

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.15.010

钨掺杂 $g-C_3N_4$ 薄膜电极的制备及光电性能研究

齐璠静¹, 李一兵², 赵旭³, 夏天¹

(1. 中国航天建设集团有限公司, 北京 100071; 2. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401; 3. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用高温液相生长法制备了不同钨(W)掺杂量的 $W/g-C_3N_4$ 薄膜电极, 并通过 SEM、XRD、FTIR、UV/vis DRS、XPS 等手段对薄膜电极进行表征。结果表明, 掺杂的 W 以 W^0 、 WO_2 和 WO_3 等多种形态存在。将 $W/g-C_3N_4$ 薄膜电极用作光阳极, 进行交流阻抗测试、光电流密度测试以及降解亚甲基蓝实验, 与 $g-C_3N_4$ 薄膜电极相比, $W/g-C_3N_4$ 薄膜电极对可见光的响应能力明显增强, 其中当 Na_2WO_4 与 $g-C_3N_4$ 的掺杂比为 1:50 时光电流密度可提高至原来的 2.2 倍。通过添加自由基捕获剂探究 $W/g-C_3N_4$ 薄膜电极对亚甲基蓝的催化氧化机理, 发现掺杂 W 之后, $W/g-C_3N_4$ 薄膜电极光生电子空穴对的分离效果提高, 而且电子的迁移能力增强, 因此光生电子能更多、更快地迁移到阴极铂丝, 被 O_2 捕获生成 $\cdot O_2^-$ 并最终生成 $\cdot OH$ 来降解亚甲基蓝; 此外, WO_3 同样具有光催化活性, 在可见光下可以生成光生电子空穴对, 也可以提供电子被 O_2 捕获并最终生成 $\cdot OH$ 来降解亚甲基蓝。

关键词: 石墨相氮化碳; 钨掺杂; 薄膜电极; 光电性能

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)15-0061-07

Preparation of Tungsten-doped $g-C_3N_4$ Film Electrode and Its Photoelectric Properties

QI Fan-jing¹, LI Yi-bing², ZHAO Xu³, XIA Tian¹

(1. China Aerospace Construction Group Co. Ltd., Beijing 100071, China; 2. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: $W/g-C_3N_4$ film electrodes with different tungsten (W) doping contents were prepared by high temperature liquid-based reaction. Then, the film electrodes were characterized by SEM, XRD, FTIR, UV/vis DRS and XPS. The doped tungsten existed in various forms such as W^0 , WO_2 and WO_3 . The $W/g-C_3N_4$ film electrode was used as a photoanode for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test, photocurrent density test and methylene blue degradation experiment. Compared with $g-C_3N_4$ film electrode, the photoelectric response of $W/g-C_3N_4$ film electrode to visible light was obviously enhanced. When the doping ratio of Na_2WO_4 and $g-C_3N_4$ was 1:50, the photocurrent density of $W/g-C_3N_4$ film electrode was 2.2 times that of $g-C_3N_4$ film electrode. The mechanism of $W/g-C_3N_4$ film electrode for

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金资助项目(51222802)

通信作者: 赵旭 E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

catalytic oxidation of methylene blue was investigated by adding free radical trapping agent. After doping tungsten, the separation of photoelectron hole pair in W/g-C₃N₄ film electrode was improved, and the electron migration ability was enhanced. Therefore, more photoelectron migrated faster to the cathode platinum, which was captured by O₂ to generate $\cdot\text{O}_2^-$ and eventually to generate $\cdot\text{OH}$ to degrade methylene blue. In addition, WO₃ also had photocatalytic activity to generate photoelectron hole pairs under visible light, and could also provide electrons to be captured by O₂ and eventually generate $\cdot\text{OH}$ to degrade methylene blue.

Key words: graphitic carbon nitride (g-C₃N₄); tungsten doping; film electrode; photoelectric property

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有3-s-三嗪环和共轭 π 键组成的双面结构^[1],带宽约为2.7 eV,在可见光条件下能够分解水产氢,且化学性质稳定,其作为一种可见光催化剂受到人们的广泛关注。g-C₃N₄可通过C、N丰富的双氰胺^[2]、三聚氰胺^[3]、尿素^[4]等的热缩聚反应或溶剂热合成等方法直接制得,制备方法简单易行。目前,大部分研究中的g-C₃N₄光催化剂是粉末状态^[5],但在电解水制氢、燃料电池、太阳能电池以及光电催化等电化学应用方面,g-C₃N₄薄膜电极更具优势和实用价值。

虽然g-C₃N₄对可见光有响应,但是响应范围相对较窄,光生电子与空穴再结合能力强,使得g-C₃N₄的催化应用受到了一定限制。为了解决g-C₃N₄光生载流子分离效率低的问题,可以将g-C₃N₄与其他半导体复合形成异质结^[6],此外,金属掺杂^[7]和非金属掺杂^[8]也是提高g-C₃N₄对可见光响应能力的有效方法。其中,金属掺杂不仅能够有效抑制光生电子和空穴的复合,同时还能改善g-C₃N₄的导带位置和表面活性,从而提高g-C₃N₄的光响应能力。钨(W)是一种较为理想的掺杂金属,为此笔者采用高温液相生长法制备了一种新型的W掺杂g-C₃N₄薄膜电极(W/g-C₃N₄),并对W/g-C₃N₄进行了物理化学性能表征,同时,以W/g-C₃N₄为光电阳极进行了光电性能研究。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:三聚氰胺、苯并胍胺、钨酸钠和硫酸钠均购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。ITO导电玻璃购于深圳晶伟特公司,尺寸为10 cm×2.5 cm×0.2 cm。

仪器:管式炉,电化学工作站,氙灯光源(功率

为500 W,配有400 nm的滤光片),石英玻璃电化学反应器(规格为5 cm×5 cm×6 cm),磁力搅拌器。

1.2 实验方法

1.2.1 W/g-C₃N₄薄膜电极的制备

W/g-C₃N₄薄膜电极的制备参考Xu等人^[9]的方法进行,具体过程如下:先将三聚氰胺和苯并胍胺按1:1(物质的量之比)混合,再将Na₂WO₄与混合溶液分别按1:50、1:100、1:200和1:300(物质的量之比)加水溶解并冷冻干燥,干燥后将所得的白色粉末均匀覆盖到ITO玻璃上,然后在500℃下煅烧2 h,升温速率和降温速率均为3℃/min。

1.2.2 W/g-C₃N₄薄膜电极的表征与分析方法

W/g-C₃N₄薄膜电极的微观形貌采用场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征,晶体结构和官能团分别采用X射线衍射仪(XRD)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定,紫外-可见光谱采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV/vis DRS)测定,化学组成和原子价态采用X射线光电子能谱(XPS)进行分析。

W/g-C₃N₄薄膜电极的光电性能测试在石英玻璃电化学反应器中采用三电极体系进行,W/g-C₃N₄薄膜电极为工作电极,铂丝与饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极。光电流密度测试(*I*-*t*曲线)在电压为1 V、电解质为0.05 mol/L Na₂SO₄的条件下进行。电化学交流阻抗谱(EIS)在开路电位和10⁻²~10⁶ Hz频率范围内进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM-EDS表面形貌分析

对g-C₃N₄及W/g-C₃N₄薄膜电极进行SEM表面形貌分析,结果见图1。从图1(a)可以看出,g-C₃N₄呈现出表面疏松多孔的片状结构。从图(b)~(e)可以看出,W/g-C₃N₄薄膜电极的表面微观形貌与

$g-C_3N_4$ 类似,没有发生明显的变化,这可能是因为钨酸钠已均匀掺杂在 $g-C_3N_4$ 结构中。为证实这一假设,选取 $W/g-C_3N_4(1:50)$ 电极的某一位置进行EDS测试,结果显示,C、N、W的质量分数分别为27.13%、55.47%、17.40%,证明通过煅烧的方法,W成功沉积在 $g-C_3N_4$ 薄膜电极结构中。

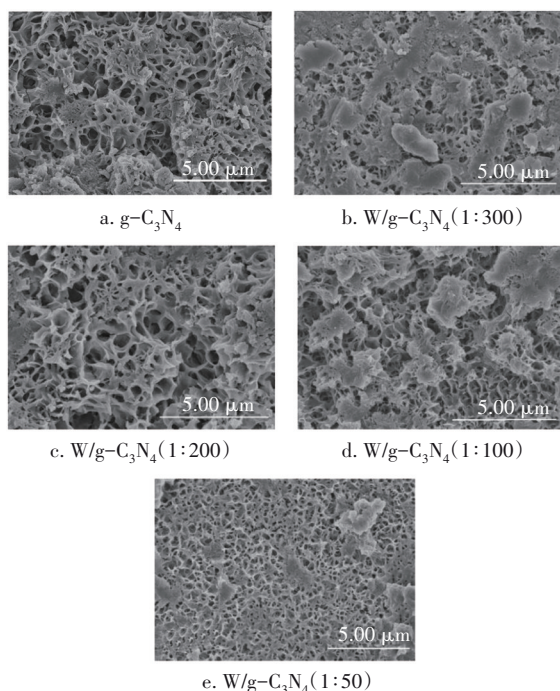


图1 $g-C_3N_4$ 和 $W/g-C_3N_4$ 薄膜电极的SEM图像

Fig.1 SEM image of $g-C_3N_4$ and $W/g-C_3N_4$ film electrodes

选取 $W/g-C_3N_4(1:50)$ 进行高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)测试,如图2(a)所示, $W/g-C_3N_4$ 中有 $g-C_3N_4$ 、 WO_2 、 WO_3 明显的晶格条纹,为非均相结构,且层状结构相互叠加。图2(b)中出现的电子衍射环为 $g-C_3N_4$ 的(002)晶面,对应 $g-C_3N_4$ 芳香结构堆积而成的层间距。此外,选取 $W/g-C_3N_4(1:50)$ 薄膜电极的某一位置进行元素扫描(见图3),检测到了C、N、O、W元素的存在,再次证明W成功沉积在 $g-C_3N_4$ 薄膜电极结构中。

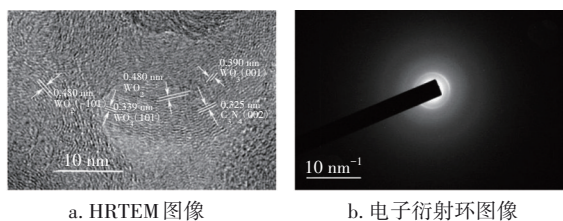


图2 $W/g-C_3N_4(1:50)$ 薄膜电极的HRTEM图像

Fig.2 HRTEM image of $W/g-C_3N_4(1:50)$ film electrode

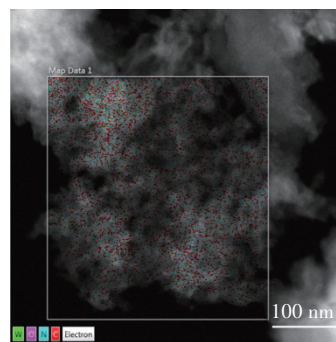


图3 $W/g-C_3N_4(1:50)$ 薄膜电极的元素扫描图像

Fig.3 Element mappings of $W/g-C_3N_4(1:50)$ film electrode

2.2 XRD分析

$W/g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 粉末的XRD谱图如图4所示。 $g-C_3N_4$ 在 13.2° 和 27.3° 出现了两个衍射峰,为 $g-C_3N_4$ 的(100)和(002)晶面,分别对应于 $g-C_3N_4$ 的3-s-三嗪环结构和由 $g-C_3N_4$ 芳香结构堆积而成的层间距^[10]。随着W的掺杂,位于 27.3° 处的衍射峰强度明显降低,这说明W的掺入对 $g-C_3N_4$ 的结构造成了一定的改变。但是,在 $W/g-C_3N_4$ 的XRD谱图中并未发现W或其氧化物的衍射峰,这可能是由于W的掺杂量过少,未达到XRD检出限。

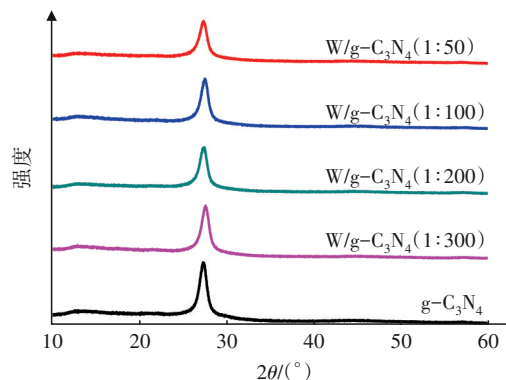


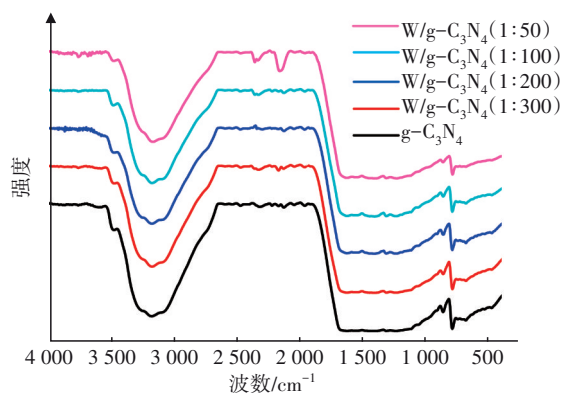
图4 $g-C_3N_4$ 和 $W/g-C_3N_4$ 的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of $g-C_3N_4$ and $W/g-C_3N_4$

2.3 FT-IR分析

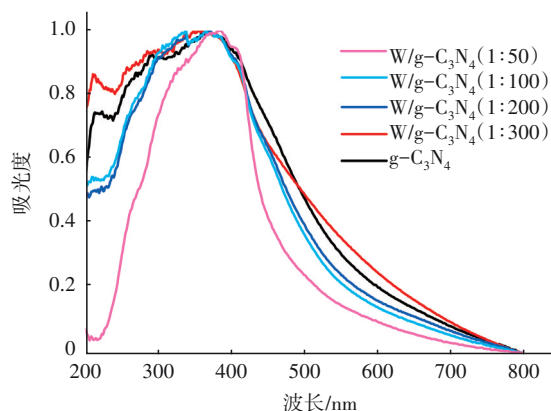
图5为 $g-C_3N_4$ 和 $W/g-C_3N_4$ 粉末的FT-IR谱图。可以看出,在 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较宽的吸收峰,对应N—H的伸缩振动和O—H的振动峰^[11]。随着W的掺入,该峰呈现出减弱的趋势,可能是由于W的掺入,破坏了 $g-C_3N_4$ 的部分N—H及O—H键。在 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内,有一系列较强的吸收峰,其中在 1240 、 1320 和 1407 cm^{-1} 处是C—N伸缩振动峰, 1567 和 1640 cm^{-1} 处对应C=N的峰^[12],不同掺杂量下的 $W/g-C_3N_4$ 与 $g-C_3N_4$ 在该范围内的峰

强基本相同,说明芳香杂环结构在掺杂后得以保留。在 808 cm^{-1} 处的吸收峰对应三嗪环结构^[3],该处峰强也基本不变,说明 W 的掺入并未改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的主体结构。此外, 2160 和 2340 cm^{-1} 处对应 $\text{C}\equiv\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的峰,并且随着 W 的掺入,峰强呈现出增强的趋势,说明 W 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后, $\text{C}\equiv\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 取代了部分 C-N 伸缩振动峰。综上可以推测, W 的掺入保留了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的三嗪环结构,部分 C-N 键转化为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键。

图5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 谱图Fig.5 FT-IR patterns of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$

2.4 紫外-可见漫反射分析

图6为 $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的紫外-可见漫反射光谱图。

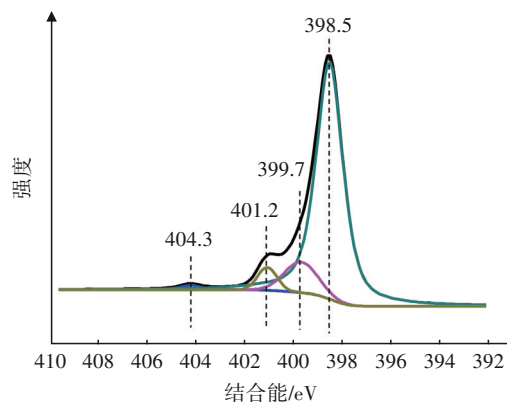
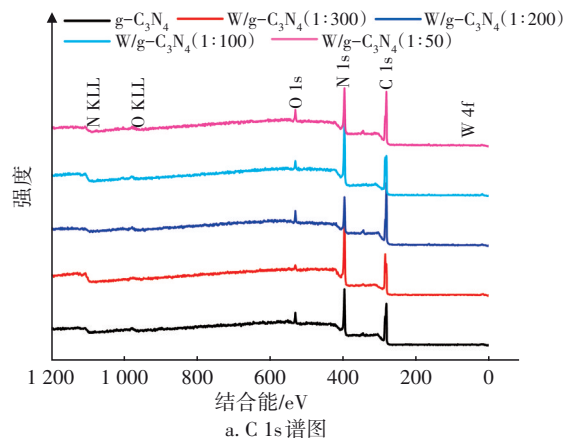
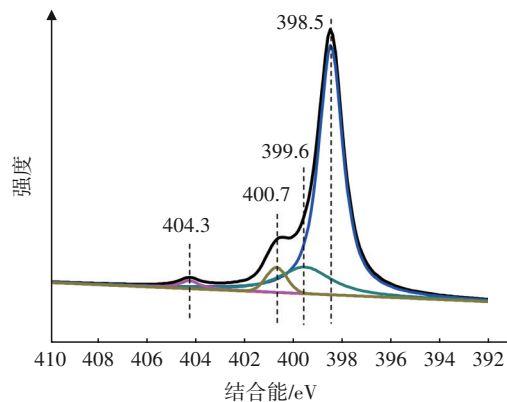
图6 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱图Fig.6 UV-vis diffuse reflectance spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ film electrodes

通过做切线的方式确定薄膜电极的最大吸收波长,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的最大吸收波长在 490 nm 左右。通过 Oregan-Gratzel 定理计算可得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的禁带宽度为 2.68 eV ,这与文献结果相符^[9]。随着 W 掺杂量的增加, $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙能量

逐渐降低。当掺杂比分别为 $1:300$ 、 $1:200$ 、 $1:100$ 和 $1:50$ 时, $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的最大吸收波长分别为 614 、 619 、 694 和 745 nm ,相应的禁带宽度分别为 2.03 、 2.02 、 1.80 和 1.67 eV 。这说明 W 可能会对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 N 产生化学作用,从而改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构,提高其对可见光的吸收能力,诱导其产生更多的电子与空穴,进而提高其光催化活性。

2.5 XPS 分析

图7为 $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的 XPS 分析结果,结合能以 $\text{C } 1s=284.8\text{ eV}$ 为基准校正。

b. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电极的 N 1s 谱图c. $\text{W/g-C}_3\text{N}_4$ (1:50) 电极的 N 1s 谱图

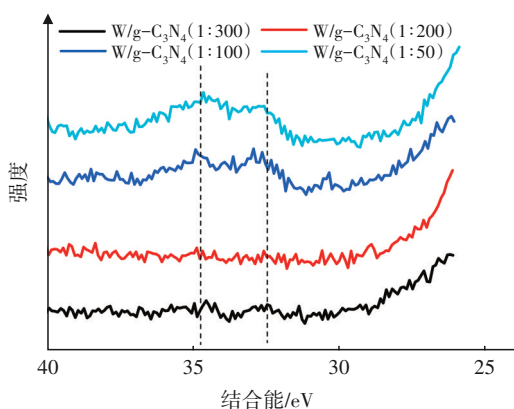
d. W/g-C₃N₄电极的W 4f谱图图7 $g-C_3N_4$ 和W/g- C_3N_4 薄膜电极的XPS谱图Fig.7 XPS spectra of $g-C_3N_4$ and W/g- C_3N_4 film electrodes

图7(a)为 $g-C_3N_4$ 和W/g- C_3N_4 薄膜电极中C元素的XPS谱图,可以看出, $g-C_3N_4$ 的峰出现在284.6和288.0 eV处,分别对应C=C和N—C=N^[13-14]。C 1s的峰强度随着W掺杂量的增加而逐渐减小,且N—C=N的峰向高能级方向偏移,这说明掺杂W对 $g-C_3N_4$ 的化学环境造成了改变。

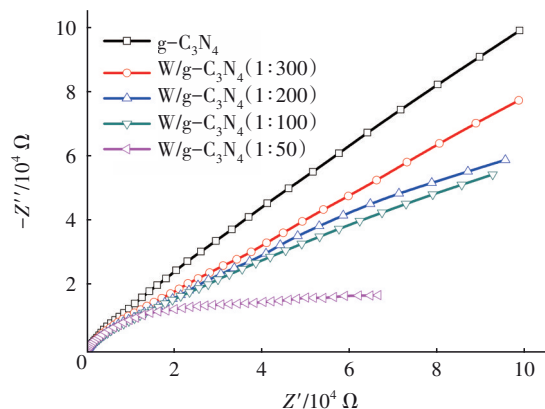
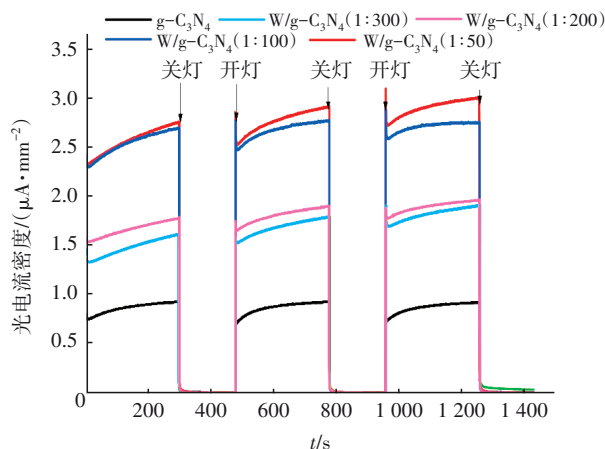
图7(b)和(c)分别为 $g-C_3N_4$ 和W/g- C_3N_4 (1:50)薄膜电极N元素的XPS谱图。从图7(b)可以看出, $g-C_3N_4$ 的N 1s谱图可以在398.5、399.7、401.2和404.3 eV处拟合为四个峰,分别对应 $g-C_3N_4$ 中的sp²杂化芳香族C—N=C结构、N—C₃键、C—N—H键以及 π 键激发结构^[1,15]。从图7(c)可以看出,W/g- C_3N_4 的N—C₃峰以及C—N—H峰向低能级方向发生偏移,这说明W的掺杂改变了 $g-C_3N_4$ 的电子结构,增加了电子密度,从而提高了电极对可见光的响应能力。此外还对W/g- C_3N_4 薄膜电极中的W元素进行了分析,发现W以W⁰、WO₂和WO₃多种形态共存。

2.6 W/g- C_3N_4 的光电化学特性

图8为 $g-C_3N_4$ 和W/g- C_3N_4 的电化学交流阻抗谱图。电化学交流阻抗谱可以探究薄膜电极的电子迁移能力,从而反映其光电催化特性。在测试过程中首先测定电极的开路电压,然后在开路电压下,以10⁶ Hz为最高频率、10⁻² Hz为最低频率进行测试。由图8可知,不同W掺杂量的W/g- C_3N_4 电极所测得的电化学交流阻抗半径都比 $g-C_3N_4$ 小,说明掺杂W后,电子的转移速度以及光生电子空穴的分离效率均有所增加^[16]。

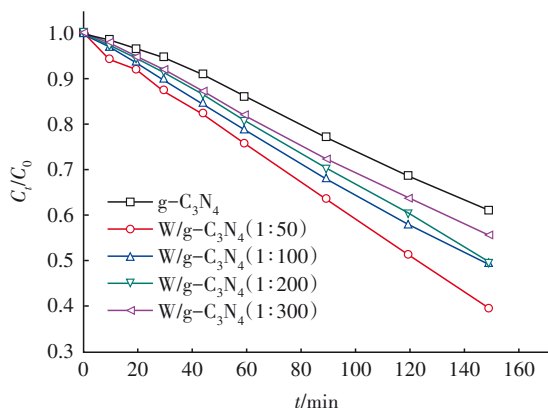
图9为 $g-C_3N_4$ 和W/g- C_3N_4 薄膜电极的光电流测试

试结果。可以看出, $g-C_3N_4$ 的光电流密度为0.93 $\mu A/mm^2$,掺杂W后的W/g- C_3N_4 的光电流比 $g-C_3N_4$ 有明显的提高,且光电流随W掺杂量的增加而增加,其中掺杂比为1:50的W/g- C_3N_4 的光电流密度最高,为3.00 $\mu A/mm^2$,这说明W的掺入改变了 $g-C_3N_4$ 薄膜电极的化学结构,使得电子密度有所增加,从而提高了光电流密度。

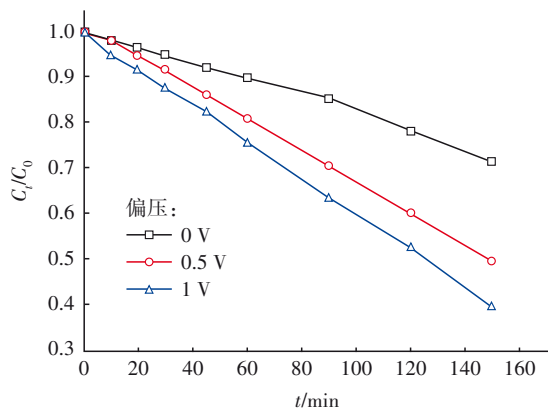
图8 $g-C_3N_4$ 及W/g- C_3N_4 薄膜电极的交流阻抗谱图Fig.8 EIS spectra of $g-C_3N_4$ and W/g- C_3N_4 film electrodes图9 $g-C_3N_4$ 和W/g- C_3N_4 薄膜电极的光电流测试结果Fig.9 Photocurrent response of $g-C_3N_4$ and W/g- C_3N_4 film electrodes

在亚甲基蓝初始浓度为10 mg/L的条件下,采用不同掺杂比的W/g- C_3N_4 作为光阳极,在1 V偏压下光电催化氧化降解亚甲基蓝,结果如图10(a)所示。 $g-C_3N_4$ 、W/g- C_3N_4 (1:300)、W/g- C_3N_4 (1:200)、W/g- C_3N_4 (1:100)、W/g- C_3N_4 (1:50)薄膜电极的亚甲基蓝降解率分别为38.96%、44.13%、50.36%、50.62%、60.36%,亚甲基蓝的降解率随W掺杂量的增加而增加。这说明W的掺入能够提高 $g-C_3N_4$ 薄膜电极的光响应能力,增强其光电催化活性。图10

(b)为不同偏压下 W/g-C₃N₄(1:50)薄膜电极对亚甲基蓝的光催化氧化降解效果,可知,对亚甲基蓝的降解效果随偏压的增加而增加,这可能是因为偏压越高,电子迁移能力越强。



a. g-C₃N₄和 W/g-C₃N₄, 偏压=1 V



b. W/g-C₃N₄(1:50), 不同偏压下

图10 g-C₃N₄和W/g-C₃N₄薄膜电极对亚甲基蓝的光催化氧化降解效果

Fig.10 MB degradation effects by g-C₃N₄ and W/g-C₃N₄ film electrodes

2.7 W/g-C₃N₄光电催化氧化机理分析

向 W/g-C₃N₄(1:50)光电催化体系中分别加入乙醇(·OH 淬灭剂)、EDTA-2Na(h⁺淬灭剂)或通入 N₂(去除溶解氧,从而抑制·O₂⁻的产生),亚甲基蓝的降解效果见图11(亚甲基蓝初始浓度为10 mg/L)。可以看出,加入乙醇、EDTA-2Na和通入 N₂后,亚甲基蓝的降解作用均受到一定程度的抑制,且抑制效果为:乙醇>N₂>EDTA-2Na。其中,添加乙醇对亚甲基蓝降解的抑制作用更显著,这说明在 W/g-C₃N₄光电催化体系中·OH是主要的氧化自由基,·OH不仅来自于·O₂⁻与光生电子反应生成的 H₂O₂[见式(1)~(3)],还来自于 h⁺与 OH⁻的反应[见式(4)]。掺杂 W

之后的薄膜电极带隙宽度相较于 g-C₃N₄变窄,因此 W/g-C₃N₄(1:50)薄膜电极对可见光的响应能力变强,同时根据 EIS 的测试结果可知,掺杂 W 之后的 W/g-C₃N₄薄膜电极的光生电子空穴对分离效果提高且电子的迁移能力增强,因此光生电子能更多、更快地迁移到阴极铂丝,被 O₂捕获生成·O₂⁻并最终生成·OH,同时所分离出的 h⁺与 OH⁻反应也会生成·OH,并最终通过·OH来降解亚甲基蓝。此外 WO₃同样具有光催化活性,在可见光下可以生成光生电子空穴对,也可以通过上述反应最终生成·OH来降解亚甲基蓝。

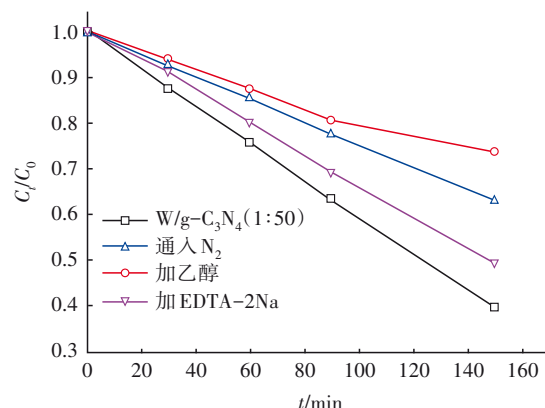


图11 自由基捕获剂对W/g-C₃N₄(1:50)光电催化体系降解亚甲基蓝的影响

Fig.11 Effect of free radical scavenger on degradation of MB with W/g-C₃N₄(1:50) photocatalysis system

3 结论

通过高温液相生长法成功制得 W/g-C₃N₄薄膜电极,掺杂的 W 以 W⁰、WO₂、WO₃等多种形态存在。掺杂 W 之后的薄膜电极带隙宽度变窄,光响应能力增强,其光生电子的迁移能力和电子与空穴的分离能力也增强。当 Na₂WO₄与 g-C₃N₄的掺杂比为 1:50 时,光电流密度提高至 g-C₃N₄的 2.2 倍,薄膜电极光催化活性增强。反应体系中存在·O₂⁻和·OH 两种活性氧自由基, W 的掺入可以增加·OH 数量,从而增强对亚甲基蓝的降解效果。此外,WO₃同样具有光催化活性,也会进一步增强亚甲基蓝的降解效果。

参考文献:

- [1] WANG K, LI Q, LIU B S, *et al.* Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176/177: 44–52.
- [2] BU Y Y, CHEN Z Y, LI W B. Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C₃N₄ heterojunction material [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 622–630.
- [3] 李新斌, 于萍, 李国强, 等. Ag/g-C₃N₄复合光催化材料的光物理及光催化性能[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(5): 83–85.
- LI Xinbin, YU Ping, LI Guoqiang, *et al.* Photophysical and photocatalytic properties of Ag/g-C₃N₄ composite photocatalysts [J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(5): 83–85 (in Chinese).
- [4] LI Q, ZHANG N, YANG Y, *et al.* High efficiency photocatalysis for pollutant degradation with MoS₂/C₃N₄ heterostructures [J]. *Langmuir*, 2014, 30(29): 8965–8972.
- [5] 李瑞贞, 徐秋鹏, 汪虹西, 等. 类石墨相C₃N₄可见光催化还原Cr(VI)废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 89–93.
- LI Ruizhen, XU Qiupeng, WANG Hongxi, *et al.* Visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI) wastewater using graphite-like carbon nitride [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(5): 89–93 (in Chinese).
- [6] WU Y M, TAO L, ZHAO J, *et al.* TiO₂/g-C₃N₄ nanosheets hybrid photocatalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42: 3609–3624.
- [7] BAIG R B N, VERMA S, VARMA R S, *et al.* Magnetic Fe@g-C₃N₄: a photoactive catalyst for the hydrogenation of alkenes and alkynes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1661–1664.
- [8] TIAN W, LI N X, ZHOU J C. A novel P-doped g-C₃N₄/Zn_{0.8}Cd_{0.2}S composite photocatalyst for degradation of methylene blue under simulated sunlight [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 361: 251–258.
- [9] XU J S, BRENNER T J K, CHABANNE L, *et al.* Liquid-based growth of polymeric carbon nitride layers and their use in a mesostructured polymer solar cell with V_{oc} exceeding 1 V [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13486–13489.
- [10] KUANG P Y, SU Y Z, CHEN G F, *et al.* g-C₃N₄ decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358(Part A): 296–303.
- [11] 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.
- [12] LÜ X M, SHEN J Y, WANG J X, *et al.* Highly efficient visible-light photocatalysts: reduced graphene oxide and C₃N₄ nanosheets loaded with W nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 15993–15999.
- [13] HU S W, YANG L W, TIAN Y, *et al.* Simultaneous nanostructure and heterojunction engineering of graphitic carbon nitride *via in situ* Ag doping for enhanced photoelectrochemical activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 611–622.
- [14] WANG J, ZHANG W D. Modification of TiO₂ nanorod arrays by graphite-like C₃N₄ with high visible light photoelectrochemical activity [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 71: 10–16.
- [15] YANG Y X, GUO Y N, LIU F Y, *et al.* Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 828–837.
- [16] YANG M, HU S Z, LI F Y, *et al.* The influence of preparation method on the photocatalytic performance of g-C₃N₄/WO₃ composite photocatalyst [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 11963–11969.

作者简介: 齐璠静(1992–), 女, 河北安国人, 硕士, 工程师, 研究方向为建筑给水排水、污水处理。

E-mail: 511469018@qq.com

收稿日期: 2020-05-25

修回日期: 2020-08-09

(编辑: 刘贵春)