

氮空位 $g-C_3N_4$ 的合成及其光催化性能研究

王丽敏^{1*}, 胡海娜¹, 邹丽飞¹, 王聪莹²

(1. 赤峰学院化学与生命科学学院, 内蒙古 赤峰 024000;

2. 赤峰学院资源环境与建筑工程学院, 内蒙古 赤峰 024000)

摘要:为改善石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)光响应范围窄、光生电子-空穴复合率高等缺点,增强其光催化性能,以三聚氰胺为前驱体制备了 $g-C_3N_4$,并将其与不同质量分数的氯化铵混合,在空气气氛中热处理制备缺陷态 $g-C_3N_4$ 。结合XRD、IR、EPR、UV-Vis DRS、EIS和光电流等多种表征手段分析催化剂的结构和性质。结果表明,在氯化铵与三聚氰胺质量比为12.5的条件下得到的催化剂具有最佳的光催化活性,在75 min内去除了100%的盐酸四环素(20.0 mg/L),而且经过5次降解循环后效率没有明显变化。活性物种捕获实验表明,降解过程中 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 是活性物种。

关键词:氯化铵;石墨相氮化碳;氮空位;光催化;盐酸四环素

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)04-0136-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.024

Preparation of $g-C_3N_4$ with nitrogen vacancy and study on its photocatalytic performance

WANG Li-min^{1*}, HU Hai-na¹, ZOU Li-fei¹, WANG Cong-ying²

(1. College of Chemistry and Life Sciences, Chifeng University, Chifeng 024000, China;

2. College of Resources, Environment and Architecture Engineering, Chifeng University, Chifeng 024000, China)

Abstract: To address the narrow light response range and high photocarrier recombination rate of graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$), and enhance its photocatalytic performance, $g-C_3N_4$ is prepared by using melamine as a precursor, and mixed with ammonium chloride with varying mass fractions, subsequently heat-treated in an air atmosphere to prepare defective $g-C_3N_4$. The structure and properties of the defective $g-C_3N_4$ catalyst are thoroughly analyzed by means of a variety of characterization techniques, including XRD, IR, EPR, UV-Vis DRS, EIS and photocurrent test. It is found that the catalyst obtained at an ammonium chloride to melamine mass ratio of 12.5 exhibits the highest photocatalytic activity, which can remove 100% of tetracycline hydrochloride ($20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) within 75 minutes, while maintaining consistent efficiency after 5 degradation cycles. Results from active species capture experiments indicates that the active species involved in the degradation process are $\cdot O_2^-$ and h^+ .

Key words: ammonium chloride; graphite phase carbon nitride; nitrogen vacancy; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

抗生素在治疗人体疾病及畜禽、水产养殖等方面的滥用导致水污染日益严重^[1-2]。盐酸四环素作为治疗人类和动物疾病的典型抗生素之一,在范围内广泛使用。通常,盐酸四环素经生物体代谢后会以代谢活性产物甚至原结构形式排出体外而释放到环境中,进入污水处理系统^[3]。研究表明,尽管传统的处理方法在某种程度上有效,但其仍存在显著的局限性,主要体现在其去除有机污染物的效率偏低,且整个处理流程耗时较长^[4]。因此,开展高效、经济、环保、可持续的污水处理技术迫在眉睫。自20世纪70年代发现氧化钛单晶材料可在紫外光下光催化水解制氢气和氧气以来^[5],光催化技术逐渐成为治理各种污染物的重要手段^[6]。然而,光催化技术还存在着一些严重的问题需要解决,如使用

的金属基光催化剂氧化锌、二氧化钛、硫化镉等,具有带隙宽、稳定性差、可见光响应较弱和电子-空穴复合速率高等缺点^[7]。因此,寻找和开发一种稳定性强、无毒无害、光吸收性能强的高效催化剂对于保护生态环境有很大的实际意义。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)因具有适宜的带隙、可调控的电子结构、优异的稳定性、原料来源广泛、成本低、绿色环保等特点而备受关注,这些特性使其在光催化方面具有巨大的潜力^[8-9]。然而,比表面积小、电子-空穴复合速率高、表面反应动力学缓慢等问题抑制了其光催化活性,因此,对 $g-C_3N_4$ 进行改性使其具备高效的光催化性能成为研究热点^[10-11]。目前, $g-C_3N_4$ 的常见的改性手段有杂原子掺杂、异质结构建和形貌调控等^[12]。此外,含空位结构的缺

收稿日期:2024-06-19;修回日期:2025-02-07

基金项目:国家自然科学基金(22361001);内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目(NJZY23039);自治区级大学生创新创业训练计划项目(S202310138022)

作者简介:王丽敏(1991-),女,博士,副教授,研究方向为光催化材料的制备及性质,通讯联系人,Wanglimin19910112@163.com。

陷态氮化碳展现出更优异的性能,具有较大的研究价值^[13]。Liu 等^[14]在氢气气氛下煅烧氮化碳制备了含有氮空位的 $g-C_3N_4$,并证实氮空位的存在极大地缩小了带隙,在罗丹明 B 的光催化降解中起到了主导作用。Dong 等^[15]发现,氮空位修饰的 $g-C_3N_4$ 光催化剂在光催化固氮方面具有优异的性能,主要是因为氮空位可以增强吸附和活化 N_2 分子,另外氮空位能够有效捕获光生电子,从而改善电子空穴分离效率。

笔者以三聚氰胺为前驱体、氯化铵为气体模板,在 $g-C_3N_4$ 聚合物框架中构建氮空位位点,以提高光催化氧化还原能力,优化光催化降解有机污染物性能。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

三聚氰胺、氯化铵、盐酸四环素(TC-HCl)、对苯醌、叔丁醇、乙二胺四乙酸二钠、无水乙醇、丙酮、溴化钾、氯化钠。

1.2 仪器

箱式电阻炉,上海一恒科技有限公司生产;氙灯,上海比朗仪器制造有限公司生产;离心机,湖南赫西仪器装备有限公司生产;电热鼓风干燥箱,上海树立仪器仪表有限公司生产;紫外-可见分光光度计,上海仪电分析仪器股份有限公司生产;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;红外光谱仪,上海莱睿科学仪器有限公司生产;荧光分光光度计,上海棱光技术有限公司生产;电子顺磁共振波谱仪,德国布鲁克公司生产;紫外-可见漫反射谱仪,日本岛津公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

2.1.1 $g-C_3N_4$ 的制备

将一定质量的三聚氰胺放入带盖的陶瓷坩埚中,将坩埚置于马弗炉中煅烧,温度为 550°C 保温 4 h。所得黄色固体研磨成粉末,即得 $g-C_3N_4$,命名为 CN。

2.1.2 NH_4Cl 调控缺陷态 $g-C_3N_4$ 的制备

将一定质量的 NH_4Cl 和 0.4 g CN 样品充分研磨,使其混合均匀,放入带盖陶瓷坩埚中并置于马弗炉 500°C 下热处理 2 h,冷却后将所得固体离心洗涤 3 次后,置于烘箱中干燥,研磨成粉末后即得氮缺陷 $g-C_3N_4$,样品标记为 CN-xN,其中 x 表示加入

NH_4Cl 的质量,分别为 2.5、5、7.5、12.5 g。

2.2 光催化剂的结构表征

利用荧光分光光度计(F98型)在 372 nm 的激发波长下表征样品电子-空穴复合效率;利用红外光谱仪(Nicolet iS5型)表征样品的基团结构;利用 X 射线粉末衍射仪(Bruker D8型)表征样品的物相结构和结晶度;利用电子顺磁共振谱仪(Bruker EMXplus型)探索样品中的未成对电子信息;利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-3600型)测试样品的光响应性能;利用电化学工作站(CHI660E型)测试催化剂电化学阻抗谱(EIS)和光电流,电解液为 1 mol/L 的 NaCl 溶液。

2.3 光催化降解 TC-HCl 性能测试

选用 300 W 氙灯作为光源,TC-HCl 作为底物。石英反应器的体积为 250 mL,反应器与光源之间的距离为 14.5 cm,降解过程中间隔一定时间取样,利用紫外-可见分光光度计测试 TC-HCl 的浓度。

将 0.2 g 样品分散在 100 mL 20 mg/L TC-HCl 的溶液中,首先暗反应 1 h 建立吸附-脱附平衡,然后打开氙灯,间隔固定时间取样,用 0.22 μm 孔径的滤膜对溶液进行过滤,利用紫外-可见分光光度计在 $\lambda = 356 \text{ nm}$ 处测试吸光度,记为 A_t ,20 mg/L TC-HCl 的初始吸光度记为 A_0 。计算降解率 D:

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

2.4 催化剂重复利用情况测试

将 0.2 g CN-5.0N 样品加入到 100 mL 20 mg/L TC-HCl 溶液中,实验流程参见 2.3。每进行一轮降解实验结束后,通过离心分离的方法将催化剂回收,洗涤烘干后继续进行新一轮的光催化降解实验,重复操作,测试催化剂的稳定性。

2.5 活性物种淬灭实验

为探究光催化降解 TC-HCl 过程中的主要活性基团,反应溶液中分别加入相应捕获剂对自由基进行淬灭,在相同的反应条件下进行光催化降解实验,根据光催化降解效率的变化推测参与反应的主要活性物种。分别选择叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)的特异性捕获剂。

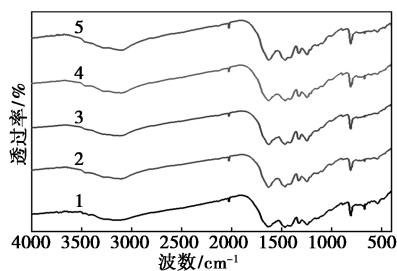
3 结果与讨论

3.1 催化剂表征

3.1.1 FT-IR 分析

CN-xN 系列样品的 FT-IR 谱图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,807 cm^{-1} 处为三嗪环的伸缩振动峰,1 200~1 650 cm^{-1} 处为三嗪/七嗪环的 C—N 和 C—C 键的伸缩振动峰,3 000~3 600 cm^{-1} 处为 O—H 或 N—H 的伸缩振动峰^[16-17]。NH₄Cl 活化热处理的系列样品出峰的位置与 CN 相似,说明 NH₄Cl 活化热处理后氮化碳的基本骨架结构没有发生改变。

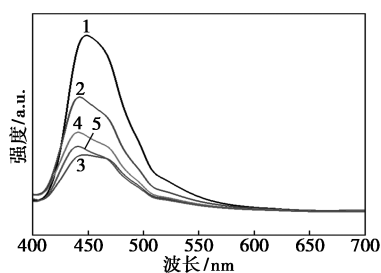


1—CN;2—CN-2.5N;3—CN-5.0N;4—CN-7.5N;5—CN-12.5N

图 1 CN-xN 系列样品的 FT-IR 谱图

3.1.2 PL 分析

CN-xN 系列样品的 PL 谱图如图 2 所示。通常,荧光强度越强意味着催化剂产生的光生电子-空穴对的复合几率越大^[18]。从图 2 中可以看出,CN-xN 系列样品的发射峰的强度明显低于 CN,说明 g-C₃N₄ 经过 NH₄Cl 热处理后,在受到光照激发后可以降低光生电子-空穴对的复合率,载流子能够高效分离,其中 CN-5.0N 最为明显。



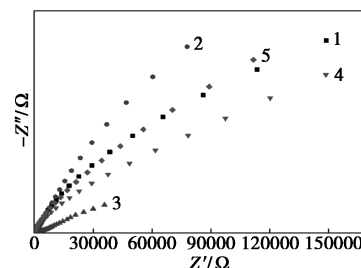
1—CN;2—CN-2.5N;3—CN-5.0N;4—CN-7.5N;5—CN-12.5N

图 2 CN-xN 系列样品的 PL 谱图

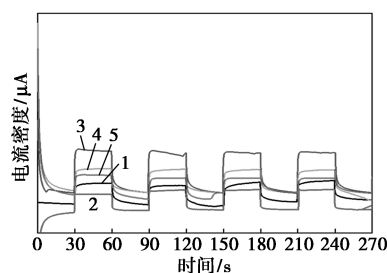
3.1.3 EIS 及光电流分析

EIS Nyquist 谱图和光电流响应图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,相同测试条件下,经 NH₄Cl 活化热处理的 CN-xN 样品展现出较小的圆弧半径和较高的光电流,表明光诱导电荷载流子的分离能力和传输能力更强^[19]。除此之外,样品的光电流在循环下没有明显衰减,具有良好的重复性。与 PL 结果一致,系列样品中,CN-5.0N 具有最高的光电流响应值和最小的圆弧半径,说明当 $m(\text{氯化铵}) : m(\text{三聚氰胺}) = 12.5$ 时,得到的催化剂具有最佳的

光生电荷迁移效率,对污染物的矿化能力增强。



(a) 能奎斯特阻抗谱图



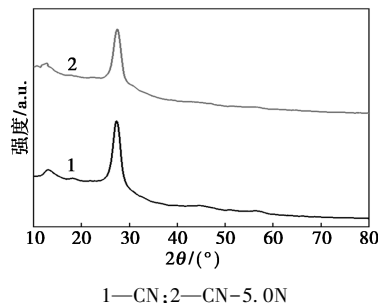
(b) 光电流响应图谱

1—CN;2—CN-2.5N;3—CN-5.0N;4—CN-7.5N;5—CN-12.5N

图 3 CN-xN 系列催化剂的能奎斯特阻抗谱图和光电流响应图谱

3.1.4 XRD 分析

CN 和 CN-5.0N 的 XRD 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,样品均有 2 个明显的衍射峰,2θ = 13.1° 处的衍射峰归属于 (100) 晶面,对应平面内七嗪环结构的重复排列。2θ = 27.3° 处的衍射峰归属于 (002) 晶面,代表共轭芳香结构的层间堆叠^[20-21],表明得到的 2 个样品皆为 g-C₃N₄ 结构,经过 NH₄Cl 热处理后,没有破坏 g-C₃N₄ 的基本骨架。然而,CN-5.0N 样品的 (100) 和 (002) 晶面衍射峰强度有所减弱,说明其有序度降低,推测是制备过程中氯化铵分解产生的氨气还原气氛轻微破坏了 g-C₃N₄ 结构。



1—CN;2—CN-5.0N

图 4 样品 CN 和 CN-5.0N 的 XRD 谱图

3.1.5 EPR 分析

电子顺磁共振 (EPR) 用来表征空位缺陷,CN 和 CN-5.0N 的 EPR 谱图如图 5 所示。当无量纲因子 g 为 2.003 时 EPR 信号增强,是由芳环上碳原子的未成对电子所引起的^[22-23]。相较于 CN,CN-

5.0N 的洛伦兹曲线的峰值强度更大,表明未成对电子的浓度相对增高,证实了 CN-5.0N 中含有更多的氮空位。

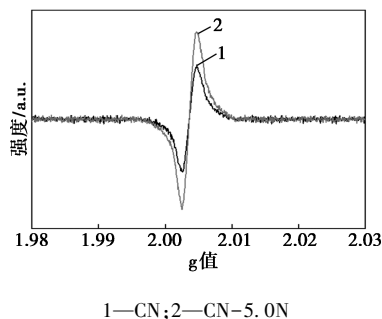


图5 样品 CN 和 CN-5.0N EPR 谱图

3.1.6 UV-Vis 分析

CN 和 CN-5.0N 紫外-可见漫反射光谱和带隙能量图如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, CN 经 NH_4Cl 活化热处理后,光吸收边缘由 461 nm 红移至 480 nm,光谱响应范围被拓宽,提高了材料对可见光的吸收能力。利用 Kubelka-Munk 法测算的带隙宽度如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看出, CN 和 CN-5.0N 的禁带宽度分别为 2.77 eV 和 2.68 eV,说明 NH_4Cl 活化热处理缩短了材料的光学带隙宽度,更加有利于在可见光下激发电子跃迁发生光催化反应,预示其具有良好的光催化活性。

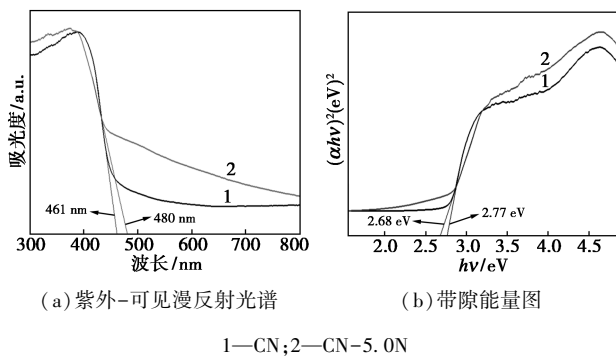


图6 CN 和 CN-5.0N 的紫外-可见漫反射光谱和带隙能量图

3.2 光催化性能测试

CN 和 CN- x N 系列样品光催化降解 TC-HCl 的性能曲线如图 7 所示。由图 7 可知,暗反应条件下, TC-HCl 浓度不改变。体系中不添加催化剂的对照实验表明, TC-HCl 在光照条件下自身不会降解。当加入催化剂后,可见光照条件下 TC-HCl 浓度逐渐下降,经 NH_4Cl 热处理的 CN- x N 样品展现出比 CN 更优异的光催化性能。光催化反应 75 min, CN 对 TC-HCl 的降解率为 85.0%。而 CN- x N 样品对

TC-HCl 降解效果均有提高,其中 CN-5.0N 性能最佳,TC-HCl 降解效率达到 85.0% 时仅需 45 min,光照 75 min 降解率可达 100%。光催化活性的提升是由于 N 空位的引入赋予材料较强的光吸收能力以及较快的电荷传输速度所造成的。

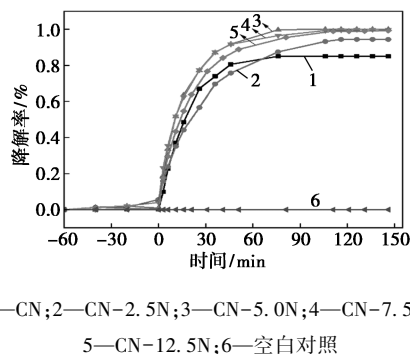


图7 CN 和 CN- x N 系列样品光催化降解 TC-HCl 的性能曲线

3.3 光催化循环测试

CN-5.0N 样品光催化降解 TC-HCl 的循环测试性能图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,连续 5 次循环后 TC-HCl 的降解率没有明显下降,样品展现出较高的稳定性和重复使用性能。在连续 2 次实验间,其降解率出现了轻微的下落 (<5%),这是由于催化剂在离心回收步骤中质量损失造成的。

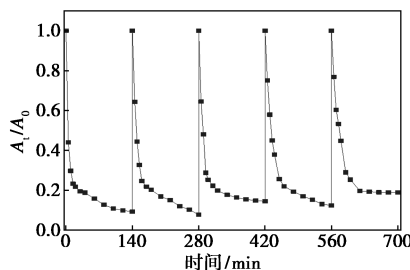
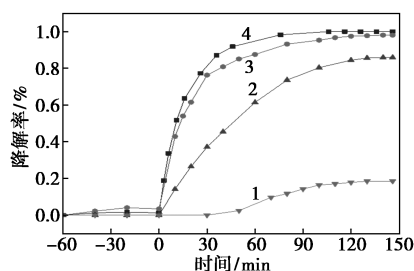


图8 CN-5.0N 光催化降解 TC-HCl 的循环曲线

3.4 光催化活性物种分析

以 CN-5.0N 作为催化剂,探索光催化处理 TC-HCl 反应过程中的活性物种。捕获剂对 CN-5.0N 光催化降解 TC-HCl 的性能影响如图 9 所示。从图 9 中可以看出,加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂 BQ 后,光照 30 min TC-HCl 的浓度几乎不变,随着光照时间的延长,最终降解率仅达到 16%。加入 h^+ 抑制剂 EDTA-2Na 后,反应达到平衡时,TC-HCl 的降解率为 83%。然而加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂 TBA 后,在同样时间的条件下,TC-HCl 的降解率与未添加抑制剂时的降解率基本相同。结果说明了 $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 TC-HCl 的主要反应活性物种, h^+ 是降解 TC-HCl 的次要活性物种,共

同推动反应顺利进行, $\cdot\text{OH}$ 不是降解 TC-HCl 的活性物种。



1—BQ; 2—EDTA-2Na; 3—TBA; 4—无淬灭剂

图 9 捕获剂对 CN-5.0N 光催化降解 TC-HCl 的性能影响

4 结论

利用 NH_4Cl 热分解产生的腐蚀性气体形成冲击波影响氮化碳的聚合, 进而改变结构的特点, 以 NH_4Cl 作为气体模板, 通过高温煅烧法合成了一系列缺陷态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料, 考察了材料光催化降解 TC-HCl 的性能。结果表明, NH_4Cl 活化热处理的氮化碳结构中出现 N 空位, 展示出优异的光吸收能力和高效的载流子分离效率, 进而提高了其光催化降解 TC-HCl 的性能, 且具备良好的循环使用能力。在光催化降解 TC-HCl 过程中 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性物种, h^+ 是次要活性物种。说明在气体模板中加热氮化碳对于提升光催化性能具有积极作用, 后期可尝试通过这种方式设计其他高效的光催化材料。

参考文献

- [1] Peghin M, Vena A, Graziano E, *et al.* Improving management and antimicrobial stewardship for bacterial and fungal infections in hospitalized patients with COVID-19[J]. *Therapeutic Advances in Infectious Disease*, 2022, 9: 1-16.
- [2] Wang Y, Qiang Z, Zhu W, *et al.* BiPO_4 Nanorod/graphene composite heterojunctions for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 8680-8689.
- [3] Krzemińska A, Zaręba A, Adynkiewicz-piragas M, *et al.* Sewage irrigation fields—from relict landscape to blue-green urban infrastructure[J]. *Water*, 2022, 14(16): 2505.
- [4] Ahmadian M, Derakshankhah H, Jaymand M. Recent advances in adsorption of environmental pollutants using metal-organic frameworks-based hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 231: 123333.
- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [6] Zahra M, Zahra S, Milad J, *et al.* ZnO photocatalyst revisited: Effective photocatalytic degradation of emerging contaminants using S-doped ZnO nanoparticles under visible light radiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 15894-15911.
- [7] Khulbe K, Karmakar K, Ghosh S, *et al.* Nanoceria-based phospholipase-mimetic cell membrane disruptive antibiofilm agents[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(7): 4316-4328.
- [8] Xie Z, Feng Y, Wang F, *et al.* Construction of carbon dots modified $\text{MoO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 96-104.
- [9] Sudhaik A, Raizada P, Shandilya P, *et al.* Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photo-degradation of aqueous phase organic pollutants[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 67: 28-51.
- [10] 杨玥, 赵斌, 张友魁, 等. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原净化重金属离子的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34: 17132-17138.
- [11] Wang Y, Wang L, Tong M, *et al.* Co-VN encapsulated in bamboo-like N-doped carbon nanotubes for ultrahigh-stability of oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4311-4319.
- [12] 殷文慧, 张昱岫, 郭英洁, 等. 缺陷调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 降解有机染料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(8): 1-9.
- [13] Li F, Yue X, Zhang D, *et al.* Targeted regulation of exciton dissociation in graphitic carbon nitride by vacancy modification for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120179.
- [14] Liu P, Yin L C, Yang Y Q, *et al.* Increasing the visible light absorption of graphitic carbon nitride (melon) photocatalysts by homogeneous self-modification with nitrogen vacancies[J]. *Advanced Materials*, 2015, 26(47): 8046-8052.
- [15] Dong G, Ho W, Wang C. Selective photocatalytic N_2 fixation dependent on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ induced by nitrogen vacancies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 23435-23441.
- [16] Putluru S R, Jensen A D, Riisager A, *et al.* Alkali resistant Fe-zeolite catalysts for SCR of NO with NH_3 in flue gases[J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(18): 1286-1292.
- [17] 周彤, 董国辉. 铁矿增强石墨相氮化碳光催化降解四环素性能及机理研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(4): 106-111.
- [18] 王丽敏, 刘海涛, 冯欣冉, 等. 氧化亚铜/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(12): 183-189.
- [19] 刘玉娇, 王霞, 许明洋, 等. $\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料可见光高效催化降解盐酸多西环素体系的构建[J]. *现代化工*, 2024, 44(7): 1-15.
- [20] Shen H W, Li M R, Guo W, *et al.* P, K co-doped porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with enhanced photocatalytic activity synthesized in vapor and self-producing NH_3 atmosphere[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145086.
- [21] Guo W, Fan K, Zhang J, *et al.* 2D/2D z-scheme $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{porous-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ with synergy of adsorption and visible-light-driven photodegradation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 125-134.
- [22] 束珂珂. 基于 N 缺陷 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合光催化剂的制备及其光催化降解水中抗生素的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2021.
- [23] Ma W, Wang N, Guo Y, *et al.* Enhanced photoreduction CO_2 activity on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ By synergistic effect of nitrogen defective-enriched and porous structure, and mechanism insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124288. ■