# g–$C_3N_4$掺杂聚乙烯醇纳米复合膜的制备及光催化性能研究

张玲秀，张 琼

（晋中职业技术学院，山西 晋中 030600）

**摘 要**：采用超声辅助溶液流延法，将石墨相氮化碳（g–$C_3N_4$）原位掺杂于聚乙烯醇（PVA）基体中，制备一系列g–$C_3N_4$@PVA纳米复合膜。扫描电子显微镜、X射线衍射仪和傅里叶变换红外光谱仪分析表明，g–$C_3N_4$在PVA基体中均匀分散，（002）晶面和三嗪环结构得以保留，g–$C_3N_4$与PVA形成氢键。紫外–可见漫反射光谱测试显示，g–$C_3N_4$掺杂质量分数为8%时，样品的光学带隙从纯PVA膜的5.62 eV降至3.04 eV，光吸收能力显著增强。光致发光光谱分析表明，g–$C_3N_4$掺杂质量分数为8%样品的光生电子–空穴复合率最低。以100 μg/L氧化乐果为目标污染物，在紫外线照射下反应160 min，g–$C_3N_4$掺杂质量分数为8%样品的降解率达到99.21%，半衰期为23.62 min。猝灭实验表明，·OH为主要活性物种。研究结果为高效、绿色农药废水处理膜材料的开发提供参考。

**关键词**：石墨相氮化碳；聚乙烯醇纳米复合膜；氧化乐果；光催化降解

**中图分类号**：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1005-3360（2026）08-0066-07

**DOI**：10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.08.012

## Preparation of g–$C_3N_4$ Doped Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Membrane and Study on Photocatalytic Properties

ZHANG Lingxiu, ZHANG Qiong

(Jinzhong Vocational and Technical College, Jinzhong 030600, China)

**Abstract**: Ultrasonic-assisted solution casting was employed to *in situ* dope graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$) into polyvinyl alcohol (PVA) matrix, and a series of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes were prepared. Scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and Fourier transform infrared spectroscopy analyses indicated that g-$C_3N_4$ was uniformly dispersed in the PVA matrix, the (002) crystal plane and triazine ring structure were retained, and hydrogen bonds were formed between g-$C_3N_4$ and PVA. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy showed that when the mass fraction of g-$C_3N_4$ doping was 8%, the optical band gap of the sample decreased from 5.62 eV of pure PVA membrane to 3.04 eV, with significantly enhanced light absorption capability. Photoluminescence spectroscopy analysis revealed that the sample with 8% g-$C_3N_4$ doping exhibited the lowest photogenerated electron-hole recombination rate. Using 100 μg/L omethoate as the target pollutant and irradiating with ultraviolet light for 160 min, the degradation rate of the sample with 8% g-$C_3N_4$ doping reached 99.21%, with a half-life of 23.62 min. Quenching experiments indicated that ·OH were the main active species. The research results provide a reference for the development of efficient and green membrane materials for pesticide wastewater treatment.

**Keywords**: g-$C_3N_4$; PVA nanocomposite membrane; Oxydemeton-methyl; Photocatalytic degradation

农药残留物氧化乐果（$C_5H_{12}NO_4PS$）具有高毒性和持久性，威胁水体安全与生态环境健康。传统的处理方法如物理吸附、化学氧化及生物降解在效率、成本或稳定性方面存在一定局限[1-2]。因此，开发绿色高效的光催化技术用于氧化乐果等有机污染物的降解成为环境治理的重要研究方向。光催化材料在太阳能驱动下能够高效分解

收稿日期Submitted date 2025-09-08；修回日期Revised date 2025-10-10；录用日期Accepted date 2025-11-14

联系人，sincos2018@163.com

引用本文：张玲秀，张琼.g–$C_3N_4$掺杂聚乙烯醇纳米复合膜的制备及光催化性能研究[J].塑料科技，2026，54(8)：66–72.

Citation：ZHANG L X, ZHANG Q. Preparation of g-$C_3N_4$ doped polyvinyl alcohol nanocomposite membrane and study on photocatalytic properties[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(8): 66-72.

有机污染物，具有可再生性和环境友好性，因而备受关注。

石墨相氮化碳(g-$C_3N_4$)作为一种新兴的非金属类光催化剂，因独特的可见光响应特性、热化学稳定性及低成本优势，成为光催化领域的研究热点[3-4]。已有研究表明，g-$C_3N_4$在有机废水降解、$CO_2$还原及$H_2$析出等方面展现出良好的应用前景。然而，g-$C_3N_4$本征缺陷(比表面积偏低、光生电子-空穴对易复合、溶解性与加工性较差)依然限制其应用效果[5-6]。因此，单一的g-$C_3N_4$在实际环境修复中仍存在不足，需要通过材料修饰与复合来提升其性能。

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性合成高分子，具有良好的成膜性、机械性能、生物相容性与化学稳定性，常作为膜材料和复合基体[7-9]。近年来，研究人员开始关注将g-$C_3N_4$引入PVA基体，以改善其分散性并提升复合材料的整体性能。THURSTON等[10]制备g-$C_3N_4$/PVA复合水凝胶，发现g-$C_3N_4$的引入不仅改善材料的机械性能，还赋予其在可见光下产生活性氧的能力，从而实现对细菌的抑制。CHEN等[11]将PVA作为固体质子供体与g-$C_3N_4$形成氢键作用，提高了载流子分离效率，使$H_2O_2$的产率提升5倍以上。YANG等[12]构建g-$C_3N_4$/壳聚糖(CS)/PVA三元水凝胶，该材料在可见光下对染料具有显著的降解效果并表现出优异的抗菌性能。GAO等[13]研究表明，g-$C_3N_4$与PVA结合可用于构建复合海绵或薄膜，表现出良好的吸附、光催化和循环再利用特性。将g-$C_3N_4$与PVA复合能够有效提升其分散性与光催化性能，挖掘其在环境治理与抗菌领域的应用潜力。

尽管已有研究证明g-$C_3N_4$/PVA复合体系在染料降解、$H_2O_2$生成及抗菌方面的优势，但针对高毒性农药氧化乐果的光催化降解研究仍较为缺乏，尤其是系统考察g-$C_3N_4$掺杂比例对复合膜结构、光学性质与光催化活性的影响尚未见详细报道。因此，本研究以PVA为基体，掺杂不同含量的g-$C_3N_4$制备复合膜，通过多种手段系统分析其结构特征、光学带隙、亲水性与比表面积等性质。本研究旨在揭示g-$C_3N_4$@PVA复合膜的结构-性能-应用之间的内在联系，不仅为g-$C_3N_4$基光催化材料的改性与应用提供新思路，也为高效、绿色的农药废水处理技术发展提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PVA，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；三聚氰胺，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；氧化乐果，标准品≥98.0%，国药集团化学试剂有限公司；异丙醇(IPA)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；醌(BQ)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM)，Quanta 250F，美国FEI公司；X射线衍射仪(XRD)，Empyrean，荷兰PANalytical公司；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，iS50，美国Thermo Nicolet公司；紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，Lambda 950，美国PerkinElmer公司；光致发光光谱仪(PL)，Fluorolog-3，日本HORIBA Scientific公司；水接触角测量仪，OCA 20，德国Dataphysics公司；紫外LED点光源，中心波长296 nm，美国Boston Electronics公司。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 g-$C_3N_4$的制备

采用直接热聚合法制备g-$C_3N_4$。称取5.0 g三聚氰胺，置于带盖氧化铝坩埚中，将其放入马弗炉内，以5 ℃/min的速率升温至500 ℃，保持4 h。反应结束后，待炉体自然冷却至室温，取出生成的淡黄色块状产物，用研钵充分研磨，得到淡黄色g-$C_3N_4$粉末，储存于干燥器中备用。

#### 1.3.2 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的制备

表1为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的配方。首先，准确称取6.0 g PVA粉末，加入40 mL 80 ℃的去离子水中，在磁力搅拌下溶解至形成澄清透明的PVA溶液。随后，根据表1配方，精确称取相应质量的g-$C_3N_4$粉末，加入上述PVA溶液中。先采用超声处理(功率300 W，时间30 min)使g-$C_3N_4$纳米颗粒在溶液中充分分散，再继续磁力搅拌2 h，获得均匀稳定的g-$C_3N_4$@PVA混合液。最后，将一定量的混合液小心倾倒入洁净的培养皿中，置于60 ℃的鼓风干燥箱内，干燥7 h成膜。用镊子将干燥后的复合膜从培养皿上轻轻剥离，即得g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜[14-15]。

### 1.4 性能测试与表征

SEM测试：采用扫描电子显微镜对得到的样品进行形貌分析。样品经金属喷镀处理，加速电压15 kV。

XRD测试：采用X射线衍射仪分析样品的晶体结构，采用Cu-Kα射线(波长为0.154 06 nm)，扫描角度范围为5°~80°，扫描速率为2 (°)/min。

FTIR测试：采用透射模式，扫描波数范围为4 000~400 $cm^{-1}$，分辨率4 $cm^{-1}$，累计扫描32次。

PL测试：测定样品的电子-空穴复合特性，激发波长设定为320 nm，扫描波长范围400~750 nm。

水接触角测试：采用静滴法，滴加纯水体积5 μL，测量环境温度25 ℃，重复测试至少5次。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测试：测量样品的光吸收性能，波长范围为100~400 nm，采用$BaSO_4$作为参比。

### 1.5 氧化乐果光降解实验

#### 1.5.1 光催化性能评估

将100 μg/L的氧化乐果水溶液与不同催化剂(即本实验制备的复合膜)混合，在磁力搅拌下使其充分接触。使用UV-Vis在100~400 nm波长范围内扫描样品，获取其吸收光谱以评估不同催化剂的初步效果。随后，针对光催化

性能最优的样品进行时间依赖性实验：在296 nm(4.19 eV)光照射与持续搅拌下，每隔20 min取样一次，利用UV-Vis测定氧化乐果质量浓度的变化，从而绘制其光催化降解动力学曲线。

表1 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的配方

Tab.1 Formula of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

| 样品名称 | $m_{PVA干基}$/g | $m_{g\text{-}C_3N_4}$/g | $V_{去离子水}$/mL | $w_{g\text{-}C_3N_4}$/% |
|---|---|---|---|---|
| PVA | 6.0 | 0 | 40 | 0 |
| 2%g-$C_3N_4$@PVA | 6.0 | 0.12 | 40 | 2 |
| 4%g-$C_3N_4$@PVA | 6.0 | 0.24 | 40 | 4 |
| 6%g-$C_3N_4$@PVA | 6.0 | 0.36 | 40 | 6 |
| 8%g-$C_3N_4$@PVA | 6.0 | 0.48 | 40 | 8 |
| 10%g-$C_3N_4$@PVA | 6.0 | 0.60 | 40 | 10 |

1.5.2 光催化动力学分析

向100 μg/L的氧化乐果水溶液中加催化剂，在磁力搅拌下充分混匀。体系在296 nm(4.19 eV)光照射条件下反应，同时每隔20 min取样，通过UV-Vis测定211 nm处吸光度。利用吸光度变化计算各时间点氧化乐果质量浓度($c_t$)，绘制光催化降解曲线。进一步将降解数据拟合至拟一阶动力学方程。

$$\ln\frac{c_0}{c_t}=kt \tag{1}$$

式(1)中：$c_0$为初始质量浓度，μg/L；$c_t$为反应时间$t$时的质量浓度，μg/L；$k$为反应速率常数。

并计算半衰期$t_{1/2}$=ln2/$k$，以量化不同复合材料的光催化效率和动力学差异。

1.5.3 光降解性能研究

将氧化乐果水溶液置于磁力搅拌反应体系内，分别考察其初始质量浓度(10、50、100、150 μg/L)与催化剂掺杂量(0.25、0.50、0.75、1.00 g)的作用。反应启动前，先进行80 min的暗搅拌，使催化剂与污染物充分吸附平衡，再开启296 nm(4.19 eV)光源反应80 min。过程中每隔20 min取样，基于296 nm波长处的吸光度变化计算氧化乐果的实时降解率。此外，通过添加异丙醇(IPA，·OH猝灭剂)、苯醌(BQ，·$O_2^-$猝灭剂)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na，$h^+$猝灭剂)进行猝灭实验，以鉴别光催化过程中的主要活性物种。

## 2 结果与讨论

### 2.1 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的SEM分析

SEM是分析g-$C_3N_4$在PVA基体中的分散性和微观结构的重要工具。图1为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的SEM照片。从图1a可以看出，PVA薄膜显示出均匀的表面结构，没有明显的颗粒分布特征。从图1b和图1c可以看出，对于低掺杂g-$C_3N_4$的g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜，g-$C_3N_4$在PVA基体中相对均匀地分散，颗粒尺寸较小且分布均匀，表面较为平整。随着g-$C_3N_4$掺杂质量分数增加至6%或8%，开始出现颗粒聚集现象，局部区域的颗粒密度增加，表面粗糙度可能有所提高，尽管整体分散性仍然较好。图1f中出现显著的颗粒团聚现象，颗粒之间形成较大的聚集体，表面结构不均匀，这种团聚可能限制光吸收的均匀性，减少活性位点的有效暴露，进而影响光催化效率。

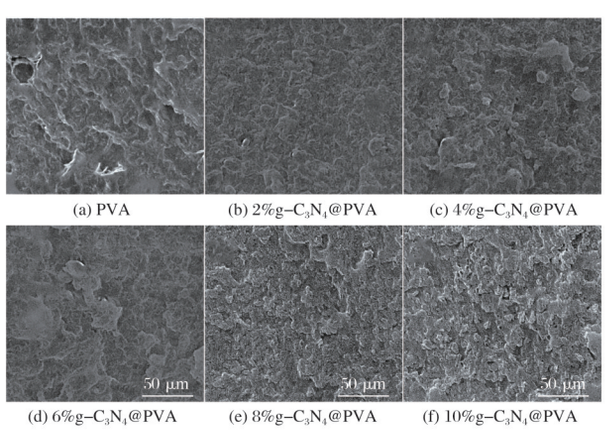



图1 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的SEM照片

Fig.1 SEM images of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

### 2.2 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的XRD分析

图2为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的XRD谱图。从图2可以看出，g-$C_3N_4$在2$\theta$为13.81°和17.48°处有明显的衍射峰，分别对应g-$C_3N_4$类石墨结构的(100)和(002)晶面。这些峰与g-$C_3N_4$中的三嗪环($C_3N_3$)和3-s-三嗪环($C_6N_7$)有关，反映共轭芳香体系的平面间堆积和类石墨材料(002)面的结构堆积[16]。对于g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜，2$\theta$为10°、15°、20°处对应纳米复合膜中的PVA[17]，此处的衍射峰强度随着PVA质量浓度的减小而降低，复合膜中g-$C_3N_4$对应的衍射峰(2$\theta$为12°~13°)与部分PVA峰合并略微向高衍射角偏移。以上结果证实g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜被成功合成。

### 2.3 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的FTIR分析

采用FTIR对g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜表面存在的官能团进行鉴定。图3为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜FTIR谱图。从图3可以看出，806 $cm^{-1}$处的特征峰对应g-$C_3N_4$的三嗪环的特征峰[18]；1 230~1 640 $cm^{-1}$区域对应C—N键的伸缩振动；在1 638 $cm^{-1}$和1 407 $cm^{-1}$处观察到的芳香峰对应g-$C_3N_4$材料的C—N和C═N键振动[19]。对于

g-$C_3N_4$@PVA膜，3 256 $cm^{-1}$和2 939 $cm^{-1}$处的峰对应复合膜中PVA的—OH和C—H伸缩振动[20]。随着PVA质量浓度的增加，该峰的宽度减小并向低波数方向移动。振动频率的移动源自与PVA聚合物基体和g-$C_3N_4$颗粒形成的新的氢键。此外，848、1 419、1 090 $cm^{-1}$处的峰来自复合膜中PVA的C=C变形、C—H弯曲和C—O—H伸缩振动[21]。FTIR结果与XRD和SEM结果一致，证实g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜被成功合成。

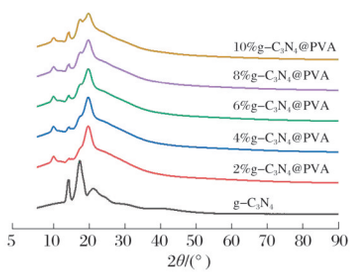



图2 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

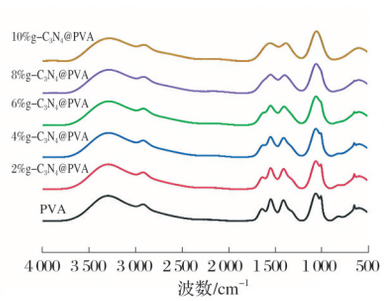
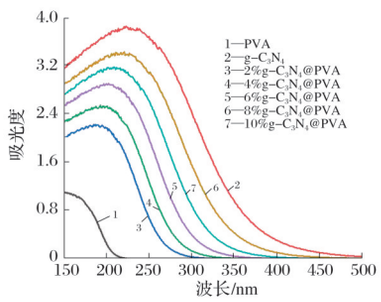



图3 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的FTIR谱图

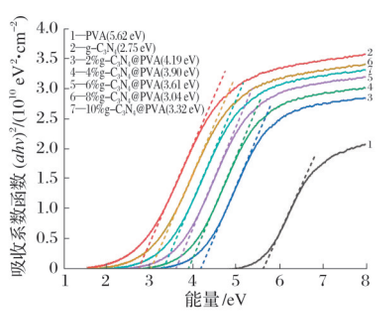
Fig.3 FTIR spectra of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

## 2.4 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的UV-Vis DRS光谱与光学带隙分析

光学带隙是探讨g-C3N4掺杂PVA薄膜的光催化降解性能的关键参数。图4为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的UV-Vis DRS和Tauc图。从图4可以看出，PVA薄膜的光学带隙为5.62 eV，表明其在紫外光范围内的光催化活性相对较弱。通过引入g-$C_3N_4$，光学带隙显著降低，紫外线光吸收能力增强。当PVA中掺杂2% g-$C_3N_4$时，光学带隙降至4.19 eV，表明少量掺杂即可显著改善其光催化性能。进一步增加g-$C_3N_4$的掺杂质量分数至4%、6%、8%时，光学带隙分别降低至3.9、3.61、3.04 eV，随着掺杂量的增加，光催化性能也增强。然而，当掺杂质量分数继续增加至10%时，光学带隙略微上升至3.32 eV，这可能是过量g-$C_3N_4$引起的团聚效应，导致光学性能的饱和甚至下降。




(a) UV-Vis DRS



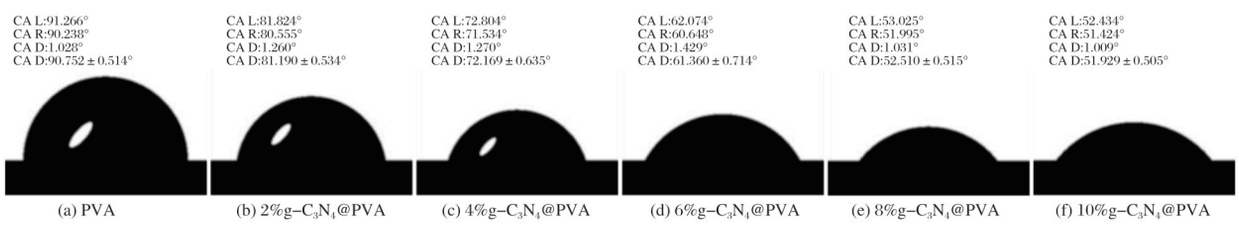

(b) Tauc图

图4 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的UV-Vis DRS和Tauc图

Fig.4 UV-Vis DRS and Tauc plots of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

## 2.5 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的水接触角分析

图5为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的水接触角。从图5可以看出，g-$C_3N_4$掺杂量对薄膜表面性能具有显著调控效果。PVA薄膜的水接触角为90.8°，呈现较强的疏水性。随着g-$C_3N_4$掺杂量的逐步增加，水接触角显著下降，表明薄膜表面亲水性逐渐增强。2% g-$C_3N_4$@PVA的水接触角为81.2°，4% g-$C_3N_4$@PVA的水接触角为72.2°，6% g-$C_3N_4$@PVA的水接触角降至61.4°，8% g-$C_3N_4$@PVA的水接触角降至52.5°。当掺入g-$C_3N_4$质量分数提高至10%时，水接触角略降至51.9°，几乎与8% g-$C_3N_4$@PVA样品持平，表明g-$C_3N_4$质量分数在8%~10%内，薄膜亲水性趋于稳定。这种变化可能源于g-$C_3N_4$在PVA基体内的分散状态或界面相互作用达到饱和值后呈现平衡效应。




(a) PVA (b) 2%g-$C_3N_4$@PVA (c) 4%g-$C_3N_4$@PVA (d) 6%g-$C_3N_4$@PVA (e) 8%g-$C_3N_4$@PVA (f) 10%g-$C_3N_4$@PVA

图5 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的水接触角

Fig.5 Water contact angle of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

### 2.6 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的PL分析

图6为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的PL光谱。从图6可以看出，这5个样品在522 nm附近具有相似的发射峰。其中，8% g-$C_3N_4$@PVA峰强度最低，说明复合材料中光生电子与光生空穴能够实现有效分离。适量添加g-$C_3N_4$可以更好地实现间接的电荷分离机制，显著抑制光生电子-空穴的复合。然而，g-$C_3N_4$掺杂质量分数为10%时，样品的峰强度高于8% g-$C_3N_4$@PVA样品。其原因可能是过量g-$C_3N_4$引起的界面接触变差与辐射复合中心增加，而测量中未归一的厚度差异也可能放大了该现象[21]。

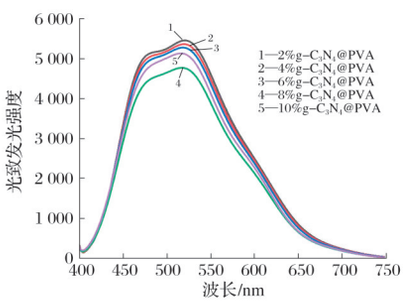



图6 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的PL光谱

Fig.6 PL spectra of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

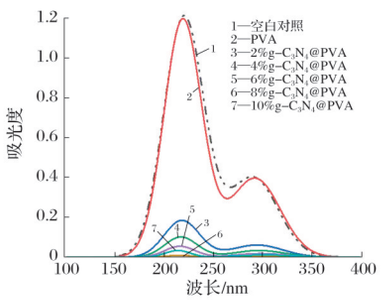
### 2.7 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的光催化降解实验结果

#### 2.7.1 光催化性能评估

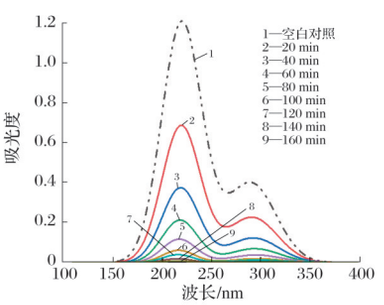
通过UV-Vis评估各组样品对氧化乐果的降解效果。图7为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的吸光特性与降解性能。其中，空白对照组为氧化乐果溶液在紫外光下的组别，以观察污染物自然光解情况。从图7a可以看出，空白对照组在211 nm处的吸光度为1.2，而PVA在211 nm处的吸光度稍微降低至1.19，表明其自身光催化降解能力有限。随着g-$C_3N_4$掺杂量的增加，g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的光催化性能显著提升，具体表现为吸光度的显著下降。当g-$C_3N_4$掺杂质量分数2%时，吸光度降至0.18，显示出明显的降解效果；而当掺杂质量分数4%时，吸光度进一步降至0.10；当掺杂质量分数6%时，吸光度为0.05；当掺杂质量分数8%时，吸光度达到最低值为0.01，显示出最佳光催化性能。但当g-$C_3N_4$掺杂质量分数10%时，吸光度略微回升至0.03，可能是因为过量掺杂导致团聚效应，从而影响光催化效率[22]。进一步分析8%g-$C_3N_4$@PVA样品在不同时间下的降解性能，从图7b可以看出，吸光度从20 min的0.68逐渐下降至160 min的0.01，验证其显著的光催化降解能力。

#### 2.7.2 光催化动力学分析

图8为g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的光催化降解性能。从图8可以看出，未掺杂g-$C_3N_4$的PVA膜几乎不具备光催化能力，降解率仅为1.1%，半衰期高达9 658.22 min。随着g-$C_3N_4$掺杂量的增加，g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜光催化性能显著改善，当g-$C_3N_4$掺杂质量分数为2%时，降解率提升至84.67%，半衰期缩短至60.87 min。当g-$C_3N_4$掺杂质量分数为4%时，降解率进一步增至91.57%，半衰期为44.64 min；当掺杂质量分数为6%时，降解率达到95.43%，半衰期为37.06 min；当掺杂质量分数为8%时，降解效率最优，达99.21%，半衰期缩短至23.62 min。然而，当g-$C_3N_4$掺杂质量分数继续提升至10%时，降解率略微下降至97.18%，半衰期则回升至32.60 min。这一结果表明，掺杂过量g-$C_3N_4$时，可能因光催化活性中心被遮蔽或光散射增强而导致整体降解效率略有下降[23]。



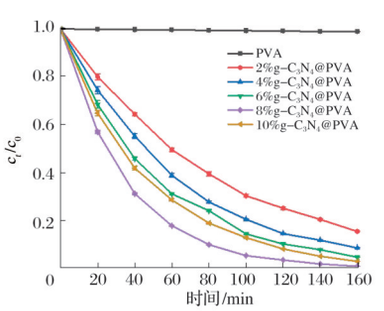

(a) g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的紫外吸收光谱



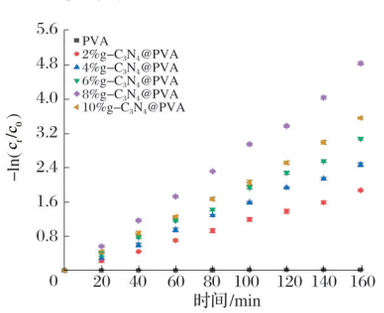

(b) 8%g-$C_3N_4$@PVA的降解性能

图7 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的吸光特性与降解性能

Fig.7 Absorption characteristics and degradation performance of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes




(a) g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的降解率



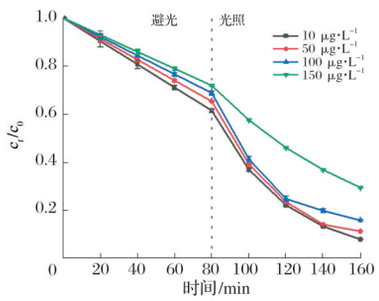

(b) 降解半衰期随掺杂质量浓度的变化

图8 g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的光催化降解性能

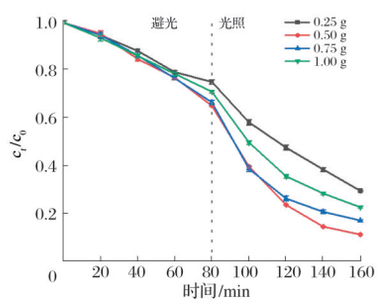
Fig.8 Photocatalytic degradation performance of g-$C_3N_4$@PVA nanocomposite membranes

2.7.3 8% g-$C_3N_4$@PVA的光催化降解效果

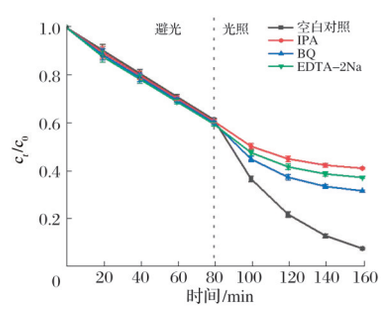
图9为反应参数对8% g-$C_3N_4$@PVA催化降解氧化乐果效果的影响。




(a) 氧化乐果初始质量浓度对降解率的影响




(b) 催化剂掺杂量对降解率的影响




(c) 猝灭剂对降解率的影响

图9 反应参数对8% g-$C_3N_4$@PVA催化降解氧化乐果效果的影响

Fig.9 Effect of reaction parameters on catalytic degradation effect of 8% g-$C_3N_4$@PVA to oxydemeton-methyl

从图9a可以看出，随着污染物氧化乐果初始质量浓度从10 μg/L增加至150 μg/L，避光80 min后的降解率从38.54%下降至28.09%，而在避光后再光照80 min后，最终降解率分别为92.03%、88.71%、84.15%和70.55%。这表明在低质量浓度的氧化乐果中，催化剂表现出更高的降解效率。可能是由于较低的污染物质量浓度使活性位点的饱和度降低，从而提高了光催化反应的效率。

进一步研究不同8% g-$C_3N_4$@PVA掺杂量对100 μg/L氧化乐果降解率的影响。从图9b可以看出，随着催化剂掺杂量从0.25 g增加至1.00 g，避光80 min后的降解率在25.46%~33.89%波动，而避光后再光照80 min后的最终降解率分别为69.61%、88.29%、85.73%和77.08%。这表明掺杂适量的催化剂有利于提高降解效率，但过量掺杂可能导致光散射增加或活性位点的屏蔽效应，从而降低反应效率[24]。

在光催化降解过程中，光照下产生的$h^+$、·OH和$·O_2^-$是主要的活性氧化物种。为了深入探究这些活性物种在降解过程中的作用机理，常通过引入不同的猝灭剂进行实验。从图9c可以看出，空白对照组在避光80 min后的降解率为38.54%，而IPA、BQ和EDTA-2Na的加入使降解率分别达到39.15%、39.76%和40.36%。在避光后再光照80 min后，最终降解率分别为92.03%、58.7%、68.11%和62.52%。IPA的加入对降解效率的抑制作用最为显著，表明·OH在降解过程中起着主导作用。BQ和EDTA-2Na的加入对降解效率仍然有影响，说明$·O_2^-$和$h^+$在降解过程中也发挥重要作用[25]，但光催化降解过程中·OH是主要的活性物种，其次是$·O_2^-$和$h^+$。

## 3 结论

SEM、XRD与FTIR共同证实g-$C_3N_4$在PVA基体中均匀分散并与PVA形成氢键，使(002)晶面及三嗪环结构稳定存在；随着g-$C_3N_4$掺杂量的增加，薄膜亲水性得到提升，为高效光催化提供更多活性位点与污染物传输通道。最佳g-$C_3N_4$掺杂质量分数确定为8%，此时g-$C_3N_4$@PVA纳米复合膜的光学带隙降至3.04 eV，光生电子-空穴复合率最低，亲水性接触角降至52.5°，在100 μg/L氧化乐果溶液中反应160 min后降解率高达99.21%，半衰期仅23.62 min。继续提高g-$C_3N_4$掺杂质量分数至10%时，团聚加剧导致效率反而下降，因此g-$C_3N_4$掺杂质量分数8%是兼顾结构与性能的最优掺杂水平。猝灭实验表明，·OH是驱动氧化乐果降解的主导活性物种，$·O_2^-$与$h^+$协同作用。该复合膜在实际农药废水处理中具有快速、可控且可循环的绿色净化潜力。

## 参考文献

[1] ANIĆIJEVIĆ V, TASIĆ T, MILANKOVIĆ V, et al. How well do our adsorbents actually perform : The case of dimethoate removal using viscose fiber-derived carbons[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2023, 20(5): 4553.

[2] 王颖, 史桂梅, 李姝潼. Ni@C/CN纳米催化剂用于降解芳香族硝基化合物和有毒有机染料[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2024, 42(2): 108-113.

[3] 谢磊, 刘帅, 孙有为, 等. 石墨相氮化碳光催化剂的研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2021, 34(6): 27-34.

[4] ALAGHMANDFARD A, GHANDI K. A comprehensive review of graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$) -metal oxide-based nanocomposites: Potential for photocatalysis and sensing[J]. Nanomaterials, 2022, 12(2): 294.

[5] BASIVI P K, SELVARAJ Y, PERUMAL S, et al. Graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$)-based Z-scheme photocatalysts: Innovations for energy and environmental applications[J]. Materials Today Sustainability, 2025, 29: 101069.

[6] 蒋梦, 姚昱岑, 徐士官, 等. 石墨相氮化碳基光催化剂研究进展[J]. 海

南师范大学学报(自然科学版), 2024, 37(1): 87-92.

[7] 李菲, 宋卫生, 王保营, 等. 聚乙烯醇基生物可降解复合材料的研究进展[J]. 现代牧业, 2018, 2(1): 35-39.

[8] ALVARADO M C. Recent progress in polyvinyl alcohol (PVA)/nanocellulose composite films for packaging applications: A comprehensive review of the impact on physico-mechanical properties [J]. Food Bioengineering, 2024, 3(2): 189-209.

[9] FILIMON A, DOBOS A M, ONOFREI M D, et al. Polyvinyl alcohol-based membranes: A review of research progress on design and predictive modeling of properties for targeted application[J]. Polymers, 2025, 17(8): 1016.

[10] THURSTON J H, CLIFFORD A J, HENDERSON B S, et al. Development of photoactive g-$C_3N_4$/poly(vinyl alcohol) composite hydrogel films with antimicrobial and antibiofilm activity[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(3): 1681-1689.

[11] CHEN C, LIAO F T, ZHANG X C, et al. Polyvinyl alcohol as solid proton donor to modify g-$C_3N_4$ via hydrogen bonding enabling efficient photocatalytic $H_2O_2$ production from $H_2O$ and $O_2$[J]. RSC Advances, 2024, 14(18): 12407-12415.

[12] YANG J Y, TANG D X, LIU D L, et al. Excellent dark/light dual-mode photoresponsive activities based on g-$C_3N_4$/CMCh/PVA nanocomposite hydrogel using electron beam radiation method[J]. Molecules, 2023, 28 (22): 7544.

[13] GAO X Q, AI L C, WANG L L, et al. The stable and elastic graphitic carbon nitride/polyvinyl alcohol photocatalytic composite sponge: Simple synthesis and application for wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107814.

[14] 智芳芳. PVC/g-$C_3N_4$复合材料的制备及其光催化净化污水的研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(2): 69-71.

[15] 徐美蓉. 海藻酸钠改性银基金属有机框架的制备及其在PVA基薄膜中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2024.

[16] MO Z, SHE X J, LI Y P, et al. Synthesis of g-$C_3N_4$ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution[J]. RSC Advances, 2015, 5(123): 101552-101562.

[17] KANDULNA R, CHOUDHARY R B. Concentration-dependent behaviors of ZnO-reinforced PVA-ZnO nanocomposites as electron transport materials for OLED application[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75 (7): 3089-3107.

[18] GANESAN S, KOKULNATHAN T, SUMATHI S, et al. Efficient photocatalytic degradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE-*g*-$C_3N_4$) [J]. Scientific Reports, 2024, 14: 2284.

[19] 周杰, 包妍, 朱蓓蓓, 等. 石墨相氮化碳量子点的合成及在分析检测中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(3): 36-44.

[20] SUTHARSAN M, MURUGAN K S, NARAYANAN K, et al. Chitosan/polyvinyl alcohol/g-$C_3N_4$ nanocomposite film: An efficient visible light-responsive photocatalyst and antimicrobial agent[J]. Processes, 2025, 13 (1): 229.

[21] 周美梅, 何家慧, 向婉婷, 等. 电纺PVA/$SiO_2$纳米纤维负载A-$TiO_2$/BiOBr增强可见光催化活性[J]. 化工进展, 2025, 44(6): 3084-3092.

[22] NASR R A, EL-SAYED A F, KOMY G MEL, et al. Modification of photocatalytic activity and antibacterial properties of $Mn_2O_3$ by Zn ions doping[J]. Scientific Reports, 2025, 15: 14325.

[23] 张琼, 智芳芳. 疏水ZnS/PVDF复合膜材料的制备及其催化性能研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(2): 86-90.

[24] 张晓君, 韦慧珍, 王维雪, 等. $WO_3$复合Eu掺杂g-$C_3N_4$催化剂的制备及光催化降解氧氟沙星[J]. 材料导报, 2025, 39(13): 48-52.

[25] ZHENG X K, YUAN J J, SHEN J, et al. A carnation-like rGO/$Bi_2O_2CO_3$/BiOCl composite: Efficient photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(6): 5986-5994.