

引用:王敏,方敬红,冯建光,等. 二维红碳-石墨相氮化碳复合光催化剂对水中污染物的光催化降解研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(4):554-564.

Citation:WANG Min, FANG Jinghong, FENG Jianguang, SUN Qiong. Study on photocatalytic degradation of aqueous pollutants by a novel two-dimensional red carbon modified g-C₃N₄ composite photocatalyst[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(4):554-564.

文章编号 1672-6634(2025)04-0554-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024100017

二维红碳-石墨相氮化碳复合光催化剂 对水中污染物的光催化降解研究

王敏,方敬红,冯建光,孙琼

(青岛科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要 通过回流法制备二维红碳材料(RC),并与石墨相氮化碳(g-C₃N₄)通过简单的机械搅拌结合,得到一种新型复合材料光催化剂(RCCN)。RCCN呈现典型二维片层结构,且相对于g-C₃N₄有着更低的载流子复合率和电荷转移电阻。因此,在模拟太阳光下照射下,复合材料表现出优异的光催化活性,有机物降解反应的最高表观动力学常数(0.038 6 min⁻¹)是g-C₃N₄的两倍多。自由基淬灭实验和电子顺磁共振谱均显示,复合后的材料在光照激发后能产生更多活性自由基,参与有机物氧化降解。结合电子转移路线可知,g-C₃N₄与RC之间形成了一个低电阻通道,使电子可定向地从g-C₃N₄的导带转移到RC的价带,即光诱导电荷按照典型的Z型异质结构进行转移。因此,载流子复合率的降低和活性物质的增加,大大提升了材料的光催化活性,为水中污染物净化提供了新的思路。

关键词 二维红碳;石墨相氮化碳;光催化;Z型异质结

中图分类号 O643.3;O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on photocatalytic degradation of aqueous pollutants by a novel two-dimensional red carbon modified g-C₃N₄ composite photocatalyst

WANG Min, FANG Jinghong, FENG Jianguang, SUN Qiong

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract In this study, two-dimensional red carbon (RC) was prepared by a reflux method, and further combined with graphite carbon nitride (g-C₃N₄) by simple mechanical agitation to obtain a new composite photocatalyst (RCCN). RCCN presented a typical two-dimensional lamellar structure, and a lower carrier recombination rate and charge transfer resistance than g-C₃N₄. Therefore, under simulated sunlight irradiation, the composite exhibited excellent photocatalytic activity, and the highest apparent kinetic constant (0.038 6 min⁻¹) of organic degradation reaction was more than twice of g-C₃N₄. Both free radical quenching experiment and electron paramagnetic resonance spectra showed that the composite material can pro-

收稿日期:2024-10-31

基金项目:国家自然科学基金项目(52002198);青岛市自然科学基金项目(24-4-4-zrjj-178-jch)资助

通信作者:孙琼,女,汉族,博士,副教授,研究方向:光催化材料,E-mail: sunqiong@qust.edu.cn.

duce more active free radicals after excitation to participate in the oxidative degradation of organic matters. Combined with the electron transfer route, a low-resistance channel was formed between $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and RC, allowing electrons to be transferred directionally from the conduction band of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ to the valence band of RC, that is, the photoinduced charge transfer belonged to a typical Z-type heterostructure. Therefore, the reduced carrier recombination rate and the increased active substances greatly improved the photocatalytic activity of the RCCN, which provided a new idea for the purification of pollutants in water.

Keywords two-dimensional red carbon; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; photocatalysis; Z-type heterojunction

0 引言

日益严重的水污染问题已经成为很多国家社会和经济发展的制约因素。工业废水是水资源污染的主要来源之一。据报道,全球有 17%~20% 的工业废水污染来自纺织业的染整加工,颜色鲜艳的染料中含有大量可溶性盐和有机物,是水体变色、富营养化和水生生物扰动的主要来源;同时具有有机污染物含量高,组分复杂,生物毒性大以及难生化降解等特征。以半导体为核心的光催化技术为我们提供了比较理想的能源利用以及减少碳排放的新思路。相较于其他能源,太阳能不仅环保,并且取之不尽,用之不竭,光催化技术成为解决染料污染的最优选择之一。

石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)是一种具有良好可见光响应的半导体光催化剂,由于其制备成本低,化学稳定性高以及环境友好等特点,近年来被广泛应用于光催化降解染料领域。但是, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同时也存在可见光吸收不足,快速的光生载流子复合,缺乏有效的活性位点等缺点^[1]。因此,通过各种修饰策略,如元素和分子掺杂^[2]、制备介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[3]、剥离成二维(2D)纳米片^[4]、与导电材料结合^[5-6]、与其他半导体组成纳米复合结构^[7]和染料敏化^[8]来提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性。19 世纪,Brodie 从感应管中的 CO 中获得 C_3O_2 ,通过自发缩合名为“红碳”的红色固体[Red carbon polymer, $p(\text{C}_3\text{O}_2)_x$]。 C_3O_2 是一种独特的分子,能够在低温下自发聚合成高度共轭的光吸收结构,然而其反应时间的不同会导致最终合成的样品的性质不同。由于当时没有先进的表征技术,这种材料没有引起人们的足够重视。2022 年,Nieves López-Salas 等人^[9]报导了一种简单的溶液法来合成红碳,通过多种技术分析证实了合成材料的结构和性质与先前报道的红碳一致。理论和结构分析表明,红碳是具有中等带隙的直接带隙半导体,具有良好的加工性能。同其他聚合物半导体相比,红碳可以溶于中等极性的溶剂中,使其具有许多应用潜力,例如有机发光二极管,太阳能电池以及光催化剂。

根据已有的研究,碳质材料通常有较低的功函数,可改变复合材料的电子和光学性质。将红碳材料与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 组合可使两个 π -共轭体系相关联,得到稳定复合材料并诱导光催化协同作用。同时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与碳质材料的组合有利于电子-空穴对的分离和整体光转换效率的提高,有望实现光催化性能的大幅改善。本文首次利用二维红碳材料(RC)对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行表面修饰,并将其用于废水中染料的光催化降解,在可见光下表现出较高的光催化氧化活性和稳定性,并通过 Z-机制解释了光生载流子的转移和分离过程。

1 实验部分

1.1 化学试剂

尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99%)、乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 99.5%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.7%)、甲醇(CH_4O , 99.5%)、硝酸(HNO_3 , 68%)、氢氧化钠(NaOH , 99%)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, BZQ, 98%)、乙二胺四乙酸二钠盐($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$, EDTA-2Na, 99%)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, IPA, 99.7%)均购自国药集团化学试剂有限公司。乙酸酐($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, 98.5%)购自西陇科学股份有限公司。丙二酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, 99%)和 Nafion 胶购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99.5%)购自天津市北辰区方正试剂厂。罗丹明 B($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, RhB, 98%)和甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, MO, AR)购自天津北联精细化学品开发有限公司。活性艳红($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{C}_{12}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$, X3B, 98%)购自中国济宁染料厂。亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, MB, 98.5%)购自天津鼎盛鑫化工有限公司。2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$, TEMPO)购自西格玛奥德里奇

(上海)贸易有限公司。5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物($C_6H_{11}NO$, DMPO)购自同仁化学研究所。所有试剂使用前未经进一步纯化。

1.2 催化剂的合成

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)采用常见的煅烧法制备^[10]。将 3 g 尿素放入带盖子的坩埚中,加水后压实。将坩埚放入真空干燥箱中,40 °C 保温 12 h,得到白色前驱体。将前驱体转移到马弗炉中,以 5 °C/min 升温至 550 °C 并保温 120 min,得到的淡黄色 $g-C_3N_4$ 。

二维红碳(RC)的制备参考 Nieves López-Salas 等人的报导^[9]。取 10 g 丙二酸与 18.15 mL 乙酸酐于 100 mL 的圆底烧瓶中,全过程保持搅拌与回流,将混合物用加热套加热至 90 °C,保温 15 min,待丙二酸全部溶解后,升温至 110 °C 并保温 5 h。得到的粘稠溶液在乙醚中沉淀,抽滤后将沉淀移至 60 °C 烘箱,干燥 12 h 得到红色二维 RC 粉末。

RC/ $g-C_3N_4$ (RCCN)复合光催化剂的制备过程如下:在氮气保护下,取 5 mg RC 粉末加入到 50 mL 无水乙醇中,超声 45 min 后搅拌得到红碳母液。将不同比例的红碳母液与无水乙醇混合制成 40 mL 溶液,加入 40 mg $g-C_3N_4$ 后超声 10 min,搅拌 2 h。将收集到的样品反复超声,用无水乙醇清洗,在烘箱中干燥 12 h,标记为 x -RCCN,其中 x 为加入红碳母液的体积。

1.3 表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F, JEOL)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, Rigaku)观察样品的微观形貌。利用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-2500V, Rigaku),用 $Cu K\alpha$ 辐射得到 XRD 谱图,确定晶相的组成。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Vertex V800, 德国)来确定样品的化学结构。利用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250XI)来测量催化剂中元素组成与价态。在 77 K 温度下,利用表面积和孔隙率分析仪(ASAP2460, Micromeritics)记录氮吸附-解吸等温线,测量 BET(Brunauer-Emmett-Teller)表面积和孔径分布。利用紫外-可见分光光度计(CARY500UV-VIS-NI, Varian)和荧光光谱仪(PL, FLS100, Edinburgh)来测试样品的光学性质。使用电子顺磁共振波谱仪(EPR, CIQTEK EPR200 Plus)在连续波 X 波段频率(微波频率, 9.5 GHz;微波功率, 1 mW)下检测自由基。

在设有典型三电极配置的电化学工作站(CHI 750E, 辰华仪器)上测试样品的电化学性能。将 4 mg 催化剂、30 μ L Nafion、50 μ L 异丙醇和 200 μ L 去离子水混合在一起,超声后形成均匀的电极浆料。采用滴涂法将浆料均匀涂在 FTO 导电玻璃(有效面积为 1 cm^2)上制备工作电极。分别使用 Ag/AgCl 和碳棒作为参比电极和对电极,使用 1 mol/L 的 KOH 水溶液作为电解质溶液。

1.4 光催化降解染料测量

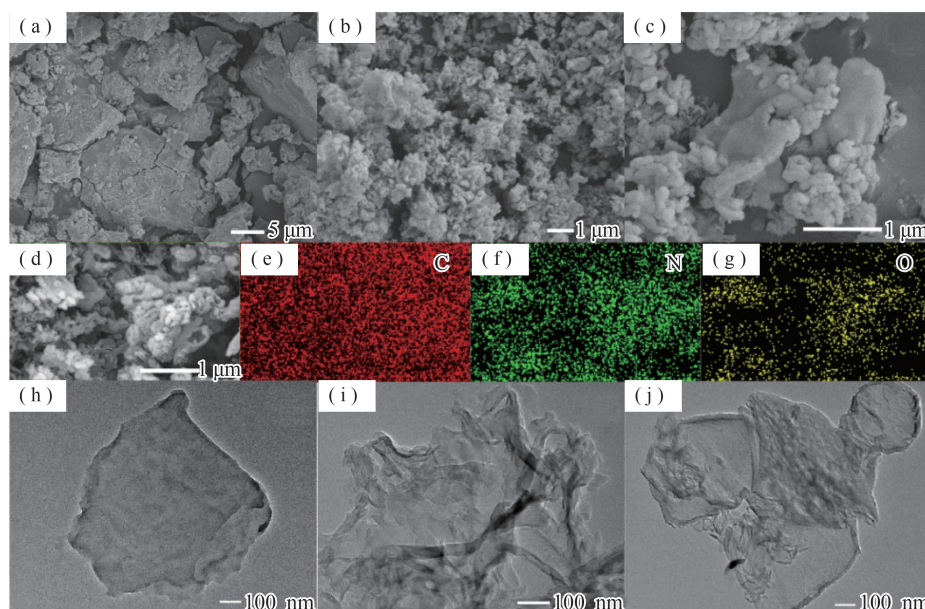
通过在模拟太阳光下对不同染料的降解来测试所制备光催化剂的活性。取 15 mg 光催化剂,放置在定制的 Pyrex 玻璃反应器中,该反应器具有石英盖和冷凝夹套。加入 RhB 溶液(30 mL, 300 mg/L)。在黑暗中搅拌 40 min,使染料在光催化剂表面达到吸附平衡。随后,将反应器放置在氙灯(300 W, 配有 AM 1.5G 滤光片, CEL-HXF300, 北京中教金源有限公司)下进行降解实验。每隔固定时间,采集样品 1.5 mL,用 0.45 μ m 有机滤膜过滤,用紫外-可见分光光度计(Cary 500 Scan, VARIAN)检测滤液的吸收光谱,使用 554 nm 处的最大吸收峰值得到 RhB 的剩余浓度。使用 NaOH 与 HNO_3 来调节染料溶液的 pH 值。采用准一级动力学模型描述反应动力学过程: $-\ln(C_t/C_0) = k_{app}t$ 。其中 C_0 为暗处理结束时的浓度, C_t 为光照 t 时染料溶液的浓度, k_{app} 为染料降解的准一级速率常数。

为了测试光催化剂在光照下的稳定性与可重复性,同时进行了 RhB 降解的循环实验。考虑到取样过程中催化剂的损失,为减小误差,在循环实验中将光催化剂的用量从 15 mg 增加到 40 mg, RhB 溶液(300 mg/L)的体积从 40 mL 增加到 80 mL。当检测到 RhB 降解率高于 95%时,向反应器中补充一定量的 RhB 母液(1 000 mg/L),使反应器中 RhB 溶液浓度恢复到 80 mL 300 mg/L,进行下一个循环。共进行 4 个循环。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

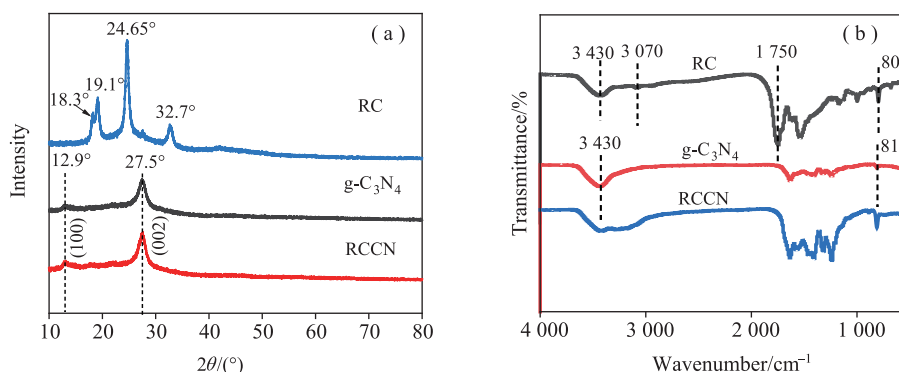
通过 FESEM 及 HRTEM 对样品的微观形貌进行了表征。从图 1(a~c)可知,RC、 $g-C_3N_4$ 和 RCCN 团聚严重,片层结构不明显。根据 RCCN 的元素映射图像[图 1(d~g)],C、N、O 三种元素分布均匀,证明溶液中的 RC 可紧密吸附于 $g-C_3N_4$ 表面。从 HRTEM 图像可知,RC 具有清晰的二维片状结构[图 1(h)],片层平整且单薄。 $g-C_3N_4$ 则具有典型二维卷曲边结构[图 1(i)]^[11]。图 1(j)中可以明显观察到 RC 平整片层与 $g-C_3N_4$ 的卷曲边的结合,进一步证实了 RC 与 $g-C_3N_4$ 成功复合。



注:(a) RC;(b) $g-C_3N_4$ 和(c) RCCN 的 FESEM 图像;(d) RCCN 的 FESEM 图像以及对应的(e) C、(f) N、(g) O 的分布图;(h) RC、(i) $g-C_3N_4$ 和(j) RCCN 的 HRTEM 图像。

图 1 样品的 FESEM 图、元素分布图和 HRTEM 图

Fig. 1 FESEM images, elemental distribution maps and HRTEM images of samples



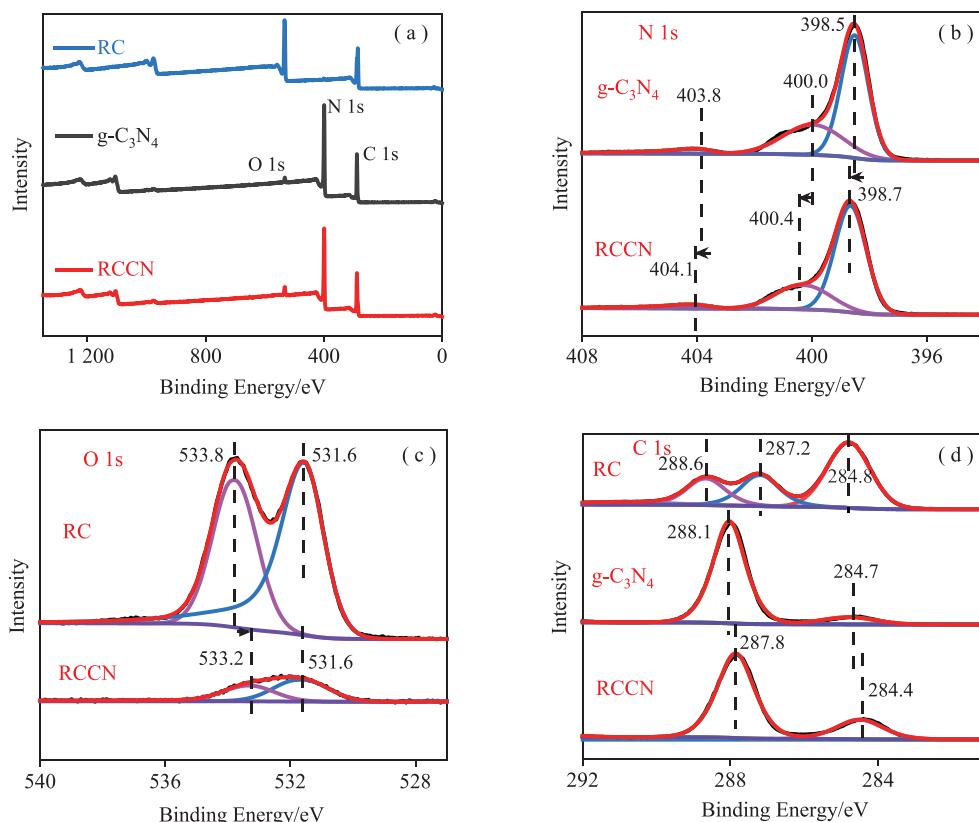
注:(a) XRD 图谱;(b) FT-IR 图谱。

图 2 RC、 $g-C_3N_4$ 和 RCCN 的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig. 2 XRD patterns and FT-IR spectra of RC, $g-C_3N_4$ and RCCN

采用 XRD 和 FT-IR 对 RC、 $g-C_3N_4$ 和 RCCN 的晶相结构以及化学结构进行了表征。XRD 测试结果如图 2(a)所示,样品 RC 在 18.3° 、 19.1° 、 24.65° 和 32.7° 有四个特征峰,与文献报道完全一致^[9],分别对应于晶格间距 0.48、0.47、0.36 和 0.27 nm。 $g-C_3N_4$ 和 RCCN 复合材料在 12.9° 和 27.5° 有两个衍射峰,对应 (100) 和 (002) 晶面^[12] (JCPDS 87-1526),是 $g-C_3N_4$ 的片层堆叠衍射的特征^[13]。在 RCCN 复合材料的 XRD

图谱中并没有发现 RC 的衍射峰,这可能是由于 RC 的加入量太少,低于其检出限。图 2(b)为样品的 FT-IR 光谱,在 RC 中,1 750 cm^{-1} 处的典型吸收峰归因于不饱和内酯中的 $\text{C}=\text{O}$,1 600~1 350 cm^{-1} 之间的峰是碳碳双键的不同拉伸振动模式,在 800 cm^{-1} 附近的峰是石墨烯结构环状边缘醚的集体振动,在 3 070 cm^{-1} 的弱吸收峰通常归因于 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_x$ [9]。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中,810 cm^{-1} 处的尖峰是三-s-三嗪环的典型弯曲振动模式。在 1 200~1 700 cm^{-1} 之间的一系列峰对应于碳氮和碳氮杂环的典型拉伸振动模式。3 430 cm^{-1} 附近的宽吸收峰来源于羟基的伸缩振动 [14]。RCCN 中 RC 含量较低,因而特征峰与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相似,证明了复合材料与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有相似的骨架结构。



注:(a) 全谱;(b) N 1s;(c) O 1s;(d) C 1s XPS 谱。

图 3 RC, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of RC, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and RCCN

使用 XPS 分别分析了 RC、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、RCCN 的化学组成和电子结构。如图 3(a)所示,RCCN 的 XPS 全谱证实了其由 C, N 以及少量的 O 组成, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中出现的 O 1s 峰推测是由于被空气中的氧化所致,相对强度远低于 RCCN。图 3(b)中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 RCCN 的 N 1s 光谱在 398.5、400.0 和 403.8 eV 附近均有三个信号峰,分别归属于与碳原子键合的 sp^2 杂化氮($\text{C}=\text{N}-\text{C}$),与碳原子键合的叔氮 $[\text{N}-(\text{C})_3]$ 和氨基官能团($\text{C}-\text{N}-\text{H}$) [15]。在图 3(c)中,RC 的 O 1s 在 533.8 和 531.6 eV 处有两个信号峰,分别来自样品表面吸附的氧和化合物晶体结构中的氧原子。可以在 RCCN 中也检测到明显的 O 1s 的峰。在图 3(d)中,RC 的 C 1s 在 288.6、287.2 和 284.8 eV 处有三个峰,分别对应于内酯基团的羰基碳($\text{O}=\text{C}-\text{O}$),环氧化基团($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)以及碳碳双键($\text{C}=\text{C}$) [9]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 C 1s 在 288.1 和 284.7 eV 处有两个

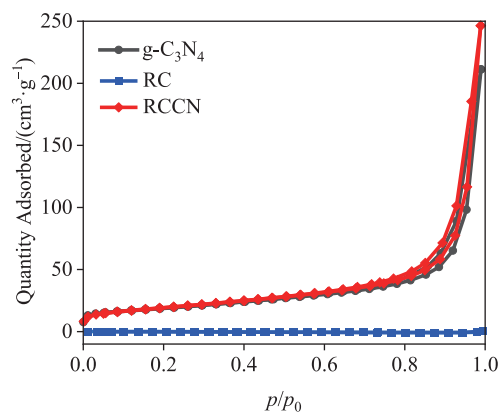


图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、RC 和 RCCN 的氮气吸附-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, RC and RCCN

主要的峰,分别对应 $N-C=N$ 中 C 原子的 sp^2 杂化和芳香环中的 $C=C$ [16]。g- C_3N_4 与 RC 结合后,由于两种材料中都含有 $C=C$,所以复合材料的 $C=C$ 峰(284.4 eV)相对强度有所增强,而 $N-C=N$ 信号(287.8 eV)相对强度有所减弱,可能是由于 RC 中 O 元素的影响。

另外,由于 g- C_3N_4 和 RC 两种样品中均含有 C,所以只比较了 N 1s 和 O 1s 信号的特征峰。RC 与 g- C_3N_4 复合后,N 1s 几个特征峰的结合能都有所升高,而 O 1s 特征峰的结合能降低。这表明在 RC 与 g- C_3N_4 结合后,复合材料中 g- C_3N_4 的电子密度降低,而 RC 的电子密度增加,说明 RCCN 复合材料中电子有从 g- C_3N_4 向 RC 转移的趋势。

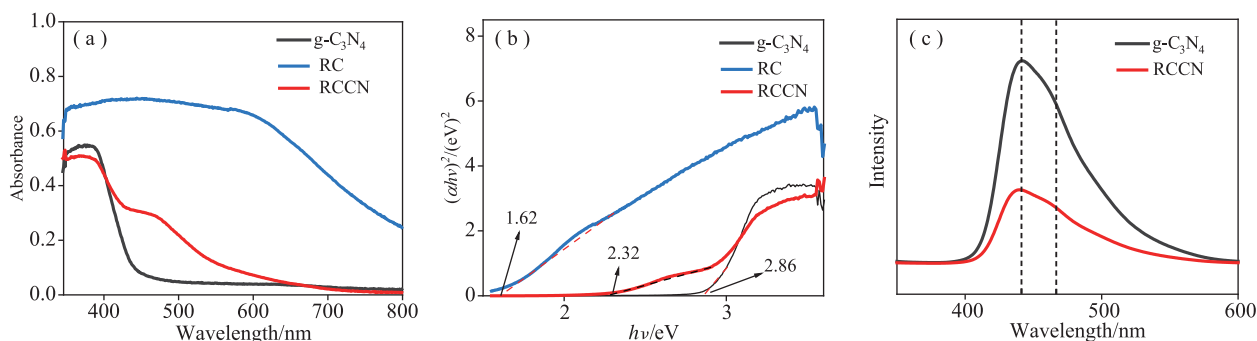
g- C_3N_4 、RC 和 RCCN 的 N_2 吸附-解吸等温线如图 4 所示,可以看出,g- C_3N_4 与 RCCN 在 p/p_0 为 0.80 ~ 0.99 时均表现出典型的 IV 型 BET 等温线,并且均显示 H3 滞后回线,表明两种材料均为介孔结构 [17]。RC 的 N_2 吸附-解吸等温线近似于一条直线,且计算得到的比表面积(S_{BET})、总孔体积都接近 0。根据 HR-TEM 图像[图 1(h, i)]可知,RC 和 g- C_3N_4 都有类似的二维片层结构,推测是由于 RC 对 N_2 的吸附性能较差,导致吸附-解吸曲线以及由此计算的相关数据与实际样品有所偏差。

表 1 不同样品的比表面积、平均孔径和总孔体积

Tab. 1 The S_{BET} , average pore dimeters and total pore volumes of samples

样品名称	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	平均孔径/nm	总孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
g- C_3N_4	65.66	23.60	0.33
RC	0.02	385.49	0.00
RCCN	68.67	24.20	0.38

g- C_3N_4 、RC 与 RCCN 的 S_{BET} 、平均孔径和总孔体积具体数据列于表 1。少量 RC(40 mL)与 g- C_3N_4 复合后,RCCN 的 BET 比表面积($68.67 m^2/g$)相对于 g- C_3N_4 ($65.66 m^2/g$)少量增加,考虑到 RC 本身测得的比表面积近似于 0,推测加入的 RC 可以小幅提高 g- C_3N_4 的分散度,抑制片层结构团聚。另外,与 g- C_3N_4 相比,RCCN 的平均孔径和总孔体积也有增加,表明将 RC 与 g- C_3N_4 复合后可以改善其多孔结构或者 N_2 亲和力,但由于加入 RC 的量很少,所以其增强程度不明显。



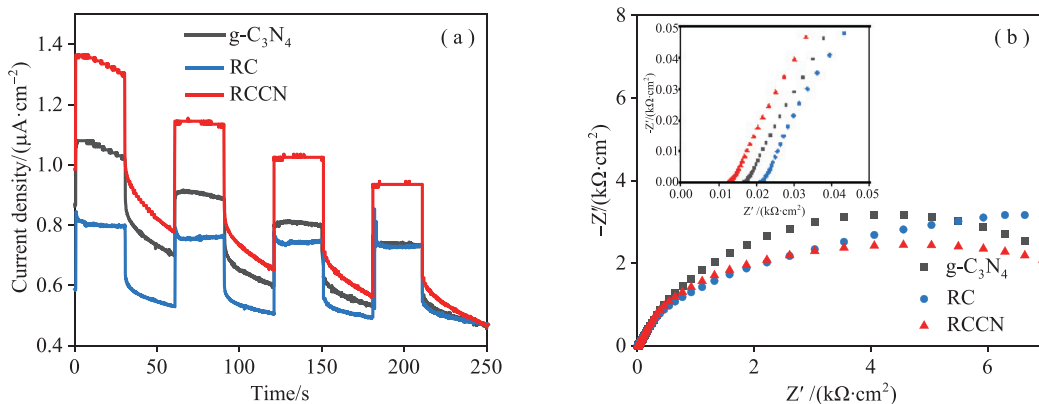
注:RC、g- C_3N_4 和 RCCN 的(a) UV-Vis 吸收光谱和(b) $(ah\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 关系曲线;(c) g- C_3N_4 和 RCCN 的 PL 光谱。

图 5 样品的 UV-Vis 吸收光谱、 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线和 PL 光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra, $(ah\nu)^2$ - $h\nu$ curves and PL spectra of samples

为了测试材料的光学和电学性能,进行了紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)测试、光致发光(PL)测试和电化学测试,评估材料的能带结构和电荷输运过程。如图 5(a)所示,在紫外-可见吸收光谱中,纯 g- C_3N_4 的吸收边约为 450 nm,而 RC 具有宽的光吸收范围,可以吸收红外光。相较于纯 g- C_3N_4 ,RCCN 对可见光的吸收明显增强。通过绘制 $(ah\nu)^2$ 与光子能量($h\nu$)的关系曲线,计算了直接带隙能量(E_g)。如图 5(b)所示,g- C_3N_4 、RC 和 RCCN 的 E_g 分别为 2.86、1.62 和 2.32 eV,表明少量 RC 在 g- C_3N_4 表面修饰即可有效拓展光响应范围,特别是对可见光的吸收利用。通过 PL 谱对样品的光生电子和空穴的复合程度进行了测试。如图 5(c)所示,在 320 nm 光照激发下,RCCN 的 PL 谱图与 g- C_3N_4 类似,在 430 nm 处有一个主发射峰,这

是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙发光现象造成的,与文献报道一致^[18]。由于 PL 光谱是由电子-空穴复合导致的荧光效应,光谱峰值越高表明材料在可见光照射下载流子复合率越高。RCCN 的 PL 光谱峰强度显著低于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,表明了复合材料对光生电子-空穴复合有良好的抑制作用,这主要是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RC 界面上的电荷转移可以有效将电子和空穴分离。

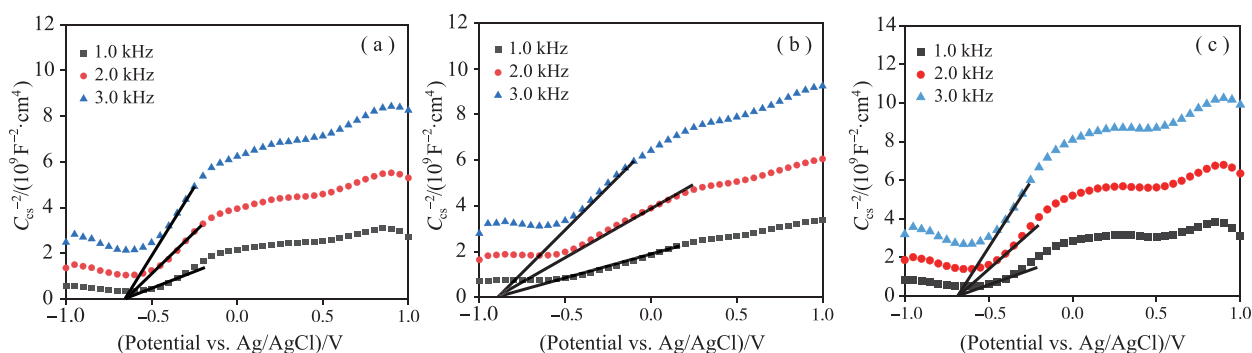


注:(a) 瞬态光电流响应曲线;(b) 奈奎斯特曲线。

图 6 RC、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的光电化学性能。插图是放大的水平截距

Fig. 6 Photoelectrochemical performances of RC, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and RCCN. The insets are the zoomed-in horizontal intercepts

为研究材料的光生电子产生能力、电荷传输电阻以及半导体类型,测试了光催化剂的瞬态光电流、电化学阻抗谱(EIS)和莫特-肖特基曲线(M-S)。如图 6(a)所示,在光源开/关循环模式下样品均表现出快速的光电流响应,表明三种样品在光激发下都可以有效产生光生载流子。相对于 RC 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,RCCN 复合材料具有最高的光电流密度和高的载流子分离效率。采用 EIS 谱可比较 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、RC 和 RCCN 的电子转移电阻。奈奎斯特曲线的圆弧半径与样品的电导率相对应,弧半径越小,则电荷转移电阻越低。如图 6(b)所示,RCCN 具有最低的电荷转移电阻,与光电流测试结果相对应,意味着 RC 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面修饰有利于光生载流子的传输过程。



注:(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$;(b) RC;(c) RCCN 的 M-S 图。

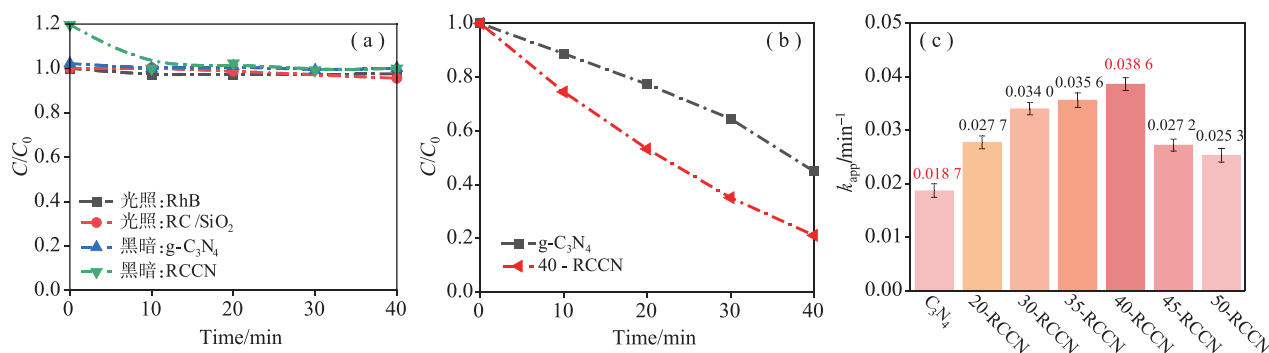
图 7 在不同频率下测试的样品的 M-S 图

Fig. 7 M-S plots of samples tested at different frequencies

利用 M-S 曲线研究了样品的半导体类型及导带电位(E_{CB})。可以看出,RC、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的 M-S 曲线的斜率呈现正值,表明三者均为 n 型半导体^[19]。在不同测试频率下,切线交于 x 轴的同一点,横截距即为半导体的平带位置(V_{fb}),将参比电极校正后的 RC、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的 V_{fb} 分别为 -0.68 、 -0.45 和 -0.47 V。通常情况下,n 型半导体的 V_{fb} 可近似等于 E_{CB} 。由实验结果推断,带隙为 1.62 eV 的 RC 的价带(VB)和导带(CB)电位分别为 0.94 和 -0.68 V,带隙为 2.86 eV 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 和 CB 电位分别为 2.41 和 -0.45 V,带隙为 2.32 eV 的 RCCN 的 VB 和 CB 电位分别为 1.85 和 -0.47 V。

2.2 光催化性能

在模拟太阳光下,以 RhB 为模型污染物,考察了不同样品的光催化活性。为了验证 RhB 在光照下的自降解以及 RC 本身对 RhB 的降解能力,将 RC 与惰性 SiO_2 通过相同方法复合进行光照测试。如图 8(a)所示,RhB 在光照下几乎不存在自降解,而 RC/SiO_2 也几乎不具备降解染料的能力,表明窄带隙的 RC 本身光催化性能不佳。另外,为了证实光照的作用,我们对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 进行了暗场反应。如图 8(a)所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 在暗场中均对 RhB 没有降解效果,反应开始阶段染料浓度的小幅下降是由于催化剂对染料表面的吸附所致,并且在 10 min 左右就达到了平衡。图 8(b)比较了 RC 添加量为 40 mL 时对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的影响。首先,在 40 min 的暗吸附过程中,两种样品对 RhB 的吸附能力都比较弱,开始光照后,溶液中 RhB 浓度随光照时间显著下降,证实了 RCCN 具有显著的光催化活性。

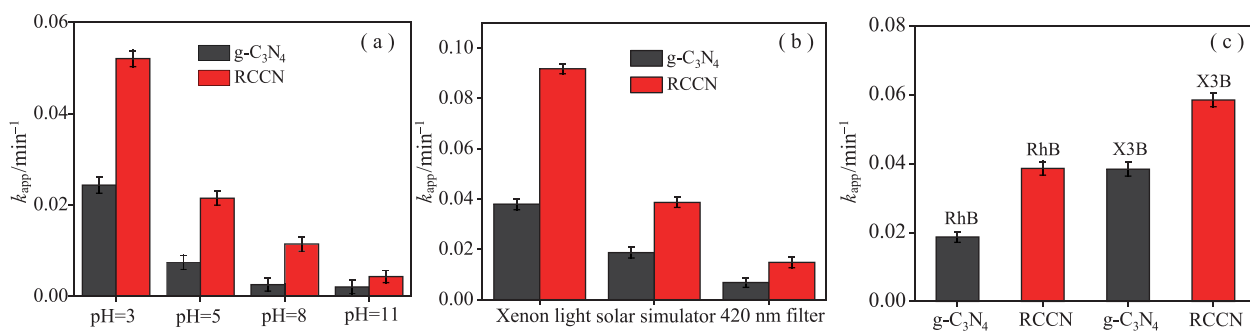


注:(a) RhB 的光照自降解,RC/ SiO_2 的光照降解实验以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的暗场实验结果;(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 对 RhB 的光催化降解曲线;(c) 不同 RC 加入量的 RCCN 光催化反应 k_{app} 的直方图。

图 8 不同样品的光催化性能

Fig. 8 The photocatalytic performance of different samples

采用准一级动力学模型评估了样品的光催化活性, k_{app} 值越高,材料的光催化性能越好。通过计算得到不同 RC 含量样品的 k_{app} 值,如图 8(c)所示。对比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 RCCN 的光催化活性,发现添加微量 RC 后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能即得到显著提高,当添加量为 40 mL 时,降解性能提升最大, k_{app} 值是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 2.06 倍。随着 RC 含量的继续增加,降解性能呈下降趋势。这可能是由于过量 RC 与复合材料之间存在对光子的竞争吸收,以及活性物种与染料之间的吸附平衡。



注:(a) 不同的 pH 值 (3、5、8 和 11);(b) 不同的滤光片 (420 nm, AM 1.5 滤光片和无滤光片);(c) 不同的染料 (RhB 和 X3B)。

图 9 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 在不同条件下 k_{app} 值的直方图

Fig. 9 Histograms of k_{app} values calculated from $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and RCCN at different conditions

为了进一步研究不同酸碱条件下 RhB 的降解效率,进行了不同 pH 条件下 RhB 的降解实验。从图 9 (a)可以看出,随着 pH 值的减小, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 对 RhB 的降解效果显著增强。这可能是因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面带有大量的负电荷,在酸性条件下更有利于对阳离子染料 RhB 的吸附和降解。

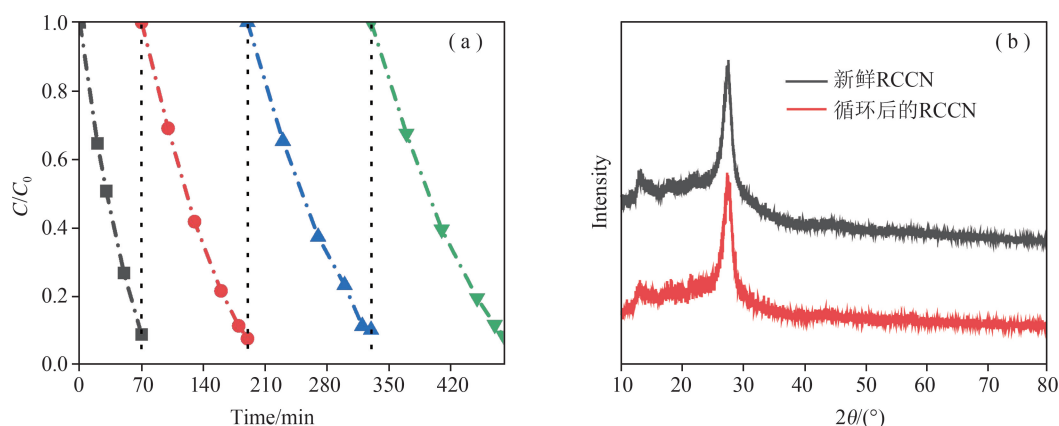
为了验证光敏化反应是否也参与了染料降解过程,选择不同波长范围的光源对体系进行激发,包括氙灯、模拟太阳光 (AM 1.5G 滤光片) 和 420 nm 滤光片。如图 9(b)所示,当氙灯光源安装不同的滤光片后,

RhB 的降解速率大幅下降。根据 UV-Vis 吸收光谱, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的截止波长在 440 nm 左右, 而 RC 在整个可见光区都有较强的吸收。当安装 420 nm 滤光片时, RhB 的降解仍然可以进行, 说明反应中有部分 RC 光敏化参与。然而, 比较未安装滤光片、AM 1.5G 滤光片和 420 nm 滤光片的 k_{app} 值, 后者分别仅为前两者的 16% 和 38%, 说明当光子能量高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 禁带宽度时, RhB 的降解反应过程仍以光催化为主。

为了验证 RCCN 光催化剂在染料降解处理中的普适性和优越性, 分别选择不同的阳离子染料(RhB)和阴离子染料(X3B)作为降解模型进行研究。如图 9(c)所示, 两种染料在模拟阳光照射下都能被迅速降解, 且使用 RCCN 的体系反应速率始终高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。进一步证明了复合材料的优越性。

2.3 催化剂的稳定性

光催化剂在实际应用中的稳定性和重复性是非常重要的, 循环实验可以用来评估这类性能。如图 10(a)所示, 4 个循环中, RhB 的降解率均高于 95%, 但随着循环次数的增加, 反应时间随之延长, 从最初的 70 min 增加到 150 min。这可能归因于以下几个方面: (1) 每次循环开始时, 染料溶液得到补充, 但并没有补充催化剂, 造成催化剂质量的损失。(2) RC 本身可能存在一定的光降解或从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面脱落。(3) 前一个循环中, 催化剂对染料及其降解中间产物的吸附, 导致可用的活性位点减少。在实际应用中, 如果将反应体系进一步放大, 由于催化剂损失导致的反应时间延长问题预计可以得到解决。循环实验结束后, 将溶液中的催化剂进行回收, 并进行 XRD 检测。如图 10(b)所示, 回收的样品特征衍射峰的位置和相对强度几乎没有发生变化, 证实了其在长时间光照反应中的稳定性。



注: (a) 降解曲线; (b) XRD 图谱。

图 10 RCCN 对 RhB 的循环光催化降解曲线、新鲜和循环实验回收 RCCN 的 XRD 图谱

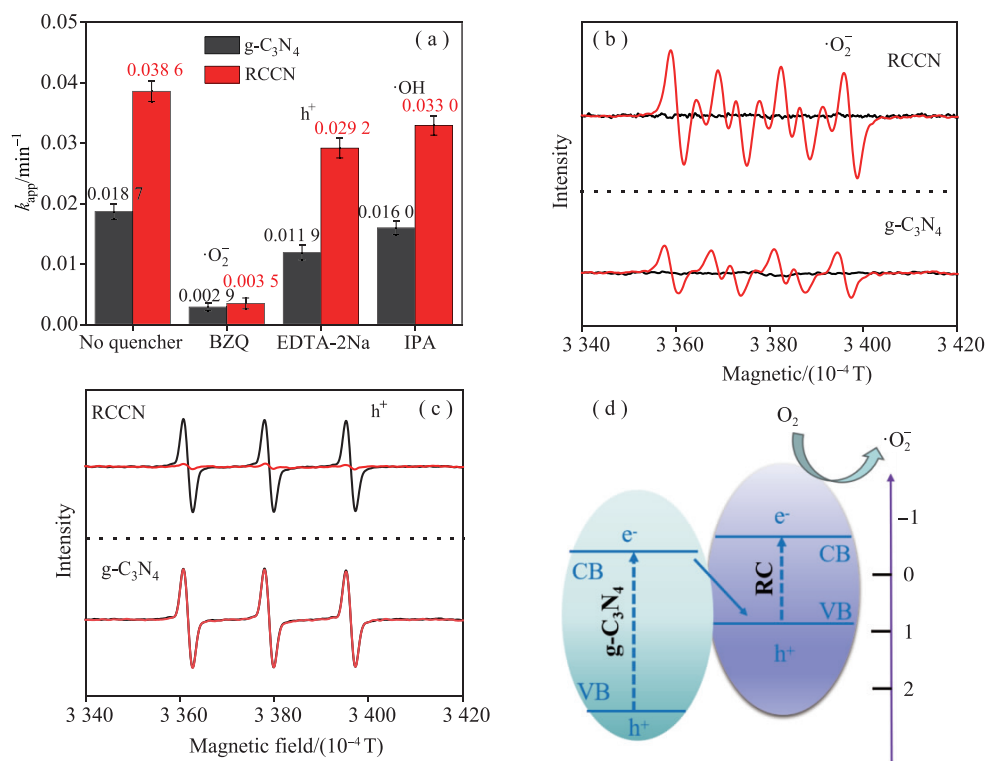
Fig. 10 The cyclic photocatalytic degradation curve of RhB by RCCN and XRD patterns of fresh and recovered RCCN

2.4 光催化机理研究

自由基淬灭实验和电子顺磁共振波谱(EPR)可以用来检测催化剂中的有效氧化物种, 以解释反应机理。BZQ、EDTA-Na 和 IPA 分别用以检测超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、光生空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的存在^[19]。图 11(a)中, 添加 3 种自由基捕获剂后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 对 RhB 的降解速率均出现不同程度的下降, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 对 RhB 的降解都有贡献。BZQ 对染料降解的抑制最为明显($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的 k_{app} 值分别下降 84% 和 91%), 其次为 EDTA-2Na($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的 k_{app} 值分别下降 36% 和 24%), IPA 的抑制作用最弱($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 的 k_{app} 值分别下降 14% 和 15%)。这意味着, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体系和 RCCN 体系中, 降解主要依靠 $\cdot\text{O}_2^-$ 来进行, 其次是 h^+ , 而 $\cdot\text{OH}$ 自由基的作用可以忽略。考虑到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RCCN 价带位置(2.41 V 和 1.85 V), 均低于 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的氧化电位(2.88 V), 因而理论上在该体系中 OH^- 不能被 h^+ 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 后续的氧化作用也可忽略。

为了进一步验证活性物种, 对反应体系进行了 EPR 测试。如图 11(b)所示, 将催化剂分散于甲醇-水悬浮液中, 加入 DMPO 后, 暗场中均没有信号产生。氙灯照射 20 s 后, 两种样品中都检测到了 DMPO- $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2^-$ 加合物的六重峰, 且 RCCN 的信号强度显著强于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。利用 TEMPO 来确认光生空穴

(h^+),如图 11(c)所示,光照下,复合材料中 TEMPO 原有的三重信号峰都明显减弱,这是由于光生电子消耗正电性的 TEMPO 所致,间接验证了 h^+ 的存在。 $g-C_3N_4$ 中,TEMPO 的信号减弱效果不明显,证明纯 $g-C_3N_4$ 体系中 h^+ 数量少于 RCCN。EPR 谱结果与自由基淬灭实验一致,证实了 RC 可以有效提升 $g-C_3N_4$ 中光生载流子的寿命及产率。



注:(a) 在添加不同自由基淬灭剂之前和之后,由 $g-C_3N_4$ 和 RCCN 的光催化反应计算的 k_{app} 值的直方图;(b) $g-C_3N_4$ 和 RCCN 在无水甲醇中超氧自由基的 EPR 谱;(c) $g-C_3N_4$ 和 RCCN 中光生空穴的 EPR 谱;(d) RCCN 在光催化反应过程中的电荷转移途径。

图 11 样品的光催化机理

Fig. 11 The photocatalytic mechanism of samples

根据 RC 和 $g-C_3N_4$ 的能带位置、复合物中电子转移方向以及产生的自由基种类可知,光照激发后,电子从 $g-C_3N_4$ 的 VB 跃迁到 CB,随后处于 CB 的部分电子通过 RC 与 $g-C_3N_4$ 之间形成的低电阻通道转移到 RC 的 VB,再由 RC 的 VB 跃迁至 CB。因而,光生载流子的分离效率得到提高。另外,由于 RC 具有更负的 CB 电位(-0.68 V),这里的电子具有更强的还原能力,可以使体系中产生更多的 $\cdot O_2^-$ 。以上的电荷转移过程形成了典型的 Z 型异质结结构[图 11(d)],从而有效的抑制了载流子的复合,提升了光催化活性。

3 结论

通过回流法制备出二维红碳材料,并与 $g-C_3N_4$ 组合构建了用于光催化降解染料的复合光催化剂 RC-CN。通过光谱及电化学测试可知,RCCN 复合材料相对于纯 $g-C_3N_4$,有着更低的载流子复合率和电荷转移电阻,因而 RCCN 对多种有机染料的光催化降解性能明显增强。通过 XPS、自由基淬灭实验及 EPR 波谱分析,光催化活性的增强是由于 RCCN 在光照下产生了更多的 $\cdot O_2^-$ 等活性自由基,并参与到有机物的氧化降解过程中。RC 与 $g-C_3N_4$ 之间形成了典型的 Z 型异质结构,实现了高的电荷分离效率以及低的电荷转移电阻,最终获得了优异的光催化活性。

参 考 文 献

[1] GUO H Z, ZHOU L, HUANG K, et al. Nitrogen-rich carbon dot-mediated $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition in carbon nitride for superior

- photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34: 2402650.
- [2] ZHOU Y J, ZHANG L X, LIU J J, et al. Brand new P-doped g-C₃N₄: enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3862-3867.
- [3] SHI L, LIANG L, WANG F X, et al. Tetraethylorthosilicate induced preparation of mesoporous graphitic carbon nitride with improved visible light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 131-135.
- [4] HAN Q, WANG B, GAO J, et al. Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C₃N₄ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2745-2751.
- [5] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(15): 7355-7363.
- [6] GONUGUNTLA S, KAMESH R, PAL U, et al. Dye sensitization of TiO₂ relevant to photocatalytic hydrogen generation: current research trends and prospects[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2023, 57: 100621.
- [7] HE Y M, ZHANG L H, TENG B T, et al. New application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 649-656.
- [8] LI J C, SHI H, LI Z H, et al. Interaction of metal ions in high efficiency seawater hydrogen peroxide production by a carbon-based photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123541.
- [9] ODZIOMEK M, GIUSTO P, KOSSMANN J, et al. "Red carbon": a rediscovered covalent crystalline semiconductor[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(40): 2206405.
- [10] WU X F, CHENG J S, LI X F, et al. Enhanced visible photocatalytic oxidation of NO by repeated calcination of g-C₃N₄[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 1037-1046.
- [11] SI Q S, GUO W Q, WANG H Z, et al. Difunctional carbon quantum dots/g-C₃N₄ with in-plane electron buffer for intense tetracycline degradation under visible light: tight adsorption and smooth electron transfer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299: 120694.
- [12] 李星杰, 孙玮, 明邱焱, 等. 硫掺杂 g-C₃N₄ 制备及其光催化产氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 70-75.
- [13] LEE D E, REDDY K P, MORU S, et al. Facet-induced charge transfer and photocatalytic performance of an S-scheme hybrid heterojunction composed of porous g-C₃N₄ nanosheets and WO₃ nanorods with exposed high-energy (001) facets[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155569.
- [14] CHEN P W, LI K, YU Y X, et al. Cobalt-doped graphitic carbon nitride photocatalysts with high activity for hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 608-615.
- [15] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, et al. Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 22-35.
- [16] LI M Z, WU G H, LIU Z H, et al. Uniformly coating ZnAl layered double oxide nanosheets with ultra-thin carbon by ligand and phase transformation for enhanced adsorption of anionic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122766.
- [17] HE R A, CHENG K Y, WEI Z Y, et al. Room-temperature in situ fabrication and enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 964-972.
- [18] XU Q L, CHENG B, YU J G, et al. Making co-condensed amorphous carbon/g-C₃N₄ composites with improved visible-light photocatalytic H₂-production performance using Pt as cocatalyst[J]. *Carbon*, 2017, 118: 241-249.
- [19] DANISH M, MUNEER M. Facile synthesis of highly efficient Co@ZnSQDs/g-C₃N₄/MWCNT nanocomposites and their photocatalytic potential for the degradation of RhB dye: efficiency, degradation kinetics, and mechanism pathway[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 13043-13056.

(责任编辑:蒲锡鹏)