

Na⁺/g-C₃N₄ 材料的制备及光催化降解亚甲基蓝机理

李秋实¹, 殷广明^{1,2}, 吕伟超¹, 王怀尧², 李婧琳², 杨红光², 关芳芳²

(齐齐哈尔大学 1. 分析测试中心; 2. 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 制备碱金属掺杂的 g-C₃N₄ 在 g-C₃N₄ 半导体光催化材料研究中属于一个重要分支。本研究采用溶液合成、煅烧和溶剂热反应方法制备了 Na⁺掺杂的 g-C₃N₄ 样品(Na⁺/g-C₃N₄), 通过不同检测手段确定了 Na⁺在 g-C₃N₄ 中的负载位置和光电性能, 考察了样品的形貌、比表面积及孔径随溶剂热反应时间延长的变化规律。结果表明: Na⁺负载位置和表面生成的 C-O⁻基团增强了 g-C₃N₄ 材料的物理和化学吸附性能, Na⁺/g-C₃N₄ 对亚甲基蓝(MB)的吸附率最高可达到 93.25%; Na⁺负载位置对 g-C₃N₄ 的 π 共轭体系的电子分布产生影响, 进而改变了材料的禁带宽度(E_g)、导(价)带位置和光生载流子分离效率及传输速率; 在可见光降解过程中, 由于 MB 的自身光敏性和在 Na⁺/g-C₃N₄ 样品表面的强吸附性, MB 和 Na⁺/g-C₃N₄ 样品构建了独特的光敏-光催化降解体系, MB 不仅通过光敏自降解, 还在 Na⁺/g-C₃N₄ 协同下进行了光催化降解。在 pH 6.0 条件下, MB 和 Na⁺/g-C₃N₄ 光催化体系对 MB 的最高降解率可达 96.40%。

关键词: 石墨相碳氮; Na⁺; 掺杂; 光敏化; 光催化机理

中图分类号: O649 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1143-08

Preparation of Na⁺/g-C₃N₄ Materials and Their Photocatalytic Degradation Mechanism on Methylene Blue

LI Qiushi¹, YIN Guangming^{1,2}, LÜ Weichao¹, WANG Huaiyao², LI Jinglin²,
YANG Hongguang², GUAN Fangfang²

(1. Analysis and Test Center, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China)

Abstract: Preparation of alkali metal doped g-C₃N₄ materials is an important branch in the research of g-C₃N₄ semiconductor photocatalytic materials. However, there is still lack of study on g-C₃N₄ materials revealing mechanisms in photosensitizer-assisted photocatalytic degradation. In this study, Na⁺ doped g-C₃N₄ photocatalysts (Na⁺/g-C₃N₄) were prepared using solution synthesis, calcination, and solvothermal reaction methods. The doped position of Na⁺ in g-C₃N₄ and photoelectric performance were determined. The changes of morphological, specific surface area, and pore size of Na⁺/g-C₃N₄ materials were analyzed by scanning electron microscopy, N₂ adsorption and desorption experiments. In Na⁺/g-C₃N₄ materials, the Na⁺ loaded in a cyclic structure composed of three heptazine structural units, coordinating with N atoms. Na⁺/g-C₃N₄ changed the adsorption performance of g-C₃N₄, altered its bandgap width and position of conduction (valence) band, and increased its separation rate of

收稿日期: 2024-03-22; 收到修改稿日期: 2024-05-31; 网络出版日期: 2024-06-24

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费(135509106)

Fundamental Research Funds in Heilongjiang Province Universities (135509106)

作者简介: 李秋实(1993-), 男, 硕士. E-mail: hcgz116@163.com

LI Qiushi (1993-), male, Master. E-mail: hcgz116@163.com

通信作者: 殷广明, 正高级实验师. E-mail: qdyingm@163.com

YIN Guangming, professor. E-mail: qdyingm@163.com

photogenerated electrons and holes and charge transport rate of the material by affecting the π -conjugated system of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. During the solvothermal reaction process for synthesis of $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$, strong hydrolysis caused decomposition of unstable structures of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ while the C-O^- bonds were formed at the edge of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The physical and chemical adsorption sites for methylene blue (MB) of $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials are confirmed by π -conjugated system and C-O^- bonds of $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$, by which $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials can adsorb MB up to 93.25%, in contrast to the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ materials' adsorption only up to 24.50%. Under visible light irradiation, due to their strong adsorption capacity and photosensitivity to MB, $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials have constructed a unique photosensitive-photocatalytic degradation system with MB. MB not only acts as the photosensitizer for self degradation but also collaborates with $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials for photocatalytic degradation. At pH 6.0, the maximum degradation rate of MB is up to 96.40% in the photosensitive-photocatalytic system constructed with MB and $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; Na^+ ; doping; photosensitization; photocatalytic mechanism

石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)是重要的半导体材料,在光催化降解、光催化析氢(析氧)、 CO_2 转化、光催化有机物合成等领域有重要的应用研究价值^[1]。然而,受光生载流子复合较快、可见光利用率不高等因素影响, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化效率较低,这限制了其实际应用。为此,科研工作者采用多种物理和化学手段来改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。

元素掺杂是一种重要的改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的方法,该方法包括非金属元素(C、N、O、S、P、B等)^[2-4]和金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等)^[5-6]两种类型掺杂。通过改变材料的导带(CB)和价带(VB)位置,从而扩大其对可见光的利用,降低光生载流子的复合概率,提高光生载流子的产生效率和电荷传输速率^[7-8]。近几年,金属离子掺杂改性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料研究发展较快^[9],尤其是碱金属 Na^+ 、 K^+ 和 Li^+ 离子掺杂改性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料^[10]。根据碱金属 Na^+ 、 K^+ 和 Li^+ 等离子掺杂改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的实验条件不同,其制备方法可大体分为两类。第一类方法是先制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料,然后同碱液或盐类均匀共混,再对共混后的材料进行煅烧、溶剂热反应或其他方式处理后获得样品。文献[11]介绍了系列碱金属 $\text{M}^+(\text{Li}^+$ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 $\text{Cs}^+)$ 离子掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多孔纳米管材料,认为碱金属 M^+ 离子负载在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 片层结构边缘相邻的两个七嗪结构单元之间,并且 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙能 E_g 随着掺杂 M^+ 离子半径增大而减小;Sano等^[12]对常规方法获得的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行 NaOH 水溶液低温水热处理18 h后,其光催化去除NO的能力提高了8.6倍,并且水热过程中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 边缘结构上生成了丁腈单元。第二类方法是将制备的原料(三聚氰胺、尿素或混合原料等)与碱或盐均匀混合,通过热处理得到相应的样品。Kumar等^[13]采用第二类方法将双氰胺分别与 $\text{MCl}(\text{M}=\text{Na}$ 、 K 、 Cs 和 $\text{Rb})$ 混合,合

成了一系列光催化剂,并发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生电子 e^- 被碱金属阳离子捕获,光生空穴 h^+ 起到降解有机污染物的作用;Xu课题组^[14]将三聚氰胺和 KOH 溶解在甲醇水溶液中,蒸发溶剂后煅烧获得样品,虽然样品的光吸收范围扩大,但是光催化降解四环素的效率只有49.5%,继续负载Fe后光催化效果显著增强。虽然碱金属离子 $\text{M}^+(\text{Li}^+$ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 $\text{Cs}^+)$ 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料研究发展迅速,但不同实验方法获得的材料中碱金属离子 M^+ 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的负载位置, M^+ 负载后带隙的变化规律和光催化机理还没有达成共识^[10-14]。

目前有关碱金属离子 M^+ 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料光催化降解机理有以下几种代表性观点:1) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生电子 e^- 被掺杂的碱金属离子 M^+ 捕获,光生空穴 h^+ 起到降解污染物的作用^[13];2) 光生电子 e^- 与吸附 O_2 生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基和空穴 h^+ 共同参与降解污染物^[15-16];3) $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基、光生空穴 h^+ 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 共同参与降解污染物^[17]。而有关 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料涉及到光敏剂辅助光催化降解的研究还鲜见报道。

本研究采用溶液法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体,对前驱体退火处理后,再进行溶剂热反应制备得到 Na^+ 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料($\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$)。根据表征结果确定了 Na^+ 掺杂位置,考察了 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料在可见光下光催化降解MB模拟污水的效率;根据材料的表征分析和光降解实验结果提出了光敏-光催化降解MB的机理。

1 实验方法

1.1 光催化材料的制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的制备: 分别将0.032 mol三聚氰胺和0.034 mol氰尿酸溶解在160和80 mL的二甲

基亚砷(DMSO)中, 超声至完全溶解后, 将两种溶液混合, 搅拌 30 min 得到沉淀, 该沉淀用无水乙醇洗涤 3~5 次, 在 50 °C 下真空干燥 8 h, 空气气氛下, 将干燥后的白色粉末在 550 °C 管式炉中煅烧 2 h (升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 获得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料。

$\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的制备: 将 0.50 g NaOH 和等质量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在搅拌条件下依次加入至 60 mL 无水乙醇中, 继续搅拌 60 min, 使溶液混合均匀, 再将混合溶液转移至高压反应釜中, 然后在 160 °C 下分别进行溶剂热反应 2、4 和 6 h (升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 待反应结束后, 自然冷却到室温, 离心收集沉淀并用去离子水洗涤, 最后在 80 °C 下将沉淀物干燥 6 h, 得到 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料 (根据反应时间分别标记为 2- $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、4- $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 6- $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$)。

1.2 光催化和自由基捕获实验

将含有 20 mg/L MB 和不同光催化剂混合, 经暗吸附 30 min 后, 用 300 W 氙灯为模拟太阳光光源进行持续照射。每间隔 30 min 取样 5 mL, 离心后取上层清液, 测量其在 $\lambda=664\text{ nm}$ 处的吸光度, 根据测得的吸光度与原始溶液吸光度计算 MB 的降解率。在 MB 水溶液中分别加入对苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和草酸钠(SO)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)的捕获剂进行自由基捕获实验。

1.3 表征测试

利用美国 P.E. 公司 Spectra one 型傅里叶红外光谱仪测试傅里叶变换红外(FT-IR)谱图, 美国 P.E. 公司 Lambda750 型紫外光谱仪测试紫外漫反射(UV DRS)光谱图, 日本理学株式会社 SmartLab 型 X 射线衍射仪测试 X 射线衍射(XRD)谱图, 日本日立公司 H-7650 型扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌, 美国康塔公司 NOVA-2000e 型物理吸附仪测试 N_2 吸脱附等温线, 上海辰华仪器有限公司 750E 型电化学工作站测试样品的电化学性质。

2 结果与讨论

2.1 样品的基本表征

2.1.1 样品的结构和组成分析

图 1 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 和 FT-IR 谱图, $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 和 FT-IR 谱图都与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相近, 表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有相同的 C-N 基本网络骨架结构。图 1(a)中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $2\theta=12.7^\circ$ 和 27.41° 处出现代表 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中面内堆积形成的(100)晶面和类石墨烯结构堆积形成的(002)晶面的衍射峰^[18], (100)晶面衍射峰较为平缓, 表明该晶面有序性较低。不同反应时间获得的 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $2\theta=12.7^\circ$ 并没有出现代表(100)晶面的衍射峰, 说明掺杂 Na^+ 后, 其面内结构排列更加无序。依据布拉格公式 $d=n\lambda/2\sin\theta$, 计算得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的(002)晶面的晶面间距为 0.325 nm, 不同溶剂热反应时间的 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的(002)晶面的晶面间距为 0.322 nm。晶面间距减小归因于 Na^+ 被引入到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中而导致的类石墨烯片层结构之间 $\pi-\pi$ 堆积作用变化, 晶面间距减小有利于层间的电荷流动^[19]。

图 1(b)为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和不同溶剂热反应时间获得的 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 FT-IR 谱图, 样品均在 1636、1246 和 810 cm^{-1} 处出现了分别代表 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的芳香杂环骨架结构 C=N 官能团的伸缩振动吸收峰、连接 3 个七嗪环的 C-(N_3)伸缩振动吸收峰^[20]和七嗪结构单元面外弯曲振动模式的红外吸收特征峰^[21]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 2152 cm^{-1} 处存在微弱的吸收峰, 该峰来自于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面丁腈基团的 C $\equiv$ N 吸收峰^[7,12]。 Na^+ 掺杂后该峰增强, 说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面丁腈基团数量增加。这是由于溶剂热反应条件下强碱促进了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的水解, 这不仅产生了丁腈基团, 同时等量增加了 C-O 官能团数量^[22-23], 而 C-O 官能团是阳离子的潜在化学吸附位点。另外, 相比于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$

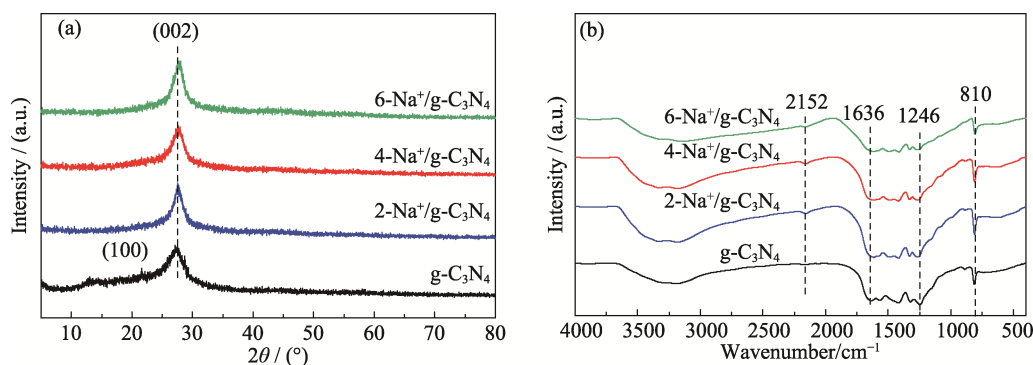


图 1 样品的 XRD(a)和 FT-IR(b)谱图

Fig. 1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of samples

样品 FT-IR 图谱中代表芳香杂环骨架结构 C=N 官能团的伸缩振动吸收峰蓝移至 1614 cm^{-1} , 连接 3 个七嗪环的 C-(N₃) 伸缩振动吸收峰红移到 1265 cm^{-1} 。

根据 Na⁺/g-C₃N₄ 样品的(002)晶面衍射峰相对于 g-C₃N₄ 变化而导致的层间距减小, 以及红外吸收峰的相对红移和蓝移, 结合文献[19, 24]认为 Na⁺存在于由 N 连接的 3 个七嗪单元所构成的环状结构中, Na⁺和 3 个七嗪单元的 N 形成 6 配位结构, 有效地降低了七嗪单元的电子密度, 扩大了 π 共轭体系的离域范围, 从而有利于载流子迁移; 并且 Na⁺周围电子密度高于构成环状结构的七嗪单元, 为通过范德瓦尔斯力进行物理吸附提供了吸附位点, 从而有利于光催化反应进行^[25]。

图 2 为 g-C₃N₄ 和 4-Na⁺/g-C₃N₄ 的 XPS 图谱。从图 2(a)可以看出, 相比于 g-C₃N₄, 4-Na⁺/g-C₃N₄ 除了检测出 C、N、O 元素以外, 还检测到 Na 元素。从 g-C₃N₄ 和 4-Na⁺/g-C₃N₄ 的 C1s XPS 图谱(图 2(b))可以看出, 两种样品均在 284.8、286.0、288.2 和 288.6 eV 附近出现了代表 C-C、C-O、N-C=N 和 C-(N₃) 中的 C1s 电子结合能峰, 4-Na⁺/g-C₃N₄ 的 N-C=N 和 C-(N₃) 结合能峰相对于 g-C₃N₄ 向高结合能方向移动了大约 0.2 eV, 而且其结合能峰面积明显增大, 进一步说明强碱溶剂热反应下产生了大量 C-O⁻基团, 相应的反应式见图 S1^[12]。由图 2(c)可知,

两种样品在 398.70、399.60 和 401.10 eV 附近出现 C-N=C、N-H 和 N-(C)₃ 电子结合能峰, N1s 结合能峰相对位移变化不明显, 只是 4-Na⁺/g-C₃N₄ 在 405.45 eV 处出现了由正电荷注入引起的吸收峰。在图 2(d)的 O1s XPS 图谱, 两种样品都在 533.6 eV 处出现源于表面吸附水的 O1s 电子结合能峰, 在 532.0 eV 附近出现 C-O 电子结合能峰。在图 2(e)的 Na1s XPS 图谱中, 4-Na⁺/g-C₃N₄ 在 1071.6 和 1072.5 eV 处出现电子结合能峰, 其中 1071.6 eV 处结合能峰源于 Na⁺与 3 个七嗪单元的 N 形成 6 配位结构的 Na1s 电子结合能, 1072.5 eV 处结合能峰属于 Na⁺和表面产生的 C-O⁻基团形成 C-ONa 官能团的 Na1s 电子结合能。

2.1.2 样品的 SEM 及 N₂ 吸脱附分析

图 3(a)显示 g-C₃N₄ 样品呈网络状结构, 该网络状结构由直径大约 200 nm 的蠕虫状纳米棒构成。图 3(b~d)依次是溶剂热反应 2、4 和 6 h 获得的 Na⁺/g-C₃N₄ 样品的 SEM 照片。随着溶剂热反应时间延长, g-C₃N₄ 的网络状结构不断塌陷, 并且蠕虫状的纳米棒逐渐分解成纳米粒子, 纳米粒子随着反应时间延长逐渐变小, 当溶剂热反应达到 6 h 时, 已经形成了块状体。上述样品的形貌变化过程是由溶剂热反应过程中构成 g-C₃N₄ 材料的不稳定区域逐渐溶解和表面官能团不断水解导致的^[23]。

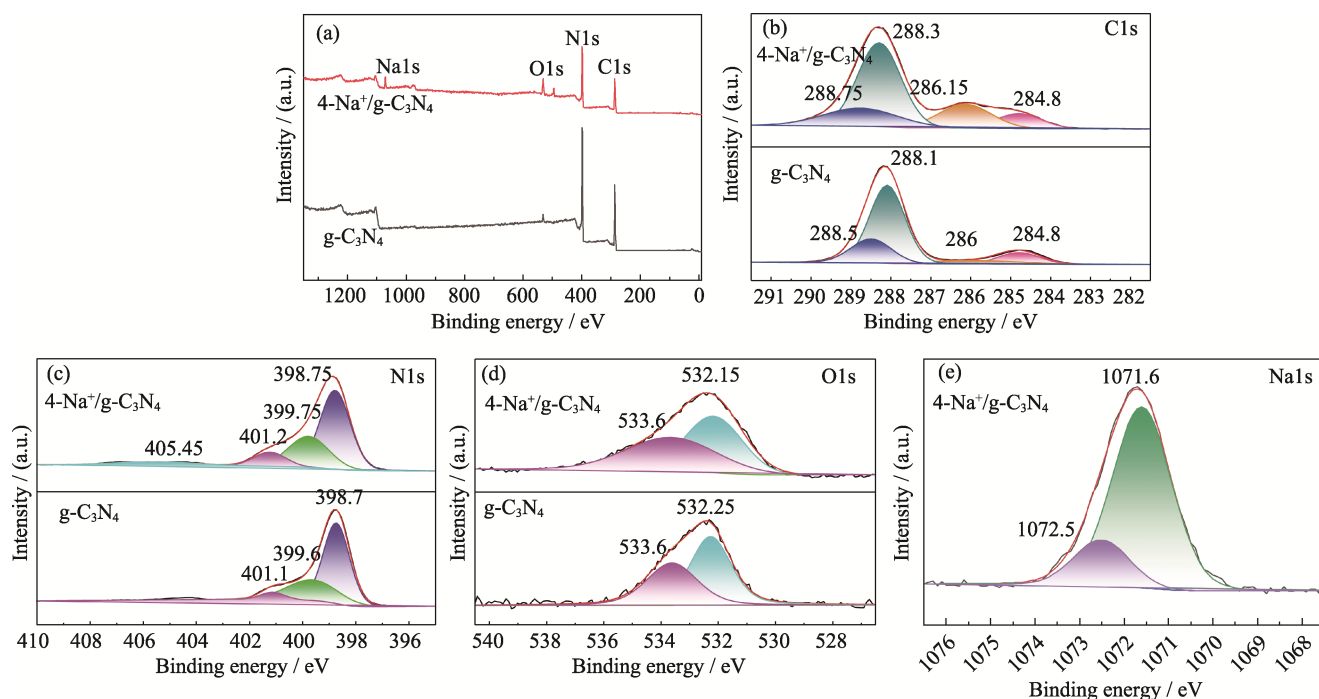


图 2 样品的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of samples

(a) Survey spectra; (b) C1s; (c) N1s; (d) O1s; (e) Na1s

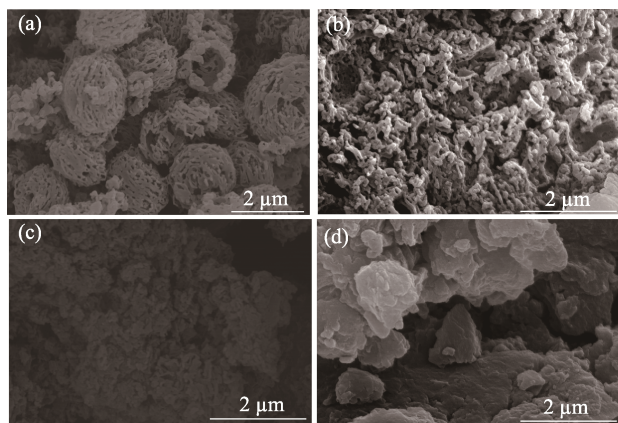


图 3 样品的 SEM 照片

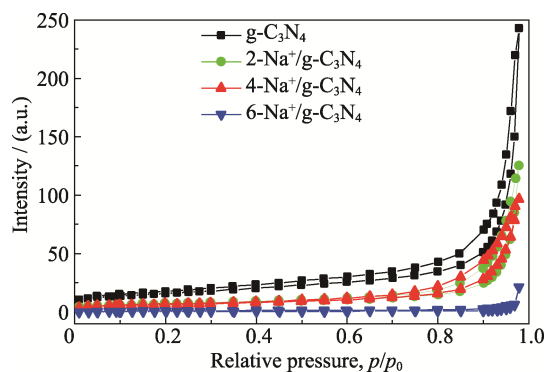
Fig. 3 SEM images of samples

(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) $2\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$; (c) $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$; (d) $6\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 4 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 N_2 吸脱附等温线, 两者均属于 III 型等温线, 具有 H3 和 H4 混合型滞后环特征^[26], 其中 H3 型滞后环来自于片状粒子堆积形成的狭缝孔, 而 H4 型滞后环来自于层状结构产生的狭缝孔。相对压力 p/p_0 在 0.6~0.9 范围内属于 H3 型滞后环, 证明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在 2~50 nm 范围内的介孔结构; 相对压力 p/p_0 在 0.9~1.0 范围内属于 H4 型滞后环, 证明材料中存在 >50 nm 的孔隙结构(图 S2)。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $2\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $6\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积(S_{BET})和总吸附量(V_{total})呈减小趋势, S_{BET} 依次为 52.460、27.065、29.374 和 2.488 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, V_{total} 依次为 0.368、0.195、0.152 和 0.033 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为随着水热反应时间延长, 强碱的溶解和水解作用使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 原有的微孔、介孔和狭缝孔逐渐融合消失, 最后形成块体材料, 这与材料的 SEM 照片分析结果相一致。

2.1.3 样品的 $I-t$ 曲线、EIS 和 PL 谱分析

$I-t$ 曲线能够反映光生载流子在材料中的光电流响应速率和电荷分离效率, $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 4 不同样品的 N_2 吸脱附等温线Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of different samples

的光电流响应时间和衰减规律一致, 但 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光电流($0.78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)大于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($0.53 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 说明 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电荷响应和分离效率优于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 5(a))。图 5(b)的 EIS 谱图中 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Nyquist 曲线在高频区的半径小于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Nyquist 曲线半径, 说明 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电荷转移阻抗小, 电荷分离效率更高。图 5(c)的 PL 谱中 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的荧光强度低于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 进一步证实 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电荷分离效率优于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电荷分离效率高和电荷转移阻抗小得益于 Na^+ 和 3 个七嗪单元的 N 形成 6 配位结构, 扩大了 π 共轭结构的离域范围^[10,14]。

2.2 光催化实验结果分析

MB 水溶液经过 30 min 避光吸附后, 再在 300 W 的氙灯模拟光源照射下进行光催化降解实验。

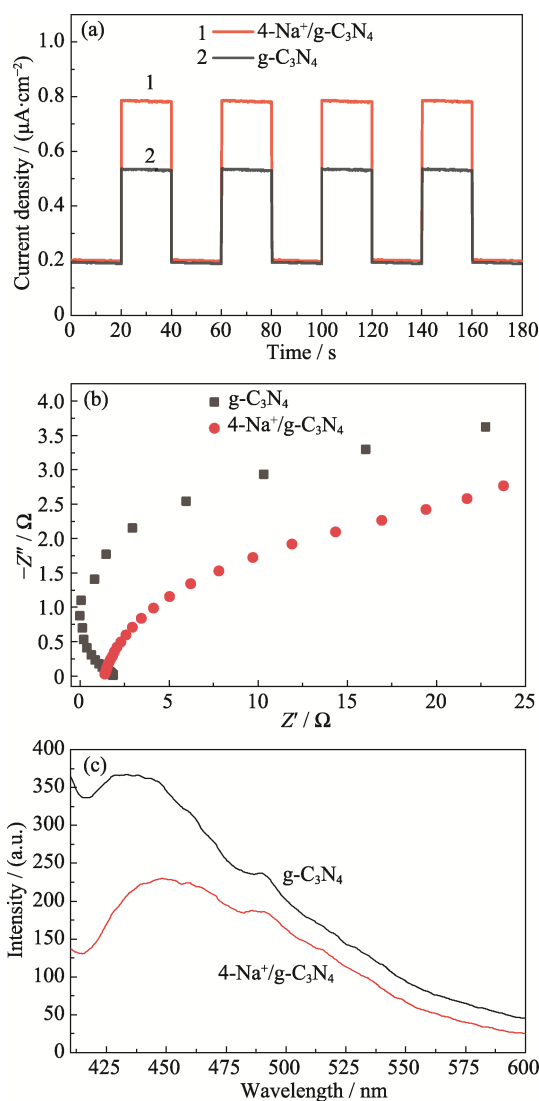
图 5 样品的 $I-t$ 曲线(a), EIS 的 Nyquist 曲线(b)和 PL 谱图(c)Fig. 5 $I-t$ curves (a), EIS Nyquist plots (b) and PL spectra (c) of samples

图 6(a)显示避光吸附 30 min 后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $2\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $6\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的吸附率分别为 20.94%、68.57%、71.15% 和 67.07%, 说明 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品吸附 MB 的性能优于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。经过 60 min 的光催化降解, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $2\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $6\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解 MB 的效率达到最大值, 分别为 63.84%、93.33%、96.40% 和 92.90%, $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的光催化降解 MB 的效果优于其他样品。 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 最佳的光催化降解条件是 pH 6.0, 用量为 20 mg(图 S3, 图 S4)。图 6(b)为 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的循环性能, 使用 5 次后 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的光催化降解率依然保持在 95% 以上, 说明该光催化剂稳定性极佳, 可重复使用。

2.3 光催化机理研究

由于 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品在暗反应过程中对 MB 有强吸附作用, 因而实验考察了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的吸附性能。经 60 min 的避光吸附, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的吸附率分别达到最大值 24.50% 和 93.25%(图 7(a))。由于 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的最大光催化降解率(96.40%)和最大吸附率(93.25%)非常接近, 必须考虑 MB 溶液脱色是由吸附作用引起的还是光催化降解造成的。为此

测试了光催化实验前后 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的 FT-IR 谱图, 结果如图 7(b)所示。光催化降解后, $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 没有在 2980 和 2760 cm^{-1} 附近出现属于 MB 结构中甲基的 C-H 伸缩振动峰, 与光催化降解前的 FT-IR 谱图一致。结合光催化剂循环测试结果(图 6(b)), 确认 MB 溶液脱色来自于光催化降解作用, 而非吸附作用。相较于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料对 MB 的吸附率增大与以下因素相关: 溶剂热反应过程中强碱水解作用增加了 C-O $^-$ 化学活性位点, Na^+ 进入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中引起了 π 共轭体系电子分布变化, 以及 MB 在 pH<7 水溶液中带有部分正电荷。

在图 8(a)的两种样品 UV-DRS 谱图中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边带分别在 448 和 432 nm 处, Na^+ 进入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 晶格中使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 吸收边带发生了蓝移, 这意味着禁带宽度 E_g 增大^[27]。根据公式 $(ah\nu)^n = B(h\nu - E_g)$ 计算得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的 E_g , 分别为 2.75 和 2.78 eV(图 8(a)插图)。Mott-Schottky 曲线显示 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的平带电势 E_{fb} 分别为 -0.42 和 -0.40 eV(图 8(b))。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 属于 n 型半导体, 平带电势 E_{fb} 高于 CB 电势 0.1~0.3 eV, 因此 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 电势在 -0.72~-0.52 eV 之间, $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 电势在

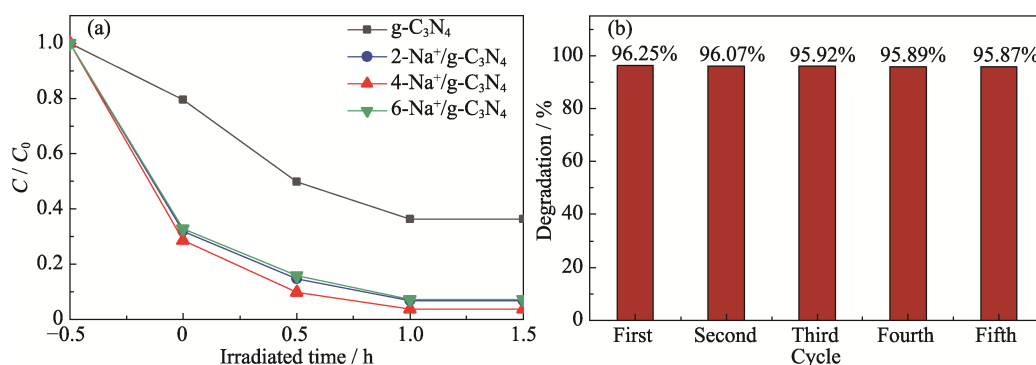


图 6 样品对 MB 的光催化降解率(a)和 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化循环测试结果(b)

Fig. 6 Photocatalytic degradation rates of samples on MB (a) and photocatalytic recycling testing of $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (b)

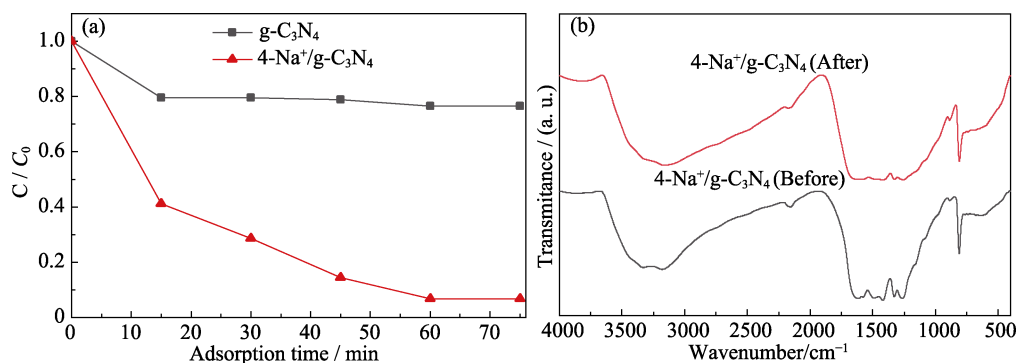


图 7 样品对 MB 的吸附率(a)和光降解前后的 FT-IR 谱图(b)

Fig. 7 Adsorption rates on MB of different samples (a) and FT-IR spectra before and after photodegradation (b)

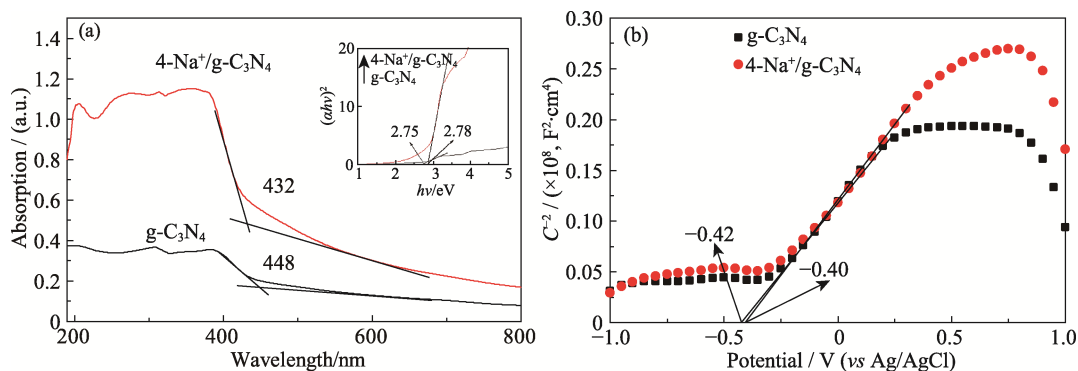


图 8 样品的 UV-DRS 谱图(a)和 Mott-Schottky 曲线(b)

Fig. 8 UV-DRS spectra (a) and Mott-Schottky curves (b) of samples

$-0.70 \sim -0.50$ eV 之间。根据 E_g 与 CB 和 VB 电势的关系, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 电势分别处于 $2.03 \sim 2.23$ eV 和 $2.17 \sim 2.37$ eV 之间, Na^+ 掺杂后 E_g 、CB 和 VB 电势的变化规律同文献[13]相一致。 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的最大光催化降解率相差很大(96.40%和 63.84%), 说明二者的光催化降解机制不同, 这是由于 Na^+ 掺杂增加了 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的物理和化学吸附位点, 使其具备了对 MB 的高吸附能力, 再加上 MB 自身的光敏性^[28]构成了光敏-光催化复合降解系统。

$\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的捕获实验数据见图 9(a), $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 自由基捕获剂对 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 MB 影响甚微, 加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基捕获剂使 MB 降解率下降至 64.57%, 明显影响了光催化反应, 因此 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基是降解 MB 的主要活性物质。在光催化反应体系中, 光敏染料 MB 经可见光照射吸收一定能量的光子后, 分子内会发生 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 使 MB 处于激发态 MB^* , MB^* 的 e^- 迅速转移到 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 上, 同时生成阳离子自由基 $\cdot\text{MB}^+$, 并与 O_2 直接发生降解反应, $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料起到传输 e^- 介质作用^[29]。由于 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料被光激发同时产生光生

电子 e^- 和 h^+ , CB 上富集了光生电子 e^- 和从 MB^* 转移过来的 e^- , 与吸附 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基, 而 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基与 MB 发生降解反应。上述两个降解过程的中间产物与 h^+ 发生降解反应, 在光敏-光催化系统中起到消耗 h^+ 作用, 降解液的吸光度实验测试的是 MB 在 664 nm 的最大吸光度, 因此 h^+ 自由基捕获实验中并不能明显体现出 h^+ 对 MB 光催化降解率的影响。同时因为 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的 VB 电势处于 $2.17 \sim 2.37$ eV 之间, 低于 $E_{\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}}$ (2.38 eV vs NHE) 且高于 $E_{\text{OH}^-/\cdot\text{OH}}$ (1.99 eV vs NHE), 所以 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光生空穴 h^+ 能与 OH^- 发生反应生成高活性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 而不能和 H_2O 反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。另外, 因为 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品中存在 C-O-基团使其表面带有的负电荷与 OH^- 产生静电排斥作用, 以及该材料对 MB 分子高吸附量导致 OH^- 不能有效地接触 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, 进而限制了 h^+ 和 OH^- 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 所以在 $\cdot\text{OH}$ 自由基捕获实验中也未明显体现出 $\cdot\text{OH}$ 对 MB 光催化降解率的影响。

通过上述分析, 光催化降解 MB 分为 MB 光敏化自降解和光催化降解 MB 两个过程, 两个反应过程互为独立但又相互协同, 其中光敏化自降解过程

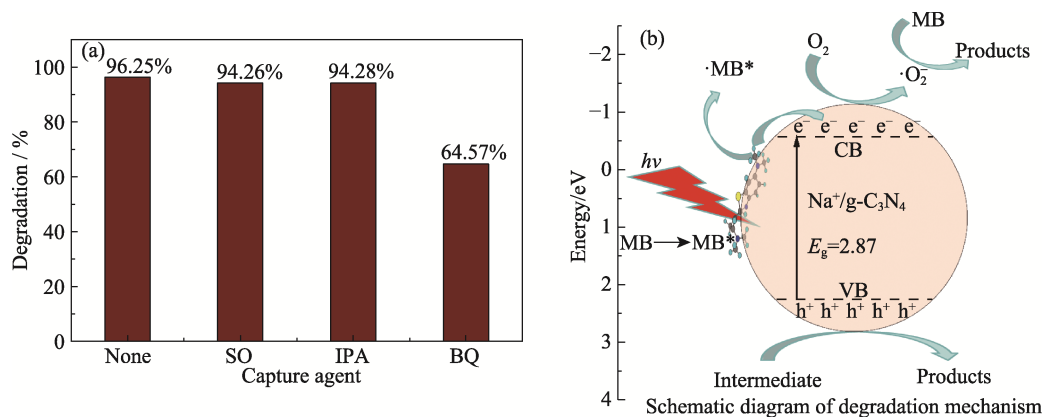
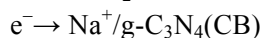
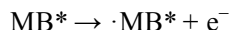
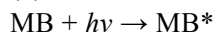


图 9 捕获实验效果(a)和光催化降解机理示意图(b)

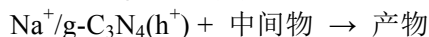
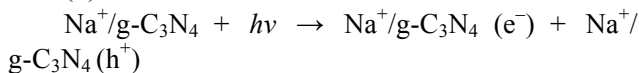
Fig. 9 Photodegradation efficiencies with different capture agents (a) and schematic diagram of photodegradation process (b)

占主导地位。光敏-光催化复合降解过程见图 9(b), 涉及的具体反应如下:

(1) 光敏化自降解过程:



(2) 光催化降解过程:



3 结论

1) 由三聚氰胺和氰尿酸为原料制备的 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料通过表征分析表明 Na^+ 以两种形式存在于材料中: 一是 Na^+ 与 3 个七嗪单元配位形式, 二是在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 边缘以 C-ONa 形式存在, 两种形式成为有效的物理和化学吸附 MB 的位点; Na^+ 与七嗪结构中 N 配位导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 平面上 π 共轭结构的离域范围扩大, 这增强了 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的光生载流子的分离效率, 并且降低了电荷转移阻抗。

2) $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料对 MB 的强吸附性和 MB 自身光敏性构成了光敏-光催化降解系统。各种有利因素致使溶剂热反应 4 h 得到的 $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料光催化降解 MB 最高降解率达到 96.40%, 比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提高了近 1.5 倍。

补充材料:

与本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.10554/jim20240142> 查阅。

参考文献:

- [1] ALAGHMANDFARD A, GHANDI K. A comprehensive review of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing. *Nanomaterials*, 2022, **12**(2): 294.
- [2] ZHAO B, ZHONG W, CHEN F, *et al.* High-crystalline $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts: synthesis, structure modulation, and H_2 -evolution application. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, **52**: 127.
- [3] KHARLAMOV A, BONDARENKO M, KHARLAMOVA G, *et al.* Synthesis of reduced carbon nitride at the reduction by hydroquinone of water-soluble carbon nitride oxide ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{O}$). *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **241**: 115.
- [4] WANG Y, LI Y, ZHAO J, *et al.* $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{B}$ doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quantum dots heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(2): 618.
- [5] JING L Q, XU Y G, XIE M, *et al.* Cyano-rich $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in photochemistry: design, applications, and prospects. *Small*, 2024, **20**: 2304404.
- [6] RUAN L W, XU G H, GU L N, *et al.* The physical properties of Li-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ monolayer sheet investigated by the first-principles. *Materials Research Bulletin*, 2015, **66**: 156.
- [7] LIU G, YAN S, SHI L, *et al.* The improvement of photocatalysis H_2 evolution over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with Na and cyano-group Co-modification.

Frontiers in Chemistry, 2019, **7**: 639.

- [8] JIANG J, CAO S, HU C, *et al.* A comparison study of alkali metal doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, **38**(12): 1981.
- [9] ISMAEL M. A review on graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **846**(1): 15446.
- [10] ZHENG J F, XU Z, XIN S T, *et al.* Low-temperature molten salt synthesis of Na, K-codoped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Fenton-like catalyst with remarkable TCH degradation performance in a wide pH range. *Materials Letters*, 2022, **325**: 132912.
- [11] MORI K, TATSUMI D, IWAMOTO T, *et al.* Ruthenium(ii) bipyridine nano C_3N_4 hybrids: tunable photochemical properties by using exchangeable alkali metal cations. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, **13**(10): 1348.
- [12] SANO T, TSUTSUI S, KOIKE K, *et al.* Activation of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(21): 6489.
- [13] KUMAR A, KASHYAP S, SHARMA M, *et al.* Tuning the surface and optical properties of graphitic carbon nitride by incorporation of alkali metals (Na, K, Cs and Rb): effect on photocatalytic removal of organic pollutants. *Chemosphere*, 2022, **287**: 131988.
- [14] XU Y G, GE F Y, CHEN Z G, *et al.* One-step synthesis of Fe-doped surface-alkalinized $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and their improved visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 2019, **469**: 739.
- [15] SUDRAJAT H. A one-pot, solid-state route for realizing highly visible light active Na-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, **257**: 26.
- [16] XU Y, GONG Y, REN H, *et al.* In situ structural modification of graphitic carbon nitride by alkali halides and influence on photocatalytic activity. *RSC Advances*, 2017, **7**(52): 32592.
- [17] LIU Y M, ZHANG X, WANG J P, *et al.* Preparation of luminescent graphitic C_3N_4 NS and their composites with RGO for property controlling. *RSC Advances*, 2016, **6**(113): 112581.
- [18] GUAN Y H, HU S Z, GU G Z, *et al.* Alkali hydrothermal treatment to synthesize hydroxyl modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with outstanding photocatalytic phenolic compounds oxidation ability. *Nano: Brief Reports and Reviews*, 2024, **15**(7): 1793.
- [19] ZHANG L S, DING N, HASHIMOTO M, *et al.* Sodium-doped carbon nitride nanotubes for efficient visible light-driven hydrogen production. *Nano Research*, 2018, **11**(4): 2295.
- [20] XU J Y, LI Y X, PENG S Q, *et al.* Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(20): 7657.
- [21] HU C, TSAI W F, WEI W H, *et al.* Hydroxylation and sodium intercalation on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic removal of gaseous formaldehyde. *Carbon*, 2021, **175**: 467.
- [22] WANG X L, FANG W Q, WANG H F, *et al.* Surface hydrogen bonding can enhance photocatalytic H_2 evolution efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(45): 14089.
- [23] LI Y X, XU H, OUYANG S, *et al.* In situ surface alkalized $\text{g-C}_3\text{N}_4$ toward enhancement of photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(8): 2943.
- [24] GAO H L, YAN S C, WANG J J, *et al.* Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(41): 18077.
- [25] SUN Z X, FISCHER J M T A, LI Q, *et al.* Enhanced CO_2 photocatalytic reduction on alkali-decorated graphitic carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **216**: 146.
- [26] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK AV, *et al.* Physisorption of gases, three-dimensional graphene with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, **87**(10): 1051.
- [27] ZHANG Y J, MORI T, YE J H, *et al.* Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(18): 6294.
- [28] MAIA D L S, PEPE I, DA SILVA A F, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic hydrogen production over dye-sensitized $\beta\text{-BiTaO}_4$. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, **243**: 61.
- [29] CHEN C C, MA W H, ZHAO J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(11): 4206.

补充材料:

$\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的制备及光催化降解亚甲基蓝机理

李秋实¹, 殷广明^{1,2}, 吕伟超¹, 王怀尧², 李婧琳², 杨红光², 关芳芳²

(齐齐哈尔大学 1. 分析测试中心; 2. 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

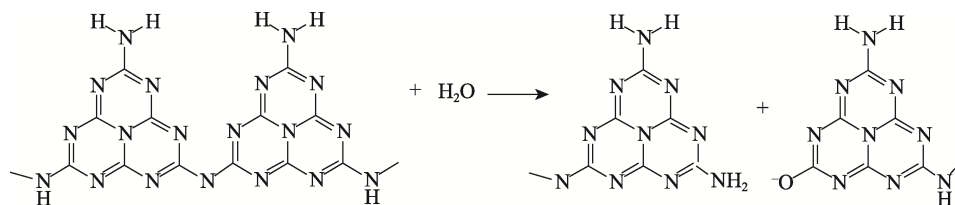


图 S1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 水解的反应式

Fig. S1 Reaction scheme of hydrolysis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$

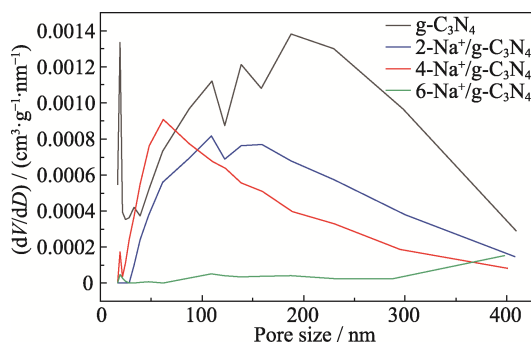


图 S2 样品的孔径分布图

Fig. S2 Pore size distribution of different samples

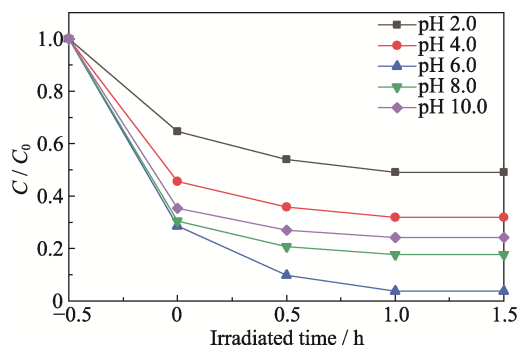


图 S4 不同 pH 条件下 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化效果对比图

Fig. S4 Comparison of photocatalytic effects of $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ at different pH

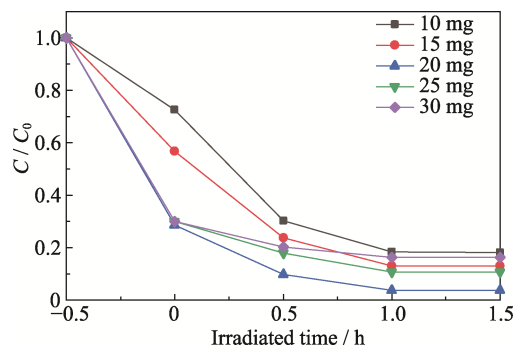


图 S3 不同用量 $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效果对比图

Fig. S3 Comparison of photocatalytic effects of $4\text{-Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ at different dosages