

doi: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.075

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



降解水中污染物的含氧空位 $\text{In}(\text{OH})_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的研制及其性能

赵志伟¹, 刘杰², 范峻雨², 郑怀礼¹

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 陆军勤务学院 军事设施系, 重庆 401311)

Preparation and performance of $\text{In}(\text{OH})_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst containing oxygen vacancies for photodegradation of pollutants in water

Zhao Zhiwei¹, Liu Jie², Fan Junyu², Zheng Huaili¹

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. Department of Military Facilities, Army Logistics University, Chongqing 401311, P. R. China)

石墨烯碳化氮($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种有合适禁带宽度、易合成且化学稳定性良好的非金属光催化材料。笔者利用低温水热法将 $\text{In}(\text{OH})_3$ 纳米粒子生长到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上,并在 $\text{In}(\text{OH})_3$ 表面同步刻蚀出氧空位,从而制备了含氧空位的 $\text{In}(\text{OH})_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂,并结合相关表征结果,对复合催化剂光降解水中污染物的特性进行了考察。

采用热缩聚法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$: 10 g 尿素放入带盖坩埚中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至 550°C 后保温 2 h,冷却后取出备用。复合催化剂的合成步骤如图 1 所示。首先,将一定重量的 InCl_3 和 0.6 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于 100 mL 去离子水中,随后将 0.5 g 制备好的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片超声分散到其中,并用氨水将悬浊液 pH 值调至 8.5,后加入 2 mL 的 40% 浓度乙二醛溶液。将上述悬浊液于 333 K 剧烈搅拌 4 h 后,将其离心分离,取底部固体用水和乙醇交替洗涤 3 次,在 333 K 下真空干燥即得所需产物。

通过改变制备过程中 InCl_3 的加入量可以得到 $\text{In}(\text{OH})_3$ 含量不同的催化剂,而不加入乙二醛则不会引入氧空位。共制备了 4 种不同 $\text{In}(\text{OH})_3$ 含量的催化剂,根据 In 元素质量占复合催化剂总质量的百分比,将不含 In、In 含量 1%、3%、5% 的制备样品分别编号为 OV-In/CN-0、OV-In/CN-1、OV-In/CN-3 以及 OV-In/CN-5。此外,还制备了 In 含量 3%,但不含氧空位的样品,编号为 In/CN-3。

所制复合催化剂(以 OV-In/CN-3 为例)物理化学表征结果见图 2。图 2(a)是透射电镜(TEM)图像, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄片上存在 $\text{In}(\text{OH})_3$ 粒子,并且由于 PVP 的加入,其分散情况良好。 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的存在同样可被 XRD 图谱(图 2(b))证实。所有样品都包含了明显的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (JCPDS 87-1526)的 $\{002\}$ 衍射峰,并且随着 In 含量增加,复合物在 35.5° 处开始出现一个可辨的新衍射峰,这是 $\text{In}(\text{OH})_3$ 晶体(JCPDS 76-1464)的 $\{013\}$ 晶面所致^[1]。

复合催化剂中 $\text{In}(\text{OH})_3$ 粒子表面氧原子空位的存在通过高分辨透射电镜(HRTEM)图像、材料 O 元素的 XPS 高分辨谱,以及材料 ESR 波谱来确认。图 2(c)是 OV-In/CN-3 的高分辨透射电镜图像,从图中可以观察到,在 $\text{In}(\text{OH})_3$ 粒子规则排列的晶阵边缘出现了扭曲,即缺陷区域,该区域晶格排列的局部混乱正是由于 O 原子消失出现空位导致^[2]。图 2(d)为 OV-In/CN-3 的 O 元素 XPS 高分辨谱拟合结果,相较于无氧空位 In/CN-3 样本,OV-In/CN-3 在 530.7 eV 处多了一个分峰,一般认为其

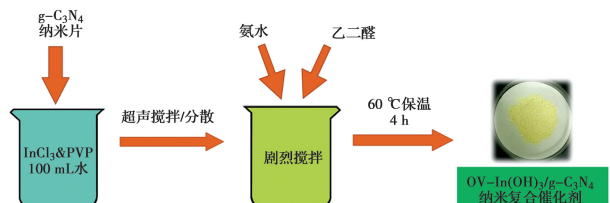


图 1 复合氧空位的 $\text{In}(\text{OH})_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂合成步骤

Fig. 1 The synthesis route of $\text{In}(\text{OH})_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with oxygen vacancies

收稿日期:2020-05-26

基金项目:国家自然科学基金(51878090)

作者简介:赵志伟(1976-),男,博士,教授,主要从事水净化理论与技术研究,E-mail:hit_zzw@163.com.

郑怀礼(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:532477294@qq.com.

Received:2020-05-26

与材料表面出现氧空位有关^[1,3]。图2(e)为OV-In/CN-3与In/CN-3样品以及纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的ESR波谱对比,可以看出,OV-In/CN-3明显比其余二者在 $g=2.001$ 处多出一个信号,该信号即氧空位导致的磁场变化信号^[4]。此外,ESR波谱的结果也可以说明氧空位产生于 $\text{In}(\text{OH})_3$ 粒子上而非 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上。

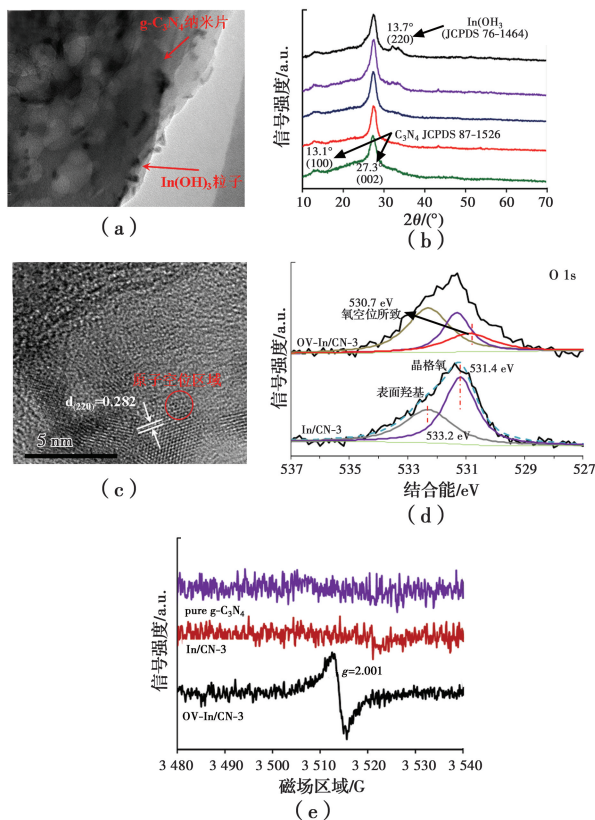


图2 复合催化剂的物理化学表征

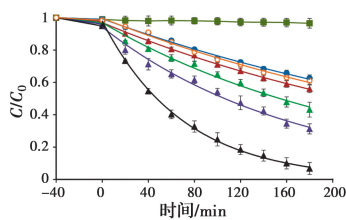
Fig. 2 The physicochemical characterization of synthesized catalysts

复合催化剂在可见光下光降解AO7结果如图3(a)所示。可以看出,复合材料的光催化活性相较于单独 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有明显提升。其中,OV-In/CN-3催化活性最高,在180 min光照后可以实现水中目标污染物90%以上去除,OV-In/CN-1与OV-In/CN-5仅能达到50%和70%左右,而相同条件下纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的去除率只有不到40%。此外,OV-In/CN-0与In/CN-3样品的光催化活性与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 差异不大,这说明复合材料光催化性能的提升主要来自 $\text{In}(\text{OH})_3$ 表面的氧空位。

对光照下水中 $\text{In}(\text{OH})_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂进行ESR测试发现,所得波谱图形(如图3(b))为典型强度1:2:2:1的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)磁响应峰,说明该催化剂在光照下会分解水产生 $\cdot\text{OH}$ ^[5],这可能是直接与污染物降解相关的活性氧物质,AO7的降解机理如图4所示。

参考文献:

- [1] HU B B, HU M C, GUO Q, et al. In-vacancy engineered plate-like $\text{In}(\text{OH})_3$ for effective photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O vapor [J]. Applied Catalysis B;



注: \blacktriangleright $\text{In}(\text{OH})_3$ \blacktriangleleft $g\text{-C}_3\text{N}_4$ \blacktriangleright In/CN-3 \blacktriangleleft OV-In/CN-1 \blacktriangleright OV-In/CN-5 \blacktriangleleft OV-In/CN-3 \blacktriangleright OV-In/CN-0

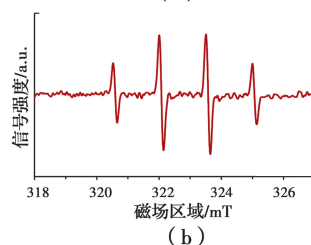


图3 可见光催化降解水中AO7

($[\text{AO7}] = 20 \text{ mg/L}$; [催化剂] = 0.5 g/L; Xe灯光源功率250 W; $T = 293 \text{ K}$)

Fig. 3 Photodegradation of AO7 under visible light ($[\text{AO7}] = 20 \text{ mg/L}$, catalysts = 0.5 g/L, $P_{\text{Xe light}} = 250 \text{ W}$, $T = 293 \text{ K}$)

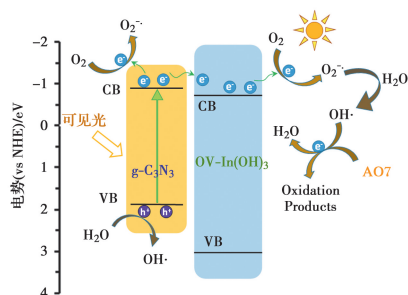


图4 $\text{In}(\text{OH})_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂可见光催化降解水中AO7的机理

Fig. 4 Photodegradation mechanism of aqueous AO7 under visible light by $\text{In}(\text{OH})_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$

Environmental, 2019, 253: 77-87.

- [2] HU T X, LI H P, LIANG Z W, et al. Facile synthesis of indium hydroxide nanosheet/bismuth molybdate hierarchical microsphere heterojunction with enhanced photocatalytic performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 545: 301-310.
- [3] DENG Y C, TANG L, FENG C Y, et al. Insight into the dual-channel charge-carrier transfer path for nonmetal plasmonic tungsten oxide based composites with boosted photocatalytic activity under full-spectrum light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235: 225-237.
- [4] ZHANG F, HUANG L Y, DING P H, et al. One-step oxygen vacancy engineering of $\text{WO}_{3-x}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterostructure: Triple effects for sustaining photoactivity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 426-435.
- [5] LIU J, ZHAO Z W, SHAO P H, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 854-861.