

碳纳米球复合g-C₃N₄提升光催化降解酸性橙 II 性能

张彩霞 霍彦廷 邹来禧 舒庆

Improvement of the performance of photocatalytic degradation of acid orange by carbon nanospheres combined with g-C₃N₄

ZHANG Caixia, HUO Yanting, ZOU Laixi, SHU Qing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210306.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

g-C₃N₄量子点-TiO₂/导电凹凸棒石复合材料的制备及其光催化性能

Preparation of g-C₃N₄ quantum dot-TiO₂/conductive attapulgite composites and their photocatalytic performance

复合材料学报. 2021, 38(8): 2706–2714 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.003>

CdS-石墨相氮化碳复合光催化剂的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of CdS-graphite phase carbon nitride composite photocatalyst

复合材料学报. 2020, 37(3): 662–673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190529.001>

WO₃-Ag/石墨相C₃N₄ Z型复合光催化剂的合成及其光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of WO₃-Ag/graphitic C₃N₄ Z-scheme composite photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(1): 209–220 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.004>

WS₂/g-C₃N₄异质结光催化分解水制氢性能及机制

H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

Ag-Ag₂O/TiO₂-g-C₃N₄纳米复合材料的制备及可见光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of Ag-Ag₂O/TiO₂-g-C₃N₄ nanocomposites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1401–1410 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191217.001>

CeO₂/ZnO复合光催化剂制备及其可见光催化性能

Preparation and visible light catalytic performance of CeO₂/ZnO composite photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(9): 3008–3015 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210306.001

碳纳米球复合 g-C₃N₄ 提升光催化降解酸性
橙 II 性能



张彩霞, 霍彦廷, 邹来禧, 舒庆*
(江西理工大学 材料冶金化学学部, 赣州 341000)

摘 要: 基于 g-C₃N₄ 构建的异质结光催化材料在降解有毒有害污染物方面体现出优良的效果。本研究通过水热法制备了一系列不同碳纳米球 (Carbon nanospheres, CS) 添加量的 x-CS/g-C₃N₄ (x=4wt%、5wt% 和 7wt%) 复合光催化剂, 以氙灯光源模拟可见光, 探究了 x-CS/g-C₃N₄ 对酸性橙 II 的光催化降解性能。结果表明: 5wt% CS/g-C₃N₄ 的光催化活性最高, 光催化反应 150 min, 酸性橙 II 的降解率达到 95%。表征结果表明, g-C₃N₄ 与 CS 具有类似的 π - π 共轭结构, 易发生 π - π 堆积相互作用而有利于电子跃迁。二者复合后能有效增强 g-C₃N₄ 对可见光的吸收效率, 降低其表面/界面处的电荷转移电阻, 显著增强载流子的传输能力。x-CS/g-C₃N₄ 可作为一种有效的可见光催化剂应用于有机染料降解, 具有应用前景。
关键词: 碳纳米球; g-C₃N₄; 复合光催化剂; 光催化性能; 酸性橙 II
中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)11-3861-11

Improvement of the performance of photocatalytic degradation of acid orange II by
carbon nanospheres combined with g-C₃N₄

ZHANG Caixia, HUO Yanting, ZOU Laixi, SHU Qing*
(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, 341000, China)

Abstract: The heterojunction photocatalytic material constructed with g-C₃N₄ as the matrix shows excellent effects in degrading toxic and harmful pollutants. In this study, a series of x-CS/g-C₃N₄ (x=4wt%, 5wt% and 7wt%) composite photocatalysts with different addition amounts of carbon nanospheres (CS) were prepared by hydrothermal method, and the photocatalytic degradation performance of x-CS/g-C₃N₄ on acid orange II were explored when a xenon lamp was used as a visible light source. The results show that the photocatalytic activity of 5wt% CS/g-C₃N₄ is the highest, and the degradation rate of acid orange II reaches 95% when the photocatalytic reaction is 150 min. The characterization results show that g-C₃N₄ and CS have a similar π - π conjugate structure, and π - π stacking interaction is prone to occur, which is beneficial to electronic transition. The combination of g-C₃N₄ and CS can effectively enhance the absorption efficiency of g-C₃N₄ for visible light, reduce the charge transfer resistance at the surface/interface, and significantly enhance the transport capacity of carriers. x-CS/g-C₃N₄ can be used as an effective visible light catalyst for the degradation of organic dyes and has application prospects.
Keywords: carbon nanospheres; g-C₃N₄; composite photocatalyst; photocatalytic performance; acid orange II

近期, 具有较强的可见光吸收能力、较窄的带隙 (2.7 eV) 和可有效活化分子氧产生超氧自由基等优点的 g-C₃N₄ 已引起了世界各国研究者的广泛关注^[1-7]。然而, 由于 g-C₃N₄ 存在激子结合能高

的缺陷, 从而导致光生电子 (e⁻) 与空穴 (h⁺) 难以分离, 光生载流子迁移率小, 光催化过程的量子效率较低^[8-13]。当前, 将 g-C₃N₄ 与 TiO₂、ZnO、稀土金属氧

收稿日期: 2020-12-01; 录用日期: 2021-02-12; 网络首发时间: 2021-03-08 10:00:56
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210306.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (21766009); 江西理工大学清江青年英才支持计划资助项目
通信作者: 舒庆, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为催化功能材料 E-mail: shuqing@jxust.edu.cn

引用格式: 张彩霞, 霍彦廷, 邹来禧, 等. 碳纳米球复合 g-C₃N₄ 提升光催化降解酸性橙 II 性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3861-3871.
ZHANG Caixia, HUO Yanting, ZOU Laixi, et al. Improvement of the performance of photocatalytic degradation of acid orange II by carbon nanospheres combined with g-C₃N₄ [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(11): 3861-3871(in Chinese).

化物、 WO_3 等半导体材料复合形成异质结, 是一种能有效抑制 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 e^- 与 h^+ 复合的方法^[14-15]。然而, 常用于与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合形成异质结的半导体材料大多属于稀贵金属氧化物, 不仅昂贵且对环境有害, 使用之后容易形成二次污染, 从而降低了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为一种廉价光催化剂的应用价值。碳纳米材料, 如纳米碳管 (Carbon nanotubes, CNT) 和石墨烯 (Graphene), 是一类对 e^- 和 h^+ 都具有超高的迁移率的半导体材料。当前, 已经有一些将 CNT 或 Graphene 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合而有效提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的报道^[16-18]。这是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 C、N 原子以 sp^2 杂化形式形成了高度离域的 π - π 共轭结构, 使其在电子转移过程中拥有较快的光诱导电荷分离和相对较慢的电荷重组特性。CNT 和 Graphene 结构中都含有 π - π 共轭结构, 当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 CNT 或 Graphene 复合时, 易发生强烈的 π - π 堆积相互作用而杂化交联, 该作用有助于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 上的电子转移到最低未占分子轨道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 最终降低了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙。然而, 常用于制备 CNT 和 Graphene 等碳纳米材料的原料多为不可再生的化石燃料, 如乙烯、甲烷、苯等, 该类原料的使用除在一定程度上限制了碳纳米材料的可持续发展, 同时还导致了环境和资源问题。因此, 在众多的碳纳米材料中, 具有高电子迁移率优点的碳纳米球 (Carbon nanospheres, CS) 从中脱颖而出, 其可通过葡萄糖水热法制备而成。CS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 均具有类似的 π - π 共轭结构, 二者复合易发生 π - π 堆积相互作用而有利于电子跃迁, 从而达到增强光催化剂的电子转移。如刘肿等首先以葡萄糖为原料通过水热法制备得到 CS, 进而将二氰二胺 (用于制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的原料) 与一定量的 CS 混合, 通过湿化学法合成得到了 CS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。结果表明, 适量碳球复合可提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 2,4-二氯苯酚和光催化水产氢的活性^[19]。研究者认为 CS 提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的原因如下: 部分石墨化的 CS 具有一定的导电性, 将适量 CS 修饰在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面可有效地传导并转移 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生电子, 从而改善其光生载流子的分离。对 CS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有类似 π - π 共轭结构, 二者复合易发生 π - π 堆积作用而有利于电子跃迁的研究没有涉及。由于对 CS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 发生 π - π 堆积作用的机制进行研究探索, 将有利于从本质上揭示与 g-

C_3N_4 具有类似 π - π 共轭结构的材料与其复合后促进其光催化活性的影响作用机制, 可对以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为基体的高活性二维异质结光催化剂的构建提供理论依据。因此, 本研究尝试对 CS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 π - π 堆积作用机制进行探索。

综上所述, 本研究首先对葡萄糖进行水热碳化处理作用得到 CS; 进而, 将 CS 与三聚氰胺热聚合后生成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合, 制备了不同 CS 添加量的 $x\text{-CS/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。通过 N_2 吸附-脱附、FTIR、XRD、PL、UV-Vis、紫外可见反射仪 (DRS)、TEM、XPS、瞬态表面光电压谱 (TPC)、EIS 等表征, 深入探讨 CS 复合对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面形貌、晶体结构及光学性质的影响, 并以酸性橙 II 水溶液模拟废水, 系统考察了不同 CS 添加量对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光条件下催化降解酸性橙 II 性能的影响。

1 实验

1.1 原材料与仪器

试剂: 三聚氰胺 (分析纯, 纯度为 99.9%, Aladdin 有限公司), 葡萄糖 (分析纯, 西陇化工股份有限公司), 无水乙醇 (分析纯, 纯度为 99.5%, 西陇化工股份有限公司), 硝酸 (分析纯, 纯度为 68%, 西陇化工股份有限公司)。

1.2 光催化剂制备

通过水热碳化处理葡萄糖得到 CS, 具体过程如下: (1) 用电子天平称取 8 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), 溶于 80 mL 去离子水中, 磁力搅拌 30 min; (2) 将澄清液转移至 100 mL 的 KH-100 型水热反应釜 (西安常仪仪器设备有限公司) 中, 用扳手拧紧反应釜, 放入烘箱中。设定反应条件为: 温度 180°C 、反应时间 10 h; (3) 待反应结束, 冷却到室温后, 从烘箱中取出反应釜, 并使用直径为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜对釜内黑褐色溶液进行抽滤, 将所得沉淀物用去离子水和 95% 乙醇反复洗涤五次, 直至滤液呈现为无色; (4) 将样品用滤纸包好, 放入 DGG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海森信实验仪器有限公司) 中于 60°C 干燥过夜, 收集样品, 即得到 CS。

CS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备: (1) 称取一定质量的 CS 和三聚氰胺置于 100 mL 浓度为 1 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 80°C 水浴加热并磁力搅拌作用 1 h; (2) 超声作用 1 h, 得到絮状悬浮物, 并使用乙醇和去离子水反复洗涤三次, 过滤, 得到白色粉末; (3) 将得到的白色粉末置于烘箱中, 60°C 干

燥过夜; (4) 将干燥后的白色粉末研磨后放置于带盖的陶瓷坩埚中, 在 KSL1100X 型马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司)中进行程序升温: 以 8℃/min 从室温升至 300℃, 2℃/min 从 300℃ 升至 500℃, 1℃/min 从 500℃ 升至 550℃, 550℃ 保温 4 h; (5) 煅烧结束, 待冷却到室温后, 研磨, 收集得到灰色固体, 即为 x-CS/g-C₃N₄ 复合材料, 装袋备用。g-C₃N₄ 的制备除了不加 CS, 其他均与 x-CS/g-C₃N₄ 复合材料的制备过程相同。

1.3 催化剂表征分析

通过 SEM(QUANTA F250, 美国 FEI 公司)对 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的形貌结构进行了观察, 测试条件如下: 放大倍率 50 000~200 000 倍, 加速电压 0.2~30 kV, 着陆电压为 0.05~30 kV; 通过 TEM(JEM-2100F, 日本 JEOL 公司)对 5wt% CS/g-C₃N₄ 催化剂的内部结构进行了观察; 采用物理吸附仪(Quadrasorb SI, 美国 Quantachrome 公司)测定了 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的比表面积、孔容和孔径; 通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-470, 美国尼高力公司), 对 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂表面分子官能团进行了分析; 通过 XRD(Bruker D8 Advance, 德国布鲁克公司)分析了 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的晶型结构, 采用 Cu K_α 为辐射源, 管电压 40 kV, 入射波长 λ 为 0.15444 nm, 管电流 40 mA, 扫描速度为 4°/min; 使用荧光光谱仪(F-4500, 日本日立仪器公司)对 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂样品进行了光致发光(PL)谱分析; 利用紫外可见分光光度计(UV-2600, 日本岛津公司)测定了 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂样品的紫外可见吸收光谱和可见漫反射光谱; 通过多功能成像电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250XI, 美国赛默飞世公司), 采用单色 Al K₁ (hν=1 486.6 eV), 功率为 150 W, 50 000 束斑对 5wt% CS/g-C₃N₄ 催化剂中不同元素之间所形成的价键情况差异进行了分析, 并利用 XPS INSTALLATION Advantage 软件对数据进行了分峰处理; 利用电化学工作站(CHI660D, 中国上海辰华仪器公司)测定了 g-C₃N₄ 和 5wt% CS/g-C₃N₄ 催化剂样品的瞬态光电流及阻抗。

1.4 光催化实验

以酸性橙 II 为模拟染料污染物, 以氙灯光源模拟可见光, 对直接煅烧三聚氰胺得到的 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂进行了光催化降解性能研究。实验过程如下: (1) 用电子天平称量 50 mg 酸性橙 II, 放入 100 mL 烧杯中, 再加入 50 mL 蒸馏

水, 搅拌 30 min 后, 定容至 1 000 mL 容量瓶中, 配制出 50 mg/L 的酸性橙 II 溶液, 作为模拟印染废水。(2) 取 100 mL 酸性橙 II 溶液, 加入光催化反应仪(500 W 氙灯光源, 紫外截止波长为 400 nm)。随后, 加入 50 mg g-C₃N₄ 或 x-CS/g-C₃N₄ 光催化剂, 打开冷却水循环系统, 维持温度在 25℃, 遮光处理(暗反应)。同时, 搅拌 30 min, 以保证光催化剂和染料溶液达到吸附-解吸平衡。(3) 打开 PLS-SXE300 型氙灯光源(北京泊菲莱科技有限公司), 在整个反应过程中, 每隔 30 min 取一次样。样品用 Anke TGL-16C 型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)以 10 000 r/min 的转速离心作用 6 min, 离心后的上层清液用 UV-6300 型紫外-可见分光光度计(日本岛津仪器公司)在 552 nm 处测定其吸光度。用下式计算降解率, 表征材料的降解能力。

$$D = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$
 (1)

式中: D 为酸性橙 II 的降解率; C₀ 为酸性橙 II 溶液的初始吸光度; C 为光催化实验后待测样品的吸光度。

2 结果与分析

2.1 催化剂的形貌结构分析

为了研究 CS 和 x-CS/g-C₃N₄ 样品的形貌特征, 采用 SEM 对上述样品进行表征, 结果如图 1 所示。

由图 1(a) 可知, 热处理后的 CS 呈较规则的球形, 但粒径分布不均匀, 粒子尺寸为 0.4~1 μm, 分散良好, 个别球体粘结在一起形成哑铃状; 图 1(b) 为 5wt% CS/g-C₃N₄ 样品的 SEM 图像, g-C₃N₄ 是由纳米片相互堆叠而组成的块体, 其大小约为几微米, 且在其表面发现了一些碳球的存在, 这表明 CS 已复合在 g-C₃N₄ 表面; 图 1(c) 和图 1(d) 分别为 7wt% CS/g-C₃N₄ 和 4wt% CS/g-C₃N₄ 样品的 SEM 图像, 图中都出现了一个直径约为 500 nm 的残缺壳体结构(白色虚线标注)。这是由于 CS 表面被三聚氰胺覆盖, 随着温度升高至 390℃, 三聚氰胺开始热聚合生成 g-C₃N₄, 同时, CS 在空气中燃烧, 产生大量的 CO₂ 气体, 冲破较薄的 g-C₃N₄ 片层, 形成残缺的壳体结构。

通过 TEM 进一步分析了 5wt% CS/g-C₃N₄ 样品的形貌和孔道结构, 结果如图 2 所示。可知, 5wt% CS/g-C₃N₄ 催化剂中的 CS 呈不规则球状颗粒, 粒径约为 50 nm, 以实心球和残缺的壳体结构形式存在, 有较好的分散性, 而良好的分散作用有助于光吸收。图中还出现了边缘卷起的片状结构,

应为 $g-C_3N_4$ ，同时，可以看到细小的孔隙分布在
整个 $g-C_3N_4$ 中。这可能是由于三聚氰胺开始热聚

合生成 $g-C_3N_4$ 的温度为 $390^{\circ}C$ ，导致 CS 燃烧并释
放 CO_2 作用于 $g-C_3N_4$ 后产生的孔隙。

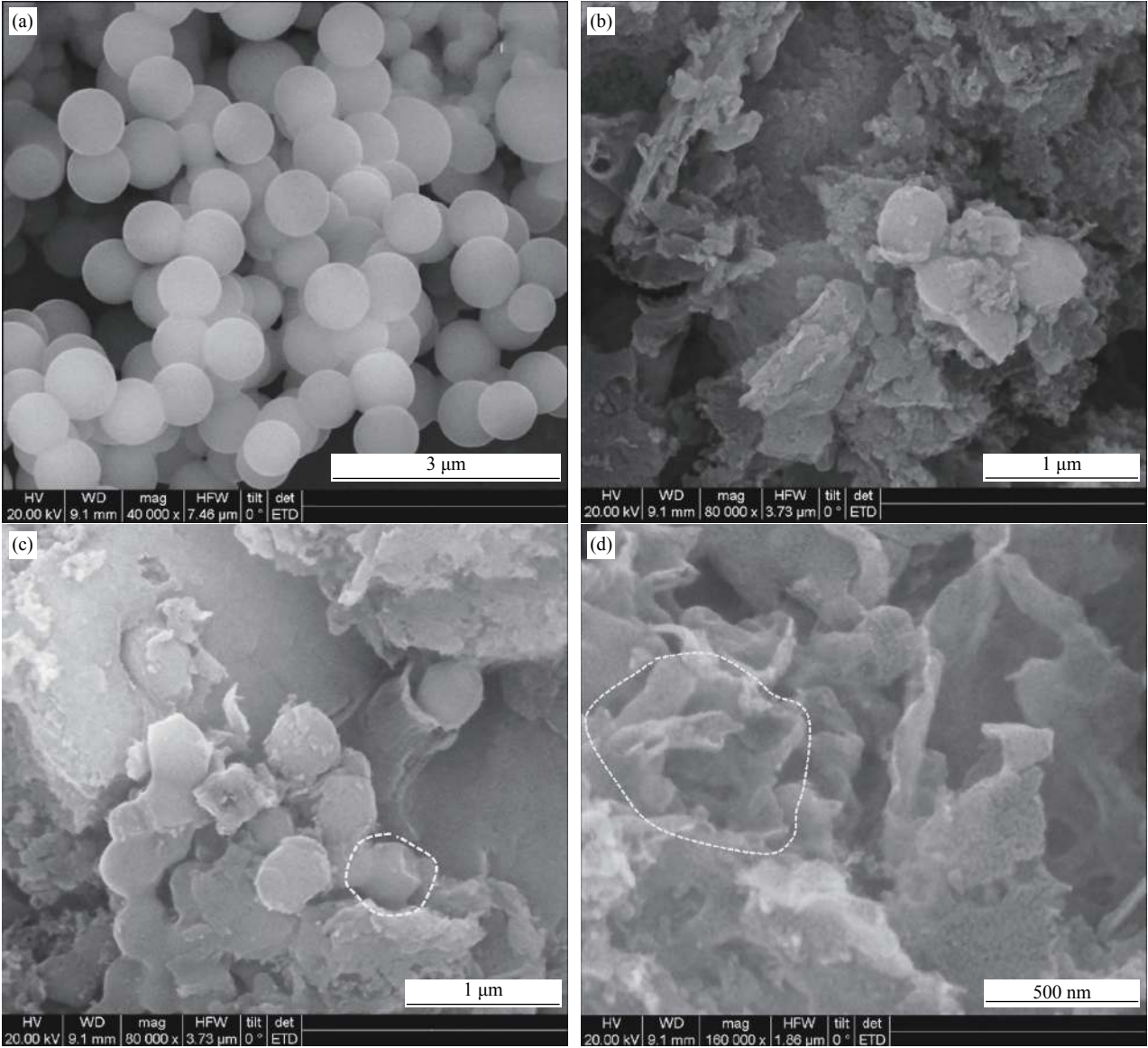


图 1 CS 和 $x-CS/g-C_3N_4$ 催化剂的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of $g-C_3N_4$ and $x-CS/g-C_3N_4$ catalyst

((a) CS; (b) 5wt% CS/ $g-C_3N_4$; (c) 7wt% CS/ $g-C_3N_4$; (d) 4wt% CS/ $g-C_3N_4$)

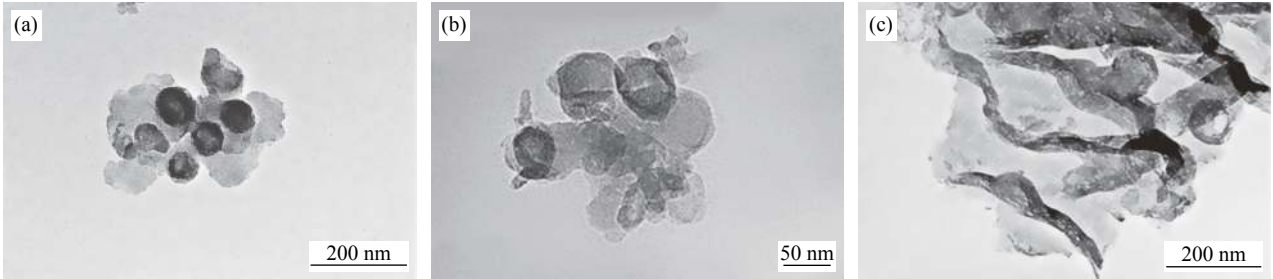


图 2 5wt% CS/ $g-C_3N_4$ 催化剂的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of 5wt% CS/ $g-C_3N_4$ catalyst

为了验证 g-C₃N₄ 与不同添加量的 CS 复合后是否会对其比表面积、孔容和孔径产生不同的影响，通过 N₂ 吸附-等温曲线 (77 K) 测定了 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的比表面积、孔容和孔径分布情况。结果如表 1 所示。可知：g-C₃N₄ 与 x-CS/g-C₃N₄ 的平均孔径均在 2~50 nm 以内，属于介孔材料。使用不同 CS 添加量与 g-C₃N₄ 复合时，对 g-C₃N₄ 的比表面积和孔容具有不同的改善效果。在实验考察范围内，样品的比表面积和孔容均随着 CS 添加量增加而增大，7wt% CS/g-C₃N₄ 的比表面积和孔容最大，分别为 48.18 m²/g 和 0.39 cm³/g。由于更大的比表面积能为反应物提供更多的表面活性位点，且纳米孔壁结构可减少 e⁻ 和 h⁺ 的传输距离而降低二者的复合率，均可促进光催化反应的进行。因此，x-CS/g-C₃N₄ 可能比 g-C₃N₄ 具有更高的光催化活性。

表 1 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的比表面积、孔容和孔径值
Table 1 Surface area, pore volume and pore size of g-C₃N₄ and x-CS/g-C₃N₄

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore size/nm	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
g-C ₃ N ₄	10.09	31.04	0.14
4wt% CS/g-C ₃ N ₄	34.41	26.32	0.23
5wt% CS/g-C ₃ N ₄	39.17	28.35	0.27
7wt% CS/g-C ₃ N ₄	48.18	31.87	0.39

通过 FTIR 光谱、XRD 和 PL，分析了 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的表面官能团结构、晶相结构和 e⁻ 与 h⁺ 复合情况差异，分析结果如图 3 所示。由图 3(a) 可以观察到，所有样品均在波数为 808 和 885 cm⁻¹ 处出现了与 g-C₃N₄ 的 s-三嗪环单元相对应的典型红外特征吸收峰^[20]；在 1 232 cm⁻¹、1 325 cm⁻¹、1 325 cm⁻¹、1 505 cm⁻¹、1 631 cm⁻¹ 处出现的红外特征吸收峰对应于 C—N 杂环化合物的典型伸缩振动峰^[21]；在为 2 900~3 500 cm⁻¹ 区域内出现的红外特征吸收峰对应于未缩合的 N—H 伸缩振动峰，或者可能是由于样品表面存在吸附的水分子^[22]。由 FTIR 图谱分析结果可知：不同添加量 CS 的加入并没有导致 g-C₃N₄ 的表面官能基团类型发生变化。从图 3(b) 可以观察到：所有样品在 2θ 为 27.7° 和 13° 处分别出现了一个明显和较弱的特征衍射峰，均与 g-C₃N₄ 的典型特征衍射峰相对应，分别归属于 g-C₃N₄ 的 (002) 和 (100) 晶面 (JCPDS No.87-1526)^[23]。因此，XRD 分析结果也证

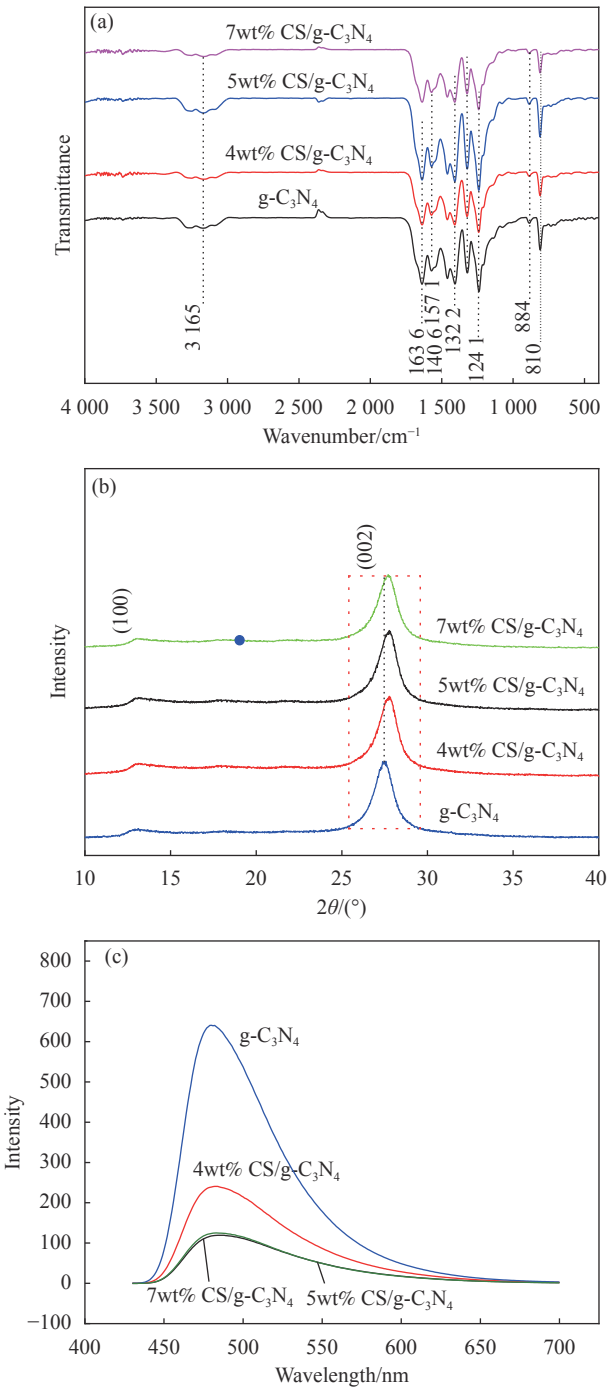


图 3 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的 FTIR 图谱 (a)，XRD 图谱 (b) 和 PL 图谱 (c)

明了所有样品中均含有稳定的 3-s-三嗪环单元结构，x-CS/g-C₃N₄ 的主相仍为 g-C₃N₄。由图 3(c) 可以观察到，相较于 g-C₃N₄，x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的荧光强度下降明显。其中，7wt% CS/g-C₃N₄ 比 g-C₃N₄ 的荧光强度下降了 6 倍。由于光激发电子-空穴对的转移和分离速率越高，荧光强度越低。因

此，荧光光谱分析同样证明了 x -CS/g- C_3N_4 可能比 g- C_3N_4 具有更高的光催化活性。

采用 XPS 对 5wt% CS/g- C_3N_4 催化剂的元素组成和表面化学状态进行了分析，结果如图 4 所示。从图 4(a) 全谱图可以发现：样品主要含有 C、N 和 O 三种元素。为了更深入地分析元素的化学状态，对全谱图中各元素的结合能进行分峰拟合，结果见各分谱图 4(b)~4(d)。

图 4(b) 为 O 1s 能谱图，在结合能位置为 532.6 eV 处出现了一个明显的谱峰，对应于样品表面化学吸附的 H_2O 或 OH^- [24]。图 4(c) 为 N 1s 能谱图，经拟合分峰后，可发现分别在结合能位置为 398.8 eV、400.6 eV 和 404.6 eV 处出现了三个谱峰。其中，在结合能位置为 398.8 eV 出现的谱峰对应于三嗪环中发生了 sp^2 杂化的 N 原子 [25]；在结合能位置为 400.6 eV 处出现的谱峰归属于 $N(C)_3$ 中的 N 原子或

者是与 H 键合的 N 原子 [26, 27]；在结合能位置为 404.6 eV 处出现的一个较弱的峰对应于 CS 和 g- C_3N_4 发生 π - π 堆积作用后的电子跃迁 [28]。在结合能大于 401.0 eV 处出现谱峰，同时也表明 g- C_3N_4 样品中没有 N—N 键存在 [29]。图 4(d) 为 C 1s 能谱图，在结合能位置为 284.9 eV 和 288.2 eV 处出现的谱峰分别对应于 C—N 和含 N 芳香环 ($N-C=N$) 中的 sp^2 杂化 C [30]；在 294 eV 处出现的谱峰归属于噻环内的 π 电子离域效应 [17]。

2.2 催化剂能带结构及光生电荷性质

通过 UV-Vis DRS 漫反射对 g- C_3N_4 和 x -CS/g- C_3N_4 催化剂进行了分析，以进一步研究合成材料的光学性质，结果如图 5(a) 所示。此外，通过绘制样品的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 图 (α 为半导体的漫反射吸收系数， h 为普朗克常量， ν 为光的频率)，并在拐点处拟合得到切线，取与横坐标的交点即可得到

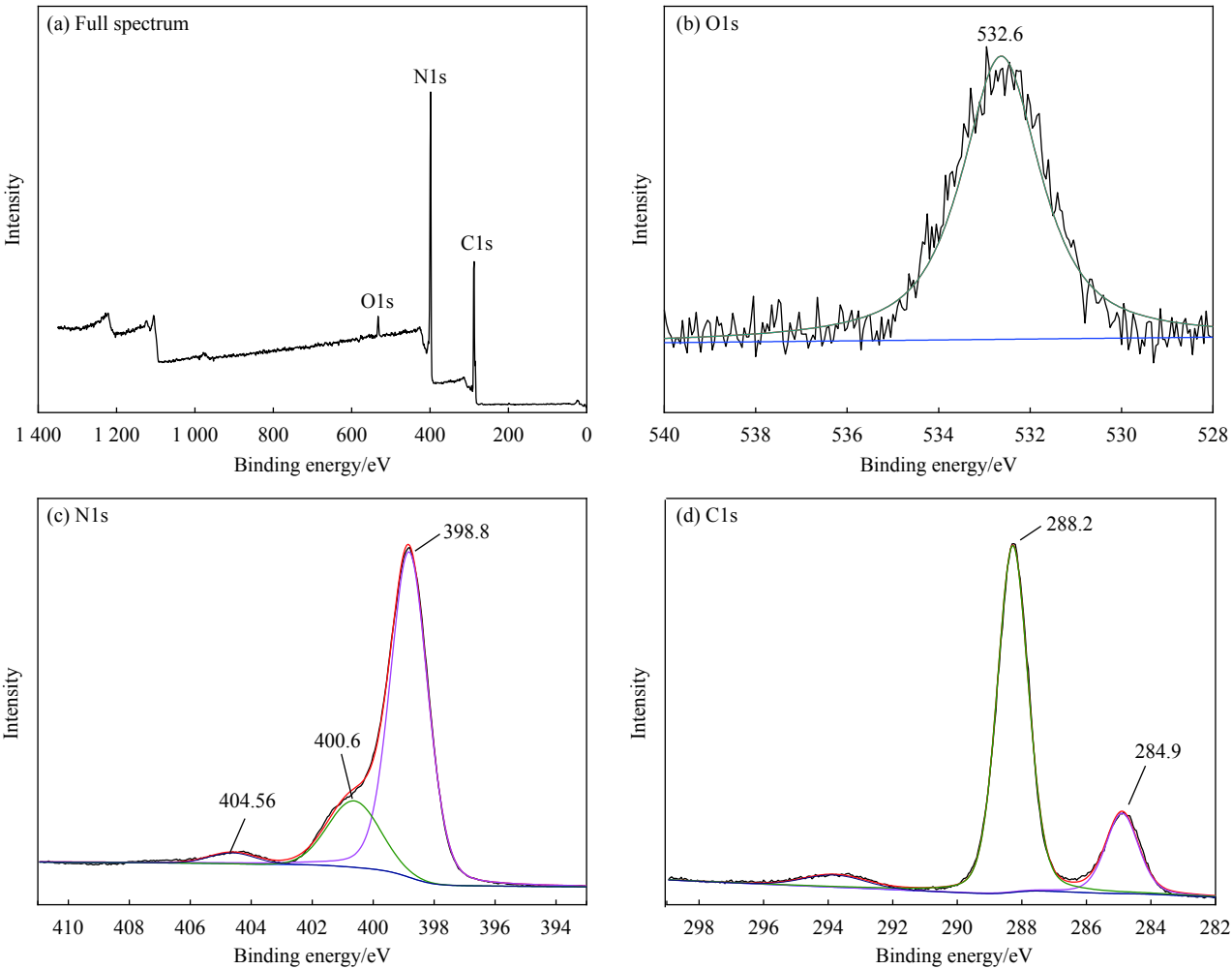


图 4 5wt% CS/g- C_3N_4 催化剂的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of 5wt% CS/g- C_3N_4 catalys

样品的带隙 (E_g) 值, 结果如图 5(b) 所示。所有样品的 E_g 值如表 2 所示。

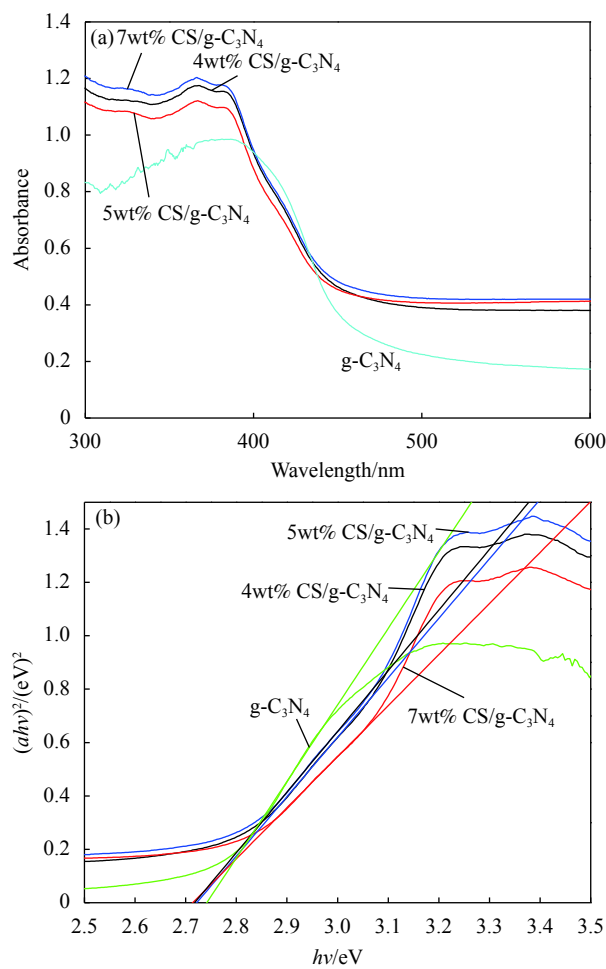


图 5 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的吸收光谱图 (a) 和对应的 Tauc's 曲线图 (b)

Fig. 5 Absorption spectra (a) of g-C₃N₄ and x-CS/g-C₃N₄ and their corresponding Tauc's plots (b)

从图 5(a) 可以观察到: 相比于 g-C₃N₄, x-CS/g-C₃N₄ 复合材料在可见光和紫外光区域的光吸收能力明显增强。由表 2 可知: 相比于 g-C₃N₄, x-CS/g-C₃N₄ 复合材料的吸收边均略有红移, 表明 g-C₃N₄ 经 CS 复合后能增强光吸收, 并降低带隙能。

瞬态光电流测试可以有效评价光催化对光的吸收和转化能力, 通过瞬态光电流谱 (TPC) 研究了 5wt% CS/g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ 催化剂内光生载流子的传输特性, 结果如图 6 所示。可知, 在光照开关的瞬间, 样品都表现出迅速的光电流响应。而 5wt% CS/g-C₃N₄ 要比 g-C₃N₄ 表现出更强烈的光电流响应, 这可能是由于 CS 和 g-C₃N₄ 具有类似的 π - π 共轭结构, 从而可优化光催化剂的电子能带结

表 2 g-C₃N₄ 和 x-CS/g-C₃N₄ 催化剂的吸收边和带隙能
Table 2 Absorption edge and bandgap energy of g-C₃N₄ and x-CS/g-C₃N₄ catalyst

Sample	λ_g /nm	E_g /eV
g-C ₃ N ₄	452	2.74
4wt% CS/g-C ₃ N ₄	455	2.72
5wt% CS/g-C ₃ N ₄	457	2.71
7wt% CS/g-C ₃ N ₄	457	2.71

Notes: λ_g —Absorption edge; E_g —Bandgap energy.

构和纳米结构, 最终增强了 5wt% CS/g-C₃N₄ 的可见光吸收及电子转移的能力。TPC 测试结果与 5wt% CS/g-C₃N₄ 对酸性橙 II 的降解能力要远高于 g-C₃N₄ 的实验结果相一致。

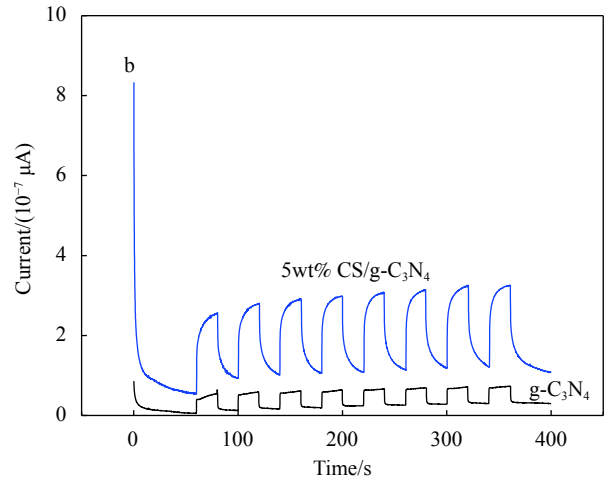
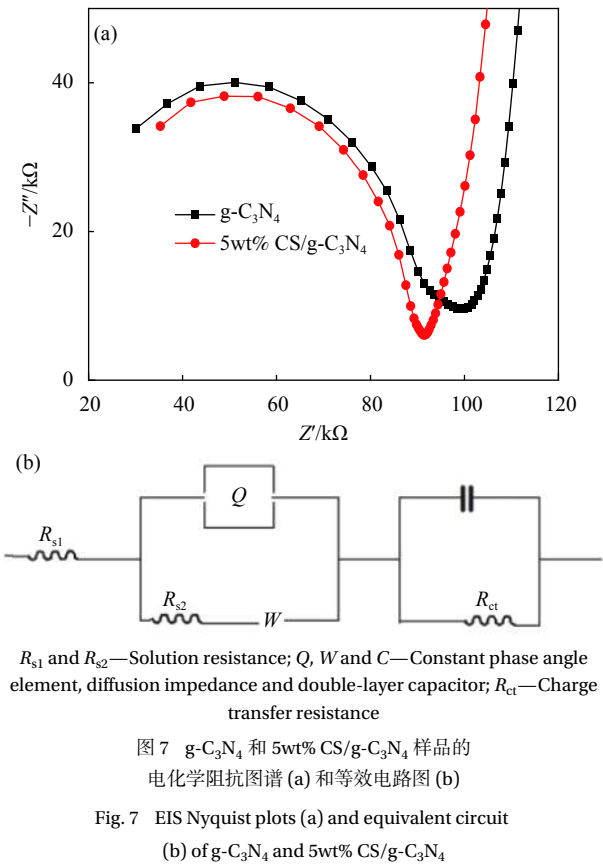


图 6 g-C₃N₄ 和 5wt% CS/g-C₃N₄ 样品的瞬态光电流图
Fig. 6 Transient photocurrents of g-C₃N₄ and 5wt% CS/g-C₃N₄

通过电化学阻抗图谱 (EIS) 研究了 g-C₃N₄ 和 5wt% CS/g-C₃N₄ 样品内光生载流子的传输特性和 (光) 电化学性质, 在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液中测定, 结果如图 7(a) 所示。此外, 通过 ZsimpWin 软件拟合得到等效电路图 (图 7(b)), 所选电路模型为 $R_{s1}(Q(R_{s2}W))(CR_{ct})$, 其中 R_{s1} 、 R_{s2} 均代表溶液电阻, Q 、 W 、 C 分别代表常相位角元件、扩散阻抗、双层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。

在图 7(a) 中, 可看到两个样品的 Nyquist 图都呈半圆形曲线, 而圆形曲线的半径可用于评估阻抗的大小, 可明显发现与 5wt% CS/g-C₃N₄ 相对应的 Nyquist 图的半径更小, 这进一步说明了 CS 复合 g-C₃N₄ 能够降低材料表面/界面处的电荷转移电阻, 而使电子传导性在非光激发状态下得到极大提高, 对光催化中光发电荷分离十分有利。EIS 的测试结果与 TPC 的测试结果一致。



2.3 光催化降解性能分析及机制探究

图8为 $g-C_3N_4$ 和 $x-CS/g-C_3N_4$ 复合材料对50mg/L酸性橙Ⅱ的光催化降解活性评估结果。可知，在暗反应过程中， $g-C_3N_4$ 和 $x-CS/g-C_3N_4$ 催化剂对酸性橙Ⅱ均未表现出明显的吸附效果，表明 $g-C_3N_4$ 与CS复合前后，对酸性橙Ⅱ的吸附能力保持不变。从图中可看出， $x-CS/g-C_3N_4$ 复合物的光催化活性要高于单一的 $g-C_3N_4$ 样品，其中含5wt% CS的样品活性最强，经过150 min的降解，酸性橙Ⅱ的降解率达到95%，随着CS添加量继续增加至7wt%， $x-CS/g-C_3N_4$ 复合物的光催化活性逐渐减弱。刘素芹等^[31]使用制备而成的 Ag_2CO_3/CNT 复合物在可见光下降解甲基橙(MO)时，也发现了一个同样的现象，随着CNTs的含量超过1.5wt%， Ag_2CO_3/CNT 复合物的光降解活性下降，其尝试解释如下：过多的CNTs覆盖在 Ag_2CO_3 表面，阻碍了 Ag_2CO_3 对光的吸收。因此，随着CS含量由5wt%增加至7wt%时，所出现的光降解率下降可能是由于过多的CS阻碍了 $g-C_3N_4$ 对光的吸收。因此，当使用CS与 $g-C_3N_4$ 复合时，适合的CS添加量为5wt%。

基于上述分析表征结果，本研究提出了一个

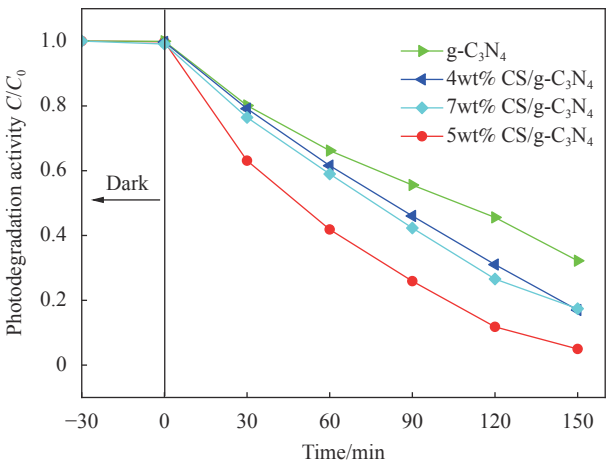


图8 $g-C_3N_4$ 和 $x-CS/g-C_3N_4$ 催化剂对酸性橙Ⅱ的光降解活性结果

Fig. 8 Photodegradation activity of $g-C_3N_4$ and $x-CS/g-C_3N_4$ catalysts for acid orange II

CS/ $g-C_3N_4$ 的反应作用机制。CS表面具有较多的活性基团，易与 $g-C_3N_4$ 表面的 $-OH$ 等结合，经热处理成键而使CS紧密地结合在 $g-C_3N_4$ 表面，同时热处理过程使CS被石墨化而具有较强的电子传输能力。当具有足有能量的光照射CS/ $g-C_3N_4$ 样品时，主体物质 $g-C_3N_4$ 吸收足够的光能量后，价带上的电子跃迁至导带，形成光生电子与空穴对，电子与空穴在光诱发和电场的作用下迁移至催化剂的表面。由于CS与 $g-C_3N_4$ 均具有类似的 $\pi-\pi$ 共轭结构，易发生 $\pi-\pi$ 堆积相互作用而有利于电子跃迁，使迁移至 $g-C_3N_4$ 表面的光生电子迅速迁移至CS的表面。此时，吸附在CS/ $g-C_3N_4$ 催化剂表面的 O_2 与电子发生作用，形成具有强氧化性的 $\cdot O_2^-$ ；此外，CS/ $g-C_3N_4$ 表面的 h^+ 可与表面 $-OH$ 反应生成强氧化性的 $\cdot OH$ ，几种活性物种一起作用将酸性橙Ⅱ分子转化成小分子 CO_2 和 H_2O 等无毒无害的物质。CS/ $g-C_3N_4$ 相比 $g-C_3N_4$ 具有更高光催化活性的原因是表面CS的存在使光生 e^- 与 h^+ 的分离率得到提升，载流子的利用率得到提高，除此之外，CS的存在增加了样品自身的光吸收性能，提高了光利用率。

表3为 $g-C_3N_4$ 与不同碳量子点材料复合而成的光催化剂的光催化性能比较。可知，5wt% CS/ $g-C_3N_4$ 具有较高的催化活性，且CS可通过葡萄糖水热法制备而成，具有制备简单、价格低廉的优势。

3 结论

采用水热碳化处理葡萄糖得到CS，进而将其与三聚氰胺为原料得到的 $g-C_3N_4$ 复合，制备了不同

表 3 g-C₃N₄ 与不同碳量子点材料复合而成的光催化剂的光催化性能比较

Table 3 Comparison of the results for a number of CDs/g-C₃N₄-based nanocomposites

Photocatalyst	Preparation method	Degradation	Light source	Efficiency	[Ref]
5wt% CS/g-C ₃ N ₄	Hydrothermal	Acid Orange II	Xenon lamp (500 W)	95% in 150 min	This study
CQDs/g-C ₃ N ₄	Precipitation	RhB	Xenon lamp (250 W)	95.2% in 210 min	[32]
g-C ₃ N ₄ /CDs/AgBr	Precipitation	RhB	Xenon lamp (250 W)	96.0% in 40 min	[33]
g-C ₃ N ₄ /C-dots	Hydrothermal	MO	Halide lamp (35 W)	92.0% in 180 min	[34]
Graphene/CQDs/g-C ₃ N ₄ nanosheet	Hydrothermal	MO	Xenon lamp (100 W)	91.1% in 240 min	[35]
SDAg-CQDs/ultrathin g-C ₃ N ₄	Thermo-polymerization	Naproxen	Xenon lamp (350 W)	87.5% in 25 min	[36]
g-C ₃ N ₄ /CQDs	Deposition	RhB	Xenon lamp (300 W)	100% in 210 min	[37]
g-C ₃ N ₄ /AgCl/CD	Impregnation	MB and RhB	LED lamp (40 W)	100% in 75 min (MB) & 90% in 75 min (RhB)	[38]
CdS/CQDs/g-C ₃ N ₄	Thermal polymerization	MB, RhB, phenol	Xenon lamp (300 W)	70, 95, 60% in 120 min (RhB, MB, phenol, respectively)	[39]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ WO ₆ /NCQs	In-situ calcination and hydrothermal	RhB and TC	Xenon lamp (800 W)	95% in 45 min (RhB) & 80% in 60 min (TC)	[40]

Notes: CS—Carbon nanospheres; CQDs—Carbon quantum dots; CDs—Carbon dots, SDAg—Single atom-dispersed silver; NCQs—Nitrogen-doped carbon quantum dots; RhB—Rhodamine B; MO—Methyl orange; MB—Methylene blue; TC—Tetracycline.

CS 添加量的 x -CS/g-C₃N₄ (x =4wt%、5wt% 和 7wt%) 复合光催化剂, 对其进行表征和光催化性能研究, 结论如下:

(1) 5wt% CS/g-C₃N₄ 在可见光下表现出最佳的光催化活性, 光催化反应 150 min 后对酸性橙 II 的降解率达到 95%, 较纯相 g-C₃N₄ 有显著提高。

(2) g-C₃N₄ 与 CS 复合后可显著增大其比表面积, 能有效增强其对可见光的吸收效果。

(3) CS 与 g-C₃N₄ 均具有类似的 π - π 共轭结构, 易发生 π - π 堆积相互作用而有利于电子跃迁, 降低 g-C₃N₄ 表面/界面处的电荷转移电阻, 增强载流子传输能力。

(4) CS/g-C₃N₄ 复合光催化剂具有较高的可见光催化活性, 可作为一种有效的可见光催化剂应用于有机染料降解, 具有应用前景。

参考文献:

[1] 楚增勇, 原博, 颜廷楠. g-C₃N₄ 光催化性能的研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, 29(8): 785-794.
CHU Z Y, YUAN B, YAN T N. Recent progress in photocatalysis of g-C₃N₄[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 29(8): 785-794(in Chinese).

[2] SCHWINGHAMMER K, MESCH M B, DUPPEL V, et al. Crystalline carbon nitride nanosheets for improved visible-light hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(5): 1730-1733.

[3] NIU P, YANG Y Q, JIMMY C Y, et al. Switching the selectivity of the photoreduction reaction of carbon dioxide by con-

trolling the band structure of a g-C₃N₄ photocatalyst[J]. Chemical Communications, 2014, 50(74): 10837-10840.

[4] TIAN J Q, LIU Q, GE C J, et al. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: A low-cost, green, and highly efficient electrocatalyst toward the reduction of hydrogen peroxide and its glucose biosensing application[J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 8921-8924.

[5] YUAN Y P, XU W T, YIN L S, et al. Large impact of heating time on physical properties and photocatalytic H₂ production of g-C₃N₄ nanosheets synthesized through urea polymerization in Ar atmosphere[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(30): 13159-13163.

[6] HONG Y Z, LIU E L, SHI J Y, et al. A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(14): 7194-7204.

[7] DA S E S, MOURA N M M, COUTINHO A, et al. β -cyclodextrin as a precursor to holey C-doped g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic hydrogen generation[J]. ChemSusChem, 2018, 11(16): 2681-2694.

[8] JIANG G, CAO J, CHEN M, et al. Photocatalytic NO oxidation on N-doped TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction: Enhanced efficiency, mechanism and reaction pathway[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 77-85.

[9] ZHOU Y, ZHANG L, LIU J, et al. Brand new P-doped g-C₃N₄: Enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3862-3867.

[10] KONG W, ZHANG X, CHANG B, et al. Fabrication of B doped g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction for efficient photoelec-

- trochemical water oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282: 767-774.
- [11] MUNOZ M J, FONTELLES O, FERRER M, et al. Disinfection capability of Ag/g-C₃N₄ composite photocatalysts under UV and visible light illumination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 86-95.
 - [12] PAWAR R C, KANG S, AHN S H, et al. Gold nanoparticle modified graphitic carbon nitride/multi-walled carbon nanotube (g-C₃N₄/CNTs/Au) hybrid photocatalysts for effective water splitting and degradation[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(31): 24281-24292.
 - [13] CAUX M, FINA F, IRVINE J T S, et al. Impact of the annealing temperature on Pt/g-C₃N₄ structure, activity and selectivity between photo degradation and water splitting[J]. *Catalysis Today*, 2017, 287: 182-188.
 - [14] ZHANG S, GU P, MA R, et al. Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: a critical review[J]. *Catalysis Today*, 2019, 335: 65-77.
 - [15] AHMED A, NIAZI M B K, JAHAN Z, et al. In-vitro and in-vivo study of superabsorbent PVA/Starch/g-C₃N₄/Ag@TiO₂ NPs hydrogel membranes for wound dressing[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 130: 109650.
 - [16] NIKOKAVOURA A, TRAPALIS C. Graphene and g-C₃N₄ based photocatalysts for NO_x removal: A review[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 18-52.
 - [17] 王鹏, 李昭, 周颖梅, 等. 碳纳米管改性g-C₃N₄提升可见光催化降解性能[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(2): 217-224.
WANG P, LI Z, ZHOU Y M, et al. Synthesis of carbon nanotubes modified g-C₃N₄ photocatalysts for enhanced photocatalytic degradation activity[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 35(2): 217-224(in Chinese).
 - [18] TONG Z W, YANG D, SHI J F, et al. Three dimensional porous aerogel constructed by g-C₃N₄ and graphene oxide nanosheets with excellent visible light photocatalytic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(46): 25693-25701.
 - [19] 刘翀, 刘丽来, 聂佳慧. 高活性碳球修饰g-C₃N₄的制备及光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(7): 1511-1517.
LIU C, LIU L L, NIE J H. Synthesis of carbon ball modified g-C₃N₄ for improved photocatalytic activity[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(7): 1511-1517(in Chinese).
 - [20] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10397-10401.
 - [21] ZHAO W, GUO Y, WANG S M, et al. A novel ternary plasmonic photocatalyst: ultrathin g-C₃N₄ nanosheet hybridized by Ag/AgVO₃ nanoribbons with enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 335-343.
 - [22] GAO L, LI Y, Ren J, et al. Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with Mg doping: Realizing efficient photocatalytic overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 127-133.
 - [23] NIU P, LIU G, CHENG H M. Nitrogen vacancy-promoted photocatalytic activity of graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(20): 11013-11018.
 - [24] LI Y, ZHANG J, WANG Q, et al. Nitrogen-rich carbon nitride hollow vessels: synthesis, characterization, and their properties[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(29): 9429-9434.
 - [25] VINU A. Two-Dimensional hexagonally-ordered mesoporous carbon nitrides with tunable pore diameter, surface area and nitrogen content[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(5): 816-827.
 - [26] DANTE R C, MARTIN R P, CORREA G A, et al. Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130(3): 1094-1102.
 - [27] LIU S, LI C, YU J, et al. Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(7): 2533-2541.
 - [28] HAO Q, HAO S, NIU X, et al. Enhanced photochemical oxidation ability of carbon nitride by π - π stacking interactions with graphene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 278-286.
 - [29] DONG G, ZHANG L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 1160-1166.
 - [30] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(41): 4893-4908.
 - [31] 刘素芹, 王松, 戴高鹏, 等. 复合碳纳米管增强纳米Ag₂CO₃的可见光催化活性和稳定性[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(11): 2121-2126.
LIU S Q, WANG S, DAI G P, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity and stability of nano-sized Ag₂CO₃ combined with carbon nanotubes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(11): 2121-2126(in Chinese).
 - [32] HONG Y, MENG Y, ZHANG G, et al. Facile fabrication of stable metal-free CQDs/g-C₃N₄ heterojunctions with efficiently enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 229-237.

[33] MIAO X, JI Z, WU J, et al. g-C₃N₄/AgBr nanocomposite decorated with carbon dots as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2017, 502: 24-32.

[34] QIN T, YOU Z Y, WANG H, et al. Preparation and photocatalytic behavior of carbon-nanodots/graphitic carbon nitride composite photocatalyst[J]. [Journal of the Electrochemical Society](#), 2017, 164: 211-214.

[35] HE H, HUANG L, ZHONG Z, et al. Constructing three-dimensional porous graphene-carbon quantum dots/g-C₃N₄ nanosheet aerogel metal-free photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. [Applied Surface Science](#), 2018, 441: 285-294.

[36] WANG F, WANG Y, FENG Y, et al. Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen[J]. [Applied Catalysis B-Environmental](#), 2018, 221: 510-520.

[37] SHI J, FENG S, CHEN T, et al. Effect of porous modification on the synthesis and photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/carbon quantum dot nanocomposite[J]. [Journal of Materials Science: Materials in Electronics](#), 2018, 29: 17454-17462.

[38] MATHESWARAN P, THANGAVELU P, PALANIVEL B. Carbon dot sensitized integrative g-C₃N₄/AgCl hybrids: An synergetic interaction for enhanced visible light driven photocatalytic process[J]. [Advanced Powder Technology](#), 2019, 30: 1715-1723.

[39] FENG S, CHEN T, LIU Z, et al. Z-scheme CdS/CQDs/g-C₃N₄ composites with visible-near-infrared light response for efficient photocatalytic organic pollutant degradation[J]. [Science of The Total Environment](#), 2020, 704: 135404.

[40] JIA J, ZHANG X, JIANG C, et al. Visible-light-driven nitrogen-doped carbon quantum dots decorated g-C₃N₄/Bi₂WO₆ Z-scheme composite with enhanced photocatalytic activity and mechanism insight[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2020, 835: 155180.