

静电自组装法制备 $P_{25}/g-C_3N_4$ 异质结复合光催化剂及其性能研究

李 勇^{1,2,3*}, 阿旺洛卓^{1,2,3}, 刘曼玉^{1,2,3}, 张鸣清^{1,2,3}, 赵清华^{1,2,3}

(1. 西藏大学能源与环境技术材料创新实验室, 西藏 拉萨 850012;

2. 西藏大学供氧研究院, 西藏 拉萨 850012;

3. 西藏大学教育部宇宙线重点实验室, 西藏 拉萨 850012)

摘要: 高性能光催化剂是当前光催化技术进入实际应用的关键。 $g-C_3N_4$ 是具有可见光活性的热门光催化材料, 然而因其光生电子-空穴对易复合、光催化性能不高, 目前仍难以进入实际应用。为了提升 $g-C_3N_4$ 的光催化性能, 将 $g-C_3N_4$ 与 P_{25} 采用简单的静电自组装方法复合, 成功制备了 $P_{25}/g-C_3N_4$ 异质结复合光催化剂。研究发现, 在异质结的作用下复合光催化剂中光生电子-空穴对复合得到了有效抑制, 光催化性能得到了大幅提升, 且其光催化降解性能随 P_{25} 含量的增加呈先增大后减小的趋势, 样品 20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 的光催化性能最大, 能在 30 min 内实现对 RhB 溶液近 70% 的降解。

关键词: 光催化; 异质结; 石墨相氮化碳; 二氧化钛

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S1-0164-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.033

Preparation of $P_{25}/g-C_3N_4$ heterojunction composite photocatalyst by electrostatic self-assembly and study on its properties

LI Yong^{1,2,3*}, A Wang-luozhuo^{1,2,3}, LIU Man-yu^{1,2,3}, ZHANG Ming-qing^{1,2,3}, ZHAO Qing-hua^{1,2,3}

(1. Innovation Laboratory of Materials for Energy and Environment Technologies, Tibet University,

Lhasa 850012, China; 2. Institute of Oxygen Supply, Tibet University, Lhasa 850012, China;

3. Key Laboratory for Cosmic Rays of the Ministry of Education, Tibet University, Lhasa 850012, China)

Abstract: High performance photocatalyst is the key to the practical application of current photocatalyst technology. Graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) is a popular photocatalyst material with visible light activity. However, due to its easy recombination of photogenerated electron and hole pairs, $g-C_3N_4$ shows a low photocatalytic performance and is still difficult to enter practical applications. In order to improve the photocatalytic performance of $g-C_3N_4$, a simple electrostatic self-assembly method is used to composite $g-C_3N_4$ with P_{25} , and $P_{25}/g-C_3N_4$ heterojunction composite photocatalyst is successfully prepared. It is found that under the action of heterojunction, the recombination between photogenerated electron and hole pair in the composite photocatalyst is effectively inhibited, and the photocatalytic performance is greatly improved. The photocatalytic degradation performance of the composite photocatalyst increases firstly and decrease then with the increasing P_{25} content. The photocatalytic performance of 20% $P_{25}/g-C_3N_4$ sample is the best, and it can degrade nearly 70% of RhB solution within 30 minutes.

Key words: photocatalysis; heterojunction; graphite phase carbon nitride; titanium dioxide

生态环境污染是当前人类面临的重大危机之一, 为了治理污染, 人类发展了许多环境净化技术^[1-2]。光催化降解技术因其具有反应条件温和、无二次污染、环境友好等优点, 成为了当前最具发展潜力的新兴环境污染治理技术之一^[3-5]。高性能光催化剂的研发是光催化技术推广应用关键。 $g-C_3N_4$ 作为光催化剂性能稳定、无毒无害、价格低廉、具有可见光催化活性, 是当前光催化研究领域的

热门材料之一, 然而 $g-C_3N_4$ 作为光催化剂性能较低, 其中一个重要的原因是其光生电子-空穴对易复合^[6-10]。构建异质结是解决光催化剂光生电子-空穴对易复合的有效方法, 目前正成为光催化领域的研究热点^[11-14]。本研究拟采用简单的静电自组装法将 P_{25} (TiO_2) 与 $g-C_3N_4$ 结合在一起, 构建出 $P_{25}/g-C_3N_4$ 异质结复合光催化剂, 从而制备出高性能光催化剂。实验结果表明, 与 $g-C_3N_4$ 相比, $P_{25}/$

收稿日期: 2023-02-04; 修回日期: 2023-05-20

基金项目: 西藏自治区自然科学基金重点项目 (XZ202101ZR0121G); 中央引导地方科技发展资金项目 (XZ202201YD0026C, XZ202101YD0019C)

作者简介: 李勇 (1981-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为光催化, 通讯联系人, liyongzhu@163.com。

$g-C_3N_4$ 异质复合光催化剂光催化降解性能得到了大幅提升,且复合物光催化剂降解性能随 P_{25} 含量的增加呈先增大后减小趋势,样品 20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 的光催化性能最高,能在 30 min 内将 RhB 溶液降解近 70%。

1 实验

1.1 材料及制备

材料: $g-C_3N_4$,先丰纳米公司生产; P_{25} ,赢创德国赛公司生产。

制备:将 100 mg 的 $g-C_3N_4$ 和 30 mg 的 P_{25} 加入 50 mL 去离子水中,超声振荡 2 h,然后将混合液在鼓风干燥箱内升温至 60°C ,并保温 24 h,获得干燥的灰白色粉末,记为 30% $P_{25}/g-C_3N_4$ 。按照同样的方法,仅改变 P_{25} 的用量为 20、10、5 mg,依次制得 20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、10% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、5% $P_{25}/g-C_3N_4$ 。

1.2 样品表征

利用场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司, Gemini SEM 300)对实验样品形貌结构进行分析测试;利用场发射透射电子显微镜(美国 FEI 公司, FEI Talos F200X)对实验样品更细致的形貌结构及元素分布进行分析测试;利用紫外-可见分光光度计(日本岛津公司, UV-1200)对实验样品光催化降解性能进行分析测试;利用电化学工作站(中国辰华, CHI-760E)对实验样品瞬态光电流进行分析测试;利用荧光光谱仪(英国爱丁堡公司, FLS1000/FS5)对实验样品光生载流子寿命进行分析测试。

为了测试样品光催化降解性能,配制 20 mg/L RhB 溶液 2 L,每次实验取 100 mL,将 20 mg 实验样品加入所取 RhB 溶液中,超声 30 min,然后将上述实验混合液放置在光源强度(液面处)为 600 W/m^2 太阳光模拟器(Solar-500Q)的光源下,开始光催化降解实验,实验持续 70 min,每隔 10 min 从混合液中取 5 mL 液体,放入离心机,离心时间设置为 10 min,离心速度设置为 10 000 r/min。完成离心后,取上清液用紫外-可见分光光度计测定吸光度 A_n , A_0 为 20 mg/L 的 RhB 溶液的吸光度。根据溶液浓度 C_n 与 A_n 成正比的关系即可得到 $C_n/C_0 = A_n/A_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 组织与形貌

由文献[15-18]可知, P_{25} 与 $g-C_3N_4$ 在本实验

过程中不会发生化学反应,没有新物质生成,所制备的复合物仅含有 P_{25} 和 $g-C_3N_4$ 两种组分。图 1(a)~图 1(c)依次是 P_{25} 、 $g-C_3N_4$ 、 $P_{25}/g-C_3N_4$ 的 SEM 图。可以看到, P_{25} 呈颗粒状, $g-C_3N_4$ 呈块体状,块体的表面呈层片状,层片间粘合在一起, $P_{25}/g-C_3N_4$ 中 $g-C_3N_4$ 的块体状结构在超声波作用下解离成片状, P_{25} 颗粒分布在片状 $g-C_3N_4$ 的表面。因此 P_{25} 和 $g-C_3N_4$ 复合过程如下:在超声波作用下,块体状 $g-C_3N_4$ 解离成片状 $g-C_3N_4$, P_{25} 颗粒与片状 $g-C_3N_4$ 通过静电自组装结合在一起,形成 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物。

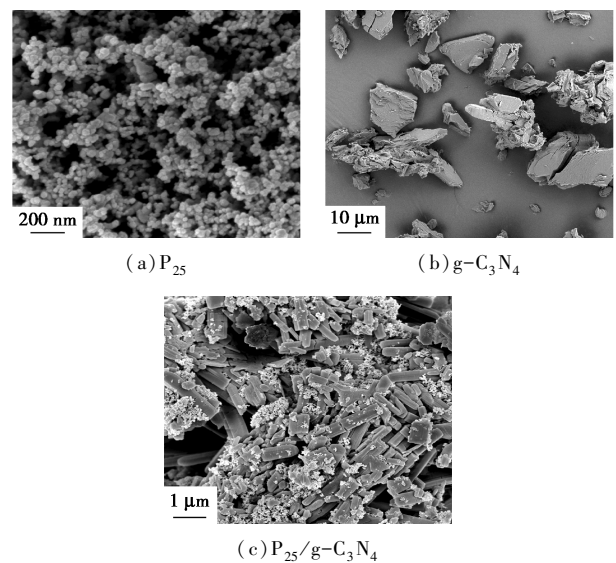


图 1 P_{25} 、 $g-C_3N_4$ 、 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物光催化剂的 SEM 图

图 2(a) 是 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物光催化剂 TEM 图。可以看到,颗粒状 P_{25} 分布在 $g-C_3N_4$ 表面,这与 SEM 观察结果是一致的。图 2(b) 是 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物光催化剂 HAADF 图。由于 HAADF 图像衬度与元素原子序数的平方成正比,因此图中明亮颗粒为 P_{25} ,分布在较暗的 $g-C_3N_4$ 表面。图 2(c) 是 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物光催化剂中 C、N、O、Ti 元素 Mapping 复合图,图 2(d)~图 2(g) 依次是 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物光催化剂中 C、N、O、Ti 元素的 Mapping 图。与 TEM 和 HAADF 图对比分析可以看到,C、N 元素分布与 $g-C_3N_4$ 形貌和分布是一致的,O、Ti 元素分布与 P_{25} 颗粒形貌和分布是一致的。因此通过 TEM、HAADF 和元素的 Mapping 图分析可以确认, $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物的组分是颗粒状 P_{25} 和片状 $g-C_3N_4$,同时对复合物形貌结构(颗粒状 P_{25} 分布在片状 $g-C_3N_4$ 表面,并紧密结合在一起)有了清晰的认识。

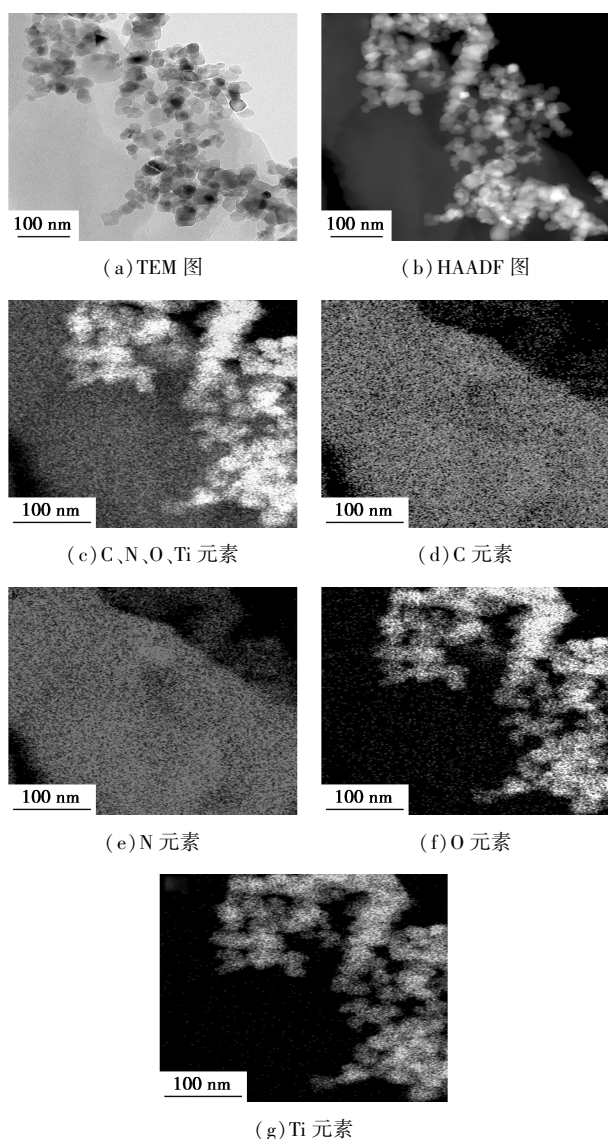


图 2 $P_{25}/g-C_3N_4$ 复合物光催化剂的 TEM 图、HAADF 图和元素 Mapping 图

2.2 光催化降解

图 3(a) 是实验样品 $g-C_3N_4$ 、5% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、10% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、30% $P_{25}/g-C_3N_4$ 光催化降解 RhB 溶液的降解曲线。可以看到,与 $g-C_3N_4$ 相比,复合物光催化性能明显增强,且随 P_{25} 含量增加,复合物光催化性能先逐渐增加,20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 的光催化性能达到最大值,能在 30 min 内将 RhB 溶液降解近 70%,随后再增加 P_{25} 含量,30% $P_{25}/g-C_3N_4$ 光催化性能反而降低。图 3(b) 是实验样品 $g-C_3N_4$ 、5% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、10% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、30% $P_{25}/g-C_3N_4$ 光催化降解 RhB 溶液的动力学拟合曲线图。根据 Langmuir-Hinshelwood 模型,在低 RhB 浓度下,降解反应可以认为是一级反应,因而降解动力学的拟合

计算可以简化为线性。本实验的降解反应满足表观一级反应速率方程: $\ln(C/C_0) = -k \cdot t$, 其中: k 是表观速率一级反应常数, min^{-1} ; $\ln(C/C_0)$ 是辐照时间 t 的函数。经拟合得到 $g-C_3N_4$ 的 k 值最小为 0.0052 min^{-1} , 复合物的 k 值均大于 $g-C_3N_4$, 最小为 0.0186 min^{-1} , 最大为 0.0331 min^{-1} 。

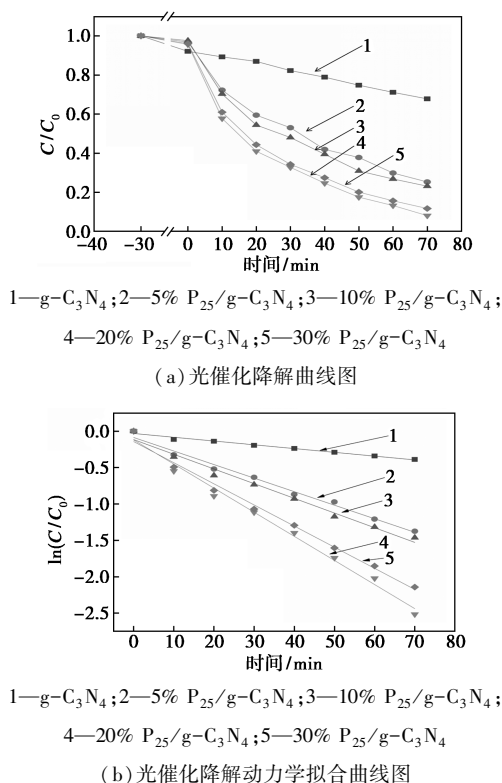


图 3 光催化降解及动力学拟合曲线图

光催化降解曲线及动力学曲线表明, P_{25} 与 $g-C_3N_4$ 复合后光催化降解性能得到了明显提升。原因是 P_{25} 与 $g-C_3N_4$ 复合后形成了异质结^[19-21], 在异质结的作用下, 光生电子-空穴对得以快速分离, 抑制了复合, 其作用机制如图 4 所示。

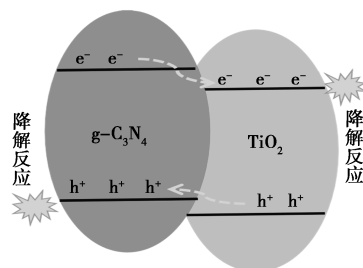


图 4 $P_{25}/g-C_3N_4$ 异质结作用机理示意图

2.3 瞬态光电流及光生载流子寿命

图 5(a) 是实验样品 $g-C_3N_4$ 、5% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、10% $P_{25}/g-C_3N_4$ 、20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 瞬态光电流响应曲线图。可以看到与 $g-C_3N_4$ 相比, 随 P_{25} 含量增

多,复合物光电流增大,样品 20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 光电流最大。一般光催化剂的光电流越小,其光生电子-空穴对越易复合,因此可以知道,通过 P_{25} 与 $g-C_3N_4$ 复合构建异质结确实抑制了光生载流子的复合,提升了光催化降解性能。为了进一步观察异质结复合对光生载流子复合情况的影响,观测了 $g-C_3N_4$ 和 $P_{25}/g-C_3N_4$ 光生载流子寿命,如图 5(b) 所示。一般定义光生载流子寿命为荧光从最大值衰减至最大值的 $1/e$ 所经历的时间。按照这一定义,采用拟合曲线计算得到 $g-C_3N_4$ 中载流子寿命为 8.18 ns, $P_{25}/g-C_3N_4$ 中载流子寿命为 9.86 ns,显然载流子的寿命得以延长,说明载流子的复合得到了有效抑制。

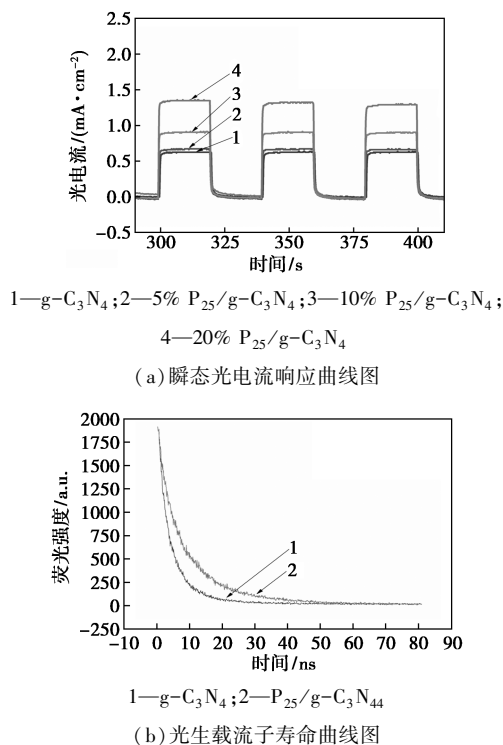


图5 瞬态光电流响应及光生载流子寿命曲线图

3 结论

本研究在超声波的作用下,将块体状 $g-C_3N_4$ 解离成片状 $g-C_3N_4$,并通过静电自组装制备了 $P_{25}/g-C_3N_4$ 异质结复合物。研究发现 P_{25} 与 $g-C_3N_4$ 异质结的构建有效促进了复合物中光生电子-空穴对分离,抑制了复合,从而大幅提升了 $P_{25}/g-C_3N_4$ 异质结复合光催化剂的光催化降解性能。复合物光催化降解性能随 P_{25} 含量的增加呈先增大后减小的趋势,样品 20% $P_{25}/g-C_3N_4$ 光催化性能最强,能在 30 min 内将 RhB 溶液降解近 70%。

参考文献

- [1] Arumugam G, Arthanareeswaran G, Veréb G, *et al.* Recent development of photocatalytic nanomaterials in mixed matrix membrane for emerging pollutants and fouling control, membrane cleaning process [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130891–130908.
- [2] Zandalinas S I, Fritschi F B, Mittler R. Global warming, climate change, and environmental pollution; Recipe for a multifactorial stress combination disaster [J]. *Trends in Plant Science*, 2021, 26(6): 588–599.
- [3] Guan G, Ye E, You M, *et al.* Hybridized 2D nanomaterials toward highly efficient photocatalysis for degrading pollutants; Current status and future perspectives [J]. *Small*, 2020, 16(19): 1907087.
- [4] Ding P, Ji H, Li P, *et al.* Visible-light degradation of antibiotics catalyzed by titania/zirconia/graphitic carbon nitride ternary nanocomposites; A combined experimental and theoretical study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300: 120633–120648.
- [5] Priya A K, Suresh R, Kumar P S, *et al.* A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131344–131355.
- [6] Xiao J, Xie Y, Rabeah J, *et al.* Visible-light photocatalytic ozonation using graphitic C_3N_4 catalysts; A hydroxyl radical manufacturer for wastewater treatment [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(5): 1024–1033.
- [7] 杨思琪, 郑永杰, 张宏瑞, 等. $g-C_3N_4$ 基异质结的光催化应用研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(6): 1110–1121.
- [8] Xing Y P, Wang X K, Hao S H, *et al.* Recent advances in the improvement of $g-C_3N_4$ based photocatalytic materials [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 13–20.
- [9] Dong J Q, Zhang Y, Hussain M I, *et al.* $g-C_3N_4$: Properties, pore modifications, and photocatalytic applications [J]. *Nanomaterials*, 2021, 12(1): 121.
- [10] Yang X X, Ye Y L, Sun J D, *et al.* Recent advances in $g-C_3N_4$ -based photocatalysts for pollutant degradation and bacterial disinfection; Design strategies, mechanisms, and applications [J]. *Small*, 2021, 18(9): 2105089.
- [11] Lai Y J, Lee D J. Pollutant degradation with mediator Z-scheme heterojunction photocatalyst in water; A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131059–131070.
- [12] Xie L X, Du T, Wang J, *et al.* Recent advances on heterojunction-based photocatalysts for the degradation of persistent organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130617.
- [13] Lu C, Wu W D, Zhou H F. In situ fabrication of $BiOBr/BiFeWO_6$ heterojunction with excellent photodegradation activity under visible light [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 303: 122465.
- [14] Song Y B, Guo Y M, Qi S P, *et al.* $Cu_7S_4/MnIn_2S_4$ heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen generation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161035–161044.

(下转第 172 页)

随着材料表观密度的增加而增加。与纯合金相比,表观密度为 $3\ 397\ \text{kg}/\text{m}^3$ 的 EG/LMPA 定形复合相变材料的导热系数提高了 209.1%,单位体积储能密度为 $1.0 \times 10^5\ \text{kJ}/\text{m}^3$ 。

参考文献

- [1] Liu X, Wang H, Xu Q, *et al.* High thermal conductivity and high energy density compatible latent heat thermal energy storage enabled by porous AlN ceramics composites [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 175: 121405.
- [2] Feng D, Feng H, Qiu L, *et al.* Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 109: 578–605.
- [3] Shao Y, Soh K, Wan Y, *et al.* Simulation and experimental study of thermal storage systems for district cooling system under commercial operating conditions [J]. *Energy*, 2020, 203: 117781.
- [4] Zare P, Perera N, Lahr J, *et al.* Solid-liquid phase change materials for the battery thermal management systems in electric vehicles and hybrid electric vehicles—A systematic review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52 (Part C): 105026.
- [5] Salyan S, Suresh S, Reddy A. Low melt alloy enhanced solid-liquid phase change organic sugar alcohol for solar thermal energy storage [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 266: 29–42.
- [6] 史琛, 王平, 杨柳. 建筑用石蜡类相变储能材料的改性研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2022, 41 (8): 607–616.
- [7] 李亚宏, 刘玉兰, 费华, 等. 固-液无机定形复合相变材料热性能研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50 (7): 47–53.
- [8] Fang G, Zhang W, Yu M, *et al.* Experimental investigation of high performance composite phase change materials based on sodium acetate trihydrate for solar thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 234: 111418.
- [9] Li Y, Fu Z, Xue M, *et al.* Experimental study on preparation and thermal storage properties of expanded graphite/paraffin wax as a shape-stabilized phase change material [J]. *Energy Reports*, 2022, 8 (S8): 324–331.
- [10] Liu L, Chen J, Qu Y, *et al.* Preparation and thermal properties of low melting point alloy/expanded graphite composite phase change materials used in solar water storage system [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 201: 110112.
- [11] Li C, Zhang B, Xie B, *et al.* Stearic acid/expanded graphite as a composite phase change thermal energy storage material for tankless solar water heater [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2019, 44: 458–464.
- [12] Goud V, Sudhakar R. A comprehensive investigation and artificial neural network modeling of shape stabilized composite phase change material for solar thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 103992.
- [13] Wu S, Yan T, Kuai Z, *et al.* Preparation and thermal property analysis of a novel phase change heat storage material [J]. *Renewable Energy*, 2020, 150: 1057–1065.
- [14] 杜文清, 费华, 顾庆军, 等. 膨胀石墨基定形复合相变材料的特性及其应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49 (11): 31–35, 40.
- [15] 沈国勇. 低熔点合金的性能、用途和发展 [J]. *机械工程材料*, 1981, (4): 30–34.
- [16] Wang Y, Liang D, Liu F, *et al.* A polyethylene glycol/hydroxyapatite composite phase change material for thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 113: 1475–1482. ■
- [17] Wang L B, Fei X G, Zhang L Y, *et al.* Solar fuel generation over nature-inspired recyclable $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme hierarchical thin-film photocatalyst [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112 (17): 1–10.
- [18] 仓金顺, 薛文, 张煜珩, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 纳米复合材料的制备及光催化降解甲基蓝 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50 (5): 212–217.
- [19] Shi Q Q, Zhang X Y, Liu X, *et al.* In-situ exfoliation and assembly of 2D/2D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (B) hierarchical microflower: Enhanced photo-oxidation of benzyl alcohol under visible light [J]. *Carbon*, 2022, 196: 401–409.
- [20] Li B Y, Zhang B N, Zhang Y A, *et al.* Porous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ S-scheme heterojunction photocatalyst for visible-light driven H_2 -production and simultaneous wastewater purification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46 (64): 32413–32424.
- [21] Li Z Y, He J L, Ma H F, *et al.* Preparation of heterogeneous $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with a layered mosaic stack structure by use of montmorillonite as a hard template approach: TC degradation, kinetic, mechanism, pathway and DFT investigation [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 207: 106107.
- [22] Sweta G, Frederic D, Shashank M, *et al.* High surface area $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 photocatalytic activity under UV and Visible light: Impact of individual component [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (4): 105587.
- [23] Liu W, Chang S, Liu D, *et al.* Three-dimensional ordered macroporous materials with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and TiO_2 as pore walls for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 609: 125681. ■

(上接第 167 页)