

石墨相氮化碳/二氧化锡复合材料的制备及光催化性能

宁 湘^{1,2} 武月桃^{1,2} 王续峰^{1,2} 刘艳丽^{*,1,2}

(¹ 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(² 喷射沉积技术及应用湖南省重点实验室, 长沙 410082)

摘要: 采用热聚合法和水热法相结合的方法制备了 g-C₃N₄/SnO₂ 复合光催化剂。利用 XRD、SEM、TEM、FT-IR 和 UV-Vis DRS 等多种测试手段对所得样品的物相结构、微观形貌和吸光特性等进行了表征。结果表明, 异质结构复合光催化剂的最大光吸收边位置相对纯相 SnO₂ 发生了明显的红移, 并且 SnO₂ 颗粒均匀分布于 g-C₃N₄ 表面, 其中最优组分(50%-g-C₃N₄/SnO₂) 光催化降解染料罗丹明 B(RhB) 的效率达到了纯相 g-C₃N₄ 的 3.78 倍。

关键词: 光催化; 异质结构; 石墨相氮化碳; 二氧化锡; 纳米颗粒

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2243-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.272

Preparation and Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/SnO₂ Composite

NING Xiang^{1,2} WU Yue-Tao^{1,2} WANG Xu-Feng^{1,2} LIU Yan-Li^{*,1,2}

(¹ College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(² Hunan Province Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The g-C₃N₄/SnO₂ composite had been fabricated by the combination of hydrothermal method and thermal polymerization process in this paper. The crystal structures and morphology of various samples were characterized using XRD, SEM, TEM, FT-IR, and UV-Vis DRS. The results showed that the optical absorption edge of g-C₃N₄/SnO₂ composites with co-effect of heterojunction had an obvious red shift to the longer wavelength in comparison with pure SnO₂ and SnO₂ nanoparticles were dispersing on the g-C₃N₄ surface well. The photocatalytic degradation properties of g-C₃N₄/SnO₂ composites on rhodamine B (RhB) were remarkably improved under visible light irradiation, and the degradation rate of optimal 50%-g-C₃N₄/SnO₂ composite was 3.78 times as great as that of pure g-C₃N₄.

Keywords: photocatalysis; heterojunction; g-C₃N₄; SnO₂; nanoparticles

0 引 言

日新月异的工业技术使人们的生活变得更加便利、丰富, 同时也引发了能源短缺和环境污染两大世界难题。尤其是人类赖以生存和发展的水资源面临着巨大威胁, 化工、化肥、造纸等工业污水源源不断地排放到河流、湖泊等水系中, 造成有机染料

污染水质、重金属离子含量超标等严重问题^[1]。所以, 治理水体污染是人类可持续发展过程中必须克服的难题之一。

目前, 沉降法、物理吸附法、气浮法等纯物理技术已经广泛应用于处理工业废水, 并且工艺成熟、成本低廉, 但是这种非破坏式处理方法只是将污染物从液相中提取出来, 并不能实现无害化, 而且存

收稿日期: 2019-04-30。收修改稿日期: 2019-08-28。

国家自然科学基金(No.61404046)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yanliliu@hnu.edu.cn

在二次污染、催化剂难以重复使用等问题^[2]。此外,化学生物法等降解技术也被应用于去除水中污染物,处理后可获得较好的水质,但存在成本昂贵、技术设备要求高和在氧化还原反应过程中可能产生对人体有危害的中间污染物等缺点^[3]。光催化作为一种高效、清洁的技术已经成功应用在氧化降解水中有机污染物、还原重金属离子、杀灭微生物等领域。新兴的半导体材料、半导体氧化物等光催化材料具有高的光催化活性和良好的稳定性等优点,而且其在光降解水中污染物的同时也不会对环境造成二次伤害。因此这类材料在治理水体污染方面具有广阔的应用前景,引起了人们的广泛关注。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种不含金属元素的新型有机半导体材料,以其独特的电子能带结构、优异的化学稳定性和热稳定性,在环境污染物降解处理、光催化选择性合成等方面显示出良好的应用前景^[4]。但是 g-C₃N₄ 本身是一种高激子结合能和低结晶度的半导体聚合物材料,不利于光生电子-空穴对的分离,从而致使其在光催化过程中量子效率偏低^[5]。经探索发现,将 g-C₃N₄ 与其他具有合适能带结构的宽禁带半导体金属氧化物进行复合,使得它们之间由于价带、导带位置和带隙能的差异而产生交迭,彼此间形成异质结构,借助 g-C₃N₄ 的可见光响应性能和较高的导带位置,g-C₃N₄ 产生的光生电子可以通过紧密耦合的表面很快地注入宽禁带半导体材料的导带,从而实现光生电子-空穴对的有效分离。这种特殊异质结构的建立,可以使纳米尺度的复合光催化材料在体相内形成定向电荷通道,从而促进光生载流子的高效分离和迁移^[6-10]。

本文将 g-C₃N₄ 与 SnO₂ 纳米颗粒进行复合,形成具有异质结构的复合光催化剂,实现了加速光生载流子的分离、提高太阳光利用率和增强材料光催化性能的目的。

1 实验部分

1.1 试剂

实验过程中使用的试剂均为分析纯,其中三聚氰胺购于天津科密欧化学试剂有限公司,结晶四氯化锡购于上海阿拉丁生化科技有限公司,无水乙醇购于天津市致远化学试剂有限公司,罗丹明 B(RhB)购于天津市恒兴化学试剂制造公司。

1.2 纯相 g-C₃N₄ 的制备

以三聚氰胺为原料,采用热聚合法制备 g-C₃N₄:

称取 5 g 三聚氰胺粉末置于带有盖子的坩埚中,于马弗炉中 520 °C 下煅烧 4 h,所得产物研磨成粉末备用。采用上述同样的方法,通过改变煅烧温度,可以分别获得在 480 和 560 °C 下煅烧 4 h 的产物。

1.3 g-C₃N₄/SnO₂ 复合光催化材料的制备

g-C₃N₄/SnO₂ 复合物由水热法制备,以 50%-g-C₃N₄/SnO₂(g-C₃N₄ 的比重为 50%)为例:取 1 g SnCl₄·5H₂O 溶于 40 mL 水-乙醇混合溶剂(*V*_{H₂O}:*V*_{C₂H₅OH}=1:1),加入 0.43 g g-C₃N₄ 粉末,磁力搅拌 30 min 后超声分散 30 min,得到均匀的悬浊液,然后将所得液体转移到 70 mL 的水热釜中,180 °C 保持 4 h。随炉冷却后获得浅黄色沉淀物,将其用去离子水和乙醇分别洗涤 3 遍,离心,置于 80 °C 烘箱中烘干,之后在马弗炉 350 °C 煅烧 1 h。通过改变 g-C₃N₄ 的加入量,可以获得不同组分的复合物,分别为纯相 SnO₂、30%-g-C₃N₄/SnO₂、50%-g-C₃N₄/SnO₂、70%-g-C₃N₄/SnO₂、90%-g-C₃N₄/SnO₂。

1.4 仪器及表征

利用 Rigaku D/Max-2500 PC 型转靶全自动 X 射线粉末衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)确定产品的物相和纯度, Cu Kα 线($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$)作为发射光源,加速电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速度为 5°·min⁻¹,扫描范围:2 θ =10°~80°;扫描电镜照片(FE-SEM)来自 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜,工作电压分别为 10 和 15 kV;透射电镜照片(TEM)来自日本 JEOL 公司生产的 JEM-3010 型透射电子显微镜;紫外/可见吸收光谱来自 Hitachi Model U-4100 固相紫外/可见/近红外吸收光谱仪,扫描范围为 300~800 nm,测试过程中, BaSO₄ 作为参比材料;采用美国热电尼高力公司生产的 Nicolet 5700 型红外光谱仪对样品粉末进行测试,获取所得样品的红外光谱图,以溴化钾作为参照物。采用上海元析有限公司的紫外-可见分光光度计测材料的吸光度,扫描范围为 300~800 nm。

1.5 光催化性能测试

通过测试所制备样品在可见光条件下催化降解罗丹明 B(RhB)水溶液的能力来评估材料的光催化性能。具体的实验流程为:称取 0.4 g 样品粉末加入盛有 400 mL RhB 水溶液(10 mg·L⁻¹)的石英杯中,搅拌均匀并置于暗处,每 5 min 进行取样,以 6 000 r·min⁻¹ 转速离心 5 min 后取上清液用紫外-可见分光光度计测其吸光度。反复此过程,直到 RhB 浓度不再变化说明吸附-脱附平衡。待吸附-脱附平衡

后,开启 350 W 氙灯(加 400 nm 滤波片)对溶液进行光照,溶液与灯距离为 15 cm,每 30 min 取一次样,离心取上清液测其吸光度。反复此过程,直到 RhB 染料完全降解。

2 结果与讨论

2.1 不同煅烧温度对 g-C₃N₄ 产物的影响

分别在 480、520 和 560 °C 对 5 g 三聚氰胺粉末煅烧 4 h 后,所得产物的产率和颜色对比如表 1 和图 1,从中可以发现,随着煅烧温度的升高,产物产率降低,原因可能是原料在越高的温度下分解得越多,且提高煅烧温度对产物的颜色也有显著的影响。480 °C 煅烧后产物为浅黄色,随着温度的升高,产物颜色越来越深,最终煅烧温度为 560 °C 时,获

得土黄色产物。

对不同温度下所得产物进行了 XRD 表征,其表征图如图 2 所示。从中可以观察到 520 和 560 °C 获得的产物的 XRD 图能与标准 g-C₃N₄ PDF 卡片很好地匹配,具有分别位于 $2\theta=27.4^\circ$ 和 13.1° 的 2 个主要衍射峰,分别对应于 g-C₃N₄(002)和(100)衍射晶面,说明以三聚氰胺为原料在 520 至 560 °C 温度区间内煅烧 4 h 均能够获得高纯度的 g-C₃N₄^[11-12]。与之相反,在 480 °C 下获得的产物虽然也具有上述的 2 个主要衍射峰,但在 $2\theta=26^\circ$ 左右发现一个明显的杂峰(如图中标注区域),说明在 480 °C 下对三聚氰胺煅烧 4 h 后,产物中仍然存在部分聚合反应过程中生成的中间产物。综合以上结果,后续实验中所用到的 g-C₃N₄ 均采用 520 °C 下煅烧 4 h 获得。

表 1 不同煅烧温度获得的产物对比表

Table 1 Comparison table of products obtained at different calcination temperatures

Calcination temperature / °C	Material weight / g	Product weight / g	Yield / %
480	5.0	3.1	62
520	5.0	2.8	56
560	5.0	2.6	52

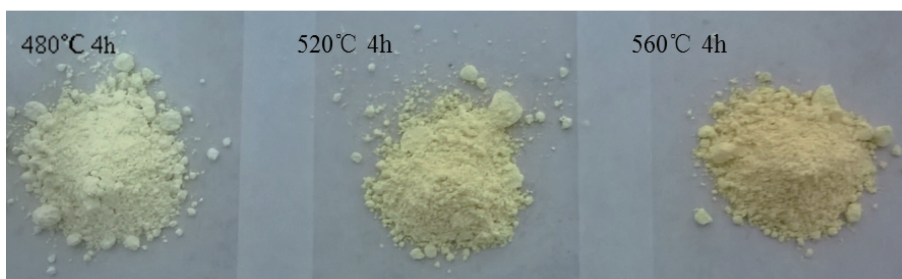


图 1 不同煅烧温度获得的产物颜色比较图

Fig.1 Colors of products obtained at different calcination temperatures

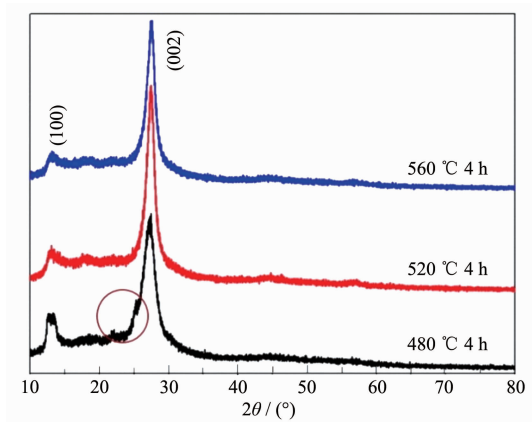


图 2 不同煅烧温度所获得产物的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the products obtained at different calcination temperatures

2.2 物相结构表征

采用 X 射线衍射对所制备的 g-C₃N₄/SnO₂ 复合材料、纯相 g-C₃N₄ 和纯相 SnO₂ 进行物相结构分析,所得 XRD 衍射图如图 3 所示。

在图 3(a)中,纯相 g-C₃N₄ 的 2 个主要衍射峰分别位于 $2\theta=27.4^\circ$ 和 13.1° ,前者是环状芳香物的层间堆积特征峰,对应的晶面指数为(002),这说明样品中含有类似于石墨的层状堆积结构。后者是 g-C₃N₄ 面层内噁环结构堆积而产生的 XRD 特征峰,对应的晶面指数为(100)^[11-12]。对于纯相 SnO₂,其衍射图谱与 PDF 卡片(PDF No.41-1445)能很好地匹配,为四方金红石结构。其 3 个强峰分别位于 $2\theta=26.6^\circ$ 、 33.9° 和 51.8° ,对应于(110)、(101)和(220)衍射晶面。

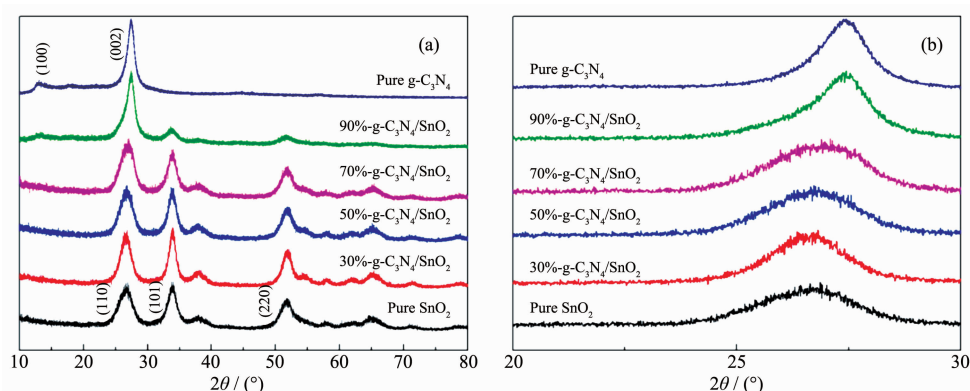


图 3 (a) 纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯相 SnO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂的 XRD 图; (b) $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 区域放大图

Fig.3 (a) XRD pattern of pure phase $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pure phase SnO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite catalyst; (b) $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ area enlargement

采用谢乐公式: $d=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算 SnO_2 的平均晶粒尺寸为 4.1 nm。对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料,随着材料中 SnO_2 含量的增加,其对应的衍射峰越来越明显,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰则很难从图中分辨出来,特别是对于 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$, 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$, 70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品。因此,我们特意将 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 区域进行局部放大,如图 3(b)。从中可以明显地看到与纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 SnO_2 相比,复合样品在 $2\theta=27^\circ$ 左右的衍射峰发生了宽化。这个衍射峰宽化可以理解为是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)和 SnO_2 的(110)衍射峰发生部分重合所造成的,且随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的增加,峰宽

化现象不断减弱。此外,根据 XRD 图中未发现有其他未知杂峰,可以判断所制备的样品纯度较高。

2.3 微观结构与形貌观察

对所制备样品的微观结构和形貌利用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行观察。如图 4 展示了纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯相 SnO_2 和 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化材料的 SEM 图。

从图 4(a)可以观察到,纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有明显的薄层结构,并且表面非常光滑。图 4(b)为纯相的 SnO_2 ,由图片可以看出,大量 SnO_2 纳米颗粒无规则的团聚在一起且颗粒的粒径较小。对于 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/$

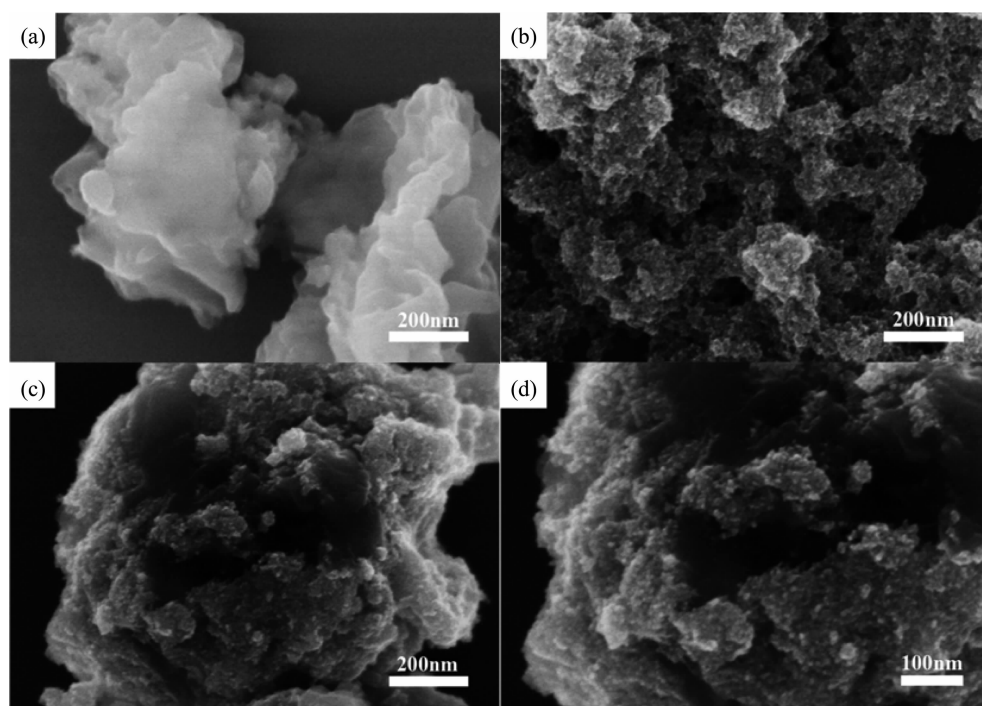


图 4 SEM 图片: (a) 纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) 纯相 SnO_2 ; (c, d) 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合光催化剂

Fig.4 SEM image: (a) pure phase $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) pure phase SnO_2 ; (c, d) 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite photocatalyst

SnO_2 样品, SnO_2 纳米颗粒较为均匀地分布于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面(如图 4(c)和(d)所示),说明在高温高压的水热条件中, SnO_2 优先在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面相对粗糙的位置形核并长大,很好地防止了 SnO_2 纳米颗粒的团聚^[13]。图 5 为不同质量比的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料在相同放大倍数下的微观形貌比较。图 5(a)所示为 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品,由 30% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 70% SnO_2 复合而成,由于 SnO_2 的含量远超过 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,所以 SnO_2 纳米颗粒不能像 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品一样均匀地分散于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面,而是团聚成了大颗粒。在该样品中, SnO_2 纳米颗粒严密地包裹着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能接收到的光强减弱,就很有可能会对复合物的光

催化活性造成负面影响。相反地,对于 70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ (如图 5(c))和 90%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ (如图 5(d))2 个样品, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量较高, SnO_2 纳米颗粒零散地分布于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面。

为了进一步了解复合材料的微观形貌,对 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 进行 TEM 观察,结果如图 6 所示。从图 6(a)可以直观地看到 SnO_2 纳米颗粒有规则地分散于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面,并且 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层状结构清晰可辨。图 6(b)为相对应的高分辨 TEM 图像,观察发现 SnO_2 纳米颗粒的平均粒径为 3.5~4.5 nm,与 XRD 的测试结果一致。图中晶格条纹间距 $d=0.336$ nm,对应于 SnO_2 的(110)晶面。而从 HRTEM 中不能观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的

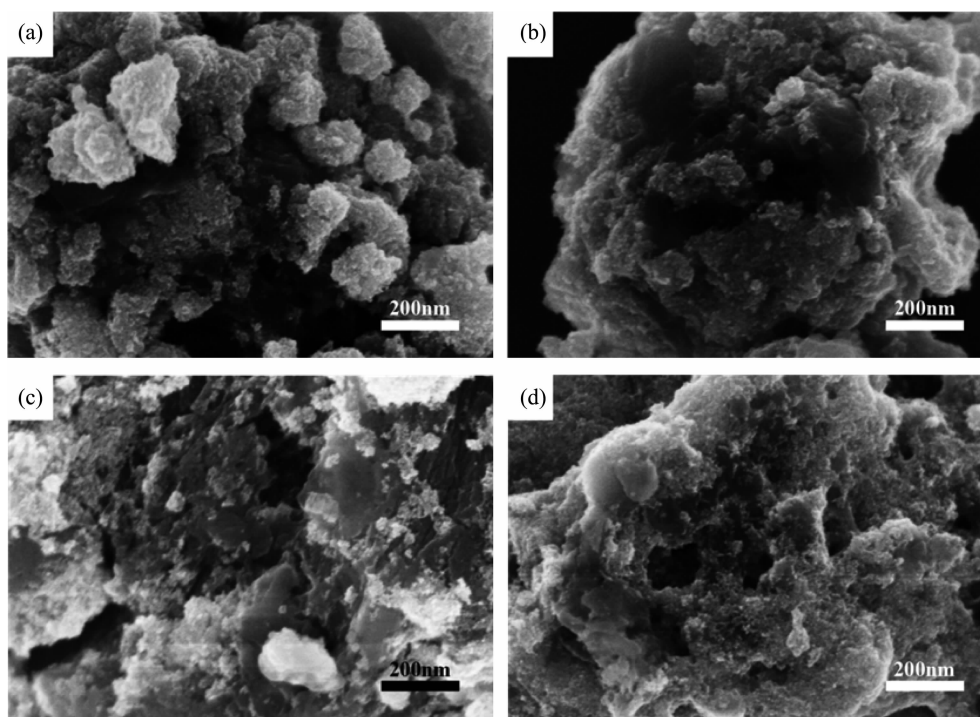


图 5 复合物微观形貌: (a) 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (b) 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (c) 70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (d) 90%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$

Fig.5 Microstructure of the composite: (a) 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (b) 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (c) 70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (d) 90%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$

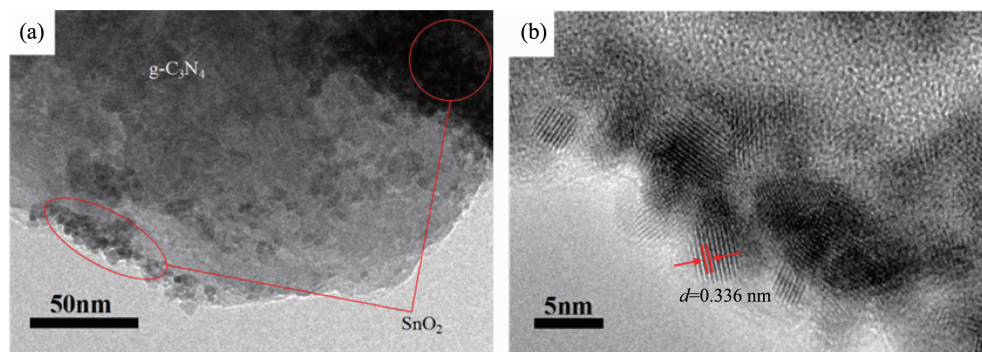


图 6 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂: (a) TEM 照片; (b) HRTEM 照片

Fig.6 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite catalyst: (a) TEM; (b) HRTEM

晶格条纹,原因是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层内有序度较低,根据 XRD 的(100)衍射峰较弱可以证实^[14]。

2.4 傅里叶变换红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对 50%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品、纯相 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行了表征,结果如图 7 所示。对于纯相 SnO_2 ,位于 660 和 535 cm^{-1} 处的 2 个红外吸收峰都是由 SnO_2 中 Sn-O 键的伸缩振动引起的;而位于 3 400 和 1 650 cm^{-1} 处的宽吸收峰分别对应于表面吸附水和羟基的伸缩振动^[13]。对于纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,可以观察到 3 个特征吸收带:大约位于 3 200 cm^{-1} 的宽红外吸收峰是由 N-H 键的伸缩振动引起的^[15-16];位于 1 240~1 640 cm^{-1} 区域的若干个红外吸收峰都对应于 C-N 键和碳氮六元杂环 C_3N_4 的伸缩振动^[17-18];而处在 810 cm^{-1} 的红外吸收峰则对应于三均三嗪 C_6N_7 的伸缩振动^[19-21]。对于

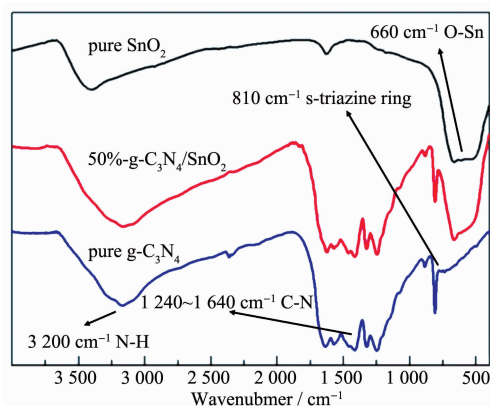


图 7 纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、纯相 SnO_2 和 50%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂的傅里叶红外光谱

Fig.7 Fourier infrared spectroscopy of pure phase $g\text{-C}_3\text{N}_4$, pure phase SnO_2 and 50%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite catalyst

50%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合样品,FT-IR 图谱在 810 和 1 240~1 640 cm^{-1} 区域都出现了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的红外特征吸收峰,在 660 和 535 cm^{-1} 处出现了 SnO_2 的红外特征峰,进一步证明了复合样品中同时存在 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 两种组分。

2.5 紫外-可见漫反射光谱分析

使用紫外-可见漫反射光谱仪检测纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂的吸光性能,并计算半导体材料的禁带宽度,如图 8 所示。在图 8(a)中,纯相 SnO_2 对光的吸收仅发生在紫外光区域,且光吸收边在 380 nm 左右。而纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收边发生在大约 460 nm 处,具有较强的可见光吸收能力。此外,纯相 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度可利用漫反射光谱数据根据如下公式计算获得:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

其中 α 、 h 、 ν 、 E_g 和 A 分别代表吸收系数、普朗克常数、光子频率、禁带宽度和常数。 n 的取值依赖于半导体的光跃迁类型,通常对于直接跃迁类型, $n=1$;对于间接跃迁类型, $n=4$ 。 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 都属于直接跃迁类型,故 n 值都取 1。以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标作图,对所得曲线取切线,切线与横坐标的交点即为 E_g ,即所对应的半导体的禁带宽度(如图 8(b)所示),计算得到的 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度分别为 3.59 和 2.73 eV。

半导体材料的导带电位和价带电位可以根据以下公式计算的到^[22]:

$$E_{\text{VB}} = \chi - E_0 + E_g$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g$$

其中 E_{VB} 和 E_{CB} 分别代表半导体的价带电位和导带电位, E_0 为电子能量,标准电位下该值为 4.5 eV, E_g

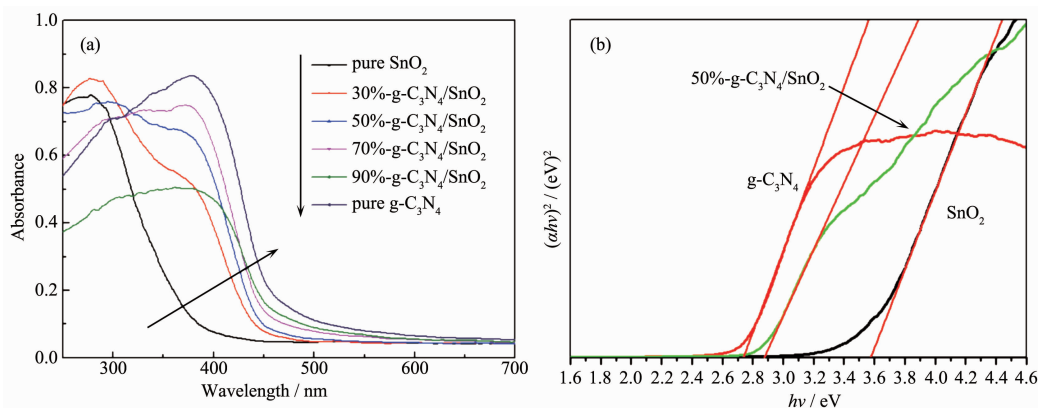


图 8 (a) 纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、纯相 SnO_2 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂的紫外-可见漫反射光谱; (b) $(\alpha h\nu)^2$ 相对于 $h\nu$ 的变化图

Fig.8 (a) UV-Visible diffuse reflectance spectra of pure phase $g\text{-C}_3\text{N}_4$, pure phase SnO_2 and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite catalysts; (b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$

为半导体的禁带宽度, χ 为半导体的电负性, 定义为各组成元素原子的绝对电负性的几何平均值(SnO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分别取值为 6.205 和 4.64 eV)^[23-24]。由此, 计算得到 SnO_2 的价带和导带电位分别为 +3.50 和 -0.09 eV; 而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带和导带电位分别为 +1.51 和 -1.22 eV。对于不同组分比的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品, 因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 SnO_2 的紧密耦合致使复合物对可见光都有较强的吸收能力, 且随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的增加, 复合物的光吸收边向波长更长的方向逐步偏移(如图 8(a)所示)。综合以上结果, 说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合物具备了能在可见光照射下发生响应并降解有机污染物的能力。

2.6 光催化性能测试

为了评估和比较 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化材料、纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 SnO_2 的光催化活性, 我们对所有样品进行了可见光催化降解 RhB 水溶液测试, 结果呈现于图 9。图 9(a)为 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品在可见光照射下降解不同时间后的 RhB 水溶液的吸收光谱, 从中可以看到 RhB 溶液的最大吸收峰处于 554 nm 处, 但随着光照时间的延长, 吸收峰的位置会逐步从 554 向 498 nm 偏移。原因是实验所制备的催化剂在光催化降解 RhB 分子时不是一步直接降解完全的, 而是依赖于逐步脱乙基作用来完成降解。在降解过程中共有 4 种中间产物生成, 并且最后一种中间产物为若丹明, 对应的吸收峰为 498 nm^[25]。此外, 吸收峰的强度也随着光照时间的延长快速降低, 并且在 180 min 后几乎完全消失, 说明 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 催化剂对 RhB 染料及其中间产物都具有较强的光催化降解能力。

图 9(b)为不同催化剂在相同条件下对 RhB 的降解曲线。对于没有加入催化剂的 RhB 水溶液(空白组)在同样条件下光照 180 min 后基本无降解, 说明 RhB 分子在可见光照射下是非常稳定的, 不会发生自降解。对于纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 表现出比较差的可见光响应能力, 原因可能是大量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层堆积在一起且难以分离大大地抑制了它的光催化活性。此外, 与纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比较发现 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 催化剂样品和纯相 SnO_2 都展现出较强的吸附能力, 吸附量都超过 20%。原因可以理解是水热法制备的 SnO_2 纳米颗粒粒径较小, 具有较大的比表面积, 为了降低体系的表面能, SnO_2 纳米颗粒会在表面吸附大量的 RhB 分子。另外, 吸附时间分别为 -25 和 0 min 时取样, 测得的 RhB 水溶液浓度基本没有发生变化, 说明了在光照前该体系已经达到了吸附-脱附平衡。在光照条件下, 纯相 SnO_2 样品对 RhB 溶液有一定的降解能力, 而根据前文紫外-可见漫反射光谱, 我们制备的 SnO_2 样品具有 3.59 eV 的宽带隙, 在可见光照射下并不具备降解能力。之所以能在可见光条件下降解 RhB 染料, 是因为 SnO_2 纳米颗粒与被吸附于其表面的 RhB 分子发生了染料敏化作用^[26-27]。

对于 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 、50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 、70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 和 90%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合样品, 在同样条件下光照 180 min 后分别催化降解了 62%、96%、93%和 80%的 RhB 染料。与纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 、70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 和 90%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合样品都表现出更优异的可见光光催化性能, 并且 $\text{g-C}_3\text{N}_4:\text{SnO}_2$ 质量比为 1:1 的 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 催化剂表现出了最佳的光催化活性。由此可见, 复合催

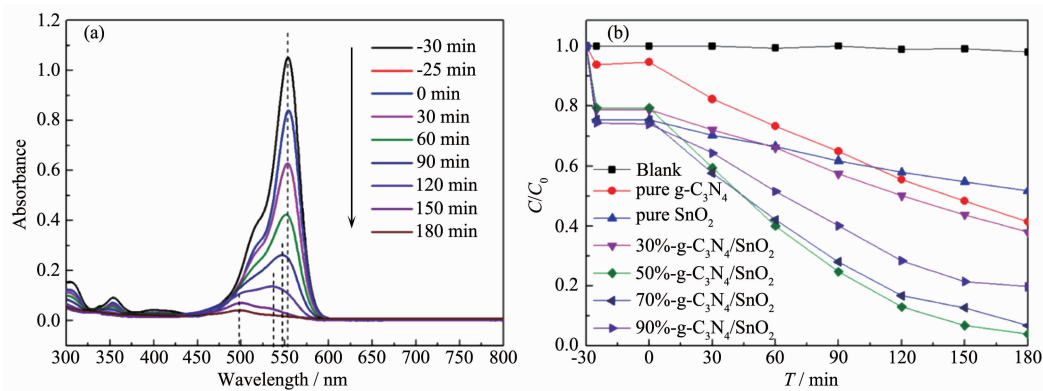


图 9 (a) 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品在可见光照射下降解不同时间后的 RhB 水溶液的吸收光谱;
(b) 不同催化剂在相同条件下的降解曲线

Fig.9 (a) Absorption spectra of RhB aqueous solution after 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ samples degraded under visible light for different time; (b) Degradation curves of different catalysts under the same conditions

化材料中 SnO_2 纳米颗粒能充分地发挥比表面积大的优势,给光生电子的转移提供了宽畅的通道,提高复合物的光催化性能。此外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的高低会直接影响 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂的光催化活性。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量较低时(如样品 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$),过量的 SnO_2 会将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面完全覆盖住并形成保护壳,大大地削弱了照射到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的可见光强度,因此表现出较弱的可见光光催化活性。同样的,当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量过高时(如样品 70%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 和 90%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$) 也会对复合催化剂的光催化性能造成负面影响。原因是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面过少的 SnO_2 纳米颗粒不能满足快速分离光生电子-空穴对和转移光生电子的需求,导致电子-空穴对复合率增加。综合上述结果, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合光催化剂的可见光光催化性能与 $\text{g-C}_3\text{N}_4:\text{SnO}_2$ 质量比密切相关,两组元质量比为 1:1 时(样品 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$)最有利于光生电子-空穴的分离,最大程度地提高可见光的利用率。

为了更直观地比较所有样品在可见光照射下降解 RhB 染料的光催化性能,根据实验数据运用伪

一级动力模型(公式如下)计算了实验样品降解 RhB 的表观速率常数^[25]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)=kt$$

其中 k 为表观速率常数(min^{-1}), C_0 和 C 分别代表 RhB 水溶液的初始浓度和光照时间为 t 时的浓度。如图 10(a)所示,以 $\ln(C_0/C)$ 为纵坐标, t 为横坐标,所得的点具有直线倾向,说明本实验中光催化降解 RhB 染料测试符合伪一阶动力模型。计算所得的 k 值汇总于图 10(b)中,对于纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, k 值为 $4.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合催化剂,随着 SnO_2 含量的增加复合样品的光催化活性逐步增强,即 k 值越大。且 50%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合样品的 k 值达到了最大值 $1.722 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,是纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 3.78 倍。然而,当 SnO_2 的质量比达到 70%时(样品 30%- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$),相对应的 k 值迅速降低至 $4.13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,比纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 还要低。此外,对于纯相 SnO_2 样品,由于染料敏化作用机制,对应的 k 值达到 $2.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

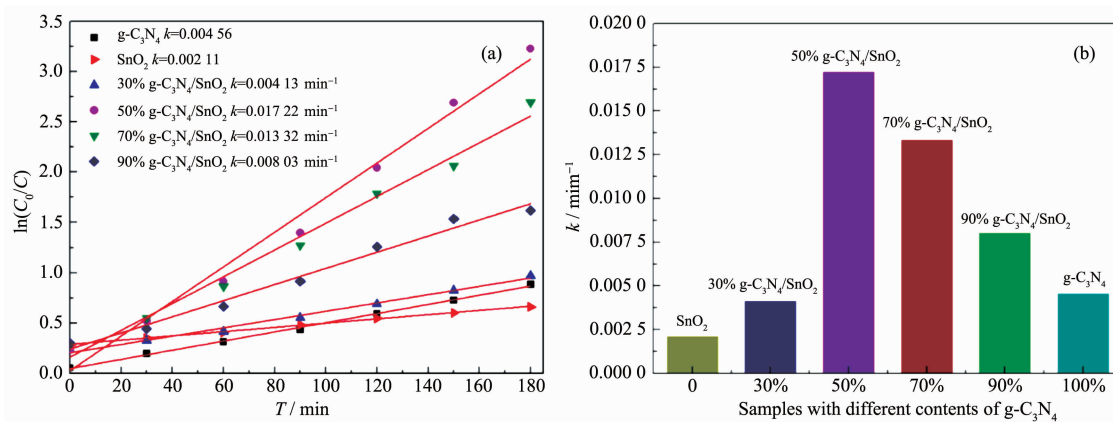


图 10 (a) 纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯相 SnO_2 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合样品在可见光条件下的光降解 RhB 曲线的一级动力学曲线变换图; (b) 表观速率常数汇总图

Fig.10 (a) First-order kinetic curve plot of photodegradation of RhB curve for pure phase $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pure phase SnO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite samples under visible light; (b) Summary of apparent rate constants

2.7 光催化机理探讨

综合上述的结果与讨论,我们提出了如图 11 所示的可见光催化降解水中 RhB 染料的作用机理。实验中 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合样品光催化性能提高的原因可以归结为以下 2 个方面:(1) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 SnO_2 纳米颗粒形成的异质结在光催化降解 RhB 水溶液过程中发挥了重要作用,有效地促进了光生载流子的分离;(2) 吸附于 SnO_2 纳米颗粒表面的 RhB 分子与 SnO_2 在可

见光照射下发生染料敏化作用,加速了 RhB 染料的降解。根据上述实验结果, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带(CB)和价带(VB)电位分别计算得-1.22 和+1.51 eV,而 SnO_2 的导带(CB)和价带(VB)电位分别处于-0.09 和+3.50 eV。此外,RhB 和被激发的 RhB(RhB*)的氧化还原电位分别为 0.95 和-1.42 V(相对于标准氢电极)^[28]。在可见光的照射下,处于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上的电子吸收光子并获得足够能量从价带跃迁至导带,因此在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 内

形成了大量的光生电子-空穴对^[29-30](见方程式(1))。因为 g-C₃N₄ 的导带电位(-1.22 eV) 比 SnO₂ 的(-0.09 eV)更负,光生电子能通过内置电场快速地从 g-C₃N₄ 表面转移至 SnO₂ 纳米颗粒。同样地,RhB 染料也能受可见光激发成 RhB* (方程式(2~4)),随后电子从 RhB* 中转移至 SnO₂ 的导带。因此,在该复合催化剂中 SnO₂ 起到了快速分离电子-空穴对的重要作用。SnO₂ 导带上收集来的光生电子能将溶解于溶液中的 O₂ 还原成超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)($E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)=-0.046$ eV vs NHE),然后进一步转变成过氧氢根(HOO $\cdot$)和过氧化氢(H₂O₂)(方程式(5~7)),这些中间产物很快又会被继续还原成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$) (方程式 (8))^[31-32], $\cdot\text{OH}$ 最终将 RhB 分子氧化降解成 CO₂ 和 H₂O 等产物(方程式(9))。在整个过程中,电子的接收者(O₂)控制着光生电子的转移速度^[23]。留在 g-C₃N₄ 表面上的空穴(h⁺)会直接与 RhB 染料反应并将其降解(方程式(10))。

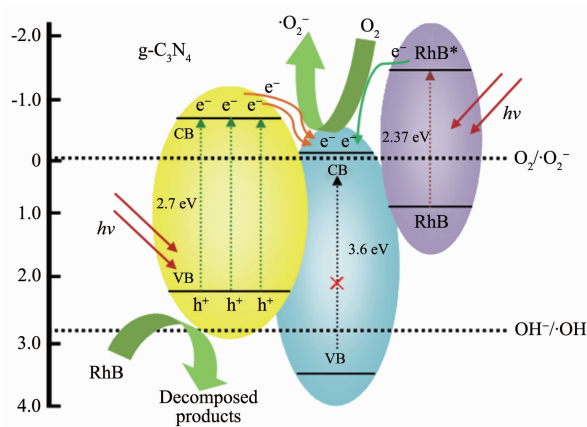
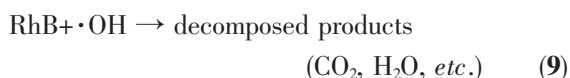
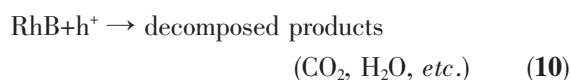


图 11 g-C₃N₄/SnO₂ 复合催化剂在可见光照射下催化降解 RhB 染料的机理图

Fig.11 Mechanism of catalytic degradation of RhB dye by g-C₃N₄/SnO₂ composite catalyst under visible light irradiation



由此可见,在本实验中 RhB 既是敏化剂又是被降解的污染物。当 RhB* 中的电子转移至 SnO₂ 导带上后,RhB 分子最终变成 RhB⁺并很快地被其他活性物质降解掉或发生自降解^[26]。考虑到吸附于 SnO₂ 表面的 RhB 分子并不是特别多并且 RhB⁺最终有可能与电子重新复合,所以,我们有理由认为,在 g-C₃N₄/SnO₂ 复合样品光催化降解 RhB 水溶液过程中,染料敏化作用的贡献是比较小的。相反地,g-C₃N₄ 与 SnO₂ 纳米颗粒之间形成的异质结构则能高效地促进光生载流子的分离,并大大地提升了 g-C₃N₄/SnO₂ 复合物的可见光催化性能。

3 结 论

针对 g-C₃N₄ 作为半导体光催化材料使用时存在太阳能利用率偏低的问题,将其与 SnO₂ 纳米颗粒复合,形成具有异质结构的复合光催化材料。通过多种表征手段对 g-C₃N₄/SnO₂ 的物相结构、微观形貌和吸光特性等进行了研究,并在可见光照射条件下催化降解水中模拟污染物罗丹明 B(RhB)来评估所制备样品的光催化性能,探索 g-C₃N₄/SnO₂ 复合光催化材料在环境污染物光催化降解方面的应用,并初步讨论了其作用机理,得出以下主要结论:

(1) 采用热聚合法,以三聚氰胺为原料,在不同温度(480、520 和 560 °C)下煅烧 4 h 获得 3 种不同 g-C₃N₄ 产物。XRD 结果表明,三聚氰胺粉末在 520~560 °C 温度区间内煅烧 4 h 都能获得高纯度的 g-C₃N₄,而在 480 °C 及以下温度不能得到纯相 g-C₃N₄。

(2) 以结晶四氯化锡和三聚氰胺为初始原料,采用热聚合法和水热合成法相结合的手段,成功制备了一系列不同 SnO₂ 含量的 g-C₃N₄/SnO₂ 复合光催化材料。SEM 和 TEM 结果表明,复合样品中的 SnO₂ 纳米颗粒会优先在 g-C₃N₄ 表面较为粗糙的位置形核并长大,有效抑制了 SnO₂ 纳米颗粒的团聚。UV-Vis DRS 结果表明,复合样品最大光吸收边的位置相对纯相 SnO₂ 都发生明显的红移,对光的利用能力有效增强。

(3) 可见光催化降解 RhB 测试表明,异质结构和染料敏化的双重作用大幅度地提升了复合催化材料的光催化活性,其中最优组分(50%-g-C₃N₄/SnO₂)的可见光催化降解 RhB 速率常数达到了 1.722×10⁻² min⁻¹,是纯相 g-C₃N₄(4.56×10⁻³ min⁻¹)的 3.78 倍。

参考文献:

- [1] LIU Chang-Ming(刘昌明), CAO Ying-Jie(曹英杰). *Impact Sci Soc*(科学对社会的影响), **2009**,**2**:16-22
- [2] HAN Zhao-Hui(韩兆慧), ZHAO Hua-Qiao(赵化侨). *Prog. Chem.*(化学进展), **1999**,**11**(1):1-10
- [3] 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
- [4] DUAN Li-Ying(段丽颖), LU Shan-Shan(路珊珊), DUAN Fang(段芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(5):793-802
- [5] Wang X C, Blechert S, Antonietti M. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(8):1596-1606
- [6] Wang X F, Mao W W, Zhang J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**448**:17-23
- [7] Faisala M, Ismail A A, Harraz F A, et al. *Mater. Des.*, **2016**, **98**:223-230
- [8] He Y M, Wang Y, Zhang L H, et al. *Appl. Catal., B*, **2015**, **168-169**(168):1-8
- [9] Sun M, Yan Q, Yan T, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:31019-31027
- [10] MA Ling-Juan(马令娟), HOU Meng-Ning(侯梦宁), MA Hong-Bin(马宏彬) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(10):1899-1909
- [11] Tian Y L, Cheng F X, Zhang X, et al. *Powder Technol.*, **2014**, **267**:126-133
- [12] Tong Z W, Yang D, Xiao T X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **260**:117-125
- [13] Tian Y L, Chang B B, Lu J L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**267**(15):126-133
- [14] Uddin M T, Nicolas Y, Olivier C, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(14):7764-7773
- [15] Xu M, Han L, Dong S J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(23):12533-12540
- [16] Dong F, Wu L W, Sun Y J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(39):15171-15174
- [17] Bojdys M J, Muller J O, Antonietti M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**(27):8177-8182.1
- [18] Liao G Z, Chen S, Quan X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:2721-2726
- [19] Li Y B, Zhang H M, Liu P R, et al. *Small*, **2013**,**9**(19):3336-3344
- [20] Chen Y F, Huang W X, He D L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(16):14405-14414
- [21] Pradhan G K, Reddy K H, Parida K M. *Catal. Today*, **2014**, **224**:171-179
- [22] Xing C S, Wu Z D, Jiang D L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**,**433**(11):9-15
- [23] Watanabe T, Takirawa T, Honda K. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**(19):1845-1851
- [24] Zhuang S D, Xu X Y, Feng B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(1):613-621
- [25] Zhou M J, Gao X H, Hu Y, et al. *Appl. Catal., B*, **2013**,**139-139**(21):1-8
- [26] Sun J X, Yuan Y P, Qiu L G, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(22):6756-6763
- [27] Xiong Z G, Zhang L L, Ma J Z, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(33):60
- [28] Zhao S S, Chen S, Yu H T, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2012**,**99**(41):50-54
- [29] Wen J Q, Xie J, Chen X B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **391**:72-123
- [30] Zhang C, Li Y, Shuai D M, et al. *Chemosphere*, **2019**,**214**:462-479
- [31] Ikeda K, Sakai H, Baba R, et al. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**(14):2617-2620
- [32] Kubo W, Tatsuma T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(50):16034-16035