

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



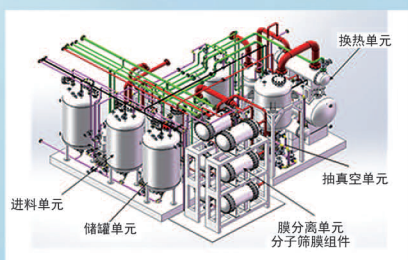
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

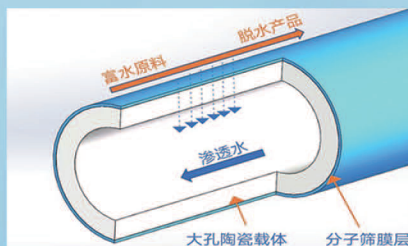


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

CoPc-PCN 异质结高效界面电荷转移 活化 PMS 降解四环素

张鹏辉, 秦鸿杰, 郑其玲, 尹强, 张守伟*

(济南大学 物理科学与技术学院, 山东 济南 250022)

摘要: 将尿素和无水次磷酸钠通过高温磷化工艺制备了磷掺杂石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 纳米片 (PCN), PCN 继而与酞菁钴 (CoPc) 在马弗炉中煅烧构建了 CoPc-PCN 异质结 (简称 Co-PCN)。采用 XRD、FTIR、SEM、TEM、HAADF-STEM、XPS、UV-Vis DRS 对样品进行了表征, 并评价了其活化过一硫酸盐 (PMS) 降解四环素 (TC) 的性能。结果表明, 异质结的构建使光的吸收边缘拓宽至可见光区, 将 20 mg 5% Co-PCN (5% 为 CoPc 质量占 PCN 质量的百分数) 加入 50 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的 TC 水溶液中可活化 30 mg PMS, 经过 40 min 反应后, 其对 TC 的降解率达到 98.8%, 降解速率常数为 0.087 min⁻¹。PCN 与 CoPc 界面处的异质结势垒加速了光生电子/空穴的分离, 同时强界面相互作用也为电子转移提供了通道, 主要是 O₂ 还原生成大量的 •O₂⁻, 并活化 PMS 产生 •O₂⁻、•SO₄⁻ 和 •OH 来降解 TC。

关键词: 异质结; 光催化剂; 酞菁钴; 过一硫酸盐; 四环素; 石墨相氮化碳; 催化技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0657-09

CoPc-PCN heterojunction activating PMS by efficient interfacial charge transfer for tetracycline degradation

ZHANG Penghui, QIN Hongjie, ZHENG Qiling, YIN Qiang, ZHANG Shouwei*

(School of Physics and Technology, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China)

Abstract: Phosphorus-doped graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets (PCN) were prepared from high temperature phosphating of urea and sodium hypophosphite anhydrous. Then, the PCN was calcined with cobalt phthalocyanine (CoPc) in a muffle furnace to construct CoPc-PCN heterojunction (hereinafter referred to as Co-PCN). The samples obtained were characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM, HAADF-STEM, XPS and UV-Vis DRS. The performance of CoPc-PCN heterojunction on activation of peroxomonosulfate (PMS) for tetracycline (TC) degradation was further evaluated. The results showed that the construction of heterojunction extended the light absorption edge to the visible light region, and made the degradation rate of TC (mass concentration of 10 mg/L) reached 98.8% after 40 min in 50 mL solution activated by 20 mg 5% Co-PCN (5% is the percentage of CoPc mass to PCN mass) and 30 mg PMS, with a degradation rate constant of 0.087 min⁻¹. The heterojunction barrier at the interface between PCN and CoPc accelerated the separation of photogenerated electron/hole, while the strong interface interaction also provided a channel for electron transfer, mainly the reduction of O₂ to generate large amounts of •O₂⁻, and the activation of PMS to produce •O₂⁻, •SO₄⁻ and •OH to degrade TC.

Key words: heterojunction; photocatalysts; cobalt phthalocyanine; peroxomonosulfate; tetracycline; graphite phase carbon nitride; catalysis technology

收稿日期: 2023-03-06; 定用日期: 2023-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230170

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21707043); 山东省自然科学基金项目 (ZR2021ME143)

作者简介: 张鹏辉 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: zphgzwj@163.com。联系人: 张守伟 (1984—), 男, 副教授, E-mail: sps_zhangsw@ujn.edu.cn。

四环素 (TC) 作为广谱抗生素, 为人类健康、水产养殖和畜牧业等领域的发展作出重要贡献^[1-2]。但由于 TC 不易被生物体吸收和代谢, 环境中的 TC 含量不断升高, 严重危害生态环境, 威胁人类健康, 甚至造成重大公共卫生安全危机^[1-5]。在众多解决方案中, 形成以 $\bullet\text{SO}_4^-$ 为核心的高级氧化技术 (AOPs) 已成为光催化降解有机污染物的研究新热点^[1,6-8]。如何通过光催化剂快速活化过一硫酸盐 (PMS) 并有效降解污染物, 已成为一个热门研究课题。

在所有半导体材料中, 类石墨烯二维结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 因其优秀的光学特性、良好的热稳定性和合适的带隙宽度, 成为无金属光催化剂降解有机污染物的热门材料^[9-14]。近年来, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与金属酞菁构建的异质结因其具有较宽的吸光范围而备受关注。大共轭体系的酞菁钴 (CoPc) 与超薄二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有良好的匹配尺寸和较短的电荷扩散长度。同时 CoPc 的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级略高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带 (CB) 能级^[15-17]。因此, 通过构建尺寸匹配的异质结加强电荷转移动力, 可实现光生电子快速转移。而 CoPc 中心空腔中的 Co^{2+} 与酞菁通过 Co-N_4 的均匀构型相结合^[18], 这就使 Co 不仅成为光催化中高效、稳定的单原子催化位, 还具有很强的结合力。该结构成功避免了 CoPc 活化 PMS 时, 金属离子溢出造成二次污染的风险。但由于 CoPc 容易团聚, 且与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用较弱, 造成催化效果没有显示出预期的高倍率性能^[19-20]。前人通过理论计算与湿化学法增加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面羟基基团的数量, 进而增加氢键数量以连接金属酞菁^[18]。同时通过机械剥离酞菁铁并球磨复合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 来增强界面间的相互作用^[21-22]。受前人研究的启发, 通过磷元素掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 得到的 PCN 也可高度分散 CoPc, 使其界面间的相互作用增强^[13-16]。综上所述, CoPc 与 PCN 之间强作用界面处的异质结势垒将加速光生载流子的分离过程, 并提供电子转移通道, 促进异质结中光生载流子的转移。同时为活化 PMS 提供大量电子, 从而有效提高光催化性能。

基于以上分析, 本文设计通过高温磷化工艺制备 PCN 纳米片负载 CoPc 的双修饰异质结。通过 XRD、SEM、TEM、UV-Vis 和电化学对异质结的形貌、晶体结构和光电性能进行表征。以 TC 为目标污染物, 研究异质结活化 PMS 降解污染物的性能和生成活性自由基的机理。此外, 通过考察不同比例 CoPc 掺杂 PCN、不同种类和浓度的阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^-)、溶液 pH 和水质等几个重要参数对 TC 降解的影响, 提出合理的降解机理。为 2D/2D 异质结高效界面电荷转移提供新途径, 也为

环境治理提供新思路。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

尿素、无水 Na_2CO_3 、亚甲基蓝、NaCl、无水次磷酸钠、甲醇 (MeOH), 国药集团化学试剂有限公司; TC、CoPc, 上海美霖生化科技有限公司。所有试剂均为分析纯。

D/Ma-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Nicolet 公司; Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Scientific 公司; JSM-7500 型低真空扫描电子显微镜 (SEM)、JEOL-TEM 2010F 透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; UV-2600 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; F-4500 荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; EMXPLUS 电子自旋共振谱仪 (ESR), 德国 Bruker 公司; CHI660E 型号电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备

将 15 g (0.250 mol) 尿素置于有盖坩埚中, 在马弗炉中以 $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 4 h。等待产品自然冷却至室温后, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 持续 3 h, 所得产品为淡黄色粉末, 标记为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.2 磷掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片复合材料的制备

将 0.2 g (2 mmol) 无水次磷酸钠和 0.6 g (0.010 mol) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在玛瑙研钵中充分研磨 30 min。将研磨均匀的粉末放入管式炉中, 氩气气氛中以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h。自然冷却到室温, 用去离子水洗涤 5 次后在液氮环境下冷冻干燥 8 h, 得到淡黄色粉末, 记为 PCN。

1.2.3 $x\text{Co-PCN}$ 复合材料的制备

取 CoPc 和 PCN 在玛瑙研钵中充分研磨, 得到均匀分散的混合物。然后, 将混合物放入陶瓷坩埚中, 用锡箔密封包裹, 转移至马弗炉内, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 2 h, 得到墨绿色粉末, 即复合材料。将 PCN 的质量固定为 0.1 g, 调整 CoPc 的加入量, 制备 CoPc 和 PCN 质量比不同的 $x\text{Co-PCN}$ 复合材料, 其中掺杂比例 (x) 为 CoPc 质量占 PCN 质量的百分比, 分别为 1%、3%、5% 和 7%, 相应的产品标记为 1% Co-PCN、3% Co-PCN、5% Co-PCN 和 7% Co-PCN。

1.3 光催化降解实验

在可见光 ($\lambda \geq 420\text{ nm}$) 光照、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条

件下, 使用 500 W 氙灯进行光催化反应。将 20 mg 催化剂分散于 50 mL 质量浓度 10 mg/L 的 TC 水溶液中。在避光条件下超声搅拌 120 min, 污染物达到吸附平衡。将制备好的溶液置于试管中, 启动光照, 加入 30 mg 过一硫酸盐 (PMS) 开始降解实验。每隔 5 min 用注射器抽取 3 mL 悬浮液, 用 0.22 μm 尼龙针式过滤器过滤, 然后用于分析。

反应结束后, 通过去离子水洗涤, 离心和干燥后回收 5% Co-PCN 催化剂用于循环测试。实验条件与上述降解实验相同, 并计算 TC 降解率 (即降解前后 TC 质量浓度差与 TC 初始质量浓度的百分比), 考察其循环使用稳定性。

1.4 光催化降解 TC 机理实验

为了说明 5% Co-PCN/PMS 系统光催化降解过程中产生的活性中间物种, 进行了活性物种捕获实验。在上述实验体系中分别加入浓度均为 1 mmol/L 的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、对苯醌 (BQ)、异丙醇 (IPA) 和 MeOH 分别用于捕获光生空穴 (h^+)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OH}+\cdot\text{SO}_4^-$ 。根据 TC 的降解率来确定主要的活性物种。

1.5 结构表征

XRD 测试在室温下, 使用 Cu $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$) 作为辐射源, 工作电压为 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。用傅里叶变换红外光谱仪测试样品的 FTIR 谱图, 将样品粉末和 KBr 混合压片成型进行测试。采用 X 射线光电子能谱仪对样品进行压片测试。采用低真空扫描电子显微镜, 工作电压 10 kV, 样品表面镀金 10 s, 装样测试, 调整合适倍率观察样品表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是 PCN、CoPc 和 x Co-PCN 复合材料的 XRD 谱图。

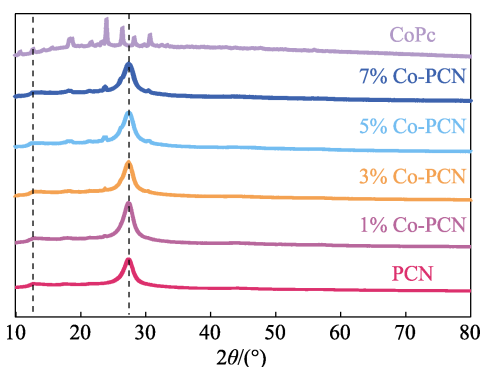


图 1 PCN、CoPc 和 x Co-PCN 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of PCN, CoPc and x Co-PCN

由图 1 可见, 所有样品在 $2\theta=12.7^\circ$ 、 27.5° 都有两个主要的衍射峰。 $2\theta=12.7^\circ$ 处的衍射峰是由 CoPc 中三嗪环结构引起的^[14,22-24], 而 $2\theta=27.5^\circ$ 处的衍射峰则是由于 g- C_3N_4 的层间堆叠而引起的, 满足 PCN 衍射峰的特点^[25]。随着 CoPc 掺杂比例的不断增加, $2\theta=27.5^\circ$ 处的衍射峰强度略有增强。这可能是由于 CoPc 的负载增强了 PCN 聚合物的结晶度^[14]。但由于以小分子形式存在的 CoPc 负载量较低, 导致没有明显的结晶峰, 所以 CoPc 的负载对 PCN 的二维片状堆积结构影响相对较小。

图 2 为 PCN、CoPc 和 x Co-PCN 复合材料的 FTIR 谱图。

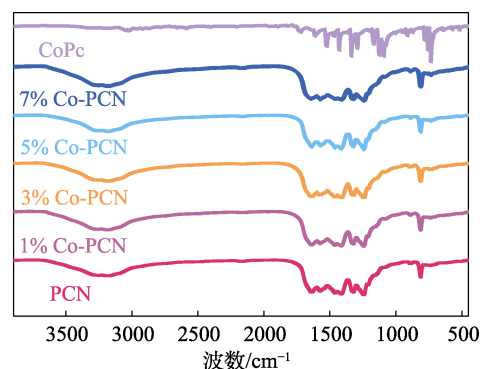


图 2 PCN、CoPc 和 x Co-PCN 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of PCN, CoPc and x Co-PCN

由图 2 可见, 800 cm^{-1} 处峰对应于 PCN 中三嗪环的弯曲振动, $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处连续吸收峰属于 C—N 杂环的伸缩振动^[26-27], $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处宽峰是由 PCN 表面的 O—H 键残基的对称和反对称伸缩振动引起的^[14,28-29]。在复合材料的谱图中并未发现 CoPc 的特征峰, 可能是 PCN 的特征峰掩盖了 CoPc 的特征峰, 也可能是 CoPc 含量相对较低所致, 这与 XRD 结果一致。由此说明, CoPc 与 PCN 之间是通过界面进行相互作用, 并没有影响 PCN 的主要结构, 而 PCN 中的 O—H 键特征峰说明为 CoPc 的负载提供了大量的羟基。

2.2 形貌分析

图 3a、b 是 PCN 和 5% Co-PCN 的 SEM。PCN 由不规则的 2D 纳米片堆叠组成, 形成一个蓬松的珊瑚状层次结构。引入 CoPc 后, 结构没有明显的变化。图 3c~f 为 PCN 和 5% Co-PCN 的 TEM 图。可以看出, 雪纺样褶皱的 PCN 上紧密地负载着 CoPc, 并且存在明显的异质界面, 可推断出 CoPc 与 PCN 成功构成异质结。相应的高分辨率透射电子显微镜图和元素图 (图 3g、h) 显示, 5% Co-PCN 复合材料中均匀分布着 C、N、P、Co 元素, 进一步说明成功实现了对 g- C_3N_4 的双修饰。综上所述, 构成的异质结之间存在很强的界面相互作用, 这为激发的光生电子提供了新的转移平台, 可以有效延缓

PCN 中光生电子/空穴的复合, 增强光生电子寿命, 达到活化 PMS 降解 TC 的目的。

2.3 XPS 分析

PCN、CoPc 和 5% Co-PCN 的 XPS 谱图见图 4。

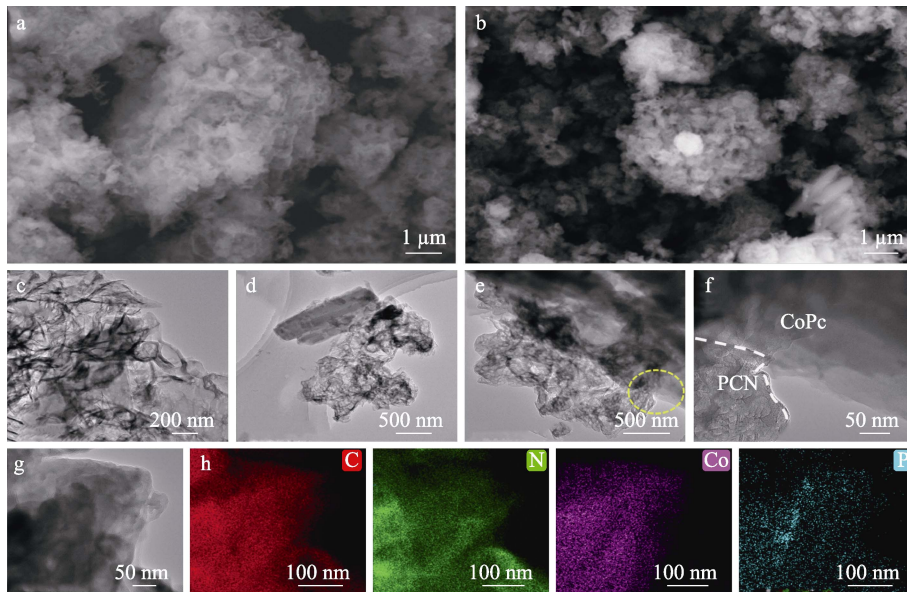


图 3 PCN(a)和 5% Co-PCN(b)的 SEM 图; PCN(c)和 5% Co-PCN(d~f)的 TEM 图; HAADF-STEM 图(g)及 C、N、Co、P 元素分布图(h)

Fig. 3 SEM images of PCN (a) and 5% Co-PCN (b); TEM images of PCN (c) and 5% Co-PCN (d~f); HAADF-STEM image of (g), C, N, Co, P elemental distribution (h)

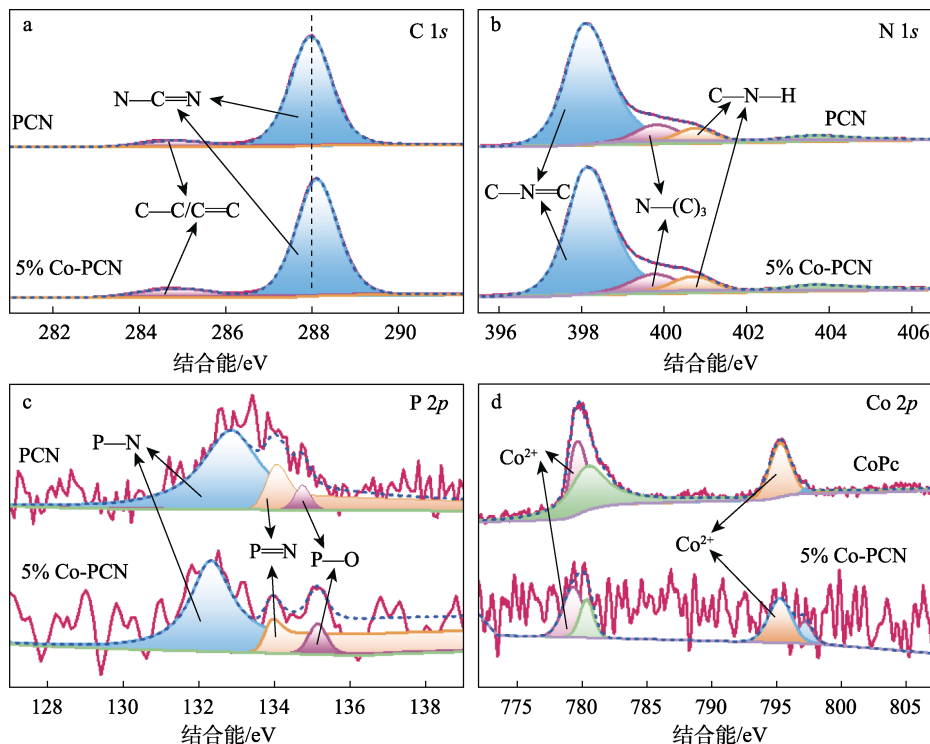


图 4 PCN、CoPc 和 5% Co-PCN 的 XPS 谱图: C 1s(a)、N 1s(b)、P 2p(c)和 Co 2p(d)
Fig. 4 XPS spectra of PCN, CoPc and 5% Co-PCN: C 1s (a), N 1s (b), P 2p (c) and Co 2p (d)

如图 4a 所示, C 1s 在结合能 284.8 和 287.9 eV 处有两个吸收峰, 分别对应于 g-C₃N₄ 的碳原子 (C—C/C=C)和三嗪环内 sp² 杂化的 C 原子(N—C≡N)。5% Co-PCN 中 N—C≡N 基团的结合能发生位移, 可能是由于 CoPc 作用于 PCN 上 sp² 杂化的 C 原子,

使得异质结之间存在很强的相互作用^[14,30-31]。图 4b 中的 N 1s 在结合能 398.4 eV 的强峰来自三嗪环上的 sp² 杂化氮 (C—N=C), 结合能 399.1 eV 的强峰来自碳原子的叔氮键 [N—(C)₃], 结合能 400.9 eV 的小峰来自表面的氨基 (C—N—H)。图 4c 中的 P 2p

在结合能 132.3、134.0 和 135.1 eV 处峰对应 P—N 键、P=N 键和 P—O 键。P 2p 吸收峰的偏移可能是与 CoPc 之间相互作用导致的^[32]。图 4d 中的 Co 2p 在结合能 779.6 和 795.3 eV 处吸收峰与 Co²⁺有关。Co²⁺吸收峰的偏移说明 CoPc 成功负载在 PCN 上。综合分析, CoPc 不仅通过 C 原子和 P 原子上的羟基高度分散在 PCN 上, 还通过 P—N 键、P=N 键与 PCN 加强界面间的相互作用。再次证实了磷元素掺杂可以改善 CoPc 与 g-C₃N₄ 堆叠造成的 π - π 界面弱相互作用, 从而实现光生电子的快速转移^[33-34]。

通过平均寿命 (τ_{ave}) 双指数拟合 PCN 和 5% Co-PCN 的荧光寿命, 结果见表 1。

表 1 PCN 和 5% Co-PCN 的荧光寿命

Table 1 Fluorescence lifetime of PCN and 5% Co-PCN

催化体系	荧光寿命				
	τ_1 /ns	A_1	τ_2 /ns	A_2	τ_{ave} /ns
PCN	0.11	105963.7	0.02	-51238.9	0.11
5% Co-PCN	0.15	64280.6	1.2	24739.4	0.94

注: A_1 、 A_2 为拟合系数; τ_1 、 τ_2 为荧光寿命; $\tau_{ave}=(A_1 \times \tau_1^2 + A_2 \times \tau_2^2)/(A_1 \times \tau_1 + A_2 \times \tau_2)$ 。

2.4 光电性能分析

图 5a 为样品的 UV-Vis DRS 光谱。结果表明,

5% Co-PCN 复合材料的可见光吸收范围拓宽至 500~800 nm, 最大吸收峰出现在 670 nm 处。说明 CoPc 的负载有效拓宽了 PCN 的可见光吸收范围, 增大了可见光的利用率。利用转换的 Tac-plot 函数 (A 为吸收系数), 计算出 PCN 和 CoPc 的带隙分别为 2.55 和 1.38 eV (图 5b)。此外, PCN 的价带 (VB) 为 0.66 eV, 而 CoPc 的最高占有分子轨道 (HOMO) 电势为 -1.05 eV (图 5c)。因此, 计算得到 PCN 的导带 (CB) 和 CoPc 的最低未占分子轨道 (LUMO) 电势分别为 -1.89 和 -2.43 eV。在可见光的照射下激发电子跃迁至 CoPc 的 HOMO 上, 说明复合材料具有更强的还原性, 使得氧气和 PMS 得到大量电子生成大量活性自由基来降解 TC。图 5d、e、f 及表 1 是对 5% Co-PCN 和 PCN 的光电化学性能测试结果。根据数据分析, 光照可以有效激发电子与空穴的分离, 同时光生电子寿命延长为 PCN 的 8.54 倍, 为电子转移提供了基础, 而降低的阻抗使得电子转移的阻碍降低。上述结果说明了 5% Co-PCN 不仅拓宽了可见光的响应范围, 还实现了光生电子/空穴的高效分离以及转移。CoPc 与 PCN 之间的强界面接触存在高效的电荷分离与转移, 这是提高 TC 降解效率的有效依据。

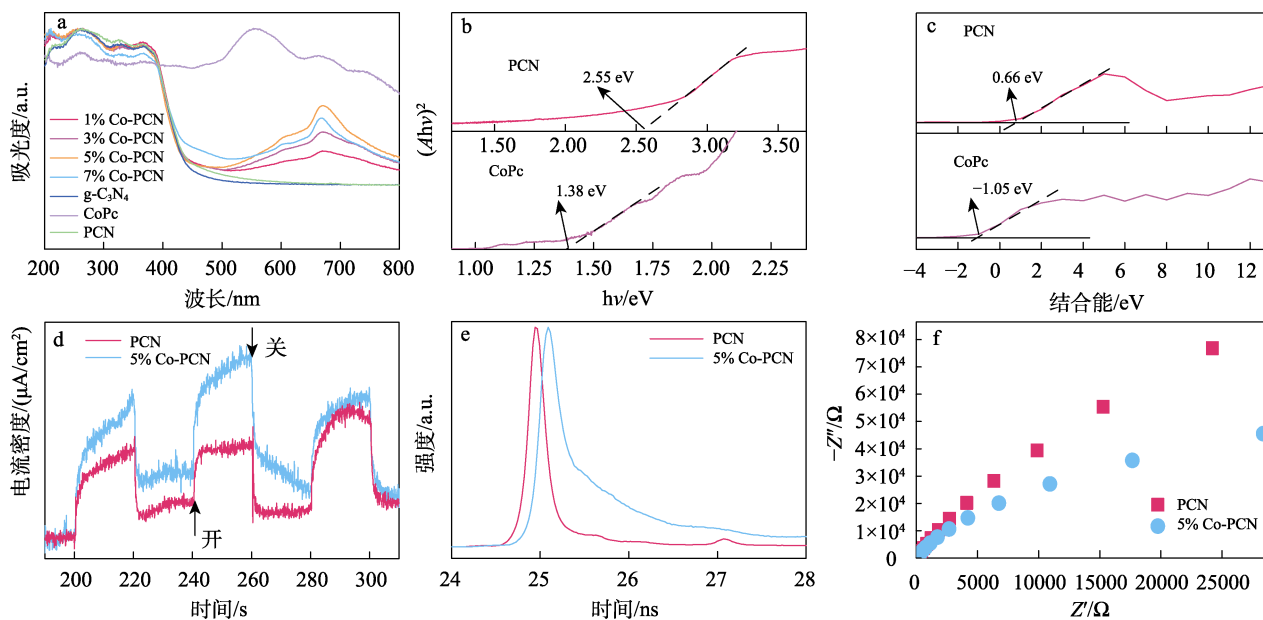


图 5 样品的紫外-可见漫反射光谱(a)、带隙(b)、VB 谱(c)、瞬时光电流响应(d)、时间分辨光致发光谱(e)和电化学阻抗谱图(f)

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a), band gap (b), VB spectra (c), transient photocurrent response (d), time-resolved photoluminescence spectra (e) and electrochemical impedance spectra (f) of samples

2.5 光催化降解实验结果

图 6a~c 为 x Co-PCN 复合材料对 TC 的吸附作用、降解率以及降解速率常数 (k_{obs} , min⁻¹)。在暗处理 120 min 后, 复合材料对 TC 吸附作用几乎很小

(图 6a), 说明吸附作用对降解率的影响不大。按照 1.3 节实验发现, 5% Co-PCN 在反应 40 min 时, TC 降解率达到最高, 为 98.8%。随着 CoPc 掺杂比例的进一步增加, 降解率降低 (图 6b)。这可能是

由于 CoPc 团聚, 使得其活性位点减少, 界面作用减弱, 从而导致降解率降低。

运用准一级动力学方程拟合复合材料对 TC 的降解实验过程:

$$\ln(\rho/\rho_0) = -k_{obs}t \quad (1)$$

式中: ρ_0 和 ρ 分别为光催化剂反应前后 TC 溶液的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min。

对 x Co-PCN 以及 PCN 降解 TC 进行拟合, 其

中 5% Co-PCN 的 $k_{obs}=0.087 \text{ min}^{-1}$ (图 6c), 明显优于其他样品。同时高于图 6d 中报道的关于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂降解 TC 的材料^[5,35-42]。图 6e 中针对不同的污染物, 5% Co-PCN 也表现出优异的降解性能。这是由于 CoPc 是具有 18π 电子超共轭平面大分子的特殊结构, 能够很好地与同为二维纳米片状的 PCN 进行大面积接触, 缩短电子转移的距离, 增加了反应的活性位点, 提高了光催化性能^[43-45]。

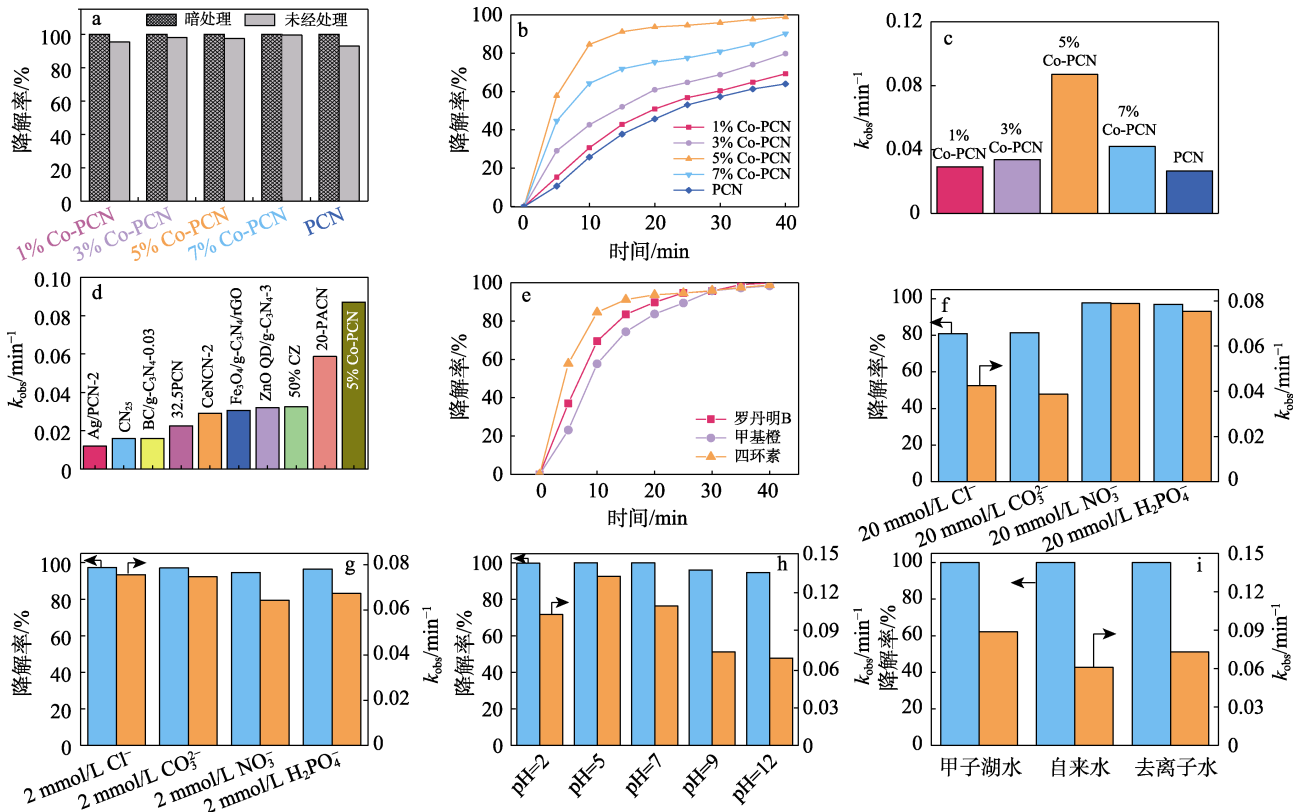


图 6d 中, CN₂₅ 代表 25 mg 间氨基苯硼酸/g-C₃N₄; BC 代表柚子生物炭; PCN 代表聚乙烯胺/g-C₃N₄; CeNCN-2 代表 CeO₂/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄; rGO 代表还原氧化石墨烯; QD 代表量子点; CZ 代表 g-C₃N₄/ZnIn₂S₄; PACN 代表 2,3-吡嗪二羧酸

图 6 x Co-PCN 的吸附作用(a); TC 的降解率(b); 降解速率常数(c); g-C₃N₄ 基光催化剂相关报道^[5,35-42](d); 不同污染物(e)、不同阴离子(f、g)、pH(h)、水质(i)对 5% Co-PCN 降解 TC 的影响

Fig. 6 Adsorption of x Co-PCN (a); Degradation rate of TC (b); Degradation rate constant (c); $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalyst related reports^[5,35-42](d); Effects of different pollutants (e), different anions (f,g), pH (h) and water quality (i) on TC degradation by 5% Co-PCN

在光照、温度为 25 °C 的反应条件下, 将 NaCl、Na₂CO₃、NaNO₃、NaH₂PO₄ 加入到 50 mL 的 TC (初始质量浓度为 10 mg/L) 溶液中, 使离子浓度分别为 20 和 2 mmol/L, 再加入 20 mg 的 5% Co-PCN, 按照 1.3 节进行实验, 探究 Cl⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻ 对 5% Co-PCN 降解 TC 和 k_{obs} 的影响, 结果见图 6f、g。结果表明, 阴离子浓度较低时, 对降解率影响较小。当 Cl⁻ 和 CO₃²⁻ 浓度达到 20 mmol/L 时, TC 的降解率和 k_{obs} 受到显著抑制。这是由于 $\bullet\text{SO}_4^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 在较高的 Cl⁻ 和 CO₃²⁻ 浓度下发生湮灭反应, 产生弱氧化能力的 $\bullet\text{Cl}$ 、 $\bullet\text{Cl}_2$ 和 ClOH \bullet [式 (2) ~ (5)] 以及弱氧

化能力的 $\bullet\text{CO}_3^-$ [式 (6)]。值得注意的是, 当 Cl⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和 CO₃²⁻ 浓度小于 20 mmol/L 时, TC 在 40 min 内的降解率仍大于 80%。

在光照、温度为 25 °C 的条件下, 利用 NaOH 和 HCl 调节 50 mL TC 溶液 (初始质量浓度为 10 mg/L) 的 pH, 再加入 20 mg 的 5% Co-PCN, 按照 1.3 节进行实验, 探究不同 pH 下 5% Co-PCN 对 TC 的降解效果, 结果见图 6h。可以看出, pH=5 的弱酸性环境更有利于提高降解反应速率, k_{obs} 达 0.133 min⁻¹。pH=12 的碱性环境则 k_{obs} 降低至 0.065 min⁻¹。

在光照、温度为 25 °C 的条件下, 改变溶剂为自

来水和甲子湖湖水, 按照 1.3 节进行实验, 发现不同水质下(图 6i), 自来水和湖水的 k_{obs} 降低到 0.061 和 0.088 min^{-1} 。综合分析, 阴离子、水质和 pH 对 5% Co-PCN 降解 TC 虽然有一定的影响, 但降解率依旧保持在 80%以上。

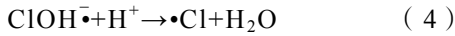
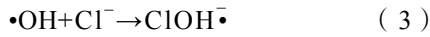


图 7 为 5% Co-PCN 的循环利用性。在相同条件下进行了 4 次循环实验, 40 min 时降解率分别为 98%、97%、84%和 81%。随着 5% Co-PCN 循环利用次数的不断增加, 除了回收过程中材料的损耗, 还可能是其表面的活性位点减少, TC 的降解率有所下降, 但降幅不大, 说明 5% Co-PCN 的结构较为稳定, 可重复多次循环使用。由于 CoPc 的特殊结构, Co^{2+} 不会溢出, 使其只需要通过沉积或抽滤, 便可进行循环使用, 且不会造成二次污染, 更加环保绿色。综上所述, 5% Co-PCN 在实际废水处理中具有很大的潜在应用价值。

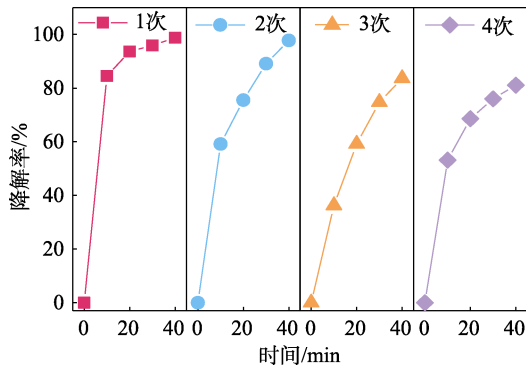
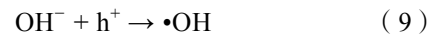


图 7 5% Co-PCN 的循环利用性
Fig. 7 Recyclability of 5% Co-PCN

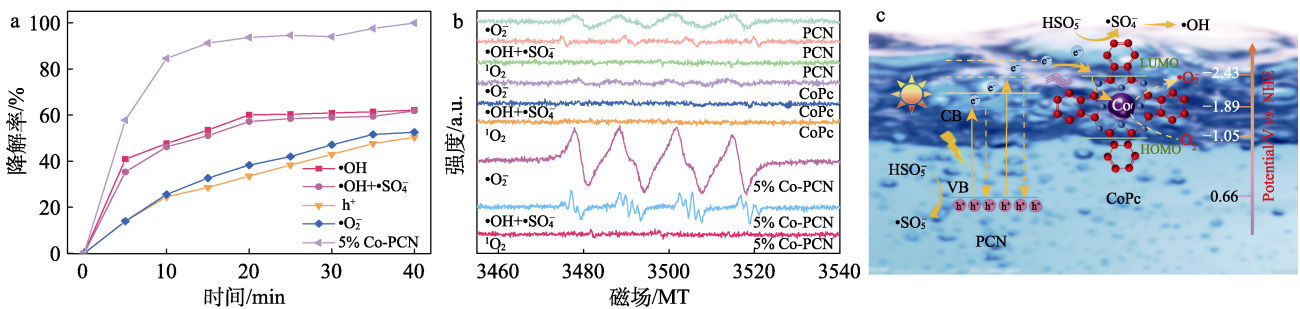
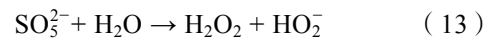
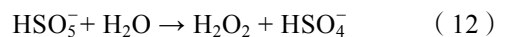
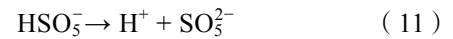
2.6 光催化降解 TC 机理分析

为了说明 5% Co-PCN/PMS 系统光催化降解过程中产生的活性中间物种, 进行了活性物种捕获实验(图 8a)。由图 8a 可见, 加入 EDTA-2Na 后 TC 降解率降到 50.0%, 加入 IPA、BQ、MeOH 后对 TC 降解率分别为 62.2%、53.0%、62.0%^[24,46-47]。结果表明, h^+ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 在光催化降解 TC 中起主要作用。

使用电子自旋共振 (ESR) 技术, 进一步检测了 5% Co-PCN/PMS 系统光催化降解过程中产生的自由基(图 8b)。在黑暗条件下, $\bullet\text{OH} + \bullet\text{SO}_4^-$ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 均未观察到明显的 ESR 信号。说明吸附作用对降解率的影响不大, 这与之之前活性物种捕获实验的结果一致^[43-44]。结果表明, 5% Co-PCN 中的光生电子可被 O_2 捕获, 生成活性物质 $\bullet\text{O}_2^-$ ($\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-$, -0.33 eV), 从而达到还原和降解 TC 分子的目的 [式 (8)]。对于 $\bullet\text{OH}$, 5% Co-PCN 不能发生氧化 OH^- 或 H_2O 为 $\bullet\text{OH}$ ($\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$, 1.99 eV) 的反应 [式 (9~10)]。因此, $\bullet\text{OH}$ 是通过 O_2 多电子传递途径产生的。也就是说, 光生电子可与溶解在水中的氧分子反应生成 $\bullet\text{O}_2^-$ 。然后质子化生成 $\bullet\text{OOH}$, 捕获的电子与 $\bullet\text{OOH}$ 结合生成 H_2O_2 , 最后形成 $\bullet\text{OH}$ 发挥降解作用^[24,48]。



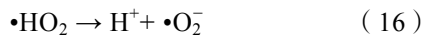
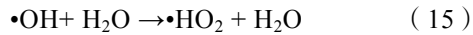
同时 $\bullet\text{O}_2^-$ 的形成也可能来自 5% Co-PCN 催化剂在光照条件下活化 PMS。在 5% Co-PCN/PMS 体系中, 光活化 PMS 产生的 $\bullet\text{OH}$ 在酸性环境中分解生成 $\bullet\text{O}_2^-$ ^[49-50] [式 (11)~(16)], 这与前面环境呈弱酸性其降解反应速率加强相一致。



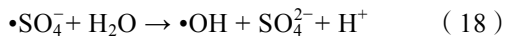
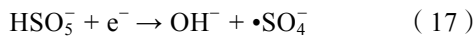
反应条件为: 光照、TC 初始质量浓度为 10 mg/L、温度为 25 °C

图 8 5% Co-PCN 光催化降解 TC 的活性物种捕获(a)、ESR(b)和 5% Co-PCN 光催化降解 TC 机理示意图(c)

Fig. 8 Reactive species capture for TC photocatalytic degradation with 5% Co-PCN (a), schematic diagram of ESR (b) and 5% Co-PCN photocatalytic degradation of TC (c)

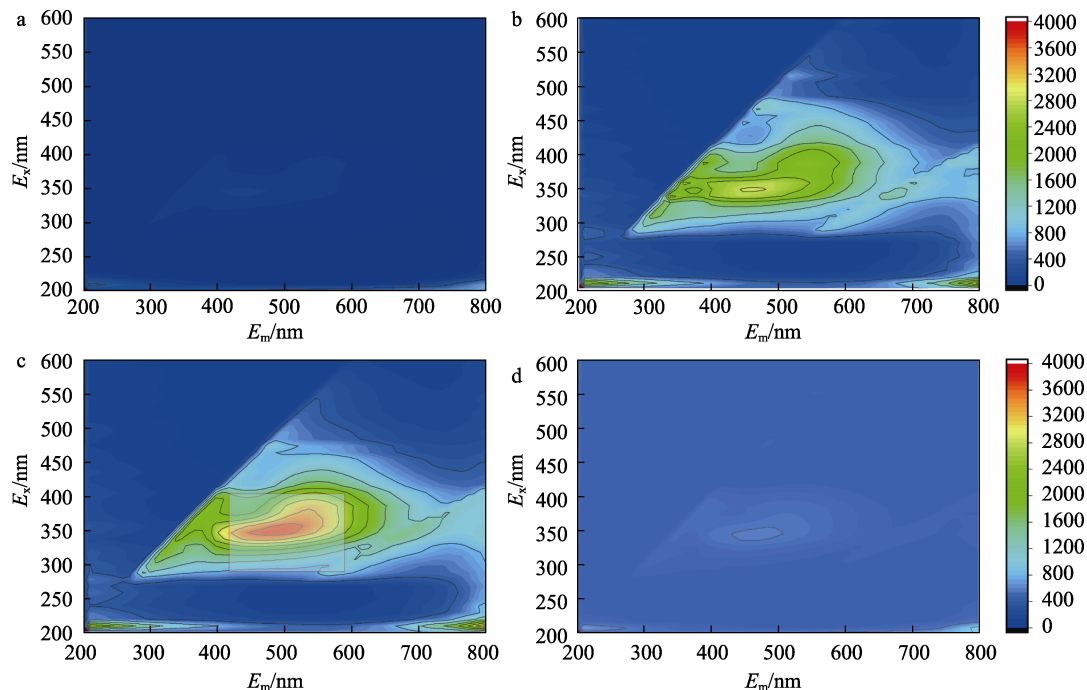


此外,有光时 5% Co-PCN/PMS 系统的 $\bullet\text{OH}$ 捕获剂(DMPO- $\bullet\text{OH}$)和 $\bullet\text{SO}_4^-$ 捕获剂(DMPO- $\bullet\text{SO}_4^-$)信号明显强于无光时。也就是说,在光照下 5% Co-PCN 激活 PMS 生成 $\bullet\text{SO}_4^-$,而 $\bullet\text{SO}_4^-$ 与 H_2O 反应生成 $\bullet\text{OH}$ 〔式(17)~(18)〕。因此,在光照条件下,5% Co-PCN 在活化 PMS 产生大量 $\bullet\text{OH}$ 中起着至关重要的作用。综上所述,ESR 与活性物质捕获的实验结论一致。充分证实了 5% Co-PCN 在光照条件下活化 PMS 产生大量的 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 降解 TC^[24]。



基于以上实验结论,得到了 x Co-PCN 体系在氙灯模拟太阳光照射下激活 PMS 降解 TC 的光催化机理(图 8c)。在可见光照射下,PCN 激发的电子首先转移到配体 CoPc 上,然后转移到其中心配位金属 Co 上,而 CoPc 有一定的亲氧性,与水中的溶解氧反应生成 $\bullet\text{O}_2^-$,或与 HSO_5^- 反应生成 $\bullet\text{SO}_4^-$ 再与 H_2O 反应生成 $\bullet\text{OH}$,并进一步转化为 $\bullet\text{O}_2^-$ 。PCN 与 CoPc 界面处的异质结势垒加速了光生载流子的分离,同时强界面相互作用也为电子转移提供了通道,使 O_2 还原生成大量的 $\bullet\text{O}_2^-$,并活化 PMS 产生 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 是 TC 降解的主要原因。

此外,利用 3D-EEMs 技术进一步评价 TC 在该体系中的降解矿化过程,结果见图 9。



a—0 min; b—10 min; c—30 min; d—50 min

图 9 5% Co-PCN/PMS 系统 TC 3D EEMs 图

Fig. 9 5% Co-PCN/PMS system TC 3D EEMs images

从图 9a 中可以看出,由于 TC 的多个电子吸收基团的存在(如羰基),导致分子在原始 TC 溶液中荧光峰较弱,没有额外的信号。加入 PMS 10 min 后(图 9b),在激发光谱(E_x)(330~360 nm)和发射光谱(E_m)(445~475 nm)处出现了一个荧光峰,对应于芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸。这说明 PMS 的加入造成了官能团的破坏,TC 分子氧化分解为低分子中间体,从而影响了荧光强度。随着反应时间延长至 30 min,荧光强度随时间减弱(图 9c),TC 进一步分解。光照时间为 50 min 时(图 9d),TC 溶液的荧光峰几乎消失,这表明 TC 最终被深度分解或矿化。3D-EEMs 结果进一步表

明,TC 分子和大部分形成的中间体可以进一步矿化或降解。

3 结论

利用 PCN 负载 CoPc,成功构建了双修饰异质结。CoPc 依靠高度分散在 PCN 上并与其形成强界面接触,建立有效的电荷传输途径,加速光生电子/空穴的分离和迁移,使得 TC 降解率高达 98.8%。同时,该异质结可见光范围拓宽至 500~800 nm,阻抗减小,光生电子寿命延长至 PCN 的 8.54 倍,成为高效活化 PMS 降解 TC 的关键。最重要的是,ESR 和淬灭实验的结果表明, h^+ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 是去除 TC

的重要因素。光催化和化学活化 PMS 之间的协同作用也得到了很好的证明。本研究为 2D/2D 异质结高效界面电荷转移提供了新途径。同时简单的制备方法以及绿色安全的优点, 将为后续的环境治理工作应用提供更多帮助。

参考文献:

- [1] ZHAO Y J, DANG P, GAO Y Q, *et al.* Double Z-scheme $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_4\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composite activated peroxymonosulfate to efficiently degrade tetracycline under visible light[J]. *Environment Science Pollution Research*, 2022, 29: 79184-79198.
- [2] XU L Y, ZHANG H, XIONG P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141975.
- [3] DAI Y J, LIU M, LI J J, *et al.* A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 55(5): 1005-1021.
- [4] WANG H, WU Y, FENG M B, *et al.* Visible-light-driven removal of tetracycline antibiotics and reclamation of hydrogen energy from natural water matrices and wastewater by polymeric carbon nitride foam[J]. *Water Research*, 2018, 144: 215-225.
- [5] XU W C, LAI S F, PILLAI S C, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of tetracycline with porous Ag/graphite carbon nitride plasmonic composite: Degradation pathways and mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 110-121.
- [6] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [7] LEE J, VON GUNTEN U, KIM J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [8] YU J F, FENG H P, TANG L, *et al.* Metal-free carbon materials for persulfate-based advanced oxidation process: Microstructure, property and tailoring[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 111: 100654.
- [9] ZHOU J (周进), DING L (丁玲), ZHANG T (张婷), *et al.* Preparation and properties of g- C_3N_4 /CQDs photocatalytic materials [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 27(4): 703-709.
- [10] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, *et al.* Construction of an all-solid-state Z-scheme photocatalyst based on graphite carbon nitride and its enhancement to catalytic activity[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(3): 599-615.
- [11] LIN L H, YU Z Y, WANG X C. Crystalline carbon nitride semiconductors for photocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 131(19): 6225-6236.
- [12] LONG D, DIAO W Y, RAO X, *et al.* Boosting the photocatalytic hydrogen evolution performance of Mg- and Cl-doped graphitic carbon nitride microtubes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 9278-9284.
- [13] CHI X H, LIU F J, GAO Y, *et al.* An efficient B/Na co-doped porous g- C_3N_4 nanosheets photocatalyst with enhanced photocatalytic hydrogen evolution and degradation of tetracycline under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 576: 151837.
- [14] LIU B, YE L, WANG R, *et al.* Phosphorus-doped graphitic carbon nitride nanotubes with amino-rich surface for efficient CO_2 capture, enhanced photocatalytic activity, and product selectivity[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(4): 4001-4009.
- [15] LI H W, XU W, QIAN J J, *et al.* Construction of a polymeric cobalt phthalocyanine@mesoporous graphitic carbon nitride composite for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Chem Commun*, 2021, 57(57): 6987-6990.
- [16] GAO J J, YANG H B, HUANG X, *et al.* Enabling direct H_2O_2 production in acidic media through rational design of transition metal single atom catalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(3): 658-674.
- [17] PRAATS R, KÄÄRIK M, KIKAS A, *et al.* Electroreduction of oxygen on cobalt phthalocyanine-modified carbide-derived carbon/carbon nanotube composite catalysts[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, 25(1): 57-71.
- [18] CHU X Y, QU Y, ZADA A, *et al.* Ultrathin phosphate-modulated Co phthalocyanine/g- C_3N_4 heterojunction photocatalysts with single Co-N₄ (II) sites for efficient O_2 activation[J]. *Advance Science*, 2020, 7(16): 2001543.
- [19] YANG L F, ZHUO K L, XU X C, *et al.* Redox-active phthalocyanine-decorated graphene aerogels for high-performance supercapacitors based on ionic liquid electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(41): 21789-21796.
- [20] CHEN C, SUN X, YANG D, *et al.* Enhanced CO_2 electroreduction via interaction of dangling S bonds and Co sites in cobalt phthalocyanine/ ZnIn_2S_4 hybrids[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(6): 1659-1663.
- [21] ZHOU K, ZHOU W J, LIU X J, *et al.* Ultrathin MoO_3 nanocrystalself-assembled on graphene nanosheets via oxygen bonding as supercapacitor electrodes of high capacitance and long cycle life[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 510-520.
- [22] LIU G, WANG Y, ZHOU Y Y, *et al.* Phosphorous doped g- C_3N_4 supported cobalt phthalocyanine: An efficient photocatalyst for reduction of CO_2 under visible-light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 658-668.
- [23] WANG W J, ZENG Z T, ZENG G M, *et al.* Sulfur doped carbon quantum dots loaded hollow tubular g- C_3N_4 as novel photocatalyst for destruction of *Escherichia coli* and tetracycline degradation under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122132.
- [24] GAO H H, ZHANG S W, XU J Z, *et al.* Activating and optimizing activity of CdS@g- C_3N_4 heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution through the synergistic effect of phosphorus doping and defects[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155201.
- [25] DUAN X Y (段贤扬), XU J H (徐继红), HE M Q (何梦奇), *et al.* Preparation of 2D graphite phase carbon nitride nanosheets and their photocatalytic performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 83-90.
- [26] 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_3N_4 sludge-based composite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 37(11): 2255-2261.
- [27] YANG L (杨莉), LI R Z (李润泽), ZHANG L (张黎), *et al.* Preparation of flower-like g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ microspheres and their photocatalytic degradation of simulated dye wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1031-1037.
- [28] LIANG Q, ZHANG M, LIU C H, *et al.* Sulfur-doped graphitic carbon nitride decorated with zinc phthalocyanines towards highly stable and efficient photocatalysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 519: 107-115.
- [29] TANG H, WANG R, ZHAO C X, *et al.* Oxamide-modified g- C_3N_4 nanostructures: Tailoring surface topography for high-performance visible light photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1064-1075.
- [30] GAO Z, CHEN K Y, WANG L, *et al.* Aminated flower-like ZnIn_2S_4 coupled with benzoic acid modified g- C_3N_4 nanosheets via covalent bonds for ameliorated photocatalytic hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118462.
- [31] ZHAO W, LI J, SHE T T, *et al.* Study on the photocatalysis mechanism of the Z-scheme cobalt oxide nanocubes/carbon nitride nanosheets heterojunction photocatalyst with high photocatalytic performances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123839.
- [32] XUE W H, CHANG W X, HU X Y, *et al.* Highly dispersed copper cobalt oxide nanoclusters decorated carbon nitride with efficient heterogeneous interfaces for enhanced H_2 evolution[J]. *Journal of Colloid Interface and Science*, 2020, 576(15): 203-216.
- [33] ZHU M Y, YU S J, GE R Y, *et al.* Cobalt oxide supported on phosphorus-doped g- C_3N_4 as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(7): 4718-4729.
- [34] DENG Y C, TANG L, ZENG G M, *et al.* Insight into highly efficient simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and 2,4-dichlorophenol under visible light irradiation by phosphorus doped porous ultrathin g- C_3N_4 nanosheets from aqueous media: Performance and reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 343-354.