

## Zr 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解有机污染物

张仰全<sup>1</sup>, 李龙飞<sup>1</sup>, 周峰<sup>2</sup>, 苑兴洲<sup>1</sup>, 胡绍争<sup>1\*</sup>, 张健<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石油化工股份有限公司 大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116000)

**摘要:** 以盐酸胍为前驱体、Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 为锆源, 通过热聚合法制备了 Zr 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂 (Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。采用 XRD、SEM、UV-Vis DRS、PL、XPS、N<sub>2</sub> 吸附-脱附对催化剂的结构、形貌、光学性能进行了表征与分析。结果表明, 掺杂后的 Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂拓宽了可见光的吸收, 增大了比表面积, 且降低了光生电子-空穴的复合, 具有较好的光催化活性。在可见光照射下, 60 min 内, 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [即 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 质量为盐酸胍质量的 5%] 对罗丹明 B (RhB) 的光催化降解率达 99.29%, 光催化降解过程符合一级动力学方程, 其速率常数为 0.08647 min<sup>-1</sup>, 约是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 8.3 倍。此外, 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对甲基橙和盐酸四环素也表现出良好的光催化性能, 在 60 min 内对二者的降解率分别为 98.02% 和 84.47% (5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解 RhB、MO 及 TC-HCl 的投加量均为 0.05 g, 且均未调整溶液 pH)。降解 RhB 的主要活性物种为超氧自由基, 并推测了可能的反应机理。

**关键词:** 氮化碳; 锆掺杂; 光催化; 降解; 水处理技术

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 10-2112-10

## Zr-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic degradation of organic pollutants

ZHANG Yangquan<sup>1</sup>, LI Longfei<sup>1</sup>, ZHOU Feng<sup>2</sup>, YUAN Xingzhou<sup>1</sup>,  
HU Shaozheng<sup>1\*</sup>, ZHANG Jian<sup>1\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China;  
2. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116000, Liaoning, China)

**Abstract:** Zr-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts (Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) were prepared by thermal polymerization of guanidine hydrochloride and Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. The structure, morphology, and optical properties of the catalysts synthesized were then characterized and analyzed by XRD, SEM, UV-Vis DRS, PL, XPS and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The results showed that the doped Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts, leading to wider visible-light absorption range, increasing the specific surface area, and reducing the recombination of photogenerated electron-hole pairs, demonstrated good photocatalytic activity. The photocatalytic degradation rate of rhodamine B (RhB) by 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O was 5% of the mass of guanidine hydrochloride] reached 99.29% within 60 min under visible-light irradiation. Furthermore, the photocatalytic degradation process conformed to the first-order kinetic equation, and the rate constant was 0.08647 min<sup>-1</sup>, 8.3-fold that of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Meanwhile, 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> also exhibited excellent photocatalytic performance for methyl orange(MO) and tetracycline hydrochloride(TC-HCl) degradation, with degradation rates of 98.02% and 84.47% within 60 min, respectively (the dosage of 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the degradation of RhB, MO and TC-HCl was 0.05 g, and the pH of the solution was not adjusted). It was found that the main active species involved in RhB degradation was superoxide radical, based on which the possible reaction mechanism was speculated.

**Key words:** carbon nitride; zirconium doping; photocatalysis; degradation; water treatment technology

目前, 光催化被公认是处理环境污染物及制氢的理想技术之一<sup>[1-2]</sup>。最近, 非金属半导体石墨相氮

收稿日期: 2022-03-28; 定用日期: 2022-06-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220243

作者简介: 张仰全 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2939993094@qq.com。联系人: 胡绍争 (1981—), 男, 教授, E-mail: hushaozhenglnpu@163.com; 张健 (1983—), 男, 教授, E-mail: zhangjian2011@lnpu.edu.cn。

化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 因其带隙适中、化学性能稳定及其独特的电子结构和光学特性而具有理想的光催化活性但 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 载流子复合率高、可见光吸收范围窄 (<500 nm)、比表面积小等限制其未来应用<sup>[3-4]</sup>。

近年来, 多种策略用于改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 如构建异质结或复合材料及引入金属和杂原子等<sup>[5-7]</sup>, 其中金属掺杂能有效促进催化剂电子分离<sup>[8-9]</sup>, 如 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup> 等被用于掺杂改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[10-13]</sup>。其中, Zr 掺杂不仅能促进催化剂电子-空穴加速分离, 也能有效改善催化剂的光学性能。WANG 等<sup>[14]</sup> 通过热聚合法制备了 Zr 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 并用于降解罗丹明 B (RhB), 其具有介孔结构和较高的比表面积, Zr 掺杂降低了电子-空穴对的复合, 也使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 带隙由 2.69 eV 缩小至 2.55 eV, 光照 110 min 后, RhB 降解率由 70% 提升至 100%。GUO 等<sup>[15]</sup> 采用浸渍法制备了 Zr 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 并用于降解亚甲基蓝 (MB)。Zr 的掺入不仅降低了光生载流子的复合, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 带隙也由 2.86 eV 轻微地缩小至 2.81 eV, 光照 180 min 后, MB 降解率由 75.94% 提升至 97.32%。盐酸胍作为合成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的前驱体之一, 其价格低廉且环保<sup>[16]</sup>。但目前以盐酸胍为前驱体制备 Zr 掺杂改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的研究鲜见报道。

本研究制备了 Zr 掺杂改性的 Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂, 以 250 W 高压钠灯为模拟可见光源, 利用 RhB、甲基橙 (MO) 及盐酸四环素 (TC-HCl) 为目标污染物对制备的样品进行了光催化性能评价。探究了 Zr 掺杂量、催化剂用量、溶液初始 pH 对 RhB 降解性能的影响及不同催化剂对 MO 和 TC-HCl 的降解性能。此外, 通过捕获剂实验确定了光催化降解 RhB 中的反应活性物质, 并推测了光催化反应机理。在光催化治理水体污染物方面具有一定的参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

盐酸胍 (CH<sub>6</sub>CIN<sub>3</sub>)、五水合硝酸锆 [Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O]、RhB、MO、盐酸四环素 (TC-HCl)、对苯醌 (BQ)、碘化钾 (KI)、无水乙醇、异丙醇 (IPA), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 糠醇 (FFA)、溴酸钾 (KBrO<sub>3</sub>), AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 去离子水, 自制。

D8 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; SU8000 扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Nicolet Is20 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher 公司; Autosorb iQ 全自动比表面积和孔径分布分析仪, 美国 Quantachrome 公司; Cary

5000 紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR)、Cary Eclipse 荧光光谱仪 (PL), 美国 Agilent 公司; 721s 型可见分光光度计, 上海棱光技术有限公司。

### 1.2 催化剂制备

将 4 g 盐酸胍与一定量 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (分别为 50、100、200 和 400 mg) 加入 50 mL 烧杯中, 再加入 10 mL 去离子水后搅拌 2 h, 在烘箱中 75 °C 恒温 12 h, 将干燥后的混合物研磨并倒入加盖坩埚中, 置于马弗炉中以 3 °C/min 的升温速率升至 550 °C 后维持 3 h, 降至室温后取出, 研磨成细粉, 所得样品记为 xZr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 其中 x 为 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 质量与盐酸胍质量之比的 100 倍, 分别为 1.25、2.5、5 和 10, 即 Zr 掺杂量分别为 1.25%、2.5%、5%、10%。作为对照, 不加入 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 按上述同样方法制备纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

### 1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 以 Cu K<sub>α</sub> 为辐射源, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描角度 5°~90°, 扫描速度 5 (°)/min。SEM 观察: 工作电压 10 kV, 对样品进行喷金处理。FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对样品进行测试, 波数范围: 4000~400 cm<sup>-1</sup>。XPS 测试: 对样品压片进行测试。N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试: 采用 BET 法计算样品的比表面积, 测试温度为 77 K。用紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 测试: 波长范围: 200~800 nm。PL 测试: 以氙灯为激发光源, 激发波长为 360 nm, 扫描范围 380~700 nm。

### 1.4 光催化性能评价

采用自制的夹套式玻璃光催化反应器, 对 RhB 进行光催化降解来评估催化剂性能。光催化反应在常压下进行, 夹套中通入冷凝水以维持反应器恒温, 将反应器架于磁力搅拌器上, 磁转子位于反应液底部。取 0.05 g 催化剂分散于 100 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 水溶液中, 不调节溶液初始 pH, 避光搅拌 30 min 使反应达到吸附平衡。利用 250 W 高压钠灯 (400 nm < λ < 800 nm) 作可见光光源进行光催化降解实验, 光照时长为 60 min, 每隔 10 min 移取 4 mL 反应液, 用带有 0.22 μm 滤膜的针筒过滤器滤除催化剂, 用 721s 型可见分光光度计在波长为 550 nm 处测定不同时刻 RhB 水溶液的吸光度 (朗伯-比尔定律), 并由式 (1) 计算污染物的降解率 (η)。在对 MO 与 TC-HCl 的性能测试中, 除溶液初始浓度与测定波长与上述测定 RhB 条件不同外, 其余条件均相同。其中, MO 与 TC-HCl 的初始质量浓度分别为 10 和 20 mg/L, 测定波长分别为 464 和 356 nm。

$$\eta/\% = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100 = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为污染物的降解率, %; ρ<sub>0</sub> 为污染物的初始质量浓度, mg/L; ρ<sub>t</sub> 为污染物暗吸附或光照 t 时刻

的质量浓度, mg/L;  $A_0$  为污染物水溶液的初始吸光度;  $A_t$  为污染物水溶液暗吸附或光照  $t$  时刻的吸光度。

### 1.5 捕获自由基实验

为探究不同活性物种对 RhB 降解的影响, 在暗吸附前向初始 RhB 水溶液 (10 mg/L, 100 mL) 中加入不同捕获剂, 然后再加入催化剂进行暗吸附, 捕获剂加入量均为 0.1 mmol, 其余步骤与 1.4 节相同。

### 1.6 光催化稳定性实验

对催化剂进行循环利用以探究降解 RhB 的稳定性。光催化具体步骤与 1.4 节相同, 在每次实验后, 将催化剂用去离子水与无水乙醇洗涤 3 次, 烘干后待下次利用, 如此往复, 共循环 4 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征与分析

#### 2.1.1 XRD 分析

纯  $g-C_3N_4$  及不同 Zr 掺杂量  $Zr/g-C_3N_4$  的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 纯  $g-C_3N_4$  有 2 个不同强度的衍射峰,  $2\theta=27.60^\circ$  处的强峰为  $g-C_3N_4$  的 (002) 晶面衍射峰, 归因于芳香体系的层间堆叠,  $2\theta=12.72^\circ$  处的弱峰为  $g-C_3N_4$  的 (100) 晶面衍射峰, 归因于  $g-C_3N_4$  三嗪环单元的平面重复结构<sup>[17]</sup>。

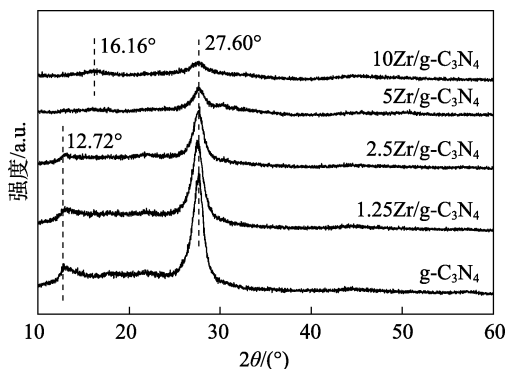


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

从图 1 还可以看出, 随着 Zr 掺杂量的提高, (002) 晶面衍射峰强度逐渐减弱, 但  $2\theta$  角未发生明显偏移, 表明  $g-C_3N_4$  的聚合受到了  $Zr^{4+}$  的影响, 但适量 Zr 的掺入不会明显改变  $g-C_3N_4$  的晶型。值得注意的是,  $5Zr/g-C_3N_4$  的 (100) 晶面衍射峰几乎消失, 表明 Zr 物种嵌入了平面内, 与其他金属掺杂的  $g-C_3N_4$  材料相似, (100) 晶面衍射峰的消失可能是其沿着  $Zr/g-C_3N_4$  的 (001) 晶面方向重新堆叠所致<sup>[18]</sup>。此外,  $10Zr/g-C_3N_4$  样品在  $2\theta=16.16^\circ$  处出现了一个新峰, 这说明过量的 Zr 掺杂将在一定程度上影响  $g-C_3N_4$  的结构。其次, XRD 谱图中未发现归属于 Zr 或  $ZrO_2$  结构的衍射峰, 意味着 Zr 高度分散于  $g-C_3N_4$  的结

构中。

#### 2.1.2 SEM 分析

采用 SEM 对样品的形貌进行了分析, 结果见图 2。从图 2a 可以看出, 纯  $g-C_3N_4$  为不规则的二维层状结构, 片层间呈现出明显的聚集形态, 说明  $g-C_3N_4$  是由沿  $c$  轴堆叠的类石墨平面组成。当 Zr 掺杂量为 1.25% 时,  $g-C_3N_4$  较大的片层逐渐分裂 (图 2b)。当 Zr 掺杂量为 2.5% 时,  $g-C_3N_4$  中较大片层继续缩小, 但堆积状态仍较明显 (图 2c)。当 Zr 掺杂量提高至 5% 时, 较小的片层继续分裂, 较为松散的结构有利于比表面积的提高, 从而为反应提供更多活性位点, 减小电子空穴的复合, 有利于光催化活性的提高 (图 2d、e)。而当 Zr 掺杂量提高至 10% 时,  $g-C_3N_4$  片层仍呈较大的片层结构。这些现象说明了 Zr 掺杂不会显著改变  $g-C_3N_4$  的形貌 (图 2f)。

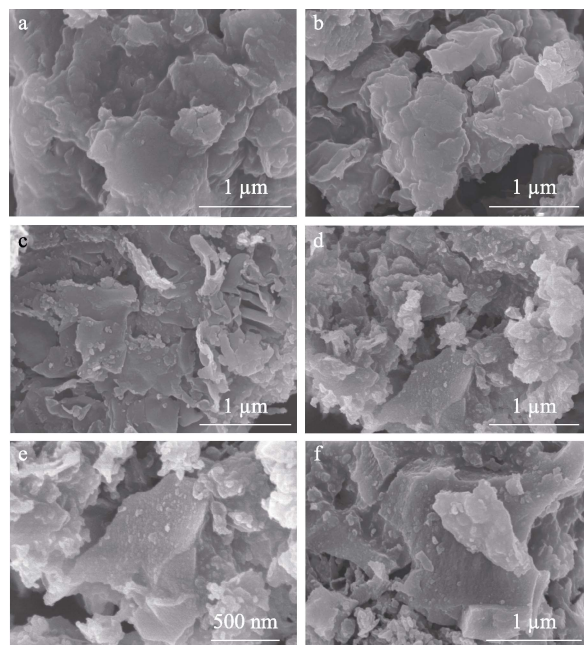


图 2  $g-C_3N_4$  (a)、1.25Zr/ $g-C_3N_4$  (b)、2.5Zr/ $g-C_3N_4$  (c)、5Zr/ $g-C_3N_4$  (d、e) 和 10Zr/ $g-C_3N_4$  (f) 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of  $g-C_3N_4$  (a), 1.25Zr/ $g-C_3N_4$  (b), 2.5Zr/ $g-C_3N_4$  (c), 5Zr/ $g-C_3N_4$  (d, e) and 10Zr/ $g-C_3N_4$  (f)

#### 2.1.3 FTIR 分析

通过 FTIR 表征了  $g-C_3N_4$  及  $5Zr/g-C_3N_4$  的官能团, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 纯  $g-C_3N_4$  在  $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 键和 O—H 键的伸缩振动峰, 与  $g-C_3N_4$  中未缩合的氨基及样品吸附的  $H_2O$  有关<sup>[19]</sup>,  $1700\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  处为 N—C=N 杂环的伸缩振动峰, 是 CN 杂环的典型拉伸模式,  $809\text{ cm}^{-1}$  处为庚嗪环的弯曲振动峰, 表明合成的  $g-C_3N_4$  是由庚嗪环单元所组成<sup>[20]</sup>。5Zr/ $g-C_3N_4$  样品的红外特征峰与  $g-C_3N_4$

相似, 并且未发现与 Zr 相关的特征峰, 这说明 Zr 掺杂基本不影响 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构。

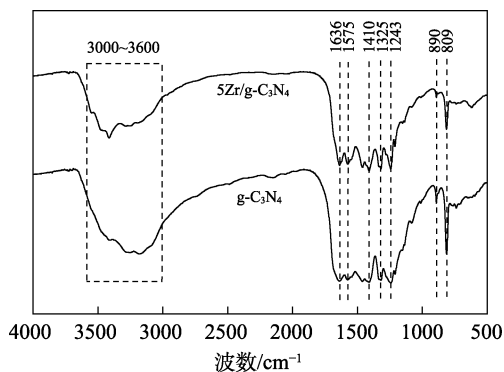


图 3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

2.1.4 XPS 分析

分析了所制备催化剂的元素组成与化合价态, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的高分辨 XPS 谱图如图 4 所示。

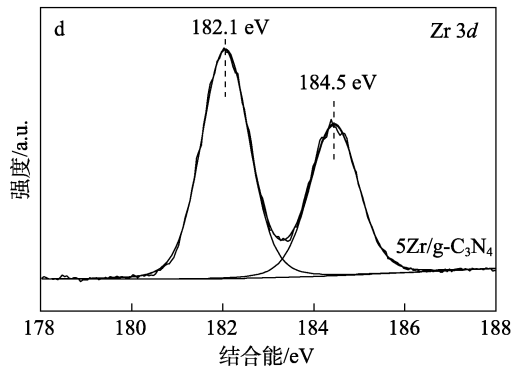
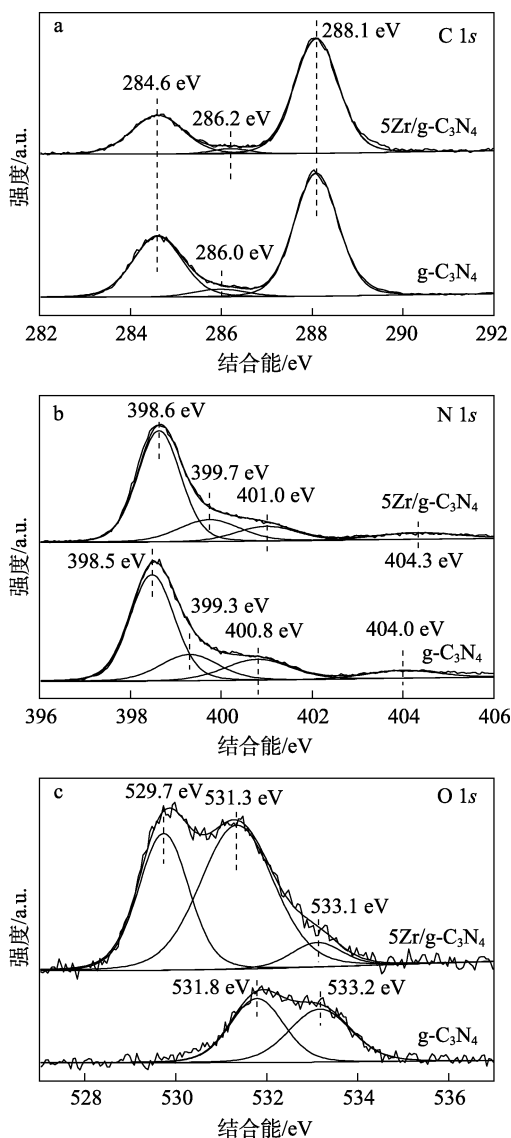


图 4 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

从图 4 可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 C 1s 谱图有 3 个特征峰, 结合能位于 284.6 eV 的特征峰源于 C—C 键中的 sp<sup>2</sup> 碳, 位于 286.0 eV 处的峰归因于 C—NH<sub>2</sub> 中的碳, 位于 288.1 eV 处的峰归属于含氮芳环 N—C=N 中的杂化碳<sup>[21]</sup>。5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 位于 286.0 eV 附近的峰向高结合能方向发生轻微偏移, 可能与 Zr 的掺杂有关。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 N 1s 谱图有 4 个特征峰, 结合能分别位于 398.5、399.3、400.8 和 404.0 eV, 分别代表三嗪环 (C—N=C) 中 sp<sup>2</sup> 键合的氮、叔氮、末端氨基官能团 (C=N—H) 和 π 激发<sup>[22-23]</sup>。5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> N 1s 的 4 个特征峰均向高结合能处发生轻微偏移, 可能是样品中存在的 Zr—C 或 Zr—N 键所致<sup>[24]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 O 1s 谱图有 2 个特征峰, 其结合能位于 531.8 和 533.2 eV, 分别代表吸附水和表面的羟基<sup>[25]</sup>。而 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 O 1s 谱图中有 3 个特征峰, 其中结合能位于 533.1 eV 的峰与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的类似, 与样品表面的羟基有关, 另外 2 个低结合能的特征峰分别位于 529.7 和 531.3 eV, 表明样品中存在 O—Zr 键<sup>[26]</sup>。5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 Zr 3d 谱图中 2 个特征峰分别位于 182.1 和 184.5 eV, 与 ZrO<sub>2</sub> 中 Zr 3d 峰的结合能 (182.2 和 184.7 eV) 非常接近, 这说明 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的 Zr 物种是以 +4 价存在于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的<sup>[14]</sup>。

2.1.5 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

利用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线测试不同样品的 BET 比表面积, 如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 所有样品均呈现出相似的 IV 型等温线, 且带有 H3 型迟滞环, 这说明催化剂中存在介孔结构<sup>[27]</sup>。经测定, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1.25Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、2.5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 10Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积 (S<sub>BET</sub>) 分别为 61.84、78.73、86.44、143.00 和 94.27 m<sup>2</sup>/g, 可以看出掺杂 Zr 后的样品比表面积均有所提升, 且随 Zr 掺杂量的提高呈现先增大后减小的趋势, 其中 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积最大, 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 2.3 倍多。OH 等<sup>[28]</sup>以尿素为前体, 分别掺杂 Fe、

Co、Ni 于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中,发现比表面积提升 1.4~1.9 倍, Zr 掺杂后与之类似,表明 Zr 掺杂能够有效增强 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积。但过量掺杂造成了 Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比表面积有所减小,可能是过量掺杂阻碍了前驱体盐酸胍在高温热聚合中释放 HCl 和 NH<sub>3</sub> 等气体的过程,并在一定程度上影响了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层的分裂。而适量的 Zr 掺杂增大了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积,这会增加光催化反应的活性位点,并促进反应物的吸附,削弱光生电子-空穴对的复合,从而改善催化剂的光催化性能。

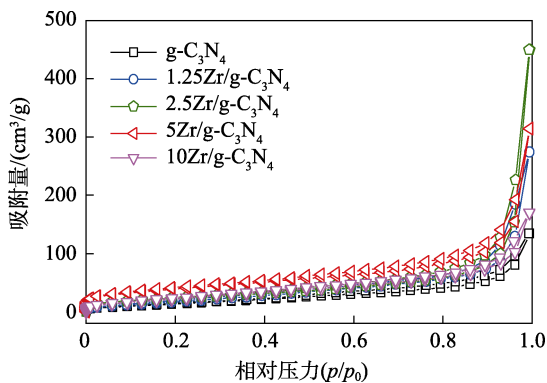


图 5 不同催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of different catalysts

### 2.1.6 UV-Vis DRS 分析

UV-Vis DRS 研究催化剂的光电化学性质,图 6a 为不同催化剂的 UV-Vis DRS 光谱。根据 Tauc Plot 方法对图 6a 中数据进一步处理,得到图 6b,由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为间接带隙半导体,以  $h\nu$  为横坐标,以  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  为纵坐标绘图,对曲线做切线并延长至  $x$  轴,交点即为催化剂的带隙值<sup>[29]</sup>。经计算, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1.25Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、2.5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 10Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的  $E_g$  (带隙) 分别为 2.52、2.34、2.31、2.28 和 2.18 eV,可见随 Zr 掺杂量的增加,带隙逐渐减小,说明 Zr 掺杂拓宽了催化剂对可见光的吸收,进而增强 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性,这一结果与 Zr 掺杂其他半导体光催化剂情况一致<sup>[30]</sup>。

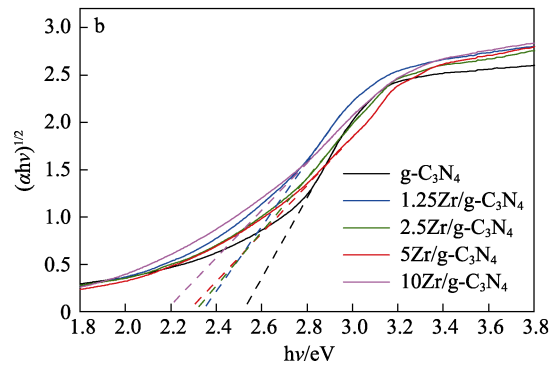
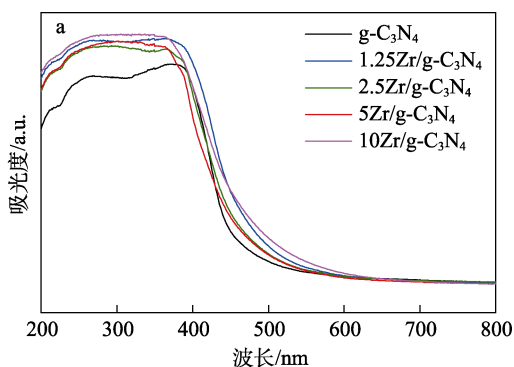


图 6 不同催化剂的 UV-Vis DRS 谱图 (a) 和 Tauc' 图 (b)  
Fig. 6 UV-Vis DRS spectra (a) and Tauc' plot (b) of different catalysts

### 2.1.7 PL 分析

PL 光谱可测定半导体光催化剂中光生电子-空穴对的分离情况,谱图中峰的荧光强度能够反映出催化剂内部光生电子与空穴的复合程度,峰强度越低则说明复合程度越低,具有更好的光催化活性。在 360 nm 激发波长下测试了不同样品的 PL 谱图,见图 7。从图 7 可以发现,样品在 460 nm 处出现了不同强度的 PL 发射峰,峰荧光强度依次为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>1.25Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>2.5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>10Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。其中, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 峰荧光强度最强,说明纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电子-空穴易发生复合<sup>[31]</sup>。改性后催化剂的 PL 发射峰荧光强度均有明显减弱,其中 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 PL 发射峰荧光强度最低,说明 Zr 掺杂明显促进了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光生-电子与空穴的分离,能有效增强光催化性能,这一结果与 Zr 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的相关报道一致<sup>[14]</sup>。

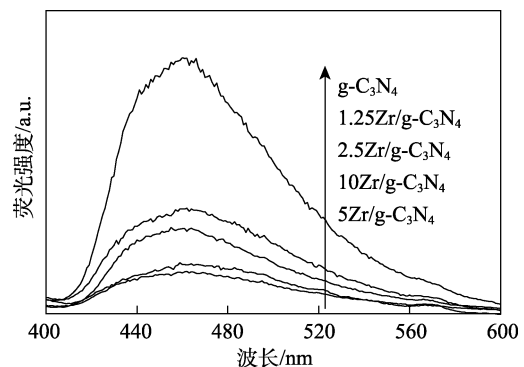


图 7 不同催化剂的 PL 谱图

Fig. 7 PL spectra of different catalysts

## 2.2 光催化性能评价

### 2.2.1 不同催化剂降解 RhB 的活性

图 8a 显示了不同催化剂在可见光下对 RhB 降解率的影响。所有样品在光照前 30 min 内均已达到吸附平衡,由于比表面积的增加,掺杂 Zr 后的样品较纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 暗吸附有所增强。从图 8a 可以看出,光照 60 min 后, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1.25Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、2.5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、

5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 10Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 RhB 的降解率分别为 44.90%、87.67%、95.92%、99.29% 和 98.76%。与纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, Zr 掺杂后样品的光催化活性显著增强, 其中 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品具有最佳活性, 降解率约为纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 2.2 倍, 由于其比表面积更大, 使参与反应的活性位点增多, 传质-扩散过程加快, 也得益于其较强的吸光性能及光生电子-空穴对复合率的降低。当 Zr 掺杂量进一步增加时, 光催化活性略有降低, 可能是 Zr 掺杂量的增加阻碍了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 孔结构的形成。根据一级动力学方程绘制出  $-\ln(\rho_t/\rho_0)$  与时间  $t$  线性相关的直线, 并计算出相应的速率常数 ( $k$  值), 如图 8b 所示。从图 8b 可以看出, 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的  $k$  值最大, 为  $0.08647 \text{ min}^{-1}$ , 约是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 8.3 倍, 说明 Zr 的掺杂显著提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 RhB 的光催化降解性能。

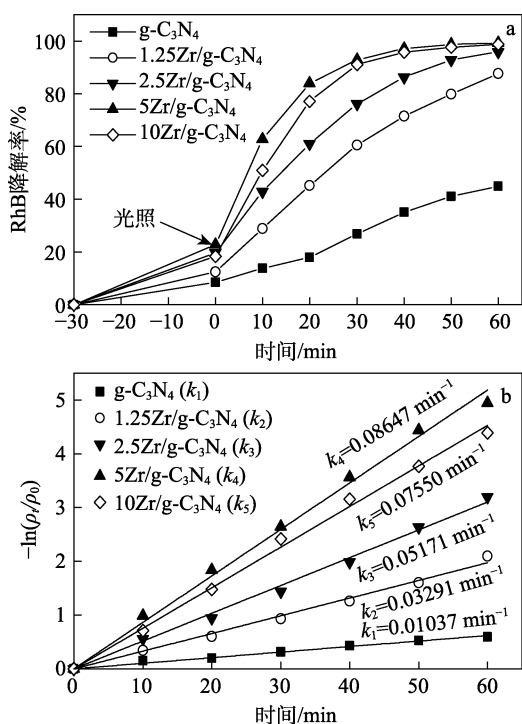


图 8 不同催化剂降解 RhB 的活性 (a) 及拟合线 (b)  
Fig. 8 Degradation activity of different catalysts on RhB (a) and fitting curves (b)

### 2.2.2 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 用量对降解 RhB 的影响

为探究催化剂用量对光催化性能的影响, 在降解 RhB 时选择不同 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 用量 (0.02、0.05、0.2 g) 进行实验, 除此之外, 其余条件均与 1.4 节相同, 结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出, 当 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 用量为 0.02 g 和 0.05 g 时, 光照 60 min 后对 RhB 的降解率分别为 97.03% 和 99.29%, 而相同用量下 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 RhB 的降解率分别为 25.86% 和 44.90%, 在相同用量下 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有更好的光催化性能, 且在此范围内随

用量的提升, 降解率升高。而当 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 用量升至 0.20 g 时, RhB 降解率较 0.05 g 时有所下降, 为 98.12%, 这是由于过量的催化剂会阻碍光的吸收, 在光照强度一定条件下, 光生电子与空穴的产生与分离受限, 而催化剂过量也会导致其在光催化过程中发生团聚现象, 影响光催化活性。因此, 确定 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解 RhB 的最佳用量为 0.05 g。

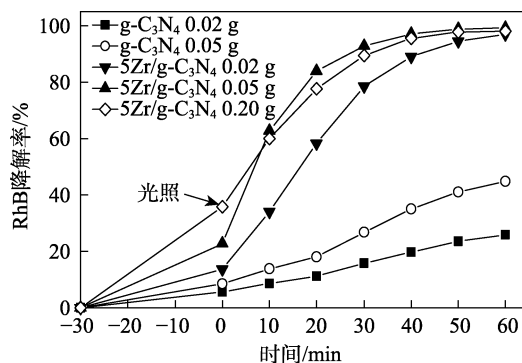


图 9 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 用量对 RhB 降解活性的影响  
Fig. 9 Effects of different dosages of 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on RhB degradation activity

### 2.2.3 pH 对降解 RhB 的影响

为探究溶液酸碱性对 RhB 降解作用的影响, 利用 HCl 和 NaOH 调节初始 RhB 溶液的 pH 进行光催化降解实验, 除初始 RhB 溶液的 pH 不同外, 其余条件均与 1.4 节相同, 结果如图 10 所示。

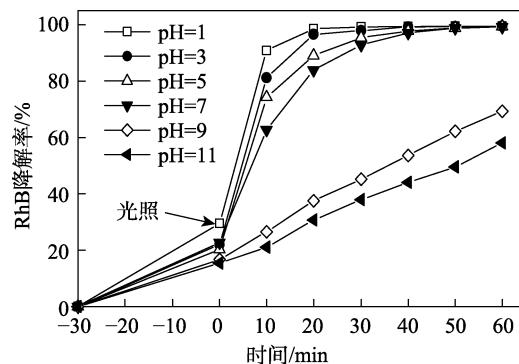


图 10 不同 pH 对 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解 RhB 的影响  
Fig. 10 Effects of different pH on degradation of RhB by 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

从图 10 可以发现, pH 由 1 逐步升高至 11 时, 光照 60 min 后 RhB 降解率呈现逐步下降趋势, 分别为 99.57%、99.51%、99.39%、99.29%、69.27% 和 58.07%, 在酸性条件下催化剂降解率略有所提升, 而碱性条件使 RhB 降解率呈现明显下降趋势。这是由于光催化过程中, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  与 RhB 的  $-\text{COOH}$  相互作用, 在酸性条件下使 RhB 吸附于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面, 有利于活性物质对 RhB 的降解; 在碱性条件下, 降解过程中产生的  $\text{CO}_2$  将消耗  $\text{h}^+$  并转

化为  $\text{CO}_3^{2-}$ , 从而降低光催化效率<sup>[32]</sup>。其次, 酸性条件下 RhB 的结构更易通过去乙基化和羟基化过程降解, 而碱性条件下 RhB 仅通过脱乙基作用分解<sup>[33]</sup>。所以,  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  在中性及酸性条件下对 RhB 中有较好的降解效果。

### 2.2.4 催化剂降解 MO 与 TC-HCl 的活性与对比

不同催化剂对 MO (a) 及 TC-HCl (b) 的降解活性见图 11。

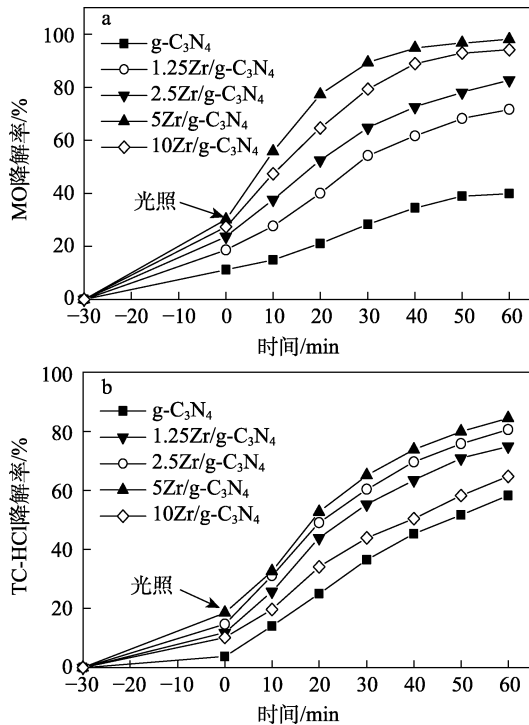


图 11 不同催化剂对 MO (a) 及 TC-HCl (b) 的降解活性  
Fig. 11 Degradation activities of different catalysts for MO (a) and TC-HCl (b)

如图 11a 所示, 60 min 时, 纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及不同  $\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  对 MO 的降解率分别为 39.85%、71.64%、82.76%、98.02%和 94.07%, 可见随 Zr 掺杂量的提高, 降解率出现先升高后降低的趋势, 与降解 RhB 情况相同,  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  降解率最高, 约为纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 2.5 倍。如图 11b 所示, 60 min 时, 纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及不同  $\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  对 TC-HCl 的降解率分别为 58.30%、74.91%、80.59%、84.47%和 64.77%,  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  降解率约为纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 1.4 倍。

对降解 MO 与 TC-HCl 的数据按同样的拟合方法得到速率常数 ( $k$  值), 如表 1 所示, 再结合图 8b 中数据,  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  降解 RhB、MO 与 TC-HCl 的速率常数分别为 0.08647、0.06927 和 0.03255  $\text{min}^{-1}$ , 分别约为纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 8.3、7.1 和 2.2 倍, 可见降解 RhB 具有一定优势。除此之外, 还对比了其他元素掺杂的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  降解这 3 种污染物的情况, 如表 2 所示。多数研究中, 光源功率为 300 W 及以上, 与本研究在相同污染物含量下比较, 发现  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  的降解率或速率常数位于中等偏上水平, 说明  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂在降解污染物方面有一定的潜能。

表 1 不同催化剂降解 MO 与 TC-HCl 的速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ )  
Table 1 Rate constants of different catalysts for degradation of MO and TC-HCl ( $\text{min}^{-1}$ )

	$\text{g-C}_3\text{N}_4$	1.25Zr/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.5Zr/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	5Zr/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	10Zr/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$
MO	0.00971	0.02287	0.03122	0.06927	0.05096
TC-HCl	0.01472	0.02457	0.02879	0.03255	0.01783

表 2 不同元素掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  降解污染物的比较

Table 2 Comparison of degradation of pollutants by  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  doping with different elements

催化剂	光源	污染物	降解率	$k/\text{min}^{-1}$	参考文献
$5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	250 W Na 灯	RhB: 10 mg/L, 100 mL	99.29%, 60 min	0.08647	本研究
Fe 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	400 W 卤素灯	RhB: 20 mg/L, 50 mL	99.50%, 120 min	0.0378	[34]
Y 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.03 g)	500 W Xe 灯	RhB: 5 mg/L, 50 mL	100%, 110 min	—	[35]
P, Cl 共掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	70 W Led 灯	RhB: 10 mg/L, 100 mL	99.32%, 120 min	0.047	[36]
$5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	250 W Na 灯	MO: 10 mg/L, 100 mL	98.02%, 60 min	0.06927	本研究
Fe 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	500 W Xe 灯	MO: 2 mg/L, 50 mL	90.30%, 30 min	0.08944	[37]
Zn 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	300 W Xe 灯	MO: 5 mg/L, 100 mL	95.0%, 240 min	—	[38]
P, S 共掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	300 W Xe 灯	MO: 10 mg/L, 100 mL	73.25%, 60 min	0.02141	[39]
$5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	250 W Na 灯	TC-HCl: 20 mg/L, 100 mL	84.47%, 60 min	0.03255	本研究
P 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	300 W Xe 灯	TC-HCl: 50 mg/L, 50 mL	85.0%, 120 min	0.01544	[40]
Ba 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	150 W Xe 灯	TC: 20 mg/L, 50 mL	91.94%, 120 min	0.0175	[31]
N 自掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.05 g)	300 W Xe 灯	TC: 10 mg/L, 100 mL	81.74%, 60 min	—	[41]

注: “—” 代表无数据。

### 2.2.5 光催化稳定性评价

图 12 为  $5\text{Zr/g-C}_3\text{N}_4$  降解 RhB 的稳定性实验。

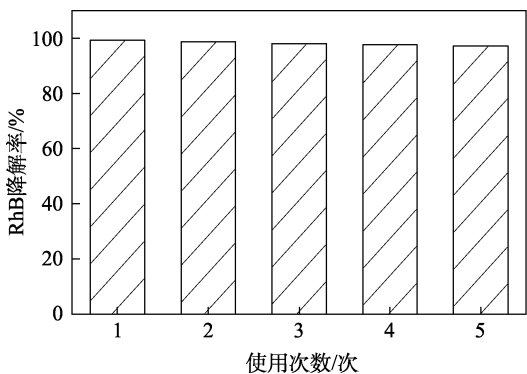


图 12 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 稳定性实验

Fig. 12 Catalytic stability of 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

从图 12 可以看出, 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 经过 4 次循环后, 催化剂对 RhB 的降解率未发生明显下降, 降解率从 99.29% 下降至 95.72%, 这是由于样品在回收过程中少量的损失, 或催化剂数次使用后, 表面残留少许 RhB, 使催化剂活性位点减少, 进而影响光催化性能。通过上述实验说明, 制备的催化剂具有较好的光催化稳定性。

2.3 捕获剂实验

在 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解 RhB 的实验中加入不同捕获剂以确定不同活性物种对 RhB 降解活性的影响, 如图 13 所示。对苯醌 (BQ) 为超氧自由基 (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 捕获剂, 碘化钾 (KI) 作为光生空穴 (h<sup>+</sup>) 捕获剂、异丙醇 (IPA) 为羟基自由基 (•OH) 捕获剂、糠醇 (FFA) 作为单线态氧 (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) 捕获剂、溴酸钾 (KBrO<sub>3</sub>) 作为光生电子 (e<sup>-</sup>) 捕获剂<sup>[42-43]</sup>, 不加捕获剂为空白对照组。空白对照组及加入 BQ、KI、IPA、FFA 和 KBrO<sub>3</sub> 后 60 min 内对 RhB 的降解率分别为 99.29%、50.00%、95.17%、98.78%、87.20% 和 80.18%。从图 13 可以看出, 加入 BQ 后 RhB 降解率下降明显, 这表明 •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是 Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解 RhB 过程中的主要活性物种, 而加入 IPA 几乎不影响 RhB 的降解, 这表明 •OH 在本实验中不是降解 RhB 的主要活性物种, 而 e<sup>-</sup>、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 及 h<sup>+</sup> 也在光催化中扮演了重要角色。

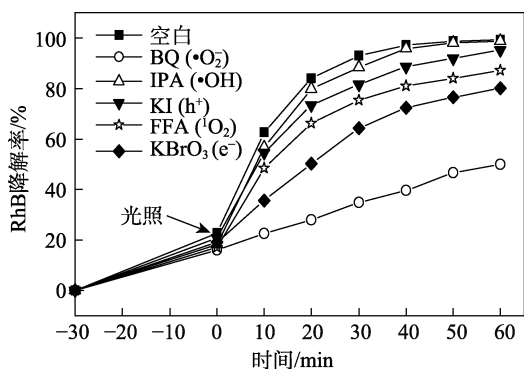


图 13 各种捕获剂对 RhB 降解率的影响

Fig. 13 Effects of various scavenger agents on RhB degradation rate

2.4 光催化机理

经过一系列实验与测试, 推测了 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解 RhB 的机理, 如图 14 所示。由 UV-Vis DRS 得出了 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 E<sub>g</sub> 为 2.28 eV, 根据 Mulliken 电负性规则, 再结合式 (2) 与式 (3) 计算可知<sup>[44]</sup>, 其价带 (VB) 为 +1.36 eV, 导带 (CB) 为 -0.92 eV。5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 吸收可见光使 VB 中 e<sup>-</sup> 激发至 CB, 并在 VB 中产生 h<sup>+</sup>, 由于其 CB 边缘电位较 O<sub>2</sub>/•O<sub>2</sub><sup>-</sup> (-0.33 eV)<sup>[45]</sup> 电位更负, 有利于生成 •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 这表明溶解在 RhB 中的 O<sub>2</sub> 分子可以被 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的 e<sup>-</sup> 还原为 •O<sub>2</sub><sup>-</sup>。而 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 VB 边缘电位均低于 H<sub>2</sub>O/•OH (+2.38 eV) 和 OH<sup>-</sup>/•OH (+1.99 eV)<sup>[46]</sup> 的电位, 因此, VB 中的 h<sup>+</sup> 无法将 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup> 氧化形成 •OH, 这一结果与光催化捕获实验中 •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 为主要活性物种一致。因此, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 等活性物种将参与光催化反应, 逐步降解 RhB。

$$E_{VB} = X - E_C + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

式中: E<sub>VB</sub> 为半导体的价带电位, eV; E<sub>CB</sub> 为半导体导带电位, eV; E<sub>g</sub> 为半导体的禁带宽度, eV; X 为 Mulliken 电负性, 据报道, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 X 为 4.72 eV; E<sub>C</sub> 为氢原子尺度下自由电子的能量, 约 4.50 eV。

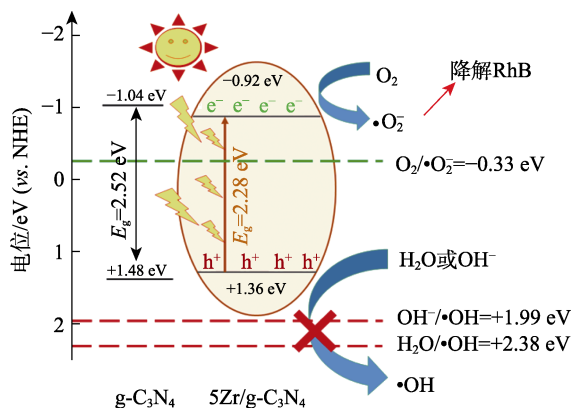


图 14 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解 RhB 的机理图

Fig. 14 Mechanism diagram of degradation of RhB by 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

3 结论

(1) 以盐酸胍为前驱体, 五水合硝酸锆为锆源, 通过简便的一步热聚合法成功制备了 Zr 掺杂的 Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂。

(2) 可见光下, 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 60 min 内对 RhB 降解率达 99.29%, 速率常数为 0.08647 min<sup>-1</sup>, 约是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0.01037 min<sup>-1</sup>) 的 8.3 倍, 且在酸性与中性溶液中降解性能较稳定。此外, 该催化剂对 MO 与 TC-HCl 也有较好的降解性能, 可见光下 60 min 内对二者的降解率分别为 98.02% 和 84.47%。



(3) 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂性能提升是由于 Zr 掺杂增强了可见光的吸收, 在高温焙烧过程中促进了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层的破裂, 增大了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积, 较大的比表面积在光催化反应中能提供更多活性位点, 也得益于光生电子与空穴能够较好地分离, 使其更好地参与到光催化进程中。

(4) 捕获剂实验说明了降解 RhB 的活性物种主要为 •O<sub>2</sub>; 循环实验表明, 所制备的 5Zr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂具有较好的稳定性。本研究对以盐酸胍为前驱体对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行掺杂改性有一定的参考价值。

#### 参考文献:

- [1] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.
- [2] HAO M J, QIU M Q, YANG H, *et al.* Recent advances on preparation and environmental applications of MOF-derived carbons in catalysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143333.
- [3] ZHANG H J, ZUO X Q, TANG H B, *et al.* Origin of photoactivity in graphitic carbon nitride and strategies for enhancement of photocatalytic efficiency: Insights from first-principles computations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(9): 6280-6288.
- [4] RONG X S, QIU F X, ZHAO H, *et al.* Fabrication of single-layer graphitic carbon nitride and coupled systems for the photocatalytic degradation of dyes under visible-light irradiation[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 2015, (8): 1359-1367.
- [5] ONG W J, TAN L L, NG Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7206-7216.
- [6] ZHAO X L (赵西连), BU X Y (卜鑫焱), FAN H (范辉), *et al.* Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite and its visible light catalytic performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 533-540.
- [7] MA L B (马立标), ZHANG B (张宾), LIU R Z (柳荣展), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of potassium doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sludge-based composite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2255-2261.
- [8] BAI Y H, ZHENG Y J, WANG Z, *et al.* Metal-doped carbon nitrides: Synthesis, structure and applications[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(27): 11876-11892.
- [9] WANG Y, MAO J, MENG X G, *et al.* Catalysis with two-dimensional materials confining single atoms: Concept, design, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(3): 1806-1854.
- [10] JIANG J, CAO S W, HU C L, *et al.* A comparison study of alkali metal-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 1981-1989.
- [11] WANG M, GUO P Y, ZHANG Y, *et al.* Synthesis of hollow lantern-like Eu(III)-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced visible light photocatalytic performance for organic degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 224-233.
- [12] ZHANG W J, XU D T, WANG F J, *et al.* Element-doped graphitic carbon nitride: Confirmation of doped elements and applications[J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(15): 4370-4387.
- [13] LIU X L, MA R, ZHUANG L, *et al.* Recent developments of doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for the degradation of organic pollutants[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51(8): 751-790.
- [14] WANG Y G, WANG Y Z, LI Y G, *et al.* Simple synthesis of Zr-doped graphitic carbon nitride towards enhanced photocatalytic performance under simulated solar light irradiation[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 72: 24-28.
- [15] GUO X L, DUAN J H, WANG W W, *et al.* Modified graphitic carbon nitride as the photocatalyst for wastewater treatment under visible light irradiation[J]. *Fuel*, 2020, 280: 118544.
- [16] SHI L, LIANG L, WANG F X, *et al.* Polycondensation of guanidine hydrochloride into a graphitic carbon nitride semiconductor with a large surface area as a visible light photocatalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(9): 3235-3243.
- [17] WANG X C, CHEN X F, THOMAS A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic-metal hybrid material[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1609-1612.
- [18] GAO J T, WANG Y, ZHOU S J, *et al.* A facile one-step synthesis of Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and their improved visible-light photocatalytic performance[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(9): 1708-1715.
- [19] CHI X H, LIU F J, GAO Y, *et al.* An efficient B/Na co-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets photocatalyst with enhanced photocatalytic hydrogen evolution and degradation of tetracycline under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 576: 151837.
- [20] HU X L, LU P, PAN R, *et al.* Metal-ion-assisted construction of cyano group defects in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to simultaneously degrade wastewater and produce hydrogen[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130278.
- [21] LIN Q Y, LI L, LIANG S J, *et al.* Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 135-142.
- [22] WANG J C, CUI C X, LI Y, *et al.* Porous Mn doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for enhanced synergetic degradation under visible-light illumination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 43-53.
- [23] WANG N, WANG J, HU J H, *et al.* Design of palladium-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(6): 2866-2873.
- [24] CHARY K V R, SAGAR G V, NARESH D, *et al.* Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(19): 9437-9444.
- [25] DONG G H, AI Z H, ZHANG L Z. Efficient anoxic pollutant removal with oxygen functionalized graphitic carbon nitride under visible light[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(11): 5553-5560.
- [26] MAHMOOD Q, AFZAL A, SIDDIQI H M, *et al.* Sol-gel synthesis of tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized by crystallite size and oxygen vacancies[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, 67(3): 670-674.
- [27] LI J X, WANG Y H, LI X C, *et al.* A facile synthesis of high-crystalline g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with closed self-assembly strategy for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881(10): 160551.
- [28] OH W D, CHANG V W C, HU Z T, *et al.* Enhancing the catalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> through Me doping (Me=Cu, Co and Fe) for selective sulfathiazole degradation via redox-based advanced oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 260-269.
- [29] JIANG D L, XIAO P, SHAO L Q, *et al.* RGO-promoted all-solid-state g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> Z-scheme heterostructure with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of antibiotics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(31): 8823-8832.
- [30] BHARTI B, LI H L, LIU D, *et al.* Efficient Zr-doped FS-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalyst and its performance in acrylonitrile removal under simulated sunlight[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(11): 887.
- [31] BUI T S, BANSAL P, LEE B K, *et al.* Facile fabrication of novel Ba-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards tetracycline elimination under visible-light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144184.
- [32] PAN H Y, GU J M, HOU K Y, *et al.* High-efficiency, compressible, and recyclable reduced graphene oxide/chitosan composite aerogels supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr photocatalyst for adsorption and degradation of rhodamine B[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107157.
- [33] SHI W N, FANG W X, WANG J C, *et al.* pH-controlled mechanism

- of photocatalytic RhB degradation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under sunlight irradiation[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2021, 20(2): 303-313.
- [34] SONG X F, TAO H, CHEN L X, *et al.* Synthesis of Fe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with improved visible light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2014, 116: 265-267.
- [35] WANG Y G, LI Y G, BAI X, *et al.* Facile synthesis of Y-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 179-182.
- [36] YANG Y Q, JIN H F, ZHANG C, *et al.* Nitrogen-deficient modified P-Cl co-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153439.
- [37] YU Y Z, CHENG S, WANG L Y, *et al.* Self-assembly of yolk-shell porous Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microarchitectures with excellent photocatalytic performance under visible light[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2018, 17: e00072.
- [38] WANG Z T, XU J L, ZHOU H, *et al.* Facile synthesis of Zn(II)-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(5): 459-467.
- [39] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, *et al.* Phosphorus- and sulfur-codoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Facile preparation, mechanism insight, and application as efficient photocatalyst for tetracycline and methyl orange degradation under visible light irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5831-5841.
- [40] ZHAO K, KHAN I, QI K Z, *et al.* Ionic liquid assisted preparation of phosphorus-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for decomposition of emerging water pollutants[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 253: 123322.
- [41] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, *et al.* Nitrogen self-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 17-29.
- [42] ZHANG L S, JIANG X H, ZHONG Z A, *et al.* Carbon nitride supported high-loading Fe single-atom catalyst for activation of peroxymonosulfate to generate <sup>1</sup>O<sub>2</sub> with 100% selectivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(40): 21751-21755.
- [43] ABRAMOVIĆ B, DESPOTOVIĆ V, ŠOJIĆ D, *et al.* Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: Hydroxyl radical, electron and hole scavengers[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2015, 115(1): 67-79.
- [44] SIM L C, TAI J Y, LEONG K H, *et al.* Metal free and sunlight driven g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based photocatalyst using carbon quantum dots from Arabian dates: Green strategy for photodegradation of 2, 4-dichlorophenol and selective detection of Fe<sup>3+</sup>[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 120: 108679.
- [45] HONG Y Z, JIANG Y H, LI C S, *et al.* In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 663-673.
- [46] NI Z L, DONG F, HUANG H W, *et al.* New insights into how Pd nanoparticles influence the photocatalytic oxidation and reduction ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(16): 6448-6458.

(上接第 2103 页)

- [2] DUAN H B (段海波), XIE W C (解万翠), JIANG L (姜黎), *et al.* Application of rhodinol-β-D-glycoside in cigarette flavoring and slow aroma-releasing[J]. *Tobacco Science & Technology (烟草科技)*, 2019, 52(4): 57-64.
- [3] LI T L, LI T, ZHANG Y Q, *et al.* Preparation of tea aroma precursor glycosides: An efficient and sustainable approach via chemical glycosidation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(7): 2320-2327.
- [4] LIU J, YIN X F, LI Z T, *et al.* Facile enzymatic synthesis of diverse naturally-occurring β-D-mannopyranosides catalyzed by glycoside phosphorylases[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 2763-2768.
- [5] MAICAS S, MATEO J J. Hydrolysis of terpenyl glycosides in grape juice and other fruit juices: A review[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 67(3): 322-335.
- [6] GENG P L (耿平兰), HUANG W H (黄卫红), CHENG H P (程化鹏). Research progress of phenols in baijiu and their detection methods[J]. *Liquor-Making Science & Technology (酿酒科技)*, 2020, 41(8): 83-88.
- [7] VIJAYAKUMAR G R, DIVAKAR S. Synthesis of guaiacol-α-D-glucoside and curcumin-bis-α-D-glucoside by an amyloglucosidase from *rhizopus*[J]. *Biotechnology Letters*, 2005, 27(18): 1411-1415.
- [8] ZHANG G H (张改红), XU G G (徐改改), BAI B (白冰), *et al.* Facile preparation of maltol alcohol-β-D-glucopyranoside and its flavoring application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 997-1001.
- [9] KUMAR T V S, SANKAR K U, DIVAKAR S. Synthesis of thymol glycosides under SCCO<sub>2</sub> conditions using amyloglucosidase from *rhizopus mold*[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2013, 50(4): 803-808.
- [10] DIGNUMA M J W, HEIJDENB V D R, KERLERC J, *et al.* Identification of glucosides in green beans of vanilla planifolia and kinetics of vanilla β-glucosidase[J]. *Food Chemistry*, 2004, 85(2): 199-205.
- [11] MAYR C M, PARKER M, BALDOCK G A, *et al.* Determination of the importance of in-mouth release of volatile phenol glycoconjugates to the flavor of smoke-tainted wines[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(11): 2327-2336.
- [12] SCHIMIDT R R. New methods for the synthesis of glycosides and oligosaccharides-Are there alternatives to the Koenigs-Knorr method?[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1986, 25(3): 212-235.
- [13] LEE Y S, RHO E S, MIN Y K, *et al.* Practical β-stereoselective O-glycosylation of phenols with penta-O-acetyl-β-D-glucopyranose[J]. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2001, 20(6): 503-506.
- [14] SINGH Y, DEMCHENKO A V. Koenigs-Knorr glycosylation reaction catalyzed by trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(6): 1461-1465.
- [15] LIANG J (梁娟), WENG W Z (翁伟智), SONG J (宋健). Synthesis of (2,3-dimethoxy-6-formyl) phenyl-β-D-glucoside[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(5): 596-600.
- [16] ZHANG G H (张改红), BAI B (白冰), YANG J (杨静), *et al.* Synthesis and pyrolysis of 5-methyl furfuryl alcohol-β-D-glucopyranoside[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 271-276.
- [17] BELYANIN M L, STEPANOVA E V, OGORODNIKOV V D. First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family salicaceae[J]. *Carbohydrate Research*, 2012, 363(12): 66-72.
- [18] KUMAR V, TALISMAN I J, BUKHARI O, *et al.* Dual role of ionic liquids as phase transfer catalyst and solvent for glycosidation reactions[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(9): 1721-1727.
- [19] LIU H X (刘红霞), WANG D Y (王大元), LIU H K (刘豪凯), *et al.* Synthesis of p-aminophenoxy glycoside compounds[J]. *Chemical Word (化学世界)*, 2017, 72(1): 43-46.
- [20] HUANG Y (黄煜), ZHOU X W (周贤威), FANG L S (房连顺), *et al.* Catalytic synthesis of alkyl glycosides by HZSM-5 supported ionic liquid and its kinetics[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2312-2321.
- [21] PEI Y H (裴月湖), HUA H M (华会明), LI Z L (李占林), *et al.* Application of nuclear magnetic resonance to the determination of the configuration of glycoside bond[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica (药学报)*, 2011, 46(2): 127-131.