

# 球磨法制备 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂及其性能研究

张津语, 吴 婵, 李文志, 刘 慧, 李 娜, 王 艳\*

(太原科技大学化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**以三聚氰胺与三聚氰酸为原料高温煅烧制备  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 经球磨法负载  $\text{Ag}$  制得  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂, 改善纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光生载流子高复合的缺陷。通过 X 射线衍射分析仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等表征其结构、组成与载流子分离效率, 以 10 mg/L 甲基橙为目标污染物考察可见光催化性能, 并结合自由基捕获实验探究机理。结果表明, 负载  $\text{Ag}$  可拓宽  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  可见光响应范围、提升载流子分离效率;  $\text{Ag}$  的摩尔比为 0.5% 时催化剂性能最优, 光照射 60 min 甲基橙降解率达 95%, 反应速率常数为纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CN)、未优化  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CN<sub>0</sub>) 的 5.4 倍、9.77 倍,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  为关键活性物种。该研究为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  基光催化剂优化及有机废水处理应用提供实验依据。

**关键词:**光催化;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Ag}$ ; 降解; 染料

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0163-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.027

## Preparation of $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst by ball milling method and its performance study

ZHANG Jin-yu, WU Chan, LI Wen-zhi, LIU Hui, LI Na, WANG Yan\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) was fabricated via high-temperature calcination using melamine and cyanuric acid as the raw materials. Subsequently, the  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst was prepared by introducing silver ( $\text{Ag}$ ) through a ball-milling method, aiming to mitigate the drawback of high recombination rate of photogenerated carriers in pristine  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . The structure, composition and carrier separation efficiency of the as-prepared samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The visible-light-driven photocatalytic performance was evaluated using methyl orange (MO) solution with a concentration of 10 mg/L as the target pollutant, and the catalytic mechanism was further investigated via radical trapping experiments. The results demonstrated that single  $\text{Ag}$  doping could broaden the visible-light response range of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and enhance the separation efficiency of photogenerated carriers. The catalyst exhibited the optimal photocatalytic performance when the molar ratio of  $\text{Ag}$  was 0.5%, achieving a MO degradation rate of 95% after 60 min of visible-light irradiation. The corresponding reaction rate constant was 5.4 and 9.77 times higher than those of pristine  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CN) and unoptimized  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CN<sub>0</sub>), respectively. Moreover, superoxide anion radicals ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) and photogenerated holes ( $\text{h}^+$ ) were identified as the dominant reactive species. This study provides experimental basis for the optimization and regulation of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts, and holds theoretical guiding significance for their practical application in organic wastewater treatment.

**Key words:** photocatalysis;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Ag}$ ; degradation; dye

在全球能源危机与水环境恶化的双重压力下, 开发清洁高效的工业废水处理技术已成为化工领域的核心研究方向<sup>[1]</sup>, 化工行业排放的废水成分复杂、毒性强且难降解。传统水处理工艺存在效率低、二次污染等弊端, 难以满足严苛的环保要求<sup>[2]</sup>。太阳能作为储量最丰富的可再生能源, 其驱动的光催

化技术因可在常温常压下实现有机污染物的矿化降解, 成为化工废水深度处理的理想技术路径之一, 为解决复杂水污染问题提供了重要技术支撑<sup>[3]</sup>。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  作为新型非金属半导体光催化剂, 凭借原料廉价易得、制备工艺简便、化学稳定性优异及可见光响应特性 (带隙约 2.7 eV) 等显著优势, 在废水

收稿日期: 2026-01-26; 修回日期: 2026-04-01

基金项目: 太原科技大学校级创新创业训练项目 (DCX2025106); 太原科技大学国家级创新创业训练项目 (DCX20250903); 国家自然科学基金 (22002181)

作者简介: 张津语 (2005-), 女, 本科生, qwert1234\_1128@qq.com; 王艳 (1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为光催化水处理, 通讯联系人, kdwyang@126.com。

处理领域展现出广阔应用前景<sup>[4]</sup>。然而,纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  存在光生电子-空穴对复合速率过快的缺陷,导致载流子分离效率低下,严重制约了其光催化活性的充分发挥,极大限制了其实际工程应用。因此,改性处理已成为提升其光催化效能的关键途径<sup>[5]</sup>。目前,科研工作者已开发出元素掺杂<sup>[6]</sup>、金属沉积<sup>[7]</sup>、异质结构造<sup>[8]</sup>及微观结构调控<sup>[9]</sup>等多种改性策略。其中,金属沉积可通过精准调控  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的电子能带结构、表面电荷分布及载流子传输动力学特性,有效优化其光催化性能,是应用最为广泛且效果显著的改性手段之一<sup>[10]</sup>。

典型贵金属(如 Au、Pt、Ag 等)可通过加快电荷转移抑制载流子复合、利用局域表面等离子体共振(LSPR)效应拓展光吸收范围、调控能带结构优化还原电位三重机制提升光催化性能。韦迪哲等<sup>[11]</sup>采用负载法制备 Au/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  复合材料,在可见光照射 180 min 后对赭曲霉毒素 A 的降解率达 95.84%。马小帅等<sup>[12]</sup>制备的  $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$  掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化剂,零价 Pt( $\text{Pt}^0$ )通过 LSPR 效应拓展光响应范围,低价  $\text{Pt}^{2+}$  调控能带结构,当 Pt 的负载量为 0.02% 时性能最优,对罗丹明 B 的降解率较纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  提升 64%,且对环丙沙星也表现出良好降解效果。与 Au、Pt 等贵金属相比,Ag 引发的 LSPR 效应覆盖可见光至近红外光区,光响应范围更宽,且无需复杂工艺即可实现其在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面的均匀分散;同时,Ag 的电子捕获能力更强,可在界面构建快速电子转移通道,而其优异的导电性<sup>[13]</sup>进一步加速电子从  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  基体向表面活性位点迁移,协同抑制光生载流子复合。例如,杨忠雪等<sup>[14]</sup>采用原位还原法制备的 Ag/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  复合材料,对四环素降解速率是纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 2.3 倍。高艳等<sup>[15]</sup>的研究也证实,Ag 改性体系的催化活性显著优于 Au 单原子掺杂体系,进一步凸显 Ag 在低成本高效光催化剂制备中的优势。

因此,本研究致力于 Ag 改性  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的制备工艺与水处理性能优化,通过调控 Ag 的负载量,确定其与光催化降解性能之间的关系,并对 Ag/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的催化机理进行了研究,旨在为开发高效稳定的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  基光催化材料在水处理方面的应用提供理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )购自天津市方大同正化工

有限公司;甲基橙( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$ )购自广州化学试剂厂;硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )购自北京化工厂;硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、抗坏血酸(VC)、异丙醇(IPA)及乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)购自天津市化学试剂批发公司;三聚氰胺( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ )购自天津市致远化学试剂有限公司;三聚氰酸( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ )购自上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ )为实验室自制。上述试剂均为分析纯,使用前未作进一步纯化处理。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备

准确称取 0.03 mol (3.783 6 g) 三聚氰胺(对应样品  $\text{CN}_0$ ),以及 4 份各 0.015 mol 的三聚氰胺(1.891 8 g)与三聚氰酸(1.936 1 g)混合物(对应样品 CN),分别置于球磨罐中,各加入 30 mL 去离子水;将球磨机设定转速为 500 r/min,球磨处理 12 h 后,取出样品转移至鼓风干燥箱中干燥 5 h;干燥后的样品经研磨后装入小坩埚,以铝箔纸包裹密封,放入马弗炉中以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $550^\circ\text{C}$ ,恒温煅烧 4 h。待炉内温度自然冷却至室温,取出样品并充分研磨,分别获得  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  样品  $\text{CN}_0$  与 CN。

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

将制备得到的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (CN) 与不同摩尔比的硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )按设计比例混合,其中  $\text{AgNO}_3$  的摩尔比分别为 0.25%、0.50% 和 0.75%。将混合物置于球磨罐中,加入 30 mL 去离子水,在球磨转速为 500 r/min 条件下球磨 10 h,再将所得悬浊液转移至离心管中,以 6 000 r/min 离心,弃去上清液,用去离子水和乙醇清洗数次后放入鼓风干燥箱  $80^\circ\text{C}$  干燥 12 h。所得样品进行打磨装袋。其中负载 Ag 样品 ( $\text{Ag}_{0.25}/\text{CN}$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$ 、 $\text{Ag}_{0.75}/\text{CN}$ ) 的 Ag 摩尔比分别为 0.25%、0.5% 和 0.75%。

### 1.3 样品的性能及表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, D/max-2500, 上海元析仪器有限公司)判断催化剂的晶体结构;使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, iS50FT-IR, Thermo Scientific)分析不同样品的特征性官能团;材料形貌在场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, JEOL)上进行分析;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXISULTRA DLD, Kratos)表征样品表面物质及化学状态;通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS, Lambda 750, Perkin Elmer)分析催化剂的光吸收性能;采用荧光光谱仪(PL, FluoroMax-4, HORIBA Jobin Yvon)测试以研究材料的光生载流子复合情

况;电化学阻抗谱(EIS)在 CHI760E 型电化学工作站上完成。

#### 1.4 光催化性能测试

准确称取 100 mg  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  样品,分散于 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MO 水溶液中,置于 300 W 氙灯光催化反应装置中。在黑暗条件下磁力搅拌 30 min,使样品与 MO 溶液达到吸附-脱附平衡;随后开启氙灯进行光照射,同时保持磁力搅拌,反应总时长为 60 min。照射过程中,每隔 10 min 取 4 mL 反应悬浮液,经高速离心分离(转速  $\geq 8\ 000$  r/min,时间 5 min)后,取上清液采用紫外-可见分光光度计进行吸光度测试,进而评价样品的光催化降解效率。

## 2 结果与分析

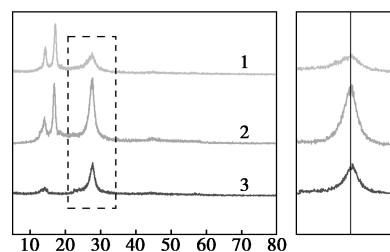
### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 与 FT-IR 分析

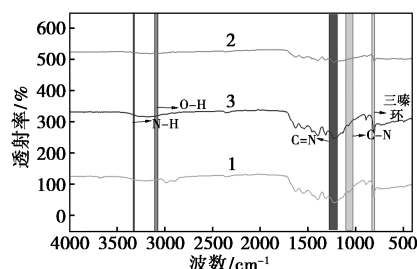
利用 XRD 和 FT-IR 对样品的物相结构进行表征,结果如图 1 所示。由图 1(a)可知,CN 与  $\text{CN}_0$  在  $2\theta = 14.1^\circ$  和  $27.7^\circ$  处均出现明显衍射峰,分别对应  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的(100)和(002)晶面<sup>[16]</sup>,其中(100)晶面反映三嗪结构单元的面内周期性排列、(002)晶面对应芳香共轭体系的层间堆叠特征,表明两种样品均成功形成了典型的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  晶相。相比  $\text{CN}_0$ ,CN 的衍射峰强度存在一定差异,主要源于前驱体组成不同导致煅烧过程中聚合与缩合程度存在差别,从而影响晶体有序度。负载 Ag 后,  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  中  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的特征衍射峰仍然保留,但部分峰强度有所降低,说明 Ag 的引入未破坏  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的主体晶相结构,峰强度减弱可能与局部结构畸变或结晶度降低有关。与此同时,(002)晶面的衍射峰出现轻微向高角度偏移,表明 Ag 的引入可能引起局部晶格应变,使层间距略有减小<sup>[17]</sup>。此外,CN 与  $\text{CN}_0$  在  $17.15^\circ$  处出现的衍射峰可归因于前驱体缩聚不完全形成的中间相或局部有序结构,该峰在 Ag 负载并多次洗涤后明显减弱。值得注意的是,XRD 图谱中未观察到明显的 Ag 相关特征峰,主要由于 Ag 负载量较低且在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面高度分散,其衍射信号低于 XRD 的检测限。

由图 1(b)的 FT-IR 光谱可得,所有样品在  $3\ 000\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  区间的峰主要归因于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面或层间残留的 N—H 以及吸附水分子中 O—H 的伸缩振动特征;在  $1\ 200\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$  区间内的多重吸收峰归因于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  杂环中的 C—N 和 C=N 伸

缩振动,反映了共轭芳香结构的存在,其中  $805\ \text{cm}^{-1}$  处的尖峰由于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的三嗪单元的伸缩弯曲振动引起<sup>[18-19]</sup>。在该图中未能检测到 Ag 相关振动伸缩峰,与 XRD 结果一致。



(a) XRD 谱



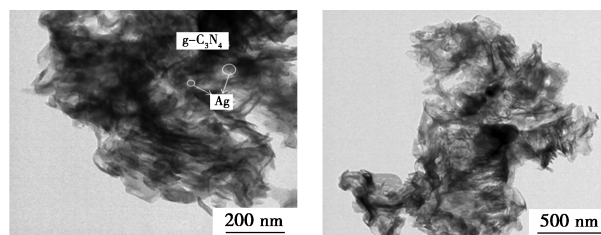
(b) FT-IR 谱

1—CN;2— $\text{CN}_0$ ;3— $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$

图 1 样品的 XRD 及 FT-IR 谱图

#### 2.1.2 TEM 表征

对  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  样品进行了 TEM 表征,不同放大倍数下的结果如图 2 所示。 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  呈现出典型的薄纱状层片结构,片层之间在一定程度上存在堆叠,局部边缘对比度增强,可能与片层卷曲或多层重叠有关<sup>[20]</sup>,表明材料具有较为疏松的堆积形态,有利于反应物分子的吸附与传质过程。进一步观察发现,在部分较薄的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  层片表面分布有对比度较高的暗色颗粒,可归因于负载的 Ag 纳米颗粒,且未观察到明显团聚现象,说明 Ag 在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面实现了较为均匀的分散。Ag 的存在及其化学状态可通过后续 XPS 结果进一步证实。



(a) 标尺 200 nm

(b) 标尺 500 nm

图 2  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  样品的 TEM 图

#### 2.1.3 XPS 分析

对 CN、 $\text{CN}_0$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  样品进行 XPS 测试以检

测样品的表面成分和化学状态,结果如图 3 所示。图 3(a) 为全谱图,显示 C、N、O 和 Ag 元素存在于  $Ag_{0.50}/CN$  中,意味着成功合成了  $Ag_{0.50}/CN$  复合材料;图 3(b) 为 O 1s 高分辨谱图,其 CN、 $CN_0$  的特征峰分别在结合能为 531.8 eV 和 533.2 eV 的分峰对应 C—O 和 C=O 键,而 CN 和  $CN_0$  中的波峰为 532.7 eV 可能是高活性表面吸附氧的影响<sup>[21]</sup>。图 3(c) 为 C 1s 高分辨谱图,其特征峰 284.8 eV 和 288.2 eV 分别归因于 C—C 和 C=O 键,表明 C 在 CN 中作为正常状态存在<sup>[22]</sup>。图 3(d) 的 N 1s 光谱图中,在 404.1、400.5 eV 和 398.6 eV 处的结合能分别对应 N—O、C—N—H 和 C—N=C<sup>[23]</sup>;相较于 CN,  $Ag_{0.50}/CN$  的 N 1s 轨道的结合能从 398.7 eV 向低能方向偏移至 398.3 eV,提示 Ag 负载后 CN 结构中 N 的电子环境发生了改变。图 3(e) 展示的 Ag 3d 高分辨谱图在 367.9 eV 和 374.1 eV 处出现 2 个峰,分别对应于 Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 Ag 3d<sub>3/2</sub>,表明 Ag 在复合材料中以零价形式存在。综上所述,XPS 结果进一步证实了 Ag 在 CN 表面成功负载并形成复合结构。

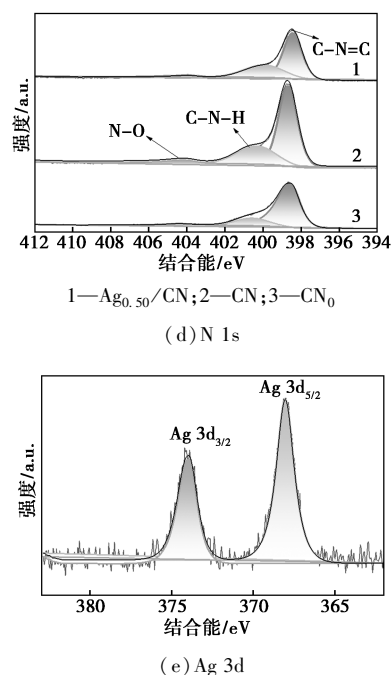
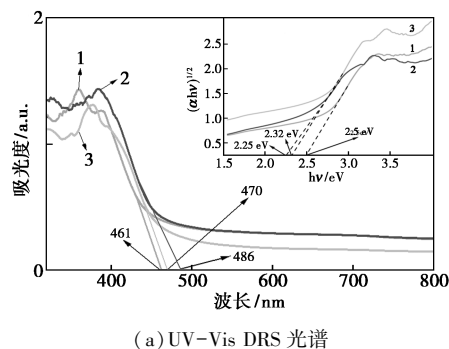
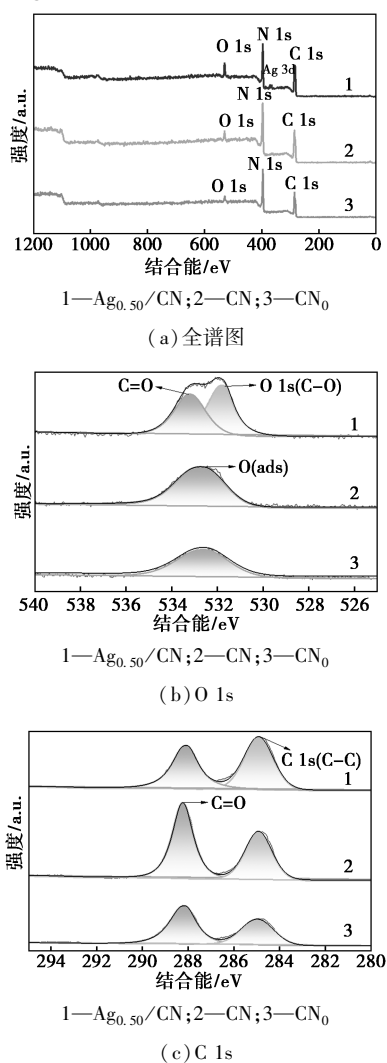


图 3 CN、 $CN_0$ 、 $Ag_{0.50}/CN$  的 XPS 光谱

### 2.1.4 光学性能分析

利用紫外-可见光谱分析了样品 CN、 $CN_0$ 、 $Ag_{0.50}/CN$  的光吸收性能。从图 4(a) 中可知,  $CN_0$  和 CN 吸收带分别为 461 nm 和 470 nm, 而  $Ag_{0.50}/CN$  的光吸收边红移至 486 nm, 说明引入 Ag 后扩大了该材料的光响应范围<sup>[24]</sup>。图 4(a) 的插图中利用 Kubelka-Munk 函数对样品进行带隙计算, 结果显示  $CN_0$ 、CN、 $Ag_{0.50}/CN$  的带隙分别为 2.50、2.32、2.25 eV, 相比之下,  $Ag_{0.50}/CN$  具有更窄的禁带, 体现了负载 Ag 后对能带结构的调控作用<sup>[25]</sup>。

为探究光生载流子的复合率, 对 3 种样品进行了荧光表征测试, 在激发波长为 320 nm 时所测得荧光光谱见图 4(b)。从图中可以看到  $CN_0$  具有较高的光生载流子复合效率, 加入三聚氰酸前驱体煅烧制备的 CN 复合率明显改善, 可能是由于引入了结构缺陷, 或者构建了更有序的层状结构造成的<sup>[26]</sup>。此外, 在 CN 中引入金属 Ag 后, 荧光光谱的峰强度



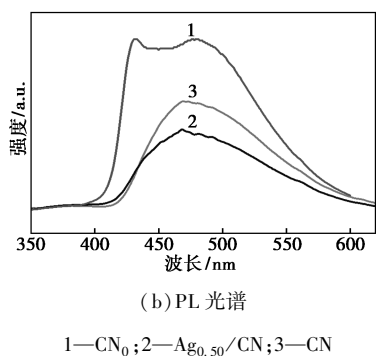


图4 CN、 $\text{CN}_0$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  的 UV-Vis DRS 和 PL 光谱

进一步降低,这表明引入 Ag 后能够有效降低光生载流子的复合效率。

### 2.1.5 电化学性能测试

利用电化学阻抗测试(EIS)表征光生电子和空穴的分离效率以及界面电荷转移能力,结果如图5所示。相较于纯 CN 和  $\text{CN}_0$ ,  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  复合半导体的电化学阻抗谱弧半径最小,界面电荷传输阻力显著减小,从而有效提升了电荷转移效率<sup>[27-28]</sup>,这个结论与 PL 分析一致,二者均表明 Ag 的引入能够显著抑制光生电子-空穴对的复合,提高载流子分离效率,有利于光催化活性的增强。

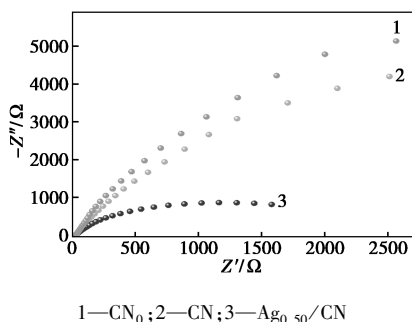


图5 CN、 $\text{CN}_0$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  的 EIS 测试图

### 2.2 光催化性能分析

为了考察 CN、 $\text{CN}_0$ 、 $\text{Ag}_{0.25}/\text{CN}$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  和  $\text{Ag}_{0.75}/\text{CN}$  的光催化性能,以 10 mg/L 的 MO 为目标降解物,模拟太阳光为照射光源。从图 6(a)可知,在光照 60 min 后,CN 与  $\text{CN}_0$  的降解率分别为 40% 和 24%;引入金属 Ag 颗粒后,催化性能随着 Ag 含量增加先升后降, $\text{Ag}_{0.25}/\text{CN}$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  的降解率依次为 68.5%、95%,但  $\text{Ag}_{0.75}/\text{CN}$  的降解率回落至 92%,可能是由于适量 Ag 作为电子捕获位点,加快了光生电子空穴对的分离,但负载 Ag 量大时,过量的 Ag 纳米颗粒易发生团聚,遮蔽 CN 催化剂表面的活性位点,反而降低了其催化活性<sup>[29-30]</sup>。

图 6(b) 根据一级动力学方程式处理数据,如式 (1) 所示。

$$\ln(C_0/C_t) = kt + a \quad (1)$$

式中, $C_0$  为反应初始浓度, mol/L;  $C_t$  为  $t$  时刻浓度, mol/L;  $k$  为一级动力学模拟常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, min;  $a$  为截距。

计算得到 CN、 $\text{CN}_0$  和  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  的  $k$  值分别为 0.008 22、0.004 55、0.044 47  $\text{min}^{-1}$ 。 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  的一级动力学模拟常数最大,分别为 CN 的 5.4 倍、 $\text{CN}_0$  的 9.77 倍,表明 Ag 的引入改变了  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  表面电子的状态,加快了催化速率,导致  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  的降解速率最快。

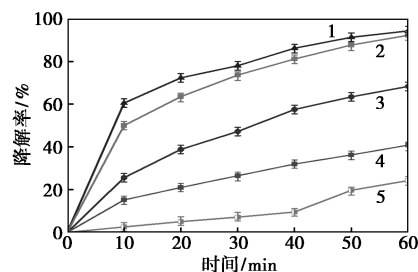


图6(a)  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$ 、 $\text{Ag}_{0.75}/\text{CN}$ 、 $\text{Ag}_{0.25}/\text{CN}$ 、CN、 $\text{CN}_0$  降解 MO 效果图

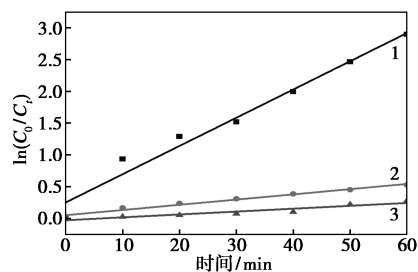


图6(b) 动力学曲线图

图6 CN、 $\text{CN}_0$  以及不同摩尔比 Ag 掺杂 CN 的降解 MO 效果图及 CN、 $\text{CN}_0$ 、 $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  对 MO 降解的动力学曲线图

### 2.3 光催化机理分析

图 7 分别采用抗坏血酸 (VC)、硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、异丙醇 (IPA) 对  $\text{Ag}_{0.50}/\text{CN}$  进行  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{e}^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  捕获测试。结果显示,加入 VC、EDTA-2Na 后,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  被捕获,降解率分别降低至 65%、68%,对降解率造成了抑制作用,说明捕获  $\cdot\text{O}_2^-$  与  $\text{h}^+$  都是主要活性组分;加入  $\text{AgNO}_3$ 、IPA 后,降解率都只是小幅波动,说明  $\text{e}^-$  和  $\cdot\text{OH}$  并未在目标污染物的降解过程中起主要作用。

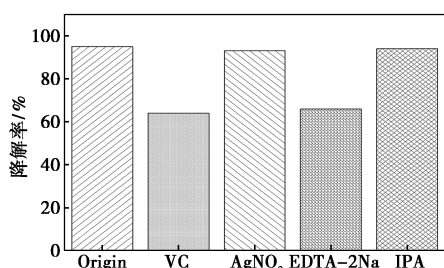


图 7 Ag<sub>0.50</sub>/CN 的捕获实验结果图

为了探究 Ag<sub>0.50</sub>/CN 催化剂的机理,利用 Mulliken 电负性理论作为根据,计算催化剂能带位置的公式如式(2)、(3)所示。

$$E_{CB} = x - E_c - 1/2E_g \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (3)$$

式中,  $x$  是样品的绝对电负性,  $g-C_3N_4$  的  $x$  为 4.73;  $E_c$  是相对于标准 H 电极的一个常数(约为 4.5 eV);  $E_{CB}$  是导带能级, eV;  $E_{VB}$  是价带能级, eV;  $E_g$  是催化剂的禁带宽度, eV; 根据之前计算的禁带宽度, 计算可得 Ag<sub>0.50</sub>/CN 的  $E_{VB} = 1.35$  eV,  $E_{CB} = -0.90$  eV。

图 8 为 Ag<sub>0.50</sub>/CN 的光催化机理图。由图可见, 在光的照射下, Ag<sub>0.50</sub>/CN 的  $e^-$  被激发至导带, 价带留下的  $h^+$  可以直接与有机污染物进行反应;  $g-C_3N_4$  导带的光生电子会转移到费米能级更低的 Ag 表面, 形成肖特基势垒, 阻止电子空穴对的复合, 延长载流子寿命, 同时, 入射光与 Ag 纳米颗粒的等离激元共振频率匹配时, 会引发 LSPR 效应, 产生大量的高能热电子, 这些电子可注入 CN 的导带, 不仅能利用可见光甚至近红外光, 还能进一步增加载流子浓度, 提升光催化效率。此外, Ag 单质还可以作为催化反应的活性位点, 吸附并活化 O<sub>2</sub>, 降低反应的活化能。结合  $g-C_3N_4$  的导带电位  $E_{CB} (-0.90$  eV) 比标准氢电极电位  $E_{NHE} (O_2/\cdot O_2^-, -0.33$  eV) 更负, 说明其导带电子具有足够能量将吸附的 O<sub>2</sub> 还原为  $\cdot O_2^-$  自由基, 同时自由基捕获实验也证实了  $\cdot O_2^-$  在体

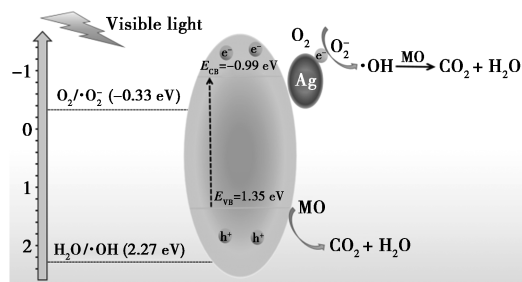


图 8 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的光催化降解机理图

系中的生成, 这种活性氧物种能够有效分解 MO 污染物, 将其降解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无机小分子。

### 3 结论

本研究采用高温聚合与球磨相结合的方法构建 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂, 并通过调控 Ag 掺杂浓度考察其催化行为。光催化降解实验数据证实 Ag 掺杂量为 0.50% 的 Ag<sub>0.50</sub>/CN 体系在光照 60 min 内可实现 MO 的 95% 降解率, 并通过一系列表征分析证明负载 Ag 显著改善载流子分离效率, 提升了光催化性能。此外, 自由基捕获实验证实, 该体系光催化反应中的主要活性组分为  $\cdot O_2^-$  与  $h^+$ 。

### 参考文献

- [1] Mao H, Chen F, Zhang Q, *et al.* Photogenerated and cocatalytic system cooperate to accelerate Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> cycle in CNFe/FeS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> composite with Z-scheme heterojunction constructed by interfacial chemical bond for advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111708.
- [2] Wang S, Zhang Y. Zero valent iron-electro-Fenton-peroxymonosulfate (ZVI-E-Fenton-PMS) process for industrial wastewater treatment[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(22): 15063–15076.
- [3] Usubharatana P, Memartin D, Veawab A, *et al.* Photocatalytic process for CO<sub>2</sub> emission reduction from industrial flue gas streams [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2558–2568.
- [4] Veiga-del-Baño J M, Pérez-Lucas G, Andreo-Martínez P, *et al.* Bibliometric analysis on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as photocatalyst for the remediation of water polluted with contaminants of emerging concern[J]. *Catalysts*, 2025, 15(2): 115.
- [5] Garg T, Nitansh G A, Kaushik A, *et al.* State-of-the-art evolution of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based Z-scheme heterostructures towards energy and environmental applications: A review[J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 168: 112448.
- [6] Pan T, Chen D, Fang J, *et al.* Facile synthesis of iron and cerium co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with synergistic effect to enhance visible-light photocatalytic performance[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 125: 110812.
- [7] Yuan W, Liu Y, Liu C, *et al.* Construction of oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOCl (S-scheme) heterojunction: Efficient degradation of tetracycline in wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113354.
- [8] Zhao B, Zhong W, Chen F, *et al.* High-crystalline g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts: Synthesis, structure modulation, and H<sub>2</sub>-evolution application [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 52: 127–143.
- [9] Xiao M, Tian J, Sun C, *et al.* Research on the element doping modification strategy of graphite carbon nitride: A review[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2024, 65(5): 481–512.

- [10] Chen X, Chen C, Zang J, *et al.* Construction of B-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoO}_3$  photocatalyst to promote light absorption and Z-scheme charge transfer [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 132: 109606.
- [11] 韦迪哲, 翟文磊, 王渊, 等.  $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$  复合材料的制备及其可见光催化降解赭曲霉毒素 A 的性能[J]. *食品工业科技*, 2025, 46(22): 291-297.
- [12] 马小帅, 陈范云, 余长林, 等.  $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$  掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化降解环丙沙星和偶氮染料[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(2): 217-225.
- [13] Khatun A, Suhag M H, Tateishi I, *et al.* Facile fabrication of  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst with visible light responsive efficiency for Cr (VI) reduction in presence of EDTA [J]. *Environmental Processes*, 2024, 11(2): 1-22.
- [14] 杨忠雪, 陈建军, 王荣荣, 等.  $\text{Ag/}$ 多孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂的制备及其降解四环素性能[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(2): 335-340.
- [15] 高艳, 吴先应, 熊卓, 等.  $\text{Ag}$  负载  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及其光催化还原  $\text{CO}_2$  研究[J]. *工程热物理学报*, 2017, 38(2): 5.
- [16] Mane S M, Teli A M, Beknalkar S A, *et al.* Cationic-surfactant (CTAB) pacitive performance [J]. *Crystals*, 2024, 14(4): 312.
- [17] 殷广明, 王杯尧, 郑建华, 等.  $\text{Ag/}$ 质子化  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米棒材料的制备及其光催化降解性能[J]. *无机化学学报*, 2024, 40(8): 1491-1500.
- [18] Nisha V, Sasi S C, Krishnan R, *et al.* S-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for fluorescence sensing of  $\text{Fe}^{3+}$  and photocatalytic dye degradation under solar light [J]. *Next Materials*, 2024, 2: 100082.
- [19] Cui Y, Wang Z, Li B, *et al.* Fluid-induced piezoelectric field enhancing photocatalytic hydrogen evolution reaction on  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LiNbO}_3/\text{PVDF}$  membrane [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107429.
- [20] Hou J, Zhang X, Wang K, *et al.* Synthesis of silver nanoparticles-modified graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen peroxide evolution [J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5535.
- [21] El-Sabban H A, Mady A H, Diab M A, *et al.* Construction of novel dual Z-scheme heterojunction of ternary  $\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  magnetically retrievable nanocomposite for boosted photocatalytic and energy storage applications [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 44: 103798.
- [22] Zhou M, Dong G, Yu F, *et al.* The deep oxidation of NO was realized by Sr multi-site doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  via photocatalytic method [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 256: 117825.
- [23] Zhou A, Yang J, Zhu X, *et al.* Self-assembly construction of NiCo LDH/ultrathin  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets photocatalyst for enhanced  $\text{CO}_2$  reduction and charge separation mechanism study [J]. *Rare Metals*, 2019, 41(6): 2118-2128.
- [24] Hou S, Gao X, Lv X, *et al.* Decade milestone advancement of defect-engineered  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for solar catalytic applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(4): 153-218.
- [25] Yan C, Zhao Z, Jin W, *et al.* Carbon quantum dots-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites with enhanced piezoelectric catalytic performance [J]. *Composites Communications*, 2023, 37: 101466.
- [26] Mohapatra L, Paramanik L, Choi D, *et al.* Advancing photocatalytic performance for enhanced visible-light-driven  $\text{H}_2$  evolution and Cr (VI) reduction of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  through defect engineering via electron beam irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 685: 161996.
- [27] Hussain A, Maqsood S, Ji R, *et al.* Investigation of transition metal-doped graphitic carbon nitride for MO dye degradation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 132: 109648.
- [28] Kong Y, Li D, Zhang C, *et al.* Synergistic silver doping and N vacancy promoting photocatalytic performances of carbon nitride for pollutant oxidation and hydrogen production [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147676.
- [29] Yu H, Xiao H, Yu Z, *et al.* Optimization of Ag single atom dispersed graphitic carbon nitride for enhanced catalytic performance in the degradation of rhodamine B and tetracycline [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 170: 112553.
- [30] Wang Y, Yang W, Ding K. Synergistic  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  system for photocatalytic degradation of azo dyes [J]. *Molecules*, 2024, 29(16): 3871. ■

(上接第 162 页)

- [11] Mei Y, Liu J, Cui T, *et al.* Defect chemistry in high-voltage cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(23): 2411311.
- [12] Oh S M, Oh S W, Yoon C S, *et al.* High-performance carbon-LiMnPO<sub>4</sub> nanocomposite cathode for lithium batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3260-3265.
- [13] Zong J, Liu X. Graphene nanoplates structured  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  composite for lithium-ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116(10): 9-18.
- [14] Oh S M, Myung S T, Choi Y S, *et al.* Co-precipitation synthesis of micro-sized spherical  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  cathode material for lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(48): 19368-19374.
- [15] Choi D, Wang D, Bae I T, *et al.*  $\text{LiMnPO}_4$  nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2799-2805.
- [16] 翟和生. SEM-EDS 在元素分析应用中可能存在的一些问题的分析 [J]. *福建分析测试*, 2012, 21(3): 52-54.
- [17] 刘英, 张勋高. 能谱定量分析的不确定度评估 [J]. *分析仪器*, 2021(1): 23-32.
- [18] Xie J, Xiao S, Liu D, *et al.* Recovery of lithium from spent  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  batteries through a leaching-precipitation method using  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [J]. *Hydrometallurgy*, 2025, (13): 106518.
- [19] Ma S, Song S, Guan Q, *et al.* Three-dimensional through-hole aluminum foam for enhancing the electrochemical performance of  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  cathode [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 138: 118771.
- [20] Ouakhou S, Maymoun M, Elomrani A, *et al.* Enhancing the electrochemical performance of olivine  $\text{LiMnPO}_4$  as cathode materials for Li-ion batteries by Ni-Fe codoping [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 10591-10603. ■