



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202304016

中图分类号 X703

文献标识码 A

赵美花, 陈春连, 蒋芃, 等. Z 型  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料光催化降解土霉素[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2921-2927. [ZHAO Meihua, CHEN Chunlian, JIANG Peng, et al. Photocatalytic degradation of oxytetracycline by Z-scheme  $g-C_3N_4/WO_3$  composite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2921-2927.]

## Z 型 $g-C_3N_4/WO_3$ 复合材料光催化降解土霉素

赵美花<sup>✉</sup>, 陈春连, 蒋芃, 荣宏伟, 廖为铨

广州大学土木工程学院, 广州 510006

**摘要** 采用原位水热法, 将  $WO_3$  纳米棒负载在层状的  $g-C_3N_4$  上制备具有高吸附性和光催化活性的 Z 型  $g-C_3N_4/WO_3$  复合光催化剂。通过 XRD、XPS 和 SEM 对复合材料的形貌和结构进行了表征, 并测试其光致发光光谱、光电流和紫外可见漫反射光谱; 考察了在可见光下  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料对土霉素的降解效果及复合材料的可重复利用性能, 并结合自由基淬灭实验初步推测了  $g-C_3N_4/WO_3$  的光催化机理。结果表明,  $WO_3$  纳米棒负载到  $g-C_3N_4$  纳米片上并形成异质结;  $g-C_3N_4/WO_3$  异质结增强了可见光响应且降低了光生载流子复合率; 添加 0.6 g  $g-C_3N_4$  的  $g-C_3N_4/WO_3$  复合光催化剂具有最佳的光催化活性, 在可见光照射下 120 min 对土霉素的降解率达到 86%, 优于单组分的  $g-C_3N_4$  和  $WO_3$ , 且稳定性较好; 在  $g-C_3N_4/WO_3$  降解土霉素过程中, 空穴 ( $h^+$ ) 为主要活性物质。

**关键词**  $g-C_3N_4/WO_3$ ; 可见光; 光催化降解; Z 型异质结; 土霉素

抗生素是一种具有抗菌活性的药物<sup>[1]</sup>, 可以用于预防和治疗微生物引起的多种疾病<sup>[2]</sup>。近年来, 滥用抗生素带来的生态环境问题已经成为全球性热点关注问题。水环境中残留抗生素的污染分布范围广, 具有毒性大、浓度低、难降解、易生物富集等特性<sup>[3]</sup>。目前降解抗生素的常用方法有物理吸附<sup>[4]</sup>、化学氧化<sup>[5]</sup>和生物降解<sup>[6]</sup>等。其中光催化氧化技术由于有效性、低成本、高稳定性和环境友好性被广泛用于降解抗生素废水<sup>[7]</sup>。

三氧化钨 ( $WO_3$ ) 是 n 型纳米结构半导体, 其禁带宽度约为 2.6~2.8 eV, 制备成本低、绿色环保、具有优异化学稳定性和良好的光催化性能<sup>[8-11]</sup>, 因此, 被认为是一种有潜力代替  $TiO_2$  的光催化材料。但由于光生电子和空穴复合率高, 其在光催化领域的应用受到了限制, 有研究指出构建 Z 型异质结结构有助于提高  $WO_3$  的光催化活性<sup>[12-15]</sup>。

近年来, 高分子石墨氮化碳 ( $g-C_3N_4$ ) 被报道为一种新型的无金属光催化剂, 其具有 2.7 eV 的可见光响应窄带隙<sup>[16]</sup>。 $g-C_3N_4$  制备简单、具有优异的吸附性能和稳定的化学性质, 常被用作载体材料。苏跃涵等<sup>[17]</sup> 制备出二维超薄  $g-C_3N_4$ , 提高了光催化过程对于恩诺沙星的降解。YU 等<sup>[18]</sup> 使用微波加热法制备出金字塔状  $g-C_3N_4$  阵列, 其具有较大的比表面积, 光生载流子分离效率高, 表现出优异的光催化活性, 对罗丹明 B 的脱色率高达 99.5%。有研究表明,  $g-C_3N_4/WO_3$  异质结材料具有良好的光催化性能<sup>[19-20]</sup>, 采用球磨法合成的  $g-C_3N_4/WO_3$  具有较高的比表面积, 导致光生载流子在可见光下分离和迁移增强, 且对罗丹明 B 的光催化活性明显增强。然而目前将  $g-C_3N_4$  与  $WO_3$  进行复合并用于降解四环素类抗生素的研究较少, 对于  $g-C_3N_4/WO_3$  光催化降解抗生素机理的研究较欠缺。

本研究通过原位水热法制备出  $g-C_3N_4/WO_3$  复合光催化材料。分析了不同  $g-C_3N_4$  含量的  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料的形貌结构和光电性能, 并评价了其对于土霉素溶液的光催化降解性能和稳定性。最后通过自由基淬灭实验探寻  $g-C_3N_4/WO_3$  光催化降解机理。本研究制备的具有高效光生载流子分离、优异氧化还原能力和高吸附能力的 Z 型异质结光催化剂, 对抗生素的去除具有一定的应用价值, 可为光催化氧化技术处理抗生素废水提供参考。

收稿日期: 2023-04-04; 录用日期: 2023-08-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52170128、52170071、51609042); 广东省自然科学基金资助项目 (2022A1515011909)

第一作者: 赵美花 (1984—), 女, 博士, 副教授, [zmhua@gzhu.edu.cn](mailto:zmhua@gzhu.edu.cn); ✉通信作者

## 1 材料与方法

### 1.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的制备

首先采用热缩聚法合成层状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。将装有尿素的氧化铝坩埚放入马弗炉中 550 °C 下煅烧 4 h，自然冷却至室温后收集黄色固体，用蒸馏水和乙醇洗涤 3 次后在 60 °C 下烘干研磨备用。

以二水钨酸钠化合物作为前驱体通过水热反应制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料。先称取 3.30 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和一定量的 NaCl 结构导向剂溶解于 40 mL 去离子水中，均匀搅拌 20 min 至原料完全溶解，再加入不同质量 (0.3、0.6、1.0、3.0 g) 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，搅拌均匀。随后，向溶液中缓慢滴入 3 mmol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液同时不断搅拌以调节体系 pH 至 2.0，形成有黄色沉淀的悬浮液。持续搅拌 1 h 后转移到容量为 100 mL 的不锈钢高压反应釜中密封并在 160 °C 的烘箱中加热 24 h。自然冷却至室温后将固体产物进行离心，用蒸馏水和乙醇洗涤 3 次，最后在 60 °C 下烘干 (根据 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 不同的添加量，分别将样品命名为 WG-0.3、WG-0.6、WG-1.0、WG-3.0，其中 W 代表 WO<sub>3</sub>，G 代表 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，数字代表复合材料中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的添加量分别为 0.3、0.6、1.0、3.0 g)。

### 1.2 WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料性能测试

采用 PANalytical 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪 XRD 对复合材料进行晶体结构分析；使用 ESCLAB250 型 X 射线光电子能谱仪 XPS 分析复合材料的表面化学组成，不同元素的 XPS 谱图以 C1s 结合能 284.8 eV 为基准进行校正；采用 JEOL 公司的 JSM-7001F 型发射扫描电子显微镜 SEM，获取复合材料的微观形貌特征和尺寸。

采用日立公司 F-4500 型荧光分光光度计测得复合材料的光致发光谱图，观察光催化剂被光激发后电子空穴对的复合状态。复合材料的光电化学性能通过电化学工作站在三电极系统中进行测试，包括瞬态光电流和电化学阻抗谱 EIS，用于评估载流子的分离和迁移效率。其中，复合材料作为工作电极，Pt 电极作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，电解质溶液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸钠溶液。工作电极通过如下方法制备：称取 10 mg 粉末样品分散在 1 mL 超纯水溶液中，再加入 50 μL Nafion 乙醇溶液，超声 30 min 形成悬浮液，然后在 ITO 玻璃上滴加 150 μL 悬浮液，室温下晾干进行光电测试。光电测试所用的光源为北京泊菲莱公司生产的 300 W 氙灯 (型号 PLS-SXE300C)。在 EIS 测试时，电场变化频率范围 0.1 Hz~100 kHz，电解质溶液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸钠溶液。采用安捷伦公司 CARY300/PE lambda 750S 型光谱仪测得复合材料的紫外-可见漫反射光谱 UV-Vi 并确定光响应范围及吸收强度。

### 1.3 WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料光催化降解 OTC 实验

实验采用 420 nm 滤波片滤除小波长光，300 W 氙灯作为光源。每组实验加入 50 mg 复合材料至含有 100 mL 20 mg·L<sup>-1</sup> OTC 溶液的反应器中。先将混合溶液在黑暗条件下搅拌 40 min，使 OTC 在样品上达到吸附平衡。然后开始光照，每隔 20 min 取样 5 mL，经高速离心除去沉淀，取上清液用于测定 HitachiU-3500 紫外-可见分光光度计在 360 nm 处的吸光度值，测定 OTC 浓度。

实际工程应用中，光催化剂的稳定性至关重要，通过将反应后的复合材料对 20 mg·L<sup>-1</sup> OTC 溶液进行光催化降解的重复实验测试其稳定性。每完成 1 组循环实验后，将复合材料离心、洗涤、过滤和干燥后用于下 1 组实验。循环实验次数为 3 次。

### 1.4 光催化降解机理实验

在光催化降解 OTC 的过程添加草酸钠 (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10 mmol·L<sup>-1</sup>)、异丙醇 (IPA, 10 mmol·L<sup>-1</sup>) 和超氧化物淬灭剂 (TEMPOL, 10 mmol·L<sup>-1</sup>)，分别作为空穴 (h<sup>+</sup>)、羟基自由基 (·OH) 和超氧自由基 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 的淬灭剂。将 3 种淬灭剂分别加入到含有 50 mg WG-0.6 的 100 mL 的 OTC 溶液中，在黑暗条件下持续搅拌 40 min，使 OTC 在样品上达到吸附平衡。开始光照后，每隔 20 min 取样 5 mL 经高速离心除去沉淀，取上清液使用 HitachiU-3500 紫外-可见分光光度计测定在 360 nm 处的吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构分析

XRD 被用于表征复合材料的晶体结构，如图 1(a) 所示，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 存在由层面结构堆积而形成的位于 27.41 的 (002) 晶面，而块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有的来自芳香体系的特征晶面间堆积的 (100) 晶面非常微弱，表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 已成功分层剥离。对于具有不同 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 量的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料，观察到所有复合材料的 WO<sub>3</sub> 的特

征衍射峰,与标准粉末衍射卡(JCPDS)no.35-1001相一致,均为六方相 $\text{WO}_3$ <sup>[21]</sup>。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(002)衍射峰位置与 $\text{WO}_3(101)(200)$ 晶面的衍射峰位置接近,因此,不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的主要特征衍射峰与原始 $\text{WO}_3$ 的特征衍射峰相近。随着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 质量含量的增加, $\text{WO}_3$ 的相对衍射峰强度逐渐减弱。此外,当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的投加量达到3.0 g时, $\text{WO}_3$ 的衍射图样没有被检测到,表明 $\text{WO}_3$ 已经被 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 完全覆盖,同时 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(001)晶面的衍射峰也消失。以上结果表明层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{WO}_3$ 纳米粒子成功地复合。

为深入了解 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{WO}_3$ 和WG-0.6复合材料表面元素的化学状态,进行XPS测试。XPS全谱图显示WG-0.6复合材料中存在氧、钨、氮和碳元素。O1s、W4f、N1s和C1s的高分辨率光谱如图1(b)所示。对于图1(c)中的O1s,该峰可分解成530.8 eV和532.6 eV的2个峰,分别对应于W-O-W和W-O-H的氧

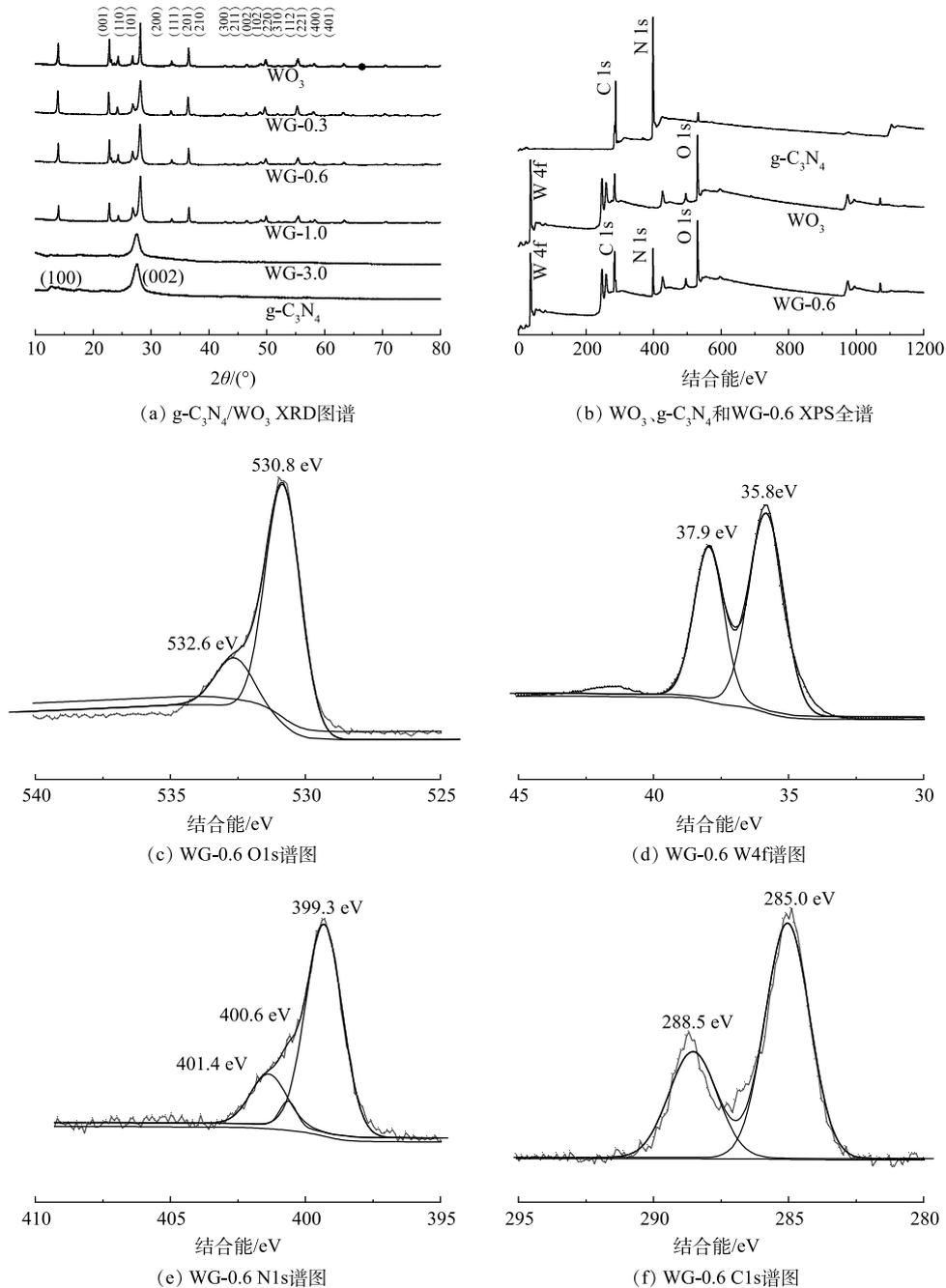


图1  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的XRD和XPS图谱

Fig. 1 XRD pattern and XPS spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  composite

结合物种。如图 1(d) 所示, 在 W4f 图谱中结合能分别位于 35.8 eV 和 37.9 eV 的  $W4f_{7/2}$  和  $W4f_{5/2}$  峰, 表明 WG-0.6 中的 W 为  $W^{6+}$  的特征。在 N1s 光谱中, 在 401.4、400.6 和 399.3 eV 处可识别出 3 个峰, 分别对应 C-N-H, N-(C)<sub>3</sub> 和 sp<sup>2</sup> 杂化氮 (C=N-C), 从而证实 sp<sup>2</sup> 键石墨氮化碳的存在, 如图 1(e) 所示。如图 1(f) 所示, C1s 的高分辨率光谱可分为 2 个峰值, 分别为 285.0 eV 对应 sp<sup>2</sup>C-C 键和 288.5 eV 对应含氮芳环中 sp<sup>2</sup> 键的碳 (N-C=N)<sup>[22]</sup>。

使用扫描电镜 SEM 对光催化剂的结构及形貌分析。由图 2(a) 可见,  $WO_3$  为大量纳米棒团聚形成的均匀三维花状微球, 其单体为长约 500~800 nm, 直径约为 30 nm 的纳米棒。由图 2(b) 可见,  $g-C_3N_4$  则是通过  $g-C_3N_4$  纳米片的聚集而构建的, 结构纹理清晰, 表现出典型的带褶皱层状结构。由图 2(c) 可见, 较小的  $WO_3$  纳米棒修饰在大颗粒层状  $g-C_3N_4$  上, 分散性及形貌特征与花状微球形的  $WO_3$  明显不同。可以观察到, 其表面没有表现出明显的  $g-C_3N_4$  层状结构, 这意味着  $g-C_3N_4$  纳米片被  $WO_3$  纳米棒均匀覆盖。纳米棒覆盖在纳米片上的堆积结构增加了材料比表面积, 从而可提高其对 OTC 的吸附能力, 促进光催化剂与污染物的接触, 有利于提高对 OTC 的降解率。

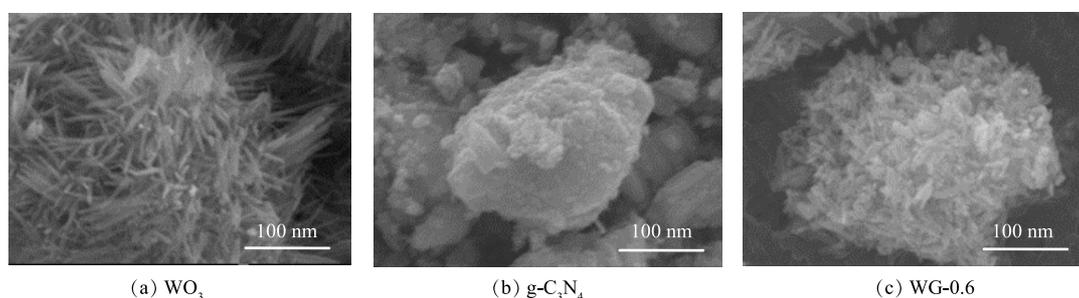


图 2  $WO_3$ 、 $g-C_3N_4$  和 WG-0.6 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of  $WO_3$ 、 $g-C_3N_4$  and WG-0.6

## 2.2 光电化学性能研究

测试  $WO_3$ 、 $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料的光致发光光谱图, 结果如图 3(a) 所示, 以确定光生载流子分离的效率。 $g-C_3N_4$  的光致发光光谱在 450 nm 附近有一强发射峰, 这可能与  $g-C_3N_4$  的光生电子和空穴的复合有关。 $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料的光致发光强度明显低于  $g-C_3N_4$ ,  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料中光生电子和空穴的复合受到极大的抑制, 而 WG-0.6 的光致发光强度最低, 表明适当的  $g-C_3N_4/WO_3$  复合比例可形成更有效的光生载流子分离路径。

为了进一步研究  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料的异质结对光生电子和空穴分离效率的影响, 测试了  $g-C_3N_4$ 、 $WO_3$  和 WG-0.6 可见光照射下的瞬态光响应电流, 如图 3(b) 所示。在 4 个关灯周期过程中的光电流密度与照射时间关系曲线。当灯关闭时, 光电流密度接近于零, 当灯打开时, 光电流密度迅速增加并稳定在一定值。结果显示, WG-0.6 表现出较强的光电流密度, 表明其具有较高的光生载流子分离率, 有利于提高其对可见光的活性。

$g-C_3N_4$ 、 $WO_3$  和 WG-0.6 的电化学阻抗谱 (EIS) 也验证了光电流测试结果。电化学阻抗测试中 Nyquist 曲线中半圆的直径与电荷迁移电阻有关, Nyquist 曲线半圆直径越小说明电子迁移阻力越小<sup>[23]</sup>。图 3(c) 为  $g-C_3N_4$ 、 $WO_3$  和 WG-0.6 的电化学阻抗谱图。相比其他 2 种材料, WG-0.6 的圆弧半径更小, 表明电子转移阻力更低, 光生载流子的分离更迅速。

紫外-可见漫反射光谱显示,  $g-C_3N_4$ 、 $WO_3$  和  $g-C_3N_4/WO_3$  复合材料均在可见光区有典型的半导体吸收。如图 3(d) 所示, 在 450 nm 附近观察到  $WO_3$  的吸收边缘, 与其他学者研究一致<sup>[24]</sup>。 $g-C_3N_4$  在约 430 nm 处显示出吸收边缘。相比于  $g-C_3N_4$  与  $WO_3$ , WG-0.6 在可见光区域表现出较高的吸收强度, 且吸收边带有明显的红移。由此可见, 通过在  $WO_3$  上负载  $g-C_3N_4$  改变了原材料的能带结构, 从而可增强其对可见光的吸收响应。

根据 Tauc-Plot 曲线, 如图 3(e) 所示估算光催化剂的带隙, 得到  $g-C_3N_4$ 、 $WO_3$  和 WG-0.6 的带隙分别为 2.73、2.65 和 2.57 eV。综上所述,  $g-C_3N_4$  和  $WO_3$  构建的 Z 型异质结结构有利于促进光生载流子的分离。

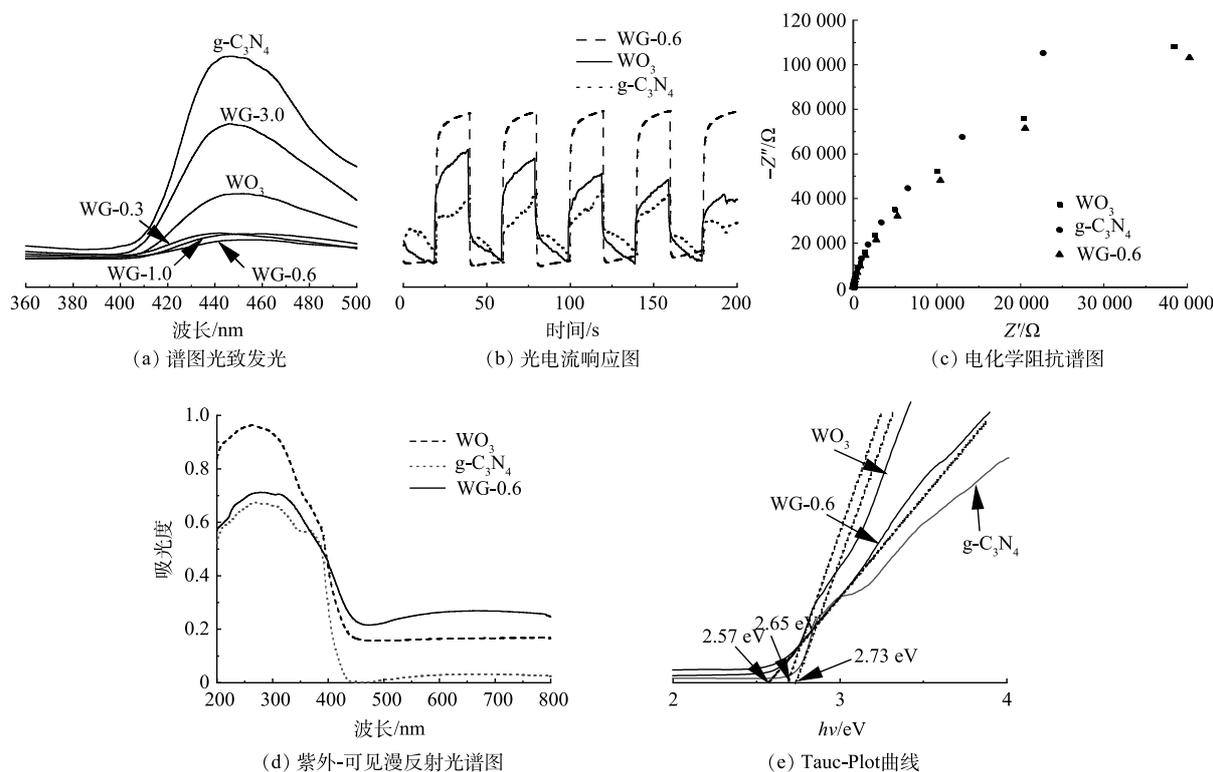


图 3 不同催化剂的光致发光谱图、光电流响应图、电化学阻抗谱图、紫外-可见漫反射光谱图和 Tauc-Plot 曲线

Fig. 3 Photoluminescence spectra, photocurrent responses, electrochemical impedance spectroscopy, UV-Vis spectra and Tauc-Plot of different catalysts

### 2.3 光催化降解土霉素效果

通过光催化降解土霉素实验来研究不同光催化材料的活性。如图 4(a) 所示, 暗反应阶段显示各光催化材料都具有较好的吸附能力。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的添加量为 0.6 g 时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的光催化活性最好。随着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量从 0 增加到 0.6 g, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的光催化活性增强。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量超过 0.6 g 时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的光催化活性下降。结果表明, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的含量对于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的活性有很大影响, 其中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的最佳添加量为 0.6 g。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的添加量高于 0.6 g 时, WO<sub>3</sub> 的量不足以在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 WO<sub>3</sub> 之间构建有效的异质结来分离和转移光生电子空穴对。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的含量过小时, WO<sub>3</sub> 的含量过高导致复合材

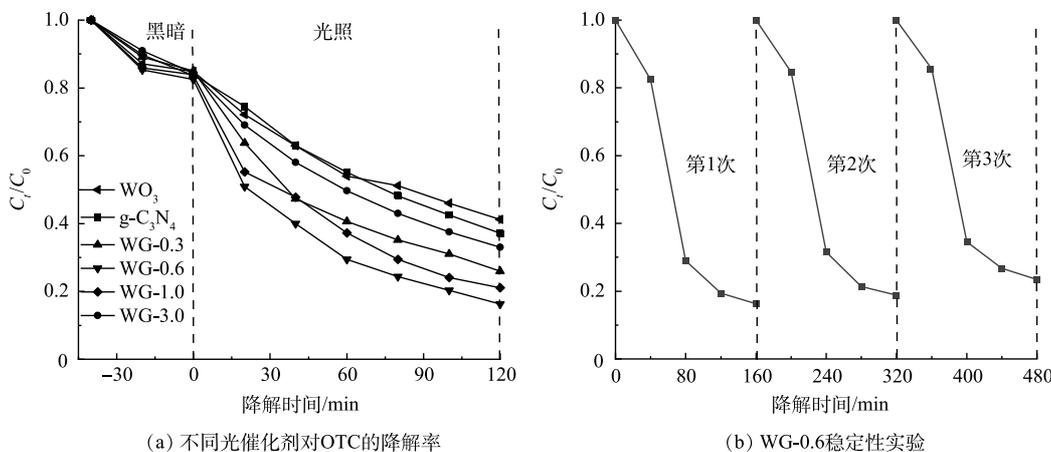


图 4 不同光催化剂对 OTC 的降解率和 WG-0.6 稳定性实验

Fig. 4 The degradation rate of OTC by different photocatalysts and photocatalyst stability experiment of WG-0.6

料的  $\text{WO}_3$  壳变厚, 外层的  $\text{WO}_3$  远离  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 电荷分离会更低效, 光生电子和空穴在移动过程中更容易复合, 会降低光催化降解率。

为评价  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合光催化剂的稳定性和重复使用性, 在相同条件下用 WG-0.6 光催化降解 OTC 3 次, 结果如图 4(b) 所示。OTC 经 3 次光催化降解循环后, WG-0.6 的光催化性能略有下降。3 次循环实验后, OTC 的光催化降解率在 120 min 内达到 77%, 表明  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料具有良好的光催化稳定性。活性减弱的主要原因是催化剂在循环过程中有所损失。

## 2.4 光催化降解机理

为研究 WG-0.6 光催化氧化过程中的主要活性物种, 进行自由基淬灭实验。如图 5(a) 所示, 光照 120 min 后, 空白对照组和加入  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{h}^+$  淬灭剂)、TEMPOL ( $\cdot\text{O}_2^-$  淬灭剂)、IPA ( $\cdot\text{OH}$  淬灭剂) 后对 OTC 的光降解率分别为 86%、30.2%、66.9%、74.7%, 说明  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  共同参与  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  光催化降解 OTC 反应。其中加入  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  光催化降解率下降高达 55.8%, 说明  $\text{h}^+$  在  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  光催化降解 OTC 中起主要作用。半导体的导带位置  $E_{\text{VB}}$  和价带位置  $E_{\text{CB}}$  可根据经验式 (1)~(2) 计算<sup>[25]</sup>。

$$E_{\text{VB}} = X - E_e + 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g \quad (2)$$

式中:  $X$ 、 $E_e$  和  $E_g$  分别表示半导体的绝对电负性、自由能和带隙能量。 $\text{WO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的  $X$  分别为 6.59 eV 和 4.67 eV。 $E_e$  大约为 4.5 eV,  $\text{WO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的  $E_g$  分别为 2.65 eV 和 2.73 eV。因此,  $\text{WO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的  $E_{\text{VB}}$  计算分别为 3.41 eV 和 1.53 eV,  $E_{\text{CB}}$  计算分别为 0.76 eV 和 -1.2 eV。如图 5(b) 所示, 在可见光照射下,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{WO}_3$  产生光生电子空穴对。因为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的  $E_{\text{CB}}$  比  $E^0(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)=0.046$  V 更低,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  导带上的电子可以将溶解的  $\text{O}_2$  还原成  $\cdot\text{O}_2^-$ 。因为  $\text{WO}_3$  的  $E_{\text{VB}}$  比  $E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.38$  V 更高,  $\text{WO}_3$  价带上的空穴可以与水反应生成  $\cdot\text{OH}$ 。 $\text{WO}_3$  导带上的电子开始迁移并与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的价带上的空穴复合。最后, OTC 在  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  的共同作用下被降解。

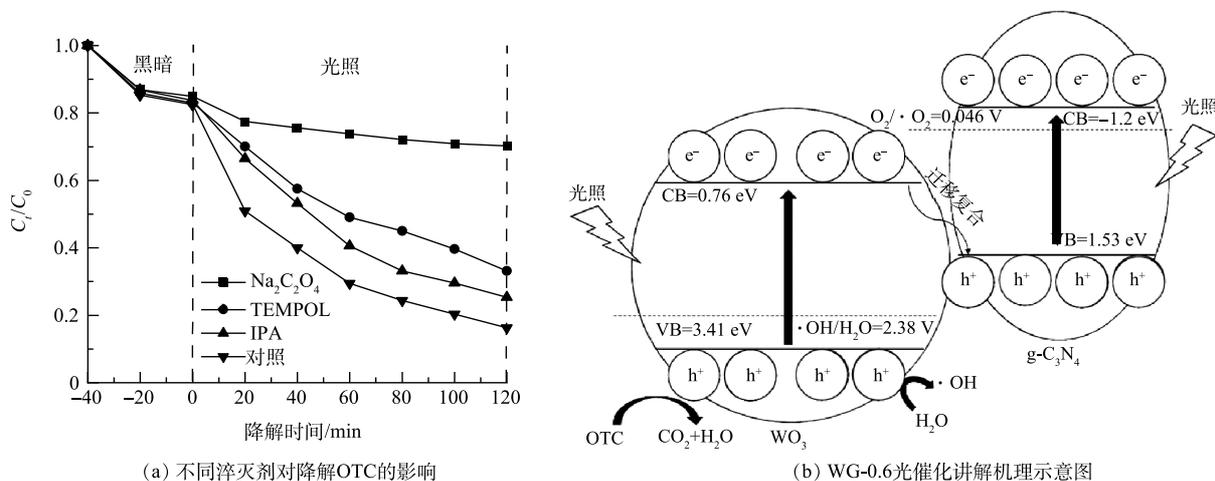


图5 不同淬灭剂对降解OTC的影响和WG-0.6光催化降解机理示意图

Fig. 5 Influence of OTC degradation by different radical scavengers and photocatalytic mechanism of WG-0.6

## 3 结论

1) 通过原位一步水热法成功合成了  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  异质结材料。 $\text{WO}_3$  纳米棒均匀地负载在层状的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  上, 形成  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  异质结结构, 光生电子和空穴复合率降低, 光吸收范围和吸收强度增强。

2) WG-0.6 在可见光照射 120 min 后 OTC 降解率高达 86%, 并且在循环使用 3 次后仍具有较好催化活性, 表现出较高的稳定性。

3)  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  共同参与  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  光催化降解 OTC 反应, 其中  $\text{h}^+$  起主要作用。

## 参考文献

- [1] 刘宏, 庞族族, 石林, 等. 光催化降解喹诺酮类抗生药的研究进展[EB/OL]. [2022-12-20]. 工业水处理, 1-4. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1087.TQ.20220927.1504.001.html>.
- [2] 杜玉海, 王晓云, 范增博, 等. rGO/MoS<sub>2</sub>-CN的制备及可见光催化降解磺胺类抗生药的性能研究[J]. 环境化学, 2022, 41(9): 3012-3021.
- [3] 廖洋, 鲁金凤, 曹铁群, 等. 光催化降解对抗生素藻类毒性效应影响研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 111-120.
- [4] 阳春, 王瀚, 王琦, 等. 氨基改性磁性介孔硅对磺胺类抗生药的吸附研究[J]. 中国给水排水, 2022, 38(23): 123-128.
- [5] 刘路明, 高志敏, 邓兆雄, 等. 过硫酸盐的活化及其在氧化降解水中抗生药的机理和应用[J]. 环境化学, 2022, 41(5): 1702-1717.
- [6] 段彤, 曾小芸, 谈树成. MBR处理猪场废水过程中抗生药抗性基因的去留[J]. 环境工程, 2022, 40(4): 8-13.
- [7] 张帆, 刘晓娜, 李博, 等. 模拟日光下铈酸盐/钛酸纳米片催化降解水中环丙沙星[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3232-3242.
- [8] 杨天翔, 王银号, 张伟伟, 等. 氧化钙纳米棒团簇的制备及电催化性能[J]. 无机化学学报, 2023, 39(2): 221-233.
- [9] 吴亮, CuWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>的制备及其对含油污泥的光催化氧化处理[J]. 化工环保, 2023, 43(1): 107-112.
- [10] 李厚芬, 薛帅, 曹雅洁, 等. 单晶纳米片状WO<sub>3</sub>的制备及其光催化性能[J]. 中国环境科学, 2021, 41(4): 1615-1623.
- [11] 陈宝宁, 丁春华, 方岩雄, 等. Ag<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶的制备及光催化性能研究[J]. 工业水处理, 2022, 43(2): 136-141.
- [12] LIU X, JIN A, JIA Y, et al. Synergy of adsorption and visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by a bifunctional Z-scheme heterojunction of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 359-371.
- [13] LING Y, DAI Y. Direct Z-scheme hierarchical WO<sub>3</sub>/BiOBr with enhanced photocatalytic degradation performance under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145201.
- [14] LI P, GUO J, JI X, et al. Construction of direct Z-scheme photocatalyst by the interfacial interaction of WO<sub>3</sub> and SiC to enhance the redox activity of electrons and holes[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 130866.
- [15] ASLAM I, CAO C, TANVEER M, et al. A novel Z-scheme WO<sub>3</sub>/CdWO<sub>4</sub> photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(8): 6019-6026.
- [16] GHOSH U, PAL A. Graphitic carbon nitride based Z scheme photocatalysts: Design considerations, synthesis, characterization and applications[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 79: 383-408.
- [17] 苏跃涵, 王盈霏, 张钱新, 等. 二维超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备及其光催化性能研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(10): 3748-3757.
- [18] YU Y, WANG C, LUO L, et al. An environment-friendly route to synthesize pyramid-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> arrays for efficient degradation of rhodamine B under visible-light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1869-1877.
- [19] ZHAO Q, LIU S, CHEN S, et al. Facile ball-milling synthesis of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 805: 139908.
- [20] DU J, WANG Z, LI Y, et al. Establishing WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite for "memory" photocatalytic activity and enhancement in photocatalytic degradation[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(5): 1167-1173.
- [21] ZHENG F, ZHANG M, GUO M. Controllable preparation of WO<sub>3</sub> nanorod arrays by hydrothermal method[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 534: 45-53.
- [22] HAN X, XU D, AN L, et al. WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> two-dimensional composites for visible-light driven photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 4845-4855.
- [23] GRIGIONI I, CORTI A, DOZZI M V, et al. Photoactivity and stability of WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> photoanodes: Effects of the contact electrolyte and of Ni/Fe oxyhydroxide protection[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13969-13978.
- [24] SUN M, ZHOU Y, YU T, et al. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>-carbon microsphere composites for photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(18): 10261-10276.
- [25] 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 等. pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr/Ag复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲(口恶)唑[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2896-2907.

(责任编辑: 曲娜)

## Photocatalytic degradation of oxytetracycline by Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite

ZHAO Meihua\*, CHEN Chunlian, JIANG Peng, RONG Hongwei, LIAO Weiquan

School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

\*Corresponding author, E-mail: zmhwa@gzhu.edu.cn

**Abstract** The Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite photocatalyst with high adsorption and photocatalytic activities was prepared by in-situ hydrothermal method by loading WO<sub>3</sub> nanorods onto layered g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The structure and morphology were characterized by XRD, XPS and SEM. Photoluminescence spectroscopy, photocurrents and UV-Vis diffuse reflection spectroscopy were also tested. The degradation effect of oxytetracycline (OTC) by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composites under visible light and their reusability were investigated, and the photocatalytic mechanism of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> was preliminarily speculated with free radical quenching experiments. The results showed that heterojunctions were formed after WO<sub>3</sub> nanorods loading on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction enhanced the visible light response and reduced the photogenerated carrier complexation rate. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite photocatalyst with 0.6 g g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> had the best photocatalytic activity, and the degradation rate of OTC reached 86% after 120 min visible light irradiation, which was superior to that of the single-component g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or WO<sub>3</sub>, and the stability was better. In OTC degradation by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>, the holes (h<sup>+</sup>) were the main active substances.

**Keywords** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>; visible light; photocatalytic degradation; Z-scheme heterojunction; OTC