

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.13.014

# MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米复合材料的合成及其光催化性能

李冬梅<sup>1</sup>, 张博雯<sup>1,2</sup>, 蒋树贤<sup>1</sup>, 谢震宇<sup>3</sup>, 王逸之<sup>4</sup>, 黄毅<sup>1</sup>,  
李树彬<sup>1</sup>, 龙思宇<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市城市规划勘测设计研究院, 广东 广州 510006; 3. 复旦大学 物理学系, 上海 200433; 4. 麻省理工学院, 美国)

**摘要:** 通过Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>进行形貌调控和MnO<sub>2</sub>掺杂对石墨类氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)改性,采用水热法制备多形貌的MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂(MCN),探讨最佳合成条件;研究不同形貌MCN的微观结构、光吸收能力以及对甲基橙(MO)的光催化降解性能。结果表明,MCN的最佳制备条件如下:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub>投加量分别为0.04、0.6、0.12 g/L,反应温度为80 ℃,反应时间为4 h。MnO<sub>2</sub>掺杂可显著提高g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化活性。MCN对MO的光催化降解率高达97.34%,而g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>仅为54.39%;MCN具有较强的可见光响应活性,最大吸收边带为486 nm,禁带宽度(E<sub>g</sub>)为2.40 eV(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的E<sub>g</sub>值为2.61 eV);MCN的结晶度高、纯度好,光催化性能稳定,重复利用5次后对MO的光催化降解率仍能达到96.34%。不同剂量的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>能调节MCN的形貌,进而改善其光催化活性,球状MCN比棒状MCN对MO的光催化降解率更高(前者为97.34%,后者为87.21%)。MCN的光催化降解机理为:通过光照产生的活性因子·OH和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>来氧化分解MO。

**关键词:** 石墨类氮化碳改性; 形貌调控; MnO<sub>2</sub>掺杂; 可见光活性; 甲基橙; 光催化性能

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2022)13-0083-07

## Synthesis of MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite and Its Photocatalytic Properties

LI Dong-mei<sup>1</sup>, ZHANG Bo-wen<sup>1,2</sup>, JIANG Shu-xian<sup>1</sup>, XIE Zhen-yu<sup>3</sup>, WANG Yi-zhi<sup>4</sup>,  
HUANG Yi<sup>1</sup>, LI Shu-bin<sup>1</sup>, LONG Si-yu<sup>1</sup>

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Urban Planning & Design Survey Research Institute, Guangzhou 510006, China; 3. Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China; 4. Massachusetts Institute of Technology, America)

**Abstract:** Graphite carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was modified by morphology regulation of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and doping of MnO<sub>2</sub>. Multi-morphological MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst (MCN) was prepared by hydrothermal method, the optimum synthesis conditions were discussed, and the microstructure, light absorption capacity and methyl orange (MO) photocatalytic degradation performances of MCN with

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378129、51108094); 广东省自然科学基金资助项目(2017A030313321、2015AS030313494); 广东省高教厅-普通高校特色创新类项目(2016KTSCX035)

通信作者: 李冬梅 E-mail: 1075751461@qq.com

different morphologies were investigated. The optimum synthesis conditions of MCN were as follows: the dosage of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{KMnO}_4$  were 0.04 g/L, 0.6 g/L and 0.12 g/L, respectively, the reaction temperature was 80 °C and the reaction time was 4 h. The doping of  $\text{MnO}_2$  significantly improved the photocatalytic activity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . MCN had a photocatalytic degradation efficiency of MO up to 97.34%, while that of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  was only 54.39%. MCN had high visible light response activity, the maximum absorption sideband was 486 nm, and the band gap ( $E_g$ ) was only 2.40 eV ( $E_g$  of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  was 2.61 eV). MCN had high crystallinity, good purity and stable photocatalytic performance. The photocatalytic degradation efficiency of MO still reached 96.34% after 5 times of reuse. Different dosages of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  were capable of adjusting the morphology of MCN, and then improved its photocatalytic activity. The photocatalytic efficiency of spherical MCN for MO degradation was higher than that of rod MCN (the former was 97.34% and the latter was 87.21%). The photocatalytic degradation mechanism of MCN was that MO was decomposed by the active agents  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{O}_2^-$  produced by light.

**Key words:** graphite carbon nitride modification; morphology control;  $\text{MnO}_2$  doping; visible light activity; methyl orange; photocatalytic performance

随着染料工业的不断发展,其生产废水已成为主要的水体污染源。常用的印染废水处理办法包括混凝沉淀法、吸附法、生物法和光催化降解法等。其中,光催化降解法具有降解效率高、不产生二次污染、绿色环保等优点,得到众多研究者的青睐。光催化剂是影响光催化降解率的核心因素。众多研究发现<sup>[1]</sup>,半导体光催化剂不仅具有强氧化性与良好的可再生性能,还能将太阳能转化为化学能,可实现快速高效降解有机污染物。

在众多光催化剂中,石墨类氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )具有可见光响应、制备方法简单、原材料价格低廉以及电子性能可控等优点,近年来受到研究者的广泛关注。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度( $E_g$ )为2.61 eV<sup>[2]</sup>,可以吸收460 nm以下的可见光,是一种潜在的、能广泛应用的可见光催化剂。然而,通过传统合成法制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比表面积小,在光催化过程中不能与污染物充分接触。同时 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化过程存在光致电子-空穴对快速复合的问题,导致其光催化效率大幅度降低,限制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的广泛应用。

针对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在的不足,研究者们尝试对其进行改性,例如:通过调控制备条件获得特殊形貌的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以增大其比表面积、对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行金属或非金属掺杂以改善其电子结构、使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体复合构建异质结等<sup>[3-7]</sup>。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 经半导体复合改性后,光催化活性得到改善,但其降解时间仍较长,因此还需要对其进行形貌调控。 $\text{MnO}_2$ 是一种具有

多形貌高活性的两性金属氧化物,在制备 $\text{MnO}_2$ 过程中通过添加不同浓度的钠盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等)可以得到不同形貌、不同活性位点的 $\text{MnO}_2$ <sup>[8]</sup>,可用于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的半导体复合改性。

笔者通过控制 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{KMnO}_4$ 的投加量,以及反应温度和反应时间等因素,制备多形貌 $\text{MnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂(MCN);通过扫描电子显微镜-X射线能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见光谱扫描仪对MCN的形貌、晶体结构、光吸收能力等进行分析,比较不同形貌的MCN对甲基橙(MO)的光催化降解效率,得到MCN的最佳制备条件,并探讨MCN的重复利用效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸锰( $\text{MnSO}_4$ )、碘化钾(KI)、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )、硫脲、甲基橙、无水乙醇,均为分析纯。

仪器:紫外-可见分光光度计、磁力搅拌器、电子天平、马福炉、超纯水机、智能数显鼓风干燥机、氙灯光源等。

### 1.2 MCN制备方法

将装有3 g硫脲的氧化铝坩埚置于马福炉中,以2.7 °C/min的速率升至550 °C(保持3 h)。待其冷却至室温,研磨并过筛后得到黄色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末。将一定量 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.02、0.04、0.08 g)溶解在1 L水中,并加入0.6 g的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,超声30 min得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散

液;在磁力搅拌下将  $\text{KMnO}_4$  溶液 (0.604 1 mL, 30 mg/mL) 逐滴滴入  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  分散液中。然后将混合物转移到 Teflon 衬里的不锈钢高压反应釜中,并在  $160\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 6 h;通过离心分离收集样品,然后用无水乙醇和纯水分别洗涤数次。经冷冻干燥后得到复合光催化剂 MCN, 分别记为 0.02-MCN、0.04-MCN、0.08-MCN。

### 1.3 MCN 表征方法

光催化剂 MCN 的形貌结构采用扫描电子显微镜进行观察,晶面形貌采用 X 射线衍射仪进行分析,可见光吸收能力采用紫外-可见光谱扫描仪进行分析。光催化处理前后甲基橙溶液的吸光度采用紫外-可见分光光度计测定。

### 1.4 光催化性能测试

实验用原水为 MO 模拟废水 (浓度为  $10\text{ mg/L}$ )。针对不同的光催化剂,测定其对 MO 的光催化降解效率。光催化反应装置如图 1 所示。光源为 500 W 的氙灯,用  $420\text{ nm}$  的滤光片过滤紫外光。实验过程中将  $5\text{ mg}$  光催化剂加入到  $50\text{ mL}$  的 MO 溶液中,先在暗态条件下搅拌  $30\text{ min}$  ( $150\text{ r/min}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), 以达到吸附-解吸平衡。然后开启冷却循环水装置,并将反应液置于可见光下进行光催化降解 (光源距烧杯液面  $10\text{ cm}$ ), 每隔  $10\text{ min}$  取一次水样,混合溶液经过  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  滤头过滤后,采用紫外-可见分光光度计 ( $\lambda=464\text{ nm}$ ) 测定溶液的吸光度。

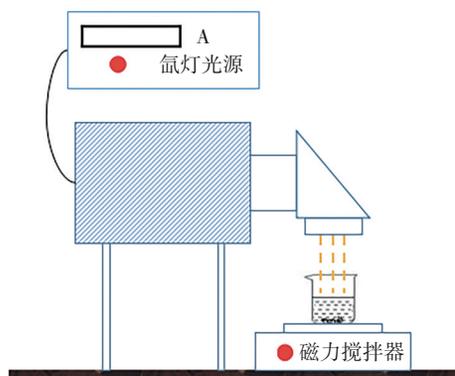


图 1 光催化反应装置

Fig.1 Photocatalytic reaction device

## 2 结果与讨论

### 2.1 MCN 最佳制备条件

本研究通过正交试验设计确定 MCN 的最佳制备条件。选取 5 个因素:  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  投加量、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  投加量、 $\text{KMnO}_4$  投加量、反应温度、反应时间,每个因素设

置 4 个水平,并以 MO 去除率作为评价指标。根据正交试验分析结果,综合考虑经济因素、环保因素以及可见光催化活性,最终确定 MCN 的最佳制备条件如下:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$  投加量分别为  $0.04$ 、 $0.6$ 、 $0.12\text{ g/L}$ ,反应温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间为  $4\text{ h}$ 。

### 2.2 晶体结构

晶体结构是复合光催化剂的重要特性之一。分析光催化剂的晶体结构,能够确定催化剂材料的元素组成及存在状态。晶体结构信息可以从 XRD 图谱中获得,如图 2 所示。一般地,衍射峰越强,则样品的纯度越高、结晶度越好。若 MCN 的 XRD 图谱中同时存在  $\text{MnO}_2$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的特征衍射峰,则表明复合光催化剂成功合成。

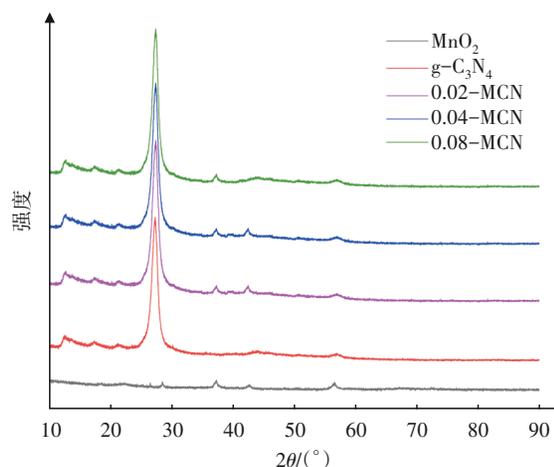


图 2 不同光催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectrum of different photocatalysts

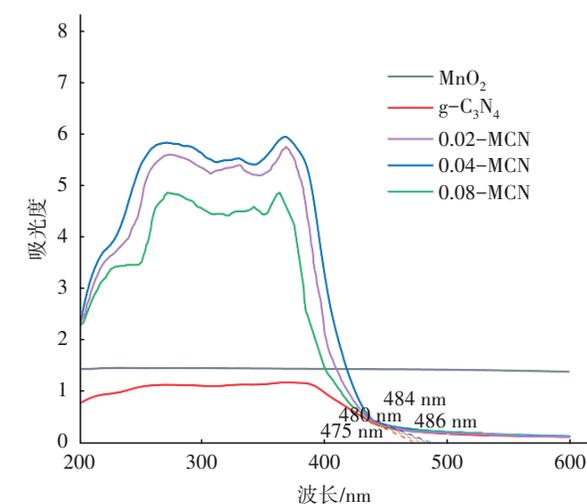
由图 2 可知,  $\text{MnO}_2$  在  $2\theta$  为  $28.08^\circ$ 、 $37.18^\circ$ 、 $42.66^\circ$ 、 $57.31^\circ$  处出现一系列衍射峰,所有衍射峰均尖锐、强度高,没有检测到杂峰。这表明,  $\text{MnO}_2$  样品纯度较高、结晶度较好。将  $\text{MnO}_2$  衍射峰与标准卡 JCPDS-44-0144<sup>[9]</sup> 对照发现,  $\text{MnO}_2$  样品为  $\alpha\text{-MnO}_2$ , 属四方晶系。  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在  $2\theta$  为  $13.1^\circ$ 、 $27.4^\circ$  处 (标准卡 JCPDS-42-1461<sup>[10]</sup>) 出现 2 个  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的特征衍射峰,其中  $2\theta=13.1^\circ$  处为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 (100) 晶面衍射峰,由平面结构内的 3-s-三嗪结构单元引起;在  $2\theta=27.4^\circ$  附近衍射峰对应  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 (002) 晶面衍射峰,为共轭芳香物层间堆积特征峰。

从图 2 还可以看出,复合光催化剂 0.02-MCN、0.04-MCN 和 0.08-MCN 均呈现出  $\text{MnO}_2$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  各自不同的特征晶面:在  $2\theta$  为  $28.08^\circ$ 、 $37.18^\circ$ 、 $42.66^\circ$ 、 $57.31^\circ$  处 (标准卡 JCPDS-44-0144) 分别对

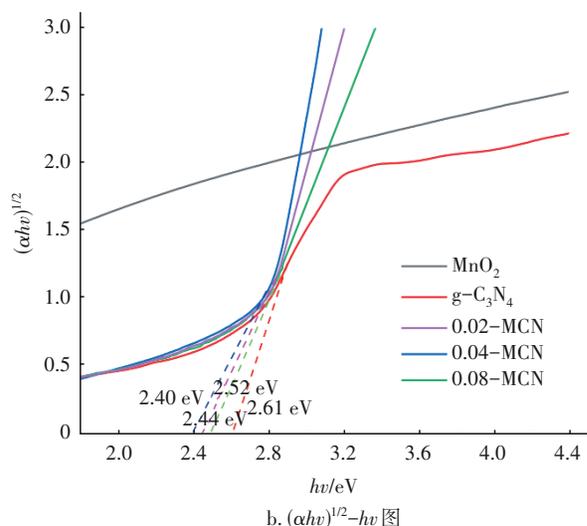
应于  $\text{MnO}_2$  的 (100)、(101)、(102) 和 (110) 晶面, 在  $2\theta$  为  $13.1^\circ$ 、 $27.4^\circ$  处 (标准卡 JCPDS-42-1461) 分别对应于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 (100) 晶面和 (002) 晶面。这表明, 在制备纳米 MCN 复合光催化剂时, 加入  $\text{MnO}_2$  并不会影响  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及其本身的晶体结构及性质, 同时也进一步证明  $\text{MnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米复合材料成功合成。

### 2.3 可见光吸收能力

可见光吸收能力是影响可见光催化效能的重要因素。可见光吸收能力越高, 则光催化活性越强。不同光催化剂的光吸收能力如图 3 所示。可知, 0.04-MCN 的可见光吸收能力最强, 禁带宽度为 2.40 eV, 因而其催化活性最高。



a. 紫外-可见漫反射光谱



b.  $(\alpha hv)^2-hv$  图

图3 不同光催化剂的光吸收能力图谱

Fig.3 Atlas of light absorption capacity of different photocatalysts

从图 3(a) 可看出,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光吸收边带为 475

nm, 与文献报道一致<sup>[11]</sup>。 $\text{MnO}_2$  掺杂后, 0.02-MCN、0.04-MCN 和 0.08-MCN 的光吸收边带均发生明显红移, 分别由 475 nm 移至 484、486、480 nm, 这主要归因于  $\text{MnO}_2$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合异质结产生的量子约束效应。同时, 随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺杂量的减少, 复合光催化剂的光吸收边带红移幅度会增大, 从而使得复合光催化剂 MCN 在可见光区的光吸收能力增强, 这与文献的研究结果吻合<sup>[12]</sup>。

禁带宽度能够反映复合光催化剂的催化活性。禁带宽度越小, 光吸收能力越强, 可见光催化活性越高。采用 Tauc plot 法拟合计算出不同光催化剂的禁带宽度, 结果见图 3(b)。0.02-MCN、0.04-MCN 和 0.08-MCN 的禁带宽度分别为 2.44、2.40 和 2.52 eV, 相比  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (2.61 eV<sup>[2]</sup>), 复合光催化剂的禁带宽度变小。因此,  $\text{MnO}_2$  对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的掺杂改性, 能够有效增强  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对可见光的吸收, 从而提高 MCN 的可见光催化活性。同时, 0.02-MCN 和 0.04-MCN 的禁带宽度小于 0.08-MCN, 这表明前两者拥有更高的可见光催化活性。

### 2.4 形貌结构特征

催化剂的表面形貌结构对光催化活性有着重要影响。催化剂的比表面积越大、分布越均匀、表面越光滑, 则催化剂的活性就越高。不同光催化剂微观结构的 SEM 照片见图 4。

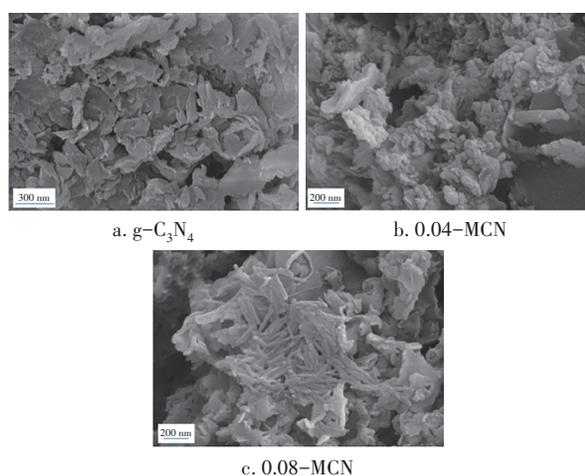


图4 不同光催化剂形貌结构的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of different photocatalyst morphology structures

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有层状堆积的不规则片状结构, 表面较为光滑, 片层厚度约为 60~120 nm [见图 4(a)]; 0.04-MCN 具有球状结构, 其直径约为 50~80 nm, 大部分球状  $\text{MnO}_2$  颗粒均匀致密地排列在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的基

底表面,构成  $\text{MnO}_2$  颗粒膜(层),也有少量  $\text{MnO}_2$  颗粒呈团聚状附着在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面[如图 4(b)所示]; 0.08-MCN 具有棒状结构,大部分  $\text{MnO}_2$  纳米棒均匀覆盖在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面,没有明显的团聚现象[见图 4(c)],  $\text{MnO}_2$  纳米棒的长度约为 100~200 nm,宽度为 2~3 nm。此外,结合图 2,在  $2\theta=42.66^\circ$  即(102)晶面位置处,0.04-MCN 的衍射峰比 0.08-MCN 的更明显,因此 0.04-MCN 表现出更好的光催化活性,这与 2.3 节的分析结果一致。因为 0.04-MCN 具有较大的、光滑的比表面积,使其光催化反应位点增加,促进了复合光催化剂对目标污染物的吸附,所以其光催化活性显著增强。

当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  投加量为 0.04 g/L 时,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片对大部分  $\text{MnO}_2$  颗粒呈半包覆状[见图 4(b)],  $\text{MnO}_2$  小颗粒在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面交互生长构成球壳,在晶体生长过程中,较小的  $\text{MnO}_2$  颗粒会被较大的  $\text{MnO}_2$  颗粒吸收,球壳内部发生熟化反应。同时  $\text{MnO}_2$  不断积累填充已生成的球壳,形成球状纳米  $\text{MnO}_2$ 。  $\text{MnO}_2$  颗粒与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  片层之间存在较强的相互作用力,故球状  $\text{MnO}_2$  的生长过程是由外而内的。在生长过程中,和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片接触的  $\text{MnO}_2$  球表面逐渐被  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片包覆,最终两者互相镶嵌形成 MCN。由 MCN 的生长过程可知,0.04-MCN 具有较为稳定的球状结构,重复利用 5 次后,其对 MO 的光催化降解率仍高达 96.34%。

当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  投加量为 0.08 g/L 时,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片对大部分  $\text{MnO}_2$  纳米棒呈半包覆状,  $\text{MnO}_2$  纳米棒和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片边界明显[见图 4(c)]。由于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  片层之间存在相互作用力  $F_1$ , 其边缘有明显卷曲,同时  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{MnO}_2$  之间有较强烈的相互作用力  $F_2$ ,  $F_2 > F_1$ , 因此  $\text{MnO}_2$  纳米棒均匀生长在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  片层上。故 0.08-MCN 具有稳定的棒状结构,重复利用 5 次后,对 MO 的光催化降解率仍然保持在较高水平(84.22%)。

据此推测,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  投加量不同时, MCN 表面形貌可能存在差异,而形貌差异会导致催化剂的禁带宽度不同,从而影响其光催化活性。

对 MCN 进行 C、N、O、Mn 四种元素的 EDS 分析,如图 5 所示, C、N、O、Mn 元素分布较均匀,  $\text{MnO}_2$  纳米材料均匀负载在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片表面,因此, MCN 具有均匀的反应活性位点,能够全方位吸附有机污染物,呈现出较强的光催化活性。

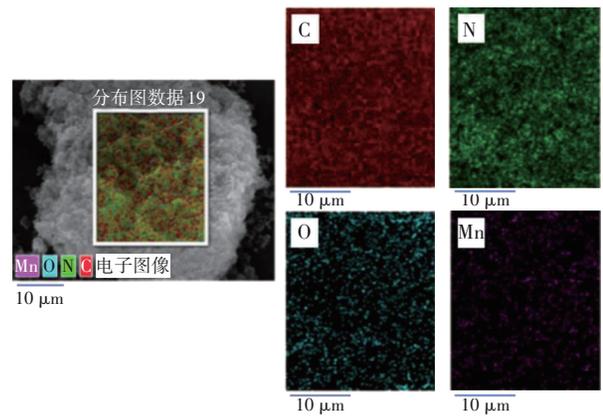


图 5 MCN 的 EDS 图谱

Fig.5 EDS spectrum of MCN

## 2.5 MCN 对 MO 的可见光催化降解性能

光催化剂的可见光催化活性,可通过其对 MO 的光催化降解效率来评估,如图 6 所示(避光时间记为负值)。不同光催化剂对 MO 的可见光催化降解率存在明显差异,0.04-MCN 最高,0.02-MCN 和 0.08-MCN 次之,而  $\text{MnO}_2$  最低。在避光条件下静置 0.5 h,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、0.02-MCN、0.04-MCN、0.08-MCN 对 MO 的吸附率分别为 17.02%、0、29.84%、38.75%、41.63%;然后在可见光下持续照射 1 h,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、0.02-MCN、0.04-MCN、0.08-MCN 对 MO 的降解率分别为 54.39%、36.12%、92.18%、97.34%、87.21%,均高于避光条件。MCN 的光催化效率高于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{MnO}_2$ ,主要原因是,在光照条件下,复合光催化剂能够产生  $\cdot\text{OH}$  等强氧化性物质,可高效分解有机污染物。

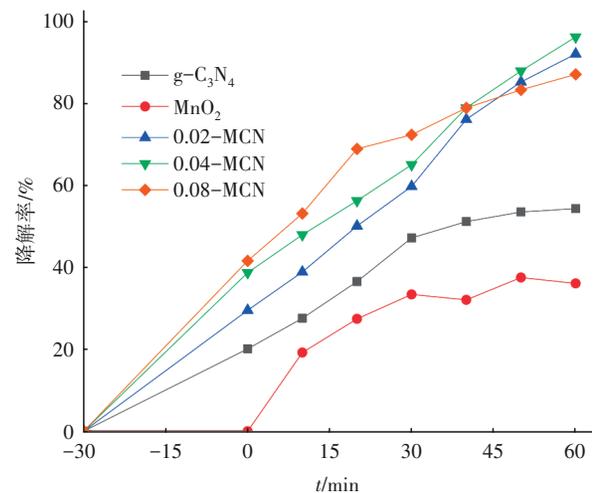


图 6 不同光催化剂对 MO 的降解率

Fig.6 Degradation rate of MO by different photocatalysts

由图 6 可知, 0.04-MCN (球状) 和 0.08-MCN

(棒状)呈现出差异较大的光催化活性,前者对MO的光催化降解率(97.34%)明显高于后者(87.21%)。可能的原因是:球状MCN拥有更多的光催化反应位点,有利于吸收更多的光子,因而其光催化降解能力显著提高。

为考察MCN光催化剂稳定性,选择0.04-MCN对MO进行5次循环光催化降解实验,结果见图7。在5次循环实验中,0.04-MCN对MO的光催化降解率随时间均呈逐渐上升的趋势,对MO的光降解率均在96%以上,而未掺杂MnO<sub>2</sub>的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片循环使用5次后对MO的光降解率仅为29%。这表明MCN具有良好的光催化稳定性。

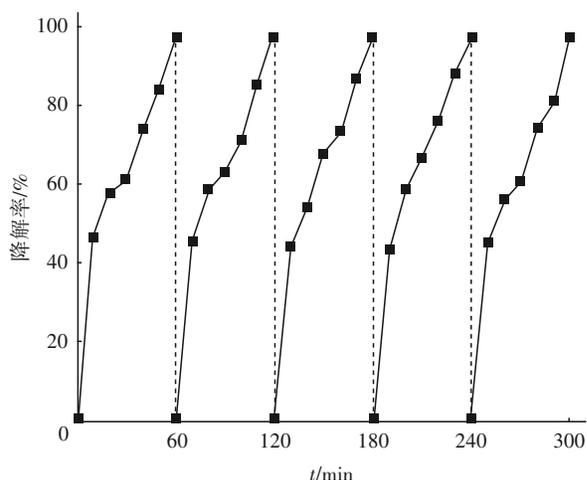
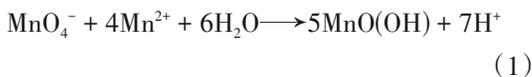


图7 0.04-MCN对MO的循环光催化降解率

Fig.7 Cyclic photocatalytic degradation rate of MO by 0.04-MCN

## 2.6 反应机理

在碱性环境下,反应体系中的MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>与Mn<sup>2+</sup>在高温高压下反应能够直接生成MnO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>。而在本反应体系中,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的水溶液呈碱性(pH=8.3)。碱性环境下MnO<sub>2</sub>的生成过程推测如下:



由2.5节可知,MCN的光催化活性明显优于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,主要的原因是MCN中存在电荷的分离和转移,而g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的电荷分离和转移效率较低。当g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和MnO<sub>2</sub>表面电子受到大于禁带宽度的光照射后,电子被激发,并产生电子-空穴对(e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>):



由于两种半导体材料的能级位置存在差异[见图3(b)],使MnO<sub>2</sub>受光激发产生的电子向g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的导带迁移,并在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面富集,导致MnO<sub>2</sub>表面的电子密度降低;同时,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>受激发产生电子-空穴对,空穴向能量低的MnO<sub>2</sub>价带迁移。因此,光生电子与空穴反向运动,分别富集在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和MnO<sub>2</sub>表面,光生电子-空穴的复合得到有效抑制,电子和空穴分别与吸附在粒子表面的溶解氧和水分子作用,形成超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和羟基自由基(·OH),吸附在MCN表面的MO可直接被h<sup>+</sup>氧化成OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O,OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O被h<sup>+</sup>氧化成·OH,O<sub>2</sub>被e<sup>-</sup>还原成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,·OH和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>进一步氧化降解MO。在此过程中,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>可被H<sup>+</sup>氧化成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与·O<sub>2</sub><sup>-</sup>反应进一步生成活性因子·OH。因此,复合光催化剂MCN对MO的光催化降解去除率显著高于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

## 3 结论

① MCN的最佳合成条件如下:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub>投加量分别为0.6、0.04、0.12 g/L,反应温度为80℃,反应时间为4 h。

② MnO<sub>2</sub>掺杂能够显著提高g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化活性。MCN具有较强的可见光活性,最大吸收边带为486 nm(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>为475 nm),禁带宽度为2.40 eV(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>为2.61 eV);MCN对MO的可见光降解率高达97.34%(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>仅为54.39%)。

③ MCN的结晶度高、纯度好,光催化性能稳定,重复利用5次后对MO的光降解率仍能达到96.34%。

④ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>形貌调控能明显改善MCN的光催化活性。当Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>投加量为0.02和0.04 g/L时,复合光催化剂MCN为球状;当Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>投加量为0.08 g/L时,复合光催化剂MCN为棒状。与棒状MCN相比,球状MCN对MO具有更高的光催化降解率。

⑤ MCN的光降解机理,主要通过光照产生的活性因子·OH和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>完成对污染物MO的氧化降解。

## 参考文献:

- [1] LIU S, ZHU H, YAO W, *et al.* One step synthesis of P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 309-315.
- [2] CUI S, XIE B, LI R, *et al.* g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> binary composite prepared and its application in automobile

- exhaust degradation [J]. *Materials*, 2020, 13 (6) : 1274.
- [ 3 ] TONDA S, KUMAR S, KANDULA S, *et al.* Fe-doped and mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (19): 6772-6780.
- [ 4 ] JING L, ONG W J, ZHANG R, *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheet wrapped mesoporous titanium dioxide for enhanced photoelectrocatalytic water splitting [J]. *Catalysis Today*, 2018, 315: 103-109.
- [ 5 ] ZHU Y, LI X, ZHU M. Mesoporous graphitic carbon nitride as photo-catalyst for oxidative desulfurization with oxygen [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 85: 5-8.
- [ 6 ] MA H, FENG J, JIN F, *et al.* Where do photogenerated holes at the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/water interface go for water splitting: H<sub>2</sub>O or OH<sup>-</sup>? [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(33): 15624-15631.
- [ 7 ] 李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>协同光催化还原Cr(VI)及氧化磺基水杨酸[J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1483-1489.  
LI Lili, CHEN Cuibai, LAN Huachun, *et al.* Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of SSA by carbon nitride [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1483-1489 (in Chinese).
- [ 8 ] VERMA A, KUMAR S, CHANG W K, *et al.* Bi-functional Ag-Cu<sub>x</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid catalysts for the reduction of 4-nitrophenol and the electrochemical detection of dopamine [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(3):625-637.
- [ 9 ] LIU D, ZHANG Z, WU J. Elemental mercury removal by MnO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated carbon nitride nanosheet [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33: 3089-3097.
- [ 10 ] 王盈霏, 王枫亮, 黎杰华, 等. 介孔氮化碳光催化降解诺氟沙星的动力学机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1346-1355.  
WANG Yingfei, WANG Fengliang, LI Jiehua, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of norfloxacin using mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible-light irradiation [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1346-1355 (in Chinese).
- [ 11 ] HUANG B, LIU X P, CHEN J S, *et al.* Electrochemiluminescence immunoassay for the prostate-specific antigen by using a CdS/chitosan/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(3): 155.
- [ 12 ] WANG X, LI X, CHEN W, *et al.* Phosphorus doped graphitic carbon nitride nanosheets as fluorescence probe for the detection of baicalein [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 198: 1-6.
- [ 13 ] MIAO X, YUE X, JI Z, *et al.* Nitrogen-doped carbon dots decorated on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity and mechanism insight [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 459-469.

作者简介:李冬梅(1972- ),女,湖南娄底人,博士,教授,主要从事水处理理论与技术研究。

E-mail:1075751461@qq.com

收稿日期:2020-06-09

修回日期:2020-07-30

(编辑:刘贵春)

加强河湖保护与管理, 推进水生态文明建设