

光催化半导体材料在降解水中 PPCPs 的应用

薛文聪, 陈 雷, 李 科

(吉林建筑大学市政与环境工程学院, 吉林 长春 130118)

摘要: 随着人们在日常生活中使用药品和个人护理品 (PPCPs) 的增加, 导致水环境中 PPCPs 污染日趋严重, 这对人类健康和生态环境构成巨大威胁。光催化技术具有效率高、寿命长、维护简单和运行能耗低等优点, 在处理 PPCPs 污染方面已经显示出巨大潜力。文章主要从光催化半导体材料的物理性质上分为金属半导体材料和非金属半导体材料两类进行综述, 针对这些半导体材料存在的问题, 提出了通过金属离子掺杂、功能材料负载、表面贵金属沉积和半导体复合等改性手段来提升其光催化性能。

关键词: 光催化; PPCPs; 纳米材料; 金属半导体材料; 非金属半导体材料

中图分类号: X522

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022.02.023

Application of photocatalytic semiconductor materials in degradation of PPCPs in water

XUE Wencong, CHEN Lei, LI Ke

(School of Municipal and Environmental Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

Abstract: With the increase in daily use of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), the pollution of PPCPs in the water environment is increasingly serious with a great threat to both human health and the ecological environment. Photocatalytic technology has shown a great potential in the treatment of PPCPs pollution based on its advantages of high efficiency, long life, simple maintenance, and low operating energy consumption. This paper mainly reviews the physical properties of photocatalytic semiconductor materials, which can be divided into two categories, metallic semiconductor materials and non-metallic semiconductor materials. In view of the problems of these semiconductor materials, modification methods such as metal ion doping, functional material loading, surface noble metal deposition, and semiconductor compounding have been proposed to improve their photocatalytic performance.

Keywords: photocatalysis; PPCPs; nanomaterials; metallic semiconductor material; non-metallic semiconductor material

CLC number: X522

药品和个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 最早由 DAUGHTON et al^[1] 在 1999 年发表的一篇综述文章中提出, 而后 PPCPs 被研究人员普遍认知和熟悉。PPCPs 是一类日常生活中大量生产、使用、具有较强生物活性的“新型污染物”, 包括人用、兽用的各种药品以及个人护理品等。在过去 10 多年中, PPCPs 在人们日常生活中使用的频率和使用量不断增加。PPCPs 由于生产量大, 使用面广, 生物活性和组成较为复杂, 且具有排放面广、持久性强以及生物积

累性, 对生态环境和人类健康带来巨大的风险和潜在危害, 现已引起全世界的广泛关注。PPCPs 普遍存在于自然水体环境中, 在水体中的含量水平在 ng/L ~ μg/L 之间^[2], 即使其含量处于很低水平时也会显示出很强的生态毒性^[3]。传统的水处理工艺很难完全去除水体中的 PPCPs。目前, 在城市污水厂出水中能检测的抗生素有头孢氨苄、环丙沙星等^[4], 使得城市污水处理厂的出水排放成为 PPCPs 向环境迁移的重要途径, 进一步污染地表水体和地下水, 导致 PPCPs 在水环境中普遍存在^[5], 如磺胺类

收稿日期: 2021-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878316); 吉林省教育厅科学技术研究规划项目(JJKH20220297KJ)

作者简介: 薛文聪(1996-), 男, 硕士研究生。研究方向: 光化学水处理。E-mail: 2350742784@qq.com

通信作者: 陈 雷(1971-), 男, 教授。研究方向: 污水处理与资源化。E-mail: chenlei.jliae@hotmail.com

引用格式: 薛文聪, 陈 雷, 李 科. 光催化半导体材料在降解水中 PPCPs 的应用[J]. 环境保护科学, 2022, 48(2): 121-126.

抗生素磺胺甲恶唑就已经在越南和中国的地表水及美国和德国的地下水中被检测出来^[6-9]。如何去水环境中的 PPCPs 已成为亟待解决的问题^[10]。虽然,现有的臭氧氧化、芬顿氧化及膜处理等水处理技术在一定程度上对 PPCPs 有一定去除效果,但由于处理成本高及产生副产物等原因限制了这些技术在实际水处理中的应用。

光催化技术作为一种高级氧化技术在去除难降解有机物方面具有良好的实际应用价值,受到越来越多研究人员的关注,被广泛用于降解水中有机污染物的研究中^[11]。该技术主要是通过半导体纳米材料与污染物直接接触,利用光能触发半导体材料的催化或转化效应,将污染物降解、矿化,其主要具有以下优点:1)光催化体系氧化还原能力较强,几乎对所有有机污染物均有降解、矿化的作用;2)光催化体系的反应条件比较温和易控制,在常温常压下就可操作;3)光催化体系除了太阳光,不需要额外能源,可降低反应能耗,节约成本;4)光催化材料多数为环境友好型材料,对周围环境无污染。在光催化技术中,半导体材料是其关键和核心,目前光催化半导体材料从组成材料上大体分为两类:金属半导体材料(如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 BiOBr 和 Ag_3PO_4 等)和非金属半导体材料(如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$)。然而,这些半导体材料存在光量子产率低、光生电子-空穴对复合率高和可见光利用率低等弊端。本研究针对这些半导体材料存在的问题,在对其特性进行梳理后,提出了通过金属离子掺杂、功能材料负载、表面贵金属沉积和半导体复合等手段进而提升光催化材料的光催化性能,以期突破光化学催化材料的技术限制提供参考。

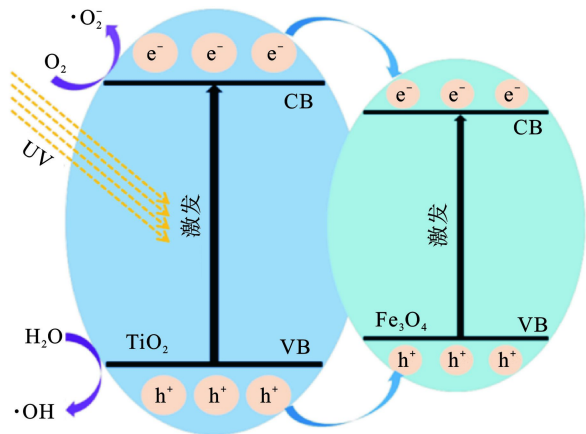
1 金属半导体材料

由于金属半导体材料体系庞大且种类繁多,为了更进一步了解金属半导体的光催化性能,可将金属半导体分为两大类:普通金属半导体(如 TiO_2 、 ZnO 和 CdS 等)和贵金属半导体(如 BiOBr 、 Ag_3PO_4 等)。

1.1 普通金属半导体

TiO_2 的禁带宽度是 3.2 eV,是一种重要的无机功能材料。 TiO_2 是最早被使用的光催化剂,具有光电效应、较强的氧化能力以及抗光腐蚀的能力,同时它还显示出高反应活性、无毒、成本廉价和无二

次污染等特性,因此在光催化净化环境领域具有广阔的应用前景^[12]。然而, TiO_2 自身的缺点限制其在光催化技术领域的应用,如 TiO_2 易被短波长的紫外光激发,激发产生的电子和空穴复合率高,导致量子产率低,限制了 TiO_2 的光催化效率。国内外的学者对 TiO_2 进行杂化来提高 TiO_2 量子产率、降低光生电子-空穴对复合率,如将 TiO_2 与 Fe_3O_4 ^[13]、 Ag@Si ^[14] 和 ZnO ^[15] 等进行杂化合成以降低光生电子-空穴对复合率。 TiO_2 与 Fe_3O_4 复合后, TiO_2 在紫外光激发下产生光生电子-空穴对, Fe_3O_4 作为电子受体实现了光生电子和空穴的动态迁移,降低了光生电子-空穴对复合率,最终达到提高单体 TiO_2 的光催化效率^[13],见图 1。



注: CB 为导带; VB 为价带; h^+ 为光生空穴; e^- 为光生电子

图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化机理模拟

ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV,是一种重要的宽禁带半导体材料,具有量子产率高、氧化能力强等优点,能够将有机污染物彻底转化成二氧化碳和水等无害物质^[16]。 ZnO 与 TiO_2 光催化半导体相比,其原料易于获得且成本低廉,更有利于实现大规模工业化生产,因此在光催化降解有机物污染领域具有更为广阔的应用前景^[17]。但 ZnO 也有自身的缺点,光生载流子复合率高、光谱吸收范围窄等问题限制了 ZnO 的光催化活性。通过适当的改性可以抑制 ZnO 中光生载流子的复合和拓宽光谱吸收范围,可将 ZnO 与 Fe_3O_4 ^[18]、 Mn 元素^[19] 和 Ag_2CrO_4 ^[20] 等进行复合掺杂。 ZnO 与 Fe_3O_4 进行复合,花状氧化锌 ZnO 在十二烷基硫酸钠(SDS)的连续吸附作用下与 Fe_3O_4 复合,经过 n 次自组装(ZFCM- n)形成了紧密的核-壳结构^[18],见图 2; ZnO 与 Fe_3O_4 的带隙分别为 3.05 和 2.60 eV,在自组装后 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

的带隙为 2.35 eV, 复合后光催化半导体的禁带宽度得到大幅度降低, 拓宽了光谱吸收范围, 从而抑

制光生载流子的复合, 进一步拓展 ZnO 在环境净化领域的应用前景。

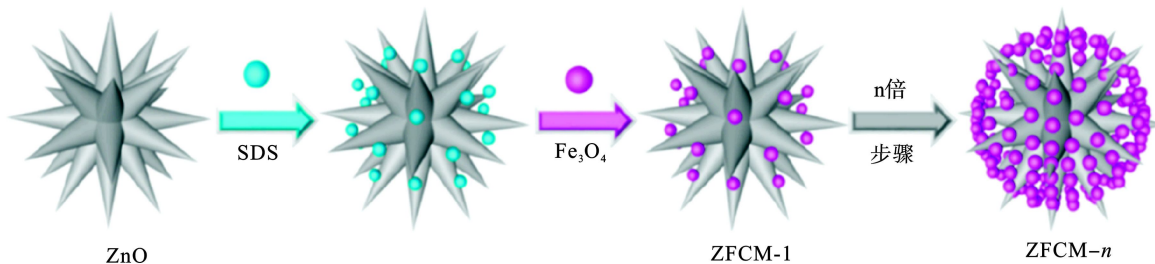


图 2 通过自组装法制备 ZnO/Fe₃O₄ 复合材料

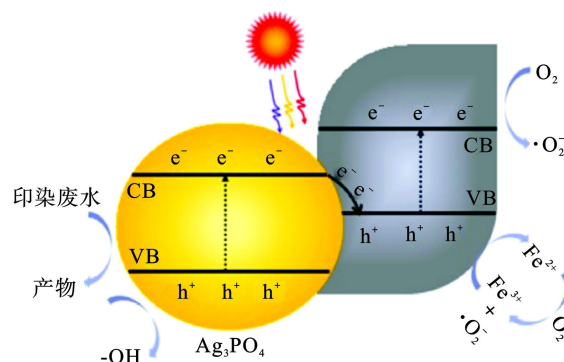
CdS 是一个禁带宽度为 2.4 eV 的直接半导体, 其导带带边负电位比大多数金属氧化物的导带带边位更负且具有足够大的光吸收阈值, 这表明 CdS 的光激发态的电子具有很强的还原能力^[21]。尽管 CdS 具有广泛的光响应范围和较强的电子还原能力, 但其光催化活性受到电荷分离及转移速率、光生载流子复合的限制^[22]。针对光生载流子复合率高和电荷分离及转移速率慢的问题, 许多研究对 CdS 改性以复合功能材料提高光催化性能, 将 CdS 与 rGO^[23]、CNT@TiO₂^[24] 和 ACTF^[25] 等功能材料进行复合, 利用复合功能材料超高的比表面积增加了反应活性位点和吸附量, 同时良好的电子导电性也能加快电荷传输速率和抑制载流子的复合, 从而达到提升 CdS 光催化活性的目的。

1.2 贵金属半导体

BiOBr 具有独特的层状结构和电子构型、禁带宽度约为 2.7 eV 可以直接被可见光激发, 是一种可见光诱导半导体材料, 该半导体材料在光催化反应过程中表现出良好的光催化性能^[26]。BiOBr 独特层状结构可以提供足够的空间极化相对原子和轨道, 使得溴负电层和溴正电层之间形成静电场; 极化的原子和轨道有利于光生电子-空穴对的分离和迁移, 从而表现出优异的可见光催化性能^[27], 然而 BiOBr 的光生电子-空穴对的复合率高、比表面积小等缺点限制其光催化活性。为了实现 BiOBr 光生电子-空穴对的有效分离, 目前的研究主要集中在 BiOBr 与生物质炭 BC^[28]、Bi₂S₃^[29] 和 Bi₂O₂CO₃^[30] 等构建异质结构改性上, 结果表明复合半导体材料之间由于具有相匹配的能带结构, 在复合半导体表面形成紧密接触的异质界面, 能促进光生电子-空穴对的有效分离, 提升光生载流子的转移和分离效率, 从而增强 BiOBr 异质结光催化半导体的可见光降解

活性。

Ag₃PO₄ 的禁带宽度为 2.36 eV, 在可见光照射下的光的量子产率很高(约为 90%)且具有较强的氧化能力^[31]。然而 Ag₃PO₄ 由于带隙较窄, 光生电子-空穴对复合率高, 在其光催化反应过程中出现严重的光腐蚀现象, 从而降低 Ag₃PO₄ 在光催化反应过程中的结构稳定性和光催化活性, 在光催化过程中光腐蚀现象会消耗额外的 Ag₃PO₄, 导致 Ag₃PO₄ 在实际光催化应用中的成本较高, 这些问题严重限制了 Ag₃PO₄ 在环境净化中的应用^[32]。目前多数研究通过对 Ag₃PO₄ 半导体进行复合改性来降低 Ag₃PO₄ 光生电子-空穴对复合率、抑制光腐蚀现象, 从而提高光催化活性, 如将 Ag₃PO₄ 与 Fe₃O₄@MoS₂^[33]、Fe₃O₄@rGO^[34] 和 AgI^[35] 等半导体材料进行复合。Ag₃PO₄ 与 Fe₃O₄@MoS₂ 进行复合, 复合半导体材料(Fe₃O₄、MoS₂)与 Ag₃PO₄ 之间形成电荷载流子转移 Z-Scheme 机制, 可以有效地降低光生电子-空穴对的复合率, 促进光生载流子的分离和转移, 且 MoS₂ 半导体材料还可以抑制 Ag₃PO₄ 的光腐蚀现象^[33](图 3), 在治理污水中难降解有机污染物表现出良好的光催化活性。



注: CB 为导带; VB 为价带; h⁺ 为光生空穴; e⁻ 为光生电子

图 3 Fe₃O₄/MoS₂/Ag₃PO₄ 复合材料 Z-Scheme 机制

2 非金属半导体材料

近年来,石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)被认为是处理降解 PPCPs 污染最有效的一种新型的非金属半导体材料。氮化碳并非是一种新合成的物质,其首次被合成时间可追溯到 1834 年,由 BERZELIUS 和 LIEBIG 合成高分子衍生物“melon”^[36]。1992 年,FRANKLIN 通过热分解制备了这种高分子衍生物,研究解读其结构并首次引入“氮化碳”的概念^[37]。1996 年,TETER et al^[38] 根据第一性原理赝势带理论系统地对 C_3N_4 结构进行计算,推测出了氮化碳可能具有 5 种不同的结构模型,分别为 α 相、 β 相、立方相($c-C_3N_4$)、准立方相($p-C_3N_4$)和类石墨相($g-C_3N_4$)。在这 5 种不同的结构模型中,前 4 种都是超硬材料,只有类石墨相 $g-C_3N_4$ 在室温条件下结构和性质是稳定的,且密度小于前 4 种超硬材料。石墨相 $g-C_3N_4$ 的基本组成结构单元有三嗪环(C_3N_3)和 3-s-三嗪环(C_6N_7)2 种情况^[39],见图 4。

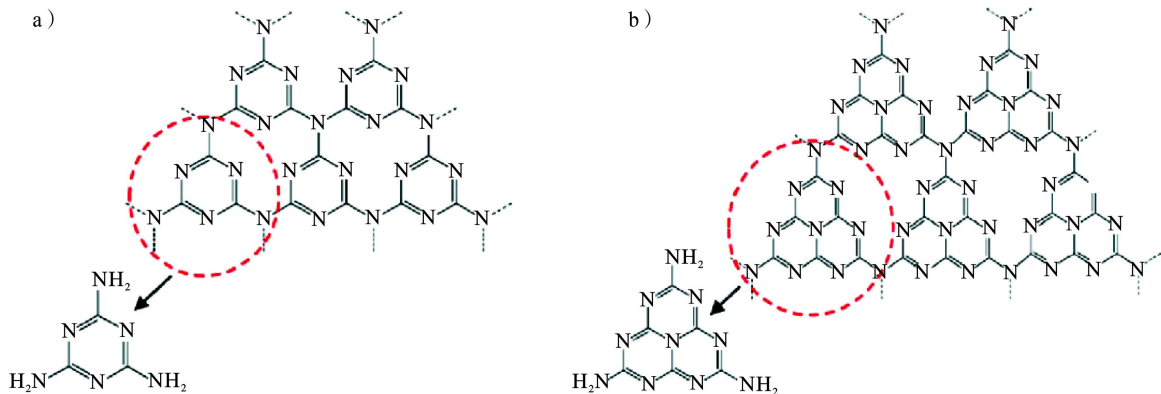


图 4 $g-C_3N_4$ 的三嗪环 a) 和 3-s-三嗪环 b) 结构

石墨相氮化碳 $g-C_3N_4$ 具有独特的电子结构、禁带宽度 2.7 eV、能带结构易调控、制备工艺简便和制备成本较低的特点,其出色的二维结构易与其他纳米粒子参杂使石墨相 $g-C_3N_4$ 成为了极具潜力的半导体材料而受到学者们的广泛关注。然而石墨相 $g-C_3N_4$ 自身的一些缺点也限制了其在光催化技术领域的应用。不同的前驱体(尿素、三聚氰胺、二氰二胺和硫脲),以高温热聚合法使其在 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 4 h,制备石墨相 $g-C_3N_4$ 聚合物。该类聚合物的缺点是呈现块体状团聚现象严重、比表面积较小、光生电子和空穴的复合率高、可见光利用率低和表面活性点位相对较少等,见图 5。

这 2 种结构单元都是以 C 和 N 原子通过 sp^2 杂化组成的类似于苯环的六边形结构,KROKE et al^[40] 从能量的角度分析,通过密度泛函理论计算得知 3-s-三嗪环结构的石墨相 $g-C_3N_4$ 比三嗪环结构的石墨相 $g-C_3N_4$ 能量低,这个结果表明,由 3-s-三嗪环构成的石墨相 $g-C_3N_4$ 在室温条件下是最稳定的。在 2009 年,WANG et al^[41] 最早报道了石墨相 $g-C_3N_4$ 在可见光下制备氢气的应用,开启了石墨相 $g-C_3N_4$ 在光催化领域应用的大门。2012 年,NIU et al^[42] 采用热氧化剥离法剥离块体状 $g-C_3N_4$ 制备石墨相 $g-C_3N_4$ 纳米片,在空气氛围下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧 2 h 可以很容易制备片层厚约为 2 nm 的石墨相 $g-C_3N_4$ 纳米片,与块体状 $g-C_3N_4$ 的比表面积($50\text{ m}^2/\text{g}$)和带隙(2.77 eV)相比,石墨相 $g-C_3N_4$ 纳米片具有较大的比表面积($306\text{ m}^2/\text{g}$)和带隙(2.97 eV),石墨相 $g-C_3N_4$ 的电子传输性能和光生载流子寿命得到提升,因此,石墨相 $g-C_3N_4$ 在光催化领域的应用得到进一步拓展。

针对石墨相 $g-C_3N_4$ 量子产率低和可见光利用率低的问题,国内外的学者也对石墨相 $g-C_3N_4$ 进行了大量改性研究,如通过半导体复合、共聚合改性等来提升石墨相 $g-C_3N_4$ 的光载率、增加可见光利用率、增加比表面积、提高表面活性位从而大幅提高光催化性能^[43]。为提高石墨相 $g-C_3N_4$ 的光载率、抑制光生电子-空穴对的复合,可以将石墨相 $g-C_3N_4$ 与 MC ^[44]、 $Cu_{1.96}S$ ^[45] 等合成复合光催化材料,最终达到提高单体石墨相 $g-C_3N_4$ 的光催化效率。此外,也可将石墨相 $g-C_3N_4$ 与石墨烯杂化,借助石墨烯较大的比表面积和良好的电子导电性,从而吸附更多的污染物分子和促进光生载流子的迁移,进而提高光催化降解效率。

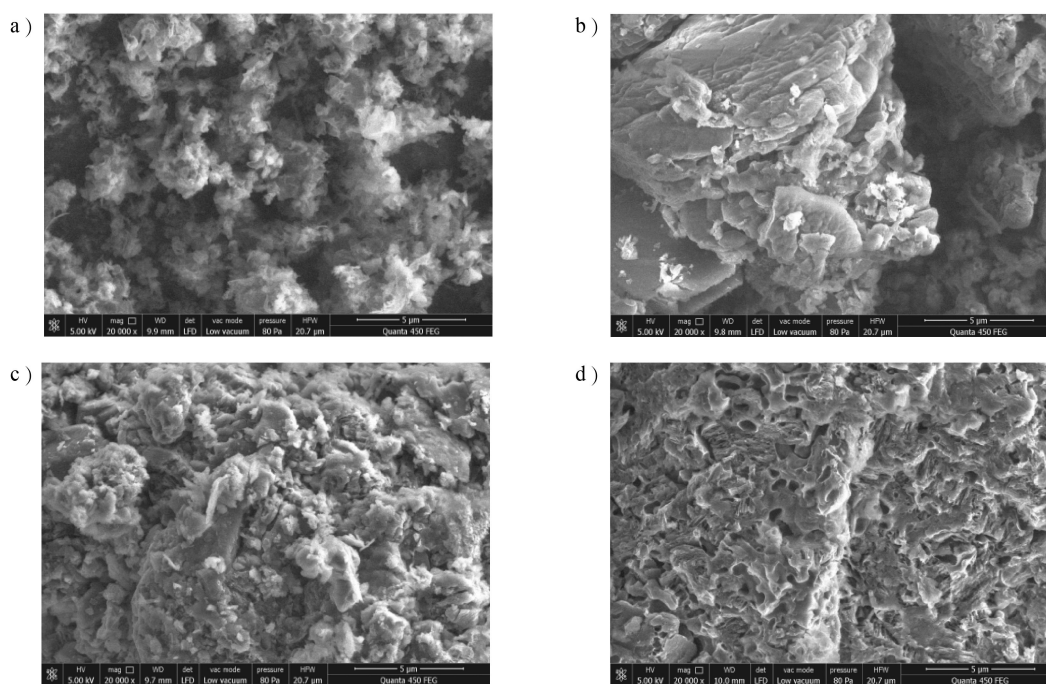


图5 不同前驱体尿素 a)、三聚氰胺 b)、二氰二胺 c) 和硫脲 d) 制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图

3 结论与展望

尽管光催化技术作为一种绿色的环境治理技术,可利用太阳能来降解污染物。但是,大部分光催化半导体材料为粉末状,在污水处理过程中,存在光催化半导体材料很难快速分离和回收循环利用的问题,且容易造成二次污染,使得运行成本较高,大大限制了光催化半导体材料在实际污水处理中的应用。虽然目前有很多研究将光催化半导体材料负载在各种载体上,便于回收循环利用,但弊端就是导致光催化半导体材料比表面积减小、光生电子-空穴对复合率升高,光催化半导体材料的光催化活性降低。针对目前光催化半导体材料自身的局限性和特点,我们可以通过其与磁性纳米材料合成成为磁性复合半导体材料。磁性纳米材料由于尺寸为纳米级,具有量子尺寸效应和表面效应的特点,且复合后的半导体材料具有磁性,可通过外加磁场回收,解决了光催化半导体材料光生载流子复合率高和分离回收困难的问题。但是,目前多数研究工作主要集中在实验室水平,较少进行实际应用,这也是限制光催化半导体材料在实际应用中的重要因素。为进一步推动该技术的发展,未来应从理论上揭示改进光催化活性的条件,如光生载流子界面动力学过程;建立新型的光催化反应体系,如光-等离子体和其他半导体材料或功能材料的协同催化机制提高光催化剂活性;通过多学科的交叉融合,研究开发具有超高光催化活性的新型光催化半导

体材料。我们相信,随着更多深入的研究,一定会解决纳米光催化复合材料实际应用中的技术限制,为解决环境污染做出贡献。

参考文献

- [1] DAUGHTON C G, TERNES T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(6): 907 - 938.
- [2] KUMAR R, AKBARINEJAD A, JASEMIZAD T, et al. The removal of metformin and other selected PPCPs from water by poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) photocatalyst[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 751: 142303.
- [3] OLIVEIRA M D, FRIHLING B E F, VELASQUES J, et al. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 705: 135568.
- [4] TAMURA I, YASUDA Y, KAGOTA KI, et al. Contribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) to whole toxicity of water samples collected in effluent-dominated urban streams[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2017, 144: 338 - 350.
- [5] 赵青青, 高睿, 王铭璐, 等. 药物和个人护理品 (PPCPs) 去除技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(增1): 119 - 125.
- [6] HOA P T P, MANAGAKI S, NAKADA N, et al. Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(15): 2894 - 2901.
- [7] 阮悦斐, 陈继森, 郭昌胜, 等. 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2586 - 2593.
- [8] LINDSEY M E, MEYER M, THURMAN E. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and

- liquid chromatography/mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(19): 4640 – 4646.
- [9] HIRSCH R, TERNES T, HABERER K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 225(1): 109 – 118.
- [10] PIETROGRANDE M C, BASAGLIA G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(11): 1086 – 1094.
- [11] 李娟, 吴梁鹏, 王楠, 等. 光催化应用于环境治理和光化学合成的研究进展[J]. *新能源进展*, 2019, 7(1): 32 – 39.
- [12] 陈昱, 王京钰, 李维尊, 等. 新型二氧化钛基光催化材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(3): 103 – 113.
- [13] ZHANG Q, YU L, XU C, et al. A novel method for facile preparation of recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core-shell nanospheres and their advanced photocatalytic application[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 761: 138073.
- [14] 郭俊, 余晨露, 赵辰, 等. 纳米硅银复合颗粒对二氧化钛可见光催化性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2020, 13(43): 1 – 13.
- [15] 徐志兵, 张鹏飞, 刘念, 等. TiO_2/ZnO 复合微球的制备及其光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(1): 50 – 55.
- [16] 刘阳思, 席晓丽. 用于环境光催化的固载型 ZnO 纳米结构的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(4): 375 – 383.
- [17] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型 ZnO 基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 129 – 137.
- [18] LIU Q, ZHOU L, LIU L, et al. Magnetic $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite for self-generated H_2O_2 toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200: 108345.
- [19] 郭慧, 刘方华, 付翔, 等. 水热法制备 Mn 掺杂 ZnO 及其光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(9): 1699 – 1704.
- [20] 黄凤萍, 李春花, 辛萌, 等. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ 复合光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(9): 105 – 110.
- [21] 张克杰, 李宇, 夏源, 等. 核壳结构 CdS/CuS 纳米复合材料的制备及光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(3): 489 – 497.
- [22] 赵瑞, 张天宇, 李莹, 等. CdS 基半导体纳米材料光催化研究进展[J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(4): 7 – 12.
- [23] 余明远, 王璐, 曲雯雯, 等. 硫化镉/石墨烯复合光催化剂的微波水热合成及 DFT 研究[J]. *材料导报*, 2019, 33(10): 1602 – 1608.
- [24] 武军伟, 朱留东, 胡兰青. CNT-CdS-TiO_2 光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(1): 72 – 76.
- [25] YANG X, BAI X, MA Y, et al. A solar light regenerated adsorbent by implanting CdS into an active covalent triazine framework to decontaminate tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 255: 117696.
- [26] 丁星, 杨祥龙, 熊中亮, 等. 铋系光催化剂去除环境污染物[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 1115 – 1126.
- [27] 朱培娟, 陈薇, 李春艳, 等. 溴化铋铋 (BiOBr) 光催化降解亚甲基蓝的研究[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2014(4): 122 – 131.
- [28] LI S, WANG Z, ZHAO X, et al. Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{BC}$ under visible LED light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 600 – 611.
- [29] 卢朋辉, 罗秀珍, 谭明月, 等. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ 的原位合成及其可见光催化性能[J]. *功能材料*, 2019, 50(11): 11075 – 11078.
- [30] 唐新德, 王正容, 刘宁. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结的制备及其可见光降解盐酸四环素的研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 137 – 140.
- [31] 于红超, 杜俊杰, 张梦萌, 等. Ag_3PO_4 光催化剂的合成与再生[J]. *兵器材料科学与工程*, 2020, 43(5): 71 – 76.
- [32] 阎鑫, 惠小艳, 高强, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 纳米片复合催化剂制备及可见光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(10): 1782 – 1788.
- [33] NA G, LI H Y, XU X J, et al. Hierarchical $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ magnetic nanocomposites: Enhanced and stable photocatalytic performance for water purification under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 227 – 239.
- [34] CHEN F, LI S, CHEN Q, et al. Construction of $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ multifunctional composite as recyclable adsorbent and photocatalysts towards the mixture of dyes in water under visible light irradiation[J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 561 – 564.
- [35] 张晓君, 李佳乐, 刘一儒, 等. 固相研磨法制备 $\text{AgI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂及其光催化性能[J]. *化工进展*, 2019, 38(2): 892 – 898.
- [36] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(41): 4893 – 4908.
- [37] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159 – 7329.
- [38] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility carbon nitrides[J]. *Science*, 1996, 271: 53 – 55.
- [39] 宋亚丽. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基可见光催化剂降解水中典型磺胺类抗生素的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [40] KROKE E, SEHWARZ M, KROLL P, et al. Tri-s-triazine derivatives. Part I. From Trichloro-Tri-s-Triazine to graphitic C_3N_4 structures[J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26: 508 – 512.
- [41] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visiblelight[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 76 – 80.
- [42] NIU P, ZHANG L L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22: 4763 – 4770.
- [43] DENG D, NOVOSELOV K S, FU Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(3): 218.
- [44] DING N, ZHANG L S, HASHIMOTO M, et al. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous carbon/ C_3N_4 composite photocatalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 474 – 479.
- [45] MA S S, SONG Y P, XU P, et al. Facile one-step synthesis of $\text{Cu}_{(1.96)}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 0D/2D p-n heterojunctions with enhanced visible light photoactivity toward ciprofloxacin degradation[J]. *Materials Letters*, 2018, 213: 370 – 373.