$AgI/GdFeO_3/g\text{-}C_3N_4$纳米光催化剂的制备及对诺氟沙星的降解研究*

李 红[1], 朱正如[2**], 张竣蛟[2], 韩嵩琳[2]

(1. 中国人民解放军海军大连舰艇学院基础部, 辽宁 大连 116029; 2. 辽宁师范大学地理科学学院, 辽宁 大连 116029)

摘要:为了研究半导体光催化剂的光生载流子效率,增强光催化活性,采用超声辅助水热法制备$AgI/GdFeO_3/g\text{-}C_3N_4$纳米复合光催化剂,结合仪器分析手段对材料的晶体特征和化学性质进行表征,并进行诺氟沙星降解及机制研究.表征结果显示:复合光催化剂呈球片结构,其比表面积为57.93 m^2/g;在氙灯照射180 min时,其对诺氟沙星的降解达到了72.1%.双Z型体系在光催化过程中提高了光生载流子的分离效率,改善了光催化活性.

关键词:纳米复合材料;双Z型光催化剂;诺氟沙星;纳米球;$g\text{-}C_3N_4$纳米片

中图分类号:O643.3 **DOI**:10.19789/j.1004-9398.2021.05.008

0 引 言

氟喹诺酮类抗生素诺氟沙星(norfloxacin,NOF)是化学合成的广谱性抗菌药,其施用于动物后,60.0%~90.0%以抗生素原药或代谢物的形式经动物排泄物排出[1],由于微生物极难降解NOF,造成地表水、土壤、沉积物和地下水等抗生素污染,影响人类、动物、植物和微生物的正常生命活动.抗生素长期存在于水体环境中,会导致抗生素耐药基因和抗生素耐药菌的产生,加速抗生素耐药的蔓延,不仅会引发抗生素滥用的恶性循环,干扰细菌群落的分布,还会对生态系统安全造成威胁,危害人类生命健康[2-3].抗生素的抗性基因属于新型环境污染物,其危害风险较抗生素本身更严重更复杂.因此,如何有效降解环境中,尤其是水体中的抗生素成为专家学者关注的研究热点.

传统的污水处理技术,如生物降解、物理吸附和化学沉淀等,是对污染物质的转移[3],对低浓度的NOF的去除效率有一定的局限性[4-5]. Hou等[6]研究表明利用半导体光催化材料降解抗生素废水,不仅可以解决传统降解方法降解效率低的缺陷,而且降低了降解成本、缩短了反应周期.改性光催化复合材料具有更高的光响应性、重复利用率和光催化降解率[7-8].

近年来,非金属材料石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)纳米片以其合成简单、环境无害和可重复使用等优点,被认为是一种很有前景的半导体光催化材料[9-12],$g\text{-}C_3N_4$纳米片在投入使用前,需要改进其光生电子、空穴分离和电荷的加速转移等性能[13-16].AgI纳米片和$g\text{-}C_3N_4$纳米片具有相似的片状粒子结构,由聚集的薄片组成,减弱了光生电子的分离,近带隙也带来了负电荷对的产生,二者合成得到的$AgI/g\text{-}C_3N_4$具有显著的光催化性能.钙钛矿型化合物,尤其铁酸钆($GdFeO_3$)基光催化剂,在降解有机污染物中有良好的光催化降解效率[17-18].如:Daud等[19]制备出$GdFeO_3$碳纳米复合材料降解罗丹明B,降解效率为64.0%,在H_2O_2环境下显示光催化活性高达94.0%;Baeissa[20]制备了质量浓度为6 g/L的$Ag\text{-}GdFeO_3$,其对甲基橙的降解效率高达98.0%;Raja等[21]研究了铟酸钡($Ba_2In_2O_5$)的光活性,75 min内对NOF的降解率为58.0%,且所得催化剂具有较高的可回收性.

本研究拟设计双Z型复合光催化剂,采用超声辅助水热法,将AgI纳米片和$GdFeO_3$纳米球组装在

收稿日期:2020-09-15

* 2020年度辽宁师范大学教师党支部书记项目(203070112016)

** 通信作者:zhuzhengru@lnnu.edu.cn

g-C_3N_4纳米片上,以期得到AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合光催化剂,并利用降解有机污染物NOF,推测光催化降解机制,以期为环境样品中抗生素降解研究提供新思路.

1 实验部分

1.1 实验试剂

三聚氰胺、六水合硝酸钆($Gd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$)、$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$、柠檬酸、乙二醇、KI和$AgNO_3$均为分析纯,购自中国上海麦林化学试剂有限公司;分析纯NOF购自阿拉丁化学试剂有限公司.实验用水均为去离子水.

1.2 实验仪器

(1)复合催化剂性能表征.使用日本日立公司生产的SU8020高分辨扫描电子显微镜(FESEM)测定样品的微观结构;使用日本岛津公司生产的XRD-6000型X射线衍射仪进行X射线衍射(XRD)测量,配备Cu靶,扫描角度为10°~80°,扫描速度为4°/min;使用美国珀金埃尔默仪器有限公司生产的Spectrum Two型傅里叶红外光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,扫描范围为200~4 000 cm^{-1};使用美国赛默飞世尔科技公司生产的ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪进行X射线光电子能谱(XPS)分析;使用美国安捷伦科技有限公司生产的Cary-300型紫外-可见光漫反射分光光度计进行紫外可见漫反射光谱(DRS)分析,波长为200~800 nm;使用日本日立公司生产的F-7000型荧光光谱仪进行光致发光光谱(PL)分析,表征样品中光生载流子的分离效率;使用美国麦克公司生产的ASAP2460物理吸附分析仪进行N_2吸附-解吸实验.

(2)光降解实验.使用中教金源科技有限公司生产的XQ-500 W 40 mW/cm^2氙灯对NOF进行光降解实验;使用湖南湘仪有限公司生产的台式TG16-WS型离心机对所取上清液离心;使用上海菁华公司生产的UV-1800PC型紫外-可见光谱仪检测NOF上清液的吸光度,最大吸收波长为280 nm.

1.3 制备g-C_3N_4纳米片[8]

将15.00 g三聚氰胺置于有盖坩埚中,加热至520 ℃保持2 h后,冷却至室温,研磨获得g-C_3N_4淡黄色粉末.

1.4 制备$GdFeO_3$纳米球[22]

将0.45 g $Gd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$、0.41 g $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$和0.96 g柠檬酸分别溶于1 L水中,再将3种溶液与20 mL乙二醇分别混合于3个烧杯中.磁力搅拌1 h后,将3种混合液混合后密封在聚四氟乙烯衬里反应高压釜中,180 ℃下反应12 h.将反应所得沉淀物用无水乙醇和水洗涤,160 ℃干燥6 h,800 ℃煅烧2 h,获得$GdFeO_3$纳米球.

1.5 制备AgI纳米片[23]

避光条件下,将0.16 g KI和0.17 g $AgNO_3$溶于1 L水中,磁力搅拌30 min,90 ℃下在黑暗中蒸发12 h,获得AgI纳米片.

1.6 制备AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合光催化剂

采用超声辅助水热法合成AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4.分别按照质量比为30∶1∶100称取$GdFeO_3$、AgI和g-C_3N_4材料,水中超声震荡30 min后,80 ℃干燥5 h,320 ℃煅烧2 h,得到AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合光催化剂.

1.7 实际样品配置

将0.02 g NOF溶于1 L水中,无需过滤,得到20 mg/L的NOF目标污染物溶液.

1.8 光降解测试

利用无催化剂、AgI、g-C_3N_4和AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4分别进行NOF光降解实验.以AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4光降解实验说明实验步骤,其余类似.将100 mL 20 mg/L NOF和0.20 g AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4注入烧杯中,在无光照下磁力搅拌30 min,将样品放置在氙气灯下.实验中每隔30 min取5 mL混合物离心,离心半径为10 cm、8 000 r/min离心5 min,离心后测量上清液吸光度,NOF的降解率(η)计算公式为

$$\eta = \frac{\rho_t}{\rho_0} \times 100\%, \tag{1}$$

式中ρ_0和ρ_t分别为溶液的初始质量浓度和降解后质量浓度,单位为mg/L.

2 结 果

2.1 微观结构分析

不同材料的FESEM扫描结果如图1所示.可知:g-C_3N_4具有相对透明和光滑表面的典型纳米片结构;AgI由相对平坦光滑的纳米片相互折叠而成;$GdFeO_3$为直径约30~70 nm的球形颗粒;AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4为纳米球片结构,且AgI片状材料和$GdFeO_3$球状材料均分布在g-C_3N_4片状材料上.

2.2 XRD分析

不同材料的晶面信息和晶体结构如图2所示.

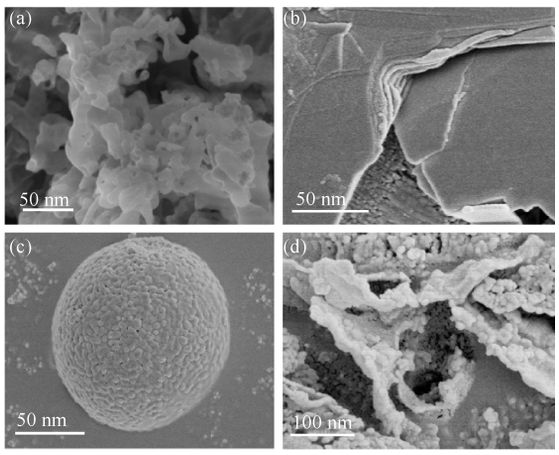


图 1　不同材料的高分辨扫描电子显微镜图

(a)g-C_3N_4;(b)AgI;(c)$GdFeO_3$;(d)AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4

g-C_3N_4 在 26.50°与晶面(002)拼配良好;AgI 在 22.12°~46.03°共 5 个衍射峰与β-AgI的晶面(100)等匹配良好(JCPDS 09-0374);$GdFeO_3$ 在 23.20°~68.90°共 21 个衍射峰与晶面(110)等匹配良好(JCPDS 47-0067)[18];AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 在 22.12°和 23.22°有 2 处较弱的峰证明了 AgI 的存在,在 26.50°出现了 1 处较明显的衍射峰证明了 g-C_3N_4 的存在,在 32.00°可以观察到 1 处较强的衍射峰证明了 $GdFeO_3$ 的存在.

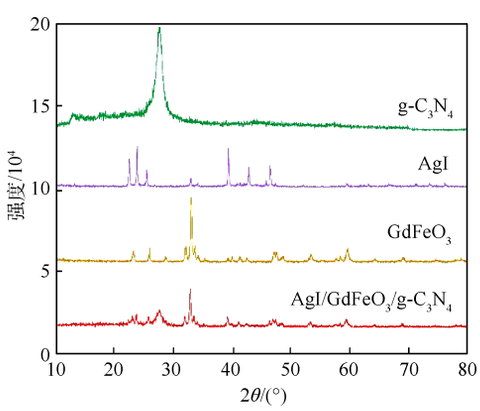


图 2　不同材料的 X 射线衍射图谱

2.3　FTIR 分析

AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 和 g-C_3N_4 的 FTIR 分析光谱如图 3 所示.在 1 197~1 637 cm^{-1} 出现的吸收峰是由典型的芳香 C—N 伸缩振动模式引起[10];在 422 cm^{-1} 中心处的吸收峰反映了 Ag—I 的振动[23];在 545 cm^{-1} 处的吸收峰表明 Fe—O 在 AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 中的伸缩振动模式[24];特征值 804 cm^{-1} 表示 g-C_3N_4 中的三嗪环结构[25].

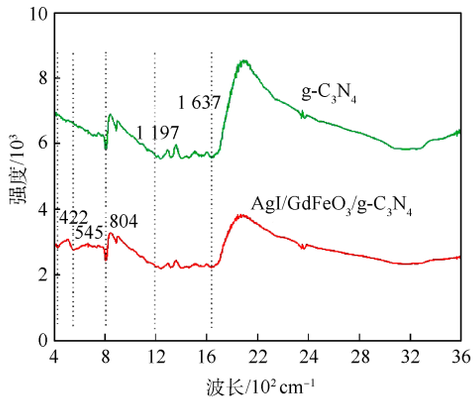


图 3　不同材料的傅里叶变换红外光谱

2.4　XPS 分析

AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的组成元素和化学状态结果如图 4 所示.284.8 和 288.4 eV 处的特征峰代表与 sp^2 C—C 键和 sp^2 N—C═N 键有关;366.3 和 372.4 eV 处的特征峰代表了 Ag^+ 的 Ag $3d_{3/2}$ 和 Ag $3d_{5/2}$[26];617.4 和 628.9 eV 处的特征峰代表 I^- 的 I $3d_{5/2}$ 和 I $3d_{3/2}$[27];709.1 和 721.7 eV 处的特征峰代表 Fe^{3+} 的 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$[28];1 185.0 和 1 225.5 eV 处的特征峰代表 Gd^{3+} 的 Gd $3d_{5/2}$ 和 Gd $3d_{3/2}$[22].以上 XPS 分析结果确定了 AgI/g-C_3N_4 杂化物的组成元素、相应的化学状态以及 $GdFeO_3$ 对 AgI/g-C_3N_4 杂化物的偶联作用,证实了 AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 异质结的形成.

2.5　DRS 分析

不同材料对光的吸收和光利用能力如图 5 所示.AgI、g-C_3N_4 和 AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的光学吸收边分别在 463、482 和 534 nm 处,其对应的禁带宽度分别为 2.6、2.7 和 2.3 eV.

2.6　PL 分析

AgI、g-C_3N_4 和 AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的 PL 光谱如图 6 所示.可知在 450~470 nm 处,g-C_3N_4 和 AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的 PL 光谱强度分别为 19 140 和 12 351.与 g-C_3N_4 的 PL 光谱强度相比,AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的发射强度较低.

2.7　吸附-脱附等温线

AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的吸附-脱附等温线如图 7 所示,AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的滞回曲线均属于Ⅳ型等温线,其比表面积为 57.93 m^2/g.

2.8　NOF 光降解率

不同材料对 NOF 的光降解效率如图 8 所示.在无氙灯照射时,AgI、g-C_3N_4 和 AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 的降解效率仅为 3.3% 左右;打开氙灯后,与无催化剂相比,3 种材料的降解效率均呈下降趋势,且

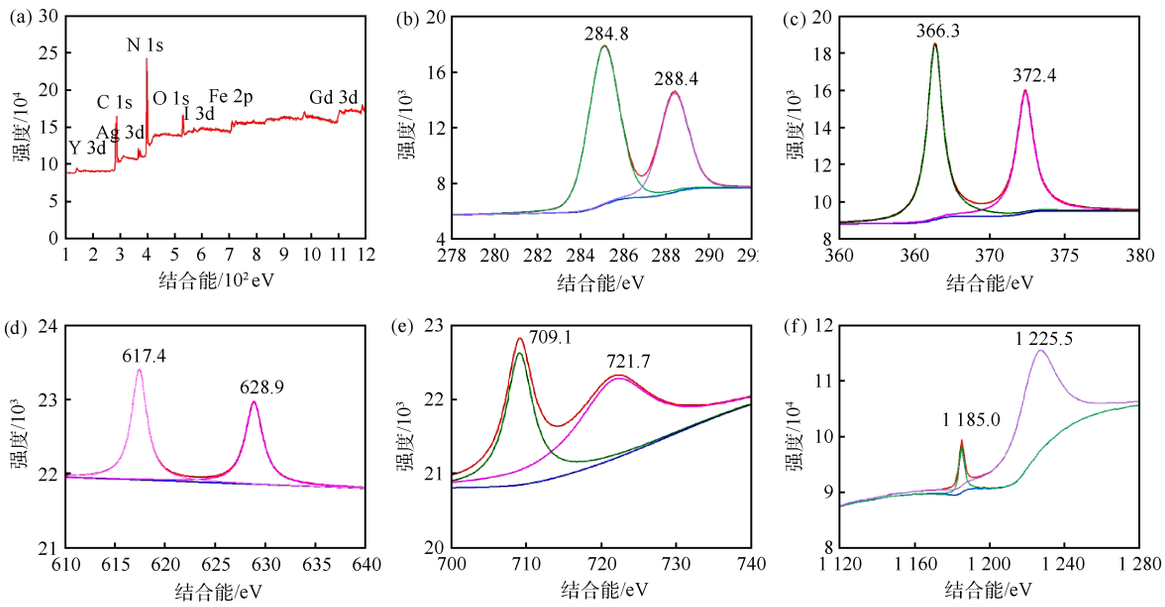


图4　AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的X射线光电子能谱和高分辨谱

(a)全谱图;(b)C 1s;(c)Ag 3d;(d)I 3d;(e)Fe 2p;(f)Gd 3d

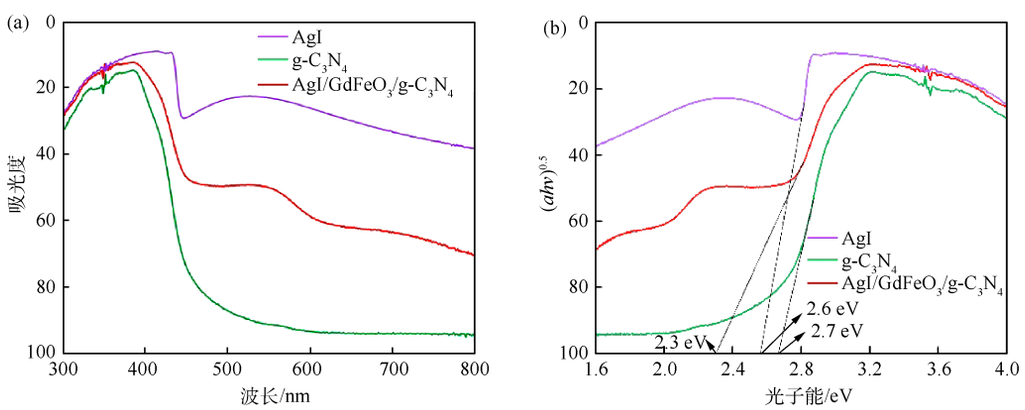


图5　不同材料对光的吸收和光利用能力

(a)紫外可见漫反射光谱;(b)禁带宽度图

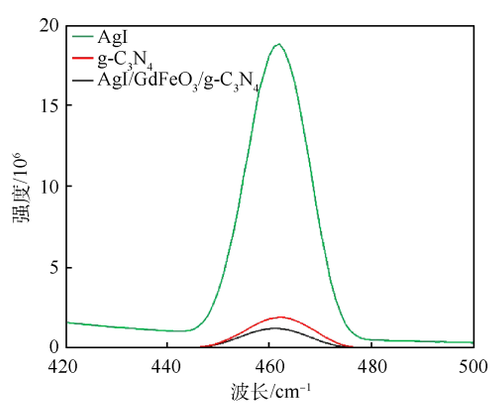


图6　不同材料的光致发光

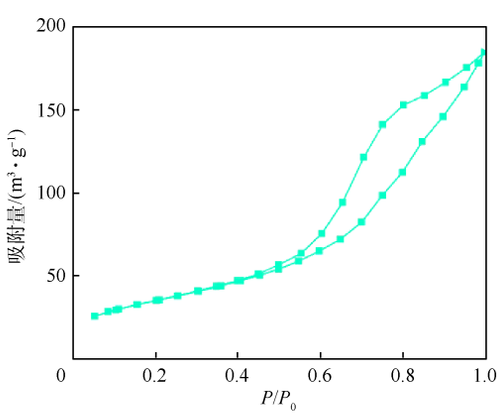


图7　AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的N_2吸附-解吸等温线

AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的降解效率下降速率最大;当降解时间为180 min时,无催化剂、AgI、g-C_3N_4和AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4对NOF的光降解率分别为3.3%、35.3%、41.2%和72.1%.经计算,AgI、g-C_3N_4和AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的准一级速率常数(k)分别为0.002 38、0.002 48和0.006 06 min^{-1}.

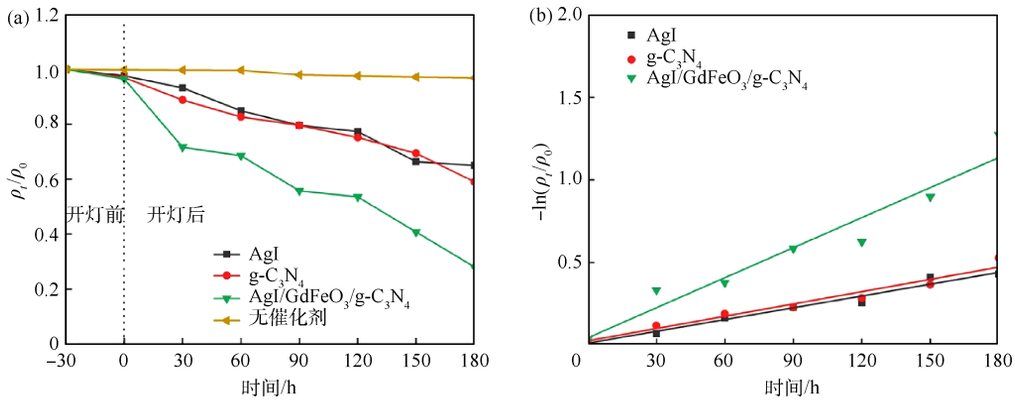


图8　不同材料对诺氟沙星(NOF)的光降解效率

(a)浓度分数随时间变化曲线;(b)一级反应动力学曲线

3　光降解机制分析

3.1　微观结构及表面形貌分析

FESEM结果表明,g-C_3N_4和AgI在其层状结构上为光催化反应提供了更多的活性区,$GdFeO_3$的三维立体球形结构为光催化活性提供了更直接的电子通道[19];FTIR结果表明,在AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4中的Fe—O(545 cm^{-1})的存在证实了其异质结的形成.辅以XRD和XPS结果,综合表明本文成功制备了AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合材料,其吸附-解吸等温线及其对应的孔径分布结果表明,样品为Ⅳ型等温线,说明所有样品均呈现典型的介孔结构.一般来说,较小的粒径和较大比表面积能吸附更多的有机物,增加光催化反应的活性位点,有利于光催化活性的增强.

3.2　光学特性

DRS结果表明,与g-C_3N_4相比,在AgI/g-C_3N_4上掺杂$GdFeO_3$后,AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的吸收峰出现红移,可见其光吸收能力有所提高,且吸收峰红移到534 nm,这主要是由于$GdFeO_3$为复合催化剂提供了更直接的电子转移通道,从而使其具备了更高的吸光性能和较强的电荷寿命.PL结果表明:由于AgI和$GdFeO_3$的加入,AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的峰值减弱,证实AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4三元异质结的形成,显著增强了由可见光引起的电子和空穴的分离;AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的禁带宽度变小,表明其有着良好能带匹配和优异的光催化性能.综合表明本文成功制备了AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合材料.

3.3　机制推测

综上可知,在AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4光催化反应过程中,带隙匹配和结构安排有利于光生电子从有效的双Z型体系中迁移和分离,且由于吸收峰的红移,增加了AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的吸收光谱的范围和对自然光的利用率,且其异质结结构能够引导高电位带的正负电荷向低电位带转移,使得光生电荷对的复合概率降低,提高电荷寿命,增加光催化反应的效率.以下进行详细机制推测.

3.3.1　降解速率

采用Langmuir-Hinshelwood模型对NOF的光催化降解反应动力学进行研究,其计算公式为[29]

$$kt = -\ln(\rho_0/\rho_t),$$

式中ρ_0为初始浓度,ρ_t为时间t对应的质量浓度.可知,AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的k分别是AgI和g-C_3N_4的2.59和2.38倍.

3.3.2　降解过程

降解过程反应式为:

$$AgI/GdFeO_3/g\text{-}C_3N_4 \xrightarrow{hv} AgI/GdFeO_3/g\text{-}C_3N_4+h^++e^-,$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^++OH^-,$$

$$OH^-+h^+ \longrightarrow \cdot OH,$$

$$H_2O+h^+ \longrightarrow \cdot OH+H^+,$$

$$O_2+e^- \longrightarrow \cdot O_2^-,$$

$$NOF+O_2^-/h^+/\cdot OH \longrightarrow NH_3+CO_2+H_2O.$$

3.3.3　机制分析

AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4的价带(VB)和导带(CB)计算公式为:

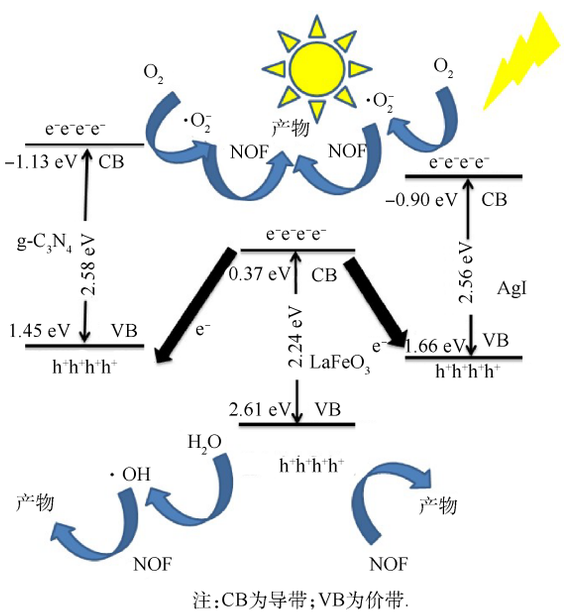
$$E_{VB}=X-E_e+0.5E_g,$$

$$E_{CB}=E_{VB}-E_g,$$

式中E_{VB}和E_{CB}分别是VB和CB边缘电位,单位为eV;X是半导体绝对电负性,表示为组成原子的绝对电负性;E_e是H原子上自由电子的能量,约为4.50 eV;E_g是半导体材料的带隙的象征,单位为eV.可知,AgI的E_{CB}和E_{VB}分别为-0.90和1.66 eV,g-C_3N_4

的E_{CB}和E_{VB}分别为-1.13和1.45 eV,$GdFeO_3$的E_{CB}和E_{VB}分别为0.37和2.61 eV.

据此,提出AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4双Z型体系中的可能机制如图9所示.在光催化过程中,提高电子和空穴的分离和加速电子的迁移,是改善光催化剂性能的一种常规方法.在AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合光催化剂中,与AgI和g-C_3N_4相比,$GdFeO_3$具有更高的CB,其在双Z型光催化体系中起着传递电子的中介作用.在光催化实验中,CB中产生的电子可以被转移到AgI和g-C_3N_4的VB上的空穴进行重组.得益于界面电子传输,电子-空穴对被进一步分离.AgI和g-C_3N_4的CB上的电子将与溶解在水中的O_2反应生成超氧自由基($\cdot O_2^-$),其电位低于$O_2/\cdot O_2^-$(-0.33 eV vs. 相对于标准氢电极(NHE))[30].同时,由于$GdFeO_3$的VB电位高于·OH/OH电位(+1.99 eV vs. NHE)和$H_2O/\cdot OH$(+2.27 eV vs. NHE)[31],因此,在$GdFeO_3$的VB上积累的h^+可将OH^-或H_2O氧化为·OH.随着双Z型体系的构建,在AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4体系中,光生电子迅速产生,光生载流子的分离得到有效增强,光催化活性保持了较强的氧化还原能力.



注:CB为导带;VB为价带.

图9　可能降解途径和可能机制

4　结束语

本研究采用了超声辅助水热法将$GdFeO_3$纳米球与AgI纳米片和g-C_3N_4纳米片进行组装,得到了一种可能双Z型系统增强机制AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4纳米复合光催化剂,其作为电子传输介质,促进了光生电子-空穴对的分离和迁移.在氙灯照射180 min时,其对NOF的降解率达到了72.1%.本研究为稀土钙钛矿化合物掺杂g-C_3N_4基双Z型体系三元光催化剂在处理水中抗生素类污染物实际应用提供了可参考的依据.

参 考 文 献

[1] 张姚姚.污染场地中氟喹诺酮类抗生素的风险评价、污染行为及控制研究[D].上海:东华大学,2017.

[2] GAO J,HAN D,XU Y,et al. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin[J]. Separation and Purification Technology,2020,235(3):116202.

[3] YU Y,HUANG F,HE Y,et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by catalytic wet peroxide oxidation with sludge-derived carbon as catalysts[J]. Environmental Technology,2020,41(7):870-877.

[4] XU W H,ZHANG G,ZOU S C,et al. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Environmental Pollution,2006,145(3):672-679.

[5] ZHANG Q Q,YING G G,PAN C G,et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China:source analysis,multimedia modeling,and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science and Technology,2015,49(11):6772-6782.

[6] HOU Y,ZHAO Y,LI Q,et al. Highly biodegradable fluoroquinolone derivatives designed using the 3D-QSAR model and biodegradation pathways analysis[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2020,191(3):110186.

[7] JIANG J,MU Z,XING H,et al. Insights into the synergetic effect for enhanced UV/visible-light activated photodegradation activity via Cu-ZnO photocatalyst[J]. Applied Surface Science,2019,478(6):1037-1045.

[8] DENG Y,TANG L,ZENG G,et al. Facile fabrication of a direct Z-scheme Ag_2CrO_4/g-C_3N_4 photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A(Chemical),2016,421(9):209-221.

[9] GUO Y,AO Y,WANG P,et al. Mediator-free direct dual-Z-scheme Bi_2S_3/$BiVO_4$/$MgIn_2S_4$ composite photocatalysts with

enhanced visible-light-driven performance towards carbamazepine degradation[J]. Applied Catalysis B(Environmental), 2019, 254(10): 479-490.

[10] AKHUNDI A, HABIBI-YANGJEH A. Ternary g-C_3N_4/ZnO/AgCl nanocomposites: synergistic collaboration on visible-light-driven activity in photodegradation of an organic pollutant[J]. Applied Surface Science, 2015, 358(12): 261-269.

[11] YE L, WU D, CHU K H, et al. Phosphorylation of g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304(11): 376-383.

[12] JIANG D, ZHU J, CHEN M, et al. Highly efficient heterojunction photocatalyst based on nanoporous g-C_3N_4 sheets modified by Ag_3PO_4 nanoparticles: synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417(11): 115-120.

[13] LIU L, QI Y, YANG J, et al. An AgI@g-C_3N_4 hybrid core@shell structure: stable and enhanced photocatalytic degradation [J]. Applied Surface Science, 2015, 358(12): 319-327.

[14] WEI X, SHAO C, LI X, et al. Facile: in situ synthesis of plasmonic nanoparticles-decorated g-C_3N_4/TiO_2 heterojunction nanofibers and comparison study of their photosynergistic effects for efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. Nanoscale, 2016, 8(21): 11034-11043.

[15] CHEN W, DUAN G R, LIU T Y, et al. Fabrication of Bi_2MoO_6 nanoplates hybridized with g-C_3N_4 nanosheets as highly efficient visible light responsive heterojunction photocatalysts for Rhodamine B degradation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 35(7): 45-54.

[16] ZHANG Z, HUANG J, ZHANG M, et al. Ultrathin hexagonal SnS_2 nanosheets coupled with g-C_3N_4 nanosheets as 2D/2D heterojunction photocatalysts toward high photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B(Environmental), 2015, 163(2): 298-305.

[17] JO W K, NATARAJAN T S. Fabrication and efficient visible light photocatalytic properties of novel zinc indium sulfide ($ZnIn_2S_4$)-graphitic carbon nitride (g-C_3N_4)/bismuth vanadate ($BiVO_4$) nanorod-based ternary nanocomposites with enhanced charge separation via Z-scheme transfer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 482(11): 58-72.

[18] LI L, WANG X. Self-propagating combustion synthesis and synergistic photocatalytic activity of $GdFeO_3$ nanoparticles [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 79(1): 107-113.

[19] DAUD A, WARSI M F, ZULFIQAR S, et al. Fabrication of $GdFO_3$-Carbon nanotubes nanocomposites for enhanced photocatalytic applications[J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12884-12890.

[20] BAEISSA E S. Environmental remediation of aqueous methyl orange dye solution via photocatalytic oxidation using Ag-$GdFeO_3$ nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 678(9): 267-272.

[21] RAJA P V, SANGEETH J, GOPALKRISHNA B, et al. Photoactive brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. Solid State Sciences, 2020, 109(5): 106450.

[22] PRASAD H, HARSHINI U, SUNIT D, et al. Effect of copper doping over $GdFeO_3$ perovskite on soot oxidation activity[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(11): 3097-3110.

[23] CHOI J, REDDY D A, KYU T. Enhanced photocatalytic activity and anti-photocorrosion of AgI nanostructures by coupling with graphene-analogue boron nitride nanosheets[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 1-11.

[24] LAKSHMANA R T, PRADHAN T K, CHANDRASEKHAR M, et al. Structural, magnetic, grain and grain boundary mediated conduction features of low dimensional $LaFeO_3$ nanoparticles[J]. Journal of Physics(Condensed Matter), 2019, 31(6): 345803.

[25] LIU J H, ZHANG T K, WANG Z C, et al. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 14398-14401.

[26] LEI C, PI M, ZHU X, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance based on novel AgI/g-C_3N_4 composite photocatalysts[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 664(11): 167-172.

[27] GAO X, SHANG Y, GAO K, et al. Plasmon sensitized heterojunction 2D ultrathin Ag/AgI-δ-Bi_2O_3 for enhanced photocatalytic nitrogen fixation[J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 781.

[28] SONG Y, XUE S, WANG G, et al. Journal of physics and chemistry of solids enhanced photocatalytic decomposition of an organic dye under visible light with a stable $LaFeO_3$/AgBr heterostructured photocatalyst[J]. Journal of Physical and Chemistry of Solids, 2018, 121(12): 329-338.

[29] JIAO Z, TANG Y, ZHAO P, et al. Synthesis of Z-scheme g-C_3N_4/PPy/Bi_2WO_6 composite with enhanced visible-light photo-

catalytic performance[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 113(5): 241-249.

[30] XUE W, HUANG D, LI J, et al. Assembly of AgI nanoparticles and ultrathin g-C_3N_4 nanosheets codecorated Bi_2WO_6 direct dual Z-scheme photocatalyst: an efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373(10): 1144-1157.

[31] WANG G, LIU S, HE T, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activities of $Bi_2Fe_4O_9$/g-C_3N_4 composite photocatalysts[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 104(8): 104-111.

Preparation of AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 nano photocatalyst and its photodegradation of norfloxacin

LI Hong[1], ZHU Zhengru[2], ZHANG Junjiao[2], HAN Songlin[2]

(1. PLA Dalian Naval Academy, Dalian Liaoning 116029; 2. School of Geography, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning 116029)

Abstract: To study the photo-generated carrier efficiency of the semiconductor photocatalyst and enhance the photocatalytic activity, the AgI/$GdFeO_3$/g-C_3N_4 nanocomposite photocatalyst was synthesized by a simple ultrasound-assisted hydrothermal method. The microstructure, surface morphology, and optical absorption capacity of the obtained samples were characterized. And the degradation and mechanism of norfloxacin were studied by composite photocatalyst. The results showed that the composite photocatalyst had a spherical structure with a specific surface area of 57.93 m^2/g. The degradation rate of norfloxacin reached 72.1% under xenon lamp irradiation for 180 min. With the construction of the dual Z scheme system, the photogenerated electrons were produced rapidly and the separation of photogenerated charge carriers was effectively enhanced.

Keywords: nanocomposite; dual Z scheme photocatalyst; norfloxacin; nanospheres; g-C_3N_4 nanosheets

(责任编辑:王 媛)