

Pt²⁺/Pt⁰掺杂g-C₃N₄光催化降解环丙沙星和偶氮染料

马小帅^{1,2} 陈范云² 余长林^{*,1,2} 杨凯^{*2} 黄微雅² 李韶雨²

(¹广东石油化工学院, 化学工程学院, 茂名 525000)

(²江西理工大学材料冶金化学学部, 化学化工学院, 赣州 341000)

摘要:以三聚氰胺和氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)为原材料,采用简单一步煅烧法制备了不同含量的Pt²⁺/Pt⁰掺杂石墨相氮化碳(Pt²⁺/Pt⁰-CN)。运用扫描电镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱、X射线粉末衍射、N₂物理吸附-脱附、紫外-可见漫反射光谱和光电流测试等技术对制备的样品的形貌、化学组成、晶体结构、比表面积和光电性能等物理化学性质进行了表征。由XPS可知Pt粒子以二价Pt和零价Pt掺杂在催化剂的表面和内部,其中Pt⁰与Pt²⁺的比约为1:7.26。与g-C₃N₄相比,Pt²⁺/Pt⁰-CN表现出高效的光催化降解活性。当Pt²⁺/Pt⁰理论负载质量分数为0.02%时,对环丙沙星、罗丹明B、酸性橙Ⅱ、甲基橙和亚甲基蓝的降解效率分别提升了43%、64%、39%、42%和52%。Pt²⁺/Pt⁰掺杂使催化剂的比表面积大幅度增加,同时增强光催化剂对光的吸收能力,并抑制光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)的复合。

关键词:一步煅烧;掺杂;Pt²⁺/Pt⁰;氮化碳;光催化性能

中图分类号:O614.82⁺⁶ 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2020)02-0217-09

DOI:10.11862/CJIC.2020.040

Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin and Azo Dyes by Pt²⁺/Pt⁰ Doped g-C₃N₄

MA Xiao-Shuai^{1,2} CHEN Fan-Yun² YU Chang-Lin^{*,1,2} YANG Kai^{*2} HUANG Wei-Ya² LI Shao-Yu²

(¹School of Chemical Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Petrochemical Pollution Process and Control, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, China)

(²School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: Using melamine and chloroplatinic acid (H₂PtCl₆·6H₂O) as raw materials, graphite phase carbon nitride doped with different contents of Pt²⁺/Pt⁰ (Pt²⁺/Pt⁰-CN) was prepared by a simple one-step calcination method. Their morphologies, crystal structure, chemical compositions, surface area, optical and electrical physicochemical properties were characterized by scan microscopy, transmission electron microscopy, X ray powder diffraction, X ray photoelectron spectroscopy, N₂ physical adsorption-desorption, UV-Visible diffuse reflectance spectra and photocurrent measurement. From the XPS analysis, the ratio of Pt⁰ and Pt²⁺ was around 1:7.26. Platinum particles were doped into the surface and body of the g-C₃N₄. Compared with g-C₃N₄, Pt²⁺/Pt⁰-CN composites showed much higher photocatalytic degradation activity than that of g-C₃N₄. With theory loading mass fraction of Pt²⁺/Pt⁰ (0.02%), the degradation rates of ciprofloxacin, rhodamine B, acid orange II, methyl orange and methylene blue were increased 43%, 64%, 39%, 42% and 52%, respectively. The doping of Pt²⁺/Pt⁰ into g-C₃N₄ can largely boost the surface area. At the same time, the light absorption of Pt²⁺/Pt⁰-CN composites was enhanced and the recombination of photogenerated holes (h⁺) and electrons (e⁻) was restrained.

Keywords: one-step calcination; doping; Pt²⁺/Pt⁰; carbon nitride; photocatalytic performance

收稿日期:2019-05-28。收修改稿日期:2019-11-07。

国家自然科学基金资助项目(No.21567008),江西省5511科技创新人才计划(No.20165BCB18014),江西省主要学科学术带头人(No.20172BCB22018),广东省珠江学者特聘教授支持计划(No.2019),广东省自然科学基金计划(No.2019A1515011249),广东省扬帆拔尖人才支持计划和赣州市科技创新人才计划资助。

*通信联系人。E-mail:yuchanglinjx@163.com,yangkai19871006@126.com

0 引言

有机染料和抗生素在自然界中很难降解，容易造成水体污染。例如，药品抗生素环丙沙星可以对人体产生肝脏和血液毒性，也可以使环境中的细菌对其产生抗性。所以环丙沙星在环境中会对生态系统和人类健康构成潜在威胁。半导体光催化氧化技术，可以利用太阳能将水体有机污染物分解矿化，具有绿色环保的优点。石墨相碳化氮($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种不含金属的n型半导体，具有无毒、高稳定、低成本的特点。它的带隙约为2.7 eV，具有良好的可见光吸收性能，因此在光催化领域引起了广泛的关注^[1-2]。

设计独特的纳米结构和沉积贵金属是提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的2种有效策略。具有独特纳米结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 往往具有更多的活性中心和高效的光捕获能力；在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面沉积贵金属纳米颗粒可以显著降低光生电子(e^-)空穴(h^+)对的复合几率^[3-4]。例如，Lu等^[5]用溶剂热法制备了高分散的Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料，当Pt含量为2%时，样品表现出最好的光催化性能，可见光下降解甲基橙和盐酸四环素分别为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的7.82和4.30倍。Nagajyothi等^[6]合成了银球形纳米粒子修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，发现在紫外光照射下降解孔雀石绿染料的光催化活性是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的2.5倍。Zhang等^[7]采用光沉积法制备了不同银含量的Ag/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂，通过比较可见光下降解双氯芬酸的速率，发现Ag/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性高于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。Sun等^[8]采用微波辅助多元醇法，合成了Ag/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂并具有降解罗丹明B的优良可见光催化活性。

以上研究表明贵金属纳米粒子沉积是提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的有效途径。但是报道的大部分贵金属纳米粒子是通过传统化学或光学还原方法直接沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块体的表面，因此，贵金属纳米粒子的电子捕获效应仅局限于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面^[9]。另外，报道中贵金属的使用含量普遍较高，制备成本高^[10-11]。我们采用简单三聚氰胺和氯铂酸溶液共聚法制备了铂含量很低的Pt²⁺/Pt⁰- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂，并探讨了掺杂微量铂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的组织结构、光吸收、光电性能和光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以三聚氰胺与氯铂酸溶液为原料，采用共缩聚

法制备Pt²⁺/Pt⁰-CN。将1 g三聚氰胺和不同体积(0.01 mL、0.1 mL、0.5 mL)的浓度为4 g·L⁻¹的氯铂酸水溶液加入到坩埚中，控制Pt与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的理论质量之比分别为0.002%、0.02%、0.1%(样品分别记作Pt_{0.002}-CN、Pt_{0.02}-CN、Pt_{0.1}-CN)。再加入10 mL水，搅拌均匀后超声分散10 min，接着置于烘箱中于100 °C烘干水分，研磨后在520 °C下煅烧2 h，升温速率为5 °C·min⁻¹。最后加无水乙醇对样品进行充分研磨并干燥，获得Pt²⁺/Pt⁰-CN样品。纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备的方法一样，只是不加氯铂酸，其它步骤相同。

1.2 催化剂表征

制备的光催化剂的物理化学性质通过一系列的表征手段进行分析。如X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光电流测试、N₂物理吸附-脱附和X射线光电子能谱(XPS)等。XRD测试采用铜靶(Cu K α , $\lambda=0.154\text{06 nm}$ ，工作电压为40 kV，电流为40 mA)，扫描范围为10°~80°，速度10°·min⁻¹。N₂物理吸附测试条件为冷阱(液氮-195 °C)，脱气温度为120 °C，脱气时间为1 h。SEM放大倍率5万~20万倍。TEM测试最大放大倍数为80万倍，点分辨率为0.24 nm。FT-IR测试以KBr为压片，压力为1.5 T，测试范围为500~4 000 cm⁻¹。UV-Vis DRS测试以BaSO₄作为参比，扫描范围200~800 nm。XPS测试：Al K α 1 486.6 eV。光电测试以氧化铟锡玻璃片制样，参比电极为饱和甘汞电极，工作电极为样品，辅助电极为Pt电极，电解液为0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液，光源为300 W氘灯加420 nm滤光片，滤去波长小于420 nm的光。

1.3 光催化测试

以10 mg·L⁻¹的染料罗丹明B、酸性橙Ⅱ和甲基橙以及15 mg·L⁻¹的染料亚甲基蓝为模拟目标污染物降解对象，分别利用紫外-可见分光光度计在其特征吸收波长(552、483、460和661 nm)处测定染料浓度，以400 W金卤灯为光源。以10 mg·L⁻¹环丙沙星为抗生素的目标降解物，在271 nm的特征吸收波长处测试其光催化降解浓度，利用350 W氘灯作为光源。光催化反应器为定制的双层石英玻璃反应器，为保证反应处于恒温条件，用循环冷却水控制水温。分别取30 mg催化剂和50 mL模拟污染物的水溶液混合，用磁力搅拌器搅拌使之充分分散。将反应器置于黑暗处磁力搅拌90 min，使样品与染料分子

达到物理吸附-脱附平衡。接着开灯进行光照实验,在光照条件下,间隔一定时间对反应混合液进行取样。将取得样品用离心机进行离心去除固体颗粒,取上清液,用紫外可见分光光度计(UV-6300)测试污染物的吸光度随时间的变化从而计算出染料浓度的变化。根据下面公式计算出目标污染物的降解率: $D = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$,其中 C_0 和 C_t 分别是污染物在光照下初始和 t 时刻的浓度, A_0 与 A_t 分别为污染物在光照下初始和 t 时刻的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相与比表面积分析

图1为合成样品的XRD图。纯g-C₃N₄在 $2\theta=12.7^\circ$ 和 27.4° 处有2个衍射峰,分别对应(100)和(002)晶面。(100)晶面由构成平面的3-s-三嗪结构单元所形成,(002)晶面由 π 共轭平面的石墨层状堆积而形成^[12]。在Pt²⁺/Pt⁰-CN样品中可以清晰地观察到其衍射峰和纯g-C₃N₄的基本一样,表明掺杂Pt²⁺/Pt⁰没有改变g-C₃N₄的结构。但是Pt²⁺/Pt⁰-CN的XRD峰强度相对于g-C₃N₄变弱了,说明其结晶度不如g-C₃N₄。通过放大(002)晶面,发现(002)衍射峰从 $27.4^\circ \rightarrow 27.6^\circ \rightarrow 27.5^\circ \rightarrow 27.3^\circ$ 发生略微的变化,表明随着Pt²⁺/Pt⁰含量的增加(002)晶面的衍射角先增大而后减

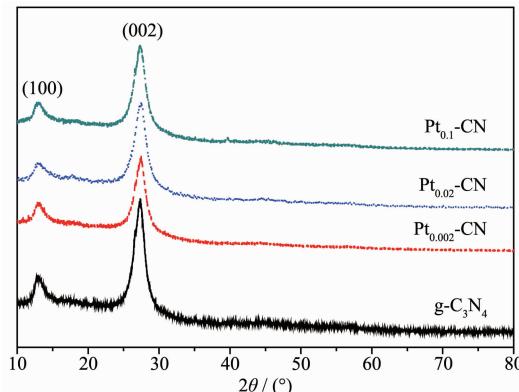


图1 g-C₃N₄和Pt²⁺/Pt⁰-CN样品的XRD图
Fig.1 XRD patterns of g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN samples

小,意味着g-C₃N₄层间的距离先减小后增大^[13]。在 12.7° 处的(100)峰略有变弱,这可能是由于Pt²⁺/Pt⁰被填充在g-C₃N₄面内的原因^[14]。在所有Pt²⁺/Pt⁰-CN样品,均未观察到Pt粒子的衍射峰,这主要由于其含量特别低的缘故。

表1表明,Pt²⁺/Pt⁰-CN的比表面积较g-C₃N₄明显增大。其中,Pt_{0.02}-CN的比表面积最大,为 $32\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。比表面积增大,主要是因为制备过程中加入氯铂酸改变了g-C₃N₄的组织结构。图2为g-C₃N₄和Pt²⁺/Pt⁰-CN样品的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,等温线呈现典型的IV曲线,孔径主要分布在10~40 nm之间,表明g-C₃N₄和Pt²⁺/Pt⁰-CN样品都是具有类似介孔(2~50 nm)结构的材料。同时所有样品在相对压力为0.5~0.995(P/P_0)处存在一个归属于H3类的迟滞环^[15]。

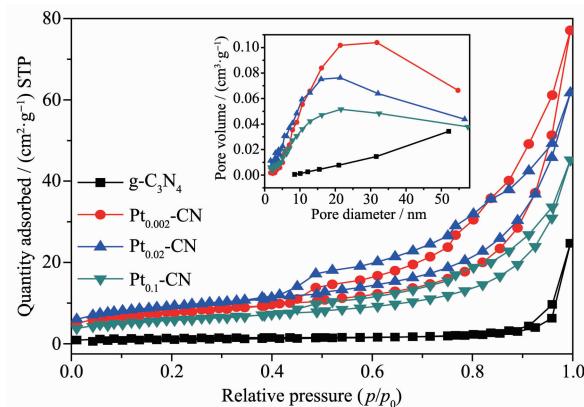


图2 g-C₃N₄和Pt²⁺/Pt⁰-CN样品的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.2 Adsorption-desorption isotherm and aperture distribution curve of the g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN samples

2.2 形貌与组成分析

图3展现了样品g-C₃N₄和Pt_{0.02}-CN的形貌。图3(a)是g-C₃N₄的扫描电镜图,从图中可以看出g-C₃N₄是由不规则的块状颗粒所组成,这是热聚合法合成的g-C₃N₄的典型结构特征。图3(b)为Pt_{0.02}-CN的扫

表1 g-C₃N₄和Pt²⁺/Pt⁰-CN样品的比表面积、孔体积和孔尺寸

Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of the g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN samples

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore size / nm
g-C ₃ N ₄	4	0.04	34
Pt _{0.002} -CN	27	0.12	18
Pt _{0.02} -CN	32	0.10	12
Pt _{0.1} -CN	20	0.07	14

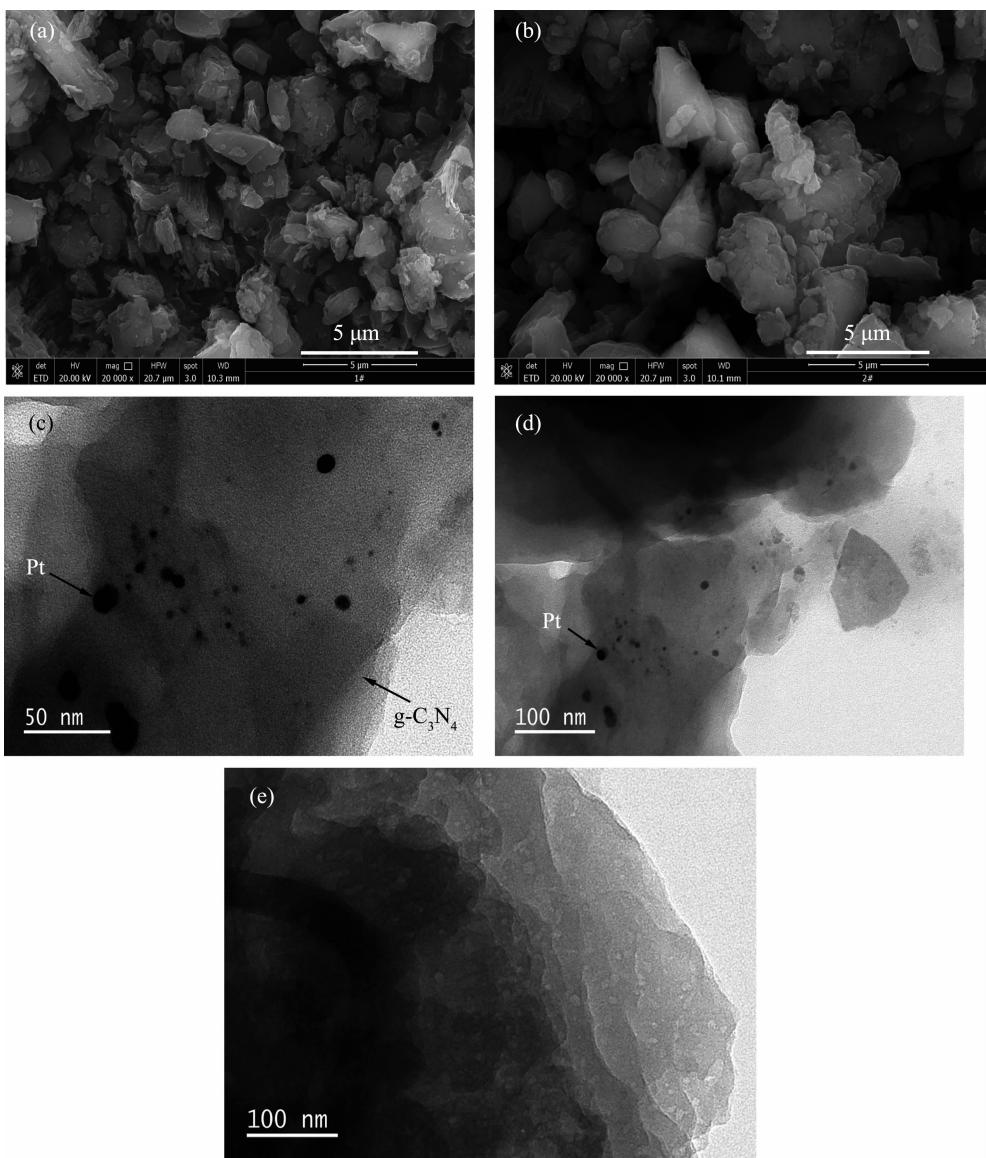


图3 不同样品的扫描电镜照片: (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$; 透射电镜照片: (c), (d) $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$; (e) $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Fig.3 SEM images: (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$; TEM images: (c), (d) $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$; (e) $\text{g-C}_3\text{N}_4$

扫描电镜图,可以看出在样品 $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 内部存在一些孔洞。从图 3(c)与图 3(d)中可以清楚地看到, $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 中存在一些黑色的纳米粒子分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面和内部, 其平均粒径为 5 nm。而在图 3(e)中, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中没有那些黑点, 结合 XPS 分析样品中存在 Pt 元素, 分析这些黑点为 Pt 纳米粒子^[9,16-17]。另外, 这些黑点大小不一、分布不均匀, 这可能是由于三聚氰胺不溶于水, 与氯铂酸溶液混合不均匀, 导致煅烧时生成的 Pt 纳米粒子大小不均匀。

2.3 光吸收性能分析

图 4(a)为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0\text{-CN}$ 的紫外-可见漫反射吸收光谱。纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 200~460 nm 范围内表

现出典型的吸收;随着 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 含量的增加, 光吸收逐渐增强, 这主要是因为在样品中加入了 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 物种, 样品的颜色随着 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 量的增加, 逐渐变黑, 从而降低了样品对光的反射^[18]。此外, $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 在测试波长范围内有比较强的光吸收, 有可能来自于 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 的优良的内在吸收^[19]。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是直接带隙半导体, 因此, 用 $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$ 方程计算制备光催化剂的带隙能, 其中 α 、 $h\nu$ 、 E_g 和 B 分别是吸收系数、光子能量、带隙和常数^[20-21]。在图 4(b)中, 带隙能根据上述 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 曲线的切线截距得到, 其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Pt}_{0.002}\text{-CN}$ 、 $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 、 $\text{Pt}_{0.1}\text{-CN}$ 的带隙能分别为 2.70、2.72、2.76、2.73 eV。带隙能的增大可以增强光吸收

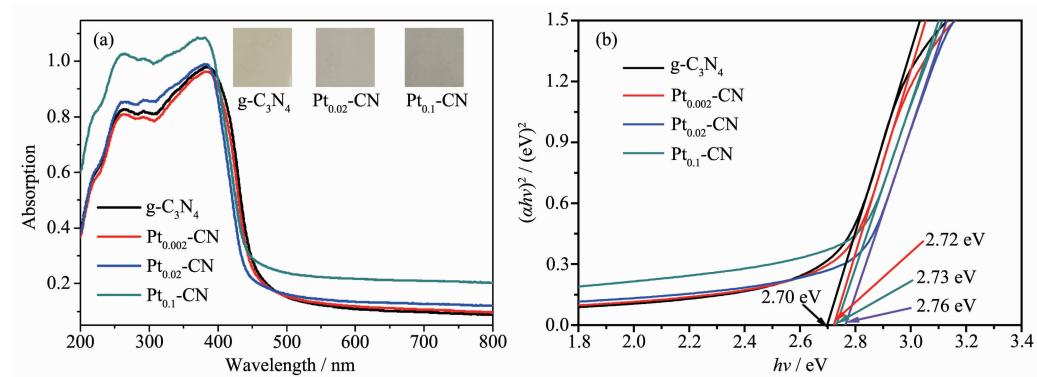


图 4 (a) g-C₃N₄ 和 Pt²⁺/Pt⁰-CN 的紫外-可见漫反射光谱图; (b) g-C₃N₄ 和 Pt²⁺/Pt⁰-CN 的带隙值图

Fig.4 (a) UV-visible diffuse reflectance spectra of g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN the samples;

(b) Band gap value graph of g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN samples

能力,提高电子和空穴的氧化-还原能力,进而增强g-C₃N₄的光催化活性^[22]。

2.4 红外光谱分析

图 5 为 g-C₃N₄ 和 Pt²⁺/Pt⁰-CN 的红外光谱图。Pt²⁺/Pt⁰-CN 样品的红外光谱吸收峰与 g-C₃N₄ 类似。样品在 808 cm⁻¹ 处的吸收峰可归为 3-s-三嗪环结构中碳氮环的弯曲振动特征峰^[23]。在 1 200~1 700 cm⁻¹ 区域中的一系列吸收峰归于 g-C₃N₄ 中碳氮杂环的伸缩振动峰^[24]。在 1 248 cm⁻¹ 处的峰值与 C-N(-C)-C 或 C-NH-C 的伸缩振动相似,在 1 329 和 1 636 cm⁻¹ 处出现的振动峰是由杂环中的 C-N 和 C=N 振动吸收引起的,而在 1 414 cm⁻¹ 处的峰值是 C=C 的振动吸收。位于 3 000~3 600 cm⁻¹ 范围内的宽峰是氨基或 OH 基团的振动吸收峰^[25]。值得注意的是,对于 Pt²⁺/Pt⁰-CN,在 1 200~1 700 cm⁻¹ 范围内的一系列峰略有增强,这可能是由三嗪基元在纳米片层中排列更有序所致^[26]。

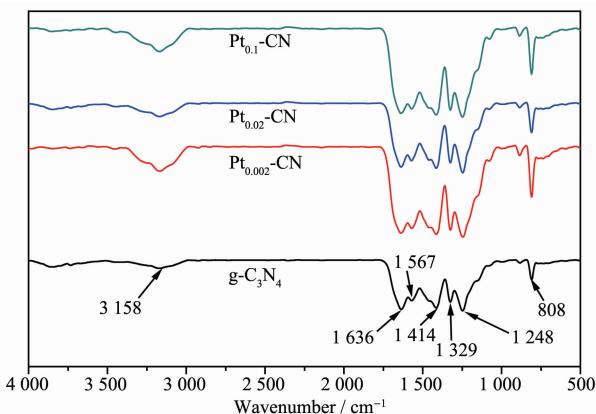


图 5 g-C₃N₄ 和 Pt²⁺/Pt⁰-CN 样品的红外光谱图

Fig.5 Infrared spectra of the g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN samples

2.5 元素价态分析

用 XPS 对 Pt_{0.02}-CN 的表面元素组成和元素的化学状态进行分析。图 6(a)表明,样品由 C、N 和 Pt 元素组成,从而证实了复合材料中 g-C₃N₄ 和 Pt 的存在。在图 6(a)中 C1s 谱可分为 4 个不同的峰。以 284.8 eV 为中心的峰通常归为表面上的 C-C 和 C=C 的碳^[27];在 285.91 eV 处的峰属于 sp³ 杂化碳(C-(N)₃),而在 288.42 eV 处的峰归属于芳香环(N=C-(N)₂)中与 N 键合的 sp² 杂化碳原子^[28];293.76 eV 处的弱峰是由 π-π* 半线结构所引起^[19],证明合成了 g-C₃N₄。图 6(c)表明,N1s 的结合能可分裂成 398.66、399.43、401.24 和 404.80 eV 四个峰,这些峰分别与 sp² 杂化的芳香氮原子(C=N-C),叔氨基((C)₃-N),游离氨基((C)₂-NH, C-NH₂)和正电荷在杂环中的局域化有关^[22]。图 6(d) Pt4f 峰可分为 71.03 eV 和 75.24 eV 两个峰。71.03 eV 处的峰归为金属 Pt⁰,75.24 eV 处的峰归为 Pt²⁺^[29]。因此,Pt 在 Pt_{0.02}-CN 样品中的价态为 Pt²⁺和 Pt⁰,根据 XPS 分析,Pt²⁺和 Pt⁰的质量百分比分别约为 87.89% 和 12.11%。图 6(e)中 O1s 可分为 3 个峰,分别对应于羟基(-OH, 531.80 eV)、O-C-N(532.52 eV)和化学吸附的 H₂O(533.24 eV),样品中所含的氧(O-C-N)可能来自于加热处理过程中空气中的氧^[22]。

2.6 荧光光谱及光电流测试分析

利用荧光光谱分析了电子和空穴的分离和复合情况^[30]。从图 7(a)中可以看出,在室温下,当激发波长为 365 nm 时,g-C₃N₄ 在 400~600 nm 范围内表现出较强的发射峰,其中心位于 450 nm 左右。很明显 Pt²⁺/Pt⁰-CN 的光致发光强度较 g-C₃N₄ 降低,表明 Pt²⁺/Pt⁰ 存在使样品的光生电子和空穴的复合几率变小,提升了光生载流子的分离效率^[31-32]。随着 Pt²⁺/Pt⁰ 含

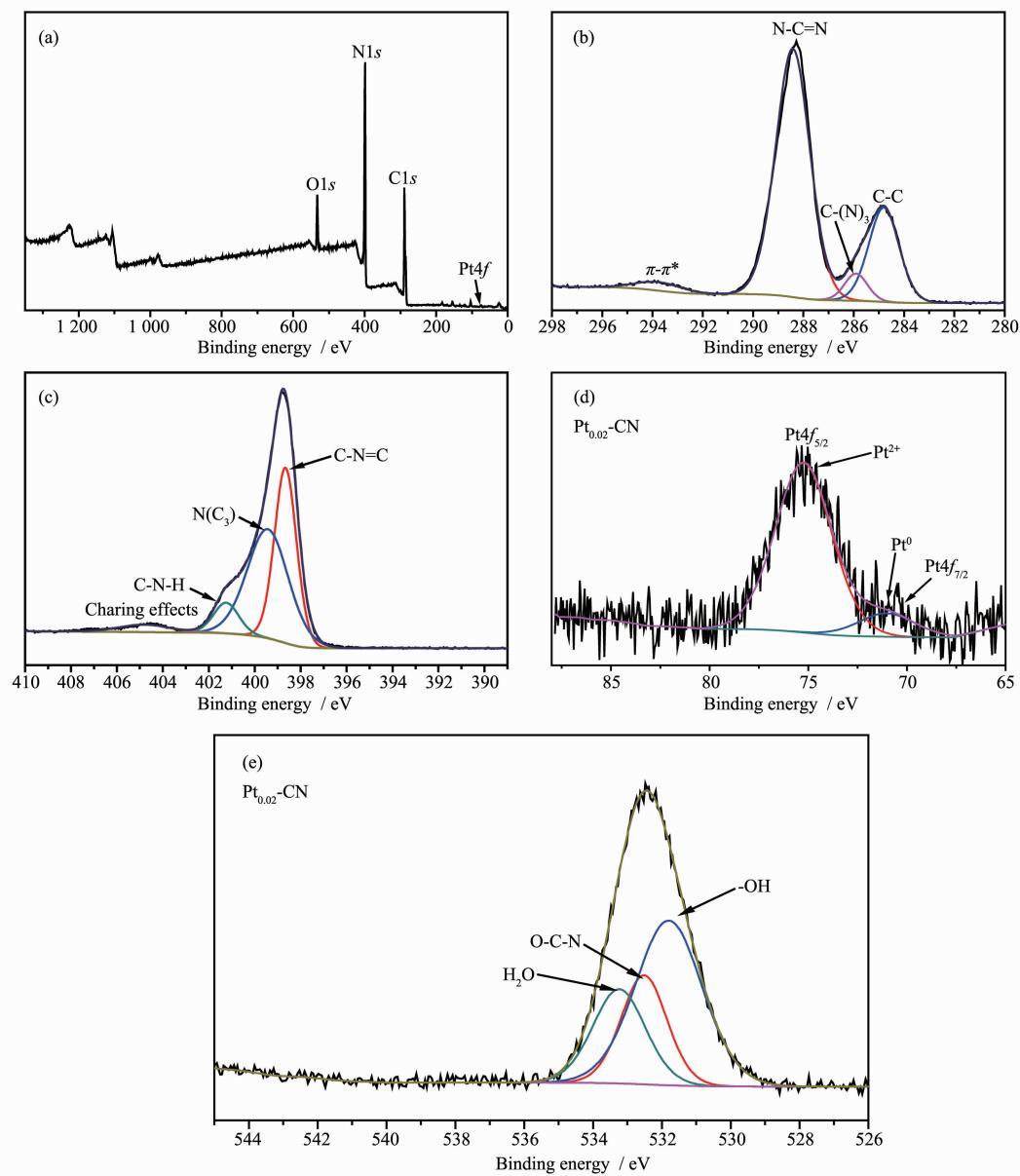


图 6 $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 样品的 XPS 谱: (a) 全谱图; (b) C1s; (c) N1s; (d) Pt4f; (e) O1s

Fig.6 XPS spectra of the $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ sample: (a) Full spectrum; (b) C1s; (c) N1s; (d) Pt4f; (e) O1s

量的增加,复合材料的PL强度一直呈现降低的趋势,这由于负载一定范围内的 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 有利于捕获光生电子(e^-),从而促进光生电子和空穴的分离。

进一步利用可见光($\lambda>420 \text{ nm}$)照射下的光电流响应评价催化剂的光生电子和空穴的分离效率^[33]。由图7(b)可见,当可见光被交替打开和关闭时,催化剂的光电流响应可再现地切换,表明 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0\text{-CN}$ 样品具有较高的光电稳定性。光电流强度的增加表明电子和空穴的复合率较低。其中, $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 可充当电子库,捕捉从激发的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中迁移的电子,这将促进光生电子和空穴的分离。但是 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 负载量过高

时,对催化剂的光电性能造成不利的影响。与 $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 相比, $\text{Pt}_{0.1}\text{-CN}$ 的光电流响应有所下降。在 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,当光源打开时,光电流响应值逐渐增加到一个恒定值,当光源关闭时,光电流逐渐减小到零。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和复合物的光电流曲线形状存在较大的差异,这可能是因为当 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 掺杂到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带上的光生电子转移到 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 上。因此,光电流是由 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 上存储的电子产生的,而不是直接从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带转移过来的电子,导致光电流逐渐增大。另一方面,当光源被关闭时,由于 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 的电子储存作用,电子逐渐从 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ 上释放出来,并进

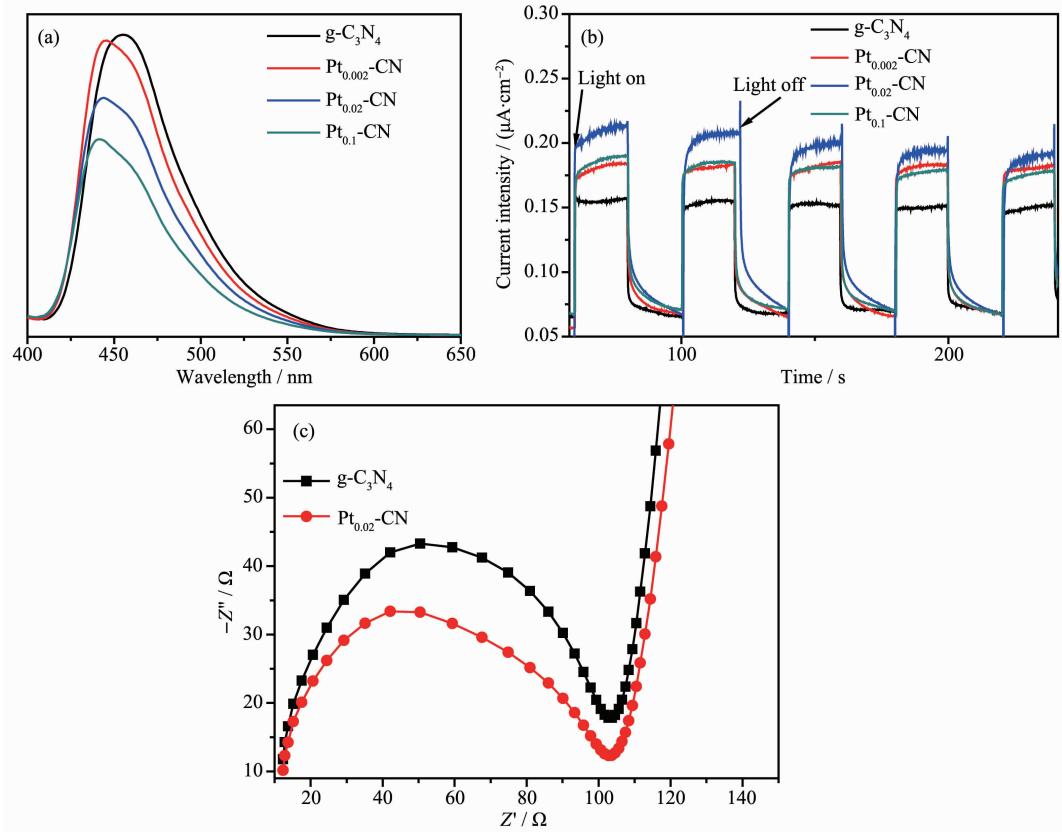


图7 g-C₃N₄ 和 Pt²⁺/Pt⁰-CN 样品的荧光测试 (a), 光电流测试 (b) 和电化学阻抗测试 (c)

Fig.7 Fluorescence test of g-C₃N₄ and Pt²⁺/Pt⁰-CN samples (a), Photocurrent test (b) and Electrochemical impedance test (c)

步转移到工作电极上,导致光电流逐渐减小到零^[34]。

图7(c)为Pt_{0.02}-CN和g-C₃N₄的电化学阻抗谱(EIS)测试结果。电化学阻抗谱表明当电子和空穴的分离效率越高,电极表面的电荷转移电阻就越小,在电化学阻抗谱图上显示出较小的弧半径^[13,35]。Pt_{0.02}-CN对应的弧半径小于g-C₃N₄的弧半径,与光催化性能测试一致。

2.7 光催化性能评价

以400 W金卤灯为光源,以罗丹明B、酸性橙II、亚甲基蓝、甲基橙为模拟目标污染物作为降解对象,对光催化剂的光催化性能进行评价。从图8可以明显看出Pt²⁺/Pt⁰-CN复合材料光催化活性明显优于g-C₃N₄。相对于g-C₃N₄,Pt_{0.02}-CN对罗丹明B、酸性橙II、亚甲基蓝和甲基橙的降解性能分别提升了64%、39%、52%和42%。用350 W氙灯为光源,以环丙沙星为目标降解物,发现相对于g-C₃N₄,Pt_{0.02}-CN的降解性能提升了43%。Pt²⁺/Pt⁰-CN复合材料光催化剂性能明显增强的主要原因有:第一,煅烧时氯铂酸分解产生HCl和Cl₂,这使复合催化剂的比表面积大幅度增加,从而增加催化剂对污染物的吸附性能

和提供更多的活性位点;第二,掺杂的Pt²⁺/Pt⁰可充当电子库,捕捉从激发的g-C₃N₄中迁移的电子,抑制了g-C₃N₄产生的电子和空穴的复合;第三,掺杂适当量的Pt²⁺/Pt⁰可以提升g-C₃N₄对光的吸收,从而产生更多的自由基参与光催化的降解反应。

为了考察Pt²⁺/Pt⁰-CN的光催化稳定性,我们选取Pt_{0.02}-CN进行循环使用的稳定性测试。结果如图9所示。每次运行RhB的降解率仅有少量下降,说明Pt_{0.02}-CN具有比较稳定的光催化活性。

2.8 光催化自由基分析

为了测定光催化反应的活性物种,利用对苯醌(*p*-BZQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、叔丁醇(TBA)分别作为·O₂⁻自由基、空穴(h⁺)和OH自由基的捕获剂,进行光催化反应的自由基捕获效应研究。在降解10 mg·L⁻¹ RhB时,添加捕获剂的量为1 mmol·L⁻¹,其它实验条件与不加捕获剂的光催化活性测试条件保持相同。测试结果表明,加入对苯醌、乙二胺四乙酸二钠、叔丁醇后,Pt_{0.02}-CN对RhB的降解率从84%下降到19%、80%,和78%,由此说明·O₂⁻自由基是降解过程中的主要活性物种。

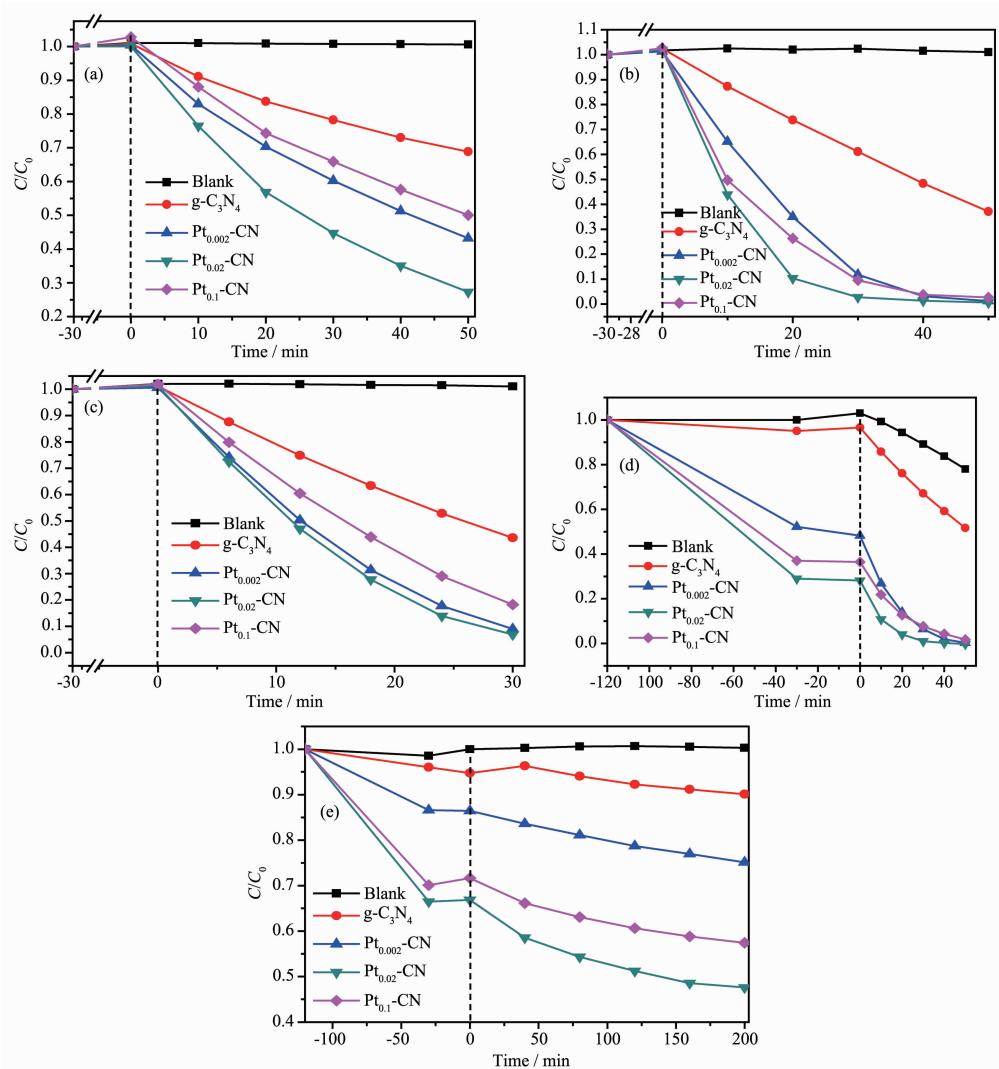


图 8 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0\text{-CN}$ 样品的光催化性能测试: (a) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基橙; (b) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明 B;
(c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸性橙 II; (d) $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝; (e) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环丙沙星

Fig.8 Photocatalytic performance test of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0\text{-CN}$ samples: (a) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ methyl orange; (b) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB;
(c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ acidic orange II; (d) $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ methylene blue; (e) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ciprofloxacin

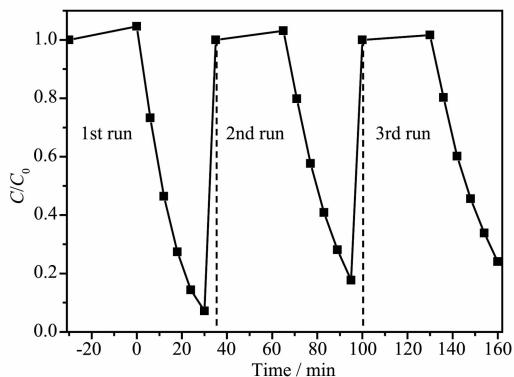


图 9 $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 降解 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 的循环实验

Fig.9 Recycling test of $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ for the degradation of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB

3 结 论

以三聚氰胺和氯铂酸溶液为原料,采用共缩聚法制备了 Pt 含量很低的 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。发现掺杂微量 Pt 可较大幅度增大 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积,同时提升光吸收性能和光生电子和空穴的分离能力。 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基是降解 RhB 过程中的主要活性物种。制备获得的 $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂在降解偶氮染料和抗生素具有较高的活性。 $\text{Pt}_{0.02}\text{-CN}$ 对环丙沙星、罗丹明 B、酸性橙 II、甲基橙和亚甲基蓝的降解效率分别比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提升了 43%、64%、39%、42% 和 52%。本工作对探索制备低含量的贵金属掺

杂光催化剂具有一定的借鉴作用。

参考文献:

- [1] Moon J, Yun C Y, Chung K W, et al. *Catal. Today*, **2003**,**87**(1):77-86
- [2] LIU Ren-Yue(刘仁月), WU Zhen(吴榛), BAI Yu(白羽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):519-527
- [3] Zeng D B, Yang K, Yu C L, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018**,**227**:449-463
- [4] Xing W N, Tu W G, Ou M, et al. *ChemSusChem*, **2019**,**12**(9):2029-2034
- [5] Lu Z, Song W L, Ouyang C, et al. *RSC Advances*, **2017**,**7**(53):33552-33557
- [6] Nagajyothi P C, Pandurangan M, Vattikuti S V P, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2017**,**188**:228-237
- [7] Zhang W, Zhou L, Deng H P, et al. *J. of Mol. Catal. A-Chem.*, **2016**,**423**:270-276
- [8] Sun T, Jiang H Y, Ma C C, et al. *Catal. Commun.*, **2016**,**79**:45-48
- [9] Li K X, Zeng Z X, Yan L S, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2015**,**165**:428-437
- [10]Zhang P Y, Wang T T, Zeng H P. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391**:404-414
- [11]Cao S W, Jiang J, Zhu B C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**,**18**(28):19457-19463
- [12]Wang X C, Kazuhiko M, Arne T, et al. *Nature Mater.*, **2009**,**8**(1):76-80
- [13]Ou M, Wan S P, Zhong Q, et al. *Hydrogen Energy.*, **2017**,**42**(44):27043-27054
- [14]Li S L, Yin H, Kan X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**,**19**(44):30069-30077
- [15]Hong Y P, Zhang J, Huang F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2015**,**3**(26):13913-13919
- [16]Yu H G, Huang Y, Gao D D, et al. *Ceram. Int.*, **2019**,**45**(8):9807-9813
- [17]Jin X X, Zhang L X, Fan X Q, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018**,**237**:888-894
- [18]Zhu Y Q, Wang T, Xu T, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**464**:36-42
- [19]Chen Y L, Li J H, Hong Z H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(17):8106-8113
- [20]Wang X J, Wang Q, Li F T, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**234**:361-371
- [21]Zhang D F, Meng X, Meng Y, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2017**,**186**:282-289
- [22]Xiao J D, Xie Y B, Faheem N, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2016**,**183**:417-425
- [23]Han Q, Wang B, Gao J, et al. *ACS NANO*, **2016**,**10**(2):2745-2751
- [24]Dong G H, Ai Z H, Zhang L Z. *RSC Advances*, **2015**,**4**(11):5553-5560
- [25]Li J H, Shen B, Hong Z H, et al. *Chemi. Commun.*, **2012**,**48**(98):12017-12019
- [26]Gao G P, Jiao Y, Eric R W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(19):6292-6297
- [27]Zhang S Q, Yang Y X, Guo Y N, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**,**261**:235-245
- [28]Chai B, Peng T Y, Mao J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(48):16745-16752
- [29]Wu J H, Shao F Q, Han S Y, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2019**,**535**:41-49
- [30]Zhu Y Z, Xu Z X, Lang Q Q, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**,**206**:282-292
- [31]Zeng Z X, Li K X, Wei K, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**,**38**(1):29-38
- [32]CHEN Fan-Yun(陈范云), ZHANG Meng-Di(张萌迪), MA Xiao-Shuai(马小帅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(6):1034-1040
- [33]Ou M, Zhong Q, Zhang S L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**626**:401-409
- [34]Wang W G, Yu J G, Xiang Q J, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2012**,**119**:109-116
- [35]Liang S H, Zhang D F, Pu X P, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**,**210**:786-797