



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204023 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

陈珂心, 王超, 胡清, 等. 太阳光/NiFe-Bi-XY 异质结催化剂/过一硫酸盐体系对四环素的降解性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2510-2526. [CHEN Kexin, WANG Chao, HU Qing, et al. Performance and mechanism of tetracycline degradation by sunlight/NiFe-Bi-XY heterojunctions /permonosulfate system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(8): 2510-2526.]

太阳光/NiFe-Bi-XY 异质结催化剂/过一硫酸盐体系对四环素的降解性能及机理

陈珂心¹, 王超¹, 胡清^{1,2}, 王宇寒^{1,2}✉

1. 南方科技大学环境科学与工程学院, 深圳 518055; 2. 南方科技大学工程技术创新中心(北京), 北京 100083

摘要 近年来, 尖晶石型铁氧体在光催化领域展现出良好的应用前景, 但其团聚作用会影响催化效果, 构建异质结结构可以有效提高催化效率。通过自组装法合成了一系列 Bi₂WO₆/NiFe₂O₄ p-n 型异质结催化剂 (NiFe-Bi-XY), 并将其应用于去除水体中的四环素污染物。在太阳光/NiFe-Bi-73/过一硫酸盐 (PMS) 体系中, 在反应 30 min 时对 20 mg·L⁻¹ 四环素溶液的去除率可以达到 91.1%, 矿化率可以达到 56.3%, 所构建的反应体系在碱性环境中依然保持着对四环素良好的去除效果。通过 XPS 价带谱、禁带宽度计算、Mott-Schottky 和 ESR 测试证明 NiFe-Bi-XY 形成了 p-n 型异质结结构。在所构建的体系中, 四环素的降解主要是通过光催化和非光催化降解 2 种途径共同实现的。淬灭实验结果表明, ·O₂⁻ 和 ¹O₂ 是降解四环素的主要活性物种。以上研究结果可为合成高效的二元异质结催化剂, 并将其用于环境修复提供参考。

关键词 四环素; 污水处理; 光催化; 过一硫酸盐; 异质结结构

四环素 (tetracycline, TC) 是最常见的一种广谱抗生素^[1]。其化学结构稳定, 不易被人体和动物消化吸收, 大多通过粪便和尿液排出体外^[2]。常规的污水处理方式对四环素的去除效果有限, 因此, 近年来在沉积物、地表水和地下水中经常检测到残留的四环素^[3]。除了四环素本身的毒性, 抗生素还会导致水体中产生抗性细菌和抗性基因, 可危害生态系统和人体健康^[4]。

近年来, 芬顿氧化体系在水体污染物去除中受到广泛关注^[5], 其通过 H₂O₂ 产生的羟基自由基 (·OH) 来降解有机污染物。但·OH 的稳定性较差, 从而限制对污染物的降解效果^[6]。相比之下, 半衰期更长、稳定性更好的硫酸根自由基 (SO₄⁻) 受到越来越多的探究。与液体 H₂O₂ 相比, 固体过硫酸盐在运输、使用和储存方面更安全。过一硫酸盐 (PMS) 是过硫酸盐的一种, 在降解具有不饱和键和芳香族成分的有机污染物方面更具选择性^[7]。PMS 所产生的 SO₄⁻ 在不同条件下被激发后还可以转化为·OH、SO₅⁻ 等多种活性物质^[8]。目前较为常见的激活 PMS 的体系主要有 2 类, 即均相反应体系和基于催化剂的非均相反应体系。其中, 均相反应体系易受到水质等多方面因素影响, 而基于催化剂的非均相体系催化效果相对更为稳定。因此, 将 PMS 与基于催化剂的光催化技术相结合, 具有更高的污染物去除效率和更广泛的应用前景。

目前, 已有将 PMS 与 TiO₂^[9]、ZnO^[10]、g-C₃N₄^[11]、CdS^[12] 等光催化剂相结合的研究。而在众多

收稿日期: 2022-04-04; 录用日期: 2022-07-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51909119); 国家重点研发计划项目 (2019YFC1803900)

第一作者: 陈珂心 (2000—), 女, 大学本科, 11810631@mail.edu.sustech.cn; ✉通信作者: 王宇寒 (1992—), 男, 博士, wangyh3@sustech.edu.cn

催化剂材料当中, 含钴元素的材料被证明是激活 PMS 最有效的一类催化剂。JIANG 等合成了多孔 0D/3D $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结, 对卡马西平具有高效的去除效果^[13]。JIN 等合成了 Z 型异质结催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 在 60 min 内对四环素的去除率可以达到 90.2%^[14]。TIAN 等制备出了蒲公英球状 NiCo_2O_4 催化剂, 在 120 min 时可以去除 90% 的腐殖酸^[15]。然而, 钴元素的浸出可能会对水体环境造成二次污染。

铁酸镍 (NiFe_2O_4) 是一种常见的 p 型半导体, 具有禁带宽度小、成本低、效益高、化学耐久性强和可磁性分离的优点^[16]。然而, 由于电荷载流子的快速复合和纳米粒子团聚效应引起的活性位点数量下降, 导致 NiFe_2O_4 的催化活性较低^[17]。钨酸铋 (Bi_2WO_6) 具有良好的可见光吸收能力和抗光腐蚀性^[18]。将 NiFe_2O_4 和 Bi_2WO_6 复合构成 p-n 异质结结构, 可促进电荷的分离且减弱 NiFe_2O_4 的团聚效应, 提升污染物的去除率。

本研究利用静电自组装策略, 在乙醇溶液中通过 NiFe_2O_4 和 Bi_2WO_6 合成得到复合催化剂 NiFe-Bi-XY, 并确定了 NiFe_2O_4 和 Bi_2WO_6 的最佳质量比, 用于在太阳光/NiFe-Bi-XY/PMS 体系中降解四环素。该催化剂 NiFe-Bi-73 含有双变价金属, 可以很好地激发 PMS, 且所构建体系将光催化与非光催化体系相结合, 大大提高了降解污染物的效率。此外, 本研究将 p-n 异质结催化与 PMS 激活相结合, 最大限度地发挥催化剂各组分的功能, 进一步研究了在不同的反应条件下体系的降解效果, 包括改变 PMS 浓度、溶液初始 pH、催化剂剂量等影响因素。通过循环实验和一系列表征分析结果证明了所制备催化剂的稳定性。通过 ESR、XPS 价带谱和捕获实验等结果提出了多途径激活 PMS 以及基于自由基和非自由基的四环素降解途径。最后, 通过 HPLC-MS 对降解产物进行检测, 阐明了四环素可能的降解机制。

1 材料与方法

1.1 实验原料

过一硫酸盐 ($\text{K}_5\text{H}_3\text{S}_4\text{O}_{18}$, PMS)、四环素 (tetracycline, TC)、五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和二水合钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 购买于上海麦克林生化科技有限公司; 六水合氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 购买于福晨 (天津) 化学试剂公司; 六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 购买于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 氢氧化钠和硫酸购自国药集团化学试剂有限公司 (上海)。所有化学品均未经进一步纯化, 直接使用。

1.2 催化剂的制备

1) Bi_2WO_6 的制备: 以 CTAB 为模板, 利用水热法制备 Bi_2WO_6 。称取 165 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、485 mg $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 25 mg CTAB 加入 35 mL 去离子水中, 剧烈搅拌 30 min 后, 对混合溶液超声处理 10 min。将溶液转移至 100 mL 反应釜中, 置于 120 °C 烘箱中加热 24 h, 自然冷却后通过离心获得沉淀, 所得沉淀用去离子水洗涤两次, 放入 60 °C 烘箱中烘干待用。

2) NiFe_2O_4 的制备: 称取 2 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 100 mL 去离子水中, 搅拌 30 min, 然后逐滴加入 5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液直到 pH 调至 13 左右, 搅拌 1 h 后通过离心获得沉淀, 所得沉淀放入 60 °C 烘箱中烘干, 然后用马弗炉在 500 °C 条件下烘干 3 h, 升温速度设置为 5 °C·min⁻¹, 自然冷却后待用。

3) NiFe-Bi-XY 的制备: 将 Bi_2WO_6 和 NiFe_2O_4 按照一定的质量比分别加入到 100 mL 无水乙醇中, 两溶液均超声 10 min 后搅拌 30 min, 将 Bi_2WO_6 溶液逐滴加入 NiFe_2O_4 溶液中, 搅拌 2 h 后离心得到沉淀, 所得沉淀放入 60 °C 烘箱中烘干待用。实验中 Bi_2WO_6 和 NiFe_2O_4 的质量比分别为 5:5、7:3 和 9:1, 记为 NiFe-Bi-55、NiFe-Bi-73 和 NiFe-Bi-91。

1.3 材料表征

使用 Bruker D8 衍射仪测试 X 射线衍射光谱 (XRD) 对晶体结构进行表征。为了测试样品的组成元素状态和价带谱, 以 Al-K α 射线作为激发源, 使用 EscaLab Xi+ 光谱仪测量 X 射线光电子能谱 (XPS) 和价带位置。运用 UV 3600 Plus 分光光度计获得紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)。以 KBr 为背景, 运用 ALPHA 光谱仪 (Bruker) 对催化剂进行傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 检测。催化剂的形貌通过扫描电子显微镜 (SEM, EM-30 Plus, COXEM) 和透射电子显微镜 (TEM, G2 F20, FEI) 进行观察。用 F7000 光谱仪 (HITACHI) 测量光致发光光谱 (PL)。用总有机碳 (TOC) 测定仪 (multi N/C 3100, Analytik Jena AG) 测定实验后溶液的矿化率。水样的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 通过分光光度计 (DR3900, HACH) 进行测定。利用电子顺磁共振仪 (ESR, E500, BRUKER) 对自由基和其他活性物质进行检测。以 0.5 M 的 Na₂SO₄ 溶液为电解液, 在配有碳棒对电极、饱和甘汞参比电极 (SCE) 和工作电极的标准三电极系统中测量光电流和电化学阻抗 (EIS)。

1.4 光催化降解和影响因素实验

光催化实验采用光化学反应器 (CEL-PE300L-3A, 中教金源有限公司) 作为反应装置来进行光催化反应。以 300 W 的氙灯作为模拟太阳光源, 辐射通量确定为 30 mW·cm⁻²。在批量光降解实验中, 将 50 mg 催化剂样品分散到 100 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的四环素溶液中, 并在黑暗中搅拌溶液 10 min 以达到吸附和解吸平衡。PMS 浓度为 0.2 ~ 1.2 mmol·L⁻¹, 并且在辐照过程中每隔 5 min 取 3 mL 悬浮液。将样品离心并通过高效液相色谱 (HPLC, LC-20A, 岛津) 测量四环素的浓度, 根据式 (1) 计算光催化去除率。

$$D = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为四环素去除率, %; A_0 为样品溶液初始吸光度; A_t 为不同反应时间溶液的吸光度; C_0 为样品溶液初始浓度, mg·L⁻¹; C_t 为不同反应时间的浓度, mg·L⁻¹。

此外, 对 NiFe-Bi-73 的重复利用性能进行了测试。降解产物通过 1290II-6460 液相色谱-质谱联用 (LC-MS, 安捷伦) 在正离子模式下鉴定。运用 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液 (2 mol·L⁻¹) 调节四环素溶液的初始 pH。此外, 将 Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻ 和 H₂PO₄⁻ 4 种阴离子分别加入到四环素溶液中, 对每种阴离子均设置 1、5 和 10 mmol·L⁻¹ 3 个浓度梯度, 以测试 NiFe-Bi-73 的稳定性。本研究还测试了所合成催化剂对于二沉池出水和河水配制的四环素溶液中的污染物去除效率, 以评估太阳光/NiFe-Bi-73/PMS 体系的实际应用潜力。

1.5 活性物种淬灭实验

为了判断在太阳光/NiFe-Bi-73/PMS 体系反应过程不同活性物种的作用, 根据不同捕获剂与活性物种的反应速率, 选用甲醇 (MeOH, 1.0 mmol·L⁻¹)、叔丁醇 (TBA, 100.0 mmol·L⁻¹)、对苯醌 (BQ, 1.0 mmol·L⁻¹)、L-组氨酸 (10.0 mmol·L⁻¹) 和甲酸 (10.0 mmol·L⁻¹) 分别作为 SO₄⁻ 和 ·OH、·OH、·O₂⁻、¹O₂ 和 h⁺ 的捕获剂。通过检测在加入捕获剂后对于四环素去除情况的影响, 判断影响降解效果的主要活性物种。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构特征

通过 X 射线衍射仪对 Bi₂WO₆, NiFe₂O₄ 2 种单体和 3 种 NiFe-Bi-XY 复合物的物相组成进行了测试, 结果如图 1(a) 所示。由 Bi₂WO₆ 的衍射图谱可见, 衍射角位于 28.28°、32.71°、47.05°、55.84° 和 58.57° 的特征峰, 分别对应为 (113)、(200)、(220)、(313) 和 (226) 晶面 (JCPDS 39-0256)^[19]。NiFe₂O₄ 的特征峰位于 30.29°、35.66°、37.35°、43.31°、53.80°、57.36° 和 62.98°, 分别对应于 NiFe₂O₄ 图谱中的

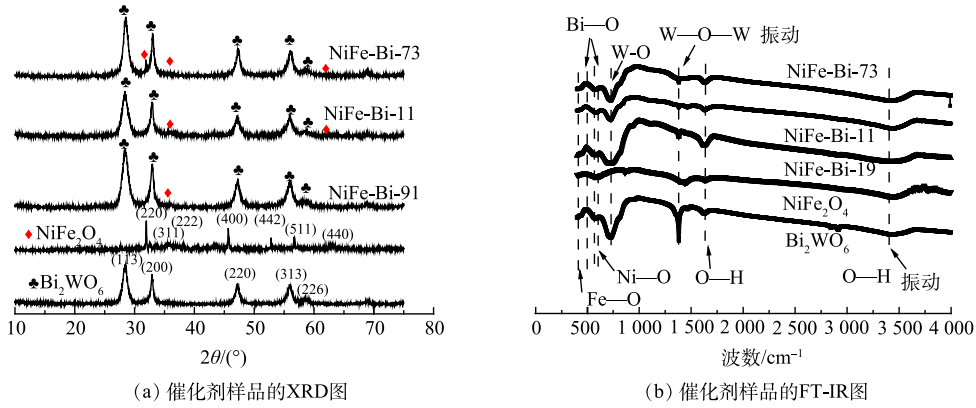


图 1 NiFe₂O₄、Bi₂WO₆ 和 NiFe-Bi-XY 的晶相与成键表征

Fig. 1 Characterization of crystal phase and bonding of NiFe₂O₄, Bi₂WO₆ and NiFe-Bi-XY

(220)、(311)、(222)、(400)、(442)、(511) 和 (440) 晶面 (JCPDS# 00-054-0964)^[20]。此外，在 NiFe-Bi-XY 的 XRD 图谱清楚地可以看到 Bi₂WO₆ 和 NiFe₂O₄ 的出峰，说明催化剂在合成过程中保持着 2 种单体结构的完整性，并且不含有其它杂质。

Bi₂WO₆、NiFe₂O₄ 和 NiFe-Bi-XY 的 FT-IR 表征结果如图 1(b) 所示。在 3 404 cm⁻¹ 和 1 625 cm⁻¹ 处的强宽峰分别源于水分子中羟基 (—OH) 基团的伸缩振动和弯曲振动^[21]。Bi₂WO₆ 的吸收峰在 400~1 000 cm⁻¹，说明含有 W—O、Bi—O 键和 W—O—W 键^[22]。对于 NiFe₂O₄ 单体，在 414.5~601 cm⁻¹ 内观察到的 2 个特征峰分别对应于 NiFe₂O₄ 的 Ni—O 和 Fe—O 键^[23]。上述结果表明，合成的 NiFe-Bi-XY 有效地将 Bi₂WO₆ 和 NiFe₂O₄ 结合在一起。

XPS 谱图用于研究所制备催化剂的元素组成和表面化学状态。由图 2(a) 可见，结合能为 158.8 eV

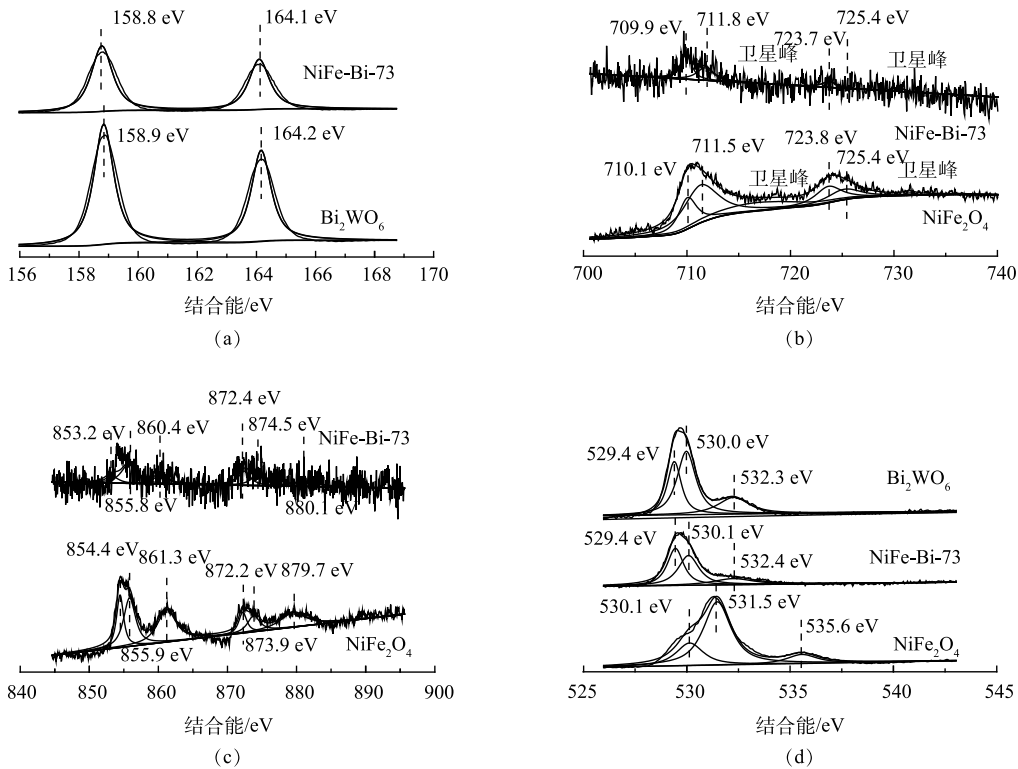


图 2 Bi₂WO₆、NiFe₂O₄ 和 NiFe-Bi-73 样品的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of Bi₂WO₆, NiFe₂O₄ and NiFe-Bi-73

的峰对应于 $\text{Bi}4f_{7/2}$, 164.1 eV 处的峰对应于 $\text{Bi}4f_{5/2}$, 其均为 Bi^{3+} 的特征峰^[24]。Fe2p 的 XPS 谱图 (图 2(b)) 中有 6 个峰, 分别是 709.0、711.8、723.7 和 725.4 eV 4 个主峰和 2 个卫星峰。其中, 709.0 eV 和 711.8 eV 处的峰对应 $\text{Fe}2p_{3/2}$, 而 725.4 eV 和 723.8 eV 处的峰则对应 $\text{Fe}2p_{1/2}$ ^[25]。由图 2(c) 可见, 结合能为 853.2 eV 和 872.4 eV 的峰分别对应 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{1/2}$ ^[26]。此外, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 分别位于 853.2 eV 和 855.8 eV, 这说明同时存在 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} ^[27]。由图 2(d) 可以看出, O1s 有 3 个峰, 在 529.4 eV 处的峰为金属元素与氧原子成键, 对应于 Ni-Fe-O 键^[28]; 530.1 eV 处的特征峰对应 Ni-O-H 键, 532.4 eV 处的峰则是水中氧元素的特征峰^[29]。

在 XPS 图中可以看到, 复合催化剂中各元素的出峰位置相较于单体的位置均有差异。对于异质结构而言, 两个半导体的费米能级平衡会产生内部电场, 导致电荷向其中一侧扩散并改变相应半导体的能带位置^[30]。由图 2 可以看出, 相较于 Bi_2WO_6 , NiFe-Bi-73 中 $\text{Bi}4f$ 的数值整体向左移动 0.1 eV, 结合能减小。说明电子密度变大。铁、镍元素的结合能整体升高, 证明电子密度变小^[31]。由此推测, 电子由 NiFe_2O_4 的导带流向了 Bi_2WO_6 的导带, 形成了一个内部电场。

2.2 催化剂形貌分析

在图 3(a) 和图 3(b) 中呈现出 NiFe_2O_4 纳米粒子和片状的 Bi_2WO_6 , 而由图 3(c) 可以观察到在复合催化剂中, NiFe_2O_4 均匀分布在 Bi_2WO_6 表面。图 3(d) 则进一步证明 2 种单体之间产生了非常强的相互作用, 交界面边界证明形成了异质结。在图 3(e)~(f) 中, 高分辨率 TEM 图片中 0.27 nm 的晶格条纹为 Bi_2WO_6 的 (200) 晶面^[32], 而 0.25 nm 和 0.29 nm 的间距分别对应了 NiFe_2O_4 中 (311) 和 (220) 的晶格平面^[33]。

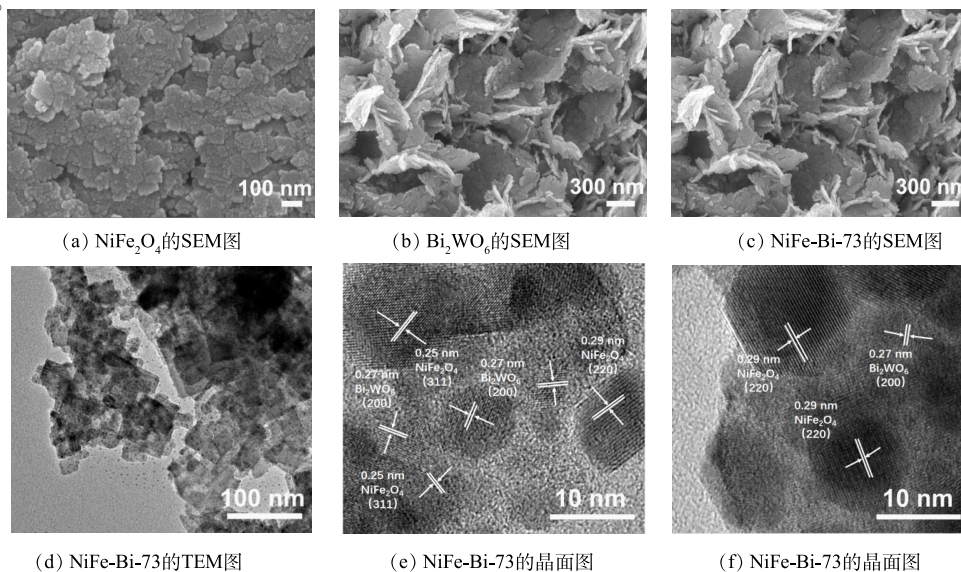


图 3 SEM 和 TEM 表征结果

Fig. 3 SEM and TEM images

2.3 催化剂的光学及光电化学性质

运用 UV-Vis 进一步检测了所合成催化剂的光学性质。如图 4(a) 所示, Bi_2WO_6 在紫外波段具有很强的光吸收, 光吸收波长接近 464 nm; 纯 NiFe_2O_4 在整个可见光和紫外光的范围内均有吸收。在复合材料中, 随着 NiFe_2O_4 的增加, 明显拓展了复合催化剂的光吸收范围。根据 Kubelka-Munk(式 (2)), 如图 4(b) 和图 4(c) 所示, 由于 Bi_2WO_6 和 NiFe_2O_4 是直接半导体, 根据式 (2) 可计算得到禁带能量 (E_g) 分别为 2.59 eV 和 2.63 eV。

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

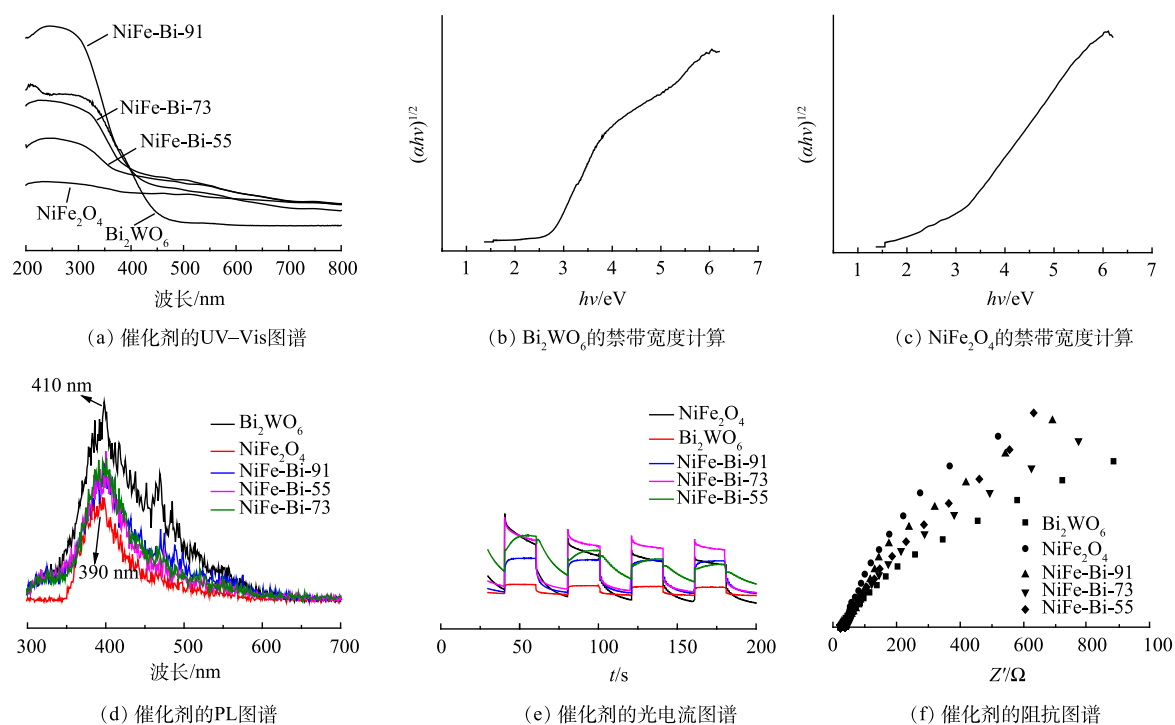


图 4 催化剂材料的光化学与光电化学性质表征

Fig. 4 Characterization of photochemical and photoelectrochemical properties of catalyst materials

一般来说, 催化剂在 PL 谱图中的强度越弱, 说明其抑制光生电子复合的能力越强。由图 4(d) 可以看出, 3 种 NiFe-Bi-XY 的强度均比 Bi_2WO_6 弱, 说明光生电荷的分离效率更高且抑制光生载流子的能力更强。 NiFe_2O_4 的谱图强度在 5 个样品中是最弱的, 是由于其团聚效应影响了对光的响应能力。光电流和阻抗被用来研究材料的光学和电化学性质。如图 4(e) 和图 4(f) 所示, 在复合催化剂中, NiFe-Bi-73 的光电流强度更高, 阻抗也更小, 表明光生电荷数量越多。相比较于 NiFe_2O_4 , 复合物的光电流强度更高, 这也间接说明异质结的形成改善了 NiFe_2O_4 的团聚效应。

2.4 催化剂的光催化活性

如图 5(a) 所示, Bi_2WO_6 在 30 min 内对四环素的去除率仅为 70.0%, NiFe_2O_4 对四环素的去除率为 80.5%。将 2 种单体复合后, 降解效果明显增强, 其中 NiFe-Bi-73 的去除效果最好, 最终对四环素的去除率可以达到 91.1%。如图 5(b) 所示, 各催化剂对应的一阶动力学常数顺序为 NiFe-Bi-73 > NiFe-Bi-91 > NiFe-Bi-55 > NiFe_2O_4 > Bi_2WO_6 。由图 5(c) 可见, 单纯的光照条件下无法去除四环素, 单纯的 PMS (42.9%) 和催化剂 (48.0%) 对四环素去除效率较低。相比太阳光/PMS 体系, 太阳光/催化剂和催化剂/PMS 体系去除四环素的效率更高, 分别可以达到 78% 和 83%。这说明催化剂可以很好地被光激发形成自由基, 而太阳光对 PMS 的激发效果较差。显然, 太阳光/催化剂/PMS 体系的降解效果是最好的, 对四环素的去除率可达 91.1%。这说明有效去除四环素主要是多模式激发 PMS 和产生各种活性物质共同作用的结果。表 1 对单纯光催化、传统芬顿体系和光催化与 PMS 相结合 3 种体系降解四环素的性能进行了比较, 可见, 本研究所选用的光催化体系对四环素的降解效率较高。

对影响污染物去除的因素进行了探究, 主要包括 PMS 浓度、初始溶液 pH、催化剂用量和四环素初始浓度。由图 6(a) 可知, 当加入 PMS 的初始浓度由 $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NiFe-Bi-73 对四环素的去除率由 74.2% 迅速增加到 91.1%, 这是由于更多的 PMS 会产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$

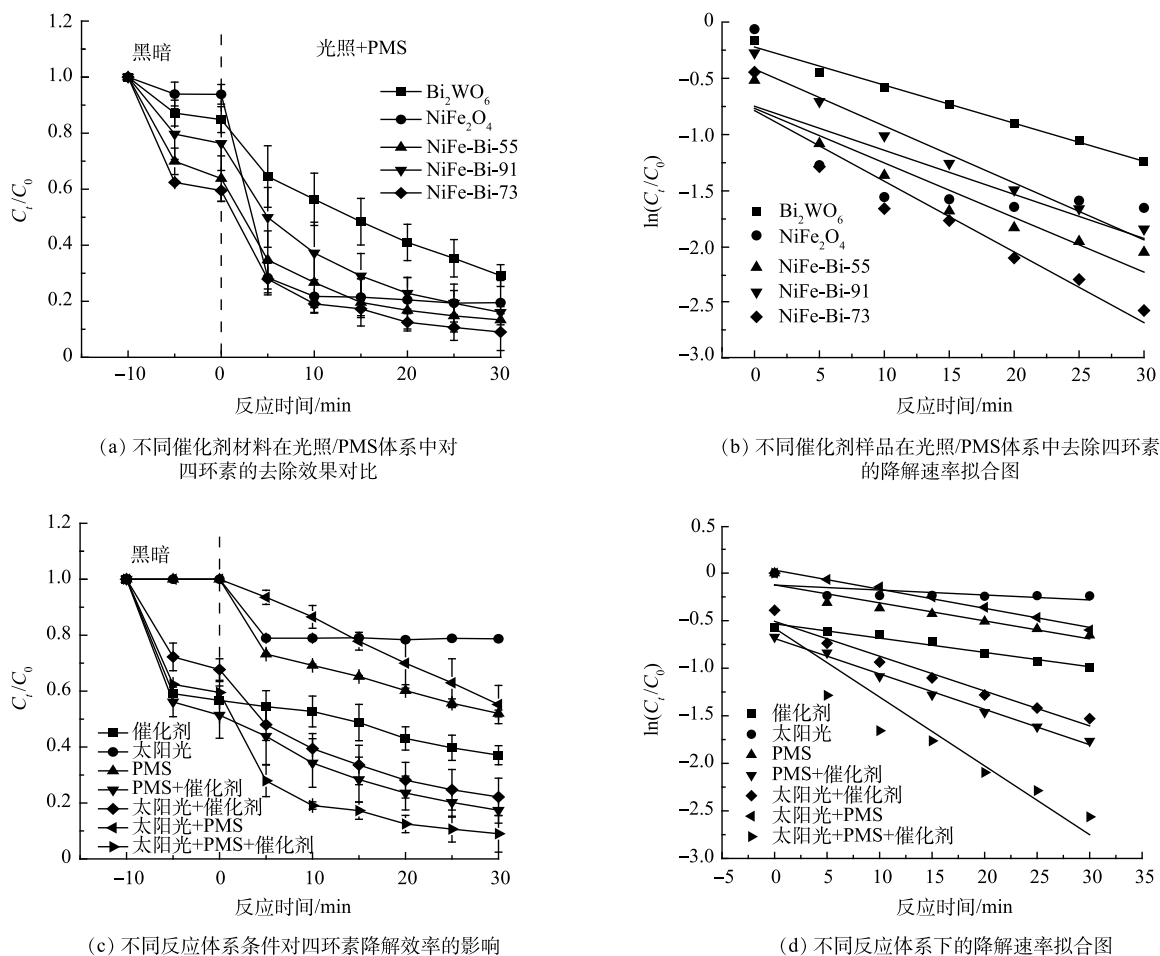


图5 确定最佳催化剂和反应体系

Fig. 5 Determine the best catalyst and reaction system

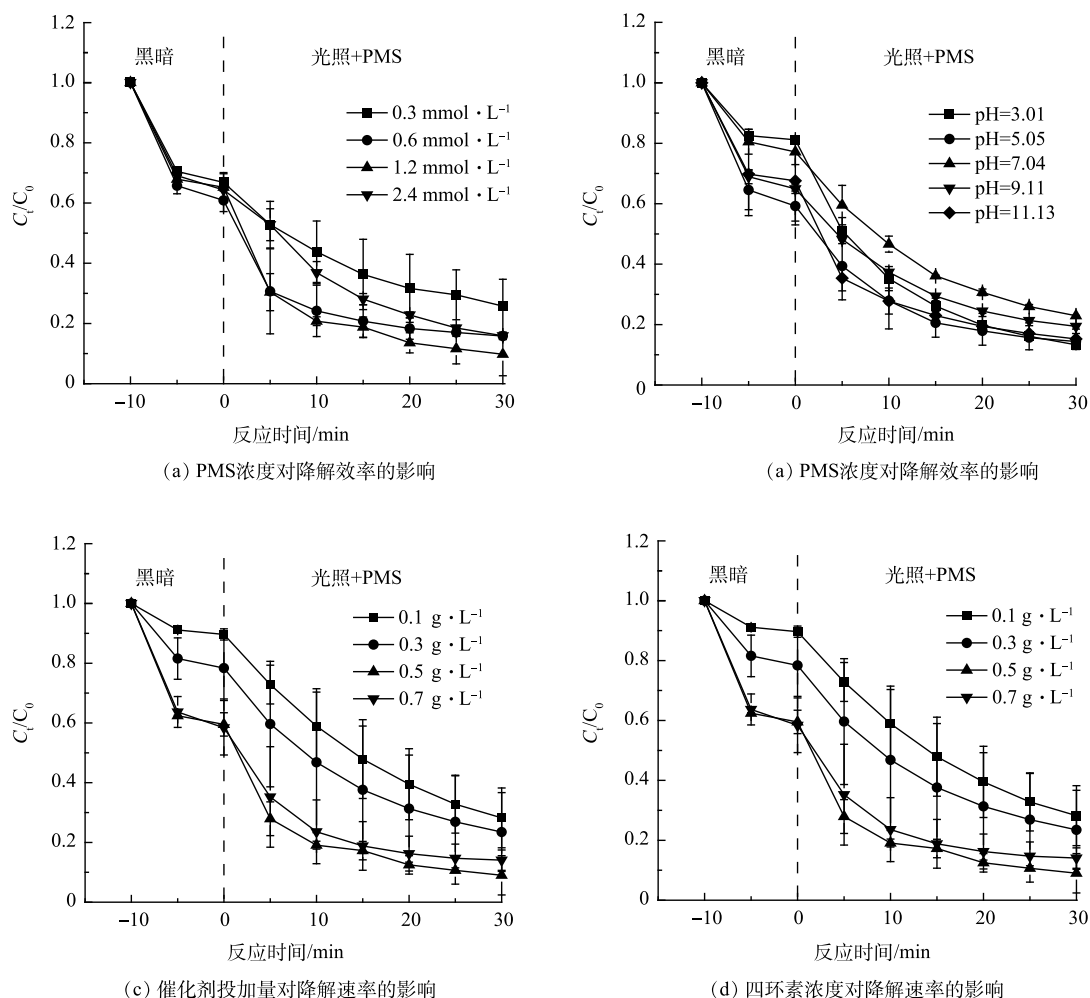
表1 不同催化剂材料对于四环素降解的效果对比

Table 1 Comparison of different catalyst materials for photocatalytic degradation of tetracycline

催化剂	催化体系	初始浓度/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	去除时间/min	文献来源
Sr-Bi ₂ O ₃	可见光	20	91.2	120	[34]
g-C ₃ N ₄ /Ag ₂ CO ₃ /GO	可见光	20	81.6	60	[35]
Fe ₃ O ₄ /MIL-125	紫外光+H ₂ O ₂	50	97	50	[36]
LFO-HP21	可见光+H ₂ O ₂	10	84.6	165	[37]
MoS ₂ /Ag/g-C ₃ N ₄	可见光+PMS	20	98.9	50	[38]
Co/BiVO ₄	紫外光+PMS	40	99.9	25	[39]
NiFe-Bi-73	可见光+PMS	20	91.1	30	本研究

等活性成分, 促进降解反应的进行。但是, 当PMS的浓度继续增加到2.4 mmol·L⁻¹时, 催化剂对四环素的去除率反而降至84.1%。这可能是由于过多的SO₄⁻会自猝灭或者与PMS反应, 生成氧化能力较弱的SO₅⁻自由基或者无氧化能力的离子基团, 导致四环素降解效果降低(式(3)~式(4))^[40]。





注: 四环素浓度为20 mg/L, PMS的量为1.2 mM, 催化剂浓度为0.5 g/L, 水体初始pH为6.5

图 6 太阳光/NiFe-Bi-73/PMS 体系降解四环素的最佳反应条件确定

Fig. 6 Optimal parameters for tetracycline degradation by NiFe-Bi-73/solar light/PMS system

由图 6(b) 可见, 该体系在所研究的 pH 范围内 (3.01~11.13) 均可保持较好的降解性能, 中性条件对于四环素去除的抑制最为明显, 但去除率依然可以达到 77%。PMS 的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别是 0 和 9.4, 即当 pH 为 3.0~9.0 时, HSO_5^- 是主要离子; 当 pH 大于 11 时, PMS 会形成 SO_5^{2-} 。因此, 当溶液是中性时, PMS 产生的自由基数量有所下降, 影响了降解效果^[41]。此外, 在 pH 为 3、5、7、9 时测得 NiFe-Bi-73 的 Zeta 电位分别 -15.0、-23.4、-39.6 和 -36.3 mV, 即 NiFe-Bi-73 在 pH 为 7 时, 电位最负, 四环素与催化剂之间产生静电排斥, 不利于降解反应进行^[42]。

如图 6(c) 所示, 将催化剂的初始投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 四环素的去除率由 72% 迅速增加到 91%。这是因为催化剂提供的电子和空穴数量增加, 使得更多的 PMS 被激活。当继续增加催化剂到 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 四环素的去除率反而降至 86%。这可能是由于催化剂使得溶液对光的透射能力减弱, 导致光利用率降低^[43]; 也可能是过量催化剂之间发生团聚作用, 导致催化剂的活性位点减少, 进而降低催化效率^[44]。如图 6(d) 所示, 将四环素的初始质量浓度从 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率由 91% 降低到 80%。这是因为当加入相同剂量的光催化剂和 PMS 时, 活性基团和电子-空穴对的数量是固定的, 四环素的浓度越高, 降解效率越低。

如图 7(a)~(d) 所示, 进一步研究了实际水体中可能含有的阴离子对太阳光/NiFe-Bi-73/PMS 体系

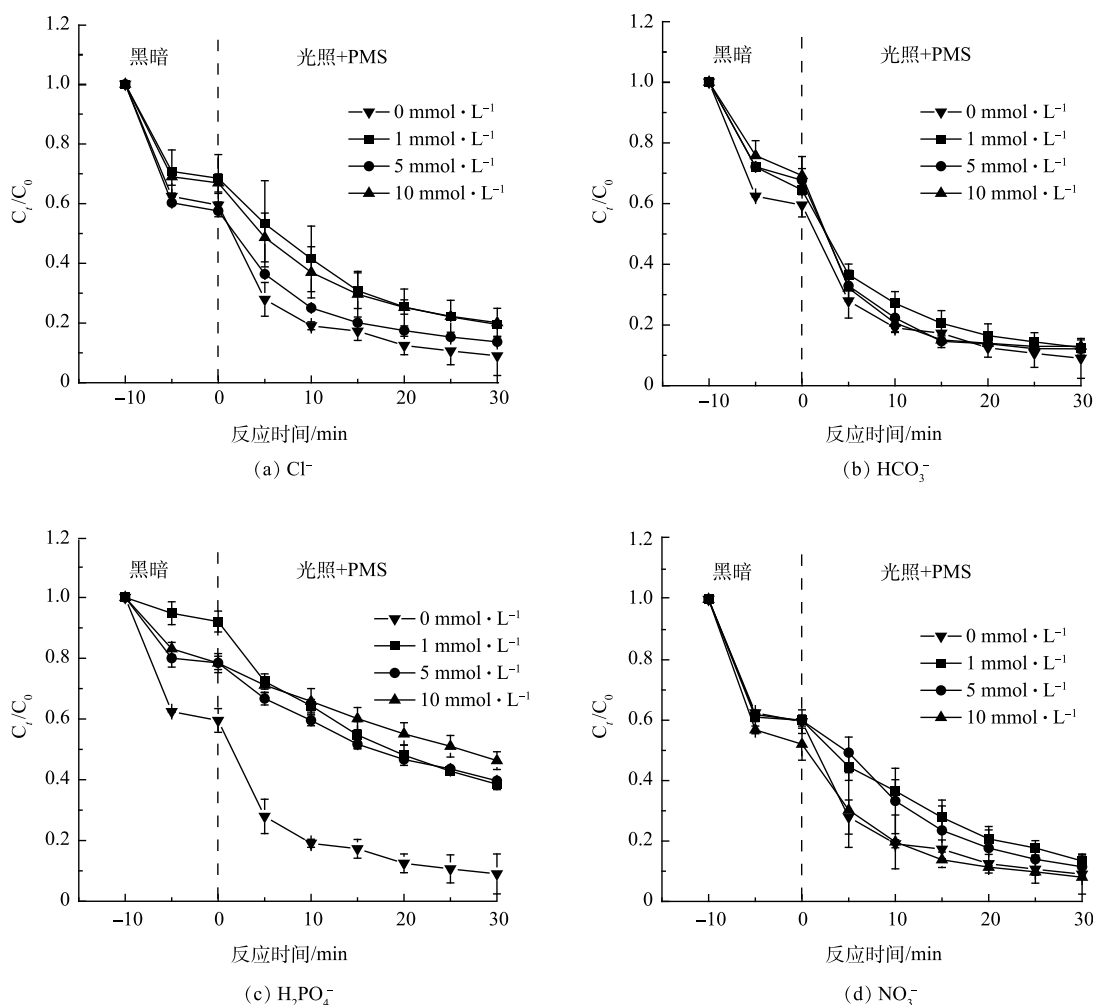


图7 阴离子对于四环素去除的影响

Fig. 7 Effects of anions on tetracycline removal

降解四环素的影响。在 Cl^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 NO_3^- 4 种离子中，只有 H_2PO_4^- 对降解表现出明显的抑制作用。当 H_2PO_4^- 的浓度由 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，四环素的去除率由 61.5% 降低至 53.7%，这是由于 H_2PO_4^- 可以与 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化能力较低的 HPO_4^{2-} ，从而影响了降解效率^[45]。高浓度的 HCO_3^- 会与 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成反应活性较低的 CO_3^{2-} ，从而导致四环素的去除效率下降^[46]。高浓度的 Cl^- 同样会影响降解效率，这可能是由于 Cl^- 和四环素之间争夺催化剂表面的位点所致^[47]。 NO_3^- 对降解效果并没有明显的影响。

为了检测太阳光/ NiFe-Bi-73/PMS 体系对实际水体中四环素的降解效果，采集了某河水和某污水处理厂二沉池出水的水样(水质参数见表2)配制污染物溶液。在这2种溶液中，所构建的反应体系对四环素的去除率均可以达到90%(图8(a))，且对COD的去除率分别可以达到100%和90.3%。如图8(b)，将催化剂多次重复利用测试降解效果，发现催化剂四次重复后，反应体系对四环素的去除率率仍可以保持在77.6%。测得4次重复利用的矿化率分别为56.3%、50.3%、46.2%和43.1%。如图8(c)和8(d)，对重复利用后的催化剂进行了XRD和XPS分析，发现与未重复利用前的催化剂进行对比，催化剂在重复利用后依然保持了原有的结构，结构和催化性能都比较稳定。图8(e)和8(f)为重复利用前后的Fe和Ni的高分辨率XPS图，从图中可以发现使用前后两种元素的出峰位置发生明显偏移，且二价离子与三价离子的相对峰强度变化表明二者的相对含量较使用之

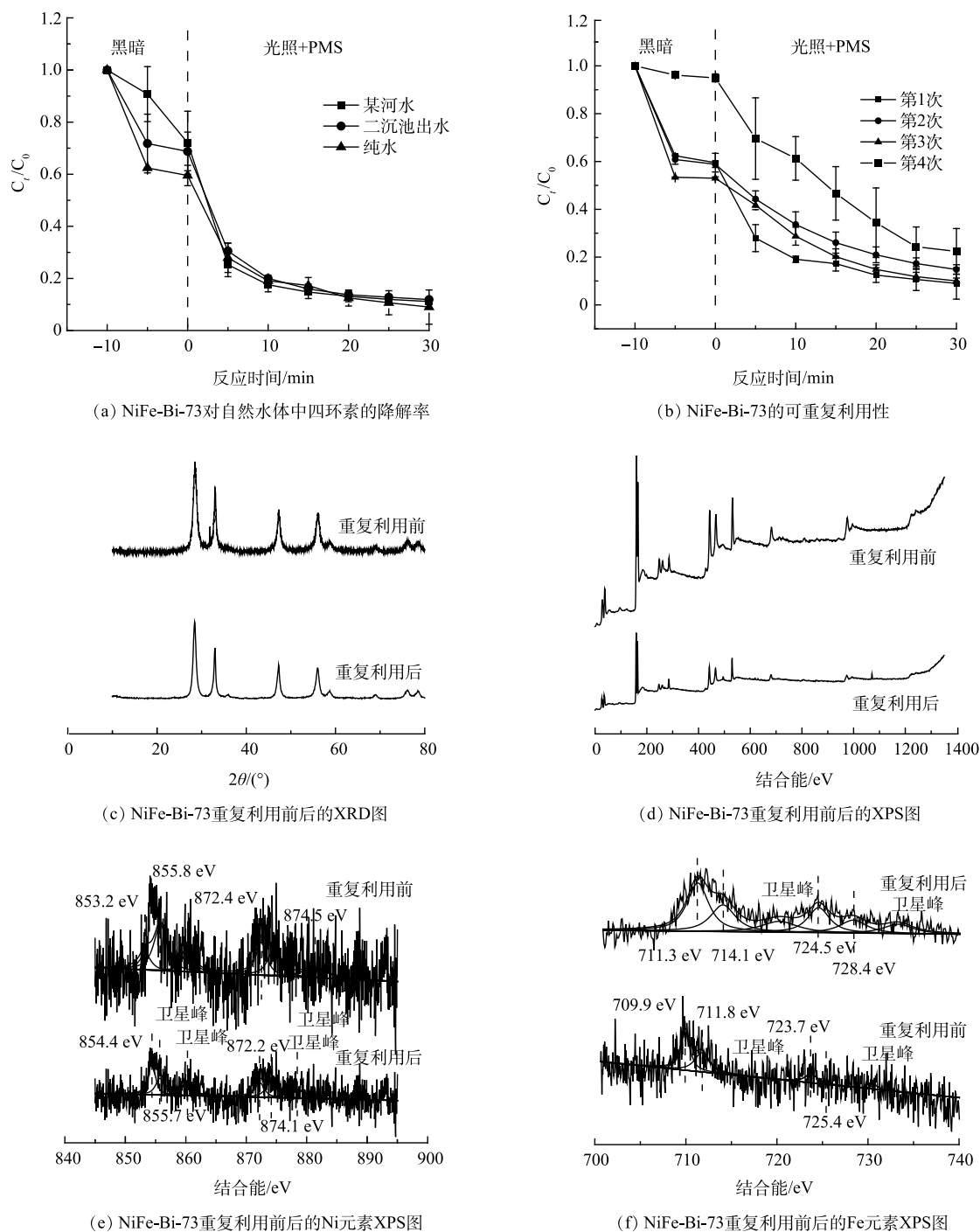


图 8 太阳光/NiFe-Bi-73 催化剂/PMS 对实际水体的适用性

Fig. 8 Tetracycline removal in actual water by NiFe-Bi-73/solar light/PMS system

表 2 某污水处理厂二沉池出水和某地表河水的水质参数

Table 2 Water quality of a secondary sedimentation tank effluent and a surface river.

水源	电导率/ ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	TOC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	ORP/mV	pH	其他无机离子的质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)								
					NO_3^-	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
二沉池	873	3.39	154.4	7.54	10.5	160.02	0.35	51.92	23.04	30.54	97	10.08	0.08
河水	325	3.95	138.3	7.73	6.49	15.9	0.39	31	9.21	38.47	16.89	3.68	0.06

前发生变化,证明复合催化剂中的金属元素参与激活PMS。

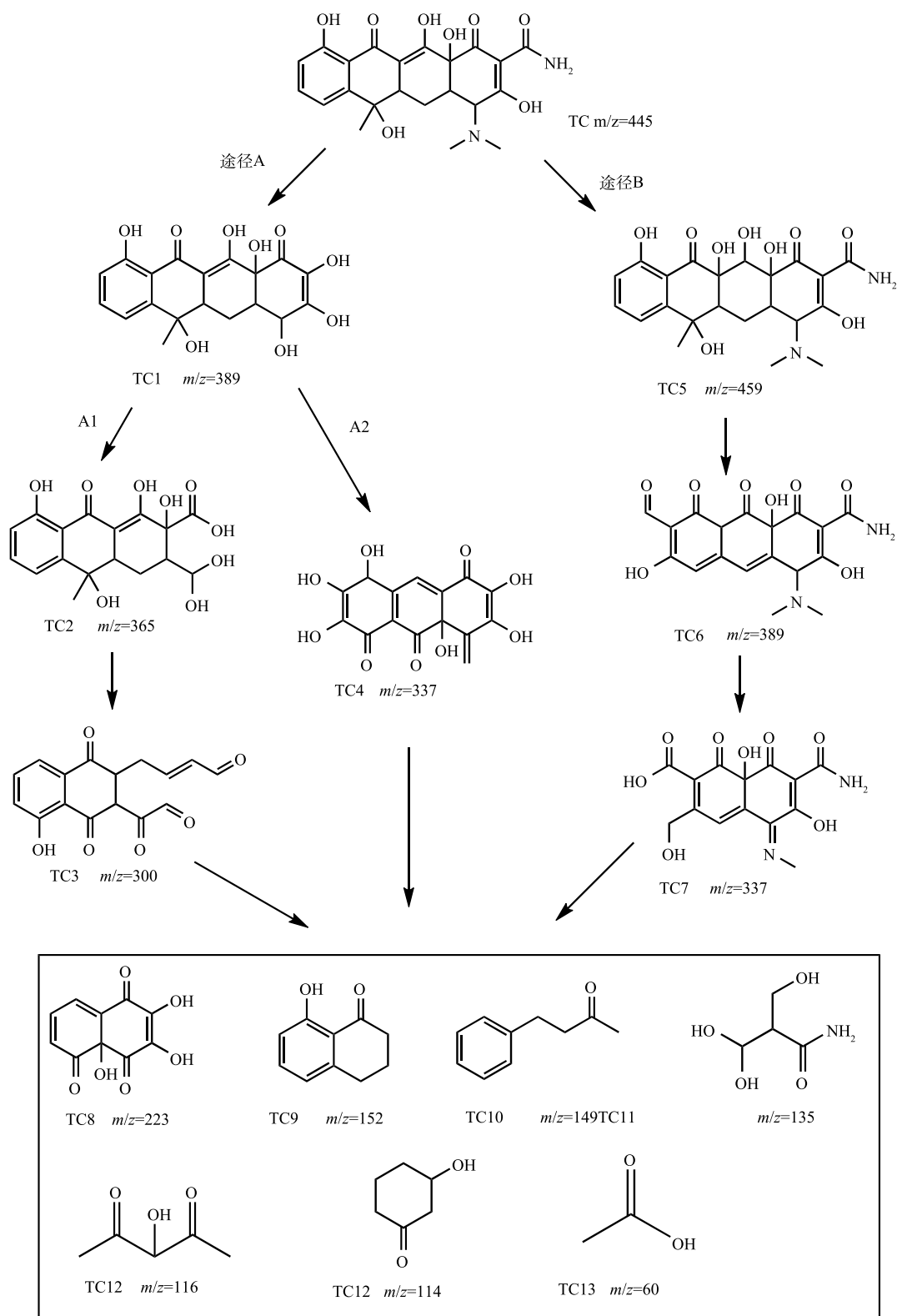


图9 四环素降解途径与产物分析

Fig. 9 Degradation pathways and products analysis of tetracycline

2.5 催化降解机理

根据对降解中间产物的质谱分析, 本文推导出四环素可能的降解机理。如图 9 所示, 四环素分子具有双键、胺基和酚羟基, 这使其易于与多种活性物质反应。在过程 A 中, 四环素首先脱去氨基和二甲氨基生成 TC1($m/z = 389$)。之后 TC1 通过开环反应生成 TC2($m/z = 365$), 后者经历脱甲基、羟基氧化、开环等一系列反应生成 TC3($m/z = 300$)。此外, TC1 也可以通过类似的一系列反应生成 TC4($m/z = 337$)。在过程 B 中, 四环素分子首先与水分子通过加成反应生成 TC5($m/z = 459$), TC5 再通过开环反应、脱水、脱甲基、羟基氧化等反应生成 TC6($m/z = 389$), 最终经过一系列的反应过程生成 TC7($m/z = 337$)。TC3、TC4 和 TC7 最终可以被进一步降解成一系列小分子物质, 包括 TC8($m/z = 223$)、TC9($m/z = 152$)、TC10($m/z = 149$)、TC11($m/z = 135$)、TC12($m/z = 116$)、TC13($m/z = 114$) 和 TC14($m/z = 60$)。结合测得的 TOC 去除率, 可以证明部分有机分子被彻底矿化, 转化成 H_2O 和 CO_2 。

复合催化剂的能带位置与反应过程中电荷的转移和活性物质的生成具有密切联系。由图 10(a) 和图 10(b) 可以看出, Bi_2WO_6 和 $NiFe_2O_4$ 的价带值分别为 1.88 eV 和 0.86 eV。结合禁带宽度和式 (5) 可以进一步计算出 Bi_2WO_6 和 $NiFe_2O_4$ 的导带值分别为 -0.71 eV 和 -1.77 eV。

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$

在太阳光/NiFe-Bi-73/PMS 体系中, 运用自由基淬灭实验来反推降解四环素过程中的主要活性物种。根据淬灭剂和相应活性物种的反应速率常数, 选择甲醇、叔丁醇、对苯醌、L-组氨酸和甲酸分别作为 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 、 1O_2 和 h^+ 的淬灭剂^[48]。由图 10(c) 可以看出, 加入对苯醌后抑制效果最为明显, 四环素的去除率下降至 61.3%, 说明 $\cdot O_2^-$ 是降解四环素的主要活性物种。L-组氨酸也表现出了较为明显的抑制作用, 四环素的去除率下降至 76%, 因此, 1O_2 也是反应中重要的活性物种。加入叔丁醇和甲醇后的抑制效果并不明显, 四环素的去除率仍然可以分别达到 82.8% 和

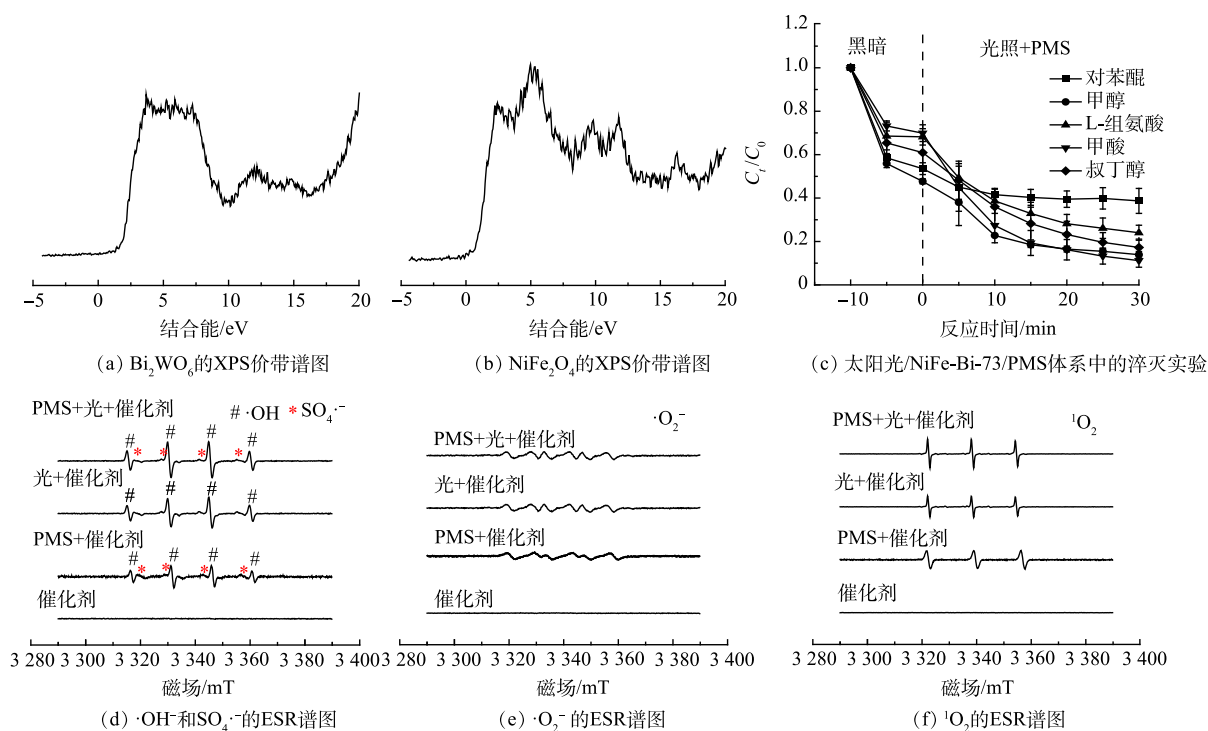


图 10 催化剂能带与活性物质的确定

Fig. 10 Determination of catalyst energy band and active species

86.1%，表明·OH和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在反应过程中并不发挥主要作用。这主要是因为这2种自由基在短时间内转化成其它活性物种。

为了进一步研究反应过程中自由基的生成和转化过程，进行了ESR测试。如图10(d)所示，在加入PMS的情况下，所处体系均可以产生·OH和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，证明光照和催化剂材料均可以激活PMS。此外，在催化剂光照的情况下，可以检测到明显的·OH四重峰，证明催化剂材料可以被光照激发。对于 $\cdot\text{O}_2^-$ 而言(图10(e))所示，光照情况下可以观察到明显的出峰信号，而在催化剂与PMS共存的情况下，由于催化剂中的变价金属可以与PMS产生中间体并进一步生成 $\cdot\text{O}_2^-$ [49]。而体系中的 $^1\text{O}_2$ 则是来源于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、·OH和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的转化过程，使得其成为主要的活性物质之一。

为了证明NiFe-Bi-XY形成了p-n异质结，分别对 Bi_2WO_6 、 NiFe_2O_4 和NiFe-Bi-73进行了Mott-Schottky测试，结果如图11所示。可以看出， Bi_2WO_6 谱图斜率为正向，为n型半导体； NiFe_2O_4 谱图斜率为负向，为p型半导体。此外，NiFe-Bi-73的谱图曲线呈现出倒V型趋势，证明复合催化剂形成了p-n异质结结构[50]。

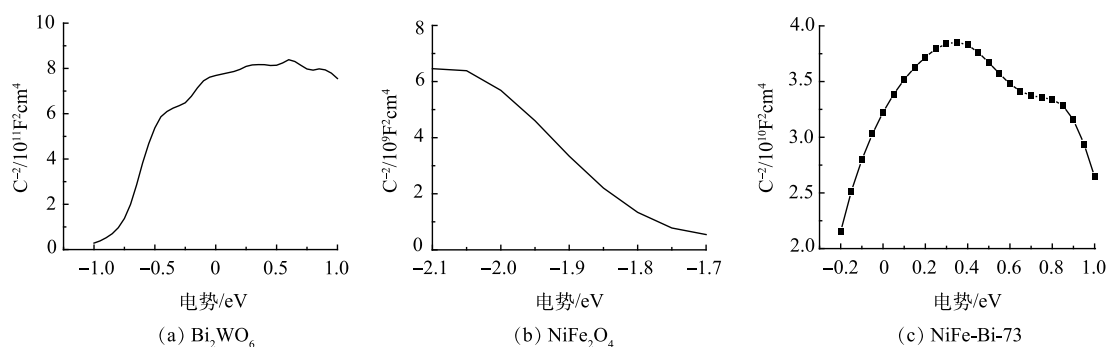


图11 Bi_2WO_6 、 NiFe_2O_4 和NiFe-Bi-73的Mott-Schottky测试

Fig. 11 Mott-Schottky test of Bi_2WO_6 、 NiFe_2O_4 and NiFe-Bi-73

基于上述结果，提出了基于PMS活化和光催化去除四环素的反应机制(图12)。光照条件下在 Bi_2WO_6 和 NiFe_2O_4 表面产生了光生电子和空穴(式(6))。在形成p-n异质结时，由于在 Bi_2WO_6 和 NiFe_2O_4 的界面处存在内部电场(internal electric field, IEF)，n型半导体 Bi_2WO_6 的价导带位置下移，而p型半导体 NiFe_2O_4 的价导带位置上移[51]。 NiFe_2O_4 处的光生电子可以转移到 Bi_2WO_6 的导带处，而空穴被继续保留在 NiFe_2O_4 的价带里。电子可以与体系中的溶解氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ ，也可以和PMS反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 又可以进一步与水反应生成 $^1\text{O}_2$ (式(7)~式(9))。虽然光生空穴不具有足够的氧化能力直接与水反应生成·OH，但·OH的生成可以通过 $\cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ 这一途径实现(式(10)~式(11))[52]。一般来说， $^1\text{O}_2$ 并不能直接反应生成，但 $\cdot\text{O}_2^-$ 、·OH和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在一定条件下可以转化为 $^1\text{O}_2$ (式(12)~式(14))[53]。此外，过渡金属离子可以与 HSO_5^- 进行络合反应形成M- SO_5^- 中间体，所形成的中间体可再与 HSO_5^- 反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$ (式(15)~式(18))。这些活性物种将四环素分子降解成小分子物质，从而实现对污染物的高效去除(式(19))。



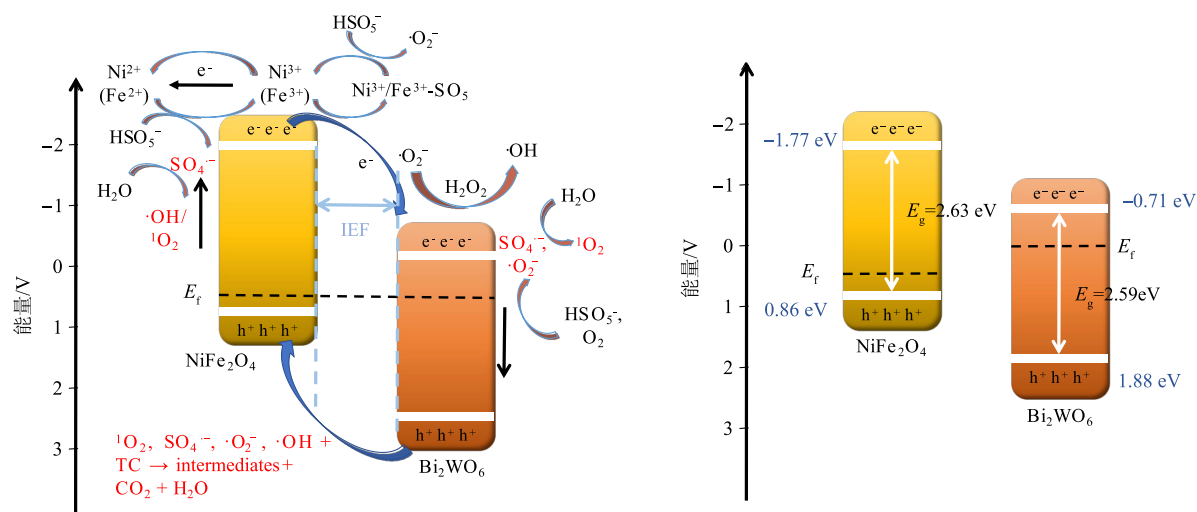
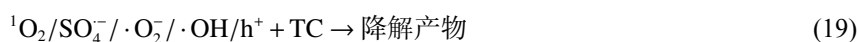
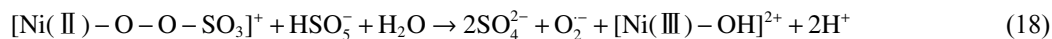
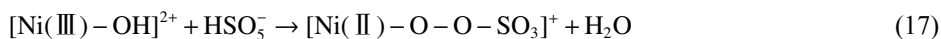
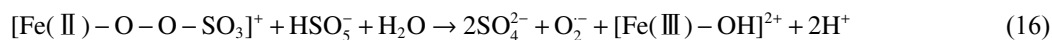
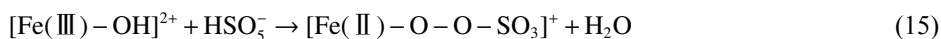
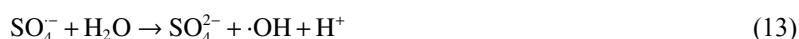


图 12 在太阳光/NiFe-Bi-73 /PMS 体系中 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 异质结的催化反应机制

Fig. 12 Catalytic charge transfer mechanism of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ heterojunction in NiFe-Bi-73/solar light/PMS system



3 结论

1) 通过自组装法成功制备了复合催化剂 NiFe-Bi-XY, 当 Bi_2WO_6 和 NiFe_2O_4 的质量比为 7:3 时, 催化剂具有最佳的太阳光利用效率及最强的催化能力。在最佳反应条件下, 在 30 min 时 NiFe-Bi-73 对 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 四环素的去除率可达 91%。

2) 由于体系中同时存在自由基和非自由基降解途径, 复合催化剂大大提升了太阳光/NiFe-Bi-73/PMS 体系对四环素的去除率。

3) 复合催化剂中 NiFe_2O_4 和 Bi_2WO_6 界面紧密结合, 很好地形成了 p-n 异质结结构, 促进了光生电荷的有效分离和自由基的高效产生。

4) 在该体系中, Cl^- 、 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- 会抑制四环素的降解, 而 NO_3^- 对降解效果没有明显的影响。

5) 在本研究降解体系中主要活性物种为 ${}^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 同时也证实所合成的催化剂为 p-n 异质结。

参考文献

[1] MANAGAKI S, MURATA A, TAKADA H, et al. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters:

Ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(23): 8004-8010.

- [2] ZHU X D, WANG Y J, SUN R J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 925-932.
- [3] HONG Y, LI C, YIN B, et al. Promoting visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline by an efficient and stable beta-Bi₂O₃@g-C₃N₄ core/shell nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 137-146.
- [4] WERNER J J, ARNOLD W. A, MCNEIL K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 7236-7241.
- [5] CHEN X, ZHOU J b, CHEN Yi, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by coupling of photocatalysis and peroxymonosulfate oxidation processes using CuO-BiVO₄ heterogeneous catalyst[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 145: 364-377.
- [6] LU J, SUN J X, CHEN X X, et al. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using MgMnO₃ as a bifunctional catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 48-57.
- [7] ZHANG Y, Zhou J B, Chen X, et al. Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of tetracycline hydrochloride by Fe-based MOFs: Synergistic effect and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 745-757.
- [8] 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.
- [9] Xu B, Ahmed M. Zhou J, et al. Visible and UV photocatalysis of aqueous perfluorooctanoic acid by TiO₂ and peroxymonosulfate: Process kinetics and mechanistic insights[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 25366.
- [10] TRUONG T, NGUYEN T, PHUONG La, et al. Insight into the degradation of p-nitrophenol by visible-light-induced activation of peroxymonosulfate over Ag/ZnO heterojunction[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129291.
- [11] QIU P. CHENG Z, XUE N, et al. The synergistic effect in metal-free graphene oxide coupled graphitic carbon nitride/light/peroxymonosulfate system: Photothermal effect and catalyst stability[J]. *Carbon*, 2021, 178: 81-91.
- [12] ZHU H, LI Z, YANG J. A novel composite hydrogel for adsorption and photocatalytic degradation of bisphenol A by visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1679-1690.
- [13] JIANG J J, WANG X Y, ZHANG C J, et al. Porous 0D/3D NiCo₂O₄/g-C₃N₄ accelerate emerging pollutant degradation in PMS/vis system: Degradation mechanism, pathway and toxicity assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125363.
- [14] JIN C Y, WANG M, LI Z L, et al. Two dimensional Co₃O₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction: Mechanism insight into enhanced peroxymonosulfate-mediated visible light photocatalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125569.
- [15] TIAN X, TIAN C, NIE Y, et al. Controlled synthesis of dandelion-like NiCo₂O₄ microspheres and their catalytic performance for peroxymonosulfate activation in humic acid degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 144-151.
- [16] LASSOUED A, LASSOUED M S, DKHIL B, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange dye by NiFe₂O₄ nanoparticles under visible irradiation: Effect of varying the synthesis temperature[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2020, 31(13): 10943.
- [17] GEBRESLASSIE G, BHARALI P, CHANDRA U, et al. Hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/NiFe₂O₄ nanocomposite and its enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 33(8): e5002.
- [18] ZHANG L W, ZHU Y F. A Review of controllable synthesis and enhancement of performances of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(4): 694-76.
- [19] LI M, LAI C, YI H, et al. Multiple charge-carrier transfer channels of Z-scheme bismuth tungstate-based photocatalyst for tetracycline degradation: Transformation pathways and mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 770-782.
- [20] HE Z, XIA Y, TANG B, et al. Fabrication and photocatalytic property of magnetic NiFe₂O₄/Cu₂O composites[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(9): 95501.
- [21] LU H, ZHU Z, ZHANG H, et al. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 276: 365-375.
- [22] YU J, XIONG J, CHENG B, et al. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(6): 1968-1972.
- [23] BAIG M, PERVAIZ E, AZAD M, et al. NiFe₂O₄/SiO₂ nanostructures as a potential electrode material for high rated supercapacitors[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 12557-12566.
- [24] ISSARAPANACHEWIN S, WETCHAKUN K, PHANICHPHANT S, et al. Efficient photocatalytic degradation of rhodamine by a novel CeO₂/Bi₂WO₆ composite film[J]. *Catalysis Today*, 2016, 278: 280-290.
- [25] ZENG J, ZENG W, ZENG H. In situ plasmonic Au nanoparticle anchored nickel ferrite: An efficient plasmonic photocatalyst for fluorescein-sensitized hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 253: 294-304.
- [26] BHUVANESWARI S, PRATHEEKSHA P M, ANANDAN S, et al. Efficient reduced graphene oxide grafted porous Fe₃O₄ composite as a high performance anode material for Li-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(11): 5284-5294.

- [27] LI X, XIN M, GUO S, et al. Yan. Insight of synergistic effect of different active metal ions in layered double hydroxides on their electrochemical behaviors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 302-310.
- [28] HE G, WANG Y, CHEN X, et al. Laser in situ synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticle-anchored NiFe(OH)_x nanosheets as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution and urea oxidation reactions[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 411: 140074.
- [29] CHENG M, FAN H, SONG Y, et al. Interconnected hierarchical NiCo₂O₄ microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(28): 9201-9209.
- [30] LI Y, SHEN J, QUAN W, et al. 2D/2D p-n heterojunctions of CaSb₂O₆/g-C₃N₄ for visible light-driven photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 2020(40): 3852-3858.
- [31] WANG Y H, DING L Z, LIU C, et al. 0D/2D/2D ZnFe₂O₄/Bi₂O₃CO₃/BiOBr double Z-scheme heterojunctions for the removal of tetracycline antibiotics by peroxymonosulfate activation: Photocatalytic and non-photocatalytic mechanisms, radical and non-radical pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283: 120-164.
- [32] SHI Y L, FENG X J, GUAN H Y, et al. Porous sunflower plate-like NiFe₂O₄/CoNi-S heterostructure as efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(12): 8557-5666.
- [33] WU S H, LI H R, LI X, et al. Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxyoxymonosulfate and ferrate as oxidants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 533-541.
- [34] NIU J, Ding S, Zhang L, et al. Visible-light-mediated Sr-Bi₂O₃ photocatalysis of tetracycline: Kinetics, mechanisms and toxicity assessment[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(1): 1-8.
- [35] LIU H, Liang C, NIU C, et al. Facile assembly of g-C₃N₄/Ag₂CO₃/graphene oxide with a novel dual Z-scheme system for enhanced photocatalytic pollutant degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 421-434.
- [36] LIU W, Zhou J, LIU D, et al. Enhancing electronic transfer by magnetic iron materials and metal-organic framework via heterogeneous Fenton-like process and photocatalysis[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 135: 106096.
- [37] ALPAY A, TUNA, SIMSEK E, et al. Deposition of perovskite-type LaFeO₃ particles on spherical commercial polystyrene resin: A new platform for enhanced photo-Fenton-catalyzed degradation and simultaneous wastewater purification[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101175.
- [38] JIN C, KANG J, LI Z, et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline by MoS₂/Ag/g-C₃N₄ Z-scheme composites with peroxyoxymonosulfate[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 514: 146076.
- [39] SHI Y, LI J, WAN D, et al. Peroxyoxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified g-C₃N₄ for effective degradation of the tetracycline hydrochloride[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142313.
- [40] YUE J, FAN A D, GUO J X, et al. Synthesis of an ultrathin MnO₂ ananosheet-coated Bi₂WO₆ nanosheet as a heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132-193.
- [41] MAHDIAHMED M, CHIRON S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxyoxymonosulfate in wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265: 41-46.
- [42] WU S, LI X, TIAN Y, et al. Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase-TiO₂ under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126747.
- [43] SUN H R, GUO F, PAN J J, et al. One-pot thermal polymerization route to prepare n-deficient modified G-C₃N₄ for the degradation of tetracycline by the synergistic effect of photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126844.
- [44] 李立, 吴丽颖, 董正玉, 等. 高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2736-2745.
- [45] MA J, YANG Y Q, JIANG X C H, et al. Chen. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 296-306.
- [46] DEVI P, DAS U, DALAI A. K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. *The Science of the Total Environment*, 2016, 571: 643-657.
- [47] JAAFARZADEH N, GHANBARI F, AHMADI M. Catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) by nano-Fe₂O₃ activated peroxyoxymonosulfate: Influential factors and mechanism determination[J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 568-576.
- [48] FANG G D, GAO J, DIONYSIOU D. D, et al. Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 4605-4611.
- [49] SHAHZAD A, ALI J, IFTHIKAR J, et al. Non-radical PMS activation by the nanohybrid material with periodic confinement of reduced graphene oxide (rGO) and Cu hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122316.
- [50] SHI H, FAN J, ZHAO Y, et al. Visible light driven CuBi₂O₄/Bi₂MoO₆ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic inactivation of E. coli and mechanism insight[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 121006.
- [51] SARKAR D, GHOSH C. K, MUKHERJEE S, et al. Three dimensional Ag₂O/TiO₂ type-II (p-n) nanoheterojunctions for superior photocatalytic activity[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(2): 331-337.

- [52] MA, J Z, WANG C X, HE H. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over G-C₃N₄-TiO₂ under UV and visible light[J]. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 2016, 184: 28-34.
- [53] WANG A, ZHENG Z, WANG H, et al. 3D hierarchical H₂-reduced Mn-doped CeO₂ microflowers assembled from nanotubes as a high-performance Fenton-like photocatalyst for tetracycline antibiotics degradation[J]. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 2020, 277: 119171.
- (责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of tetracycline degradation by sunlight/NiFe-Bi-XY heterojunctions /permonosulfate system

CHEN Kexin¹, WANG Chao¹, HU Qing^{1,2}, WANG Yuhan^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Engineering Technology Innovation Center (Beijing), Beijing 100083, China

*Corresponding author, E-mail: wangyh3@sustech.edu.cn

Abstract In recent years, spinel-type ferrites have promising application prospects in the field of photocatalysis. However, its agglomeration will affect the catalytic effect, and the construction of a heterojunction structure can effectively improve the catalytic efficiency. In this study, a series of Bi₂WO₆/NiFe₂O₄ p-n type heterojunctions (NiFe-Bi-XY) by self-assemble were prepared and used to remove tetracycline in water. In the sunlight/NiFe-Bi-73/permonosulfate (PMS) systems, the optimal removal efficiency towards 20 mg·L⁻¹ tetracycline could reach 91.1% at 30 min, and the mineralization rate was 56.3%. The constructed reaction system still maintained a good removal effect of tetracycline in an alkaline environment. For NiFe-Bi-XY, the formation of p-n type heterojunctions was proved by XPS valence band spectra, Kubelka-Munk plots, Mott-Schottky test and ESR measurements. In this system, the degradation of tetracycline was mainly achieved by photocatalytic and non-photocatalytic pathways. Radical trapping experiments confirmed that ·O₂⁻ and ¹O₂ radicals were the most critical active species during the catalytic process. This study provides a feasible approach to synthesize efficient binary heterojunction catalysts for environmental remediation.

Keywords tetracycline; wastewater treatment; photocatalysis; peroxypermonosulfate; heterojunction