

g-C₃N₄ 光催化材料的制备 及降解水中头孢曲松钠

赵艳艳*, 梁旭华, 邓寒霜, 李筱玲

(商洛学院生物医药与食品工程学院, 陕西 商洛 72600)

摘要:采用高温煅烧法成功制备了块状 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ 纳米材料,利用 XRD、SEM、FT-IR、UV-Vis、PL 等方法对材料进行表征,并研究其降解头孢曲松钠的光催化活性和机理。当降解时间为 120 min、头孢曲松钠质量浓度为 10 mg/mL、半导体材料的加入量为 0.1 g 时,块状 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ 纳米材料的降解率分别为 67.74% 和 85.84%,g-C₃N₄ 纳米材料的光催化活性高于块状 g-C₃N₄;对催化机制研究发现,空穴(h⁺)和羟基自由基(·OH)起主要催化作用,超氧自由基(·O₂⁻)次之。对 g-C₃N₄ 纳米材料的稳定性进行评价,3 次循环催化后材料稳定性良好。

关键词:光催化;氮化碳;头孢曲松钠;降解;机理

中图分类号:X131.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0128-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.029

Synthesis of g-C₃N₄ photocatalytic materials and applications in degradation of ceftriaxone sodium

ZHAO Yan-yan*, LIANG Xu-hua, DENG Han-shuang, LI Xiao-ling

(College of Biology Pharmacy and Food Engineering, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: The overuse and misuse of ceftriaxone sodium is a serious issue threatening human and ecological health. It is urgent to explore an effective way to eliminate antibiotic residues from the aquatic environment. Bulk g-C₃N₄ and nanoscale g-C₃N₄ photocatalytic materials are prepared successfully via high temperature calcination method, and both are characterized by XRD, SEM, FT-IR, UV-Vis and PL, etc. Photocatalytic degradation of ceftriaxone sodium over the as-prepared g-C₃N₄ materials under visible light irradiation is carried out to evaluate the catalytic activity and investigate the catalytic mechanism. The results indicate that the degradation rates over bulk g-C₃N₄ and g-C₃N₄ nanosheets are 67.74% and 85.84%, respectively when the degradation under visible light irradiation lasts for 120 min, the mass fraction of ceftriaxone sodium is 10 mg·mL⁻¹ and the dosage amount of semi-conductive materials is 0.1 g. The g-C₃N₄ nanosheets shows much higher photocatalytic activity than bulk g-C₃N₄. It is found through exploring the catalytic mechanism that h⁺ and ·OH play major roles in catalytic actions, ·O₂⁻ comes next. Moreover, the as-prepared g-C₃N₄ nanosheets samples are of high stability after three times of uses.

Key words: photocatalytic; g-C₃N₄; ceftriaxone sodium; degradation; mechanism

抗生素是由细菌、霉菌或其他微生物产生的次级代谢产物或人工合成的类似物,具有杀灭其他微生物的能力^[1]。目前,不合理使用抗生素使得其大量残存于环境中,并以原型释放到水体环境中,严重干扰了水生植物的光合作用和生物群的代谢作用,增强了细菌的耐药性,对人类健康和环境造成了严重危害^[2-3]。因此,寻找一种绿色环保的降解抗生素的方法迫在眉睫。近年来,光催化剂因良好的降解性能受到广泛关注。光催化降解是利用光催化剂在光照条件下,激发产生高活性自由基来降解环境中的有机污染物,将其分解为水、二氧化碳及小分子物质^[4]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种新型半导体光催化剂,具有较窄的带隙宽度和特殊的层状

结构,因而在降解环境污染物方面受到广泛关注,成为光催化领域的研究热点^[5-8]。研究表明,g-C₃N₄良好的光催化性能主要来自C原子和N原子以SP²杂化形成的高度离域的大π共轭体系^[9]。由于g-C₃N₄具有价廉稳定、禁带宽度较窄、化学组成和能带结构易于调控等优点,在光催化领域具有巨大的发展潜力。

头孢曲松钠具有很强的杀菌作用,是临床上运用最为广泛的抗生素,其具有生物抑制性和毒性,很难被微生物降解,而采用光催化降解是去除水中该类抗生素的有效途径^[10-12]。笔者成功制备了块状g-C₃N₄材料和片状g-C₃N₄纳米材料,并对产物的结构、形貌、光学性能进行了分析,并在可见光下降

收稿日期:2017-10-31;修回日期:2018-04-08

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1242);商洛市食品药品监督管理局项目(SFK2016-01-04);陕西欧珂药业有限公司项目(2016HXKY010)

作者简介:赵艳艳(1984-),女,博士研究生,讲师,研究方向为环境催化,通讯联系人,ityjd@163.com。

解水中头孢曲松钠,并对其降解机理进行了分析。

1 实验材料和方法

1.1 材料与仪器

材料:三聚氰胺,成都科龙化工试剂厂生产;头孢曲松钠,悦康药业集团有限公司生产;冰醋酸,国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇,HPLC级,国药集团化学试剂有限公司生产;蒸馏水,实验室自制。

仪器:电子分析天平,上海精科天平有限公司生产;磁力搅拌器,陕西太康生物科技有限公司生产;X射线衍射仪,日本理学公司生产;傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;扫描电子显微镜,日本电子株式会社生产;紫外可见分光光度计,日本岛津生产;荧光分光光度计,日本日立公司生产;高效液相色谱仪,日本岛津生产。

1.2 $g-C_3N_4$ 光催化材料的制备

采用高温煅烧法制备光催化材料:取 5 g 三聚氰胺放入磁坩埚,马弗炉内以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 550°C ,保持 4 h,取出,冷却至室温,用研钵研磨粉碎,得到淡黄色粉末即为块状 $g-C_3N_4$ 。取一定量制备得到的块状 $g-C_3N_4$ 材料,加入 5 倍量冰醋酸,避光搅拌 24 h,超声 2 h,悬浮液离心并用去离子水洗至中性, 60°C 烘干,得到 $g-C_3N$ 纳米材料。

1.3 吸附实验

取 $g-C_3N_4$ 光催化材料 0.1 g,加入到头孢曲松钠水溶液中(100 mL, 10 mg/mL),避光搅拌,每隔 10 min 取样,每次 3~5 mL,至 80 min 时结束取样,离心,取上清液,用紫外可见分光光度计于 254 nm 处测吸光度,计算吸附容量(Q):

$$Q = [(C_0 - C_t)/m] \times V$$

式中: C_0 和 C_t 分别为头孢曲松钠初始质量浓度和降解 t 时刻的质量浓度; V 为溶液体积; m 为光催化剂的质量。

1.4 光催化降解实验

取 $g-C_3N_4$ 光催化材料 0.1 g,加入到头孢曲松钠水溶液中(100 mL, 10 mg/mL),避光搅拌至吸附平衡。采用 300 W 的氙灯作可见光源,每隔 20 min 取样,用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。参考中国药典 2015 版,采用 HPLC 法测定头孢曲松钠降解率。利用日本岛津公司生产的高效液相色谱仪进行检测,配备紫外检测器,检测波长为 254 nm,色谱柱为 C_{18} 柱,流动相为甲醇-水(体积比为 30:70),用磷酸溶液调 pH 至 6.5,流动相流速为 1.0 mL/min,进样量

为 20 μL 。降解率计算式为:

$$\text{降解率} = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

式中: A_0 和 A_t 分别为头孢曲松钠初始色谱峰面积和降解 t 时刻的色谱峰面积。

1.5 $g-C_3N_4$ 光催化材料的稳定性研究

为评价 $g-C_3N_4$ 光催化材料的稳定性,进行了重复实验。取光催化剂 0.1 g,加入到头孢曲松钠溶液中(100 mL, 10 mg/mL),在可见光下照射 120 min 后,离心,用去离子水清洗沉淀 3~5 次, 60°C 条件下烘干。重复 3 次,用 HPLC 法测定头孢曲松钠降解率,评价光催化剂的稳定性。

1.6 $g-C_3N_4$ 光催化材料降解头孢曲松钠机理研究

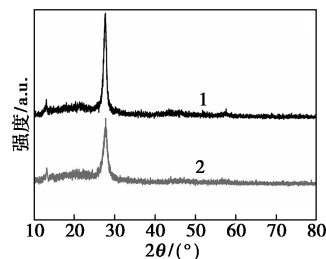
取制备的 $g-C_3N_4$ 光催化材料 0.1 g,加入到头孢曲松钠溶液中(100 mL, 10 mg/mL),分别加入 1 mmol 的三乙醇胺(TEOA)、对苯醌(BQ)和叔丁醇($t\text{-BuOH}$)为淬灭剂,其中 TEOA 为空穴(h^+)捕获剂,BQ 为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂, $t\text{-BuOH}$ 为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂。每 10 min 取样 1 次,至 120 min 结束,采用 HPLC 法测定头孢曲松钠降解率。

2 实验结果与讨论

2.1 $g-C_3N_4$ 材料的表征

2.1.1 XRD 分析

块状 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米材料的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出,XRD 谱图中, 13.1° 和 27.5° 处有 2 个明显的衍射峰(JCPDS 87-1526),其中 13.1° 为 $g-C_3N_4$ 的(100)晶面,其峰强度较弱,这是由于三聚氰胺煅烧期间产生的氰化物气体影响了晶面的形成; 27.5° 为 $g-C_3N_4$ 芳香单元层间的峰,归属于共轭芳环的(002)晶面,说明成功制备得到了石墨层层堆叠的层状物氮化碳^[13-14]。与块状 $g-C_3N_4$ 相比, $g-C_3N_4$ 纳米材料在 27.5° 的峰强度明显降低,说明制备得到了层状剥落的 $g-C_3N_4$ 纳米材料。

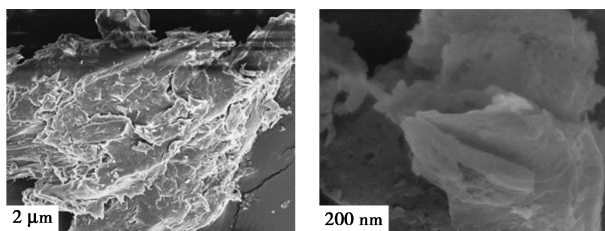


1—块状 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米材料

图 1 $g-C_3N_4$ 光催化材料的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

块状 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米材料的 SEM 图如图 2 所示。



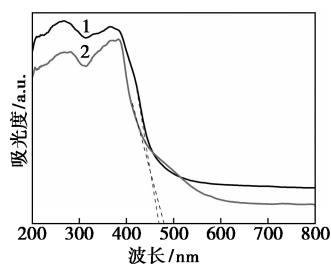
(a) 块状 $g-C_3N_4$ (b) $g-C_3N_4$ 纳米材料

图 2 $g-C_3N_4$ 光催化材料的 SEM 图

从图 2 可以看出,没有经过冰醋酸酸化处理前, $g-C_3N_4$ 的形貌表现为巨大块状不规则结构,处理后其形貌发生较大变化,变为较小的薄片状结构,说明通过冰醋酸酸化和超声处理,可以改变块状 $g-C_3N_4$ 的形貌,得到 $g-C_3N_4$ 纳米材料。

2.1.3 紫外可见漫反射分析(UV-Vis DRS)

利用日本岛津公司生产的 UV-2450 型紫外可见分光光度计对 $g-C_3N_4$ 的光吸收能力进行测试,扫描范围为 200~800 nm,测试结果如图 3 所示。根据 UV-Vis 吸收图谱计算样品禁带宽度: $E_g = 1240/\lambda$,其中: λ 为样品最大吸收波长^[15]。块状 $g-C_3N_4$ 和片状 $g-C_3N_4$ 材料的禁带宽度分别为 2.65 eV 和 2.63 eV,由此可以看出,片状 $g-C_3N_4$ 材料相对于块状 $g-C_3N_4$ 发生了红移现象,这是由于纳米片的量子效应造成的,说明片状 $g-C_3N_4$ 材料的光催化活性优于块状 $g-C_3N_4$ 。



1—块状 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米材料

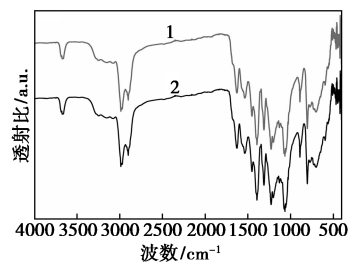
图 3 $g-C_3N_4$ 光催化材料的 UV-Vis 吸收图谱

2.1.4 FT-IR 分析

$g-C_3N_4$ 光催化材料的 FT-IR 吸收图谱如图 4 所示。

由图 4 可以看出,块状 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米材料的特征官能团基本一致,709~886 cm^{-1} 为三嗪环特征峰;1 064~1 637 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动峰,2 900~3 300 cm^{-1} 为 O—H 和 N—H 的特征吸

收峰^[16]。

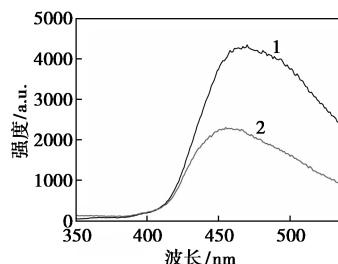


1—块状 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米材料

图 4 $g-C_3N_4$ 光催化材料的 FT-IR 吸收图谱

2.1.5 PL 分析

利用光致发光光谱可以测定光催化材料内部的光生电子和载流子的迁移、捕获以及复合能力。 $g-C_3N_4$ 样品的 PL 光谱如图 5 所示,光谱中的放射峰是由被激发的载流子在此复合所致。由图 5 可以看出,当激发波长为 445 nm 时,块状 $g-C_3N_4$ 样品的荧光强度明显大于 $g-C_3N_4$ 纳米样品,放射峰越强,说明载流子越易复合。而 $g-C_3N_4$ 纳米材料由于存在小的颗粒,从而有效抑制了光生电子和载流子的复合,增强了光催化活性。

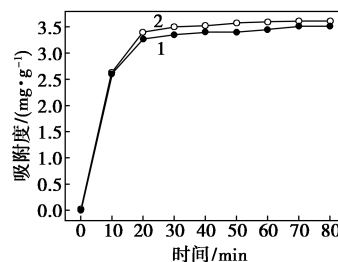


1—块状 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米材料

图 5 $g-C_3N_4$ 光催化材料的 PL 光谱

2.1.6 $g-C_3N_4$ 样品的吸附性能评价

块状 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米材料的吸附性能如图 6 所示。



1—块状 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米材料

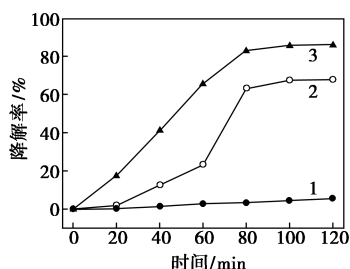
图 6 $g-C_3N_4$ 光催化材料吸附头孢曲松钠性能评价

从图 6 中可以看出,在暗吸附的前 20 min, $g-C_3N_4$

C_3N_4 对头孢曲松钠的吸附能力迅速增加,当吸附达到 30 min 时,基本达到吸附平衡,块状 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米材料的吸附容量分别为 3.35 mg/g 和 3.5 mg/g,继续延长吸附时间,2 种材料的吸附容量都变化不大。 $g-C_3N_4$ 纳米材料的吸附容量较大,这是由于纳米材料的比表面积大,增大了与头孢曲松钠的接触面积。因此,在接下来的光催化实验中,选择 30 min 为暗吸附时间来考察材料降解头孢曲松钠性能。

2.1.7 $g-C_3N_4$ 样品降解头孢曲松钠活性评价

$g-C_3N_4$ 样品降解头孢曲松钠的效果如图 7 所示。



1—空白;2—块状 $g-C_3N_4$;3— $g-C_3N_4$ 纳米材料

图 7 $g-C_3N_4$ 光催化材料降解头孢曲松钠

从图 7 中可以看出,对照组的降解率在 120 min 内变化不大,说明光照对于光催化的影响可以忽略不计。从降解率-时间曲线可以看出,降解率随着光照时间的增加而逐渐增大。在降解反应的前 80 min,降解速率增加较快,随后趋于平稳。降解至 120 min 时,块状 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4$ 纳米材料对于头孢曲松钠的降解率分别为 67.74% 和 85.84%。 $g-C_3N_4$ 纳米材料的光催化性能优于块状 $g-C_3N_4$,这是由于 $g-C_3N_4$ 纳米材料的体积小、比表面积大,与头孢曲松钠接触更充分,在可见光照射下,能够产生更多的电子和空穴,产生更多的超氧自由基($\cdot O_2^-$)和羟基自由基($\cdot OH$),从而更好地将头孢曲松钠分子降解为 CO_2 、 H_2O 和其他小分子物质。因此, $g-C_3N_4$ 纳米材料具有更好的光催化性能。

2.1.8 $g-C_3N_4$ 纳米材料的稳定性评价

$g-C_3N_4$ 光催化纳米材料的稳定性如图 8 所示。从图 8 可以看出,经过 3 次循环降解头孢曲松钠后, $g-C_3N_4$ 光催化纳米材料的降解率降低不明显,说明材料的稳定性良好。

2.1.9 降解机理研究

不同淬灭剂存在下 $g-C_3N_4$ 纳米材料的光催化降解率如表 1 所示。

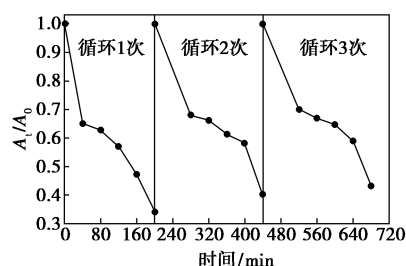
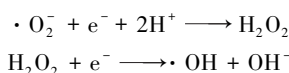


图 8 $g-C_3N_4$ 纳米材料的稳定性评价

表 1 不同淬灭剂存在下 $g-C_3N_4$ 纳米材料降解头孢曲松钠的降解率

捕获剂	捕获活性物质	降解率/%
TEOA	空穴(h^+)	27.33
<i>t</i> -BuOH	羟基自由基($\cdot OH$)	70.75
BQ	超氧自由基($\cdot O_2^-$)	88.50
空白对照	—	97.87

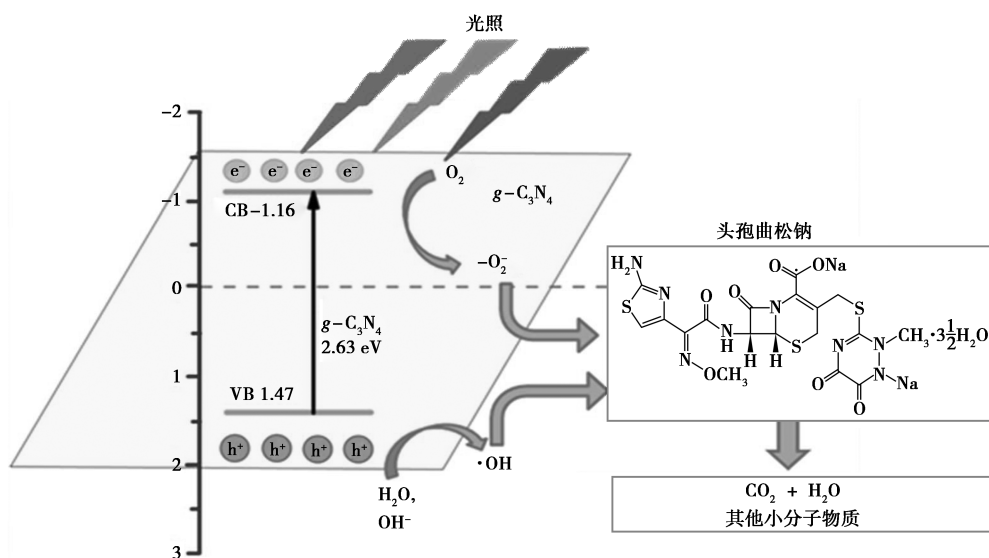
由表 1 可以看出,当不存在任何淬灭剂时, $g-C_3N_4$ 纳米材料对头孢曲松钠的降解率为 97.87%,当 TEOA 为空穴(h^+)捕获剂,*t*-BuOH 为羟基自由基($\cdot OH$)捕获剂,BQ 为超氧自由基($\cdot O_2^-$)捕获剂时,降解结束后 $g-C_3N_4$ 纳米材料对于头孢曲松钠的降解率分别为 27.33%、0.75% 和 88.5%,说明 h^+ 在整个反应中起主要作用, $\cdot OH$ 次之, $\cdot O_2^-$ 起的作用较小。综上所述, $g-C_3N_4$ 纳米材料的光催化降解机理如图 9 所示。从图 9 中可以看出, $g-C_3N_4$ 纳米材料的能带结构包括充满电子(e^-)的价带(VB)和空的导带(CB),二者之间的禁带为禁带宽度。根据公式 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ 和 $E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g$ 计算得到 $g-C_3N_4$ 纳米材料的 VB 和 CB 分别为 1.47、-1.16。当可见光照射时,VB 的电子会跃迁到导带上,从而分别产生高活性的电子(e^-)和空穴(h^+)^[17]。此时, $g-C_3N_4$ 纳米材料表面吸附的溶解氧会俘获 CB 上的 e^- 形成 $\cdot O_2^-$,而 VB 上的 h^+ 会将半导体表面的 H_2O 和 OH^- 氧化为 $\cdot OH$ 。同时, $\cdot OH$ 的另一种形成途径为^[18]:



因此,体系中其主要催化作用的是 h^+ 和 $\cdot OH$ 。由于 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 均具有很强的氧化能力,故能将废水中的头孢曲松钠氧化降解为 CO_2 、 H_2O 和其他小分子物质。

3 结论

通过高温煅烧法成功制备了块状 $g-C_3N_4$,并通

图 9 $g-C_3N_4$ 光催化材料降解头孢曲松钠机理图

过冰醋酸酸化和超声处理法得到 $g-C_3N_4$ 层状纳米材料。通过 XRD、SEM、FT-IR 等手段对半导体材料的结构进行了表征,并研究了其降解头孢曲松钠的性能和机理。结果表明,石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为一种新型半导体光催化剂,具有较窄的带隙宽度和特殊的层状结构,能够很好地降解废水中的头孢曲松钠,当降解时间为 120 min,头孢曲松钠质量浓度为 10 mg/mL,半导体材料的加入量为 0.1 g 时,块状 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米材料的降解率分别为 67.74% 和 85.84%,说明制备的 $g-C_3N_4$ 材料具有快速、高效的光降解性能,因而在治理环境污染方面具有巨大的应用价值和潜力。

参考文献

- [1] Lu Z, Zhao X, Zhu Z, *et al.* Enhanced recyclability, stability, and selectivity of CdS/C@Fe₃O₄ nanoreactors for orientation photodegradation of ciprofloxacin[J]. *Chemistry*, 2015, 21: 18528-18533.
- [2] Junejo Y, Güner A, Baykal A. Synthesis and characterization of amoxicillin derived silver nanoparticles: Its catalytic effect on degradation of some pharmaceutical antibiotics[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 914-922.
- [3] Lu Z, Zhu Z, Wang D, *et al.* Specific oriented recognition of a new stable ICTX@Mfa with retrievability for selective photocatalytic degrading of ciprofloxacin[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6: 1367-1377.
- [4] Yeung K L, Leung W K, Yao N, *et al.* Reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide[J]. *Catalysis Today*, 2009, 143: 218-224.
- [5] 焦玉娟, 张晓帆, 罗冠华, 等. 改性石墨相氮化碳催化性能的研究进展[J]. *现代化工*, 2016, (7): 51-55.
- [6] 焦玉娟, 曹慧, 耿仁勇, 等. 石墨相氮化碳改性技术的研究进展[J]. *现代化工*, 2016, (4): 23-28.
- [7] Li J, Liu E, Ma Y, *et al.* Synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ nanosheets as 2D heterojunction photocatalysts with enhanced visible light activity[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 694-702.
- [8] Ge L, Han C, Liu J. Novel visible light-induced g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 108(1-2): 100-107.
- [9] 刘宗梅, 赵朝成, 王帅军, 等. 钾离子掺杂 g-C₃N₄ 催化剂的制备及其性能研究[J]. *现代化工*, 2017, (7): 96-99.
- [10] Guo X, Wan J, Yu X, *et al.* Study on preparation of SnO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode and electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 421-429.
- [11] Guo W Q, Zheng H S, Li S, *et al.* Removal of cephalosporin antibiotics 7-ACA from wastewater during the cultivation of lipid-accumulating microalgae[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 284-290.
- [12] Guo X, Li D, Wan J, *et al.* Preparation and electrochemical property of TiO₂/Nano-graphite composite anode for electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180(39): 957-964.
- [13] Xu J, Zhang L, Shi R, *et al.* Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(46): 14766-14772.
- [14] 李荣荣, 姜恒, 宫红, 等. g-C₃N₄ 的制备及其对不同染料光催化降解性能研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(9): 1700-1704.
- [15] 马永宁. 单层石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的制备及光催化性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2014: 37-39.
- [16] 郑猛猛, 白照果, 胡芸, 等. 以不同前驱物制备的 g-C₃N₄ 与 BiVO₄ 的复合光催化剂及其增强的可见光催化性能[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(11): 153-162.
- [17] Dong M, Wu J, Gao M, *et al.* Fabrication of Z-scheme g-C₃N₄/RGO/Bi₂WO₆ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 136-146.
- [18] Yu X, Lu Z, Wu D, *et al.* Heteropolyacid-chitosan/TiO₂ composites for the degradation of tetracycline hydrochloride solution[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2014, 111(1): 347-360. ■