

# 二维氮空位 $g-C_3N_4$ 活化 PMS 降解磺胺甲噁唑的机理研究

张 珺<sup>1</sup>, 苏林江<sup>2</sup>, 宋宏彦<sup>1,3</sup>, 卢 孜<sup>1</sup>, 覃建军<sup>4</sup>, 吴来燕<sup>1\*</sup>

(1. 中南民族大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430074;

2. 新疆生产建设兵团第五师水利工程管理服务中心, 新疆 双河 833408;

3. 武汉长江水资源保护科技咨询有限公司, 湖北 武汉 430074;

4. 宜昌胜创新材料有限公司, 湖北 宜昌 443000)

**摘要:**通过热聚合法使用三聚氰胺与  $NH_4Cl$  制备了含氮空位的  $g-C_3N_4$  ( $PCNx-1$ ), 对其结构和光学性质进行表征, 研究其在可见光照射下活化过硫酸盐(PMS)降解磺胺甲噁唑(SMX)的性能和机制。结果表明, N空位的引入增加了  $PCNx-1$  的光吸收能力, 提高了电子-空穴的分离效率。相较于体相  $g-C_3N_4$  (BCN) 系统,  $PCNx-1/PMS/Vis$  系统的降解 SMX 效率显著提升。当投加量均为  $0.5\text{ g/L}$  时, 可见光照反应  $60\text{ min}$  后,  $PCNx-1$  系统的 SMX 降解率可达  $94.11\%$ , 而 BCN 系统的 SMX 降解率仅为  $35.04\%$ 。EPR 和淬灭实验发现, 在  $PCNx-1/PMS/Vis$  系统中, 涉及自由基和非自由基的耦合作用, 其中  $\cdot O_2^-$ 、 $h^+$ 、 $^1O_2$  起主要作用,  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  起次要作用。

**关键词:**  $g-C_3N_4$ ; 氮空位; 可见光催化; 磺胺甲噁唑

中图分类号: O644.1; O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0143-10

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.025

## Two-dimensional nitrogen-containing vacancy $g-C_3N_4$ activates PMS to degrade SMX under visible light synergy

ZHANG Jun<sup>1</sup>, SU Lin-jiang<sup>2</sup>, SONG Hong-yan<sup>1,3</sup>, LU Zi<sup>1</sup>, QIN Jian-jun<sup>4</sup>, WU Lai-yan<sup>1\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China;

2. Water Conservancy Project Management and Service Center of the 5th Division, Xinjiang Uygur Autonomous Region, Shuanghe 833408, China; 3. Wuhan Changjiang Water Resources Protection Technology Consulting Co., Ltd.,

Wuhan 430074, China; 4. Yichang Shengtron new Materials Co., Ltd., Yichang 443000, China)

**Abstract:** The two-dimensional nitrogen-containing vacancy-modified  $g-C_3N_4$  composites were prepared by simple hot calcination, and their structural and optical properties were characterized, and the properties and mechanisms of SMX degradation by activated PMS under visible light irradiation were studied. The results showed that the introduction of N vacancies increases the light absorption capacity of  $PCNx-1$  and improves the separation efficiency of electron-holes. Compare with BCN, the SMX efficiency of the  $PCNx-1/PMS/Vis$  system is significantly improved. When the dosage is  $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the SMX degradation rate of  $PCNx-1$  was  $94.11\%$  after 60 minutes of visible light reaction, while the SMX degradation rate of BCN was only  $35.04\%$ . Through quenching experiments, it is found that the coupling of free radicals and non-free radicals is involved in the reaction, in which  $\cdot O_2^-$ ,  $h^+$ ,  $^1O_2$  play a major role,  $SO_4^{\cdot-}$  and  $\cdot OH$  play a secondary role.

**Key words:**  $g-C_3N_4$ ; nitrogen vacancies; visible light catalysis; sulfamethoxazole

抗生素因其抗菌特性被广泛应用于医疗及农业领域,全球年消耗量达  $10\sim 20$  万 t,中国消耗超  $2.5$  万 t<sup>[1]</sup>。由于水溶性强且生物代谢率低(动物吸收率  $< 20\%$ ),约  $80\%\sim 90\%$  的抗生素经排泄进入水体<sup>[2]</sup>,其中磺胺甲噁唑(SMX)在地表水中检出频率最高<sup>[3]</sup>。此类污染不仅威胁水生生态系统,更通过抗性基因(ARGs)传播加剧全球耐药菌扩散,严重削

弱感染防治能力<sup>[4]</sup>。现有处理技术存在显著局限。生物降解法易诱导 ARGs 增殖<sup>[5]</sup>,且周期长、占地广;物理吸附法虽成本低、富集能力强,但无法降解污染物,仅适用于低浓度场景<sup>[6]</sup>。而基于过硫酸盐自由基的高级氧化技术能够高效、选择性地降解有机污染物。然而,该技术通常需要金属、超声波、碱和热量来活化过硫酸盐(PMS),这导致了高成本和

收稿日期: 2025-08-19; 修回日期: 2025-11-05

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(BZY233227); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(PTZ25016)

作者简介: 张珺(2000-),女,硕士生,研究方向为环境化学,2023120936@mail.scuec.edu.cn; 吴来燕(1983-),女,博士,副教授,研究方向为环境化学,通讯联系人, wulaiyan@scuec.edu.cn。

金属浸出等问题<sup>[7]</sup>。因此,亟需开发一种低成本、无金属的催化系统来活化 PMS,以处理水体中难降解有机物。

光辐照(紫外/可见光/太阳能)可显著提升光催化 PMS-AOPs 氧化效能,紫外光可直接活化 PMS,也可激发光催化剂产生光生电子,驱动 PMS 生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基,同时促进载流子分离,形成活化增强循环<sup>[8]</sup>。Wang 等<sup>[9]</sup>通过将  $\text{Fe}^{2+}$  掺杂至石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 骨架中,有效拓宽了材料对可见光的响应范围。但金属浸出导致二次污染风险,这使得开发环保高效的无金属半导体光催化剂成为焦点。

石墨相氮化碳作为一种对可见光响应的非金属半导体光催化材料,凭借其 CN 框架的高缩合而具有的优越物理化学稳定性成为理想载体<sup>[10]</sup>。但体相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN) 存在一些局限性,因此运用非金属改性策略通过元素掺杂或缺陷工程调控其能带结构,可同步提升其光催化效率与 PMS 活化性能,在规避金属污染的同时实现高效降解。Lin 等<sup>[11]</sup>合成了一种 S 掺杂氮化碳(CNS) 纳米复合材料来激活 PMS,利用 S、N 和 C 的电负性差异,增加硫原子周围碳的正电荷密度,促使 PMS 中 O—O 键断裂,提升活化效率;缺陷工程通过空位和官能团的引入,调整结晶度,从而调整了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的电子分布,缩小了能带隙(BG),获得了更强的光捕获,还产生了更多新的活性位点,促进了光生载流子的分离<sup>[12]</sup>。Zhang 等<sup>[13]</sup>将  $\gamma\text{-FeOOH}$  与含 N 空位的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /高岭石(FNGK) 相集成,发现 N 空位有利于光激发载流子的分离效能;Qin 等<sup>[14]</sup>研发了 N 缺陷和氨基协同改性的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,发现其光催化的速率比原始 BCN 高 7.5 倍;Yang 等<sup>[12]</sup>成功构建具有 3 个氮空位的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料,实现了增强的光生载流子利用率和丰富的活性位点。

因此,本研究拟采用简单的热聚合法制备二维含氮空位  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,以期在可见光辅助下高效活化 PMS,降解水体中的 SMX。拟通过 SEM、BET、XPS、PL 等技术分析 PCNx-1 的形貌结构和光学性能,结合催化剂投加量等条件实验,以及 ESR 和电化学实验探讨该材料在可见光下催化活化 PMS 降解磺胺甲噁唑过程中的性能和机制。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

无水乙醇、三聚氰胺、氯化钠、氯化铵、硝酸钠、

硫酸钠、叔丁醇(TBA)、异丙醇、对苯醌、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、碳酸钠和无水磷酸氢二钠,均为分析纯,购于国药试剂;三聚氰酸、3-氨基-1,2,4-三唑、腐殖酸、溴化钾、糠醇(FFA)和 SMX,均为分析纯,过硫酸氢钾( $\geq 42\%$ ),购于 Aladdin;乙腈购于 SIGMA-ALORICH;去离子水,实验室制备。

### 1.2 催化剂的制备

体相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备。取 2.0 g 三聚氰胺于坩埚中,在空气氛围中放入马弗炉中进行煅烧,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温至  $550^\circ\text{C}$  后保持,煅烧 3 h,随后冷却至室温再进行充分研磨,得到体相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,记为 BCN。

二维含氮空位  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备。将 2.0 g 三聚氰胺与一定质量(1.0、2.0、4.0 g)的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  进行混合研磨放入坩埚中,在空气氛围中放入马弗炉进行煅烧,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温至  $550^\circ\text{C}$  后保持,煅烧 3 h,随后冷却至室温再进行充分研磨,得到多孔含氮空位  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,分别记为 PCNx-0.5、PCNx-1、PCNx-2。

### 1.3 催化剂的表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8010, Hitachi)和扫描/透射电子显微镜(STEM, Talos F200S, Thermo Scientific)进行样品的形貌分析;采用氮吸附器(JW-BK132F)对样品的比表面积进行分析;通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker)分析样品的物相结构;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUIS-470)获取催化剂的分子结构和表面化学状态等信息;采用 Multilab-2000 型 X-光电子能谱仪分析催化剂表面元素的价态以及含量;通过紫外-可见固体漫反射光谱仪(DRS, UV-2600, Shimadzu)测定样品的光吸收性能;采用光致发光光谱仪(PL, F-4600, HITACHI)记录材料的荧光强度。

### 1.4 降解反应实验

反应体系由催化剂(0.5 g/L)、PMS(0.15 mmol/L)、350 W 冷氙灯可见光(BBZM-1)、SMX(10 mg/L)溶液和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.15 mL, 0.05 mmol/L)组成。将 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 SMX 溶液置于 100 mL 烧杯中,在黑暗条件中反应达到吸附平衡后,称取一定量的催化剂加入 100 mL 烧杯中,加入 0.15 mL PMS 并打开冷氙灯反应,在一定时间取 1 mL 反应溶液与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液混合,置于离心管中以中止反应。以 8 000 r/min 的转速离心 3 min,取上清液并通过高效液相色谱检测溶液中剩余 SMX 的浓度。为了验证催化剂在光辅助高级氧化工艺中的可重用性,对

SMX 进行了 5 次循环降解实验。每次循环后收集的光催化剂在  $60^\circ\text{C}$  干燥后进行脱水洗涤,使用的光催化剂用于下一个循环实验。

采用高效液相色谱法 (HPLC, U3000 Thermo) 监测反应过程中 SMX 浓度的变化。使用 C18 ( $5\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\times 150\ \text{mm}$ ) 的色谱柱,流动相为乙腈-乙酸溶液 ( $0.1\%$ ) ( $V:V=60\%:40\%$ );流速为  $1\ \text{mL}/\text{min}$ ;柱温为  $30^\circ\text{C}$ ;进样量为  $100\ \mu\text{L}$ ;检测波长为  $265\ \text{nm}$ 。

反应结束后,通过下式计算 SMX 的降解率 ( $\eta$ ) 与表观反应速率常数 ( $k$ ),以定量评估催化体系的性能。

$$\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$$

$$-\ln(C_t/C_0) = kt$$

式中,  $C_0$  与  $C_t$  分别为 SMX 的初始浓度与反应时间为  $t$  时的瞬时浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ ;通过绘制  $-\ln(C_t/C_0)$  对反应时间  $t$  的关系图并进行线性拟合,所得直线的斜率即为反应速率常数  $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征与分析

#### 2.1.1 形貌结构分析

采用扫描电镜 (SEM) 对 BCN 和  $\text{PCN}_{x-1}$  进行形貌表征,结果如图 1。从图 1 可以看出,BCN 为厚块状,而  $\text{PCN}_{x-1}$  变为二维多孔片状,这可能是由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的加入产生了气体,在 BCN 中形成孔并削弱了层与层间的范德华力<sup>[15]</sup>,从而形成疏松多孔结构。表 1 孔径分布结果显示, $\text{PCN}_{x-1}$  的比表面积和孔容孔径分别是 BCN 的 3~4 倍,这进一步表明了  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的加入成功构建了多孔结构<sup>[16]</sup>。

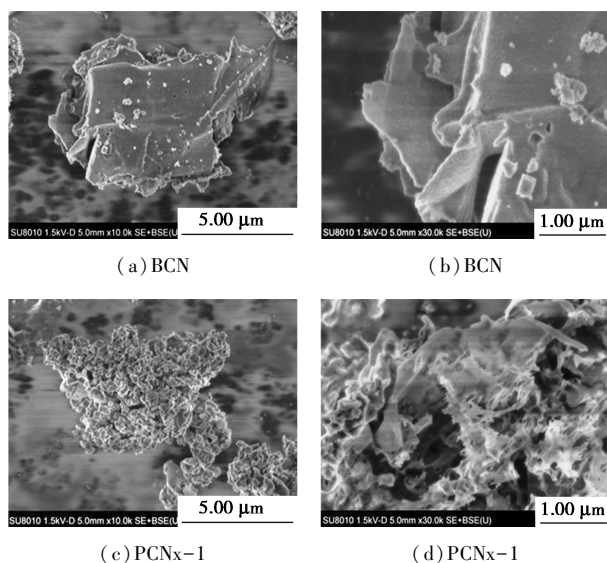
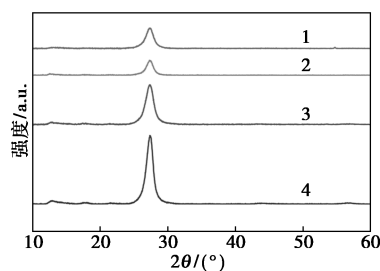


图 1 BCN 和  $\text{PCN}_{x-1}$  样品的扫描电镜图

表 1 样品 BET 相应孔容表及其元素组成

样品名称	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	孔隙体积/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	C/%	N/%	N/C	$N_{3c}/N_{2c}$
BCN	28.8	0.134	49.27	47.80	0.97	0.20
$\text{PCN}_{x-1}$	135.2	0.482	51.43	42.61	0.83	0.15

图 2 为各样品的 XRD 谱图。由图 2 可以发现,各样品均在  $12.8^\circ$  和  $27.4^\circ$  表现出强烈的衍射峰,分别为三嗪单元重复堆积的 (001) 面和共轭芳香族结构层面堆积的 (002) 面<sup>[17]</sup>。相较于 BCN,  $\text{PCN}_{x-y}$  衍射峰明显减弱,并且随  $\text{NH}_4\text{Cl}$  投加量的增加其强度降低。这表明聚合物庚氮杂环 ( $\text{C}_6\text{N}_7$ ) 因纳米材料的尺寸效应较小,比表面积和孔体积更大,且结晶度和长周期原子序图的周期性降低<sup>[18]</sup>。且在 XRD 谱图中并未有其他杂峰,这表明  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的添加可以不留下任何杂质。

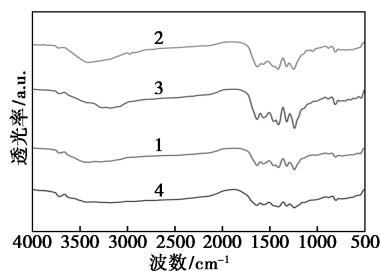


1— $\text{PCN}_{x-1}$ ; 2— $\text{PCN}_{x-2}$ ; 3— $\text{PCN}_{x-0.5}$ ; 4—BCN

图 2 样品的 XRD 谱图

#### 2.1.2 化学组成分析

采用 FT-IR 光谱对官能团进行表征,结果见图 3,位于  $804\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰是三嗪环的面外弯曲震动,在  $1\ 200\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 C—N 杂环的拉伸振动<sup>[19]</sup>,  $3\ 000\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰与表面游离氨基有关。以上结果也说明  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的引入未改变  $g-C_3N_4$  的元素及官能团,证实  $\text{PCN}_{x-y}$  保持了  $g-C_3N_4$  的基本结构组成。



1— $\text{PCN}_{x-1}$ ; 2— $\text{PCN}_{x-2}$ ; 3— $\text{PCN}_{x-0.5}$ ; 4—BCN

图 3 氮化碳样品的 FT-IR 谱图

样品的 XPS 图谱结果如图 4 所示,可以看出

BCN 和 PCN<sub>x</sub>-1 均由 C、N 和 O 组成,相较于 BCN, PCN<sub>x</sub>-1 的 N 1s 强度明显减弱, O 1s 强度增大,这可能是因为氮空位的形成导致 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 骨架中氮原子缺失,产生未饱和的碳悬挂键(如 ≡C·),这些悬挂键具有高反应活性,易吸附环境中的氧分子(O<sub>2</sub>)或水分子(H<sub>2</sub>O),形成表面含氧基团。样品的 C 1s 和 N 1s 结果如图 4(b)和图 4(c)以及表 1, PCN<sub>x</sub>-1 的特征峰明显比 BCN 向更高的结合能移动,这可能是 N 缺陷改变了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电子分布<sup>[20]</sup>,且 PCN<sub>x</sub>-1 的 N<sub>2C</sub> 峰和 N<sub>3C</sub> 峰强度都明显降低。而对 C 1s 和 N 1s 的积分峰面积进行对比来确定样品的 N/C 比例,发现 BCN 的 N/C 比大于 PCN<sub>x</sub>-1。又对样品的 N<sub>3C</sub>/N<sub>2C</sub> 进行比较分析得出, BCN 的 N<sub>3C</sub>/N<sub>2C</sub> 大于 PCN<sub>x</sub>-1。以上结果都证明了 NH<sub>4</sub>Cl 的加入产生了 N 缺陷<sup>[12]</sup>。

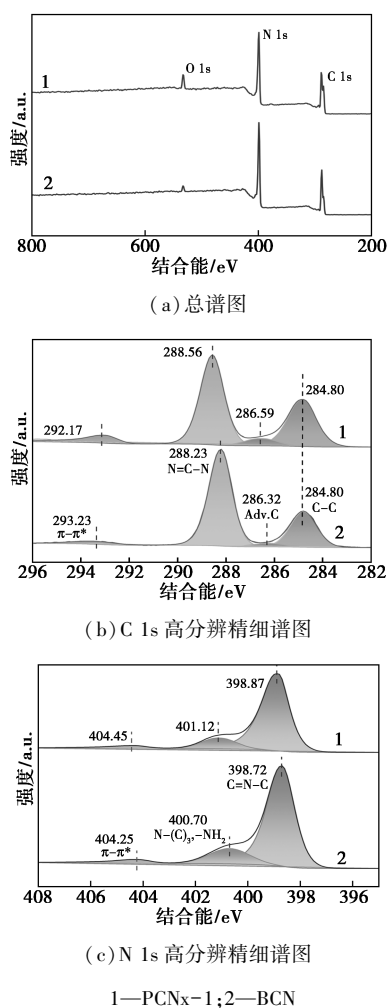


图 4 氮化碳样品的 XPS 谱图

为了进一步证实 N 空位的存在,对样品进行了 ESR 光谱分析,结果如图 5 所示, BCN 和 PCN<sub>x</sub>-1 均表现出 *g* 值为 2.004 的顺磁信号,该信号来自于  $\pi$

共轭芳环中 sp<sup>2</sup> 碳原子的未配对电子。PCN<sub>x</sub>-1 的 ESR 信号比 BCN 更强烈,表示 PCN<sub>x</sub>-1 具有更多的未配对电子,形成了更多的 N 空位<sup>[21]</sup>。

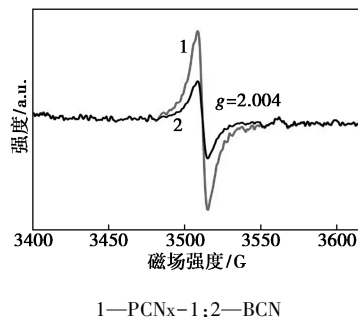


图 5 氮化碳样品的 ESR 光谱图

### 2.1.3 光吸收和光电化学性质分析

紫外-可见固体漫反射吸收光谱如图 6(a)。BCN 在 200~400 nm 波长处有明显的光吸收峰,由于 N 空位可以提高光吸收能力和光捕获能力<sup>[22]</sup>,随着 N 空位的增加, PCN<sub>x</sub>-y 的吸收峰增强并发生红移。

通过光致发光(PL)光谱测定了光生电子-空穴对的复合情况,结果如图 6(b), BCN 在 470 nm 处呈现较强的荧光发射峰,这是由氮化碳材料的带边发射引起的<sup>[23]</sup>。而 PCN<sub>x</sub>-y 的荧光信号显著低于 BCN,可证实 N 空位的增加抑制了光生电子-空穴对的复合<sup>[24]</sup>,使更多的载流子参与了光催化反应和 PMS 的活化,从而产生更多的活性自由基。通过

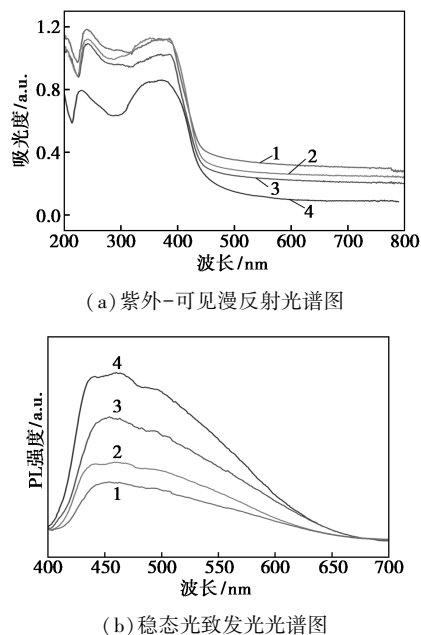
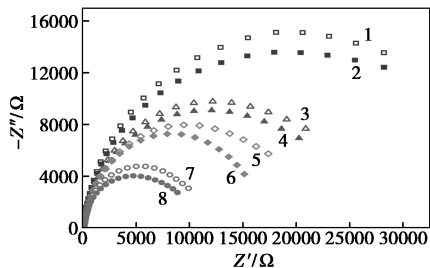


图 6 样品的紫外-可见漫反射光谱图和稳态光致发光光谱图

PCNx-0.5、PCNx-1 和 PCNx-2 的荧光发射峰对比发现,适当的 N 空位可以促进电荷发射到活性位点,过多(如 PCNx-2)则可能会形成新的载流子复合中心,导致荧光发射峰增强。

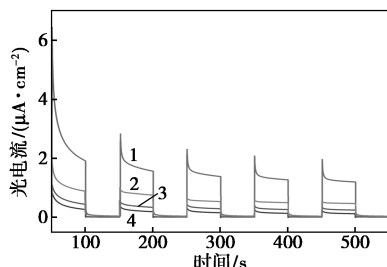
图 7(a)电化学阻抗测试(EIS)表明,可见光的加入使得 BCN 和 PCNx-y 均表现出更小的圆弧半径,说明电子在可见光下更容易转移到 PMS。而 PCNx-y 的圆弧半径小于 BCN,这是阻抗和电阻较小的标志,具有更好的电子转移、电子导电性<sup>[25]</sup>,表明 N 空位的增加促进了 PCNx-1 向 PMS 的电子转移,提高了电子-空穴对的迁移效率,从而提升了 PMS 的活化效率。通过 PCNx-0.5、PCNx-1 和 PCNx-2 的圆弧半径对比发现,过多的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反而会削弱电子转移能力。

图 7(b)为样品的瞬时光电流测试结果,PCNx-y 的瞬时光电流响应信号明显高于 BCN,其中 PCNx-1 的信号最强,说明了催化剂产生了更多的光生电子来参与反应。这与 EIS 和 PL 图的结果一致。综上所述,适量的 N 空位抑制光生载流子的复合,提高了电子空穴分离效率,有助于 PMS 接受电子形成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ 。



1—BCN;2—BCN/Vis;3—PCNx-0.5;4—PCNx-0.5/Vis;  
5—PCNx-2;6—PCNx-2/Vis;7—PCNx-1/Vis;8—PCNx-1/Vis

(a) 电化学阻抗



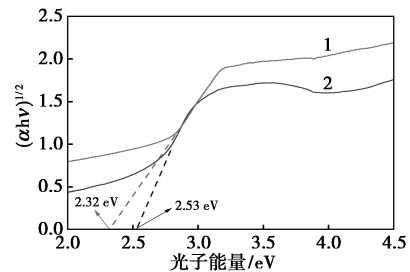
1—PCNx-1;2—PCNx-2;3—PCNx-0.5;4—BCN

(b) 瞬态光电流

图 7 样品的电化学阻抗和瞬态光电流测试图

基于 DRS 结果,使用 Tauc plot 方程计算 BCN 和 PCNx-1 的带隙,如图 8 所示。PCNx-1 的带隙(2.32 eV)相较于 BCN(2.53 eV)缩小,具有比

$\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (2.38 V vs.NHE)和  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.72 V vs. NHE)更负的 VB<sup>[26]</sup>。PCNx-1 的 VB 电位值较负,导致其产生的光生空穴( $h^+$ )的氧化能力不够强,无法通过直接氧化  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$  来产生强氧化性的羟基自由基。



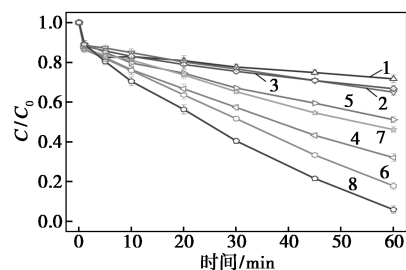
1—PCNx-1;2—BCN

图 8 BCN 和 PCNx-1 的光学带隙图

## 2.2 光催化活化 PMS 对 SMX 的降解

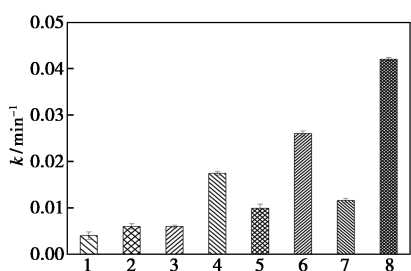
探究了 BCN 和 PCNx-y 在可见光下活化 PMS 降解 SMX 的性能,结果如图 9 所示。图 9(a)、(b)所示,BCN、PCNx-0.5、PCNx-2、PCNx-1 系统中,反应 1 h 后对 SMX 的降解率分别为 35.04%、67.92%、82.16%、94.11%,其降解反应速率逐步增大且高于各自单独在可见光照射下的反应速率,PCNx-1/PMS/Vis 的反应速率最高,进一步说明了 N 空位修饰的 PCNx-1 大大提高了 PMS 的催化活性;过多的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反而抑制光催化降解,因此选择 PCNx-1 作为后续性能探究材料。

图 9(c)、(d)中所示,PMS 可通过自分解过程降解少量 SMX。然而 PMS 和 PMS/Vis,以及图 9(a)、(b)中 BCN/Vis 和 BCN/PMS/Vis 体系对 SMX 的降解率差别不大,说明可见光对 PMS 的活化较弱,且 BCN 吸收可见光也不能有效活化 PMS。PCNx-1 各个体系降解反应速率如下:PCNx-1( $5 \times 10^{-5}$ ) < PCNx-1/PMS(0.003 6) < PCNx-1/Vis(0.010 3) < PCNx-1/PMS/Vis(0.042)。PCNx-1/

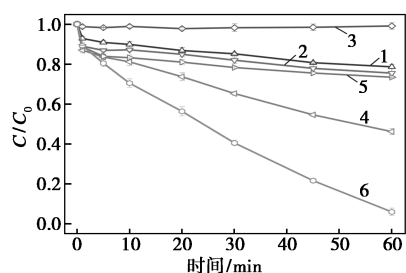


1—BCN/Vis;2—BCN/PMS/Vis;3—PCNx-0.5/Vis;  
4—PCNx-0.5/PMS/Vis;5—PCNx-2/Vis;6—PCNx-2/PMS/Vis;  
7—PCNx-1/Vis;8—PCNx-1/PMS/Vis

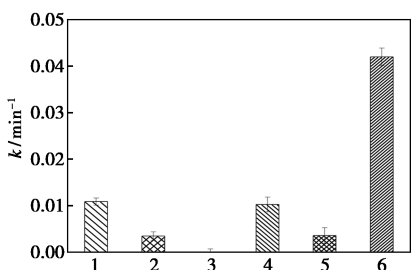
(a) BCN、PCNx-y 对 SMX 的降解曲线



1—BCN/Vis; 2—BCN/PMS/Vis; 3—PCNx-0.5/Vis;  
4—PCNx-0.5/PMS/Vis; 5—PCNx-2/Vis; 6—PCNx-2/PMS/Vis;  
7—PCNx-1/Vis; 8—PCNx-1/PMS/Vis  
(b) BCN、PCNx-y 降解 SMX 的反应速率



1—PMS; 2—PMS/Vis; 3—PCNx-1; 4—PCNx-1/Vis;  
5—PCNx-1/PMS; 6—PCNx-1/PMS/Vis  
(c) 不同系统中 PCNx-1 对 SMX 的降解曲线



1—PMS; 2—PMS/Vis; 3—PCNx-1; 4—PCNx-1/Vis;  
5—PCNx-1/PMS; 6—PCNx-1/PMS/Vis  
(d) 不同系统中 PCNx-1 降解 SMX 的反应速率

图 9 不同样品在不同条件下降解 SMX 的性能

PMS/Vis 体系对 SMX 的降解率最高,这是由于 PCNx-1 中 N 空位的增加提高了电子空穴分离效率,有助于 PMS 接受电子来形成  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$ 。而 PCNx-1/Vis 和 PCNx-1/PMS 体系对 SMX 降解率的总和要小于 PCNx-1/PMS/Vis 体系,说明光催化和 PMS 活化在 PCNx-1/PMS/Vis 中是协同作用<sup>[27-28]</sup>。

### 2.3 催化剂的性能研究

#### 2.3.1 催化剂投加量对 SMX 降解的影响

适量的催化剂投加量可以在保证污染物去除率的同时,进行成本控制。PCNx-1 投加量对 SMX 降解的影响如图 10(a) 所示,PCNx-1/PMS/Vis 体系对 SMX 的降解率随着催化剂投加量增加而升高。这是由于催化剂与 PMS 接触的活性位点变多,提高

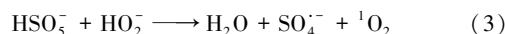
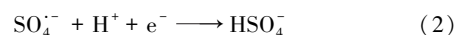
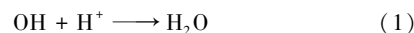
了 PMS 的吸附量,同时 PMS 接受了更多的光生电子,加速了活化效率。PCNx-1/投加量为 0.5 g/L 时,体系在反应 60 min 后 SMX 降解率达到 94.11%,后续实验将在 PCNx-1 投加量为 0.5 g/L 下开展。

#### 2.3.2 PMS 投加量对 SMX 降解的影响

PMS 浓度对 SMX 降解影响见图 10(b)。SMX 降解率与 PMS 的浓度变化一致,PMS 浓度由 0.05 mmol/L 增加至 0.20 mmol/L 时,体系对 SMX 的降解率由 49.62% 增加到 99.78%。而 PMS 浓度继续升高到 0.30 mmol/L 时,由于催化剂的表面活性位点趋于饱和,SMX 的降解率没有明显提升,可能是因为 PMS 浓度超过可用的光生载流子的数量时,不仅过多的 PMS 无法被激活,而且会产生猝灭作用<sup>[29]</sup>。所以本研究选择 PMS 浓度为 0.15 mmol/L 进行后续实验。

#### 2.3.3 pH 对 SMX 降解的影响

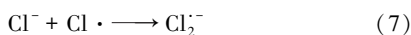
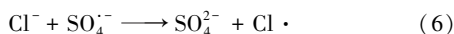
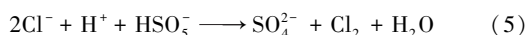
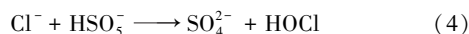
溶液初始 pH 对 CNx-1/PMS/Vis 体系去除 SMX 的影响研究结果如图 10(c)。溶液 pH 在 5~7 时,CNx-1/PMS/Vis 体系对 SMX 降解率均可达到 95% 以上。当  $\text{pH} < 5$  时, $\text{H}^+$  对  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  的有猝灭作用,抑制了 SMX 的去除<sup>[7,30]</sup>。pH = 9 时,体系对 SMX 降解率最低,是因为 PMS 在 pH = 9 时不稳定,易分解为催化活性很低的  $\text{SO}_5^{2-}$ 。pH = 11.0 时,碱能活化 PMS 产生更多的活性自由基,对 SMX 的降解起到促进作用。由于 SMX 的 2 个 pKa 值分别为 1.6 和 5.7,在不同的 pH 情况下,SMX 质子化形式不同,带不同电荷<sup>[31-32]</sup>。pH = 3.0,SMX 为非质子化形式,pH = 7.0,SMX 为脱质子化形式<sup>[32]</sup>。脱质子形式具有更高的反应活性,因此随着 pH 的升高,SMX 更容易被去除,具体机理如式(1)~(3)。



#### 2.3.4 无机阴离子对 CNx-1/PMS/Vis 体系降解 SMX 的影响

为了评估 CNx-1/PMS/Vis 降解体系在真实水体应用的可行性,考察了  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子以及腐殖酸(HA)对 SMX 降解的影响,结果如图 10(d)。可以发现, $\text{HCO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  对  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  有猝灭作用,因而抑制 SMX 的降解<sup>[33]</sup>,但 SMX 去除率仍在 75% 以上,这说明  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  可能不是体系中主要的活性自由基。 $\text{SO}_4^{2-}$  对 SMX 的降解没有较大影响, $\text{Cl}^-$  可以被 PMS

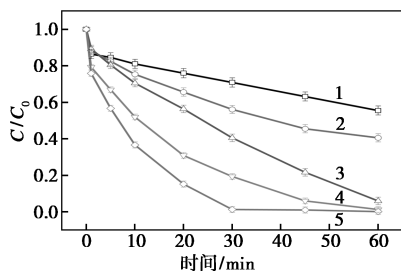
和  $SO_4^{\cdot-}$  氧化成活性氯,与水反应产生的羟基自由基可进一步降解 SMX<sup>[34]</sup>,  $Cl^-$  的影响机理如式(4)~(7)。



此外,HA 促进了 SMX 的降解。且 HA 作为一种光敏剂,增强了光催化作用从而促进了 PMS 的活化,以增强 SMX 的降解<sup>[35]</sup>。

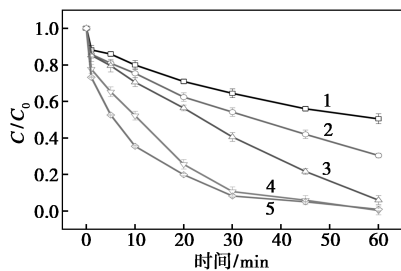
### 2.3.5 PCNx-1 的稳定性研究

图 10(e) 展示了 PCNx-1/PMS/Vis 体系在连续 5 次 SMX 降解实验中的性能。从图 10(e) 中看出,随着反应次数的增加,对 SMX 的降解率有所降低。这可能是在洗涤催化剂的过程中并未洗净,导致光催化剂上的活性位点被降解过程中产生的中间产物占据。在 5 次循环后 SMX 的去除率仍然有 70% 左



1—0.1 g/L; 2—0.2 g/L; 3—0.5 g/L; 4—1.0 g/L; 5—2.0 g/L

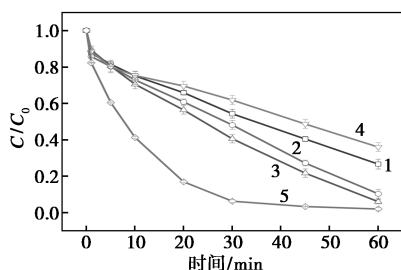
(a) PCNx-1 催化剂投加量对 SMX 降解性能的影响



1—0.05 mmol/L; 2—0.10 mmol/L; 3—0.15 mmol/L;

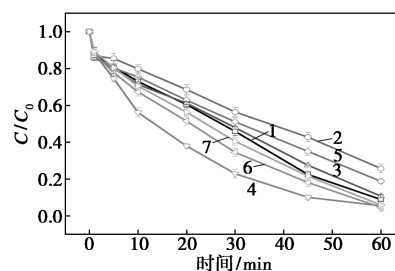
4—0.20 mmol/L; 5—0.30 mmol/L

(b) PMS 投加量对 SMX 降解性能的影响



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

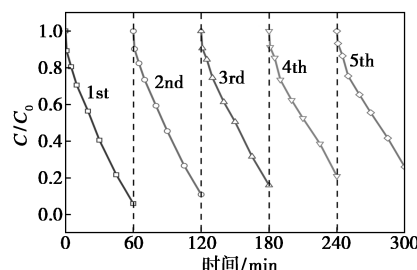
(c) 初始 pH 对 SMX 降解性能的影响



1— $SO_4^{2-}$ ; 2— $HCO_3^{2-}$ ; 3— $H_2PO_4^{2-}$ ; 4— $Cl^-$ ; 5— $NO_3^-$ ;

6—HA; 7—对照组

(d) 不同无机阴离子和腐殖酸对 SMX 降解性能的影响



(e) PCNx-1 的 5 次循环实验结果

图 10 PCNx-1 在不同条件环境下降解 SMX 的性能,表明 PCNx-1/PMS/Vis 体系在循环使用中能保持良好的稳定性。

## 2.4 光催化协同活化 PMS 降解 SMX 反应机制研究

### 2.4.1 不同淬灭剂对 SMX 降解的影响

采用 EDTA-2Na 研究电子空穴对催化性能的影响,结果如图 11, EDTA-2Na 的加入抑制了 SMX 的去除,动力学常数( $k$ )从  $0.042 \text{ min}^{-1}$  降至  $0.0068 \text{ min}^{-1}$ ,说明电子空穴  $h^+$  对催化体系中发挥了重大作用。甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)加入体系后降解动力学常数均下降,且分别用于淬灭  $SO_4^{\cdot-}$ <sup>[36]</sup> 和  $\cdot OH$ <sup>[28]</sup>,说明  $\cdot OH$  在催化体系中发挥了作用。糠醇的加入抑制了 SMX 的降解,其用于淬灭体系中的单线态氧( $^1O_2$ ),说明单线态氧对 SMX 的降解做出了较大贡献。此外,使用与  $O_2^{\cdot-}$  反应速率为  $2.9 \times 10^9 \text{ (mol/L}\cdot\text{s)}^{-1}$  的 p-BQ 来检验  $O_2^{\cdot-}$  的贡献。p-BQ 的

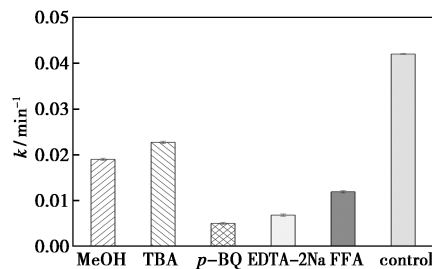
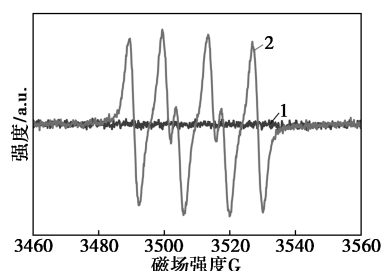


图 11 不同淬灭剂对 PCNx-1/PMS/Vis 体系中 SMX 降解反应速率的影响

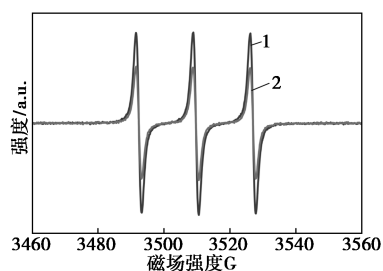
加入最大化地抑制了 SMX 的降解,降解动力学常数急剧下降至  $0.005 \text{ min}^{-1}$ ,说明  $\text{O}_2^-$  为体系的主要活性自由基。而在真实水体中, $\text{O}_2^-$  很少受到无机离子和 HA 的干扰,因此  $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}/\text{Vis}$  在真实水处理中将表现出优异的降解性能。

### 2.4.2 ESR 测试及电化学实验

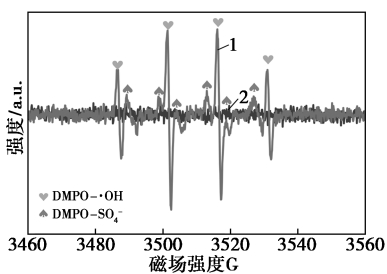
ESR 测试结果如图 12。基于 TEMPO/DMPO 诱导捕获剂进一步确认体系中的自由基,反应后产生相应的  $\text{TEMPO}-\text{h}^+$ ,  $\text{DMPO}-\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{DMPO}-\cdot\text{OH}$ ,  $\text{DMPO}-\text{SO}_4^{\cdot-}$  或  $\text{TEMP}-^1\text{O}_2$  加合物信号<sup>[37]</sup>。 $\text{PCN}_x-1$



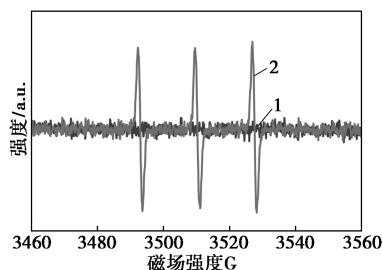
(a)  $\text{DMPO}-\text{DMSO}-\cdot\text{O}_2^-$  的 ESR 谱图



(b)  $\text{TEMPO}-\text{h}^+$  的 ESR 谱图



(c)  $\text{DMPO}-\text{SO}_4^{\cdot-}/\cdot\text{OH}$  的 ESR 谱图



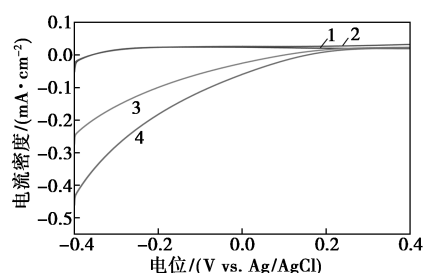
(d)  $\text{TEMP}-^1\text{O}_2$  的 ESR 谱图

1— $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}$ ; 2— $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}/\text{Vis}$

图 12  $\text{PCN}_x-1$  在黑暗和可见光照射下的 ESR 谱图

在黑暗条件下并不能激活 PMS,这与上述结论一致。在  $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}/\text{Vis}$  系统中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $^1\text{O}_2$  的信号最为突出,证实了  $\text{PCN}_x-1$  在可见光下光生电子激活 PMS 产生各种 ROS。因此, $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}/\text{Vis}$  系统包括自由基和非自由基的耦合作用,且 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $^1\text{O}_2$  起主要作用, $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和 $\cdot\text{OH}$  起次要作用。

通过线性扫描伏安法(LSV)验证 PMS 与  $\text{PCN}_x-1$  之间的电子转移,如图 13, $\text{PCN}_x-1$  添加 PMS 后并没有增加电流,说明黑暗条件下无电子转移。可见光照射时电流明显增多,说明可见光照产生的光生电子转移到 PMS。

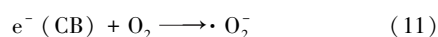
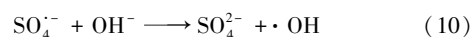
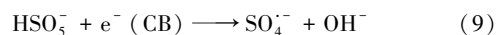
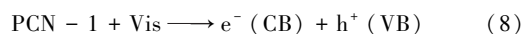


1— $\text{PCN}_x-1$ /黑暗; 2— $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}$ /黑暗; 3— $\text{PCN}_x-1$ /光照; 4— $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}$ /光照

图 13  $\text{PCN}_x-1$  在有无可见光照射和有无 PMS 下的 LSV 曲线

### 2.4.3 光催化活化 PMS 降解 SMX 的机理

基于上述结果,提出  $\text{PCN}_x-1/\text{PMS}/\text{Vis}$  系统降解 SMX 的机理(图 14)。SMX 的降解主要是受  $\text{PCN}_x-1$  光催化活化 PMS 的作用。光催化中,可见光激发  $\text{PCN}_x-1$  产生电子和空穴,如式(8)。光生电子聚集在 N 缺陷附近,激活 PMS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  进一步生成 $\cdot\text{OH}$ ,如式(9)、(10),将溶解氧还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ ,如式(11)。此外, $\text{PCN}_x-1$  的价带位置(VB)相对较低,VB 中产生的电子空穴不能将  $\text{H}_2\text{O}$  氧化为 $\cdot\text{OH}$ ,而是直接参与 SMX 的降解。空穴可以与  $\text{PCN}_x-1$  吸附的 PMS 发生反应产生  $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ,如式(12),然后连续生成了  $^1\text{O}_2$ ,如式(13)。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  可与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成 $\cdot\text{OH}$ ,如式(14)。综上所述,由于  $\text{PCN}_x-1$  中的 N 缺陷,吸附在 N 空位上的 PMS 容易获得电子,抑制光生电子-空穴复合,促进 PMS 激活和 ROS 生成<sup>[38]</sup>。这些自由基物质( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ )和非自由基物质( $\text{h}^+$ 、 $^1\text{O}_2$ )参与 SMX 的降解[式(15)]。



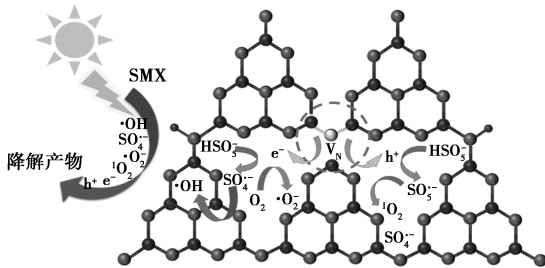
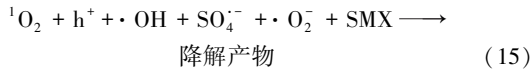
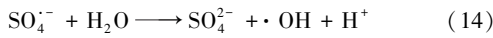
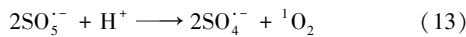
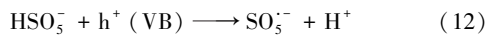


图 14 PCNx-1/PMS/Vis 系统降解机制

### 3 结论

本研究采用简单的三聚氰胺与  $NH_4Cl$  热聚合法制备了含氮空位  $g-C_3N_4$  催化剂 ( $PCNx-y$ ), 通过 SEM, BET, XPS, PL, ESI 对其形貌、化学组成及光电性能进行分析, 确定适量的 N 空位有助于 PMS 活化去降解磺胺甲噁唑。构建了  $PCNx-1/PMS/Vis$  系统, 并研究了  $PCNx-1$  光催化活化 PMS 降解 SMX 的效能、影响因素以及反应机理, 得出如下结论。

(1)  $NH_4Cl$  在与三聚氰胺混合煅烧出  $PCNx-y$  时, 通过气体膨胀扩大了催化剂的比表面积, 提供了更多的吸附位点。

(2) 适量 N 空位的引入增加了  $PCNx-y$  的光吸收能力, 减少了光生电子从体相到表面活性位点的距离, 提高了电子-空穴的分离效率, 使 PMS 更有效活化。过量 N 空位则导致荧光发射峰增强, 削弱其电子转移能力, 降低电子空穴分离效率。

(3)  $PCNx-1$  在可见光下具有优异的 PMS 活化性能,  $PCNx-1/PMS/Vis$  系统对水体中 SMX 具有较高的降解效率。催化剂和 PMS 的投加量与 SMX 的降解率变化一致。pH 范围为 5~7 时, 体系对 SMX 具有较好的去除率。 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$  对体系中 SMX 的降解具有抑制作用,  $SO_4^{2-}$  没有影响, 腐殖酸和  $Cl^-$  促进 SMX 的降解。

(4) 自由基淬灭和 ESR 结果推测,  $PCNx-1/PMS/Vis$  系统包括自由基和非自由基的耦合作用, 其中  $\cdot O_2^-$ 、 $h^+$ 、 ${}^1O_2$  起主要作用,  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  起次要作用。

### 参考文献

[1] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* Determination of selected antibi-

otics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145 (3): 672-679.

[2] Zhang P, Cao X, Gu L, *et al.* Embedded iron and nitrogen co-doped carbon quantum dots within  $g-C_3N_4$  as an exceptional PMS photocatalytic activator for sulfamethoxazole degradation; The key role of FeN bridge [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 126975.

[3] Dai J J, Song J M, Li X G, *et al.* Environmental biogeochemical characteristics of sulfonamides in typical aquatic environments of China [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2023, 54 (4): 935-950.

[4] Bonvin F, Omlin J, Rutler R, *et al.* Direct photolysis of human metabolites of the antibiotic sulfamethoxazole; Evidence for abiotic back-transformation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (13): 6746-6755.

[5] Eibes G, Debernardi G, Feijoo G, *et al.* Oxidation of pharmaceutically active compounds by a ligninolytic fungal peroxidase [J]. *Biodegradation*, 2011, 22 (3): 539-550.

[6] Martínez-costa J I, Rivera-utrilla J, Leyva-ramos R, *et al.* Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 360: 95-108.

[7] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.

[8] Zhang T, Liu Y, Rao Y, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of  $TiO_2$  with acetylene black and persulfate for degradation of tetracycline hydrochloride under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123350.

[9] Wang X C, Chen X F, Thomas A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds; A new functional organic-metal hybrid material [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 (16): 1609-1612.

[10] Sano T, Sato H, Hori T, *et al.* Effects of polymeric- and electronic-structure of graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) on oxidative photocatalysis [J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 474: 110451.

[11] Lin K Y A, Zhang Z Y. Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1320-1327.

[12] Yang B, Zhao J, Xiong Y, *et al.* Vacancies engineering in ultrathin porous  $g-C_3N_4$  tubes for enhanced photocatalytic PMS activation for imidacloprid degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155117.

[13] Zhang X, Liu Y, Li C, *et al.* Fast and lasting electron transfer between  $\gamma-FeOOH$  and  $g-C_3N_4$ /kaolinite containing N vacancies for enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation [J].

- Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132374.
- [14] Qin Y, Lu J, Zhao X, *et al.* Nitrogen defect engineering and  $\pi$ -conjugation structure decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with highly enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution and mechanism insight [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131844.
- [15] Wu X, Gao D, Wang P, *et al.* NH<sub>4</sub>Cl-induced low-temperature formation of nitrogen-rich g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with improved photocatalytic hydrogen evolution [J]. Carbon, 2019, 153: 757–766.
- [16] Xu J, Wang Z, Zhu Y. Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(33): 27727–27735.
- [17] Mao S, Liu C, Wu Y, *et al.* Porous P, Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructure with enhanced photo-Fenton activity for removal of tetracycline hydrochloride: Mechanism insight, DFT calculation and degradation pathways [J]. Chemosphere, 2022, 291: 133039.
- [18] Wang Y, Cao Y, Liu Y, *et al.* Effect of nonmetal element dopants on photo- and electro-chemistry performance of ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(33): 16519–16527.
- [19] He F, Wang Z, Li Y, *et al.* The nonmetal modulation of composition and morphology of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118828.
- [20] Jiang L, Yuan X, Zeng G, *et al.* Nitrogen self-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 17–29.
- [21] Yu H, Shi R, Zhao Y, *et al.* Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2017, 29(16): 1605148.
- [22] Han H, Wang B, Tang Q, *et al.* Non-metallic nitrogen-doped graphene quantum dots coupled with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> achieve efficient photocatalytic performance [J]. Applied Surface Science, 2024, 649: 159171.
- [23] Silva R R M, Ruotolo L A M, Nogueira F G E. Peroxymonosulfate activation by magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for tetracycline hydrochloride degradation under visible light [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146621.
- [24] Sarkar P, De S, Neogi S. Microwave assisted facile fabrication of dual Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> photocatalyst for peroxymonosulfate mediated degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol: The mechanistic insights [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022, 307: 121165.
- [25] Li X, Chen T, Qiu Y, *et al.* Magnetic dual Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction as an efficient visible-light-driven peroxymonosulfate activator for levofloxacin degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139659.
- [26] Jin C, Kang J, Li Z, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline by MoS<sub>2</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme composites with peroxymonosulfate [J]. Applied Surface Science, 2020, 514: 146076.
- [27] Sun Q, Wang X, Liu Y, *et al.* Visible-light-driven g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doped CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> floating catalyst enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine removal via singlet oxygen and high-valent metal-oxo species [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140198.
- [28] Lai L, Yan J, Li J, *et al.* Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EPM as peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole removal: Performance, biotoxicity, degradation pathways and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 676–688.
- [29] Du X, Bai X, Xu L, *et al.* Visible-light activation of persulfate by TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123245.
- [30] Yan J, Li J, Peng J, *et al.* Efficient degradation of sulfamethoxazole by the CuO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (EPC) coupled PMS system: Optimization, degradation pathways and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1097–1110.
- [31] Guo R, Wang Y, Li J, *et al.* Sulfamethoxazole degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on nanohybrid manganese dioxide incorporating ferric oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119297.
- [32] Qi C, Liu X, Lin C, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 249: 6–14.
- [33] Li J, Xu M, Yao G, *et al.* Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 1012–1024.
- [34] Sichel C, Garcia C, Andre K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants [J]. Water Research, 2011, 45(19): 6371–6380.
- [35] Zhang J, Wang C, Huang N, *et al.* Humic acid promoted activation of peroxymonosulfate by Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> for degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol: An experimental and theoretical study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 434: 128913.
- [36] Jawad A, Lang J, Liao Z, *et al.* Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 548–559.
- [37] Li Y, Zhu W, Guo Q, *et al.* Highly efficient degradation of sulfamethoxazole (SMX) by activating peroxymonosulfate (PMS) with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in a wide pH range [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119403.
- [38] Zhang J, Jing B, Tang Z, *et al.* Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> activated persulfate system for efficient water purification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 289: 120023. ■