

剥离方式对石墨型氮化碳光催化降解污染物性能的影响

朱君江, 肖 瑶, 颜亚玉, 许雪莲, 肖 萍, 何志艳

(武汉纺织大学化学与化工学院, 武汉 430200)

摘 要: 通过热剥离(空气、氢气), 超声剥离及硼氢化钠化学剥离的方式对体相石墨型氮化碳进行处理, 制备了不同性能的薄层氮化碳。采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、Fourier 变换红外光谱、固体紫外可见漫反射谱、氮气物理吸附等仪器对所制样品的结构和性能进行了表征, 并考察了样品对水相有机污染物的光催化降解性能。结果表明: 剥离方式对氮化碳的物化和光催化性能有较大的影响, 在空气中剥离的氮化碳(g-CN_A)表现出最佳的光催化性能, 40 min 时对盐酸四环素(TC)的降解率高达 99.87%, 且 4 次循环使用后仍具有良好的循环稳定性。捕获剂探究反应机理实验结果表明, 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)是该反应的主要活性物种。

关键词: 石墨型氮化碳; 剥离方式; 光催化降解; 盐酸四环素; 反应机理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0040-09

网络出版时间: 2022-12-02



Effect of Exfoliation Method on the Photocatalytic Performances of Graphitic Carbon Nitride for Pollutant Degradation

ZHU Junjiang, XIAO Yao, YAN Yayu, XU Xuelian, XIAO Ping, HE Zhiyan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: Several exfoliation methods including thermal treatment in air and hydrogen, ultrasonication, and chemical treatment with sodium borohydride were applied to modify the properties of bulk graphitic carbon nitride (g-CN). The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoemission spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscope and N_2 physisorption, and their photocatalytic performances were evaluated via the degradation of organic pollutants in aqueous solution. The results indicated that the exfoliation methods affect greatly on the physicochemical and photocatalytic properties of g-CN, and the optimum sample can be obtained by thermal treating in air (g-CN_A), showing 99.87% conversion at 40 min for the photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride, and the performance was preserved even after four cycles. The mechanism on the reaction intermediates with trapping experiments indicated that superoxide anion radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) are the main active species of the reaction.

Keywords: graphitic carbon nitride; exfoliation method; photocatalytic degradation; tetracycline hydrochloride; reaction mechanism

人类面临能源和环境领域的双重挑战, 一是化石燃料日益枯竭, 急需寻找绿色可持续的清洁能源; 二是资源过度使用和落后生产工艺导致大量污染物的产生, 环境污染治理刻不容缓。光催化技术作为绿色、高效的太阳能转换技术, 被认为是解决上述

两大难题的有效手段。特别是在污染控制和环境修复领域, 与传统的污染物降解方法相比, 光催化技术利用太阳能实现对污染物的降解, 具有操作简单、无需额外能量、没有二次污染等优点, 是缓解能源危机, 保护生态环境, 实现绿色可持续发展的最具

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金(21976141); 湖北省科技厅创新团队(2021CFA034); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队(T2020011)。

第一作者: 朱君江(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: ZHU Junjiang (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jjzhu@wtu.edu.cn

前景的方法之一。

自 Wang 等^[1]2009 年报道石墨相氮化碳(g-C₃N₄) 半导体材料用于光催化反应后, 该材料凭借其来源丰富、合成成本低、可见光响应强、化学与热稳定性高等优点, 逐渐成为光催化领域的研究热点, 受到了研究者的广泛关注。然而, 传统方法合成的 g-C₃N₄ 比表面积小、光生电子-空穴复合率高、表面反应活性位少等缺陷, 阻碍了其光催化反应进程。为解决上述问题, 研究人员开发了一系列修饰改性 g-C₃N₄ 的方法: 杂原子掺杂^[2-3]、碳或氮缺陷构筑^[4-5]、异质结构建^[6-7]、形貌调控^[8-9]等。

在众多修饰改性的方法中, 采用剥离法将体相 g-C₃N₄ 剥离形成纳米薄片增强材料界面特性的手段引起了人们的关注。文献报道, 空气或氢气气氛下热剥离^[10-11]、化学剥离^[12], 及超声物理剥离^[13]均可制备 g-C₃N₄ 纳米片, 并增大其比表面积和提升其光催化活性。对于光催化材料而言, 超薄纳米片结构一方面可增加材料的比表面积, 提供丰富的反应中心; 另一方面也可缩短光生载流子的界面迁移距离, 降低光生载流子复合几率并提高它们在反应中的利用效率, 最终提升光催化反应效率。此外, 纳米片结构还可优化材料的能带位置, 进而增强载流子的氧化还原能力^[10]。

然而, 目前鲜有文献报道剥离方式对 g-C₃N₄ 光催化性能的影响。为此, 本工作研究了空气、氢气气氛中热剥离, 超声物理剥离和硼氢化钠化学剥离对 g-C₃N₄ 物化性能的影响, 并测试了剥离后 g-C₃N₄ 的光催化降解盐酸四环素等污染物活性。利用 X 射线衍射、Fourier 红外光谱、比表面积和孔径分析、紫外漫反射和荧光光致发光光谱等对其进行表征, 比较了不同剥离方式对 g-C₃N₄ 光催化降解污染物的反应活性及稳定性, 并对反应过程中的活性物种进行了研究。

1 实验

1.1 试剂

尿素、三聚氰胺、异丙醇、硼氢化钠、盐酸四环素、甲醇、苯醌购自国药集团化学试剂有限公司, 所有试剂的纯度均为分析纯。所用水为去离子水。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 体相氮化碳的制备 体相氮化碳样品采用热聚合法制备。将 6 g 尿素和 4 g 三聚氰胺研磨均匀后, 置于管式炉中, 在氮气氛围中以 5 °C/min 的升

温速率升至 520 °C, 并保温 2 h。自然冷却后研磨得到初始的体相氮化碳样品, 记为 g-CN。

1.2.2 空气气氛热剥离氮化碳 将 g-CN 放入马弗炉中, 在空气以 5 °C/min 的升温速率再次升温至 520 °C, 并保温 2 h。自然冷却后得到空气中剥离的氮化碳, 记为 g-CN_A。

1.2.3 氢气气氛热剥离氮化碳 将 g-CN 放入管式炉中, 在 5% H₂/N₂ 中以 5 °C/min 的升温速率升温至 520 °C, 并保温 2 h。自然冷却后得到氢气中剥离的氮化碳, 记为 g-CN_H。

1.2.4 超声物理剥离氮化碳 将 0.15 g 的 g-CN 加入到装有 20 mL 异丙醇的烧杯中, 超声 10 h 后, 以 9 000 r/min 的速率离心 10 min, 然后于 60 °C 烘箱干燥 3 h, 得到超声剥离的氮化碳, 记为 g-CN_U。

1.2.5 化学剥离氮化碳 将 0.4 g 的 g-CN 与 0.16 g NaBH₄ 均匀混合后, 置于管式炉中并在氮气氛围中以 5 °C/min 的升温速率升温至 520 °C, 并保温 2 h, 自然冷却后, 用去离子水和乙醇洗涤, 得到硼氢化钠化学剥离的氮化碳, 记为 g-CN_B。

1.3 催化剂的表征

采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD) 分析样品的物相组成。射线源为 Cu K_α 射线, 扫描范围为 10°~80°; 采用 Bruker TENSOR-27 型 Fourier 红外变换光谱仪(FTIR)分析样品官能团结构, 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。测量前将样品与溴化钾粉末(溴化钾与样品的质量比为 200:1)研磨均匀并烘干; 采用通过 JEM-2100 Plus 型透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌进行观察; 采用 Beishide 3H-2000PS2 型比表面积及孔径分析仪分析样品的比表面积及孔径分布(测量前样品在真空条件下 150 °C 热处理 2 h); 采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定了样品的表面化学成分和化学状态; 采用配备有积分球的 TU-1950 双光束紫外-可见分光光度计, 以 BaSO₄ 为背景, 在 200~800 nm 范围内对样品进行紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测试; 采用 Hitachi F-4700 荧光光谱仪在激发波长为 325 nm 处对样品进行光致发光(PL)测试; 采用 CHI 660D 电化学工作站对样品进行瞬时光电流响应表征。

1.4 光催化降解实验

光催化反应在可见光光照条件下进行, 光源为 300 W 的氙灯(PLS-SXE300, 北京泊菲莱科技有限公司)。将 50 mg 催化剂加入到装有 50 mL 盐酸四环素溶液(10⁻⁴ mol/L)的烧杯中, 在暗处先搅拌 20 min

以达到吸附–解吸平衡。随后, 打开氙灯电源进行光照(灯源距离溶液表面 10 cm), 每 5 min 用装有 0.45 μm 的微孔滤膜的注射器取样 1 次, 通过紫外–可见分光光度计(TU-1950)测定不同时间溶液的吸光度, 计算反应的转化率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 g-CN 经不同方法剥离前后的 XRD 谱。所有样品在 13.1° 与 27.8° 均出现了归属于石墨相氮化碳(100)与(002)晶面的衍射峰, 分别对应于平面内重复的 3-s-三嗪结构单元和层间堆叠的共轭芳香族体系, 与文献[8, 14–16]报道结果一致。衍射峰的峰位置不变, 说明样品被剥离后仍保留有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的晶体结构。与 g-CN 相比, g-CN_A、g-CN_U、g-CN_B 的(002)衍射峰强度明显降低, 说明剥离后样品的结晶度降低^[5, 17]。特别是经硼氢化钠化学剥离后的 g-CN_B, 其衍射峰强度大幅下降, 说明化学剥离对 g-CN 的结构影响较大。相较而言, g-CN_H 的峰强度与 g-CN 相似, 这是因为 g-CN 自身含有微量的 H 元素^[18], 因而 H_2 剥离对材料的结构影响相对较小。

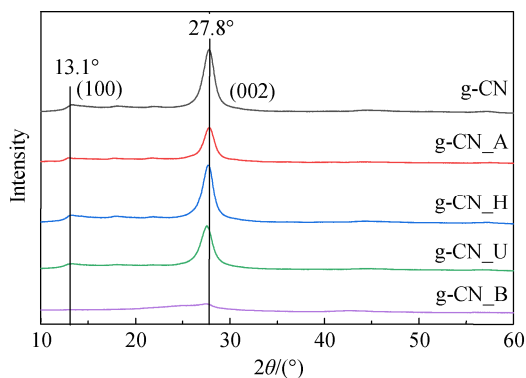


图 1 不同剥离方式 g-CN 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of g-CN exfoliated by different methods

图 2 为样品的 FTIR 表征结果。根据文献[2, 19]可知, 810 cm^{-1} 的吸收峰对应于三嗪环弯曲振动, 880 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 3-s-三嗪环面外弯曲振动, $1\,200\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 C—N 和 C=N 键伸缩振动引起的, $3\,100\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 $=\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}_2$ 基团中 N—H 伸缩振动引起的^[4, 14–15]。这些特征吸收峰与 g-CN 的相一致, 且样品剥离前后吸收峰的位置没有明显变化, 说明剥离过程没有破坏 g-CN 的晶体结构, 与 XRD 的表征结果一致。

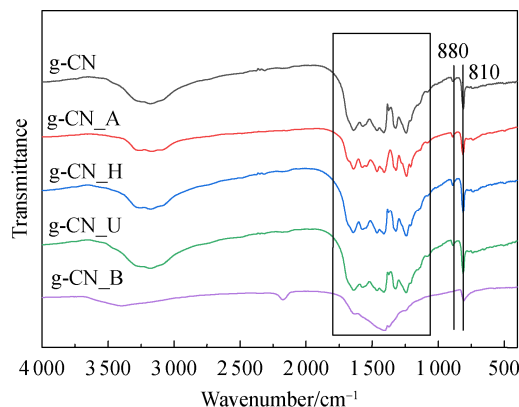


图 2 不同剥离方式 g-CN 的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectra of g-CN exfoliated by different methods

2.2 形貌分析

图 3a~图 3c 为样品的透射电子显微镜照片。与最初的 g-CN 相比, 剥离后的样品呈现薄片状, 说明对 g-CN 的剥离成功。仔细观察还能看到一定的孔道, 这是尿素和三聚氰胺在热聚合过程中产生的气体逸出而形成的。相对而言, g-CN_A 有更薄的片层和更多的孔道, 呈现出多孔海苔状纳米薄片(见图 3b)。图 3d 和图 3e 分别为 g-CN 和 g-CN_A 的原子力显微镜照片, 2 样品都具有石墨层状结构。通过测量两者的厚度(g-CN 为 2.85 nm, g-CN_A 为 2.00 nm)可知, 空气中热处理可以成功对 g-CN 的层结构进行剥离。

2.3 比表面积及孔径分布

为进一步探究剥离方式对 g-CN 比表面积和孔结构的影响, 对样品进行了 N_2 吸附–脱附测试, 数据见表 1。结果表明, g-CN_A 的 BET 比表面积为 $120.9\text{ m}^2/\text{g}$, 远高于其他样品, 约是 g-CN 的 7.3 倍, 但剥离前后样品的孔径基本相同。说明剥离过程没有在 g-CN 片层结构中产生新的孔道, 而主要是改变了片层间的剥离程度, 增加了层与层间的狭缝数量^[20]。g-CN_A 片层间狭缝数量的增加说明它可暴露更多表面活性位, 有利于反应物的吸附与活化, 提高反应速率^[21]。

2.4 XPS 分析

图 4 为 g-CN 和 g-CN_A 的 XPS 谱。如图 4a 所示, C 1s 谱在结合能为 288.2、286.6 eV 和 284.8 eV 处可以拟合成 3 个峰, 分别对应于三嗪环内 sp^2 杂化的 C 原子($\text{N}=\text{C}-\text{N}$)、与氨基相连的三嗪环中 sp^2 杂化的 C 原子($\text{C}-\text{N}=\text{H}$)和石墨碳或 sp^2 杂化的 C 原子($\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{C}$)^[22–24]。N 1s 谱在 401.3、400.3、398.6 eV 结合能处也可以拟合成 3 个峰(图 4b), 分别对应于三嗪环中 sp^2 杂化的 N 原子($\text{C}-\text{N}=\text{C}$),

三级氮基团上 sp^3 杂化的 N 原子[N—(C)₃]及氨基中的 N 原子(C—NH)^[14, 25]。以上分析结果表明样品在

剥离前后存在氮化碳的基本结构单元，剥离过程没有破坏样品的基本结构。

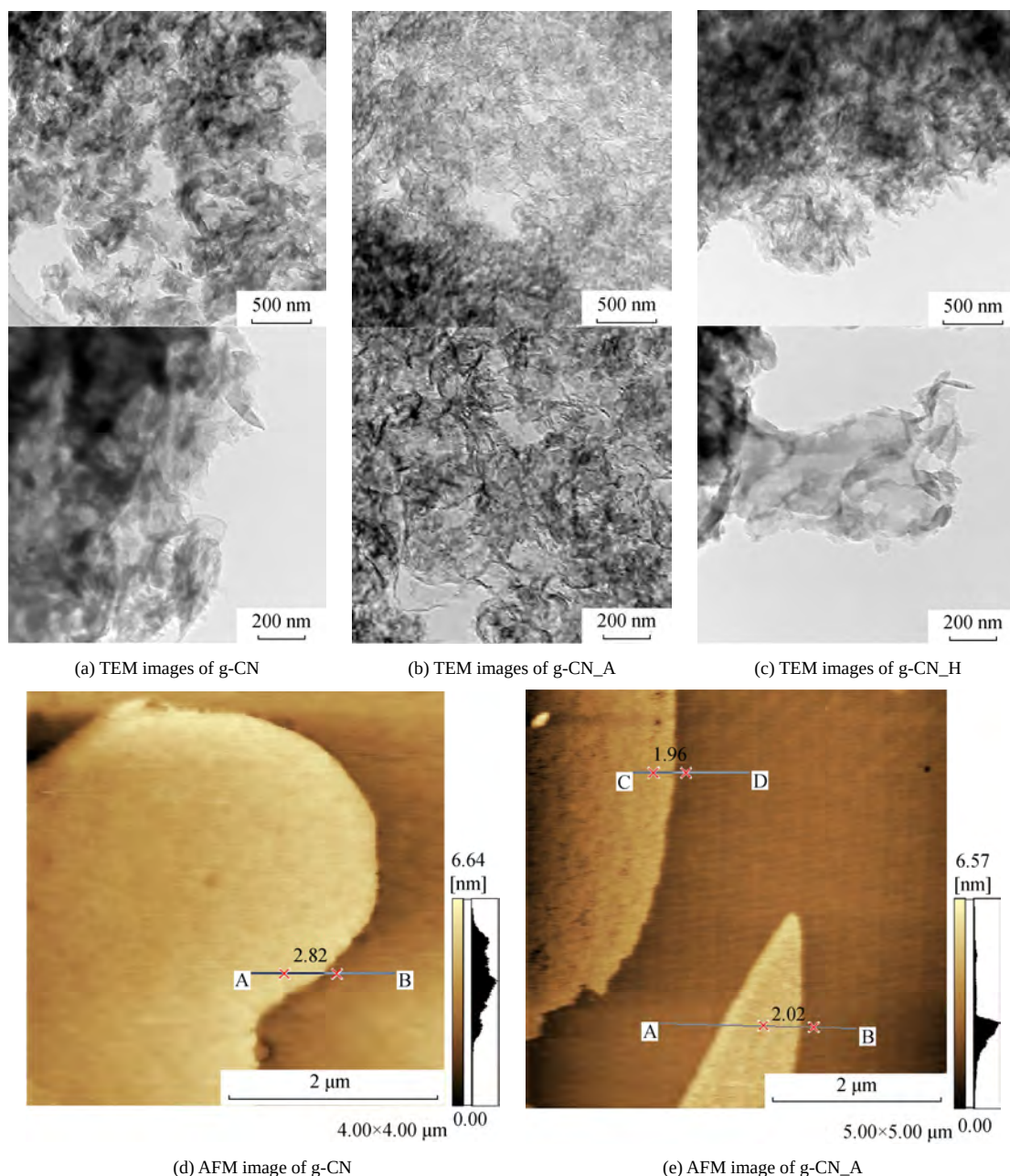


图 3 样品的 TEM 照片和 AFM 照片

Fig. 3 TEM and AFM images of samples

表 1 不同剥离方式石墨相氮化碳的 BET 比表面积和孔径数据

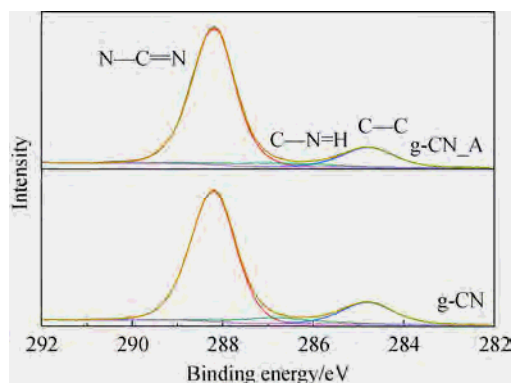
Table 1 Surface area and pore size of g-CN exfoliated by different methods

Sample	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore diameter/nm
g-CN	16.5	18.00
g-CN_A	120.9	18.32
g-CN_H	31.3	21.69
g-CN_U	42.8	17.00
g-CN_B	24.5	15.83

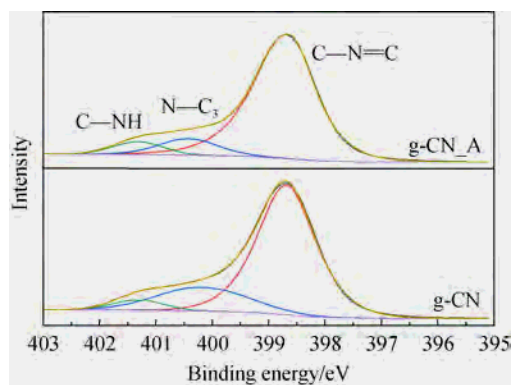
2.5 光电性能分析

UV-Vis DRS 光谱结果表明，不同剥离方式得到的 g-CN 仍有较强的可见光吸收能力(图 5a)。根据 Kubelka-Munk 公式: $(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)^{[9, 14, 26]}$ (α 、 h 、 ν 、 B 、 E_g 分别为吸收系数、Planck 常量、光频率、常量、禁带宽度; n 取决于半导体激子跃迁类型, $n=2$ 为直接跃迁, $n=1/2$ 为间接跃迁), 可计算出 g-CN、g-CN_A、g-CN_H 和 g-CN_U 的带隙分别为

2.70、2.86、2.67 eV 和 2.73 eV (图 5b)。与其他样品相比, g-CN_A 的禁带宽度最大, 说明该样品在光催化过程中光生载流子的氧化还原能力增强^[27]。这是因为 g-CN 的纳米片结构导致共轭长度的减少和强烈的量子限制效应所致^[12]。



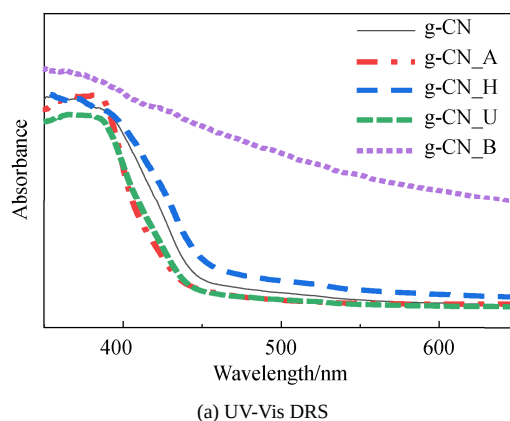
(a) XPS spectra of C 1s



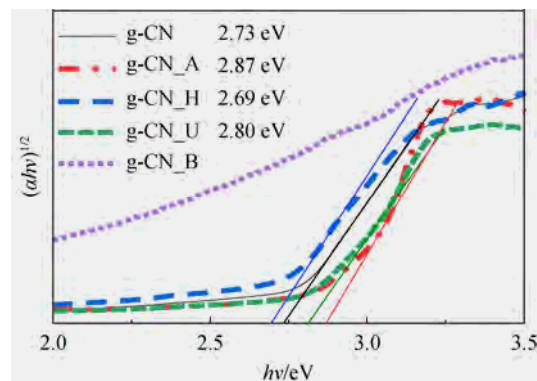
(b) XPS spectra of N 1s

图 4 g-CN 和 g-CN_A 的 XPS 光谱
Fig. 4 XPS spectra of g-CN and g-CN_A

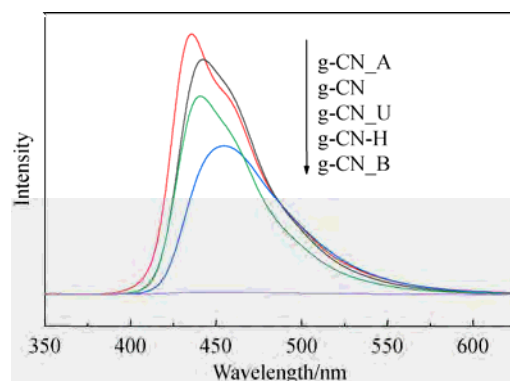
荧光光谱结果(图 5c)表明, g-CN_A 显示出最强的荧光强度, 且其峰位置相较于其他样品呈现出明显的蓝移, 表明空气气氛中热剥离生成的 g-CN_A 有更大的带隙和更薄的片层^[20]。薄的纳米片结构可缩短光生电子和表面之间的距离, 有利于将电子和空穴迁移到材料表面^[27]。值得注意的是, NaBH₄ 剥离制备的 g-CN_B 有明显的荧光猝灭现象, 这是因为该剥离方式引入了氮空位和具有强吸收电子能力的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基团, 使光生载流子的复合得到了充分的抑制^[28]。图 5d 为样品的光电流响应(TPR)结果, 探究了不同剥离方式 g-CN 的 e^- 和 h^+ 分离效率和电子迁移效率。与 g-CN 相比, g-CN_A 和 g-CN_H 的光电流强度明显提高, 表明它们的 e^- 和 h^+ 有更好的迁移效率^[29], 可与反应物有更高效率的接触, 促进反应的进行。g-CN_H 的 e^- 和 h^+ 迁移效率最高。



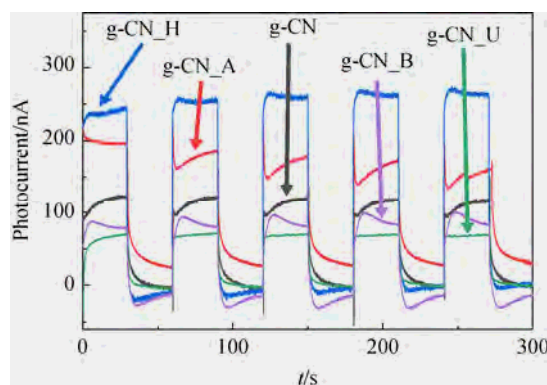
(a) UV-Vis DRS



(b) Estimated band gap energies



(c) PL spectra



(d) TPR

图 5 样品的紫外-可见漫反射光谱、带隙、荧光光谱和瞬时光电流响应图

Fig. 5 UV-Vis DRS, estimated band gap energies, PL spectra, and transient photocurrent response (TPR) of samples

2.6 催化性能分析

不同方式剥离 g-CN 材料的光催化降解盐酸四环素活性见图 6 所示。由图 6a 可见, 在 40 min 时 g-CN 和 g-CN_A 对盐酸四环素的降解率分别为 92.8% 和 100%, 即经过 40 min 几乎可将盐酸四环素彻底降解。g-CN_U 和 g-CN_H 活性相近且介于 g-CN 和 g-CN_A 之间, 有相对较好的降解活性。然而, g-CN_B 的催化活性则较差, 特别是 20 min 以后, 几乎没有催化活性。这是该化学剥离过程对样品表面性质和本质结构有一定的破坏所致。比如, 上述图 1 中 XRD 的结果发现, g-CN_B 样品几乎没有呈现出明显的衍射峰。

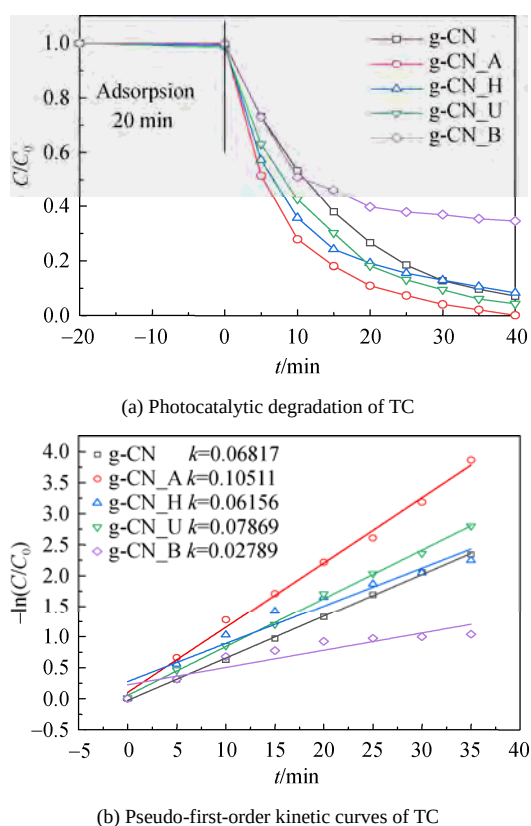


图 6 样品对盐酸四环素的光催化降解活性及该反应的一级反应动力学拟合曲线

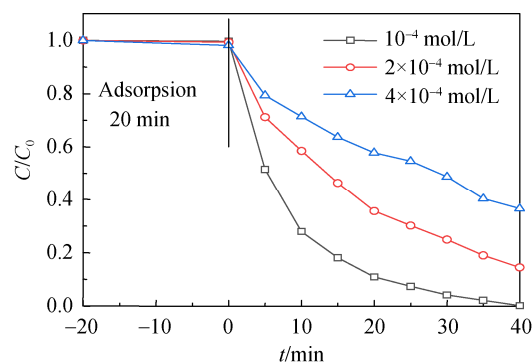
Fig. 6 Photocatalytic degradation activity and pseudo-first-order kinetics of TC degradation over the samples

为更直观地反映不同方式剥离 g-CN 的光催化降解盐酸四环素性能, 对降解活性进行了动力学拟合(见图 6b)。降解过程反应物浓度变化与反应时间满足 $\ln(C/C_0) = -kt$ 线性关系, 符合一级反应动力学^[15]。样品 g-CN、g-CN_A、g-CN_H、g-CN_U 和 g-CN_B 的反应速率常数分别为 0.068、0.105、0.062、0.079 min^{-1} 和 0.028 min^{-1} , 其中 g-CN_A 的速率常

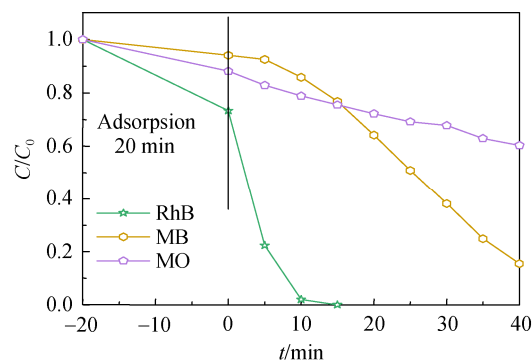
数约是 g-CN 的 1.5 倍, 这进一步说明了 g-CN_A 具有更好的光催化降解盐酸四环素性能。

据此, 以 g-CN_A 为模型催化剂, 测试了其对不同浓度盐酸四环素及不同有机物的降解效果, 见图 7。当将盐酸四环素的浓度扩大 2 倍时, g-CN_A 仍有比较好的效果, 40 min 内降解率可达 85.5%。当盐酸四环素的浓度进一步扩大到 4 倍时, g-CN_A 对 TC 的降解率有所下降, 但 40 min 内的降解率依然可达 63.7% (见图 7a), 表明 g-CN_A 有较好的光催化降解盐酸四环素性能。

图 7b 为 g-CN_A 对不同类型有机污染物的降解活性, 包括亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)和罗丹明 B(RhB)。从图 7b 可以看出, g-CN_A 在降解其他污染物过程中也表现出较好的光催化活性。可见光的照射下, g-CN_A 在 15 min 内对 RhB 已降解完, 在 40 min 内对 MB 的降解率为 83.6%, 但对 MO 的降解率相对较差, 只有 36.1%, 这是因为甲基橙的发色基团是偶氮片段, 2 个氮在一起, 要破坏其发色基团比较困难。



(a) Photocatalytic degradation of TC with different concentrations by g-CN_A

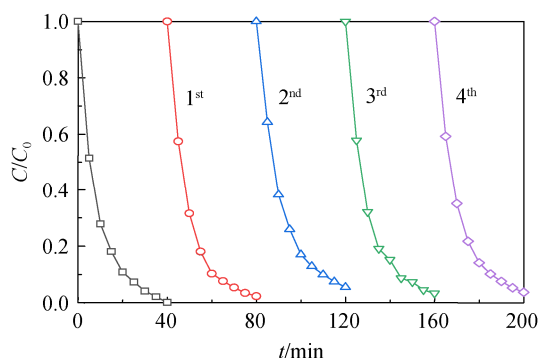


(b) Photocatalytic degradation of different organic pollutants over g-CN_A

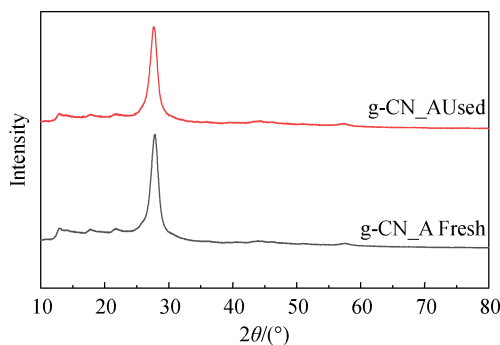
图 7 g-CN_A 光催化降解不同浓度盐酸四环素和不同有机污染物

Fig. 7 Photocatalytic degradation of TC with different concentrations and different organic pollutants over g-CN_A

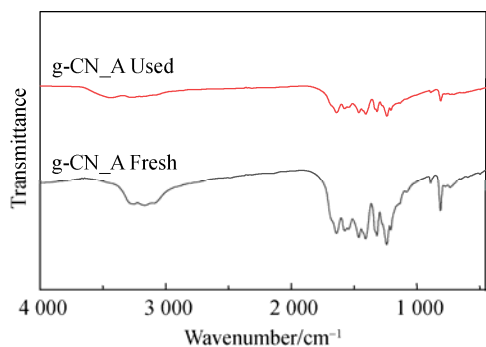
为说明 g-CN_A 的光催化稳定性, 在相同反应条件下测试了 g-CN_A 4 次光催化降解盐酸四环素活性, 如图 8a。4 次循环实验中, g-CN_A 在 40 min 时对盐酸四环素的降解率分别为 97.61%、94.41%、96.65% 和 96.27%, 活性几乎无变化, 说明 g-CN_A 在该反应中有较好的稳定性。此外, 将经过 4 次循环的催化剂回收后进行了 XRD 和 FTIR 表征, 如图 8b 和图 8c。结果表明: 反应前后催化剂结构无明显变化, 进一步证明 g-CN_A 在反应中有良好的稳定性。



(a) Photocatalytic activity of g-CN_A for TC degradation within four cycles



(b) XRD of g-CN_A before and after the reaction



(c) FTIR spectra of g-CN_A before and after the reaction.

图 8 g-CN_A 对盐酸四环素的光催化降解循环活性及 g-CN_A 反应前后的 XRD 和 FTIR 对比谱

Fig. 8 Photocatalytic activity of g-CN_A for TC degradation within four cycles; the XRD and FTIR spectra of g-CN_A before and after the reaction

2.7 光催化降解盐酸四环素机理

为探究 g-CN_A 光催化降解盐酸四环素反应中的活性中间物种, 进行了活性物种捕获实验, 结果如图 9 所示。实验中, 异丙醇(IPA)用于捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 甲醇(MeOH)用于捕获光生空穴(h^+), 苯醌(BQ)用于捕获超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)^[26, 30]。结果发现, 在加入 IPA 和 MeOH 后, 40 min 时 g-CN_A 对盐酸四环素的降解率分别为 94.0% 和 95.6%, 仅下降了 5.91% 和 4.25%, 与未加入捕获剂相比没有明显的变化。而当加入 BQ 后, 40 min 内 g-CN_A 对盐酸四环素的降解率仅有 5.1%, 与未加捕获剂相比下降了 94.8%。据此, 认为 $\cdot\text{O}_2^-$ 是反应的活性物种, 在 g-CN_A 光催化降解盐酸四环素反应中起主导作用。

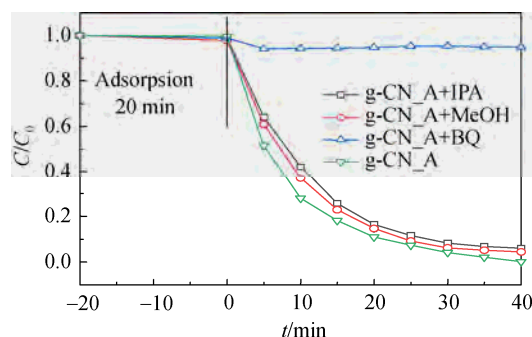


图 9 g-CN_A 光催化降解盐酸四环素反应中活性物种捕获实验

Fig. 9 Trapping experiments of active species during the photocatalytic degradation of TC conducted on g-CN_A

在此基础上, 提出了 g-CN_A 光催化降解盐酸四环素反应机理, 并与 g-CN 光催化降解机理进行了比较。首先利用价带和导带计算公式($E_{\text{CB}}=X-E^e-0.5E_g$, $E_{\text{VB}}=E_g+E_{\text{CB}}$)^[31], 并结合表征测试, 计算并获得了材料的价带和导带的能级。其中: E_{CB} 和 E_{VB} 分别为半导体的导带电位和价带电位(相对于标准氢电极); X 为半导体组成原子绝对电负性的几何平均值; E^e 为电子的自由能; E_g 为半导体的带隙(g-CN 的 $X=4.72$, $E^e=4.5$, 由 UV-Vis 光谱结果得到 g-CN 和 g-CN_A 的禁带宽度)。

计算可得, g-CN_A 的 $E_{\text{CB}}=-1.21$ eV, $E_{\text{VB}}=1.65$ eV; g-CN 的 $E_{\text{CB}}=-1.13$ eV, $E_{\text{VB}}=1.57$ eV。说明与 g-CN 相比, g-CN_A 的光生电子有更强的还原能力, 而光生空穴有更强的氧化能力。g-CN 与 g-CN_A 的 E_{CB} 均比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的标准氧化还原电位($E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)=-0.33$ eV/NHE)更负, 因此它们导带上的电子可以与 O_2 进行还原反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 然后 $\cdot\text{O}_2^-$ 再对盐酸四环素进行氧化降解。同时, g-CN 与 g-CN_A 的 E_{VB} 比

$\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的标准氧化还原电位 [$E(\text{OH}^-/\cdot\text{OH})=1.99\text{ eV/NHE}$] 更小, 因此它们价带上的空穴难以将

OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 。具体反应过程如图 10 所示。这与上述捕获实验所得到的结论是一致的。

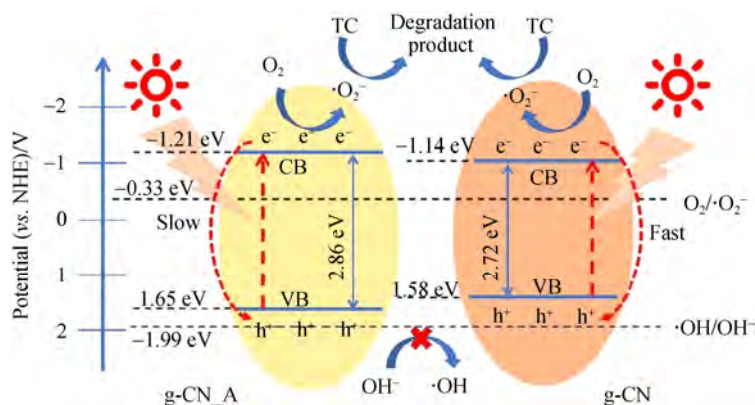


图 10 g-CN 和 g-CN_A 光催化降解盐酸四环素机理图

Fig. 10 Mechanism of photocatalytic degradation of TC over g-CN and g-CN_A

总体来说, 与 g-CN 相比, g-CN_A 具有更高的光催化降解盐酸四环素活性, 这主要归功于以下几个方面: 1) 较宽的禁带宽度, 降低了光生电子与空穴的复合速率, 从而增大光生电子和空穴的利用率; 2) 较高的能级(或较强的光生电子和空穴的氧化还原能力), 可以提高对盐酸四环素的降解速率; 3) 较大的比表面积可以暴露更多的表面活性位点, 从而可以使目标反应物更容易吸附在表面并与其作用^[9]。

3 结论

1) 通过空气、氢气氛围热剥离, 超声物理剥离以及与硼氢化钠化学剥离的方式对石墨相氮化碳进行了剥离, 制备了不同性能的氮化碳 g-CN_A、g-CN_H, g-CN_U 和 g-CN_B。g-CN_A 具有最佳的光催化性能, 可见光照射 40 min 后对盐酸四环素的降解率几乎达到 100%, 是未改性 g-CN 的 1.5 倍。

2) g-CN_A 具有丰富的空隙结构和较高的比表面积(达到 $120.9\text{ m}^2/\text{g}$, 约是 g-CN 的 7.3 倍)。高比表面积有助于催化剂暴露出更多的反应活性位点, 从而提高催化性能。g-CN_A 有较宽的禁带宽度, 不但可降低光生电子与空穴的复合速率, 而且还表现出更强的光生电子/空穴氧化还原能力。

3) 活性物种捕获实验表明, g-CN_A 降解盐酸四环素的主要活性物种是 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

4) g-CN_A 对其他污染物也表现出良好的光催化降解性能, 且在 4 次循环实验后表现出高稳定性, 在降解水相有机污染物方面有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] GENG A, ZHANG Y, XU X, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes on Li-doped graphitic carbon nitrides[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(5): 3869–3875.
- [3] CHEN L, ZHU D, LI J, et al. Sulfur and potassium co-doped graphitic carbon nitride for highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B*, 2020, 273: 119050.
- [4] ZHAO D, DONG C L, WANG B, et al. Synergy of dopants and defects in graphitic carbon nitride with exceptionally modulated band structures for efficient photocatalytic oxygen evolution[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(43): 1903545.
- [5] LIN W, LU K, ZHOU S, et al. Defects remodeling of g-C₃N₄ nanosheets by fluorine-containing solvothermal treatment to enhance their photocatalytic activities[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 474: 194–202.
- [6] GENG Y, CHEN D, LI N, et al. Z-scheme 2D/2D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for photocatalytic oxidation of nitric oxide[J]. *Appl Catal B*, 2021, 280: 119409.
- [7] HUANG H, LIU C, OU H, et al. Self-sacrifice transformation for fabrication of type-I and type-II heterojunctions in hierarchical Bi₂O₃/g-C₃N₄ for efficient visible-light photocatalysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 470: 1101–1110.
- [8] WU M, ZHANG J, HE B-B, et al. In-situ construction of coral-like porous P-doped g-C₃N₄ tubes with hybrid 1D/2D architecture and high efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B*, 2019, 241: 159–166.
- [9] GENG A, LIN H, ZHAO Y, et al. Self-assembly of hollow, pompon-like and nanosheet-structured carbon nitride for photodegradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Part Part Syst Charact*, 2022, 39(1): 2100235.
- [10] NIU P, ZHANG L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(22): 4763–4770.
- [11] MOHAMED N A, SAFAEI J, ISMAIL A F, et al. Fabrication of exfoliated graphitic carbon nitride, (g-C₃N₄) thin film by methanolic dispersion[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 152916.

- [12] XU J, ZHANG L, SHI R. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14766–14772.
- [13] YANG S, GONG Y, ZHANG J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(17): 2452–2456.
- [14] 段飞阳, 周安宁, 陈福欣, 等. 石墨相氮化碳纳米片的可控制备及光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2053–2060.
DUAN Feiyang, ZHOU Anning, CHEN Fuxin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(10): 2053–2060.
- [15] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/g-C₃N₄复合材料光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1367–1376.
CHENG Hongfei, ZHAO Bingxin, ZHANG Meng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [16] YANG Qiushi, HU Shaonian, YAO Yaxuan, et al. *Chin J Catal*, 2021, 42(1): 217–224.
- [17] MA T, SHEN Q, XUE B Z J, et al. Facile synthesis of Fe-doped g-C₃N₄ for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Inorg Chem Commun*, 2019, 107: 107451.
- [18] ZHU J, XIAO P, LI H, et al. Graphitic carbon nitride: Synthesis, properties, and applications in catalysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6 19: 16449–16465.
- [19] XIAO Y, GENG A, ZHU J, et al. Metal doped graphitic carbon nitride prepared by a bubbling template method for photo-degradation of organic pollutants[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2022, 55(43): 434002.
- [20] YANG B, ZHAO J, YANG W, et al. A step-by-step synergistic stripping approach toward ultra-thin porous g-C₃N₄ nanosheets with high conduction band position for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021, 589: 179–186.
- [21] KADAM A N, KIM H, LEE S-W. Low-temperature in situ fabrication of porous S-doped g-C₃N₄ nanosheets using gaseous-bubble template for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Ceram Intl*, 2020, 46(18, Part A): 28481–28489.
- [22] XU J, WANG Y, ZHU Y. Nanoporous Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Performance[J]. *Langmuir*, 2013, 29(33): 10566–10572.
- [23] 马爱琼, 张电, 张由子, 等. 纳米片层状类石墨氮化碳的制备及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(1): 44–52.
MA Aiqiong, ZHANG Dian, ZHANG Youzi, et al. *J Chin Ceram. Soc*, 2020, 48(1): 44–52.
- [24] LI G, XIE Z, CHAI S, et al. A facile one-step fabrication of holey carbon nitride nanosheets for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B*, 2021, 283: 119637.
- [25] ZHAO C, SHI C, LI Q, et al. Nitrogen vacancy-rich porous carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic H₂O₂ production[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 24: 100926.
- [26] XU X, LIN H, XIAO P, et al. Construction of ag-bridged z-scheme LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃/Ag₁₀/Graphitic carbon nitride heterojunctions for photo-fenton degradation of tetracycline hydrochloride: Interfacial electron effect and reaction mechanism[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2022, 9(5): 2101902.
- [27] DONG F, LI Y, WANG Z, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C₃N₄ nanosheets via thermal exfoliation[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 358: 393–403.
- [28] LIU J, WEI Z, FANG W, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution of the hydrogenated deficient g-C₃N₄ via surface hydrotreating[J]. *Chem Cat Chem*, 2019, 11(24): 6275–6281.
- [29] BAO J, BAI W, WU M, et al. Template-mediated copper doped porous g-C₃N₄ for efficient photodegradation of antibiotic contaminants[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133607.
- [30] 张华森, 李喜宝, 冯志军, 等. 加热温度对尿素水溶液制备类石墨相氮化碳的影响及其机理[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 281–287.
ZHANG Huasen, LI Xibao, FENG Zhijun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 281–287.
- [31] FAISAL M, JALALAH M, HARRAZ F, et al. Au nanoparticles-doped g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under visible light illumination[J]. *Ceram Intl*, 2020, 46(14): 22090–22101.