

# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/煤系高岭土复合材料的制备及 可见光催化氧化 As(Ⅲ) 的研究

杨权成<sup>1,2</sup>, 弓志明<sup>3</sup>, 毛艳宇<sup>4</sup>, 石建军<sup>1\*</sup>, 郝朋<sup>1</sup>, 张开永<sup>1</sup>, 唐利刚<sup>1</sup>, 段宏扬<sup>1</sup>

(1. 华北科技学院化学与环境工程学院, 北京 101601;

2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083;

3. 阳泉煤业(集团)有限责任公司三矿选煤厂, 山西 阳泉 045000;

4. 大同煤矿集团有限责任公司精煤分公司晋华宫选煤厂, 山西 大同 037003)

**摘要:**以煤系高岭土(CK)、双氰胺为原料,采用热聚合法制得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/煤系高岭土(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK)复合材料,并用于光催化氧化 As(Ⅲ)。通过 XRD、SEM、UV-DRS、PL 光谱等分析手段对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK 复合材料进行表征。结果表明,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 CK 复合后改善了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层团聚状态,抑制了光生电子和空穴的复合,具有更强的光催化氧化 As(Ⅲ)能力。在所构造的复合催化剂中,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15%光催化氧化 As(Ⅲ)效果最佳,在光照 210 min 的条件下,As(Ⅲ)的氧化率可达 90.54%;g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15%稳定性较佳,循环使用 4 次后仍有较强的光催化氧化能力。机理分析结果表明,空穴和超氧自由基是 As(Ⅲ)氧化的主要活性基团。

**关键词:**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;煤系高岭土;光催化;As(Ⅲ)

**中图分类号:**TD984

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)12-0101-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.021

## Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/coal-bearing kaolin composites for photo-catalytic oxidation of As(Ⅲ) under visible light irradiation

YANG Quan-cheng<sup>1,2</sup>, GONG Zhi-ming<sup>3</sup>, MAO Yan-yu<sup>4</sup>, SHI Jian-jun<sup>1\*</sup>, XI Peng<sup>1</sup>,

ZHANG Kai-yong<sup>1</sup>, TANG Li-gang<sup>1</sup>, DUAN Hong-yang<sup>1</sup>

(1.School of Chemical and Environmental Engineering, North China Institute of Science and Technology, Beijing 101601, China; 2.School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 3.Yangquan No.3 Coal Mine Preparation Plant, Yangquan Coal Industry Chemical (Group) Co., Ltd., Yangquan 045000, China; 4.Jinhuaogong Coal Preparation Plant, Clean Coal Company, Datong Coal Mine Group Co., Ltd., Datong 037003, China)

**Abstract:**Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/coal-bearing kaolin (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK) composites are prepared by thermal polymerization method using coal-bearing kaolin (CK) and dicyandiamide as raw materials, and used for the photo-catalytic oxidation of As(Ⅲ). The properties of the prepared composites samples are characterized through X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The results show that compared with pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the prepared g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK composites exhibit an enhanced ability in photo catalytic oxidation of As(Ⅲ), which may be due to that the composition between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CK has improved the aggregation state of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lamellae, thus suppressing the recombination between electron and hole. Among the prepared composite catalysts, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% composite exhibits the best photo catalytic activity, over which the photo catalytic oxidation rate of As(Ⅲ) can reach 90.54% after 210 min of visible light illumination. Moreover, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% composite has good reusability. After being used for 4 cycles, the photo catalytic ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% remains strong. Mechanism analysis shows that photo generated holes and superoxide radicals are the main active species responsible for the oxidation of As(Ⅲ).

**Key words:**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; coal bearing kaolin; photo-catalysis; arsenic(Ⅲ)

砷是一种类重金属元素,具有致癌性、致畸性和致突变作用。环境中砷质量浓度超标对生态环境造成严重威胁,因此,世界卫生组织规定饮用水中砷的质量浓度不得超过 10 μg/L<sup>[1]</sup>。砷在环境中的毒性

与其存在形态密切相关,通常无机砷的毒性大于有机砷。而无机砷最常见的存在形态为亚砷酸盐 As(Ⅲ)和砷酸盐 As(V) 2 种,其中 As(Ⅲ)为最常见的存在形态,且其毒性远强于 As(V),更难通过

收稿日期:2020-02-27;修回日期:2020-10-14

基金项目:国家自然科学基金(51674119);河北省自然科学基金(E2018508105);河北省高等学校青年拔尖人才计划项目(BJ2018201);中央高校基本科研业务费资助项目(3142017010,3142017104)

作者简介:杨权成(1986-),男,博士,讲师,主要从事环境纳米材料和固废综合利用研究,yangquancheng@126.com;石建军(1975-),男,博士,教授,研究方向为矿山生态修复及尾矿资源化,通讯联系人,ncistsafety@yeah.net。

吸附等方式去除<sup>[2]</sup>。因此,含砷废水处理工艺中,通常需借助一定的技术手段使 As(Ⅲ)预氧化为 As(V),以利于降低毒性和后续通过吸附等方法去除。采用  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等化学试剂可实现 As(Ⅲ)的氧化<sup>[3]</sup>,但化学试剂氧化存在后续净化工艺复杂、处理成本高、易产生二次污染等问题,制约了其大规模应用。相较于传统化学试剂氧化 As(Ⅲ)的方式,光催化技术可利用太阳光能实现 As(Ⅲ)的氧化,过程不添加其他化学试剂,被认为是一种理想的技术手段<sup>[4]</sup>。光催化法中,选择高效的光催化剂是关键。迄今研究最多的光催化剂是  $\text{TiO}_2$ ,而  $\text{TiO}_2$  带隙较宽(3.2 eV),只能利用太阳光中的紫外线部分,限制了其实际应用<sup>[5]</sup>。

近年来,g- $\text{C}_3\text{N}_4$  因具有可见光响应能力和与石墨烯相似的结构而备受关注。g- $\text{C}_3\text{N}_4$  带隙适中(2.7 eV)、热稳定性和化学稳定性较好<sup>[6]</sup>。研究表明,块体 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  存在光生电子空穴易复合、光催化活性不强的问题<sup>[7]</sup>。为了提高 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的光催化活性,近年来人们开发了较多 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的改性方法,主要手段有形貌调控<sup>[8]</sup>、元素掺杂<sup>[9]</sup>、构造半导体异质结<sup>[10]</sup>和矿物复合<sup>[11]</sup>等。其中矿物复合具有原料易得、工艺简单、便于回收等优点,因而是提高 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  光催化活性的理想手段。如孙志明等<sup>[12]</sup>以伊利石为载体、双氰胺为前驱体,制得 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /伊利石复合材料,其光催化降解环丙沙星的速率达到纯 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的 11.26 倍。黄立英等<sup>[13]</sup>通过煅烧蒙脱石和三聚氰胺的混合物制得 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /蒙脱石复合材料,其光催化降解亚甲基蓝速率是纯 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的 9.20 倍。可见通过矿物复合可有效改善 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  材料的光催化活性。

因此,笔者根据煤系高岭土(CK)和 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  层状结构的相似性,通过热聚合法构造了 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /煤系高岭土(g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK)复合光催化材料。考察其在可见光下对溶液中 As(Ⅲ)的氧化作用,并讨论了 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK 光催化氧化 As(Ⅲ)的机理。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及仪器

实验所用 CK 取自山西平朔矿区,其化学组成如表 1 所示。由表 1 可知,CK 主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  组成。

表 1 煤系高岭土的化学组成

成分	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$
质量分数/%	44.93	54.13	0.18	0.09	0.42	0.02

双氰胺( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ )、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、砷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、亚砷酸钠( $\text{NaAsO}_2$ )、钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、酒石酸锑钾( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、叔丁醇(*t*-BuOH)、对苯醌(BZQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

主要仪器:氙灯光源,PL-X300D 型,北京普林赛斯科技有限公司生产;数显恒温测速磁力搅拌器,85-2A 型,金坛市荣华仪器制造有限公司生产;紫外-可见分光光度计,UV752N 型,上海奥析科学仪器有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 催化剂前驱体的制备

称取 6 g 双氰胺并置于 50 mL 蒸馏水中至双氰胺完全溶解,然后加入不同质量的 CK,充分搅拌,静置 24 h 后冷冻干燥 36 h。得到的干燥样品充分研磨至 200 目以下。通过控制 CK 的质量,得到不同质量分数的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK 复合催化剂前驱体。其中 CK 加入量及 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  与 CK 的质量比如表 2 所示。

表 2 催化剂前驱体配料表

样品	CK 质量/g	$m(\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4):m(\text{CK})$
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-5%	0.0789	95:5
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-10%	0.1670	90:10
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-15%	0.2650	85:15
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-20%	0.3750	80:20
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-25%	0.5000	75:25

#### 1.2.2 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK 复合光催化剂的制备

将不同 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  与 CK 质量比的复合催化剂前驱体放入带盖的陶瓷坩埚中,陶瓷坩埚置于马弗炉中加热,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $520^\circ\text{C}$ ,并于  $520^\circ\text{C}$  下保温 4 h。然后取样、冷却、研磨得到 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK 复合物,质量比分别为 95:5、90:10、85:15 和 75:25,分别标记为 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-5%、g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-10%、g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-15%、g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-20% 和 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CK-25%。

### 1.3 分析方法

利用 X 射线衍射仪(X'Pert Pro MPD 型,Cu K $\alpha$  辐射,电压为 40 kV,电流为 30 mA)对材料物相组成进行分析。利用扫描电子显微镜(S-4800 型,日立生产)对材料的表面形貌进行分析。利用紫外-可见分光光度计(UV 2550 型,岛津生产)对材料进行紫外-可见漫反射光谱分析。利用日本岛津 RF-

5301pc 型光谱仪对材料进行 PL 光谱分析。

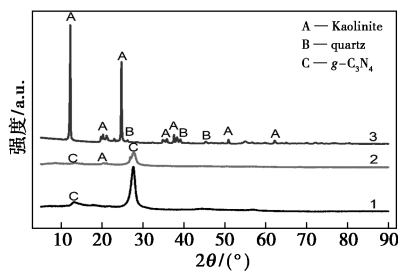
#### 1.4 光催化性能测定

采用氙灯模拟光源,加滤波片使光波长大于 420 nm,反应器为 250 mL 烧杯,反应液界面与光源之间的高度设定为 10 cm。将 10 mg/L 的 As(III) 溶液 100 mL 加入到反应器中,然后加入 20 mg 光催化剂。获得的悬浮液用磁力搅拌器在避光条件下搅拌 60 min。达到吸附平衡后,将悬浮液置于氙灯光源下照射。每隔一定时间取出 2.0 mL 悬浮液,并用 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜 PES 滤头除去固体颗粒,得到的溶液采用砷钼蓝法确定 As(III) 和 As(V) 的浓度<sup>[14]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 表征分析

$g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4$ /CK-15% 和 CK 的 XRD 图谱如图 1 所示。



1— $g-C_3N_4$ ; 2— $g-C_3N_4$ /CK-15%; 3—CK

图 1  $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4$ /CK-15% 和 CK 的 XRD 图谱

由图 1 可知,在  $2\theta$  为 12.35、19.85、20.33、21.27、23.13° 和 26.34° 的衍射峰为 CK 典型的高岭土的特征峰 (JCPDS No. 01-089-6538)。 $2\theta$  为 15.97、27.85° 的衍射峰对应于  $g-C_3N_4$  (JCPDS No. 01-087-1523) 中的 (100) 和 (110) 晶面。 $g-C_3N_4$ /CK-15% 和纯  $g-C_3N_4$  的衍射峰基本一致,但峰强明显减弱,存在微弱的高岭土特征峰,说明  $g-C_3N_4$  与 CK 实现了有效复合。

### 2.2 SEM 分析

CK、纯  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4$ /CK-15% 的微观形貌分析如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b) 中可以看出,CK 颗粒较小(约 200 nm),呈不规则薄片状,结构较为松散。由图 2(c)、图 2(d) 中可以看出, $g-C_3N_4$  具有明显的片层结构,而且层与层之间的堆积比较紧密,片层较厚。由图 2(e)、图 2(f) 中可以看出, $g-C_3N_4$ /CK-15% 仍保持  $g-C_3N_4$  的片层结构,但片层明显变薄,片层之间分散程度更好,较复合前变得

更为蓬松。这有利于提供更多的反应位点,进而改善光催化反应效果。

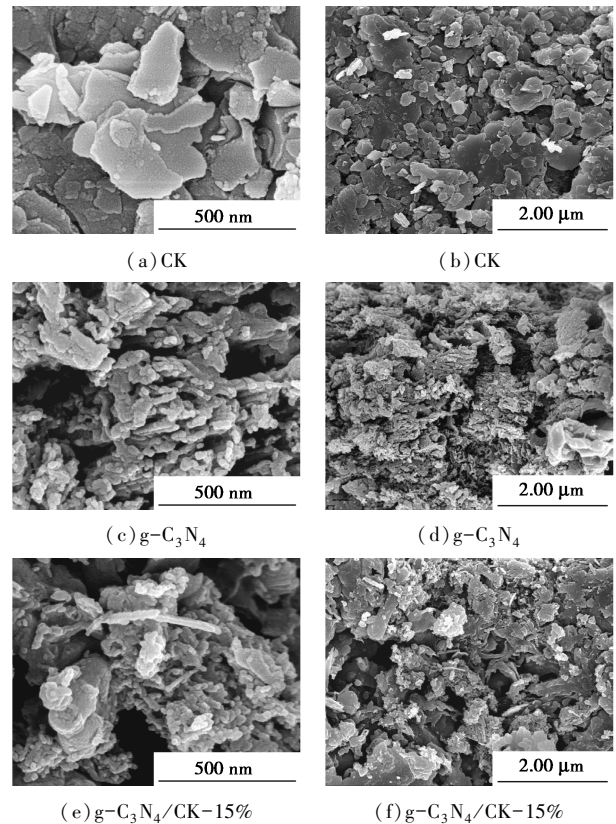
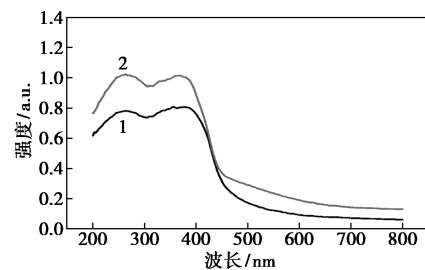


图 2 CK、 $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4$ /CK-15% 的 SEM 图

### 2.3 UV-Vis DRS 分析

$g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4$ /CK-15% 的 UV-Vis DRS 分析结果如图 3 所示。



1— $g-C_3N_4$ ; 2— $g-C_3N_4$ /CK-15%

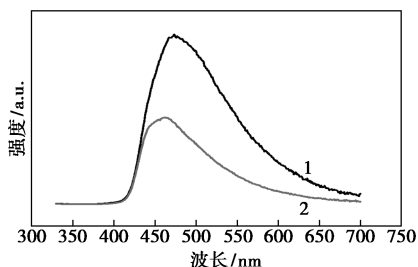
图 3  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4$ /CK-15% 的吸收光谱图

由图 3 中可以看出,与纯  $g-C_3N_4$  相比, $g-C_3N_4$ /CK-15% 对光的吸收能力明显增强。较强的光吸收能力有利于提高光生载流子产生速率,改善光催化反应效果。根据公式<sup>[15]</sup>:  $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2$  (其中  $\alpha$ 、 $h\nu$ 、 $C$  和  $E_g$  分别为吸光系数、光子能量、常数和带隙)可得, $g-C_3N_4$ /CK-15% 的禁带宽度有所降低,光响应能力增强。

### 2.4 荧光光谱分析

光生电子和空穴的分离效率对光催化反应的进

行有重要影响,光生电子和空穴在分离状态下才具有转化污染物的能力。 $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/CK-15\%$  的 PL 光谱图如图 4 所示。



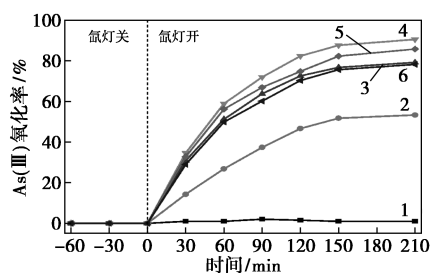
1— $g-C_3N_4$ ; 2— $g-C_3N_4/CK-15\%$

图 4  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/CK-15\%$  的 PL 光谱图

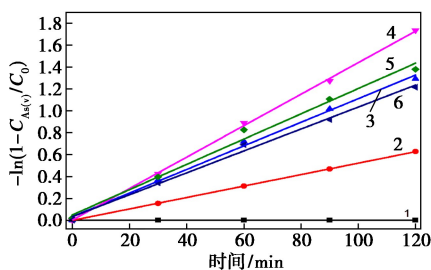
由图 4 可知,  $g-C_3N_4/CK-15\%$  的 PL 光谱峰强显著降低,说明光生电子和空穴的复合得到明显抑制。其原因是 CK 表面带负电,与光生空穴( $\cdot h^+$ )存在静电吸引,促进了光生电子和空穴的分离,从而可提高材料的光催化活性<sup>[16]</sup>。

### 2.5 $g-C_3N_4/CK$ 复合材料的光催化性能

$g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/CK$  复合材料在可见光下对 As(III) 的光催化氧化效果和准一级动力学曲线如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出,在 As(III) 溶液中加入  $g-C_3N_4$  或  $g-C_3N_4/CK$  复合材料避光暗反应 60 min 后,As(III) 的浓度未见明显变化,说明  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/CK$  复合材料对 As(III) 的吸附能



(a) 光催化氧化 As(III) 曲线



(b) 准一级动力学曲线

1—空白; 2— $g-C_3N_4$ ; 3— $g-C_3N_4/CK-10\%$ ; 4— $g-C_3N_4/CK-15\%$ ; 5— $g-C_3N_4/CK-20\%$ ; 6— $g-C_3N_4/CK-25\%$

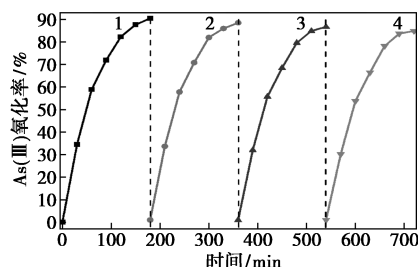
图 5  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/CK$  光催化氧化 As(III) 曲线和准一级动力学曲线

力较弱。光反应开始后,  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4/CK$  复合材料均表现出一定的光催化氧化 As(III) 的能力。对于纯  $g-C_3N_4$  而言,光催化反应 210 min 后,As(III) 的氧化率仅为 53.32%,而  $g-C_3N_4/CK$  复合材料表现出更强的光催化氧化 As(III) 能力,当 CK 质量分数由 10% 增加到 15% 时,  $g-C_3N_4/CK$  复合材料光催化氧化 As(III) 的能力随 CK 负载量的提高而提高。 $g-C_3N_4/CK-15\%$  光催化氧化 As(III) 的效果最佳,As(III) 的氧化率可达 90.54%。当 CK 质量分数过高(如 20%) 时,As(III) 氧化率降低,这是由于复合催化剂中  $g-C_3N_4$  相对质量分数降低所致。

由于初始 As(III) 溶液质量浓度较低(10 mg/L),As(III) 的光氧化反应符合准一级动力学方程:  $-\ln(C/C_0) = kt$ ,其中:  $k$  为表观反应速率常数;  $C$  和  $C_0$  分别为 As(III) 在照射时间  $t$  和 0 时的质量浓度<sup>[14]</sup>。由图 5(b) 中可以看出,催化剂分别为空白、 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4/CK-10\%$ 、 $g-C_3N_4/CK-15\%$ 、 $g-C_3N_4/CK-20\%$  和  $g-C_3N_4/CK-25\%$  时,As(III) 的氧化速率常数  $k$  分别为 0.000 03、0.005 22、0.010 77、0.014 37、0.011 42  $\text{min}^{-1}$  和 0.010 01  $\text{min}^{-1}$ 。 $g-C_3N_4/CK-15\%$  光催化氧化 As(III) 的速率是纯  $g-C_3N_4$  的 2.75 倍,具有更强的光催化氧化 As(III) 能力。

### 2.6 光催化剂的重复使用情况

为了研究光催化剂的稳定性,在  $g-C_3N_4/CK-15\%$  存在的情况下进行 As(III) 光催化氧化循环实验。每次光催化反应后,通过离心分离得到固体  $g-C_3N_4/CK-15\%$  光催化剂,经洗涤、烘干后用于下一次光催化氧化 As(III) 实验,测试其光催化活性,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,经过 4 次循环使用后,As(III) 的氧化效果仅略微降低,表明  $g-C_3N_4/CK-15\%$  的稳定性较高、可重复使用性较好。



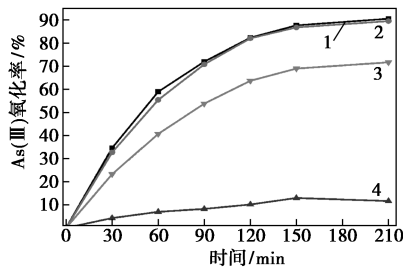
1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次

图 6  $g-C_3N_4/CK-15\%$  光催化氧化 As(III) 循环实验

### 2.7 机理分析

光催化剂受激发可产生光生电子和空穴,进而

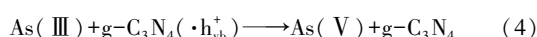
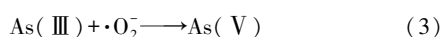
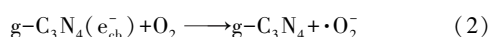
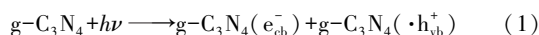
产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和空穴( $\cdot\text{h}^+$ )。这些自由基具有较强的反应活性,可分解转化环境污染物<sup>[17]</sup>。为了确定 As(Ⅲ)光催化氧化过程中的主要活性基团,采用不同的淬灭剂进行自由基淬灭实验。选择 *t*-BuOH、BZQ 和 EDTA-2Na 作为  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{h}^+$  的淬灭剂。不同淬灭剂对 As(Ⅲ)氧化效果的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,当不添加淬灭剂时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 可将近 90% 的 As(Ⅲ) 在 210 min 内氧化为 As(V); 添加 *t*-BuOH 后, As(Ⅲ) 的氧化未受到明显抑制, 说明  $\cdot\text{OH}$  并没有直接促进 As(Ⅲ) 的氧化。相比之下, EDTA-2Na 对 As(Ⅲ) 的氧化有显著的抑制作用。因此,  $\cdot\text{h}^+$  是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 光催化氧化 As(Ⅲ) 的主要活性基团。BZQ 对 As(Ⅲ) 的氧化也有轻度的抑制作用,  $\cdot\text{O}_2^-$  是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 光催化氧化 As(Ⅲ) 的次要活性基团。



1—未加淬灭剂;2—*t*-BuOH;3—BZQ;4—EDTA-2Na

图 7 不同淬灭剂对 As(Ⅲ) 氧化效果的影响

当用可见光照射时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带电子( $e^-$ )被高能光子( $h\nu$ )激发并转移到导带(CB),同时在价带产生  $\cdot\text{h}_{\text{vb}}^+$ 。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带电势为 -1.12 eV<sup>[18-19]</sup>,比  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  (-0.33 eV) 的氧化还原电位更负<sup>[20]</sup>。因此,能够将溶解的  $\text{O}_2$  还原为  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  能够将 As(Ⅲ) 氧化为 As(V)<sup>[21]</sup>。此外, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带(VB)电势(1.58 eV)比 As(Ⅲ)/As(V) 的氧化还原电位(0.56 eV)更正<sup>[14,18-19]</sup>,因此, As(Ⅲ) 能够被  $\cdot\text{h}_{\text{vb}}^+$  直接氧化。但 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带电势低于  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (+2.40 eV) 的氧化还原电位<sup>[22]</sup>,所以体系中不能产生  $\cdot\text{OH}$ ,也说明  $\cdot\text{OH}$  不是 As(Ⅲ) 氧化的活性基团。因此, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 光氧化 As(Ⅲ) 的反应过程如下:



基于以上分析, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 光催化氧化

As(Ⅲ) 效果改善的原因为:①g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 对光的吸收能力更强,表明复合材料比纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有更好的光响应能力;②与 CK 复合后, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层厚度变薄,团聚现象减弱,有助于提高光催化活性;③由于  $\cdot\text{h}_{\text{vb}}^+$  与表面带负电的 CK 存在静电吸引,可以有效地抑制电子与空穴的复合,有利于改善 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 的光催化性能。

### 3 结论

将原料丰富的煤系高岭土(CK)和类石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)复合,成功制得了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK 复合材料。

(1)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 较纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对光的吸收能力明显增强,禁带宽度有所减小,改善了材料的光响应能力。

(2)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK 复合材料表现出更强的光催化氧化 As(Ⅲ) 的能力, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 光催化氧化 As(Ⅲ) 速率是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 2.75 倍。

(3)与纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 减轻了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层团聚, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层厚度降低,改善了光生电子-空穴分离效果。

(4)自由基淬灭实验表明,空穴和超氧自由基是 As(Ⅲ) 氧化的主要活性基团。循环实验表明, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 重复使用 4 次后仍具有较强的光催化氧化 As(Ⅲ) 能力, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CK-15% 稳定性较好。

### 参考文献

- [1] Han X, Li Y L, Gu J D. Oxidation of As(Ⅲ) by MnO<sub>2</sub> in the absence and presence of Fe(Ⅱ) under acidic conditions [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 368-79.
- [2] Biadun E, Nowak N, Kowalska J, et al. Organic matter decomposition before arsenic speciation analysis of water sample: 'Soft decomposition' using nano-photocatalysts [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 481-488.
- [3] Lescano M, Zalazar C, Brandi R. Arsenic removal from water employing a combined system: Photooxidation and adsorption [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22 (5): 3865-3875.
- [4] Molinari R, Argurio P. Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: A preliminary study [J]. *Water Research*, 2017, 109: 327-36.
- [5] Sui Y, Liu Q, Jiang T, et al. Synthesis of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with tunable Fe doping concentration from Ti-bearing tailings [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 1149-1158.
- [6] Zhang L, Qian Q, Yuan Y, et al. In situ growth of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on hexagonal flowerlike FeWO<sub>4</sub> microcrystals: Highly efficient catalyst and the crucial roles of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> couple in the photoassisted oxi-

- dation and reduction reactions[J]. *Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials & Interfaces*, 2018, 122: 12900–12912.
- [7] Sun Z, Yao G, Zhang X, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite synthesized via mechanochemical treatment[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 129: 7–14.
- [8] Li X, Wang X, Antonietti M. Mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanorods as multifunctional supports of ultrafine metal nanoparticles: Hydrogen generation from water and reduction of nitrophenol with tandem catalysis in one step[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(6): 2170–2174.
- [9] Wang F, Chen P, Feng Y, *et al.* Facile synthesis of N-doped carbon dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 207: 103–113.
- [10] Li C, Sun Z, Zhang W, *et al.* Highly efficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 220: 272–282.
- [11] Wang X, Zhao Z, Shu Z, *et al.* One-pot synthesis of metakaolin/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite for improved visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 166: 80–87.
- [12] 孙志明, 李雪, 马建宁, 等. 类石墨氮化碳/伊利石复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(6): 204–211.
- [13] Li P, Huang L, Li Y, *et al.* Synthesis of dark orange montmorillonite/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites and their applications in the environment[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2017, 107: 131–139.
- [14] Yang Q, Dai Y, Huang Z, *et al.* Synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Na-bentonite composites for photocatalytic oxidation of arsenic(Ⅲ) under simulated sunlight[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(51): 29689–29698.
- [15] Alagiri M, Hamid S B A. Synthesis, characterization and photocatalytic application of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microflower[J]. *Materials Letters*, 2014, 136: 329–332.
- [16] Ma J, Liu Q, Zhu L, *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 182: 26–32.
- [17] Guo Y, Guo Y, Tang D, *et al.* Sol-gel synthesis of new ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Na-bentonite composites for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr(VI) under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 1101–1109.
- [18] Zhao Y, Liang X, Wang Y, *et al.* Degradation and removal of Ceftriaxone sodium in aquatic environment with Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, 523: 7–17.
- [19] 宗培肖, 刘珊珊, 李丙冬, 等. 六方棱柱状 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的制备及光催化活性研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(10): 167–170.
- [20] Wang Y, Zeng Y, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of a novel 3D BiFeWO<sub>x</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite with superior visible-light photocatalytic activity[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 3014–3023.
- [21] Zhu J, Zhang Z, Zhang H, *et al.* Calcined layered double hydroxides/reduced graphene oxide composites with improved photocatalytic degradation of paracetamol and efficient oxidation-adsorption of As(Ⅲ)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 550–562.
- [22] Jo W K, Natarajan T S. Influence of TiO<sub>2</sub> morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for isoniazid degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 549–565. ■
- (上接第 100 页)
- [14] 王丽媛, 程平章, 郭明雨. 基于聚 $\beta$ -环糊精模板效应的可拉伸功能性超分子水凝胶[J]. *高分子学报*, 2018, 8(8): 1097–1106.
- [15] 徐江飞, 张希. 中国超分子聚合物的研究与动态[J]. *高分子学报*, 2017, (1): 37–49.
- [16] 杜丽娜, 王磊, 刘佳, 等. 温度和 pH 双重敏感性自愈超分子水凝胶[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2016, 62(1): 36–44.
- [17] Tian Wei, Li Xuexiang, Wang Jingxia. Supramolecular hyperbranched polymers[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(17): 2531–2542.
- [18] Ajayaghosh Ayyappanpillai, Praveen Vakayil K, Vijayakumar Chakkooth. Organogels as scaffolds for excitation energy transfer and light harvesting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 109–122.
- [19] Ji Liu, Yun Tan Cindy Soo, Ziyi Yu, *et al.* Tough supramolecular polymer networks with extreme stretchability and fast room-temperature self-healing[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1605325.
- [20] He Tianci, Luo Lanlan, Yang Jun, *et al.* Self-healing and high reusability of Au nanoparticles catalyst based on supramolecular hydrogel[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 123954.
- [21] Fang Youxing, Wang Erkang. Simple and direct synthesis of oxygenous carbon supported palladium nanoparticles with high catalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5): 1843–1848.
- [22] Chen Mifa, Fan Dechao, Liu Shumin, *et al.* Fabrication of self-healing hydrogels with surface functionalized microcapsules from stellate mesoporous silica[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(4): 503–511.
- [23] Wang Man, Chen Yujie, Khan Rajwali, *et al.* A fast self-healing and conductive nanocomposite hydrogel as soft strain sensor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 567: 139–149.
- [24] Kamal Tahseen, Khan Sher Bahadar, Haider Sajjad, *et al.* Thin layer chitosan-coated cellulose filter paper as substrate for immobilization of catalytic cobalt nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 56–62.
- [25] Li Jing, Liu Chun-yan, Liu Yun. Au/graphene hydrogel: Synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(17): 8426–8430.
- [26] Nguyen Thanh Binh, Huang C P, Doong Ruey-an. Enhanced catalytic reduction of nitrophenols by sodium borohydride over highly recyclable Au@graphitic carbon nitride nanocomposites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240: 337–347. ■