# Ag-P 改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的可见光催化活性研究

艾 兵,张 腾,马 志,赵江松,李德刚 (山东理工大学 化学化工学院,山东 淄博 255049)

摘 要:以三聚氰胺、磷酸氢二铵和硝酸银为原料,采用热聚合法合成了 Ag-P 改性的复合可见光 催化剂 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、荧光光谱(PL)等对 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>催化剂进行了表征与分析。通过 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>存在下亚甲基蓝(MB)的可见光降解实验, 系统研究了该类催化剂的可见光催化活性。结果表明, Ag-P 复合改性没有明显改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶型 结构,但是显著抑制了光生电子和空穴的复合,提高了其可见光催化降解活性。经过 120 min 可见 光照射后,Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的速率常数达到 0.00816 min<sup>-1</sup>,是原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的 2.1 倍,是 P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 1.7 倍。同时,探索了 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的可见光催化降解反应机制和循环使用稳定性。 关键词:光催化;石墨氮化碳;银;改性;降解 中图分类号:O643.3 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2023)04-0014-06

# Study on visible light catalytic activity of Ag-P modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

AI Bing, ZHANG Teng, MA Zhi, ZHAO Jiangsong, LI Degang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a composite visible light catalyst modified by Ag-P, was synthesized via the thermal polymerization among melamine, diammonium hydrogen phosphate and silver nitrate. The yielded catalyst was characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and photoluminescence spectroscopy (PL). The visible light catalytic activity was systematically measured in visible light-triggered degradation experiments of methylene blue The results showed that the modification of Ag-P composite did not significantly change the crystal structure of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, but greatly inhibited the recombination of photogenerated electrons and holes, thus improving its visible light catalytic activity. After 120 min of visible light irradiation, the rate constant of degradation catalyzed by Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reached 0.00816 min<sup>-1</sup>, which was 2.1 times that by the original g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 1.7 times that by P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were explored.

Key words: photocatalysis; graphitic carbon nitride; silver; modification; degradation

工业化的快速发展带来了环境污染问题,特别 是含有机染料、抗生素、农药等的工业废水,对生 态环境保护和修复产生极大压力。科研工作者开发 了很多新型的废水处理技术以解决水体污染问题, 例如光催化、膜过滤、离子交换等[1]。其中,光催 化降解水中有机污染物被认为是一种绿色可持续的 太阳能利用方式<sup>[2]</sup>。光催化过程包含三个步骤:吸收光子、电子-空穴对的产生与分离、催化表面的反应<sup>[3]</sup>。光催化技术高效、低成本且不产生二次污染,因此,高性能可见光催化剂的开发和使用成为近年的研究热点。

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)作为一种可见光催化

收稿日期: 2022-11-19

基金项目: 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室联合研究课题(9001/3222016)

第一作者: 艾 兵, 男, 硕士, 讲师; 研究方向: 功能材料合成与性质研究; E-mail: aibing@sdut.edu.en

剂,被广泛应用于降解有机染料、产氢、捕集二氧 化碳等光催化领域<sup>[4]</sup>。但是,原始g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>比表面积 小、可见光吸收性能差、电子-空穴对复合速度快等 不足明显限制了其应用。因此,微观结构形貌调整、 元素掺杂与改性等被认为是可以有效提升g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化反应性能的实用策略<sup>[5]</sup>。其中,元素掺 杂是一种通过引入其他元素来调节半导体电子结构 的有效方法,它可以调节半导体的带隙,降低半导 体的层间电阻等,从而提升其光催化活性。根据掺 杂元素的特点,掺杂可以采用金属元素掺杂、非金 属元素掺杂、双元素掺杂等不同方式。

Nie 等<sup>[6]</sup>用碱性水热法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,处理后样 品具有较大的比表面积和孔容,具备较丰富的吸附 位点,提高了其光催化性能。Li 等印通过处理葡萄 糖和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的混合物制备碳掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂, 当 C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为光催化剂降解亚甲基蓝(MB)时,其 光降解效率优于原始g-C3N4。Ge等[8]通过焙烧硫脲 和氰胺的混合物合成 S 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,其光催化制 氢性能优越。Zhou 等[9]制备 P 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 引入 的P原子改善了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的表面化学性质和电化学性 能,其在降解罗丹明B时表现出优异的光催化性能。 Wang 等<sup>[10]</sup>通过 KBr 和硫脲热聚合制备 K 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,表明K掺杂可以降低g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>带隙,抑制光 生电子和空穴的复合,进一步提升光催化性能。Hu 等[11]通过焙烧硝酸铁、磷酸氢二铵和双氰胺的混合 物制备 Fe-P 共掺杂的氮化碳, Fe-P 共掺杂降低了 光生电子和空穴的复合率, 使罗丹明 B 的光降解速 率明显快于原始块状氮化碳。Faisal 等<sup>[12]</sup>通过在 AgNO3 溶液中光还原 g-C3N4, 制备 Ag 掺杂 g-C3N4 复合材料, 0.5%Ag 掺杂样品在可见光下降解 MB 的速率为原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 2 倍。

通过贵金属元素掺杂制备高性能的可见光催化 剂,目前主要以金、银、钯、铂等为主,其中相对 较为廉价的银元素在潜在的实际应用价值方面具备 天然优势<sup>[13]</sup>。研究表明,非金属元素 P 掺杂后氮化 碳的导电性和光电性能显著提升。贵金属元素和非 金属元素的共掺杂能够发挥贵金属元素和非金属元 素的协同作用,调整氮化碳的带隙,改善氮化碳光 电化学性质,提升其可见光催化反应能力。但贵金 属元素 Ag、非金属元素 P 共掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂 降解水中有机染料的系统性研究和报道较少。

为提升原始氮化碳的可见光催化活性,本文拟 以三聚氰胺、磷酸氢二铵和硝酸银为原料,采用两 步热聚合方法合成 Ag-P 改性的复合可见光催化剂 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换 红外光谱(FT-IR)、荧光光谱(PL)等对 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂进行表征与分析; 通过 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 存在下 MB 的可见光降解实验系统研究该类催化剂的可见 光催化活性; 同时,对 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的可见光催化 降解反应机制和循环使用稳定性进行探索。

# 1 实验部分

## 1.1 仪器与试剂

SK3-3-12-6 节能程控管式炉(杭州卓驰仪器有限公司); LED par30 射灯(6000K, 32 W)(昕诺飞(中国)投资有限公司); 722N 可见光分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)。

三聚氰胺(AR,国药集团化学试剂有限公司); 硝酸银(AR,天津市赢达稀贵化学试剂厂);亚甲基 蓝(AR,上海试剂三厂);磷酸氢二铵(AR、天津市 福晨化学试剂厂);实验用水为去离子水。

## 1.2 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系列光催化剂制备

称取 2.5 g 磷酸氢二铵固体粉末, 配制成 50 mL 水溶液。取其中 15 mL 磷酸氢二铵溶液作为 P 源置 于烧杯中,将 15 g 三聚氰胺作为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 前驱体加 入到磷酸氢二铵溶液中,超声处理 30 min,边加热 边搅拌,将水分基本蒸干得到糊状物,然后在 100 ℃ 烘箱中干燥 1 h。干燥后的粉末置于带盖的坩埚中, 在马弗炉中以 10 ℃/min 的升温速率至 550 ℃下在 空气中煅烧 2 h,自然冷却至室温形成 P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。为 了比较,在不添加磷酸氢二铵的情况下,按照上述 方法制备原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品,煅烧产物记为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

称取 0.25 g 硝酸银固体粉末,放入烧杯加去离 子水溶解,转移到 50 mL 容量瓶中定容备用。再将 P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>分别称取 3 份 2 g 样品放在 3 个坩埚中, 分别加入配制好的硝酸银溶液 2、4、8 mL 搅拌均 匀。电热套设定 150 ℃,将小坩埚放入,边加热边 搅拌至水分基本蒸干,然后放入设定好的 100 ℃恒 温干燥箱中,蒸干水分后取出,研钵研磨备用。研 磨后所得粉末分别放入磁舟中,另取一个磁舟做盖, 用铁丝扎紧,将三份样品放入马弗炉中间位置,以 10 ℃/min 的升温速率至 550 ℃下恒温 2 h,自然冷 却至室温,取出样品,研磨后分别记作 Ag(0.5%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ag(1%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>保存 备用。

## 1.3 表征

用 X 射线衍射仪(XRD,德国布鲁克 AXS D8

ADVANCE型)进行材料的晶体结构与物相分析,测试角度范围 5°~70°。用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国热电 Nicolet5700型)测试红外光谱图,测试范围波数 400~4000 cm<sup>-1</sup>。用荧光光谱仪(PL,天津港东科技 F-380型)在激发波长 398 nm 下进行了样品的光致发光性质测试。

## 1.4 光催化活性评价

称取 0.1 g 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品待用;取 10 mg/L MB 溶液 250 mL,加入玻璃夹套双层烧杯光催化反 应器中,加入磁转子,打开恒温循环水浴,调节温 度为 25 ℃,暗箱内匀速搅拌 10 min,取 5 mL 清液 为第 0 次样品,放入离心管暗处存放。向双层烧杯 中加入准备好的催化剂样品,恒温搅拌 30 min 使其 达到吸附-脱附平衡,取第 1 次样品。打开 LED 灯 光照射,接下来每隔 30 min 取一次样,可见光照射 时间共计 120 min,取样次数共 4 次。将所有样品 盖紧,放入离心机,调节转速为 5000 r/min,时间 5 min,离心后,取出样品同时取上层清液待测。打 开可见分光光度计电源,调节波长为 664 nm,预热, 去离子水校准,校准后依次测量待测样品的吸光度 数据,每个样品测 3 次,取平均值记录。

其他 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系列光催化剂光催化活性评 价参照以上操作步骤完成测试实验。

# 2 结果和讨论

# 2.1 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系列光催化剂的表征

2.1.1 晶体结构

图 1 为 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系列光催化剂的 XRD 图 谱。由图 1 可以看到, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 第一个特征吸收峰位 于 12.92°处,与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(100)晶面相匹配,为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 面内堆积结构的吸收峰; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 第二个特征 吸收峰位于 27.44°处,与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(002)晶面相匹 配,为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中层叠共轭芳香结构的吸收峰;这两 处特征吸收表明合成的催化剂样品具备类石墨型结 构,样品为石墨相氮化碳,且符合六方晶系结构<sup>[14]</sup>。 P 元素掺杂后,P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XRD 谱图与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基 本保持一致,27.44°处特征吸收峰略有降低,推测 P 可能进入了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的不同结构单元<sup>[15]</sup>; Ag、P 元素 共掺杂后,谱图形状与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 几乎相同,未发现新 物种的衍射峰,27.44°处特征吸收峰随着 Ag 含量的 增加进一步规律性降低,且出现了明显的右移,推 测 Ag 进入了晶格间隙<sup>[16]</sup>。未发现新物种的原因可



Fig.1 XRD patterns of serial samples

能是由于掺杂量较少,且新物种在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构中分布分散且均匀。

#### 2.1.2 红外光谱(FT-IR)

图 2 为 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系列光催化剂的 FT-IR 图 谱。由图 2 可以看到,在波数为 808 cm<sup>-1</sup>、1240~1641 cm<sup>-1</sup>、3080~3250 cm<sup>-1</sup>的区域存在特征吸收峰。808 cm<sup>-1</sup>处匹配于三嗪单元弯曲振动,1240~1641 cm<sup>-1</sup>处匹配于 C、N 杂环骨架的伸缩振动,3080~3250 cm<sup>-1</sup>处匹配于边缘未完全聚合氨基中 N-H 键以及样品吸附水分中 O-H 键的伸缩振动<sup>[17]</sup>。Ag、P 元素共掺杂后,谱图形状与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 几乎相同,说明共掺杂未明显改变其骨架结构,但是 808 cm<sup>-1</sup>处特征吸收峰强度略有减弱,表明 Ag、P 元素共掺杂制约了三嗪环结构的形成,降低了氮化碳结构的有序性。



Fig.2 FT-IR spectra of serial samples

2.1.3 荧光光谱(PL)

图 3 为 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系列光催化剂的 PL 图谱。



图 3 系列样品的 PL 图谱

Fig.3 PL spectra of serial samples

由图 3 可以看到, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在 460 nm 左右有一 个很强的荧光发射宽峰,表明对于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品,光 生电子/空穴对的复合率比较大<sup>[18]</sup>。P 元素掺杂后, P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的图谱形状与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品几乎一样,但荧 光发射峰强度显著减弱;Ag、P 元素共掺杂后,荧 光发射峰的强度随 Ag 含量的增加进一步规律性减 弱,且发射峰发生明显红移,这说明掺杂抑制了光 生电子/空穴对的复合,复合率降低,分离效率提高, 且 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 带隙能减小。这些改变都有利于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化活性的提升,且与光催化活性评价结果 一致。

## 2.2 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系列光催化剂可见光催化活性

通过在可见光照射下的 MB 降解研究了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化 活性结果如图 4 所示。





# 图 4 系列样品的光催化性能评价



图 4(a)显示, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在 MB 降解实验中表现出 较弱光催化活性,降解 120 min 后降解率为 36.9%。 P 元素掺杂后, P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在 MB 降解实验中光催化 效率得到改善,降解率达到 44.3%。Ag、P 元素共 掺杂后,对比发现 MB 在 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上的降解性 能显著增强, 120 min 后 Ag(0.5%)-P/g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 Ag(1%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解率分别对 应达到了 51.8%、55.6%、63.0%,随着 Ag 含量的 增加,催化剂的活性逐步提升,是因为微量的 Ag 元素掺杂位捕获了光生电子,加速了光生载流子转 移和传递,导致光生电子-空穴对的复合降低,这已 经被 PL 光谱荧光强度下降的结果所证实,因此可 以有更多光生电子能够生成超氧自由基参与到 MB 的降解过程中,从而提升了光催化活性。 Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的PL光谱荧光强度最低,光生电 子-空穴对的复合最低,其光催化活性在系列催化剂 中表现最优。可以看出,Ag和P元素的掺杂大大 提高了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化性能,这可能是由于掺杂抑 制了光生电子/空穴对的复合,所以催化性能有所提 高,这与PL表征分析结果相吻合。

图 4(b)为不同光催化剂在可见光照射下催化降 解 MB 的一阶动力学拟合曲线。由图 4(b)可以观察 到线性关系良好,对应得到的拟合系数(R<sup>2</sup>)均大于 0.993,表明 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系列光催化剂催化降解 MB 反应表观上为一级反应动力学<sup>[19]</sup>。通过拟合得 出不同光催化剂的速率常数,速率常数顺序为: Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (8.16×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>)

>Ag(1%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (6.76×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>)

>Ag(0.5%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (6.17×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>)

 $>P/g-C_3N_4$  (4.94×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>)

>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3.88×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>)

其中, Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的速率常数最大, 是原 始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的 2.1 倍, 是 P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的 1.7 倍。以上结 果清楚地说明了 Ag 和 P 的掺杂协同增强了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光照射下的光催化活性。

## 2.3 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的催化反应机制

通过添加活性物种捕捉剂对反应体系中可能产 生的空穴(h<sup>+</sup>)、羟基自由基(·OH)、超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 进行捕捉实验,探索催化剂 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降 解 MB 反应的降解机制。该实验中用乙二胺四乙酸 二钠(Na<sub>2</sub>EDTA)作为空穴捕捉剂,叔丁醇(t-BuOH) 作为羟基自由基捕捉剂,对苯醌(BQ)作为超氧自由 基捕捉剂。不同捕捉剂对 Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化 活性影响的实验结果见表 1。

#### 表1 不同捕捉剂对 Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化活性的影响

Tab.1 Influence of various scavengers on the photocatalytic activity of Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	, 0	
组别	捕捉对象	降解率/%
无捕捉剂	/	63.0
乙二胺四乙酸二钠	$\mathbf{h}^+$	72.8
叔丁醇	·OH	41.2
对苯醌	$\cdot O_2^-$	33.1

由表 1 可见,加入 Na<sub>2</sub>EDTA 后 MB 的降解率 略微升高,说明空穴(h<sup>+</sup>)不是此反应体系中起催化 作用的主要活性物种,其降解率升高的原因可能是 因为空穴(h<sup>+</sup>)被捕捉从而降低了电子-空穴对的复 合,提升了光催化效果。加入 BQ 后,Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 MB 的降解效果显著变差,表明超氧自 由基(·O<sub>2</sub>)是该反应体系的主要活性物种,在反应过 程中起主导作用。加入 t-BuOH 后,降解率也有一 定程度的降低,表明羟基自由基(·OH)也是该反应的 活性物种之一,但在反应过程中起次要作用<sup>[20]</sup>。实 验结果综合表明,在 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解 MB 的反应体系中,存在超氧自由基(·O<sub>2</sub>)和羟基自 由基(·OH)的协同降解机制。

# 2.4 催化剂循环使用性能

为了考察 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的稳定性、重复 使用性,用催化剂 Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行了亚甲基 蓝光催化降解循环使用试验。每次实验完成后,先 将剩余 MB 溶液静置 10 min,再用漏斗和滤纸过滤 出溶液中的光催化剂,然后依次用乙醇溶液、去离 子水清洗,干燥后用电子天平称量,不足部分用新 鲜催化剂补齐用于下一次实验。如此开展循环使用 实验 5 次,结果 MB 的降解率第 1 次为 63.0%、第 2 次为 61.3%,第 3 次为 60.6%,第 4 次为 60.1%, 第 5 次为 59.8%。结果表明经过 5 次循环使用, Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化降解活性仍然保持在较 高水平,第 5 次使用的降解率比起第一次使用仅仅 下降了约 5%。这表明 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系列光催化剂结 构稳定,光催化降解循环使用性能良好,符合经济 性原则要求,在实际工业废水处理过程中具有较高 的潜在使用价值。

# 3 结论

1) 以三聚氰胺、磷酸氢二铵和硝酸银为原料, 采用两步热聚合方法合成了 Ag-P 改性的复合可见 光催化剂 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,采用 X 射线衍射、傅里叶 变换红外光谱、荧光光谱等对 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂 进行了表征与分析。Ag-P 复合改性没有明显改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶型结构,但是显著抑制了光生电子和空 穴的复合,改善了可见光吸收性能,从而提升其可 见光催化性能。

2) 通过Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>存在下亚甲基蓝的可见光 降解实验,系统研究了该类催化剂的可见光催化活 性。经过120 min 可见光照射后,Ag(2%)-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的速率常数达到0.00816 min<sup>-1</sup>,是原始g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的2.1 倍,是 P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的1.7 倍。循环使用实验表明 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系列光催化剂结构稳定,光催化降解循 环使用性能良好。

3) 反应机制探究实验表明,在 Ag-P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可 见光催化降解亚甲基蓝的反应体系中,存在超氧自 由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和羟基自由基(·OH)的协同降解机制。

## 参考文献:

 [1] 张铭泰,余少彬,李希成,等.新型复合纳米材料用于 光催化降解染料废水的研究进展[J].材料工程,2022, 50(7):59-68.

ZHANG M T, YU S B, LI X C, et al. Research progress of new composite nanomaterials for photocatalytic degradation in dye wastewater[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(7): 59-68.

[2] 位海棠, 张洞铭, 吕天平, 等. 可见光降解有机污染物 催化剂研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(5): 5033-5041. WEI H T, ZHANG D M, LÜ T P, et al. Research progress of visible-light photocatalysts for organic pollutant degradation[J]. Jorunal of Functional Materials, 2019, 50(5): 5033-5041.

- [3] TACHIBANA Y, VAYSSIERES L, DURRANT J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. Nature Photonics, 2012, 6(8): 511-518.
- [4] 崔玉民, 白翠冰, 苗慧, 等. 石墨相氮化碳与半导体光 催化剂复合研究进展[J]. 水处理技术, 2018, 44(9): 1-6.
  CUI Y M, BAI C B, MIAO H, et al. Research progress of graphite-like carbon nitride and semiconductor photocatalyst composite[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(9): 1-6.
- [5] 白毅鸿,陈明燕,刘宇程. 石墨相氮化碳光催化剂形貌调 控改性研究进展[J]. 环境科学与技术,2021,44(5):34-40. BAI Y H, CHEN M Y, LIU Y C. Research progress on morphology modification of graphite carbon nitride[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(5): 34-40.
- [6] NIE H Y, OU M, ZHONG Q, et al. Efficient visible-light photocatalytic oxidation of gaseous NO with graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) activated by the alkaline hydrothermal treatment and mechanism analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 598-606.
- [7] LI Y P, WU S L, HUANG L Y, et al. Synthesis of carbondoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2014, 137: 281.
- [8] GE L, HAN C C, XIAO X L, et al. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution of sulfur-doped polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(10): 3919-3925.
- [9] ZHOU Y J, ZHANG L X, LIU J J, et al. Brand new Pdoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Enhanced photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution and Rhodamine B degradation under visible light [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3862.
- [10] WANG Y Y, ZHAO S, ZHANG Y W, et al. One-pot synthesis of K-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 258.
- [11] HU S Z, MA L, YOU J G, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts co-doped with iron and phosphorus[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 164-171.
- [12] FAISAL M, ISMAIL A A, HARRAZ F A, et al. Synthesis of highly dispersed silver doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Materials & Design, 2016, 98: 223-230.

- [13] 张慧,杨庆,曹煜祺,等. 银量子点修饰的氮化碳及其 光解水产氢性能研究[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 10.
  ZHANG H, YANG Q, CAO Y Q, et al. Study on carbon nitride modified by silver quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 10.
- [14] 张鑫鑫, 徐莉, 李磊, 等. 微量 Ag3PO4 改性 g-C3N4 的可见光催化活性研究[J]. 河北科技大学学报, 2015, 36(3): 255-262.
  ZHANG X X, XU L, LI L, et al. Study on visible-light photocatalytic activity of g-C3N4 modified by trace Ag3PO4[J]. Journal of Hebei University of Science and
- [15] MA X G, LV Y H, XU J, et al. A strategy of enhancing the photoactivity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via doping of nonmetal elements: A first-principles study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(44): 23485-23493.

Technology, 2015, 36(3): 255-262.

[16] 马琳, 康晓雪, 胡绍争, 等. Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳 催化剂可见光下催化性能研究[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 359-368.
MA L, KANG X X, HU S Z, et al. Preparation of Fe, P co-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-

light photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2015, 29(4): 359-368.

- [17] QI K Z, CUI N, ZHANG M J, et al. Ionic liquid-assisted synthesis of porous boron-doped graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen production[J]. Chemosphere, 2021, 272: 129953.
- [18] 胡金娟, 马春雨, 王佳琳, 等. GO/TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(12): 2240-2248.
  HU J J, MA C Y, WANG J L, et al. Preparation and photocatalytic properties of GO/TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites
  [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(12): 2240-2248.
- [19] ZHONG Q D, LAN H Y, ZHANG M M, et al. Preparation of heterostructure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanorods for high photocatalytic activity on different pollutants (MB, RhB, Cr(VI) and eosin)[J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12192-12199.
- [20] 王震, 任学昌, 郭梅, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的硫酸铵-尿素混合法 制备及其可见光催化性能[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2887-2896.

WANG Z, REN X C, GUO M, et al. Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by ammonium sulfate-urea mixed method and its visible light photocatalytic performance[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2887-2896.