

# $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd}$ 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究

任富彦<sup>1,2\*</sup>

(1.新疆科技学院,新疆 库尔勒 841000; 2.南昌大学工程建设学院,江西 南昌 330031)

**摘要:**通过半导体复合法和元素掺杂法制备了  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd}$  复合光催化剂,然后利用 SEM、XRD、FT-IR、UV-Vis DRS 和 XPS 对复合物进行了表征。结果表明,在盐酸四环素(TCH)光降解实验中,Nd 元素掺杂量为 1.5% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd-1.5}$  效率最高,其光催化性能的光反应速率大约是  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的 2.91 倍、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 2.52 倍、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd}$  的 1.69 倍、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 1.72 倍。其光催化活性的显著增强主要归功于  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  晶格中氧的快速扩散增强了  $\cdot\text{O}_2^-$  的作用。此外, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd-1.5}$  在使用 3 次以后,对 TCH 的光降解效率只降低了 4.9%,表明具有较高的回收再利用性能。最后,通过捕获实验验证了光催化降解 TCH 的主要活性物种为超氧自由基  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ 。

**关键词:**光催化;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; 盐酸四环素; 半导体材料

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0160-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.029

## Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd}$ composite photocatalyst and study on its photocatalytic performance

REN Fu-yan<sup>1,2\*</sup>

(1.Xinjiang College of Science & Technology, Korla 841000, China;

2.School of Infrastructure Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd}$  composite photocatalysts are prepared through the semiconductor composite method and the element doping technique, and characterized by means of SEM, XRD, FT-IR, UV-Vis DRS, and XPS. In the photodegradation experiment of tetracycline hydrochloride, it is found that  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd-1.5}$  composite photocatalyst, which has a Nd doping amount of 1.5%, exhibits the highest efficiency, its photoreaction rate is approximately 2.91 times that of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2.52 times that of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 1.69 times that of  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd}$ , and 1.72 times that of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . The significant enhancement in photocatalytic activity is primarily attributed to the rapid diffusion rate of oxygen in the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  lattice, which enhances the action of superoxide radicals ( $\cdot\text{O}_2^-$ ). Additionally, after three cycles of use, the photodegradation efficiency of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Nd-1.5}$  to tetracycline hydrochloride decreases by 4.9% only, indicating high recyclability and reusability. Finally, it is verified through capture experiment that the main active species responsible for the photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride are hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) and superoxide radicals ( $\cdot\text{O}_2^-$ ).

**Key words:** photocatalysis;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; tetracycline hydrochloride; semiconductor materials

抗生素的滥用和不完全代谢带来的严重环境污染问题,不仅干扰活细胞的正常生长,还加剧了耐药病原体的快速增殖,对生态环境和人类健康构成了严重威胁<sup>[1]</sup>。为此,许多研究聚焦于如何去除抗生素污染物,包括过滤、吸附、生物降解和半导体光催化等方法<sup>[2-3]</sup>。在这些研究中,半导体光催化技术尤为引人注目,有望成为一种高效且环保的修复技术,能够去除各种有机或无机污染物<sup>[4-5]</sup>。

三氧化二铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )作为一种重要的多功能含铋氧化物,其特殊的介电、光学和离子导电特性,在电子、传感器、陶瓷、太阳能电池和催化等领域得到

广泛应用<sup>[6-8]</sup>。特别是在光催化领域, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  因其合适的带隙、可见光响应和非毒性特性,被视为降解有机污染物的潜在光催化剂<sup>[9-10]</sup>。然而,纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光反应活性受到光生电荷快速复合的限制,其性能有待提升。因此,纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  半导体光催化剂的性能尚不能满足日常生活的需求<sup>[11]</sup>。研究者们积极探索了包括半导体复合、碳材料引入和离子掺杂在内的多种优化策略,这些方法均已被证实能有效提高光催化反应的效率<sup>[12-14]</sup>。其中,半导体复合技术尤为引人注目,通过不同能带结构半导体材料的复合,显著降低了光生电子-空穴的复合率,进而提升了

收稿日期:2024-05-28;修回日期:2025-01-02

基金项目:新疆科技学院校级科研项目(2024-KYPT12)

作者简介:任富彦(1996-),男,硕士,助教,研究方向为水处理新技术,通讯联系人,m18595053529@163.com。

光催化效率<sup>[13]</sup>。为了进一步提升 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光催化性能,寻找一种与之高效复合的半导体材料成为关键。

在众多的半导体材料中,无金属的石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)因其独特的性质而备受瞩目<sup>[15]</sup>。尤其在可见光照射下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 展现出卓越的光催化效率,使其在光催化领域具有广阔的应用前景<sup>[16]</sup>。作为一种具有离域共轭 π 结构的聚合物半导体,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备过程相对简便,通常通过热解三聚氰胺、双氰胺或尿素等原料即可实现<sup>[17]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带(CB)和价带(VB)位置分别位于-1.13 eV 和 1.57 eV,其适宜的带隙(2.70 eV)使其能够高效响应可见光,因此在解决环境问题和缓解能源危机方面受到广泛研究<sup>[18]</sup>。然而,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 仍然面临光激发电荷载体的高复合速率和较低的可见光吸收能力。为了解决这些问题,研究人员通常利用稀土金属离子具有未充满的 4f 能级,有效地捕获光生电子,从而抑制电子和空穴的复合。在热力学上,Nd<sup>3+</sup> 离子是可行的,并且有能力储存氧自由基,从而更容易捕获表面电子,进而增强催化性能<sup>[19]</sup>。

笔者运用半导体复合法与元素掺杂法成功合成了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 复合催化剂。引入 Nd<sup>3+</sup> 离子旨在提升光生电子-空穴对的分离效率,并进一步增强材料对可见光的吸收能力。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验试剂和仪器

双氰胺(纯度≥99%)、乙醇(纯度≥99%)、异丙醇(纯度≥99%)、对苯醌(P-BQZ/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,纯度≥98%)、碘化钾(KI,纯度≥99%)、硝酸(HNO<sub>3</sub>,69%)、氢氧化钠(NaOH,纯度≥97%)、五水和硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,纯度≥98%]、六水合硝酸钕[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],麦克林公司生产。

紫外-可见光度计(UV-3600,日本岛津)、X射线衍射仪(XRD,Rigaku D/max-Brm,日本 Rigaku 公司)、X-射线光电子能谱(XPS,Esca Lab 250 Xi,赛默飞)、傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR,Nicolet Nexus 470,美国 Nicolet 公司)以及扫描电镜(SEM,日立 S-3400N)。

### 1.2 样品的制备

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 的制备:取 5 g 双氰胺与 50 mL 去离子水混合于 100 mL 坩埚中,磁力搅拌 1 h。随后按质量分数 0%、1%、1.5% 和 2% 的比例加入 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,继续搅拌 2 h。之后,将混合溶液

在 80℃ 烘箱中烘干 15 h,再放入马弗炉中以 4℃/min 的速率升温至 550℃ 并煅烧 3.5 h,让催化剂自然冷却至室温,然后研磨成更小的颗粒以增加表面积。随后,用去离子水和乙醇多次洗涤催化剂,去除杂质和残留物。最后,烘干催化剂并标记为 CN-Nd-x,其中 x 代表 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 在双氰胺中的质量分数。

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 的制备:将 5.82 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶解于 60 mL 1.5 mol/L 硝酸中,在 50℃ 水浴下加入不同 Nd 质量分数(0%、1%、1.5%、2%)的 CN-Nd 材料,搅拌 30 min 使其混合均匀。随后,缓慢加入溶有 5.2 g NaOH 的 40 mL 水溶液,持续搅拌加热 2 h,并保持搅拌 2 h。离心分离后,样品经 3 次水洗和 2 次醇洗去除杂质。70℃ 烘干后,在马弗炉中以 4.5℃/min 升至 400℃ 煅烧 2 h,得到 BO/CN-X 样品,X 代表 Nd 在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的质量分数。

### 1.3 样品的表征

为了研究复合催化剂的关键特性,通过 XRD 精确测定了催化剂的晶体结构;通过 SEM 直观展示了催化剂的微观外貌和颗粒分布,有助于理解形貌与性能的关系;通过 FT-IR 研究催化剂的化学官能团,对理解其化学性质至关重要;利用 XPS 分析了催化剂的元素组成和电子结构,揭示其催化活性和稳定性。

### 1.4 光催化实验

为了评估催化剂对 TCH 的降解性能,设计了以下实验流程:首先,称取了 150 mg 的催化剂,并将其加入 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 TCH 溶液中。在无光条件下,磁力搅拌 30 min 使催化剂与 TCH 达到吸附-解吸平衡。随后,启动 300 W 的氙灯进行可见光照射,以引发光催化反应。在反应过程中,每隔 20 min 取出 4 mL 悬浮液,经过离心分离后获得上清液,并用紫外-可见分光光度计在 357 nm 处测量上清液中 TCH 的吸光度。最后,计算 TCH 的降解效率:

$$w = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:w 为降解率,%;C<sub>t</sub> 为 TCH 溶液不同时间点(t)的 TCH 浓度;C<sub>0</sub> 为 TCH 溶液的初始浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

通过场发射扫描电子显微镜对所制备的材料进行微观形貌分析,如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,当采用 NaOH 作为沉淀剂时,所制备的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材

料展现出独特的空心棒状结构,这种结构理论上能够增大比表面积,进而提升材料的光催化性能。从图 1(b)和图 1(c)中可以看出,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 呈现出密集的二维层状结构,表面光滑,而 CN-Nd 的二维层状结构略有疏松,但两者间无明显差异,表明 Nd 的引入对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形貌影响不大。此外,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面存在不规则微细颗粒团簇,这些团簇的形成归因于热缩聚过程中产生的气体。从图 1(d)中可以看出,BO/CN-Nd 复合材料融合了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的棒状结构与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的二维层状结构。具体而言,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的空心棒紧密地贴合在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的外表面,同时保持了其原有的形貌特征,这一设计既保留了 2 种材料的独特属性,又实现了他们之间的有效结合。BO/CN-Nd 的 EDS 元素分布图如图 1(e)所示。从图 1(e)中可以看出,BO/CN-Nd 复合材料中包含了 C、N、Bi、O 和 Nd 元素,证实了复合材料的成功合成。

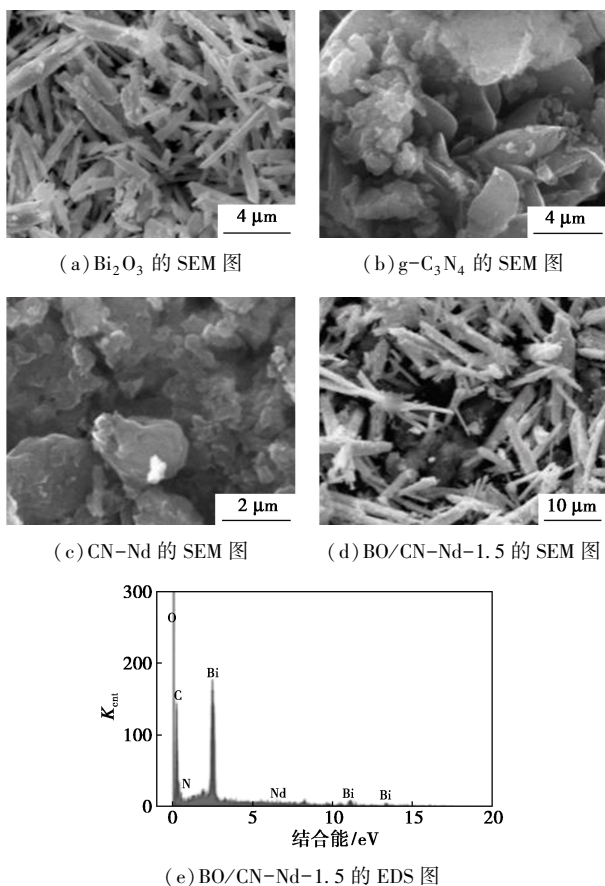
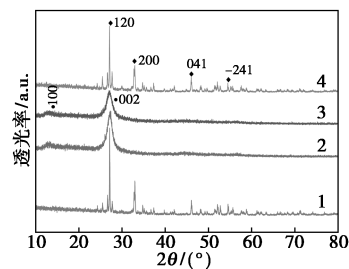


图 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CN-Nd 和 BO/CN-Nd-1.5 的 SEM 和 EDS 图

### 2.2 XRD 分析

各光催化剂的 XRD 测试图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,BO/CN-Nd 的主要衍射峰与单斜相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰高度匹配,分别对应于 (120)、

(200)、(041) 和 (-241) 晶面,证实了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在复合材料中以单斜相形式存在且其晶体结构得以良好保持。同时,观察到了 CN-Nd 的 (100) 晶面衍射峰,但是 CN-Nd 的 (002) 晶面衍射峰并未出现,这是由于其与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 (120) 晶面衍射峰位置相近而发生重叠,导致信号被掩盖。不仅揭示了复合材料的晶体结构信息,还提示了内部组分间可能存在的相互作用。

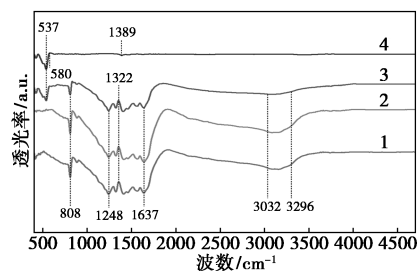


1—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd; 4—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd

图 2 不同催化剂的 XRD 图

### 2.3 FT-IR 分析

不同材料的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 1 150~1 650 cm<sup>-1</sup> 的范围内呈现出显著的 C—N 杂环拉伸振动峰,而在 809 cm<sup>-1</sup> 位置则显现出 s-三嗪芳族单元的独特振动特征<sup>[20]</sup>。在 CN-Nd 光谱中,特征峰频率的升高表明 Nd 成功掺杂进 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中,且未破坏其原有结构。BO/CN-Nd 复合材料的 FT-IR 光谱在 3 032~3 296 cm<sup>-1</sup> 区间内的吸收峰几乎消失,这是由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量减少,进而使得羟基 O—H 键的振动减弱,或者物理吸附水的含量降低所致<sup>[21]</sup>。而在光谱的其他频段,BO/CN-Nd 复合材料的吸收峰与纯 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的谱图相吻合,但特征峰的强度明显减弱,表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间发生了显著的相互作用。这些变化不仅验证了 BO/CN-Nd 复合光催化剂的成功合成,而且揭示了其内部结构的复杂性以及性能上的独特优势。



1—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd; 3—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd; 4—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 3 不同催化剂的 FT-IR 图

## 2.4 XPS 分析

通过 XPS 对  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  复合材料的表面成分和化学状态进行分析,结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,复合材料中有 Bi、O、C、N 和 Nd 5 种元素存在,与 EDS 分析结果相吻合。从图 4(b) 中可以看出, $\text{Bi}4f$  轨道的特征峰可拟合为 3 个峰,分别为  $\text{Bi}4f_{7/2}$  (158.48 eV)、 $\text{Bi}4f_{5/2}$  (163.28 eV 和 163.67 eV)<sup>[19]</sup>,与纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相比,略有偏移但保持稳定,表明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在复合材料中维持了其原有状态。从图 4(c) 中可以看出, $\text{O}1s$  谱图显示了 3 个拟合峰,分别对应于不同的氧化学环境<sup>[22]</sup>,与  $\text{BO}/\text{CN}$  相比, $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  中  $\text{O}1s$  的结合能有所降低,暗示  $\text{Nd}^{3+}$  的引入影响了氧周围的电子密度。从图 4(d) 中可以看出, $\text{C}1s$  谱图的 4 个特征峰分别对应于不定碳、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{NH}$  和  $\text{C}-\text{O}$ <sup>[23]</sup>。从图 4(e) 中可以看出, $\text{N}1s$  谱图拟合为 3 个峰,反映了三嗪环、叔态氮和氨基上氮的化学状态<sup>[24-26]</sup>。从图 4(f) 中可以看出, $\text{Nd}3d$  的扫描光谱的特征峰证实了  $\text{Nd}^{3+}$  在复合材料中的存在<sup>[27]</sup>。XPS 数据不仅确认了  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂剂的引入,也有效验证了  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  复合光催化剂的合成成功。

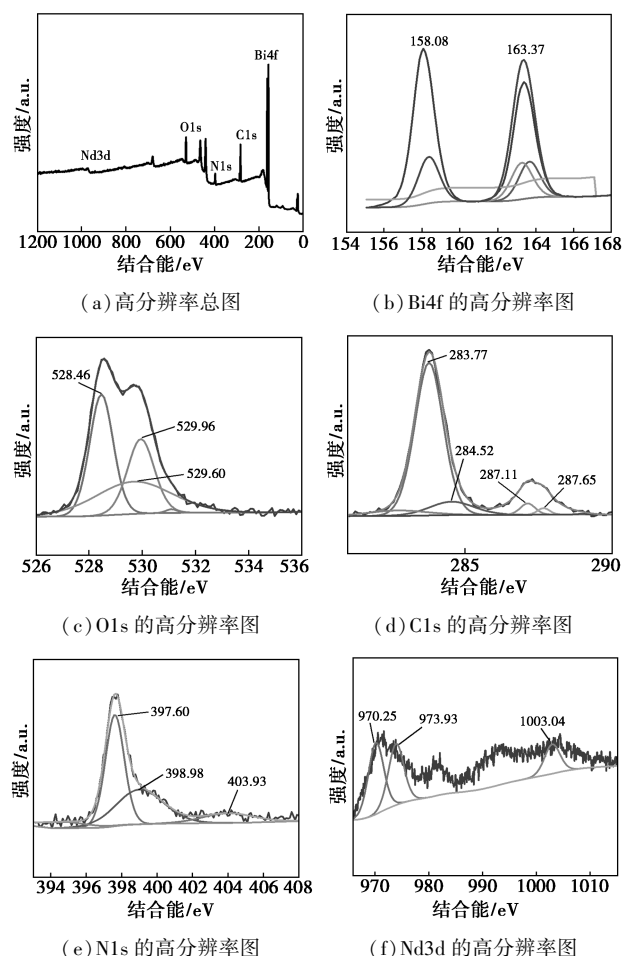


图 4  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}-1.5$  复合催化剂 XPS 图

## 2.5 固体紫外-可见漫反射吸收谱分析

为了探究  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  复合光催化剂的光催化机制,利用紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析了其能带结构,结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出,纯  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光吸收特性与文献<sup>[28]</sup> 中的报道一致,其中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  主要吸收紫外光,而  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  对紫外和可见光均敏感。然而,当引入  $\text{CN}-\text{Nd}$  后, $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  复合材料的光吸收边缘移至约 480 nm,显示出增强的可见光吸收度,并伴随轻微的蓝移。这种变化源于 Nd 元素的掺杂和组分间的相互作用,对光催化性能有积极影响<sup>[29]</sup>。此外,在  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  复合材料中,通过负载  $\text{CN}-\text{Nd}$ ,其光吸收强度得到了显著提升。这种增强不仅有效改善  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在可见光区域的光吸收能力,还促进了电子在材料间的转移效率,进而显著提升了整体的光催化性能<sup>[30]</sup>。

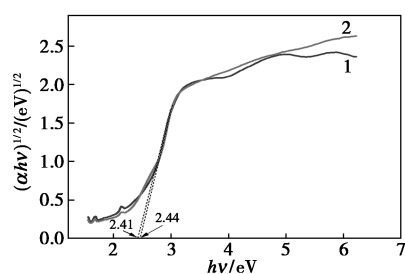
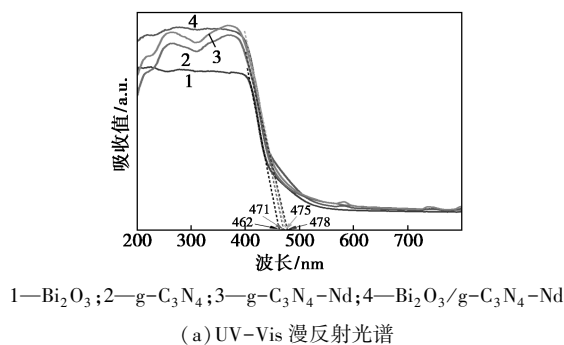


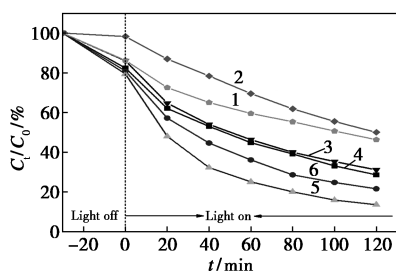
图 5 不同材料的 UV-Vis 漫反射光谱和  $(\alpha hv)^{1/2}$  与光子能量  $(hv)$  的关系

通过 Kubelka-Munk 函数计算材料的光学吸收带边( $E_g$ )。从图 5(b) 中可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CN}-\text{Nd}$  和  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  的禁带宽度分别为 2.82、2.44 eV 和 2.41 eV。与单一样品相比, $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  的禁带宽度更窄,这与其光吸收增强的特性相吻合。

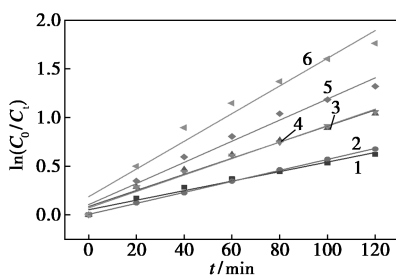
## 2.6 材料的光催化性能

研究评估了新合成的  $\text{BO}/\text{CN}-\text{Nd}$  光催化剂在处理 TCH 有机污染物时的光催化性能。在达到吸

附-脱附平衡的条件下,不同催化剂对 TCH 的降解效率及其反应过程中的一阶动力学拟合图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,相比于纯  $g-C_3N_4$ 、 $Bi_2O_3$  及 BO/CN 复合材料,BO/CN-Nd 复合材料展现出显著的光催化性能。纯  $g-C_3N_4$  和  $Bi_2O_3$  因光生电子与空穴的快速复合而光催化效率较低。然而,BO/CN 通过形成 z 型异质结提升了光催化活性,而 Nd 掺杂则进一步改善了其性能。在多种 Nd 掺杂材料中,BO/CN-Nd-1.5 在掺杂量为 1.5% 时展现出最高催化效率,光降解率提升至 86.5%,这得益于  $Nd_2O_3$  晶格中氧的快速扩散和晶格缺陷的促进作用<sup>[31]</sup>。通过动力学分析,证实 BO/CN-Nd 复合材料的光催化反应遵循一级动力学模型,且 BO/CN-Nd-1.5 具有较高的反应速率常数。说明了 Nd 掺杂在提升光催化性能方面的有效性。BO/CN-Nd-1.5 复合材料通过组分间的协同作用显著提高了光催化效率,为光催化技术在有机污染物处理领域的应用提供了新的可能性。



(a) 不同催化剂对 TCH 的降解效率



(b) 反应过程中的一阶动力学拟合图

1— $Bi_2O_3$ ; 2— $g-C_3N_4$ ; 3— $Bi_2O_3/g-C_3N_4$ ; 4— $Bi_2O_3/g-C_3N_4-Nd-2$ ;  
5— $Bi_2O_3/g-C_3N_4-Nd-8$ ; 6— $Bi_2O_3/g-C_3N_4-Nd-12$

图 6 不同催化剂对 TCH 的降解效率及其反应过程中的一阶动力学拟合图

### 2.7 重复利用性能

BO/CN-Nd-1.5 复合催化剂的可重复使用性如图 7、表 1 所示。从图 7、表 1 中可以看出,BO/CN-Nd-1.5 复合催化剂经过 3 次循环测试在光降解四环素的过程中表现出了优异的稳定性。按照标准的回收流程,催化剂经过离心分离及去离子水和

无水乙醇清洗后,再进行干燥处理,即可进行下一次使用。尽管连续使用中光降解效率略有下降,但 BO/CN-Nd-1.5 复合催化剂依然能够保持较高的活性,证明了其良好的可重复使用性。

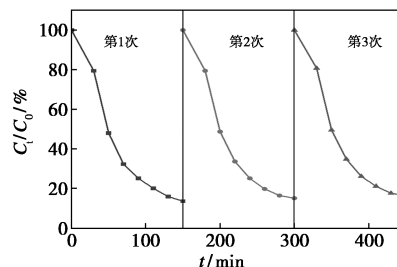


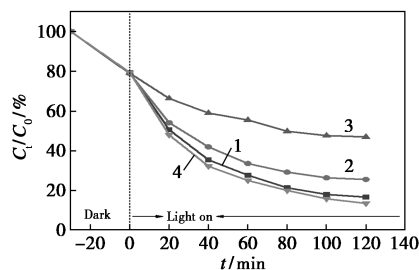
图 7 BO/CN-Nd-1.5 三次循环利用的降解率

表 1 BO/CN-Nd-1.5 三次循环利用的降解率

循环次数	1	2	3
去除率/%	86.5	84.0	81.6

### 2.8 光催化捕获实验分析

通过活性因子捕获实验研究光催化降解四环素 (TCH) 过程中不同活性物种的关键作用。利用 KI、IPA 和 BQ 分别抑制空穴 ( $h^+$ )、羟基自由基 ( $\cdot OH$ ) 和超氧自由基 ( $\cdot O_2^-$ ) 的活性,结果如图 8、表 2 所示。从图 8、表 2 中可以看出,加入 KI 后 TCH 降解效率略有降低,说明  $h^+$  在反应中作用较小,但 IPA 和 BQ 的加入却导致降解效率显著下降,尤其是 BQ 加入后降至 53.1%,说明了  $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  作为光催化过程主要活性物种的重要性。因此,在 BO/CN-Nd 复合催化剂降解 TCH 的光催化过程中, $\cdot OH$  和 ( $\cdot O_2^-$ ) 是主要的活性物种,其对 TCH 的降解起到关键的作用。



1—KI; 2—IPA; 3—BQ; 4—无捕获剂

图 8 不同淬灭剂下 BO/CN-Nd 对 TCH 溶液的降解

表 2 不同淬灭剂下 BO/CN-Nd 对 TCH 溶液的去除率

淬灭剂	无	KI	IPA	BQ
去除率/%	86.5	83.3	74.5	53.1

### 3 结论

通过半导体复合法和元素掺杂法成功合成了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 复合光催化剂,其在光催化性能测试中展现出卓越的性能。该材料形貌独特,由棒状结构转变为含有均匀分布的块状结构,有效增加了比表面积和活性位点,进而提升了光催化效率。Nd 元素的成功掺杂不仅减小了复合材料的禁带宽度,还显著增强了光生电子和空穴的分离效率。在 TCH 光降解实验中, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 的光反应速率显著优于纯 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 以及未掺杂 Nd 的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料。此外, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 还展现出良好的稳定性,经多次重复使用,其对 TCH 的降解率依然保持在较高水平,显示出巨大的实用潜力和广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] He Y, Sutton N B, Rijnaarts H H H, *et al.* Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalysis under simulated solar irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 132-141.
- [2] Quyen V T, Kim H J, Kim J T, *et al.* Synthesizing S-doped graphitic carbon nitride for improvement photodegradation of tetracycline under solar light [J]. *Solar Energy*, 2021, 214: 288-293.
- [3] Xu L, Zhang H, Xiong P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 753: 141975.
- [4] Roy N, Alex S A, Chandrasekaran N, *et al.* A comprehensive update on antibiotics as an emerging water pollutant and their removal using nano-structured photocatalysts [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 104796.
- [5] Hou X, Wang Z, Chen J, *et al.* Facile construction of silver-based solid solution heterophase for efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414(1/2): 128915.
- [6] Wu Y C, Chaing Y C, Huang C Y, *et al.* Morphology-controllable Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 98(1): 25-30.
- [7] Leontie L, Caraman M, Delibas M, *et al.* Optical properties of bismuth trioxide thin films [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(9): 1629-1637.
- [8] Yu H, Li J, Zhang Y, *et al.* Three-in-one oxygen vacancies; whole visible-spectrum absorption, efficient charge separation, and surface site activation for robust CO<sub>2</sub> photoreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(12): 3880-3884.
- [9] Yakout S M. New efficient sunlight photocatalysts based on Gd, Nb, V and Mn doped alpha-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(1): 103644.
- [10] Ji R, Ma C, Ma W, *et al.* Z-scheme MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions: enhanced photocatalytic degradation performance and mechanistic insight [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(30): 11876-11886.
- [11] Ke J, Liu J, Sun H, *et al.* Facile assembly of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> np heterojunction with layered n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and p-MoS<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic water oxidation and pollutant degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 47-55.
- [12] Che H, Liu C, Hu W, *et al.* NGQD active sites as effective collectors of charge carriers for improving the photocatalytic performance of Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(2): 622-631.
- [13] You S, Hu Y, Liu X, *et al.* Synergetic removal of Pb(II) and dibutyl phthalate mixed pollutants on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 288-298.
- [14] Liu H, Luo M, Hu J, *et al.* β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Er<sup>3+</sup> doped β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystalline nanosheets with exposed reactive {001} facets and enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140: 141-150.
- [15] Majdoub M, Anfar Z, Amedlous A. Emerging Chemical Functionalization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Covalent/Noncovalent Modifications and Applications [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12390-12469.
- [16] Ali W, Zhang X, Zhang X, *et al.* Improved visible-light activities of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets by co-modifying nano-sized SnO<sub>2</sub> and Ag for CO<sub>2</sub> reduction and 2,4-dichlorophenol degradation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 122: 110676.1-110676.7.
- [17] Alnaggar G, Hezam A, Drmish Q A, *et al.* Sunlight-driven activation of peroxy monosulfate by microwave synthesized ternary MoO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures for boosting tetracycline hydrochloride degradation [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129807.
- [18] Hong Y, Li C, Yin B, *et al.* Promoting visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline by an efficient and stable beta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> core/shell nanocomposite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 137-146.
- [19] Velusamy P, Sathiyam M, Liu Y, *et al.* Investigating the effect of Nd<sup>3+</sup> dopant and the formation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI heterostructure on the microstructural, optical and photoelectrocatalytic properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 561: 150082.
- [20] Ge L, Han C. Synthesis of MWNTs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117: 268-274.
- [21] Cui Y, Zhang X, Guo R, *et al.* Construction of BO/CN composite photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic performance and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 203: 301-309.
- [22] Jiang H Y, Liu G, Wang T, *et al.* In situ construction of α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites and their highly efficient photocatalytic performances [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113): 92963-92969.
- [23] Xu J, Zhang L, Shi R, *et al.* Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(46): 14766-14772.
- [24] Guo F, Li M, Ren H, *et al.* Facile bottom-up preparation of Cl-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115770.

流密度为 1 A/g 时的比容量为 1 712.3 F/g。而经过等离子体处理 300 s 后的电极,在相同电流密度下,比容量提升至 2 124.5 F/g,增长率高达 24%。此外,处理过后的电极在 20 A/g 下经过 2 000 次循环后,电容保持率为 77.6%。进一步揭示电化学性能提升的原因:一方面,等离子体处理改变了氢氧化镍的表面结构,使得片层变得更薄,有利于电极材料与电解质充分接触,增强了材料的离子扩散速率;另一方面,生成了少量的氧化镍,改善了电极材料的电化学性能。综上所述,通过氧气大气压射流等离子体对 Ni-NF 电极进行改性处理,成功地提升了其电化学性能,为制备高效超级电容器电极材料提供了新的思路与方法。

### 参考文献

- [1] Ghosh S, Yadav S, Devi A, *et al.* Techno-economic understanding of Indian energy-storage market: A perspective on green materials-based supercapacitor technologies [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2022, 161: 112412.
- [2] Theerthagiri J, Karuppasamy K, Lee S J, *et al.* Fundamentals and comprehensive insights on pulsed laser synthesis of advanced materials for diverse photo- and electrocatalytic applications [J]. *Light Sci Appl*, 2022, 11(1): 250–297.
- [3] Lee S J, Theerthagiri J, Nithyadharseni P, *et al.* Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143: 110849.
- [4] Wang Y, Song Y, Xia Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(21): 5925–5950.
- [5] Zou C, Zhao Q, Zhang G, *et al.* Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era [J]. *Natural Gas Industry B*, 2016, 3(1): 1–11.
- [6] Naik Shreyanka S, Theerthagiri J, Lee S J, *et al.* Multiscale design of 3D metal-organic frameworks (M-BTC, M: Cu, Co, Ni) via PLAL enabling bifunctional electrocatalysts for robust overall water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137045.
- [7] Xu B, Zhang H B, Mei H, *et al.* Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 420: 213438.
- [8] 聂志国, 王野, 王欢. 超级电容器关键材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 33–36, 41.
- [9] 王惠颖, 安立宝. 基于碳纳米管的超级电容器电极材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 30–35.
- [10] Chen R W, Yang Y, Huang Q B, *et al.* A multifunctional interface design on cellulose substrate enables high performance flexible all-solid-state supercapacitors [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 208–215.
- [11] Zhu R M, Duan H Y, Zhao Z M, *et al.* Recent progress of dimensionally designed electrode nanomaterials in aqueous electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(15): 9535–9572.
- [12] 吕祥, 谢刚, 和晓才, 等. 球形氢氧化镍的制备及其电化学性能研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(7): 87–90, 92.
- [13] Goncalves J M, Martins P R, Araki K, *et al.* Recent progress in water splitting and hybrid supercapacitors based on nickel-vanadium layered double hydroxides [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 496–515.
- [14] Obodo R M, Shinde N M, Chime U K, *et al.* Recent advances in metal oxide/hydroxide on three-dimensional nickel foam substrate for high performance pseudocapacitive electrodes [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 242–249.
- [15] Li J, Ma C, Zhu S, *et al.* A review of recent advances of dielectric barrier discharge plasma in catalysis [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(10): 1428.
- [16] Liu J, Li Y, Chen Y, *et al.* A review of low-temperature plasma-assisted machining: from mechanism to application [J]. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2023, 18(1): 18.
- [17] 李文浩, 田朝, 冯绅绅, 等. 大气压等离子体射流装置及应用研究进展 [J]. *真空科学与技术学报*, 2018, 38(8): 695–707.
- [18] Xi Y, Wei G, Li J, *et al.* Facile synthesis of MnO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> 3D ridge-like porous electrode materials by seed-induce method for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 233: 26–35.
- [19] Yan T, Li Z, Li R, *et al.* Nickel-cobalt double hydroxides microspheres with hollow interior and hedgehog-like exterior structures for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(44): 23587–23592.
- [20] Tang Z, Tang C H, Gong H. A High energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)<sub>2</sub>/carbon nanotube electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1272–1278. ■
- [21] 2018, 436: 162–171.
- [22] Zhang J, Hu Y, Jiang X, *et al.* Design of a direct Z-scheme photocatalyst: preparation and characterization of BO/CN with high visible light activity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 713–722.
- [23] Shao B, Liu Z, Zeng G, *et al.* Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> direct dual semiconductor photocatalytic system with enhanced antibiotics degradation under visible light [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16424–16436.
- [24] Zinatloo-Ajabshir S, Mortazavi-Derazkola S, Salavati-Niasari M. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites: A simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 171–182. ■
- [25] Petit C, Seredych M, Bandoz T J. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(48): 9176–9185.
- [26] Chang F, Zhang J, Xie Y, *et al.* Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 574–581.
- [27] Li X, Li W, Liu X, *et al.* Novel Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> co-doped bismuth tungstate for excellent photocatalytic performance: Construction and synergistic effect of oxygen vacancies and in-built Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>2+</sup> redox center [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161757.
- [28] Zhang L, Wang G, Xiong Z, *et al.* Fabrication of flower-like direct Z-scheme  $\beta$ -BO/CN photocatalyst with enhanced visible light photoactivity for Rhodamine B degradation [J]. *Applied Surface Science*,

(上接第 165 页)