

双助剂修饰 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及其光催化性能研究

杨泽斌, 张旭斌*, 吕国军, 邓森林, 王富民
(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 采用光沉积法分别将 Ag 和 MnO_x 有选择地负载到 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 表面, 制备出双助剂共同改性的 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂, 通过 XRD、TEM、FT-IR、DRS 对样品进行表征, 考察了 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化降解罗丹明 B (RhB) 溶液的光催化活性。结果表明, Ag 沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, MnO_x 沉积在 WO_3 表面, 有效地促进了光生电子和空穴的分离, 在光催化降解测试中, $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的降解速率是 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 1.87 倍, 且比负载单助剂的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 和浸渍法制备的复合光催化剂降解速率更高。

关键词: $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 双助剂修饰; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0149-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.033

Study on photocatalytic performance of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ modified by dual auxiliaries

YANG Ze-bin, ZHANG Xu-bin*, LV Guo-jun, DENG Sen-lin, WANG Fu-min

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst that are modified by dual-auxiliaries is prepared via photo-deposition method supporting selectively Ag and MnO_x onto the surface of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS. The prepared samples are characterized by XRD, TEM, FT-IR and DRS. The photocatalytic activities of $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ are evaluated through photocatalytic degrading Rhodamine B. Results indicate that Ag is deposited on the surface of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and MnO_x is deposited on the surface of WO_3 successfully, which promotes effectively the separation of photogenerated electrons and holes. In the experiment of photocatalytic degradation, the degradation rate over $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS is 1.87 times that over $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS. $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS derives higher degradation rate than both $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS that is modified by single auxiliary and the composite photocatalyst prepared by impregnation method.

Key words: $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; dual-auxiliaries modification; photocatalysis; Rhodamine B

石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 是一种非金属半导体光催化剂, C、N 通过 sp^2 杂化形成层状结构, 带隙宽度大约是 2.7 eV ($E_{\text{CB}} = -1.1$ eV, $E_{\text{VB}} = 1.6$ eV), 具有廉价、易制备、耐酸、耐碱等优点, 是一种有潜力的光催化剂^[1-3]。三氧化钨 (WO_3) 是一种无毒、稳定的光催化剂, 带隙宽度是 2.7 eV, 其价带值约为 3.44 eV, 表明光生空穴有很强的氧化性, 因为导带值约为 -0.74 eV, 使得光生电子的还原性比较弱, 容易堆积在导带上并与空穴复合, 导致光催化性能较低^[4-6]。将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 复合可形成 Z-scheme 光催化体系, 即 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带空穴和 WO_3 导带电子进行复合, 从而在空间上分离 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带电子和 WO_3 价带空穴, 并保留了电子和空穴较强的还原和氧化的能力^[7-9]。

在半导体光催化剂上负载助剂可进一步提高光催化活性, 其可以捕获载流子从而抑制光生电子和

空穴的自身复合, 同时还可以降低反应活化能, 利于光催化反应的进行, 并为光催化反应提供更多的活性位点^[10-12]。光催化剂助剂大致可以分为 2 种: 还原型助剂和氧化型助剂。还原型助剂起到捕获和转移电子的作用, 常见的还原型助剂是贵金属; 氧化型助剂起到捕获和转移空穴的作用, 常见的氧化型助剂为金属的氧化物^[13-15]。

由于 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 属于 Z-scheme 光催化体系, 其有效的光生电子和空穴分别在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 上, 因此可以利用光沉积的方法, 借助光生电子的还原性将还原型助剂沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上, 借助空穴的氧化性将氧化型助剂沉积在 WO_3 上, 双助剂共同修饰进一步提高光催化活性。因此, 笔者选取 Ag 作还原型助剂、 MnO_x 作氧化型助剂, 制备出 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 双助剂修饰复合光催化剂, 探讨其在降解罗丹明 B (RhB) 溶液的光催化性能。

收稿日期: 2018-04-15; 修回日期: 2018-10-08

作者简介: 杨泽斌 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事光催化降解的研究工作, yangzebin@tju.edu.cn; 张旭斌 (1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事光催化、分子筛方向的研究工作, 通讯联系人, tjzxb@tju.edu.cn。

1 实验部分

1.1 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

将 0.2 g 氯化钨(WCl_6)溶于少量乙醇中,然后与 8.0 g 水进行混合,充分搅拌,移入 45 mL 水热釜中 110℃ 加热 2.5 h,自然冷却至室温,离心将固体分离,并用 H_2O 洗涤 3 次,于 80℃ 烘箱中干燥 12 h,所得固体即为 WO_3 。

称取 6 g 尿素于坩埚中,以 3℃/min 的升温速率升温,于 550℃ 马弗炉中煅烧 4 h,自然冷却至室温,将所得的固体研磨至粉末状;称取 0.3 g 上述粉末于坩埚中,以 3℃/min 的升温速率升温,于 550℃ 马弗炉中煅烧 3 h,自然冷却至室温,将所得的固体研磨至粉末状,所得的样品即 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

称取 0.04 g WO_3 和 0.16 g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分别分散在 20 mL 乙醇中,超声处理 1 h,然后将两分散液混合,超声处理 1 h,然后在 60℃ 水浴、500 r/min 搅拌下将乙醇蒸干,所得固体研磨后于 80℃ 烘箱中干燥 12 h。将干燥的样品置于坩埚中,以 3℃/min 的升温速率升温,于 450℃ 马弗炉中煅烧 4 h,自然冷却至室温,将所得固体研磨至粉末状,所得的样品即 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 0.3 g $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 并分散在 100 mL 0.070 g/L 的 MnCl_2 溶液中,暗室搅拌 30 min,在 1 000 W 氙灯照射下搅拌 6 h,离心分离,所得固体用 H_2O 和无水乙醇洗涤 3 次,置于 80℃ 烘箱中干燥 12 h,研磨成粉末状,所得的固体即为 $\text{MnO}_x/\text{WO}_3/$

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。将 $\text{MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散在 100 mL 0.050 g/L 的 AgNO_3 溶液中,加入 5 mL 三乙醇胺,暗室搅拌 30 min,在 1 000 W 氙灯照射下搅拌 3 h,离心分离,所得固体用 H_2O 和无水乙醇洗涤 3 次,置于 80℃ 烘箱中干燥 12 h,研磨成粉末状,所得固体即 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。

1.3 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{imp})$ 的制备

称取 0.3 g $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 分散在 30 mL AgNO_3 质量浓度为 0.157 g/L、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 质量浓度为 0.207 g/L 的混合溶液中浸渍 2 h 后蒸干液体,将干燥的样品置于坩埚中,以 3℃/min 的升温速率升温,于 400℃ 马弗炉中煅烧 2 h,自然冷却至室温,将所得的固体研磨至粉末状,分散在甲醛溶液中搅拌 6 h,离心将固体分离,并用无水乙醇洗涤 3 次,在 80℃ 烘箱中干燥 12 h,所得固体即为 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{imp})$ 。

1.4 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表征

利用德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8-Focus 型 X 射线衍射仪对样品的晶相进行表征,射线源为 $\text{Cu-K}\alpha$,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为 10~80°,扫描速度为 5°/min;利用日本电子公司生产的 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜观察样品的外貌形态、晶型结构、颗粒尺寸,工作电压为 200 kV,点分辨率为 0.19 nm;利用德国布鲁克公司生产的 Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪进行样品的红外光谱分析;利用日本岛津公司的 UV-2550 紫外-可见分光光度计测试样品的光学特性,以 BaSO_4 作为参比。

(上接第 148 页)

- [5] 王雷,章明川,周月桂,等.半干法烟气脱硫工艺探讨及其进展[J].锅炉技术,2005,36(1):70-74.
- [6] 赵卷,张少峰,张占锋.半干法烟气脱硫技术研究新进展[J].河北工业大学学报,2003,32(5):81-86.
- [7] 张腾化,岳晓康,刘伟华,等.磁性花生壳活性炭处理亚甲基蓝模拟染料废水[J].安徽农业科学,2017,(28):65-67.
- [8] 范鹏程,田静,黄静美,等.花生壳中纤维素和木质素含量的测定方法[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2008,(5):64-65.
- [9] Xu T, Liu X. Peanut shell activated carbon: Characterization, surface modification and adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(3):401-406.
- [10] El-Shafey E I. Removal of $\text{Se}(\text{IV})$ from aqueous solution using sulphuric acid-treated peanut shell[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 84(4):620-627.
- [11] 高立达,曹林毅,王姗姗,等.改性花生壳对重金属 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能研究[J].西安科技大学学报,2014,(5):585-590.
- [12] 高雪川.含胺基改性纤维素的制备及其对 Cu^{2+} 吸附的研究

[D].济南:山东大学,2015.

- [13] 赵雅兰.生物改性花生壳材料的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附性能研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [14] 孟祥霞,邬欣慧,马东,等.水热改性花生壳对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能[J].工业水处理,2017,(10):52-56.
- [15] 雷娟.高锰酸钾改性对花生壳吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的特性和机理的影响[D].广州:华南理工大学,2014.
- [16] 刘茹,倪伟迪,王春英.改性花生壳对水中磷的吸附特性[J].江苏农业科学,2017,45(24):255-258.
- [17] 陈碧,晁小练,高雯雯,等.改性花生壳对酸性橙 II 的吸附影响因素及动力学研究[J].化学与生物工程,2017,(10):44-48.
- [18] Liu Z, Jiang L, Qi M, et al. Preparation of tetraethylenepentamine modified straw and its adsorption of sulfur dioxide[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2015, 24(12A):4458-4464.
- [19] Yang C, Tan T, Zhu X. Adsorptive capacity of ethylenediamine treated oxidised rice straw for sulfur dioxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2):1843-1848.
- [20] 张志斌,李佳,管冬兴,等.乙二胺基棉纤维脱硫剂的制备研究[J].环境工程学报,2009,(6):1089-1093.■

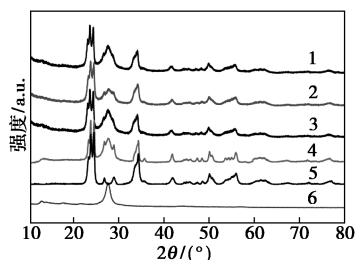
1.5 光催化性能测试

量取 100 mL 0.03 mmol/L RhB 溶液置于反应瓶中,称取 0.01 g 样品置于 RhB 溶液中,以 1 000 W 氙灯模拟太阳光光源,在反应前于暗室搅拌 30 min 以达到吸附平衡。反应开始后,每隔 20 min 取 4 mL 样品,离心分离固体样品,用紫外-可见分光光度计对上清液进行检测,记录 554 nm 处最大吸收峰的峰强。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 、 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1— $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$;

3— $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 5— WO_3 ; 6— $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS

图 1 样品的 XRD 衍射谱图

由图 1 可以看出,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 样品在 27.7° 和 13.0° 出现 2 个衍射峰,分别对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (002) 和 (100) 晶面,(002) 晶面是共轭芳族体系的层间堆垛结构,(001) 晶面是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 的平面三均三嗪环结构,与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的标准卡片 (JCPDS: No. 87-1526) 一致。 WO_3 的特征峰对应着单斜相 WO_3 (JCPDS: No. 72-0677)。 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合样品中均出现 WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰,表明 WO_3 成功负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,且分散均匀。 Ag 和 MnO_x 修饰后,3 种样品与 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品具有相似的衍射峰,这是因为 Ag 和 MnO_x 负载量较低,衍射峰不明显,对 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的晶体结构几乎没有影响^[16]。

2.2 TEM 分析

样品的 TEM 图如图 2 所示。

从图 2(a) 中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有典型的褶皱状层状结构, WO_3 颗粒均匀地分布在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 表面。从图 2(b)、图 2(c) 中可以看出, Ag 和 MnO_x 分别成功地负载到 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上,且 Ag 几乎分布在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 表面, MnO_x 分布在 WO_3 表面。由图 2(d) 可以看出,通过光沉积法 Ag 有选择地负载

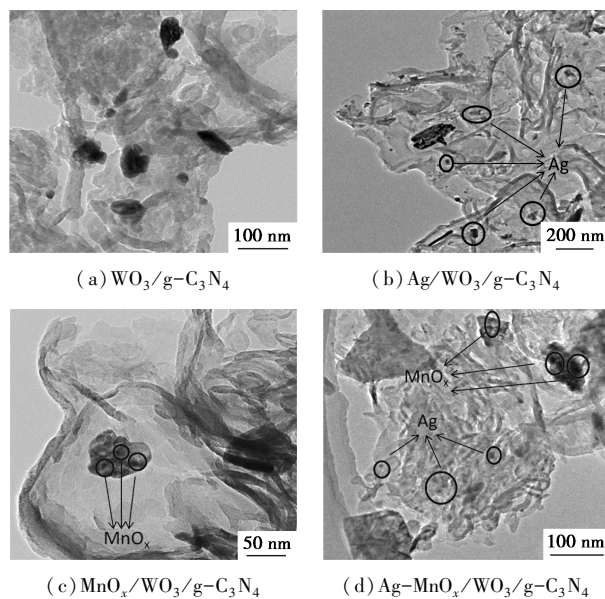
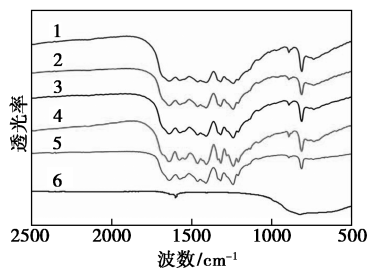


图 2 样品的 TEM 图

在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, MnO_x 有选择地负载在 WO_3 表面,因此 Ag 和 MnO_x 可以更有效地促进电子和空穴的转移,并提供更多的活性位点^[17]。

2.3 FT-IR 分析

样品的 FT-IR 光谱图如图 3 所示。



1— $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$;

3— $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 5— $\text{g-C}_3\text{N}_4$; 6— WO_3

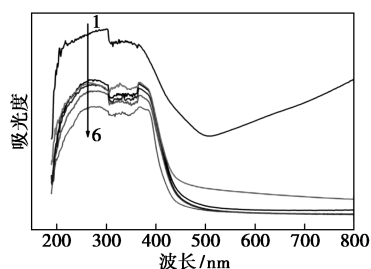
图 3 样品的 FT-IR 光谱图

由图 3 可以看出,对于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,1 206~1 638 cm^{-1} 之间存在多处特征吸收峰,这是由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 碳氮杂环中的 C—N 和 C=N 引起的,在 810 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 的三嗪环结构引起的。纯 WO_3 在 821 cm^{-1} 附近存在宽的吸收峰,这是由于单斜相 WO_3 的 O—W—O 伸缩振动引起的。 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂均出现了 WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征吸收峰。助剂修饰的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 出现的吸收峰基本一致,表明 Ag 和 MnO_x 没有与 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生新的化学键,从而不会影响 WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 固有性质。

2.4 DRS 分析

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 WO_3 、 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

C_3N_4 、 $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 和 $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 的 DRS 谱图如图 4 所示。



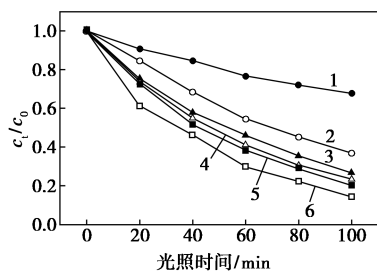
1— WO_3 ; 2— $Ag/WO_3/g-C_3N_4$; 3— $WO_3/g-C_3N_4$;
4— $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$; 5— $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$; 6— $g-C_3N_4$

图 4 样品的 DRS 图谱

从图 4 中可以看出, $g-C_3N_4$ NS 对紫外至可见光区域均有吸收, 且吸光边缘至 438 nm, 与其带隙宽度(2.7 eV)相符合。纯 WO_3 样品颜色呈蓝绿色, 且对紫外光和可见光有强烈的吸收, 这是因为 WO_3 中存在氧空位。而通过煅烧与 $g-C_3N_4$ 复合的过程中, WO_3 的氧空位可能消失了, 吸光强度较 $g-C_3N_4$ 有所增强, 吸光范围也略有红移。经助剂修饰的 $WO_3/g-C_3N_4$ 的吸光强度较 $WO_3/g-C_3N_4$ 吸光强度有所减弱, 可见光的吸光范围也略变窄, 这是因为 Ag 和 MnO_x 覆盖在 $WO_3/g-C_3N_4$ 表面, 影响 $WO_3/g-C_3N_4$ 对光线的吸收。

2.5 光催化性能测试

$g-C_3N_4$ 、 $WO_3/g-C_3N_4$ 、 $Ag/WO_3/g-C_3N_4$ 、 $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 和 $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 的光催化降解效率如图 5 所示。



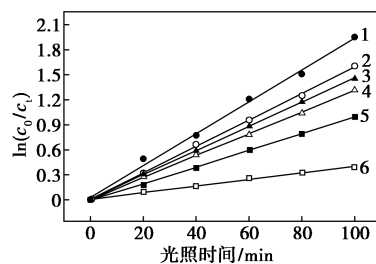
1— $g-C_3N_4$; 2— $WO_3/g-C_3N_4$; 3— $Ag/WO_3/g-C_3N_4$;
4— $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ (imp); 5— $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$;
6— $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$

图 5 样品光催化降解 RhB 效率

由图 5 可以看出, 负载助剂的样品对 RhB 的降解效率较 $WO_3/g-C_3N_4$ 均有一定提高, 并且 $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 光催化降解 RhB 的效率较 $Ag/WO_3/g-C_3N_4$ 和 $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 有进一步提升, 100 min 内 $Ag/WO_3/g-C_3N_4$ 和 $MnO_x/WO_3/g-$

C_3N_4 的 RhB 溶液的降解率分别为 73.5% 和 80.0%, 而双助剂共同修饰的 $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 的降解率达到 85.8%, 表明双助剂修饰对光催化降解过程有更好的促进作用。

为了更直观地比较光催化降解 RhB 的反应速率, 对不同样品光催化降解 RhB 溶液的反应速率进行拟合, 结果如图 6 所示, 其反应速率 k 如表 1 所示。



1— $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$; 2— $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$;
3— $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ (imp); 4— $Ag/WO_3/g-C_3N_4$;
5— $WO_3/g-C_3N_4$; 6— $g-C_3N_4$

图 6 样品光催化降解 RhB 的一级动力学速率

表 1 光催化降解的速率常数 k 值

样品	k/min^{-1}
$g-C_3N_4$	0.0039
$WO_3/g-C_3N_4$	0.0101
$Ag/WO_3/g-C_3N_4$	0.0130
$MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$	0.0159
$Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$	0.0189
$Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ (imp)	0.0146

光催化降解 RhB 符合假一级动力学模型, 从图 6 可以直观地看到 $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 有最高的反应速率。从表 1 中可以看出, 当双助剂共同修饰 $WO_3/g-C_3N_4$ 后, $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 的降解速率得到进一步提升, 速率常数达到 0.0189 min^{-1} , 分别是 $g-C_3N_4$ 和 $WO_3/g-C_3N_4$ 的 4.84 倍和 1.87 倍, 是 $Ag/WO_3/g-C_3N_4$ 和 $MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ 的降解速率的 1.45 倍和 1.19 倍, 表明负载双助剂可以更加有效地促进光催化降解过程。

为了比较光沉积法使 Ag 和 MnO_x 有选择性地分别负载在 $g-C_3N_4$ 和 WO_3 表面的优势, 通过浸渍法制备出将 Ag 和 MnO_x 无选择性地负载在 $WO_3/g-C_3N_4$ 表面的样品 [$Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ (imp)], 结果表明, $Ag-MnO_x/WO_3/g-C_3N_4$ NS (imp) 在 100 min 内的降解率仅有 72.6%, 其反应速率为

0.014 6 min^{-1} ,说明通过光沉积法将 Ag 和 MnO_x 分别负载到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ NS 和 WO_3 上能更有效地捕获和分离光生电子和空穴,从而提高光催化活性。

$\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光生电子和空穴分离机理如图 7 所示。

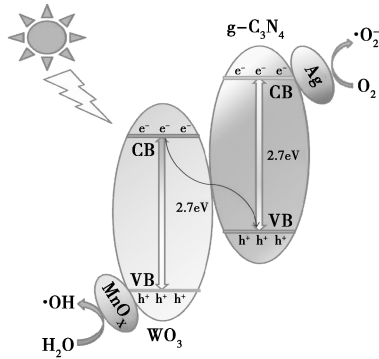


图 7 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化机理

由图 7 中可以看出, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构成了 Z-scheme 光催化体系,因此光生电子存在于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上,空穴存在 WO_3 上,当光沉积负载助剂时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上的光生电子还原 Ag^+ 生成 Ag,使 Ag 沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上。同理, WO_3 上的空穴氧化 Mn^{2+} 生成 MnO_x ,使 MnO_x 沉积在 WO_3 上。光沉积法选择性地负载双助剂后可以分别对光生电子和空穴起到更有效地转移作用,从而能更有效地抑制光生电子空穴的复合,提高光催化活性。而且助剂在催化剂表面与反应物接触,可以提供更多的活性位点,有助于 RhB 与光催化剂的接触,加快反应速率。

3 结论

通过光沉积法制备出 Ag 和 MnO_x 共同修饰的 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂,Ag 可以及时捕获和转移光生电子, MnO_x 可及时捕获和转移空穴,有效地抑制光生电子-空穴的复合。光沉积法制备的 $\text{Ag-MnO}_x/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化降解 RhB 溶液的反应中,比无助剂、单一助剂和浸渍法负载双助剂的样品表现出更高的降解速率。

参考文献

[1] Wang Y, Wang X C, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2012, 51(1): 68-89.
 [2] Maeda K, Wang X C, Nishihara Y, *et al.* Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation

under visible light [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(12): 4940-4947.

- [3] Kumar S, Surendar T, Baruah A, *et al.* Synthesis of a novel and stable $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(17): 5333-5340.
 [4] Miao X L, Shen X P, Wu J J, *et al.* Fabrication of an all solid Z-scheme photocatalyst $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}/\text{AgBr}$ with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 539: 104-113.
 [5] Huang L Y, Xu H, Li Y P, *et al.* Visible-light-induced $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(24): 8606-8616.
 [6] Zhao Z G, Miyauchi M. Nanoporous-walled tungsten oxide nanotubes as highly active visible-light-driven photocatalysts [J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2008, 47(37): 7051-7055.
 [7] Chen S F, Hu Y F, Meng S G, *et al.* Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$ [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 150: 564-573.
 [8] Chen S F, Hu Y F, Jiang X L, *et al.* Fabrication and characterization of novel Z-scheme photocatalyst $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with high efficient visible light photocatalytic activity [J]. *Mater Chem Phys*, 2015, 149: 512-521.
 [9] Xu H, Liu L, She X J, *et al.* WO_3 nanorod photocatalysts decorated with few-layer $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets: Controllable synthesis and photocatalytic mechanism research [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(83): 80193-80200.
 [10] 曹国强. 助剂修饰半导体光催化材料的制备及其性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
 [11] Li R G, Han H X, Zhang F X, *et al.* Highly efficient photocatalysts constructed by rational assembly of dual-cocatalysts separately on different facets of BiVO_4 [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(4): 1369-1376.
 [12] 刘锐. 银修饰型纳米复合材料的制备、表征与可见光光催化性能 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
 [13] 刘水莲, 陈建林, 陈荐, 等. 助催化剂在光催化分解水产氢中的应用 [J]. *现代化工*, 2018, (3): 28-31, 3.
 [14] Lin F, Wang D G, Jiang Z X, *et al.* Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO_4 with dual co-catalysts Pt and RuO_2 under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(4): 6400-6406.
 [15] 宋佳, 徐瑛, 貂艳平, 等. Ti(IV)-石墨烯双助剂协同效应增强钨酸铋光催化性能 [J]. *无机材料学报*, 2017, (3): 269-274.
 [16] 郑华荣, 崔言娟, 张金水, 等. Pt 助剂对 N 掺杂 TiO_2 可见光光催化性能的影响 [J]. *催化学报*, 2011, (1): 100-105.
 [17] Obregón S, Colón G. Improved H_2 production of $\text{Pt-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x$ composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 775-782. ■