

凹凸棒石/g-C₃N₄-AgFeO₂ 复合材料制备及其光催化性能

谢登裕 蒋 亿 纪媛媛 殷明慧 盛振环

赵 伟 殷竞洲 李乔琦 仲 慧 张莉莉*

(淮阴师范学院化学化工学院, 江苏省低维材料化学重点实验,
江苏省环境功能材料工程实验室, 淮安 223300)

摘要: 以凹凸棒石(简称凹土, ATP)为基体, 通过原位化学法一步直接合成 g-C₃N₄ 薄层材料, 并将其有效固载于凹土表面(ATP/g-C₃N₄), 再通过原位沉淀法引入不同比例 AgFeO₂ 纳米颗粒, 构筑系列兼具磁分离特性和高效光催化活性的 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y 复合光催化剂($Y = w_{\text{ATP/g-C}_3\text{N}_4} / (w_{\text{ATP/g-C}_3\text{N}_4} + w_{\text{AgFeO}_2}) \times 100\%$, 表示 ATP/g-C₃N₄ 在 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 复合材料中所占的质量百分数)。采用 XRD、SEM、BET、UV-Vis、PL 和 ICP 表征其结构和物化性能, 以酸性红 G(ARG)为目标降解物, 研究其光催化性能。研究发现: 通过形成 Si-O-C 键, g-C₃N₄ 薄层被均匀固定在凹土表面; AgFeO₂ 纳米颗粒均匀沉积于 ATP/g-C₃N₄ 表面并形成 Z 型异质结, ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y 具有比 ATP/g-C₃N₄ 和 AgFeO₂ 更优异的可见光光催化性能, 且随着 ATP/g-C₃N₄ 含量的增大呈先升高而后下降的趋势; 当 Y=57% 时复合材料的性能最佳, ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% 对 20 mg·L⁻¹ 酸性红 G 的降解率可达 97.4%, 循环 4 次使用后, 降解率仍保持 94.2%。通过自由基捕获实验研究了光催化反应机理, 发现·O₂⁻是光催化过程的主要活性物种。

关键词: 物理化学; 无机非金属材料; 可见光催化; 凹凸棒石; 类石墨相氮化碳; 铁酸银

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)02-0236-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.040

Synthesis and Photocatalytic Performance of Attapulgite/g-C₃N₄-AgFeO₂ Composites

XIE Deng-Yu JIANG Yi JI Yuan-Yuan YING Ming-Hui SHENG Zhen-Huan

ZHAO Wei YIN Jing-Zhou LI Qiao-Qi ZHONG Hui ZHANG Li-Li*

(Jiangsu Key Laboratory for Low-Dimension Materials, Jiangsu Environmental Engineering Laboratory for Environmental Functional Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai'an, Jiangsu 223300, China)

Abstract: Attapulgite (ATP) was chosen as the matrix of g-C₃N₄ thin layer and AgFeO₂ nanoparticles to fabricate a series of ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y composites presenting both magnetic separation and high photocatalytic activity by *in-situ* chemical method, where Y stands for the mass percentage of ATP/g-C₃N₄ in the composite ($Y = w_{\text{ATP/g-C}_3\text{N}_4} / (w_{\text{ATP/g-C}_3\text{N}_4} + w_{\text{AgFeO}_2}) \times 100\%$). XRD, SEM, BET, UV-Vis, PL and ICP were used to characterize the structure and physicochemical properties of the products. Photodegradation of acid red G (ARG) was chosen as target to investigate the photocatalytic property of all the products. It was found that g-C₃N₄ thin layer was uniformly fixed on the surface of the ATP by forming a Si-O-C bond, while the AgFeO₂ nanoparticles were deposited on the surface of ATP/g-C₃N₄ uniformly to form a type Z heterojunction structure. ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y presented higher visible light photocatalytic performance than that of ATP/g-C₃N₄ and AgFeO₂. The photocatalytic activity of ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y changed with the content of ATP/g-C₃N₄, and when Y=57%, ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% shows the best photocatalytic activity. The degradation rate of 20 mg·L⁻¹ acid red G was up to 97.4%, and it remained at 94.2%

收稿日期: 2018-08-18。收修改稿日期: 2018-12-17。

国家自然科学基金(No.51472101)、江苏省自然科学基金(No.BK20161305)、江苏省六大人才高峰(No.JY-31)和江苏省高校大学生创新计划(No.201710323004Z)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zll@hytc.edu.cn

after 4 cycles when catalyzed by ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%. The photocatalytic mechanism was studied by free radical trapping experiments. It was found that $\cdot\text{O}_2^-$ is the main active species in the photocatalytic process.

Keywords: physical chemistry; inorganic nonmetallic materials; visible light photocatalysis; attapulgite; g-C₃N₄; AgFeO₂

0 引言

太阳能作为一种清洁能源,资源丰富,可以长久利用,但其存在分散性强、利用率低、不易存储等缺点^[1]。而光催化技术可以直接利用太阳能,通过光催化剂将有机污染物降解为 CO₂、H₂O 以及矿物酸或盐等物质,效率高、能耗低且无二次污染。

目前,用于光催化技术的主要光催化剂为无机半导体材料,如金属硫化物、氧化物及其复合物等^[2]。近年来,一种新型的全无机半导体聚合物类石墨相氮化碳(g-C₃N₄),因仅含有 C 和 N 两种元素,且能带结构较窄、电子结构可调、无毒无害、成本低廉受到了广泛的关注^[3-5]。但是,采用简单煅烧方法制备的 g-C₃N₄ 比表面积小,表面活性位点少,太阳光利用效率低。因此,需要对其进行改性以增强其光催化性能,常用的改性手段主要有贵金属(Pt, Ag, Au 等)沉积^[6-7]、非金属(P, B, S, O 等)掺杂^[8-9]、半导体耦合^[10-12]、有机物共聚以及形貌调控等。

二维材料特别是超薄二维材料,具有比零维和一维材料更高的比表面积、更多的表面活性位点、更有益的电子迁移率、更大的电子转移平台等优点,且能体现出高效的光学、电学及催化性能^[13]。因此,将 g-C₃N₄ 剥离为纳米片更有利于其性能的发挥,但其存在二次聚集的趋势。如果采用化学的方法一步直接合成二维 g-C₃N₄ 薄层材料,并将其有效固定在具有较高比表面积的载体上,将有效抑制其再次聚集,降低合成成本。

凹凸棒石(Attapulgite 缩写为 ATP,简称凹土)是江苏淮安地区的特色资源,它是一种层链状晶体结构的硅酸盐矿物,具有独特的纤维状晶体结构和发达的内外比表面积,是一种天然的一维纳米材料。较之碳材料等其它常用载体材料,凹凸棒石具有价廉、稳定、透光性好、吸附性能强,无需表面预处理等优点^[14-15]。虽然其本身不具有光催化特性,但其表面富含羟基和明显的负电性,容易与氨基等极性基团发生反应,成为其接枝、改性等重要活性位点,是性能优异的载体材料。因此,为了抑制 g-C₃N₄ 纳米

薄层材料二次聚集,降低其应用成本,同时提高凹凸棒石的高值化应用,本文选用凹凸棒石作为 g-C₃N₄ 薄层的载体。

此外,大量的改性研究表明^[10-12,16-18],仅通过掺杂、共聚、形貌控制等无法解决 g-C₃N₄ 自身电子-空穴复合率高的问题,通过与 1 种或 1 种以上半导体复合,构建半导体异质复合结构,特别是 Z 型异质结,能有效阻止光电子与空穴的复合,同时极大地拓宽半导体材料的光学吸收性能,这是设计高效光催化剂的有效途径^[16]。g-C₃N₄ 可与多种半导体材料组成 II 型半导体异质结构^[17]。其中,尖晶石铁氧体 AgFeO₂ 兼具光催化活性和磁分离特性,可以与 g-C₃N₄ 形成 Z 型异质结^[18],既能提高其光催化活性,同时解决上述薄层材料的分离、回收问题。

酸性红 G(ARG)是一种偶氮型染料,其废水色度高、化学需氧量(COD)值高、可生化性差,使用传统方法难以将其彻底降解。光催化氧化技术因其反应条件温和、反应速率快逐渐成为该领域的研究热点。用于此类降解反应的催化剂主要为水滑石类、金属氧化物或复合氧化物,如 Zn-Cr 水滑石^[19-20]、Fe₂O₃^[21]、TiO₂^[22]等,此类材料虽然具有较高的光降解特性,但其合成成本高、难回收。基于此,本文以地方特色资源凹土为基体,先通过原位化学法一步直接合成二维 g-C₃N₄ 薄层材料并将其牢固负载于凹土表面,再通过原位沉淀法将磁性铁氧体 AgFeO₂ 沉积在 ATP/g-C₃N₄ 表面,获得兼具磁性和光催化活性的 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 高效可见光催化剂,并以 ARG 为目标降解物,研究其光催化降解性能,为新型催化剂的设计提供思路。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备及表征

先制备 ATP/g-C₃N₄ 复合材料,其制备过程参照文献^[23];再通过原位沉淀法将不同比例的 AgFeO₂ 与其复合,制备系列 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y 复合催化剂。以 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%为例介绍复合材料的合成过程:称取 4 mmol 的 AgNO₃ 和 4 mmol 的

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 60 mL 的蒸馏水中,磁力搅拌 10 min 使得溶液混合均匀;将 1.2 g 的 NaOH 添加到该溶液中,继续搅拌 30 min,得悬浮液 A;取 1.044 g ATP/g- C_3N_4 于 60 mL 去离子水中,先超声分散 60 min 后加入悬浮液 A 中,继续剧烈搅拌 30 min;所得混合溶液经离心、洗涤后,在 60 °C 下烘干,即得 ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-57% 复合材料。类似地,固定 AgFeO₂ 的含量,采用相同的方法合成不同 ATP/g- C_3N_4 含量的 ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-Y% 复合材料 ($Y = w_{\text{ATP/g-C}_3\text{N}_4} / (w_{\text{ATP/g-C}_3\text{N}_4} + w_{\text{AgFeO}_2}) \times 100\%$)。

为了确定复合材料中元素的组成,采用等离子溅射光谱(美国 PE 公司 Optima 2000DV ICP)进行测试。以 ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-57% 为例:首先准确称取一定量的复合材料,用王水硝化溶解后配成溶液,然后用 ICP 分别测试 Ag 和 Fe 的浓度,通过相关换算,可以确定材料中 AgFeO₂ 的百分含量,进而倒推出 ATP/g- C_3N_4 的含量。

产品的物相分析在瑞士 ARLXTRA 型 X 射线粉末衍射仪分析,衍射条件为:Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),测试电压为 45 kV,电流为 40 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 75^\circ$,扫描速度为 $7^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;比表面测试(BET)采用 Beckman Coulter 公司生产的 Coulter SA 3100 型表面孔径吸附仪,以 N_2 为吸附气体来测量材料的比表面积和吸附-脱附等温线,样品预先在 200 °C 脱气 2 h;红外分析通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet is 50 FTIR)表征,以 KBr 为参比,测试范围 $4\ 500 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$;采用日本 Shimadzu UV-3600 型分光光度仪测试催化剂的吸光性能,以硫酸钡作为标准参比样品;样品的微观形貌在美国 FEI 场发射扫描电子显微镜进行表征,工作电压 20 kV。

1.2 光催化性能测试

1.2.1 不同比例复合材料光催化性能测试

取 0.2 g ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-Y 复合材料加入到盛有 200 mL 的 $20\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ARG 溶液的石英试管中,通空气搅拌,先在无光照射的条件下暗吸附 30 min;再利用 500 W 氙灯模拟可见光照射 180 min,每隔 20 min 取样 1 次,进行离心分离,取上层清液测吸光度,比较不同复合材料的光催化性能。

1.2.2 自由基捕获实验

选取 ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-57% 复合光催化剂做自由基捕获实验,仍以 200 mL 的 $20\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ARG 为降解对象。在加入 0.2 g ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-57% 复合催化剂的同时,分别加入 0.173 g 苯醌、0.123

mL 异丙醇和 0.053 6 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (其浓度分别为 2.5×10^{-5} , 5×10^{-4} 和 $5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 作为捕获剂来测试反应体系中的活性物种超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)对材料光催化活性的影响^[20]。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 给出了不同产物的 XRD 图,由图 1(a)可见,凹土的衍射峰依次出现在 $2\theta = 8.4^\circ$ 、 19.6° 、 26.8° 、 35.1° ,这些与文献报道一致^[23]。g- C_3N_4 的 XRD 图中衍射峰依次出现在 $2\theta = 12.98^\circ$ 、 27.56° ,这和标准卡片中 g- C_3N_4 (PDF No.78-1747)结构一致,说明所制得的样品是 g- C_3N_4 且纯度比较高。AgFeO₂ 的 XRD 图中衍射峰依次出现在 $2\theta = 14.28^\circ$ 、 28.79° 、 35.40° 、 39.31° ,这和标准卡片中 AgFeO₂ (PDF No.18-1175)结构一致^[18]。从不同含量的 ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂-Y 光催化剂的 XRD 图可以看出,均出现了凹土、g- C_3N_4 以及 AgFeO₂ 的衍射峰,这表明 g- C_3N_4 和 AgFeO₂ 成功负载在凹土表面,且改性过程中没有破坏凹土的特征结构。此外,如图 1(b)所示,由于 AgFeO₂ 沉积量过多,图中最初主要表现为 AgFeO₂ 的衍射峰,但随着 ATP/g- C_3N_4 含量的增加,复合材料中的 ATP 和 g- C_3N_4 的衍射峰明显增强,直到 ATP/g- C_3N_4 含量为 89% 时,才出现凹土和 g- C_3N_4 的衍射峰。通过比较可以看出,图 1(b)中凹土和 g- C_3N_4 衍射峰较弱,而且朝小角度方向偏移,这是由于复合材料中 AgFeO₂ 的沉积量较多而且在复合材料的最外层,部分掩盖了凹土和 g- C_3N_4 的衍射峰;g- C_3N_4 朝小角度偏移,是由于其含量较低,而且 g- C_3N_4 负载于凹土表面之后,其颗粒尺寸变小所致。

图 2 给出了系列产品的 FT-IR 图谱,可以看出除了纯相 g- C_3N_4 外,其他曲线均在 $1\ 008\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 Si-O-Si 的伸缩振动吸收峰,归属于凹土的本征结构。对比 g- C_3N_4 与 ATP/g- C_3N_4 系列复合材料,ATP/g- C_3N_4 在 $1\ 632$ 和 $1\ 238\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现了吸收峰,分别归属于碳氮环上的 C=N 双键和 C-N 单键的伸缩振动吸收峰,在 $798\ \text{cm}^{-1}$ 处对应于三嗪单元 C-N 键的弯曲振吸收峰^[23-25],说明凹土表面 g- C_3N_4 的存在。此外,ATP/g- C_3N_4 在 $2\ 194\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 1 个新的归属于 Si-O-C 键的吸收峰,表明 ATP 与 g- C_3N_4 之间并不是简单的物理附着,而是有新的化学键的生成^[23]。在 ATP/g- C_3N_4 -AgFeO₂ 的红外谱图中(图 2b)所示,在 $583\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 AgFeO₂ 的晶格振动的

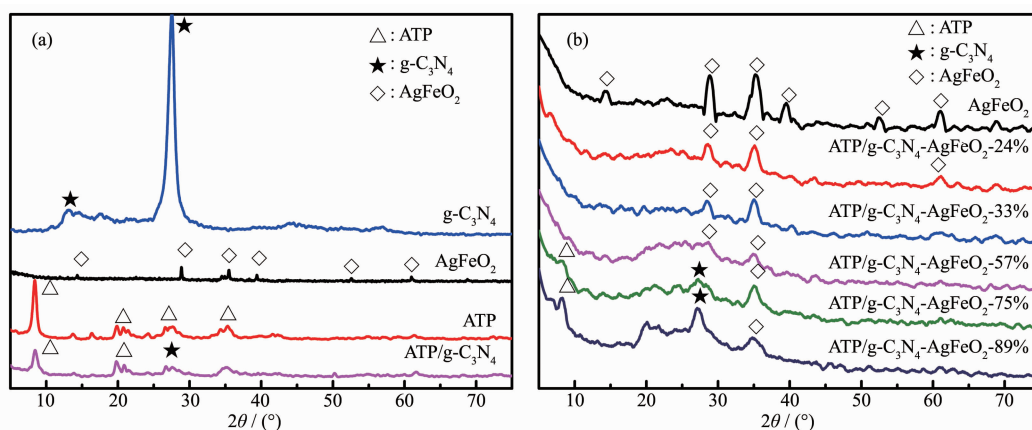


图1 (a) g-C₃N₄, ATP, ATP/g-C₃N₄, AgFeO₂ 和(b)不同 ATP/g-C₃N₄ 含量的 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y 光催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) g-C₃N₄, ATP, ATP/g-C₃N₄, AgFeO₂ and (b) ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y with different contents of ATP/g-C₃N₄

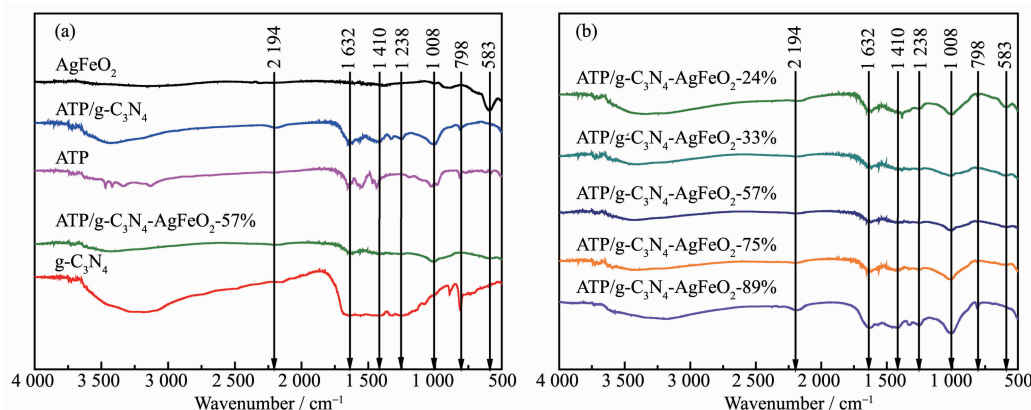


图2 (a) g-C₃N₄, ATP, ATP/g-C₃N₄, AgFeO₂ 和(b)不同 ATP/g-C₃N₄ 含量的 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y 光催化剂的红外谱图
Fig.2 (a) FTIR spectra of g-C₃N₄, ATP, ATP/g-C₃N₄, AgFeO₂ and (b) ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y with different contents of ATP/g-C₃N₄

吸收峰,且在 800~1 650 cm⁻¹ 这一波长范围内,g-C₃N₄ 特征峰的强度随着 ATP/g-C₃N₄ 量的增加而增强,而且 2 194 cm⁻¹ 处吸收峰也逐渐增强。这些结果均说明,AgFeO₂ 的引入并没有破坏 ATP/g-C₃N₄ 的结构,两者能够共存。

由图 3(a)中可以看出,所制备的 g-C₃N₄ 呈明显的层状结构,层与层之间堆积得很致密。从图 3(b)可以看出,纯凹凸棒为棒状纤维聚集而成的棒束,这是由于棒与棒之间存在强烈的相互作用^[2]。如图 3(c)所示,ATP/g-C₃N₄ 复合材料中凹凸棒表面形成一层均匀的薄层包裹。从图 3(d)中可以很清楚的看出 ATP/g-C₃N₄ 复合催化剂是由 C、N、O、Al、Mg 和 Si 元素组成。结合 FT-IR 的结果分析,进一步证实了 g-C₃N₄ 薄层成功负载于凹凸棒表面。

采用 ICP 测试得 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% 中 Ag 和 Fe 的浓度分别为 176.7 和 106.4 mg·L⁻¹。通过相关换算可知,复合材料中 AgFeO₂ 的百分含量为 41%,那么 ATP/g-C₃N₄ 的含量接近 59%,与表达式

计算结果相近。

图 4(a)可看出纯的 AgFeO₂ 呈细小颗粒状,体积小,容易团聚。图 4(b)可以看出纳米 AgFeO₂ 颗粒包覆在 ATP/g-C₃N₄ 表面,但由于 AgFeO₂ 量过多,凹凸棒的棒状结构被纳米 AgFeO₂ 颗粒掩盖。随着 AgFeO₂ 量的减少(图 4(c)),纳米 AgFeO₂ 颗粒均匀地分散在 ATP/g-C₃N₄ 表面,其直径大约在 500 nm,且纳米 AgFeO₂ 颗粒分布均匀,没有明显的团聚现象,说明制备的纳米 AgFeO₂ 颗粒的分散性很高。这些结果进一步证实了 AgFeO₂ 成功沉积在 ATP/g-C₃N₄ 薄层材料表面。

表 1 给出了不同样品的比表面积,从表中可以看出,ATP/g-C₃N₄(53 m²·g⁻¹)的比表面积大于 g-C₃N₄(9 m²·g⁻¹),这是由于凹凸棒本身具有较大的比表面(191 m²·g⁻¹),使得 g-C₃N₄ 负载在其表面之后比表面积明显增大,这是影响光催化性能的一个重要因素。ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%(60 m²·g⁻¹)的比表面积略大于 ATP/g-C₃N₄(53 m²·g⁻¹)的比表面积,这可能是

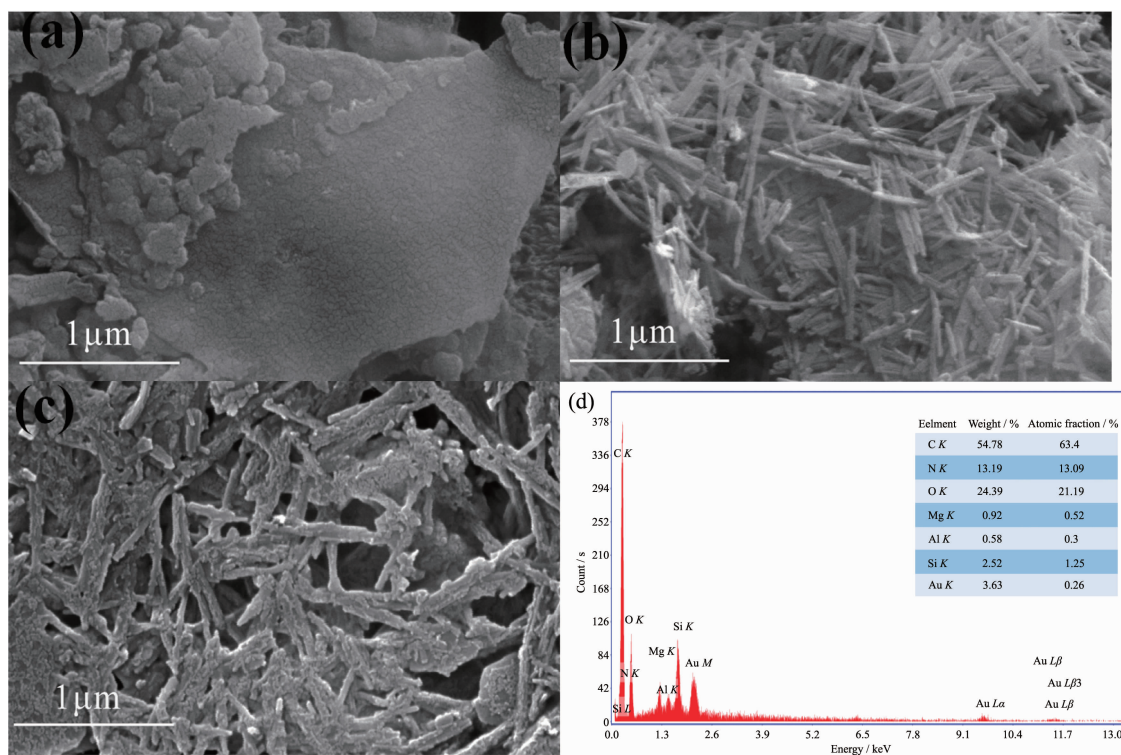


图 3 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) ATP 和 (c) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图; (d) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 EDAX 图谱

Fig.3 SEM images of (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (b) ATP; (c) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and (d) EDAX image of ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

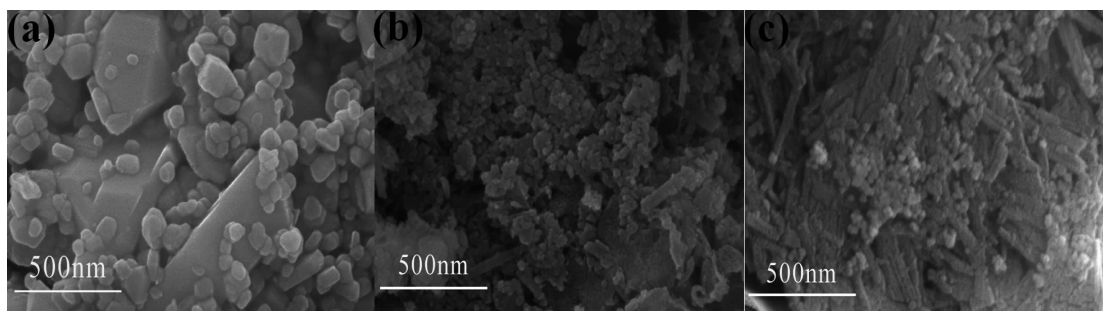


图 4 (a) AgFeO_2 , (b) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-57\%}$ 和 (c) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-89\%}$ 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of (a) AgFeO_2 , (b) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-57\%}$ and (c) ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-89\%}$

表 1 各样品比表面积 S_{BET} 和带隙宽度 E_g

Table 1 Specific surface area (S_{BET}) and E_g of samples with different compositions

Sample	ATP	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	AgFeO_2	ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-57\%}$
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	191	9	53	5	60
E_g / eV	—	2.52 ^[23]	2.60 ^[23]	2.34	2.07

因为纳米 AgFeO_2 颗粒沉积在 ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,形成二级孔结构,造成 ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-57\%}$ 的比表面积增加。

图 5 给出了系列产品的紫外漫反射及其带隙推测图,可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸收带边缘位于 450 nm,处于紫外光区和可见光区边缘。ATP 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合之后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对光的吸收能力大大增强,但吸收边略

朝紫外偏移。而 AgFeO_2 沉积在 ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面后,ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-57\%}$ 的吸收带边扩展至更深的可见光区(450~740 nm),意味着 ATP/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-AgFeO}_2\text{-57\%}$ 本身对可见光的吸收能力逐渐加强,更多的可见光可以被利用,有利于光催化活性的提高。

根据文献^[26]可估算催化剂的带隙宽度,如表 1 所示, $E_g(\text{ATP}/g\text{-C}_3\text{N}_4) > E_g(g\text{-C}_3\text{N}_4)$,这是因为凹土是惰

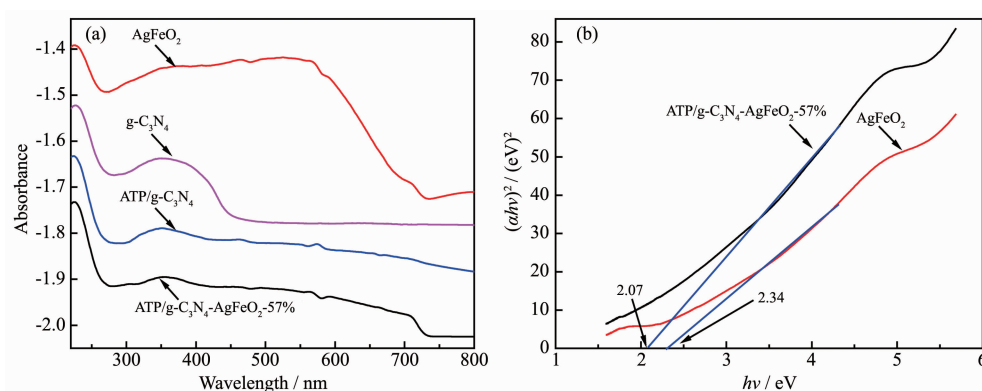


图 5 (a) 光催化剂的紫外-可见漫反射光谱; (b) 带隙计算图

Fig.5 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples; (b) Plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of AgFeO₂ and ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%

性材料对光没有吸收能力。而 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%(2.07 eV)的带隙宽度小于 ATP/g-C₃N₄(2.60 eV)和 g-C₃N₄(2.52 eV),可能是因为 AgFeO₂ 纳米颗粒的沉积与 g-C₃N₄ 形成了 Z 型异质结,这对其光催化性能的提高有重要的作用。

2.2 光催化性能的研究

以 20 mg·L⁻¹ ARG 为目标降解物,考察了系列

材料的光催化活性。在光照之前,先在暗处吸附 30 min,以使催化剂和 ARG 表面吸附达到平衡。其中, C_0' 为暗吸附前 ARG 的初始浓度, C_0 为暗吸附后 ARG 的初始浓度, C 为对应降解时间的 ARG 的浓度。从图 6(a, b)中可以看出,ATP、g-C₃N₄ 对 ARG 几乎没有吸附能力,AgFeO₂ 的吸附能力较弱,这与其比表面积小以及表面电荷有关,但是两组分复合及

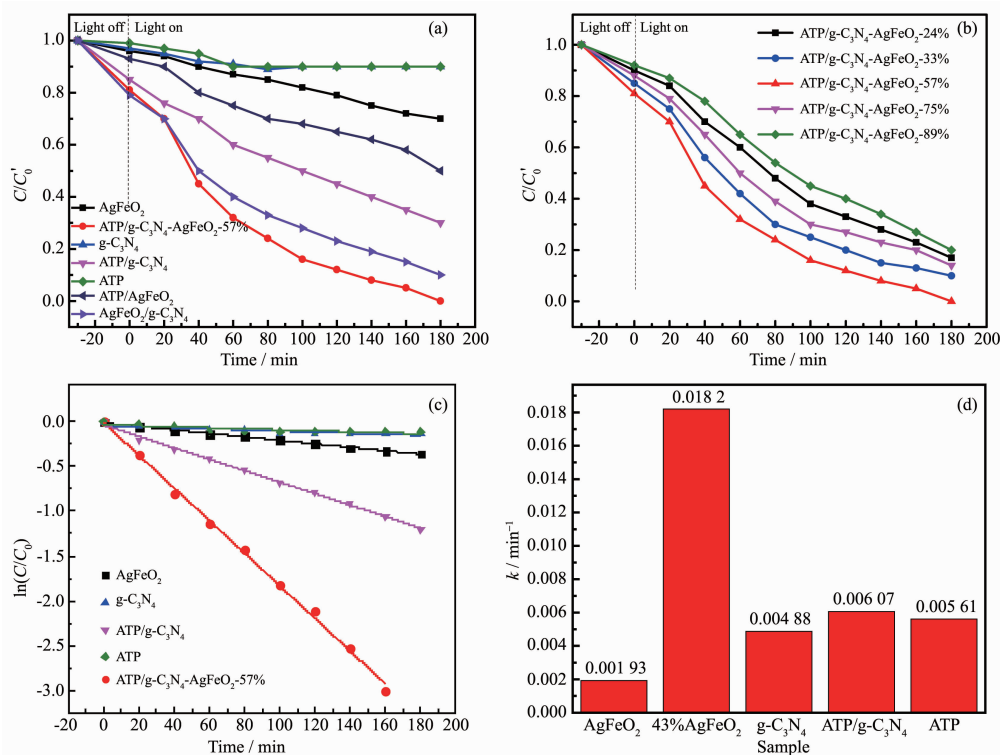


图 6 (a, b)不同催化剂对 ARG 的可见光催化降解曲线图; (c)不同催化剂对 ARG 的可见光催化降解的一级动力学拟合曲线和(d)反应速率常数

Fig.6 (a, b) Photocatalytic activities of different photocatalysts for ARG degradation under visible-light irradiation; (c) Plot of $\ln(C/C_0)$ against reaction time and (d) apparent rate constants k of different photocatalysts for ARG degradation under visible-light irradiation

表 2 各样品降解 180 min 后对 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ARG 的可见光降解率 ω
Table 2 Visible light degradation rate ω of each sample at 180 min for $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ARG

Sample	ATP/g-C ₃ N ₄ - AgFeO ₂ -24%	ATP/g-C ₃ N ₄ - AgFeO ₂ -33%	ATP/g-C ₃ N ₄ - AgFeO ₂ -57%	ATP/g-C ₃ N ₄ - AgFeO ₂ -75%	ATP/g-C ₃ N ₄ - AgFeO ₂ -89%
$\omega / \%$	86.8	89.9	97.4	89.0	81.1

三组分之后,其吸附性能均有改善,特别是 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 的吸附性能有较大提高,这对于后续光催化性能的改善有重要意义。可见光照射 180 min 后发现,ATP/g-C₃N₄ 对 ARG 几乎没有降解能力;与凹土复合后,ATP/AgFeO₂、ATP/g-C₃N₄ 的光催化性能均有所提高,对 ARG 分子的降解率分别为 56.0%、71.7%,这是由于比表面提高使反应活性位点增多引起的。由图 6(c)表明降解反应属于一级动力学行为。由图 6(d)可知,与 ATP/g-C₃N₄ 相比,ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%对 ARG 的光催化降解速率提升了 3 倍,且其降解性能远远大于单体 g-C₃N₄。

为探索复合材料在实际生产中的应用,对性能最优的 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%光催化剂进行了循

环利用。其结果图 7(a)所示,循环使用 4 次以后,对 ARG 的降解率仍保持 94.2%,反应速率常数略有降低,仍保持在 0.017 min^{-1} (图 7(b)),进一步说明 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%复合材料的催化性能稳定,具有较好的循环使用价值。图 7(c)是 AgFeO₂ 及 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的磁化曲线图表明两者的饱和磁化强度分别为 25.65 和 $4.89 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%复合光催化剂中 AgFeO₂ 质量分数大约只有 43%,所以饱和磁化强度较纯相有所降低。但是从插图中可以看出,ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的磁性足以使其通过强磁铁方便地从溶液中收集回收。

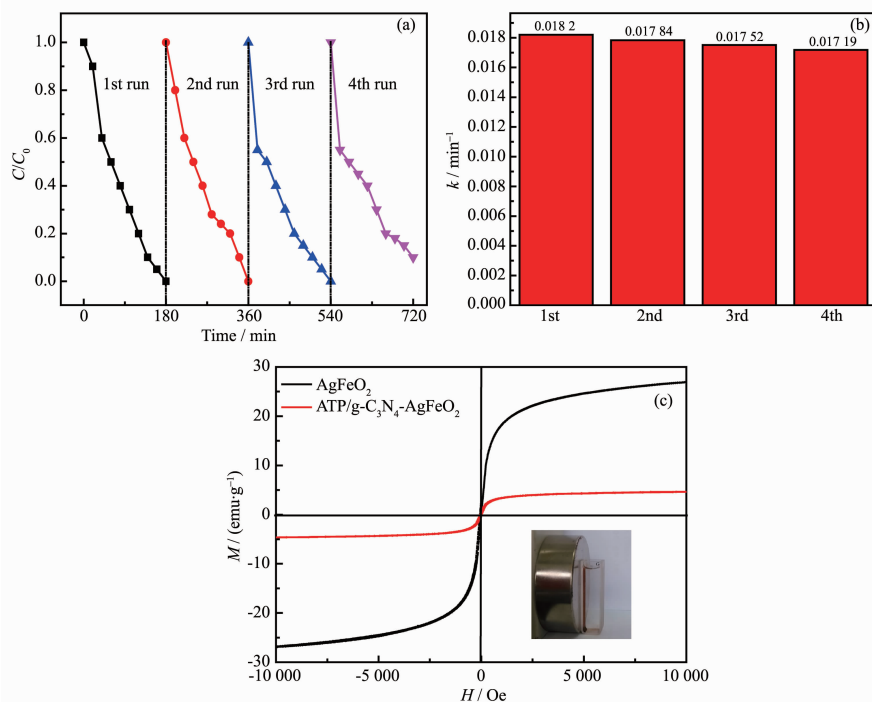


图 7 (a) ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%循环光降解 ARG 效率图; (b) 反应速率常数和(c) AgFeO₂ 及 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% 磁回归曲线

Fig.7 (a) Cycling runs of ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% for the photodegradation of ARG; (b) Reaction rate constants of ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% after 4 cycles and (c) magnetic regression curves of AgFeO₂ and ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%

2.3 光催化机理的探讨

采用苯醌、异丙醇和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和空穴 (h^+) 的捕获剂^[24,27]来

探索 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 复合材料降解 ARG 的反应机理(图 8), 加入异丙醇后,ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的光催化性能没有明显变化, 加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 后

ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的光催化性能有些许减弱,加入苯醌后 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的光催化性能明显下降,这表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在光催化反应过程中起主要作用。

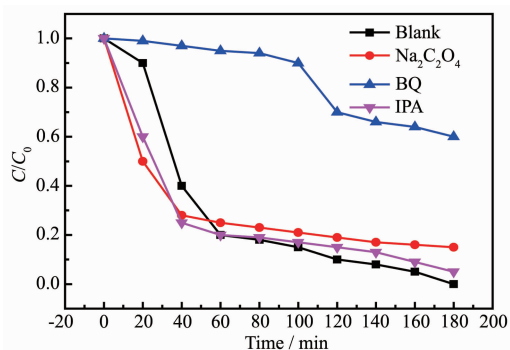


图8 捕获剂对 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%光催化降解 ARG 过程的影响

Fig.8 Plots of photogenerated carriers trapping in the system of photodegradation of ARG by ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%

图9为不同材料的PL光谱。g-C₃N₄的荧光强度最强,ATP/g-C₃N₄次之,g-C₃N₄/AgFeO₂和ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的荧光强度较弱。这是由于AgFeO₂纳米颗粒受光激发后产生的电子快速转移到g-C₃N₄上,AgFeO₂纳米颗粒的沉积导致复合材料荧光性的淬灭,意味着AgFeO₂/g-C₃N₄具有较低的电子-空穴复合几率,而ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的荧光强度比AgFeO₂/g-C₃N₄更弱,其原因在于ATP作为载体增大了光催化剂的活性位点,使得AgFeO₂/g-C₃N₄电子-空穴复合几率更低、光催化活性更高。

基于上述分析,图10提出了ATP/g-C₃N₄-

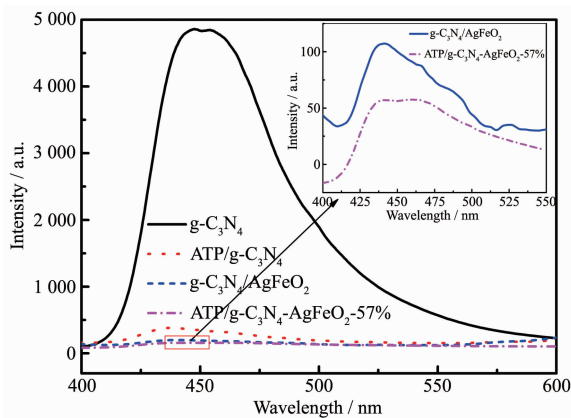


图9 g-C₃N₄, ATP/g-C₃N₄, g-C₃N₄/AgFeO₂和ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%的荧光光谱

Fig.9 PL spectra of g-C₃N₄, ATP/g-C₃N₄, g-C₃N₄/AgFeO₂ and ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%

AgFeO₂光催化剂性能显著提高的可能机理。由于AgFeO₂和g-C₃N₄可见光催化剂的窄的带隙使得其都能吸收可见光以产生光生电子和空穴。根据传统的电子转移路线,g-C₃N₄导带(CB)的电势比AgFeO₂更负,其光生电子可以自由移动到AgFeO₂的表面,而h⁺有从AgFeO₂转移到g-C₃N₄表面的趋势。所以,电子容易聚集在AgFeO₂表面,h⁺容易聚集在g-C₃N₄的表面,但是AgFeO₂中富集的电子还原能力却不足以将O₂还原成 $\cdot\text{O}_2^-$,这与实验值不符。所以,AgFeO₂和g-C₃N₄并未形成传统的II型异质结,而是形成了Z型异质结。g-C₃N₄导带上的光生电子有足够的还原能力将空气中的O₂还原成 $\cdot\text{O}_2^-$,可以直接加入有机化合物的降解^[18]。同时,AgFeO₂的导带中的光生电子可以直接转移到g-C₃N₄的价带(VB)上,由此产生的AgFeO₂价带上的h⁺也参与了降解过程。因此,在AgFeO₂和g-C₃N₄之间形成的Z型异质结大大提高了电子和空穴的分离效率。

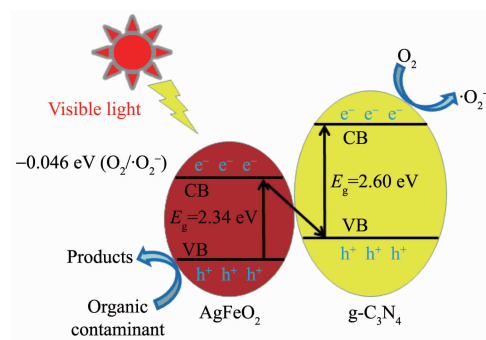


图10 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%光催化增强示意图^[18]

Fig.10 Photocatalytic enhancement of ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%^[18]

与凹凸复合之后,ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-Y复合催化剂的光催化性能较ATP/g-C₃N₄和ATP/AgFeO₂明显提高,而且随着Y的增大呈先升高而后下降的趋势(图6(b)),其中ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57%对ARG分子的降解性能最好,达到了97.4%。其原因为:首先g-C₃N₄薄层负载于凹凸表面,其比表面和活性位点大幅提高;引入AgFeO₂纳米粒子之后,由于g-C₃N₄与AgFeO₂之间形成Z型异质结,其可见光吸收能力进一步增强,同时有效抑制电子、空穴的复合,使得复合材料的性能达到最优。对于不同Y时催化性能不同,这可能与g-C₃N₄和AgFeO₂之间形成Z型异质结所需的相对量有关^[18]。g-C₃N₄薄层负载于凹凸表面之后,其比表面大幅提高,表面活性基团增多,受光激发产生的光生电子、空穴增多;此时如果

AgFeO₂ 含量过少, 受光产生的电子过少, 不足以被 g-C₃N₄ 价带上的空穴捕获, 不能完全形成 Z 型异质结, 致使 g-C₃N₄ 表面的部分电子、空穴有机会复合, 不利于其光催化性能的发挥; 当 Y=57% 时, AgFeO₂ 受光产生的电子恰好可以完全被 g-C₃N₄ 价带上的空穴捕获, 完全形成 Z 型异质结, 其光催化性能达到最佳; 当 AgFeO₂ 含量过多时, 过量的 AgFeO₂ 覆盖在 g-C₃N₄ 表面, 使其电子空穴复合机会增多, 导致其光催化性能逐渐下降。凹土作为 g-C₃N₄ 薄层材料的载体, 抑制了 g-C₃N₄ 的堆积和团聚, 提高了 g-C₃N₄ 的比表面积; AgFeO₂ 的沉积使得其产生的光生电子直接转移到 g-C₃N₄ 上, 从而促进了光生电子和空穴有效分离, 提高了量子效率。

3 结 论

通过原位反应, 将 g-C₃N₄ 薄层材料通过 Si-O-C 键的键合作用有效负载于凹土表面, 并以其为基体, 通过原位沉淀法将 AgFeO₂ 纳米颗粒均匀沉积在 ATP/g-C₃N₄ 薄层上, 获得新型 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 复合材料, 并研究其对酸性红 G 的光降解性能。结果表明, 与 g-C₃N₄、ATP、ATP/g-C₃N₄ 和 AgFeO₂ 相比, 由于 AgFeO₂ 和 ATP/g-C₃N₄ 之间形成了 Z 型异质结, 使得 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 复合材料具有更宽的可见光响应范围和更优异的光催化性能; 随着 ATP/g-C₃N₄ 含量的增多, 其光催化活性先增高后又降低, ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂-57% 性能最佳, 在可见光光照 180 min 后, 对 20 mg·L⁻¹ ARG 的降解率达 97.4%, 并且该催化剂在循环降解 4 次后依然保持了较好的光催化性能。通过自由基捕获实验, 提出了 ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 复合材料的一种可能的光催化作用机理。ATP/g-C₃N₄-AgFeO₂ 是一种催化活性强且非常有实际应用价值的光催化材料, 在有机废水处理领域具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] YAN Shi-Cheng(闫世成), ZOU Zhi-Gang(邹志刚). *Materials China*(中国材料进展), **2015**, **34**(9):652-658
- [2] ZHU Yong-Fa(朱永法), YAO Wen-Qing(姚文清), ZONG Rui-Long(宗瑞隆), et al. *Photocatalysis-Environmental Purification and Application of Green Energy: Vol.2*(光催化-环境净化与绿色能源应用探索:中册). Beijing: Chemical Industry Press, **2014**.
- [3] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. *Chem. Rev.*, **2016**, **116**: 7159-7329
- [4] Wang X, Liang Y H, An W J, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **219**:53-62
- [5] Wang H, Liang Y H, Liu L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, **344**:369-380
- [6] Liang S J, Xia Y Z, Zhu S Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **358**:304-312
- [7] Ge L, Han C C, Liu J, et al. *Appl. Catal. A*, **2011**, **409**:215-222
- [8] Zhang M, Bai X J, Liu D, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**, **164**: 77-81
- [9] Zhang L G, Chen X F, Guan J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, **48**:3485-3491
- [10] LI Na(李娜), WANG Ming(王茗), ZHAO Bei-Ping(赵北平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(6): 1033-1040
- [11] Zhao W, Guo Y, Wang S M, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**, **165**:335-343
- [12] Ding J, Liu Q Q, Zhang Z Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**, **165**:511-518
- [13] Wang G Y, Zhang Y Z, You C Y, et al. *Infrared Phys. Tech.*, **2017**, **88**:149-173
- [14] Chung J H, Matsuda M, Lee S H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, **95**(24):247204
- [15] XIONG Zhao-Xian(熊兆贤). *Introduction to Material Physics: Vol.1*(材料物理导论:第 1 册). Beijing: Science Press, **2012**.
- [16] Fang Y X, Ma Y W, Wang X C. *Chin. J. Catal.*, **2018**, **39**(3): 438-445
- [17] Hao X Q, Zhou J, Cui Z W, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **229**: 41-51
- [18] Tang D D, Zhang G G. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **391**:415-422
- [19] MENG Yue(孟跃), XIA Sheng-Jie(夏盛杰), XUE Ji-Long(薛继龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(9):1632-1640
- [20] Xia S J, Zhou X B, Shi W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, **392**:270-277
- [21] LIU Li-Yan(刘丽艳), SUN Zhi-Rou(孙至柔), YE Wen-Bo(叶文博), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2016**, **35**: 3663-3668
- [22] WAN Jian-Feng(万建凤), HU De-Sheng(胡德圣), LU Peng-Hui(卢朋辉), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2016**, **31**:845-849
- [23] Xu Y S, Zhang L L, Xie D Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **440**: 170-176
- [24] Liu C Y, Huang H G, Du X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**(30):17156-17165
- [25] Li Z J, Wang J H, Zhu K X, et al. *Mater. Lett.*, **2015**, **145**(4): 167-170
- [26] Yang J, Li D, Wang X. *J. Solid State Chem.*, **2002**, **165**(1): 193-198
- [27] Jin J, Liang Q, Ding C Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, **691** (1):763-771