

mpg-C₃N₄/BiVO₄ 异质结光催化剂的制备 及其降解复方磺胺甲恶唑的效果研究

许晴¹, 赵雪松^{1,2}, 段小月^{1,2}

(1. 吉林师范大学 环境科学与工程学院, 吉林 四平 136000;

2. 吉林师范大学 环境材料与污染控制重点实验室, 吉林 四平 136000)

摘要: 采用水热合成法制备了典型的手里剑型钒酸铋晶体(BiVO₄), 利用硬模板法制备了介孔氮化碳材料(mpg-C₃N₄), 运用超声分散的方法将二者复合, 制得 mpg-C₃N₄/BiVO₄ 异质结光催化剂。文章考察了其在可见光条件下降解复方磺胺甲恶唑的效果, 并探讨了影响降解效果的因素。

关键词: 可见光; mpg-C₃N₄/BiVO₄ 异质结光催化剂; 复方磺胺甲恶唑; 降解效果

中图分类号: X703; O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2020)06-0031-06

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2020.06.007

Making of mpg-C₃N₄/BiVO₄ Heterojunction Photocatalyst and Its Degradation Effectiveness on Compound Sulfamethoxazole

XU Qing¹, ZHAO Xue-song^{1,2}, DUAN Xiao-yue^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China;

2. Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: A typical shuriken-like bismuth vanadate crystal (BiVO₄) is made by hydrothermal synthesis, and mesoporous carbon nitride material (mpg-C₃N₄) is made by the hard film method. Then the above two substances are combined together by ultrasonic dispersion, which produces mpg-C₃N₄/BiVO₄ heterojunction photocatalysts. In the following, its effectiveness on degrading compound sulfamethoxazole under visible light is tested, and the factors affecting the degradation effectiveness are discussed.

Key Words: visible light; mpg-C₃N₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst; compound sulfamethoxazole; degradation effectiveness

抗生素是一种以低微浓度便可影响或抑制其他生物机能的化学物质, 在人类健康及动植物病虫害防治等方面发挥了极大的作用。但是, 随着抗生素的大量生产及应用, 所产生的污染问题及对人群健康的影响开始引起人们的广

泛关注。在我国, 抗生素污染问题在许多地区已出现^[1-2], 在水体环境中含量最高的是氟喹诺酮类和磺胺类抗生素^[3]。复方磺胺甲恶唑属于磺胺类抗生素, 稳定性较高并具有亲水性, 能够在水中残留造成污染, 可以通过水解、光降

基金项目: 国家自然科学基金(51808256); 吉林省教育厅项目(JJKH20191027KJ)

作者简介: 许晴(1996—), 女, 吉林敦化人, 硕士研究生, 主要从事绿色化学研究。

解、微生物降解等方法将其转化^[4]。

光催化技术是一种治理环境污染的新型技术,因其经济、环保、高效、无二次污染等特点备受人们关注,开发高效的可见光催化剂逐渐成为光催化领域的研究热点。钒酸铋(BiVO_4)是继二氧化钛(TiO_2)之后的一种高活性的非金属半导体光催化材料,相比于 TiO_2 只能在紫外光区有催化活性, BiVO_4 在太阳光照射下即能高效分解污水中复杂的毒性有机污染物,从而可以很好地缓解经济发展过程中水体污染这一危机^[5]。而且 BiVO_4 具有带隙较窄、制备简单、稳定性强且无毒性作用等优点,因此成为研究热点^[6-7]。在自然条件下,钒酸铋主要存在三种晶相,单斜白钨矿型晶相、四方锆石矿型晶相和四方白钨矿型晶相,其中单斜白钨矿相(mBiVO_4)的禁带宽度为 2.3~2.4 eV,在三种晶相中是禁带宽度最窄的,可以有效地吸收可见光,而且光催化活性较好、结构稳定^[8]。但是在降解时,单一钒酸铋的催化活性不够高^[9],因此需要对其进行改性掺杂,从而提高其催化效率。

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种具有较好热稳定性和化学稳定性的半导体聚合物,可以用来光解水产生氢气,制备简单且原料廉价易得,因此在催化领域内得到广泛应用^[10-11]。但 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积较小,在光催化反应进行时反应点位提供不足,限制了其光催化性能的进一步拓展^[12]。

鉴于 BiVO_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的不足之处,本文利用水热合成法和硬模板法分别制备了手里剑型 BiVO_4 材料和介孔氮化碳材料($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$),并将二者复合制备 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂,考察其光催化降解复方磺胺甲恶唑的效果。

1 实验部分

1.1 试剂

五水合硝酸铋、十二水合钒酸钠、甘油、氢氧化钠、无水乙醇、三聚氰胺、二氧化硅模板、氟化氢铵、EDTA 等试剂购买于国药集团,均为分析纯;复方磺胺甲恶唑为药店药品;实验用水

为实验室自制去离子水。

1.2 催化剂的制备

BiVO_4 的制备:将 0.4 mmol 的 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解在 16 mL 去离子水中,得到溶液 1;将 0.4 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解在 16 mL 甘油水溶液(体积分数为 25%)中,得到溶液 2;在搅拌状态下,将 0.4 mmol 的 EDTA 加入到溶液 2 中得到白色悬浊液,随后逐滴加入溶液 1,搅拌 30 min。用 HNO_3 溶液或者 NaOH 溶液调节反应体系的 pH 值至 6,得到前驱体溶液 3;将溶液 3 转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中(填充度为 80%),密封反应釜后置于烘箱中加热至 180 °C,保温 12 h,随后自然冷却至室温,将所得的沉淀物用去离子水和无水乙醇多次洗涤,离心分离后,将沉淀物放于烘箱中 105 °C 干燥 4 h,得到 BiVO_4 样品。

$\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 的制备:称取 3.0 g 熔融的三聚氰胺,向其逐滴加入 7.5 g 二氧化硅模板试剂(含 40% 的粒径为 12 nm 的 SiO_2 分散颗粒试剂)。将混合物放入 90 °C 的恒温水浴锅中,不断搅拌使水分充分蒸发。将蒸干的白色粉末移入坩埚中,放入马弗炉,设置 4 h 升到 550 °C、保温 4 h 后自然降温的温度曲线。将得到的棕黄色产物移入塑料烧杯中,加入浓度为 4 mol/L 氟化氢铵处理 48 h,以便除去二氧化硅模板。把所得混合物用去离子水和乙醇多次洗涤直至中性,最后放入烘箱中 70 °C 真空干燥 12 h,得到 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 样品。

复合光催化剂的制备:将一定量的 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 加到 50 mL 乙醇中,超声分散 3 h,再加入一定量的 BiVO_4 ,继续超声分散 2 h,然后放入通风橱中搅拌 24 h,最后放入烘箱中以 80 °C 恒温干燥,得到 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂。

其中,加入乙醇中的 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 与 BiVO_4 按质量比进行复合,具体为 $m(\text{mpg-C}_3\text{N}_4) : m(\text{BiVO}_4) = 9.9 : 0.1, 9.5 : 0.5, 9 : 1, 8 : 2$,为表述方便,记作 $9.9\text{C}_3\text{N}_4/0.1\text{BiVO}_4, 9.5\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4, 9\text{C}_3\text{N}_4/1\text{BiVO}_4, 8\text{C}_3\text{N}_4/2\text{BiVO}_4$ 。

1.3 光催化反应

取 100 mL 浓度为 0.02 g/L 的复方磺胺甲恶唑溶液放置双层烧杯中,加入一定量的复合光催化剂,在避光、搅拌条件下进行 30 min 暗吸附反应,然后打开氙灯光源进行光催化反应,每 10 min 取 3 mL 悬浮液,过滤后用紫外-可见分光光度计对复方磺胺甲恶唑的浓度进行测定分析。

1.4 复方磺胺甲恶唑的检测方法

分别移取 0.25 mL, 0.5 mL, 1 mL, 2.5 mL, 5 mL, 7.5 mL 和 10 mL 浓度为 0.1 g/L 的复方磺胺甲恶唑标准储备液,置于 50 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至标线,制备浓度为 0.000 5 g/L, 0.001 g/L, 0.002 g/L, 0.005 g/L, 0.01 g/L, 0.015 g/L 和 0.02 g/L 的标准使用液,用 1 cm 石英比色皿在波长 263 nm 处用紫外-可见分光光度计测定复方磺胺甲恶唑溶液的吸光度,绘制标准曲线如图 1 所示,根据图 1 的标准曲线计算复方磺胺甲恶唑的浓度,进而计算降解率。

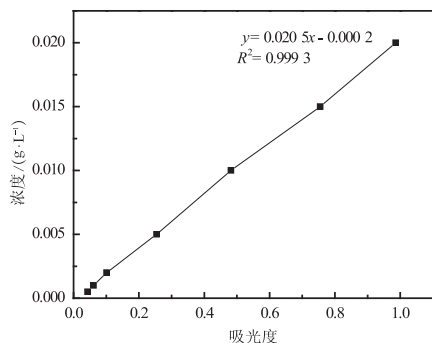


图 1 复方磺胺甲恶唑浓度标准曲线

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

利用 X-射线粉末衍射(XRD)对复合光催化材料进行表征,如图 2 所示。从图 2 中可以看到,对于纯相 mpg-C₃N₄ 在 27.6°处有一个明显的衍射峰,对应石墨相氮化碳的(002)衍射晶面;纯相 BiVO₄ 在衍射角 $2\theta = 15.2^\circ, 19.0^\circ, 28.9^\circ, 30.6^\circ, 34.5^\circ, 35.2^\circ, 39.8^\circ, 42.5^\circ, 46.8^\circ, 47.3^\circ, 50.3^\circ, 53.3^\circ, 58.5^\circ$ 和 59.5° 出现衍射峰,分别对应(002)(011)(112)(004)(200)(020)

(211)(105)(123)(024)(220)(116)(107)和(-224)晶面,证明制备的是单斜相的 BiVO₄ (PDF # 04-010-5713)。另外还可以观察到在 9.5C₃N₄/0.5BiVO₄ 中有 27.6°的 mpg-C₃N₄ 的衍射峰以及 30.6°的 BiVO₄ 的衍射峰,再无其他晶型的衍射峰,证明所制备的样品为 mpg-C₃N₄/BiVO₄。

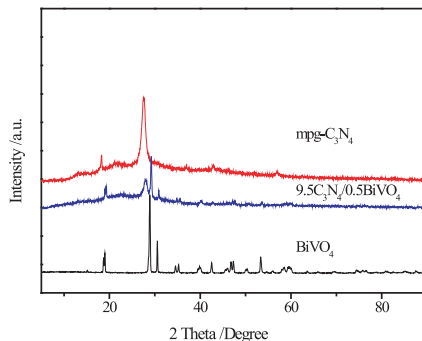
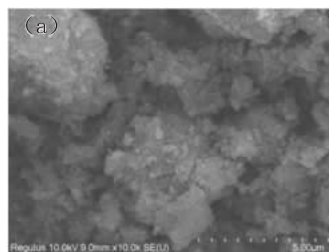


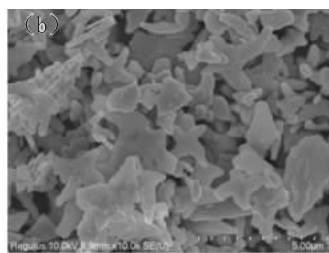
图 2 mpg-C₃N₄, BiVO₄ 和 9.5C₃N₄/0.5BiVO₄ XRD 图

2.2 SEM 分析

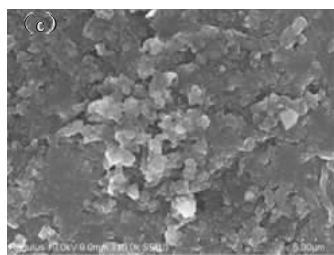
图 3 为 mpg-C₃N₄, BiVO₄ 和 9.5C₃N₄/0.5BiVO₄ 的扫描电镜图(SEM)。从图 3(a)中可以看到,mpg-C₃N₄ 样品表面有明显的孔隙,呈现介孔结构。图 3(b)显示 BiVO₄ 样品呈现为手里剑型结构。图 3(c)中 BiVO₄ 均匀地分布在介孔氮化碳上,并且依附紧密。



(a)mpg-C₃N₄



(b)BiVO₄

(c) $9.5\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4$ 图 3 mp $\text{g-C}_3\text{N}_4$, BiVO_4 和9.5 $\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4$ 的 SEM 图

2.3 不同比例的催化剂对复方磺胺甲恶唑光催化降解的影响

不同比例的催化剂对复方磺胺甲恶唑光催化降解的影响结果如图 4 所示。由图 4 可知,在模拟太阳光照射下,复合光催化剂的降解率均高于单一的钒酸铋和单一的氮化碳。在光催化反应进行 120 min 时,单一 BiVO_4 对复方磺胺甲恶唑的降解率约 84.7%,单一 mp $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对复方磺胺甲恶唑的降解率约 91.6%,而 9.9 $\text{C}_3\text{N}_4/0.1\text{BiVO}_4$, 9.5 $\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4$, 9 $\text{C}_3\text{N}_4/1\text{BiVO}_4$ 和 8 $\text{C}_3\text{N}_4/2\text{BiVO}_4$ 对复方磺胺甲恶唑的降解率分别为 92.3%, 93.1%, 93.0% 和 92.7%。这说明 mp $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂能够使光催化活性增强,并且随着 C_3N_4 与 BiVO_4 质量比的增加,光催化活性不断增强。但是在降解率达到一定值后开始降低,这是由于负载量的增加形成了电子空穴,反而增加了结合在催化剂上的电子数量,降低了复合催化剂催化效率的提高幅度。因此, C_3N_4 与 BiVO_4 的质量比为 9.5 : 0.5 时 (9.5 $\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4$) 降解效果最佳。

2.4 不同催化剂的投加量对复方磺胺甲恶唑光催化降解的影响

选择 9.5 $\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4$ 为光催化剂,投加量分别为 0.1 g/L, 0.2 g/L, 0.4 g/L, 0.6 g/L 和 0.8 g/L, 复方磺胺甲恶唑的初始浓度为 0.02 g/L, 对复方磺胺甲恶唑光催化降解的影响结果如图 5 所示。由图 5 可知,当反应进行 120 min 时,不同投加量的降解率分别为 96.8%, 98.3%, 94.9%, 92.8% 和 88.4%,降

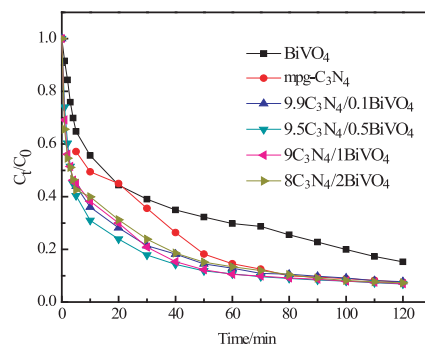


图 4 不同比例的催化剂对复方磺胺

甲恶唑光催化降解的影响结果

解率随光催化剂投加量的增加呈现先增大后减小的趋势,其中,光催化剂投加量为 0.2 g/L 时,光催化降解效果最好。这是由于光催化剂投加量较少时,溶液中光催化剂产生的光生电子和空穴较少,影响了光催化活性。随着光催化剂投加量的增加,溶液中光催化剂的含量增加,有利于电子空穴的生成,从而增强了光催化效率。但是继续增加光催化剂的投加量时,降解率有所降低,可能是由于溶液中光催化剂的含量过高,模拟太阳光不能被有效吸收,降低了光催化活性。

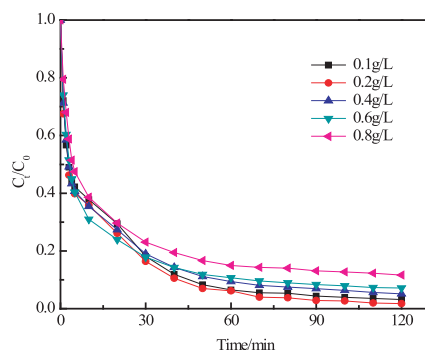


图 5 不同催化剂的投加量对复方磺胺

甲恶唑光催化降解的影响结果

2.5 不同浓度的复方磺胺甲恶唑对光催化降解的影响

图 6 为在模拟太阳光照射下,不同浓度的复方磺胺甲恶唑对光催化降解影响的效果图。实验设定复方磺胺甲恶唑的初始浓度为 0.02 g/L, 0.03 g/L 和 0.04 g/L, 以 9.5 $\text{C}_3\text{N}_4/0.5\text{BiVO}_4$ 为光催化剂,用量为 0.2 g/L。从图 5 中可以看到,随着复方磺胺甲恶唑浓度的升高,光催化剂对其

降解率不断降低,相同条件下(反应 120 min 时),光催化剂对 0.02 g/L、0.03 g/L 和 0.04 g/L 复方磺胺甲恶唑的降解率分别为 98.3%、95.2% 和 95.0%。造成这种结果的原因主要是随着复方磺胺甲恶唑浓度的增加,复合光催化剂接触到的底物增多,不能有效吸收太阳光,光催化剂的活性位点减少,从而影响了光催化活性。因此复方磺胺甲恶唑浓度的增加反而对光催化降解效果不利。

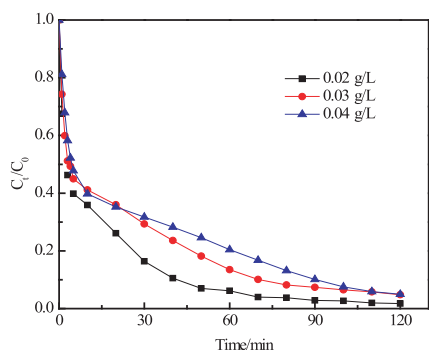


图6 不同浓度的复方磺胺甲恶唑
对光催化降解的影响结果

2.6 不同 pH 值对光催化降解的影响

以模拟太阳光为光源,在 0.02 g/L 复方磺胺甲恶唑的溶液中投加 0.2 g/L 9.5C₃N₄/0.5BiVO₄ 光催化剂,分别用稀硝酸或 NaOH 溶液调节复方磺胺甲恶唑溶液的 pH 值为 4、6 和 8,探究底物溶液的 pH 值对光催化降解的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着反应时间的延长,不同 pH 值对复方磺胺甲恶唑的降解率增加,反应 0~60 min,降解速率较快。当反应 120 min 时,降解率分别为 96.2% (pH=4)、98.3% (pH=6) 和 95.9% (pH=8),由此可见,在偏弱酸性条件下,复合光催化剂对复方磺胺甲恶唑的降解效果较好,其中 pH=6 时降解率最高。这主要是因为偏酸性条件有利于·OH 的形成,增加活性位点,进而增强光催化活性,提高降解率。方琴^[13]在进行 C₃N₄-BiVO₄ 复合催化剂降解甲基橙溶液的实验时,发现偏酸性条件下,复合催化剂对甲基橙的脱色效果最好,催化活性最大,反应机理与之相同。

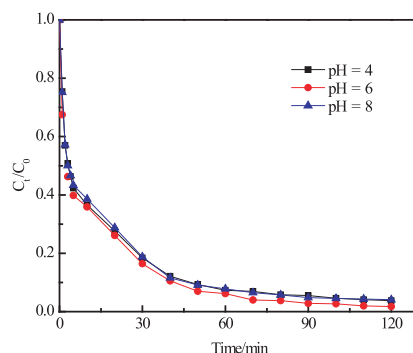


图7 不同 pH 值对光催化降解的影响结果

3 结论

利用水热合成法制备了典型手里剑型 BiVO₄,硬模板法制备了 mpg-C₃N₄,并用超声分散法成功合成了 mpg-C₃N₄/BiVO₄ 异质结光催化剂。通过 XRD 和 SEM 对光催化剂分析及光催化剂对复方磺胺甲恶唑光催化降解实验,可得出以下结论。

(1)通过 XRD 和 SEM 对复合型催化剂分析可见,成功制备出了手里剑型 BiVO₄, mpg-C₃N₄ 以及 mpg-C₃N₄/BiVO₄ 异质结光催化剂,其中手里剑型 BiVO₄ 均匀地分布在介孔氮化碳上,并且依附紧密。

(2)在模拟太阳光照射下,mpg-C₃N₄/BiVO₄ 异质结光催化剂的光催化活性显著高于单一 BiVO₄ 的光催化活性;当光催化剂 (C₃N₄ 与 BiVO₄ 的质量比为 9.5 : 0.5) 的投加量为 0.2 g/L,复方磺胺甲恶唑的初始浓度为 0.02 g/L,溶液的 pH 值为 6,光照 2 h 时,光催化效果最好,此时对复方磺胺甲恶唑的降解率高达 98.3%。

参考文献:

- [1] 都维. 基于二氧化钛的可见光响应型材料的制备及其在降解甲硝唑废水中的应用[D]. 江苏:扬州大学,2019.
- [2] WANG R J, JIANG G H, DING Y W, et al. Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO₂ and halloysite nanotubes[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2011, 3(10): 4154-4158.
- [3] REN K J, LIU Y, XU J R, et al. Resi-

- dues characteristics of fluoroquinolones (FQs) in the river sediments and fish tissues in a drinking water protection area of Guangdong Province [J]. *Acta Sci Circumst*, 2016, 36(3): 760 - 766.
- [4] 陈珊, 许凡, 张玮, 等. 磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展[J]. *环境化学*, 2019(7): 1557 - 1569.
- [5] 程林梅, 蔡河山, 黎晓霞, 等. 新型可见光催化剂钒酸铋 BiVO_4 的制备及改性研究进展[J]. *安徽农学通报*, 2017, 23(24): 9 - 13.
- [6] 杜鹃. 钒酸铋的可控制合成及光化学性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [7] 刘宏伟. 新型可见光催化剂 BiVO_4 的制备与研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [8] WOHRLE D, SCHNEIDER G, STARK J, et al. Photooxidation of 2-mercaptoethanol in the presence of water soluble phthalocyanine and perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid derivative[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, 75(2): L39 - L44.
- [9] 王周, 石建新, 彭敏, 等. 钒酸铋黄色颜料的制备——推荐一个无机化学教学实验[J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 53 - 57.
- [10] WEN J Q, XIE J, CHEN X B, et al. A review on g- C_3N_4 -based photocatalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391(B): 72 - 123.
- [11] ZHU B C, XIA P F, LI Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ photocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391(B): 175 - 183.
- [12] 徐宁. 直接 Z 型 mpg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [13] 方琴. C_3N_4 - BiVO_4 复合光催化剂的制备及其可见光催化活性研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- (责任编辑: 李秀荣)
-
- (上接第 23 页)
- [15] CARDWELL R D, PARKHURST B R, WARREN-HICKS W, et al. Aquatic ecological risk[J]. *Water Environment and Technology*, 1993(5): 47 - 51.
- [16] HU Y B, SUN S, SONG X K, et al. Distribution and ecological risk assessment of HCHs and DDTs in surface seawater and sediment of the mariculture area of Jincheng Bay, China[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2015, 14(2): 301 - 308.
- [17] FENG Y L, CHEN Y Z, WANG J, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in surface seawater and sediment near the outlet of a zinc factory in Huludao City, Liaoning Province, China[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2016, 34(6): 1320 - 1331.
- [18] XING L Q, LIU H L, ZHANG X W, et al. A comparison of statistical methods for deriving freshwater quality criteria for the protection of aquatic organisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(1): 159 - 167.
- [19] ZHAO J S, CHEN B. Species sensitivity distribution for chlorpyrifos to aquatic organisms: model choice and sample size [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 125: 161 - 169.
- (责任编辑: 李秀荣)