第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210067

石墨相氮化碳纳米片的可控制备及光催化性能

段飞阳，周安宁，陈福欣，凌 洁，马梦丹，贾忻宇

(西安科技大学化学与化工学院，西安 710054)

摘 要：通过调控前驱体三聚氰胺和尿素比例采用热聚合法得到一系列厚度可控的石墨相氮化碳(g-C_3N_4)纳米片。采用 X 射线粉末衍射、扫描电镜、原子力显微镜、比表面积测试、紫外可见光谱和荧光光谱等手段对纳米片的结构和性能进行了表征，并探讨了其光催化降解罗丹明 B (RhB)的性能。结果表明：当三聚氰胺和尿素比例为 1:8 时 g-C_3N_4 最薄(1:8-CN)，厚度仅为 3.518 nm，同时 1:8-CN 的比表面积是以三聚氰胺为原料制备的 g-C_3N_4(M-CN)的 7 倍。光电学分析表明，1:8-CN 具有更高的光生载流子分离效率。在可见光照射下，1:8-CN 对 RhB 的光催化降解率可以达到 96.2%，是 M-CN 的 1.9 倍。1:8-CN 光催化降解 RhB 的反应机理表现为：光生电子–空穴对分离产生的电子与 O_2 结合生成·O_2^-，·O_2^-将 RhB 氧化生成 CO_2 和 H_2O，空穴几乎不参与反应。

关键词：石墨相氮化碳纳米片；光催化；反应机理
中图分类号：X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2053–08
网络出版时间：2021–09–06



Controllable Preparation and Photocatalytic Performance of Graphitic Carbon Nitride Nanosheets

DUAN Feiyang, *ZHOU Anning*, *CHEN Fuxin*, *LING Jie*, *MA Mengdan*, *JIA Xinyu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi′an University of Science and Technology, Xi′an 710054, China)

Abstract: A series of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) nanosheets with controllable thicknesses were prepared by a thermal polymerization method with different ratios of precursor melamine and urea. The nanosheets were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, specific surface area measurement, ultraviolet–visible spectroscopy and photoluminescence, respectively, which were used for the photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB). The results show that g-C_3N_4 is the thinnest (1:8-CN) with the thickness of 3.5 nm when the ratio of melamine to urea is 1:8. Its specific surface area is 6 times greater than that of g-C_3N_4 prepared using only melamine (assigned as M-CN). The photoelectric analysis indicates that 1:8-CN has a higher separation efficiency of photogenerated carriers. Under the visible-light, the photocatalytic degradation rate of RhB by 1:8-CN can reach 96.2%, which is 1.9 times greater than that of M-CN. Besides, the photocatalytic degradation mechanism of 1:8-CN toward RhB is since the electrons generated by the separation of photogenerated electron-hole pairs combine with O_2 to generate ·O_2^-, and then·O_2^- oxidizes RhB into CO_2 and H_2O, and the holes do hardly participate in the reaction.

Keywords: graphitic carbon nitride nanosheets; photocatalysis; reaction mechanism

随着社会发展，各种工业废水、生活污水问题也愈发严重，其中多数为有机污染物，因此有机污染物的处理变得尤为重要[1–2]。光催化技术在有机污染物的降解方面表现优良，效率高且无能量消耗，引起了研究人员的广泛关注[3–6]。

自日本学者 Fujishima A 和 Honda K 于 1972 年发现了光电催化现象后[7]，利用太阳能的光催化技术被认为是解决能源短缺和环境问题最具希望的途径之一[8–9]。典型的光催化剂主要为金属氧化物[10–11]，然而金属氧化物作为光催化剂有很大的局

收稿日期：2021–01–26。　修订日期：2021–02–26。
基金项目：国家自然科学基金(51674194)。
第一作者：段飞阳(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：周安宁(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–26.　**Revised date:** 2021–02–26.
First author: DUAN Feiyang (1995—), male, Master candidate.
E-mail: 502399068@qq.com
Correspondent author: ZHOU Anning (1962—), male, Ph. D., Professor.
E-mail: psu564@139.com

限性，因此寻找一种高效、稳定并在可见光区有良好吸收性能的光催化剂具有重要意义。

2009 年，Wang 等[12]报道了石墨相氮化碳(g-C_3N_4)能够在可见光照射下催化分解水并产生 H_2 之后，因其具有高的热稳定性和化学稳定性、低成本以及具有适合于各种相关的化学反应的带隙[13]，g-C_3N_4 迅速成为光催化领域的研究热点。但由于块体的 g-C_3N_4 比表面积小、光响应性能差、光生电子–空穴分离效率差等原因使 g-C_3N_4 在实际应用中受阻[14]。

二维超薄 g-C_3N_4 纳米片因可以提高比表面积、抑制光生电子和空穴的复合，被视为最有希望用作太阳能和化学能转化领域中的光敏载体[15–19]。因此，二维 g-C_3N_4 纳米片的制备及其应用成为新的研究热点。目前主要通过热氧化剥离[20]、块体 g-C_3N_4 液相剥层法[21]、模板法[22]以及热聚合法[23–24]等方法来制备二维 g-C_3N_4 纳米片。XING 等[22]将双氰胺浸渍在泡沫镍模板上，在 550 ℃下通过热缩合反应得到高结晶度的 g-C_3N_4 纳米片，但工艺流程较为复杂，且比表面积较低(仅为 39.24 m^2/g)。Han 等[23]通过机械法剥离成功制备了厚度仅为 0.35~0.70 nm 的 g-C_3N_4 纳米片，有效的提高了 g-C_3N_4 的光催化性能，但 g-C_3N_4 纳米片的产率仅为 15%。Zhou 等[24]通过调控硫脲和氯化铵的比例得到硫掺杂的多孔 g-C_3N_4 纳米片，其比表面积最高可达 126.7 m^2/g；王震等[25]通过改变尿素和硫酸铵的比例调控 g-C_3N_4 纳米片的产量，光催化降解罗丹明 B (RhB)的降解效率达 97.42%。这些研究工作在调控纳米片厚度方面进行了有益探索。如何避免氯、硫酸根等离子的影响，使 g-C_3N_4 纳米片的厚度更加精准可控、工艺更加简单，仍需要进一步探索。

为此，从简化 g-C_3N_4 纳米片的制备方法，更加有效地调控其厚度、提高其产率这一根本目标出发，本研究尝试采用简单热聚合法，通过调控三聚氰胺和尿素的比例，制备了一系列厚度可控的 g-C_3N_4 纳米片，系统地研究了 g-C_3N_4 纳米片的结构及光催化降解 RhB 的性能，筛选出了 g-C_3N_4 纳米片制备的最佳条件。同时，探讨了 g-C_3N_4 纳米片光降解 RhB 的反应机理。研究结果对 g-C_3N_4 纳米片制备及其应用开发具有重要科学及应用价值。

1 实验

1.1 原料

三聚氰胺[$C_3N_3(NH_2)_3$]、尿素[$CO(NH_2)_2$]、RhB、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)均为分析纯，以上试剂均为天津市科密欧化学试剂有限公司生产；异丙醇(IPA)，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；对苯醌(BQ)，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂制备与表征

1.2.1 g-C_3N_4 的制备 将三聚氰胺(M)与尿素(U)以一定比例(1:0、1:2、1:4、1:6、1:8、0:1)混合研磨，置于加盖的坩埚中，在马弗炉中煅烧反应，以 5 ℃/min 升温至 550 ℃保持 4 h 后冷却至室温，收集产物并进行研磨得到 g-C_3N_4 纳米片，分别记为 M-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN、1:8-CN、U-CN, 其中 M-CN 与 U-CN 分别表示由单纯的三聚氰胺或尿素为原料得到的 g-C_3N_4。

1.2.2 样品结构测试 不同的 g-C_3N_4 经喷金后，通过日本日立公司的 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌，加速电压 3.0 kV；X 射线粉末衍射(XRD)采用日本岛津公司 7000S/L 型 X 射线衍射仪，测试条件：Cu K_α 射线(α 射线的波长 λ=0.154 nm)，石墨单色器，电流为 50 mA，电压为 45 kV，扫描范围 2θ=5~80°，取样间隔为 0.02°；采用美国麦克默瑞提克公司生产的 ASAP 2460 比表面与空隙分析仪对不同样品的比表面积和空隙分布进行测试；采用德国 Bruker 公司生产 Dimension FastScan 型原子力显微镜(AFM)对样品的厚度进行了分析。

通过日本岛津公司生产的 UV-2600 型紫外可见分光光度计对不同的 g-C_3N_4 进行紫外可见光谱分析(UV–Vis)：以 $BaSO_4$ 为参比，吸收波长设置为 800~200 nm；将 5 mg 的 g-C_3N_4 经超声分散在 10 mL 的去离子水中，通过日本日立公司的 F-4600 型分子荧光光谱仪进行荧光光谱(PL)分析：通过预扫描确定样品最大激发波长在 370~580 nm，设置激发波长 370~580 nm，对样品进行分析。

1.3 光催化性能评价

使用北京中教金源生产的 CEL-SPH2N 光催化活性评价系统对不同 g-C_3N_4 的光催化性能进行评价；在 500 W 氙灯垂直照射下(光源距离 4.8 cm，盖厚 1 cm)，以 RhB 作为模拟污染物，配制浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液。称取 50 mg 的催化剂投入 100 mL RhB 溶液，避光搅拌 15 min，使其达到暗反应平衡。打开光源，设置恒温系统温度为 6 ℃，反应 90 min，每隔 15 min 取 5 mL 样品，通过离心机高速离心(10 000 r/min)后，取上清液在紫外可见分光光度计上于 553 nm 波长处测定其吸光度，通过外标法确定 RhB 浓度。

1.4　自由基捕获实验

1:8-CN 经搅拌分散、暗吸附平衡后，分别加入 0.03 mL IPA、30 mg BQ 和 30 mg EDTA-2Na。采用 1.3 节相同方法，打开光源开始光催化实验，每隔 15 min 取 5 mL 样品，测其吸光度，计算降解率 R。

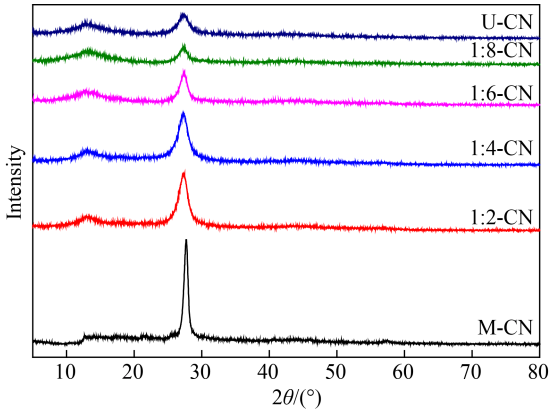
2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为不同 g-C_3N_4 的 XRD 谱。由图 1 可见，不同 g-C_3N_4 均在 27.5°和 13.1°左右出现特征峰，这与 Zhang 等[14]的说法一致，其中 27.5°处的特征峰对应 g-C_3N_4 (CN)的(002)晶面衍射，反映了共轭芳香环的堆积情况，13.1°处的特征峰对应 CN 的(100)晶面衍射，其所对应的是缩聚的三氰单元的有序排列。从图 1 可以看出，随着尿素含量的增加，g-C_3N_4 在 27.5°处的峰逐渐减弱，且在 1:8-CN 时最低，峰值位置未发生变化。这是由于随着尿素含量的增加，在热聚合过程中尿素热解所产生的气体也随之增加，对层间堆积产生不利影响，导致结晶度下降。由此可知，随着尿素含量的增加，g-C_3N_4 层片逐渐变薄，且 1:8-CN 的 g-C_3N_4 层片最薄。

2.2　形貌表征

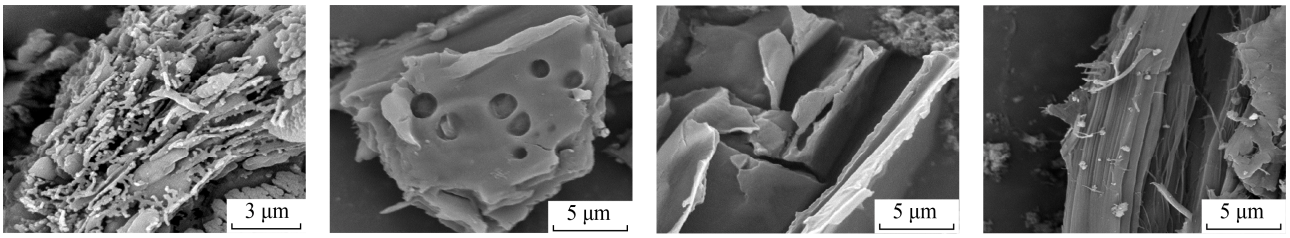
图 2 为不同 g-C_3N_4 的 SEM 照片。由图 2 可见，不同的 g-C_3N_4 均呈现出类石墨层状结构。从图 2a 可以看出，M-CN 片呈现的杂乱堆叠；从图 2b 可以看出，1:2-CN 中 g-C_3N_4 片呈现多层紧密叠加，表面有小孔结构；由图 2c～图 2e 可见,随尿素比例增加，从 1:4-CN、1:6-CN 到 1:8-CN、g-C_3N_4 层片剥离程度增加，层片变薄。由图 2e 进一步可见，1:8-CN 呈现孔因气体大量逸出而破坏时，导致层片剥离、变薄的特征。由图 2f 可见，1:8-CN 表面呈现规则有序的孔。图 2g 展示出了单纯尿素为原料时，所制备的 U-CN 形貌特征呈现出表面粗糙，g-C_3N_4 层片剥离程度较低、变形较大的堆积结构。由图 2 可见，随着尿素比例的增加，g-C_3N_4 纳米片随之变薄，在 M/U 为 1:8 时，所得到的 1:8-CN 样品的 g-C_3N_4 纳米片最薄，并呈现明显有规则的多孔结构。为了进一步验证尿素添加量对 g-C_3N_4 纳米片厚度及二维结构的影响，采用 AFM 对 g-C_3N_4 纳米片进行了分析，得到结果如图 3 所示。



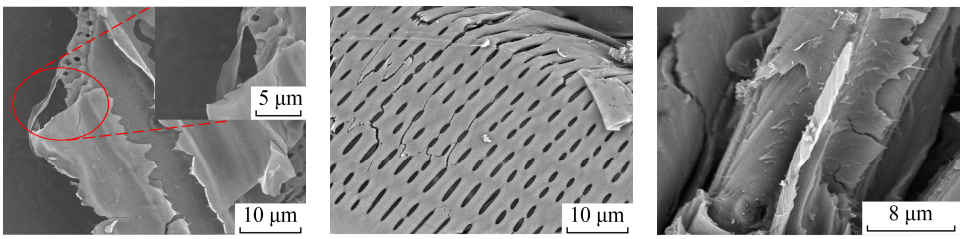
CN is g-C_3N_4.

图 1　不同的 g-C_3N_4 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of different g-C_3N_4



(a) M-CN　(b) 1:2-CN　(c) 1:4-CN　(d) 1:6-CN

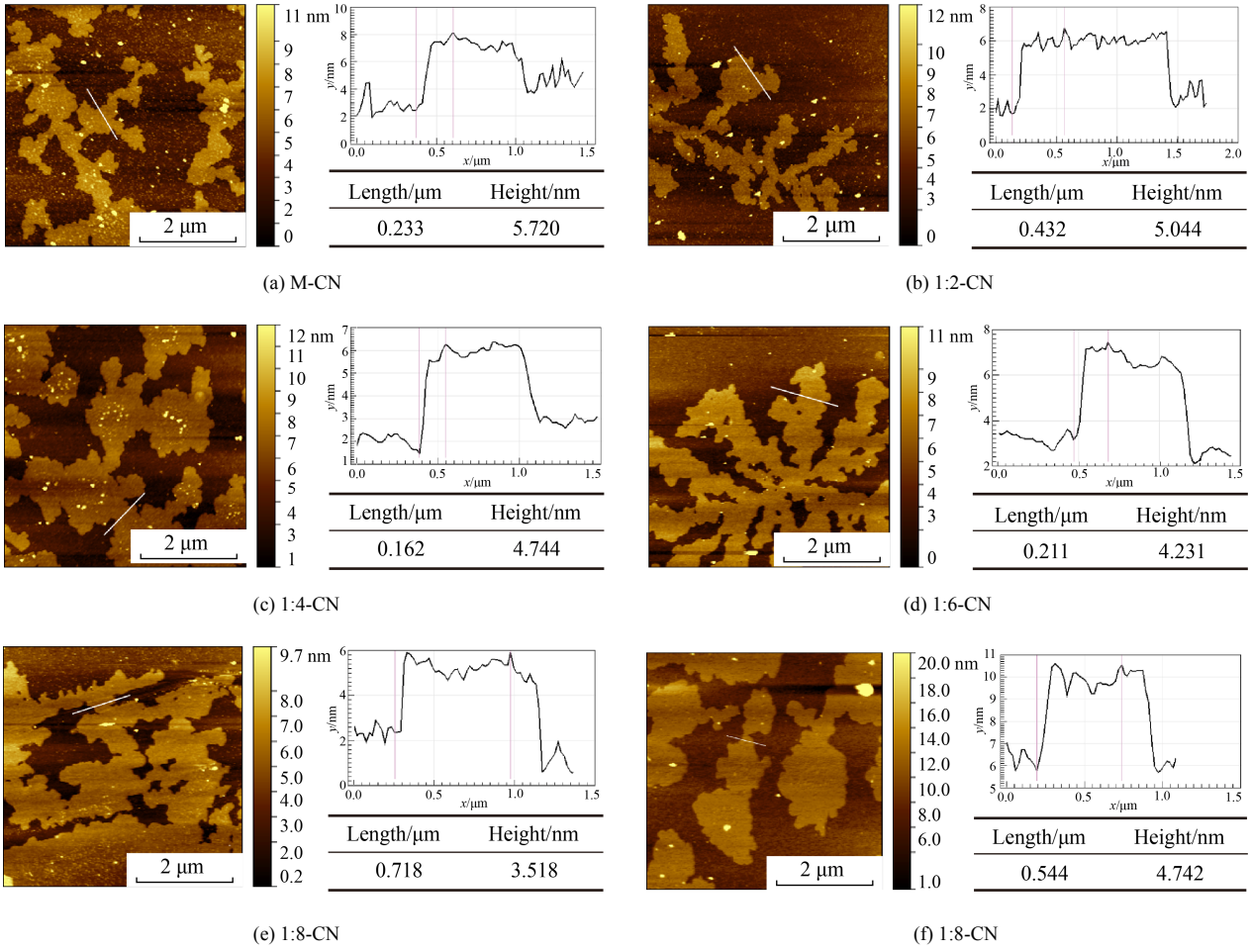


(e) 1:8-CN　(f) 1:8-CN　(g) U-CN

图 2　M-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN、1:8-CN 和 U-CN 的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of M-CN, 1:2-CN, 1:4-CN, 1:6-CN, 1:8-CN and U-CN

由图 3 可见，M-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN、1:8-CN 和 U-CN 的厚度均为纳米级，分别为 5.720、5.044、4.744、4.231、3.518 nm 和 4.742 nm，呈现出随着尿素含量的增加，g-C_3N_4 纳米片的厚度逐渐减小，且在 1:8-CN 时的厚度最小，仅为 3.518 nm，约由 10 个单层 g-C_3N_4 构成[26]，这与 XRD、SEM 分析结果一致。同时从图 3d 和图 3e 可以看到，1:6-CN 和 1:8-CN 呈现出片状多孔结构。结合 XRD 谱(图 1)与 SEM 照片(图 2)结果，提出 M 与 U 混合原料制备 g-C_3N_4 纳米材料的过程中，纳米片的形成机制如图 4 所示，随着尿素含量的增加，在热聚合过程中尿素热解所产生的 NH_3 和 HCNO 也随之增加，由于 HCNO 中的 H^+可与 g-C_3N_4 的层板结合从而抑制 g-C_3N_4 的纵向生长，更多的 g-C_3N_4 被 H^+捕获使其纵向生长受阻，因此随着尿素含量的增加 g-C_3N_4 纳米片厚度也随之变薄。同时，由于大量气体分子在挥发过程中穿过还处于平面生长的 g-C_3N_4，使其一些部位无法形成完整的三嗪环，因此所制备的 g-C_3N_4 呈现出片状多孔结构。



(a) M-CN (b) 1:2-CN

(c) 1:4-CN (d) 1:6-CN

(e) 1:8-CN (f) 1:8-CN

图 3 M-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN、1:8-CN 和 U-CN 的 AFM 图片及厚度分析

Fig. 3 AFM pictures and thickness analysis of M-CN, 1:2-CN, 1:4-CN, 1:6-CN, 1:8-CN and U-CN

2.3 BET 比表面积分析

对不同的 g-C_3N_4 进行了低温 N_2 吸–脱附实验，通过 BET 方程计算样品的比表面积，同时采用 BJH 等效圆柱模型计算孔径分布，不同的 g-C_3N_4 等温吸–脱附曲线，如图 5 所示。从图 5a 可以看出，不同的 g-C_3N_4 均呈现出Ⅳ型等温吸附曲线，具有 H3 型回滞环。由图 5b 可以看出，6 种样品均为介孔材料，孔径均分布在 2~3 nm 之间。M-CN、U-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN 和 1:8-CN 的 BET 比表面积分别为 10.80、84.48、24.90、37.53、76.23 m^2/g 和 85.90 m^2/g，可见随着尿素比例的增加 g-C_3N_4 的比表面积呈递增趋势。同时，与 M-CN 相比 1:8-CN 的比表面积增加近 7 倍，并且相比 U-CN 比表面积有所增加。这主要归因于 1:8-CN 的层片变薄，以及发达的孔状结构，这与 SEM、AFM 表征的结果一致。

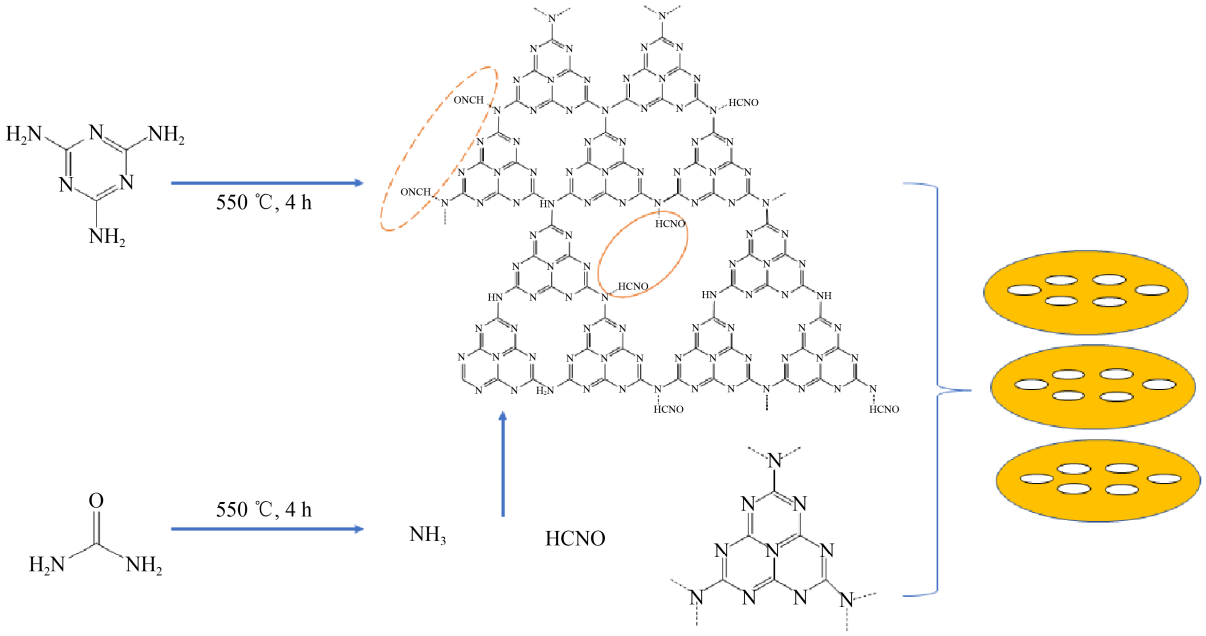
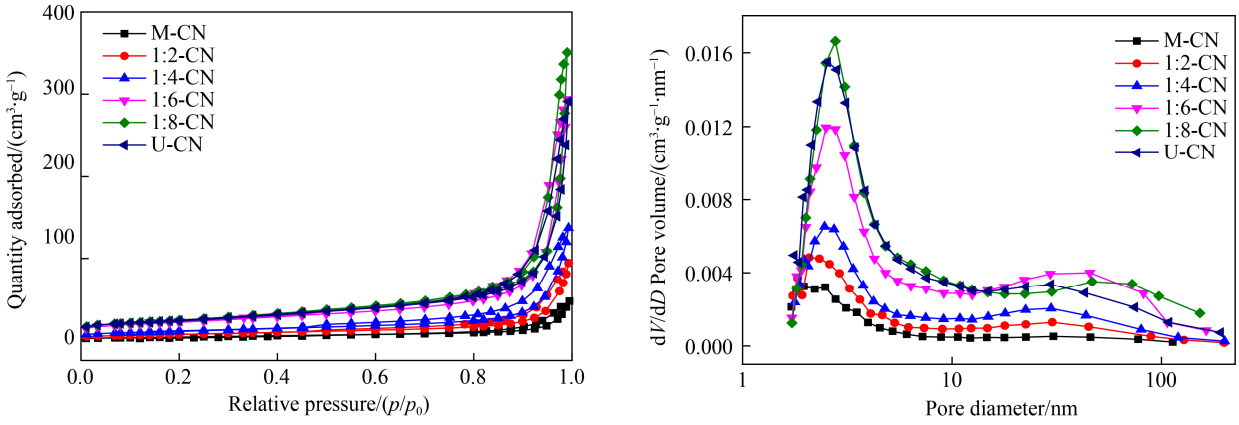


图 4　$g\text{-}C_3N_4$ 纳米片的形成机制

Fig. 4　Generation mechanism of $g\text{-}C_3N_4$ nanosheets



(a) N_2 adsorption curve　　(b) Pore size distribution

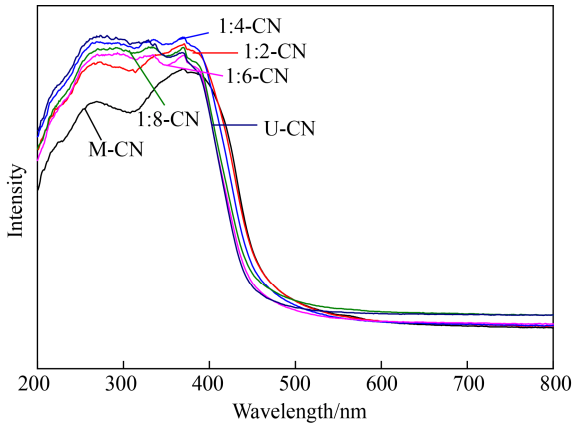
图 5　不同的 $g\text{-}C_3N_4$ 的 N_2 吸–脱附曲线及孔径分布

Fig. 5　N_2 adsorption–desorption curve and pore size distribution of different $g\text{-}C_3N_4$

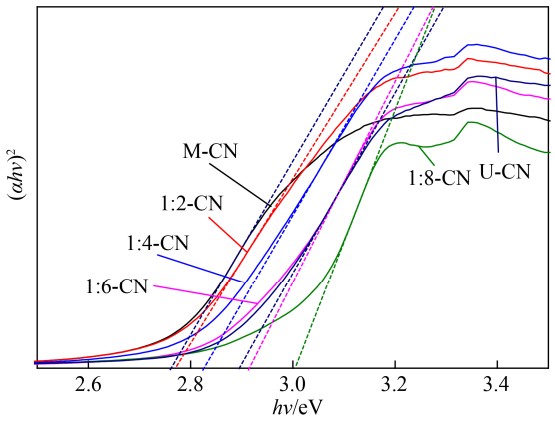
2.4 光学性能分析

不同的 $g\text{-}C_3N_4$ 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱与与 $h\nu$ $(\alpha h\nu)^2$ 的关系如图 6 所示。从图 6a 可以看出，不同的 $g\text{-}C_3N_4$ 在 200~450 nm 均表现出良好的光吸收性能，尿素的加入可以使得 $g\text{-}C_3N_4$ 在紫外区的吸收大大增强，同时三聚氰胺的加入也可使得 $g\text{-}C_3N_4$ 的吸收波长发生红移，因此在光吸收性能方面 M 和 U 表现出良好的协同作用。通过计算得到$(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系如图 6b 所示，不同的 $g\text{-}C_3N_4$ 的禁带宽度(E_g)值如表 1 所示。在光催化剂的利用过程中光生电子–空穴对的分离效率对光催化剂性能有显著影响，通过 PL 光谱可以用于测定半导体光催化剂中光生电子和光生空穴的复合程度[27]。图 7 为不同 $g\text{-}C_3N_4$ 样品的荧光光谱。

由图 7 可见，$g\text{-}C_3N_4$ 的 PL 谱出峰位置基本一致，在 450 nm 处有明显的荧光发射峰，但信号强度由强到弱依次为 M-CN、1:2-CN、U-CN、1:4-CN、1:6-CN、1:8-CN，1:8-CN 的信号强度远低于 M-CN。PL 光谱中的特征峰是由电子从激发态跃迁回基态时所释放出的能量，因此特征峰越强说明回迁的电子越多，越不利于光催化反应的进行，反之特征峰越弱越利于光催化反应的进行。



(a) UV-Vis



(b) $(\alpha hv)^2$ *vs.* *hv*

图 6 g-C_3N_4 的 UV-Vis DRS 谱和$(\alpha hv)^2$ 与 *hv* 的关系图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra and the curve $(\alpha hv)^2$ *vs.* *hv* of g-C_3N_4

表 1 不同 g-C_3N_4 的 E_g 值

Table 1 E_g values of different g-C_3N_4 E_g/eV

M-CN	1:2-CN	1:4-CN	1:6-CN	1:8-CN	U-CN
2.76	2.77	2.82	2.90	3.00	2.89

E_g is band gap energy.

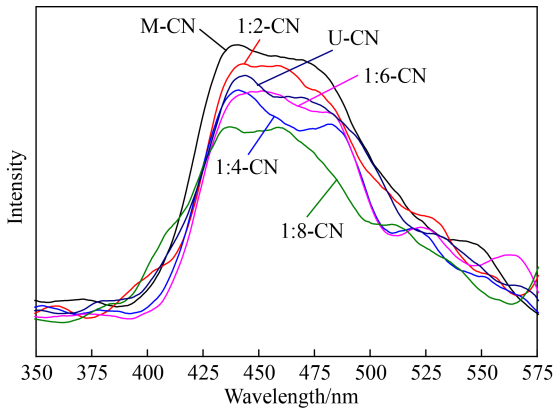


图 7 不同 g-C_3N_4 的 PL 谱

Fig. 7 PL spectra of different g-C_3N_4

2.5 光催化性能分析

以 c_t/c_0 为纵坐标，反应时间 *t* 为横坐标作图，c_t 为光催化反应时间 *t* 时 RhB 的质量浓度，纵坐标表示反应时间 *t* 时溶液中 RhB 的质量浓度占初始浓度的比值。图 8 为未加催化剂，M-CN、U-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN 和 1:8-CN 在可见光下降解 RhB 溶液的光催化活性曲线。

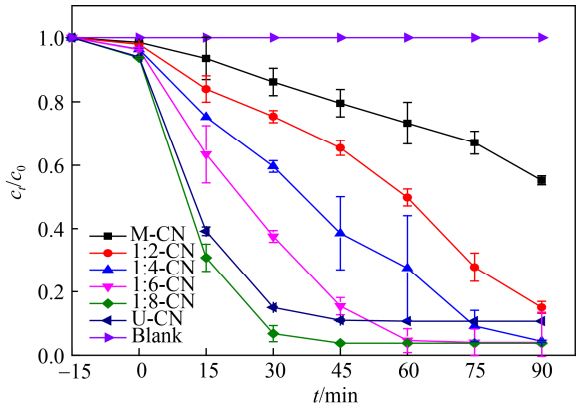


图 8 不同 g-C_3N_4 可见光下降解 RhB 溶液的光催化活性曲线

Fig. 8 Degradation curve of RhB by the catalysts under visible light irradiation

由图 8 可以看出，在不加催化剂的情况下，随着时间的延长，RhB 的浓度几乎未发生变化。当加入催化剂时，在光照条件下，RhB 开始降解，90 min 后 M-CN、1:2-CN、1:4-CN、1:6-CN、1:8-CN、U-CN 对于 RhB 的降解效率分别约为 44.8%、85.0%、85.7%、95.9%、96.2%和 89.9%。从上述结果可以看出，与 M-CN 相比，其他 g-C_3N_4 对 RhB 的降解效率明显增加，并且随着尿素含量的增加 RhB 的降解效率也随之增加，这主要是由于随着尿素含量的增加使得 g-C_3N_4 比表面积增大。1:8-CN 比 U-CN 具有更高的催化活性，这主要是因为 1:8-CN 具有更薄的纳米片结构，使得表面活性位点增多，同时通过 PL 光谱分析结果可看出，1:8-CN 具有更好的电子空穴对分离效率，使 1:8-CN 的降解能力增强。

2.6 光催化降解 RhB 机理分析

为了进一步研究 g-C_3N_4 光催化降解 RhB 的反应机理，以 1:8-CN 为催化剂进行活性物质捕获实验。将捕获剂 IPA、EDTA-2Na 和 BQ 分别加入到 1:8-CN 降解 RhB 的反应体系中以捕获光催化反应过程中的羟基自由基(·OH)、空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)[28]，结果如图 9。

由图 9 可以看出，加入羟基自由基(·OH)和空穴

(h^+)捕获剂 IPA、EDTA-2Na 对 1:8-CN 光催化降解 RhB 几乎不存在抑制作用，这说明在 RhB 的降解过程中 h^+和·OH 并非光催化降解 RhB 的活性基团。而 BQ 的加入使 RhB 的降解率明显减小，降解率约为 36.1%，远远小于 1:8-CN 的降解率，这说明·O_2^-是光催化降解 RhB 的主要活性基团，因为 BQ 会与·O_2^-形成稳定的自由基，因此在反应初 BQ 的存在会使降解效率明显减小，但由于 BQ 的加入量有限，随着光催化反应的持续进行不断产生·O_2^-，BQ 完全消耗之后，降解反应会继续进行，因此，图 9 中有 BQ 存在下，RhB 的光催化降解率随时间增长仍呈现缓慢增加趋势。

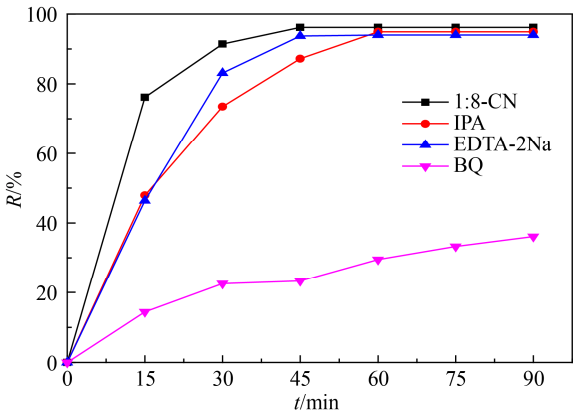


图 9　不同捕获剂对 1:8-CN 光催化降解 RhB 的影响

Fig. 9　Effects of different capture agents on the photocatalytic degradation of RhB by 1:8-CN

同时，通过半经验公式[29]计算 1:8-CN 的导带电位(E_{CB})和价带电位(E_{VB})。式(1)中 χ 为半导体的电负性，g-C_3N_4 的 χ 值为 4.73 eV[29]；E_e 为相对氢标准的自由电子能，约为 4.5 eV[29]。由 UV–Vis 分析可知，1:8-CN 的 E_g 为 3.00 eV。将以上数据代入式(1)和式(2)计算可得，1:8-CN 的 E_{CB} 为–1.27 eV/NHE、E_{VB} 为+1.73 eV/NHE。由于 1:8-CN 的 E_{CB} 比 O_2/·O_2^-的标准氧化还原电位[E_0(O_2/·O_2^-)=–0.33 eV/NHE]负值更大[30]，故 1:8-CN 导带上的电子可以将 O_2 还原为·O_2^-，而·O_2^-可以进一步将 RhB 氧化降解为 CO_2/H_2O；此外 1:8-CN 的 E_{VB} 比 OH^-/·OH 标准氧化还原电位[E_0(OH^-/·OH)=+1.99 eV/NHE]正值更小[31]，1:8-CN 价带上的空穴无法将 OH^-氧化成·OH，因此价带上的空穴无法参与 RhB 降解反应。以上结论进一步验证了活性物质捕获实验结论。

$$E_{CB} = \chi - E_e - 0.5E_g \quad (1)$$

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

通过活性物质捕捉实验和半经验公式的计算结果可以推断出 1:8-CN 光催化降解 RhB 的反应机理，如图 10 所示。光催化降解 RhB 过程中，在光照条件下，1:8-CN 产生光生电子–空穴对(e^--h^+)，同时 e^--h^+发生分离。水中的 O_2 在 e^-的强还原作用下生成·O_2^-，溶液中的·O_2^-可以攻击 RhB 分子生成 CO_2 和 H_2O，在该反应过程中价带上的 h^+不能参与反应。

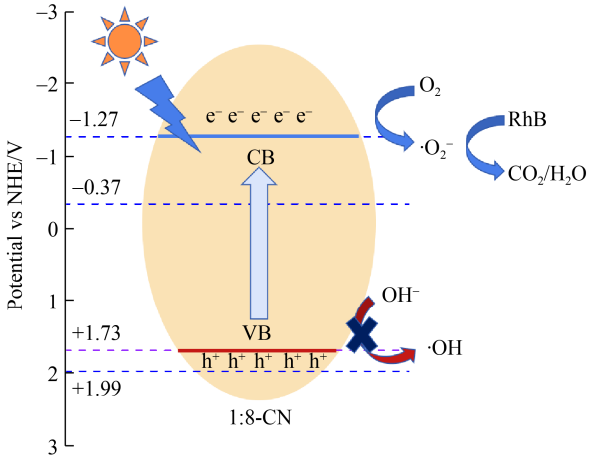


图 10　可见光下 1:8-CN 降解 RhB 机理图

Fig. 10　Photocatalytic degradation mechanism of RhB by 1:8-CN

3　结论

1) 通过简单热聚合法，采用三聚氰胺和尿素的比例调控策略制备出一系列的 g-C_3N_4 纳米片，随着尿素含量的增加 g-C_3N_4 纳米片的厚度也随之变薄，1:8-CN 的纳米片最薄。

2) 1:8-CN 的纳米片具有发达的孔隙结构，其比表面积是 M-CN 的 7 倍。

3) 1:8-CN 具有最佳的光催化性能，在可见光照射下，90 min 内 1:8-CN 对 RhB 的降解率可达到 96.2%，是 M-CN 的 1.9 倍，同时相比其他 g-C_3N_4 也有增加，这主要归因于其有更强的电子–空穴对分离效率。

4) g-C_3N_4 光催化降解 RhB 反应机理表现为：可见光照射下，光生电子–空穴对分离产生的电子与 H_2O 中 O_2 结合生成·O_2^-，·O_2^-将 RhB 氧化生成 CO_2 和 H_2O，空穴几乎不参与反应。

参考文献:

[1] LIANG X, WANG G, DONG X, et al. Graphitic Carbon Nitride with Carbon Vacancies for Photocatalytic Degradation of Bisphenol A[J]. Acs Appl Nano Mater, 2019, 2(1): 517–524.

[2] DAI K, PENG T, CHEN H, et al. Photocatalytic Degradation of Commercial Phoxim over La-Doped TiO_2 Nanoparticles in Aqueous Suspension[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(5): 1540–1545.

[3] SHEN A Z, ZHANG Q L, YIN C C, et al. Facile synthesis of 3D flower-like mesoporous Ce-ZnO at room temperature for the sunlight-driven photocatalytic degradations of RhB and phenol[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 556: 726–733.

[4] SHI J, CHEN T, GUO C, et al. The bifunctional composites of AC restrain the stack of g-C_3N_4 with the excellent adsorption-photocatalytic performance for the removal of RhB[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2019, 580: 123701–123711.

[5] GUO Y, LI C, GUO Y, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of mesoporous g-C_3N_4/Na-bentonite composites and its application for efficient photocatalytic simultaneous removal of Cr(VI) and RhB[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2019, 578: 123624–123633.

[6] BENJAMIN S, VAYA D, PUNJABI P B, et al. Enhancing photocatalytic activity of zinc oxide by coating with some natural pigments[J]. Arab J Chem, 2011, 4(2): 205–209.

[7] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37–38.

[8] ZHANG Q, LI Y, ACKERMAN E A, et al. Visible light responsive iodine-doped TiO_2 for photocatalytic reduction of CO_2 to fuels[J]. Appl Catal A General, 2011, 400(1/2): 195–202.

[9] KUMAR S, ISAACS M A, TROFIMOVAITE R, et al. P25@CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO_2 photocatalytic reduction[J]. Appl Catal B Environ, 2017, 209(1): 394.

[10] FAN H, JIANG T, LI H, et al. Effect of $BiVO_4$ Crystalline Phases on the photoinduced carriers behavior and photocatalytic activity[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(3): 2425–2430.

[11] KUNDU S, CISTON J, SENANAYAKE S D, et al. Exploring the structural and electronic properties of Pt/Ceria-Modified TiO_2 and Its photocatalytic activity for water splitting under visible light[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(26): 14062–14070.

[12] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nat Mater, 2009, 8(1): 76–80.

[13] WEE-JUN O, LLING-LLING D, YUN HAU N, et al. Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4)-Based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. Chem Rev, 2016, 116(12): 7159–7329.

[14] ZHANG J H, WEI M J, WEI Z W, et al. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(2): 1010–1018.

[15] ZHU M S, SU M J, YAN B, et al. Ultrathin graphitic C_3N_4 nanosheet as a promising visible-light-activated support for boosting photoelectrocatalytic methanol oxidation[J]. Appl Catal B Environ, 2017, 203: 108–115.

[16] LIN Q Y, LI L, LIANG S J, et al. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. Appl Catal B Environ, 2015, 163: 135–142.

[17] SUN X Q, LEI J, JIN Y, et al. Long-Lasting and intense chemiluminescence of luminol triggered by oxidized g-C_3N_4 nanosheets[J]. Anal Chem, 2020, 92(17): 11860–11868.

[18] ISLAM A, ABDELHAFEEZ, CHEN J B, et al. Scalable one-step template-free synthesis of ultralight edge-functionalized g-C_3N_4 nanosheets with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Separat Purif Technol, 2020, 250: 1383–5866.

[19] XU J, WANG Z P, ZHU Y F, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous g-C_3N_4 nanosheets[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(33): 27727–27735.

[20] LI Y, WANG M, BAO S J, et al. Tuning and thermal exfoliation graphene-like carbon nitride nanosheets for superior photocatalytic activity[J]. Ceram Inter, 2016, 42(16): 18521–18528.

[21] YAN H, LI J, ZHANG M, et al. Enhanced corrosion resistance and adhesion of epoxy coating by two-dimensional graphite-like g-C_3N_4 nanosheets[J]. J Colloid Interf Ence, 2020, 579: 152–161.

[22] XING W, TU W, HAN Z, et al. Template-induced high-crystalline g-C_3N_4 nanosheets for enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. ACS Energy Lett, 2018, 30: 514–519.

[23] HAN Q, ZHAO F, HU C G, et al. Facile production of ultrathin graphitic carbon nitride nanoplatelets for efficient visible-light water splitting[J]. Nano Res, 2015(5): 1718–1728.

[24] ZHOU Y, LV W, ZHU B, et al. Template-free one-step synthesis of g-C_3N_4 nanosheets with simultaneous porous network and S-doping for remarkable visible-light-driven hydrogen evolution[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(6): 5801–5807.

[25] 王震, 任学昌, 郭梅, 等. g-C_3N_4 的硫酸铵-尿素混合法制备及其可见光催化性能[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 267–276.
WANG Zhen, REN Xuechang, GUO Mei, et al. Environ Chem (in Chinese), 2020, 39(10): 267–276.

[26] 阎鑫, 惠小艳, 闫从祥, 等. 类石墨相氮化碳二维纳米片的制备及可见光催化性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(9): 77–80.
YAN Xin, HUI Xiaoyan, Yan Congxiang, et al. Mater Guide (in Chinese), 2017, 31(9): 77–80.

[27] CHEN Y, HUANG W, HE D, et al. Construction of heterostructured g-C_3N_4/Ag/TiO_2 microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. Acs Appl Mater Interf, 2014, 16(6): 14405–14414.

[28] LIN D, YU C X, JUN B Z, et al. Ionic liquid-assisted preparation of thin Bi_2SiO_5 nanosheets for effective photocatalytic degradation of RhB[J]. Mater Lett, 2020, 261: 127117–127127.

[29] MOUSAVI M, HABIBI-YANGJEH A, ABITORABI M. Fabrication of novel magnetically separable nanocomposites using graphitic carbon nitride, silver phosphate and silver chloride and their applications in photocatalytic removal of different pollutants using visible-light irradiation[J]. J Colloid Interf Sci, 2016, 480: 218–231.

[30] KIM J, LEE C W, CHOI W. Platinized WO_3 as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light[J]. Environ Ence Technol, 2010, 44: 6849–6854.

[31] ZENG J, LI J, ZHONG J, et al. Improved Sun light photocatalytic activity of α-Fe_2O_3 prepared with the assistance of CTAB[J]. Mater Lett, 2015, 160: 526–528.