

Ag 纳米晶对 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂光催化性能影响

王彦卫, 朱正如, 姜俊超*

(辽宁师范大学地理科学学院, 辽宁 大连 116029)

摘要: 使用简单光还原方法将 Ag 纳米晶与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂复合, 使用 XRD、FESEM、TEM、FTIR、XPS、PL 和 DRS 等技术表征光催化剂的表面特性和光电化学性质。通过 Ag- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在氙灯照射下降解盐酸四环素的实验, 考察了 Ag 纳米晶的引入对催化剂光催化性能的影响。研究表明, Ag- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂对盐酸四环素的光催化降解率达到 92.32%。这一反应过程可分为高浓度和低浓度阶段, 分别遵循零级和一级动力学模型。通过进一步推测, 指出空穴、电子衍生的超氧自由基和羟基自由基是降解盐酸四环素的重要活性物质。Ag 纳米晶的表面等离子共振 (SPR) 效应和电子聚集能力促进活性物质生成。

关键词: 光催化; Ag 纳米晶; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 盐酸四环素

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202003002

0 引言

盐酸四环素 (TTCH) 作为一种临床药物, 被广泛应用于制药业和畜牧业^[1]。在生产和使用过程中, 大量 TTCH 残留于环境中。由于 TTCH 具有肝脏毒性、肾毒性等多种毒副作用, 亟待一种绿色高效的处理方法^[2]。光催化技术在降解 TTCH 方面已有一些研究, Hao 等^[3]报道使用 BiOI 微球降解 TTCH, 在 240 min 中降解率达到 94%。Xiao 等^[4]使用氮化碳基光催化剂 (RG0/ $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) 在 360 min 内对 TTCH 的降解率达到 74.02%。随后研究者发现用碘化银 (AgI) 改性的复合光催化剂 AgI/BiOI/CNFs 在 360 min 内对 TTCH 的降解率可以达到 92.1%^[5]。经过不断研究, TTCH 光降解率不断被提高, 但降解时间和降解效果仍未能达到理想状态, 高性能光催化剂仍有待开发。

光催化技术应用的 key 在于光催化剂的选取和使用。氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 作为一种制备简便、稳定的新型光催化剂被广泛应用于光催化降解污染物中, Zhang 等^[6]对硫脲缩聚的单体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为可见光光催化剂进行了研究。李娇娇等^[7]制备的

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米粒子对 MB 的光降解率接近 100%。随着研究的进一步深入, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂也应用于光催化降解 TTCH 中。Jiang 等^[8]用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /钙钛矿氧化物复合光催化剂降解 TTCH, 降解率达 81%。Hong 等^[9]使用 Nb_2O_5 改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 TTCH, 降解率达 90.1%。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 也曾被作为一种复合光催化材料进行报道, 具有在紫外光下降解甲基橙的能力^[10]。但是, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光光催化领域的应用还鲜有报道, 据推测, 原因是 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的光吸收集中在紫外光区域, 对可见光吸收能力较弱。

Ag 纳米晶复合能有效增强光催化剂的光响应能力, 增加对可见光的利用效率^[11]。Ag 纳米晶主要通过表面等离子共振 (SPR) 或是肖特基势垒的形成来提高可见光吸收。在可见光激发下 Ag 的表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 吸收电子, 电子密度增加, 费米能级 (E_F) 随之增加, 当 Ag 的 E_F 高于底物的 E_F 时, 电子发生定向转移。这一过程促进了电子-空穴的分离。Ag 纳米晶复合对增强催化剂可见光利用的研究也有了一些成果^[12-14]。Chen 等^[13]使用光还原法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 光催化剂对甲基橙的降解效率

收稿日期: 2019-12-05; 修回日期: 2020-04-02。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41701208); 辽宁省教育厅资助项目 (LF2019003)。

作者简介: 王彦卫 (1995-), 女, 硕士生, E-mail: 18331857002@163.com; 姜俊超* (1976-), 女, 博士生, 讲师, E-mail: jiangjunchao@lnnu.edu.cn。

达到 94%。Zhao 等^[14]以光还原法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 对氨苄西林 (AMP) 的降解率达到 98.7%。Ag 纳米晶复合对增强 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂可见光吸收效果的研究仍鲜有报道。

本研究采用简单超声波方法制得 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。然后,使用光还原法制备复合 Ag 纳米晶的 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品。经过一系列的表征和降解实验,考察复合光催化剂 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,并进一步推测 Ag 纳米晶在提升光催化活性中的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用试剂均为分析纯:国药集团化学试剂有限公司生产的无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、三聚氰胺($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$)、氢氧化钠(NaOH)和硝酸银(AgNO_3)。阿拉丁工业公司生产的硝酸镧($\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备 使用超声混合法合成 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料:在无水乙醇中以一定比例加入制得的 La_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[15],超声混合,将所得混合物放入真空烘箱中加热(85 °C, 1 440 min),然后放置在马弗炉(320 °C,升温速率 10 °C/min)中煅烧 120 min,冷却后得到淡黄色样品 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.2 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备 通常采用光还原法复合 Ag 纳米晶^[13]:将 0.10 g 的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 超声分散于 200 mL 去离子水中,加入 12 mL 的硝酸银溶液(2.50 g/L),在 500 W 氙灯的照射下磁力搅拌 60 min。使用蒸馏水和无水乙醇清洗所得沉淀,真空干燥 1 440 min 后得到样品 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.3 光催化性能测试 首先进行暗吸附实验得到样品和 TTCH 溶液的吸附解析平衡(30 min)。将 500 W 氙灯(模拟太阳光光源)置于混合液上方 30 cm 处,每隔 20 min 测量溶液上清液的吸光度,120 min 后关闭氙灯。使用无催化剂或其他催化剂进行对照实验。进行循环实验(实验条件保持一致)用以验证 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的稳定性。为确保样品回收率,只在 2 h 的光照后进行采样检测。

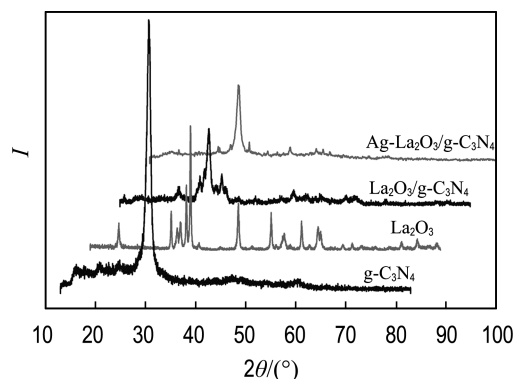
1.2.4 活性物质捕获实验 分别以无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、对苯醌(BQ)、溴酸钾(KBrO_3)和异丙

醇(IPA)作为空穴(h^+)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、电子(e^-)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获剂^[16-17]。适量捕获剂与催化剂同时加入 TTCH 溶液,其余实验步骤参照 1.2.3。

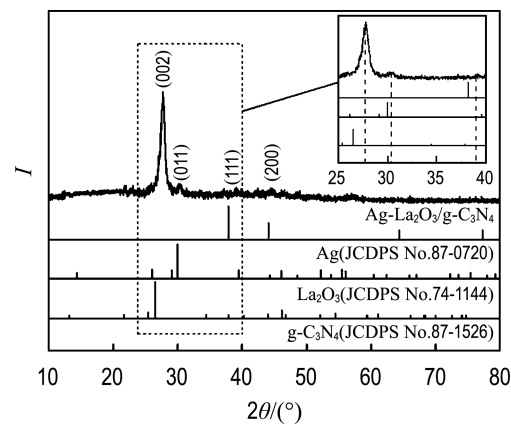
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 La_2O_3 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 谱图。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 27.68° 处的衍射峰与六方相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (JCDPS No. 87-1526) 的(002)晶面对应。 La_2O_3 的衍射峰与六方相 La_2O_3 (JCDPS No. 74-1144) 相匹配。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)晶面和 La_2O_3 的(011)晶面对应的衍射峰。 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 图像中 38.00° 和 42.40° 的衍射峰对应 Ag (JCDPS No. 87-0720) 的(111)和(200)晶面^[18]。 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰(图 1(b)内插图)产生轻微红移,表明样品不是简单进行混合,而是形成了 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物^[19]。另外,这些样



(a) XRD 衍射图



(b) JCDPS 卡片图

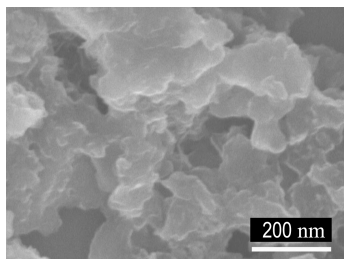
图 1 样品 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of samples

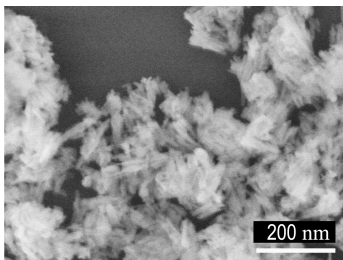
品的 XRD 图像中均无其他衍生峰出现,可知制备的样品纯度较高,不含有其他杂质。

2.2 FESEM、TEM 和 EDS 分析

图 2(a)为 $g-C_3N_4$ 的 FESEM 图像,可以看出 $g-C_3N_4$ 样品呈层片状;由图 2(b)中可以观察到棒状 La_2O_3 纳米粒子. 由 $La_2O_3/g-C_3N_4$ 的 TEM 图(图 3(a))可以同时观察到 La_2O_3 棒状纳米颗粒和半透明片状 $g-C_3N_4$. 由 $Ag-La_2O_3/g-$



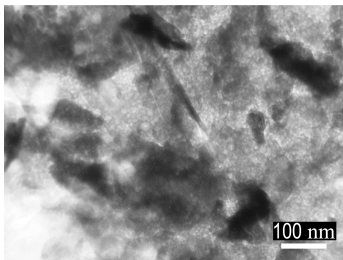
(a) $g-C_3N_4$



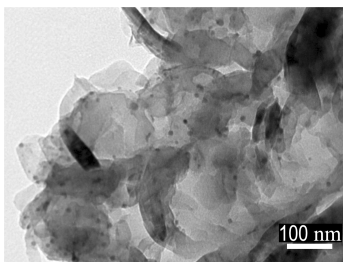
(b) La_2O_3

图 2 样品 FESEM 图

Fig. 2 FESEM image of samples



(a) $La_2O_3/g-C_3N_4$



(b) $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$

图 3 样品 TEM 图

Fig. 3 TEM image of samples

C_3N_4 的 TEM 图(图 3(b))中除观察到 $g-C_3N_4$ 和 La_2O_3 纳米粒子,还能观察到均匀分散、直径 5~10 nm 的 Ag 纳米晶粒. FESEM 和 TEM 分析表明 La_2O_3 和 Ag 均为纳米级晶粒,Ag 纳米晶光还原沉积于 $La_2O_3/g-C_3N_4$ 材料表面,形成 $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ 复合物。

图 4 是 $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ 的 EDS 图,通过 EDS 分析,进一步确定了碳、氮、氧、镧和银元素的存在. 其中,Ag 的实际负载量约为 1.97%,与预计相符。

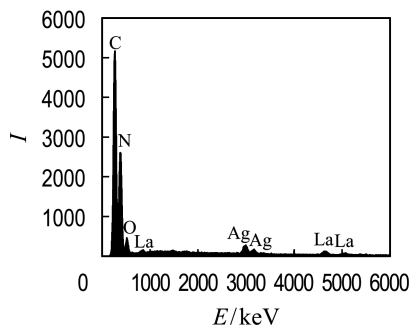


图 4 $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ 的 EDS 图

Fig. 4 EDS image of $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$

2.3 FTIR 分析

$La_2O_3/g-C_3N_4$ 和 $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ 样品的 FTIR 图中与 $g-C_3N_4$ 和 La_2O_3 相同位置的峰对应相同的表面基团. 在 643 cm^{-1} 处的吸收峰归于 $La-O$ 的伸缩振动^[20]. 805 cm^{-1} 处的峰归属于三嗪环(3-s);在 $1\,240\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰可归于 $g-C_3N_4$ 杂环化合物的骨架振动;在 $3\,000\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,属于表面的羟基($O-H$)官能团^[5]. $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ 样品的 FTIR 图中没有 Ag 的峰,表明 Ag 与 La_2O_3 或 $g-C_3N_4$ 不成

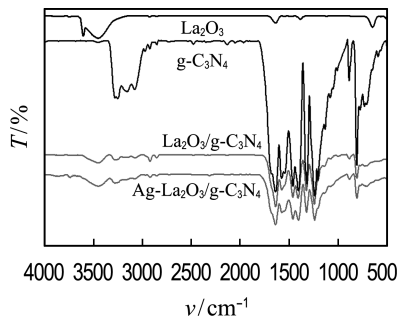


图 5 La_2O_3 、 $g-C_3N_4$ 、 $La_2O_3/g-C_3N_4$ 和 $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ 样品的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of La_2O_3 , $g-C_3N_4$, $La_2O_3/g-C_3N_4$ and $Ag-La_2O_3/g-C_3N_4$ samples

键^[21]. FTIR 分析进一步证明 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物形成.

2.4 XPS 分析

图 6 为矫正后的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 谱图 (以 C_{1s} 矫正至

284.6 eV 为准)^[5]. 与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 全谱 (图 6(a)) 相比, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不仅含有镧、氧、氮和碳 4 种元素, 在结合能 570~600 eV 和 360~380 eV 处对应出现了 Ag 电子轨道 (Ag_{3p} 和 Ag_{3d}).

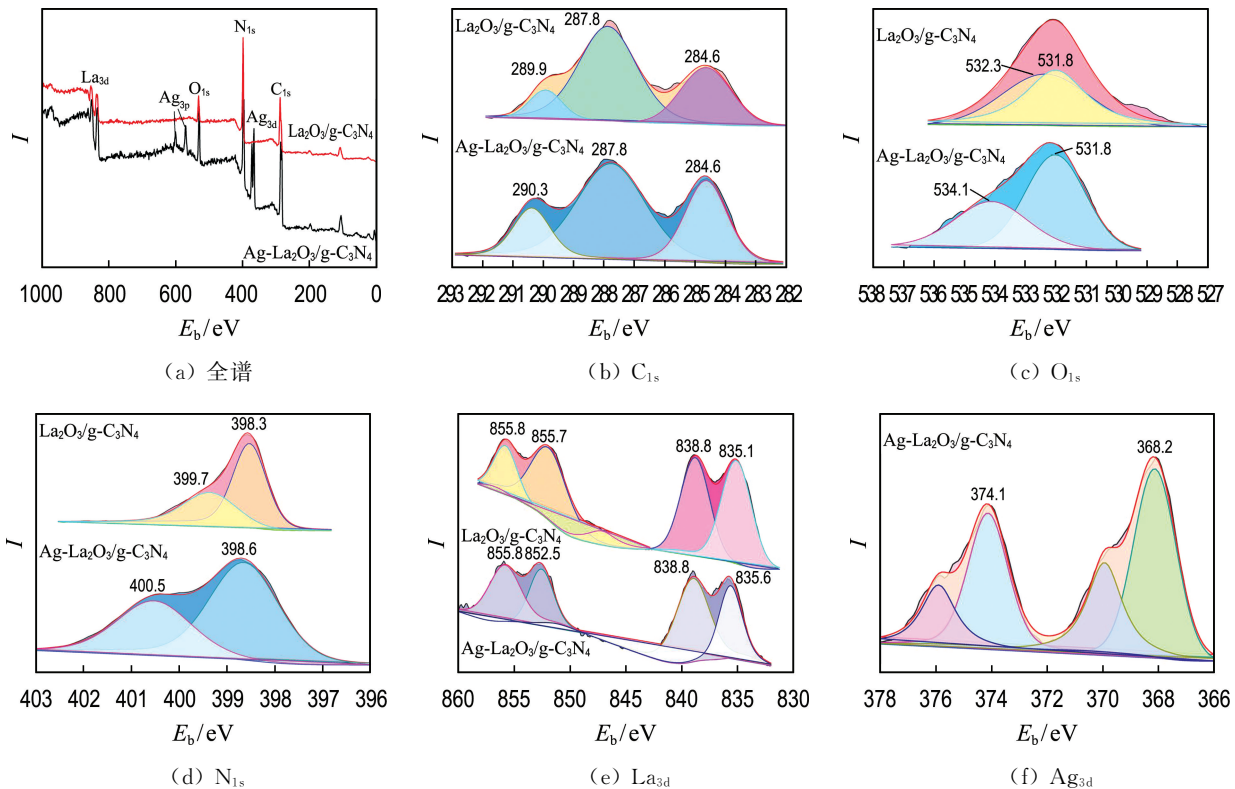


图 6 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples

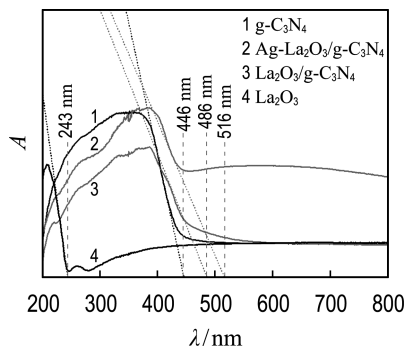
$\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 谱图的峰与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的基本一致, 说明复合 Ag 纳米晶基本没有改变二元材料的结构. 经高斯曲线拟合, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 C_{1s} 高分辨率 XPS 图中含 3 个峰 (图 6(b)), 位置基本与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的相同. 位于 284.6 和 287.8 eV 的峰分属于 C—C 的碳 (C) 和 sp^3 杂化的 C, 前者可能是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的 C 或者是外源污染 C^[22]. 289.9 或 290.3 eV 处的峰可归属于 N—C—O^[5,22]. N_{1s} 光谱在 398.3 和 399.7 eV 处有 2 个峰被区分出来 (图 6(d)), 分别属于三嗪环中 C=N—C 和 N—(C₃) 中的氮^[22]. O_{1s} 谱图 (图 6(c)) 拟合出 531.8 和 532.3 eV 两个峰值, 前者可能对应表面羟基 (O—H) 或是氧空缺^[5], 后者属于 La—O 晶格氧. 与 FTIR 研究结果一致, La_{3d} 的两对双峰可分别归于 $\text{La}_{3d_{5/2}}$ 和

$\text{La}_{3d_{3/2}}$ (图 6(e))^[20]. Ag_{3d} 的 368.2 和 374.1 eV 的峰对应 Ag 6.0 eV 的自旋轨道劈裂而成的 $\text{Ag}_{3d_{5/2}}$ 和 $\text{Ag}_{3d_{3/2}}$. Ag_{3d} 的 XPS 结果证实了金属 Ag^0 的存在, 这与 XRD 分析一致. 结合 XRD、TEM 和 XPS 的表征结果, 可以进一步确定 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的形成.

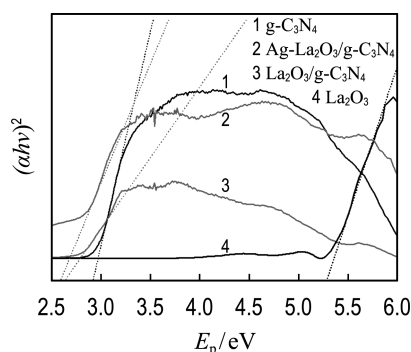
2.5 DRS 分析

如图 7(a) 所示, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对可见光吸收范围扩大, 吸收边缘在 486 nm, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边缘则位于 516 nm, 这种现象可能源于带隙之间活跃的带电载流子跃迁^[23], 经计算, 两者的禁带宽度约为 2.90 和 5.28 eV (图 7(b)). $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物为活跃的电子跃迁以及电子空穴分离提供条件. 除此之外, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光段的

强吸收,源于 Ag 的 SPR 效应^[18],SPR 效应有助于提高催化剂的光催化活性。



(a) DRS 谱图



(b) 禁带宽度

图 7 样品的 DRS 谱图和禁带宽度

Fig. 7 DRS spectra and band gaps of samples

2.6 PL 分析

图 8 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 PL 谱图。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 457 nm 处有明显的激发峰。样品的 PL 发射强度由低到高分别为 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。实验结果说明,引入 Ag 纳米晶后,复合物的 PL 发射强度显著降低。这种现象说明材料中电子空穴对的有效分离^[3]。这与 DRS 分析的结论一致。

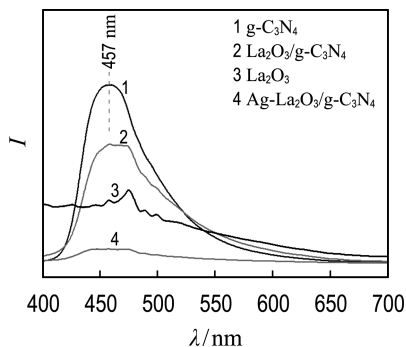


图 8 样品的 PL 谱图

Fig. 8 PL spectra of samples

2.7 光催化性能和机理分析

2.7.1 光催化降解 TTCH 的性能 通过暗吸附实验发现,催化剂和 TTCH 达到吸附解析平衡的时间是 30 min(图 9(a)). $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸附能力较强,吸附率约为 30.43%。 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸附能力较弱(18.59%),可能是 Ag 促进了 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的致密化和晶粒生长,并且在表面上占据了一些活性位点,抑制了催化剂对 TTCH 分子的吸附^[21,23]。无光催化剂时,TTCH 在光照下难被降解(图 9(b)). $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 120 min 的光照时间内降解 TTCH 的光催化降解率分别为 25.62% 和 87.40%。引入 Ag 纳米晶的三元复合光催化剂 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解 TTCH 的光催化降解率可以达到 92.32%。

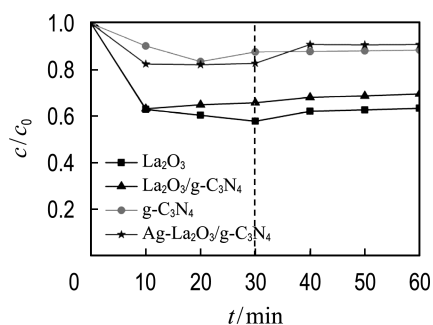
2.7.2 动力学分析 建立一级动力学方程(式(1))对 La_2O_3 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料光催化降解 TTCH 数据进行拟合(图 9(c))^[24]:

$$\ln(c_0/c) = kt \quad (1)$$

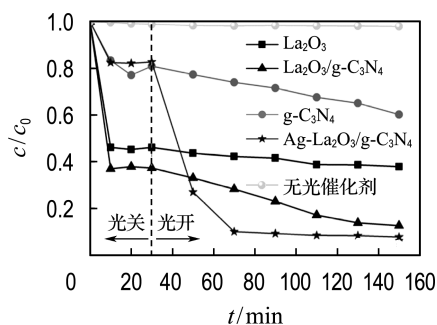
式中: c_0 (mol/L) 和 c (mol/L) 分别是反应过程中初始 TTCH 浓度和反应时间 t (min) 时的 TTCH 浓度, k 指一级速率常数。如图 9(c) 所示,光催化效率与反应时间具有良好线性关系,其一级动力学速率常数 k 遵循 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4 > \text{g-C}_3\text{N}_4 > \text{La}_2\text{O}_3$ 的顺序。不同时段下, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 TTCH 降解效果可分别用零级和一级动力学模型进行拟合。零级动力学公式如下^[24-25]:

$$c/c_0 = 1 - (k_0/c_0)t \quad (2)$$

其中 k_0 是零级速率常数。 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解 TTCH 的前 40 min 符合高浓度下的零级过程,拟合系数为 0.978 6(图 9(d)). 后 80 min 符合低浓度下的一级动力学过程,拟合系数为 0.993 54(图 9(e)). 零级反应过程中,TTCH 占据了光催化剂表面的所有反应位点,其反应速率不受反应浓度影响, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂对 TTCH 保持较高的光催化降解效率。如图 10 所示,通过 4 次循环实验验证光催化剂的稳定性。实验中 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 TTCH 的降解率分别达到 92.32%、92.80%、92.68% 和 91.74%; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 TTCH 的降解率分别为 87.40%、84.51%、82.10% 和 78.08%。 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的稳定性较强。



(a) 暗吸附平衡



(b) 光催化降解性能

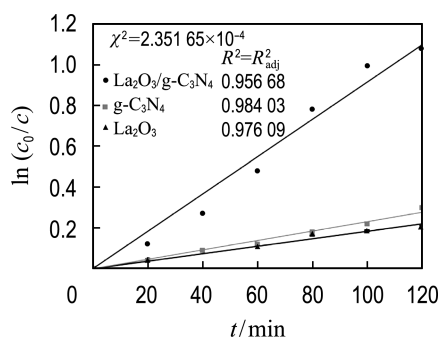
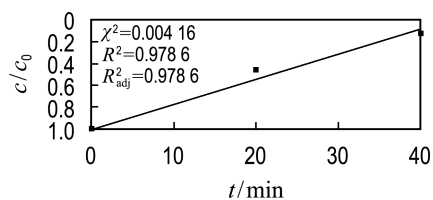
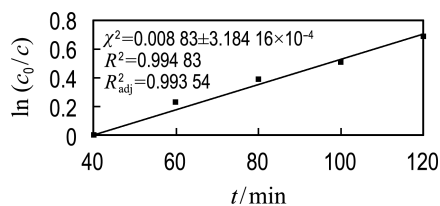
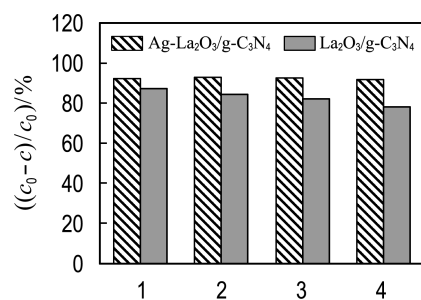
(c) $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 TTCH 降解的一级动力学曲线(d) $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 TTCH 降解的零级动力学曲线(e) $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 TTCH 降解的一级动力学曲线

图9 光催化降解 TTCH 性能

Fig. 9 Photocatalytic performance of TTCH degradation

图10 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的稳定性Fig. 10 Stability of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

2.7.3 光催化降解 TTCH 机理推测 图 11 是 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备过程示意图, La_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过焙烧和超声的方式复合形成 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; AgNO_3 中的 Ag^+ 在光照下可被直接还原成 Ag 纳米晶, 或被 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的光生电子空穴 (h^+ 和 e^-) 还原^[26-27]. TEM 分析也表明, Ag 纳米晶被均匀覆于催化剂表面, 形成了 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂. 在降解 TTCH 过程中, h^+ 、 e^- 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都是参与催化 TTCH 的重要活性物质. 如图 12, 加入活性物质捕获剂后, 光催化降解率显著降低. 由此, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 TTCH 的机理可以推测如下(图 13): 在光照下 La_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上的光激电子跃迁至导带, 价带上残留大量空穴(路线①). 由 DRS 分析和电负性理论^[28] 得出: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 La_2O_3 导带顶分别为 -1.22 和 -4.83 eV, 价带底分别为 1.68 和 0.45 eV. 正如 DRS 和 PL 分析, Ag 的 SPR 效应增强可见光吸收, 促进空穴电子分离. 在 La_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 接触界面, 导带能级差主导了界面上的电子跃迁, 大量光激电子聚集于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带处. Ag 引入 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂后, 可以作为“电子捕捉器”^[13], 聚集 La_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子(路线②). $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 La_2O_3 的导带边 (-1.22 和 -4.83 eV) 都低于 $E_0(E_{\text{O}_2}/E_{\text{O}_2^-} = -0.046$ eV (NHE)), 价带边 (1.68 和 0.45 eV) 也都低于 $E_0(E_{\text{OH}}/E_{\text{OH}^-} = 1.99$ eV (NHE)), 说明价带中的空穴不能生成 $\cdot\text{OH}$ ^[5]. $\cdot\text{OH}$ 可能由导带上富集电子通过双电子氧化途径生成^[29]. 大量聚集在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带上的电子与 O_2 生成了 $\cdot\text{O}_2^-$, 进一步生成了 $\cdot\text{OH}$ (路线③). $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是参与催化氧化 TTCH 的重要活性物质. 除此之外, 价带处残留的空穴可以直接参与氧化降解 TTCH (路线④).

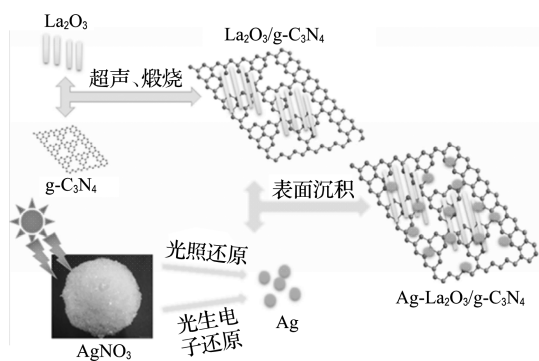
图 11 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备过程示意图

Fig. 11 Schematic diagram of preparation process for

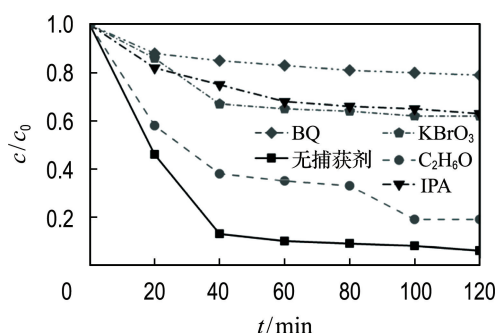
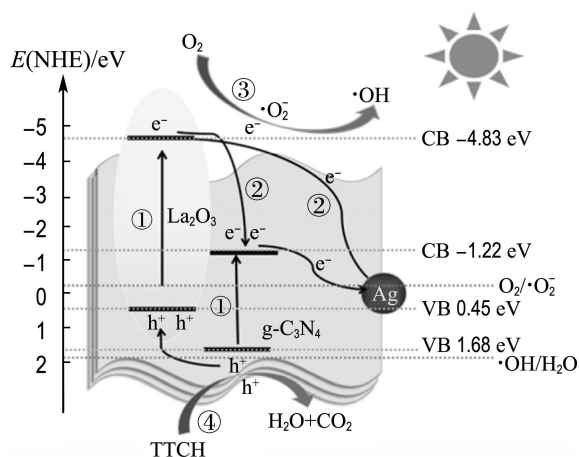
 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 图 12 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的活性物质捕获实验

Fig. 12 Trapping experiment for active species of

 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 图 13 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 TTCH 的机理Fig. 13 Mechanism of photocatalytic degradation of TTCH by $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

3 结 语

本研究采用简单超声波方法制备 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 使用光还原法复合 Ag 纳米晶得到 $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$. 经过一系列降解实验, 证实与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂相比, $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有更高的光催化性能, 在 120 min 的光照时间内对 TTCH 的降解率可达到 92.32%. 通过动力学分析, 确定了 TTCH 降解在不同浓度下的零级动力学和一级动力学模型. 结合 DRS、PL 等表征分析和降解效果得知, Ag 纳米晶主要作用于两个方面: 一是通过 SPR 效应促进可见光吸收利用效率, 二是通过促进电子聚集增加了 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的产生. h^+ 和 e^- 衍生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质对 TTCH 的降解具有重要作用. Ag 纳米晶复合 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂研究使得光催化技术得到了进一步的发展.

参考文献:

- [1] KUMAR R R, LEE J T, CHO J Y. Fate, occurrence, and toxicity of veterinary antibiotics in environment [J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2012, **55** (6): 701-709.
- [2] 于振洋, 张 晶, 张洪昌, 等. 盐酸四环素对秀丽线虫 (*C. elegans*) 的急性与多代毒性研究 [J]. *生态毒理学报*, 2010, **5** (3): 320-326.
YU Zhenyang, ZHANG Jing, ZHANG Hongchang, *et al.* Tetracycline hydrochloride's acute toxicity and behavioral toxicity with multi exposures at environmental levels on *C. elegans* [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, **5** (3): 320-326. (in Chinese)
- [3] HAO Rong, XIAO Xin, ZUO Xiaoxi, *et al.* Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **209-210**: 137-145.
- [4] XIAO Peng, JIANG Deli, JU Lixin, *et al.* Construction of RGO/CdIn₂S₄/g-C₃N₄, ternary hybrid with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Applied Surface Science*, 2018, **433**: 388-397.
- [5] ZHANG Qinyu, BAI Jie, LI Guanqiong, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic activity of AgI-BiOI/CNFs for tetracycline hydrochloride degradation under visible light irradiation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, **270**: 129-134.
- [6] ZHANG Guigang, ZHANG Jinshui, ZHANG Mingwen, *et al.* Polycondensation of thiourea into

- carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts [J]. **Journal of Materials Chemistry**, 2012, **22**(16): 8083-8091.
- [7] 李娇娇, 赵卫峰, 张 改, 等. 浓硫酸法快速制备质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带及其紫外光催化降解有机染料研究 [J]. 高等学校化学学报, 2018, **39**(12): 2719-2724.
- LI Jiaojiao, ZHAO Weifeng, ZHANG Gai, *et al.* Facile preparation of protonated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanobelts in concentrated sulfuric acid with enhanced UV light photocatalytic activity for photodegradation of organic dyes [J]. **Chemical Journal of Chinese Universities**, 2018, **39**(12): 2719-2724. (in Chinese)
- [8] JIANG Deli, WANG Tianyong, XU Qing, *et al.* Perovskite oxide ultrathin nanosheets/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D-2D heterojunction photocatalysts with significantly enhanced photocatalytic activity towards the photodegradation of tetracycline [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017, **201**: 617-628.
- [9] HONG Yuanzhi, LI Changsheng, ZHANG Guangyi, *et al.* Efficient and stable Nb_2O_5 modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2016, **299**: 74-84.
- [10] 李冬花. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及其复合材料的制备及光降解性能的研究 [D]. 太原: 山西大学, 2013.
- LI Donghua. The preparation and performance of photodegradation of compound hybridized with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2013. (in Chinese)
- [11] WANG Xu, BARABAN L, NGUYEN A, *et al.* High-motility visible light-driven Ag/AgCl Janus micromotors [J]. **Small**, 2018, **14**(48): 1803613.
- [12] XIONG Ting, ZHANG Huijun, ZHANG Yuxin, *et al.* Ternary $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{BiOIO}_3$ composites for enhanced visible-light-driven photocatalysis [J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2015, **36**(12): 2155-2163.
- [13] CHEN Yanfeng, HUANG Weixin, HE Donglin, *et al.* Construction of heterostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation [J]. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2014, **6**(16): 14405-14414.
- [14] ZHAO Yilin, TAO Chengran, GANG Xiao, *et al.* Controlled synthesis and photocatalysis of sea urchin-like $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Ag}$ nanocomposites [J]. **Nanoscale**, 2016, **8**(9): 5313-5326.
- [15] 蔡 漪. 石墨相氮化碳基光催化剂的制备及其光降解四环素的应用研究 [D]. 西安: 长安大学, 2017.
- CAI Yi. Study on preparation of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts and their application in photodegradation of tetracycline [D]. Xi'an: Chang'an University, 2017. (in Chinese)
- [16] YE Liqun, LIU Jinyan, JIANG Zhuo, *et al.* Facets coupling of $\text{BiOBr-g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2013, **142-143**: 1-7.
- [17] ZHANG Yanhui, ZHANG Nan, TANG Zirong, *et al.* Transforming CdS into an efficient visible light photocatalyst for selective oxidation of saturated primary C-H bonds under ambient conditions [J]. **Chemical Science**, 2012, **3**(9): 2812-2822.
- [18] SHI Chunjing, DONG Xiaoli, WANG Xiuying, *et al.* Ag nanoparticles deposited on oxygen-vacancy-containing BiVO_4 for enhanced near-infrared photocatalytic activity [J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2018, **39**(1): 128-137.
- [19] 张克杰, 李 宇, 夏 源, 等. 核壳结构 CdS/CuS 纳米复合材料的制备及光催化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2019, **40**(3): 489-497.
- ZHANG Kejie, LI Yu, XIA Yuan, *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of CdS/CuS core-shell nanocomposites [J]. **Chemical Journal of Chinese Universities**, 2019, **40**(3): 489-497. (in Chinese)
- [20] 桂亮亮, 唐定兴, 杨仁春, 等. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ 的制备及其光催化过氧化氢氧化亚甲基蓝的研究 [J]. 中国稀土学报, 2014, **32**(3): 297-302.
- GUI Liangliang, TANG Dingxing, YANG Renchun, *et al.* Preparation of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ and its photocatalytic activity in oxidation of Methylene Blue by peroxide [J]. **Journal of the Chinese Society of Rare Earths**, 2014, **32**(3): 297-302. (in Chinese)
- [21] GEORGEKUTTY R, SEERY M K, PILLAI S C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2008, **112**(35): 13563-13570.
- [22] CAO Shaowen, LIU Xinfeng, YUAN Yupeng, *et al.* Solar-to-fuels conversion over $\text{In}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid photocatalysts [J]. **Applied Catalysis B:**

- Environmental**, 2014, **147**: 940-946.
- [23] CAO Guangxiu, LI Yaogang, ZHANG Qinghong, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-xFx}$ and the visible light photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2010, **178**(1/2/3): 440-449.
- [24] XU Anwu, GAO Y, LIU Hanqin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles [J]. **Journal of Catalysis**, 2002, **207**(2): 151-157.
- [25] TIAN Cheng, ZHAO Hui, SUN Hongli, *et al.* Enhanced adsorption and photocatalytic activities of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: kinetics and mechanism [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2020, **381**: 122760.
- [26] 沈 毅, 陈芳敏, 杨悦锁, 等. 光照、硫化和浓度效应对水环境中胞外聚合物与银离子相互作用的影响机制 [J]. **环境化学**, 2018, **37**(6): 1186-1196.
- SHEN Yi, CHEN Fangmin, YANG Yuesuo, *et al.* Combined effect of UV light, sulfidation and concentration on the interaction of EPS and silver ions in aquatic environment [J]. **Environmental Chemistry**, 2018, **37**(6): 1186-1196. (in Chinese)
- [27] 于素娟, 阴永光, 刘景富. 水环境中纳米银的生成与转化研究 [J]. **中国科学: 化学**, 2017, **47**(9): 1102-1113.
- YU Sujuan, YIN Yongguang, LIU Jingfu. Natural formation and transformation of silver nanoparticles in the aquatic environment [J]. **Scientia Sinica Chimica**, 2017, **47**(9): 1102-1113. (in Chinese)
- [28] CHANG Xiaofeng, GONDAL M A, AL-SAADI A A, *et al.* Photodegradation of rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr [J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2012, **377**(1): 291-298.
- [29] LI Xinhao, WANG Xinchun, ANTONIETTI M. Mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanorods as multifunctional supports of ultrafine metal nanoparticles: hydrogen generation from water and reduction of nitrophenol with tandem catalysis in one step [J]. **Chemical Science**, 2012, **3**(6): 2170-2174.

Influence of Ag nanocrystals on photocatalytic performance in photocatalyst of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

WANG Yanwei, ZHU Zhengru, JIANG Junchao*

(School of Geography, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract: Ag nanocrystals are synthesized with $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst by simple photo-reduction method. XRD, FESEM, TEM, FTIR, XPS, PL and DRS technologies are applied to characterize the surface features and photoelectric chemical properties of photocatalysts. The influence of Ag nanocrystals on photocatalytic activity of the catalyst is verified by a series of tetracycline hydrochloride (TTCH) degradation experiments in xenon lamp. The result shows that the photocatalytic degradation rate of TTCH is 92.32% by $\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst. The reaction process can be divided into high and low concentration stages, following the zero-order kinetics and the first-order kinetic model, respectively. Through further speculation, it is concluded that holes, superoxide radicals and hydroxyl radicals from electrons are important active species for degradation of TTCH. The surface plasmon resonance (SPR) effect and electron aggregation ability of Ag nanocrystals promote the formation of active species.

Key words: photocatalytic; Ag nanocrystals; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; tetracycline hydrochloride