

Ag@AgCl/GO/CA 的制备及对模拟废水降解性能研究

高大响,黄小忠,史和娣

(江苏农林职业技术学院,江苏句容 212400)

[摘要] 通过共价交联、原位沉积以及光致还原反应得到 Ag@AgCl/GO/CA 不溶性光催化颗粒材料,采用 SEM、TEM、FT-IR、Raman 和 BET 对该光催化材料的形貌、元素组成及比表面积进行表征。通过光电流及电化学阻抗分析(EIS)评价光催化材料的光电性能,利用 ESR 自由基检测和猝灭试验分析其光催化机理。结果表明,Ag@AgCl 纳米颗粒呈团簇状分布在 GO/CA 的褶皱状结构上,且 Ag 和 AgCl 比例约为 1:1。因存在配位交联作用,Ag@AgCl/GO/CA 光催化材料的含氧官能团明显减少,GO 的两个特征峰变弱。该材料具有较小的光生电子转移电阻和较低的光生电子-空穴复合率,表现出良好的光催化性能。在模拟废水的降解实验中,Ag@AgCl/GO/CA 呈现良好的吸附性能、可见光吸收性能以及优良的循环使用稳定性能。在可见光下,Ag@AgCl/GO/CA 对模拟废水中的 RhB、MB 和 MO 均有较高的催化降解活性,12 min 内均可完全降解,且催化降解过程均符合准一级反应动力学关系。在光催化降解 RhB 过程中,产生的空穴(h^+)、超氧离子自由基($O_2^{\cdot-}$)是光催化降解污染物的主要活性物种。

[关键词] 光催化材料;氧化石墨烯;海藻酸钙;Ag@AgCl

[中图分类号] X703;TQ426 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0106-08

Preparation of Ag@AgCl/GO/CA and its degradation performance on simulated wastewater

GAO Daxiang, HUANG Xiaozhong, SHI Hedi

(Jiangsu Vocational College of Agriculture and Forestry, Gourong 212400, China)

Abstract: Ag@AgCl/GO/CA photocatalytic materials were obtained by covalent cross-linking, in situ deposition and photoreduction. The morphology, elemental composition and specific surface of Ag@AgCl/GO/CA were characterized by SEM, TEM, FT-IR, Raman and BET. The photocatalytic properties were evaluated by photocurrent and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the photocatalytic mechanism was analyzed by ESR radical detection and quenching tests. The results showed that Ag@AgCl nanoparticles were distributed in clusters on the folded structure of GO/CA, and the ratio of Ag to AgCl is about 1:1. The oxygen-containing functional groups of the Ag@AgCl/GO/CA photocatalytic material were significantly reduced and the two characteristic peaks of GO became weaker due to the presence of coordination cross-linking. The material exhibited good photocatalytic performance with small photo-generated electron transfer resistance and low photogenerated electron-hole recombination rate. In the degradation experiments of simulated wastewater, Ag@AgCl/GO/CA showed good adsorption performance, visible light absorption performance and excellent recycling stability. Under visible light, Ag@AgCl/GO/CA showed high catalytic degradation activity for RhB, MB and MO in the simulated wastewater, and all of them could be completely degraded within 12 min utes, and the catalytic degradation processes were in accordance with the pseudo first order reaction kinetics. During photocatalytic degradation of RhB, the generated holes(h^+), superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$) are the main active species in the photocatalytic degradation of pollutants.

Key words: photocatalysis materials; graphene oxide; calcium alginate; Ag@AgCl

[基金项目] 江苏农林职业技术学院科技项目(2021kj57)

Ag@AgCl 光催化剂是一种基于纳米金属表面等离子体效应和半导体光催化效应的新型可见光催化材料,近年来引起广泛的关注^[1-2]。AgCl 在光照条件下分解出单质态的 Ag⁰ 负载于 AgCl 表面得到 Ag@AgCl,等离子共振效应是卤化银光催化剂性能较好的重要原因^[3]。Ag@AgCl 等离子体虽然有很好的光催化活性,但 AgCl 光化学稳定性差,易发生团聚,光生电子-空穴复合率高^[4]。

氧化石墨烯(GO)是一种新型的碳基材料,含有丰富的羧基、羟基、环氧基等含氧官能团,表面呈褶皱状,具有较大的比表面积,其与光催化剂形成的复合材料在光催化等领域受到极大关注,如 GO 与 TiO₂^[5]、Ag₃PO₄^[6]、BiOI^[7]、BiVO₄^[8]、ZnO^[9]。在 GO 与 AgCl 复合光催化材料的研究中,王双等^[10]采用微乳液法制备了 AgCl/GO 复合可见光催化剂,可见光照射 100 min 后甲基橙降解率在 91% 以上。刘媛媛等^[11]以银氨溶液为银源,通过简单沉淀-光还原制备了 Ag/AgCl/GO 粉末光催化剂,反应 1 h 对罗丹明 B 的降解率达 84.66% 以上。

笔者以氧化石墨烯(GO)和海藻酸钠(SA)为模板,在阳离子乳化剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的乳化分散下,通过与二价阳离子(如 Ca²⁺)的交联作用形成稳定的海藻酸钙(CA)凝胶,同时原位沉积 AgCl,通过光致还原法制得 Ag@AgCl/GO/CA 不溶性颗粒光催化材料。该材料呈小颗粒状,吸附能力强、光催化降解时间短、催化效率高、可见光波响应范围广及易回收循环使用,可用于实际染料废水的降解。

1 材料与方法

1.1 实验材料

高比表面积氧化石墨烯,上海茂果纳米科技有限公司,技术参数见表 1。CTAB、SA、罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)均为分析纯,西陇化工有限公司。叔丁醇(TBA)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)、对苯醌(p-BQ),西亚化学科技(山东)有限公司。实验用水均为去离子水。

表 1 氧化石墨烯参数

Table 1 Parameters of graphene oxide

厚度/ nm	单层片径/ μm	单层率/ %	ω(碳)/ %	ω(氧)/ %	ω(硫)/ %	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
1	0.2~10	>90	46	50	<1.5	>400

1.2 光催化材料的制备

参考文献[10,12]并适当优化:取质量浓度为 1 g/L 的 GO 分散液 60 mL,加入 3 mL 质量浓度为 4 g/L 的 SA 溶液,超声分散 15 min 充分混合。在混合液中加入 1.5 mL 质量浓度为 10 g/L CTAB,超声分散 30 min。在磁力搅拌下,缓慢滴加 50 g/L 的 AgNO₃ 溶液 9 mL,滴加完毕继续磁力搅拌 15 min。搅拌下向混合悬浮液中缓慢滴加 9 mL 质量浓度为 20 g/L 的 CaCl₂ 溶液,利用 Ca²⁺ 的交联作用与 AgCl 沉淀进一步形成不溶性颗粒,磁力搅拌 30 min 后静置 24 h。用双层纱布过滤,所得小颗粒沉淀物用去离子水洗涤 5 次。取上述小颗粒沉淀物加入 250 mL 三角瓶中,加入 50 mL 去离子水,磁力搅拌下置于 350 W 氙灯光源下照射 1 h,用双层纱布过滤,所得颗粒分别用去离子水洗涤 3 次,真空冷冻干燥,即得到 Ag@AgCl/GO/CA 光催化材料。

1.3 材料表征

用 Quattro S 型高分辨场发射扫描电镜(SEM)(美国 FEI 公司)表征薄膜的微观形貌。用 JEM2100 型透射电子显微镜(TEM)(日本电子株式会社)观察催化剂样品形貌,进行元素分析。使用 IR Tracer-100 傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司)测定样品,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹。采用激光共聚焦拉曼光谱仪 LabRAM HR Evolution 测定样品的拉曼光谱。利用 BELSORP-max 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)(日本麦奇克拜尔公司)计算样品比表面积,吸附气体为 N₂,吸附最大压力点为 0.990(p/p₀)、脱吸附最小压力点为 0.300(p/p₀)。采用 UV2600 型分光光度计(日本岛津公司)测定降解液的吸光度。在室温条件下,采用 JES-FA200 型电子顺磁共振波谱仪(日本电子株式会社)在黑暗或可见光照射下(λ>420 nm)测定溶液中电子自旋共振(ESR)光谱。通过 CHI-660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试复合物的光电流和交流阻抗(EIS),溶液为 0.05 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液。

1.4 光催化降解实验和稳定性测试

取 0.2 g Ag@AgCl/GO/CA 加入 60 mL 10 mg/L 的染料溶液中,调节初始 pH 为 6.0,温度控制在 40 ℃,先于黑暗中搅拌 30 min,使其达到吸附-解吸平衡,随后将混合液置于 350 W 的氙灯下照射,光源与液面间距约为 5 cm。每隔 2~4 min 取出 3 mL 上层反应液作为待测液,用紫外-可见分光光度计在一定波长范围内测定吸光度变化,对催化材料的可见光催

化降解活性进行评价。回收光催化剂,用去离子水清洗后进行重复光催化实验,回收循环测试5次。

采用 Langmuir-Hinshelwood 模型,经积分得到光催化一级降解反应速率方程: $\ln(C_0/C_t)=kt+A$,考察其动力学关系。

1.5 数据处理

ESR 谱图采用 cwESR 软件和 origin 软件处理,其余均采用 origin 软件处理数据和绘图。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图1(a)为 Ag@AgCl/GO/CA 催化材料的 SEM 照片,图1(b)为透射电镜照片。由图1可见,催化材料褶皱状结构上负载了大量纳米 Ag 和 AgCl 粒子,Ag@AgCl 颗粒重叠、堆积呈团簇状分布,粒径不均匀。Ag@AgCl 粒子成功地负载在 Ca^{2+} 交联的 GO/CA 褶皱上,褶皱结构可充当隔板对团簇状 Ag@AgCl 颗粒进行分割,一定程度上有利于复合材料对染料的吸附和快速降解,有效改善复合材料的光催化性能^[13]。

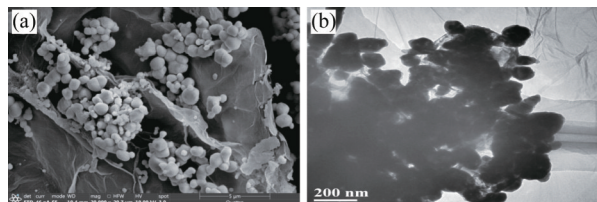


图1 催化材料的SEM照片(a)及TEM照片(b)

Fig. 1 SEM (a) and TEM (b) images of catalytic material

图2为 Ag@AgCl/GO/CA 催化材料的 EDS 谱图。

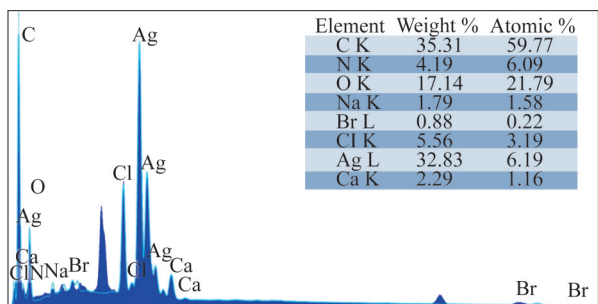


图2 EDS谱图

Fig. 2 Spectrum of EDS

由图2可见,该材料中含有 Ag、Cl、C、O、N、Ca、Br 等元素,其中 Ag 元素含量较高,仅次于 C 元素,同时 Ag 原子浓度也较大,仅次于 C 和 O,而 Cl 原子约为 Ag 原子的一半,即 $\text{Ag}:\text{AgCl}=1:1$,说明每个 AgCl 粒子表面

大致有纳米 Ag 粒子附着。此外材料中含有一定 N 和 Br 原子,表明制备的催化材料中含有少量 AgBr 和 CTAB,而少量 AgBr 粒子也能协同 Ag@AgCl 对污染物的催化降解。

2.2 FT-IR 分析

Ag@AgCl/GO/CA 光催化材料的 FT-IR 光谱显示,1 040 cm^{-1} 处的特征峰归因于环氧基 C—O 的振动,1 411 cm^{-1} 处的特征峰归因于 GO 和 SA 羧基的 C—O 振动,1 609 cm^{-1} 处为吸附水分子的变形振动峰。2 925、2 850 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 CTAB 分子烷烃链的亚甲基(— CH_2 —)的对称和非对称伸缩振动的表现^[14]。3 380 cm^{-1} 处宽的吸收带归因于分子缔合引起的羟基(—OH)伸缩振动^[15],相比 GO 和 SA,Ag@AgCl/GO/CA 特征峰强度明显降低,表明其羟基含量明显减少,这是由于大部分羟基参与了交联反应,使得分子内氢键和分子间氢键减少,因此羟基峰的红外谱带变宽且稍微出现红移现象^[16]。

Ag@AgCl/GO/CA 含氧官能团的特征峰明显减少,且在 1 000~4 000 cm^{-1} 特征峰强度明显减弱,说明 GO、SA 表面上的含氧基团与二价阳离子(Ca^{2+})之间形成了稳定的配位交联,同时在交联和复合过程中失去部分含氧官能团^[17]。

2.3 拉曼光谱分析

图3为 Ag@AgCl/GO/CA 和 GO 的拉曼光谱谱图。

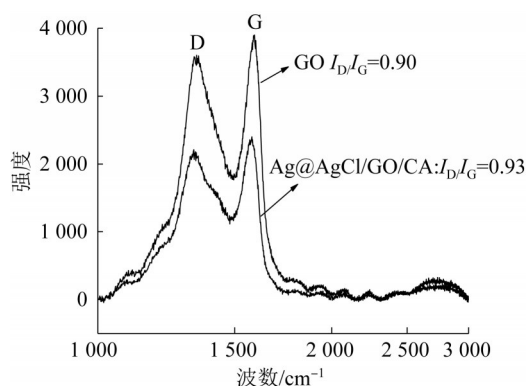


图3 Ag@AgCl/GO/CA 拉曼光谱谱图

Fig. 3 Raman spectra of Ag@AgCl/GO/CA

由图3可见,Ag@AgCl/GO/CA 在 1 350 cm^{-1} (D 峰)和 1 581 cm^{-1} (G 峰)处均出现 GO 的两个特征拉曼吸收峰^[18],分别对应 sp^2 杂化结构和含氧官能团的缺陷峰,说明其具有氧化石墨烯的成分和结构。Ag@AgCl/GO/CA 的两个特征峰变弱,是由于 GO 与 AgCl 产生了强相

互作用^[19],以及与 Ca^{2+} 发生交联。 I_b/I_g 由0.90增加到0.93,是由于交联反应和部分含氧官能团的丢失引起结构缺陷及无序性的增加^[20]。

2.4 吸附性能

吸附剂的比表面积和孔隙结构决定了吸附效果的好坏,通常在吸附过程中,比表面积越大吸附材料的吸附性能越强^[21]。Ag@AgCl/GO/CA的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图4所示。

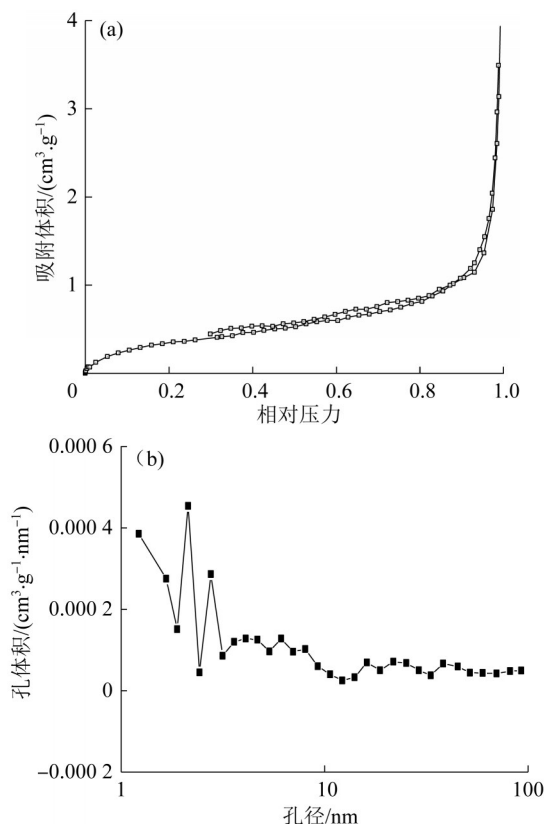


图4 Ag@AgCl/GO/CA的 N_2 吸附-解吸等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of Ag@AgCl/GO/CA

图4中,Ag@AgCl/GO/CA的等温线符合第IV类等温线,说明其具有介孔(中孔)结构,有利于可见光的吸收,减少电子-空穴的复合,可提高光催化降解性能^[22]。Ag@AgCl/GO/CA的吸附回滞环并不明显,说明孔中不会发生较为显著的毛细凝聚,吸附性能相对较强。Ag@AgCl/GO/CA材料的比表面积约为 $1.2645 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 18.021 nm 。

2.5 材料的光电流及电化学阻抗分析

图5(a)为Ag@AgCl/GO/CA光催化材料在可见光照射时每个开启和遮蔽光照的瞬态光电流响应特

性。在可见光照射下,Ag@AgCl/GO/CA能产生均匀稳定的光电流,同时光电流响应也比较快,还具有良好的可逆性,预示制备的复合光催化材料有较高的光催化活性。电化学阻抗(EIS)表征结果如图5(b)所示。无光照时圆弧半径较大;光照时圆弧半径明显减小,进一步表明,在光辐射下复合光催化材料具有较小的光生电子转移电阻和较低的光生电子-空穴复合速率,表现出良好的光催化性能。

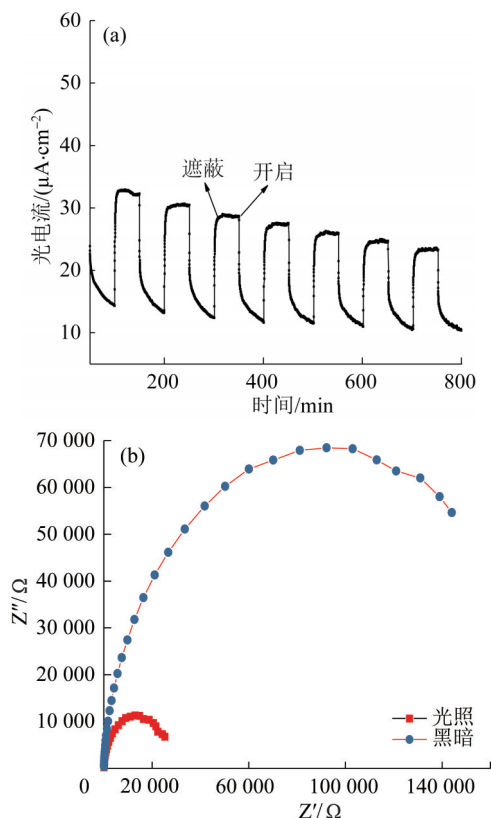


图5 Ag@AgCl/GO/CA的光电流(a)和交流阻抗(b)

Fig. 5 Photocurrent (a) and EIS(b) of Ag@AgCl/GO/CA

2.6 光催化降解性能

相关研究表明,不加催化剂时RhB和MO在可见光照条件下不能降解,比较稳定^[19,23],而MB的降解率较低,12 min时的降解率约6%^[24]。图6为暗处吸附饱和及可见光照射下,Ag@AgCl/GO/CA光催化材料对RhB、MB和MO吸附和降解曲线。

Ag@AgCl/GO/CA在暗处吸附30 min至饱和后,吸附率分别为81.2%、66.9%、66.2%,对3种染料废水均有较好的吸附性能。置于可见光下时,RhB在可见光区域554 nm处和紫外光区域270 nm处存在特征吸收,随反应时间的延长,紫外可见区的最大吸

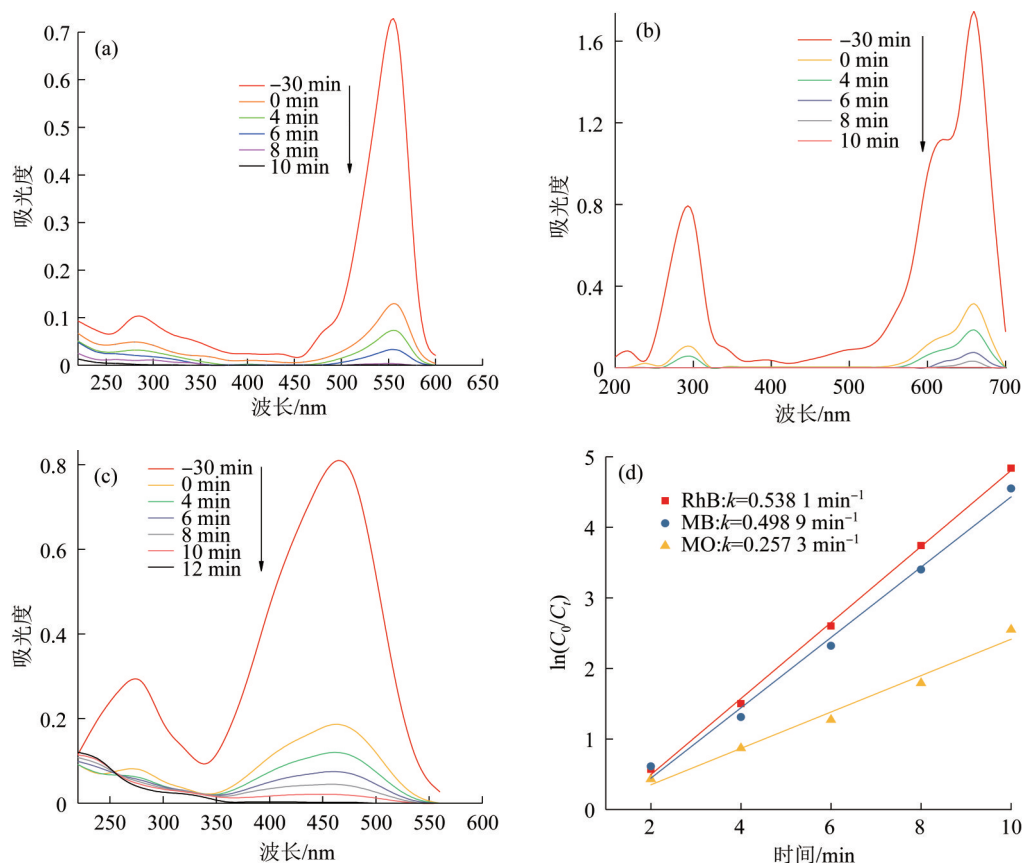


图6 可见光下 RhB (a)、MB (b)、MO (c)降解过程的光谱扫描和一级动力学拟合曲线 (d)

Fig. 6 Absorption spectra of visible light irradiation: RhB (a), MB (b), MO (c) and first-order kinetics fitting curve (d)

收峰迅速降低,10 min后特征峰消失,表明 RhB 被完全分解。MB 在 664、609、291.8、246.4 nm 处有特征吸收峰,其中 665、291 nm 处分别对应 MB 的超大共轭结构及苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰。反应 10 min 后,这些特征吸收峰消失,表明废水中的 MB 被完全降解。MO 在 465.2、271.6 nm 处有特征吸收峰,分别是 MO 的 $-N=N-$ 偶氮显色基团和苯环共轭体系产生的吸收峰。反应 12 min 后,可见区和紫外区已无明显吸收峰,说明 MO 被彻底催化降解。

Ag@AgCl/GO/CA 光催化材料降解 3 种染料的光催化降解反应均符合一级反应动力学关系,且光催化材料对阳离子染料 RhB 和 MB 的降解能力较强,对阴离子染料 MO 的降解较弱。

2.7 材料稳定性测试

为考察催化剂的稳定性,用 Ag@AgCl/GO/CA 对 RhB 进行 5 次循环降解实验。结果显示,经过 5 次循环实验后,降解率仍达到 92% 以上,表明其光催化稳定性良好。

2.8 自由基检测及捕获

为直观了解 Ag@AgCl/GO/CA 光催化材料在光照射过程中 $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 的产生情况,当体系以去离子水为溶剂时,采用 ESR 技术测定可见光照射下光催化体系中的活性物质,如图 7 所示。

由图 7 可见,在黑暗条件下,体系中未检测到 DMPO- $\cdot OH$ 和 DMPO- $O_2^{\cdot-}$ 的信号;而可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射 5、10 min 后,能明显观察到 DMPO- $O_2^{\cdot-}$ 和 DMPO- $\cdot OH$ 的四重特征峰。其中图 7(a) 波谱的信号峰强度比约为 1:1:1:1,该 ESR 波谱的超精细分裂常数: $\alpha_N=1.319 \text{ mT}$, $\alpha_H^{\beta}=1.038 \text{ mT}$,波谱分裂因子 $g=2.00073$,由此可以判断该峰为 DMPO- $O_2^{\cdot-}$ 加合物的 ESR 波谱特征信号峰^[25]。图 7(b) 的波谱信号峰强度比为 1:2:2:1,超精细分裂常数为: $\alpha_N=\alpha_H^{\beta}=1.500 \text{ mT}$, $g=2.00087$,这是 ESR 技术判别 $\cdot OH$ 的重要标志^[26]。随着光照射时间的增加,DMPO- $\cdot OH$ 和 DMPO- $O_2^{\cdot-}$ 特征峰的强度逐渐增强。

为更清楚地了解 Ag@AgCl/GO/CA 在光催化降

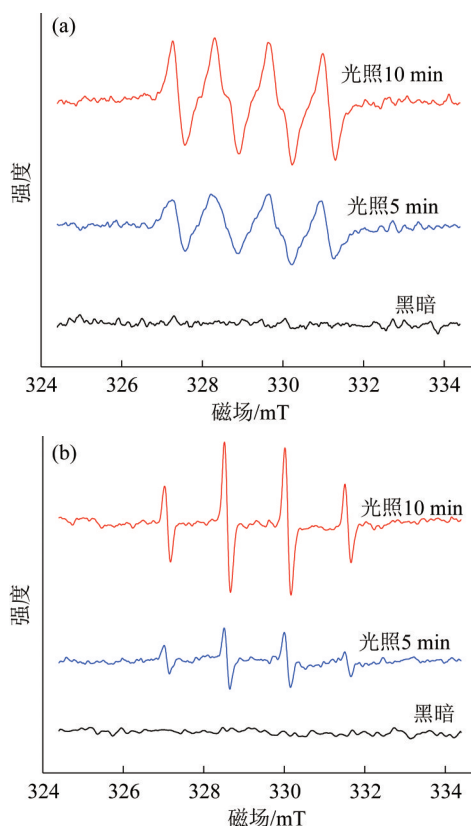


图7 超氧自由基(a)和羟基自由基(b)的ESR谱图

Fig. 7 ESR spectra of superoxide radical (a) and hydroxyl radical (b)

解污染物时发挥主要作用的活性物,进行了自由基猝灭试验。表2为光催化降解RhB时,添加不同猝灭剂及未添加猝灭剂的降解情况。采用TBA(5 mL)、EDTA-2Na(0.5 g)和 p -BQ(0.5 g)分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的猝灭剂。

表2 不同猝灭剂对光催化材料降解RhB的影响

猝灭剂	辐照 2 min	辐照 4 min	辐照 6 min	辐照 8 min	辐照 10 min	辐照 12 min
无	46.2	77.8	88.1	94.1	95.7	98.6
TBA	48.7	72.6	81.5	88.7	91.7	94.6
EDTA-2Na	10.6	26.8	31.3	37.5	41.6	48.4
p -BQ	1.8	2.6	4.3	5.2	7.1	9.2

由表2可见,无猝灭剂存在时,反应12 min的降解率为99%。作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 猝灭剂, p -BQ的加入使降解率大大降低,12 min时仅有9.2%的RhB被降解,说明复合材料降解RhB过程中有大量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是主要的反应活性物质。EDTA-2Na作为 h^+ 猝灭剂,它的加入使降解率降至48.4%,说明在RhB降

解过程中, h^+ 也是主要的反应活性物质之一。而TBA对光催化降解率影响不大,表明 $\cdot\text{OH}$ 不是主要的活性物质。以上结果表明,在Ag@AgCl/GO/CA光催化降解RhB过程中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 起主导作用, h^+ 次之, $\cdot\text{OH}$ 不发挥主要作用,这与石磊等的研究一致^[27-28]。

2.9 光催化机制

Ag@AgCl/GO/CA的光催化机理见图8。

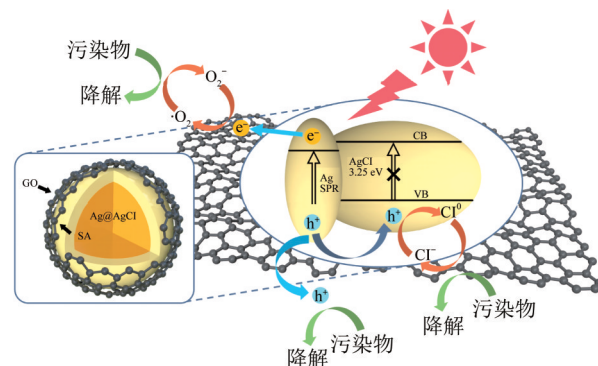


图8 可见光下Ag@AgCl/GO光催化降解RhB的机理

Fig. 8 Mechanism of photocatalytic degradation of rhodamine B by Ag@AgCl/GO under visible light

在可见光照射下,Ag@AgCl/GO/CA光催化材料表面的Ag纳米颗粒因等离子体共振效应而被激发,形成电子-空穴对^[29]。由于纳米Ag的费米能级与AgCl的导带位相比较低,同时AgCl表面存在 Cl^- ,使AgCl表面带负电荷,从而产生极化效应,产生的电子 e^- 迅速由AgCl移到Ag纳米粒子表面。因GO带隙宽度小可作为光激发电子的受体^[30],Ag纳米粒子表面的电子快速转移至GO表面,随后被溶液中的 O_2 捕获,形成活性氧基团 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进而分解RhB,实现光生电子-空穴的有效分离。同时,具有强氧化性的光生空穴 h^+ 转移至AgCl表面,能够有效去除污染物;空穴 h^+ 传递到AgCl粒子表面还可以与 Cl^- 作用生成 $\text{Cl}^\cdot$, $\text{Cl}^\cdot$ 氧化能力较强,可以快速氧化吸附在催化剂表面的有机物分子,同时 $\text{Cl}^\cdot$ 被重新还原成 Cl^- ,有效地保证该催化体系的稳定性^[31]。该光催化材料中,GO的加入能有效捕获Ag纳米粒子表面的 e^- ,抑制光生电子与空穴的复合,提高电荷分离效率,以及复合材料的光催化性能。

3 结论

(1)通过化学偶联、原位沉积及光致还原制备了Ag@AgCl/GO/CA不溶性颗粒光催化材料,制备工艺简单,负载率高,对可见光均响应,尤其在可见光下吸收带较宽。该光催化材料比表面积大,有利于吸

附更多的染料分子,有效提高可见光催化活性。

(2) Ag@AgCl/GO/CA 光催化材料对 RhB、MB 及 MO 等多种模拟染料废水具有较好的降解效果,且催化效率高,催化时间短。

(3) Ag@AgCl/GO/CA 呈小颗粒状,具有良好的光催化稳定性及可重复使用性,易回收循环使用,应用于实际生产中具有极大潜力。

参考文献

- [1] BI Yingpu, YE Jinhua. In situ oxidation synthesis of Ag/AgCl core-shell nanowires and their photocatalytic properties [J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2009(43): 6551-6553.
- [2] MA Xueling, TANG Yuxin, TAO Haijun, et al. Uniform spatial distribution of a nanostructured Ag/AgCl plasmonic photocatalyst and its segregative membrane towards visible light-driven photodegradation [J]. CrystEngComm, 2016, 18(20): 3725-3733.
- [3] LOW J, QIU Shuoqi, XU Difa, et al. Direct evidence and enhancement of surface plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction [J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 423-432.
- [4] ZHAO Mei, YUAN Qi, ZHANG Hao, et al. Synergy of adsorption and photocatalysis on removal of high-concentration dye by Ag/AgCl/Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆·H₂O nanocomposite using Bi₁₂O₁₇Cl₂ as bismuth source [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 1049-1057.
- [5] LONG Mingce, QIN Yalin, CHEN Chen, et al. Origin of visible light photoactivity of reduced graphene oxide/TiO₂ by in situ hydrothermal growth of undergrown TiO₂ with graphene oxide [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(32): 16734-16741.
- [6] CHEN Guodong, SUN Meng, WEI Qin, et al. Ag₃PO₄/graphene-oxide composite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward dyes in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244/245: 86-93.
- [7] 袁庆玲, 万涛, 简梦露, 等. BiOI/GO 光催化剂的制备及其光催化降解甲基橙性能 [J]. 功能材料与器件学报, 2019, 25(3): 195-199.
YUAN Qingling, WAN Tao, JIAN Menglu, et al. Structure and photocatalytic dye degradation of BiOI/GO photocatalysts [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2019, 25(3): 195-199.
- [8] XU Shichao, ZHU Tianzhe, QIAO Yang, et al. Fabrication of Z-scheme BiVO₄/GO/g-C₃N₄ photocatalyst with efficient visible-light photocatalytic performance [J]. 无机材料学报, 2020, 35(7): 839-846.
XU Shichao, ZHU Tianzhe, QIAO Yang, et al. Fabrication of Z-scheme BiVO₄/GO/g-C₃N₄ photocatalyst with efficient visible-light photocatalytic performance [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(7): 839-846.
- [9] 唐振平, 肖莎莎, 谢严兴, 等. 磁性 TiO₂/GO 对二元体系中 U(VI) 的去除效能及机理 [J]. 工业水处理, 2020, 40(12): 54-59.
- [10] TANG Zhenping, XIAO Shasha, XIE Yanxing, et al. Performance and mechanism of U(VI) removal in binary system by magnetic titanium dioxide/graphene oxide composites [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(12): 54-59.
- [11] 王双, 郭世赣, 林长青, 等. Ag/AgCl/GO 可见光催化剂的制备及其性能 [J]. 化学研究, 2016, 27(3): 323-326.
WANG Shuang, GUO Shigan, LIN Changqing, et al. Preparation and properties of Ag/AgCl/GO photocatalyst [J]. Chemical Research, 2016, 27(3): 323-326.
- [12] 刘媛媛. Ag/AgCl/GO 基光催化燃料电池对罗丹明 B 的降解及产电研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
LIU Yuanyuan. Degradation of rhodamine B and electricity generation by Ag/AgCl/GO-based photocatalytic fuel cell [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [13] 王欢, 来鑫, 史亚鹏, 等. 表面活性剂对氧化石墨烯海藻酸钠凝胶珠吸附性能的影响 [J]. 精细石油化工, 2020, 37(1): 35-40.
WANG Huan, LAI Xin, SHI Yapeng, et al. Effects of surfactants on the adsorption properties of graphene oxide alginate beads [J]. Speciality Petrochemicals, 2020, 37(1): 35-40.
- [14] 胡金娟, 马春雨, 王佳琳, 等. GO/TiO₂-g-C₃N₄ 纳米复合材料的制备及可见光催化性能 [J]. 无机化学学报, 2020, 36(12): 2240-2248.
HU Jinjuan, MA Chunyu, WANG Jialin, et al. Preparation and photocatalytic properties of GO/TiO₂-g-C₃N₄ nanocomposites [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(12): 2240-2248.
- [15] 韩娜, 王孟璐, 寇晓慧, 等. 氧化石墨烯复合膜的制备及其在水体中脱除染料的性能 [J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(2): 1-7.
HAN Na, WANG Menglu, KOU Xiaohui, et al. Preparation of GO composite membrane and its performance in removing dyes from water [J]. Journal of Tiangong University, 2021, 40(2): 1-7.
- [16] 周宏, 朴明昕, 李芹, 等. 氧化石墨烯纳米片/环氧树脂复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1309-1315.
ZHOU Hong, PIAO Mingxin, LI Qin, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/epoxy composites [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1309-1315.
- [17] 丁敏娟, 黄徽, 杨平. 有序介孔三氧化二铜/还原氧化石墨烯纳米复合材料的制备及可见光催化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(5): 989-995.
DING Minjuan, HUANG Hui, YANG Ping. Preparation and visible light photocatalytic performance of ordered mesoporous indium dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(5): 989-995.
- [18] 夏骏. 氧化石墨烯层状材料界面交联的力化学机理研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
XIA Jun. Chemomechanical mechanisms of interfacial crosslinking in graphene oxide-based layered materials [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.

- sity of Science and Technology of China, 2020.
- [18] XU Rui, ZHOU Guiyin, TANG Yanhong, et al. New double network hydrogel adsorbent: Highly efficient removal of Cd(II) and Mn(II) ions in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275: 179-188.
- [19] 余长林, 魏龙福, 李家德, 等. GO/Ag₃PO₄复合光催化剂的制备、表征及光催化性能[J]. 物理化学学报, 2015, 31(10): 1932-1938.
- YU Changlin, WEI Longfu, LI Jiade, et al. Preparation and characterization of GO/Ag₃PO₄ composite photocatalyst and its visible light photocatalytic performance[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(10): 1932-1938.
- [20] DAS A K, LAYEK R K, KIM N H, et al. Reduced graphene oxide (RGO)-supported NiCo₂O₄ nanoparticles: An electrocatalyst for methanol oxidation[J]. Nanoscale, 2014, 6(18): 10657-10665.
- [21] VENGATESAN M R, SINGH S, STEPHEN S, et al. Facile synthesis of thermally reduced graphene oxide-sepiolite nanohybrid via intercalation and thermal reduction method[J]. Applied Clay Science, 2017, 135: 510-515.
- [22] 陈凤华, 梁妮妮, 石向东, 等. Ag@AgCl-Fe₃O₄/rGO复合材料对印染废水中染料和重金属离子的吸附和光催化降解性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2295-2304.
- CHEN Fenghua, LIANG Weiwei, SHI Xiangdong, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of dyes and heavy metals in printing and dyeing wastewater by Ag@AgCl-Fe₃O₄/rGO composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2295-2304.
- [23] YUAN Bo, WEI Jiangxia, HU Tianjiao, et al. Simple synthesis of g-C₃N₄/rGO hybrid catalyst for the photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(7): 1009-1016.
- [24] 全玉莲. La掺杂BiPO₄光催化降解亚甲基蓝模拟染料废水的试验研究[J]. 印染助剂, 2016, 33(5): 34-36.
- QUAN Yulian. Experimental study on the photocatalytic degradation of methylene blue simulated dye wastewater with La-doped BiPO₄[J]. Textile Auxiliaries, 2016, 33(5): 34-36.
- [25] BREZOVA V, STASKO A. Spin trap study of hydroxyl radicals formed in the photocatalytic system TiO₂-water-*p*-cresol-oxygen[J]. Journal of Catalysis, 1994, 147(1): 156-162.
- [26] TABORDA A V, BRUSA M A, GRELA M A. Photocatalytic degradation of phthalic acid on TiO₂ nanoparticles[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1/2): 419-426.
- [27] 石磊, 张安超, 张慧鸽, 等. Ag/AgCl改性Bi₅O₇/Bi₂O₃复合材料光催化氧化单质汞性能[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(6): 110-119.
- SHI Lei, ZHANG Anchao, ZHANG Huige, et al. Performance of Ag/AgCl modified Bi₅O₇/Bi₂O₃ composite for photocatalytic oxidation of elemental mercury[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(6): 110-119.
- [28] 王毅, 吴梦亚, 雷伟岩, 等. 氧化石墨烯负载Ag₃PO₄@聚苯胺复合材料的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2022(6): 2764-2773.
- WANG Yi, WU Mengya, LEI Weiyan, et al. Preparation of graphene oxide load Ag₃PO₄@polyaniline composite and its photocatalytic performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022(6): 2764-2773.
- [29] ZHU Qing, WANG Wansheng, LIN Ling, et al. Facile synthesis of the novel Ag₃VO₄/AgBr/Ag plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(11): 5894-5900.
- [30] KUMBHAR A S, KINNAN M K, CHUMANOV G. Multipole plasmon resonances of submicron silver particles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(36): 12444-12445.
- [31] WANG Peng, HUANG Baibiao, QIN Xiaoyan, et al. Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light[J]. Angewandte Chemie, 2008, 120(41): 8049-8051.
- [作者简介] 高大响(1969—), 副教授, 硕士, E-mail: 1183772425@qq.com。
- [收稿日期] 2022-11-07(修改稿)