

石墨相氮化碳/三聚氯氰复合光催化剂的 制备及其光催化活性

张晓楠 孙玉东 李乃瑄*

(天津理工大学化学化工学院 天津 300384)

摘 要 研制了一种石墨相氮化碳/三聚氯氰($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$)复合型光催化剂。由于该催化剂在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的基础上有效拓展了 π 共轭体系,同时引入氯原子,使带隙位置上移,改善了光生电荷的还原能力,在可见光照射下,能有效降解有机污染物。实验结果表明,20 min 内对 RR 染料废水的降解率达 94.7%,重复使用 5 次后,降解率仍达 94%。通过在降解体系中加入氧化性活性物种捕获剂的方法,研究了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 吸收可见光降解有机污染物的机理。

关键词 氮化碳;三聚氯氰;活性红(RR);可见光催化

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)07-0820-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.07.150356

近年来,随着工业化进程的加速,工业废水对环境的污染成为最严重的环境污染问题^[1-2]。以印染工业排放的染料废水为例,含偶氮染料的印染废水在微生物的存在下,可以生成芳香胺类致癌物质,对生态环境造成严重的影响。印染废水的处理方法包括絮凝、吸附、生物降解、光催化作用等。其中光催化降解有机污染物是一种清洁和可持续发展技术^[3-4],所以研究能够高效吸收可见光的新型光催化剂,直接利用太阳能处理工业废水,是降低废水处理成本、解决环境水污染问题的最有效的途径^[5-7]。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是氮化碳材料的石墨相结构,C、N 原子通过 sp^2 杂化形成一个高度离域的 π 共轭电子能带结构,具有合适的导带(CB)和价带(VB)带边位置和禁带宽度,可以吸收可见光分解水^[8-9]。然而, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还存在一些缺点,如比表面积较小、带隙较宽、量子效率低,导致光催化活性低。为了提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,探索出许多成功的合成方法,例如硬模板法、软模板法、金属掺杂^[10-12]、非金属掺杂(B、S、P、C、O、F)^[13-18]等。

本文以双氰胺为原料、以三聚氯氰($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$)为改性剂,通过 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面的氨基与 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 反应,有效拓展 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 π 共轭体系,研制出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 复合型光催化剂;将催化剂放入强酸中搅拌使其质子化,制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 催化剂。以人工模拟的活性红(RR)染料废水为底物,考察光催化降解有机污染物的性能。研究表明,通过拓展 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 π 共轭体系,优化了能带结构,改善了光吸收性质、导电能力和表面形貌等,从而显著提高光催化降解有机污染物的活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

双氰胺,成都市科龙化工厂;四氢呋喃,浓硫酸,溴酸钾(KBrO_3)、碘化钾(KI)、二甲亚砜(DMSO),对苯醌(BQ),均为分析纯试剂,天津市江天统一科技有限公司;三聚氯氰,天津越过化工有限公司;活性红(RR),所有实验用水均为二次蒸馏水。

D/Max2500pc 型衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司), $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$;

Netzsch TG209F3 型热重分析仪 (TG, 苏州赛恩斯仪器有限公司), 加热速度为 10 °C/min, N₂ 气气氛; u-3900h UV-Vis 型紫外-可见光谱仪 (UV-Vis, 日本日立公司); Pgeneral TU-1901 型 UV-Vis 漫反射光谱 (北京普析通用仪器有限责任公司), BaSO₄ 作为标准样品; Bruker TENSOR27 型红外光谱仪 (IR, 德国 Bruker 光谱仪器公司); s-520 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司)。光电化学分析在三电极体系中进行, 分别采用制备的电极、Pt 片及 Ag/AgCl 电极作为工作电极、对电极和参比电极, 模拟自然光为光源, 采用 Zahner 型电化学工作站 (德国 Zahner 电化学公司) 进行 Mott-Schottky (M-S) 曲线测试。固体核磁采用 Varian Infinityplus 型 300 MHz 仪器 (美国 Varian 公司)。降解采用北京普林塞斯科技有限公司 PL-X500L 型氙气光源。

1.2 实验方法

g-C₃N₄ 合成: 参照文献 [19] 方法采用煅烧法制备。

g-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ (H⁺) 复合光催化剂的制备: 取 20 mL 四氢呋喃放入烧瓶中, 加入 *g*-C₃N₄ 0.5 g、C₃Cl₃N₃ 1 g, 超声 30 min, 在 48 °C 水浴中反应 30 min。用 0.2 mol/L Na₂CO₃ 调节溶液 pH 值为 6~7, 继续在 48 °C 水浴中搅拌 2 h, 过滤, 所得固体用乙醇和去离子水洗涤, 得 *g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃。将 *g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ 置于 pH = 1 的硫酸溶液中、室温下搅拌 48 h, 用去离子水洗涤, 在 60 °C 真空干燥 12 h, 得 *g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ (H⁺)。

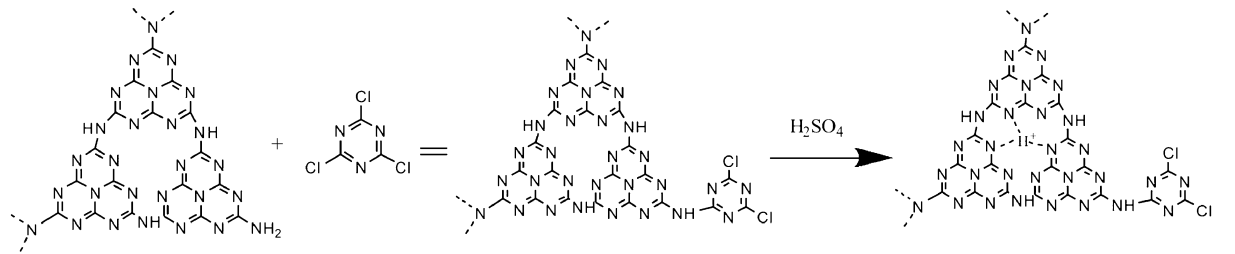
1.3 光催化活性

实验在配有 500 W 氙灯的光催化降解仪中进行。取 10 mg/L 的模拟 RR 染料废水 50 mL 于石英降解管中, 加入 *g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ (H⁺) 0.025 g, 避光磁力搅拌 30 min, 取样; 打开氙灯光源, 在磁力搅拌下, 每隔 10 min 取 4 mL 的试液, 经膜过滤在 534 nm 波长下测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构的表征

g-C₃N₄ 与 C₃Cl₃N₃ 共聚反应过程见 Scheme 1。



Scheme 1 Scheme for the preparation of the photocatalyst

g-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ (H⁺) 的 ¹³C 谱图结果见图 1, 在 δ 182 的信号属于三聚氯氰中的 CN₂Cl, 在 δ 178 的

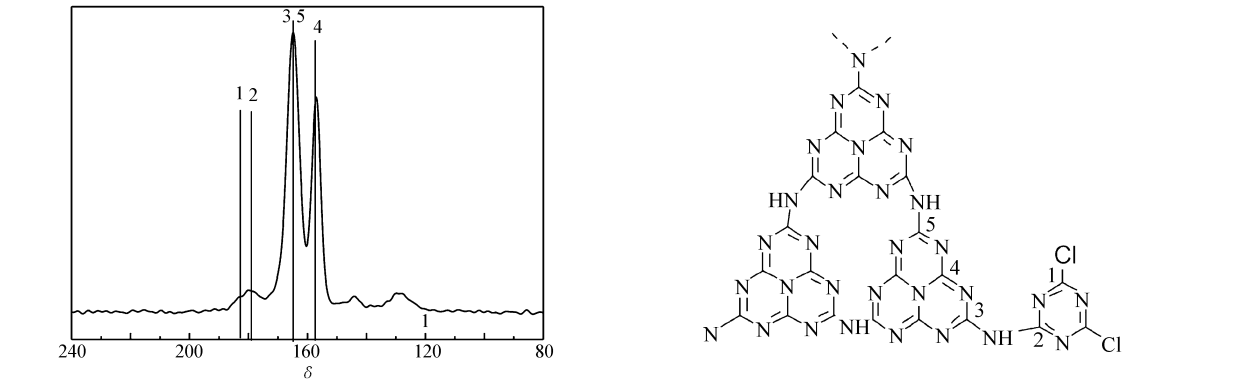


图 1 *g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ (H⁺) 的 ¹³C 表征

Fig. 1 ¹³C NMR spectrum of *g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃ (H⁺)

信号属于三聚氯氰中的 CN_2^- , 在 δ 164 的信号属于七嗪环的 $\text{CN}_2(\text{NH})$, 3 和 5 由于化学环境基本相同, 所以两峰重叠。在 δ 157 的信号属于七嗪环的 CN_3 , 对比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 ^{13}C 谱图^[20] 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 进行了共聚反应。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 XRD 分析结果见图 2。结果表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 最强的 XRD 峰在 $2\theta = 27.70^\circ$ 可以对应 (002) 晶面, 另一个明显的衍射峰在 $2\theta = 12.876^\circ$ 可以对应 (100) 晶面^[21], 所以样品可以确定是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 样品的衍射峰在 $2\theta = 27.75^\circ$, 样品的衍射峰变弱, 说明结晶有一定程度的破坏, 但 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构在反应后仍然保留。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 IR 分析结果见图 3。 810 cm^{-1} 的振动吸收峰归于三嗪杂环的弯曲振动, $1200 \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 的振动吸收峰归于 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 杂环化合物的伸缩振动, $3000 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 的宽振动吸收峰归于残留的 $\text{N}-\text{H}$ 的和吸附水分子的一 OH ^[22]。 617 cm^{-1} 振动吸收峰归于杂 6 元环 (结构类似苯环) 的 1,3,5 三取代特征峰, 是 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 的特征峰。

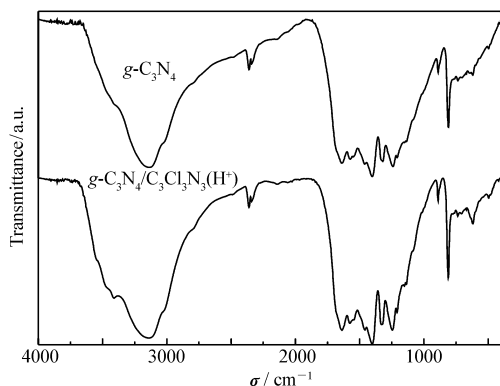


图3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 IR 表征

Fig. 3 FT-IR spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$

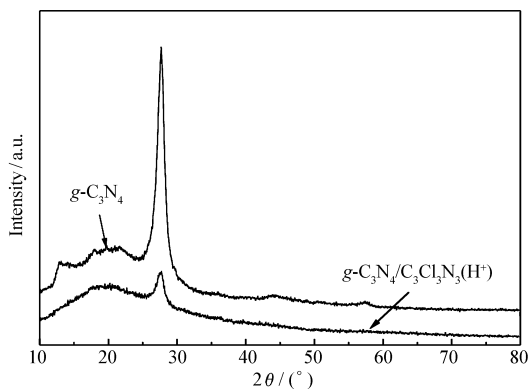


图2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 XRD 表征

Fig. 2 XRD patterns of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$

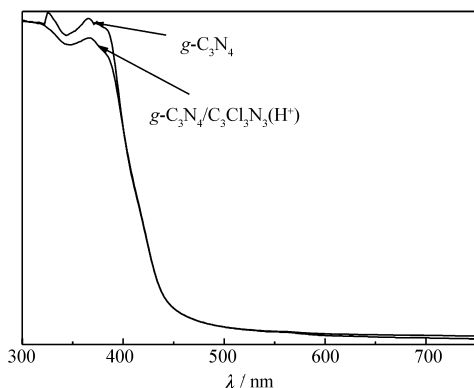


图4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse absorption spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱分析见图 4。结果表明, 最大吸收峰约在 456 nm 。结合公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 可以确定, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的带隙宽度是 2.7 eV ^[23]。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 SEM 分析结果见图 5。由图 5 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (图 5A) 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ (图 5B) 表面是层状的纳米片层结构。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 在强酸性溶液中处理后, 在层状纳米片上形成了疏松多孔的表面, 增大催化剂的表面积, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ (图 5C) 的比表面积是 $74.2\text{ m}^2/\text{g}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积只有 $15.7\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过 EDS 进一步分析了样品的化学元素组成, 可知制备的催化剂由 C、N、Cl 3 种元素组成, 没有发现其它的杂质, 说明合成的复合材料由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 组成。

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 TG 分析结果见图 6。在 $216\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重可以归因于催化剂上的吸附水的蒸

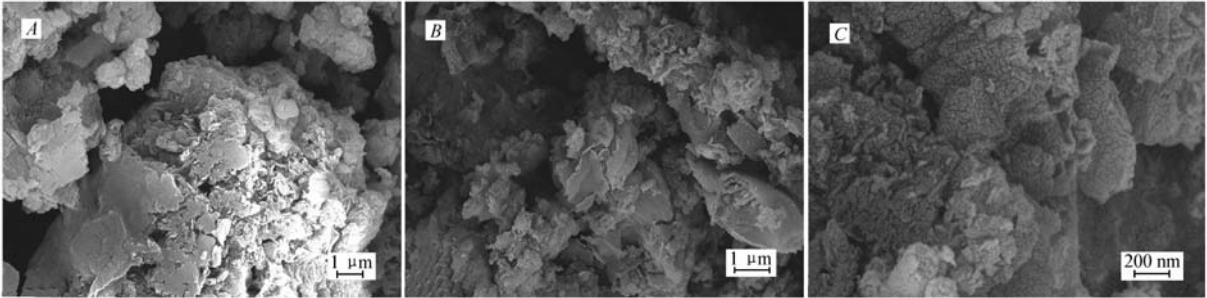


图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (A)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ (B) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ (C) 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of as-prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (A), $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ (B) and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ (C)

发(2.9%)。216.6 ~ 450.8 °C 之间的主要损失属于 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 基的热分解(8.4%)。最后损失在 450 ~ 726 °C 之间归因于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的热分解(79.5%)。大约 750 °C 之后,材料的质量保持不变^[24-25]。

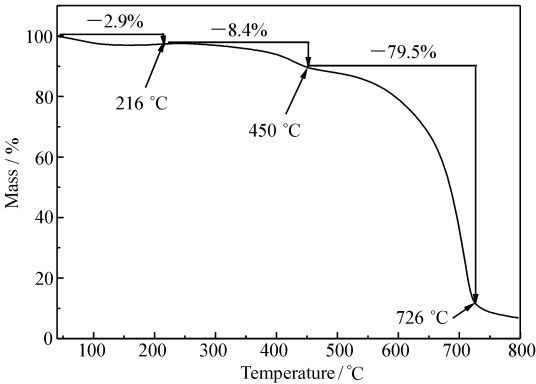


图 6 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 TG 表征
Fig. 6 TG of the catalyst of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$

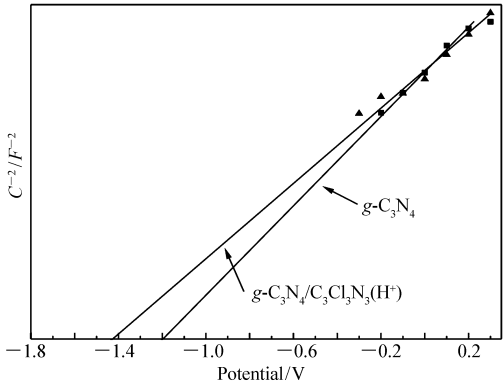


图 7 避光条件下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 Mott-Schottky 曲线
Fig. 7 Mott-Schottky plots of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ electrodes under dark condition

图 7 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 Mott-Schottky 曲线图,用来深入考察催化剂的光电化学特性。首先,从图中横坐标的截距可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 约为 -1.2 V, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 CB 约为 -1.45 V,结合图 4,可以得出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 约为 +1.5 V, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的 VB 约为 +1.25 V,结果表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 催化剂的带隙上移,增加了其光生电荷的还原能力 ($E_{(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)} = -0.155 \text{ V}^{[26]}$)。

2.2 催化剂活性的评价

以 RR 染料模拟废水为底物,考察 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的光催化活性,结果见图 8。结果表明,不添加光催化剂的 RR 溶液在可见光照射 100 min 后的吸光度没有明显减小,表明 RR 稳定,难以直接被可见光降解。加入不同结构催化剂,RR 降解率有很大差别。以降解 20 min 为例, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 对 RR 降解率达 94.7%, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 为 73.8%, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 仅为 5.9%。

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的重复使用效果见图 9。结果表明,随着 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 使用次数的增加,RR 降解率下降缓慢,5 次循环使用后,降解率仍为 94%。

2.3 光催化降解机理

分别以 KBrO_3 、KI、二甲亚砜(DMSO)和苯醌(BQ)作为电子、空穴、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂,考察光催化剂降解 RR 历程,实验结果见图 10。由图 10 可知,加入 BQ 后,RR 的降解被显著的抑制,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 降解 RR 的主要氧化性物种是 $\cdot\text{O}_2^-$; 空穴作为活性物种也发挥了一定的作用;加入 KBrO_3 、

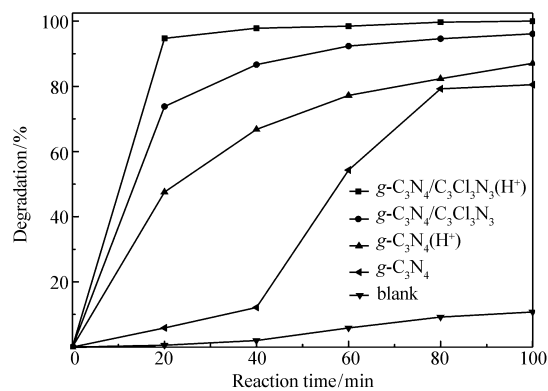


图 8 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 对 RR 的光催化降解效果
Fig. 8 Photocatalytic decolorization behaviors of reactive red over $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{H}^+)$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$

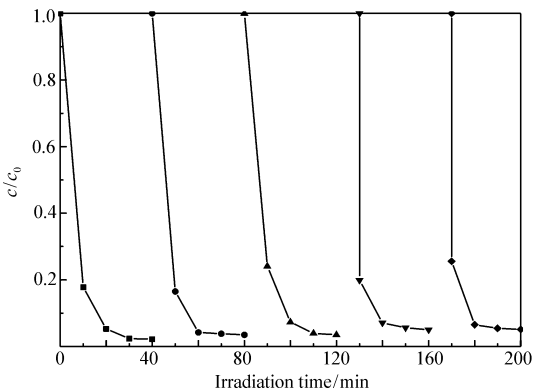
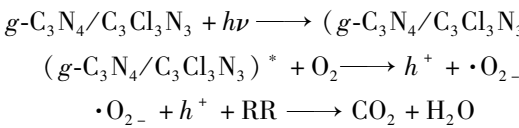


图 9 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的重复使用次数对 RR 降解效果的影响
Fig. 9 Repeated runs of reactive red decolorization by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$

DMSO 后,基本不影响 RR 的降解,推论降解历程如下^[27]:



根据上述降解历程, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 复合光催化剂降解 RR 原理如图 11 所示。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 共轭聚合物中存在吸电子的 Cl 原子,由于 Cl 原子的电负性大于 C 原子和 N 原子,导致电子云强烈偏向含有 Cl 的 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 分子,有效拓展 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 π 共轭体系,改变电子的能带结构,利于空间电荷分离。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 共聚后使带隙位置上移,使电子更容易与氧气反应,生成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$,增加了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的降解有机污染物的能力。

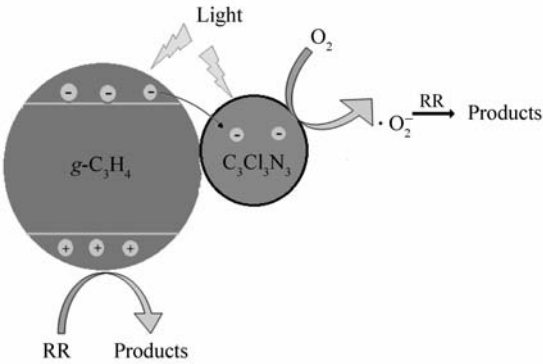


图 11 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 催化剂在可见光下降解 RR 的原理图

Fig. 11 Schematic diagram of reactive red degradation over $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ composite photocatalyst under visible light irradiation

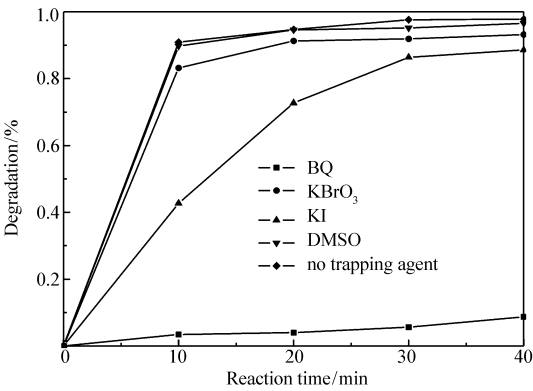
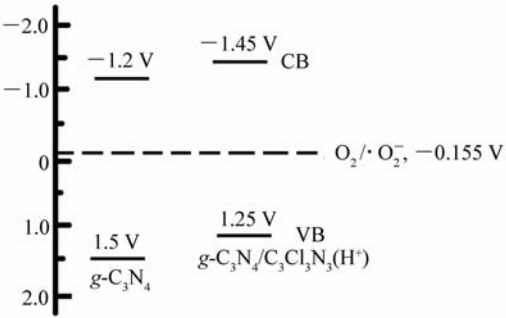


图 10 捕获剂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 降解 RR 的影响
Fig. 10 Effects of different scavengers on the reactive red over $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$



3 结 论

本文研制的复合光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 在可见光作用下催化活性显著高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 20 min 内对 RR 的降解率可达 94.7%; 5 次循环使用后, 降解率仍为 94%。进一步研究表明, 经过 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 改性后所生成的聚合物 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 中存在 Cl 原子, 同时分子的共轭度和刚性增加, 提高了分子的共平面性, 导致在可见光照射下电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 转移到 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ 的吸电子基团 Cl 原子上, 改变电子的能带结构, 带隙位置上移, 使电子更容易与氧气反应, 生成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$, 显著提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 的可见光吸收能力和降解有机污染物的能力, 因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3(\text{H}^+)$ 在治理染料废水有机污染物领域具有潜在的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat Mater*, 2009, **8**(1): 76-80.
- [2] Wang Y F, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Flocculation Performance of Epichlorohydrin-Dimethylamine Polyamine in Treating Dyeing Wastewater[J]. *Environ Manage*, 2009, **1**(2): 423-431.
- [3] Zhang F J, Xie F Z, Zhu S F, *et al.* A Novel Photofunctional $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Bulk Heterojunction for Decolorization of RhB[J]. *Chem Eng*, 2013, **28**(15): 435-441.
- [4] Mitoraj D, Kisch H. On the Mechanism of Urea Induced Titania Modification[J]. *Chem Eur*, 2010, **16**(1): 261-269.
- [5] He P Z, Song L M, Zhang S J, *et al.* Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Performance[J]. *Mater Res Bull*, 2014, **51**(6): 432-437.
- [6] Xu H, Yan J, Xu Y G, *et al.* Novel Visible-Light-Driven $\text{AgX}/\text{Graphite-Like C}_3\text{N}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) Hybrid Materials with Synergistic Photocatalytic Activity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **129**: 182-193.
- [7] Meng Y L, Shen J, Chen D, *et al.* Photodegradation Performance of Methylene Blue Aqueous Solution on $\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Catalyst[J]. *Rare Met*, 2011, **30**(1): 276-279.
- [8] Wang X C, Blechert S, Antonietti M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(8): 1596-1606.
- [9] Maeda K, Wang X C, Nishihara D, *et al.* Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light[J]. *Phys Chem*, 2009, **113**(12): 4940-4947.
- [10] Wang X C, Thomas A, Fu X Z, *et al.* Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic-Metal Hybrid Material[J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(16): 1609-1612.
- [11] Fu X Z, Wang X C, Antonietti M, *et al.* Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Catalyzed Oxidation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide and Visible Light[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(33): 11658-11659.
- [12] Ding Z X, Wang X C, Antonietti M, *et al.* Synthesis of Transition Metal-Modified Carbon Nitride Polymers for Selective Hydrocarbon Oxidation[J]. *ChemSusChem*, 2011, **4**(2): 274-281.
- [13] Yan S C, Li Z S. Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ under Visible Light Irradiation[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(6): 3894-3901.
- [14] Liu G, Niu P, Smith S, *et al.* Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C_3N_4 [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(33): 11642-11648.
- [15] Zhang Y J, Mori T, Antonietti M, *et al.* Phosphorus-Doped Carbon Nitride Solid: Enhanced Electrical Conductivity and Photocurrent Generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(18): 6294-6295.
- [16] Dong G H, Zhao K, Zhang L Z, *et al.* Carbon Self-Doping Induced High Electronic Conductivity and Photoreactivity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(49): 6178-6180.
- [17] Li J H, Shen B, Chen Y L, *et al.* A Facile Approach to Synthesize Novel Oxygen-Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with Superior Visible-Light Photoreactivity[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(98): 12017-12019.
- [18] Wang Y, Antonietti M, Wang X C, *et al.* Excellent Visible Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(18): 5119-5121.
- [19] Niu P, Zhang L L, Liu G, *et al.* Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities[J]. *Funct Mater*, 2012, **21**(22): 4763-4770.
- [20] Bettina V, Sehnert J, Seyfarth L, *et al.* Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations-Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer[J]. *Chem Eur*, 2007, **13**(17): 4969-4980.

- [21] Jing D L, Chen L L, Xie J M, *et al.* Ag₂S/*g*-C₃N₄ Composite Photocatalysts for Efficient Pt-Free Hydrogen Production[J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(12):4878-4885.
- [22] DONG Fan, LI Yuhan, HO Wingkei, *et al.* Synthesis of Mesoporous Polymeric Carbon Nitride Exhibiting Enhanced and Durable Visible Light Photocatalytic Performance[J]. *Chinese Sci Bull*, 2014, **59**(7):688-698 (in Chinese).
董帆, 李昱翰, 何咏基博, 等. 增强和持久可见光催化性能的介孔聚合物碳氮化物的合成[J]. 中国科学通报, 2014, **59**(7):688-698.
- [23] Wang S M, Li D L, Sun C, *et al.* Synthesis and Characterization of *g*-C₃N₄/Ag₃VO₄ Composites with Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for Triphenylmethane Dye Degradation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **144**(2):885-892.
- [24] Chu S, Wang Y, Guo Y, *et al.* Band Structure Engineering of Carbon Nitride: In Search of a Polymer Photocatalyst with High Photooxidation Property[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(5):912-919.
- [25] Li X F, Zheng J, Shen L H, *et al.* Preparation and Characterization of Graphitic Carbon Nitride through Pyrolysis of Melamine[J]. *Appl Phys*, 2009, **94**(2):387-392.
- [26] LU Changyuan, HAN Zhenhui, PAN Jingxi, *et al.* Riboflavin(vitamin B₂) Photochemical Activity: The Potential Biological Effects of Light Particles[J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2000, **2**(1):12-18 (in Chinese).
陆长元, 韩镇辉, 潘景喜, 等. 核黄素(维生素 B₂)的光化学活性粒子: 潜在的光生物学效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **2**(1):12-18.
- [27] Cao J, Zhao Y J, Lin H L, *et al.* Ag/AgBr/*g*-C₃N₄: A Highly Efficient and Stable Composite Photocatalyst for Degradation of Organic Contaminants under Visible Light[J]. *Mater Res Bull*, 2013, **48**(10):3873-3880.

Synthesis and Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride/Cyanuric Chloride Composite Photocatalyst

ZHANG Xiaonan, SUN Yudong, LI Naixuan*

(Chemistry and Chemical Engineering College, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract A graphitic carbon nitride/cyanuric chloride (*g*-C₃N₄/C₃Cl₃N₃) composite photocatalyst was developed. The obtained catalyst effectively expands π -conjugated system of *g*-C₃N₄. Moreover, the band gap is significantly shifted, and the reduction ability of the photo generated charge is improved because of the introduction of a chlorine atom. The catalyst can effectively degrade organic pollutants under visible light. The result shows that the degradation ratio of reactive red-dye is 94.7% and is still kept at 94% after using 5 times. The mechanism on the degradation of organic pollutants under visible light was studied.

Keywords graphitic carbon nitride; cyanuric chloride; reactive red; visible light catalysis