

## g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/高岭土复合材料的制备及其光催化性能研究

姚光远, 黄伟欣, 李春全, 孙志明, 郑水林

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 以水洗高岭土为载体, 采用盐酸对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行质子化处理, 通过浸渍法制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/高岭土复合光催化材料。采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等手段对复合材料的晶体结构、微观形貌和光学性能进行了表征, 并以罗丹明 B 为目标降解物, 研究了复合材料在可见光下的光催化性能。结果表明: 当高岭土和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的质量配比为 6 : 3 时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/高岭土具有较优的光催化性能, 其光催化速率是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 8.62 倍; 高岭土和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 通过静电吸引力紧密结合在一起, 该复合结构能够有效地降低光生电子和空穴的复合几率, 改善了纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化材料的吸附性能, 进而有效提高了其光催化性能。

**关键词:** 高岭土; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 可见光光催化; 浸渍法

中图分类号: TB33 文献标识码: A

## Preparation and Photocatalytic Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Kaolinite Composite

YAO Guang-Yuan, HUANG Wei-Xin, LI Chun-Quan, SUN Zhi-Ming, ZHENG Shui-Lin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/kaolinite composite photocatalysts were prepared *via* impregnation method. The microstructure, optical and interface properties of the obtained composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and UV-visible diffused reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), respectively. The as-synthesized KA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>)-6 : 3 sample exhibits significantly enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation towards degradation of rhodamine B, which is 8.62 times that of the pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and kaolinite are firmly combined together *via* electrostatic force. The enhanced photocatalytic activity of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/kaolinite composite is attributed to the improved adsorption capacity and the synergistic effect of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and kaolinite, which restrains the recombination of electron-hole pairs.

**Key words:** kaolinite; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; visible-light photocatalysis; impregnation method

半导体光催化技术因其能够有效利用丰富的太阳能资源, 降解水或空气中的污染物, 已经引起广泛关注。为了有效利用太阳光, 拓宽光催化剂在环境治理中的应用范围, 制备高效可见光响应光催化材料已成为近年来光催化研究领域的热点, 各种可见光下响应的光催化剂, 如 CdS、Cu<sub>2</sub>O、BiOX(X=Cl、Br、I 等)日益受到重视<sup>[1-6]</sup>。类石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

作为一种新型的可见光响应的有机半导体光催化剂, 因其具有适当的禁带宽度(2.7 eV)、合适的导带和价带位置、无毒无害、原料廉价易得及优异的热力学和化学稳定性, 逐渐受到越来越多的关注。目前, 高温聚合法是制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的最主要方法之一, 但是通过高温聚合法制备的单一相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料存在比表面积小、可见光利用率低以及光生电子和空穴易复

合,量子利用率低等缺点,严重制约了其在光催化领域的应用。为了提高  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的可见光催化性能,研究者采取了多种方法对其进行改性,例如元素掺杂(B、K 和 Na 等)<sup>[7-12]</sup>、贵金属沉淀(Ag、Au 等)<sup>[13-16]</sup>、半导体异质结( $\text{In}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  等)<sup>[17-19]</sup>以及形貌调控<sup>[20-22]</sup>等。

高岭土是一种由硅氧四面体和铝氧八面体组成的 1:1 型层状硅酸盐矿物,其结构和性能稳定,具有亲水性表面,吸附性良好,是一种良好的催化剂载体材料<sup>[23-24]</sup>。目前关于制备高岭土和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料的研究鲜有报道。通常,高岭土表面在水溶液中呈电负性,而经过质子化处理的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面带正电<sup>[25]</sup>。本工作采用简单的浸渍法,试图通过静电吸引力使二者之间形成稳定的结构,制备出  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /高岭土复合光催化材料,并对其在可见光下的光催化性能进行评价。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

双氰胺( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ , 天津市津科精细化工研究所), 罗丹明 B( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , RhB, 天津市津科精细化工研究所), 无水甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 北京化工厂), 盐酸(HCl, 国药集团化学试剂有限公司), 叔丁醇( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , TBA, 西陇化工有限公司), 对苯醌( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , BQ, 国药集团化学试剂有限公司), 乙二胺四乙酸二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ , EDTA-2Na, 北京化工厂), 以上试剂均为分析纯; 水洗高岭土(产地为苏州, 记为 KA), 其主要化学成分(wt%):  $\text{SiO}_2$  为 46.99,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 36.19,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为 0.33。

### 1.2 催化剂的制备

**$g\text{-C}_3\text{N}_4$  的制备:** 取一定质量的双氰胺置于坩埚中, 加盖放入马弗炉中, 以一定的升温速率升温到  $550^\circ\text{C}$  并保温 4 h, 待坩埚冷却后取出, 研磨, 得到黄色粉末。将该黄色粉末继续在  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h, 冷却后取出, 得到淡黄色粉末, 记为  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

**质子化  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的制备:** 取一定质量制备的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , 置于 5 mol/L 的稀盐酸中磁力搅拌 2 h, 采用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤、过滤, 放入  $80^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干, 记为  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 。

**$g\text{-C}_3\text{N}_4$ /高岭土复合光催化材料的制备:** 取一定质量的水洗高岭土和酸处理后的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , 控制其质量配比分别为 4:3、5:3、6:3、7:3, 然后分别加入 50 mL 的无水甲醇, 超声振荡 30 min 后, 将二者混合并磁力搅拌 24 h, 将混合后的均质浆体置于

$60^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干、研磨, 得到浅黄色粉末。

采用单一相  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、单一相  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 、单一相高岭土及高岭土和  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  简单物理混合的样品为对比样, 在相同条件下做对比实验。

### 1.3 结构表征

采用日本日立公司的 S-4800 场发射扫描电子显微镜观察样品微观形貌; 采用德国 BRUCKER(D8)X 射线衍射仪进行样品物相分析; 采用上海元析仪器有限公司的紫外-可见分光光度计(UV-9000S)测定样品的紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱; 采用静态氮吸附仪(JW-BK 型, 北京精微高博科学技术有限公司)进行比表面积等分析。

### 1.4 光催化性能评价

采用上海比朗公司生产的 BL-GHX-V 型光化学反应仪进行光催化实验。以 900 W 氙灯作为光源, 加滤波片使得光波长  $\lambda > 420\text{ nm}$ , 采用罗丹明 B 作为目标降解物。将 0.2 g 催化剂加入到 100 mL 浓度为  $1 \times 10^{-5}$  的罗丹明 B 溶液中, 避光搅拌 1 h 使催化剂达到吸脱附平衡, 开灯并定时取样。样品离心后, 取上清液, 在 554 nm 光波长下测定吸光度。并以叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)为羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ )的捕收剂, 探究该光催化反应过程的污染物降解机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为高岭土、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  及 KA/ $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  的 XRD 图谱。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$

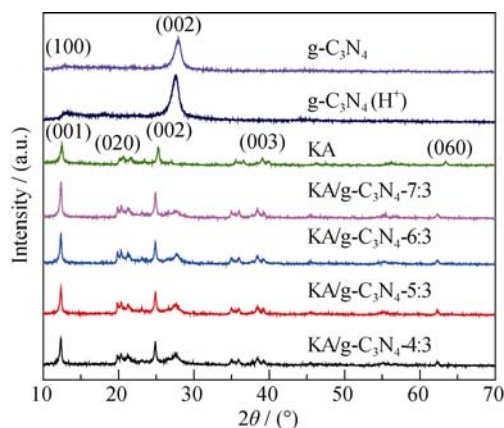


图 1 高岭土、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  及 KA/ $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for kaolinite,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  and the as-prepared KA/ $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  composites

在  $2\theta$  为  $12.8^\circ$  和  $27.6^\circ$  处的特征峰, 分别对应于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(JCPDS 87-1526) 中的 (100) 和 (002) 晶面。高岭土在  $2\theta$  为  $12.44^\circ$ 、 $20.42^\circ$ 、 $24.98^\circ$ 、 $38.56^\circ$  和  $62.42^\circ$  的峰, 对应高岭土(JCPDS 29-1490) 的特征峰。KA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 谱图中同时出现了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和高岭土的特征峰, 而且二者的衍射峰的位置均没有发生偏移, 说明负载前后二者的晶型结构并没有发生改变。同时, 随着复合材料中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的增加, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在  $2\theta=27.6^\circ$  处的特征峰逐渐增强。

2.2 SEM 分析

图 2 为高岭土、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 以及制备的 KA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H<sup>+</sup>)-6 : 3 的 SEM 照片。由图 2(a) 和 (b) 可知, 高岭土具有二维片状结构, 且片层表面相对

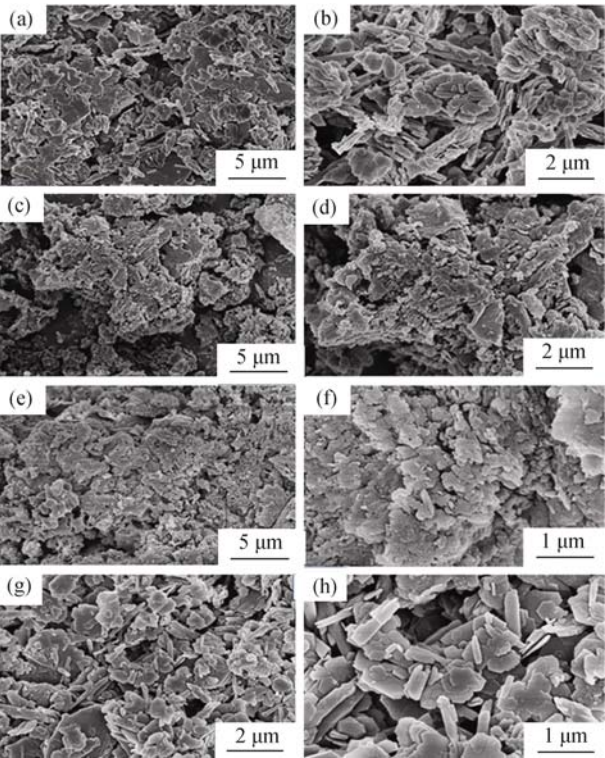


图 2 高岭土(a 和 b)、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(c 和 d)、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>)(e 和 f) 以及 KA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H<sup>+</sup>)-6 : 3(g 和 h) 的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of (a, b) kaolinite, (c, d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (e, f) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>), and (g, h) KA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H<sup>+</sup>)-6 : 3

光滑, 这种片层结构有利于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在其表面的均匀负载。由图 2(c) 和 (d) 可知, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在高温聚合过程中层状结构团聚现象严重, 造成材料比表面积低, 不利于光催化过程中对污染物的吸附及光生电子的迁移。由图 2(e) 和 (f) 可知, 经过质子化的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面更加粗糙, 推测其比表面积有所增大。由图 2(g) 和 (h) 可知, 所制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/高岭土复合光催化材料仍保持高岭土的片状结构, 但片层表面变得粗糙, 这主要是由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在高岭土表面负载造成的。引入高岭土载体, 显著提高了复合材料中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的分散性, 这有利于对污染物的吸附和加速电子迁移, 进而提高复合材料的光催化性能。

表 1 为高岭土、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 以及 KA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H<sup>+</sup>)-6 : 3 的比表面积、孔体积以及吸附平均孔径参数。由表 1 可知, KA/CN(H<sup>+</sup>)-6 : 3 的比表面积和孔体积分别为  $26.17\text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.060\text{ cm}^3/\text{g}$ , 均大于高岭土、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 的比表面积和孔体积, 这与 SEM 分析结果相吻合。一般情况下, 大的比表面积和孔体积不仅有利于催化剂对污染物的吸附, 而且能够为污染物的催化降解提供更多的活性位点。

2.3 UV-Vis 分析

图 3(a) 为高岭土、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 和所制备的复合光催化剂的 UV-Vis 吸收光谱图, 由图可知, 所制备的复合光催化剂在可见光区都具有较强的吸收能力, 但是略低于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 这是因为高岭土在整个波段内对光的吸收能力都较差。图 3(b) 为高岭土、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 和所制备的复合光催化剂的禁带宽度图。利用半导体材料的禁带宽度公式<sup>[26]</sup>  $(F(R)h\nu = A(h\nu - E_g)^2, F(R) = (1-R)^2/2R$ , 其中  $F(R)$ 、 $h$ 、 $\nu$ 、 $E_g$ 、 $A$  分别是吸收系数、普朗克常数、光的频率、半导体禁带宽度和常数) 可以计算出各光催化材料的禁带宽度。结果表明: 经过质子化的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和单一相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的禁带宽度基本接近, 均为  $2.66\text{ eV}$ , 而所制备的复合催化剂的禁带宽度比纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的禁带宽度有所增大(在  $2.70\sim 2.75\text{ eV}$  之间)。

表 1 高岭土、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 以及 KA/CN(H<sup>+</sup>)-6 : 3 的比表面积、孔体积以及吸附平均孔径参数  
Table 1 BET surface area, pore volume and average pore diameter of kaolinite, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) and KA/CN(H<sup>+</sup>)-6 : 3

Samples	BET surface area /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore diameter /nm
KA	21.77	0.055	9.16
KA/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )-6 : 3	26.17	0.060	8.30
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15.32	0.049	11.18
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )	18.19	0.048	9.53



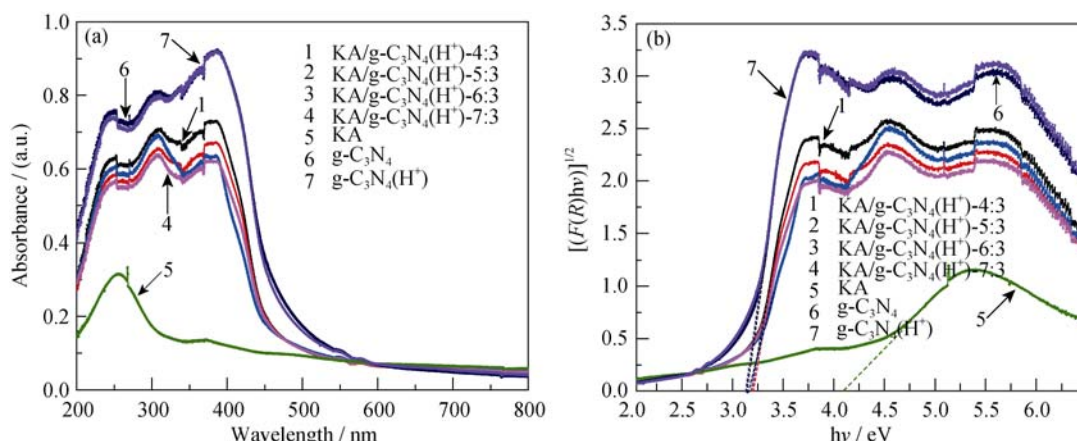


图 3 高岭土、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 以及所制备  $\text{KA/g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 的紫外-可见光漫反射吸收光谱图(a)和禁带宽度图(b)  
Fig. 3 UV-Vis DRS (a) and band gaps (b) of kaolinite,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  and as-prepared  $\text{KA/g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$  composites

## 2.4 光催化性能评价

高岭土、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 和所制备的复合材料在可见光下对罗丹明 B 的光催化效果如图 4(a)所示,空白实验数据表明,可见光照射下,罗丹明 B 溶液基本不发生降解反应。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射 360 min 内对罗丹明 B 的降解率为 23.3%,而  $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 对罗丹明 B 的降解率为 34.6%,说明经过质子化处理后的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能有所提高,这主要是由于质子化处理可以增加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积,降低光生电子和空穴的复合几率<sup>[27-28]</sup>。而制备不同比例的  $\text{KA/g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ -4:3、 $\text{KA/g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ -5:3、 $\text{KA/g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ -6:3 和  $\text{KA/g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ -7:3 复合材料在相同条件下对罗丹明 B 的降解率可分别达到 82.5%、81.3%、91.0%和 73.8%,光催化活性明显优于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和  $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 的;结合之前的结构表征,表明高岭土载体的引入能够显著提

高催化剂的吸附性能和光催化活性。然而,随着  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量的继续增加,复合材料的吸附性能和光催化性能逐渐下降,这主要是由于过量的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在高岭土表面发生团聚,降低了复合材料对污染物的吸附性能;并且,过量的负载还会抑制光生电子向高岭土表面的迁移,造成催化剂量子效率降低,进而降低了复合材料的光催化性能。结果表明:当高岭土和  $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 的质量配比为 6:3 时,复合材料具有较优的光催化性能。这主要是由于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和高岭土通过浸渍法复合后,高岭土所具有的负电性形成的微小范围的电场能够使光生电子和空穴强制分离,有效地抑制了光生电子和空穴的复合<sup>[29-31]</sup>,从而提高了光生载流子的利用率。

图 4(b)为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和所制备的复合材料光催化降解罗丹明 B 的准一级反应动力学曲线。反应速率常数  $k$  和线性相关系数  $R^2$  如表(2)所示。结果表明:两

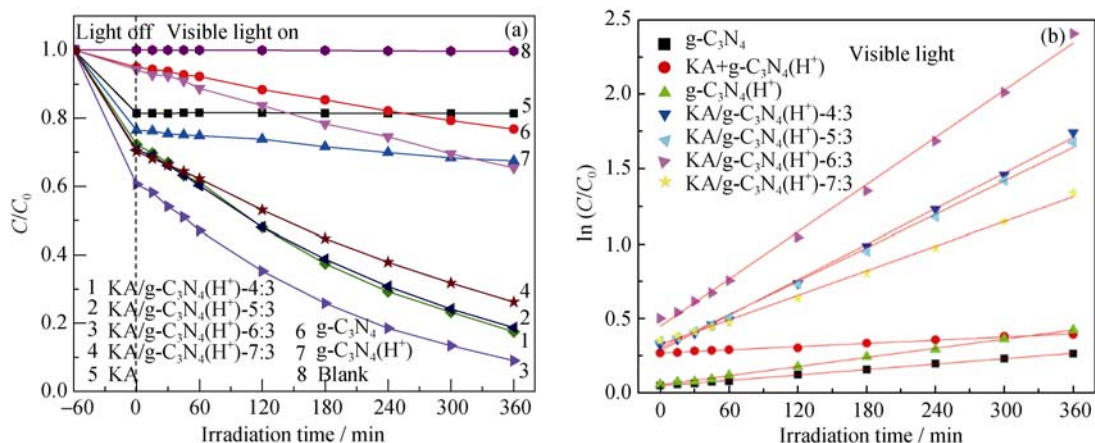


图 4 (a)可见光下复合材料对罗丹明 B 的光催化降解曲线以及(b)准一级动力学曲线  
Fig. 4 (a) Photocatalytic degradation of and (b) linear transform  $\ln(C_0/C)$  of the kinetic curves of RhB under visible light

表 2 不同催化剂在可见光下降解罗丹明 B 的准一级动力学参数

Table 2 Parameters of the pseudo-first order for RhB degradation under visible light over various catalysts

Samples	Pseudo-first order		
	Fitted equation	$k/\text{min}^{-1}$	Correlation coefficient ( $R^2$ )
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$y=0.00061x+0.0491$	0.00061	0.9989
KA/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )-4 : 3	$y=0.00396x+0.2844$	0.00396	0.9976
KA/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )-5 : 3	$y=0.00372x+0.3026$	0.00372	0.9973
KA/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )-6 : 3	$y=0.00526x+0.4479$	0.00526	0.9969
KA/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )-7 : 3	$y=0.00274x+0.3261$	0.00274	0.9971
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )	$y=0.00102x+0.0553$	0.00102	0.9984
KA+ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )	$y=0.00036x+0.2684$	0.00036	0.9918

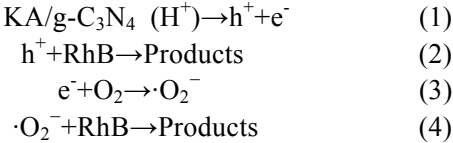
种材料对罗丹明 B 光催化降解反应符合准一级动力学模型; 制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/高岭土复合材料的反应速率均显著高于单一相的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>); 样品 KA/CN(H<sup>+</sup>)-6 : 3 表现出最大的反应速率, 分别是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>) 的 8.62 和 5.16 倍。

2.5 光催化反应机理分析

为了进一步研究所制备的复合光催化材料在可见光下催化降解罗丹明 B 的反应机理, 分别采用叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为捕收剂, 用来捕获反应过程中产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ ), 反应结果如图 5 所示, 当加入乙二胺四乙酸二钠时, 复合材料对罗丹明 B 的光催化降解能力明显下降, 说明空穴( $\text{h}^+$ )是此反应体系主要的活性物种; 加入对苯醌时, 罗丹明 B 的降解率出现小幅度下降, 说明超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )也是此反应体系的活性物种之一; 但是加入叔丁醇时, 罗丹明 B 的降解率下降不明显, 说明羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )不是此反应体系的活性物种。由此推测所制备的复合材料的光催化机理

RhB by KA/CN(H<sup>+</sup>)-6:3 composite

如下: 在可见光照射下, 价带上的电子被激发向导带迁移, 在价带上形成空穴( $\text{h}^+$ ), 形成的空穴( $\text{h}^+$ )可直接氧化罗丹明 B, 而高岭土带负电, 由于同性电荷相互排斥使得价带产生的电子加速向导带迁移, 导带上的电子和催化剂表面吸附的氧结合生成超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ), 然后与罗丹明 B 分子反应。综上所述, 高岭土表面的负电性及其与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成的复合结构可以减少光生电子和空穴的复合, 提高光生载流子的利用效率, 从而提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能。



3 结论

通过浸渍法成功地制备出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/高岭土复合光催化材料, 该复合材料具有良好的可见光光催化性能。结果表明: 当高岭土和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的质量配比为 6 : 3 时, 所制备的复合材料显示出较优异的可见光光催化活性, 其反应速率分别是单一相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和质子化 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 8.62 和 5.16 倍。这主要是由于所制备的复合光催化剂与单一相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂相比, 具有更高的量子利用效率与更强的吸附能力; 量子效率的提高是由于高岭土表面的负电性所形成的微小范围的电场能够使光生电子和空穴强制分离, 从而有效地抑制光生电子和空穴的复合。

参考文献:

[1] XUE CHAO, XIA JIALE, WANG TING, *et al.* A facile and efficient solvothermal fabrication of three-dimensionally hierarchical BiOBr microspheres with exceptional photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2014, **133**: 274-277.

[2] GAO MEICHAO, ZHANG DAFENG, PU XIPENG, *et al.* Com-

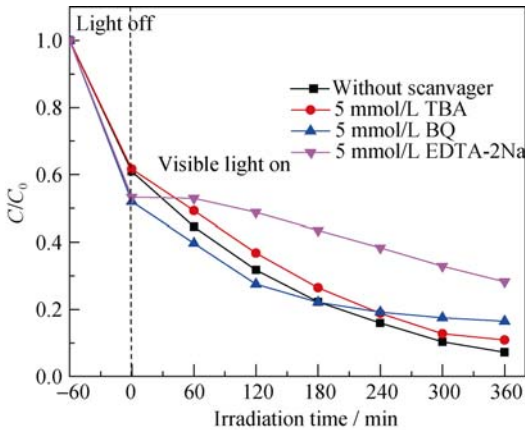


图 5 不同捕收剂对 KA/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H<sup>+</sup>)-6:3 可见光催化降解罗丹明 B 性能的影响  
Fig. 5 Effects of different scavengers on the degradation of

- bustion synthesis of Bi/BiOCl composites with enhanced electron-hole separation and excellent visible light photocatalytic properties. *Separation and Purification Technology*, 2015, **149**: 288–294.
- [3] CAO JING, XU BENYAN, LIN HAILI, *et al.* Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **185–186**: 91–99.
- [4] SU JUNLIN, XIAO YANG, REN MAO. Direct hydrolysis synthesis of BiOI flowerlike hierarchical structures and its photocatalytic activity under simulated sunlight irradiation. *Catalysis Communications*, 2014, **45**: 30–33.
- [5] CHEN JING, ZHANG FU, ZHAO YU-LING, *et al.* Facile synthesis of CdS/C core-shell nanospheres with ultrathin carbon layer for enhanced photocatalytic properties and stability. *Applied Surface Science*, 2016, **362**: 126–131.
- [6] MA JIANFENG, WANG KAI, LI LIANGYIN, *et al.* Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu<sub>2</sub>O/ZnO nanocomposites. *Ceramics International*, 2015, **41(2, Part A)**: 2050–2056.
- [7] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Langmuir*, 2010, **26(6)**: 3894–3901.
- [8] ZHAO JIANNAN, MA LIN, WANG HAOYING, *et al.* Novel band gap-tunable K–Na co-doped graphitic carbon nitride prepared by molten salt method. *Applied Surface Science*, 2015, **332**: 625–630.
- [9] HUANG ZHEN-FENG, SONG JIAJIA, PAN LUN, *et al.* Carbon nitride with simultaneous porous network and O-doping for efficient solar-energy-driven hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2015, **12**: 646–656.
- [10] YUAN YU-PENG, CAO SHAO-WEN, LIAO YU-SEN, *et al.* Red phosphor/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic activities for solar fuels production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **140–141**: 164–168.
- [11] WANG YANGANG, WANG YUNZHU, CHEN YUTING, *et al.* Synthesis of Ti-doped graphitic carbon nitride with improved photocatalytic activity under visible light. *Materials Letters*, 2015, **139**: 70–72.
- [12] LIN SEN, YE XINXIN, GAO XIAOMEI, *et al.* Mechanistic insight into the water photooxidation on pure and sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts from DFT calculations with dispersion corrections. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **406**: 137–144.
- [13] BAI XIAOJUAN, ZONG RUILONG, LI CUIXIA, *et al.* Enhancement of visible photocatalytic activity via Ag@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> core-shell plasmonic composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**: 82–91.
- [14] CHANG SHOUQIN, XIE AIYUN, CHEN SHU, *et al.* Enhanced photoelectrocatalytic oxidation of small organic molecules by gold nanoparticles supported on carbon nitride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, **719**: 86–91.
- [15] ZHANG YI, LIGTHART D A J MICHEL, QUEK XIAN-YANG, *et al.* Influence of Rh nanoparticle size and composition on the photocatalytic water splitting performance of Rh/graphitic carbon nitride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(22)**: 11537–11546.
- [16] GONG YUTONG, ZHANG PENGFEI, XU XUAN, *et al.* A novel catalyst Pd@ompg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions. *Journal of Catalysis*, 2013, **297**: 272–280.
- [17] CHEN LU-YA, ZHANG WEI-DE. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts with enhanced visible light driven activity. *Applied Surface Science*, 2014, **301**: 428–435.
- [18] XING CHAOSHENG, WU ZHUDONG, JIANG DELI, *et al.* Hydrothermal synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **433**: 9–15.
- [19] SRIDHARAN KISHORE, JANG EUNYONG, PARK TAE JOO. Novel visible light active graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst: synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142–143**: 718–728.
- [20] CUI YANJUAN, TANG YUBIN, WANG XINCHEN. Template-free synthesis of graphitic carbon nitride hollow spheres for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Letters*, 2015, **161**: 197–200.
- [21] GU QUAN, LIAO YUSEN, YIN LISHA, *et al.* Template-free synthesis of porous graphitic carbon nitride microspheres for enhanced photocatalytic hydrogen generation with high stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**: 503–510.
- [22] WANG YANGANG, WANG FEI, ZUO YUANHUI, *et al.* Simple synthesis of ordered cubic mesoporous graphitic carbon nitride by chemical vapor deposition method using melamine. *Materials Letters*, 2014, **136**: 271–273.
- [23] ZHANG YALEI, GAN HUIHUI, ZHANG GAOKE. A novel mixed-phase TiO<sub>2</sub>/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172(2/3)**: 936–943.
- [24] LI XIAOYU, YANG HUAMING. Pd hybridizing ZnO/kaolinite nanocomposites: synthesis, microstructure, and enhanced photocatalytic property. *Applied Clay Science*, 2014, **100**: 43–49.
- [25] WU SI-ZHAN, CHEN CAI-HONG, ZHANG WEI-DE. Etching graphitic carbon nitride by acid for enhanced photocatalytic activity toward degradation of 4-nitrophenol. *Chinese Chemical Letters*, 2014, **25(9)**: 1247–1251.
- [26] FINLAYSON A P, TSANEVA V N, LYONS L, *et al.* Evaluation of Bi-W-oxides for visible light photocatalysis. *Physica Status Solidi A*, 2006, **203(2)**: 327–335.
- [27] ZHANG YONGCAI, ZHANG QIAN, SHI QIWEI, *et al.* Acid-treated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light. *Separation and Purification Technology*, 2015, **142**: 251–257.
- [28] FANG SHUN, LV KANGLE, LI QIN, *et al.* Effect of acid on the photocatalytic degradation of rhodamine B over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, 2015, **358(Part A)**: 336–342.
- [29] FU X, HU Y, YANG Y, *et al.* Ball milled h-BN: an efficient holes transfer promoter to enhance the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>. *J Hazard Mater*, 2013, **244–245**: 102–110.
- [30] MA JIANFENG, LIU QING, ZHU LIFANG, *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **182**: 26–32.
- [31] LI YEPING, ZHAN JIAN, HUANG LIYING, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of a bentonite/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite. *RSC Advances*, 2014, **4(23)**: 11831.