吴凯锋,徐云礼,王勋睿,等.可见光协同 $BiVO_4$/SiC 复合材料活化 PMS 降解 CIP 的研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4573-4585.
Wu K F, Xu Y L, Wang X R, et al. Visible light-assisted $BiVO_4$/SiC composites activating PMS for the degradation of CIP [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4573-4585.

可见光协同 $BiVO_4$/SiC 复合材料活化 PMS 降解 CIP 的研究

吴凯锋[1],徐云礼[2],王勋睿[1],王 博[1],李学艳[1*] (1.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏 苏州 215009；2.江苏省优联检测技术服务有限公司,江苏 苏州 215100)

摘要：采用溶胶凝胶-碳热还原法制备 3C-SiC,通过水热法合成 $BiVO_4$/SiC 复合材料.构建 Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS 体系降解 CIP,在最佳实验条件下:1.0-$BiVO_4$/SiC 投加量为 300mg/L、PMS 浓度为 2mmol/L、反应初始 pH 值为 7 时,40min 时 CIP 的降解率为 93.63%,反应速率常数 k 为 0.05456min^{-1},分别是单独加入 $BiVO_4$ 和 SiC 的 3.34 和 3.27 倍.通过 SEM、XRD、XPS、UV-Vis DRS 及电化学工作站等方式对催化剂进行表征,$BiVO_4$/SiC 优异的光催化性能归因于形成的 Z 型异质结能够促进电子-空穴对分离的同时,保留催化剂高氧化还原性.因此,$BiVO_4$/SiC 形成的 Z 型异质结能有效的促进 PMS 的活化,生成更多的活性物种,从而加速了 CIP 的降解过程.通过自由基的猝灭实验,确定体系中的活性物种为 h^+、$^1O_2$、$\bullet O_2^-$、•OH、$SO_4\bullet^-$,通过自由基和非自由基的共同作用实现 CIP 的高效降解.最后,催化剂经过 5 次循环使用,CIP 的降解率仍保持在 89.49%.本文的研究成果不仅为光催化剂活化 PMS 提出新的解决方案,还能成功应用于抗生素的高效降解,为水体中有机污染物的治理提供一种新思路.

关键词：$BiVO_4$；SiC；Z 型异质结；过硫酸盐；环丙沙星
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4573-13

Visible light-assisted $BiVO_4$/SiC composites activating PMS for the degradation of CIP. WU Kai-feng[1], XU Yun-li[2], WANG Xun-rui[1], WANG Bo[1], LI Xue-yan[1*] (1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China；2.Jiangsu Provincial Fine-Quality United Testing Technology Service Co., Ltd., Suzhou 215100, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4573~4585

Abstract：3C-SiC was synthesized via the sol-gel carbothermal reduction method, and $BiVO_4$/SiC composites were prepared using a hydrothermal approach. The Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS system was constructed for the degradation of CIP. Under optimized conditions, 1.0-$BiVO_4$/SiC was added with a dosage of 300mg/L, PMS concentration of 2mmol/L, and initial pH of the reaction of 7—the system achieved a 93.63% CIP degradation rate within 40minutes, with the k of 0.05456min^{-1}. These values represented 3.34 times and 3.27 times enhancement compared to $BiVO_4$ and SiC, respectively. The catalyst was characterized by SEM, XRD, XPS, UV-Vis DRS and electrochemical workstation. The excellent photocatalytic performance of $BiVO_4$/SiC was attributed to the formation of a Z-scheme heterojunction, which could promote the separation of electron-hole pairs while maintaining the high redox activity of the catalyst. Therefore, the Z-Scheme heterojunction formed by $BiVO_4$/SiC could effectively promote the activation of PMS and generate more active species, thus accelerating the degradation process of CIP. The active species in the system were identified as h^+、$^1O_2$、$\bullet O_2^-$、•OH、$SO_4\bullet^-$-- through the free radical quenching experiment. The efficient degradation of CIP was realized through the interaction of free radicals and non-free radicals. Notably, the catalyst exhibited excellent stability, retaining 89.49% of its initial degradation efficiency after five consecutive cycles. This study not only presents a novel strategy for PMS activation using photocatalysts but also demonstrates its successful application in antibiotic degradation, offering a promising approach for the remediation of organic pollutants in aquatic environments.

Key words：$BiVO_4$；SiC；Z-Scheme heterojunction；peroxymonosulfate；ciprofloxacin

环丙沙星(CIP)作为第三代喹诺酮类抗菌药物的代表,具有广谱的抗菌活性和良好的杀菌活性[1].然而,CIP 在人和动物体内代谢不完全会导致大量的抗生素释放,进入到水环境中的抗生素会诱导耐药性致病菌的富集和加剧,从而给人类健康和生态环境带来严重的威胁[2].目前,已经探索了许多去除 CIP 的方法,如吸附、絮凝、生物处理等方法用来处理水体中的 CIP,但存在时间长、成本高、降解不完全和二次污染等问题[3].基于过硫酸盐(PMS)高级氧化技术因其氧化能力强,反应条件温和,适用范围广

收稿日期：2025-01-03
基金项目：国家环境保护饮用水水源地保护重点实验室 2022 年度开放基金资助项目(2022YYSYKFYB1)
* 责任作者, 教授, lxyhit@sina.com

等优点,在降解有机污染物方面受到越来越多的的关注[4].然而为了降低 PMS 的自分解效率,通常需要通过几种途径来活化 PMS,以促进具有强氧化性的 $SO_4^{\bullet-}$产生,包括热、超声、电解和光催化[5].

光催化法活化 PMS 因其节能、高效、成本低等优点受到越来越多的关注[5].然而,光吸收效率低、较高的电子-空穴复合率和表面活性位点不足是制约光催化效率的几个关键因素[6].Z 型异质结在提高电荷分离效率、提高催化剂整体的光催化性能方面表现出显著优势[6,7].通常 Z 型异质结由高导带(CB)的还原型光催化剂(RP)和低价带(VB)的氧化型光催化剂(OP)构成,在光照下光催化剂都会产生 e^-和 h^+,OP 的 CB 上的 e^-会和 RP 的 VB 上的 h^+复合,从而保留了高氧化性的 h^+和高还原性 e^-,这种空间分离避免了活性位点的重叠,同时减少了体相和表面的无效电荷复合,使更多电子和空穴到达表面参与反应,显著增加有效活性位点的利用率[8].与此同时,对于异质结的设计还能够物理上增加暴露的活性位点数量.

钒酸铋(BiVO)作为一种具有优异光催化性能的半导体材料,因其可见光响应范围广、化学稳定性好、无毒等特点,在光催化领域备受关注[9].$BiVO_4$ 带隙约 2.4eV,可以吸收约 48%的光能.由于 $BiVO_4$ 电子-空穴对的传输和迁移率较差,光生载流子易复合,因此光催化性能比较差[10].碳化硅(SiC)作为一种宽带隙半导体材料,在光催化领域展现出独特的优势.SiC 的硬度极高,具有良好的化学稳定性和热稳定性,不易在光催化反应中发生分解或失活,并且带隙较宽,理论上可以吸收紫外光和可见光[11].作为典型的第三代半导体材料,SiC 与传统材料相比优势在于对可见光的利用率高,并且导带位置较负,电子迁移率更高,产生的光电子具有良好的光还原能力[12].最重要的是能够作为 RP,和 BiVO 复合形成 Z 型异质结.

基于此,本研究首先采用溶胶凝胶-碳热还原法合成 3C-SiC,然后通过水热法合成不同比例的 $BiVO_4$/SiC 复合光催化剂,通过多种表征手段对催化剂形貌、结构、组成及光电性能进行了研究.考察了制备的不同材料、催化剂投加量、PMS 浓度、反应 pH 值及共存阴离子对 $BiVO_4$/SiC 复合催化剂活化 PMS 降解 CIP 的影响,然后通过自由基的猝灭实验及催化剂的光电性能,探究 $BiVO_4$/SiC 复合催化剂活化 PMS 降解 CIP 的机制.最后对材料的重复利用性进行了测试.

1 材料和方法

1.1 实验材料

葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、乙醇(C_2H_6O)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、氯化钠(NaCl)、叔丁醇($C_4H_{10}O$)均购于国药集团化学试剂有限公司;硅酸四乙酯($C_8H_{20}O_4Si$)、P123(PEO-PPO-PEO)、五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)、环丙沙星(CIP,$C_{17}H_{18}FN_3O_3$)、过硫酸氢钾($2KHSO_5\cdot KHSO_4\cdot K_2SO_4$)、对苯醌($C_6H_4O_2$)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,$C_{18}H_{29}NaO_3S$)、L-组氨酸($C_6H_9N_3O_2$)均购于上海麦克林生化科技有限公司;以上试剂无需纯化可直接使用.甲醇和甲酸购于上海麦克林生化科技有限公司,为色谱纯.实验用水均为实验室自制的超纯水.

1.2 光催化剂的制备

采用溶胶凝胶-碳热还原法制备 SiC[13].采用水热法合成 $BiVO_4$/SiC 复合材料.称取 0.3,0.4,0.5,0.6 和 0.7mmol 的 $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$ 和 NH_4VO_3 分别溶解于 20mL 1mol/L 的 HNO_3 溶液和 40mL 去离子水中,在室温中磁力搅拌 30min 后将两个溶液混合,加入 5mg SDBS 后在室温中磁力搅拌 1h,得到亮黄色的溶液;用 5mol/L 的 NaOH 溶液将混合溶液 pH 值调成 4,然后准确称取 162mg SiC 加入到溶液中,将混合溶液继续在室温中磁力搅拌 6h,以便 $BiVO_4$ 在 SiC 表面沉积.然后将混合溶液转移到 100mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于 140℃烘箱中保温 12h.反应结束冷却后,用无水乙醇和去离子水多次将产物清洗,转移到 60℃烘箱中干燥过夜,得到 $BiVO_4$:SiC 的质量比分别为 60%、80%、100%、120%、140% $BiVO_4$/SiC 复合光催化剂,分别记为 0.6-$BiVO_4$/SiC、0.8-$BiVO_4$/SiC、1.0-$BiVO_4$/SiC、1.2-$BiVO_4$/SiC、1.4-$BiVO_4$/SiC.

1.3 催化剂的表征

利用带有能谱的扫描电子显微镜(SEM,FEI Qunata FEG 250)观察 $BiVO_4$/SiC 复合材料的表面形态、颗粒大小和元素分布.利用 X 射线电子能谱仪(XPS,Thermo Scientific K-Alpha)分析 $BiVO_4$/SiC 复

合材料的化学组成和价态.利用 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8Advance)分析催化剂的晶型和组成.以 $BaSO_4$ 作为背景,利用紫外−可见漫反射吸收光谱(UV−Vis DRS,Shimadzu UV−3600i Plus)进行 200~800nm 波长扫描,分析催化剂的光吸收特性.利用电化学工作站(上海辰华 CHI660)测定催化剂的光电流强度和电化学阻抗.

1.4　CIP 降解实验

以CIP为污染物模型考察 Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS 体系性能.实验开始前,先用纯水配置 250mg/L 的环丙沙星储备液.实验时,取 4mL 储备液在 250mL 石英烧杯中稀释成 100mL,即环丙沙星初始浓度为 10mg/L.将石英反应器置于恒温磁力搅拌器中,控制反应温度为(25±1)℃.称取 30mg 催化剂加入到反应器中,在黑暗条件下磁力搅拌反应 30min 进行吸附−解吸平衡实验.暗反应结束后,加入 0.2mmol PMS(PMS 浓度为 2mmol/L)并立即打开 400W 氙灯,每隔 5min,取 4mL 反应液经 0.45μm 聚四氟乙烯滤膜过滤后加入到装有 1mL 甲醇猝灭剂的样品瓶,直至 40min 反应结束[2,14].

1.5　自由基猝灭实验

为了探究 Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS 体系中存在的活性物质,加入不同种类的猝灭剂进行自由基猝灭实验.一般情况下,利用甲醇作为•OH 和 SO_4•$^-$的猝灭剂,叔丁醇、L−组氨酸、对苯醌、EDTA−2Na 分别作为•OH、$^1O_2$、•O_2^-、h^+的猝灭剂,控制猝灭剂浓度为 10mmol/L[15].

1.6　CIP 的检测方法

环丙沙星的浓度采用安捷伦 1260 型高效液相色谱进行检测[16].色谱柱为 C18 色谱柱(4.6×250mm,5μm);采用紫外检测器,检测波长为 278nm.流动相 A 为含 0.2%甲酸的纯水,B 为甲醇,A:B=70:30;流速为 1mL/min,进样量为 50μL,柱温为 25℃,保留时间为 6.7min.

1.7　数据分析处理

环丙沙星的去除率用公式(1)计算:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中:η 为去除率(%),C_0 为 CIP 初始浓度(mg/L),C_t 为 t 时刻时环丙沙星浓度(mg/L).

为了研究环丙沙星的降解动力学,采用修正之后的 Langmuir−Hinshelwood 模型进行拟合,公式如下:

$$\ln\left(C_0 / C_t\right) = kt \tag{2}$$

式中:C_0 为 CIP 初始浓度(mg/L),C_t 为 t 时刻的 CIP 浓度(mg/L),k 为反应速率常数,t 为光照时间(min).

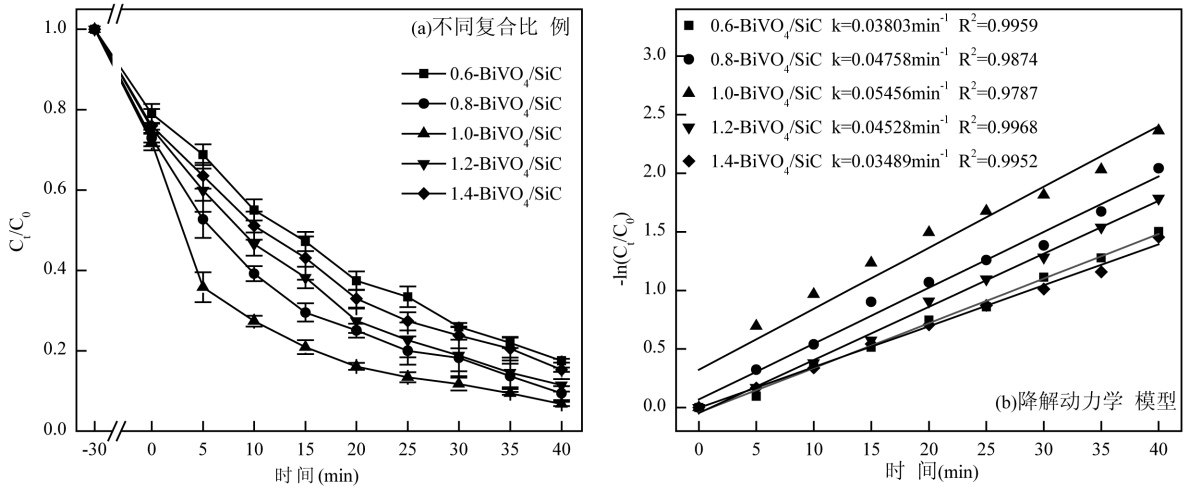


图 1　不同复合比例催化剂降解效率和降解动力学模型

Fig.1　Degradation efficiency of catalyst with different composite proportions and Degradation kinetic models

2　结果与讨论

2.1　$BiVO_4$/SiC 复合材料的筛选

通过调节 SiC 和 $BiVO_4$ 的比例找到复合材料的最佳配比.结果如图 1 所示,随着 $BiVO_4$ 的负载量的增加,复合材料的催化效率也在增加,1.0−$BiVO_4$/SiC 表现出

最高的光催化降解效率,在 40min 内实现了 CIP 93.63%的降解效果,$BiVO_4$ 的负载量从 0.3mmol 增加到 0.5mmol 时,反应速率常数 k 从 0.03803min^{-1} 增长到 0.05456min^{-1},主要是因为 $BiVO_4$ 和 SiC 形成的异质结能够促进复合材料的光生电子−空穴对的分离,提升对光子的利用率,增大体系中自由基的数量.但是随着 $BiVO_4$ 负载量的继续增加,CIP 的降解率呈下降趋势,$BiVO_4$ 负载量为 0.7mmol 时,反应速率常数 k 下降到 0.03489min^{-1},一方面是由于过量的 $BiVO_4$ 为光生电子−空穴对提供了复合位点,导致光生电子−空穴对不能有效分离;另一方面,SiC 被过量的 $BiVO_4$ 包裹,表面的活性位点被遮挡,无法有效利用光子.因此,选取 1.0−$BiVO_4$/SiC 作为代表性催化剂,进行后续研究和分析.

2.2 催化剂的表征分析

2.2.1 扫描电子显微镜分析(SEM) 1.0−$BiVO_4$/SiC 的表面形貌如图 2 所示.从图中可以看到,制备的 SiC 为粒径约 50μm 的海绵状,表面有许多的不规则小孔.这些小孔可以增大 SiC 的比表面积,同时提供大量的活性位点,因此可以更有效的利用入射光,提高光催化的活性.SiC 表面覆盖着大量的粒径约 3μm 的 $BiVO_4$ 的颗粒,呈八面体状,有效的避免了 $BiVO_4$ 易聚集的问题.EDS 能谱图显示 C、O、Si、V、Bi 元素均匀的分布在复合材料的表面.图 2(h)中显示 1.0−$BiVO_4$/SiC 各元素的含量,Bi、V、O、Si、C 的质量占比分别为 32.9%,6.7%,15.3%,32.7%,12.4%,这和实验预期基本上一致.

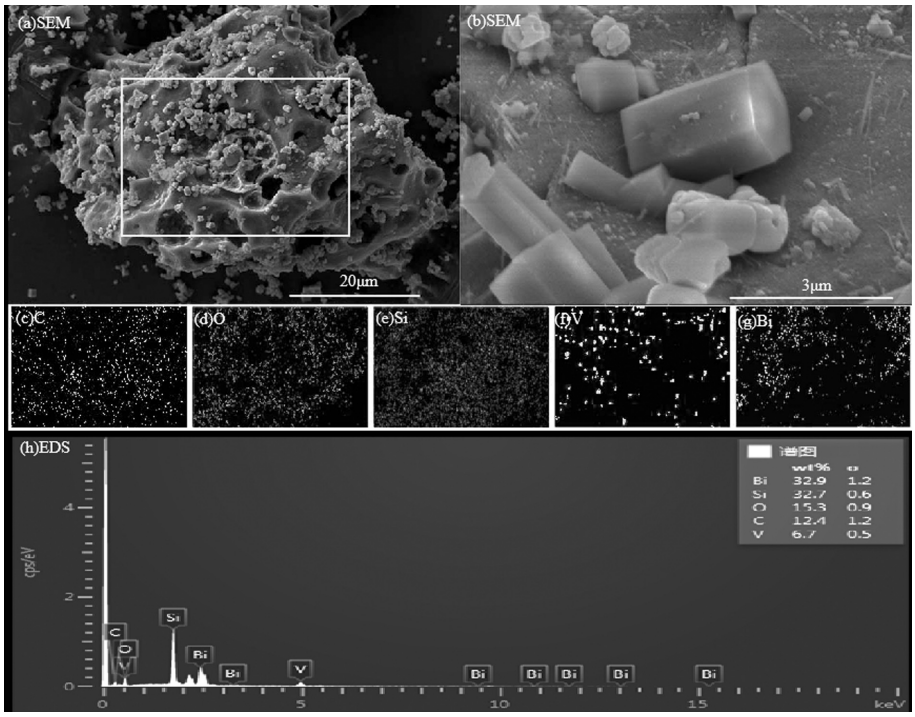


图 2 1.0−$BiVO_4$/SiC 的 SEM 图、mapping 图和 EDS 图

Fig.2 SEM images, mapping images and EDS image of 1.0−$BiVO_4$/SiC

2.2.2 X 射线衍射图谱分析(XRD) $BiVO_4$、SiC 及制备不同比例的 $BiVO_4$/SiC 的 XRD 图谱如图 3 所示.制备的 $BiVO_4$ 的主要峰位置在 2θ=18.6°、28.9°、30.5°、39.5°、53.3°,分别对应着单斜晶相 $BiVO_4$(标准卡片为 JCPDS 14−0688)的(110)、(121)、(040)、(141)、(161)面. $BiVO_4$ 共暴露的(121)和(040)晶面可以产生表面异质结,增强光生电荷的产生和分离[17].制备的 SiC 和 3C−SiC(标准卡片为 JCPDS 29−1129)匹配,位置在 2θ=35.6°、41.4°、59.9°、71.6°则分别对应着(111)、(200)、(220)、(222)平面,因此,合成的材料均为纯相.复合材料的 XRD 图谱显示了 $BiVO_4$ 和 SiC 不同晶面的衍射峰,表明了两者共同存在,且结合之后并未对晶体结构产生破坏.在不同比例的 $BiVO_4$/SiC 的谱图中,观察到主要是 $BiVO_4$ 的衍射峰,而 SiC 的衍射峰不明显,是由于对比 $BiVO_4$ 的衍射峰强度,SiC 的衍射峰的强度较小造成的,同时随着 $BiVO_4$ 比例的增加,SiC 衍射峰强度未发生变化,$BiVO_4$ 的衍射峰的强度增加[18],此外未出现杂质

峰,证实了合成材料的高纯度.

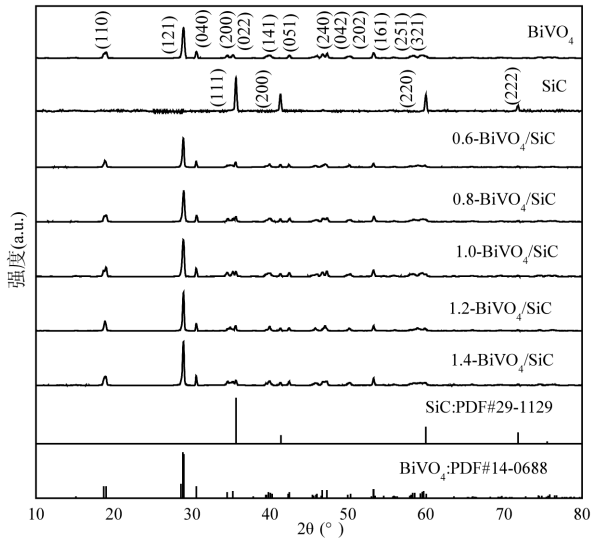


图 3　不同复合比例 $BiVO_4$/SiC 的 XRD 谱图

Fig.3　The XRD spectra of different $BiVO_4$/SiC

2.2.3　X 射线光电子能谱分析(XPS)　利用 XPS 分析 1.0−$BiVO_4$/SiC 光催化剂的元素组成和价态.如图 4(a)所示,催化剂的全谱扫描中含有 C、Si、Bi、O、V、N 6 种元素,N 元素的存在是由于在 SiC 制备过程中以 N_2 作为保护气,N 元素掺杂进 SiC 的结果[19].图 4(b)是 C1s 的能谱分析,图中显示有 288.5, 286.0,284.8,283.7eV 4 个特征峰.283.7eV 处的特征峰对应着 C−Si 键,284.8eV 处的特征峰是燃烧后留下的无定型碳或者被污染的碳, 是 C−C 键[18],这在 XPS 中是无法避免的;而 286.0 和 288.5eV 则对应着吸附了羟基的 C−OH 键和掺入 N 的 C−N 键[20].图 4(c)是 Si2p 的能谱分析,Si2p 的 101.34 和 100.3eV 两个特征峰则对应的是 Si−N 和 C−Si 键[20].图 4(d)中 Bi4f 的 164.3 和 159.0eV 两个特征峰则是 Bi^{3+}的 Bi $4f_{5/2}$ 和 Bi $4f_{7/2}$[14].图 4(e)的 O1s 中,有 532.89, 531.23, 529.31eV 3 个特征峰,529.31eV 处的特征峰是晶格氧的特征峰,即 Bi−O 键,531.23eV 的特征峰则是在生成 $BiVO_4$ 晶体时留下的氧空位,532.89eV 则是催化剂表面所吸附的氧[17].图 4(f)中 V2p 能谱的 523.73 和 516.28eV 则代表着 $V2p_{1/2}$ 和 $V2p_{3/2}$,表明着 V^{5+} 的存在[21].结合 EDS 及 XPS 的结果可以表明 $BiVO_4$/SiC 复合材料被成功的合成.

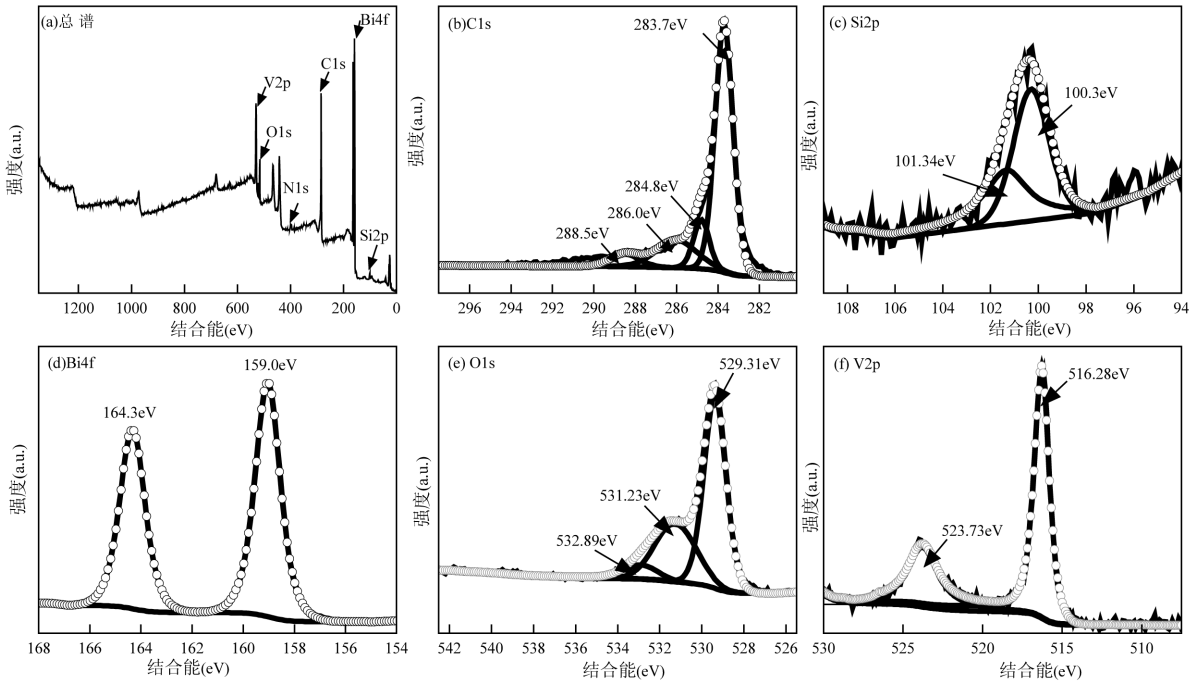


图 4　1.0−$BiVO_4$/SiC XPS 图谱

Fig.4　XPS spectrum of 1.0−$BiVO_4$/SiC

2.2.4　紫外可见光漫反射光谱分析(UV−vis DRS)　$BiVO_4$、SiC 及 1.0−$BiVO_4$/SiC 光吸收性能如图 5(a)所示.SiC 具有较宽的吸收范围,在 200~800nm 之间均有不同程度的光响应强度,但是在 500~600nm 范围之间光吸收强度较弱.$BiVO_4$ 的光吸收范围较窄,531nm 之后几乎没有光响应.$BiVO_4$ 和 SiC 复合之后,

吸收边缘为 535nm,呈现出和 $BiVO_4$ 相似的规律,是因为 SiC 表面负载着大量的 $BiVO_4$ 所引起的[16],但吸收边缘红移,可以吸收更多可见光,并且具有更大的吸光度值和更高的光子利用率,主要是因为 $BiVO_4$ 和 SiC 复合之后形成的异质结能有效促进光生载流子的分离和转移,使催化剂具有更好的光催化活性.根据 Tauc plot 法计算材料的带隙值.结果如图 5(b),$BiVO_4$ 的 E_g 为 2.21eV,SiC 的 E_g 为 2.34eV,$BiVO_4$/SiC 的带隙为 2.13eV.因此 1.0−$BiVO_4$/SiC 具有优异的光催化活性和可见光吸收性能.

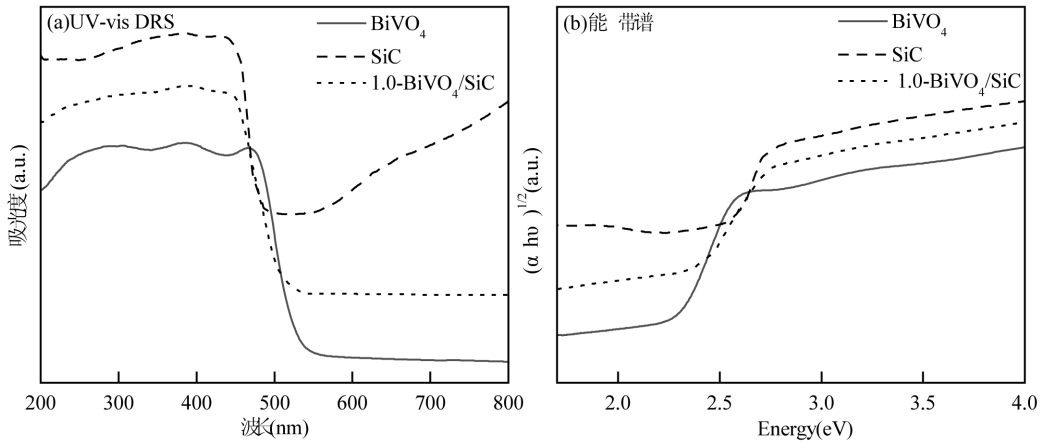


图 5 $BiVO_4$、SiC、1.0−$BiVO_4$/SiC 的 UV−vis DRS 和能带谱

Fig.5 UV−vis DRS and band spectrum of $BiVO_4$、SiC and 1.0−$BiVO_4$/SiC

2.2.5 电化学阻抗和光电流强度 利用瞬态光电流响应和电化学阻抗谱进一步验证催化剂的光生电荷转移和分离性能.如图 6(a),$BiVO_4$、SiC、1.0−$BiVO_4$/SiC 在光照条件下光电流响应均表现出快速的上升和下降,这表明了有效的光生载流子的产生,而 1.0−$BiVO_4$/SiC 对比 $BiVO_4$、SiC,表现出最大的电流密度.图 6(b)的电化学阻抗谱中,1.0−$BiVO_4$/SiC 在开路电压下显示出的圆弧半径最小,表明 1.0−$BiVO_4$/SiC 的载流子传输阻力最小[22].因此通过 $BiVO_4$ 复合 SiC 形成的异质结能够有效的促进光生载流子的产生和转移,使复合材料表现出优异的光催化性能.

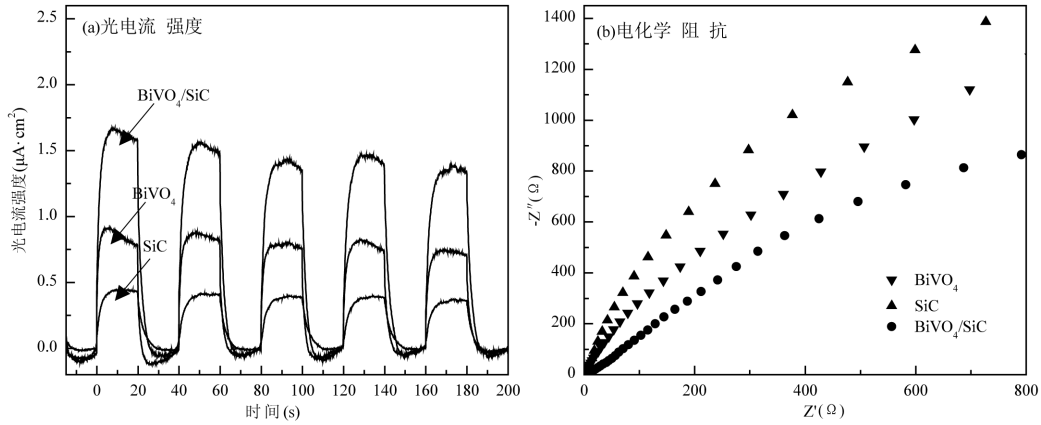


图 6 $BiVO_4$、SiC、1.0−$BiVO_4$/SiC 的光电流强度和电化学阻抗图

Fig.6 Photocurrent responses and band spectrum of $BiVO_4$、SiC and 1.0−$BiVO_4$/SiC

2.3 光催化活化 PMS 降解 CIP 性能研究

2.3.1 光催化活性评价 通过 CIP 降解实验考察不同体系性能.如图 7 所示,CIP 具有良好的光稳定性,在光照条件下不会分解,而 PMS 在光照条件下 40min 可以降解 18.99% CIP, k 仅为 0.00803min^{-1},因为在光照条件下,PMS 能生成 $SO_4^{\bullet-}$,但效率较低[14].

在 Vis/PMS 体系中分别加入 SiC 或 $BiVO_4$ 后,CIP 的降解率提升到了 55.07% 和 63.20%,k 分别为 0.01640min^{-1}、0.01666min^{-1},加入 1.0−$BiVO_4$/SiC 复合材料后,与单一的光催化剂相比体系对 CIP 的降解效果得到了显著的提升,40min 可降解 93.63%的 CIP, k 达到 0.05456min^{-1},反应速率常数 k 分别是不加催化剂、单独加入 SiC 或 $BiVO_4$ 的 6.79、3.33、3.28 倍.主要是因为单一催化剂的电子−空穴对复合率高,而 1.0−$BiVO_4$/SiC 复合之后形成的异质结可以促进光生载流子的分离和转移,使更多的 h^+和 e^-参与到氧化还原反应中.另外,当体系中无 PMS 时,Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC 40min 只能降解 70.13%的 CIP,而 k 仅为 0.01939min^{-1}.在无光照条件下,当体系中只有 1.0−$BiVO_4$/SiC 时,此时进行的是黑暗条件下吸附−解析实验,1.0−$BiVO_4$/SiC 复合材料对环丙沙星的吸附−解吸平衡后,吸附率为 29.14%;同时加入 1.0−$BiVO_4$/SiC 复合材料和 PMS 时,40min 反应结束后,环丙沙星的降解率为 50.89%,降解速率常数 k 仅为 0.00831min^{-1},催化剂具备部分活化 PMS 产生·OH 和·SO_4^-的能力,促进 CIP 的降解.因此,复合材料的引入有效地促进了 PMS 的活化,生成了更多的活性物种,从而加速了 CIP 的降解过程.

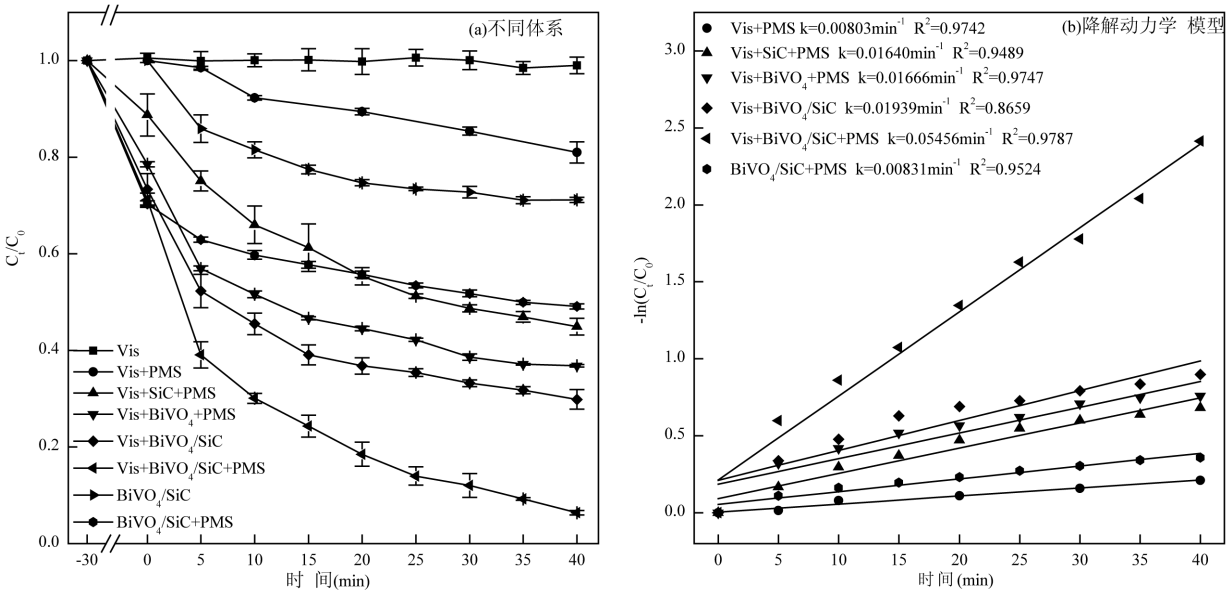


图 7　CIP 在不同 Vis/PMS 体系中降解效率和降解动力学模型

Fig.7　Degradation efficiency of CIP in different Vis/PMS systems and degradation kinetic models

2.3.2　不同实验条件对体系降解 CIP 的影响　为了进一步研究光催化体系对环丙沙星的降解性能,研究了催化剂的投加量、PMS 的投加量、反应初始的 pH 值这几个关键参数的影响.如图 8(a)展示了不同催化剂投加量下 CIP 降解效率的差异,随着催化剂的投加量从 100mg/L 增长到 300mg/L,CIP 的降解率从 67.05%增长到 93.63%,这归因于更多的催化剂提供了更多的反应活性位点,从而更彻底的活化 PMS,提供更多的活性物质来促进 CIP 的降解.但是当催化剂的浓度继续增加时,CIP 的降解率并没有呈现出增加的趋势,当催化剂的浓度增加到 400mg/L 时,CIP 的降解率下降到 91.37%.一方面,当 PMS 浓度一定时,产生的自由基的数量是一定的;另一方面,体系中催化剂浓度的增长会影响光在体系中的传播,减小体系对光的吸收利用率[23].因此,确定本研究催化剂最佳投加量为 300mg/L.

如图 8(b)所示,当体系中 PMS 浓度从 1mmol/L 增长到 2mmol/L 时,CIP 的降解率从 82.70%增加到 93.63%.在 0~2mmol/L 的范围内,CIP 的降解速率取决于 PMS 的投加量.当 2.5mmol/L 的 PMS 加入后,CIP 的降解率为 94.15%,和投加量为 2mmol/L 时相比,几乎没有增长,因为有限的催化剂无法提供更多的活性位点,不能够活化多余的 PMS.其次高浓度的 SO_4^-•会存在自猝灭效应(式 3~4)[24].因此,加入 2mmol/L PMS 是足够且合理的.

$$HSO_5^- + SO_4^-\bullet \rightarrow SO_5^-\bullet + SO_4^{2-} + H^+ \qquad (3)$$

$$SO_4^{-}\bullet + SO_4^{-}\bullet \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (4)$$

溶液 pH 值也是光催化反应的重要影响因素.在图 8(c)中,中性条件下,CIP 的降解率达到最大.首先催化剂的表面电荷及污染物的解离状态会随着 pH 值的变化而变化,如图 8(d)所示,$BiVO_4$/SiC 表面的零电荷点(pH_{pzc})位于 7.71 附近,当 pH 值大于 7.71 时,催化剂的表面带负电,pH 值小于 7.71 时,催化剂的表面带正电.CIP 的 pKa 有 3.64、5.05、6.14、8.24 等,但是当 pH 值小于 6.14 时,CIP 以阳离子的形式存在($^{+}NH_2$−CIP),当 pH 值大于 8.24 时,CIP 以阴离子的形式存在($^{-}$COO−CIP),当 pH 值介于 6.14~8.24 中间时,CIP 以两性离子的形式存在($^{-}$COO−CIP−NH_2^{+}).因此,在强酸或者强碱环境下,由于静电排斥的作用阻碍了催化剂和污染物的接触,从而降低了催化剂的催化效率.另一方面,在酸性条件下,H^{+}会和 PMS 中的 O−O 键结合,使 PMS 带正电,这会阻碍 PMS 和催化剂表面的相互作用,在碱性条件下,SO_4^{-}•会和 OH^{-}反应,生成氧化能力更弱的 • OH,并且在强碱环境中,SO_4^{-}•更倾向于转化成为 SO_5^{2-},从而降低体系的氧化能力[24].尽管如此,在 pH 值为 5~11 的范围内,体系对环丙沙星的降解率仍保持在 80%以上,因此能在较宽的 pH 值范围内有效的降解 CIP.

2.3.3 共存阴离子的影响 废水中常见的无机阴离子会通过与 CIP 竞争催化剂表面的活性位点和消耗掉活性物种的方式,来降低 CIP 的降解效果,因此有必要研究体系中共存阴离子对 CIP 降解效果的影响.据报道水体中主要存在的阴离子为 Cl^{-}、NO_3^{-}、HCO_3^{-}、SO_4^{2-},浓度为几十毫克到几百毫克不等[25],控制体系中 Cl^{-}、NO_3^{-}、HCO_3^{-}、SO_4^{2-}浓度为 100mg/L,结果见图 9.抑制作用最明显的是 HCO_3^{-},CIP 最终降解率下降到 74.45%.一方面,HCO_3^{-}可以捕获 SO_4•$^{-}$、•OH、h^{+}等生成活性较弱的 CO_3^{-}•,另一方面,HCO_3^{-}溶于水之后,体系会呈现出弱碱性,而在弱碱性的条件下,会抑制催化剂和 PMS 的活性(式 5~7)[26].

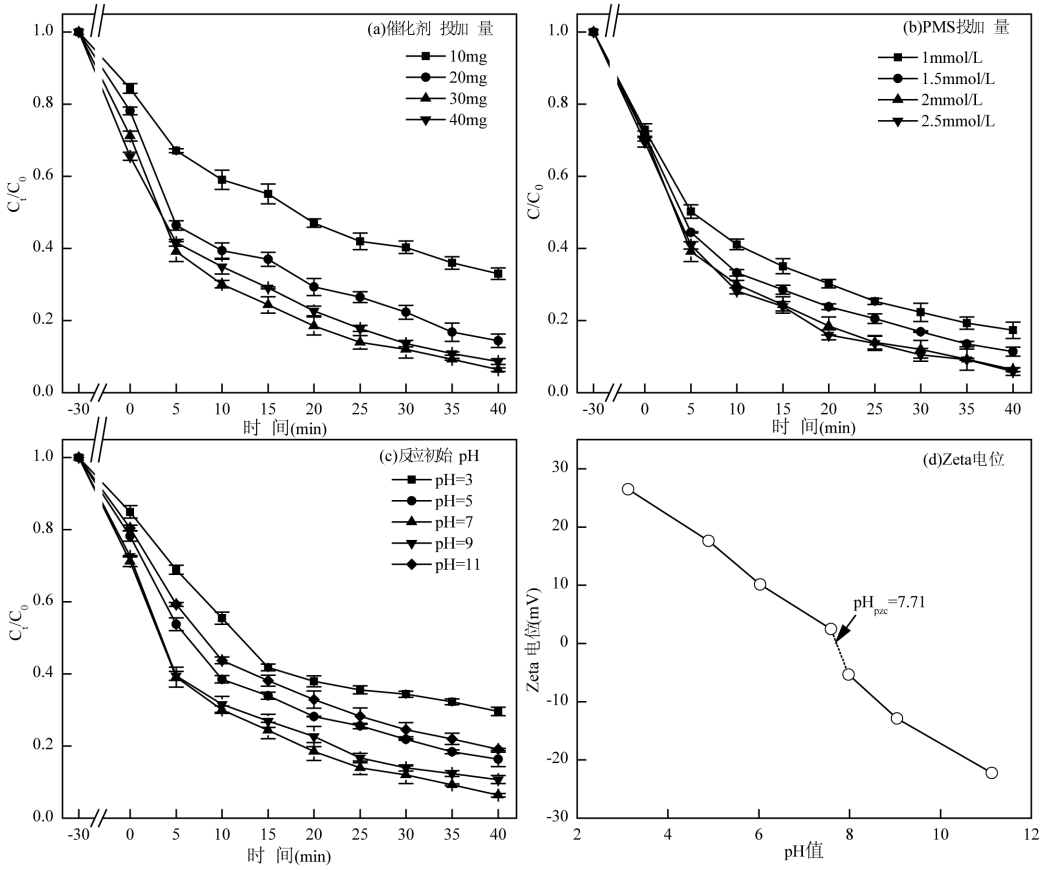


图 8 不同实验条件下 CIP 的降解速率及 1.0−$BiVO_4$/SiC 的 Zeta 电位

Fig.8 Degradation rate of CIP under different experimental conditions and Zeta potential values of 1.0−$BiVO_4$/SiC

$$HCO_3^{-} + SO_4^{-}\bullet \rightarrow CO_3^{-}\bullet + SO_4^{2-} + H^{+} \quad (5)$$

$$HCO_3^{-} + \bullet OH \rightarrow CO_3^{-}\bullet + H_2O \quad (6)$$

$$HCO_3^- + h^+ \rightarrow CO_3^-\bullet + H_2O \quad (7)$$

在 Cl^-、NO_3^-存在的情况下,CIP 的最终降解率分别为 79.31%、86.44%.主要是因为这些离子会和 CIP 存在竞争反应,消耗掉水体中的自由基,生成其他氧化能力弱的物质,造成 CIP 最终的降解率下降(式 8~13)[27].

$$Cl^-/NO_3^- + SO_4^-\bullet \rightarrow \bullet Cl/\bullet NO_3 + SO_4^{2-} + H^+ \quad (8)$$

$$Cl^-/NO_3^- + h^+ \rightarrow \bullet Cl/\bullet NO_3 \quad (9)$$

$$Cl^- + \bullet Cl \rightarrow \bullet Cl_2^- \quad (10)$$

$$Cl^- + \bullet OH \rightarrow HClO + \bullet O_2^- \quad (11)$$

$$HSO_5^- + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + HClO \quad (12)$$

$$HSO_5^- + 2Cl^- + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + Cl_2 + H_2O \quad (13)$$

在 SO_4^{2-}存在的条件下,CIP 最终的降解率为 87.56%,主要是因为当高浓度的 SO_4^{2-}存在时,会抑制 PMS 的分解和电子转移,从而导致体系中活性物质的减少,造成体系对 CIP 的降解效果降低[28].

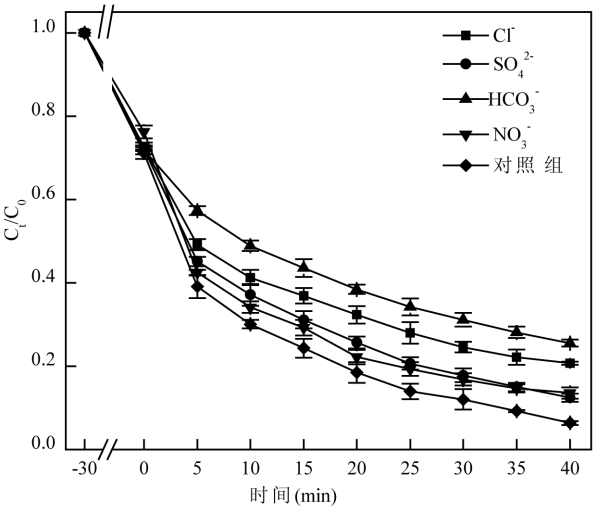


图 9　共存离子中对 CIP 的降解效果的影响

Fig.9　Effect of co-existing ions on the degradation of CIP

2.3.4　污染物浓度的影响　通过调节环丙沙星的浓度来确定 Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系对不同浓度 CIP 的降解能力,因此控制体系中 CIP 的浓度分别为 5,10,15 和 20mg/L,结果如图 10 所示.当 1.0-$BiVO_4$/SiC 复合材料和 PMS 的浓度一定时,对低浓度的 CIP 具有很好的降解效果,当 CIP 的浓度为 5mg/L 时,30min 左右就几乎实现了全部降解.但是随着 CIP 浓度的增加,降解率呈现出下降的趋势.CIP 浓度为 15mg/L 时,CIP 的降解率为 87.36%,当 CIP 的浓度为 20mg/L 时,CIP 的降解率为 81.20%.主要是因为较高浓度的 CIP 下,存在更多的 CIP 分子,但是固定浓度的 1.0-$BiVO_4$/SiC 复合材料和 PMS 在相同时间内产生的活性物质的量是一定的,因此对高浓度的 CIP 降解效果下降.

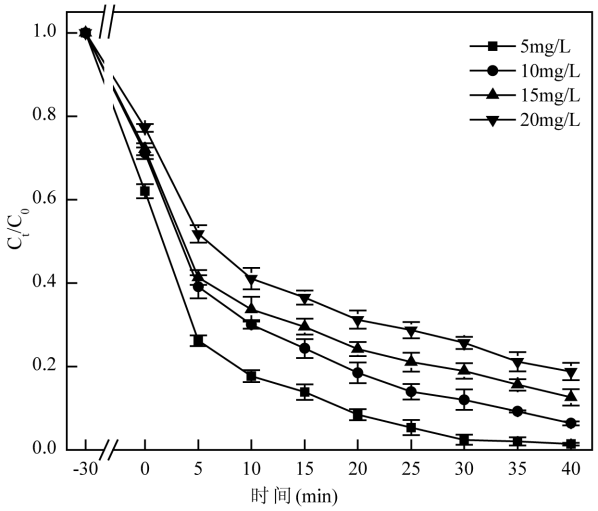


图 10　Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系对不同浓度 CIP 的降解效果

Fig.10　Degradation efficiency of CIP at varying concentrations in 1.0-Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS system

2.3.5　在实际水体中的应用　为了进一步探究 Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系的实际应用性能,了解在不同水基质条件下 Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系对 CIP 的降解效果,分别取某运河河水、某污水厂深度处理后的出水、以及自来水过滤后来代替去离子水进行降解实验,探究 Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系在实际水体中对于 CIP 的降解效果.结果如图 11 所示.

Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系在去离子水中对 CIP 的降解效果最优,在其他的水体中体系的活性均有不同程度的抑制效果.因为在实际水体中,不可避免的会存在残留的无机阴离子和金属离子等,会通过猝灭活性氧、竞争氧化剂和活性位点以及影响催化剂的光催化性能的方式,来抑制体系的活性.在以深度处理后的出水及在以自来水为背景水基质的条件下,CIP 的降解率分别为 85.60%、89.08%.但是在以河水为背景水基质中,CIP 仍有 81.31%的降解效果,表明 Vis+1.0-$BiVO_4$/SiC+PMS 体系在复杂水基质中仍能保持较高的光催化活性,1.0-$BiVO_4$/SiC 对溶解性杂质的吸附或中毒效应具有一定的耐受

性,Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系具备良好的抗干扰性和实际应用前景.

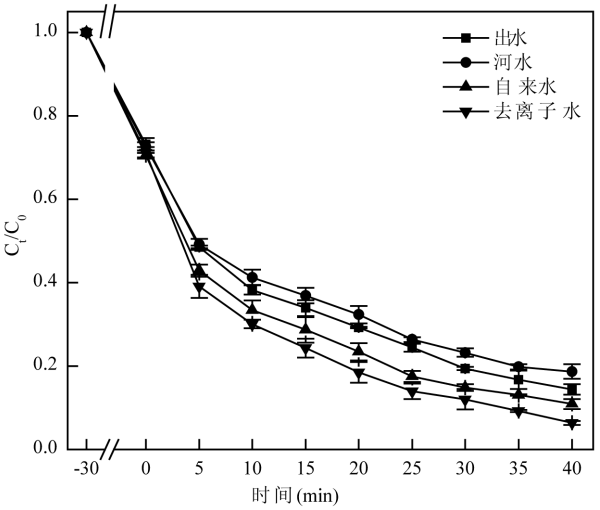


图 11 Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系在不同水基质中对 CIP 的降解效果

Fig.11 Degradation efficiency of CIP in different aqueous matrices by the Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS system

2.4 Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系降解 CIP 机理分析

2.4.1 自由基猝灭实验 结果如图 12 所示,在 1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系中,CIP 的降解率为 50.89%,加入甲醇和叔丁醇之后,CIP 的降解率下降到 35.28%和 43.57%,加入对苯醌和 L−组氨酸之后,CIP 降解率下降到 45.67%和 47.23%,不同活性物种的贡献率为 $SO_4^{\bullet-}$>•OH>$\bullet O_2^-$>$^1O_2$,说明 1.0−$BiVO_4$/SiC 的表面特性能够部分活化 PMS 生成 $SO_4^{\bullet-}$和•OH,同时还有少量的$\bullet O_2^-$.在 Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC 体系中,CIP 的降解率为 70.13%,加入叔丁醇之后,CIP 的降解率下降到 62.72%,加入对苯醌和 L−组氨酸之后,CIP 降解率下降到 56.57%和 54.48%,加入 EDTA−2Na 后,CIP 的降解率下降到 37.53%,不同活性物种的贡献率为 h^+>$\bullet O_2^-$>$^1O_2$>•OH.在 Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系中分别加入甲醇和叔丁醇之后,CIP 的降解率下降到 83.19%和 84.36%,体系中 $SO_4^{\bullet-}$的贡献几乎可以忽略不计,体系中的 $SO_4^{\bullet-}$转化为•OH,但是和其他的活性物质相比,•OH 的贡献率相对较小.在加入 L−组氨酸之后,CIP 的降解率下降到 68.43%,$\bullet O_2^-$自由基被对苯醌清除之后,CIP 的降解率下降到 72.59%,加入 EDTA−2Na 后,CIP 的降解率下降到 56.46%.不同活性物种的贡献率为 h^+>$^1O_2$>$\bullet O_2^-$>•OH>$SO_4^{\bullet-}$,Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS 体系是以 h^+和 $^1O_2$ 为主导,自由基和非自由基共存的光催化体系.

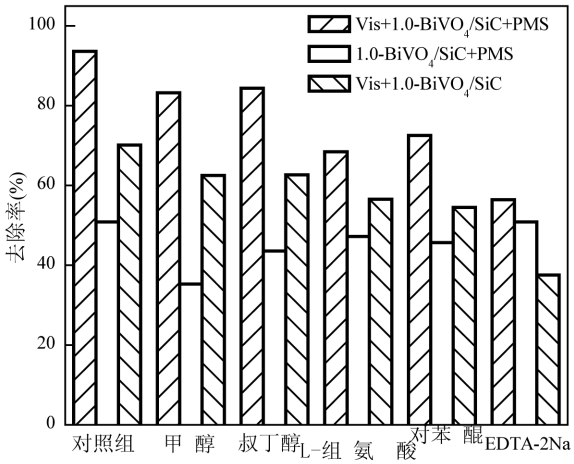


图 12 催化体系的自由基猝灭实验

Fig.12 Free radical quenching experiment

2.4.2 光催化机理的分析 根据 UV−vis DRS 的结果,$BiVO_4$、SiC 的带隙能量分别为 2.21 和 2.34eV.通过 VB−XPS 测量 $BiVO_4$、SiC 的价带位置,如图 13(a)所示,$BiVO_4$、SiC 的价带分别为 2.17 和 1.85eV.为深入了解 1.0−$BiVO_4$/SiC 的电子能带结构,利用 Mott−Schottky (M−S)分析 $BiVO_4$ 和 SiC 的导带电位,如图 13(b)所示.$BiVO_4$ 和 SiC 的斜率均为正斜率,因此均为 n 型半导体.从 M−S 图的截距估算 $BiVO_4$ 和 SiC 的平带电位分别为−0.24 和−0.69V,因此导带电位分别为−0.04 和−0.49eV.因此 $BiVO_4$ 和 SiC 具有合适的能带结构,可以形成异质结构.异质结紧密的接触界面可以抑制电子−空穴对的复合,有效促进光催化反应的进行.在 Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC 体系中,存在着$\bullet O_2^-$和•OH,如果 $BiVO_4$/SiC 电荷转移方式是基于Ⅱ型异质结,SiC CB(−0.49eV)的 e^-会转移到 $BiVO_4$ 的 CB(−0.04eV)上,而 O_2/$\bullet O_2^-$的氧化还原电位为−0.33eV,不会产生$\bullet O_2^-$.因此 $BiVO_4$/SiC 电荷转移方式是基于 Z 型异质结,$BiVO_4$ 光生电子 SiC 价带上的 h^+复合,从而保留了 $BiVO_4$ 和 SiC 的高氧化还原性[24,29].

因此,提出 CIP 在体系中被降解的可能机制,如图 14 所示.首先,SiC 制备时产生的无定型碳可以使催化剂吸收更多的可见光,促进电荷的分离和电子的转移,提高催化剂的光催化效率[30],同时增加催化剂表面吸附 CIP 和 PMS 能力[31].在暗反应阶

段,1.0−$BiVO_4$/SiC 吸附的 CIP 的量为 29.14%.在 1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系中,起主要作用的自由基为•OH、SO_4^-•,是由于 1.0−$BiVO_4$/SiC 的表面特性能够使 PMS 生成•OH 和 SO_4^-•[32],但是效率较低,从而 CIP 降解率仅 50.89%.在 Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC 体系中,体系中主要活性物质为•OH、$•O_2^-$和 h^+.1.0−$BiVO_4$/SiC 在可见光的作用下,会产生 e^-和 h^+(式 14),O_2 和 e^-结合之后,会生成$•O_2^-$(式 15),而部分的$•O_2^-$会生成 $^1O_2$(式 16)[29].由于 $BiVO_4$ 的 E_{VB} 位于 2.17eV,比 H_2O/•OH 的电势(1.99eV)更低,因此 H_2O 也可以在 h^+作用下生成•OH(式 17).同时,h^+也可以和 CIP 直接反应,达到对 CIP 降解的效果[33].加入 PMS 之后,PMS 作为电子受体,也可以在 e^-作用下,生成 SO_4^-•(式 18),而 SO_4•$^-$则随即与 H_2O 反应生成•OH(式 19)[34].最后,在•OH、SO_4^-•、$•O_2^-$、$^1O_2$、h^+/e^-这些自由基和非自由基的共同作用下,CIP 分解成其他小分子有机物、水和 CO_2(式 20).

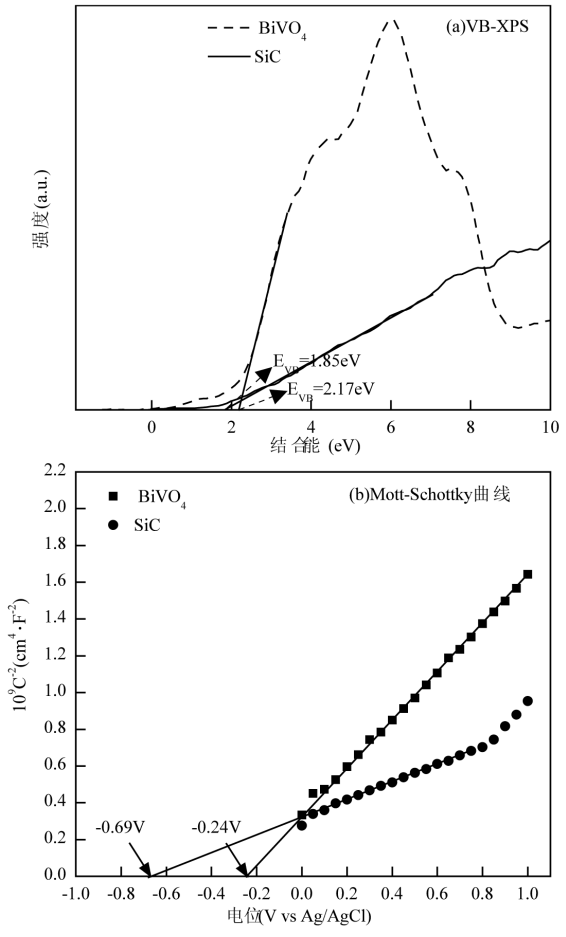


图 13　$BiVO_4$ 和 SiC 的 XPS 价带谱及 Mott−Schottky 曲线

Fig.13　VB−XPS and Mott−Schottky curves of $BiVO_4$ and SiC

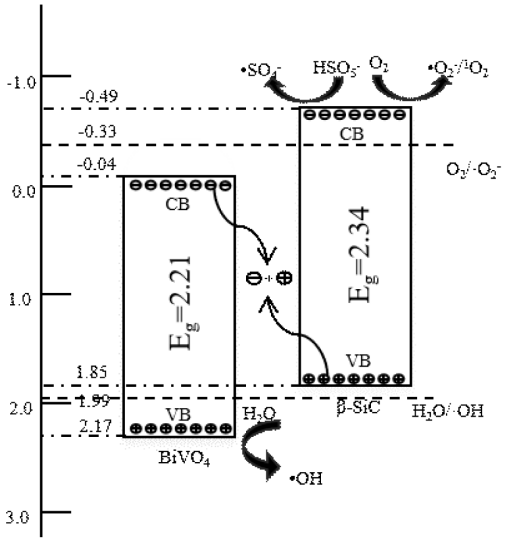


图 14　Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS 体系降解 CIP 机理示意图

Fig.14　The mechanism diagram of CIP degradation of Vis+1.0−$BiVO_4$/SiC+PMS system

$$BiVO_4/SiC \xrightarrow{Vis} h^+ + e^- \quad (14)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow •O_2^- \quad (15)$$

$$•O_2^- + H_2O \rightarrow {}^1O_2 \quad (16)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow •OH + H^+ \quad (17)$$

$$HSO_5^- + e^- \rightarrow SO_4^-• \quad (18)$$

$$SO_4^-• + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + •OH + H^+ \quad (19)$$

$$•OH/{}^1O_2/•O_2^-/SO_4^-•/h^+/e^- + CIP \rightarrow 降解产物 \quad (20)$$

2.5　催化剂的使用寿命

为了验证所制备的催化剂在实际应用的价值,有必要对所制备的催化剂进行稳定性和重复利用性的实验,结果如图 15(a)所示.重复进行 5 次实验之后,CIP 的降解率从 93.63%下降到 89.49%,是由于 CIP 及其产物在催化剂表面的积累占据催化剂表面的活性位点,导致催化剂表面的活性位点失活,从而使催化剂的活性下降[24].图 15(b)为 1.0−$BiVO_4$/SiC 在光催化降解 CIP 前后的 XRD 图谱,可以看出回收样品经过 5 次循环后的衍射峰与初始样品的衍射峰基本一致,说明光催化反应前后复合材料物相没有发生变化.因此,催化剂具有良好的重复使用性.

3　结论

3.1　通过溶胶凝胶−碳热还原法制备 3C−SiC,通过水热法合成 $BiVO_4$/SiC 复合材料.通过 SEM、XRD、XPS、UV−Vis DRS 及电化学工作站等方式对催化

剂进行表征,$BiVO_4$ 负载在 SiC 表面并形成异质结,可以有效的促进光生载流子的分离和转移.

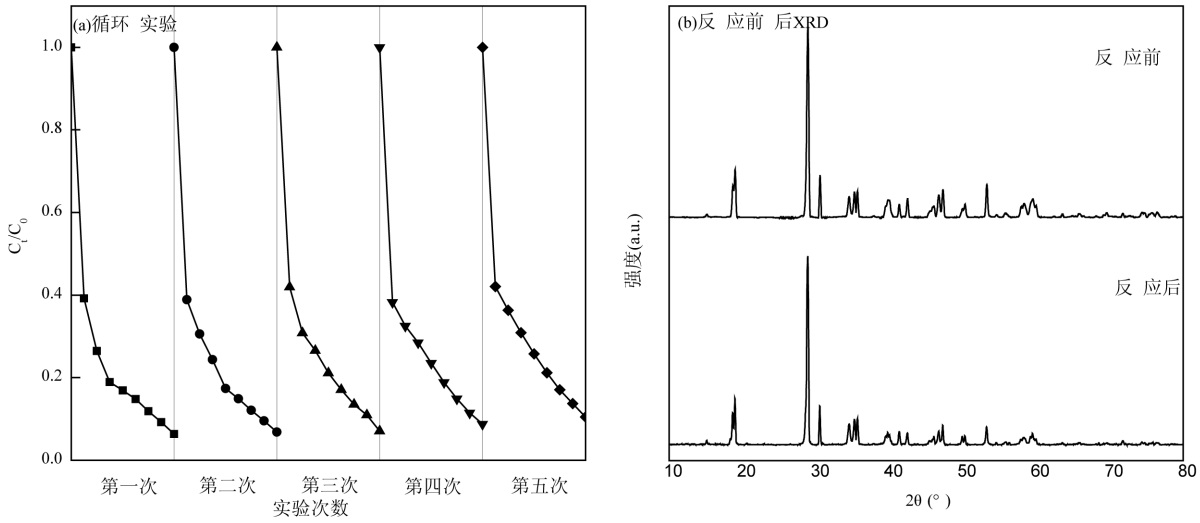


图 15 1.0−$BiVO_4$/SiC 循环实验和使用前后的 XRD 图

Fig.15 Cycle test of 1.0−$BiVO_4$/SiC and XRD of fresh and used 1.0−$BiVO_4$/SiC

3.2 构建 Vis+$BiVO_4$/SiC+PMS 体系降解 CIP.在光催化剂为 1.0−$BiVO_4$/SiC、催化剂投加量为 300mg/L、PMS 浓度为 2mmol/L、反应初始 pH 值为 7 时,40min CIP 的降解率为 93.63%,反应速率常数 k 为 0.05456min^{-1},分别是不加催化剂、单独加入 SiC 或 $BiVO_4$ 的 6.79、3.33、3.28 倍.有阴离子共存时,CIP 降解率仍维持在较高的水平.

3.3 机理研究表明,体系中主要的活性物质为 h^+、$^1O_2$、$\bullet O_2^-$、•OH、$SO_4\bullet^-$,主要是由于 $BiVO_4$/SiC 形成Z型异质结,可以促进电子−空穴对的分离和转移,并保留催化剂高的氧化还原能力.因此,复合材料的引入有效地促进了 PMS 的活化,生成了更多的活性物种,从而加速了 CIP 的降解过程.

3.4 $BiVO_4$/SiC 经过简单处理之后再次进行降解反应,经过 5 次循环之后,降解率仍为 89.49%,催化剂具有良好的重复使用性.

参考文献:

[1] Ross C L, Lawer A, Sircombe K J, et al. Site−specific antimicrobial activity of a dual−responsive ciprofloxacin prodrug [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2024,67(11):9599−9612.

[2] Wang Y, Xu D, Yang X, et al. Novel 2D/2D S−scheme heterojunction photocatalyst for peroxymonosulfate activation enables ciprofloxacin ultrafast degradation: High−efficiency photogenerated carrier transport [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,488,150844.

[3] Zhang X Y, Wang X, Chai J N, et al. Construction of novel symmetric double Z−scheme $BiFeO_3/CuBi_2O_4/BaTiO_3$ photocatalyst with enhanced solar−light−driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,272,119017.

[4] Guo J, Shen C H, Sun J, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by Co_3O_4/Bi_2MoO_6p−n heterostructure composites for the degradation of norfloxacin under visible light irradiation [J]. Separation and Purification Technology, 2021,259,118109.

[5] Guo S, Yang Z X, Zhang H L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of organic contaminants over $CaFe_2O_4$ under visible LED light irradiation mediated by peroxymonosulfate [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021,62:34−43.

[6] Li Z Y, Xiong J, Huang Y F, et al. Synergy mechanism of confined effect and Z−scheme electron transfer in core–shell structure photocatalyst for boosting photoreduction CO_2 activity [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,486,150304.

[7] Liu J N, Fan Y Y, Sun X M, et al. Oxygen vacancies and Z−scheme heterostructure synergistic improve the photocatalytic glycerol reforming to syngas [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,503, 158647.

[8] Cao C H, Huang Y Y, Tian L M L, et al. 2D/2D Bi_2MoO_6/g−C_3N_4 direct Z−scheme Van der Waals heterojunction photocatalyst for boosting nitrogen fixation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(1):115019.

[9] Kolhe N D, Walekar L S, Kadam A N, et al. MOF derived in−situ construction of core−shell Z−scheme $BiVO_4$@ −Fe_2O_3−CF nanocomposites for efficient photocatalytic treatment of organic pollutants under visible light [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 420,138179.

[10] Tan H L, Wen X M, Amal R, et al. $BiVO_4$ 010 and 110 relative exposure extent: governing factor of surface charge population and photocatalytic activity [J]. Journal of Physical Chemistry Letters,

2016,7(7):1400−1405.

[11] Chen S L, Li W J, Li X X, et al. One−dimensional SiC nanostructures: Designed growth, properties, and applications [J]. Progress in Materials Science, 2019,104:138−214.

[12] Kouamé A N, Masson R, Robert D, et al. β−SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification [J]. Catalysis Today, 2013,209:13−20.

[13] Wang Y, Zhang L N, Zhang X Y, et al. Openmouthed β−SiC hollow−sphere with highly photocatalytic activity for reduction of CO_2 with H_2O [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,206:158−167.

[14] Han T Y, Shi H F, Chen Y G. Facet−dependent CuO/{010}$BiVO_4$S−scheme photocatalyst enhanced peroxymonosulfate activation for efficient norfloxacin removal [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024,174:30−43.

[15] Chen H, Meng F Y, Li S, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by Z−scheme $NiCo_2O_4$/$BiVO_4$ heterojunctions for rapid degradation of tetracycline under visible light irradiation [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023,56,104282.

[16] Zhu H Q, Yang B, Yang J J, et al. Persulfate−enhanced degradation of ciprofloxacin with SiC/g−C_3N_4 photocatalyst under visible light irradiation [J]. Chemosphere, 2021,276,130217.

[17] Zhang G H, Meng Y, Xie B, et al. Precise location and regulation of active sites for highly efficient photocatalytic synthesis of ammonia by facet−dependent $BiVO_4$ single crystals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,296,120379.

[18] Xu M J, Lu M, Yang Y S, et al. Efficient degradation of pollutants by Bi_2WO_6/BiOCl heterojunction activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(2):112156.

[19] Liu W L, Li Q, Yang X L, et al. Synthesis and Characterization of N−Doped SiC Powder with Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance [J]. CATALYSTS, 2020,10(7):769.

[20] Liu S, Yang T, Wang E H, et al. Ultra−stable and bifunctional free−standing SiC photoelectrocatalyst for water remediation [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,396,136484.

[21] Wu C, Dai J N, Ma J, et al. Mechanistic study of B−TiO_2/$BiVO_4$S−scheme heterojunction photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal and H_2production [J]. Separation and Purification Technology, 2023,312,123398.

[22] Zhang Q Q, Wang B, Miao H, et al. Efficient photocatalytic H_2O_2 production over K+−intercalated crystalline g−C_3N_4 with regulated oxygen reduction pathway [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482,148844.

[23] Chen Y H, Zhao D, Sun T Q, et al. The preparation of MoS_2/δ−FeOOH and degradation of RhB under visible light [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(5):110353.

[24] Lee E J, Jagan G, Choi J U, et al. Peroxymonosulfate−activated photocatalytic degradation of norfloxacin via a dual Z−scheme g−C_3N_5/$BiVO_4$/CoFe−LDH heterojunction: Operation and mechanistic insights [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,494,152961.

[25] 黄　丽,张心昱,袁国富,等.我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布 [J]. 环境科学, 2019,40(5):2086−2093.
Huang L, Zhang X Y, Yuan G F, et al. Ion concentrations and their spatial variability in underground water and surface water in typical terrestrial ecosystems in China [J]. Environmental Science, 2019, 40(5):2086−2093.

[26] Li B S, Lai C, Zeng G M, et al. Facile Hydrothermal Synthesis of Z−Scheme $Bi_2Fe_4O_9$/Bi_2WO_6 Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,10(22):18824−18836.

[27] Liu C, Mao S, Shi M X, et al. Peroxymonosulfate activation through 2D/2D Z−scheme CoAl−LDH/BiOBr photocatalyst under visible light for ciprofloxacin degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,420,126613.

[28] Zhu S J, Li H J, Wang L, et al. Oxygen vacancies−rich α@δ−MnO_2 mediated activation of peroxymonosulfate for the degradation of CIP: The role of electron transfer process on the surface [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,458,141415.

[29] Li J, Wang D D, Zhao S Y, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation by S−scheme AgI/Cu−$BiVO_4$ heterojunction for efficient photocatalytic organics degradation and Microcystis aeruginosa inactivation: Performance, interfacial engineering and mechanism insight [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,351, 124007.

[30] Jiteshwaran T, Steffy J P, Janani B, et al. In situ growth of carbon quantum dots on acid/base 3D Co_2VO_4 nanoplates to regulate photocatalysis and peroxymonosulfate activation towards highly efficient degradation of ciprofloxacin [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,71,107336.

[31] Sun Y, Wu Y Z, Cai D D, et al. Enhanced adsorption−photocatalysis synergy by S−scheme In−MOG/carbon doped ZnO for rapid chlortetracycline removal: Exploring synergistic mechanisms, environmental implications and continuous flow applications [J]. Separation and Purification Technology, 2025,354,129394.

[32] Wu B, Wu S H, Hu L M. A simple fabrication of pH−modified $BiVO_4$ to enhance the degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activation under simulated sunlight [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(1):115320.

[33] Chen P Y, Zhu Z Q, Liu Z C, et al. Efficient removal of ciprofloxacin from water by BiOX/GaMOF S−scheme heterojunction: A synergistic effect of adsorption and photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,506,159689.

[34] Jia X Y, Zhang J H, Huang Q L, et al. Efficient degradation of ciprofloxacin in wastewater by $CuFe_2O_4$/CuS photocatalyst activated peroxynomosulfate [J]. Environmental Research, 2024,241,117639.

作者简介：吴凯锋(1999−),男,湖北黄石人,苏州科技大学硕士研究生,主要从事水污染控制问题研究.发表论文 1 篇.18827697922@163.com.