

Co/g-C₃N₄光催化剂的制备及其光降解染料废水的研究

张 趁¹, 唐浩杰², 杨峥嵘¹, 黄本岳¹, 张子禾¹, 杨家煜³, 邹云玲^{1*}

¹中国民航大学理学院, 天津

²中国民航大学航空工程学院, 天津

³中国民航大学电子信息与自动化学院, 天津

收稿日期: 2025年7月1日; 录用日期: 2025年8月1日; 发布日期: 2025年8月11日

摘 要

本文以尿素、三聚氰胺和硝酸钴为原料, 采用两步法制备了钴掺杂石墨相氮化碳(Co/g-C₃N₄)光催化剂。利用X射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、比表面积分析仪和紫外可见漫反射光谱仪等手段对所得产物进行了表征。以亚甲基蓝溶液(MB, 10 mg/L)为模拟染料废水, 在波长为365 nm的紫外光照射下, 测试了所得产物的光催化性能。考察了Co掺杂量对产物的物相结构、形貌及光催化性能的影响。结果表明, 所制备的Co/g-C₃N₄是一种多孔的层状堆叠结构, 具有良好的结晶度。钴掺杂后所得样品的光催化性能明显优于纯相g-C₃N₄。Co的最佳掺杂量为3%, 该样品在365 nm紫外光照射120 min后, 对MB的降解率约64.52%, 比同条件下制备的单相g-C₃N₄ (22.85%)高近三倍。Co掺杂不仅提高了g-C₃N₄光催化剂中光生载流子的分离效率, 还提高了其比表面积, 3% Co/g-C₃N₄的比表面积(67.28 m²/g)比单相g-C₃N₄ (10.14 m²/g)提高了6倍以上, 进而获得更优的光催化性能。

关键词

石墨相氮化碳, 光催化, 掺杂, 亚甲基蓝, 钴

Preparation of Co/g-C₃N₄ Photocatalyst and Its Photodegradation of Dye Wastewater

Chen Zhang¹, Haojie Tang², Zhengrong Yang¹, Benyue Huang¹, Zihe Zhang¹, Jiayu Yang³, Yunling Zou^{1*}

¹College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

²College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin

³College of Electronic Information and Automation, Civil Aviation University of China, Tianjin

*通讯作者。

文章引用: 张趁, 唐浩杰, 杨峥嵘, 黄本岳, 张子禾, 杨家煜, 邹云玲. Co/g-C₃N₄ 光催化剂的制备及其光降解染料废水的研究[J]. 材料科学, 2025, 15(8): 1591-1601. DOI: 10.12677/ms.2025.158169

Abstract

In this paper, cobalt doped graphite phase carbon nitride (Co/g-C₃N₄) was prepared by a two-step method using urea, melamine and cobalt nitrate as raw materials. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, specific surface area analyzer and UV-vis diffuse reflection spectrometer. The photocatalytic performance of the samples was evaluated using methylene blue solution (MB, 10 mg/L) as a simulated dye wastewater under UV light with a wavelength of 365 nm. The influence of Co doping amount on the phase structure, morphology and photocatalytic performance of the products was investigated. Experimental results show that the prepared Co/g-C₃N₄ is a porous layered stacked structure with good crystallinity. The photocatalytic performance of the samples obtained after Co doping is significantly better than that of the single-phase g-C₃N₄. The optimum amount of Co doping is 3%. After UV irradiation for 120 min with 365 nm light, the photodegradation rate of MB solution is up to 64.52%, three times higher than that of the single-phase g-C₃N₄ (22.85%) prepared under the same conditions. Co doping not only improves the separation efficiency of photogenerated carriers in g-C₃N₄ photocatalyst, but also improves its specific surface area. The specific surface area of 3% Co/g-C₃N₄ (67.28 m²/g) is more than 6 times higher than that of single-phase g-C₃N₄ (10.14 m²/g), thus leading to better photocatalytic performance.

Keywords

g-C₃N₄, Photocatalysis, Doping, Methylene Blue, Cobalt

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

印染废水具有排水量大、有机污染物含量高、有色染料难去除等特点，被公认为是最难治理的主要有害废水之一[1]。印染废水直接排放会给人类健康和生存环境带来极大危害，同时造成淡水资源的浪费，因此，在排放前要先进行无害化处理，以便于实现淡水资源的回收利用。研究表明，传统处理方法处理印染废水存在 COD 与色度去除率低、难以达到回收利用要求等问题，不能满足新时期生产和环保的要求[2]。因此，探索新型印染废水的处理方法具有重要的意义。

半导体光催化技术具有绿色、无二次污染、反应条件温和等特点，被认为是解决印染废水问题的最有效方法之一[3]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种带隙宽度约为 2.7 eV 的非金属半导体材料，因制备成本低、合成方法简单、化学稳定性好且具有优异的光催化活性，而成为当前光催化材料的研究热点[4]-[6]。目前，g-C₃N₄的制备方法主要包括热聚合法[7][8]、物理气相沉积法(PVD)[9]、化学气相沉积法(CVD)[10]和溶剂热法[11]。热聚合法操作步骤简单，成本低，是制备 g-C₃N₄的最常用方法。然而，单一相的 g-C₃N₄还存在一些不足，如比表面积小、光生电子-空穴对易快速复合等，极大地限制了其在光催化领域的高效利用[4]。为优化 g-C₃N₄的光催化性能，研究者尝试采用不同方法对其进行改性[11]-[15]。研究发现，过渡金属元素掺杂不仅能实现 g-C₃N₄中光生载流子的有效分离，还能提升其光吸收能力，进而获得更优

异的光催化性能[14][15]。Wang 等[14]采用一步热聚合法制备了 Zn 掺杂 g-C₃N₄ 光催化剂,发现 Zn 掺杂后有效抑制了光生电子-空穴对的复合,使其光催化效率提高至原来的 2 倍。Zhu 等[16]通过第一性原理计算了 Co 掺杂对 g-C₃N₄ 电子结构的影响,结果表明,Co 掺杂可以使 g-C₃N₄ 能隙缩小,扩大可见光的吸收范围,增加光吸收能力,在改善 g-C₃N₄ 光催化性能方面显示了潜在优势。然而,目前关于 Co 掺杂 g-C₃N₄ 的研究报道相对较少,有必要进一步开展研究。

本研究通过热聚合和水热处理两步法制备了 Co/g-C₃N₄ 光催化剂,采用 XRD、FE-SEM、BET 以及 UV-vis DRS 等表征手段对其进行了表征,将其应用于光催化处理亚甲基蓝(MB)模拟染料废水,研究了 Co 掺杂量对所得样品结构、光学性质及光催化性能的影响,为进一步开发高活性的 g-C₃N₄ 基光催化材料提供依据。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

三聚氰胺(C₃H₆N₆, 99%)、尿素(CO(NH₂)₂, 99%)、六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH)、亚甲基蓝(CHN₃ClS)、异丙醇(C₃H₈O),均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

2.2. Co/g-C₃N₄ 光催化剂的制备

单相 g-C₃N₄ 的制备:将三聚氰胺与尿素按照质量比 7:3 混合,放入玛瑙研钵中研磨,然后转移至刚玉坩埚,置于马弗炉中 500℃煅烧 3 h,程序升温速率为 5℃/min。反应结束后,自然冷却至室温,取出样品,研磨,得到单相 g-C₃N₄。

Co/g-C₃N₄ 光催化剂的制备:将 3 g 单相 g-C₃N₄ 与一定量的 Co(NO₃)₂·6H₂O 混合,放入 100 mL 烧杯中,再加入 60 mL 水和异丙醇的混合物(体积比,水:异丙醇 = 3:2),搅拌 20 min,再超声振荡 30 min,得到均匀悬浮液,然后转移至 100 mL 不锈钢反应釜中,密封,180℃保温 12 h。反应结束后,待反应釜冷却至室温,取出产物,用蒸馏水和无水乙醇依次离心洗涤 4~5 次(8000 rpm, 10 min/次),所得固体放入烘箱,80℃烘干过夜。将干燥后的样品研磨,再放入马弗炉,500℃煅烧 2 h,得到 Co/g-C₃N₄ 光催化剂。

为探究 Co 掺杂量对 g-C₃N₄ 光催化活性的影响,在同一条件下,制备了一系列不同 Co 掺杂量的样品(Co 的质量比 1%、2%、3%、5%、10%)。

2.3. 样品的性能及表征

2.3.1. X 射线衍射(XRD)

采用 DX-2700BH 型的 X 线衍射仪(XRD, 丹东浩元仪器有限公司, 中国)对所得样品的物相结构进行表征(铜靶, 波长为 0.15414 nm, 管电压 30 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 5°~80°)。

2.3.2. 扫描电镜(SEM)

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, TESCAN MIRA LMS, Czech Republic)观察了样品的表面形貌(Pt 靶, 加速电压 200~30 kV, 探针束流 1 pA~100 nA, 放大倍数 8x~100,000x)。

2.3.3. 比表面分析(BET)

借助于 JW-BK200C 型比表面积分析仪(BET, 北京精微高博科学技术有限公司, 中国)对所得样品的比表面积及孔径大小进行了分析(吸附气体: N₂, 吸附温度: 77 K)。

2.3.4. 紫外 - 可见漫反射光谱(DRS)

采用 UV-2600 型紫外 - 可见分光光度计(UV-vis DRS, 日本岛津公司)分析所得样品的吸收性能。

2.3.5. 光催化降解模拟染料废水性能分析

以质量浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液为模拟染料废水, 测试了所得样品对 MB 溶液的光降解性能。典型步骤为: 取 15 mg 光催化剂和 75 mL MB 溶液, 依次加入到光催化反应器中, 避光搅拌 30 min, 使光催化剂与 MB 溶液达到吸附脱附平衡。开启灯源, 随后分别在反应开始后的 10 min、20 min、40 min、60 min、90 min、120 min 的时间节点取样, 离心分离(10,000 rpm, 5 min), 取出上层清液, 利用 UV-1240 型紫外可见分光光度计(UV-vis, 日本岛津公司)测试了光催化反应过程中 MB 溶液的吸光度值。本实验项目中, 光源为带有 365 nm 滤光片的氙灯(HSX-F300, 北京纽比特科技有限公司)。

MB 溶液的光催化降解率 D% 可根据朗伯 - 比尔定律计算:

$$D\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 和 A_t 分别为暗反应开始前和开灯后 t 时刻的 MB 溶液吸光度值。

3. 结果与讨论

3.1. 物相和结构分析

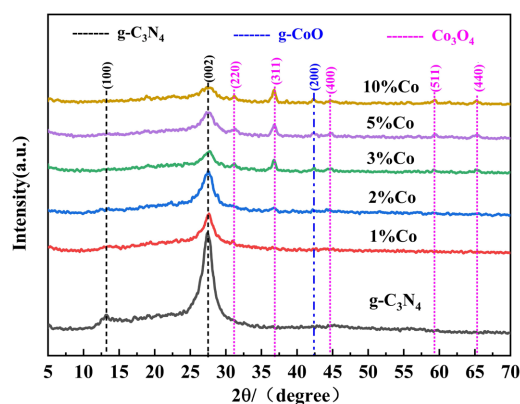


Figure 1. XRD patterns of g-C₃N₄ doped with different amounts of Co
图 1. 不同量 Co 掺杂 g-C₃N₄ 的 XRD 图谱

图 1 是单相 g-C₃N₄ 和不同量 Co 掺杂所得样品的 XRD 图谱。可以观察到, 单相 g-C₃N₄ 在 $2\theta = 13.30^\circ$ 和 27.68° 处分别出现一个较弱的特征衍射峰和一个较强的特征衍射峰, 通过与 g-C₃N₄ 标准 PDF 卡片 (JCPDS PDF# 87-1526) 对比, 可以确定该样品为单相 g-C₃N₄。谱图中 $2\theta = 13.30^\circ$ 处的衍射峰可归属为 CN 类石墨结构面内三嗪环的周期性堆积, 对应于 g-C₃N₄ 的 (100) 晶面; 而 $2\theta = 27.68^\circ$ 处的衍射峰可归属于每一层氮化碳的相互堆叠, 对应于 g-C₃N₄ 的 (002) 晶面[8]。观察 Co 掺杂后所得样品的 XRD 谱图可知, 随着 Co 掺杂量的增加, g-C₃N₄ 位于 $2\theta = 13.30^\circ$ 处的特征衍射峰逐渐减弱并消失, 且位于 $2\theta = 27.68^\circ$ 的特征衍射峰也逐渐减弱, 这一现象表明 Co 的掺入破坏了 g-C₃N₄ 三嗪环结构的周期性堆积和氮化碳层状结构堆叠, 导致 g-C₃N₄ 的结晶度降低, 结构变得无序[17] [18]。当掺杂的 Co 含量较低时(不超过 1%), 除了 g-C₃N₄ 的特征衍射峰外, 未观察到其他衍射峰, 表明少量的 Co 均匀分散在 g-C₃N₄ 层状结构中, 没有独立成相。当 Co 掺杂量为 2% 时, 图中除了 g-C₃N₄ 的特征衍射峰($2\theta = 27.68^\circ$)外, 在 $2\theta = 36.85^\circ$ 处又出现一个微弱的衍射峰, 对应于 Co₃O₄ (JCPDS PDF#42-1467) 的 (311) 晶面, 表明产物中含有少量的 Co₃O₄。当

Co 掺杂量高于 3% 时,可以明显地观察到钴氧化物的衍射峰,通过与标准卡片对比可知,位于 $2\theta = 31.27^\circ$ 、 36.85° 、 44.81° 、 59.35° 和 65.23° 处的衍射峰分别对应于 Co_3O_4 (JCPDS PDF#42-1467) 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面;而位于 $2\theta = 42.42^\circ$ 处的衍射峰对应于 CoO (JCPDS PDF#43-1004) 的 (200) 晶面。这一结果表明,当 Co 掺杂量高于 3% 时,产物中会形成两种钴氧化物独立相,即 CoO 和 Co_3O_4 。比较图中各衍射峰的相对强度可推断,产物中 CoO 的含量很低。根据文献报道可知, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 复合物具有一定的催化性能,可用于高效催化降解染料废水中的 MB [19]。此外,Suyana 等[20]研究表明,p 型半导体 Co_3O_4 和 n 型半导体 g- C_3N_4 复合可以在二者之间形成 p-n 结,有利于光生载流子的传输和分离,进而提高光催化效率。综上可知,利用 Co 掺杂对 g- C_3N_4 改性,无论是 Co 分散在 g- C_3N_4 层间结构中,还是在 g- C_3N_4 表面形成 CoO 和 Co_3O_4 ,均有利于提高其光催化性能。

3.2. 微观形貌分析

利用扫描电子显微镜表征了不同量 Co 掺杂 g- C_3N_4 样品的表面形貌及元素分布,如图 2。由 SEM 图可知,所制得的单相 g- C_3N_4 主要呈现了两种形貌:由表面致密的片状结构堆叠而成的长条形聚集体和由大量颗粒堆积形成的粗棒状聚集体。随着 Co 掺杂量的增加,所得 $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ 的形貌发生了较为明显的变化。当 Co 掺杂量为 1% 时,长条形聚集体表面变得粗糙,且表面出现一定程度的碎裂,而粗棒状聚集体则转变为近球形聚集体。这一现象表明,Co 掺杂对所得产物的形貌有一定影响。增加 Co 掺杂量至 2% 时,大块的聚集体消失,形成了尺寸相对较小的多层片状结构聚集体。当 Co 掺杂量为 3% 时,产物主要为小颗粒堆积形成的近球形聚集体,表面粗糙度增大,观察不到明显的片层状结构。继续增加 Co 掺杂量至 5% 和 10%,产物中再次出现两种形貌,一种是由长条形片层结构堆积在一起形成的柴捆状三维结构,另一种是小颗粒团聚体,分散在柴捆状三维结构表面及周围。根据以上产物形貌变化可知,Co 元素的引入在一定程度上抑制了 g- C_3N_4 层状结构的聚集,随着 Co 掺杂量的增加,产物聚集体结构的尺寸逐渐变小。当 Co 掺杂量为 3% 时,产物聚集体结构的尺寸最小。结合 XRD 结果分析可知,当 Co 掺杂量达到 3% 时,产物中 Co 元素以 CoO 和 Co_3O_4 形式存在。由产物形貌可知,两种钴氧化物均匀地分散在 g- C_3N_4 表面及层间结构中。当 Co 掺杂量超过 5% 时,产物中形成的 CoO 和 Co_3O_4 主要分布在 g- C_3N_4 表面,独立于 g- C_3N_4 层状结构存在,因而降低了对 g- C_3N_4 片层状结构形成的影响。利用 EDS 能谱图,分析了 Co 元素在产物中的分布情况。观察 3% $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ 和 5% $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ 的 EDS 图谱可知,Co 元素在产物中的分散相对均匀。

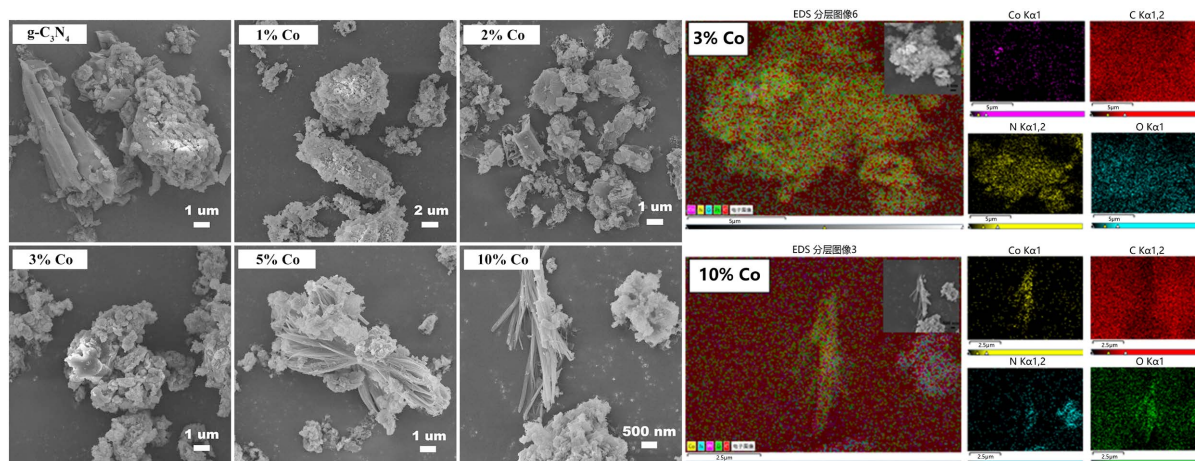


Figure 2. SEM images and EDS stratification diagrams of different samples

图 2. 不同样品的 SEM 谱图和 EDS 分层图

3.3. 表面性质分析

采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法, 借助于比表面分析仪测定了所得样品的比表面积和孔径大小。图 3 为样品的 N_2 吸附 - 脱附等温线和孔径分布曲线图。

由图 3 可知, 在相对压力为 0.0~1.0 的范围内, 所得样品的吸附 - 脱附等温线均出现在低 P/P_0 区曲线凸向上、在高 P/P_0 区等温线迅速上升等特征, 可归属于典型的 IV 型等温线(IUPAC 分类), 表明所得样品存在介孔结构[21]。由于孔中的毛细凝聚现象, 形成了明显的 H3 型滞后环。赵艳峰等[22]提出催化剂的介孔结构导致了低压区域($0.2 < P/P_0 < 0.8$)的滞后环, 而高压区域($0.8 < P/P_0 < 1.0$)的滞后环是由于石墨相氮化碳独特的层状结构引起的。对比不同量 Co 掺杂所得样品的滞后环起始位置可知, 随着 Co 掺杂量的增加, 滞后环闭合端点向高 P/P_0 区移动, 表明 Co 掺杂后, $g-C_3N_4$ 的层状结构受到影响, 趋向于形成更大的孔结构。通过 BET 法计算可以得出, 本实验中所得样品的比表面积分别为 10.14 (未掺杂)、45.29 (1% Co)、47.20 (2% Co)、67.28 (3% Co), 63.56 (5% Co)、45.12 (10% Co) m^2/g 。这些数据表明, Co 掺杂能够显著提高 $g-C_3N_4$ 的比表面积, 且随着 Co 掺杂量的增加, Co/ $g-C_3N_4$ 的比表面积先增大后减小。当 Co 掺杂量为 3% 时, 比表面积最大。具体数据见表 1。样品比表面积的增大可归因于 Co 元素的引入抑制了 $g-C_3N_4$ 片层结构的生长, 形成了由大量颗粒聚集而成的多孔结构[23]。此外, 钴氧化物的形成也影响了 $g-C_3N_4$ 层状结构的聚集。当 Co 掺杂量低于 3% 时, 钴氧化物含量相对较少, 分散相对较好, 抑制了 $g-C_3N_4$ 层状结构的聚集, 使样品比表面积增大; 当 Co 掺杂量高于 3% 时, 钴氧化物含量增加, 导致颗粒聚集而尺寸增大, 独立存在于 $g-C_3N_4$ 层状结构外, 使得样品比表面积又减小[20]。比表面积是影响光催化性能的重要因素之一, 比表面积越大, 活性位点越多, 对目标降解物的吸附能力越强, 进而导致光催化性能越好[23]。

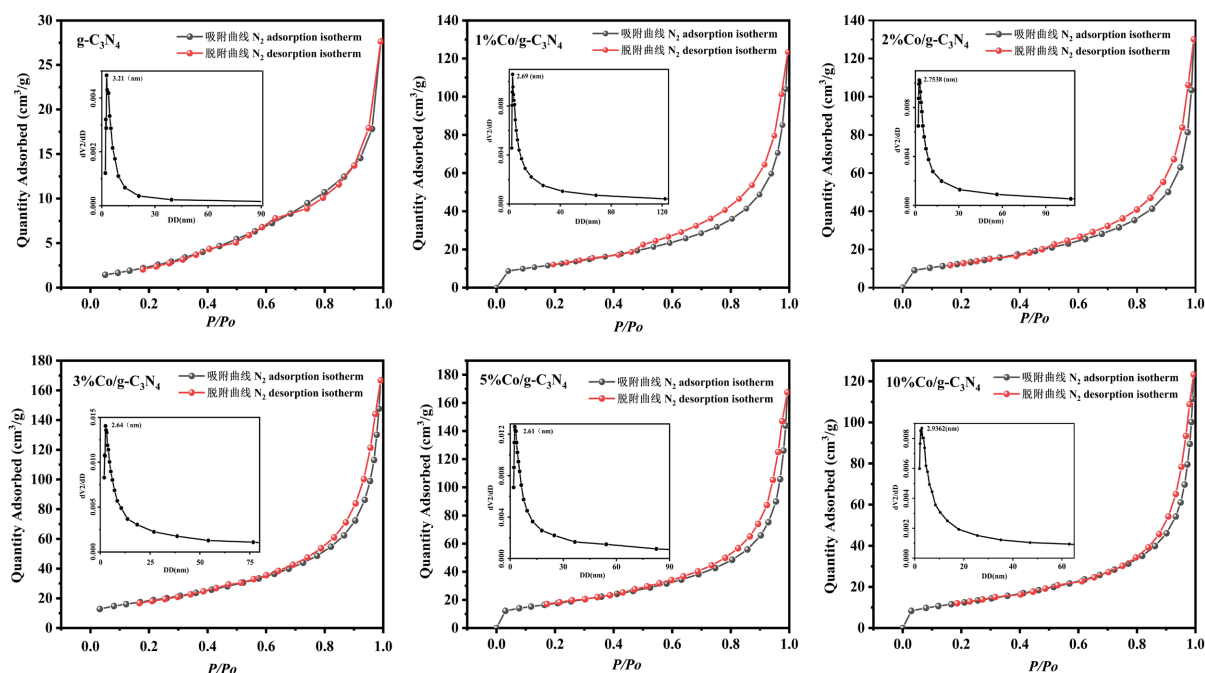


Figure 3. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution plot (calculated from the desorption isotherm) of the obtained samples

图 3. 所得样品的 N_2 吸附 - 脱附曲线及孔径分布图(由脱附曲线计算)

Table 1. The table of BET specific surface area, pore size and pore volume data of the sample
表 1. 样品的 BET 比表面积、孔径大小和孔容积数据表

Sample	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	Mean pore size/nm
g-C ₃ N ₄	10.137	0.042	16.526
1% Co/g-C ₃ N ₄	45.286	0.171	15.075
2% Co/g-C ₃ N ₄	47.198	0.180	15.270
3% Co/g-C ₃ N ₄	67.278	0.269	14.984
5% Co/g-C ₃ N ₄	63.561	0.269	13.172
10% Co/g-C ₃ N ₄	45.116	0.173	15.345

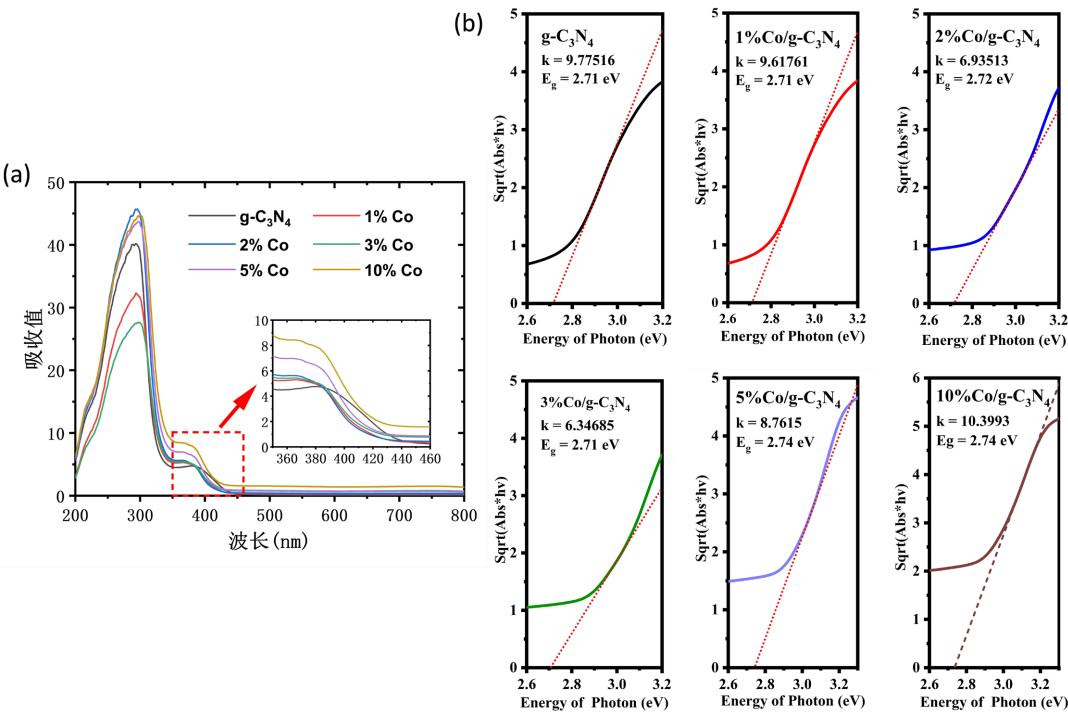


Figure 4. UV-Visible absorption spectra (a) and DRS energy diagram (b) of g-C₃N₄ with different amounts of Co doping
图 4. 不同量 Co 掺杂的 g-C₃N₄ 的紫外 - 可见吸收光谱图(a)和 DRS 能量图(b)

3.4. 带隙结构分析

过渡金属元素掺杂可以改变 g-C₃N₄ 的能隙值, 拓宽体系的吸收光谱范围或者抑制光生电子 - 空穴的复合[24]。为探究 Co 掺杂对 g-C₃N₄ 光学性质的影响, 采用紫外漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)对所制备的单相 g-C₃N₄ 和 Co/g-C₃N₄ 样品进行了分析, 如图 4 所示。由图 4(a)可知, 所有样品的吸收光边缘均在可见光区(>400 nm)。由图 4(b)可知, Co 掺杂量为 0、1%、2%、3%、5%、10%所得产物的能带值分别约为 2.71、2.71、2.72、2.71、2.74、2.74 eV。这一结果表明, 本实验中, Co 掺杂量对 g-C₃N₄ 的能带值的改变不明显, 这可能与产物中形成了钴氧化物有关。钴氧化物的带隙值一般为 1.4~2.3 eV, 比 g-C₃N₄ (2.7 eV)小 [19]。当 Co 掺杂量低于 3%时, 钴氧化物生成量较少, 且相对均匀地分散在 g-C₃N₄ 层状结构中, 导致带隙的能带值变化不大; 当 Co 掺杂量超过 3%时, 钴氧化物含量增加, 形成了不同的能带, 与 g-C₃N₄ 能带结构有交错, 导致能带值略有增大。

3.5. Co/g-C₃N₄ 光催化性能分析

以亚甲基蓝溶液(MB, 10 mg/L)为模拟染料, 测试了本实验所得样品的光催化性能, 如图 5。图 5(a)为光催化剂的降解效率(C/C_0)与照射时间(t)的曲线图。由图 5(a)可知, 暗反应结束后, 所有样品对 MB 溶液都有一定的吸附效果, 分别为 1.64%、6.90%、21.25%、42.50%、30.82%、35.68%。其中, 3% Co/g-C₃N₄ 对 MB 的吸附性最好。通过对比 SEM 图和 BET 数据可知, 该样品主要是颗粒聚集体, 具有更多的孔结构, 比表面积大, 吸附能力较强。图 5(b)为紫外光照射 120 min 后, 实验所得样品光催化降解 MB 溶液的效率柱状图, 由图可知, 单相 g-C₃N₄ 和 Co/g-C₃N₄ 样品对 MB 溶液的光催化降解效率分别为 22.85%、26.58% (1% Co)、44.58% (2% Co)、64.52% (3% Co)、49.68% (5% Co)和 44.74% (10% Co)。3% Co/g-C₃N₄ 样品的光催化降解效率最高, 比未掺杂 g-C₃N₄ 的光催化效率提升三倍以上。图 5(c)为单相 g-C₃N₄ 和 Co/g-C₃N₄ 的光催化反应动力学曲线, 动力学常数(k)分别为 0.00184 (g-C₃N₄), 0.00182 (1% Co), 0.00303 (2% Co), 0.00408 (3% Co), 0.00264 (5% Co)和 0.00243 (10% Co)。3% Co/g-C₃N₄ 样品显示出最大的动力学常数 k , 进一步证明了该样品的光催化活性最好。

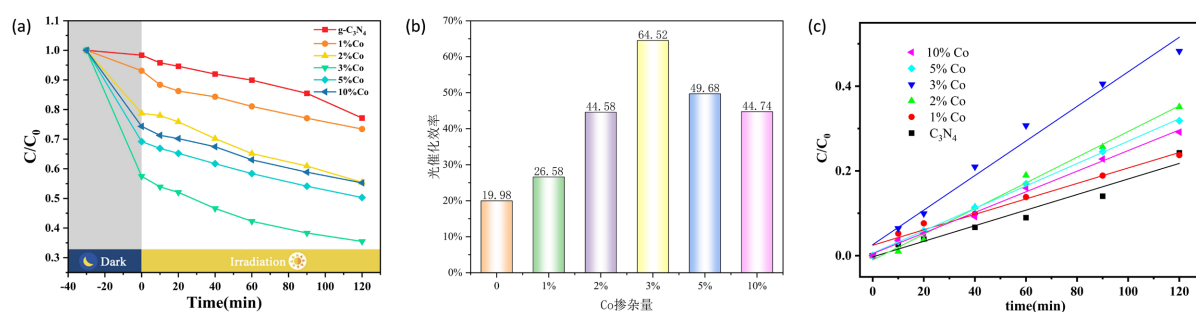


Figure 5. Degradation efficiency of MB in the Co/g-C₃N₄ photocatalytic system and pseudo-first-order reaction kinetics
图 5. Co/g-C₃N₄ 光催化体系中 MB 的降解效率和拟一级反应动力学

根据文献可知, 半导体光催化剂对有机染料降解的效率主要取决于两个因素: 对染料的吸附能力和电子-空穴对的分离效率[25]。光催化材料的吸附能力往往取决于其比表面积大小。本实验中, 由 BET 结果分析可知, Co 掺杂后所得样品的比表面积均大于单相 g-C₃N₄, 且光催化降解 MB 溶液暗反应阶段, 光催化剂对 MB 溶液的吸附能力都较强。此外, g-C₃N₄ 独特的结构中起桥连作用的 N 原子可以充当 Lewis 碱活性位点, 在引入过渡金属元素进行掺杂时, 过渡金属元素的 3d 空轨道易和 N 原子易形成 M-N 键, 从而降低了光生载流子的复合效率[26]-[28]。本实验中, 引入的 Co 元素会与 g-C₃N₄ 结构中 N 原子形成 Co-N 键, 增加了杂质能级, 从而抑制了光生电子-空穴的复合。当 Co 掺杂量高于 3% 时, 产物中形成钴氧化物 CoO 和 Co₃O₄ (二者均为 p 型半导体), 可以和 g-C₃N₄ (n 型半导体) 构建 p-n 异质结, 通过界面间形成的内建电场提高载流子的分离, 进而改善光催化活性[23]。综上分析可以得出, Co 掺杂是提高 g-C₃N₄ 光催化活性的有效途径。因此, 本实验中, 3% Co/g-C₃N₄ 样品对 MB 的光催化降解机理如图 6 所示, 主要可归纳为三步: (i) g-C₃N₄ 在紫外光照射下, g-C₃N₄ 和 Co₃O₄ 价带的电子均吸收能量从价带 (VB) 跃迁至导带 (CB), 而空穴留在价带上, 导致光生电子-空穴 (e^-/h^+) 发生分离。 (ii) g-C₃N₄ 导带中的电子与空气中的 O₂ 反应生成具有强氧化性的超氧离子 ($\cdot O_2^-$), 可参与 MB 的降解反应; 而 Co₃O₄ 导带中的电子则转移到 g-C₃N₄ 的价带并与空穴快速复合, 从而实现了光生电子-空穴 (e^-/h^+) 的有效分离[29]。 (iii) Co₃O₄ 价带中的空穴 (h^+) 具有氧化性, 一部分与 MB 分子直接发生反应, 生成了无害物的化合物; 另一部分则与催化剂表面吸附的羟基 (OH⁻) 发生反应, 生成氧化性较强的羟基自由基 ($\cdot OH$), 可以进一步降解 MB。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Co_3O_4 之间独特的电子传输方式,大大提高了光生电子-空穴(e^-/h^+)的分离效率,进而获得了更高的光催化降解效率。

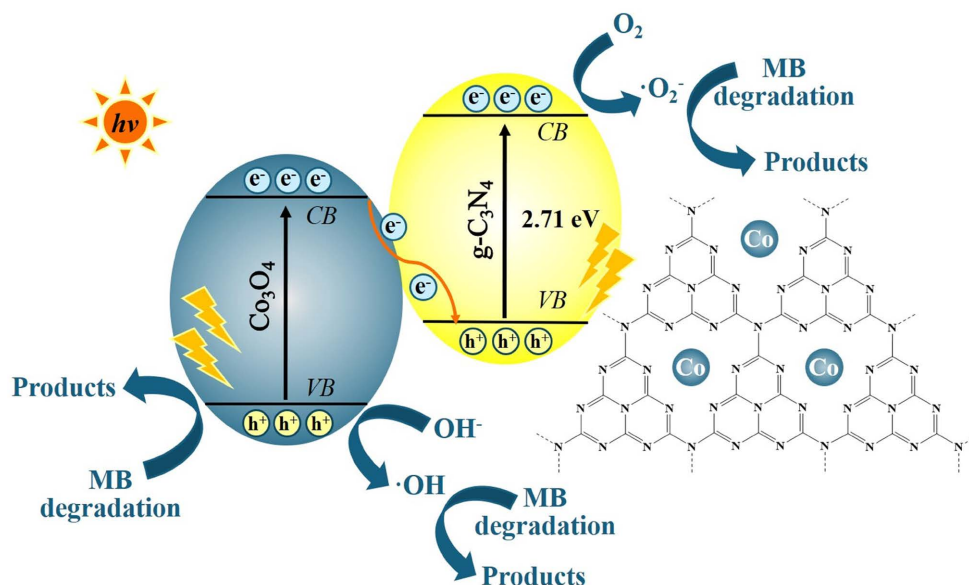


Figure 6. Schematic diagram illustrating the reaction mechanism of MB degradation by Co/g- C_3N_4 photocatalyst

图 6. Co/g- C_3N_4 光催化剂降解亚甲基蓝的反应机理示意图

4. 结论

本文采用两步法分别合成了单相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$, 借助于 XRD、SEM、BET 和 UV-Vis DRS 等测试方法对所得样品进行了表征, 探讨了 Co 掺杂量对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构、形貌和光催化性能的影响。实验结果表明, 在空气条件下高温煅烧三聚氰胺和尿素混合物可以得到具有层状结构的单相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 团聚较为严重, 比表面积较小($10.14 \text{ m}^2/\text{g}$), 光催化活性较差(22.85%)。通过水热法对所得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行 Co 掺杂, 产物的物相结构和形貌发生一定变化。随着 Co 掺杂量的增加, 产物中出现钴氧化物, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层状结构聚集体逐渐碎裂, 由大块的层状结构聚集体逐渐转变为小的片状结构和颗粒的聚集体, 形成多孔结构, 导致其比表面积增大, 光催化活性明显提高。Co 掺杂量为 3% 时所得样品的比表面积最大($67.28 \text{ m}^2/\text{g}$), 比未掺杂样品提高了 6 倍以上。在 365 nm 紫外光照射 120 min 后, 该样品对模拟染料废水中 MB 的降解率约 64.52%, 比同条件下未掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 高约三倍。Co/g- C_3N_4 光催化活性的提高, 可归因于比表面积增大、Co-N 键的形成以及钴氧化物的形成。过渡金属元素掺杂能有效克服 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 自身存在的不足, 可用于制备高效光催化剂, 为实现光催化技术高效处理有机染料废水提供新思路。

基金项目

中国民航大学大学生创新创业训练项目(基金号: 202310059005)。

参考文献

- [1] Crini, G., Lacalamita, D., Lichtfouse, E., Morin-Crini, N., Liu, C., Wilson, L.D., et al. (2024) Characterization and Treatment of Industrial Laundry Wastewaters: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, 22, 2257-2292. <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01770-y>
- [2] 冯天照, 王红林, 严宗诚, 等. 印染废水脱色研究进展[J]. 科技导报, 2009, 27(19): 112-115. <http://doi.org/10.3321/j.issn:1000-7857.2009.19.026>

- [3] Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M. and Ye, J. (2011) Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials*, **24**, 229-251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>
- [4] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., *et al.* (2008) A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials*, **8**, 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- [5] Hayat, A., Al-Sehemi, A.G., El-Nasser, K.S., Taha, T.A., Al-Ghamdi, A.A., Jawad Ali Shah Syed., *et al.* (2022) Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Semiconductor as a Beneficial Candidate in Photocatalysis Diversity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 5142-5191. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.133>
- [6] Jia, J., Zhang, Q., Li, K., Zhang, Y., Liu, E. and Li, X. (2023) Recent Advances on g-C₃N₄-Based Z-Scheme Photocatalysts: Structural Design and Photocatalytic Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 196-231. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.272>
- [7] Liu, Q., Wang, X., Yang, Q., Zhang, Z. and Fang, X. (2018) Mesoporous g-C₃N₄ Nanosheets Prepared by Calcining a Novel Supramolecular Precursor for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*, **450**, 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.175>
- [8] Hoang, L.T., Le, N.D., Nguyen, T.D. and Lee, T. (2022) One-Step Synthesis of g-C₃N₄ Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Performance for Organic Pollutants Degradation under Visible Light Irradiation. *Topics in Catalysis*, **66**, 194-204. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01734-y>
- [9] Sun, X., An, X., Zhang, S., Li, Z., Zhang, J., Wu, W., *et al.* (2019) Physical Vapor Deposition (PVD): A Method to Fabricate Modified g-C₃N₄ Sheets. *New Journal of Chemistry*, **43**, 6683-6687. <https://doi.org/10.1039/c8nj06509h>
- [10] Yadav, R.M., Kumar, R., Aliyan, A., *et al.* (2020) Facile Synthesis of Highly Fluorescent Free-Standing Films Comprising Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Nanolayers. *New Journal of Chemistry*, **44**, 2644-2651. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05108B>
- [11] Feng, J., Gao, M., Zhang, Z., Gu, M., Wang, J., Zeng, W., *et al.* (2018) Comparing the Photocatalytic Properties of g-C₃N₄ Treated by Thermal Decomposition, Solvothermal and Protonation. *Results in Physics*, **11**, 331-334. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.014>
- [12] Liu, X., Ma, R., Zhuang, L., Hu, B., Chen, J., Liu, X., *et al.* (2020) Recent Developments of Doped g-C₃N₄ Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **51**, 751-790. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1734433>
- [13] Jiang, L., Yuan, X., Zeng, G., Liang, J., Wu, Z., Yu, H., *et al.* (2019) Nitrogen Self-Doped g-C₃N₄ Nanosheets with Tunable Band Structures for Enhanced Photocatalytic Tetracycline Degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **536**, 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.033>
- [14] Wang, Z., Xu, J., Zhou, H. and Zhang, X. (2019) Facile Synthesis of Zn(II)-Doped g-C₃N₄ and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Rare Metals*, **38**, 459-467. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01222-5>
- [15] Gan, Q., Zhang, J., Wang, J., Wei, Y., Chen, S., Cai, S., *et al.* (2024) Biotemplated Fe³⁺-Doped g-C₃N₄ Heterojunction Micromotors for the Degradation of Tetracycline through the Photo-Fenton Reaction. *Catalysts*, **14**, Article 579. <https://doi.org/10.3390/catal14090579>
- [16] Zhu, Z., Tang, X., Wang, T., Fan, W., Liu, Z., Li, C., *et al.* (2019) Insight into the Effect of Co-Doped to the Photocatalytic Performance and Electronic Structure of g-C₃N₄ by First Principle. *Applied Catalysis B: Environmental*, **241**, 319-328. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.009>
- [17] Niu, P., Zhang, L., Liu, G. and Cheng, H. (2012) Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities. *Advanced Functional Materials*, **22**, 4763-4770. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200922>
- [18] 邵宗涵, 肖柯, 赵宇, 等. 磷掺杂氮缺陷 g-C₃N₄ 的合成及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(3): 214-219. <http://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.03.044>
- [19] Guo, B., Ma, J., Shi, Y., Zheng, K., Wu, M., Ren, G., *et al.* (2021) Co₃O₄/CoO Ceramic Catalyst: Bisulfite Assisted Catalytic Degradation of Methylene Blue. *Ceramics International*, **47**, 27617-27623. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.186>
- [20] Suyana, P., Ganguly, P., Nair, B.N., Mohamed, A.P., Warriar, K.G.K. and Hareesh, U.S. (2017) Co₃O₄-C₃N₄p-n Nano-Heterojunctions for the Simultaneous Degradation of a Mixture of Pollutants under Solar Irradiation. *Environmental Science: Nano*, **4**, 212-221. <https://doi.org/10.1039/c6en00410e>
- [21] Dong, X., Duan, X., Sun, Z., Zhang, X., Li, C., Yang, S., *et al.* (2020) Natural Illite-Based Ultrafine Cobalt Oxide with Abundant Oxygen-Vacancies for Highly Efficient Fenton-Like Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **261**, Article ID: 118214. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118214>

-
- [22] 赵艳锋, 孙兴华, 周鹏飞, 等. 磷、钴共掺杂氮化碳对染料废水的处理研究[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3074-3077. <http://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230821.013>
- [23] Chen, P., Li, K., Yu, Y. and Zhang, W. (2017) Cobalt-Doped Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts with High Activity for Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*, **392**, 608-615. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.086>
- [24] 李俊, 马丹丹, 邹雅璐, 等. 石墨相氮化碳的改性及其在光催化中的应用进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 565-578. <http://doi.org/10.7502/j.issn.1674-3962.202310019>
- [25] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W. (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 69-96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- [26] Chen, X., Zhang, J., Fu, X., Antonietti, M. and Wang, X. (2009) Fe-g-C₃N₄-Catalyzed Oxidation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide and Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11658-11659. <https://doi.org/10.1021/ja903923s>
- [27] Wang, X., Chen, X., Thomas, A., Fu, X. and Antonietti, M. (2009) Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic-Metal Hybrid Material. *Advanced Materials*, **21**, 1609-1612. <https://doi.org/10.1002/adma.200802627>
- [28] Zhang, G., Huang, C. and Wang, X. (2014) Dispersing Molecular Cobalt in Graphitic Carbon Nitride Frameworks for Photocatalytic Water Oxidation. *Small*, **11**, 1215-1221. <https://doi.org/10.1002/smll.201402636>
- [29] 汤春妮. Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2025, 53(4): 200-205. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2025.04.024>