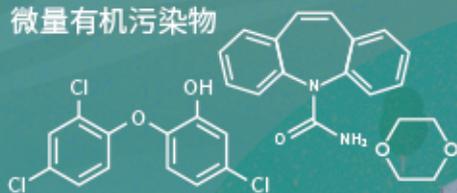


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路
王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

污水达标排放

下游城市水源地

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
 城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
 污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

北京大气 PM_{2.5} 载体金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
 京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
 天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
 南京市大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
 汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
 西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沫, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
 气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
 基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
 石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
 基于光化学指数的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
 基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
 基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
 中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
 北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
 工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
 基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
 基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
 基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
 大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
 不同流域水陆过渡带磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
 基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
 长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
 渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
 太湖流域上游南苕溪水体夏季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡廷江 (2826)
 低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
 覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
 圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
 两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
 铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
 CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
 海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 牟诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
 超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
 典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
 印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
 短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
 厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
 市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
 不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
 宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
 温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
 小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
 农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
 汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
 调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
 S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
 连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
 嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
 冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤祿, 蒋敏, 宋琪 (3063)
 罗红霉素对大型溛生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
 中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
 《环境科学》征订启事 (2698) 《环境科学》征稿简则 (2712) 信息 (3027, 3055, 3073)

pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑

杨利伟¹, 刘丽君^{1,2}, 夏训峰², 朱建超², 高生旺^{2*}, 王洪良², 王书平²

(1. 长安大学建筑与工程学院, 西安 710000; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 通过简易的高温煅烧和共沉淀方法成功制备出 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料, 通过 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-Vis、BET 和光电流等检测手段对其进行表征, 并探究了该复合材料在模拟可见光照射下对 10 mg·L⁻¹ 磺胺甲噁唑的降解效果。结果表明, 当银单质的负载比例为 5% 时, pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料对磺胺甲噁唑的降解效果最佳。与 pg-C₃N₄、BiOBr 单体和二元复合材料 pg-C₃N₄/BiOBr 相比, pg-C₃N₄/BiOBr/Ag(5%) 光催化降解磺胺甲噁唑的效果显著提升, 在 30 min 内降解率几乎接近 100%, 反应速率常数(0.210 1 min⁻¹) 是 pg-C₃N₄/BiOBr 的 13.15 倍。通过自由基猝灭实验, 证明在光催化降解过程中, 起主要作用的活性物质是空穴(h⁺)、超氧自由基(·O₂⁻)和单线态氧(¹O₂), 其中, 超氧自由基(·O₂⁻)贡献最大。对 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 进行多次循环实验, 证明合成的材料具有良好的循环稳定性, 应用前景良好。

关键词: 磺胺甲噁唑; 光催化; 氮化碳; 溴氧化铋; 银

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2896-12 DOI: 10.13227/j.hjkk.202009213

Preparation of pg-C₃N₄/BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole

YANG Li-wei¹, LIU Li-jun^{1,2}, XIA Xun-feng², ZHU Jian-chao², GAO Sheng-wang^{2*}, WANG Hong-liang², WANG Shu-ping²

(1. College of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710000, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: A pg-C₃N₄/BiOBr/Ag composite was successfully prepared by simple high-temperature calcination and co-precipitation methods. The composite was characterized by means of XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis, BET, and photocurrent analyses alongside other detection methods, and the degradation of 10 mg·L⁻¹ sulfamethoxazole was investigated under simulated visible light irradiation. The results showed that the pg-C₃N₄/BiOBr/Ag composite had the best degradation effect on sulfamethoxazole when the loading ratio of silver was 5%. Compared with pg-C₃N₄, BiOBr monomer, and pg-C₃N₄/BiOBr composite, the photocatalytic degradation effect of the pg-C₃N₄/BiOBr/Ag (5%) was significantly improved, and the degradation rate was almost 100% within 30 min. The reaction rate constant (0.210 16 min⁻¹) was 13.15 times that of pg-C₃N₄/BiOBr. Through radical quenching experiments, it was shown that the main active substances in the photocatalytic degradation were holes (h⁺), superoxide radicals (·O₂⁻), and singlet oxygen (¹O₂), among which superoxide radicals (·O₂⁻) contributed the most. Cyclic tests of pg-C₃N₄/BiOBr/Ag showed that the synthesized material has good recyclability and application prospects.

Key words: sulfamethoxazole; photocatalytic; carbon nitride; BiOBr; Ag

近年来,由于生产生活中人们对抗生素的不合理使用,越来越多的水环境系统中被检测出抗生素药品残留,抗生素药品造成的水环境污染正通过各种途径威胁人类生命健康和整个生态环境的安全。水生环境中的抗生素除了可以通过水源水直接进入人体,还会通过食物链的浓缩作用最终进入体内,长期作用于人体导致抗药细菌和抗药基因的出现。

磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)作为磺胺类药物的一种,在临床上常用于治疗尿路感染、呼吸道感染、肠道感染和沙门氏菌感染等,也可用于预防流行性脑膜炎。据资料统计,不同水体环境中均检测到了磺胺甲噁唑的存在。Benotti等^[1]在美国19个饮用水处理厂均检测出磺胺甲噁唑的浓度为12 ng·L⁻¹。Yang等^[2]对我国珠江水系的3条河流以及

附近4个污水处理厂出水的15种抗生素指标进行了检测,发现磺胺甲噁唑在枯水期的浓度范围为1.39~157 ng·L⁻¹。磺胺甲噁唑在水环境中难以彻底去除,并可以通过生物富集作用在人体或者其他生物体内积累。已有研究表明,磺胺甲噁唑会影响人体正常菌群从而引起过敏,当累积到一定程度可能会损害人体肾脏^[3]。磺胺甲噁唑耐药性所引起的全球风险远高于其对生物体的直接毒害作用,有研究

收稿日期: 2020-09-21; 修订日期: 2020-12-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD080140103, 2018YFE0103800)

作者简介: 杨利伟(1971~),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制、海绵城市与雨水管理, E-mail: 408802216@qq.com

* 通信作者, E-mail: gaosw@caes.org.cn

表明磺胺类药品的耐药性比其他抗生素的数倍^[4]。因此亟待寻求高效、安全的处理方法来解决磺胺类抗生素类有机物。

光催化氧化是一种绿色和可持续的高级氧化技术。光催化氧化主要利用太阳能,以催化剂为基础进行反应,目前已经应用于水体净化、空气净化和新能源等多个领域,有着广阔的发展前景。但是光催化材料由于禁带宽度过宽只能利用部分太阳光和电子-空穴易复合等缺点制约了其进一步的发展。因此,针对光催化材料进行改性,扩大光催化材料对光能的利用范围和提高空穴-电子对的传输与分离效率是提高光催化反应效率的关键。氮化碳材料是一种非金属半导体材料,通常由含氮的前驱体直接缩合而成,其拥有独特的二维结构、化学性质稳定、无毒无害和价廉易得,成为广大研究者经常使用的光催化材料之一。但是,氮化碳也存在光生电子-空穴对复合快速、比表面积小、对可见光利用范围有限等缺点^[5]。已有研究对氮化碳材料进行了改性,包括单质掺杂^[6]、化合物复合^[7]、贵金属沉积^[8]和微观调控^[9]等,本实验基于前人对氮化碳材料的改性研究,为了使复合材料的耦合更为紧密,笔者选用质子化 g-C₃N₄ (pg-C₃N₄) 为基底,复合其他材料进一步提高 pg-C₃N₄ 光催化性能^[10]。

本研究采用高温煅烧-共沉淀法的方法将 pg-C₃N₄ 和 BiOBr 二者复合,同时采用光照还原的方法将 Ag 负载在复合材料表面,首次制备出新型 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料,以磺胺甲噁唑(SMX)为研究底物,通过降解 SMX 来研究新型复合材料的光催化性能及不同因素对材料降解的影响,同时探究光催化材料的反应机制以及循环稳定性。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

本实验药品除乙腈为色谱纯,其它均为分析纯。磺胺甲噁唑(C₁₀H₁₁N₃O₃S)和 EDTA-2Na 购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。三聚氰胺、盐酸(HCl)、五水硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O]、乙二醇(C₂H₆O₂)、溴化钾(KBr)、无水乙醇(CH₃CH₂OH)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钾(KNO₃)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、抗坏血酸、异丙醇[(CH₃)₂CHOH]、叠氮化钠(NaN₃)、乙酸(CH₃COOH)和硝酸银(AgNO₃)购自国药集团化学试剂有限公司。氯化钠(NaCl)购自北京化学工业集团有限责任公司。无水硫酸钠(Na₂SO₄)购自上海沪试实验器材股份有限公司。乙腈(CH₃CN)购自德国

Merck 化学试剂有限公司。二氧化钛(TiO₂)购自德国赛公司。

1.2 光催化材料的制备

1.2.1 pg-C₃N₄ 的制备

本实验采用高温煅烧的方法制备 g-C₃N₄,首先称取一定量的三聚氰胺置于坩埚中,然后将坩埚盖置于马弗炉中,控制马弗炉的升温速度为 10℃·min⁻¹,当温度升至 550℃时保持此温度 4 h,待马弗炉温度自然冷却至室温后将材料取出并用研钵充分研磨,得到淡黄色细腻粉末即为 g-C₃N₄。将得到的 g-C₃N₄ 称取 3 g 置于 60 mL 浓盐酸中搅拌 0.5 h,经过盐酸处理的 g-C₃N₄ 分别用纯水和乙醇清洗若干遍,用 3 500 r·min⁻¹ 离心机离心后置于 80℃ 的烘箱中直至烘干,得到的物质即为 pg-C₃N₄。

1.2.2 pg-C₃N₄/BiOBr 的制备

称取 5 mmol(2.425 g)的五水合硝酸铋置于烧杯中,然后加入 40 mL 乙二醇,将烧杯超声至五水合硝酸铋溶解完全,此为 A 溶液。将一定量 pg-C₃N₄ 和 5 mmol(0.6 g) KBr 置于另一烧杯中并加入 40 mL 纯水,搅拌至 KBr 完全溶解,此为 B 溶液。将 A 溶液缓慢加入置于磁力搅拌器上的 B 溶液,将混合后的溶液置于磁力搅拌器上继续搅拌 3 h,搅拌结束后通过离心得到固体,分别用纯水和乙醇清洗 3 遍,最后置于 80℃ 烘箱中烘干,得到的物质即为 pg-C₃N₄/BiOBr,命名其为 pgB。通过此种方法,合成了二元复合材料 pg-C₃N₄/BiOBr 和 BiOBr 材料。

1.2.3 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 的制备

本实验采用原位沉淀的方法合成 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料。首先称取 0.5 g 的二元复合材料 pg-C₃N₄/BiOBr 加入到 4 个不同试管中,各加入 25 mL 纯水搅拌均匀,随后分别加入 25 mL 不同浓度的 AgNO₃ 水溶液,置于黑暗中搅拌 30 min 后放于可见光下边搅拌边照射,最后离心,清洗和烘干得到银负载比例分别为 1%、5%、10% 和 15% 的复合材料,在这里将它们命名为 1%-pgBA、5%-pgBA、10%-pgBA 和 15%-pgBA。

1.3 光催化材料的表征

本实验采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)来分析材料的晶体结构,扫描电子显微镜(X-ray spectrometer, SEM)来观察物质表面的微观形貌,透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)来分析材料的超微结构,并且将其与 X 射线能谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)结合,从而对元素在样品中的分布进行表征, X 射线光电谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)来获得待测样品的化学结构和元素价态等有关参数,

紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis diffuse reflection spectrum, UV-vis DRS) 来研究固体光催化剂的光吸收性能, 比表面积测试法 (Barrerr-Emmett-Teller, BET) 来得到待测样品的比表面和样品孔的容积、孔径的分布情况, 光电流响应测试 (photocurrent response) 来表征电子-空穴分离效率, 电子顺磁共振 (Electron spin resonance, ESR) 来分析待测样品在光催化降解过程中产生的自由基。

1.4 光催化降解反应及测试方法

光催化降解反应以 SMX ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为目标污染物, 在 500 W 氙灯下进行, 同时配置 420 nm 滤光片模拟可见光条件. 将一定量的光反应材料置于 50 mL 石英玻璃试管中, 加入 50 mL 目标污染物和磁子, 将试管放入光反应仪, 在黑暗的状态下搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡, 然后打开模拟可见光进行光催化反应. 在整个光催化反应过程中, 用一次性注射器选取不同时间间隔的反应样品 1.5 mL, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜过滤后装入色谱小瓶留待检测 SMX 的浓度。

实验中使用高效液相色谱仪 (HPLC) 测定磺胺甲噁唑的浓度, 配备的色谱柱型号是 ZORBAX Eclipse XDB-C18 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$). 详细的实验参数如下: 柱温 30°C , 流动相采用乙腈和 0.1% 的甲酸, 两者的体积比为 3:7, 流速为 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 紫外检测的波长为 265 nm, 进样量 $10 \mu\text{L}$, 出峰时间为 3.10 min。

2 结果与讨论

2.1 光催化材料表征结果

2.1.1 Zeta 电位分析

为了表征所制备材料的表面电势, 进行了 Zeta 电位分析. 从图 1 可以看到 BiOBr、 $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面电势分别为 -9.02 、 40.35 和 -11.75 mV , 这说明, 经过盐酸溶液处理之后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的表面电势由负的变为正的, 这与文献 [11] 中的报道一致. 由于静电引力作用, 质子化后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{pg-C}_3\text{N}_4$) 更易与带相反电荷的 BiOBr 结合, 这将有利于 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 复合材料的形成, 从而提高光催化效果。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为不同光催化材料的 X 射线衍射谱图. 从中可以看出, $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 单体的衍射特征峰与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的标准卡片 (JCPDS87-1526) 相一致, 在 13.24° 和 27.3° 时对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 标准卡片的 (100) 和 (002) 晶面 [12]. BiOBr 单体的衍射特征峰分别在 10.9° 、 25.2° 、 31.7° 、 32.2° 、 39.4° 、 46.2° 、 57.1° 和 76.7°

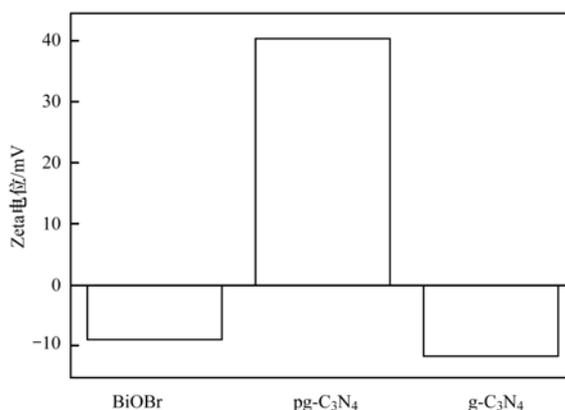


图 1 BiOBr、 $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Zeta 电势

Fig. 1 Z-potential of the BiOBr, $\text{pg-C}_3\text{N}_4$, and $\text{g-C}_3\text{N}_4$

时对应 BiOBr 标准卡片 (JCPDS09-0393) 的 (001)、(101)、(102)、(110)、(112)、(200)、(212) 和 (310) 晶面 [13]. 在二元复合材料 (pgB) 和不同银负载比例的三元材料衍射谱图中均未发现 $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 的衍射特征峰, 这可能是由于 $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 在复合物中占的比例较少并且在复合物中分布比较均匀所导致 [14]. 与二元复合材料 (pgB) 的衍射谱图相比, 负载了不同比例银的三元复合材料在 44.3° 处的衍射特征峰对应 Ag 单质的 (200) 晶面 [15], 并且可以看出, 随着负载银比例的增加, 银的特征峰强度也在增加 [16, 17]. $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 衍射谱图中杂峰较少, 说明合成的催化剂纯度较高; 衍射峰的峰型比较尖锐, 表明合成材料的结晶度较好。

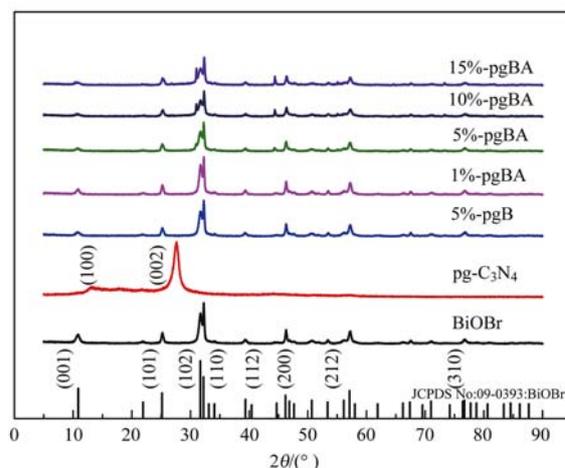


图 2 光催化材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of the photocatalytic materials

2.1.3 SEM 和 TEM 分析

图 3(a) ~ 3(c) 分别为 BiOBr、 $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 和 5% pgB 的 SEM 表征图像, 图 3(d) ~ 3(f) 为 5% pgBA 的 SEM 表征图像. 从表征结果可以看出, BiOBr 呈现出 3D 立体球状结构 [图 3(a)]; $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 呈现出多层的薄片状结构 [图 3(b)], 但材料并非紧密团聚成一团, 而是存在许多空隙; 图 3(c) 为 BiOBr 和

pg-C₃N₄ 最佳复合比例下的二元复合材料 5% -pgB, 可以明显看到复合材料的主体结构 with BiOBr 单体类似, 呈现 3D 球状, 猜测这是因为 BiOBr 材料所占比例较多造成的, 同时可以看到材料主体上零星分布着薄片状的 pg-C₃N₄ 材料; 从图 3(d) ~ 3(f) 同样可

以看出 5% -pgBA 材料有着与 BiOBr 主体结构相似的 3D 球状, 同时表面也可以观察到分布有薄片状的 pg-C₃N₄ 材料, 但是无法明显看出负载的 Ag, 猜测这也是因为 BiOBr 材料占比较多造成的, Ag 单质只占材料主体的很小一部分。

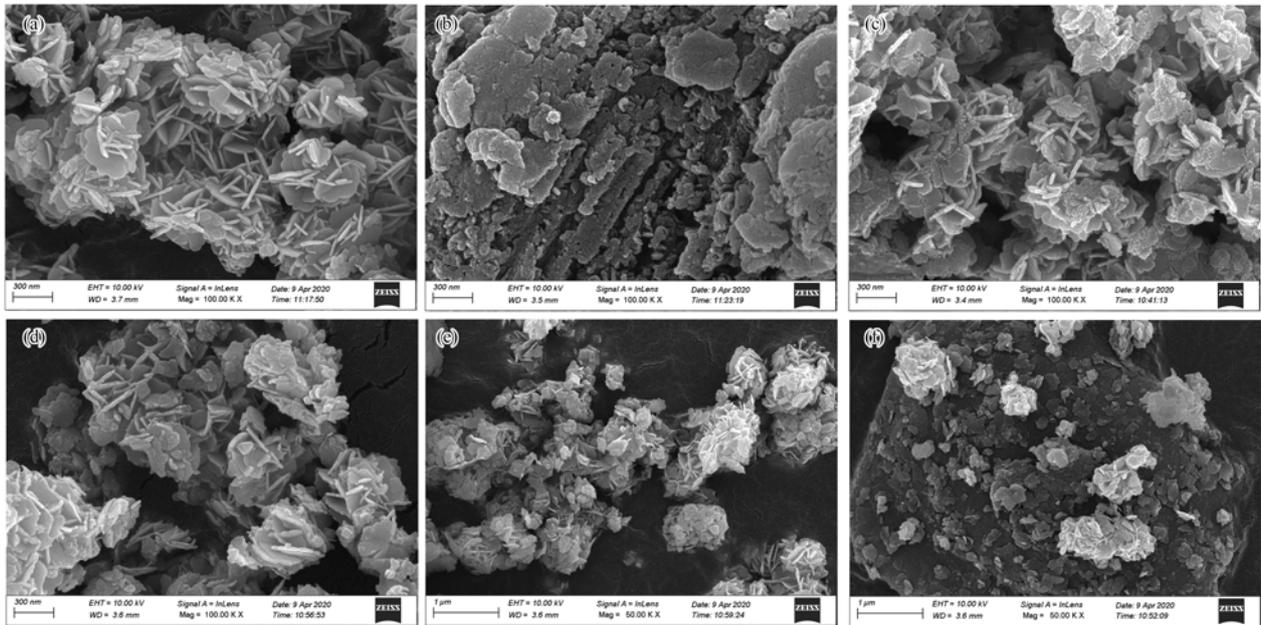


图 3 光催化材料的 SEM 表征

Fig. 3 SEM images of photocatalytic materials

图 4 分别为 BiOBr、pg-C₃N₄、5% -pgB 和 5% -pgBA 的 TEM 表征图像, 表征结果反映二元复合材料、三元复合材料合成成功, 5% -pgB 的 TEM 图像显示片状的 pg-C₃N₄ 紧密的复合在 BiOBr 上, 5% -pgBA 的 TEM 图像显示有较小粒径的 Ag 单质负载在复合材料的表面。

图 5 为 5% -pgBA 的 EDS 表征图像, 可以观察

到元素 Br、O、Bi、C、N 和 Ag 共 6 种元素均匀地分布在制备的复合材料 5% -pgBA 表面, 表明 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料复合良好, 证明了 pg-C₃N₄、BiOBr 和 Ag 这 3 种物质共同存在, 与 XPS 表征结果相一致。

2.1.4 XPS 分析

图 6 分别为复合材料 5% -pgBA 的 XPS 总谱图以及组成元素 Bi、O、Br、C、N 和 Ag 的高分辨能谱图。图 6(b) 对应 Br 3d 的轨道谱图, 可以看出, 在 68.2 eV 和 69.2 eV 处有两个明显特征峰, 分别对应 Br 3d_{5/2} 和 Br 3d_{3/2}^[18]。图 6(c) 图对应 O 1s 的轨道谱图, 可以看出, 在结合能分别为 529.7 eV 和 531.6 eV 时有两个吸收特征峰, 其中当结合能为 529.7 eV 时属于晶格氧原子 (Bi—O), 在结合能为 531.6 eV 时属于表面吸附氧 (如表面·OH 基团或者 O₂)^[7]。图 6(d) 图对应 Bi 4f 的轨道谱图, 在结合能为 159.2 eV 和 164.5 eV 处存在两个吸收特征峰, 这两个特征峰之间结合能相差 5.3 eV, 这表明在复合物中 Bi 的存在形式是 Bi³⁺, 这与文献[19]的报道一致。其中结合能为 159.2 eV 的特征峰对应元素铋的 Bi 4f_{7/2}, 结合能为 164.5 eV 的特征峰对应元素铋的 Bi 4f_{5/2}。图 6(e) 为 C 1s 的高分辨能谱图, 在结合能为 284.7 eV 时对应 C—C 键, 在结合能为 287.1 eV 时对应和 sp² 杂

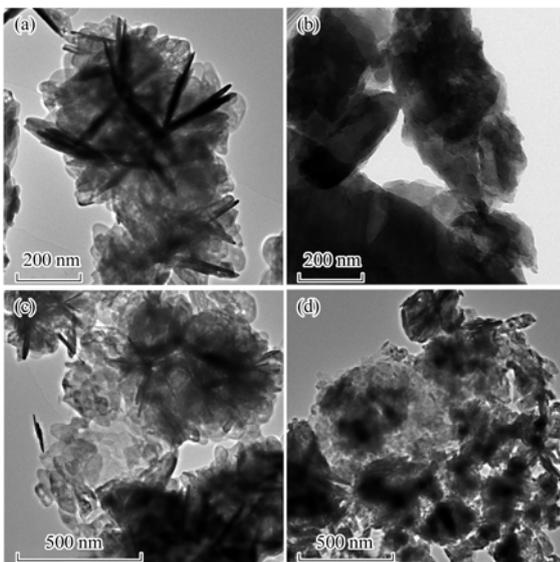


图 4 光催化材料的 TEM 表征

Fig. 4 TEM images of the photocatalytic materials

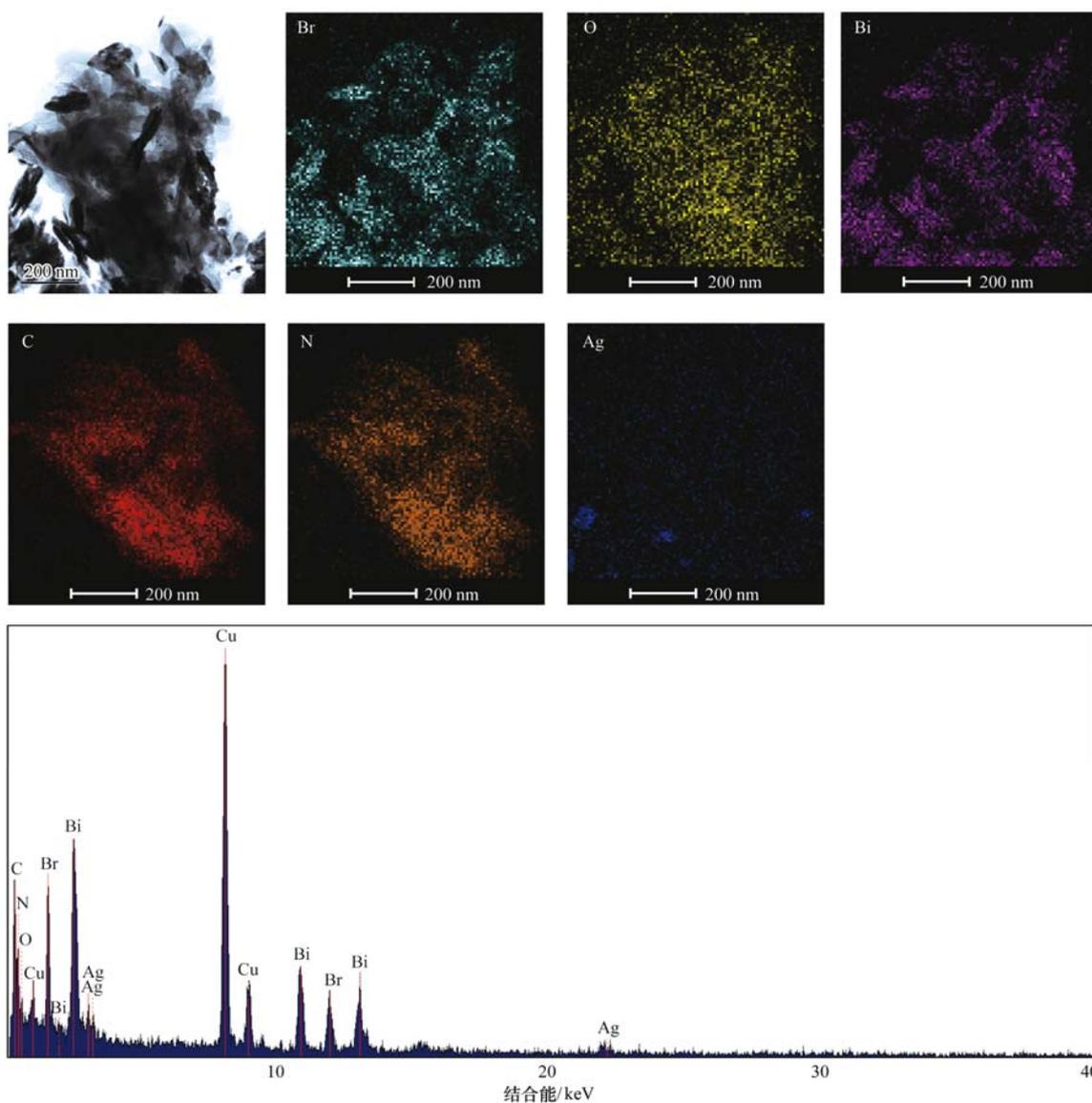


图 5 5%-pgBA 的 EDS 图

Fig. 5 EDS image of the 5%-pgBA

化的结合碳(C=N)^[20]. 图 6(f) 为 N 1s 的高分辨能谱图, 在结合能分别为 398.3、399.1 和 400.6 eV 处对应 pg-C₃N₄ 中 sp² 杂化的芳香类 C=N—C^[21]、N—(C)₃ 以及 C—N—H^[22]. 在图 6(g) 中, Ag 3d 在结合能分别为 367.7 eV 和 373.7 eV 处有两个吸收峰, 分别对应银元素的 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2}, 表明在三元复合物中银的存在形式是银单质(Ag⁰)^[23].

2.1.5 UV-vis DRS 分析

图 7 分别为 BiOBr、pg-C₃N₄、pgB 以及不同银负载比例的三元复合材料(1%-pgBA、5%-pgBA、10%-pgBA 和 15%-pgBA) 的紫外-可见漫反射光谱图与能隙图. 通过图 7 可以分析不同复合材料的光吸收性能以及能带结构. 从中可以看出, 1%-pgB、5%-pgBA、10%-pgBA 和 15%-pgBA 对紫外光的吸收性能有所提高, BiOBr 单体的吸收边界为 434 nm,

复合材料的吸收边界相较于 BiOBr 单体均有红移现象发生, 其中, pgB 有较小幅度红移. 5%-pgBA、10%-pgBA 和 15%-pgBA 不仅对紫外光的吸收性能明显提高, 对于可见光的吸收也有明显地提高. 结合材料的紫外-可见漫反射光谱图, 可以根据公式(1)^[24] 计算出不同光催化样品的带隙宽度:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中, α 为吸收系数, A 为材料特征常数, h 为普朗克常量, E_g 为带隙宽度, v 为吸收光频率, n 值的选取与材料的跃迁形式有关, 这里的跃迁形式为间接跃迁, 所以 n 取 4^[25]. 以 $(\alpha hv)^{1/2}$ 为纵轴, hv 为横轴做材料的能隙图, 曲线的切线与 X 轴的交叉点即为所求材料的禁带宽度. 所有材料的禁带宽度如图 7(b) 所示. BiOBr 的禁带宽度为 2.72 eV, pg-C₃N₄ 的禁带宽度为 2.40 eV, 二元复合材料的禁带宽度为 2.60

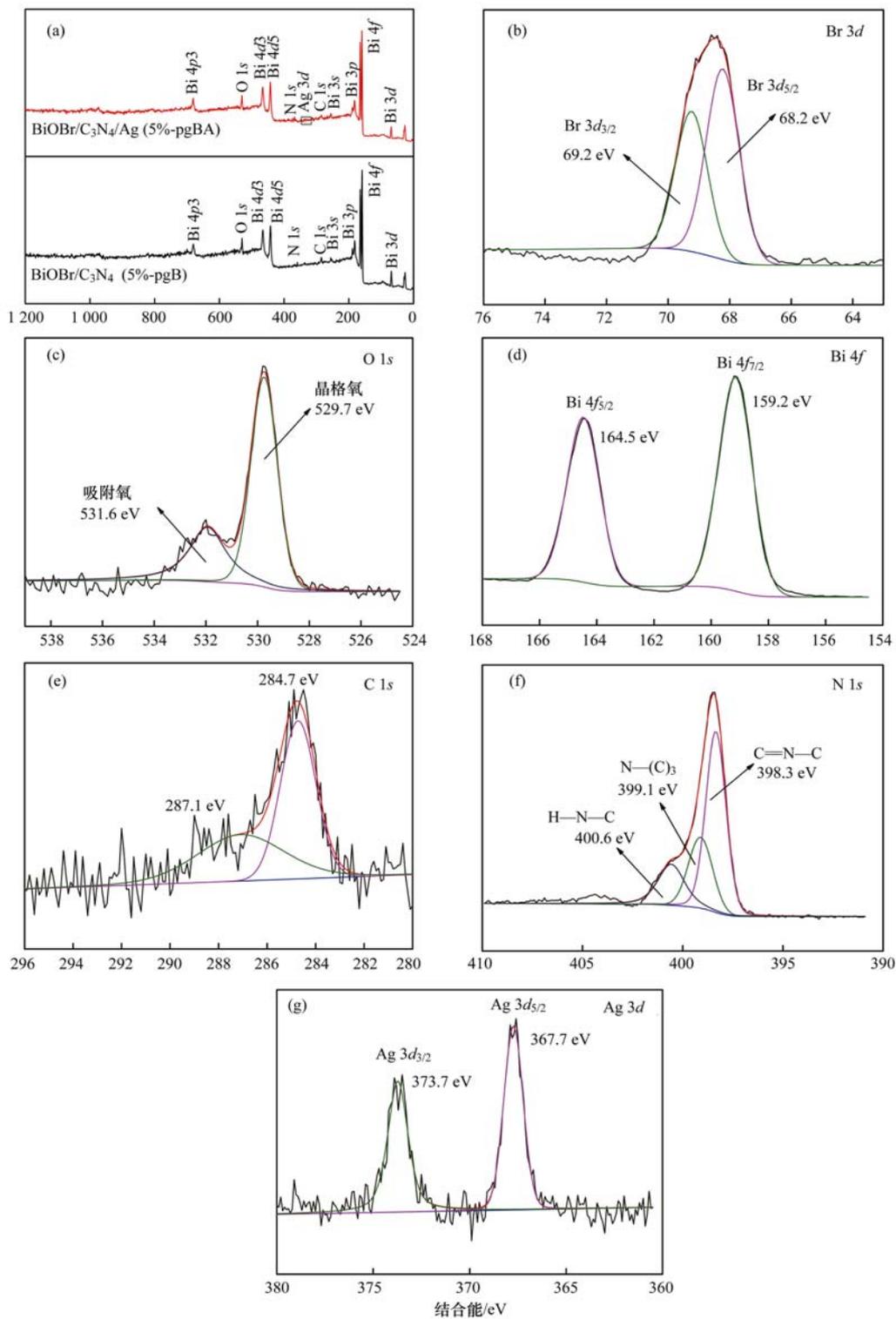


图 6 光催化材料的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of the photocatalytic materials

eV, 当 Ag 的负载比例小于 10% 时, 随着负载加大, 禁带宽度逐渐变小. 这说明, Ag 单质的加入明显减小了材料的带隙宽度, 使材料在可见光下更易被激发, 从而提高光催化性能.

2.1.6 BET 分析

图 8 分别为 BiOBr、pg-C₃N₄、二元复合材料 (pgB) 和三元复合材料 (5%-pgBA) 的氮气吸附-脱

附曲线和孔径分布. 其中图 8 (a) 的氮气吸附-脱附曲线与国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的 IV 型等温线相吻合, 这说明了 BiOBr、pg-C₃N₄、5%-pgB 和 5%-pgBA 材料均属于介孔结构. 表 1 为 BiOBr 单体、pg-C₃N₄ 单体以及 5%-pgB 和 5%-pgBA 的比表面积、孔容积及孔径情况统计. 从中数据可知, 相较于 BiOBr、pg-C₃N₄ 和二元复合材料, 三元复合材料

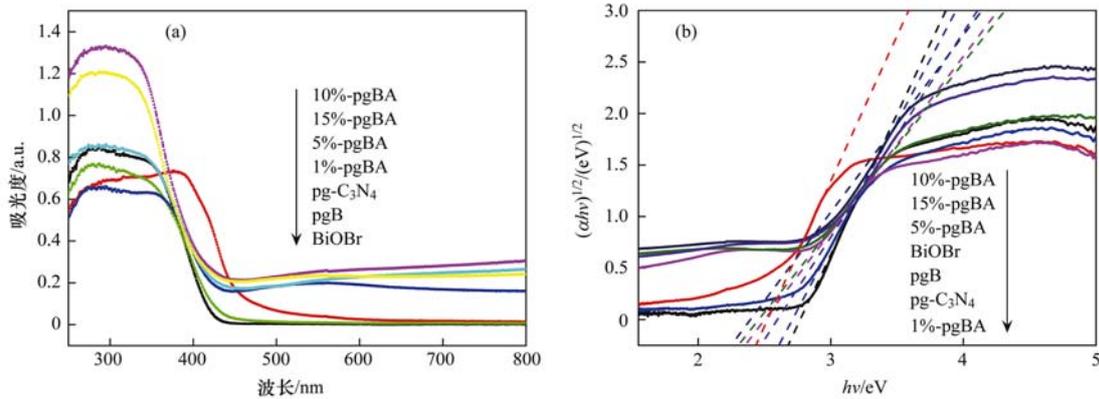


图7 合成材料的紫外-可见漫反射图谱与能隙图

Fig. 7 UV-vis adsorption spectra and the band gap of the synthetic materials

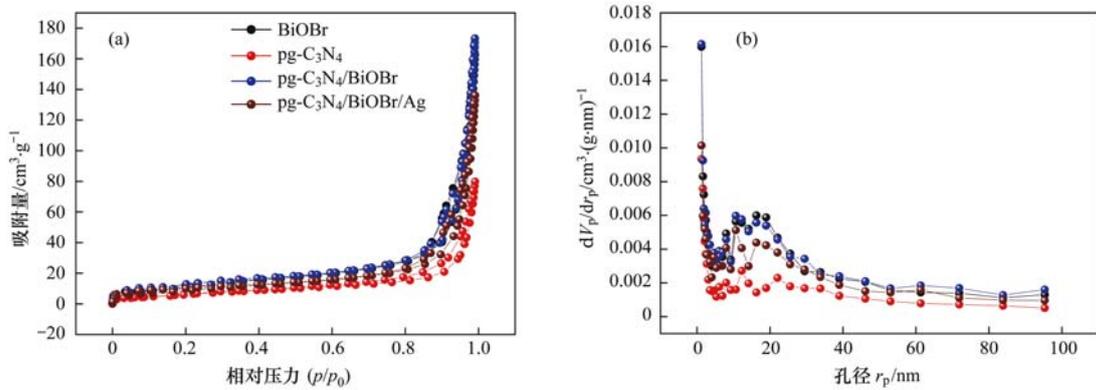


图8 合成材料的氮气吸附-脱附曲线与孔径分布

Fig. 8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution curves of the synthetic materials

的比表面积没有显著增加,这说明复合材料在光催化效率方面显著提升并不完全是因为材料比表面积的增加,三元材料光催化效率的提升可能是由于负载银之后银离子的等离子共振效应^[26].

表1 复合前后比表面积、孔容和孔径比较

Table 1 Comparison of specific surface area, pore volume, and pore diameter before and after recombination

样品	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	孔径/nm
BiOBr	39.096	0.251 1	25.691
pg-C ₃ N ₄	25.513	0.122 0	19.122
pg-C ₃ N ₄ /BiOBr	41.417	0.265 5	25.637
pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag	32.304	0.207 0	25.633

2.1.7 光电流分析

图9为BiOBr、pg-C₃N₄和pgB以及不同银负载比例的三元复合材料(1%-pgBA、5%-pgBA、10%-pgBA和15%-pgBA)的光电流测试结果.结果显示,BiOBr单体和pg-C₃N₄单体的光电流响应强度较小,这说明两者的电子-空穴分离效率比较低.而复合材料的光电流响应强度均有明显增加,其中,负载银之后的三元材料光电流相应强度均大于二元复合材料的相应强度.5%-pgBA的光电流响应强度约为

BiOBr的8.34倍,pg-C₃N₄的6.45倍,5%-pgB的1.70倍.当银的负载比例小于10%时,随着银单质负载比例的增加,光电流响应强度增加,但当负载比例继续增加(15%),光电流响应强度不增反降,这可能是由于:①银负载比例增加会导致负载银颗粒过大,覆盖材料表面的活性位点,影响电荷转移速率,对光的利用率下降^[27];②过量的银促进了光生载流子复合^[28].

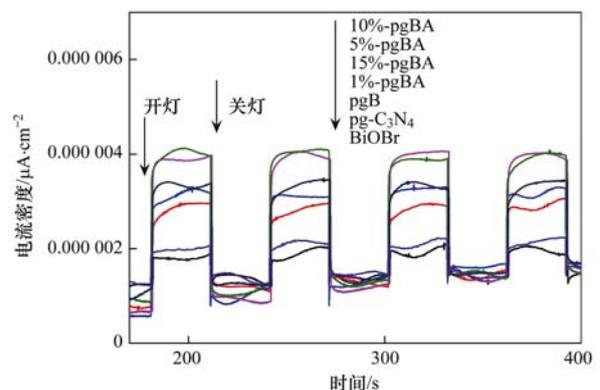


图9 光催化材料的光电流

Fig. 9 Transient photocurrent responses of the photocatalytic materials

2.2 光催化研究结果

为了研究制备材料 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 在模拟可见光下对磺胺甲噁唑的光催化降解效果,以 10 mg·L⁻¹ 的 SMX 为降解底物,分别选用 BiOBr、pg-C₃N₄、pgB、1% -pgBA、5% -pgBA、10% -pgBA 和 15% -pgBA 为光催化材料,在 500 W 模拟可见光照射下,进行了光催化降解实验.同时,为了比较制备的催化剂与商用 TiO₂ 催化剂在降解 SMX 性能上的优劣,在相同实验条件下,以 TiO₂ 为催化剂进行光催化降解实验.反应时间为 90 min,包括 30 min 黑暗条件下的吸附过程,吸附结果如图 10(c) 所示,吸附量不到 15%.研究发现材料降解过程符合伪一级动力学方程,可以根据公式(2)计算速率常数:

$$\ln(c_0/c) = kt \quad (2)$$

式中, t 为反应时间, min; k 为一级动力学常数; c_0 为 SMX 的初始浓度, mg·L⁻¹; c 为反应时间为 t 时 SMX 的浓度, mg·L⁻¹.

从图 10 可以看到,在不投加光催化剂时,光照对污染物几乎没有任何降解效果,pg-C₃N₄ 单体和 BiOBr 单体在 60min 时降解率分别为 25% 和 7.1%. pg-C₃N₄/BiOBr (pgB) 在 60 min 的降解率为 62%. 掺

杂单质银之后,1% -pgBA、5% -pgBA、10% -pgBA 和 15% -pgBA 的降解率分别 74%、99%、99% 和 99%. 其中,5% -pgBA、10% -pgBA 和 15% -pgBA 降解效果提高明显,在 30 min 时 5% -pgBA、10% -pgBA 和 15% -pgBA 的降解率均接近 100%,5% -pgBA 掺杂银最少,从经济角度及效率综合考虑,采用 5% -pgBA 进行后续的光催化实验.

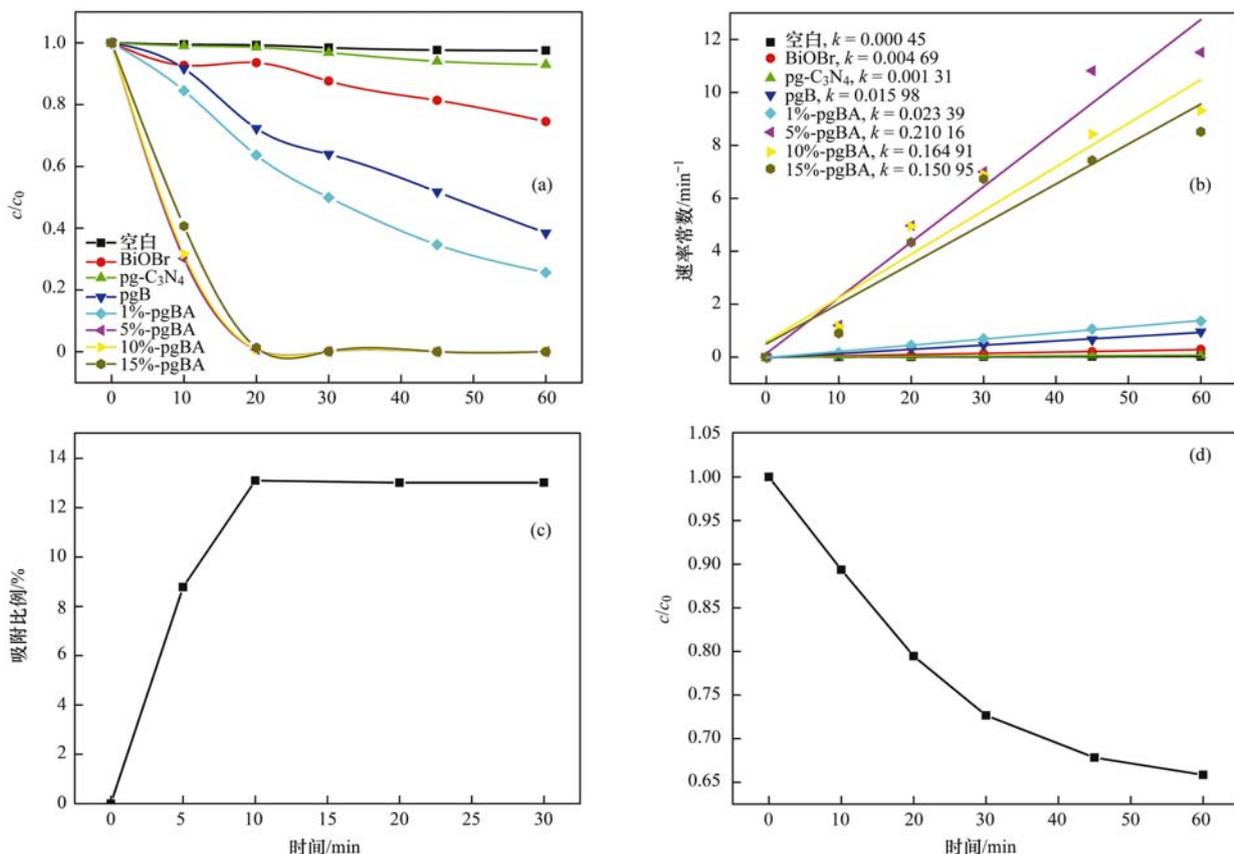
5% -pgBA 的降解速率常数分别是 pg-C₃N₄ 和 BiOBr 的 121.5 倍和 44.2 倍,是 pgB 的 13.15 倍.这说明掺杂了单质银之后光催化效果提高显著.这可能是由于银的电子捕获作用及其表面产生的等离子体共振效应.

图 10(d) 显示了相同反应条件下, TiO₂ 降解 SMX 的效果,反应 60 min 后, TiO₂ 的降解率仅有 34%,远低于负载银之后的降解率,证明制备的 5% -pgBA 降解 SMX 的效果优于商用 TiO₂.

2.3 不同影响因素分析

2.3.1 催化剂投加量对光催化降解磺胺甲噁唑的影响

图 11 显示了投加不同量 5% -pgBA 复合材料对降解磺胺甲噁唑的影响.从中可以看出,不添加催化

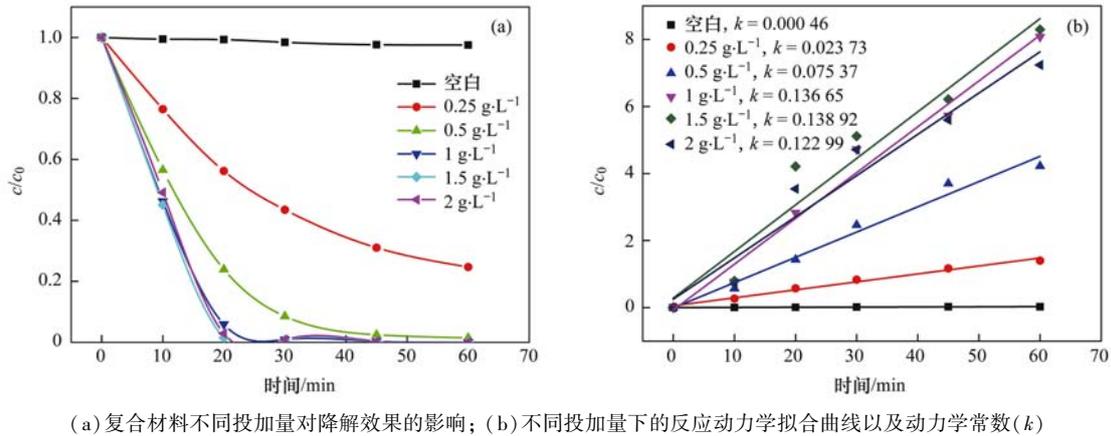


[5% -pgBA] = 1.0 g·L⁻¹, [TiO₂] = 1.0 g·L⁻¹, [SMX] = 10 mg·L⁻¹; (a) 催化剂在可见光下对磺胺甲噁唑 (SMX) 的降解;

(b) 不同催化剂的反应动力学拟合曲线以及动力学常数 k ; (c) 5% -pgBA 对 SMX 的吸附; (d) TiO₂ 对 SMX 的降解

图 10 催化剂对磺胺甲噁唑的降解

Fig. 10 Degradation of sulfamethoxazole by the catalyst



(a) 复合材料不同投加量对降解效果的影响; (b) 不同投加量下的反应动力学拟合曲线以及动力学常数(k)

图 11 探究催化剂最佳投加量

Fig. 11 Explore the optimum catalyst dosages

剂的空白组中 SMX 几乎没有降解; 在 30 min 时, 当催化剂浓度从 $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐加大至 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解率从 56% 提高至接近 100%, 此时催化剂材料与污染物之间的接触面积是决定降解率的关键因素; 当催化剂浓度从 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 继续加大至 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解率变化不大. 由于 1.0 、 1.5 和 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对 SMX 的去除率相差不大, 本着绿色经济的原则, 后续实验催化剂浓度选择 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.2 溶液初始 pH 对光催化降解磺胺甲噁唑的影响

溶液初始 pH 与光催化降解效果关系密切. 图 12 是 pH 分别为 4、6、7、8 和 10 时对光催化降解磺胺甲噁唑的影响, 当溶液初始 pH 为 6 时, SMX 降解率最高, 在 60 min 时降解率可以达到 99%, 这说明 pgBA 降解 SMX 需要弱酸性环境, 当溶液初始 pH 为 4 时, SMX 降解率仅有 56%. 中性或者碱性的环境同样会对 SMX 的降解产生抑制, 并且随着碱性的增强, SMX 的去除效率逐渐下降.

对复合材料 pgBA 进行 Zeta 电位检测, 得到 pgBA 的等电点 pH_{pzc} 为 6.3, 即当 pH 小于 6.3 时, 催化剂材料的表面带正电荷, 当 pH 大于 6.3 时, 催化剂材料的表面带负电荷. 磺胺甲噁唑在不同溶液 pH 下存在形态也会发生改变, 磺胺甲噁唑的一级解离常数 ($\text{p}K_{\text{a}1}$) 为 1.6, 二级解离常数 ($\text{p}K_{\text{a}2}$) 为 5.7, 这说明, 当溶液的 pH 小于 1.6 时, SMX 以正离子形态存在, 当溶液的 pH 大于 5.7 时, SMX 以负离子存在, 当溶液的 pH 位于两者之间时, SMX 主要以分子形态存在^[29]. 因此, 当溶液的 pH 为中性或者碱性时, 催化剂与 SMX 表面电荷相同, 光催化材料和底物由于静电作用存在斥力, 不利于催化降解反应的进行. 当溶液 pH 为 6 时, 催化剂与 SMX 表面电荷相反, 有利于催化剂与底物接触, 促进光催化反应. 另一方面, 溶液 pH 可以影响活性基团的种类和浓度, 当溶液的 pH 为 4 时, 溶液呈

酸性, 超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 浓度较低, 亦不利于 SMX 的去除^[16].

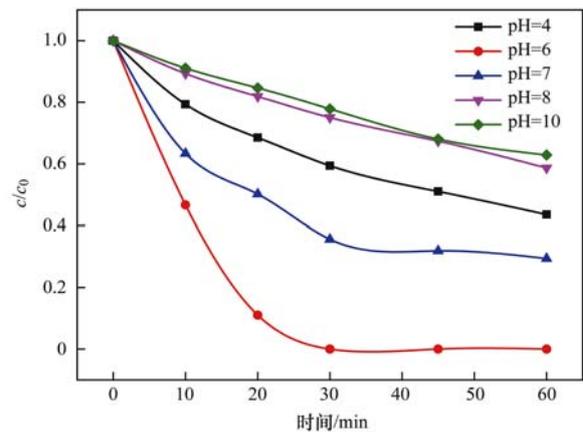


图 12 不同溶液初始 pH 值对 SMX 降解过程影响

Fig. 12 Effect of initial pH on SMX degradation

2.4 光催化反应机制分析

为了进一步明确 pg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 在模拟可见光条件下对磺胺甲噁唑的降解机制, 分别对 pg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 和 pg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 进行了自由基猝灭实验来确定光催化降解过程中的活性基团. 在反应溶液中分别加入 EDTA-2Na、抗坏血酸、异丙醇和 NaN_3 作为猝灭剂来确定空穴 (h^+)、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 空白组不加任何猝灭剂. 结果如图 13 所示, 图 13(a) 为 pg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的自由基捕获实验, 可以看到在不加任何猝灭剂下 SMX 的降解率达到了 82%, 加入 EDTA-2Na 后, 降解率下降到 12%, 加入抗坏血酸后, 降解率下降到 23%, 但是加入异丙醇和 NaN_3 的试管降解率没有发生明显的变化. 这说明在可见光照射下降解 SMX、 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是起主要作用的活性基团. 图 13(b) 为 pg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 的自由基捕获实验, 可以看到, 加入 EDTA-2Na、抗坏血酸、 NaN_3 作为猝灭剂的反应样品与空白组相比去

除率显著下降,其中,加入抗坏血酸的抑制作用最为明显,加入 NaF 作为猝灭剂的实验组降解率只下降了 21%。从而可以推断出,在 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 降解 SMX 的过程中, h⁺、·O₂⁻ 和 ¹O₂ 是起主要作用的活性物质,其中·O₂⁻ 所起的作用最大,¹O₂ 所起的作用最小。

为了进一步明确复合材料活性自由基的贡献,对 pg-C₃N₄/BiOBr、pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 材料进行了

ESR 测试,实验采用 DMPO 捕获·OH 和·O₂⁻,TEMPO 捕获¹O₂^[30]。在模拟可见光条件下,pg-C₃N₄/BiOBr 材料可以检测到·O₂⁻ 的信号峰,pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 材料可以检测到·O₂⁻ 和¹O₂ 的信号峰。并且,如图 14 所示,在相同实验条件下,pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 产生的 DMPO··O₂⁻ 特征加合物峰明显强于 pg-C₃N₄/BiOBr,这也解释了三元复合材料光催化降解效果显著提高的原因。

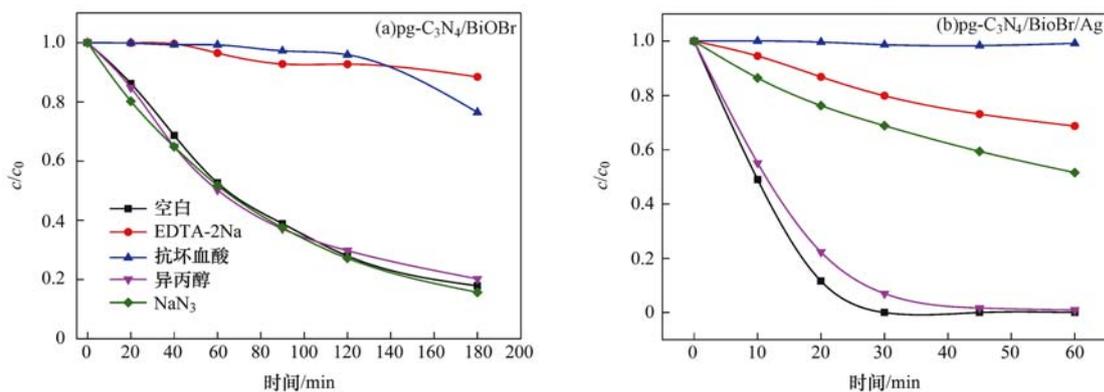


图 13 SMX 降解过程中复合材料的自由基捕获实验

Fig. 13 Species-trapping experiments for the synthetic material during SMX degradation

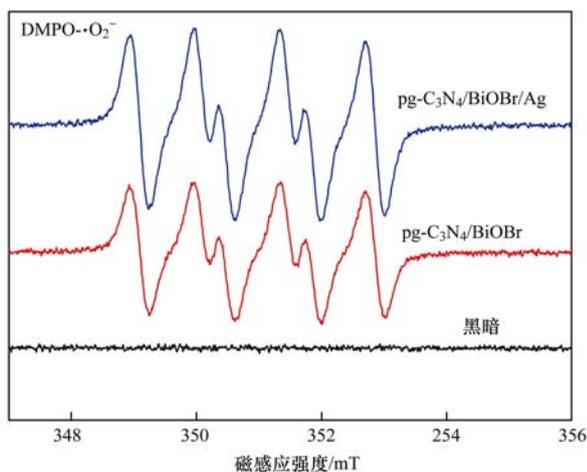


图 14 pg-C₃N₄/BiOBr 和 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 的·O₂⁻ 谱图比较

Fig. 14 Comparison of ·O₂⁻ spectra of pg-C₃N₄/BiOBr and pg-C₃N₄/BiOBr/Ag

结合自由基鉴定的结果和 pg-C₃N₄、BiOBr 的价带、导带电势对 pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 光催化反应过程的机制进行了更深入地分析.光催化剂的导带和价带电势可以根据经验公式(3)和(4)得到:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (3)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4)$$

式中, E^e 为自由电子的氢标准能量(4.5 eV), E_g 为催化剂的禁带宽度, X 是半导体的电负性^[31].查阅已有研究可得 BiOBr 的电负性是 6.17, pg-C₃N₄ 的电负性是 4.72^[32].结合前面表征结果,可以推出

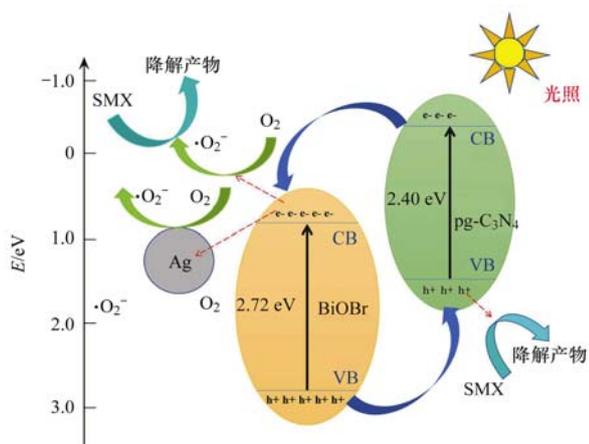
BiOBr 的价带电势(VB)是 3.03 eV,导带电势(CB)是 0.31 eV, pg-C₃N₄ 的价带电势(VB)是 1.42 eV,导带电势(CB)为 -0.98 eV.这与文献[33]中的数据相似。

在材料复合前,pg-C₃N₄ 单体和 BiOBr 单体被可见光激发后分别产生电子和空穴,但电子空穴极易再次复合.材料复合后的光催化反应机制如图 15 所示.当两种材料组合后,由于 pg-C₃N₄ 的导带电势比 BiOBr 的导带电势更接近于负电势,而 BiOBr 的价带电势比 pg-C₃N₄ 的价带电势更接近正电势,所以,pg-C₃N₄ 表面被激发的电子可以很容易地转移到 BiOBr 的导带上,在 pg-C₃N₄ 的价带上留下空穴.同时,BiOBr 价带上的空穴会迁移到 pg-C₃N₄ 的价带上.因此,pg-C₃N₄/BiOBr 材料可以有效防止电子和空穴的复合.当引入银单质后,Ag 可以捕获 BiOBr 导带上的电子,与 O₂ 反应生成·O₂⁻. pg-C₃N₄ 的价带电势(1.42 eV)比·OH/OH⁻(1.99 eV vs. NHE)还低,无法产生羟基自由基,因此,·OH不能由 pg-C₃N₄ 价带上的 h⁺ 生成.·O₂⁻ 被 h⁺ 氧化可以产生¹O₂^[34].这些与前面的自由基猝灭实验结果吻合。

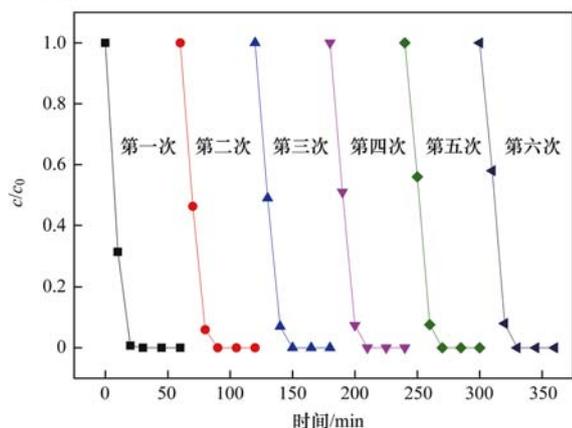
综上,pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料可以实现电子-空穴对有效分离,并且减少电子-空穴对的复合,能够生成 h⁺、·O₂⁻ 和¹O₂ 这 3 种活性基团参与光催化反应过程。

2.5 光催化材料的循环稳定性

在实际生产应用过程中,光催化材料的循环再

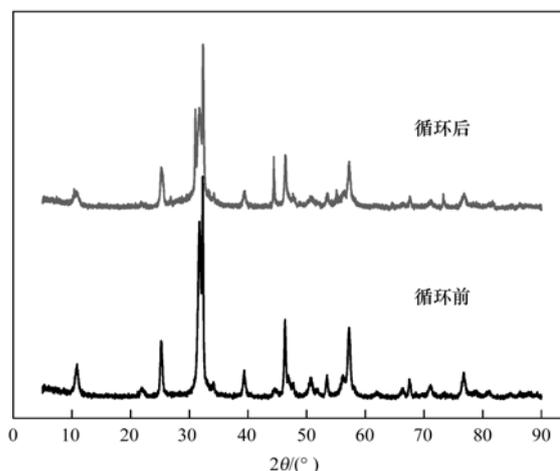
图 15 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 的光催化反应机制Fig. 15 Photocatalytic mechanism scheme of $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$

生性以及稳定性至关重要. 因此, 为了探究 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 的循环稳定性, 进行了光催化降解 SMX 的重复实验. 将每次反应后的 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 材料用纯水和乙醇分别清洗、烘干后用作下次循环使用, 进行 6 次循环降解实验. 从图 16 中可以看到, 复合材料在进行了 6 次循环实验后, 对 SMX 依然能够保持几乎接近 100% 的去除率. 图 17 为 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 循环使用 6 次前后的 XRD 表征对比, 由图谱可以看出, $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 复合材料在循环反应前后的 XRD 图谱特征峰几乎没有发生变化, 只是峰强有所减弱, 这与催化剂的损失有关. 这说明合成的 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 材料具有良好的稳定性, 在光催化降解 SMX 的实际使用中具有一定的使用前景.

图 16 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ (5% -pgBA) 复合材料光催化降解 SMX 的循环实验Fig. 16 Cyclic experiment of $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ (5% -pgBA) for SMX degradation

3 结论

(1) 通过高温煅烧、共沉淀以及光还原的方法成功制备 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 复合材料, 对降解 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑有良好的效果, 光催化性能显

图 17 循环实验前后 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ (5% -pgBA) 的 XRD 图Fig. 17 XRD spectra of $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ (5% -pgBA) before and after the 6th cyclic experiment

著提高. $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 的反应速率常数是 $\text{pg-C}_3\text{N}_4$ 单体和 BiOBr 单体的 121.5 倍和 44.2 倍, 是 pgB 的 13.15 倍.

(2) $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 中 Ag 的最佳掺杂比例为 5% (5% -pgBA), $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 的最佳投加浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 $\text{pH} = 6$ 时光催化降解效果最佳.

(3) 通过自由基捕获实验, 5% -pgBA 降解 SMX 时起主要作用的活性物质是空穴 (h^+)、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 通过与二元催化剂对比, 证明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在提高光催化效果方面起最主要作用.

(4) 通过循环稳定实验, 证明 $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}/\text{Ag}$ 具有良好的稳定性. 进行 6 次循环实验后降解效果未发生显著改变, 且反应前后 XRD 图谱特征峰几乎一致, 只是峰强有所减弱, 这与催化剂的损失有关. 循环实验证明, 所制备的光催化材料在实际应用中具有可循环利用的潜能.

参考文献:

- [1] Benotti M J, Trenholm R A, Vanderford B J, et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U. S. drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(3): 597-603.
- [2] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2011, 46(3): 272-280.
- [3] 庄珍珍. 高级氧化技术对水中磺胺类抗生素的去除研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- [4] Lanz R, Kuhnert P, Boerlin P. Antimicrobial resistance and resistance gene determinants in clinical *Escherichia coli* from different animal species in Switzerland [J]. Veterinary Microbiology, 2003, 91(1): 73-84.
- [5] Zhao Z W, Sun Y J, Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review [J]. Nanoscale, 2015, 7(1): 15-37.

- [6] Chai B, Yan J T, Wang C L, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic degradation of Rhodamine B over phosphorus doped graphitic carbon nitride [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **391**: 376-383.
- [7] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, *et al.* Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 1-7.
- [8] Han Z W, Wang N, Fan H, *et al.* Ag nanoparticles loaded on porous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity for degradation of phenol [J]. *Solid State Sciences*, 2017, **65**: 110-115.
- [9] Zhao H M, Di C M, Wang L, *et al.* Synthesis of mesoporous graphitic C₃N₄ using cross-linked bimodal mesoporous SBA-15 as a hard template [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **208**: 98-104.
- [10] Yang Z C, Li J, Cheng F X, *et al.* BiOBr/protonated graphitic C₃N₄ heterojunctions: intimate interfaces by electrostatic interaction and enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **634**: 215-222.
- [11] Xu Y G, Xu H, Wang L, *et al.* The CNT modified white C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity[J]. *Dalton Transactions*, 2013, **42** (21): 7604-7613.
- [12] Xia J X, Di J, Yin S, *et al.* Solvothermal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic decontamination of bisphenol A (BPA) by g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, **24**: 96-103.
- [13] Wei X X, Cui H T, Guo S Q, *et al.* Hybrid BiOBr-TiO₂ nanocomposites with high visible light photocatalytic activity for water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **263**: 650-658.
- [14] Di J, Xia J X, Yin S, *et al.* A g-C₃N₄/BiOBr visible-light-driven composite: synthesis *via* a reactable ionic liquid and improved photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2013, **3** (42): 19624-19631.
- [15] Qi F J, Li Y B, Wang Y B, *et al.* Ag-Doped g-C₃N₄ film electrode: fabrication, characterization and photoelectrocatalysis property[J]. *RSC Advances*, 2016, **6** (84): 81378-81385.
- [16] 宋亚丽, 田家宇, 齐晶瑶, 等. Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺甲噁唑的性能及机理 [J]. *环境工程学报*, 2018, **12** (11): 3079-3089.
- Song Y L, Tian J Y, Qi J Y, *et al.* Performance and mechanism of visible-light photodegradation of sulfamethoxazole by Ag/g-C₃N₄ [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12** (11): 3079-3089.
- [17] 陈苗, 郭昌胜, 吴琳琳, 等. Ag/P-g-C₃N₄ 复合材料可见光催化降解双酚 AF 的机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39** (5): 1497-1508.
- Chen M, Guo C S, Wu L L, *et al.* Mechanism of photocatalytic degradation of BPAF by heterojunction Ag/P-g-C₃N₄ composite under visible light irradiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39** (5): 1497-1508.
- [18] Guo Y, Zhang J, Zhou D D, *et al.* Fabrication of Ag/CDots/BiOBr ternary photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity for 4-chlorophenol degradation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **262**: 194-203.
- [19] Gupta G, Kaur A, Sinha A S K, *et al.* Photocatalytic degradation of levofloxacin in aqueous phase using Ag/AgBr/BiOBr microplates under visible light [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, **88**: 148-155.
- [20] Xu H, Yan J, Xu Y G, *et al.* Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄ (X = Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 182-193.
- [21] Di J, Xia J X, Yin S, *et al.* Preparation of sphere-like g-C₃N₄/BiOI photocatalysts *via* a reactable ionic liquid for visible-light-driven photocatalytic degradation of pollutants [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2** (15): 5340-5351.
- [22] Tian L, Xian X Z, Cui X K, *et al.* Fabrication of modified g-C₃N₄ nanorod/Ag₃PO₄ nanocomposites for solar-driven photocatalytic oxygen evolution from water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2018, **430**: 301-308.
- [23] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, *et al.* Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **225**: 197-206.
- [24] 韩穗奇, 李佳, 杨凯伦, 等. β-Bi₂O₃/BiOI 异质结的制备及其有效去除有机染料的光催化作用 [J]. *催化学报*, 2015, **36** (12): 2119-2126.
- Han S Q, Li J, Yang K L, *et al.* Fabrication of a β-Bi₂O₃/BiOI heterojunction and its efficient photocatalysis for organic dye removal [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36** (12): 2119-2126.
- [25] 刘瑜. 溴氧化铋的制备及光催化降解苯的性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [26] Ye L Q, Liu J Y, Gong C Q, *et al.* Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X = Cl, Br) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-scheme bridge [J]. *ACS Catalysis*, 2012, **2** (8): 1677-1683.
- [27] Bu Y Y, Chen Z Y, Li W B. Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C₃N₄ heterojunction material [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**: 622-630.
- [28] Zhang Y X, Wu J, Deng Y Y, *et al.* Synthesis and visible-light photocatalytic property of Ag/GO/g-C₃N₄ ternary composite [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, **221**: 1-9.
- [29] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (14): 3933-3940.
- [30] 刘阳. 基于氮化碳复合光催化材料的制备及其降解四环素的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [31] Chen Y X, Ji X B, Vadivel S, *et al.* Anchoring carbon spheres on BiOBr/g-C₃N₄ matrix for high-performance visible light photocatalysis [J]. *Ceramics International*, 2018, **44** (18): 23320-23323.
- [32] Yu X, Wu P W, Qi C X, *et al.* Ternary-component reduced graphene oxide aerogel constructed by g-C₃N₄/BiOBr heterojunction and graphene oxide with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **729**: 162-170.
- [33] Yuan D, Huang L Y, Li Y P, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of g-C₃N₄/BiOI/BiOBr ternary composites [J]. *RSC Advances*, 2016, **6** (47): 41204-41213.
- [34] Guo X Y, Li Q L, Zhang M, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO₂ nanotube based on the role of singlet oxygen [J]. *Chemosphere*, 2015, **120**: 521-526.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANY Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-jian, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yang, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)