

(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂ 复合纳米纤维制备及其 光催化降解抗生素

张春华 赵晓波* 李跃军 孙大伟

(白城师范学院化学学院, 白城 137000)

摘 要 以静电纺丝制备的 TiO₂ 纳米纤维为基质, 葡萄糖为还原剂, 在不同的酸碱环境中, 采用一步水热法可控合成了异质结型 Bi-TiO₂、(BiO)₂CO₃-TiO₂ 和 (BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂ 复合纳米纤维光催化剂。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和光致发光光谱(PL)等对样品进行表征。以洛美沙星、环丙沙星和诺氟沙星为目标污染物, 研究了 TiO₂ 及其复合纳米纤维的光催化降解性能, 并探究其降解反应机理。结果表明, (BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂ 光催化活性最高, 模拟太阳光照 60 min, 对诺氟沙星、洛美沙星和环丙沙星的降解率分别达到 93.2%、97.5% 和 100%。

关键词 复合纳米纤维; 等离子体共振效应; 抗生素; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2021)01-0099-08

抗生素是一类具有抑制或杀灭细菌生长的药物, 广泛应用于医疗、水产和畜牧养殖业等, 在人类及其动物疾病治疗和预防等方面发挥着重要的作用。然而, 大量抗生素的生产、使用和非法排放, 会引起环境污染和水质变质^[1-3]。虽然这种影响在短期内可能不会对人体产生严重危害, 但在环境中长期累积, 对生态系统稳定性、多样性和人类健康将造成直接或潜在威胁, 因此寻求一种经济高效的处理方法意义重大^[4-5]。目前, 水体中抗生素药物的去除方法主要有物理吸附、生物净化和膜分离等方法, 纵观这些方法大多以污染物的吸附去除为主, 污染物的转移富集仍会造成二次污染^[6-7]。近年来, 兴起的半导体光催化技术具有反应条件温和、无二次污染、能耗低、效率高等优点而备受青睐^[8]。其中, TiO₂ 具有稳定性好、来源丰富、价格低廉、无毒等特点, 是研究最早、应用最广泛的光催化半导体材料。但其光生电子空穴复合几率高, 光谱响应的波段较窄等结构缺陷, 仍是制约其规模化生产和商业化推广应用的主要因素。

Bi 是一种环保无毒、价格低廉和制备简单的典型半金属, 具有类贵金属(Au、Ag、Pt)的表面等离子体共振(SPR)效应, 近年来, 引起光催化研究者的关注^[9]。其中 Dong 等^[10]制备的 Bi/g-C₃N₄ 复合材料表现出优异可见光催化性能, 并通过 Maxwell's equations 理论模拟及自由基捕获实验, 提出了金属 Bi 的 SPR 效应增强光催化活性机理, 同时通过硫脲部分还原 (BiO)₂CO₃ 制得 Bi/(BiO)₂CO₃, 光催化活性优于贵金属 Ag 沉积的 (BiO)₂CO₃。Qu 等^[11]采用一步水热法, 以葡萄糖酸钠为还原剂制备了碳包裹 Bi/Bi₂O₃ 复合材料, 对甲基蓝的可见光降解率相对于 Bi₂O₃ 提高了 6.5 倍。

(BiO)₂CO₃ 作为一种典型的 Aurivillius 型氧化物, 属于四方晶系, 具有 [(BiO)₂]²⁺ 层和 CO₃²⁻ 层交替组成的独特层状结构; 同时, 极化作用产生的内电场有利于光生电子与空穴的分离, 从而使其具有较高的光催化性能^[12]。Liu 等^[13]以乙醇为溶剂合成的 (BiO)₂CO₃ 纳米薄片因具有较大的比表面积而表现出高光催化活性。Cen 等^[14]也对 (BiO)₂CO₃ 的光催化活性进行了探究, 发现结晶度是影响光催化活性的重要因素。

本研究尝试通过一步水热法将金属 Bi 和 (BiO)₂CO₃ 同步构筑到 TiO₂ 纳米纤维表面, 制备

2020-07-06 收稿; 2020-08-21 接受

国家自然科学基金项目(No. 21573003)和吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目(No. 201638)资助

* E-mail: bexibozhao@163.com

(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂复合纳米纤维材料,利用金属Bi纳米粒子的SPR效应,结合(BiO)₂CO₃纳米片特殊的层状结构,对TiO₂纳米纤维进行双重修饰改性,为降解喹诺酮类抗生素提供高效稳定的光催化剂。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X'Pert³ Powder 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰帕纳科公司);PHI-5000 VersaProbe 型 X 射线光电子能谱(XPS,日本 ULVAC-PHI 公司);SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司);JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM,日本 JEOL 公司);Lambda35 型紫外可见分光光度计(UV-Vis,美国 Perkin Elmer 公司);Hitachi F-4500 型荧光光谱仪(PL,日本 Hitachi 公司);CHI660 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w = 1.3 \times 10^6$,分析纯,阿拉丁(上海)有限公司);钛酸四丁酯(分析纯,阿拉丁(上海)有限公司);五水硝酸铋(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);葡萄糖(分析纯,天津精细化工厂);无水乙醇、冰醋酸(分析纯,北京化工厂)。

1.2 样品制备

TiO₂ 纳米纤维制备 将 1 g PVP 溶于 10 mL 无水乙醇,1 mL 钛酸四丁酯溶于 5 mL 乙醇与冰醋酸的混合液(体积比 1:1),待二者混匀后,注入电纺用注射器中,接收距离为 15 cm,施加 12 kV 电压,接收时间为 5 h,制得纺丝毡。真空干燥 24 h 后,置于马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率,升温至 450 °C,恒温焙烧 4 h,制得 TiO₂ 纳米纤维。

复合纳米纤维制备 取 0.485 g 五水硝酸铋溶于 20 mL 稀 HNO₃ (1 mol/L);0.198 g 葡萄糖溶于 15 mL 去离子水,两者混合后加入 10 mg TiO₂ 纳米纤维,磁力搅拌 30 min,用 1 mol/L 的 NaOH 或 HNO₃ 溶液调节体系的酸碱度,分别使溶液 pH = 4.0(11.5、8.0)。随后转移到 50 mL 聚四氟乙烯衬不锈钢高压釜中。160 °C 加热 20 h,经冷却、洗涤和干燥后分别制得 Bi-TiO₂、(BiO)₂CO₃-TiO₂ 和 (BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂ 复合纳米纤维。

1.3 样品表征

利用 XRD 分析样品的结晶状态,铜靶为射线源($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)。使用 XPS 分析元素化学价态。SEM 以及 HRTEM 观察样品的表面形貌,使用紫外-可见近红外光谱仪测得样品的 UV-Vis DRS 图,测试时选用 BaSO₄ 粉末作为标样。使用荧光光谱仪得到样品的 PL 图。

1.4 光电性能测试

使用标准三电极体系的电化学工作站测试光电流。将待测样品覆盖到掺氟的二氧化锡导电玻璃(FTO)导电玻璃制作工作电极,有效面积约为 1 cm²。Pt 电极和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极,电解液采用 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液。光电流曲线使用 300 W 氙灯为光源,在 0.8 V 偏压下测量。

1.5 光催化降解抗生素性能评价

采用北京泊菲莱科技有限公司生产的 PLS-SXE 300 W 氙灯作为外置光源,平均光强度为 5 mW/cm²,光斑直径为 63 mm,发射波长为模拟太阳光光谱(320 ~ 680 nm)进行光催化降解实验。将 20 mg 光催化剂分散在 50 mL 20 mg/L 的 3 种喹诺酮类抗生素(洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星)溶液中。避光吸附 30 min,使降解物与催化剂之间达到吸附-脱附平衡。光照开始后,每隔 10 min 取样测其吸光度。光催化降解率(D)按下式计算:

$$D = (1 - c_t/c_0) \times 100\% = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

式中, A_0 、 A_t 分别为降解液在光照 0 min 及 t min 的吸光度; c_0 、 c_t 分别为降解溶液在光照 0 min 及 t min 的浓度(mol/L)。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的组成和形貌分析

图 1 为 TiO₂ 及其复合纳米纤维的 XRD 图。如图 1 谱线 a 所示,在 $2\theta = 25.38^\circ$ 、 37.82° 、 48.07° 、

53.94°和55.05°处出现5个明显的衍射峰,经与标准卡(PDF No. 21-1272)相比对,与锐钛矿相TiO₂的(101)、(004)、(200)、(105)和(211)晶面完全吻合,表明所制备TiO₂纳米纤维为锐钛矿相。如图1谱线b和c所示,样品中除了TiO₂的衍射峰外,还分别观察到金属Bi(PDF No. 85-1329)和四方晶系相 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (PDF No. 41-1488)的特征衍射峰,这表明两样品分别为Bi-TiO₂和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -TiO₂。而在图1谱线d中,TiO₂、Bi和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的物相峰同时被观察到,说明所制备样品为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂。

图2为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂样品的XPS谱图。由图2A可见,样品由Bi、Ti、C和O等4种元素组成。如图2B所示,在样品在165~157 eV之间观察到高低2组不同的谱峰,分别对应 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$,表明样品中Bi以两种价态形式存在,其中较强一组谱峰位置的结合能分别为164.4和159.2 eV,对应于 Bi^{3+} 离子^[15],而较弱一组谱峰位置的结合能分别为162.9和157.7 eV,对应于单质Bi^[16]。 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 两个光电子峰分别出现在458.6和464.3 eV处(见图2C),表明样品中Ti元素是以 Ti^{4+} 价态形式存在^[17]。结合能位于284.3 eV处较强光电子峰为仪器测量过程中的外源C污染,而处于287.5 eV处较弱的光电子峰归属于碳酸根的C1s(见图2D);而O1s在531.7和529.6 eV处观察到的两个光电子谱峰(见图2E),分别对应晶格氧(O_{lat})及表面吸附氧(O_{ads})^[18]。

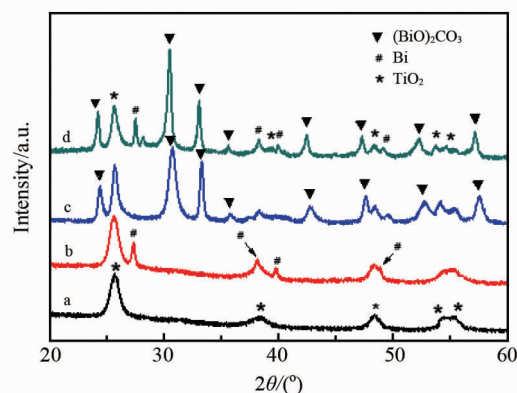


图1 TiO₂及其复合纳米纤维的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ nanofibers and composite nanofibers

a. TiO₂; b. Bi-TiO₂; c. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -TiO₂; d. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂

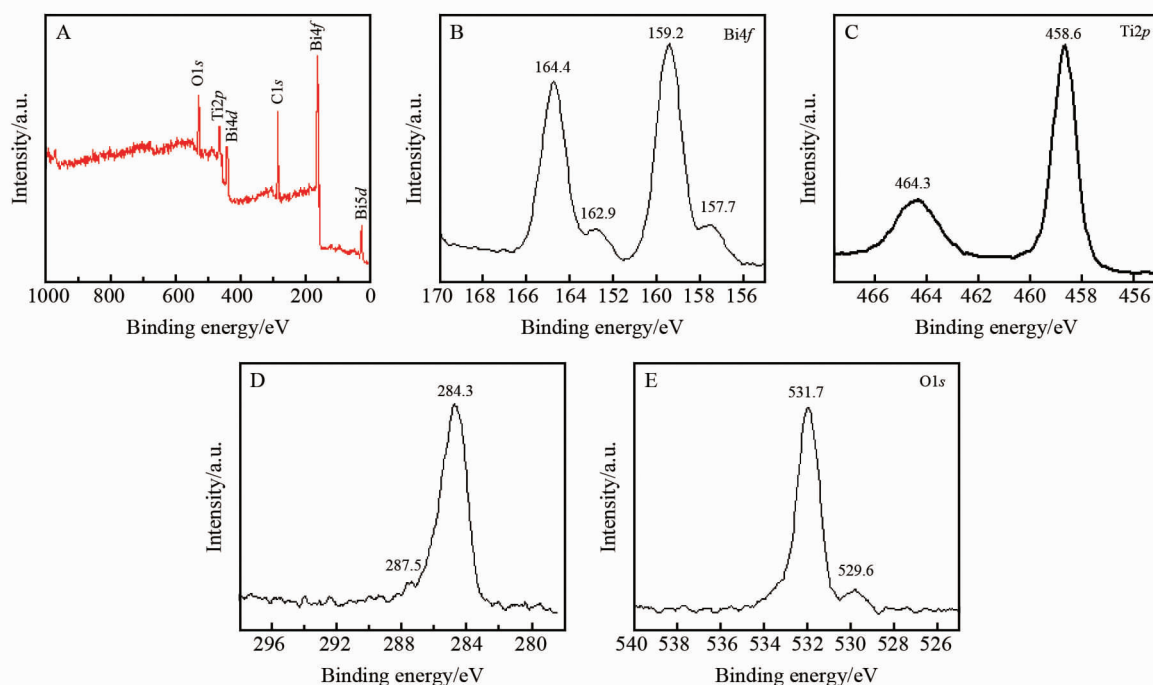


图2 样品 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂的XPS谱图

Fig. 2 XPS spectra of the sample $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂

图3为TiO₂及其复合纳米纤维样品的SEM和HRTEM图。由图3A可见,TiO₂呈纤维状,直径为150~200 nm,有较好的均一性和分散性,表面光滑,无其它物种附着(见图3A插图)。由图3B可知,Bi-TiO₂样品的纤维形貌得以完好保留,但表面不再光滑,沉积有大量不规则球形金属Bi纳米颗粒(见

图3B插图),粒径为25~30 nm;由图3C中可以观察到纤维表面均匀分布有花瓣状 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米片,花片大小为70~100 nm,厚度为10~15 nm(见图3C插图)。由图3D和3E可见, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂样品表面同时构筑有不规则球形纳米颗粒和花瓣状纳米片,这些纳米颗粒和纳米片大小相近,且分布均匀。进一步利用HRTEM观察,检测到0.35、0.33和0.27 nm不同宽度的3组晶格条纹(见图3F),经确认分别对应于TiO₂的(101)、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的(110)和金属Bi的(012)晶面^[19]。进一步确认了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂样品由金属Bi、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和TiO₂三元物相构成。

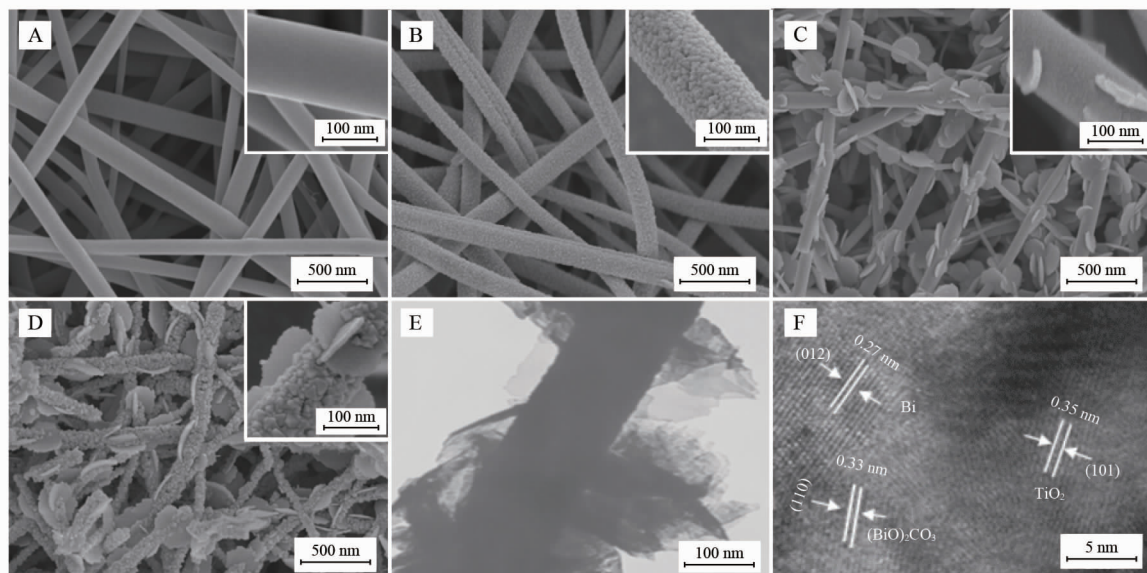
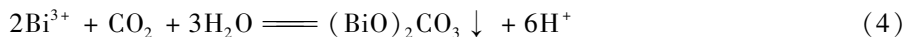
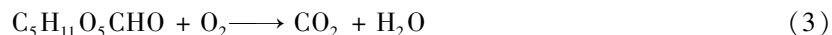
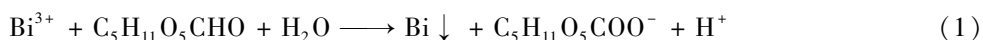


图3 TiO₂纳米纤维及复合纤维的SEM和TEM图

Fig. 3 SEM and TEM patterns of TiO₂ nanofibers and composite nanofibers

A. TiO₂; B. Bi-TiO₂; C. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -TiO₂; D, E, F. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi-TiO₂

依据上述样品微观结构和组成分析,可推测TiO₂纳米纤维表面所构筑的金属Bi和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 主要受控于反应体系的初始酸碱强度。其反应方程式如(1)~(5)所示:



溶液中进行的氧化-还原反应大多是以离子形式进行的,因此介质中的 H^+ 和 OH^- 不同程度地影响着某些离子存在的数量与活性,从而使反应进行的程度与可能性受到一定影响。当反应体系处于酸性环境($\text{pH}=4.0$),由于金属离子 Bi^{3+} 具有一定的氧化性,而 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 为多羟基醛具有一定还原性,在高温水热条件下,二者发生氧化-还原反应,将 Bi^{3+} 还原成金属Bi(1)。当反应处于强碱性环境($\text{pH}=11.5$),由于 Bi^{3+} 与 OH^- 结合生成 $\text{BiO}(\text{OH})$ (2),使 Bi^{3+} 浓度大大减小,氧化能力减弱,因此无法再被 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CHO}$ 还原成金属Bi,此时溶解在反应液中 O_2 的氧化能力反而增强,将 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CHO}$ 直接氧化成 CO_2 和 H_2O (3),此后 $\text{BiO}(\text{OH})$ 与 CO_2 反应生成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (4)。而当反应处于弱碱性环境($\text{pH}=8.0$),仅有部分 Bi^{3+} 与 OH^- 反应生成 $\text{BiO}(\text{OH})$ (2),而另一部分仍然被 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CHO}$ 还原成Bi(1),与此同时部分 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CHO}$ 被 O_2 氧化生成 CO_2 和 H_2O (3),最后 $\text{BiO}(\text{OH})$ 与 CO_2 反应生成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (5)。

2.2 光电性能分析

图4为不同样品光催化剂的UV-Vis漫反射光谱(DRS)谱图。由图4可见,锐钛矿TiO₂在 $\lambda \leq 387.5$ nm的紫外光区表现出很强的吸收, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 样品吸收边红移到480.3 nm,光谱响应范围有所扩大。样品Bi/TiO₂吸收带边不仅发生红移,而且在可见光区出现明显吸收,分析认为这是由金属

Bi 的 SPR 效应引起的^[20-21]。而 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi- TiO_2 样品吸收峰进一步红移至 490.2 nm 处, 同时在可见光区的光吸收强度继续增强, 表明金属 Bi 和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的协同修饰改性, 将更有利于 TiO_2 对可见光的吸收利用。

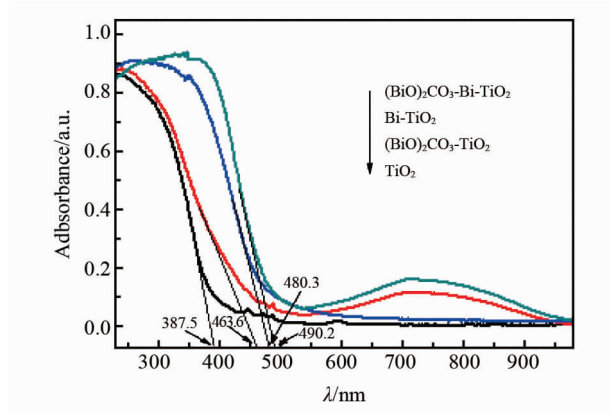


图 4 不同样品光催化剂的 UV-Vis DRS 谱图

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of the different samples

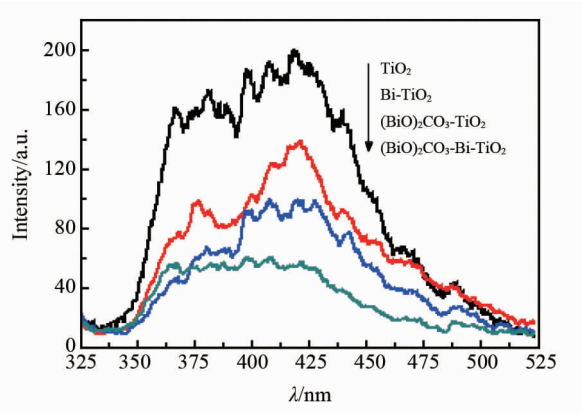


图 5 不同样品光催化剂的 PL 谱图

Fig. 5 PL spectra of the different samples

图 5 为不同样品催化剂的 PL 谱图。在 300 ~ 550 nm 范围内的测试结果见图 5, 将用于探究 TiO_2 经过修饰改性后的电荷分离效率。由图 5 可见, TiO_2 纳米纤维荧光光谱强度最大, 表明其光生电子空穴的复合几率最高。与 TiO_2 相比, Bi- TiO_2 和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ - TiO_2 样品的荧光光谱强度均有所减弱, 表明金属 Bi 或 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 TiO_2 复合形成肖特基结或异质结, 使光生电子和空穴得到较好分离。另外, Bi- TiO_2 的光谱强度略高于 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ - TiO_2 , 表明 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 TiO_2 所形成的异质结更有利于光生电子和空穴的分离。而样品 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi- TiO_2 的荧光光谱强度最低, 表明金属 Bi 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的协同作用, 进一步改变了光生载流子的传输路径, 延长了光生载流子存活时间, 更有利于光生电子和空穴的分离。

图 6 显示了不同样品光催化剂的瞬态光电流响应。间隔 50 s 进行一次打开或切断光源操作, 如图 6 所示, 上述测试样品电极都相应产生了明显的光电信号, 表明样品在氙灯照射下被激发生成了光生电荷, 同时传递到电极产生光电流。 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi- TiO_2 表现出最高的光电流强度, Bi- TiO_2 的光电流强度次之, 而 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ - TiO_2 和 TiO_2 的光电流强度较样品 Bi- TiO_2 低, 但是二者电流强度比较接近。说明金属 Bi 对复合纳米纤维样品光电流产生起主要作用。

2.3 光催化性能和机理分析

图 7 为模拟太阳光下不同样品光催化降解抗生素曲线图。由图 7A 可见, 模拟太阳光照射 60 min, TiO_2 、Bi- TiO_2 、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ - TiO_2 和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi- TiO_2 样品对洛美沙星的光催化降解率分别为 71.6%、84.9%、92.4% 和 97.5%。表明 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 或金属 Bi 与 TiO_2 形成复合结构均能提升 TiO_2 的光催化活性。这主要是因为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 TiO_2 形成了有效的异质结构, 改变了光生载流子的传输路径, 延长了光生电子和空穴存活时间, 使光生电子和空穴得到较好分离。而金属 Bi 纳米粒子具有与贵金属相似的 SPR 效应, 可以被可见光激发产生高能热电子, 在内电场的作用下, 通过热传导方式将其转移给 TiO_2 , 成为 TiO_2 光催化所需的高活性电子源。而 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi- TiO_2 对洛美沙星的降解效果最好。表明 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 Bi 的协同作用能更有效地提高 TiO_2 的光催化活性。图 7B 为模拟太阳光下洛美沙星溶液降解的动力学, 符合准一级反应动力学方程 $\ln(c_t/c_0) = -k \cdot t$, 样品 TiO_2 、Bi- TiO_2 、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ - TiO_2 和 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -Bi- TiO_2 反应速率常数 k 分别为 0.0205、0.0308、0.0420 和 0.0594 min^{-1} 。与 TiO_2 相比

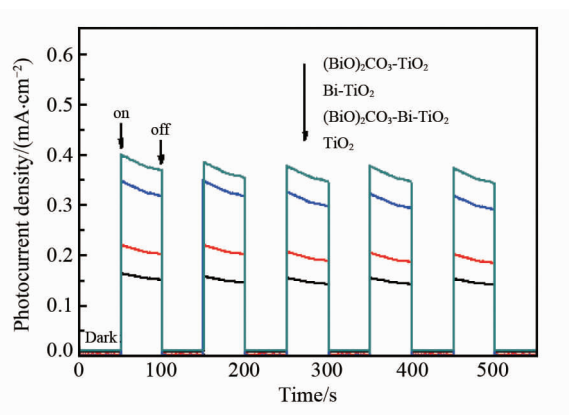


图 6 不同样品光催化剂的瞬态光电流响应

Fig. 6 Transient photocurrent responses of the different samples

(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂的光催化速率提高了近 3 倍。

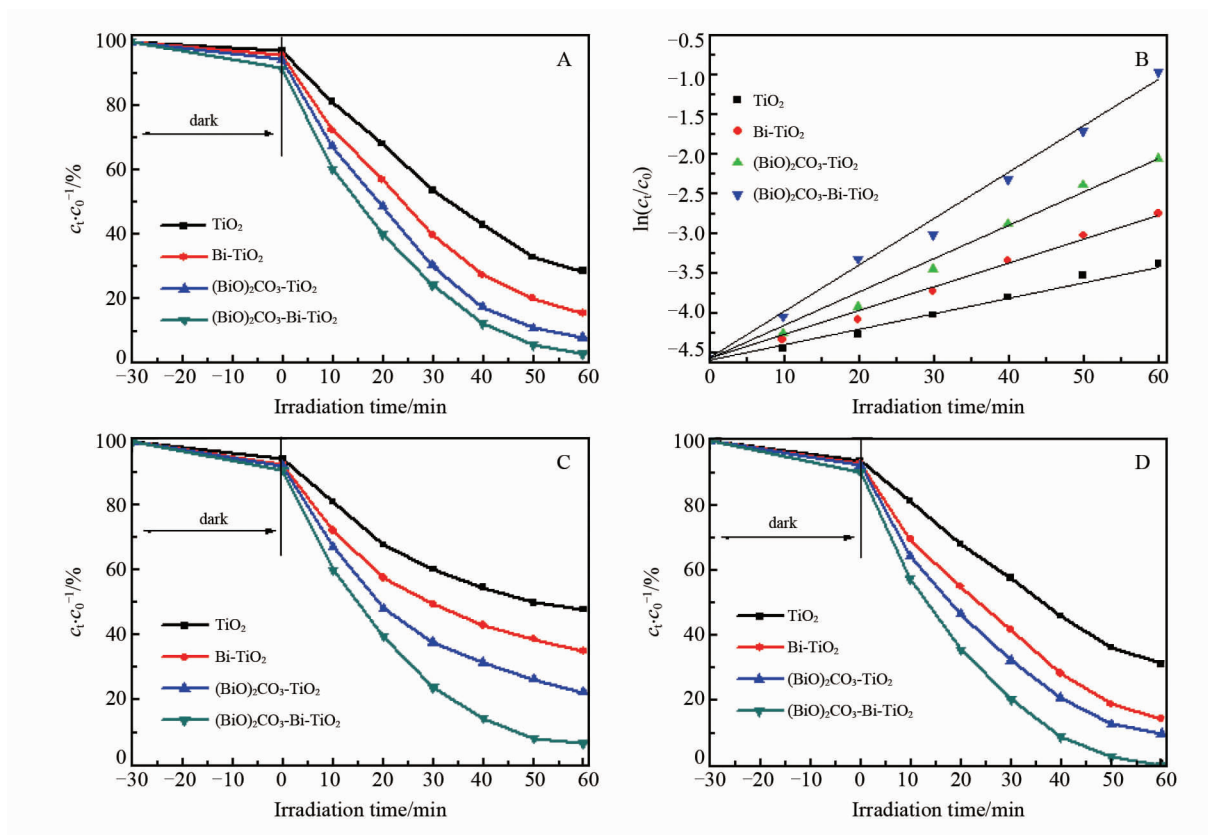


图 7 模拟太阳光下不同样品光催化降解抗生素曲线

Fig. 7 Dynamic curves of antibiotic drugs photocatalytic degradation over different samples under simulated sunlight irradiation

A, B. Lome floxacin; C. Cipro floxacin; D. Nor floxacin

由图 7C 和 7D 可见,所制备的光催化剂样品对环丙沙星和诺氟沙星同样具有良好的光催化活性,其中(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂的光催化活性仍然最高,模拟太阳光照 60 min,环丙沙星和诺氟沙星降解率分别达到 93.2% 和 100%,均好于 Bi-TiO₂、(BiO)₂CO₃-TiO₂和 TiO₂。表明喹诺酮类抗生素之间,诺氟沙星较易被降解,其次是洛美沙星,而环丙沙星相对较难降解。3 种抗生素均是在光催化反应前 30 min 降解速率较快,之后降解速率趋缓。光催化速率随着反应时间而减小可能与降解所形成的中间产物竞争溶液中的氧化剂有关。

依据上述表征结果结合示意图 8 给出样品(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂光催化降解抗生素机理。首先在紫外

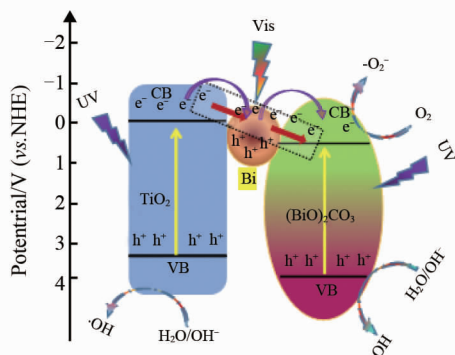


图 8 样品(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂能带结构和光生电子空穴迁移示意图

Fig. 8 Schematic diagram showing the energy band structure and electron-hole pair separation of the sample (BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂

光源激发下,(BiO)₂CO₃与TiO₂同时产生带间跃迁,而金属Bi纳米颗粒则充当电子继电器,促进光生电子从TiO₂向(BiO)₂CO₃的迁移,改变了光生电子的传输路径,使光生电子和空穴得到更好的分离;其次在波长较长的可见光光源激发下,金属Bi纳米颗粒受激产生SPR效应,所产生的高能热电子克服界面肖特基势垒注入(BiO)₂CO₃导带,成为光催化降解所需电子供应站,源源不断提供高能电子,从而将(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂的光谱响应范围从紫外光区拓展至可见光区。累积在(BiO)₂CO₃导带上的光生电子,与吸附在催化剂表面的O₂形成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),而留存在(BiO)₂CO₃和TiO₂价带上的空穴被溶液中的H₂O或OH⁻吸收生成 $\cdot\text{OH}$ 。这些 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 以及空穴等均具有强的氧化还原活性,能够将包括抗生素在内的有机污染物降解成H₂O和CO₂等无机小分子。为环境污染和水质变质的治理提供可行方法。

3 结论

以TiO₂纳米纤维为基质,采用一步水热法,在不同的酸碱环境体系中,可控合成了二元Bi-TiO₂和(BiO)₂CO₃-TiO₂,以及三元(BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂异质结型复合纳米纤维光催化剂。金属Bi纳米颗粒的SPR效应与(BiO)₂CO₃特殊层状结构的协同作用,对TiO₂光催化性能的提高和太阳光能的有效利用起到积极的促进作用。所得样品对洛美沙星、环丙沙星和诺氟沙星均表现出良好的光催化降解效果。该研究为开发设计高效、节能的光催化降解喹诺酮类抗生素材料提供了崭新的研究思路。

参 考 文 献

- [1] BURCH T R, SADOWSKY M J, LAPARA T M. Fate of antibiotic resistance genes and class 1 integrons in soil microcosms following the application of treated residual municipal wastewater solids[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48: 5620-5627.
- [2] CHRISTGEN B, YANG Y, AHAMMAD S Z, et al. Metagenomics shows that low-energy anaerobic-aerobic treatment reactors reduce antibiotic resistance gene levels from domestic wastewater[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(4):2577-2584.
- [3] 霍朝晖, 杨晓珊, 陈晓丽, 等. 纳米银/二维石墨相氮化碳/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其光催化降解抗生素[J]. 应用化学, 2020, 27(4):471-480.
HUO Z H, YANG X S, CHEN X L, et al. Preparation of Ag/two-dimensional graphitic carbon nitride/reduced graphene oxide composite and its photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Chinese J Appl Chem, 2020, 27(4):471-480.
- [4] LI D, ZENG S Y, HE M, et al. Water disinfection byproducts induce antibiotics resistance-role of environmental pollutants in resistance phenomena[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(6):3193-3201.
- [5] LI S, HU J Y. Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline; effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms[J]. J Hazard Mater, 2016, 318(15):134-144.
- [6] YAN W, YAN L, JING C Y. Impact of doped metals on urea-derived g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of antibiotics: structure, photoactivity and degradation mechanisms[J]. Appl Catal B: Environ, 2019, 244(5):475-485.
- [7] IAKOVIDES I C, MICHAEL-KORDATOU I, MOREIRA N F F, et al. Continuous ozonation of urban wastewater; removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity[J]. Water Res, 2019, 159:333-347.
- [8] AHMAD H, KAMARUDIN S K, MINGGU L J, et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: a review[J]. Renew Sustainable Energy Rev, 2015, 43:599-610.
- [9] HE W J, SUN Y J, JIANG G M, et al. Defective Bi₄MoO₉/Bi metal Core/Shell heterostructure: enhanced visible light photocatalysis and reaction mechanism[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 239:619-627.
- [10] DONG F, ZHAO Z W, SUN Y J, et al. An advanced semimetal-organic Bi spheres g-C₃N₄ nanohybrid with SPR-enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(20):12432-12440.
- [11] QU L L, LUO Z J, TANG C. One step synthesis of Bi@Bi₂O₃@carboxylate-rich carbon spheres with enhanced photocatalytic performance[J]. Mater Res Bull, 2013, 48(11):4601-4605.
- [12] ZHANG Y F, ZHU G Q, HOJAMBERDIEV M, et al. Synergistic effect of oxygen vacancy and nitrogen doping on enhancing the photocatalytic activity of Bi₂O₂CO₃ nanosheets with exposed {001} facets for the degradation of organic pollutants[J]. Appl Surf Sci, 2016, 371:231-241.
- [13] LIU Y Y, WANG Z Y, HUANG B B, et al. Preparation, electronic structure, and photocatalytic properties of Bi₂O₂CO₃ nanosheet[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257(1):172-175.

- [14] CEN W L, XIONG T, TANG C Y, et al. Effects of morphology and crystallinity on the photocatalytic activity of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nano/Microstructures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(39):15002-15011.
- [15] AI Z H, HO W K, LEE S C, et al. Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(11):4143-4150.
- [16] NYHOLM R, BERNDTSSON A, MARTENSSON N. Core level binding energies for the elements Hf to Bi ($Z = 72-83$) [J]. *J Phys C:Solid St Phys*, 1980, 13:L1091-L1096.
- [17] LI Y Y, DANG L Y, HAN L F, et al. Iodine-sensitized $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ photocatalyst with enhanced photocatalytic activity on degradation of phenol[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2013, 379(15):146-151.
- [18] ZHOU Y G, ZHANG Y F, LIN M S, et al. Monolayered Bi_2WO_6 nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis[J]. *Nat Commun*, 2015, 6:8340-8347.
- [19] DONG F, LI Q Y, SUN Y J, et al. Noble metal-like behavior of plasmonic Bi particles as a cocatalyst deposited on $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ microspheres for efficient visible light photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2014, 4:4341-4350.
- [20] MCMAHON J M, SCHATZ G C, GRAY S K. Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15:5415-5423.
- [21] WANG Z, JIANG C L, HUANG R, et al. Investigation of optical and photocatalytic properties of bismuth nanospheres prepared by a facile thermolysis method[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(2):1155-1160.

Preparation of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-Bi-TiO}_2$ Composite Nanofibers and Its Photocatalytic Degradation of Antibiotics

ZHANG Chun-Hua, ZHAO Xiao-Bo^{*}, LI Yue-Jun, SUN Da-Wei
(College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China)

Abstract The heterojunction type Bi-TiO_2 , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-Bi-TiO}_2$ composite nanofibers were synthesized *via* a facile one-step solvothermal method, using electrospun TiO_2 nanofibers as the substrate and glucose as reducing agent, in acidic or alkaline environments. The obtained materials were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by photodegradation of lomefloxacin, ciprofloxacin and norfloxacin as the target pollutants, under simulated sunlight irradiation, and the degradation reaction mechanism was explored. The results show that $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-Bi-TiO}_2$ photocatalyst exhibits the highest photocatalytic activity, with the degradation rate of norfloxacin, lomefloxacin and ciprofloxacin of 93.2%, 97.5% and 100%, respectively, under simulated sunlight irradiation for 60 min.

Keywords Composite nanofibers; Plasma resonance effect; Antibiotic drugs; Photocatalysis

Received 2020-07-06; Accepted 2020-08-21

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21573003) and Jilin Province Education Department "13th Five-Year Plan" Science and Technology Research Project (No. 201638)