

H₃PO₄质子化改性的g-C₃N₄及其光催化产H₂O₂性能

郑娜, 聂丽君, 高宇航, 薛坤坤, 韩晓蓓,
马跃宇, 任丽蓉, 苏王潮, 石建惠
(太原理工大学环境与生态学院, 太原 030024)

摘要 以三聚氰胺为前驱体, 通过热缩聚法制备了块体石墨相氮化碳g-C₃N₄(BCN), 并利用不同浓度的H₃PO₄对BCN进行水热处理, 制备了质子化改性的g-C₃N₄(PBCN_x), 再经二甲基亚砜(DMSO)溶剂纯化, 得到相应的PBCN_x-D样品. 通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、元素分析(EA)和N₂气吸附-脱附测试(BET)对样品进行了表征. 结果表明, PBCN_x-D不仅保留了g-C₃N₄的原始结构, 而且具有松散的薄层结构、更大的比表面积及更多的氨基缺陷, 这些特性提高了其光催化活性. 瞬态光电流(TPC)、电化学阻抗(EIS)、光致发光光谱(PL)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析结果表明, PBCN_x-D的光生电子-空穴对复合率明显降低. BCN在质子化过程中形成了光响应较差的蜜勒胺分子, 经DMSO溶剂纯化后, PBCN_x-D的光电化学性能得到进一步提升. 在光催化产H₂O₂实验中, PBCN₁₀-D表现出最佳的光催化活性, 光照5 h, H₂O₂产率为0.502 mmol/L, 为初始BCN的7.17倍.

关键词 质子化石墨相氮化碳; 蜜勒胺; 可见光; 光催化产过氧化氢

中图分类号 O643.36; O644.1 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240485

H₃PO₄ Protonation-modified g-C₃N₄ and Its Photocatalytic H₂O₂ Production Properties

ZHENG Na, NIE Lijun, GAO Yuhang, XUE Kunkun, HAN Xiaobei,
MA Yueyu, REN Lirong, SU Wangchao, SHI Jianhui*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract In this study, bulk graphite phase carbon nitride g-C₃N₄(BCN) was prepared by using melamine as the precursor, BCN was hydrothermally treated with different concentrations of H₃PO₄, to prepare protonated modified g-C₃N₄(PBCN_x), and then PBCN_x was purified by DMSO solvent to obtain the corresponding PBCN_x-D sample. The structural morphology of the sample was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscope (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results prove that PBCN_x-D not only retains the original structure of g-C₃N₄, but also has a thin layer structure, larger surface area and more amino defects, and these properties enhance its photocatalytic activity. The analysis of transient photocurrent (TPC), electrochemical impedance (EIS), photoluminescence spectrum (PL) and UV-visible diffuse reflection spectrum (UV-Vis DRS) show that the electron-hole recombination of PBCN_x-D is significantly reduced. It is worth noting that BCN forms poorly photoresponsive melem molecules during the protonation process. After purification with DMSO solvent, the photoelectrochemical properties of PBCN_x-D are further improved. In the

收稿日期: 2024-10-25. 网络首发日期: 2025-01-08.

联系人简介: 石建惠, 女, 博士, 副教授, 主要从事光催化水处理和能源方面的研究. E-mail: shijianhui@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52100101)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52100101).

experiment of photocatalytic production of H_2O_2 , $\text{PBCN}_{10}\text{-D}$ shows the best photocatalytic activity, with a H_2O_2 yield of 0.502 mmol/L after 5 h of light irradiation, which is 7.17 times than that of the initial BCN.

Keywords Protonated $\text{g-C}_3\text{N}_4$; Melem; Visible light; Photocatalytic production of hydrogen peroxide

过氧化氢(H_2O_2)作为最有价值的商业化学品之一受到广泛关注, 2015年全球 H_2O_2 消费量约为550万吨^[1], 预计到2026年将增加到600万吨^[2,3]. 此外, 自2020年以来, 由于SARS-CoV-2大流行带来的全球公共卫生和安全问题, 对 H_2O_2 的巨大需求进一步使 H_2O_2 在全球占据重要的地位^[4]. 目前, 传统制取 H_2O_2 的方法仍存在能耗高、污染严重及选择性低等缺点^[5], 因此, 开发简单、低成本、高效及环保的生产 H_2O_2 的方法至关重要. 太阳能驱动的光催化生产 H_2O_2 技术是一种理想的方法, 因为它只需水和氧分子作为原料、光能作为能源^[6]. 还可最大限度地降低生产高浓度 H_2O_2 及其运输带来的风险^[7].

发展性能优异、成本低廉且可高效利用太阳能的半导体光催化剂一直是令人关注的研究前沿^[8]. 其中, 石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)因具有良好的可见光响应性质、耐酸碱性和结构形态易调控且能直接利用太阳能等优点而受到广泛关注^[9]. 然而, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 也存在可见光利用率低、复合率高及比表面积小等缺点, 限制了其实际应用^[10]. 为此, 科研人员开发了多种改性方法, 如金属或非金属掺杂^[11,12]、与其它半导体复合构建异质结^[13]以及质子化方法^[14]等. 非均相光催化反应发生在光催化材料表面, 因此, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的剥离和表面功能化已成为有效策略, 质子化被认为是一种有效的表面功能化方法. Ma和Fan等^[15]通过静电自组装将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面质子化, 制备了具有核壳结构的Carbon@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 该体系的析氢速率达到129.42 $\mu\text{mol/h}$. 此外, 对于光催化生产 H_2O_2 而言, 高度对称的3-s-三嗪单元限制了活性位点的可用性, 严重阻碍了氧还原速率^[16]和 H_2O_2 选择性^[17], 值得关注的是, 质子化改性方法可以改变原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 π 共轭体系的电子分布, 并且在调节其电子带隙方面依然具有一定的探索空间^[18].

本文采用 H_3PO_4 对块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN)进行溶剂热处理, 制备了质子化的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (PBCN_x), 将 PBCN_x 进一步通过二甲基亚砜(DMSO)溶剂纯化处理后, 得到相应的 $\text{PBCN}_x\text{-D}$ 样品. 探究了 H_3PO_4 用量对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质子化程度的影响、 PBCN_x 及 $\text{PBCN}_x\text{-D}$ 的光电化学性质及其光催化产 H_2O_2 的性能. 结果表明, $\text{PBCN}_{10}\text{-D}$ 具有更好的光生载流子分离性能和可见光下高效的光催化产 H_2O_2 性能. 最后, 通过活性物种捕获实验, 探究了 $\text{PBCN}_{10}\text{-D}$ 光催化产 H_2O_2 的机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)和一水合草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 磷酸(H_3PO_4)和二甲基亚砜(DMSO, $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), 分析纯, 天津市永大化学试剂厂; 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、硝酸银(AgNO_3)和异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 去离子水(电阻率为18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$).

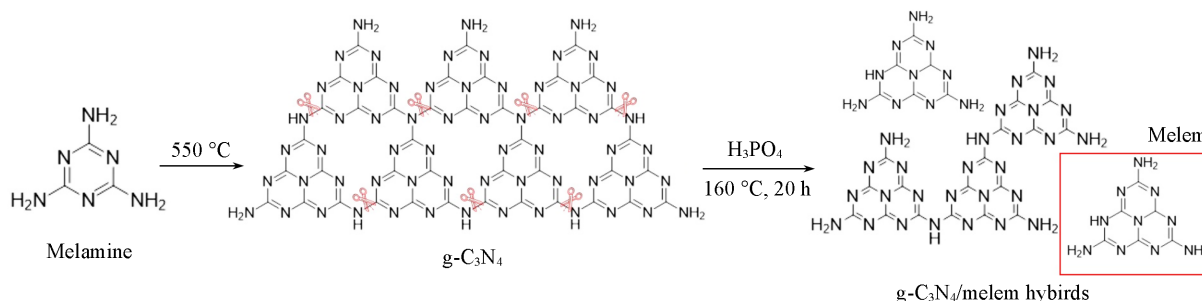
PLS-SXE300/300UV型氙灯稳流电源, 北京泊菲莱科技有限公司; UV-5500PC型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 上海元析仪器有限公司; Nicolet Avatar-70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国Nicolet公司; D/max2500型X射线衍射仪(XRD)和JEM2010型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; Elementar UNICUBE型有机元素分析仪(EA), 德国元素公司; Lambda1050型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS), 珀金埃尔默股份有限公司; V-Sorb 4804TP型全自动比表面积及孔径分析仪(BET), 北京国仪精测技术有限公司; FLS920型稳态/瞬态荧光光谱仪(PL), 英国爱丁堡仪器公司; CHI 660E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; Bruker EMXplus-6/1型顺磁共振波谱仪(EPR), 德国布鲁克公司.

1.2 材料制备

1.2.1 块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备 参照文献^[19]方法制备. 将40 g三聚氰胺放入100 mL坩埚中, 然后在马弗炉中以5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热, 在550 $^\circ\text{C}$ 下保持4 h, 待冷却至室温后收集块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN)粉末.

1.2.2 质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备 将1 g BCN粉末分散到35 mL去离子水中, 在持续搅拌下分别向上述悬浮

液中加入 1, 5, 10 和 15 mL H_3PO_4 之后, 将混合溶液转移到 80 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中, 在 160 °C 下反应 20 h, 待冷却至室温后分别用去离子水洗涤样品, 记为 $PBCN_x$ (x 为磷酸添加量, $x=1, 5, 10, 15$), 制备过程如 Scheme 1 所示. 然后, 再利用 DMSO (3×20 mL) 对其进行洗涤离心处理, 以去除质子化过程中产生的蜜勒胺分子^[19], 得到纯化后的 $PBCN_x$, 记为 $PBCN_x$ -D.



Scheme 1 Synthetic path diagram of $PBCN_x$

1.3 光催化性能测试

光催化产 H_2O_2 在常温 (25 °C) 下进行, 在不额外通入氧气的条件下, 由 300 W 的 Xe 灯作为光源 (装有 420 nm 的截止滤光片). 将 50 mg 光催化剂加入到 100 mL 去离子水和无水乙醇 (体积比为 4:1) 的混合溶液中, 在黑暗条件下搅拌 30 min, 以达到吸附-解吸附平衡. 然后打开光源, 光照 5 h, 每隔 1 h 取出 5 mL 悬浮液, 过滤去除光催化剂. 产生的 H_2O_2 浓度通过草酸钛钾法测定, 具体如下: 产生的 H_2O_2 在酸性介质中与草酸钛钾反应, 形成稳定的橙色复合物, 然后通过 UV-Vis 测定该复合物在 400 nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构形貌表征

图 1 为所制备样品的 XRD 谱图, 可见, 所有样品均显示出 $g-C_3N_4$ 的两个特征峰, $2\theta=27.3^\circ$ 处的衍射峰对应 $g-C_3N_4$ (002) 晶面, 为 $g-C_3N_4$ 层与层间相互堆砌的特征峰, 而 $2\theta=12.8^\circ$ 处的衍射峰对应 $g-C_3N_4$ (100) 晶面, 为 $g-C_3N_4$ 二维平面上三嗪环间相互连接的特征峰^[20-22], 这表明 $PBCN_x$ 无论是否经过 DMSO 溶剂处理, 均保留了 $g-C_3N_4$ 的本征结构. 由图 1(A) 可见, 对于 $PBCN_x$, 在 $2\theta=27.3^\circ$ 处的特征峰强度随着质子化过程中 H_3PO_4 浓度的增加而逐渐减弱, 且相较于 BCN, 其峰位置向高角度方向发生明显偏移, 表明其层间距减小, π - π 堆积作用增强^[23,24]. 同时, 在 $2\theta=12.8^\circ$ 处代表 3-s-三嗪环的平面内三角氮键堆积形成的 (100) 晶面峰强度减弱, 甚至消失, 表明其共轭体系的共平面被破坏或发生了偏离, 对称性降低^[25]. 值得注意的是, 在 $2\theta=16.7^\circ, 19.7^\circ, 22.0^\circ, 26.2^\circ, 27.2^\circ$ 和 29.7° 处出现了新峰, 且随着 H_3PO_4 用量的增加这些衍射峰强度逐渐增强, 这是由于 $g-C_3N_4$ 在 H_3PO_4 质子化的过程中形成了蜜勒胺分子^[26,27], 也表明 H_3PO_4 与 $g-C_3N_4$ 之间发生了质子化作用^[11]. 对于 $PBCN_{10}$ -D, 由图 1(B) 可见, $PBCN_x$ 经过

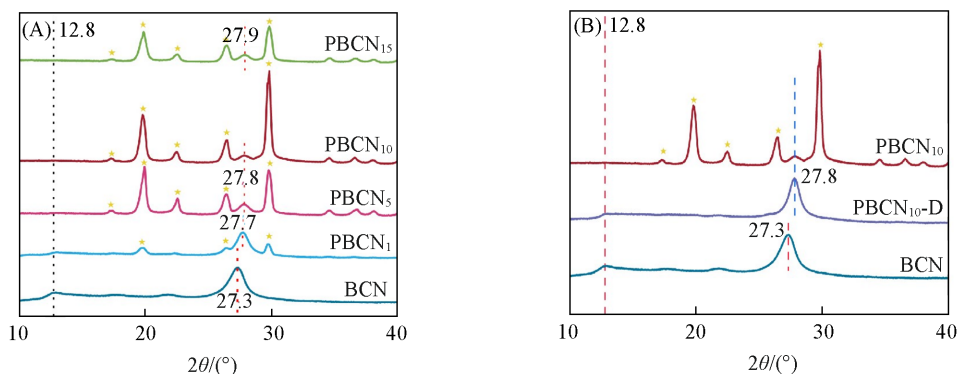


Fig. 1 XRD patterns of BCN, $PBCN_x$ ($x=1, 5, 10, 15$) (A) and BCN, $PBCN_{10}$ and $PBCN_{10}$ -D (B)

DMSO 溶剂纯化处理后, 归属为蜜勒胺的特征衍射峰消失了, 说明蜜勒胺物质通过溶于 DMSO 可以被去除^[28].

图 2 为所制备样品的 FTIR 谱图, 所有样品均显示出 810 cm^{-1} 和 $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带, 分别来自三嗪单元的呼吸模式和未缩合氨基 C—NH 和 C—NH₂ 伸缩振动和表面吸附水—OH 振动^[22], 在 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收带来源于 CN 杂环^[29,30]. PBCN_x 和经 DMSO 处理的 PBCN_x-D 在 810 cm^{-1} 处的吸收峰强度均随磷酸用量的增加而降低, 说明 H₃PO₄ 导致样品的三嗪结构的化学环境生了变化^[31]. $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰强度随磷酸量的增加而增强, 这是由于质子化后—NH—/—NH₂ 之间的氢键被破坏, 在样品结构边缘悬挂的—NH—/—NH₂ 基团增多^[32,33]. 而 PBCN_x 和 PBCN_x-D 也均具有更强的 O—H 振动收缩峰, 这可能与质子化后表面羟基的增加有关^[34]. 由图 2(A) 可见, 对于 PBCN_x, 特别是在约 1442 , 1054 和 542 cm^{-1} 处的强波段是典型的蜜勒胺结构吸收^[27,28,35], 这可归因于 C—N 杂环的弯曲和拉伸振动^[35], 1750 cm^{-1} 处观察到明显的 C=O 伸缩振动峰, 可能是由于蜜勒胺分子末端被氧化所致^[27]. 由图 2(B) 可见, 对于 PBCN₁₀-D, 代表蜜勒胺结构的峰消失, 说明具有较差可见光催化活性的单体小分子蜜勒胺溶于 DMSO 被去除^[35]. 但是, 所有样品的 FTIR 光谱均与 g-C₃N₄ 相似, 这表明质子化没有改变 g-C₃N₄ 中三嗪基团的主链结构, 与 XRD 结果一致.

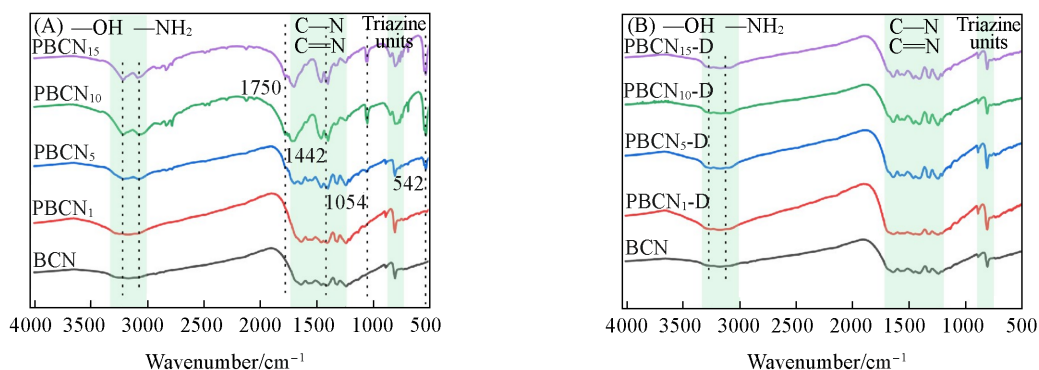


Fig. 2 FTIR spectra of BCN, PBCN_x (x=1, 5, 10, 15)(A) and BCN and PBCN_x-D (x=1, 5, 10, 15)(B)

图 3(A) 为 BCN, PBCN₁₀ 和 PBCN₁₀-D 的高分辨率 C_{1s} XPS 光谱, 结合能在 284.8 eV 处的峰归属于无定形碳的 C—C/C=C 键, 286.4 eV 处的峰归属为杂环单元边缘的 C—NH_x, 288.3 eV 处的强峰则归属为芳环结构中 sp^2 杂化的 N—C=N 键中的 C 原子, 说明其主要的组成结构中含有 g-C₃N₄^[36]. 相较于 BCN, 在 PBCN₁₀ 和 PBCN₁₀-D 中 N—C=N 的峰降至 288.1 eV , 这是由于 g-C₃N₄ 中 3-s-三嗪环上的 sp^2 杂化的 C—N=C 上的 N 可能发生质子化, 质子化后破坏了 π 共轭体系, 致使 3-s-三嗪环重新分配, N—C=N (288.1 eV) 的 C 周围的电子云密度增大, C_{1s} 结合能减小^[14]. PBCN₁₀ 中 289.7 eV 处的峰可归因于 C—(N)₃ 和蜜勒胺边缘被氧化产生的 C=O, 与 XPS 全谱图中 O_{1s} 增加相对应^[37]. 293.6 eV 处的峰与蜜勒胺的七嗪体系中的 p 电子离域相对应^[38]. BCN, PBCN₁₀ 和 PBCN₁₀-D 的 N—C=N 峰面积从 0.93 降到

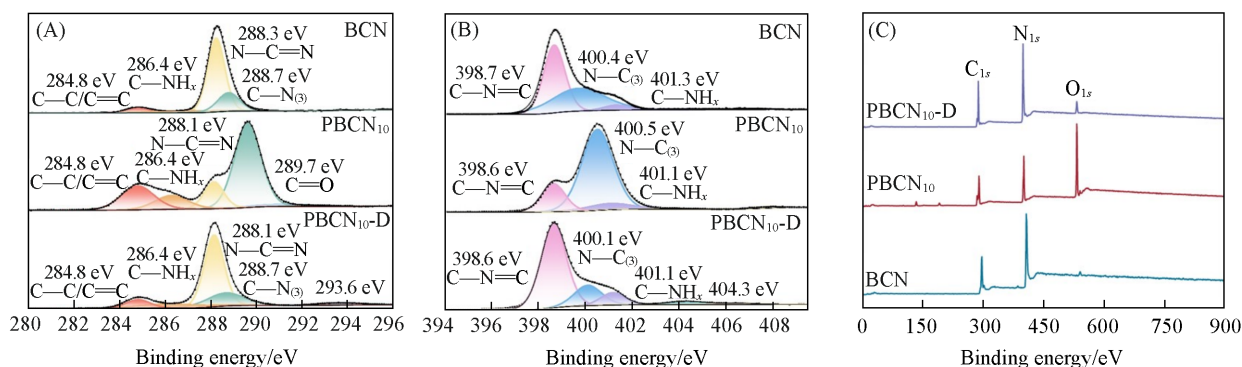


Fig. 3 C_{1s}(A), N_{1s}(B) and survey(C) XPS spectra of BCN, PBCN₁₀ and PBCN₁₀-D

0.53和0.71,由此可以推断, H_3PO_4 导致 $N-C=N$ 结构的部分损失,表明 $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 被成功质子化.

由图3(B)可见,3种光催化剂的 N_{1s} XPS 谱图中均出现了3种典型的结合能峰,BCN中结合能在401.3 eV处的峰对应氨基 $C-NH_x$,400.4 eV处的峰对应三配位的 $N-(C)_3$,而398.7 eV处的峰对应双配位的 $C-N=C$ ^[36,39]. $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 中 $C-N=C$ (398.6 eV)和 $C-NH_x$ (400.1 eV)的 N_{1s} 结合能减小,说明N周围的电子云密度增大.通常,400 eV下的XPS信号被分配到氮掺杂材料场中的 $N-0$ 态^[40], $PBCN_{10}$ 中400.5 eV处的峰归因于 $N-(C)_3$ 和蜜勒胺边缘被氧化 $N-O$ 的产生和增加,与XPS全谱图中 O_{1s} 峰强增加[图3(C)]相对应^[39].在404.3 eV处出现了由碳氮杂环引入 H^+ 产生的峰^[41],BCN, $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 的 $C-NH_x$ 峰面积从0.04增加到0.08和0.09,由此可以推断, H_3PO_4 质子化导致 $g-C_3N_4$ 缺陷断裂部分形成 $C-NH_x$,意味着 $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 的成功质子化.

采用EA探究了碳氮元素的比例变化关系,结果表明,BCN, $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 的碳氮元素摩尔比分别为0.56,0.75和0.55.与BCN相比, $PBCN_{10}$ 的碳氮元素摩尔比增大,这是由于 $PBCN_{10}$ 中蜜勒胺边缘被氧化成 $C=O$ 所致,与XPS的结果一致.而经DMSO纯化后的 $PBCN_{10-D}$ 中碳氮元素摩尔比略有下降,可以得到经质子化处理及纯化后的 $PBCN_{10-D}$ 中 $C-NH_x$ 占比略有增多.

图4(A)~(C)分别为BCN, $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 的TEM照片.可见,BCN具有明显的二维块体结构,与文献[42]报道的 $g-C_3N_4$ 的形貌一致, $PBCN_{10}$ 和 $PBCN_{10-D}$ 仍然保留了 $g-C_3N_4$ 的二维块体结构,但在其结构中观察到更加明显和疏松的层状结构,说明 H_3PO_4 质子化在一定程度上改变了 $g-C_3N_4$ 的表面形貌,使其表面呈现更多的褶皱和片层结构,从而增大比表面积.此外,由图4(B)可见, $PBCN_{10}$ 边缘呈现更薄的片层结构,这可归因于蜜勒胺结构的存在,蜜勒胺是一种平均尺寸更小的层状块状材料.由图4(C)可见,经DMSO处理过后的 $PBCN_{10-D}$ 中无片层结构,说明蜜勒胺分子被成功去除^[43].

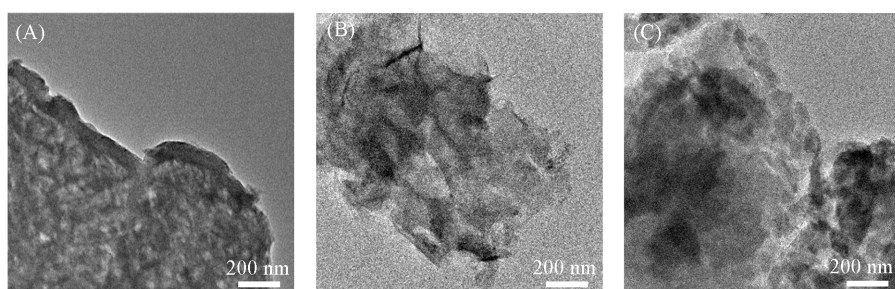


Fig. 4 TEM images of BCN(A), $PBCN_{10}$ (B) and $PBCN_{10-D}$ (C)

众所周知,材料的比表面积和孔结构是研究光催化剂物理性质的重要方面,通常与光催化剂的吸附性能呈正相关.光催化剂中介孔结构的存在主要是由纳米片之间的间隙引起的.由图5(A)可以看到,所有的光催化剂均为典型的IV型吸附-解吸等温线^[44].此外,未经纯化的 $PBCN_{10}$ 光催化剂的比表面积比BCN的略有降低,这是由于质子化处理过程中形成了结晶度较好的蜜勒胺结构,致使比表面积减小,而纯化后的 $PBCN_{10-D}$ 催化剂的比表面积 ($82.34 \text{ m}^2/\text{g}$) 明显大于BCN ($17.53 \text{ m}^2/\text{g}$) 和

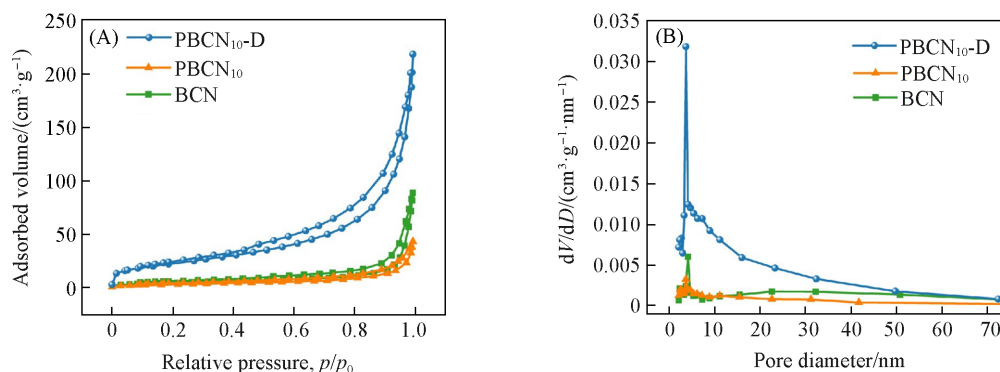


Fig. 5 N_2 adsorption-desorption curves(A) and pore size distributions(B) of the BCN, $PBCN_{10}$ and $PBCN_{10-D}$

PBCN₁₀ (11.91 m²/g), 由图5(B)可见, 3种材料的孔径分布并没有太大的变化, 而PBCN₁₀-D具有较大的孔体积, 与比表面积变化相对应.

2.2 光电性能

图6(A)给出了BCN, PBCN_x和PBCN_x-D的瞬态光电流(TPC)的测试结果, 可见, PBCN₁₀-D具有最高的光电流密度, 表明质子化使PBCN₁₀-D复合光催化剂的光生电子-空穴对更高效地分离. 同时, PBCN_x均具有较低的光电流密度, 其中, PBCN₁₅的光电流密度最低, 这归因于其含有的蜜勒胺结构最多. 图6(B)为BCN, PBCN_x和PBCN_x-D的电化学阻抗谱(EIS)图, 众所周知, 较小的半径意味着更小的电子迁移阻力, PBCN₁₀-D的半径最小, 表明其具有更高的电子迁移能力.

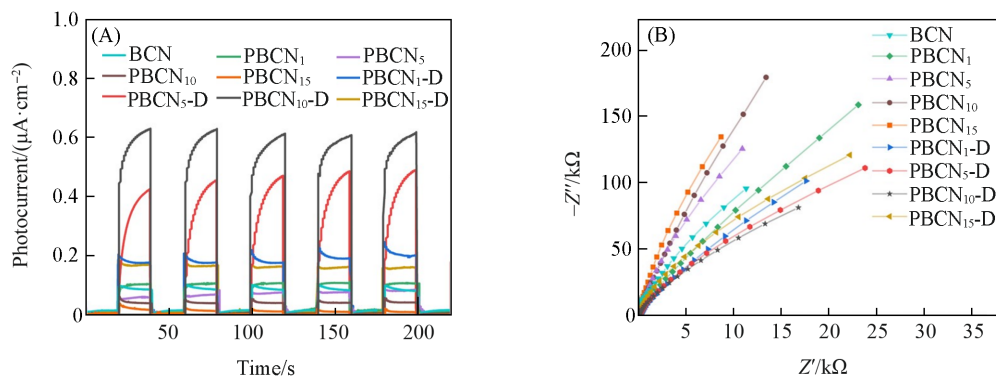


Fig. 6 Transient photocurrent curves(A) and electrochemical impedance spectra(B) of BCN, PBCN_x and PBCN_x-D(x=1, 5, 10, 15)

为了进一步研究PBCN_x和PBCN_x-D的光电子特性, 通过测定光致发光(PL)谱图来研究光催化过程中电子-空穴对的复合特性^[45]. 如图7所示, 所有样品均存在g-C₃N₄在465 nm处的固有发射峰, 而质子化后的PBCN在435 nm处存在属于蜜勒胺结构的发射峰^[43]. 通常, 光激发电子-空穴对的转移和分离速率越高, PL发射强度越低. 样品PBCN_x-D的PL发射强度随磷酸用量的增加而降低, PBCN₁₀-D的PL强度最低, 说明其较薄的片层结构使光生电子-空穴对复合率明显降低, 这将有利于光催化效率的提高. 而PBCN_x随磷酸用量的增加PL发射强度增大, 与TPC和EIS结果一致, 可能是蜜勒胺结构的增多使其在可见光下的活性降低. 然而, 与BCN相比, PBCN_x和PBCN_x-D均发生了蓝移, 可能是由于g-C₃N₄质子化的层状结构导致共轭长度减少和强量子约束效应所致^[46].

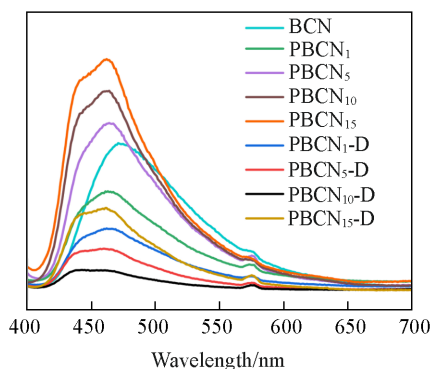


Fig. 7 Photoluminescence spectra of BCN, PBCN_x and PBCN_x-D(x=1, 5, 10, 15)

2.3 H₃PO₄质子化改性g-C₃N₄的光催化性能

图8(A)和(B)分别给出了PBCN_x和PBCN_x-D光催化产H₂O₂的结果. 由图8(A)可见, 随着H₃PO₄用量的不同, PBCN_x表现出不同的光催化活性, 其中, PBCN₁具有最优的光催化产H₂O₂活性, 该光催化剂在可见光下反应5 h, H₂O₂浓度可达0.118 mmol/L (BCN, PBCN₅, PBCN₁₀和PBCN₁₅分别为0.070, 0.059, 0.014和0.011 mmol/L). 这是因为H₃PO₄质子化使BCN缺陷结构增加, 比表面积增大可以提供更多的活性位点. 同时可见, 随着H₃PO₄用量的增加, BCN中活性较差的蜜勒胺分子占比增多, 光催化活性降低. DMSO可以溶解蜜勒胺分子, 对PBCN_x进行DMSO溶剂化纯化后, 具有低光催化活性的蜜勒胺分子被去除^[19]. 由图8(B)可见, PBCN₁₀-D表现出最佳的光催化产H₂O₂性能, 该光催化剂在可见光下反应5 h, H₂O₂浓度可达0.502 mmol/L (BCN, PBCN₁-D, PBCN₅-D和PBCN₁₅-D分别为0.070, 0.243, 0.277和0.177 mmol/L), 为初始BCN的7.17倍.

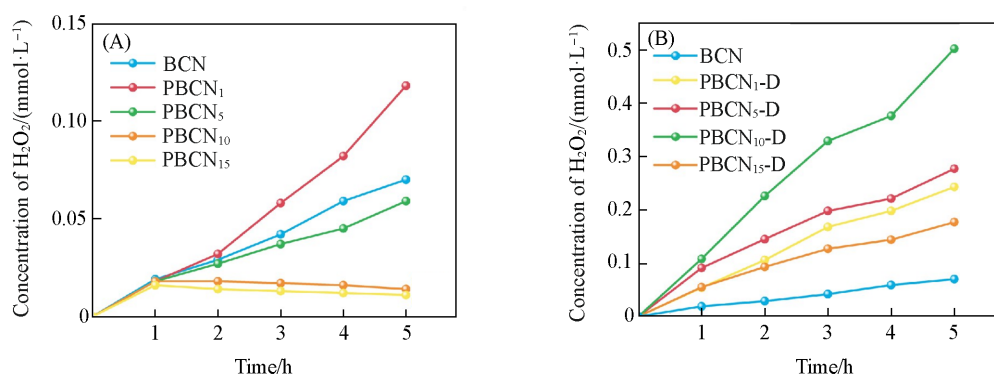


Fig. 8 H_2O_2 performances of BCN, PBCN_x ($x=1, 5, 10, 15$) (A) and BCN and $\text{PBCN}_x\text{-D}$ ($x=1, 5, 10, 15$) (B) in visible light

由表 1 所见, 在相同条件下, 与文献^[47-53]报道的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂相比, $\text{PBCN}_{10}\text{-D}$ 材料光催化生成 H_2O_2 的性能也处于优异水平. 这主要是因为 $\text{PBCN}_{10}\text{-D}$ 在 H_3PO_4 质子化时可以形成更多的结构缺陷, 比表面积增大, 为反应提供更多的活性位点^[54], 同时 $\text{PBCN}_{10}\text{-D}$ 也具有更优异的光生电子-空穴对分离能力和电子迁移能力, 可提供更多的光生电子与吸附氧气发生反应生成 H_2O_2 . 当 H_3PO_4 用量继续增加到 15 mL 时, 会使 BCN 表面缺陷过度形成, 降低光生电子的还原性, 并产生较低的催化性能^[55]

Table 1 Comparison for H_2O_2 production with other photocatalysts

Photocatalyst	Condition	Solvent system	H_2O_2 production/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	Ref.
$\text{PBCN}_{10}\text{-D}$	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, air	Ethanol/ H_2O (1:4, volume ratio)	1008	This work
SPCN	300 W white-light light, $\lambda > 420$ nm, air	Isopropanol/ H_2O (1:9, volume ratio)	323.6	[47]
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{In}_2\text{S}_3$	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, air	Water	92	[48]
KDCN-0.2	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, air	Isopropanol/ H_2O (1:9, volume ratio)	278.9	[49]
NB-400	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, air	Isopropanol/ H_2O (1:9, volume ratio)	455	[50]
NDCN	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, O_2	Isopropanol/ H_2O (1:9, volume ratio)	476	[51]
SCN5	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, air	Isopropanol/ H_2O (1:10, volume ratio)	703.4	[52]
$\text{CNK}_{0.2}$	300 W xenon lamp, $\lambda > 420$ nm, O_2	Methanol/ H_2O (1:19, volume ratio)	1010	[53]

2.4 能带结构

采用紫外-可见漫反射光谱研究了 PBCN_x 和 $\text{PBCN}_x\text{-D}$ 光催化剂的光学性质. 由图 9(A) 可见, 在 470 nm 处存在 BCN 的吸收^[56], 该峰在 PBCN_x 和 $\text{PBCN}_x\text{-D}$ 中发生了蓝移, 并随 H_3PO_4 用量的增加 PBCN_x 蓝移逐渐明显, 同时, 这种趋势使 PBCN_{10} 和 PBCN_{15} 的光吸收边缘仅为 400 nm, 光吸收能力急剧下降. 且在 PBCN_{10} 和 PBCN_{15} 中, 在约 290 nm 处存在一个新的二次吸收边, 这是蜜酰胺化合物的辐射激发阈值^[57]. 根据 Kubelka-Munk 方程^[58], 计算出 PBCN_x 和 $\text{PBCN}_x\text{-D}$ 光催化剂的带隙能 (E_g) [图 9(B) 和 (C)], 原始

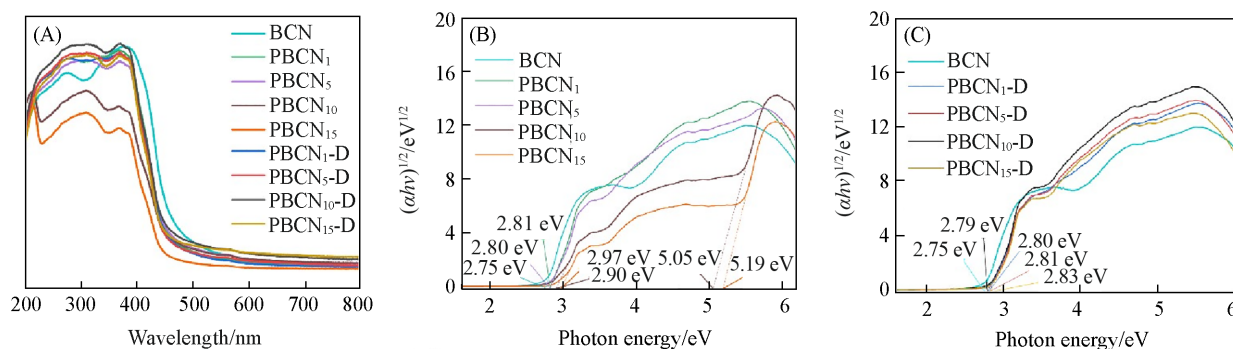


Fig. 9 UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) of BCN, PBCN_x and $\text{PBCN}_x\text{-D}$ (A), Tauc band gap maps of PBCN_x (B) and $\text{PBCN}_x\text{-D}$ (C)

BCN的带隙能为2.75 eV,与文献[59]一致.从图9(B)可见,PBCN₃的带隙随H₃PO₄用量的增加而增大.对于PBCN₁₀,g-C₃N₄和蜜勒胺的带隙能分别为2.90和5.05 eV.对于PBCN₁₅,g-C₃N₄和蜜勒胺的带隙能分别为2.97和5.19 eV^[48].相比于BCN,PBCN₁₀-D的带隙增大到2.79 eV,带隙适当的增加会降低电子-空穴对的复合重组.为了获得准确的价带和导带电位,利用XPS价带光谱对这3种光催化剂进行表征(图10).结果显示,BCN,PBCN₁₀和PBCN₁₀-D的VB电位(E_{VB})分别为1.47,3.62和1.46 V.图11(A)~(C)中给出了结

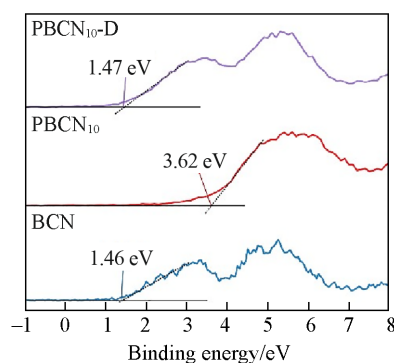


Fig. 10 VB-XPS spectra of BCN, PBCN₁₀ and PBCN₁₀-D

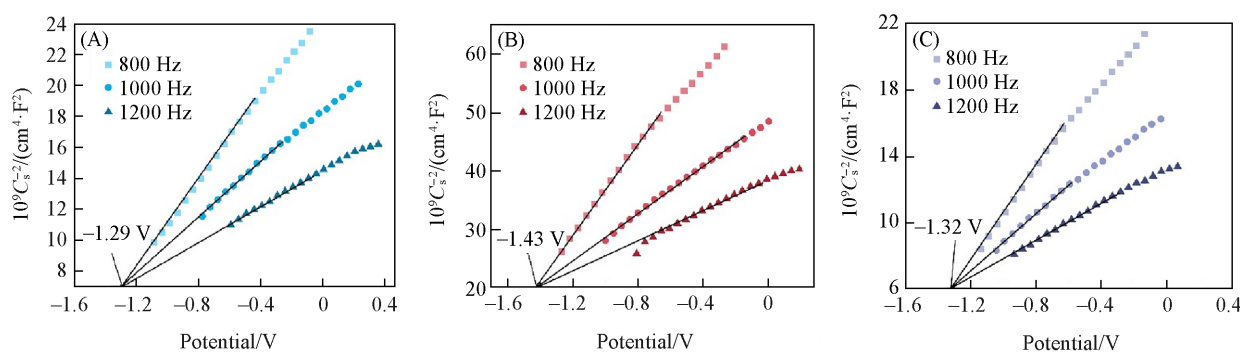


Fig. 11 Mott-Schottky curves of BCN(A), PBCN₁₀(B) and PBCN₁₀-D(C)

C_s : interfacial capacitance.

合带隙能量,根据公式 $E_{CB}=E_{VB}-E_g$ 估算的BCN,PBCN₁₀和PBCN₁₀-D 3种光催化剂的CB电位(E_{CB}),分别为-1.29,-1.43和-1.32 V,BCN和PBCN₁₀-D的CB电位均与Mott-Schottky(M-S)测量的传导带电位一致,分别为-1.29和-1.32 V,而PBCN₁₀为g-C₃N₄和蜜勒胺的混合相,XPS及M-S测的也是混合物质的价导带.基于上述结果,BCN和PBCN₁₀-D的能带结构如图12所示.

2.5 光催化产H₂O₂机理

图13(A)给出了PBCN₁₀-D的反应活性物种捕获实验的结果.抗坏血酸(0.2 mmol/L)、异丙醇(IPA,0.5 mmol/L)、硝酸银(AgNO₃,0.5 mmol/L)和草酸铵(0.5 mmol/L)分别被用来捕获超氧自由基($\cdot O_2^-$)、羟基自由基($\cdot OH$)、电子(e^-)和空穴(h^+).结果显示,当异丙醇和草酸铵被添加到反应体系中时,H₂O₂的生成浓度几乎没有变化,表明 $\cdot OH$ 不是生成H₂O₂的主要活性物种.在AgNO₃存在下,H₂O₂的浓度急剧下降,表明光生电子是生成H₂O₂的主要参与者.当加入抗坏血酸时,H₂O₂的生成也被明显抑制,但仍产生一定量的H₂O₂,这首先证明 $\cdot O_2^-$ 是生成H₂O₂的主要中间物种.此外, $\cdot O_2^-$ 作为H₂O₂生成过程中的一个中间物种也被EPR检测到,自由基捕获结果如图13(B)所示,在黑暗条件下,反应体系未观察到EPR信号.在模拟阳光照射10 min后,出现了明显的DMPO- $\cdot O_2^-$ 特征峰,也表明 $\cdot O_2^-$ 是H₂O₂的光催化生成的关键中间体.自由基捕获实验和EPR结果可以说明,H₂O₂的生成路径是连续的两步单电子反应($e^-+O_2\rightarrow\cdot O_2^-\rightarrow H_2O_2$),同时也存在一步两电子反应路径($2e^-+O_2\rightarrow H_2O_2$).

基于以上分析,图14提出了PBCN₁₀-D光催化产H₂O₂可能的机理.当 $\lambda>420$ nm的光照射复合光催化剂时,激发复合光催化剂光生电子-空穴对分离,随后光生电子从价带跃迁到导带,空穴留在价带

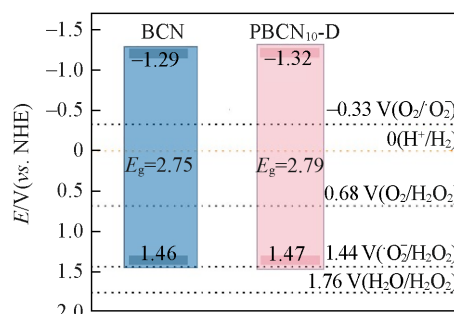


Fig. 12 Band structure diagram of BCN and PBCN₁₀-D

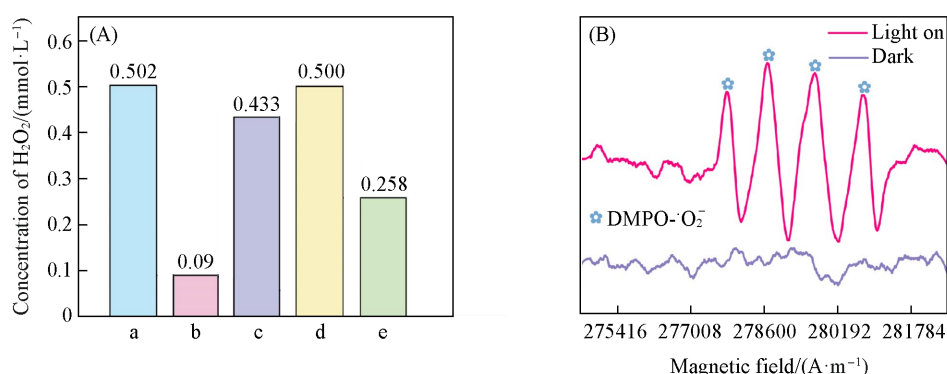


Fig. 13 Effect of capture agent on H₂O₂ performance of PBCN₁₀-D in visible light(A) and EPR spectra of DMPO·O₂⁻ on PBCN₁₀-D photocatalysts under visible light(B)
a. PBCN₁₀-D; b. AgNO₃+PBCN₁₀-D; c. (NH₄)₂C₂O₄+PBCN₁₀-D; d. IPA+PBCN₁₀-D; e. Vitamin C+PBCN₁₀-D.

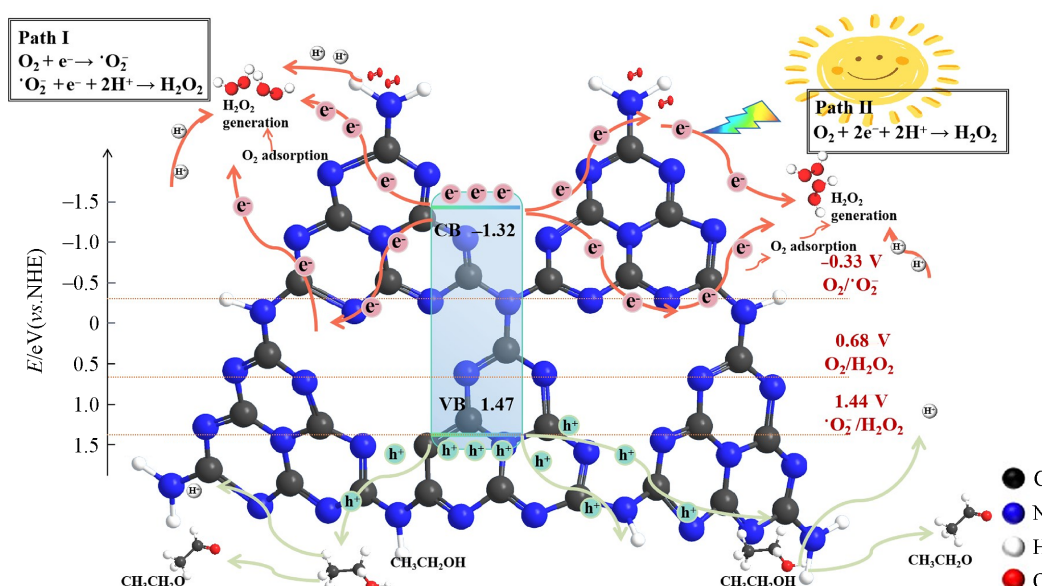


Fig. 14 Mechanism diagram of photocatalytic H₂O₂ production under visible light of PBCN₁₀-D

上. 价带上的光生空穴进一步迁移到PBCN₁₀-D表面, 与溶液中的乙醇反应, 生成了大量的H⁺. 然后, 一部分光生电子通过一步双电子反应路径直接生成H₂O₂(路径II), 而更多的电子通过两步单电子反应路径生成H₂O₂(路径I).

3 结 论

以三聚氰胺为前驱体, 制备了块状g-C₃N₄后, 通过H₃PO₄处理和DMSO纯化, 得到了质子化的PBCN₁₀-D. 该材料具有薄层结构, 表面氨基增多, 比表面积增大, 且具有更低的PL荧光强度和电化学阻抗, 以及更强的瞬态光电流响应, 有效抑制了光生电子-空穴对的重组, 提高了材料的光催化活性, 在光催化产H₂O₂中表现出很高的催化性能. 反应5 h后, H₂O₂浓度可达0.502 mmol/L, 为初始BCN的7.17倍. 但是, BCN在质子化过程中形成了光响应较差的蜜勒胺分子, 将其去除得到纯化后的PBCN₁₀-D, 表现出优异的可见光产H₂O₂活性. 自由基捕获实验推测PBCN₁₀-D产H₂O₂的主要活性物种是·O₂⁻, H₂O₂通过一步双电子反应和两步单电子反应两种路径生成, 且后者为主要的H₂O₂生成路径. 研究结果为基于块体g-C₃N₄的光催化材料产H₂O₂的改性提供了新的思路, 为实现可见光下产H₂O₂提供了一定的理论依据.

参 考 文 献

- [1] Zhou W., Meng X. X., Gao J. H., Alshwabkeh A. N., *Chemosphere*, **2019**, 225, 588—607
- [2] Balakrishnan A., Vijaya Suryaa K., Tripathy H., Trivedi S., Kumar A., Chinthala M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 663, 1087—1098
- [3] Ma L., X., Gao Y. P., Wei B. Q., Huang L., Zhang N., Weng Q., Zhang L., Liu S. F., Jiang R. I., *ACS Catal.*, **2024**, 14(4), 2775—2786
- [4] Zeng X. K., Wang T. Y., Wang Z. Y., Tebyetekerwa M., Liu Y., Liu Z. Y., Wang G., Wibowo A. A., Pierens G., Gu Q. F., Zhang X. W., *ACS Catal.*, **2024**, 14(13), 9955—9968
- [5] Ji R., Dong Y. M., Sun X. Y., Pan C. S., Yang Y. F., Zhao H., Zhu Y. F., *Appl. Catal. B*, **2024**, 349, 123884
- [6] Chai S. M., Chen X. W., Zhang X. R., Fang Y. X., Sprick R. S., Chen X., *Environ. Sci. Nano*, **2022**, 9(7), 2464—2469
- [7] Yang J., Jing J. F., Li W. L., Zhu Y. F., *Adv. Sci.*, **2022**, 9(17), 2201134
- [8] Xue W. J., Huang D. L., Zeng G. M., Wan J., Zhang C., Xu R., Cheng M., Deng R., *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 341, 381—389
- [9] Zhang L. S., Ding N., Hashimoto M., Iwasaki K., Chikamori N., Nakata K., Xu Y. Z., Shi J. J., Wu H. J., Luo Y. H., Li D. M., Fujishima A., Meng Q. B., *Nano Res.*, **2018**, 11(4), 2295—2309
- [10] Zhang J., Zhang M., Lin L., Wang X., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(21), 6297—6301
- [11] Zhang Y. J., Antonietti M., *Chem. J.*, **2010**, 5(6), 1307—1311
- [12] Kumar A., Kashyap S., Sharma M., Krishnan V., *Chemosphere*, **2022**, 287, 131988
- [13] Ye M., Wei W., Zheng L. H., Liu Y. Z., Wu D. W., Gu X. Y., Wei A., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, 365, 674—683
- [14] Wang K. C., Song S. W., Zhang Q. F., Jin Y. H., Zhang Q. H., *Chem. Commun.*, **2019**, 55(51), 7414—7417
- [15] Ma L. L., Fan H. Q., Fu K., Lei S. H., Hu Q. Z., Huang H. T., He G. P., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 7093—7103
- [16] Wang J. L., Chen B. Q., Zeng F. H., Lu X. F., Hou Y. D., Lin W., Yang C., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(24), 14508—14516
- [17] He F. T., Lu Y. M., Wu Y. Z., Wang S. L., Zhang Y., Dong P., Wang Y. Q., Zhao C. C., Wang S. J., Zhang J. Q., Wang S. B., *Adv. Mater.*, **2023**, 36(9), 2307490
- [18] Huang Z. J., Li F. B., Chen B. F., Yuan G. Q., *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6(9), 2942—2948
- [19] Lau V. W. H., Mesch M. B., Duppel V., Blum V., Senker J., Lotsch B. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(3), 1064—1072
- [20] Guo M. Y., Ma Y. N., Liu Z. Q., Wang D. H., Yang Y. H., Li X. L., Liu E. Z., *J. Catal.*, **2024**, 430, 115332
- [21] Shi L., Liang L., Wang F. X., Liu M. S., Sun J. M., *J. Mater. Sci.*, **2014**, 50(4), 1718—1727
- [22] Zuo S. X., Chen Y., Liu W. J., Yao C., Li Y. R., Ma J. Q., Kong Y., Mao H. H., Li Z. Y., Fu Y. S., *J. Coat. Technol. Res.*, **2017**, 14, 1307—1314
- [23] Du X. R., Zou G. J., Wang Z. H., Wang X. L., *Nanoscale*, **2015**, 7(19), 8701—8706
- [24] Martha S., Nashim A., Parida K. M., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(26), 7816—7824
- [25] Yu Q. K., Jauregui L. A., Wu W., Colby R., Tian J. F., Su Z. H., Cao H. L., Liu Z. H., Pandey D., Wei D. G., Chung T. F., Peng P., Guisinger N. P., Stach E. A., Bao J. M., Pei S. S., Chen Y. P., *Nat. Mater.*, **2011**, 10(6), 443—449
- [26] Wu X. H., Wang X. F., Wang F. Z., Yu H. G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 247, 70—77
- [27] Kumar P., Vahidzadeh E., Thakur U. K., Kar P., Alam K. M., Goswami A., Mahdi N., Cui K., Bernard G. M., Michaelis V. K., Shankar K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(13), 5415—5436
- [28] Wen J. T., Wang G., Hao P. C., Li X., Liu W. Y., Chen X. Y., Zhan H. J., Li F., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5(9), 13659—13670
- [29] Zhang G. Q., Xu Y. S., He C. X., Zhang P. X., Mi H. W., *Appl. Catal. B*, **2021**, 283, 119636
- [30] Wang S. J., He F. T., Zhao X. L., Zhang J. Q., Ao Z. M., Wu H., Yin Y., Shi L., Xu X. Y., Zhao C. C., Wang S. B., Sun H. Q., *Appl. Catal. B*, **2019**, 257, 117931
- [31] Xu Y. G., Xie M., Huang S. Q., Xu H., Ji H. Y., Xia J. X., Li Y. P., Li H. M., *RSC Adv.*, **2015**, 5(33), 26281—26290
- [32] Zhu M. S., Kim S., Mao L., Fujitsuka M., Zhang J. Y., Wang X. C., Majima T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(37), 13234—13242
- [33] Zhou Z. X., Wang J. H., Yu J. C., Shen Y. F., Li Y., Liu A. R., Liu S. Q., Zhang Y. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(6), 2179—2182
- [34] Wen D., Su Y. R., Fang J. Y., Zheng D., Xu Y. S., Zhou S., Meng A. Y., Han P. G., Wong C. P., *Nano Energy*, **2023**, 117, 108917
- [35] Mohammadikish M., Mosleh N., *Appl. Organomet. Chem.*, **2023**, 37(10), e7177
- [36] Liang Q. H., Li Z., Huang Z. H., Kang F. Y., Yang Q. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(44), 6885—6892
- [37] Mo J. M., Wang N., Zhang S. H., Chen X. L., Fu J., Chen P. L., Liang Z., Su Q. C., Li X. J., *Res. Chem. Intermed.*, **2022**, 48(9), 3835—3849
- [38] Nikoogar M., Rezaeifard A., Maasoumeh J., Grzhegorzhevskii K. V., Ostroushko A. A., *RSC Adv.*, **2021**, 11(61), 38862—38867
- [39] Hu X. L., Lu P., Pan R., Li Y. X., Bai J. W., He Y. Z., Zhang C. H., Jia F. Y., Fu M., *Chem. Engin. J.*, **2021**, 423, 130278
- [40] Ming L. F., Yue H., Xu L. M., Chen F., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(45), 19145—19149
- [41] Chen Y., Wang B., Lin S., Zhang Y. F., Wang X. C., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118(51), 29981—29989
- [42] Shen M., Zhang L. X., Wang M., Tian J. J., Jin X. X., Guo L. M., Wang L. Z., Shi J. L., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(4), 1556—1563
- [43] Zheng H. B., Chen W., Gao H., Wang Y. Y., Guo H. Y., Guo S. Q., Tang Z. L., Zhang J. Y., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(41), 10746—10753

- [44] Liu H. D., Zheng P., Li S. T., Hu X., Fang Y. F., Chen Q. F., *Mole. Catal.*, **2024**, 553, 113744
- [45] Chu S., Wang C. C., Feng J. Y., Wang Y., Zou Z. G., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39(25), 13519—13526
- [46] Xu J., Chen Y., Hong Y., Zheng H., Ma D., Xue B., Li Y. X., *Appl. Catalysis. A*, **2018**, 549, 31—39
- [47] Miao W., Wang Y., Liu Y., Qin H., Chu C., Mao S., *Engineering*, **2023**, 25, 214—221
- [48] Chen H., Xing Y., Liu S., Liang Y., Fu J., Wang L., Wang W., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 462, 142038
- [49] Pan Y., Liu X. J., Zhang W., Shao B. B., Liu Z. F., Liang Q. H., Wu T., He Q. Y., Huang J., Peng Z., Liu Y., Zhao C. H., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 427, 132032
- [50] Luo J., Fan C. Z., Tang L., Liu Y., Gong Z. X., Wu T. S., Zhen X. L., Feng C. Y., Feng H. P., Wang L. L., Xu L., Yan M., *Appl. Catal. B*, **2022**, 301, 120757
- [51] Luo J., Liu Y., Fan C. Z., Tang L., Yang S. J., Liu M. L., Wang M., Feng C. Y., Ouyang X. L., Wang L. L., Xu L., Wang J. J., Yan M., *ACS Catal.*, **2021**, 11(18), 11440—11450
- [52] Chu C. C., Miao W., Li Q. J., Wang D. D., Liu Y., Mao S., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 428, 132531
- [53] Wang Y. B., Meng D., Zhao X., *Appl. Catal. B*, **2020**, 273, 119064
- [54] Tong J. C., Zhang L., Li F., Wang K., Han L. F., Cao S. K., *RSC Adv.*, **2015**, 5(107), 88149—88153
- [55] Liu J. J., Yin H. Y., Nie Q. L., Zou S. H., *Molecules*, **2022**, 27(20), 6965
- [56] Wang X. C., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J. M., Domen K., Antonietti M., *Nat. Mater.*, **2008**, 8(1), 76—80
- [57] Liu S. Z., Sun H. Q., O'Donnell K., Ang H. M., Tade M. O., Wang S. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 464, 10—17
- [58] Zhou G. L., Sun H. Q., Wang S. B., Ming Ang H., Tade M. O., *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 80(3), 626—634
- [59] Yan H. J., Chen Y., Xu S. M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37(1), 125—133

(Ed.: Y, K, S)