

Study on Synthesis of Heterogeneous LaFeO₃/g-C₃N₄ Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity for Methylene Blue Degradation

Hao Liu, Ke Xu*, Bijian Tang, Chao Qin, Xiaohong Sun, Kening Le, Fangfang Zheng, Mingjin Weng, Qixia Xie

College of Chemistry and Materials of Guizhou Education University, Guiyang Guizhou
Email: lilykxu@163.com

Received: Apr. 15th, 2020; accepted: Apr. 30th, 2020; published: May 7th, 2020

Abstract

In this paper, the heterogeneous LaFeO₃/g-C₃N₄ nanocomposites were synthesized by high-temperature calcination. The photocatalytic degradation of methylene blue under visible light was studied. The results show that the heterogeneous LaFeO₃/g-C₃N₄ nanocomposites possessed the features of a Z-scheme photocatalysis system. The 5%-LaFeO₃/g-C₃N₄ exhibited the highest photodegradation and water splitting rate. More than 95% of methylene blue (MB) was solution which was irradiated using a 3 W light-emitting diode. Conclusions: Compared with pure LaFeO₃ and g-C₃N₄, the heterostructure of LaFeO₃/g-C₃N₄ has been greatly improved.

Keywords

Heterogeneous, Z-Scheme Photocatalysis System, Photodegradation

异质结构LaFeO₃-g/C₃N₄光催化剂的合成及光催化降解亚甲基蓝的活性研究

刘浩, 徐科*, 唐必剑, 秦超, 孙孝红, 乐柯宁, 郑芳芳, 翁明金, 谢齐霞

贵州师范学院化学与材料学院, 贵州 贵阳
Email: lilykxu@163.com

收稿日期: 2020年4月15日; 录用日期: 2020年4月30日; 发布日期: 2020年5月7日

*通讯作者。

文章引用: 刘浩, 徐科, 唐必剑, 秦超, 孙孝红, 乐柯宁, 郑芳芳, 翁明金, 谢齐霞. 异质结构 LaFeO₃-g/C₃N₄ 光催化剂的合成及光催化降解亚甲基蓝的活性研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(3): 183-191. DOI: [10.12677/hjct.2020.103024](https://doi.org/10.12677/hjct.2020.103024)

摘要

本文采用高温煅烧法合成了异质结构的LaFeO₃/g-C₃N₄纳米复合材料,在可见光照射下光催化降解亚甲基蓝的活性。结果表明:材料具有Z型光催化体系的特点;3瓦LED灯照射15分钟,在25毫克EDTA-2Na存在下,5%-LaFeO₃/g-C₃N₄异质结构的纳米复合材料使100 mL亚甲基蓝(MB)溶液超过95%得到降解。结论:LaFeO₃/g-C₃N₄的异质结构与纯LaFeO₃和纯g-C₃N₄相比,异质结构的LaFeO₃/g-C₃N₄光催化性能得到较大的提高。

关键词

异质结构, Z型光催化体系, 光催化降解

Copyright © 2020 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

近年来,石墨碳氮化合物(g-C₃N₄)被发现是一种前景广阔的非金属材料,具有较大的表面积、高热稳定性和化学稳定性,因有合适的禁带宽度 2.7 eV [1] [2] [3] [4],其电荷转移率迅速等特点, g-C₃N₄被认为是未来在可见光下降解污染物的优良光催化剂。然而,由于其对可见光的响应范围很窄,光生电子-空穴对很快复合,量子效率限制了它的进一步应用,使 g-C₃N₄的光催化效率较低。因此,研究人员专注于对 g-C₃N₄材料不同的改性方法上,包括共聚[5]、形态控制[6]与掺杂[7],提高其光催化活性。实验证明,搭建 g-C₃N₄-半导体异质结构是一种有效的方法,可促进光生-电子分离,从而提高光催化性能。

LaFeO₃在催化剂、传感器、环境监测和膜的合成生产中得到广泛的应用,LaFeO₃对含氯的挥发性有机物降解中展现出优异的活性[8] [9]。因 LaFeO₃的能隙为 2 eV,能吸收可见光,具有较高的热稳定性和高效催化活性[10]。

2. 实验

2.1. 化学试剂

Fe(NO₃)₃, La(NO₃)₃, 三聚氰胺, 对苯二甲酸, MB, 三乙醇胺(TEOA), EDTA-2NA 等均为分析纯,均购于上海阿拉丁生化科技有限公司。实验中所用仪器设备型号和厂家见表 1。

Table 1. Equipments

表 1. 仪器设备

仪器	型号	厂家
可见分光光度计	722 型	上海元析仪器有限公司
离心机	80-1 型	金坛市中大仪器厂
3 W LED 灯	Nov-15	中山市小榄镇夜思照明有限公司
电子天平	FA1004N	上海精密科学仪器有限公司

Continued

光催化室、暗室	-	自行搭建
马弗炉	型号 SX2-10-12	邦西仪器科技(上海)有限公司。

2.2. LaFeO₃/g-C₃N₄ 的制备

三聚氰胺在 500℃ 马弗炉中进行缩聚反应 4 小时得到 g-C₃N₄。称取 2 克 g-C₃N₄, 0.1700 克硝酸铁和 0.1800 克硝酸镧溶解在 50 毫升去离子水中搅拌 1 小时, 然后, 将溶液蒸发, 产生固体产物磨成粉末。粉末置于坩埚中, 在 450℃ 马弗炉中, 2 小时后冷却至室温, 得到 5%LaFeO₃/g-C₃N₄ 的纳米粉末。同理, 改变 Fe(NO₃)₃ 和 La(NO₃)₃ 的量合成了 5%, 10%, 20%, 40%, 60% 的 LaFeO₃/g-C₃N₄ 5 种纳米复合材料, 分别标记为 LF1~LF5, 见表 2。

Table 2. C₃N₄ 和 LaFeO₃ 的配比
表 2. The ratio of C₃N₄ and LaFeO₃

样品编号	LaFeO ₃ 百分含量	C ₃ N ₄	Fe(NO ₃) ₃	La(NO ₃) ₃	样品总量
CN-1	0.00	2 g	-	-	2.0 g
LF-1	0.05	2 g	0.17 g	0.18 g	2.1 g
LF-2	0.10	2 g	0.34 g	0.36 g	2.2 g
LF-3	0.20	2 g	0.68 g	0.72 g	2.4 g
LF-4	0.40	2 g	1.36 g	1.44 g	2.8 g
LF-5	0.60	2 g	2.04 g	2.15 g	3.2 g

2.3. 表征

通过透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM), EDS 能谱, 2500 Cu Ka 辐射 X 射线衍射仪($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 红外光谱(IR), 紫外光谱对合成的 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的纳米粉末进行定性和形态尺寸进行表征。

2.4. LaFeO₃-g/C₃N₄ 光催化降解亚甲基蓝活性的研究

分别测定 g-C₃N₄、LaFeO₃、LaFeO₃/g-C₃N₄ 对 5mg/L 的亚甲基蓝(MB)光催化降解的活性。取 0.1 g 光催化剂置于 100 mL MB 溶液中, 于暗室条件下磁力搅拌 30 分钟达到吸附—解吸平衡。然后在 3 W LED 照射下测定其光催化降解。每隔一定时间取 5 mL 反应液进行离心分离光催化剂, 用瓦里安可见分光光度计在 664 nm 处测定 MB 的吸光强度。

3. 结果与讨论

图 1 是 g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的 XRD。g-C₃N₄ 在 13.2° 和 27.5° 有两个 g-C₃N₄ 的吸收峰, 分别是 g-C₃N₄(100)和(002)的衍射面, LaFeO₃ 的衍射峰表明 LaFeO₃ 为高纯度的斜方晶相。LaFeO₃/g-C₃N₄ 异质结构纳米复合物的 XRD 分析一样, 5% LaFeO₃/g-C₃N₄ 的 XRD 图谱与 g-C₃N₄ 的 XRD 图谱相似, 其他 LaFeO₃/g-C₃N₄ 纳米复合材料与纯 g-C₃N₄ 和 LaFeO₃ 的特性一致。随着纳米复合材料中 LaFeO₃ 含量的增加, g-C₃N₄ 的衍射峰逐渐减小。XRD 结果证明形成了 LaFeO₃/g-C₃N₄ 复合材料。

根据图 2 LaFeO₃/g-C₃N₄ 纳米材料的 EDS 能谱中可以得出, 该物质存在 C、N、O、Fe、La 元素, 且 C、N、O 元素含量较高, Fe、La 元素含量相对较低, 因此该纳米材料以 C₃N₄ 为主要承载物, 掺杂了 LaFeO₃。

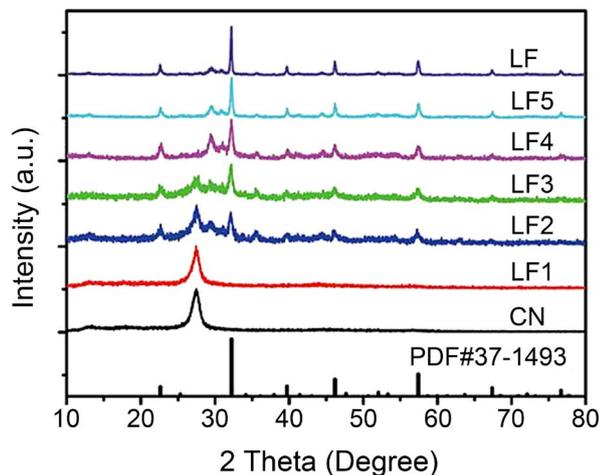


Figure 1. XRD of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, LaFeO_3 and $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 1. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD

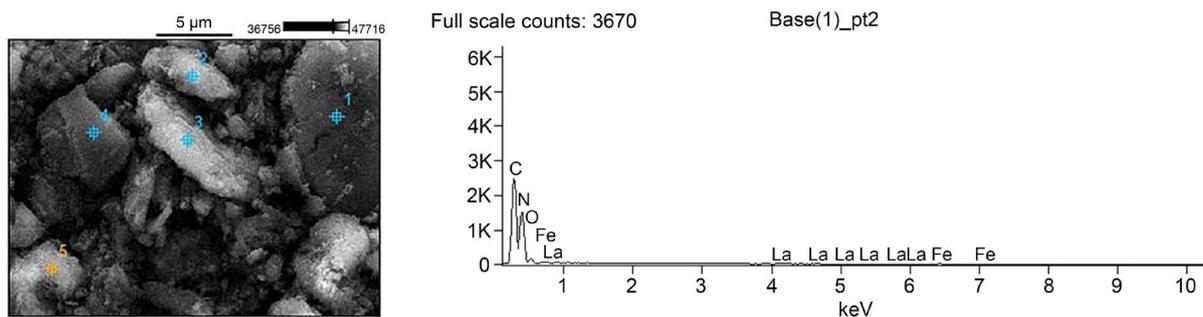


Figure 2. EDS of $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 2. $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料的 EDS 能谱

图 3, 图 4 为 5% $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合物的 SEM 和 TEM。图 3 中可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为薄层不规则的皱褶结构, C_3N_4 以层状形式存在。从图 4 中看出, 在 C_3N_4 表面上附着钙钛矿型 LaFeO_3 , 且直径小于 100 nm。 LaFeO_3 为 30 纳米的分散颗粒, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成具有固—固界面接触的异质结构。这种异质结构通过提供足够的活性位点来吸附反应物和俘获电荷载流子, 能有效地改善光催化性能。

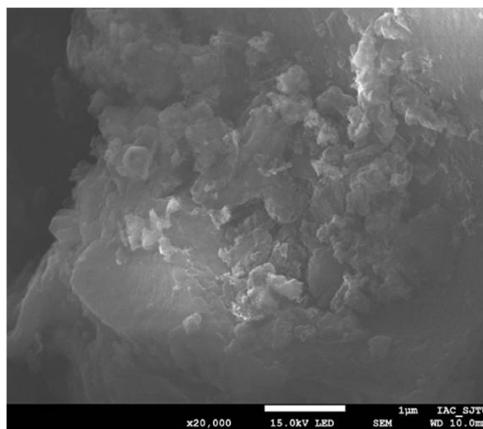


Figure 3. SEM of $\text{LaFeO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$

图 3. $\text{LaFeO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料的 SEM

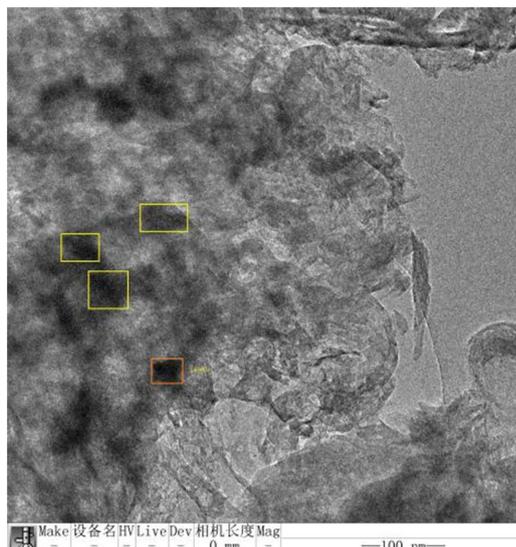


Figure 4. TEM of LaFeO₃-C₃N₄

图 4. LaFeO₃-C₃N₄ 纳米材料的 TEM

图 5(a)为 g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的 FTIR 光谱图。3200 cm⁻¹ 和 1640 cm⁻¹ 为 g-C₃N₄ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 中的 N-H 伸缩振动和弯曲振动, 随着 LaFeO₃ 含量的增加 LaFeO₃/g-C₃N₄ 纳米复合材料的吸收峰强度逐渐减少, 最终消失。图 5(b)显示了在 650 cm⁻¹ 到 1800 cm⁻¹ 之间的 FTIR 光谱。1575, 1413, 1326 和 1249 cm⁻¹ 为 g-C₃N₄ 杂环晶体中 C-N 的特征吸收峰。随着 g-C₃N₄ 含量降低, 特征吸收峰吸收强度减弱。然而, 40% LaFeO₃/g-C₃N₄ 和 60% LaFeO₃/g-C₃N₄ 的特征吸收峰与 LaFeO₃ 相同。结合 XRD 图谱, 结果表明 5%-LaFeO₃/g-C₃N₄、10%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 和 20%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 样品含有 LaFeO₃ 和 g-C₃N₄ 两种成分。

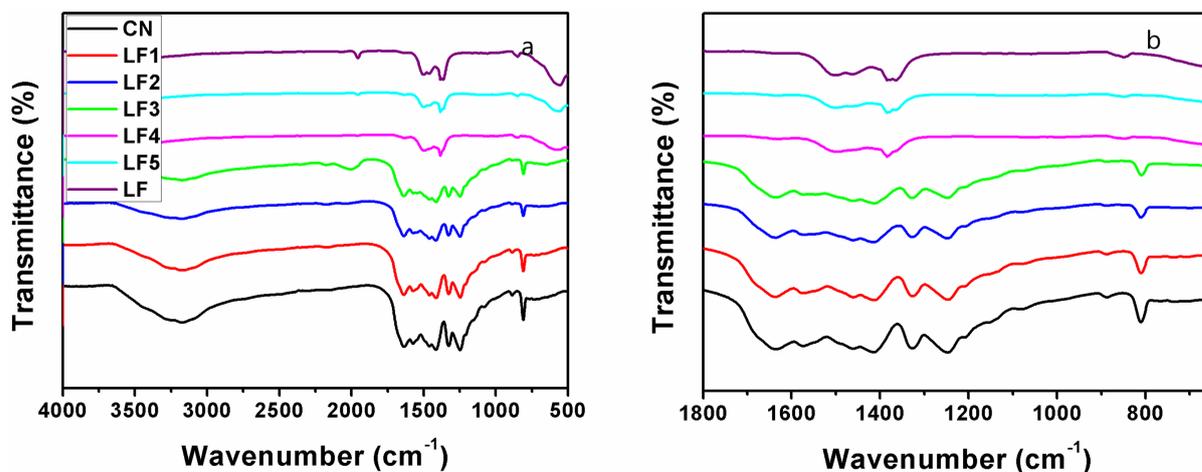


Figure 5. FTIR of LaFeO₃/g-C₃N₄. (a) FTIR spectra of g-C₃N₄, LaFeO₃ and LaFeO₃/g-C₃N₄ and (b) The corresponding magnification from 650 cm⁻¹ to 1800 cm⁻¹

图 5. LaFeO₃/g-C₃N₄ 纳米材料的 FTIR。(a) g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的 FTIR 光谱图; (b) 650 cm⁻¹ 到 1800 cm⁻¹ 之间的 FTIR 光谱

图 6(a)为 g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的紫外-可见漫反射光谱。与文献中结果一致, 纯 g-C₃N₄ 在 455 nm 处显示吸收边缘, 对应于 2.73 eV 的带隙能量(E_g) (图 6(b))。LaFeO₃ 在 200~800 nm 范围内表现

出较强的光吸。LaFeO₃/g-C₃N₄比g-C₃N₄具有更宽的吸收边缘和更长的吸收边波长,这是由于LaFeO₃与g-C₃N₄在异质结构中的强相互作用。

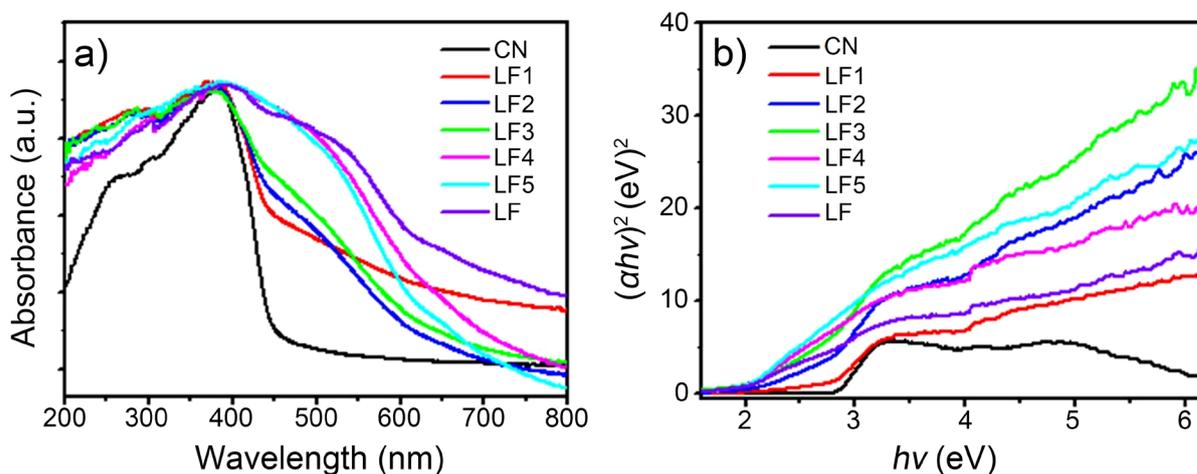


Figure 6. (a) UV-vis DRS spectra and (b) Band gap energies of pure g-C₃N₄, LaFeO₃ and LaFeO₃/g-C₃N₄ heterojunctions
图 6. (a) g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的紫外-可见漫反射光谱; (b) g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的禁带宽度

利用托克关系计算了 g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的带隙能。图 6(b) 示出了 (AHV)² 与 hv 的 TaUC 图。g-C₃N₄ 和 LaFeO₃ 的带隙能量分别为 2.73 和 1.92 eV。LaFeO₃ 的 E_g 略小于文献中报道的值(2 eV)。不同的 LaFeO₃ 含量(从 5% 到 60%)的 LaFeO₃/g-C₃N₄ 的 E_g 值分别为 2.69、2.55、2.45、1.92 和 1.92 eV。这些结果表明,随着 LaFeO₃ 含量从 5% 增加到 20% E_g 减小。然而,40% LaFeO₃/g-C₃N₄ 和 60%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 与纯 LaFeO₃ 具有相同的 E_g 值。结果表明,在 40%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 和 60%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 样品中,LaFeO₃ 和 g-C₃N₄ 没有形成有效的异质结构,XRD 和 FTIR 结果也证实了这一点。下面给出了最可能的原因,本实验中,60%或 40%的 g-C₃N₄ 用硝酸铁和硝酸镧在 450℃ 下加热 2 小时制备样品,这种热处理过程会导致 g-C₃N₄ 的挥发,从而降低了样品中 g-C₃N₄ 的实际含量。较高的 LaFeO₃ 含量和缺乏 g-C₃N₄ 导致 LaFeO₃ 自聚结,从而不能有效的形成异质结构。

用以下两个方程计算了 g-C₃N₄ 和 LaFeO₃ 的 CB 和 VB 边缘位置:

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

其中 E_{VB}、X、E_e、E_{CB} 代表 VB 边缘电位,绝对电负性, H₂ 自由电子能量(4.5 eV)和 CB 边缘电势。

用紫外-可见吸收光谱法测定了 E_g, 其中 g-C₃N₄ 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 1.54 和 -1.28 eV, LaFeO₃ 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 2.03 和 0.11 eV, 与文献报道的 g-C₃N₄ 的 E_{VB} 和 E_{CB} 的 +1.57 和 -1.12 eV, LaFeO₃ 的 E_{VB} 和 E_{CB} 的 2.115 和 0.025 eV 相近。为了测试 LaFeO₃/g-C₃N₄ 异质结的光催化活性,在 3 W LED 辐照下对 MB 进行了光催化降解。选择 664 nm 处的吸收峰监测亚甲基蓝(MB)的降解。如图 7(a)所示, g-C₃N₄、LaFeO₃ 和 60%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 在 3WLED 辐照 120 分钟时,只有 3%~10%的 MB 被降解。比较 MB 降解速率,含量在 5%、10%和 20%的 LaFeO₃ 的 C₃N₄ 样品降解活性明显增强。照射 120 min, 5%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 异质结具有最高的光催化活性,超过 95%的 MB 降解。

采用二级动力学模型对光催化降解数据进行了研究。结果表明,5%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 异质结纳米复合材料具有最高的光催化活性,其二级反应速率常数分别比纯 g-C₃N₄ 和 LaFeO₃ (图 8)高约 49.7 倍和 86.9 倍。

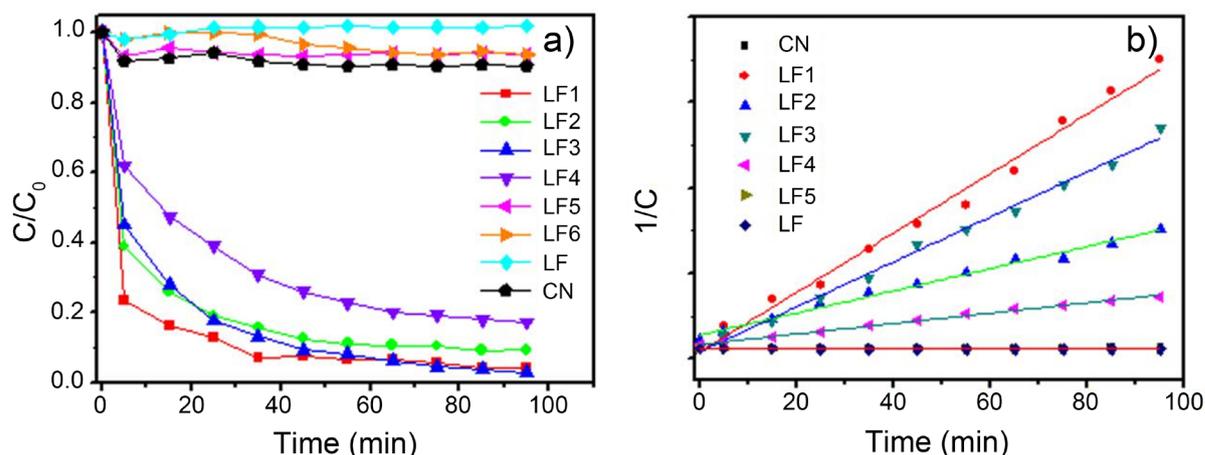


Figure 7. (a) Photocatalytic degradation of MB over $g\text{-C}_3\text{N}_4$, LaFeO_3 and $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ under 3 W LED irradiation and (b) Corresponding second-order kinetics plots

图 7. (a) 3W LED 光照下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化降解 MB 的活性; (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的二级动力学曲线

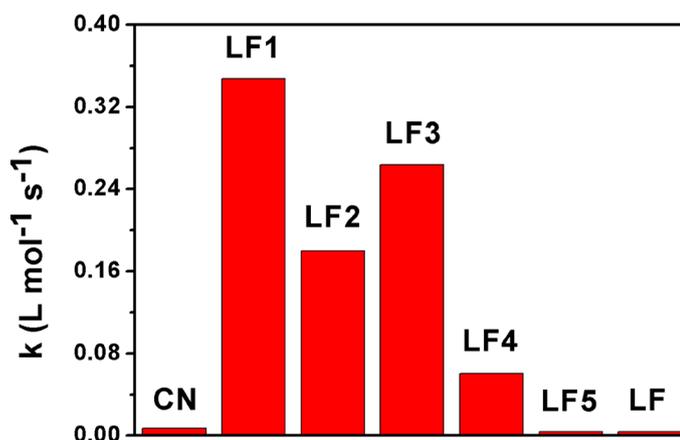


Figure 8. The second-order reaction rate constants of photocatalytic degradation of MB on $g\text{-C}_3\text{N}_4$, LaFeO_3 and $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ under 3 W LED irradiation

图 8. 3W LED 光照下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化降解 MB 的二级反应速率常数

通过 XRD、FTIR 和 DRS 等测试表明, LaFeO_3 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能有效地形成异质结复合材料。复合材料中 LaFeO_3 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间界面的强相互接触可以改善光电荷的传递, 提高其光催化性能。用 LaFeO_3 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以与复合材料相同的比例进行简单的机械混合, 然后用 LaFeO_3 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 3W LED 辐照下降解 MB, 研究了复合材料中 LaFeO_3 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间的这种强界面相互作用(图 7(a)中的 LF6 曲线) 5%- $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结构的纳米复合材料光催化活性明显高于其他含量。这个结果显示了异质结构纳米复合材料中形成了紧密接触的界面, 在 TEM 图像中(图 4)也显现出来。

这些光催化降解结果表明, LaFeO_3 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结纳米复合材料之间紧密接触界面具有高迁移率的光生—电荷分离异质结构。

在 5%- $\text{LaFeO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中, 加入草酸铵(AO)、EDTA-2Na、异丙醇(IPA)、 NO_3^- 、过氧化氢酶(CAT)和苯醌(BQ)对 MB 进行光催化降解, 调查活性物质, 包括过氧化氢(H_2O_2)、 h^+ 、 e^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 。AO 和 EDTA-2Na 是 h^+ 的清除剂, IPA 是 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除剂, NO_3^- 是 e^- 清除剂, CAT 是 H_2O_2 清除剂, BQ 是 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基清除剂。如图 9(a)所示, 在溶液中加入 NO_3^- 和 CAT 没有发现明显的变化, 表明 e^- 和 H_2O_2 不是 MB 光催化降

解的活性物种。IPA 的加入显著降低光降解速率。结果表明, $\cdot\text{OH}$ 自由基是 MB 光降解的主要物种, 如图 9(a)所示, BQ 也略有降低光降解速率, 表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 的次要作用。然而, 在 AO 和 EDTA-2Na 存在下, 光催化降解率显著提高。少有文献报道 EDTA-2Na 在溶液中的光降解速率的增加。本实验结果表明, EDTA-2Na 的加入捕获了 h^+ , 提高了 e/h^+ 对的分离速率, 从而获得了更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。因此, 光降解活性得到改善。

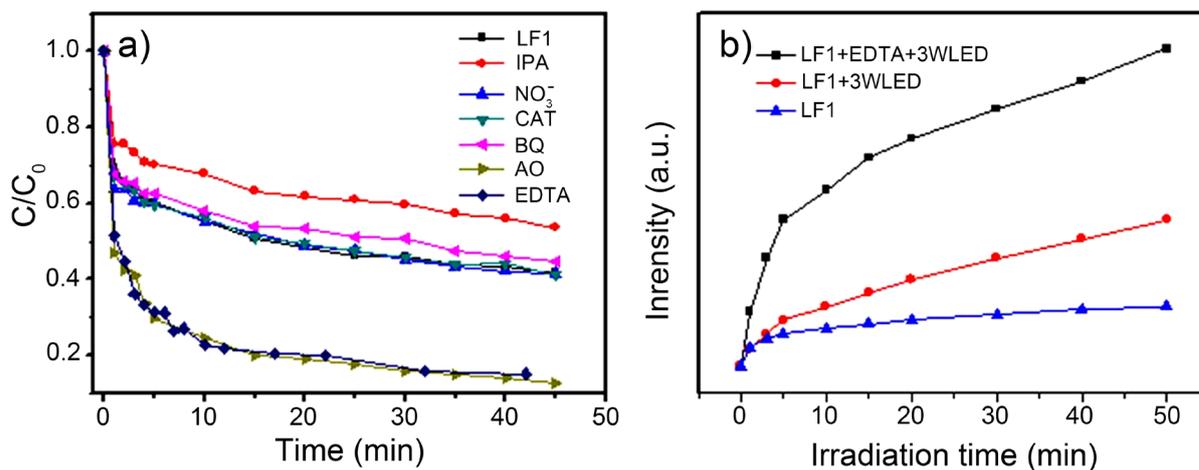


Figure 9. C/C₀ variation of the photocatalytic degradation of MB over the 5%-LaFeO₃/g-C₃N₄ in the presence of different scavengers under 3 W LED irradiation, and (b) HTA fluorescence intensities over the 5%-LaFeO₃/g-C₃N₄ monitored at the peak of 424 nm under 3 W LED

图 9. (a) 3W LED 光照下 5% LaFeO₃/g-C₃N₄ 的光催化降解 MB C/C₀ 随时间改变的变化; (b) 3 W LED 光照下在 424 nm 处 5% LaFeO₃/g-C₃N₄ 的 HTA 荧光强度

为了抑制 EDTA-2Na 存在下 $\cdot\text{OH}$ 自由基的增加, 用 TA 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成具有强荧光的 2-羟基对苯二甲酸(HTA)。HTA 实验结果如图 9(b)所示, 结果表明, 在降解液中加入 EDTA-2Na 后, HTA 的峰强度显著提高。图 9(b)还显示, 在 3 W LED 照射下产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基比在室内光照下产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基多。在降解液中加入不同剂量的 EDTA-2Na, 考察 EDTA-2Na 浓度对 5%-LaFeO₃/g-C₃N₄ 降解 MB 上光催化活性的影响, 结果如图 10 所示。结果表明, 随着 EDTA-2Na 用量的增加, 光催化降解率显著提高。将 25 毫克 EDTA-2Na 加入到 100 mL MB 溶液中, 然后用 3 W LED 照射 15 分钟, 95% 以上的 MB 降解。

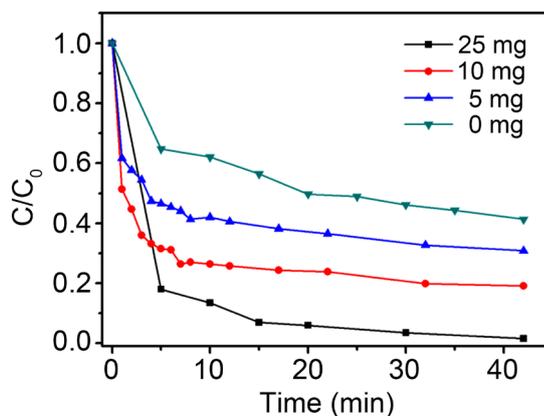


Figure 10. The influence of different dosages of EDTA-2Na on the photodegradation of MB over the 5% LaFeO₃/g-C₃N₄ with 3 W LED irradiation or under indoor light irradiation

图 10. 不同剂量的 EDTA-2Na 对 5% LaFeO₃/g-C₃N₄ 光催化降解 MB 活性的影响

在这些纳米复合材料中, 5%的 $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解 MB 的效果最佳。图 6(a)比较了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带, 发现 $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有更宽的吸收带和更长的吸收波长。5%-- $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光区的吸收强度远高于 10%-- $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 20%-- $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收强度, 表明 5%-- $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生大量的光电子空穴对。根据紫外-可见-DRS 光谱、XRD 和 FTIR 分析结果, 可以推断, Z 型光催化体系的光电子空穴对的数量越多, 电荷分离效率越高, 其异质结构 $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量为 5%, MB 降解率最高。

4. 结论

采用高温煅烧法成功地制备了新型异质结构的 $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。它具有 Z 型光催化体系的特点。立方体 LaFeO_3 上的光激发电子通过固-固紧密接触界面转移至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 VB, 电子和空穴被重组, 从而改善了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光生电子和空穴的分离。 LaFeO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 也形成了密切接触的界面, 这种界面相互作用可以改善光生电子的转移, 并提高其光催化性能。3 W LED 光照下, 在 100 mL 的 MB 溶液, 在 25 mg EDTA-2Na 存在下, 5%-- $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光降解率最高, 超过 95% 的 MB 在 15 分钟内降解。光生的·OH 自由基是 MB 降解的主要氧化物种。其二级反应速率常数约为 49.7, 比纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 LaFeO_3 高 86.9 倍。该实验为制备异质结构 $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料提供了一种简便的方法, 对亚甲基蓝具有较好的光催化降解活性。

基金项目

国家级贵州师范学院大学生创新训练计划项目, 编号 20195200196; 省级贵州师范学院大学生创新训练计划项目, 编号 20195201029。

参考文献

- [1] Wang, Y., Wang, X. and Antonietti, M. (2012) Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 68. <https://doi.org/10.1002/anie.201101182>
- [2] Kroke, E. (2014) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -The First Stable Binary Carbon(IV) Nitride. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 11134. <https://doi.org/10.1002/anie.201406427>
- [3] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Muller, J., Schloglb, R. and Carlssonc, J.M. (2008) Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4893. <https://doi.org/10.1039/b800274f>
- [4] Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniecc, M. and Qiao, S.Z. (2012) Graphitic Carbon Nitride Materials: Controllable Synthesis and Applications in Fuel Cells and Photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, **5**, 6717. <https://doi.org/10.1039/c2ee03479d>
- [5] Zhang, J., Chen, X., Takanahe, K., Maeda, K., Domen, K., Epping, J.D., Fu, X., Antonietti, M. and Wang, X. (2010) Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 441. <https://doi.org/10.1002/anie.200903886>
- [6] Zheng, Y., Lin, L., Ye, X., Guo, F. and Wang, X. (2014) Helical Graphitic Carbon Nitriles with Photocatalytic and Optical Activities. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 11926. <https://doi.org/10.1002/anie.201407319>
- [7] Liu, G., Niu, P., Sun, C., Smith, S.C., Chen, Z., Lu, G.Q. and Cheng, H. (2010) Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C_3N_4 . *Journal of American Chemical Society*, **132**, 11642. <https://doi.org/10.1021/ja103798k>
- [8] Yang, J., Hu, R., Meng, W. and Du, Y. (2016) A Novel p- $\text{LaFeO}_3/\text{n-Ag}_3\text{PO}_4$ Heterojunction Photocatalyst for Phenol Degradation under Visible Light Irradiation. *Chemical Communications* **52**, 2620. <https://doi.org/10.1039/C5cc09222a>
- [9] Li, P., Hu, X., Zhang, L., Dai, H. and Zhang, L. (2011) Sol-Gel Nanocasting Synthesis of Patterned Hierarchical LaFeO_3 Fibers with Enhanced catalytic CO Oxidation Activity. *Nanoscale*, **3**, 974. <https://doi.org/10.1039/c0nr00760a>
- [10] Yu, Q., Meng, X., Wang, T., Li, P., Liu, L., Chang, K., Liu, G. and Ye, J. (2015) A Highly Durable p- $\text{LaFeO}_3/\text{n-Fe}_2\text{O}_3$ Photocell for Effective Water Splitting under Visible Light. *Chemical Communications*, **51**, 3630. <https://doi.org/10.1039/C4CC09240F>