



MoO₃–Cu₂O/CN三相复合光催化剂的制备及其降解四环素性能

崔春丽 郝振华 舒永春 徐继香 王磊

Preparation and tetracycline degradation performance of MoO₃–Cu₂O/CN ternary photocatalyst

CUI Chunli, HAO Zhenhua, SHU Yongchun, XU Jixiang, WANG Lei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240619.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溶剂热法制备Bi₂O₃/BiOI复合光催化材料及对四环素的降解应用

Preparation of Bi₂O₃/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 -Fe₂O₃/ZnO异质结光催化剂光催化降解四环素

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like γ -Fe₂O₃/ZnO heterojunction photocatalyst

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

Cu₂O/CuO–四环素复合材料的协同抑菌性能

Synergistic antibacterial study of Cu₂O/CuO–tetracycline composites

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

HCS@TiO₂光催化复合材料的制备及其染料降解性能

Preparation and degradation dyestuffs performance of HCS@TiO₂ photocatalytic composites

复合材料学报. 2024, 41(5): 2534–2545 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230926.005>

Fe³⁺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>

Bi₂MoS₂O₄改性g-C₃N₄光催化降解罗丹明B

Bi₂MoS₂O₄ modified g-C₃N₄ photocatalytic degradation of Rhodamine B

复合材料学报. 2022, 39(8): 3845–3851 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210917.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

MoO₃-Cu₂O/CN 三相复合光催化剂的制备 及其降解四环素性能



分享本文

崔春丽^{1,2,3}, 郝振华^{*1,2}, 舒永春^{1,2}, 徐继香³, 王磊³

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 中原关键金属实验室, 郑州 450001;

3. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 青岛 266042)

摘要: 本文通过水热法先在 g-C₃N₄ (CN) 上原位生长 MoO₃, 继而在其表面电沉积 Cu₂O 构建了 MoO₃-Cu₂O/CN 三相复合光催化剂。采用 XRD、SEM、TEM、XPS 和 FTIR 等手段对催化剂进行表征, 证明了复合光催化剂的成功制备。以四环素为目标污染物, 探究了所制备光催化剂对四环素的降解效果及光催化剂的作用机制。结果表明, 在可见光下, 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 复合材料对四环素的降解效果最佳, 150 min 时降解率为 97.75%, 分别是 CN(45.28%) 和 1.5 MoO₃/CN(63.24%) 的 2.2 和 1.5 倍。采用自由基捕获实验及电子顺磁共振光谱 (EPR) 对机制进行了探究, 证实了羟基自由基 (•OH) 和超氧自由基 (•O₂⁻) 是光催化过程的主要活性物质。综合各项测试计算 CN、MoO₃ 和 Cu₂O 的价带和导带位置, 表明三相复合光催化剂形成了双 Z 型异质结。同时光催化活性的提高主要归因于双 Z 机制的构建, 拓宽了可见光吸收范围, 保留了氧化还原能力较高的空穴电子, 降低了光生电子与空穴的复合率。稳定性实验结果表明制备的催化剂在经过 4 次循环后, 对四环素的降解率仍达到 90% 以上, 具有优异的稳定性, 可循环使用。

关键词: MoO₃-Cu₂O/CN; 双 Z 机制; 四环素; 降解; 光催化

中图分类号: TB331 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)03-1354-14

Preparation and tetracycline degradation performance of MoO₃-Cu₂O/CN ternary photocatalyst

CUI Chunli^{1,2,3}, HAO Zhenhua^{*1,2}, SHU Yongchun^{1,2}, XU Jixiang³, WANG Lei³

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou 450001, China; 3. School of Chemical and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this paper, MoO₃ was in-situ grown on g-C₃N₄ (CN) by hydrothermal method, followed by the electrodeposition of Cu₂O to construct a ternary MoO₃-Cu₂O/CN composite photocatalyst. The catalyst was characterized by XRD, SEM, TEM, XPS and FTIR, which proved the successful preparation of the composite photocatalyst. Taking tetracycline as the target pollutant, the degradation effect of the prepared photocatalyst on tetracycline and the action mechanism of the photocatalyst were investigated. The results showed that 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN composite had the best degradation effect of tetracycline at 150 min under visible light, up to 97.75%. They are 2.2 and 1.5 times of CN (45.28%) and 1.5 MoO₃/CN (63.24%) respectively. The mechanism was investigated by free radical capture experiment and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). It was confirmed that hydroxyl radical (•OH) and superoxide radical (•O₂⁻) were the main active substances in the photocatalytic process. The valence band and conduction band positions of CN, MoO₃, and Cu₂O are calculated based on various tests. It is

收稿日期: 2024-04-11; 修回日期: 2024-06-02; 录用日期: 2024-06-08; 网络首发时间: 2024-06-20 13:06:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240619.001>

基金项目: 中原关键实验室项目 (GJJSGFYQ202302; GJJSGFZD202303)

Project of Zhongyuan Critical Metals Laboratory (GJJSGFYQ202302; GJJSGFZD202303)

通信作者: 郝振华, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向等离子球化、特种粉体材料、金属 3D 打印 E-mail: zh_hao@zzu.edu.cn引用格式: 崔春丽, 郝振华, 舒永春, 等. MoO₃-Cu₂O/CN 三相复合光催化剂的制备及其降解四环素性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1354-1367.CUI Chunli, HAO Zhenhua, SHU Yongchun, et al. Preparation and tetracycline degradation performance of MoO₃-Cu₂O/CN ternary photocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1354-1367(in Chinese).

shown that the double Z-type heterojunction is formed by the ternary composite photocatalyst. At the same time, the improvement of photocatalytic activity is mainly due to the construction of double Z mechanism, which widens the visible light absorption range, retains the hole electrons with high REDOX ability, and reduces the recombination rate of photogenerated electrons and holes. The results of stability test show that the catalytic degradation rate of tetracycline is still over 90% after four cycles, which has excellent stability and can be recycled. The results of stability test show that the catalytic degradation rate of tetracycline is still over 90% after four cycles, which has excellent stability and can be recycled.

Keywords: $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O/CN}$; dual Z-scheme; tetracycline; degradation; photocatalytic

抗生素作为一种生物制剂, 可用于治疗人类和动物的细菌感染性疾病, 被广泛应用于日常生活中^[1-2]。然而, 随着抗生素的频繁使用, 导致了一系列的水污染问题, 直接对人类生态系统构成潜在威胁。由于抗生素具有结构稳定的特性, 传统废水处理方法无法将其完全去除^[3]。因此, 开发一种高效、可持续去除抗生素的方法对于水污染的治理起着至关重要的作用。

近年来, 高级氧化过程 (AOPs) 因其能够产生强氧化性自由基并有效分解污染物而被广泛应用于水资源治理^[4-6]。光催化技术作为一种能产生高氧化性自由基的方法, 主要利用光催化剂在光照时生成的活性氧 (ROS) 来进行氧化分解污染物, 具有高效、环保的优势。石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 由于成本低、稳定性高且带隙合适等优点, 成为光催化研究的热点。然而, 原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子与空穴复合速度快且表面积低, 严重限制了其在光催化领域的应用^[7-10]。至今, 构建 Z 型异质结不仅能促进载流子的有效分离, 还能保持光生电子和空穴的强氧化还原能力, 是显著提升原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的有效途径之一。Tang 等^[11]构建了双 Z 型 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgI}$ 复合光催化剂用于光降解新烟碱类农药 (NTP), 其最优样品的 NTP 降解率分别是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和 AgI 的 16.2、2.4 和 2.9 倍。Song 等^[12]制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoO}_{3-x}$ 用于光催化降解苯酚, 使其对苯酚的降解率在 60 min 内可达 98%。 MoO_3 的禁带宽度 (E_g) 约为 2.8~3.3 eV, 价带的边缘 (E_{VB}) 为 +3.2~3.5 eV, 表现出较强的光催化氧化能力^[13-15]。由于 MoO_3 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有合适的价带位置, 常用于修饰 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。当前关于两者的研究较多, 因此需要继续探索提高原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的新方法, 以扩大其在光催化领域的应用。

作为光化学电池的半导体材料, Cu_2O 的禁带宽度约为 2.0 eV, 具有良好的可见光响应。此外, Cu_2O 无毒无害, 在光催化领域具有广阔的应用前

景^[16-17]。先前的研究表明, Cu_2O 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合可以扩展 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光响应范围, 增强电荷分离效率和提高光催化降解活性^[18]。基于以上分析, 本研究采用原位生长的方法制备了 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (MoO_3/CN), 然后将 Cu_2O 进一步与 MoO_3/CN 复合, 构建了三相复合的 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O/CN}$ 光催化剂, 并研究了其光催化降解四环素的能力。与原始 CN 、 MoO_3 和 1.5 MoO_3/CN 的光催化性能相比, 三相复合材料表现出优异的可见光催化性能。最优样品 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 复合催化剂对四环素的去除率可达 97.75%, 且具有优异的稳定性。此外, 利用电子顺磁共振 (EPR) 光谱和自由基捕获实验分析了光降解过程中的主要活性物质是羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)。并利用 LC-MS 对四环素降解过程和降解中间产物进行了分析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

三聚氰胺、钼酸钠、乙醇、醋酸铜、四环素均购买于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 三聚氰酸、二甲基甲酰胺 (DMF) 购买于麦克林生化科技 (上海) 有限公司; 异丙醇、抗坏血酸购买于国药集团化学试剂有限公司, 所用试剂均为分析纯。

实验所用仪器和设备如下: 烤灯 (7ILX350C, 南京胥江机电厂); 光催化反应器 (南京胥江机电厂); 离心机 (TGL-16C, 上海安亭科学); 分析电子天平 (BS 124S, 德国 Sartorius 公司); 超声机 (AS 系列, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司); 马弗炉 (VBF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司) 高压反应釜 (上海岩征实验仪器有限公司) 紫外可见固体漫反射仪 (Lambda750s, 美国 Perkin-Elmer 公司); 紫外可见分光光度计 (Shimadzu UV-2000, 日本 Shimadzu 公司); 电化学工作站 (CHI 660D, 上海辰华仪器公司); 扫描电子显微镜 (JSM-6700F, 日本电子公司); X-射线衍射仪 (D-Max 2500/PC, 日本理学公司); X 射线光电子能

谱 (Thermo Scientific); 透射电子显微镜 (Tecnai-G2-F3, USA FEI); 荧光发光分光光度计 (F-4500 FL, Hitachi)。

1.2 光催化剂的制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂是根据之前的方法制备得到^[18]。将 0.01 mol 的三聚氰胺分散在装有 50 mL 去离子水的圆底烧瓶中, 然后加入等摩尔的三聚氰酸, 超声混合后, 将混合溶液在 350 r/min 的转速下高速搅拌 12 h, 所得产物用去离子水多次离心洗涤, 并真空冷冻干燥 24 h, 进行研磨收集。将收集的样品放入带盖的氧化铝坩埚中, 在马弗炉中以 5°C/min 的升温速率加热至 550°C, 并保持 4 h。冷却至室温后, 收集所得黄色 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 研磨备用, 标记为 CN。

MoO_3/CN 的制备: 将不同质量的钼酸钠 (50 mg、100 mg、150 mg、200 mg、250 mg) 分散在 15 mL 二甲基甲酰胺中, 并加入 40 mg 上述制备的 CN。超声处理 30 min 后, 将混合溶液转移到 50 mL 的高压反应釜中, 220°C 下加热反应 24 h。冷却后, 所得沉淀用去离子水洗涤数次, 然后真空冷冻干燥 24 h 后进行收集。获得的样品标记为 0.5 MoO_3/CN 、1.0 MoO_3/CN 、1.5 MoO_3/CN 、2.0 MoO_3/CN 、2.5 MoO_3/CN (表 1)。

$\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/\text{CN}$ 复合光催化剂的制备: $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/\text{CN}$ 光催化剂通过电沉积获得。使用标准三电极系统, $x\text{ MoO}_3/\text{CN}$ 作为工作电极, 铂片和饱和甘汞电极 (SCE) 分别为对电极和参比电极。在 -0.4 V 下于 0.5 mol/L 醋酸铜 ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) 溶液中进行 50、100 和 150 s 的电沉积, 然后真空干燥 12 h。根据沉积时间的不同, 将样品命名为 $x\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}-y/\text{CN}$, 其中 x 代表不同 MoO_3 含量 (0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5), y 代表 Cu_2O 的电沉积时间 (50、100 和 150 s)。

表 1 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) 样品名及其成分配比

Table 1 Sample name of $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) and composition ratio

Sample	Added content/ mg MoO_3	Electrodeposition time/s Cu_2O
0.5 MoO_3/CN	50	-
1.0 MoO_3/CN	100	-
1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-50}/\text{CN}$	150	50
1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100}/\text{CN}$	150	100
1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-150}/\text{CN}$	150	150
2.0 MoO_3/CN	200	-
2.5 MoO_3/CN	250	-

1.3 光催化降解活性的测定

使用 XPA-VII 型光催化反应器在 300 W Xe 灯和可见光照射下 (420 nm 截止滤光片) 测试过程中, 将 3 mg 光催化剂分散到 30 mL 的 10×10^{-6} 四环素溶液中先黑暗搅拌 30 min, 达到吸附-脱附平衡。在光催化反应过程中, 在不同的时间间隔收集 4 mL 的悬浮液并离心, 取上清液进行四环素浓度测试, 从而用于光催化活性分析。紫外检测器的检测波长为 355 nm, 使用紫外可见分光光度计 (Shimadzu UV-2000)。降解产物可以通过 LC-MS (WATERS UPLC-Q/TOF XevoG2-XS) 进行检测。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构及组成表征

图 1 为复合催化剂材料的制备过程示意图。不同样品的 XRD 图如图 2(a) 所示, 在 27.4° 处 CN 有一个明显的宽峰, 对应于其 (002) 晶面。当 CN 与 MoO_3 结合时, 在 1.5 MoO_3/CN 催化剂中 27.4° 的峰强度显着增加, 这可归因于高度结晶 MoO_3 的存在。另外, 在 1.5 MoO_3/CN 的 12.8° 和 23.3° 附近出现新的衍射峰, 分别对应于 MoO_3 的 (020) 和 (110) 晶面 (JCPDS No. 01-074-7911)。然而, 在 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100}/\text{CN}$ 中, 27.4° 处的峰强度显着降

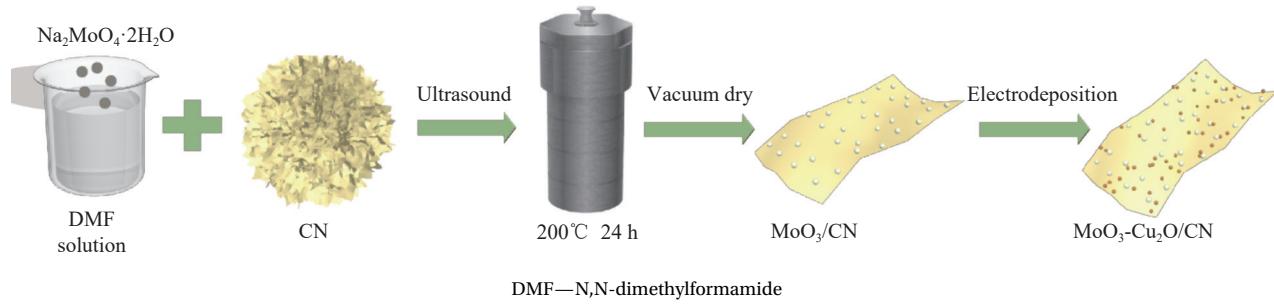


图 1 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) 光催化剂的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) photocatalysts

低, 这可能是由于电沉积的 Cu_2O 覆盖在 MoO_3/CN 的表面, 导致其结晶度降低。此外, 因为 Cu_2O 的沉积量相对较少, 所以在 XRD 图中并未明显观察到其峰的存在。

通过傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱进一步分析了样品的化学组成。如图 2(b) 所示, 原始 CN 在 $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内具有较强的红外信号, 可归属属于 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动模式, 而在 813 cm^{-1} 处的红外吸收对应于 s-三嗪单元环的平面外弯曲振动 ^[19], 位于 890 cm^{-1} 处是由 s-三嗪单元的面外弯曲振动 引起的。

单元扩展共轭神经网络的弯曲振动引起的。此外, 在添加 MoO_3 后, FTIR 光谱在 1000 cm^{-1} 处出现一个新峰, 这归因于 Mo=O 的拉伸振动模式。并且在 $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ 中位于 879 cm^{-1} 位置的新峰归因于 MoO_3 的存在。与 $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ 相比, $1.5\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 复合材料在 637 cm^{-1} 处具有更宽的峰, 这对应于 Cu-O 伸缩振动模式 , 同时也证明了 Cu_2O 的存在。与 $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ 相比, $1.5\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 在 879 cm^{-1} 处的峰消失, 这可能是由于 Cu_2O 的存在掩盖了 MoO_3 。

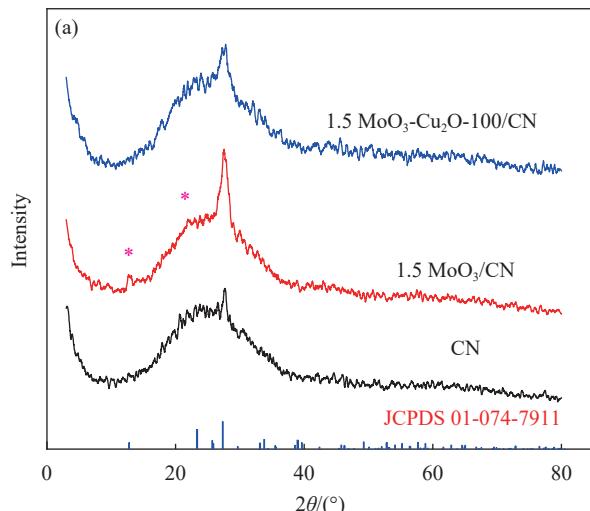


图 2 CN、 $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ 和 $1.5\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 催化剂的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of CN, $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ and $1.5\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ catalysts

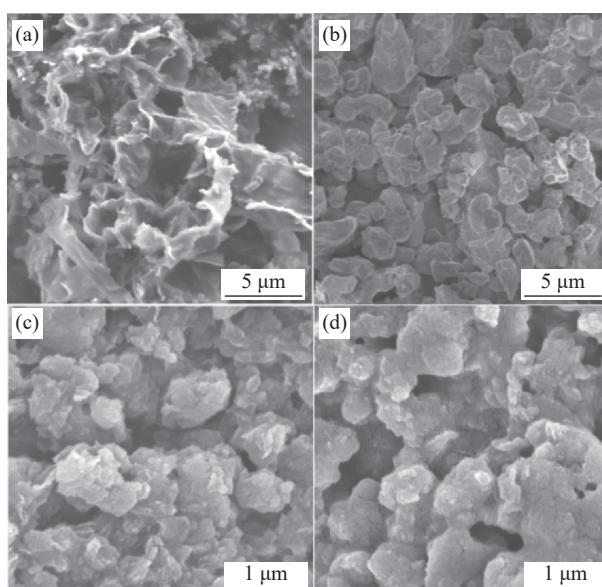
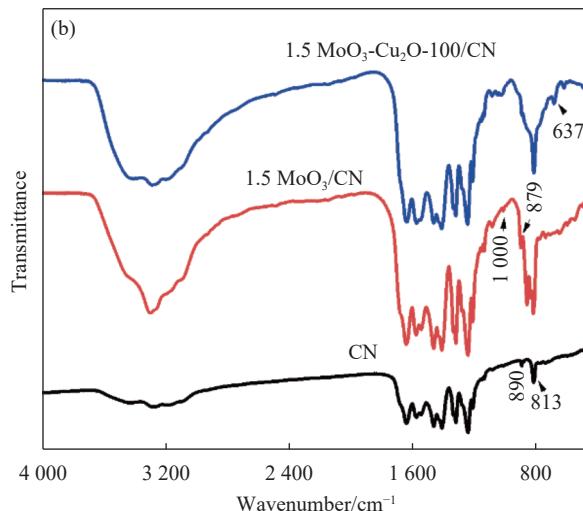


图 3 CN (a)、 MoO_3 (b)、 $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ (c) 和 $1.5\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ (d) 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of CN (a), MoO_3 (b), $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ (c) and $1.5\text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ (d)

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对所制备光催化剂的形貌进行了表征。如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 原始 CN 和 MoO_3 分别呈现片状和块状形貌, 块状结构堆砌紧密, 尺寸大小分布不均匀。当 CN 与 MoO_3 原位复合时, $1.5\text{ MoO}_3/\text{CN}$ 复合材料仍呈现片状结构, 但厚度增加, 堆积严重, 并且尺寸明显有所减小 (图 3(c))。当电沉积 Cu_2O 在其表面时, 片状结构消失, 呈现块状形态 (图 3(d))。通过 TEM 对其进一步分析 (图 4(a)), 发现在层状结构的表面覆盖有很多的纳米颗粒。从其 HRTEM 图像 (图 4(b)) 进行分析发现, 晶格间距为 0.21 nm 对应于 Cu_2O 的 (200) 晶面, 而晶格间距为 0.24 nm 为 (111) 晶面。与此同时, 晶格间距为 0.23 nm 和 0.26 nm 分别对应于 MoO_3 的 (060) 和 (111) 晶面, 由此证明复合样品中 MoO_3 和 Cu_2O 的存在。另外, 从图 4 所示的 EDX 元素映射图谱中 C、N、O、Mo 和 Cu 元素的均匀分布, 进一步

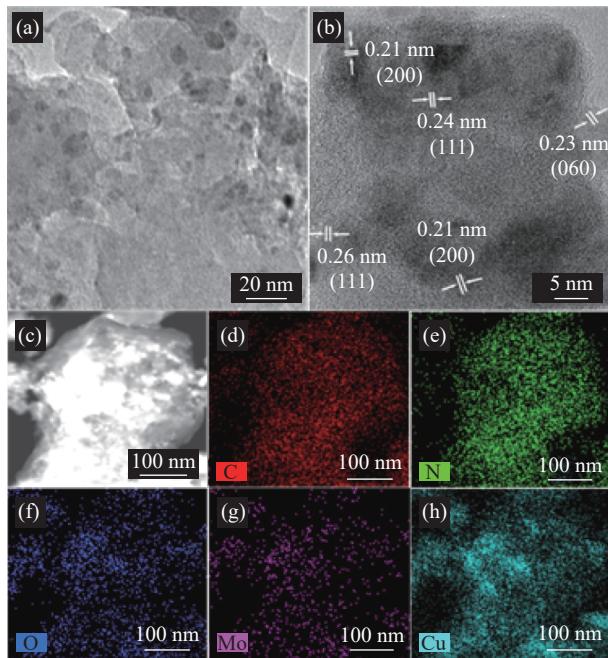


图 4 (a) 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 的 TEM 图像, HRTEM 图像 (b), HAADF STEM 图像 (c) 以及 C (d)、N (e)、O (f)、Mo (g) 和 Cu 元素 (h) 的 EDX 元素映射图像

Fig. 4 TEM images (a), HRTEM images (b), HAADF STEM images (c) and EDX element mapping images of C (d), N (e), O (f), Mo (g) and Cu elements (h) of 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$

证明三相复合光催化材料的成功制备。

采用 X 射线电子能谱 (XPS) 表征了 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 复合催化剂表面的化学组成, 结果

如图 5 所示。根据高分辨 C1s 光谱 (图 5(a)), 可以观察到在结合能位于 284.68、286.4、288.0 和 289.3 eV 处有 4 个不同的峰。位于 284.68 和 286.4 eV 处的峰归因于 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键, 而位于 288.0 和 289.3 eV 处的峰分别对应于 CN 中的 $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键^[20]。如图 5(b) 所示, 在高分辨 N1s XPS 谱图在 398.1、399.0 和 400.5 eV 处中存在 3 个峰, 它们分别对应于 $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ 、 $\text{N}-(\text{C})_3$ 和 $-\text{NH}_2$ ^[21]。高分辨 O1s XPS 光谱如图 5(c) 所示, 在结合能为 530.5、531.6 和 532.8 eV 处显示有 3 个特征峰, 这分别归因于氧化钼中的 O^{2-} 、晶格氧原子以及来自缺氧区域的氧。如图 5(d) 所示, Mo3d 峰的高分辨率 XPS 光谱在 231.7、232.35、234.95 和 235.6 eV 处具有高强度峰, 分别对应于 $\text{Mo}^{5+}\text{3d}_{5/2}$ 、 $\text{Mo}^{6+}\text{3d}_{3/2}$ 、 $\text{Mo}^{5+}\text{3d}_{3/2}$ 和 $\text{Mo}^{3+}\text{3d}_{5/2}$ ^[21]。高分辨率 Cu2p 光谱 (图 5(e)) 显示了以 932.65 和 952.6 eV 为中心的两个峰, 分别对应于 $\text{Cu}^{+}\text{2p}_{3/2}$ 和 $\text{2p}_{1/2}$, 证明了 Cu_2O 的存在。另外两个位于 934.5 和 954.3 eV 处的峰值归因于 $\text{Cu}^{2+}\text{2p}_{3/2}$ 和 $\text{2p}_{1/2}$, 这可能是由于在空气中 Cu_2O 被氧化所致。此外, 在 944.0 eV 处还有一个 Cu^{2+} 的卫星峰^[22]。

图 6(a) 为样品的紫外可见漫反射光谱图 (UV-Vis-DRS), 反映了样品的光吸收能力。如图所示, CN 在 200~800 nm 范围的光吸收能力较弱, 当负

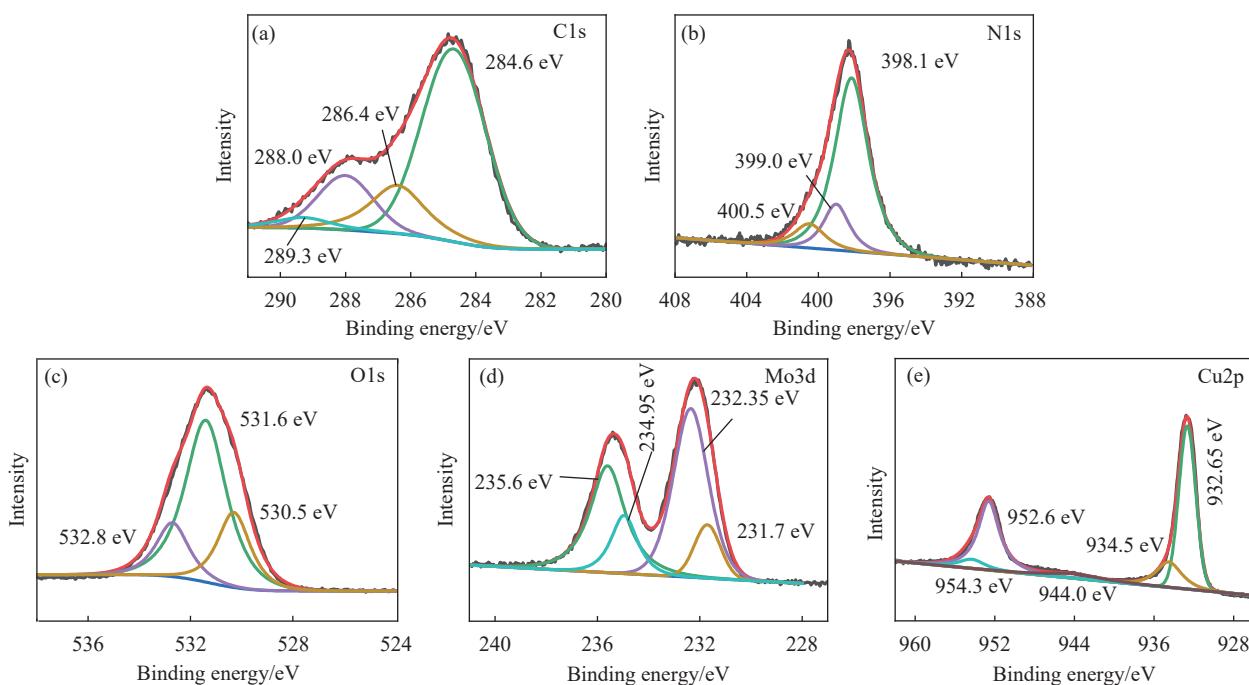
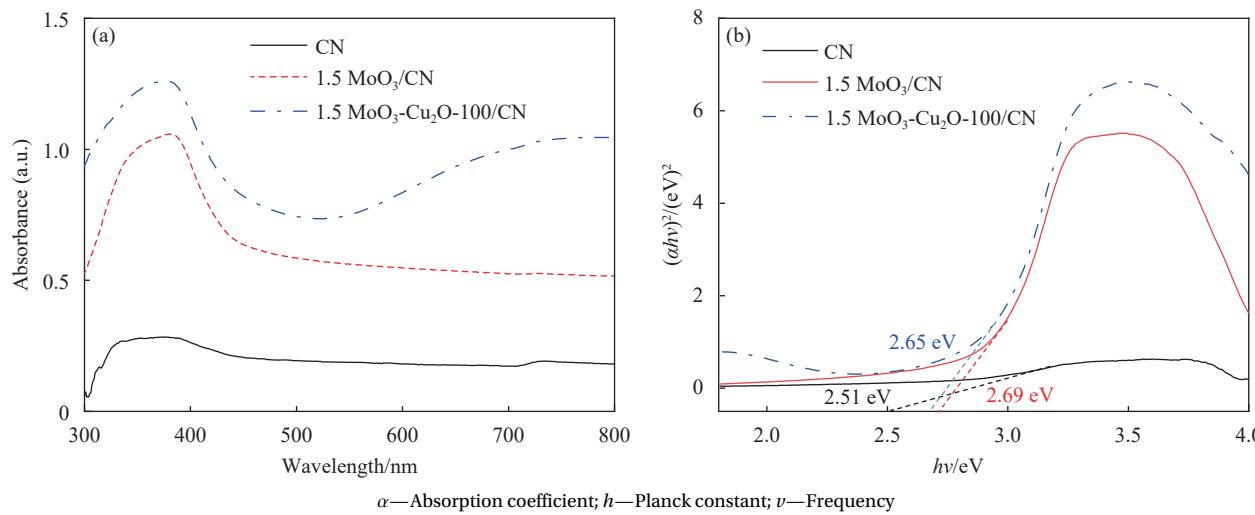


图 5 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 催化剂中 C (a)、N (b)、O (c)、Mo (d) 和 Cu (e) 元素的高分辨率 XPS 光谱

Fig. 5 High-resolution XPS spectra of C (a), N (b), O (c), Mo (d) and Cu (e) in 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ catalyst

图 6 (a) CN、1.5 MoO₃/CN 和 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的 UV-Vis-DRS 图; (b) 由 Tauc 计算出的 CN, 1.5 MoO₃/CN 和 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的带隙Fig. 6 (a) UV-Vis-DRS of CN, 1.5 MoO₃/CN and 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN; (b) Calculated band gap from the Tauc plot of CN, 1.5 MoO₃/CN and 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN

载上 MoO₃ 后, 光吸收能力明显增强。当电沉积 Cu₂O 时, 其在可见光区的吸收进一步增强。此外, 根据 Tauc 方程^[23]可计算得到催化剂的带隙:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

其中: A 为常数; α 为吸光度; h 为普朗克常数; ν 为频率; n 由半导体材料的光学跃迁特性决定, CN 和 MoO₃ 的 n 值分别为 4 和 1^[21]; E_g 为禁带宽度。如图 6(b) 和图 6(c) 所示, 经计算 CN、1.5 MoO₃/CN 和 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的带隙分别为 2.51、2.69 和 2.65 eV。与 1.5 MoO₃/CN 相比, 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的带隙减小, 表明光吸收范围的增加, 光催化反应更容易进行。

2.2 MoO₃-Cu₂O/CN 的光催化降解四环素性能

通过在可见光下对四环素进行降解, 评价了所制备催化剂的光催化活性。如图 7(a) 所示, 原始 CN 对四环素的降解能力极弱, 主要原因在于光生电子与空穴的快速复合, 导致 CN 的氧化还原能力较弱。将 CN 与 MoO₃ 或 Cu₂O 复合后, 四环素的降解能力得到明显提高。当将 CN、MoO₃ 和 Cu₂O 三者进行复合后, 四环素的降解效果进一步提升。在 150 min 内, 最优样品 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的四环素降解率达到了 97.75%。这主要归因于异质结构的构建不仅能有效抑制光生电子和空穴的复合, 还能产生更多自由基, 提高四环素的降解效果。另外, Cu₂O 作为电子接受体起到促进光生电子传递的作用, 提高光生载流子的分离效率。为了进一步了解四环素在光催化剂

上的降解动力学过程, 采用了等式 $-\ln(C/C_0) = kt$ 的 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 一级动力学模型来描述实验数据, 其中 C_0 和 C (mg/L) 分别是 0 时刻和 t 时刻处的四环素的初始浓度和剩余浓度。通过从 $-\ln(C/C_0)$ 对 t 的曲线中的斜率得到反应速率常数 (k)。如图 7(b) 和图 7(c) 所示, 在所制备的光催化材料中, 三相复合材料 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 具有最大的 k 值 (0.02048 min^{-1}), 分别是 MoO₃ (0.00363 min^{-1}) 和原始 CN (0.00361 min^{-1}) 的 5.64 倍和 5.67 倍。显然, 成功制备三相复合材料有利于提高原始 CN 对四环素的光降解性能。图 7(d) 描述了掺杂不同含量的 MoO₃ 对四环素降解效果的影响。随着 MoO₃ 掺入量的增加, 复合材料的降解能力逐渐增加。当添加 150 mg Na₂MoO₄ 时, 降解效率最高。再继续添加时, 四环素的降解效果会降低。从图 3 的 SEM 可以看出, 加入的 Na₂MoO₄ 会覆盖在片状的 CN 表面。对光催化剂来说, 表面的活性位点和比表面积将直接影响其光催化活性。当加入过多的 Na₂MoO₄ 时, 不仅会掩盖光催化剂上的活性位点, 还会降低催化剂与溶液的接触面积, 从而降低光催化活性。

图 8(a) 显示了不同初始四环素浓度对降解率的影响。当四环素浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 相应的四环素降解效率分别为 97.75%、90.07%、89.74% 和 83.94%。显然, 随着四环素浓度的增加, 降解效率逐渐下降, 这表明过多的四环素分子会覆盖在催化剂表面, 从而抑制光载流子的产生, 降低光催化效果。在不

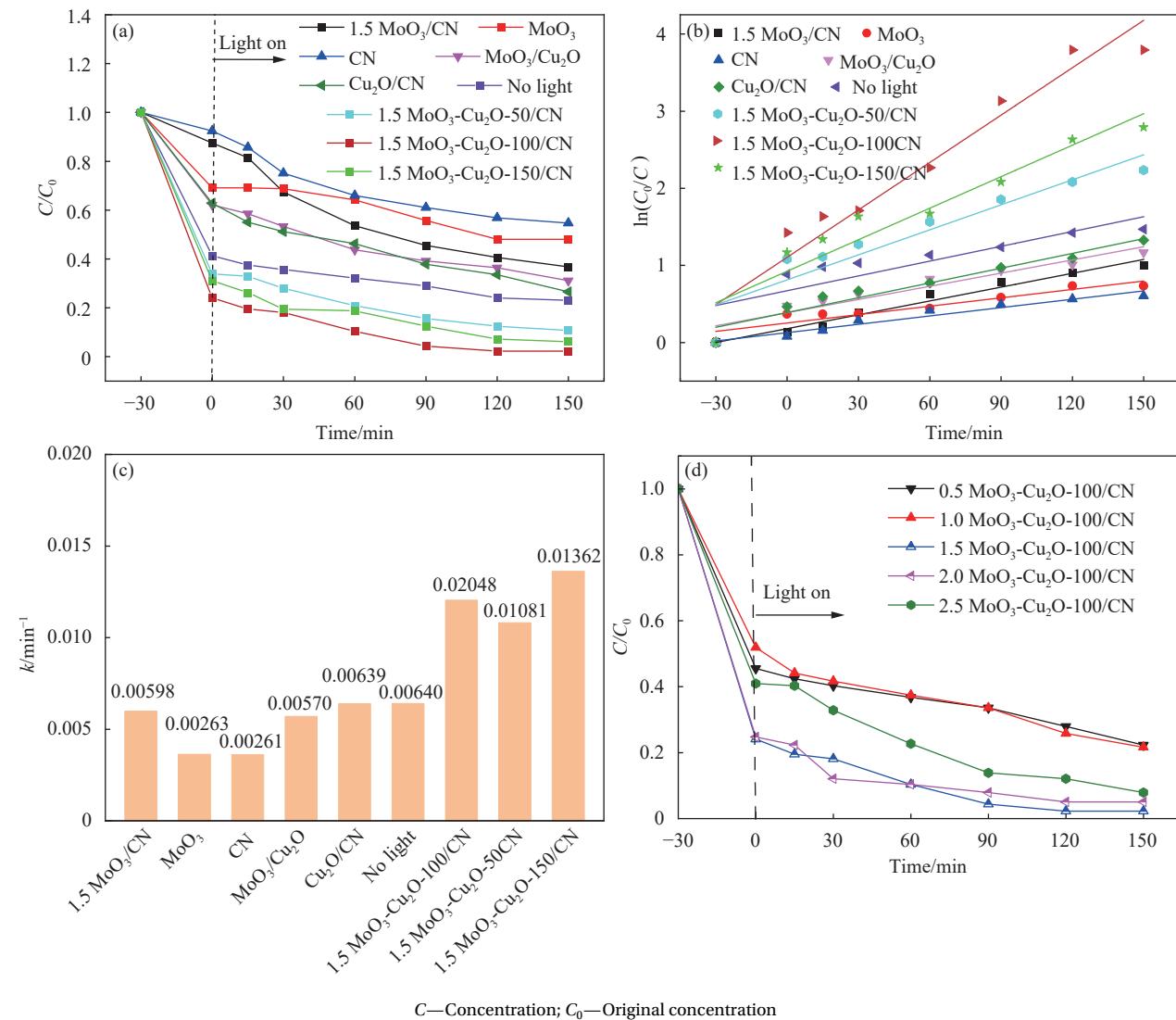


图 7 不同光催化剂对四环素的降解曲线 (a)、一级动力学曲线 (b)、降解速率常数 (k) (c)、以及不同 MoO_3 含量的四环素光降解效率 (d)

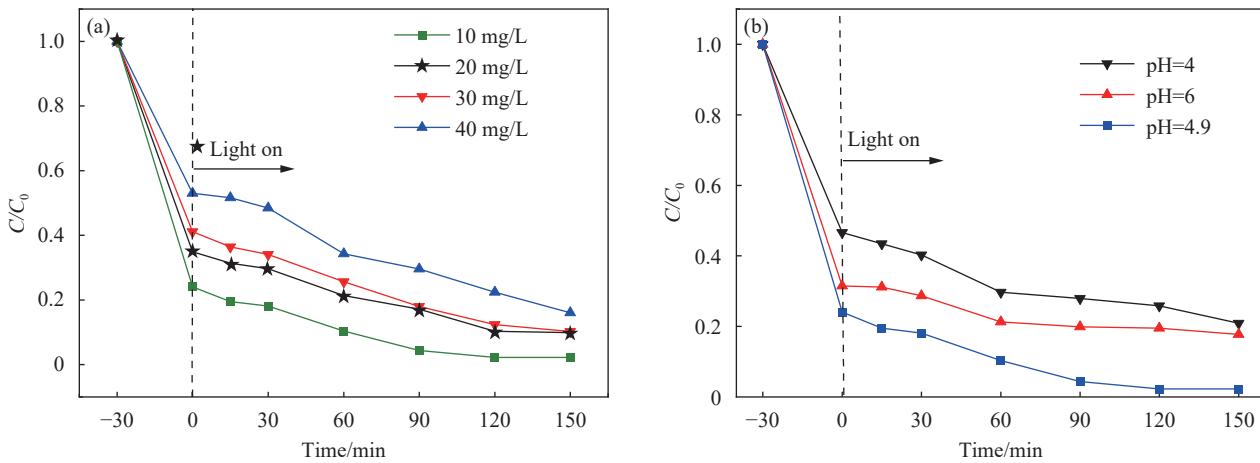
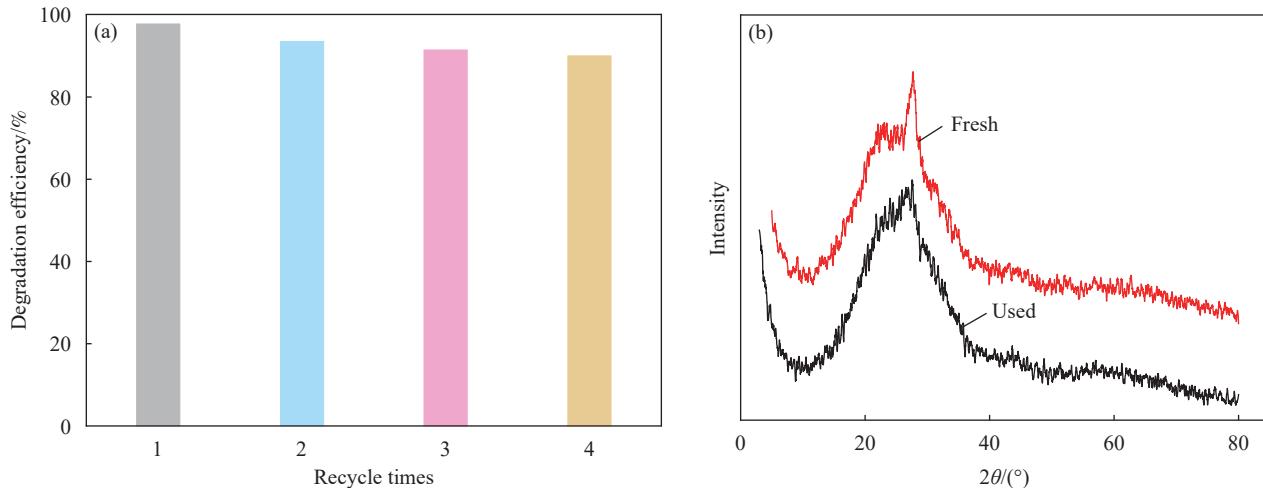
Fig. 7 Tetracycline degradation curves (a), first-order kinetics curves (b), and degradation rate constants (k) (c) of different photocatalysts, and tetracycline photo-degradation efficiency of with different MoO_3 contents (d)

同 pH 条件下四环素的存在形式不同，从而会影响降解效果。如图 8(b) 所示，四环素溶液的初始 pH 值为 4.9，此时催化剂的降解效率为 97.75%，光催化活性最高。当使用盐酸溶液和氢氧化钠溶液将四环素的 pH 值分别调节到 4 和 6 时，1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 对四环素的降解效率有所下降。分别从 97.75% 下降到 79.08% 和 82.25%。四环素的光吸收能力会随着溶液碱性的增加而增强，因此在可见光的照射下四环素易光解，变得不稳定。此外，四环素分子带负电，当其与催化剂接触时会存在排斥力，从而降低降解活性^[24]。在酸性条件下，催化剂会由于表面质子化而带正电，造成催化剂与污染物之间产生静电斥力，同样造成降

解效率的下降。

为了探究催化剂的可重复使用性和稳定性，对最优样品的稳定性进行了测试。在实验过程中，催化剂多次离心收集，然后回收利用以进行下一次的测试。如图 9(a) 所示，经过 4 次循环试验，1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 对四环素的降解效率分别为 97.75%、93.52%、91.41%、90.00%，并未发生明显下降，这说明该催化剂具有优异的稳定性。另外，对稳定性前后的样品进行了 XRD 测试 (图 9(b))，可以看出催化剂在光降解四环素前后没有发生明显变化，进一步说明了光催化剂的可回收利用性。

采用自由基捕获实验，验证光降解四环素的

图 8 初始四环素浓度 (a) 和溶液 pH 值 (b) 对 $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 光催化剂降解四环素的影响Fig. 8 Effects of initial tetracycline concentration (a) and solution pH (b) on the degradation of tetracycline in the presence of $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ photocatalyst图 9 $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 降解四环素的稳定性循环测试 (a) 和降解四环素前后的 XRD 图谱 (b)Fig. 9 Stability cycle test of tetracycline degradation by $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ (a) and XRD pattern before and after degradation of tetracycline (b)

机制。通过在反应体系中加入浓度为 5 mmol/L 的乙二胺四乙酸钠 (EDTANa)、异丙醇 (IPA) 和抗坏血酸 (AA) 当作清除剂, 分别用于捕获空穴 (h^+)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)。如图 10(a) 所示, 与空白样品 (不添加清除剂) 相比, 当加入不同清除剂 (EDTA-Na、IPA 和 AA) 后, 四环素的降解速率明显降低。其中, 加入 AA 后光催化效率下降最明显, 说明 h^+ 在光降解中起主要作用。同时 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 也是光催化降解四环素的主要活性物种。此外, 采用电子顺磁共振 (EPR) 进一步验证 $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 在光反应过程中产生的主要反应物质。如图 10(b) 和图 10(c) 所示, 与黑暗条件相比, 在光照下, 可以清楚地观察到 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的特征峰, 这表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解过程中的活性中间体, 参与了光降解四环素的过程。

2.3 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O/CN}$ 的光电性能

图 11(a) 显示了 CN、 $1.5 \text{ MoO}_3/\text{CN}$ 和 $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 样品在 531 nm 激发波长下的荧光 (PL) 光谱。显然原始 CN 呈现出最高峰, 随着 MoO_3 的负载, 荧光强度逐渐降低。当 Cu_2O 电沉积到 $1.5 \text{ MoO}_3/\text{CN}$ 上后, 荧光强度进一步降低, 表明光生载流子的复合逐渐减少, 这有利于光降解四环素过程的发生。为了进一步研究电荷分离的效率, 在可见光照射下对样品进行了光电流和阻抗 (EIS) 测试。如图 11(b) 所示, $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 复合催化剂的光电流密度高于 CN 和 $1.5 \text{ MoO}_3/\text{CN}$, 表现出更高的电子空穴分离率。图 11(c) 中的 EIS 曲线显示出 $1.5 \text{ MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 催化剂表现出最小的圆半径, 这意味着其具有最小的电阻。此外, 用 Zview 软件通过等效

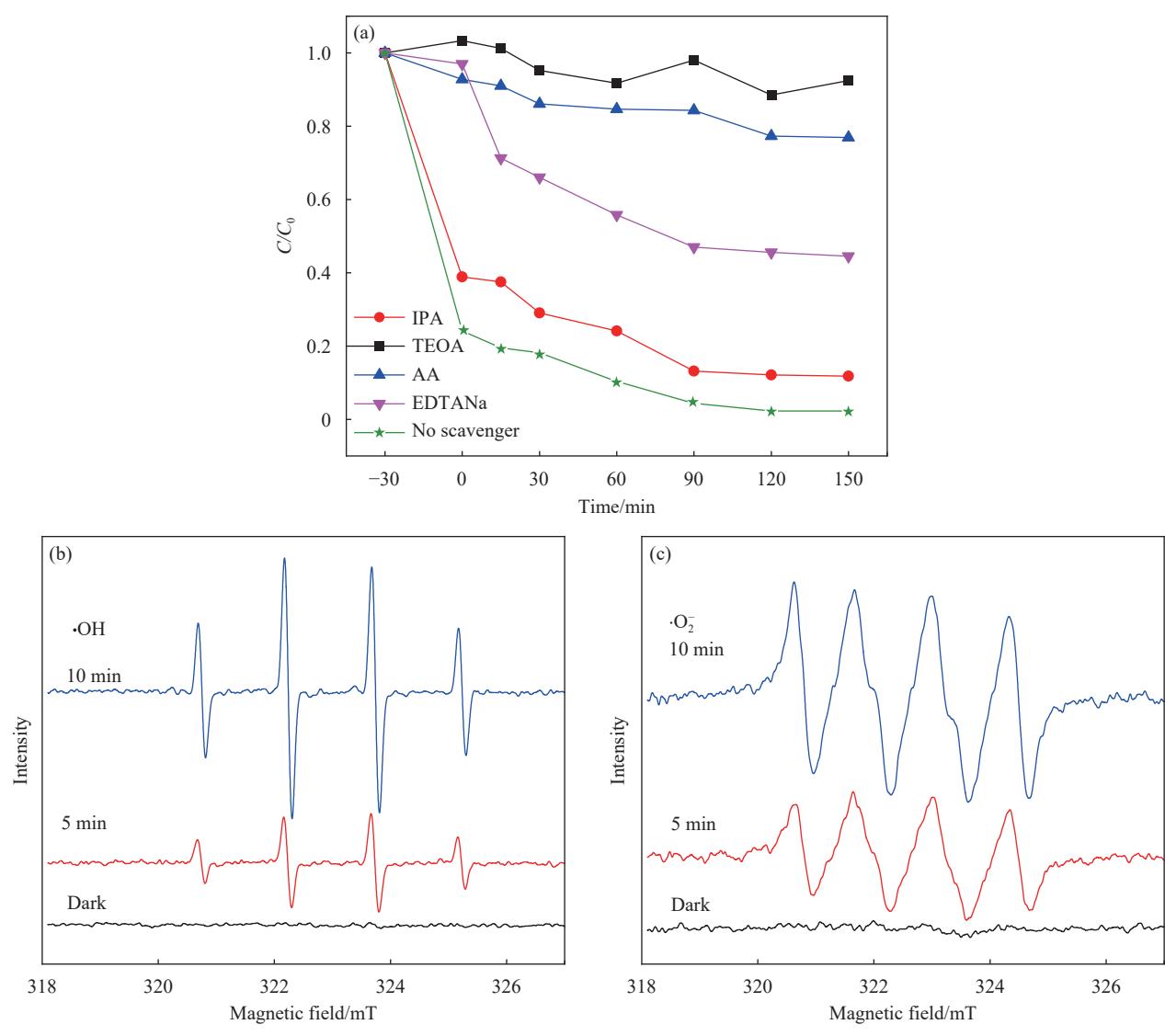


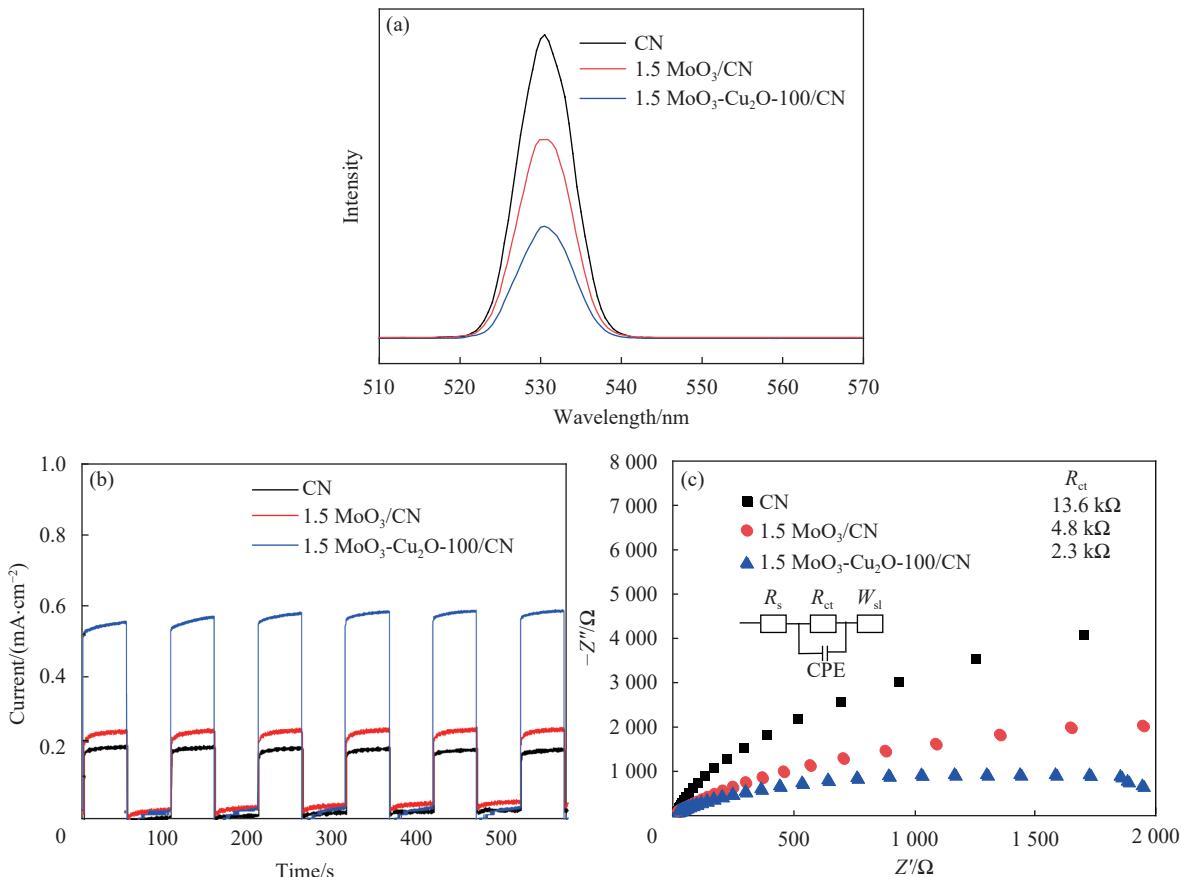
图 10 (a) 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 在不同清除剂存在下对四环素的降解曲线; 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物 (DMPO⁻) 捕获•OH (b) 和•O₂⁻ (c) 与 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 复合材料的 EPR 光谱

Fig. 10 (a) Degradation curve of tetracycline by 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN in the presence of different scavengers; EPR spectra of 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO⁻) to capture •OH (b) and •O₂⁻ (c) with 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN composite

电路计算了 CN、1.5 MoO₃/CN 和 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的奈奎斯特图。如图 11(c) 所示, R_s 、 R_{ct} 、CPE 和 W_{s1} 分别代表电解质溶液电阻、电荷转移电阻、恒定相角元件和 Warburg 阻抗。经拟合得出 CN、1.5 MoO₃/CN 和 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 的阻抗值分别为 13.6、4.8 和 2.3 k Ω , 而 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 具有最小阻抗值, 这意味着异质结的构建有利于界面电荷的转移。这些结果共同表明, 由 CN、MoO₃ 和 Cu₂O 构成的三相复合光催化剂有效降低了原始 g-C₃N₄ 中电荷转移的阻力, 促进了光生电子-空穴对的快速分离。

根据降解实验表明, MoO₃ 的含量对于光催

化活性有极大的影响。因此对不同 MoO₃ 含量下催化剂的光电化学性能进行了分析, 如图 12 所示。从图 12(a) 看出, 样品的光电流强度大小顺序为: 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN > 2.0 MoO₃-Cu₂O-100/CN > 2.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN > 1.0 MoO₃-Cu₂O-100/CN > 0.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN。随着 MoO₃ 含量的增加, 光电流强度先增加后减小。其中 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 复合样品的光电流强度最大, 说明其光生电子转移率更快, 能够延缓电子-空穴对的复合, 光催化性能更佳。通过 EIS 进一步辅助验证不同催化剂的电子迁移能力。图 12(b) 中所示的不同 MoO₃ 含量复合样品对应的阻抗图谱, 1.5 MoO₃-



R_{ct} —Charge-transfer resistance; R_s —Electrolyte solution resistance; W_{sl} —Warburg impedance; CPE—Constant phase angle element; Z' —Image part of impedance; Z'' —Imaginary part of impedance

图 11 CN、1.5 MoO₃/CN 和 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 样品的 PL 谱 (a)、瞬态光电流响应 (b) 和 EIS 谱图 (c)

Fig. 11 PL spectra (a), transient photocurrent responses (b), and EIS spectra (c) of CN, 1.5 MoO₃/CN and 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN samples

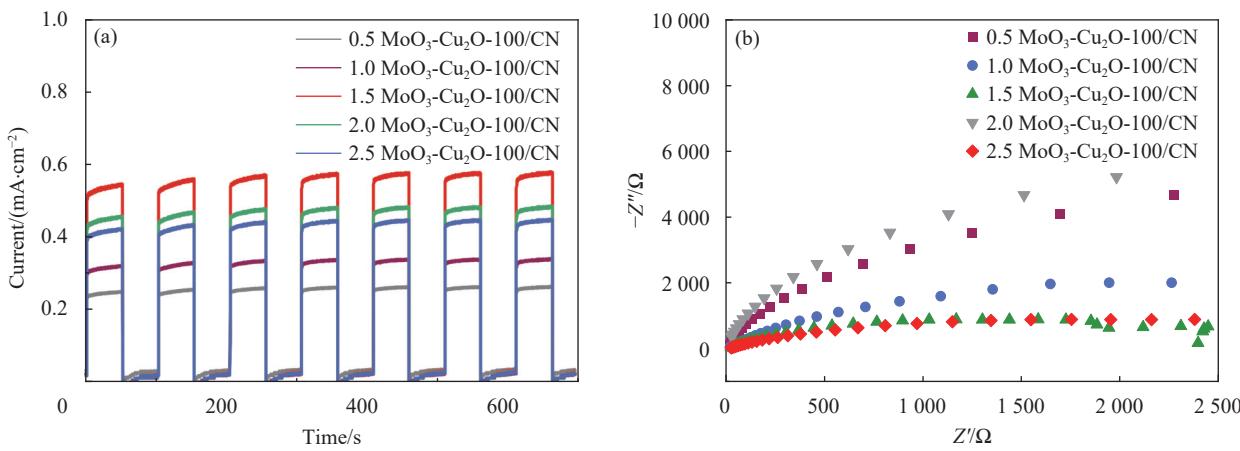


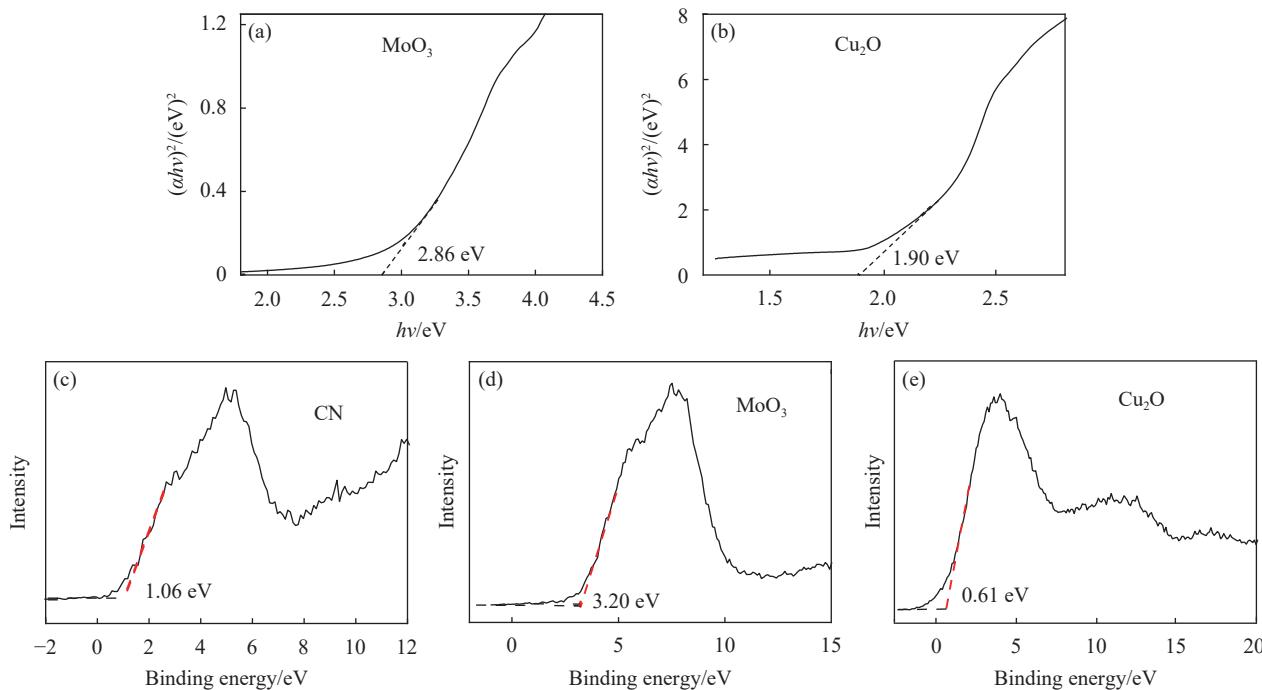
图 12 不同 MoO₃ 含量下样品的瞬态光电流响应 (a) 和 EIS 谱图 (b)

Fig. 12 Transient photocurrent responses (a) and EIS spectra (b) of the samples with different MoO₃ contents

$\text{Cu}_2\text{O-100/CN}$ 圆环半径明显最小, 表明其电荷转移电阻最小, 有利于电荷转移, 从而提高光催化性能。这与四环素降解效果以及光电流分析结果一致。

为了确定 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 光催化剂的

光致电子空穴转移路径, 对样品进行了 UV-Vis-DRS 的表征。通过 Kubelk-Munk 方法计算得到不同样品的带隙 (E_g) (图 13)。从图 13(a) 和图 13(b) 中可以看出 MoO_3 和 Cu_2O 的 E_g 值分别为 2.86 和 1.9 eV。另外, 通过价带谱的测试得出样品的价

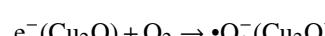
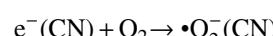
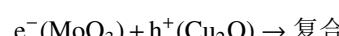
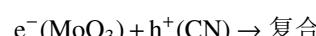
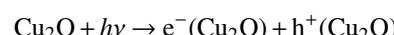
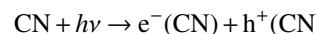
图 13 $(ahv)^2$ 对 $h\nu$ 的曲线; CN (c)、 MoO_3 (d) 和 Cu_2O (e) 的 XPS 价带谱Fig. 13 $(ahv)^2$ vs. radiation energy ($h\nu$) plots for MoO_3 (a) and Cu_2O (b) samples; Valence-band XPS spectra of the sample CN (c), MoO_3 (d) and Cu_2O (e)

带 (VB) 位置。如图 13(c)~13(e) 所示 CN、 MoO_3 和 Cu_2O 的价带电势分别为 1.06、3.2 和 0.61 eV。根据公式 $E_{\text{VB-NHE}} = \psi + E_{\text{VB-XPS}} - 4.44$, 其中 ψ 是 XPS 分析仪的电子功函数, $E_{\text{VB-XPS}}$ 是测试得到的 VB 数值^[24], 可以计算得到 CN、 MoO_3 、 Cu_2O 的价带值 ($E_{\text{VB-XPS}}$) 分别为 1.17、3.31、0.72 eV。此外, 根据公式 $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g$ ^[25], 可以计算出 CN、 MoO_3 和 Cu_2O 的导带 (E_{CB}) 值分别为 -1.12、0.45 和 -1.18 eV。

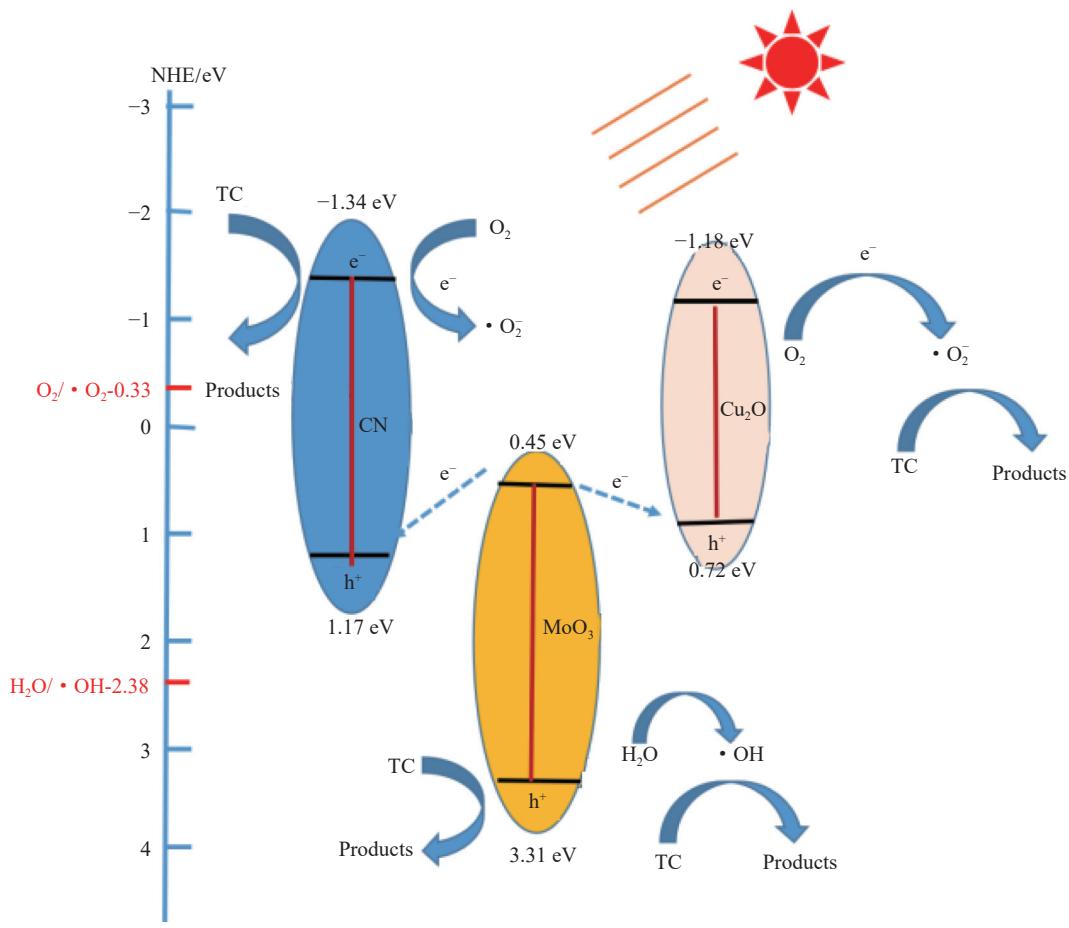
2.4 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O}/\text{CN}$ 的光催化降解机制分析

根据以上讨论, 可推断 $1.5\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 复合光催化剂对四环素的光降解机制, 如图 14 所示。在光照下, 与 MoO_3 相比, CN 和 Cu_2O 具有较负的导带水平, 两者产生的电子还原能力强, 可以更容易的将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, 进而促进四环素的降解。而 MoO_3 的导带上的电子还原能力太弱, 无法将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, 因此其电子会分别跃迁到 CN 和 Cu_2O 的价带, 并与价带中的空穴复合, 从而抑制三者中电子和空穴的复合。另外, MoO_3 具有很强的氧化电位, 可以把 H_2O 氧化成 $\cdot\text{OH}$, 将有害的四环素降解为无害的无机物。由此可见, 该反应过程遵循双 Z 机制, 有效促进了光催化反应的进行。并且该反应机制与 EPR 测试结果相一致。

综上所述, 在可见光下 $1.5\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 对四环素的光催化降解可归纳为



另外, 采用色质联用 (LC-MS) 分析了四环素光催化降解过程中的中间产物, 结果如图 15 所示。整个降解过程主要分为两个过程: 一方面, 四环素分子 (质荷比 $m/z=445.15$) 被 $\cdot\text{OH}$ 攻击形成羟基化产物 C1 ($m/z=461.16$), 继续被攻击形成产物 C2 ($m/z=475.13$)。而 C2 分解成更小的分子 C3 ($m/z=434.13$), 而化合物 C3 将失去其羟基形成化合物



NHE—Normal Hydrogen Electrode; TC—Tetracycline

图 14 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 复合催化剂的反应机制

Fig. 14 Possible reaction mechanism of 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN composite catalyst

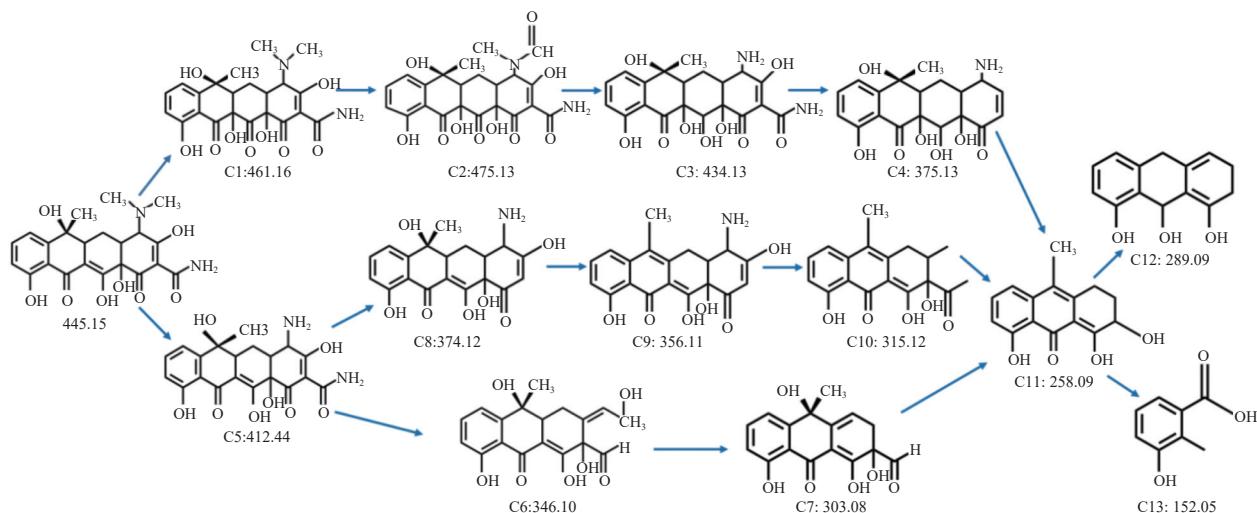


图 15 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN 催化剂降解四环素的路径示意图

Fig. 15 Tetracycline degradation pathway by 1.5 MoO₃-Cu₂O-100/CN catalyst

C4 ($m/z=375.13$)。另一方面，四环素分子被 $\bullet\text{O}_2^-$ 攻击形成 C5 ($m/z=412.44$)，产物 C5 有两种可能的

降解途径。产物 C5 首先形成化合物 C6 ($m/z=346.10$)，然后化合物 C6 被氧化形成化合物 C7

($m/z=303.08$)。其次, 产物 C5 脱去氨基形成化合物 C8 ($m/z=374.12$)。中间体 C8 可通过羟基化反应和开环反应转化为 C9 ($m/z=356.11$) 和 C10 ($m/z=315.12$)。最后, 中间的 C4、C7 和 C8 进一步受到 $\bullet\text{O}_2^-$ 的攻击, 形成化合物 C11 ($m/z=258.09$)。C11 转化为一些小分子有机物 C12 ($m/z=289.09$) 和 C13 ($m/z=152.05$), 再转化为 CO_2 和 H_2O , 最终达到降解的效果。其降解过程与图 14 的反应机制相吻合。

3 结论

(1) 采用水热法在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN) 上原位生长 MoO_3 , 继而在其表面电沉积 Cu_2O 成功制备了 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O/CN}$ 三相复合光催化剂。

(2) 降解实验表明, 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 具有最强的可见光降解效能。在时间为 150 min 时, 对四环素的降解率为 97.75%, 分别是 CN(45.28%) 和 1.5 $\text{MoO}_3\text{/CN}$ (63.24%) 的 2.2 和 1.5 倍。

(3) 采用自由基捕获实验及电子顺磁共振光谱 (EPR) 对机制进行了探究, 证实了羟基自由基 ($\bullet\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\bullet\text{O}_2^-$) 是光催化过程的主要活性物质。

(4) 结合各项表征分析可知, 三相复合材料的构建, 使得催化剂遵循双 Z 型降解机制, 这不仅拓宽了可见光吸收范围, 加速了光生载流子的分离效率, 还保留了氧化还原能力较高的空穴电子, 从而提高光催化降解活性。稳定性实验表明, 1.5 $\text{MoO}_3\text{-Cu}_2\text{O-100/CN}$ 复合光催化剂在经过 4 个循环后, 降解四环素的能力无明显下降, 具有优异的稳定性。

参考文献:

- [1] LEON S, LI D, HAPGOOG K, et al. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ decorated rutile TiO_2 for efficient removal of tetracycline from wastewater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 224-233.
- [2] 熊维, 李奥祥, 谢金玺, 等. 氮掺杂的硫化镉锌光催化降解水中抗生素 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(1): 499-509.
- XIONG Wei, LI Aoxiang, XIE Jinxi, et al. Photocatalytic degradation of antibiotics by nitrogen-doped zinc cadmium sulfide[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(1): 499-509(in Chinese).
- [3] ZHI D, WANG J B, ZHOU Y Y, et al. Development of ozonation and reactive electrochemical membrane coupled process: Enhanced tetracycline mineralization and toxicity reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 283: 123149.
- [4] 尹泽, 高博熠, 刘愿强, 等. 花状 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂协同降解苯扎贝特机制研究 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(5): 2504-2513.
- YIN Ze, GAO Boyi, LIU Yuanqiang, et al. Study on flower-like $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ heterostructure and its synergistic degradation mechanism of bezafibrate[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(5): 2504-2513(in Chinese).
- [5] WU Y, WANG H, TU W G, et al. Effects of composition faults in ternary metal chalcogenides ($\text{Zn}_x\text{In}_2\text{S}_{3+x}$, $x=1-5$) layered crystals for visible light-driven catalytic hydrogen generation and carbon dioxide reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117810.
- [6] ZHANG J J, WANG H, YUAN X Z, et al. Tailored indium sulfide-based materials for solar-energy conversion and utilization[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 2019, 38: 1-26.
- [7] LIU Q, GUO Y R, CHEN Z C, et al. Constructing a novel ternary $\text{Fe}(\text{III})/\text{graphene/g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 231-241.
- [8] HE F, WANG Z X, LI Y X, et al. The nonmetal modulation of composition and morphology of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118828.
- [9] 刘权锋, 彭伟东, 钟承麟, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Ag/SiO}_2$ 复合材料光催化降解甲醛的应用 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 628-636.
- LIU Quanfeng, PENG Weidong, ZHONG Chengwei, et al. Application of photocatalytic degradation of formaldehyde by $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Ag/SiO}_2$ heterostructure composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 628-636(in Chinese).
- [10] 王晓爽, 李育珍, 易思远, 等. $\text{Bi}_2\text{MoS}_2\text{O}_4$ 改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解罗丹明 B[J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3845-3851.
- WANG Xiaoshuang, LI Yuzhen, YI Siyuan, et al. $\text{Bi}_2\text{MoS}_2\text{O}_4$ modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(8): 3845-3851(in Chinese).
- [11] TANG M L, AO Y H, WANG C, et al. Facile synthesis of dual Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgI}$ composite photocatalysts with enhanced performance for the degradation of a typical neonicotinoid pesticide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118395.
- [12] SONG T, XIE C, CHE Q, et al. Enhanced carrier separation in $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoO}_{3-x}$ heterostructures towards efficient phenol removal[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 122: 415-425.
- [13] ALEX K V, PRABHAKARAN A, JAYAKRISHNAN A R, et al. Charge coupling enhanced photocatalytic activity of $\text{Ba-TiO}_3/\text{MoO}_3$ heterostructures[J]. *ACS Applied Materials &*

- Interface, 2019, 11(43): 40114-40124.
- [14] ADHIKARI S, LEE H, KIM D, et al. Efficient visible-light induced electron-transfer in Z-scheme $\text{MoO}_3/\text{Ag/C}_3\text{N}_4$ for excellent photocatalytic removal of antibiotics of both ofloxacin and tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123504.
- [15] XIE Z J, FENG Y P, WANG F L, et al. Construction of carbon dots modified $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 96-104.
- [16] HU F, ZOU Y Z, WANG L L, et al. Photostable Cu_2O photoelectrodes fabricated by facile Zn-doping electrodeposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 34: 15172-15180.
- [17] FATTAHIMOGHADDAM H, MAHVELATI-SHAMSABADI T, LEE B K. Efficient photodegradation of rhodamine B and tetracycline over robust and green $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanostructures: Supramolecular design[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123703-123736.
- [18] RAJENDRAN R, VIGNESH S, SASIREKA A, et al. Investigation on novel Cu_2O modified $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ heterostructures for efficient photocatalytic dye degradation performance under visible-light exposure[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 44: 100480.
- [19] WANG F L, CHEN P, FENG Y P. Facile synthesis of N-doped carbon dots/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 103-113.
- [20] LI X D, FENG Y, LI M C, et al. Smart hybrids of Zn_2GeO_4 nanoparticles and ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ layers: Synergistic lithium storage and excellent electrochemical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(44): 6858-6866.
- [21] ADHIKARI S, KIM D H. Heterojunction $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoO}_3$ microcomposite for highly efficient photocatalytic oxidation of Rhodamine B[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511: 145595.
- [22] HOSSAIN M, AI-GAASHANI R, HAMOUD H, et al. Controlled growth of Cu_2O thin films by electrodeposition approach[J]. *Materials Science Semiconductor Processing*, 2017, 63: 203-211.
- [23] 乔瑞泽, 侯斌, 林杰, 等. HCS@TiO_2 光催化复合材料的制备及其染料降解性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(5): 2527-2538. QIAO Ruize, HOU Bin, LIN Jie, et al. Preparation and degradation dyestuffs performance of HCS@TiO_2 photocatalytic composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2527-2538(in Chinese).
- [24] XIONG J, LI X B, HUANG J T, et al. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{rGO@BPQDs}$ high-low junctions with stretching spatial charge separation ability for photocatalytic degradation and H_2O_2 production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118602.
- [25] 申久英, 刘碧雯, 赵宇翔, 等. $\text{CuS-Bi}_2\text{WO}_6$ /活性纳米碳纤维的制备及其光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(3): 1163-1172. SHEN Jiuying, LIU Biwen, ZHAO Yuxiang, et al. Preparation and photocatalytic properties $\text{CuS-Bi}_2\text{WO}_6/\text{carbon nanofibers}$ composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1163-1172(in Chinese).