论文

H₂O₂ 强化 g-C₃N₄ 可见光电催化降解亚甲基蓝的研究

齐璠静^{1,2}, 李一兵¹, 王彦斌², 王云飞¹, 王雁², 曾华斌², 马忠虹², 赵旭^{2*}

1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学实验室, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

收稿日期: 2016-03-28; 接受日期: 2016-06-23; 网络版发表日期: 2016-11-03

国家自然科学基金(编号: 21377148, 51578532)资助项目

摘要 通过高温液相生长法在氧化铟锡玻璃上构筑了 g-C₃N₄ 薄膜电极, 该电极作为阳极在 H₂O₂ 辅助作用下光电催化降解亚甲基蓝. 研究表明, g-C₃N₄ 与 H₂O₂ 在可见光下存在协同作用; 在外加电压 1.5 V, 50 mmol L⁻¹ H₂O₂ 条件下, 亚甲基蓝的降解率在 2 h 内由 35.92% 提高至 53.43%. 系统研究了 H₂O₂ 浓度、外加电压、初始 pH 对亚甲基蓝降解的影响. 采用电子顺磁共振自旋捕捉技术和自由基猝灭实验等方法证实了 ·O₂⁻ 和 ·OH 为光电催化过程中的主要氧化物种, 提出了可能的催化反应机理, 在外加 H₂O₂ 条件下, g-C₃N₄ 受可见光激发生成的光生电子被 O₂ 或 H₂O₂ 捕获, 最终生成 ·OH, 从而将有机染料降解. g-C₃N₄ 薄膜电极表现出较高的稳定性.

关键词 光电催化氧化, 石墨相氮化碳, 过氧化氢, 有机染料

1 引言

有机染料污染物化学性质稳定、毒性大、生化降解难^[1-4], 传统的物化及生化方法对此类污染物去除能力有限. 高级氧化技术是一类能够产生强氧化性羟基自由基(·OH), 从而氧化降解有机污染物的有效方法. 光电催化氧化法是一种有效的高级氧化水处理技术^[5,6], 它将光催化氧化法与电化学氧化法结合起来, 使之产生协同效应, 有效氧化降解污染物. 它不仅可解决电化学氧化中经常出现的电极钝化现象, 也克服了粉体光催化剂需后续分离光催化剂的问题^[7].

然而, 多相光电催化反应由于受到传质限制、产生的活性自由基数量低等因素影响, 光电催化氧化去除污染物的效率有待进一步提高. H₂O₂ 在催化剂或紫外光照射下能够产生 ·OH, 氧化降解有机污染物^[8,9]. 文献报道, 在 TiO₂/UV 光催化体系中添加 H₂O₂, 可以通过多相光催化和同质氧化相结合的方式产生大量 ·OH, 从而提高有机污染物的降解效果^[10,11]. 因此, 向光电催化体系添加 H₂O₂ 可以克服光电催化过程中活性自由基数量低的缺点, 从而有效提高污染物的降解率.

g-C₃N₄ 是一种非金属半导体光催化材料, 能够

引用格式: 齐璠静, 李一兵, 王彦斌, 王云飞, 王雁, 曾华斌, 马忠虹, 赵旭. H₂O₂ 强化 g-C₃N₄ 可见光电催化降解亚甲基蓝的研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 376-382
Qi F, Li Y, Wang Y, Wang Y, Wang Y, Zeng H, Ma Z, Zhao X. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue by g-C₃N₄ film electrode assisted by H₂O₂. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 376-382, doi: 10.1360/N032016-00072

在可见光照射下产生光生电子和空穴, 具有光催化降解有机污染物的能力^[12,13]. 它化学性质稳定, 制备方法简单, 可以直接通过单氰胺、双氰胺或者三聚氰胺等富含 C、N 元素的化合物的热缩聚反应得到^[14~17]. 目前, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 绝大多数是作为光催化剂粉末来研究, 鲜有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极作为光电催化剂的报道. 本文以三聚氰酸与苯并胍胺的混合物为原料, 通过高温液相生长法将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载到氧化铟锡玻璃(ITO)上, 该制备方法简单易行, 可重复性强. 本文以制备得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ITO}$ 作为光阳极, 在 H_2O_2 的辅助作用下, 开展了光电催化降解亚甲基蓝的研究.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

三聚氰酸(1,3,5-三嗪-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)三酮, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$)和苯并胍胺(2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5$)购于东京化成工业株式会社(日本), 其结构式如图 1 所示. 亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)、硫酸钠(Na_2SO_4)和 30%过氧化氢溶液(H_2O_2)购于国药集团化学试剂有限公司(中国, 分析纯), 使用前无需进一步纯化. ITO 导电玻璃购于深圳晶伟特公司(中国), 尺寸为 $10\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$.

管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司, 中国), 紫外可见分光光度计(T6 新世纪, 北京普析通用仪器有限责任公司, 中国), 电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器有限公司, 中国), 氙灯光源(PLS-SXE300, 北京泊菲莱科技有限公司, 中国, 功率为 500 W, 配有 420 nm 的滤光片), 石英玻璃电化学反应器(规格为 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 6\text{ cm}$), 磁力搅拌器(艾卡仪器设备有限公司, 德国).

2.2 实验方法

2.2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ITO}$ 复合电极的制备与表征

ITO 导电玻璃使用之前需洗涤干净, 洗涤方法如

图 1 三聚氰酸和苯并胍胺的分子结构式

下: 首先用洗涤剂和去离子水洗涤, 然后在氨水:双氧水:水(体积比, 1:1:6)的混合溶液中煮沸 30 min, 随后乙醇中超声 15 min, 最后密闭储存在乙醇中备用. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ITO}$ 复合电极参考 Xu 等^[18]的方法进行制备, 具体过程如下: 将三聚氰酸与苯并胍胺加水溶解并干燥, 干燥后将所得的白色粉末均匀覆盖到 ITO 玻璃上, 500°C 下煅烧 2 h, 升温速率和降温速率均为 3°C min^{-1} .

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 电极的微观形貌采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU-8020, 日立公司, 日本)和透射电子显微镜(TEM, H-7500, 日立公司, 日本)进行表征, 晶体结构和官能团分别通过 X 射线衍射(XRD, X'Pert PRO MPD, 帕纳科分析仪器有限公司, 荷兰)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 8700, 赛默飞世尔科技公司, 美国)进行测定.

2.2.2 亚甲基蓝的降解实验

降解实验在石英玻璃电化学反应器中进行, 将 25 mL 浓度为 40 mg L^{-1} 的亚甲基蓝溶液加入到电化学反应器中. 电解采用三电极体系, 制备好的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ITO}$ 为工作电极, 铂丝和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极, 反应装置如图 2 所示. 在固定时间取样 2 mL, 利用紫外可见分光光度计在最大波长 622 nm 处进行测量.

3 结果与讨论

3.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的物理化学性能表征

采用 SEM 和 TEM 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微观形貌进行了表征, 图 3 分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图和 TEM 图. 图 3(a)为较低放大倍数下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜的形貌, 从图中可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜连续完整, 均匀分布在导电玻璃上; 图 3(b)为较高放大倍数下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜的形貌, 它呈现出疏松多孔的层状结构, 孔的大小与分布并不均匀. 图 3(c)和(d)为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图像, 从图中可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为具有层状结构的颗粒, 颗粒边缘颜色较深区域则为多层叠加的状态.

图 4 分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的 XRD 谱图. 从图中可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极在 13.2° 和 27.3° 出现了两个明显的衍射峰. 其中, 在 13.2° 处的衍射峰对应 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(100)晶面, 晶面间距

图2 电化学反应装置示意图。① 计算机；② 氙灯光源；③ 420 nm 滤光片；④ 工作电极($\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极)；⑤ 电化学工作站；⑥ 对电极(铂丝电极)；⑦ 参比电极(饱和甘汞电极)；⑧ 石英电化学反应器；⑨ 磁力搅拌器；⑩ 转子

图3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM (a, b) 和 TEM (c, d) 图像

图4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极和粉末 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图

为 0.676 nm, 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 3-*s*-三嗪环结构; 在 27.3° 处的衍射峰对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (002) 晶面, 晶面间距为 0.324 nm, 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 芳香结构堆积所成, 对应的是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间距. 与文献结果相符^[19,20], 说明通过高温液相生长法成功地将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜负载到 ITO 导电玻璃上.

图5为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末的 FT-IR 谱图. 从图中可以看出, 在 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处有一个非常宽的吸收峰, 这个吸收峰对应于 N-H 的伸缩振动和 O-H 的振动峰, 其中 N-H 的伸缩振动可能来自于未完全分解的三聚氰酸与苯并胍胺, O-H 可能来自于吸附水^[21]. 在 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 的范围内, 有一系列较强的吸收峰 (1238 、 1341 、 1401 cm^{-1}), 这些峰是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 网状结构中芳香族杂环的特征峰^[22,23]. 在 820 cm^{-1} 处的吸收峰为 CN 环的弯曲振动峰, 877 cm^{-1} 处为 N-H 振动峰^[24].

3.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解亚甲基蓝

以 10 mg L^{-1} 的亚甲基蓝为目标污染物, 系统研究了单独可见光照射、单独 H_2O_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对亚甲基蓝的降解效果, 结果如图6所示. 从图中可以看出, 在单独可见光照射下亚甲基蓝在 2 h 内降解率可以达到 29.06%; 当只有 H_2O_2 没有可见光照射时, 亚甲基蓝的降解率为 0.90%. 这是因为 H_2O_2 在没有光照的情况下很难产生 $\cdot\text{OH}$ 对亚甲基蓝进行降解. 丁敦煌等^[25]通过实验发现, 只有 H_2O_2 但没有光作用时, 亚甲基蓝溶液经过 72 h 才能褪色. 而 H_2O_2 在光照条件下, 亚甲基蓝的降解率为 29.10%, 说明该条件下, 亚甲基蓝发

图5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 光谱图

图6 不同体系下亚甲基蓝降解效果的比较: 单独光照; 单独 H_2O_2 ; 可见光照射 H_2O_2 ($\lambda > 420 \text{ nm}$); 单独 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (外加偏压 1.5 V); $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化(外加偏压 1.5 V); $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化并加入 $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$

生了光解. 采用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 做电极, 没有光照时, 亚甲基蓝的降解率为 0.43%; 有光照时, 降解率为 35.92%. 这是因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种对可见光有响应的光催化剂, 在可见光激发下可以产生光生电子与空穴, 进而诱产生活性自由基, 氧化降解亚甲基蓝. 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -vis 体系中投加 H_2O_2 后, 亚甲基蓝的降解率得到了明显的提高, 可达 53.42%. 该结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 H_2O_2 同时存在时, 在可见光照射下, 对亚甲基蓝的降解表现出很好的协同作用. 我们推测, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下产生的光电子可被 H_2O_2 捕获生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 这就有效阻止了光生电子与空穴的复合, 从而提高亚甲基蓝的降解率.

3.3 H_2O_2 浓度对降解效果的影响

对于 vis- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - H_2O_2 光电催化体系, H_2O_2 投加量分别为 0、5、10、50 和 500 mmol L^{-1} 时, 亚甲基蓝的降解效果如图 7 所示. 从图中可以看出, 随着 H_2O_2 的浓度逐渐升高, 亚甲基蓝的降解效果也有所提高, 说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 H_2O_2 在光电条件下, 可以表现出很好的协同作用. Cui 等^[26]通过研究也发现, 在可见光照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化生成的光电子可以被 O_2 或 H_2O_2 捕获最终生成 $\cdot\text{OH}$. 反应机理如下:

当体系中存在充足的 H_2O_2 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以通过

图7 H_2O_2 浓度对 vis- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化体系降解亚甲基蓝的影响

生成光电子直接活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解水中有机物.

3.4 vis- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化反应机理研究

以 BMPO 为自由基捕获剂, 对 vis- C_3N_4 和 vis- C_3N_4 -5 mM H_2O_2 体系中的自由基进行电子自旋共振谱(ESR)研究, 结果如图 8 所示. 从图中可以看出, 两个体系中均测得 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在. 为了验证这两种自由基的作用, 分别向 vis- C_3N_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 光电催化体系中加入叔丁醇($\cdot\text{OH}$ 猝灭剂)和通入 N_2 (去除溶解氧, 从而抑制 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生), 亚甲基蓝的降解效果如图 9 所示. 从图中可以看出, 加入叔丁醇和通入 N_2 后, 亚甲基蓝的降解均受到一定程度的抑制. 其中, 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化体系中通入 N_2 对亚甲基蓝降解的抑制作用更为显著, 这说明在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化体系中 $\cdot\text{OH}$ 主要来源于 $\cdot\text{O}_2^-$ 与光生电子反应生成的 H_2O_2 (式(2)和(3)所示). 而对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 光电催化体系, 叔丁醇对亚甲基蓝的抑制作用更为明显. 这是因为在该反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 不仅来自于 $\cdot\text{O}_2^-$ 与光生电子反应生成的 H_2O_2 , 还来自于外加的 H_2O_2 , 通入 N_2 虽然在一定程度上抑制了 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成, 但外加的 H_2O_2 仍能与光生电子生成 $\cdot\text{OH}$, 从而降解亚甲基蓝. 因此可以推测, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下产生的光生电子能够与 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 接下来 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 H^+ 和光生电子反应生成 H_2O_2 , 最后 H_2O_2 与光生电子反应产生 $\cdot\text{OH}$. 当向体系中添加 H_2O_2 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以通过生成光生电子直接活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解亚甲基蓝.

图8 ESR 分析: (a) $\text{vis-C}_3\text{N}_4$ 以及 $\text{vis-C}_3\text{N}_4\text{-5 mM H}_2\text{O}_2$ 体系下 $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 分析; (b) $\text{vis-C}_3\text{N}_4$ 以及 $\text{vis-C}_3\text{N}_4\text{-5 mM H}_2\text{O}_2$ 体系下 $\cdot\text{O}_2^-$ 的 ESR 分析(BMPO 为捕获剂)

图9 自由基抑制剂对亚甲基蓝光电催化降解的影响. (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光电催化体系; (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 光电催化体系(H_2O_2 初始浓度为 5 mmol L^{-1} , 外加偏压 1.5 V , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=500 \text{ ppm}$, $\lambda>420 \text{ nm}$, 叔丁醇: 0.5 mol L^{-1} , N_2 : 100 mL min^{-1})

3.5 外加电压对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解效果的影响

图 10 为 H_2O_2 浓度 5 mmol L^{-1} , 硫酸钠浓度 500 ppm , 可见光($\lambda>420 \text{ nm}$)照射下, 外加电压分别为 0 、 0.5 、 1.0 、 1.5 和 2.0 V 时亚甲基蓝的降解效果. 从图 10 中可以看出, 在 $0\sim 1 \text{ V}$ 电压范围内, 亚甲基蓝的降解率随电压的增加而增大, 当电压为 1.0 V 时对亚甲基蓝的降解率在 2 h 时达到 59.72% , 这主要是因为对阳极所施偏压, 使可见光下所激发的光生电子沿外电路流至阴极, 从而与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$. 而当电压继续增加时, 亚甲基蓝降解效果反而降低. 这可能是因为过高的电压会破坏电极的结构完整性, 从而影响 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光电催化活性并最终导致亚甲基蓝的降解效果降低. 因此 1.0 V 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的最佳电压.

3.6 初始 pH 对降解效果的影响

图 11 考察了 pH 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 光电催化体系降

图10 外加电压对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 光电催化体系降解亚甲基蓝的影响

解亚甲基蓝的影响. 实验条件为: $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 500 ppm 硫酸钠为电解质, 外加电压 1.0 V , 分别研究了初始 pH 为 4.0 、 6.0 、 8.8 和 10.0 时亚甲基蓝的降

图 11 光电催化体系中初始 pH 对亚甲基蓝的降解效果的影响

解效果. 实验结果表明, 在酸性或碱性条件下, 亚甲基蓝的降解效果都要优于接近中性条件. 例如, pH 为 6.0 时, 亚甲基蓝在 2 h 内的降解率仅为 30.15%; 然而, 当 pH 为 4.0 和 10.0 时, 亚甲基蓝的降解率分别达到 75.7% 和 74.3%. 这是因为, 酸性条件下 H_2O_2 不仅来自于外加部分, 而且由于溶液中含有大量 H^+ , 因此还可通过 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获光生电子生成, 因此酸性条件下可以生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 导致亚甲基蓝更好地被降解. 然而, 由于亚甲基蓝为阳离子型染料, 因此碱性条件有利于电极表面对亚甲基蓝的吸附, 促进电极表面生成的 $\cdot\text{OH}$ 与亚甲基蓝的充分接触, 促进了反应的进行. 因此, 在酸性条件下, 亚甲基蓝降解较多的原因在于产生了更多的 $\cdot\text{OH}$; 而在碱性条件下, 电极表面对亚甲基蓝的吸附去除起到主导作用.

3.7 电极的稳定性分析

图 12 为所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的稳定性测试. 采用 $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, 1.0 V 外加电压, 500 ppm

图 12 光电催化体系下电极的稳定性分析

Na_2SO_4 电解质, 每次实验结束后, 洗涤并干燥 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极, 重复进行 5 次循环实验. 从图中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极在第一次实验时对亚甲基蓝的降解率为 49.22%, 而在进行了 5 次循环实验之后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极对亚甲基蓝的降解率仍能保持在 48.17%, 降解效果基本保持不变. 这表明在可见光的照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜具有很好的电化学稳定性.

4 结论

通过高温液相生长法成功制得了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极, 该制备方法简单易行, 所得电极质地均匀, 完整性好. 在光电催化体系中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可与 H_2O_2 表现出协同作用, 在外加电压 1.5 V, 外加 H_2O_2 50 mmol L^{-1} 条件下, 亚甲基蓝的降解效率由 35.92% 提高至 53.43%. 研究发现, 反应体系中存在有 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种活性氧自由基, H_2O_2 的加入可以有效增加 $\cdot\text{OH}$ 的数目, 从而增强亚甲基蓝的降解效果. 此外, 重复性实验表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极具有良好的电化学稳定性.

参考文献

- Lutterbeck CA, Machado ÊL, Kümmerer K. *Chemosphere*, 2015, 120: 538–546
- 涂盛辉. 光催化-催化湿式氧化处理有机染料废水的研究. 博士学位论文. 南昌: 南昌大学, 2014
- Chung J, Kim JO. *Desalin Water Treat*, 2011, 25: 233–240
- Hu EL, Wu XB, Shang SM, Tao XM, Jiang SX, Gan L. *J Clean Prod*, 2016, 112: 4710–4718
- 张光明, 张盼月, 张信芳. 水处理高级氧化技术. 第 3 版. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007
- Daghrir R, Drogui P, Robert D. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 3581–3599
- Daghrir R, Drogui P, El Khakani MA. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 18–31

- 8 Zhang AY, Lin T, He YY, Mou YX. *J Hazard Mater*, 2016, 311: 81–90
- 9 Zhang Q, Li CL, Li T. *Chem Eng J*, 2013, 217: 407–413
- 10 Wong CC, Chu W. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2310–2316
- 11 Riga A, Soutsas K, Ntampeglitis K, Karayannis V, Papapolymerou G. *Desalination*, 2007, 211: 72–86
- 12 Cao S, Low J, Yu J, Jaroniec M. *Adv Mater*, 2015, 27: 2150–2176
- 13 Gong Y, Li M, Li H, Wang Y. *Green Chem*, 2015, 17: 715–736
- 14 Tao YF, Ni Q, Wei MY, Xia DS, Li XX, Xu AH. *RSC Adv*, 2015, 5: 44128–44136
- 15 Liu G, Niu P, Sun C, Smith SC, Chen Z, Lu GQ, Cheng HM. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11642–11648
- 16 Yue B, Li QY, Iwai H, Kako T, Ye JH. *Sci Technol Adv Mater*, 2011, 12: 034401
- 17 Li Y, Wang R, Li H, Wei XL, Feng J, Liu KQ, Dang YG, Zhou AN. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 20283–20292
- 18 Xu J, Brenner TJK, Chabanne L, Neher D, Antonietti M, Shalom M. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13486–13489
- 19 Tahir M, Cao C, Butt FK, Idrees F, Mahmood N, Ali Z, Aslam I, Tanveer M, Rizwan M, Mahmood T. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13949–13955
- 20 Bai XJ, Zong RL, Li CX, Liu D, Liu YF, Zhu YF. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 82–91
- 21 李新斌, 于萍, 李国强, 吴少军, 陈修锐, 张伟凤. 化工新型材料, 2014, 42: 83–85
- 22 Fu YS, Huang T, Zhang LL, Zhu JW, Wang X. *Nanoscale*, 2015, 7: 13723–13733
- 23 Yan SC, Li ZS, Zou ZG. *Langmuir*, 2009, 25: 10397–10401
- 24 Zhou T, Xu YG, Xu H, Wang HF, Da ZL, Huang SQ, Ji HY, Li HM. *Ceram Int*, 2014, 40: 9293–9301
- 25 丁敦煌, 关鲁雄, 杨松青, 李伶俐. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34: 513–515
- 26 Cui YJ, Ding ZX, Liu P, Antonietti M, Fu XZ, Wang XC. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1455–1462

Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue by $\text{g-C}_3\text{N}_4$ film electrode assisted by H_2O_2

Fanjing Qi^{1,2}, Yibing Li¹, Yanbin Wang², Yunfei Wang¹, Yan Wang², Huabin Zeng², Zhonghong Ma², Xu Zhao^{2*}

¹ School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

² State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author (email: zhaoxu@rcees.ac.cn)

Abstract: In this paper, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ film was prepared by a liquid-based reaction onto ITO substrate during the calcination treatment and used as photoanode for photoelectrocatalytic degradation of MB with H_2O_2 added. The results showed synergistic effects between $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and H_2O_2 under visible-light irradiation and indicated that the degradation of MB increased from 35.92% to 53.43% efficiently with the addition of 50 mmol L^{-1} H_2O_2 at 1.5 V in 2 h. Furthermore, the affecting factors of H_2O_2 concentration, applied bias potential and initial pH were investigated. It was confirmed that $\cdot\text{O}_2^-$ as well as $\cdot\text{OH}$ were the main oxidized species in photoelectrocatalytic process by ESR analyses and radical masking experiments. It was proposed that photo-generated electrons could be captured by O_2 or H_2O_2 to generate $\cdot\text{OH}$ for the oxidative degradation of organic dye when H_2O_2 was added in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -vis system. Moreover, the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ film electrode showed a higher chemical stability.

Keywords: photoelectrocatalytic, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, hydrogen peroxide, organic dyes

doi: 10.1360/N032016-00072