

Cu₂O/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 三元复合光催化剂的制备及性能研究

郑先君 陈萍萍 赵 梦 魏丽芳 王焕新

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘 要 采用水热法和还原沉淀法制备了三元复合光催化剂 Cu₂O/g-C₃N₄/Bi₂WO₆, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、紫外-可见漫反射光谱仪和电化学交流阻抗测试对光催化剂的结构组成、形貌、光吸收性能、电化学性能等进行分析。在制备的三元复合光催化剂中, 片状钨酸铋(Bi₂WO₆)和层状类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)依附在立方体氧化亚铜(Cu₂O)上。以短链脂肪酸为牺牲剂, 考察了不同光催化剂的光催化产生氢气和烷烃的性能。结果表明: 以乙酸、丙酸、丁酸为牺牲剂, 10% Cu₂O/5% g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 三元复合光催化剂的光催化性能比纯 Bi₂WO₆ 分别提高了 4.20、5.21、4.24 倍, 降解率分别达到 82.44%、86.12%、79.29%。

关键词 氧化亚铜, 类石墨相氮化碳, 钨酸铋, 氢气, 烷烃

Study on synthesis and property of Cu₂O/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ ternary photocatalyst

Zheng Xianjun Chen Pingping Zhao Meng Wei Lifang Wang Huanxin

(School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450002)

Abstract Cu₂O/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ ternary photocatalyst was prepared by hydrothermal method and reduction-deposition method. The structures, compositions, morphologies, light absorption ability and electrochemical properties of samples were characterized by XRD, SEM, XPS, UV-Vis DRS and EIS. It was observed that flake-like Bi₂WO₆ and layered g-C₃N₄ were attached to cubic Cu₂O. The photocatalytic properties for production of hydrogen and alkanes over different photocatalysts were evaluated using short-chain fatty acids as sacrificial agents. Compared with pure Bi₂WO₆, photocatalytic activity of 10% Cu₂O/5% g-C₃N₄/Bi₂WO₆ enhanced 4.20, 5.21 and 4.24 times using acetic acid, propionic acid and butyric acid as electron donors, respectively. The corresponding degradation efficiencies of acetic acid, propionic acid and butyric acid were 82.44%, 86.12% and 79.29%, respectively.

Key words Cu₂O, g-C₃N₄, Bi₂WO₆, hydrogen, alkane

可见光响应、催化活性高的光催化剂一直是光催化技术的研究热点^[1]。自从 Fujishima 等^[2]报道利用 TiO₂ 半导体电极光解水制取氢气和氧气以来, 利用半导体材料光催化分解水的研究受到极大关注。钨酸铋(Bi₂WO₆)^[3-5]是一种新型光催化剂, 由交替层状(Bi₂O₂)_n²ⁿ⁺和钙钛矿(WO₄)_n²ⁿ⁻结构组成, 禁带宽度为 2.80eV, 层状结构使其表面积和活性位点增加, 能有效提高对可见光的利用率。但是, Bi₂WO₆ 自身也有局限性, 如光生电子-空穴容易发生复合, 导致光催化效率较低。为了提高 Bi₂WO₆

的光催化效率, 必须对其进行修饰改性。桂明生等^[6]利用溶剂热法, 将 Bi₂WO₆ 纳米颗粒植入类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)层间和表面, 制备了 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合光催化剂。以罗丹明 B(RhB)为模拟降解物, 在可见光照射下, Bi₂WO₆ 质量分数为 60% 的 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合光催化剂表现出优异的可见光光催化性能。Xiao 等^[7]利用简单的方法制备了 C₃N₄@Ag-Bi₂WO₆ 催化剂。结果表明, Ag 纳米颗粒固定在 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 之间, 在降解 RhB 时表现出优异的光催化性能。Zheng 等^[8]将

基金项目:国家自然科学基金(21471136); 郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目(2017006)

作者简介:郑先君(1969-), 男, 博士, 从事无机功能材料研究工作。

Bi_2WO_6 与少量氧化亚铜 (Cu_2O) 复合, 制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂在降解丁酸时产生了可观的氢气和烷烃气体。

本研究采用水热法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, 再利用还原沉淀法将 Cu_2O 复合到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 中, 制备出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂。模拟生物制氢反应, 以废水中低浓度乙酸、丙酸和丁酸充当光催化系统的牺牲剂, 考察 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂降解短链脂肪酸制取氢气和烷烃的催化性能, 以期在降解废水中污染物的同时, 达到回收可再生能源的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水合硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、钨酸钠二水合物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、尿素、二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、氢氧化钠 (NaOH)、抗坏血酸等, 所有试剂均为分析纯。

场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7001F 型), 日本 JEOL 公司; X 射线衍射仪 (XRD, Advanced D8 型), 德国 Bruker 公司; X 射线光电子能谱仪 (XPS, VGESCALAB MKII 型), 美国 Thermo Scientific 公司; 紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS, UV-3900 型, 带积分球), 日本日立高新技术公司; 电化学工作站 (CHI660E 型), 上海穗康公司, X 射线能量色散谱仪 (EDS), 日本 JEOL 公司。

1.2 光催化剂的制备

采用水热法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$: 准确称量 4.0g 尿素, 放入坩埚中加盖密封, 随后将其放入箱式电阻炉, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧至 550°C , 保温 4h, 得到淡黄色 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂的制备: 称取 8.7mg 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 于 40mL 水中超声分散, 加入 0.5mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 搅拌 30min, 再加入 0.25mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 调节溶液 pH 至中性, 继续搅拌 30min, 然后转移至反应釜于 180°C 反应 24h。冷却至室温, 用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 于 60°C 烘箱干燥 10h, 得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂。将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量分数为 5% 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂记作 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂的制备: 称取 0.17g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.71g 的 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂, 溶于 100mL 水中搅拌 30min, 再滴入 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 加入 1g SDBS,

持续搅拌, 依次滴加 10mL NaOH (0.8g) 和 10mL 抗坏血酸 (0.8g), 搅拌 1h 后离心洗涤, 于 60°C 真空干燥 10h, 得到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂。将 Cu_2O 质量分数为 10% 的三元复合光催化剂记作 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\% \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜分析光催化剂的微观形貌; 采用 X 射线能量色散谱仪分析光催化剂的元素组成及其含量; 采用 X 射线衍射仪分析光催化剂的晶体结构; 采用 X 射线光电子能谱仪测定化学元素形态; 采用紫外-可见漫反射光谱仪分析光催化剂的光吸收性能; 在电化学工作站测试光催化剂的交流阻抗 (EIS) 谱图。

1.4 光催化性能测试

光催化性能测试实验在密闭的石英光催化反应器 (内置 500W 高压汞灯作为光源) 中进行。称取 0.1g 三元复合催化剂置于 450mL 蒸馏水中, 超声 30min 后, 分别加入 2.0mL 牺牲剂 (乙酸、丙酸和丁酸) 继续超声 5min 后转移到光催化反应器。采用蠕动泵对反应器内的液体进行循环, 通过控制自来水的流量调整反应器中液体的温度 (58°C)。通氮气排除反应器中的空气, 开启高压汞灯进行光催化实验。采用排水集气法每隔 20min 收集光催化反应产生的气体。混合气体中氢气的含量采用鲁南气相色谱仪 (SP-6800 型, 带 5A 分子筛柱) 分析; 烷烃含量采用气相色谱仪 (A91 型, 带 $30\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ 毛细管色谱柱, 常州磐诺仪器有限公司) 测定。反应液通过气相色谱仪 [A91 型, 带熔融石英毛细管柱 DB-FFAP (硝基对苯二酸改性的聚乙二醇, 极性色谱柱), $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 15\mu\text{m}$, 常州磐诺仪器有限公司] 测定。

2 结果与讨论

2.1 SEM 及 EDS 分析

图 1 为光催化剂样品的 SEM 图。从图 1(a) 可以看出 Cu_2O 为 $80 \sim 100\text{nm}$ 的立方体, 且分散比较均匀。图 1(b) 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄层片状结构, 其表面有卷曲现象, 类似石墨烯相结构。由图 1(c) 可以看出, Bi_2WO_6 为片状结构, 尺寸约 $1.5\mu\text{m}$ 。图 1(d) 为 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\% \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂。由图可以清晰看出, 立方体的 Cu_2O 与片状的 Bi_2WO_6 融合在一起, 由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为薄层片状结构, 且含量较少, 在复合过程中很可能包覆在 Cu_2O 和 Bi_2WO_6 的表面, 因此不易观察。

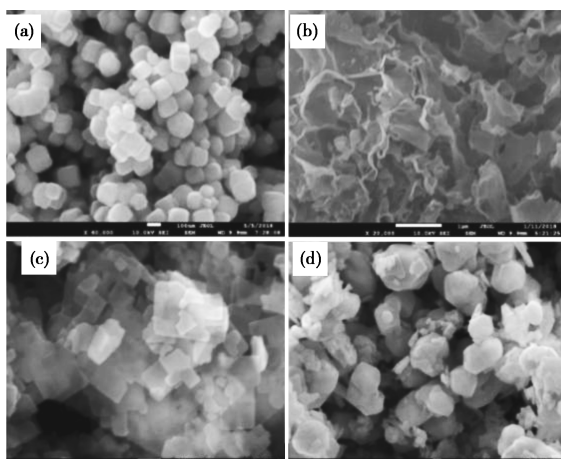


图 1 光催化剂样品的 SEM 图
[(a) Cu_2O ; (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (c) Bi_2WO_6 ;
(d) 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$]

图 2 为 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂样品的 EDS 能谱图。由图可以看出,三元复合光催化剂中含有特征元素 Cu、Bi、W、O、C、N。

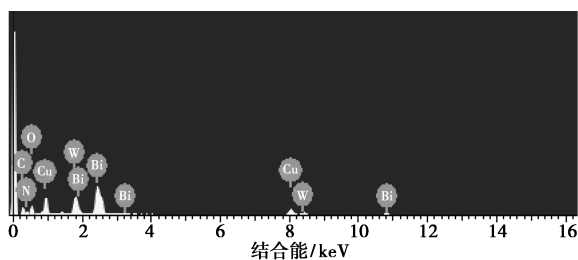


图 2 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$
复合光催化剂样品的 EDS 能谱图

2.2 XRD 分析

图 3 为光催化剂样品的 XRD 谱图。由图可知, Cu_2O 的特征峰出现在衍射角 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.5° 、 73.6° 和 77.3° 处, 分别对应 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 与立方晶相 Cu_2O (JCPDS No.05-0667) 相匹配^[9]。 Bi_2WO_6 的衍射峰出现在衍射角 $2\theta = 28.3^\circ$ 、 32.8° 、 47.1° 、 55.8° 和 58.5° 处, 分别对应 (310)、(603)、(202)、(913)、(605) 和 (820) 晶面, 与斜方晶系的 Bi_2WO_6 (JCPDS No.39-0256) 一致^[10]。纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在衍射角 $2\theta = 27.2^\circ$ 和 13.1° 处出现 2 个吸收峰, 分别为层状结构和芳香族的平面叠加峰^[11], 与 (002) 和 (100) 晶面对应 (JCPDS No.87-1526)。与纯 Bi_2WO_6 相比, 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的衍射峰没有明显的变化, 可能是加入的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量较少; 而 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的衍射峰除了有明显的 Bi_2WO_6 特征峰外, 还出现了 Cu_2O 的 (111) 晶面, 但峰位置未发生变化, 说明 Cu_2O 的加入没有改变 Bi_2WO_6

的晶格, Cu_2O 依附在 Bi_2WO_6 表面[见图 1(d)], 从 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 中可清晰识别出斜方系的 Bi_2WO_6 和立方晶相 Cu_2O 的特征峰。

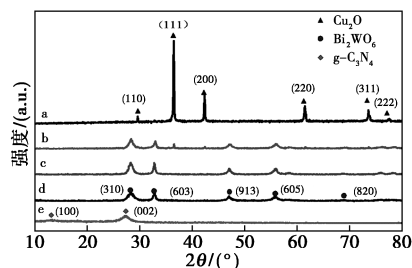


图 3 光催化剂样品的 XRD 谱图
[(a) Cu_2O ; (b) 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$;
(c) 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$; (d) Bi_2WO_6 ; (e) $\text{g-C}_3\text{N}_4$]

2.3 XPS 分析

图 4(a) 为 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂样品的 XPS 谱图。由图可以看出 $\text{Bi } 4f$ 、 $\text{Cu } 2p$ 、 $\text{W } 4f$ 、 $\text{C } 1s$ 和 $\text{O } 1s$ 的峰, 与 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂 EDS 中检测的元素组成一致。图 4(b)—图 4(f) 分别为 $\text{Bi } 4f$ 、 $\text{W } 4f$ 、 $\text{Cu } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 和 $\text{C } 1s$ 内层电子结合能的高分辨 XPS 谱图。图 4(b) 中 $\text{Bi } 4f$ 出现 2 个峰, 结合能分别为 164.4 eV、158.9 eV, 对应 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 的内层电子, 证明铋元素的存在状态为 Bi^{3+} ^[12]。图 4(c) 中 $\text{W } 4f$ 出现 2 个峰, 结合能分别为 35.3 eV 和

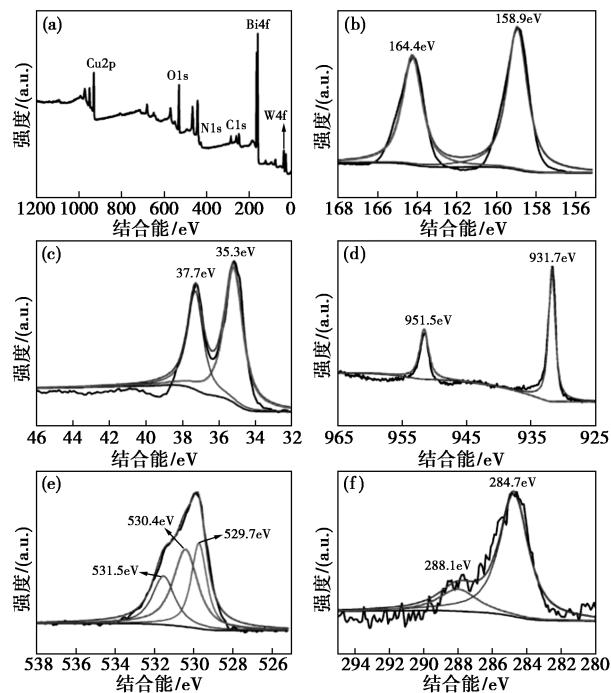


图 4 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂
样品的 XPS 谱图(a)及组成元素的 XPS 谱图(b—f)
[(b) $\text{Bi } 4f$; (c) $\text{W } 4f$; (d) $\text{Cu } 2p$; (e) $\text{O } 1s$; (f) $\text{C } 1s$]

37.7 eV, 对应 $W 4f_{7/2}$ 和 $W 4f_{5/2}$ 的内层电子, 说明样品中元素 W 的存在状态为 W^{+6} [13]。由图 4(d) 可知, $Cu 2p$ 出现 2 个峰, 结合能分别为 951.5 eV 和 931.7 eV, 对应 $Cu 2p_{1/2}$ 和 $Cu 2p_{3/2}$ 的内层电子, 与标准结合能 951.5 eV 和 931.7 eV 完全一致, 证明铜元素只有 Cu^{+1} , 没有其他价态 [13]。图 4(e) 为 $O 1s$, 拟合的 3 个峰结合能分别为 529.7 eV、530.4 eV、531.5 eV, 分别对应 $Bi-O$ 、 $W-O$ 和吸附水中的 $H-O$ [14]。图 4(f) 为 $C 1s$, 结合能分别为 288.1 eV 和 284.7 eV, 分别对应含 N 芳香环 ($N-C=N$) 中的 $sp^2 C=C$ 键和 sp^2 杂化碳 [15-16]。

2.4 UV-Vis DRS 分析

图 5 为光催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱图。由图可知: Cu_2O 和 Bi_2WO_6 的吸收边缘分别为 600 nm 和 435 nm, 根据吸收边缘计算出半导体禁带宽度分别为 2.06 eV 和 2.85 eV, 与文献 [17-18] 报道一致; 5% $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 和 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 的吸收阈值在 460 nm 和 510 nm 左右, 对应禁带宽度分别为 2.70 eV 和 2.45 eV。5% $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 和 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 光催化剂样品的禁带宽度均比纯 Bi_2WO_6 低, 有利于扩展可见光响应范围。在紫外光区 (200 ~ 400 nm), 三元复合光催化剂 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 比纯 Cu_2O 的吸收性能更好, 说明在相同的光照条件下, 复合催化剂光催化活性更高。

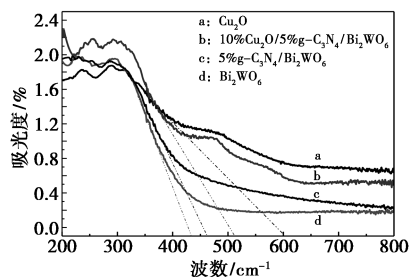


图 5 光催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱图

2.5 EIS 分析

电化学阻抗可以反映催化剂界面电子转移和光生电子-空穴之间的分离效果 [13, 19]。图 6 为 Bi_2WO_6 、5% $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 、10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 样品的 EIS 谱图。从 EIS 谱图可以看出, 图中只有 1 个半圆或弧线, 说明光催化过程中催化剂表面光生电荷的跃迁是一个限速步骤, 弧度半径越小, 其电子转移电阻越低, 电子传递能力就越强。5% $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 催化剂样品的圆弧半径比纯 Bi_2WO_6 的小, 表明 $g-C_3N_4$ 的加入使复合光

催化剂的电阻减小。10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 复合光催化剂样品的圆弧半径最小, 说明 Cu_2O 的加入提高了其光生电子分离和传输效率。由此推断, 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 的光催化反应活性最高。

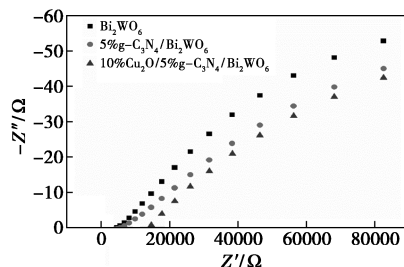


图 6 Bi_2WO_6 、5% $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 及 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 样品的 EIS 谱图

注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; Z'' 为组成电极交流阻抗的虚部。

2.6 光催化产氢气和产烷烃性能对比

UV-Vis DRS 谱图和 EIS 谱图分别从催化剂的光吸收性能和电化学性能推断出 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 三元复合光催化剂的光催化性能比纯 Bi_2WO_6 更优。在实际应用中, 以乙酸、丙酸和丁酸作为光催化系统的牺牲剂, 以总产气量来评价催化剂的性能。在牺牲剂不同条件下催化剂光催化产氢气和产烷烃性能对比见图 7。由图可知: 以乙酸为牺牲剂时, 特征气体产物为氢气、甲烷; 而以丙酸为牺牲剂时, 特征气体产物为氢气、甲烷、丙烷; 以丁酸为牺牲剂时, 特征气体产物为氢气、甲烷、乙烷、丙烷等。由总产气量可知: 纯 Bi_2WO_6 光催化产气量很低, 复合少量 $g-C_3N_4$ 后形成了 $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 异质结, 总产气量明显提高。在此基础上复合 Cu_2O 形成 $Cu_2O/g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 三元复合光催化剂, 光催化性能得到进一步提高。以乙酸、丙酸、丁酸为牺牲剂, 10% $Cu_2O/5\% g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 复合光催化剂的总产气量比纯 Bi_2WO_6 分别提高了 4.20、5.21、4.24 倍。该结论与 UV-Vis DRS 和 EIS 分析推测的结果一致。

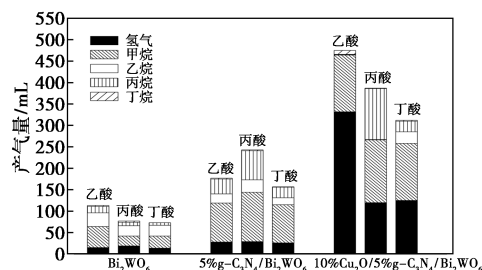


图 7 牺牲剂不同条件下催化剂光催化产氢气和产烷烃性能对比图

2.7 光催化机理研究

每隔 30min 抽取反应液进行气相色谱分析, 光催化反应时间为 4.5h。0h 时反应液中只有牺牲剂(乙酸、丙酸、丁酸), 随着光催化反应的进行, 反应液中出现少量的乙醛、丙醛、甲醇、乙醇和牺牲剂等反应中间体。反应 4.5h 后, 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\% \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂对乙酸、丙酸、丁酸的降解率分别达到 82.44%、86.12%、79.29%。根据产气种类和反应液气相色谱分析结果, 可以推测三元复合催化剂光催化机理。光照下载流子在 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\% \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂界面转移的示意图见图 8。由于 Cu_2O 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 这 3 种催化剂价带和导带的位置存在差异, 因此光照射下均可产生电子空穴对^[18,20]; 光生电子(e^-)通过 Cu_2O 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带很容易转移到 Bi_2WO_6 导带上, 在 Bi_2WO_6 导带上还原质子产生氢气; 同等条件下, 光生空穴(h^+)通过 Bi_2WO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带又转移到 Cu_2O 的价带上, 氧化脂肪酸产生各种烷烃自由基, 从而继续生成不同的烷烃, 而反应液中不同中间体也在这里得到相应的氧化产物。因此, 以短链脂肪酸作为电子供体, 可以快速地消耗光生空穴(h^+), 使半导体的光生电子(e^-)和光生空穴(h^+)得到有效的分离, 提高光催化活性, 产生可观的清洁能源。

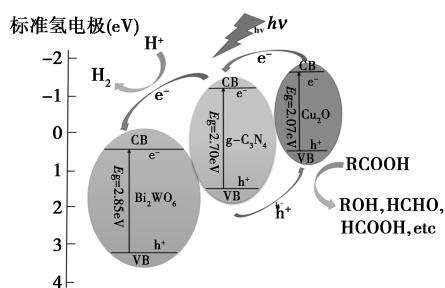


图 8 光照下载流子在 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\% \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂界面转移的示意图

注: E_g 为禁带宽度; VB 为价带; CB 为导带; $h\nu$ 为光能。

3 结论

利用水热法和还原沉淀法制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结光催化剂体系, 立方体的 Cu_2O 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 融合在一起, 通过 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Cu_2O 的复合, 可以显著提高 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 对紫外-可见光谱的吸收能力、光生电子-空穴对的分离效率及光催化活性。分别以乙酸、丙酸和丁酸为牺牲剂, 研究了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的

光催化性能。结果表明: 10% $\text{Cu}_2\text{O}/5\% \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合光催化剂光催化产气性能分别提高了 4.20、5.21、4.24 倍, 相应的降解率达到 82.44%、86.12%、79.29%。

参考文献

- [1] Ohtani B. Photocatalysis A to Z-what we know and what we do not know in a scientific sense[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews, 2010, 11(4): 157-178.
- [2] Fujishima A, Honda K. Photolysis-decomposition of water at surface of an irradiated semiconductor[J]. Nature, 1972, 238(5385): 238-245.
- [3] And C Z, Zhu Y. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(13): 3537-3545.
- [4] Hu X L, Tian J, Xue Y J, et al. Bi_2WO_6 nanosheets decorated with Au nanorods for enhanced near-infrared photocatalytic properties based on surface plasmon resonance effects and wide-range near-infrared light harvesting[J]. Chemcatchem, 2017, 9(8): 1511-1516.
- [5] Zhu Z, Yan Y, Li J. One-step synthesis of flower-like $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(4): 2112-2120.
- [6] 桂明生, 王鹏飞, 袁东, 等. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2057-2064.
- [7] Xiao X, Wei J, Yang Y, et al. Photoreactivity and mechanism of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Ag co-modified Bi_2WO_6 microsphere under visible light irradiation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(6): 3017-3023.
- [8] Zheng X J, Li C L, Zhao M, et al. Photocatalytic degradation of butyric acid over $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites for simultaneous production of alkanes and hydrogen gas under UV irradiation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(12): 7917-7929.
- [9] Hu C C, Nian J N, Teng H, et al. Electrodeposited p-type Cu_2O as photocatalyst for H_2 evolution from water reduction in the presence of WO_3 [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92(9): 1071-1076.
- [10] Ju P, Wang P, Li B, et al. A novel calcined $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236(15): 430-437.

(下转第 200 页)