

功能材料

g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料制备及其可见光催化性能

赵西连, 卜鑫焱, 范 辉, 许胜华, 樊宇顺, 陈丛瑾*

(广西大学 化学化工学院, 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 以三聚氰胺、二水合钼酸钠和五水合硝酸铋为原料, 采用溶剂热法制备了 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ 前驱体, 然后通过共沉淀法将 Ag₃PO₄ 纳米粒子负载在前驱体上, 得到 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料。以盐酸四环素 (TC) 为目标降解物, 分析复合材料光催化活性。通过 XRD、FTIR、XPS、SEM、UV-Vis DRS 对复合材料进行了表征。结果表明, g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间形成了异质结结构, 促进光生电子-空穴对的有效分离。在可见光照射下, 30 mg g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料在 50 min 内对 40 mL 质量浓度 10 mg/L 的 TC 溶液的降解率达到 93%。降解速率常数为 0.046 min⁻¹, 分别为 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 的 25.6、3.9 和 1.5 倍。复合材料对 TC 进行降解循环利用 4 次后, 对 TC 的降解率为 71%, 说明复合材料具有较好的稳定性。自由基捕获实验结果表明, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料光催化降解 TC 的主要活性物种为 •OH 和 •O₂⁻。

关键词: 光催化; 盐酸四环素; 降解; 复合材料; g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄; 功能材料

中图分类号: X703; TQ426; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0533-08

Preparation of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite and its visible light catalytic performance

ZHAO Xilian, BU Xinyan, FAN Hui, XU Shenghua, FAN Yushun, CHEN Congjin*

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ precursor was prepared by solvothermal method with melamine, sodium molybdate dihydrate and bismuth nitrate pentahydrate as raw materials, then loaded Ag₃PO₄ nanoparticles by coprecipitation method to obtain g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite. Its photocatalytic activity of tetracycline hydrochloride (TC) was analyzed. The composite was characterized by XRD, FTIR, XPS, SEM and UV-Vis DRS. The results showed that heterojunction structures were formed between g-C₃N₄, Bi₂MoO₆ and Ag₃PO₄, which promoted the effective separation of photoelectron-hole pairs. The degradation rate of 30 mg g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite to 40 mL 10 mg/L TC reached 93% within 50 min under visible light irradiation. The corresponding rate constant was 0.046 min⁻¹, which was higher than g-C₃N₄, Bi₂MoO₆ and Ag₃PO₄ with 25.6 times, 3.9 times and 1.5 times, respectively. The degradation rate of TC was 71% after four cycles of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄, indicating that g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite had better stability. The experimental result of free radical capture suggested that the main active species in the process of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite for TC degradation were •OH and •O₂⁻.

Key words: photocatalysis; tetracycline hydrochloride; degradation; composites; g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄; functional materials

盐酸四环素 (TC) 是最早发现的广谱抗生素。 由于现在 TC 被广泛应用于家畜饲养, 使得部分 TC

收稿日期: 2021-08-01; 定用日期: 2021-12-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210775

基金项目: 国家自然科学基金 (31660183); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室开放基金 (2020k003)

作者简介: 赵西连 (1997—), 女, 硕士生。联系人: 陈丛瑾 (1970—), 女, 教授, E-mail: gdxccj@163.com。

被排放到环境中,进而产生耐抗生素的病菌,对生态系统和人类健康带来危害^[1-2]。TC 浓度较低时传统的去除方法,如吸附法,只能将其从废水中转移到固体吸附剂上,难以将其彻底除去^[3-4]。半导体光催化技术是一种高效去除水中污染物的技术,其光催化过程可以简单概括为半导体材料受光激发后产生电子-空穴对,电子和空穴分别迁移到半导体表面,与电子供体和受体发生氧化还原反应^[5]。但是单一半导体催化剂存在太阳光利用效率低和光生电子-空穴对复合率高等问题,严重制约了光催化技术在实际中的应用^[5-6]。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2MoO_6 都是窄带隙半导体,具有可见光吸收能力强、无毒、高化学稳定性等优点,成为光催化领域的研究热点,但是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 较低的导电率和 Bi_2MoO_6 较高的光生载流子复合效率抑制了两者的光催化活性^[7-8]。对于常见半导体来说,形成异质结是最有效的提高其光催化降解能力的方法之一^[9]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (-1.22 eV) 具有比 Bi_2MoO_6 (-0.38 eV) 更负的导带,而 Bi_2MoO_6 (2.34 eV) 具有比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (1.57 eV) 更正的价带。从理论上来说, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2MoO_6 可以形成异质结^[10]。ZHEN 等^[11] 制备了 S 型的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结,研究指出,对于 S 型的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2MoO_6 之间形成内建电场,能促进电子和空穴的有效分离。除了构建异质结外,引入助催化剂也是很好的提升光催化能力的方法,常见的助催化剂有 Pt、Pd、Ag 等^[12]。但是这些贵金属的价格比较昂贵,因此,科研人员主要采用以下两种策略来满足实际应用的需要:一种是采用非金属材料如石墨烯或者活性炭等代替贵金属^[13],本课题组前期采用活性炭作为助催化剂,提高了光生载流子分离效率的同时还提供了更多活性位点^[14];另外一种策略为降低贵金属的含量,采用含贵金属的金属氧化物或者硫化物来代替,如 Ag_3PO_4 和 MoS_2 ^[15-17]。 Ag_3PO_4 作为常见的半导体催化剂,光催化能力强并且量子产率高,但是又由于自身光化学稳定性差,在缺乏合适的电子清除剂时容易还原成银单质而限制了其应用^[18]。为了获得更好的光催化性能,本研究将构建异质结和引入助催化剂两种方法结合起来制备复合光催化剂。目前,鲜见将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2MoO_6 和 Ag_3PO_4 复合制得复合材料的报道。

本研究先通过溶剂热法制备得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 前驱体,再通过共沉淀法将 Ag_3PO_4 负载在前驱体上,合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合物并进行表征,其活性和稳定性通过降解 TC 来进行评估,最后根据降解 TC 的活性物种和 TC 降解的中间产物提出了在可见光下降解 TC 的可能机理和降解路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、异丙醇 (IPA)、无水乙醇, AR, 广东光华科技有限公司; 盐酸四环素、二水合钼酸钠、磷酸氢二钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 对苯醌 (BQ, 质量分数 97%)、三聚氰胺 (质量分数 99%), 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 乙二醇, AR, 成都金山化学试剂有限公司; 五水合硝酸铋, AR, 天津市大茂化学试剂厂。

SU8220 型扫描电子显微镜, 牛津能谱公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; UV-2600 型紫外-可见漫反射光谱仪, 上海天美仪器有限公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Carl Zeiss 公司; ORBITRAP ELITE 型组合式质谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 方法

1.2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 10 g 三聚氰胺置于坩埚中, 带盖在马弗炉中处理, 以 5 °C/min 的升温速度升至 550 °C, 恒温 4 h, 降温至室温后取出, 研磨称重, 获得约 5.1 g $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末样品。

1.2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的制备

称取 0.2289 g (0.0024 mol) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 溶于 20 mL 无水乙醇中, 搅拌下超声 30 min; 同时, 另一烧杯中分别称取 0.8433 g (0.0017 mol) 五水合硝酸铋和 0.2103 g (0.0008 mol) 二水合钼酸钠, 加入 10 mL 乙二醇, 搅拌 30 min, 然后将其倒入上述装有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的烧杯中, 搅拌 1 h, 转入 50 mL 高压反应釜中, 置于烘箱中 160 °C 下恒温 12 h。降至室温后取出, 离心洗涤, 60 °C 烘干, 获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 样品。 Bi_2MoO_6 的制备过程如上, 不添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的制备

称取 0.2667 g $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 溶于 30 mL 去离子水中, 超声 30 min, 加入 0.2378 g (0.0013 mol) 硝酸银, 搅拌 2 h。称取 0.1704 g (0.0014 mol) 磷酸氢二钠溶于 10 mL 去离子水中, 将其滴加到上述混合液中, 避光搅拌 4 h, 转入 40 mL 离心管, 离心洗涤, 60 °C 烘干, 获得黄色粉末状的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 样品; Ag_3PO_4 的制备过程同上, 不加入 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$; 按照同样比例制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂, 步骤同上, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 换成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 按照制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的比例将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2MoO_6 和 Ag_3PO_4 混合在一起, 得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4+\text{Bi}_2\text{MoO}_6+\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 混合物。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 采用原位 X 射线衍射仪探测样品晶型, 室温下, Cu 靶, 加速电压 40 kV, 扫描范围 10°~80°; XPS 测试: 采用 X 射线光电子能谱仪探测样品元素价态, Al 靶 K_α 激发, 能量 150 eV; SEM 测试: 采用扫描电子显微镜测试样品表面形貌; FTIR 测试: 采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 FTIR 测试。

1.4 光催化降解实验

称取 30 mg 样品放入 40 mL TC 水溶液(10 mg/L)中, 在黑暗中搅拌 30 min, 使溶液达到吸附平衡。然后, 在 500 W 模拟太阳光照射下开始降解。每 10 min 收集 2 mL 溶液并用 0.22 μm 滤膜过滤, 滤液用紫外-可见分光光度计在 TC 最大吸收波长(357 nm)处测定 TC 的吸光度。TC 的降解率按下式进行计算。

$$\eta/\%=(1-\rho_t/\rho_0)\times 100$$

式中: η 为 TC 的降解率, %; ρ_t 为 TC 在光照射 t 时的质量浓度, mg/L; ρ_0 为 TC 的初始质量浓度, mg/L。

将降解后的 TC 溶液置于 40 mL 离心管中, 4000 r/min 下离心 5 min, 倒掉上清液, 分别用水和乙醇洗涤 3 次, 将洗涤后的光催化剂置于 60 °C 烘箱干燥, 得到回收的光催化剂, 并将其用于下一次光催化实验。

1.5 光催化降解 TC 可能机制分析方法

活性物种分析: 分别添加 2 mmol/L BQ、IPA 和 EDTA-2Na 到上述光催化降解 TC 的体系中, 用于捕获反应体系中的超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和空穴 (h^+), 探索 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料降解 TC 过程中主要活性物种的作用机制。UV-Vis DRS 测试: 采用紫外-可见漫反射光谱仪探测样品光吸收性能, 扫描范围 200~800 nm。UPLC-MS 测试: 探测 TC 降解产物, 扫描范围为 $m/z=50\sim 400$, 操作温度 180 °C, 干燥气流速 0.2 L/min, 喷雾器电压和压力分别为 3000 V 和 40 kPa。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

2.1.1 XRD 分析

不同催化剂的 XRD 谱如图 1 所示。

对于纯 Ag₃PO₄, 较明显的特征峰分别位于 20.88°、29.69°、33.29°、36.58°、52.69°、55.02°、57.24°、61.64° 和 71.89° 处, 分别对应 Ag₃PO₄ 的 (110)、(220)、(210)、(211)、(222)、(320)、(321)、(400) 和 (421) 晶面, 与立方晶系 Ag₃PO₄ 的标准卡片 (PDF#06-0505) 对应^[19]。而纯 Bi₂MoO₆ 的主

要特征衍射峰分别位于 28.25°、32.61°、47.15° 和 55.55°, 分别对应 Bi₂MoO₆ 的 (131)、(200)、(260) 和 (331) 面, 与斜晶方 Bi₂MoO₆ 的标准卡片 (PDF#71-2086) 一致^[20]。在 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 XRD 图中, 可以清晰地看到 Ag₃PO₄ 和 Bi₂MoO₆ 的特征峰, 并且特征峰的位置没有发生变化, 说明复合材料的形成没有破坏 Ag₃PO₄ 和 Bi₂MoO₆ 的晶格结构^[21]。复合材料 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 XRD 图中没有出现 g-C₃N₄ 的衍射峰, 可能是由于 g-C₃N₄ 结晶度不高, 并且在复合物的表面分布比较分散, 这与文献^[22]报道一致。

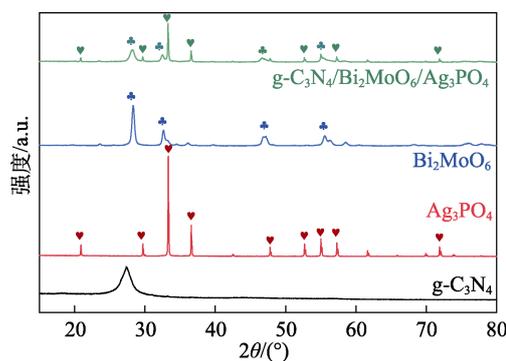


图1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

2.1.2 FTIR 分析

图 2 为不同催化剂的 FTIR 图。在 g-C₃N₄ 的 FTIR 图中, 位于 3600~2800 cm⁻¹ 处的宽峰是 N—H 的伸缩振动峰, 1628 和 1238 cm⁻¹ 处分别为 C=N 和 C—N 的伸缩振动峰, 803 cm⁻¹ 属于 g-C₃N₄ 内部三嗪结构的伸缩振动峰^[22-23]。

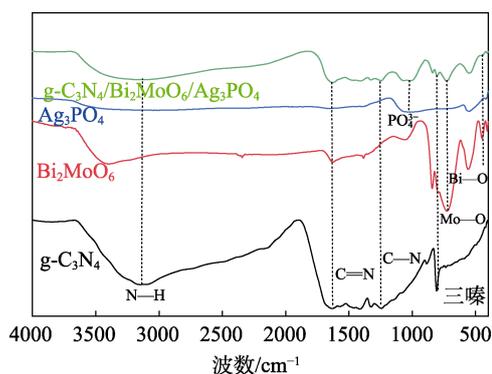


图2 不同催化剂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of different catalysts

纯 Bi₂MoO₆ 在 839、738 和 439 cm⁻¹ 处分别出现 Mo—O 的伸缩振动、Mo—O 的弯曲振动和 Bi—O 的伸缩振动峰^[24], 3300~3500 和 1400 cm⁻¹ 处为样品表面吸附水分子的特征峰, 2400 cm⁻¹ 处较弱的峰为空气中 CO₂ 的不对称伸缩振动峰^[25]。Ag₃PO₄ 在

1025 和 535 cm^{-1} 处出现 P—O—P 的不对称伸缩振动以及 O=P—O 的弯曲振动峰^[25]。在 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 FTIR 图谱中观察到, Bi₂MoO₆ (1025 cm^{-1}) 和 Ag₃PO₄ (535 cm^{-1}) 的峰有轻微红移, 这可能是由于 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间形成异质结, 使得彼此之间形成电子耦合作用导致^[10]。g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 的主要特征峰的存在表明, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料的成功制备。

2.1.3 SEM 表征

图 3 为制备催化剂的 SEM 图。

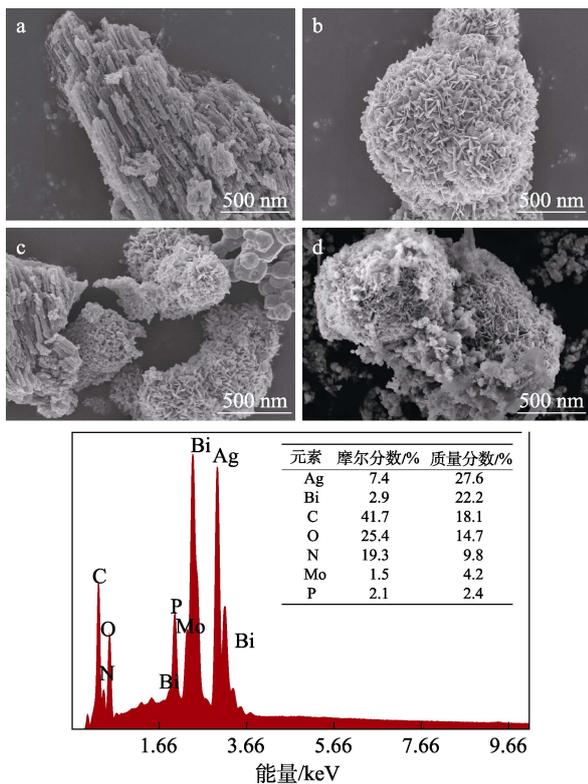


图 3 g-C₃N₄ (a)、Bi₂MoO₆ (b)、g-C₃N₄+Bi₂MoO₆+Ag₃PO₄ (c) 及 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料 (d) 的 SEM 图; g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 EDS 图 (e)
Fig. 3 SEM images of g-C₃N₄ (a), Bi₂MoO₆ (b), g-C₃N₄+Bi₂MoO₆+Ag₃PO₄ (c) and g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite (d); EDS spectrum (e) of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite

从图 3a 可见, g-C₃N₄ 呈现层状堆积结构。Bi₂MoO₆ 为绣花球状结构 (图 3b), 可为反应提供更多的活性位点。图 3c 为混合催化剂 g-C₃N₄+Bi₂MoO₆+Ag₃PO₄ 的 SEM 图, 可以看出样品比较分散, g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间关联少, 而在 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 SEM 图中 (图 3d), g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间紧密相连, 为 3 个半导体材料之间形成异质结提供了前提条件^[26]。从图 3e 观察到, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 中存在 N、Bi、Ag、P、Mo、C 和 O 元素, 其中 P、O、Ag 的

信号峰源于 Ag₃PO₄ 的存在, Bi 和 Mo 的信号峰源于 Bi₂MoO₆, C 和 N 源于 g-C₃N₄, 说明所制备的复合材料中存在着 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄, 这与 FTIR 与 XRD 的分析结果一致。

2.1.4 XPS 分析

图 4 为 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 XPS 全谱图和 Ag 3d、Bi 4f、C 1s、Mo 3d、N 1s、O 1s、P 2p 的高分辨 XPS 图谱。由图 4a (XPS 全谱图) 可知, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 由 Ag、Bi、C、Mo、N、O 和 P 组成。图 4b 中出现了 367.6 和 373.6 eV 两个特征峰, 分别对应 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2}, 表明 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 中 Ag 以 Ag⁺ 的形式存在^[21]。图 4c Bi 4f 的高分辨率 XPS 图分为 4 个峰。其中, 158.4 和 163.6 eV 两个峰分别对应 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 说明样品中 Bi 以 Bi³⁺ 的形式存在^[27], 而另外两个峰归属于 g-C₃N₄ 和 Bi₂MoO₆ 之间形成的 Bi—O—C^[20]。在图 4d 中, 位于 284.2 eV 处的峰归属于 g-C₃N₄ 中以 sp² 杂化的 C=C, 而位于 287.8 eV 处的特征峰归属于 N—C=N^[27]。图 4e 为 Mo 3d 的高分辨率 XPS 图, 位于 231.6 和 234.7 eV 的两个峰分别对应 Bi₂MoO₆ 中 Mo⁶⁺ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}^[28-29], 而 232.2 和 235.7 eV 处的峰归属于 g-C₃N₄ 和 Bi₂MoO₆ 之间形成的 Mo—O—C。图 4f 中将 N 1s 分为两个峰, 398.5 eV 处峰归属于芳香环中以 sp² 杂化的 N(C—N=C), 而 400.9 eV 处归属于氨基 N(C—NH)^[27]。图 4g 中, O 1s 在 529.8 eV 处的峰归属于 Bi₂MoO₆ 表面的 Bi—O, 530.8 eV 处峰归属于 Mo—O, 而 532.4 eV 处峰可能归属于复合材料表面吸收的氧或者是羟基中的氧^[27]。图 4h 为 P 2p 的高分辨率 XPS 图。图 4h 中出现一个结合能为 132.6 eV 的峰, 归属于 PO₄³⁻ 中的磷^[30]。Bi 4f 和 Mo 3d 中 Bi—O—C 和 Mo—O—C 的存在进一步证实了材料之间形成了电子耦合作用^[10]。综合上述结果, 证明 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料是形成异质结而不是单一物理混合。

2.2 光催化性能评价

图 5 为不同催化剂光催化降解 TC 的实验结果, 通过测量可见光下不同催化剂光催化降解 TC 的效率来考察材料的光催化降解能力。

开灯进行光催化反应前, 所有反应先避光搅拌 30 min, 使其达到吸附平衡。在可见光照射 50 min 后, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 光催化降解 TC 的降解率达到 93% (包含避光), 说明 Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 引入后, g-C₃N₄ 对 TC 的光催化降解效果明显增强, 高于 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ 和 g-C₃N₄/Ag₃PO₄ 催化剂。这是由于 Bi₂MoO₆ 的绣花球状结构为反应增加了活性位点, 同时 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间异质结的形成, 降低了光生电子-空穴对的复合, 提高了光催

化性能。混合催化剂 g-C₃N₄+Bi₂MoO₆+Ag₃PO₄ 对 TC 的降解率为 58%，远远低于复合材料 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄，说明 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间构建异质结形成复合材料而不是单一混合。为了进一步了解反应的动力学，对 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 降解 TC 的过程进行了动力学模拟，如图 6

所示。由图 6 可知，g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的 $-\ln(\rho_t/\rho_0)$ 与时间 t 呈线性关系，说明催化剂降解 TC 的过程符合拟一级动力学模型。g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的反应动力学速率常数 (k , 0.046 min⁻¹) 分别是 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 的 25.6、3.9 和 1.5 倍。证实 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料具有较高催化性能。

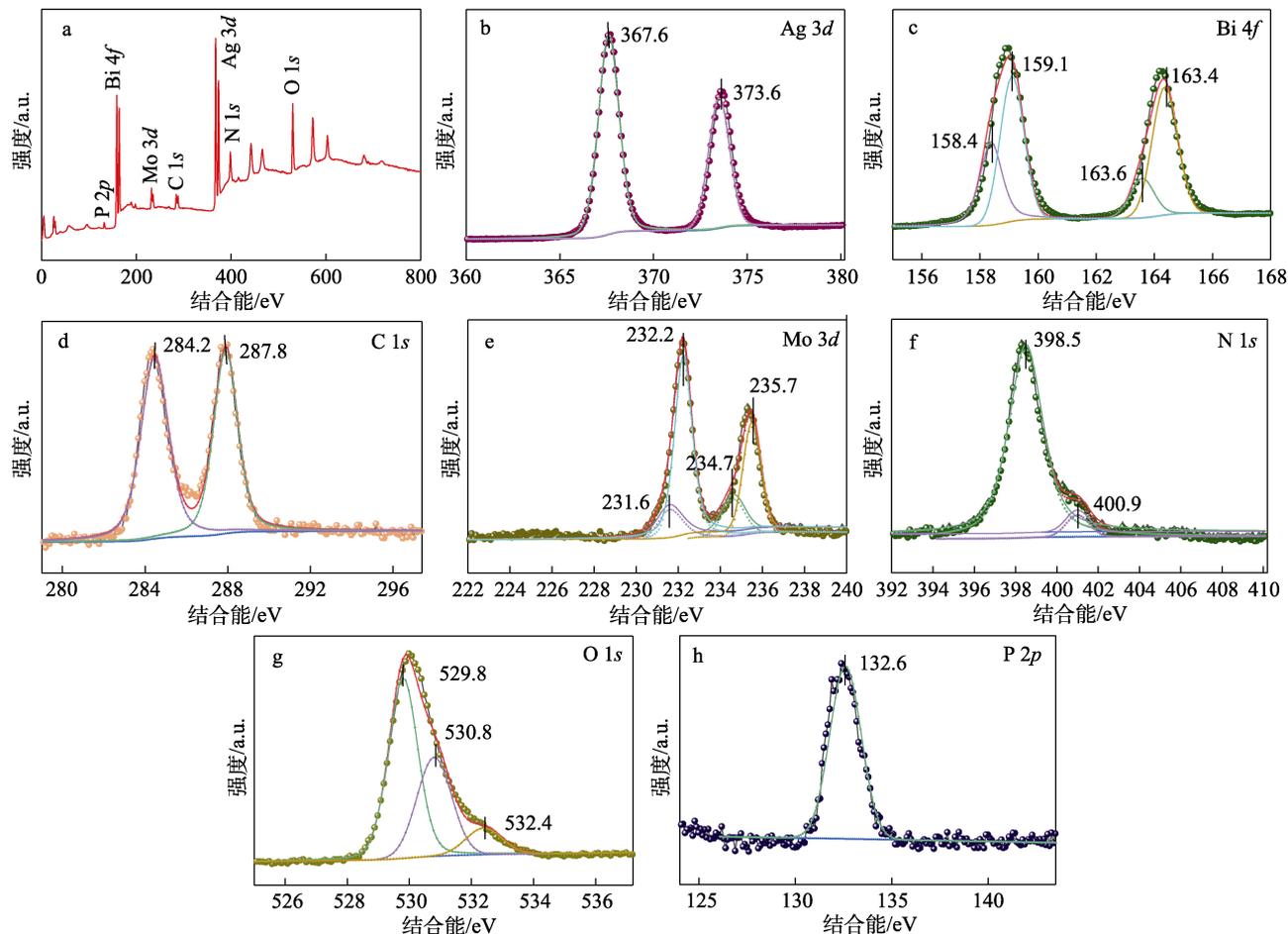


图 4 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite

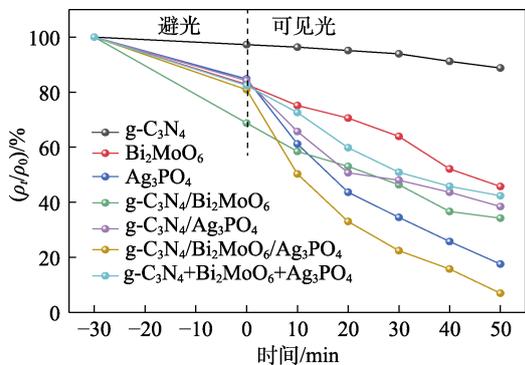


图 5 不同催化剂对 TC 的降解效果
Fig. 5 Degradation of TC by different catalysts

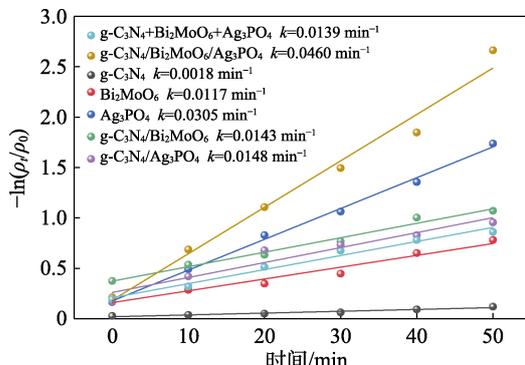


图 6 不同催化剂降解 TC 的动力学曲线
Fig. 6 Kinetic curves of degradation of TC by different catalysts

为进一步探讨 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的循环利用性，将 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 和 Ag₃PO₄ 进行

了 4 次循环降解 TC 的实验，结果如图 7 所示。由图 7 可知，Ag₃PO₄ 循环利用 4 次后对 TC 的降解率

显示出明显的下降趋势。g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 在循环利用 4 次后对 TC 的降解率为 71%，而 Ag₃PO₄ 循环利用 4 次后对 TC 的降解率降为 15.7%，说明 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 具有比 Ag₃PO₄ 更好的稳定性。

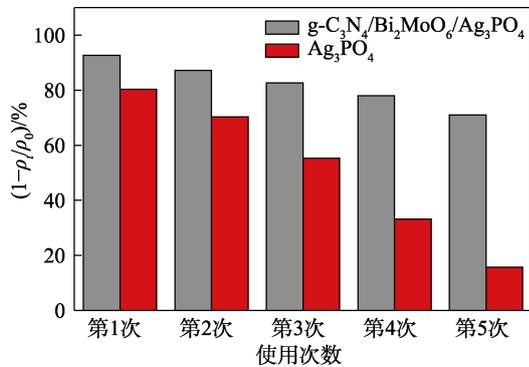


图 7 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料和 Ag₃PO₄ 的循环利用性能

Fig. 7 Cycle-stability of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite and Ag₃PO₄

2.3 UV-Vis DRS 表征

为了分析复合催化剂的光学吸收情况，采用 UV-Vis DRS 对 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆、Ag₃PO₄ 和 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 进行测试，结果如图 8 所示。

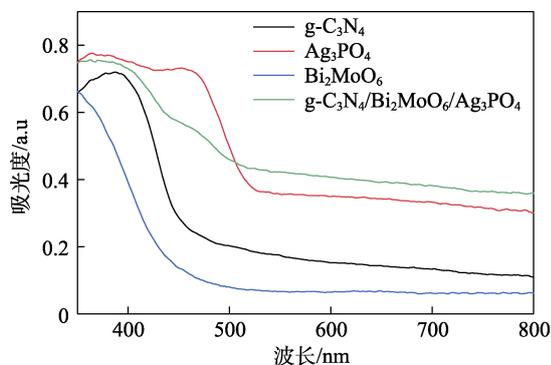


图 8 不同催化剂的 UV-Vis 吸收谱图

Fig. 8 UV-Vis absorbance spectra of different catalysts

由图 8 可知，所有催化剂都具有可见光吸收能力，纯 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 的光吸收边缘分别在 450、475 和 520 nm 左右，而 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的吸收边缘在约 510 nm，相比于 g-C₃N₄ 和 Bi₂MoO₆ 有明显红移。并且 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 具有比 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 3 个材料更大的吸收强度，说明材料复合后能吸收更多的可见光光子，从而增强可见光催化性能^[31-32]。根据 Kubelka-Munk 法来计算样品的禁带宽度^[25,32]，结果如图 9 所示。g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 的禁带宽度 (2.51 eV) 比 g-C₃N₄ (2.63 eV)、Bi₂MoO₆ (2.75 eV) 小，说明 Ag₃PO₄、g-C₃N₄ 和 Bi₂MoO₆ 复合后，g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 对可见光的吸收效率提高，

光生电子-空穴对的产生速率加快^[33]。

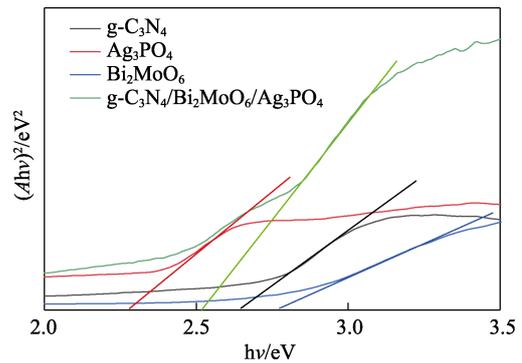


图 9 不同催化剂的带隙谱图

Fig. 9 Band gap energy spectra of different catalysts

2.4 活性物种捕捉实验

为了进一步探索 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 催化降解 TC 反应体系中的主要活性物质，在反应体系中添加了不同的捕获剂^[17]，结果如图 10 所示。

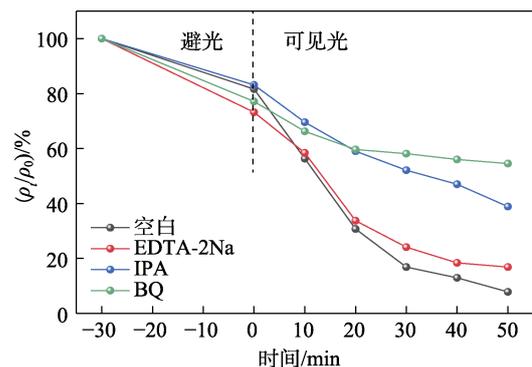


图 10 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料的自由基捕捉实验

Fig. 10 Trapping experiment of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ composite

由图 10 可知，在加入 EDTA-2Na 后，g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料对 TC 的降解率并没有较大改变，说明在降解 TC 过程中，h⁺ 几乎没有起作用；而加入 IPA 和 BQ 后，TC 的降解率分别减小到 61.2% 和 45.5%，证明加入 IPA 和 BQ 后，·OH 和·O₂⁻ 被捕获，导致 TC 的降解受到影响，说明在 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 降解 TC 的过程中，·OH 和·O₂⁻ 起主要作用。

2.5 光催化机理讨论

基于以上分析，提出了一种可见光照射下 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 降解 TC 的可能机理，如图 11 所示。

在可见光照射下，g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 中的 Bi₂MoO₆、g-C₃N₄ 和 Ag₃PO₄ 均被激发产生电子-空穴对，由于电子和空穴之间的静电吸引^[25]，Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 导带 (CB) 上的电子转移到 g-C₃N₄ 价带 (VB) 上，并与 g-C₃N₄ 价带上的空穴发生有效复

合, 导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带上富集电子而 Bi_2MoO_6 和 Ag_3PO_4 价带上富集空穴, 导致光生电子-空穴对在空间上的分离。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带上富集的电子与水中溶解的 O_2 反应生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 直接与 TC 发生氧化还原反应, 而 Bi_2MoO_6 和 Ag_3PO_4 价带上累积的空穴与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 降解催化剂表面的 TC 分子, 生成 CO_2 和 H_2O 等小分子。综上所述, 制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料增加了光生电子空穴对的分离, 使得更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生并且参与了 TC 的降解, 大大提高了催化剂的光催化降解效果。

2.6 TC 降解可能的路径探讨

采用组合式质谱仪 UPLC-MS 对复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化降解 TC 过程中的产物进行分析, 提出 TC 降解过程中可能存在的一些中间体, 并根据这些中间体提出了降解 TC 可能的路径图, 如图 12 所示。

首先, 溶液中的 TC 分子失去 Cl^- 形成质子化的 TC (TC-H^+ , $m/Z=445$), 两个环中的共轭双键被打

开 ($m/Z=481$); 随后, 季铵基上的甲基脱离 ($m/Z=453$)。随着反应时间的延长, 还检测到其他低 m/Z 值的峰, 表明 TC 降解过程中产生的中间体将会被矿化氧化成小分子 ($m/Z=274$ 、162 和 136), 最终被降解为 NH_4^+ 、 CO_2 和 H_2O 等。

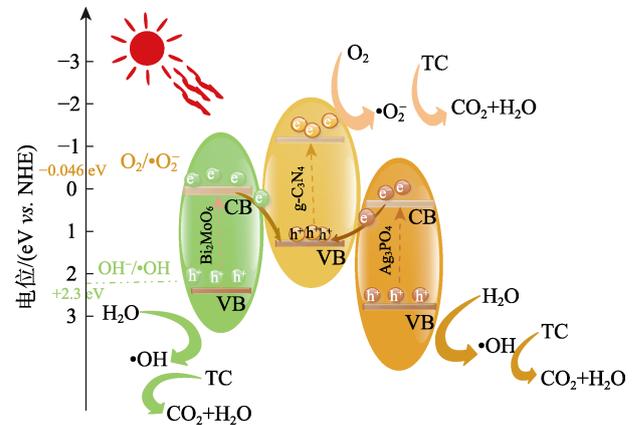


图 11 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料光催化降解 TC 的可能机理示意图

Fig. 11 Possible mechanism of photocatalytic degradation of TC by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composite

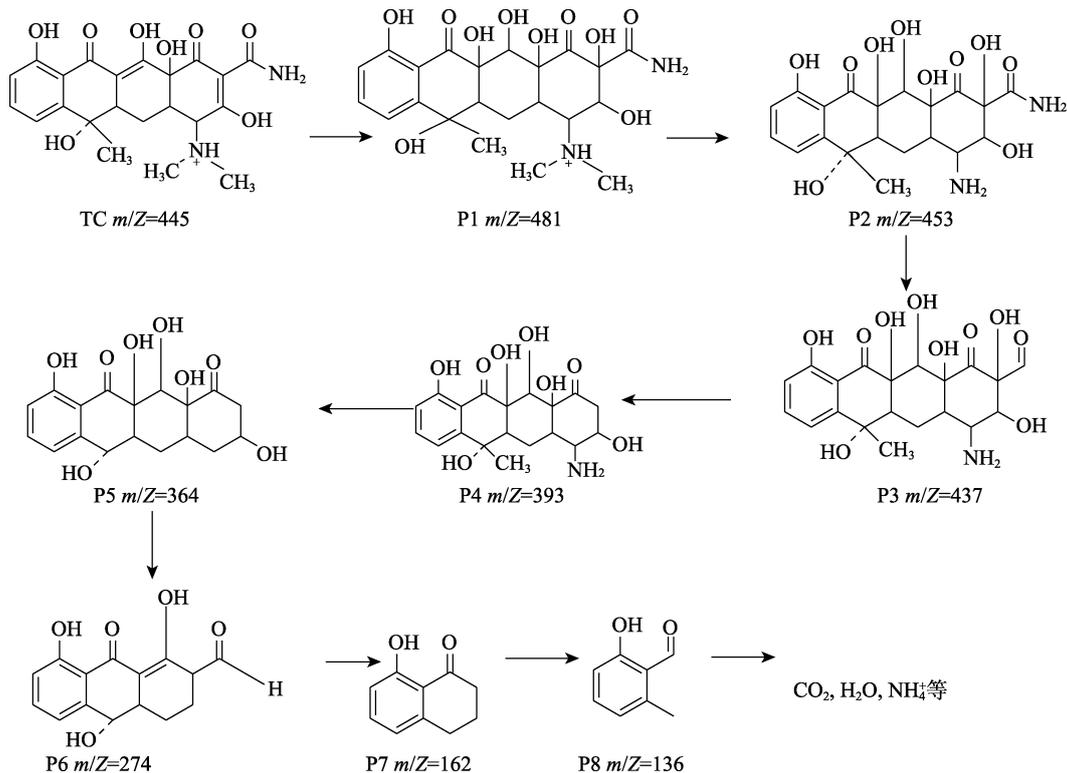


图 12 TC 可能的的光催化降解途径

Fig. 12 Possible photodegradation pathways of TC

3 结论

(1) 采用共沉淀法将 Ag_3PO_4 负载在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 前驱体上, 制备了一种复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。

(2) 与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2MoO_6 和 Ag_3PO_4 相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 表现出更高的光催化性能。30 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 在可见光照射 50 min 后, 对 40 mL 初始质量浓度为 10 mg/L TC 的降解率达到 93%, 并且在循环利用 4 次后表现出比纯

Ag₃PO₄ 更好的稳定性。

(3) 在 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 复合材料降解 TC 体系中, •OH 和•O₂起主要作用。

(4) g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Ag₃PO₄ 光催化活性高主要归因于 g-C₃N₄、Bi₂MoO₆ 和 Ag₃PO₄ 之间形成异质结, 促进了光生电子和空穴的有效分离。

参考文献:

- GOMEZPACHECO C V, SANCHEZPOLO M, RIVERA J, *et al.* Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 178: 115-121.
- CETECIOGLU Z, LNCE B, GROS M, *et al.* Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions[J]. *Water Research*, 2011, 47(9): 2959-2969.
- KUMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment—A review-Part I[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-434.
- HU M, MENG Q, WANG X, *et al.* Ti₃ self-doped mesoporous black TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ sheets heterojunctions as remarkable visible-light driven photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 226: 499-508.
- MARSCHALL R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(17): 2420-2440.
- MAO D J, DING S S, MENG L J, *et al.* One-pot microemulsion-mediated synthesis of Bi-rich Bi₄O₅Br₂ with controllable morphologies and excellent visible-light photocatalytic removal of pollutants[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 207: 153-165.
- IWASE A, YUN H N, ISHIGURO Y, *et al.* Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(29): 11054-11057.
- XIAO X P, WEI J H, YANG Y, *et al.* Photoreactivity and mechanism of g-C₃N₄ and Ag co-modified Bi₂WO₆ microsphere under visible light irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6): 3017-3023.
- LEEJ Y, JO W K. Heterojunction-based two-dimensional N-doped TiO₂/WO₃ composite architectures for photocatalytic treatment of hazardous organic vapor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314(15): 22-31.
- MENG Q Q (孟庆强). Preparation and study of Bi₂MoO₆ based photocatalyst[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2020.
- ZHEN Y Z, YANG C M, SHEN H D, *et al.* Photocatalytic performance and mechanism insights of a S-scheme g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterostructure in phenol degradation and hydrogen evolution reactions under visible light[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(45), 26278-26288.
- LEE S Y, JUNG N, SHIN D Y, *et al.* Self-healing Pd₃Au@Pt/C core-shell electrocatalysts with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 206: 666-674.
- TSANG C A, TOBIN J, JIN X, *et al.* BTZ-copolymer loaded graphene aerogel as new type green and metal-free visible light photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240: 50-63.
- BU X Y (卜鑫焱), HUANG Q L (黄权龙), ZHAO X L (赵西连), *et al.* Photocatalytic degradation of bisphenol A by WO₃/C/Ag₃PO₄ composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 496-503.
- ZHENG Z, MENG J, AO X G, *et al.* Few-layer MoS₂ nanosheets-deposited on Bi₂MoO₆ microspheres: A Z-scheme visible-light photocatalyst with enhanced activity[J]. *Catalysis Today*, 2018, 315: 67-78.
- MENG X Y, HAO M J, SHI J Z, *et al.* Novel visible light response Ag₃PO₄/TiP₂O₇ composite photocatalyst with low Ag consumption[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(3): 1047-1053.
- ZHANG H S, YU D, WANG W, *et al.* Multiple heterojunction system of Bi₂MoO₆/WO₃/Ag₃PO₄ with enhanced visible-light photocatalytic performance towards dye degradation[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(9): 1910-1919.
- ALHOKBANY N S, MOUSA R, MU N, *et al.* Fabrication of Z-scheme photocatalysts g-C₃N₄/Ag₃PO₄/chitosan for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 3864-3872.
- LI T F, WEI H R, JING H Z, *et al.* Mechanisms for highly-efficient mineralization of bisphenol A by heterostructured Ag₂WO₄/Ag₃PO₄ under simulated solar-light[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4177-4185.
- TIAN J, CHEN D, CHEN C, *et al.* Novel Z-Scheme g-C₃N₄/C@Bi₂MoO₆ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for beta-naphthol degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 183: 54-65.
- ZHU P F, CHEN Y H, DUAN M, *et al.* Construction and mechanism of a highly efficient and stable Z-scheme Ag₃PO₄/reduced graphene oxide/Bi₂MoO₆ visible-light photocatalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(15): 3818-3832.
- YU J G, WANG S H, LOW J X, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(39): 16883-16890.
- ZHU C Z, WANG Y T, JANG Z J, *et al.* CeO₂ nanocrystal-modified layered MoS₂/g-C₃N₄ as 0D/2D ternary composite for visible-light photocatalytic hydrogen evolution: Interfacial consecutive multi-step electron transfer and enhanced H₂O reactant adsorption[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118072.
- SUN Y Y, WU J, MA T J, *et al.* Synthesis of C@Bi₂MoO₆ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 141-150.
- LIU Y, YANY Z H, SONG P P, *et al.* Facile synthesis of Bi₂MoO₆/ZnSnO₃ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 561-570.
- XU Y S, ZHANG W D. Monodispersed Ag₃PO₄ nanocrystals loaded on the surface of spherical Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(4): 1094-1101.
- LI H P, LIU J Y, HOU W G, *et al.* Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 160: 89-97.
- DAN Y, WANG W F, PENG C, *et al.* Multiple heterojunction system of Bi₂MoO₆/WO₃/Ag₂WO₄ with enhanced visible-light photocatalytic performance towards dye degradation[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(9): 1910-1919.
- LI J Y, YU X, ZHU Y, *et al.* 3D-2D-3D BiOI/porous g-C₃N₄/graphene hydrogel composite photocatalyst with synergy of adsorption-photocatalysis in static and flow systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156778.
- SHEN K, GONDAL M A, SIDDIQUE R G, *et al.* Preparation of ternary Ag/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity driven by visible light[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(1): 78-84.
- LIU X W, XU J J, LI Z Y, *et al.* Adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of Ag₃PO₄/WO₃ composites: A discussion of the mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 22-33.
- LI Y F, JIN R X, FANG X, *et al.* *In situ* loading of Ag₂WO₄ on ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 219-228.
- HUANG Y C, FAN W J, LONG B, *et al.* Visible light Bi₂S₃/Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst for effective degradation of organic pollutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 68-76.