

具有高效光催化析氢和污染物降解性能的 三维多孔 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 制备

赵聪越,李春灵,陈明慧,张丰泉,吴卫东,刘冬*

(新乡医学院公共卫生学院,环境卫生与工程研究中心,河南 新乡 453003)

摘要: 面对能源日益短缺和水环境污染问题,开发高性能催化剂用于光催化析氢和污染物降解具有重要意义。采用热聚合法制备复合催化剂 $V_2O_5/g-C_3N_4$,测试结果表明该复合催化剂具备稳定的三维多孔结构,比表面积大,表面活性位点多。 V_2O_5 负载可以增强 $g-C_3N_4$ 的光吸收能力,促进光生电荷的分离转移,进而提高其光催化活性。在可见光照射下 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 具有优异的产氢活性和较高的光催化降解 RhB 性能,其析氢活性为 $1.38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,降解 RhB 性能为 96.85%。通过活性粒子捕获实验探究了催化过程中 RhB 的降解机制,结果表明在 RhB 的光催化降解过程中超氧自由基起着至关重要的作用。该研究对制备高活性的可见光响应催化剂具有指导意义。

关键词: V_2O_5 ; $g-C_3N_4$; 光催化析氢; 光催化降解

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)04-0518-10

引文格式: 赵聪越,李春灵,陈明慧,等. 具有高效光催化析氢和污染物降解性能的三维多孔 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 制备[J]. 材料研究与应用,2022,16(4):518-527.

ZHAO Congyue, LI Chunling, CHEN Minghui, et al. Preparation of 3D Porous $V_2O_5/g-C_3N_4$ with Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution and Pollutant Degradation Performance[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 518-527.

随着当前社会经济的高速发展和工业化进程的加快,随之而来的能源短缺和环境污染的问题日渐严重,开发解决以上问题的新型技术成为了目前面临的巨大挑战。为了解决环境污染问题,实现绿色能源多途径应用,将清洁的太阳能利用一定技术手段转化为化学能等可利用能源,成了研究热点。太阳能的利用已经出现在多个领域中,如光电转换、光热转换等^[1]。在太阳能转化利用的过程中,半导体催化剂扮演着至关重要的角色,催化剂的活性大小直接影响了太阳能的转化效率^[2]。因此,半导体光催化剂在太阳能转化方面的潜在应用,使得更多的研究人员把环境污染的解决办法转移到光催化剂的制备及效能提升方面^[3]。二氧化钛(TiO_2)是早先发现的一种可以高效降解大多数有机污染物的半导体

光催化剂^[4-5],跟其他金属氧化物一样,其因经济环保、性质稳定、成本低廉等优点,受到了各界的广泛关注^[6-7]。但 TiO_2 的带隙较宽,只能吸收部分的紫外光,导致其不能高效利用太阳光,且在光催化过程中电荷分离转移率低,使其光催化性能无法达到预期^[8],在实际应用中受到了限制。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具有较窄的带隙宽度和较高的可见光利用率,被发现并得到广泛应用而成为前景良好的光催化材料。但 $g-C_3N_4$ 存在光生电子-空穴对易复合、比表面积低等不足^[9],研究人员采用了多种手段对其进行一系列的优化,以改善其催化性能,包括形貌调控^[10]、离子掺杂^[11]、贵金属沉积^[12]、表面光敏化^[13]、半导体复合等,其中研究较多的是采用金属或非金属元素调控的方法对半导体材

收稿日期:2022-05-24

作者简介:赵聪越(1999-),女,河南郑州人,硕士研究生,主要从事氮化碳基纳米材料的开发与制备及其在环境修复中的应用, E-mail: zcy19990518@163.com。

通信作者:刘冬(1988-),男,河南商丘人,博士,讲师,主要从事功能纳米材料的开发与制备及其在能源转换和环境修复中的应用相关研究, E-mail: liudong081@163.com。

料进行优化。金属调控包含金属元素掺杂、氧化物复合和金属沉积等。金属元素掺杂是金属元素利用自身外层电子不饱和的优势来捕获 $g-C_3N_4$ 导带中的电子,提高电荷分离转移的效率,从而提高催化活性^[14]。氧化物具有多种形态,与之复合能增大 $g-C_3N_4$ 表面的活性位点数量,进而提高其光催化活性^[15]。 V_2O_5 作为一种金属氧化物半导体材料,具有能隙窄、可见光响应范围广、性质稳定等优点,与 $g-C_3N_4$ 复合后形成异质结能有效提升其催化活性,受到了研究者的广泛关注。目前,已经有不少研究者成功将 V_2O_5 负载于 $g-C_3N_4$ 上而得到了催化性能提高的复合物。X. Zou 等^[16] 采用溶剂热煅烧法制备了 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 复合物,与 $g-C_3N_4$ 相比, $V_2O_5/g-C_3N_4$ 复合催化剂表现出了更高的二氯苯催化降解性能。S. Le 等^[17] 也制备了 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 催化材料,研究发现其降解阿莫西林的能力得到了显著的提升。目前 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 催化材料相关的研究主要集中在体相和二维尺度,而较少研究较低的比表面积和易掩蔽的活性位点对其光催化活性提升的影响。

为解决以上问题,采用热聚合法制备了三维多孔形貌的 $g-C_3N_4$, 并与 V_2O_5 构建异质结合成了 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 复合材料,通过对其进行表征测试分析及光催化析氢和光催化罗丹明 B (rhodamine B, RhB) 降解,评价其光催化活性变化,并对光催化降解 RhB 的机理进行了探究。

1 实验材料和方法

1.1 化学试剂

实验所用的化学品:三聚氰胺、三聚氰酸、偏钒酸铵、碳酸氢铵和罗丹明 B (RhB),均购于中国上海麦克林生化科技有限公司;异丙醇、乙二胺四乙酸二钠和对苯醌,均购于上海西格玛奥德里奇贸易有限公司;乙醇购于上海泰坦科技股份有限公司。所有试剂和化学品均为分析试剂级,未执行任何纯化步骤。RhB 使用时,需用超纯水将其稀释为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 催化剂的制备

三维多孔 $g-C_3N_4$ 的制备:将三聚氰胺直接放入坩埚中,在 550°C 下煅烧 4 h (升温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 后得到块状 C_3N_4 样品(命名为 BCN)。在 100 mL 的去离子水中依次加入 2.52 g 的三聚氰胺和 2.58 g 的三聚氰酸,室温下搅拌 10 h 后干燥、研磨,在 550°C 下煅烧 4 h (升温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 得到三维多孔 $g-C_3N_4$ 样品(记为 PCN)。

$V_2O_5/g-C_3N_4$ 的制备:称取上述 PCN 样品 1.0

g, 将其分散于 90 mL 的无水乙醇中,超声 1.5 h 均匀分散后依次加入 0.117 g 的偏钒酸铵和 0.395 g 的碳酸氢铵,室温下搅拌 8 h,然后干燥、研磨,在 350°C 下煅烧 2 h (升温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 后得到三维多孔 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 复合材料(命名为 VO CN)。

1.3 催化剂的表征

利用扫描电子显微镜 (FESEM, 日立 S4800) 和透射电子显微镜 (HRTEM, 捷欧路 JEM2010), 对样品进行形貌表征。利用 BELSORP max 氮气吸附仪 (Micromotitics, Norcross, GA), 在 77 K 下测量氮气吸附等温线, 评估样品的比表面积 (BET)。使用 X 射线衍射 (XRD, 荷兰帕纳科 PRO PW3040/60), 分析样品的内部组成和晶形结构特征。使用紫外-可见分光光度计 (日立 U-3900), 绘制样品的紫外-可见光漫反射吸收光谱 (UV-vis)。分析样品的傅里叶红外光谱 (FTIR)、光致发光谱 (PL, 爱丁堡 FLSP920) 和 X 射线光电子能谱 (XPS, 岛津, Axis Ultra Dld, Al K α X-射线源) 等, 进一步对样品进行表征。在电化学工作站 (CHI760E) 上, 以标准三电极配置测量光电流。在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中, 在氙灯照射及开路电位下, 在 0.1 Hz 至 1 MHz 的频率范围内进行电阻抗 (EIS) 测试。

1.4 光催化实验

1.4.1 光催化析氢实验

使用光催化分析系统 (Labsolar 6A, 泊菲莱) 测定不同样品的光催化产氢性能, 可见光是由配备有滤光片 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 的 300 W 的氙灯提供。将 50 mg 的光催化剂添加到 100 mL 的由 90 mL 去离子水和 10 mL 三乙醇胺 (作为牺牲剂) 组成的溶液中, 制备成悬浮液。采用 H_2PtCl_6 原位光沉积法, 将质量分数为 1% 的 Pt 作为共催化剂负载在光催化剂上。光照前, 悬浮液在黑暗中超声分散 30 min, 以达到吸收-脱附平衡。然后, 将反应器与气路循环系统连接, 使用真空泵对反应系统抽真空处理 1 h 排除系统内的空气, 然后开启氙灯, 产生的气体使用气相色谱仪在线监测, 采样间隔 30 min, 测试时长 3 h, 检测器为 TCD 热导检测器, 载气使用高纯氩气。使用标准 H_2 气体校准产品气体, 并根据保留时间确定其特性。

1.4.2 光催化降解实验

通过降解 RhB 溶液来评价催化剂的催化性能。所有反应均在光化学反应器 (岩征仪器有限公司, 上海) 中进行, 冷凝水搅拌。使用 500 W 的金属卤化物灯和 420 nm 截止滤波器 (平均光强度为 $30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 作为光源。简而言之, 将 30 mg 的 BCN、

PCN和VOCN样品超声分散到RhB溶液(60 mL,浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中,然后在黑暗中搅拌10 min,以实现催化剂和RhB溶液之间的吸附-解吸平衡。在催化反应过程中,每间隔4 min取反应液5 mL,并立即过滤以除去催化剂。通过紫外-可见分光光度法(日立分光光度计U-3900)测定RhB溶液的吸光度,RhB的吸收波长为554 nm。

1.4.3 活性粒子捕获实验

取0.03 g的VOCN样品加入到60 mL的RhB溶液(浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中,将其置于光催化反应仪中避光吸附10 min后,依次加入600 μL 的异丙醇(isopropanol, IPA)、0.372 g的乙二胺四乙酸二钠(EDTA Disodium Salt, $\text{EDTA}\cdot\text{Na}_2$)和0.01 g的对苯醌(benzoquinone, BQ),然后开启光源,每隔4 min取反应液5 mL于离心管中,过滤后测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

用FESEM和TEM法,研究了所制备的BCN、PCN和VOCN的微观形貌结构。图1为样品的SEM图。从图1中可以发现:BCN的外观呈现出典型的块状形貌,PCN呈现出带有大量空隙的卷曲多孔形貌,VOCN复合产物的形貌与PCN的相似为三维多孔卷曲形貌,说明 V_2O_5 与 $\text{g}\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成异质结之后不会改变PCN的原有形态;VOCN外层可以明显看到,煅烧后形成的 V_2O_5 紧密均匀地负载于 $\text{g}\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面;VOCN样品中检测到了具有代表性的元素C、N、O和V,且这四种元素均匀分布,表明 V_2O_5 成功地负载到了 $\text{g}\text{-C}_3\text{N}_4$ 上,且分布均匀。

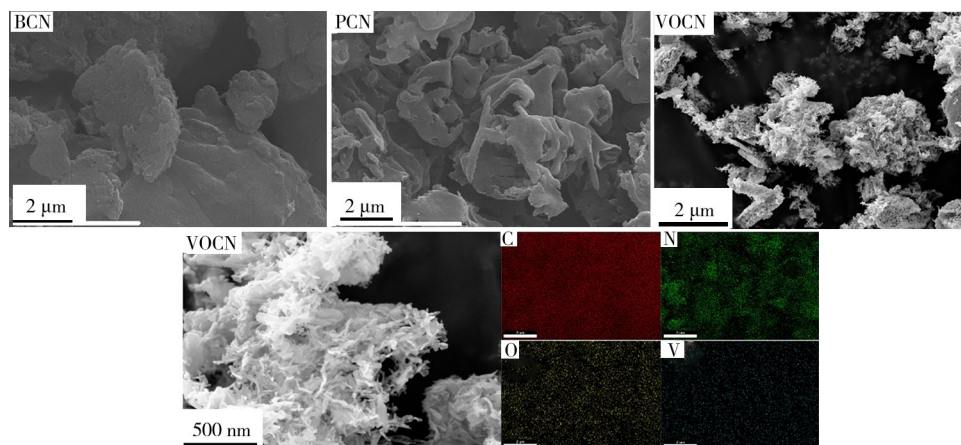


图1 BCN、PCN和VOCN样品的SEM图及VOCN样品的元素分布图
Figure 1 SEM images of BCN, PCN, VOCN and mapping of VOCN

图2为PCN和VOCN的高分辨透射电镜图,用来进一步分析催化剂的微观形貌特征。从图2可以看出:PCN形貌为层状结构的聚集形态,与PCN相比,VOCN中能明显看到有 V_2O_5 与 $\text{g}\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成的异质结,说明 V_2O_5 成功负载到PCN上且连接紧密,这有利于促进 V_2O_5 和 $\text{g}\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间的电荷转移,进而增强复合材料的催化性能;VOCN表面有 V_2O_5 的晶格条纹,测量得到的间距大小约为0.289 nm,对应 V_2O_5 的(400)晶面^[18],这表明 V_2O_5 具有良好的结晶性。

图3为所制备样品的氮气吸附-脱附等温线。从图3可以发现,样品复合前后的等温线相似,均属于IV型等温线,并且出现了H3型滞后环,证实了复合材料中有孔的存在。

三种样品的比表面积和孔体积列于表1。由表

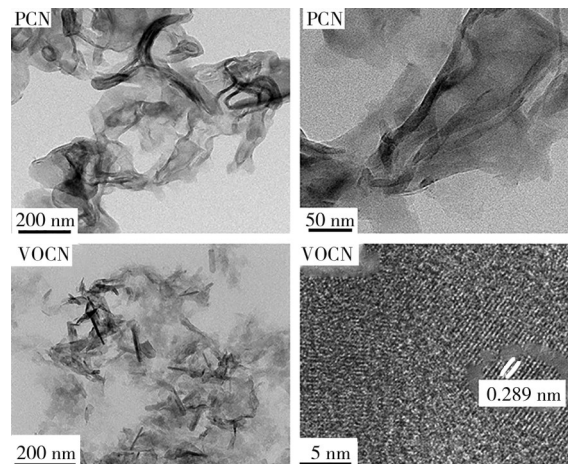
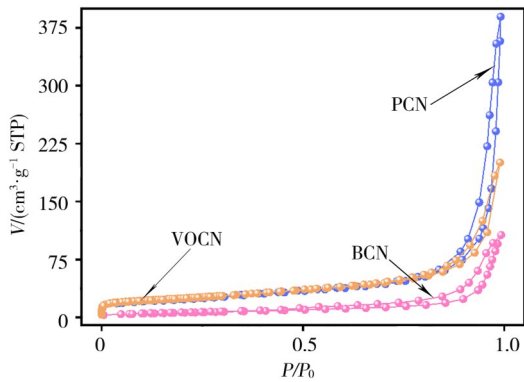


图2 PCN样品和VOCN样品的TEM图
Figure 2 TEM images of PCN and VOCN

图 3 N_2 吸附-脱附等温线Figure 3 N_2 adsorption-desorption isotherms

1 可知,BCN 的比表面积仅为 $19.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而具有三维多孔形貌的 PCN 的比表面积为 $80.76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,远高于 BCN;负载之后的 VOCN 样品的比表面积为 $85.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与 PCN 相比略有增高。较大的比表面积能增加催化剂的表面活性位点,进而提高催化剂的光催化活性。由表 1 还可知,BCN 样品的孔隙体积最小为 $0.160 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,VOCN 样品次之为 $0.310 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,PCN 样品的孔隙体积最大为 $0.557 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为部分 V_2O_5 颗粒将 PCN 的孔道填充,导致 VOCN 样品的孔隙体积比复合之前减小^[19]。

表 1 BCN、PCN 和 VOCN 的比表面积和总孔隙体积
Table 1 Specific surface areas and total pore volumes of BCN, PCN, and VOCN

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔隙体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
BCN	19.74	0.160
PCN	80.76	0.557
VOCN	85.24	0.310

为进一步分析催化剂的结构组成,对这三个样品进行了红外光谱分析。图 4 为三种样品的 FTIR 光谱。从图 4 可以看出,三种样品均有相似的吸收图谱。在 PCN 的红外图谱中,约 $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 O—H 和 N—H 伸缩振动产生的^[20],在 $1300-1600 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于 C—N 或 C=N 的伸缩振动^[21],而在约 815 cm^{-1} 处的吸收峰是由三嗪环引起^[22]。VOCN 样品在红外吸收区域的吸收图谱与 PCN 的相似,说明 V_2O_5 的复合对 $g-C_3N_4$ 的特征结构没有较大影响。在波长约 $1300-1600 \text{ cm}^{-1}$ 之间,VOCN 与 PCN 相比,吸收带向更高的波数偏移,这表明 $g-C_3N_4$ 与 V_2O_5 量子点之间存在较强的相互作用,这可能有利于 VOCN 催化剂的电荷分离,从而改善催化剂的催化性能。

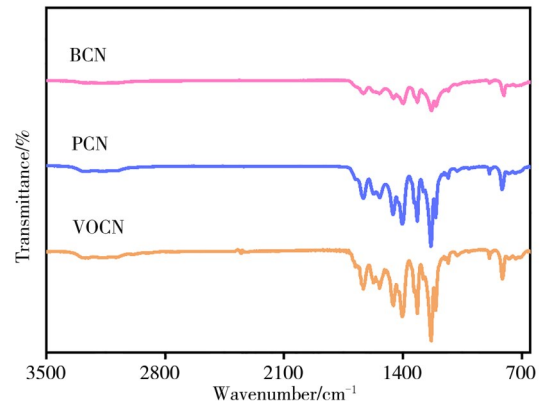


图 4 BCN、PCN 和 VOCN 样品的 FTIR 光谱

Figure 4 FTIR spectra of BCN, PCN and VOCN

此外,通过 XRD 对催化剂的化学结构进行了表征,如图 5 所示。从图 5 可见:PCN 样品在 12.8 和 27.8° 处发现明显的衍射峰,分别对应 $g-C_3N_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面^[23];VOCN 与 PCN 的衍射峰相似,没有发现 V_2O_5 的特征峰,这可能是因为负载到 PCN 表面的 V_2O_5 的量太少,导致其特征峰被掩蔽,说明负载 V_2O_5 没有影响 PCN 的晶型,这与红外光谱分析结果一致;纯的 V_2O_5 在 15.38 、 20.30 、 21.74 、 26.16 、 31.05 、 32.39 、 33.34 、 34.31 、 41.29 、 45.49 、 47.34 和 51.23° 处出现了 V_2O_5 的特征衍射峰,分别对应 V_2O_5 的 (200)、(010)、(110)、(101)、(310)、(011)、(111)、(301)、(020)、(411)、(600) 和 (002) 晶面 (JCPDS No. 72-0433)^[24-25]。

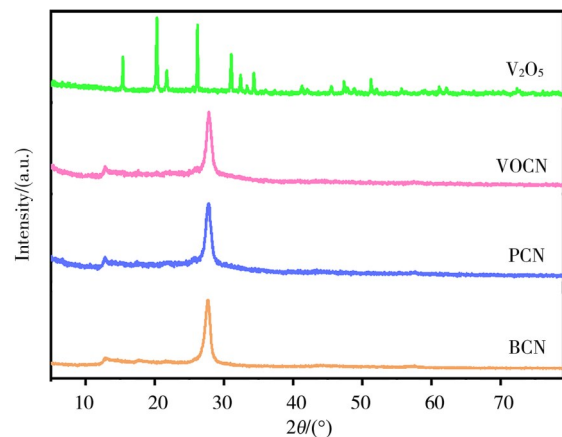


图 5 BCN、PCN 和 VOCN 样品的 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of BCN, PCN and VOCN

通过 XPS 分析了 VOCN 复合材料的表面元素组成和化学状态,如图 6 所示。从图 6 可以证实,VOCN 复合材料中存在 C、N、O、V 四种元素。从 VOCN 的 C 1s 高分辨率光谱可以看出,在 284.9 、

286.5和288.3 eV处存在三个特征峰,分别归属于碳杂质C—C和C—O,以及石墨相氮化碳中的C—N—C^[26];从高分辨率N 1s图谱中可以看出,约398.7、399.2和401.2 eV处有三个拟合特征峰,分别被对应于两个C原子与N原子的sp²杂化形成的C—N=C、N(C)₃和C—NH_x^[26];在VOCN的高分辨

O 1s图谱可以发现,在以529.6和531.6 eV为峰中心的两个特征峰,分别归属于V—O和C—O^[27];在VOCN的V 2p图谱中配位可以看出,约516.4和523.8 eV处有两个特征峰,分别对应V⁵⁺ 2p_{3/2}和V⁵⁺ 2p_{1/2},可以说明合成的VOCN复合材料中存在V⁵⁺—O键,这与其他的研究结果一致^[28-29]。

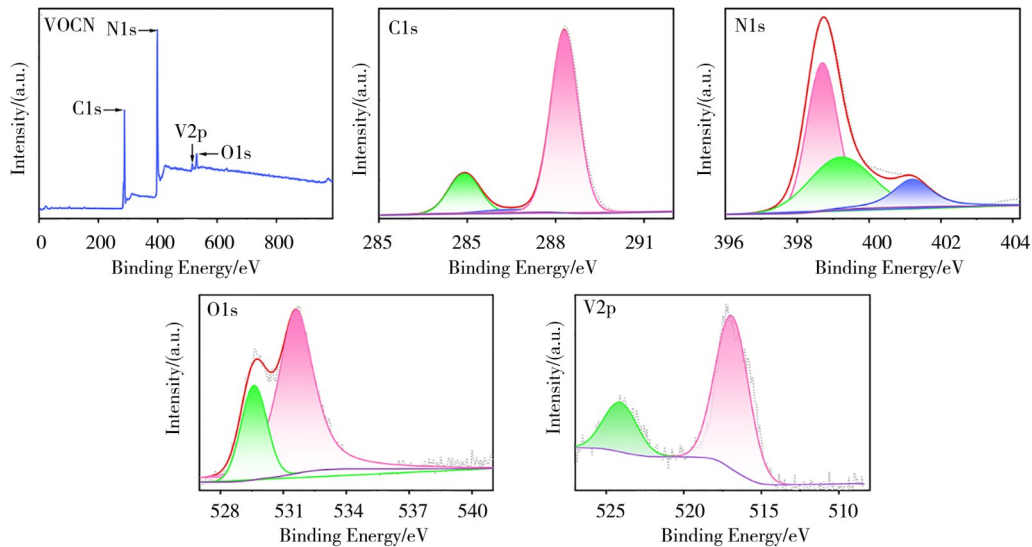


图6 VOCN样品的XPS图谱及C 1s、N 1s、O 1s和V 2p光谱

Figure 6 XPS spectra of survey, C 1s, N 1s, O 1s and V 2p for VOCN

2.2 光电性能分析

图7为所制备样品的紫外-可见漫反射吸收光谱。从图7可以发现,BCN和PCN表现出一定的紫外可见光吸收范围,而VOCN样品的吸收边约为475 nm,而纯g-C₃N₄的吸收边约450 nm,说明VOCN的光响应出现了相应的红移,这是由于g-C₃N₄和V₂O₅形成的异质结有效地促使空穴-电子的

分离^[30];VOCN在可见光区域(400—550 nm)的吸收能力强于PCN,这可归因于复合材料中V₂O₅的存在,使复合样品的禁带宽度减小,进而增强了VOCN对可见光的吸收^[28]。

根据Kubelka-Munk函数 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$,将PCN样品的紫外-可见漫反射吸收光谱转化计算出带隙大小^[31],其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, E_g 为带隙能量值。在函数中的线性部分 $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 处即可算出带隙大小,结果如图8所

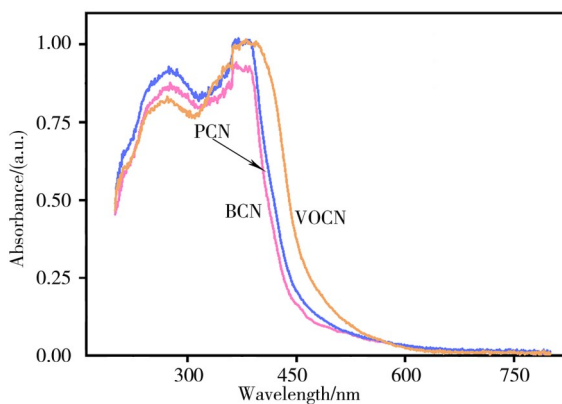


图7 不同样品的紫外-可见漫反射光谱

Figure 7 Diffuse reflectance spectra of samples

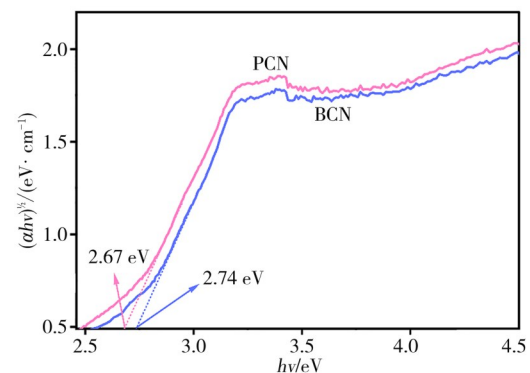


图8 BCN和PCN转换后的Kubelka-Munk函数与光能的关系图

Figure 8 Tauc plots of BCN and PCN

示。从图 8 可见,PCN 的带隙大小约为 2.67 eV,比 BCN(2.74 eV)小,这与其他研究结果基本一致^[32]。

PL 是可以用来评价催化剂中光生电子-空穴复合情况的一项重要技术,较低的发射强度表明较低电子-空穴的复合率。图 9 为不同样品的稳态和

时间分辨的 PL 光谱。从图 9 可见,BCN 的光致发光强度最大,而 VOCN 催化剂的发光强度低于 PCN,说明负载后的催化剂电子-空穴的复合率降低,有助于提高催化剂的催化活性^[30]。

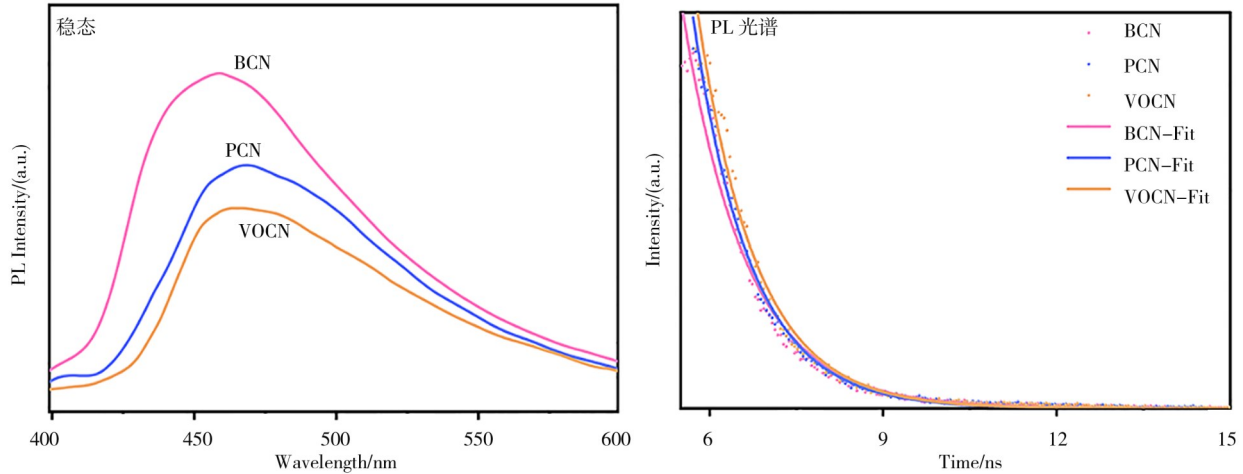


图 9 不同样品的稳态和时间分辨的 PL 光谱

Figure 9 steady-state and time-resolved PL spectra of samples

根据下面公式计算光生载流子的平均荧光寿命 τ ,拟合详细参数列于表 2。

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (1)$$

由表 2 可知,VOCN 的平均寿命(1.103 75 ns)大于 PCN(1.011 78 ns),表明 VOCN 光生载流子的有效寿命增加,促进光生载流子参与催化反应,从而提高催化剂的光催化性能。

表 2 BCN、PCN 和 VOCN 的寿命和相应的载流子动力学信息

Table 2 Lifetime profile and corresponding carrier dynamics information of the BCN, PCN, and VOCN

样品	衰减时间/ns		相对振幅/%		平均寿命/ns
	τ_1	τ_2	A_1	A_2	
BCN	0.998 62	0.998 57	59.336 98	271.980 8	0.998 58
PCN	1.011 78	1.011 78	161.328 24	175.391 9	1.011 78
VOCN	1.103 71	1.103 78	79.663 46	86.080 64	1.103 75

众所周知,更好的电荷分离性能对提高催化剂的活性十分重要,通过催化剂的光电流变化来评价其光生电子-空穴的分离情况。图 10 为不同试样的光电流电化学阻抗光谱。从图 10 可见,VOCN 的光电流响应强度明显优于 BCN 和 PCN 样品,最大值为 11.9 μA ,是 PCN 的 2.4 倍,是 BCN 的 5.3 倍。表明, $g-C_3N_4$ 负载 V_2O_5 之后形成的复合材料有效地提高了催化剂电荷分离的效率,形成更多的电流,进而提高催化剂的光催化性能,这与 PL 的测试结果一致。

此外,电化学阻抗谱分析也是评价光催化材料电荷分离的重要手段。奈奎斯特图上的弧是电荷转移电阻(charge transfer resistance, R_{ct})和恒相位元件(Constant Phase Element, CPE)共同作用的结果,弧的半径反映了催化剂电极表面发生的反应速率,半径越小,反应速率越大,电荷转移越快^[25]。从图 10 还可见,VOCN 样品的电化学阻抗谱中的弧半径较 BCN 和 PCN 的小,说明复合后的材料能够有效降低电荷转移的阻抗,表明 VOCN 样品与负载之前的 PCN 相比,电荷分离效率更高。

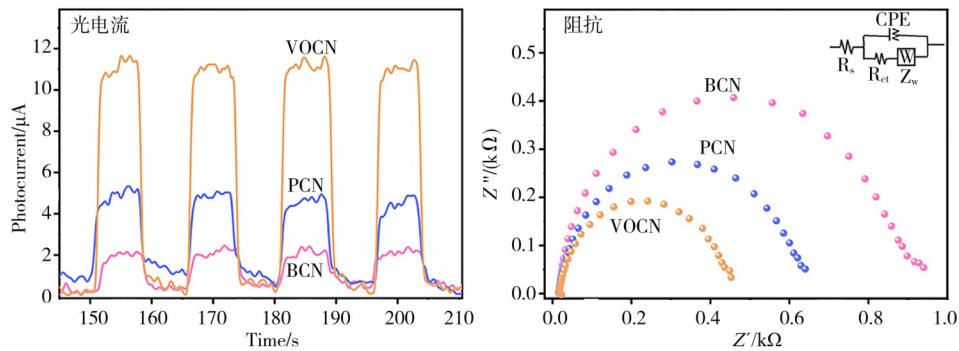


图 10 不同试样的光电流和电化学阻抗光谱

Figure 10 Photocurrent and electrochemical impedance spectroscopy of samples

2.3 光催化产氢的研究

复合后的 VOCN 样品提高了电荷分离转移的效率及光吸收能力增强,这有利于提高其催化活性。在本研究中,采用光催化析氢实验来评价催化剂的催化活性。图 11 为可见光 ($\lambda \geq 420$ nm) 照射下 BCN、PCN 和 VOCN 样品不同时间的产氢量。从图 11 可见可以看出,相同时间内 PCN 的产氢量大

于 BCN,这是因为 PCN 具有三维立体多孔结构,表面活性位点增加,从而提高了其催化性能;而 V_2O_5 负载后的 VOCN 样品表现出更强的催化活性,其最佳析氢速率为 $1.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,分别是 BCN ($0.014 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 和 PCN ($0.872 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 的 98.57 倍和 1.58 倍,说明 V_2O_5 负载有助于提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化活性。

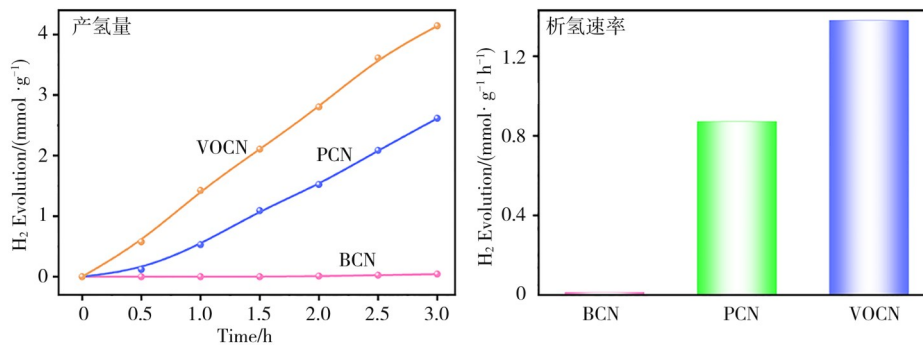


图 11 BCN、PCN 和 VOCN 的产氢量和析氢速率

Figure 11 H_2 generation and evolution rates of the BCN, PCN and VOCN catalysts

为了进一步研究 VOCN 的产氢活性,研究了其表观量子效率 (apparent quantum efficiency, AQE)、析氢速率,以及进行了 5 个连续循环产氢实验,以评估 VOCN 样品的稳定性和可重用性。

图 12 为 VOCN 在不同波长下的表观量子效率

及产氢量的重复循环。从图 12 可见:VOCN 样品在可见光下的优异光催化活性,在 420 和 450 nm 处的 AQE 值分别为 7.13% 和 4.62%;在连续 5 次使用后催化剂的析氢性能未有明显下降,表明表面催化剂具有良好的稳定性和可重复性。

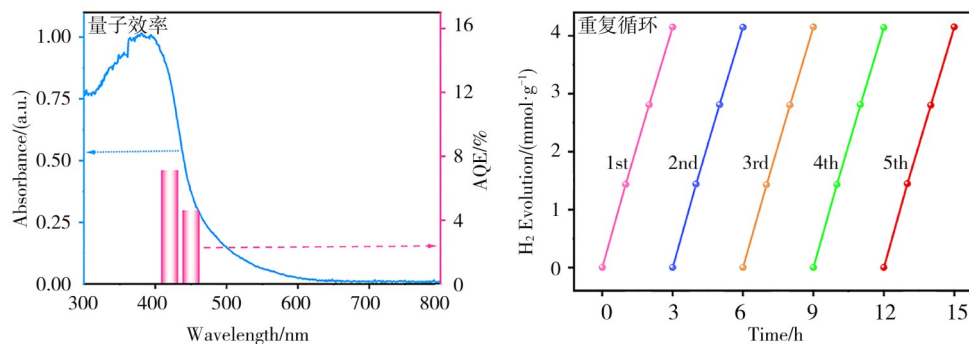


图 12 VOCN 在不同波长下的表观量子效率及产氢量的重复循环

Figure 12 AQE and repeated cycles of H_2 production of VOCN at different wavelengths

2.4 光催化降解 RhB 的研究

为了进一步评估催化剂的光催化性能,采用制备的 BCN、PCN 和 VOCN 样品进行了 RhB ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 降解实验,结果如图 13 所示。根据朗伯-比尔定律,运用 RhB 的标准工作曲线,得到不同反应液中 RhB 的实际浓度,通过计算得到 RhB 的降解率。从图 13 可见,光催化降解 20 min 后 BCN 对 RhB 的降解率仅有 16.14%,而具有三维多孔中空结构的 PCN 对 RhB 的降解速率比 BCN 的明显提高为 84.52%,经过 V_2O_5 负载过后的 VOCN 表现出更好的催化性能且降解率达到了 96.85%。表明,金属氧化物 V_2O_5 负载之后可以促进光生电子-空穴的分离,提高光催化活性。

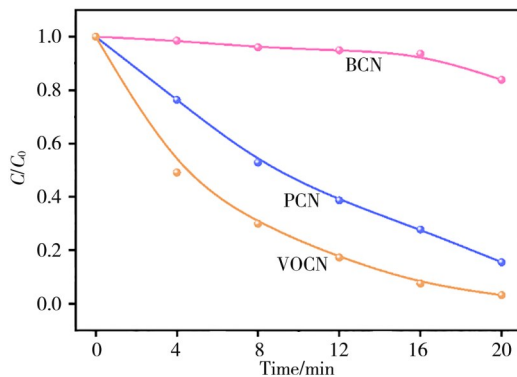


图 13 不同样品光催化降解 RhB

Figure 13 Photocatalytic degradation of RhB by the as-prepared samples

2.5 光催化的机理分析

在光催化降解 RhB 溶液的过程中会产生活性粒子,如空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)超氧自由基(O_2^-)等。这些活性粒子发挥着极为重要的作用,他们在降解过程中发生如下反应。



采用活性粒子捕获实验来研究光催化过程中活性粒子的作用。首先在 RhB 溶液中分别加入 EDTA- Na_2 、IPA 和 BQ,他们分别对应地捕获 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 。因此,可以通过 VOCN 的降解率来判断活性粒子的作用。图 14 为添加不同抑制剂的 VOCN 对 RhB 的光催化降解。从图 14 可以发现:加入 EDTA- Na_2 时,VOCN 对 RhB 的降解率约为 90.81%,与未添加抑制剂(降解率约为 97.03%)相比没有明显的抑制作用;加入 IPA 时,VOCN 对

RhB 的降解率降为 84.88%,抑制作用较小;而加入 BQ 时,VOCN 明显地抑制了 RhB 的降解,降解率约为 45.47%。表明,在 RhB 的光催化降解过程中, O_2^- 起着至关重要的作用,与 O_2^- 相比, h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 起的作用相对较小。

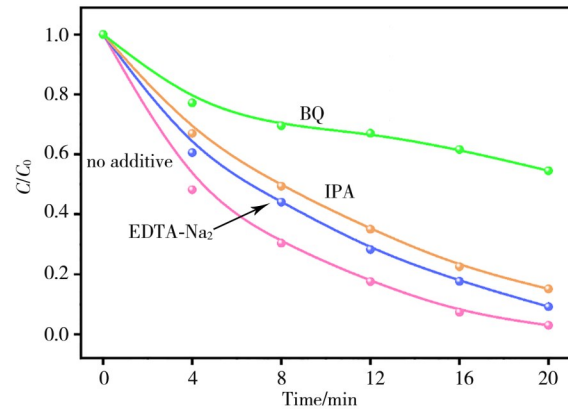


图 14 添加不同抑制剂时 VOCN 对 RhB 的光催化降解
Figure 14 Degradation of RhB by VOCN with existence of scavengers

3 结论

通过简单的热聚合法成功制备了三维多孔 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 光催化剂,其具有稳定的结构、较大的比表面积和丰富的活性位点,他们可使光吸收强度提高,电荷分离转移显著增强,光催化性能显著提升。VOCN 的产氢速率高达 $1.38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是 BCN ($0.014 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 PCN ($0.872 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 98.57 倍和 1.58 倍。VOCN 催化剂光催化降解 RhB 的降解率为 96.85%,是 BCN (16.14%) 和 PCN (84.52%) 的 6.00 倍和 1.17 倍,表现出优异的产氢活性和较高的光催化降解 RhB 性能。在光催化过程中,超氧自由基是降解 RhB 的主要活性物种。该研究表明,VOCN 是一种高效析氢和降解污染物的光催化剂,为开发高催化性能的 $g-C_3N_4$ 光催化剂提供了一种绿色、简便、低成本的方法。

参考文献:

- [1] ZOU J, LIU M N, TAN S Y, et al. Rational design and simulation of two-dimensional perovskite photonic crystal absorption layers enabling improved light absorption efficiency for solar cells[J]. Energies, 2021, 14(9): 1-14.
- [2] 韦秋钰,李雅欣,李春风,等. Z-型 CDZNS/Ag/NCN 异质结光催化剂的制备及可见光析氢性能研究[J]. 材

- 料研究与应用, 2021, 15(4): 368-376.
- [3] 黎小芳, 伍晓锋, 刘升卫, 等. 光催化的氟效应[J]. 催化学报, 2020, 41(10): 1451-1467.
- [4] KOZLOVA E A, SAFATOV A S, KISELEV S A, et al. Inactivation and mineralization of aerosol deposited model pathogenic microorganisms over TiO_2 and Pt/ TiO_2 [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(13): 5121-5126.
- [5] SHANG L, LI B J, DONG W J, et al. Heteronanostructure of Ag particle on titanate nanowire membrane with enhanced photocatalytic properties and bactericidal activities[J]. J Hazard Mater, 2010, 178(1-3): 1109-1114.
- [6] KOH C W, LEE U H, SONG J K, et al. Mesoporous titania thin film with highly ordered and fully accessible vertical pores and crystalline walls [J]. Chemistry-an Asian Journal, 2008, 3(5): 862-867.
- [7] 李达, 张军, 邵乐喜, 等. 超声喷雾热解法制备 TiO_2 光催化自清洁陶瓷及其性能研究[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(4): 613-617.
- [8] CHEN H H, NANAYAKKARA C E, GRASSIAN V H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (11) : 5919-5948.
- [9] 杨婷婷, 陈星, 陈长斌, 等. $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化-芬顿高效降解盐酸强力霉素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2576-2587.
- [10] WANG H Q, SUN ZH X, LI Q, et al. Surprisingly advanced CO_2 photocatalytic conversion over thiourea derived $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with water vapor while introducing 200—420 nm uv light [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2016, 14: 143-151.
- [11] WANG J, WANG G H, WANG X, et al. 3D/2D direct z-scheme heterojunctions of hierarchical TiO_2 microflowers/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with enhanced charge carrier separation for photocatalytic H_2 evolution [J]. Carbon, 2019, 149: 618-626.
- [12] FU J W, CAO S W, YU J G, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity of electrospun mesoporous TiO_2 nanofibers by solvothermal treatment [J]. Dalton Transactions, 2014, 43(24): 9158-9165.
- [13] LEE D S, CHEN Y W. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water on InVO_4 with nio cocatalysts [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2015, 10: 1-6.
- [14] 曹雪娟, 杨晓宇, 吴涛, 等. 新型非金属光催化剂石墨型氮化碳的研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(9): 36-42.
- [15] 王陈煜. 过渡金属氧化物@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 U(VI) 的性能及作用机理研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2021.
- [16] ZOU X J, DONG Y Y, LI S J, et al. Fabrication of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction composites and its enhanced visible light photocatalytic performance for degradation of gaseous ortho-dichlorobenzene [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 93: 158-165.
- [17] LE S K, ZHU C Z, CAO Y W, et al. V_2O_5 nanodot-decorated laminar C_3N_4 for sustainable photodegradation of amoxicillin under solar light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303: 120903.
- [18] ZOU H, XIAO G S, CHEN K H, et al. Noble metal-free $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites for selective oxidation of olefins using hydrogen peroxide as an oxidant [J]. Dalton Transactions, 2018, 47(38): 13565-13572.
- [19] HUANG H, YUE Z K, LI G, et al. Ultraviolet-assisted preparation of mesoporous WO_3 /reduced graphene oxide composites: Superior interfacial contacts and enhanced photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 47 (1): 15110-15116.
- [20] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, et al. Facile fabrication of acidified $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2016, 193: 22-35.
- [21] ZHANG L J, HAO X Q, LI Y B, et al. Performance of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction composite boosting with nis for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2020, 499: 143862.
- [22] TAN S Y, XING Z P, ZHANG J Q, et al. Meso- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets laminated homojunctions as efficient visible-light-driven photocatalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (41): 25969-25979.
- [23] LI C, YANG X G, YANG B J, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-rich graphitic carbon nitride [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(2-3): 427-432.
- [24] LE T K, KANG M, TRAN V, et al. Relation of photoluminescence and sunlight photocatalytic activities of pure V_2O_5 nanohollows and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rgo}$ nanocomposites [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 100: 159-166.
- [25] JAYARAMAN T, RAJA S A, PRIYA A, et al. Synthesis of a visible-light active $\text{V}_2\text{O}_5\text{-g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction as an efficient photocatalytic and photoelectrochemical material [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(2): 1367-1374.
- [26] JIANG Y B, FANG S F, CAO C, et al. Enhanced light harvesting and charge separation of carbon and

- oxygen co-doped carbon nitride as excellent photocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 367-376.
- [27] BAE M H, JO W K. Continuous photocatalytic mitigation of indoor noxious gases over a z-scheme $g-C_3N_4/V_2O_5$ monolithic structure [J]. *Building and Environment*, 2019, 161: 106235.
- [28] LIU Q Q, FAN C Y, TANG H, et al. One-pot synthesis of $g-C_3N_4/V_2O_5$ composites for visible light-driven photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 188-195.
- [29] SHAWKY A, ALBUKHARI S M, AMIN M S, et al. Mesoporous $V_2O_5/g-C_3N_4$ nanocomposites for promoted mercury (ii) ions reduction under visible light [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(11): 4209-4221.
- [30] YAN S, CAI Z L, WU D, et al. Z-scheme interface modification by MnV_2O_6 for $V_2O_5/g-C_3N_4$ heterostructure towards efficient visible photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 882: 160751
- [31] DUAN S F, TAO C L, GENG Y Y, et al. Phosphorus-doped isotype $g-C_3N_4/g-C_3N_4$: An efficient charge transfer system for photoelectrochemical water oxidation [J]. *Chemcatchem*, 2019, 11(2): 729-736.
- [32] HONG Y Z, JIANG Y H, LI C S, et al. In-situ synthesis of direct solid-state z-scheme $V_2O_5/g-C_3N_4$ heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 180: 663-673.

Preparation of 3D Porous $V_2O_5/g-C_3N_4$ with Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution and Pollutant Degradation Performance

ZHAO Congyue, LI Chunling, CHEN Minghui, ZHANG Fengquan, WU Weidong, LIU Dong*

(Research Center for Environmental Health and Engineering, School of Public Health, Xinxiang Medical University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: With increasing energy shortage and water pollution, it is significant to develop high-performance catalysts for photocatalytic hydrogen evolution and pollutant degradation. In this paper, the composite catalyst $V_2O_5/g-C_3N_4$ was prepared by thermal polymerization. The test results showed that the composite catalyst had a stable three-dimensional porous structure, large specific surface area, and many surface active sites. The V_2O_5 loading enhanced the light absorption ability of $g-C_3N_4$, promoted the separation and transfer of photogenerated charges, and then improved its photocatalytic activity. The $V_2O_5/g-C_3N_4$ had excellent hydrogen production activity and high photocatalytic degradation performance of RhB under visible light irradiation. The hydrogen evolution activity was $1.38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, and the RhB degradation performance was 96.85%. The degradation mechanism of RhB in the catalytic process was explored by active particle capture experiments, and the results showed that superoxide radicals played a crucial role in the photocatalytic degradation of RhB. This study has guiding significance for preparing highly active visible light-responsive catalysts.

Keywords: V_2O_5 ; $g-C_3N_4$; photocatalytic hydrogen evolution; photocatalytic degradation

(学术编辑:宋琛)