

TiO₂@C/g-C₃N₄ 的制备及其光催化降解四环素

张霞¹, 要丹妮², 张灏昱¹, 张晗¹, 黄姝姝^{1*}

(1. 内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080; 2. 内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 采用一步煅烧法制备了二元异质结光催化剂 TiO₂@C/g-C₃N₄, 运用 XRD、TEM、XPS 和能带结构分析等多种技术手段对其进行了表征, 考察了 TiO₂@C/g-C₃N₄ 在模拟可见光照射下对四环素 (TC) 的光催化降解性能。表征结果显示: TiO₂@C 附着在 g-C₃N₄ 表面上, 二者之间形成了传统 II 型异质结。实验结果表明: TiO₂@C/g-C₃N₄ 催化剂比 g-C₃N₄ 和 TiO₂@C 催化剂具有更高的光催化活性, 在 TC 质量浓度 20 mg·L⁻¹, GTC-2(Ti₃C₂ 的重量为 0.06 g) 加入量 0.3 g 的条件下, 经光照射 80 min 后, TC 去除率可达 87.3%, 速率常数为 0.026 min⁻¹; 经过 5 次循环实验后, TC 去除率从 87.3% 略微降低至 80%, 表现出良好的稳定性和可重复利用性。GTC-2 光催化降解 TC 过程中发生的氧化还原反应分别在 TiO₂@C 和 g-C₃N₄ 的表面进行, TiO₂@C 与 g-C₃N₄ 之间高度紧密的接触面形成了 II 型异质结, 实现了电子和空穴的快速分离, 降低了二者在催化剂内部的复合速率, 提高了催化性能。电子自旋顺磁共振谱 (EPR) 测试结果表明, TC 降解过程中起主要作用的活性物质有超氧自由基 (•O₂⁻)、空穴 (h⁺) 及羟基自由基 (•OH)。

关键词: TiO₂@C/g-C₃N₄; 异质结; 四环素; 光催化降解

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.04.005

四环素 (TC) 作为典型的抗生素被广泛应用于人类医学和畜牧业, 但是它不能被人类或动物完全代谢, 当排出到自然环境中后会导致水体污染^[1]。这类废水含有大量的抑菌 TC 和中间代谢产物, 具有一定程度的生物毒性^[2]。目前传统降解抗生素的主要方法有膜过滤^[3]、吸附^[4-5]、化学氧化降解^[6]、催化降解^[7]和高级氧化过程^[8]等。由于 TC 在环境中的超稳定性, 传统的降解技术无法满足完全降解 TC 的要求。先进的光催化技术具有高性能、低成本、绿色、清洁等特点, 因此被认为是降解 TC 的有效方法^[9-10]。

TiO₂ 是一种被广泛研究和应用的光催化剂, 在紫外光照射下发生光激发反应产生电子-空穴对, 导带上的电子与 O₂ 和 H₂O 反应产生超氧自由基 (•O₂⁻) 和羟基自由基 (•OH), 价带上的空穴可直接与反应物分子作用^[11]。因为宽带隙的 TiO₂ (3.2 eV) 只能吸收占太阳光比例为 4% 的紫外光^[12]。TiO₂ 光催化剂的太阳-氢转换效率无法满足对于实际应用的光催

化系统 10% 的能量转化效率。因此, 采用改性策略对其光吸收性能进行调控, 使得 TiO₂ 光催化剂在可见光区具有光催化活性。MXene 由层状堆叠板组成, 作为一种新型的二维材料, 具有优良的导电性, 较高的环境稳定性和丰富的活性位点引起了人们的广泛关注^[13-14]。通过 LiF/HCl 选择性地从 Ti₃AlC₂ 中去除铝, 可以组成 Ti₃C₂ MXene, 形成一种特殊的具有大表面积的 2D 层状结构^[15]。Ti₃C₂ 还包含共价键、离子键、金属键和大量的官能团, 为光催化应用提供了非常广泛的空间^[16]。在 Ti₃C₂ 基础上原位生长 TiO₂, 不仅可以发挥 Ti₃C₂ 的性能优势, 而且兼顾 TiO₂ 的高化学稳定性和良好的催化活性优点, 克服 TiO₂ 应用过程的缺点, 如电子-空穴分离效率较低、带隙比较宽、对可见光的吸收边界较窄以及对污染物的吸附性能较差等^[17]。

因此, 我们通过一步煅烧尿素和 Ti₃C₂ 制备了复合催化剂 TiO₂@C/g-C₃N₄。TiO₂@C/g-C₃N₄ 能够提升电子-空穴对的快速分离以及有效地扩大光吸

收稿日期: 2024-04-02; 修回日期: 2024-05-18。

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目 (No.2021BSO2004); 内蒙古工业大学博士科研启动项目 (No.BS2020035); 内蒙古工业大学自然科学基金项目 (No.ZZ202011) (Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (No.2021BSO2004); Doctoral Research Project of Inner Mongolia University of Technology (No.BS2020035); Natural Science Project of Inner Mongolia University of Technology (No.ZZ202011))。

作者简介: 张霞 (1996-), 女, 硕士研究生。研究方向多相催化, E-mail: 1032482580@qq.com (Zhang Xia (1996-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of heterogeneous catalysis. E-mail: 1032482580@qq.com)。

* 通信联系人, E-mail: hss11@imut.edu.cn。

收边界,使得载流子很容易转移到 Ti_3C_2 上,降低了它们的复合机率.并且通过 XRD、XPS 和 TEM 等对复合材料结构、性能和元素分布进行表征.探究了 $\text{TiO}_2/\text{C/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料质量比、用量、污染物种类、污染物浓度以及溶液初始 pH 因素对降解 TC 的影响.

1 实验方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂: 氢氟酸 (HF)、碳钛化铝 (Ti_3AlC_2)、三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、硝酸银 (AgNO_3)、对苯醌 (BQ)、土霉素 (OTC)、金霉素 (CTC)、草酸铵 (AO)、叔丁醇 (TBA)、甲基橙 (MO)、环丙沙星 (CIP)、四环素 (TC, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$). 上述样品均为分析纯, 实验水均为超纯水; 仪器: 磁力加热搅拌器、电热鼓风干燥箱、马弗炉、坩埚、X 射线粉末衍射仪、X 射线光电子能谱仪、电子自旋共振、透射电子显微镜、实验室超纯水仪、紫外-可见分光光度仪、紫外可见漫反射光谱仪.

1.2 复合材料的制备

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备: 采用氟化氢刻蚀法进行实验, 首先, 称取质量为 1 g 的 Ti_3AlC_2 样品缓慢倒入 20 mL 40% (质量分数) 的氟化氢溶液里, 缓慢进行, 随后连续搅拌 24 h. 反应结束后用去离子水洗涤, 使上清液 pH 值为中性, 在 60 °C 的烘箱中干燥 8 h 获得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末, 进行研磨收集.

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备: 称取 7.5 g 的尿素分散到 20 mL 的无水乙醇中磁力搅拌 30 min, 超声 60 min, 得到的混合物 60 °C 干燥, 干燥后进行均匀研磨倒入坩埚内, 接着把坩埚移入马弗炉, 以 5 °C·min⁻¹ 的速度升温, 在 550 °C 的高温下煅烧 4 h, 获得淡黄色的粉末样品. 之后, 把这种粉末清洗、烘干, 研磨成粉备用.

TiO_2 的制备: 首先, 将钛酸四丁酯缓慢滴加到无水乙醇和冰乙酸的混合液中得到 A 溶液. 将无水乙醇、去离子水、少量硝酸混合后得到 B 溶液. 将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中, 滴加完成后继续搅拌 3 h, 即得到淡黄色透明 TiO_2 溶胶. 其次, 将 TiO_2 溶胶放入烘箱中 80 °C 下干燥 8 h 得到淡黄色晶体. 最后, 淡黄色晶体研磨后放入马弗炉里 550 °C 条件下煅烧 4 h (升温速率为 2 °C·min⁻¹), 即得到为 TiO_2 . 在制备过程中控制各组分的摩尔比, 即 $n(\text{钛酸四丁酯}) : n(\text{无水乙醇}) : n(\text{冰乙酸}) : n(\text{去离子水}) = 1 : 7 : 0.4 : 1$.

$\text{TiO}_2/\text{C/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料的制备: 通过简单的煅烧法制备, 在 15 mL 无水乙醇中加入 7.5 g 尿素和一定量的 Ti_3C_2 , 磁力搅拌 120 min, 超声搅拌 60 min, 使其均匀分散. 获得的溶液在 80 °C 下烘箱干燥, 研磨成纳米颗粒, 然后放入马弗炉里 550 °C 条件下煅烧 2 h (升温速率为 2 °C·min⁻¹), 将煅烧后的 $\text{TiO}_2/\text{C/g-C}_3\text{N}_4$ 研磨至粉末状. 其中, Ti_3C_2 的重量依次为 0.03、0.06、0.09 和 0.12 g, 分别被标记为 GTC-1、GTC-2、GTC-3、GTC-4.

1.3 光催化性能研究

通过对 $\text{TiO}_2/\text{C/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的光催化活性进行研究, 采用 20 mg·L⁻¹ 的 TC 溶液, 并以此来确定催化剂的催化效果. 首先, 将 0.3 g 的样品均匀地混合到 30 mL 的 TC 溶液中, 进行 1 h 的暗反应, 使催化剂达到吸附脱附平衡; 然后用 300 W 的 Xe 灯进行光催化反应, 每隔 20 min 进行 1 次取样, 于 350 nm 波长测定 TC 的吸光度, 反应总持续时间为 80 min. 考察不同质量比的 $\text{TiO}_2/\text{C/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料、复合光催化剂投加量、污染物种类、污染物浓度、溶液初始 pH 等因素对降解 TC 的影响. 每次取样后, 在 350 nm 波长测定 TC 的吸光度. 降解率计算式为 $\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$, 其中: η 为 TC 去除率; C_0 为 TC 溶液初始质量浓度 (mg·L⁻¹); C_t 为反应 t 时间后的 TC 溶液质量浓度 (mg·L⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TEM 分析

通过 XRD 对样品的晶体结构进行了表征. 根据图 1(a) 可以看出, Ti_3AlC_2 的最强峰已经消失, 这很可能是由于 HF 的刻蚀作用造成的. 39°衍射峰代表 Al 层, 这意味着 Al 层被 HF 的刻蚀所破坏, 从而导致衍射峰的消失. 经过分析, Ti_3AlC_2 的 (004) 面和 (002) 面的衍射峰显示出明显的低角度偏移, 其中 (004) 面从 19.2°移动至 18.0°, 而 (002) 面则从 9.5°移动至 8.7°, 这表明 Ti_3AlC_2 已经成功地将其转化为 Ti_3C_2 ^[18]. 在马弗炉的高温煅烧过程中, Ti_3C_2 的衍射峰逐渐消失. 在不同的温度范围内发现了新的衍射峰, 这些峰值与锐钛矿 TiO_2 的标准卡片 No. 01-084-1285 相匹配. 经过高温处理后, TiO_2 层在 Ti_3C_2 中被氧化. 对于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 呈现出明显的峰位于 27°归因于 (002) 晶面^[19]. 此外, 随着 TiO_2/C 复合相的比例增加, TiO_2 的衍射峰也会呈现出不断上升的趋势. 这与 TiO_2/C 比例的增加相一致. 图 1(b) 二氧

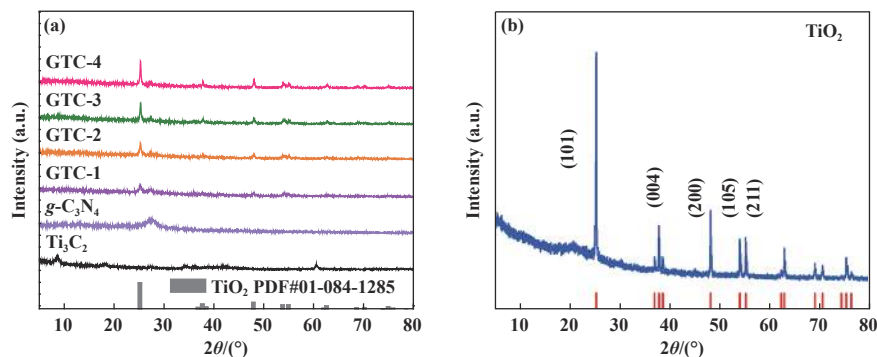


图 1 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ti_3C_2 以及不同比例的 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 及 (b) TiO_2 的 XRD

Fig.1 (a) XRD of samples $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ and (b) XRD of TiO_2

化钛的衍射图谱显示, 所制备样品中的二氧化钛都属于锐钛矿相。衍射峰在 25.3° 、 36.9° 、 48.1° 、 53.9° 和 55.1° 处分别对应 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面, 与标准卡片 No.01-084-1285 锐钛矿特征衍射峰相匹配^[20]。为了进一步阐明 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构, 利用透射电镜对其形貌进行了表征。根据图 2(a)–(c) 的所示, 纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈现出片状的特征, 而 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 则呈现出颗粒的外观, 它们紧密地粘合在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表层, 最终形成一种独特的 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 混合物。图 2(d) 表明, TiO_2 的晶格间距约为 0.35 nm, 与锐钛矿相 TiO_2 的 (001) 晶体相似^[21]。

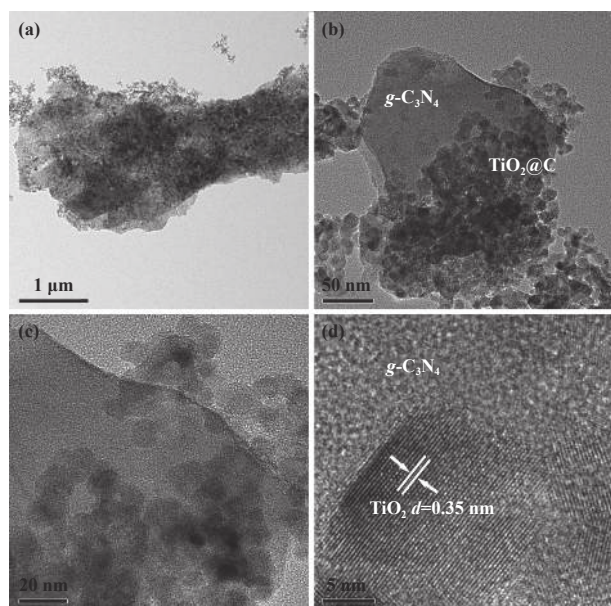


图 2 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM (a)–(c) 和高分辨 TEM (d)

Fig.2 TEM (a)–(c) and HRTEM (d) images of the sample

$\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

2.2 XPS 分析

通过使用高分辨率的 XPS 技术观察 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的化学价态, 其表征结果如图 3(a) 所示, 该光谱显示出 C、N、O、Ti 4 种元素。XPS 分析中主要元素的结合能见表 1, 此外, 图 3(b)–(e) 展示了样品的高分辨率 Ti 2p、O 1s、C 1s 和 N 1s 的 XPS 光谱及其相关曲线的拟合结果。图 3(b) 为样品 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 Ti 2p 轨道高分辨 XPS 图谱, 位于 458.65 和 464.20 eV 处的峰分别代表 Ti—O ($2p_{3/2}$) 和 TiO_2 ^[22]。根据图 3(c), O 1s 轨道拟合出了 2 个峰, 分别是 529.90 和 532.40 eV, 它们分别对应着 Ti—O—Ti 键和 Ti—OH 键。而根据图 3(d), C 1s 轨道拟合出了 3 个峰, 分别是 284.50、286.20 和 287.90 eV, 它们对应着 C—C 键、C—O 键以及 N—C=N 键。图 3(e) 所示, $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的 N 元素结合峰分别位于 397.89、399.16 和 400.49 eV, 分别对应于 C=N—C、N—(C)₃ 和 C—NH_x^[23–25]。XPS 分析中主要元素的表面含量见表 2, 从表中可以看出 GTC-2 的元素含量, 其中 Ti 含量 13.69%、C 含量 43.82%、N 含量 1.25%、O 含量 41.25%。XPS 分析表明, $\text{TiO}_2@\text{C}$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 成功复合。

2.3 光催化性能与稳定性分析

选取 TC 为模型污染物, 在可见光照射下探究其光催化性能。图 4(a) 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 系列复合样品在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液中随着时间变化降解性能。所有催化剂都经过 1 h 的暗反应以达到吸附-脱附平衡。经过 80 min 的光照反应后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TC 降解率为 73%, TiO_2 的 TC 降解率为 79%, $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的降解率为 80%, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和不同比例 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 复合后降解效果有所提

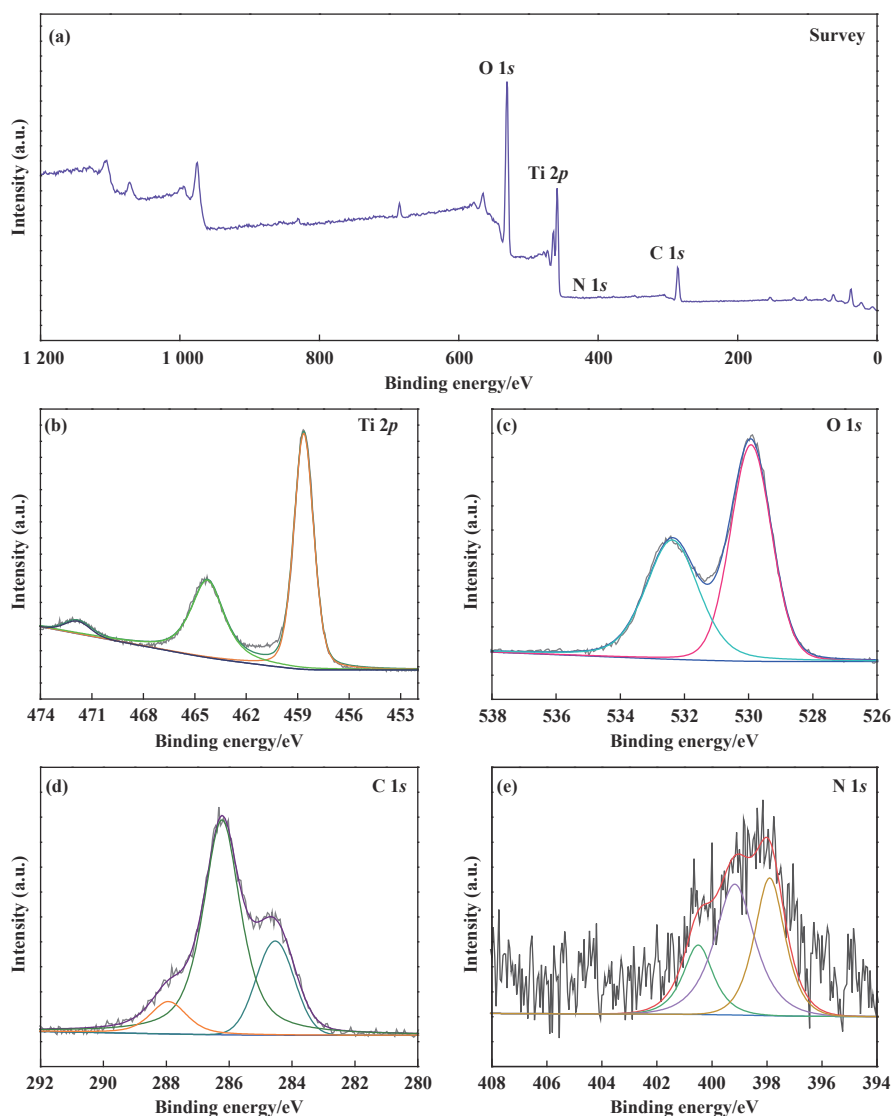


图 3 (a) GTC-2 XPS 全谱图; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s; (e) N 1s 精细谱

Fig.3 (a) XPS survey spectrum of GTC-2; High resolution XPS spectra of (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) C 1s; (e) N 1s

表 1 XPS 分析中主要元素的结合能

Element	Energy/eV	Chemical bonding
Ti 2p	458.65	Ti—O($2p_{3/2}$)
	464.20	TiO ₂
O 1s	529.90	Ti—O—Ti
	532.40	Ti—OH
C 1s	284.50	C=C
	286.20	C—O
	287.90	N—C=N
N 1s	397.89	C=N—C
	399.16	N—(C) ₃
	400.49	C—NH _x

表 2 XPS 分析中主要元素的表面含量

Samples	Surface contents/%			
	Ti	C	N	O
Ti ₃ C ₂	28.48	44.97	3.73	22.83
g-C ₃ N ₄	—	40.93	56.44	2.63
Ti ₃ C ₂ -TiO ₂	25.04	16.08	2.17	56.71
GTC-2	13.69	43.82	1.25	41.25

高. 但 GTC-2 的降解效果最优, 经过 80 min 的光催化 TC 的降解率达到 87.3%. 图 4(b) 表明催化剂去除 TC 符合一级动力学公式 $-\ln(C/C_0)=kt$, 可以看出 GTC-2 的降解速率常数 k 值为 0.026 min^{-1} , 较 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($k=0.016 \text{ min}^{-1}$) 增大了 1.6 倍. 图 4(c) 所示, 随着

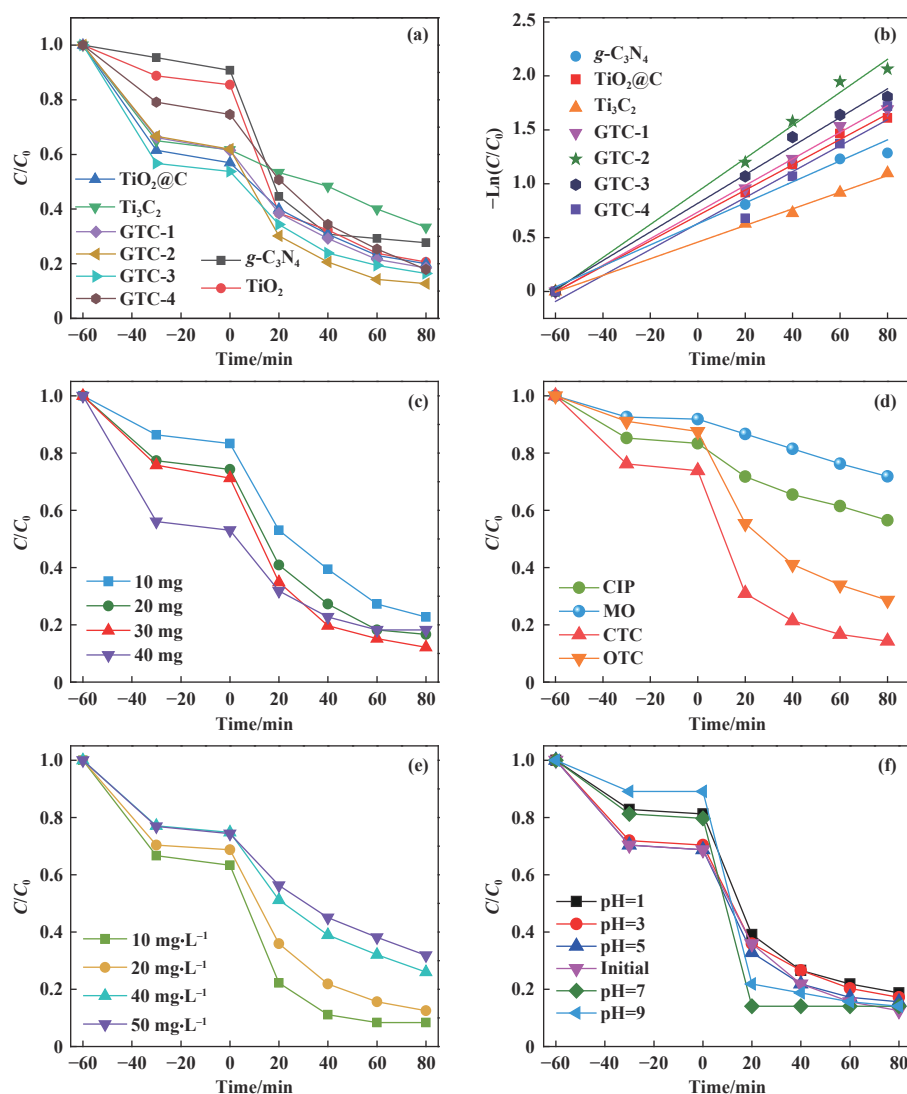


图 4 (a) 不同比例样品降解 TC 性能图; (b) 对应的降解动力学拟合图; (c) 不同 GTC-2 用量降解 TC 性能图; (d) GTC-2 在不同污染物环境中降解性质对比图; (e) 不同污染物浓度降解性质图; (f) 不同 pH 条件下降解性质对比图

Fig.4 (a) Performance diagram of TC degradation of samples with different ratios; (b) Corresponding degradation kinetics fitting diagram; (c) Performance diagram of TC degradation with different GTC-2 dosages; (d) GTC-2 in different pollutant environments comparison of degradation properties; (e) Degradation properties of different concentrations of TC; (f) Comparison of degradation properties under different pH conditions

GTC-2 催化剂浓度的增加, 降解 TC 的效率也逐渐提高. 然而, 当催化剂用量达到 40 mg 时, 其降解能力却有明显的下降, 原因可能是过量的 GTC-2 阻碍催化剂表面与染料分子的结合, 降低了光催化活性. 图 4(d) 是不同污染物对催化剂性能的影响, 可知 GTC-2 对于四环素类抗生素金霉素 (CTC) 的降解效果最好. 对于阳离子型染料的甲基橙 (MO) 降解效果最差. 如图 4(e) 所示污染物浓度会对 GTC-2 催化效果造成一定影响, 结果表明随着底物浓度的增加, 催化剂的降解性能会降低. 在实际环境中 pH 也

会影响催化剂的活性. 不同 pH 下降解四环素如图 4(f), 在酸性和碱性环境下降解效率均没有明显的下降, GTC-2 的降解能力均保持稳定, 而且其反应速度与 pH 值的关系也很小, 这表明 GTC-2 催化性能不受外界酸碱条件影响. 光催化剂的持久性是该复合材料在环境修复中持续使用的关键参数. 因此, 研究光催化复合材料经过多次光降解后的稳定性是不可缺少的. 如图 5(a) 所示, GTC-2 光催化剂在 5 次循环后仍表现出较高的光稳定性, 对 TC 的降解效率为 80%. 图 5(b) 表明, GTC-2 在经历

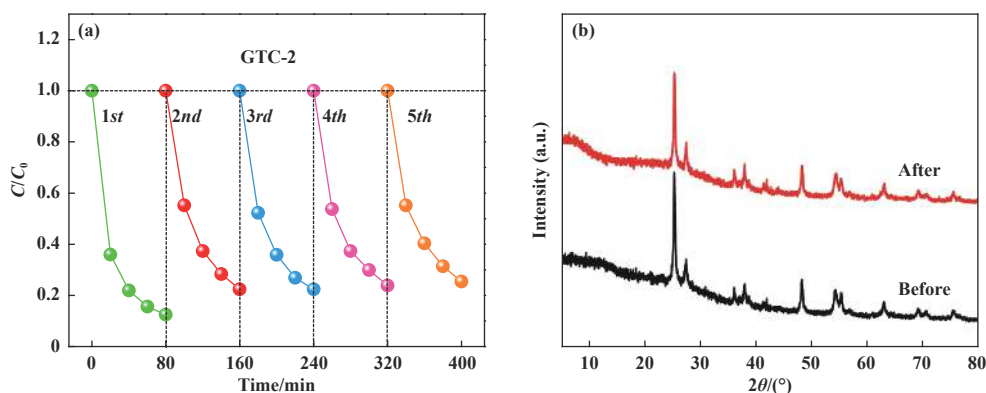


图5 (a) 样品 GTC-2 降解 TC 循环测试图; (b) 循环前后 GTC-2 样品的 X-射线粉末衍射对比图

Fig.5 (a) Cycling test of TC degradation over sample GTC-2; (b) XRD comparison of sample GTC-2 before and after cycling experiment

了5次循环之后,其晶体结构依然保持良好,循环后特征峰的位置与首次循环时相比并未发生明显变化。

2.4 光催化机理分析

通过光电化学测试来评估光生电荷的分离效率。图6(a)结果表明,与纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 相比, GTC-2 具有更强的光电流响应能力。在进行10次光开关测试后,电流信号几乎没有变化,这表明 GTC-2 异质结之间的相互作用有助于提高光生电荷的分离效率。图6(b)的电化学阻抗测试结果表明, GTC-2 异质结的圆弧半径比纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的要小,这说明复合催化剂可以有效地减少界面电荷的迁移阻力,提高了界面电荷的转移效率。

以最佳比例催化剂 GTC-2 降解 TC 为研究目标,采用捕获实验来探究反应过程中的主要活性物种。以 0.1 g 硝酸银 (AgNO_3)、0.01 g 草酸铵 (AO)、5 mL 叔丁醇 (TBA)、0.001 g 对苯醌 (BQ) 分别作

为 e^- 、 h^+ 、 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 的捕获剂,来分析反应过程中主要的活性物种。图7(a)所示,加入 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 h^+ 捕获剂后 GTC-2 降解 TC 活性受到不同程度的抑制,表明 GTC-2 降解 TC 的活性物质有 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 h^+ 。加入 AgNO_3 后催化效果有所提升,表明捕获电子有利于促进光生载流子的分离效率,更多的光生空穴参与催化反应。如图7(b)–(d)电子自旋顺磁共振谱(EPR)所示,当持续光照时, $\bullet\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\bullet\text{OH}$ 的信号不断增强说明可见光照射下 GTC-2 表面有 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\bullet\text{OH}$ 活性物种产生。

如图8(a)所示,制备的所有样品均具有良好的可见光吸收性能。图8(b)换算结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的带隙值分别为 2.8 和 3.01 eV。莫特肖特基 (MS) 测试如图8(c)和 (d)所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的导带电势分别为 -1.33 和 -1.1 V。根据公式 $E_{\text{VB}} = E_{\text{g}} + E_{\text{CB}}$ 计算可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的价带电势分别是 1.47 和 1.91 V。

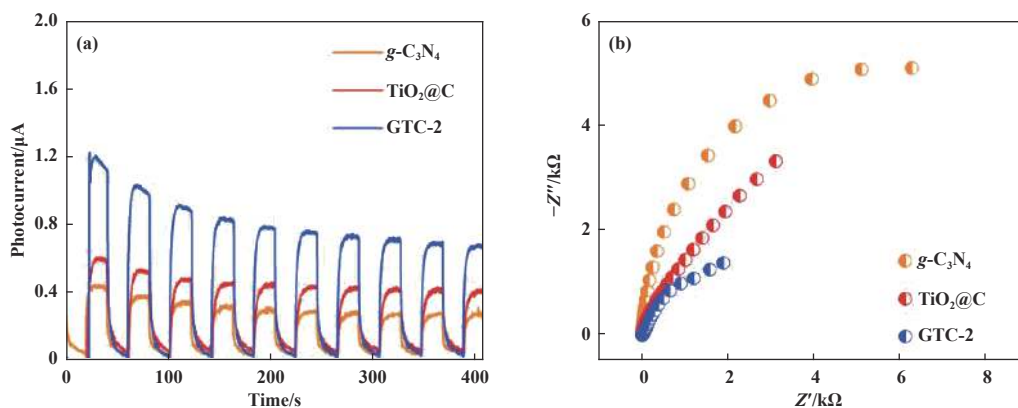


图6 (a) 瞬时光电流密度; (b) 电化学阻抗变化图

Fig.6 (a) Instantaneous photocurrent density; (b) EIS Nyquist plots

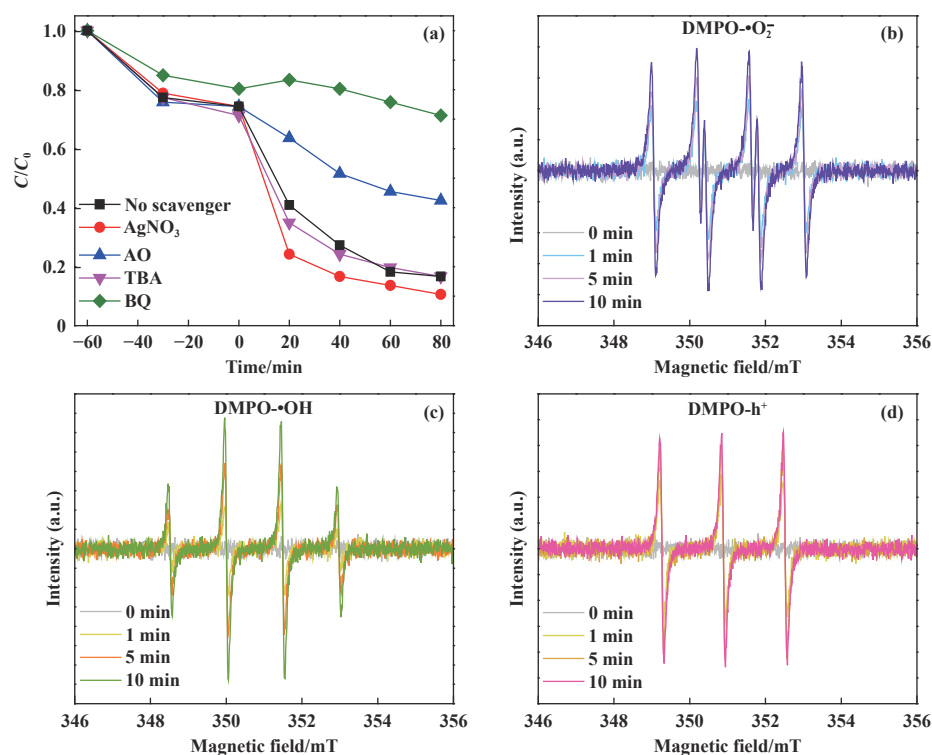


图 7 (a) 样品 GTC-2 降解 TC 活性物种捕获实验, 样品 GTC-2 的 EPR 测试; (b) 超氧自由基; (c) 羟基自由基; (d) 光生空穴
Fig.7 (a) Active species capture experiment of sample GTC-2 degrading TC, EPR test of sample GTC-2; (b) Superoxide radical;
(c) Hydroxyl radical; (d) Photogenerated hole

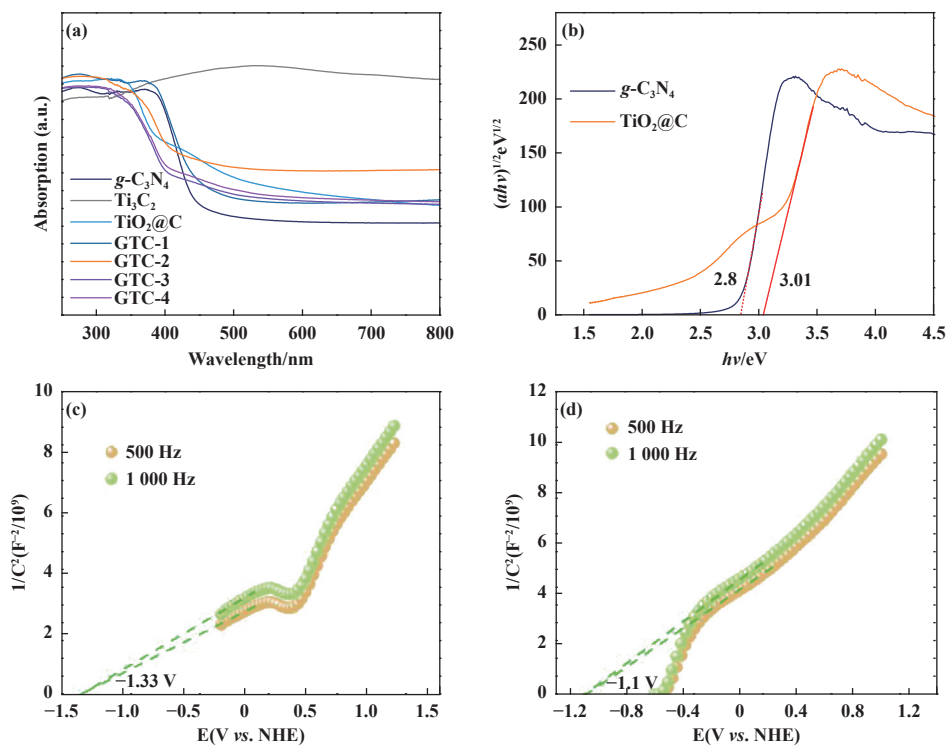


图 8 (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 和不同复合比例样品的紫外-可见漫反射光谱; (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的带隙图;
(c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 莫特肖特基曲线; (d) $\text{TiO}_2@\text{C}$ 莫特肖特基曲线

Fig.8 The UV-Vis DRS of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2@\text{C}$ and a series of $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ in UV light (a); (b) The band gap diagram of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2@\text{C}$; (c),(d) MS plots of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2@\text{C}$

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 将形成传统 II 型复合光催化剂, 其可能的反应机理如图 9 所示: 当光催化剂受到可见光源照射 ($h\nu$) 时, 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的价带上会接受光子能量并激发电子, 同时在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带上的电子会移动到 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的导带上, 从而捕捉附着在材料表面的 O_2 , 来反应生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解污染物中的主要自由基团. $\text{TiO}_2@\text{C}$ 的价带中留下的 h^+ 将移动到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带中, 并且很容易与溶液中的 H_2O 反应形成 $\cdot\text{OH}$. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上的 h^+ 和起辅助氧化作用的 $\cdot\text{OH}$ 自由基可以将污染物分解为小分子的中间体或直接氧化成最终产物. 催化剂表面形成的 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 与 TC 发生相互反应生成小分子物质, 达到催化降解 TC 的目的.

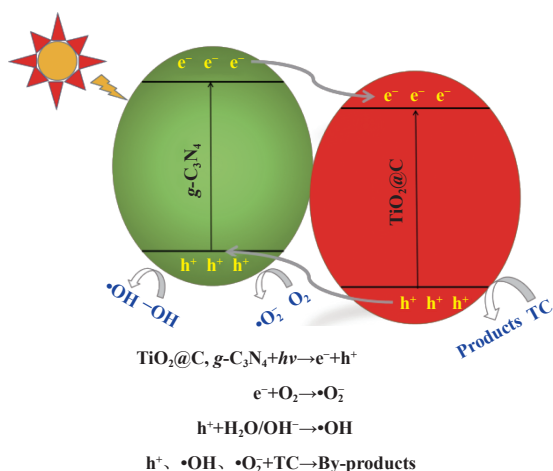


图9 催化剂 GTC-2 光催化降解 TC 机理

Fig.9 Mechanism diagram of photocatalytic degradation of TC by GTC-2 catalyst

3 结论

经过一步煅烧法, 获得了一种新型的复合催化剂 $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 并且研究了它对 TC 的光催化降解效果. 使用 XRD、SEM、UV-Vis 和 XPS 等技术分析复合材料的微观结构、形态和性质. 以有机污染物 TC 降解作为模型反应, 进行光催化活性和机理检测. GTC-2 纳米复合材料的光催化活性最优, 在 80 min 内对 TC 的降解达到了 87.3%, 而且其最大速率常数仅为 0.026 min^{-1} , 而且在 5 次循环测试中, 光催化剂的稳定性良好. 自由基捕获实验表明起主要作用的活性物质是超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴 (h^+) 及羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$).

参考文献:

- [1] Zhang Y, Liu F, Zhong L, *et al.* Reusable and environmentally friendly cellulose nanofiber/titanium dioxide/chitosan aerogel photocatalyst for efficient degradation of tetracycline[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, **641**: 158425.
- [2] Liu J, Zhang Y, Dong Y, *et al.* Highly efficient photo-degradation for tetracycline elimination in pharmaceutical wastewater by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{BC}$ assisted peroxy-monosulfate activation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, **328**: 125034.
- [3] Ma H, Zhang X, Feng G, *et al.* Carbon nanotube membrane armed with confined iron for peroxy-monosulfate activation towards efficient tetracycline removal[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, **312**: 123319.
- [4] Zhang X, Lin X, He Y, *et al.* Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, **124**: 418–428.
- [5] Chang P, Mukhopadhyay R, Sarkar B, *et al.* Insight and mechanisms of tetracycline adsorption on sodium alginate/montmorillonite composite beads[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, **245**: 107127.
- [6] Yang B, Wen Q, Chen Z, *et al.* Potassium ferrate combined with ultrafiltration for treating secondary effluent: Efficient removal of antibiotic resistance genes and membrane fouling alleviation[J]. *Water Res*, 2022, **217**: 118374.
- [7] Zhou K, Xie X, Chang C. Photocatalytic degradation of tetracycline by Ti-MCM-41 prepared at room temperature and biotoxicity of degradation products[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **416**: 248–258.
- [8] Wang S, Zhou Z, Zhou R, *et al.* Highly synergistic effect for tetracycline degradation by coupling a transient spark gas-liquid discharge with TiO_2 photocatalysis[J]. *Chem Eng J*, 2022, **450**: 138409.
- [9] Zhang Y, Shen C, Lu X, *et al.* Effects of defects in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on excited-state charge distribution and transfer: Potential for improved photocatalysis[J]. *Spectrochim Acta A*, 2020, **227**: 117687.
- [10] Zhang N, Qiao S, Wu H, *et al.* Sustainable nanocomposites polyglutamic acid functionalized $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ for the ultrasensitive colorimetric assay, visible light irradiated photocatalysis and antibacterial efficiency[J]. *Opt Mater*, 2021, **120**: 111452.
- [11] Hassan N S, Jalil A A, Khusnun N F, *et al.* Extra-modi-

- fication of zirconium dioxide for potential photocatalytic applications towards environmental remediation: A critical review[J]. *J Environ Manage*, 2023, **327**: 116869.
- [12] Han K, Liu Y, Hu J, *et al.* Effect of live and inactivated *Chlamydomonas reinhardtii* on the removal of tetracycline in aquatic environments[J]. *Chemosphere*, 2022, **309**: 136666.
- [13] Cui C, Guo R, Xiao H, *et al.* Bi₂WO₆/Nb₂CT_x MXene hybrid nanosheets with enhanced visible- light- driven photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **505**: 144595.
- [14] Dhamodharan D, Dhinakaran V, Byun H. MXenes: An emerging 2D material[J]. *Carbon*, 2022, **192**: 366–383.
- [15] Ihsanullah I. MXenes as next-generation materials for the photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, **10**: 107381.
- [16] Wu Y, Li X, Zhao H, *et al.* Recent advances in transition metal carbides and nitrides (MXenes): Characteristics, environmental remediation and challenges[J]. *Chem Eng J*, 2021, **418**: 129296.
- [17] Chinnasamy C, Perumal N, Choubey A, *et al.* Recent advancements in MXene-based nanocomposites as photocatalysts for hazardous pollutant degradation-A review[J]. *Environ Res*, 2023, **233**: 116459.
- [18] Ni S, Fu Z, Li L, *et al.* Step-scheme heterojunction g-C₃N₄/TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride under UV light[J]. *Colloid Surf A*, 2022, **649**: 129475.
- [19] Chen M, Wu J, Liu Y, *et al.* Immobilization of Bi-based metal-organic framework on g-C₃N₄ for efficient photocatalytic removal of tetracycline[J]. *J Solid State Chem*, 2023, **326**: 124226.
- [20] Narkbuakaew T, Saito N, Sattayaporn S, *et al.* Investigation of the Ag species and synergy of Ag-TiO₂ and g-C₃N₄ for the enhancement of photocatalytic activity under UV-Visible light irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **573**: 151617.
- [21] Hieu V Q, Phung T K, Nguyen T, *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange dye by Ti₃C₂- TiO₂ heterojunction under solar light[J]. *Chemosphere*, 2021, **276**: 130154.
- [22] Wang T, Zhu L, Zhu W, *et al.* Direct synthesis of hydrogen fluoride-free multilayered Ti₃C₂/TiO₂ composite and its applications in photocatalysis[J]. *Heliyon*, 2023, **9**(8): e18718.
- [23] Zeng D, Li Y. Precisely loading Pt on Tb₄O₇/CN heterojunction for efficient photocatalytic overall water splitting: Design and mechanism[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2024, **342**: 123393.
- [24] Zeng D, He F, Li Y. Construction of terbium oxide/polymer carbon nitride heterojunction for boosting photocatalytic overall water splitting without cocatalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2023, **650**: 118986.
- [25] Li Y, Ji M, Ma Z, *et al.* Hierarchically porous polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H₂ generation under strong irradiation[J]. *Sol RRL*, 2022, **6**(2): 2100823.

Construction of $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Its Photocatalytic Degradation Performance of Tetracycline

ZHANG Xia¹, YAO Dan-ni², ZHANG Hao-yu¹, ZHANG Han¹, HUANG Shu-shu^{1*}

(1. College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: The binary heterojunction photocatalyst $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ was prepared by one-step calcination method. The photocatalytic degradation of tetracycline (TC) by $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ under simulated visible light irradiation was investigated by XRD, TEM, XPS and band structure analysis. The characterization results show that $\text{TiO}_2@\text{C}$ is attached to the surface of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and traditional type II heterojunction is formed between them. The experimental results show that the $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst has higher photocatalytic activity than $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2@\text{C}$. Under the conditions of tetracycline concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and GTC-2 (Ti_3C_2 weight is 0.06 g) addition of 0.3 g, the TC removal rate can reach 87.3% after 80 min irradiation by photocatalytic lamp. The rate constant was 0.026 min^{-1} . After 5 cycles of experiment, the removal rate of TC gradually decreased from 87.3% to 80%, showing good stability and reusability. The redox reactions during the photocatalytic degradation of tetracycline by GTC-2 are carried out on the surface of $\text{TiO}_2@\text{C}$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ respectively. The highly close contact surface between $\text{TiO}_2@\text{C}$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ forms a type II heterojunction, which realizes the rapid separation of electrons and holes, reduces the recombination rate of the two in the catalyst, and improves the catalytic performance. The results of electron spin magnetic resonance spectroscopy (EPR) showed that superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$), hole (h^+) and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) were the main active substances in the degradation of tetracycline.

Key words: $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$; heterojunction; tetracycline; photocatalytic degradation