

$g-C_3N_4$ 负载磷钨酸的表征及光催化性能

褚亮亮^a, 董 斌^b, 周建伟^a, 王储备^a, 陈国章^c, 陈莹莹^c

(新乡学院 a 能源与燃料研究所; b 生命科学技术学院; c 化学化工学院, 河南 新乡 453003)

摘 要: 采用超声—浸渍法制备了磷钨酸/ $g-C_3N_4$ (PWCN) 复合光催化剂, 并利用 XRD, IR 及 UV-Vis 吸收光谱对其进行了表征. 考察了其在紫外光和太阳光照射下催化降解甲基橙的性能, 并对其重复使用性、降解动力学及光催化机理进行研究. 结果表明: 复合材料的光响应与 PW 相比发生红移, 且吸光值增大. 在接受紫外光和可见光照射 2 h 条件下, 该复合物光催化剂对甲基橙的光降解率分别达到 96.81% 和 80.24%, 同时具有良好的循环稳定性. PW 对 $g-C_3N_4$ 光生电子的捕获是提高复合物催化活性的主要原因.

关键词: 磷钨酸/ $g-C_3N_4$; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O634.36

文献标志码: A

杂多酸是由杂原子(如 P、Si、Fe、As 等)和多原子(如 Mo、W、V 等)按一定结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸, 不但具有酸性和氧化还原性, 同时还有较高的催化活性和稳定性, 可作为一类多功能的固体酸催化剂, 用于酸催化^[1]、氧化还原催化^[2]和光催化氧化^[3]等反应. 其中, 光催化氧化可以将有机物降解并矿化成 H_2O 和 CO_2 等小分子, 在环境污染物治理方面具有重要意义. 因此, 杂多酸光催化剂在环境污染物的降解方面受到了广泛关注. 由于杂多酸比表面积小($1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$), 易溶于水和有机溶剂致使这类光催化剂回收困难, 因此, 可以将杂多酸用介孔材料固载或与其他光催化剂复合^[4-11], 通过提高比表面积或协同催化等途径来提高复合物的光催化活性、机械强度和稳定性, 实现循环利用.

黄艳芹等^[4]用介孔材料 MCM-41 负载磷钨酸, 形成的复合光催化剂经光照 100 min, 对亚甲基蓝降解率可达 91% 以上. 刘士荣等^[5]将磷钨酸修饰的纳米 TiO_2 薄膜用于降解氯酚, 结果表明磷钨酸与 TiO_2 在光催化反应中有明显的协同作用. 陶国忠等^[6]制备了磷钨酸/ TiO_2 (HPW_{12}/TiO_2) 负载型光催化剂, 用于光催化净化水体中的 Mn^{2+} , 发现负载型催化剂具有更高的光催化活性和稳定性. 用这些载体负载杂多酸所制备的复合催化剂虽然光催化性能有所提高, 但还是在紫外光下进行光降解, 未能有效拓展催化剂的光响应范围.

类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种新型的光催化剂, 具有稳定性好, 原料便宜, 无毒, 不含金属, 具有可见光响应(带宽 2.7 eV)等优点, 大多数的无机化合物和无机金属离子能够结合或者插入到 $g-C_3N_4$ 基质中^[12,13], 可实现对复合催化剂光响应范围的拓展, 提高光催化活性. 目前国内外文献中尚未有 $g-C_3N_4$ 为载体负载杂多酸的相关报道. 本研究以 $g-C_3N_4$ 为载体, 制备负载型催化剂 PWCN, 通过对催化剂进行结构表征和性能测试来揭示复合催化剂的作用机理.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

主要试剂: 磷钨酸、三聚氰胺、无水乙醇及有机染料甲基橙均为分析纯, 实验用水为去离子水.

主要仪器: Sartorius BT 电子天平, 德国赛多利斯公司; 80-2 型离心机, 江苏荣华仪器制造有限公司;

收稿日期: 2015-06-25; 修回日期: 2015-11-09.

基金项目: 河南省科技发展计划项目(152102310212); 新乡市重点科技攻关项目(ZG15022).

第 1 作者简介: 褚亮亮(1983-), 女, 河南洛阳人, 新乡学院讲师, 硕士, 研究方向为光催化材料, E-mail: chuliang12321@163.com.

通信作者: 周建伟, E-mail: jwchow@163.com.

752型紫外-可见分光光度计,上海第三分析仪器厂;DF-101B型恒温加热磁力搅拌器,巩义予华仪器有限公司;Cary-5000 UV-Vis漫反射光谱仪,美国瓦里安公司,波长范围200~800 nm;D8-FOCUS X射线粉末衍射仪,德国布鲁克公司,管电压40 kV,铜靶(Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154$ nm),扫描范围(2θ)为 $3^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$;FTS-40型红外光谱仪,KBr压片,波长范围400~4000 cm^{-1} .

1.2 催化剂制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备:称取3 g三聚氰胺于坩埚中,在马弗炉中 520°C 焙烧2 h,待冷却至室温后研磨,得到浅黄色 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品.

PWCN的制备:称取一定量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 于烧杯中,加入适量无水乙醇,超声1 h,加入等量磷钨酸,超声至二者充分混合,置于恒温搅拌器上搅拌2 h,常温下浸渍5 h,于电热鼓风干燥中 50°C 烘12 h,冷却后研磨,得到PW负载量为50%的复合样品.

1.3 光降解实验

分别采用紫外光和太阳光测试催化剂的降解性能.紫外光源为200 W高压汞灯,模拟太阳光源为150 W卤化物灯.将一定量的催化剂加入50 mL甲基橙溶液中,置于磁力搅拌器上在黑暗条件下搅拌30 min,取样检测溶液的吸光度.然后进行光反应,使光源距离液面约30 cm,每隔30 min取样,离心后测试上清液的吸光度.将不同时间测得的溶液吸光度与初始吸光度比较,得到不同 C/C_0 值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD分析

样品的XRD表征结果如图1所示.在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的XRD谱图上可找到两个峰在 2θ 为 27.57° 和 12.94° .前者为石墨相结构的(002)晶面层间反射形成,后者为三嗪单元(100)面内反射产生.复合催化剂的XRD谱图中存在PW典型的Keggin结构的特征衍射峰.衍射谱图表明,负载对催化剂的结晶程度没有显著影响.由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有大的比表面及PW与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面基团的相互作用使PW可在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面良好地分散.

2.1.2 UV-Vis分析

图2为PW、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及PWCN的UV-Vis吸收光谱图,由图2可见,PW的吸光范围在小于400 nm的紫外光区,在274 nm处有一吸收峰, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在紫外和可见光区都有吸收峰,二者复合后,复合催化剂的光吸收范围比PW扩大,吸光范围与最大吸收波长都发生红移,吸收边界扩展至460 nm,并且光吸收强度增强.这有利于提高复合催化剂对太阳光的利用率,增强光催化活性.

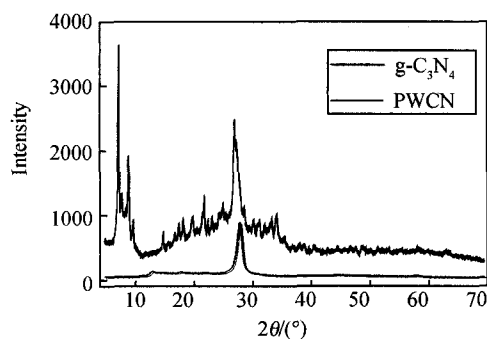


图1 样品的XRD谱图

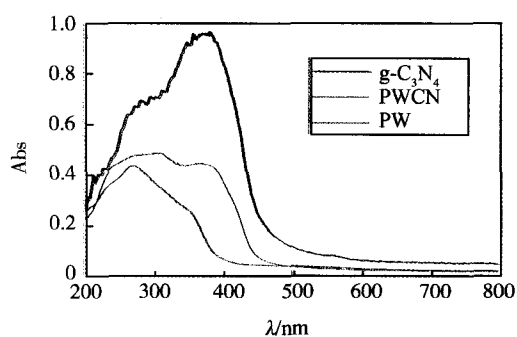


图2 样品的UV-Vis吸收光谱图

2.1.3 红外分析

图3为样品PW、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及PWCN的IR谱图.由图可知,PW在 1079 、 981 、 898 和 808 cm^{-1} 处出现的峰,为杂多酸典型的Keggin结构的特征吸收峰.在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的IR图中, 3158 cm^{-1} 处为NH伸缩振动特征峰, $1203\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的一系列峰归属于CN伸缩振动的特征峰, 804 cm^{-1} 处的峰由CN弯曲振动产生.PW负载于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后,特征吸收峰的强度稍有减弱,但仍可以清楚地看到PW杂多酸的特征峰和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

C₃N₄ 的特征吸收峰,此外没有发现其他峰,表明 PW 和 g-C₃N₄ 的复合没有引起各自结构变化,PW 和 g-C₃N₄ 之间也没有形成新的化学键,二者之间以表面物理方式结合.

2.2 催化剂性能

2.2.1 紫外光催化降解甲基橙活性

首先考察复合催化剂在紫外光照下的光催化活性,并与 PW 和 g-C₃N₄ 的降解性能进行比较,结果如图 4 所示.由图可知,复合催化剂 PWCN 的光降解活性明显优于 PW 和 g-C₃N₄,当质量浓度为 0.6×10^3 mg/L,紫外光照射 2 h,复合催化剂对 5 mg/L 的甲基橙降解率为 96.81%,相比 PW 和 g-C₃N₄ 分别提高 43.59%和 88.98%.图 4 中的 PW+CN 是指由等量 PW 和 CN 组成的混合物,由图 4 可以看出,二者混合后不能有效增强其紫外光降解活性.

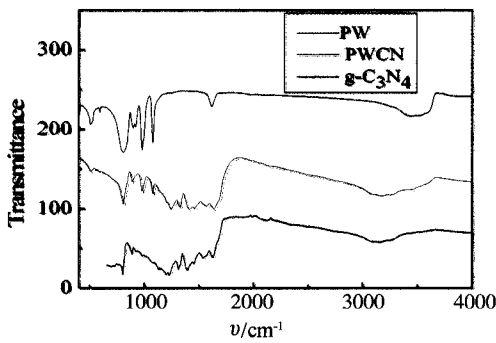


图3 样品的红外光谱图

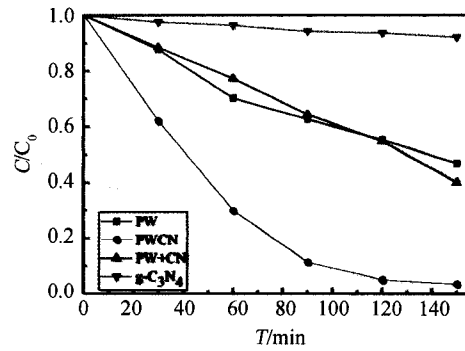


图4 紫外光下催化剂的降解曲线

2.2.2 太阳光催化降解甲基橙活性

对太阳光的利用效率是光催化剂进行实际应用的关键.考察了催化剂在太阳光下的催化降解性能.图 5 所示为质量浓度为 0.6×10^3 mg/L 时,不同催化剂在太阳光照射 2 h 内对 5 mg/L 的甲基橙的降解曲线.光反应 2 h,复合催化剂 PWCN 对甲基橙降解率为 80.24%,相比单一组分催化剂有较大提升.由 PW 和 g-C₃N₄ 组成的混合催化剂降解性能比单一催化剂稍有提高,但明显劣于复合催化剂.这与在紫外条件的降解情况相似.因为在混合催化剂中两种催化剂各自单独起作用,其催化效率最多是两种单一催化剂催化效率之和,而复合催化剂通过浸渍负载两种组分结合紧密,可以更好地发挥协同增效作用.该复合物具有较高的太阳光降解活性,有利于实际应用推广.

2.2.3 PWCN 复合催化剂的光催化循环性能

通过循环光降解实验考察了该催化剂的重复利用性,结果如图 6 所示.经过 5 轮连续紫外光降解反应,复合催化剂对甲基橙的降解率仍超过 80%.表明该催化剂性能稳定,重复利用性很好.

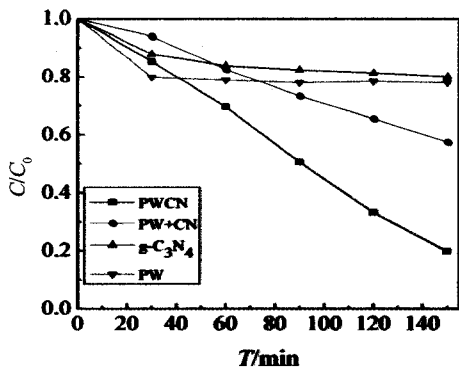


图5 模拟太阳光下催化剂的光降解曲线

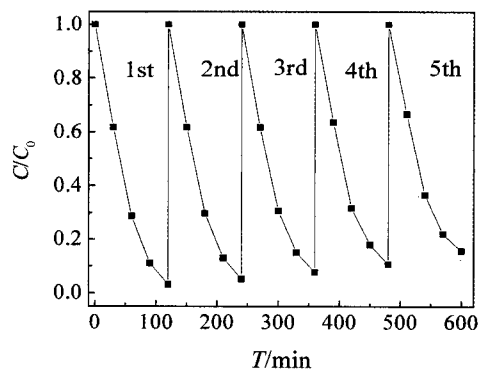
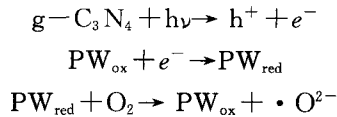


图6 PWCN紫外光降解MO循环性能

2.3 PWCN 催化剂光催化机理探讨

PWCN 光催化性能的提高是由于 PW 和 g-C₃N₄ 的协同增效作用.PW 的禁带宽度为 3.1~4.6 eV,大

于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度 2.7 eV. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 电子跃迁所需要能量小于 PW, 因而更容易被激发. 杂多酸特殊的 Keggin 结构使其具有电子受体特性. 研究表明^[14], PW 是一种比 O_2 更为有效的电子载体. 在 PWCN 光催化剂中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带的光生电子被 PW 捕获传递给溶解氧, 发生以下反应:



通过以上反应促进电子-空穴对的有效分离, 减少二者的复合概率. 如图 7 所示. 另外杂多酸负载于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后, 还可以独立发挥光催化降解作用. 在光照下发生一系列反应产生强氧化性自由基对污染物氧化降解. 从而使复合催化剂具有更高的光催化性能.

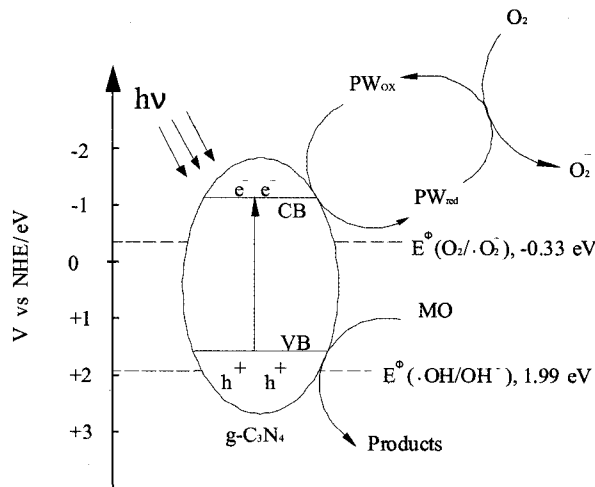


图7 PWCN光催化机理

3 结 论

(1) 制备了 PWCN 复合高效光催化剂, 该复合催化剂的光响应范围与 PW 相比发生红移, 吸收边界扩展至 460 nm, 且光吸收强度增大. 能更充分利用太阳光并增强光催化活性.

(2) PWCN 光降解甲基橙最佳条件为催化剂用量 0.6×10^3 mg/L, 溶液初始质量浓度为 5 mg/L, 在此条件下用紫外光照 2 h 降解率为 96.81%, 太阳光照 2 h 降解率为 80.24%. 而且稳定性好, 可以重复使用, 极具应用价值.

(3) 复合催化剂性能的提高是由于 PW 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产生的光生电子的及时捕获并传递给氧气, 有效抑制了电子-空穴对的复合.

参 考 文 献

- [1] 张海燕, 代跃利, 蔡 蕾. 杂多酸催化剂催化氧化脱硫研究进展[J]. 化工进展, 2013, 22(4): 809-815.
- [2] 李瑞丽, 李 波, 张 平. 杂多酸催化氧化脱除柴油中的硫化物[J]. 石油化工, 2014, 43(5): 576-581.
- [3] 李婷婷, 张志明, 刘 策, 等. 磷钼酸/聚甲基丙烯酸甲酯复合纤维膜的制备及光催化性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8): 140-143.
- [4] 黄艳芹, 程玉良, 周建伟. PW/MCM-41 光催化性能研究[J]. 工业水处理, 2011, 37(8): 52-54.
- [5] 刘士荣, 毛明富, 倪忠斌, 等. 磷钨酸修饰的纳米 TiO_2 薄膜的制备及光催化性能[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 346-349.
- [6] 陶国忠, 秦 娟, 陈爱平. 负载型磷钨酸催化剂的制备及其光催化性能[J]. 水处理技术, 2011, 37(10): 32-36.
- [7] Tao S Y, Wang Y C, Yu Y X, et al. Hierarchically porous tungstophosphoric acid/silica hybrid for high performance vis-light photocatalysis [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 719-727.
- [8] Yanagida S, Nakajima A, Sasaki T, et al. Preparation and photocatalytic activity of Keggin-ion tungstate and TiO_2 hybrid layer-by-layer film composites[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 366(1): 148-153.

- [9] Ruth E R, de S L, Luis C P, et al. The synergistic effect of TiO₂ and H₅PW₁₀V₂O₄₀ in photocatalysis as a function of the irradiation source[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 392: 284-289.
- [10] Sajjad U, José Javier S A, André A P, et al. Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 277: 111-120.
- [11] Zhao L, Chi Y, Yuan Q, et al. Phosphotungstic acid anchored to amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous silica microspheres: A magnetically recoverable nanocomposite with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 390: 70-77.
- [12] 田海峰, 宋立民. g-C₃N₄ 光催化剂研究进展[J]. *天津工业大学学报*, 2012, 31(6): 55-59.
- [13] 楚增勇, 原博, 颜廷楠. g-C₃N₄ 光催化性能的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(8): 785-794.
- [14] Ozer R R, Ferry J L. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(15): 3242-3246.

Characterization and Photocatalytic Performance of PW Loaded on g-C₃N₄

CHU Liangliang^a, DONG Bin^b, ZHOU Jianwei^a, WANG Chubei^a, CHEN Guozhang^c, CHEN Yingying^c

(a. Institute of Energy and Fuel; b. College of life science and technology; c. College of chemistry and chemical engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Phosphotungstic acid (PW) loaded g-C₃N₄ composite (PWCN) was prepared by ultrasonication-impregnation method and characterized by XRD, IR and UV-Vis absorption spectroscopy. Photocatalytic activity of the afforded material were investigated by photodegradation of methyl orange (MO) under UV and UV-vis irradiations. The photocatalysis reusability, photodegradation kinetics and photocatalytic mechanism were also studied. Results have shown that the light response range and the absorbance of the PWCN composite can be red-shifted and enhanced, respectively relative PW. Under irradiations of UV and UV-vis light for 2 h, the photodegradation ratios of PWCN photocatalyst achieve 96.81 and 80.24%, respectively. Simultaneously, good photocatalytic stability can also be maintained. The capturing of photogenerated electrons of g-C₃N₄ by PW is the main reason responsible for the enhanced photocatalytic activity.

Keywords: PWCN; photocatalysis; methyl orange