

可见光驱动 RGO/g-C₃N₄ 活化过硫酸盐降解水中双酚 A

张 塞, 邹英桐, 陈中山, 李冰峰, 顾鹏程, 文 涛

(华北电力大学 环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206)

摘 要: 光催化氧化法能够高效去除水体中的持久性有机污染物, 在污水净化领域展现出广阔的应用前景。本研究分别以尿素和双氰胺为原料, 采用冷干辅助热聚合法制备了还原性氧化物石墨烯/氮化碳(RGO/g-C₃N₄)二元可见光催化剂, 并对样品的形貌结构和光学性能进行了分析表征。结果表明, 二维层状 g-C₃N₄ 与 RGO 在异质界面上紧密的结合在一起。同时以内分泌干扰物双酚 A (BPA) 为降解污染物, 研究了不同催化剂在可见光下活化过硫酸盐去除 BPA 的活性。光催化实验结果显示, 在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下, 加入氧化剂过硫酸盐(PS)作为电子受体, 有效地增强了光催化剂可见光降解 BPA 的活性。以尿素为原料制备的 RGO/g-C₃N₄ 催化剂在 40 min 内几乎完全去除溶液中的 BPA。经过 5 次循环反应后, 可见光照射 40 min, 该催化剂对 BPA 的去除率仍能达到 80% 以上, 表现出良好的稳定性。

关 键 词: 氮化碳; 还原性氧化物石墨烯; 可见光光催化; 过硫酸盐

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Visible-light-driven Activation of Persulfate by RGO/g-C₃N₄ Composites for Degradation of BPA in Wastewater

ZHANG Sai, ZOU Yingtong, CHEN Zhongshen, LI Bingfeng, GU Pengcheng, WEN Tao

(MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Persistent organic pollutants can be effectively removed by photocatalytic oxidation, which reveals potential application prospects in the field of wastewater purification. Binary reduced graphene oxide and graphitic carbon nitride (RGO/g-C₃N₄) visible-light photocatalyst was successfully fabricated by the freeze drying assisted thermal polymerization method with urea and dicyandiamide as raw materials, respectively. The morphologies, structures and optical properties were characterized by various techniques. It was found that g-C₃N₄ and RGO nanostructures formed an intimate contact across the heterojunction interface. The photodegradation performances of catalysts were evaluated by removing bisphenol A (BPA) with the activation of persulfate (PS). The results indicated that the photocatalytic activities of photocatalysts were enhanced with the addition of PS as an oxidant and electron acceptor under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm). Moreover, BPA was almost completely removed by RGO/g-C₃N₄ prepared with urea as raw material in 40 min. After five recovery tests, the removal efficiency of BPA for the catalyst was up to 80% within 40 min under visible light irradiation, which exhibited superior stability.

Key words: g-C₃N₄; reduced graphene oxide; visible-light photocatalysis; persulfate

收稿日期: 2019-07-03; 收到修改稿日期: 2019-08-22

基金项目: 科技部纳米专项重点研发计划(2017YFA0207002, 2018YFC1900105); 国家自然科学基金(21607042, 21876048, 21836001); 中央高校基本科研业务费专项资金(2019QN080, 2018ZD11, 2018MS114)

National Key Research and Development Program of China (2017YFA0207002, 2018YFC1900105); National Natural Science Foundation of China (21607042, 21876048, 21836001); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2019QN080, 2018ZD11, 2018MS114)

作者简介: 张 塞(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: saizhang0910@gmail.com
ZHANG Sai, male, PhD candidate. E-mail: saizhang0910@gmail.com

通讯作者: 文 涛, 讲师. E-mail: twen@ncepu.edu.cn
WEN Tao, lecturer. E-mail: twen@ncepu.edu.cn

半导体光催化氧化法是一种高效去除水体中持久性有机污染物的技术,在污水净化中具有潜在的应用前景^[1]。传统的光催化剂 TiO₂、ZnO 等,具有宽带隙,仅能响应占太阳光 4% 的紫外光,严重阻碍了光催化技术的实际应用^[2]。2009 年, Wang 等^[3]首次报道了一种新型光催化剂石墨相氮化碳(g-C₃N₄),它具有合适的禁带宽度(2.7 eV),能够吸收可见光,并且展示出良好的化学稳定性,成为环境光催化领域的研究热点^[1]。然而,纯 g-C₃N₄ 存在比表面积小、可见光吸收能力弱、导电性差和光生电子-空穴对易复合等缺点,导致光降解活性大大减弱^[4]。因此,科研人员采用多种方法改性 g-C₃N₄,提高其光催化性能,例如异质结构组建^[5-6]、表面缺陷调控^[7-8]和异原子掺杂^[9-10]等。研究发现,g-C₃N₄ 与其他材料进行复合,构筑异质结构光催化剂,极大地增强了光生电子-空穴对的分离,进而提高了 g-C₃N₄ 的催化性能^[11-12]。

还原性氧化物石墨烯(RGO)作为一种常见的石墨烯衍生物,以其独特的二维蜂窝状的共轭 π 结构、良好的导电性和较大的比表面积等优势,被应用于助催化剂,与 g-C₃N₄ 进行复合形成异质材料,可以提高 g-C₃N₄ 的光降解活性^[12-15]。Li 等^[16]将单氰胺和氧化石墨烯(GO)混合后,通过简单的热聚合法得到 RGO/g-C₃N₄ 复合材料,它在可见光下降解 4-萘酚和罗丹明 B(RhB)的效率分别为 g-C₃N₄ 的 2.7 和 3.0 倍。Gu 等^[17]采用超快微波加热法合成 RGO/g-C₃N₄ 催化剂,研究发现,加入 RGO 显著增强了 g-C₃N₄ 对 RhB 的可见光降解活性。这主要是由于 RGO 组分的引入不仅提供了更多的活性位点,而且与 g-C₃N₄ 形成异质结构,加速光生电子的迁移,有效地遏制光生电子-空穴对的复合。近年来,为了增强半导体的催化活性,过硫酸盐(PS)、过氧化氢(H₂O₂)等作为电子受体被引入光催化体系。这些氧化剂能够被光生电子活化,产生硫酸自由基(SO₄^{•-})、羟基自由基(\bullet OH)、超氧自由基(O₂^{•-})等强氧化性的活性物种,同时促进光生电子-空穴对的分离与传输,从而产生优异的光降解活性^[18-19]。

本工作采用冷干辅助热聚合法,分别以尿素和双氰胺为前驱体,制备了 RGO/g-C₃N₄ 二元复合光催化剂。借助多种表征技术对样品的结构与形貌进行分析。以双酚 A(BPA)为有机污染物,研究不同催化剂在可见光下活化过硫酸盐(PS)降解 BPA 活性,考察 RGO 与 g-C₃N₄ 的协同作用对 BPA 光降解性能的影响,并对样品进行可重复利用性的测试。

1 实验方法

1.1 主要试剂与仪器

试剂:石墨、尿素(U)、双氰胺(D)、双酚 A(BPA)和过硫酸钾(K₂S₂O₈)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸钠(NaNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)、高锰酸钾(KMnO₄)和过氧化氢(H₂O₂)购于北京化学试剂厂。以上试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

仪器:ME204 电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司),TC-2.5-10 程序陶瓷纤维炉(北京中兴伟业仪器有限公司),ARL X'TRA X 射线衍射仪(日本理学公司),JEM-2100F 透射电子显微镜(日本电子株式会社),IR-960 傅里叶变换红外光谱仪(天津瑞岸科技有限公司),ASAP2460 多站全自动比表面积及孔径分析仪(美国麦克默瑞提克仪器有限公司),FLS1000 稳态/瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司),UV-3600 紫外-可见分光光度计(日本岛津有限公司),CEL-HXF300 氙灯光源(北京中教金源科技有限公司),LC-2030 高效液相色谱仪(日本岛津有限公司)。

1.2 催化剂的制备

采用改进“Hummers”方法制备 GO^[20]:将 2 g 石墨、1 g NaNO₃ 和 46 mL H₂SO₄ 加入烧杯中,在冰浴中搅拌均匀。缓慢加入 6 g KMnO₄ 后,转移至 35 °C 水浴锅,继续搅拌。反应 3 h 后,加入 80 mL H₂O,升温至 95 °C 反应 30 min,再加入适量 H₂O 和 H₂O₂,搅拌 10 min 终止反应。通过酸洗和水洗至中性,同时去除杂质离子,得到 GO 溶液。

采用冷干辅助热聚合法制备 RGO/g-C₃N₄ 复合光催化剂,具体合成过程如下:分别称量 20 g 尿素或者 4 g 双氰胺置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL GO 溶液(2 g/L),进行超声分散和磁力搅拌。将所得混合物迅速在液氮中冷冻,随后冷干 48 h 去除水分。最后,将固体混合物研磨成粉末,置于马弗炉中 550 °C 煅烧 4 h,制得 RGO/g-C₃N₄ 复合物。将不同原料尿素和双氰胺合成的催化剂分别命名为 G-CNU 和 G-CND。

作为对照,采用直接煅烧法,将尿素和双氰胺置于马弗炉中 550 °C 煅烧 4 h,分别得到样品 CNU 和 CND。

1.3 光催化活性评价

在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下,以 BPA 的降解反应来评估 RGO/g-C₃N₄ 复合材料光催化活性。采用 300 W Xe 灯为光源,光强为 11 mW·cm⁻²。将 25 mg

的催化剂加入 50 mL BPA 溶液中($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。首先在黑暗条件下磁力搅拌 30 min, 以达到吸附-脱附平衡; 然后加入 50 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 并进行光催化反应, 每隔一定时间取样一次, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜得到清液。用高效液相色谱检测溶液中 BPA 的峰面积($\lambda=225 \text{ nm}$)变化。根据降解率公式计算得到不同光催化剂对 BPA 溶液的降解率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 GO、CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。如图所示, GO 样品在 $2\theta=11.5^\circ$ 的位置出现了较强的氧化石墨(001)的特征衍射峰, 表明石墨被成功氧化为氧化石墨结构。CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品均在 $2\theta=13.1^\circ$ 和 27.3° 处出现两个特征峰, 分别对应于 g-C₃N₄ (JCPDS 87-1526)的(100)和(002)晶面, 这是由层内的晶面周期性排列和层间的共轭芳香环堆垛所致^[10]。通过与纯 g-C₃N₄ 对比可以发现, RGO/g-C₃N₄ 的衍射峰峰强显著增加, 而峰形未发生偏移, 说明 GO 的加入有利于前驱体热聚合形成排列规律的晶面结构, 使复合材料具备更高的结晶度。此外, 样品中没有发现 GO 的衍射峰, 这主要是由于 GO 的含量较低造成的。

2.2 复合材料的红外光谱测试

图 2 是不同样品的红外(FT-IR)光谱图, 从图中可以看出, CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 四个催化剂在 810 和 900~1800 cm^{-1} 具有相似的特征吸收峰, 分别对应于典型的三嗪环基本结构的弯曲振动和芳香族(C-N)杂环的伸缩振动^[21]。此外, 位于 3000~3600 cm^{-1} 的特征吸收带对应于表面自由氨基中 N-H 键和吸附态 H₂O 中 O-H 键的反对称和对称伸缩振动^[18,22]。上述结果说明, 在合成过程中加入

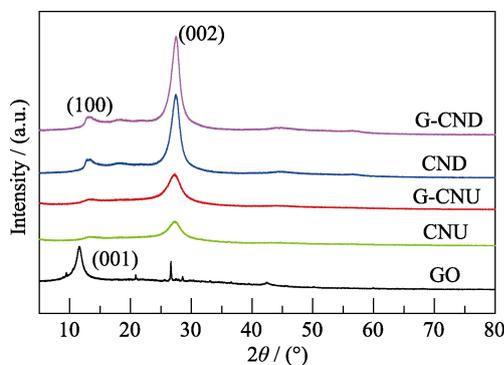


图 1 GO、CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of GO, CNU, G-CNU, CND, and G-CND samples

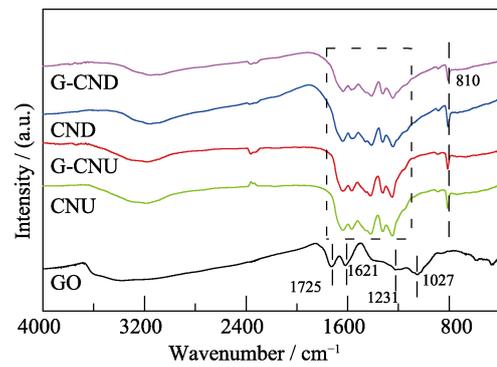


图 2 GO、CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of GO, CNU, G-CNU, CND, and G-CND samples

GO, 并没有破坏 g-C₃N₄ 的化学结构, 这与 XRD 结果相一致。GO 样品在 1027、1231、1621 和 1725 cm^{-1} 处出现特征峰, 分别对应于烷氧基 C-OH、环氧基/烷氧基 C-O-C、芳香族 C=C 和 C=O 的伸缩振动模^[16]。G-CND 和 G-CNU 中没有出现 GO 的特征峰, 主要是由于在 550 °C 热聚合过程中, 含氧官能团发生分解, 导致 GO 被还原形成 RGO^[23]。

2.3 催化剂的形貌和比表面积分析

图 3 为不同样品的透射电镜(TEM)照片。从图 3(a)中可以观察到 CND 呈堆叠的薄片状。图 3(b)显示 G-CND 催化剂中堆叠的 g-C₃N₄ 与二维单片层状 RGO 紧密地接触, 且 RGO 大面积延展, 有利于其与目标污染物或电子受体相互作用。同理, CNU 呈现出多波层的折叠结构(图 3(c))。由图 3(d)可以看出, 与 RGO 复合后, CNU 堆叠分散在其上形成紧密结合的 G-CNU 复合催化剂体系。RGO 具有高比表面积, 为光催化反应提供更多的吸附位点和活性中心, 同时 RGO 与 CNU 形成异质结构, 促进光生载流子的分离与传输, 进而增强光催化活性。

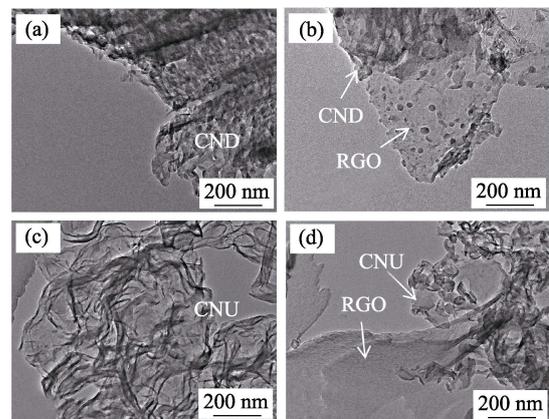


图 3 (a) CND、(b) G-CND、(c) CNU 和(d) G-CNU 催化剂的透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of (a) CND, (b) G-CND, (c) CNU, and (d) G-CNU photocatalysts

图 4 为 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 四种催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线,可以看出,四个样品的 N_2 吸附-脱附曲线均符合典型的 II 型等温线,且当相对压力(p/p_0)介于 0.4~1.0 之间时,具有 H3 型回滞环,表明纯 $g-C_3N_4$ 和 RGO/ $g-C_3N_4$ 复合材料中存在大孔,这主要是由大颗粒堆积造成的随机间隙孔所致^[7]。从测试结果可以得到, CND 和 CNU 的比表面积分别为 6.45 和 44.71 $m^2 \cdot g^{-1}$,表明以尿素为原料制备的 $g-C_3N_4$ 具有更大的比表面积,可能是因为尿素高温分解产生的大量 NH_3 、 H_2O 、 CO 和 CO_2 气体可以作为模板剂,促使 CNU 形成疏松的结构^[10]。经过 RGO 复合改性后, G-CND 和 G-CNU 样品的比表面积分别增加至 14.59 和 50.18 $m^2 \cdot g^{-1}$,这为催化反应提供了更大的反应空间,会对光催化性能产生显著的影响。

2.4 催化剂的 X 射线光电子能谱分析

图 5 为 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的 C1s、N1s 和 O1s 的 X 射线光电子能谱(XPS)图。通过高斯分布将图 5(a)中的 C1s 图谱分峰拟合,可以发现,四个样品在 284.4、286.9 和 288.0 处出现三个主峰,分别归属于表面无定型碳、氨基/亚氨基键连的 C 原子($C-NH_x$, $x=1, 2$)和含氮芳香环中 sp^2 杂化的 C 原子($C-N=C$)^[16,18]。此外, G-CND 和 G-CNU 分别在 289.5 和 287.5 eV 处出现新的特征峰,分别归属于 RGO 表面含氧官能团 $C=O$ 和 $C-O$ ^[16,18]。图 5(b) 为表面 N 元素的 XPS 分峰结果,结合能位于 398.4、400.0 和 401.1 eV 的特征峰,分别归属于样品表面的三嗪环单元中的吡啶 N 原子($C-N=C$)、桥连吡咯 N 原子($N-(C)_3$)和氨基 N 原子($C-NH_2$)。相较于纯 $g-C_3N_4$, RGO/ $g-C_3N_4$ 复合材料的 XPS 图谱(图 5(c))中出现明显的 O1s 峰,且具有不对称性,表明样品表面 O 元素存在多种形态。结合能位于 531.4、532.6 和 534.0 的主峰分别源于样品中 $C-OH$ 物种、吸附态

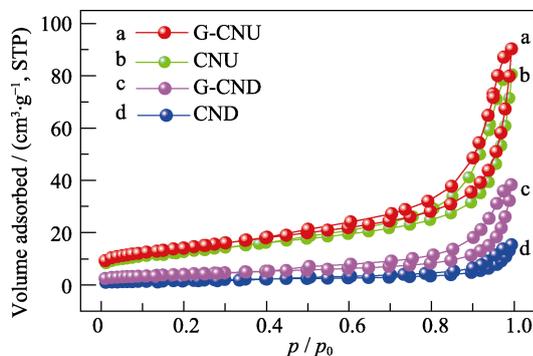


图 4 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of CND, G-CND, CNU and G-CNU samples

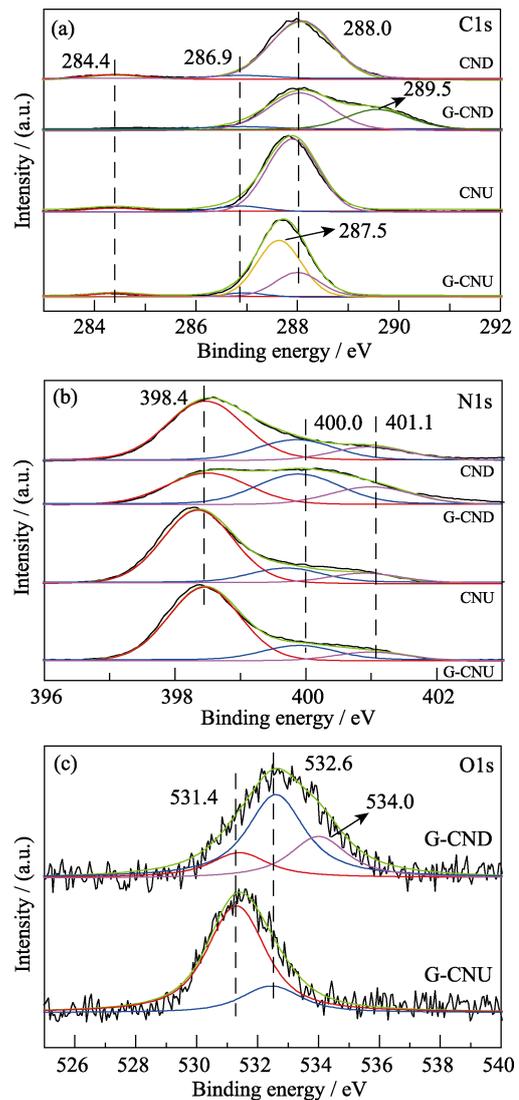


图 5 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的(a) C1s、(b) N1s 和(c) O1s XPS 谱图

Fig. 5 (a) C1s, (b) N1s and (c) O1s XPS spectra of CND, G-CND, CNU and G-CNU samples

H_2O 和 O_2 ^[10,24]。上述结果说明, RGO 被成功引入 $g-C_3N_4$, 有利于两者形成有效的异质结构材料,这将促进 $g-C_3N_4$ 光催化性能的提高。

2.5 催化剂的紫外-可见漫反射和荧光光谱分析

图 6(a)为 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱图,可以发现, CNU 和 CND 在紫外至可见光区域具有明显的光吸收,其吸收边界分别为 452 和 484 nm,这与纯 $g-C_3N_4$ 较宽的禁带宽度相一致。与纯 $g-C_3N_4$ 相比, G-CNU 和 G-CND 的光吸收带边分别红移至 462 和 524 nm,使催化剂在可见光区的吸收范围延展,对全波段区域的光吸收能力增强,这可能是因为 RGO 的引入促使 G-CNU 和 G-CND 表面产生了丰富的缺陷位点所导致的^[7]。相应地,通过公式 $ahv = A(ahv - E_g)^{n/2}$ 可以计算得到不同催化剂的带隙能量(E_g),其

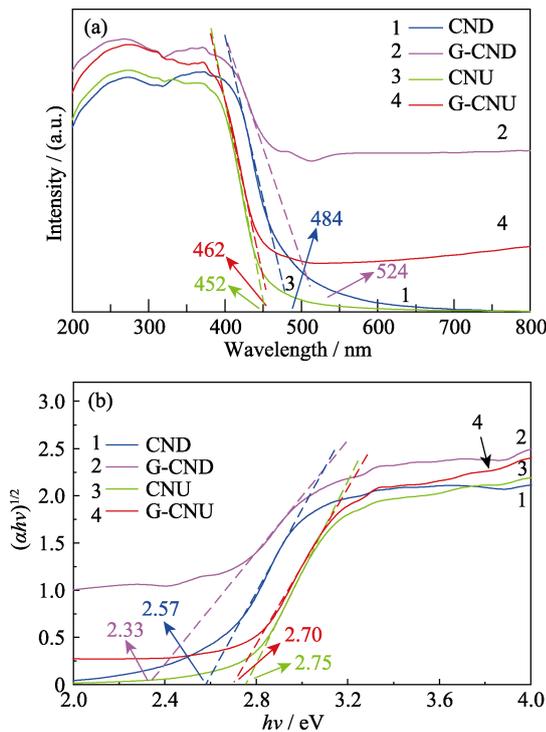


图 6 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 催化剂的(a)紫外-可见漫反射光谱和(b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 随 $h\nu$ 的变化曲线
Fig. 6 (a) UV-Vis DRS and (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ curves of CND, G-CND, CNU and G-CNU photocatalysts

中 α 、 h 、 ν 和 A 分别为吸收系数、普朗克常数、入射光频率和常数^[7]。由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是间接带隙半导体, 因此 n 为 4^[23]。因此, 带隙能 E_g 可根据 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图求得, 如图 6(b)所示。经计算, CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 的带隙能分别为 2.57、2.33、2.75 和 2.70 eV。上述结果表明, 以双氰胺为原料, 更有利于得到具有窄禁带的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂。RGO 的引入可以有效地调整 RGO/g-C₃N₄ 复合材料的电子能级结构, 产生表面缺陷, 降低材料的带隙值。上述结果表明, RGO/g-C₃N₄ 二元复合催化剂可能在可见光条件下能有效地活化过硫酸盐, 降解 BPA, 进而呈现出良好的光催化活性。

光生电子和空穴对的有效分离与转移极大地影响了光催化体系的性能^[25]。图 7 是不同光催化剂的荧光(PL)光谱图, 激发波长为 315 nm。如图所示, CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 催化剂在 475 nm 处出现明显的荧光发射峰, 且峰强依次为 CND>CNU>G-CNU>G-CND。这表明 CND 和 CNU 中光生电子-空穴对更容易复合。相较于 CND 和 CNU, G-CND 和 G-CNU 复合催化剂的荧光光谱强度明显减弱, 说明引入 RGO 能有效地抑制 RGO/g-C₃N₄ 中光生载流子的复合, 加速电子的迁移, 从而增强复合材料在可见光下的催化活性。

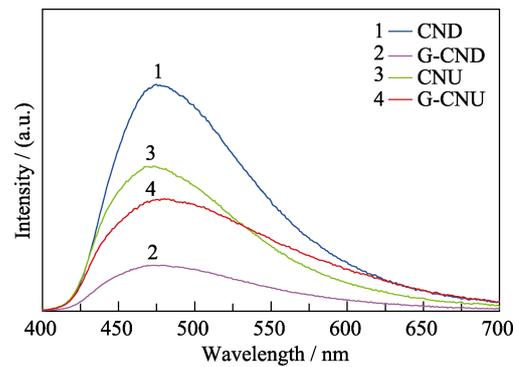


图 7 不同催化剂的荧光发射光谱
Fig. 7 PL spectra of different photocatalysts

2.6 光催化性能测试

图 8(a~c)是 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 在不同实验条件下对 BPA 的催化降解曲线。如图 8(a)所示, 在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下, CNU 和 G-CNU 在 40 min 内对 BPA 的降解率分别为 22%和 37%; 而经过 60 min 的降解, CND 和 G-CND 对 BPA 的去除率仅为 4%和 10%, 说明以尿素为前驱体制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 RGO/g-C₃N₄ 复合物展现出较好的光降解活性, 这可能取决于其更大的比表面积和合适的电子能级结构^[26]。此外, 由图 8(b)可知, 在黑暗条件下, 当反应体系加入 PS 后, 经过 40 和 60 min 的降解, CNU 和 CND 对 BPA 的去除率分别为 16%和 12%。在同等条件下, G-CNU 和 G-CND 反应 40 和 60 min 后, 分别降解 37%和 34%的 BPA。这说明四种催化剂均能活化 PS 降解 BPA, 且 RGO 的引入促进复合材料对 BPA 的降解。进一步, 光催化体系中加入 PS 作为电子受体, 不同材料的催化活性显著提高, 如图 8(c)所示。可以明显看出, 经过 40 和 60 min 的降解, CND 和 CNU 分别能够去除 15%和 73%的 BPA。相应地, G-CND 和 G-CNU 对 BPA 的降解率可分别提升至 35%和 98%。采用拟一级动力学方程分析四种催化剂对 BPA 的降解过程^[18], 其降解速率由大到小依次为: G-CNU (0.091 min^{-1})>CNU (0.028 min^{-1})>G-CND (0.007 min^{-1})>CND (0.002 min^{-1})。上述结果说明, 单一可见光照射或加入氧化剂 PS 后, RGO 的引入均能提高复合物催化体系的活性。在可见光照射下, 加入 PS 作为电子受体, 能有效地捕获复合催化剂中的光生电子, 并被还原为强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等, 参与降解反应^[27]。且 RGO 具有良好的导电性和较大的比表面积, 一方面能够加速体系内部电子的转移, 有效地抑制光生电子-空穴对的复合, 延长载流子的寿命; 另一方面, 能够增加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积, 提供更多的反应位点, 促进反应物分子的吸附和扩散, 从而诱导光降解活性提升^[28]。

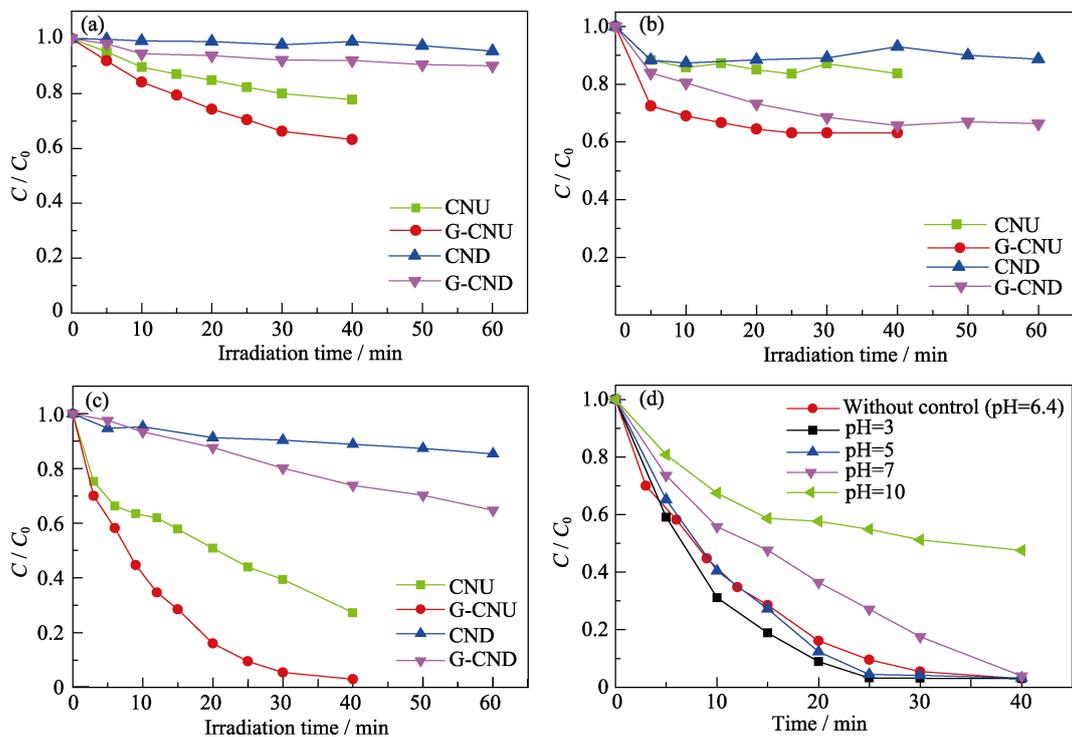


图 8 光催化剂在不同条件下对 BPA 的降解性能(a~c)和溶液 pH 对 G-CNU 在可见光下活化 PS 降解 BPA 的影响(d)
 Fig. 8 (a-c) Catalytic activities of photocatalysts for BPA degradation under different conditions, and (d) effects of solution pH on BPA removal over G-CNU catalysts by activating PS under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm)
 (a) Visible light; (b) PS and (c) visible light/PS; Reaction conditions: $C_0(\text{BPA}) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{catalyst}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{PS}) = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

由此可以看出, 本研究中所制备的 G-CNU 复合光催化剂在可见光照射下能有效地活化 PS 去除水中的 BPA, 其降解速率(0.091 min^{-1})明显优于其他 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基材料, 例如 CNS (0.013 min^{-1})^[19]、AgSCN (0.012 min^{-1})^[29]和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(0.047 min^{-1})^[30]等, 表现出潜在的应用前景。

为了探究溶液的 pH 对催化剂在可见光下活化 PS 降解 BPA 的影响, 本研究以 G-CNU 为目标催化剂, 用 NaOH 和 H_2SO_4 调节溶液初始 pH, 进行了批试验。从图 8(d)可以看出, 当溶液 pH 由 3.0 升高至 10.0 时, G-CNU 对 BPA 的降解率逐渐下降。且当 pH 为 3.0、5.0、6.4 和 7.0 时, 降解 40 min 内, BPA 几乎被完全去除, 而当 pH 增至 10.0 时, G-CNU 对 BPA 的去除率显著下降, 仅为 52%。这说明在可见光照射下, 酸性或中性条件有利于 RGO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料活化 PS 降解 BPA, 而在高 pH 条件下, 溶液中强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 反应生成氧化能力较弱的 $\cdot\text{OH}$, 又极大地削弱了催化体系的降解活性^[18]。

为了评估 RGO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的稳定性, 衡量其工业应用的价值, 对最优催化性能的 G-CNU 样品进行了 5 次可见光活化 PS 降解 BPA 的重复试验(图 9)。每次试验均在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下进行, 反应时间为 40 min, 催化剂和 PS 的浓度分别为 1.0 和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件不变。结果表明, 5 次光降

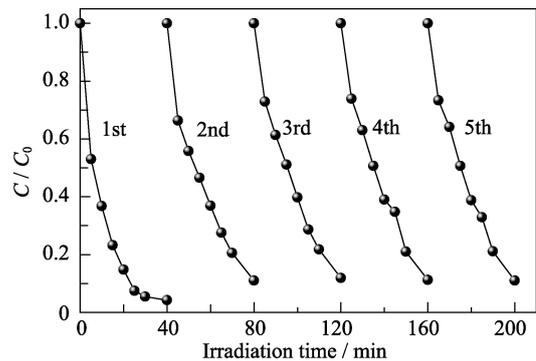


图 9 G-CNU 在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)下活化 PS 循环降解 BPA 的曲线图

Fig. 9 Cycling tests in degradation of BPA over G-CNU by PS activation under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

解试验对 BPA 的去除率分别为 96%、90%、88%、88%和 88%。催化活性逐渐降低, 可能是因为有机物分子吸附在材料表面, 消耗吸附位点和活性中心, 导致催化剂的活性减小。第 5 次循环测试后, BPA 的光降解效率仍可达 88%, 显示出良好的稳定性, 具有实际应用前景。

2.7 光催化机理分析

为了洞悉 RGO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂在可见光下活化 PS 降解 BPA 的反应机理, 考察了多种自由基捕获剂对 G-CNU 催化降解 BPA 活性的影响。甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (t -BA)、对苯醌 (p -BQ) 和草酸钠

(Na₂C₂O₄)分别用于猝灭溶液中 SO₄^{•-}、•OH、h⁺和 O₂^{•-}[18,31]。从图 10(a)中可以发现,叔丁醇加入悬浮液后,BPA 的降解速率略有下降,在 40 min 内,仍能够去除 96%的 BPA,说明溶液中的•OH 对 G-CNU 光催化体系的降解活性影响较小。甲醇的加入进一步抑制 BPA 的去除,表明被 S₂O₈²⁻还原为强氧化性的 SO₄^{•-}参与到反应中。此外,草酸钠和对苯醌能较强地抑制 BPA 降解,光照射 40 min 后,BPA 的降解去除率仅为 45%和 0。由此可推测,在可见光照射下,当加入 PS 为电子受体时,G-CNU 反应体系的催化活性主要取决于 O₂^{•-}、h⁺和 SO₄^{•-}。

根据上述结果,G-CNU 在可见光下活化 PS 的光降解机理如图 10(b)所示。被可见光激发后,g-C₃N₄ 价带上的电子跃迁至其导带上,经由 RGO 传输,快速与表面吸附态 O₂ 反应,产生•O₂⁻参与光催化反应^[10]。同时,PS 作为电子受体,S₂O₈²⁻被光生电子还原为强氧化性的 SO₄^{•-}及少量的•OH,降解 BPA 为小分子物质^[18]。此外,留在 g-C₃N₄ 价带上的 h⁺直接氧化 BPA^[10,18]。RGO 作为界面传递介质,加快了体系电子由 g-C₃N₄ 传递到电子受体,有效地阻止了载流子对的复合,从而提高了光催化活性。

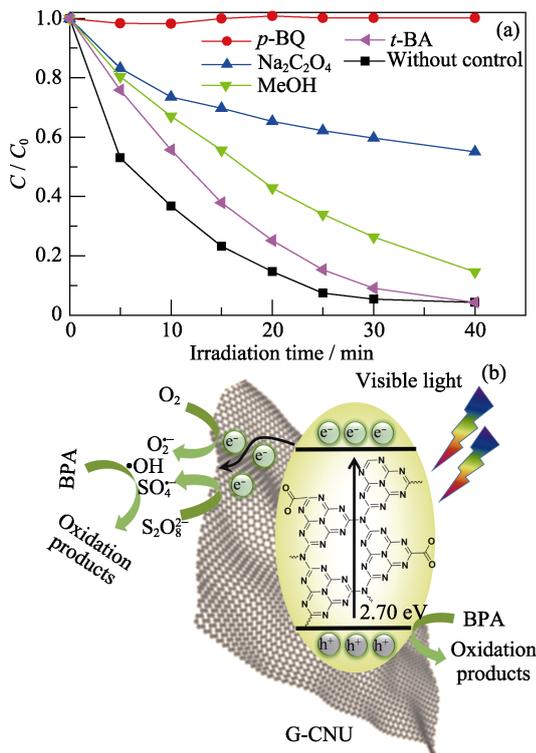


图 10 不同捕获剂对 G-CNU 可见光活化 PS 降解 BPA 的影响($\lambda > 420$ nm) (a)及其光催化降解机理示意图(b)

Fig. 10 (a) Effect of different radical scavengers on BPA degradation in the G-CNU suspension under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm) with the addition of PS, and (b) schematic diagram of photodegradation mechanism

Reaction conditions: $C_0(\text{BPA}) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{catalyst}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{PS}) = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结论

采用冷干辅助热聚合法,以尿素和双氰胺为前驱体,合成了两种 RGO/g-C₃N₄ 可见光催化剂。研究结果表明,快速液氮冻结结合冷冻干燥,有助于 GO 与尿素或双氰胺迅速进行混合,最终得到二维层状 g-C₃N₄ 与 RGO 紧密结合的异质结构。加入 RGO 不仅提供了更多的活性位点,促进反应物分子的吸附和扩散,而且有效地阻止了光生电子-空穴对的重组,提高光量子效率。此外,在可见光照射下,加入氧化剂 PS 作为电子受体,能有效地捕获材料中产生的光生电子,并形成强氧化性的 SO₄^{•-}等,参与催化反应。光催化活性测试表明,在可见光照射下,加入 PS 后,有效地增强了 CND、G-CND、CNU 和 G-CNU 可见光降解 BPA 的活性。在可见光照射 60 min 后,G-CND 对 BPA 的降解率为 35%,是 CND (15%)的 2.3 倍。经过 40 min 的降解,G-UCN 几乎能完全去除溶液中的 BPA,而 CNU 对 BPA 的去除率仅为 73%。不同原料制备得到的 g-C₃N₄ 与 RGO 复合后,均能有效地增强 g-C₃N₄ 在可见光下活化 PS 对 BPA 的光降解活性,并表现出良好的稳定性。本研究为进一步开发高效稳定的 g-C₃N₄ 基可见光催化剂,应用于环境污染治理,提供了良好的解决思路。

参考文献:

- [1] ZHANG SAI, GU PENG-CHENG, MA RAN, *et al.* Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: a critical review. *Catalysis Today*, 2019, **335**: 65–77.
- [2] LI CUI-XIA, JIN HAI-ZE, YANG ZHI-ZHONG, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of mesoporous RGO/TiO₂ composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(4)**: 357–364.
- [3] WANG XIN-CHEN, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 2009, **8**: 76–80.
- [4] ONG W J, TAN L L, NG Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? *Chemical Reviews*, 2016, **116(12)**: 7159–7329.
- [5] YAN XIN, LU JIN-HUA, HUI XIAO-YAN, *et al.* Preparation and visible light photocatalytic property of g-C₃N₄/MoS₂ nanosheets/GO ternary composite photocatalyst. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(5)**: 515–520.
- [6] XIANG QUAN-JUN, YU JIA-GUO, JARONIEC M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(15)**: 7355–7363.
- [7] ZHANG SAI, HU CHUN, JI HUAN-HUAN, *et al.* Facile synthesis of nitrogen-deficient mesoporous graphitic carbon nitride for highly efficient photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 2019, **478**: 304–312.
- [8] HONG ZHEN-HUA, SHEN BIAO, CHEN YI-LIN, *et al.* En-

- hancement of photocatalytic H₂ evolution over nitrogen-deficient graphitic carbon nitride. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(38)**: 11754–11761.
- [9] JIANG LONG-BO, YUAN XING-ZHONG, YANG PAN, *et al.* Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **217**: 388–406.
- [10] ZHANG SAI, LIU YANG, GU PENG-CHENG, *et al.* Enhanced photodegradation of toxic organic pollutants using dual-oxygen-doped porous g-C₃N₄: mechanism exploration from both experimental and DFT studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **248**: 1–10.
- [11] CHEN WEI, HE ZHI-CAI, HUANG GUO-BO, *et al.* Direct Z-scheme 2D/2D MnIn₂S₄/g-C₃N₄ architectures with highly efficient photocatalytic activities towards treatment of pharmaceutical wastewater and hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 244–253.
- [12] YANG YING, ZHAO HA-RUI, YANG HONGFEI, *et al.* *In situ* fabrication of reduced graphene oxide/mesoporous g-C₃N₄ nanosheets with excellent visible light activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**: 890–897.
- [13] WANG JIAN, ZHU MING-YU, CHEN ZHONG-SHAN, *et al.* Polyacrylamide modified molybdenum disulfide composites for efficient removal of graphene oxide from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **361**: 651–659.
- [14] DONG SHU-YING, DING XU-HUI, GUO TENG, *et al.* Self-assembled hollow sphere shaped Bi₂WO₆/RGO composites for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **316**: 778–789.
- [15] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, SAN MARTÍN I, *et al.* Effect of sodium persulfate as electron acceptor on antipyrine degradation by solar TiO₂ or TiO₂/rGO photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **364**: 257–268.
- [16] LI YI-BING, ZHANG HAI-MIN, LIU PO-RUN, *et al.* Cross-linked g-C₃N₄/rGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Small*, 2013, **9(19)**: 3336–3344.
- [17] GU YONG-PAN, YU YONG-ZHI, ZOU JING-YE, *et al.* The ultra-rapid synthesis of rGO/g-C₃N₄ composite *via* microwave heating with enhanced photocatalytic performance. *Materials Letters*, 2018, **232**: 107–109.
- [18] ZHANG SAI, SONG SHUANG, GU PENG-CHENG, *et al.* Visible-light-driven activation of persulfate over cyano and hydroxyl group co-modified mesoporous g-C₃N₄ for boosting Bisphenol A degradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(10)**: 5552–5560.
- [19] ANDREW LIN KUN-YI, ZHANG ZHI-YU. Degradation of Bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 1320–1327.
- [20] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80(6)**: 1339–1339.
- [21] XIE YI, CHEN CHANG-LUN, REN XUE-MEI, *et al.* Coupling g-C₃N₄ nanosheets with metal-organic frameworks as 2D/3D composite for the synergetic removal of uranyl ions from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **550**: 117–127.
- [22] SHEN CONG-CONG, CHEN CHANG-LUN, WEN TAO, *et al.* Superior adsorption capacity of g-C₃N₄ for heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **456**: 7–14.
- [23] LI XIAO-LIN, WANG HAI-LIANG, ROBINSON J T, *et al.* Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(43)**: 15939–15944.
- [24] LI JIANG-HUA, SHEN BIAO, HONG ZHEN-HUA, *et al.* A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity. *Chemical Communications*, 2012, **48**: 12017–12019.
- [25] ZHANG LI-LI, SHI YI-LUN, WANG LIANG, *et al.* AgBr-wrapped Ag chelated on nitrogen-doped reduced graphene oxide for water purification under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **220**: 118–125.
- [26] LAN HUA-CHUN, LI LI-LI, AN XIAO-QIANG, *et al.* Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: hydrogen bonds *vs.* structural defects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **204**: 49–57.
- [27] WANG YAN-BIN, ZHAO XU, CAO DI, *et al.* Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation Bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 79–88.
- [28] WEI XIANG-NAN, OU CAI-LING, GUAN XIN-XIN, *et al.* Facile assembly of CdS-reduced graphene oxide heterojunction with enhanced elimination performance for organic pollutants in wastewater. *Applied Surface Science*, 2019, **469**: 666–673.
- [29] OH W D, LOK L W, ANDREI V, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of Bisphenol A with Ag-decorated S-doped g-C₃N₄ under solar irradiation: performance and mechanistic studies. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**: 739–749.
- [30] LIU BO-CHUAN, QIAO MENG, WANG YAN-BIN, *et al.* Persulfate enhanced photocatalytic degradation of Bisphenol A by g-C₃N₄ nanosheets under visible light irradiation. *Chemosphere*, 2017, **189**: 115–122.
- [31] ZHANG SHOU-WEI, GAO HUI-HUI, LIU XIA, *et al.* Hybrid 0D-2D Nanoheterostructures: *in situ* growth of amorphous silver silicates dots on g-C₃N₄ nanosheets for full-spectrum photocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(51)**: 35138–35149.