

SiO₂ 增强自敏性氮化碳微球可见光 降解盐酸四环素的研究

曹青青, 陈翔宇, 吴健豪, 王筱卓, 王乙炫, 王禹涵,
李春颜, 茹菲, 李兰, 陈智
(中国计量大学 材料化学学院, 杭州 310018)

摘要: 光催化技术在水中新型污染物的治理中应用广泛。自敏性氮化碳(SSCN)是一种新型非金属光催化剂, 其表面的自敏性高分子可以有效地拓宽可见光吸收范围, 但该材料存在严重的团聚现象, 抑制了其光催化活性和稳定性。SiO₂ 的分散性好, 被广泛用作载体构建复合结构应用于光催化领域。本研究首先用 Stöber 法制备了 SiO₂ 微球, 随后利用水热法原位合成了 SiO₂/SSCN 复合材料。采用多种表征手段分析样品的物相结构、微观形貌、光电性能。制备的复合材料在光催化降解水中盐酸四环素中表现出增强的降解活性, 其活性与 SiO₂ 加入量密切相关, 当 SiO₂ 与 SSCN 的质量比为 0.04 : 1 时, 复合材料的光催化活性和稳定性最佳, 光照 60 min 可降解 42% 的盐酸四环素, 经 5 次循环后其光催化降解效率仍然能够维持约 38%。引入的 SiO₂ 为 SSCN 提供了分散位点, 改善了 SSCN 较为严重的团聚现象, 使 SSCN 表面的 1,3,5-三嗪基低聚物(TBO)快速分解后达到表面活性位点暴露的最佳含量, 提升了 SSCN 对可见光的利用率, 促进了光生电荷的分离效率, 从而有效地提升了 SSCN 的光催化活性及稳定性。本研究为提高催化剂的光催化活性和稳定性及治理新型污染物提供了一个新思路。

关键词: 自敏性氮化碳; 二氧化硅; 光催化; 盐酸四环素; 活性增强

中图分类号: X52; TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0787-06

Visible-light Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride on Self-sensitive Carbon-nitride Microspheres Enhanced by SiO₂

CAO Qingqing, CHEN Xiangyu, WU Jianhao, WANG Xiaozhuo, WANG Yixuan,
WANG Yuhan, LI Chunyan, RU Fei, LI Lan, CHEN Zhi
(College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Photocatalysis is widely employed to treat emerging pollutants in water, due to its well-organized attributes. Self-sensitive carbon nitride (SSCN) represents a novel class of non-metallic photocatalyst that has

收稿日期: 2024-01-04; 收到修改稿日期: 2024-03-03; 网络出版日期: 2024-03-08

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFF0612600); 浙江省尖兵领雁项目(2023C02038); 宁波市重大科技任务攻关项目(2022Z178); 中建股份科技重点研发项目(CSCEC-2021-Z-5); 国家级大学生创新创业训练计划(202210356009); 浙江省高分子材料表面重点实验室开放基金(SISPM-2022-03)

National Key Research and Development Program of China (2023YFF0612600); Key Research and Development Program of Zhejiang Province (2023C02038); Key Research and Development Program of Ningbo (2022Z178); China Construction Technology Research and Development Project (CSCEC-2021-Z-5); National Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (202210356009); Open Research Fund Program of Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province (SISPM-2022-03)

作者简介: 曹青青(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2024225003@qq.com

CAO Qingqing (2000-), female, Master candidate. E-mail: 2024225003@qq.com

通信作者: 陈智, 博士, 副教授. E-mail: zchen@cjl.u.edu.cn

CHEN Zhi, PhD, associate professor. E-mail: zchen@cjl.u.edu.cn

garnered significant attention for its distinctive properties in contrast with traditional graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). However, their visible-light photodegradation effect remained still to be enhanced. Here, SiO_2 microspheres were initially synthesized by the Stöber method, followed by the preparation of SiO_2/SSCN composites through an *in-situ* hydrothermal process. Their microstructure, phase structure, and photoelectric properties were systematically investigated using a combination of characterization techniques. It is discovered that the SiO_2 within the composites effectively disperses in the SSCN. The obtained composite material was then applied to photocatalytic degradation of antibiotic pollutants in water, exhibiting enhanced degradation activity, which was closely correlated with the quantity of SiO_2 . At mass ratio of SiO_2 to SSCN of 0.04 : 1, the composite achieved optimal photocatalytic activity and demonstrated good stability. After irradiation for 60 min, 42% of tetracycline hydrochloride was degraded, and the photocatalytic degradation efficiency remained at 38% after 5 cycles. Furthermore, incorporation of the SiO_2 component offers supplementary sites for the dispersion of SSCN, mitigating serious agglomeration phenomenon of SSCN. This facilitates the rapid decomposition of 1,3,5-triazine oligomers (TBO) on the surface of SSCN under light irradiation, and the optimizing content of TBO on surface active sites. Consequently, utilization efficiency of visible light on SSCN is significantly improved, and a higher separation rate of photogenerated electron-hole pairs is simultaneously observed. These attributes culminate in significantly improved photocatalytic activity for the degradation of tetracycline hydrochloride on SSCN under visible light irradiation. Above advantages may position the as-synthesized SiO_2 dispersed SSCN as prospective candidate for practical application. Therefore, this research offers a novel route for enhancing the photocatalytic activity and stability of catalysts.

Key words: self-sensitive carbon nitride; silicon dioxide; photocatalysis; tetracycline hydrochloride; enhanced activity

抗生素在病毒、疾病的预防和治疗等领域的使用日益广泛。对于生态系统和自然环境来说,随之而来的抗生素污染除了严重的水污染外,抗生素的持久性和难降解性使其残留后随着食物链的循环不断累积,对人们的健康和药物的有效性构成威胁^[1-5]。而一些传统方法,如沉淀、絮凝以及生物降解等,难以有效治理抗生素污染,或者容易造成二次污染,或者成本高昂^[6]。半导体光催化技术可直接利用太阳光降解抗生素污染物,与传统方法相比具有成本低、环境友好、催化剂可循环使用等优势。开发可见光催化活性高、稳定性好的半导体光催化材料是促进光催化实际应用的关键^[7-8]。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种新型非金属半导体,带隙为 2.7 eV,具有导带(CB)和价带(VB)位置合适、能够吸收可见光、制备方法简单、且微观结构易调整等优点。然而,直接煅烧制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比表面积较小,光生电子-空穴容易重组,这些因素严重限制了电荷有效分离和后续氧化还原反应。人们常采用结构调整^[9-11]、元素掺杂^[12-13]等改性方法来调整禁带宽度,扩大比表面积,促进电荷分离。溶剂热法作为一种简单节能的合成方法,被用于制备形态和结构可控

的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。例如,Gu 等^[14-16]成功合成了一种新型的自敏性氮化碳材料(SSCN),它是一种利用三聚氯氰与三聚氰酸通过溶剂热法形成并在表面包裹 1,3,5-三嗪基低聚物(TBO)的含氧氮化碳微球。其外层包裹的 TBO 可用作光敏化剂来增强光的吸收能力,在光催化产氢领域表现出优异的稳定性,具有很大的应用潜力。对其深入研究却发现,SSCN 光催化降解有机污染物的活性较差,这是由于其团聚较为严重,减小了比表面积,限制了活性位点的暴露,且缺少电子牺牲剂用于稳定光敏剂 TBO。

SiO_2 具有分散性好和稳定性高等优点,在光催化领域可以用作载体、涂层和黏结材料,用于构建复合结构。Eddy 等^[17]利用 SiO_2 作为 TiO_2 的载体构建复合材料,减少了 TiO_2 的团聚,加快了 TiO_2 的光生电荷分离,显著提升了光催化去除 Cr(VI) 和 Pb(II) 的效率。Ferreira-Neto 等^[18]发现,由于合成过程中的快速水解和缩合,采用钛酸四丁酯制备的纳米 TiO_2 颗粒会发生团聚,极大减小了催化剂比表面积以及减少了暴露的活性位点。他们通过在 TiO_2 前驱体溶液中引入 SiO_2 颗粒,可以有效提高 TiO_2 的分散性及催化活性。

本研究首先采用传统的 Stöber 法制备 SiO₂ 微球,再将一定量 SiO₂ 添加至 SSCN 的前驱体溶液中,采用一步水热法原位制得 SiO₂/SSCN 复合材料。利用 SiO₂ 提供的大比表面积提高 SSCN 的分散性,促进光生电荷的分离,从而有效提高 SSCN 的光催化性能。本研究为优化光催化剂的活性和稳定性提供了新思路。

1 实验方法

无水乙醇(C₂H₆O, 分析纯),购自杭州高晶精细化工有限公司;氨水(NH₃·H₂O, 质量分数 25%~28%)、三聚氯氰(C₃Cl₃N₃, 纯度 99%)、乙腈(C₂H₃N, 化学纯)、正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯)及去离子水,购自杭州米克化学试剂有限公司。

1.1 SSCN 单体的制备

首先,将 0.75 g 三聚氯氰和 75 mL 乙腈混合、搅拌,直至变成透明溶液;然后,将上述溶液置于配有 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,在 200 °C 高温鼓风干燥箱中保温 20 h,随后冷却至室温;最后,将上述反应得到的产物离心分离,并分别用无水乙醇和去离子水洗涤多次,在 70 °C 烘箱中干燥 12 h,获得深棕色 SSCN 单体。

1.2 SiO₂ 微球的制备

采用 Stöber 法制备 SiO₂ 微球:在超声条件下将 5 mL 氨水缓慢添加到 50 mL 无水乙醇中,滴加完成后再超声 5 min;接着将 0.5 mL 正硅酸乙酯缓慢滴加到溶液中,继续超声处理 1 h;然后用蒸馏水洗涤产物数次,并在 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 8 h,得到 SiO₂ 微球。

1.3 SiO₂/SSCN 复合材料的制备

采用原位法制备 SiO₂/SSCN 复合材料:首先,混合 0.75 g 三聚氯氰和 75 mL 乙腈,搅拌溶液至透明;然后,加入质量分数分别为 2%、4%、6%的 SiO₂。由于无法精准获得原位制备复合材料中 SSCN 的质量,根据多次制备 SSCN 单体所获得样品的平均质量(0.1 g)来计算 SiO₂ 的添加量。将上述溶液置于 100 mL 不锈钢高压釜的聚四氟乙烯内衬中,密封,再将其置于 200 °C 高温鼓风干燥箱中保温 20 h,随后冷却至室温;最后,离心分离上述反应得到的产物,并分别用无水乙醇和去离子水洗涤多次,在 80 °C 烘箱中干燥 8 h,获得不同质量分数的 xSiO₂/SSCN(x=2%, 4%, 6%)复合材料。

1.4 分析表征

采用德国布鲁克公司 Bruker D2 型 X 射线衍射

仪(XRD)进行物相分析,以 Cu 靶 Ka(波长为 0.154184 nm)为射线源,扫描速率为 10 (°)/min。采用德国布鲁克公司 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试样品的红外光谱,将样品与 KBr 按一定比例混合,研磨均匀后烘干,再压片测试。测试范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。分别采用日本日立公司 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM)以及 JEOL 的 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌。采用舜宇集团有限公司 UV2600 型紫外分光光度计测定溶液中目标污染物的吸光度。光电化学分析使用 CHI660 型电化学工作站,测试光催化剂的光电流和阻抗。以旋涂有催化剂的氟掺杂氧化锡导电玻璃(FTO, 3 cm×1 cm)作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂丝作为对电极,0.5 mol/L 硫酸钠(Na₂SO₄)溶液作为电解质溶液,300 W 氙灯作为光源。

1.5 光催化性能分析

1.5.1 抗生素光降解能力测试

将 10.0 mg 光催化剂添加到 100.0 mL 20 mg·L⁻¹ 盐酸四环素(TC-HCl)溶液中。光照前,在黑暗中对悬浮液搅拌 1 h 进行暗反应,以达到吸收-解吸平衡。然后,在装有截止滤光片(λ>420 nm)的 300 W 氙灯下进行光反应。光照期间,每 10 min 取 5 mL 悬浮液,并离心除去残留的颗粒。通过紫外分光光度计测量上清液在 356 nm 处的最大吸光度,进而计算溶液中 TC-HCl 的浓度。

1.5.2 循环稳定性测试

每完成一次上述光催化过程后,通过离心分离回收催化剂,干燥后重复上述过程,共循环 5 次。

1.5.3 捕获实验测试

采用在 TC-HCl 溶液中添加不同的捕获剂来研究光催化过程中起作用的活性物种。将 1 mmol/L 叔丁醇((CH₃)₃COH)、1 mmol/L 苯醌(C₆H₄O₂)、1 mmol/L 乙二胺四乙酸(C₁₀H₁₆N₂O₈)分别作为羟基自由基(·OH⁻)、超氧自由基(·O₂⁻)、空穴(h⁺)捕获剂,加入到 TC-HCl 溶液中,充分溶解后进行光催化降解测试。

2 结果与分析

2.1 结构与形貌

xSiO₂/SSCN(x=2%, 4%, 6%)、SiO₂ 和 SSCN 单体的 XRD 谱图(图 1)显示, SiO₂ 样品在 2θ=25.3°处出现宽的衍射峰,证明存在 SiO₂。与此同时,SSCN 在 2θ=27.3°处出现较强的衍射峰,说明 SSCN

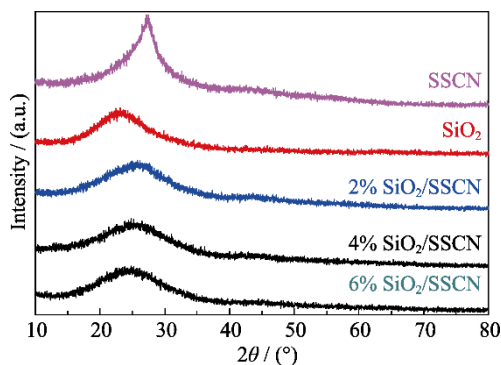


图 1 不同 SiO_2 质量分数的 $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ with different mass fractions of SiO_2

具有较好的结晶性。加入 SiO_2 后, 对应的衍射峰强度有一定程度减弱, 且峰位随着 SiO_2 含量的增加逐渐向 $2\theta=25.3^\circ$ 方向略微偏移, 说明成功合成了 SiO_2/SSCN 。

图 2 为 SiO_2 、SSCN 及 $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ ($x=2\%$, 4% , 6%) 样品的 FT-IR 谱图, 在 $3000\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内和 1637 cm^{-1} 处都出现了特征峰, 前者来自于材料表面羟基引起的 O-H 键伸缩, 后者来自于材料表面吸附的水分子 H-O-H 的弯曲振动。 SiO_2 在 1096 、 802 和 466 cm^{-1} 处的峰分别对应于 Si-O-Si 键的非对称伸缩振动、对称伸缩振动和 Si-O 键的弯曲振动; 而 802 cm^{-1} 对应于 C_3N_4 三嗪结构的特征峰^[19]。 1637 cm^{-1} 处观察到的红外峰由 CN 杂环的振动引起^[20]。随着 SiO_2 含量增大, 特征吸收峰位置未发生移动, 表明 SiO_2 与 SSCN 结构在复合过程中未被破坏。

图 3 为 SSCN、 SiO_2 和 $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 样品的 SEM 照片。从图 3(a) 可以看出 SSCN 呈球形, 但是团聚比较严重, 这会影响其光催化活性; 放大图 (图 3(b)) 显示, SSCN 形貌规整, 表面覆盖着薄层状

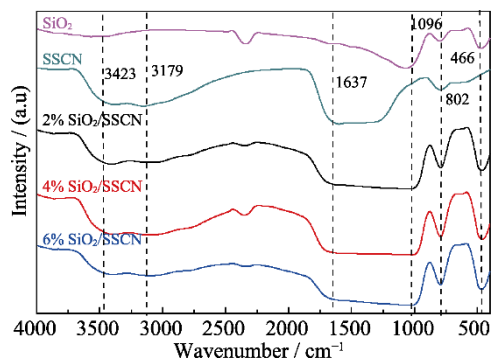


图 2 不同 SiO_2 质量分数的 $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ with different mass fractions of SiO_2

物质, 据文献[7]可知该物质为 TBO, 其粒径大多小于 300 nm 。图 3(c) 为采用 Stöber 法制备的 SiO_2 微球的形貌, 所得样品为规则的球形结构, 表面光滑, 直径在 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 之间。 $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 的形貌如图 3(d) 所示, SiO_2 的表面变得较为粗糙, 且可以明显看到表面上分散的 SSCN。利用粒径分析软件对图 3(d) 中的颗粒进行统计, 1 号微球直径大约 $7.35\text{ }\mu\text{m}$, 2~5 号微球直径在 $0.53\sim 0.90\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

对 $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 进一步进行元素分析, 如图 4 所示, 可以看出 O、Cl、C 三种元素分布相对集中, 且呈点状围绕在 SiO_2 微球四周, 进一步证实成功合成了 SiO_2/SSCN 。

SiO_2/SSCN 的 TEM 照片如图 5 所示, 图中中心衬度较暗处为 SiO_2 微球, 而周围较亮处为负载的 SSCN 微球。可以观察到在直径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的 SiO_2 微球周围点缀着衬度略浅、直径均小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 SSCN 微球, 这与 SEM 照片的结果相契合。

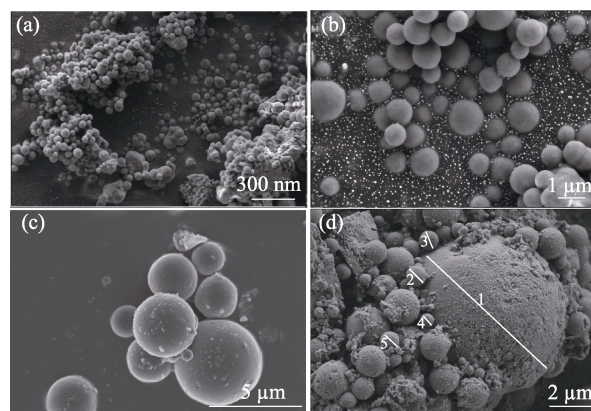


图 3 (a, b) SSCN, (c) SiO_2 和 (d) $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of (a, b) SSCN, (c) SiO_2 and (d) $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$

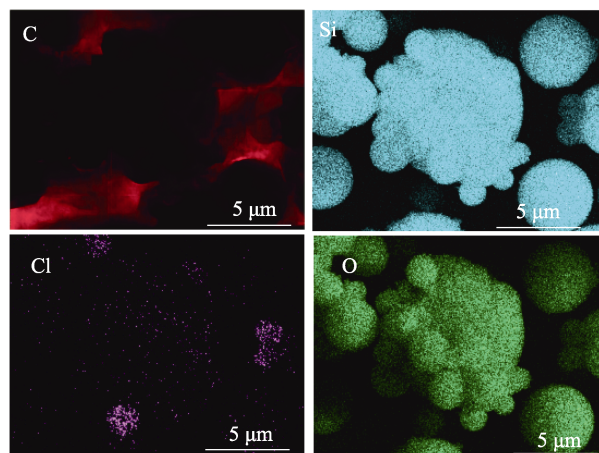
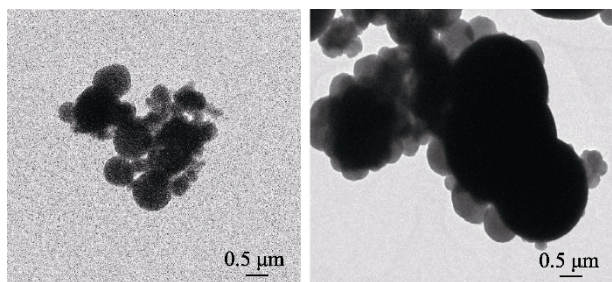


图 4 $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ 的 C、Si、Cl 和 O 元素分布图
Fig. 4 C, Si, Cl and O elemental mappings of $4\%\text{SiO}_2/\text{SSCN}$

图 5 不同直径 4% SiO_2 /SSCN 颗粒的 TEM 照片Fig. 5 TEM images of 4% SiO_2 /SSCN with different sizes

2.2 光催化性能分析

以 TC-HCl(10 mg/L) 为模型污染物来评价 SiO_2 /SSCN 复合材料的可见光催化活性。 SiO_2 /SSCN 经暗反应 1 h 达到吸附平衡后, 在可见光($>420 \text{ nm}$)

下照射 1 h 来光催化降解 TC-HCl。图 6(a) 为样品在暗反应下的吸附-时间曲线, 可以看出 $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ ($x=2\%, 4\%, 6\%$) 复合材料对 TC-HCl 吸附能力较强。图 6(b) 为光催化降解光谱图, 由图可知光催化降解过程中曲线没有明显变化, 说明该过程中没有中间产物生成。光催化降解效率曲线如图 6(c) 所示, 光照 1 h 后 $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ ($x=2\%, 4\%, 6\%$) 对 TC-HCl 的降解率分别为 23%、42% 和 34%。催化活性随着 SiO_2 添加量增加而不断增大, 降解效率呈现先上升后下降的趋势。其中 4% SiO_2 /SSCN 的光降解速率最高, 是单一 SSCN 的 5.2 倍。引入 SiO_2 显著提高了样品的光催化性能, 但进一步增大 SiO_2 的添加量限制了 SSCN 之间的有效接触, 影响了电荷传输, 从而降低了光催化活性。

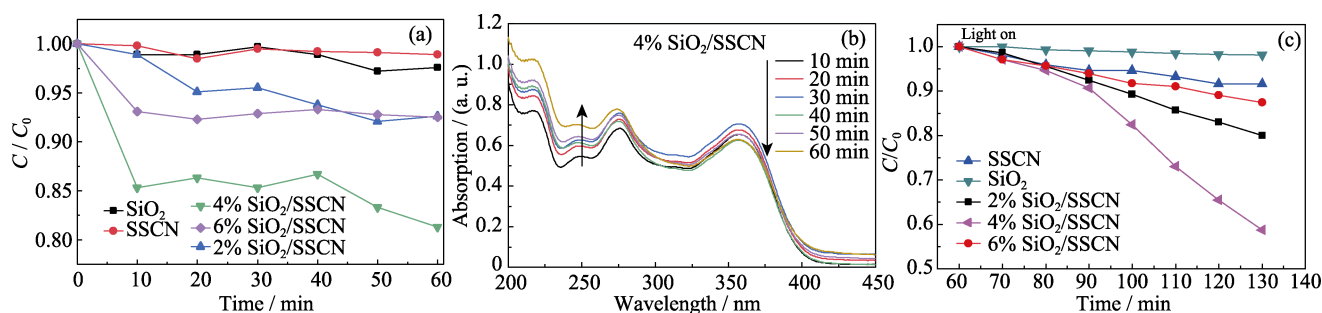
图 6 (a) 样品暗反应下对 TC-HCl 的吸附性能, (b) 4% SiO_2 /SSCN 降解 TC-HCl 不同时间下的吸收光谱图和 (c) 样品对 TC-HCl 的可见光催化降解性能图

Fig. 6 (a) Adsorption properties of samples on TC-HCl in dark condition, (b) absorption spectra of TC-HCl photodegradation by 4% SiO_2 /SSCN at different time and (c) photodegradation performance of the prepared samples on TC-HCl

通过 TC-HCl 降解循环实验来分析 SiO_2 /SSCN 的光催化稳定性, 结果如图 7 所示。光照 60 min 后, 4% SiO_2 /SSCN 初次可降解约 42% 的 TC-HCl, 而经 5 次循环后样品对 TC-HCl 的降解率仍可达 38%, 为首次效率的 90%。考虑到循环过程的质量损失, 制备的催化剂具有优异的稳定性。前三次循环过程中, 4% SiO_2 /SSCN 的光催化效率逐渐增强, 这可能归因于表层 TBO 的自降解。TBO 作为一种光敏剂, 通常需要加入电子牺牲剂如甲醇等作为电子给体, 而本实验中没有添加额外的电子给体物质, 故 SSCN 表面过多的 TBO 会消耗催化过程中产生的光生电子。此外, 过量 TBO 覆盖在 SSCN 表面还会阻碍表面活性位点的暴露。因此, 随着 TBO 含量的减少, 光催化降解效率呈现逐渐升高的趋势。而第 4 次和第 5 次循环的催化性能比第 3 次略有降低, 这是由于过量消耗 TBO 会影响光的吸收和电子转移效率。上述结果说明, TBO 含量能够影响样品的光催化效率及稳定性。图 7(b, c) 为循环后样品的 SEM 照片, 可以看出光催化反应后 4% SiO_2 /SSCN 形貌与光催

化前相比无明显变化, 说明该光催化剂具有良好的稳定性。

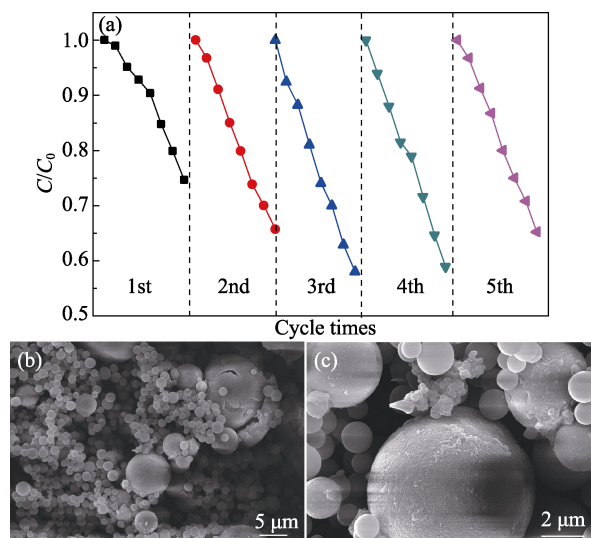


图 7 (a) 4% SiO_2 /SSCN 光催化降解 TC-HCl 的循环稳定性和 (b, c) 光催化降解 TC-HCl 后 4% SiO_2 /SSCN 的 SEM 照片
Fig. 7 (a) Recycling property of 4% SiO_2 /SSCN for photocatalytic degradation of TC-HCl, (b, c) SEM images of 4% SiO_2 /SSCN after photocatalytic degradation of TC-HCl

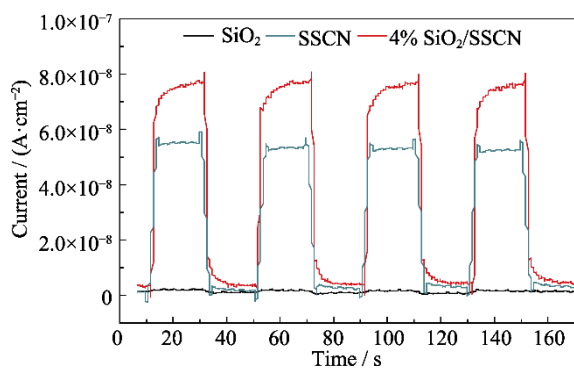


图 8 SSCN, SiO₂ and 4% SiO₂/SSCN 的瞬态光电响应曲线
Fig. 8 Transient photocurrent response curves of SSCN, SiO₂ and 4% SiO₂/SSCN

Colorful figure is available on website

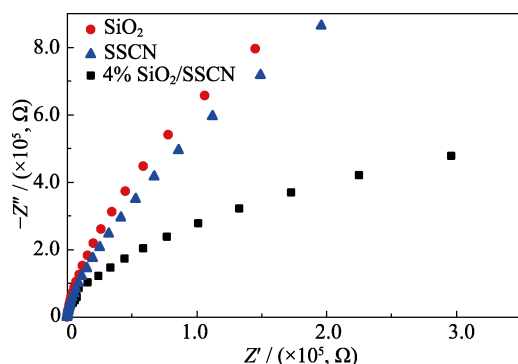


图 9 SSCN, SiO₂ and 4% SiO₂/SSCN 的电化学阻抗谱图
Fig. 9 Electrochemical impedance spectra of SSCN, SiO₂ and 4% SiO₂/SSCN

图 8 为 SSCN、SiO₂ 和 4% SiO₂/SSCN 的瞬态光电响应曲线。如图所示, SiO₂ 单体几乎没有光生电流, 而 4% SiO₂/SSCN 的光生电流最高, 是 SSCN 单体的 1.4 倍。这进一步证明了制备的 4% SiO₂/SSCN 具有良好的光催化活性。此外, 电化学阻抗谱图(图 9)显示, 4% SiO₂/SSCN 的阻抗圆弧半径比 SSCN 更小, 这意味着 4% SiO₂/SSCN 光生电子-空穴的分离效率更高。这些实验结果进一步证实了 4% SiO₂/SSCN 具有最优的光催化降解性能。

3 结论

本研究通过原位合成法制备了 $x\text{SiO}_2/\text{SSCN}$ ($x=2\%, 4\%, 6\%$), 增强了材料的光催化性能。研究发现, 当 SiO₂ 的添加量为 SSCN 的 4%(质量分数)时, SiO₂/SSCN 材料对 TC-HCl 的光催化降解效果最佳, 光照 60 min 后其对 TC-HCl 的降解率可达 42%, 是 SSCN 单体的 5.2 倍且具有良好的稳定性, 5 次循环后降解率仍然保持在原来的 95%左右。这得益于引入的 SiO₂ 为 SSCN 提供了分散位点, 改善了 SSCN 较为严重的团聚现象, 使 SSCN 表面的 TBO 能够快

速分解至表面活性位点暴露的最佳含量, 提高了 SSCN 对可见光的利用率, 从而有效提升了 SSCN 的光催化活性。本工作为优化 SSCN 光催化剂活性和稳定性及治理新污染物提供了新思路。

参考文献:

- [1] CHEN X Y, QIAO L G, ZHAO R X, *et al.* Recent advances in photocatalysis on cement-based materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**: 109416.
- [2] YANG X R, CHEN Z, ZHAO W, *et al.* Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **864**: 158784.
- [3] YANG X R, CHEN Z, ZHAO W, *et al.* Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **405**: 126806.
- [4] ZHAO W, CHEN Z, YANG X R, *et al.* Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **132**: 110040.
- [5] WU J H, CHEN J C, GAO J Y, *et al.* Recent progress and perspectives on nonlead halide perovskites in photocatalytic applications. *Energy Fuels*, 2022, **36**: 14613.
- [6] GAO J Y, QIAN X X, WEI Q Y, *et al.* Construction of core-shell cesium lead bromide-silica by precipitation coating method with applications in aqueous photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **623**: 974.
- [7] CHEN X Y, YANG X R, WU J H, *et al.* Doping phosphorus into self-sensitized carbon nitride microspheres with enhanced visible-light photodegradation of TC-HCl. *Processes*, 2023, **11**: 298.
- [8] LIU L, WANG S, HUANG H, *et al.* Surface sites engineering on semiconductors to boost photocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy*, 2020, **75**: 104959.
- [9] HE D, ZHANG C, ZENG G, *et al.* A multifunctional platform by controlling of carbon nitride in the core-shell structure: from design to construction, and catalysis applications. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **258**: 117957.
- [10] LIU H, MA S, SHAO L, *et al.* Defective engineering in graphitic carbon nitride nanosheet for efficient photocatalytic pathogenic bacteria disinfection. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, **261**: 118201.
- [11] ZHANG J H, WEI M J, WEI Z W, *et al.* Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3**(2): 1010.
- [12] STARUKH H, PRAUS P. Doping of graphitic carbon nitride with non-metal elements and its applications in photocatalysis. *Catalysts*, 2020, **10**(10): 1119.
- [13] ZHU B, CHENG B, ZHANG L, *et al.* Review on DFT calculation of s-triazine-based carbon nitride. *Carbon Energy*, 2019, **1**(1): 32.
- [14] GU Q, GAO Z, XUE C. Self-sensitized carbon nitride microspheres for long-lasting visible-light-driven hydrogen generation. *Small*, 2016, **12**(26): 3543.
- [15] GU Q, SUN H, XIE Z, *et al.* MoS₂-coated microspheres of self-sensitized carbon nitride for efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 2017, **396**: 1808.
- [16] GU Q, LIU J, GAO Z, *et al.* Homogenous boron-doping in self-sensitized carbon nitride for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, **11**(22): 3169.
- [17] EDDY D R, PURI F N, NIVYANTI A R. Synthesis and photocatalytic activity of silica-based sand quartz as the supporting TiO₂ photocatalyst. *Procedia Chemistry*, 2015, **17**: 55.
- [18] FERREIRA-NETO E P, ULLAH S, SIMÕES M B, *et al.* Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO₂@TiO₂ core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **570**: 293.
- [19] ZHOU Y, ZHANG L, LIU J, *et al.* Brand new P-doped g-C₃N₂: enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(7): 3862.
- [20] GUO S, TANG Y, XIE Y, *et al.* P-doped tubular g-C₃N₄ with surface carbon defects: universal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **218**: 664.