

WO₃@g-C₃N₄光催化剂的制备及降解抗生素的 试验研究

向玲^{1*}, 张胜军^{2,3}, 吴辉勇^{2,4}, 从军军², 朱海杰², 刘晓宇², 成岳^{2#}

¹江西景江安全环保技术有限公司, 江西 景德镇

²景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

³江西墨塔科技股份有限公司, 江西 景德镇

⁴上饶师范学院化学与环境科学学院, 江西 上饶

收稿日期: 2023年6月18日; 录用日期: 2023年7月20日; 发布日期: 2023年7月28日

摘要

以偏钨酸铵和三聚氰胺为前驱体, 通过混合煅烧, 制得具有光催化性能的WO₃@g-C₃N₄复合材料。采用SEM、EDS对复合材料进行表征。研究表明, 三聚氰胺与偏钨酸铵按比例研磨混合, 在马弗炉中经过550°煅烧3 h, 制得WO₃含量为5%的WO₃@g-C₃N₄复合材料。在室温条件下, 当四环素浓度为20 mg/L, pH值为6, 复合材料投加量为500 mg/L, 打开冷却水, 在250 W的长弧汞灯光下催化, 时间为120 min时, 于分光光度计下在357 nm处测定吸光度, 对四环素的光催化降解率可达83%。

关键词

WO₃, C₃N₄, WO₃@g-C₃N₄, 光催化降解, 四环素

Preparation of WO₃@g-C₃N₄ Photocatalyst and Experimental Study on Degradation of Antibiotics

Ling Xiang^{1*}, Shengjun Zhang^{2,3}, Huiyong Wu^{2,4}, Junjun Cong², Haijie Zhu², Xiaoyu Liu²,
Yue Cheng^{2#}

¹Jiangxi Jingjiang Safety and Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jingdezhen Jiangxi

²School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi

³Jiangxi Mota Technology Co., Ltd., Jingdezhen Jiangxi

⁴School of Chemistry and Environmental Sciences, Shangrao Normal University, Shangrao Jiangxi

Received: Jun. 18th, 2023; accepted: Jul. 20th, 2023; published: Jul. 28th, 2023

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 向玲, 张胜军, 吴辉勇, 从军军, 朱海杰, 刘晓宇, 成岳. WO₃@g-C₃N₄光催化剂的制备及降解抗生素的试验研究[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(4): 772-782. DOI: 10.12677/aep.2023.134094

Abstract

WO₃@g-C₃N₄ composite with photocatalytic activity was prepared by calcination of ammonium metatungstate and melamine. The composite was characterized by SEM (electronic scanning microscope) and EDS (electronic energy spectrum analysis). The results showed that the WO₃@g-C₃N₄ composite with WO₃ content of 5% was prepared by grinding and mixing melamine and ammonium metatungstate in proportion and calcining in muffle furnace at 550° for 3 h. At room temperature, when the concentration of tetracycline is 20 mg/l, pH value is 6, the dosage of composite material is 500 mg/l, cooling water is turned on, catalysis is carried out under 250 W long arc mercury light, and the time is 120 min. The absorbance is measured at 357 nm under the spectrophotometer. The photocatalytic degradation rate of tetracycline can reach 83%.

Keywords

WO₃, C₃N₄, WO₃@g-C₃N₄, Photocatalytic Degradation, Tetracycline

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

四环素类抗生素由于其处理效果好、价格低廉等优点[1],正在被广泛地使用,四环素成为最常见的抗生素种类之一。四环素具有在水中不易降解、分布广泛的特点,使用不当时会对人类的身体健康造成潜在的威胁,同时对环境也会产生重要的影响。四环素的活性虽然较低,但是毒性却很强,会随着一些污染物、空气的传播等途径进入到环境中,发生一系列的降解反应,破坏生态环境,危害人的身体[2][3]。对于四环素的降解,传统方法会用物理吸附、简单氧化法等方法去处理,但会产生二次污染、降解效率差等不利影响。因此,研究一种高效有前途的技术去处理很有必要。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种半导体可见光光催化剂,具有表面积较大、来源广、原料成本低、对人体无毒无害、容易制备等优点[4],具有一定的可见光活性,在催化材料等领域被广泛应用[5][6],是一种理想的力学、光学、电学材料。但是由于其可见光范围较短,产率低的缺点,催化性能受到一定限制。因此,可以对g-C₃N₄进行改性或者掺杂来提高其催化性能,提高对有机污染物的降解效率。李文博等人[7]研究用铁元素掺杂C₃N₄催化材料,研究结果表明,C₃N₄催化材料用于处理相同用量的MO时,降解效率仅仅16%,而在铁掺杂的情况下,对光的吸收效果明显增强,当铁的含量占比为15%时,降解效率大大增强,此时的降解效率最高。曹媛等人[8]研究表明,C₃N₄催化材料在S元素掺杂的情况下,当用太阳光模拟时,在模拟降解罗丹明B时,降解速率也明显提高,S的掺杂有很大的影响,掺杂后纳米材料的降解速率是单纯C₃N₄材料的27倍。在光催化材料半导体中引入更多的介孔,使介质扩散得更充分,会扩大与污染物的表面接触面积,使得降解效率得到增强。他们采用简单有效的方法,用HCl处理,获得了多孔C₃N₄,此介质材料的表面积以及对光的吸收效率都大大增强[9][10]。

三氧化钨(WO₃)是一种半导体光催化材料,WO₃具有许多特性,如光稳定性、可见光吸收性、热稳定性等。它在可见光区的工作效率很高。将具有光催化性能的C₃N₄与WO₃复合,以三聚氰胺和偏钨酸铵为前驱体,按一定比例掺杂煅烧从而制备WO₃@g-C₃N₄复合光催化剂,处理四环素废水,研究了不同条件下的光催化降解效率的差异,取得了较好的效果。

2. 实验

2.1. WO₃ 的制备

用精准天平(FA1004B, 上海越平科学仪器(苏州)制造有限公司)称取一定量的偏钨酸铵(H40N10O20W5, 天津佰玛科技有限公司)在玛瑙中细磨后,放入加盖的坩埚中,置于马弗炉(XMTA-808, 余姚市长江温度仪表厂)中于 550°恒温煅烧 3 h, 升温速率保持为 3~5°C/min, 等粉末自然冷却, 稍后研磨取出备用。

2.2. C₃N₄ 的制备

用精准天平称取一定量的三聚氰胺(C₃H₆N₆, 上海阿拉丁生化科技有限公司), 在玛瑙中细磨后, 放入加盖的坩埚中, 置于马弗炉中于 550°恒温煅烧 3 h, 升温速率保持为 3~5°C/min, 等粉末自然冷却, 稍后研磨取出待用。

2.3. WO₃@g-C₃N₄ 的制备

WO₃ 和 C₃N₄ 分别以偏钨酸铵和三聚氰胺为前驱体, 分别称取不同质量的偏钨酸铵(其中 WO₃ 含量为 3%、5%、10%、15%)与定量的三聚氰胺, 在玛瑙中仔细研磨混合均匀。放于加盖的坩埚中, 于马弗炉中在 550°下恒温煅烧 3 h, 冷却至室温后取出, 放于玛瑙中混合均匀, 装入样品袋备用。分别记为 3%、5%、10%、15% WO₃@g-C₃N₄。

2.4. 光催化剂材料的表征

对材料进行 XRD (D8-ADVANCE X-Ray 仪, 德国 Bruker 公司)分析。扫描电镜(JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜, JSM-6300 型, 日本电子公司)分析 WO₃@g-C₃N₄ 光催化复合材料的形状和晶体形貌, 对复合材料其进行元素分析, 判断元素的组成与化学成分分布情况。

2.5. 光催化活性评价

分别做不同 WO₃@g-C₃N₄ 复合材料投加量(200 ml 中加 50 mg、100 mg、200 mg)、不同四环素(C₂₂H₂₄N₂O₈, 源叶生物)底物浓度(10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L)、不同四环素底物 pH(4, 6, 8) (DZS-708-A, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、不同反应时间(20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 min)、不同比例(3%、5%、10%) WO₃@g-C₃N₄ 光催化复合材料的单一变量试验, 研究对四环素光催化降解试验的影响。

实验中, 光催化降解试验用 250 W 长弧汞灯作为光源, 在室温下, 将目标污染物与催化剂放入长弧汞灯反应仪器(PLS-LAM 250, 北京泊菲科技有限公司)中, 打开冷却水, 先暗反应搅拌 30 min, 达到吸附平衡(浓度记为 C₀), 在不停搅拌的情况下, 打开长弧汞灯进行光催化, 每隔 20 min 用胶头滴管取样约 6 ml (对应浓度记为 C), 使用高速离心机, 在 12,000 r/min 情况下, 离心 10 min, 使用紫外分光光度计(UV754/UV754N, 上海佑科仪器仪表有限公司), 在 357 nm 处测其吸光度, 同时记录试验数据。计算降解率, 探究不同条件下光催化反应, 进行分析处理。四环素标准曲线为: $A = 0.02173C + 0.06782$; $R^2 = 0.99763$ 。

通过吸附处理后的溶液浓度和紫外光线下处理后的溶液浓度, 可以计算出光催化在本实验中的吸附占比。

计算方法:

去除率:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

光催化在吸附中的占比：

$$T = \frac{C_a - C_b}{C_a} \times 100\% \quad (2)$$

其中： E 为降解率(%)；

T 为光催化在吸附中的占比(%)；

C_0 为处理前四环素溶液的浓度(mg/L)；

C_e 为处理一段时间后四环素的浓度(mg/L)；

C_a 为暗反应完成后四环素的浓度(mg/L)；

C_b 为光催化下处理后四环素的浓度(mg/L)。

3. 结果分析与讨论

3.1. 不同 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比例对降解效果的影响

不同 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比例对降解效果的影响如图 1 所示。由图可以看出，随着 WO_3 含量从 0 增加到 5%，复合材料光催化活性增加。当 WO_3 含量超过 5% 时，复合材料光催化活性下降。 WO_3 含量对于 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化活性有很大影响，当 WO_3 掺杂比例为 5% 时，复合材料光催化活性最好，降解效率最快。在光催化反应中，吸附是一个初始步骤，复合材料的吸附能力和催化能力都得到提高。纯的 WO_3 与 C_3N_4 仅有少量的吸附和降解。表明 WO_3 的掺杂改变并且提高了 C_3N_4 的催化活性。

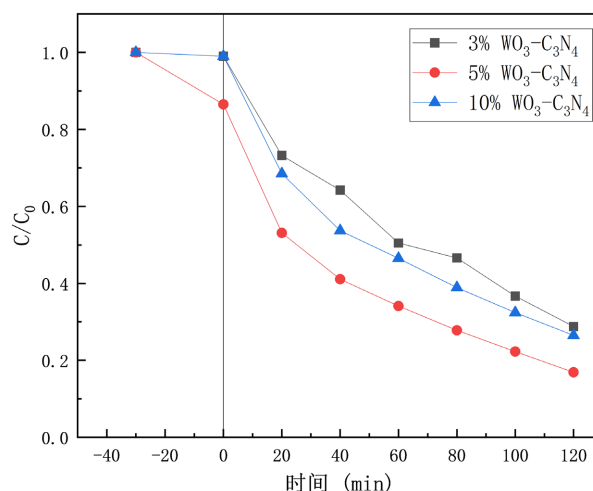


Figure 1. Effect of different proportions on degradation effect
图 1. 不同比例对降解效果的影响

当 WO_3 含量过低时，不足以分离和转移光生电子与空穴，降低了污染物被降解的几率。王鹏飞等人[11]研究表明，当 WO_3 含量过高时， WO_3 自身的团簇结构很难被打破，会使产生的光生电子与空穴对很快地进行复合，这降低了光催化的效率。而适宜的掺杂比例则会增加污染物与自由基接触的机会，被氧化进行去除，促进了光催化降解。

3.2. 不同四环素浓度对降解效果的影响

不同四环素浓度对降解效果的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出，随着四环素浓度的上升，特别是在四环素的浓度大于 50 mg/L 时，光催化活性减小，对污染物的降解效率大幅度下降。当四环素浓度

处于 10 mg/L 至 20 mg/L 时, 光催化性能达到最佳。这是因为当四环素浓度不断增大时, 也会增加了一定的浊度, 阻碍了光的吸收, 对光的透射性有一定的干扰, 后会部分的抑制对四环素的降解。而且四环素浓度增加时, 同时中间产物也会增加, 中间产物会与污染物形成竞争关系, 阻碍了与自由基接触的机会, 使得污染物无法有效的到达催化剂的表面被降解, 光催化产生的自由基数量是有限的, 使得接触的自由基减少, 从而降低了处理效率, 不能得到理想的光催化效果。同时若四环素的浓度太低, 也会影响实验数据测定的精确性, 在过程中会增大不可避免的误差。因此, 在进行对四环素降解的影响试验时, 选择 20 mg/L 为最佳的反应条件。

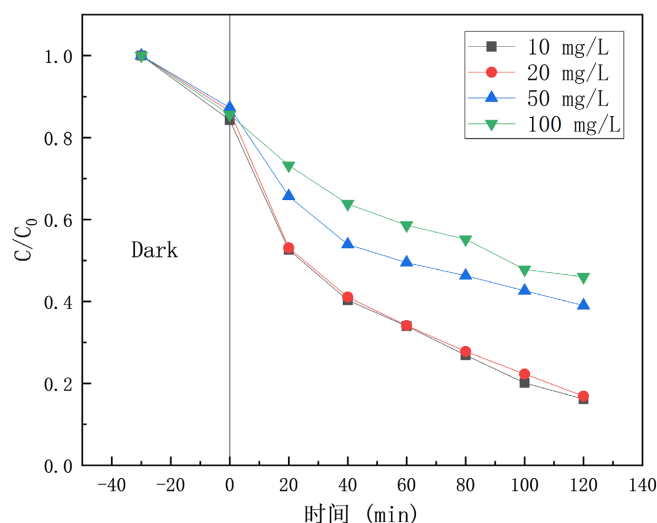


Figure 2. Effect of different tetracycline concentrations on degradation effect
图 2. 不同比例对降解效果的影响

3.3. 不同时间对降解效果的影响

不同时间对降解效果的影响如图 3 所示。结果表明, 随着时间的增长, 四环素不断的被降解, 降解效率不断增长。在完成光催化时间达到 2 h 后, 光催化降解效率最好, 由此得出, 两个小时是最佳的催化时间。若继续进行光催化, 测定的四环素吸光度变大, 则催化效率开始下降, 光催化活性变弱。这是因为在反应过程中产生了新的物质, 影响了光催化复合材料的活性, 新的物质会与污染物进行竞争, 捕获自由基的机会减小, 进行接触被氧化转化的几率降低, 导致复合材料的光催化活性变差, 这与刘威等人在文献中介绍到的一致[12]。因此, 光催化反应在合适的时间范围内, 可以有效的进行光催化, 对污染物进行降解。在本实验中, 两个小时即为最佳的光催化时间, 其中, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对四环素的降解效率最佳可达到 83%。

3.4. 不同 pH 对降解效果的影响

不同 pH 对降解效果的影响如图 4 所示。结果表明, 随着四环素溶液 pH 由 4 到 8 的增加, 光催化降解效率先上升后下降, 当四环素溶液 pH 为 6 时, 复合材料的光催化活性最好, 对目标污染物的降解效率最高, pH 过高或者过低都不利于对四环素的降解。

当进行光催化实验时, 溶液的 pH 是一个重要的影响因素。四环素在不同的 pH 下, 有不同的水解形态, 会带有不同的电荷。同时, 催化剂表面所带的正负电荷也会严重影响光催化反应的进行。若两者带电性一致, 会产生斥力, 相互排斥, 阻碍污染物与催化剂的接触, 导致光催化活性下降, 不利于光催化

反应进行。若两者带电性不一致,会产生吸引力,相互吸引,利于接触,助于接触到自由基,进而被氧化,得到有效的除去。陈家逸等人[13]在处理污染物时介绍过,pH对复合材料的处理有很大的影响。 WO_3 是酸性氧化物,在酸性条件下更稳定。在碱性条件下易溶解,在弱酸的条件下,提高了光生电子和空穴的分离效率,降低了光生电子与空穴的复合率。对于降解四环素更有利。因此,在实验中,当四环素溶液pH为6时,降解速率最快,光催化效果最好。

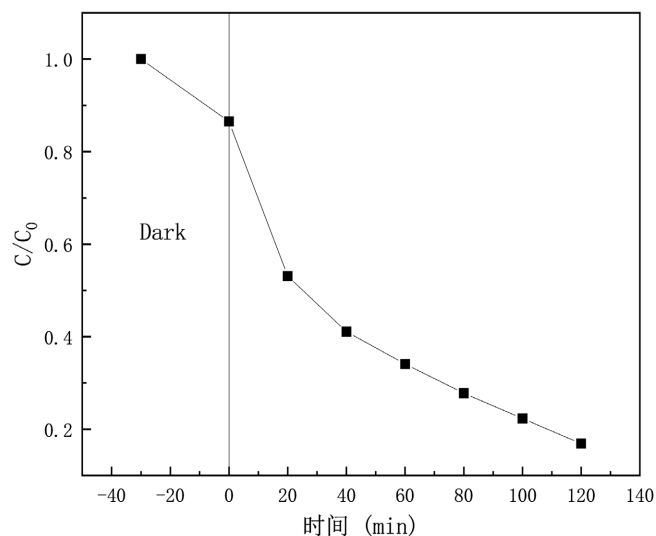


Figure 3. Effect of different times on degradation effect

图 3. 不同时间对降解效果的影响

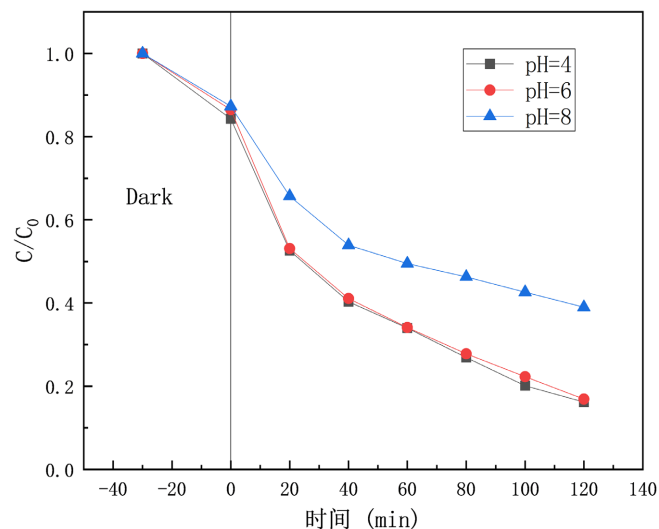


Figure 4. Effect of different pH on degradation effect

图 4. 不同 pH 对降解效果的影响

3.5. 不同复合材料投加量对降解效果的影响

不同复合材料投加量对降解效果的影响如图 5 所示。由图可以看出,随着 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化材料投加量的增加,光催化降解效率先上升后下降,当投加量为 100 mg 时(四环素溶液为 200 ml),催化剂活性最高,光催化的效果最好。

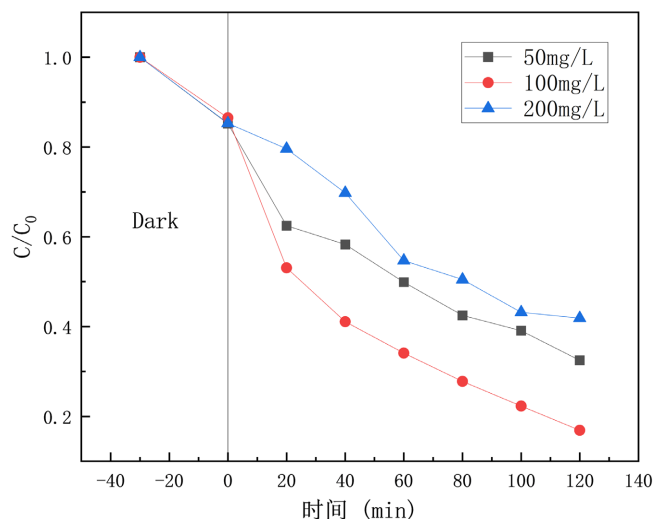


Figure 5. Effect of different dosages on degradation efficiency
图 5. 不同投加量对降解效果的影响

在光催化反应中，催化剂的投加量对降解效果有很大的影响。为进一步研究投加量的影响，在控制四环素溶液浓度、pH、催化时间等一定的情况下，将投加量变化从小到大。试验表明，当催化剂投加量过大时，降解效率不高，这是因为会增加一定的浊度，阻碍了光的透过性，使得光生电子与空穴不能够有效的分离，使得光催化效率下降。投加量若过大，会去除大部分的污染物，但同时会产生一定程度的浪费。投加量过大，也会增加中间产物产生的速度，会加快中间产物与污染物的竞争关系，不利于光催化反应的进行。当投加量过少时，会影响降解四环素的速度，不利于光催化的降解。贾永豪等人[14]再用 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化材料降解酸性橙 G 时提到，投加量的影响很大。因此，综合试验的吸附与光催化效果，当投加量为 0.5 g/L 时最佳。

3.6. 吸附在光催化反应中的作用

分别称取不同质量的偏钨酸铵与定量的三聚氰胺，在玛瑙中仔细研磨，混匀，在加盖的坩埚中，于 550°C 下，在马弗炉中，恒温煅烧 3 h，待冷却至室温后取出，放于玛瑙中研磨均匀，制得 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料。当四环素浓度为 20 mg/L， $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料投加量为 100 mg，四环素 pH 值为 6，光催化时间为 120 min 时，对四环素的光催化降解率可达 83%。

光催化在吸附中的占比：

$$T = \frac{C_a - C_b}{C_a} \times 100\% = \frac{0.502 - 0.102}{0.502} \times 100\% = 79.68\% \quad (3)$$

通过计算，在本次实验中吸附和光催化效果分别占比约为 20.32% 和 79.68%。

根据以上试验结果， $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化复合材料表现出较好的光催化活性，这是因为 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化复合材料， WO_3 空穴有很强的氧化性，同时 C_3N_4 光生电子的还原性也很强，互相发生反应，降解污染物。光催化复合材料构建了 Z 型异质结构，彼此构成了协同效应，降低了光生电子 - 空穴复合的几率。在光催化降解的过程中，活性物质不仅有空穴(h^+)，超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)，还有羟基自由基($\cdot\text{OH}$) [15] [16]。

在一定能量的光照下，发生如下反应：





光生电子会从价带上跃迁到导带上，价带上露出空穴，空穴是具有强氧化性的，可以通过直接降解污染物的方式，或者与 H_2O 或者 OH^- 结合生成有氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ，从而降解污染物[17]。 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化复合材料生成 $\cdot\text{OH}$ 的能力比 C_3N_4 强很多。光生电子 e^- 也可以将溶液中的 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ ，从而去除污染物[10] [18]。

3.7. 材料的表征

3.7.1. $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 表征

C_3N_4 和 $\text{WO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 分析图谱见图 6。由图中可以看出，在 13.0° 和 27.4° 两处的衍射峰符合 C_3N_4 的峰型，与标准卡 JCPDS 87-1526 对应后结果一致。 WO_3 衍射角为 22.7° 、 24.3° 、 26.8° 、 28.2° 、 33.6° 、 36.6° ，在复合材料的 XRD 图中也均有显示，XRD 图结果可以显示， WO_3 与 C_3N_4 成功的复合到了一起。

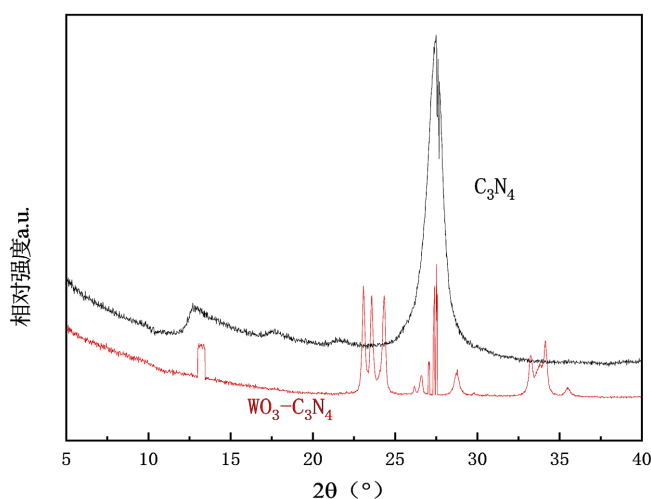


Figure 6. XRD images of C_3N_4 and $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$
图 6. C_3N_4 和 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图像

3.7.2. $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 表征

C_3N_4 (a)和 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ (b)的 SEM 图见图 7。从图 7 中可以看到高度的层状堆叠结构，这是 C_3N_4 的 SEM 分析结果，这与文献中报道的资料一致[19]。张黎明等人[20]在文献中报道， C_3N_4 放大后是由许多纳米棒组成的巨大的薄层状，为反应提供了一定的附着点，在薄层状之间，边层较薄，这利于 WO_3 的负载。层状面上还有很多的孔隙，这是因为在煅烧的过程中生成了 NH_3 和 CO_2 。 WO_3 分布相对均匀，利于它附着在 C_3N_4 上，与本文的表征形貌相符。

图 8 分别是 5%的 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化复合材料放大 5 万倍和 10 万倍后的 SEM 图像。从 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的 SEM 表征图中，除了可以看到 C_3N_4 典型的薄层状结构外，这为实现光催化提供了很大的表面积，还可以观察到许多纳米块形成的团簇，从图中可以看出，巨大的团簇被打破，成功分散在 C_3N_4 的层状结构上，结果表明， WO_3 与 C_3N_4 成功的复合到了一起。

原本 C_3N_4 的薄层状出现了部分解体，进行了一定的分散情况和 WO_3 的形状规则，能够与 C_3N_4 有较好的亲和力，良好的结合在一起，均匀而且牢固的负载在 C_3N_4 上，形成了特殊的异质结构。 $\text{WO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 这种复合材料的结构使得可接触的比表面积大大增大，同时为反应提供了更多的反应位点，促进了光生

电子-空穴对的形成[21], 提升了光的利用率, 使得光催化活性增强, 相比于 C_3N_4 光催化材料, 有了更好的催化性能, 是较理想的光催化材料。

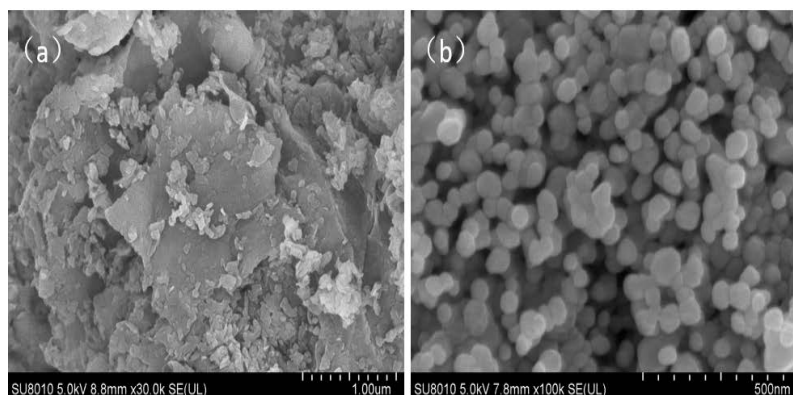


Figure 7. SEM images of C_3N_4 (a) and $WO_3@g-C_3N_4$ (b)
图 7. C_3N_4 (a) 和 $WO_3@g-C_3N_4$ (b) 的 SEM 图

3.7.3. $WO_3@g-C_3N_4$ 的 EDS 表征

进一步分析 $WO_3@g-C_3N_4$ 复合光催化材料的元素分布情况, 下面将对 $WO_3@g-C_3N_4$ 复合材料外进行 EDS 表征。表 1 为 $WO_3@g-C_3N_4$ 复合材料 EDS 分析的元素组分。 $WO_3@g-C_3N_4$ 的元素含量(wt.%) 见表 1。

Table 1. Element content of $WO_3@g-C_3N_4$ (wt.%)

表 1. $WO_3@g-C_3N_4$ 的元素含量(wt.%)

Elt.	Atomic%	Conc. wt.%
C	63.784	27.648
N	5.185	2.621
O	22.477	12.979
W	8.554	56.753
Total	100.000	100.000

从表 1 中可以看出 $WO_3@g-C_3N_4$ 复合材料中, 即有 WO_3 的 W 元素、O 元素, 也含有 C_3N_4 的 C 元素和 N 元素, 由表可知 WO_3 与 C_3N_4 成功的复合在一起。但没有氢元素, 说明三聚氰胺已经全部反应。可观测到 W 元素、O 元素、C 元素和 N 元素所占有的比例, 分析显示可知, 四种元素占有的质量百分比与制备的物质之间没有很大的误差。

研究表明, WO_3 纳米颗粒成功复合到 C_3N_4 的层状结构上, 形成了性能更佳的 $WO_3@g-C_3N_4$ 光催化复合材料。通过实验发现, 在掺杂 WO_3 的含量为 5% 时, 催化效率达到最高。

图 8 为 $WO_3@g-C_3N_4$ 光催化复合材料的元素分布图。从图 8 中可以清晰的看到, C、N、O、W 这四种元素分布均匀, 而且没有杂质成分, 未观测到其他的元素。由于 WO_3 的加入会抑制 C_3N_4 的缩聚, 利于层状的展开, 使 WO_3 更好的进行负载。良好的结构增大了材料的比表面积, 为反应提供了更多的反应位点, 利于光生电子与空穴的分离, 同时降低了两者之间的复合率。在对污染物的降解中, 这是比较优质的光催化材料。

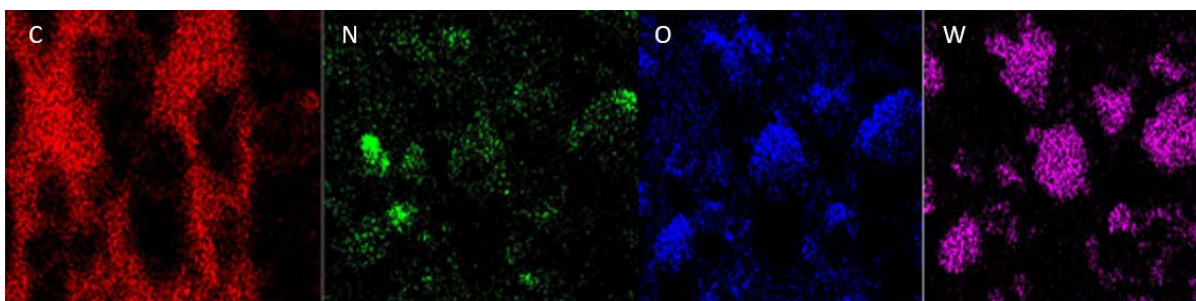


Figure 8. Element distribution diagram of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite materials

图 8. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的元素分布图

4. 结论

1) 采用三聚氰胺和偏钨酸铵为前驱体, 充分研磨混合, 在马弗炉中于 550°C 下煅烧 3 h, 使 WO_3 与 C_3N_4 复合到一起, 烧得 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化复合材料。

2) 采用 SEM 和 EDS 等方法对 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化复合材料进行表征, 分析所制得的光催化剂的形貌、尺寸与化学成分等。表征结果表明, 在 SEM 图像中, WO_3 的纳米棒的团簇状直立生长在 C_3N_4 的薄层状结构上。在 EDS 图像和图表中, 均检测到 C、N、O、W 元素, 且分布均匀。结合以上两种分析方法, 说明 WO_3 与 C_3N_4 成功复合到一起。

3) 通过光催化降解四环素的试验, 探究不同条件下的光催化活性, 研究光催化材料的光催化性能。结果表明, 在室温下, 当四环素浓度为 20 mg/L , 投放量为 0.5 g/L , 四环素 pH 值为 6, 光催化时间为 120 min 时, 在 250 W 长弧汞灯的照射下, 对四环素的光催化降解率可达 83% 。

参考文献

- [1] 李娟. 城市污水处理厂工艺设计研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008.
- [2] 黄菊. 基于 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Z 型异质结光催化剂的制备及降解水中抗生素的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2021.
- [3] 徐建华, 谈玲华, 寇波, 等. 类石墨相 C_3N_4 光催化剂改性研究[J]. 化学进展, 2016, 28(1): 131-148.
- [4] 杨云. 太阳能光催化技术——展望未来[J]. 当代化工研究, 2018(8): 11-12.
- [5] 牛海亮, 成岳, 曹婷, 等. 一步合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZSM-5}$ 分子筛及其光催化性能探究[J]. 陶瓷学报, 2022, 49(1): 107-113.
- [6] 李昱慧. 物相可控制备 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及其可见光催化性能分析研究[D]: [硕士学位论文]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2019.
- [7] 李文博, 郭桂全, 马龙, 等. 金属掺杂改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料可见光催化性能研究进展[J]. 冶金管理, 2020(1): 23+187.
- [8] 曹媛. CuO , 非金属元素改性氮化碳材料的制备及光电催化性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [9] 蒋芑. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及其可见光光催化降解土霉素的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广州大学, 2021.
- [10] 杨晓航. 石墨氮化碳基复合材料制备及光催化性质研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [11] 刘威, 张淑婷, 卢秋莹, 等. 可见光响应改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化材料的制备与性能[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(12): 1064-1070.
- [12] 王鹏飞, 桂明生. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的制备及其可见光光催化性能分析[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(2): 114-122.
- [13] 陈家逸. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和卤氧化铋基复合光催化剂的构建及降解有机污染物研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2019.

-
- [14] 贾永豪, 崔康平, 黄千里. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化剂的制备和光催化活性探究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(12): 4852-4861.
- [15] 孙晨静. Bi_2WO_6 基和 $\text{g-G}_3\text{N}_4$ 基复合材料的制备及其光催化降解四环素的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2020.
- [16] 黄卫红, 杨丹, 阮介兵, 等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 71-75.
- [17] 李龙飞, 杜芳林. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质光催化剂的合成及其对染料废水的降解[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2020, 41(2): 35-42.
- [18] 刘帅, 刘进博, 李旭贺, 等. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化剂的制备及其氧化脱硫性能[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(7): 852-862.
- [19] 杨泽斌. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基复合光催化剂的改性及其光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2018.
- [20] 张黎明. 改性氮化碳降解水环境中四环素类抗生素的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2018.
- [21] 汪旭乐. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基复合光催化剂的制备及光催化降解四环素性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽大学, 2021.