



$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的制备及可见光催化性能

廖金龙, 朱曜峰

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以三聚氰胺为原料, 通过高温煅烧法制备石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$), 然后在此基础上通过热溶剂法制备石墨相氮化碳/钽酸钠($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$)复合光催化材料。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外(FTIR)、X射线能谱仪(XPS)、紫外可见漫反射(UV-vis)等对其形貌结构进行表征, 并模拟可见光, 探讨 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料对罗丹明 B 染料的光催化降解性能。结果表明: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料具有球状结构, 粒径大小分布均匀; 与纯 NaTaO_3 相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的光响应范围拓展至可见光区域, 出现明显红移现象; 可见光催化测试研究表明, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在复合材料的含量为 40 wt% 时, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料具有最佳的光降解性能, 在可见光下反应 120 min, 其对罗丹明 B 的降解率可达 99.6%。

关键词: 钽酸钠; 石墨相氮化碳; 热溶剂法; 可见光催化

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0319-08

Preparation and visible-light photocatalytic properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites

LIAO Jinlong, ZHU Yaofeng

(The Key Laboratory Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Graphite phase carbon nitride($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was obtained with high temperature calcination by using melamine as the raw material, and then the graphite phase carbon nitride/sodium tantalate($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$) composite photocatalytic material was successfully prepared by solvothermal method. The morphology and structures of the $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis). Besides, visible light was simulated to discuss the effect of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites on photocatalytic degradation performance of Rhodamine B. The results indicated that the $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composite presented a spherical structure with uniform particle size distribution. Compared with pure NaTaO_3 , the optical response range of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites was broadened to the visible light region, and the obvious bathochromic-shift phenomenon appeared. Visible light catalysis test showed that, optimum photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites was achieved when the mass fraction of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was 40 wt%, and the degradation rate reached 99.6% for rhodamine B under visible-light irradiation for 120 min.

Key words: NaTaO_3 ; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; solvothermal reaction; visible light photocatalysis

0 引言

全球环境污染和能源短缺等问题日益突显逐渐对人类赖以生存的空间产生了重大影响。自上世纪90年代以来,光催化半导体材料的发展为解决上述问题提供了有效的技术方案^[1-2]。目前光催化半导体材料如 TiO_2 、 CdS 、 ZnO 、 NaTaO_3 等在光催化降解有机污染物方面的研究备受国内外学者关注^[3-6]。其中, NaTaO_3 由于其具有典型的 ABO_3 型钙钛矿结构和接近 163° 的 $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$ 键角,其晶体激发态能量易发生变化,并被 Kudo 等^[7]证实具有比 TiO_2 更高的光催化活性,从而被公认为是极具应用前景的光催化材料之一。

NaTaO_3 与常用光催化材料同样具有较大的禁带宽度(约 4.0 eV),只对太阳光中的紫外光响应,光吸收率较低,量子效率低,限制了它在光催化领域的应用^[8-10]。因此,拓展 NaTaO_3 对可见光的响应范围,提高对太阳能的利用效率,进一步增强材料的光催化效率,是实现 NaTaO_3 光催化材料工业化应用的技术关键。目前光催化材料改性方法中,半导体复合技术是实现光催化材料可见光响应特性并增强其催化性能的最有效方法之一^[11-13]。两种不同的半导体复合由于能级的差异和异质结构的形成,一方面可使光生电子更易发生跃迁,拓展光响应范围;另一方面在光生载流子在迁移过程中有效防止空穴电子对的复合,提高光催化效率^[14-16]。

类石墨型氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)由于其比表面积大、吸附性好、化学稳定性好、电子传导率高,以及禁带宽度窄(2.7 eV)等特性^[17-19]。因此,基于半导体复合技术改性机理,实现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaTaO_3 光催化材料的复合将有利于拓展的可见光响应范围,提高量子效率,增强可见光催化性能。目前,相关报道^[20-21]采用了物理混合或烧结法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 异质结构复合光催化材料,提高催化活性。然而,上述方法所制备的材料分散性能及重复稳定性差,从而影响复合材料的催化性能。为了解决上述问题,本文提出采用一步热溶剂法制备不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料,通过多维度测试表征技术对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的结构和形貌进行分析,研究了罗丹明 B 在可见光下的催化降解,分析了不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量对复合材料的光催化性能的影响,并探讨了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的光催化分解机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

五氧化二钽(Ta_2O_5 ,上海凌颢金属材料有限公司);氢氧化钠(NaOH ,杭州高晶精细化工有限公司);乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$,上海麦克林生化科技有限公司);三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$,上海麦克林生化科技有限公司);罗丹明 B(天津市科密欧化学试剂有限公司);对苯醌、草酸铵、异丙醇(北京化工有限公司)。上述试剂均为分析纯。实验所用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)的制备

将一定量的三聚氰胺于坩埚中,并加入适量的去离子水(三聚氰胺与去离子水的质量比为 2:1),搅拌成糊状后置于烘箱中 100°C 干燥 6 h。再将干燥产物置于管式炉中氮气氛围下,以 $3.05^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 550°C 下煅烧 3 h,待自然冷却后研磨,以备使用。

1.2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化剂的制备

采用一步热溶剂法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料,称取 0.442 g 的 Ta_2O_5 和 5.000 g 的 NaOH 固体,溶于 40 mL 乙二醇和 10 mL 去离子水的混合液中并搅拌均匀,配制成 A 液;再称取不同质量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末置于烧杯中并加入 10 mL 的去离子水,超声使其完全分散,配制成 B 液;然后再将 B 液缓慢加入到 A 液中,混合均匀后转移至聚四氟乙烯反应釜中。在 180°C 温度下反应 18 h。反应产物通过离心分离和去离子水反复洗涤数后置于 80°C 烘箱下干燥 12 h,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料。分别将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 添加量为 0.100、0.150、0.200、0.250 g 制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料分别记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -20、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -30、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -50。

1.3 光催化活性评价

光催化降解实验选用 350 W 的氙灯(已过滤紫外光部分)作为可见光光源,以罗丹明 B 为目标污染物,通过在可见光照射下罗丹明 B 的降解能力来评价复合光催化材料的可见光催化活性。将 40 mg 光催化剂试样加入到 40 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中(同一材料配制 5 个试管测试样,用于分析同一材料不同光照时间时的染料的降解浓度),并将其置于光催化反应仪中,先在光反应仪暗箱中搅拌 30 min 以达到吸附脱附平衡。光照开始

后,每隔 30 min 取一次样,离心分离后取上清液,然后用紫外可见近红外分光光度计测定其溶液在 $\lambda = 554 \text{ nm}$ 处(罗丹明 B 的最大吸波波长)的吸光值,并根据朗伯比尔定律计算降解率。

1.4 测试与表征

采用场发射扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)分析复合材料的表面形貌;采用 KBr 压片法对样品进行红外光谱测试(FT-IR, Nicolet-5700);采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXSD8-Discover)对材料的晶相结构进行分析,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$;采用 X 射线光电子能谱仪(K-Alpha)对材料进行元素组成及状态分析,微聚焦单色化($\text{Al K}\alpha$)X 射线源;采用紫外-可见漫反射光谱仪分析试样的紫外可见吸收(UV-Vis, CARY-300), BaSO_4 为标准样品,测试波长范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$;用紫外可见近红外分光光度计(UH4150)测定光催化剂溶液的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的表面形貌分析

图 1 为 NaTaO_3 和不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的 SEM 图。由图 1(a)可知,纯钽酸钠颗粒呈球形结构,有部分微球发生团聚现象,表面光滑,尺寸粒径约为 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 。由图 1(b—e)可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料呈现中空球形结构。图 1(f)为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3\text{-40}$ 复合材料的 TEM 图,透射电镜结果进一步证实了复合材料为中空球形结构。这种结构的形成可能有利于提高其比表面积及增加其活性位点。材料球状结构的形成可能由于以下原因:在热溶剂的作用下, Ta_2O_5 在高温高压下溶解,形成含金属氢氧化物的前驱体,在静电作用和溶液中的乙二醇分子对 NaTaO_3 晶体的定向生长具有一定的抑制而形成微球结构。

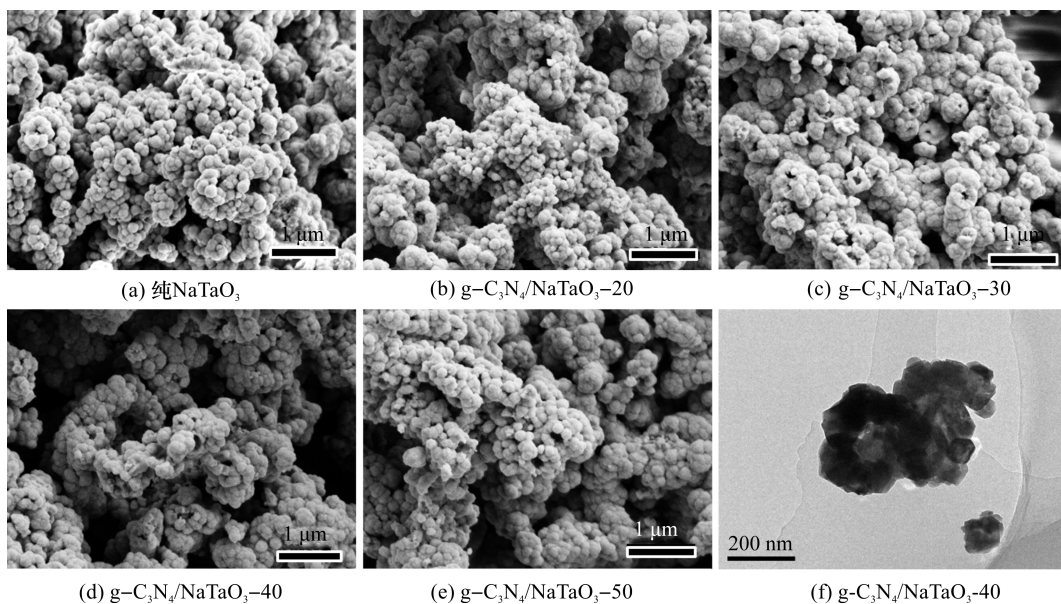


图 1 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料 FE-SEM(a-e)和 TEM(f)图

2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的物相结构分析

图 2 为 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的 XRD 图。如图 2 所示, NaTaO_3 试样 2θ 在 22.9° 、 32.5° 、 40.1° 、 46.6° 、 52.5° 、 57.9° 、 68.2° 、 73.3° 、 77.8° 处出现尖锐的衍射峰,与标准卡片(JCPDS NO.73-0878)的相比可知,上述衍射峰为单斜相 NaTaO_3 的特征衍射峰,且未出现其他杂峰,表明成功制得纯相 NaTaO_3 ^[22]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 试样在 2θ 为 13.1° 、 28.0° 出现两个衍射峰,与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 标准卡片(JCPDS No. 87-1526)对比可知,上述衍射峰为

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 试样的特征衍射峰,分别对应于(100)和(002)晶面对应^[23-24]。然而,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料试样中只出现 NaTaO_3 的特征衍射峰,并未发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征衍射峰,这主要是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结晶度较低且 NaTaO_3 的特征衍射峰较强,从而未能发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征衍射峰。

2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的红外光谱分析

图 3 为样品纯 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 的红外光谱图。如图 3 所示, NaTaO_3 试样在 $500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现明显

的吸收峰,这归因于 Ta—O—Ta 键的振动峰,在 1658 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 处的吸收峰归因其表面吸附水的 O—H 伸缩振动峰^[25]。g-C₃N₄ 试样在 800 cm^{-1} 附近出现明显的吸收峰,这是 C—N 杂环的弯曲振动的特征吸收峰;其在 $1200\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为芳香族 C=N 的振动和 C—N 特征吸收峰^[26]。与 NaTaO₃ 和 g-C₃N₄ 试样对比可知, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料具有各组分的特征吸收峰,且特征吸收峰未出现偏移(蓝移或红移),这表明复合材料的形成未对组分结构产生影响。

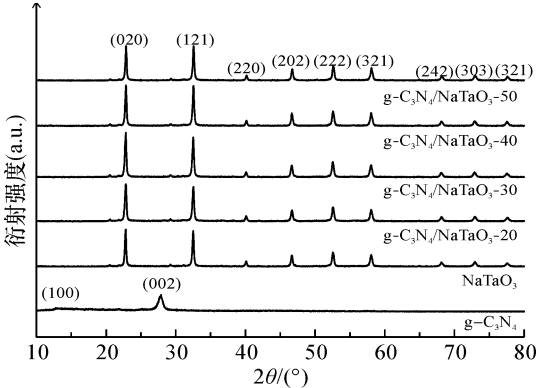


图2 纯 NaTaO₃、g-C₃N₄ 及不同 g-C₃N₄ 含量的 g-C₃N₄/NaTaO₃ 的 XRD 图

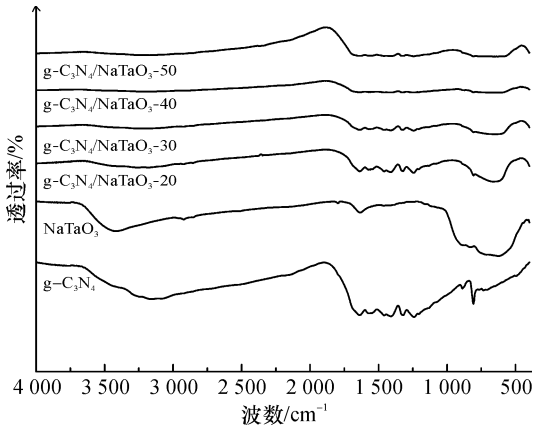
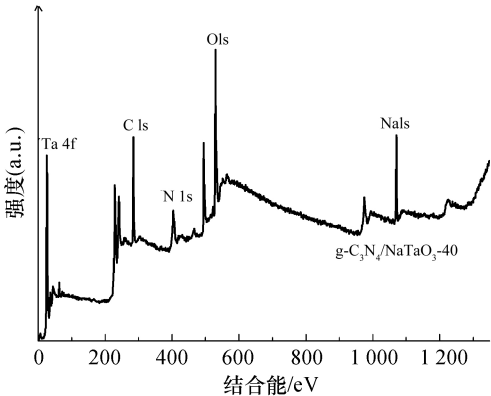


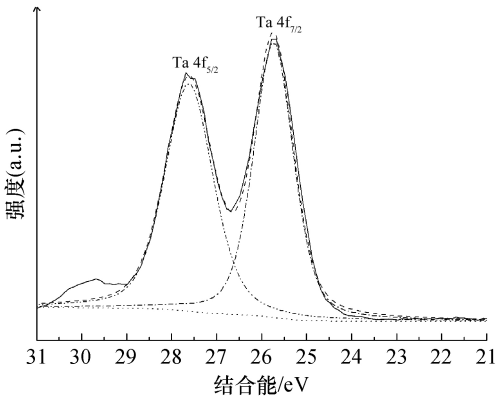
图3 纯 NaTaO₃、g-C₃N₄ 及不同 g-C₃N₄ 含量的 g-C₃N₄/NaTaO₃ 的 FTIR 图谱

2.4 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合光催化材料的化学组成

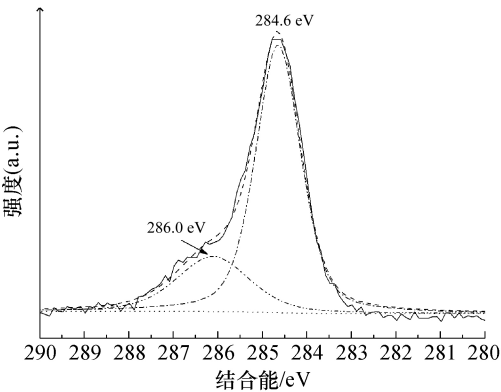
图 4 为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的 XPS 谱图。如图 4(a)为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的全谱图,由图可知, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料含有 C、N、Ta、O、Na 元素。图 4(b)为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料 Ta 元素的分峰拟合图,在 25.8 eV 和 27.8 eV 结合能处出现的衍射峰分别对应于 Ta4f_{7/2}、Ta4f_{5/2} 的特征峰,这表明 Ta 元素以 TaO₃⁻ 形式存在^[25]。图 4(c)为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料 C 元素的分峰



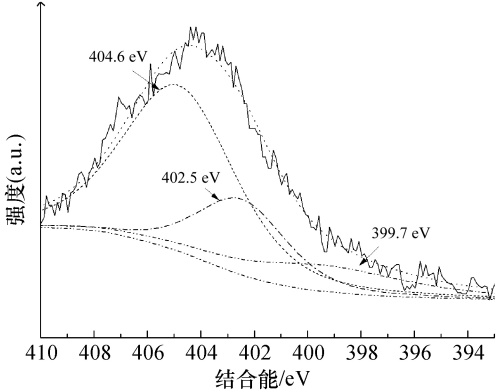
(a) 复合材料的XPS全谱图



(b) Ta 4f分谱图



(c) C 1s分谱图



(d) N 1s分谱图

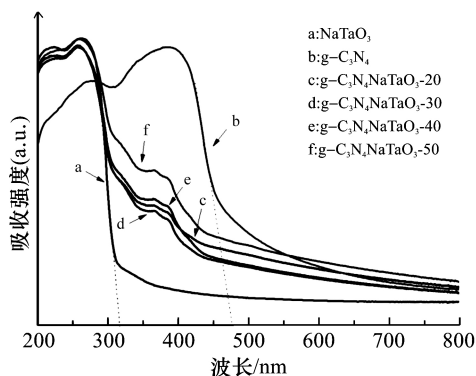
图4 为 g-C₃N₄/NaTaO₃-40 复合材料的 XPS 谱图及 Ta4f、C1s、N1s 分谱图

拟合图,在 284.6 eV 和 286.0 eV 处出现的衍射峰,分别对应 sp^2 杂化形式的 C—C 峰和 sp^3 杂化形式的 C—N 峰^[27]。图 4(d) 为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料 N 元素的分峰拟合图,其中在 399.7、402.5、404.6 eV 处出现的衍射峰分别对应于 sp^2 杂化形式 (C—N=C) 峰和 g-C₃N₄ 中 (N—(C)₃) 峰及杂环化合物中的 N—H 峰^[28-29]。

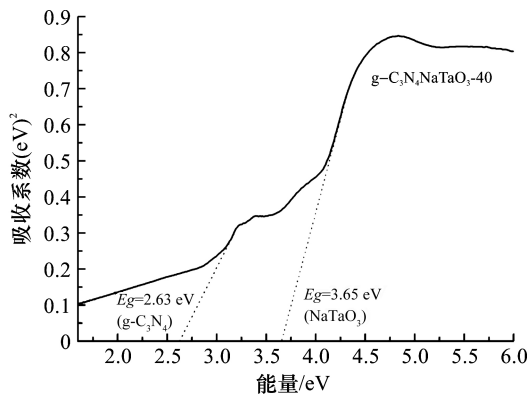
2.5 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合光催化材料的光吸收性能

图 5(a) 为试样 NaTaO₃、g-C₃N₄ 及 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的紫外-可见漫反射图谱,由图可知:纯 NaTaO₃ 对紫外光有较强的吸收,吸收带边为 310 nm;纯 g-C₃N₄ 试样具有较好的可见光吸收

性能,吸收带边为 450 nm;与纯 NaTaO₃ 试样相比, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料对紫外光和可见光都有明显的吸收,同时出现了 310 nm 和 430 nm 的光吸收带边,吸收峰位置发生红移现象。此外,根据计算禁带宽度公式: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中,式中 α 为半导体的吸光指数, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, E_g 为半导体的禁带宽度。根据 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线图 5(b) 计算得,纯 NaTaO₃ 和纯 g-C₃N₄ 的禁带宽度分别为 3.97 eV 和 2.75 eV; g-C₃N₄/NaTaO₃-40 试样中 g-C₃N₄ 和 NaTaO₃ 的禁带宽度分别为 2.63 eV 和 3.65 eV。g-C₃N₄ 的引入可以增强复合材料对光的吸收特性,同时减小其禁带宽度。



(a) 复合材料的UV-Vis DRS谱图



(b) 复合材料的吸收系数与光子能量图谱

图 5 为 NaTaO₃、g-C₃N₄ 及不同含量的 g-C₃N₄/NaTaO₃ 的光吸收性能图

2.6 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合光催化材料的光催化性能

图 6 为纯 NaTaO₃、纯 g-C₃N₄ 及 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料在可见光照射下光催化降解罗丹明 B 的光降解曲线及降解速率图。如图 6(a) 中所示,在可见光光照 120 min 后,纯 NaTaO₃、g-C₃N₄、g-C₃N₄/NaTaO₃-40 对罗丹明 B 的降解率分别为 17.22%、44.50%、99.60%。相比于 g-C₃N₄ 和 NaTaO₃ 试样相比, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料光催化性能有了较大的提高,当复合材料中 g-C₃N₄ 含量达到 40 wt% 时,复合材料试样表现出最佳的可见光催化活性。而当复合材料中 g-C₃N₄ 含量超过 40 wt% 时, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料降解罗丹明 B 的能力明显下降。这主要是由于:随着 g-C₃N₄ 含量的增加, NaTaO₃ 与 g-C₃N₄ 形成良好的协同效应,有利于光生电子空穴对的分离,延长了光生电子与空穴的寿命,提高了光催化活性;当 g-C₃N₄ 含量超过 40 wt% 时,复合材料的光催化活性开始降低,可能有以下原因:一方面由于两种组分之间的协同作用减弱,破坏了载流子的传输;另一方面是大量的 g-C₃N₄ 将钽酸钠表面覆盖,使活性位点减少,影响

材料表面活性物种与目标降解物接触,致使复合光催化活性降低。图 6(b) 为光催化材料的降解动力学曲线,为一级动力学模型: $-\ln(C_t/C_0) = kt$, 其中 k 为反应常数, C_0 为初始浓度, C_t 为 t 时刻浓度。由图可知, g-C₃N₄/NaTaO₃-40 试样具有最大的降解速率,其反应常数为 0.0243 /min。且复合材料催化降解速率随着 g-C₃N₄ 含量的不断增加而提高,当含量达到 40 wt% 后,降解速率下降。实验进一步表明,当 g-C₃N₄ 与 NaTaO₃ 的比例达到 40 wt% 时,复合材料催化降解速率达到最大,具有最佳的光催化活性。图 7 为 g-C₃N₄/NaTaO₃-40 复合光催化材料在可见光下降解罗丹明 B 的循环实验,从图中可知,经过 5 次循环后,催化剂的催化降解能力并没有明显的下降,降解率仍可达 86%。这一结果表明 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料具有良好的稳定性。

2.7 光催化降解机理分析

为了进一步探讨 g-C₃N₄/NaTaO₃-40 复合光催化材料的光降解机制,设计了光催化降解 RhB 过程中活性种俘获实验。在 g-C₃N₄/NaTaO₃-40 反应体系中分别加入异丙醇 (IPA)、草酸铵 (AO)、苯醌

(BQ)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和光生空穴(h^+)及超氧自由基(O_2^-)俘获剂。结果如图8所示,与空白试验组相比,加入俘获剂后,试样对RhB的光催化氧化分解反应受到一定的抑制,光降解活性有所下降。其中,在加入AO、IPA后,试样的光催化降解

率分别降低了15.7%和19.4%,这表明—OH和空穴在光催化氧化过程具有一定作用,但并不是主要的活性基团。而加入BQ后,试样的光催化降解率下降了78.6%,其催化降解活性受到严重抑制,这表明在该体系中超氧自由基起到了主要作用。

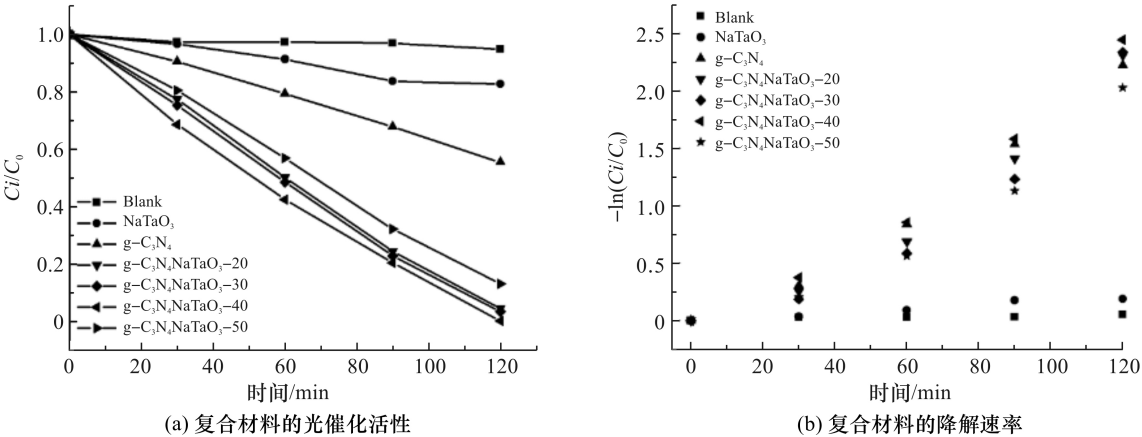


图6 NaTaO_3 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及不同含量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 在可见光下降解罗丹明B及降解速率图

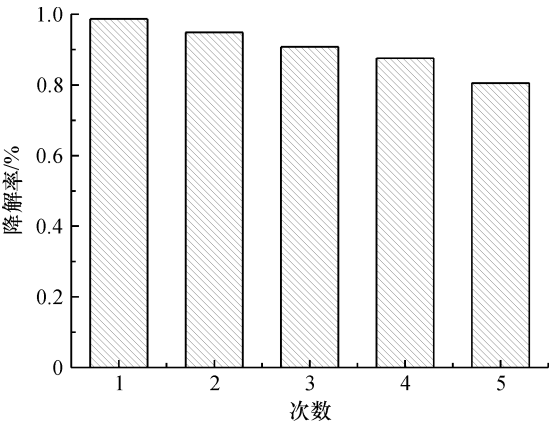


图7 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 复合光催化材料催化降解罗丹明B稳定性评价

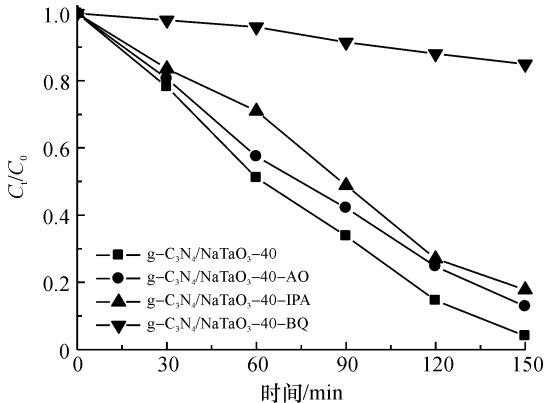


图8 加入不同的捕获剂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 复合光催化剂可见光光催化曲线

基于相关实验结果和理论分析,提出复合材料催化降解模型图,如图9所示。 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的两个组分之间形成良好的协同效应,在可

见光的照射下, NaTaO_3 不能激发产生载流子,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 激发产生光生电子对与空穴, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带(VB)上的电子激发到导带(CB)上, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带上的电子注入到 NaTaO_3 导带(CB)上,使其光生载流子有效分离,延长了载流子的寿命,电子在不同组分之间传递有效抑制电子与空穴对的复合^[21]。随后两组分中激发产生的电子移动至表面,并与吸附在复合光催化材料表面的氧气分子结合,从而形成超氧自由基(O_2^-),超氧自由基作为一种强氧化性物质,能对罗丹明B及其他有机污染物产生氧化降解作用。

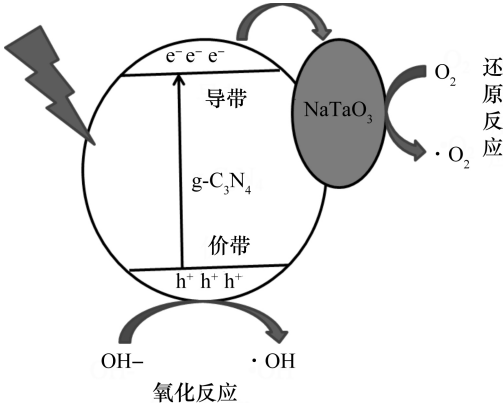


图9 复合光催化材料的光降解有机污染物模型

3 结 论

通过热溶剂法制备了具有可见光催化活性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料,主要研究结果如下:

a) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料呈中空球状结构, 粒径约为 100~300 nm, 紫外-可见漫反射结果表明复合光催化材料具有一定的可见光响应特性。

b) 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料降解罗丹明 B 的催化活性进行测试, 结果表明当光照 120 min, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量为 40 wt% 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 表现出最佳的光催化活性, 且降解率达到 99.6%。

c) 通过活性种俘获实验对复合材料的光降解机理进行了进一步研究, 结果表明超氧自由基为主要活性种, 通过循环光催化实验证明复合材料可见光催化活性稳定性良好。

参考文献:

- [1] 刘欣, 李家科, 李艳艳, 等. $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂制备及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(11): 2688-2692.
- [2] 庞邦永, 傅雅琴. 钒铁硫共掺杂 TiO_2/CF 光催化材料的制备及其可见光活性的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(4): 580-585.
- [3] Jiang J, Cao S, Hu C, et al. A comparison study of alkali metal-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 1981-1989.
- [4] 刘欣, 罗文静, 李家科, 等. 水热法合成 ZnO/BiVO_4 复合光催化剂及其光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(12): 2412-2416.
- [5] 张伟, 黄英, 邵杰, 等. 半导体纳米材料在光催化领域的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(3): 92-96.
- [6] 黄浪欢, 产启中, 张斌, 等. 不同结构钼酸钠的制备及其光解水析氢性能[J]. 催化学报, 2011, 32(12): 1822-1830.
- [7] Kato H, Kudo A. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H_2 and O_2 [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 295(5): 487-492.
- [8] Kato H, Kudo A. Water splitting into H_2 and O_2 on alkali tantalate photocatalysts ATaO_3 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) [J]. Physical Chemistry B, 2001, 105(19): 4285-4292.
- [9] Kato A, Kudo H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO_3 photocatalysts for efficient water splitting[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 331(5/6): 373-377.
- [10] 赵娜, 王月花, 张旻, 等. ATaO_3 ($\text{A}=\text{K}, \text{Na}$) 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2010, 25(4): 26-31.
- [11] Chen F, Yang H, Wang X, et al. Facile synthesis and enhanced photocatalytic H_2 -evolution performance of NiS_2 -modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts [J]. Chinese

Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 296-304.

- [12] 安华, 林波, 薛超, 等. 新型 $\text{BiOI/g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片复合光催化剂的制备及其可见光催化活性增强[J]. 催化学报, 2018, 39(4): 654-663.
- [13] 龙球璐. 宽窄带隙半导体环境净化光催化剂的设计与优化[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 23-67.
- [14] 余长林, 周晚琴, 余济美, 等. 设计和制备能量转换和环境净化的高效异质结光催化剂[J]. 催化学报, 2014, 35(10): 1609-1618.
- [15] 钱雪峰, 宰建陶, 何青泉, 等. 异质结复合材料的设计合成与催化性能[C]//中国化学会全国无机化学学术会议. 北京: 科学出版社 2015: 34-67.
- [16] Reddy K H, Martha S, Parida K M. Facile fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi-NaTaO}_3$ photocatalysts for hydrogen generation under visible light irradiation [J]. RSC Advances, 2012, 2(25): 9423-9436.
- [17] 梁庆华. 石墨相氮化碳的结构调控及增强光催化性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2016: 25-73.
- [18] 崔言娟, 王愉雄, 王浩, 等. 石墨相氮化碳的改性及在环境净化中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28(4): 428-437.
- [19] 姜冬冬, 张丽莎, 王海风, 等. 具有三维网状结构的石墨相氮化碳/还原氧化石墨烯/钼复合材料的合成及可见光催化性能[J]. 材料导报, 2017, 31(20): 1-5.
- [20] Kumar S, Kumar B, Surendar T, et al. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ organic-inorganic hybrid nanocomposite: High-performance and recyclable visible light driven photocatalyst [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 49: 310-318.
- [21] Kim T H, Jo Y H, Lee S W, et al. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ hybrid composite photocatalysts and their photocatalytic activity under simulated solar light irradiation[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2015, 15(9): 7125-7129.
- [22] Suzuki S, Wagata H, Yubuta K, et al. Epitaxial growth of orthorhombic NaTaO_3 crystals on SrTiO_3 (100) surface by flux coating [J]. Crystengcomm, 2015, 17(47): 9016-9019.
- [23] Groenewolt M, Antonietti M. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanoparticles in mesoporous silica host matrices[J]. Advanced Materials, 2010, 17(14): 1789-1792.
- [24] 马琳, 康晓雪, 胡绍争, 等. Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 359-368.
- [25] Wang G Z, Chen H, Luo X K, et al. Bandgap engineering of $\text{SrTiO}_3/\text{NaTaO}_3$ heterojunction for visible light photocatalysis[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2017, 117(20): e25424.
- [26] Chang F, Xie Y, Li C, et al. A facile modification of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with Bi_2O_3 for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 296-304.

C_3N_4 with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2013, 280(8):967-974.

[27] Pan F, Cao Z, Zhao Q, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets made from biomass as highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272:8-15.

[28] 朱永法.纳米结构和能带调控增强氮化碳光催化矿化性能的研究[C]//全国环境催化与环境材料学术会议—助力两型社会快速发展的环境催化与环境材料会议.湖南:湖南大学出版社,2015:67-93.

[29] Lan Z A, Zhang G, Wang X. A Facile synthesisi of Br-modified g- C_3N_4 semiconductors for photoredox water splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 192:116-125.

(责任编辑:刘国金)