

剥离自组装法制备 NMOs/g-C₃N₄ 复合材料用于活化过一硫酸盐降解污染物的研究

陈斐轲, 张青, 宋恽洲, 毛辉麾*, 左士祥
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:采用液相剥离技术制备了石墨相氮化碳纳米片(g-C₃N₄),将 2 种 n 型金属氧化物(NMOs)、纳米氧化物(TiO₂ 和 SnO₂)通过自组装法分别负载到 g-C₃N₄ 纳米片上制备 NMOs/CN 复合材料,并对其光催化活化过一硫酸盐(PMS)高效降解有机物的性能进行研究。结果表明,在 PMS-TCN(10 h)体系中,可见光下污染物在 30 min 内降解率可达到 91.69%,降解速率常数是块状 g-C₃N₄ 的 11.69 倍。液相剥离法后二次自组装得到的 NMOs/CN 与 PMS 活化协同构成类芬顿体系,促进了其在高级氧化处理污染废水的潜在应用价值。

关键词:石墨相氮化碳;液相剥离法;过一硫酸盐;光催化

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)04-0186-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.035

Synthesis of NMO_s/g-C₃N₄ composites by stripping self-assembly and application in pollutants degradation with heterogeneous activated peroxydisulfate

CHEN Fei-ke, ZHANG Qing, SONG Yi-zhou, MAO Hui-hui*, ZUO Shi-xiang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Graphitic phase carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets are prepared through liquid phase exfoliation technique, and NMOs/CN composites are obtained through loading two n-type metal oxides (NMOs) and nano oxides (TiO₂ and SnO₂), respectively onto g-C₃N₄ nanosheets by self-assembly method. The composites' photocatalytic performance in efficient degradation of organic matters by activated peroxydisulfate is investigated. It is shown from study results that in PMS-TCN (10 h) system, the degradation rate of pollutants under visible light can reach 91.69% within 30 min, and the degradation rate constant is 11.69 times that by bulk g-C₃N₄. NMOs/CN obtained by secondary self-assembly after liquid phase stripping method synergizes with PMS activation to form a Fenton-like system, promoting its potential application in advanced oxidation treatment of polluted wastewater.

Key words: g-C₃N₄; liquid exfoliation; peroxydisulfate; photocatalysis

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是非常典型的聚合物半导体,因其化学稳定性好、毒性低、制备工艺简单等优势备受青睐。但研究中发现,g-C₃N₄也存在电子和光生空穴寿命短、光能利用率低等缺点,而一些新的改性方法如非金属原子掺杂、量子点掺杂、金属原子掺杂等通过构建异质结的方法被开发出来,形成具有优异性能的氮化碳复合材料^[1-5]。如 Zhu 等^[6]通过将黑磷和氮化碳组装形成了二元纳米结构并用作人工光合作用;Wu 及其课题组^[7]制备了氮化碳负载二氧化钛/二氧化锡用于光催化水分解反应效果较好,但是该反应需在材料中掺磷且应用过程中借助重金属 Pt 的辅助才能达到较好的析氢效果。

PMS 作为一种新型的高级氧化工艺(AOP)可

大大增强催化剂的光催化效果。在太阳光照射和有半导体催化剂存在的基础上,PMS 可以作为电子受体促进光诱导电荷载流子形成 SO₄^{-•}。与传统的基于·OH 的 AOP 相比,基于 SO₄^{-•}的工艺具有高氧化电位、强选择性、环境友好等优势^[8-9]。

在上述研究的基础上,本课题组尝试制备和研究 PMS-NMOs/g-C₃N₄ 在可见光体系中高效催化降解污染物的性能和反应机理。笔者基于自由基猝灭实验,提出了自由基产生途径和污染物的降解机制。

1 实验部分

1.1 样品制备

g-C₃N₄ 纳米片的制备:将 10 g 尿素于马弗炉 550℃下煅烧 4 h,在空气中的升温速率为 2℃/min,

收稿日期:2022-04-26;修回日期:2023-02-06

作者简介:陈斐轲(1998-),女,硕士研究生,研究方向为纳米功能材料,1048379868@qq.com;毛辉麾(1981-),男,博士后,副教授,研究方向为石墨相氮化碳、石墨烯等碳质材料的研究开发及其在光催化和双碳技术方面的应用等,通讯联系人,maohuihui_beijing@126.com。

得到块状石墨相氮化碳(g-C₃N₄),记为CN。将30 mg块状CN粉末分散在100 mL异丙醇(IPA)溶液中超声10 h,取上层溶液离心收集,60℃下干燥过夜,产物记为CN(10 h)。

SnO₂ 纳米线、TiO₂ 纳米片的合成:称取0.88 mL钛酸四丁酯、4.12 mL油胺、3.97 mL油酸和2.92 mL无水乙醇磁力搅拌混合均匀。同样,SnO₂ 纳米线的制备:称取1.17 g SnCl₄·6H₂O、2.19 mL油胺、8.43 mL油酸以及3.77 mL无水乙醇在磁性搅拌下混合均匀,在180℃下进行水热反应18 h。乙醇多次洗涤,40℃下干燥过夜,即可得到TiO₂ 纳米片和SnO₂ 纳米线。

CN(10H)/TiO₂/CN(10H)/SnO₂ 的制备:20 mg的CN(10 h)重新分散在20 mL IPA中混合超声30 min,离心去除上清液后转移至含有10 mg TiO₂ 纳米线的7 mL四氢呋喃(THF)溶液中,超声作用2 h,将沉淀物置于60℃下干燥4 h,即可得到CN(10 h)/TiO₂[记为TCN(10 h)]。同理,可依照上述方式制备CN(10 h)/SnO₂[记为SCN(10 h)]。

制备CN/TiO₂(TCN)、CN/SnO₂(SCN)的方法与上述方法相同,将剥离过的CN换成未处理CN即可。

1.2 样品表征

利用X射线粉末衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、紫外漫反射分光光度计(UV-Vis)、X-射线荧光光谱仪(PL)、X射线光电子能谱分析仪(XPS)、透射电镜(TEM)分别对获得的样品进行表征。

1.3 光催化实验

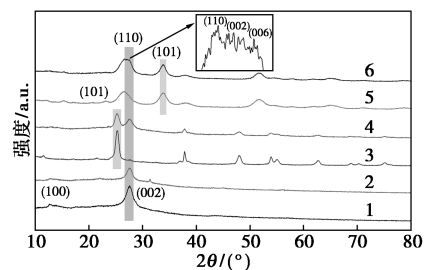
向100 mL质量浓度为10 mg/L的罗丹明B溶液中加入10 mg样品,先进行暗反应30 min以排除吸附作用对光催化数据的影响。接着在氙灯照射下进行可见光光催化降解反应,每隔一段时间取样测吸光度,通过罗丹明B溶液质量浓度的标准曲线处理数据并进行分析。

2 结果与讨论

2.1 NMOs/CN 复合纳米材料的形貌及微观结构表征

NMO/CNs的广角XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,氮化碳特征峰13.1°(100)、27.6°(002)CN基于三-S-三嗪结构单元,而(100)面归因于晶面间的分离,(002)晶面与2D结构层间堆积

有关。CN(10 h)在13.1°(100)处的特征峰几乎消失,且27.6°处(002)晶面的特征峰明显降低,这是由于(100)晶面在经过液相剥离处理后有序性下降^[10-11],说明该方法有效地形成了氮化碳纳米片。

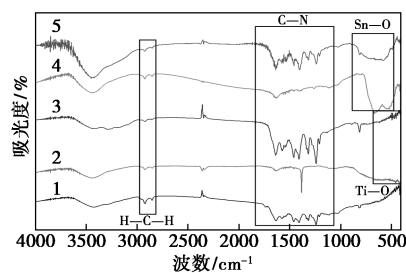


1—CN; 2—CN(10 h); 3—TiO₂; 4—TCN(10 h);
5—SnO₂; 6—SCN(10 h)

图1 NMO/CNs的广角XRD谱图

TiO₂和TCN(10 h)分别在25.3°、38.6°、48.0°处有清晰的峰,分别为锐钛矿型TiO₂的(101)、(112)、(200)晶面(JCPDS卡片编号21-1272)。而SnO₂和SCN(10 h)在2θ为25.6°、33.9°、51.8°处有清晰的衍射峰,分别为金红石型SnO₂的(110)、(101)、(211)晶面(JCPDS卡片编号41-1445)。与TCN(10 h)不同的是SCN(10 h)未出现代表CN的(002)晶面,但其25.6°处的峰形较原SnO₂变宽,该处峰的不对称形状可归因于SnO₂(110)和CN(002)的2个特征峰的重叠^[12]。

NMOs/CN相关样品的红外光谱图如图2所示。



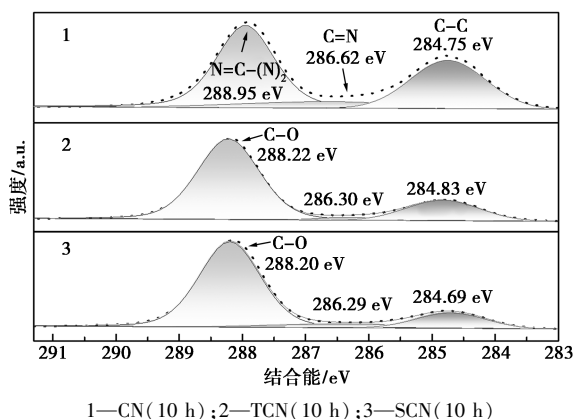
1—CN; 2—TiO₂; 3—TCN(10 h); 4—SnO₂; 5—SCN(10 h)

图2 NMOs/CN相关样品的红外光谱图

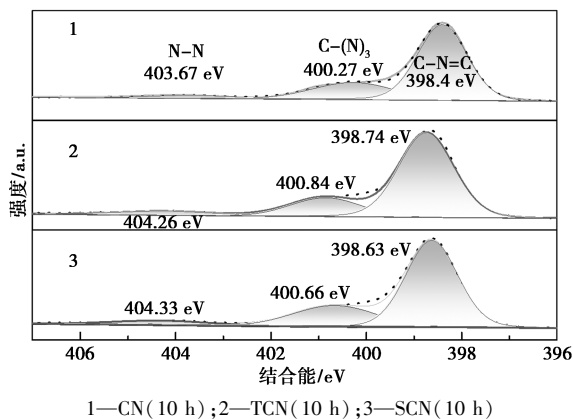
从图2中可以看出,所制备的复合材料中有NMOs纳米结构和CN的存在。TCN(10 h)和TiO₂在400~700 cm⁻¹附近为Ti—O—Ti的伸缩振动和Ti—O伸展振动。而SCN(10 h)和SnO₂在600 cm⁻¹附近的吸收峰对应于Sn—O的伸缩振动。同时,TCN(10 h)、SCN(10 h)复合材料均存在1000~2000 cm⁻¹处的C—N杂环吸收峰与810 cm⁻¹处的三嗪单元振动峰。此外,TiO₂和SnO₂

在 2800 cm^{-1} 附近的弱吸收峰与油胺的弱 CH_2 伸缩峰相对应。油胺修饰的 NMO 纳米结构可以通过范德华力相互作用自发地组装在 CN 表面,从而降低 CN 的表面能。

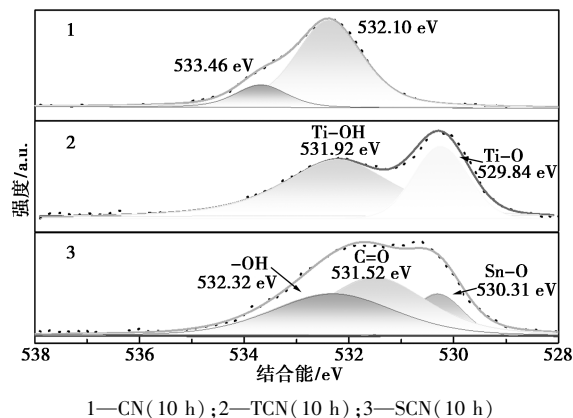
NMOs/CN 相关样品的 XPS 谱图如图 3 所示。从图 3(c)中可以看出,高分辨率 $\text{O } 1s$ 光谱可以拟合成 2 个峰。TCN(10 h) 的 $\text{O } 1s$ 光谱中 529.84 、 531.92 eV 处为 Ti-O 键和 Ti-OH 键。与 CN(10 h) 相比, Ti-OH 键中 $\text{O } 1s$ 和 N-H 键中 $\text{N } 1s$ 的结合峰发生了明显的偏移。同样的,SCN(10 h)



(a) $\text{C } 1s$



(b) $\text{N } 1s$



(c) $\text{O } 1s$

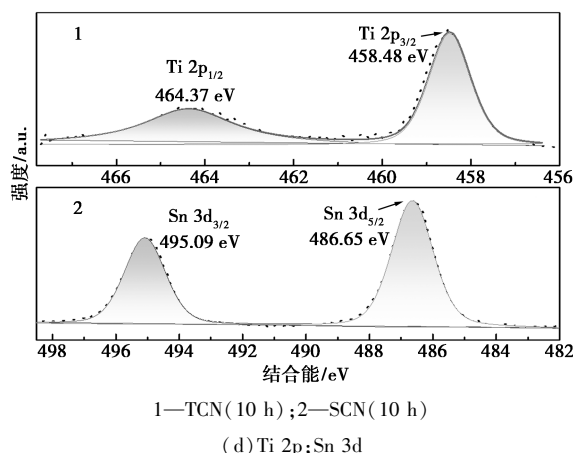


图 3 NMOs/CN 相关样品的 XPS 谱图

的 $\text{O } 1s$ 光谱拟合出 3 个峰 (530.31 、 531.52 eV 和 532.32 eV),分别对应 SnO_2 的晶格氧、金属氧化物基质中的氧气空位和表面羟基^[13],与 CN(10 h) 相比, 531.52 eV 和 532.32 eV 处的峰明显向结合能较低方向移动,结合 Sn-O 峰的出现可以认为 SnO_2 和 CN(10 h) 之间的相互作用力导致峰值偏移,这是因为二者之间形成了异质结结构。

结合 $\text{O } 1s$ 和 $\text{N } 1s$ 的 XPS 光谱^[14],发现 Ti-OH 键中 $\text{O } 1s$ 的向结合能较低的方向移动,这意味着 Ti-OH 得到了部分电子,而 N-N 键中 $\text{N } 1s$ 向较高的结合能上移动,意味着 N-H 失去了部分电子。上述结果与 TEM 分析结果一致,揭示了 TiO_2 表面的一 OH 基团与 CN 边缘的一 NH_2 基团之间的相互作用形成新的化学键,并有效地证实了 TiO_2 与 CN 之间的异质结^[15]。

NMOs/CN 的扫描电镜照片如图 4 所示。

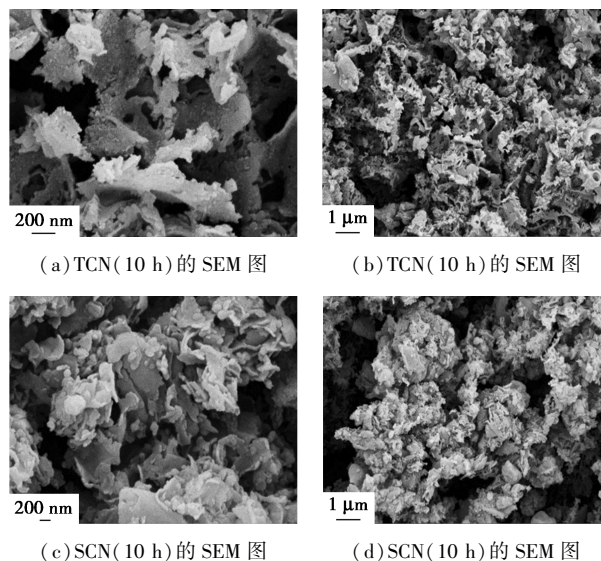


图 4 NMOs/CN 的扫描电镜照片

从图 4 中可以看出, CN(10 h) 呈现完好的单层纳米片状结构, 且片层之间彼此紧密相连, 形成了致密晶花片状纳米结构。CN(10 h) 片状结构不仅可以提高可见光的吸收效率, 而且缩短了垂直平面方向的电荷到表面的迁移距离^[16], 其表面的孔洞结构可以作为参与反应的许多分子的传输通道。NMOs/CN 纳米片部分区域可以看到平均直径约为 8 nm 的细小球状颗粒物质即为负载在氮化碳纳米片表面的 TiO_2 、 SnO_2 。

为了进一步研究材料内部结构和形貌, 通过透射电镜(TEM)对获得样品进行 TEM 表征, 结果如图 5 所示。

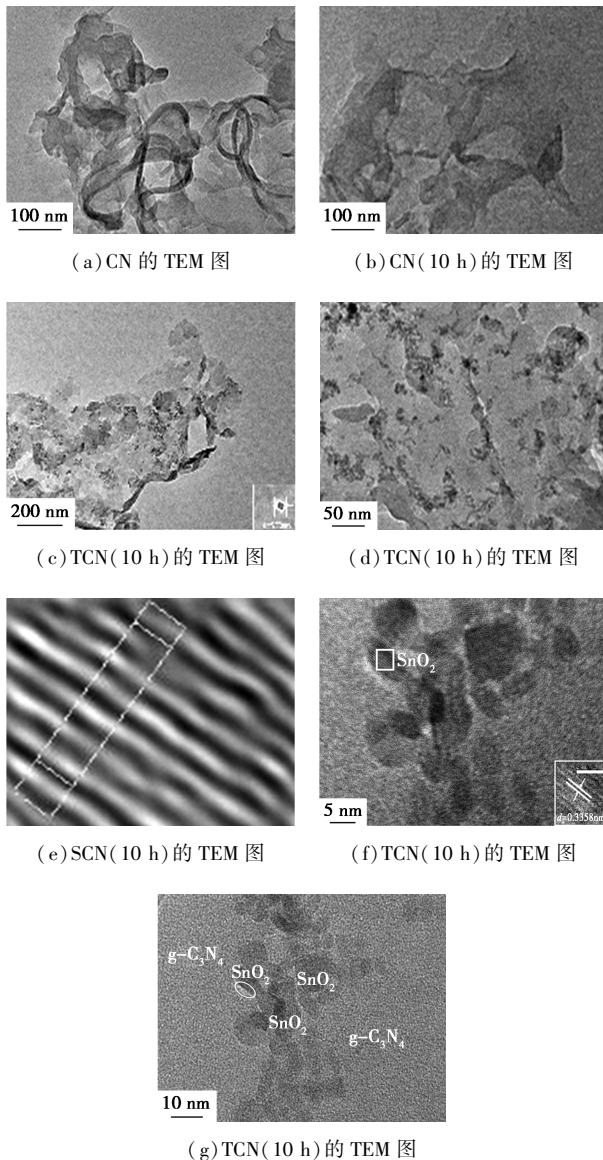


图 5 NMO/CNs 的透射电镜照片

从图 5 中可以看出, 氮化碳本身的重叠面被剥离开来, 形成透明且薄如面纱的片状结构。从图 5

(c) 中可以看出, TiO_2 在 CN(10 h) 表面分布较为均匀。从图中 5(e)、图 5(f) 中可以看出, 通过 SCN(10 h) 中 SnO_2 的晶格条纹测量得出的晶格间距为 0.335 8 nm, 与 XRD 图谱(图 1 所示)中 SnO_2 标记的(110)面对应。

2.2 NMOs/CN 复合纳米材料的光学性能表征

NMOs/CN 材料的紫外-可见光漫反射和禁带能量图如图 6 所示。

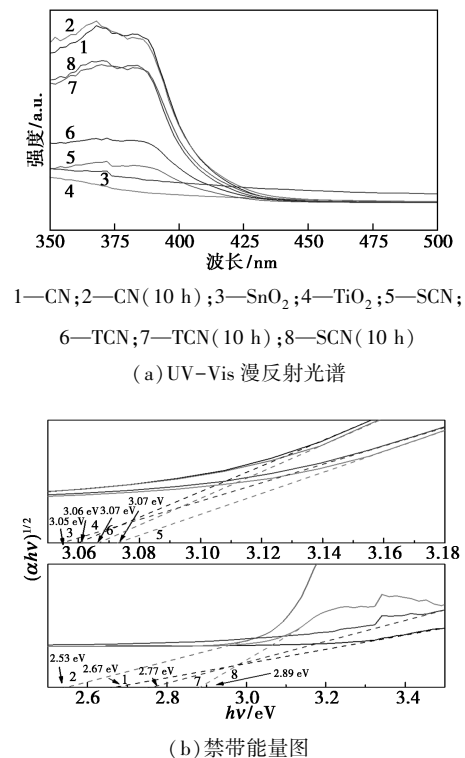


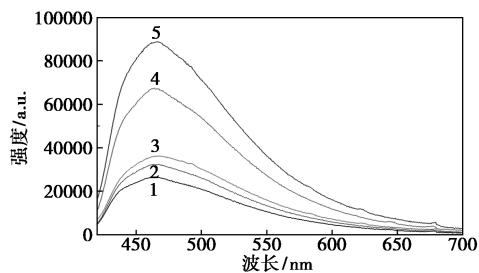
图 6 NMOs/CN 材料的紫外-可见光漫反射和禁带能量图

由图 6 中可以看出, TiO_2 和 SnO_2 仅在紫外区域具有较强的吸收带, 与之相比, TCN 和 SCN 的光谱有明显的红移, 光吸收效率的提高意味着复合材料在可见光驱动下更高效地产生光生电子。

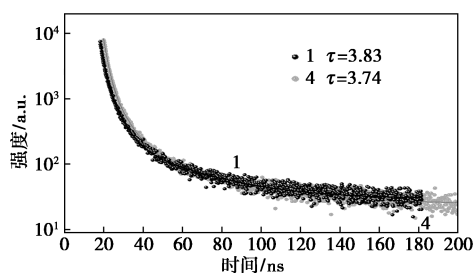
根据 Kubelka-Munk 函数确定带隙能量, 在 UV-Vis 谱图的基础上作出相应的禁带宽度谱图。从图 6(b) 中可以看出, 纯 CN 的禁带宽度为 2.67 eV, 经过液相剥离法处理后的 CN(10 h) 的禁带宽度变窄, 为 2.53 eV; TiO_2 、 SnO_2 的禁带宽度分别为 3.06、3.05 eV; TCN、SCN 禁带宽度分别为 3.069、3.075 eV, 与纯 TiO_2 、 SnO_2 相比变化不大。

用光致发光光谱表征 CN 及 NMOs/CN 中光致电子-空穴对分离和运输。PL 发射强度越低, 表明复合材料越能有效抑制光生载流子复合, NMOs/CN

的光致发光光谱如图 7 所示。



(a) PL 发射光谱



(b) PL 衰减光谱

1—CN (10 h); 2—TCN; 3—SCN; 4—TCN (10 h); 5—SCN (10 h)

图 7 NMOs/CN 的光致发光光谱图

从图 7(a) 中可以看出, TCN、SCN 均在 460 nm 处出现强 PL 峰。相比较而言, CN (10 h)/NMOs 的 PL 强度较低, 这是因为 TCN 和 SCN 的异质结形成从而导致电子空穴对的高效分离。从图 7(b) 中可以看出, PL 衰减光谱为 TCN (10 h) 中促进电荷传输提供了直接证据。衰减时间越短则意味着光催化剂中光激发电子转移速度更快^[18]。CN (10 h) 的平均 PL 衰减时间为 3.83 ns, 而 TCN (10 h)、SCN (10 h) 的衰减时间降为 3.74、3.71 ns, 这是由于 TiO₂ 和 SnO₂ 与 CN 的导带位置匹配且电子迁移率较高, 光生电子可以很容易地从 CN 注入 TiO₂ 和 SnO₂。

结合上述光学性能表征, 该复合材料主要通过从 CN 向 TiO₂ 的导带上传递电子, 通过发生氧化还原反应生成 ·O₂, 从而达到降解污染物的效果, 如图 8 所示, 而空穴在该降解过程中起到的作用有限。

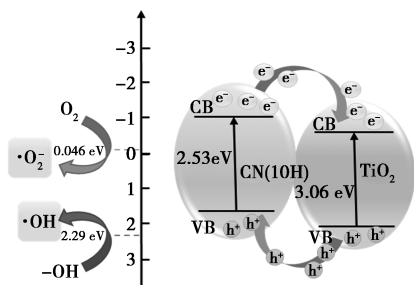
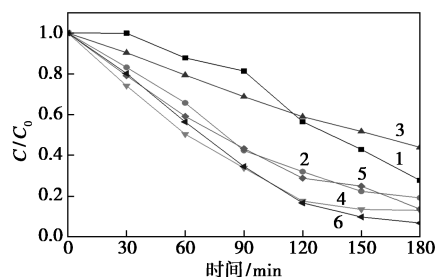


图 8 TCN 电子能带示意图

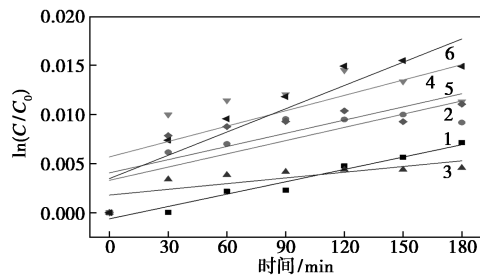
这是因为 CN 的价带边缘高于正常的 —OH/·OH (2.29 eV) 电势, 因此不能生成 ·OH, CN 和 TiO₂ 之间形成的是 ·O₂ 起主要作用的 II 型异质结。从该角度考虑提升光生空穴的利用率会改善催化剂的性能, 因此尝试向反应体系中加入 PMS。

2.3 光催化降解活性分析

在可见光的照射下, 通过降解罗丹明 B 溶液评价了不同样品的光催化活性, 如图 9 所示。



(a) 催化剂性能评价



(b) 反应动力学

1—CN; 2—CN (10 h); 3—TCN; 4—SCN; 5—TCN (10 h);

6—SCN (10 h)

图 9 NMOs/CN 的光催化降解图

从图 9(a) 中可以看出, 纯 CN 在 180 min 内能降解 72.24% 的染料。而剥离后负载得到的 TCN (10 h)、SCN (10 h) 降解效率分别达到 85.39%、93.15%。

当染料底物浓度在 5~25 mmol/L 范围内时, 光催化降解过程可以拟合为 Langmuir-Hinshelwood 准一级动力学模型:

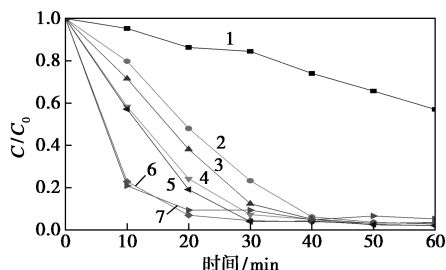
$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (1)$$

为了定量研究罗丹明 B 降解的反应动力学速率常数, 从图 9 中可以看出, TCN (10 h) (0.011 min⁻¹)、SCN (10 h) (0.015 min⁻¹) 的速率常数分别是 CN (0.007 1 min⁻¹) 的 1.55、2.11 倍。因此, 从光催化应用角度来看, 该负载方法有效地提升了复合材料的性能。

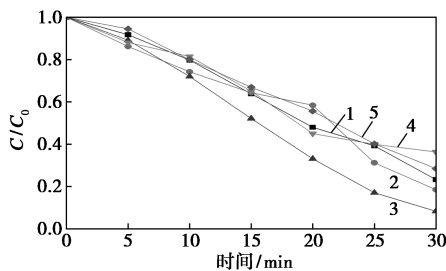
2.4 TCN-PMS 体系对 RhB 降解的催化性能

2.4.1 PMS 浓度对降解效率的影响

PMS 浓度对光催化降解性能的影响如图 10 所示。



1—0.2 mmol/L PMS; 2—0.5 mmol/L PMS; 3—0.7 mmol/L PMS;
4—0.9 mmol/L PMS; 5—1.2 mmol/L PMS; 6—1.5 mmol/L PMS;
7—3 mmol/L PMS
(a) PMS 浓度的影响



1—PMS-CN; 2—PMS-TCN; 3—PMS-TCN (10 h);
4—PMS-SCN; 5—PMS-SCN (10 h)
(b) 加入 0.5 mmol/L PMS 后不同催化剂的降解率

图 10 加入不同浓度 PMS 后光催化降解性能

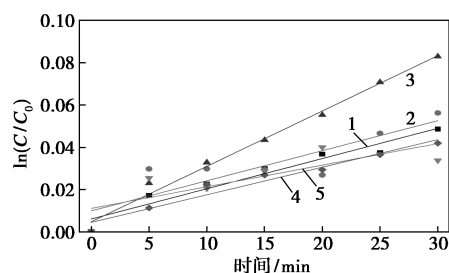
从图 10(a) 中可以看出, 未加 PMS 的 CN 在 60 min 内降解率只有 12.11%。以 CN 作标准催化剂, 改变 PMS 浓度分别加入到产品中。而随着 PMS 浓度的逐渐增大, RhB 的降解效率并没有进一步的改善, 40 min 后的降解曲线几乎与 0.5 mmol/L 重叠。综合考虑降解速率和成本, 选用 0.5 mmol/L 的 PMS 协同复合材料进行降解。

从图 10(b) 中可以看出, 加入 0.5 mmol/L 的 PMS 后各催化剂效果均有显著提升, 30 min 内, PMS-TCN(10 h) 降解率达到 91.69%, 与 PMS-CN (76.70%) 相比有明显的提升, 说明 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 与 CN(10 h) 之间形成的异质结对降解污染物起积极作用。

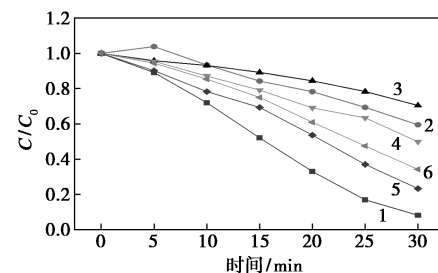
2.4.2 猝灭实验分析

不同催化剂的降解速率及猝灭实验如图 11 所示。

从图 11(a) 中可以看出, 与未加 PMS 的纯催化



1—PMS-CN; 2—PMS-TCN; 3—PMS-TCN (10 h);
4—PMS-SCN; 5—PMS-SCN (10 h)
(a) 加入 PMS 后不同催化剂的降解速率



1—未加猝灭剂; 2—BQ; 3—AO; 4—IPA; 5—TBA; 6—EtOH
(b) PMS-TCN(10h) 猝灭实验

图 11 不同催化剂的降解速率及猝灭实验

剂体系相比, PMS-CN、PMS-TCN 和 PMS-TCN (10 h) 的降解速率常数分别为其 6.76、12.17、7.55 倍。

为了识别 RhB 催化降解过程中涉及的活性物质, 分别用一定量的 p-BQ ($\text{O}_2^{\cdot-}$)、AO ($\text{h}\nu^-$)、TBA ($\cdot\text{OH}$)、EtOH ($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和 IPA ($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$) 作为猝灭剂。从图 11(b) 中可以看出, 降解效率随着 TBA < EtOH < IPA < p-BQ < AO 的趋势下降。结果表明, 在 PMS 存在下, 空穴和超氧自由基是导致 RhB 降解的主要因素。因此, 在该体系中 $\cdot\text{OH}^-$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 协同作用, 从而达到了降解 RhB 的效果。此外, 加入了 AO 和 BQ 的体系分别降低了 62.21% 和 51.27%, 说明 $\text{h}\nu^-$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在催化剂活化 PMS 降解 RhB 的体系中起关键作用。

每个自由基对 RhB 降解的贡献可通过式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)计算得出。其中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{h}\nu^-$ 对 RhB 降解的贡献分别达到 79.52% 和 85.51%, 说明加入 PMS 成功实现了对空穴利用率的增加。此外, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 三者共同的贡献也达到了 79.52%, 该方法提升空穴利用率的同时并没有影响原本降解体系自由基的生成, 二者协同作用^[16-19]。

$$R_{\text{h}^+} = K_{\text{h}^+}/K \approx 1 - K_{\text{AO}}/K \quad (2)$$

$$R_{\text{O}_2^{\cdot-}} = K_{\text{O}_2^{\cdot-}}/K \approx 1 - K_{\text{BQ}}/K \quad (3)$$

$$R_{\cdot\text{OH}} = K_{\cdot\text{OH}}/K \approx 1 - K_{\text{TBA}}/K \quad (4)$$

$$R_{(\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH})} = K_{(\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH})}/K \approx 1 - K_{\text{EtOH}}/K \quad (5)$$

$$R_{(\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-})} = K_{(\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-})}/K \approx 1 - K_{\text{IPA}}/K \quad (6)$$

2.4.3 类芬顿反应催化机理

PMS-TCN(10 h)的光催化降解机理如图 12 所示。在太阳光照射下,TCN(10 h)很容易产生电子-空穴对,CN 与 TiO₂ 之间构成的 II 型异质结能有效地抑制其复合。因此,CN 导带上的光生电子很容易转移到 TiO₂ 上,光生电子与 PMS 反应分别生成 ·OH 和 SO₄^{·-}[见式(8)、式(9)],·OH 和 SO₄^{·-}可以直接参与污染物的降解。另一方面,h⁺与 PMS 反应生成 SO₅^{·-},从而产生新的 SO₄^{·-}和 O₂[见式(10)、式(11)],该系统中生成的 O₂ 和降解体系中的溶解氧均能被氧化为·O₂⁻。此外,SO₄^{·-}还可以与溶液中的水反应生成·OH 和 SO₄²⁻,SO₄²⁻被空穴氧化生成新的 SO₄^{·-}[见式(12)、式(13)、式(14)]。基于此,h⁺不仅能起到氧化作用,而且能促进新自由基的生成,这是猝灭实验中 h⁺对降解体系贡献高达 85.5% 的原因。最后,h⁺、·OH、SO₄^{·-}和·O₂⁻联合作用降解污染物^[20]。

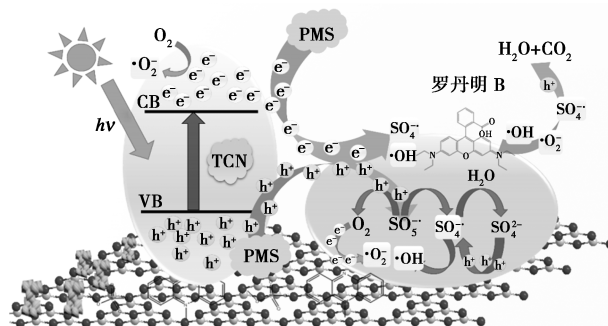
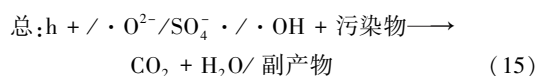
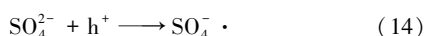
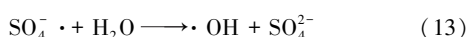
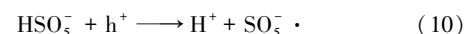
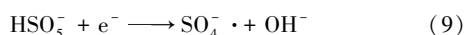
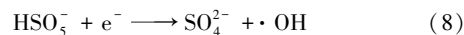
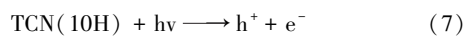


图 12 PMS-TCN(10H)光催化系统中
污染物降解机理示意图

3 结论

通过液相剥离技术制备出超薄片状氮化碳,并

将金属半导体氧化物 TiO₂ 和 SnO₂ 分别与 CN(10 h)超薄片复合,通过剥离 CN(10 h)超薄片边缘—OH 和—NH₂ 键合形成新的化学键的方式构建了 II 型异质结。合成的 TCN(10 h)和 SCN(10 h)的复异质结结构有效提高了光生电子-空穴的分离效率,并阻止了光生电子空穴的复合。TCN(10 h)和 SCN(10 h)对 RhB 的可见光降解能力分别是层状 CN 的 1.55、2.11 倍。在光活化高级氧化体系中(AOP),TCN(10 h)表现出更加明显的优越性,30 min 内 RhB 的降解率达到 90%以上,其降解的速率常数是 CN 的 11.69 倍。由猝灭实验中的现象可推测 PMS 提升了光生电子 e⁻ 的利用效率,促使·OH、SO₄^{·-}和·O₂⁻多种自由基形成,光生空穴 h⁺在该体系中不仅能起到氧化作用,而且能促进新自由基 SO₄^{·-}的生成,很大程度上改善了污染物降解的效率。该研究为类芬顿高级氧化过程(AOP)的发展提供了新的思路。

参考文献

- [1] Chen X, Shi R, Chen Q, *et al.* Three-dimensional porous g-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 644-650.
- [2] Pandi K, Lakhera S K, Neppolian B. Facile synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen production activity[J]. *Materials Letters*, 2021, 303: 130467.
- [3] 肖力光, 杨子力. Ag 改性的 g-C₃N₄ 基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2022, 42(03): 37-40.
- [4] Ibrahim K H, Irannejad M, Wales B, *et al.* Simultaneous fabrication and functionalization of nanoparticles of 2D materials with hybrid optical properties [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(11): 1701365.
- [5] 汪遵盛, 姚振龙, 张亚宣, 等. 复合催化剂 Bi₅O₇I/g-C₃N₄ 的制备及其光催化降解盐酸四环素的研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(04): 140-144.
- [6] Zhu M, Kim S, Mao L, *et al.* Metal-free photocatalyst for H₂ evolution in visible to near-infrared region: Black phosphorus/graphitic carbon nitride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(37): 13234.
- [7] Wu J, Zhang Y, Zhou J, *et al.* Uniformly assembling n-type metal oxide nanostructures (TiO₂ nanoparticles and SnO₂ nanowires) onto P doped g-C₃N₄ nanosheets for efficient photocatalytic water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119301.
- [8] Kokate S, Gupta S, Kopuri V G, *et al.* Energy efficient photocatalytic activation of peroxydisulfate by g-C₃N₄ under 400 nm LED irradiation for degradation of Acid Orange 7 [J]. *Chemosphere*, 2022,

- 287; 132099.
- [9] Kang J, Tang Y, Wang M, *et al.* The enhanced peroxymonosulfate-assisted photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Na-BiVO}_4$ heterojunction catalyst and its mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105524.
- [10] Qin L, Feng Z, Zhang Q, *et al.* Enhanced hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quantum dots-modified Fe-SBA-15 catalysts: Synergistic effect among Fe species, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs, and porous structure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(38): 13876–13885.
- [11] Yang L, Ren X, Zhang Y, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Cu^+ -decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under sunlight for degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106596.
- [12] Montazeri S M, Sadmezhaad S K. Kinetics of sulfur removal from tehran vehicular gasoline by $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ nanocomposite [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(8): 13180–13188.
- [13] Alcudia-Ramos M A, Fuentez-Torres M O, Ortiz-Chi F, *et al.* Fabrication of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 38–45.
- [14] Huang L, Zhang F, Li Y, *et al.* Partial oxidation of Sn^{2+} induced oxygen vacancy overspread on the surface of $\text{SnO}_{2-x}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites for enhanced LED-light-driven photoactivity [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 29(3): 765–75.
- [15] Yuqiang, Sheng, Zhen, *et al.* Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ free-separation photocatalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 287–294.
- [16] Jiang W, Qiu Z, Yao W, *et al.* $\text{TiO}_2/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ composite film as separation-free and washing-resistance photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 43–48.
- [17] Li C, Lou Z, Yang Y, *et al.* Hollowsphere nanoheterojunction of $\text{g-C}_3\text{N}_4@ \text{TiO}_2$ with high visible light photocatalytic property [J]. *Langmuir; the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2019, 35(3): 779–786.
- [18] Wang X, Wang H, Zhang H, *et al.* Dynamic interaction between methylammonium lead iodide and TiO_2 nanocrystals leads to enhanced photocatalytic H_2 evolution from HI splitting [J]. *ACS Energy Letter*, 2018, 3(5): 1159–1164.
- [19] Lw A, Xu L B, Wp A, *et al.* Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124436.
- [20] Liu X, Yu H, Ji J, *et al.* Graphene oxide-supported three-dimensional cobalt-nickel bimetallic sponge-mediated peroxymonosulfate activation for phenol degradation [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, (1): 1705–1714. ■

(上接第 185 页)

参考文献

- [1] Song J, Zhang H, Wang J, *et al.* High-yield production of large aspect ratio carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of cheap coal tar pitch [J]. *Carbon*, 2018, 130(1): 701–713.
- [2] 范景新, 苏文利, 郭春垒, 等. C_{10} 重芳烃加氢机理及热力学研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(1): 103–111.
- [3] 郭强, 邓云川, 段爱军, 等. 加氢裂化工艺技术及其催化剂研究进展 [J]. *工业催化*, 2011, 19(11): 21–27.
- [4] Breyse M, Cattenot M, Kougionas V, *et al.* Hydrogenation properties of ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168(2): 143–153.
- [5] Ishihara A, Itoh T, Nasu H, *et al.* Hydrocracking of 1-methylnaphthalene/decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported Ni-Mo catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116(12): 222–227.
- [6] Ding L H, Zheng Y, Yang H, *et al.* LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano- and micro-sized zeolite beta [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 353(1): 17–23.
- [7] 张孔远, 刘伟亮, 刘晨光. 以 Beta 分子筛为酸性组分的柴油加氢改质催化剂 [J]. *工业催化*, 2014, 22(1): 39–43.
- [8] 杜艳泽, 王凤来, 孙晓艳, 等. FRIPP 加氢裂化催化剂研发新进展 [J]. *当代化工*, 2011, 40(10): 1029–1033.
- [9] 李会峰, 刘锋, 刘泽龙, 等. 菲在不同加氢催化剂上的转化 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2011, 27(1): 20–25.
- [10] 王永刚, 张海永, 张培忠, 等. $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温煤焦油加氢性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(12): 1492–1497.
- [11] 杨加可, 左童久, 鲁玉莹, 等. $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ 催化剂上中低温煤焦油加氢裂化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(9): 1053–1066.
- [12] 尉琳琳, 张丹丹, 韦悦文, 等. $\text{Mo-Ni-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加氢催化剂 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 表征结果影响因素分析 [J]. *分析仪器*, 2020(1): 83–88.
- [13] Osaki T, Mori T. Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni-Al₂O₃ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 204(1): 89–97.
- [14] Hoffer B W, Dick van Langeveld A, Janssens J P, *et al.* Stability of highly dispersed Ni-Al₂O₃ catalysts: Effects of pretreatment [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192(2): 432–440.
- [15] Chen Y, Zhang L. Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides [J]. *Catalysis Letters*, 1992, 12(1–3): 51–62.
- [16] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, *et al.* Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(8): 1275–1278. ■