

Cu₂O-CuO/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及其催化性能研究

夏 芬 陶 钰 黄子豪 陶闲云 滕雪刚 杨仁春*

(安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

摘 要 以碱式碳酸铜为铜源,葡萄糖为还原剂,通过液-固两相水热还原法,在氮化碳(g-C₃N₄)表面原位沉积制备了系列氧化亚铜-氧化铜/氮化碳(Cu₂O-CuO/g-C₃N₄)光催化剂。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、能量色散谱仪、X射线衍射仪、紫外-可见分光光度计和X射线光电子能谱仪表征分析了催化剂的微观形貌、晶型结构、表面元素价态和氧空位情况。研究表明:Cu₂O-CuO的引入可使g-C₃N₄催化剂的光吸收发生显著红移,具有更宽的可见光响应;随着Cu⁺含量的增加,催化剂样品氧空位(O_{ads}/O_{latt})的变化规律遵循Cu₂O-CuO/g-C₃N₄-100>Cu₂O-CuO/g-C₃N₄-50>Cu₂O-CuO/g-C₃N₄-10。光催化性能研究表明:对于罗丹明B与亚甲基蓝的光催化降解,Cu₂O-CuO的引入可提高g-C₃N₄的光降解性能;同时O_{ads}/O_{latt}的提高有助于提高其光催化性能。

关键词 氮化碳,氧化亚铜-氧化铜,水热还原反应,氧空位,光催化降解

Preparation and performance of Cu₂O-CuO/g-C₃N₄ photocatalyst

Xia Fen Tao Yu Huang Zihao Tao Xianyun Teng Xuegang Yang Renchun

(School of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract The Cu₂O-CuO/g-C₃N₄ photocatalysts were prepared by solid-liquid two-phase hydrothermal reduction using alkaline copper carbonate as copper source and glucose as reducing agent. The microstructure, crystal structure, valence state and oxygen vacancy of various catalysts were characterized by SEM, TEM, EDS, XRD, UV-Vis and XPS. The results showed that: the introduction of Cu₂O-CuO promoted a significant red shift and a wider visible light response compared with that of g-C₃N₄. With the increase of Cu⁺, the changes of oxygen vacancy (O_{ads}/O_{latt}) of the samples followed as: Cu₂O-CuO/g-C₃N₄-100 > Cu₂O-CuO/g-C₃N₄-50 > Cu₂O-CuO/g-C₃N₄-10. The results indicated that the photocatalytic activity of the catalysts could be improved via introducing Cu₂O-CuO for the degradation of RhB and MB. Moreover, the increase of O_{ads}/O_{latt} ratio was helpful to improving its photocatalytic performance.

Key words g-C₃N₄, Cu₂O-CuO, hydrothermal reduction, oxygen vacancy, photocatalytic degradation

随着工业化进程的加快,环境和能源问题日益突显。有机污染物的排放严重危害了人类健康,因此,解决能源和环境问题迫在眉睫。以半导体材料为基础的光催化技术为解决能源和环境问题提供了新的方法^[1-3]。氮化碳(g-C₃N₄)是一种无毒、低廉、稳定的半导体材料,具有稳定性高和良好的电子传输能力,被认为是前景广阔的光催化剂^[4-8]。然而,g-C₃N₄光生载流子分离效率低,价带空穴氧化能力较弱,因此制约了其在光催化领域的发展^[9]。

目前提高g-C₃N₄催化性能的方法有以下几种:(1)通过掺杂O^[10]、S^[11]、P^[12]、F^[13]等离子,可提高g-C₃N₄的可见光吸收;(2)通过表面官能化^[14]或将g-C₃N₄与其他半导体偶联^[15]促进光生电子-空穴对的分离;(3)通过引入介孔结构g-C₃N₄增加比表面积^[16];(4)通过剥离的g-C₃N₄缩短光生电子-空穴迁移距离^[17]。由此可见,表界面修饰为提高g-C₃N₄的光催化效率提供了新的思路。

Xu等^[18]通过界面组装法制备了二氧化钛类石

基金项目:国家自然科学基金(51572004,51202003);安徽省高校自然科学研究重大项目(KJ2016SD06);安徽工程大学杰出青年科学基金(2016JQ01);安徽工程大学中青年拔尖人才项目(2016BJRC002);安徽工程大学大学生科研项目(2017DZ22)

作者简介:夏芬(1997-),女,本科,主要研究方向为应用化学。

联系人:杨仁春(1979-),男,教授,硕士生导师,研究方向为无机催化。

墨烯相氮化碳($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$)复合材料,研究表明该复合材料显著增强了催化剂对光的利用率。Zhang 等^[19]采用溶胶-凝胶法,通过原位沉积法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入明显缩短了 TiO_2 的禁带宽度,提高了其催化活性。此外,相关研究表明使用 TiO_2 ^[20]、硫化镉(CdS)^[21]、钨酸锌(ZnWO_4)^[22]、磷酸铋(BiPO_4)^[23] 等对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行表面修饰,均可拓宽其光响应范围,提高载流子传输能力,抑制光生电子-空穴对复合,从而增强光催化活性。氧化亚铜(Cu_2O)作为 p 型半导体,具有一定的光催化活性且无毒、价廉。对氧化亚铜石墨烯($\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$)复合材料、1/0 价铜-二氧化钛($\text{Cu}^+/\text{Cu}^0-\text{TiO}_2$, Cu^0 表示 Cu 单质)复合物的催化性能进行研究,结果表明表面结构的设计均可显著提高 Cu_2O 和 TiO_2 的催化性能^[24-25]。

对于复合光催化剂而言,表面界面的接触对载流子传输、光生电子-空穴对复合有着极为重要的影响。因此,催化材料的界面设计至关重要。为此,本研究采用液-固两相还原技术,在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面通过葡萄糖水溶液还原固相碱式碳酸铜(不溶于水),通过原位沉积获得 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。相对于液-液两相反应,液-固两相还原反应可有效降低还原反应的速率,实现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面结构的微观调控。虽然 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 已有相关报道,但对于 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 双价态铜氧化物光催化剂,尤其是通过液-固还原法制备 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 未见报道。

本研究首先通过尿素的高温热处理法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$;然后以碱式碳酸铜为铜源、葡萄糖为还原剂,采用液-固两相水热还原法将碱式碳酸铜原位还原沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,制备了 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。以亚甲基蓝和罗丹明 B 为目标污染物,研究了催化剂的光催化降解性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

尿素、葡萄糖、碱式碳酸铜,均为分析纯;去离子水,实验室自制。

X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜[SEM, S-4800 型,配置能量色散谱仪(EDS)],日本日立公司;透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai F20-TWIN 型),美国 FEI 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2550 型),日本岛津公司;X 射线光电子能谱仪

(XPS, Kratos XSAM 800 型),日本岛津公司;光化学反应仪(BL-GHX-V 型),上海比朗仪器有限公司。

1.2 实验方法

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备:称取 10.0g 尿素置于瓷舟中,锡纸密封后放入马弗炉中于 550°C 煅烧 3h,升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。自然冷却后,得到黄色粉末 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,研磨备用。

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备:称取 300mg $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、250mg 碱式碳酸铜于 50mL 水热反应釜中,分别加入 10mg、50mg、100mg 葡萄糖和 8mL 去离子水,强力搅拌成悬浮液,于 190°C 水热反应 24h。反应结束后,冷却至室温,离心收集,并用去离子水和无水乙醇洗涤产物 3 次,于 80°C 真空干燥 6h,得到 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。根据葡萄糖的用量,催化剂样品分别记作 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4-10$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4-50$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4-100$ 。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪表征催化剂的物相结构,扫描范围 $10\sim 80^\circ$;采用扫描电子显微镜分析催化剂的微观形貌,采用能量色散谱仪测试催化剂中的元素分布;采用透射电子显微镜通过测定明暗条纹的间距,然后与晶体的标准晶面间距进行对比,确定晶面;采用紫外-可见分光光度计对催化剂的光吸收和能带结构进行分析;采用 X 射线光电子能谱仪对催化剂的表面组成和元素价态进行分析。

1.4 光催化实验

以罗丹明 B 和亚甲基蓝为目标污染物,两者质量浓度均为 10mg/L。将 80mg 催化剂和 100mL 去离子水放入石英器皿中,在室温下进行光降解反应,以 500W 氙灯作为光源,采用光化学反应仪测试光降解性能。实验开始前先进行 30min 暗处理,然后在光照下连续实验。每隔 30min 取一次样,进行紫外-可见分光光度法检测。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 XRD 谱图。由图可知:纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在衍射角 $2\theta=27.4^\circ$ 和 13.0° 处出现了明显的衍射峰,分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)和(100)晶面(JCPDS 87-1526)^[24]。与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,催化剂样品除了在 $2\theta=27.4^\circ$ 和 13.0° 处出现明显的衍射峰外,在 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.7° 处也出现了衍射峰,分别对应于 CuO 的(002)和(111)晶面(JCPDS 45-0937)。此外,催

化剂样品在 $2\theta=37.01^\circ$ 处也出现了衍射峰, 对应于 Cu_2O 的 (111) 晶面 (JCPDS 34-1354)。通过 XRD 分析可知, 通过液-固水热还原碱式碳酸铜的方法, 可在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面实现双组分铜氧化物 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 的制备。

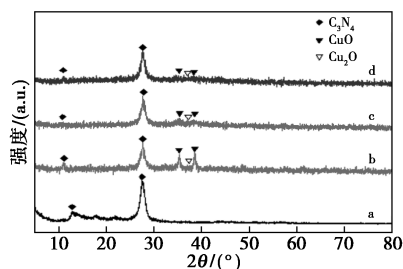


图 1 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 XRD 谱图

[(a) 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -10;
(c) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -50; (d) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100]

2.2 EDS 分析

为确定催化剂的元素组成, 对纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 进行了 EDS 分析, 结果见图 2。由图可知, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 只含有 C、N 元素, 而 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 则含有 Cu、C、N、O 四种元素, 说明通过液-固水热还原碱式碳酸铜的方法, 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面成功引入 Cu、O 元素。

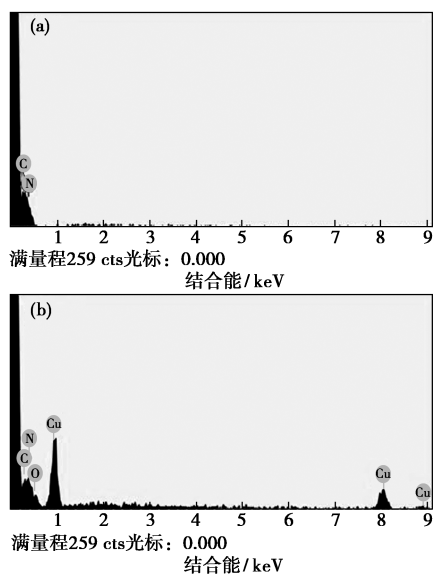


图 2 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a) 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 (b) 的 EDS 谱图

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 3 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 SEM 图。由图 3(a) 可知, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 由不规则片状结构组成。将图 3(b)—3(d) 与图 3(a) 进行对比, 可以发现 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品

的形貌与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的形貌结构相似, 表明 $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 的负载并未对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面形貌结构产生显著影响。而 EDS 分析结果显示, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 只含有 C 和 N 这 2 种元素 [见图 3(a) 插图]; 而 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 则包含了 Cu、O、C、N 四种元素 [见图 3(d) 插图]。

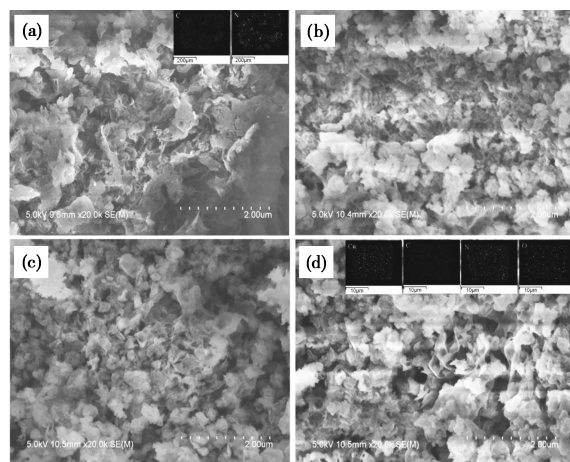


图 3 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 SEM 图

[(a) 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -10;
(c) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -50; (d) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100]

图 4 为放大倍率不同的纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 的 TEM 图。由图 4(b) 可以看出, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 无明显晶格条纹, 而 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 中则出现 2 条明显的晶格条纹 [见图 4(d)], 晶面间距分别为 0.214 nm 和 0.253 nm, 分别对应 Cu_2O 的 (200) 晶面和 CuO 的 (002) 晶面, 表明该样品含有 Cu_2O 和 CuO 。TEM 分析结果进一步

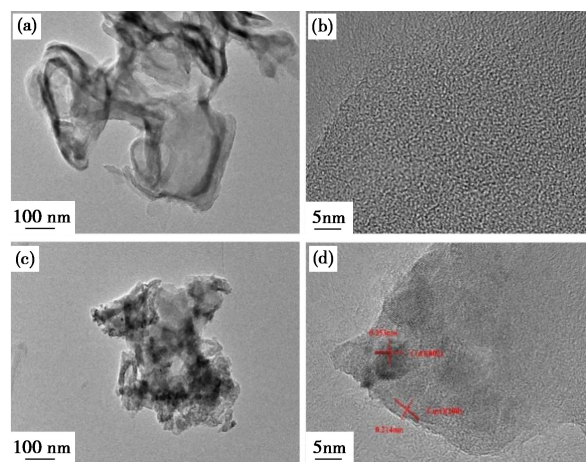


图 4 放大倍率不同的纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 的 TEM 图

[(a) 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\times 40000$); (b) 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\times 800000$);
(c) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 ($\times 40000$);
(d) $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ -100 ($\times 800000$)]

证明 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ 已被成功引入 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 表面。

2.4 XPS 分析

为进一步确定催化剂表面组成及各元素价态,对纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品进行了 XPS 表征,结果见图 5。图 5(a) 为纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 C 1s XPS 谱图。由图可知:284.7 eV、286.2 eV 和 288.1 eV 附近出现了显著的 C 1s 特征峰,其中 286.2 eV 和 288.1 eV 分别归属于 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 $\text{C}-(\text{N})_3$ 和 $\text{C}=\text{N}^{[25]}$;而 284.7 eV 处出现的特征峰则为 $\text{C}-\text{C}$ 结构的 C,应为葡萄糖形成的碳。图 5(b) 为纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 N 1s XPS 谱图。由图可知:398.5 eV、399.4 eV 及 400.8 eV 附近出现 N 1s 特征峰;结合能为 398.5 eV 的特征峰归属于 N 原子的 sp^2 杂化 ($\text{C}-\text{N}=\text{C}$);结合能为

399.4 eV 的特征峰则对应 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 结构中 $\text{N}-(\text{C})_3$ 键中的 N;结合能为 400.8 eV 的特征峰则对应着尿素中未完全聚合而残留下来的 $\text{N}-\text{H}$ 或者 $-\text{NH}_2^{[26]}$ 。图 5(c) 为 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 Cu 2p XPS 谱图。由图可知:932.8 eV、952.7 eV、934.4 eV 和 954.6 eV 附近出现 4 个特征峰,其中结合能为 932.8 eV 和 952.7 eV 的特征峰分别对应 $\text{Cu}^{2+} 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu}^{2+} 2\text{p}_{1/2}$;结合能为 934.4 eV 和 954.6 eV 的特征峰则对应 $\text{Cu}^{1+} 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu}^{1+} 2\text{p}_{1/2}^{[11,13]}$ 。 $\text{Cu}^{1+} 2\text{p}$ 的出现,说明液-固水热还原碱式碳酸铜产生了 $\text{Cu}(\text{I})$ 。图 5(d) 为 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 O 1s XPS 谱图。由图可知,531.2 eV 和 532.7 eV 处出现了 O 1s 特征峰,分别归属于晶格氧 (O_{latt}) 和表面吸附氧 (O_{ads})^[27]。研究表明, O_{ads} 含量的增加有助于提高催化剂的催化性能^[28-31]。

为分析葡萄糖用量对催化剂样品表面 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ (一价铜与二价铜含量之比,由 XPS 分峰拟合获得)的影响,对样品的 Cu 2p XPS 谱图进行分峰和高斯拟合,得到 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 数据(见表 1)。由表可知,随着葡萄糖用量的增加, $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 增加,表明葡萄糖用量的增加有利于 $\text{Cu}(\text{I})$ 的形成。为进一步分析催化剂样品的吸附氧情况,对其 O 1s XPS 谱图进行分峰和高斯拟合,得到氧空位 ($\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$)数据(见表 1)。由表 1 可知,随着葡萄糖用量的增加, $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 逐渐增大,表明通过控制水热过程中葡萄糖的用量,可实现 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面氧空位的有效调控。

表 1 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 数据

样品	$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 数据	
	$\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$	$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-10$	0.61	0.32
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-50$	0.68	0.39
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-100$	1.11	0.56

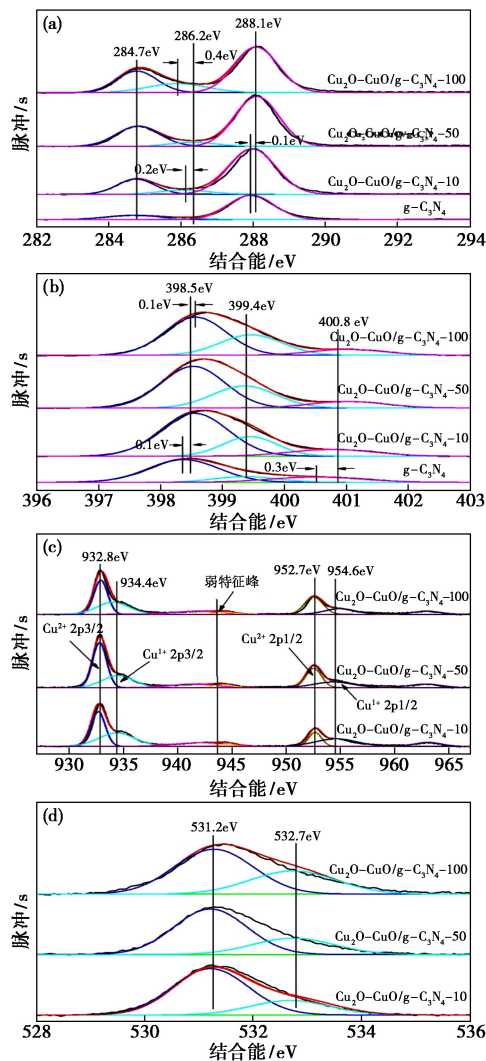


图 5 纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 XPS 谱图

[(a)C 1s;(b)N 1s;(c)Cu 2p;(d)O 1s]

2.5 UV-Vis 分析

图 6 为纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 UV-Vis 谱图及禁带宽度分布图。由图 6(a) 可以看出,在波长 $<380\text{nm}$ 的紫外光区域,4 个样品均有较强的光吸收,表明纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和经过 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ 修饰的 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 均有较强的紫外光响应。然而在波长 $>380\text{nm}$ 的可见光区域,纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 几乎没有响应,而经 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ 修饰的 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 样品均显示出很强的光吸收。显然, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ 的引入可引

起 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光吸收红移现象。由图 6(b) 可知, 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4\text{-10}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4\text{-50}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4\text{-100}$ 的禁带宽度分别为 2.91 eV、2.44 eV、2.40 eV 和 2.35 eV。由此可见, 随着 $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 的引入, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度减小且随着还原剂葡萄糖用量的增加, 样品的禁带宽度逐渐缩短。上述分析结果表明, $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 的引入可增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的可见光吸收。

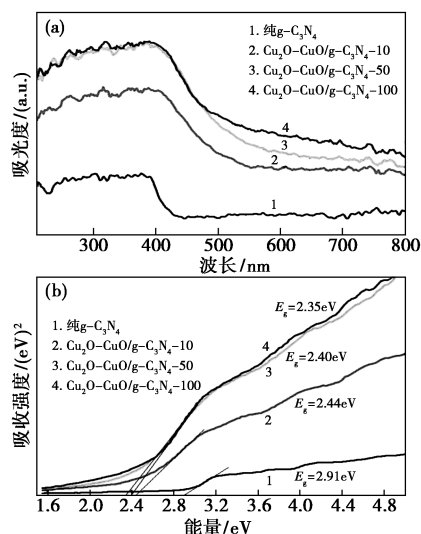


图 6 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品的 UV-Vis 谱图(a)及禁带宽度分布图(b)

2.6 光催化性能研究

图 7 为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品对亚甲基蓝和罗丹明 B 的光催化降解性能。由图可知, 与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品对亚甲基蓝和罗丹明 B 的降解效率均

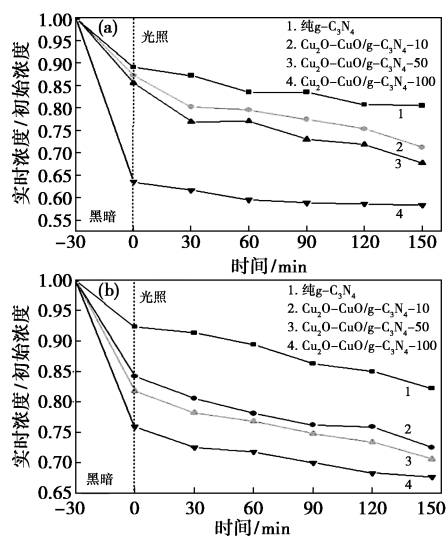


图 7 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂样品对亚甲基蓝(a)和罗丹明 B(b)的光催化降解性能

显著增强; 制备过程中随着葡萄糖用量增加, 催化剂的降解性能明显提高。XPS 和 UV-Vis 分析结果表明, 葡萄糖用量的增加有助于提高 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 和 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$; $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 的引入可促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 性能的提高; 且随着制备过程葡萄糖用量的提高, Cu(I) 和 O_{ads} 含量提高, 进一步提高了催化剂的光催化活性。

3 光催化降解机理研究

图 8 为 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂光催化降解机理图。由图可知, 当可见光照射 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 半导体表面时, 价带电子发生带间跃迁, 产生光生电子(e^-)和空穴(h^+), 产生的电子-空穴通过 $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 被迅速转移到催化剂表面, 此时 e^- 被吸附在催化剂表面的吸附氧 O_2 俘获, 形成超氧负离子(O_2^-), 而 h^+ 将吸附在催化剂表面的 OH^- 和 H_2O 氧化成羟基自由基($\text{OH}\cdot$)。因 O_2^- 和 $\text{OH}\cdot$ 都具有很强的氧化性, 故可将有机物氧化成最终产物 CO_2 和 H_2O , 达到降解的目的。

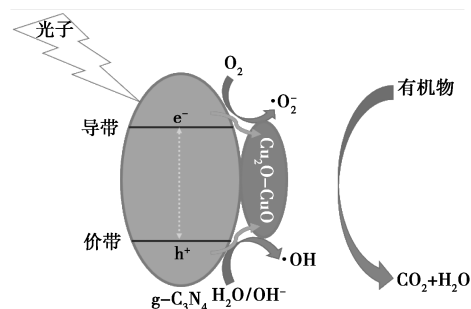


图 8 $\text{Cu}_2\text{O-CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂光催化降解机理图

4 结论

采用液-固两相水热还原法, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面首次通过葡萄糖还原碱式碳酸铜的原位沉积法制备了 $\text{CuO-Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。整个过程只引入葡萄糖和碱式碳酸铜, 方法简单、绿色环保。 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ 的引入可促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收红移, 降低其禁带宽度, 增强催化剂的光响应能力。通过控制制备过程中葡萄糖的用量, 可实现 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 和 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 的有效调变, 从而进一步提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。

参考文献

- [1] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. ACS Catal, 2012, 2(8): 1596-1606.

- [2] Cao S, Yu J, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts for hydrogen generation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(12): 2101-2107.
- [3] Zhao Z, Sun Y, Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 15-37.
- [4] Yu H, Shi R, Zhao Y, et al. Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(43): 9454-9477.
- [5] Shalom M, Inal S, Fettkenhauer C, et al. Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of monomers[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(19): 7118-7121.
- [6] Zhao X, Ma Z, Wu D, et al. Computational study of catalytic effect of C_3N_4 on H_2 release from complex hydrides[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(29): 8897-8902.
- [7] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76.
- [8] Zhang Y W, Liu J H, Wu G, et al. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(17): 5300-5303.
- [9] Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(33): 11642-11648.
- [10] Li J, Shen B, Hong Z, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ with superior visible-light photoreactivity[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(98): 12017-12019.
- [11] Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic- C_3N_4 [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(33): 11642-11648.
- [12] Zhang Y, Mori T, Ye J, et al. Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(18): 6294-6295.
- [13] Wang Y, Di Y, Antonietti M, et al. Excellent visible-light photocatalysis of fluorinated polymeric carbon nitride solids[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(18): 5119-5121.
- [14] Deng Y, Liu K, Cao H, et al. Synthesis of graphene with both high nitrogen content and high surface area by annealing composite of graphene oxide and $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ [J]. *J Iran Chem Soc*, 2015, 12(5): 807-814.
- [15] Rajendra Pawar C, Suhee Kang, Sung Hoon Ahn, et al. Gold nanoparticle modified graphitic carbon nitride/multi-walled carbon nanotube ($\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{CNTs}/\text{Au}$) hybrid photocatalysts for effective water splitting and degradation[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(31): 24281-24292.
- [16] Zhang M, Xu J, Zong R, et al. Enhancement of visible light photocatalytic activities via porous structure of $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 147(8): 229-235.
- [17] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [18] Xu Z, Zhang C, Zou Z, et al. Enhanced photocatalytic activity by the construction of a TiO_2 /carbon nitride nanosheets heterostructure with high surface area via direct interfacial assembly[J]. *Nano Res*, 2017, 10(7): 2193-2209.
- [19] Zhang H, Liu F, Wu H, et al. In situ synthesis of $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(64): 40327-40333.
- [20] Yan H, Yang H. TiO_2 - $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ composite materials for photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(4): 26-29.
- [21] Cao S W, Yuan Y P, Fang J, et al. In-situ growth of CdS quantum dots on $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1258-1266.
- [22] Wang Y, Wang Z, Muhammad S, et al. Graphite-like C_3N_4 hybridized ZnWO_4 nanorods: synthesis and its enhanced photocatalysis in visible light[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(15): 5065-5070.
- [23] Pan C, Xu J, Wang Y, et al. Dramatic activity of $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ photocatalyst with core/shell structure formed by self-assembly[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(7): 1518-1524.
- [24] Huang Y, Yan C F, Guo C Q, et al. Synthesis of GO-modified Cu_2O nanosphere and the photocatalytic mechanism of water splitting for hydrogen production[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(7): 4007-4016.
- [25] Rather R A, Singh S, Pal B A. $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0-\text{TiO}_2$ mesoporous nanocomposite exhibits improved H_2 production from H_2O under direct solar irradiation[J]. *J Catal*, 2017, 346: 1-9.
- [26] Cao S, Low J, Yu J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(13): 2150-2176.
- [27] Yang R C, Lu X J, Huang X, et al. Bi-component $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuCl}$ composites with tunable oxygen vacancies and enhanced photocatalytic properties[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 170-171(1301): 225-232.
- [28] Yang R C, Lu X J, Zhang H, et al. Glycol-assisted construction of three-dimensionally ordered microporous $\text{ZnO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ with enhanced photocatalytic properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 36: 237-243.
- [29] 滕雪刚, 杨仁春, 任超, 等. $\text{C}/\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 的制备及其光解水性能[J]. *化工学报*, 2017, 68(11): 4414-4422.
- [30] Yang R C, Zhang Z H, Ren Y M, et al. Green synthesis of bi-component copper oxide composites and enhanced photocatalytic performance[J]. *Mater Sci Tech-Lond*, 2015, 31(1): 25-30.
- [31] Yang R C, Lu X J, Zhang Z H, et al. Three-dimensionally ordered macroporous LaMnO_3 with tunable oxygen vacancies via nitric acid-aided modulating and their catalytic combustion properties[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(119): 98404-98411.

收稿日期: 2019-01-02

修稿日期: 2020-02-19