

抗坏血酸改性 Br 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解污染物

张仰全¹,李学雷²,赵芷浚¹,王彦娟¹,苑兴洲¹,张 健^{1*},胡绍争¹(1.辽宁石油化工大学,辽宁 抚顺 113001; 2.营口理工学院,辽宁 营口 115014)

摘要:以尿素和溴化铵分别作为前驱体和溴源,同时利用抗坏血酸对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行改性,通过二次焙烧法成功制备了抗坏血酸改性的 Br 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br 纳米片光催化剂。利用 XRD、TEM、XPS、UV-Vis DRS、PL、 N_2 吸附-脱附等测试手段对催化剂的结构、形貌、光学性能进行了表征。结果表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br 具有较大的比表面积、拓宽的可见光吸收范围以及较低的电子-空穴复合率。在可见光下考察了不同催化剂对 RhB、甲基橙、活性蓝染料降解的光催化性能,结果表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br-2 在可见光下在 180min 内对 RhB 降解率为 72%,其速率常数 $k = 0.00847\text{min}^{-1}$,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 5.6 倍。通过活性物种捕获剂实验发现降解 RhB 的主要活性物种为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),并推测了可能的反应机理。

关键词:氯化碳; 纳米片; 溴掺杂; 光催化; 降解

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)11-5160-09

Ascorbic acid modified Br-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic degradation of pollutants. ZHANG Yang-quan¹, LI Xue-lei², ZHAO Zhi-jun¹, WANG Yan-juan¹, YUAN Xing-zhou¹, ZHANG Jian^{1*}, HU Shao-zheng¹ (1.Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2.Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China). *China Environmental Science*, 2021,41(11): 5160~5168

Abstract: Using urea and ammonium bromide as precursor and bromine source, respectively, and ascorbic acid was used to modify $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The ascorbic acid modified Br-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br nanosheets photocatalyst was successfully prepared through secondary roasting. The structure, morphology and optical properties of the catalysts were characterized by XRD, TEM, XPS, UV-Vis DRS, PL, N_2 adsorption-desorption and other test methods. The results show that $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br had larger specific surface area, wider visible light absorption range and lower electron-hole recombination rate. The photocatalytic performance of different catalysts on the degradation of rhodamine B, methyl orange, and reactive blue dyes was investigated under visible light. The results showed that $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br-2 increased the degradation of RhB by 72% within 180minutes, and its rate constant $k = 0.00847\text{min}^{-1}$, which is 5.6 times that of pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Through the active species trapping agent experiment, it is found that the main active species that degrade RhB are hydroxyl radicals($\cdot\text{OH}$) and superoxide radicals($\cdot\text{O}_2^-$), and the possible reaction mechanism is speculated.

Key words: carbon nitride; nanosheets; Br doping; photocatalytic; degradation

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为一种环境友好的非金属光催化剂,其禁带宽度适中(约 2.7eV),化学性能稳定,制备简单,因而受到广泛关注,可应用于水解产氢^[1]、降解有机污染物^[2]、光催化固氮^[3]、 CO_2 还原^[4]等方面。但 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在电子-空穴复合率高,比表面积小等缺陷,通过金属/非金属掺杂、构建异质结构,贵金属表面修饰、形貌处理等可改善 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 性能^[5-9]。

元素掺杂是将少量金属或非金属元素掺入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的骨架中,以调整其电子结构、光学性能及其它物理性质。掺杂金属元素(Fe, Cu, Ni, K 等)能在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上方产生施主能级或导带下方产生受主能级,使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 带隙变窄,但金属掺杂易造成晶格缺陷而产生载流子复合中心^[10]。非金属掺杂如非金属卤族元素(如 F, Cl, Br, I 等)机理与金属掺杂不同,掺杂元素与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带杂化,提升价带顶使带

隙减小,拓宽催化剂对可见光的响应,促进光生载流子的分离从而提高光催化性能。如 Wang 等^[11]以 NH_4F 为 F 源制备的 F 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能有效调节电子带隙,使可见光下的产氢性能提升。Iqbal 等^[12]以三聚氰胺、葡萄糖和 NH_4I 为原料制备 I 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,由于其结构良好的介孔结构和薄纳米片结构使得催化剂有更好的电荷分离效率,在可见光下有优异的水解产氢活性。所以,非金属元素掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性是一种提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的良好策略。

抗坏血酸(AA)是一种酸性较弱的有机酸,可用于催化剂的改性处理。Mert 等^[13]通过制备抗坏血酸(AA)改性的 TiO_2 降解对苯二酚,改性后光生电子从

收稿日期: 2021-04-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20170540475)

* 责任作者,副教授, zhangjian2011@lnpu.edu.cn

AA 移至 TiO_2 的导带, 在 TiO_2 表面形成了配合物, 减小了 TiO_2 的带隙, 增强了光催化活性。但通过 AA 改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 并掺杂非金属元素的报道较少。本文以尿素和溴化铵分别作为前驱体和溴源, 利用 AA 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行改性, 通过二次焙烧法成功制备了 AA 改性的 Br 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br 纳米片光催化剂。在高压钠灯模拟可见光的条件下, 通过光催化降解罗丹明 B、甲基橙与活性蓝有机染料, 考察了催化剂改性前后的光催化性能, 确定了最优活性的催化剂及其最佳用量等条件。此外, 还通过捕获剂实验确定了光催化降解反应中的活性物质, 并推测了相应的光催化反应机理。

1 材料和方法

1.1 实验试剂

尿素, 溴化铵(NH_4Br), 抗坏血酸(AA), 罗丹明 B(RhB), 活性蓝(Reactive Blue), 甲基橙(MO)均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 去离子水为实验室自制。

1.2 实验装置

磁力搅拌器(HJ-4, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司); 电子天平(WT-B1003, 杭州万特衡器有限公司); 马弗炉(SX2-4-10, 沈阳市工业电炉厂); 离心机(800 型, 金坛市荣华仪器制造有限公司); 循环水式真空泵(SHZ-D, 巩义市予华仪器有限公司); 台式干燥箱(101-1EBS, 北京市永光明医疗仪器有限公司); 恒温水浴锅(DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司); 紫外可见分光光度计(U3310, 日本岛津公司)。

1.3 分析测试仪器

X 射线衍射光谱(XRD)采用日本岛津 XRD-7000 测定催化剂的晶体结构。氮气吸附等温线采用 Micrometrics ASAP 2010 物理吸附仪在 -196°C 下测得。催化剂的光学性质采用日本 JASCA 公司的紫外可见光谱仪(UV-550)进行测定。采用 Philips Tecnai G220 型透射电镜观察所制备样品的形貌特征。X 射线光电子能谱(XPS)使用赛默飞世尔科技有限公司的 Thermo ESCALAB 250 光电子能谱仪进行测定。催化剂光生电子与空穴分离效率采用日本 HORIBA 公司的 FluoroMax-4 光致发光光谱仪测定。

1.4 催化剂的制备

以尿素为前驱体制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[14]。将尿素置于带盖坩埚中, 在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C 焙烧 2h, 得到的淡黄色粉末即 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。称取一定质量 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 1wt% AA, 加入到 100mL 体积分数 30% 的乙醇水溶液中, 磁力搅拌 1h 形成均匀混合物, 在 80°C 干燥箱中过夜, 记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-pre。将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-pre 在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C 后维持 2h, 样品研磨后记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA。将 1g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-pre 与不同质量的 NH_4Br 在研钵中充分研磨, 其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-pre 与 NH_4Br 质量比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1, 研磨后的样品在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C 焙烧 2h, 焙烧后样品分别记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br-1、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br-2、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br-3、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -AA-Br-4。作为对照, 将 1g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 0.5g NH_4Br 充分研磨后在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C 焙烧 2h, 焙烧后的样品记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Br。

1.5 催化剂光催化性能评价

1.5.1 光催化降解染料实验步骤 采用 250W 高压钠灯($400 < \lambda < 800\text{nm}$)模拟太阳光对 RhB 光催化降解来评估催化剂的光催化性能, 装置如图 1 所示, 钠灯置于通有冷凝水的石英冷阱中维持恒温(30°C)。具体步骤如下: 将 0.1g 催化剂分散于 RhB 溶液中(100mL, 10mg/L), 避光搅拌 30min 达到吸附-脱附平衡。然后打开光源, 开灯前后均用磁力搅拌使催化剂在反应液中均匀分散。每 30min 移取 5mL 反应液, 离心后取上清液, 用紫外-可见分光光度计测定上清液在 552nm 处的吸光度。此外, 还利用了甲基橙与活性蓝染料以同样方法进行实验, 测试催化剂对不同染料的降解性能。

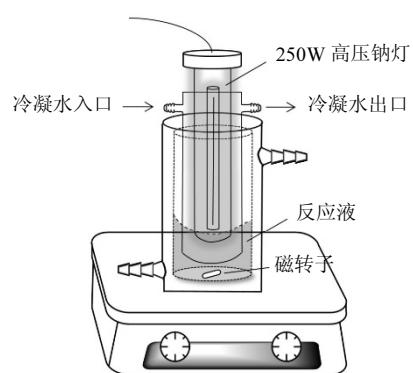


图 1 光催化装置示意

Fig.1 Schematic diagram of photocatalytic device

1.5.2 RhB 标准曲线绘制 配制一系列不同浓度的 RhB 溶液,用紫外-可见分光光度计测试其在 552nm 的吸光度,绘制了 RhB 标准曲线(图 2),拟合直线后得出 RhB 标准溶液线性回归方程: $y=0.18544x+0.00929$, $R^2=0.99933$,由此方程求得反应 t 时刻 RhB 溶液的浓度,再由降解率公式计算 RhB 溶液的降解率:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中: η 为 RhB 的降解率, C_0 和 A_0 分别为反应前 RhB 的浓度和吸光度, C_t 和 A_t 分别为反应 t 时刻 RhB 的浓度和吸光度.

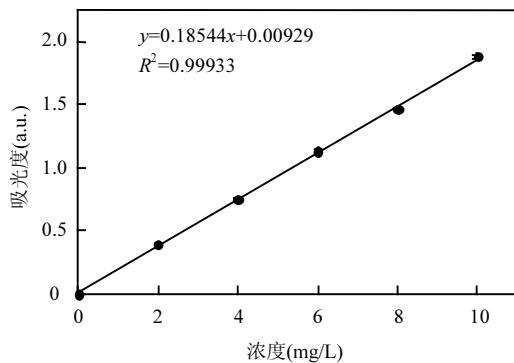


图 2 RhB 溶液标准曲线
Fig.2 The standard curve of RhB

2 结果与讨论

2.1 表征与分析

2.1.1 XRD 表征 如图 3 所示,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在 2 个不同强度的衍射峰, 2θ 分别位于 12.8° 和 27.6° . 其中 2θ 在 12.8° 处较弱的衍射峰归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)晶面, 层间距 $d=0.69\text{ nm}$, 代表 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 面内三嗪环单元的有序堆积, 2θ 在 27.6° 处较强的衍射峰归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)晶面, 层间距 $d=0.32\text{ nm}$, 代表芳香环的层间堆垛^[15]. 从谱图中发现, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA}$ 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,(002)晶面对应的特征峰未发生偏移, 但 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Br}$ 相比, 在 27.6° 处衍射峰强度有所增加, 表明 AA 处理后使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间结构密度与有序度增加^[16]. 掺杂 Br 后, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Br}$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 在(002)晶面对应的特征峰向低角度方向轻微偏移(如图 3 中的插图所示), 可能是 Br 的掺入使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层

间距发生了变化^[17].

2.1.2 TEM 表征 采用透射电镜对样品的形貌进行了分析, 从图 4(a)中观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为无规则的二维层状结构, 由图中阴影部分看出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层状堆积较厚. 经 AA 掺杂并焙烧后(图 4(b))发现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层变薄, 边缘出现卷曲状, 形成了类似网状的结构. 掺杂 Br 后(图 4(c))观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层变薄, 松散的针状与斑片状片层相互堆积. $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 样品(图 4(d))为松散的片层状结构, 边缘呈现卷曲状并伴有少量碎片, 纳米片层的产生可能是由于 AA 与 NH_4Br 的掺入, 使其与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 一同焙烧时释放了含碳气体和 NH_3 等气体, 减小了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的片层大小与厚度, 片层的卷曲也说明了纳米片厚度较薄^[12]. 较薄的片层结构能够裸露出更多活性位点, 同时缩短光生载流子到达表面的距离, 并提高光生电子-空穴对在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层中的分离, 使 Br 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片有更好光催化活性^[18].

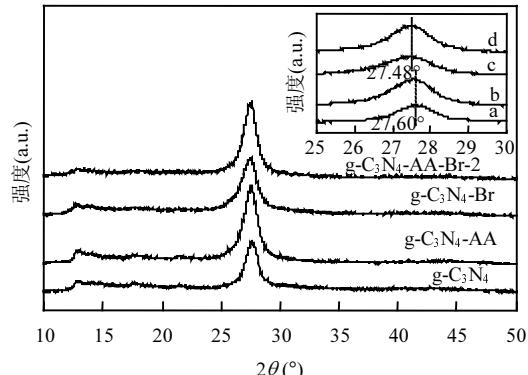


图 3 不同催化剂的 XRD 谱图
Fig.3 XRD spectra of different catalysts
a 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$; b 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA}$; c 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Br}$; d 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$

2.1.3 XPS 表征 通过 XPS 分析了催化剂元素组成与化合价态, 如图 5 所示. 全谱分析表明样品中含有 C、N、O、Br 元素. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 C 1s 谱图拟合后有两个特征峰, 结合能位于 284.6eV 的峰归属于 sp^2 杂化的 C 原子(C—C), 结合能位于 288.0eV 处的峰归属于芳环中 sp^2 键合的碳(N—C=N), 表明样品中存在均三嗪结构^[19]. 改性后样品的 C 1s 在 286.4eV 处出现了一个新峰, 归属于 C—NH₂ 键, 可能是焙烧过程中释放的氨气与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 发生了相互作用, 产生了更多 C—NH₂ 基团^[20]. N 1s 谱图可分为 3 个峰, 结合能位于 398.3eV 处的峰为 C—N=C 的 sp^2 杂化的芳香

族 N,结合能位于 400.1 eV 处的峰是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的叔氮 $\text{N}-(\text{C})_3$ 基团,结合能位于 401.0 eV 处的峰为表面未缩合氨基基团 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ ^[21]. 同时发现 N 1s 位于 400.1 eV 的峰向低结合能处偏移至 399.7 eV, 可能是由于 Br 的掺入影响了 N 元素周围的化学环境所

致^[22]. O 1s 谱图位于 531.9 eV 结合能处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 键, 改性后样品 O 1s 峰向低结合能方向轻微移动, 可能是 AA 的掺杂所致^[23]. 从 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 样品的 Br 3d 谱图(图 5(d))中观察到其特征峰位于 68.1 eV, 这与 Br 有关, 证明了样品中存在 Br 元素^[24].

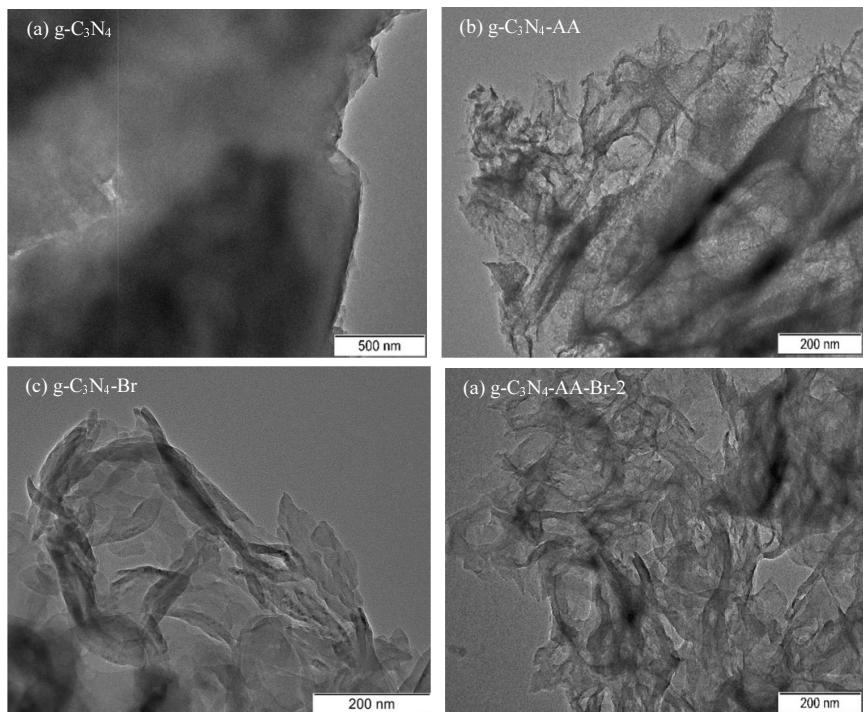


图 4 不同催化剂的 TEM 谱
Fig.4 TEM images of different catalysts

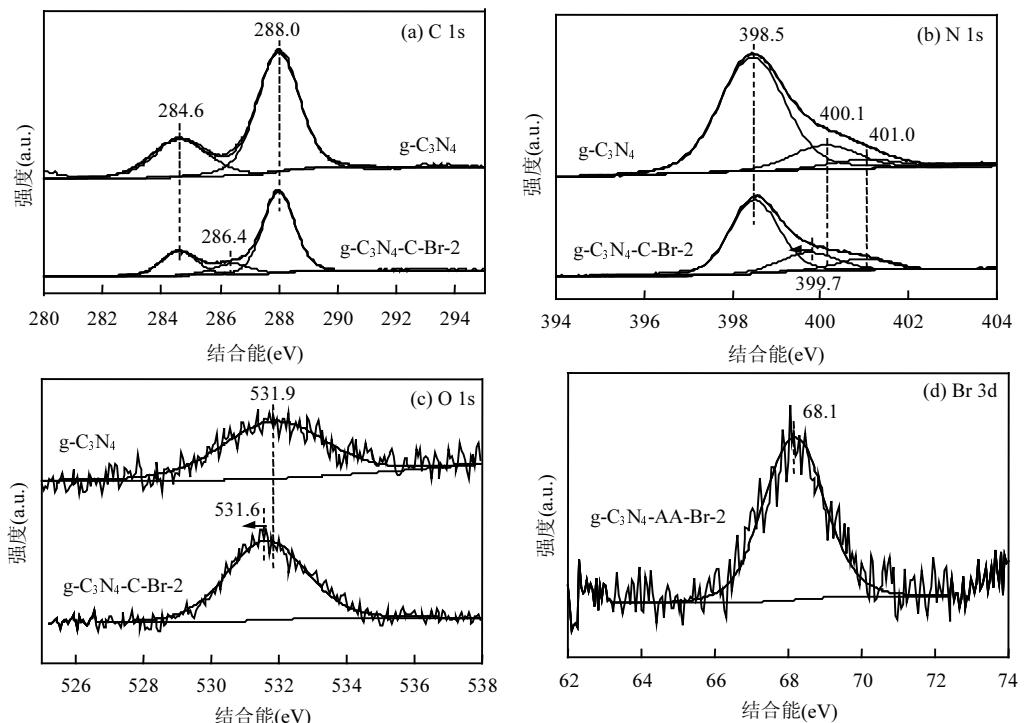


图 5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 样品的 XPS 谱
Fig.5 XPS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$

2.1.4 N₂ 吸附-脱附表征 如图 6 所示,几种催化剂均显示出具有 H3 型迟滞环的 IV 型等温线,说明催化剂中存在介孔与大孔结构,可能是催化剂颗粒间相互堆积形成的.*g-C₃N₄-AA-Br-2* 样品在较高相对压力下仍有较高的 N₂ 吸附量,表明催化剂存在大量中孔与大孔结构^[25].*g-C₃N₄*、*g-C₃N₄-AA*、*g-C₃N₄-Br*、*g-C₃N₄-AA-Br-2* 的比表面积(*S_{BET}*)分别为 43.9, 74.5, 83.3, 137.0 m²/g. 其中 *g-C₃N₄-AA* 较 *g-C₃N₄* 比表面积有所增加,*g-C₃N₄-AA-Br-2* 拥有最大的比表面积,可能是由于 AA 和 NH₄Br 的掺入与 *g-C₃N₄* 在焙烧过程中使 *g-C₃N₄* 片层变薄,比表面积的提高使催化剂反应活性位点增多,并促进反应物的吸附,削弱了光生电子-空穴对的复合,改善催化剂的光催化性能^[12].

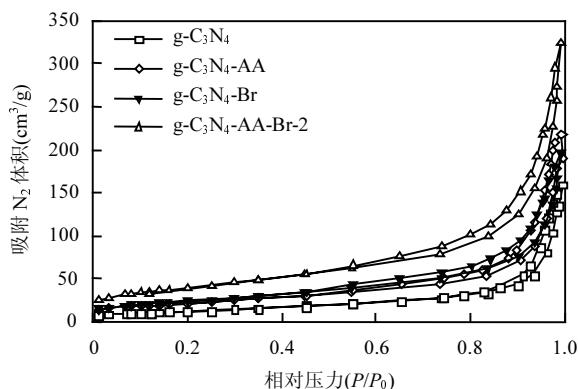


图 6 不同催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms of different catalysts

2.1.5 UV-Vis DRS 表征 采用紫外-可见漫反射光谱对样品的光吸收性能进行表征,如图 7 所示,所有样品对可见光都有较好的吸收,与 *g-C₃N₄* 相比改性后的样品在可见光范围内的吸收强度有所增加. 通过截线法作 *g-C₃N₄* 吸收谱线的切线并延长,延长线与 X 轴交点即吸收波长阈值 $\lambda_g=450\text{nm}$,采用公式 $E_g=1240/\lambda_g$ ^[26] 计算出 *g-C₃N₄* 样品的带隙值为 2.76 eV,与文献报道结果一致^[27]. 采用相同处理方法得出 *g-C₃N₄-AA*、*g-C₃N₄-Br*、*g-C₃N₄-AA-Br-2* 样品的吸收波长阈值 λ_g 分别为 461, 444 和 455 nm, 对应的带隙值 E_g 分别为 2.69, 2.79 和 2.72 eV. 可以发现 *g-C₃N₄-AA-Br-2* 的吸收边带较 *g-C₃N₄* 发生了红移,说明改性后催化剂对可见光的吸收增强,能够产生更多光生电子与空穴对^[28]. 吸收边带的红移可

能是经过 AA 改性或 Br 的掺杂造成了 *g-C₃N₄* 的晶格缺陷,使催化剂对可见光的吸收增加. 此外,*g-C₃N₄-Br* 与 *g-C₃N₄* 相比,光吸收谱线发生蓝移,是由于掺杂 Br 后的 *g-C₃N₄* 纳米片产生的量子限域效应所致^[29].

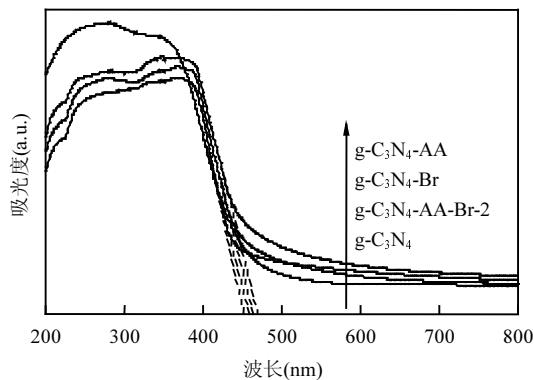


图 7 不同催化剂的 UV-Vis DRS 谱

Fig.7 UV-vis DRS spectra of different catalysts

2.1.6 PL 表征 通过 PL 谱图测定了催化剂的光生电子与空穴的分离程度,一般情况下 PL 峰的峰强度越低表明该催化剂的光生载流子的分离程度越好. 图 8 为 *g-C₃N₄*、*g-C₃N₄-AA*、*g-C₃N₄-Br*、*g-C₃N₄-AA-Br-2* 在激发波长为 360 nm 下的 PL 谱图. 可以看出 *g-C₃N₄* 由于电子-空穴的复合作用,在波长为 462 nm 处出现了较强的 PL 发射峰,是由于 *g-C₃N₄* 中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁所致^[30]. 改性后催化剂的 PL 发射峰强度较纯 *g-C₃N₄* 均有所下降,其中 *g-C₃N₄-AA-Br-2* 的 PL 发射峰强度最低,表明经过 AA 改性与 Br 的掺杂促进了光生-电子与空穴的分离,从而增强了 *g-C₃N₄* 的光催化性能^[31].

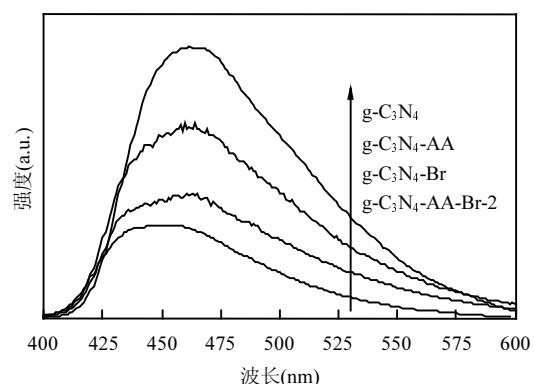


图 8 不同催化剂的 PL 谱

Fig.8 PL spectra of different catalysts

2.2 不同催化剂对 RhB 降解率的影响

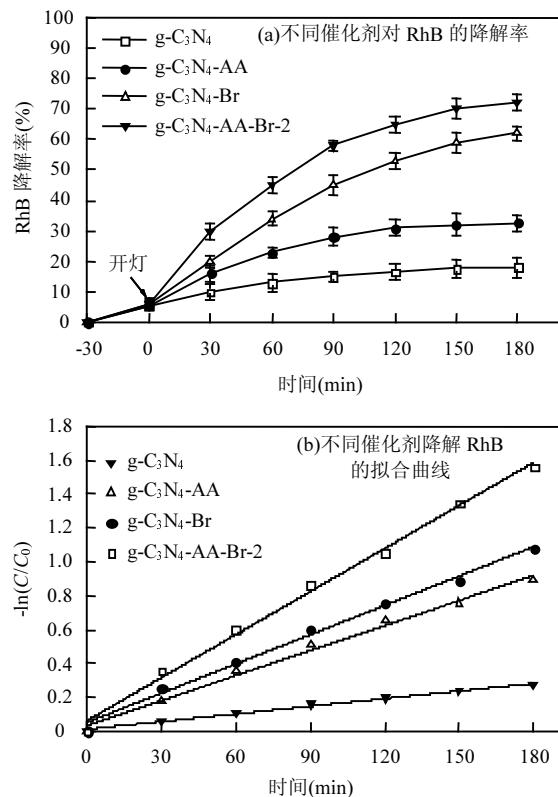


图 9 不同催化剂对 RhB 的降解活性

Fig.9 The degradation activity of different catalysts on RhB

表 1 不同催化剂对 RhB 降解拟合曲线的 R^2 与 k 值

Table 1 R^2 and k value of fitting curve of RhB degradation by different catalysts

拟合参数	$\text{g-C}_3\text{N}_4$	$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA}$	$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Br}$	$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$
R^2	0.99119	0.99177	0.99294	0.99460
$k(\text{min}^{-1})$	0.00150	0.00492	0.00576	0.00847

通过对 RhB 的光催化降解率评估催化剂的光催化性能,结果如图 9(a)所示,暗反应后所有样品均对 RhB 有一定吸附,光催化反应中 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 对 RhB 降解表现出最佳活性,180min 内对 RhB 降解率为 72%,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 4 倍,而单独掺杂 Br 或 AA 对 RhB 的降解率分别为 32.5% 和 62%,均低于 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$. 根据一级动力学方程绘制出 $-\ln(C/C_0)$ 与时间 t 线性相关的直线,由直线斜率得出速率常数 k 值^[32],拟合曲线的 R^2 与 k 值如表 1 所示,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 的速率常数最高,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 5.6 倍,说明了经过 AA 改性与 Br 掺杂能显著提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 RhB 光催化降解性能,虽然 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 的带隙较 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-4}$ 的更窄,但 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 拥有较高光催化活性,主要是由于其较大的比表面积以及更低的电子空穴复合率所致.

2.3 不同 Br 负载量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br}$ 对 RhB 降解率的影响

如图 10(a)所示,从 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-4}$ 到 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-1}$,随着 NH_4Br 掺杂量不断提高,催化剂对 RhB 降解率先增加后降低,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA}$ 与 NH_4Br 质量比为 2:1 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 样品较其它样品催化活性高.根据一级动力学方程绘制出 $-\ln(C/C_0)$ 与时间 t 线性相关的直线,拟合曲线的 R^2 与 k 值如表 2 所示,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 的速率常数最大.图 11 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 催化剂不同用量对 RhB 溶液的降解活性对比,当催化剂用量为 0.1g 时对 RhB 的降解有最佳活性,180min 内降解率为 72%,是 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-4}$ 降解率的 1.3 倍.当提高催化剂中 Br 的含量时 RhB 降解率降低,可能是过多的 Br 负载造成了其在催化剂表面发生团聚,堵塞了催化剂表面的孔道结构,从而降低了光催化活性^[24].

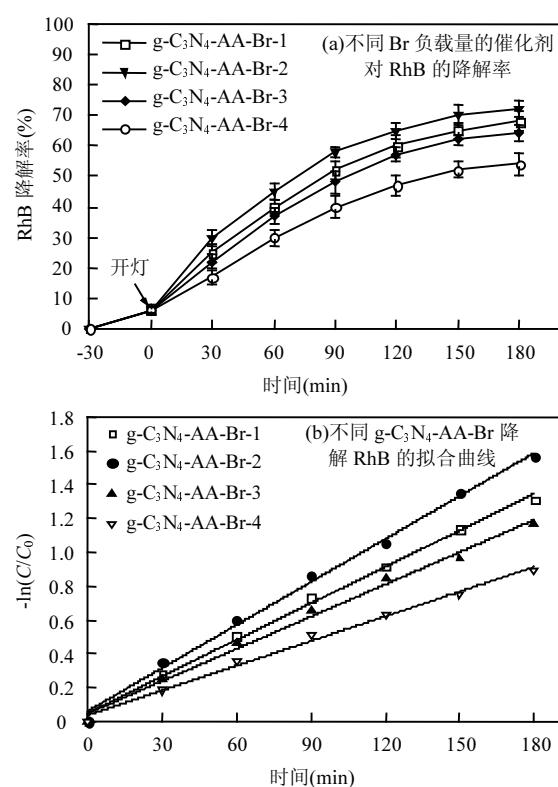


图 10 不同 Br 负载量 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br}$ 对 RhB 降解活性

Fig.10 Different Br loading of $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br}$ on RhB degradation activity

表2 不同Br负载量的催化剂对RhB降解拟合曲线的 R^2 与k值

Table 2 R^2 and k values of the fitting curve of RhB degradation by catalysts with different Br loadings

拟合参数	$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-1}$	$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$	$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-3}$	$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-4}$
R^2	0.99502	0.99460	0.99287	0.99301
k (min ⁻¹)	0.00719	0.00847	0.00635	0.00487

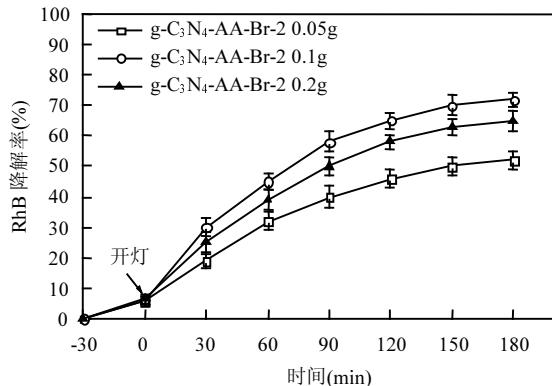


图11 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 的用量对 RhB 降解率的影响

Fig.11 The effect of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ dosage on the degradation rate of RhB

2.4 催化剂对不同染料降解活性的对比

如图12所示, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 对甲基橙降解率较活性蓝高,且 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 对两种染料的降解率均高于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,其中 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 降解甲基橙有最佳活性,180min 内对甲基橙降解率为 80%,是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 2.5 倍.也表明了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br}$ 催化剂不仅对 RhB 有较好的光催化活性,对其它染料如甲基橙和活性蓝的降解也有较好普适性.

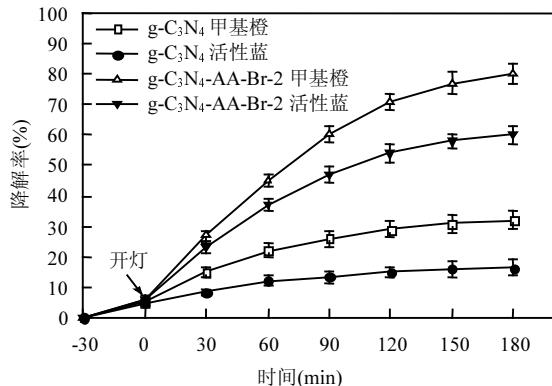


图12 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 降解甲基橙与活性蓝活性对比

Fig.12 Comparison of degrading activity of MO and reactive blue by $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$

2.5 捕获剂实验

对 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 降解 RhB 的实验中加入不同捕获剂以确定不同活性物种对 RhB 降解活性的影响,如图13所示.加入 EDTA-2Na 作为光生空穴 h^+ 捕获剂,异丙醇(IPA)作为羟基自由基·OH 捕获剂,对苯醌(BQ)作为超氧自由基· O_2^- 捕获剂,不加入捕获剂作空白对照组及加入 EDTA-2Na、IPA、BQ 后 180min 内对 RhB 的降解率分别为 72%、68%、50% 和 31%,可以看出加入 IPA 与 BQ 后对光催化降解 RhB 反应活性影响较大,表明·OH 和· O_2^- 在光催化降解 RhB 过程中起主要作用,为主要活性物种.而加入 EDTA-2Na 后对 RhB 的降解率稍有降低,说明 h^+ 在降解 RhB 过程中不是主要活性物种.

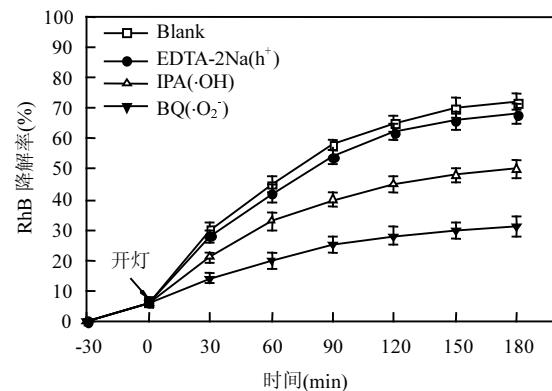


图13 各种捕获剂对 RhB 降解率的影响

Fig.13 The influence of various scavengers on the RhB degradation rate of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$

2.6 光催化稳定性评价

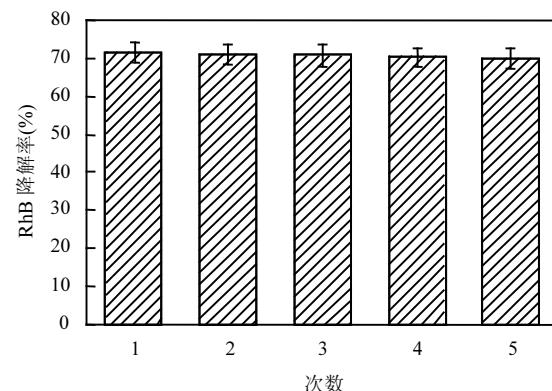


图14 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 稳定性实验

Fig.14 The catalytic stability of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$

在相同的实验条件下,考察了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AA-Br-2}$ 对 RhB 降解的稳定性,如图 14 所示.每次实验后,通

过对催化剂进行分离后用乙醇与去离子水洗涤3次并干燥。经过5个周期的循环实验发现,催化剂对RhB的降解率未发生明显下降,降解率的下降可能由于回收过程造成了催化剂损失所致,说明制备的催化剂具有较好的催化稳定性。

2.7 光催化机理

通过实验的结果推测g-C₃N₄-AA-Br-2降解RhB的反应机理,如图15所示。由UV-Vis DRS得出g-C₃N₄-AA-Br-2的E_g为2.72eV,利用公式E_{VB}=X-E_C+0.5E_g计算得知,其价带值(VB)为1.50eV,导带值(CB)为-1.22eV。经可见光激发后,g-C₃N₄-AA-Br增强的可见光吸收性能将产生足够多的电子和空穴对,其具有较高的比表面积大大提高了光生载流子的分离效率,使电子加速向导带移动,并于价带中留下大量空穴:g-C₃N₄-AA-Br+hv→e⁻+h⁺,提高光催化活性。据文献报道·OH/H₂O、·OH/OH⁻和O₂/·O₂⁻的氧化还原电位分别为+2.73, +1.99 和-0.33eV^[34-35],由于g-C₃N₄-AA-Br的CB较O₂/·O₂⁻更负,因此CB中e⁻能将O₂还原为·O₂⁻: O₂+e⁻→·O₂⁻,但g-C₃N₄-AA-Br的VB较·OH/H₂O和·OH/OH⁻低,因此VB中的h⁺不足以将H₂O或OH⁻氧化为·OH,而是直接参与降解RhB反应:·OH的生成是由·O₂⁻与溶液中H⁺反应生成H₂O₂,接着H₂O₂与e⁻作用生成·OH。最终,主要活性物种·O₂⁻和·OH将共同参与光催化反应降解RhB。

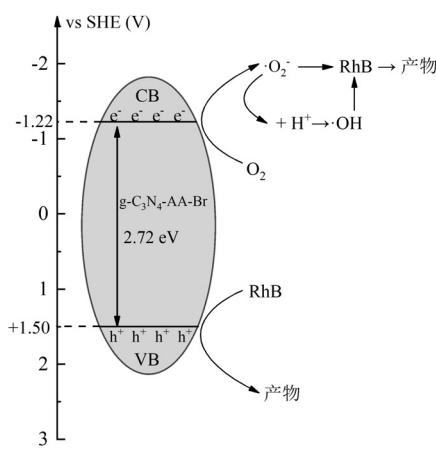


图15 光催化降解RhB的机理

Fig.15 The photocatalytic degradation mechanism of RhB

3 结论

3.1 以尿素和溴化铵作为前驱体和溴源,通过抗坏

血酸(AA)对g-C₃N₄进行改性,通过二次焙烧法成功制备了g-C₃N₄-AA-Br纳米片光催化剂。

3.2 可见光下g-C₃N₄-AA-Br-2有最佳活性,催化剂投放量为0.1g时,180min内对RhB降解率为72%,其速率常数k=0.00847min⁻¹,是纯g-C₃N₄的5.6倍,该催化剂对甲基橙和活性蓝也有良好的降解活性。

3.3 g-C₃N₄在二次焙烧时与AA和NH₄Br共同作用被剥离为g-C₃N₄-AA-Br纳米片,且产生了介孔结构,g-C₃N₄-AA-Br-2较大比表面积不仅能在降解RhB时提供更多反应活性位点,也能够增强光生电子与空穴的分离效率。

3.4 自由基捕获实验表明催化剂降解RhB主要活性物种为·O₂⁻和·OH。循环实验表明制备的g-C₃N₄-AA-Br具有良好催化稳定性。

参考文献:

- Ran J, Guo W, Wang H, et al. Metal-Free 2D/2D Phosphorene/g-C₃N₄ Van der Waals Heterojunction for Highly Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂ Production [J]. Advanced Materials, 2018,30(25):1800128.
- 胡绍争,李薇,顾贵州,等.熔盐法制备K⁺-g-C₃N₄及其光催化降解有机污染物性能[J].中国环境科学,2020,40(7):3106-3113.
Hu S Z, Li W, GU G Z, et al. Preparation of potassium ion doped graphite carbon nitride via molten salt method and its photocatalytic mineralization ability of organic pollutants [J]. China Environmental Science, 2020,40(7):3106-3113.
- Dong G H, Jacobs D L, Zang L, et al. Carbon vacancy regulated photoreduction of NO to N₂ over ultrathin g-C₃N₄ nanosheets [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,218:515-524.
- Bhosale R, Jain S, Vinod C P, et al. Direct Z-Scheme g-C₃N₄/FeWO₄ nanocomposite for enhanced and selective photocatalytic CO₂ reduction under visible light [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(6):6174-6183.
- Li H C, Shan C, Pan B C. Fe(III)-Doped g-C₃N₄ mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo species [J]. Energy & Environmental Science, 2018,52(4):2197-2205.
- 彭小明,罗文栋,胡玉瑛,等.磷掺杂的介孔石墨相氮化碳光催化降解染料[J].中国环境科学,2019,39(8):3277-3285.
Peng X M, Luo W D, Hu Y Y, et al. Study on the photocatalytic degradation of dyes by phosphorus doped mesoporous graphite carbon nitride [J]. China Environmental Science, 2019,39(8):3277-3285.
- 郭梅,任学昌,王建钊,等.TiO₂/pg-C₃N₄复合催化剂的制备及光催化性能[J].中国环境科学,2019,39(12):5119-5125.
Guo M, Ren X C, Wang J Z, et al. Preparation and photocatalytic properties of TiO₂/pg-C₃N₄ composite photocatalyst [J]. China Environmental Science, 2019,39(12):5119-5125.
- Ma S L, Zhan S H, Jia Y N, et al. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C₃N₄ composite under visible light [J]. Applied

- Catalysis B: Environmental, 2016, 186:77–87.
- [9] Li Y Y, Si Y, Zhou B X, et al. Strategy to boost catalytic activity of polymeric carbon nitride: synergistic effect of controllable in situ surface engineering and morphology [J]. Nanoscale, 2019, 11(35): 16393–16405.
- [10] 郭雅容,陈志鸿,刘琼,等.石墨相氮化碳光催化剂研究进展 [J].化工进展,2016,35(7):2063–2070.
- Guo Y R, Chen Z H, Liu Q, et al. Research progress of graphitic carbon nitride in photocatalysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(7):2063–2070.
- [11] Wang Y, Di Y, Antonietti M, et al. Excellent visible-light photocatalysis of fluorinated polymeric carbon nitride solids [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22:5119–5121.
- [12] Iqbal W, Yang B, Zhao X, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with simultaneous iodine doping and N-vacancies for efficient visible-light-driven H_2 evolution performance [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(2):549–559.
- [13] Mert E H, Yalcin Y, Kilic M, et al. Surface modification of TiO_2 with ascorbic acid for heterogeneous photocatalysis: Theory and experiment [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2008, 11(2):199–207.
- [14] Fu J W, Xu Q L, Low J X, et al. Ultrathin 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ step-scheme H_2 -production photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243:556–565.
- [15] Wang X C, Chen X F, Thomas A, et al. Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic–metal hybrid material [J]. Advanced Materials, 2009, 21(16):1609–1612.
- [16] Zhang J S, Zhang G G, Chen X F, et al. Co-monomer control of carbon nitride semiconductors to optimize hydrogen evolution with visible light [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(13):3183–3187.
- [17] Wang D B, Huang X Q, Huang Y, et al. Self-assembly synthesis of petal-like Cl-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with tunable band structure for enhanced photocatalytic activity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 611:125780.
- [18] Jiang L B, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Nitrogen self-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536:17–29.
- [19] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, et al. Facets coupling of $\text{BiOBr}-\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142–143:1–7.
- [20] Wang M, Zeng Y B, Dong G H, et al. Br-doping of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ towards enhanced photocatalytic performance in Cr(VI) reduction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(10):1498–1510.
- [21] Liu J H, Zhang T K, Wang Z C, et al. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(38):14398–14401.
- [22] Li C M, Yu S Y, Zhang X X, et al. Insight into photocatalytic activity, universality and mechanism of copper/chlorine surface dual-doped graphitic carbon nitride for degrading various organic pollutants in water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 538:462–473.
- [23] Wang H, Sun P F, Cong S, et al. Nitrogen-doped carbon dots for "green" quantum dot solar cells [J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1):27.
- [24] Lan Z A, Zhang G G, Wang X C. A facile synthesis of Br-modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ semiconductors for photoredox water splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 192:116–125.
- [25] Tian N, Zhang Y H, Li X W, et al. Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution [J]. Nano Energy, 2017, 38:72–81.
- [26] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1):253–278.
- [27] Lei W W, Portehault D, Dimova R, et al. Boron carbon nitride nanostructures from salt melts: tunable water-soluble phosphors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(18):7121–7127.
- [28] Dong H, Guo X T, Yang C, et al. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230:65–76.
- [29] Fattahimoghaddam H, Mahvelati-Shamsabadi T, Lee B K. Efficient photodegradation of rhodamine B and tetracycline over robust and green $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanostructures: Supramolecular design [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403:123703.
- [30] Deifallah M, McMillan P F, Corà F. Electronic and structural Properties of Two-Dimensional Carbon Nitride Graphenes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(14):5447–5453.
- [31] Bai X J, Wang L, Wang Y J, et al. Enhanced oxidation ability of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst via C_{60} modification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152–153:262–270.
- [32] Orooji Y, Ghanbari M, Amiri O, et al. Facile fabrication of silver iodide/graphitic carbon nitride nanocomposites by notable photocatalytic performance through sunlight and antimicrobial activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389:122079.
- [33] Fu H B, Zhang S C, Xu T G, et al. Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi_2WO_6 and distributions of the intermediate products [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 42(6):2085–2091.
- [34] Liu G, Niu P, Yin L, et al. alpha-Sulfur crystals as a visible-light-active photocatalyst [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(22):9070–9073.
- [35] Liu Q, Guo Y Y, Chen Z H, et al. Constructing a novel ternary Fe(III)/graphene/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183:231–241.

作者简介: 张仰全(1999-),男,黑龙江哈尔滨人,辽宁石油化工大学硕士研究生,主要从事石墨相氮化碳光催化研究.发表论文1篇.