



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂降解盐酸四环素
作者: 李丹芹, 郭沈佳, 王沛杰, 张武
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240058
收稿日期: 2024-03-20
网络首发日期: 2024-09-30
引用格式: 李丹芹, 郭沈佳, 王沛杰, 张武. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂降解盐酸四环素[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20240058>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240058

g-C₃N₄/Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ 复合光催化剂降解 盐酸四环素

李丹芹, 郭沈佳, 王沛杰, 张 武
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 为了改善单一石墨相氮化碳(g-C₃N₄)电子空穴复合率高\光催化性能较差的缺点, 使用 Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ 改性 g-C₃N₄, 通过超声辅助-高温煅烧制备复合材料。使用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜以及透射电子显微镜对复合材料的结构和微观形貌进行探究, 证明复合材料被成功制备; 使用电化学阻抗谱对复合材料的光电化学性质进行探究; 以盐酸四环素为去除对象, 研究复合材料的光催化性能。实验结果表明: 在可见光照射下, g-C₃N₄/Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ 比 g-C₃N₄ 和 Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ 有更高的光催化活性, 光催化降解率达到 86.1%; 经过 5 次循环实验后, 材料光催化性能没有明显衰减, 复合材料稳定性良好。

关键词: 石墨相氮化碳(g-C₃N₄); Bi₂₀TiO₃₂; Bi₂O₂CO₃; 光催化; 盐酸四环素

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510 (2024)00-0000-00

Degradation of Tetracycline Hydrochloride by g-C₃N₄/Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ Composite Photocatalysts

LI Danqin, GUO Shenjia, WANG Peijie, ZHANG Wu

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: To improve the shortcomings of single graphitic carbon nitride(g-C₃N₄) with high electron-hole complexation and poor photocatalytic performance, in this paper, Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ was used to modify g-C₃N₄, and the composites were prepared by ultrasound assisted-high temperature calcination. The structure and microscopic morphology of the composites were investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy to demonstrate the successful preparation of the composites, and the photoelectrochemical properties of the composites were investigated by electrochemical impedance spectroscopy. Then, the photocatalytic performance of the composites was investigated using tetracycline hydrochloride as the removal object. The experimental results indicate that g-C₃N₄/Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ exhibited superior photocatalytic activity compared to g-C₃N₄ and Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ under visible light irradiation, achieving a photocatalytic degradation rate of 86.1%. Furthermore, the photocatalytic performance of the material remained stable after five cycles of experiments, demonstrating the stability of the composites.

Key words: graphitic carbon nitride(g-C₃N₄); Bi₂₀TiO₃₂; Bi₂O₂CO₃; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

大量抗生素被用来治疗人类以及动物的细菌感
染, 其中盐酸四环素(TC)是使用最广泛的抗生素之

一, 它经常会以粪便和尿液的形式进入水环境中。
TC 性能稳定, 通过自然降解, 只能使其部分减少。

收稿日期: 2024-03-20; 修回日期: 2024-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503148)

作者简介: 李丹芹(1997—), 女, 山西人, 硕士研究生; 通信作者: 张武, 副教授, zhangwu@tust.edu.cn

因此,快速有效地处理水环境中的 TC 显得至关重要。目前常用处理手段主要有物理吸附、生物处理和高级氧化处理。物理吸附、过滤只是将 TC 从水环境中分离出来,并不能从根本上去除 TC。生物处理需要大量时间,并且微生物对生存环境要求严格。高级氧化处理因其反应条件温和、易于操作,近年来被广泛关注。光催化技术具有成本效益高、毒性低、活性高和使用方法简单的优点,成为主要的高级氧化技术之一。光催化技术主要通过光催化剂将太阳能转化为化学能,产生活性自由基,降解污染物^[1-2]。

常用的光催化剂有石墨相氮化碳(g-C₃N₄)、TiO₂、Fe₂O₃、Bi₂O₃等;其中 g-C₃N₄ 因具有制备简单、稳定性好、结构易调控等优点而被广泛关注^[3]。单一 g-C₃N₄ 的光催化效果不太理想,存在许多局限性,比如可见光吸收范围窄、电子-空穴对复合率高等^[4]。研究人员使用多种方法对其进行改性,其中选用合适的半导体复合材料可以改善光催化性能。

与此同时,铋基光催化材料因具有合适的能带结构、化学性质稳定、毒性低、储量大等优点,在光催化领域受到广泛关注。铋基光催化剂主要有 Bi₂O₃、卤氧化铋、Bi₂O₂CO₃、钛酸铋等。钛酸铋是 TiO₂ 和 Bi₂O₃ 复合形成的多晶相复合氧化物, Bi₂₀TiO₃₂ 是其中的一种^[5]。在钛酸铋家族中, Bi₂₀TiO₃₂ 带隙最短,可见光响应能力强,然而其电子空穴复合率高^[6]。另一种铋基半导体材料 Bi₂O₂CO₃ 固有的[Bi₂O₂]²⁺层结构可促进电子空穴对的分离,然而它的宽带隙很难被可见光激发^[7],因此需要与其他半导体材料结合,扩大可见光吸收范围。Wang 等^[8]采用超声辅助-煅烧法制备 Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ 复合材料,在可见光下,其对磺胺甲基嘧啶的去除率优于 Bi₂O₂CO₃ 和 g-C₃N₄。因此,本研究尝试将 3 种半导体材料结合,理论上不仅能提高可见光吸收能力,而且可以有效抑制电子空穴对的复合。

本研究以超声辅助-煅烧法制备 g-C₃N₄/Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ 复合光催化剂。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜 (SEM) 以及透射电子显微镜 (TEM) 探究样品的晶面、相结构和微观形态,用电化学阻抗谱 (EIS) 探究样品的光电性质,并对复合材料在不同反应条件下对 TC 的光催化降解行为进行探究。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

尿素、五水硝酸铋、钛酸四丁酯,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,分析纯,上海源叶生物科技有限公司;甘油、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇、氢氧化钠,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;异丙醇、草酸钠,分析纯,天津市津科精细化工研究所;抗坏血酸,分析纯,天津市天新精细化工开发中心;盐酸,分析纯,天津市化学试剂供销公司。

MIRA LMS 型扫描电子显微镜,泰思肯(中国)有限公司;JEM-2100F 型透射电子显微镜,日本电子株式会社 (JEOL);XRD-6100X 型射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司;CHI-660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 g-C₃N₄ 的制备

在刚玉坩埚中加入适量尿素,放入管式炉中 550 °C 煅烧 4 h,得到块状固体,将固体在玛瑙研钵中研磨得到 g-C₃N₄ 淡黄色粉末。

1.2.2 Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ 的制备

将甘油与乙二醇以体积比 1:4 混合,充分搅拌得到 30 mL 混合溶液;在混合溶液中加入 3.64 g 五水硝酸铋和 0.18 mL 钛酸四丁酯,搅拌 2 h,在其中缓慢添加 0.15 g 聚乙烯吡咯烷酮,充分混合后将溶液倒入 50 mL 高压釜内胆。将高压釜放入 140 °C 烘箱,反应 16 h,静置至室温后打开;使用离心机对混合物进行分离,得到黄褐色泥状固体;将此固体用去离子水与无水乙醇总共冲洗 3 次,80 °C 烘干得到块状固体;将块状固体研磨粉碎后,放入 30 mL 坩埚,在 350 °C 煅烧 2 h 后得到 Bi₂₀TiO₃₂/Bi₂O₂CO₃ (BTO/BOC) 黄色粉末。

1.2.3 三元复合材料制备

将 0.02 g BTO/BOC 和 0.18 g g-C₃N₄ 粉末混合,再倒入 30 mL 去离子水,将混合悬浊液超声 1 h,搅拌 3 h,然后过滤、烘干、研磨,得到 CBB-0 粉末;然后将该粉末放入 30 mL 坩埚,分别在 350、400、450 °C 煅烧 4 h,得到三元复合材料 CBB-350、CBB-400、CBB-450。复合材料均为淡黄色粉末。

1.3 光催化降解实验

将 5 mg 光催化剂加入 100 mL 5 mg/L 盐酸四环素溶液中,在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡,然后放入光催化反应器,在 500 W 氙灯照射下进行光催化反应。每隔 30 min 取 3 mL 样品,取样时需要用滤头过滤溶液中的催化剂,然后将所得溶液在 357 nm 波长处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 光催化剂的晶形结构

g-C₃N₄、BTO/BOC、CBB-400 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, g-C₃N₄ 在 12.5° 和 27.5° 处存在的衍射特征峰分别归属于(100)晶面与(002)晶面^[9]。BTO/BOC 在 27.8°、32.6°、46.1°、46.8° 和 55.4° 的衍射峰是 Bi₂₀TiO₃₂ 的特征峰, 分别归属于(201)、(220)、(222)、(400)和(421)晶面^[10]; 位于 12.7°、23.7°、30.1°、42.1°、52.1°、53.3° 和 56.8° 的衍射峰, 分别对应 Bi₂O₂CO₃ 的(002)、(011)、(013)、(114)、(116)、(121)和(123)晶面^[11]; 由此可知 BTO/BOC 被成功制备。在三元复合材料 CBB 中, 观察到 g-C₃N₄、Bi₂₀TiO₃₂、Bi₂O₂CO₃ 的特征峰, 证明三元催化剂复合成功。

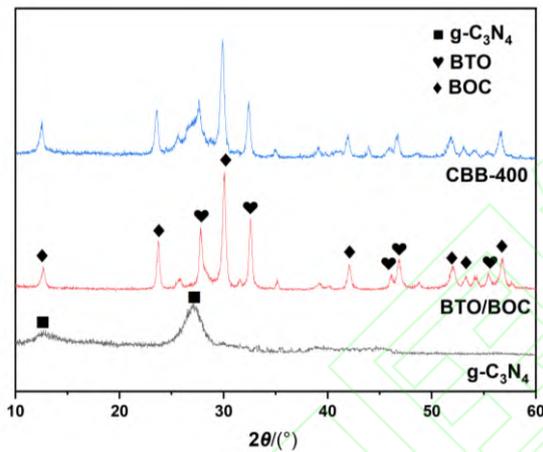
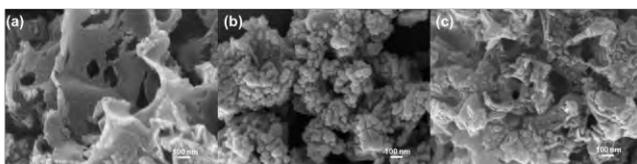


图 1 g-C₃N₄、BTO/BOC、CBB-400 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of g-C₃N₄, BTO/BOC and CBB-400

2.1.2 光催化剂的形貌分析

采用 SEM 对所制备材料的形貌结构进行分析, g-C₃N₄、BTO/BOC、CBB-400 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)可以看出 g-C₃N₄ 呈现带有褶皱的纳米片状, 其表面不光滑且存在不规则孔洞。图 2(b)显示 BTO/BOC 复合材料为聚集在一起的纳米球状颗粒。在图 2(c)中可以明显观察到 g-C₃N₄ 的片状表面均匀附着 BTO/BOC 球状颗粒, 说明三元光催化剂 CBB 制作成功。

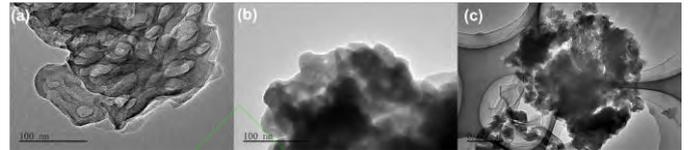


(a) g-C₃N₄ (b) BTO/BOC (c) CBB-400

图 2 g-C₃N₄、BTO/BOC、CBB-400 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of g-C₃N₄, BTO/BOC and CBB-400

采用 TEM 进一步对所制备材料的微观结构进行研究, 结果如图 3 所示。从图 3(a)可以明显看出 g-C₃N₄ 为片状结构表面带有不规则孔洞。从图 3(b)可以看出 BTO/BOC 纳米球颗粒紧密聚集在一起。从图 3(c)中观察到 BTO/BOC 纳米球颗粒均匀地附着在 g-C₃N₄ 纳米片上。以上结果与 SEM 结果一致, 进一步证明三元复合材料 CBB 制作成功。



(a) g-C₃N₄ (b) BTO/BOC (c) CBB-400

图 3 g-C₃N₄、BTO/BOC、CBB-400 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of g-C₃N₄, BTO/BOC and CBB-400

2.1.3 光催化剂的光电化学性质

为了进一步分析材料复合后光生载流子的分离速率, 采用电化学工作站测试光催化剂的 EIS, 结果如图 4 所示。样品的阻抗弧半径越小, 电荷转移电阻越小, 其电荷转移能力越好^[12]。由图 4 可知, 与 g-C₃N₄ 和 BTO/BOC 相比, CBB-400 所对应的半径最小, 光生载流子的分离速率最大。

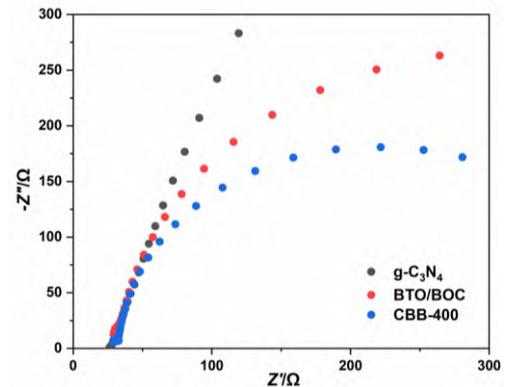


图 4 g-C₃N₄、BTO/BOC、CBB-400 的 EIS

Fig. 4 EIS of g-C₃N₄, BTO/BOC and CBB-400

2.2 光催化性能测试

2.2.1 不同光催化剂对 TC 降解的影响

以 TC 作为去除对象, 在 pH=7、TC 质量浓度 5 mg/L、催化剂投加量 0.5 g/L 的条件下探究不同材料的光催化性能的影响, 结果如图 5 所示。

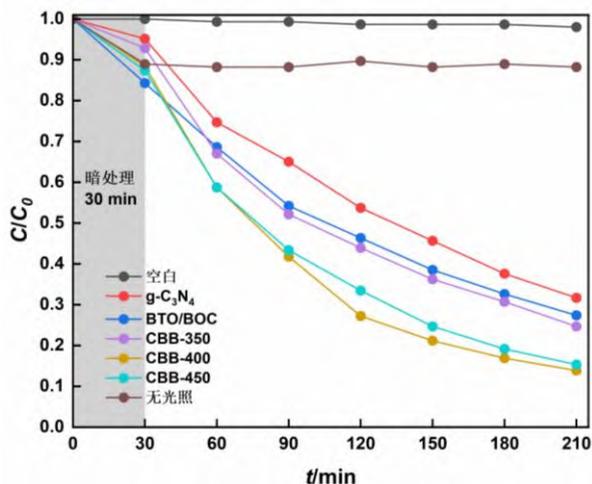


图 5 不同光催化剂对 TC 降解的影响

Fig. 5 Effect of different photocatalysts on TC degradation

从图 5 可以看出,在光照条件下,空白对照组(不加光催化剂)TC 的降解率无明显变化。在加入 $g-C_3N_4$ 和 BTO/BOC 后,TC 的降解率分别为 68.3% 和 72.6%。加入 CBB-0, TC 的降解率仅有 58.8%,表明单纯混合并不能使复合样品的催化性能得到提高。经过煅烧后三元复合材料对 TC 的降解率有明显提高,随着煅烧温度增加,TC 降解率先上升后下降。这是因为煅烧温度过低,材料结合不充分,而煅烧温度过高,复合材料开始分解,活性降低^[13]。煅烧温度为 400 °C 时降解率最高,达到 86.1%。在无光照条件下,用 CBB-400 进行实验,TC 去除率仅有 11.8%,表明光催化反应在降解 TC 的实验过程中起主要作用。

2.2.2 光催化剂投加量对 TC 降解的影响

在 pH=7、TC 质量浓度 5 mg/L 的条件下,探究 CBB-400 投加量对 TC 降解的影响,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着 CBB-400 投加量增加,TC 降解率先升高后降低,CBB-400 投加量为 0.5 g/L 时,TC 光催化降解率最高,达到 86.1%。CBB-400 投加量为 0.3 g/L 时,降解效率只有 67.4%,因为催化剂含量过低,活性位点少,不能有效降解 TC。CBB-400 投加量为 0.7 g/L 和 0.9 g/L 时,降解率分别为 80.7% 和 79.6%,催化剂投加量增加,TC 降解率却略有降低。这是由于过高的催化剂投加量使溶液的浊度增加,光线穿过受到影响,抑制可见光的吸收和利用,影响光降解 TC 的效率^[14]。

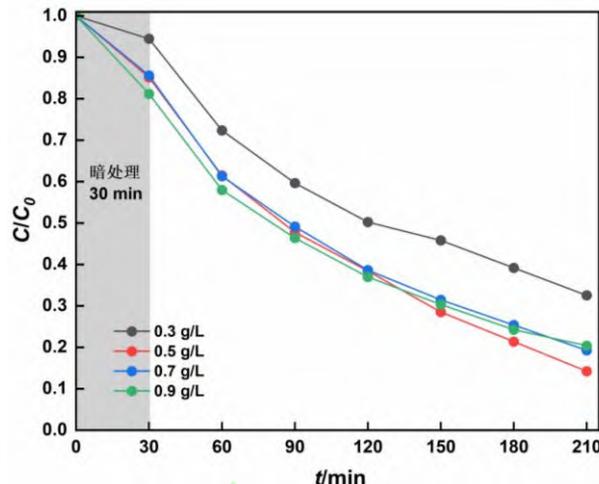


图 6 CBB-400 投加量对 TC 降解率影响

Fig. 6 Effect of CBB-400 dosage on TC degradation

2.2.3 TC 初始质量浓度对 TC 降解的影响

在催化剂投加量 0.5 g/L、pH=7 的条件下,探究 TC 初始质量浓度对 TC 降解的影响,结果如图 7 所示。

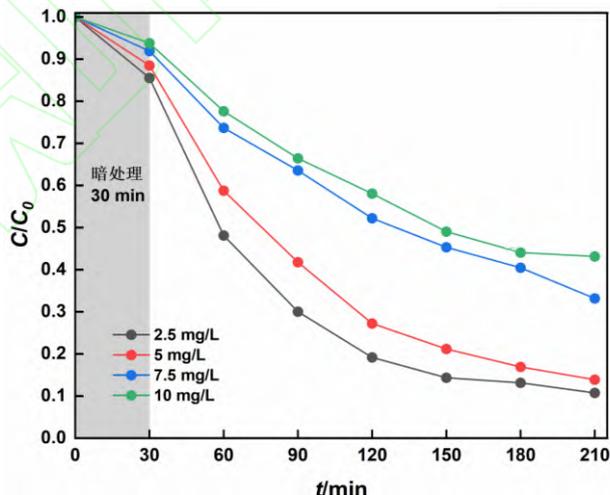


图 7 TC 初始质量浓度对 TC 降解的影响

Fig. 7 Effect of TC initial mass concentration on TC degradation

由图 7 可知,随着 TC 初始质量浓度的增加,光催化降解率逐渐降低。TC 初始浓度从 2.5 mg/L 增加到 10 mg/L,降解率从 89.3% 降低到 56.9%。这可能是因为随着光催化反应的进行,TC 光降解产生中间产物,中间产物与 TC 一起竞争有限的光催化活性位点,从而导致 TC 降解率受到抑制^[15]。

2.2.4 溶液 pH 对 TC 降解的影响

在实际污水处理中,溶液 pH 是影响降解效果的因素之一。TC 是两性化合物,有 3 个电离平衡常数 ($pK_{a1}=3.3$ 、 $pK_{a2}=7.6$ 、 $pK_{a3}=9.6$),这意味着溶液 pH 会影响 TC 存在形态。TC 分子与催化剂表面电荷的

相互作用可能导致它们之间排斥^[16]。在 pH=7、TC 质量浓度 5 mg/L、催化剂投加量 0.5 g/L 的条件下, 探究溶液 pH 对 TC 降解的影响, 结果如图 8 所示。随着溶液 pH 的上升, 降解率先升高后降低, 溶液 pH 为 7 时降解率最高, 为 86.1%。不同 pH 下 CBB-400 的 Zeta 电位如图 9 所示。由图 9 可知, CBB-400 在 pH<5.86 时表面带正电, pH>5.86 时表面带负电。在酸性条件下降解率低可能是由于 CBB-400 与 TC 表面都带正电, 不利于 TC 吸附到催化剂表面; 而在碱性条件下 CBB-400 与 TC 表面都带负电, 电荷间的相互排斥同样不利于降解; 因此, 在中性条件下降解效果最好^[17]。以上结果说明复合光催化剂适合在中性条件下降解 TC, 酸性和碱性环境都会对 TC 降解产生抑制效果。

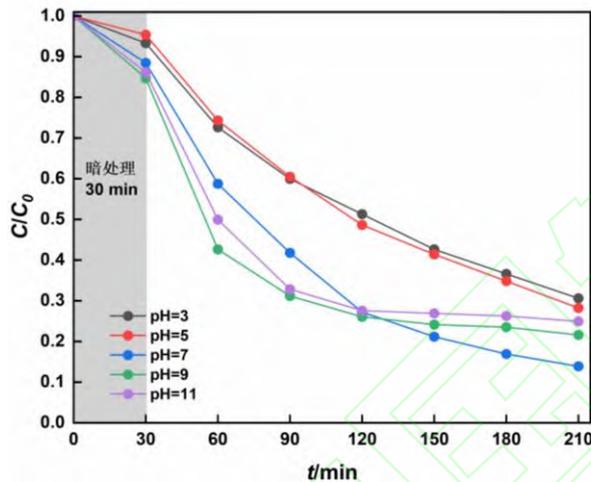


图 8 不同溶液 pH 对 TC 降解的影响

Fig. 8 Effect of different solution pH on TC degradation

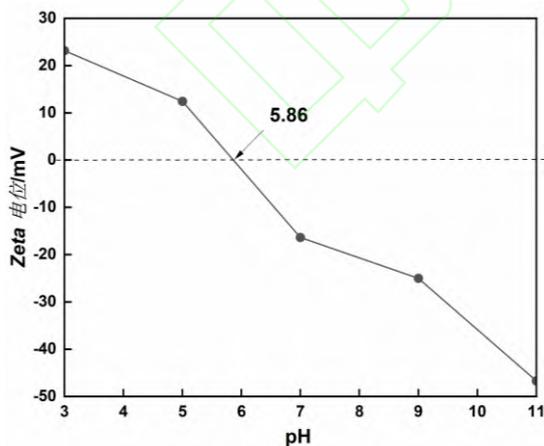


图 9 不同 pH 下 CBB-400 的 Zeta 电位

Fig. 9 Zeta potential of CBB-400 at different pH values

2.2.5 光催化剂的稳定性

在实际处理过程中, 使用光催化剂降解废水会选用循环稳定性好的材料, 通过多次利用可降低污

水处理成本, 并且降解率不会受到太大影响。在 pH=7、催化剂投加量 0.5 g/L、TC 质量浓度 5 mg/L 条件下, 对光催化剂进行 5 次循环实验, 测试其循环性和稳定性, 结果如图 10 所示。

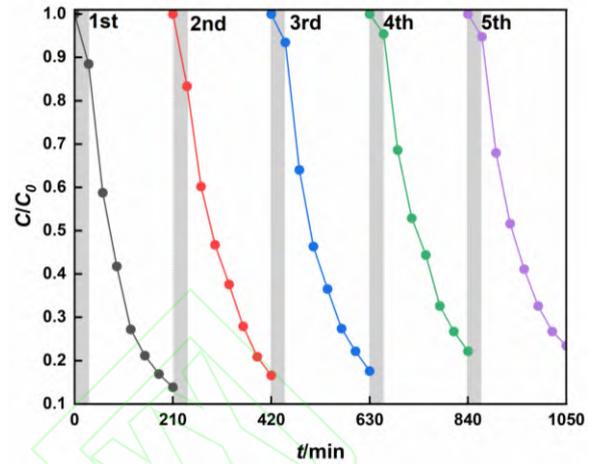


图 10 CBB-400 降解 TC 的循环实验

Fig. 10 TC degradation cyclic experiment on CBB-400

由图 10 可知: 5 次循环测试后, TC 的降解率依次为 86.1%、83.4%、82.4%、77.8%、76.5%, TC 降解率逐渐降低。这可能是由回收过程中催化剂的损耗引起的。整体而言, 光催化剂降解效率没有太大变化, 说明复合材料具有良好的重复利用性和稳定性。

2.2.6 降解机理分析

采用捕获实验探究在光催化过程中起主要作用的活性物质。在光催化实验中加入抗坏血酸、异丙醇和草酸钠分别对 O_2^- 、 OH 和 h^+ 进行捕获, 在 pH=7、TC 质量浓度 5 mg/L、CBB-400 加量为 0.5 g/L 的条件下探究降解机理, 结果如图 11 所示。与不加掩蔽剂的空白样相比, 投加抗坏血酸的体系受到的影响最大, TC 降解率仅有 13.3%, 投加异丙醇和草酸钠的体系受到的影响较小, 降解率分别为 85.5% 和 80.2%。由此可知, O_2^- 是光催化降解 TC 过程中起关键作用的活性物质, OH 和 h^+ 只有微小作用。

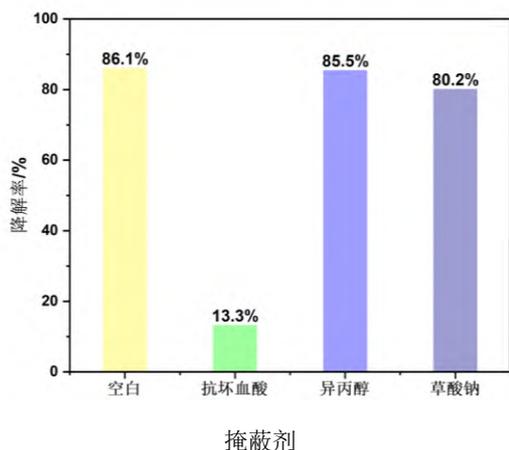


图 11 不同掩蔽剂对 CBB-400 降解 TC 的影响

Fig. 11 Effect of different masking agents on the degradation of TC by CBB-400

3 结论

(1)采用超声辅助-高温煅烧制备 CBB 三元复合材料。通过 SEM 和 TEM 可以看到 BTO/BOC 纳米球颗粒均匀地附着在 $g-C_3N_4$ 纳米片上, 复合材料成功制备。通过 EIS 测试表明, 复合材料有良好的光生载流子分离效率。

(2)复合材料在 400 °C 煅烧后光催化活性最好。CBB-400 复合材料在溶液 pH=7、催化剂投加量为 0.5 g/L 时, 光催化效果最好, TC 降解率为 86.1%; 在经过 5 次循环后, TC 降解率为 76.5%。

(3)通过自由基捕获实验发现, 光催化过程中 O_2^- 是起主要降解作用的自由基, h^+ 和 OH 在光催化过程中作用很小。

参考文献:

- [1] SIDDHARDHAN E V, STEEPHEN A, JOSE M, et al. Efficient removal of TC and CIP antibiotics by surface modified $g-C_3N_4/CdS$ nanocomposite under sunlight irradiation[J]. *Dyes and pigments*, 2024, 225: 112052.
- [2] MIAO S H, ZHANG Y G, XIA H Y, et al. Preparation of highly N-doped CoFeN by pyrolysis $g-C_3N_4$ for markedly enhanced Fenton degradation of MO and TC-HCl under visible illumination[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2023, 664: 131192.
- [3] 马香港, 丁远, 张俊格, 等. 改性 $g-C_3N_4$ 光催化降解双酚 A 的研究进展 [J/OL]. *化工进展*, 1-26[2024-03-04]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1914>.
- [4] 李斯琪, 余峰, 袁家乐, 等. $g-C_3N_4/Ag_3PO_4$ 复合光催化剂的制备及其降解盐酸四环素的研究[J]. *广东化工*, 2024, 51 (4):9-12.
- [5] 井添祺. 溶剂热法制备可见光响应的 $Bi_{20}TiO_{32}$ 催化剂及其光催化性能的研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2019.
- [6] XIE R Y, ZHANG L P, XU H, et al. Fabrication of Z-scheme photocatalyst $Ag-AgBr@Bi_{20}TiO_{32}$ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide[J]. *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 2015, 406: 194-203.
- [7] AI L C, YIN H S, WANG J, et al. Dynamic ion exchange engineering bismuth ferrite-derived $Bi_2O_2CO_3$ for rapid piezo-photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2024, 661: 815-830.
- [8] WANG Z W, WANG H, ZENG Z T, et al. Metal-organic frameworks derived $Bi_2O_2CO_3$ /porous carbon nitride: a nanosized Z-scheme systems with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2020, 267: 118700.
- [9] WANG J D, WANG M, KANG J, et al. The promoted tetracycline visible-light-driven photocatalytic degradation efficiency of $g-C_3N_4/FeWO_4$ Z-scheme heterojunction with peroxydisulfate assisting and mechanism[J]. *Separation and purification technology*, 2022, 296: 121440.
- [10] 谢汝义, 张琳萍, 徐红, 等. $Bi_{20}TiO_{32}$ /聚丙烯腈复合纳米纤维的制备及其对异丙隆的光催化降解性能[J]. *应用化学*, 2017, 34 (6):656-663.
- [11] HUANG Y, ZHANG X F, ZHENG F Z, et al. Controlled synthesis of $\beta-Bi_2O_3/Bi_2O_2CO_3$ hollow microspheres with enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. *Materials today communications*, 2022, 33: 104304.
- [12] 刘月琴, 王海涛, 郭建峰, 等. 不同形貌 $g-C_3N_4$ 光催化剂的制备及性能[J]. *材料导报*, 2024, 38 (4):55-61.
- [13] 李俊叶, 刘爽. $g-C_3N_4/TiO_2$ 光催化复合材料光催化活性提升路径研究[J]. *应用化工*, 2021, 50 (6):1554-1558.
- [14] ZHANG J, SHAO C, LEI Z, et al. Treatment of antibiotics in water by $SO_3 H$ -modified Ti_3C_2 Mxene photocatalytic collaboration with $g-C_3N_4$ [J]. *Journal of materials science & technology*, 2024, 194: 124-137.
- [15] DING C M, ZHU Q R, YANG B, et al. Efficient photocatalysis of tetracycline hydrochloride (TC-HCl) from pharmaceutical wastewater using $AgCl/ZnO/g-C_3N_4$ composite under visible light: Process and mechanisms[J].

Journal of environmental sciences, 2023, 126: 249-262.

- [16] WANG S, CHEN H, LIN Q, et al. A novel Cr₂O₃/Cr-doped g-C₃N₄ photocatalyst with a narrowed band gap for efficient photodegradation of tetracycline[J]. Catalysis today, 2024,431: 114613.
- [17] 孙蕾,马国华. TiO₂/Ni₃[Si₂O₅][OH]₂ 复合光催化材料对盐酸四环素的光降解研究 [J]. 功能材料,2017,48(3):3133-3138.

