

AgCoO₂/g-C₃N₄ 催化剂的制备及其协同 H₂O₂ 光催化降解四环素的研究

李硕¹, 李育珍^{1*}, 夏云生², 孙兆欣¹, 兰博荣¹, 马泽瑶¹

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024; 2. 渤海大学化学化工学院, 辽宁锦州 121013)

摘要:通过湿式浸渍法合成二元 AgCoO₂/g-C₃N₄ 催化剂,以四环素为目标污染物,评价了 AgCoO₂/g-C₃N₄ 协同 H₂O₂ 的光催化活性。结果表明,在可见光条件下,AgCoO₂/g-C₃N₄ 协同 H₂O₂ 降解四环素的效果显著,最佳降解效率达到 92.19%;同时催化剂表现出良好的循环稳定性和较宽的 pH 适应范围。此外,对光催化剂的结构、微观形貌和光学特性进行表征分析,AgCoO₂ 的引入改善了 g-C₃N₄ 的光响应范围及光生载流子的分离性能。

关键词:g-C₃N₄; 四环素; 降解; 异质结

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0209-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.037

Preparation of AgCoO₂/g-C₃N₄ catalyst and its synergistic action in H₂O₂ photocatalytic degradation of tetracycline

LI Shuo¹, LI Yu-zhen^{1*}, XIA Yun-sheng², SUN Zhao-xin¹, LAN Bo-rong¹, MA Ze-yao¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: AgCoO₂/g-C₃N₄, a binary composite catalyst, is synthesized through wet impregnation method, and its photocatalytic activity synergized with H₂O₂ is evaluated by taking tetracycline as target pollutant. The results show that AgCoO₂/g-C₃N₄ synergized H₂O₂ can effectively degrade tetracycline under visible light condition, with the optimal degradation efficiency reaching 92.19%. Meanwhile, the catalyst exhibits a good cycling stability and a wide pH adaptation range. In addition, the structure, micromorphology and optical properties of the catalyst are characterized and analyzed, it is verified that the addition of AgCoO₂ improves the optical response range of g-C₃N₄ and the separation performance of photogenerated carriers in g-C₃N₄.

Key words: g-C₃N₄; tetracycline; degradation; heterojunction

工业化和城市化进程的加快带来严重的环境污染问题。四环素(TC)作为一种广谱抗生素,具有高稳定性、难以生物降解以及易诱导细菌产生抗药性等特点,对水环境和人类健康带来了严重威胁^[1]。高效、无毒、低成本的光催化技术成为最有前景的环境污染控制技术之一^[2]。石墨化氮化碳(g-C₃N₄)以其独特的类石墨层状结构和电子结构而具有突出的光催化性能,通过改变微观形貌、元素掺杂和构筑异质结等方法可以改善其光学性质。其中,构筑异质结是一种常用和有效提高材料光催化性能的方法。

AgCoO₂是一种具有高生物相容性、无毒、窄带隙的半导体材料,能够在可见光区域被激发^[3]。过氧化氢(H₂O₂)通常作为电子捕获剂引入光催化系统中,分离光生载流子的同时可以原位产生羟基自

由基(·OH),提高光催化系统活性。Li等^[4]构筑 CdIn₂S₄/g-C₃N₄ 异质结协同 H₂O₂ 实现对污染物活性蓝 19 的完全降解,光响应范围及光生电子-空穴的分离性能有所改善。

笔者利用 AgCoO₂/g-C₃N₄ 复合材料协同 H₂O₂ 在可见光下高效降解 TC。通过构筑的 I 型异质结,有效抑制了光生载流子重组,改善光学性质,并在电子捕获剂 H₂O₂ 的作用下加速生成活性物质,为 g-C₃N₄-基催化剂高效去除废水中的 TC 提供了可行的策略。

1 实验部分

1.1 实验材料

尿素(H₂NCONH₂)、氢氧化钠(NaOH),天津市大茂化学试剂厂生产;硝酸钴六水合物[Co(NO₃)₂·

收稿日期:2024-04-12;修回日期:2024-12-10

作者简介:李硕(1999-),女,硕士生,研究方向为水污染控制与水质安全保障,LS0816a@163.com;李育珍(1980-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与水质安全保障,通讯联系人,liyuzhen123456@126.com。

6H₂O], 上海麦克林有限公司生产; 硝酸银 (AgNO₃)、四环素 (C₂₂H₂₄N₂O₈), 国药化学试剂有限公司生产; 过氧化氢, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 无水乙醇 (CH₃CH₂OH)、草酸铵 [(NH₄)₂C₂O₄·H₂O], 天津市致远化学试剂有限公司生产; 盐酸 (HCl), 天津市风船化学试剂科技有限公司生产; 对苯醌 (C₆H₄O₂), 天津市清华津英科技有限公司生产; 叔丁醇 [(CH₃)₃COH], 天津市北辰方正试剂厂生产。实验过程中使用的化学药品及试剂均为分析纯, 水溶液为超纯水。

1.2 实验仪器

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Aeris Panalytical) 测定样品的物相结构和结晶度, 扫描角度 2θ 为 10~80°。利用紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS, U-3900) 测定样品的光学特性, 扫描范围为 200~800 nm。利用荧光光谱仪 (PL, Shimadzu RF-6000) 表征材料的光生载流子的复合程度, 波长范围为 400~700 nm。利用透射电镜 (TEM, JEM2010) 表征样品的晶格间距和微观形貌, 工作电压为 200 kV。通过莫特肖特基曲线 (MS, CHI660E) 表征材料的半导体类型和平带电位, 对电极和参比电极分别是铂片电极和银/氯化银电极。

1.3 光催化剂的制备

1.3.1 g-C₃N₄ 的制备

以尿素为前驱体, 采用热聚合的方式制备 g-C₃N₄^[5]。将装有适量尿素的坩埚置于马弗炉中, 在 550℃ 的空气气氛中保持 4 h, 升温速率为 5℃/min。煅烧结束后自然冷却至室温, 研磨后得到淡黄色 g-C₃N₄ 粉末, 记作 CN。

1.3.2 AgCoO₂ 的制备

以 Co(NO₃)₂·6H₂O、AgNO₃ 为原材料, 采用水热法制备 AgCoO₂。将 2 mmol AgNO₃ 和 2.8 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解在 50 mL 超纯水中, 记作 A 溶液。将 0.6 g NaOH 溶于 10 mL 超纯水中并搅拌均匀, 随后将 NaOH 溶液转移至 A 溶液中, 搅拌均匀后转移至反应釜内, 在 180℃ 下保持 12 h。反应结束后自然冷却至室温, 用超纯水和无水乙醇各洗涤 3 次, 在 60℃ 烘箱中干燥过夜, 研磨后得到黑色 AgCoO₂ 粉末, 记作 ACO。

1.3.3 g-C₃N₄/AgCoO₂ 的制备

以单体 AgCoO₂ 和单体 g-C₃N₄ 为原材料, 通过湿式浸渍法制备 AgCoO₂/g-C₃N₄。称取 0.5 g g-C₃N₄ 和相应质量的 AgCoO₂ 于 50 mL 无水甲醇中, 超声 30 min 后搅拌 24 h, 使用无水乙醇和超纯水各

洗涤样品 3 次, 最后将材料置于 60℃ 烘箱中干燥过夜, 自然冷却后研磨得到灰黑色 AgCoO₂/g-C₃N₄ 粉末, 记作 XACO/CN (X 为 ACO 与 CN 的质量比, X 分别为 10、30、40、50 和 60)。

1.4 光催化实验

以 TC 为目标污染物, 300 W 氙灯 ($\lambda > 420$ nm) 为光源 (CEL-HXF300)。首先配制 TC 溶液, 取 5 mL 用于对照, 加入催化剂后超声 10 min 得到均匀溶液, 在光反应箱内暗反应 40 min 后反应体系达到吸附-解析平衡, 在第 20、30 min 和 40 min 时取样 20 mL, 之后光照 140 min, 每隔 20 min 取样 20 mL。将离心管在 10 000 r/min 的转速下离心 5 min, 取上清液 5 mL, 然后稀释至 50 mL, 再用紫外-可见分光光度计 ($\lambda = 357$ nm) 测定吸光度, 计算 TC 浓度。

TC 的降解率计算式为:

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

其中: C_0 为 TC 的初始浓度; C 为取样时 TC 的浓度。

一级速率常数计算式为:

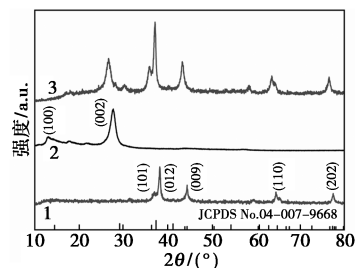
$$k_{\text{obs}} = (1/t) \ln(C_e / C) \quad (2)$$

其中: t 为光照时间; C_e 为 TC 达到吸附-解析平衡时的浓度; C 为取样时 TC 的浓度。

2 结果及分析

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, g-C₃N₄ 在 13.2° 和 27.6° 处出现 2 个特征峰, 与标准卡片 JCPDS No.87-1526 的 (100) 和 (002) 晶面对应, 是由三-s-三喹单元的面内堆积和芳香环层间堆积引起的^[6]。根据标准卡片 JCPDS No.04-007-9668^[7], AgCoO₂ 在 36.4、37.4、44.4、64.8° 和 77.3° 处的衍射峰分别对应 (101)、(012)、(009)、(110) 和 (202) 晶面, 没有出现额外的杂峰, 表明制备的 AgCoO₂ 具有较高的纯度。此外, g-C₃N₄ 和 AgCoO₂ 的衍射峰均出现在 40ACO/CN 样品中, 表明 g-C₃N₄ 基异质结构筑成功。



1—AgCoO₂; 2—g-C₃N₄; 3—40ACO/CN

图 1 g-C₃N₄、AgCoO₂ 和 40ACO/CN 的 XRD 图

2.2 TEM 分析

40ACO/CN 的 TEM 测试结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, g-C₃N₄ 呈层状堆叠在一起, 并观察到边缘褶皱弯曲形成的条状结构。与此同时, 小尺寸的片状 AgCoO₂ 粘附在 g-C₃N₄ 表面形成紧密的界面, 有利于电荷的转移。放大图像后, 可清晰观察到晶格条纹的存在, 通过计算得到间距为 0.293 nm 和 0.245 nm 的晶格条纹, 分别对应 AgCoO₂ 的 (006) 和 (012) 晶面, 进一步证明 AgCoO₂ 成功掺入 g-C₃N₄ 中, 与 XRD 分析结果一致。

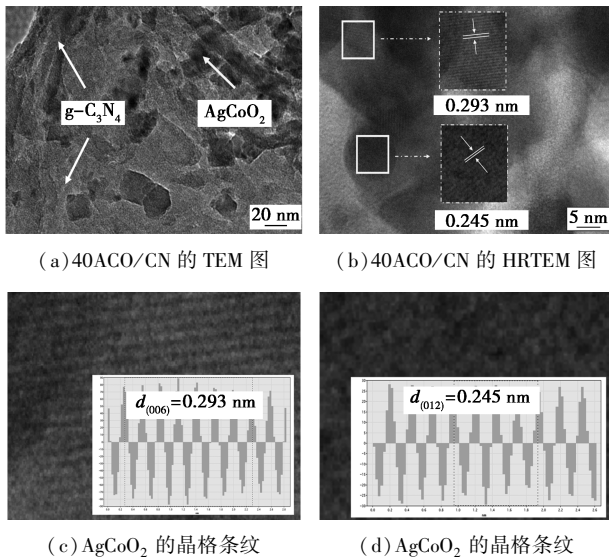


图 2 40ACO/CN 的 TEM 和 HRTEM 图

2.3 UV-Vis DRS 分析

样品的 UV-Vis DRS 测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, AgCoO₂ 在整个光谱表现出优异的光捕获能力, 这是由于样品呈黑色的原因^[8]。纯 g-C₃N₄ 的吸收边缘为 470 nm, 可见光响应范围有限。随着 AgCoO₂ 的引入, 40ACO/CN 的吸收边明显红移至 569 nm 处, 不仅拓宽可见光响应范围, 而且增加光吸收强度。

根据 Kubelka-Munk 函数计算光催化剂的禁带宽度:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3)$$

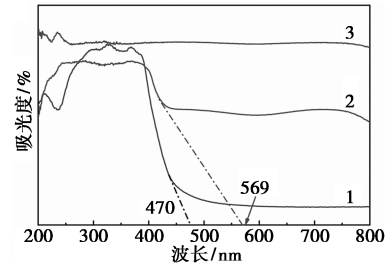
式中: α 为吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为入射光子频率; A 为常数; E_g 表示半导体的禁带宽度; n 值取决于半导体类型, g-C₃N₄ 为间接带隙半导体, n 值取 4^[9], AgCoO₂ 为直接带隙半导体, n 值取 1^[10]。通过计算可得 g-C₃N₄、AgCoO₂ 和 40ACO/CN 的 E_g 分别为 2.74、1.51 eV 和 2.15 eV, 窄带隙的复合材料有助于降低激发所需能量, 产生更多的光生载流子参与降解过程。

为进一步确认能带排列, 采用以下公式计算导带电位(E_{CB})和价带电位(E_{VB}):

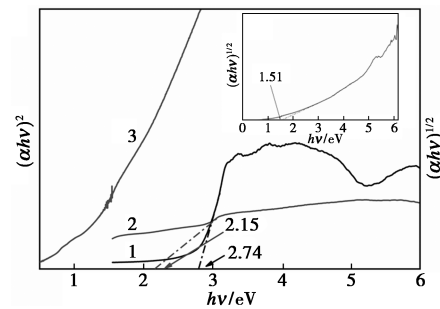
$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g \quad (4)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$

式中: X 为半导体内各原子绝对电负性的几何平均值; E_e 为相对标准氢电极的一个常数(约 4.5 eV)。g-C₃N₄ 的 X 值为 4.67^[11], 计算得到 g-C₃N₄ 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 +1.54 eV 和 -1.20 eV。



(a) UV-Vis DRS



(b) 禁带宽度

1—g-C₃N₄; 2—40ACO/CN; 3—AgCoO₂

图 3 g-C₃N₄、AgCoO₂ 和 40ACO/CN 的紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度

采用 MS 测定 AgCoO₂ 的平带电位(E_b), 如图 4 所示。切线斜率为负值, 表明 AgCoO₂ 为 p 型半导体。AgCoO₂ 的 E_b 为 +0.58 eV vs Ag/AgCl, 换算成标准氢电极为 +0.78 eV vs NHE。p 型半导体的 E_{VB} 比 E_b 正 0.1 eV^[12], 因此 AgCoO₂ 的 E_{VB} 为 +0.88 eV。计算得到 AgCoO₂ 的 E_{CB} 为 -0.63 eV。

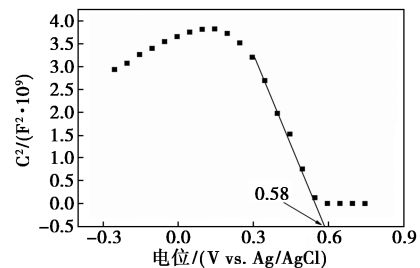
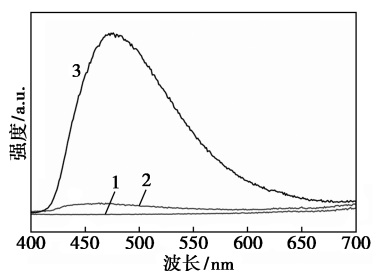


图 4 AgCoO₂ 的莫特肖特基曲线

2.4 PL 分析

半导体材料激发产生的光生载流子重组后会释

放荧光, 荧光发射强度与光生载流子分离程度呈负相关^[13]。样品的 PL 测试结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 相较于 $g-C_3N_4$, 40ACO/CN 的荧光强度明显下降, 表明 $AgCoO_2$ 的掺入有效促进光生载流子分离, 促使更多的光生电子-空穴发挥氧化还原作用, 改善光学性质。



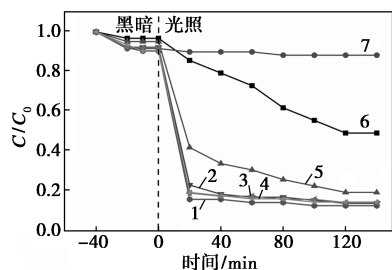
1— $AgCoO_2$; 2—40ACO/CN; 3— $g-C_3N_4$

图 5 $g-C_3N_4$ 、 $AgCoO_2$ 和 40ACO/CN 的 PL 图

3 实验结果与讨论

3.1 $AgCoO_2$ 负载量的影响

单体及复合材料对 20 mg/L 的 TC 降解效果如图 6、表 1 所示。从图 6 中可以看出, 纯 $g-C_3N_4$ 和 $AgCoO_2$ 对 TC 降解率达到 50.79% 和 11.67%, 显示出较弱的光催化活性。向 $g-C_3N_4$ 中引入 $AgCoO_2$ 后, 复合材料协同 H_2O_2 的降解效果有效提升, 其中 40ACO/CN 表现出最佳的光催化活性, 降解率达到 87.30%。与此同时, 20ACO/CN、30ACO/CN、50ACO/CN 和 60ACO/CN 在 140 min 内 TC 光催化降解率分别为 80.65%、86.15%、85.71% 和 85.48%。降解效果呈现出先增后减的趋势, 这是由于适量的 $AgCoO_2$ 可以与 $g-C_3N_4$ 形成紧密的界面, 促进光生载流子的分离和转移, 充分发挥氧化还原作用, 同时提供更多的活性位点^[14]。然而, 过量的



1—40ACO/CN; 2—30ACO/CN; 3—50ACO/CN; 4—60ACO/CN; 5—20ACO/CN; 6— $g-C_3N_4$; 7— $AgCoO_2$

图 6 $g-C_3N_4$ 、 $AgCoO_2$ 、20ACO/CN、30ACO/CN、40ACO/CN、50ACO/CN 和 60ACO/CN 的光催化降解曲线

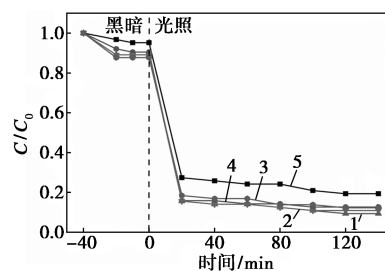
表 1 不同样品的一级速率常数

样品名称	速率常数/ min^{-1}	样品名称	速率常数/ min^{-1}
$g-C_3N_4$	0.0056	40ACO/CN	0.0231
$AgCoO_2$	0.0005	50ACO/CN	0.0220
20ACO/CN	0.0163	60ACO/CN	0.0215
30ACO/CN	0.0212		

$AgCoO_2$ 会覆盖 $g-C_3N_4$ 的活性位点并抑制光生电荷的转移, 最终出现降解效果下降的现象^[15]。从表 1 中可以看出, 40ACO/CN ($0.0231 min^{-1}$) 具有最高的 TC 光催化降解速率常数, 明显高于纯 $g-C_3N_4$ ($0.0056 min^{-1}$) 和纯 $AgCoO_2$ ($0.0005 min^{-1}$)。

3.2 催化剂投加质量浓度的影响

不同投加质量浓度的催化剂对 TC 的降解效果如图 7、表 2 所示。从图 7 中可以看出, 当催化剂质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L 时, 降解率从 80.65% 明显提升到 90.63%, 光催化性能增强与反应体系中活性位点的增加有关^[16]。催化剂质量浓度进一步增加到 0.4 g/L 时, 降解效果开始减弱, 这是由于投加质量浓度的增加同样会增加溶液浊度, 导致光穿透力降低, 抑制了可见光吸收, 无法生成足够的活性物种, 最终导致降解效果变差^[17]。从表 2 中可以看出, k_{obs} 在投加质量浓度为 0.3 g/L 时达到最大值 ($0.0188 min^{-1}$)。



1—0.3 g/L; 2—0.4 g/L; 3—0.5 g/L; 4—0.2 g/L; 5—0.1 g/L

图 7 不同投加质量浓度下 40ACO/CN 的光催化降解曲线

表 2 不同投加量下 40ACO/CN 的一级速率常数

催化剂投加质量浓度/ $(g \cdot L^{-1})$	速率常数/ min^{-1}	催化剂投加质量浓度/ $(g \cdot L^{-1})$	速率常数/ min^{-1}
0.1	0.0133	0.4	0.0175
0.2	0.0164	0.5	0.0164
0.3	0.0188		

3.3 H_2O_2 浓度的影响

不同 H_2O_2 浓度协同 40ACO/CN 降解 TC 的结

果如图8、表3所示。从图8中可以看出,TC降解效果会随着H₂O₂的增加首先呈现上升趋势,H₂O₂浓度为18 mmol/L时降解效果达到最佳,降解率为92.19%,但H₂O₂浓度超出18 mmol/L后降解效果略微下降,这是由于H₂O₂可以作为电子捕获剂加速光生电子-空穴分离,促使反应体系中产生更多活性自由基,提高光催化活性。然而,过量的H₂O₂会导致·OH猝灭,最终TC降解率下降^[18]。从表3中可以看出,80 min时,40ACO/CN协同18 mmol/L H₂O₂的 k_{obs} 值达到最佳(0.026 2 min⁻¹)。

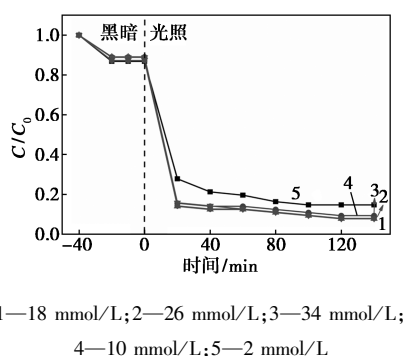


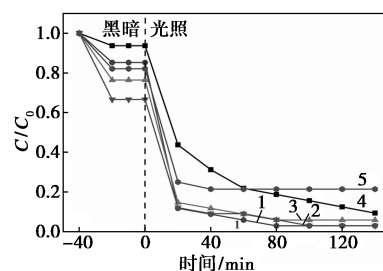
图8 不同H₂O₂浓度下的光催化降解曲线

表3 不同H₂O₂浓度下的一级速率常数

H ₂ O ₂ 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	速率常数/ min ⁻¹	H ₂ O ₂ 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	速率常数/ min ⁻¹
2	0.0208	26	0.0260
10	0.0245	35	0.0258
18	0.0262		

3.4 溶液初始pH的影响

在最佳实验条件的基础上,探究初始pH对TC降解效果的影响,结果如图9所示。TC是一种两性化合物,存在形式与pH密切相关^[19]。从图9中可以看出,pH为3、5、7、9和11时复合材料对TC的降解率分别达到90.63%、97.06%、94.12%、96.97%和78.57%。pH在3~9范围内溶液催化剂的吸附能力逐渐增强,这是因为表面携带正电荷的催化剂与以阳离子形式存在的TC(TCH³⁺)之间的静电斥力逐渐减弱,催化剂最终表现出了出色的TC去除能力,降解率均在90%以上。然而,pH为11时,吸附量降低,降解效果下降至78.57%。这是由于催化剂与以阴离子形式存在的TC(TCH⁻,TC²⁻)之间的静电斥力所致,不利于两者充分接触,H₂O₂在碱性环境中不稳定,会分解成H₂O和O₂^[20]。

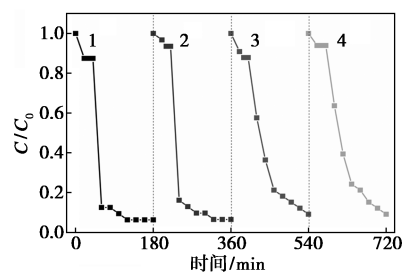


1—pH=5;2—pH=9;3—pH=7;4—pH=3;5—pH=11

图9 不同初始pH下40ACO/CN对TC溶液的光催化降解曲线

3.5 催化剂的循环稳定性

光催化剂应用于实际时,考虑材料效果的同时也要考虑其经济性,即循环稳定性,4次循环后二元复合材料对TC的降解效果如图10所示。从图10中可以看出,40ACO/CN在相同反应条件下进行4次循环实验,降解效果分别为93.75%、93.55%、90.91%和90.91%,光催化效果保持在较高水平,总降幅仅为2.84%,表明光催化剂具有良好的稳定性。降解率出现轻微下降的原因是由于降解过程中间产物累积在催化剂表面,阻碍可见光的吸收利用,抑制自由基的产生^[21]。

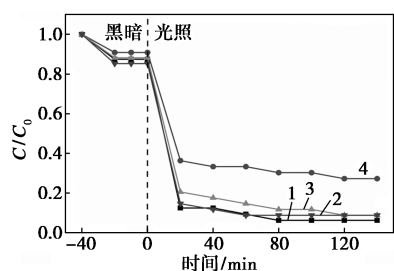


1—循环1次;2—循环2次;3—循环3次;4—循环4次

图10 40ACO/CN的循环实验

3.6 捕获实验

为明确反应体系中的主要活性物质,加入对苯醌、叔丁醇和草酸铵分别用作超氧自由基(·O₂·)、羟基自由基(·OH)和空穴(h⁺)的捕获剂,结果如图11、表4所示。从图11、表4中可以看出,不添加捕获剂时,40ACO/CN协同H₂O₂对TC的降解率为93.75%。加入对苯醌后,TC降解率下降至72.73%(0.013 7 min⁻¹),抑制作用最明显。加入叔丁醇和草酸铵的影响较小,但不可忽视,去除率均降至91.18%, k_{obs} 值分别下降到0.028 4 min⁻¹和0.025 2 min⁻¹。结果表明·O₂·是光催化体系的主要活性物质,·OH和h⁺也参与降解过程。



1—无捕获剂;2—叔丁醇;3—草酸铵;4—对苯醌

图 11 40ACO/CN 的活性自由基捕获实验的降解曲线

表 4 不同捕获剂下 40ACO/CN 的一级速率常数

捕获剂	无捕获剂	对苯醌	叔丁醇	草酸铵
速率常数/ min^{-1}	0.0330	0.0137	0.0284	0.0252

3.7 光催化机理分析

根据单体的能带排列, AgCoO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 满足 I 型异质结的典型特征。在氙灯照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 AgCoO_2 被激发产生光生载流子, e^- 和 h^+ 均从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带转移至 AgCoO_2 的能带上。 AgCoO_2 的导带电位 ($E_{\text{CB}} = -0.63 \text{ eV}$) 负于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^- (-0.33 \text{ eV vs NHE})$ 的氧化还原电位, 水溶液中的 O_2 被还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。 AgCoO_2 的价带电位 ($E_{\text{VB}} = +0.88 \text{ eV}$) 无法达到 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH} (+1.99 \text{ eV vs NHE})$ 和 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH} (+2.40 \text{ eV vs NHE})$ 的氧化还原电位, 因此不能将 H_2O 和 OH^- 氧化生成 $\cdot\text{OH}$, 所以累积的 h^+ 与污染物 TC 直接反应。加入电子捕获剂 H_2O_2 后, 可以促进光生载流子的分离, 加速 e^- 的转移, 生成主要活性物质 $\cdot\text{O}_2^-$, 还可以生成 $\cdot\text{OH}$ 协同降解污染物。上述分析与捕获实验结果一致, 因此构筑的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AgCoO}_2$ 复合材料符合 I 型异质结电荷转移机制。 $\text{AgCoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结可能的电荷转移机制见图 12。

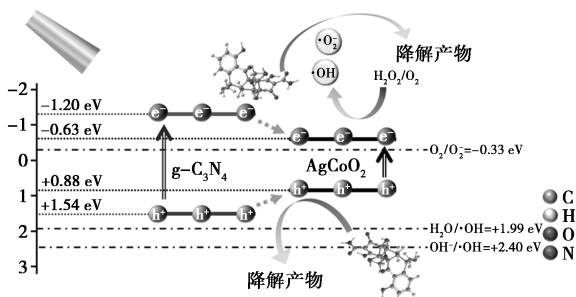


图 12 $\text{AgCoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结可能的电荷转移机制

4 结论

采用湿式浸渍法制备了二元 $\text{AgCoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 并协同 H_2O_2 用于可见光下光催化降解有机污染物四环素。结果表明: 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 二元异质结光催化活性明显提高。经过优化后, $\text{AgCoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的最优降解率可达到 92.19%, 4 次循环后降解率保持在 90% 以上, 而且光催化剂具有较宽的 pH 适应范围。构筑的 I 型 $\text{AgCoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结有效抑制光生载流子重组, 增强可见光吸收能力, 同时在电子捕获剂 H_2O_2 的协同作用下可以加速生成主要活性物质 $\cdot\text{O}_2^-$, 因此有效提升材料的光催化性能。综上所述, $\text{AgCoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可用作废水处理的前瞻性材料。

参考文献

- [1] Park S, Kim S, Yea Y, *et al.* Adsorptive and photocatalytic performance of cobalt-doped $\text{ZnTiO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanohybrids towards tetracycline: Kinetics and mechanistic insight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130165.
- [2] Luo Y, Han Y, Hua Y, *et al.* Step scheme nickel-aluminium layered double hydroxides/biochar heterostructure photocatalyst for synergistic adsorption and photodegradation of tetracycline [J]. *Chemosphere*, 2022, 309: 136802.
- [3] Nagarasampatti Palani K, Vadivel S, Ramasamy N, *et al.* Facile synthesis of novel $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{AgCoO}_2$ composite coated petrocake beads for the visible light degradation of organic effluents [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 139: 109337.
- [4] Li Y, Wang X, Huo H, *et al.* A novel binary visible-light-driven photocatalyst type-I $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions coupling with H_2O_2 : Synthesis, characterization, photocatalytic activity for Reactive Blue 19 degradation and mechanism analysis [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 587: 124322.
- [5] Li Y, Li X, Wang S, *et al.* In-situ generated $\text{SrWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst for enhanced visible light degradation activity of tetracycline [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128806.
- [6] Bigdeli Tabar M, Azimi H, Yousefi R. S-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (S-CN) nanosheets effects on the photocatalytic performance of $\text{ZnSe}/\text{S-CN}$ heterostructures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 172033.
- [7] A N A A, S M, E P, *et al.* Phase pure rhombohedral $\text{R}\bar{3}\text{m}$ AgCoO_2 delafossite; Rietveld, selected area electron diffraction, X-ray photoemission spectroscopy, and magnetic studies [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(6): 3820-3826.
- [8] Wang W, Li Z, Wang H, *et al.* Construction of novel dual Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ heterojunction with enhanced visible-

- light-driven performance for tetracycline degradation and bacterial inactivation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111421.
- [9] Yi S, Li Y, Sun Z, *et al.* Z-scheme ZnV₂O₄/g-C₃N₄ heterojunction catalyst produced by the one-pot method for the degradation of tetracycline under visible light [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 62(1): 72-84.
- [10] Saib F, Özel F, Sarılmaz A, *et al.* Photo-electrochemical properties of p-type AgCoO₂ prepared by low temperature method [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 91: 174-180.
- [11] Tian N, Huang H, He Y, *et al.* Mediator-free direct Z-scheme photocatalytic system: BiVO₄/g-C₃N₄ organic-inorganic hybrid photocatalyst with highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(9): 4297-4307.
- [12] Li Y, Li H, Li S, *et al.* Boosting the photocatalytic hydrogen evolution performance by fabricating the NiO/Zn₃In₂S₆ p-n heterojunction [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 642: 158622.
- [13] Sun H, Wang L, Wang X, *et al.* A novel WO₃/ZnIn₂S₄/CoWO₄ heterojunction for enhancement of photocatalytic degradation of sparfloxacin; Dual S-scheme multi-charge transfer mode and Mechanistic pathway [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112386.
- [14] Chen Q, Hu L, Shi Y, *et al.* Cu₂O/WO₃ S-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of levofloxacin based on coordination activation [J]. *Chemosphere*, 2024, 352: 141446.
- [15] Xu B, An Z, Li M, *et al.* Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by Z-scheme WO₃/ZnIn₂S₄ heterojunction; Efficiency, mechanism and toxicity evaluation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111522.
- [16] Xue J, Xiao W, Shi L, *et al.* Efficient degradation of ciprofloxacin by a flower-spherical Bi₂MoO₆/BiOCl Z-type heterojunction photocatalyst enriched with oxygen vacancies [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111235.
- [17] Parida V K, Srivastava S K, Chowdhury S, *et al.* Facile synthesis of 2D/0D Bi₂O₃/MnO₂ Z-scheme heterojunction for enhanced visible light-assisted photocatalytic degradation of acetaminophen [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144969.
- [18] Shao C, Zhang J, Wang Z, *et al.* Photo-Fenton degradation of tetracycline on nitrogen vacancy and potassium-doped Z-scheme FeOCl/NvCN heterojunction with low H₂O₂ consumption; Activity and mechanism [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 970: 172532.
- [19] Sun H, Qin P, Guo J, *et al.* Enhanced electron channel via the interfacial heterotropic electric field in dual S-scheme g-C₃N₄/WO₃/ZnS photocatalyst for year-round antibiotic degradation under sunlight [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144217.
- [20] Zhang S, Zhao X, Niu H, *et al.* Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 560-566.
- [21] Waheed I F, Hamad M A, Jasim K A, *et al.* Degradation of methylene blue using a novel magnetic CuNiFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposite as heterojunction photocatalyst [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 133: 109716. ■

(上接第 208 页)

- [6] Liu L Y, Chen Y Y, Zhang Q, *et al.* Superhydrophilic NiFe-LDH@Co₉S₈-Ni₃S₂/NF heterostructures for high-current-density freshwater/seawater oxidation electrocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 354: 124140.
- [7] Yang Z, Lin Y, Jiao F X, *et al.* Morphology engineering of 3D nanostructure MMNS as bifunctional electrocatalysts towards high-efficient overall water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144147.
- [8] Ning F Y, Shao M F, Xu S M, *et al.* TiO₂/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod Array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Energy Environmental Science*, 2016, 9(8): 2633-2643.
- [9] 刘文辉, 段永明, 王宏伟, 等. W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 的合成及其用于高效电催化析氧研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(1): 183-187.
- [10] Yang C C, Zai S F, Zhou Y T, *et al.* Fe₃C-Co nanoparticles encapsulated in a hierarchical structure of N-doped carbon as a multifunctional electrocatalyst for ORR, OER, and HER [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 9(4): 1901949.
- [11] Badam R, Hara M, Huang H H, *et al.* Synthesis and electrochemical analysis of novel IrO₂ nanoparticle catalysts supported on carbon nanotube for oxygen evolution reaction [J]. *Science Direct*, 2018, 8(34): 1-10.
- [12] Gong Y Q, Pan H L, Xu Z F, *et al.* ACo₂O₄ (A=Ni, Zn, Mn) nanostructure arrays grown on nickel foam as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(31): 14360-14368. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>