

BiOBr/CN 的制备及光催化降解 6-APA 性能研究

嵇翠芬^{1,2}, 李双凤¹, 徐卓业², 赵艳艳³, 姚日生^{1,2*}

(1. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230009;

2. 南京正科医药股份有限公司, 江苏 南京 210000; 3. 商洛学院, 陕西 商洛 726000)

摘要:通过原位生长法成功制备了 BiOBr/CN 复合光催化剂,利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱(FT-IR)和 X 射线能谱(XPS)等对所制备的催化剂的微观结构和形貌进行表征,通过在可见光照射下光催化降解罗丹明 B(RhB)来评价催化剂的活性,并考察了其降解青霉素类抗生素母核 6-APA 的性能和机理。结果表明,可见光照射 60 min 时,BiOBr/CN 对 RhB 的降解效率为 84.52%;可见光照射 120 min 时,其对 6-APA 的降解效率为 95.32%。根据活性物种捕获实验, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是主要活性物种, h^+ 和 e^- 是次要活性物种。环境毒性实验结果表明,制备的催化剂为环境友好型催化剂。

关键词:光催化降解;溴氧铋;氮化碳;降解效率;光催化机理

中图分类号:TB3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0193-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.036

Preparation of BiOBr/CN composite and study on its photocatalytic performance for degradation of 6-APA

Ji Cui-fen^{1,2}, Li Shuang-feng¹, Xu Zhuo-ye², Zhao Yan-yan³, Yao Ri-sheng^{1,2*}

(1.School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2.Nanjing Zenkom Pharmaceutical Co., Ltd., Nanjing 210000, China;

3.Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract:BiOBr/CN composite catalyst is successfully prepared via a in situ growth method, and its microstructure and morphology are characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Its photocatalytic activity is evaluated through the degradation of Rhodamine B under the irradiation by visible light, and its performance and possible mechanism in degrading 6-APA are also studied. Results suggest that about 84.52% of RhB has been decomposed under visible light in 60 min, and about 95.32% of 6-APA has been decomposed in 120 min. It is found from active species capture experiment that $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ are the major active species. Environmental toxicity test displays that the prepared catalyst is environmentally friendly.

Key words: photocatalytic degradation; BiOBr; CN; degradation rate; photocatalytic mechanism

近年来,抗生素的滥用导致严重的环境问题^[1],如大量滥用的青霉素通过医疗垃圾、医药废水等多种途径排放入环境中,对生态环境和人体健康造成巨大危害^[2-4]。传统的处理水中有机污染物的方法包括生物学法^[5]、化学法^[6]和物理法^[7],然而这些方法都存在极大的弊端。光催化技术是近年来发展起来的绿色、环保的去除水中有机污染物的技术。光催化以太阳光作为能源,催化剂在光的照射下能够产生具有超强氧化-还原作用的活性物种,有效地将光能转变为化学能,从而将水中的有机污染物降解为二氧化碳、水以及一些小分子物质而除去^[8]。溴氧铋(BiOBr)是能够高效降解水中抗生

素类有机污染物的先进功能材料,具有高效降解水中四环素、环丙沙星、头孢曲松钠等抗生素的性能^[9-10]。然而,单体 BiOBr 光催化剂受到太阳光照射后产生的光生电子和光生空穴极易复合,导致催化活性受到限制^[11-12]。在催化剂之间构建异质结,可以有效地提高光生电子和空穴的分离和传输效率,提升催化剂的催化活性。氮化碳(CN)是近年来研究较多的一种半导体光催化材料,禁带宽度为 2.70 eV 左右,具有良好的可见光响应性能,在光催化领域具有良好的发展潜力^[13-14]。CN 与 BiOBr 具有匹配的能带结构,将二者复合在一起构建 BiOBr/CN 复合光催化剂,可以有效解决 CN 和 BiOBr 作为

收稿日期:2022-08-26;修回日期:2023-05-03

作者简介:嵇翠芬(1984-),女,硕士研究生,研究方向为光催化材料制备与利用,474933204@qq.com;姚日生(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为精细化工与医药中间体,通讯联系人,yaors@163.com。

单一催化剂时光生载流子复合、催化效率低的缺陷,实现光催化降解水中有机污染物活性的提升。

笔者通过高温煅烧尿素制备 CN 纳米材料,并采用原位生长法制备 BiOBr/CN 复合光催化剂,研究催化剂的微观结构和形貌,通过降解罗丹明 B (RhB) 考察其光催化的性能,优选催化活性好的催化剂降解 6-APA 并探究可能的催化机理。

1 实验材料和方法

1.1 材料

硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 天津市大茂化学试剂厂生产; 溴化钾 (KBr), 天津市联精细化学品开发有限公司生产; 尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 罗丹明 B (RhB), 国药集团生产; 6-APA, 上海阿拉丁有限公司生产; 所有试剂均为分析纯, 实验室用水为去离子水。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 CN 的制备

采用高温煅烧法制备氮化碳纳米材料。称取 20 g 尿素, 放入干燥的瓷坩埚中, 将坩埚移至马弗炉内, 盖子斜盖于坩埚上, 在 550°C 的高温条件下煅烧约 4 h, 取出, 置于干燥器内, 放冷后研磨粉碎, 得到淡黄色的 CN 粉末。

1.2.2 BiOBr/CN 复合材料的制备

称取 30 mg 的 KBr, 加入到 40 mL 去离子水中搅拌溶解, 得到溶液 A; 接着称取 60 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 加入到 20 mL 去离子水搅拌 15 min, 得到溶液 B; 将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中, 磁力搅拌 20 min 至混合均匀, 用冰醋酸调节 pH 至 5, 加入 100 mg 制备得到的 CN 粉末, 搅拌 30 min 后将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 在 180°C 下水热反应 6 h, 待冷却至室温后, 将反应釜内的混合溶液取出并离心, 沉淀加入去离子水洗涤, 重复该离心、洗涤过程 3~5 次, 所得沉淀于 60°C 下过夜干燥, 得到 BiOBr/CN 纳米材料。

1.3 光催化剂的结构表征

利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜分析光催化剂的形貌特征; 利用 X 射线衍射仪研究所制备的光催化剂的晶体结构信息; 利用红外光谱仪研究光催化剂表面的官能团组成; 利用 X 射线能谱仪分析催化剂表面化学元素组成。

1.4 光催化降解罗丹明 B 和 6-APA 性能

以 RhB/6-APA 为目标污染物, 考察催化剂降解有机污染物的性能。称取 50 mg 制备得到的催化

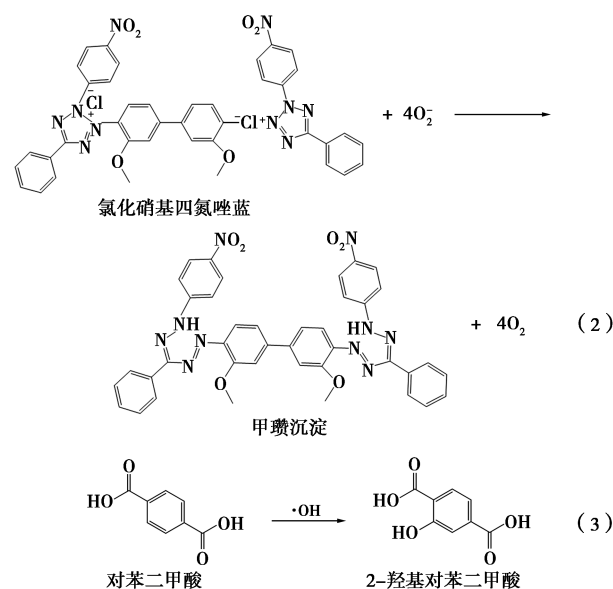
材料, 加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB/6-APA 溶液中, 避光吸附平衡后, 置于 350 W 的氙灯光源下开始降解, 每隔一定时间取样, 用紫外分光光度计测定吸光度, 通过计算降解率评价光催化剂的催化性能:

$$\text{降解率} \% = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为 RhB/6-APA 的初始质量浓度以及 t 时刻的质量浓度。

1.5 光催化机理研究

在光催化降解 6-APA 的过程中, 分别添加 1 mmol 的 EDTA-2Na 和 1 mmol 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为光生空穴 (h^+) 和光生电子 (e^-) 的捕获剂; 以氯化硝基四氮唑蓝 (NBT) 为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的捕获剂, 其检测原理是 NBT 可与 $\cdot\text{O}_2^-$ 发生专属性反应, 生成蓝紫色的晶体甲瓚沉淀 [见式 (2)], 在紫外吸收光谱上表现为 NBT 吸收强度降低^[15-16]。同时, 通过 $\cdot\text{OH}$ 与对苯二甲酸两者能合成 TAOH 的机理, 采用对苯二甲酸结合荧光光谱研究光催化过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量^[17] [具体反应方程见式 (3)]。



1.6 催化剂的环境毒性分析

采用绿豆萌发实验评价催化剂的生物毒性。将绿豆放在烧杯中淘洗干净后, 用清水浸泡 2 h, 接着用 0.5% 的高锰酸钾溶液浸泡 15 min, 然后用无菌水冲洗至无高锰酸钾, 备用; 取灭菌后的 12 孔板培养皿, 内铺置双层滤纸, 12 孔板培养皿每一排的 3 个孔为 1 组; 第 1 组为空白对照组, 每个孔的滤纸片上分别加入 200 μL 的无菌水; 第 2~4 组的每个孔中分别加入 10 mg 的 BiOBr、CN 和 BiOBr/CN 复合材料, 接着加入 200 μL 的无菌水; 在 12 孔板培养皿的每个孔中放置 5 颗处理后的绿豆种子, 在恒温培养

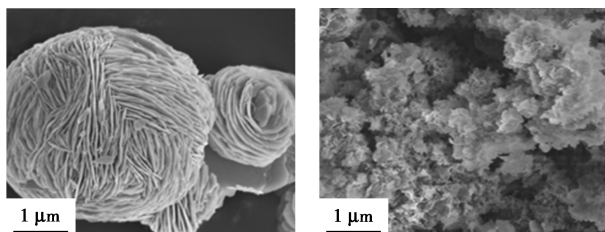
箱 25℃ 避光培养,每天补充无菌水以保持滤纸湿润为准,6 d 后测量根长和茎长。通过与空白对比判断催化剂的环境毒性。

2 结果与分析

2.1 催化剂结构解析

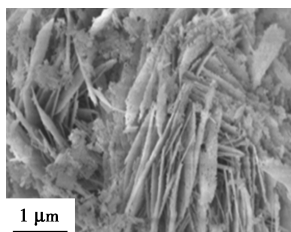
2.1.1 催化剂的微观形貌分析

采用 SIGMA 型台式扫描电镜观察所制备的催化剂的微观形貌,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,单体 BiOBr 是由大量有序的纳米片组成的 3D 花朵状结构,CN 是大块体的多孔聚集结构;当二者复合后,组成 BiOBr 纳米花的大量纳米片掺杂在 CN 的多孔结构中,形成了一种紧密结合的结构,这种结构有利于光生载流子的生成、传输和分离。BiOBr/CN 的 EDS 能谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,BiOBr/CN 复合材料由 C、N、O、Bi 和 Br 元素组成。



(a) BiOBr 的 SEM 图

(b) CN 的 SEM 图



(c) BiOBr/CN 的 SEM 图

图 1 催化剂的 SEM 图

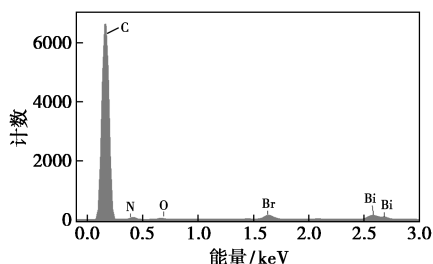
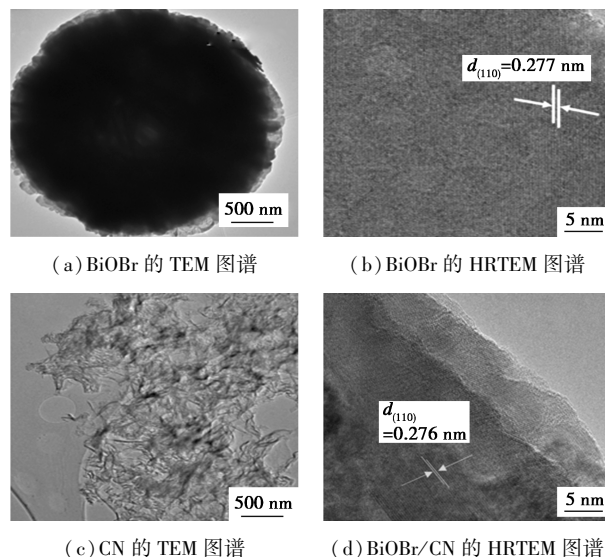


图 2 BiOBr/CN 的 EDS 能谱

催化剂的透射电镜图如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出,组成 3D 纳米花 BiOBr 的纳米片排列有序,其 BiOBr 的直径范围介于 2 μm 左右。由图 3(b) 中可以看出,晶格条纹为 0.277 nm,对应于

BiOBr 纳米材料的(110)晶面^[18-19]。从图 3(c) 中可以看出,单体 CN 是大的块体结构,其形态与 SEM 图相同。从图 3(d) 中可以看出,BiOBr 与 CN 复合后,表面的晶格间距为 0.276 nm,对应 BiOBr 纳米材料的(110)晶面,说明经过复合并未改变 BiOBr 暴露的晶面。



(a) BiOBr 的 TEM 图谱

(b) BiOBr 的 HRTEM 图谱

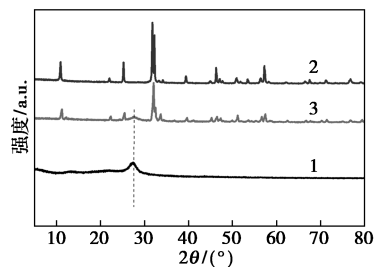
(c) CN 的 TEM 图谱

(d) BiOBr/CN 的 HRTEM 图谱

图 3 催化剂的透射电镜图

2.1.2 催化剂的晶体结构分析

通过 XRD 研究所制备的光催化剂的晶体结构,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, $2\theta = 27.3^\circ$ 为 CN 的特征衍射峰,对应 CN 的(100)晶面。单体 BiOBr 的 XRD 图谱上有 8 个特征衍射峰,根据标准卡片 JCPDS 09-0393,位于 10.97° 、 25.23° 、 31.62° 、 32.26° 、 39.52° 、 46.24° 和 57.14° 的特征峰分别对应(001)、(101)、(102)、(110)、(112)、(200)和(212)晶面^[11,15,20]。

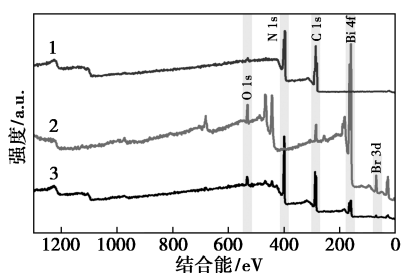


1—CN;2—BiOBr;3—BiOBr/CN

图 4 催化剂的 XRD 图谱

通过 XPS 研究催化剂的表面化学元素组成,并利用 284.8 eV 的 C 1s 峰对全部结合能进行校正,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,CN 由 N 1s 和 C 1s 组成;BiOBr 由 Bi 4f、O 1s 和 Br 3d 组成;制备的 BiOBr/CN 复合材料由 N 1s、C 1s、Bi 4f、O 1s

和 Br 3d 组成。XRD 和 XPS 表征结果表明,通过原位生长法成功制备得到了 BiOBr/CN 复合材料。



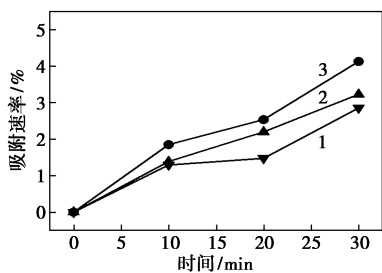
1—CN;2—BiOBr;3—BiOBr/CN

图 5 催化剂的 XPS 全谱图

2.2 催化剂的光催化活性分析

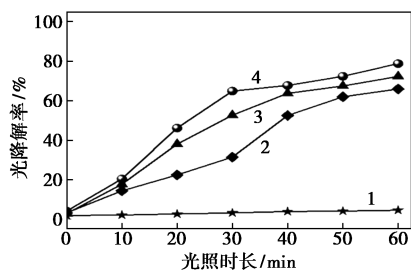
2.2.1 光催化降解 RhB 性能

以 10 mg/mL 的 RhB 为目标污染物,分别考察制备的 BiOBr/CN 以及 BiOBr/CN 复合材料的吸附性能和催化活性,结果如图 6 所示。由图 6(a)可见,BiOBr/CN 和 BiOBr/CN 对 RhB 的吸附量均随着时间的延长而递增,且 BiOBr/CN 复合材料的吸附量大于 BiOBr 和 CN。由图 6(b)中可以看出,在不加光催化剂的空白对照试验中,RhB 的降解率约为 8.98%,说明光源对催化活性的影响较小。当加入催化剂后,在可见光照射 60 min 时,BiOBr/CN、BiOBr 和 CN 对 RhB 的降解效率分别为 84.52%、81.03%和 71.22%,表明在 BiOBr 和 CN 之间构建异质结能够有效提升单体材料的催化活性。而良好的



1—CN;2—BiOBr;3—BiOBr/CN

(a) 催化剂对 RhB 的吸附性能



1—空白;2—BiOBr;3—CN;4—BiOBr/CN

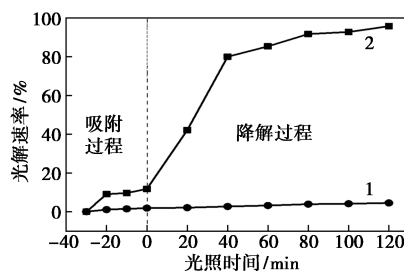
(b) 催化剂对于 RhB 的降解效率

图 6 催化剂对 RhB 吸附降解能力

吸附性能有利于光催化进程。

2.2.2 BiOBr/CN 光催化降解 6-APA 性能分析

BiOBr/CN 光催化降解 6-APA 的降解率如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在可见光照射 120 min 时,BiOBr/CN 对 6-APA 的降解效率可达 95.32%,且在降解开始前的 40 min 降解速率较快,当光照 40 min 后,降解速率增加缓慢,这是由于降解开始时催化剂的大量活性位点暴露出来,能够极大地与 6-APA 分子结合,从而被有效降解。随着降解时间的延长,催化剂分子上吸附了 6-APA 降解的中间产物,导致催化速率变缓。



1—空白;2—BiOBr/CN

图 7 BiOBr/CN 复合材料对于 6-APA 的降解效率

2.3 BiOBr/CN 的循环使用性能分析

在光催化降解 6-APA 结束后,离心回收催化剂,水洗后干燥,接着用该回收的催化剂降解 6-APA,并计算降解效率,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,第 1 次循环实验时,BiOBr/CN 复合材料对 6-APA 的降解率约为 95.32%;第 2 次降解结束后,其对 6-APA 的降解率约为 94.11%;循环至第 3 次降解实验结束时,其对 6-APA 的降解率为 92.15%。经过 3 次循环实验,催化剂的活性并无明显降低。循环实验结果表明,BiOBr/CN 复合材料性质稳定,可多次重复使用。

表 1 BiOBr/CN 复合材料降解 6-APA 的循环使用性能

循环次数/次	1	2	3
降解率/%	95.32	94.11	92.15

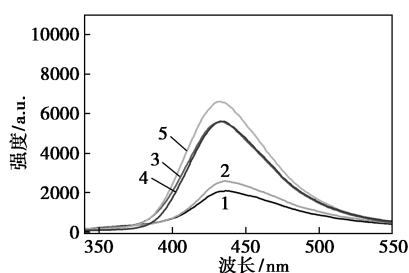
2.4 BiOBr/CN 光催化过程中活性物种捕获实验

以 EDTA-2Na、K₂Cr₂O₇、NBT 和 TA 分别作为 h⁺、e⁻、·O₂和·OH 的捕获剂,考察 BiOBr/CN 复合材料光催化降解过程中的主要活性物种,结果如图 8 所示,活性物质捕获后的降解率如表 2 所示。从表 2 中可以看出,在不加捕获剂的空白对照实验中,BiOBr/CN 在可见光照射 120 min 时对 6-APA 的降

解率约为 95.32%; 而当分别加入 EDTA-2Na 和 $K_2Cr_2O_7$ 后, 降解率分别为 87.15% 和 85.43%, EDTA-2Na 和 $K_2Cr_2O_7$ 对催化剂活性的抑制作用不大, 说明 h^+ 和 e^- 是催化过程中的次要活性物种。从图 8(a) 中可以看出, 随着反应时间的延长, TAOH 在 430 nm 处的荧光强度不断增大, 说明体系中产生了大量的 $\cdot OH$ 。采用 NBT 捕获 $\cdot O_2^-$, 结果如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出, 随着光照时间的延长, NBT 的紫外吸收峰的强度降低, 说明体系中产生了 $\cdot O_2^-$ 。以上实验结果表明, BiOBr/CN 复合材料在光催化过程中, $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 是主要活性物种, h^+ 和 e^- 是次要活性物种。

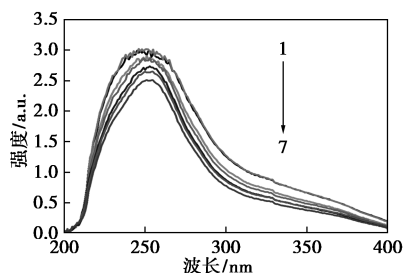
表 2 活性物质捕获后的降解率

捕获剂名称	空白	加入 EDTA-2Na	加入 $K_2Cr_2O_7$
降解率/%	95.32	87.15	85.43



1—0 min; 2—30 min; 3—60 min; 4—90 min; 5—120 min

(a) TAOH 的荧光光谱



1—0 min; 2—5 min; 3—10 min; 4—15 min; 5—20 min;

6—25 min; 7—30 min

(b) NBT 的紫外光谱图

图 8 BiOBr/CN 光催化过程中活性物种检测

2.5 BiOBr/CN 光催化降解 6-APA 机理分析

根据活性物种实验结果, 绘制 BiOBr/CN 复合材料光催化降解 6-APA 过程中可能的机理图, 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 在可见光照射下, CN 的导带和价带分别产生光生电子和空穴, 因此, 光生电子能够从 BiOBr 的导带传输到 CN 的价带, 并与光生空穴复合, 从而使得 BiOBr 价带的光生空穴和 CN 导带的光生电子暴露出来, 并分别与 H_2O

以及水中的溶解 O_2 发生反应, 生成具有超强氧化-还原特性的 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 。最终, 6-APA 在 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的作用下降解为 CO_2 和 H_2O 而除去。Zhao 等^[21] 同样对 BiOBr 单体的光催化机理进行了阐述, 在可见光照射下, BiOBr 光催化剂被激活, 在价带 (VB) 产生 h^+ , 在导带 (CB) 产生 e^- 。由于 BiOBr 的 VB 电位 (2.41 eV) 相对于 H_2O/OH 的氧化还原电位 (2.38 eV) 足够正, VB 中的光激发 h^+ 能够与 H_2O 反应产生 $\cdot OH$ 。尽管 BiOBr 的 CB 电势 (-0.49 eV) 比 $O_2/\cdot O_2^-$ 的标准还原电势更负, 但是光生 e^- 可以与 O_2 反应生成 $\cdot O_2^-$ 。由此可见, BiOBr 单体与 BiOBr/CN 复合材料的光催化机理是不同的。

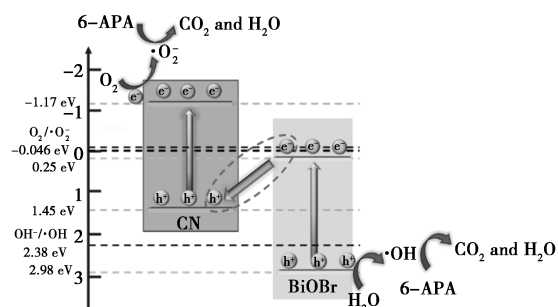
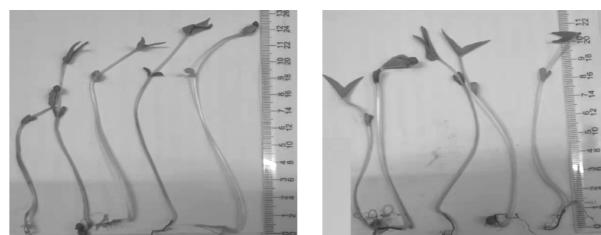


图 9 BiOBr/CN 复合材料光催化降解 6-APA 的机理

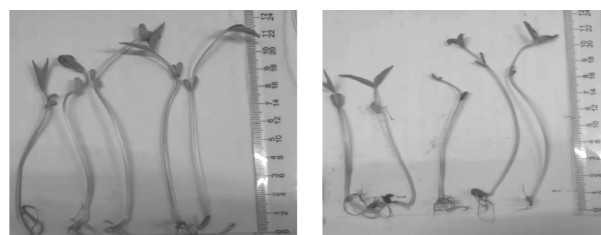
2.6 环境毒性实验结果

催化剂对绿豆萌发的实验结果如图 10 所示。无论是对照组还是催化剂组的实验中, 绿豆的萌发率都是 100%; 测量绿豆的茎长, 结果表明, 对照组绿豆的茎长为 10~12 cm, 平均茎长约为 11.6 cm; 当培养皿中加入 CN、BiOBr 和 BiOBr/CN 复合材料时,



(a) (对照组) 水溶液萌发绿豆

(b) CN 对绿豆萌发的影响



(c) BiOBr 对绿豆萌发的影响

(d) BiOBr/CN 对绿豆萌发的影响

图 10 不同催化剂对绿豆萌发的影响

绿豆的平均茎长分别约为 10、10.8 cm 和 10.5 cm; 催化剂的环境毒性实验结果表明, 本实验制备的催化剂毒性较低, 是环境友好型催化剂。

3 结论

(1) 首先采用高温煅烧尿素制备 CN 纳米材料, 接着采用原位生长法制备得到了 BiOBr/CN 复合材料, 考察了其微观形貌和结构, 并研究了 BiOBr/CN 复合材料降解 RhB 和 6-APA 的性能, 提出了催化降解机理。

(2) BiOBr/CN 在可见光照射 60 min 时, 对 RhB 的降解率达到 84.52%; 可见光照射 120 min 时, 对青霉素类抗生素母核 6-APA 的降解率达到 95.32%。

(3) $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是主要活性物种, h^+ 和 e^- 是次要活性物种。

(4) 环境毒性实验结果表明, 所制备的催化剂为环境友好型催化剂。

参考文献

- [1] Grande Jose Antonio, Loayza-Muro Raul, Alonso-Chaves Francisco Manuel, *et al.* The Negro River (Ancash-Peru): A unique case of water pollution, three environmental scenarios and an unresolved issue [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648:398-407.
- [2] 董雨欣. 青霉素废水对底栖生物的生态毒理效应研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [3] 赵艳艳, 缪情俄, 梁旭华, 等. ZnSe/CN 复合材料降解水中污染物头孢曲松钠的机制探索 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(6): 1286-1292.
- [4] Zhao Yanyan, Shi Huanxian, Hu Xiaoyun, *et al.* Fabricating CsPbX₃/CN heterostructures with enhanced photocatalytic activity for penicillins 6-APA degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381:122692.
- [5] Alvarino Teresa, Suarez Susan, Lema Jorge, *et al.* Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 615:297-306.
- [6] Bartolomeu Maria, Neves Maria da Graça P.M.S., Faustino Maria Am paro, *et al.* Wastewater chemical contaminants: Remediation by advanced oxidation processes [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2018, 17(11):1573-1589.
- [7] 张楠. 中空纤维支撑液膜法回收制药废水中 7-ACA 的过程研究 [D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [8] Xu Haifen, Xu Zichen, Zhou Jin, *et al.* Hydrothermal fabrication of BiOBr/magnetic reduced graphene oxide composites with efficient visible light photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2019, 45:15458-15465.
- [9] Chen Jiufu, Yang Qi, Zhong Junbo, *et al.* Microwave-assisted preparation of flower-like C-60/BiOBr with significantly enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540:148340.
- [10] Zhao Yanyan, Li Zhenyu, Wei Jing, *et al.* Efficient photodegradation of cefixime catalyzed by a direct Z-scheme CQDs-BiOBr/CN composite: Performance, toxicity evaluation and photocatalytic mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 292:133430.
- [11] 武慧中. BiOBr 基 p-n 异质结光催化材料的开发及空气净化应用 [D]. 重庆: 重庆工商大学, 2022.
- [12] 白佳琦, 崔雨琦, 唐清文, 等. 石墨相氮化碳光催化剂的制备、改性及其在水处理中的应用 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(2): 69-80.
- [13] 赵文玉, 易赋淘, 甘慧慧, 等. 氯掺杂 CN 纳米片光催化氧化染料污染物与还原六价格的协同处理研究 [J]. *材料导报*, 2019, 33(10):3377-3382.
- [14] Zhang Bin, Hu Xiaoyun, Liu Enzhou, *et al.* Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42:1519-1529.
- [15] Zhao Yanyan, Liang Xuhua, Shi Huanxian, *et al.* Photocatalytic activity enhanced by synergistic effects of nano-silver and ZnSe quantum dots co-loaded with bulk CN for ceftriaxone sodium degradation in aquatic environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353:56-68.
- [16] Shi Huanxian, Wang Cunjin, Zhao Yanyan, *et al.* Highly efficient visible light driven photocatalytic inactivation of *E.coli* with Ag QDs decorated Z-scheme Bi₂S₃/SnIn₄S₈ composite [J]. *Applied Catalysis B-Environment*, 2019, 254:403-413.
- [17] Li Xiang, Huang Guohe, Chen Xiujian, *et al.* A review on graphitic carbon nitride (CN) based hybrid membranes for water and wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 792:148462.
- [18] Zhao Yanyan, Liang Xuhua, Shi Huanxian, *et al.* Photocatalytic activity enhanced by synergistic effects of nano-silver and ZnSe quantum dots co-loaded with bulk CN for ceftriaxone sodium degradation in aquatic environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353:56-68.
- [19] Li Xiang, Huang Guohe, Chen Xiujian, *et al.* A review on graphitic carbon nitride (CN) based hybrid membranes for water and wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 792:148462.
- [20] 赵文玉, 易赋淘, 甘慧慧, 等. 氯掺杂 CN 纳米片光催化氧化染料污染物与还原六价格的协同处理研究 [J]. *材料导报*, 2019, 33(10):3377-3382.
- [21] Zhao Yanyan, Ji Cuifen, Wang Yuyu, *et al.* Green and efficient degradation of cefixime by 3D flower-like BiOBr: Performance and degradation pathway [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 635:128024. ■