

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.02.015

WO₃/g-C₃N₄ 复合催化剂的制备及其可见光 光催化性能分析

王鹏飞, 桂明生

(四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:在盐酸质子化条件下,采用超声-微波协助法成功制备了可见光型复合催化剂 WO₃/g-C₃N₄。利用 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外-可见漫反射(UV-Vis)和 BET 比表面测试仪对样品进行了表征,并以罗丹明 B(RhB)为目标降解物对其光催化性能进行研究。结果表明:复合催化剂样品是由片状的 WO₃ 纳米片负载在 g-C₃N₄ 表面组成的。当 WO₃ 负载的质量分数为 40% 时,前驱物在 500 °C 条件下煅烧 2 h 后所得样品的光催化性能明显好于同条件下制得的单一相 WO₃ 和 g-C₃N₄,在可见光(波长大于 420 nm)照射下,5 h 内对 100 mL 浓度为 10⁻⁵ mol/L 罗丹明 B 橙溶液的降解高达 98%。

关键词:氧化钨;氮化碳;复合材料;光催化;可见光;罗丹明 B

中图分类号:O647

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2016)02-114-09

Synthesis and visible-light photocatalytic activity of WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts

WANG Pengfei, GUI Mingsheng

(College of Materials and Chemical Engineering Sichuan University of Science & Engineering,
Sichuan Zigong 643000, P.R.China)

Abstract: The WO₃/g-C₃N₄ composite visible photocatalysts were successfully synthesized by an ultrasound-microwave-protonation process using HCl solution as solvent. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area and photodegradation of Rhodamine B (RhB) for visible-light properties. This results show that the composite catalysts are composed of WO₃ nanosheets loading on g-C₃N₄ nanoplates. When the mass fraction of WO₃ is 40%, the sample prepared by heating the precursor at 500 °C for 2 h has better photocatalytic activity than that prepared by pure WO₃ and g-C₃N₄. The WO₃/g-C₃N₄ can photodegrade 98% 100 mL RhB solution with concentration of 10⁻⁵ mol/L after 5 h visible-light (wavelength is larger than 420 nm) irradiation.

Keywords: WO₃; g-C₃N₄; composite; photocatalytic; visible-light; rhodamine B

收稿日期:2015-11-02

基金项目:四川省教育厅项目(13ZB0137);四川理工学院人才引进资助项目(2012RC05);四川省大学生创新基金(20131062230)。

Supported by Education Department Scientific Research Projects of Sichuan Province, China (13ZB0137), Talents Project of Sichuan University of Science & Engineering, China (2012RC05) and Student Research Program of Sichuan Province, China(20131062230).

作者简介:王鹏飞(1981-),男,四川理工学院实验师,主要从事无机材料研究,(E-mail) wangpf81@126.com。

光催化技术有希望作为解决当前能源和环境问题的主要手段之一,因此寻找高效光催化剂成为了光催化技术的研究热点^[1-3]。然而,在众多已成功应用于光化学的半导体光催化剂中,多数是仅能被紫外光所激发。事实上,紫外光在到达地球表面的太阳光光谱中仅约占 4%^[4-5]。所以,开发新型、高效的可见光光催化剂成为了研究的重点^[6]。与目前常用的宽带隙 TiO₂ 相比,氧化钨(WO₃)禁带值为 2.8 eV($E_{CB}=0.4, E_{VB}=3.2$ eV),能够对可见光有较好的吸收,在光催化降解有机污染物和光解水产氢方面都具有优越的性能^[7-8]。然而,单一相的 WO₃ 却因量子效率较低阻碍了它的广泛应用^[9]。比起通过掺杂、负载等手段来提高其量子效率,WO₃ 与另一种半导体组成复合型氧化物的方法被认为更简单、有效^[10-12]。

在众多半导体催化剂中,类石墨型氮化炭(g-C₃N₄)禁带值为 2.7 eV($E_{CB}=-1.13$ eV, $E_{VB}=1.57$ eV)是氮化炭中最稳定的同素异形体,由于特殊的层状类石墨结构,使其在能源储备、生物和催化方面都有较好的应用前景^[13-16]。另外,g-C₃N₄ 制备工艺简单,一般通过热缩聚富含氮的简单前驱物(氰胺或三聚氰胺)即可实现,造价低和性能稳定使 g-C₃N₄ 在太阳光开发利用方面显得尤其引人注目^[17-20]。对比无机半导体催化剂,g-C₃N₄ 还具有环境友好的一面,它的主要组成元素 C 和 N 均是地球上生物的必需元素,不会对生物体产生毒害^[21]。然而,g-C₃N₄ 作为光催化剂在使用过程中也存在着问题,其中因制备时热缩聚所造成的团聚现象严重影响着它的比表面积^[22]。因此,如何制备分散性好和量子效率高的 g-C₃N₄ 基材料成为提高其光催化性能的主要任务。

笔者采用超声-微波-质子化合成法成功地制备了 WO₃/g-C₃N₄ 复合型光催化剂。在可见光照射下,质量分数为 40%的 WO₃/g-C₃N₄ 复合型光催化剂与单一相 WO₃ 和 g-C₃N₄ 相比,展现出了较高的光催化性能。原因主要归结于:1)在超声-质子化作用下样品 WO₃/g-C₃N₄ 具有更高的比表面积;2)由于 g-C₃N₄ 和 WO₃ 具有相互匹配的能带关系,形成复合型氧化物后,有助于在催化过程中光生电子与光生空穴及时分离,提高了催化剂的量子效率。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)、三聚氰胺购于天津科密欧化学试剂有限公司,均为分析纯。盐酸(HCl)购自成都科龙化学试剂有限公司,分析纯。

1.2 催化剂的制备

块状 g-C₃N₄ 的制备参考文献[23]:适量的三聚氰胺放置于带盖的陶瓷坩埚中,在马弗炉内没有保护气体的条件下,550 °C 恒温煅烧 2 h,反应停止后自然冷却至室温,研磨待用。

WO₃/g-C₃N₄ 的制备:称取 0.2 g g-C₃N₄ 置于圆底烧瓶内,加水 200 mL 后再加入一定量的钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)搅拌直到完全溶解。之后,将上述溶液置于超声-微波-紫外三位一体萃取合成反应仪中,在 300 W 超声波作用下微波加热至 80 °C 保持 30 min。然后,将 50 mL 5 mol/L 的盐酸(HCl)溶液缓慢加入反应器中,此时溶液的淡黄色逐渐加重。在有冷凝水保护的条件下,保持原有超声功率和微波温度继续反应 1 h 后,停止超声和加热。分离产物、洗涤、干燥,最后,样品在马弗炉内 500 °C 恒温煅烧 2 h,待温度自然冷却后,样品研磨待用。为了对比,在没有 g-C₃N₄ 或 Na₂WO₄·2H₂O 参与反应的情况下,采用类似的合成方法,分别制备了单一 WO₃ 和超声-微波-质子化后的 g-C₃N₄。为了便于区分,将超声-微波-质子化后的 g-C₃N₄ 命名为 d-g-C₃N₄。

1.3 催化剂性能表征

样品 XRD 测试在德国 Bruke-D8 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K α 为辐射源, $\lambda=0.154\ 059\ 80$ nm,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围(2θ)为 10°~90°;使用日本 JEOL JSM-6380-LA 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌和颗粒分布状况;采用日本 JEOL JEM 2010 透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射

电镜(HRTEM)分析样品的透视影像和晶体的晶面间距;采用日本日立 UV-3010 紫外-可见漫反射(UV-Vis)分析样品在紫外-可见区的吸收和漫反射,仪器以 BaSO_4 作对比,以积分球作为光信号收集器;使用北京分析仪器技术公司 ST-08A 比表分析仪(BET)分析样品的比表面积。

1.4 可见光光催化活性评价

光催化降解实验采用 400 W 金卤灯作光源,使光通过波长大于 420 nm 的滤波片,过滤掉紫外光部分。套杯外层通入冷凝水以确保催化反应的温度恒定。以浓度为 10^{-5} mol/L、体积为 100 mL 的罗丹明 B(RhB) 溶液为目标降解物,催化剂加入量为 0.10 g。光反应前先暗吸附搅拌 30 min 以确保达到吸附平衡(对应浓度记为 C_0),开灯后每 1 h 取样一次(对应浓度记为 C),每次取样约 6 mL,共反应 6 h。取样后用高速离心机以 16 000 r/min 的速度离心分离 2 次,去除试样中残留的少量催化剂,使用紫外-可见光谱仪检测其上层清液的吸光值(最大吸收波长 $\lambda = 554$ nm)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的组成和形貌

图 1 是不同含量 WO_3 在超声-微波-质子化作用下负载于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后所得样品的 XRD 图。由图可知,块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的特征峰完全与类石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的标准卡片(JCPDS:No. 87-1526)一致,这说明通过热缩聚制备的样品为纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 1a 线),块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在超声和 HCl 质子化处理后与直接热缩聚样品比较,衍射角 2θ 为 27.38° 和 13.04° 两处特征峰明显出现了宽化现象。这说明通过强烈的超声和 HCl 质子化作用,块状的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层状结构可能出现了被破坏的现象^[24-25]。然而,处理后样品的特征峰位置并没有发生移动,这说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 仍保留了原有类石墨结构(图 1b 线)。随着 WO_3 负载量的不断增大, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的相对含量不断降低,特征峰逐渐减弱。当 WO_3 负载的质量分数大于 40% 后,混合样品的衍射峰(如图 1d、e 线)显示的主要物相为斜方晶相 WO_3 (JCPDS:No.43-1035),其特征峰与同样条件下没有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 参与时所得的单一 WO_3 样品一致(图 1f 线)。

图 2 为不同合成条件下所得样品的 SEM 图。从图中可知,超声-质子化后的 d- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 2B)与未处理过的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 2A)相比,原有典型的块状堆垛结构明显解体,出现了分散性相对较均匀,结构松散的小型堆积体。这一现象与图 XRD 分析结果一致。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载质量分数为 40% 的 WO_3 后,大量的纳米片均匀分散在块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,形成复合物(图 2C)。图 2D 是相同合成条件下没有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 参与时所得单一相 WO_3 的形貌图。从图中可知,单一 WO_3 呈纳米片结构,形貌与图 2C 中负载的纳米片一致。

为了进一步说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构的变化和复合催化剂的物相,不同样品的 TEM 和 HRTEM 如图 3 所示。块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 经过超声-质子化后仍保留其原有的块状结构,但其厚度明显减少,表面有许多小孔存在(图 3A),仔细观察可以发现,处理后的样品是由数层卷曲的薄层纳米片组成,表面孔径约 10 nm(图 3B),这种形貌是已报道块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 所没有的^[26]。质量分数为 40% 的 WO_3 负载后,样品总体厚度增加, WO_3 纳米片均匀且牢固地分散在 d- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面(图 3C)。通过 HRTEM 观察图 3C 中所选区域发现:负载纳米片的晶格条纹间距为 0.37 nm,对应着斜方晶相 WO_3 的(200)晶面,这表明通过微波-超声-质子化过程成功制备了 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂。

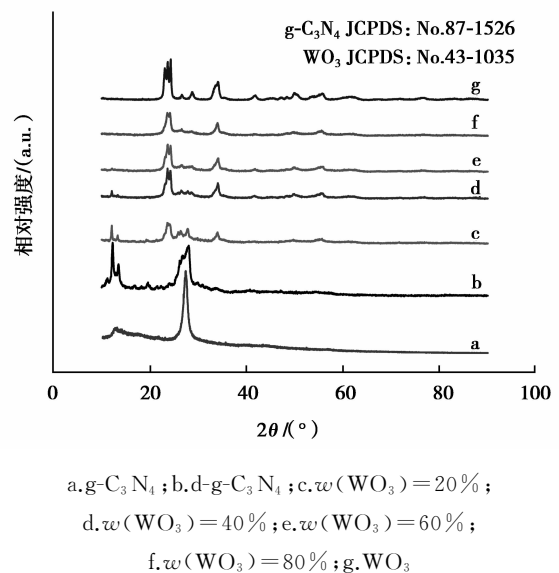
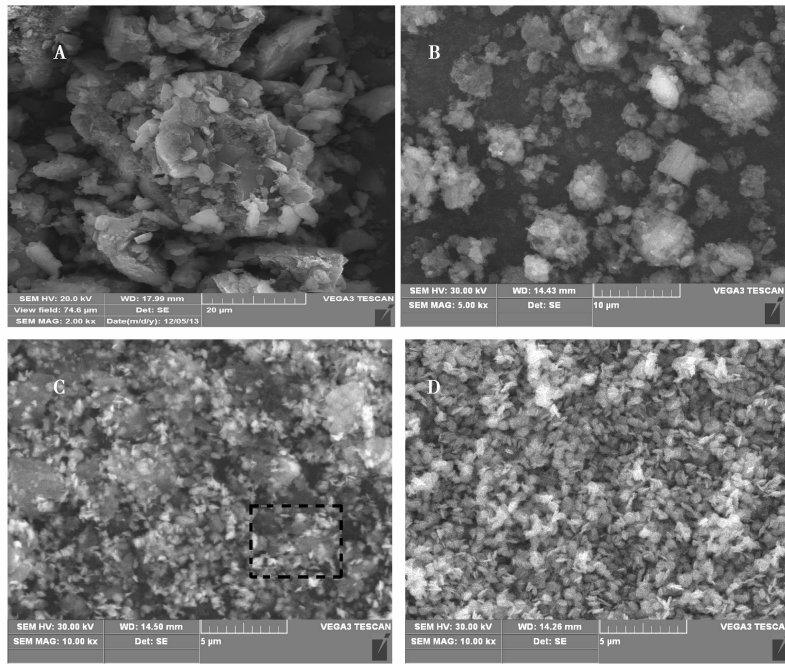


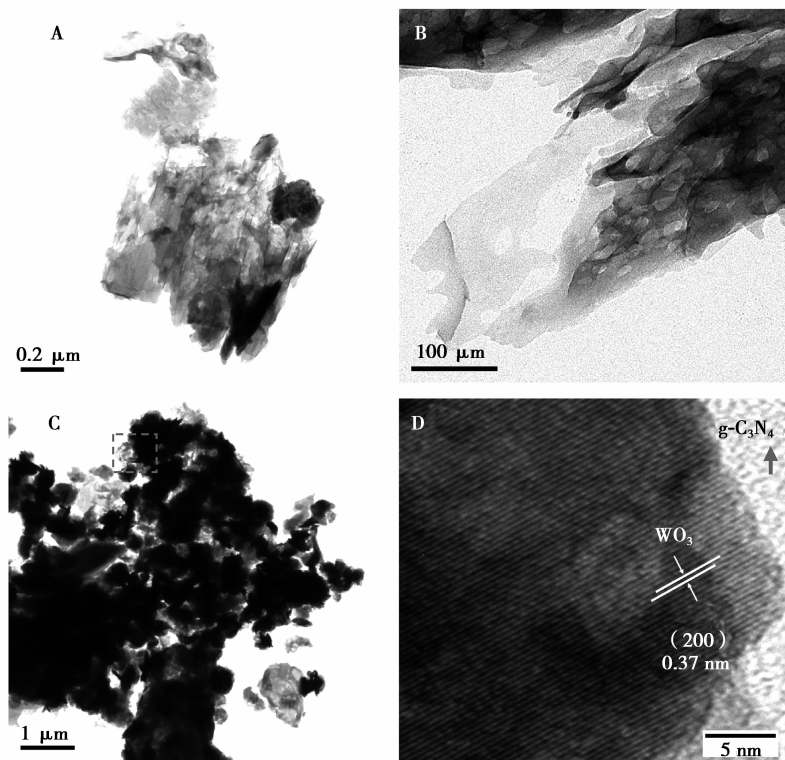
图 1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载不同含量 WO_3 后的 XRD
Fig.1 XRD patterns of the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ loaded with different contents of WO_3



A.块状 g-C₃N₄; B.d-g-C₃N₄; C.质量分数为 40%的 WO₃/g-C₃N₄; D.单一 WO₃

图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of bulk g-C₃N₄



(A,B).d-g-C₃N₄ 的低倍图和高倍图;(C,D).质量分数为 40%的 WO₃/g-C₃N₄ 的低倍图和高倍图

图 3 样品的透射电镜图

Fig.3 TEM images

超声波-质子化作用对 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的形成至关重要。在强超声波作用下,块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 易发生破碎分解成较薄的片状结构,甚至能够在溶液中产生廷德尔效应^[27]。另外,低 pH 值 HCl 质子化过程,可使块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面原有的平板形貌出现堆积状的叶片结构,导致 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 结构疏松,比表面积增大^[28]。为了进一步验证超声-微波-质子化作用和 WO_3 的负载对样品表面积产生的影响,块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 、质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 的比表面积和孔容通过 N_2 吸附-脱附等温线测试如图 4 所示。

由图 4 可知,所有样品的吸附-脱附等温线属于 IV 类型(Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)分类),这预示着样品有间隙存在^[29]。等温线则显示为 H3 滞

环,说明这些间隙有可能是由颗粒团聚而引起的狭缝状微孔^[30]。各样品比表面积和孔容具体数值如表 1 所示。由表 1 可知:经超声-微波-质子化处理后的 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 样品无论是比表面积还是孔容都远大于块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,这主要是由于超声和质子化作用有助于块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 解体和形成多孔结构造成的,结果与样品 SEM(图 2A 和 B)和 TEM(图 3A 和 B)表征一致。质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和孔容与单一相的 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 相比可以发现:负载后,样品质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积相差不大($\Delta S_{\text{BET}} = 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$),但孔容增大明显($\Delta V_{\text{pore volume}} = 0.1 \text{ mL/g}$)。这主要是由于负载 WO_3 之初所用的是块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,在负载过程中它经历了与单一 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 相同的处理过程,所以两者的比表面积相差不大,但由于纳米 WO_3 的均匀负载,可能导致了质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积略微有所增大。除此之外,质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 孔容的增大可能是由于 WO_3 纳米片在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面负载时堆积所致,这与吸附-脱附等温线中出现 H3 滞环的结果是一致的。单一的 WO_3 的比表面积较小主要是由于 WO_3 纳米片易发生团聚,孔容也是由于纳米片的堆积形成的,但正是由于纯相 WO_3 团聚的原因,其孔容与 WO_3 分散性相对较好的质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品相比变化较大。

表 1 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 、质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 的比表面和孔容

Table 1 The BETS and pore volumes of bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with 40% mass fraction and WO_3

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$	12.5	0.079
$\text{d-g-C}_3\text{N}_4$	20.0	0.120
质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	20.3	0.220
WO_3	16.4	0.120

通过以上的结果与讨论, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的形成过程可推理如下:首先,在超声和微波加热作用下,块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 原有团聚结构被破坏,生成了分散性相对较均匀、结构松散的较小块状体。此时,已溶解在溶液中的钨酸根离子(WO_4^{2-})吸附在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面及层间。随着反应的进行,溶液中逐步加入盐酸,初期由于溶液酸度较低, $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 并不会马上出现。此时 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质子化作用却在强超声和微波的作用下进行着, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块状结构进一步分解。随着 HCl 用量的增加,吸附在 $\text{d-g-C}_3\text{N}_4$ 表面和层间的 WO_4^{2-} 在微波加热的作用下逐渐生成 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。最终,煅烧后生成 WO_3 。具体反应如下:

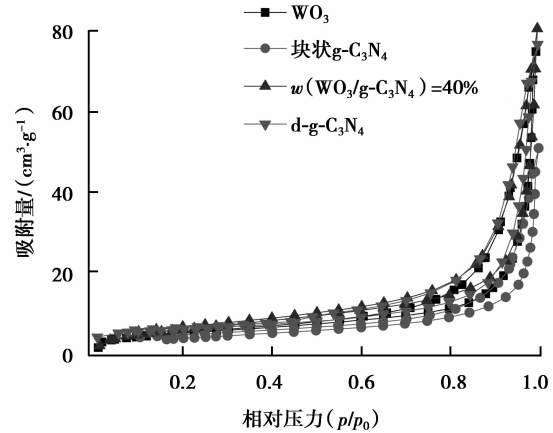
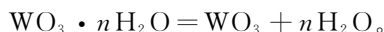
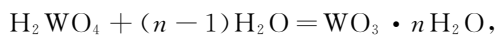


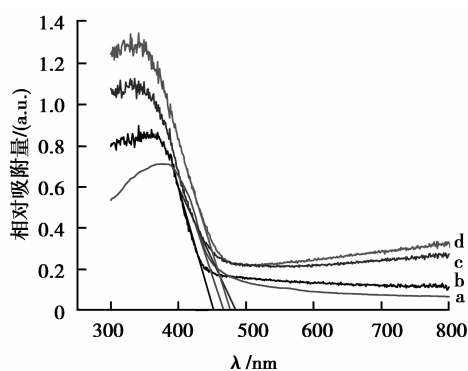
图 4 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.4 The nitrogen adsorption-desorption isotherms



2.2 可见光光催化活性

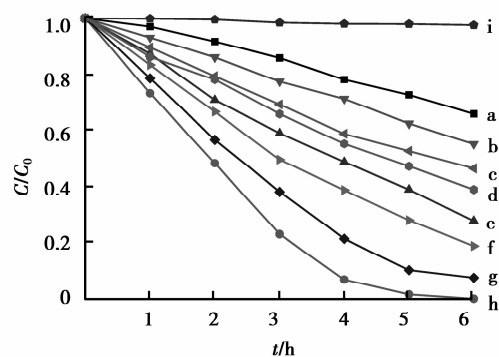
使用紫外-可见光谱仪对样品 d-g-C₃N₄、WO₃、质量分数为 40% 的 WO₃/g-C₃N₄ 和块状 g-C₃N₄ 进行了紫外-漫反射表征,结果如图 5 所示。从图 5 中可见,4 种样品都在可见光区有较强的吸收。然而,与单一相 d-g-C₃N₄(图 5a 线)和 WO₃(图 5b 线)相比,复合型光催化剂质量分数为 40% 的 WO₃/g-C₃N₄(图 5c 线)对可见光的吸收发生了较小的红移。这可能是由于 WO₃ 与 d-g-C₃N₄ 共同敏化作用的结果^[31]。同时,也间接说明了复合型光催化剂对可见光的利用程度更高。d-g-C₃N₄ 对可见光的吸收与块状 g-C₃N₄(图 5d 线)相比,总体上变化不大但略有蓝移现象发生,这可能是由于黄色的块状 g-C₃N₄ 遇强 HCl 质子化后颜色部分变白造成的。在可见光照射下,以降解罗丹明 B(RhB)为模拟反应研究各催化剂的光催化性能,结果如图 6 所示。



(a) d-g-C₃N₄; (b) WO₃;
(c) 质量分数为 40% 的 WO₃/g-C₃N₄;
(d) 块状 g-C₃N₄

图 5 不同样品的紫外-漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of different samples



(a) WO₃; (b) 块状 g-C₃N₄; (c) d-g-C₃N₄;
(d, e, f, g, h) $w(\text{WO}_3) = 10\%, 20\%, 30\%, 50\%, 40\%$;
(i) 空白(无任何催化剂)

图 6 不同 WO₃ 含量的复合样品对 RhB 的降解

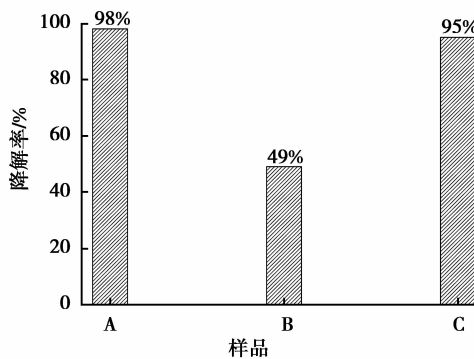
Fig.6 Effects of the WO₃ content in the composite catalysts on the degradation of RhB

由图 6 可见,没有催化剂存在时,罗丹明 B 溶液在可见光下基本没有变化。单一相 d-g-C₃N₄ 和 WO₃ 在 5 h 内对罗丹明 B 的降解率分别为 61% 和 27%,而 WO₃/g-C₃N₄ 复合型催化剂则因 WO₃ 负载量不同而有所变化。当 WO₃ 负载量较小时(质量分数为 10%~40%),复合型光催化剂的催化活性随着 WO₃ 负载量的增加不断增强并在质量分数为 40% 时达到最大值,5 h 内对罗丹明 B 的降解率达到了 98%。之后,随着 WO₃ 用量的继续增大(质量分数为 50%),复合光催化剂活性有所下降,这可能是由于过量的负载导致了基底催化剂表面上活性位点减少所引起的^[32]。另外,值得注意的是:块状 g-C₃N₄ 在 5 h 内对罗丹明 B 的降解率仅为 47%,但经超声-微波-质子化处理后 d-g-C₃N₄ 的催化性能有很大的提高。这可能是由于在超声-质子化处理的过程块状 g-C₃N₄ 解离,样品比表面增大造成的。

质量分数为 40% 的 WO₃/g-C₃N₄ 复合型光催化剂具有高的光催化活性的原因,除了拥有较高的比表面积外,另一个重要原因可能是 WO₃ 与 g-C₃N₄ 具有相互匹配的能带关系,当 WO₃ 与 g-C₃N₄ 形成复合结构后,在可见光照射下,光生电子与光生空穴可以及时发生分离,提高了催化剂的量子效率。然而,众所周知,一个典型的光催化过程是:催化剂在光的激发下所产生的光生电子和光生空穴能进一步形成具有强氧化能力的自由基,这些自由基可直接氧化有机污染物^[33-34]。因此,调查在光催化过程中哪一种氧化途径起主要作用,对解释其催化机理是很有意义的。为了进一步解释 WO₃/g-C₃N₄ 降解 RhB 的催化机理,在质量分数为 40% 的 WO₃/g-C₃N₄ 降解罗丹明 B 的过程中分别加入 10⁻³ mol/L 的 EDTA-2Na 和异丙醇作为空穴和自由

基捕获剂^[35-36],考察罗丹明 B 降解的降解程度(如图 7)。反应 5 h,加入 EDTA-2Na 后,催化剂对罗丹明 B 的降解率下降明显,从原来的 98% 减小为 49%。然而,相同条件下加入异丙醇后,复合催化剂对 RhB 的降解率为 95%。这说明在 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解 RhB 的光催化过程中,光生空穴作为氧化物种起到了主导作用。

综合以上实验结果和讨论,在可见光照射下 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解 RhB 的光催化机理推导如图 8 所示。在可见光照射下, WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同时被激发,光生电子从各自的价带(VB)跃迁到导带(CB)。然后,由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带上的电子因为处在更负的位置而注入到 WO_3 的导带上,光生空穴则集中在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带上,阻止了光生电子与光生空穴的复合。光生电子被溶液中的 O_2 捕获,经过一系列反应后最终生成了 $\cdot\text{OH}$ ^[37]。另一方面,光生空穴作为强的氧化物种可以直接降解具有不饱和结构的有机污染物^[38],使反应进行完全且起到了主要作用。



A. 没有捕获剂; B. EDTA-2Na; C. 异丙醇

图 7 在不同条件下质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 RhB 的降解

Fig.7 Photodegradation rates of RhB over $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with 40% mass fraction under different conditions

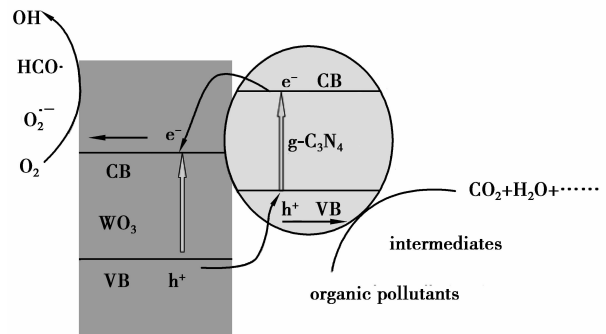


图 8 可见光下 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化机理

Fig.8 Schematic diagram of charge separation in a visible light irradiated $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

除了具有高的催化活性外,稳定性是衡量催化剂使用寿命的主要指标。为了检验质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的稳定性,通过离心回收后催化剂再加入相同体积和浓度的新鲜罗丹明 B 溶液中重新进行光催化降解实验,分别暗吸附 30 min 和光照 6 h,计算其降解效率,反复 4 次循环,实验结果如图 9 所示。由图 9 可见,经历 4 次循环利用后样品的光催化降解效率降低不足 5%,这意味着样品在光催化降解污染物的过程中显示了良好的稳定性。

3 结 论

通过超声-微波-质子化法成功制备了 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂,利用各种手段对催化剂的组成和结构进行了表征,结果表明, WO_3 纳米片较均匀地负载于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上。在可见光照射下,以罗丹明 B 为模拟污染物,质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 显示出了高效的可见光光催化性能。其主要原因可能是:1) WO_3 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成了能带匹配的复合型催化剂,具有较高的量子效率;2) 在超声和质子化作用下,块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 解体,比表面积增大,有助于催化剂吸附污染物。除此之外,重复回收实验表明:质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂还具有很好的稳定性。

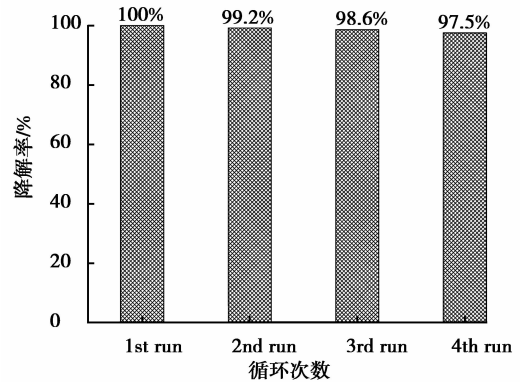


图 9 在可见光照射下质量分数为 40% 的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂对罗丹明 B 的循环降解图

Fig.9 Cycling runs of the photocatalytic degradation of RhB in the presence of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with 40% mass fraction under visible light

参考文献:

- [1] Liu Yang, Ji Hongwei, Zhou Defeng, et al. Controllable synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/LaFeO₃ micro-nanofibers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(1): 19-25.
- [2] Watanabe A, Kotake Y, Kamata Y, et al. Photoelectrochemical Behavior of Self-Assembled Ag/Co Plasmonic Nanostructures Capped with TiO₂[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(1): 25-29.
- [3] Muñozbatista M J, Gómezcerez M N, Kubacka A, et al. Role of interface contact in CeO₂-TiO₂ photocatalytic composite materials[J]. Acs Catalysis, 2014, 1(1): 63-72.
- [4] Yu J Q, Zhang L Z, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(11): 2280-2286.
- [5] Gui M S, Zhang W D. A facile preparation strategy for hollow-structured Bi₂O₃/Bi₂WO₆ heterojunction with high visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012, 73(11): 1342-1349.
- [6] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, et al. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges[J]. Advanced Materials, 2012, 24(2): 229-251.
- [7] Jiao Z, Wang J, Ke L, et al. Morphology-tailored synthesis of tungsten trioxide (hydrate) thin films and their photocatalytic properties[J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2011, 3(2): 229-236.
- [8] Reyesgil K R, Robinson D B. WO₃-enhanced TiO₂ nanotube photoanodes for solar water splitting with simultaneous wastewater treatment[J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(23): 12400-12410.
- [9] Luo Xubiao, Deng Fang, Min Lujuan, et al. Facile one-step synthesis of inorganic-framework molecularly imprinted TiO₂/WO₃ nanocomposite and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(13): 7404-7412.
- [10] Kim H, Kim J, Kim W, et al. Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity in the ternary hybrid of CdS/TiO₂/WO₃ through the cascaded electron transfer[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(19): 9797-9805.
- [11] Liu Z F, Zhao Z G, Miyauchi M. Efficient visible light active CaFe₂O₄/WO₃ based composite photocatalysts: effect of interfacial modification[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(39): 17132-17137.
- [12] Song K Y, Park M K, Kwon Y T, et al. Preparation of transparent particulate MoO₃/TiO₂ and WO₃/TiO₂ films and their photocatalytic properties[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(7): 2349-2355.
- [13] Liu Qiao, Zhang Junyan. Graphene supported Co-g-C₃N₄ as a novel metal-macrocylic electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. Langmuir, 2013, 29(11): 3821-3828.
- [14] Dong Guohui, Zhang Lizhi. Synthesis and enhanced Cr (VI) photoreduction property of formate anion containing graphitic carbon nitride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(8): 4062-4068.
- [15] Ma X G, Lv Y H, Xu J, et al. A strategy of enhancing the photoactivity of g-C₃N₄ via doping of nonmetal elements: a first-principles study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(44): 23485-23493.
- [16] Li X H, Wang X, Antonietti M. Solvent-free and metal-free oxidation of toluene using O₂ and g-C₃N₄ with nanopores: nanostructure boosts the catalytic selectivity[J]. Acs Catalysis, 2012, 2(10): 2082-2086.
- [17] Kumar S, Surendar T, Kumar B, et al. Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(49): 26135-26143.
- [18] Dong F, Zhao Z, Xiong T, et al. In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 11392-11401.
- [19] Chu S, Wang Y, Guo Y, et al. Band structure engineering of carbon nitride: in search of a polymer photocatalyst with high photooxidation property[J]. Acs Catalysis, 2013, 3(5): 912-919.
- [20] Zheng Y, Jiao Y, Chen J, et al. Nanoporous graphitic-C₃N₄@carbon metal-free electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(50): 20116-20119.
- [21] Akhavan O, Ghaderi E, Esfandiari A. Wrapping bacteria by graphene nanosheets for isolation from environment, reactivation by sonication, and inactivation by near-infrared irradiation [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115 (19): 6279-6288.
- [22] Gui M S, Wang P F, Dong Y, et al. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite

- photocatalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(10): 2057-2064.
- [23] Martin D J, Reardon P J T, Moniz S J A, et al. Visible Light-Driven Pure Water Splitting by a Nature-Inspired Organic Semiconductor-Based System[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(36): 12568-12571.
- [24] Wang X J, Yang W Y, Li F T, et al. In situ microwave-assisted synthesis of porous N-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (48): 17140-17150.
- [25] Zhang J Y, Wang Y H, Jin J, et al. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell CdS/g-C₃N₄ nanowires[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(20): 10317-10324.
- [26] Ge L, Han C, Liu J. Novel visible light-induced g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 108(1/2): 100-107.
- [27] Cheng N, Tian J, Qian L, et al. Au-nanoparticle-loaded graphitic carbon nitride nanosheets: green photocatalytic synthesis and application toward the degradation of organic pollutants[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (15): 6815-6819.
- [28] Zhang Y J, Thomas A, Antonietti M, et al. Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(1): 50-51.
- [29] Yu J G, Xiang Q J, Ran J R, et al. One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets[J]. Crystengcomm, 2010, 12(3): 872-879.
- [30] Yu X X, Yu J G, Cheng B, et al. Synthesis of hierarchical flower-like AlOOH and TiO₂/AlOOH superstructures and their enhanced photocatalytic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(40): 17527-17535.
- [31] Kroll P, Hoffmann R. Theoretical tracing of a novel route from molecular precursors through polymers to dense, hard C₃N₄ solids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(19): 4696-4703.
- [32] He Y M, Cai J, Li T T, et al. Synthesis, characterization, and activity evaluation of DyVO₄/g-C₃N₄ composites under visible-light irradiation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(45): 14729-14737.
- [33] Serpone N, Emeline A V. Modelling heterogeneous photocatalysis by metal-oxide nanostructured semiconductor and insulator materials: factors that affect the activity and selectivity of photocatalysts[J]. Research on Chemical Intermediates, 2005, 31(4): 391-432.
- [34] Soni S S, Henderson M J, Bardeau J F, et al. Visible-light photocatalysis in titania-based mesoporous thin films[J]. Advanced Materials, 2008, 20(8): 1493-1498.
- [35] Zhang H, Zong R L, Zhao J C, et al. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(10): 3803-3807.
- [36] Zhuang J D, Dai W X, Tian Q F, et al. Photocatalytic degradation of RhB over TiO₂ bilayer films: effect of defects and their location[J]. Langmuir, 2010, 26(12): 9686-9694.
- [37] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photo-catalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(40): 4908-4911.
- [38] Xiao G G, Wang X C, Li D Z, et al. InVO₄-sensitized TiO₂ photocatalysts for efficient air purification with visible light[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 193(2/3): 213-221.