

# $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$ 复合纳米纤维膜的制备及其 处理印染有机污染物性能研究

张 晗<sup>1</sup>, 王立斌<sup>2</sup>, 张 霞<sup>1</sup>, 赵瑞锋<sup>1</sup>, 黄姝姝<sup>1\*</sup>

(1. 内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080; 2. 东华大学 纺织学院, 上海, 201620)

**摘要:** 以聚丙烯腈 (PAN) 和热塑性聚氨酯 (TPU) 为载体,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  为负载材料, 采用静电纺丝技术制备了一系列纳米纤维膜, 以获得在处理印染有机废水方面具有较好过滤和催化性能的材料. 通过改变  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度、纺丝电压、纺丝液流速等参数探究最佳纺丝工艺. 扫描电镜、傅里叶红外光谱等分析结果显示, 不同纺丝工艺对纳米纤维膜的形貌、结构、微观尺寸等具有一定影响. 实验结果表明,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度 0.6%、载体 PAN/TPU、纺丝电压 25 kV、纺丝液流速  $2.0\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  条件下制备的纳米纤维膜具有最佳的可见光去除活性艳红效率, 可达 83.12%. 同时, 机理实验结果显示在催化去除活性艳红过程中  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  是主要的活性物种.

**关键词:** 氮化碳; 静电纺丝; 纳米纤维膜; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.004

随着工业化的快速发展和环境问题的加剧, 废水中有机污染物正在成为全世界范围内难以治理的难题<sup>[1]</sup>. 近年来, 人们采取了多种方法来解决这个严重的问题, 如物理吸附<sup>[2]</sup>、生物降解<sup>[3]</sup>、膜滤法<sup>[4-5]</sup>等. 然而, 这些方法可能会造成成本高、降解不完全、回收困难、二次污染等处理效果不理想的问题<sup>[6]</sup>. 光催化氧化技术<sup>[7-8]</sup>作为高级氧化技术 (AOP) 之一, 因其在完全降解废水中有机污染物方面的应用而在过去几十年中受到广泛关注. 光催化是一种不仅对环境友好, 而且不会导致二次污染的技术. 静电纺丝制备的纳米纤维膜, 可以作为有效的催化剂载体, 暴露更多活性位点, 此外纳米纤维膜比粉末类材料更易回收, 不易造成二次污染<sup>[9-10]</sup>.

近年来, 体相光催化剂 (VPCs) 因其对光生电子-空穴对复合的有效抑制受到人们关注<sup>[11]</sup>. 石墨氮化碳 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) 作为一种典型的体相催化剂, 具有合适的带隙 (约 2.7 eV) 和优异的热化学稳定性, 在环境净化方面备受瞩目<sup>[12-13]</sup>. 然而, 低比表面积、高电荷复合率和光吸收不足限制了其在光催化领域的应用<sup>[14]</sup>. 通常采用元素掺杂<sup>[15]</sup>、构建异质结<sup>[16]</sup>等方

法解决这些问题. Zeng等<sup>[17]</sup>采用一步煅烧法制备了具有三明治结构的  $\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{CN}$  异质结,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  的引入促进了光生载流子的分离和迁移, 提高了聚合物氮化碳 (MCN) 比表面积、可见光响应和析氢反应活性. 结果表明, 最佳的 T-MCN-2 异质结催化剂的光催化产氢活性大大提高, 产氢速率达到  $48\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是单一 MCN 催化剂的 48 倍. Li 等<sup>[18]</sup>以在不同温度下直接加热三聚氰胺的方法制备了一系列低聚氮化 (PCN-T). 而后将制备的 PCN-T 加入到甲酸溶液中得到 PCN-T-F, 随着合成温度由  $520\text{ }^\circ\text{C}$  上升到  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 样品结晶度上升, 而 PCN-520-RF 表现出最高的光催化析氢活性, 这归因于通过有效地将甲酸扩散到 PCN-520-RF 中的有效体相光催化, 而 PCN-620-RF 及 PCN-650-RF 由于结晶度较高, 甲酸不易扩散, 从而效率低于 PCN-520-RF.

静电纺丝制备的纳米纤维膜可以为催化剂提供更大的接触面积<sup>[19]</sup>, 最大限度地减少光催化剂的损失并保持高效的光催化降解. Zhou 等<sup>[10]</sup>以 PAN 和 PVDF 为前驱体, 采用静电纺丝技术制备聚合物共混纤维膜. 结合丙烯酸改性和水热法原位生长

收稿日期: 2024-10-12; 修回日期: 2025-01-06.

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目 (No. 2021BS02004); 内蒙古工业大学博士科研启动项目 (No. BS2020035)[Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region(No. 2021BS02004); Doctoral Research Project of Inner Mongolia University of Technology (No. BS2020035)].

作者简介: 张晗 (2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向为印染废水处理. E-mail: 13273201055@163.com [Zhang Han(2000-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of dyeing wastewater treatment. E-mail: 13273201055@163.com].

\* 通信联系人, E-mail: hss11@imut.edu.cn.

MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 制备 PAPN@MT 光催化膜. 所制备的光催化膜表现出良好的拉伸性、柔韧性和高催化降解能力. 独特的静电纺丝工艺可以在加工过程中微调 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面功能, 从而有效地将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 均匀地分散到聚合物基纳米纤维中. 这种条件有助于最大限度地照射光催化剂, 从而增强光催化性能.

因此, 本实验以聚丙烯腈 (PAN) 和热塑性聚氨酯 (TPU) 有机高分子化合物作为载体合成氮化碳纳米纤维膜, 通过改变氮化碳浓度、载体类型、纺丝电压、纺丝液流速等制备条件来优化材料力学等性能, 以获取具有最佳催化活性的纳米氮化碳纤维膜. 同时, 探究了纳米纤维膜催化去除活性艳红 X-3B 的作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

称取 10 g 三聚氰胺加入坩埚中放入马弗炉, 550 °C 煅烧 4 h, 升温速度 4 °C·min<sup>-1</sup>, 取出进行研磨、洗涤至中性, 获得块体氮化碳催化剂. 将质量分数为 85% 的磷酸配制成 15% 磷酸水溶液. 称取 2 g 氮化碳, 倒入配置好的 15% 磷酸水溶液中, 常温下搅拌 6 h. 离心并洗涤至中性, 60 °C 烘箱烘干 6 h, 研磨, 获得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末.

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PAN+TPU 纳米纤维膜制备: 配制 PAN、TPU 为载体的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纺丝溶液各 20 mL, 其中 PAN 3 g, TPU 3 g, 氮化碳浓度分别为 0.2% (8 mg) 和 0.6% (24 mg). 采用同轴共轭法制备纳米纤维膜, 将其中一只注射器内放入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+PAN+DMF 溶液, 另一只放入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TPU+DMF 溶液, 在纺丝 1 h 以后将两个纺丝注射器位置调换, 继续纺丝 1 h, 确保纺丝时间为 2 h. 纺丝结束后, 将纳米纤维膜放入 30 °C 烘箱烘干.

同样的步骤制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PAN、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TPU 纳米纤维膜. 表 1 为正交实验方案表.

### 1.2 材料表征

使用 TENSOR 红外光谱仪 (FTIR) 对膜表面基团进行表征, 扫描波长范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>. 利用 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米纤维直径、纤维分布程度以及氮化碳在纳米纤维上分散情况进行分析, 纳米纤维膜在 5 kV 的电压下进行拍照. 使用 Tecnai G2 20 透射电子显微镜 (TEM) 对样品形貌、尺寸大小等进行了测试. 采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对纳米纤维膜的表面组成以及表面化学态进行表征.

表 1 正交实验方案表

Table 1 Orthogonal experiment scheme table

Entry	X	Y	Z	c/%	V/kV	r/(mL·h <sup>-1</sup> )
1	1	1	1	0.2	20	2.0
2	1	1	2	0.2	20	2.5
3	1	1	3	0.2	20	3.0
4	1	2	1	0.2	25	2.0
5	1	2	2	0.2	25	2.5
6	1	2	3	0.2	25	3.0
7	1	3	1	0.2	30	2.0
8	1	3	2	0.2	30	2.5
9	1	3	3	0.2	30	3.0
10	2	1	1	0.6	20	2.0
11	2	1	2	0.6	20	2.5
12	2	1	3	0.6	20	3.0
13	2	2	1	0.6	25	2.0
14	2	2	2	0.6	25	2.5
15	2	2	3	0.6	25	3.0
16	2	3	1	0.6	30	2.0
17	2	3	2	0.6	30	2.5
18	2	3	3	0.6	30	3.0

c: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concentration; V: spinning voltage; r: spinning liquid flow rate.

### 1.3 性能测试

使用大荣 026SH 电子织物强力机对纳米纤维膜进行织物拉伸测试, 获得纳米纤维膜的断裂强度. 采用公式 (1) 计算纳米纤维膜拉伸强度. 式中  $\sigma_t$  为拉伸强度 (MPa);  $P_{max}$  为破坏前试样承受的最大载荷 (N),  $w$  为试样宽度 (mm),  $h$  为试样厚度 (mm).

$$\sigma_t = \frac{P_{max}}{wh} \quad (1)$$

利用水通量仪器, 对纳米纤维膜进行水通量性能测试在 1 MPa 条件下对纳米纤维膜压实 30 min, 其目的是减少压实效应的产生, 避免影响实验效果, 在正式测试时将压力设置为 14 MPa, 气体流速单位为 1 000 mL·min<sup>-1</sup>. 采用式 (2) 计算纳米纤维膜的水通量<sup>[20]</sup>. 式中  $J$  为渗透通量 (L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>),  $V$  为渗透体积 (L),  $t$  为渗透时间 (h),  $A$  为膜表面积 (m<sup>2</sup>).

$$J = \frac{V}{At} \quad (2)$$

利用 CEL-HXF300 氙灯模拟可见光进行光催化测试, 染料溶液进行吸光度测试, 使用仪器 UV-2550 扫描区域为 200~800 nm. 利用公式 (3) 计算活性艳红的降解率. 式中  $\eta$  为降解率,  $C_0$  为原始液体

吸光度,  $C_t$  为催化反应进行  $t$  min 后溶液吸光度.

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷酸氮化碳粉末微观表征

利用透射电子显微镜 (TEM) 对磷酸酸化前后的氮化碳进行表征. 如图 1(a) 所示, 未经处理的  $g-C_3N_4$  呈现出片状特征且明显聚集, 而由于磷酸对  $g-C_3N_4$  的影响, 在图 1(b) 中可以清晰地观察到酸化处理后的  $g-C_3N_4$  呈不规则板状多边形结构或呈松散的片状结构. 这是由于磷酸将  $g-C_3N_4$  大片结构破坏, 形成小的多边形状态以及粉末状, 可增加催化表面反应活性位点, 有利于光催化反应的进行<sup>[21]</sup>. 小

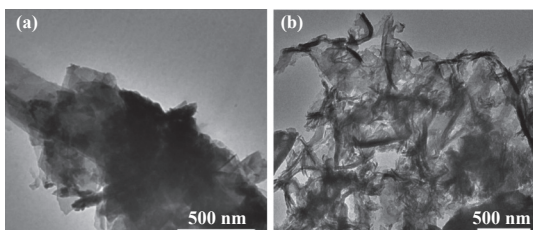


图 1  $g-C_3N_4$  (a) 和磷酸酸化  $g-C_3N_4$  (b) 透射电镜图  
Fig.1 TEM images of (a)  $g-C_3N_4$  and (b)  $g-C_3N_4$  with phosphate acidification

体积、粉末状的  $g-C_3N_4$  可以更好地分散在纺丝液中, 更好的附着在纳米纤维表面, 有利于静电纺丝制备纳米纤维膜.

### 2.2 纺丝工艺对纳米纤维膜形貌的影响

图 2(a-i) 为 0.2%  $g-C_3N_4$  不同电压和流速制备的纳米纤维的 SEM 图. 如图 2(a, b, e) 所示, 均未发现纳米纤维膜上  $g-C_3N_4$  附着, 其他条件下制备的纳米纤维膜中明显有  $g-C_3N_4$  附着. 图 2(d) 所示纺丝电压 25 kV、流速  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  制备的纳米纤维膜上所附着的  $g-C_3N_4$  比其他条件下制备的纳米纤维膜附着更多且分散更均匀. 所制备的纳米纤维多为表面光滑的圆柱形状, 少部分纤维出现水滴状、粘结、纳米纤维膜塌陷等情况. 图 2(g) 中可以明显看出纳米纤维出现黏结并且出现水滴状纤维节等情况, 主要原因是电压较高纺丝液还未成纳米纤维时, 在电压作用下纺丝液被带到滚动接收器上, 出现了粘连、水滴纤维等情况. 图 3(a-i) 中的纳米纤维直径分析表明, 在 25 kV 制备的纳米纤维直径均比 20 kV、30 kV 制备的纳米纤维直径更大, 特别是电压 25 kV、纺丝液流速  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  纺丝条件下, 制备的纳米纤维直径最大. 同时, 图 3(a-c, h) 中, 纤维直径分布在  $100\sim 360 \text{ nm}$  之间, 其纤维直径主要分布在  $200 \text{ nm}$  左右, 且方差较小. 而其余纳米纤维直径分布在

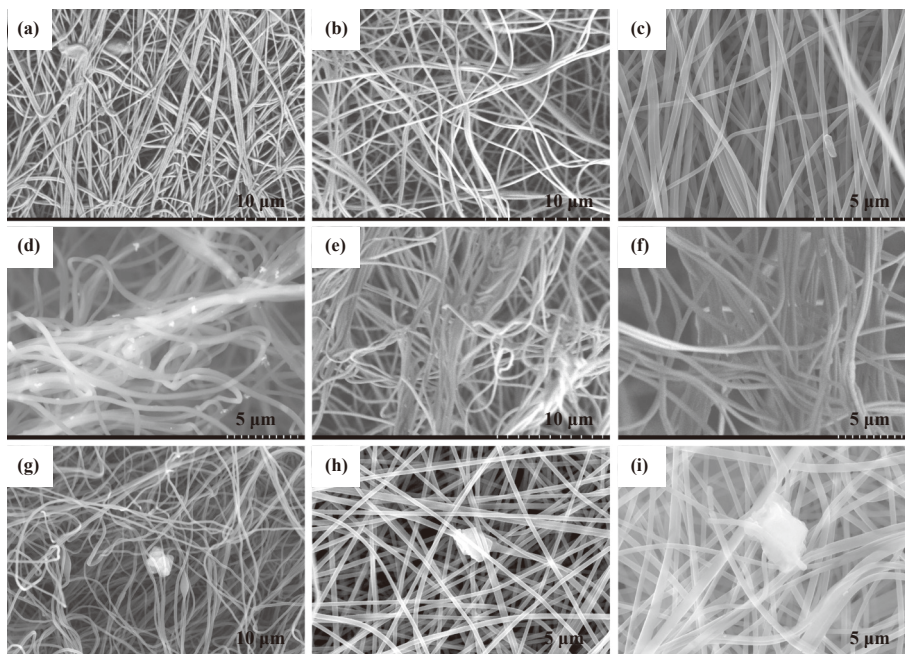
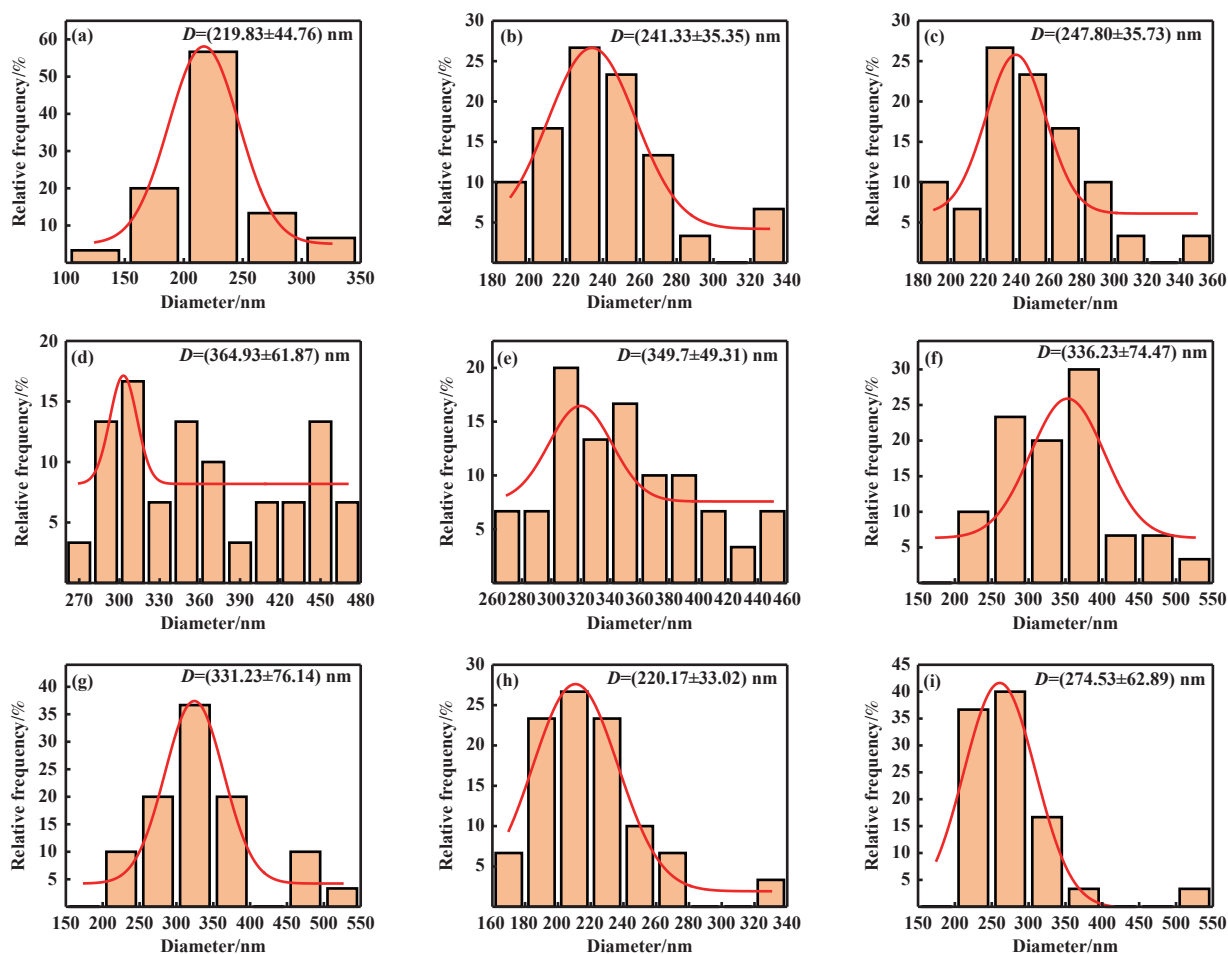


图 2 0.2%  $g-C_3N_4$  静电纺丝纳米纤维膜 SEM 图

Fig.2 SEM images of 0.2%  $g-C_3N_4$  electrospinning nanofiber membranes

(a) 20 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (b) 20 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (c) 20 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (d) 25 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (e) 25 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  
(f) 25 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (g) 30 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (h) 30 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (i) 30 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$



图 3 0.2%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  静电纺丝纳米纤维直径分布图Fig.3 Diameter distribution of 0.2%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  electrostatic spinning nanofibers

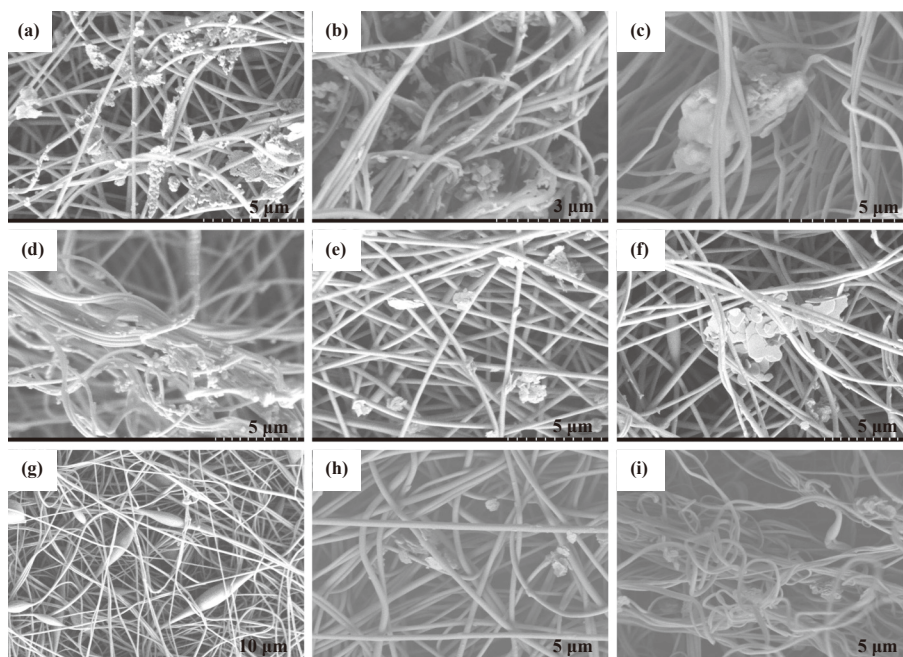
(a) 20 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (b) 20 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (c) 20 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (d) 25 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (e) 25 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  
(f) 25 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (g) 30 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (h) 30 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (i) 30 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$

100~600 nm 之间, 纤维直径均匀性较差, 直径分布不均匀。

如图 1(a, b) 所示,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  尺寸为微米级, 而静电纺丝后得到复合纳米纤维尺寸集中于 200~300 nm, 这主要是因为超声过程中, 较大的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  颗粒或破碎成更小的颗粒。超声波可以有效地打破  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的晶格结构, 从而使其尺寸缩小, 形成纳米级颗粒<sup>[22]</sup>。

图 4(a-i) 为 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  不同电压、流速制备的纳米纤维 SEM 图, 均可明显看出磷酸酸化的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  附着在纳米纤维表面, 纳米纤维主要为圆柱状, 部分有少许椭圆形纳米纤维存在。在图 4(a, c) 中纳米纤维出现  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  聚集、成球现象, 这主要是因  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在溶液搅拌和超声时, 未充分分散在溶液中, 或由于纺丝时间较长,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  发生沉淀导致出现聚

集现象。在图 4(g, i) 中出现串珠、水滴状纳米纤维存在, 主要是由电压较高导致。由图 4(e, f, h) 可以看出,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在纳米纤维膜上附着含量较少, 较 (b, d) 的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  附着含量低且分布不均匀。如图 5(b), 纳米纤维直径分布区间为 120~260 nm, 分布区间小, 表明纳米纤维比较均匀。图 5(d, h) 纳米纤维直径主要分布在 150~500 nm 之间, 主要聚集在 250~300 nm 处, 纳米纤维均匀性较差。通过不同  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度的纳米纤维膜扫描电镜、直径分析后可知在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度为 0.6%, 电压为 25 kV、纺丝液流速  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  时, 纳米纤维膜上  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  附着更均匀并且纤维直径较其他条件纳米纤维更大。在静电纺丝中, 纺丝工艺对纳米纤维膜上催化剂的分布、纤维直径有着较大的影响, 其主要原因是在纺丝过程中形成泰勒锥牵伸不稳定造成的。通过实验表明, 在纺丝过程

图4 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  静电纺丝纳米纤维膜 SEM 图Fig.4 SEM images of 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  electrospinning nanofiber membranes

(a) 20 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (b) 20 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (c) 20 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (d) 25 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (e) 25 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  
(f) 25 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (g) 30 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (h) 30 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (i) 30 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$

中参数对催化剂和直径分布的影响主要是: 催化剂浓度 > 纺丝液流速 > 纺丝电压。

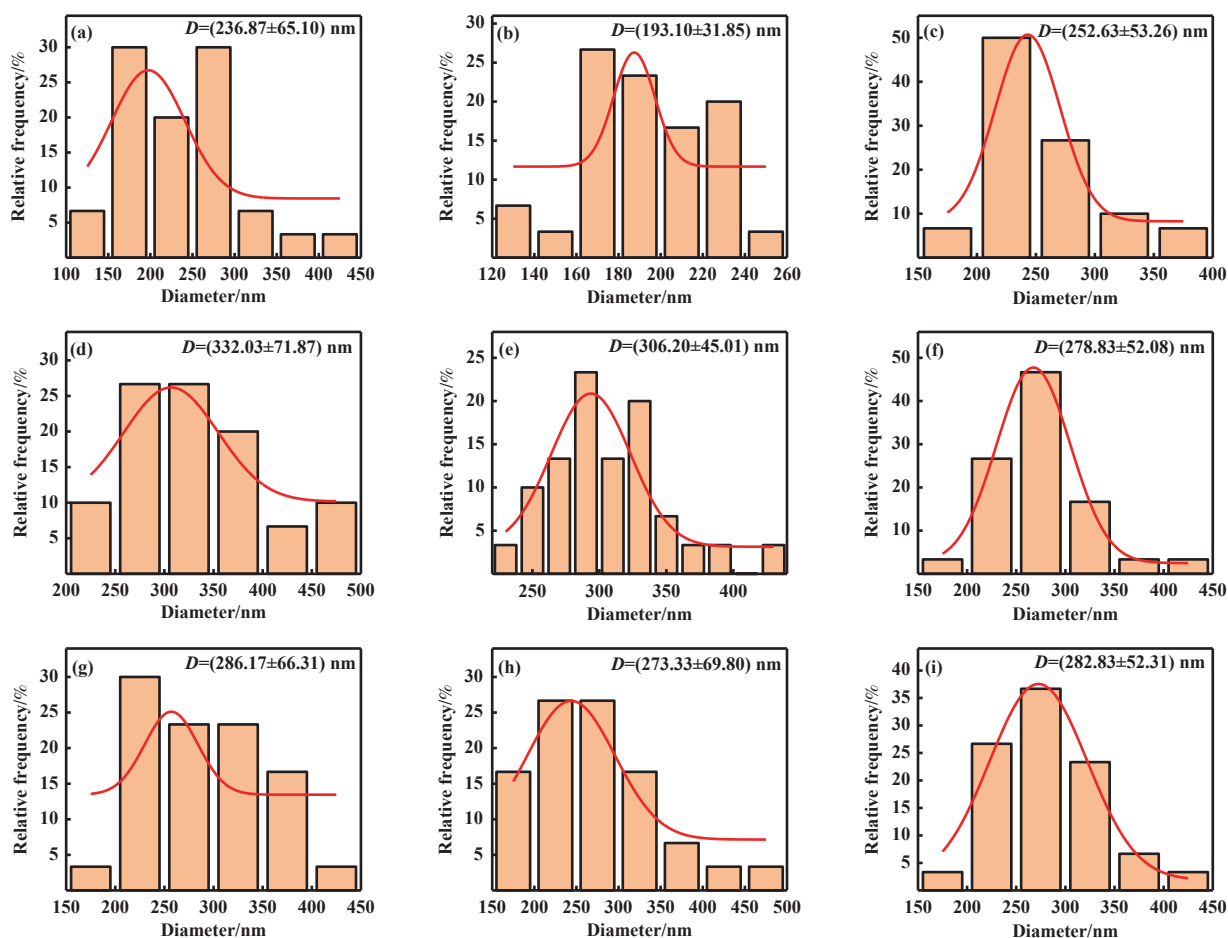
### 2.3 纺丝工艺对纳米纤维膜拉伸性能的影响

通过对比纳米纤维膜拉伸测试结果 (图 6 (a, b)) 可以发现, 无论  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度是 0.2% 或 0.6%, 纺丝电压为 30 kV 时, 其断裂强度均高于其他条件制备的纳米纤维。同时, 电压达到 25 kV、30 kV, 流速在  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  时, 纳米纤维断裂强度均比其它条件制备的纳米纤维断裂强度大。通过对比可知, 0.2%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  比 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维断裂强力更高, 这是由于随着  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度增加对 PAN 分子的交联作用产生影响, 即  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  附着在 PAN 纤维表面影响了纤维与纤维之间的抱合力以及分子链之间的交联。因此, 纳米纤维强力最好的三组纺丝条件: ① 电压 20 kV、流速  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ , ② 电压 25 kV、流速  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ , ③ 电压 30 kV、流速  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。结合 SEM 和拉伸性能测试结果可知, 纳米纤维膜的最优纺丝条件为  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度 0.6%、纺丝电压 25 kV、纺丝液流速  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

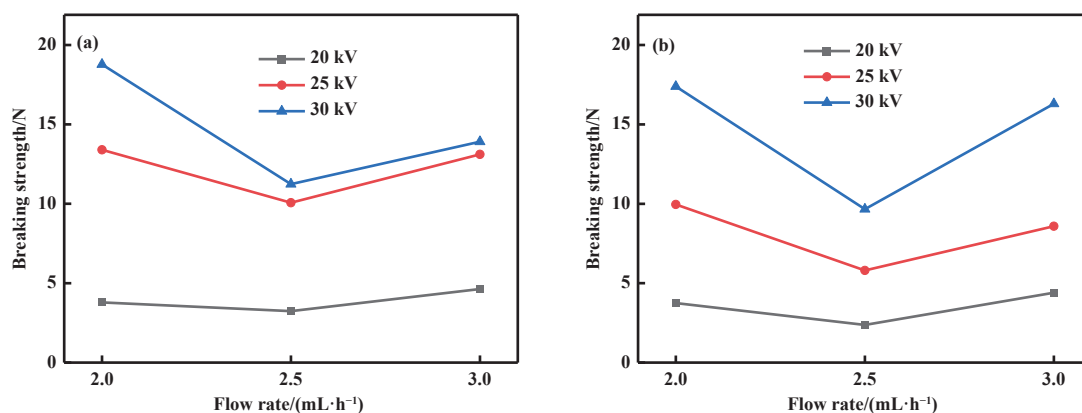
### 2.4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米纤维膜性能分析

化学结构与组成分析。如图 7 所示为不同载体 PAN、TPU、(PAN/TPU) 纳米纤维膜红外光谱。

PAN+CN、TPU+CN、(PAN/TPU)+CN 载体纳米纤维膜的 FTIR 光谱图与不同载体空白膜对比可看出, 波数在  $2930 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2243 \text{ cm}^{-1}$  存在着 PAN 纳米纤维的特征峰, 其峰代表着一  $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$  的振动特征吸收峰。在 FTIR 光谱图中, TPU+CN、(PAN+TPU)+CN 为载体的纳米纤维膜在  $1523 \text{ cm}^{-1}$  处出现了代表 TPU 的特征峰, 其峰为 N-H 化学键的振动特征吸收峰<sup>[23]</sup>。在对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  进行红外分析时, 在  $810 \text{ cm}^{-1}$  处出现氮化碳专属吸收峰, 其峰表示三嗪环的特征吸收峰。在不同载体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜中均在处出现三嗪环吸收峰, 但是不同载体空白膜却未出现三嗪环吸收峰, 说明在最优纺丝条件下, PAN、TPU、(PAN+TPU) 不同载体纳米纤维膜上均有氮化碳  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  附着。纳米纤维膜的化学组成及元素价态由 X-射线光电子能谱 (XPS) 进行测定。如图 8(a) 所示  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  纳米纤维膜由 C、N、O 三种元素组成。纳米纤维膜的 C 1s (图 8(b)) 图谱分裂为 283、284.76 和 286.6 eV, 分别对应的是纳米纤维膜中  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中的  $(\text{C})_3\text{-N}$ 、 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$  以及 PAN 分子中的  $\text{C}\equiv\text{N}$ , 表明  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  与纳米纤维膜充分接触<sup>[24]</sup>。纳米纤维膜 N 1s (图 8(c)) 图谱分裂为 397.8 eV 和 399.6 eV, 分别对应的是  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$  以及  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 5 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  静电纺丝纳米纤维直径分布图Fig.5 Diameter distribution of 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  electrostatic spinning nanofibers

(a) 20 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (b) 20 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (c) 20 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (d) 25 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (e) 25 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (f) 25 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (g) 30 kV,  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (h) 30 kV,  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ; (i) 30 kV,  $3.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$

图 6 0.2% (a) 和 0.6% (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜断裂强力对比图Fig.6 Comparison of the breaking strength of 0.2% (a) and 0.6% (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanofiber membranes

中的  $\text{N}-(\text{C})_3$ . 纳米纤维膜  $\text{O} 1s$  (图 8(d)) 图谱中 531.79 eV 对应的为  $-\text{OH}$ , 532.89 eV 则对应的为 TPU 中的  $\text{C}-\text{O}$ . 因此, 结果表明  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  成功附着在 PAN+TPU 载体上.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜力学和水通量性能分析如图 9 所示. 图 9(a) 为不同载体制备  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜的断裂强力以及纤维膜厚度. 由图可看出, 在纺丝液中加入  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  使纳米纤维膜厚度增加, 最优纺

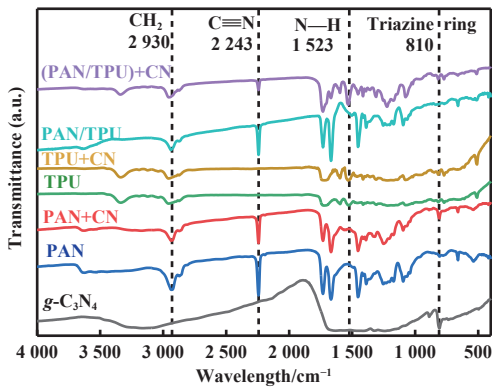


图 7 纳米纤维膜红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of nanofiber membrane

丝条件下, 制备的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜厚度大小:  $\text{PAN+CN} > (\text{PAN/TPU})+\text{CN}$ 、 $\text{TPU+CN}$ . 通过将不同载体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜与空白膜对比发现, PAN 与 PAN/TPU 为载体的纤维膜厚度与断裂强力成正比, 而 TPU 为载体的纤维膜则成反比, 这是由于 TPU 分子主链是由柔性的长链多元醇和刚性的异氰酸酯嵌段而成的, 可以有效分散应力作用, 因此 TPU 纤维具有良好的断裂强力, 在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  加入后, 影响了 TPU 分子的交联, 在拉伸过程中,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  粉

体位置导致应力集中, 纳米纤维的机械性能要低于纯 TPU 纤维. 此外, TPU 具有良好的弹性, 与 PAN 共混纺丝制备的纳米纤维膜具有一定的弹性. 通过图 9(a) 可以清晰地发现, 在纺丝工艺相同时, 不同载体制备的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜的断裂强力大小:  $(\text{PAN/TPU})+\text{CN} > \text{PAN+CN} > \text{TPU+CN}$ . 通过公式 (1) 计算不同载体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维的拉伸强力为 PAN+CN: 2.49 MPa、TPU+CN: 0.436 MPa、(PAN/TPU)+CN: 2.97 MPa. 通过测试获得不同载体纳米纤维膜的通水体积为 PAN+CN: 160 mL、TPU+CN: 216 mL、(PAN/TPU)+CN: 175 mL, 利用公式 (2) 计算出不同载体纳米纤维膜的水通量如图 9(b) 所示. 不同载体的纳米纤维膜的水通量可以达到  $8\,000 \sim 10\,800 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , 不同载体在纺丝时纳米纤维的蓬松程度不同, 以 PAN 为载体的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜由于厚度最厚, 其水通量较低. 而 TPU 为载体的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜的厚度最薄, 从而导致其水通量较高, 而 PAN/TPU 载体的水通量介于两组中间. 故在纺丝工艺相同时, 不同载体制备的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜的水通量大小:  $\text{TPU+CN} > (\text{PAN/TPU})+\text{CN} > \text{PAN+CN}$ . 如果将纤维膜应用于实际废水处理中, 较

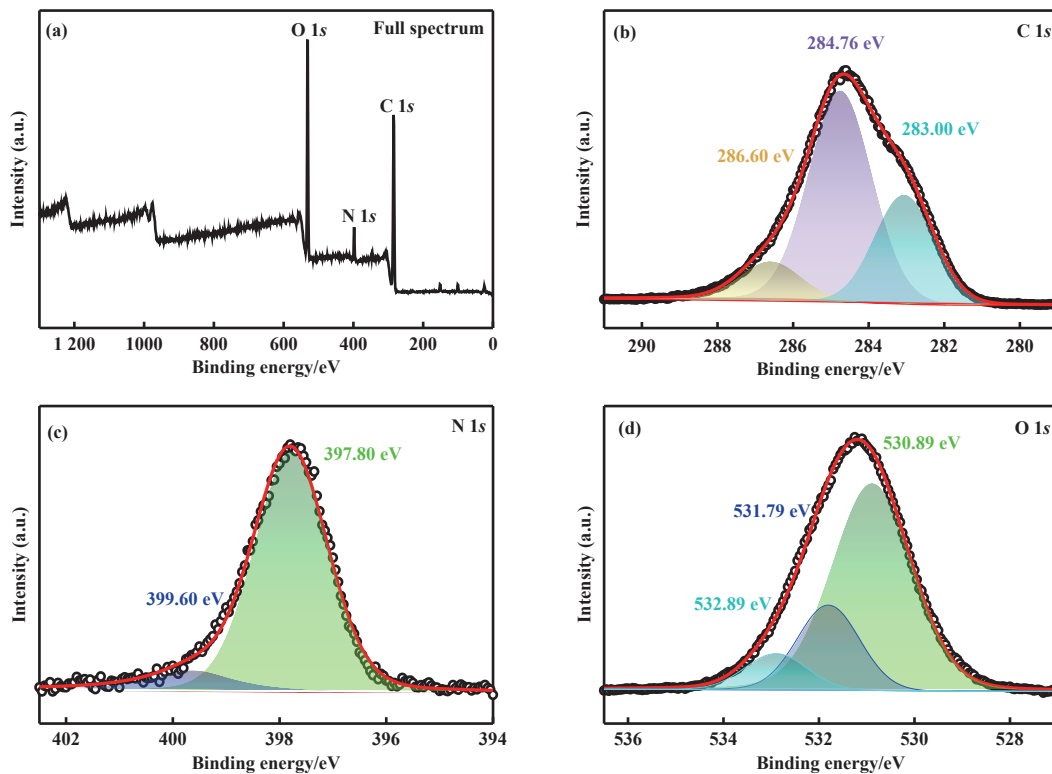


图 8  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN+TPU}$  复合纳米纤维膜 XPS 全谱 (a)、C 1s (b)、N 1s (c) 和 O 1s (d) 高分辨 XPS 谱图  
Fig.8 XPS full spectrum (a), C 1s (b), N 1s (c) and O 1s (d) high-resolution XPS spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN+TPU}$  composite nanofiber membranes



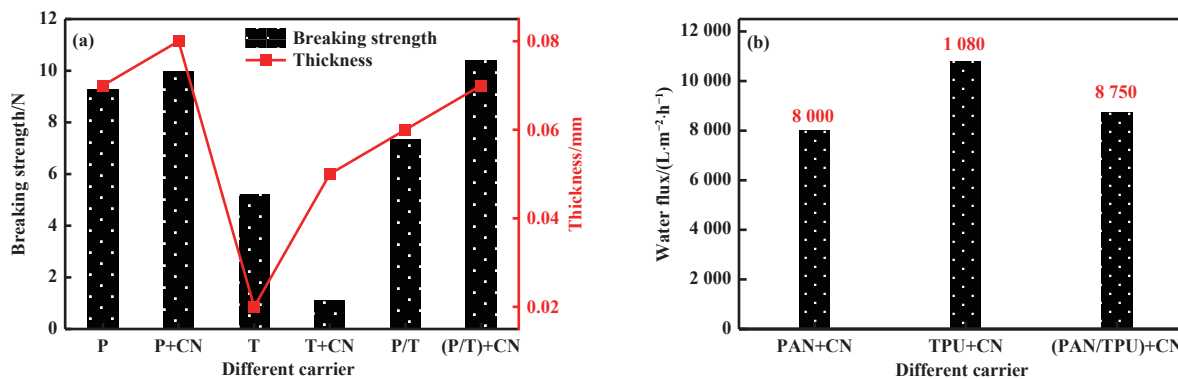


图 9 不同载体纳米纤维膜断裂强力-对应厚度图 (a) 和水通量 (b)

Fig.9 (a) Breaking strength and corresponding thickness, and (b) water flux of nanofiber membranes with different carriers

大的水通量是保证处理效率高的先决条件. 水通量大的纤维膜可保证废水与纤维膜材料的充分接触, 有利于催化反应的进行. 然而在实际光催化过程中, 较高的水通量可能加速膜的污染, 使膜的性能下降<sup>[25]</sup>. 因此, 膜的水通量和光催化性能之间找到平衡, 既要保证足够的水通量, 又要减小过大的孔隙结构对催化效率产生的负面影响. 通过对不同载体的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜进行拉伸和水通量测试发现, 在拉伸测试中载体为 PAN/TPU 共同纺丝得到的纳米纤维膜具有良好的拉伸强力, 其主要原因是 TPU 为纳米纤维膜提供了弹性, 从而使其具有良好的拉伸性能, 而在纳米纤维膜水通量测试中, PAN 为载体的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜水通量小, TPU 为载体的纳米纤维膜水通量大, 但其拉伸性能差. 综合对不同载体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜的测试, 其 PAN 与 TPU 共轭纺丝性能较好, 最后得出最优载体为 PAN/TPU 共轭纺丝纤维膜.

## 2.5 复合纳米纤维膜光催化性能研究

实验所得  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  复合纳米纤维膜光催化性能研究结果如图 10 所示. 在催化实验进行之前, 需要对纳米纤维膜与印染废水进行暗反应, 以保证印染废水分子的吸附-脱附平衡. 图 10 (a) 为复合纳米纤维膜对活性艳红 X-3B 吸附实验结果. 由图可知, 在 40 min 内复合纳米纤维膜对活性艳红 X-3B 吸附量达到平衡, 因此在实验过程中进行了 60 min 的暗反应.

催化去除活性艳红 X-3B 实验过程中, 共设计了四组实验: 第一组为在光照条件下活性艳红溶液中只加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 第二组为在无光条件下, 活性艳红溶液中加入  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 第三组为

光照条件下, 活性艳红溶液中加入  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 第四组为光照下只加入  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜. 如图 10 (b) 所示, 纳米纤维膜在光照和  $\text{H}_2\text{O}_2$  协同条件下具有最佳的去除活性艳红 X-3B 效率, 其降解率为 83.12%. 实验结果表明,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  受到光照作用产生了电子-空穴对、 $\cdot\text{OH}$  等自由基与  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\cdot\text{OH}^-$  或  $\cdot\text{O}_2$  起到协同催化效应. 图 10 (c) 为不同催化体系降解动力学常数 ( $k_{\text{obs}}$ ), 反应过程符合一级动力学模型. 纳米纤维膜与  $\text{H}_2\text{O}_2$  协同光催化体系的  $k_{\text{obs}}=0.0098\text{ min}^{-1}$ , 分别是黑暗条件下纳米纤维膜+ $\text{H}_2\text{O}_2$  催化体系、单独  $\text{H}_2\text{O}_2$  光催化体系和纳米纤维膜单独光催化体系的 2.27 倍、4.08 倍与 3.77 倍. 图 10 (d) 为纳米纤维膜降解活性艳红 X-3B 循环图, 经过 4 次循环实验, 纳米纤维膜对 X-3B 降解效率为 58%, 降解效果明显减弱, 这主要是由于氮纳米纤维膜的表面会不断与染料分子接触, 可能导致表面吸附物的积累或者膜表面结构的改变, 此外膜上催化剂的脱落也会引起催化效率的降低, 因此, 膜循环使用性能需要进一步优化.

## 2.6 测试条件对复合纳米纤维膜光催化性能影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  用量对  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  复合纳米纤维膜光催化性能影响. 图 11 (a) 为  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 (400~1 200  $\mu\text{L}$ ) 对纳米纤维膜光催化降解效率的影响, 由图可以看出, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加, 光催化降解效率有一定程度的上升, 可能是由于随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加, 产生的自由基增加. 而当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增加到 1 200  $\mu\text{L}$  时, 降解率反而减小, 这是由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量已经达到阈值, 参与反应的自由基数量不再增加, 反而过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解使催化剂利用率下降<sup>[26]</sup>.

溶液初始 pH 值对  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  复合纳米



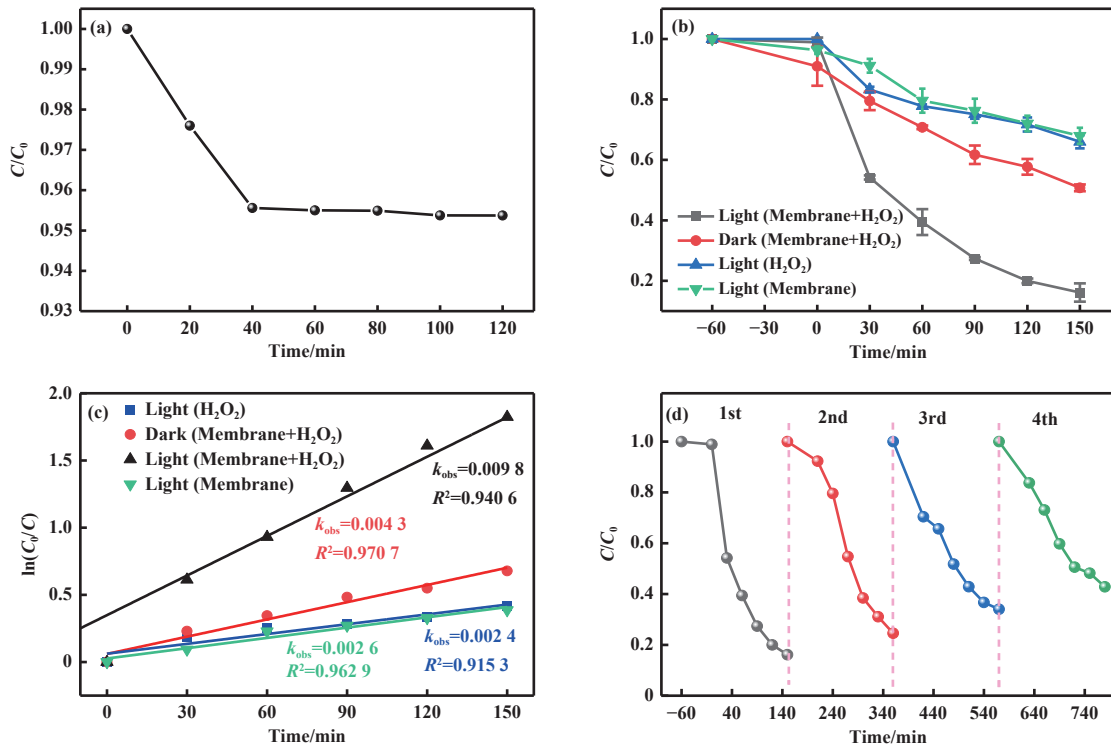


图 10  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  复合纳米纤维膜活性艳红 X-3B 吸附效果 (a), 可见光照射降解 (b), 动力学曲线 (c) 和降解循环图 (d)  
 Fig.10 Adsorption effect (a), degradation diagram (b), kinetic curve (c), and degradation cycle (d) of reactive brilliant red X-3B by visible light irradiation over  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  composite nanofiber membrane

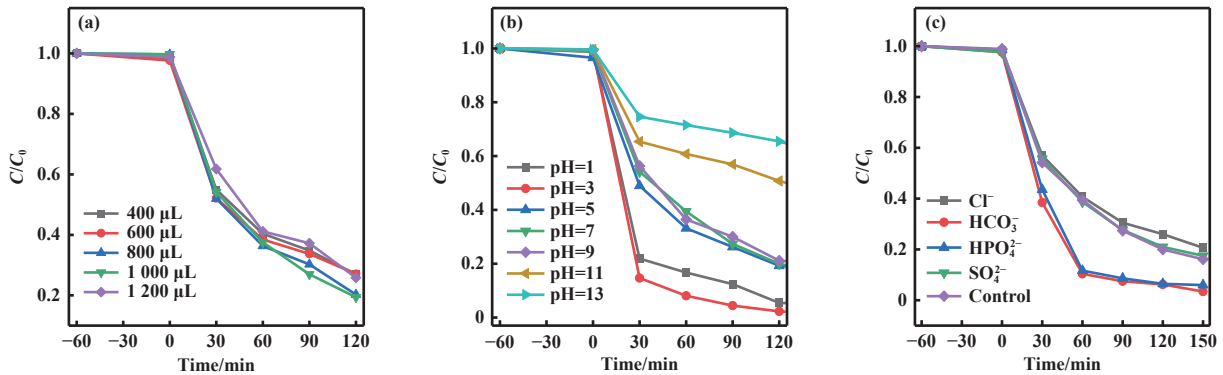


图 11  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 (a)、初始 pH 值 (b) 和共存阴离子 (c) 对纳米纤维膜光催化降解效率的影响  
 Fig.11 Effects of (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage, (b) initial pH value and (c) coexisting anions on photocatalytic degradation efficiency of nanofiber membranes

纤维膜光催化性能影响. 采用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  调节活性艳红 X-3B 溶液的初始 pH 值为 1~13. pH 对降解效率的影响如图 11 (b) 所示. 由图可知, 纳米纤维膜在较强的酸性条件下 (pH=1, 3) 具有较优异的催化活性, 可能是由于强酸性条件可促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 产生大量的活性自由基, 促进反应的进行. 相反, 在强碱性 (pH=11, 13) 时, 纳米纤维膜的催化活性呈现大幅度下降, 可能是溶液 pH 较高时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  容易分解为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ , 降低自

由基的产率<sup>[27]</sup>.

共存阴离子对  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  复合纳米纤维膜光催化性能影响. 采用实际废水中普遍存在的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  以及  $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子考察纳米纤维膜催化剂的稳定性, 向活性艳红溶液中分别加入  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 如图 11 (c) 所示,  $\text{Cl}^-$  以及  $\text{SO}_4^{2-}$  对降解效率基本没有影响, 而  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  使降解速率大幅提升, 且最终降解率也有所提升, 这是因为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  本身

具有一定的  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化能力, 产生  $\text{HO}_2^-$ 、 $\text{HCO}_4^-$ 、 $\text{CO}_4^{2-}$  和  $\text{HPO}_5^{2-}$  等强氧化物质, 加快降解速率<sup>[28]</sup>.

### 2.7 复合纳米纤维膜光催化反应机理研究

为了探究参与反应的活性基团, 进行自由基捕获实验<sup>[29-31]</sup>, 使用 2.5 mL 叔丁醇 (TBA)、0.1 g 草酸铵 (AO)、0.005 g 过硫酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、2.4  $\mu\text{L}$  三氯甲烷 ( $\text{CHCl}_3$ ) 分别捕获  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\text{e}^-$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ . 如图 12 (a, b) 所示, 加入 AO、 $\text{CHCl}_3$  和 TBA 后降解

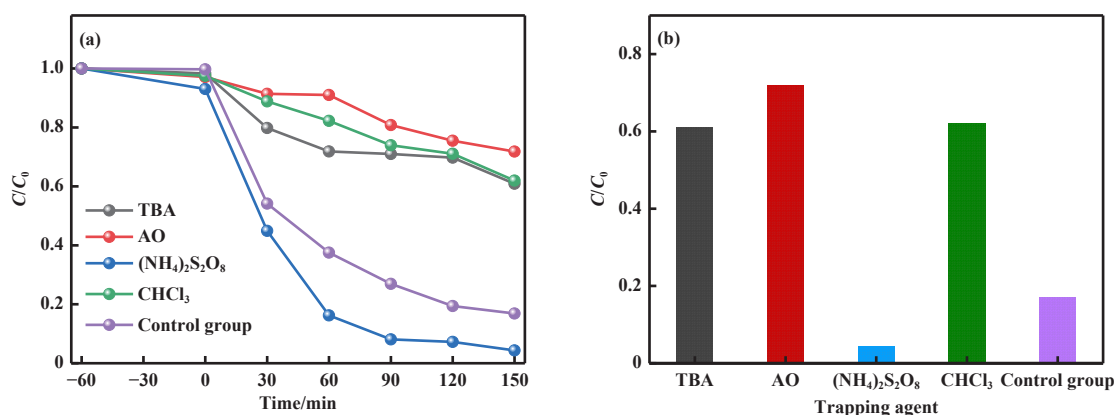


图 12 可见光照射下不同捕获剂对  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  复合纳米纤维膜降解活性艳红 X-3B 影响: (a) 折线图; (b) 柱状图  
Fig.12 Effects of different trapping agents on degradation of reactive brilliant red X-3B in  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  composite nanofiber membranes under visible light irradiation: (a) Line chart; (b) Bar chart

基于以上分析, 提出了一种可能的光催化降解活性艳红 X-3B 机理. 如图 13 所示, 在可见光照射下,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  价带上的  $\text{e}^-$  被激发跃迁至导带, 价带上产生相应的  $\text{h}^+$ . 导带上的  $\text{e}^-$  一部分被水中的溶解氧 ( $\text{O}_2$ ) 捕获, 生成  $\cdot\text{O}_2^-$ , 另一部分与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生  $\cdot\text{OH}$ , 并抑制光生电子-空穴对的复合, 而价带上的  $\text{h}^+$  可以直接降解染料, 也可与  $\text{H}_2\text{O}$  反应产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ , 由图 11 可知,  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$

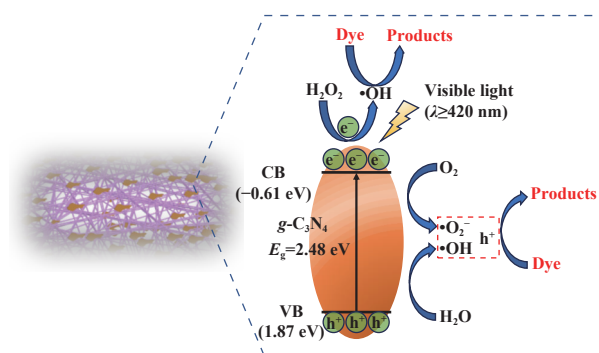
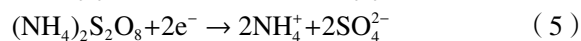
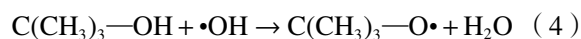


图 13  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  纳米纤维膜可能的  
光催化降解机理图

Fig.13 Possible photocatalytic degradation mechanism of  
 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$  nanofiber membrane

率分别为 28.2%、38.01%、39.1%. 说明  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  是纳米纤维膜降解活性艳红的主要活性物质. 而  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  使光生电子损耗从而导致了载流子分离, 致使空穴数量不断增加, 最终使纳米纤维膜的降解率增加 (99.1%). 反应方程式如下:



为主要的反应活性物种.

### 3 结论

利用氮化碳 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) 作为催化剂, 采用静电纺丝技术制备纳米纤维膜, 以选择最优  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度、纺丝载体、纺丝电压、纺丝液流速. 制备  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜最优条件为:  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度 0.6%、载体 PAN/TPU、纺丝电压 25 kV、纺丝液流速  $2.0\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ .  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜对活性艳红溶液进行光催化实验. 结果表明, 膜对活性艳红溶液的降解可以达到 83.12%, 说明  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米纤维膜对污水具有较高的降解性, 通过改变  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  浓度、静电纺丝参数、载体确定最佳生产工艺, 为生产应用提供一定的参考价值.

#### 参考文献:

- [1] Xie J, Guo N N, Liu A J, *et al.* Simple solid-state synthesis of  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CO}_3$  heterojunction and its excellent photocatalytic degradation of RhB[J]. *J Alloys Compd.* 2019, **784**: 377–385.
- [2] Fadillah G, Yudha S P, Sagadevan S, *et al.* Magnetic

- iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications[J]. *Open Chem*, 2020, **18**(1): 1148–1166.
- [ 3 ] 王天亮. 工业废水污染生物高效降解处理技术研究 [J]. *环境科学与管理*, 2023, **48**(12): 85–90. [Wang T L. Research on bioefficient degradation treatment technology of industrial wastewater pollution[J]. *Environ Sci Manage*, 2023, **48**(12): 85–90.]
- [ 4 ] Ren S J, Boo C, Guo N, *et al.* Photocatalytic reactive ultrafiltration membrane for removal of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes from wastewater effluent[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**(15): 8666–8673.
- [ 5 ] 杨凯璐, 陈明星, 王新亚, 等. 染料废水处理用纳滤膜制备及改性研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, **42**(10): 5470–5486. [Yang K L, Chen M X, Wang X Y, *et al.* Research progress on preparation and modification of nanofiltration membranes for dye wastewater treatment[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2023, **42**(10): 5470–5486.]
- [ 6 ] Miklos D B, Remy C, Jekel M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Water Res*, 2018, **139**: 118–131.
- [ 7 ] Hu L X, Deng G H, Lu W C, *et al.* Deposition of CdS nanoparticles on MIL-53(Fe) metal-organic framework with enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **410**: 401–413.
- [ 8 ] 李俊生, 李思航, 李嘉慧, 等. 光催化氧化技术处理制药废水的研究进展 [J]. *应用化工*, 2024, **53**(8): 1949–1954. [Li J S, Li S H, Li J H, *et al.* Research progress in the treatment of pharmaceutical wastewater by photocatalytic oxidation[J]. *Appl Chem Ind*, 2024, **53**(8): 1949–1954.]
- [ 9 ] Qian M X, Yang F F, Li N, *et al.* A novel biodegradable porous graphitic carbon nitride/poly(lactic acid) fiber photocatalyst for efficient elimination of carbamazepine under solar irradiation[J]. *Chem Eng Sci*, 2021, **414**: 128845.
- [ 10 ] Zhou R F, Tao E, Zhao J Q, *et al.* Study of three-phase catalysis and degradation mechanism of flexible 3D pore electrostatic spinning photocatalytic membrane[J]. *Alloys Compd*, 2024, **980**: 173519.
- [ 11 ] Li Y X, Ji M F, Ma Z Y, *et al.* Hierarchically porous polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H<sub>2</sub> generation under strong irradiation[J]. *Sol RRL*, 2022, **6**(2): 2100823.
- [ 12 ] Yuan S J, Dai L H, Xie M F, *et al.* Modification optimization and application of graphitic carbon nitride in photocatalysis: Current progress and future prospects[J]. *Chem Eng Sci*, 2024, **296**: 120245.
- [ 13 ] 周彤, 董国辉. 铁矿增强石墨相氮化碳光催化降解四环素性能及机理研究 [J]. *现代化工*, 2024, **44**(4): 106–111. [Zhou T, Dong G H. Study on photocatalytic degradation of tetracycline by graphite phase carbon nitride enhanced by iron ore and its mechanism[J]. *Mod Chem Ind*, 2024, **44**(4): 106–111.]
- [ 14 ] Zuo M X, Li X Y, Liang Y S, *et al.* Modification of sulfur doped carbon nitride and its application in photocatalysis[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, **308**: 122875.
- [ 15 ] Wang F P, Li W, Zhang W M, *et al.* Facile fabrication of the Ag nanoparticles decorated graphitic carbon nitride photocatalyst film for indoor air purification under visible light[J]. *Build Environ*, 2022, **222**: 109402.
- [ 16 ] Sun W H, Zhu J F, Zheng Y H. Graphitic carbon nitride heterojunction photocatalysts for solar hydrogen production[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, **46**(75): 37242–37267.
- [ 17 ] Zeng D D, He F, Li Y X. Construction of terbium oxide/polymer carbon nitride heterojunction for boosting photocatalytic overall water splitting without cocatalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2023, **650**: 118986.
- [ 18 ] Li Y X, He R C, Han P, *et al.* A new concept: Volume photocatalysis for efficient H<sub>2</sub> generation: Using low polymeric carbon nitride as an example[J]. *Appl Catal B- Environ*, 2020, **279**: 119379.
- [ 19 ] Dai W, Mu J L, Chen Z J, *et al.* Design of few-layer carbon nitride/BiFeO<sub>3</sub> composites for efficient organic pollutant photodegradation[J]. *Environ Res*, 2022, **215**: 114190.
- [ 20 ] Arefi-Oskoui S, Vatanpour V, Khataee A. Development of a novel high-flux PVDF-based ultrafiltration membrane by embedding Mg-Al nanolayered double hydroxide[J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, **41**: 23–32.
- [ 21 ] Bai J, Sun Y, Li M, *et al.* The effect of phosphate modification on the photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst prepared via acid-hydrothermal post-treatment[J]. *Diamond Relat Mater*, 2018, **87**: 1–9.
- [ 22 ] Wang Y, Yang Z J, Zhang C X, *et al.* Fabricating carbon quantum dots of graphitic carbon nitride via ultrasonic exfoliation for highly efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *Ultrason Sonochem*, 2023, **99**: 106582.
- [ 23 ] 吴阳阳, 褚涵祺, 曹琪, 等. TPU/PVDF 层合纳米纤维



- 膜的防水透湿性能研究[J]. *合成技术及应用*, 2023, **38**(4): 40–44. [Wu Y Y, Chu H Q, Cao Qi, *et al.* Study on water resistance and moisture permeability of TPU/PVDF laminated nanofiber membrane[J]. *Synth Technol Appl*, 2023, **38**(4): 40–44.]
- [24] Li X, Wu Q, Hussain M, *et al.* Sodium alkoxide-mediated  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  immobilized on a composite nanofibrous membrane for preferable photocatalytic activity[J]. *RSC Adv*, 2022, **12**(24): 15378–15384.
- [25] Xu T, Zhang J M, Guo H S, *et al.* Antifouling fibrous membrane enables high efficiency and high-flux micro-filtration for water treatment[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(41): 49254–49265.
- [26] 李明辉, 姚继明, 张维, 等. 强化硫化黑染色废水中  $\text{S}^{2-}$  去除的电絮凝体系[J]. *针织工业*, 2024(11): 89–94. [Li M H, Yao J M, Zhang W, *et al.* Electroflocculation system for enhanced  $\text{S}^{2-}$  removal from sulfurized black dyeing wastewater[J]. *Knitting Ind*, 2024(11): 89–94.]
- [27] Wan Z, Wang J L. Degradation of sulfamethazine using  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst[J]. *J Hazard Mater*, 2017, **324**: 653–664.
- [28] Yang B, Pignatello J J, Qu D, *et al.* Activation of hydrogen peroxide and solid peroxide reagents by phosphate ion in alkaline solution[J]. *Environ Eng Sci*, 2016, **33**(3): 193–199.
- [29] 彭江伟, 江卓婷, 姜奎兵, 等. Z-机制  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$  异质结光催化剂制备及其可见光降解甲醛气体研究[J]. *分子催化*, 2023, **37**(1): 53–62. [Peng J W, Jiang Z T, Jiang K B, *et al.* Preparation of Z-scheme  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$  heterojunction photocatalyst and its visible light degradation of formaldehyde gas[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(1): 53–62.]
- [30] 张霞, 要丹妮, 张灏昱, 等.  $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  的制备及其光催化降解四环素[J]. *分子催化*, 2024, **38**(4): 342–351. [Zhang X, Yao D N, Zhang H Y, *et al.* Construction of  $\text{TiO}_2@\text{C}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  and its photocatalytic degradation performance of tetracycline[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 342–351.]
- [31] 王潇潇, 郭世龙, 牛紫嫣, 等.  $\text{LaCoO}_3$  钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解酸性品红和碱性品红的研究[J]. *分子催化*, 2024, **38**(1): 71–80. [Wang X X, Guo S L, Niu Z Y, *et al.* Preparation of  $\text{LaCoO}_3$  perovskite catalyst and its photocatalytic degradation of acid fuchsin and basic fuchsin[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(1): 71–80.]

## Preparation of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PAN}+\text{TPU}$ Composite Nanofiber Membrane and Its Performance in Treating Organic Pollutants from Printing and Dyeing

ZHANG Han<sup>1</sup>, WANG Libin<sup>2</sup>, ZHANG Xia<sup>1</sup>, ZHAO Ruiduo<sup>1</sup>, HUANG Shushu<sup>1\*</sup>

(1. College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China;

2. College of Textile Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** In order to generate materials with good filtration and catalytic capabilities in the treatment of printing and dyeing organic wastewater, a series of nanofiber membranes were made by electrospinning technology using PAN and TPU as carrier and  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  as loading material. By adjusting the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  concentration, spinning voltage, and spinning liquid flow rate, the ideal spinning procedure was examined. The shape, structure, and micro-size of nanofiber films are all influenced by the distinct spinning process, as demonstrated by the findings of scanning and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) studies. The experimental findings demonstrated that the nanofiber membrane exhibited the highest visible light removal efficiency of 83.12% when subjected to the following parameters: 0.6%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  concentration, carrier PAN/TPU, spinning voltage 25 kV, and spinning liquid flow rate  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Simultaneously, mechanism investigations revealed that the primary active species in the catalytic elimination of reactive brilliant red were  $\text{h}^+$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ , and  $\cdot\text{OH}$ .

**Key words:** carbon nitride; electrospinning; nanofiber membrane; photocatalysis