

# TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的制备及可见光降解有机染料的研究

李岩\*, 许哲峰, 徐红颖

内蒙古化工职业学院化学工程系, 内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2024年3月15日; 录用日期: 2024年4月10日; 发布日期: 2024年4月17日

## 摘要

本文利用静电纺丝技术、溶剂热合成技术、高温焙烧技术、气相沉积法等制备方法, 对复合催化材料TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行制备, 并研究复合催化材料TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在不同条件下对有机染料碱性亚甲基蓝的降解能力。

## 关键词

复合光催化剂, 制备, 性能研究

# Preparation of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Photocatalysts and Degradation of Organic Dyes under Visible Light

Yan Li\*, Zhefeng Xu, Hongying Xu

Department of Chemical Engineering System, Inner Mongolia Vocational College of Chemical Engineering, Hohhot Inner Mongolia

Received: Mar. 15<sup>th</sup>, 2024; accepted: Apr. 10<sup>th</sup>, 2024; published: Apr. 17<sup>h</sup>, 2024

## Abstract

In this paper, the composite catalyst TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was prepared by electrospinning, solvothermal synthesis, high temperature calcination and vapor deposition, the degradation ability of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to basic Methylene blue of organic dyes was studied under different conditions.

\*通讯作者。

文章引用: 李岩, 许哲峰, 徐红颖. TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及可见光降解有机染料的研究[J]. 材料化学前沿, 2024, 12(2): 80-86. DOI: 10.12677/amc.2024.122011

## Keywords

### Composite Photocatalyst, Preparation, Performance Study

Copyright © 2024 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

近年来,随着现代工业和科技的迅速发展及人们生活水平的提高,环境污染和资源短缺成为人类需要尽快解决的两大重要问题,因此发展绿色低碳技术变得越来越重要。光催化作为一类新兴的高级氧化工艺,可有效地将太阳能转化为化学能,并在该过程中产生大量具有强氧化性的活性自由基,可有效矿化水体中的污染物。该技术具有反应条件温和,可有效利用太阳能降低能耗,催化反应效率较高,不会造成二次污染,从而缓解环境污染等优点,对于解决目前严重的环境污染问题具有一定的应用前景。

不同的催化剂对于降解不同的污染物是具有选择性的。近年来研究工作者们在新型光催化剂研发领域进行了大量的工作。半导体纳米材料以其独特的结构、物理和化学性质已经成为光催化领域的一类重要材料。如早期使用较多的氧化锌(ZnO)、硫化镉(CdS)光催化半导体材料,虽能有效降解有机污染物,但由于其不稳定的化学性质导致在催化过程中易光溶解出金属离子,而这些金属离子是具有一定生物毒性的。在本文提到的催化剂  $\text{TiO}_2$  是一种重要的半导体,因其具有许多优异的物理性能,成本低廉,环境友好。尽管  $\text{TiO}_2$  已经得到了广泛的研究和应用,但是由于其光生电子空穴的高复合率、对可见光响应性差以及粉体形态限制了其在催化领域的应用。据报道,将  $\text{TiO}_2$  与另一种半导体复合可以提高光催化活性。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  是当前研究中应用非常广泛的非金属光催化剂之一,其具有良好的化学稳定性、热稳定性以及光电性质,且原料来源丰富,价格低廉。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的离域共轭  $\pi$  结构在电子转移过程中提供了缓慢的电荷复合和快速的光致电荷分离[1]。因此,将  $\text{TiO}_2$  与  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  组合成复合催化剂来实现电荷分离非常有效。因此将不同种类的催化剂相互复合能够提高光催化性能,已经成为目前光催化领域的研究热点之一。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂

无水乙醇(分析纯);钛酸四丁酯(分析纯);冰乙酸(分析纯);聚丙烯腈(PAN,  $M_w = 80,000$ );N,N-二甲基甲酰胺(DMF);亚甲基蓝(分析纯);三聚氰胺(分析纯);尿素(分析纯);实验室自制蒸馏水。

### 2.2. 仪器

定时恒温磁力搅拌器,控温精度:  $\pm 1^\circ\text{C}$ , Pt100 测温,转速范围: 50~2500 转/分;分析天平(FA1004N),最大称量 200 g,可读性精度 0.1 mg;静电纺丝高压电源(DW-P503-1ACDF),  $\text{AC}220\text{ V} \pm 10\%$  50/60 Hz;鼓风干燥箱,输入功率: 1050 W;控温范围:  $\text{RT}+10^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ ,温度分辨率:  $0.1^\circ\text{C}$ ,恒温波动度:  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ;反应釜(聚四氟乙烯内釜),容积 100 mL;420 nm 滤光片;紫外分光光度计(UV-1800),波长准确度:  $\pm 0.5\text{ nm}$ ,波长重复性:  $\leq 0.2\text{ nm}$ ,光度准确度: 0.3% T (0%~100% T)、 $\pm 0.002\text{ A}$  (0~0.5 A)、 $\pm 0.004\text{ A}$  (0.5~1 A)。

## 2.3. 复合光催化剂的制备

### 2.3.1. CNFs 的制备

配制浓度 10% 的 PAN/DMF 溶液, 搅拌 24 h, 在 16 kV 和 15 cm 的条件下通过静电纺丝制得纳米纤维。将纳米纤维放在瓷舟中并装入高温管式炉, 以 5°C/min 的升温速率从初始温度升至 250°C, 在空气氛围中恒温 2 h, 待预氧化过程结束后通入高纯氮气并以 3°C/min 的升温速率升至 800°C, 恒温 2 h 制得稳定的 CNFs [2]。

### 2.3.2. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备

三聚氰胺或尿素、硫脲为原料(或以 3 种任意混合)在 550°C 氮气氛围下以一定的速率升温煅烧 2 h [3]。

### 2.3.3. 催化剂的合成

将一定量的碳纳米纤维膜、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、钛酸四丁酯放入装有 30 mL 无水乙醇的聚四氟乙烯内胆, 搅拌 1 h, 静置 1 h, 拧上反应釜外套, 放入 180°C 的鼓风干燥箱中。

## 2.4. 光催化反应研究

向反应器中倒入 100 mL 浓度为 50 mg/L 的碱性亚甲基蓝溶液, 投入 0.1 g 已制备好的复合光催化剂, 在避光条件下, 使催化剂和亚甲基蓝溶液达到吸附-降解平衡。30 min 后, 开启氙灯光源结合相应滤光片实现可见光的垂直照射, 同时利用循环冷却水进行反应器冷却。在实验过程中, 每隔 10 min 取一次样, 反应持续 1 h。在亚甲基蓝溶液的最大吸收波长 664 nm 处, 通过紫外可见分光光度计测定不同时间段的样品的吸光度, 从而确定亚甲基蓝被降解的程度。在相同的条件下进行多组平行实验, 借此来优选出催化性能最优的催化剂。

## 2.5. 催化降解效果研究

称量碱性亚甲基蓝 50 mg, 用 1 L 容量瓶配制亚甲基蓝浓度为 50 mg/L。量筒量取 25 mL 亚甲基蓝溶液置于试管中, 并添加一定量的 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂, 将溶液置于光化学反应仪中, 先在暗箱内震荡 1 h 进行吸附平衡, 再开灯震荡 2 h [4]。

### 2.5.1. 催化剂添加量对碱性亚甲基蓝的影响

向不同的试管中分别倒入浓度为 50 mg/L 的 25 mL 碱性亚甲基蓝溶液, 然后再分别加入 2.0 mg, 5.0 mg, 10.0 mg, 20.0 mg, 25.0 mg TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂, 将试管置于光化学反应仪中避光一小时进行吸附平衡后, 量取 5.00 mL 已过滤后的亚甲基蓝滤液于 50 mL 容量瓶中定容, 然后用紫外分光光度计测量亚甲基蓝溶液的吸光度。再将剩下的溶液继续置于光化学反应仪中, 将光强调至 300 W, 反应 2 小时后, 量取 5.00 mL 亚甲基蓝滤液, 并将其于 50 mL 的容量瓶中定容, 用紫外分光光度计测量此时亚甲基蓝溶液的吸光度[5]。

### 2.5.2. 光强对碱性亚甲基蓝的影响

取 20 mg TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂于试管中, 向不同试管中分别倒入浓度为 50 mg/L 的 25 mL 亚甲基蓝溶液, 将试管置于光化学反应仪中避光一小时进行吸附平衡后, 量取 5.00 mL 过滤后的亚甲基蓝滤液于 50 mL 容量瓶中定容, 然后用紫外分光光度计测量亚甲基蓝溶液的吸光度。再将剩下的溶液继续置于光化学反应仪中, 将光强调至 300 W。反应 2 小时, 继续计时, 分别设置取液时间为 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 用针筒量取 5.00 mL 亚甲基蓝滤液, 并将其于 50 mL 的容量瓶中定容, 然后用紫外分光光度计测量此时亚甲基蓝溶液的吸光度。

重复上述实验,将溶液避光一小时后,将光化学反应仪光强分别调至 200 W 与 150 W。反应 2 小时,继续计时,分别设置取液时间为 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 用针筒量取 5.00 mL 亚甲基蓝滤液,并将其于 50 mL 的容量瓶中定容,然后用紫外分光光度计测量此时亚甲基蓝溶液的吸光度[6]。

### 2.5.3. pH 值对碱性亚甲基蓝的影响

取 20 mg  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂于试管中,再向不同试管中分别倒入 25 mL pH 值不同的浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液,将试管置于光化学反应仪中避光一小时进行吸附平衡后,量取 5.00 mL 亚甲基蓝滤液于 50 mL 容量瓶中定容,然后用紫外分光光度计测量此时亚甲基蓝溶液的吸光度。再将剩下的溶液继续置于光化学反应仪中,将光强调至 300 W,反应 2 小时后,量取 5.00 mL 亚甲基蓝滤液,并将其于 50 mL 容量瓶中定容,然后用紫外分光光度计测量此时亚甲基蓝溶液的吸光度[7]。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 光催化反应研究结果

将不同时间点测试的亚甲基蓝溶液的吸光度定为纵坐标,时间为横坐标,绘制降解曲线,如图 1 所示。

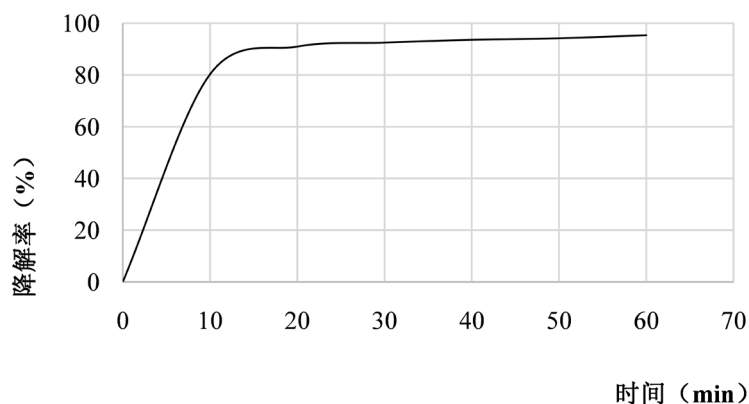


Figure 1. The degradation curve of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst under visible light Methylene blue

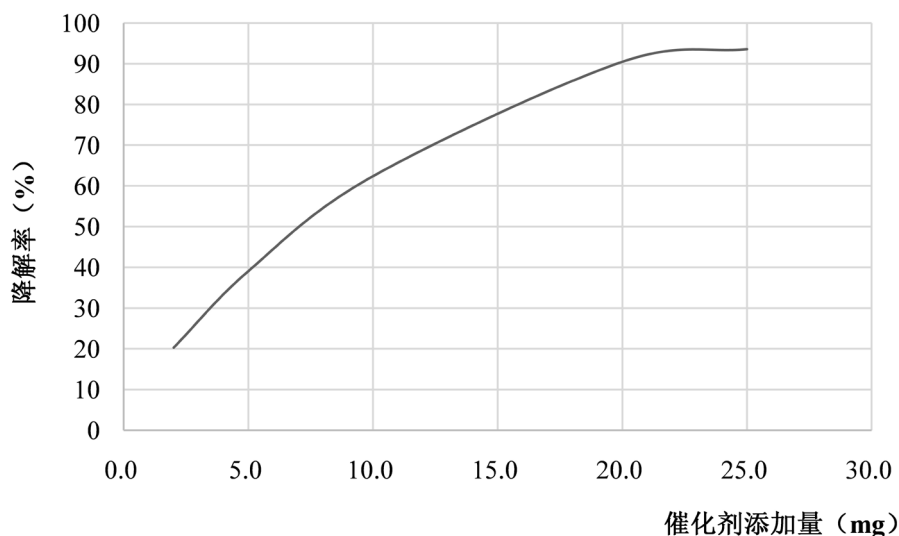
图 1.  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂在可见光下降解亚甲基蓝的曲线

在未开启氙灯时,碱性亚甲基蓝溶液在可见光下无降解,说明可见光照条件下,亚甲基蓝溶液很稳定。当可见光开始照射,亚甲基蓝溶液在复合光催化剂的催化下,开始降解。光照 1 h 后,亚甲基蓝溶液的降解率达到 90% 以上,说明复合催化剂有很好的光降解性。同时考察了催化剂的使用寿命,进行了 5 次循环实验,结果表明,随着循环次数的增加,在相同的光照条件下碱性亚甲基蓝溶液的降解率仍保持在 95% 以上,具有良好的化学稳定性。

### 3.2. 催化降解效果研究结果

#### 3.2.1. 催化剂添加量对碱性亚甲基蓝的影响结果

亚甲基蓝的去除率与  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂的添加量在总体上是呈正相关关系,如图 2 所示。伴随着催化剂添加量的不断增加,亚甲基蓝的去除率变化曲线呈现整体上升趋势。由数据可知,在催化剂添加量为 20 mg 与 25 mg 时,亚甲基蓝在经过 2 小时的光催化的去除率差值相差不大,且当添加量为 20 mg 时,其光催化效率相对更强,所以选择催化剂添加量 20 mg 为最佳条件。

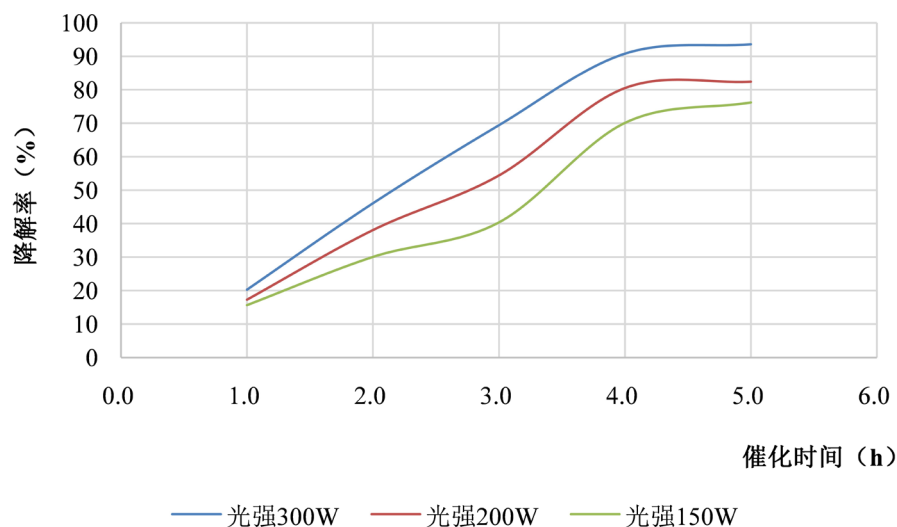


**Figure 2.** Effect of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst dosage on the degradation rate of basic Methylene blue

**图 2.**  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂添加量对碱性亚甲基蓝降解率的影响

### 3.2.2. 光强对碱性亚甲基蓝的影响结果

当改变反应的光强,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂对亚甲基蓝的去除有一定的促进作用, 如图 3 所示。随着光强的升高, 催化剂对亚甲基蓝溶液的去除率在不断升高。经分析可得, 光强对去除水中亚甲基蓝溶液具有一定的促进作用。所以本实验选择 300 W 为该实验光强条件。

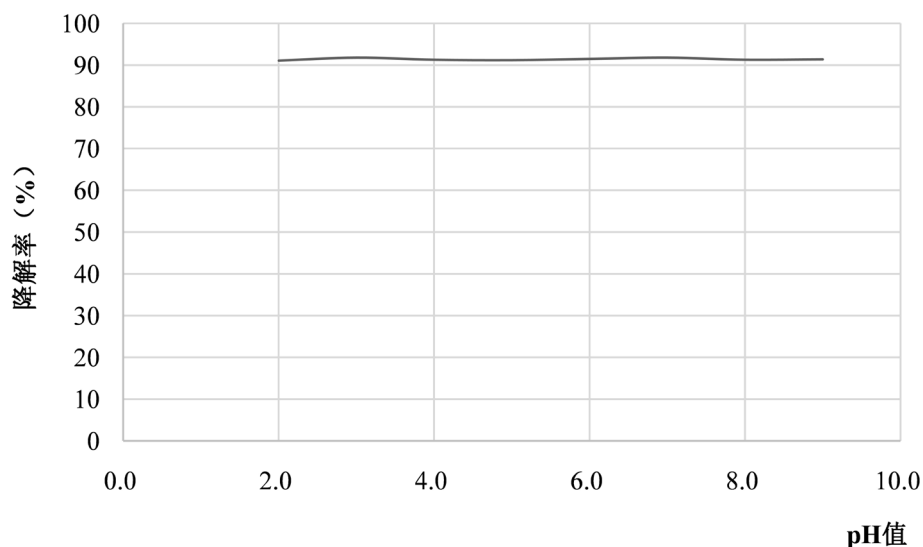


**Figure 3.** The effect of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst on the degradation rate of basic Methylene blue under different light intensities

**图 3.** 不同光强下  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂对碱性亚甲基蓝降解率的影响

### 3.2.3. pH 值对碱性亚甲基蓝的影响结果

在进行完 2 小时的光催化后, 在不同的 pH 值条件下,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂对亚甲基蓝的去除率大致相同, 如图 4 所示。在 PH 值为 2~9 之间, 经过 2 小时的光催化后, 去除率均保持在 90% 以上。因此, pH 值对  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂降解亚甲基蓝的影响效果并不明显, 可以忽略不计。



**Figure 4.** Effect of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst on the degradation rate of basic Methylene blue at different pH values

**图 4.** 不同 pH 值下  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂对碱性亚甲基蓝降解率的影响

#### 4. 总结

本文利用静电纺丝技术、溶剂热合成技术、高温焙烧技术、气相沉积法等制备方法，对复合催化材料  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行制备。并经过对  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂在不同实验条件下的探究，得出如下结论：

- 1) 通过对有机染料碱性亚甲基蓝的多次降解研究，复合催化材料  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有良好的光降解性和化学稳定性。
- 2) 随着复合催化材料  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  添加量的逐渐增多，其对碱性亚甲基蓝的去除率也在逐渐增大，本实验选择催化剂添加量 20 mg 为最佳条件。
- 3) 光强的变化影响复合催化材料  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的催化效果，随着实验光强的升高，其对碱性亚甲基蓝的去除率也随之升高，本实验选择 300 W 为该实验光强条件。
- 4) 复合催化材料  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  在碱性亚甲基蓝溶液的 pH 值不同时，对其的去除率影响效果不显著，可以忽略不计。

#### 基金项目

内蒙古化工职业学院，自然科学一般项目，项目编号：HYZRYB2203。内化院光催化 - 工业污水处理科研创新团队，项目号 HYKYTD2204。

#### 参考文献

- [1] 徐红颖. 复合催化剂  $\text{AgI-TiO}_2/\text{CNFs}$  的制备及性能研究[J]. 内蒙古石油化工, 2020(2): 5-6.
- [2] 郭理想, 阮海兴, 陈伟东. 染料废水处理技术方法的研究[J]. 化工管理, 2016(19): 212-213.
- [3] 刘只欣. 卤化银复合纳米二氧化钛可见光催化剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [4] 蒋静. 新型光催化剂的表界面调控及其光催化性能增强[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2012.
- [5] 侯乙东, 李旦振, 付贤智, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米晶表面羟基自由基的生成对光催化性能的影响[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2005, 32(6): 747-750.

- [6] 李阳, 周丹彤, 李粉, 等. 纤维素纳米晶/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. 辽宁化工, 2023, 52(9): 1244-1248.
- [7] 马千慧, 徐嘉, 符美缘, 王佳洁, 郑爽, 冯文, 王向辉. 生物炭负载 Na/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其催化降解亚甲基蓝的性能研究[C]//中国环境科学学会. 第十二届重金属污染防治技术及风险评价研讨会论文集. 广州, 2023.  
[https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=RsYUK1W\\_Gsjl4gs5ZM4rBS3\\_A1ZpZ46nE3fp9W0-zy0rZ7p\\_LQ-pFzeRSo4i6EKa-x0qv9vtDvxEwSPnn6mrnoGmQvUjatiWgKwqtPjf-pDZqvr2arCxaxLZiYrSOCQM1GH9BnawmOEv64cxZSUMw==&uniplatform=NZKPT&language=CHS](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=RsYUK1W_Gsjl4gs5ZM4rBS3_A1ZpZ46nE3fp9W0-zy0rZ7p_LQ-pFzeRSo4i6EKa-x0qv9vtDvxEwSPnn6mrnoGmQvUjatiWgKwqtPjf-pDZqvr2arCxaxLZiYrSOCQM1GH9BnawmOEv64cxZSUMw==&uniplatform=NZKPT&language=CHS)