

异质结 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的制备 及其光催化降解土霉素

毛 娜

(渭南师范学院 化学与材料学院, 陕西 渭南 714099)

摘要: 为了改善石墨型氮化碳 (g-C₃N₄) 的光催化能力, 采用浸渍和光还原法将 g-C₃N₄ 表面负载 NiO 和 Ag, 制备了 S 型异质结 Ag/NiO/g-C₃N₄。采用 XRD、FTIR、SEM、TEM 和荧光光谱 (PL) 对 Ag/NiO/g-C₃N₄ 进行了表征, 并将 Ag/NiO/g-C₃N₄ 用于光-Fenton 催化体系下土霉素 (OTC) 的降解, 考察了料液比 (mg : mL, 催化剂质量与 OTC 溶液体积之比, 下同) 和溶液初始 pH 对 OTC 降解率的影响, 探究了 Ag/NiO/g-C₃N₄ 光催化降解 OTC 反应的活性物种, 并推测了其催化机理。结果表明, NiO 和 Ag 成功负载在 g-C₃N₄ 表面上, 并形成了异质结, 将有助于光生电子-空穴对的分离和传输, 提升其光催化性能。与 g-C₃N₄、NiO 和 NiO/g-C₃N₄ 相比, Ag/NiO/g-C₃N₄ 具有更高的催化活性, 其瞬态荧光平均寿命为 5.08 ns。Ag/NiO/g-C₃N₄ 光催化降解 OTC 反应的最佳条件为溶液初始 pH=6、料液比为 20 : 50。在上述条件下, 可见光 ($\lambda > 420$ nm) 作用 120 min 时, OTC 的降解率为 89.3%。羟基自由基是降解 OTC 的主导活性物种, 超氧自由基和空穴也参与了光催化反应。

关键词: Ag/NiO/g-C₃N₄; S 型异质结; 光-Fenton 催化; 土霉素; 水处理技术

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 10-2272-09

Preparation of Ag/NiO/g-C₃N₄ heterojunction and its photocatalytic degradation of oxytetracycline

MAO Na

(College of Chemistry and Materials Science, Weinan Normal University, Weinan 714099, Shaanxi, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic ability of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), S-type heterojunction Ag/NiO/g-C₃N₄ was prepared from loading NiO and Ag onto the surface of g-C₃N₄ by impregnation and photoreduction methods, characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM and fluorescence spectroscopy (PL) and used for oxytetracycline (OTC) degradation in photo-Fenton catalysis. The effects of solid-liquid ratio (mg : mL, the ratio of catalyst mass to OTC solution volume, the same below) and initial pH solution on the degradation rate of OTC were analyzed, while the active species of Ag/NiO/g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of OTC were investigated, and the catalytic mechanism was speculated. The results showed that NiO and Ag were successfully loaded on the surface of g-C₃N₄ and formed a heterojunction, which was contributed to the separation and transportation of photogenerated electron hole pairs, and improved the photocatalytic performance. Compared with g-C₃N₄, NiO and NiO/g-C₃N₄, Ag/NiO/g-C₃N₄ exhibited higher catalytic activity, with an average transient fluorescence lifetime of 5.08 ns. The optimum conditions of Ag/NiO/g-C₃N₄ photocatalytic degradation of OTC were obtained as initial pH of solution 6 and solid-liquid ratio 20 : 50. Under the above conditions, when visible light ($\lambda > 420$ nm) was applied for 120 min, the degradation rate of OTC was 89.3%. Hydroxyl radical was the dominant active species in the degradation of OTC, while superoxide radical and hole also participated in the photocatalytic reaction.

Key words: Ag/NiO/g-C₃N₄; S-type heterojunction; photo-Fenton catalysis; oxytetracycline; water treatment technology

随着中国社会经济的不断发展,重、轻工业领域取得突破性进步的同时,伴随而来的环境污染问题不容忽视,其中,包括畜牧业和医用方面难以清除的大量抗生素废水。土霉素(OTC)为广谱抗生素,价格低廉,应用广泛^[1-6],其结构处于较稳定的状态,很难用传统的工艺方法进行处理,在废水中也很难自然降解,长期暴露导致水流中的化学元素不能平衡聚集,进而诱发抗药性细菌的出现^[7-9]。科研人员采取了不同方法,如吸附、芬顿(Fenton)氧化、光催化降解、电化学法等^[10-15],试图解决废水中的 OTC 污染问题。

近年来,光-Fenton 催化协同作用已得到广泛应用。例如:王文亮等^[16]制备了石墨型氮化碳(g-C₃N₄)复合催化材料 α -Fe₂O₃/g-C₃N₄,采用光催化与 Fenton 氧化反应共同降解四环素,在可见光和 H₂O₂ 的存在下反应 20 min,四环素的降解率可达 78%,分别为纯 g-C₃N₄ 和 α -Fe₂O₃ 催化剂的 5.8 倍和 3.5 倍;周慧等^[17]采用共沉淀-回流法制备了磁性复合材料 g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI,以其为异相 Fenton 催化剂对罗丹明 B(RhB)进行降解,在可见光作用下,BiOI 负载量为 50%的 g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI 在 180 min 内对 RhB 的降解率可达 99.20%;HE 等^[18]通过制备三元异质结催化剂 g-C₃N₄/Fe₃O₄@MIL-100(Fe)来降解高浓度环丙沙星,在光-Fenton 协同作用下,环丙沙星 120 min 内的降解率可达 94.7%;王坤等^[19]采用热聚合法制备了催化剂 Fe/g-C₃N₄,将其用于降解亚甲基蓝(MB),煅烧 4 h 的 Fe/g-C₃N₄在光催化-类 Fenton 反应下,30 min 时 MB 的降解率可达 93.29%。研究表明,Fenton 反应与光催化反应的协同作用能够提高污染物的降解效果。g-C₃N₄ 作为光催化剂,具有稳定的理化性质和简便的制备工艺,但其比表面积较小、电子-空穴易复合的问题严重影响了其光催化效率^[14]。NiO 是一种常见的 *p* 型无机金属半导体光催化剂,石墨相 g-C₃N₄ 是一种新型的 *n* 型非金属半导体光催化材料,当二者复合后,催化体系中电子-空穴快速分离,可以推动光催化降解的发生;另外,金属负载也能显著提高半导体材料的光电及光催化性能。这是因为,在金属与半导体催化剂之间的接触面会形成一层肖特基(Schottky)势垒,来自半导体的电子很容易被金属颗粒接收,从而抑制光生电子与空穴对的复合^[14]。与其他贵金属相比,Ag 具体毒性小、成本低的优点,已被广泛用作负载金属。

本文拟制备异质结复合催化材料 Ag/NiO/g-C₃N₄,对污染物 OTC 进行降解,测试其催化效果,探究其降解性能和机理。以期通过类 Fenton 氧化与

光催化结合的方法来改善 g-C₃N₄ 的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、Ni(NO₃)₂·6H₂O、三聚氰胺、过氧化氢溶液(H₂O₂,质量分数 30%)、AgNO₃、无水甲醇、异丙醇(IPA)、三乙醇胺(TEA)、对苯醌(*p*-BQ)、NaOH、盐酸(质量分数 10%)、OTC,AR,国药集团药业股份有限公司。

GP/FTIR-1500 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),北京普析通用仪器有限责任公司;JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Shimadzu 公司;FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;Agilent 5110 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES),美国 Agilent 公司;Lambda 950 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),美国 Perkin Elmer 仪器有限公司;F-7000 型荧光分光光度计,日本 Hitachi 公司;UV-2000 型紫外-可见分光光度计,莱伯泰科有限公司;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 g-C₃N₄ 的制备

将 5.0 g 三聚氰胺装入坩埚,并以 5 °C/min 的升温速率在马弗炉中加热至 500 °C,保温 2 h,自然冷却至室温后,将产物进行充分研磨,再放入马弗炉中 550 °C 保温 2 h。待自然冷却至室温,得到淡黄色固体粉末约 3.1 g,记为 g-C₃N₄。

1.2.2 复合材料的制备

将 1.225 g (4.2 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O 加入到 50 mL 无水乙醇中,充分搅拌溶解,向上述溶液中加入 0.500 g g-C₃N₄,继续搅拌 60 min。静置,加热到 60 °C 待溶剂挥发后将产物进行收集。最后,将产物在马弗炉中,以 5 °C/min 升温速率加热至 350 °C,保温 2 h,冷却至室温,得到 0.620 g 灰色粉末,即 NiO 负载 g-C₃N₄ 复合材料,记为 NiO/g-C₃N₄。

采用光还原法在 NiO/g-C₃N₄ 表面负载 Ag。将 0.2418 g (1.5 mmol) AgNO₃ 溶于 30 mL 甲醇和去离子水混合溶剂(体积比 1:3)中,将 0.5000 g NiO/g-C₃N₄ 加入到上述溶液中,搅拌 30 min,开启氙灯光源($\lambda > 420$ nm),光源离样品液面大约 5 cm,继续搅拌反应 60 min。将反应后的混合物离心、用去离子水洗涤 2~3 次、于 80 °C 烘干,得到 Ag 和 NiO 负载的 g-C₃N₄ 三元复合材料,记为

Ag/NiO/g-C₃N₄通过 ICP-AES 测得, Ag/NiO/g-C₃N₄ 中 Ni 和 Ag 的质量分数分别为 37.60%和 20.75%。

Ag/NiO/g-C₃N₄的制备过程示意图如图 1 所示。

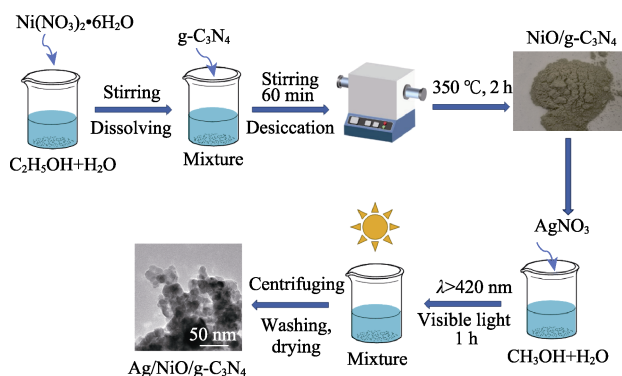


图 1 Ag/NiO/g-C₃N₄的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of Ag/NiO/g-C₃N₄

1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 透射模式, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。TEM 测试: Cu 网, 工作电压 1200 kV。XPS 测试: Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线波长为 0.1541 nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 10°~80°。SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。ICP-OES 测试: 向 5 mg 样品中加入 0.5 mL 王水, 60 °C 下消解 6 h, 所得溶液加水定容至 25 mL, 稀释一定倍数后进行测试。紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 测试: BaSO₄ 背景, 波长 200~800 nm。荧光发射光谱测试: 采用荧光分光光度计, 在激发波长 365 nm 下进行测试, 扫描速率 1200 nm/min, 狭缝 2.5 nm。UV-Vis 吸收光谱测试: 采用 UV-Vis 在最大吸收波长 269 nm 下进行测试, 石英比色皿 1 cm, 扫描速率 1000 nm/min, 狭缝 2 nm。电化学性能测试: 采用三电极池系统, 以玻碳电极为工作电极、AgCl 电极为参比电极 (SCE)、铂丝为反电极进行电化学测试。通过方程 $E_{\text{NHE}} = E_{\text{SCE}} - 0.22$, 将 AgCl 氧化还原偶极转化为氢电极 (NHE)。在 Na₂SO₄ 水溶液 (0.5 mol/L) 中, 交流电压 5 mV, 频率范围 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-2}$ Hz 的条件下测定了电化学阻抗谱 (EIS)。

1.4 光催化实验

分别将 20 mg g-C₃N₄、NiO、NiO/g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 置于石英反应皿中, 加入质量浓度为 20 mg/L 的 OTC 水溶液 50 mL, 即料液比 (mg : mL, 下同) 为 20 : 50, 黑暗中搅拌 30 min 以达到吸附平

衡, 然后加入质量分数 6% 的 H₂O₂ 溶液 2 mL, pH 为 6 (初始 pH), 开启氙灯光源 ($\lambda > 420$ nm) 进行光催化降解 OTC 反应, 每隔 20 min 取 1 次样。所得清液通过紫外分光光度计测其吸光度 (354 nm)。根据测定的 OTC 质量浓度 (x , mg/L) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y = 0.0357x + 0.0297$ ($R^2 = 0.9957$), 计算测定溶液中 OTC 的质量浓度, 然后根据式 (1) 计算 OTC 的降解率:

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

式中: η 为 OTC 的降解率, %; ρ_0 和 ρ_t 分别为溶液的初始和 t 时 OTC 的质量浓度, mg/L。

根据式 (2) 对降解过程进行一级动力学拟合:

$$-\ln(\rho_t/\rho_0) = k_1 t \quad (2)$$

式中: ρ_t 为反应时间 t 时溶液中 OTC 的质量浓度, mg/L; ρ_0 为 OTC 的初始质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min; k_1 为一级反应动力学常数, min⁻¹。

光催化实验结束后, 将催化剂经过滤、用去离子水洗 2~3 次, 在 60 °C 下干燥 24 h, 再次进行光催化实验, 考察催化剂的循环稳定性。

1.5 单因素实验

在 1.4 节光催化实验优选最佳催化剂的基础上, 调整料液比为 0 : 50、10 : 50、30 : 50、40 : 50, 考察其对 OTC 的降解率的影响。

在 1.4 节光催化实验优选最佳催化剂的基础上, 用浓度 1 mol/L NaOH 溶液和 1 mol/L 盐酸调整溶液初始 pH 分别为 2、4、8、10, 考察其对 OTC 的降解率的影响。

1.6 活性物种捕获实验

将 20 mg Ag/NiO/g-C₃N₄ 置于石英反应皿中, 加入质量浓度为 20 mg/L 的 OTC 水溶液 50 mL, 即料液比为 20 : 50, 黑暗中搅拌 30 min 以达到吸附平衡, 在光催化实验达到吸附平衡后, 加入质量分数 6% 的 H₂O₂ 溶液 2 mL, pH 为 6, 开启氙灯光源 ($\lambda > 420$ nm), 分别添加作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、光生空穴 (h^+)、超氧基自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和电子 (e^-) 捕获剂的 IPA、TEA、 p -BQ 和 AgNO₃^[4], 考察 OTC 降解率的变化, 确定光催化降解 OTC 反应中起主要作用的活性物种。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

图 2 为 g-C₃N₄、NiO、NiO/g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图和 FTIR 谱图。

从图 2a 可以看出, g-C₃N₄ 在 $2\theta = 13.2^\circ$ 和 27.4° 处存在衍射峰, 分别对应 g-C₃N₄ 的 (100) 和 (002) 晶面, 且图谱中未出现其余杂质峰, 表明成功制备了纯

度高和结晶度好的 g-C₃N₄; NiO 在 $2\theta=37.3^\circ$ 、 43.3° 、 62.9° 、 75.4° 和 79.4° 处存在衍射峰, 分别对应 NiO 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, 与标准卡片 JCPDS No. 89-5881 衍射峰一致; Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图中, Ag 在 $2\theta=38.1^\circ$ 、 44.3° 、 64.4° 、 77.4° 处存在衍射峰, 分别对应其(111)、(200)、(220)、(311)晶面^[20], NiO 的衍射峰也存在其中, 表明 Ag 和 NiO 成功负载在 g-C₃N₄ 表面, 且未破坏 g-C₃N₄ 的晶体结构。

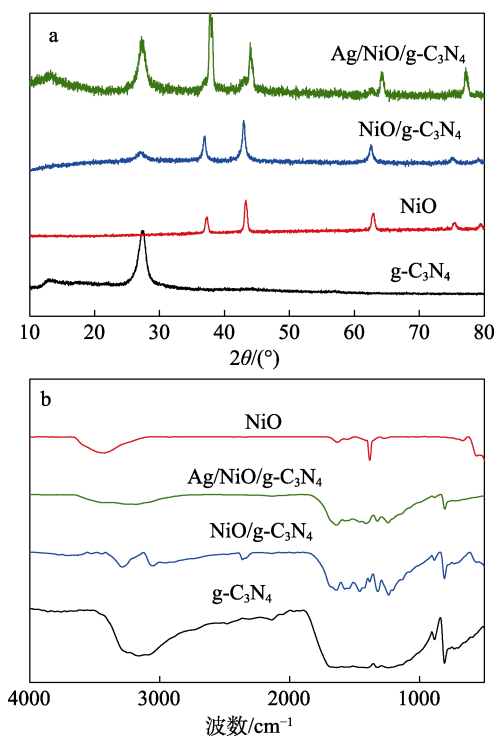


图 2 g-C₃N₄、NiO、NiO/g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图 (a) 和 FTIR 谱图 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of g-C₃N₄, NiO, NiO/g-C₃N₄ and Ag/NiO/g-C₃N₄

从图 2b 可以看出, g-C₃N₄ 在 809 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 g-C₃N₄ 三嗪结构的弯曲振动^[21]; $1700\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为芳香族 C—N 键和 C=N 键的伸缩振动; $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处为末端氨基 N—H 键和水分子 O—H 键的伸缩振动吸收峰。在 NiO 的 FTIR 谱图中, 471 cm^{-1} 处为 Ni—O 键的伸缩振动吸收峰, 相应地在 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 FTIR 谱图中观察到属于 NiO 的特征峰, 表面负载 Ag 后, 峰的强度有所减弱, 且并无其他吸收峰, 说明不含其他 Ag 的关联化合物。对比 Ag/NiO/g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄, 两者的 FTIR 谱图基本一致, 前者吸收峰强度降低, 表明负载后的 g-C₃N₄ 化学键合受到了抑制, 但仍具有良好的化学结构。

图 3 为 g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 SEM 图、TEM 图和 EDS 元素分布图。

从图 3 可以看出, g-C₃N₄ 的表面相对光滑并呈层状结构 (图 3a、c); 而 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的表面有许多立方体小颗粒, 为 NiO 颗粒 (图 3b), 表明 NiO 已负载到 g-C₃N₄ 表面上。NiO 和 Ag 的晶格条形纹间距分别为 0.23 和 0.20 nm , 为 NiO(222)晶面和 Ag(200)晶面 (图 3d)。Ag/NiO/g-C₃N₄ 含有 C、N、Ni、Ag 元素 (图 3e), 表明 NiO 和 Ag 已负载到 g-C₃N₄ 表面上, 并且形成异质结。异质结的形成将有助于光生电子-空穴对的分离和传输, 提升复合材料的光催化性能。

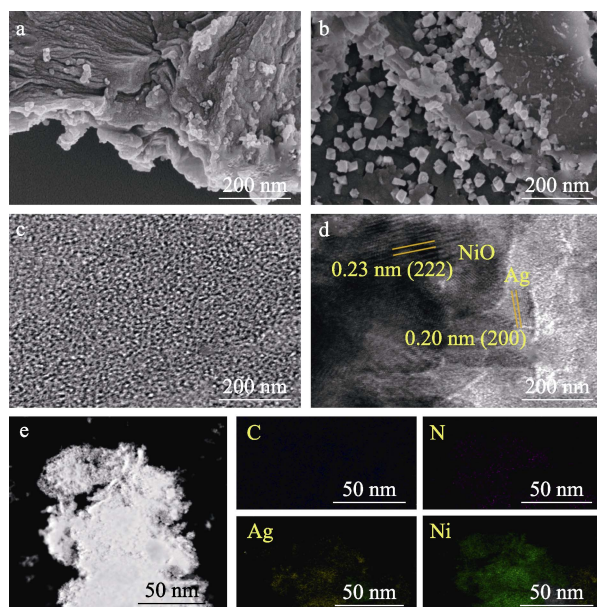


图 3 g-C₃N₄ (a) 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ (b) 的 SEM 图; g-C₃N₄ (c) 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ (d) 的 TEM 图; Ag/NiO/g-C₃N₄ 的元素分布图 (e)

Fig. 3 SEM images of g-C₃N₄ (a) and Ag/NiO/g-C₃N₄ (b); TEM images of g-C₃N₄ (c) and Ag/NiO/g-C₃N₄ (d); Distribution diagrams of element of Ag/NiO/g-C₃N₄ (e)

图 4 为 g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 XPS 谱图。

从图 4a 可以看出, g-C₃N₄ 里含有 C、N、O 3 种元素; Ag/NiO/g-C₃N₄ 含有 C、N、O、Ni、Ag 5 种元素。

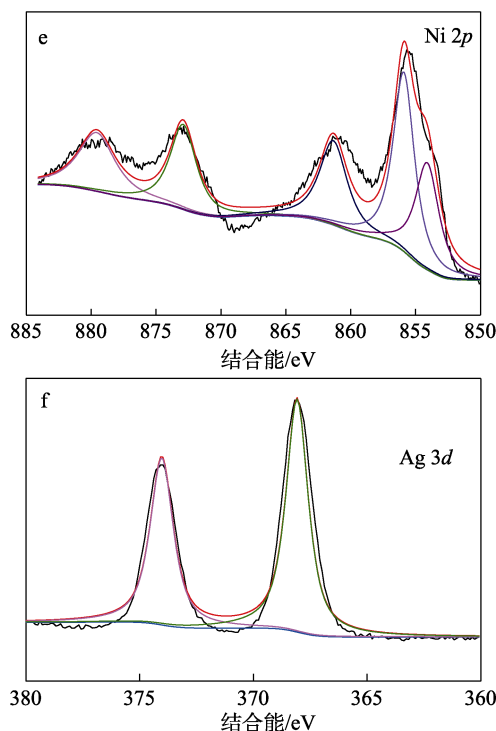
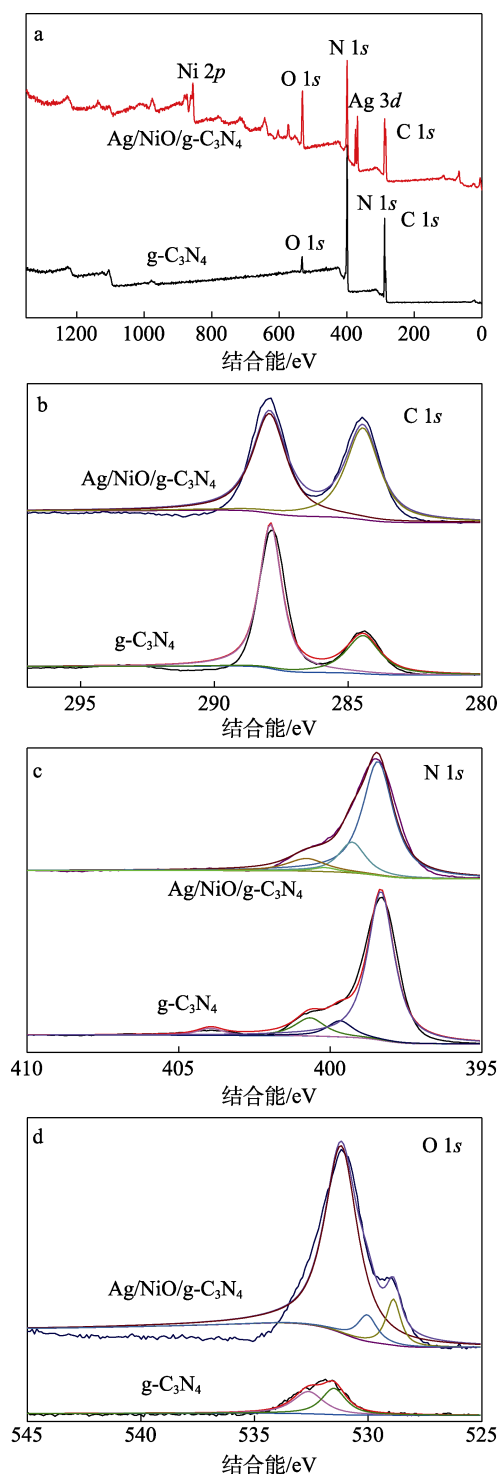
从图 4b 可以看出, g-C₃N₄ 的 C 1s 分峰在结合能 284.6 和 287.5 eV 处^[22], 分别代表 C=C 和 C—N=C 键; Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 C 1s 分峰处出现在结合能 285.4 和 288.1 eV 处, 分别对应 C=C 和 C—N=C 键, 其 C 1s 分峰较 g-C₃N₄ 有所偏移。

从图 4c 可以看出, g-C₃N₄ 的 N 1s 分峰分别出现在结合能 398.2 、 399.2 和 400.3 eV 处^[23], 分别为 N—C₃ 和 N—H₂; Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 N 1s 分峰分别出现在结合能 398.8 、 399.8 和 400.9 eV 处, 分别为 N—C₃ 和 N—H, 其 N 1s 峰有所偏移, 这是因为, 对于叔氮基团和氨基基团来说, sp^3 杂化的 N 原子的孤对电子作为电子给体, 可以在最小的空间约束下

与 Ni 未占据的 d 轨道相互作用形成 Ni—N 键, 这种化学偶联导致 N 原子的电子云密度增加, 而 Ni 原子的电子密度降低, 形成共价的 $\text{Ni}(\delta^+)$ — $\text{N}(\delta^-)$ 键。

从图 4d 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 O 1s 的分峰出现在结合能 531.5 和 532.6 eV 处, 分别为从环境中吸附的 H_2O 和 CO_2 ; $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 的 O 1s 的分峰出现在 528.8, 530.0 和 531.2 eV 处, 分别为 Ni—O 键, 吸附的 H_2O 和 CO_2 。

从图 4e 可以看出, 其分峰分别出现在结合能 856.0 和 873.1 eV 处, 分别代表 NiO 的 $\text{NiO } 2p_{1/2}$ 和 $\text{NiO } 2p_{3/2}$,



a—XPS 全谱; b—C 1s 的 XPS 高分辨谱图; c—N 1s 的 XPS 高分辨谱图; d—O 1s 的 XPS 高分辨谱图; e—Ni 2p 的 XPS 高分辨谱图; f—Ag 3d 的 XPS 高分辨谱图

图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$

表明 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 中的 Ni 以 Ni^{2+} 形式存在。结合能 854.1 eV 处的峰代表 Ni—N 配位共价键。

从图 4f 可以看出, 结合能 367.4 和 373.2 eV 处, 分别代表 Ag^0 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 。结果表明, NiO 和 Ag 已负载到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面上, 且已经形成 N—Ni 配位键, 配位键的形成将有利于光生电子-空穴的有效分离。

图 5 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、NiO、 $\text{NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis DRS 光谱和光致发光光谱。

从图 5 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边缘约 460 nm, 而 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 吸收边缘出现红移, 这是由于异质结的加入扩大了光的吸收范围 (图 5a)。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电子-空穴对结合的激发峰约 460 nm^[24]; NiO 因没有荧光性而无激发峰; 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比较, $\text{NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 具有相似的荧光光谱, 但峰强度依次下降。其中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光致发光强度最高, 而 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 的光致发光强度最低 (图 5b), 表明对催化剂进行掺杂能够有效抑制电子-空穴的结合, 提高电子-空穴的利用率, 这将优化催化剂在光催化反应过程中的催化效率。

图 6 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ 的 EIS 谱图和时间分辨荧光光谱。

从图 6 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 EIS 谱图直线斜率明显高于 $\text{Ag/NiO/g-C}_3\text{N}_4$ (图 6a), 斜率越大代表阻

抗越大, 光生电子的传输越慢, 表明 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的光生电子传输速率较快。

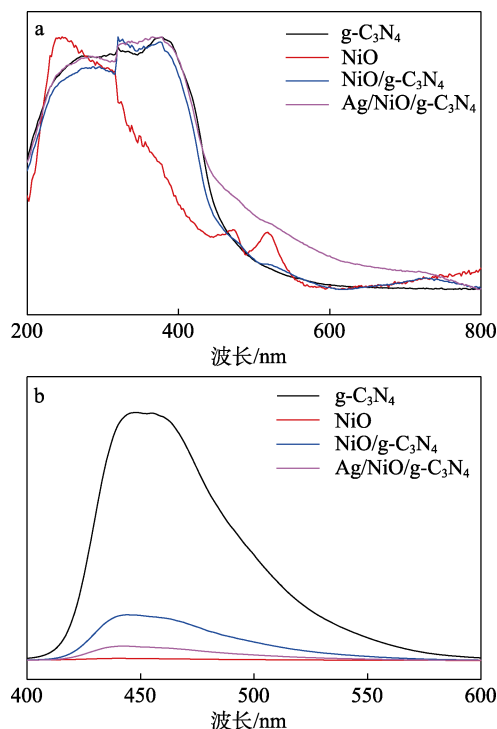


图 5 g-C₃N₄、NiO、NiO/g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 UV-Vis DRS 光谱 (a) 和光致发光光谱 (b)

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of g-C₃N₄, NiO, NiO/g-C₃N₄ and Ag/NiO/g-C₃N₄

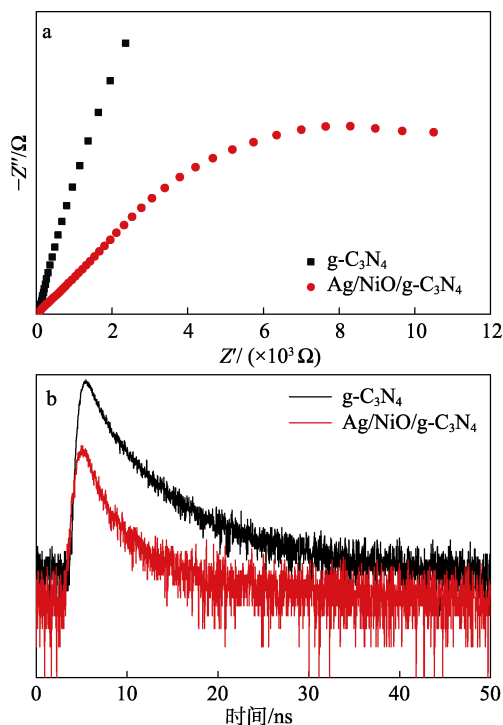


图 6 g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的 EIS 谱图 (a) 和时间分辨荧光光谱 (b)

Fig. 6 EIS spectra (a) and time-resolved fluorescence spectra (b) of g-C₃N₄ and Ag/NiO/g-C₃N₄

时间分辨荧光光谱反映了激发态粒子数随时间的变化, 可以获得激发态粒子在激发态的停留时间。Ag/NiO/g-C₃N₄ 的瞬态衰减较快, 而 g-C₃N₄ 的瞬态衰减较慢(图 6b), 经计算, g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的瞬态荧光平均寿命分别为 6.61 和 5.08 ns, 表明 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的光诱导电子失活概率低, 其光催化活性将会更高。

2.2 光催化性能分析

2.2.1 催化剂的筛选

图 7 为不同催化剂对 OTC 降解率的影响及对应的一级动力学拟合曲线。

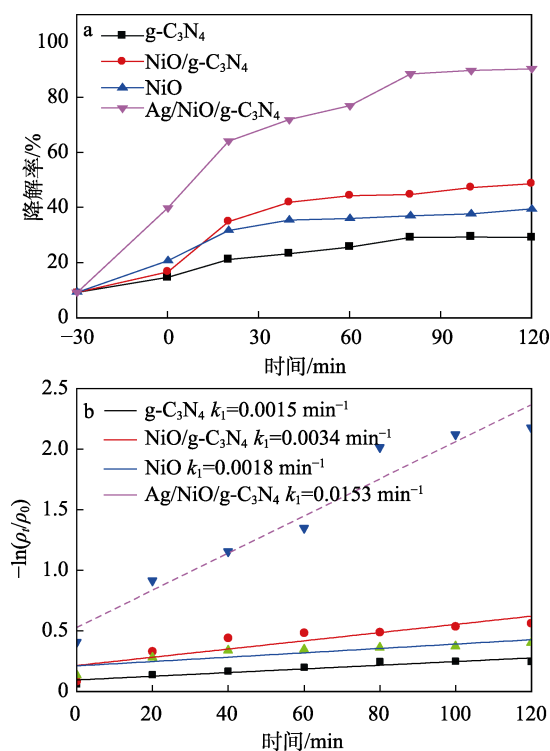


图 7 不同催化剂对 OTC 降解率的影响 (a) 及对应的一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 7 Effects of different catalysts on degradation rate of OTC (a) and corresponding first-order kinetic fitting curves (b)

从图 7 可以看出, g-C₃N₄ 对 OTC 的降解率较低, 反应时间 120 min, OTC 的降解率仅为 21.7%; NiO 和 NiO/g-C₃N₄ 对 OTC 有一定的降解效果, 反应时间 120 min, OTC 的降解率分别为 33.1% 和 43.1%; 同样条件下, Ag/NiO/g-C₃N₄ 对 OTC 的光催化降解率达到了 88.7% (图 7a)。这可能是因为, Ag 的引入能在 Ag/NiO/g-C₃N₄ 表面引起局部等离子共振, 增加了对可见光的吸收区域, 促进光生电子的分离和转移, 阻止 g-C₃N₄ 电子-空穴对的复合, 从而优化了对 OTC 的光催化降解性能^[16]。g-C₃N₄、NiO、NiO/g-C₃N₄ 和 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的反应速率常数分别

为 0.0015、0.0018、0.0034 和 0.0153 min^{-1} (图 7b)。后续将以 $\text{Ag}/\text{NiO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 为光催化降解 OTC 催化剂进行考察。

2.2.2 料液比对光催化降解 OTC 性能的影响

图 8 为不同料液比对 OTC 降解率的影响及对应的一级动力学拟合曲线。

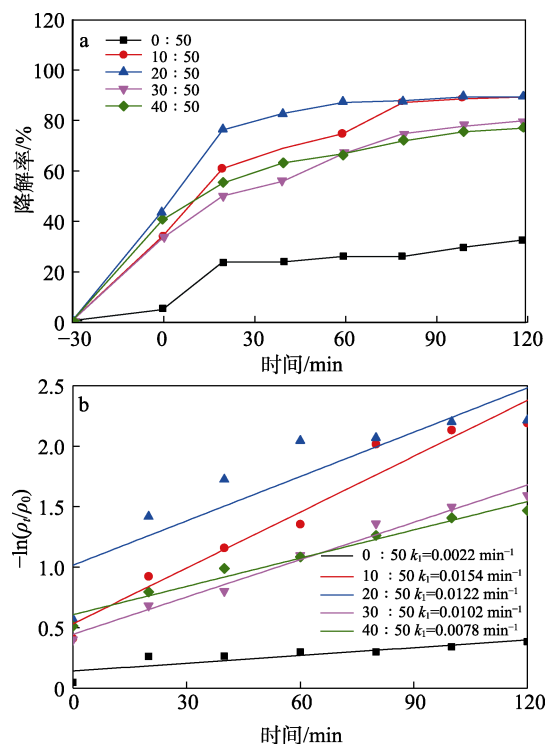


图 8 不同料液比对 OTC 降解率的影响 (a) 及对应的一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 8 Effects of different material liquid ratios on degradation rate of OTC (a) and corresponding first-order kinetic fitting curves (b)

从图 8 可以看出,随着料液比的增加,OTC 的降解率呈先增加后减小的趋势 (图 8a)。在料液比为 20:50、反应时间 120 min 时,OTC 的降解率最高,为 89.3%。这是因为,加入的催化剂与 OTC 接触,促进了光反应进行,进而提高了光催化效率。 NiO 可接收 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 中光生电子,提高电子的转移效率,增加 $\text{Ag}/\text{NiO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 对光的吸收范围,增强材料对 OTC 的催化降解性能。但当 $\text{Ag}/\text{NiO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 用量继续增加时,光催化降解率反而减小,这是因为,过多的催化剂在一定程度上造成了团聚,影响了可见光的照射,使部分催化剂不能接收能量,无法有效地将包裹在上面的 OTC 分解,导致 OTC 降解率降低^[17]。

2.2.3 溶液初始 pH 对光催化降解 OTC 性能的影响

图 9 为溶液初始 pH 对 OTC 降解率的影响及对应的一级动力学拟合曲线。

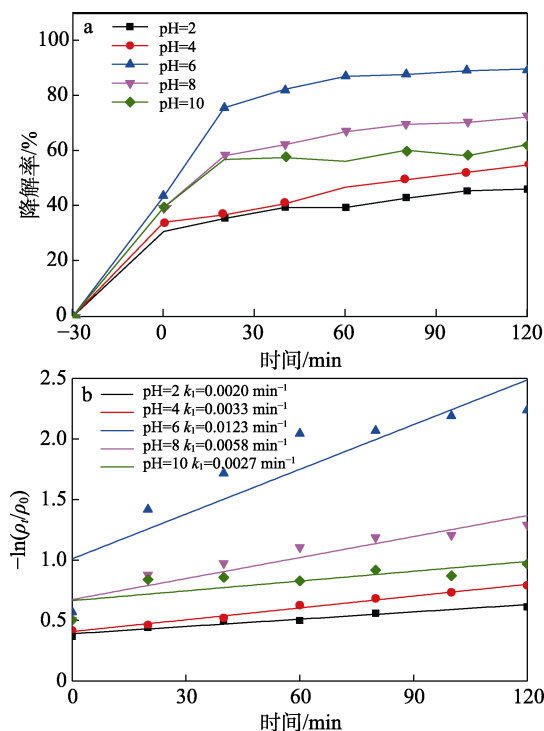


图 9 溶液初始 pH 对 OTC 降解率的影响 (a) 和一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 9 Effects of initial pH of solution on degradation rate of OTC (a) and corresponding first-order kinetic fitting curves (b)

从图 9 可以看出,随着溶液初始 pH 的增加,OTC 的降解率呈先增加后减小的趋势。当溶液初始 pH=6 时,OTC 光催化降解 120 min 后的降解率最高,为 89.3%。当溶液初始 pH=2 和 4 时,OTC 降解 120 min 后的降解率分别为 46.1% 和 54.7%,显著低于溶液初始 pH=6 时的降解率。这是因为, Ni^{2+} 能与 H_2O_2 发生反应,产生大量的 $\cdot\text{OH}$,而且光照也能加速 H_2O_2 分解,持续还原 Ni^{3+} ,从而形成一个循环反应,提高反应中 OTC 的降解率。但 pH 过低的溶液含有大量的 H^+ , H^+ 会与活性中心 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,从而抑制 $\cdot\text{OH}$ 参与对 OTC 的降解,不利于芬顿催化降解反应,降低了 OTC 降解率^[18]。但当反应溶液初始 pH 由 6 增至 8 和 10 时,OTC 的光催化降解 120 min 后的降解率降至 72.2% 和 62.0%。这是因为, pH 为 8 和 10 时,反应发生的环境处于碱性条件, H_2O_2 与 OH^- 发生反应分解,释放 O_2 ,降低了活性中心 $\cdot\text{OH}$ 的形成效率^[3];此外, OH^- 还会抑制 H_2O_2 的光分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应,而且 $\text{Ag}/\text{NiO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 表面存在的空穴有限,只有部分 OH^- 能被氧化为 $\cdot\text{OH}$,降低 OTC 降解率。

2.2.4 循环稳定性

图 10 为 $\text{Ag}/\text{NiO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 循环稳定性测试结果。

从图 10 可以看出,在 3 次循环实验中,OTC 光催化降解 120 min 后的降解率分别为 88.9%、

80.5%和 78.2%，呈小幅降低的趋势。

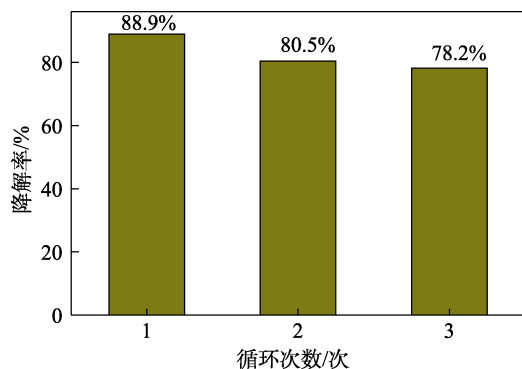


图 10 Ag/NiO/g-C₃N₄ 的循环稳定性
Fig. 10 Cyclic stability of Ag/NiO/g-C₃N₄

Ag/NiO/g-C₃N₄ 催化活性降低的原因可能有两个：一是回收过程中的质量损失；二是吸附的 OTC 未完全从 Ag/NiO/g-C₃N₄ 中脱附。

2.3 活性中心捕获实验结果分析

图 11 为不同捕获剂对 OTC 光催化降解反应的影响。

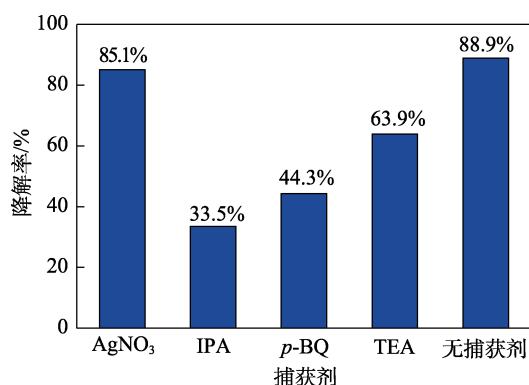


图 11 不同捕获剂对 OTC 降解率的影响
Fig. 11 Effects of different trapping agents on degradation rate of OTC

从图 11 可以看出，在 OTC 光催化降解反应过程中，分别加入 IPA、p-BQ、TEA 时，Ag/NiO/g-C₃N₄ 的光催化活性均被抑制，表现为 OTC 降解率明显下降，从无捕获剂的 88.9% 降至 33.5%、44.3% 和 63.9%，表明 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 均参与了光催化反应，其中， $\cdot\text{OH}$ 是降解 OTC 的主导自由基。而 AgNO₃ 的加入对 OTC 的降解率影响不大，表明 e^- 不是 OTC 光催化降解反应的活性物种。

2.4 光催化机理推测

图 12 为 g-C₃N₄ 和 NiO 的禁带宽度 (E_g) 和 Mott-Schottky 图。

从图 12 可以看出，g-C₃N₄ 和 NiO 的 E_g 分别为 2.75 和 3.00 eV；g-C₃N₄ 和 NiO 都属于 *n* 型半导体，其导带 (E_{CB}) 分别为 -0.79 和 -0.67 eV。根据公式

$E_{VB}=E_g+E_{CB}$ ，得到 g-C₃N₄ 和 NiO 的价带 (E_{VB}) 分别为 1.96 和 2.33 eV。据此，推测 Ag/NiO/g-C₃N₄ 光催化降解 OTC 的机理如图 13 所示。

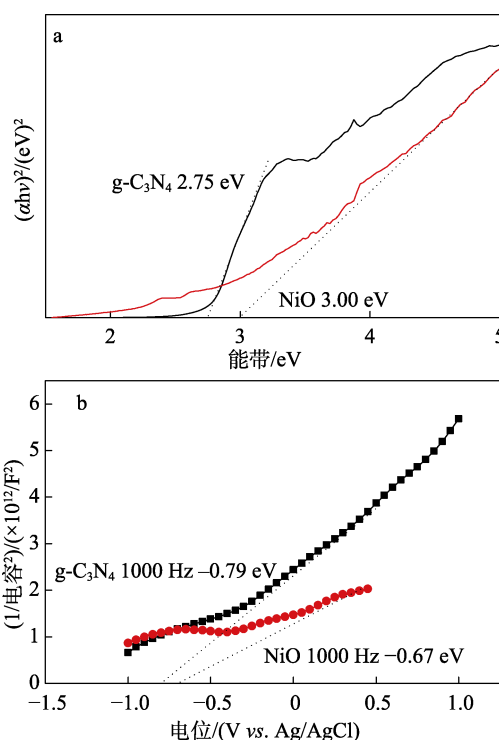


图 12 g-C₃N₄ 和 NiO 的禁带宽度 (a)、Mott-Schottky 图 (b)
Fig. 12 Band gap (a) and Mott-Schottky plots (b) of g-C₃N₄ and NiO

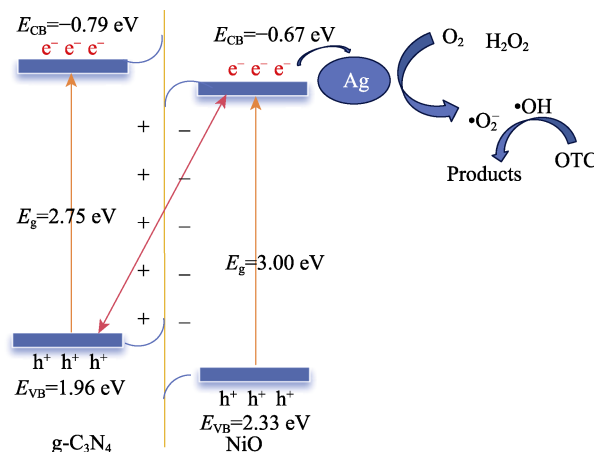


图 13 Ag/NiO/g-C₃N₄ 光催化降解 OTC 机理示意图
Fig. 13 Schematic diagram of photocatalysis mechanism of Ag/NiO/g-C₃N₄ for OTC degradation

可见光照射到催化剂表面，导致光生电子和空穴分离，光生电子从 g-C₃N₄ 的导带迁移到 NiO 的导带，再转移到 Ag 上，抑制了光生电子和空穴的再结合，促使更多的电子参与到反应中，使 O₂ 和 H₂O₂ 分别还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。同时，NiO 导带上的电子和 g-C₃N₄ 价带上的空穴再结合，NiO 上更多的空穴将 H₂O 氧化成 $\cdot\text{OH}$ ，产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 参与并以极高的

效率光催化降解 OTC^[25-26]。

3 结论

通过浸渍法和光还原法,在 g-C₃N₄ 纳米颗粒上负载 Ag 纳米粒子和 NiO,成功制备了 Ag/NiO/g-C₃N₄ 复合催化材料,并将其用于 OTC 的光催化降解。

(1) NiO 具有较大的比表面积,可作为 g-C₃N₄ 中光生电子的接收方,提高电子的转移效率。适量 Ag 的引入可以促进光生电子-空穴的分离,提升光催化活性。

(2) Ag/NiO/g-C₃N₄ 光催化降解 OTC 反应的最佳条件为溶液初始 pH=6、料液比 (mg : mL) 20 : 50,在此条件下,120 min 时 OTC 的降解率为 89.3%。

(3) Ag/NiO/g-C₃N₄ 光催化降解 OTC 反应中,•OH 是降解 OTC 的主导活性物种,•O₂和空穴也均参与了光催化反应。

参考文献:

- FAZAELI R, ALIYAN H, RICHESON D, *et al.* A comparison increasing the photodegradation power of a Ag/g-C₃N₄/CoNi-LDH nanocomposite: Photocatalytic activity toward water treatment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 148: 437-450.
- AO X W, ELORANTA J, HUANG C H, *et al.* Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review[J]. *Water Research*, 2011, 188: 116479.
- GLAZE W H, KANG J W, CHAPIN D H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. *Ozone: Sci Engineering*, 1987, 9: 335-352.
- WANG H M, XU Y G, JING L Q, *et al.* Novel magnetic BaFe₁₂O₁₉/g-C₃N₄ composites with enhanced thermocatalytic and photo-Fenton activity under visible-light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 510-518.
- YANG Q R, TAN G Q, YIN L X, *et al.* Full-spectrum broad-spectrum degradation of antibiotics by BiVO₄@BiOCl crystal plane S-type and Z-type heterojunctions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143450.
- GUTMAN I, FURTULA B, HYPER W I. Two highly correlated structure-descriptors[J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2023, 134: 975-981.
- YANG L (杨莲), WEN Q X (温沁雪), CHEN Z Q (陈志强), *et al.* Research progress of removal methods for oxytetracycline residues in environment[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2013, 31(S1): 179-183.
- LIU Y Q (刘义青), FU Y S (付永胜), WANG S X (汪诗翔). Study on photodegradation of oxytetracycline in water under simulated solar light irradiation[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2018, 44(10): 49-52.
- ZENG Y T (曾余婷). Preparation of bamboo-carbon supported iron catalyst and study on removal of oxytetracycline hydrochloride in water[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology (长沙理工大学), 2018.
- ZHENG X L (郑祥雷). Study on visible light catalytic oxidation and photo-Fenton oxidation for the degradation of organic compounds in water[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology (青岛科技大学), 2022.
- JIN Y Z (金月正). Preparation of ZnO/biochar composite photocatalytic materials and study on degradation of antibiotic wastewater[D]. Xiamen: Xiamen University of Technology (厦门理工学院), 2022.
- YU Z Y (于子扬), YU H W (于贺伟), ZHAO G J (赵改菊), *et al.* Research progress on resource utilization of Fenton sludge[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2022(6): 31-37.
- WANG S Y (王淑瑶). Study on the photocatalysis-Fenton-like coupling for advanced treatment of organic pollutants[D]. Tangshan: North China University of Science & Technology (华北理工大学), 2022.
- FAN X Q, ZHANG L X, CHENG R L, *et al.* Construction of graphitic C₃N₄-based intramolecular donor-acceptor conjugated copolymers for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(9): 5008-5015.
- CHANG D (常达), SUN J J (孙娟娟), ZENG M (曾明), *et al.* Photo-Fenton activity of ferrihydrite/MoS₂ catalyst under visible light[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学学报)*, 2022, 37(3): 37-42.
- WANG W L (王文亮), ZHANG H C (张灏纯), CHEN Y G (陈义钢), *et al.* Efficient degradation of tetracycline via coupling of photocatalysis and photo-Fenton processes over a 2D/2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction catalyst[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2022, 38 (7): 2201008.
- ZHOU H (周慧), JIN D Q (金党琴), DU B (杜彬), *et al.* Preparation of g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI magnetic materials and its visible-light photo-Fenton catalytic properties[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2023, 35(1): 113-122.
- HE W J, JIA H P, LI Z P, *et al.* Magnetic recyclable g-C₃N₄/Fe₃O₄@MIL-100(Fe) ternary catalyst for photo-Fenton degradation of ciprofloxacin[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108698.
- WANG K (王坤), XU G (徐舸), XU Y H (许延恒). Preparation of Fe/g-C₃N₄ by thermal polymerization and its properties[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2021, 50(13): 6-7.
- BAO E P (鲍二蓬). Preparation of g-C₃N₄-based composite photocatalyst and its photodegradation performance[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2020.
- TAN S Y (谭诗杨), DU C Y (杜春艳), YU G L (余关龙), *et al.* Construction of g-C₃N₄/MnO₂ composite photocatalyst for degradation of tetracycline under visible light[J]. *Functional Material (功能材料)*, 2020, 51(6): 6164-6168, 6214.
- JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, *et al.* Nitrogen self-doped g-C₃N₄ nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 17-29.
- LI Z S, CHEN Q Y, LIN Q C, *et al.* Three-dimensional P-doped porous g-C₃N₄ nanosheets as an efficient metal-free photocatalyst for visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine B model pollutant[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 114: 249-262.
- ZOU Z (邹泽). Preparation of Ag-graphene-TiO₂ material and its photocatalytic degradation of oxytetracycline[D]. Guiyang: Guizhou University (贵州大学), 2021.
- CHEN W C (陈闻超). Preparation and characterization of ultrafine Ag, Ni and NiO powders[D]. Hefei: Hefei University of Technology (合肥工业大学), 2014.
- WANG R (王瑞). Degradation of typical N-heterogeneous organic in coal chemical wastewater by UV/TiO₂ combine with H₂O₂ and PS[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology (内蒙古科技大学), 2021.