

水凝胶负载的纳米银/氮化碳光催化剂的制备及性能研究

王晓俊¹, 许文², 刘润路¹, 潘辉^{1,3}, 朱申敏¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2. 上海绘兰材料科技有限公司, 上海 201507; 3. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有独特的二维平面结构和半导体能带结构, 广泛应用于光催化。但其又存在光生电子空穴对复合过快、可见光利用效率低、在水中分散性差等问题, 阻碍了其实际应用。本研究以海藻酸钠制备的水凝胶为基体, 通过与负载银纳米颗粒(AgNPs)的 g-C₃N₄ 复合, 提升光生电子-空穴的分离效率, 同时解决催化剂在水中的分散性问题, 改善其光催化性能。首先, 采用热聚合法合成 g-C₃N₄, 结合超声的高能量使其剥离成纳米片; 然后采用溶液法在 g-C₃N₄ 表面原位生成银纳米颗粒, 制备得到负载银纳米颗粒的 g-C₃N₄(Ag@C₃N₄); 最后以海藻酸钠(SA)为前驱体通过钙离子交联的方法得到负载有 Ag@C₃N₄ 的水凝胶(SA/Ag@C₃N₄)。通过不同手段表征 SA/Ag@C₃N₄ 的形貌、微观结构和相组成; 以甲基橙为模型物, SA/Ag@C₃N₄ 的光催化降解速率是 Ag@C₃N₄ 的 2.5 倍。通过光致发光谱、时间分辨光致发光谱、电子顺磁共振波谱等表征手段对材料的催化机理进行探究。结果显示, 体系中银纳米颗粒表面等离子体共振效应与海藻酸钠水凝胶的多孔结构及传质通道发挥协同效应, 促进了光催化性能的提升。

关键词: 氮化碳; 银纳米颗粒; 海藻酸钠; 水凝胶; 光催化

中图分类号: TQ426 文献标志码: A

Preparation and Properties of Ag@C₃N₄ Photocatalyst Supported by Hydrogel

WANG Xiaojun¹, XU Wen², LIU Runlu¹, PAN Hui^{1,3}, ZHU Shenmin¹

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Huilan Material Technology Co., LTD, Shanghai 201507, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is widely used in the field of photocatalysis due to its unique two-dimensional planar structure and suitable energy band structure. However, it has some disadvantages such as fast recombination of the electron-hole, low visible-light utilization efficiency and poor dispersion in water, which hinder its application. In this study, the hydrogel prepared by sodium alginate was used as matrix to improve the dispersion of Ag@C₃N₄ composite in water, and at the same time enhanced the separation efficiency of photoelectron-holes pairs, thus improving its photocatalytic performance. Firstly, g-C₃N₄ was synthesized by thermal polymerization and then exfoliated into nanosheets by ultrasound. Then, Ag nanoparticles were deposited *in situ* on the surface of g-C₃N₄ by solution method to prepare Ag@C₃N₄. Finally, hydrogel loaded with Ag@C₃N₄

收稿日期: 2021-08-27; 收到修改稿日期: 2022-01-24; 网络出版日期: 2022-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(51672173) National Natural Science Foundation of China(51672173)

作者简介: 王晓俊(1999-), 男, 学士. E-mail: chunyu@sjtu.edu.cn

WANG Xiaojun (1999-), male, Bachelor. E-mail: chunyu@sjtu.edu.cn

通信作者: 朱申敏, 教授. E-mail: smzhu@sjtu.edu.cn; 潘辉, 博士. E-mail: panhui115@hotmail.com

ZHU Shenmin, professor. E-mail: smzhu@sjtu.edu.cn; PAN Hui, PhD. E-mail: panhui115@hotmail.com

(SA/Ag@C₃N₄) was obtained by using calcium ion as crosslinker and sodium alginate (SA) as precursor. The morphology, microstructure and phase composition of the as-prepared photocatalyst were characterized. The as-prepared SA/Ag@C₃N₄ exhibited a 1.5 times higher photocatalytic degradation rate of methyl orange than that of Ag@C₃N₄. The catalytic mechanism was investigated by photoluminescence spectrum, time resolved photoluminescence spectrum and electron paramagnetic resonance spectrum. The results showed that the surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles together with the porous structure and mass transfer channel of sodium alginate hydrogel plays a synergistic role in the enhancement of photocatalytic performance.

Key words: carbon nitride; silver nanoparticles; sodium alginate; hydrogel; photocatalysis

自二次工业革命以来,人类社会飞速发展,大量使用化石燃料产生了大量的废水废气,而这些未经处理或处理不当的废水废气排入了河流和大气中,严重污染环境,并危害人类健康^[1-3]。如今,全世界人类对环保达成了共识,因此寻求一种高效处理废气废水的手段已经刻不容缓。相比于传统的污水处理方式,利用太阳光催化降解有机物的方式具有能耗低、降解效率高、处理方式更加绿色环保等一系列优点^[4]。近年来, g-C₃N₄ 作为一种易于改性,并兼具降解有机物^[5-6]、光解水制氢^[7-8]、还原二氧化碳^[9-10]等多种功能的光催化剂得到了学术界的广泛关注。

g-C₃N₄ 的禁带宽度约为 2.7 eV, 可以吸收可见光中的蓝紫光^[11-12], 是一种理想的可见光间接带隙半导体。g-C₃N₄ 的光催化效果与光生电子空穴对数目有关。较窄的禁带宽度和较低的导带底(约为+1.6 eV)意味着光生电子容易回落至价带顶而与空穴复合^[13]。具有芳香环结构和二维平面结构的 g-C₃N₄, 在催化有机物或分解水的过程中, 容易堆叠, 在水溶液中不易分散, 影响催化剂的吸光性, 最终影响光催化性能^[12]。

针对上述问题, 有研究利用贵金属(如金、银)与 g-C₃N₄ 复合来提升光生电子与空穴的分离。同时, 贵金属纳米颗粒如 Ag 还具有局域表面等离子体共振效应^[14], 可以增加材料对于可见光的吸收作用, 扩大材料的吸收光谱, 对光催化反应具有显著的增强作用。最近的研究发现应用水凝胶可以提高粉末状催化剂在水中的分散性。刘兵等^[15]用纤维素水凝胶包覆 Fe₃O₄ 形成类 Fenton 纳米催化剂, 在可见光条件下催化降解偶氮染料, 研究显示水凝胶的应用可使催化剂分散性提高且易回收。

在众多水凝胶体系中, 海藻酸钠水凝胶以其独特的三维网络结构, 及在常温常压水溶液中通过简单的二价金属阳离子作用即可交联成型的特点, 可以作为氧化石墨烯^[16]、二氧化钛^[17]、水滑石^[18]、类

石墨相氮化碳^[19]等二维光催化剂的载体。利用海藻酸钠与负载 Ag 纳米颗粒二维片层 g-C₃N₄ 进行复合, 有望在提升光生电子与空穴的分离效率的同时, 解决催化剂在水溶液中分散性差的问题, 从而最终提高体系的光催化性能。

本工作设计制备一种水凝胶负载的纳米银/氮化碳三维复合材料, 通过利用海藻酸钠制备的水凝胶为基体, 采用超声辅助复合银纳米颗粒(AgNPs)负载的 g-C₃N₄, 得到负载有 Ag@C₃N₄ 的水凝胶(SA/Ag@C₃N₄)。通过不同手段对 SA/Ag@C₃N₄ 的组成、形貌、界面、多孔微观结构以及 Ag@C₃N₄ 的类石墨相结构进行表征, 并进一步利用紫外-可见光谱、光致发光谱、时间分辨光致发光谱、电子顺磁共振波谱对制备材料的半导体能带结构和光催化降解甲基橙性能及机理进行探究。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

g-C₃N₄ 的制备: 称取 5.00 g 二氰二胺置于坩埚中, 放入管式炉, 在氮气氛围中以 2.5 °C/min 的升温速率从室温逐渐加热至 550 °C, 并保温 4 h, 可得到淡黄色块状氮化碳样品。

Ag@C₃N₄ 的制备: 称取 0.50 g 研磨后的氮化碳置于烧杯中, 加入 50 mL 去离子水, 在冰水浴条件下超声 30 min 完全剥离, 然后进行磁力搅拌。称取一定量的硝酸银置于另一烧杯中, 加入去离子水配置成溶液, 缓慢加入 g-C₃N₄ 悬浊液并搅拌 30 min。将一定量的硼氢化钠溶液逐滴加入到含有硝酸银的 g-C₃N₄ 悬浊液中, 乳白色悬浊液转变为棕褐色, 还原产物纳米银开始负载在 g-C₃N₄ 纳米片上。搅拌 30 min 后进行离心。交替使用去离子水和无水乙醇洗涤, 充分去除残留在 Ag@C₃N₄ 表面的银离子、钠离子等杂质。将产物置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥 24 h, 即可得到棕褐色粉末 Ag@C₃N₄。

水凝胶负载光催化体系 SA/Ag@C₃N₄ 的制备:

称取 0.06 g Ag@C₃N₄ 粉末置于烧杯中, 加入去离子水并搅拌。称取 0.60 g 海藻酸钠粉末, 加入到该悬浊液中, 量取 12 mL 丙三醇逐滴加入悬浊液中, 作为增塑剂提高海藻酸钠分子链的流动性, 并继续搅拌 2 h, 使整个体系充分均匀混合。然后, 将一定氯化钙溶液逐滴加入海藻酸钠-Ag@C₃N₄ 悬浊液中, 发生交联, 观察到溶液中逐渐生成胶状物质, 得到以海藻酸钠为模板的含有 Ag@C₃N₄ 的水凝胶。对该凝胶进行离心洗涤, 充分去除残留在凝胶表面的多余钙离子、丙三醇等杂质。将所得的产物置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥, 即可得到 SA/Ag@C₃N₄ 复合材料, 该材料呈淡黄色块状固体。

1.2 材料表征

利用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察 g-C₃N₄、Ag@C₃N₄、SA/Ag@C₃N₄ 的表面形貌, 利用 EDX 对 AgNPs 在 g-C₃N₄ 表面成分的分布情况进行定性分析。采用红外光谱仪(FT-IR)分析 g-C₃N₄ 的 C-N 杂环结构以及 Ag@C₃N₄ 在 SA 基体中的负载。采用 XRD 分析 AgNPs 在 g-C₃N₄ 表面上的结晶和相组成。

通过氮气吸附-脱附测试分析样品的比表面积和孔径结构。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法^[20]计算可得到材料的比表面积; 采用 Barret-Joyner-Halenda (BJH)方法^[21]计算可得到材料的孔径分布。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征水凝胶的制备对 g-C₃N₄ 中化学键的影响。使用紫外分光光度计检测样品在可见光到近红外光范围的最大吸收和半导体能带结构变化。

1.3 光催化实验

用分析天平称取 8.00 mg 甲基橙置于烧杯中, 加入 800 mL 去离子水配置成溶液, 磁力搅拌。取四份等量的 160 mL 甲基橙溶液置于烧杯中, 分别向其中加入 10 mg g-C₃N₄、Ag@C₃N₄ 以及含有相当于 10 mg 催化组分质量的 SA、SA/Ag@C₃N₄, 对悬浊液避光搅拌 2 h, 充分混合均匀。将搅拌后的悬浊液置于冰水浴中, 在搅拌和氙灯光照下进行光催化降解甲基橙实验, 每隔 30 min 取约 4 mL 甲基橙溶液。对取得的甲基橙溶液样品进行 UV-Vis 测试, 记录实验数据, 测定光催化速率。

在硫酸钠电解质溶液中测试样品的光电流与电化学阻抗谱(EIS), 利用 EIS 实验来探究负载 AgNPs

对载流子迁移率的影响。通过光致发光光谱(PL)和时间分辨-光致发光谱(TRPL), 电子顺磁共振测试(EPR)来探究催化机理。

2 结果与讨论

2.1 SA/Ag@C₃N₄ 的结构与成分分析

2.1.1 SA/Ag@C₃N₄ 的宏观与微观形貌

宏观上, Ag@C₃N₄ 与 g-C₃N₄ 呈现不同的颜色。g-C₃N₄ 为淡黄色粉末(图 1(a)), 而 Ag@C₃N₄ 则呈黄褐色(图 1(b))。纯的海藻酸钠凝胶为白色固体(图 1(c)), 而负载 Ag@C₃N₄ 的海藻酸钠凝胶则为淡黄色固体(图 1(d)), 这是由于加入的 Ag@C₃N₄ 比例较低, 因此宏观颜色也偏淡。

使用 SEM 观察产物的微观结构和形貌, 如图 2 所示。与纯 C₃N₄ 相比, Ag@C₃N₄ 较好地保留了合成前的二维平面结构(图 2(a, b)), 且层片表面未出现明显的颗粒状物质, 表明纳米银较好地分散在 g-C₃N₄ 的表面。而以海藻酸钠为前驱体得到的凝胶催化剂 SA/Ag@C₃N₄, 则在构筑三维空间网络结构的同时引入了多孔结构(图 2(c, d))。进一步用观察 TEMAg@C₃N₄, 证实 Ag 纳米颗粒的存在, 其直径约为 20 nm(图 2(e))。在高分辨电镜下可观察到清晰的银纳米粒子晶格条纹, 其晶格间距约为 0.278 nm, 对应 Ag 的(101)晶面(图 2(f))。



图 1 g-C₃N₄ (a), Ag@C₃N₄ (b), SA (c)和 SA/Ag@C₃N₄ (d)的宏观形貌

Fig. 1 Macro morphologies of g-C₃N₄ (a), Ag@C₃N₄ (b), SA (c), and SA/Ag@C₃N₄ (d)

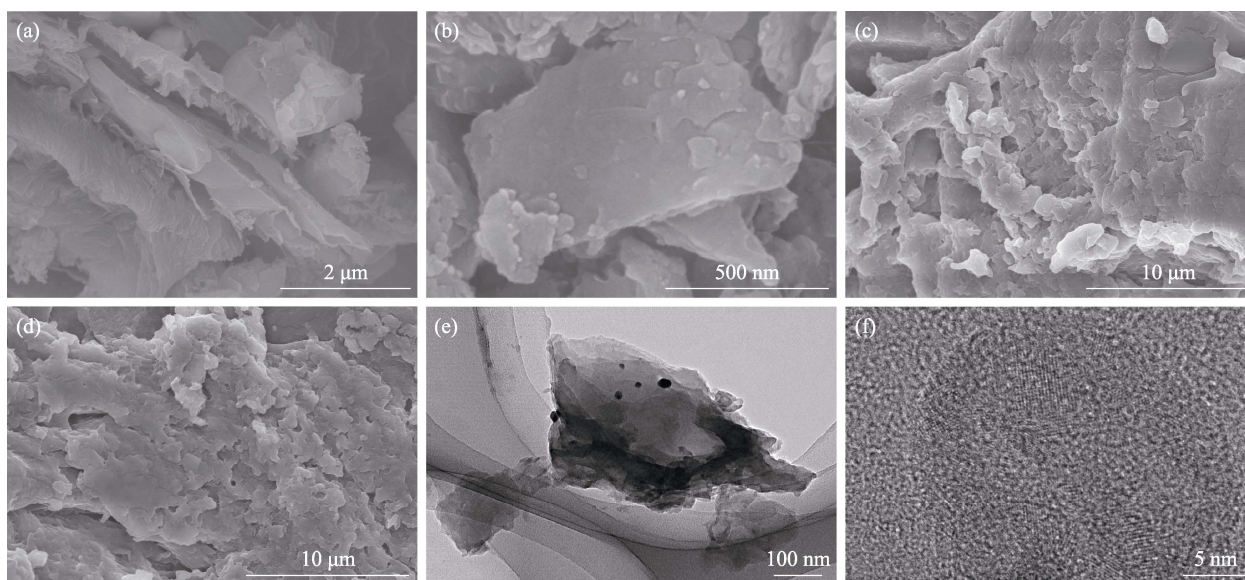


图 2 C_3N_4 (a), $Ag@C_3N_4$ (b), $SA/Ag@C_3N_4$ (c, d) 的 SEM 照片; $Ag@C_3N_4$ 的 TEM (e) 和 HRTEM (f) 照片
Fig. 2 SEM images of C_3N_4 (a), $Ag@C_3N_4$ (b) and $SA/Ag@C_3N_4$ (c, d), TEM (e) and HRTEM (f) images of $Ag@C_3N_4$

2.1.2 $SA/Ag@C_3N_4$ 的组成及相结构

图 3 是 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, SA, $SA/Ag@C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图, 由图可以看出, 对于 $g-C_3N_4$ 和 $Ag@C_3N_4$ 样品, 3240 cm^{-1} 处的特征峰来源于 $g-C_3N_4$ 端部的氨基和吸附的少量水分子中羟基的伸缩振动峰, $1700\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 的一系列特征峰对应杂环结构中的 C-N 伸缩振动峰, 800 cm^{-1} 处的特征峰对应三嗪环重复单元的伸缩振动峰^[22]。Ag 及其氧化物的特征峰主要在 500 cm^{-1} 以下^[23], 因此没有出现在图中。

对于 SA 及 $SA/Ag@C_3N_4$ 而言, 3470 cm^{-1} 处的峰对应的 O-H 伸缩振动, 2940 cm^{-1} 处的峰对应 C-H 伸缩振动, 1620 cm^{-1} 处的峰对应 O=C 伸缩振动峰, 1420 cm^{-1} 处的峰对应 C-O 伸缩振动^[24]。在 $SA/Ag@C_3N_4$ 的 FT-IR 图谱中, 在 800 和 3240 cm^{-1} 处也出现了明显的特征峰, 证明 $Ag@C_3N_4$ 成功负载在水凝胶中, 且峰的位置相较于复合前有一定

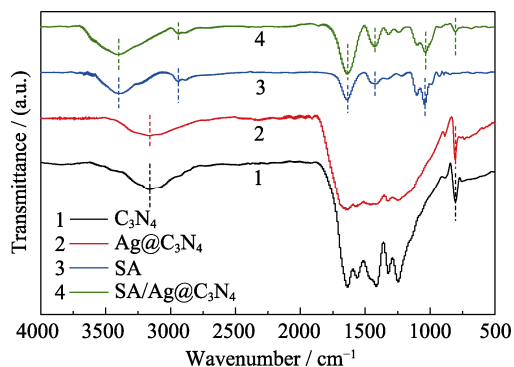


图 3 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, SA, $SA/Ag@C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, SA, and $SA/Ag@C_3N_4$
Colorful figures are available on the website

程度的偏移, 这是由于 $g-C_3N_4$ 端部的氨基与 SA 中的羟基形成了氢键所致^[25-27]。

图 4(a) 是 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, SA, $SA/Ag@C_3N_4$ 的 XRD 图谱, 可以看出, 样品 $g-C_3N_4$ 在 $2\theta=12.8^\circ$ 处的峰对应面内重复单元的最小重复间距, 比如由布拉格方程计算得到相邻芳香环中 N 孔的最小距离为 0.692 nm , 略小于一个七嗪环 (0.713 nm), 这是因为制备的 $g-C_3N_4$ 面内有十分微小的倾斜角^[28]。在 $2\theta=27.2^\circ$ 处的峰则对应层间堆积结构^[29], 对应层间距为 0.328 nm 。相比于纯 $g-C_3N_4$, $Ag@C_3N_4$ 的特征峰的峰位置和强度均未发生明显改变, 仅在 $2\theta=38.2^\circ$ 出现了一个很弱的 Ag (111) 峰, 表明负载了少量的银纳米颗粒。

与纯 SA 相比较, 样品 $SA/Ag@C_3N_4$ (图 4b), 仅在 $2\theta=27.0^\circ$ 出现一个小峰, 这是因为 $g-C_3N_4$ 被 SA 充分分散, 层状堆积结构消失。计算得到二维纳米片平均层间距增大为 0.331 nm , 这是由于海藻酸钠分子链插入到二维纳米层片之间, 与 $g-C_3N_4$ 之间的层间距增大。由 ICP-AES 测得的 Ag 的最终含量为 0.26% 。

2.1.3 $SA/Ag@C_3N_4$ 的孔结构表征

通过氮气吸附-脱附测试测得 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$ 和 $SA/Ag@C_3N_4$ 的比表面积和孔径结构 (图 5)。三者的吸附等温线均为 IV 型, 可以看出 $Ag@C_3N_4$ 的比表面积相比 $g-C_3N_4$ 有一定提升, 这得益于 $g-C_3N_4$ 的超声剥离后制备得到 $Ag@C_3N_4$ 。而引入 SA 后, 比表面积得到了大幅提升, 这是因为以 SA 为模板制备的水凝胶具有多孔结构。采用 BET 方法计算

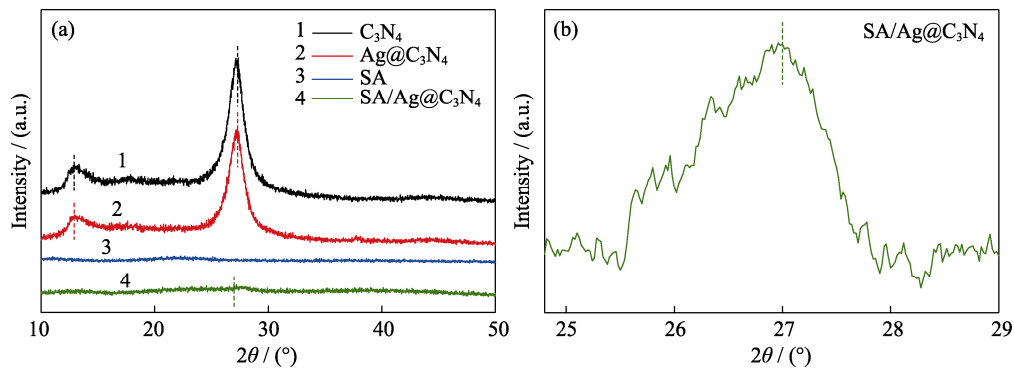


图 4 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, SA, $SA/Ag@C_3N_4$ 的 XRD 图谱(a); $SA/Ag@C_3N_4$ 的 XRD 放大图谱(b)
Fig. 4 XRD patterns of C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, SA and $SA/Ag@C_3N_4$ (a), and magnified XRD patterns of $SA/Ag@C_3N_4$ (b)
Colorful figures are available on the website

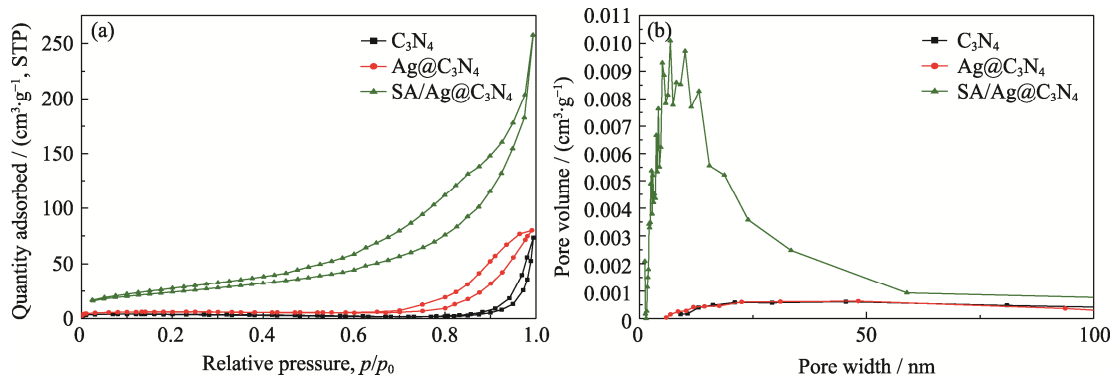


图 5 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$, $SA/Ag@C_3N_4$ 的氮气吸附-脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)
Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$ and $SA/Ag@C_3N_4$
Colorful figures are available on the website

得到三个样品 C_3N_4 、 $Ag@C_3N_4$ 、 $SA/Ag@C_3N_4$ 的比表面积分别为 9.04、11.75、97.63 m^2/g 。

从孔径分布曲线来看, C_3N_4 和 $Ag@C_3N_4$ 的孔径分布情况相类似, 这是因为负载的纳米银颗粒并没有改变基体的二维纳米片结构, 也没有对结构单元的孔隙产生较大的影响。而 $SA/Ag@C_3N_4$ 的孔径尺寸主要集中分布于 15 nm 附近, 说明 $SA/Ag@C_3N_4$ 具有多孔结构。

2.1.4 $SA/Ag@C_3N_4$ 的成分测试

采用能量色散 X 射线光谱(EDX)对 Ag 的分布情况及反应产物的具体成分进行分析, 结果表明 $Ag@C_3N_4$ 中 AgNPs 的分布较为均匀, 没有在样品表面发生明显的团聚而形成颗粒状形貌(图 6)。

进一步使用 X 射线光电子能谱(XPS)对产物的 C、N、Ag 元素等进行分析, 结果如图 7 所示。 C_3N_4 的 C1s 谱图中含有三个峰(图 7(a)), 结合能 284.8 eV 来源于环状结构中发生 sp^2 杂化的 C 原子(C-C), 287 eV 来源于 sp^3 杂化的 C 原子(C-(N)₃), 288.4 eV 来源于类石墨相结构中的 C 原子(N-C=N)。 $Ag@C_3N_4$ 的 C1s 谱图中也含有和 C_3N_4 相同的三个

峰(图 7(c)), 分别位于 284.8、287.4、288.6 eV。与 C_3N_4 相比, sp^3 杂化的 C 原子(C-(N)₃)和类石墨相结构中的 C 原子(N-C=N)结合能有一定的红移, 这可能是与 Ag 复合后电子云密度改变所致。而 $SA/Ag@C_3N_4$ 的 C1s 谱图相比 C_3N_4 多了位于 283.2 eV 的 C=O 峰和位于 283.7 eV 的 O-C-O 峰(图 7(f)),

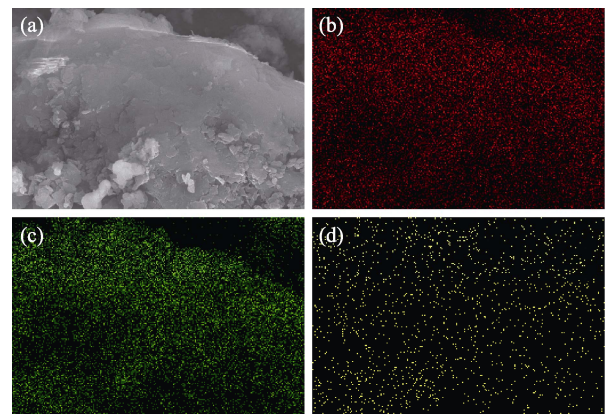


图 6 $Ag@C_3N_4$ 的 SEM 照片(a), $Ag@C_3N_4$ 的 EDX 元素分布图(b) C, (c) N, (d) Ag
Fig. 6 SEM image (a) and EDX element mappings of $Ag@C_3N_4$ sample ((b) C, (c) N, (d) Ag)

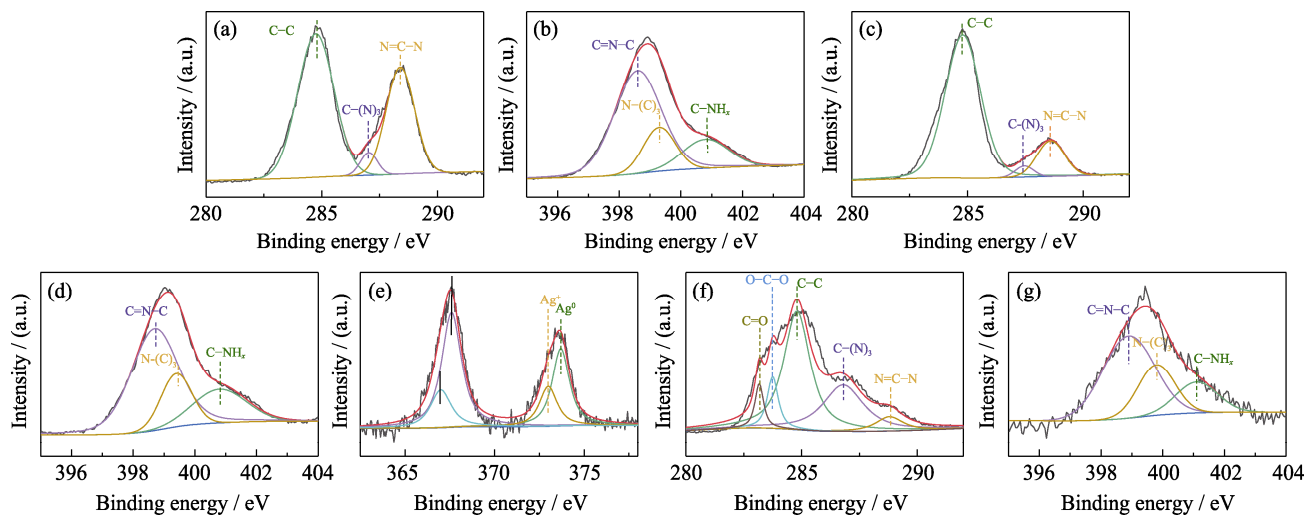


图 7 C_3N_4 (a, b), $Ag@C_3N_4$ (c, d), $SA/Ag@C_3N_4$ (e~g) 的 X 射线光电子能谱

Fig. 7 XPS spectra of C_3N_4 (a, b), $Ag@C_3N_4$ (c, d) and $SA/Ag@C_3N_4$ (e~g) (a, c, e) C1s; (b, d, f) N1s; (g) Ag3d

发生 sp^2 杂化的 C 原子峰位置没有发生变化, 仍为 284.8 eV, 但发生 sp^3 杂化的 C 原子结合能明显下降至 286.8 eV, 而类石墨相结构中的 C 原子结合能与 $Ag@C_3N_4$ 的大致相同, 为 288.7 eV。这是因为海藻酸钠分子中的阴离子以及以羟基、羧基为代表的含氧基团和发生 sp^3 杂化的 C 原子之间产生静电作用, C 原子附近电子云密度上升, 键合的结合能下降^[30-32]。

从 N1s 图谱中(图 7(b, d, g))可以观察到 C_3N_4 和 $Ag@C_3N_4$ 的特征峰位置相同, 398.6 eV 处峰来源于发生 sp^2 杂化的 N 原子(C=N-C), 399.3 eV 处峰来源于芳香环状结构之间的 N 原子(N-(C)₃), 400.8 eV 处峰来源于边缘氨基或者芳香环中胺基(C-NH_x)的 N 原子^[30-31]。而在 $SA/Ag@C_3N_4$ 的 N1s 谱图中, 这三个峰的能量均增大, 其中芳香环结构的 N 原子结合能提升最多。这是因为海藻酸钠含有的阴离子同 C_3N_4 带负电的 N 原子之间发生静电排斥作用, N 原子对其周围的电子云束缚能力增强, 对应化学键的相互作用也变强, 结合能增大。

$SA/Ag@C_3N_4$ 的 Ag3d 图谱(图 7), 分峰后有四个明显的拟合峰, 位于 367.6 和 373.7 eV 的单质银峰, 及位于 366.9 和 373.0 eV 的 Ag^+ 峰^[33]。通过峰面积可以得到产物中 $w(Ag^0) : w(Ag^+) = 2.427$, 即产物中 Ag 主要以单质形式存在(占总含量的 70.82%), 但也有少部分 Ag 被氧化形成氧化银。

2.2 $SA/Ag@C_3N_4$ 的光催化性能测试

利用紫外可见光光谱(UV-Vis)对样品的光催化性能进行了测试, 结果如图 8 所示。在 0~4.5 h 内, $g-C_3N_4$, $Ag@C_3N_4$, $SA/Ag@C_3N_4$ 对甲基橙的降解率随时间的变化接近线性(图 8(a)), 且降解速率

$SA/Ag@C_3N_4 > Ag@C_3N_4 > g-C_3N_4$ 。在光照条件下, 添加纯 SA 的甲基橙溶液浓度的变化均在 3% 以内, 属于正常误差范围, 表明 SA 对甲基橙没有催化降解效果, 且排除了 SA 对甲基橙的吸附作用的影响。

为了更直观显示不同催化剂光催化降解甲基橙速率的差异, 对数据进行线性拟合并通过换算求得反应速率, 如图 8(b)所示。 $SA/Ag@C_3N_4$ 对甲基橙的光催化降解速率为 10.9008 mg/h, 是 $g-C_3N_4$ 的 4.6 倍(图 8(b)), 样品 $Ag@C_3N_4$ 的 2.5 倍, 表现出优异的光催化性能。光催化稳定性也是衡量光催化剂性能的重要指标。通过 UV-Vis 测定 $SA/Ag@C_3N_4$ 连续 5 个循环光催化降解甲基橙的速率来反映其光催化稳定性, 结果如图 8(c)所示。 $SA/Ag@C_3N_4$ 从第 2 个循环开始对甲基橙的降解速率就已经发生了明显下降, 而从第 2 个循环到第 4 个循环为止, 光催化性能较为稳定, 催化速率基本一致, 直到第 5 个循环开始光催化速率再次下降。对五个循环曲线进行线性拟合得到的光催化降解速率分别为: 11.41、7.59、7.62、7.95、5.56 mg/h。和第 1 个循环相比, 第 2 个循环的光催化速率降低了近 1/3, 而第 2 个循环到第 4 个循环中, 速率大致相等, 且依然高于 $Ag@C_3N_4$ 的光催化速率(4.43 mg/h)。由氮气吸附-脱附实验和扫描电镜观察结果可知, 尽管 $SA/Ag@C_3N_4$ 的主要孔径结构为介孔结构, 但其中同样含有一些尺寸较大的大孔, 最大孔径甚至超过 100 nm。在溶液搅拌过程中, 负载于海藻酸钠水凝胶中靠近表面的部分 $Ag@C_3N_4$ 可能通过这些大孔而脱落, 这可能是第 2 个循环光催化速率骤降的原因。

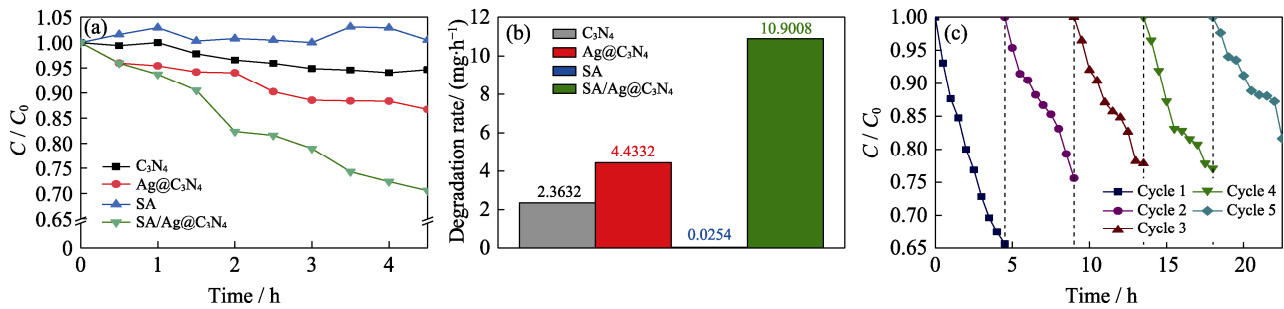


图 8 C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA, SA/Ag@C₃N₄ 对甲基橙的光降解曲线 (a)、光降解速率 (b) 以及 SA/Ag@C₃N₄ 的循环稳定性 (c)
 Fig. 8 Methyl orange degradation curves (a), degradation rates (b) of C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA, and SA/Ag@C₃N₄, and cyclic stability(c) of SA/Ag@C₃N₄
 Colorful figures are available on the website

2.3 SA/Ag@C₃N₄ 的光催化机理探究

2.3.1 SA 模板对载流子复合率及寿命的影响

使用稳态瞬态荧光光谱仪对 C₃N₄、Ag@C₃N₄、SA/Ag@C₃N₄ 的光生电子-空穴复合率以及载流子寿命进行检测, 结果如图 9 所示。由 PL 和 TRPL 测试结果可知, 光生电子空穴对的复合率: C₃N₄ > Ag@C₃N₄ > SA/Ag@C₃N₄, 而载流子对的寿命也呈现同样的趋势(图 9)。纯 C₃N₄ 载流子平均寿命为 4.78 ns, 在负载 AgNPs 后降低至 4.20 ns, 这是因为 AgNPs 同 g-C₃N₄ 之间形成了莫特-肖特基结和一些具有俘获电子功能的电子陷阱, 利用 AgNPs 具备的局域表面等离子体共振效应使电子空穴对更易受光

激发产生分离, 并通过非辐射迁移到材料表面^[34-36], 而引入 SA 为模板制备的水凝胶后, 载流子对的平均寿命进一步缩短至 4.01 ns, 这得益于 SA 提供的更大比表面积和更多活性位点, 光生电子更容易迁移并被这些活性位点捕获^[37]。载流子寿命缩短说明电荷转移和电子-空穴对分离效率提高^[38], 这有利于光催化反应的进行。PL 和 TRPL 的结果很好地解释了 SA/Ag@C₃N₄ 体系光催化效率得到提升的原因是电子-空穴对分离效率的提高。

2.3.2 SA 模板对半导体能带结构的影响

使用紫外-可见光谱(UV-Vis)测量材料对可见光的吸收情况, 如图 10 所示。相比 g-C₃N₄, Ag@C₃N₄

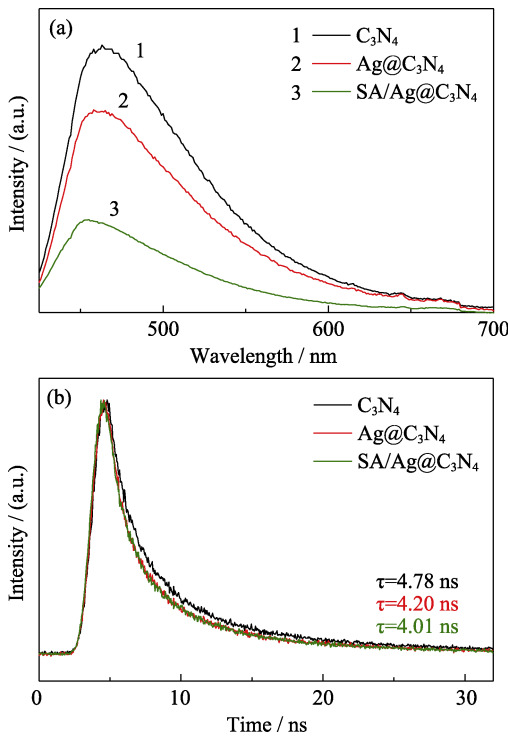


图 9 C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA/Ag@C₃N₄ 的 PL 光谱(a)和 TRPL 光谱(b)
 Fig. 9 PL (a) and TRPL (b) spectra of C₃N₄, Ag@C₃N₄ and SA/Ag@C₃N₄
 Colorful figures are available on the website

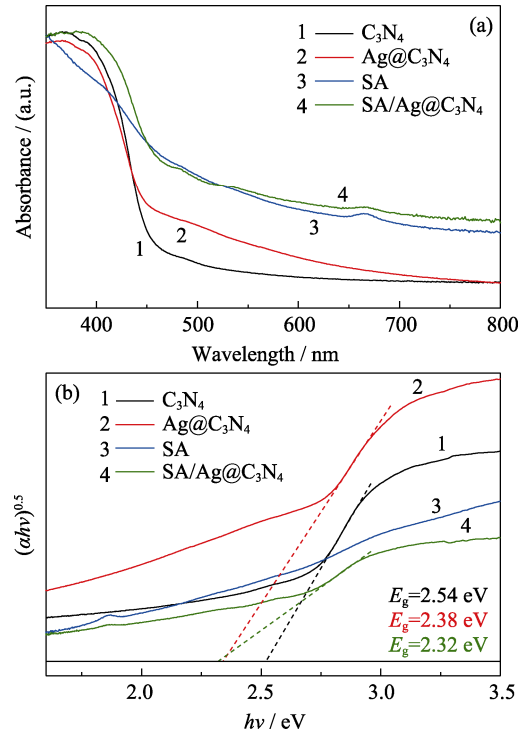


图 10 C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA, SA/Ag@C₃N₄ 的(a)紫外-可见漫反射光谱和(b) (ahv)^{0.5} 随 hv 的变化曲线
 Fig. 10 (a) UV-Vis diffuse reflection spectra and (b) (ahv)^{0.5} vs hv curves of C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA and SA/Ag@C₃N₄
 Colorful figures are available on the website

对中长波段可见光的吸收得到了明显增强, 产生了 Urbach 带尾^[39], 这是由于负载的 Ag 纳米粒子具有表面等离子体共振效应, 能够吸收与其表面电子固有频率相同的光子, 从而拓展 Ag@C₃N₄ 的光吸收范围^[40](图 10)。由 UV-Vis 结果还可以看出, g-C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA/Ag@C₃N₄ 对可见光的吸收逐渐增强。对半导体禁带宽度分析结果(图 10(b))显示, g-C₃N₄, Ag@C₃N₄, SA/Ag@C₃N₄ 的禁带宽度依次变窄, 这是因为负载 Ag 引入了杂质能级, 意味着价带顶的电子更易受到外界能量激发而跃迁至导带底, 光生电子-空穴对的分离变得更加容易。

2.3.3 SA/Ag@C₃N₄ 对氧活性物种的影响

使用电子顺磁共振测试(EPR)检测光照及黑暗条件下羟自由基和超氧自由基的数目, 从而判断以 SA 为模板制备的水凝胶及负载 AgNPs 在催化过程中产生活性自由基的情况, 结果如图 11 所示。由 EPR 测试结果可得, 在黑暗条件下, C₃N₄、Ag@C₃N₄、SA/Ag@C₃N₄ 均不产生羟自由基与超氧自由基。而在光照条件下, Ag@C₃N₄ 中由于纳米 Ag 的负载使羟自由基与超氧自由基的数目大幅提升, 羟自由基数目提升至 g-C₃N₄ 的 2 倍以上(图 11(a, c)), 而超氧自由基数目提升至 g-C₃N₄ 的 1.25 倍以上(图 11(b, d))。而以 SA 为模板制备水凝胶对这两种活性基团的数目不会造成较大影响, 其绝对值和 Ag@C₃N₄ 的活性基团数目大致相当(图 11(e, f))。

在光照条件下, 半导体材料中的跃迁电子会与

环境中的 H₂O 或 O₂ 分子结合形成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$), 当这些自由基靠近还原性物质时会失去电子发生还原反应, 并氧化降解大分子。以甲基橙为例, 羟自由基和超氧自由基会进攻分子链段中的 C 原子、N 原子等, 最终将甲基橙有机大分子降解为 H₂O、CO₂、SO₄²⁻、NO₃⁻ 等无机小分子及离子^[41]。

2.3.4 负载 AgNPs 对 C₃N₄ 载流子迁移率的影响

使用电化学工作站测试 C₃N₄ 和 Ag@C₃N₄ 的光电流和电化学阻抗(EIS), 结果如图 12 所示。在相同实验条件下, Ag@C₃N₄ 中通过的光电流是 C₃N₄ 的 3.5 倍(图 12(a)); Ag@C₃N₄ 的电化学阻抗小于 C₃N₄ (图 12(b)), 同光电流测试结果相一致。这两个实验反映了负载 AgNPs 能够使 g-C₃N₄ 基体中的光生电子更容易发生迁移, 迁移率得到了提高。而 SA/Ag@C₃N₄ 的光电流和电化学阻抗介于 C₃N₄ 和 Ag@C₃N₄ 之间, 这可能是由于 SA 基体使导电性降低所致。

基于上述结果, 制备得到的水凝胶光催化体系 SA/Ag@C₃N₄ 的结构和催化机理如图 13 所示。Ag 纳米颗粒均匀分布在 g-C₃N₄ 二维平面上, 而 C₃N₄ 均匀分散在海藻酸钠三维网络中, 该结构具有较大的比表面积, 提升了光吸收性能, 也改善了催化剂在水中的分散性。Ag 纳米颗粒与 C₃N₄ 形成的莫特-肖特基结和 Ag 纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应促使 C₃N₄ 的光生电子向 Ag 迁移, 促进电子-空穴对分离, 进而提升光催化反应效率。

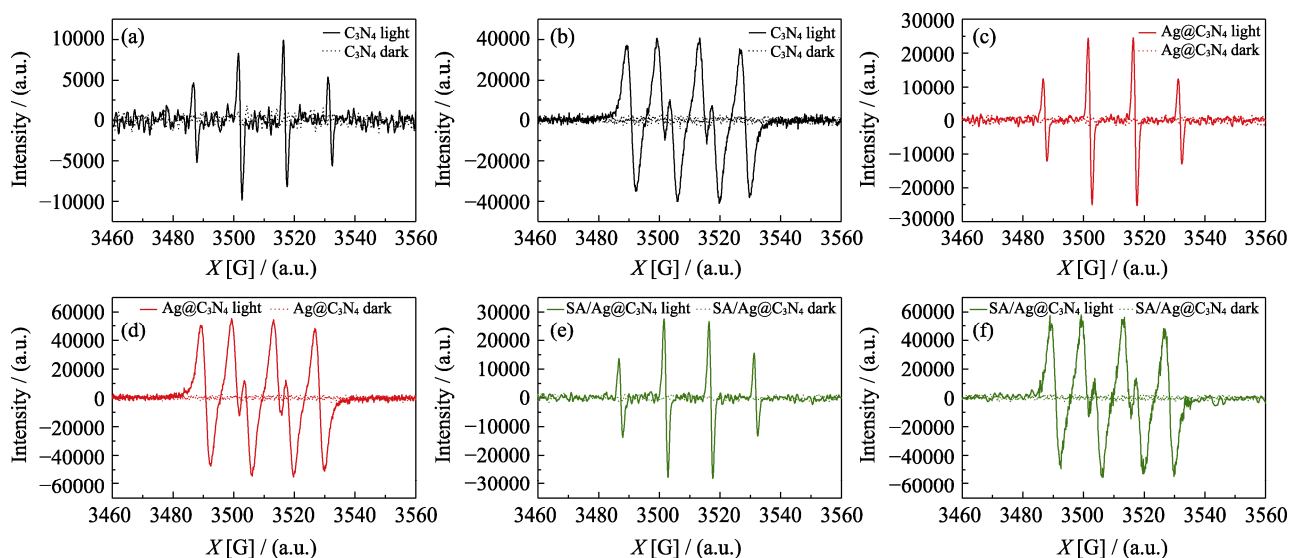
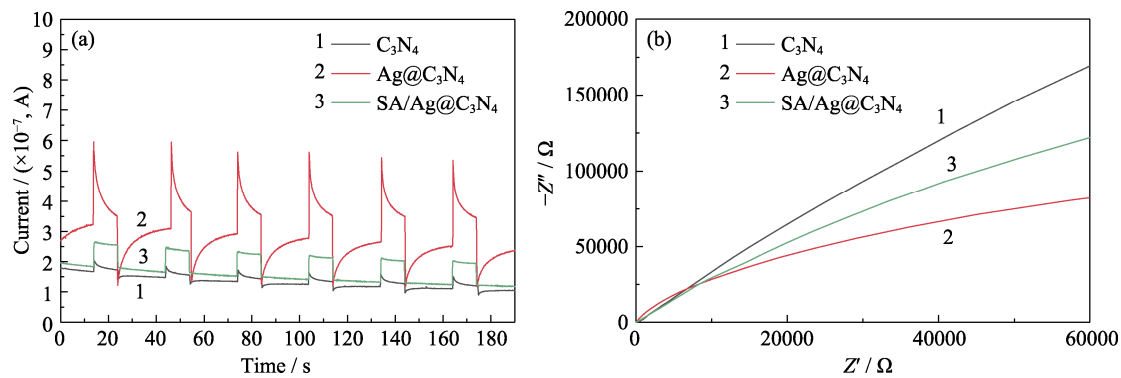


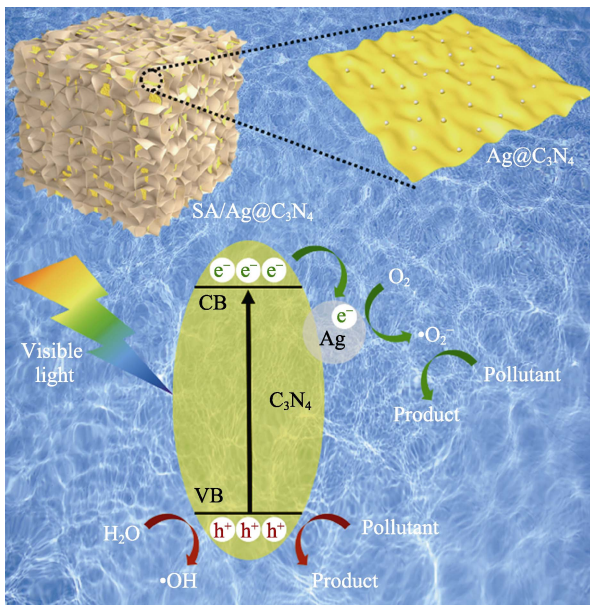
图 11 (a, b) C₃N₄, (c, d) Ag@C₃N₄, (e, f) SA/Ag@C₃N₄ 的 EPR 曲线

Fig. 11 EPR spectra of C₃N₄ (a, b), Ag@C₃N₄ (c, d) and SA/Ag@C₃N₄ (e, f) during detecting $\cdot\text{OH}$ (a, c, e) and $\cdot\text{O}_2^-$ (b, d, f)

Colorful figures are available on the website

图 12 C_3N_4 , $Ag@C_3N_4$ 的光电流曲线(a)和 EIS 曲线(b)Fig. 12 Transient photocurrent curves (a) and EIS curves (b) of C_3N_4 and $Ag@C_3N_4$

Colorful figures are available on the website

图 13 $SA/Ag@C_3N_4$ 的结构示意图和催化机理Fig. 13 Schematic diagram and catalytic mechanism of $SA/Ag@C_3N_4$

3 结论

研究以海藻酸钠(SA)为前驱体,通过负载 AgNPs 改性的 $g-C_3N_4$, 制备得到水凝胶光催化体系 $SA/Ag@C_3N_4$, 并探索了其在可见光下催化降解甲基橙的性能。在凝胶催化体系 $SA/Ag@C_3N_4$ 中, Ag 纳米颗粒均匀分布在 $g-C_3N_4$ 二维平面上, 催化剂保留了水凝胶的三维多孔结构, 相比纯的 C_3N_4 或 $Ag@C_3N_4$, 比表面积得到了较大的提升。 $SA/Ag@C_3N_4$ 对甲基橙的光催化降解速率, 分别是 C_3N_4 和 $Ag@C_3N_4$ 的 4.6 倍和 2.5 倍。研究发现, 凝胶催化体系 $SA/Ag@C_3N_4$ 的半导体禁带宽度变窄, 意味着对可见光的吸收性能大大提高; 通过 PL、TRPL、EIS 实验证实, 这种复合设计使光生电子空穴对的分离效率提高。负载的

纳米 Ag 使在光催化过程中超氧基团和羟基基团数量上升, 从而提高光催化速率。

由此可见, 研究设计制备的凝胶催化体系, 表现出优异的光催化性能, 归因于体系中负载的银纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应和基于海藻酸钠水凝胶的多孔结构及传质通道二者的协同效应。以水凝胶作为载体负载纳米片, 为光催化剂提供良好的传质通道, 使本身比表面积较小的光催化剂与溶质分子充分接触, 藉此提高整个体系的光催化性能。

参考文献:

- [1] 陈思, 李侃, 徐云兰, 等. N、F 掺杂的 TiO_2 膜电极在可见光条件下光电催化氧化诱导红脱色效果的研究. 净水技术, 2009, **28**(4): 55–59.
- [2] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展. 化工学报, 2013, **64**(1): 84–94.
- [3] CHEN Q H, XIN Y J, ZHU X W. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO_2 nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 2015, **186**: 34–42.
- [4] MARDAREV D, TEODORESCU V, IANCULESCU A, et al. Thermal behavior study of some Sol-Gel TiO_2 based materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, **92**(1): 7–13.
- [5] XIN G, MENG Y. Pyrolysis synthesized $g-C_3N_4$ for photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Chemistry*, 2013, **2013**: 1–5.
- [6] JI H, CHANG F, HU X, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol over $g-C_3N_4$ under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **218**: 183–190.
- [7] LI X H, ZHANG J, CHEN X, et al. Condensed graphitic carbon nitride nanorods by nanoconfinement: promotion of crystallinity on photocatalytic conversion. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(19): 4344–4348.
- [8] JORGE A B, MARTIN D J, DHANOA M T S, et al. H_2 and O_2 evolution from water half-splitting reactions by graphitic carbon nitride materials. *Physical Chemistry C*, 2013, **117**(14): 7178–7185.
- [9] CHEN Q, LI S, XU H, et al. Co-MOF as an electron donor for promoting visible-light photoactivities of $g-C_3N_4$ nanosheets for CO_2 reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, **41**(3): 514–523.
- [10] HAN C Q, LI J, MA Z Y, et al. Black phosphorus quantum dot/ $g-C_3N_4$ composites for enhanced CO_2 photoreduction to CO. *Science China Materials*, 2018, **61**(9): 1159–1166.

- [11] 张家晶, 郑永杰, 金春雪, 等. g-C₃N₄ 基光催化剂改性的研究进展. 现代化工, 2021, **3**: 42–47.
- [12] ZHANG J S, CHEN X F, TAKANABE K, *et al.* Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(2): 441–444.
- [13] MENG J C, WANG X Y, LIU Y Q, *et al.* Acid-induced molecule self-assembly synthesis of Z-scheme WO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for robust photocatalysis against phenolic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **403**: 126354.
- [14] KREIBIG U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1974, **4**: 999–1014.
- [15] 刘兵, 周益民, 吴清珍, 等. 纤维素水凝胶包覆 Fe₃O₄ 类 Fenton 纳米催化剂的制备及其催化降解性能. 材料科学与工程学报, 2017, **35**(1): 119–124.
- [16] 冯华伟, 薛长国, 林秀玲. 海藻酸钠-碳材料复合凝胶吸附水中污染物的研究进展. 化工新型材料, 2021, **49**(3): 241–244.
- [17] 李莉, 郭伊苻, 周萍, 等. 孔道结构 H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 的制备及其可见光光催化降解水溶性染料的性能. 催化学报, 2005, **3**: 209–215.
- [18] 张晨宇, 王利强. 添加 LDH-ZnO 的海藻酸钠基抗菌复合材料研究综述. 包装工程, 2020, **41**(23): 76–82.
- [19] KHAN S B, AHMAD S, KAMAL T, *et al.* Metal nanoparticles decorated sodium alginate carbon nitride composite beads as effective catalyst for the reduction of organic pollutants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **164**: 1087–1098.
- [20] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**(1): 373–380.
- [21] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**(2): 309–319.
- [22] ZHENG Y, LIN L, YE X, *et al.* Helical graphitic carbon nitrides with photocatalytic and optical activities. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**: 11926–11930.
- [23] WATERHOUSE G, BOWMAKER G A, METSON J B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**(17): 3838–3845.
- [24] FAN J C, SHI Z X, LIAN M, *et al.* Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(25): 7433–7443.
- [25] ITHIARA D, BIANCA C S, ALVARO L M, *et al.* Formulation and optimization of a novel TiO₂/calcium alginate floating photocatalyst. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **137**: 992–1001.
- [26] MOHSIN N, ALAMGIR A K, ABID H, *et al.* Reduced graphene oxide-TiO₂/sodium alginate 3-dimensional structure aerogel for enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 2020, **261**: 127702.
- [27] MOHSIN N, MOKREMA M, JIHO K, *et al.* Photodegradation of microcystin-LR using graphene-TiO₂/sodium alginate aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 2018, **199**: 109–118.
- [28] 樊新, 黄可龙, 刘素琴, 等. 化学还原法制备纳米银粒子及其表征. 功能材料, 2007, **38**(6): 996–999.
- [29] WANG X, 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.
- [30] 金瑞瑞, 游继光, 张倩, 等. Fe 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及其可见光催化性能. 物理化学学报, 2014, **30**(9): 1706–1712.
- [31] YU X, HU C W, HAO D N, *et al.* Tubular carbon nitride with hierarchical network: localized charge carrier generation and reduced charge recombination for high-performance photocatalysis of H₂ and H₂O₂ production. *Solar RRL*, 2020, **5**(5): 566–571.
- [32] 查莉, 王璐瑶, 郑雅慧, 等. 纤维素/海藻酸钠复合气凝胶的表面功能化与仿生矿化. 功能高分子学报, 2020, **33**(4): 382–389.
- [33] TONG Q, DONG Y M, YAN L, *et al.* High-efficient synthesis and photo catalytic properties of Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts using sodium alginate as substrate. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(6): 637–642.
- [34] JING H, LI W, ZHOU H M, *et al.* Metallic MoO₂-modified graphitic carbon nitride boosting photocatalytic CO₂ reduction via Schottky junction. *Solar RRL*, 2020, **4**(8): 841–848.
- [35] ZHANG Y Z, HUANG Z X, SHI J W, *et al.* Maleic hydrazide-based molecule doping in three-dimensional lettuce-like graphite carbon nitride towards highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **272**: 119009.
- [36] CHENG L, YIN H, CAI C, *et al.* Single Ni atoms anchored on porous few-layer g-C₃N₄ for photocatalytic CO₂ reduction: the role of edge confinement. *Small*, 2020, **16**: 986–996.
- [37] SUBHAJYOTI S, RAJKUMAR Y, ABHINAV K, *et al.* Surface modified C, O co-doped polymeric g-C₃N₄ as an efficient photocatalyst for visible light assisted CO₂ reduction and H₂O₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **259**: 118054.
- [38] ZENG Z X, YU H T, QUAN X, *et al.* Structuring phase junction between tri-s-triazine and triazine crystalline C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **227**: 153–160.
- [39] FRANZ URBACH. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 1953, **92**(5): 1324.
- [40] CUSHING S K, LI J, MENG F, *et al.* Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(36): 15033–15041.
- [41] ALBERTO A, DI W. Photoelectrochemical properties of graphene and its derivatives. *Nanomaterials*, 2013, **3**: 325–356.