

可控合成具有增强光催化性能的 CeO₂ 纳米中空球/g-C₃N₄ 纳米复合材料

刘玉娇,李英萍,符 袅,王 霞,白茜茜,何洁丽*

(云南省昆虫生物医药研发重点实验室,大理大学,云南 大理 671000)

摘要:以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和三聚氰胺为原料,采用简单的原位聚苯乙烯模板法成功合成了一种新型 CeO₂ 纳米中空球/g-C₃N₄ 纳米复合材料。将其用于紫外光催化降解对硝基苯胺(PNA)。结果表明,当 CeO₂ 的复合质量分数为 2.5% 时,PNA 降解效率达到 90.26%。动力学拟合结果表明,PNA 光催化降解过程符合拟一级反应动力学特征。与 g-C₃N₄ ($k=0.0060\text{ min}^{-1}$) 和 CeO₂ ($k=0.0023\text{ min}^{-1}$) 相比,CeO₂ 纳米中空球/g-C₃N₄ 复合材料光催化降解 PNA 的反应速率常数 ($k=0.0110\text{ min}^{-1}$) 分别提高了 1.8 倍和 4.8 倍。CeO₂ 和 g-C₃N₄ 复合后形成的异质结构促进了光生载流子的分离,延长了光生载流子的寿命,从而显著提高了光催化性能。

关键词: CeO₂ 纳米球; g-C₃N₄; 光催化降解; 对硝基苯胺; 一级反应动力学

中图分类号: O614.33; TQ133.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0135-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.025

Controllable synthesis of CeO₂ hollow nanospheres/g-C₃N₄ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance

LIU Yu-jiao, LI Ying-ping, FU Niao, WANG Xia, BAI Qian-qian, HE Jie-li*

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Entomology Biopharmaceutical R&D, Dali University, Dali 671000, China)

Abstract: A novel CeO₂-based nano hollow sphere/g-C₃N₄ nanocomposite is successfully synthesized through a simple in-situ polystyrene ball template method by using Ce(NO₃)₃·6H₂O and melamine as raw materials, and used for the degradation of p-nitroaniline (PNA) under ultraviolet light irradiation. The results indicate that the degradation rate of PNA reaches 90.26% when the mass fraction of CeO₂ in the composite is 2.5%. It is verified through dynamic fitting that the photocatalytic degradation process of PNA conforms to the characteristics of pseudo first-order reaction kinetics. PNA degradation rate constant ($k=0.0110\text{ min}^{-1}$) of CeO₂ hollow nanospheres/g-C₃N₄ composite is 2.8 times and 5.8 times those of g-C₃N₄ ($k=0.0060\text{ min}^{-1}$) and CeO₂ ($k=0.0023\text{ min}^{-1}$), respectively. The heterostructure formed between CeO₂ and g-C₃N₄ promotes the separation of photo generated carriers and prolongs their lifespan, thereby improves the photocatalytic performance.

Key words: CeO₂ nanospheres; g-C₃N₄; photocatalytic degradation; p-nitroaniline; first order reaction kinetics

对硝基苯胺(PNA)是染料、农药、医药、燃料添加剂和抗氧化剂等生产过程中一类重要的中间体,具有高毒性和累积效应^[1-4]。由于PNA结构中硝基是吸电子基团,降低了苯环上的电子云密度,导致亲电子基团的攻击受阻,因此其降解非常困难^[5]。目前对含硝基苯胺废水的物化处理往往存在耗能大、成本高、后续再生回收过程复杂、容易造成二次污染等问题^[6]。光催化技术作为一种绿色高效的污染物处理技术受到广泛关注^[7]。

石墨相氮化碳材料(g-C₃N₄)作为一种有机高分子聚合物,因其具有较窄的带隙(约2.7 eV)、较好的热稳定性和化学稳定性等优势,成为最受欢迎的非金属光催化材料之一^[8-10]。然而,原始的

g-C₃N₄存在比表面积较小、可见光响应范围窄等缺点^[11-12],需要对其进行改性,与其他半导体形成异质结被认为是行之有效的改性方法之一。CeO₂是一种应用广泛的稀土半导体材料,具有独特的4f电子结构,能在Ce³⁺/Ce⁴⁺两种价态之间相互转化,具有良好的氧化还原能力、丰富的氧缺陷且价格低廉^[13-14]。CeO₂与g-C₃N₄的能级结构相匹配,二者复合形成异质结,将有利于提高光生载流子的分离效率,促进光催化性能的提升^[15]。此外,纳米催化材料的形貌也是影响催化性能的重要因素^[16-17]。

因此,笔者可控合成了CeO₂纳米中空球/g-C₃N₄复合材料,建立了光催化降解PNA体系,探究了光催化降解PNA的动力学行为。

收稿日期:2023-07-29;修回日期:2024-03-11

基金项目:国家自然科学基金地区基金(22162002)

作者简介:刘玉娇(2000-),女,硕士生,研究方向为环境光催化,1747233579@qq.com;何洁丽(1985-),女,博士,教授,研究方向为纳米光催化材料开发及应用,通讯联系人,hejieli@dali.edu.cn。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

FEI Talos F200s 型透射电镜; Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪; Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪; RF-5301 型荧光分光光度计; STA449F3 型差热-热重分析仪; CHI660E 型电化学工作站。

1.2 试剂

三聚氰胺(化学纯)、硝酸铈六水合物($\geq 99.5\%$)、氨水(分析纯)、丙烯酰胺(化学纯)、葡萄糖(分析纯)、对硝基苯胺(分析纯)、30%过氧化氢(分析纯)、苯乙烯(分析纯)、二乙烯基苯(分析纯)、甲基苯丙烯酸(化学纯)、无水乙醇(分析纯)、六亚甲基胺(分析纯)、无水氯化钙(分析纯)。

2 实验方法

2.1 g-C₃N₄ 的制备

采用热缩聚法制备 g-C₃N₄: 将一定量的三聚氰胺放入马弗炉中进行热缩聚反应, 热缩聚条件为: 500℃ 恒温 2 h 后, 升温至 520℃ 再恒温 2 h, 升温速率为 10℃/min, 得到浅黄色的粉末, 即为 g-C₃N₄。

2.2 CeO₂ 纳米中空球的制备

2.2.1 PS 乳胶粒子分散液的制备

取一定量的苯乙烯、二乙烯基苯和甲基苯丙烯酸, 加入三颈烧瓶中, 以去离子水为溶剂, 在 105℃ 恒温油浴条件下加热至沸腾, 5 min 后加入过硫酸钾, 反应 2 h 后即得 PS 乳胶粒子分散液。

2.2.2 CeO₂ 纳米中空球的制备

将一定量的 PS 乳胶粒子和去离子水混合, 超声分散 15 min, 加入一定量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O, 搅拌均匀后加入 50 mL 一定浓度的六亚甲基四胺水溶液, 在 75℃ 下搅拌 2 h, 冷却至室温, 离心分离、洗涤、乙醇洗涤数次(至 pH 约为 7)。将所得产品在 80℃ 下鼓风干燥过夜, 之后置于 500℃ 马弗炉中煅烧 2 h 即得 CeO₂ 纳米中空球。

在整个合成过程中控制 n (六水硝酸亚铈): n (六亚甲基四胺) = 1:5。苯乙烯需先用 5% NaOH 水溶液洗涤数次, 后用无水 CaCl₂ 干燥, 再经减压蒸馏处理后置于冰箱中进行低温保存。

2.3 CeO₂/g-C₃N₄ 复合物的制备

采用原位合成技术, 即铈源和 g-C₃N₄ 同时加入, 制备得到 CeO₂/g-C₃N₄ 复合物, 其具体制备方法参照 2.2.2 中 CeO₂ 纳米中空球的制备。固定加入 g-C₃N₄ 的质量为 3.00 g, 调变铈源的质量, 依次

制备得到 CeO₂ 质量分数为 2.5%、10%、25% 的 CeO₂/g-C₃N₄ 复合物。

2.4 催化剂表征

利用高分辨透射电镜对催化剂进行测试, 加速电压为 300 kV。样品在乙醇溶液中超声分散, 用喷有碳膜的铜网捞取悬浮液用于测试。

利用 X 射线粉末衍射仪对催化剂进行分析, 以 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 作辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 采用石墨单色器滤光, 测试角度为 5~90°。

利用傅里叶变换红外光谱仪对催化剂进行表征, 首先对 KBr 进行烘干预处理, 所测样品研磨后利用 KBr 稀释法制备成透明的薄片, 插入样品池并盖紧盖子, 在 OMNIC 软件设置好的参数下测定红外光谱并进行数据处理。

利用积分球对催化剂进行紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)测试, 采用背景测试样(BaSO₄ 粉末)测试背景基线(选择 R% 模式), 以其为背景测试基线, 然后将样品放入到样品卡槽中进行测试, 得到紫外-可见漫反射光谱。

利用荧光分光光度计(Shimadzu RF-5301 PC)在 350 nm 的激发波长下获得样品的光致发光光谱。

电化学表征实验在 CHI660E 电化学工作站进行测量。采用标准三电极体系, 氧化铟锡(ITO)玻璃、饱和甘汞电极(SCE)和铂丝电极分别作工作电极、参比电极和对电极。将样品粉末(20.00 mg)分散在 5 mL 的乙醇中, 搅拌过夜, 形成悬浮液; 然后, 取 10.00 μL 上述混悬液滴涂在 1.0×1.0 cm² 的 ITO 电极上, 待电极自然晾干, 在电解液为 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中进行莫特-肖特基曲线的测定。

2.5 标准曲线的建立

分别配制 1.0×10⁻⁵、1.5×10⁻⁵、2.0×10⁻⁵、2.5×10⁻⁵、3.0×10⁻⁵、3.5×10⁻⁵、5.0×10⁻⁵ mol/L 的 PNA 溶液, 用 TU-1901 型分光光度计对所设梯度浓度 PNA 标准溶液的吸收光谱进行扫描, 在 380 nm 处出现最大吸收峰。将 380 nm 设置为检测波长进行吸光度测量, 根据所得结果绘制标准曲线。

2.6 催化反应性能评价

移取 50.00 mL 一定初始浓度的 PNA 溶液于石英烧杯中, 加入一定量光催化剂, 置于暗室搅拌 30 min 达到吸附解吸平衡, 取出 4.00 mL 离心分离, 于 PNA 的最大吸收波长 380 nm 处测定其初始吸光度 A₀。然后再于可见光和紫外光下进行光催化降解, 每隔一段时间(t)取 4.00 mL 溶液, 离心后

得到澄清液体。采用紫外分光光度法在波长 $\lambda = 380 \text{ nm}$ 处测定澄清溶液的吸光度 A_t 。

计算对硝基苯胺的降解率 ($D\%$):

$$D\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为暗吸附平衡时 PNA 的吸光度; A_t 为光照时间 t 时对硝基苯胺的吸光度。

2.7 自由基猝灭实验

为了探究光催化降解 PNA 过程中的主要活性物种,进行了自由基捕获实验,分别采用抗坏血酸(ASC)、甲醇(MeOH)、溴酸钾(KBrO_3)、糠醇(FFA)、叔丁醇(TBA)对超氧自由基、空穴、电子、单线态氧和羟基自由基进行捕获;在相同条件下,通过测量光催化剂对目标污染物的降解效率的大小来衡量对应自由基的生成和作用。

3 实验结果与讨论

3.1 PNA 溶液的标准曲线的绘制

PNA 溶液的标准曲线如图 1 所示。

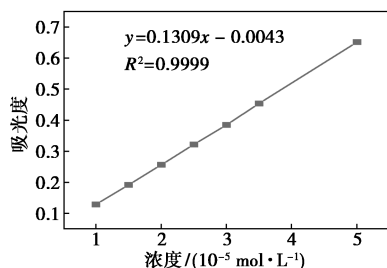


图 1 PNA 溶液的标准曲线

3.2 催化剂表征

3.2.1 TEM 及 SEM 分析

通过高分辨透射电镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)观察所制备的 CeO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CeO_2 纳米中空球/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的形貌,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,采用微乳法制备的纳米 CeO_2 呈现较规整的中空球形貌,颜色较深的部分为 CeO_2 ,由于模板已被煅烧分解,所以空心部分颜色较浅,空心部分直径约为 200 nm ,外层 CeO_2 厚度为 $25 \sim 50 \text{ nm}$ 。从图 2(b)中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 则呈现薄片状。从图 2(c)中可明显看出, CeO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后表现出松散的层状堆积结构,并有许多褶皱,有一些明亮的规则球型固定在表面层和褶皱上。从图 2(d)中可以看出,直径约为 200 nm 的空心球附着在超薄片上,空心部分直径仍约为 200 nm 。因此, CeO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后,并没有改变 CeO_2 的中空球形貌。

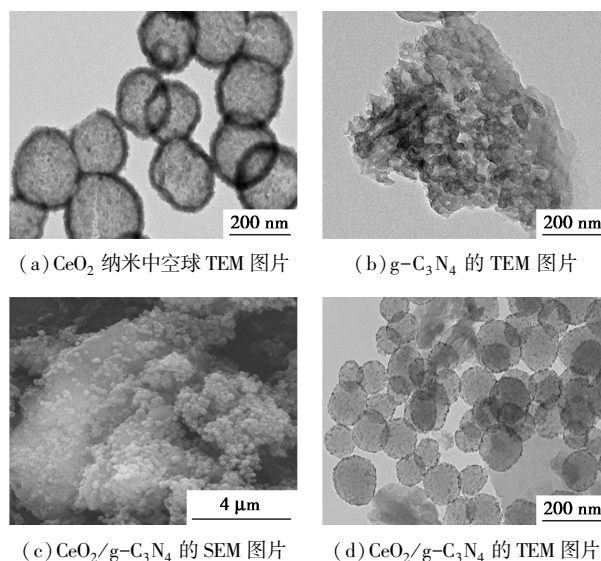
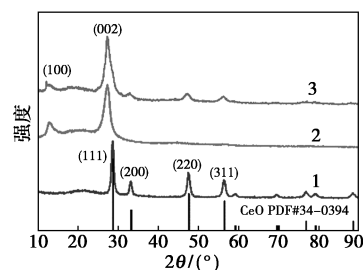


图 2 CeO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 TEM 图和 SEM 图

3.2.2 XRD 分析

CeO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 XRD 谱图如图 3 所示。



1— CeO_2 ; 2— $\text{g-C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 3 CeO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 XRD 谱图

从图 3 中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 2θ 为 13.3° 和 27.6° 位置呈现出 2 个明显的衍射峰,分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)和(002)晶面^[18]。其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)晶面是其面内堆积结构的三-*s*-三嗪重复单元,而(002)晶面是类石墨结构层的周期性堆积,由此可推出该 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 晶型完整的衍射峰均归属于结构(PDF No.34-0394)^[19]。 CeO_2 为立方萤石结构,在 2θ 为 28.7° 、 33.2° 、 48.1° 和 56.3° 衍射特征峰分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)晶面^[20]。衍射峰较为尖锐,表明 CeO_2 纳米中空球具有较高的结晶性。在 $5\% \text{ CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中可以观察到 5 个衍射峰, 2θ 为 13.0° 、 27.4° 、 31.0° 、 47.4° 、 56.2° 分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)和(002)晶面以及 CeO_2 的(200)、(220)和(311)晶面。与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CeO_2 的特征衍

射峰相比,复合后峰位置均没有发生明显偏移,说明 g-C₃N₄ 和 CeO₂ 复合并没有改变其晶体结构。

3.2.3 FT-IR 分析

g-C₃N₄ 和 2.5% CeO₂/g-C₃N₄ 复合材料的 FT-IR 光谱图如图 4 所示。

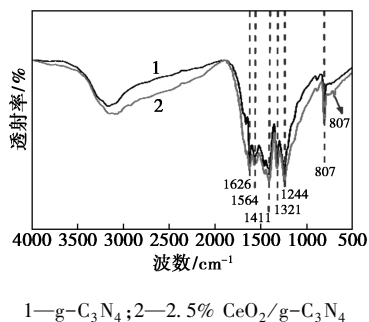


图 4 g-C₃N₄ 和 2.5% CeO₂/g-C₃N₄ 复合材料的 FT-IR 谱图

从图 4 中可以看出,807 cm⁻¹ 出现的特征吸收带归因于三嗪环的弯曲振动^[21-22]。位于 1 626、1 564、1 411、1 321 cm⁻¹ 和 1 244 cm⁻¹ 处的峰对应 g-C₃N₄ 典型的 C=N 和 C-N 杂环骨架的典型拉伸振动^[23]。位于 3 000~3 500 cm⁻¹ 范围内的宽吸收峰是物理吸收的 O-H 和 g-C₃N₄ 表面游离氨基的 N-H 拉伸振动引起的^[24,25]。2.5% CeO₂/g-C₃N₄ 在 698 cm⁻¹ 呈现出 1 个强度较弱的特征峰,归因于原始的 CeO₂ 中 Ce-O 的拉伸振动^[26]。2.5% CeO₂/g-C₃N₄ 复合物的红外吸收光谱曲线与 g-C₃N₄ 相比没有发生明显变化,说明催化剂制备过程中 CeO₂ 与 g-C₃N₄ 复合后并没有改变 g-C₃N₄ 的成键结构。

3.2.4 UV-Vis DRS 分析

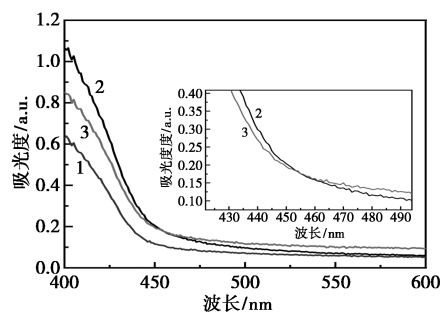
所制备 g-C₃N₄、CeO₂ 和 CeO₂/g-C₃N₄ 的紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱如图 5 所示,CeO₂ 与 g-C₃N₄ 复合后,其光吸收边缘发生红移,提高了对可见光的吸收能力。根据 Tauc-plot 方程:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

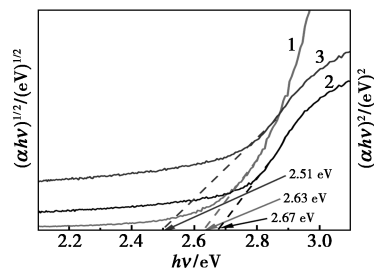
$$E_g = 1240/\lambda \quad (3)$$

其中:α、A、ν、E_g 和 h 分别是吸收系数、计算常数 (1 240/λ)、光子频率、半导体的禁带宽度和普朗克常数。n 值与半导体类型相关联,n=1/2 或 2 表示直接半导体或间接半导体。对于 CeO₂ 和 g-C₃N₄,n 值分别是 1/2 和 2。以 hν 为横坐标,(αhν)^{1/2} 或 (αhν)² 为纵坐标作图,并在图中做切线,即可得到半导体的禁带宽度^[27]。从图 5 (b) 中可以看出,g-C₃N₄、CeO₂ 和 CeO₂/g-C₃N₄ 的禁带宽度 (E_g) 约

为 2.70、2.64 eV 和 2.51 eV。传统的 CeO₂ 的带隙一般为 3.12 eV,只能吸收紫外光^[28],可控合成得到的 CeO₂ 纳米中空球带隙明显降低,显示出形貌控制的优越性。g-C₃N₄ 与 CeO₂ 之间存在界面耦合的光学跃迁,光谱响应范围被拓宽,说明 CeO₂/g-C₃N₄ 复合材料表现出更好的光催化性能。



(a) 固体紫外-可见漫反射光谱图

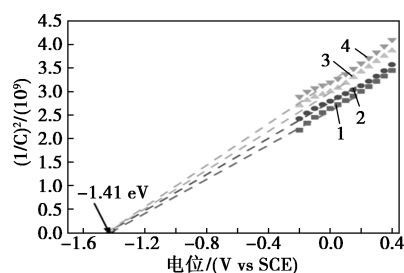


(b) 带隙图

1—CeO₂;2—g-C₃N₄;3—CeO₂/g-C₃N₄

图 5 CeO₂、g-C₃N₄ 以及 2.5% CeO₂/g-C₃N₄ 的固体紫外-可见漫反射光谱图和带隙图

不同频率下的莫特-肖特基曲线及能带结构示意图如图 6 所示。从图 6(a)、图 6(b) 中可以看出,g-C₃N₄ 和 CeO₂ 的斜率都为正值,说明二者均为 n 型半导体。对于 n 型半导体,导带的最小值近似等于样品的平带电位^[29]。Mott-Schottky 曲线外推至 1/C²=0 处,得到了 g-C₃N₄ 和 CeO₂ 相对于饱和甘汞电极的平带电位分别为 -1.41 eV 和 -0.77 eV,将其换算成标准氢电极的电极电势分别为 -1.17 eV 和 -0.53 eV。



1—1 500 Hz;2—2 000 Hz;3—2 500 Hz;4—3 000 Hz

(a) g-C₃N₄

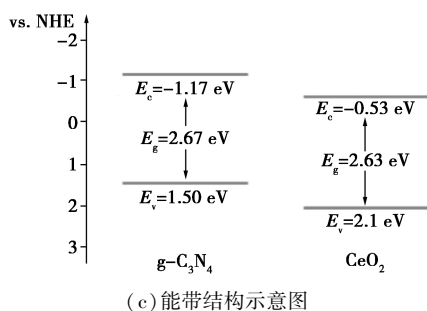
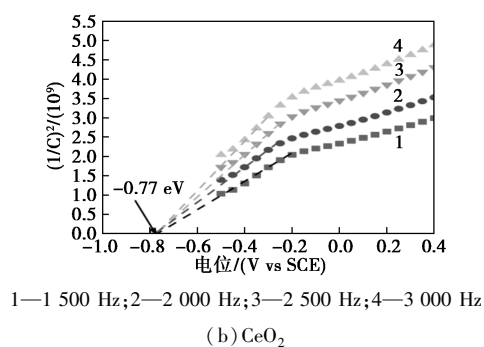


图 6 不同频率下样品的莫特-肖特基曲线及其能带结构示意图

3.2.5 光致发光光谱(PL)分析

所制备材料在 345 nm 的激发波长下的荧光光谱图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 显示出较强的荧光, CeO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后荧光强度明显减弱。PL 结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CeO_2 复合有利于增强电子-空穴的分离效率^[20]。

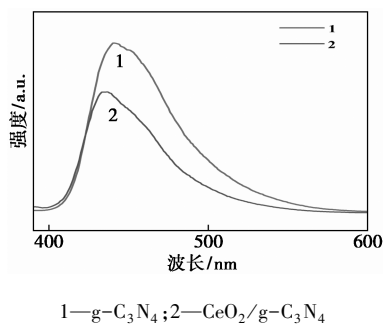


图 7 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和不同掺杂比例 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的光致发光光谱

3.3 光催化性能测试

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 CeO_2 和 2.5% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物可见光催化降解 PNA 的结果如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出,3 种催化剂在可见光下对 PNA 的降解几乎可以忽略。这与 PNA 含吸电子基团硝基导致其攻击受阻有关。因此,PNA 通常需要在紫外光照射下才能发生光解^[5,30]。为此,进一步考察了所制备的催化剂在紫外光照射下催化降解 PNA 的性能,

结果如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出,105 min 时, CeO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂上 PNA 的降解效率分别为 22% 和 51.7%,2.5% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物上 PNA 的降解效率则上升到 90%。然而,继续增加 CeO_2 的复合比例,PNA 的降解效率持续下降。当 CeO_2 复合比例上升至 10%,PNA 光照 105 min 时,降解效率下降至 14.1%,甚至低于纯 CeO_2 。由此可见, CeO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合比例对催化性能的影响非常关键。结合荧光光谱表征结果,合适比例的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CeO_2 复合后,电子-空穴分离效率显著提高,从而有效提升了光催化性能。

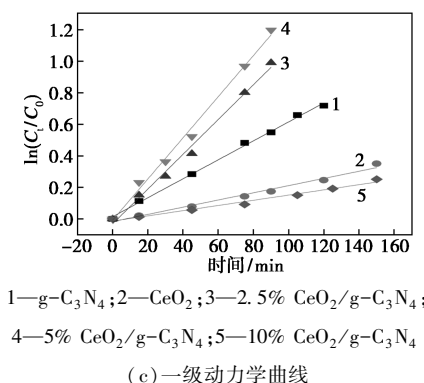
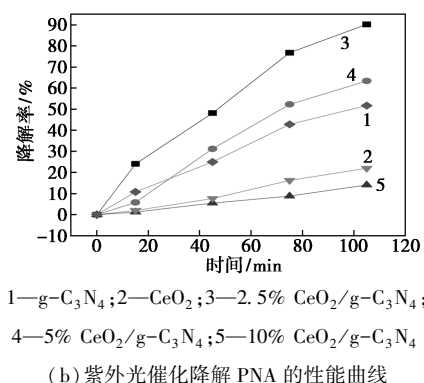
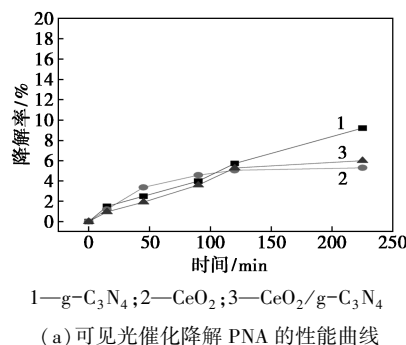


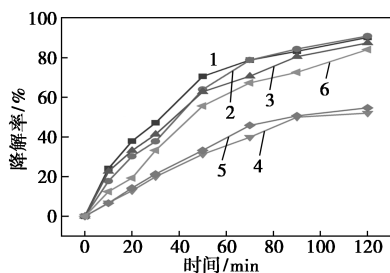
图 8 CeO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以及不同掺杂比例 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的降解性能图和一级动力学曲线

从图 8(c) 中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 CeO_2 和 2.5% $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对 PNA 紫外光催化降解均符合拟一级反应动力学特征,与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($k =$

0.006 0 min⁻¹) 和 CeO₂ (k = 0.002 3 min⁻¹) 相比, CeO₂ 纳米中空球/g-C₃N₄ 复合材料的 PNA 降解速率常数 (k = 0.011 0 min⁻¹) 分别提高了 1.8 倍和 4.8 倍。

3.4 自由基猝灭实验

为了探究光催化降解 PNA 过程中的主要活性物种,进行了自由基捕获实验,分别采用抗坏血酸(ASC)、甲醇(MeOH)、溴酸钾(KBrO₃)、糠醇(FFA)、叔丁醇(TBA)对超氧自由基、空穴、电子、单线态氧和羟基自由基进行捕获,PNA 的光催化降解实验结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,加入抗坏血酸和糠醇后,PNA 的降解效率受到了明显抑制,而叔丁醇和溴酸钾对 PNA 降解的抑制效果较小,甲醇几乎没有抑制效果;说明在光催化降解 PNA 的过程中,超氧自由基和单线态氧是主要的活性物种。



1—NO;2—MeOH;3—TBA;4—FFA;5—ASC;6—KBrO₃

图 9 不同捕获剂对 PNA 降解的影响

3.5 光催化机理

基于上述自由基捕获实验结果和对催化剂能带结构的认识,提出了一种在 II 型 CeO₂/g-C₃N₄ 异质结上降解 PNA 的机制,结果如图 10 所示。在紫外光照射下,g-C₃N₄ 和 CeO₂ VB 上的电子被激发到 CB 上,产生对应的 e⁻ 和 h⁺ [见方程(1)、方程(2)]。由于 g-C₃N₄ 的 CB 电位高于 CeO₂ 的 CB 电位,光生电子会自发地转移到 CeO₂ 的 CB 中,由于 CeO₂ 的 CB 边缘比超氧自由基的生成电势更负,CeO₂ 的 CB 中的光生电子将与氧气反应产生 ·O₂⁻ [见方程(3)]。随后,·O₂⁻ 可以通过质子促进的歧化作用转化为 ¹O₂ [见方程(4)、方程(5)]。在整个系统中,这些生成的活性物种 ·O₂⁻、¹O₂ 将一起工作,并有效地与有机污染物反应生成无污染的小分子物质,即 CO₂ 和 H₂O。具体的反应过程如下:

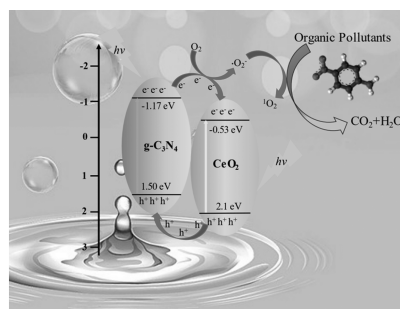
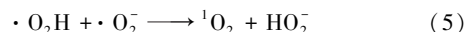
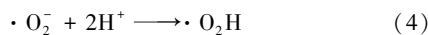
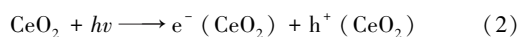
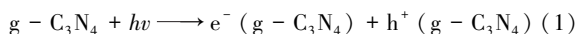


图 10 CeO₂/g-C₃N₄ II 型异质结可能的
光催化机理

4 结论

通过一种简易、环保的原位模板法可控制备得到 CeO₂ 纳米中空球/g-C₃N₄ 复合光催化剂,并将其用于光催化降解 PNA。结果表明,使用此合成方法所制备的催化剂呈现了规整的中空球形貌,其空心部分直径约为 200 nm,这些 CeO₂ 中空球牢固地铆钉在 g-C₃N₄ 表面层和褶皱上。将其用于紫外光催化降解对硝基苯胺(PNA),结果表明适量的 CeO₂ 和 g-C₃N₄ 复合后,有利于提高紫外光催化降解 PNA 的性能。当 CeO₂ 的质量分数为 2.5% 时,PNA 降解效率达到 90%。其降解效率的提高是由于适量的 CeO₂ 和 g-C₃N₄ 复合,延长了光生载流子的寿命,由此提高了光生载流子在复合前参与光催化反应的几率。进一步的动力学研究表明,g-C₃N₄、CeO₂ 和 CeO₂/g-C₃N₄ 复合材料紫外光催化降解 PNA 符合拟一级反应动力学特征,与 g-C₃N₄ 和 CeO₂ 相比,CeO₂ 纳米中空球/g-C₃N₄ 复合材料的 PNA 降解速率常数分别提高了 1.8 倍和 4.8 倍。所制备的 II 型 CeO₂/g-C₃N₄ 异质结在光照下与溶解氧反应产生的 ·O₂⁻、¹O₂ 是主要的活性物种。

参考文献

- [1] Vidal-Iglesias F J, Juan-Juan J, Such-Basañez I, et al. Plasmon-driven catalysis of adsorbed *p*-nitroaniline (PNA) by surface-enhanced Raman scattering (SERS): Platinum versus silver [J]. Surface Science, 2019, 687: 17-24.
- [2] Subbulekshmi N L, Subramanian E. Nano CuO immobilized fly ash zeolite Fenton-like catalyst for oxidative degradation of *p*-nitrophenol and *p*-nitroaniline [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 1360-1371.
- [3] Malakootian M, Shahamat Y D, Kannan K, et al. Degradation of *p*-nitroaniline from aqueous solutions using ozonation/Mg-Al layered

- double hydroxides integrated with the sequencing batch moving bed biofilm reactor[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 113:241–252.
- [4] Mei X, Ding Y, Wang Y, *et al.* A novel membrane-aerated biofilter for the enhanced treatment of nitroaniline wastewater: Nitroaniline biodegradation performance and its influencing factors [J]. *Bioresour Technology*, 2020, 307:123241.
- [5] Sun J H, Sun S P, Fan M H, *et al.* A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2):172–177.
- [6] Jayachandrabal B, Tikker P, Preis S. Oxidation of aqueous *p*-Nitroaniline by pulsed corona discharge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297:121473.
- [7] Yang C, Yang J, Liu S, *et al.* Constructing C—O bridged CeO₂/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction for methyl orange photodegradation: Experimental and theoretical calculation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 335:117608.
- [8] Qi H, Shi C, Jiang X, *et al.* Constructing CeO₂/nitrogen-doped carbon quantum dot/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for highly efficient visible light photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(37):19112–19120.
- [9] Fu J, Yu J, Jiang C, *et al.* g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3):1701503.
- [10] Moreira N F F, Sampaio M J, Ribeiro A R, *et al.* Metal-free g-C₃N₄ photocatalysis of organic micropollutants in urban wastewater under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248:184–192.
- [11] Li J, Wang Y, Wang Y, *et al.* MXene Ti₃C₂ decorated g-C₃N₄/ZnO photocatalysts with improved photocatalytic performance for CO₂ reduction[J]. *Nano Materials Science*, 2023, 5(2):237–245.
- [12] Zuo M, Li X, Liang Y, *et al.* Modification of sulfur doped carbon nitride and its application in photocatalysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308:122875.
- [13] Zou W, Deng B, Hu X, *et al.* Crystal-plane-dependent metal oxide-support interaction in CeO₂/g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238:111–118.
- [14] Zhao W, She T, Zhang J, *et al.* A novel Z-scheme CeO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst for degradation of Bisphenol A and hydrogen evolution and insight of the photocatalysis mechanism[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 85:18–29.
- [15] Saravanan V, Lakshmanan P, Palanisami N, *et al.* 2D/3D-C₃N₄/CeO₂ S-scheme heterojunctions with enhanced photocatalytic performance [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 146:110189.
- [16] Wu Y, Zeng B, Guan M, *et al.* Enhancement of double heterojunction Bi₁₂SiO₂₀-Bi₂O₃-SiO₃-BiOX_mY_n with high Adsorption-Visible catalytic Performance: Synergistic effect of morphology regulation and controllable energy band[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 348:118065.
- [17] Wang Y, Zhao Y, Zhu S, *et al.* Insight into the effect of CeO₂ morphology on catalytic performance for steam reforming of glycerol [J]. *Fuel*, 2023, 334:126587.
- [18] Vijayakumar T P, Benoy M D, Duraimurugan J, *et al.* Hydrothermal synthesis of CuO/g-C₃N₄ nanosheets for visible-light driven photodegradation of methylene blue[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 121:108735.
- [19] Jiang S, Zhang R, Liu H, *et al.* Promoting formation of oxygen vacancies in two-dimensional cobalt-doped ceria nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(14):6461–6466.
- [20] Xu X, Wang J, Shen Y. An interface optimization strategy for g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Langmuir*, 2021, 37(23):7254–7263.
- [21] Lin H, Tang X, Wang J, *et al.* Enhanced visible-light photocatalysis of clofibric acid using graphitic carbon nitride modified by cerium oxide nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405:124204.
- [22] Jiang Y, Sun Z, Tang C, *et al.* Enhancement of photocatalytic hydrogen evolution activity of porous oxygen doped g-C₃N₄ with nitrogen defects induced by changing electron transition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240:30–38.
- [23] Liang X, Wang G, Dong X, *et al.* Graphitic carbon nitride with carbon vacancies for photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 2(1):517–524.
- [24] Jourshabani M, Shariatinia Z, Badii A. Facile one-pot synthesis of cerium oxide/sulfur-doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as efficient nanophotocatalysts under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 507:59–73.
- [25] Han H, Wang X, Qiao Y, *et al.* Construction of S-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic conversion of NO over dual-defect CeO_{2-x}/g-C₃N_{4-x} [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 933:167819.
- [26] Ma R, Zhang S, Li L, *et al.* Enhanced visible-light-induced photoactivity of type-II CeO₂/g-C₃N₄ nanosheet toward organic pollutants degradation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10):9699–9708.
- [27] Bai S, Li Q, Han N, *et al.* Synthesis of novel BiVO₄/Cu₂O heterojunctions for improving BiVO₄ towards NO₂ sensing properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 567:37–44.
- [28] Subashini A, Varun Prasath P, Suresh Sagadevan, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation efficiency of graphitic carbon nitride-loaded CeO₂ nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 769:138441.
- [29] Xiao Y T, Tian G H, Li W, *et al.* Molecule self-assembly synthesis of porous few-layer carbon nitride for highly efficient photoredox catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6):2508–2515.
- [30] Malakootian M, Khatami M, Mahdizadeh H, *et al.* A study on the photocatalytic degradation of *p*-Nitroaniline on glass plates by Thermo-Immobilized ZnO nanoparticle [J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2019, 50(3):124–135. ■