

GO 增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 气凝胶的可见光响应及其光催化降解偏二甲肼废水

GO enhanced visible-light response of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aerogel and degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in wastewater

周 锋,任向红,强洪夫,曾逸智,樊苗苗
(火箭军工程大学,西安 710025)

ZHOU Feng,REN Xiang-hong,QIANG Hong-fu,
ZENG Yi-zhi,FAN Miao-miao
(Rocket Force University of Engineering,Xi'an 710025,China)

摘要:以超声剥离、溶液交联和冷冻干燥的方法制得系列 GO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 气凝胶材料,优化配比参数,通过 SEM,XRD,UV-vis 吸收光谱等表征材料物化性能,以光催化降解偏二甲肼(UDMH)废水评估材料的光催化活性。纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 气凝胶以介孔结构为主,随着氧化石墨烯(GO)配比的提高,材料的层状结构、大孔结构逐渐增加,均表现出了较强的吸附性能;GO 的质量分数为 25%时光催化降解 UDMH 废水效果最佳、性能稳定,5 次循环后,光催化活性仅降低了 7.15%。通过能带结构、光电效应及 PL 谱表征,研究发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分子轨道能级和带隙(E_g)因受 GO 层间 $\pi\text{-}\pi$ 键与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 芳香环的交联作用影响,而提高了对可见光的响应性能;GO 的金属特性有利于光生电子空穴对的快速分离,进而提高光催化活性;根据带隙计算及材料本征分子轨道特性,GOCN 光催化降解 UDMH 废水的主要活性物质为 $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ 。

关键词:气凝胶材料;光催化;偏二甲肼;氧化石墨烯; $g\text{-C}_3\text{N}_4$

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.001089

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)11-0171-08

Abstract: A series of GO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aerogel materials were prepared by the methods of ultrasonic peeling, solution cross-linking and freeze-drying, and the proportion of raw materials were optimized. The materials were characterized by SEM, XRD, and UV-vis absorption spectrum. The photocatalytic activity was evaluated by the degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) wastewater. The pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aerogel was dominated by mesoporous structure. As the graphene oxide (GO) ratio increases, the layered structure and macroporous structure of the material gradually increase, and all show strong adsorption performance. When the mass fraction of GO is 25%, the photocatalytic degradation of UDMH wastewater is the best and the performance is stable after 5 cycles, the photocatalytic activity is only reduced by 7.15%. Through the study on the energy band structure, characterization of photoelectric effect and PL spectrum, the results show that the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ molecular orbital energy level and band gap (E_g) were impacted by the cross-linking between the $\pi\text{-}\pi$ bond of GO layers and the aromatic ring of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, which improve the response performance to visible light. The metallic properties of GO facilitate the rapid separation of photogenerated electron-hole pairs and improve the photocatalytic activity. According to the band gap calculation and the intrinsic molecular orbital of the material, the main active species for GOCN photocatalytic degradation of UDMH wastewater are $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ .

Key words: aerogel material; photocatalysis; unsymmetrical dimethylhydrazine; graphene oxide; $g\text{-C}_3\text{N}_4$

偏二甲肼(UDMH)具有高比推力、易贮存等优点,作为推进剂广泛应用于军事及航空航天领域,但伴

随产生的 UDMH 废水严重威胁人员健康及生态环境安全^[1]。传统的 UDMH 废水处理有化学法、物

理法、生物法等,但会产生较难降解的有毒中间产物,如亚硝基二甲胺(NDMA)和偏脘(又称为甲醛二甲基脘,FDMH),因此对 FDMH 与 NDMA 的同步监测分析很有必要^[2]。近年来,光催化技术作为一种高效、绿色的环境净化技术而被应用于 UDMH 废水处理,李军等^[3]用 MWNTs 修饰 Fe_2O_3 ,以增大比表面积提高吸附作用以及增加活性点位,在紫外光照条件下,120 min 对 20 mg/L UDMH 废水的降解率为 98.1%,远高于相同条件下的 TiO_2 。为了拓展可见光响应性能,贾瑛等^[4]采用贵金属 Pd 修饰乙醇辅助水热法制备出纳米 Pd/ZnO 颗粒,在太阳光下 2 h 内对 30 mg/L 的 UDMH 废水进行降解,偏二甲脘降解率为 80.5%,但是此类粉体材料依然存在回收困难、资源浪费的问题。因此 Gao 等^[5]以水热法制备了固定化的 TiO_2 纳米棒阵列薄膜,并以 CdS 纳米颗粒改性拓展可见光响应范围,该薄膜回收便利、稳定性较好,但是固定化处理降低了材料的催化活性,其对 20 mg/L 的 UDMH 废水的降解效果仅为 36.77%。这是由于固定化减少了材料的比表面积和量子效率,导致催化活性降低,这也是各种粉体材料推广应用的难点之一。

气凝胶是一种宏观整体式的三维多孔材料,具有低密度、大比表面积和高孔隙率的优点,在吸附、催化、能源和环境等领域有广阔的应用前景。一般采用溶胶-凝胶法以水或者醇为溶剂制备湿凝胶,再进行干燥处理得到气凝胶。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 属于典型的聚合物半导体材料,具有稳定无毒、易制备、能带结构易调控等特点,其带隙为 2.6~2.9 eV,具有良好的可见光响应特性;然而,因其结合能高、结晶度低的特点降低了光生电子空穴(h^+/e^-)对的分离效率,使其量子效率偏低。氧化石墨烯(GO)具有良导体的特性,有利于光生载流子的快速转移,而且,其丰富的空间结构可以增加材料的活性点位。如 Tang 等^[6]以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 修饰 GO 制得气凝胶结构,较纯 GO 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 极大提高了对 MB 和 MO 的光催化降解效率。目前,还鲜有关于气凝胶型光催化材料降解 UDMH 废水的相关报道。因此,本工作以热聚合法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,以改进的 Hummers 法制备 GO 粉末,为了提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量子效率,采用溶胶凝胶法引入 GO 制得系列气凝胶,并优化了材料制备参数,以 UDMH 废水的降解效果评价材料光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:UDMH(98%)由火箭军推进剂分析中心提供,NDMA(1000 mg/L)购自美国 O2si 公司,FDMH

(98%)购自阿拉丁生化科技股份有限公司,其他试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

仪器:UPT-II-20T 型超纯水机,CEL-LAB500E 型光催化装置,LGJ-10 型冷冻干燥机,P4000A 型电化学工作站等;ECO 型离子色谱仪(IC),配套 Metrosep C4 型阳离子柱(4.0 mm×150 mm)、电导检测器;Ultimate3000 型高效液相色谱仪(HPLC),配套 Acclaim C18 反相色谱柱(4.6 mm×250 mm×5 μm)、DAD-3000 型检测器。

1.2 材料的制备

采用热聚合法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。称取 10 g 脲放入坩埚并盖上盖子,以 2~3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550 $^\circ\text{C}$,空气氛围保持 4 h,得到轻质蓬松结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 淡黄色粉末。

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[7]。在冰水浴条件下,将 1.0 g 硝酸钠、2 g 石墨粉分散在 46 mL 浓硫酸中,倒入锥形瓶中磁力搅拌 1 h;缓慢加入 2 g 高锰酸钾,持续搅拌至固体颗粒完全溶解,再升温至 65 $^\circ\text{C}$ 继续反应 2 h;保持温度不变,然后缓慢加入 80 mL 去离子水,搅拌反应 30 min,溶液变为深黄色;再加 200 mL 的去离子水充分溶解,同时,逐滴加入 30% H_2O_2 至溶液呈亮黄色,静置 12 h,抽滤,用稀盐酸和去离子水洗涤至中性,再离心、真空干燥 6 h 得到 GO 粉末。

溶胶凝胶法和冷冻干燥法制备 GO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (GOCN)气凝胶。称取一定量的 GO 粉末与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末均匀混合,总质量控制为 100 mg,并依次调整 GO 的质量分数分别为 0%,25%,50%,75%,100%;加入 40 mL 去离子水,超声剥离 4~6 h,倒入烧杯(或者塑形模具)陈化 12 h,先 -80 $^\circ\text{C}$ 预冷冻,再冷冻干燥 48 h 得到 GOCN 气凝胶,如图 1 所示,依次记为 CN, GOCN₂₅,GOCN₅₀,GOCN₇₅,GA。

1.3 UDMH 光催化降解效果评估

UDMH 光催化降解装置以 CEL-LAB500E 型光催化装置为主体,350 W 的氙灯加装循环冷却水为光源,光源周围加装滤光片(AM 1.5)模拟太阳光,以光源为中心周围设置 6 根 50 mL 的石英管(带盖),每个石英管底部为微型电磁搅拌台,转速设为约 60 r/min,调整石英管位置的光照强度为 100 mW/cm^2 ;距石英管底部 2 cm 处设置隔网,其上放置催化剂,然后将 40 mL 浓度为 100 mg/L 的 UDMH 废水加入试管。在暗条件下进行 30 min 吸附平衡,再进行光催化降解实验,每 30 min 取样检测。

以 UDMH 的降解效率 R 和反应动力学评价材料的光催化性能,计算公式如下:

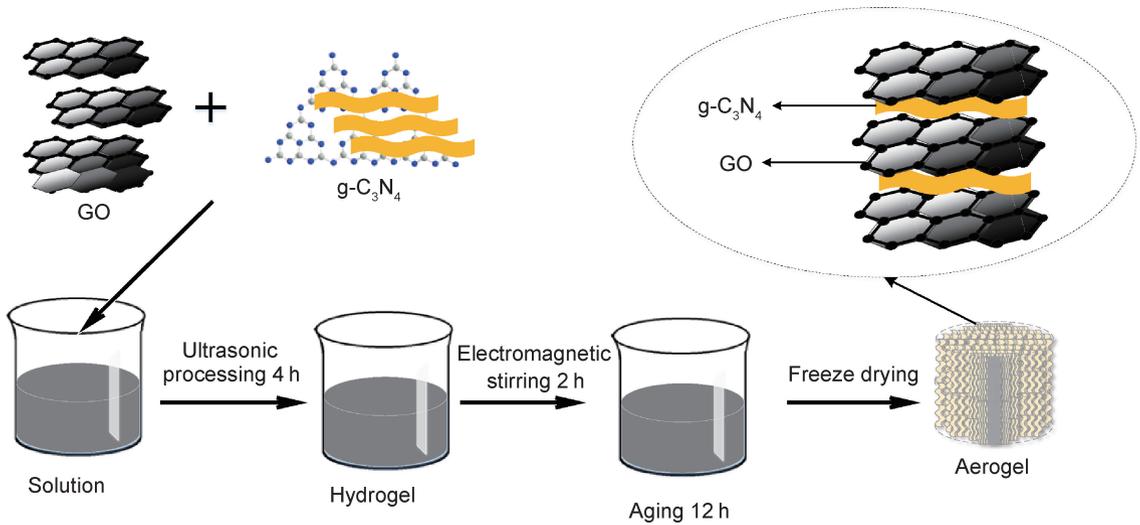


图 1 GOCN 制备过程示意图

Fig. 1 Schematic of GOCN preparation process

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

式中： C_0 为 UDMH 的初始浓度，mg/L； C_t 为光催化反应 t 时废水中 UDMH 的浓度，mg/L。另外，一般光催化剂降解有机污染物为伪一级动力学反应，计算公式如下：

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (2)$$

式中： k 为一级动力学反应速率常数， h^{-1} 或者 min^{-1} ； t 为光催化降解 UDMH 的时间，h 或者 min。根据文献 [8]，采用离子色谱 (IC) 法检测废水中 UDMH 的含量。HPLC 法测定 NDMA，色谱条件为：流动相为 15%

(体积分数，下同) 的甲醇和 85% 的水，流速为 1.0 mL/min，色谱柱温为 30 °C，特征波长为 227 nm，进样量为 20 μ L。NDMA 的保留时间为 4.64 min；配制 0.05, 0.10, 0.50, 1.25, 2.50, 5.00 mg/L 系列的 NDMA 标准溶液建立标准曲线，将标准溶液的浓度与色谱峰峰面积进行拟合，如图 2 所示，得到线性方程为：

$$A_1 = 1.7477 \cdot C_1 - 3.5968 \times 10^{-4} \quad (3)$$

式中： C_1 为 NDMA 的浓度，mg/L； A_1 为色谱峰峰面积，mAU · min。方程的线性相关系数为 1.000，能够满足本工作对光催化降解过程中废水的 NDMA 浓度进行定量分析。

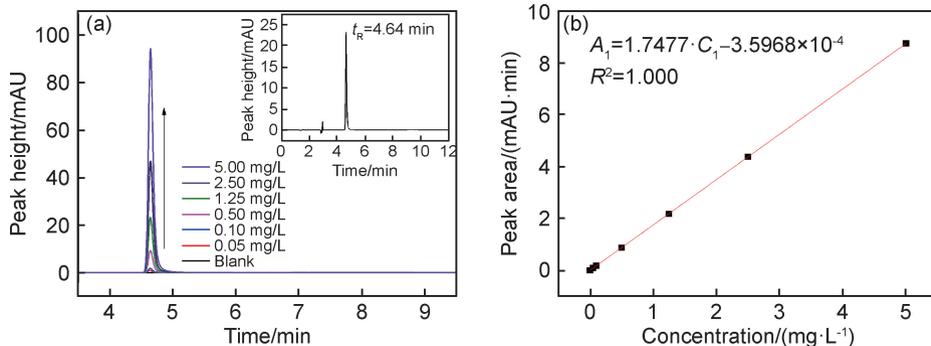


图 2 NDMA 标准曲线的色谱图 (a) 和线性拟合曲线 (b)

Fig. 2 Chromatogram of NDMA standard curve (a) and fitting curve of linear equation (b)

HPLC 法测定 FDMH 的特征波长为 237 nm，其他条件与 NDMA 的检测一致。FDMH 的保留时间约为 8.7 min，配制 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, 10.00 mg/L 系列的 FDMH 标准溶液建立标准曲线，将标准溶液的浓度与色谱峰峰面积进行拟合，如图 3 所示，得到线

性方程为：

$$A_2 = 0.2865 \cdot C_2 - 0.1931 \quad (4)$$

式中： C_2 为 FDMH 的浓度，mg/L； A_2 为色谱峰峰面积。方程的线性相关系数为 0.998，能够满足本工作对光催化降解过程中废水的 FDMH 浓度进行定量分析。

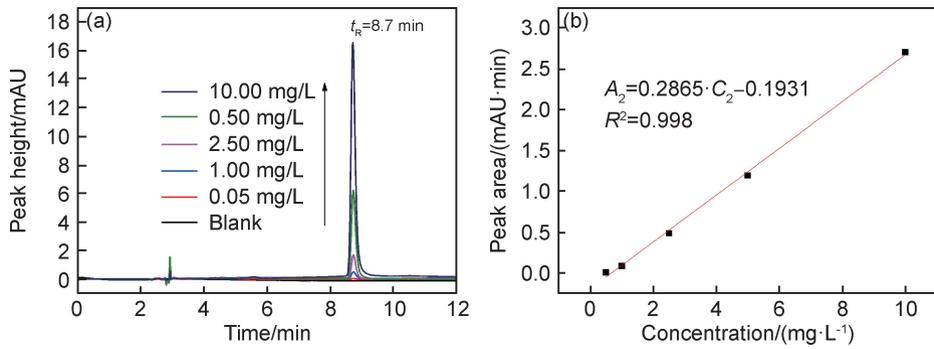


图3 FDMH标准曲线的色谱图(a)及其线性方程拟合曲线(b)

Fig. 3 Chromatogram of FDMH standard curve (a) and fitting curve of linear equation (b)

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 形貌结构分析

图4(a), (b)分别是 $g-C_3N_4$ 和 GO 粉末的 SEM 图,可以看出, $g-C_3N_4$ 为大小不一的颗粒状结构,而 GO 表现为团聚收缩状,二者均没有明显的层状结构。图4(c)为 CN 的微观形貌,可以观察较大尺度的分层纤维状结构,说明通过超声剥离及凝胶处理, $g-C_3N_4$ 分子相互之间形成了稳定的键合作用;同时, CN 层表面粗糙呈现类似颗粒状的 $g-C_3N_4$,且层表面存在大量的孔隙结构。随着 GO 的掺杂, $g-C_3N_4$ 表现出颗粒负

载行为沉积在 GO 层表面,主要表现为 $g-C_3N_4$ 的蓬松状结构,如图4(d)所示;随着 GO 量的增加, $g-C_3N_4$ 与 GO 相互渗透,形成了互为支撑的空间结构,导致层状结构的表面颗粒状负载结构逐渐减少,GO 光滑表面特征逐渐增强,如图4(e), (f)所示;当只有 GO 时,GA 层状结构明显,表面光滑褶皱纹理非常少,没有 $g-C_3N_4$ 的颗粒状结构,如图4(g)所示。图4(h)为 CN, GA 以及 $GOCN_{50}$ 的气凝胶的数码照片,可以看出,3种配比气凝胶能够同时立于树叶之上,表现出了低密度特性;在总质量不变的情况下,GO 占比越高,气凝胶的体积越大;但是 GA 结构略有收缩,这是由于层间少了 $g-C_3N_4$ 的渗透支撑作用。

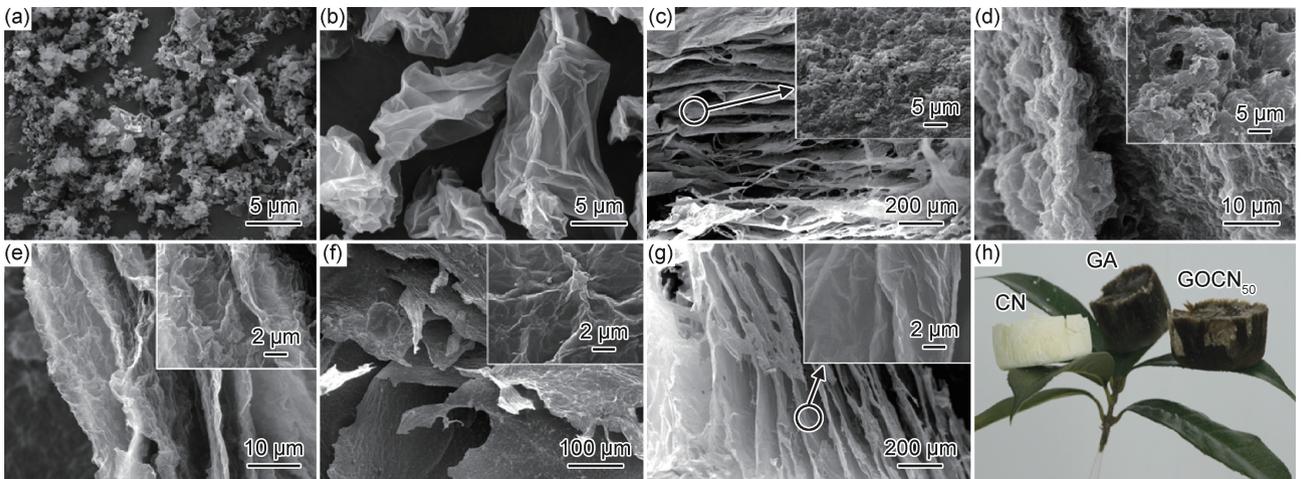


图4 不同 GO 配比的气凝胶 SEM 图

(a) $g-C_3N_4$; (b) GO; (c) CN; (d) $GOCN_{25}$; (e) $GOCN_{50}$; (f) $GOCN_{75}$; (g) GA; (h) 数码照片

Fig. 4 Aerogel SEM images with different GO ratios

(a) $g-C_3N_4$; (b) GO; (c) CN; (d) $GOCN_{25}$; (e) $GOCN_{50}$; (f) $GOCN_{75}$; (g) GA; (h) digital photo

由于材料的比表面积及孔径对吸附效果及活性位点有较大的影响,进而影响催化活性。通过测试, CN, $GOCN_{25}$, $GOCN_{50}$, $GOCN_{75}$, GA 的 BET 比表面积依次为 1.4, 10.8, 19.2, 34.3, 18.6 m^2/g , 可以看出, CN

的比表面积最小,且随着 GO 配比的增加,比表面积逐渐增大。

N_2 吸附-脱附等温曲线如图5(a)所示, CN 和 $GOCN_{25}$ 观察不到明显的单层吸附饱和拐点,说明其

单层吸附十分有限,而 $GOCN_{50}$ 和 $GOCN_{75}$ 的单层吸附量略有提升,具有少量的微孔结构;随着压力的升高,CN 表现出了吸附介质逐渐增加的多层吸附特征,属于介孔结构;随着 GO 配比的增加,多层吸附特征减弱,说明气凝胶的介孔结构逐渐减少。另外,所有样品在较高压力区均没有表现出吸附限制,大部分表现为毛细管凝聚现象,属于大孔或者宏孔的吸附特性,尤其是 GA,只有在较高压力区吸附介质量才迅速上升。

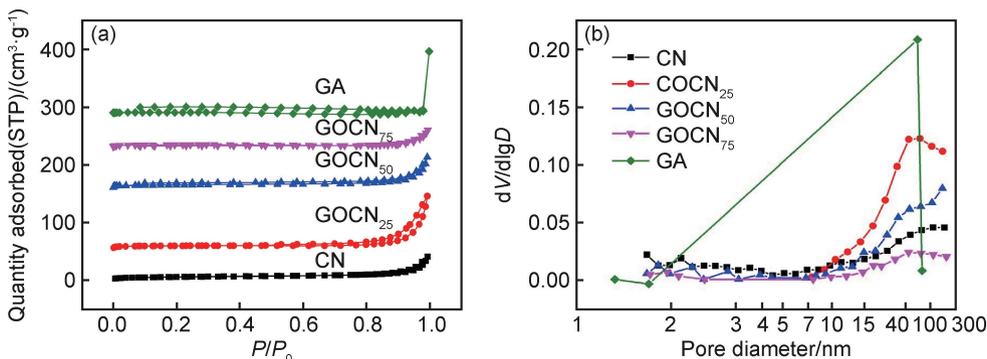


图 5 不同 GO 配比气凝胶的 N_2 吸附-脱附等温曲线(a)及孔径分布图(b)

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of aerogels with different GO ratios

2. 1. 2 物相组成分析

通过 XRD 表征材料的物相组成,如图 6(a)所示。通过分析发现,GA 在 10.82° 处存在一个较强的衍射特征峰,属于单层石墨烯氧化物的(001)晶面;另外, 42.4° 处有一个较弱的衍射峰,属于制备过程中残留石墨粉(111)晶面的衍射峰。CN 有两个明显特征峰, 12.98° 处的弱峰由平面结构内的 3-s-三嗪环(C_6N_7)所引起的,属于(100)晶面; 27.89° 处较强的特征衍射峰则属于其(002)晶面,由芳香环的层间堆积所形成。然而,随着 GO 的加入, $g-C_3N_4$ 的层间堆积引起的特征衍射峰逐渐减弱,GO 的含量增加到 75% 时,几乎没

由此可以看出,分析结果符合 II 型等温线,吸附行为为 H4 型,说明所有样品均归属于狭窄的层状缝形孔材料。孔径分布情况如图 5(b)所示,所有样品孔径主要分布在 $20\sim 200$ nm 的范围,其中,GA 的孔径集中在 63.8 nm 左右,主要为层之间的空隙结构,另外,可以看出随着 $g-C_3N_4$ 含量的增加介孔结构有增加的趋势,与 SEM 形貌表征结果一致。

有 $g-C_3N_4$ 的层间堆积衍射峰,说明超声剥离处理使 $g-C_3N_4$ 完全渗透分散于 GO 层之间,此时仅表现出了 GO 的(001)晶面特征衍射峰。另外,可以看出,GO 的(001)晶面特征衍射峰向大角度稍有偏移,约为 11.3° ,这是由于 $g-C_3N_4$ 的渗透作用减小了 GO 的层数或者增大了层间距。

2. 1. 3 光谱吸收性能分析

$GOCN$ 系列气凝胶材料的紫外可见吸收光谱如图 6(b)所示,CN 具有较好的可见光(>400 nm)响应性能,而引入 GO 后,吸光度大幅度增加,且随着 GO 配比的增加逐渐增强,而增幅逐渐减小;而 GA 的可见

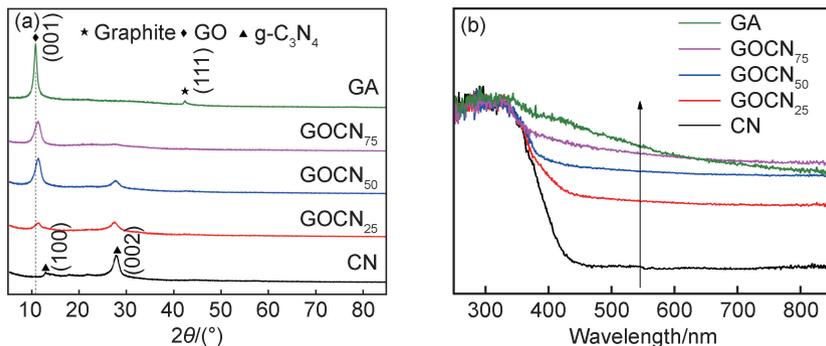


图 6 不同 GO 配比气凝胶的 XRD 图谱(a)和 UV-vis 吸收光谱(b)

Fig. 6 XRD patterns(a) and UV-vis absorption spectra (b) of aerogels with different GO ratios

光响应特性最强,这主要源于石墨烯的价带与导带相交于狄拉克点,导致石墨烯表现出了没有带隙的金属特性。

2.2 光催化降解 UDMH 废水

2.2.1 UDMH 的降解效果

按照 1.3 节的方法和条件进行光催化性能评估,光催化剂用量为 1.25 mg/mL,UDMH 废水降解效果如图 7 所示。暗反应阶段所有材料均表现出了较好的吸附性能,CN,GOCN₂₅,GOCN₅₀,GOCN₇₅ 和 GA 的吸附效果分别是 3.30%,6.04%,8.77%,10.85%和 10.28%,吸附性能随着 GO 含量的增加而逐渐增强,说明 GO 有助于丰富材料的空间结构,另外,由于 GO

表面具有丰富的含氧基团容易形成氢键作用进而增强吸附效果,适宜的吸附性能有助于增强催化效果。光催化阶段,GA 对 UDMH 的光催化降解效果最弱,GOCN₂₅对 UDMH 的光催化降解效果最佳,强弱顺序依次为 GOCN₂₅>GOCN₅₀>GOCN₇₅>CN>GA,如图 7(a)所示。这是因为 g-C₃N₄ 是光生电子空穴对的主要贡献者,随着 GO 的比例小于 25%时,其光催化活性逐渐增强;当 GO 过量时一方面提高光生电子空穴对的复合效率,另一方面也会减少 g-C₃N₄ 的用量比例,进而逐渐降低材料的光催化活性。通过伪一级动力学线性方程拟合,得到 GOCN₂₅光催化降解 UDMH 的反应常数为 0.0026 min⁻¹,如图 7(b)所示。

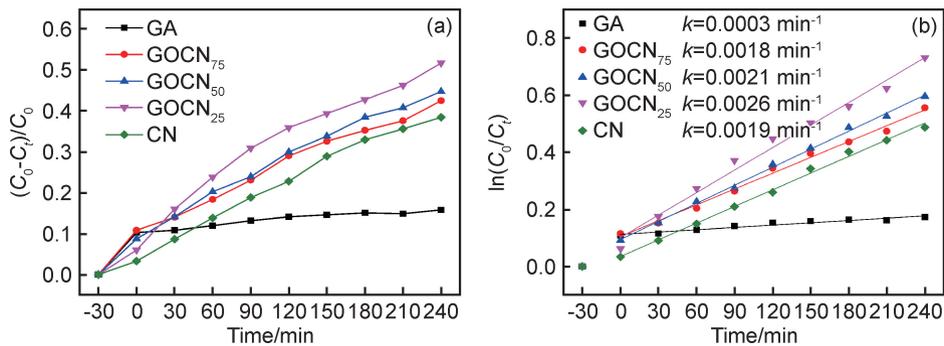


图 7 UDMH 废水降解效果(a)及其动力学拟合线性方程(b)

Fig. 7 Degradation effect (a) and kinetic fitting linear equation (b) of UDMH wastewater

2.2.2 NDMA 和 FDMH 的降解效果

通过监测性能最佳的 GOCN₂₅ 光催化降解 UDMH 废水过程的中间有毒副产物 NDMA 和 FDMH,进一步验证材料光催化降解效果,如图 8 所示。可以发现,二者浓度值先迅速升高再缓慢持续下降,初始状态的 UDMH 样品中含有少量的 FDMH 和 NDMA,经过暗反应被完全吸附;浓度最高值均出现在 90 min 左右,然后迅速下降,并于 240 min 左右基本完全降解,说明 UDMH 被彻底矿化。

2.2.3 稳定性分析

为了进一步验证材料的稳定性能,进行 5 次循环实验,每次循环结束,以滤网过滤,用去离子水分 3 次浸泡 30 min,60 °C 干燥后再循环;5 次循环后,光催化活性降低了 7.15%,如图 9 所示。可以看出,材料对 UDMH 废水的降解效果比较稳定,且整体式的三维气凝胶结构便于分离,回收效果良好。

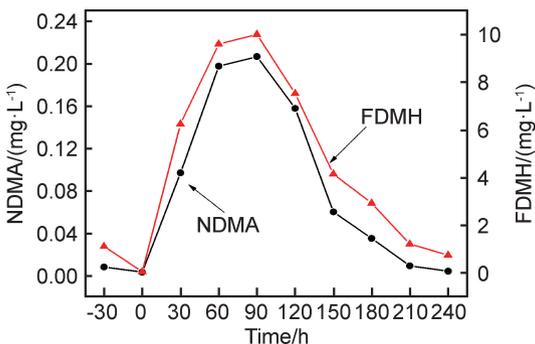


图 8 GOCN₂₅对 NDMA 和 FDMH 降解效果图

Fig. 8 Performance of GOCN₂₅ in the degradation of NDMA and FDMH

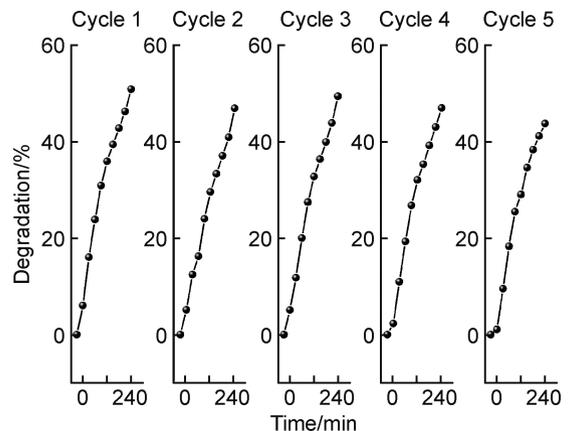


图 9 GOCN₂₅降解 UDMH 的稳定性

Fig. 9 Stability of GOCN₂₅ degradation of UDMH

2.3 光催化机理分析

2.3.1 能带结构分析

通过光谱吸收特性进行带隙估算^[9], 得到 CN, GOCN₂₅, GOCN₅₀ 和 GOCN₇₅ 的 E_g 依次为 2.97, 2.90, 2.83 eV 和 2.64 eV, 可以看出, 随着 GO 含量的增加, 其 E_g 逐渐降低, 进而增强对可见光的利用率。由于 GO 特殊的金属性, 不适用于半导体的带隙估算法, 其价带导带主要由 C2s, C2p, O2p, H1s 轨道杂化而成^[10], 而 GO 层之间 $\pi-\pi$ 键与 $g-C_3N_4$ 的芳香环因超声剥离、相互渗透形成交联作用, 影响 $g-C_3N_4$ 分子轨道能级, 导致带隙的降低。

2.3.2 光电效应及 PL 谱分析

光电极的制备参照文献[2], 在光暗变化的条件下测试光响应电流密度, 如图 10(a) 所示。可以看出, GOCN₂₅ 的光响应电流密度最大, 约 $38 \mu A/cm^2$, 说明

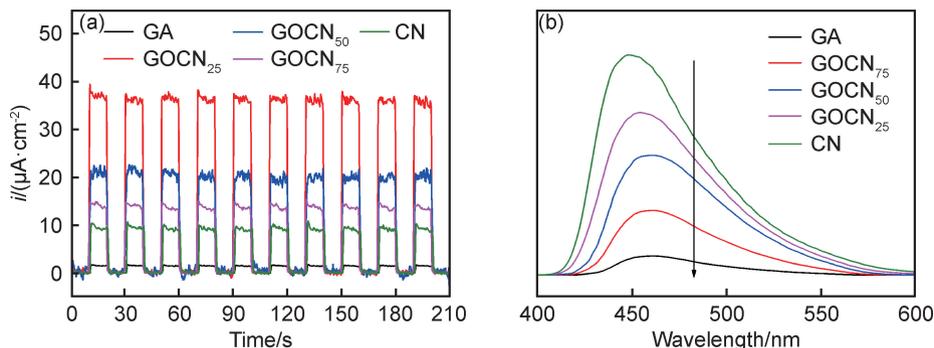


图 10 不同 GO 配比气凝胶的光暗条件变化 $I-t$ 曲线(a)及 PL 谱(b)

Fig. 10 $I-t$ curves (a) and PL spectra (b) of aerogels with different GO ratios

2.3.3 UDMH 废水降解机理分析

依据现有报道^[12], $g-C_3N_4$ 的最高已占分子轨道 (HOMO)、最低未占分子轨道 (LUMO) 分别为 -1.12 eV 和 1.58 eV, 如图 11 所示。 $g-C_3N_4$ 受光辐照激发产生光生电子 (e^-) 跃迁至 HOMO 与吸附氧反应生成超氧自由基 ($\cdot O_2^-$), 再降解 UDMH; 由于 LUMO 为 1.58 eV, 低于 $H_2O/\cdot OH$ 的还原电势 (2.4 eV, vs NHE), 不能氧化水分子形成 $\cdot OH$, 所以光生空穴 (h^+) 直接氧化 UDMH。因此, 其 GOCN 的光催化作用机理为: $g-C_3N_4$ 受光辐照激发产生 e^- 经由 GO 迅速转移, 而 h^+ 留在 HOMO 位置, 降低了光生电子空穴对的复合概率, 进而提高了材料的光催化活性。另一方面, 气凝胶丰富的空间结构可以增加材料的吸附性和表面反应活性点位, 进而提高 UDMH 废水的光催化降解效率。

其光生载流子的产率及其分离效率最高, 其后依次是 GOCN₅₀, GOCN₇₅, CN, GA。其中, GA 的光响应电流密度最小, 主要是因为氧化石墨烯是 p 型半导体, 本征电流为负值^[9, 11], 且产生光响应电流密度较小。

光致发光的强弱与半导体材料光生载流子复合效率密切相关, 光生电子空穴对的分离效果, 如图 10(b) 所示。随着 GO 配比的增加, 材料的荧光逐渐猝灭, 主要有两个原因: (1) 光生载流子的产量随着 $g-C_3N_4$ 的配比降低而减少, 导致荧光强度减弱; (2) $g-C_3N_4$ 的光生电子跃迁后通过 GO 良导体作用迅速转移远离复合中心, 从而降低载流子复合产生荧光的概率。另外, GO 因其半金属属性导致光生载流子的产量过低^[10], 相应的载流子复合量减少使荧光减弱, 说明 GO 主要起到载流子转移“通道”的作用。

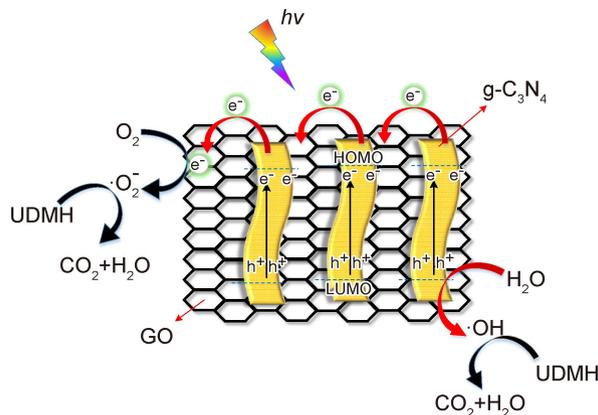


图 11 GOCN 光催化机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of GOCN photocatalysis mechanism

3 结论

(1) GOCN 气凝胶材料具有稳定的三维层状结

构, 其表面粗糙度与原料配比相关, 纯 $g-C_3N_4$ 气凝胶以介孔结构为主, 随着 GO 配比的提高, 材料的层状结构、大孔结构逐渐增加, 丰富的空间结构有助于增加催化活性位点。

(2)受超声剥离、相互渗透作用,GO层间的 $\pi-\pi$ 键与 $g-C_3N_4$ 的芳香环形成交联作用,进而影响 $g-C_3N_4$ 分子轨道能级并降低材料带隙 E_g ,从而提高了材料对可见光的响应性能;另外,GO的金属特性有利于光生电子空穴对的快速分离,进而提高光催化活性;根据带隙计算及材料本征分子轨道特性,GOCN光催化降解UDMH废水的主要活性物质为 $\cdot O_2^-$, h^+ 。

(3)GO有助于提高 $g-C_3N_4$ 对UDMH废水的降解效果,但是纯GO气凝胶材料对UDMH废水的降解效果非常弱,只在暗反应阶段表现出了较强的吸附效果,其中GOCN₂₅的光催化降解UDMH废水效果最佳,且具有良好的稳定性,5次循环后,光催化活性降低了7.15%。

参考文献

- [1] CARLSEN L, KENESSOV B N, BATYRBEKOVA S Y. A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2009, 27(3): 415-423.
- [2] ZHOU F, REN X H. Reversible photochromic photocatalyst $Bi_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ with enhanced visible photoactivity: application toward UDMH degradation in wastewater[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2020, 55(3): 239-255.
- [3] 李军,刘祥莹,柴云,等. MWNTs/ Fe_2O_3 的光催化性能及机理分析[J]. *化工新型材料*, 2017(7): 177-179.
LI J, LIU X X, CHAI Y, et al. Photocatalytic performance and mechanism of MWNTs/ Fe_2O_3 [J]. *New Chemical Materials*, 2017(7): 177-179.
- [4] 贾瑛,贺亚南,梁峰豪,等. ZnO/Pd光催化降解偏二甲肼废水[J]. *含能材料*, 2014, 22(4): 554-558.
JIA Y, HE Y N, LIANG F H, et al. Photocatalytic degradation of UDMH wastewater with nano particles of ZnO /Pd[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(4): 554-558.
- [5] GAO X, LIU X X, WANG X J, et al. Photodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine by TiO_2 nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles under visible light [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1):496.
- [6] TANG L, JIA C T, XUE Y C, et al. Fabrication of compressible and recyclable macroscopic $g-C_3N_4/GO$ aerogel hybrids for visible-light harvesting: a promising strategy for water remediation [J]. *Applied Catalysis B*, 2017, 219: 241-248.
- [7] 吕生华,朱琳琳,李莹,等. 氧化石墨烯复合材料的研究现状及进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(12): 107-117.
LYU S H, ZHU L L, LI Y, et al. Current situation and progress of graphene oxide composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(12): 107-117.
- [8] ZHOU F, REN X H, DU S. Direct evaluation of unsymmetrical dimethylhydrazine with wide concentration range in wastewater by ion chromatography[J]. *Chromatographia*, 2020, 83(1): 107-113.
- [9] 黄河洲,贺蕴秋,李文有,等. 电化学法制备的还原氧化石墨烯薄膜及其光电性能研究[J]. *发光学报*, 2014, 35(2): 142-148.
HUANG H Z, HE Y Q, LI W Y, et al. Photoelectric conversion properties of graphene oxide film prepared by electrochemical deposition[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(2): 142-148.
- [10] 王伟华,卜祥天. 氧化石墨烯纳米带能带结构和态密度的第一性原理研究[J]. *发光学报*, 2017, 38(12): 1617-1621.
WANG W H, BU X T. Energy band structure and density of states of graphene oxide nanoribbons: the first principle calculations[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(12): 1617-1621.
- [11] 张晓艳,孙明轩,孙钰珺,等. 石墨烯氧化物薄膜电极的光电化学特性[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(12): 2831-2835.
ZHANG X Y, SUN M X, SUN Y J, et al. Photoelectrochemical properties of graphene oxide thin film electrodes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(12): 2831-2835.
- [12] 安华,林波,薛超,等. 新型 $BiOI/g-C_3N_4$ 纳米片复合光催化剂的制备及其可见光催化活性增强[J]. *催化学报*, 2018, 39(4): 654-663.
AN H, LIN B, XUE C, et al. Formation of $BiOI/g-C_3N_4$ nanosheet composites with high visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(4): 654-663.

收稿日期:2020-11-11;修订日期:2021-09-05

通讯作者:周锋(1985—),男,工程师,博士,研究方向为特种污染防治,联系地址:陕西省西安市灞桥区同心路2号(710025),E-mail: 157771601@qq.com

(本文责编:高磊)