

g-C₃N₄/BiPO₄ 光催化剂合成及光催化性能研究

李哲伦, 周 锋

(大连海事大学 船机修造工程交通行业重点实验室, 辽宁 大连 116026)

摘 要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Na₃PO₄·12H₂O 为原料通过水热法合成了 BiPO₄, 用 g-C₃N₄ 分子对其表面修饰, 利用超声杂化提高磷酸铋的光催化效率和稳定性。采用 X 射线衍射仪、红外光谱仪、扫描电镜、透射电镜和比表面积及孔隙度分析仪等对其进行表征, 并在光催化反应装置中模拟可见光条件, 对合成的 g-C₃N₄/BiPO₄ 光催化剂以亚甲基蓝为目标降解物时的催化活性进行了系统的研究。结果表明: 在掺杂 g-C₃N₄ 之后, 可见光条件下 BiPO₄ 的光催化活性得到较大程度提升。当 g-C₃N₄ 掺杂量为 BiPO₄ 的 7% 时, 该复合光催化剂在可见光下的光催化活性最高。

关键词: 复合光催化剂; BiPO₄; g-C₃N₄; 可见光

中图分类号: TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-050-05

光催化技术由于具备利用清洁能源太阳能, 且降解彻底, 最终产物无二次污染等优点, 正逐步取代传统污染治理技术, 成为治理环境污染的优先考虑对象。目前, TiO₂ 是最为普遍研究的光催化材料, 有机污染物经过 TiO₂ 催化可以矿化成为水、二氧化碳及无机离子等小分子物质^[1]。然而 TiO₂ 存在光生电子-空穴复合率较高导致其对可见光的利用率偏低的缺点。受限于 TiO₂ 的自身基本性能, 对其改性的研究没有取得较大突破。因此, 制备合成新型光催化材料用于替代 TiO₂ 光催化材料, 成为光催化领域中的一个重要方向。

BiPO₄ 在紫外光照射下具有较高的光生电子-空穴分离率^[2], 作为一类重要的无机磷酸盐及新型的光催化材料受到广泛研究。通过超声杂化的方法, 在 BiPO₄ 中掺杂 g-C₃N₄ 对其进行改性, 制备得到了 g-C₃N₄/BiPO₄ 复合光催化剂, 并探究了不同 g-C₃N₄ 掺杂含量对复合光催化剂催化性能的影响。

1 实 验

BiPO₄ 的制备: 通过水热法合成 BiPO₄ 纳米棒。将 1.2125 g 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 1.900 g 的 Na₃PO₄·12H₂O 放入烧杯, 加入 40 mL 去离子水, 适当搅拌并将烧杯放置于超声波清洗器内超声混合 30 min 后, 将液体转移至带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内, 在 180 °C 条件下加热 24 h 后取出冷至室

温。产物在抽滤条件下采用去离子水和无水乙醇交替重复洗涤多次。然后将样品放置于电热恒温鼓风干燥箱中以 80 °C 干燥 12 h。

g-C₃N₄ 的制备: 将一定量的三聚氰胺 (C₆H₆N₆) 置于坩埚中, 放入箱式电阻炉中在 520 °C 条件下加热 2 h 后取出冷至室温, 研磨至粉状, 即可得到 g-C₃N₄ 粉末。

g-C₃N₄/BiPO₄ 的制备: 称取一定量干燥的 g-C₃N₄ 置于烧杯中, 并加入 60 mL 甲醇。将烧杯置于超声波清洗器内超声 1 h 后, 向烧杯内加入适量 BiPO₄, 继续混合超声 30 min。随后将烧杯置于通风厨中的磁力搅拌器上, 搅拌至甲醇自然挥发消失, 将烧杯放置于电热恒温鼓风干燥箱中以 80 °C 干燥 12 h。最后将干燥后的药品研磨至粉状, 装袋密封。

为探究不同含量的 g-C₃N₄ 与 BiPO₄ 掺杂对其光催化性能的影响, 本实验中分别制备 g-C₃N₄ 占 BiPO₄ 质量分数的 1%、3%、5%、7% 和 10% 的 5 个样品, 并用纯 g-C₃N₄ 和纯 BiPO₄ 与之比照。

本实验采用日本 Rigaku 生产的 D/MAX-Ultima⁺ 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析 (2θ=10°~80°); 采用美国 PerkinElmer Frontier 生产的红外光谱仪 (FT-IR) 对样品的官能团及化学键进行定性分析; 采用德国 ZEISS 生产的 SUPRA 55 SAPPHIRE 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌和尺寸进行观测; 采用日本电子株式会社生

收稿日期: 2017-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (21676040); 辽宁省自然科学基金 (2015020184); 辽宁省高校杰出青年学者成长计划 (LJQ2015013); 中央高校基本科研业务费专项资金 (3132016065, 3132016341)

作者简介: 李哲伦, 男, 1993 年生, 硕士生, 大连海事大学船机修造工程交通行业重点实验室, 辽宁 大连 116026, 电话: 0411-84724263, E-mail: zhoulun@dlmu.edu.cn

产的 JEM 2100 型透射电子显微镜(TEM)做进一步观测; 比表面积测试(BET)采用上海仪电物光生产的 WBL-810 型比表面积及空隙度分析仪; 采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型紫外可见分光光度计(UV-Vis DRS) 测定样品的吸收边(BaSO_4 材料作为参比, 扫描范围为 200~800 nm, 配备积分球附件); 电化学交流阻抗测试采用 VMP3 型电化学工作站(Ag/AgCl 为参比电极, Pt 为对比电极, 0.1 mol/L 的无水 Na_2SO_4 溶液为电解液, 在室温下测量)。

光催化实验在自制的光催化反应装置中进行。采用 500 W 的氙灯作为反应光源, 并将满足 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 的滤波片覆盖于该氙灯光源上, 消除紫外光对实验结果的干扰。装有反应溶液的烧杯中放有一枚磁转子, 将烧杯置于磁力搅拌器匀速搅拌。整个反应过程中, 采用铁箱罩住反应装置。

实验以 10^{-5} mol/L 的亚甲基蓝染料溶液(MB)作为评价模型。在光源照射之前, 取 50 mg 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ 光催化剂放入 100 mL 染料溶液中, 在黑暗环境中磁力搅拌 30 min, 使其达到吸附平衡, 抽取 5 mL 溶液为之后数据作参考。随后, 在反应光源照射下, 分别间隔 10、20、30、45 以及 60 min, 抽取 5 mL 溶液, 并以 6000 r/min 离心 10 min 后取上层清液, 采用紫外可见分光光度计对溶液中亚甲基蓝的浓度进行测量。

2 结果与讨论

2.1 降解性能分析

图 1a 和 1b 分别为样品在可见光条件下对 MB 的降解曲线以及反应常数 k 图。可以看出, BiPO_4 对可见光不发生响应, 因此纯 BiPO_4 样品在可见光条件下没有活性。当向 BiPO_4 中掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ 复合光催化剂的催化活性随 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比例增大先增强再降低, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的掺杂比例为 7% 时性能最佳。经计算, 7% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ 的降解效率为 67.42%, 反应常数 k 为 0.0187 min^{-1} , 此时的反应常数为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 1.61 倍。上述样品不但成功地使 BiPO_4 具有对可见光的响应, 同时提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。

2.2 XRD 分析

图 2 为样品的 XRD 图谱。图谱中 BiPO_4 样品和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的衍射峰分别与纯的 BiPO_4 (JCPDS 87-1526)和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰匹配的很好, 可以认为通过水热法制得的 BiPO_4 以及烧制得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为纯样。同时可以看出, 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 $2\theta = 27.6^\circ$ 时有衍射峰, 属于石墨相氮化碳(002)晶面, 层间距为 0.326 nm, 为

三嗪环结构层间堆积^[3]。复合光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ 中有 BiPO_4 的特征峰, 但无明显 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰出现。造成该现象的原因为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的掺杂含量较低。

2.3 FT-IR 分析

图 3 为样品的红外光谱图。可以看出, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对应的曲线中, 808 cm^{-1} 处的特征峰为三嗪环结构^[4], 1238 cm^{-1} 至 1640 cm^{-1} 处的宽峰为 C-N 和 C=N 的伸缩振动。

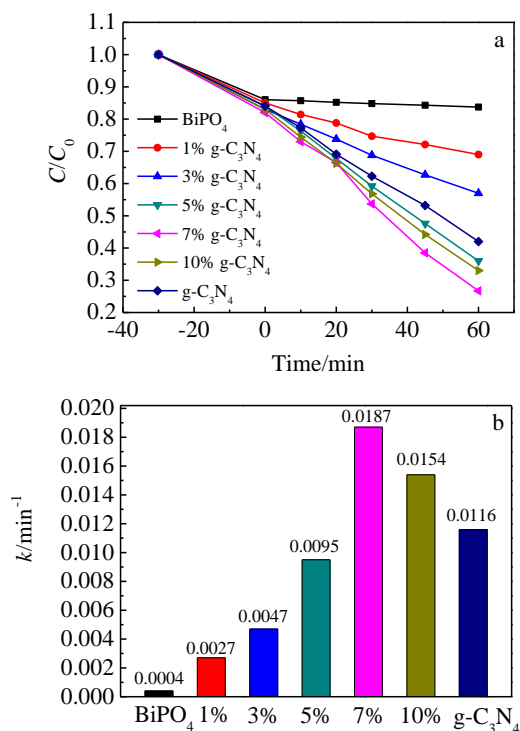


图 1 样品对 MB 的降解曲线和样品降解 MB 的反应常数 k 图
Fig.1 Photodegradation efficiencies of MB as a function of irradiation time of samples (a); rate constant k of MB degradation of the samples (b)

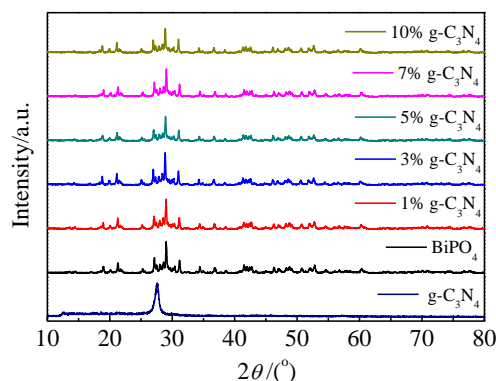


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the samples

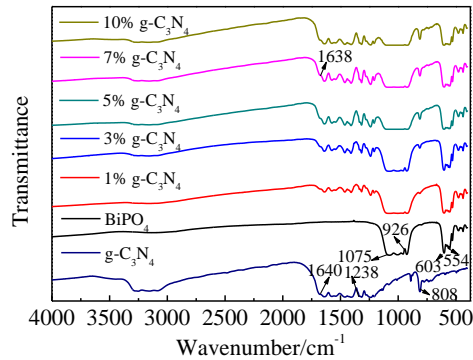


图 3 样品的 FT-IR 图谱
Fig.3 FT-IR spectra of the samples

BiPO₄ 样品在 1075 cm⁻¹ 到 926 cm⁻¹ 为 ν(PO₄) 的振动吸收，而在 603 cm⁻¹ 到 554 cm⁻¹ 为 δ(PO₄) 的振动吸收。g-C₃N₄ 和 BiPO₄ 所有主要特征峰均出现在掺杂后的各样品中。通过红外光谱分析以及 XRD 分析，可以证明 g-C₃N₄/BiPO₄ 样品中存在只包含 BiPO₄ 和 g-C₃N₄ 的异质结，不存在其他杂质相。

2.4 SEM 分析

图 4 为样品的扫描电子显微镜图片。通过图 4a 可知，纯 BiPO₄ 的形貌为大小不一的纳米棒结构，长度为 210~870 nm，宽度为 60~90 nm，易发生团聚。通过图 4b 可知，纯 g-C₃N₄ 为不规则纳米片堆叠而成的块状结构。g-C₃N₄/BiPO₄ 的形貌细节需要用透射电子显微镜来观测。

2.5 TEM 分析

图 5a 为纯 BiPO₄ TEM 图片，能够明显看出其棒状结构，这与 SEM 的测试结果一致。图 5b 为纯 g-C₃N₄ TEM 图片，为明显的片层石墨相结构。图 5c 为 7% g-C₃N₄/BiPO₄ TEM 图片，能够看出大量 g-C₃N₄ 包覆在了 BiPO₄ 的表面，可以推断已经生成了 g-C₃N₄/BiPO₄ 异质结。由图 5d 能够观测到 BiPO₄ 棒状结构存在明显晶格条纹，其晶格结构高度有序排列。该样品晶面间

距约为 0.345 nm，对应 BiPO₄ 的 (200) 晶面，在棒状 BiPO₄ 的表面包覆一层与内部明显不同的物质，即为 g-C₃N₄，厚度约为 2 nm。

2.6 BET 分析

图 6 表明，纯 BiPO₄ 的比表面积为 5.83 m²/g，7% g-C₃N₄/BiPO₄ 的比表面积为 7.97 m²/g，是原来的 1.37 倍。同时，7% g-C₃N₄/BiPO₄ 的孔体积为 0.019 cm³/g，与纯 BiPO₄ 的孔体积 0.006 cm³/g 相比，掺杂后的样品有更大的比表面积及孔体积，从而拥有更好的光催化活性^[5]。因此，掺杂后的样品与纯 BiPO₄ 相比，在光催化反应中活性更大，反应效率更高。

2.7 漫反射光谱分析

图 7 为制备样品的漫反射图谱。可以看出，BiPO₄ 的吸收边约为 315 nm，g-C₃N₄ 的吸收边约为 460 nm。BiPO₄ 中掺入 g-C₃N₄ 后，g-C₃N₄/BiPO₄ 复合光催化剂的吸收边向可见光区域发生明显红移，当 g-C₃N₄ 的掺入量为 7% 时，样品的吸收边约为 430 nm，在可见光

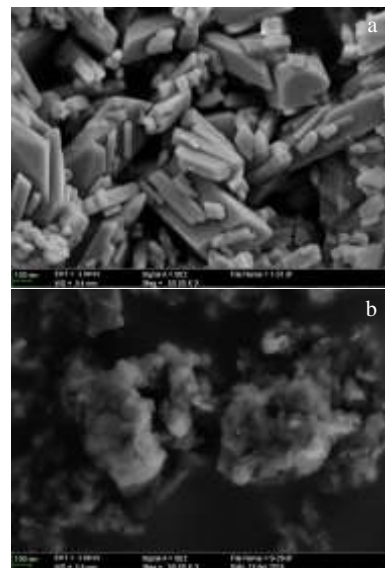


图 4 纯 BiPO₄ 和纯 g-C₃N₄ 样品的 SEM 图片
Fig.4 SEM images of pure BiPO₄ (a) and pure g-C₃N₄ (b) samples

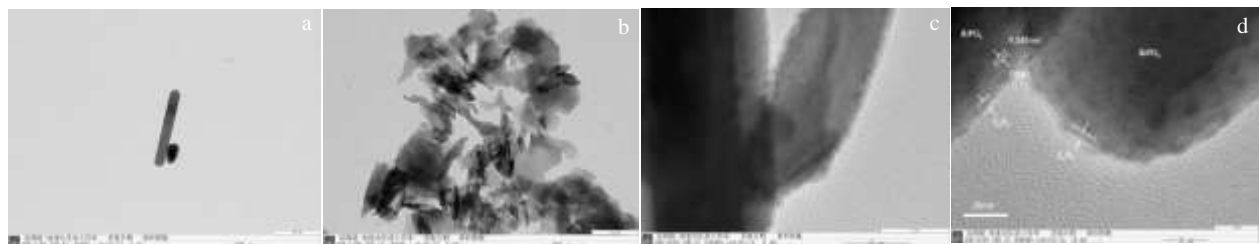


图 5 制备的纯 BiPO₄，纯 g-C₃N₄ 和 7% g-C₃N₄/BiPO₄ 样品的 TEM 图片
Fig.5 TEM images of the as-prepared samples: (a) pure BiPO₄, (b) pure g-C₃N₄, (c) 7% g-C₃N₄/BiPO₄, and (d) HRTEM image of 7% g-C₃N₄/BiPO₄

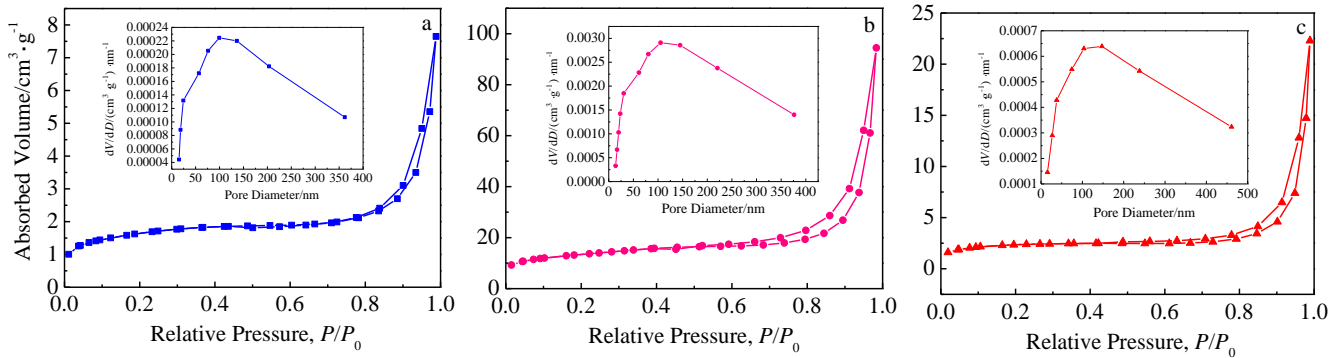
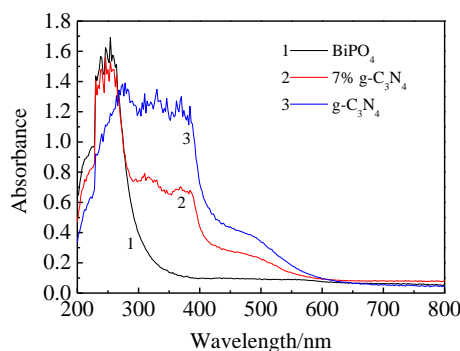
图 6 纯 BiPO₄, 纯 g-C₃N₄ 和 7% g-C₃N₄/BiPO₄ 样品 BET 曲线Fig.6 BET curves of pure BiPO₄ (a), pure g-C₃N₄ (b), and 7% g-C₃N₄/BiPO₄ (c) samples

图 7 样品的漫反射图谱

Fig.7 UV-vis DRS of the samples

下响应。上述现象是由于 BiPO₄ 和 g-C₃N₄ 间的相互作用, 使 BiPO₄ 具有了可见光响应。

2.8 EIS 分析

图 8 为纯 BiPO₄ 和 7% g-C₃N₄/BiPO₄ 的样品分别在有光及无光条件下进行的电化学交流阻抗测试。根据相关文献, 弧半径越小的曲线代表具有越高的电子转移效率^[6]。从图中可以明显看出 7% g-C₃N₄/BiPO₄

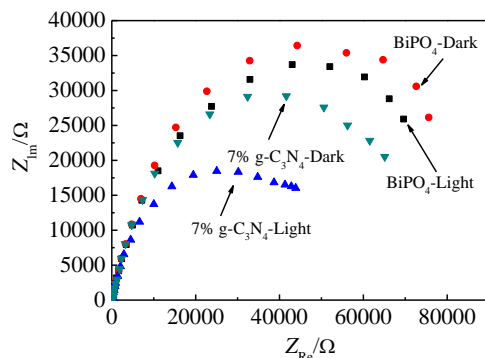


图 8 制备样品的电化学交流阻抗图谱

Fig.8 EIS spectra of the as-prepared samples

在有光及无光条件下, 均具有比 BiPO₄ 更小的弧半径, 这说明由于石墨相氮化碳的杂化使磷酸铋的电子转移效率和电子-空穴对的分离效率得到了明显提升。

3 结论

1) 通过超声杂化的方法将 g-C₃N₄ 掺杂到 BiPO₄ 中, 制备得到 g-C₃N₄/BiPO₄ 复合光催化剂。

2) g-C₃N₄/BiPO₄ 复合光催化剂中 g-C₃N₄ 特征峰发生了偏移, 证明该复合光催化剂中在 BiPO₄ 与 g-C₃N₄ 之间具有一种强烈的相互作用。通过透射电镜能够发现 g-C₃N₄ 修饰在 BiPO₄ 表面上。

3) BiPO₄ 在掺入 g-C₃N₄ 后, 吸收边由紫外光区扩展至可见光区, g-C₃N₄/BiPO₄ 复合光催化剂在可见光下产生了光催化活性, 并且随 g-C₃N₄ 掺杂比例的增加先增强后减弱。当 g-C₃N₄ 的掺杂量为 7% 时, g-C₃N₄/BiPO₄ 复合光催化剂的光催化性能最佳。

参考文献 References

- [1] Wang Rong, Hashimoto Kazuhito, Fujishima Akira *et al. Adv Mater*[J], 1998, 10: 135
- [2] Yin Yanfeng, Zhou Feng, Zhan Su *et al. React Kinet Mech Cat*[J], 2016, 118: 425
- [3] Zhan Su, Zhou Feng, Huang Naibao *et al. J Mole Catal A: Chem*[J], 2015, 401: 41
- [4] Wang Xinchun, Maeda Kazuhiko, Thomas Arne *et al. Nat Mater*[J], 2009, 8: 76
- [5] Pan Chengsi, Xu Jing, Wang Yajun *et al. Adv Fun Mater*[J], 2012, 22: 1518
- [6] Zhou Feng, Shi Rui, Zhu Yongfa. *J Mole Catal A: Chem*[J], 2011, 340: 77

Preparation and Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/BiPO₄ Photocatalyst

Li Zhelun, Zhou Feng

(Key Laboratory of Ship-Machinery Maintenance and Manufacture, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: BiPO₄ was synthesized using Bi(NO₃)₃·5H₂O and Na₃PO₄·12H₂O as starting materials, and then hybridized with g-C₃N₄ to enhance the performance of g-C₃N₄/BiPO₄. The g-C₃N₄/BiPO₄ photocatalysts were characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM and BET. The photocatalytic activities were evaluated by the degradation of methylene blue under the visible light in the photocatalytic reaction device. The results show that the visible light photocatalytic activity of BiPO₄ is greatly enhanced by the hybridization of g-C₃N₄. When the loading amount of g-C₃N₄ is 7% of BiPO₄, the photocatalytic activity of the composite photocatalyst is optimal under the visible light irradiation.

Key words: composite photocatalysts; BiPO₄; g-C₃N₄; visible light

Corresponding author: Zhou Feng, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Ship-Machinery Maintenance and Manufacture, Dalian Maritime University, Dalian 116026, P. R. China, Tel: 0086-411-84724263, E-mail: zhouleng@dmlu.edu.cn