

CoPC/g-C₃N₄ 的制备及其 光催化降解苯酚性能研究

贾建岗^{1*}, 何淑媛²

(1.山西众环创新科技有限公司, 山西 太原 030024;

2.中北大学化学与化工学院, 山西 太原 030051)

摘要:采用水热法制备 CoPC/g-C₃N₄ 复合催化剂, 并研究其光催化降解苯酚的性能。通过 FT-IR、SEM、XRD、ICP、XPS 以及电化学测试技术分析催化剂结构和性能关系, 提出可能的光催化反应机理。结果表明, 相比于单一 g-C₃N₄, CoPC 的负载使复合催化剂 CoPC/g-C₃N₄ 的光催化降解性能提升了 1.7 倍, CoPC/g-C₃N₄ 的苯酚降解率达到 82%。光催化性能的提升归因于 CoPC 的负载提升了 CoPC/g-C₃N₄ 复合催化剂的光吸收性能, CoPC 的负载可以有效增强光生载流子迁移速率, 从而提升了光催化降解苯酚的性能。

关键词: g-C₃N₄; 酞菁钴; 光催化; 苯酚; 降解

中图分类号: TH332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0180-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.033

Preparation of CoPC/g-C₃N₄ and study on its performance in photocatalytic degradation of phenol

JIA Jian-gang^{1*}, HE Shu-yuan²

(1. Shanxi Zhonghuan Innovation Technology Company Limited, Taiyuan 030024, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: CoPC/g-C₃N₄ composite catalyst is prepared via a hydrothermal method, and its photocatalytic performance for phenol degradation is studied. The relationship between structure and properties of the catalyst is analyzed by means of FT-IR, SEM, XRD, ICP, XPS and electrochemical testing techniques, and the possible photocatalytic reaction mechanism is proposed. Experimental results show that the photocatalytic degradation performance of CoPC/g-C₃N₄ increases by 1.7 times than that of single g-C₃N₄, and the degradation rate of phenol reaches 82% over CoPC/g-C₃N₄. Characterization results show that the improvement of photocatalytic performance is attributed to the improvement of photo-absorption performance of CoPC/g-C₃N₄ under CoPC loading. The loading of CoPC can effectively enhance the migration rate of photogenerated carriers, thereby improving the catalyst's performance in photocatalytic degradation of phenol.

Key words: g-C₃N₄; cobalt phthalocyanine; photocatalysis; phenol; degradation

苯酚是一种重要的有机化工原料和中间体, 广泛应用于石油工业、制药和染料等领域^[1-2]。大量的使用导致含苯酚废水的排放量日益增加, 严重威胁生态环境安全及人类健康^[3]。目前主要的苯酚废水处理办法包括化学法、生物法和物理法^[4]。传统的处理方法存在能耗高、条件苛刻以及易造成二次污染等缺点, 因此, 开发绿色环保的苯酚降解方法成为研究热点^[5-6]。

光催化技术因其高效、易操作以及无二次污染等优点, 成为较理想的含苯酚水处理方法之一^[7-8]。g-C₃N₄ 作为一种 n 型半导体光催化材料, 因具有较好的化学稳定性和热力学稳定而受到广泛关注^[9]。但单一 g-C₃N₄ 仅能吸收紫外光和少量可见光, 该部分光能仅占太阳光全光谱辐照能量的 1/3, 极大

限制了对太阳光光谱的利用。单一 g-C₃N₄ 光生电子-空穴易复合会造成光生载流子效率较低, 不利于光催化反应进程^[10-13]。g-C₃N₄ 的改性方法主要有元素掺杂、异质结构筑、缺陷调控和染料敏化等^[14-17]。刘世凯教授课题组^[18]报道了一种 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合光催化剂, 其甲基橙光降解率在 210 min 可达到 98.15%, 相比于单体 Bi₂WO₆ 和 g-C₃N₄ 光催化剂的效率分别提高了 25.1% 和 37.7%, 且具有优异的稳定性。

酞菁(PC)作为一种染料小分子在可见光区具有良好的吸光性能, 且酞菁具有较好的化学稳定性和热力学稳定性, 因此常被用作敏化剂和有机半导体材料^[19-22]。笔者通过水热法制备复合催化剂 CoPC/g-C₃N₄, 通过 CoPC 和 g-C₃N₄ 吸光互补增加

收稿日期: 2024-06-12; 修回日期: 2024-08-04

基金项目: 先进炭基电极材料山西省重点实验室项目(2023006)

作者简介: 贾建岗(1982-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为水处理技术, 通讯联系人, 1210344834@qq.com。

催化剂的光吸收性能。通过一系列结构表征和光电化学性能表征,研究 CoPC 负载对复合催化剂的性能影响,并提出可能的催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素、二氯甲烷、邻苯二甲腈、四水醋酸钴、正戊醇、甲醇、苯酚、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)、无水乙醇,均为分析纯。

X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司生产; NEXUS670 型红外光谱仪,美国热电公司生产; Avoi220Max 型电感耦合等离子体质谱仪,美国 Perkin-Elmer 公司生产; Verios 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产; CS2350H 型电化学工作站,科斯特科技有限公司生产; D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产; Lambda 1050 型紫外-可见分光光度计,美国 Perkin-Elmer 公司生产; CEL-HXF-300 型氙灯(AM1.5G 滤波片),北京中教金源科技有限公司生产。

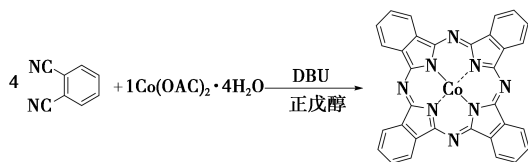
1.2 实验方法

1.2.1 g-C₃N₄ 的制备

称取尿素 10 g,充分研磨后转移至坩埚中。将坩埚放于马弗炉中,550℃ 煅烧 4 h,升温速率为 3℃/min。反应结束后,得淡黄色固体粉末。

1.2.2 酞菁钴(CoPC)的制备

将邻苯二甲腈(1.27 g,0.01 mol)、四水醋酸钴(0.62 g,0.002 5 mol)、60 mL 正戊醇、2 mL DBU 加入反应器中,超声充分混溶。反应温度为 140℃,N₂ 氛围,反应时间为 24 h。反应结束,加入 200 mL 甲醇,搅拌 10 min 后静置。用甲醇和去离子水多次洗涤、抽滤。100℃ 下真空干燥,得绿色固体粉末。CoPC 制备反应式如下:



1.2.3 CoPC/g-C₃N₄ 的制备

在反应器中加入 CoPC 100 mg、g-C₃N₄ 100 mg、甲醇 20 mL、二氯甲烷 20 mL,80℃ 水热反应 12 h,反应结束后,用无水乙醇和去离子水多次洗涤、抽滤,100℃ 下真空干燥,得淡绿色固体粉末。

1.3 光催化降解苯酚性能评价

苯酚溶液初始质量浓度为 10 mg/L,催化剂质量浓度为 1 g/L。封闭光催化反应装置,黑暗中搅拌

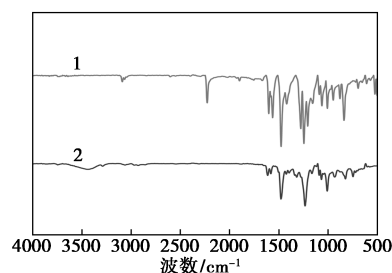
30 min,达到吸附-解吸平衡。打开氙灯(300 W、300 mW/cm²),控制反应温度为 25℃,光照每 1 h 取 1 mL 反应溶液,用 0.22 μm 过滤器过滤。通过高效液相色谱(HPLC)测量溶液中苯酚含量,流动相为乙腈和水(体积比为 1:1),流速为 1 mL/min,检测波长为 275 nm,色谱柱为 C18 柱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析

利用红外光谱仪对邻苯二甲腈和 CoPC 进行表征,结果如图 1 所示。由图 1 可知,CoPC 中不含有位于 2 240 cm⁻¹ 的—CN 振动峰,同时存在 1 000~1 550 cm⁻¹ 酞菁环特征振动峰,表明 CoPC 成功制备。除此之外,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP)对 CoPC 的 Co 元素质量分数进行测试,结果为 9.9%,Co 元素质量分数与理论值(10.3%)几乎一致,表明 Co 元素的成功络合。



1—邻苯二甲腈;2—CoPC

图 1 邻苯二甲腈和 CoPC 的红外光谱图

2.1.2 XPS 分析

利用 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面元素组成和化学状态进行分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,CoPC/g-C₃N₄ 全谱中可以明显地观察到 C 1s、N 1s、Co 2p 和 O 1s 的特征峰,Co 2p 特征峰的存在表明 CoPC 的成功负载。除此之外,O 元素的存在是由于 g-C₃N₄ 煅烧过程在空气下进行,导致催化剂表面含有 O。CoPC/g-C₃N₄ 的 C 1s 精细谱图存在 3 个特征峰 284.6、286.1 eV 和 288.1 eV,其中 284.6 eV 和 288.1 eV 分别对应 g-C₃N₄ 特征峰 sp² C—C 和 sp² N=C—N,286.1 eV 为酞菁环中氮桥的特征峰。CoPC/g-C₃N₄ 的 N 1s 精细谱图存在 2 个特征峰 398.7 eV 和 400.8 eV,分别为 g-C₃N₄ 特征峰 sp² 杂化氮(C—N=C)和氨基氮(C—NH₂)。CoPC/g-C₃N₄ 的 Co 2p 精细谱图为金属 Co 2p 特征峰。

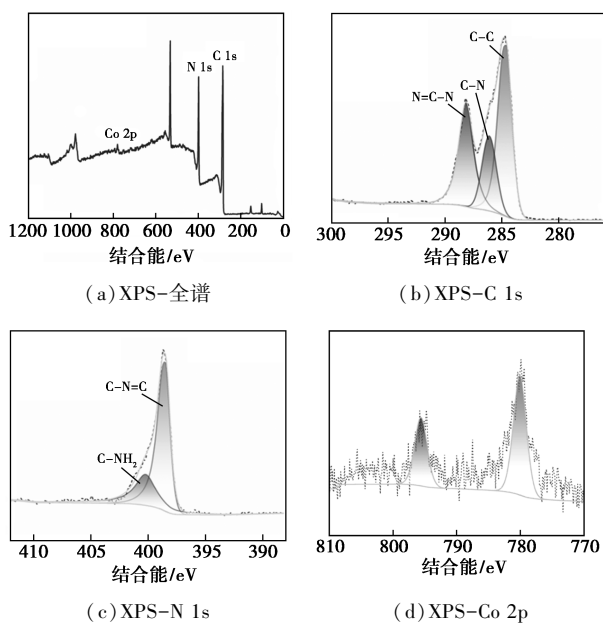


图 2 CoPC/g-C₃N₄ 的 XPS 谱图

2.2 催化剂的形貌和晶型结构表征

2.2.1 SEM 分析

g-C₃N₄、CoPC/g-C₃N₄ 的 SEM 图如图 3 所示。

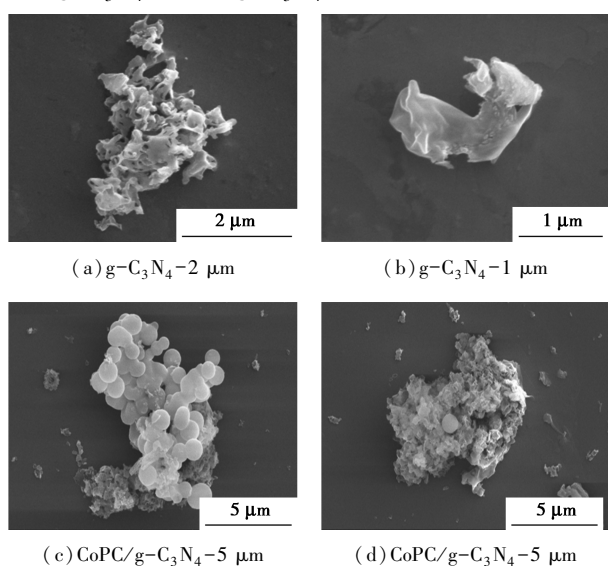


图 3 g-C₃N₄、CoPC/g-C₃N₄ 的 SEM 图

从图 3(a)、图 3(b) 中可以看出, g-C₃N₄ 呈现不规则片状结构。从图 3(c)、图 3(d) 中可以看出, CoPC 为圆形片状结构, CoPC 圆片紧密堆积在 g-C₃N₄ 表面, 表明复合材料的成功制备, 同时这种堆积有利于缩短电荷传输距离, 增加载流子传输效率。

2.2.2 XRD 分析

催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, g-C₃N₄ 的 XRD 衍射峰位置与文献[23]中的报道一致, 12.9° 和 27.5° 分别对应 g-C₃N₄ 的

(100) 和 (002) 晶面。CoPC/g-C₃N₄ 的衍射峰位置与 g-C₃N₄ 的基本一致, 表明 CoPC 的负载不会改变 g-C₃N₄ 的晶型结构。

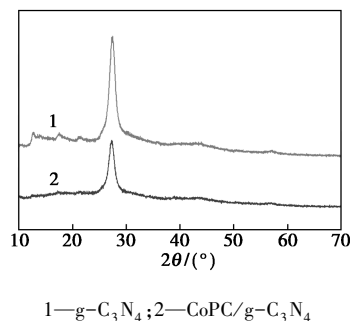
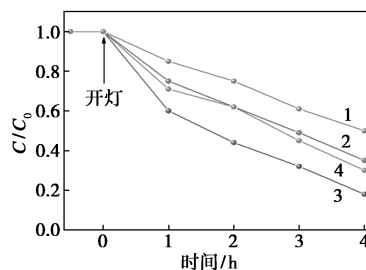


图 4 催化剂的 XRD 谱图

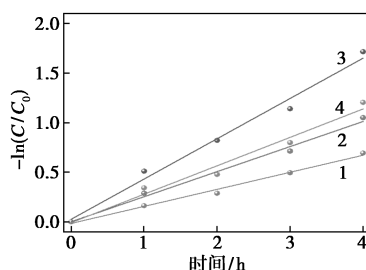
2.3 光催化降解苯酚性能

2.3.1 光催化性能测试

CoPC 的添加量对复合光催化剂性能的影响如图 5 所示。从图 5(a) 可知, 光照 4 h 后 4 种复合光催化剂的苯酚降解率分别为 50%、65%、82% 和 70%。随着 CoPC 添加质量分数的增加, 光催化剂的催化降解性能先上升后下降, 一定量 CoPC 的负载有利于提升光催化降解性能, CoPC 添加过多会导致电子传输效率降低, 从而导致催化降解性能下降。从图 5(b) 中可以看出, $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈现良好的线性关系, 表明苯酚降解遵循准一阶动力学模型。



(a) 不同 CoPC 负载量光催化降解性能



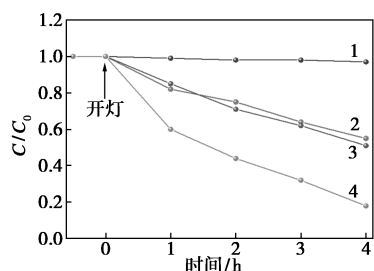
(b) 准一阶动力学模型拟合曲线

1—10% CoPC/g-C₃N₄; 2—20% CoPC/g-C₃N₄;
3—30% CoPC/g-C₃N₄; 4—40% CoPC/g-C₃N₄

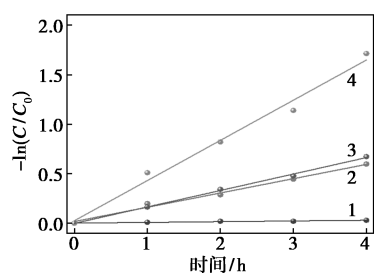
图 5 不同 CoPC 负载量光催化降解性能及准一阶动力学模型拟合曲线

为了进一步研究催化剂的光催化性能, 进行了

对比实验及准一阶动力学模型拟合,结果如图6所示。从图6(a)中可以看出,在4 h光催化降解苯酚实验中,无催化剂时苯酚几乎不降解,g-C₃N₄、CoPC、30% CoPC/g-C₃N₄ 3种催化剂的苯酚降解率分别为45%、49%和82%。由此可知,CoPC的负载能有效提升g-C₃N₄的光催化降解性能,相较于单一g-C₃N₄催化剂,复合催化剂30% CoPC/g-C₃N₄的光催化性能提升大约1.7倍。从图6(b)中可以看出, $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈现良好的线性关系,表明苯酚降解遵循准一阶动力学模型。



(a) 对照实验测试



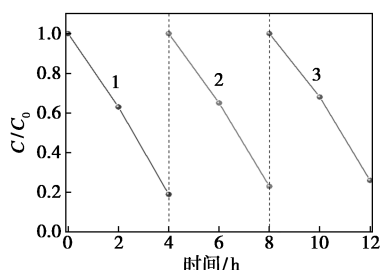
(b) 准一阶动力学模型拟合曲线

1—无催化剂;2—CoPC;3—g-C₃N₄;4—30% CoPC/g-C₃N₄

图6 对照实验测试及准一阶动力学模型拟合曲线

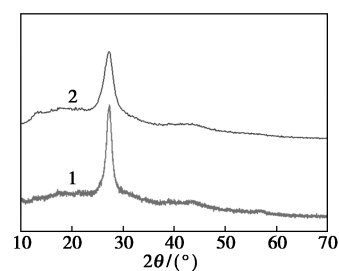
2.3.2 光催化稳定性测试

催化剂的循环稳定性测试结果如图7(a)所示。从图7(a)中可以看出,30% CoPC/g-C₃N₄催化剂经过3次循环反应,催化剂光催化降解活性保持良好,表明催化剂具有一定的循环稳定性。反应前后的XRD谱图如图7(b)所示。从图7(b)中可以看出,反应前后催化剂的特征衍射峰的位置不变,证明其具有一定的结构稳定性。



1—第1次;2—第2次;3—第3次

(a) 循环稳定性测试



1—反应前;2—反应后

(b) 反应前后 XRD 谱图

图7 循环稳定性测试和催化剂反应前后 XRD 谱图

2.4 催化剂的光电化学性能

利用 UV-Vis DRS 技术对催化剂的光吸收性能进行表征,如图8(a)所示。从图8(a)中可以看出,g-C₃N₄的光谱响应范围为300~500 nm,仅对紫外光区和少量可见光区有吸收性能。CoPC的光谱响应范围大约在可见光区550~720 nm,对可见光具有良好的吸收性能。复合催化剂 CoPC/g-C₃N₄ 结合二者的优点,在紫外-可见光区具有良好的吸光性能。结果表明,CoPC的负载可以有效提升复合催化剂在可见光区的吸光性能,该结果与光催化性能一致。

用过 Kubelka-Munk 方法确定了 g-C₃N₄ 和 CoPC 的能带间隙,结果如图8(b)所示。从图8(b)中可以看出,g-C₃N₄ 和 CoPC 禁带宽度分别为 2.77 eV 和 1.75 eV。

能带结构是光催化剂的重要参数之一,能带结构直接影响光催化剂氧化还原能力。因此,利用电化学工作站对催化剂进行 Mott-Schottky 曲线测试,通过该曲线可以分析计算催化剂的导带电位 (E_{CB}),如图8(c)所示。由图8(c)可知,g-C₃N₄ 和 CoPC 的平带电位 (E_b) 分别为 -1.06 eV 和 -1.64 eV,且二者的曲线斜率均为正,表明二者均为 n 型半导体,n 型半导体的导带电位接近平带电位,两者电位差约为 0.2 V。利用公式 $E_b(\text{NHE}) = E_b(\text{Ag}/\text{AgCl}) + E^0 + 0.059 \times \text{pH}$,其中 $E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{pH} = 7) = 0.197 \text{ V}$,得出 g-C₃N₄ 和 CoPC 的导带电位 (E_{CB}) 分别为 -0.65、-1.23 eV。催化剂的能带结构图如图8(d)所示,根据公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$,计算 g-C₃N₄ 和 CoPC 的价带电位 (E_{VB}) 分别为 2.12 eV 和 0.52 eV。计算结果表明,CoPC 具有更窄的带隙,更容易发生电子跃迁产生光生电子-空穴对,且 CoPC 的导带电位比 g-C₃N₄ 的更负,有利于电子的迁移。

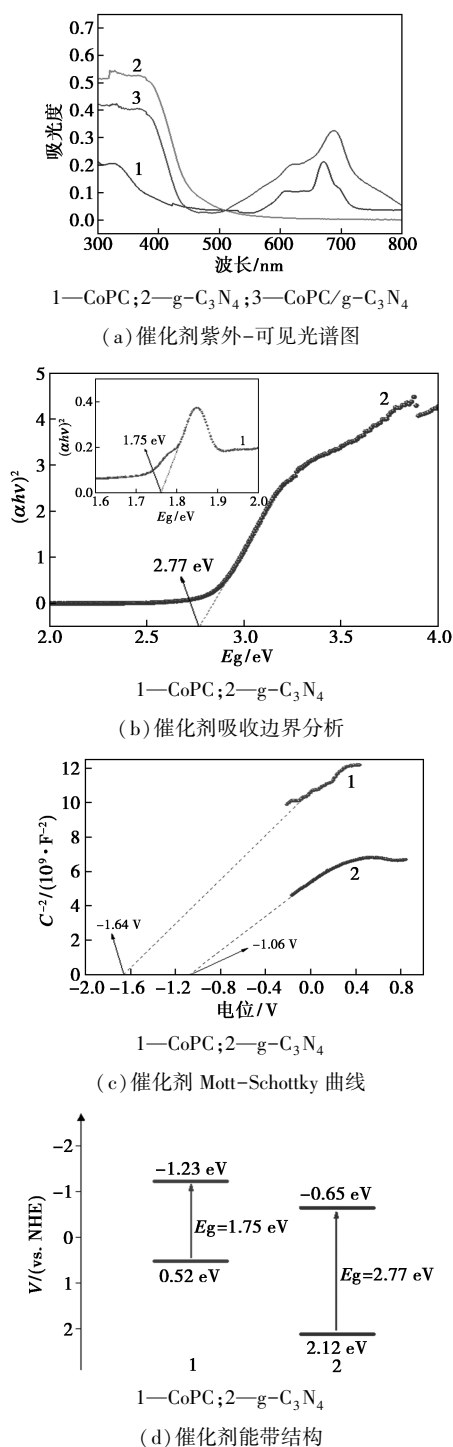


图 8 催化剂的光电化学性能分析

为了进一步研究 CoPC 的负载对 g-C₃N₄ 的影响,分析复合催化剂光催化性能优异的原因,利用瞬态光电流响应技术和电化学阻抗谱(EIS)技术对催化剂光生载流子的迁移能力进行测量分析。瞬态光电流响应谱图如图 9(a)所示。由图 9(a)可知,CoPC/g-C₃N₄ 具有最高的光电流响应强度,CoPC 次之,g-C₃N₄ 的光电流响应强度最小,更高的光电流响应强度表明催化剂具有更多的光生电子-空穴

以及更强的载流子迁移能力。电化学阻抗谱图(EIS)如图 9(b)所示,EIS 曲线的曲率半径越小,表明催化剂的交流阻抗值越小,其载流子迁移速率就越高。由图 9(b)可知,3 种催化剂的阻抗大小顺序为 CoPC/g-C₃N₄ < CoPC < g-C₃N₄, 结果与瞬态光电流响应谱图结果一致。表明 CoPC 的负载可以有效提升复合催化剂的光生载流子迁移能力,更高的光生载流子迁移能力导致更多的光生电子参与光还原反应,从而导致催化剂具有更高的光催化活性,这与光催化性能结果一致。

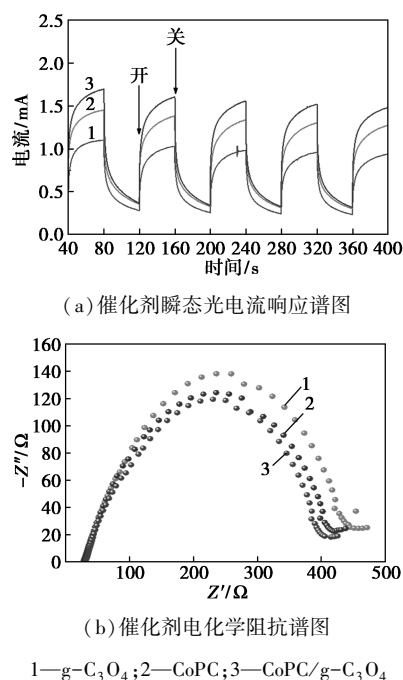


图 9 催化剂瞬态光电流响应谱图及电化学阻抗谱图

2.5 催化剂光催化机理分析

根据以上实验分析结果,提出 CoPC/g-C₃N₄ 光催化降解苯酚的可能机理,如图 10 所示。第 1 步,在太阳光照射下由于 CoPC 具有更小的禁带宽度,所以 CoPC 优先发生电子跃迁产生光生电子-空穴;第 2 步,光生电子迁移,光生电子由 CoPC 导带迁移

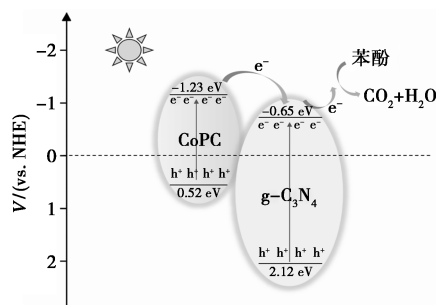


图 10 光催化反应机理图

至-C₃N₄ 导带;第 3 步,光生电子参与氧化还原反应实现苯酚降解。

3 结论

(1) 采用水热法制备复合催化剂 CoPC/g-C₃N₄, 通过 SEM、XRD 等表征证明了复合催化剂的成功制备。CoPC 与 g-C₃N₄ 紧密结合有利于电荷转移。

(2) 探究了 CoPC 负载量对光催化降解性能的影响,结果表明,CoPC 质量分数为 30% 时,光催化降解性能最佳。

(3) 探究了 3 种催化剂 C₃N₄、CoPC 和 CoPC/g-C₃N₄ 的光催化降解性能。光照 4 h 后,CoPC/g-C₃N₄ 的苯酚降解率达到 82%,光催化性能是 g-C₃N₄ 的 1.7 倍。表明 CoPC 的负载可以有效提升复合催化剂的光催化降解活性。

(4) 通过光电化学性能分析,证明复合催化剂具有更高的载流子迁移速率,这是复合催化剂具有更优异光催化活性的重要因素之一。

参考文献

- [1] Motamedi M, Yerushalmi L, Haghghat F, *et al.* Recent developments in photocatalysis of industrial effluents: A review and example of phenolic compounds degradation [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133688.
- [2] 潘建,潘顺龙,刘志英,等.氮掺杂碳材料的制备及催化降解苯酚废水实验研究[J].*现代化工*, 2020, 40(11): 131-135.
- [3] Pavithra K G, Sundarrajan P, Arun J, *et al.* A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook [J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 117005.
- [4] Bibi A, Bibi S, Abu-Dieyh M, *et al.* Towards sustainable physiochemical and biological techniques for the remediation of phenol from wastewater: A review on current applications and removal mechanisms [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 417: 137810.
- [5] Liang X, Liu J, Guo H, *et al.* Preparation of a recyclable and high-performance photocatalyst AgInS₂/CN/PAN for RhB and phenol degradation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109987.
- [6] Feng C, Chen Z, *et al.* The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(9): 3000-3009.
- [7] 孙心,段淑茹,朱开金,等. CeO₂-CoOx/BiVO₄ 的制备及其对有机工业废水的光催化降解研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(6): 185-190.
- [8] Al-Hasani H, Al-Sabahi J, Al-Ghafri B, *et al.* Effect of water quality in photo-catalytic degradation of phenol using zinc oxide nanorods under visible light irradiation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103121.
- [9] 周彤,董国辉.铁矿增强石墨相氮化碳光催化降解四环素性能及机理研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(4): 106-111.
- [10] Zhu D, Zhou Q. Nitrogen doped g-C₃N₄ with the extremely narrow band gap for excellent photocatalytic activities under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119474.
- [11] Qu X, Chen C, Lin J, *et al.* Engineered defect-rich TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction: A visible light-driven photocatalyst for efficient degradation of phenolic wastewater [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131696.
- [12] Raizada P, Thakur P, Sudhaik A, *et al.* Fabrication of dual Z-scheme photocatalyst via coupling of BiOBr/Ag/AgCl heterojunction with P and S co-doped g-C₃N₄ for efficient phenol degradation [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(3): 4538-4552.
- [13] 张小伏,吴兆才,郭卓. In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合催化剂的制备及其可见光催化性能的研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(7): 202-210.
- [14] Hu J, Zhang P, Cui J, *et al.* High-efficiency removal of phenol and coking wastewater via photocatalysis-Fenton synergy over a Fe-g-C₃N₄ graphene hydrogel 3D structure [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 84: 305-314.
- [15] Zhang M, Du H, Ji J, *et al.* Highly efficient Ag₃PO₄/g-C₃N₄ Z-scheme photo-catalyst for its enhanced photocatalytic performance in degradation of rhodamine B and phenol [J]. *Molecules*, 2021, 26(7): 2062.
- [16] Chen M, Sun M, Cao X, *et al.* Progress in preparation, identification and photo-catalytic application of defective g-C₃N₄ [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 510: 215849.
- [17] Bakhtiar S U H, Zada A, Raziq F, *et al.* Zinc phthalocyanine sensitized g-C₃N₄ photocatalyst for exceptional photocatalytic hydrogen evolution and pollutant degradation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(43): 16320-16329.
- [18] 韩碧波,刘世凯,宋志健,等. Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(4): 175-179.
- [19] 代岩,王硕,田黎明,等. FePc-TiO₂/CS 复合材料制备及光催化降解染料废水 [J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 89-92.
- [20] Abdelhameed R M, El-Shahat M, Abd El-Ghaffar M A. Boosting the photo-catalytic activity of Ti-MOF via emerging with metal phthalocyanine to degrade hazard textile pigments [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 896: 162992.
- [21] Gamelas S R D, Tomé J P C, Tomé A C, *et al.* Advances in photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewaters: Harnessing the power of phthalocyanines and phthalocyanine-containing materials [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(48): 33957-33993.
- [22] Atta-Eyison A A, Anukwah G D, Zugle R. Photocatalysis using zinc oxide-zinc phthalocyanine composite for effective mineralization of organic pollutants [J]. *Catalysis Communications*, 2021, 160: 106357.
- [23] 刘嘉琪,陈锦华,陈爽,等. 过硫酸盐协同 g-C₃N₄ 光催化降解酮洛芬的研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(6): 193-199. ■