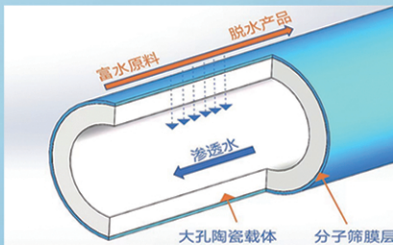
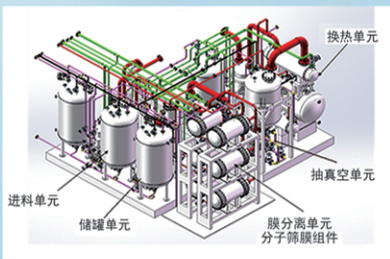




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



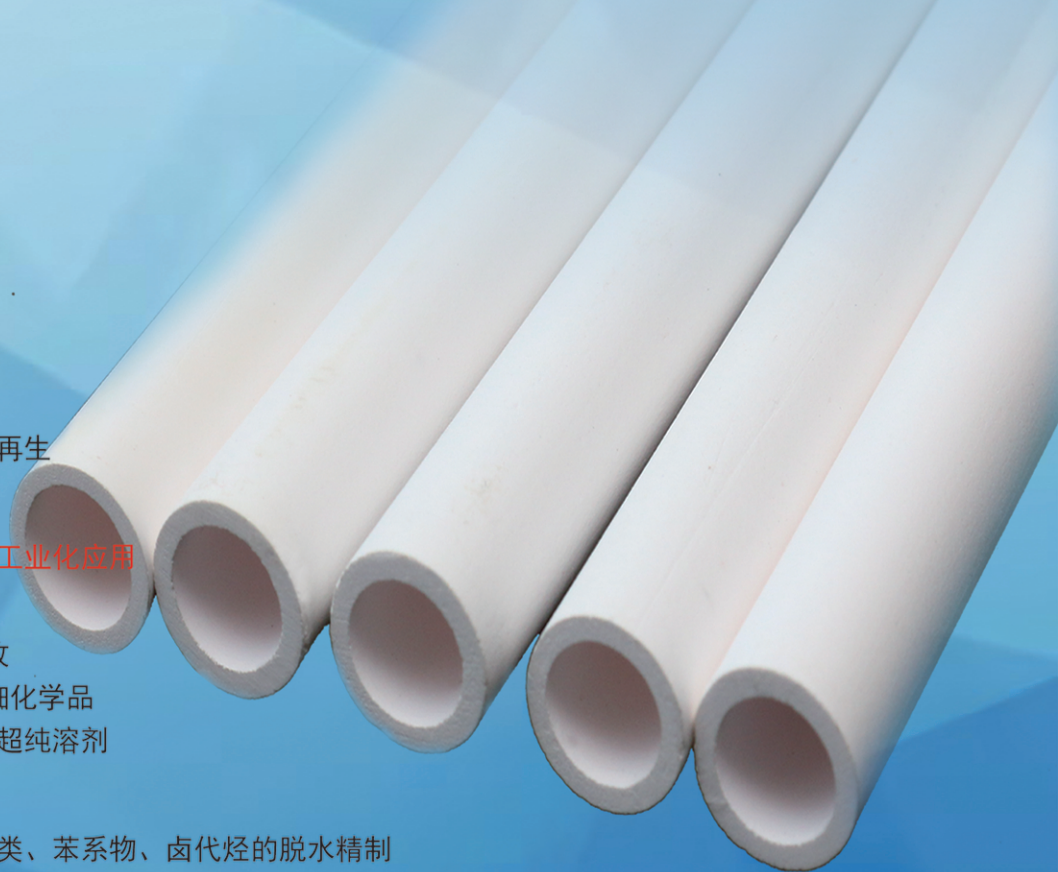
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ 复合材料催化降解盐酸四环素的性能

漆于辉¹, 王涛¹, 马雪娥¹, 常玥^{1,2,3*}, 查飞¹

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 生态功能高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以 g-C₃N₅、Bi(NO₃)₃·5H₂O 和草酸钠 (Na₂C₂O₄) 为原料, 通过水热和煅烧方法制备了 g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ (CN/BO) 复合材料, 利用 XRD、SEM、TEM、UV-Vis DRS、PL 和 EIS 对 CN/BO 进行了表征。在模拟自然光条件下, 测试了 CN/BO 对水中盐酸四环素 (TC) 的光催化降解性能, 考察了影响 TC 降解率的因素及 CN/BO 的底物普适性和循环使用性能, 并对 CN/BO 光催化降解 TC 的机理进行了推测。结果表明, CN/BO 光催化活性优于单一材料。50CN/BO (即 g-C₃N₅ 质量为复合材料质量的 50%) 具有最佳光催化活性, 在 30 mL TC 初始质量浓度为 20 mg/L、50CN/BO 加入量为 20 mg、模拟光照射时间 90 min 时, TC 降解率为 94.1%, 总有机碳 (TOC) 去除率为 72.5%; 光照 60 min, 其对罗丹明 B、孔雀石绿等 6 种常见水污染物的降解率在 81.0%~99.8% 之间; 溶液中 CO₃²⁻ 可降低 TC 的降解率, 而 S₂O₈²⁻ 则可提高 TC 的降解率; pH=6~12 时, 50CN/BO 光催化性能基本不变; 50CN/BO 重复使用 5 次仍保持较高的催化活性; 超氧自由基和空穴是 CN/BO 光催化降解 TC 反应的主要活性物种。β-Bi₂O₃ 与 g-C₃N₅ 之间形成的 S 型异质结提高了电荷分离和转移能力, 增加了 CN/BO 参与光降解反应的活性基团数目。

关键词: g-C₃N₅/β-Bi₂O₃; 复合材料; 光催化降解; 盐酸四环素; 水处理技术

中图分类号: X703; TB333; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0166-10

Photocatalytic performance of g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ composites on tetracycline hydrochloride degradation

QI Yuhui¹, WANG Tao¹, MA Xue'e¹, CHANG Yue^{1,2,3*}, ZHA Fei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Eco-functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Lanzhou 730070, Gansu, China; 3. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ (CN/BO) composites were prepared by hydrothermal and calcination method using g-C₃N₅, Bi(NO₃)₃·5H₂O and sodium oxalate (Na₂C₂O₄) as raw materials, and characterized by XRD, SEM, TEM, UV-Vis DRS, PL and EIS. The photocatalytic performance of CN/BO on tetracycline hydrochloride (TC) degradation in water under simulated natural light was evaluated. The influencing factors on the degradation rate of TC, the substrate universality and recycling performance of CN/BO were further analyzed, and the mechanism of CN/BO photocatalytic degradation on TC was speculated. The results indicated that CN/BO composites showed better photocatalytic activity than single material, with the 50CN/BO (That is, g-C₃N₅ mass fraction is 50%) displayed the best photocatalytic activity. Under the conditions of TC (30 mL) initial mass concentration 20 mg/L, 50CN/BO 20 mg and the illumination time 90 min, the degradation rate of TC was 94.1% and the total organic carbon (TOC) removal rate was 72.5%, while under illumination time 60 min, the degradation rate of six common water pollutants, such as Rhodamine B and malachite green, reached 81.0%~99.8%. CO₃²⁻ could reduce the degradation rate of TC, while S₂O₈²⁻ showed the opposite trend. 50CN/BO exhibited basically no photocatalytic performance change at pH=6~12, and still maintained high catalytic activity after repeated use for 5 times. Superoxide radicals

收稿日期: 2024-01-14; 定用日期: 2024-02-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240051

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21865031)

作者简介: 漆于辉 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1602349506@qq.com. 联系人: 常玥 (1970—), 女, 教授, E-mail: cy70@sina.com.

and holes were the main active species in CN/BO photocatalytic TC degradation. S-type heterojunction formed between β-Bi₂O₃ and g-C₃N₅ improved charge separation and transfer ability, and increased the number of active groups of CN/BO participated in the photodegradation reaction.

Key words: g-C₃N₅/β-Bi₂O₃; composites; photocatalytic degradation; tetracycline hydrochloride; water treatment technology

具有单斜 α 相、四方 β 相和立方 γ 相 3 种晶体结构的 Bi₂O₃, 属于一种窄带隙 (2.1~2.8 eV) 半导体, 被广泛用于光催化领域^[1-3]。尽管 β-Bi₂O₃ 光催化活性高于 α-或 γ-Bi₂O₃, 但仍然存在光生载流子的复合效率较高、量子效率低的缺点。为克服 β-Bi₂O₃ 上述弊端, 研究者提出了许多解决途径^[4-5], 其中, 将 β-Bi₂O₃ 与其他半导体耦合构建成异质结, 从而改善光生载流子分离效率是较为可行的方法之一。WANG 等^[6]采用简单的溶剂热法制备了纳米花状 β-Bi₂O₃/TiO₂ 复合材料, 通过在其中形成 II 型异质结来增强光催化性能, 从而提高光生载流子的分离效率并改善光催化性能, 对罗丹明 B (RhB) 的降解率可达 99.6%。XU 等^[7]采用水热法制备了具有层状交叉结构的 SiO₂ 纳米微球负载 β-Bi₂O₃/ZrO₂ 的一系列三元复合材料 (MSN/β-Bi₂O₃/ZrO₂), 在模拟太阳光降解抗生素的实验中, $n(\text{Bi}) : n(\text{Zr}) : n(\text{Si}) = 1.00 : 0.40 : 0.33$ 的 MSN/β-Bi₂O₃/ZrO₂ 光催化效果最佳, 光照 100 min 时左氧氟沙星、盐酸四环素 (TC)、土霉素的去除率分别为 92.7%、90.1%、91.2%, 且左氧氟沙星总有机碳 (TOC) 去除率为 60%。Z 型异质结 β-Bi₂O₃/ZrO₂ 较强的光催化活性及 SiO₂ 微球较高的吸附能力是 MSN/β-Bi₂O₃/ZrO₂ 光催化活性优于 β-Bi₂O₃ 的主要原因。薛文兴等^[8]通过热处理多级结构形貌的甲酸氧铋制备了具有可见光响应的 β-Bi₂O₃/BiO₂COOH 复合光催化材料, β-Bi₂O₃ 与 BiO₂COOH 形成 Z 型光催化结构, 具有更高的光生载流子分离效率, 在光降解 RhB 的实验中, β-Bi₂O₃/BiO₂COOH 的光降解速率分别为 β-Bi₂O₃、α-Bi₂O₃ 的 7.7、101.0 倍。光照 90 min 时 RhB 的矿化率可达 88%。可见, 将 β-Bi₂O₃ 与其他半导体耦合后, 降低了光生电子与空穴 (h⁺) 的复合效率, 光催化降解有机物的活性增强, 在光催化降解有机污染物方面具有很大潜力。

3D 多孔氮化碳 (g-C₃N₅) 为非金属石墨相有机聚合物半导体, 与 g-C₃N₄ 相比, 它既保持了后者的化学稳定、热稳定性优点, 又减小了带隙宽度 (2.2 eV), 带隙的减小不仅拓宽了对太阳光谱中可见光的吸收区域, 而且为还原 H⁺ 提供了更有利的热力学条件。相同条件下, g-C₃N₅ 产氢速率远高于 g-C₃N₄^[9]。LI 等^[10-11]以 3-氨基-1,2,4-三唑 (3-AT)

为原料, 采用煅烧法制备了片状 g-C₃N₅, 再用溶剂热法合成了两种 S 型异质结复合材料 Bi₂MoO₆/g-C₃N₅、Bi₂WO₆/g-C₃N₅。光降解实验结果表明, 上述复合材料在可见光下对 TC 和 Cr(VI) 均具有优异的光催化去除活性。S 型异质结的形成扩大了复合材料对可见光的吸收范围, 同时, 提高了光生载流子的分离效率, h⁺ 与光氧化还原产生的 •OH、•O₂⁻ 活性物种都参与光催化反应。LIU 等^[12]制备了 Z 型异质结 V₂O₅/g-C₃N₅ 用于高效光催化制氢, 可见光照射下产 H₂ 速率为 329.9 μmol/h, 是纯 g-C₃N₅ 产 H₂ 速率的 19.8 倍, 并在 420 nm 处表现出 7.21% 的表观量子效率。

本文拟通过水热-煅烧的方法来构建 g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ 异质结, 以 TC 为光降解研究对象, 考察 g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ 复合材料的光催化活性。旨在提高 β-Bi₂O₃ 在可见光下的光催化活性, 明确主要反应活性物种以及 g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ 光催化体系的载流子迁移机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-AT (C₂H₄N₄), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; Bi(NO₃)₃•5H₂O, 上海科昌精细化学品公司; 草酸钠 (Na₂C₂O₄), 天津市凯信化学工业有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵、无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司; TC, 上海源叶生物科技有限公司; 酸性品红 (AF)、结晶紫 (CV)、亚甲基蓝 (MB)、孔雀石绿 (MG)、甲基橙 (MO)、罗丹明 B (RhB)、硝酸钾 (KNO₃), 北京化学试剂厂; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、过硫酸钾 (K₂S₂O₈), 莱阳化工试剂厂; 抗坏血酸 (L-AA)、异丙醇 (IPA)、盐酸 (HCl, 质量分数为 37%)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钾 (K₂CO₃)、硫酸钾 (K₂S₂O₄), 天津市大茂化学试剂厂。所有试剂均为分析纯。去离子水, 自制。

UV-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; JEM-3500 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; UV-3600 Plus 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis)、RF-540 型荧光分光光度计、TOC-L 型总有机碳分析仪, 日本 Shimadzu 公司; ASAP 2020 HD88 型全自动静态化学吸附仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; PGSTAT 302N 型电化

学工作站, 瑞士 Metrohm 公司; UV-2355 型紫外-可见分光光度计, 上海仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 g-C₃N₅ 制备

将装有 3-AT (1.500 g) 的 20 mL 坩埚放置在马弗炉中, 以 5 °C/min 的升温速率加热到 500 °C 并保持 3 h, 冷却至室温, 研磨得到 0.691 g 棕色粉末状 g-C₃N₅, 备用^[13]。

1.2.2 g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ 复合材料的制备

在 30 mL 去离子水中加入 0.485 g 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 搅拌溶解后, 加入 0.235 g 的 g-C₃N₅, 超声 30 min 后, 再加入 0.210 g 的 Na₂C₂O₄ 搅拌至溶解, 混合液转移到 100 mL 的水热反应釜中, 升温至 120 °C 保持 24 h, 冷却、过滤, 固体滤饼分别用去离子水、无水乙醇各洗涤 3 次, 于 85 °C 干燥 12 h, 得到 0.473 g 的土黄色粉末, 即为 g-C₃N₅/Bi(OH)C₂O₄·2H₂O, 将其置于坩埚中, 以 5 °C/min 的升温速率升至 300 °C 保持 2 h, 得到 50% g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ (g-C₃N₅ 质量为复合材料质量的 50%), 记为 50CN/BO。

采用相同方法制备了不同 g-C₃N₅ 质量分数的 20% g-C₃N₅/β-Bi₂O₃、35% g-C₃N₅/β-Bi₂O₃、70% g-C₃N₅/β-Bi₂O₃ 复合材料, 分别记为 20CN/BO、35CN/BO、70CN/BO。此外, 不加 g-C₃N₅ 制备了亮黄色的纯 β-Bi₂O₃。除特别说明, 后文中 20CN/BO、35CN/BO、50CN/BO、70CN/BO 总称为 CN/BO。

1.3 表征与测试

通过 XRD 分析材料的晶体结构, Cu 靶, K_α 射线。通过 SEM 观察材料的微观形貌, 加速电压 0.2~30.0 kV。通过 TEM 分析材料的结构形态, 加速电压 200 kV。通过 UV-3600 Plus 紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计测定材料的吸光性能及荧光强度, 波长范围 200~800 nm, PL 激发波长为 365 nm。采用全自动静态化学吸附仪通过 N₂ 吸附-解吸测试材料的比表面积及孔径。采用电化学工作站测试材料的电化学性能。采用总有机碳分析仪测定最终降解的碳含量。

1.4 光催化活性测试

1.4.1 光催化实验

采用 300 W 氙灯 (辐照度 735 W/m², 滤光片调节光的波长) 模拟可见光进行光催化实验。取 20 mg 的 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、CN/BO 分别加入至 30 mL 质量浓度 20 mg/L 的 TC 溶液中, 避光振荡吸附 30 min 后, 光源在距离待降解溶液 30 cm 上方照射 60 min, 每隔 10 min 移取 5 mL 溶液离心分离, 吸取上层离

心液, 用 UV-2355 型紫外-可见分光光度计测定该溶液在 358 nm 处的吸光度, 根据 TC 质量浓度 (x) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=5.5728x-0.0186$ ($R^2=0.99834$), 得到溶液中 TC 的质量浓度, 再按照公式 (1) 计算 TC 溶液的降解率 (D , %)。

$$D/\%=[(\rho_0-\rho_t)/\rho_0]\times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_0 、 ρ_t 分别为 TC 溶液的初始质量浓度及光照 t 时刻后 TC 的质量浓度, mg/L。

自然光条件是在 7 月份某晴天 11:00~14:00 时进行光催化实验, 地表温度 42 °C, 反应温度 36~37 °C。

1.4.2 光催化反应动力学测试

采用准一级反应动力学模型对不同样品的光催化实验结果进行拟合, 采用公式 (2) 进行计算。

$$\ln(\rho_t/\rho_0)=-kt \quad (2)$$

式中: t 为反应时间, min; k 为准一级动力学表观速率常数, min⁻¹; ρ_0 、 ρ_t 分别为污染物溶液的初始质量浓度及光照 t 时刻后污染物的质量浓度, mg/L。

1.4.3 底物普适性实验

经筛选得到光催化降解 TC 活性最高的 CN/BO, 测试其在 1.4.1 节实验条件下对污水中常见染料 (MG、CV、AF、MB、MO、RhB) 的光催化活性。

1.4.4 单因素实验

在 1.4.1 节实验条件基础上, 逐一改变 TC 的初始质量浓度 (10、20、30、40 mg/L)、CN/BO 投加量 (10、20、30、40 mg), 考察其对 TC 降解率的影响; 添加浓度为 10 mmol/L 的常见无机阴离子 (CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、S₂O₈²⁻) 的钾盐, 考察其对 TC 降解率的影响; 使用自然光代替模拟光, 考察其对 TC 降解率的影响; 用浓度为 1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH (3.0、6.1、9.0、12.0), 考察其对 TC 的降解率的影响。

1.4.5 催化剂循环使用实验

在 30 mL 初始质量浓度为 20 mg/L 的 TC 溶液中加入 20 mg 的 CN/BO, 避光振荡 30 min, 光照 90 min 后, 离心分离出固体催化剂, 用去离子水洗涤、60 °C 干燥 4 h 后, 将其加入到未降解的 TC 溶液中, 再次进行光催化降解实验, 考察催化剂的循环利用性能。

1.5 总有机碳含量测定

通过总有机碳分析仪中高温燃烧管 (680 °C)、低温反应管的催化氧化及酸化处理, 将光催化降解溶液中有机化合物和无机碳酸盐转化成 CO₂。利用总有机碳分析仪中自带的红外气体分析仪检测产生的 CO₂。由于一定波长的红外线可被 CO₂ 选择性吸

收, 在一定浓度范围内, CO_2 对红外线吸收的强度与 CO_2 的浓度成正比, 故可对四环素溶液总碳含量 (mg/L) 和无机碳含量 (mg/L) 进行定量测定。

总有机碳含量 (TOC) = 总碳含量 - 无机碳含量 (3)

总有机碳去除率/% = $\left[\frac{\text{未降解溶液中总有机碳含量} - \text{溶液降解后的总有机碳含量}}{\text{未降解溶液中总有机碳含量}} \right] \times 100$ (4)

1.6 活性物种捕获实验

为探究 CN/BO 光催化降解 TC 的可能机理, 在 50CN/BO 光降解 TC 过程 (按 1.4.1 节) 中加入 0.1 mmol 的 L-AA、IPA 和 EDTA-2Na, 分别捕获可能参与降解反应中的活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、CN/BO 的 XRD 谱图。

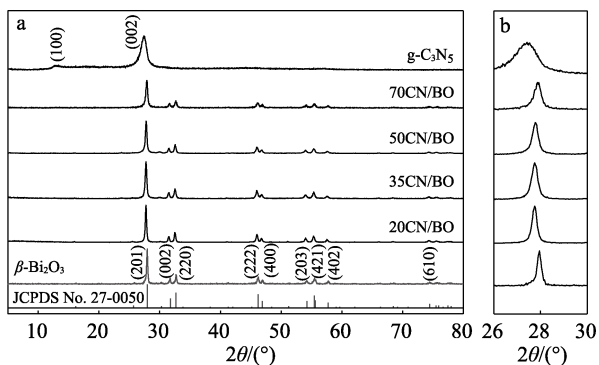


图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、CN/BO 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $g\text{-C}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and CN/BO

从图 1a 可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在 $2\theta = 13.0^\circ$ 、 27.7° 处的衍射峰分别为其 (100)、(002) 晶面, (100) 晶面衍射峰与 s-三嗪环有关, (002) 晶面衍射峰由共轭芳烃层状堆叠引起^[14]; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的主要衍射峰在 $2\theta = 27.9^\circ$ 、 31.7° 、 32.7° 、 46.3° 、 46.9° 、 54.2° 、 55.5° 、 57.7° 、 74.5° , 分别对应 (201)、(002)、(220)、(222)、(400)、(203)、(421)、(402)、(610) 晶面 (JCPDS No. 27-0050)^[15]。CN/BO 制备过程中 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 经过第 2 次煅烧, 原芳香体系的层间堆叠结构成功剥离, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的 (100) 晶面衍射峰强度减弱^[14], 加之 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 质量分数高, 晶型完整, 衍射峰强度高, (100) 晶面衍射峰几乎看不到。此外, 随着 CN/BO 中 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 含量的增加, 受其 (002) 晶面衍射峰影响, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 中 $2\theta = 27.9^\circ$ 处的衍射峰强度减弱, 左移且变宽, 其晶面间距变大 (图 1b), 这一现象与文献^[12]相似, 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_5/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料制备成功。

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、50CN/BO 的 SEM 和 TEM 图。

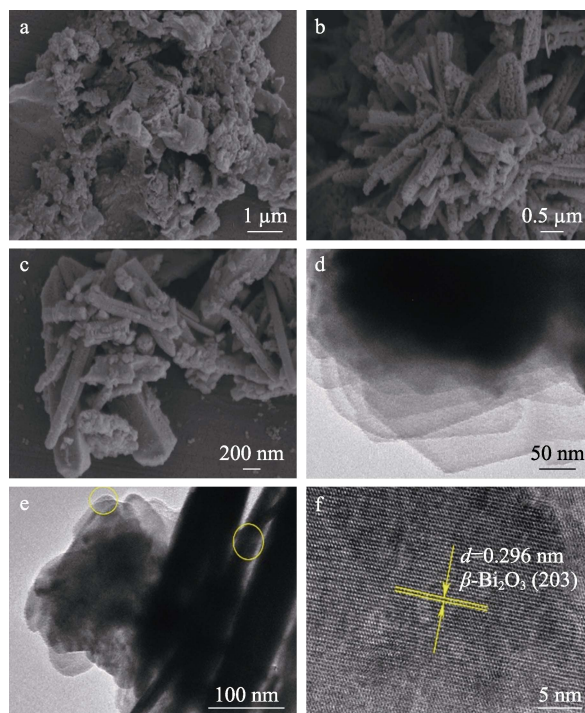
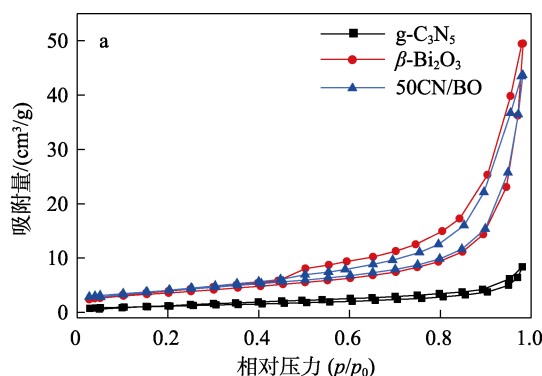


图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ (a)、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b)、50CN/BO (c) 的 SEM 图及 50CN/BO 在不同放大倍数下的 TEM 图 (d~f)
Fig. 2 SEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_5$ (a), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b), 50CN/BO (c) and TEM images of 50CN/BO at different magnification (d~f)

从图 2 可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 分别为块状、棒状 (图 2a、b), 二者复合后, 棒状的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表面附有堆砌的 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 碎块 (图 2c)。50CN/BO 的 TEM 图 (图 2e) 中不但有二次煅烧呈纳米片状的 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ (图 2d), 还有归属于 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 (203) 晶面 (图 2f), 其间距 (d) 为 0.296 nm。 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 直接接触, 有助于构建 $g\text{-C}_3\text{N}_5/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异质结, 异质结的形成可有效提高光生载流子的转移和分离能力^[16]。

2.1.3 比表面积分析

图 3 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、50CN/BO 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。表 1 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、50CN/BO 的比表面积、孔径及孔体积数据。



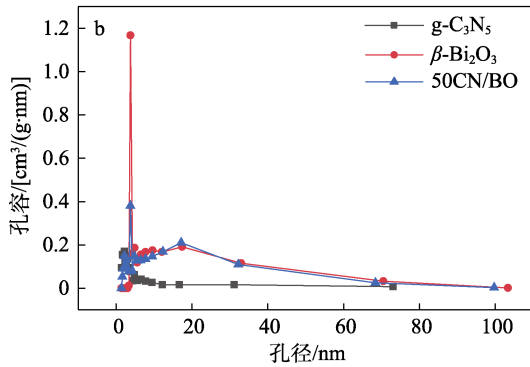


图 3 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃ 和 50CN/BO 的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution (b) of g-C₃N₅, β-Bi₂O₃ and 50CN/BO

表 1 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、50CN/BO 的比表面积、孔径及孔体积

Table 1 Specific surface area, pore diameter and pore volume of g-C₃N₅, β-Bi₂O₃, 50CN/BO

材料	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	孔径/nm
g-C ₃ N ₅	8.272	0.014	2.188
β-Bi ₂ O ₃	21.809	0.080	3.814
50CN/BO	14.006	0.067	2.766

从图 3 可以看出, g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、50CN/BO 的 N₂ 吸附-脱附等温线均符合 IV 型等温线的特征, 带有 H3 型迟滞环, 且均属于介孔材料 (表 1)。依据 BET 方程计算 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、50CN/BO 的比表面积分别为 8.272、21.809、14.006 m²/g。由于较大比表面积 β-Bi₂O₃ 的表面负载了 g-C₃N₅, 故 50CN/BO 的比表面积大于 g-C₃N₅, 较大的比表面积可提供的活性位点数目较多, 有利于提高材料的催化活性^[17]。

2.2 光学性能结果分析

2.2.1 紫外漫反射光谱分析

图 4 为 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃ 和部分 CN/BO 的紫外漫反射光谱图。

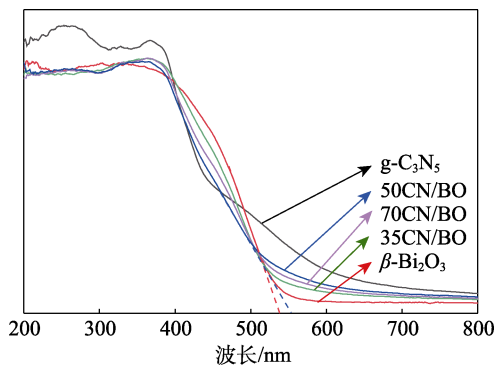


图 4 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃ 和部分 CN/BO 的紫外漫反射光谱
Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of g-C₃N₅, β-Bi₂O₃ and some CN/BO

由图 4 可知, g-C₃N₅ 在 λ<400 nm 和 λ>495 nm 区域的吸光度大于 β-Bi₂O₃, CN/BO 复合材料的吸收边缘红移。相较 β-Bi₂O₃, 50CN/BO 红移较大, 吸收边缘红移 29 nm, 并在 λ>509 nm 的可见光区域吸光度有所增强。

2.2.2 禁带宽度分析

图 5 为 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、50CN/BO 的禁带宽度。

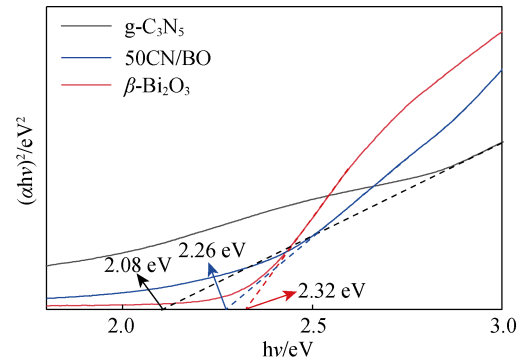


图 5 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、50CN/BO 的禁带宽度
Fig. 5 Band gap of g-C₃N₅, β-Bi₂O₃, 50CN/BO

依据 Tauc 公式 $[\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}]$, α 为吸收系数, A 为与材料有关的比例常数, E_g 为禁带宽度, hv 是光子能量, 转换可以计算不同材料的禁带宽度^[18]。从图 5 可以看出, g-C₃N₅、β-Bi₂O₃、50CN/BO 的 E_g 分别为 2.08、2.32、2.26 eV。

2.2.3 光致发光光谱分析

图 6 为 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃ 和 CN/BO 的光致发光光谱。在 365 nm 的光致激发状态下, β-Bi₂O₃ 位于 400 nm 附近的荧光猝灭效率高于其他所有材料, 这是由 β-Bi₂O₃ 吸光产生的光生电子和空穴复合率较强, 因此其光催化效率受到限制; β-Bi₂O₃ 与 g-C₃N₅ 复合后, 复合材料的荧光猝灭强度出现不同程度的减小, 其中 50CN/BO 荧光强度最低, 结合 50CN/BO 的 E_g (2.26 eV) < β-Bi₂O₃ (2.32 eV), 说明 β-Bi₂O₃ 与 g-C₃N₅ 发生有效耦合, 界面处光生电子和空穴发生迁移^[19], 分离的光生载流子可以参与光催化反应。

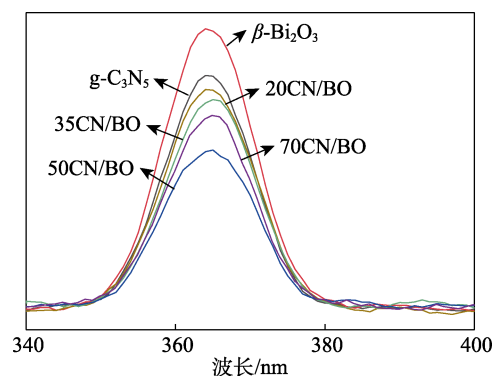


图 6 g-C₃N₅、β-Bi₂O₃ 和 CN/BO 的光致发光光谱
Fig. 6 Photoluminescence spectra of g-C₃N₅, β-Bi₂O₃ and CN/BO

2.3 电化学阻抗结果分析

图 7 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 50CN/BO 的电化学交流阻抗图。

通常, 材料的电化学交流阻抗谱图中圆弧半径越短, 它的电荷转移电阻越小, 光生电子-空穴转移越快, 载流子复合效率越低, 参与光催化氧化还原反应的 e^- 或 h^+ 的数目越多, 光催化反应的效率越高^[20]。从图 7 可以看出, 50CN/BO 的电化学交流阻抗圆弧半径最小, 说明 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合后电荷转移电阻最低, e^- 、 h^+ 转移能力提高, 参与有效光催化降解反应的几率高, 这会增强材料的光催化活性。

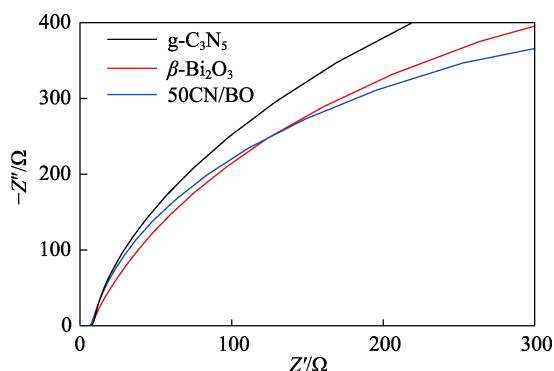


图 7 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 及 50CN/BO 电化学阻抗图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and 50CN/BO

2.4 光催化性能结果分析

2.4.1 光催化活性

图 8 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、CN/BO 光降解 TC 的结果。在避光振荡 30 min 阶段, 比表面积较大的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 对 TC 的吸附率最高, 为 30.9%, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 几乎不吸附 TC。随着复合材料中, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 质量分数从 20% 增加到 70%, CN/BO 对 TC 吸附率从 27.0% 下降至 15.5%; 模拟光照前 20 min, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 对 TC 的光催化降解率分别为 23.1%、61.7%。而 CN/BO 对 TC 光催化降解率升至 68.5%~82.5%, 这是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_5/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 吸光后光生载流子复合率降低, 参与光催化降解反应的活性粒子数目增多造成的, 其中, 50CN/BO 对 TC 光催化降解率最大 (82.5%); 继续延长光照时间至 90 min, CN/BO 对 TC 光催化降解率均大于 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (77.8%) 或 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ (57.3%), 50CN/BO 光催化活性始终最大, TC 的降解率达到 94.1%, 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的质量为复合材料质量的 50% 时, 两种材料构建的异质结在光照产生的光生电子、空穴分离迁移效果最好, 光催化性能最高。当复合材料中 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的质量分数继续增加, 可能是因为棒状 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表面覆盖的 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 影响 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 对可见光的吸收, 同时电荷转移能力变弱,

光生电子-空穴对分离率降低, 导致 70CN/BO 光催化活性降低。

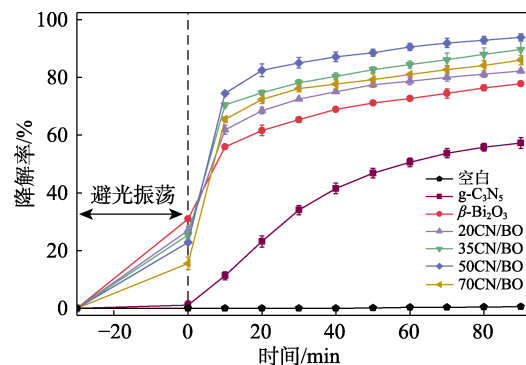


图 8 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、CN/BO 光降解 TC 的结果

Fig. 8 Results of photodegradation of TC by $g\text{-C}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and CN/BO

2.4.2 反应动力学

图 9 为 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、CN/BO 的光催化动力学拟合结果, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、20CN/BO、35CN/BO、50CN/BO、70CN/BO 的光催化表观速率常数依次为 0.0096、0.0105、0.0126、0.0171、0.0226、0.0149 min^{-1} , 复合材料光降解 TC 的表观速率常数大于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 或 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 50CN/BO 的表观速率常数 (0.0226 min^{-1}) 最大, 与光催化效率变化趋势一致。

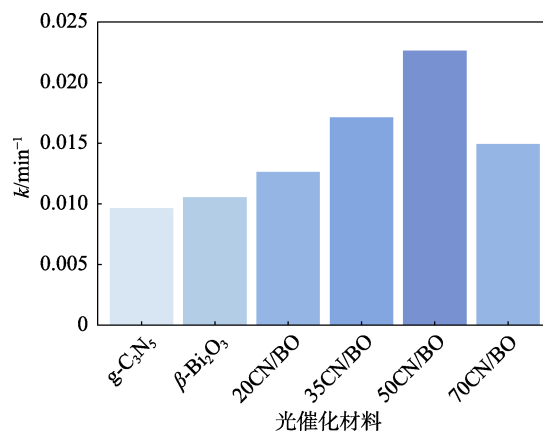


图 9 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、CN/BO 的光催化动力学拟合结果

Fig. 9 Photocatalytic kinetic fitting results of $g\text{-C}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and CN/BO

2.4.3 底物普适性

图 10 为 50CN/BO 对污水中常见染料的光催化活性测试结果。在避光振荡吸附 30 min 阶段, 50CN/BO 对 MG 等 6 种染料的吸附率在 6.5%~28.9%, 其中对阳离子染料 MG 的吸附率最大; 在模拟光照 60 min 后, 50CN/BO 对 MG、CV、AF、MB、MO、RhB 的降解率依次为 99.8%、98.0%、93.8%、92.4%、91.9%、81.0%, 表明 50CN/BO 具有良好的底物普适性, 可通过光催化降解反应去除常见染料。

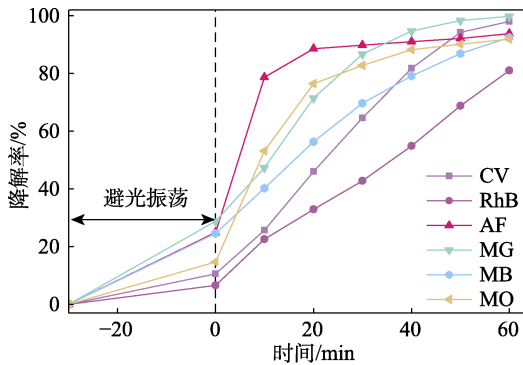


图 10 50CN/BO 对不同染料的降解率

Fig. 10 Degradation rate of different dyes by 50CN/BO

2.4.4 单因素实验

图 11 为 CN/BO 光催化降解 TC 的单因素实验结果。

从图 11a 的 TC 初始质量浓度 (10~40 mg/L) 的影响结果可以看出, 随着 TC 初始质量浓度的提高, TC 降解率呈下降趋势, 当初始质量浓度 20 mg/L, 降解 90 min 时, TC 的降解率较高为 94.1%。这是因为, 一定量 50CN/BO 表面吸附活性位点数目一定, 振荡吸附过程中, 低质量浓度 TC 溶液中待吸附 TC 分子个数少, 50CN/BO 对其吸附效果好, 所以 20 mg 的 50CN/BO 对初始质量浓度 10 mg/L 的 TC 的吸附率为 32.9%; 同理, 一定量 50CN/BO 吸光后产生参与光催化降解反应的催化活性中心数目一定, 相同时间内可降解的 TC 分子数有限^[21-22], 因此, TC 初始质量浓度越高, 被降解的 TC 分子相对越少。

从图 11b 的 50CN/BO 投加量的影响结果可以看出, 随着 50CN/BO 投加量的增加, TC 降解率先增加后减小; 90 min 时, 投加量 20 mg 对 TC 的降解率最大, 为 94.1%, 比投加量 30、40 mg 时 TC 降解率提高 8.3%、25.0%。这是因为, 随着 50CN/BO 投加量的增加, 材料表面吸附活性位点数目逐渐增多, 吸附 TC 的能力增强, 投加量 40 mg 对 TC 的吸附率 (38.7%) 是投加量 20 mg 的 1.7 倍。但复合材料用量较大时, 催化剂团聚、颗粒的光散射现象增多, 导致参与光降解反应粒子数减少, 光催化效率降低。

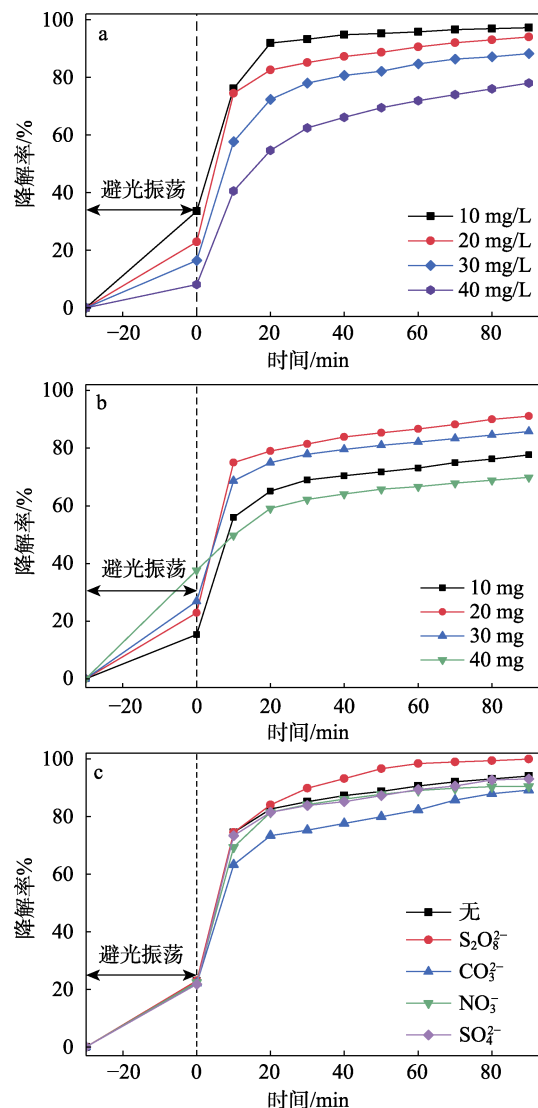
从图 11c 的无机阴离子的影响结果可以看出, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 对 50CN/BO 光降解 TC 无明显的影响; CO_3^{2-} 降低了 TC 的降解率, 可能是因为 CO_3^{2-} 消耗了光催化的活性物种^[23]; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 提高了 TC 的降解率 (90 min 时, 99.8%), 原因可能是 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 可生成具有较高氧化能力的 $\cdot\text{SO}_4$ ^[24], 该自由基将 TC 氧化成小分子, 可进一步促进光催化降解过程。

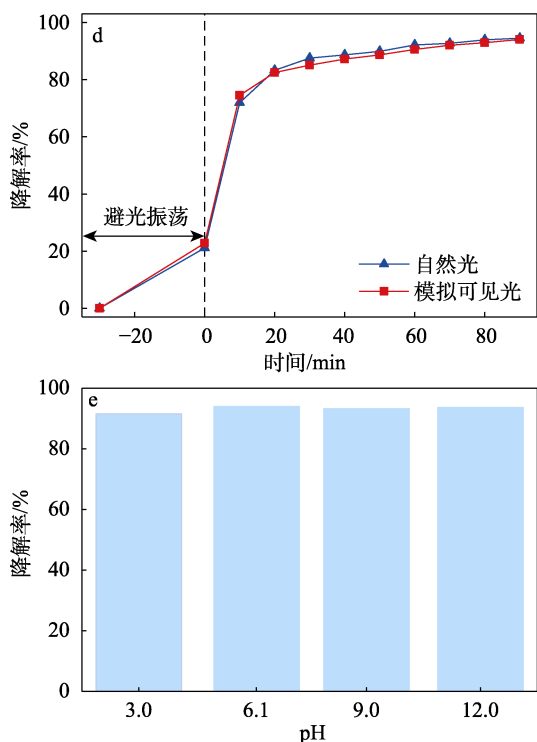
从图 11d 的自然光下 50CN/BO 的光催化活性结果可以看出, 在避光 30 min 阶段, 自然光光照 90 min, 20 mg 的 50CN/BO 对 TC (30 mL 质量浓度 20 mg/L)

的降解率为 94.5%, 与模拟光下的 TC 降解率 (94.1%) 相当, 表明 50CN/BO 可在自然光下降解 TC, 具备实际应用的可行性。

从图 11e 的 pH 影响结果可以看出, 在 pH=3.0~12.0 时, TC 的降解率变化不大。这是因为, 不同 pH 的水溶液中, TC 存在方式不同, 当 pH<3.3 时, TC 主要以阳离子形式存在; pH 为 3.3~7.7 时, TC 以两性离子形式存在; pH 为 7.7~12.0 时, TC 以阴离子形式存在^[25] (图 12)。50CN/BO 表面带正电荷, 溶液 pH=3.0 时, 50CN/BO 对 TC 的吸附能力较弱, 对 TC 降解率有一定影响, 降解率为 91.5%; 当体系 pH 增大后, TC 中阴离子的结构增多, 复合材料表面吸附性能增加, TC 的降解率增大^[26], pH 为 6.1、9.0 和 12.0 时 TC 的降解率依次为 94.0%、93.2%、93.6%。因此, 溶液在 pH 为 6~12 之间对 TC 去除效果较好。

由以上实验, 得到模拟光催化降解的最佳条件为 20 mg 光催化剂添加到 pH 为 6~12 的 TC (30 mL 质量浓度 20 mg/L) 中, 降解率为 94.1%。





a—TC 初始质量浓度; b—50CN/BO 投加量; c—无机阴离子; d—光照条件; e—pH

图 11 不同实验条件对 50CN/BO 光催化降解 TC 的影响
Fig. 11 Effects of different experimental conditions on photocatalytic degradation of TC by 50CN/BO

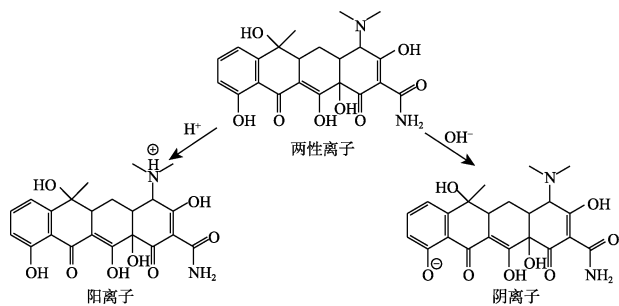


图 12 不同 pH 下 TC 的结构式
Fig. 12 Structural formula of TC at different pH

表 2 为 50CN/BO 和文献报道的 g-C₃N₅ 或 β-Bi₂O₃ 基复合材料光降解 TC 的结果。

表 2 同类型光催化剂对 TC 降解性能比较
Table 2 Comparison of TC degradation performance by the same type of photocatalyst

光催化剂	TC 质量浓度 / (mg)/TC 溶液 (mg/L)	催化剂用量 / (mg)/TC 溶液 体积(mL)	光源功率 / W	时间 / min	TC 降解率 / %	参考文献
BiOI-C ₃ N ₅	10	50/100	300	60	71.0	[27]
TiO ₂ /g-C ₃ N ₅	20	—	500	105	91.5	[28]
CeTi ₂ O ₆ /g-C ₃ N ₅	10	125/75	300	120	96.0	[29]
β-Bi ₂ O ₃ /BiOCl	20	20/100	300	180	97.6	[30]
Bi ₂ O ₃ /CdMoO ₄	10	100/100	300	90	94.0	[21]
50CN/BO	20	20/30	300	90	94.1	本文

对比文献报道的 g-C₃N₅ 或 β-Bi₂O₃ 基复合材料光降解 TC 中催化剂用量、TC 溶液体积及降解结果, 本实验所用催化剂 50CN/BO 能在较短时间降解较多的 TC, 光催化效率较高。

2.5 光催化剂循环实验

图 13 为 50CN/BO 光催化降解循环实验结果。随着 50CN/BO 循环实验次数的增加, TC 的降解率逐渐降低。这是因为, 50CN/BO 循环使用时, 其表面吸附活性位点数目减少, 吸附性能下降, 同时吸附在材料表面的 TC 影响了材料对光的吸收, 生成光生载流子数目下降, 导致参与光催化反应的活性基团减少, 第 5 次循环使用时, TC 的降解率为 85.4%, 较首次 (94.1%) 下降 8.7%, 表明 50CN/BO 可重复用于光催化降解 TC。

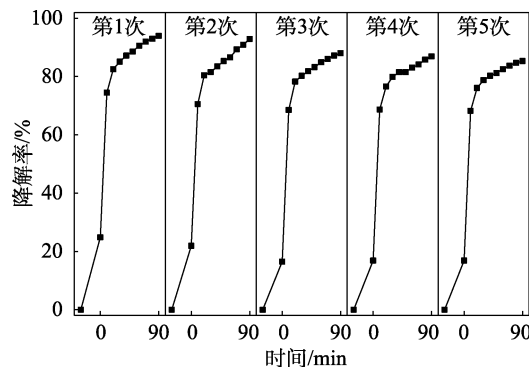


图 13 50CN/BO 光催化反应循环稳定性
Fig. 13 Photocatalytic reaction cycle stability of 50CN/BO

图 14 为 50CN/BO 光降解 TC 的 TOC。光照 90 min 后, 该光催化体系中未降解的 TC 为 5.9%, TOC 为 27.5%, 优于 g-C₃N₅ 和 β-Bi₂O₃ 光催化体系 (57.1%、34.7%)。光催化降解 TC 中总有机碳去除率可达 72.5%, 表明 50CN/BO 适合可见光下降解 TC。

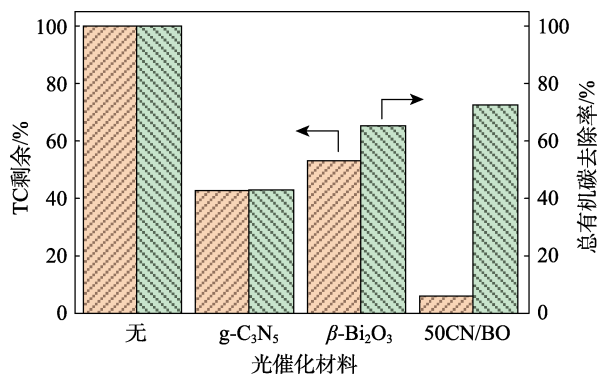


图 14 不同材料光降解 TC 的性能
Fig. 14 Photodegradation performance of TC by different materials

2.6 光催化降解机理

图 15 为活性物种捕获实验结果。

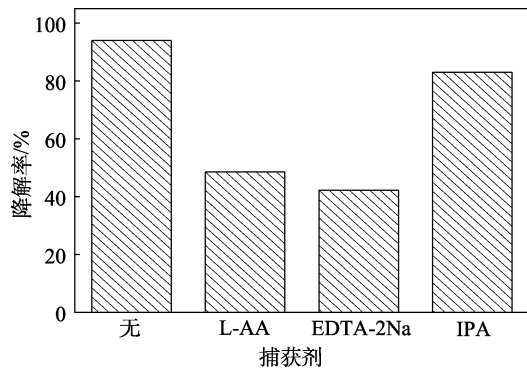


图 15 50CN/BO 的活性物种捕获实验

Fig. 15 50CN/BO capture experiment of active species

从图 15 可以看出, 50CN/BO 光催化体系加入 EDTA-2Na 后, TC 的降解率下降至 42.2%, 其次是 L-AA (48.5%), 表明 50CN/BO 光催化体系中反应的主要活性物种是 $\cdot\text{O}_2$ 和 h^+ 。此外, $\cdot\text{OH}$ 也部分参与了降解反应。

由公式 $E_{\text{CB}} = \chi - E_{\text{C}} - 0.5E_{\text{g}}$ 、 $E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}}$ (E_{VB} 、 E_{CB} 为半导体的价带、导带电势, eV; χ 为半导体的绝

对电负性, $E_{\text{C}} = 4.5 \text{ eV}$) 计算 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 E_{CB} 、 E_{VB} 分别是 -1.31 和 0.77 eV , $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 E_{CB} 、 E_{VB} 分别为 0.29 和 2.61 eV 。依据图 7 测试结果, 50CN/BO 交流阻抗小于 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 推断 50CN/BO 界面间存在内置电场 (IEF) [31], 推测 50CN/BO 在光催化降解 TC 过程中是 S 型异质结电荷转移机制 (图 16)。 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 E_{CB} (-1.31 eV) 比 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 E_{CB} (0.29 eV) 小, 两者复合形成异质结后, 在紧密接触的界面之间形成内部电场, 电子很容易从 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 向 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 迁移, 有利于光激发载流子的有效分离[22,32]。即复合材料吸收可见光, 光激发 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 产生电子-空穴对 (e^- - h^+), 在 IEF 作用下, 氧化还原能力较弱的光诱导 e^- ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) 和 h^+ ($\text{g-C}_3\text{N}_5$) 自发地重新组合, 而还原能力较强的 e^- ($\text{g-C}_3\text{N}_5$) 与水溶 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2$, 有少部分 $\cdot\text{O}_2$ 进一步发生质子化反应生成 $\cdot\text{OH}$ [33]。氧化能力强的 h^+ ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、大部分 $\cdot\text{O}_2$ 及 $\cdot\text{OH}$ 与吸附在材料表面、水中的 TC 发生反应, 实现 TC 的高效分解和矿化。

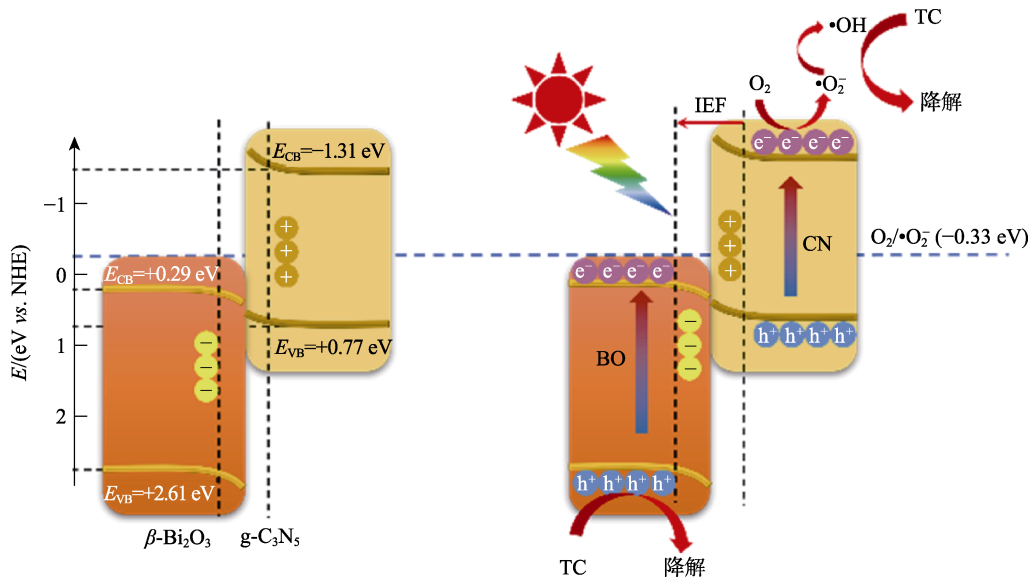


图 16 50CN/BO 光催化降解 TC 的可能机理

Fig. 16 Possible mechanism of photocatalytic degradation of TC by 50CN/BO

3 结论

通过水热-高温煅烧法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_5/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料, 其光生载流子的复合率低于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 或 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 表现出良好的光催化降解 TC 性能。

(1) 在 30 mL 初始质量浓度为 20 mg/L 的 TC 溶液加入 20 mg 的 50CN/BO 在可见光下照射 90 min, TC 的降解率为 94.1%, 且对不同类型染料也有较好的光催化降解效果, 光照 60 min, 降解率为 81.0%~99.8%。

(2) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 之间形成的 S 型异质结,

提高了电荷分离和转移能力, 增加了参与光降解反应的活性基团数目。

(3) CN/BO 光催化降解 TC 反应的活性物种为 $\cdot\text{O}_2$ 和 h^+ , $\cdot\text{OH}$ 也部分参与了降解反应。

CN/BO 复合材料制备简单, 自然光、不同酸度及常见阴离子存在下对 TC 依然显示出优异的光催化效果, 表明其有望应用于实际污水处理过程中。

参考文献:

[1] WU J W, DING B F, QIAN X, *et al.* Sunlight driven isotropic $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with high charge-carrier mobility for the efficient degradation of bisphenol A and phenol[J]. Dalton Transactions, 2022,

- 51(21): 8401-8410.
- [2] ZHANG Y, LI Y C, PENG Y, *et al.* Synthesis of one-dimensional hierarchical Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) and degradation of organic compounds under simulated sunlight[J]. Applied Surface Science, 2024, 642(1): 158623.
- [3] HAO Q, LIU Y W, CHEN T, *et al.* Bi₂O₃@carbon nanocomposites for solar-driven photocatalytic degradation of chlorophenols[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(4): 2308-2316.
- [4] SHI M, LUO L J, DAI J H, *et al.* The comparative study of two kinds of β-Bi₂O₃/TiO₂ binary composite and their removal of 17α-ethynylestradiol[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(1): 24692-24701.
- [5] FAN G, MA Z Y, LI X B, *et al.* Coupling of Bi₂O₃ nanoparticles with g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Ceramics International, 2021, 47(4): 5758-5766.
- [6] WANG M J, LI C, LIU B F, *et al.* Facile synthesis of nano-flower β-Bi₂O₃/TiO₂ heterojunction as photocatalyst for degradation RhB[J]. Molecules, 2023, 28(2): 882-896.
- [7] XU C, ZHOU Q, HUANG W Y, *et al.* Constructing Z-scheme β-Bi₂O₃/ZrO₂ heterojunctions with 3D mesoporous SiO₂ nanospheres for efficient antibiotic remediation via synergistic adsorption and photocatalysis [J]. Rare Metals, 2022, 41(6): 2094-2107.
- [8] XUE W X (薛文兴), XIE L Y (谢丽燕), WANG W J (王万军), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of composite photocatalyst β-Bi₂O₃/BiO₂COOH with hierarchical structure[J]. Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报), 2020, 34(4): 311-320.
- [9] MANE G P, TALAPANENI S N, LAKHI K S, *et al.* Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon nitrides and their superior performance for sensing and photocatalytic hydrogen generation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 129(29): 8601-8605.
- [10] LI S J, WANG C C, CAI M J, *et al.* Designing oxygen vacancy mediated bismuth molybdate (Bi₂MoO₆)/N-rich carbon nitride (C₃N₅) S-scheme heterojunctions for boosted photocatalytic removal of tetracycline antibiotic and Cr(VI): Intermediate toxicity and mechanism insight[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 624(1): 219-232.
- [11] LI S J, CAI M J, LIU Y P, *et al.* In situ construction of a C₃N₅ nanosheet/Bi₂WO₆ nanodot S-scheme heterojunction with enhanced structural defects for the efficient photocatalytic removal of tetracycline and Cr(VI)[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9(11): 2479-2497.
- [12] LIU F T, ZHANG Q Y, CHEN C C, *et al.* Theoretical design and experimental study a novel direct Z-scheme V₂O₅/C₃N₅ heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 257: 112385.
- [13] ZHANG J L, JING B H, AO Z Y, *et al.* Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C₃N₅ activated persulfate system for efficient water purification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 289: 120023.
- [14] LI G Y, ZENG G Y, CHEN Z K, *et al.* In situ coupling carbon defective C₃N₅ nanosheet with Ag₂CO₃ for effective degradation of methylene blue and tetracycline hydrochloride[J]. Nanomaterials, 2022, 12(15): 2701.
- [15] KONG C C, LIU Y N, ZENG H, *et al.* Facile synthesis of NiFeCO₃-LDH/Sn⁴⁺-β-Bi₂O₃ microsphere S-scheme heterojunction for efficient tetracycline photodegradation and hydrogen production[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111551.
- [16] JIANG D H, LIU Z R, FU L J, *et al.* Interfacial chemical-bond-modulated charge transfer of heterostructures for improving photocatalytic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(8): 9872-9880.
- [17] CAO L G, ZHENG Z S, LIU Y, *et al.* Special sea urchin-like CdS/g-C₃N₄ photocatalyst with high specific surface area and efficient charge separation[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(37): 17609-17621.
- [18] WU Y, WANG H, TU W G, *et al.* Construction of hole-transported MoO_{3-x} coupled with CdS nanospheres for boosting photocatalytic performance via oxygen-defects-mediated Z-scheme charge transfer[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(4): 304-315.
- [19] WANG C J, ZHANG L, FANG W X, *et al.* Enhanced photoreduction CO₂ activity over direct Z-Scheme α-Fe₂O₃/Cu₂O heterostructures under visible light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(16): 8631-8639.
- [20] LI X Z, HE C L, ZUO S X, *et al.* Photocatalytic nitrogen fixation over fluoride/attapulgite nanocomposite: Effect of upconversion and fluorine vacancy[J]. Solar Energy, 2019, 191(1): 251-262.
- [21] YUAN S D, WANG J F, ZHAO C R, *et al.* S-scheme Bi₂O₃/CdMoO₄ hybrid with highly efficient charge separation for photocatalytic N₂ fixation and tetracycline degradation: Fabrication, catalytic optimization, physicochemical studies[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124665.
- [22] LUO J, ZHOU X S, MA L, *et al.* Enhancing visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ by doping phosphorus and coupling with CeO₂ for the degradation of methyl orange under visible light irradiation[J]. RSC Advances, 2015, 5(84): 68728-68735.
- [23] WANG J L, WANG S Z. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128392.
- [24] LI X, WU L M, ZHANG A Q, *et al.* Cobalt doping amount determines dominant reactive species in peroxydisulfate activation via porous carbon catalysts co-doped by cobalt and nitrogen[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 138(1): 212-226.
- [25] TAO R P (陶润萍), DONG W Q (董伟强), HU Q S (胡庆松), *et al.* Controllable construction of Brij30/β-FeOOH/GO composites and their adsorption properties on TC[J]. The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报), 2022, 22(7): 979-988.
- [26] HUANG S S, WANG G D, LIU J Q, *et al.* A novel CuBi₂O₄/BiOBr direct Z-scheme photocatalyst for efficient antibiotics removal: Synergy of adsorption and photocatalysis degradation kinetics and mechanism insight[J]. ChemCatChem, 2020, 17: 4431-4445.
- [27] WANG W Y, MA D Q, DAI Y L, *et al.* Fabrication of BiOI-C₃N₅ heterostructure with enhanced visible-light efficiency in photocatalytic antibiotics degradation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 675: 131938.
- [28] ZHANG Y, CUI T Y, ZHAO J B, *et al.* Fabrication and study of a novel TiO₂/g-C₃N₅ material and photocatalytic properties using methylene blue and tetracycline under visible light[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 143: 109815.
- [29] VADIVEL S, HARIGANESH S, PAUL B, *et al.* Highly active novel CeTi₂O₆/g-C₃N₅ photocatalyst with extended spectral response towards removal of endocrine disruptor 2,4-dichlorophenol in aqueous medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 592: 124583.
- [30] KONG S L, AN Z H, ZHANG W W, *et al.* Preparation of hollow flower-like microspherical β-Bi₂O₃/BiOCl heterojunction and high photocatalytic property for tetracycline hydrochloride degradation[J]. Nanomaterials, 2020, 10(1): 57-69.
- [31] LIN Y, YANG C P, WU S H, *et al.* Construction of built-in electric field within silver phosphate photocatalyst for enhanced removal of recalcitrant organic pollutants[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2002918.
- [32] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, *et al.* S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [33] ZHENG Q, YAN T, LI W, *et al.* In situ anion exchange synthesis of In₂S₃/In(OH)₃ heterostructures for efficient photocatalytic degradation of MO under solar light[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(8): 1-10.