

氮氧共掺杂 g-C₃N₄/BiOCl 异质结材料的制备 及光催化降解盐酸四环素性能

裴晓龙¹, 杨琦³, 杨智临^{2*}

[1. 陕西省生态环境厅 环境监测中心站, 陕西 西安 710054; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012;
3. 中国地质大学(北京) 地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083]

摘要: 以双氰胺、草酸二水合物、五水合硝酸铋、氯化铵为主要原料, 通过煅烧-溶剂热-煅烧法制备了氮氧共掺杂 g-C₃N₄/BiOCl 异质结材料 Bi₉O_{13.5}Cl₂-N/O/g-C₃N₄ (NOBCN), 将其用于光催化降解水体中盐酸四环素(TCH)。采用 SEM、FTIR、EDS、XRD、XPS、BET 对其进行了表征, 考察了溶液 pH、共存离子对 NOBCN 光催化降解 TCH 性能的影响, 探究了 N、O 掺杂对 NOBCN 光催化性能提升的原因, 推测了其机理。结果表明, 料液比(g:L, 催化剂质量和 TCH 溶液体积之比, 下同)为 0.5:1 的 NOBCN 在 120 min 时对初始质量浓度为 5 mg/L 的 TCH 降解率为 98.4%。在 pH=7 或 9 时, NOBCN 在 120 min 内对 TCH 的降解率可达 100%。NOBCN 以薄片花瓣的形式围绕成花朵形状, 含氧官能团的增加提高了 NOBCN 的光催化降解 TCH 性能。NOBCN 经 5 次循环使用后, TCH 降解率仍可达到 79.6%, 具有出色的环境适应能力。羟基自由基和超氧自由基为 NOBCN 光催化降解 TCH 的活性物种。

关键词: 盐酸四环素; 石墨氮化碳; 氮氧铋; 光催化; 异质结; 水处理技术

中图分类号: O643.36; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2262-10

Preparation and photocatalytic tetracycline hydrochloride degradation performance of nitrogen oxygen co- doped g-C₃N₄/BiOCl heterojunction material

PEI Xiaolong¹, YANG Qi³, YANG Zhilin^{2*}

[1. Department of Ecology and Environment, Shaanxi Provincial Environmental Monitoring Center, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. China Institute of Environmental Studies, Beijing 100012, China; 3. MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China]

Abstract: O and N co-doped heterojunction material Bi₉O_{13.5}Cl₂-N/O/g-C₃N₄ (NOBCN) was prepared from dicyandiamide, oxalate dihydrate, bismuth nitrate pentahydrate and ammonium chloride by calcination-solvothermal calcination method, characterized by SEM, FTIR, EDS, XRD, XPS and BET, and used for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride (TCH) in water. The effects of solution pH and co-existing ions on NOBCN photocatalytic degradation of TCH were evaluated, while the reasons for the enhancement of NOBCN photocatalytic performance by N and O co-doping were explored, and the mechanism was speculated. The results indicated that the NOBCN with a solid-liquid ratio (g:L, the ratio of catalyst mass to TCH solution volume, the same below) of 0.5:1 showed 98.4% degradation rate for TCH with an initial mass concentration of 5 mg/L at 120 min. When pH=7 or 9, the degradation rate of NOBCN for TCH could reach 100% within 120 min. NOBCN was formed into a flower shape in the form of thin petals, and the photocatalytic degradation of TCH by NOBCN was improved with the increase of

收稿日期: 2024-08-14; 定用日期: 2024-11-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240639

基金项目: 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室开放基金项目(3-4-2024-008)

作者简介: 裴晓龙(1988—), 男, 工程师, E-mail: peixl5067@163.com。联系人: 杨智临(1992—), 男, 博士生, 助理研究员, E-mail: yangzhilin@caes.org.cn。

oxygen-containing functional groups. After NOBCN was cycled for 5 time, the degradation rate of TCH could still reach 79.6%, indicating excellent environmental adaptability. Hydroxyl radical and superoxide radical were active species in NOBCN photocatalytic degradation of TCH.

Key words: tetracycline hydrochloride; graphite carbon nitride; bismuth oxychloride; photocatalysis; heterojunction; water treatment technology

四环素 (TC) 类抗生素广泛应用于畜牧业和水产养殖业, 它不能被生物体完全吸收, 约有 30%~90% 在环境中累积。目前, 在地下水、地表水、污泥和沉积物中均检出四环素^[1]。水中的四环素会随着时间的推移而逐步降解, 但四环素具有多环结构, 降解不完全, 会进入自然界, 其持久存在将产生一系列环境问题。科研工作者不断探索可持续性和环境友好的水处理技术, 以解决水体中残留的抗生素污染问题。

光催化技术是环境友好的降解污染物的方法之一, 其具有清洁、高效、无污染等优点^[2]。通过光生载流子和自由基的产生, 对污染物进行氧化或还原反应, 实现污染物的完全矿化^[3]。光催化技术的关键是高效稳定的催化剂^[4]。氯氧铋 (BiOCl) 具有较大的可调节带隙 ($E_g = 3.22 \text{ eV}$), 在光催化水处理领域中的应用备受关注^[5], 但其带隙过大会导致光生载流子产生量较少^[6]。石墨碳化氮 (g-C₃N₄) 是一种无金属、可响应可见光的共轭聚合物, 由三聚氰胺、双氰胺、尿素等富含氮的前驱体热聚而成, 其化学结构稳定, 不溶于酸、碱或有机溶剂, 是一种有前途的半导体光催化剂, 在太阳能转换和环境修复领域受到人们的广泛关注, 其应用领域包括 CO₂ 还原、H₂ 释放和有机污染物降解^[7]。但 g-C₃N₄ 电子 (e⁻)-空穴 (h⁺) 对的高复合率限制了其应用^[8]。科研人员通过复合 BiOCl 和 g-C₃N₄, 在光催化产氢、还原 CO₂、降解抗生素、还原重金属离子等方面取得了良好的效果, 但仍无法达到同时提高光响应范围和电子-空穴对分离效率的效果, 光生载流子的产生及利用率仍处于较低的水平, 光催化材料的重复利用性较低。N 元素掺杂可以提高 g-C₃N₄ 的高温稳定性^[9], 改变光吸收范围以及禁带宽度。但是在地表水污染环境中, 二次污染物的不确定性以及水环境中各因素的影响, 仅掺 N 元素达不到理想的处理效果。O 元素掺杂可以使 g-C₃N₄ 的能带结构发生变化^[10], 光催化剂中含氧官能团的出现会促进羟基自由基 (•OH) 的产生。•OH 易于从污染物分子中抢夺氢原子以形成水分子, 其反应活性极高, 还可以与多种污染物反应, 进一步提高催化剂的抗干扰能力以及污染物的矿化度。

本文以双氰胺、草酸二水合物、五水合硝酸铋、氯化铵为主要原料, 拟通过 N、O 共掺杂和异质结构建, 对 g-C₃N₄ 光催化材料的结构进行调控, 制备了

N、O 共掺杂 g-C₃N₄/BiOCl 异质结材料 Bi₉O_{13.5}Cl₂-N/O/g-C₃N₄ (NOBCN, 下角标数字为合成材料中各元素物质的量比, 下同), 以提升其光催化能力。利用水环境中各项影响因素的变化, 确定光催化材料的适应性, 推测四环素降解的途径以及催化剂的光催化机制。以期能为光催化材料催化降解水环境中四环素的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水合硝酸铋 [Bi(NO₃)₃•5H₂O]、浓硫酸 (H₂SO₄, 质量分数 98%)、氢氧化钠 (NaOH)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、草酸二水合物 (C₂H₂O₄•2H₂O), 天津市光复科技发展有限公司; 氯化铵 (NH₄Cl)、乙二醇 (C₂H₆O₂)、双氰胺 (C₂H₄N₄)、异丙醇 (IPA)、对苯醌 (*p*-BQ)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、盐酸四环素 (TCH, 质量分数 98%)、过二硫酸钾 (K₂S₂O₈), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

J594H 型 Zeta 电位仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; XPA 型光催化反应仪, 南京胥江机电厂; UVmini-1280 型紫外-可见分光光度计、UV-3600 型紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS), 日本 Shimadzu 公司; JSM-7900 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ASAP 2020 型比表面与孔隙度分析仪 (BET), 美国 Micromeritics 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 方法

首先, 按照 $n(\text{双氰胺}) : n(\text{草酸二水合物}) = 3 : 1$, 称取 4.00 g (0.0476 mol) 双氰胺、2.00 g (0.0159 mol) 草酸二水合物, 将其加到装有 20 mL DMF 的烧杯中, 磁力搅拌 12 h; 然后, 用无水乙醇和去离子水分别洗涤 2 次, 将洗净的材料放置在 80 °C 的水浴锅中烘干过夜, 并研磨成粉; 最后, 将粉末置于马弗炉中, 以 5 °C/min 升温至 500 °C 煅烧 4 h, 自然条件下晾干、研磨后, 得到淡黄色固体, 即掺杂 N 和 O 的氮化碳材料, 记为 NOCN。

首先,称取 0.485 g (1 mmol) 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 搅拌下将其溶于 10 mL 乙二醇中, 在溶液中加入 50 mg 的 NOCN, 强烈搅拌 15 min; 随后, 将 25 mL (13.6 mol/L) 的氯化铵水溶液缓慢地泵入上述溶液中, 使溶液逐渐变为乳白色, 通过浓度为 1 mol/L 的 NaOH 水溶液调 pH 至 9, 磁力搅拌 1 h 后, 将溶液转移到 50 mL 高压釜中, 封釜, 升温至 180 °C 保持 12 h, 自然冷却至室温, 得到黄色絮状沉淀, 过滤, 用无水乙醇和去离子水依次各洗涤 2 次, 并于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 研磨后, 得到淡黄色粉末前驱体^[11]。最后, 将前驱体粉末置于坩埚中, 空气气氛中以 5 °C/min 的速率升至 500 °C 下煅烧 5 h, 自然冷却至室温并研磨, 得到淡黄色的光催化材料, 记为 NOBCN。

采用上述方法和步骤, 在制备 NOBCN 的过程中不加入 NOCN, 得到淡黄色粉末 $\text{Bi}_9\text{O}_{13.5}\text{Cl}_2$, 记为 Bi-9。将 Bi-9 淡黄色粉末作为前驱体材料, 取 1.0 g 前驱体材料与不同质量双氰胺 (分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 g) 在空气气氛中以 5 °C/min 的速率升至 500 °C 煅烧 5 h, 得到 BCN 材料。

采用上述相同的方法和步骤, 在制备 NOBCN 的过程中不加入草酸二水合物, 得到 $\text{Bi}_9\text{O}_{13.5}\text{Cl}_2\text{-N/g-C}_3\text{N}_4$, 记为 NBCN。

1.3 表征与测试

SEM 测试: 采用低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, K_α 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 0°~80°。BET 测试: 通过 N_2 吸附-脱附分析材料的比表面积、孔径及孔径, 脱气温度 100 °C, 脱气时间 8 h。XPS 测试: $\text{Al } K_\alpha$ 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。UV-Vis DRS 测试: 波长范围 200~800 nm。FTIR 测试: 采用红外光源, 样品扫描次数为 32 次, 背景扫描次数为 32 次, 分辨率为 4.0 cm^{-1} , 波数范围为 4000~400 cm^{-1} 。Zeta 电位测试: 以去离子水为溶剂配制质量浓度为 0.5 g/L 的 NOBCN 悬浊液, 用溶剂 1 mol/L 的 H_2SO_4 和溶剂 1 mol/L 的 NaOH 水溶液调节 pH 至 3、5、7、9。测试过程中对待测容器分别用去离子水和悬浊液润洗 3 次后进行测定。

1.4 光催化降解实验

根据料液比 (g : L) 为 0.5 : 1 (催化剂质量和 TCH 溶液体积的比, 下同), 将 25 mg 光催化材料分散到 50 mL 初始质量浓度为 5 mg/L 的 TCH 水溶液中, 设置实验温度为 9 °C, 溶液初始 pH = 4.9。将设置实验温度为 9 °C 溶液先在黑暗条件下磁力搅拌 30 min, 以达到吸附平衡; 开启光源 (500 W 氙灯), 进行光催化降解实验。在固定的时间间隔内,

每次量取约 1 mL 反应液, 过 0.22 μm PTFE 滤膜 (天津津腾过滤设备有限公司), 然后加去离子水稀释 5 倍, 利用紫外-可见分光光度计测定溶液在 357 nm 处的吸光度, 再根据 TCH 溶液质量浓度 (y , mg/L) - 吸光度 (x) 标准曲线拟合方程: $y=166.93x-0.3001$ ($R^2=0.99912$), 计算溶液中 TCH 的质量浓度, 并根据公式 (1) 计算 TCH 的降解率 (η , %)。

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

式中: ρ_t 为降解反应时间 t (min) 时测得的溶液中 TCH 的质量浓度, mg/L; ρ_0 为暗吸附结束后 TCH 溶液的质量浓度, mg/L。

采用公式 (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 (min) 时溶液中 TCH 的质量浓度, mg/L; ρ_0 为 TCH 的初始质量浓度, mg/L; k_1 为一级反应动力学常数, min^{-1} 。

光催化实验结束后, 过滤反应液, 收集催化剂固体, 用无水乙醇和去离子水依次各清洗 4 次, 在 60 °C 烘箱中干燥 12 h 后, 再次进行光催化实验, 考察催化剂的循环使用稳定性。

1.5 影响因素实验

采用 1.4 节优选的最佳催化剂, 通过浓度均为 1 mol/L 的 H_2SO_4 和 NaOH 水溶液调节 pH 分别为 3、5、7、9, 考察溶液 pH 对 TCH 降解率的影响。

离子共存实验: 在原有光催化实验的基础上, 在投加光催化剂前, 分别向初始 TCH 溶液中投加浓度为 10 mmol/L 的阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 NO_3^-) 和阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+}), 考察共存阴阳离子对 TCH 降解率的影响 (阴离子均为钠盐, 阳离子均为硝酸盐)。

1.6 机理实验

在光催化实验达到吸附平衡后, 分别添加 IPA、EDTA-2Na、 p -BQ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 作为 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和电子的捕获剂^[4], 考察其对 TCH 降解率的影响, 确定光催化降解 TC 反应中起主要作用的活性物种。

2 结果与讨论

2.1 催化剂筛选

按 1.4 节进行实验, 图 1 为 NOCN、Bi-9、NBCN 和 NOBCN 对 TCH 的光催化降解性能。

从图 1 可以看出, NOBCN 对 TCH 表现出最强的降解能力, 120 min 时 TCH 降解率达到 98.4%, 而以 NBCN、NOCN 和 Bi-9 为催化剂, 120 min 时 TCH 降解率分别为 90.8%、82.5% 和 51.1%。其主要原因可能是, O 的掺杂促进了 NOBCN 在光催化反

应过程中·OH 的生成^[12]。对比 NBCN、NOCN 和 Bi-9 的光催化性能, N 的引入同样能够增加材料的光催化性能, 这是因为, N 的掺杂可以缩短光生载流子转移距离^[13]。值得注意的是, 在 30 min 的暗反应阶段, NOCN 和 NOBCN 对 TCH 的吸附率分别为 31.5%和 31.6% (图 1a)。根据准一级反应动力学公式(2)计算得到, NOBCN 的 $k_1=0.01999 \text{ min}^{-1}$, NBCN、NOCN 和 Bi-9 的 k_1 值分别为 0.01594、0.01098 和 0.00479 min^{-1} (图 1b)。后续将选择 NOBCN 为光催化降解 TCH 的催化剂进行表征和考察。

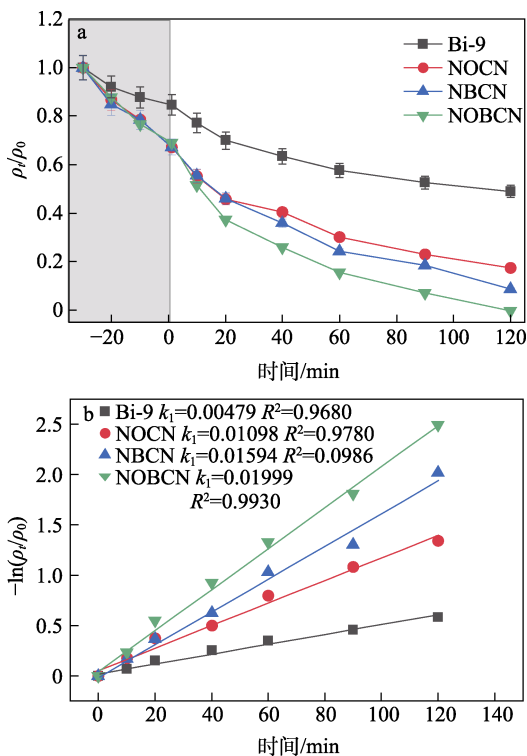


图 1 不同催化剂对 TCH 降解率的影响 (a) 及一级动力学拟合曲线 (b)
Fig. 1 Effect of different catalysts on degradation rate of TCH (a) and first-order kinetic fitting curves (b)

2.2 表征结果分析

2.2.1 SEM 和 XRD

图 2 为 NOBCN 的 SEM 图和 EDS 谱图。

从图 2 可以看出, NOBCN 表面光滑 (图 2a), 呈三维疏松结构, 材料表面簇拥着更薄的二维薄片, 这些片状结构簇拥成珊瑚状; 超薄的片状从不同的角度组装成花朵形态, 交错存在的薄片使材料中存在大量的自由空间 (图 2b); 花瓣上生长着 Bi-9 的颗粒 (图 2c、d)。这是因为, 煅烧过程中增强了 NOCN 和 Bi-9 的黏附, 使其之间建立了紧密的界面连接, 这可以促进电子-空穴快速穿过连接界面, 同时

纳米结构导致材料在比表面积降低的条件下仍旧有大量的表面活性点位。由于 O 的掺杂, NOBCN 中 O 原子质量分数相较于未掺杂 O 的 NBCN 明显增加 (图 2e、f), 同时影响了 g-C₃N₄ 原本的形貌结构与内部框架; 而且, N 的质量分数也明显增加, 表明 O、N 掺杂发挥各自作用的同时, 还协同促进了掺杂程度, 多重影响叠加导致 NOBCN 微观形貌和内部晶面结构都发生了变化, 这些变化增强了催化剂的光催化性能。

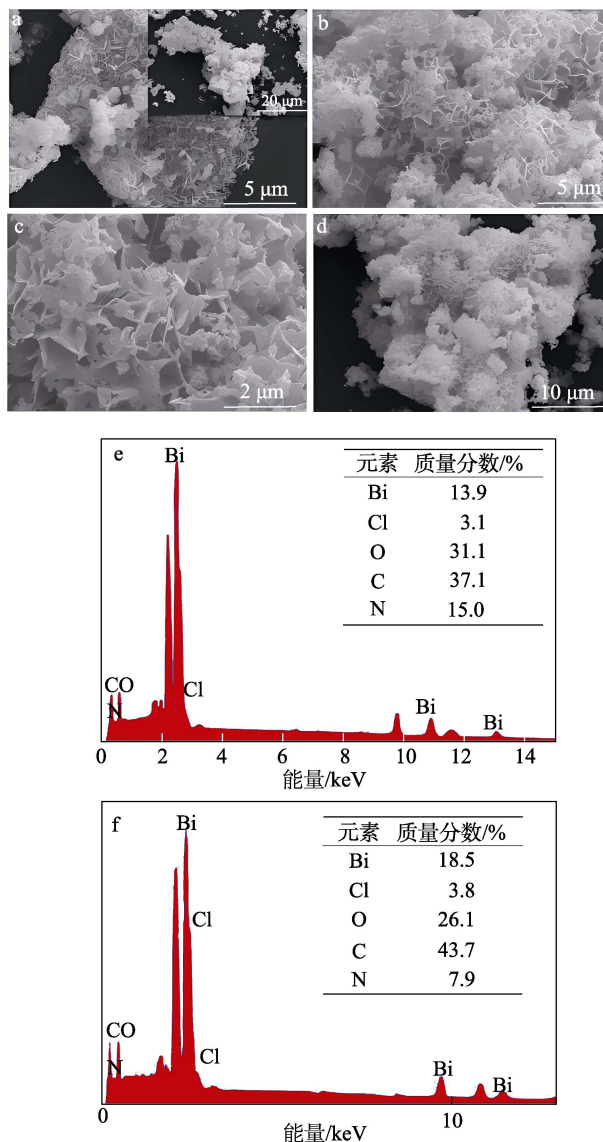


图 2 NOBCN 在不同放大倍数下的 SEM 图 (a~d) 以及 NOBCN (e) 和 NBCN (f) 的 EDS 谱图
Fig. 2 SEM images (a~d) of NOBCN at different magnifications and EDS spectra of NOBCN (e) and NBCN (f)

图 3 为 NOBCN 反应前、后和 NBCN、BCN 的 XRD 谱图。

从图 3 可以看出, $2\theta=28.7^\circ$ 处峰对应 NOBCN 中氮化碳石墨层的(002)晶面, 相比 BCN 和 NBCN, 其明显向更小角度偏移, 这可能是由于 O 的掺杂使

NOBCN 形态得到调整, 层间距增加。在 $2\theta=10.6^\circ$ 处出现一个新峰, 这是因为, 含氧官能团的加入影响了氮化碳材料本身具有的对称性, 表明 O 成功地掺杂到 BCN 中, 导致新的晶面暴露, 并引起了 NOBCN 内部结构的变化, 这可以增加其表面的活性位点数量。与 BCN 和 NBCN 相比, NOBCN 的峰值更加明显, 说明非金属元素(N 和 O)的掺杂提高了 NOBCN 的结晶度, 会导致 NOBCN 展现出更多的物化特性。反应前、后 NOBCN 的 XRD 谱图基本无变化, 表明其在催化降解 TCH 反应过程中, 具有一定的物理稳定性。

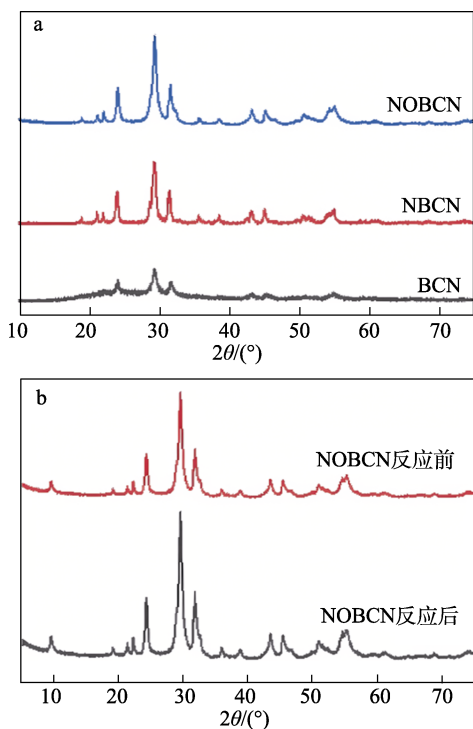


图 3 NBCN、BCN (a) 及 NOBCN 反应前、后 (b) 的 XRD 谱图
 Fig. 3 XRD patterns of NBCN and BCN (a) and NOBCN before and after reaction (b)

2.2.2 FTIR 和 XPS

图 4 为 NOBCN 和 NBCN 的 FTIR 谱图。

从图 4 可以看出, NOBCN 相比 NBCN 显示出更多的吸收峰和更尖锐的峰形, 表明 NOBCN 中的官能团相对更多。在 NOBCN 的 FTIR 谱图中, Bi—O 键的伸缩振动峰的位置 (535 cm^{-1}) 较 NBCN (538 cm^{-1}) 向低波数偏移, 这是因为, NOCN 中的 O 元素来源于草酸二水合物, 酸性环境导致 Bi—O 键的伸缩振动峰偏移。与 NBCN 相比, NOBCN 的 FTIR 谱图出现许多新峰, 其中, 3400 cm^{-1} 处峰更明显, 这是因为, 热解处理后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨架中掺杂了 O 原子, 从而形成了一OH 基团; 1068 cm^{-1} 处峰对应于一C—O—C—的伸缩振动; 1679 cm^{-1} 处较弱的峰对应于一

C=O 键的伸缩振动, 以上新峰证明, O 元素的掺杂使 NOBCN 出现了含氧官能团。 $1600\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处吸收带更明显, 说明芳族 C—N 杂环的含量增加, 这是因为, 加入的 O 元素在增加含氧官能团含量的同时, 也刺激了含氮官能团的数量与分布, 这同样印证了 O、N 共掺杂协同促进了掺杂程度。

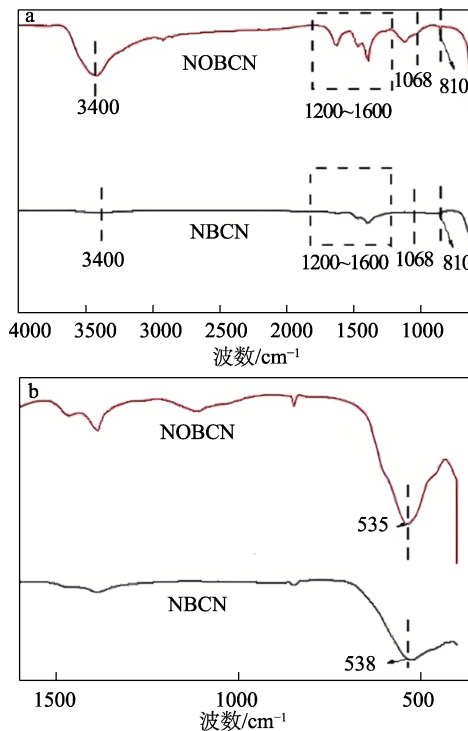
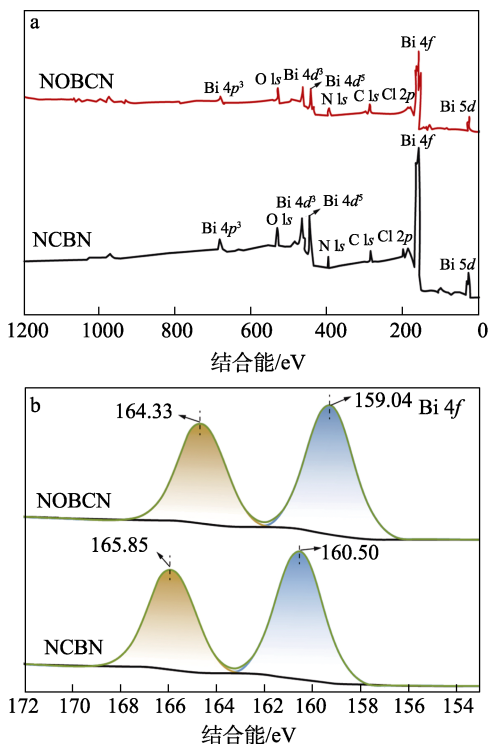
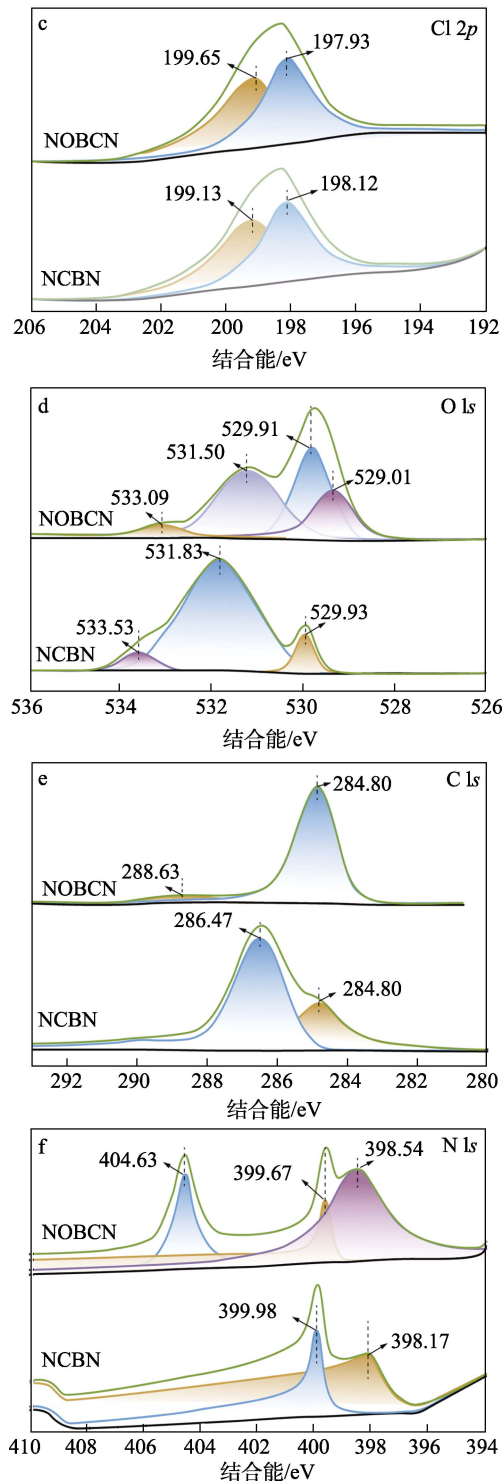


图 4 NOBCN 和 NBCN 的 FTIR 谱图(a) 及局部放大图(b)
 Fig. 4 FTIR spectra of NOBCN and NBCN (a) and partial enlargement spectra (b)





a—XPS 全谱; b—Bi 4f 高分辨谱图; c—Cl 2p 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图; e—C 1s 高分辨谱图; f—N 1s 高分辨谱图

图 5 NOBCN 和 NBCN 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of NOBCN and NBCN

从图 5a 的 XPS 全谱可以看出, NOBCN 含有 Bi、Cl、O、C、N 5 种元素, 表明 O 成功掺杂在 NBCN 中, 印证了 EDS 谱图 (图 2e)。

从图 5b 和 c 的 Bi 4f 和 Cl 2p 高分辨谱图可以看出, 相比 NBCN, NOBCN 的 Bi 4f 两个峰 (Bi 4f^{7/2} 和 Bi 4f^{5/2}) 都向低结合能处移动, Cl 2p 的峰值同

样略有偏差, 不同的是, Cl 2p_{3/2} (197.93 eV) 的峰值向低结合能处偏移, 而 Cl 2p_{1/2} (199.65 eV) 的峰值向高结合能处偏移。这是因为, 异质结内两种材料的电负性不同, 在异质结内二者存在很强的相互作用, 因此导致峰值的偏移^[14]。

从图 5d 的 O 1s 高分辨谱图可以看出, 相比 NBCN, NOBCN 在结合能 529.01 eV 处出现新峰, 证明 O 的加入与金属 Bi 结合产生共价键, 这可以增加两个材料直接的贴合力和电子转移。在煅烧过程中, O 不仅影响了氮化碳结构, 同时也改变了 Bi-9 的晶体结构^[15], NBCN 中结合能 533.53 eV 处峰对应于表面吸附的水, 在 NOBCN 中转移到 533.09 eV 处, 这是因为, 光催化材料中含氧官能团表面吸附的 H₂O 使 C=O 转变为—O—H, 对应 FTIR 谱图的结果 (图 4), 进一步表明了 O 的成功掺杂。NBCN 中结合能 531.83 eV 处峰对应于氧空位 (O_{vs}), NOBCN 此处的峰面积明显减小, 证明 O 元素的成功引入。

从图 5e 的 C 1s 高分辨谱图可以看出, 相比 NBCN, NOBCN 在结合能 286.47 eV 处峰消失, 而在 288.63 eV 产生新峰, 这是因为, C—O—C 官能团转变成 O—C=O, 含氧官能团发生变化, 氮化碳中 O 的含量增加, 部分 C 被 O 代替。

从图 5f 的 N 1s 高分辨谱图可以看出, 相比 NBCN, NOBCN 在结合能 404.63 eV 处出现新峰, 归属于 N—N 键, 在结合能 398.54 eV 处峰对应于 N—H 键, 结合能升高, 这是由于 O 的掺杂, 导致未聚合的—NH/NH₂ 单元减少, 大量平面氢键与 O 结合形成羟基。在 NOBCN 制备过程中, N 和 O 同时掺杂, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 框架中的部分 C 被 O 和 N 取代, O 的出现促进了 N 取代 C, 表现在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 框架中的部分 C—N 键被 N—N 键取代。NOCN 与 Bi-9 成功耦合, 在 NOBCN 中构建了异质结, 伴随着旧键断裂与新键的形成, 光催化剂内部的结构发生改变。

2.2.3 BET

图 6 为 NOBCN 和 NBCN 的 N₂ 吸附-脱附等温线, 表 1 为 BET 数据。

从图 6 可以看出, NOBCN 和 NBCN 的 N₂ 吸附-脱附等温线均为 H3 滞回线的 IV 型等温线, 表明其均为介孔结构^[16], 高比表面积有利于提高光催化材料的吸附性能和光催化性能^[17]。从表 1 可以看出, NOBCN 的比表面积 (14.7761 m²/g) 小于 NBCN (15.4369 m²/g), 这是因为, Bi-9 的表面原位生长了 NOCN 纳米片, 片状结构导致 NOBCN 材料变得更牢固和紧密。NOBCN 是拥有多孔结构的材料, 这一特征使其表面活性位点占比增多, 这和 SEM 图结果一致, 表明含氧官能团的增加, 提高了 NOBCN

光催化降解性能,这主要是源于 $\cdot\text{OH}$ 的生成。自由基的增加使 NOBCN 在对 TCH 结合位点减少的情况下仍能够提高材料的光催化性能^[18]。

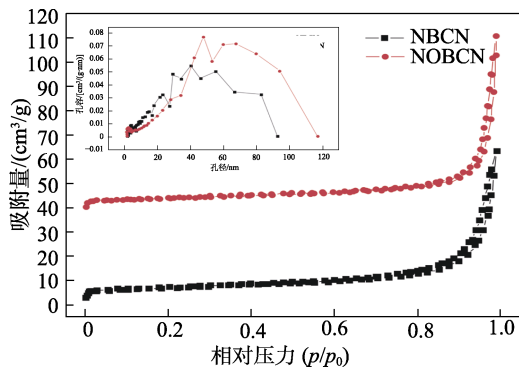


图 6 NOBCN 和 NBCN 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms of NOBCN and NBCN

表 1 NOBCN 和 NBCN 的 BET 数据
Table 1 BET data of NOBCN and NBCN

样品	比表面积/(m^2/g)	孔径/nm	孔体积/(cm^3/g)
NBCN	15.4369	23.9945	0.0926
NOBCN	14.7761	23.0304	0.1055

2.3 光催化性能影响因素分析

2.3.1 pH 的影响

pH 是环境中影响光催化剂降解污染物的关键因素之一,而环境中 pH 具有较大的不确定性^[19]。图 7a 为溶液 pH 对 NOBCN 光催化降解 TCH 的影响。图 7b 为不同 pH 下 NOBCN 的 Zeta 电位。

从图 7a 可以看出,NOBCN 在溶液 pH=3~9 时的光催化性能较为接近,在碱性环境中 TCH 的降解率更高。这是因为,碱性条件中存在大量的 OH^- ,促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,因此,在 pH=7 或 9 的条件下,NOBCN 对 TCH 的降解率(120 min)达到 100%。

从图 7b 可以看出,随着 pH 的增加,NOBCN 的 Zeta 电位逐渐增加,并从负值变为正值。其等电点是 pH=6.45,因此,在 pH=7 或 9 的条件下,NOBCN 表面带正电荷,而 TCH 带负电荷,电荷之间的静电吸引使大量 TCH 附着在 NOBCN 表面,促进了 TCH 与活性位点的有效碰撞,因此,提高了 NOBCN 的吸附性能和光催化降解性能^[20]。结合图 7a,当溶液 pH=3 时,NOBCN 对 TCH 的降解率(120 min)为 91.5%,这是因为,酸性条件下大量 H^+ 的存在阻碍了 TCH^{3+} 的去质子化过程,还会使 $\cdot\text{O}_2$ 转化为 H_2O_2 ,因此,酸性条件不利于 TCH 的光催化降解反应,但是 O 的引入产生了大量的含氧官能团,可以和电子结合生成 $\cdot\text{OH}$ ^[21],电子消耗过程中造成大量剩余空穴,同时, $\cdot\text{O}_2$ 的消耗伴随着

$\cdot\text{OH}$ 的生成,自由基含量并未明显降低,仍存在大量可降解 TCH 的活性因子。NOBCN 对环境 pH 具有更强的适应性,表明其具有实际应用的潜力。

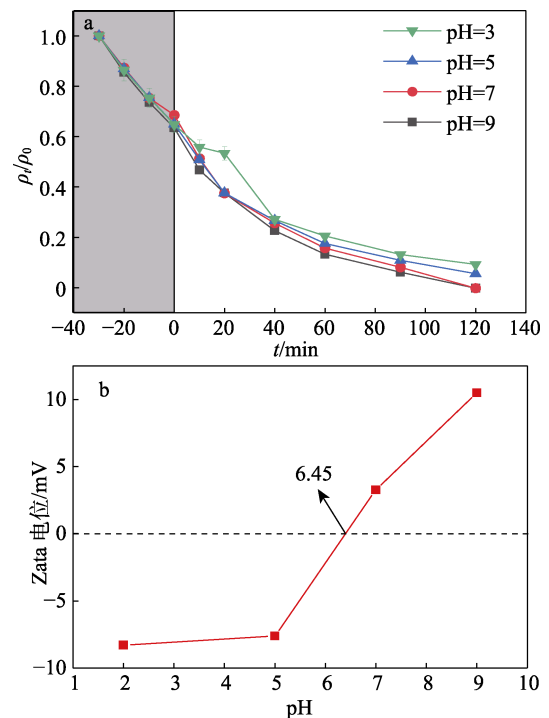


图 7 溶液 pH 对 NOBCN 光催化降解 TCH 的影响 (a); 不同 pH 下 NOBCN 的 Zeta 电位 (b)

Fig. 7 Effect of solution pH on photocatalytic degradation of TCH by NOBCN (a); Zeta potential of NOBCN at different pH (b)

2.3.2 共存离子的影响

图 8 为共存阴阳离子对 NOBCN 光催化降解 TCH 的影响。

从图 8 可以看出,空白组(98.4%,图 1)溶液中加入 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 后,NOBCN 对 TCH 的降解率同比下降了 8.5%、8.5%、0.2%、1.4%(图 8a)。这是因为, Cl^- 和 SO_4^{2-} 会附着在材料表面^[22],占据少量活性位点,导致降解率的降低^[23]。而 HCO_3^- 和 NO_3^- 对降解率基本无影响。这是因为,其虽然也会占据少量活性位点,但是它们会作为光敏剂自主产生自由基,促进 TCH 的降解^[24]。

溶液中加入 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 后,NOBCN 对 TCH 的降解率分别下降 11.1%、8.5%、11.7%、8.5%。这是因为,阳离子与呈阴性的材料表面产生静电吸附,范德华力作用导致阳离子覆盖在材料表面,阻碍了材料对光的吸收^[25],降低了光催化材料对光的利用率,电子-空穴对缺少足够的能量转移,同时在生成自由基时受阻^[26],因此,降低了 TCH 与光催化剂的有效黏合,光生载流子减少,导致光催化降解率降低。

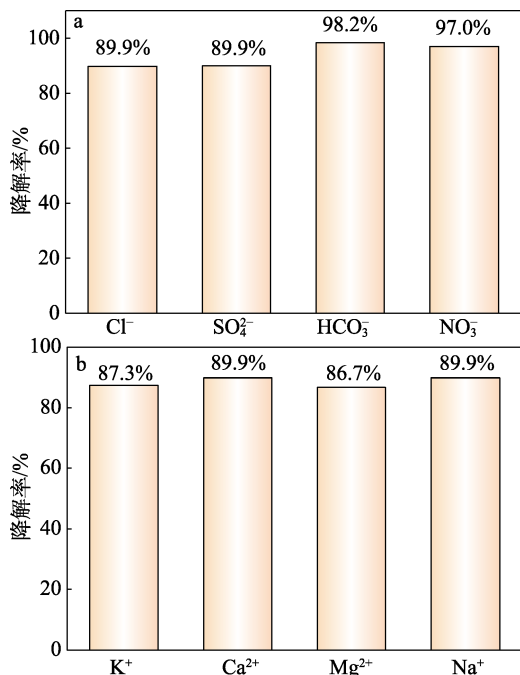


图 8 共存阴离子 (a)、阳离子 (b) 对 NOBCN 光催化降解 TCH 的影响

Fig. 8 Effect of coexisting anions (a) and cations (b) on photocatalytic degradation of TCH by NOBCN

2.3.3 循环稳定性

图 9 为 NOBCN 循环利用 5 次的光催化降解 TCH 性能。从图 9 可以看出, 循环使用 5 次后, TCH 降解率为 79.6%, 较第 1 次使用时 (98.4%) 降低 18.8%, 这是因为, TCH 及无法降解的二次产物堆积在材料表面, 无法被洗脱出去, 占据了部分活性位点, 降低了 NOBCN 对光的吸收能力以及光生载流子的生成速率^[27]。XRD 分析 (图 3) 也表明, NOBCN 反应前后衍射峰位置变化很小, 只是峰值略有降低, 说明反应前后其组分基本不变, 表明 NOBCN 具备循环稳定性和在实际中应用的可能性^[28]。

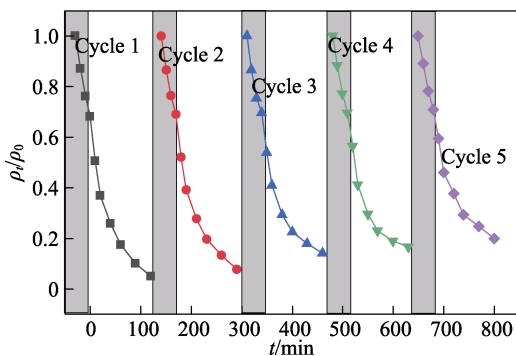


图 9 NOBCN 的循环稳定性

Fig. 9 Cyclic stability of NOBCN

2.4 NOBCN 对 TCH 的光催化降解机理推测

2.4.1 活性物种捕获实验

图 10 为活性物种捕获实验结果。

从图 10 可以看出, TBA 和 *p*-BQ 的加入导致 TCH 降解率大幅降低, 从 98.4% 分别降到 63.1% 和 60.0%, 表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 为 NOBCN 光催化降解 TCH 的活性物种, 这也是其在不同 pH 条件下, TCH 降解率变化不大的原因之一。EDTA-2Na 的加入使 TCH 的降解率降至 71.9%, 这是因为, 空穴在 NOBCN 光催化降解 TCH 的过程中, 主要是用于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成, 其自身参与反应的量减少; 电子主要影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 但又因其消耗, 降低了电子-空穴对的复合, 导致参与反应的空穴含量增加, 这也是 K₂S₂O₈ 的加入并未明显影响 TCH 降解的原因。活性物种捕获实验证实, O 的掺杂促进了 NOBCN 光催化降解 TCH 的过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 这是 NOBCN 对 TCH 降解率提升的重要原因, 同时也是其可以适应复杂环境的主要原因^[29]。

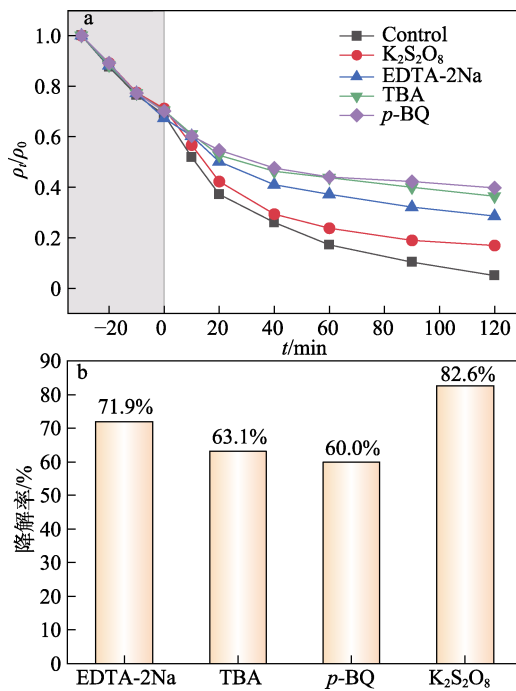


图 10 不同活性物种捕获剂对 NOBCN 光催化降解 TCH 性能的影响 (a) 和 120 min 时 TCH 的降解率 (b)

Fig. 10 Effect of different quenchers on photocatalytic degradation of TCH by NOBCN (a) and degradation rate of TCH at 120 min (b)

2.4.2 机理推测

根据上述实验现象与表征结果, 推测 NOBCN 光催化降解 TCH 的机理, 其示意图如图 11 所示。

NOBCN 可氧化产生 $\cdot\text{OH}$, 加上 O 的掺杂使 NOBCN 富含含氧官能团, 大量的含氧官能团与材料的空穴相结合生成 $\cdot\text{OH}$, 同时空穴和 $\cdot\text{O}_2^-$ 也在源源不断地输出, 有限的活性位点拥有大量的自由基, 可以更有效地攻击并快速、有效地降解 TCH, 其反应过程如公式 (3) ~ (7) 所示^[30]。

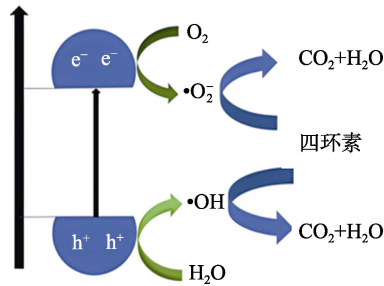
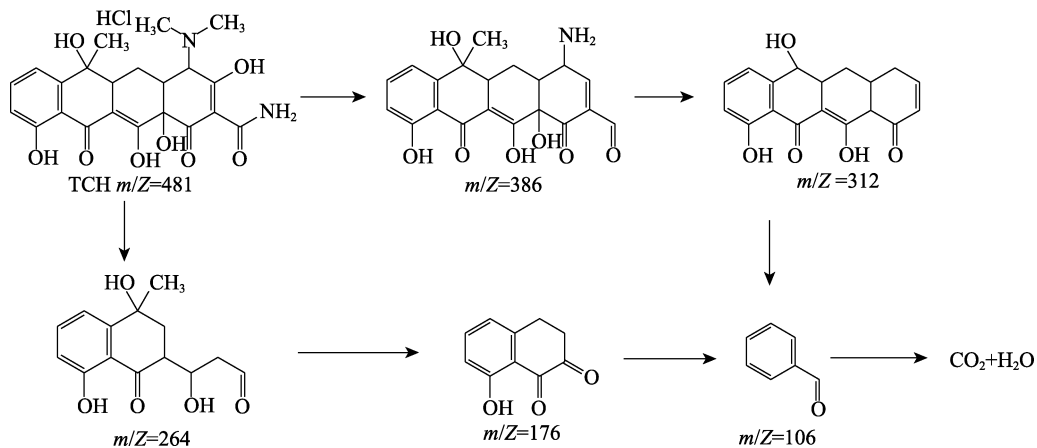


图 11 NOBCN 光催化降解 TCH 的机理示意图
Fig. 11 Schematic diagram of degradation mechanism of TCH by NOBCN



TCH 在水溶液中经过水解作用失去盐酸分子，氨基基团与多环结构之间的 C—C 键键能较低，最先掉落，两个途径（N 去甲基化和脱酰胺化）分别得到了质荷比（ m/z ）为 264 和 312 的化合物；在 NOBCN 的作用下，经过连续的氧化反应导致开环，得到了 $m/z = 106$ 的化合物并最终产生 CO_2 和 H_2O 。虽然苯环键能较高，但在 NOBCN 的催化下，极短的时间内便能经过开环反应，最终生成 CO_2 和 H_2O 。

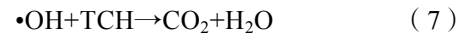
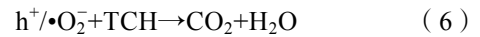
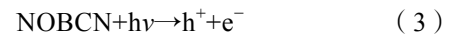
3 结论

采用水热法与煅烧技术相结合，成功制备了 N、O 掺杂改性的异质结材料 NOBCN，有效提高了对 TCH 的光催化降解率和环境适应能力。

(1) NOBCN 以薄片花瓣的形式围绕成花朵的形状，具有较大的自由空间，其拥有的多孔结构，在光催化反应过程中可以促进与 TCH 的结合。N 的掺杂提高了 NOBCN 对可见光的吸收能力，并降低了带隙宽度；O 掺杂为 NOBCN 提供了大量的自由空间，促进了 TCH 与 NOBCN 材料的有效接触。含氧官能团的增多改变了 C/N，改变材料的电子结构，促进了反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

(2) 在 $\text{pH}=3\sim 9$ 的条件下，NOBCN 对 TCH 的光催化降解性能变化不大。当 $\text{pH}=4.9$ 时，料液比为 0.5 : 1 的 NOBCN 在 120 min 内对初始质量浓度为

最后反应的产物脱离材料表面，分散至液相中。



为进一步探索 TCH 的降解过程，根据 LC-MS 结果进行 TCH 降解途径及降解中间产物分析，如下所示：

5 mg/L TCH 的光催化降解率达到 98.4%；在中性或碱性环境中（ $\text{pH}=7$ 或 9），NOBCN 在 120 min 内对初始质量浓度为 5 mg/L TCH 的光催化降解率达到 100%。

(3) 常见阴离子（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- ）或阳离子（ K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} ）会小幅降低 NOBCN 对 TCH 的光催化降解性能，120 min 时 TCH 的降解率下降 0.2%~11.7%。

(4) O、N 共掺杂多重影响提高了 NOBCN 表面结晶度，使其拥有更优异的稳定性和可重复利用性。光催化材料经循环使用 5 次后，TCH 降解率为 79.6%。

(5) $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 为 NOBCN 光催化降解 TCH 的活性物种。O 掺杂促进了 NOBCN 光催化降解 TCH 过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成，这是 NOBCN 对 TCH 降解率提升的重要原因，同时也是其可以适应复杂环境的主要原因。

本文可以为 Bi 基催化剂与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的共同应用提供参考。

参考文献：

- [1] HOSLETT J, GHAZAL H, KATSOU E, *et al.* The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141755.
- [2] JIA J H (郑江辉), LI X D (李新冬), CAI M (蔡劭), *et al.* Research progress of MOFs fluorescence detection and photocatalysis of

- antibiotics in water[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2024, 47(1): 52-63.
- [3] XIONG H F, ZOU D L, ZHOU D D, *et al.* Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 7-14.
- [4] TONG S H (童设华), NIE J L (聂金林), LIN Y (林燕), *et al.* Performance and mechanisms of silver phosphate photocatalysts modified by iron and nitrogen co-doped carbon material for photocatalytic removal of tetracycline[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2024, 44(7): 57-68.
- [5] ARUMUGAM M, NATARAJAN T S, SAELEE T, *et al.* Recent developments on bismuth oxyhalides (BiOX: X=Cl, Br, I) based ternary nanocomposite photocatalysts for environmental applications [J]. *Chemosphere (Oxford)*, 2021, 282: 131054.
- [6] LI R R (李蓉蓉), HUANG W B (黄文斌), JIA Y J (贾亦静), *et al.* Research progress in photocatalytic CO₂ reduction with Bi-based catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(8): 1638-1652.
- [7] KUANG D H (匡代洪), ZHANG J R (张佳睿), YANG J D (杨佳东), *et al.* Research progress on modification of g-C₃N₄ and its application in the field of photocatalysis[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(7): 1418-1433.
- [8] ISMAEL M. A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 846: 156446.
- [9] 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.
- [10] SONG Y H, SHE X J, YI J J, *et al.* Single layer two-dimensional O-g-C₃N₄: An efficient photocatalyst for improved molecular oxygen activation ability[J]. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 2017, 214(5): 1600704.
- [11] JIANG E H, SONG N, ZHANG X X, *et al.* In-situ fabrication of Z-scheme Bi₃O₄Cl/Bi₁₂O₁₇Cl₂ heterostructure by facile pH control strategy to boost removal of various pollutants in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 123483.
- [12] NOSAKA Y, NOSAKA A. Understanding hydroxyl radical (•OH) generation processes in photocatalysis[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 356-359.
- [13] ZHENG X G, DONG Y, ZHU Q. Enhanced photocatalysis of MgAl layered double oxide nanosheets with B,N-codoped carbon coating for tetracycline removal[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 193: 105694.
- [14] XU Y M, JU W W, LI T W, *et al.* Interface controlled band alignment type in Janus SnS₂/SSnSe and SnS₂/SeSnS Van Der Waals heterojunctions[J]. *Vacuum*, 2022, 196: 110757.
- [15] ARIF M, ZHANG M, YAO J C, *et al.* Layer-assembled 3D Bi₂WO₆ hierarchical architectures by Ti-doping for enhanced visible-light driven photocatalytic and photoelectrochemical performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 878-893.
- [16] CAO J, YANG Z H, XIONG W P, *et al.* One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: Simultaneous adsorption and photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 126-137.
- [17] HAN Y, CHAO M, LUO C J, *et al.* Self-assembled B-doped flower-like graphitic carbon nitride with high specific surface area for enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 309-319.
- [18] GU D (顾登), MING T (明涛), GAO Y (高雨), *et al.* Construction of Z-scheme heterojunction based on 2D WO₃/Ag:ZnIn₂S₄ composites for visible light catalysis[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1758-1766.
- [19] LIU H, HUO W, ZHANG T C, *et al.* Photocatalytic removal of tetracycline by a Z-scheme heterojunction of bismuth oxyiodide/exfoliated g-C₃N₄: Performance, mechanism, and degradation pathway[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100729.
- [20] SHUBHA J P, SUSHMA N V, ADIL S F, *et al.* ZnO/La₂O₃/NiO based ternary heterostructure nano-photocatalyst: Preparation, characterization and its application for the degradation of methylene blue[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2022, 34(1): 101738.
- [21] ZHOU J H, YANG P P, KOTS P A, *et al.* Tuning the reactivity of carbon surfaces with oxygen-containing functional groups[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2293.
- [22] LU T S, GAO Y M, YANG Y P, *et al.* Efficient degradation of tetracycline hydrochloride by photocatalytic ozonation over Bi₂WO₆[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131256.
- [23] GAO X, NIU J, WANG Y F, *et al.* Solar photocatalytic abatement of tetracycline over phosphate oxoanion decorated Bi₂WO₆/polyimide composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123860.
- [24] NIU J, LI Y, WANG W L. Light-source-dependent role of nitrate and humic acid in tetracycline photolysis: Kinetics and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11): 1423-1429.
- [25] GUO F, HUANG X L, CHEN Z H, *et al.* Prominent co-catalytic effect of CoP nanoparticles anchored on high-crystalline g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125118.
- [26] MENG L J, HOW Z T, GANIYU S O, *et al.* Solar photocatalytic treatment of model and real oil sands process water naphthenic acids by bismuth tungstate: Effect of catalyst morphology and cations on the degradation kinetics and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125396.
- [27] ZHOU J M, YU M, PENG J Y, *et al.* Photocatalytic degradation characteristics of tetracycline and structural transformation on bismuth silver oxide perovskite nano-catalysts[J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 10(7): 2329-2338.
- [28] WANG S T (王少婷), QIANG T T (强涛涛), WEI M D (尉梦笛), *et al.* Snowflake-like Cu₂S/defective UiO-66 p-n heterojunction for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 305-315.
- [29] LI X H, COHEN T. Mechanical forces quench frontal polymerization: Experiments and theory[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2024, 183: 105517.
- [30] YUAN Y, GUO R, HONG L F, *et al.* Fabrication of a dual S-scheme Bi₇O₉I₃/g-C₃N₄/Bi₃O₄Cl heterojunction with enhanced visible-light-driven performance for phenol degradation[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132241.