

复合催化剂 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的制备及其光催化降解盐酸四环素的研究

汪遵盛¹, 姚振龙², 张亚宣¹, 贾徐锦¹, 欧阳二明^{3*}

(1. 南昌大学建筑工程学院, 江西 南昌 330031; 2. 南昌大学际奎书院, 江西 南昌 330031;
3. 南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要:以三聚氰胺、五水合硝酸铋和碘化钾等为原料合成了一系列不同质量分数的复合催化剂 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, 利用 XRD、SEM、XPS 和 UV-Vis 等手段对其进行表征。研究了不同质量分数的复合催化剂 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 光催化降解盐酸四环素的活性, 并对其光催化反应机理进行了探索。结果表明, 所制备的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂具有中空结构, 其禁带宽度减小, 光催化效率提高; 在所有样品中 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-5\%$ 催化活性最高; 在降解过程中起主要作用的活性基团是超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 其次是羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 作用最小的是空穴 (h^+)。

关键词:盐酸四环素; $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂; 光催化; 降解机理

中图分类号: X787

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0140-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.027

Preparation of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ composite catalyst and study on its performance in photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride

WANG Zun-sheng¹, YAO Zhen-long², ZHANG Ya-xuan¹, JIA Xu-jin¹, OUYANG Er-ming^{3*}

(1. School of Infrastructure Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Jiluan Academy, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

3. School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Using melamine, bismuth nitrate pentahydrate and potassium iodide as raw materials, a series of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ composite catalysts with different mass ratios are synthesized, and characterized by XRD, SEM, XPS and UV-Vis. The photocatalytic degradation activity of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ composite catalysts with different mass ratios is studied, and the photocatalytic reaction mechanism is explored. Results show that the prepared $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ composite catalyst has a hollow structure, its band gap is reduced, and its photocatalytic efficiency is improved. Among all samples, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-5\%$ has the highest catalytic activity. Active group that plays a major role in the degradation process is superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$), followed by hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). The smallest is the hole (h^+).

Key words: tetracycline hydrochloride; $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ composite catalyst; photocatalysis; degradation mechanism

近年来, 抗生素引起的水污染受到了广泛的关注^[1-3]。盐酸四环素作为一种典型的四环素类抗生素, 具有抗菌能力强、毒性小等特点, 但是其化学结构极为稳定, 难以生物降解^[4-5], 因此寻找一种高效降解盐酸四环素的方法迫在眉睫。半导体光催化氧化技术由于具有环保、高效、可重复利用等优点, 在治理环境污染方面受到广泛关注^[6]。

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 是一种具有纳米片、纳米棒和球形等多种形态的卤氧化铋光催化材料^[7]。除此之外, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 价格低廉、制备方法简单, 因此其作为新一代光催化材料在降解有机物污染方面有着巨大优

势^[8]。但是 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 禁带宽度较宽, 可见光响应比较微弱^[9], 因此寻找其他可见光响应较好的半导体材料与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 复合来降低其禁带宽度成为了研究趋势。 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 是一种新型的二维层状结构半导体材料, 因其具有优异的可见光响应、极高的热稳定性、无毒和低成本合成等特性^[10-12], 使其成为制备复合催化剂的优异材料。

基于此, 笔者利用高温煅烧法制备 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, 通过液相沉淀法制备 BiOI , 利用高温煅烧制备 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂, 并以盐酸四环素为降解对象, 研究了其光降解效率和光催化作用机理。

收稿日期: 2021-04-08; 修回日期: 2022-01-29

基金项目: 江西省自然科学基金面上项目(20192BAB206039); 大学生创新创业训练计划项目(S202010403017)

作者简介: 汪遵盛(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为污水处理技术, 1521855659@qq.com; 欧阳二明(1976-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为污水处理技术, 通讯联系人, youmer@ncu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

日本理学 ultima4 型多晶粉末 X 衍射仪 (XRD), 日本理学公司生产; X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fischer 公司生产; 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 公司生产; UV-2600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本岛津公司生产; UV-5200 型紫外-可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司生产; 300 W 长弧氙灯, 上海季光特种照明电器厂生产。

三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、五水合硝酸铋 [$(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$]、盐酸四环素 (TC), 均为分析纯, 麦克林公司生产; 碘化钾 (KI)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸 (HNO_3), 均为分析纯, 国药公司生产。

1.2 样品的制备

$\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的制备: 取 10 g 三聚氰胺置于氧化铝坩埚中, 将加盖的坩埚放置在马弗炉中, 升温至 550°C , 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 并在 550°C 中恒温焙烧 2 h, 待马弗炉充分冷却后, 取出样品研磨, 最后将样品用蒸馏水洗涤数次, 烘干备用。

BiOI 的制备: 将 19.4 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在室温下溶于 200 mL 1 mol/L 稀盐酸中, 记为溶液 A, 6.64 g 的 KI 在室温下溶于 200 mL 蒸馏水中, 记为溶液 B。在磁力搅拌下将溶液 A 逐滴滴加到溶液 B 中, 溶液 A 滴加完后继续搅拌 30 min, 之后用 1.5 mol/L 的氨水调节体系 pH 至 7, 水浴加热并保持 80°C 反应 3 h。反应完成后离心分离固体样品, 将固体样品用蒸馏水洗涤数次, 烘干, 研磨备用。

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂合成: 称取 2.0 g BiOI 粉末置于坩埚中, 加入适量 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和蒸馏水并持续搅拌 2 h 直至形成均匀悬浮液, 待坩埚中水分蒸发完毕后, 将坩埚放于马弗炉中, 设置马弗炉的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 450°C , 并在 450°C 中恒温焙烧 2 h, 待冷却后取出样品, 将样品研磨、洗涤、烘干备用。 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 中的质量分数分别为 0%、2%、5%、10%、15%, 记为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-x$, x 代表 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 中的质量分数。

1.3 材料表征

利用日本理学公司生产的 ultima4 型多晶粉末 X 衍射仪 (XRD) 分析样品的物相组成, 扫描范围为 $10 \sim 90^\circ$ 。利用日本 JEOL 公司生产的 HITACHI S4800 型扫描电子显微镜 (FE-SEM) 分析材料的形貌。利用美国 Thermo Fischer 公司生产的 X 射线光

电子能谱仪 (XPS) 测试样品元素组成及化学价态。利用日本岛津公司生产的 UV-2600 型紫外-可见分光光度计测试样品的紫外-可见漫反射图谱。

1.4 光催化性能测试

利用上海季光特种照明电器厂生产的 300 W 长弧氙灯模拟自然光源, 将 0.1 g $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-x$ 投加到 100 mL 盐酸四环素溶液 (质量浓度为 20 mg/L) 中, 将反应体系置于暗室环境下持续搅拌 20 min, 达到吸附平衡, 然后将反应体系置于光照下持续搅拌, 每隔 10 min 取 5 mL 悬浮液过滤, 而后利用 UV-5200 型紫外-可见分光光度计测试过滤液的吸光值。

1.5 光催化反应机理分析

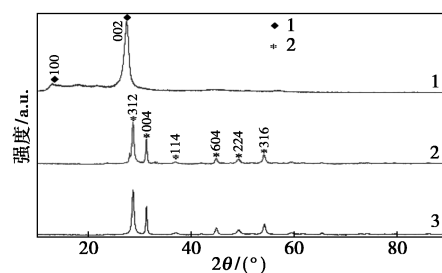
通过向光催化反应体系中加入空穴捕获剂和自由基捕获剂确定反应过程中的主要活性基团, 进而研究光催化反应机理。实验过程中分别利用 1,4-对苯醌 (BQ) 捕获超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 异丙醇 (IPA) 捕获羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 碘化钾捕获空穴 (h^+)。通过测试加入各种捕获剂后各个光催化反应体系的降解速率来研究光催化反应机理。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果分析

2.1.1 XRD 表征分析

$\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 表征结果如 1 所示。



1— $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$; 3— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$

图 1 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图

由图 1 中可以看出, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 在 2θ 为 13.7° 、 27.6° 处有 2 个明显的特征衍射峰, 分别对应 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面^[13]。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 XRD 图谱与其标准图 (PDF No. 40-0548) 几乎完全一致^[14], 未出现其他衍射峰, 说明样品的纯度高并且结晶性好。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 在 2θ 为 28.01° 、 31.09° 、 35.86° 、 45.98° 、 47.69° 和 53.45° 处分别对应其 (312)、(004)、(114)、(604)、(224) 和 (316) 晶面。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/$

$g-C_3N_4$ 的 XRD 图谱与 Bi_5O_7I 的相似,但难以观测到属于 $g-C_3N_4$ 的衍射峰,这是由于 $g-C_3N_4$ 在复合材料中所占的比例较少,并且 $g-C_3N_4$ 的衍射峰位置与 Bi_5O_7I 的衍射峰位置有部分重合导致的。

2.1.2 SEM 表征分析

$g-C_3N_4$ 、 Bi_5O_7I 、 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 的 SEM 图以及 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 的 EDS 图如图 2 所示。

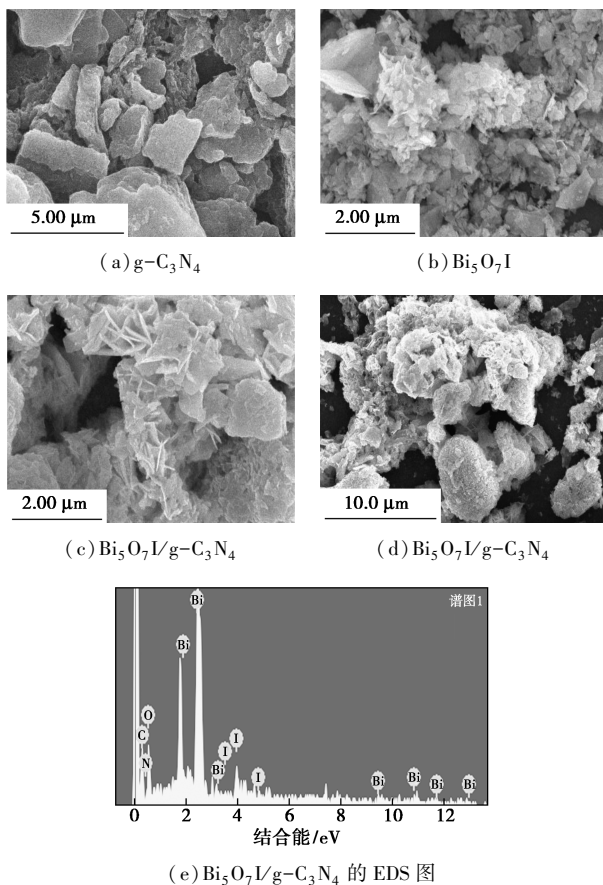


图 2 $g-C_3N_4$ 、 Bi_5O_7I 和 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 的 SEM 图和 EDS 图

从图 2(a) 中可以看出, $g-C_3N_4$ 是由不规则的层状结构聚集而成, 结构尺寸较大。从图 2(b) 中可以看出, Bi_5O_7I 呈独特的纳米薄片状结构, 并且纳米薄片相互堆聚, 内部结构紧密。从图 2(c) 中可以看出, $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合材料仍然是纳米薄片状结构, 但是纳米薄片并没有相互堆聚。从图 2(d) 中可以看出, $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂的纳米薄片形成了一定的中空结构, 这是 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂中 $g-C_3N_4$ 在焙烧的过程中释放的气体形成的。 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂的这种中空结构有助于吸附污染物, 从而显著提高光催化降解污染物的效率。从图 2(e) 中可以看出, 制备的 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂中含有 C、N、Bi、O、I 元素。

2.1.3 XPS 表征分析

$Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂的 XPS 表征结果如图 3 所示。

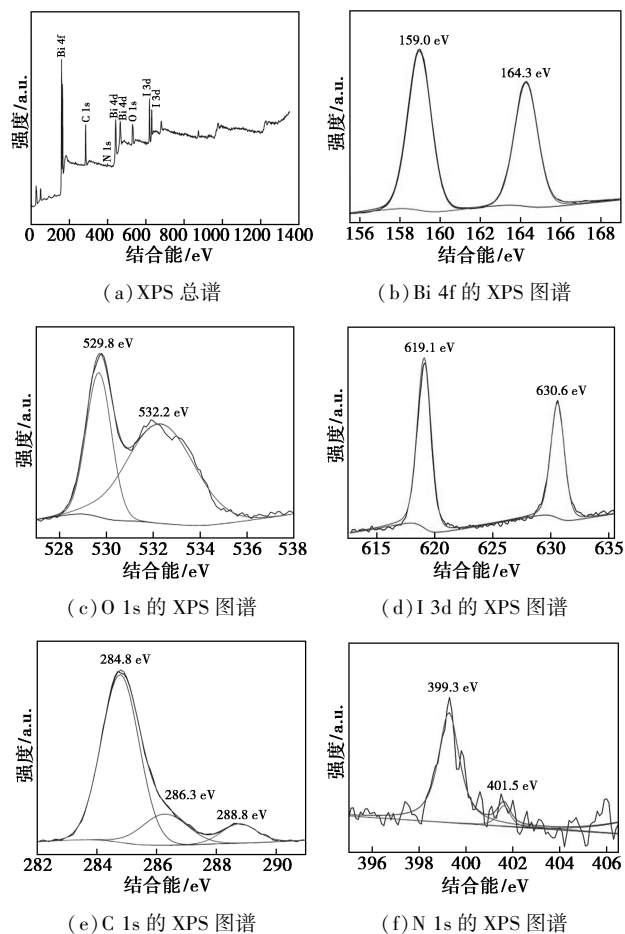


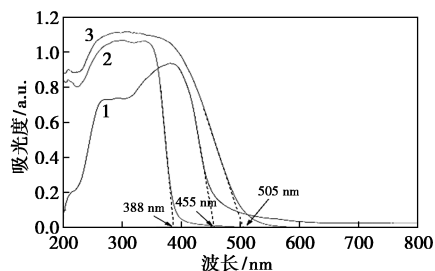
图 3 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 的 XPS 图谱

从图 3(a) 中可以看出, 复合催化剂中有 C、N、Bi、O、I 元素的特征峰, 这与 EDS 图谱结果一致。从图 3(b) 中可以看出, 结合能在 159.0 eV 和 164.3 eV 处的特征峰分别对应着 $Bi4f_{7/2}$ 和 $Bi4f_{5/2}$ 两个轨道上的电子^[15], 表明 Bi^{3+} 是复合催化剂中 Bi 元素的主要存在形式。从图 3(c) 中可以看出, 结合能在 529.8 eV 和 532.2 eV 处的特征峰分别对应于 $[Bi_2O_2]^{2+}$ 层中的 Bi—O 键和 Bi—OH 键^[16]。从图 3(d) 中可以看出, 结合能在 619.1 eV 和 630.6 eV 处的特征峰分别代表着 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 两个轨道上的电子^[17]。从图 3(e) 中可以看出, 结合能在 284.8、286.3 eV 和 288.8 eV 处有 3 个明显的特征峰, 其中 284.8 eV 处的峰对应着 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂表面吸附的碳, 288.8 eV 处的峰对应着 $g-C_3N_4$ 中的 C—N—C 键^[18]。从图 3(f) 中可以看出, 结合能在 399.3 eV 和 401.5 eV 处的特征峰分别对应 C—N=C 键和 N—H 键^[19]。XPS 表征结果进一步证实了复合催

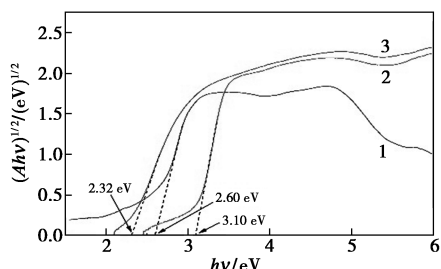
化剂中 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 是共存的。

2.1.4 UV-Vis 分析

为了研究制备的催化剂的光学吸收特性,利用日本岛津公司生产 UV-2600 型紫外-可见分光光度计对样品进行紫外-可见漫反射分析,结果如图 4 所示。



(a) UV-Vis 漫反射光谱



(b) $(Abv)^{1/2}$ 与光子能量 (hv) 的关系

1— $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$; 3— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$

图 4 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 谱图

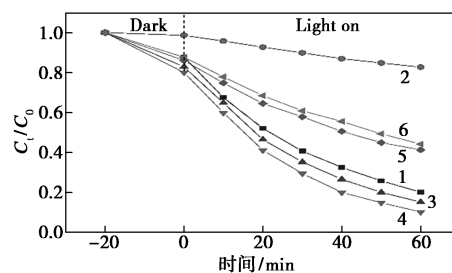
从图 4(a) 中可以看出,纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的光吸收范围比较窄,对于波长大于 388 nm 的光吸收较少,说明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 对可见光的利用效率较低。 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的光吸收范围比 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的更宽,但是 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 对于波长大于 455 nm 的光吸收效果同样显著降低。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的光吸收较纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 发生了红移,对波长在 505 nm 以下的光有较好的吸收,说明两者复合拓宽了其光吸收范围,从而大大提高了其光利用效率。

$(Abv)^{1/2}$ 对光子能量 (hv) 作图,曲线切线与横轴的交点即为各催化剂的禁带宽度。从图 4(b) 中可以看出, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度分别为 3.29、2.81 eV 和 2.65 eV, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的禁带宽度相比纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度明显变窄,说明其对可见光吸收能力增强,因此 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂可以更好地利用可见光进行光催化。

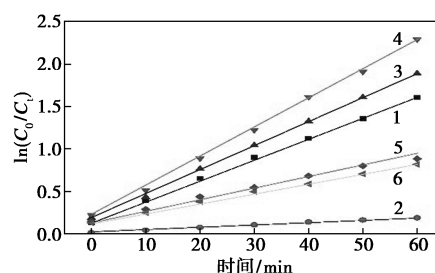
2.2 光催化性能测试结果分析

不同质量分数的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的

光催化性能如图 5 所示。



(a) 对盐酸四环素的降解效率



(b) 一阶动力学拟合图

1— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$; 2— $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-2\%$;
4— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-5\%$; 5— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-10\%$;
6— $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-15\%$

图 5 不同催化剂对盐酸四环素的降解效率及其一阶动力学拟合图

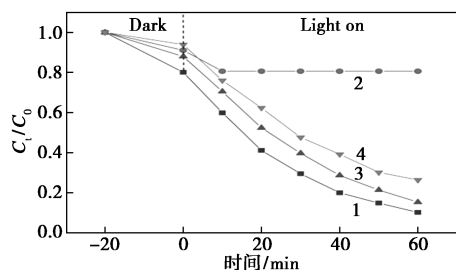
从图 5(a) 中可以看出, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的光催化活性随着 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 质量分数的增加呈现出先上升后下降的趋势,当复合催化剂中 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 质量分数为 5% 时光催化活性最高,60 min 内可以降解大约 90% 的盐酸四环素。当复合催化剂中 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 质量分数大于或等于 10% 时,其光催化活性小于纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$,但是明显大于 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$,这是由于随着复合催化剂中 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的质量分数的增加,导致其在焙烧的过程中释放出的气体大量增加,这些气体不利于 BiOI 氧化为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$,从而导致复合催化剂的光催化活性大大下降。

从图 5(b) 中可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与时间 (t) 呈现出较好的线性关系,说明所有的光催化降解抗生素反应都符合准一阶动力学模型。根据拟合曲线的斜率可以得出降解反应的速率常数 K_{app} , $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-5\%$ 的降解反应速率常数 K_{app} 最大,为 0.0347 min^{-1} ,这是由于复合催化剂中 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 之间的协同作用促进了光生电子和空穴的有效分离,从而提高了其光催化降解盐酸四环素的能力。

2.3 光催化反应机理分析

不同捕获剂条件下的盐酸四环素的降解效率如

图 6 所示。通过向反应体系中加入 1,4-对苯醌 (BQ, 1 mM) 来捕获超氧自由基 ($\cdot O_2^-$), 加入异丙醇 (IPA, 1 mM) 来捕获羟基自由基 ($\cdot OH$), 加入碘化钾 (KI, 10 mM) 来捕获空穴 (h^+)。从图 6 中可以看出, 在向反应体系中加入 1,4-对苯醌后, $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂的光催化降解受到严重的抑制, 几乎停止反应。在加入异丙醇和碘化钾后反应体系中的降解速率也受到了抑制, 但是比加入 1,4-对苯醌后受到的抑制小的多。



1—无捕获剂; 2—1,4-对苯醌; 3—异丙醇; 4—碘化钾

图 6 不同捕获剂条件下的盐酸四环素的降解效率

加入各种捕获剂后各个反应体系中光催化降解反应的速率常数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 在不加入捕获剂的情况下, $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂的降解速率常数为 0.0347 min^{-1} , 加入 1,4-对苯醌、异丙醇和碘化钾后, 其降解速率常数分别为 0.00131 、 $0.002943 \text{ min}^{-1}$ 和 0.0219 min^{-1} , 说明 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂在降解盐酸四环素的过程中起主要作用的是超氧自由基 ($\cdot O_2^-$), 其次是羟基自由基 ($\cdot OH$), 作用最小的是空穴 (h^+)。

表 1 不同捕获剂条件下的降解速率常数

捕获剂种类	无捕获剂	1,4-对苯醌	异丙醇	碘化钾
降解速率常数 (K_{app})	0.0347	0.00131	0.02943	0.0219

3 结论

通过液相沉淀煅烧法制备的 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂, 在高温煅烧的过程中形成了一定的中空结构, 使其吸附有机污染物的能力显著增强, 进而使其光催化效率有所提高。UV-Vis 图谱显示 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂具有更窄的禁带宽度, 吸收带边红移, 进而使其光催化效率提高。

在所有催化剂中 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4-5\%$ 复合催化剂的催化效率最高, 并且 $Bi_5O_7I/g-C_3N_4$ 复合催化剂在降解盐酸四环素的过程中起主要作用的活性基

团是超氧自由基 ($\cdot O_2^-$), 其次是羟基自由基 ($\cdot OH$), 作用最小的是空穴 (h^+)。

参考文献

- [1] Liu Y, Kong J, Yuan J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity over flower-like sphere $Ag/Ag_2CO_3/BiVO_4$ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation [J]. *Chem Eng*, 2018, 331: 242-254.
- [2] Zhang Q, Bai J, Li G, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic activity of $AgI-BiOI/CNFs$ for tetracycline hydrochloride degradation under visible light irradiation [J]. *J Solid State Chem*, 2019, 270: 129-134.
- [3] Zhou J, Jiang L, Chen D, *et al.* Facile synthesis of Er-doped $BiFeO_3$ nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 319: 288-295.
- [4] Zhou Y, Liu X, Xiang Y, *et al.* Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution; Adsorption mechanism and modeling [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 245: 266-273.
- [5] Wang K, Wu J, Zhu M, *et al.* Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by $UiO-66-(COOH)_2/GO$ metal-organic framework composites [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 284: 121-200.
- [6] Zeng Y, Guo N, Li H, *et al.* Construction of flower-like $MoS_2/Ag_2S/Ag$ Z-scheme photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity for water purification [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 659 (APR.1): 20-32.
- [7] Jiang Xiaole, Ma Yueying, Zhao Chunran, *et al.* Synthesis of flower-like AgI/Bi_5O_7I hybrid photocatalysts with enhanced photocatalytic activity in rhodamine B degradation [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 36: 26-30.
- [8] Chen F, Yang Q, Yao F, *et al.* Visible-light photocatalytic degradation of multiple antibiotics by AgI nanoparticle-sensitized Bi_5O_7I microspheres; Enhanced interfacial charge transfer based on Z-scheme heterojunctions [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 160-170.
- [9] Zhang J, Zhu G, Li S, *et al.* Novel $Au/La-Bi_5O_7I$ microspheres with efficient visible-light photocatalytic activity for NO removal; Synergistic effect of Au nanoparticles, La doping and oxygen vacancy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 485: 365-362.
- [10] Zhao R, Sun X, Jin Y, *et al.* $Au/Pd/g-C_3N_4$ nanocomposites for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54 (7): 5445-5456.
- [11] Zhang L, Di L, Jing G, *et al.* Metal-free $g-C_3N_4$ photocatalyst by sulfuric acid activation for selective aerobic oxidation of benzyl alcohol under visible light [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 59 (1): 84-92.

(下转第 150 页)

CCAGB 吸附剂。通过 FT-IR 表征分析可知, 甲壳素中的羟基、乙酰氨基和氨基与 SA 中的羟基和羧基形成稳定的氢键网络结构, 且与 Ca^{2+} 具有很强的配位作用, 进一步调节凝胶球的结构。

(2) 通过 CCAGB 对 Cu^{2+} 的吸附研究表明, 其吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型, 最大吸附量为 169.49 mg/g, 且其吸附过程主要依靠 CCAGB 中的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NHCOCH}_3$ 等官能团与 Cu^{2+} 之间的配位作用。

(3) 吸附剂经过 5 次循环使用后仍具有较好的吸附效果, 说明 CCAGB 复合材料的稳定性好, 可重复利用。

参考文献

- [1] Velusamy S, Roy A, Sundaram S, *et al.* A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment[J]. *Chemical Record*, 2021, 21(1): 1-42.
- [2] Sheth Y, Dharaskar S, Khalid M, *et al.* An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 43: 100951.
- [3] Quesada H B, de Araujo T P, Vareschini D T, *et al.* Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164(1): 2535-2549.
- [4] Ngah W S W, Fatinathan S. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1-3): 62-72.
- [5] Songlin Fan J Z Y Z. Preparation of sugarcane bagasse succinate alginate porous gel beads via a self-assembly strategy improving the structural stability and adsorption efficiency for heavy metal ions [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123-128.
- [6] Ren H, Gao Z, Wu D, *et al.* Efficient $\text{Pb}(\text{II})$ removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137(10): 402-409.
- [7] Kurita K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1921-1971.
- [8] Huang Z, Xie X, Chen Y, *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, 11(1-2): 73-79.
- [9] Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions [J]. *Scientometrics*, 2004, 59(1): 171-177.
- [10] Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- [11] Reddy D H K, Harinath Y, Seshaiiah K, *et al.* Biosorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 626-634.
- [12] Begum S A, Golam Hyder A H M, Hicklen Q, *et al.* Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution [J]. *Aqua-Water Infrastructure Ecosystems and Society*, 2021, 70(1): 113-122.
- [13] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): 603-632.
- [14] Leal D, Matsuhira B, Rossi M, *et al.* FT-IR spectra of alginate acid block fractions in three species of brown seaweeds [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(2): 308-316.
- [15] Fan S, Liu Z, Wu Y, *et al.* 3D porous tubular network-structured chitosan-based beads with multifunctional groups highly efficient and selective removal of Cu^{2+} [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 171(28): 17-27. ■
- [12] Zs A, Lei R B, Pw A, *et al.* Characteristics of transmission light in tetracycline hydrochloride polluted wastewater and the response of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under different transmission spectral range during the photodegradation process [J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 256-262.
- [13] Li Peng, *et al.* Preparation and characterization of mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ material with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(10): 1785-1794.
- [14] Hao qiang, Cheng, Jiang, *et al.* Morphology-dependent photocatalytic activity of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$: Different charge separation efficiencies caused by facet synergy and internal electric field-ScienceDirect [J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 252-255.
- [15] Han X, Wang S, Huang H, *et al.* Hydroxyl radicals and sulfate radicals synergistically boosting the photocatalytic and mineralization ability of 1D-2D $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{NiFe-LDH}$ heterojunction [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: 148-237.
- [16] Wang L, Li X, Y Dong, *et al.* Preparation of Ag-doped $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ composites with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 458: 122-135.
- [17] Lin J, Hu Z, Li H, *et al.* Ultrathin nanotubes of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ with a reduced band gap as a high-performance photocatalyst [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58: 165-176.
- [18] Dan yao, Chen, Bolin, *et al.* Preparation of Ag- $\text{AgVO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photo-catalyst and degradation characteristics of antibiotics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 123: 322-356.
- [19] Zhou M, Wu J, Wang H, *et al.* Fabrication of Z-scheme heterojunction $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Yb}^{3+}\text{-Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ photocatalysts with enhanced photocatalytic performance under visible irradiation for Hg^0 removal [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 612: 564-575. ■

(上接第 144 页)