

三维树枝状 C/PbWO₄ 催化剂的制备及其对不同染料的光催化降解性能

白 羽¹ 曾德彬¹ 刘仁月¹ 李韶雨¹ 杨 凯¹ 黄微雅¹ 余长林^{*1,2}

(¹江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(²福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350002)

摘要:采用水热法合成了一种高结晶度的3D树枝状C/PbWO₄复合光催化剂(其中碳的质量分数分别为0.13%、0.26%、0.52%、0.78%)。应用X射线衍射、N₂物理吸附、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、能量色散X射线光谱、紫外可见漫反射光谱、光致发光光谱和光电流响应等手段对合成样品进行了表征。研究结果表明,当C的复合量为0.52%时,催化剂在降解偶氮染料酸性橙II、甲基橙和罗丹明B呈现出最高的光催化活性,在光照100 min内对20 mg·L⁻¹酸性橙II的降解率达到97%,为纯PbWO₄的2.48倍。C/PbWO₄复合光催化剂活性提高的主要原因是掺杂在催化剂表面的C成为了电子俘获中心,有效俘获光生电子,促进光生电子和空穴分离的显著效果,从而产生更多活性物种(·OH、h⁺)参与染料分子的降解,提升光催化活性。

关键词: 树枝状; PbWO₄; 碳掺杂; 有机染料; 复合光催化剂

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2018)04-0669-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.089

Three-Dimensional Dendritic C/PbWO₄ Catalysts: Preparation and Photocatalytic Performance in Degrading Different Dyes

BAI Yu¹ ZENG De-Bin¹ LIU Ren-Yue¹ LI Shao-Yu¹

YANG Kai¹ HUANG Wei-Ya¹ YU Chang-Lin^{*1,2}

(¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(²State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Three-dimensional dendritic C/PbWO₄ composite photocatalyst with different C content (Mass fraction=0.13%, 0.26%, 0.52%, 0.78%) was synthesized by a hydrothermal method. The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ sorption measurements, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopies, photoluminescence, and photoelectrochemical measurement. The results showed that the dendritic C/PbWO₄ composite photocatalyst with 0.52% C exhibits the best photocatalytic performance in degrading orange II, methyl orange and rhodamine B. Under the light irradiation for 100 min, the degradation rate of the acid orange II (20 mg·L⁻¹) over 0.52% C/PbWO₄ reached 97% which was about 2.48 times as that of bare PbWO₄. The main reason for the increase of activity is that carbon attached to the surface of the catalyst becomes the electron trapping center, and it can effectively capture the photogenerated electrons. Therefore, the photo-generated electron-hole pairs were effectively separated to produce more active species (·OH, h⁺) to participate in the degradation of organic dye molecules.

Keywords: dendritic-like; PbWO₄; carbon-doping; organic dyes; composite photocatalyst

收稿日期: 2017-11-03。收修改稿日期: 2018-01-22。

国家自然科学基金(No.21567008, 21707055, 21607064), 江西理工大学清江拔尖人才支持计划, 江西省5511科技创新人才计划(No.20165BCB18014), 江西省主要学科学术带头人(No.20172BCB22018), 江西省自然科学基金(No.20161BAB203090)和江西理工大学研究生创新基金(No.YC2016-S305)资助项目。

*通信联系人。E-mail:yuchanglinjx@163.com

在环境污染治理领域,半导体光催化技术因其具有绿色环保、能源来源丰富等特点受到广泛关注^[1-4]。无机纳米半导体由于其具有重要的光学、电学、磁学以及光催化性能成为光催化材料的研究热点^[5-7]。钨酸盐因其具有较高的平均折射率和较低辐射损伤等特点,在光催化剂、激光器和闪烁体中都有广泛的应用^[8-11]。其中,钨酸铅因其耐辐照损伤、衰减时间短以及在高能物理和闪烁晶体上的光学应用受到了越来越多的关注^[12-13]。钨酸铅纳米晶体的性能和其结构密切相关。目前,各种不同形貌的钨酸铅也通过不同的制备方法制备出来,如中空纳米球、纳米线、棒状和多面体等。例如,Wang 等^[14]通过溶剂热法成功制备了六角棒状和球状钨酸铅;Zhang 等^[15]通过简单的水热法合成了层状微球结构 PbWO₄。

但是单纯 PbWO₄ 晶体的光催化活性并不高。改善光催化剂性能的其中一种重要途径就是降低光照下半导体内部光生电子空穴对的复合率。碳作为一种良好的电子受体,能够使电子转移到碳上,在一定程度上促进电子-空穴对的分离^[16]。例如,Chen 等^[17]制备了核壳结构的 CMSs/PbMoO₄ 复合物(CMSs:碳微球),发现复合物在可见光照射下对降解罗丹明 B 有更好的催化活性。Liu 等^[18]制备出了 GC/TiO₂ 的复合物(GC:石墨碳)相较于 P25 和纯 TiO₂ 对还原 Cr⁶⁺有更好的光催化效果。

本文以水热法合成了一系列树枝状的高结晶度 C/PbWO₄ 催化剂,研究了复合碳对钨酸铅光催化性能的影响。发现适量碳的存在可以显著提高钨酸铅对不同有机染料的光催化降解效果。

1 实验部分

1.1 样品的制备

本实验所用药品皆为分析纯,并未进一步提纯。碳源的制备:依据文献^[19],称量 6~7 g 葡萄糖溶于 70 mL 去离子水中,转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,升温至 160 ℃保温 14 h,自然冷却后,黑色沉淀产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次,最后于 100 ℃下烘干 10 h,得到球状碳源。

PbWO₄ 的制备:称量 0.728 g Pb(NO₃)₂ (2.2 mmol) 与 0.725 g Na₂WO₄·2H₂O (2.2 mmol), 分别溶于 35 mL 去离子水中。然后,将 Na₂WO₄·2H₂O 溶液逐滴加入到 Pb(NO₃)₂ 溶液中,搅拌 30 min 后转移入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,升温至 160 ℃保温 18

h,自然冷却后,产物用去离子水与乙醇洗涤 3 次,得到的样品于 80 ℃下干燥 10 h,得到 PbWO₄ 样品。

C/PbWO₄ 的制备:称量 0.728 g Pb(NO₃)₂ (2.2 mmol) 与 0.725 g Na₂WO₄·2H₂O (2.2 mmol) 分别溶于 35 mL 去离子水中。然后,将不同质量分数的碳球(0.13%、0.26%、0.52%、0.78%)加入 Pb(NO₃)₂ 溶液中,搅拌 20 min 后,再将 Na₂WO₄·2H₂O 溶液逐滴加入到 Pb(NO₃)₂ 溶液中,搅拌 30 min 后转移入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,升温至 160 ℃保温 18 h,自然冷却后,产物用去离子水与乙醇洗涤 3 次,得到的样品于 80 ℃下干燥 10 h,得到 x% C/PbWO₄ 样品。

1.2 催化剂的表征

样品的结晶性能采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪分析,铜靶($\text{Cu } K\alpha, \lambda=0.154\text{ 06 nm}$),工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 10°~80°。运用美国麦克公司的 ASAP2020 型物理吸附仪器测定样品的 N₂ 物理吸附,脱气温度 90 ℃,脱气时间 1 h。分别采用日本日立(HITACH)公司的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和荷兰 Philips CM-120 型透射电镜(TEM)测定光催化剂样品形貌和微观结构,扫描电镜测试工作距离 5 mm,放大倍率 $5\times 10^4\sim 2\times 10^5$ 倍,透射电镜测试样品厚度小于 100 nm,放大倍数 $2.5\times 10^5\sim 1.05\times 10^6$ 倍。在岛津 2550 型 UV-Vis 光谱仪上测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱,以标准 BaSO₄ 为参比,扫描范围 200~700 nm。应用日本日立 F-4500 型的荧光光谱仪测定样品的光致发光光谱,扫描范围为 200~700 nm。利用三电极电化学工作站(CHI-660E, China) 测试光电流,使用 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 饱和溶液作为电解质溶液,Ag/AgCl 电极和 Pt 电极分别作为参比电极和辅助电极。

1.3 光催化性能评价

利用 300 W 的汞灯作为紫外光源,浓度为 20 mg·L⁻¹ 的酸性橙Ⅱ、10 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 及 10 mg·L⁻¹ 甲基橙作为目标污染物。具体实验过程为:称量 0.03 g 催化剂分散于 50 mL 染料水溶液中。光催化反应前,悬浮液在黑暗中磁力搅拌 40 min 以达到催化剂对染料的物理吸附-脱附平衡。使用循环冷却水使反应温度维持在(25±1)℃。光反应过程中每隔一定的时间,取 3 mL 样液,在高速离心机中以 10 000 r·min⁻¹ 离心 8 min,上层清液利用岛津 2550 型 UV-Vis 光谱仪测定染料的吸光度。染料降解率 η 计算公式为: $\eta = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$, 其中 C_0 、 C_t 分别为染料的初始浓度与不同时间时的浓度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

运用XRD技术对催化剂的物相和结晶性能进行分析。图1为纯PbWO₄与C/PbWO₄样品的XRD图。图中可以发现,所有样品在衍射角2θ为27.42°、29.65°、32.75°、44.74°、47.023°、51.232°、55.285°和56.574°处的特征衍射峰,分别对应于四方晶系PbWO₄(PDF No.00-008-0476)的(211)、(004)、(200)、(204)、(220)、(116)、(312)、(224)晶面,晶胞参数a=0.54616 nm,b=0.54616 nm,c=1.20460 nm(空间群:I4₁/a)。这些特征衍射峰峰型尖锐,同时未出现任何其它杂峰,表明所合成样品均为PbWO₄,且具有很高的结晶度。同时,仔细观察C/PbWO₄图,也未发现C的特征峰,这主要是由于复合样品中C含量较低的缘故。

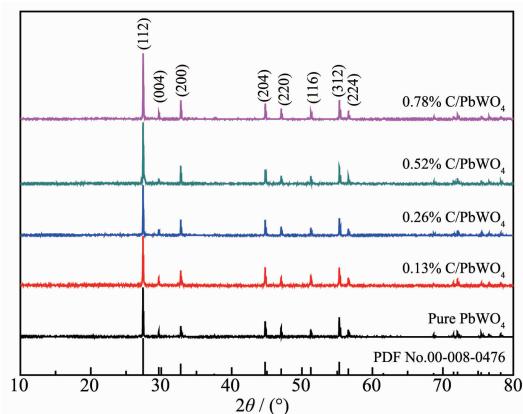


图1 纯PbWO₄与x% C/PbWO₄样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of pure PbWO₄ and x% C/PbWO₄ samples

利用N₂-物理吸附测试样品的BET比表面积,结果列于表1。从表1可见水热法合成的纯PbWO₄的比表面积极小(计算值0.7 m²·g⁻¹,近似为0)。通过引入碳后,样品的比表面积仅有略微的提高,比表面

积从0提升至3 m²·g⁻¹,整体提升不大。由此可见,比表面积对所制备PbWO₄的光催化性能的影响不大。

表1 光催化剂的比表面积

Table 1 Specific surface area of photocatalysts

| Sample | Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹) |
|---------------------------|------------------------------------------------------------|
| PbWO ₄ | 0 |
| 0.13% C/PbWO ₄ | 0 |
| 0.26% C/PbWO ₄ | 1 |
| 0.52% C/PbWO ₄ | 2 |
| 0.78% C/PbWO ₄ | 3 |

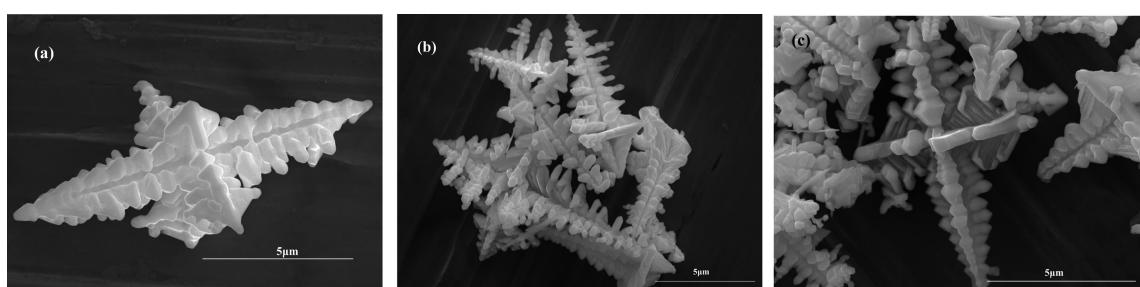
2.2 形貌分析

通过扫描电镜对所制备纯PbWO₄以及C/PbWO₄样品的形貌进行分析。结果如图2所示,在图2(a)图中可以观察到纯PbWO₄为沿中心轴径向对称的3D树枝状结构。图2(b)和图2(c)分别为0.26% C/PbWO₄和0.52% C/PbWO₄的电镜图,从图中可以看出随着碳含量增加,样品的形貌和微观结构变得更加丰富,在主枝状晶体的边缘生长出更多的细枝状微晶,且越来越规则。

图3为0.78% C/PbWO₄样品的TEM照片及EDX谱图。在图3(a)中PbWO₄晶体边缘可以看到明显的球状颗粒,该颗粒证实为球状C颗粒,粒径约为0.16 μm。图3(b)为PbWO₄的高分辨透射电镜,图中清晰平行晶格间距为0.314 nm,对应于四方晶系PbWO₄的(112)晶面,证实PbWO₄具有高结晶度。为了确认所制备光催化剂的组成元素,通过EDX对样品进行选区元素组成的定性分析。图3(c)显示了0.78% C复合样品的EDX光谱,从图中可以清楚的看到归属于Pb、W、O、C的峰,这也证明了样品中C的存在。

2.3 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

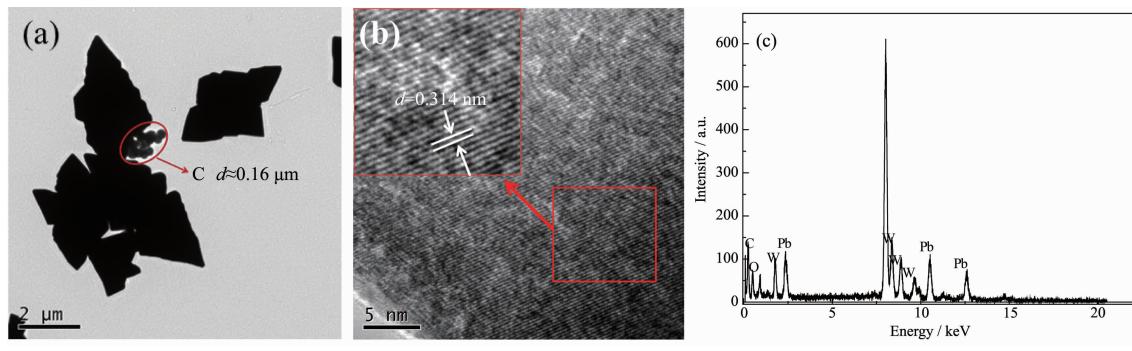
通过紫外-可见漫反射吸收光谱考察样品的光



(a) Pure PbWO₄; (b) 0.26% C/PbWO₄; (c) 0.52% C/PbWO₄

图2 样品的SEM照片

Fig.2 SEM images of the samples

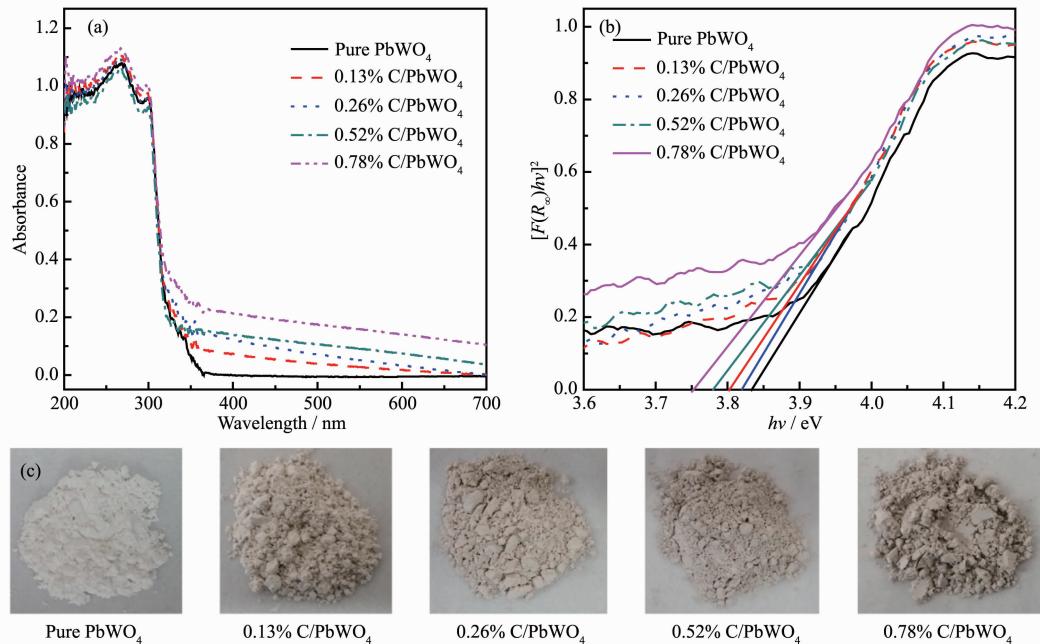


(a) Low resolution; (b) High resolution; (c) EDX spectra

图3 样品 0.78% C/PbWO₄ 的 TEM 照片及 EDX 谱图Fig.3 TEM images and EDX spectra of 0.78% C/PbWO₄

吸收能力。图4为PbWO₄和C/PbWO₄样品的DRS图。可以看到纯PbWO₄在紫外(200~360 nm)光区呈现很强的吸收,而在可见区域(400~700 nm)几乎没有吸收。且PbWO₄的吸收边约为345 nm,具有较宽的带隙3.83 eV。通过复合一定量的C以后,样品吸收边呈现略微的红移。且随着C含量的增加,在320~700 nm的区域光吸收具有明显的提升。样品的

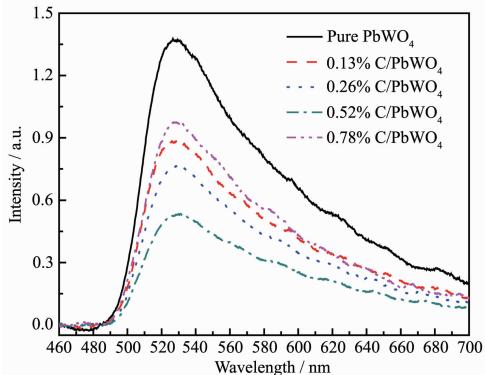
颜色也随着C含量增加,由白色转变为棕色,且颜色逐渐加深(图4(c))。催化剂的带隙能根据Tauc定律,以 $[F(R_\infty)hv]^2$ 对 hv 作图所得的曲线进行拟合之后的截距确定。其中 $F(R_\infty)$ 是Kubelka-Munk函数, hv 是入射光子的能量^[20]。所得到的x% C/PbWO₄(x=0.13, 0.26, 0.52, 0.78)带隙能分别为3.81、3.79、3.77和3.73 eV。

图4 PbWO₄与x% C/PbWO₄样品的DRS图以及样品照片Fig.4 DRS spectra and photos of PbWO₄ and x% C/PbWO₄ samples

2.4 光致发光谱

光致发光(PL)发射峰的强弱可以反映光生载流子的复合几率,强度越弱表明光生电子空穴复合几率越低^[21]。图5为PbWO₄与C/PbWO₄样品在激发波长为450 nm下得到的发射图。所有样品的发射峰在530 nm左右,且样品的发射峰强度次序依次为:

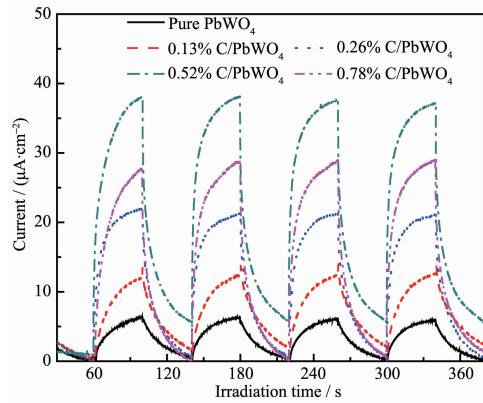
PbWO₄>0.78% C/PbWO₄>0.13% C/PbWO₄>0.26% C/PbWO₄>0.52% C/PbWO₄。可见样品0.52% C/PbWO₄具有较高的光生载流子寿命,意味着有更多的光生电子与空穴转移到催化剂的表面,与吸附在催化剂表面的H₂O和O₂反应形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与超氧根离子自由基($\cdot\text{O}^2-$),产生更多的活性物种参与反

图 5 PbWO₄ 与 x% C/PbWO₄ 样品的 PL 图Fig.5 PL spectra of PbWO₄ and x% C/PbWO₄ samples

应,这将有利于光催化反应的进行。

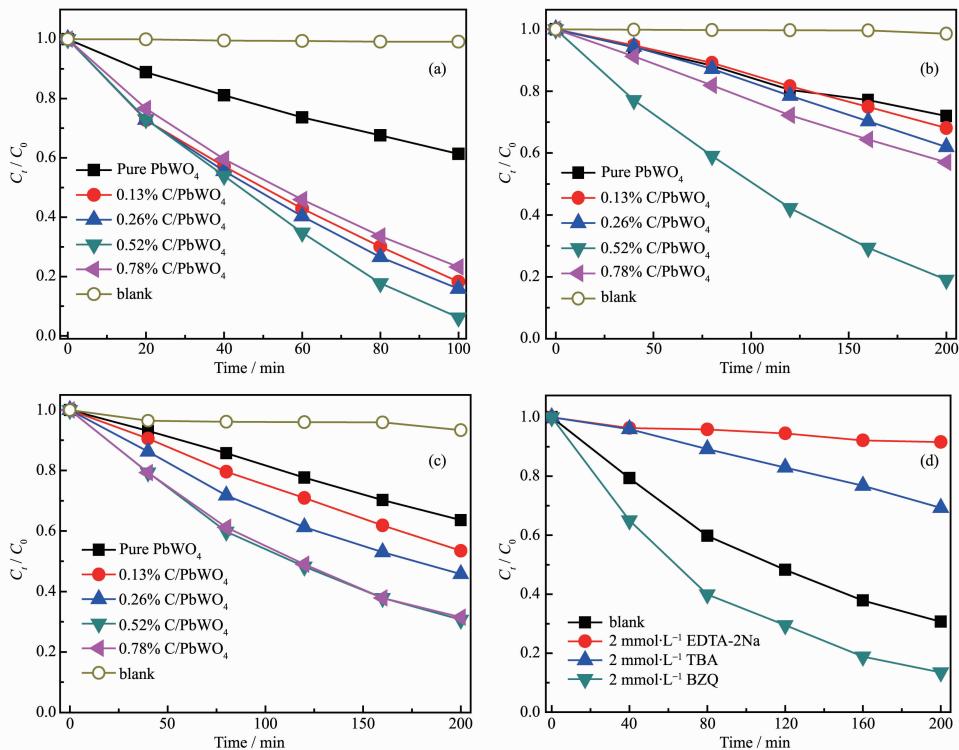
2.5 光电流分析

为了进一步揭示光生电子和空穴的分离与转移情况,对PbWO₄与C/PbWO₄样品进行光电流测试。光电流响应强度越强,意味着半导体催化剂的光生电子转移效率越高^[22]。图6为PbWO₄与C/PbWO₄样品的光电流图。可以发现,复合C之后的PbWO₄的光电流强度明显增强,表明C可以承担电子俘获中

图 6 PbWO₄ 与 x% C/PbWO₄ 样品的光电流图Fig.6 Photocurrent measurements of PbWO₄ and x% C/PbWO₄ samples

心的作用,PbWO₄在光激发后产生的电子有效转移到C上,极大提高光生电子转移。与PL中的结果相似,当碳的复含量为0.52%时,光电流最强,可提供更多的光生电子和空穴参与反应。

2.6 光催化性能与机理分析

图7(a)、(b)和(c)分别为PbWO₄与C/PbWO₄样品图 7 合成样品对染料酸性橙Ⅱ(a)、甲基橙(b)和罗丹明B(c)的光催化降解性能;猝灭剂EDTA-2Na、TBA和BZQ对0.52% C/PbWO₄光催化降解罗丹明B的性能影响(d)Fig.7 Photocatalytic degradation of acid orange II (a), methyl orange (b) and rhodamine B (c) by the samples and the effect of quencher (EDTA-2Na, TBA and BZQ) on the photocatalytic degradation of rhodamine B by 0.52% C/PbWO₄ (d)

对酸性橙Ⅱ、甲基橙和罗丹明B的降解图。在未加入催化剂的空白组,所有染料都没有发生降解,表明在光照下这些染料是较为稳定的。单纯PbWO₄催化剂对染料具有较弱的降解性能,在光照100 min内对酸性橙Ⅱ仅有38%的降解率,在200 min内对甲基橙和罗丹明B的降解率仅为28%和35%。复合少量C能有效提升PbWO₄对染料的降解效果。当C的加入量为0.52%时,光催化活性达到最高,对于酸性橙Ⅱ的降解率达到97%,为单纯的PbWO₄样品的2.42倍。而过高的C加入量(0.78%)对于酸性橙Ⅱ的降解略有降低;0.52% C/PbWO₄催化剂对甲基橙具有最高的降解率,约为90%,为单纯PbWO₄样品的3.6倍,当C含量增加时,降解率明显下降;对于罗丹明B的降解率为70%,为单纯PbWO₄样品的2倍,C含量的增加并未使降解率得到提升。

为了进一步确定参与降解的主要活性基团,我们在罗丹明B降解过程中进行添加自由基猝灭剂的实验。采用3种猝灭剂:0.2 mmol·L⁻¹乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为空穴(h⁺)的清除剂;0.2 mmol·L⁻¹叔丁醇(TBA)作为羟基自由基(·OH)的清除剂,0.2 mmol·L⁻¹对苯醌(BZQ)作为超氧自由基(·O₂⁻)的清除剂^[23]。从图7d中可以看出,EDTA-2Na和TBA的加入均导致了0.52% C/PbWO₄催化剂对罗丹明B的降解活性的明显降低。加入BZQ捕获超氧自由基,一定程度上促进了电子空穴对的分离,使得降解活性得到了一定的提高。表明光生空穴和羟基自由基均为参与罗丹明B降解的活性物种。

因此,我们提出如图8所示的C/PbWO₄复合光催化剂对罗丹明B的降解机理。当光照射在光催化剂C/PbWO₄上,激发产生光生电子(e⁻)与空穴(h⁺),复合的C成为电子俘获中心,光激发的电子由PbWO₄

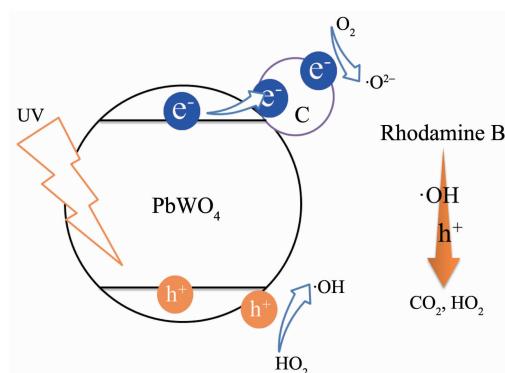


图8 C/PbWO₄复合光催化剂对酸性橙Ⅱ的降解机理图

Fig.8 Mechanism of degradation of rhodamine B by C/PbWO₄ composite photocatalyst

的导带转移到C上,而空穴遗留在PbWO₄价带上,这样使得电子-空穴得到有效分离,使得价带上更多的空穴与罗丹明B反应,或与吸附的水分子反应得到羟基自由基参与罗丹明B的降解。

3 结 论

本文通过水热法合成了一种3D树枝状C/PbWO₄复合光催化剂。C的引入增大了PbWO₄的比表面积。同时C复合使得PbWO₄对可见光的吸收能力明显增强。复合的C承担电子捕获中心的作用,促进光生电子的迁移,有效提高光生电子-空穴的分离,使得有更多的活性物种(·OH、h⁺)参与染料降解,从而大幅度提高催化剂的光催化活性。0.52% C/PbWO₄复合光催化剂在光照100 min内能高效降解20 mg·L⁻¹的酸性橙Ⅱ,降解率达到97%。为单纯PbWO₄降解率的2.42倍。同时该催化剂对甲基橙和罗丹明B也表现了较高的光催化降解活性。

参考文献:

- [1] Li K, Peng B S, Peng T Y. *ACS Catal.*, **2016**, *6*:7485-7527
- [2] DONG Wei-Xia(董伟霞), BAO Qi-Fu(包启富), GU Xin-Yong(顾幸勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2017**, *33*(2):292-298
- [3] HE Hong-Bo(何洪波), XUE Shuang-Shuang(薛霜霜), YU Chang-Lin(余长林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**, *32*(4):625-632
- [4] LIU Ren-Yue(刘仁月), WU Zhen(吴榛), BAI Yu(白羽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2017**, *33*(3):519-527
- [5] He H B, Xue S S, Wu Z, et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**, *37*(11): 1841-1580
- [6] Yu C L, Zhou W Q, Yu J C, et al. *Chin. J. Catal.*, **2014**, *35*(10): 1609-1618
- [7] Barth J V, Costantini G, Kern K. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. Rodgers P. Ed., Singapore: World Scientific Publishing Company, **2014**:67-75
- [8] Yue D, Chen D, Lu W, et al. *RSC Adv.*, **2016**, *6*:81447-81453
- [9] ČERNÝ P, JELINKOVÁ H, ZVEREV P G, et al. *Prog. Quantum Electron.*, **2004**, *28*(2):113-143
- [10] Angloher G, Bruckmayer M, Bucci C, et al. *Astropart. Phys.*, **2002**, *18*(1):43-55
- [11] Sundaram R, Nagaraja K S. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, *39*(4): 581-590
- [12] Yu C L, Bai Y, He H B, et al. *Chin. J. Catal.*, **2015**, *36*(12): 2178-2185
- [13] Liu B, Yu S H, Li L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*

- (36):4745-4750
- [14]Wang W, Lee S, Piao H, et al. *CrystEngComm*, **2015**,**17**(34): 6548-6554
- [15]Zhang C M, Zhang J Y, Li Y S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**698**:33-38
- [16]Bailón-García E, Elmouwahidi A, Carrasco-Marín F, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**217**:540-550
- [17]Chen Q C, Wu Q S. *Catal. Commun.*, **2012**,**24**(26):85-89
- [18]Liu C L, Cai Q, Zhang L, et al. *Catal. Commun.*, **2017**,**99**: 71-74
- [19]Yu C L, Zhou W Q, Yang K, et al. *J. Mater. Sci.*, **2010**,**45**(21):5756-5761
- [20]Long J L, Wang S C, Chang H J, et al. *Small*, **2014**,**10**(14): 2791-2795
- [21]Meng H, Li X X, Zhang X, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(46):19948-19955
- [22]Kwolek P, Pilarczyk K, Tokarski T, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**(11):2614-2623
- [23]Hao S Y, Ma X G, Cui G H. *Ultrason. Sonochem.*, **2017**,**37**: 414-423