



## cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>复合材料的制备及其光催化降解四环素

朱靖雨 高志邦 王驰 李凯 梅毅

### Preparation of cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> composites and photocatalytic degradation of tetracycline

ZHU Jingyu, GAO Zhibang, WANG Chi, LI Kai, MEI Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240518.001>

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### [溶剂热法制备Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI复合光催化材料及对四环素的降解应用](#)

Preparation of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI composite photocatalytic material by solvothermal method and its application to the degradation of tetracycline

复合材料学报. 2022, 39(2): 677–684 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.001>

##### [带状γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO异质结光催化剂光催化降解四环素](#)

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO heterojunction photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(5): 1535–1542 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.001>

##### [Cu<sub>2</sub>O/CuO–四环素复合材料的协同抑菌性能](#)

Synergistic antibacterial study of Cu<sub>2</sub>O/CuO–tetracycline composites

复合材料学报. 2023, 40(12): 6789–6799 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.004>

##### [Fe<sup>3+</sup>掺杂BiOCl光催化剂降解盐酸四环素的性能](#)

Performance study of Fe(III)–doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride

复合材料学报. 2023, 40(11): 6182–6193 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.002>

##### [一步溶剂热法制备铋–氧化铋–溴氧化铋三元复合物及其可见光驱动催化降解亚甲基蓝](#)

One-step solvothermal preparation of Bi–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BiOBr ternary complex and its visible light–driven catalytic degradation of methylene blue

复合材料学报. 2023, 40(7): 3973–3985 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220909.002>

##### [超声辅助制备的LaFeO<sub>3</sub>/PS催化可见光芬顿降解盐酸四环素](#)

Study of the degradation of tetracycline by visible photo–Fenton catalyzed by ultrasound–assisted LaFeO<sub>3</sub>/PS

复合材料学报. 2023, 40(1): 255–269 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220101.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240518.001

# cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化降解四环素



分享本文

朱靖雨<sup>1</sup>, 高志邦<sup>1</sup>, 王驰<sup>\*1</sup>, 李凯<sup>2</sup>, 梅毅<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650500)

**摘要:** 晶态红磷纳米带(cRP NRs)是一种具有条带状结构的新型材料, 其结构赋予了晶态红磷纳米带独特的物理和化学性质, 使其在光催化领域具有广泛的应用前景。然而 cRP NRs 因其光生电子空穴复合较快和自由基产生种类单一等问题影响了其在光催化中的应用。为了提高 cRP NRs 的光催化降解效率, 通过结合铁基 MOF 材料 MIL-101-NH<sub>2</sub> 具有高比表面积和孔隙率的优点, 利用构造异质结的方法来对材料进行改性。本文采用溶剂热法成功将 cRP NRs 与 MIL-101-NH<sub>2</sub> 铁基金属有机框架材料复合。随后, 对复合材料进行了 SEM、TEM 等表征, 并通过元素分布扫描和 XRD 特征峰等分析, 证实了 cRP NRs 与 MIL-101-NH<sub>2</sub> 材料的成功复合。在光催化降解四环素的对比实验中, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 表现出优异的降解效率, 在光照 90 min 后降解了约 80%。接着深入进行了 XPS 元素能谱分析、禁带宽度测量、Mott-Schottky 曲线测定以及自由基捕获实验, 确定了 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 形成了 Z 型异质结。

**关键词:** 晶态红磷纳米带; MOF; 溶剂热法; 光催化; 四环素

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)03-1646-12

## Preparation of cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> composites and photocatalytic degradation of tetracycline

ZHU Jingyu<sup>1</sup>, GAO Zhibang<sup>1</sup>, WANG Chi<sup>\*1</sup>, LI Kai<sup>2</sup>, MEI Yi<sup>1</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500; 2. Faculty of Environmental Science Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

**Abstract:** The crystalline red phosphorus nanoribbons (cRP NRs) are a new type of material with banded structure, which gives the crystalline red phosphorus nanoribbons unique physical and chemical properties, and makes it have a wide application prospect in the field of photocatalysis. However, the application of cRP NRs in photocatalysis is affected by the problems such as the fast recombination of photogenerated electron holes and the single type of free radicals. In order to improve the photocatalytic degradation efficiency of cRP NRs, the iron-based MOF material MIL-101-NH<sub>2</sub> has the advantages of high specific surface area and porosity, and the material was modified by constructing heterojunction. In this paper, we have successfully synthesized cRP NRs with MIL-101-NH<sub>2</sub> organic framework materials by solvothermal method. Subsequently, the composite was characterized by SEM and TEM, and the successful composite of cRP NRs and MIL-101-NH<sub>2</sub> was confirmed by element distribution scanning and XRD characteristic peaks. In the comparative experiment of photocatalytic degradation of tetracycline, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> showed excellent degradation efficiency, degrading about 80% after 90 min of light. Then, XPS spectral analysis, band gap measurement, Mott-Schottky curve determination and free radical trapping experi-

收稿日期: 2024-04-12; 修回日期: 2024-05-07; 录用日期: 2024-05-13; 网络首发时间: 2024-05-21 10:05:41

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240518.001>

基金项目: 国家自然科学基金(52260013); 云南省重大科技项目(202202AG050005); 云南省磷资源技术创新中心资助(202305AK340002)

National Natural Science Foundation of China (52260013); Key Science and Technology Project of Yunnan Province (202202AG050005); Supported by Innovation Center of Phosphorus Resource, Yunnan Province (202305AK340002)

通信作者: 王驰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米材料、环境净化以及能源光催化 E-mail: wangchikg@163.com

引用格式: 朱靖雨, 高志邦, 王驰, 等. cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化降解四环素 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1646-1657.ZHU Jingyu, GAO Zhibang, WANG Chi, et al. Preparation of cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> composites and photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1646-1657(in Chinese).

ments were carried out, and it was confirmed that cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> formed Z-scheme heterojunction.

**Keywords:** crystalline red phosphorus nanoribbons; MOF; solvothermal; photocatalytic; tetracycline

四环素广泛应用于医疗救治、农业生产、畜牧业管理以及水产养殖等多个关键领域<sup>[1-4]</sup>。然而, 四环素所拥有的高稳定性化学性质, 使其在生物体内吸收和代谢效率低下, 造成大量抗生素残留物质在自然环境中积聚, 传统的处理技术往往难以达到优异的去除效果。光催化技术降解有机污染物技术因其能够实现高效转化、绿色环保、运行稳定等一系列优越特性, 受到了科研界的广泛关注与推崇, 被认为是未来解决环境污染问题最具潜力的技术路径之一<sup>[5-7]</sup>。

晶态红磷(cRP)作为一种廉价、易得且低毒的半导体材料, 其结构特性赋予了它良好的光催化性能和可见光响应在光催化领域展现出了独特的优势<sup>[6, 8-10]</sup>。在光的照射下, 当光子的能量大于禁带间隙时, 红磷价带上的光生电子实现跃迁, 到导带上产生光生空穴, 实现电荷分离。随后, 红磷表面的光生电子被捕获并生成具有超强还原性的•O<sub>2</sub><sup>-</sup>。尽管红磷具有实际应用的潜力, 但其催化活性受限于导电性差、光生电子空穴复合较快、活性位点少等不足。通过改进制备方法、优化光催化剂的结构以及与其他材料进行复合等方式, 有望进一步提升红磷的光催化性能。如 Liu 等<sup>[11]</sup>通过超声剥离将晶态红磷从块体转化成了纤维状结构, 提高了红磷的接触面积。Shen 等<sup>[12]</sup>通过在制备时加入 Si 片的方法控制合成不同类型的晶态红磷, 优化了晶态红磷的结构。

构建异质结是将光催化剂与相匹配的其他材料结合, 是优化光催化性能的一种常用且有效的方法<sup>[13-14]</sup>。通过此方法可以得到具有更多活性位点和自由基产生的光催化剂<sup>[15]</sup>, 可以提高红磷光催化剂的氧化能力和还原能力, 使其能够更有效地降解污染物。在构建异质结时, 需要选择与红磷带隙结构相匹配的材料, 以确保两者之间能够形成紧密的结合, 并实现有效的电子传输和分离。

金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)作为一种新兴的微介孔杂化材料, 以其独特且丰富的结构特征, 在光催化领域成为了研究热点。在 MOFs 材料中 MIL<sup>[15-17]</sup>系列、IRMOF<sup>[18-21]</sup>系列、ZIF<sup>[18-21]</sup>系列、UiO<sup>[22-28]</sup>系列和 PCN 系列等, 都以其独特的结构和性能在各个领域发挥着重要作用。在 MOFs 中, 铁基 MOFs(MIL 家族)以其孔

隙率大、比表面积大、成本效益高和环境友好等特性, 在光催化领域引起了广泛关注。然而, MOFs 材料在水热条件下的稳定性较差, 这在一定程度上限制了其在光催化领域的应用。如 2020 年, Lei 等<sup>[13]</sup>采用简单的低温溶剂热法制备了 MIL-101(Fe) 与非金属红磷的 Z 型异质结复合材料, 表现出了不错的光催化性能。

本文结合晶态红磷纳米带(cRP NRs)和 MIL-101-NH<sub>2</sub>两者的优点, 通过构造异质结的方法将其进行复合, 来提高光催化性能以及材料稳定性, 以进一步实现对有机污染物的高效降解。首先制备出晶态红磷纳米带, 随后再以 2-氨基对苯二甲酸为配体制备 MIL-101-NH<sub>2</sub>铁基 MOF 材料。然后将 cRP NRs 与 MIL-101-NH<sub>2</sub>通过溶剂热法制备出复合材料。为了确定该复合材料的成功合成, 本文通过 SEM、TEM 和 XRD 等表征来对复合材料进行了验证, 并对其形貌结构进行了深入分析。然后在光催化降解四环素中的实验中确定了复合材料的最佳比例和其优秀的降解效果。此外, 本文还通过 XPS 表征分析电子在复合材料中的转移情况, 通过固体紫外吸收光谱和 Mott-Schottky 曲线得到复合材料的禁带宽度和价带导带信息, 确定了复合材料形成的异质结类型。通过上述工作, 可以充分地证明 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>这种新型复合材料在光催化降解中优秀的性能和出色的稳定性, 并为之后制备催化效果能加优异的复合材料提供了更多的选择。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

商业红磷(Red phosphorus, RP)、I<sub>2</sub>(Iodine)、FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O、2-氨基对苯二甲酸(2-aminoterephthalic acid)、硝酸银(Silver nitrate, AgNO<sub>3</sub>)、氢氟酸(Hydrofluoric acid, HF)、甲基橙(Methyl orange, MO)和四环素(Tetracycline, TC)均从上海阿拉丁生化科技股份有限公司采购。所使用的商业硅片来自浙江立晶, 为 p-Si(100)型。

### 1.2 表征仪器

采用美国赛默飞 FEI Inspect F50 扫描电子显微镜进行形貌测试。该仪器配备了 EDAX 超辛烷值检测器, 在测试过程中, 设置了扫描范围为

500 nm 至 10 μm。采用了美国赛默飞 FEI Talos F200S 透射电镜仪器进行分析。在测试过程中，设定了扫描范围为 5 nm 至 1 μm。选取需要测试的样品，随后将其加入无水乙醇中，利用超声波将溶液中的样品充分分散。分散完成后，将溶液中的样品转移到超薄铜网上。经过调校后，对样品进行形貌记录。包括样品的晶格排列、界面形态以及元素分布等关键信息。

X'Pert PRO 衍射仪采用了日本 Rigaku Ultima IV。使用 Cu 钨， $\text{K}\alpha$  辐射波长为  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ，以 40 kV 作为工作电压和 30 mA 的电流作为工作电流，让衍射仪在 5°~50° 的扫描角范围内，以 1°/min 的扫描速度去对样品进行扫描。

使用 UV-3600 (Shimadzu, 日本) 测试样品的吸光度，测试范围为 200~800 nm，先在样品槽中加入适量的硫酸钡粉末作为背景测试基线后，再将待测样品制成薄片或溶解后进行吸光度测试。并通过下式得到 Tauc's 图，通过绘制曲线斜率最大处切线与 x 轴相交所得的横坐标可以得到各个材料的禁带宽度。

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中： $\alpha$  为吸光度； $v$  为频率； $h$  为普朗克常数  $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ； $K$  为常数； $E_g$  为禁带宽度。因为红磷为直接带隙的半导体，所以  $n=1/2$ 。

本次实验中使用的 X 射线光电子能谱检测仪是美国赛默飞的 K-ALPHA 仪器，测量的表层深度为 10 nm。最终的数据都经过 C1s 峰值的 284.8 eV 来进行校准。

采用上海辰华 CHI 660E 电化学工作站，对样品进行光电性能表征。选用了 0.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解液，以铂网作为辅助电极， $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极，对样品进行瞬态光电流测试和 Mott-Schottky 曲线测试。

### 1.3 cRP NRs 的制备

首先在石英管中加入 600 mg 商用红磷和 40 mg 的  $\text{I}_2$ ，将经过刻蚀干燥后的硅晶片放置于石英管中并开始抽取真空，在压力表显示达到  $-0.03 \text{ MPa}$  的真空压力后，封装石英管。

随后，将封装完毕的石英管放入马弗炉 (MF-1200C-M，安徽贝意克设备技术有限公司) 中，设定升温速率控制在 5°C/min，从室温逐渐升温至 560°C，并在此温度下稳定保持 20 h，以确保红磷与硅晶片之间的充分反应。之后，再次以 5°C/min

的降温速率控制冷却过程，直至炉温降至室温。

待石英管冷却后将其敲碎，从硅片将红磷刮取收集。接着，将刮下的 cRP 放入研钵中，进行 30 min 的充分研磨。随后，利用乙醇对研磨后的红磷进行彻底洗涤，以去除杂质。经过真空泵的抽滤后，将红磷放置在电鼓风干燥箱 (DHG-9070A，上海一恒科学仪器有限公司) 中，设置温度为 40°C，干燥 2 h，以去除残余的乙醇并确保红磷的干燥状态。

接着称取 300 mg 的 cRP，并将其均匀分散在 150 mL 的无水乙醇中，以确保红磷颗粒在溶剂中的充分分散。随后，使用了超声波细胞粉碎机 (Scientz-1500F，中国宁波新芝生物科技有限公司)，并设置了特定的操作参数：功率为 40%，脉冲周期为 6 s 开启，8 s 关闭。超声处理完成后，首先将悬浊液转移至离心管中，并以 3 000 r/min 的转速离心 10 min。这一步骤的目的是初步分离出较大颗粒的固体物质，留下含有纤维状红磷的液相。接着，将液相进行第二次离心，转速提高至 11 000 r/min，再次离心 10 min，以进一步去除残留的清液和细小颗粒。最后，将材料放入冷冻干燥机 (SCIENTZ-10N，中国宁波新芝生物科技有限公司) 中，以 40°C 的温度干燥 24 h，以此得到 cRP NRs。

### 1.4 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的制备

采用溶剂热法制备了 MIL-101-NH<sub>2</sub>。首先将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (10 mmol) 和 2-氨基对苯二甲酸 (12.5 mmol) 同时溶解于 50 mL DMF 中。随后，将上述两种溶液在磁力搅拌下混合均匀，并转移到 100 mL 特氟龙内衬高压釜 (KH100，西安常仪仪器设备有限公司) 中。在 110°C 反应 20 h。反应结束后，11 000 r/min 离心 5 min 收集所得颗粒，再用 DMF 和乙醇洗涤 3 次，放入真空干燥箱在 70°C 下真空干燥 12 h，得到目标 MIL-101-NH<sub>2</sub>。

### 1.5 复合材料的制备

采用溶剂热法制备了 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>。分别称取 50 mg 的 cRP NRs 和为 cRP NRs 质量 50%、75%、100% 和 125% 的 MIL-101-NH<sub>2</sub> 放入 4 个反应釜中 (4 个反应釜中 cRP NRs 和 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的质量比例为 (2 : 1)、(4 : 3)、(1 : 1) 和 (4 : 5))，并加入 50 mL 无水乙醇。随后将上述两种材料在磁力搅拌下混合均匀，在 110°C 反应 20 h。反应结束后，11 000 r/min 离心 5 min 收集所得颗粒，再用乙醇

洗涤3次，放入真空干燥箱在60℃下真空干燥12 h，得到4种比例复合的cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>。

## 1.6 光催化实验

本文选取四环素(TC)作为研究对象进行了光催化降解实验。在反应管中加入了10 mg的催化剂，随后加入了50 mL的TC(50 mg/L)水溶液。在开始光催化反应之前，首先设置了30 min的暗反应阶段，以便让催化剂与污染物之间建立起稳定的吸附平衡。暗反应阶段结束后，打开500 W氘灯照射120 min。在整个实验期间每隔15 min便采集4 mL的样品，并通过离心分离得到上清液。最后，利用紫外-可见光分光光度计(UV-1800PC，上海美普达仪器有限公司)在357 nm处测定上清液的吸光度。通过测量该波长的吸光度，能够准确地计算出TC在水溶液中的降解情况。

为了评估催化剂的稳定性，我们进行了循环实验，该实验与降解实验的操作步骤基本一致。收集离心后的催化剂。使用真空泵对催化剂进行抽滤，以去除残留的水分和溶液。将抽滤后的催化剂放入鼓风干燥箱中，在60℃下干燥30 min，以去除残余的水分。将干燥好的催化剂重新放入新的TC溶液中，并重复上述实验步骤。如此反复进行4次。

实验设计将催化剂加入50 mg/L的TC的溶液中，并引入不同的添加剂以观察它们对催化过程的影响，同时设置不添加捕获剂的实验作为对照试验，从而分析出本研究制备的催化剂的催化机制。分别向溶液中加入苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和乙二胺四乙酸钠(EDTA-2Na)。每种添加剂的加

入量根据其抑制特定反应步骤的能力来确定，通过预实验来确定最佳添加量。将采集的样品立即离心，取上清液进行后续分析。例如，如果BQ显著抑制了催化反应，这可能表明超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )在催化过程中起到了关键作用；如果IPA或EDTA-2 Na对反应有明显影响，则可能涉及羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )或空穴( $\text{h}^+$ )在催化过程中的作用。

根据有机溶液在特定光长下的吸光度，可以得到样品在不同时间的浓度，根据降解效率的计算公式可以得到该时间的降解效率。根据Lambert-Beer law，可得下式：

$$\Phi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中： $\Phi$ 为降解效率； $C_0$ 为初始浓度； $C_t$ 为t时刻溶液浓度； $A_0$ 为初始溶液吸光度； $A_t$ 为t时刻溶液吸光度。可以计算出在某个时刻t的溶液浓度，并根据所得浓度做出降解效率曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构表征

从图1中的SEM图可以观察到cRP NRs整体为纤维状结构。MIL-101-NH<sub>2</sub>铁基金属框架催化剂为较为规则的多面体的晶粒。这些晶粒的形状较为规则，但是大小分布并不均匀。材料表面存在一些细小的孔隙。这些孔隙MOFs是材料本身特性之一，其存在对于材料的相容性和应用性能有着重要影响。通过观察图1(c)，可以清晰地观察到MIL-101-NH<sub>2</sub>分布于纤维状红磷及红磷纳米带的各个角落，并且紧紧贴合在纳米带的表面。

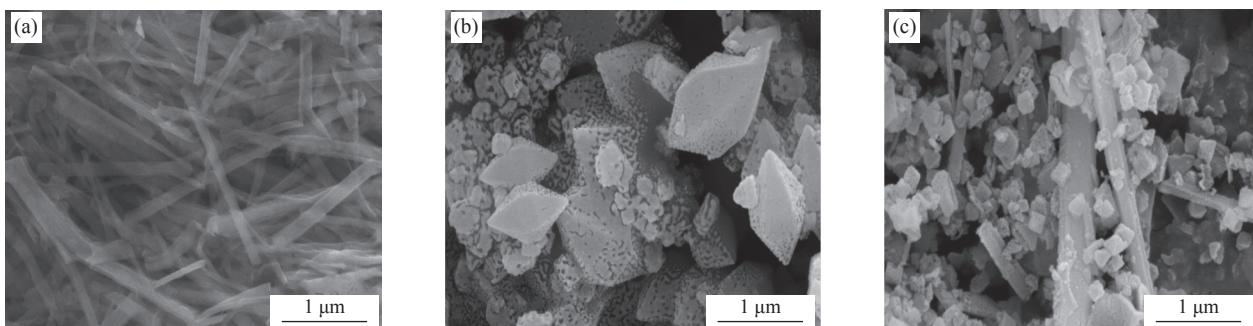


图1 晶态红磷纳米带(cRP NRs)(a)、MIL-101-NH<sub>2</sub>(b)和cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>(c)的SEM图像

Fig. 1 SEM images of cRP NRs (a), MIL-101-NH<sub>2</sub> (b) and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (c)

为了进一步深入分析材料的复合状态，采用了TEM透射电镜对MIL-101-NH<sub>2</sub>与cRP NRs复合

后的形态进行了表征。在图2(b)中，MIL-101-NH<sub>2</sub>所展现的形态与之前在SEM扫描电镜下的观

察结果保持了一致性。同时也可以更加清晰地看到 MIL-101-NH<sub>2</sub> 与 cRP NRs 之间紧密的贴合。在图 2(e) 中, 可以清晰地观察到 cRP NRs 所特有的 0.278 nm 的 (400) 晶面的晶格条纹, 呈现出了其独特的晶体结构<sup>[11, 12]</sup>。而与之相对, MIL-101-NH<sub>2</sub> 则呈现出无晶格条纹的状态, 展示出其不同于 cRP 的另一种物质特性。在高分辨率透射电镜的

元素分布扫描中, 我们对 P、O、Fe 3 种元素进行了详尽的元素分布面谱分析。结果显示, Fe 元素在复合材料中将红磷包裹, 这种分布模式进一步证实了铁基 MOF 与红磷之间的紧密结合。而 O 元素的存在则暗示了复合材料中可能存在的氧化情况。通过这一系列的 TEM 观测和分析, 进一步证实了新型 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的成功合成。

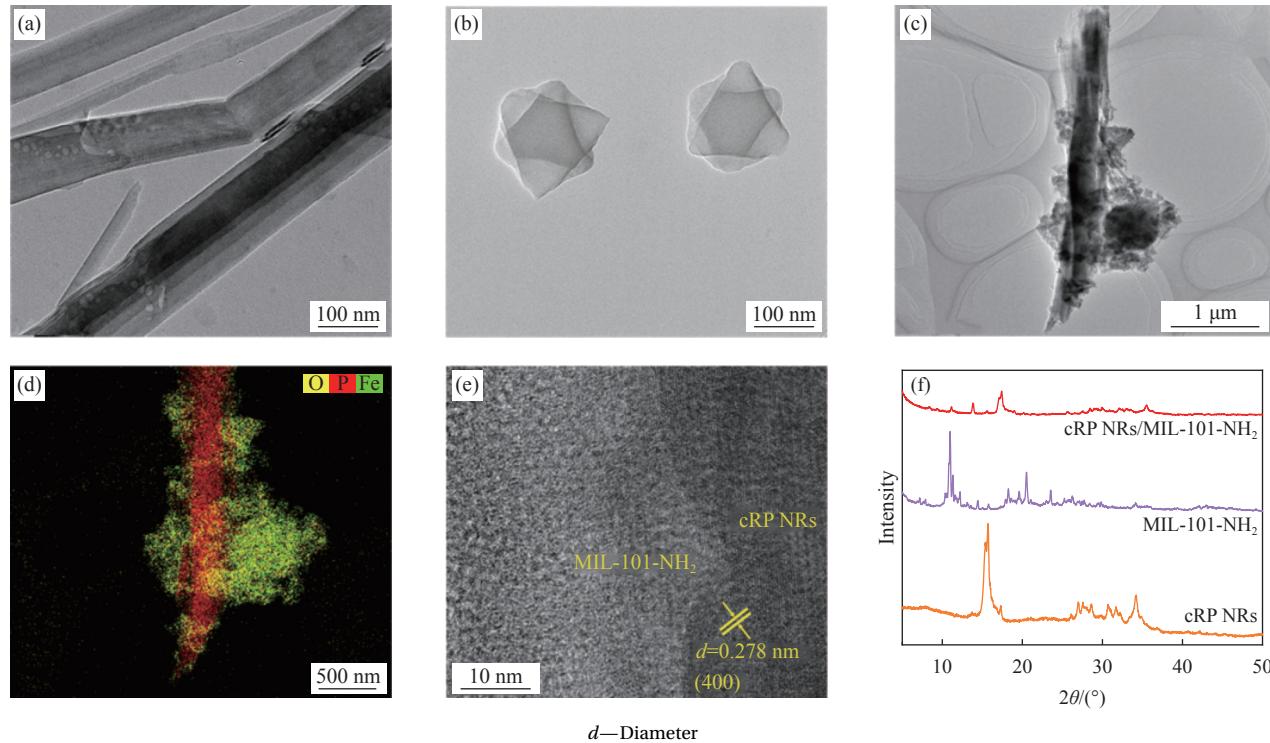


图 2 ((a)~(c)) cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 TEM 图像; (d) cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的元素分布; (e) cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的晶格条纹图像; (f) cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 XRD 图像

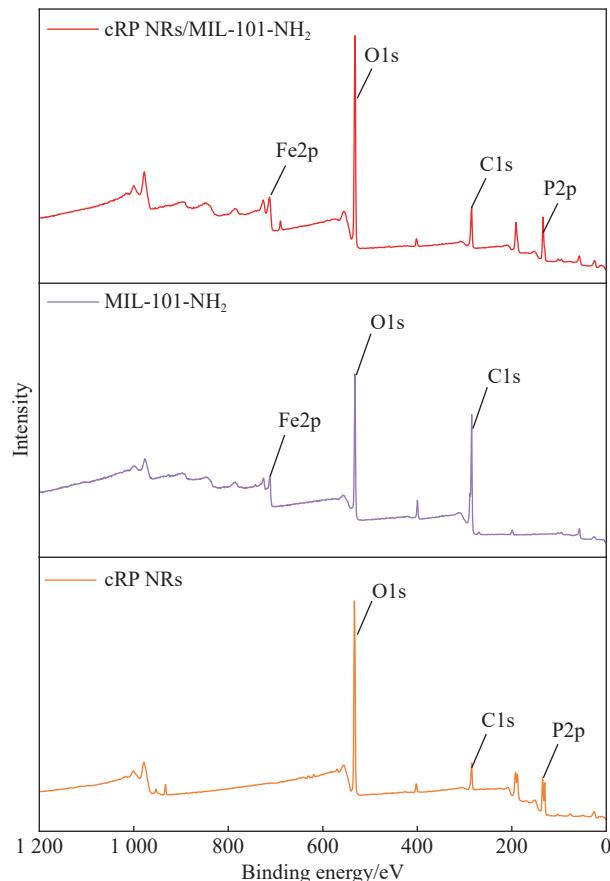
Fig. 2 ((a)~(c)) TEM images of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub> and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>; (d) Elemental distribution of cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>; (e) Lattice fringe images of cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>; (f) XRD images of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub>, and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

为了探究合成样品的结晶完整度和合成情况我们进行了 XRD 测试。从图 2(f) 中可以清楚的看到, cRP NRs 与 MIL-101-NH<sub>2</sub> 制备出的新型复合材料分别对比两种原材料的 XRD 图, 新型复合材料的主要特征峰与 cRP 和 cRP NRs 在角度为 15° 和 16° 处红磷的 (001) 和 (200) 晶面的特征峰虽然发生了些许偏移但是其峰的形状基本一致<sup>[11]</sup>。而 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的峰同样出现, 但是峰的高度大幅减小, 证明了复合材料的成功合成, 也说明了在新型复合材料中红磷占据了主体地位。

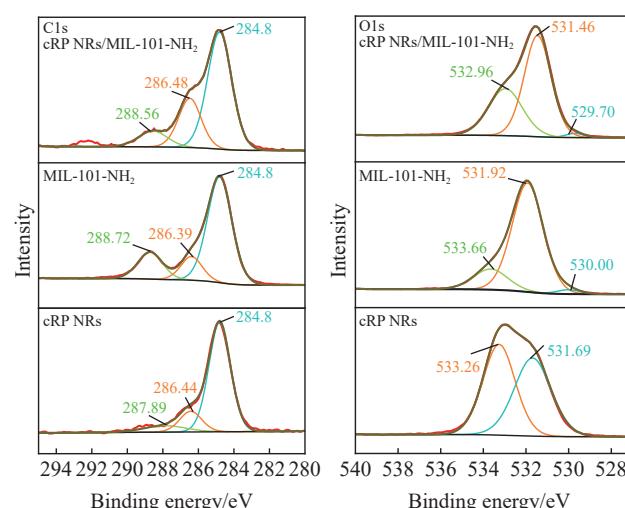
图 3 为 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 XPS 全谱图。从图中观察到, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 XPS 全元素谱中显示铁、氧、碳、磷几种

元素共存, 出现了在 cRP NRs 和 MIL-101-NH<sub>2</sub> 上没有的峰, 证明了 cRP NRs 与 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的成功结合。为了明确 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料中的元素价态和表面电子转移情况, 如图 4 中进一步对 4 种元素进行了 XPS 分析。

cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 在图 4 的 C 元素谱中的 C1s 在 284.8 eV 处有一个强烈的峰为 C—C 峰, 在 286.57 eV、286.64 eV 和 286.35 eV 处分别对应着 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 材料和复合材料的 C—O 峰, 288.71 eV、288.64 eV 和 288.58 eV 对应着 O=C=O 的峰<sup>[29-30]</sup>。在 O1s 光谱中, 可以看到, 位于 530.45 eV 和 529.59 eV 对应的是 Fe—O 键, 在 cRP NRs 的氧元素光谱中并未有对应的峰, 而

图3 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 XPS 全谱图像Fig. 3 XPS full spectrum images of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub>, and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

复合后则出现说明了 MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs 的成功复合，而后面出现在 533.18 eV 和 532.84 eV 处的峰则代表了有机配体中的 O 和氧空位上吸附的 H<sub>2</sub>O<sup>[30]</sup>。

图4 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 C1s、O1s、Fe2p 和 P2p 图谱Fig. 4 C1s, O1s, Fe2p and P2p spectra of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub> and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

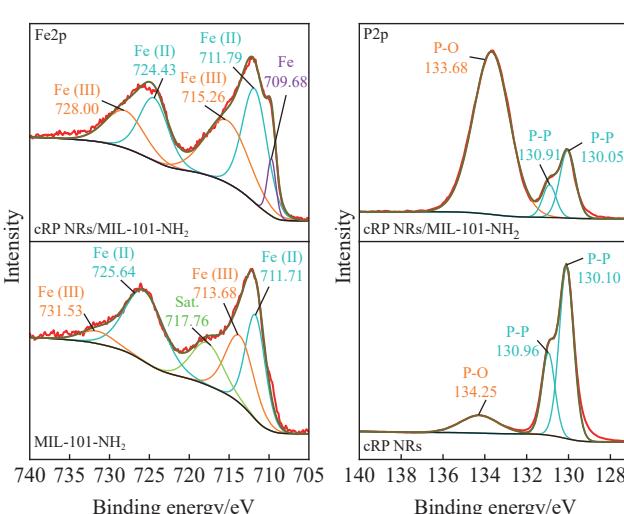
样品中氧空位的形成是由于溶剂热过程中溶剂分子的蒸发，样品中的 Fe<sup>2+</sup>必须通过除去晶格氧来平衡电荷。这种电荷平衡的趋势导致晶格氧附近的电子密度增加，从而削弱了复合材料中的 Fe—O 键。在 P2p 光谱中有 3 个特征峰，130.1 eV 和 130.98 eV 处的峰分配给 P<sub>2p</sub><sub>1/2</sub> 和 P<sub>2p</sub><sub>3/2</sub> 代表 P—P 键，134.55 eV 处的峰与五氧化二磷 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 的典型波段相对应。在 P2p 光谱中对应的 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料中，P—P 键的峰的位置变成了 130.05 eV 和 130.91 eV，其位置也发生了右移，说明复合材料中 P 元素结合能的降低，存在电子密度增加情况。再观察 Fe2p 对应的 Fe 元素光谱，在 MIL-101-NH<sub>2</sub> 中 711.21 eV 和 724.66 eV 代表了二价 Fe<sup>2+</sup>，在 713.41 eV 和 728.33 eV 代表着三价 Fe<sup>3+</sup>，718.36 eV 处为卫星峰<sup>[13]</sup>。而复合材料在 711.79 eV 处所对应的 Fe<sup>2+</sup>的峰发生了左移，说明复合材料中存在因 Fe 元素结合能的上升，而导致电子密度下降的情况。

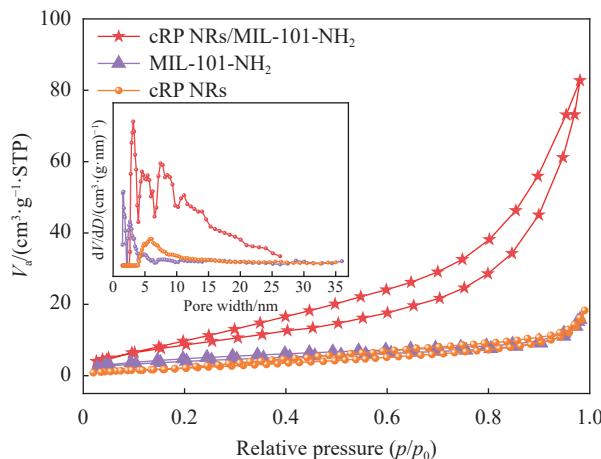
为了进一步明确 cRP NRs 负载对复合材料比表面积的影响，对样品进行了 N<sub>2</sub> 吸附-解吸测定。在图 5 中，cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 等温线为与微孔结构相关的 I 型性质曲线。

比表面积的排序如下：cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (33.547 m<sup>2</sup>/g) > MIL-101-NH<sub>2</sub> (14.644 m<sup>2</sup>/g) > cRP NRs (11.065 m<sup>2</sup>/g)，可以发现复合材料的比表面积高于复合前材料的比表面积。由此可以推断，复合材料对污染物具有更好的吸附和降解效果。

## 2.2 光学性质

图 6(a) 中展示了紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis





V<sub>a</sub>—Volume adsorbed; dV/dD—The change in unit aperture corresponds to the change rate of pore volume; STP—Standard temperature and pressure

图 5 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 及 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线

Fig. 5 N<sub>2</sub> absorption and desorption curves of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub> and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

DRS)，可以发现 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的吸收边最窄，所有材料复合后，都发生了红移，说明了复合材料的光吸收范围扩大。在图 6(b) 中通过式(1)转换的曲线画出 Tauc's 图，通过找到斜率最大处与 x 轴的交点得到材料的禁带宽度信息。可以得到 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的带隙宽度分别为 1.96 eV、2.80 eV 和 1.935 eV。通过图 6(c) 中 Mott-Schottky 曲线的绘制可以得到几种催化剂的导带情况。可以得到 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的导带分别为 -0.65 eV、-0.45 eV 和 -0.51 eV，结合前文中的禁带宽度可以计算出这些材料和复合材料的价带。

如图 7 所示，为了分析制备的复合材料对光的响应情况，对复合材料和原材料一同进行了

瞬态光电流响应测试。可以发现，cRP NRs 的光响应情况比 MIL-101-NH<sub>2</sub> 要高，cRP/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料的光响应程度远远高于复合前的原材料。

### 2.3 光催化性能实验

考虑到材料组分比例对光催化降解可能存在影响，并且为了探寻 cRP NRs 与 MIL-101-NH<sub>2</sub> 形成复合材料的最佳比例，我们设置了原材料质量比分别为 2:1, 4:3, 1:1 和 4:5 的几种复合材料进行探究。

如图 8 所示，即为几种不同比例材料和原材料的降解曲线。从图中可以看到复合材料在不同时刻对四环素的降解效果，为我们揭示了复合材料与四环素之间的反应规律。从图中可以看到 cRP NRs 的吸附效果和光催化效果并不理想，在经过 120 min 光照后降解效果仅在 49% 左右。MIL-101-NH<sub>2</sub> 表现出了优于 cRP NRs 的暗反应吸附性能，同时也展示了其些许的光催化性能。在 120 min 光照反应后，MIL-101-NH<sub>2</sub> 则在光照 60 min 后保持平衡，降解了 57% 左右。经过溶剂热法复合后的材料 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 表现出了优秀的吸附性能，在暗反应结束时，对 TC 的去除率最高能够达到 52% 左右。同时在开始光照后，产生了不错的光催化效果。在结束 120 min 光照时，几种材料的降解效率排序如下：cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (1:1)(~82%)>cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:3)(~71%)>cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (2:1)(~70%)>cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:5)(~68%)>MIL-101-NH<sub>2</sub>(~57%)>cRP NRs(~49%)。

如图 9 所示，根据方程  $-\ln(C_t/C_0)=kt$ ，计算了反应的动力学曲线和相应的反应速率常数 k。可以证实，本研究中涉及的所有光催化剂的反应动

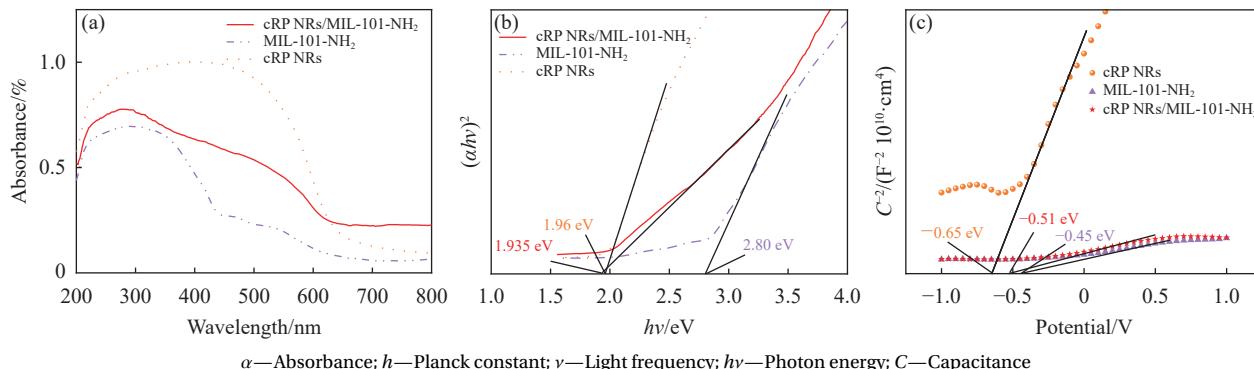


图 6 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 及 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的 UV-Vis 图 (a), Tauc's 图 (b) 和 Mott-Schottky 曲线 (c)

Fig. 6 UV-Vis diagrams (a), Tauc's diagrams (b), and Mott-Schottky curves (c) of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub> and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

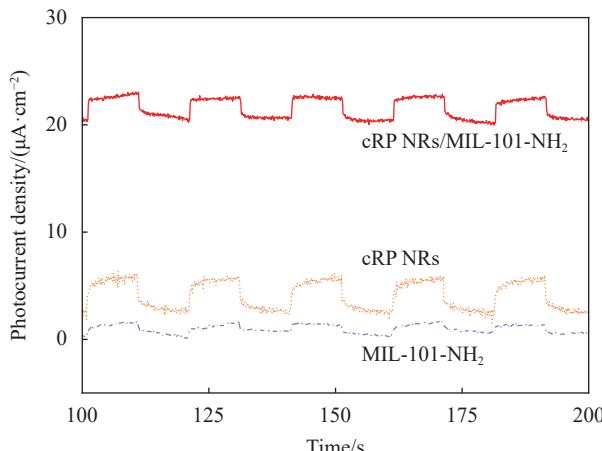


图 7 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub> 及 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的瞬态光电流响应对比

Fig. 7 Comparison of transient photocurrent responses of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub> and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

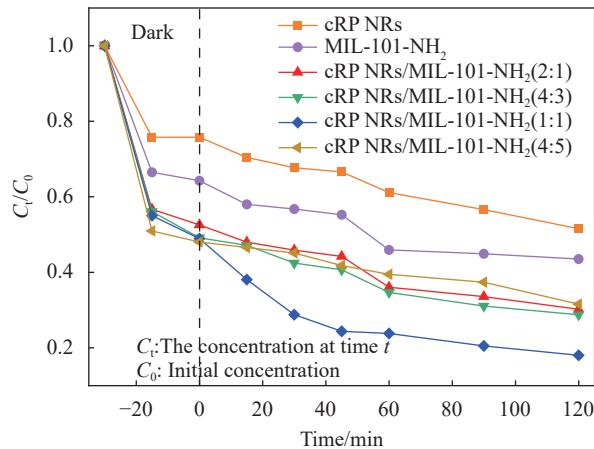


图 8 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub>、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (2:1)、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:3)、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (1:1)、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:5) 的降解曲线

Fig. 8 Degradation curves of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub>, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (2:1), cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:3), cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (1:1), and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:5)

力学都很好地遵循伪一级反应。其中 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (1:1) 的反应速率常数  $k$  值为  $0.00776 \text{ min}^{-1}$ , 高于其余几种比例复合的材料和原材料。毫无疑问, 当 cRP NRs 和 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的质量比为 1:1 时, 复合材料的光催化降解效果最好。因此, 在后续实验中继续沿用该比例制备的复合材料, 并统一称为 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>。

为了验证复合材料的稳定性, 以 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 作为实验对象, 以在热反应下更容易发生形变的 MIL-101-NH<sub>2</sub> 作为对比对象来进行循环实验。通过图 10 可以发现制备出的 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 催化剂在前三次光催化降解四

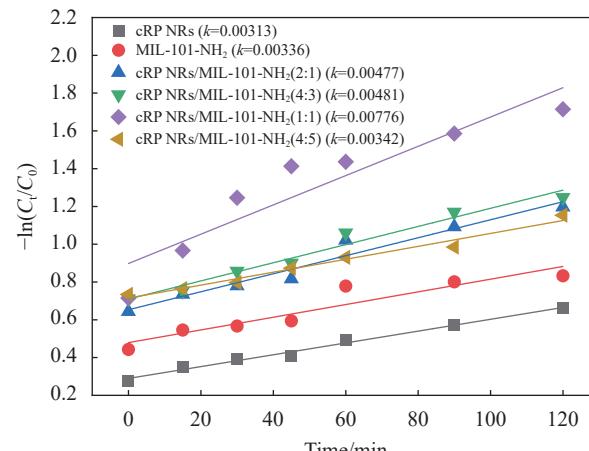


图 9 cRP NRs、MIL-101-NH<sub>2</sub>、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (2:1)、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:3)、cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (1:1)、和 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:5) 动力学拟合曲线

Fig. 9 Kinetic fitting curves of cRP NRs, MIL-101-NH<sub>2</sub>, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (2:1), cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:3), cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (1:1), and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> (4:5)

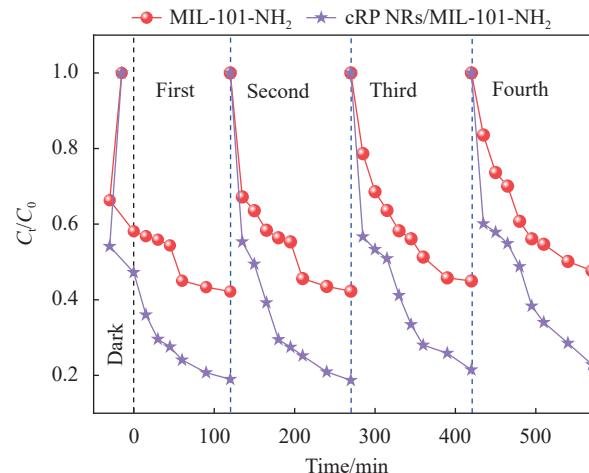


图 10 MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的循环降解曲线

Fig. 10 Cyclic degradation curves of MIL-101-NH<sub>2</sub> and cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

环素始终保持了优秀的降解效果, 在进行第四次降解时虽然效果不如前三次, 但是仍在光照 120 min 后降解效率达到了 78% 左右。而 MIL-101-NH<sub>2</sub> 则在第三次时降解效率就明显下降。经过循环实验的验证, 证明了 cRP NRs 和 MIL-101-NH<sub>2</sub> 材料经过复合后, 材料的稳定性也得到了明显的提高。

表 1 为查阅其他文献中的各种材料对四环素的降解情况。通过对比可以发现, 制备出的 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 经过 120 min 的光照后, 其降解效果优于同类催化剂, 如 CDs/MIL-101(Fe)(81%)、

表 1 其他文献材料降解四环素效果对比

Table 1 Comparison of tetracycline degradation effects of other materials in literatures

Materials	Catalyst concentration/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Dosage/mg	TC concentration/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Reaction time/min	Degradation efficiency/%	Reference
cRP/MIL-101(Fe)-NH <sub>2</sub>	0.2	10	50	120	82	This study
MIL-101(Fe)/MIL-100(Fe)	0.125	10	50	140	80	[31]
TiO <sub>2</sub>	0.2	20	10	120	76.60	[32]
BiOI/MIL-125(Ti)	0.25	25	20	120	70	[33]
CDs/MIL-101(Fe)	0.5	50	75	120	81	[34]
RP/MIL-101(Fe)	0.5	50	50	80	90.10	[15]
PSCN-50	1	100	10	60	85.50	[35]
MIL-101(Fe)/MoS <sub>2</sub>	0.3	30	100	40	85	[36]
RP/HAp	1	100	10	30	100	[10]
P-BiOCl	0.5	50	20	30	81	[37]

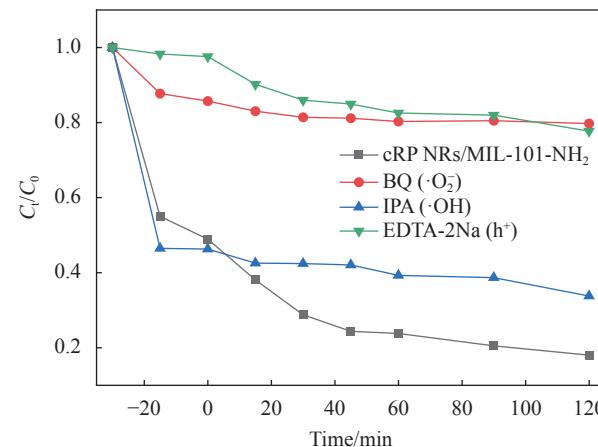
Notes: TC is tetracycline; TiO<sub>2</sub> is titanium dioxide; BiOI is a compound of bismuth oxide and iodine; CDs are carbon dots; RP is red phosphorus; PSCN is phosphorus-sulfur co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; MoS<sub>2</sub> is molybdenum disulfide; HAp is a hollow hydroxyapatite; P is phosphorus; BiOCl is a compound of bismuth oxide and chlorine.

MIL-101(Fe)/MIL-100(Fe)(80%)、TiO<sub>2</sub>(76.6%) 和 BiOI/MIL-125(Ti)(70%)。而相对于 RP/MIL-101(Fe)、PSCN-50、MIL-101(Fe)/MoS<sub>2</sub>、RP/HAp 以及 P-BiOCl 这几种材料, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 虽然降解效率没有这几种材料高, 但是在催化剂浓度的对比上, 能够明显发现 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的浓度明显低于这些材料。这证明了 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 具有充分的潜力来进行四环素的光催化降解。

#### 2.4 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料的光催化降解机制分析

为了了解在整个光催化进行中因光照可能会产生的自由基对降解的影响, 进行了自由基捕获实验。在进行光催化降解实验时加入对苯醌、异丙醇和乙二胺四乙酸二钠, 这 3 种捕获剂分别对超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和光生空穴( $\text{h}^+$ )进行捕获。

在图 11 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的自由基捕获实验的降解曲线图中可以明显的发现加入的对苯醌、异丙醇和乙二胺四乙酸二钠均对光催化降解有抑制作用。说明在 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 进行光催化降解四环素的过程中, 超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和光生空穴( $\text{h}^+$ )都对降解起到了作用。其中对苯醌的加入对四环素降解的抑制效果最为明显, 乙二胺四乙酸二钠次之, 异丙醇的抑制效果最差但仍起到了部分作用, 证明 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 在光催化降解四环素的过程中超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )对四环素的降解其主要作用, 该情况的产生可能是因为 MIL-101-NH<sub>2</sub> 和 cRP NRs 的导带均达到了可产生超氧自由基的电位位置, 所以超氧自由基的作用会更将明显。而羟基



BQ—Benzooquinone; IPA—Isopropyl alcohol; EDTA-2Na—Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt

图 11 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 的自由基捕获曲线

Fig. 11 Free radical trapping curves of cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

自由基的产生是由于 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的价带电位能够达到产生 $\cdot\text{OH}$ 电位(1.99 eV)所造成, 因此其在反应中的作用并不显著。

当 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 受到光照时, cRP NRs 和 MIL-101-NH<sub>2</sub> 都能产生光激发的 $e^-$ 和 $\text{h}^+$ 对。根据典型的 II 型异质结的假设, cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub> 复合材料的氧化还原电位将由 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的负导带越正和 cRP NRs 的正价带越负决定<sup>[38-39]</sup>。虽然已知 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的导带能量足以将 O<sub>2</sub> 分子还原成为 $\cdot\text{O}_2^-$ , 但 cRP NRs 的价带( $E_{VB}=1.31$  eV)不能从水中产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基( $E(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-)=1.99$  eV)<sup>[13]</sup>。自由基捕获实验中的测量结果主要证实了反应介质中存在超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。因此, II 型异质结不太可能发生。在图 12 中, 由于 MIL-101-NH<sub>2</sub> 的导带位于 cRP NRs 的导带和价

带之间，它很容易使电子( $e^-$ )从MIL-101-NH<sub>2</sub>的导带转移到cRP NRs的价带，并与cRP NRs的价带中的光生空穴( $h^+$ )重新结合。当开始光照后，电子向从价带向价带跃迁，同时依据几种材料经过XPS分析中结合能变化，判断出电子是从MIL-101-NH<sub>2</sub>向cRP NRs进行迁移，因此能够确认cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>这种复合材料为Z型异质结结构。MIL-101-NH<sub>2</sub>的高比表面积和其结构特性可以改善cRP NRs团聚现象，降低了cRP NRs自身产生电子空穴对的复合速率，同时增加吸附点和活性位点，活性氧空位和吸附氧为该催化过程提供了更多的活性位点。随着时间的推移，在cRP NRs的导带和MIL-101-NH<sub>2</sub>的价带上分别积累了大量的 $e^-$ 和 $h^+$ 。cRP NRs的导带中的 $e^-$ 直接还原溶解的O<sub>2</sub>分子，生成超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )，光生空穴( $h^+$ )将H<sub>2</sub>O分子氧化生成羟基自由基( $\cdot OH$ )。复合材料因其高比表面积和大孔径的特点先将TC吸附到材料表面，而后材料中因光照产生的强氧化物质 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 能够更快地与四环素发生氧化还原反应，在催化剂表面便能生成降解产物，

从而提高了反应体系的降解速率。

## 2.5 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>复合材料的光催化降解产物分析

通过高分辨质谱联用技术(HRMS)对降解中间产物进行鉴定，可能的反应路径图如图13所示。

在路径I中，开始降解时，TC上的N—CH<sub>3</sub>由于N—C的低键能丢失<sup>[40]</sup>而形成了P1( $m/z=418$ )。然后在 $\cdot O_2^-$ 和 $h^+$ 的攻击下，进一步 $\cdot O_2^-$ 攻击通过羟基和甲基的分离和开环产生P2( $m/z=334$ )的中间体。然后，通过羟基化、脱烷基化、脱水和开环反应进一步降解生成P3( $m/z=138$ )、P4( $m/z=258$ )、P5( $m/z=149$ )和P6( $m/z=194$ )。最终，这些中间产物被矿化CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

在路径II中，—NH<sub>2</sub>较高的负电荷，使其容易受到 $h^+$ 的攻击<sup>[41]</sup>，导致TC骨架中的氨损失，形成P7( $m/z=429$ )。随后，由于C的低键能和受到 $\cdot O_2^-$ 的攻击等因素，形成了P8( $m/z=365$ )。接着又由于 $h^+$ 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的攻击，通过环的裂解和脱羧反应进一步氧化成较小的化合物P9( $m/z=243$ )和P10( $m/z=167$ )。最终形成无害的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

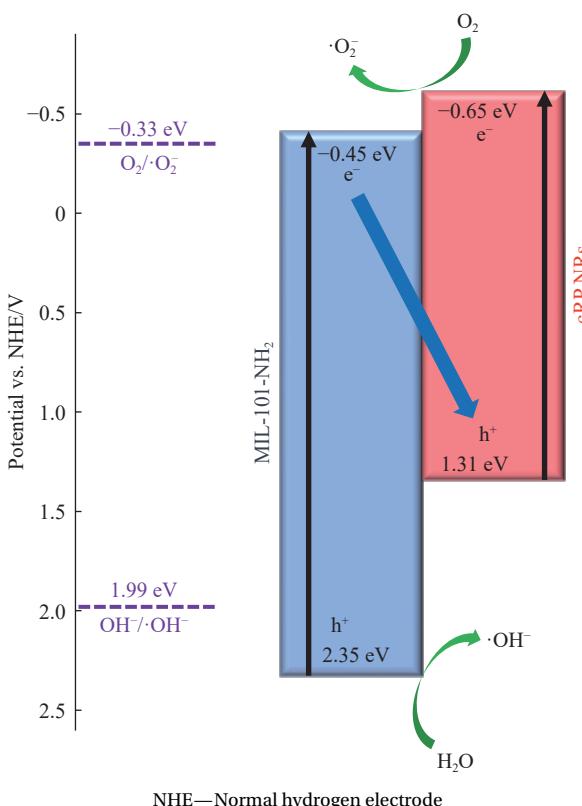


图12 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>的光催化降解机制图

Fig. 12 Photocatalytic degradation mechanism of  
cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

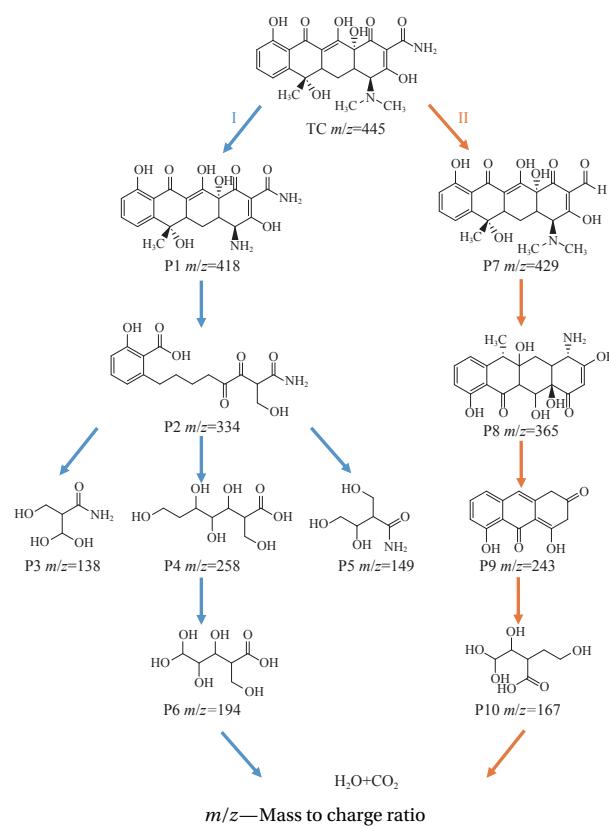


图13 cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>降解TC可能的路径

Fig. 13 Possible pathways of TC degradation by cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>

### 3 总结

在本研究中，将晶态红磷纳米带(cRP NRs)与MIL-101-NH<sub>2</sub>通过溶剂热法进行了复合制备。随后，对原材料及其复合材料进行了表征和性能测试。通过对比分析，得到了关于这些材料结构、性能及应用潜力的重要结论，并通过一系列性能测试验证了它们在光催化领域的应用潜力。得到的结论如下：

(1) 在SEM和TEM的拍摄下，能够清楚看到多面体的MIL-101-NH<sub>2</sub>分散包裹在条带状cRP NRs的表面。通过XRD可以直观地看到cRP NRs和MIL-101-NH<sub>2</sub>的特征峰出现在了复合材料的特征峰上。证明了复合材料cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>的成功合成。

(2) 在相同实验条件下，对原材料和不同比例制备的复合材料开展光催化降解四环素的光催化降解实验。对比实验结果显示，在光照120 min后，cRP NRs降解约49%，MIL-101-NH<sub>2</sub>降解约57%，复合材料在质量比1:1时表现了优于其他比例的光催化降解效果，降解约82%。同时，在cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>的稳定性实验中，第四次循环中仍能达到78%左右的降解效果。

(3) 通过紫外漫反射光谱得到的材料禁带宽度，Mott-Schottky曲线得到的材料导带电位，自由基捕获实验得到的材料表面发生光催化产生的自由基情况和XPS能谱得到材料中可能存在的电子转移和元素价态等实验数据的分析和佐证，最终确定本文所提出的新型复合材料cRP NRs/MIL-101-NH<sub>2</sub>为Z型异质结结构。

### 参考文献：

- [1] QI J, LI J, WAN Y, et al. A fluorescence and SERS dual-mode sensing on tetracycline antibiotics based on Ag@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) nanoprobe[J]. *Food Chemistry*, 2024, 435: 137586.
- [2] BAGRI F, HASSANI A, JARRAH A, et al. Highly effective elimination of tetracycline and ciprofloxacin antibiotics from synthetic wastewater by novel magnetic P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>/MIL-101(Fe)/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125128.
- [3] YERNAR A, YULIYA S, MARYAM D, et al. The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies[J]. *Antibiotics*, 2023, 12(3): 440.
- [4] MA L, XU J, LIU Y, et al. Improved degradation of tetracycline by Cu-doped MIL-101(Fe) in a coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: Efficiency, mechanism, and degradation pathway[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122450.
- [5] LAN D, ZHU H, ZHANG J, et al. Heterojunction of UiO-66 and porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for boosted photocatalytic removal of organic dye[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 655: 159623.
- [6] ATHIRA T K, ROSHITH M, SATHEESH BABU T G, et al. Fibrous red phosphorus as a non-metallic photocatalyst for the effective reduction of Cr(VI) under direct sunlight[J]. *Materials Letters*, 2021, 283: 128750.
- [7] FAROOQUE L M, MUSTAFA T, YAR K M, et al. Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 159: 111613.
- [8] RUCK M, HOPPE D, WAHL B, et al. Fibrous red phosphorus[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(46): 7616-7619.
- [9] AMARAL P E, NIEMAN G P, SCHWENK G R, et al. High electron mobility of amorphous red phosphorus thin films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(20): 6766-6771.
- [10] ZOU R, XU T, LEI X, et al. Novel and efficient red phosphorus/hollow hydroxyapatite microsphere photocatalyst for fast removal of antibiotic pollutants[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 139: 109353.
- [11] LIU Q, ZHANG X, WANG J, et al. Crystalline red phosphorus nanoribbons: Large-scale synthesis and electrochemical nitrogen fixation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(34): 14383-14387.
- [12] SHEN Z, HU Z, WANG W, et al. Crystalline phosphorus fibers: controllable synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14163-14167.
- [13] HU C, HE J, LIANG J, et al. Heterogeneous photo-Fenton catalyst  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) with dual Z-Scheme heterojunction for degradation of tetracycline[J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116313.
- [14] LUO Y, LI C, LIU Z, et al. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate (PMS) by CNN@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) Z-scheme heterojunction for phthalates degradation under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148683.
- [15] LEI X, WANG J, SHI Y, et al. Constructing novel red phosphorus decorated iron-based metal organic framework composite with efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 146963.
- [16] WANG C-Y, WANG C-C, CHU H-Y, et al. In situ growth of MIL-101(Fe) on waste PET plastic slices for effective arsenic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125589.
- [17] GUO Z, WU X, MENG J, et al. Preparation of Mg@MIL-101(Fe)/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) bis-MIL composites and their sorption performance towards Pb(II) from aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126692.

- [18] ZABELIN D, TOMŠÍKOVÁ K, ZABELINA A, et al. Enhancing hydrogen storage efficiency: Surface-modified boron nanosheets combined with IRMOF-20 for safe and selective hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 57: 1025-1031.
- [19] RAJAN A, YAZHINI C, DHILEEPAN M D, et al. Leveraging the photocatalytic Cr (VI) reduction by an IRMOF-3@NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Fe) heterostructure based on interfacial Lewis acid-base interaction[J]. *Chemosphere*, 2024, 352: 141473.
- [20] THAKKAR J, GUO W K, JANIK M J, et al. Selective adsorption of butenes over butanes on isoreticular Ni-IRMOF-74-I and Ni-IRMOF-74-II[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(32): 20599-20602.
- [21] PAN Y, XU S, WANG Z P, et al. Sensitive SERS aptasensor for histamine detection based on Au/Ag nanorods and IRMOF-3@Au based flexible PDMS membrane[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1288: 342147.
- [22] VALENZANO L, CIVALLERI B, CHAVAN S, et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(7): 1700-1718.
- [23] MO Z, ZHANG H, SHAHAB A, et al. Functionalized metal-organic framework UIO-66 nanocomposites with ultra-high stability for efficient adsorption of heavy metals: Kinetics, thermodynamics, and isothermal adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 146: 104778.
- [24] GAYATHRI K, VINOTHKUMAR K, TEJA Y N, et al. Ligand-mediated band structure engineering and physicochemical properties of UiO-66 (Zr) metal-organic frameworks (MOFs) for solar-driven degradation of dye molecules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 129992.
- [25] KALAJ M, PROSSER K E, COHEN S M. Room temperature aqueous synthesis of UiO-66 derivatives via postsynthetic exchange[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(26): 8841-8845.
- [26] DESTEFANO M R, ISLAMOGLU T, GARIBAY S J, et al. Room-temperature synthesis of UiO-66 and thermal modulation of densities of defect sites[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3): 1357-1361.
- [27] YANG T, MA T, YANG L, et al. A self-supporting UiO-66 photocatalyst with Pd nanoparticles for efficient degradation of tetracycline[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148928.
- [28] HENDRICKX K, VANPOUCKE D E P, LEUS K, et al. Understanding intrinsic light absorption properties of UiO-66 frameworks: A combined theoretical and experimental study[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(22): 10701-10710.
- [29] XU Q, SUN Y, LYU T, et al. Selective CO<sub>2</sub> photoreduction into CO over Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> quantum dots decorated NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) heterostructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 954: 170088.
- [30] SUN X, FANG Y, MU J, et al. One-step synthesis of mixed-valence NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) with controllable morphology for photocatalytic removal of tetracycline and Cr(VI)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 955: 169969.
- [31] JIN Y, MI X, QIAN J, et al. Modular construction of an MIL-101(Fe)@MIL-100(Fe) dual-compartment nanoreactor and its boosted photocatalytic activity toward tetracycline[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42): 48285-48295.
- [32] WU S, HU H, LIN Y, et al. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122842.
- [33] JIANG W, LI Z, LIU C, et al. Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline using BiOI/MIL-125(Ti) composite photocatalyst[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157166.
- [34] YUAN H, SUN X, ZHANG S, et al. Achieving high-efficient photocatalytic persulfate-activated degradation of tetracycline via carbon dots modified MIL-101(Fe) octahedrons[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 66: 298-309.
- [35] JIANG L, YUAN X, ZENG G, et al. Phosphorus-and sulfur-codoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Facile preparation, mechanism insight, and application as efficient photocatalyst for tetracycline and methyl orange degradation under visible light irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5831-5841.
- [36] HU Z, GUO B, WU H, et al. Activation of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> by MIL-101(Fe)/MoS<sub>2</sub> composite for the degradation of tetracycline with visible light assistance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130202.
- [37] CAO J, CEN W, JING Y, et al. P-doped BiOCl for visible light photodegradation of tetracycline: An insight from experiment and calculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134683.
- [38] LYU T, LI D, HONG Y, et al. Facile synthesis of CdS/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of organic pollutants in water[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(37): 12675-12682.
- [39] CHEN J, XIAO X, WANG Y, et al. Ag nanoparticles decorated WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 2D/2D heterostructure with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467: 1000-1010.
- [40] ZHANG Y, SHI J, XU Z, et al. Degradation of tetracycline in a schorl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Proposed mechanism and intermediates[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 661-668.
- [41] YU X, ZHANG J, ZHANG J, et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu<sub>2</sub>O particles: Analysis of degradation pathways and intermediates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 316-327.