

张万众,姚登科,程沈航,等. 石墨烯基复合催化剂的光催化杀菌效应[J]. 矿业科学学报,2019,4(2):162-169. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2019.02.009

Zhang Wanzhong, Yao Dengke, Cheng Shenhong et al. Disinfection effects induced by graphene-based photocatalytic composites under solar light illumination[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2019, 4(2): 162-169. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2019.02.009

石墨烯基复合催化剂的光催化杀菌效应

张万众 姚登科 程沈航 于彩虹 孙志明 郑水林

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083

摘要:以醋酸锌、尿素、天然沸石和石墨烯为原料,采用水热-煅烧法分别制备了氧化锌/红辉沸石(ZnO/stellerite)和氧化锌/石墨烯(ZnO/graphene)两种复合光催化剂。运用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂吸附仪(BET)和紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS)对催化剂的组成、形貌、比表面积、孔径分布和光吸收性能进行了分析。结果表明:制备的复合光催化剂ZnO/stellerite和ZnO/graphene均具有良好的六方纤锌形貌;ZnO粒径分别为22.42 nm和15.72 nm;S_{BET}分别为16.54 m²/g和35.55 m²/g;graphene与ZnO之间构筑的三维结构,使光响应扩展到可见光区域,抑制了自由电子的复合,促进了界面电荷迁移。日光灯照射下灭活金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的试验结果表明,复合催化剂ZnO/graphene的最优杀菌浓度为100 mg/L,其杀菌效率与ZnO/stellerite相比明显提高,杀菌速率常数*k*为ZnO/stellerite的1.31倍,达到1.17 h⁻¹。

关键词:氧化锌;石墨烯;红辉沸石;金黄色葡萄球菌;抗菌速率

中图分类号:TH 3

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2019)02-0162-08

Disinfection effects induced by graphene-based photocatalytic composites under solar light illumination

Zhang Wanzhong, Yao Dengke, Cheng Shenhong, Yu Caihong, Sun Zhiming, Zheng Shuilin

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

Abstract: ZnO/graphene and ZnO/stellerite composite photocatalysts were prepared through a facile hydrothermal-calcination processing with zinc acetate, urea, natural stellerite and graphene. The composition, morphology, specific surface area, pore size distribution and light absorption properties of prepared composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption and UV-visible diffused reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). It was found that the prepared photocatalysts ZnO/stellerite and ZnO/graphene had wurtzite ZnO phase morphology with ZnO particle sizes of 22.42 nm and 15.72 nm. S_{BET} of composites were 16.54 m²/g and 35.55 m²/g respectively. 3D structure between ZnO and graphene resulted in the response to visible light region, reduced recombination of free charges, and enhanced interface charge transfer. The disin-

收稿日期:2018-01-03

基金项目:国家自然科学基金(31471803);中央高校基本科研业务费专项资金(2009QH11)

作者简介:张万众(1989—),男,山东潍坊人,博士研究生,主要从事矿物材料与应用的研究工作。Tel:18310705438, E-mail:zhwz0825@163.com

通信作者:于彩虹(1972—),女,山东龙口人,教授,博士生导师,主要从事生物化工的研究工作。Tel:010-62339163, E-mail:caihongyu@cumt.edu.cn

fection action towards *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) under solar light showed that the optimal amount of ZnO/graphene was 100 mg/L. ZnO/graphene exhibited significantly enhanced photocatalytic disinfection efficiency than ZnO/stellerite powders, and disinfection rate up to 1.17 h^{-1} is 1.31 times that of ZnO/stellerite composite.

Key words: ZnO; graphene; stellerite; *S. aureus*; disinfection rate

随着工业社会的发展,细菌、霉菌等作为病原体对人类健康的危害程度越来越严重,甚至危及生命。微生物还会引起各种工业材料、商品等腐败变质、劣化,带来重大的经济损失。因此,找到一种高效且环境友好的抗菌材料对研究者来说是一个比较大的挑战^[1-2]。与传统的紫外杀菌、氯消毒、抗生素类药物相比,光催化技术具有条件温和、效率高、无二次污染等优点,近年来成为杀菌领域的研究热点^[3]。在诸多半导体光催化材料中,纳米 ZnO 因其具有抗菌效率高、性能稳定、价廉易得和无毒等优点,备受研究者推崇^[4-6]。而 ZnO 粉体由于其纳米尺寸产生的表面效应容易团聚且不可回收,极大地限制了其进一步应用。因此,纳米 ZnO 光催化剂的固定化成为研究热点。

沸石具有比表面积大、离子交换能力强以及催化活性高等特性。另外,其吸附孔道和粒子表面具有很强的电场,可以起到抑制电子-空穴复合等优势,同时又能减小紫外线的散射,粒子表面可形成稳定、纳米尺寸的半导体团簇,是理想的载体材料^[7]。本研究所用的天然沸石取自广西桂林,其主要成分为红辉沸石,具有白度高、价格低廉、比表面积大等优点,具有广泛的应用前景。迄今,关于天然红辉沸石用作载体材料的研究报道尚属少见。另一材料石墨烯具有独特的电子结构和载流子特性,它所具有的共轭 π 键是由共面原子的平行 p 轨道交叠而成,因而具有可离域的自由电子。与其他非金属材料相比,特殊的层状结构使石墨烯光电物理性质显得更加优异。设想将具有规整片状结构石墨烯作为半导体光催化材料的载体,既能将两者的特殊性能相结合,又可以促进半导体受光激发产生的光生电子的传导与迁移,降低电子-空穴的复合概率,提高复合材料的光催化性能^[8-11]。虽然对于 ZnO/graphene 的抗菌应用已有相关研究,但是到目前为止,尚没有系统研究复合光催化材料抗菌动力学的报道。

本研究采用水热-煅烧法合成 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 复合材料,采用 XRD、SEM、BET、UV-Vis 等测试技术对二者进行分析表征,并比较了在日光灯光照下其光催化杀菌效果。试验结果

表明 ZnO/graphene 复合材料有效提高了光催化杀菌性能。该制备工艺和过程简单,对石墨烯基光催化剂在抗菌领域的发展具有较大的参考价值。

1 试验材料和方法

1.1 材料

石墨烯和天然沸石分别购于北京国药化学试剂有限公司和桂林市艾特利材料有限公司,尿素和醋酸锌等购于北京化学试剂厂,均为分析纯,使用前未经提纯,均用去离子水配制。金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*, ATCC 89) 从中国科学院微生物研究所购得。

1.2 分析测试仪器

采用德国布鲁克公司 X 射线衍射仪 (Cu K α 辐射源,工作电压 40 kV,工作电流 20 mA) 分析样品组成和晶型;采用北京精微高博科学技术有限公司物理吸附仪 (在 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行测试,测试前样品先在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气处理) 测定样品的比表面积和孔径分布;采用美国 FEI 公司 Quanta 200 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌;采用日本岛津公司 UV-3150 紫外-可见光谱仪测定样品 DRS 光谱。

1.3 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 复合光催化材料的制备

称取 4 g 石墨烯于 40 mL 去离子水中,超声分散 30 min,随后称取 0.64 g 醋酸锌置于 40 mL 去离子水中超声 30 min;开启搅拌装置,将石墨烯分散液与乙酸锌溶液混合均匀。用蠕动泵匀速滴加 20 mL 浓度为 2.5 mol/L 的尿素溶液,搅拌 30 min,于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 4 h。悬液经过滤、洗涤、干燥、研磨后,置于马弗炉中 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,制得 ZnO/graphene 纳米复合光催化材料,研磨备用。

ZnO/stellerite 复合材料的制备过程除载体用天然红辉沸石替代外,其他操作步骤与上述一致。

1.4 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的抗菌性能试验

本研究以革兰氏阳性菌 *S. aureus* 为模式菌种,用接种环从培养基上刮取少量 (1—2 环) 新鲜细菌,加入 100 mL 培养液中,将其放于恒温震荡培养

箱中培养,设置转速 170 r/min、温度 37 ℃。取培养过夜后的菌液(约 10^8 CFU/mL) 20 mL,以转速 5 000 r/min离心 10 min,将得到的菌体重新分散于 20 mL 灭菌生理盐水中。重复三次后,将菌体分散于 200 mL 生理盐水中,备用。

分别取 10 mL 菌悬液(约 10^7 CFU/mL)置于 5 个灭菌石英管中,再分别取 10 mL 系列浓度的 ZnO/graphene 分散液加入上述石英管中,得到催化剂浓度分别为 25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L 和 200 mg/L 的反应溶液。杀菌试验在自制光催化反应仪中进行,设置转速为 170 r/min(保证材料与细菌均匀接触),反应温度 37 ℃,开启日光灯(8 W)。分别于 0 h、0.5 h、1 h、1.5 h、2 h 时间点取样。将取得的样品做系列梯度稀释后涂布于灭菌琼脂平板上,于 37 ℃ 的恒温箱中培养 24 h。观察计数得到各样品细菌浓度。ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的抗菌性能对比试验设置催化剂的浓度均为 100 mg/L。空白对照试验除未加光催化材料外,其余操作步骤均与上述一致。金黄色葡萄球菌的去除率 φ 按照下式计算:

$$\varphi = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 N_0 、 N_t 分别为金黄色葡萄球菌初始、 t 时刻的浓度,CFU/mL。

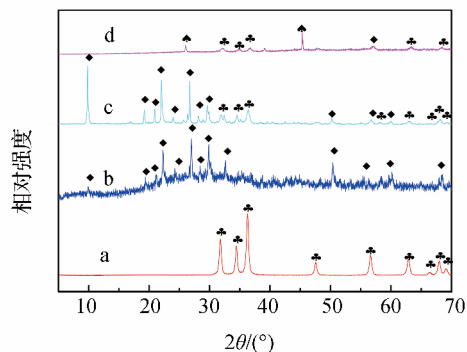
2 试验结果与讨论

2.1 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 ZnO、stellerite、ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的 XRD 谱图。由图 1 中的 a、c 和 d 可见,负载的 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 样品以及未经负载的 ZnO 样品在 2θ 角分别为 31.8° 、 34.4° 、 36.3° 、 62.9° 、 68.0° 处存在的特征峰,均属于六方纤锌矿相(JCPDS No. 36-1451) (100) (002)

(101) (103) (112) 衍射峰。这说明 graphene 和 stellerite 的引入并没有破坏六方纤锌矿相结构。但尖锐衍射峰的强度有所下降,说明经负载后 ZnO 的结晶度降低了。ZnO/graphene 在 26.4° 和 44.0° 处有衍射峰,说明 graphene 具有类似于石墨的晶体结构^[15-16]。



a - ZnO; b - stellerite; c - ZnO/stellerite;
d - ZnO/graphene

图 1 不同光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different photocatalysts

2.1.2 形貌分析

纳米 ZnO、纳米 ZnO/graphene 和纳米 ZnO/stellerite 扫描电镜图像(SEM)如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,纳米 ZnO 微粒呈团聚状。这种团聚形态将会影响材料的比表面积、孔径分布等性质,进而会影响 ZnO 的杀菌性能。石墨烯并不是平整光滑且有规则的单片,而是卷曲和多层叠加的结构。ZnO 颗粒随机沉积在 graphene 表面,没有明显的团聚[图 2(b)]。由图 2(b)可看出,石墨烯与附着在表面的纳米 ZnO 形成特殊三维结构,有利于界面电荷快速迁移,抑制光生电子-空穴对的复合。图 2(c)显示 stellerite 的表面不平滑,这是纳米 ZnO 成功沉积到沸石表面所致。

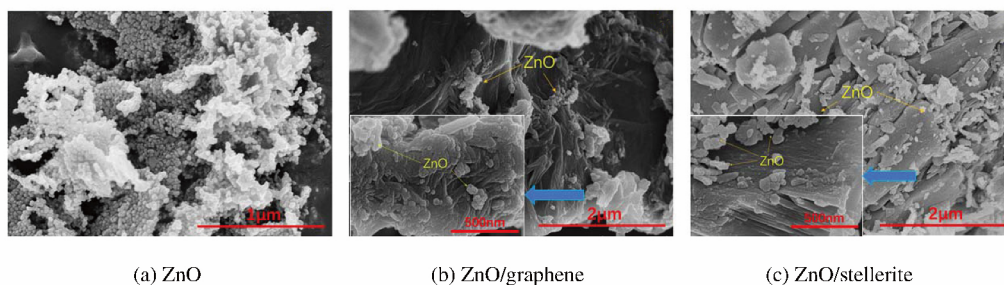


图 2 不同光催化材料的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of different photocatalysts

2. 1. 3 N₂ - 吸附

ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的吸附等温线及对应的孔径结构尺寸如图 3 所示。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的物理吸附等温线分类^[17], 二者的等温线是具有迟滞回线的 IV 型等温线^[14], 意味着二元复合光催化剂存在介孔结构。这应归因于 graphene 和 stellerite 固有的孔径结构。经 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算得到的 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 平均孔径分别为 5.74 nm 和 6.81 nm, 揭示了复合材料拥有小于 10 nm 的孔径结构, 这对于光催化反应中的金黄色葡萄球菌分散是有利的(表 1)。通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论^[18-19], 计算 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的 S_{BET} 分别为 35.55 m²/g 和 16.54 m²/g。ZnO/graphene 对 N₂ 的吸附能力与 ZnO/stellerite 相比有显著提高。由此推断, 与 ZnO/stellerite 相比, ZnO/graphene 可以增强对 *S. aureus* 的吸附能力, 增多其与细菌的反应位点, 提高杀菌速率。

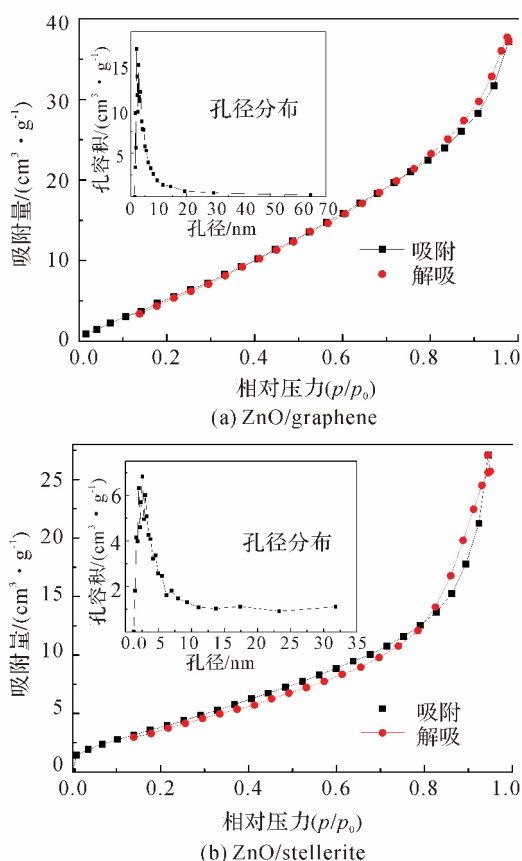


图 3 不同复合光催化剂的氮吸附-解吸附模型
Fig. 3 Nitrogen gas adsorption-desorption isotherms of different composite photocatalysts

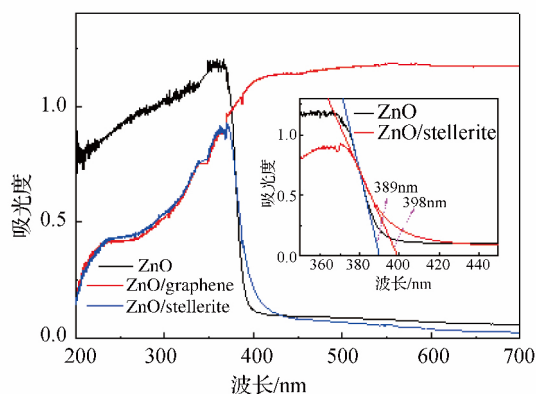
表 1 不同催化剂的比表面积以及孔径尺寸

Tab. 1 S_{BET} and pore size of different catalysts

样品	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
ZnO/graphene	35.55	0.072	5.74
ZnO/stellerite	16.54	0.046	6.81
ZnO	17.73	0.045	6.59

2. 1. 4 UV - Vis 光谱表征

UV - Vis 光谱图能直观反映所制备催化材料的光吸收特性(图 4)。纯 ZnO 的吸收边约为 389 nm。根据 Kubelka-Munk 函数法, 计算出其带隙能约为 3.19 eV。根据文献[20]报道, 纳米 ZnO 的带隙能为 3.2eV, 与本试验制备的纳米 ZnO 的带隙能相近。沸石具有光化学惰性, 它们在紫外光和可见光区域中没有任何吸收^[21]。ZnO/stellerite 的吸收边为 398 nm, 对应的带隙能为 3.12 eV。可见沸石的载体作用使原有的 ZnO 电子结构发生微小变化, 导致复合材料的吸收边向高波长方向移动。尽管 UV - Vis 光谱显示, 与纯 ZnO 和 ZnO/stellerite 相比, 催化剂 ZnO/graphene 的光响应扩展到可见光区域(>400 nm), 但是 ZnO/graphene 的光催化抗菌过程主要是由受紫外光激发的 ZnO 决定的^[11]。杨晓喻^[22]通过 XPS 和 PL 光谱结果发现, ZnO 与 graphene 之间存在着界面相互作用以及电荷转移过程。该结果表明, graphene 的负载在一定程度上促进了 ZnO 界面电子的转移, 抑制了电子-空穴对的复合, 提高了光催化抗菌效率。



内图表示 ZnO、ZnO/stellerite 的吸收边
图 4 不同催化剂的 UV - Vis 漫反射谱图
Fig. 4 UV-Vis diffuse-reflectance spectra of different catalysts

2. 2 ZnO/graphene 抗菌作用

ZnO/graphene 在日光灯下对金黄色葡萄球菌的杀菌效应试验结果如图 5 所示, 其条件为可见光 8 W, 处理 2 h; 条形图表示标准偏差; * (P <

0.05) 和 **** ($P < 0.0001$) 表示样品间的显著性差异。由图可以看出,随着 ZnO/graphene 光催化剂浓度 (25 ~ 100 mg/L) 逐渐增加,它对 *S. aureus* 的杀菌率从 63.55% (25 mg/L) 增加到 98.12% (100 mg/L)。当浓度为 150 mg/L 时 ZnO/graphene 对金黄色葡萄球菌的杀菌率为 98.75%。由此可以看出 继续增加催化剂的浓度 其杀菌性能并没有显著提高 ($P > 0.05$)。这与通常的光催化剂降解有机分子的机制是一致的^[23-26]。

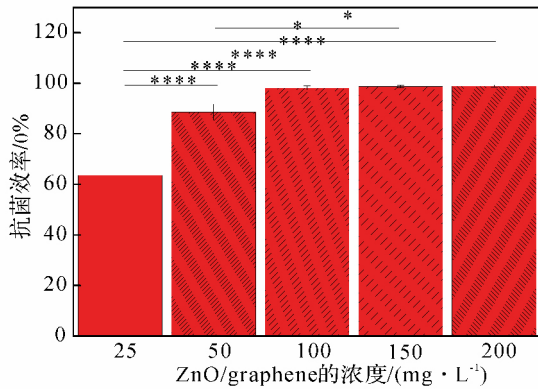


图5 不同浓度的 ZnO/graphene 对 *S. aureus* 的杀菌效果

Fig. 5 Effect of the ZnO/graphene concentration on the photocatalytic inactivation efficiency against *S. aureus*

文献[27-28]报道,光催化材料的杀菌反应为一级反应。

$$-\frac{dN}{dt} = kN \quad (2)$$

式中 t 为反应时间; k 为杀菌速率常数; N 、 N_0 分别代表任意时刻和初始时刻金黄色葡萄球菌的浓度。

据一级动力学方程式(2)对试验点进行拟合。计算结果显示,浓度为 25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L 和 200 mg/L 的 ZnO/graphene 杀菌速率常数 k 分别为 0.39 h^{-1} 、 0.91 h^{-1} 、 1.47 h^{-1} 、 1.75 h^{-1} 和 1.78 h^{-1} (图6)。可见,当 ZnO/graphene 浓度从 25 mg/L 增加到 100 mg/L 时,对 *S. aureus* 杀菌速率常数也明显增加。当光催化剂浓度大于 100 mg/L 时,杀菌速率常数 k 增加不再明显并最终达到某一稳定值。这可能是由于受到光照激发的光催化剂数量已达到最大值,并不会随催化剂浓度增加而继续增加^[29]。相反,过量的催化剂会引发光吸收的屏蔽效应,致使部分感光表面被掩盖^[31]。结合我们的试验方法,同时考虑到材料应用的高效性及经济性,用于杀菌试验的 ZnO/graphene 浓度确定为 100 mg/L。

k 与光催化剂浓度 ρ 之间的线性关系如图7所示,两者之间的关系式为

$$k = \alpha \rho^n \quad (3)$$

式中 α 为经验常数; n 为稀释系数。

通过线性拟合后,计算得 ZnO/graphene 杀灭 *S. aureus* 的稀释系数 n 及经验常数 α 分别为 0.57 和 0.09。

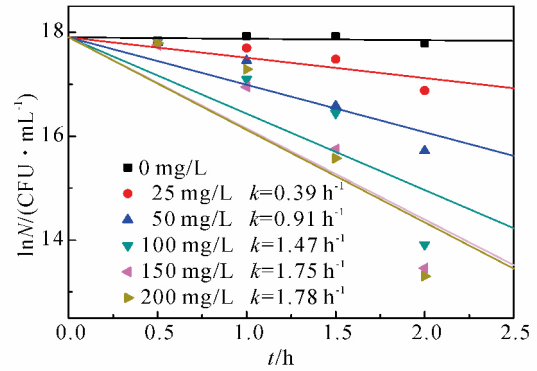


图6 ZnO/graphene 对 *S. aureus* 的杀菌速率常数
Fig. 6 Disinfection rate constant of ZnO/graphene against *S. aureus*

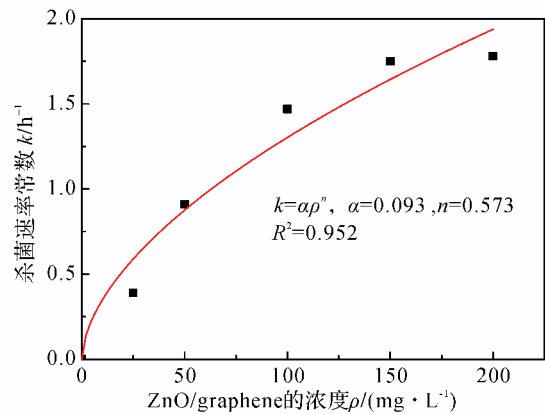


图7 ZnO/graphene 杀菌速率常数 k 与浓度 ρ 之间的关系

Fig. 7 The relationship between disinfection rate constant and concentration of ZnO/graphene for *S. aureus*

图8对比了催化剂 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 对 *S. aureus* 的杀菌效果。可以看出,处理 2 h 后 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 的杀菌效果分别为 95.82% 和 92.73%。拟合结果表明,ZnO/graphene 杀菌速率常数 (1.17 h^{-1}) 是 ZnO/stellerite 杀菌速率常数 (0.89 h^{-1}) 的 1.31 倍,其杀菌性能也明显优于文献[3,12,30-32]报道的催化剂(表2)。

根据上述试验结果可知,ZnO/graphene 杀菌性能较好,原因可能为 ZnO 与 graphene 复合后形成的异质界面,抑制了光生电子-空穴对的复合,提高了杀菌效果。

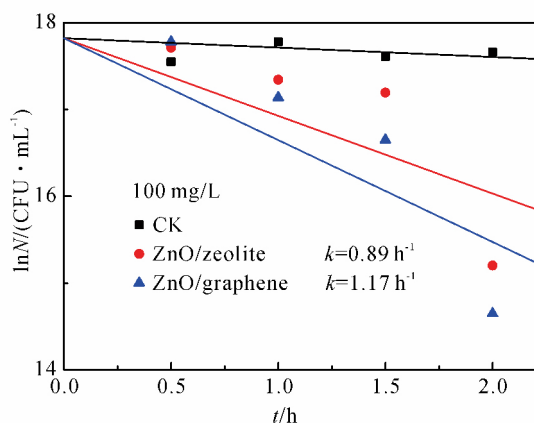


图 8 ZnO/graphene 和 ZnO/stellerite 杀菌效果比较
Fig. 8 Effect of bactericidal action of ZnO/graphen and ZnO/stellerite

表 2 不同光催化剂抗菌试验条件及结果

Tab. 2 Photocatalytic disinfection experiment conditions and results

样品	浓度/(mg · L ⁻¹)	光照波长及强度	测试菌种	抗菌率/% (处理时间/h)	Log (ρ/ρ ₀)
ZnO/graphene*	50	可见光 8W	<i>S. aureus</i> AS1.89	35.37 (1)	—
	100			95.82 (2)	-1.38
CN230	1 000	> 400 nm	<i>E. coli</i> K-12	约 65 (2)	—
RGO CNS8	100	> 400 nm, 193 mW/cm ²	<i>E. coli</i> K-12	—	约 -1.00
20% - BM/CN	100	> 420 nm, Xenon 300 W	<i>E. coli</i> DH5α	—	约 -0.50
g - C ₃ N ₄	50	> 420 nm	<i>S. aureus</i>	< 30	—

注: * 本研究制备的样品。

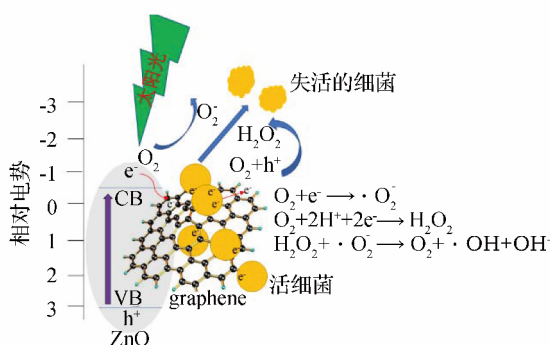


图 9 ZnO/graphene 在日光灯条件下杀菌机理示意图
Fig. 9 The bactericidal mechanism of ZnO/graphene under solar light

3 结 论

本研究以醋酸锌、尿素、沸石和石墨烯为原料, 采用均匀沉淀法分别制备了一系列 ZnO/stellerite、ZnO/graphene 催化剂。XRD、SEM 以及 N₂ 吸附的结果显示, 复合光催化材料中 ZnO 晶粒尺寸 (15.72 nm) 减小了约 30% 且团聚现象更加不明显; 与 ZnO/stellerite 相比, ZnO/graphene 的 S_{BET}

2.3 抗菌机理研究

在日光灯的紫外光激发作用下, 光电子从纳米 ZnO 的价带转移至导带, 在导带聚集的自由电子与纳米 ZnO 吸附的 H⁺、O₂ 等发生一系列光电反应, 生成具有强氧化性的 ROS。吸附在 ZnO 表面的细菌受到 ROS 攻击, 失去活性。graphene 与 ZnO 构筑的异质界面促进了 ZnO 自由电子快速转移到石墨烯表面, 这样会在两者之间形成一个稳定的电势差, 抑制电子-空穴的复合, 使量子效率和杀菌性能得到极大提升。此外, 石墨烯本体也可以利用其吸附的 H⁺、O₂ 等与得到的自由电子反应, 进一步生成 ROS, 促进三维结构催化剂 ZnO/graphene 的杀菌作用(图 9)。

(约 35.55 m²/g) 提高了 1.15 倍。UV-Vis 漫反射光谱分析表明, graphene 的负载使 ZnO/graphene 光响应扩展到可见光区域。在日光灯照射下对 *S. aureus* 的杀菌反应结果显示 ZnO/graphene 的杀菌性能与 ZnO/stellerite 相比有明显提高, 杀菌速率常数 k 是 ZnO/stellerite 的 1.31 倍。本试验制备的 ZnO/graphene 作为一种高效光催化材料在水体杀菌领域有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 江传春, 肖蓉蓉, 杨平. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(7): 12-16.
Jiang Chuanchun, Xiao Rongrong, Yang Ping. Research process of advanced oxidation processes in wastewater treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(7): 12-16.

[2] Cui Y, Li H, Hong W, et al. The effect of carbon content on the structure and photocatalytic activity of nano-Bi₂WO₆ powder [J]. Powder Technology, 2013, 247: 151-160.

[3] Huang J, Ho W K, Wang X. Metal-free disinfection effects

- induced by graphitic carbon nitride polymers under visible light illumination [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(33): 4338–4340.
- [4] Yu H, Quan X, Zhang Y, et al. Electrochemically assisted photocatalytic inactivation of escherichia coli under visible light using a ZnIn₂S₄ film electrode [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(14): 7599–7604.
- [5] Seven O, Dindar B, Aydemir S, et al. Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2004, 165(1/3): 103–107.
- [6] Wang W, Ng T W, Ho W K, et al. CdIn₂S₄ microsphere as an efficient visible-light-driven photocatalyst for bacterial inactivation: synthesis, characterizations and photocatalytic inactivation mechanisms [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, 129(3): 482–490.
- [7] Demirci S, Ustaoglu Z, Yilmazer G A, et al. Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper and zinc against a broad range of microorganisms [J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2014, 172(3): 1652–1662.
- [8] 王咚, 黄颖为. 还原氧化石墨烯/纤维素复合薄膜的制备及性能 [J]. *化工进展*, 2017, 36(5): 1838–1842. Wang Dong, Huang Yingwei. Preparation and properties of reduced graphene oxide/cellulose films [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(5): 1838–1842.
- [9] 邹得球, 马先锋, 刘小诗, 等. 石墨烯在相变材料中的研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(5): 1743–1754. Zou Deqiu, Ma Xianfeng, Liu Xiaoshi, et al. Research progress on graphene in phase change materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(5): 1743–1754.
- [10] 胡光武, 李曦, 张超灿. 石墨烯基复合电极在非对称超级电容器中的研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(8): 2978–2985. Hu Guangwu, Li Xi, Zhang Chaocan. Research progress of graphene-based composite electrodes in asymmetric supercapacitors [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(8): 2978–2985.
- [11] 王学文, 周力, 李峰. 还原氧化石墨烯负载极性面占优氧化锌对亚甲基蓝的光催化降解 [J]. *新型炭材料*, 2013, 28(6): 408–413. Wang Xuewen, Zhou Li, Li Feng. ZnO disks loaded with reduced graphene oxide for the photodegradation of methylene blue [J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(6): 408–413.
- [12] Wei B, Zhao W, Sun H, et al. Visible-light-driven enhanced antibacterial and biofilm elimination activity of graphitic carbon nitride by embedded Ag nanoparticles [J]. *Nano Research*, 2015, 8(5): 1648–1658.
- [13] Sundrarajan M, Ambika S, Bharathi K. Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using pongamia pinnata and their activity against pathogenic bacteria [J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26(5): 1294–1299.
- [14] Dagar A, Narula A K. Effect of ternary PEDOT/ZnO/Flyash-cenosphere photocatalyst on photo-degradation of methyl orange under visible light [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27: 12777–12785.
- [15] Chen G, Wang Y, Dai G, et al. Immobilization of flower-like ZnO on activated carbon fibre as recycled photocatalysts [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(12): 8227–8237.
- [16] Matos J, Montaña R, Rivero E. Influence of activated carbon upon the photocatalytic degradation of methylene blue under UV-Vis irradiation [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2015, 22(2): 784–791.
- [17] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723–1732.
- [18] Huang Y, Ho W, Lee S, et al. Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B-Ni-codoped TiO₂ solid and hollow microspheres for photocatalytic removal of NO [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 89(3): 398–405.
- [19] Sun Z, Yang Y, Zhang G, et al. The influence of carriers on the structure and photocatalytic activity of TiO₂/diatomite composite photocatalysts [J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26(2): 595–601.
- [20] Cheng X W, Meng Q Y, Chen J Y, et al. A facile route to synthesize mesoporous ZSM-5 zeolite incorporating high ZnO loading in mesopores [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 153(6): 198–203.
- [21] Fereshteh Z, Loghman-Estarki M R, Razavi R S, et al. Template synthesis of zinc oxide nanoparticles entrapped in the zeolite Y matrix and applying them for thermal control paint [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(2): 547–553.
- [22] 杨晓喻, 王超, 洪德雄, 等. 核壳结构氧化锌/石墨烯的光催化性能及机理研究 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2014, 44(8): 661–666. Yang Xiaoyu, Wang Chao, Hong Dexiong, et al. Photocatalytic activity of ZnO/graphene core-shell structure

- and its mechanism study [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2014, 44(8): 661–666.
- [23] Azimi Y, Thompson I P. Phosphorus depletion as a green alternative to biocides for controlling biodegradation of metalworking fluids [J]. *Environmental Science & Technology* 2017, 51(10): 5695–5702.
- [24] 孙诗萌, 刘建军, 左胜利, 等. 新型 $(\text{NH}_4)_2\text{Er}_5\text{F}_{17}/\text{TiO}_2$ 复合可见光催化剂的制备及光催化活性研究 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2016, 43(2): 41–47.
Sun Shimeng, Liu Jianjun, Zuo Shengli, et al. Preparation and photocatalytic activity of a novel $(\text{NH}_4)_2\text{Er}_5\text{F}_{17}/\text{TiO}_2$ composite visible light photocatalyst [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2016, 43(2): 41–47.
- [25] 秦海涛, 吉美武, 岳林林, 等. 片状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可见光响应催化剂的热聚合法制备及光催化活性 [J]. *广州化工* 2015, 43(8): 80–81.
Qin Haitao, Ji Meiwu, Yue Linlin, et al. Synthesis of flake-like visible-light-responsive $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst via a thermal-polymerization process and its photocatalytic activity [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(8): 80–81.
- [26] 赵萍, 汪淑廉, 张欣欣, 等. 热解法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及其可见光降解有机污染物 [J]. *三峡大学学报: 自然科学版* 2015, 37(6): 104–109.
Zhao Ping, Wang Shulian, Zhang Xinxin, et al. Pyrolysis synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation [J]. *Journal of China Three Gorges University: Natural Sciences* 2015, 37(6): 104–109.
- [27] Sawai J, Shiga H, Kojima H. Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2001, 71(2/3): 211–218.
- [28] Liu C, Kong D, Hsu P C, et al. Rapid water disinfection using vertically aligned MoS_2 nanofilms and visible light [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(12): 1098–1104.
- [29] Herrmann J M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 115–129.
- [30] Carré G, Hamon E, Ennahar S, et al. TiO_2 photocatalysis damages lipids and proteins in *Escherichia coli* [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2014, 80(8): 2573–2581.
- [31] Suanon F, Sun Q, Li M, et al. Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2017, 321: 47–53.
- [32] Wang W, Yu J C, Xia D, et al. Graphene and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets cowrapped elemental $\alpha\text{-Sulfur}$ as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light [J]. *Environmental Science & Technology* 2013, 47(15): 8724–8732.

(责任编辑: 李朝雯)