

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2022.06.021

HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的制备及其 对水体有机污染物的降解

曲炳良,刁莉苹,李绮桐,肖静仪,李泳,景占鑫

(广东海洋大学化学与环境学院,广东 湛江 524088)

摘要:以固体废弃物牡蛎壳为原料,利用水热法制备出高纯度的纳米羟基磷灰石(HAP),负载磷酸银(Ag₃PO₄)制备出具有高效光催化性能的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物。采用 FT-IR、XPS、XRD 和 SEM 对其晶型、化学结构和形貌进行了表征,证实 Ag₃PO₄ 被成功负载在源于牡蛎壳的 HAP 上。在此基础上研究了 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物在水污染治理领域的应用,发现模拟日光照射 4 min、纳米复合物用量为 1.5 g/L、对初始质量浓度为 20 mg/L 的罗丹明 B 溶液的降解率达到 94.2%,表明制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物是一种高效光催化剂,可以快速高效地降解水中的有机污染物。

关键词:牡蛎壳;羟基磷灰石;磷酸银;纳米复合物;光催化剂

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2022)06-0154-08

Preparation of HAP/Ag₃PO₄ nanocomposites and its degradation of organic pollutants in water // QU Bingliang, DIAO Liping, LI Qitong, XIAO Jingyi, LI Yong, JING Zhanxin (College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: Using oyster shells as raw material, high-purity nano-hydroxyapatite (HAP) was prepared by hydrothermal method, and silver phosphate was loaded to prepare HAP/Ag₃PO₄ nanocomposites with high photocatalytic performance. The crystal form, chemical structure and morphology were characterized by FT-IR, XPS, XRD and SEM. It was confirmed that silver phosphate was successfully loaded on HAP from oyster shells. On this basis, the application of HAP/Ag₃PO₄ nanocomposites in the field of water pollution treatment was studied. It was found that the degradation rate of rhodamine B solution with initial mass concentration of 20 mg/L reached 94.2% with simulated sunlight for 4 min and dosage of nanocomposites of 1.5 g/L. It showed that the prepared HAP/Ag₃PO₄ nanocomposite was a highly efficient photocatalyst, which can rapidly and efficiently degrade organic pollutants in water.

Key words: oyster shells; hydroxyapatite; silver phosphate; nanocomposites; light catalyst

随着化工技术的进步及化工产品的广泛应用,江河、湖泊等水体中人工合成的有机污染物种类和含量日益增加,对生态环境造成了严重破坏。目前,用于水体污染治理的方法主要有吸附法、生物法和光催化法等^[1-5]。基于自然界丰富的生物质、废弃物,开发成本低廉、易于实施和无二次污染的水处理新材料和技术已成为当前研究的热点,如以秸秆、甘蔗渣制备活性炭吸附材料等。人们生活中的一些固体废物,如食用牡蛎剩余的牡蛎壳(oyster shell, OS),常被作为垃圾随意丢弃,尤其在沿海地

区,很多地方牡蛎壳堆积如山,挤占河岸、滩涂甚至耕地。这些被丢弃牡蛎壳中残留的营养物质在堆放过程中容易滋生细菌,散发腐臭的气味,造成土地和空气污染^[6]。根据中国渔业统计年鉴,2020年我国牡蛎总产量达542.46万t,牡蛎的可食用部分约为40%,其60%的壳被丢弃。将大量的废弃牡蛎壳进行资源化利用,能够减少其对环境的污染,如能用于水处理新材料开发,应用于水污染治理等领域,将会产生显著的经济效益、环境效益和社会效益。牡蛎壳是以有机质分子为模板,高度有序地组合形成的

基金项目:湛江市科技计划(2019A01006);广东海洋大学创新强校项目(Q18304);广东海洋大学博士科研启动项目(R19010);广东海洋大学大学生创新创业项目(CXXL2019299)

作者简介:曲炳良(1981—),男,讲师,硕士,主要从事水资源与环境研究。E-mail:qubl@gdou.edu.cn

生物矿物,具有多重微层结构,外层是极薄的硬质化蛋白角质层,中间层由钙质纤维交织形成,内层是具有大量天然气孔、呈叶片状结构的棱柱层^[7]。相关研究已经证实,牡蛎壳具有抗菌、吸附、生物相容等特性^[8-9],是一种可再生的生物矿资源。牡蛎壳结构和性能上的特点使牡蛎壳在生物医药、农业、环境保护等领域具有潜在的应用价值^[10]。目前,已有研究以牡蛎壳为原料制备了多孔吸附材料^[11]、建筑材料^[12]、生物医用材料^[13]等新材料。由于现有的催化剂生产成本高和金属浸出等不足,已有学者开始研究新的催化剂载体。Jin 等^[14-15]研究表明,废弃的牡蛎壳煅烧后可用做催化剂或催化剂载体,以牡蛎壳为原料合成多相催化剂具有很好效果;Liu 等^[7]以牡蛎壳为载体,用 3-巯基丙酸对亲水牡蛎壳表面进行修饰,制备了 Au/CuO/OS 纳米催化剂,煅烧后的 Au/CuO/OS 对一氧化碳的氧化反应具有良好的催化活性;Chang 等^[16]以牡蛎壳制备的 CaCO_3 用作固体载体,通过侧柏叶(*Cacumen platycladi*)提取物构建有效的 Ag/ZnO/ CaCO_3 催化剂。

与 Ag/ CaCO_3 和 ZnO/ CaCO_3 相比,Ag/ZnO/ CaCO_3 对 4-硝基苯酚(4-NP)的还原表现出优异的性能,在 8 min 内的还原率可以达到 97.6%。本文以牡蛎壳为原料,对其煅烧之后通过水热法合成纳米羟基磷灰石(HAP),负载磷酸银(Ag_3PO_4)后制备羟基磷灰石/磷酸银(HAP/ Ag_3PO_4)纳米复合物,并以 4 种常见的有机染料作为模型污染物评价其光催化降解性能,探索其在水污染治理领域广泛应用的可能性,以期以牡蛎壳为原料制备水处理新材料、新途径提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

牡蛎壳来自广东省湛江市霞山区特呈岛海滩;硝酸银来自天津市科密欧化学试剂开发中心;磷酸氢二铵来自北京百灵威科技有限公司;冰醋酸来自广州化学试剂厂;氨水来自西陇科学股份有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 HAP/ Ag_3PO_4 纳米复合物的制备

将牡蛎壳清洗干净后,在 80℃ 烘箱中干燥 5 h,然后通过粉碎机粉碎,得到牡蛎壳粉;称取牡蛎壳粉 30 g,放入 80℃ 干燥箱中干燥 10 h;然后转移至 50 mL 坩埚中,置于马弗炉中,以 10℃/min 的加热速度升温至 600℃,煅烧 8 h;最后,将煅烧后的牡蛎壳粉研磨,即得到预处理牡蛎壳粉,备用。

HAP/ Ag_3PO_4 纳米复合物通过如下步骤制备:

①制备纳米羟基磷灰石,如图 1(a)所示,称取 6 g 煅

烧牡蛎壳粉(COS),加入到 120 mL 的 10% 醋酸中,室温搅拌至溶液中没有明显颗粒,过滤,去除不溶物质,收集滤液;②根据羟基磷灰石中的 Ca/P 摩尔比(1.67)计算出需要的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的质量,将其溶解在 120 mL 的蒸馏水中;③将配置的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液滴加至上述滤液中,继续滴加氨水直至混合溶液的 pH 值达到 9~10,搅拌 30 min;④将白色悬浊液转移至反应釜中,将其加热到 160℃ 反应 8 h,离心后得到白色物质,用乙醇和蒸馏水分别洗涤 3 次;⑤将收集的白色物质在 80℃ 干燥箱中干燥 24 h,研磨,即得到 HAP,然后以制备的 HAP 为原料,制备 HAP/ Ag_3PO_4 纳米复合物,如图 1(b)所示;⑥将 1 g 制备的 HAP 加入 50 mL 的蒸馏水中,搅拌 15 min,得到白色的悬浊液;⑦避光称量 0.5 g 硝酸银,加入 50 mL 蒸馏水,搅拌至硝酸银完全溶解;⑧将制备的硝酸银溶液在避光状态下滴加至搅拌中的 HAP 悬浊液中,滴加结束后继续避光搅拌 7 h,并且避光静置陈化 15 h;⑨在避光条件离心得到黄色物质,用蒸馏水洗涤 3 次,在 100℃ 干燥箱中避光干燥 12 h,避光研磨,即得到 HAP/ Ag_3PO_4 纳米复合物,将其装入棕色瓶中避光保存,备用。

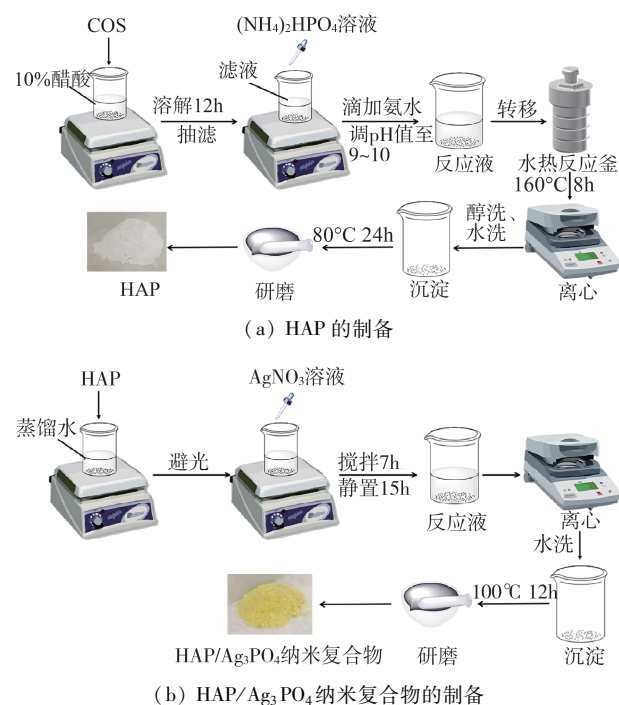


图 1 HAP/ Ag_3PO_4 的制备示意图

Fig.1 Preparation diagram of HAP/ Ag_3PO_4

1.3 HAP/ Ag_3PO_4 纳米复合物的表征

用 Druker D8 型 X-射线衍射仪(XRD)对样品的物相结构及晶体参数进行分析;用 Nicolet-iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品中的官能团;用 Thermo Fisher Scientific 的 X-射线光电电子能谱仪(XPS)分析样品的化学组成和各组分中元素存

在的价态;用 QUANTA FEG 450 扫描电子显微镜 (SEM) 分析表面形貌。

1.4 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的光催化性能评价

日光对于降解大面积的水体中污染物而言,无须人工制造,节省成本,更为实用,因此试验以 350 W 氙灯作为光源,模拟日光条件,以有机染料亚甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO)、罗丹明 B (RhB) 及氨基黑 10B (Ab10B) 作为模型污染物评价制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的光催化性能。具体操作如下:将一定量的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物加入到装有有机染料溶液的石英试管中,置于 XPA-7 型光化学反应器中,避光搅拌 20 min 以达到吸附平衡;然后打开光源,间隔一定时间取样,离心分离后取上层清液,测其在最大吸收波长处的吸光度,计算其浓度。

2 结果与分析

2.1 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的结构

图 2 (a) 为 OS、COS、HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 的 XRD 曲线。牡蛎壳粉末在 2θ 为 23.10° 、 29.47° 、 36.04° 、 39.49° 、 43.24° 、 47.62° 、 48.61° 处出现了明显的衍射峰,分别归于 CaCO₃ 晶体的 (012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(018) 和 (116) 面的衍射^[17]。说明牡蛎壳的主要成分为 CaCO₃。由图 2 (a) 可见,煅烧后牡蛎壳粉的 XRD 图谱与牡蛎壳粉的衍射峰位置基本一致,但其峰强度显著增强,表明煅烧后牡蛎壳粉中的杂质减少、纯度增大,结晶度更大。对于 HAP,其在 2θ 为 25.88° 、 28.90° 、 31.74° 、 34.04° 、 46.66° 、 49.76° 处分别出现了晶体 (002)、(210)、(211)、(202)、(222) 和 (213) 面的衍射峰^[18-19]。相比于 HAP, HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物在 2θ 约为 20.91° 、 29.74° 、 33.34° 、 36.63° 、 47.87° 、 52.77° 、 55.11° 和 57.38° 处分别出现了晶体 (110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320) 和 (321) 面的衍射峰^[20]。表明以固体废弃物牡蛎壳为原料制备了 HAP,并在其上成功负载了 Ag₃PO₄。

图 2 (b) 为 OS、COS、HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 的 FT-IR 谱图。牡蛎壳粉和煅烧后的牡蛎壳粉的 FT-IR 谱图中,均在 1424 cm^{-1} 、 876 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 处出现了 CO₃²⁻ 的 3 个典型特征吸收峰。HAP 的 FT-IR 谱图中,在 1030 cm^{-1} 、 602 cm^{-1} 和 564 cm^{-1} 处出现了 PO₄³⁻ 的吸收峰,其中 1030 cm^{-1} 处为 P-O 键的伸缩振动峰, 602 cm^{-1} 和 564 cm^{-1} 处为 O-P-O 键的弯曲振动峰^[21]。PO₄³⁻ 在 1030 cm^{-1} 处的振动吸收峰的峰值强而尖锐,说明水热法制备的 HAP 结晶

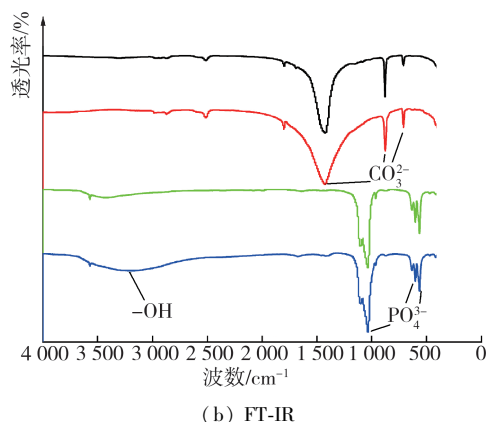
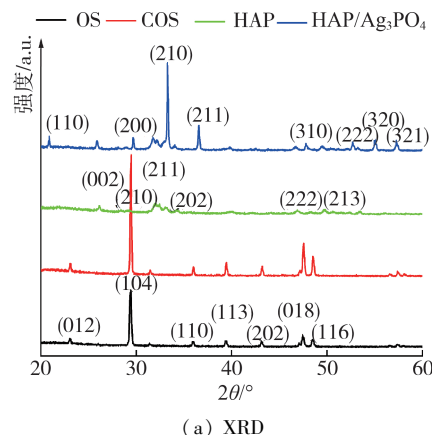


图 2 OS、COS、HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 的 XRD 曲线和 FT-IR 谱图

Fig. 2 XRD curves and FT-IR spectra of OS, COS, HAP and HAP/Ag₃PO₄

度较高。 3570 cm^{-1} 处的吸收峰是 O-H 键的伸缩振动峰,是 HAP 的典型特征峰^[22]。比较牡蛎壳粉、煅烧后牡蛎壳粉和纳米羟基磷灰石的 FT-IR 谱图发现, COS 经水热反应后 CO₃²⁻ 的吸收峰几乎完全消失,出现了显著的 PO₄³⁻ 的吸收峰,说明以牡蛎壳成功制备了 HAP。制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的 FT-IR 谱图与 HAP 的 FT-IR 谱图基本相同。但是, HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物在 3200 cm^{-1} 左右处有一个明显 O-H 伸缩振动峰,可能为磷酸银的表面羟基及吸附水的特征吸收峰^[20]。证明了在羟基磷灰石上成功负载了 Ag₃PO₄。

图 3 为 HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的 XPS 谱图。由图 3 (a) 可见, HAP 中主要元素为 P、O、Ca。相对于 HAP, HAP/Ag₃PO₄ 还含有元素 Ag。图 3 (b) 为 Ca 2p 的 XPS 谱图,分别在 347.0 eV 和 351.5 eV 处出现了 Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 产生的峰,归于 HAP 中的钙离子^[23]。P 2p_{3/2} 的峰出现在 133 eV (如图 3 (c)), 是由 PO₄³⁻ 中 P 元素产生的^[24]。HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物在 368.1 eV 和 374.1 eV 处出现了两个峰,分别是由 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 产生的^[25-26]。结果表明,以牡蛎壳为原料成功制备了 HAP,并通过在其上负

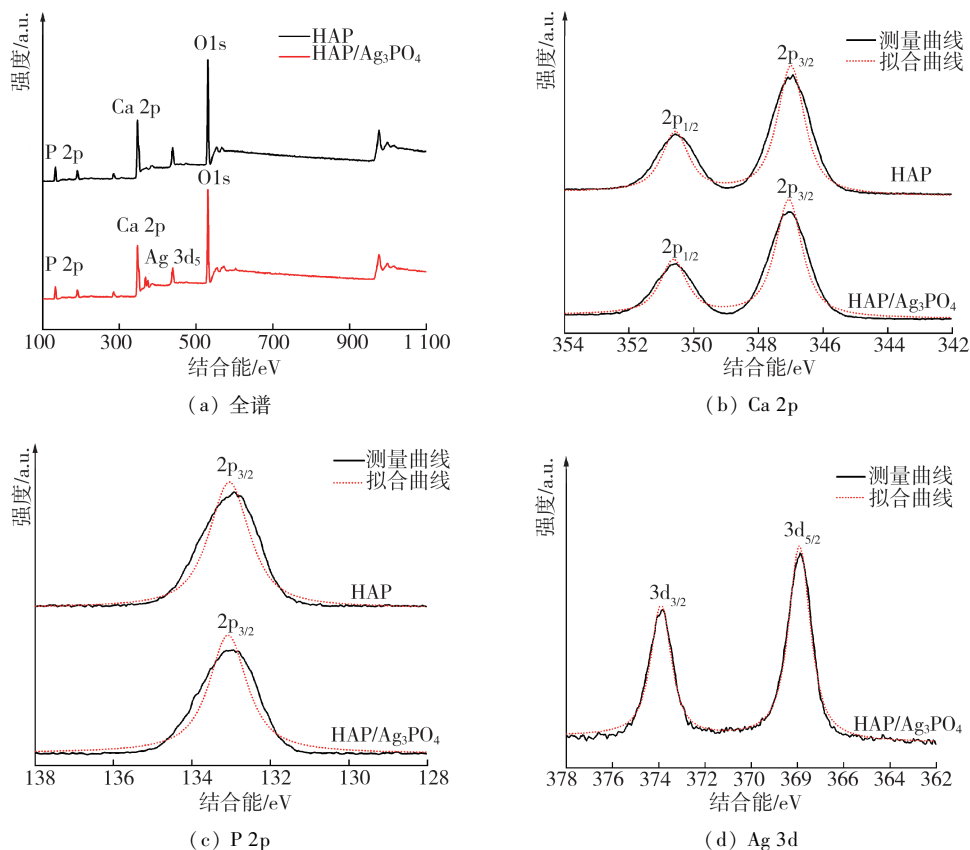


图3 HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of HAP and HAP/Ag₃PO₄

载 Ag₃PO₄ 成功制备了 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物。

2.2 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的形貌

图4为牡蛎壳粉、煅烧后牡蛎壳粉、纳米羟基磷灰石、HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物 SEM 照片。图4(a)为牡蛎壳粉的 SEM 照片,可以看出其具有片层状的堆积结构,同时还有许多杂质。煅烧后的牡蛎壳粉可以看到清晰的片层状结构,几乎没有杂质存在,且片层结构之间比较分散,如图4(b)所示。由于牡蛎壳中主要成分是 CaCO₃,其经过 600℃ 煅烧后已将其其他成分去除。因此,煅烧后的牡蛎壳粉为纯度较高的 CaCO₃。方解石型的 CaCO₃ 具有片层状的堆积结构,与 XRD 和 FT-IR 的分析结果是一致的。图4(c)和图4(d)为 HAP 的 SEM 照片,由图4(c)可见,HAP 颗粒堆积成类球状;当放大倍数为 1 万倍时(图4(d)),可以清晰观察到 HAP 的晶体形态规则,呈短棒状,晶体尺寸约为 100 ~ 300 nm,说明制备的 HAP 为纳米等级且结晶良好。图4(e)和图4(f)为 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物 SEM 照片。已有文献报道,Ag₃PO₄ 的微观形貌是不规则的球形颗粒,且颗粒之间易聚集形成不规则的聚集体^[25],故图4(e)中发亮的不规则聚集体为 Ag₃PO₄。当放大倍数为 1 万倍时(图4(f))可以看出,Ag₃PO₄ 的负载并未改变 HAP 的结构,HAP 的晶体形貌仍然呈短棒状,说

明在纳米 HAP 上成功负载了 Ag₃PO₄。所以,基于牡蛎壳的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物被成功制备。

2.3 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的光催化性能

图5为 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物在模拟日光条件下降解 MB 的 UV-vis 光谱,图中负值表示光照开始前时间。由图5可见,在暗光吸附 20 min 后,MB 溶液的最大吸收峰(664 nm)略微下降。光照 5 min 后,MB 溶液的最大吸收峰显著降低,并且随着光照时间的延长,最大吸收峰最终消失。表明制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的光催化性能优于其吸附性能。为了进一步评价制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物的光催化性能,讨论了纳米复合物用量、初始质量浓度和有机染料种类的影响。

2.3.1 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物用量的影响

图6(a)为 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物用量对初始质量浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液降解率的影响,图中 ρ 为初始质量浓度, ρ_0 为随光照时间变化的质量浓度。当纳米复合物的质量浓度为 0.5 g/L 时,光照 120 min,降解率仅为 74%。随着纳米复合物用量的增加,降解效率明显增加,当纳米复合物质量浓度为 2.0 g/L 时,仅光照 30 min,降解率就高达 98.7%。其原因为纳米复合物用量的增加不仅提供了大量的反应位点,也有利于纳米复合物和污染物

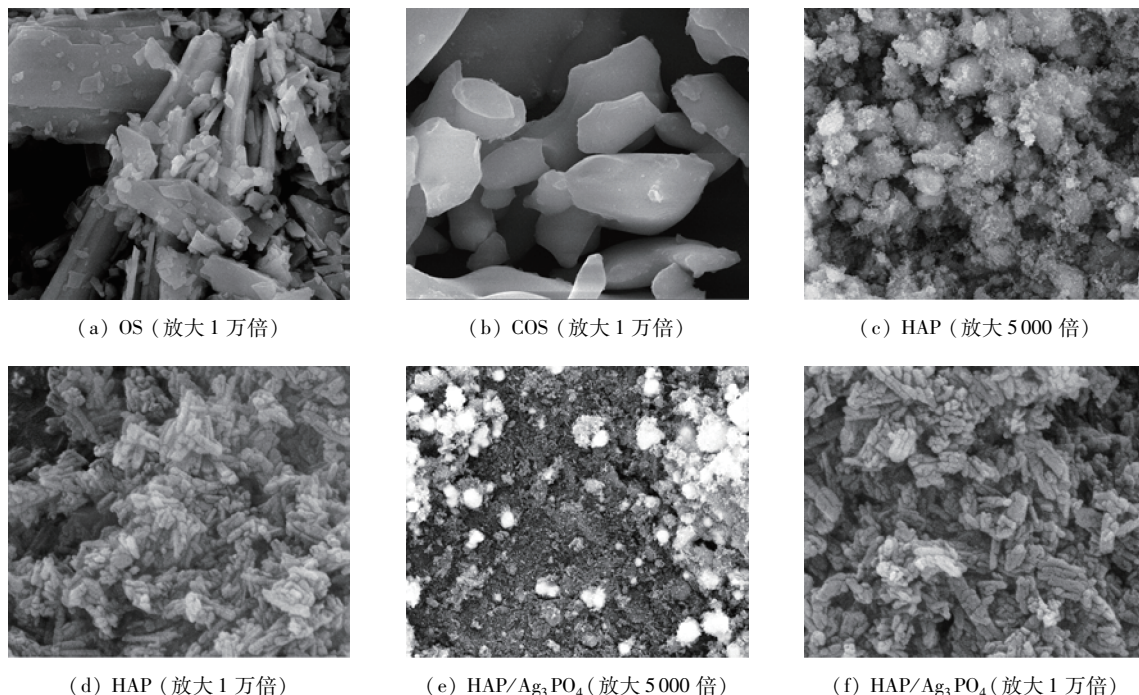


图4 OS、COS、HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photos of OS, COS, HAP and HAP/Ag₃PO₄

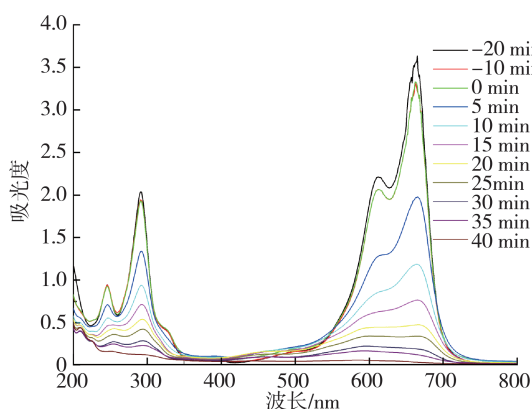


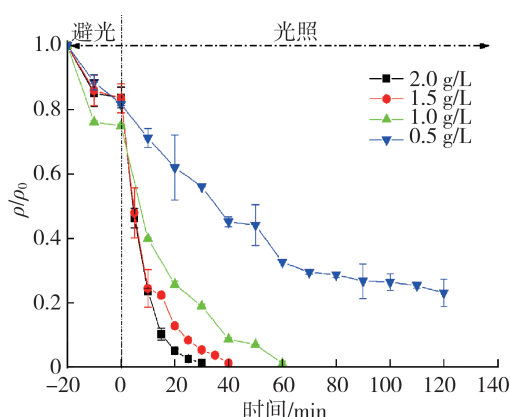
图5 HAP/Ag₃PO₄ 在模拟日光条件下
降解 MB 的 UV-vis 光谱

Fig. 5 UV-vis spectrum of MB degradation by
HAP/Ag₃PO₄ under simulated sunlight

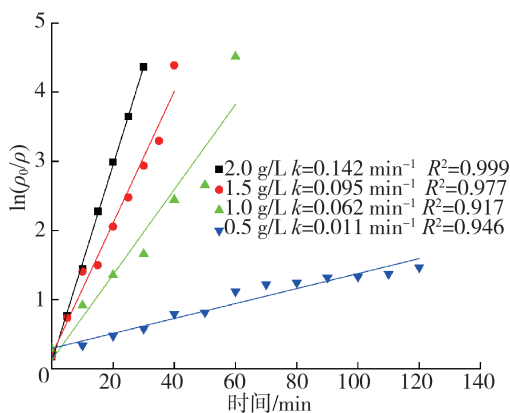
分子之间产生有效碰撞,从而促进了 MB 分子的降解^[27-28]。图 6(b)为准一级动力学拟合曲线,可见,拟合曲线具有较高的 R^2 值(0.917 ~ 0.999),说明不同纳米复合物用量对 MB 溶液的降解过程符合准一级动力学模型。随着 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物用量的增加,降解速率常数 k 值显著增加,表明纳米复合物光催化降解 MB 的反应速率增加。纳米复合物质量浓度为 2.0 g/L 时的降解速率常数(0.142 min⁻¹)是纳米复合物质量浓度为 0.5 g/L(0.011 min⁻¹)时的 13 倍。

2.3.2 MB 初始浓度的影响

图 7 为初始质量浓度为 1.5 g/L 的 HAP/Ag₃PO₄



(a) 对降解率的影响

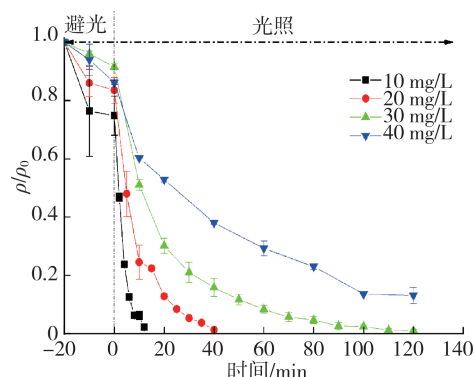


(b) 准一级动力学拟合曲线

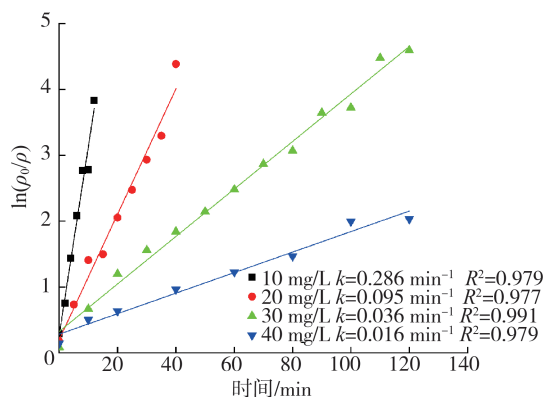
图6 HAP/Ag₃PO₄ 用量对 MB 溶液降解率的影响
及准一级动力学拟合曲线

Fig. 6 Effect of HAP/Ag₃PO₄ on degradation rate
of MB solution and fitting curve of
quasi first-order kinetics

纳米复合物对不同初始质量浓度 MB 溶液的降解率及相应的准一级动力学拟合曲线。由图 7(a) 可见, HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物对不同初始质量浓度的 MB 溶液的降解率具有显著的差异。对于初始质量浓度为 10 mg/L MB 溶液, 光照 12 min, 其降解率可以达到 97.8%。随着初始质量浓度的增加, 光催化降解效果明显变差, 对初始质量浓度为 40 mg/L 的 MB 溶液, 光照 120 min, 其降解率才达到 86.9%。由图 7(b) 可见, 准一级动力学曲线的 R^2 值为 0.977 ~ 0.991, 说明纳米复合物对不同初始质量浓度的 MB 溶液的光催化降解过程符合准一级动力学模型。并且从图 7(b) 也可以发现, 随着 MB 溶液初始质量浓度从 10 mg/L 增大至 40 mg/L, 其降解速率常数 k 值从 0.286 min⁻¹ 减小为 0.016 min⁻¹, 初始质量浓度为 10 mg/L MB 溶液的降解速率常数是初始质量浓度为 40 mg/L MB 溶液的 17.9 倍。纳米复合物表面的反应位点是有限的, 其与污染物结合达到饱和后, 不能和污染物产生更多有效的碰撞, 从而导致降解速率的降低^[28]; 较高的 MB 浓度也导致溶液的透光性减弱, 从而降低催化效率^[29]。



(a) 对降解率的影响



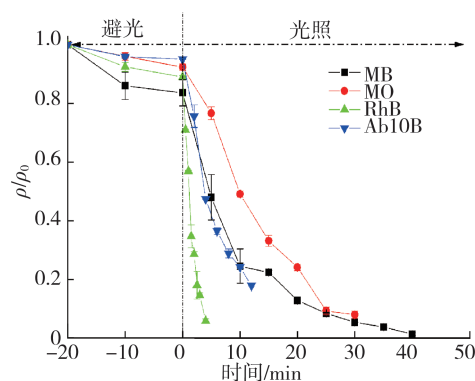
(b) 准一级动力学拟合曲线

图 7 HAP/Ag₃PO₄ 对不同初始浓度 MB 溶液降解率影响及准一级动力学拟合曲线

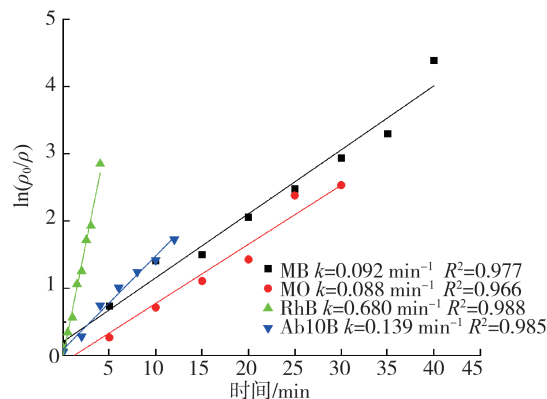
Fig. 7 Effect of HAP/Ag₃PO₄ on degradation rate of MB solution with different initial concentrations and fitting curve of quasi first-order kinetics

2.3.3 有机染料种类的影响

图 8(a) 为初始质量浓度为 1.5 g/L 的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物对初始质量浓度均为 20 mg/L 的不同染料的降解率。由图 8(a) 可见, 制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物对 RhB、Ab10B、MB、MO 4 种染料均具有优异的光催化降解能力, 尤其对于 RhB, 仅光照 4 min, 其降解率可达 94.2%。进一步通过拟合反应物浓度与时间的函数关系, 得到图 8(b)。由图 8(b) 可见, HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物对 4 种有机染料光催化降解过程均符合准一级动力学模型, 其对 RhB、Ab10B、MB、MO 的降解速率常数 k 值分别为 0.680 min⁻¹、0.139 min⁻¹、0.095 min⁻¹ 和 0.088 min⁻¹。这可能与有机染料的化学结构有关。不同的有机染料由于其化学结构不同, 可能经历的降解过程也不相同。试验结果表明, 制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物对水体中有机染料, 尤其是对混合有机染料具有良好的去除效果。



(a) 对不同染料的降解率



(b) 准一级动力学拟合曲线

图 8 HAP/Ag₃PO₄ 对不同染料的降解率及准一级动力学拟合曲线

Fig. 8 Degradation rate of HAP/Ag₃PO₄ on different dyes and fitting curve of quasi first-order kinetics

3 结 论

本文以固体废弃物牡蛎壳为原料, 通过高温煅烧和水热法成功制备了 HAP, 并在其上负载了 Ag₃PO₄,

制备了 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物。XRD、FT-IR 和 XPS 结果表明, HAP 和 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物制备成功。SEM 结果表明, HAP 堆积成类球状 HAP, 其晶体呈短棒状 (100 ~ 300 nm) 且形态均一, Ag₃PO₄ 的负载对 HAP 的形貌没有显著影响。光催化降解试验结果证实, 制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物具有良好的光催化降解能力, 其光催化性能受 HAP/Ag₃PO₄ 复合物用量和 MB 溶液初始质量浓度的影响。进一步研究发现, 制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物对 RhB、Ab10B、MO 等染料也能快速降解。因此, 制备的 HAP/Ag₃PO₄ 纳米复合物具有高效的光催化降解性能, 对去除水中有机物污染物具有良好的效果。以牡蛎壳等天然固体废弃物制备水处理新材料, 对于探索水环境治理技术、方法和理念提出一个新的视角, 具有潜在的应用价值和重要的研究意义。

参考文献:

- [1] 韩剑宏, 郭金越, 张连科, 等. 生物炭/铁酸锰对 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附性能试验 [J]. 水资源保护, 2020, 36 (2): 59-64. (HAN Jianhong, GUO Jinyue, ZHANG Lianke, et al. Adsorption test of biochar-MnFe₂O₄ to Zn²⁺ and Cu²⁺ [J]. Water Resources Protection, 2020, 36 (2): 59-64. (in Chinese))
- [2] 孙晓旭, 徐进, 储智强. 不同方法改性柚皮制备的活性炭吸附亚甲基蓝试验 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2021, 49 (6): 536-542. (SUN Xiaoxu, XU Jin, CHU Zhiqiang. Experimental study of absorption of methylene blue with activated carbon prepared by modification pomelo peel in different methods [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2021, 49 (6): 536-542. (in Chinese))
- [3] 侯俊, 王岩博, 张明, 等. 微生物-物化耦合法降解毒死蜱研究进展 [J]. 水资源保护, 2021, 37 (2): 15-20. (HOU Jun, WANG Yanbo, ZHANG Ming, et al. Research progress on degradation of chlorpyrifos by microbial-physicochemical coupling method [J]. Water Resources Protection, 2021, 37 (2): 15-20. (in Chinese))
- [4] 李轶, 倪凌峰, 郭燕飞. 聚氨酯海绵负载二氧化钛/石墨烯-蒙脱土漂浮材料可见光降解 17 α -乙炔基雌二醇 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2017, 45 (2): 116-121. (LI Yi, NI Lingfeng, GUO Yanfei. Floating catalyst based on polyurethane foams modified with TiO₂/graphene-montmorillonite for visible-light degradation of 17 α ethinylestradiol [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2017, 45 (2): 116-121. (in Chinese))
- [5] 夏德春, 郑翔, 吕树光, 等. 复配缓释凝胶吸附处理剂的制备及其除磷释氧性能 [J]. 水利水电科技进展, 2021, 41 (1): 41-48. (XIA Dechun, ZHENG Xiang, LYU Shuguang, et al. Preparation of composite slow-release gel agent and its performance on phosphorus removal and oxygen release [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41 (1): 41-48. (in Chinese))
- [6] LIU R, CHEN D, CAI X, et al. Hardened properties of mortar mixtures containing pre-treated waste oyster shells [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121729.
- [7] LIU X, DAI J, LI W, et al. Green fabrication of integrated Au/CuO/Oyster shell nanocatalysts with oyster shells as alternative supports for CO oxidation [J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2019, 7: 17768-17777.
- [8] YANY Y, YAO Q, PU X, et al. Biphasic calcium phosphate macroporous scaffolds derived from oyster shells for bone tissue engineering [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173 (3): 837-845.
- [9] YUN Y, WU R, CLARK M. Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350 (2): 538-543.
- [10] YANG B, JANG J G. Environmentally benign production of one-part alkali-activated slag with calcined oyster shell as an activator [J]. Construction and Building Materials, 2020, 257: 119552.
- [11] ELIMBI A, NJOUONKOU S, NDINSAMI J, et al. Adsorption test of methylene blue onto porous powdered ceramics obtained from mixtures of kaolin-bauxite and kaolin-oyster shell [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16: 1337-1350.
- [12] LIU H Y, WU H S, CHOU C P. Study on engineering and thermal properties of environment-friendly lightweight brick made from Kinmen oyster shells & sorghum waste [J]. Construction and Building Materials, 2020, 246: 118367.
- [13] CESUR S, OKTAR F N, EKREN N, et al. Preparation and characterization of electrospun polylactic acid/sodium alginate/orange oyster shell composite nanofiber for biomedical application [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2020, 56: 533-543.
- [14] JIN H, KOLAR P, PERETTI S W, et al. Kinetics and mechanism of NaOH-impregnated calcined oyster shell-catalyzed transesterification of soybean oil [J]. Energies, 2017, 10: 19-20.
- [15] WILASINEE W, YINGYOT P, PABLO M, et al. Reduction of carbon dioxide via catalytic hydrogenation over copper-based catalysts modified by oyster shell-derived calcium oxide [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5: 3115-3121.
- [16] CHANG L, FENG Y, WANG B, et al. Dual functional oyster shell-derived Ag/ZnO/CaCO₃ nanocomposites with enhanced catalytic and antibacterial activities for water purification [J]. RSC Advances, 2019, 9: 41336-41344.

- [17] JIA X, CHEN J, SHEN J, et al. Synthesis of hollow structural hydroxyapatite with different morphologies using calcium carbonate as hard template [J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(7): 1562-1570.
- [18] JENIFER A, SENTHILARASAN K, ARUMUGAM S, et al. Investigation on antibacterial and hemolytic properties of magnesium-doped hydroxyapatite nanocomposite [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 771: 138539.
- [19] SONG C, ZHAO L, QI M, et al. Hydrothermal preparation and properties of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$ composite photocatalyst [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(3): 521-528.
- [20] ZHANG S, GU X, ZHAO Y, et al. Effect of annealing temperature and time on structure, morphology and visible-light photocatalytic activities Ag_3PO_4 microparticles [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 201: 57-65.
- [21] DHAND V, RHEE K Y, PARK S J. The facile and low temperature synthesis of nanophase hydroxyapatite crystals using wet chemistry [J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2014, 36: 152-159.
- [22] 蔡汝汝, 杨云, 孙珍珍, 等. 牡蛎壳纳米羟基磷灰石的制备与表征 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2010, 49(5): 666-670. (CAI Ruru, YANG Yun, SUN Zhenzhen, et al. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite from oyster shell [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2010, 49(5): 666-670. (in Chinese))
- [23] PALIERSE E, HÉLARY C, KRAFFT J M, et al. Baicalein-modified hydroxyapatite nanoparticles and coatings with antibacterial and antioxidant properties [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 118: 111537.
- [24] CAO J, LUO B, LIN H, et al. Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ hybrids for degradation of methyl orange [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217/218: 107-115.
- [25] SULAEMAN U, SUHENDAR S, DIASTUTI H, et al. Design of Ag_3PO_4 for highly enhanced photocatalyst using hydroxyapatite as source of phosphate ion [J]. *Solid State Sciences*, 2018, 86: 1-5.
- [26] 宋萃, 戚明颖, 刘金芳, 等. Ag_3PO_4 /羟基磷灰石复合光催化剂的制备及其对亚甲基蓝的高效降解 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(6): 1418-1425. (SONG Cui, QI Mingying, LIU Jinfang, et al. Preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$ composite photocatalyst and its efficient degradation of methylene blue [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(6): 1418-1425. (in Chinese))
- [27] 周婧, 原金海, 奚锐, 等. 钙钛矿型 CaFeO_3 的制备及其光催化性能研究 [J]. *重庆科技学院学报 (自然科学版)*, 2021(23): 105-110. (ZHOU Jing, YUAN Jinhai, XI Rui, et al. Preparation of perovskite CaFeO_3 and study on its photocatalytic performance [J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Science)*, 2021(23): 105-110. (in Chinese))
- [28] CHANKHANITTHA T, SOMAUDON V, PHOTIWAT T, et al. Preparation, characterization, and photocatalytic study of solvothermally grown CTAB-capped Bi_2WO_6 photocatalyst toward photodegradation of rhodamine B dye [J]. *Optical Materials*, 2021, 117: 111183.
- [29] 张连科, 王畅, 李玉梅, 等. Vis/ LaFeO_3 /PDS 复合高级氧化体系降解亚甲基蓝的机制 [J]. *水资源保护*, 2021, 37(6): 142-149. (ZHANG Lianke, WANG Chang, LI Yumei, et al. Mechanism of complex superior oxidation system Vis/ LaFeO_3 /PDS for methylene blue degradation [J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37(6): 142-149. (in Chinese))

(收稿日期: 2022-03-20 编辑: 王芳)

(上接第 137 页)

- [24] 司鹤, 毕海普. 数值分析三峡库区突发事故污染物运移特性 [J]. *环境科学*, 2008(9): 2432-2436. (SI Hu, BI Haipu. Numerical analysis on pollutant decline in the emergency of water pollution in Three Gorges [J]. *Environmental Science*, 2008(9): 2432-2436. (in Chinese))
- [25] HOU Jingming, SIMONS Franz, MAHGOUB Mohamed, et al. A robust well-balanced model on unstructured grids for shallow water flows with wetting and drying over complex topography [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2013, 257(15): 126-149.
- [26] 侯精明, 李桂伊, 李国栋, 等. 高效高精度水动力模型在洪水演进中的应用研究 [J]. *水力发电学报*, 2018, 37(2): 96-107. (HOU Jingming, LI Guiyi, LI Guodong, et al. Application of efficient high-resolution hydrodynamic model to simulations of flood propagation [J]. *Journal of Hydroelectric Engineering*, 2018, 37(2): 96-107. (in Chinese))
- [27] 龚佳辉, 侯精明, 薛阳, 等. 城市雨洪过程模拟 GPU 加速计算效率研究 [J]. *环境工程*, 2020, 38(4): 164-169. (GONG Jiahui, HOU Jingming, XUE Yang, et al. Computational efficiency of GPU acceleration in numerical simulation of urban rain-flood process [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(4): 164-169. (in Chinese))
- [28] 石宝山, 侯精明, 夏军强, 等. 基于 GPU 加速的污染物输移高分辨率数值模型 [J]. *水动力学研究与进展: A 辑*, 2020, 35(6): 759-766. (SHI Baoshan, HOU Jingming, XIA Junqiang, et al. High-resolution numerical model of pollutant transport based on GPU acceleration [J]. *Chinese Journal of Hydrodynamics*, 2020, 35(6): 759-766. (in Chinese))

(收稿日期: 2021-07-07 编辑: 俞云利)