

SmVO₄/g-C₃N₄ 异质结复合物 对罗丹明 B 光催化性能研究

付孝锦, 张 丽, 胡玉婷, 郑小刚, 刘 勇*

(内江师范学院化学化工学院, 纳米功能材料技术与工程应用实验室, 四川 内江 641199)

摘要: 制备了核壳异质结催化剂 SmVO₄@g-C₃N₄ 和负载型异质结催化剂 SmVO₄/g-C₃N₄, 利用 XRD、SEM-EDX、TEM、XPS 及 N₂ 吸附等手段对其进行了表征, 并考察其在可见光下对罗丹明 B 溶液的光催化活性。结果表明, 核壳结构 SmVO₄@g-C₃N₄ 光催化活性明显高于 SmVO₄ 和 g-C₃N₄。但在几种催化剂中, 负载量为 8.0% 的 SmVO₄/g-C₃N₄ 样品的光催化活性最好。

关键词: SmVO₄@g-C₃N₄; SmVO₄/g-C₃N₄; 光催化降解; 罗丹明 B

中图分类号: TQ424.29

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0138-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.029

Photocatalytic performance of heterojunction SmVO₄/g-C₃N₄ for degradation of rhodamine B

FU Xiao-jin, ZHANG Li, HU Yu-ting, ZHENG Xiao-gang, LIU Yong*

(Laboratory for Technology and Engineering Application of Functional Nanomaterials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641199, China)

Abstract: Core-shell heterojunction catalyst SmVO₄@g-C₃N₄ and a loaded heterojunction catalyst SmVO₄/g-C₃N₄ are prepared. The physical and chemical properties of as-obtained samples are characterized by using XRD, SEM-EDX, TEM, XPS and N₂-sorption. And the samples' performance in photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation is also investigated. The result shows that the photocatalytic performance of SmVO₄@g-C₃N₄ is apparently higher than that of SmVO₄ and g-C₃N₄. SmVO₄/g-C₃N₄ catalyst with 8.0 wt% loadings has the best photocatalytic activity.

Key words: SmVO₄@g-C₃N₄; SmVO₄/g-C₃N₄; photocatalytic degradation; rhodamine B

光催化氧化作为目前处理水质污染较为先进的手段之一, 成为催化剂领域研究的热门课题^[1-4]。但是, 光催化剂在实际使用过程中存在太阳能利用率低、电子-空穴复合几率高的局限^[5-6]。类石墨相 g-C₃N₄ 具有优异的半导体特性, 载流子传输能力强、光生电子-空穴能快速分离和迁移, 可用于光催化降解污染物; 但其主要利用太阳光的蓝紫光, 可见光活性仍较低^[7-12]。而钒酸钐(SmVO₄)作光催化剂具有独特的电子结构和中等宽度的带隙, 能提高其对可见光的响应能力和光催化活性^[3, 13-14]。在材料制备过程中对半导体光催化剂进行改性, 如掺杂、包裹和贵金属沉积等, 改进催化剂内部的电子组成和元素分布, 能显著提高催化剂的光催化活性。用 g-C₃N₄ 对 SmVO₄ 进行掺杂或包裹形成复合材料, 可提高其光催化活性^[3, 15]。

笔者主要通过包裹和掺杂的方法将 SmVO₄ 和 g-C₃N₄ 的优异性能进行结合, 开发新型的钒酸盐基

光催化材料, 深化其在治理水质污染方面的作用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

三聚氰酸(C₃H₃N₃O₃, AR)、二甲基亚砜(C₂H₆SO, AR), 通用试剂生产; 罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃, AR)、六水合硝酸钐(Sm(NO₃)₃·6H₂O, AR)、三聚氰胺(C₃H₆N₆, AR), 达玛斯试剂生产; 聚乙烯吡咯烷酮[(C₆H₉NO)₅₂₃, AR], 阿拉丁生产; 正钒酸钠(Na₃VO₄, AR), 西格玛奥德里奇生产; 丙三醇(C₃H₈O₃, AR)、叔丁醇(C₄H₁₀O, AR)、对苯醌(C₆H₄O₂, CP)、乙二胺四乙酸二钠(C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O, AR), 成都市科龙化工试剂厂生产; 三乙醇胺[CH₂CH₂OH]₃N, AR]、无水乙醇(C₂H₆O, AR), 成都市金山化学试剂有限公司生产; 单氰胺(CH₂N₂, AR), 源叶生物科技有限公司生产; 去离子水, 自制。

光化学反应仪, BL-GHX-V 型, 上海比朗仪器

收稿日期: 2018-04-30; 修回日期: 2018-11-08

基金项目: 四川省科技厅科技支撑项目(2015GZ0170); 四川省教育厅重大成果转化培育项目(17CZ0038); 四川省教育厅重点项目(15ZA0290)

作者简介: 付孝锦(1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为光催化, fu-xj2007@163.com; 刘勇(1975-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为纳米功能材料, 通讯联系人, bassly@163.com。

有限公司生产;蠕动泵,BT-100S型,常州未来仪器制造有限公司生产;超声波清洗器,KQ-500GVD型,昆山市超声仪器有限公司生产;高速冷冻离心机,TGL-17型,四川蜀科仪器有限公司生产;真空气氛管式电炉,TF12P60型,天津市泰斯特仪器有限公司生产;陶瓷纤维马弗炉,HG-12-4B型,上海禾工科学仪器有限公司生产;紫外-可见分光光度计,UV-4802型,尤尼科(上海)仪器有限公司生产;傅里叶红外光谱仪,WQF-510A型,成都市苏净科学器材有限公司生产;X射线衍射仪,Bruker D8型,德国布鲁克公司生产;氮气吸附仪,ASAP 2020型,美国康塔仪器公司生产;扫描电子显微镜仪,JSM-5610LV/INCA型,日本电子公司生产;X射线光电子能谱仪,ESCALAB 250型,美国赛默飞世尔科技公司生产;透射电子显微镜,FEI Tecnai G 220型,美国FEI公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 SmVO₄ 的制备

称取 10 mmol 的六水合硝酸钐固体,溶于 1 000 mL 的蒸馏水中备用。称取 10 mmol 的钐酸钠和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于体积比为 1:1:3 的丙三醇、三乙醇胺、乙醇的混合溶剂,超声分散至无大固体颗粒物。将混合溶液置于恒温水浴锅中,逐滴加入已配好的硝酸钐溶液。待滴加完全后,机械搅拌至过夜。反应至乙醇挥发完全,再补充少量乙醇。待乙醇再次挥发完后,将产品静置,离心分离,用乙醇洗涤 1 次,水洗涤 2 次,再用乙醇洗涤 1 次。加入少量乙醇,进行超声处理,最后将其置于真空干燥箱中 60℃ 下干燥 6 h。将产品取出,研磨成粉末,保存备用。

1.2.2 g-C₃N₄ 的制备

将 10 g 三聚氰胺置于半封闭的坩埚中,在马弗炉中以 10℃/min 的速率升温至 550℃,焙烧 2 h 研磨即得。

1.2.3 SmVO₄@g-C₃N₄ 的制备

将 0.1 g SmVO₄ 固体与 0.1 g 固体 g-C₃N₄ 研磨 20 min,加入 100 mL 去离子水让固体分散,将混合溶液于 80℃ 机械搅拌至水分大部分挥发。再加入 200 mL 二甲基亚砜(DMSO)和 200 mL 乙醇,于 60℃ 继续机械搅拌至溶液混合均匀。最后加入 5 mL 单氰氨,搅拌 48 h,陈化 12 h。将产品进行离心分离,用乙醇洗涤 2 次。在产品中加入少量乙醇,进行超声处理,然后置于真空干燥箱中干燥。于氮气气氛炉 550℃ 下煅烧 2 h,收集产品,研磨成粉末

备用。

1.2.4 SmVO₄/g-C₃N₄ 的制备

分别称取 0.08、0.16、0.24、0.32 g 和 0.40 g 正钐酸钠,均加入 3.20 g 三聚氰胺于 500 mL 的烧杯中,加入 200 mL DMSO 和 200 mL 蒸馏水溶剂,超声分散,形成混合溶液体系 1。由于六水合硝酸钐中含有大量结晶水且其分子质量较大,为减少称量过程中的误差,将其配制成 0.25 g/L 的溶液,分别取 20、40、60、80 mL 和 100 mL 于 500 mL 烧杯中,再加入 3.25 g 三聚氰胺并保持混合液体系中总溶剂体积不变,超声分散形成混合溶液体系 2。体系 1 于 80℃ 的水浴加热,边搅拌边将体系 2 逐滴加入到体系 1 中。待体系 2 滴加完全后,继续搅拌 0.5 h。将产品离心、洗涤,于真空干燥箱中干燥后,在 550℃ 的 N₂ 气氛炉中煅烧 2 h,即可得到产品。

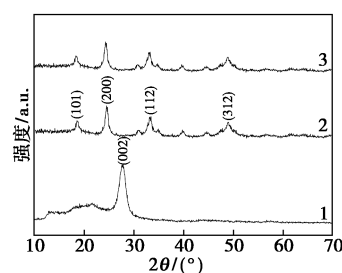
将 SmVO₄ 质量分数为 4%、8%、12%、16% 和 20% 的 SmVO₄/g-C₃N₄ 样品分别标记为 4%-SmVO₄/g-C₃N₄、8%-SmVO₄/g-C₃N₄、12%-SmVO₄/g-C₃N₄、16%-SmVO₄/g-C₃N₄ 和 20%-SmVO₄/g-C₃N₄。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SmVO₄@g-C₃N₄ 的表征

沉淀法制备的核壳结构 SmVO₄@g-C₃N₄ 的 XRD 的谱图如图 1 所示。



1—g-C₃N₄; 2—SmVO₄; 3—SmVO₄@g-C₃N₄

图 1 SmVO₄@g-C₃N₄ 的 XRD 图

从图 1 可以看出,核壳结构 SmVO₄@g-C₃N₄ 催化剂对应 g-C₃N₄ 的特征峰不是特别明显。主要是由于 SmVO₄ 的(200)晶面对应的衍射角与 g-C₃N₄ 的(002)晶面对应的衍射峰比较接近,且无定形 g-C₃N₄ 高聚物结晶度差,这些因素使得样品 g-C₃N₄ 的特征衍射峰不明显。

沉淀法制备的 SmVO₄@g-C₃N₄ 异质结结构的 TEM 及 EDX 图如图 2 所示。

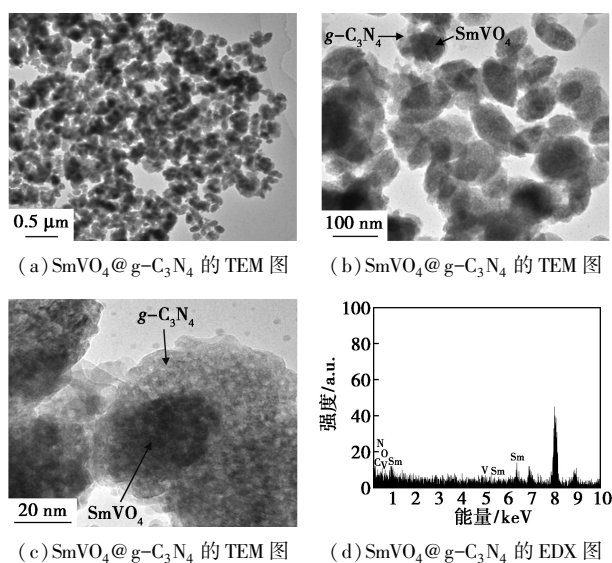


图 2 SmVO₄@g-C₃N₄ 的 TEM 及 EDX 图

从图 2 可以看出,粒径为 50~200 nm 的 SmVO₄ 颗粒作为核壳结构的核,外层为约 20 nm 的 g-C₃N₄。壳层厚度与单氰胺的用量密切相关,但是单氰胺的用量以及单氰胺的水解速度较难控制,所以制得的 SmVO₄@g-C₃N₄ 核壳结构中,外层所包裹的 g-C₃N₄ 不明显。这是因为 SmVO₄ 粒子形貌不规则,而 g-C₃N₄ 也呈不规则片层结构,两者复合形成的核壳结构也形貌不规则,粒径大小也不一致。从图 2(d) 可以看出,催化剂中含有元素 C、N、O、V 和 Sm,这可以间接说明材料中含有 SmVO₄ 和 g-C₃N₄。由于核壳中 g-C₃N₄ 的量少,所以 C 和 N 元素出峰很弱。

沉淀法制备 SmVO₄@g-C₃N₄ 样品中各元素的 XPS 图如图 3 所示。

由图 3(a) 可以看出,样品中包含了催化剂 SmVO₄@g-C₃N₄ 的各元素(C、N、O、V、Sm)。由图 3(b) 可以看出,Sm3d 高分辨光谱的三重峰分别为 1 083.2、1 110.6、1 115.4 eV,其中结合能为 1 083.2 eV 是 Sm3d_{5/2} 的特征峰,结合能为 1 110.6 eV 是 Sm3d_{3/2} 的特征峰,说明 Sm 是以 Sm³⁺ 形式存在。由图 3(c) 可以看出,V2p 的高分辨光谱的三重特征峰分别在结合能为 515.4、517.1 eV 和 524.0 eV 处,其中结合能 517.1 eV 是 V 2p_{3/2} 的特征峰,结合能 524.0 eV 是 V 2p_{1/2} 的特征峰,表明催化剂表面钒以 V⁵⁺ 呈现。由图 3(d) 可以看出,C1s 的高分辨率谱图在 284.4、286.22 eV 和 287.5 eV 三处出峰,其中 284.4 eV 处的峰为 C—C,主要来源于碳氢化合物和石墨烯 g-C₃N₄ 的 sp² 杂化碳原子;286.22 eV 的峰代表的是 N—C=N 之间的配位;287.5 eV 处的

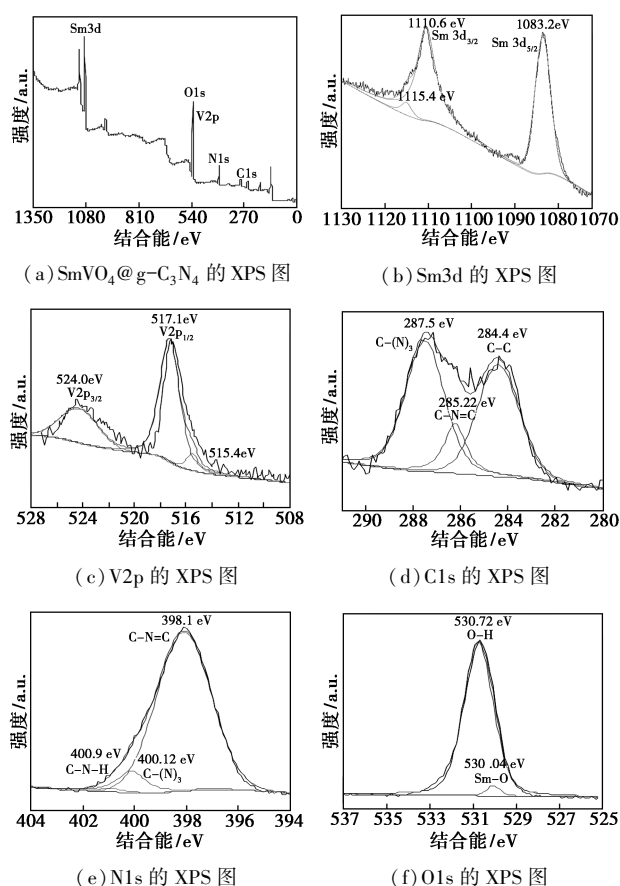
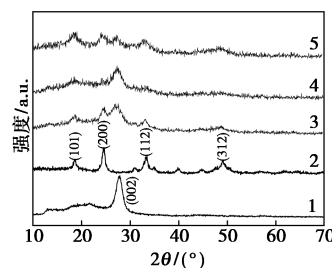


图 3 SmVO₄@g-C₃N₄ 的 XPS 图

峰代表的是 C—(N)₃ 基团。由图 3(e) 可以看出, N1s 的高分辨能谱的结合能 398.1 eV 处的峰归属于 C—N=C 特征峰,结合能为 400.9 eV 的峰归属于 N—(C)₃ 基团。由图 3(f) 可以看出, O1s 高分辨光谱可分为二重峰。由于催化剂样品表面吸附水和样品中存在羟基导致样品在 530.72 eV 处出峰;样品中 Sm—O 配位键的存在导致样品在 530.0 eV 处出峰。

2.1.2 SmVO₄/g-C₃N₄ 的表征

SmVO₄、g-C₃N₄ 以及不同负载量的 SmVO₄/g-C₃N₄ 催化剂 XRD 谱图如图 4 所示。



1—g-C₃N₄; 2—SmVO₄; 3—4%—SmVO₄/g-C₃N₄; 4—12%—SmVO₄/g-C₃N₄; 5—16%—SmVO₄/g-C₃N₄

图 4 SmVO₄ 和 g-C₃N₄ 基样的 XRD 图谱

由图4可以看出,随着SmVO₄质量分数的增加,复合材料的衍射峰峰强减弱。意味着g-C₃N₄的结晶度减小,晶体粒径也变小。掺杂后的样品g-C₃N₄的XRD特征峰强度明显宽化,这是由于焙烧后部分g-C₃N₄粒子聚集长大导致。负载型催化剂中g-C₃N₄的(002)晶面衍射角发生了小角度的偏移。这是因为g-C₃N₄中的(002)晶面与SmVO₄中的(200)晶面位置接近,相互影响,使其衍射角位置发生了小范围偏移。

沉淀法制备的8%-SmVO₄/g-C₃N₄的SEM图和EDX图如图5所示。图5(a)中颜色较深的是SmVO₄颗粒,颜色较浅的是片层g-C₃N₄。从图5(a)中可以看出,SmVO₄粒子与片层g-C₃N₄紧密地结合,且SmVO₄粒子均匀地分散在片层g-C₃N₄样品上,催化剂的分散性好,没有出现团聚现象。这主要是因为采用共沉淀法制备样品的过程中,原料是通过逐滴加入的方式进入沉淀体系,控制了沉淀的生长速度。此外,样品成型前置于马弗炉中高温焙烧,除去了沉淀表面的杂质分子。从图5(b)中可以看出,SmVO₄/g-C₃N₄复合催化剂材料由C、N、O、V、Sm 5种元素组成,证明该样品是由SmVO₄和g-C₃N₄组成。

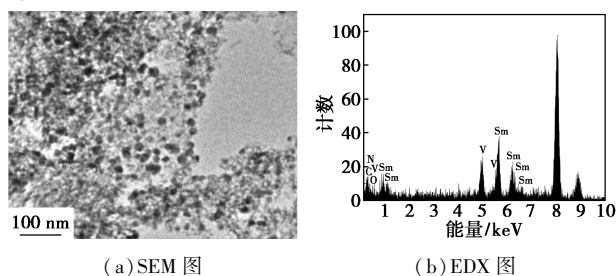
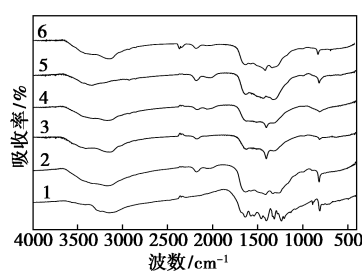


图5 8%-SmVO₄/g-C₃N₄的SEM图和EDX图

为了进一步验证复合催化剂SmVO₄/g-C₃N₄的元素、质量分数以及分布,对其进行mapping扫描,结果表明,这些元素均匀分散,进一步说明该复合催化剂材料是由SmVO₄、g-C₃N₄组成。

g-C₃N₄和负载量不同SmVO₄/g-C₃N₄异质结的傅里叶红外FT-IR光谱图如图6所示。由图6中可以看出,810 cm⁻¹和445 cm⁻¹处吸收峰分别对应SmVO₄中VO₄³⁻的反对称伸缩振动和变性振动峰。对纯g-C₃N₄而言,g-C₃N₄的碳氮杂环典型的伸缩振动方式导致其在1 251、1 325、1 419 cm⁻¹和1 640 cm⁻¹处出现特征吸收峰。在3 150~3 500 cm⁻¹出现的特征吸收峰是由于石墨烯g-C₃N₄末端的N—H和样品中所吸收水分的O—H伸缩振动导致^[16],其中在808 cm⁻¹出现的特征峰为石墨烯g-

C₃N₄的三嗪环特征基团^[17]。催化剂SmVO₄/g-C₃N₄的红外光谱图表明SmVO₄与g-C₃N₄红外光谱有重叠现象,随着SmVO₄质量分数的增加,g-C₃N₄的峰强减弱。其原因是SmVO₄掺杂进入g-C₃N₄样品中,影响了g-C₃N₄样品的晶格和晶型。从谱图中可以看出,SmVO₄/g-C₃N₄复合材料同时表现出SmVO₄和g-C₃N₄的特征峰,证明该样品中2种物相均存在。这个结果与上述XRD的实验测样结果一致。



1—g-C₃N₄; 2—4%-SmVO₄/g-C₃N₄;

3—8%-SmVO₄/g-C₃N₄; 4—12%-SmVO₄/g-C₃N₄;

5—16%-SmVO₄/g-C₃N₄; 6—20%-SmVO₄/g-C₃N₄

图6 不同负载量SmVO₄/g-C₃N₄样品的FT-IR谱图

共沉淀法制备8%-SmVO₄/g-C₃N₄样品的XPS谱图如图7所示。

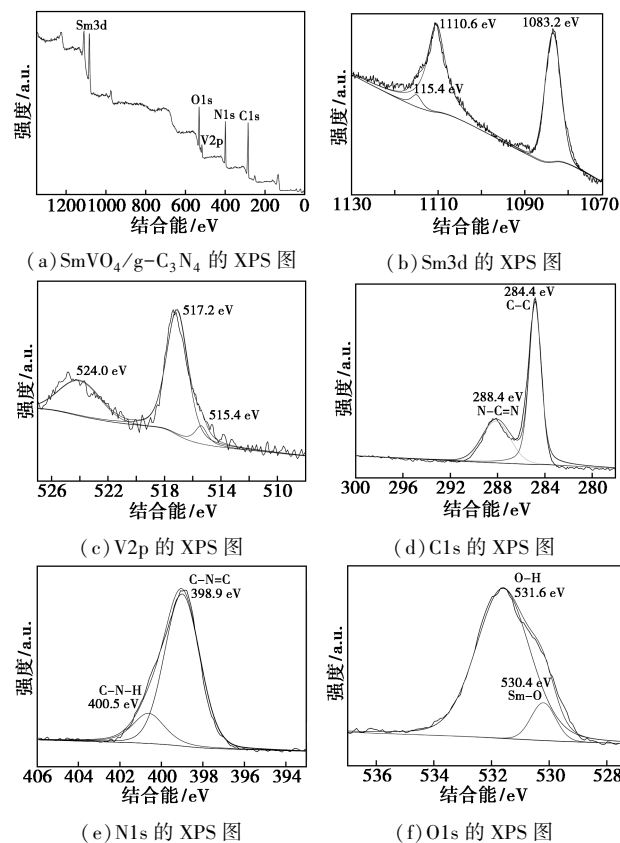
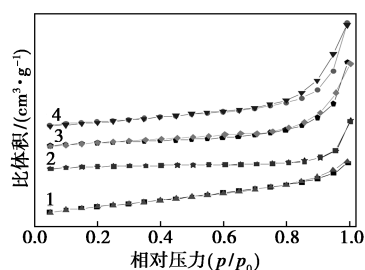


图7 8%-SmVO₄/g-C₃N₄样品的XPS谱图

由图 7(a)可以看出,样品是由 C、N、O、V 和 Sm 5 种元素组成,证明样品存在 2 种物质 SmVO_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。将其与 $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 图对比,2 种催化剂的元素组成和出峰位置基本一致,表明样品中元素 V^{5+} 和 Sm^{3+} 存在于核壳结构中。但 V 元素的峰较弱,其原因是在制备复合材料 $\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的过程中,没有三聚氰胺和三乙醇胺的溶剂体系,使得正钒酸钠难溶解,从而导致共沉淀时产品中 V 元素的质量分数较低。其次,因为 $\text{V}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的部分峰位较接近,从而使得 $\text{O}1\text{s}$ 的强吸收峰掩盖了 $\text{V}2\text{p}$ 部分吸收峰。

2.1.3 不同催化剂的等温吸附性能

不同催化剂样品的吸附-脱附等温曲线如图 8 所示。



1— $\text{g-C}_3\text{N}_4$; 2— SmVO_4 ; 3— $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$;
4— $\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 8 不同催化剂的吸附-脱附曲线

由图 8 可以看出,负载和包裹都会影响样品 SmVO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结的比表面积及孔结构。其中,样品 $8\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂在吸附-脱附过程中均出现 IV 型吸附滞后回线,表明 2 种异质结催化剂中都存在孔道结构。原因是沉淀法制备过程中溶剂体系中部分分子随机地吸附于载体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面和孔道结构,高温焙烧形成粒径大小不均的催化剂粒子,引起了异质结催化剂物性参数与纯样品存在差异。经过催化剂改性后,样品的孔容和比表面积明显提高,如表 1 所示。表明催化剂表面溶解氧的能力也显著提高,这个结果与光催化实验中催化剂的光降解效果一致。此外,异质结催化剂 $8\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的孔容和比表面积分别为 0.15 mL/g 和 $35.34 \text{ m}^2/\text{g}$,而核壳的孔容和比表面积分别为 0.08 mL/g 和 $16.29 \text{ m}^2/\text{g}$,表明核壳和负载型催化剂均比纯物质催化剂的催化效果有所提高。此外,负载型催化剂的孔容和比表面积最大,这与光催化实验结论负载量为 8.0% 的复合催化剂 $8\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能最好相一致。

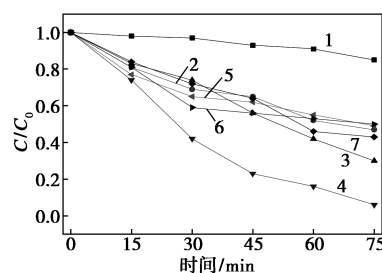
表 1 不同催化剂的物性参数

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	7.22	0.01	3.41
SmVO_4	8.56	0.06	2.07
$8\%-\text{SmVO}_4/\text{CN}$	35.34	0.15	3.82
$\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$	16.29	0.08	3.52

2.2 催化剂的光降解性能及降解机制

2.2.1 不同催化剂对罗丹明 B 的光降解研究

不同催化剂对罗丹明 B 的光降解曲线如图 9 所示。以罗丹明 B 溶液模拟印染污水,催化剂均称取 10 mg ,加入 10 mL 30 mg/L 的罗丹明 B 溶液,吸附 40 min 达到吸附平衡,然后在功率 400 W 的氙灯光照下模拟日光进行光催化降解反应,每隔 15 min 取 1 管溶液。然后进行离心、过滤,测定其浓度。



1— SmVO_4 ; 2— $\text{g-C}_3\text{N}_4$; 3— $4\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$;
4— $8\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 5— $12\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$;
6— $16\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 7— $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$

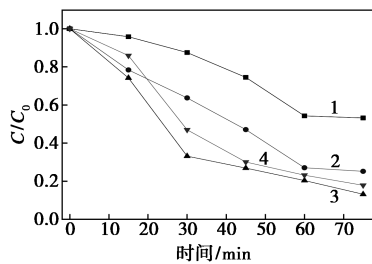
图 9 SmVO_4 基样品对罗丹明 B 的光降解活性

由图 9 可以看出, SmVO_4 的光催化活性较差,降解率仅有 14.8% ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性也不高,其降解率为 53% ;核壳异质结构 $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 的降解率为 56.4% ;复合催化剂 $8\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性最佳,降解率可达 94.8% 。结果表明,复合催化剂 $8\%-\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与核壳异质结 $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 对罗丹明 B 溶液的光降解能力明显高于单一催化剂 SmVO_4 或 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。原因是 SmVO_4 的带隙宽度约为 $2.28 \text{ eV}^{[15]}$,当 SmVO_4 通过掺杂或包裹进入石墨烯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 体系后,使得半导体的禁带变窄,吸收波长红移,催化剂对模拟日光的利用率提高。异质结 $\text{SmVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性随着负载量的增加先增大后减小。掺杂量为 8% 的复合催化剂的光降解效果明显优于核壳结构,这是因为核壳结构中核 SmVO_4 的催化活性不高,外层包裹的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的量极少,导致核壳结构 $\text{SmVO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 整体的催化活性提高的并不明显。综上所述,

复合催化剂 8%-SmVO₄/g-C₃N₄ 对罗丹明 B 溶液的光催化活性最佳。

2.2.2 催化剂对罗丹明 B 光降解机制研究

8%-SmVO₄/g-C₃N₄ 复合材料光催化剂对丹明 B 的降解曲线如图 10 所示。实验中加入活泼中间体作捕捉试剂,其中对苯醌作为·O₂⁻的捕捉剂,EDTA-2Na 作为空穴(h⁺)的捕捉剂,叔丁醇作为·OH 的捕捉剂。由图 10 可以看出,对苯醌和 EDTA-2Na 导致催化剂对罗丹明 B 的光催化效果降低。说明·O₂⁻和 h⁺是活泼中间物质,尤其是加入对苯醌后的罗丹明 B 溶液,其光降活性明显减弱,也就是说·O₂⁻为主要的活泼中间体。加入叔丁醇促进了催化剂对罗丹明 B 的降解,但是促进作用不明显,表明·OH 不是催化剂降解罗丹明 B 的主要活性物质。



1—对苯醌;2—EDTA-2Na;3—叔丁醇;4—8%-SmVO₄/g-C₃N₄

图 10 8%-SmVO₄/g-C₃N₄ 对罗丹明 B 催化机制

3 结论

制备了核壳型 SmVO₄@g-C₃N₄ 和负载型 SmVO₄/g-C₃N₄ 催化剂,并对其结构进行表征,考察了催化剂对罗丹明 B 的光降解活性以及光降解机制。结果表明,核壳结构 SmVO₄@g-C₃N₄ 的光催化活性高于 SmVO₄ 和 g-C₃N₄, 低于负载量为 8% 的负载型催化剂。8%-SmVO₄/g-C₃N₄ 对罗丹明 B 溶液的光催化活性最佳。·OH 不是催化剂降解罗丹明 B 的主要活性物质, O₂⁻ 和空穴(h⁺) 为主要的活泼中间体。

参考文献

- [1] Jiang H, Wang Q, Zang S, *et al.* Enhanced photoactivity of Sm, N, p-tridoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 44-54.
- [2] Zhang X W, Wang D K, Lopez D R S, *et al.* Fabrication of nano-structured TiO₂ hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 314-322.
- [3] Barbero B P, Cadus L E. Vanadium species: Sm-V-O catalytic system for oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Applied Catalysis A General*, 2003, 244(2): 235-249.
- [4] He Y, Sheng T, Chen J, *et al.* Photodegradation of organics over a new composite catalyst V₂O₅/SmVO₄ [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(9): 1354-1357.
- [5] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1993, (93): 341-357.
- [6] Hoffman M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69-96.
- [7] Bu Y, Chen Z, Yu J, *et al.* A novel application of g-C₃N₄, thin film in photoelectrochemical anticorrosion [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88(2): 294-300.
- [8] Wang Y, Di Y, Antonietti M, *et al.* Excellent visible-light photocatalysis of fluorinated polymeric carbon nitride solids[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(18): 5119-5121.
- [9] Niu P, Zhang L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4763-4770.
- [10] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [11] Chen X, Zhang J, Fu X, *et al.* Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(33): 11658-11659.
- [12] Liao G, Chen S, Quan X, *et al.* Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2721-2726.
- [13] Nguyen T D, Dinh C T. A novel approach for monodisperse samarium ovanadate nanocrystals: Controlled synthesis and characterization [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(43): 18584-18595.
- [14] He Y M, Sheng T, Chen J S, *et al.* Photodegradation of organics over a new composite catalyst V₂O₅/SmVO₄ [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 1354-1357.
- [15] Li T T, Zhao L H, He Y M, *et al.* Synthesis of g-C₃N₄/SmVO₄ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 255-263.
- [16] Zhao Y, Liu Z, Chu W, *et al.* Large-scale synthesis of nitrogen-rich carbon nitride microfibers by using graphitic carbon nitride as precursor [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 1777-1781.
- [17] Wang Y P, Han C J, Wang C, *et al.* A modified Johnson-Cook model for Cr₂Ni₄MoV rotor steel over a wide range of temperature and strain rate [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 15: 1120-1131. ■