

核壳异质结催化剂 BiOCl/F-TiO₂ 可见光 催化降解 4-氯酚^{*}

钟娜 汤莎莎 余岩 何志桥 宋爽[#]

(浙江工业大学环境学院, 浙江 杭州 310032)

摘要 利用光催化技术降解 4-氯酚, 是缓解含氯酚类水污染的有效方法之一。采用两步水热法制备了 F 掺杂的 TiO₂ 纳米片 F-TiO₂ 复合 BiOCl 微球的核壳异质结催化剂 BiOCl/F-TiO₂。当 BiOCl : F-TiO₂ 为 1.0 : 5.0 (摩尔比) 时, 催化剂表现出最高的光催化活性。基于 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM)、紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱、Mott-Schottky 曲线和电流-时间曲线等表征结果, 可以推断 BiOCl 和 F-TiO₂ 之间形成的 p-n 异质结能有效分离光生电子和空穴, 是催化剂高效活性的主要原因。

关键词 4-氯酚 光催化 可见光 BiOCl F-TiO₂ 异质结

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.08.002

Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by core-shell heterojunction catalyst BiOCl/F-TiO₂ under visible light ZHONG Na, TANG Shasha, YU Yan, HE Zhiqiao, SONG Shuang. (College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310032)

Abstract: Photocatalytic degradation of p-chlorophenol with solar energy have been the potential solutions to chlorophenol-containing water. A two-step hydrothermal process was proposed to synthesize fluorinated TiO₂ (F-TiO₂) and BiOCl core-shell heterojunction photocatalyst BiOCl/F-TiO₂. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscope (TEM), ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra, Mott-Schottky plot and current-time curve. With the mole ratio of BiOCl : F-TiO₂ being 1.0 : 5.0, the catalyst showed the best catalytic performance for degradation of p-chlorophenol. The pronounced photocatalytic performance should be attributed to the efficient separation of the light electrons and holes arisen from the p-n junction between BiOCl and F-TiO₂.

Keywords: p-chlorophenol; photocatalytic; visible light; BiOCl; F-TiO₂; heterojunction

氯酚类化学物质常被用作防腐剂、除草剂和杀虫剂等, 通过皮肤、黏膜的接触, 吸入及口服等途径侵入人体内部。使用含氯酚类废水灌溉农田, 会导致作物大量减产甚至枯死^[1-2]。氯酚类化合物的去除方法有很多种^[3], 包括生物法、物理化学法、电化学法和化学氧化还原法, 但均存在能耗大、效率低等问题。因此开发一种绿色高效的光催化技术处理含氯酚废水对环境保护和能源利用具有非常重要的现实意义。

TiO₂ 具有 n 型半导体特性, 且化学性质稳定、耐光腐蚀和酸碱能力强、无毒、环境友好, 成为目前应用最为广泛的光催化剂。但其禁带宽度 (带隙能 3.2 eV, 最大波长为 387 nm) 较宽, 只能吸收波长在紫外光范围 (10~400 nm) 的光能, 而紫外光仅占到

地球表面太阳光能的 5% 以下, 导致 TiO₂ 对太阳能的利用率低, 应用受到限制^[4]。此外, TiO₂ 主要由热力学稳定的 {101} 晶面族构成, 而不是活性更高的 {001} 晶面族^[5]。目前的研究中对 TiO₂ 的可见光改性主要是通过表面光敏化、贵金属沉积、金属/非金属离子掺杂和半导体复合等方法, 对 TiO₂ 的表面和晶体结构进行调控, 包括粒径、形貌、晶化度、比表面积、表面形态和孔隙度等特性^[6]。近年来, 许多研究将不同的半导体与 TiO₂ 复合, 形成如 SiH/TiO₂、GeH/TiO₂、Bi₂S₃/TiO₂、CdS/TiO₂、TiO₂/BiOBr 和 Nb₂O₅/TiO₂ 等^[7-11]。BiOCl 是一种与 TiO₂ 禁带宽度相近的 p 型半导体, 两者具有匹配的能带位置, 光生载流子在两者之间可以相互迁移, 形成 p-n 型异质结, 可以有效防止光催化剂的光腐蚀和光溶解,

第一作者: 钟娜, 女, 1995 年生, 硕士研究生, 主要从事环境催化研究。[#] 通讯作者。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (No. 21477117); 浙江省自然科学基金杰出青年基金资助项目 (No. LR14E080001); 2017 年浙江省大学生科技创新活动计划项目 (No. 2017R403022)。

同时提高光生电子和空穴的分离效率,从而增强光催化剂的活性和稳定性^[12-14]。BiOCl 具备高度各向异性的层状结构,且具有独特的电子结构和良好的光学性能。密度泛函(DFT)分析结果也显示,与由 Ti 3d 轨道组成的 TiO₂ 最低未占有轨道(LUMO)相比,由 Bi 6p、O 2p 和 Cl 3p 在 BiOCl 晶体中轨道组成的 LUMO 可发生分散从而更有利于电子的传输。目前已报道的光催化剂中未涉及到高比例{001}晶面族暴露的 F 掺杂的 TiO₂ 纳米片 F-TiO₂ 与 BiOCl 微球复合而成的核壳异质结催化剂 BiOCl/F-TiO₂ 应用于废水中 4-氯酚的降解。本研究采用两步水热法制备了 BiOCl/F-TiO₂, 并探讨其在光催化降解 4-氯酚过程中的机理。

1 材料和方法

1.1 催化剂制备

1.1.1 F-TiO₂ 制备

采用简易的水热法制备高比例{001}晶面族暴露的 F-TiO₂ 纳米片光催化剂。具体的操作步骤如下:在室温和通风条件下,将 50 mL 98%(体积分数)钛酸四丁酯(TBOT)和 6 mL 40%(体积分数)HF 依次加入 100 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中,于 240 °C 烘箱中反应 24 h 后,依次进行醇洗和水洗,烘干得到深蓝色的催化剂粉末,即为 F-TiO₂。

1.1.2 BiOCl/F-TiO₂ 制备

采用两步水热法制备核壳异质结光催化剂 BiOCl/F-TiO₂。根据 BiOCl 与 F-TiO₂ 摩尔比不同(2.0 : 5.0、1.0 : 5.0、1.0 : 7.5 和 1.0 : 10.0),称取一定量的 99.0%(质量分数)Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O 和 99.5%(质量分数)KCl,在乙二醇中溶解,将已制得的 F-TiO₂ 粉末在乙二醇中分散均匀,倒入反应釜内衬中与 Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O 和 KCl 溶液混合均匀,并于 160 °C 烘箱中反应 24 h 后,依次进行醇洗和水洗,于 60 °C 烘箱干燥,得到一系列 BiOCl/F-TiO₂, 分别记为 2.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂、1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂、1.0 : 7.5 BiOCl/F-TiO₂ 和 1.0 : 10.0 BiOCl/F-TiO₂。BiOCl 的制备方法除不加入 F-TiO₂ 外,其余与 BiOCl/F-TiO₂ 类似。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)测试采用美国 Thermo 公司的 ARL SCINTAG X'TRA 型 XRD 仪,Cu 靶 K α 辐射,工作电流和电压分别为 40 mA 和 45 kV。扫描电子显微镜(SEM)表征采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型 SEM。催化剂的微观结构还采用美国

FEI 公司的 Tecnai G2 F-30 型透射电子显微镜(TEM),其加速电压为 300 kV,分辨率为 0.2 nm。采用美国 PHI 公司生产的 PHI 5000C ESCA System 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪(经过美国 RBD 公司升级)对样品的元素价态进行测定,然后进行分峰拟合。紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱采用 Shimadzu UV-2550 型 UV-Vis 分光光度计测得。采用 CHI660E 型电化学工作站测试电流-时间曲线和 Mott-Schottky 曲线。

1.3 光催化实验

在 200 mL 反应液中,目标污染物为 4-氯酚(初始质量浓度为 20 mg/L),加入催化剂粉末 0.2 g(催化剂质量浓度控制在 1 g/L),用 H₂SO₄ 调节反应液的 pH 为 3.0。反应体系在暗态条件下吸附 60 min 后,以 300 W 氙灯做光源,波长为 400 nm 的滤光片置于反应器的上方,在设定的时间间隔内,从反应液上层抽取 5 mL 悬浮液,并通过 0.22 μ m 无机滤膜滤去其中的催化剂颗粒,得到待测水样。

1.4 产物分析

采用美国 Agilent 公司的 Agilent 1200 型高效液相色谱(HPLC)仪定量测定产物。色谱条件:Agilent zorbax eclipse XRB 反相 C-18 柱,流动相 1%(体积分数,下同)CH₃COOH+35% CH₃CN+64% H₂O,流速 1 mL/min,柱温 20 °C,保留时间 14 min,检测波长 280 nm。标准液配置:将 1 000 mg/L 的 4-氯酚标准物质稀释成所需的混合标准工作曲线。产物采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

采用 XRD 分析催化剂的结晶度,其测定结果如图 1 所示。所有催化剂中 TiO₂ 均为锐钛矿相,衍射峰在 25.304°、37.793°和 48.037°分别对应于(101)、(004)和(200)晶面,与标准卡 JCPDS 21-1272 相一致。较强的(200)和(004)衍射峰出现表明 F-TiO₂ 具有较高比例的{001}晶面族,在光催化反应中可以提供更多的活性位点。由于 F⁻ 吸附在{001}晶面族,从而抑制了晶体沿着[001]晶向生长^[15]。而所有催化剂样品中 BiOCl 的衍射峰均与标准卡 JCPDS 06-0249 相一致,且按照不同 BiOCl : F-TiO₂ 制备的 BiOCl/F-TiO₂ 随着 F-TiO₂ 添加量的增加,F-TiO₂ 特征衍射峰的强度逐渐增强,表明 F-TiO₂ 纳米片成功负载在了 BiOCl 微球表面。

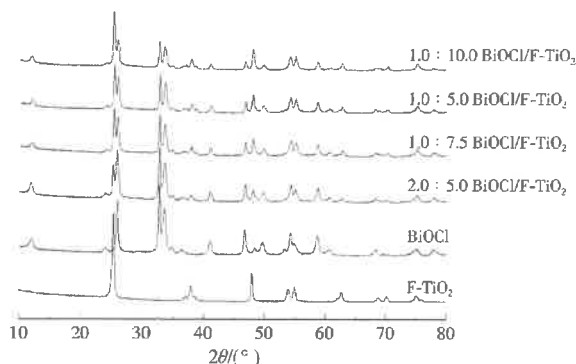
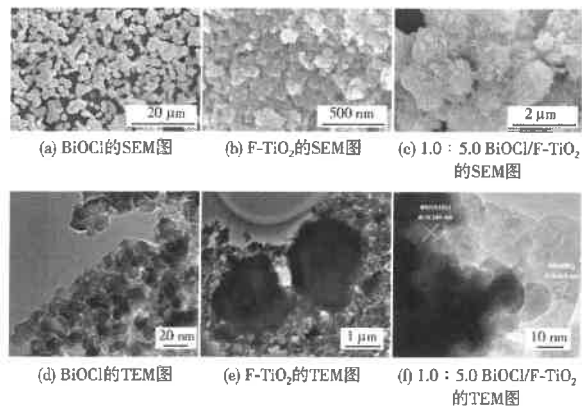


图 1 催化剂 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the catalysts

2.2 SEM 和 TEM 结果

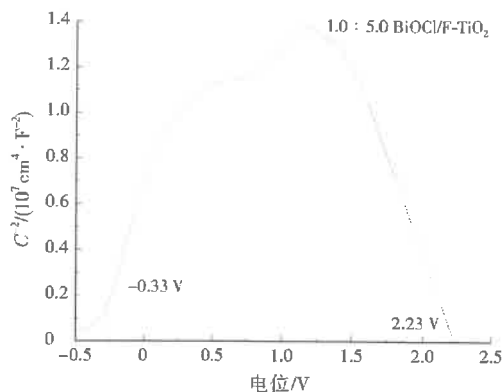
采用 SEM 和 TEM 分析 BiOCl/F-TiO₂ 核壳异质结光催化剂的形貌特征。由图 2(a) 可见, BiOCl 呈现为大小较为均匀的微球。由图 2(b) 可见, F-TiO₂ 由大小约为 50 nm 的片状结构组成。图 2(c) 与图 2(a) 相比, 在原本均匀的球形 BiOCl 表面包覆了片状的 F-TiO₂, 呈花状的团簇聚集在一起, 形成了以 BiOCl 微球为核, 以负载在微球表面的 F-TiO₂ 纳米片为壳的核壳结构。TEM 与 SEM 观察结果基本一致。图 2(f) 与图 2(d) 相比, 可以看到原本光滑的微球表面包覆了一层 F-TiO₂ 纳米片。1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 的 TEM 图中条纹间距 0.235 nm 处对应 TiO₂ 的 (001) 晶面, 条纹间距 0.344 nm 对应 BiOCl 的 (101) 晶面^[16-17], 与 XRD 测试结果相一致。表明 BiOCl/F-TiO₂ 中成功形成了 BiOCl-TiO₂ 异质结。


 图 2 BiOCl、F-TiO₂ 和 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 的 SEM、TEM 图
Fig.2 SEM and TEM images of BiOCl, F-TiO₂ and 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂

2.3 Mott-Schottky 曲线

从图 3 可以得出催化剂的平带位置 (E_{fb}), BiOCl 的 E_{fb} 为 2.23 V, F-TiO₂ 的 E_{fb} 为 -0.33 V, 表明 BiOCl/F-TiO₂ 中存在异质结。通常认为 p 型半

导体的 E_{fb} 接近价带位置, 而 n 型半导体的 E_{fb} 大约比导带低 0.3 V^[18-19]。则可估算出 BiOCl 的价带位置为 2.23 V, F-TiO₂ 的导带位置为 -0.03 V。



注: C 为单位面积电容, F/cm²; 图中虚线为切线。

 图 3 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 的 Mott-Schottky 曲线

 Fig.3 Mott-Schottky plot of 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂

2.4 XPS 结果

用 XPS 分析 F-TiO₂、BiOCl 和 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 的表面物质组成及其化学价态, 结果如图 4 所示。从 4(a) 看出, 样品中出现 Ti、O、Bi、Cl 和 C 的特征峰, 表明催化剂由 Ti、O、Bi 和 Cl 这 4 种元素组成, 与样品的化学成分相一致, C 可能是由 XPS 仪中真空泵油污染引起。

图 4(b) 为 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 和 F-TiO₂ 的 Ti 2p 窄谱, 结合能 457.63、463.39 eV 附近对应 Ti³⁺ 的特征峰, 结合能 458.54、464.25 eV 附近对应 Ti⁴⁺ 的特征峰^[20]。F 的掺杂引入 1 个电子, 电荷补偿作用使其进入 Ti⁴⁺ 的 3d 轨道, 从而导致 Ti⁴⁺ 转变为 Ti³⁺^[21]。图 4(c) 为 O 1s 窄谱, 结合能 529.80 eV 对应 BiOCl 中 Bi—O 的特征峰^[22]。图 4(d) 为 Bi 4f 窄谱, 结合能 159.10、164.40 eV 分别对应 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 的特征峰, 表明 Bi 在 BiOCl 中以 Bi³⁺ 的形式存在^[23]。图 4(e) 为 Cl 2p 窄谱, 结合能 197.70、199.30 eV 分别对应于 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2} 的特征峰, 表明 Cl 在 BiOCl 中是以 Cl⁻ 的形式存在^[24]。

2.5 UV-Vis 吸收光谱

图 5 为 F-TiO₂、BiOCl 和 BiOCl/F-TiO₂ 的 UV-Vis 吸收光谱。BiOCl 的吸收带边约为 375 nm, 而 F-TiO₂ 和 BiOCl/F-TiO₂ 的吸收带边约为 400 nm。BiOCl 在可见光范围 (400~780 nm) 内几乎没有吸收, 而 F-TiO₂ 和 BiOCl/F-TiO₂ 在可见光区域有较强的响应, 这是由 Ti³⁺ 所引起的氧空位施主能级使催化剂对可见光响应能力增强。

2.6 光电响应测试

对 BiOCl、F-TiO₂ 和 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 进

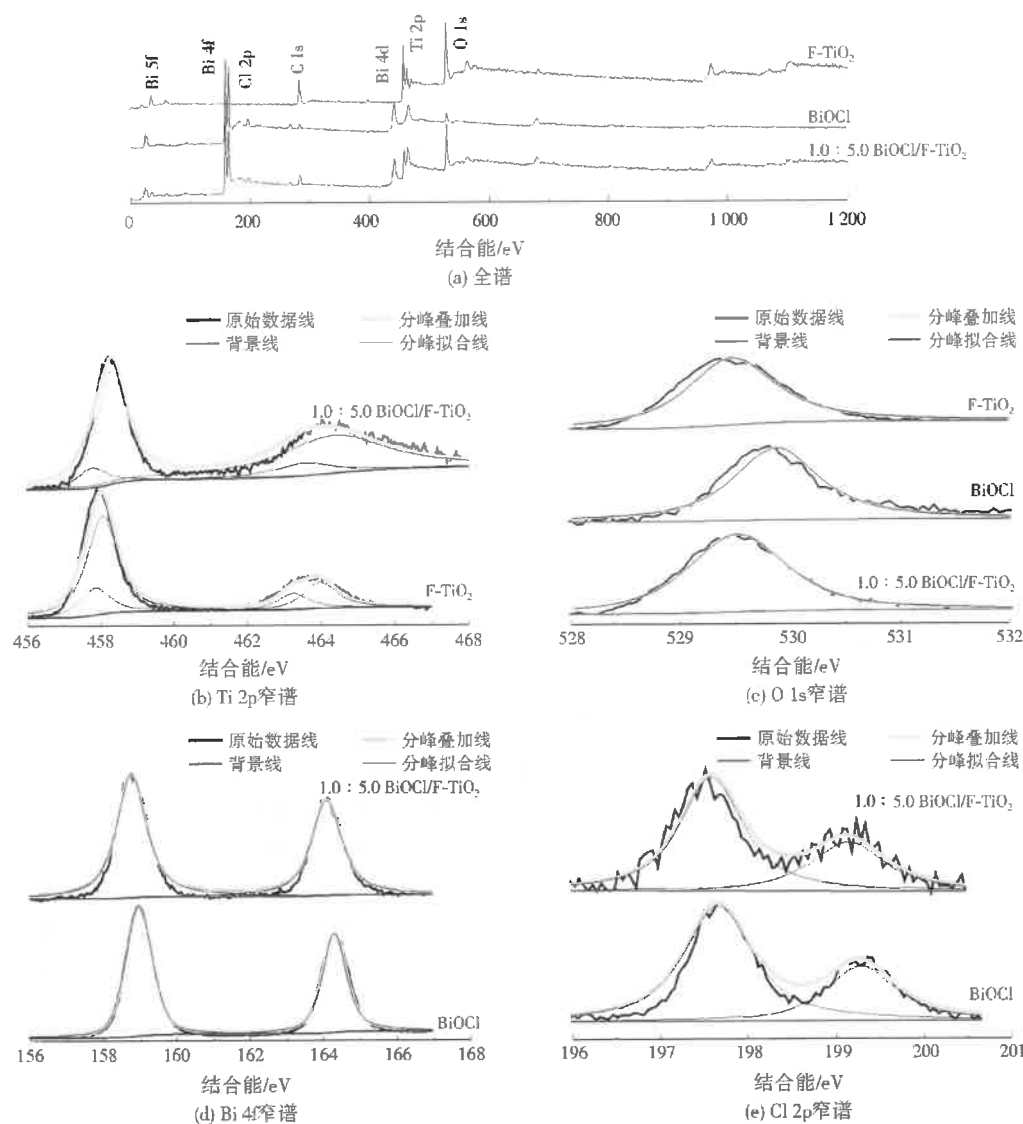


图4 BiOCl、F-TiO₂和1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂的XPS图谱
Fig.4 XPS patterns of BiOCl, F-TiO₂ and 1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂

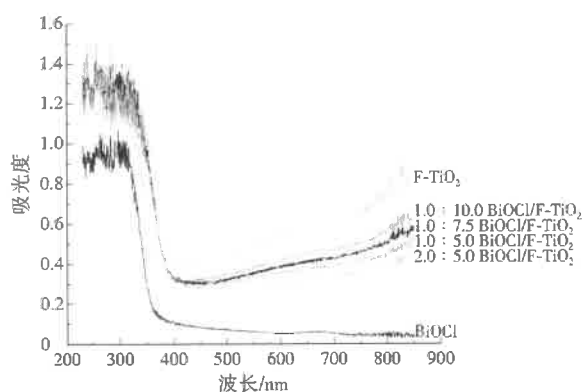


Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalysts

行光电响应测试,得到电流—时间曲线,如图6所示。较高的光电流强度意味着更高效地分离光生载

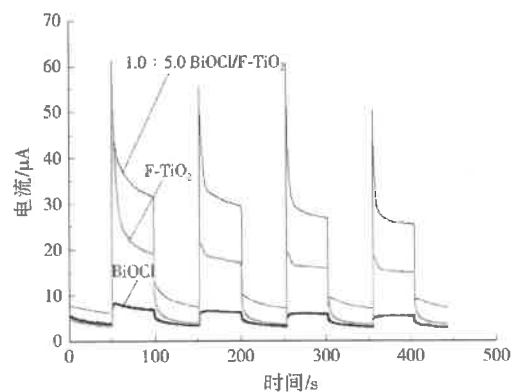


Fig.6 Current-time curves of catalysts

流子。1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂显示出比 BiOCl 和 F-TiO₂更强的光电流强度,表明异质结对光生载流

子具有较强的分离能力^[25]。

2.7 光催化活性

将 BiOCl/F-TiO₂ 在进行 60 min 暗态反应吸附饱和后进行光催化反应,反应 90 min 后,1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂、2.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂、1.0 : 7.5 BiOCl/F-TiO₂ 和 1.0 : 10.0 BiOCl/F-TiO₂ 对 4-氯酚的降解率分别为 96.50%、85.91%、76.12% 和 65.98%,远高于 F-TiO₂、BiOCl 及空白(见图 7)。可见,BiOCl 和 F-TiO₂ 的复合存在最佳比例,1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 光催化活性最高。

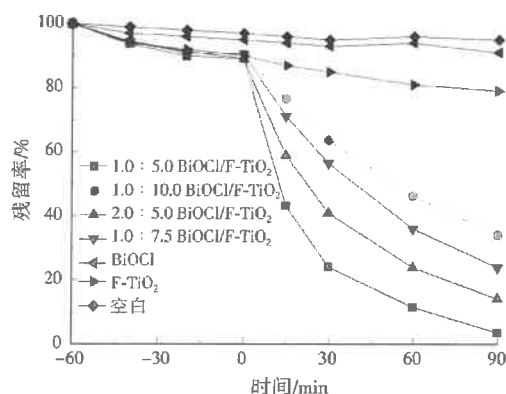


图 7 催化剂光催化活性

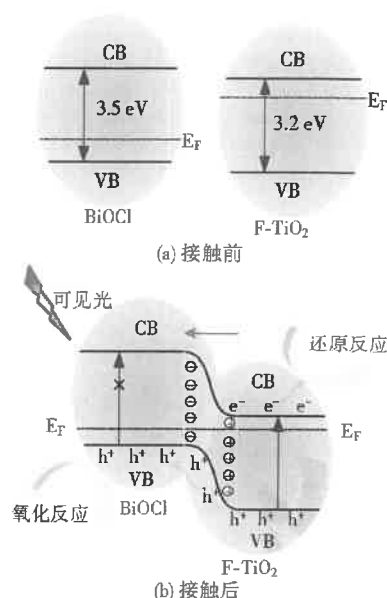
Fig.7 Photocatalytic performance of catalysts

3 光催化机理分析

异质结是由于多子扩散在复合半导体界面附近产生空间电荷区,形成一个方向从 n 到 p 的内建电场^[26]。该电场能将扩散到场区的光生载流子定向分离:光生电子向 n 型半导体一端集聚;空穴在 p 型半导体一端集聚。在这一过程中,n 型半导体的费米能级靠近导带,而 p 型半导体的费米能级靠近价带,两种半导体在结合过程中为达到热力学平衡,费米能级会逐渐靠近^[27]。内电场的存在可促进光生电子和空穴的分离,从而使异质结催化剂比单一的 p 型或 n 型半导体具有更好的光催化效应。

由图 8 可以看出,BiOCl 的费米能级靠近价带顶部而 F-TiO₂ 的费米能级靠近导带底部。当 BiOCl 和 F-TiO₂ 接触,BiOCl 的能带向上移动,F-TiO₂ 的能带则向下移动,直至两者的费米能级接近。BiOCl 和 F-TiO₂ 结合后,形成的内电场从 F-TiO₂ 指向 BiOCl,F-TiO₂ 的空穴迁移到 BiOCl,提高了 BiOCl/F-TiO₂ 光生载流子的分离效率,并能在不同区域发生氧化和还原反应。F-TiO₂ 导带上电子引发一系列还原反应,而 BiOCl 的价带空穴则发生氧化反应。

• 880 •



注:CB 为导带;VB 为价带;E_F 为费米能级;e⁻ 为光生电子,h⁺ 为空穴。

图 8 BiOCl/F-TiO₂ 光催化机理

Fig.8 Photocatalytic mechanism

4 结论

采用二次水热法成功地将 F-TiO₂ 纳米片负载于 BiOCl 微球,制备出具有高可见光催化活性的核壳异质结催化剂 BiOCl/F-TiO₂。1.0 : 10.0 BiOCl/F-TiO₂、1.0 : 7.5 BiOCl/F-TiO₂、1.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 和 2.0 : 5.0 BiOCl/F-TiO₂ 对 4-氯酚的降解率为 65.98%、76.12%、96.50% 和 85.91%。BiOCl/F-TiO₂ 最佳 BiOCl : F-TiO₂ 为 1.0 : 5.0。BiOCl/F-TiO₂ 降解 4-氯酚原因主要在于 BiOCl 和 F-TiO₂ 两种半导体之间形成了 p-n 型异质结结构,有效促进了光生电子-空穴的分离。

参考文献:

- [1] GUPTA V K, ALI I, SAINI V K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(14): 4012-4018.
- [2] 王旭刚,孙丽蓉. 4-氯酚的污染现状及其转化研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 93-100.
- [3] 李君敬,刘惠玲,程修文. 氯酚废水处理研究方法研究进展[J]. 工业水处理, 2013, 33(9): 1-5.
- [4] SAJAN C P, WAGEH S, AL GHAMDI A A, et al. TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications[J]. Nano Research, 2016, 9(1): 3-27.
- [5] GUO W X, ZHANG F, LIN C J, et al. Direct growth of TiO₂ nanosheet arrays on carbon fibers for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange[J]. Advanced Materials, 2012, 24(35): 4761-4764.
- [6] ZALESKA A. Doped-TiO₂: a review[J]. Recent Patents on Engineering, 2008, 2(3): 157-164.

- [7] NIU M, CHENG D J, CAO D P. SiH/TiO₂ and GeH/TiO₂ heterojunctions: promising TiO₂-based photocatalysts under visible light[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4810.
- [8] BESSEKHOUD Y, ROBERT D, WEBER J. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2004, 163(3): 569-580.
- [9] YIN Y X, JIN Z G, HOU F. Enhanced solar water-splitting efficiency using core/sheath heterostructure CdS/TiO₂ nanotube arrays[J]. Nanotechnology, 2007, 18(49): 495608.
- [10] WANG X J, YANG W Y, LI F T, et al. Construction of amorphous TiO₂/BiOBr heterojunctions via facets coupling for enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 292: 126-136.
- [11] YAN J Q, WU G J, GUAN N J, et al. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152/153: 280-288.
- [12] 王晓雯, 张小超, 樊彩梅. BiOCl 基光催化材料的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 124-132, 149.
- [13] WANG K, SHAO C L, LI X, et al. Hierarchical heterostructures of p-type BiOCl nanosheets on electrospun n-type TiO₂ nanofibers with enhanced photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2015, 67: 6-10.
- [14] LI W, TIAN Y, LI H, et al. Novel BiOCl/TiO₂ hierarchical composites: synthesis, characterization and application on photocatalysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 316: 81-89.
- [15] XIANG Q J, YU J G, WANG W, et al. Nitrogen self-doped nanosized TiO₂ sheets with exposed {001} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2011, 47(24): 6906-6908.
- [16] LIU G, YANG H G, WANG X W, et al. Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO₂ sheets with dominant {001} facets[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(52): 21784-21788.
- [17] XING M Y, YANG B X, YU H, et al. Enhanced photocatalysis by Au nanoparticle loading on TiO₂ single-crystal (001) and (110) facets[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(22): 3910-3917.
- [18] CHUN W J, ISHIKAWA A, FUJISAWA H, et al. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods[J]. Physical Inorganic Chemistry, 2003, 107(8): 1798-1803.
- [19] MONIZ S J, ZHU J, TANG J W. LD Co-Pi modified BiVO₄/ZnO junction cascade for efficient photoelectrochemical water cleavage[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(10): 1301590.
- [20] YE L Q, DENG K J, XU F, et al. Increasing visible-light absorption for photocatalysis with black BiOCl[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(1): 82-85.
- [21] CZOSKA A M, LIVRAGHI S, CHIESA M, et al. The nature of defects in fluorine-doped TiO₂ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(24): 8951-8956.
- [22] WANG M, LIU Q, CHE Y S, et al. Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO₄ synthesized via a sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 548: 70-76.
- [23] ZHANG J, XIA J X, YIN S, et al. Improvement of visible light photocatalytic activity over flower-like BiOCl/BiOBr microspheres synthesized by reactable ionic liquids[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 420: 89-95.
- [24] SUN M L, ZHAO Q H, DU C F, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity in BiOCl/SnO₂: heterojunction of two wide band-gap semiconductors[J]. RSC Advances, 2015, 5(29): 22740-22752.
- [25] ZHAO W, LIU Y, WEI Z B, et al. Fabrication of a novel p-n heterojunction photocatalyst n-BiVO₄@p-MoS₂ with core-shell structure and its excellent visible-light photocatalytic reduction and oxidation activities[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 185: 242-252.
- [26] CHEN C J, LIAO C H, HSU K C, et al. P-N junction mechanism on improved NiO/TiO₂ photocatalyst [J]. Catalysis Communications, 2011, 12(14): 1307-1310.
- [27] ZHANG Z Y, SHAO C L, LI X H, et al. Electrospun nanofibers of p-type nio/n-type zno heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(10): 2915-2923.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2018-11-06)

(上接第 875 页)

- [11] ZHU L, ZHOU J H, LV M L, et al. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE[J]. Chemosphere, 2015, 121(5): 26-32.
- [12] LENZ M, HULLEBUSH E D, HOMMES G, et al. Selenate removal in methanogenic and sulfate-reducing upflow anaerobic sludge bed reactors[J]. Water Research, 2008, 42(8): 2184-2194.
- [13] MA Q, QU Y Y, SHEN W L, et al. Bacterial community compositions of coking wastewater treatment plants in steel industry revealed by Illumina high-throughput sequencing[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 436-443.
- [14] 胡红伟, 李吕木, 钱坤, 等. 发酵菌剂接种量对堆肥理化性质和有关酶活的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(6): 1261-1270.
- [15] 周昌琴, 孔秀琴, 陈磊, 等. PESA 对高钙废水中污泥酶活性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2212-2218.
- [16] 王静, 黄申斌, 江敏, 等. 抗生素类污染物对活性污泥酶活的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(12): 27-32.
- [17] 吴芳芳, 冯蓉, 薛朝霞, 等. 纳米氧化锆作用下活性污泥胞外聚合物及溶解性微生物产物特性[J]. 微生物学通报, 2016, 43(2): 262-269.
- [18] LI K, WEI D, ZHANG G, et al. Toxicity of bisphenol A to aerobic granular sludge in sequencing batch reactors[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 209: 284-288.
- [19] YANG X N, CUI F Y, GUO X C, et al. Effects of nanosized titanium dioxide on the physicochemical stability of activated sludge flocs using the thermodynamic approach and Kelvin probe force microscopy[J]. Water Research, 2013, 47(12): 3947-3958.
- [20] ZHA S, CHENG Y, GAO Y, et al. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255(11): 141-148.
- [21] YADAV T C, KHARDENAVIS A A, KAPLEY A. Shifts in microbial community in response to dissolved oxygen levels in activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2014, 165: 257-264.
- [22] 姚芳, 刘波, 王德朋, 等. 不同接种污泥的厌氧氨氧化反应器启动特性及菌群结构演替规律分析[J]. 环境科学学报, 2017, 37(7): 2543-2551.
- [23] JANG H M, HA J H, PARK J M, et al. Comprehensive microbial analysis of combined mesophilic anaerobic-thermophilic aerobic process treating high-strength food wastewater[J]. Water Research, 2015, 73: 291-303.

编辑:黄 苇 (收稿日期:2019-01-02)