

# TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的制备及光催化降解甲基橙

伍 林, 胡明蕾, 王丽萍, 黄少萌, 周湘远

(中国矿业大学 环境与测绘学院, 徐州 221116)

**摘要:** 通过水热法合成了钛羟基磷灰石(TiHAP)与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂(TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 并对其结构和光学特性进行表征, 通过甲基橙(MO)降解实验评价其光催化活性。结果表明: 样品中短棒状 TiHAP 生长在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面, 均保持原有晶型和化学结构; 制备的 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纯度高, 比表面积达 107.92 m<sup>2</sup>/g, 较 TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分别增大约 135%、44%; 在 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量为 1.0 g/L、pH 7 条件下, 120 min 内 MO 降解率达 96.35%; 3 次循环实验降解率保持在 80.02% 以上, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化性能良好且结构稳定。空穴(h<sup>+</sup>)在 MO 降解过程中作用最大, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 与·OH 的作用递减。TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的构建, 增强了对光的吸收, 提高了光生电子-h<sup>+</sup> 的分离效率, 保留了氧化还原性更强的 TiHAP 价带 h<sup>+</sup> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 导带电子, 从而提升了光催化性能。

**关键词:** 紫外光催化; TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 甲基橙; 异质结; 光生电子-空穴

中图分类号: X522 文献标志码: A

## Preparation of TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange

WU Lin, HU Minglei, WANG Liping, HUANG Shaomeng, ZHOU Xiangyuan

(School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** A composite photocatalyst (TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) consisting of Ti doped hydroxyapatite and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was synthesized through hydrothermal route. Its structure and optical property were characterized by various means and photocatalytic activity was evaluated through methyl orange (MO) degradation experiments. Results show that short rod-shaped TiHAP in the sample grows on the surface of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Both TiHAP and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> maintain their original crystal shape and chemical structure. As-prepared TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is of high purity with specific surface area of 107.92 m<sup>2</sup>/g, which is increased about 135% and 44% as compared with sole TiHAP and sole g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectively. The highest MO degradation rate of 96.35% is achieved within 120 min by TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at the concentration of 1.0 g/L and pH 7. More than 80.02% of MO was removed in every of three cyclic tests, demonstrating good and stable photocatalytic performance of TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Holes (h<sup>+</sup>) play the largest role in the MO degradation process, followed by ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> and ·OH. The constructed TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction enhances light absorption, improves separation efficiency of photoelectrons-h<sup>+</sup>, and preserves more redox-prone TiHAP valence band h<sup>+</sup> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> conduction band electrons. Therefore, as-synthesized TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> can be a promising catalyst in photocatalytic degradation.

**Key words:** ultraviolet photocatalysis; TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; methyl orange; heterojunction; photoelectron-hole

收稿日期: 2022-07-15; 收到修改稿日期: 2022-11-11; 网络出版日期: 2022-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(51974314) National Natural Science Foundation of China (51974314)

作者简介: 伍 林(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: TS21160095A31LD@cumt.edu.cn

WU Lin (1999-), male, Master candidate. E-mail: TS21160095A31LD@cumt.edu.cn

通信作者: 王丽萍, 教授. E-mail: wlp cumt@126.com

WANG Liping, professor. E-mail: wlp cumt@126.com

随着制革、造纸、纺织和印刷等染料工业的快速发展,染料废水污染日益严重<sup>[1]</sup>,不仅降低水体透明度,造成水体缺氧,破坏水体自净,影响水生生物的生长<sup>[2]</sup>,而且威胁人类身体健康,如常见的偶氮染料、蒽醌染料和三芳基甲烷染料等对呼吸道、眼睛和皮肤有刺激性<sup>[3]</sup>,甚至致癌或致畸<sup>[4]</sup>。光催化技术没有二次污染、反应速度快、降解效率高,作为一种绿色的染料废水处理方法而受到广泛关注<sup>[5]</sup>。

羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP)以其出色的稳定性和生物相容性,无二次污染且廉价易得,作为吸附剂和生物医用材料而得到广泛应用。然而,纯 HAP 的带隙较宽,限制了其作为光催化剂的应用。由多孔 HAP 空心微球掺杂少量超薄石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )制成的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{HAP}$  复合光催化剂可以实现光生电子-空穴( $\text{h}^+$ )对的有效分离和四环素的快速降解<sup>[6]</sup>。Zargazi 等<sup>[7]</sup>用溶胶-电泳沉积法制备了含 C 空位和 O 空位的 2D/1D HAP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 在自然光照射 90 min 内几乎完全降解 4-硝基苯酚( $5 \times 10^{-6}$ )。Palanisamy 等<sup>[8]</sup>将蛋壳质 HAP 固定在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  薄膜上,与纯 HAP 相比,其对亚甲基蓝和多西环素药物的紫外-可见光催化性能更佳。这些研究结合异质结构造、形态控制或缺陷设计等可以改良纯 HAP 的光催化活性。实际上,金属或非金属掺杂可能赋予材料新的光吸收能力,从而使其表现出更高的光催化活性。Wakamura 等<sup>[9]</sup>首次报道了 Ti 掺杂的羟基磷灰石(TiHAP)对乙醛和白蛋白具有紫外光催化活性。但 TiHAP 的禁带宽度仍较高,对光的吸收利用率较低。为提高光催化性能,合成 TiHAP 基复合光催化剂是一个可行研究方向<sup>[10-11]</sup>。然而,这方面的研究,特别是染料废水相关的光催化降解的研究还鲜有报道。

本研究以尿素为前驱体,通过热聚合法制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,再采用水热法将 Ti 掺杂 HAP 与窄带隙的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合形成 TiHAP@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,以提高材料的光催化性能;采用多种手段表征分析 TiHAP@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  结构和性质,并计算能带结构,确定其异质结构;紫外光照射下降解 MO 评估其光催化性能及稳定性,同时探究光催化降解机理。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

尿素、四水合硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氨水、国药集团化学试剂有限公司生产;硫酸钛( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ )、草酸铵(AO)、异丙醇(IPA)和对苯醌(BQ),

上海麦克林生化科技有限公司生产;盐酸、无水乙醇,南京化学试剂有限公司生产;甲基橙(MO),西陇科学股份有限公司生产。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 20 g 尿素置于 50 mL 带盖陶瓷坩埚中,放入马弗炉内,设置升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,加热至  $550^\circ\text{C}$ ,煅烧 4 h。然后从炉中取出,冷却至室温,用去离子水和乙醇清洗 3~5 次,离心(5000 r/min, 5 min, 下同)后过滤,所得固体用  $70^\circ\text{C}$  烘箱烘 12 h,制得  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

### 1.3 TiHAP@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称 3.45 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶于 50 mL 去离子水,得到溶液 A;称 5.31 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.6 g  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  溶于 50 mL 去离子水中,缓慢搅拌待其全部溶解,得到溶液 B。称取 0.23 g 的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  溶于 100 mL 去离子水中,超声处理使其分散后放入  $60^\circ\text{C}$  恒温磁力搅拌水浴锅内,先后缓慢加入溶液 A、溶液 B 和 10%(质量分数)PVP 的乙醇溶液,用氨水调节 pH 为 10,水浴搅拌 2 h,再次调节 pH 至 10 后移入水热合成反应釜,置于  $100^\circ\text{C}$  恒温干燥箱中反应 3 h。待反应釜自然冷却至室温,将釜内产物移入离心管,经洗涤、离心、过滤、烘干后研磨过筛,制得 TiHAP@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

### 1.4 表征分析

采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV 型,日本理学公司)分析材料的晶型结构,使用  $\text{CuK}\alpha$  射线,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ ,扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ 。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NICOLET iS5 型,美国赛默飞世尔科技公司)分析材料的化学结构;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, SIGMA500 型,德国卡尔·蔡司股份公司)观察材料的形貌;用全自动比表面积测定仪(BET, ASAP 2020 型,美国麦克仪器公司)测定材料的比表面积和孔径分布;采用稳态荧光光谱仪(F4600 型,日本日立公司)研究材料的光生电子- $\text{h}^+$ 对的复合情况,激发波长为 320 nm;采用紫外-可见分光光度计(UV-2600 型,日本 Shimadzu 公司)测量材料的紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱,分析光吸收性能,扫描范围为 300~800 nm,  $\text{BaSO}_4$  为参比物;采用三电极电化学工作站(CS310 型,武汉科思特仪器有限公司)进行电化学测试,铂、饱和甘汞、制备材料压片分别作为对电极、参比电极和工作电极,电解液为 0.2 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,频率范围为  $10\sim 10^5$  Hz,偏压为 0.5 V。工作电极的制备:称取 0.4 g 制备的材料、0.05 g 石墨粉和 0.05 g 聚偏氟乙烯放入玛瑙研钵中,混合研磨 30 min,然后称

取 0.2 g 混合物粉末置于压片模具中, 用手动压片机进行压片。

### 1.5 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能和稳定性试验

在紫外灯( $\lambda=254$  nm,  $P=25$  W)照射下, 以目标污染物 MO 的光催化降解效果来评价 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能。500 mL 的高型烧杯作反应容器, 先加入 200 mL 浓度为 20 mg/L、pH 7 的 MO 溶液, 再加入 0.5 g/L TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 使其分散。光源灯管插入烧杯中, 烧杯外包一层锡纸。先在黑暗条件下搅拌 30 min, 每隔 10 min 取样 3 mL; 再打开光源连续反应 2 h, 每隔 20 min 取样 3 mL。样品经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤装入小玻璃瓶, 在 464 nm 波长下用分光光度法测定 MO 浓度。反应结束后, 离心回收 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 用去离子水和无水乙醇清洗 3 次后置于 60  $^{\circ}\text{C}$  鼓风干燥箱中烘干, 研磨后用于循环试验。在相同试验条件下探究光催化反应中活性物种的种类及作用, 光催化反应开始前, 向 MO 溶液中分别添加草酸铵(AO)(10 mmol/L)、异丙醇(IPA)(10 mmol/L)和对苯醌(BQ)(1 mmol/L)作  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除剂, 测定 MO 的降解率。同时, 改变 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量(0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 g/L)或 pH(3、5、7、9、11), 探究不同条件下 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性, 反应过程使用磁力搅拌器搅拌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶型结构

图 1 为 HAP、TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XRD 图谱。 $2\theta=13.3^{\circ}$ 、 $27.56^{\circ}$  处的衍射峰分别对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(100)和(002)晶面, 代表 3-s-三嗪单元的有序排列和共轭芳香族基团的堆叠, 无其他杂峰, 表明制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纯度较高。TiHAP 的衍射峰与 HAP 的标准卡片(JCPDS 09-0432)匹配, 在  $2\theta=25.9^{\circ}$ 、 $32.2^{\circ}$ 、 $34^{\circ}$ 、 $39.8^{\circ}$ 、 $46.7^{\circ}$ 、 $49.5^{\circ}$ 、 $53.1^{\circ}$  和  $64.1^{\circ}$  处的衍射峰分别对应其(002)、(211)、(300)、(310)、(222)、(213)、(004)和(501)晶面<sup>[8,12]</sup>, 说明制备的 TiHAP 具有单相磷灰石结构, 无其他杂相。与 HAP 相比, TiHAP 特征峰明显宽化, 这是由于掺杂 Ti 引入了部分晶格缺陷使其结晶度降低<sup>[13]</sup>。TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XRD 图谱与 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的多晶相结构相对应, 没有出现新的衍射峰, 峰强度较 TiHAP 有所增强, 说明实验成功合成了 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料, 且纯度较高。

FT-IR 谱用于 TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面化学结构分析。由图 S1 可知, TiHAP 样品在 565 和 601  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰是由  $\text{PO}_4^{3-}$  的弯曲振动引起的, 在 1026~1100  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰对应于  $\text{PO}_4^{3-}$  的不对称伸缩振动<sup>[14]</sup>; 在 3433  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰是由羟基的伸缩振动引起的<sup>[15]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品在 1240~1638  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰是由其结构中 C-N 和 C=N 的伸缩振动引起的; 在 810 和 891  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰对应于 3-s-三嗪环的弯曲振动, 在 3173  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰是由 -NH 伸缩振动引起的<sup>[16]</sup>。TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 FT-IR 图谱中同时存在 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征峰, 表明复合后 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面结构未被破坏, 佐证了 XRD 的分析结果。

### 2.2 形貌结构

图 2 为 TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 FESEM 照片。由图 2 可见, TiHAP 呈短棒状, 发生团聚形成不规则团聚体, 但未出现不规则颗粒, 表明结晶度良好<sup>[9]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表现为堆叠的片状结构, 形成一定的褶皱。由 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 FESEM 照片

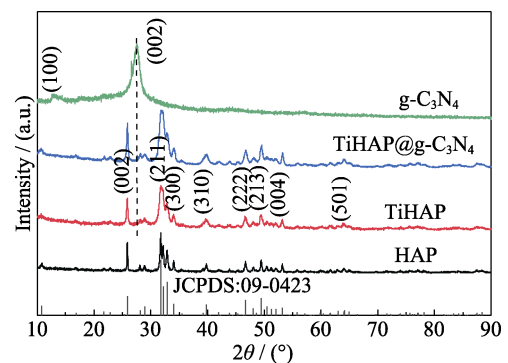


图 1 HAP、TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of HAP, TiHAP, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

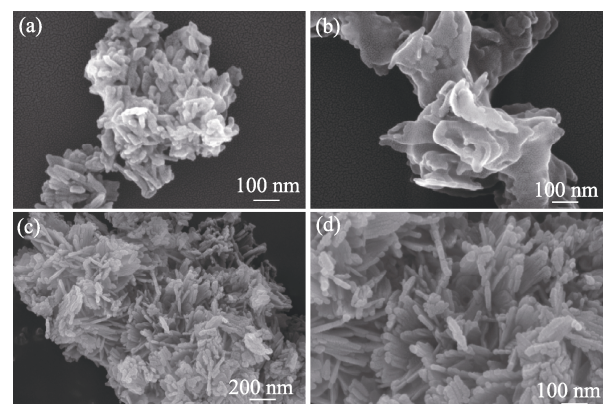


图 2 (a)TiHAP、(b)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 (c, d)TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of (a) TiHAP, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and (c, d) TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

可以观察到,棒状 TiHAP 生长于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面并将其包裹,溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和少量  $\text{Ti}^{4+}$  结合产生 TiHAP 晶核, PVP 一方面作为黏结剂附着于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面,形成 TiHAP 的异相成核界面;另一方面作为分散剂使 TiHAP 晶体缓慢生长于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面,得到表面粗糙的复合材料 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[17]</sup>。

### 2.3 比表面积和孔结构

图 3 为 TiHAP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线和孔径分布图,表 1 则展示了三种光催化剂的 BET 比表面积及孔结构数据。根据 IUPAC 分类,三条等温线均为 II 型吸附等温线。TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的材料单层吸附量高于 TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,说明其比表面积最大,与 BET 计算结果一致:TiHAP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的比表面积分别为 46.02、74.99 和 107.92  $\text{m}^2/\text{g}$ 。制备材料的比表面积大有利于增加活性位点数量,从而提高其对污染物的光催化降解活性<sup>[6]</sup>。同时,对污染物具有更强的吸附性能。不同比表面积的材料吸附罗丹明 B 的结果表明,吸附量与比表面积呈明显的线性相关性<sup>[18]</sup>。复合材料 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的孔容明显增大,可能是由  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  片层中有部分 TiHAP 棒掺入导致<sup>[19]</sup>。

### 2.4 光吸收性能和能带结构

图 4 为 TiHAP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 UV-Vis 漫反射光谱。由图 4 可见, TiHAP 在 300 nm 附近有吸收能力<sup>[20]</sup>,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在紫外光区和部分可见区均有强吸收能力。与 TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相比, TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光吸收能力显著增强,特别是在 250~450 nm 范围。通过与窄带隙材料形成异质结构是改善光吸收能力的常用且有效的方法<sup>[21]</sup>。复合材料的光吸收强度比任一种纯材料都大,归因于 TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  紧密结合后的相互作用。结合 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 FESEM 照片和 UV-Vis 漫反射光

谱,可以推断 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  成功形成了异质结。

为进一步研究 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的带隙结构,通过 Tauc Plot 法计算 TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的禁带宽度(式(1)),作  $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$  曲线,结果如图 S2 所示。TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的带隙宽度分别为 3.88 和 2.90 eV,与相关报道基本一致<sup>[6,22]</sup>。

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

其中,  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$ ,  $A$  和  $E_g$  分别为吸收系数,普朗克常数(eV),光频率(Hz),比例常数和禁带宽度(eV)。  $n$  取决于半导体类型:TiHAP 为间接带隙半导体,  $n$  取 2,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  为直接带隙半导体,  $n$  取 1/2。

为研究 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的异质结构,对 TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  进行莫特-肖特基测试,结果如图 S3 所示。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的莫特-肖特基曲线的线性部分斜率为正,是 n 型半导体;TiHAP 的线性部分斜率为负,是 p 型半导体,故 TiHAP 与  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  复合形成了 p-n 异质结。此外, TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的平带电位分别为 2.74 V(vs.SCE)和 -1.13 V(vs.SCE)。通常 n 型半导体的导带电位比平带电位负约 0.2 V(vs.NHE), p 型半导体的价带电位比平带电位正约 0.2 V(vs.NHE)<sup>[23]</sup>。利用式(2, 3)分别求得 TiHAP 和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相对于标准氢电极的能带位置,结果见表 2。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  比 TiHAP 的导带更负,而 TiHAP 比  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的价带更正,则根据半导体的能带

表 1 TiHAP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 BET 比表面积及孔结构数据

Table 1 BET specific surface area and pore structure of TiHAP,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Average pore/ nm
TiHAP	46.02	0.1368	11.89
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	74.99	0.1370	7.30
TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	107.92	0.3107	11.52

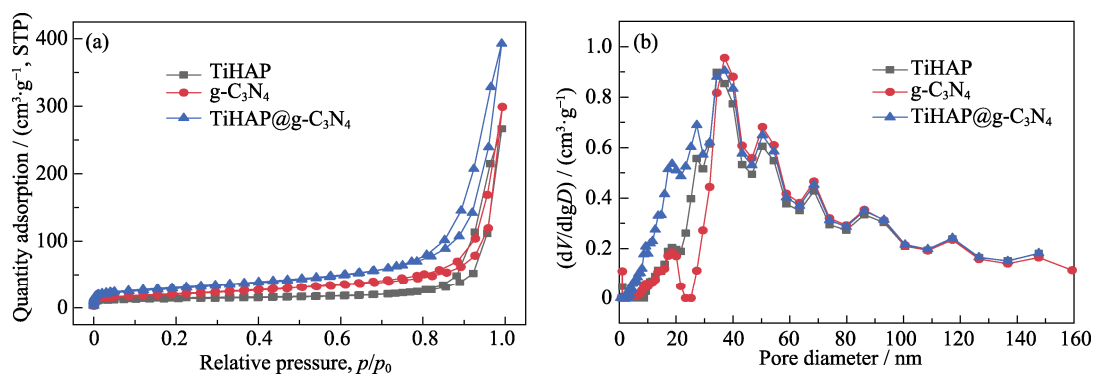


图 3 TiHAP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的(a) $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线及(b)孔径分布图

Fig. 3 (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curves and (b) pore size distributions of TiHAP,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and TiHAP@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

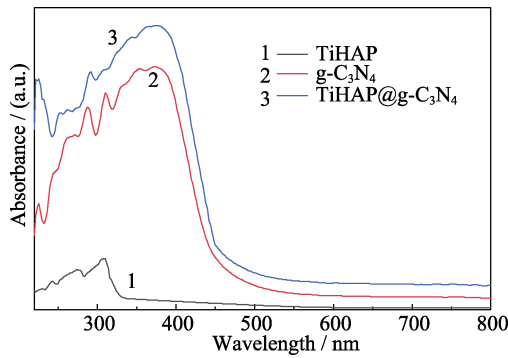


图 4 TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiHAP, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

表 2 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带位置

Table 2 Band position of TiHAP and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Sample	Band gap energy/eV	Conduction band edge/V(vs. NHE)	Valence band gap/V(vs. NHE)
TiHAP	3.88	-0.70	3.18
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.90	-1.09	1.82

位置, TiHAP 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合形成阶梯型异质结。

$$E_{NHE} = E_{SCE} + E_{SCE}^0 \quad (2)$$

式中,  $E_{NHE}$  为相对于标准氢电极的能带电位(V);  $E_{SCE}$  为相对于饱和甘汞电极的能带电位(V);  $E_{SCE}^0$  为相对于标准氢电极的饱和甘汞电极电位, 0.2412 V。

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

式中,  $E_{VB}$  为价带电位(eV);  $E_{CB}$  为导带电位(eV)。

### 2.5 光生电子-h<sup>+</sup>的分离和迁移

通过暂态光电流响应测试(PC)和电化学阻抗谱测试(EIS)研究 TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光生载流子的分离和迁移, 结果如图 5 所示。由图 5(a)可见, 无光照时三种催化剂几乎无光电流响应; 紫外光照射下光电流均增大, 其中 TiHAP@g-

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光电流强度远高于 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 表明其光生电荷的分离效率更高, 迁移速率更快。奈奎斯特图中的圆弧半径越小, 表明半导体材料的光生电子-h<sup>+</sup>的复合率越低, 转移效率越高。由图 5(b)可知, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的圆弧半径最小, 说明其光生电荷的分离效率最高, 转移阻抗最小。

光致发光(PL)光谱是另一种研究光生电子和 h<sup>+</sup> 复合率的有效方法, 谱峰越强, 光生电子和 h<sup>+</sup> 的复合率越高。TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 320 nm 激发波长下的 PL 谱如图 6 所示。由图 6 可知, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的谱峰强度显著低于 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 表明其光生电子和 h<sup>+</sup> 的复合率最低, 与 PC 和 EIS 所得结果相符。

### 2.6 光催化性能评价

图 7 给出不同 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量和 pH 条件下 MO 的降解情况。经 30 min 暗反应, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 MO 的吸附达到平衡, 吸附效率均小于 5%。由图 7(a)可知, 光照 120 min 内 MO 降解率和降解速率常数随 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量增加而增大。添加量从 0.2 g/L 增至 0.4 g/L 时, 降解率从 45.64% 增至 88.05%, 增大了 1.93 倍; 继续增至 1.0 g/L 时, MO 的降解率达 96.35%。催化剂浓度增加, 可产生更多降解污染物的活性物种, 表面反应概率和速率增加<sup>[24]</sup>, 随着催化剂浓度逐渐饱和, 增幅减小。

由图 7(b)可知, 光照 120 min 内 MO 降解率和降解速率常数随 pH 升高而降低。pH 7 时, 降解率为 92.03%, 低于 pH 3 和 5 时的降解率(94.41%和 93.97%), 但高于 pH 9 和 11 时的降解率(86.33%和 79.58%)。相比于 pH 3 时的速率常数 0.0242, pH 11 时的速率常数减小了 44.21%。当 pH 低于 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的零电荷点(PZC)时, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面带正电, 易吸附带负电的 MO 分子, 从而促进了降解;

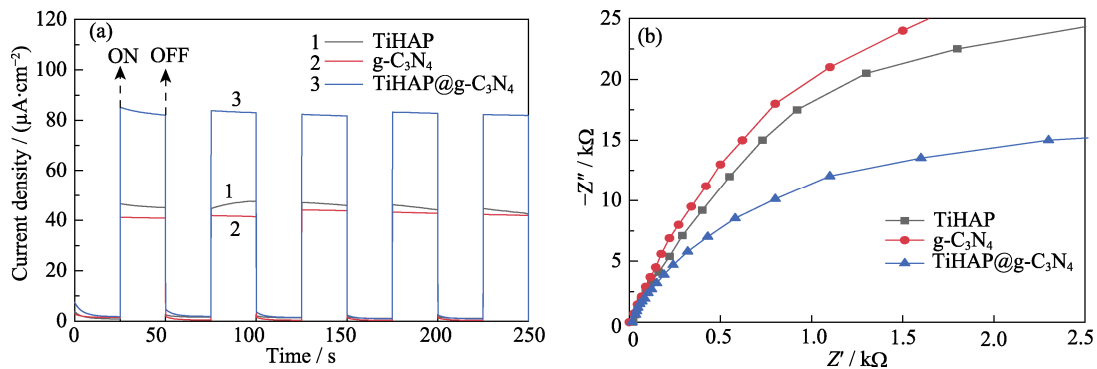


图 5 TiHAP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(a)暂态光电流响应曲线和(b)奈奎斯特图

Fig. 5 (a) Transient photocurrent response curves and (b) Nyquist plots of TiHAP, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

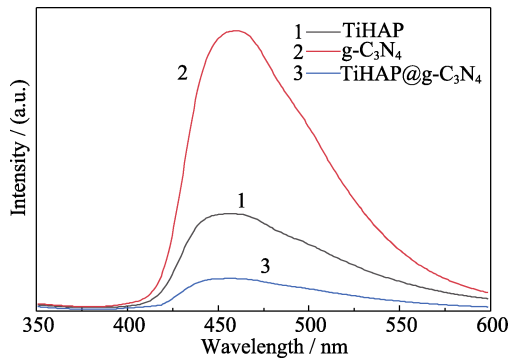


图 6 TiHAP、 $g-C_3N_4$  和  $TiHAP@g-C_3N_4$  的 PL 谱  
Fig. 6 PL spectra of TiHAP,  $g-C_3N_4$  and  $TiHAP@g-C_3N_4$

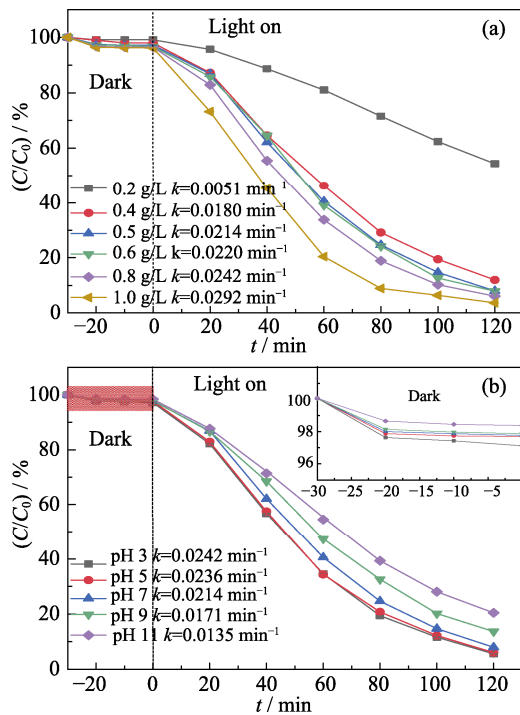


图 7 (a) $TiHAP@g-C_3N_4$  添加量和 (b)pH 对 MO 降解的影响  
Fig. 7 Effect of (a)  $TiHAP@g-C_3N_4$  dosage and (b) initial pH on MO degradation

反之, 两者间产生静电排斥, MO 的吸附和光催化降解过程都会受到阻碍。此外, 酸性条件下 MO 为醌式结构, 失去了  $N=N$  双键, 比碱性条件下呈偶氮式结构的 MO 更容易被降解<sup>[25]</sup>。

在  $TiHAP@g-C_3N_4$  添加量为 0.5 g/L、pH 5 条件下溶液中 MO、总有机碳 (TOC) 的变化情况如图 S4 所示。光照 120 min 时, MO、TOC 的去除率分别为 92.03% 和 69.93%; 当光照时间延长至 180 min 时, 溶液中 MO 浓度接近空白值, TOC 的去除率提高为 82.67%。这说明在  $TiHAP@g-C_3N_4$  光催化降解 MO 时, 并没有对 MO 分子实现完全矿化, 部分中间有机物仍存在于溶液中, 但这进一步证明了  $TiHAP@g-C_3N_4$  对 MO 的有效降解。

图 8 为  $TiHAP@g-C_3N_4$  降解 MO 的循环试验结果。3 次循环试验  $TiHAP@g-C_3N_4$  对 MO 的降解率分别为 92.03%、87.01%、80.02%。 $TiHAP@g-C_3N_4$  经循环再生后, 仍有较高的光催化活性。

光催化反应前后  $TiHAP@g-C_3N_4$  的 XRD 图谱和 FT-IR 谱见图 S5。由图 S5 可见, 反应前后  $TiHAP@g-C_3N_4$  在 XRD 图谱和 FT-IR 谱中的特征峰位置无明显变化, 表明其晶体结构和表面化学键未被破坏。但在  $1407\text{ cm}^{-1}$  (C-N) 及  $3173\text{ cm}^{-1}$  (-NH) 附近峰强度有所减弱, 表明反应过程中  $g-C_3N_4$  有少量损耗, 导致 MO 降解率略有降低。总体而言,  $TiHAP@g-C_3N_4$  在光催化降解 MO 反应中晶体结构和表面化学键有良好的稳定性。

## 2.7 光催化降解机理分析

添加不同自由基清除剂时 MO 降解率如图 9 所示。不添加清除剂时, 120 min 内 MO 的降解率为 92.03%。加入 AO、IPA 和 BQ 作  $h^+$ 、 $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  的清除剂, 降解率分别降至 41.24%、76.99% 和 69.70%, 表明  $h^+$ 、 $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  均参与 MO 的降解过程。加入 AO 时降幅最大, 达 50.79%, 说明  $h^+$  在 MO 降解中的作用最大,  $\cdot O_2^-$  与  $\cdot OH$  的作用递减。

根据传统阶梯型异质结光催化理论, 光生电子由  $g-C_3N_4$  的导带跃迁至  $TiHAP$  的导带,  $h^+$  由  $TiHAP$  的价带跃迁至  $g-C_3N_4$  的价带。然而,  $g-C_3N_4$  的价带电势为 1.82 V (vs. NHE), 低于  $\cdot OH/H_2O$  的反应电势 2.68 V (vs. NHE), 价带  $h^+$  无法与  $H_2O$  或  $OH^-$  反应生成  $\cdot OH$ 。 $TiHAP$  的导带电势为 -0.7 V (vs. NHE), 比  $O_2/\cdot O_2^-$  的反应电势 -0.046 V (vs. NHE) 更负, 其导带电子可将  $O_2$  还原为  $\cdot O_2^-$ , 但  $\cdot O_2^-$  的氧化能力弱于  $\cdot OH$ , 难以实现  $\cdot O_2^-$  向  $\cdot OH$  的转化, 这与  $TiHAP@g-C_3N_4$  活性物种清除试验结果相悖。

由此, 本研究提出  $TiHAP@g-C_3N_4$  中光生电子的迁移遵循 p-n 异质结中的 Z 型电子迁移路线, 其机理见图 10。两种半导体复合后, n 型材料的电子和 p

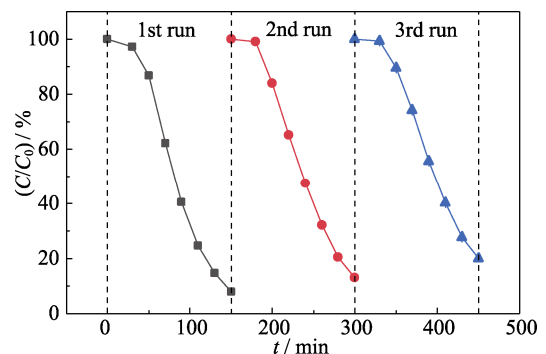


图 8  $TiHAP@g-C_3N_4$  降解 MO 的循环实验结果  
Fig. 8 Cyclic experimental results of MO degradation by  $TiHAP@g-C_3N_4$

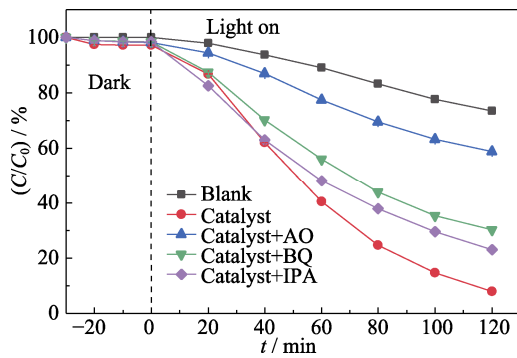


图 9 不同自由基清除剂对 MO 降解效果的影响  
Fig. 9 Effects of different radical trapping agents on MO degradation

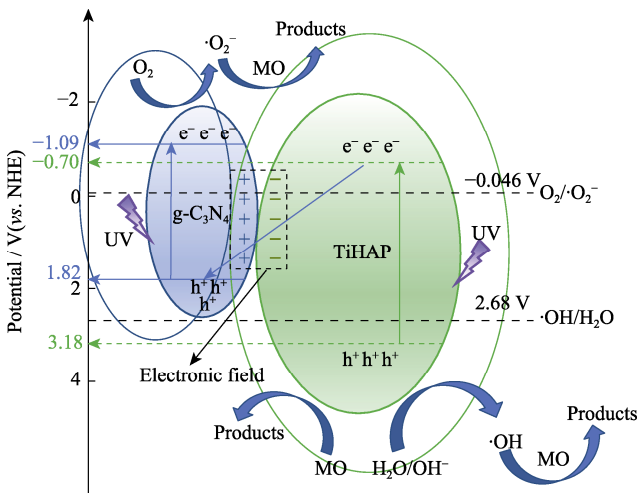
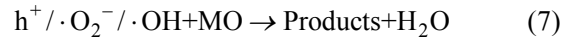
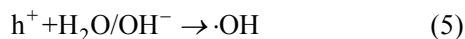


图 10 紫外光照下 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解 MO 的机理示意图  
Fig. 10 Schematic mechanism of MO degradation process by TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under UV light irradiation

型材料的 h<sup>+</sup> 发生扩散, 形成由 n 型半导体指向 p 型半导体的内建电场, 跃迁至 TiHAP 导带的光生电子在内建电场作用下迁移至 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 价带上与积累的光生 h<sup>+</sup> 复合。此时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带电势为 -1.09 V(vs. NHE), 比 O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的反应电势更负, 可以将 O<sub>2</sub> 还原为 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>; TiHAP 的价带电势为 3.18 V(vs. NHE), 高于 ·OH/H<sub>2</sub>O 的反应电势, 具有将 H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> 氧化成 ·OH 的能力。光生 h<sup>+</sup> 和产生的 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、·OH 共同参与 MO 的降解(式(4~7))。相较于纯材料, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的构建增强了对光的响应范围和吸收能力。光生电子遵循 Z 型迁移路线, 从空间上实现了光生电子-h<sup>+</sup> 对的有效分离<sup>[8,18,26]</sup>, 氧化性更强的 TiHAP 价带 h<sup>+</sup> 和还原性更强的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 导带电子被保留, 更多的 h<sup>+</sup> 和产生的活性自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH) 用于 MO 的高效降解。



### 3 结论

1) 通过水热法合成了高纯度的 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 比表面积高达 107.92 m<sup>2</sup>/g, 对 250~450 nm 光的吸收显著增强, 拓宽了光响应范围。

2) TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化 MO 的降解率和反应速率常数随 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量增加、pH 降低而增加, 在 1.0 g/L TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、pH 7 条件下 120 min 内降解率达 96.35%, TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化活性高; 循环试验后 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构稳定且 MO 降解率保持在 80.02% 以上。

3) MO 降解过程中主要活性物种为 h<sup>+</sup>; 光生电子在内建电场作用下的迁移遵循 Z 型路线, 提高光生电子-h<sup>+</sup> 的分离效率, 氧化性更强的 TiHAP 价带 h<sup>+</sup> 和还原性更强的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 导带电子被保留, 实现了 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化性能的提升。

### 补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220413> 查看。

### 参考文献:

- [1] CHEN W S, MO J H, DU X, *et al.* Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal. *Water Research*, 2019, **151**: 243.
- [2] PENNINKS A, BAERT K, LEVORATO S, *et al.* Dyes in aquaculture and reference points for action. *EFSA journal*, 2017, **15(7)**: e04920.
- [3] MATHUR N, BHATNAGAR P. Mutagenicity assessment of textile dyes from Sangner (Rajasthan). *Journal of Environmental Biology*, 2007, **28(1)**: 123.
- [4] AJIBOYE T O, OYEWO O A, ONWUDIWE D C. Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials. *Flatchem*, 2021, **29**: 20.
- [5] ZHANG D, GUO Y L, ZHAO Z K. Porous defect-modified graphitic carbon nitride via a facile one-step approach with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **226(15)**: 1.
- [6] XU T H, ZOU R J, LEI X F, *et al.* New and stable g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/HAp composites as highly efficient photocatalysts for tetracycline fast degradation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **245**: 662.
- [7] ZARGAZI M, CHAHKANDI M, BAGHAYERI M. New highly efficient 2D/1D HAp/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst thin film insight into crystal orientation and C-vacancy effects. *Chemosphere*, 2022, **303(part 2)**: 135079.
- [8] GOVINDASAMY P, KANDASAMY B, THANGAVELU P, *et al.* Biowaste derived hydroxyapatite embedded on two-dimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for degradation of hazardous dye and pharmacological drug via Z-scheme charge transfer. *Scientific Reports*,

- 2022, **12**: 11572.
- [9] WAKAMURA M, HASHIMOTO K, WATANABE T. Photocatalysis by calcium hydroxyapatite modified with Ti(IV): albumin decomposition and bactericidal effect. *Langmuir*, 2003, **19(8)**: 3428.
- [10] ISHISONE K, JIRABORVORNONGSA N, ISOBE T, *et al.* Experimental and theoretical investigation of  $\text{WO}_x$  modification effects on the photocatalytic activity of titanium-substituted hydroxyapatite. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, **264**: 118516.
- [11] ISHISONE K, ISOBE T, MATSUSHITA S, *et al.*  $\text{LaO}_{1.5}$  surface modification of titanium-substituted hydroxyapatite photocatalyst and effects on 2-propanol photocatalytic decomposition mechanisms. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **283**: 119658.
- [12] WANG G, YANG L, JIANG L, *et al.* Simple combination of humic acid with biogenic hydroxyapatite achieved highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *RSC Advances*, 2016, **6(72)**: 67888.
- [13] TSUKADA M, WAKAMURA M, YOSHIDA N, *et al.* Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: comparison with anatase- $\text{TiO}_2$ . *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2011, **338(1-2)**: 18.
- [14] 鞠传伦, 张健伟, 孙卫玲, 等. 载钛羟基磷灰石对水中 EE2 光催化降解规律及途径研究. *北京大学学报(自然科学版)*, 2018, **54(4)**: 815.
- [15] SHENG G H, QIAO L L, MOU Y Q. Preparation of  $\text{TiO}_2$ /hydroxyapatite composite and its photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Environmental Engineering*, 2011, **137(7)**: 611.
- [16] LI J Q, HAO H J, ZHU Z F. Construction of g- $\text{C}_3\text{N}_4$ - $\text{WO}_3$ - $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  double Z-scheme system with enhanced photoelectrochemical performance. *Materials Letters*, 2016, **168**: 180.
- [17] QIU C F, XIAO X F, LIU R F, *et al.* Biomimetic synthesis of spherical nano-hydroxyapatite with polyvinylpyrrolidone as template. *Materials Science and Technology*, 2008, **24(5)**: 612.
- [18] YUE P, ZHANG G, CAO X, *et al.* *In situ* synthesis of Z-scheme  $\text{BiPO}_4/\text{BiOCl}_{0.9}\text{I}_{0.1}$  heterostructure with multiple vacancies and valence for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant. *Separation and Purification Technology*, 2019, **213**: 34.
- [19] JIANG L, YUAN X, ZENG G, *et al.* *In-situ* synthesis of direct solid-state dual Z-scheme  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$  photocatalyst for the degradation of refractory pollutant. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **227**: 376.
- [20] ZHAO C X, ZHANG W D. Preparation and antibacterial properties of titanium (IV) and zinc (II) co-doped nanohydroxyapatite. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(6)**: 1243.
- [21] LIU X, CHEN J, YANG L, *et al.* 2D/2D g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  with exposed (001) facets Z-Scheme composites accelerating separation of interfacial charge and visible photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, **160**: 110339.
- [22] TSURUOKA A, ISOBE T, MATSUSHITA S, *et al.* Comparison of photocatalytic activity and surface friction force variation on Ti-doped hydroxyapatite and anatase under UV illumination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2015, **311**: 160.
- [23] CHAHKANDI M, ZARGAZI M, AHMADI A, *et al.* *In situ* synthesis of holey g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets decorated by hydroxyapatite nanospheres as efficient visible light photocatalyst. *RSC Advances*, 2021, **11(50)**: 31174.
- [24] WANG D J, ZHANG J, GUO L, *et al.* Modification strategies for semiconductor photocatalyst based on energy band structure theory. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(7)**: 683.
- [25] ZHAO X X, YANG H, LI R S, *et al.* Synthesis of heterojunction photocatalysts composed of  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots combined with  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanosheets for the degradation of dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26(6)**: 5524.
- [26] LUO J, CHEN J, GUO R, *et al.* Rational construction of direct Z-scheme  $\text{LaMnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  hybrid for improved visible-light photocatalytic tetracycline degradation. *Separation and Purification Technology*, 2019, **211**: 882.



补充材料:

# TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的制备及光催化降解甲基橙

伍 林, 胡明蕾, 王丽萍, 黄少萌, 周湘远

(中国矿业大学 环境与测绘学院, 徐州 221116)

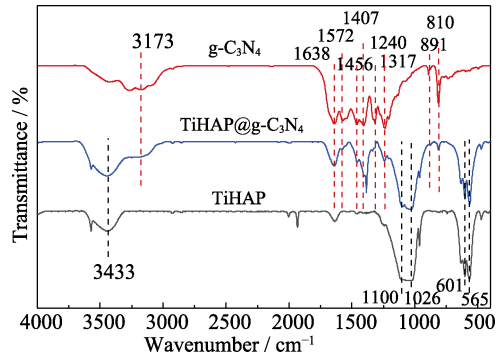


图 S1 TiHAP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 FT-IR 谱  
Fig. S1 FT-IR spectra of TiHAP, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

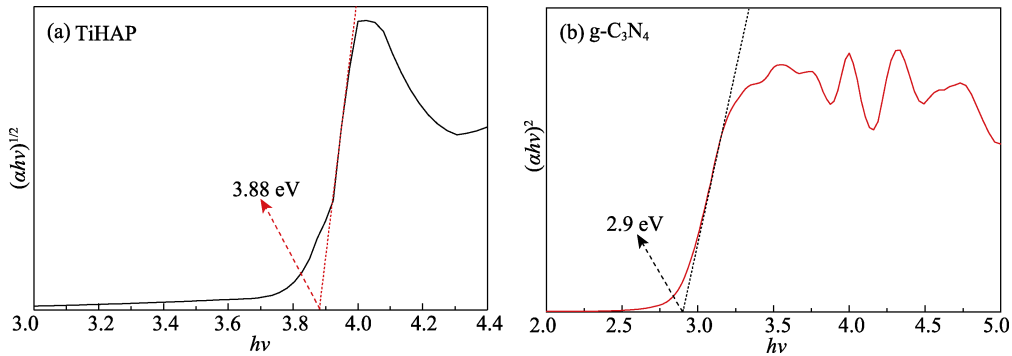


图 S2 (a)TiHAP 和(b)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的带隙估算  
Fig. S2 Band gap estimation of (a) TiHAP and (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

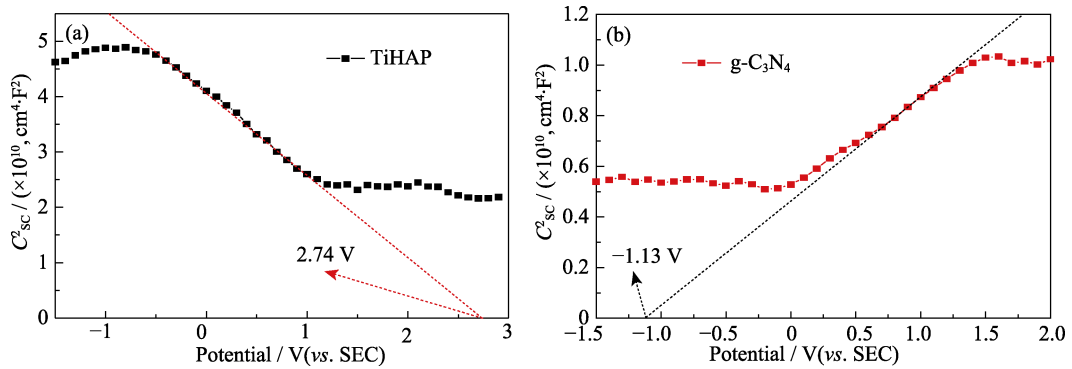


图 S3 (a)TiHAP 和(b)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的莫特-肖特基曲线  
Fig. S3 Mott-Schottky plots of (a) TiHAP and (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

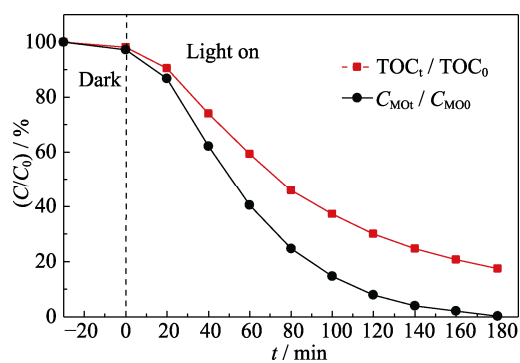


图 S4 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加量为 0.5 g/L、pH 5 时甲基橙浓度和总有机碳(TOC)变化

Fig. S4 Change of methyl orange concentration and TOC in solution with TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dosage of 0.5 g/L and pH 5

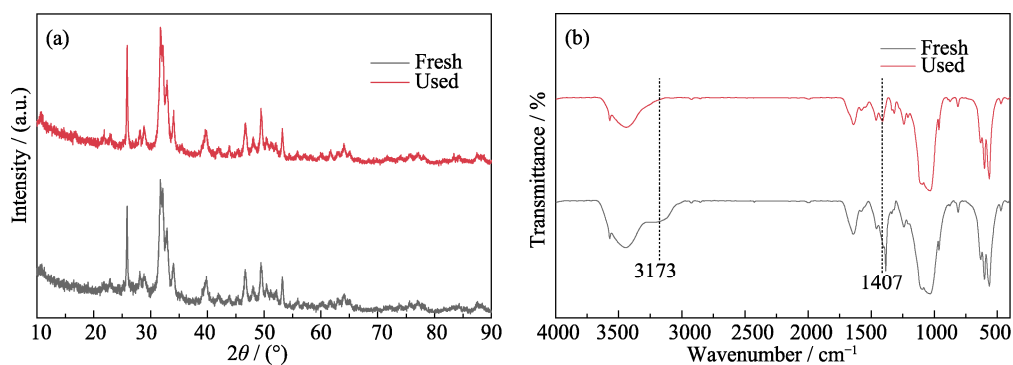


图 S5 TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化反应前后的(a)XRD 图谱和(b)FT-IR 谱图

Fig. S5 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of TiHAP@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> before (fresh) and after (used) photocatalytic reactions