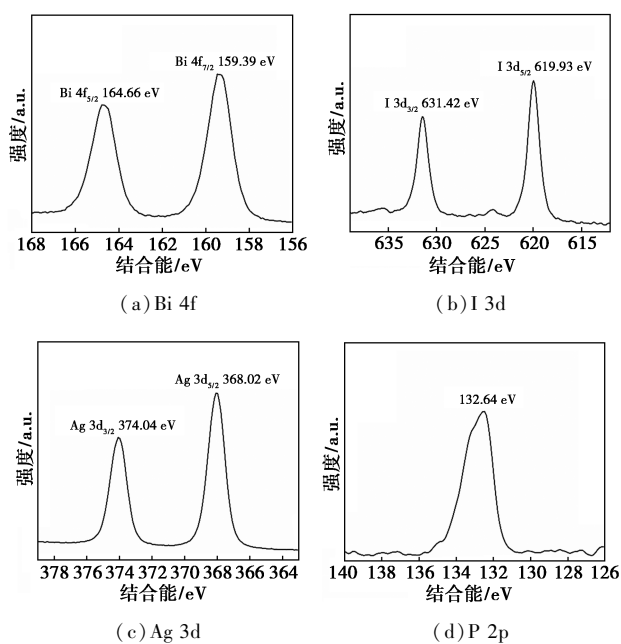
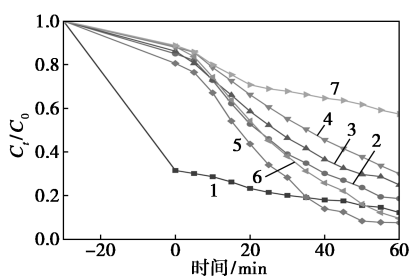


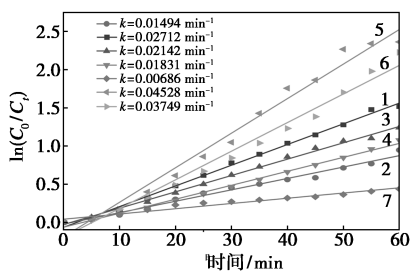
图 5 BA-3 的 XPS 图

2.5 光催化降解评价

以罗丹明 B 为目标物探讨复合材料的光催化性能。如图 6 所示, BiOI 在 30 min 暗反应的吸附量较高, 这主要和其花瓣状纳米微球结构有关。当与 Ag_3PO_4 复合后, 吸附能力明显降低, 可能是由于 Ag_3PO_4 负载于 BiOI 微球表面, 吸附位点被 Ag_3PO_4 占据, 因而吸附能力下降。60 min 光催化反应后, 光



(a) 光催化降解曲线



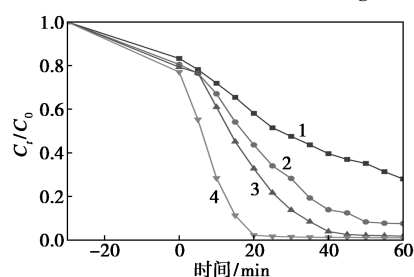
(b) 拟一级反应动力学曲线

1— Ag_3PO_4 ; 2—BiOI; 3—BA-1; 4—BA-2; 5—BA-3;
6—BA-4; 7—BA-5

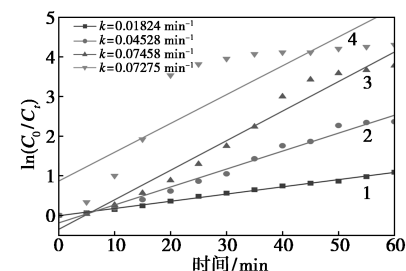
图 6 20 mg 催化剂对 10 mg/L 罗丹明 B 的光催化降解性能

催化降解能力差异较大, BiOI 与 Ag_3PO_4 理论质量比为 1:3 时去除率高达 93%。通过拟一级反应动力学进一步分析其光催化效率, 如图 6(b) 所示。可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 有较好的线性关系, 并根据斜率得到反应速率常数, BA-3 和 BA-4 速率常数为 0.045 28 和 0.037 49 min^{-1} , 明显高于单体的速率常数 (Ag_3PO_4 0.027 12 min^{-1} 、BiOI 0.014 94 min^{-1})。而当 Ag_3PO_4 理论负载量低于 BiOI 的 2 倍时, 其光催化活性较 BiOI 强, 但弱于 Ag_3PO_4 , 尤其是理论负载量为 BiOI 的 0.5 倍时, 其速率常数仅为 0.006 86 min^{-1} 。上述结果表明, 将 BiOI 与 Ag_3PO_4 复合能够显著改善 BiOI 的光催化活性, 而当理论质量比为 1:3 时得到光催化性能最优的复合材料。

选用光催化性能最优的 BA-3 研究其质量浓度对光催化性能的影响, 如图 7 所示。前 30 min 暗反应吸附量随着催化剂质量浓度增加而稍有提升, 而光催化部分活性差异较大。质量浓度为 0.1 g/L 时, 去除率为 70%, 质量浓度为 0.2、0.4、0.6 g/L 时, 去除率分别为 90%、97%、98%。0.6 g/L 时光催化活性最高, 速率常数为 0.727 5 min^{-1} 。结果表明。随着催化剂质量浓度的增加, 活性位点增多, 光催化降解性能逐渐增强。Cui 等^[28] 以层状 BiOI 负载 Ag_3PO_4 制备了层状 $Ag_3PO_4/BiOI$ ($Ag_3PO_4/P-BiOI$), 催化剂质量浓度为 1.0 g/L 时, 速率常数为 0.109 min^{-1} 。本文基于花瓣状 BiOI 微球制备的 $Ag_3PO_4/BiOI$, 催化剂质量浓度为 0.6 g/L, 其速率常



(a) 光催化降解曲线



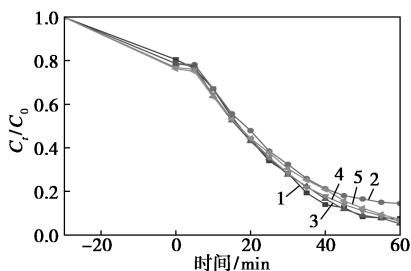
(b) 拟一级反应动力学曲线

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

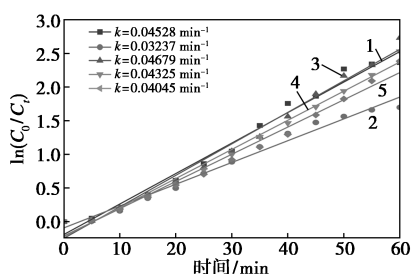
图 7 光催化剂质量浓度对降解罗丹明 B 的影响

数为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{P-BiOI}$ 的 7 倍,表现出优异的光催化性能。花瓣状微球 BiOI 具有更加优异的吸附性能,能够预吸附污染物分子,提升其在光催化剂表面的局部浓度,大大提高催化剂和污染物分子的接触概率,从而提升光催化性能。此外, Ag_3PO_4 更小的纳米尺寸也表现出更强的光催化活性。

考虑到实际污染物废水中常含有离子,因此进一步研究 BA-3 在不同离子浓度下的光催化活性。如图 8 所示,无离子添加时反应速率常数为 0.04528 min^{-1} ,当添加不同质量 NaCl 时, $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 基本能保持光催化活性。添加 10 mg NaCl 时反应速率常数最高,为 0.04679 min^{-1} ,添加 5 mg NaCl 时反应速率常数最低,为 0.03237 min^{-1} 。证明 $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂具有一定的离子耐受能力。



(a) 光催化降解曲线

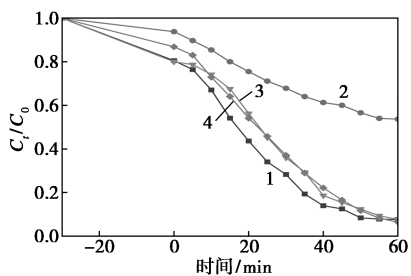


(b) 拟一级反应动力学曲线

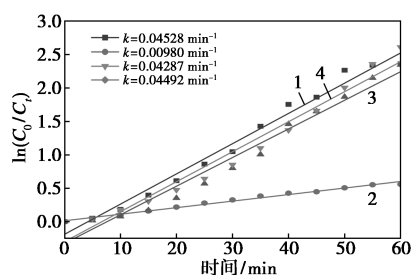
1—无 NaCl; 2—5 mg NaCl; 3—10 mg NaCl; 4—20 mg NaCl; 5—30 mg NaCl

图 8 离子浓度对光催化降解罗丹明 B 的影响

以 BA-3 为光催化剂开展活性自由基捕集实验。如图 9 所示,加入对苯醌后, $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的降解效率受到了很大程度的抑制。在无活性捕获剂



(a) 活性自由基捕集曲线



(b) 拟一级反应动力学曲线

1—无活性捕集剂; 2—对苯醌; 3—草酸钠; 4—异丙醇

图 9 活性自由基捕集实验

时,反应速率常数为 0.04528 min^{-1} 。加入对苯醌后,反应速率常数降为 0.00980 min^{-1} 。当加入草酸钠和异丙醇时反应速率常数分别为 0.04287 、 0.04492 min^{-1} ,反应速率虽有所降低,但降低幅度不大。说明影响 $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂降解罗丹明 B 的主要活性物质为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

光催化剂的稳定性在水污染处理实际应用中起着关键作用。以 BA-3 为光催化剂对罗丹明 B 进行了 4 次循环光催化降解实验。样品通过离心分离、洗涤和真空干燥回收。从图 10 中可以看出,经过 4 次循环运行后,BA-3 对罗丹明 B 的去除率从 93% 降至 87%,说明材料具有良好的稳定性。

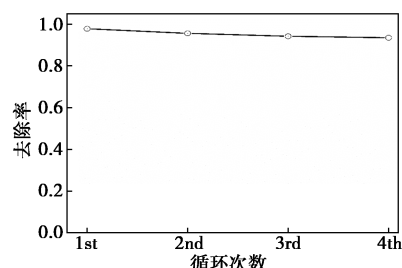
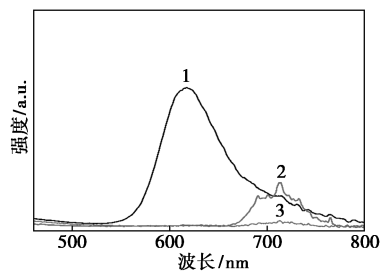


图 10 BA-3 的光催化降解循环实验

2.6 光催化降解机理分析

通过固体荧光测试分析光催化过程中电子-空穴对的转移和分离。荧光光谱发射峰强越强,说明电子和空穴的复合率越快。图 11 为激发波长为

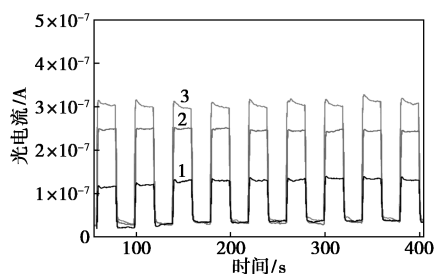


1— Ag_3PO_4 ; 2—BiOI; 3—BA-3

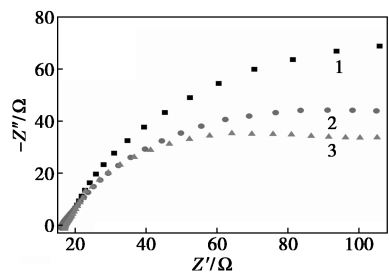
图 11 样品的固体荧光光谱图

315 nm 的 Ag_3PO_4 、 BiOI 和 BA-3 的固体荧光光谱。 Ag_3PO_4 显示出最高的发射强度,说明其光生电子-空穴复合最快,其次是 BiOI 。当两者复合后,BA-3 发射峰强度明显降低,说明复合后抑制了载流子的复合,光催化性能大大提升。

通过测试样品的光电流响应和阻抗进一步研究电子-空穴对的分离效率。如图 12(a) 所示,BA-3 表现出比 BiOI 和 Ag_3PO_4 更高的光电流响应,表明 BA-3 中的电荷分离和转移效率最高。电化学阻抗是分析电荷分离效率的另一个重要指标。电化学阻抗曲线中,与 BiOI 和 Ag_3PO_4 相比,BA-3 表现出最小的弧形半径,表明其电荷转移电阻最弱,说明 BA-3 的电荷分离性能更优[图 12(b)]。



(a) 瞬态光电流响应曲线



(b) 电化学阻抗图

1— Ag_3PO_4 ; 2— BiOI ; 3—BA-3

图 12 可见光照射下样品的瞬态光电流响应和电化学阻抗曲线

BiOI 的价带电位 (E_{VB}) 和导带电位 (E_{CB}) 为 2.39 和 0.59 eV^[24], Ag_3PO_4 的 E_{VB} 和 E_{CB} 为 1.77 和 -0.36 eV^[14]。 BiOI 和 Ag_3PO_4 均可以被可见光激发产生光生电子-空穴。其中 BiOI 的带隙较窄,可见光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 可将其导带上的电子进一步激发至更高的电位边缘 (-2.06 eV)^[24]。由于 Ag_3PO_4 导带具有更负的电位,因此其导带上的电子迁移至 BiOI 的导带上,电子与电子结合可将 O_2 转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。而 BiOI 的价带上具有更正的电位,因此光生空穴由 BiOI 价带迁移至 Ag_3PO_4 的价带。由于 Ag_3PO_4 的 E_{VB} 小于 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 的电势,无法产生 $\cdot\text{OH}$ 。因此, $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 降解罗丹明 B 的主要活性

物质为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。图 13 为 $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 降解罗丹明 B 机理图。

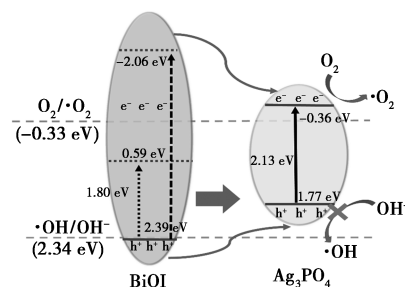


图 13 光催化降解机理图

3 结论

本文通过溶剂热法合成了 $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 二元复合材料。以罗丹明 B 为目标物开展光催化降解性能研究,当 $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 质量比为 1:3 时光催化活性最优。催化剂质量浓度为 0.4 和 0.6 g/L 时对罗丹明 B 的去除率为 97% 和 98%,同时表现出较好的离子耐受性。 $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化降解罗丹明 B 的主要活性物质为 $\cdot\text{O}_2^-$,同时由于花瓣状微球 BiOI 优异的吸附性能,可以提升罗丹明 B 分子在光催化剂表面的局部浓度,其光催化性能较同类复合材料显著提升。

参考文献

- [1] Nélieu S, Lamy I, Karolak S, et al. Impact of peri-urban landscape on the organic and mineral contamination of pond waters and related risk assessment [J]. Environ Sci Pollut R, 2021, 28: 59256-59267.
- [2] He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources [J]. Chem Rev, 2019, 119(7): 4471-4568.
- [3] Bhava A, Shenoy U S, Bhat D K. Silver doped barium titanate nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic degradation of dyes [J]. Environ Pollut, 2024, 344: 123430.
- [4] Cheng R, Sun J, Liu Z T, et al. Kelp as a biomonitor of persistent organic pollutants in coastal areas of China: Contamination levels and human health risk [J]. Ecotox Environ Safe, 2024, 272: 116021.
- [5] Yang J X, Zhang K, Shi J Y, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and cancer risk: Results from a does-response Meta-analysis [J]. J Environ Health Sci Engineer, 2024, 22(2): 455-469.
- [6] Wang C C, Rong K, Liu Y P, et al. Carbon quantum dots-modified tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin/ BiOBr S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic antibiotic degradation [J]. Sci China Mater, 2024, 67(2): 562-572.
- [7] Valdés H, Riquelme A L, Solar V A, et al. Removal of chlorinated volatile organic compounds onto natural and Cu modified zeolite: The role of chemical surface characteristics in the adsorption mechanism [J]. Sep Purif Technol, 2021, 258: 118080.
- [8] Li S, Yang Y, Zheng H, et al. Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants

- in landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134214.
- [9] Lin D, Gao M H, You L S, *et al.* Fabrication of novel $\text{Ag}/\text{AgVO}_3/\text{WO}_3$ homojunction/heterojunction nanomaterials with highly enhanced photocatalytic activity—Investigation on type I plus Z-scheme mechanism[J]. *J Alloy Compd*, 2022, 846: 156274.
- [10] Wang L, Zhao J, Liu H, *et al.* Design, modification and application of semiconductor photocatalysts[J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2018, 93: 590–602.
- [11] 朱禹, 韩志国, 王博洧, 等. ZIF-8 点缀中空花球 BiOI 增强可见光降解双酚 A[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(3): 96–103.
- [12] 曹跃辉, 郭珊, 肖毓达, 等. Ag/BiOBr 材料的制备及其光催化还原硝酸盐氮[J]. *环境化学*, 2023, 42(10): 3523–3533.
- [13] 朱敏, 韩志国, 黄晓晨, 等. PVP 辅助溶剂热法制备 $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$ 纳米复合材料及其光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(5): 133–139, 146.
- [14] Wang Y Q, Cheng X F, Meng X T, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOI}$ heterostructure photocatalyst with highly visible-light-induced photocatalytic properties[J]. *J Alloy Compd*, 2015, 632: 445–449.
- [15] 李丹, 郭小鑫, 程宏俊, 等. 铋基材料在光催化降解抗生素中的研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 69–73.
- [16] Luo J, Zhou X F, Yang F, *et al.* Generating a captivating S-scheme $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CoV}_2\text{O}_6$ heterojunction with boosted charge spatial separation for efficiently removing tetracycline antibiotic from wastewater[J]. *J Clean Prod*, 2022, 357: 131992.
- [17] Wang C C, You C J, Rong K, *et al.* An S-scheme MIL-101(Fe)-on-BiOCl heterostructure with oxygen vacancies for boosting photocatalytic removal of Cr(VI)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2024, 40(7): 2307045.
- [18] 孙玉伟, 陈畴, 祁昕, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MIL-125}(\text{Ti})$ Z 型异质结的构建及其光催化还原 Cr(VI) 的性能[J]. *材料研究学报*, 2023, 37(11): 871–880.
- [19] Xiang W M, Ji Q Y, Xu C M, *et al.* Accelerated photocatalytic degradation of iohexol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ of p-n/n-n dual heterojunction under simulated sunlight by persulfate[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 285: 119847.
- [20] Arumugam M, Choi M Y. Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, 81: 237–268.
- [21] 樊苗苗, 樊国栋, 田海莹. 高效磷酸银/碳球复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(7): 205–211.
- [22] Zhu M, Chen H M, Dai Y, *et al.* Novel n-p-n heterojunction of $\text{AgI}/\text{BiOI}/\text{UiO-66}$ composites with boosting visible light photocatalytic activities[J]. *Appl Organomet Chem*, 2021, 35(5): e6186.
- [23] Zhu Y, Li C W, Hou D M, *et al.* MOF composites derived $\text{BiFeO}_3@ \text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ n-n heterojunction for enhanced photocatalytic performance[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33: 205601.
- [24] Bavani T, Madhavan J, Prasad S, *et al.* Fabrication of novel $\text{AgVO}_3/\text{BiOI}$ nanocomposite photocatalyst with photoelectron-chemical activity towards the degradation of rhodamine B under visible light irradiation[J]. *Environ Res*, 2021, 200: 111365.
- [25] Zhu Y, Wang D, Xu Q Y, *et al.* Construction of a hollow $\text{BiOI}/\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ heterojunction: Enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation and mechanistic insight[J]. *Alloy Compd*, 2022, 914: 165326.
- [26] Chu Y Y, Miao B Y, Zheng X L, *et al.* Fabrication of flower-globular $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOI}@ \text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst for the degradation of bisphenol A and cefepime under sunlight: Photoelectric properties, degradation performance, mechanism and biodegradability enhancement[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 272: 11886666.
- [27] Ni Q Q, Ke X, Qian W J, *et al.* Insight into tetracycline photocatalytic degradation mechanism in a wide pH range on BiOI/BiOBr : Coupling DFT/QSAR simulations with experiments[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 340: 123226.
- [28] Cui Z K, Si M M, Zheng Z, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOI}$ composites with enhanced visible light driven photocatalytic performance[J]. *Catal Commun*, 2013, 42: 121–124. ■

(上接第 140 页)

参考文献

- [1] Lokhande P E, Chavan U S. Surfactant-assisted cabbage rose-like CuO deposition on Cu foam by for supercapacitor applications[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2018, 48(9): 434–440.
- [2] Cui M, Meng X. Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(12): 5516–5528.
- [3] Goodenough J B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1053–1061.
- [4] 张哲. 镍基电极材料的制备及超级电容器性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [5] Peng X, Cao H, Qin Z, *et al.* A simple and scalable strategy for preparation of high density graphene for high volumetric performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305: 56–63.
- [6] Li Z, Gong L. Research progress on applications of polyaniline (PANI) for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Materials*, 2020, 13(3): 548.
- [7] 杨怡凡, 刘林, 李文月, 等. 超级电容器中空层状 NiCo_2O_4 电极的可控合成与电化学性能研究[J]. *广州化工*, 2024, 52(5): 80–82.
- [8] 王晶鑫, 张艳丽, 张强, 等. 金属化合物超级电容器电极材料研究现状[J]. *辽宁化工*, 2023, 52(7): 1035–1038.
- [9] 胡入丹, 孙敬文, 刘一凡, 等. 钴掺杂锰氧化物水系锌离子电池正极材料的制备与电化学性能[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(1): 20–27.
- [10] 张治安, 周耿, 彭彬, 等. 锂空气电池用碳纳米管/钴锰氧化物复合电极材料的制备及电化学性能[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(9): 949–955.
- [11] Hassan S, Suzuki M, Mori S, *et al.* $\text{MnO}_2/\text{carbon}$ nanowalls composite electrode for supercapacitor application[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 21–27.
- [12] 樊培志, 叶成伟, 徐岚. 钴氧化物/碳复合电极材料的制备及其电化学性能[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2022, 35(1): 61–67.
- [13] Dhere S. Electrode materials for supercapacitors synthesized by sol-gel process[J]. *Current Science*, 2018, 115(3): 436–449.
- [14] Sannasi V, Karuppuchamy S. Preparation of MnCo_2O_4 by microwave assisted method for supercapacitor applications[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2019–10–02.
- [15] 田雪峰, 潘靖, 张丽, 等. CoMn-MOF 衍生 MnCo_2O_4 电极材料的制备及其超级电容器性能研究[J]. *齐齐哈尔大学学报(自然科学版)*, 2021, 37(3): 40–43. ■