

$g-C_3N_4$ /POPs异质结制备及其可见光催化性能

郭佳允 傅炆杰 张柯杰 姬云 杨娟 王齐

Preparation and visible light catalytic performance of $g-C_3N_4$ /POPs heterojunction

GUO Jiayun, FU Yangjie, ZHANG Kejie, JI Yun, YANG Juan, WANG Qi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220325.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$WS_2/g-C_3N_4$ 异质结光催化分解水制氢性能及机制

H_2 production performance of photocatalyst and mechanism of $WS_2/g-C_3N_4$ heterojunction

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

$Ag-Ag_2O/TiO_2-g-C_3N_4$ 纳米复合材料的制备及可见光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of $Ag-Ag_2O/TiO_2-g-C_3N_4$ nanocomposites

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

$WO_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂制备及其可见光催化性能

Preparation and visible light catalytic performance of $WO_3/g-C_3N_4$ composite photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(12): 4265–4272 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210303.001>

$TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3$ 复合异质结构催化材料在水处理中的应用

Application of $TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3$ composite heterogeneous catalytic materials in water treatment

复合材料学报. 2021, 38(9): 3044–3052 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002>

可磁分离 $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of magnetic separation $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3189–3195 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.010>

类石墨氮化碳/伊利石复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation of $g-C_3N_4$ /illite composite and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2018, 35(6): 1558–1565 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220325.001

g-C₃N₄/POPs 异质结制备及其可见光催化性能

分享本文

郭佳允¹, 傅炆杰¹, 张柯杰¹, 姬云¹, 杨娟³, 王齐^{*1,2}

(1. 浙江工商大学 环境科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江师范大学 “先进催化材料”教育部重点实验室, 金华 321004;

3. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 郑州 450018)

摘要: 光催化技术是一种极具应用前景的环境修复技术, 开发高效、稳定、具有可见光响应的光催化剂是其研究的重点之一。本文采用常压溶剂热法, 以 1, 3, 5-三(4-氨基苯基)苯 (TAPB) 和 2, 5-二甲氧基苯-1, 4 二甲醛 (DMTP) 为单体合成的共轭多孔有机聚合物 TAPB-DMTP POP 为基底, 原位负载不同比例的 g-C₃N₄, 制备 g-C₃N₄/POPs 复合光催化剂。通过 XRD、FTIR、BET、TGA、UV-Vis DRS、电流-时间 (*i-t*) 和 EIS 等测试方法表征了 g-C₃N₄/POPs 的化学结构与光学特性。在可见光条件下, 选择 Cr(VI) 为模型污染物探究了不同 g-C₃N₄ 负载量的 g-C₃N₄/POPs 光催化还原效率, 并对 pH 值、催化剂用量和底物浓度等影响因素进一步探究。结果表明: 在 pH=2 条件下, g-C₃N₄/POP-2 表现出了最佳的光催化还原性能, 可见光光照下, 30 min 还原效率达到 99.1%, Cr(VI) 还原效率相对 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 显著提高, 其拟合一级动力学速率常数分别为纯 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的 22.0 倍和 2.2 倍。同时该材料 5 次循环后对 Cr(VI) 还原率仍然达到 90% 以上, 具有优良的光催化稳定性。

关键词: 多孔有机聚合物; g-C₃N₄; 异质结; 光催化; Cr(VI) 还原

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)02-0904-07

Preparation and visible light catalytic performance of g-C₃N₄/POPs heterojunctionGUO Jiayun¹, FU Yangjie¹, ZHANG Kejie¹, JI Yun¹, YANG Juan³, WANG Qi^{*1,2}

(1. School of Environment Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; 3. College of Safety and Engineering, Henan Polytechnic University, Zhengzhou 450018, China)

Abstract: As a promising environmental remediation technology, the development of efficient and stable photocatalysts with visible light response is one of the important studies in photocatalysis technology. In this work, g-C₃N₄/porous organic polymers (POPs) composite photocatalysts were prepared via atmospheric solvothermal method. Different ratios of g-C₃N₄ were in-situ loaded on conjugated porous organic polymers TAPB-DMTP POP synthesized with 1, 3, 5-tris(4-aminophenyl) benzene (TAPB) and 2, 5-dimethoxybenzene-1, 4-diformaldehyde (DMTP) as monomers. The chemical structure and optical properties of g-C₃N₄/POPs materials were characterized by XRD, FTIR, BET, TGA, UV-Vis DRS, current-time (*i-t*) and EIS methods. Cr(VI) was selected as the model pollutant, the photocatalytic reduction activities of g-C₃N₄/POPs photocatalysts with different g-C₃N₄ loading ratios were explored under visible light conditions, and the effects of pH value, catalyst dosage and substrate concentration were further investigated. The results shows that g-C₃N₄/POP-2 exhibits the best photocatalytic reduction performance at pH=2 with the reduction efficiency of 99.1% after 30 min of visible illumination. The reduction efficiency of Cr(VI) is significantly improved over g-C₃N₄/POP-2 compared with pure g-C₃N₄ and TAPB-DMTP POP,

收稿日期: 2022-01-10; 修回日期: 2022-03-10; 录用日期: 2022-03-19; 网络首发时间: 2022-03-28 16:27:26

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220325.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21876154; 52074103); 浙江师范大学 “先进催化材料”教育部重点实验室和浙江省 “固体表面反应化学”重点实验室开放课题 (KLMEACM202104)

National Natural Science Foundation of China (21876154; 52074103); Open Research Fund of Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials and Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Zhejiang Normal University (KLMEACM202104)

通信作者: 王齐, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境光催化 E-mail: wangqi8327@zjgsu.edu.cn

引用格式: 郭佳允, 傅炆杰, 张柯杰, 等. g-C₃N₄/POPs 异质结制备及其可见光催化性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 904-910.

GUO Jiayun, FU Yangjie, ZHANG Kejie, et al. Preparation and visible light catalytic performance of g-C₃N₄/POPs heterojunction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 904-910(in Chinese).

and the fitted first-order kinetics rate are 22.0 times and 2.2 times that of g-C₃N₄ and TAPB-DMTP POP, respectively. This composite also exhibits excellent photocatalytic stability as the Cr(VI) reduction rate reaches more than 90% after five cycles.

Keywords: porous organic polymers (POPs); g-C₃N₄; heterojunction; photocatalytic; Cr(VI) reduction

光催化作为一种高效、清洁、低碳的环境修复技术,具有巨大潜力^[1]。理想的光催化剂需要具备可回收利用、不含贵金属且无金属毒性等特点。石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 作为一种非金属半导体,带隙约为 2.7 eV,能吸收部分可见光,同时具有稳定性高、合成简便等优点,受到了广泛的关注^[2]。但纯 g-C₃N₄ 仍存在电荷分离、捕获效率低等不足。构建异质结作为一种通用策略可以有效促进光生载流子分离,进而提高光催化性能^[3-4]。

多孔有机聚合物 (POPs) 是一类将有机构筑单元通过强共价键连接的新型多孔材料,具有稳定性高、结构可设计、孔径可调等特点,在储气/分离、能量储存、污染物去除等方面有广阔的应用前景^[5-7]。POPs 单体的多样性使其可以通过单体的电子性质和连接方式的调整来调控带隙、能带位置及电荷转移效率等光电性质^[8]。具有共轭结构的 POPs 其 π 电子能最大限度离域,同时带隙较窄,当带隙在 1.77~3.10 eV 间时,材料可以吸收可见光^[9]。其中,无定形 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (TAPB)-2,5-二甲氧基苯-1,4-二甲醛 (DMTP) POP 是一种稳定性高、合成条件温和、合成时间短的新型材料,主要应用于环境检测^[10],在光催化领域的研究较少。研究发现无定形 TAPB-DMTP POP 在可见光到近红外范围内具有广泛的吸收,同时无定形 POPs 具备优异的回收性能,环境友好,然而其作为光催化剂,光催化效率仍有待提升^[11-13]。

基于 POPs 在光催化领域的潜力,本文选用亚胺连接的无定形 TAPB-DMTP POP 为基底,采用常压溶剂热法原位负载不同量的 g-C₃N₄ 合成了一系列有机复合催化剂 g-C₃N₄/POP,并对材料的结构和光催化性能进行了表征和探究。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

乙二胺四乙酸钠盐 (EDTA-2Na) 购于成都科龙化工试剂厂; 1,4-二氧噁烷和 1-丁醇、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (TAPB)、2,5-二甲氧基苯-1,4-二甲醛 (DMTP), 购于上海阿拉丁生化科技有限公司; 硫酸钠 (Na₂SO₄)、亚硫酸钠 (Na₂SO₃)、乙酸 (HAc)、四氢呋喃 (THF)、尿素和二苯碳酰二肼购于上海

凌峰化学试剂有限公司; 所有试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

TAPB-DMTP POP: 2.6 mg TAPB、2.2 mg DMTP、4 mL 1,4-二氧噁烷/1-丁醇 (体积比 1 : 1) 与 0.1 mL HAc 混合,在室温下反应 2 h,加入 0.26 mL HAc 和 0.14 mL 去离子水,70℃ 继续反应 4 h,冷却至室温后离心收集,使用 THF 洗涤数次烘干^[14]。

g-C₃N₄: 使用尿素为前驱体,550℃ 马弗炉加热 2 h,获得的粉体研磨均匀,取 100 mg 分散于 100 mL 正丁醇中,超声 12 h 后静置 4 h,取上清液 (浓度约为 0.1 g/L)^[15]。

g-C₃N₄/POPs: 在 TAPB-DMTP POP 制备过程的室温反应前分别加入 0.25 mL、0.5 mL、0.75 mL g-C₃N₄ 剥离液,分别命名为 g-C₃N₄/POP-*n* (*n*=1, 2, 3),见 表 1。其中,g-C₃N₄ 的含量分别为 5.0wt%、9.4wt%、13.5wt%。

表 1 g-C₃N₄/POP 复合材料具体配比

Table 1 Specific composition ratios of g-C₃N₄/POP composites

Sample	g-C ₃ N ₄ content/wt%
g-C ₃ N ₄ /POP-1	5.0
g-C ₃ N ₄ /POP-2	9.4
g-C ₃ N ₄ /POP-3	13.5

Note: POP—Porous organic polymers.

1.3 测试与表征

样品表征: X 射线衍射 (XRD) 采用 Bruker D8 Advance 测试; 傅里叶红外变换光谱 (FTIR) 采用 Bruker VERTEX-70 测试; 比表面积 (BET) 采用 Quantachrome Autosorb-IQ 测定; 热重分析 (TGA) 采用 Setaram Labsys evo STA 测试; 紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 采用 TU-1901 紫外可见分光光度计测定。

电化学测试: 参照文献 [16] 制备的薄膜电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂片为对电极。采用电化学工作站 (CHI660E, 辰华) 进行光电化学性能测试。莫特-硝基特 (Mott-Schottky) 分析和电化学阻抗谱 (EIS) 在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中测试。瞬态光电流在 0.1 mol/L Na₂SO₃-Na₂SO₄ 混合溶液中测试^[17]。

光催化性能测试：以 Cr(VI) 作为模型污染物，使用 300 W 氙灯 ($\lambda \geq 420$ nm, 光强 100 mW/cm^2) 为光源。初始 Cr(VI) 浓度为 $80 \mu\text{mol/L}$ ，催化剂浓度为 0.04 g/L ，捕获剂为 2 mmol/L 的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)，起始 pH 为 2，黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附-解吸平衡，打开氙灯间隔取样，反应在空气气氛中进行。Cr(VI) 浓度采用二苯碳酰二肼法测定^[18]。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

利用 XRD 对催化剂晶体结构进行表征，如图 1 所示。g-C₃N₄ 分别在 2θ 为 27.2° 和 13° 检测到了衍射峰，与文献 [15] 一致。TAPB-DMTP POP 和 g-C₃N₄/POP-2 在 20° 左右出现宽峰且在 5° 之前无峰，证明该材料属于非晶态聚合物^[7]。然而在 g-C₃N₄/POP-2 未观察到明显的 g-C₃N₄ 特征峰，这可能是由于 g-C₃N₄ 的含量较低。

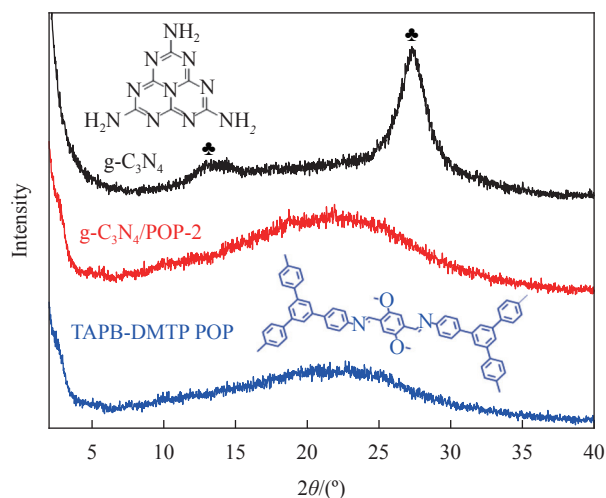


图 1 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄)、g-C₃N₄/POP 和多孔有机聚合物 1, 3, 5-三(4-氨基苯基)苯-2, 5-二甲氧基苯-1, 4-二甲醛 (TAPB-DMTP POP) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), g-C₃N₄/POP and porous organic polymer 1, 3, 5-tris(4-aminophenyl)benzene-2, 5-dimethoxybenzene-1, 4-diformaldehyde (TAPB-DMTP POP)

采用 FTIR 对催化剂的化学键进一步分析。从图 2 可以看到， 810 cm^{-1} 处的红外特征峰归属于 g-C₃N₄ 中的三嗪单元，验证了 g-C₃N₄/POP-2 中 g-C₃N₄ 的存在。TAPB-DMTP POP 和 g-C₃N₄/POP-2 未在 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 和 1685 cm^{-1} 处出现游离氨基和醛基的伸缩振动峰，表明单体中的醛基与氨基基本完全反应^[19]。此外，尽管 TAPB-DMTP POP 中游离的醛基理论上可与 g-C₃N₄ 中游离的氨基形

成亚胺键，由于 TAPB-DMTP POP 同样通过亚胺键连接，无法依据亚胺键判断异质结的复合方式。

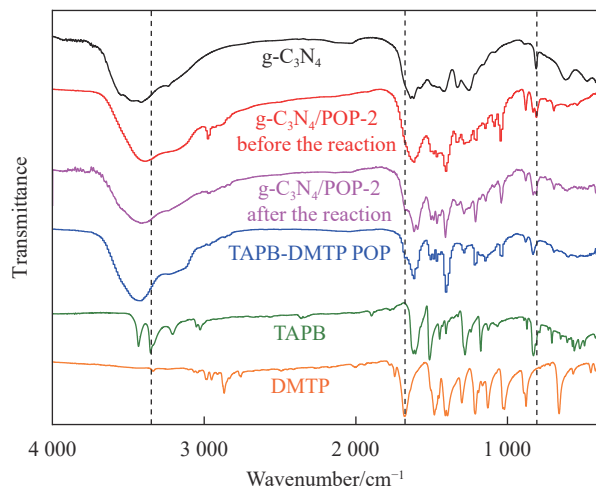


图 2 g-C₃N₄、反应前后的 g-C₃N₄/POP、TAPB-DMTP POP、TAPB 和 DMTP 的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of g-C₃N₄, g-C₃N₄/POP before and after the reaction, TAPB-DMTP POP, TAPB and DMTP

不同材料的 N₂ 吸附脱附曲线如图 3 所示，g-C₃N₄/POP-2 的 IV 型等温线说明其为介孔材料。g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP-2 和 TAPB-DMTP POP 的比表面积分别为 $46.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $48.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $53.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相对 TAPB-DMTP POP 略有下降的比表面积未对 g-C₃N₄/POP-2 的光催化性能产生显著负面影响。

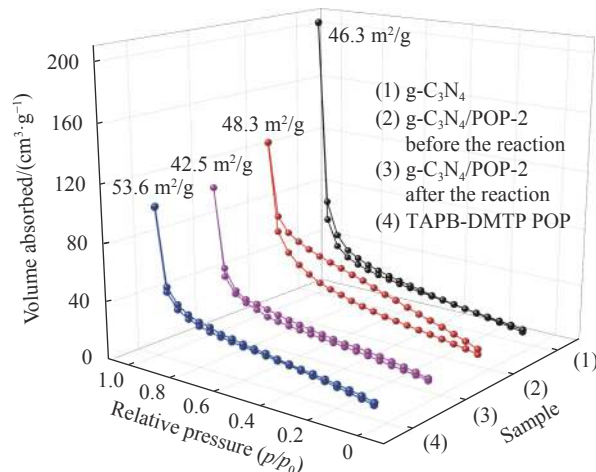


图 3 g-C₃N₄、反应前后的 g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption curves of g-C₃N₄, g-C₃N₄/POP before and after the reaction and TAPB-DMTP POP

材料的热稳定性通过 TGA 测试获得。g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的热重曲线如图 4 所示，在 30% 氧气氛围中，g-C₃N₄ 的热稳定性高达 425°C ，而 TAPB-DMTP POP 和 g-C₃N₄/POP-2 也

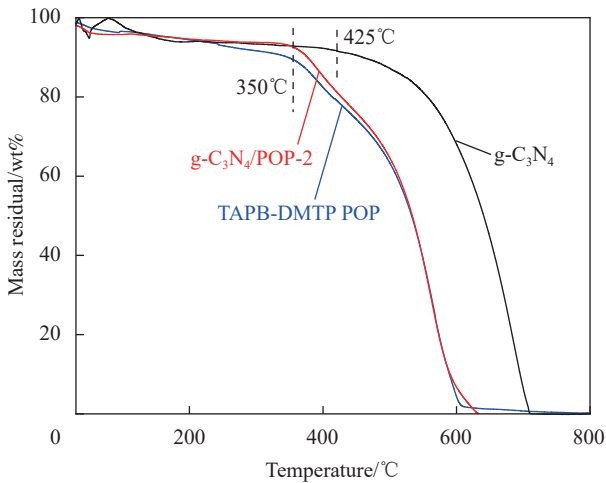


图 4 g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的热重曲线
Fig. 4 TGA curves of g-C₃N₄, g-C₃N₄/POP and TAPB-DMTP POP

具有较高的热稳定性，且 g-C₃N₄/POP-2 的热稳定性相对于 TAPB-DMTP POP 提升较小，可能是受到 g-C₃N₄ 含量较低的影响。

2.2 光学特性

UV-Vis DRS 用于表征材料的光吸收能力。g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的紫外-可见漫反射光谱如图 5 所示，TAPB-DMTP POP 和 g-C₃N₄/POP-2 表现出相似的强可见光吸收强度及宽吸收范围。而 g-C₃N₄ 的引入仅仅使 g-C₃N₄/POP-2 的光吸收相对于 TAPB-DMTP POP 强度和范围小幅度下降，这说明光吸收强度的微小差异并不会对光催化性能产生明显的影响。依据 UV-Vis DRS，催化剂的禁带宽度根据以下方程计算：

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = B(h\nu - E_g) \tag{1}$$

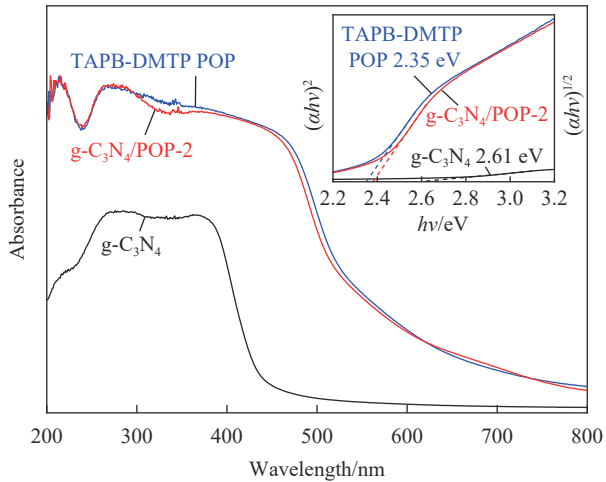


图 5 g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的紫外-可见漫反射光谱 (插图: 带隙图)
Fig. 5 UV-Vis DRS of g-C₃N₄, g-C₃N₄/POP and TAPB-DMTP POP (Insert: Band gap)

其中： α 为吸收系数； h 为普朗克常数； ν 为入射光子频率；直接带隙 m 取 0.5，间接带隙 m 取 2； B 为比例常数； E_g 为禁带宽度即带隙。由于 g-C₃N₄ 是间接半导体， m 取 2，而 TAPB-DMTP POP 为直接半导体，因此 m 取 0.5。分别以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图，获得 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的带隙分别为 2.61 eV 和 2.35 eV。

2.3 光催化性能

通过将水溶液中的 Cr(VI) 光催化还原为 Cr(III)，探究了不同比例 g-C₃N₄/POPs 的光催化活性，如图 6 所示。在可见光条件下，尽管 g-C₃N₄ 的光催化性能较弱，但是 g-C₃N₄ 的引入对于不同比例的 g-C₃N₄/POPs 均有提升作用。对 Cr(VI) 的光催化还原性能，随着 g-C₃N₄ 含量的增加先增加后减少，其中，g-C₃N₄/POP-2 具有最高的光催化效率，Cr(VI) 还原率在 30 min 达到 99.1%。此外，无光照条件下对照组中 Cr(VI) 未有明显的还原，排除低 pH 条件下 Cr(VI) 与有机物的直接反应，而无催化剂直接光照反应时的 Cr(VI) 还原率较低，对催化剂的性能基本无影响。

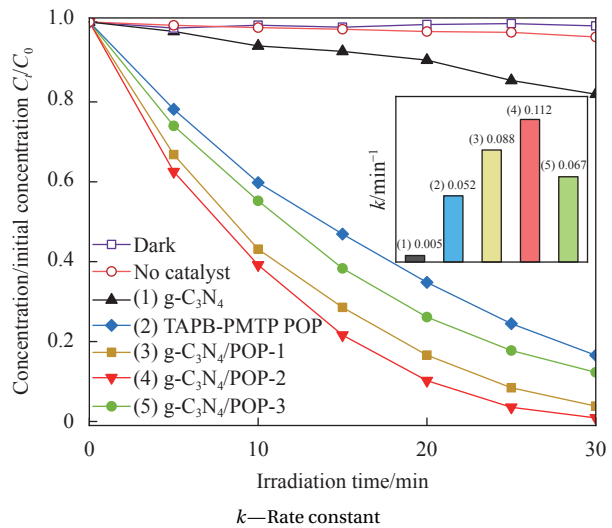


图 6 不同条件下光催化还原 Cr(VI) 动力学曲线
Fig. 6 Kinetic curves of photocatalytic reduction of Cr(VI) under different conditions

同时使用一阶动力学拟合了光催化剂还原 Cr(VI) 的动力学曲线，速率常数 k 值分别为 g-C₃N₄(0.005 min⁻¹)、TAPB-DMTP POP(0.052 min⁻¹)、g-C₃N₄/POP-1(0.088 min⁻¹)、g-C₃N₄/POP-2(0.112 min⁻¹)、g-C₃N₄/POP-3(0.067 min⁻¹)。结果显示，g-C₃N₄/POP-2 的 k 值分别是 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的 22.0 倍和 2.2 倍。

使用 g-C₃N₄/POP-2 进一步探究了溶液 pH 值、催化剂用量和 Cr(VI) 浓度对光催化还原 Cr(VI) 的影响(图 7)。结果显示, pH 对还原效率的影响较大, Cr(VI) 还原更易于在酸性条件下发生, 在 pH=2 时, 光照 30 min 的还原效率达到 99.1%。同时该材料在极低的催化剂浓度 (0.02 g/L) 时仍然表现出高光催化还原效率。反应物浓度也会影响光催化还原效率, 在低浓度 (40 μmol/L) 条件下, Cr(VI) 接近完全还原。提高 Cr(VI) 的浓度会降低还原效率, 但将 Cr(VI) 浓度从 80 μmol/L 提高至 120 μmol/L, 还原速率仅相对下降 14.3%, 因此该 g-C₃N₄/POP-2 材料对不同浓度的 Cr(VI) 光催化还原具有普适性。

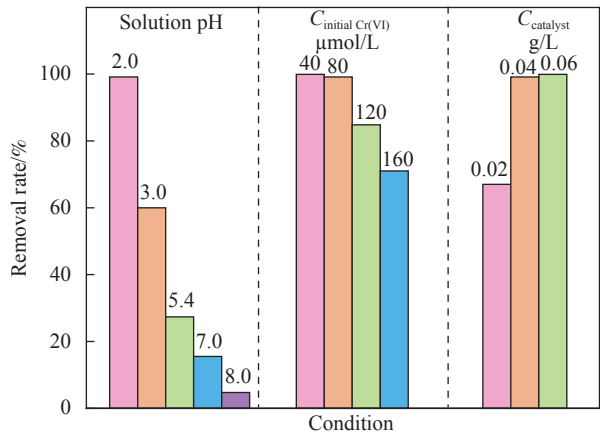


图 7 pH 值、Cr(VI) 浓度和催化剂浓度对光催化去除率的影响

在相同的条件下进行还原 Cr(VI) 的循环实验, 评估 g-C₃N₄/POP-2 的稳定性及催化剂的可回收性, 由于催化剂含量低, 催化剂通过滤膜过滤收集。g-C₃N₄/POP-2 还原 Cr(VI) 的循环使用性能如图 8 所示, 催化剂 g-C₃N₄/POP-2 在循环第 5 次时, 30 min 时光催化还原 Cr(VI) 效率仍然达到 90% 以上, 说明该催化剂具有很好的光催化稳定性。此外, 图 2 和图 3 中 g-C₃N₄/POP-2 循环后的 FTIR 和 BET 未观察到明显的结构破坏, 同时比较面积仅小幅度下降, 进一步证明了材料的稳定性。

2.4 光电响应性能

为探究 g-C₃N₄/POPs 异质结光催化性能提高的原因, 使用瞬态光电流对催化剂的光电响应和电荷分离进行探究。如图 9(a) 所示, g-C₃N₄/POP-2 在光照条件下, 相对 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 表现出了更高的可见光响应, 说明 g-C₃N₄ 的引入

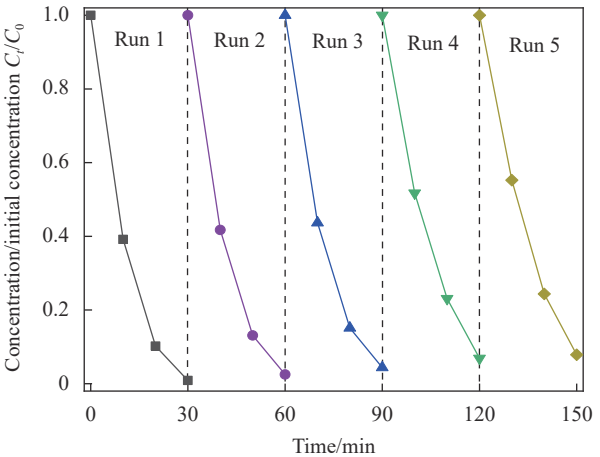


图 8 g-C₃N₄/POP-2 还原 Cr(VI) 的循环使用性能

Fig. 8 Reusability of g-C₃N₄/POP-2 for the photocatalytic reduction of Cr(VI)

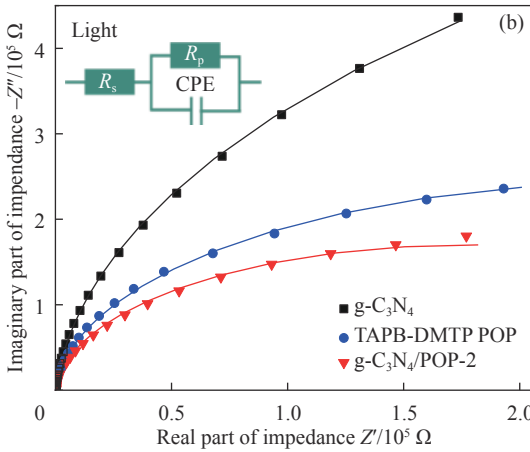
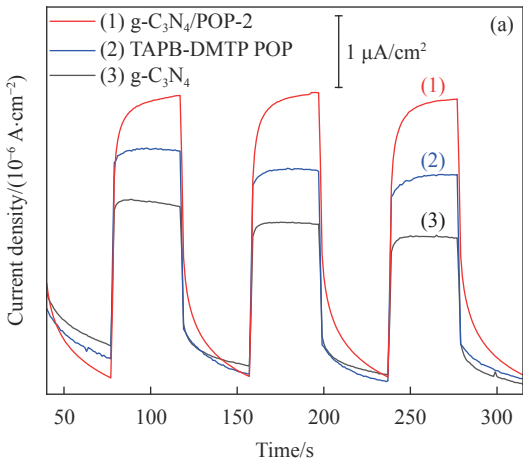


图 9 g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的瞬态光电流曲线 (a) 和阻抗谱 (b)(插图: 等效电路)

Fig. 9 Transient photocurrent curves (a) and EIS Nyquist plots (b) (Inset: Equivalent circuit) of g-C₃N₄, g-C₃N₄/POP and TAPB-DMTP POP

有效提高了 g-C₃N₄/POP-2 异质结的电荷分离。

电化学阻抗图谱 (EIS) 进一步说明了 g-C₃N₄/POP 异质结电荷的分离和转移情况。阻抗数据使用 ZView 软件构建等效电路并拟合, 如图 9(b) 所示, R_s 、 R_p 和 CPE 分别代表电解质溶液电阻、电极与电解质界面电荷转移电阻和界面常相位角元件^[20]。等效电路拟合结果与实验高度吻合, 因此, 阻抗环半径与电极与电解质界面电荷转移相关。g-C₃N₄、TAPB-DMTP POP 和 g-C₃N₄/POP-2 的 R_p 分别为 1 410、523 和 349 kΩ, g-C₃N₄/POP-2 具有最小的界面电荷传质电阻说明异质结的形成有效促进了电荷的转移并抑制电子空穴的复合。这使 g-C₃N₄/POP-2 表现出了更优越的光催化效果。

2.5 光催化机制

在 1 000 Hz 条件下测试了 g-C₃N₄、TAPB-DMTP POP 和 g-C₃N₄/POP-2 的 Mott-Schottky 曲线 (图 10(a)), 曲线斜率都大于 0, 说明其均为 n 型半导体。通过将曲线与 X 轴相切, 获得 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的平带电势分别为 -1.20 V 和 -0.85 V vs. Ag/AgCl, 即 -1.00 V、-0.65 V vs. NHE。由于 n 型半导体的导带 (CB) 位置通常比平带电势负 0.1 V^[21], 因此 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的 CB 分别为 -1.10 V、-0.75 V vs. NHE。根据 UV-Vis DRS 获得的带隙可计算获得 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的价带 (VB) 分别为 1.51 eV 和 1.60 eV。

由于 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的带边电势交错, 形成 II 型异质结, 如图 10(b) 所示, g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 在可见光的照射下产生了电子和空穴对, 由于半导体导带之间的能级差, g-C₃N₄ 导带激发的电子向 TAPB-DMTP POP 的导带迁移, TAPB-DMTP POP 导带上积累的电子转移给 Cr(VI), 从而将其还原。TAPB-DMTP POP 价带上的空穴转移至 g-C₃N₄ 价带, 将空穴捕获剂 EDTA-2Na 氧化^[22]。异质结各部分的电子和空穴实现了高效的分离, 延长自由电子和空穴的寿命。

3 结论

本文以多孔有机聚合物 1, 3, 5-三 (4-氨基苯基) 苯 (TAPB)-2, 5-二甲氧基苯-1, 4-二甲醛 (DMTP) 多孔有机聚合物 (POPs)(TAPB-DMTP POP) 为基底, 采用常压溶剂热法在 70℃ 合成 g-C₃N₄/POPs 复合光催化剂, 对其结构进行表征并以 Cr(VI) 为模型污染物评估其光催化活性。

(1) 不同比例 g-C₃N₄/POPs 复合材料在可见光

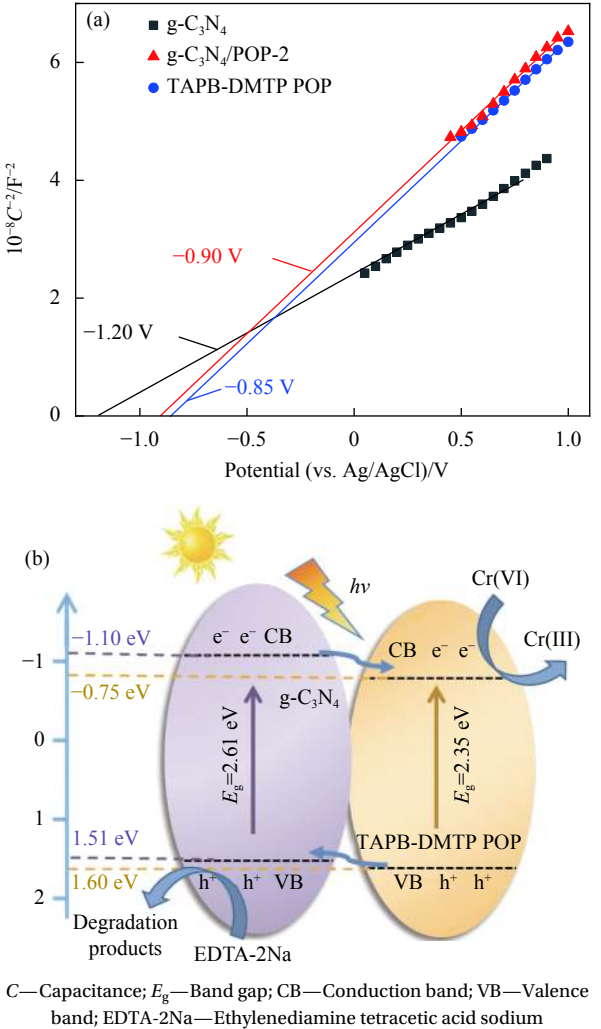


图 10 (a) g-C₃N₄、g-C₃N₄/POP 和 TAPB-DMTP POP 的 Mott-Schottky 曲线; (b) g-C₃N₄/POP 光催化还原 Cr(VI) 机制图

Fig. 10 (a) Mott-Schottky plots of g-C₃N₄, g-C₃N₄/POP and TAPB-DMTP POP; (b) Proposed mechanism of photocatalytic Cr(VI) reduction by g-C₃N₄/POP

下光催化活性均有提高。其中, g-C₃N₄ 含量为 9.4wt% 的 g-C₃N₄/POPs-2 表现出最佳的光催化性能, 光照 30 min Cr(VI) 还原率达 99.1%, 其拟合的一级动力学速率常数分别为 g-C₃N₄ 和 TAPB-DMTP POP 的 22.0 倍和 2.2 倍。

(2) g-C₃N₄/POP-2 光催化性能的提高归因于 II 型异质结的形成有利于电子和空穴的高效分离和转移。

(3) g-C₃N₄/POP-2 循环 5 次后活性仍超过 90%, 具有高循环稳定性, 作为高效的可见光催化剂, 其在 Cr(VI) 等重金属的光催化还原方面有重要应用前景。

参考文献:

[1] ZHANG G, LAN Z A, WANG X. Conjugated polymers:

- Catalysts for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(51): 15712-15727.
- [2] ONG W, TAN L, NG Y, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [3] 王晓爽, 李育珍, 易思远, 等. Bi₂MoS₂O₄改性g-C₃N₄光催化降解罗丹明B[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(8): 3845-3851.
WANG Xiaoshuang, LI Yuzhen, YI Siyuan, et al. Bi₂MoS₂O₄ modified g-C₃N₄ photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(8): 3845-3851(in Chinese).
- [4] WANG Q, YANG G, FU Y, et al. Nanospace engineering of metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis[J]. *ChemNanoMat*, 2022, 8(1): e202100396.
- [5] ZHANG W, AGUILA B, MA S. Retracted article: Potential applications of functional porous organic polymer materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(19): 8795-8824.
- [6] 赵宏伟, 陈广, 彭琪, 等. 氟掺杂多孔聚合物制备及其吸附性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(8): 3733-3746.
ZHAO Hongwei, CHEN Guang, PENG Qi, et al. Preparation and adsorption properties of fluorine-doped porous polymers[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(8): 3733-3746(in Chinese).
- [7] QIAN X, WANG B, ZHU Z Q, et al. Novel n-rich porous organic polymers with extremely high uptake for capture and reversible storage of volatile iodine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 224-232.
- [8] ZHANG T, XING G, CHEN W, et al. Porous organic polymers: A promising platform for efficient photocatalysis[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(2): 332-353.
- [9] BYUN J, ZHANG K A I. Designing conjugated porous polymers for visible light-driven photocatalytic chemical transformations[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(1): 15-31.
- [10] SONG C, SHAO Y, YUE Z, et al. Sheathed in-situ room-temperature growth covalent organic framework solid-phase microextraction fiber for detecting ultratrace polybrominated diphenyl ethers from environmental samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1176: 338772.
- [11] WANG T, LIANG H, ANITO D, et al. Emerging applications of porous organic polymers in visible-light photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(15): 7003-7034.
- [12] ZHAO C, CHEN Z, SHI R, et al. Recent advances in conjugated polymers for visible-light-driven water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(28): e1907296.
- [13] XIAO J, LIU X, PAN L, et al. Heterogeneous photocatalytic organic transformation reactions using conjugated polymers-based materials[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(20): 12256-12283.
- [14] YAO Y, ZHANG R, LIU T, et al. Controlled synthesis of core-shell composites with uniform shells of a covalent organic framework[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 101: 160-163.
- [15] IMAEL M, WU Y, TAFFA D H, et al. Graphitic carbon nitride synthesized by simple pyrolysis: Role of precursor in photocatalytic hydrogen production[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(18): 6909-6920.
- [16] 傅炀杰, 张可欣, 毛惠秀, 等. AgI/NH₂-UiO-66(Zr)异质结制备及其可见光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3369-3375.
FU Yangjie, ZHANG Kexin, MAO Huixiu, et al. Preparation and photocatalytic performance of AgI/NH₂-UiO-66(Zr) heterojunction[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3369-3375(in Chinese).
- [17] ZHANG K, FU Y, HAO D, et al. Fabrication of CN75/NH₂-MIL-53(Fe) p-n heterojunction with wide spectral response for efficiently photocatalytic Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 891: 161994.
- [18] FU Y, ZHANG K, ZHANG Y, et al. Fabrication of visible-light-active MR/NH₂-MIL-125(Ti) homojunction with boosted photocatalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128722.
- [19] SMITH B J, OVERHOLTS A C, HWANG N, et al. Insight into the crystallization of amorphous imine-linked polymer networks to 2D covalent organic frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(18): 3690-3693.
- [20] XIN B, REN Z, HU H, et al. Photocatalytic activity and interfacial carrier transfer of Ag-TiO₂ nanoparticle films[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(5): 2050-2055.
- [21] GAO Q, LIN D, FAN Y, et al. Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) by self-assembled and amorphous Fe-2MI[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 10-19.
- [22] HE Q, FU Y, GE X, et al. Facile fabrication of Fe-BDC/Fe-2MI heterojunction with boosted photocatalytic activity for Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105961.