GO/TiO_2 -g-C₃N₄纳米复合材料的制备及可见光催化性能

胡金娟 马春雨* 王佳琳 冷 超 秦福文 张庆瑜 (大连理工大学物理学院,三束材料改性教育部重点实验室,大连 116024)

摘要:以水热法制备的20%g-C₃N₄/TiO₂(20%为质量分数)为基,将其与不同质量分数的氧化石墨烯(GO)复合制备出可见光催化性能优良的GO/TiO₂-g-C₃N₄三元复合材料。利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致荧光光谱(PL)、瞬态光电流响应等分析测试手段对样品的结构、形貌和光电性能进行表征。研究了不同质量分数GO的加入对GO/TiO₂-g-C₃N₄在可见光下降解亚甲基蓝(MB)溶液的影响。结果表明:g-C₃N₄/TiO₂与GO复合后,锐钛矿相TiO₂颗粒形成小团簇附着在g-C₃N₄和GO片层表面,且当GO含量为15%时,TiO₂形成的团簇最小,对可见光的吸收最多且光生电子-空穴对的复合率最低。可见光照射下,15%GO/TiO₂-g-C₃N₄复合材料对MB的降解率在3h内可达98.4%,且其降解速率常数(0.022 4 min⁻¹)分别是纯TiO₂(0.001 5 min⁻¹)和g-C₃N₄/TiO₂(0.002 5 min⁻¹)的15倍和9倍。

关键词:g-C₃N₄/TiO₂; GO; 异质结; 可见光催化
中图分类号: 0643⁺36; TQ340.64
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2020)12-2240-09
DOI:10.11862/CJIC.2020.241

Preparation and Photocatalytic Properties of GO/TiO₂-g-C₃N₄ Nanocomposites

HU Jin-Juan MA Chun-Yu^{*} WANG Jia-Lin LENG Chao QIN Fu-Wen ZHANG Qing-Yu (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: GO/TiO₂-g-C₃N₄ ternary composites having good visible light catalytic performances, which was based on the prepared 20%g-C₃N₄/TiO₂ composites (the mass fraction of g-C₃N₄ was 20%) by hydrothermal process, were successfully synthesized by mixing graphene oxide (GO) dispersions with different mass fractions. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), and transient photocurrent analytical tests are used to characterize and analyze the crystal structures, morphologies and optical properties of g-C₃N₄/ TiO₂-based photocatalysts. The effect of TiO₂-g-C₃N₄ compounded with different GO mass fractions on the degradation of methylene blue (MB) solution under visible light was studied. The results show that with the optimized amount of GO of 15%, the smallest anatase phase TiO₂ particles attached to the surface of g-C₃N₄ and GO sheets was found to be the enhancing photocatalytic efficiency, which can be attributed to higher light absorption and lower photoelectron-hole recombination rate in comparison with g-C₃N₄/TiO₂ binary composites or pure TiO₂. The degradation rate of MB by 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄ composite could reach 98.4% within three hours, and its degradation rate constant (0.022 4 min⁻¹) was about 15 times and 9 times higher than those of pure TiO₂ (0.001 5 min⁻¹) and g-C₃N₄/ TiO₂ (0.002 5 min⁻¹), respectively.

Keywords: g-C₃N₄/TiO₂; GO; heterojunction; visible light catalysis

收稿日期:2020-04-15。收修改稿日期:2020-09-17。

中央高校基本科研业务费专项资金(No.DUT19LAB14)资助项目。

^{*}通信联系人。E-mail:chunyuma@dlut.edu.cn

0 引 言

半导体光催化技术作为一项新型环保技术,被 认为是解决能源短缺和环境污染问题的有效途径 之一^[1]。TiO,由于其具有催化活性高、稳定性好、矿 化彻底、无二次污染且价廉、无毒等优点,成为半导 体光催化剂的研究热点[2-3]。然而,TiO,自身也存在 局限性,例如禁带宽度 E_=3.2 eV,使其只能利用太 阳光中的紫外光;TiO,经过光照后产生的光生电子 和光生空穴易复合,从而导致了TiO,的量子利用率 低;此外,粉末TiO,光催化剂容易产生团聚,降低比 表面积,导致光催化效率较低[45]。近年来,大量研 究表明,不同禁带宽度的半导体材料耦合是实现可 见光响应特性并增强其催化性能的有效方法之一, 如 TiO₂/g-C₃N₄^[6-7]、ZnO/g-C₃N₄^[8]、Zn_xCd_{1-x}S/Bi₂S₃^[9]、 Cu₂ZnSnS₄/Bi₂WO₆^[10]等。类石墨烯碳氮化合物(g-C₃N₄)具有较窄的带隙宽度(~2.7 eV)以及高的化学和 热稳定性。最近,有关TiO,-g-C,N4的研究引起人们 的关注。Tan 等¹⁶采用气相沉积法合成了TiO₂-g-C₃N₄复合物,纳米量级g-C₃N₄与TiO₅所形成的异质 结界面,能促进可见光吸收,可见光催化制氢效率 得到显著提高。Li等四报道了与g-C₃N₄复合的空芯 球状纳米TiO,异质结的合成,g-C₃N₄的量对光催化 活性有重要的影响。但是,在可见光照射下电子从 g-C_aN₄到TiO₂的转移缓慢而且光生电子-空穴复合 率高,从而影响复合材料的光催化效率。

有研究表明,氧化石墨烯(GO)复合是改善半导 体光催化材料性能的有效途径[11-12]。GO作为石墨 烯的一种衍生物,除了具有独立的单层结构、良好 的分散性和较大的比表面积外,其表面的含氧基团 可进一步改性并嫁接各类功能化基团。GO的存在 不仅有利于提高目标污染物在半导体光催化剂表 面的吸附能力,而且还有利于促进光生电子的传 输,从而有效降低光生电子-空穴的复合效率。在 已经报道的关于和GO复合的材料中,主要是单一 半导体材料例如TiO₂^[12]、ZnO^[13]、CdS^[14]、g-C₃N₄^[15]等。 Liu等[12]制备了纳米棒TiO,-GO复合材料,研究发现 由于GO的引入,该复合材料不仅能够很好地吸附 有机染料,而且能够有效分离光生电子-空穴。Liao 等[15]以GO为载体材料获得高分散的g-C,N_-GO复合 材料并且研究了其光催化性能,研究表明引入GO 可以有效地提高复合材料的光催化性能。但是,迄 今为止,有关多元半导体异质结/氧化石墨烯复合材

料在光催化领域中的研究未有报道。若将GO作为 载体,将纳米量级TiO₂-g-C₃N₄固定在上面,利用多组 分之间协同作用,所得到的GO/TiO₂-g-C₃N₄复合材 料能够具有更大的比表面积,有利于抑制光生电 子-空穴对复合。本研究采用水热法将不同质量分 数的GO与TiO₂-g-C₃N₄结合制备三元复合催化剂。 通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、紫 外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致荧光光谱 (PL)、X射线光电子能谱(XPS)、瞬态光电流响应等对 其形貌、结构、光学性能进行表征,用亚甲基蓝(MB) 为目标降解物来评价复合材料的光催化性能,并对 其催化机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要试剂

冰醋酸、聚乙二醇4000、硝酸铕晶体、亚甲基蓝和无水乙醇均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;钛酸丁酯为优级纯,购于阿拉丁试剂有限公司;GO水溶液(5 mg·mL⁻¹)购于先丰纳米材料有限公司;实验用水为自制去离子水。

1.2 催化剂的制备

锐钛矿相TiO₂粉末制备:将10mL钛酸丁酯加 入到20mL无水乙醇中磁力搅拌40min得到溶液 A;取10mL无水乙醇、5mL冰醋酸、1.6mL去离子 水和1mL聚乙二醇混合均匀,取适量硝酸铕晶体加 入至其完全溶解后在磁力搅拌器上搅拌40min,制 得溶液B。边搅拌边将溶液A缓慢滴加到溶液B 中,滴加完毕后在35℃恒温条件下继续搅拌形成均 匀的TiO₂溶胶。室温下在密封的烧杯中放置3d,后 在100℃下干燥,随后将其放入450℃的马弗炉中 保温1h,冷却后研磨便可得到锐钛矿相TiO₂粉体。

g-C₃N₄粉末的制备:将装有三聚氰胺的坩埚放入 马弗炉中,并于580℃下煅烧4h,将黄色块状产物 研细便得到g-C₃N₄粉末。

催化剂的制备:准确称取一定量的锐钛矿相 TiO₂粉末加入到60 mL去离子水中,超声10 min,形 成溶液。再向此溶液中加入一定量的g-C₃N₄粉末和 GO分散液,经过超声60 min分散,形成混合溶液。 将此混合液转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中于 140 ℃下反应10 h。将生成物洗涤、干燥和研磨,即 得三元复合材料。作为对照的二元复合材料g-C₃N₄/TiO₂的合成方法与上述相同,只是相应地不添 加GO分散液,经过以上步骤,便得到不同g-C₃N₄质 量分数的g-C₃N₄/TiO₂二元复合材料,通过对二元复 合材料的表征分析,发现20%g-C₃N₄/TiO₂的可见光 催化效果最好。因此,将20%g-C₃N₄/TiO₂与不同质 量分数的GO分散液复合制备出GO/TiO₂-g-C₃N₄复 合光催化剂(即三元复合材料):GO的质量分数分别 为5%、10%、15%和20%,分别命名为5%GO/TiO₂-g-C₃N₄、 20%GO/TiO₂-g-C₃N₄、15%GO/TiO₂-g-C₃N₄和 20%GO/TiO₂-g-C₃N₄。

1.3 催化剂表征

采用X射线衍射仪(D8型XRD,德国布鲁克 (AXS)公司生产)在工作电压为40 kV,电流为40 mA 的条件下分析样品的晶体结构,所使用靶为Cu Kα 靶,波长为0.154 07 nm,2θ范围为20°~80°。采用扫 描电子显微镜(S-4800型SEM,日本Hitachi公司生 产)表征样品微观形貌,工作电压为5kV。采用X射 线光电子能谱(ESCALAB 250 Xi 型 XPS,美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产)测定样品的组成 元素和化合价,其单色X射线源是Al靶的 $K\alpha$ 线,工 作电压为15 kV,电流为10 mA。采用稳态/瞬态荧 光光谱仪(FLS920型,英国Edinburg公司生产)在室 温 26 ℃下测量样品的光致发光光谱(PL谱)和时间 分辨荧光衰减光谱(TR-PL谱),激发源分别为波长为 325 nm的He-Gd激光器和波长为319.6 nm的发光 二极管激光器。以高反射率的BaSO₄粉末压片作为 标准参比物,采用附有积分球的全功能型稳态/瞬态 荧光光谱仪对样品的光吸收性能进行测试。采用 电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司生 产)进行瞬态光电流响应及 Mott-Schottky 测试, 三电 极置于 0.5 mol·L⁻¹的 Na₂SO₄溶液中,附有 400 nm 滤 波片的氙灯照射工作电极上涂有催化剂的一面,在 1V偏压下测试催化剂的瞬态光电流响应情况;以 开路电压为中心,分别设置起始电位和终止电位, 振幅设置为 0.01 V, 频率设为 1 000 Hz 进行 Mott-Schottky测试。

1.4 光电流及光催化性能测试

材料的光电化学性能测试在三电极光电化学池 中进行,三电极与电化学工作站相连,Pt片作为对 电极,Ag/AgCl作为参比电极。工作电极通过滴涂 法制备,先将6mL乙醇和6mg光催化材料加入烧杯 中超声120min,使用移液枪移取0.3mL该乙醇溶液 滴加在清洗干净的ITO导电玻璃上,其规格为15 mm×15mm,放在鼓风干燥箱中50℃保持180min, 烘干后安装到光电化学池中。将三电极都放入0.5 mol·L⁻¹的Na₂SO₄中,带有400 nm 滤波片的500 W 氙 灯作为光源,在1V偏压下对样品进行光生电流响 应测试。

用亚甲基蓝(MB)模拟有机污染物。取0.08g催 化剂与160mL10mg·L⁻¹MB溶液通过磁力搅拌进 行混合,避光条件下搅拌30min,使其达到吸附-脱 附平衡。再将混合溶液置于加400mm滤波片的氙 灯模拟的可见光下进行光催化反应,每隔20min取 样一次,将所取的样品在离心机中以3200r·min⁻¹ 的速率离心45min,然后用紫外-可见分光光谱仪 (Ocean, Maya 2000-Pro)测MB溶液的吸光度,波长范 围为200~1100mm,计算出MB溶液的浓度随降解 时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构形貌表征

图 1 为样品的 XRD 图。单一 TiO₂样品在 2 θ 为 25.3°、37.8°、48.0°、53.9°、55.0°、62.6°、68.8°、70.3°、 75.1°处出现衍射峰,这些峰位依次对应锐钛矿相 TiO₂(PDF No. 076173)的(101)、(004)、(200)、(105)、 (211)、(204)、(116)、(220)、(215)晶面,除锐钛矿相的衍 射峰外,并未出现 TiO₂其它相的峰,表明制备的 TiO₂ 具有较高的纯度和结晶度。从水热法合成复合物g-C₃N₄/TiO₂和 GO/TiO₂-g-C₃N₄的 XRD 图中可以看出, 样品的衍射峰与 TiO₂的一致,且在 2 θ =27.5°处的衍 射峰有叠加,其对应g-C₃N₄的(002)晶面,属于共轭芳 香族化合物的层间堆积特征峰^[16],几乎没有观察到 衍射峰发生位移现象,这表明 TiO₂与g-C₃N₄复合效 果较好。另外,在所合成的 GO/TiO₂-g-C₃N₄复合物



图 1 TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂和GO/TiO₂-g-C₃N₄的XRD图 Fig.1 XRD patterns of TiO₂, g-C₃N₄/TiO₂ and GO/TiO₂-g-C₃N₄

的 XRD 图中,并未发现 GO 的特征峰,这可能是因为 GO 碳层上带负电的含氧基团为复合提供了活性位 点,因此也证明了 TiO₂成功地负载在 GO 碳层上。 根据 Debye-Scherrer 公式^[17]: $D=0.89\lambda/(B\cos\theta)(D$ 为平 均晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长,B 为样品衍射峰的半 高宽,为衍射角),选取锐钛矿相 TiO₂的(101)面衍射 峰,估算出 5%GO/TiO₂-g-C₃N₄、10%GO/TiO₂-g-C₃N₄、 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄和 20%GO/TiO₂-g-C₃N₄中 TiO₂的 平均晶粒尺寸(D)分别为 28.0、25.3、24.9 和 25.4 nm。 可以看出,随着 GO 的增加,TiO₂的晶粒尺寸先减小 后增大,当GO 的负载量为 15% 时,TiO₂的晶粒尺寸 最小,比表面积和比表面能最大,有利于提高光催 化性能。

图 2 分别纯 TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂和 GO/TiO₂-g-C₃N₄ 的 SEM 图。由图 2a可知纳米 TiO₂呈类球形,大多团 聚在一起,这可能是因为单个纳米 TiO₂比表面积 大,表面能高导致的。二元催化剂重叠、堆积呈团 簇状分布。GO加入后,图 2c~2f中均能看到氧化石 墨烯的单层薄片,尤其是 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄中可明 显看到 GO 绸缎状的薄片,TiO₂纳米球团簇小且分 散,这就有利于复合材料对染料的吸附,从而有较 好的光催化性能。



- 图 2 样品的 SEM 图像: (a) TiO₂、(b) g-C₃N₄/TiO₂、(c) 5%GO/TiO₂-g-C₃N₄、(d) 10%GO/TiO₂-g-C₃N₄、 (e) 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄、(f) 20%GO/TiO₂-g-C₃N₄
- $\begin{array}{ll} \mbox{Fig.2} & \mbox{SEM images of the samples: (a) TiO_2, (b) g-C_3N_4/TiO_2, (c) 5\%GO/TiO_2-g-C_3N_4, (d) 10\%GO/TiO_2-g-C_3N_4, (e) 15\%GO/TiO_2-g-C_3N_4, (f) 20\%GO/TiO_2-g-C_3N_4 \end{array}$

利用 XPS 可测定 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄纳米复合 材料的价位状态和表面化学成分。图 3a 是 15%GO/ TiO₂-g-C₃N₄的 XPS 全谱图,从图中可以看出,该样品 包含 C、N、Ti 和 O 四种元素,确定该复合材料由 TiO₂、g-C₃N₄和 GO 组成。实验中采用峰位为 284.6 eV 的 C1s峰对测得的实验结果进行校准。

C1s 图谱如图 3b 所示, C1s 存在 3 个峰, 其中 284.6 eV 的峰可归属为 GO 骨架中 C 原子间的化学 键(C-C/C=C)或存在于 g-C₃N₄中的 sp²杂化碳原子^[18], 285.6 eV 的峰为 C-O键^[19], 而 288.2 eV 的峰为以 N-C =N 方式结合的碳^[20]。由图 3c 可知, N1s 有 2 个吸收 峰,其中位于 398.8 eV 的峰为 sp²杂化氮 C=N-C^[21], 而 401.0 eV 位置的峰为 C-N-H 功能团^[22]。O1s 的 XPS 图谱如图 3d 所示,由图可知,O1s 存在 2 个峰, 位于 530.7 eV 处的峰对应的是 Ti-O 键^[23],该氧源于 TiO₂晶格;位于 531.7 eV 处的峰是 N-C-O 功能团^[24]。 图 3e 为样品的 Ti2p 图谱,其中 459.4 和 465.1 eV 处 的峰分别对应 Ti2p_{3/2}和 Ti2p_{1/2},属于 TiO₂中 Ti⁴⁺的 2p 特征峰^[25]。在 Ti2p 图谱中没有观察到 Ti-N 键或 Ti-C 键,表明复合过程中 C 和 N 元素没有进入到 TiO₂的 晶格中。这些研究结果进一步证实,通过水热法成 功地合成了三元复合材料。



图 3 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄的 XPS 图谱: (a) 全谱、(b) C1s、(c) N1s、(d) O1s、(e) Ti2p Fig.3 XPS analysis spectra of 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄: (a) full spectrum, (b) C1s, (c) N1s, (d) O1s, (e) Ti2p

2.2 催化剂的光学特性表征

2244

催化剂的光吸收性质如图 4a 所示。可以看出, 与纯 TiO₂相比,所有制备样品均显示出红移和强烈 的可见光吸收。显然,g-C₃N₄和 GO 的加入能够影响 TiO₂的光学性能。值得一提的是,与其它样品相比, 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄具有最明显的吸收边红移,这可 能归因于 TiO₂、g-C₃N₄和适量 GO 之间的某些协同 作用。

通过 Tauc 公式估算了复合半导体材料的禁带 宽度, Tauc 公式即^[26]: $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$, 其中 α 为吸收 系数, A 为比例常数, E_g 为禁带宽度, $h\nu$ 为光子能量, n 与半导体是间接半导体或直接半导体有关, TiO₂、g -C₃N₄ 为间接半导体, n 取 1/2。经计算, TiO₂的带隙 能估计为 3.00 eV(图 4a 内插图), 与锐钛矿型 TiO₂的 带隙相吻合。

 $TiO_2/g-C_3N_4$ 、5%GO/TiO_2-g-C_3N_4、10%GO/TiO_2-g-C_3N_4、15%GO/TiO_2-g-C_3N_4和20%GO/TiO_2-g-C_3N_4复合 催化剂的 E_g 分别为2.93、2.93、2.88、2.84和2.88 eV (图 4b), 15%GO/TiO_2-g-C_3N_4表现出较窄的带隙宽。 这意味着复合材料中的强相互作用可能导致带隙 明显变窄,可推断在相同可见光光照条件下, 15%GO/TiO_2-g-C_3N_4对MB溶液的可见光催化效率 最高。

半导体光催化剂经光激发后会形成光生电子-

空穴对,其中部分光生电子和空穴对在复合过程中 所释放的光能以辐射的形式耗散,可以形成光致荧 光光谱(PL)^[27]。光生电子-空穴复合概率越大,PL谱 信号就越强^[28]。图4c给出了TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂和GO/ TiO₂-g-C₃N₄样品的室温PL光谱图。由图可知,纯 TiO₂没有发光峰,g-C₃N₄/TiO₂在459 nm附近出现较 强的荧光发射峰,这可归于g-C₃N₄的带隙发光。由 图可知GO/TiO₂-g-C₃N₄的峰位相比g-C₃N₄/TiO₂有所 蓝移,这可能是因为GO加入后材料电子结构发生 了改变。当GO的含量为5%时,其发光峰最强。随 着GO含量的增加,发光峰强度先减小后增大,GO 含量为15%时发光峰最弱,说明GO在界面电荷的 分离和转移作用能够有效抑制光生电子-空穴对的 复合,这一现象对提高复合材料的可见光催化性能 有促进作用。

根据荧光光谱的原理,半导体中光生电子和空 穴的分离效率可直观表现为电荷载流子的寿命,因 此可用时间分辨荧光衰减谱的衰减曲线来表示^[30]。 图 4d 为 5%GO/TiO₂-g-C₃N₄和 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄复 合催化剂的衰减曲线图,在拟合结果的基础上,通 过载流子相对百分数不同的2个辐射寿命计算复合 材料的平均寿命,经计算,*x*%GO/TiO₂-g-C₃N₄(*x*=5、 10、15、20)复合催化剂的平均寿命分别为6.40、6.74、 6.84和6.67 ns,其中15%GO/TiO₂-g-C₃N₄样品中光生





Fig.4 (a) UV-Vis DRS of the samples (Inset: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs photon energy plot of TiO₂); (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs photon energy plots of g-C₃N₄/TiO₂ and GO/TiO₂-g-C₃N₄; (c) PL spectra of the samples; (d) Time resolved fluorescence decay spectra of 5%GO/TiO₂-g-C₃N₄ and 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄

载流子的寿命最长,即光生电子和空穴的分离效率 最高,与样品的PL谱分析结果相一致。

2.3 催化剂的可见光催化活性及光电流响应

为研究复合物的可见光催化特性,对TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂及GO/TiO₂-g-C₃N₄(催化剂质量相同)分别进行了3次可见光光催化降解实验并取其催化平均值作图;同时为了解可见光照射下MB溶液的自降解情况,还增加了空白对照组实验。图5a为MB溶液(特征吸收波长为664 nm)在可见光照射下降解率随时间变化的曲线图。可以看出,在不添加任何催化剂的对照实验中,MB溶液的浓度在3h内下降了11.5%,表明MB溶液在可见光照射下可以自降解;

纯TiO₂对MB的降解率为19.7%,仅比不添加催化剂 时下降了8.2%;二元催化剂g-C₃N₄/TiO₂和5%GO/ TiO₂-g-C₃N₄对MB溶液的降解率都在37%附近, 10%~20%GO/TiO₂-g-C₃N₄三元复合光催化剂表现出 较高的降解率。15%GO/TiO₂-g-C₃N₄样品显示出最 高的光催化活性,98.4%的MB分子在3h内被分解, 分别是TiO₂和g-C₃N₄/TiO₂降解率的5倍和2.6倍。 当GO的含量为20%时,样品对MB的降解效率降 低,可能是因为三元复合物中过量的GO导致电子 和空穴的复合增加以及意外的光散射现象发生。

当初始浓度(c₀)非常低(c_{0,MB}=30 mg·L⁻¹)时,光催 化降解满足 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学模



图 5 TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂和GO/TiO₂-g-C₃N₄ (a) 对 MB 溶液的降解曲线图; (b) 降解 MB 的动力学拟合曲线图; (c) 降解 MB 溶液的 3 次循环实验; (d) 瞬态光电流响应曲线

Fig.5 (a) Photocatalytic degradation and (b) Kinetic fitting curves of degradation of MB by the samples including TiO₂, g-C₃N₄/TiO₂ and GO/TiO₂-g-C₃N₄, respectively; (c) Three consecutive reaction for the degradation of MB by 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄ composite photocatalyst under visible light irradiation; (d) Corresponding photocurrent response curves under visible light irradiation

型^[29]: $\ln(c_0/c) = kt$,其中 c_0 是降解开始时染料的浓度, k 是表观一级速率常数, c 是染料浓度, t 是照射时间。 按照此模型进行的线性模拟如图 5b 所示。由直线 斜率可求得自降解、TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂、5%GO/TiO₂-g-C₃N₄、10%GO/TiO₂-g-C₃N₄、15%GO/TiO₂-g-C₃N₄和 20%GO/TiO₂-g-C₃N₄对 MB 溶液的降解速率常数分别 为 0.000 9、0.001 5、0.002 5、0.002 1、0.012 4、0.022 4 和 0.012 3 min⁻¹。显然, 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄的降解 速率常数最大,其降解速率常数分别是纯TiO₂和g-C₃N₄/TiO₂的 15 倍和9倍,分析原因可能是因为石墨 烯结构可以快速地接受g-C₃N₄/TiO₂异质结结构中的 光激发电子,并有效地抑制了电子-空穴的复合导 致的。

除了光催化性能,光催化剂的稳定性和重复性 在实际应用中也具有十分重要的意义。将15%GO/ TiO₂-g-C₃N₄复合光催化剂在同样的实验条件下循环 使用3次,每次使用后将样品用乙醇和去离子水充 分洗涤,60℃烘干后使用。如图5c示,催化剂每次 对MB溶液的降解率分别为98.4%、95.3%、92.8%, 催化效率降低幅度不大,表明制备的催化剂稳定性 较佳。

为了研究复合材料的电荷分离情况,对样品进行瞬态光电流响应测试。图 5d 是可见光照射下 TiO₂、g-C₃N₄/TiO₂和 GO/TiO₂-g-C₃N₄的光电流响应图。 从图中可知,在相同的可见光照射开-关循环过程 中,TiO₂没有光电流响应;向TiO₂中加入g-C₃N₄和 GO后,复合催化剂均呈现敏感且可重复的瞬态光 电流响应,表明所制备的复合材料具有显著的光电 转换特性。15%GO/TiO₂-g-C₃N₄纳米复合物在相同 条件下具有较高的光电流强度,表明GO可以作为 有效载体,与g-C₃N₄/TiO₂异质结构耦合在一起,存在 明显的电子转移现象,抑制g-C₃N₄/TiO₂中光生电子-空穴对的复合,提高其可见光催化活性。此外,随 着光照"开"、"关"循环次数的增加,光电流强度有 所减小,是因为光生电子-空穴对的重新复合。

2.4 Mott-Schottky测试及光催化机制

图 6a 和 6b 分别为 TiO₂和 g-C₃N₄的带隙宽图及 Mott-Schottky 曲线(内插图)。通过 Tauc 公式估算了 TiO₂和 g-C₃N₄的禁带宽度分别为 3.00 和 2.75 eV。当 Mott-Schottky 曲线切线斜率为正值时, 对应的半导 体属于 n型半导体; 斜率为负值时, 为 p 型半导体^[31]。 由内插图可知, TiO₂和 g-C₃N₄均为 n 型半导体, 且通 过计算得 TiO₂的导带和价带电位分别为-0.50 和 2.50 eV, g - C₃N₄ 的导带和价带电位在 -0.75 和 2.00 eV。

通过以上一系列的表征结果,我们可以推断出 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄复合催化剂降解有机污染物的 机理,如图6c所示。因为TiO₂和g-C₃N₄都属于n型 半导体,它们的费米能级均靠近导带,因此当TiO₂ 和g-C₃N₄接触时,自由电子会从费米能级较高的g-C₃N₄转移到费米能级较低的TiO₂,直到2个半导体 的费米能级相等。因而在靠近TiO₂处形成带负电

区域,在靠近g-C,N,处形成带正电区域,在界面处形 成从g-C₃N₄到TiO,的内置电场;同时TiO,的能带向 下弯曲,g-C₃N₄的能带向上弯曲^[33]。在太阳光照射 下,TiO,和g-C₃N₄分别在其导带和价带上产生光生 电子和空穴,异质结的形成使TiO,导带上的电子和 $g-C_3N_4$ 价带上的空穴均移动到GO碳层上发生湮灭, 电子在g-C₃N₄导带上累积而空穴在TiO₂价带上累 积,使复合催化剂氧化还原能力更强。g-C₃N₄导带 上的光生电子可以与溶液中的0,发生反应生成·0²⁻ 自由基,而TiO,价带上的空穴可以与OH-或H,O反 应生成氧化性更强的·OH,·OH和·O²⁻可以与MB溶 液发生氧化反应进而实现对有机污染物的催化降 解,将大分子物质完全转化成无机小分子、CO,和 H₂O等物质。同时,适量GO引入后,其片层上含氧 基团的存在使TiO,纳米球能负载于其上,阻止大的 团聚体出现,增加材料的比表面积和孔径结构,从 而提高 GO/TiO,-g-C₃N₄复合材料的光催化降解 性能。



图 6 (a) TiO₂和(b) g-C₃N₄的带隙宽图及 Mott-Schottky 曲线图(内插图); (c) GO/TiO₂-g-C₃N₄复合催化剂光催化机制示意图 Fig.6 (αhν)^{1/2} vs photon energy plots of (a) TiO₂ and (b) g-C₃N₄ (Inset: Mott-Schottky plots for TiO₂ and g-C₃N₄); (c) Schematic photocatalytic mechanisms of GO/TiO₂-g-C₃N₄

3 结 论

通过水热法制备了具有可见光催化活性的GO/ TiO₂-g-C₃N₄复合材料。利用XRD、XPS、SEM、UV-Vis DRS、PL 谱和瞬态光电流响应等测试方法对催 化剂结构、形貌、元素组成及价态、光电学性能进行 了表征,并分析了可见光照射下不同催化剂对MBs 的降解效率。实验结果表明:

(1) 所合成的 GO/TiO_2 -g-C₃N₄三元复合材料是由 锐钛矿相 TiO_2 、类石墨相g-C₃N₄和层状GO三种物质 复合构成的。

(2) 15%GO/TiO₂-g-C₃N₄复合材料表现出较强的 可见光吸收、较低的PL光谱峰强及较强的光电流响 应。通过对MB溶液在可见光照射下的光催化降解 实验发现,15%GO/TiO₂-g-C₃N₄表现出最佳的光催化 活性,其降解MB溶液的速率常数(0.022 4 min⁻¹)分 別是纯TiO₂(0.001 5 min⁻¹)和g-C₃N₄/TiO₂(0.002 5 min⁻¹)的15倍和9倍。

(3)能带结构相匹配的g-C₃N₄与TiO₂形成类似异 质结构,在此基础上复合GO,提高了催化剂的电子 迁移能力和可见光区的吸收能力,有效提高了TiO₂ 在可见光下对MB的光催化活性。该类复合材料在 光催化领域降解污染物保护环境方面具有潜在的 应用前景。

参考文献:

- [1] Sastre F, Puga A V. J. Am. Chem. Soc., 2014,136(19):6798-6801
- [2] YANG Chuan Xi(杨传玺), WANG Xiao Ning(王小宁), YANG Shuai(杨帅), et al. Applied Chemical Industry(应用化 エ), 2017,46(6):1185-1189
- [3] Zhang X, Liu Y, Lee S T, et al. Energy Environ. Sci., 2014,7: 1409-1419
- [4] Lu J, Luo M, Lei H, et al. J. Catal., 2002,211(2):552-555
- [5] Chen X, Mao S S. Chem. Rev., 2007,107(7):2891-2959
- [6] Li C X, Lou Z R, Yang Y C, et al. Langmuir, 2019,35(3):779-786
- [7] Tan Y G, Shu Z, Zhou J, et al. *Elsevier B.V.*, **2018**, **230**(15): 260-268
- [8] Zhong Q D, Lan H Y, Zhang M M, et al. Ceram. Int., 2020,46 (8):12192-12199
- [9] Zhang C Y, Wang W N, Zhao M L, et al. J. Colloid Interface Sci., 2019,546:303-311
- [10]Guo L, Zhang K L, Han X X, et al. Chin. J. Catal, 2020,41 (3):503-513

[11]XIE Yi-Ting(谢怡婷), TAN Juan(谭涓), WANG Ya-Fei(王亚飞), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2018, 34(12):2153-2160

报

- [12]Liu J C, Bai H W, Wang Y J, et al. Adv. Funct. Mater., 2010, 20(23):4175-4181
- [13]Mei W, Lin M, Chen C S, et al. J. Nano Res., 2018,20(11): 286
- [14]Gao P, Liu J C, Sun D D, et al. J. Hazard. Mater., 2013,250-251:412-420
- [15]Liao G Z, Chen S, Quan X J, et al. J. Mater. Chem., 2012,22: 2721-2726

 [16]LI Rong-Rong(李荣荣), WANG Rui(王锐), GONG Hong(宮 红). New Chemical Materials(化工新型材料), 2017,45(6): 217-223

- [17]Zhang H J, Xu P P, Du G D, et al. Nano Res., 2011,4(3):274-283
- [18]Thomas A, Fischer A, Goettmann F. Mater. Chem., 2018,18: 4893-4908
- [19]Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Langmuir, 2009, 25(17): 10397 -10401
- [20]Xian T, Yang H, Dai J F, et al. Chin. J. Catal., 2013,23(19): 2436-2444
- [21]Wang W S, Wag D H, Qu W G. J. Phys. Chem. C, 2012,116 (37):19893-19901
- [22]Singh J A, Overbury S H, Dudney N J, et al. ACS Catal., 2012,2(6):1138-1146
- [23]Sun Y M, Hu X L, Luo W, et al. Adv. Funct. Mater., 2013,23 (19):2436-2444
- [24]Li H J, Sun B W, Su L Q, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015,17:3309-3315
- [25]SHEN Li-Yan(沈立言). Thesis for the Master of Heilongjiang University(黑龙江大学硕士论文). 2017.
- [26]Jing L Q, Qu Y C, Wang B Q, et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006,90(12):1773-1787
- [27]Lin X, Xu D, Xi Y, et al. J. Colloid Interface Sci., 2017,513 (5):117-124
- [28]Su J Y, Zhu L, Geng P J, et al. J. Hazard. Mater., 2016,316 (5):159-168
- [29]Ye S, Wang R, Wu M Z, et al. Appl. Surf. Sci., 2015,358:15-27
- [30]LÜ Hua(吕 华). Thesis for the Master of Henan Normal University(河南师范大学硕士论文). 2018.
- [31]Xu M, Han L, Dong S J, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013,5(23):12533-12540
- [32]Li J, Luo D, Yang C J, et al. J. Colloid Interface Sci., 2014, 417(1):115-120
- [33]MEI Qiu-Feng(梅邱峰), ZHANG Fei-Yan(张飞燕), WANG Ning(王宁), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2019,35(8):1321-1339