

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.05.10

光催化降解水环境中多环芳烃的研究进展

戴菀萱^{1,2}, 刘颖^{1,2}, 丁珊珊^{1,2}, 郭洋^{1,2}, 孙成^{1,2}

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210046;
2. 南京大学环境学院, 江苏 南京 210046)

摘要:为分析光催化降解水环境中多环芳烃的研究进展状况,综述了TiO₂等紫外光响应材料和BiVO₄等可见光响应材料催化降解水环境中多环芳烃的去除效果,并以萘为例,分析了多环芳烃的光催化降解机理。指出对可见光响应材料的开发和进一步提高材料的光响应能力是当前的研究热点,将光催化技术与其他技术联合使用也是高效去除多环芳烃的发展趋势。
关键词:多环芳烃;光催化降解;半导体材料;降解机理
中图分类号:X52; O643.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2018)05-0063-06

Research progress on photocatalytic degradation of PAHs in water environment

DAI Yuxuan^{1,2}, LIU Ying^{1,2}, DING Shanshan^{1,2}, GUO Yang^{1,2}, SUN Cheng^{1,2}
(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing 210046, China;
2. School of the Environment Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: In order to analyze the research progress of photocatalytic degradation of PAHs in water environment, the removal efficiency of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in water environment catalyzed by UV light responding materials such as TiO₂ and other visible light responding materials such as BiVO₄ was reviewed. The photocatalytic degradation mechanism of PAHs was analyzed with naphthalene as an example. It is pointed out that the development of visible light responding materials and the further improvement of the optical responsiveness of materials are the current research hotspots. The combination of photocatalytic technology and other technologies is also the trend of highly efficient removal of PAHs.

Key words: PAHs; photocatalytic degradation; semiconductor materials; degradation mechanism

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 类化合物是典型的持久性有机污染物 (POPs), 美国环境保护署将其认定为 129 种优先控制污染物中的一类。PAHs 主要来源于燃料的不完全燃烧, 其中有一些被用作化工原料广泛应用于工业生产中^[1]。现已发现的 PAHs 有 400 多种, 其中很多具有强烈的致癌、致畸和致突变作用, 对生物和人体健康具有潜在的危害^[2-4]。随着化学工业的快

速发展, 化石燃料的消费和工业废水的排放日益增长, 使水环境中的 PAHs 污染日趋严重, 许多饮用水源也受到了 PAHs 的污染。研究者对太湖流域水源 PAHs 的浓度水平的监测分析结果表明, 枯水季节节水相中 PAHs 的质量浓度达 63.5 ~ 393.9 ng/L, 且美国环境保护署所列的 16 种 PAHs 全部检出^[5]; 对南京某水厂原水微量有机物分析的结果表明, PAHs 检出率为 100%, 总质量浓度为 216.85 ng/L, 其中苯

基金项目: 国家自然科学基金(51578279)
作者简介: 戴菀萱(1994—), 女, 博士研究生, 主要从事半导体光催化材料研究。E-mail: daiyuxuan@smail.nju.edu.cn
通信作者: 孙成, 教授。E-mail: envidean@nju.edu.cn

并茈 (BaP) 的质量浓度 (4.39 ng/L) 已超出 GB3838—2002《地表水环境质量标准》中规定的浓度限值^[6]。因此,开展高效光催化去除水体中 PAHs 的研究,对进一步探索难降解污染物的降解条件和规律具有重要意义。

传统的 PAHs 处理方法主要包括物理、化学与生物方法,但存在处理效率低、不能彻底去除污染物和对大体积水体难以实施等缺点^[7-11]。与其他处理方法相比,半导体光催化降解法具有操作简单、可在常温常压下进行、能彻底矿化有机物等优点,在 PAHs 等持久性有机污染物的治理中具有良好的应用前景^[12-14]。本文对紫外光及可见光响应催化剂对 PAHs 光催化降解过程的研究作一综述,并对光催化材料应用于 PAHs 处理的发展方向进行展望。

1 紫外光响应材料催化降解 PAHs

1.1 TiO₂光催化降解 PAHs

TiO₂是一种高活性的半导体光催化剂,在降解 PAHs 的研究中得到了广泛应用。将分散相的 TiO₂颗粒悬浮在污染物水溶液中,通过紫外光照射进行光催化反应,由于催化剂颗粒物与反应物的接触面积大,因此具有很高的降解效率^[15-16]。

Wen 等^[17]研究了菲在 TiO₂/水界面上的光催化反应。在紫外光照射 60 min 后,吸附在 TiO₂上的菲的降解率达到 90% 以上,远远高于吸附在 SiO₂ 或 Al₂O₃ 上的菲的降解率。该试验结果表明,TiO₂是一种紫外光响应的高效催化剂,能够有效去除水环境中的菲。

张帆等^[18]利用(001)、(010)和(101)3种暴露晶面的 TiO₂作为光催化剂,对不同浓度的蒽进行降解试验,比较了蒽的光降解速率,并检测了中间产物的种类。其中,降解速率由快到慢对应的暴露晶面顺序为(101)、(010)、(001)。降解过程中生成的空穴和[•]O₂⁻具有强氧化性,是主要的活性物质,能够将蒽氧化成蒽醌和蒽酮等中间产物,最终分解成 CO₂ 和其他小分子物质。

1.2 TiO₂改性材料光催化降解 PAHs

虽然 TiO₂具有良好的稳定性和光敏性,但单相的 TiO₂纳米颗粒仍具有分散性差、易团聚、对有机物分子的吸附能力较弱、光生电子和空穴的分离效率低等缺点。为了改善并提高其光催化性能,TiO₂复合材料的设计和使用一度成为研究热点^[19-22]。

Pal 等^[23]利用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了多孔 TiO₂薄膜,在 125W 汞灯的照射下对萘和蒽的饱和水溶液进行光催化降解。试验结果表明:经

过 50 min 的紫外光照射,TiO₂薄膜对萘和蒽的降解率接近 100% 和 80%。与粉状 TiO₂材料相比,多孔 TiO₂薄膜对萘和蒽的降解速率快,去除率高,通过形成多羟基和羰基化中间体最终彻底矿化为 CO₂。

伍艳辉等^[24]通过溶胶-凝胶法,在 ZSM-5 分子筛上负载 TiO₂得到了 TiO₂/ZSM-5 复合光催化材料。分子筛的引入抑制了 TiO₂晶粒的生长,小尺寸的光催化剂具有更高的光催化活性,对紫外光的响应得到了增强。同时,分子筛表面的电子富集抑制了光生电子与空穴的复合,进一步提高了光催化活性。在降解萘的过程中,复合光催化材料的催化降解速率始终高于 TiO₂,经过 60 min 紫外光照射后,复合材料和 TiO₂的降解率分别为 81.0% 和 66.1%,证明复合光催化材料的降解能力显著增强。

Bai 等^[25]利用水热法制备了一系列 TiO₂-石墨烯复合材料(P25-GR),通过控制石墨烯的质量比例,增强材料的选择性吸附能力和电荷传导能力,从而提高其光催化性能。研究表明,P25-2.5% GR 在吸附和光催化过程中均表现出了相对较好的增强效果,经 300 W 高压汞灯照射 2 h 后,菲、蒽和苯并[a]芘的光催化降解效率均能达到 80%。试验比较了单一相 P25 材料与石墨烯质量分数分别为 1%、2.5%、5% 和 10% 的 TiO₂-石墨烯复合材料对菲、蒽和苯并[a]芘的光催化降解趋势,验证了不同比例石墨烯的加入对材料光催化降解 PAHs 的效果具有显著影响。

1.3 ZnO 及复合材料光催化降解 PAHs

研究人员除了对 TiO₂类光催化材料的催化性能进行了深入研究,对另一些紫外光响应半导体材料如 ZnO 也进行了探究。ZnO 是一种宽禁带半导体材料(禁带宽度为 3.37 eV),因其对紫外光具有良好的响应而得到研究人员的青睐^[26-31]。

Vela 等^[32]在模拟自然光的条件下研究了 TiO₂ 和 ZnO 对地下水中共存的 6 种 PAHs 的降解效果。与自然光条件下直接光解相比,TiO₂ 和 ZnO 的加入均能显著提高光催化去除效率。光照 120 min 后,所有污染物的残留量均低于 5%;360 min 照射后,水样中只能检测到 BkF (2%) 和 BgP (1%) 2 种 PAHs,从去除速率来看,ZnO 的效果优于 TiO₂。

Hassan 等^[33]以大蒜提取液和乙酸锌为原料,合成了一种绿色环保的 ZnO 光催化剂。该试验探究了蒽的初始浓度、pH 值、辐照时间和催化剂投加量对降解效果的影响,结果表明,光催化降解效率随着蒽初始浓度的降低和光催化剂用量的增加而提高,在 pH 值为 7、辐照时间为 240 min 和催化剂投加量为 1 000 μg/L 时效果最佳,蒽的光催化降解率达

到了96%。

Chen 等^[34]以铜线为基底,通过一种异质外延生长的方法成功合成了 Cu@ ZnO 纳米刷状材料。该复合材料对 PAHs 类化合物的降解具有选择性,在 500 W 氙灯照射下,对蒽的降解效率接近 90%,反应速率常数可以达到 0.012 min^{-1} ,而对菲和萘的降解效率分别为 50% 和 10%。电子的高效传输和铜纳米线的氧活化作用引发了表面负电荷和化学吸附氧的大量聚集,这可能是其对蒽催化降解效率高的原因。

2 可见光响应材料催化降解 PAHs

由于 TiO_2 、ZnO 等宽禁带半导体只能吸收占太阳光 4% 的紫外光,而不能有效利用占太阳光较大比例的可见光,因此,对可见光响应催化剂的探索成了研究热点^[35-38]。

提高光催化材料的可见光催化活性有两种思路:一种是对传统的 TiO_2 进行改性,从而通过扩大其对可见光的响应范围提高自身光催化活性^[39-42]。常见的改性方法包括离子掺杂^[43]、贵金属沉积^[44]和半导体复合^[45]等。例如, Sirisaksoontorn 等^[46]利用煅烧的方法合成了氮掺杂的 TiO_2 (N- TiO_2)。紫外-可见光漫反射光谱结果表明,与商品化的 TiO_2 (P25) 催化剂相比, N- TiO_2 在可见光区也有较高的响应,这是由于 N 原子的引入导致 TiO_2 的带隙变窄。因此,可见光照射 8 h 后,萘在 N- TiO_2 催化下的降解效率约为 80%, 远远高于 TiO_2 (P25) 催化下的降解效率(10%)。另一种是开发新型的非 TiO_2 可见光材料。

2.1 BiVO_4 及复合材料光催化降解 PAHs

Kohtani 等^[47]研究了在可见光照射条件下,利用 BiVO_4 和 Ag 负载的 BiVO_4 催化降解 9 种 PAHs 的去除过程。与单相材料相比,负载 Ag 纳米粒子能够显著提高催化剂对 9 种 PAHs 的降解效率,特别是蒽和苯并[a]蒽,其转化效率分别从 32% 和 4% 提高至 70% 和 75%。通过加入 H_2^{18}O 作为反应物,利用 GC-MS 检测分析可以发现, $\cdot^{18}\text{OH}$ 是由位于催化剂价带的空穴氧化 H_2^{18}O 生成的,极大促进了催化降解效率。

2.2 Ag_3PO_4 及复合材料光催化降解 PAHs

Yang 等^[48]合成了 GO 包裹 Ag_3PO_4 的 GO/ Ag_3PO_4 复合材料,并第一次将其应用于富含 PAHs 的模拟废水的处理。与单一的 Ag_3PO_4 、g- C_3N_4 和 TiO_2 (P25) 相比, GO/ Ag_3PO_4 表现出了优异的光催化活性和稳定性。通过 5 min 的可见光照射,其对萘、菲

和芘的催化降解效率分别达到了 49.7%、100.0% 和 77.9%。经过 5 次循环之后,对萘、菲和芘的降解效率依然能够稳定在 44.6%、95.2% 和 83.8%。通过对其反应机理^[48]的分析可知, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是光催化氧化过程中主要的活性物种,光催化降解 PAHs 的降解产物为 CO_2 和 H_2O 。

2.3 TaON 及复合材料光催化降解 PAHs

KOU 等^[49]比较了 TaON 及 Pt 负载的 TaON 复合材料在可见光下对 5 种典型 PAHs 的降解效率,结果表明, TaON 对 PAHs 的降解具有很高的活性,在负载 Pt 之后,其活性得到了进一步的提高。经过 6 h 的可见光照射,菲、蒽、苯并[a]蒽和芘在 Pt-TaON 表面被完全氧化。在降解过程中, O_2 起着至关重要的作用,而叔丁醇和苯醌对光催化降解过程几乎没有影响,这说明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 发挥的作用微乎其微。

3 PAHs 的光催化降解机理

研究发现,不同组分的半导体材料在光催化降解 PAHs 的过程中,其发挥主要作用的活性物种也有所不同。在不同的情况下, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 均可能是光催化反应中主要的活性物种^[50-51]。在 PAHs 降解过程中,主要涉及开环和羟化、酮化反应等。PAHs 具体通过何种路径被逐步降解,需要利用 GC-MS 等分析手段对中间产物进行鉴定,从而推断出可能的降解机理。

以简单的 PAHs 萘为例,其可能的降解路径如下:

a. 路径 1。萘在 $\cdot\text{OH}$ 的亲电加成作用下转化成羟基衍生物,一种类似环己二烯的产物^[52]。曝气水溶液中的 O_2 发生可逆加成反应,产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 能够进一步促进脱芳构化反应的发生,从而生成 1—萘酚或 1,4—联萘酚。

b. 路径 2。光生 h^+ 直接氧化萘,生成萘阳离子自由基,与 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应产生过氧化物,从而分解生成 1,4—萘醌这一初级中间产物^[53-54]。 $\cdot\text{O}_2^-$ 进攻萘的 1 号位形成过氧化物,随后将其转变为 1,2—苯二甲酸,并最终解离成 1,2—邻苯二甲酸酯^[52]。

4 结 语

目前,对光催化材料进行合理的设计和改性仍然是处理水环境中 PAHs 的一个重要研究方向。尽管对类似 TiO_2 、ZnO 等紫外光响应光催化材料的研究和应用已经较为深入,并通过掺杂改性等手段增强了材料对可见光的响应,由此提高其光催化活性,但由于其对可见光的吸收较弱,会造成太阳光能源

的浪费,使材料的广泛应用受到局限。而利用可见光响应材料催化降解 PAHs 的相关研究报道较少,因此,对可见光响应材料进行进一步的开发和应用是当前的研究热点。

构建 p-n 异质结和引入表面等离子体共振效应能够有效提高催化剂的光响应能力,通过抑制光生电子和空穴的复合提高其对光的利用效率,从而使光催化降解的效率、速率和材料的重复使用率都得到一定程度的提高。

将光催化技术与其他处理技术联合使用,发挥各自的优势,也是高效去除 PAHs 的发展趋势。

参考文献:

[1] YU Hongtao. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity [J]. Journal of Environmental Science and Health: Part C, 2002, 20(2) : 149-183.

[2] SEILER T B, BEST N, FERNQVIST M M, et al. PAH toxicity at aqueous solubility in the fish embryo test with danio rerio using passive dosing[J]. Chemosphere, 2014, 112: 77-84.

[3] 邵一先,童蕾,陈飞,等.煤工业水环境中芳烃类化合物的测定 [J]. 环境化学, 2013, 32 (11) : 2213-2214. (SHAO Yixian, TONG Lei, CHEN Fei, et al. Determination of aromatic compounds in water environment of coal industry [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(11) : 2213-2214. (in Chinese))

[4] KAUSHIK C, HARITASH A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and environmental health[J]. Our Earth, 2006, 3(3) : 1-7.

[5] 于英鹏,刘敏.太湖流域水源地多环芳烃分布、溯源与生态风险评估 [J]. 水资源保护, 2017, 33(3) : 82-89. (YU Yingpeng, LIU Min. Distribution, pollution sources, and ecological risk assessment of PAHs in water source area of Taihu Basin [J]. Water Resources Protection, 2017, 33(3) : 82-89. (in Chinese))

[6] 张录龙,孙敏.饮用水常规处理工艺对多环芳烃去除的影响[J]. 水资源保护, 2013, 29(3) : 66-69. (ZHANG Lulong, SUN Min. Removal effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water conventional treatment process[J]. Water Resources Protection, 2013, 29(3) : 66-69. (in Chinese))

[7] ZHAO Wentao, SUI Qian, HUANG Xia. Removal and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in a hybrid anaerobic-anoxic-oxic process for highly toxic coke wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635 (4) : 716-724.

[8] SAMARA F, KHAMIS M, SARA Z, et al. Removal of benzo (a) anthracene from water using a novel UAE

sludge-based activated adsorbent [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 100(12) : 295-302.

[9] TARAFDAR A, SARKAR T K, CHAKRABORTY S, et al. Biofilm development of bacillus thuringiensis on MWCNT buckypaper: adsorption-synergic biodegradation of phenanthrene [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 157(8) : 327-334.

[10] ZHANG Cui, LIU Jian, WU Jun. Removal of phenanthrene from coastal waters by green tide algae ulva prolifera[J]. Science of the Total Environment, 2017, 699 (12) : 1322-1328.

[11] KANALY RA, HARAYAMA S. Formation of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic activated sludge treatment and their removal process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302(10) : 50-57.

[12] 宋筱,朱翩翩,陈盼,等.磁性 Fe₃O₄/碳纳米管复合材料光催化处理刚果红染料废水[J]. 水资源保护, 2015, 31(5) : 77-81. (SONG Xiao, ZHU Pianpian, CHEN Pan, et al. Study on photocatalytic removal of Congo Red dye wastewater using magnetic Fe₃O₄/carbon nanotubes composite[J]. Water Resources Protection, 2015, 31(5) : 77-81. (in Chinese))

[13] MILLS A, DAVIES R H, WORSLEY D. Water purification by semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Society Reviews, 1993, 22(6) : 417-425.

[14] 韩世同,习海玲,史瑞雪,等.半导体光催化研究进展与展望[J]. 化学物理学报, 2003, 16(5) : 339-349. (HAN Shitong, XI Hailing, SHI Ruixue, et al. Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2003, 16(5) : 339-349. (in Chinese))

[15] 齐建,陈亮,周璇. TiO₂ 光催化氧化技术处理环境污染物的研究进展[J]. 水资源保护, 2006, 22(1) : 15-18. (QI Jian, CHEN Liang, ZHOU Xuan. Advances in research of TiO₂ photo-catalytic oxidation technique for treatment of environmental pollutants [J]. Water Resources Protection, 2006, 22(1) : 15-18. (in Chinese))

[16] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44 (12R) : 8269.

[17] WEN Sheng, ZHAO Jincai, SHENG Guoying, et al. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces[J]. Chemosphere, 2002, 46(6) : 871-877.

[18] 张帆,杨小明,齐维晓.不同晶面暴露的 TiO₂ 光催化降解蒽的性能及途径分析[J]. 环境工程学报, 2016 (10) : 5387-5394. (ZHANG Fan, YANG Xiaoming, QI Weixiao. Performance and pathway analysis of photocatalytic degradation of anthracene by the anatase

- TiO₂ with different dominant exposed facets [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016 (10): 5387-5394. (in Chinese))
- [19] 祁巧艳,孙剑辉. 负载型纳米 TiO₂光催化降解罗丹明 B 动力学与机理研究[J]. 水资源保护, 2006, 22(2): 56-58. (QI Qiaoyan, SUN Jianhui. Kinetics and mechanisms of photocatalysis degradation of Rhodamine B by supported nanometer TiO₂ [J]. Water Resources Protection, 2006, 22(2): 56-58. (in Chinese))
- [20] PERERA S D, MARIANO R G, VU K, et al. Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity [J]. Acs Catalysis, 2012, 2(6): 949-956.
- [21] 卢晓平,戴文新,王绪绪,等. 纳米 TiO₂的负载化及其在环境光催化中的应用[J]. 应用化学, 2004, 21(11): 1087-1092. (LU Xiaoping, DAI Wenxin, WANG Xuxu, et al. Immobilization of nanosized TiO₂ and its application in environmental conservation [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(11): 1087-1092. (in Chinese))
- [22] ZHENG Zhaoke, HUANG Baibiao, QIN Xiaoyan, et al. Highly efficient photocatalyst: TiO₂ microspheres produced from TiO₂ nanosheets with a high percentage of reactive (001) facets [J]. Chemistry: A European Journal, 2009, 15(46): 12576-12579.
- [23] PAL B, SHARON M. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO₂ nanoparticles: a study of intermediate photoproducts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 160(2): 453-460.
- [24] 伍艳辉,傅晓廷,占志恒. TiO₂/ZSM-5 复合光催化剂降解多环芳烃(PAHs)废水[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(2): 151-157. (WU Yanhui, FU Xiaoting, ZHAN Zhiheng. Photocatalytic degradation of PAHs wastewater by TiO₂/ZSM-5 composite photocatalyst [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(2): 151-157. (in Chinese))
- [25] BAI Hongzhen, ZHOU Jun, ZHANG Hongjian, et al. Enhanced adsorbability and photocatalytic activity of TiO₂-graphene composite for polycyclic aromatic hydrocarbons removal in aqueous phase [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 150: 68-77.
- [26] CHANKHANITTHAT, NANAN S. Hydrothermal synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance of ZnO toward degradation of organic azo dye [J]. Materials Letters, 2018, 226(9): 433-440.
- [27] PANDISELVI K, FANG Huaifang, HUANG Xiubo, et al. Constructing a novel carbon nitride/polyaniline/ZnO ternary heterostructure with enhanced photocatalytic performance using exfoliated carbon nitride nanosheets as supports [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314(8): 67-77.
- [28] JIN Changqing, ZHU Kexin, PETERSON G, et al. Morphology dependent photocatalytic properties of ZnO nanostructures prepared by a carbon-sphere template method [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(8): 5234-5241.
- [29] YUE Linhai, ZHOU Yongqiu. Cauliflower-shaped ZnO nanomaterials for electrochemical sensing and photocatalytic applications [J]. Electrochimica Acta, 2016, 222(12): 463-472.
- [30] 余长林,杨凯,余济美,等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512. (YU Changlin, YANG Kai, YU Jimei, et al. Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(2): 505-512. (in Chinese))
- [31] 王志芳,李密,张红霞. 花形 ZnO 纳米片微球的合成、表征及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(4): 715-720. (WANG Zhifang, LI Mi, ZHANG Hongxia. Synthesis, characterization and photocatalytic activity for flower-like microspheres of ZnO nanosheet [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(4): 715-720. (in Chinese))
- [32] VELA N, MARTÍNEZ-MENCHÓN M, NAVARRO G, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012, 232: 32-40.
- [33] HASSAN S S, AZAB W I, ALI H R, et al. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of anthracene [J]. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 6(4): 045012.
- [34] CHEN Hanxing, WEN Ming, HUANG Zaidi, et al. Construction of Cu@ZnO nanobrushes based on Cu nanowires and their high-performance selective degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 600-607.
- [35] 张一兵,冯永青,谢丽丽,等. Fe 掺杂 A-TiO₂在溴甲酚绿中的可见光催化活性及动力学[J]. 水资源保护, 2017, 33(6): 87-91. (ZHANG Yibing, FENG Yongqing, XIE Lili, et al. Visible light catalytic activity and kinetics of Fe-doped A-TiO₂ in bromocresol green [J]. Water Resources Protection, 2017, 33(6): 87-91. (in Chinese))
- [36] 张爱平,张进治. Cu, Ag, Au 掺杂 BiVO₄可见光催化剂的制备及性能研究[J]. 分子催化, 2010(1): 51-56. (ZHANG Aiping, ZHANG Jinzhi. Study on synthesis and photocatalytic activity of Cu, Ag, Au doped BiVO₄ photocatalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2010(1): 51-56. (in Chinese))
- [37] 聂光辉,黄征青,徐洪涛,等. Ag@AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能[J]. 催化学

- 报, 2012, 33 (7): 1209-1216. (NIE Longhui, HUANG Zhengqing, XU Hongtao, et al. Synthesis of Ag@AgBr photocatalyst and its performance for degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33 (7): 1209-1216. (in Chinese))
- [38] HUANG Yu, ZHU Dandan, ZHANG Qian, et al. Synthesis of a $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ heterojunction with enhanced photocatalytic activity for visible light irradiation-induced NO removal [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234(10): 70-78.
- [39] 唐剑文, 吴平霄, 曾少雁, 等. 二氧化钛可见光光催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(2): 25-28. (TANG Jianwen, WU Pingxiao, ZENG Shaoyan, et al. Research progress of titanium dioxide visible-light photocatalyst[J]. Modern Chemical Industry, 2005, 25(2): 25-28. (in Chinese))
- [40] 刘红艳, 高濂. 湿化学法原位合成硫掺杂的纳米金红石 TiO_2 可见光光催化剂[J]. 无机材料学报, 2005, 20(2): 470-474. (LIU Hongyan, GAO Lian. S-doped rutile TiO_2 visible-light activated photocatalyst by in situ wet chemical synthesis method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(2): 470-474. (in Chinese))
- [41] JUSTICIA I, ORDEJÓN P, CANTO G, et al. Designed self-doped titanium oxide thin films for efficient visible-light photocatalysis[J]. Advanced Materials, 2002, 14(19): 1399-1402.
- [42] 蔡河山, 刘国光, 吕文英, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂可见光响应的改性研究[J]. 水资源保护, 2008, 24(2): 86-88. (CAI Heshan, LIU Guoguang, LU Wenying, et al. Modification of visible-light activated nanosized TiO_2 for photocatalysis[J]. Water Resources Protection, 2008, 24(2): 86-88. (in Chinese))
- [43] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [44] LU Qipeng, LU Zhenda, LU Yunzhang, et al. Photocatalytic synthesis and photovoltaic application of Ag- TiO_2 nanorod composites[J]. Nano Letters, 2013, 13(11): 5698-5702.
- [45] YU Changlin, LI Gao, KUMAR S, et al. Phase transformation synthesis of novel $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ heterostructures with high visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants [J]. Advanced Materials, 2014, 26(6): 892-898.
- [46] SIRISAKSOONTORN W, THACHEPAN S, SONGSASEN A. Photodegradation of phenanthrene by N-doped TiO_2 photocatalyst[J]. Journal of Environmental Science and Health: Part A, 2009, 44(9): 841-846.
- [47] KOHTANI S, TOMOHIRO M, TOKUMURA K, et al. Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO_4 photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 58(3): 265-272.
- [48] YANG Xiaolong, CAI Haoyuan, BAO Mutai, et al. Highly efficient photocatalytic remediation of simulated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated wastewater under visible light irradiation by graphene oxide enwrapped Ag_3PO_4 composite [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2017, 35(10): 1549-1558.
- [49] KOU Jiahui, LI Zhaosheng, YUAN Yupeng, et al. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons over tantalum oxynitride photocatalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2919-2924.
- [50] WOO O, CHUNG W, WONG K, et al. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: intermediates identification and toxicity testing [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2): 1192-1199.
- [51] YANG Xiaolong, CAI Haoyuan, BAO Mutai, et al. Insight into the highly efficient degradation of PAHs in water over graphene oxide/ Ag_3PO_4 composites under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 355-376.
- [52] FARHADIAN M, SANGPOUR P, HOSSEINZADEH G. Preparation and photocatalytic activity of WO_3 -MWCNT nanocomposite for degradation of naphthalene under visible light irradiation[J]. RSC Advances, 2016, 6(45): 39063-39073.
- [53] XIA Shengjie, ZHANG Lianyang, ZHOU Xiaobo, et al. Fabrication of highly dispersed $\text{Ti}/\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176: 266-277.
- [54] LAIR A, FERRONATO C, CHOVELON J M, et al. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 193(2): 193-203.

(收稿日期: 2017-12-19 编辑: 熊水斌)

