

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光电极的制备及其 光电催化降解四环素性能

Preparation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets photoelectrode
and its photoelectrocatalytic activity
for tetracycline degradation

胡晓峰^{1,2}, 彭清琪¹, 张文华^{1,2}, 叶文华^{1,2}, 王辉虎^{1,2}

(1 湖北工业大学 材料与化学工程学院, 武汉 430068;

2 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

HU Xiao-feng^{1,2}, PENG Qing-qi¹, ZHANG Wen-hua^{1,2},

YE Wen-hua^{1,2}, WANG Hui-hu^{1,2}

(1 School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University
of Technology, Wuhan 430068, China; 2 Hubei Provincial Key
Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei
University of Technology, Wuhan 430068, China)

摘要: 通过简便的滴涂法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光电极, 研究前驱体原料及偏压对光电极光电协同催化降解四环素性能的影响规律。结果表明: 由尿素及二氰二胺混合前驱体煅烧所制备的光电极(DUCN)呈现出最佳的污染物去除效果, 这可能是由于 DUCN 光电极具有最好的成膜性和更高的光生电子-空穴分离效率所致。此外, 在光电催化(PEC)过程中, 光催化(PC)和电催化(EC)相互促进和优化, 表现出明显的协同效应。DUCN 光电极在 1.0 V 偏压下对初始浓度为 5 mg/L 的四环素污水溶液去除率最高, 分别是光催化与电催化去除率的 5.6 倍和 3.8 倍。去除效果增强的原因可能是在光电协同效应下, 外加偏压使得光生电子能够有效地转移至对电极, 促进了光生电子-空穴的分离。

关键词: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 光催化; 光电催化; 四环素

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000576

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)12-0082-08

Abstract: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets photoelectrode was prepared by a facile drop coating method. The influences of precursor materials and bias voltages on the photoelectrocatalytic properties towards tetracycline degradation using as-prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets photoelectrode (DUCN) were studied. The results demonstrate that the DUCN photoelectrode prepared by calcination of urea and dicyandiamide precursor mixtures exhibits the highest pollutant removal efficiency, which may be due to its best film formation property and highest photoelectron-hole separation efficiency. In addition, in the process of photoelectrocatalysis (PEC), photocatalysis (PC) and electrocatalysis (EC) promote and optimize each other, showing a significant synergistic effect. The DUCN photoelectrode displays the highest removal rate of tetracycline with an initial concentration of 5 mg/L at a bias of 1.0 V, which are 5.6 times and 3.8 times of that obtained by single photocatalytic and electrocatalytic process, respectively. The reason for the enhanced pollutant removal efficiency may be that the external bias voltage enables the photogenerated electrons transfer to the counter electrode more efficiently under the photoelectric synergistic effect, which promotes the separation of photogenerated electrons and holes.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; photocatalysis; photoelectrocatalysis; tetracycline

近年来, 光电催化应用于水体污染治理已受到研究人员的广泛重视^[1]。相比于光催化, 光电催化具有

污染物去除效率高、反应安全温和、高效简捷、无二次污染等优势^[1-2]。迄今为止, 已有很多的光电极材料体

系被广泛研究,如 TiO₂^[3],WO₃^[4],ZnO^[5], α -Fe₂O₃^[6],BiPO₄^[7]等。这些材料体系大部分是金属氧化物或者其改性材料,易于成膜且工艺多,但部分金属氧化物,如 TiO₂(3.2 eV),ZnO(3.4 eV)的禁带宽度太大,对可见光的吸收响应不高^[8-9];并且金属氧化物的价格相对昂贵,制备生产成本较高,且适用范围有限。另一方面,自 2009 年被报道可用于在可见光下分解水以来,g-C₃N₄ 吸引了越来越多科研工作者的注意^[10]。g-C₃N₄ 具有合适的能带结构,禁带宽度约为 2.7 eV,能够对可见光产生响应^[11-13],且物理化学性质非常稳定。此外,它具有强的抗氧化能力,在 N₂,O₂ 或者空气气氛中直到 600 °C 都十分稳定^[14]。g-C₃N₄ 不含任何金属元素且制备方法简单,价格低廉。可以通过含氮前驱体,如二氰二胺、三聚氰胺、尿素或者其混合物煅烧合成^[15-17]。因此,g-C₃N₄ 具有广泛的应用前景。然而,g-C₃N₄ 虽具有优异的可见光活性,但其氧化能力不足,仅使用单一的光催化手段很难对有机污染物实现深层去除^[18],且其高的光生电子-空穴复合率和低的载流子迁移速率阻碍了 g-C₃N₄ 的实际应用。为了克服这些障碍并改善其催化活性,可以利用光电催化,在传统光催化基础上施加外部偏压促进光生电荷载流子的迁移及分离^[19],但 g-C₃N₄ 块体材料存在尺寸较大、难于负载等难题,同时利用 g-C₃N₄ 制备光电极并应用于水体中有机污染物的降解尚不多见。

针对光电催化在废水处理过程中,光电极材料体系存在的可见光响应不高、难于负载等缺点,本工作选用具有可见光活性的新型非金属半导体光催化剂 g-C₃N₄ 作为光电极材料,首先使用热氧化剥离法将 g-C₃N₄ 块体材料制备成 g-C₃N₄ 纳米片,减小其尺寸,一方面提高 g-C₃N₄ 光催化过程的量子效率,获得更为高效的催化效率,同时还有利于 g-C₃N₄ 材料在 ITO 导电玻璃上的负载,形成光电极;另一方面,将光催化(PC)与电催化(EC)相结合,以四环素作为模拟污染物,使用该光电极光电催化去除液相污染物,研究不同前驱体以及偏压对 g-C₃N₄ 纳米片光电极的影响规律,筛选出一种能有效提高可见光光电催化活性的 g-C₃N₄ 材料前驱体选择及制备方法,拓宽了光电催化和 g-C₃N₄ 材料二者的实际应用范围。

1 实验材料与方法

本实验所用原料如下:尿素(分析纯,国药);二氰二胺(分析纯,国药);三聚氰胺(分析纯,国药);盐酸(分析纯,国药);无水乙醇(分析纯,国药);Nafion 溶液(上海三磨实业有限公司);丙酮(分析纯,国药);

ITO 导电玻璃(华南湘城科技有限公司)。

称取 20 g 前驱体粉末放入装有 200 g 球磨球的球磨罐中,其中大球磨球 150 g,小球磨球 50 g。将球磨罐密封并固定在行星式球磨机中,以 360 r/min 的转速球磨 1 h。球磨结束后,将白色产物碾磨并收集。称取 5 g 收集的白色粉末放入陶瓷坩埚中,并将坩埚加盖后置于马弗炉中 550 °C 煅烧 4 h,升温速率为 2 °C/min。待马弗炉冷却至室温,将所得淡黄色产物碾磨即得 g-C₃N₄ 块体材料。随后在每个坩埚中盛放 200 mg 的 g-C₃N₄ 块体材料,并将坩埚转移至马弗炉中 520 °C 煅烧 2 h,升温速率为 5 °C/min。煅烧结束后,将所得白色粉末分散于 1 mol/L 的盐酸中超声处理 1 h,剧烈搅拌 8 h,过滤冷冻干燥后即得 g-C₃N₄ 纳米片。将使用纯二氰二胺为前驱体制备的 g-C₃N₄ 纳米片命名为 DCN,将使用二氰二胺与尿素以 3 : 7 质量比作为原料制得的 g-C₃N₄ 纳米片命名为 DUCN,将使用纯三聚氰胺制备的 g-C₃N₄ 纳米片命名为 MCN。

将 ITO 玻璃先后使用丙酮、无水乙醇及超纯水清洗后晾干备用。称取 20 mg 制备的 g-C₃N₄ 纳米片分散于 1 mL 的 Nafion 溶液中,超声 5 min 使其分散均匀。再取 100 μ L 清液,使其尽可能均匀地涂覆在 ITO 玻璃表面,待其缓慢干燥,即制得 g-C₃N₄ 光电极。

为了研究不同 g-C₃N₄ 光电极的光电催化性能,使用三电极体系对体积为 60 mL、浓度为 5 mg/L 四环素污水溶液进行降解实验。由不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 光电极作为工作电极,工作电极的面积约为 3 cm²,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解质溶液为 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液。使用装配有 400 nm 截止片的 300 W 氙灯作为光源照射光电极,以固定的时间间隔对反应容器内的溶液取样 2 mL,并使用(尤尼柯,UV-2102PC)紫外-可见分光光度计测定其在 355 nm 处的吸光度以计算四环素的浓度。为了解光催化、电催化及光电催化的关系,以 DUCN 光电极为例,对其分别进行了光催化及电催化降解四环素实验作为对比。

本研究采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪分析 3 种由不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 粉体材料的物相组成。使用 SU-8000 型扫描电子显微镜对样品形貌进行观察。使用 PHI 5000 Versaprobe III X 射线光电子能谱仪对样品进行 X 射线光电子能谱测定,使用 C1s 284.6 eV 作为有机污染碳对图谱进行校准。使用 U-3900 紫外可见分光光度计对样品的吸光能力进行分析,测试波长范围为 200 ~ 800 nm,测试参比为 BaSO₄。使用 F-4600 FL Spectrophotometer 光谱仪

测量样品的光致发光光谱,用以衡量样品的载流子分离效率。使用 CHI760E 型电化学工作站三电极体系对电极的光电流进行测试,电解质为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 是由 3 种不同原料制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的 XRD 图谱。由图 1 可以看出,分别由 3 种不同前驱体通过热氧化剥离法制备的粉末样品在 12.7° 及 27.5° 附近均出现了衍射峰,对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002)

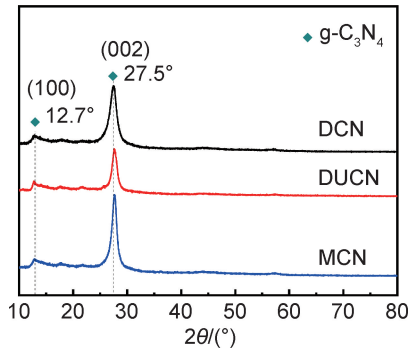


图 1 DCN,DUCN 和 MCN 粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of DCN, DUCN and MCN powders

晶面^[20],它们分别来自面内周期有序排列的三均三嗪单元及石墨相碳化氮中层间堆垛的共轭芳香体系^[21]。3 种样品的衍射峰形几乎一致,没有发生明显的偏移,表明使用不同含氮前驱体或者其混合物通过煅烧法均可以制备出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,并且制备出的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有十分接近的物相结构,它们的晶面堆垛距离及面内堆垛有序程度十分类似。

2.2 SEM 分析

图 2 是 DCN,DUCN 及 MCN 的粉体材料及所制备的光电极扫描电子显微镜照片,其中图 2(a),(b),(c) 分别是 DCN,DUCN 及 MCN 的粉体形貌图片,图 2(d),(e),(f) 分别对应的是光电极形貌图片。可以看出,DCN 结构完整,呈现出十分明显的片状结构,而 DUCN 与 MCN 的尺寸更为细小,能够观察到许多细小的纳米片互相堆叠,并且 DUCN 堆垛的片状结构看上去相对松散,还存在一些多孔结构。尽管不同含氮前驱体经过热缩聚及后续的热氧化刻蚀过程能够得到尺寸均相对细小的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,但其微观结构还是略有不同。从图 2(d),(e),(f) 中可以观察到,三者光电极的形貌无明显区别,制备出的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 膜基体都具备一定的连续性,但也都存在裂纹,其中 DUCN 光电极的裂纹最为细小,膜面也最为致密。

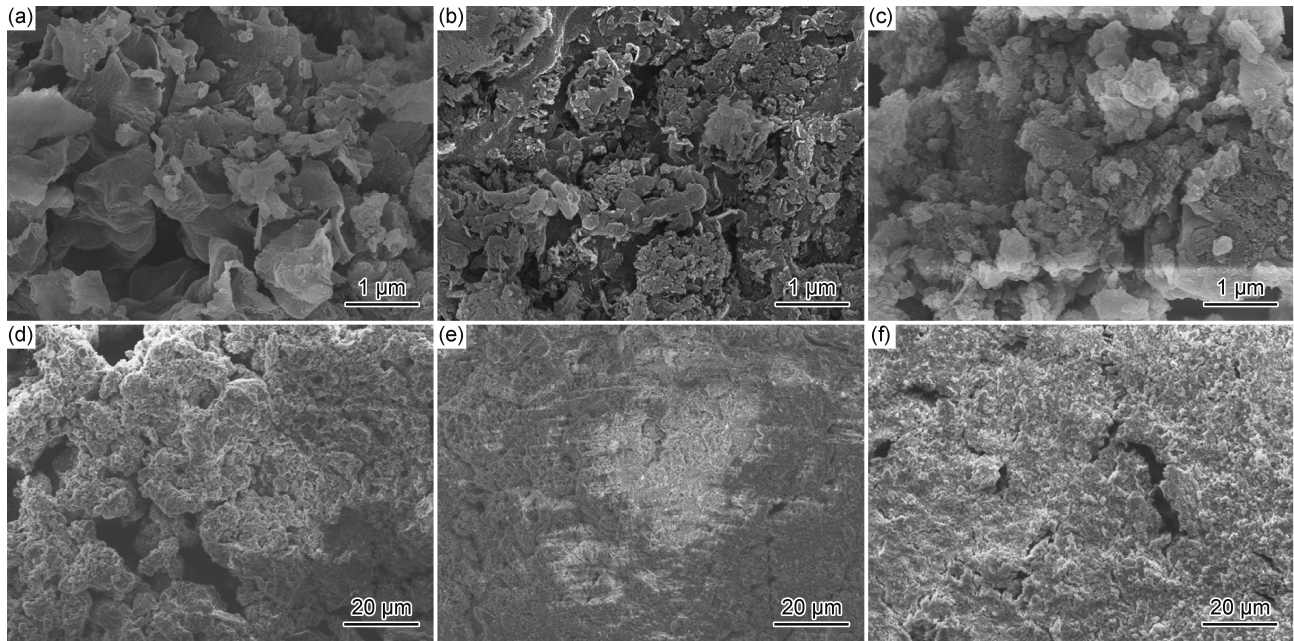


图 2 由不同前驱体制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉体及对应的光电极 SEM 图
(a)DCN 粉体;(b)DUCN 粉体;(c)MCN 粉体;(d)DCN 光电极;(e)DUCN 光电极;(f)MCN 光电极
Fig. 2 SEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ powders prepared from different precursors and their corresponding photoelectrodes
(a)DCN powders;(b)DUCN powders;(c)MCN powders;(d)DCN photoelectrode;
(e)DUCN photoelectrode;(f)MCN photoelectrode

2.3 UV-vis 分析

图 3(a)是由 3 种不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 纳米片的紫外可见漫反射吸收图谱,可以看出,三者的吸收光谱有一定的差异。在三者之中 DCN 的光吸收能力最强、吸收范围最广,其吸收限的波长值也最大,约在 472 nm 处。MCN 的光吸收能力与光吸收范围次之,略小于 DCN,但强于 DUCN,其对应的吸收限位置大约在 465 nm 处。就 DUCN 而言,其光吸收范围较窄,吸收限相对于前两者有明显的蓝移。

表明 3 种不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 在可见光区域均有良好的吸收能力,但原料不同,其对应的光吸收限也略有不同。图 3(b)是 DCN,DUCN 及 MCN 转换后的禁带宽度图。能够看出经过换算后,DCN,MCN 和 DUCN 的禁带宽度值分别为 2.60,2.65 eV 和 2.69 eV。结合 XRD 结果表明,尽管通过不同前驱体煅烧可以制备出 g-C₃N₄ 纳米片,但其能带结构可能因原料不同而略有不同,导致其对光的吸收能力存在细小差异。

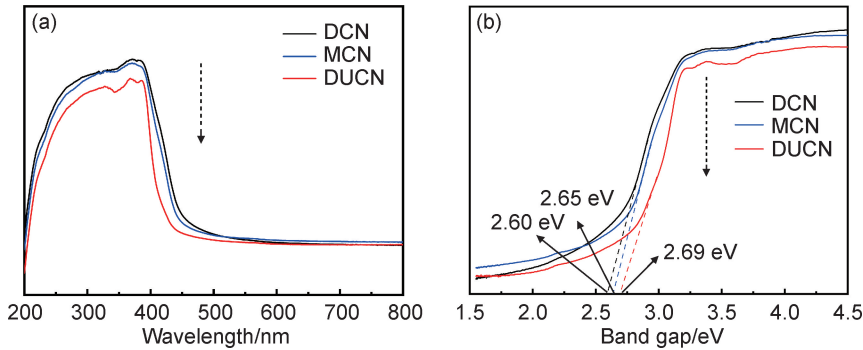


图 3 由不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 粉体的紫外吸收光谱图(a)及对应的禁带宽度(b)
Fig. 3 UV-DRS patterns of g-C₃N₄ powders prepared from different precursors (a) and their band gap curves (b)

2.4 XPS 分析

图 4 为 DCN,DUCN 及 MCN 的 XPS 图谱,其中

图 4(a),(b),(c)为 DCN,DUCN 和 MCN 的 C1s 高分辨率图谱,图4(d),(e),(f)分别是其对应的N1s的高

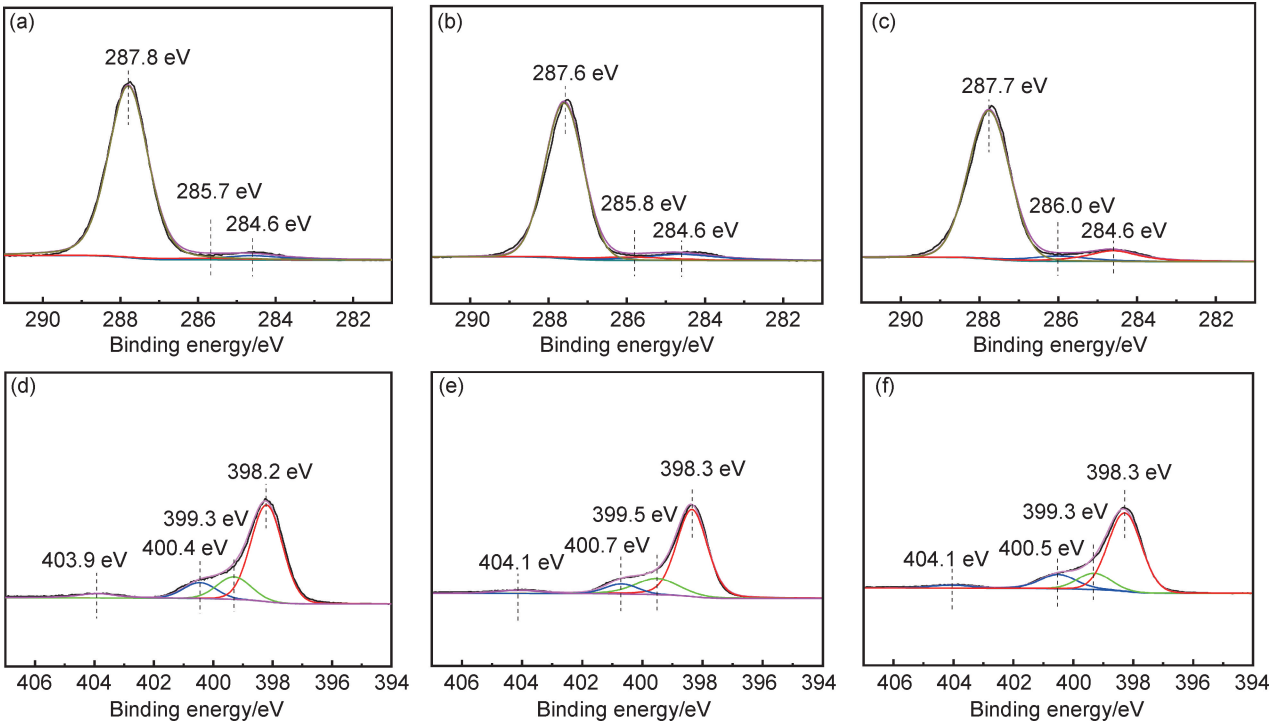


图 4 不同材料的 XPS 图谱 (a)DCN 的 C1s XPS 谱;(b)DUCN 的 C1s XPS 谱;(c)MCN 的 C1s XPS 谱;
(d)DCN 的 N1s XPS 谱;(e)DUCN 的 N1s XPS 谱;(f)MCN 的 N1s XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of different samples (a)C1s spectrum of DCN;(b)C1s spectrum of DUCN;
(c)C1s spectrum of MCN;(d)N1s spectrum of DCN;(e)N1s spectrum of DUCN;(f)N1s spectrum of MCN

分辨率图谱。对于 DCN 样品,它的 C1s 高分辨图谱能够被分为中心分别位于 284.6,285.7 eV 和 287.8 eV 的 3 个峰。它们分别对应于 C—C 单键或者污染碳^[22],含缺陷的 C=N 双键和含氮芳香环 N—C=N 中的 sp² 杂化碳^[23]。DCN 的 N1s 高分辨图谱,可以被分为 4 个峰。其中,在 398.2 eV 位置附近的峰来源于 C=N—C 中以 sp² 形式结合的杂化氮,399.3 eV 附近的峰对应于 N—(C)₃ 中的桥接氮原子^[24],400.4 eV 位置的峰对应于氨基基团中 C—N—H 的氮原子^[25],在 403.9 eV 附近的峰归因于 C—N 杂环中的离域 π 电子^[26]。而对于 DUCN 及 MCN 的图谱,C,N 对应的峰的位置分别发生了不同程度的偏移,表面由不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 中 C 与 N 结合能可能有细微的差别。此外,根据不同元素的峰面积计算得到 DCN, DUCN 和 MCN 3 种样品表面的 C/N 原子比分别为 0.69,0.72 和 0.73。由于它们均小于 0.75,可以推断 3 种均为富 N 的 g-C₃N₄。

2.5 PL 分析

图 5 是 DCN,DUCN 及 MCN 的光致发光光谱图(PL)。一般而言,PL 的强度越高意味着光生载流子复合概率越大,而 PL 的强度越低意味着更多的光生载流子得到有效分离,并参与光催化过程。可以看出,3 种 g-C₃N₄ 纳米片的 PL 图谱的形状不尽相同,但在 450 nm 附近都表现出强的发射峰,这来源于其本征激发的复合过程^[27]。DCN,DUCN 及 MCN 的发射峰位置分别为 448,438 nm 和 441 nm,其大小顺序与紫外-可见漫反射吸收图谱反映的吸收限结果一致。更为重要的是,MCN 对应的峰面积最大,表明其产生的光生载流子的复合程度最大,DUCN 对应的峰面积最小,可能会有更多的光生载流子参与反应。

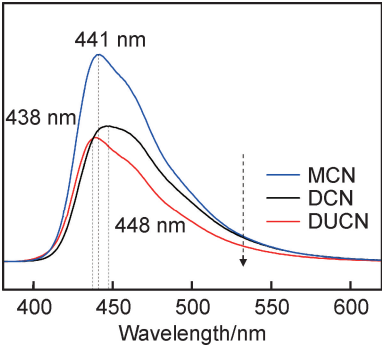


图 5 DCN,DUCN 和 MCN 的 PL 图谱
Fig. 5 PL spectra of DCN,DUCN and MCN

2.6 光电流分析

图 6 为 DCN,DUCN 及 MCN 的瞬时光电流响应曲线图。由图 6 可以看出,3 种样品在无光照下的电

流维持平稳,没有太大的起伏。而当引入外加光辐照的瞬间,它们的光电流都有明显的增强,并且随着光照时间的持续,其电流值也趋于稳定,没有十分明显的衰减。这可能是由于在非光照情况下,光催化剂 g-C₃N₄ 的激发情况较弱,光生电子-空穴复合的程度也较大,呈现出较低的光电流值。而当外加光辐照后,受到激发的 g-C₃N₄ 更多,因而会产生更多的光生电子-空穴,当光生电子与空穴发生分离后,迁移至 ITO 玻璃表面形成了光电流^[20]。由于光电流响应情况为 DUCN>DCN>MCN,并且 DUCN 在去除光照后,电流的衰减程度较另外两个样品更为缓慢。因此,可以推断出,DUCN 样品的光生载流子分离效率可能会好于 DCN 及 MCN,该结果与 PL 结果一致。另外,在 3 个光照-无光照测试循环中,DUCN,DCN 及 MCN 的光电流都没有明显衰减,表明由不同前驱体制备的 g-C₃N₄ 光生载流子的分离和迁移具有相对稳定的光电化学性能。

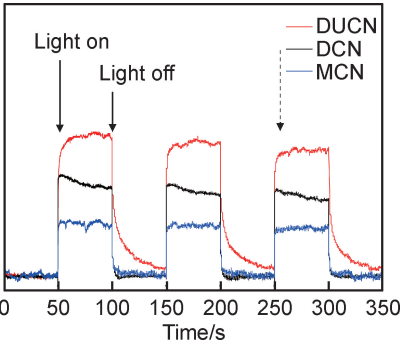


图 6 DCN,DUCN 和 MCN 光电极的光电流图谱
Fig. 6 Photocurrent spectra of DCN,DUCN and MCN photoelectrodes

2.7 光电催化性能

为研究不同光电极的光电催化性能,四环素被选为污染物模型,主要原因是四环素是目前使用最为广泛的抗生素种类之一,但其大规模的使用可能会加速抗生素抗性的传播和扩散,增强人体的抗药性,对公共健康造成影响,光电催化降解四环素具有代表性;另外一方面,相比于常用的染料污染物模型,四环素溶液无色,因而可很好地避免光敏化对光电极催化性能的影响。图 7 为 DCN,DUCN 及 MCN 光电极在 1.0 V 偏压下对四环素的光电催化降解效果图和 DUCN 光电极在 1.0 V 偏压下对四环素降解的紫外-可见吸光度曲线图。可以看出,3 种样品在可见光照射下对四环素均有一定的光电降解去除效果。其中 MCN 光电极在 2 h 的可见光辐照下对四环素的降解率大约为 17%。DCN 光电极对四环素的降解率为 27%,而

DUCN 的效果最好,去除率约为 50%,结合之前的分析可能是由于 DUCN 具有更好的光生电子-空穴分离效率有利于污染物的去除。另一方面,可能是使用

DUCN 制得的光电极具有最好的成膜性,有利于 g-C₃N₄ 在光照下与污染物发生反应。因此,整体上 DUCN 光电极呈现出最佳的污染物去除效果。

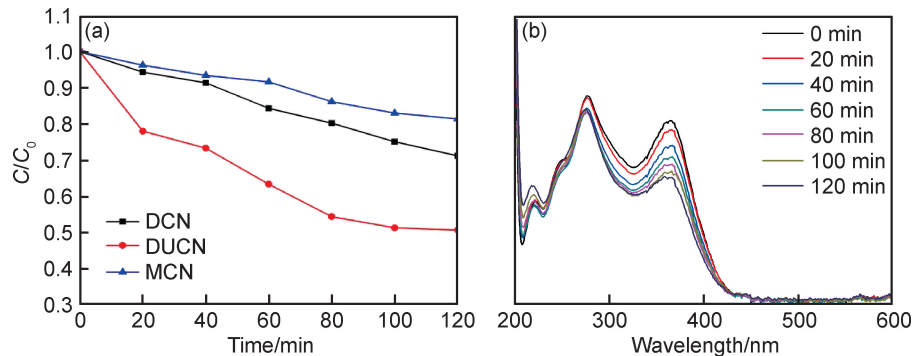


图 7 不同光电极在 1.0 V 偏压下降解四环素效果图(a)和 DUCN 光电极在 1.0 V 偏压下降解四环素的紫外-可见吸光度曲线(b)

Fig. 7 Degradation of tetracycline over different photoelectrodes at a bias of 1.0 V (a) and UV-vis absorbance curves of tetracycline solution over DUCN photoelectrode at a bias of 1.0 V (b)

在 g-C₃N₄ 粉末悬浮光催化体系中,四环素的降解效率一般较高,如采用 g-C₃N₄ 块体材料降解初始浓度为 10 mg/L 的四环素废水溶液,60 min 内降解效率达 52.21%,而 g-C₃N₄ 纳米片的降解效率则达到 81.62%^[28]。从以上光电催化降解四环素的结果可以看出,相比于粉末悬浮光催化体系,其光电催化降解四环素的效率偏低,主要原因可能是光电催化过程中与污染物溶液接触的有效光催化剂面积较少,因而不利用催化活性的提高。同时,由于在成膜过程中,加入了一定量的 Nafion 溶液,其有机成分可能覆盖在 g-C₃N₄ 的表面,进一步减少光电催化的活性位点,从而降低光电催化效率。但通过调节光电催化反应条件,包括溶液的 pH 值、光电流强度、光电催化时间、合适的偏压等可进一步提高其光电催化降解效率,如采用 g-C₃N₄ 光电极,在偏压为 2.5 V、光照射为 5 h 的情况下可完全降解苯酚废水溶液^[19]。另外一方面,也可通过与其他材料进行复合来提高其光电催化性能,如构建 g-C₃N₄@ZnO^[20],g-C₃N₄/rGO^[29] 等复合光电极材料体系等。总体而言,相比于悬浮光催化体系,光电催化体系利于回收再利用,能减少二次污染,因而更有实用价值。

图 8 为 DUCN 在不同偏压条件下对四环素的降解效果图,同时为了进一步研究光催化(PC)、电催化(EC)、光电催化(PEC)的差别,加入使用 DUCN 光电极进行单一光催化及电催化实验作为对比。可以看出,DUCN 光电极,在 2 h 内单一电催化去除率为 9%,单一光催化去除率为 13%,电催化去除率较光催化效果略差。并且所加偏压对四环素的降解有明显影响,施加偏压能够促进 DUCN 光电极在可见光照下对

四环素的降解,当施加偏压为 1.0 V 时,光电催化降解效果最佳。这可能是由于一方面光生电子在适当的偏压下能够有效地转移至对电极,从而降低光生载流子的复合率,提高光生电子-空穴的分离效率,有利于产生促进降解反应活性物种如·OH 等。另一方面,在外加偏压下,光生电子与空穴的复合得到抑制,致使整个催化过程中氧化还原反应大部分场所被分隔,能够降低已氧化的中间产物被还原的概率,从而促进光催化降解效果^[1]。

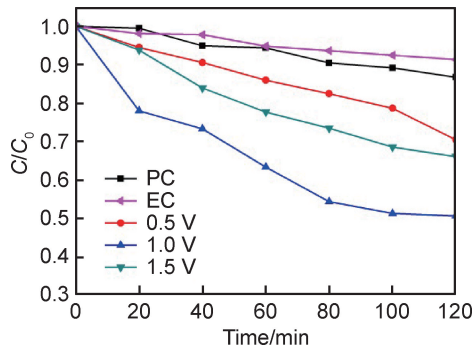


图 8 DUCN 在不同偏压下对四环素的降解效果图

Fig. 8 Degradation of tetracycline over DUCN photoelectrode at different bias

在光电催化降解的过程中,施加偏压在电化学和光催化过程之间产生了明显的协同效应。通过施加的正偏压能够使受光辐照激发出的光生电子得到有效的分离,并且最终通过外部电路转移至对电极,延长了光生载流子的寿命,并且光生电子-空穴对的复合被有效地抑制,阳极电流密度也随之增大。此外,在合适的偏压下水能够在光电极表面放电产生 O₂。作为电子的

受体, O_2 在光催化过程中可能与光生载流子发生反应生成如 $\cdot O_2^-$, H_2O_2 和 $\cdot OH$ 等更多的活性物种, 参与四环素的降解过程。并且在外加偏压下, 光生电子与空穴的复合得到抑制, 致使整个催化过程中氧化还原反应大部分位点被分隔, 能够降低已氧化的中间产物被还原的概率, 使得光催化的降解效率得到提高。当偏压进一步增大, 电极电空间电荷层可能发生再分布, 导致载流子的数目减小, 影响其最终的降解效率^[19]。

3 结论

(1) 分别采用二氰二胺、二氰二胺与尿素的混合物以及三聚氰胺作为前驱体制备了 3 种不同 $g-C_3N_4$ 纳米片, 其禁带宽度值分别为 2.60, 2.69 eV 和 2.65 eV, 表面的 C/N 原子比分别为 0.69, 0.72 和 0.73, 表明不同前驱体对所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片的能带结构及表面组分具有重要影响。

(2) 光致发光谱与光电流结果显示, 由尿素加二氰二胺所制备的 $g-C_3N_4$ 纳米片表现出了最小的光致发光谱面积与最高的光电流强度, 表明该材料具有最佳的光生电子与空穴分离效率。

(3) 不同前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 纳米片光电极对四环素的光电催化降解效果不同, 其中由尿素加二氰二胺制备的 $g-C_3N_4$ 纳米片光电极的光电催化效果最佳, 在 1.0 V 偏压以及可见光照射下 2 h, 四环素去除率约为 50%, 可能是由于其具有更好的光生电子-空穴分离效率及良好的成膜性。

(4) 偏压显著影响光电极对四环素的光电降解效率。由尿素加二氰二胺制备的 $g-C_3N_4$ 纳米片光电极在 1.0 V 偏压下对初始浓度为 5 mg/L 的四环素的去除率最高, 分别是单一光催化与单一电催化去除率的 5.6 倍和 3.8 倍, 表明光催化和电催化具有良好的协同效应。

参考文献

- [1] GARCIA-SEGURA S, BRILLAS E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in waste waters[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology: C*, 2017, 31:1-35.
- [2] ORIMOLADE B O, KOIKI B A, PELEYEJU G M, et al. Visible light driven photoelectrocatalysis on a FTO/BiVO₄/BiOI anode for water treatment involving emerging pharmaceutical pollutants[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 307:285-292.
- [3] KAPLAN R, ERJAVEC B, DRAZIC G, et al. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants[J]. *Applied Catalysis: B*, 2016, 181:465-474.
- [4] XU Z, LI X, LI J, et al. Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO₃ nanorod array film[J]. *Ap-*

- plied Surface Science*, 2013, 284:285-290.
- [5] LI Z, GAO F, KANG W, et al. Layer-by-layer growth of ultralong ZnO vertical wire arrays for enhanced photoelectrocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2013, 97:52-55.
- [6] ZHANG M, PU W, PAN S, et al. Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited α -Fe₂O₃ films under visible light illumination[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 648:719-725.
- [7] PAN C S, ZHU Y F. New type of BiPO₄ oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44:5570-5574.
- [8] 林小靖, 孙明轩, 胡梦媛, 等. 水热合成的 MoS₂/石墨烯/N-TiO₂ 复合材料的可见光催化性能[J]. *材料导报*, 2018, 32(8):1213-1217.
- LIN X J, SUN M X, HU M Y, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of hydrothermally synthesized MoS₂/Graphene/N-TiO₂ composites[J]. *Materials Review*, 2018, 32(8):1213-1217.
- [9] 芦佳, 王辉虎, 董一帆, 等. RGO/ZnO 纳米棒复合材料的合成及光催化性能[J]. *材料工程*, 2016, 44(12):48-53.
- LU J, WANG H H, DONG Y F, et al. Synthesis and photocatalytic performance of RGO/ZnO nanorod composite[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(12):48-53.
- [10] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8:76-80.
- [11] 陈艳, 刘海波. 超薄石墨相氮化碳纳米片的构建及其光催化作用[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(12):2255-2261.
- CHEN Y, LIU H B. Construction and photocatalytic performance of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 33(12):2255-2261.
- [12] FU J W, YU J G, JIANG C J, et al. $g-C_3N_4$ -based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8:1701503.
- [13] NIU P, ZHANG L Z, GANG L, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22):4763-4770.
- [14] ZHU J J, WEI Y C, CHEN W K, et al. Graphitic carbon nitride as a metal-free catalyst for NO decomposition[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(37):6965-6967.
- [15] JIANG W J, LUO W J, WANG J, et al. Enhancement of catalytic activity and oxidative ability for graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology: C*, 2016, 28:87-115.
- [16] DONG G H, ZHANG L Z. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3):1160-1166.
- [17] 周俞辰, 李章, 刘梦月, 等. Ag 掺杂 $g-C_3N_4$ 优化结构及提升可见光降解性能的研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(32):211-217.
- ZHOU Y C, LI Z, LIU M Y, et al. Structure engineered Ag-doped $g-C_3N_4$ catalysts for enhanced visible-light photocatalytic degradation[J]. *Materials Review*, 2018, 32(32):211-217.
- [18] LI H, WANG L Z, LIU Y D, et al. Mesoporous graphitic carbon nitride materials: synthesis and modifications[J]. *Research*

- on Chemical Intermediates, 2016, 42(5):3979-3998.
- [19] LIANG F F, ZHU Y F. Enhancement of mineralization ability for phenol *via* synergetic effect of photoelectrocatalysis of g-C₃N₄ film[J]. Applied Catalysis: B, 2016, 180:324-329.
- [20] WANG J, YANG Z, GAO X X, et al. Core-shell g-C₃N₄@ZnO composites as photoanodes with double synergistic effects for enhanced visible-light photoelectrocatalytic activities[J]. Applied Catalysis: B, 2017, 217:169-180.
- [21] YAN H J, CHEN Y, XU S M. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1):125-133.
- [22] CHU M N, HU K, WANG J S, et al. Synthesis of g-C₃N₄-based photocatalysts with recyclable feature for efficient 2,4-dichlorophenol degradation and mechanisms[J]. Applied Catalysis: B, 2019, 243:57-65.
- [23] ONG W J, TAN L L, CHAI S P, et al. Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) *via* Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane[J]. Dalton Transactions, 2014, 44(3):1249-1257.
- [24] ONG W J, TAN L L, CHAI S P, et al. Surface charge modification *via* protonation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for electrostatic self-assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/g-C₃N₄ nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane[J]. Nano Energy, 2015, 13:757-770.
- [25] 祝佳鑫,李志浩,周鹏,等. 石墨相 g-C₃N₄ 的制备及其可见光活性的影响因素[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11):2353-2362.
- ZHU J X, LI Z H, ZHOU P, et al. Preparation of g-C₃N₄ photocatalysts and influencing factors of its visible light activity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11):2353-2362.
- [26] PENG D L, WANG H H, YU K, et al. Photochemical preparation of the ternary composite CdS/Au/g-C₃N₄ with enhanced visible light photocatalytic performance and its microstructure [J]. RSC Advances, 2016, 6(81):77760-77767.
- [27] ZHANG J, GAO N, CHEN F L, et al. Improvement of Cr(VI) photoreduction under visible-light by g-C₃N₄ modified by nano-network structured palygorskite[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358:398-407.
- [28] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Nitrogen self-doped g-C₃N₄ nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536:17-29.
- [29] ZHAO X L, PAN D L, CHEN X F, et al. g-C₃N₄ photoanode for photoelectrocatalytic synergistic pollutant degradation and hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2019, 467:658-665.
-
- 基金项目:**湖北省教育厅重点项目(D20171405)
- 收稿日期:**2019-06-21; **修订日期:**2019-11-27
- 通讯作者:**王辉虎(1978—),男,教授,博士,研究方向为新能源材料制备与应用,联系地址:湖北省武汉市湖北工业大学材料与化学工程学院(430068),E-mail:wanghuihu@hbut.edu.cn
- (本文责编:杨 雪)