



移动扫码阅读

金丽丽, 王文洁, 周瑛, 等. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 水吸收耦合光催化降解异丙醇废气[J]. 能源环境保护, 2023, 37(6): 147–155.

JIN Lili, WANG Wenjie, ZHOU Ying, et al. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ water absorption coupled photocatalytic degradation of isopropanol exhaust gas[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(6): 147–155.

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 水吸收耦合光催化降解异丙醇废气

金丽丽¹, 王文洁², 周 瑛², 於建明³, 陈建孟³, 卢晗锋^{2,*}

(1. 中煤科工集团杭州研究院有限公司, 浙江 杭州 311201; 2. 浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014;
3. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 异丙醇作为一种典型的挥发性有机化合物释放到大气中, 会对环境和人体健康造成危害, 水相吸收和光催化耦合可以实现异丙醇废气的有效治理。本研究以 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为催化剂材料, 考察了其在气液固三相体系中光催化降解异丙醇的性能。发现将 TiO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后, 可见光诱导的异丙醇的光催化降解率显著提高, 其中负载量为质量分数 40% $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射 70 min 时得到了 29.3% 的最佳降解性能, 分别比单一的 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能高 4.24 倍和 1.9 倍。在水吸收耦合光催化剂降解连续净化异丙醇废气中, 40% $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射 180 min 时对异丙醇废气的净化率达到 61.7%, 较纯水提高了 10.6%。经过 5 个周期的实验, 净化率保持在 60% 以上, 表明化学稳定性良好。

关键词: VOCs 净化; 水吸收耦合光催化; $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 异丙醇

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)06-0147-09

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ water absorption coupled photocatalytic degradation of isopropanol exhaust gas

JIN Lili¹, WANG Wenjie², ZHOU Ying², YU Jianming³, CHEN Jianmeng³, LU Hanfeng^{2,*}

(1. CCTEG Hangzhou Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311201, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Isopropanol, as a typical volatile organic compound released into the atmosphere, can cause harm to the environment and human health, and the coupling of aqueous phase absorption and photocatalysis is a useful technical approach for the treatment and degradation of isopropanol waste gas. In this study, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ was used as a catalyst material to investigate its photocatalytic degradation performance of isopropanol in a gas-liquid-solid three-phase system. It was found that the photocatalytic degradation rate of isopropanol induced by visible light was significantly increased after the combination of TiO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The optimal degradation performance of 29.3% was achieved when 40% $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation for 70 minutes, which was 4.24 times and 1.9 times higher than the photocatalytic performance of single TiO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$, respectively. In the continuous purification of isopropanol waste gas by the water absorption coupled photocatalyst degradation, the purification rate of isopropanol waste gas reached 61.7% after 180 minutes of visible light irradiation using 40% $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, which was 10.6% higher than that of pure water. After five cycles of experiments, the purification rate

收稿日期: 2023-06-30

DOI: 10.20078/j.eep.20230708

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC3702003); 浙江省重点研发领雁资助项目(2023C03127)

作者简介: 金丽丽(1987—), 女, 浙江杭州人, 工程师, 主要研究方向为环境污染防治技术研究。E-mail: jll8792@163.com

通讯作者: 卢晗锋(1977—), 男, 浙江东阳人, 教授, 研究方向为大气污染物催化控制及其资源化利用。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

remained above 60%, indicating good chemical stability.

Keywords: VOCs purification; Water absorption coupled photocatalysis; TiO_2 ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; Isopropanol

0 引言

挥发性有机化合物 (VOCs) 可以从许多不同的源中释放,包括汽车尾气、工业排放、溶剂、油漆、清洁剂、建筑材料和家具等,已经成为我国主要的大气污染物之一,对环境和人体健康都有潜在的负面影响^[1-6]。异丙醇作为一种典型的挥发性有机化合物,是电子等行业生产过种中使用的较为廉价的清洗去油剂,其用量及应用范围越来越大,对人体造成严重危害,对周边大气环境造成污染。目前针对异丙醇废气的主要治理方法有吸收法、燃烧法、生物降解法、光催化法等^[7-17]。由于异丙醇能与水任意比混溶这一特性,吸收法是工业上最常用的异丙醇废气治理方法,但如何克服吸收后对水体造成的二次污染,实现异丙醇废气连续吸收净化,是亟需解决的一个问题。论文在水相吸收法的基础上提出了一种新的治理方法——水吸收耦合光催化技术,既保持了吸收法具有的能耗低、效果好、实用范围广等优点,又利用光催化技术降解水吸收后水相的异丙醇,从而实现循环吸收目的,而这一技术最为关键的是高效光催化剂的选择。

TiO_2 是发现时间最早且性能较好的光催化剂之一^[18],由于其具有成本低、无毒、氧化能力强、性能稳定、无二次污染等优点,已被广泛应用于环境领域^[19]。然而,由于 TiO_2 的光谱响应范围窄,导电性差,以及在迁移过程中光产生的电子-空穴对的快速重组,其催化效率非常有限,严重制约了其在光催化领域的发展^[20]。为了提高 TiO_2 的光催化效率,基于 TiO_2 的半导体复合光催化材料成为近年来的一个研究热点。碳纳米管、石墨烯、氮化碳等碳基材料具有良好的导电性和优异的化学稳定性等,引起了人们的广泛关注^[21]。类石墨烯碳氮化合物 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 具有窄带隙宽度、良好的热稳定性和化学稳定性,已经成为一个有前途的光催化剂候选者^[22]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与传统的光催化剂如 TiO_2 相比,具有约 2.7 eV^[23] 的相对窄的禁带宽度,具有优异的可见光响应性能,且在电子转移过程中,其离域共轭 p 结构也提供了相对缓慢的电荷复合和快速的光诱导电荷分离,从而使该材料成为设计高效可见光驱动光催化剂的敏化剂候选材

料。因此,构建 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料是提高光催化反应量子效率的有效策略。

本研究合成了一系列不同 TiO_2 含量的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,并测试了其在可见光照射下对异丙醇的光催化性能,分析了电荷转移机制,提出了可能的催化机理,并进行了水吸收耦合光催化技术净化异丙醇废气的应用,研究结果对 VOCs 废气水相吸收治理具有一定的借鉴价值。

1 实验材料及方法

1.1 材料

尿素、甲醇、乙二醇四乙酸二钠为分析纯,购于中国医药集团化学试剂有限公司;锐钛矿相纳米二氧化钛、L-抗坏血酸为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技有限公司;异丙醇为分析纯,购于衢州巨化试剂有限公司,实验用水为自制去离子水。

1.2 催化剂的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备:尿素在管式炉中以 5 °C/min 的升温速率加热到 550 °C,并在 60 mL/min 的 N_2 流量下保持 4 h,得到的产物为浅黄色块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,然后用玛瑙研钵将其研磨成粉末备用。

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备:首先将 2 g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 2 g TiO_2 分别加入 2 L 去离子水中,分别搅拌 1 h 后超声分散 1 h,分别制得 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 悬浮液。在磁力搅拌条件下,将不同体积的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 悬浊液分别滴加到 TiO_2 悬浊液中,混合物连续搅拌 12 h,然后采用 8 000 r/min 转速离心 20 min,所得固体产物在 200 °C 氮气环境下热处理 2 h,得到 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。本研究制备了 TiO_2 粉末质量分数分别为 20%、40%、60%、80% 的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。

1.3 催化剂表征

分析样品的晶体结构,采用多功能 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO 型,荷兰 PANalytical 公司),使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 (波长 $\lambda=0.154$ nm) 为射线源,工作电压为 60 kV,工作电流为 55 mA,扫描速率为 5 (°)/min,扫描范围为 5°~80°;样品的表面形态用扫描电子显微镜 (S-4700 (II),日本 Hitachi 公司) 进行表征。采用傅里叶红外光谱分析仪 (VERTEX-70 型,德国 Bruker 公司) 分析样品表面的基团,其扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} ,并采用

溴化钾压片法进行压片制样;使用配备积分球的 UV-2700 分光光度计(Shimadzu, 日本)记录紫外可见漫反射吸收光谱,以 BaSO₄为基准。

1.4 光催化性能测试

1.4.1 光催化实验

在玻璃石英反应器中,分别加入体积分数为 0.5% 的异丙醇溶液 100 mL 及一定量的光催化剂,在黑暗条件下搅拌 30 min 以达到吸附-解析动态平衡,采用 300 W 的氙灯作为光源,并固定在液体表面上方 20 cm 处。在氙灯照射期间,使用外部循环水系统对反应系统中的溶液进行持续冷却以保持恒温。每隔 10 min 取一次样品,并进行离心,异丙醇溶液浓度通过气相色谱顶空法测定并按公式计算目标物的降解率(η):

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, η 为降解率,%; C_0 为异丙醇溶液的初始浓度,mg/cm³; C 为某一时刻异丙醇溶液的瞬时浓度,mg/cm³。

1.4.2 捕获剂实验

由于光催化反应过程中会产生某些自由基和空穴等多种活性物质,为进一步确定反应体系中究竟是哪种活性物质起到了关键性的作用,本研究向体系中添加了甲醇(MT)、对苯醌(p-BQ)以及乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)分别作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)及光生空穴(h^+)的捕获剂。同时选择一组不添加任何捕获剂作为空白对照组,通过光催化降解率的下降情况,来确定 TiO₂/g-C₃N₄ 复合材料在光催化降解异丙醇的过程中起决定性作用的活性物质。捕获剂的担载以捕获剂的质量占催化剂样品质量的质量百分比为 5% 为标准进行。

1.5 水吸收耦合光催化实验

水吸收耦合光催化实验主要有 3 部分:气路分配、水吸收耦合光催化反应器和色谱检测。为了产生气态的异丙醇作为模拟的 VOC,在 0 °C 下用空气吹泡液态的异丙醇,流量由质量流量控制器控制,通过与一定流量的空气混合并通过一个缓冲瓶,得到所需浓度的稀释的模拟气体 VOCs。气流空速在 12 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 通入到 30 °C 的水吸收耦合光催化反应器中,吸收液为水,用量为 10 mL,催化剂用量为 0.05 g。使用配备氢火焰电离检测器的气相色谱仪(GC1620-FID 型,捷岛科技)对入口和出口异丙醇的浓度进行在线监测。

净化率(φ)根据方程式计算,如下:

$$\varphi = \frac{C'_0 - C'}{C'_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, φ 为净化率,%; C'_0 为异丙醇气体的入口浓度即初始质量浓度,mg/cm³; C' 为异丙醇气体的出口浓度,mg/cm³。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/g-C₃N₄ 催化剂的结构和形貌

TiO₂/g-C₃N₄ 复合材料是通过静电吸附和热处理过程的简单组合而合成的。合成的样品的晶体结构和相纯度由 XRD 图谱来确定。如图 1 所示,纯 TiO₂ 样品在衍射角 2θ 为 25.3°、37.8°、48.0°、53.9°、55.0° 和 62.6° 处均出现衍射峰,分别对应于锐钛矿相 TiO₂ (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶体平面,衍射峰尖锐,表明晶相纯度很高。XRD 图谱中,纯 g-C₃N₄ 样品大约在 13.1° 和 27.4° 两处表现出明显的衍射峰,后一个衍射峰是最强的,对应于 (002) 晶面,这是一个共轭芳香族化合物的层间堆积产生的特征峰^[24]。13.1° 的衍射峰对应于 (100) 晶面,表明该样品是层状类石墨相氮化碳。TiO₂/g-C₃N₄ 复合材料 XRD 图谱显示,两个样品衍射峰与 TiO₂ 图谱一致, $2\theta=27.4^\circ$ 的峰重叠,几乎没有观察到衍射峰偏移,说明 TiO₂ 与 g-C₃N₄ 之间具有良好的复合效果。

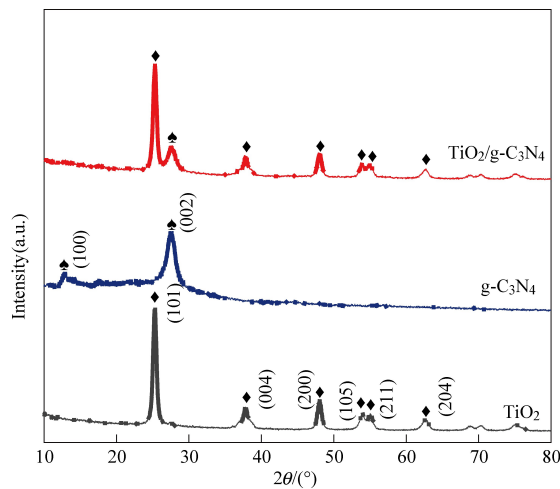


图 1 TiO₂/g-C₃N₄ 和 TiO₂/g-C₃N₄ 复合材料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂, g-C₃N₄ and TiO₂/g-C₃N₄ composites

TiO₂/g-C₃N₄ 和 TiO₂/g-C₃N₄ 的 SEM 表征结果如图 2 所示。图 2(a) 显示,锐钛矿相的 TiO₂ 具有球形的形状和非常明显的聚集,平均粒径约为 25 nm。图 2(b) 显示,g-C₃N₄ 的微观片状结构是

由许多纳米层堆积在一起。图 2(c) 和图 2(d) 显示了 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 SEM 图像。从图 2 可以看出,粉末的颗粒大小略有减小,在层状结构上紧密地负载着许多纳米颗粒。层状结构不仅为锐钛矿相的 TiO_2 颗粒提供了负载点,而且还防止了颗粒的聚集,确保了复合材料的光催化性能。

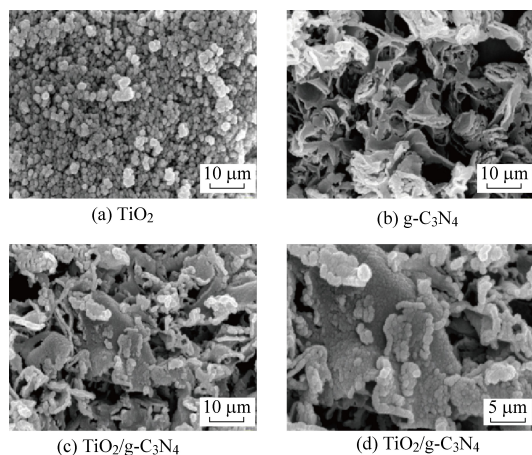


图 2 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

2.2 催化剂的红外光谱分析

图 3 为纯 TiO_2 、纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和样品 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的傅里叶红外光谱图。对于纯 TiO_2 ,在 $700\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 处的主峰被指定为锐钛矿晶体中的 Ti-O-Ti 和 Ti-O 伸缩振动引发的。在 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,500\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的另两个宽峰分别对应于羟基和物理吸附水^[25-26]。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光谱中,从 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰证实了产物中存在两个主要键。在 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 $\text{sp}^2\text{ C}=\text{N}$ 伸缩振动,而在 $1\,242\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,324\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,411\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 $\text{sp}^3\text{ C-N}$ 伸缩振动^[27-28]。在 807 cm^{-1} 处的窄吸收峰则是由三嗪单元伸缩振动引发的^[29-30]。此外, $3\,400\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰是由芳香环缺陷位的 N-H 基团引发的。对于 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品,可以清楚地观察到 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的主要特征峰出现。值得一提的是,与纯 TiO_2 的 Ti-O-Ti 拉伸振动的主要特征峰(峰值在 490 cm^{-1})相比,在 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (峰值在 483 cm^{-1})中观察到轻微地移动到较低的波数。

2.3 催化剂半导体特性

用紫外-可见漫反射光谱法(UV-Vis DRS)测量样品的吸光度,相应的光谱如图 4 所示。可以看出, TiO_2 对紫外光有强烈响应,但对于波长大于 400 nm

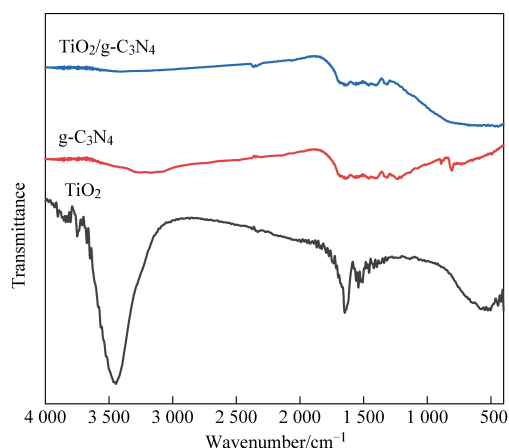


图 3 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 FT-IR 光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

的可见光几乎没有明显的吸收。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收边缘位于 450 nm ,这与报道的带隙宽度 2.70 eV 基本一致^[31]。二元复合材料 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出的光吸收边缘移动到可见光范围,位于 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间,与 TiO_2 相比,显示出优异的可见光响应。究其原因可能是锐钛矿相 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片层间形成了异质结构,导致带隙调整。

由于半导体的吸收光谱范围与它的禁带宽度严格成反比,即:

$$E_g \cdot \lambda = 1\,240 \quad (3)$$

式(3)中: E_g 为禁带宽度, eV ; λ 为吸收波长, nm 。半导体的禁带宽度是衡量其光催化性能的重要指标之一。半导体材料的禁带宽度可以通过结合 UV-Vis DRS 光谱和 Tauc 公式来有效估算,如图 4 所示。Tauc 公式为^[32]:

$$(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

式(4)中: A 为吸收系数; α 为比例常数; $h\nu$ 为光子能量, eV ; n 与半导体是间接带隙还是直接带隙半导体有关, TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是间接带隙半导体,因此 n 取 $1/2$ 。计算出 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (TiO_2 质量分数为 40%) 的禁带宽度分别为 3.15 、 2.62 、 2.70 eV 。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的掺入和相互作用力的产生降低了 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的禁带宽。与纯 TiO_2 相比,该复合材料在分离光产生的电子-空穴对方面具有更高的效率。

2.4 催化剂的可见光催化活性

图 5(a) 为不同催化剂(催化剂质量相同)在可见光照射条件下对异丙醇溶液的降解率随时间的变化曲线。从图中可以看出,样品在 70 min 内

对于异丙醇的去除能力从高到低依次为 40% - $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料 (降解率 29.3%)、60% - $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料 (降解率 25.9%)、20% - $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料 (降解率 18.1%)、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (降解率 15.7%)、80% - $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料 (降解率 14.4%) 和 TiO_2 (降解率 6.9%)。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中 TiO_2 的质量分数对光催化活性有明显影响。采用 Langmuir - Hinshelwood 拟一级动力学模型^[33] 分析了光催化降解动力学, 该模型可表示为:

$$\ln(c_0/c_t) = k_t t \quad (5)$$

式(5)中: c_0 是建立吸附平衡后异丙醇的初始浓度, mg/m^3 ; c_t 是时间 t 时异丙醇的浓度, mg/m^3 ; k_t 是表观拟一级速率常数, min^{-1} 。

如图 5(b) 所示, k_t 与 t 之间的线性关系表明, 异丙醇的光催化降解过程可以通过拟一级模型很好地拟合。随着 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中 TiO_2 质量分数从 20% 增加到 80%, 光催化速率常数先增大后减小, 当 TiO_2 含量占 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 40% 时, 其光降解速率最好。

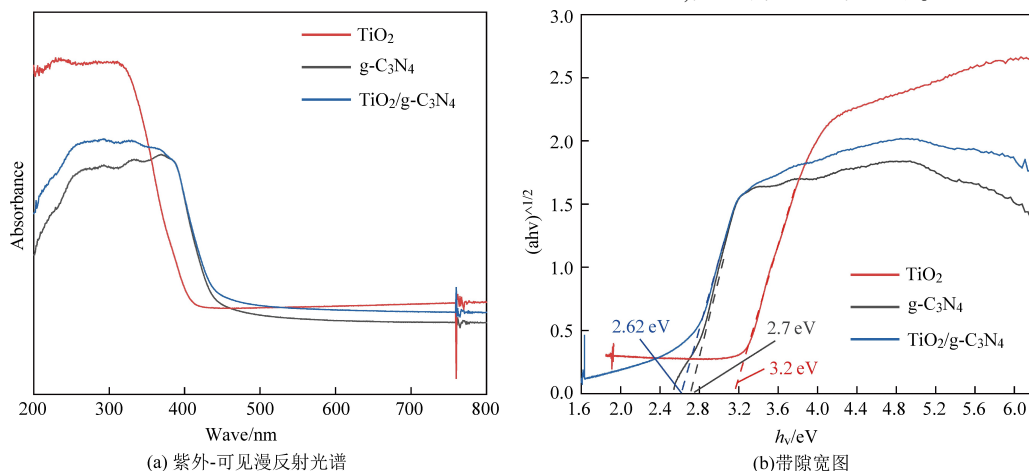


图 4 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料紫外-可见漫反射光谱和带隙宽图

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra and bandgap width diagrams of TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

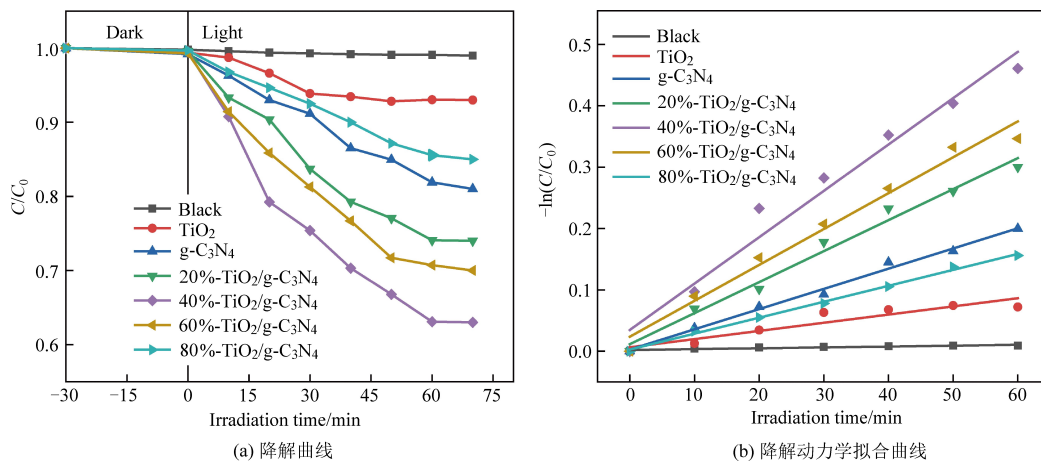


图 5 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对异丙醇溶液的降解曲线和降解动力学拟合曲线

Fig. 5 The degradation curves and kinetic fitting curves of isopropanol solution by TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

2.5 催化剂的光催化机理研究

在光催化反应过程中, 一些活性物质, 如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和空穴 (h^+) 是由可见光照射产生的。为了进一步了解 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的光催化机理, 在可见光照射下, 有必要确定 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料降解异丙醇的

过程中哪些活性物质在中起重要作用。如图 6 所示, 当加入 MT 和 p-BQ 时, 光催化性能明显下降, 表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是异丙醇降解的主要活性物质。加入 EDTA-2Na 对异丙醇的光分解过程的影响较弱, 这意味着 h^+ 在异丙醇光分解中起着相对较小的作用。

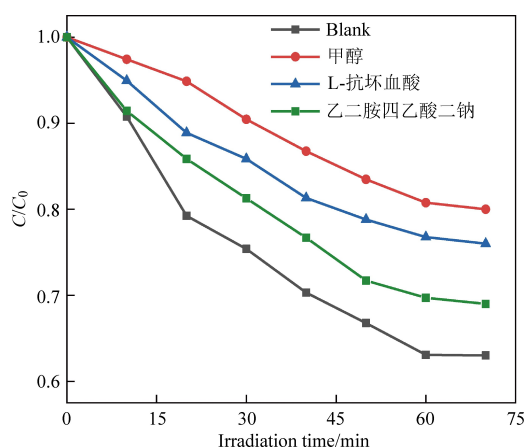
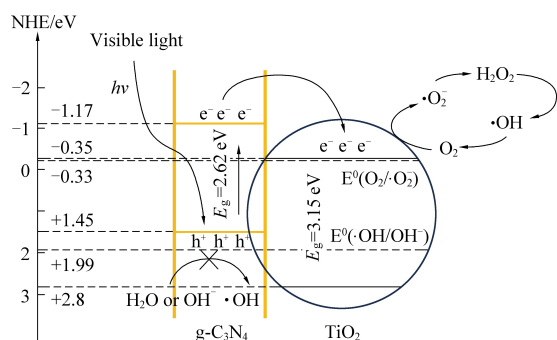
图6 40%-TiO₂/g-C₃N₄复合材料的活性物质捕获实验Fig. 6 Active material capture experiment of 40%-TiO₂/g-C₃N₄ composites

图7提出了在可见光照射下,在TiO₂/g-C₃N₄界面上一种电子空穴分离和运输的机理。TiO₂和g-C₃N₄的导带(CB)和价带(VB)电位可以通过公式确定^[34]:

图7 可见光照射下TiO₂/g-C₃N₄复合材料界面光激发电子空穴分离和运输过程的机理示意图Fig. 7 Schematic diagram of the mechanism of photoexcited electron-hole separation and transport processes at the interface of TiO₂/g-C₃N₄ composites under visible light irradiation

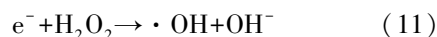
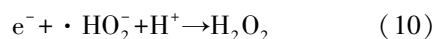
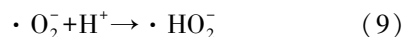
$$E_{VB} = \chi - E^e + 1/2 E_g \quad (6)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (7)$$

式(6~7)中: E_{CB} 、 E_{VB} 和 E_g 分别是半导体的导带电位、价带电位和带隙; χ 是Sanderson电负性; E^e 是氢标的自由电子能电极电势(4.50 eV)^[34]。其中,TiO₂和g-C₃N₄的 χ 分别为5.81 eV^[35]、4.73 eV^[36],TiO₂和g-C₃N₄的导带电位为-0.35 eV、-1.17 eV,TiO₂和g-C₃N₄的价带电位为2.8 eV、1.45 eV。由于g-C₃N₄(-1.17 eV)的导带电位比TiO₂(-0.35 eV)更负,因此g-C₃N₄中的电子可以很容易地通过紧密的界面连接转移到TiO₂的导带中,而空穴仍然存在于g-C₃N₄的价带中。这种从g-C₃N₄

到TiO₂的电子转移可以降低电子空穴复合的概率,从而导致有效的电荷分离和光催化活性的提高。

由于TiO₂(-0.35 eV)的导带电位比标准氧化还原电位 $E^0(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$, -0.33 eV^[37]更负,因此在TiO₂的导带中积累的电子可以转移到吸附的氧分子上产生 $\cdot\text{O}_2^-$,然后进一步反应最终产生活性 $\cdot\text{OH}$ 自由基,如下所示^[38]:



因此,生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 作为有效氧化剂将与异丙醇分子反应,生成最终产物CO₂和H₂O。然而,由于标准氧化还原电位 $E^0(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-)$, 1.99 eV^[37]比g-C₃N₄(1.45 eV)的价带电位更大,因此g-C₃N₄的价带中的光诱导空穴不能氧化OH⁻或H₂O形成 $\cdot\text{OH}$,这表明光生空穴不是本研究异丙醇降解的主要活性物质。

2.6 催化剂的吸收耦合光催化应用

为了探究水吸收耦合光催化技术净化异丙醇废气可行性,以及探究TiO₂/g-C₃N₄复合材料的质量比水吸收耦合光催化性能的影响,考察了在光催化作用下水吸收异丙醇的性能。图8是温度为30℃,初始质量浓度为5 000 mg/m³的异丙醇在不同催化剂条件下的净化率随时间的变化,以及温度为30℃,异丙醇初始质量浓度为5 000 mg/m³,TiO₂/g-C₃N₄复合材料中的TiO₂质量分数分别为20%、40%、60%和80%时异丙醇的吸收耦合光催化净化率变化。

结果表明,选择不添加光催化剂、添加纯TiO₂和纯g-C₃N₄作为对比,可见光照射180 min后,TiO₂/g-C₃N₄复合材料对异丙醇废气的净化率较空白实验、TiO₂和g-C₃N₄均有大幅提高。随着TiO₂含量的增加,对异丙醇废气的净化效果呈现出先上升后下降的趋势,原因可能是随着TiO₂含量的增加,能响应可见光的g-C₃N₄含量过低,从而致使催化剂的催化效果下降。其中,质量分数40%-TiO₂/g-C₃N₄复合材料的水吸收耦合光催化净化异丙醇废气的性能最优异,该结果与单一的光催化降解异丙醇实验中,40%-TiO₂/g-C₃N₄复合材料降解异丙醇效果最佳的结果一致。

为了探究pH对水吸收耦合光催化净化性能的影响,图9是温度为30℃,异丙醇初始质量浓度为5 000 mg/m³,不同pH时TiO₂/g-C₃N₄复合

材料水吸收耦合光催化净化异丙醇废气的净化率变化。结果表明,酸性条件下,由于水分解朝逆方向进行,导致光催化效果受到抑制,因此水吸收耦合光催化净化效果较中性环境更差。弱碱性条件

下,提供了更多的 OH^- , 产生了更多的 $\cdot\text{OH}$, 因此其净化率更高,而强碱性条件下, TiO_2 会与强碱反应生成钛酸盐,使催化剂失活从而导致净化效果变差。

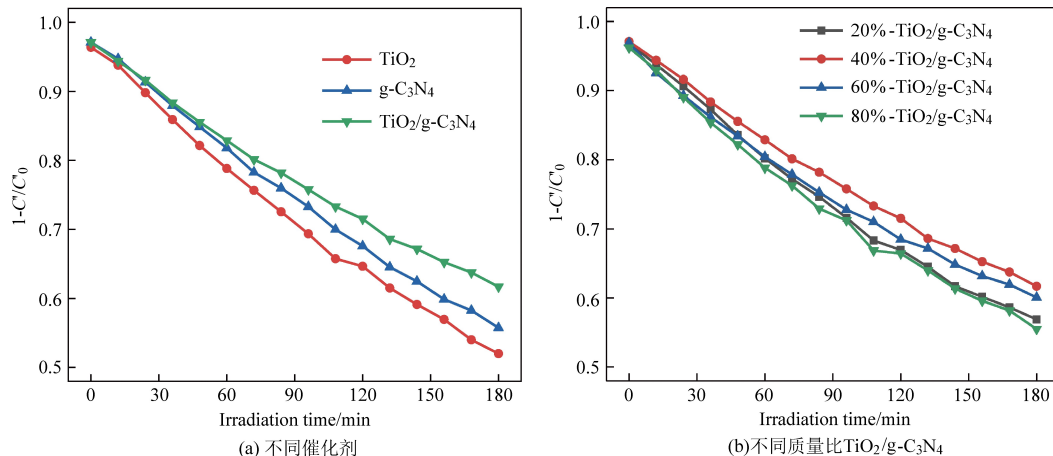


图 8 异丙醇在不同催化剂以及不同质量比 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料条件下的吸收耦合光催化净化曲线

Fig. 8 Absorption-coupled photocatalytic purification curves of isopropanol under different catalysts and different mass ratios of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

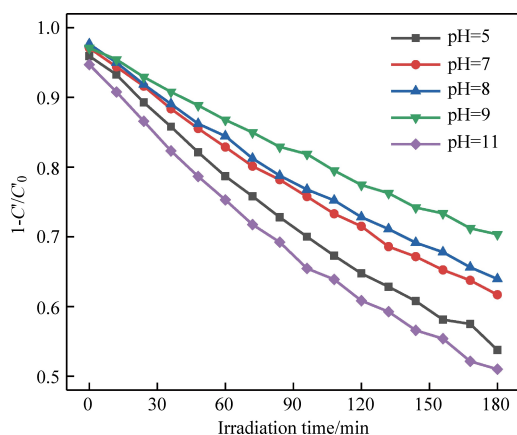


图 9 异丙醇在不同 pH 下的吸收耦合光催化净化曲线

Fig. 9 Absorption-coupled photocatalytic purification curves of isopropanol at different pH

2.7 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的稳定性和重复性

光催化剂除了光催化性能外,其重复性和稳定性在实际应用中也具有重要意义。在相同的实验条件下,5 次循环均使用 TiO_2 质量分数 40% 的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化剂。每次循环后,样品用无水乙醇和去离子水彻底清洗,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,然后在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 1 h 后再使用。在可见光照射 180 min 后,催化剂对异丙醇废气的净化率分别为 61.7%、62.6%、60.8%、60.0%、61.1%。从图 10 中可以看出,5 次循环后复合材料对异丙醇废气的净化效果没有明显下降,说明催化剂在光催化反应过程中具有一定的稳定性。

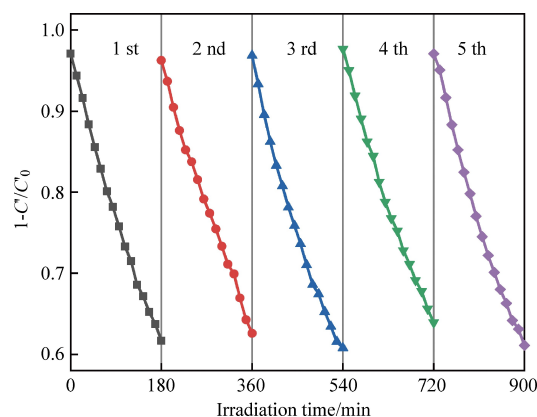


图 10 TiO_2 质量分数为 40% 的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料水吸收耦合光催化净化异丙醇循环实验

Fig. 10 Cyclic experiments on water absorption-coupled photocatalytic purification of isopropanol using $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite material with 40% TiO_2 mass fraction

3 结 论

(1) 通过静电吸附法和热处理工艺合成的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,复合程度较好,层状结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可为 TiO_2 颗粒提供位点,还可以使其均匀负载。相对纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的光生电子-空穴对分离效率更高。

(2) 相比单一的 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对可见光具有良好的吸收利用率和对异丙醇的光催化活性,光催化性能提高 4.24 倍和 1.9 倍, TiO_2 质量分数 40% 的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化活性

最佳。

(3) 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 是异丙醇光降解的主要活性物质。 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料应用于水吸收耦合光催化净化技术是可行的, 在可见光光照 180 min 时对异丙醇废气的净化率达到 61.7%, 较纯水提高了 10.6%, 经过 5 个周期的实验, 净化率保持在 60% 以上, 表明化学稳定性良好。

参考文献 (References):

- [1] ZHAO Qun, LI Yingjie, CHAI Xiaolong, et al. Interaction of inhalable volatile organic compounds and pulmonary surfactant: Potential hazards of VOCs exposure to lung[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 512–520.
- [2] 李勤勤, 张志娟, 李杨, 等. 石油炼化无组织 VOCs 的排放特征及臭氧生成潜力分析[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1323–1331.
LI Qinqin, ZHANG Zhijuan, LI Yang, et al. Characteristics and ozone formation potential of fugitive volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industry in Pearl River Delta[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(5): 1323–1331.
- [3] 何梦林, 肖海麟, 陈小方, 等. 化工园区基于排放环节的 VOCs 排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 38–48.
HE Menglin, XIAO Hailin, CHEN Xiaofang, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds in chemical industry park based on emission links[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(1): 38–48.
- [4] ZHU Qiuyun, TANG Xi, FENG Shasha, et al. ZIF-8@ SiO_2 composite nanofiber membrane with bioinspired spider web-like structure for efficient air pollution control[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581: 252–261.
- [5] 姚森, 魏巍, 程水源, 等. 轻型汽油车 VOCs 排放特征及其大气反应活性[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10): 2923–2929.
YAO Sen, WEI Wei, CHENG Shuiyuan, et al. Emission characteristics and chemical reactivity of volatile organic compounds from light-duty gasoline vehicles[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 2923–2929.
- [6] THAM Kwok Wai, WARGOCKI Pawel, TAN Yan Fen. Indoor environmental quality, occupant perception, prevalence of sick building syndrome symptoms, and sick leave in a Green Mark Platinum-rated versus a non-Green Mark-rated building: A case study[J]. *Science and Technology for the Built Environment*, 2015, 21(1): 35–44.
- [7] 黄海凤, 徐琴琪, 陈晓, 等. 整体式 Mn 基复合金属氧化物催化燃烧 VOCs 性能研究[J]. *环境化学*, 2018, 37(7): 1583–1590.
HUANG Haifeng, XU Qinqi, CHEN Xiao, et al. Catalytic combustion of VOCs by integral Mn-based mixed metal oxide[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(7): 1583–1590.
- [8] 卢哈锋, 黄金星, 周瑛, 等. 沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂结构和性能的影响[J]. *化工学报*, 2015(6): 2105–2111.
LU Hanfeng, HUANG Jinxing, ZHOU Ying, et al. Effect of precipitants on structure and performance of Cu-Mn-Ce mixed oxide catalysts[J]. *CIESC Journal*, 2015(6): 2105–2111.
- [9] LU Hanfeng, KONG Xianxian, HUANG Haifeng, et al. Cu-Mn-Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 32(6): 102–107.
- [10] 潘烈群, 卢哈锋, 殷操, 等. 制备方法对 SrTiO_3 可见光光催化活性的影响[J]. *中国稀土学报*, 2011(3): 30–35.
PAN Liequn, LU Hanfeng, YIN Cao, et al. Effects of preparation methods on photocatalytic activity of SrTiO_3 under visible light irradiation[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2011(3): 30–35.
- [11] 卢哈锋, 周瑛, 徐柏庆, 等. Au 掺杂方式对锐钛矿 TiO_2 光催化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(3): 459–464.
LU Hanfeng, ZHOU Ying, XU Boqing, et al. Effect of gold doping on the photocatalytic activity of the anatase TiO_2 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(3): 459–464.
- [12] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117–134.
- [13] KIM Ki Joong, KANG Chan Soon, YOU Young Jae, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons[J]. *Catalysis Today*, 2005, 111(3): 223–228.
- [14] YANG Peng, FAN Shaokang, CHEN Zhenyang, et al. Synthesis of Nb_2O_5 based solid superacid materials for catalytic combustion of chlorinated VOCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 114–124.
- [15] BAI Guangmei, DAI Hongxing, DENG Jiguang, et al. The microemulsion preparation and high catalytic performance of mesoporous NiO nanorods and nanocubes for toluene combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 200–208.
- [16] ZOU Weixin, GAO Bin, OK Yong Sik, et al. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon based nanocomposites: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 845–859.
- [17] SHENG Ying, ZHANG Le, WANG Yanqiang, et al. Explore energy saving operation strategy: Indoor VOCs removal performance of silica gel rotor in clean-air heat pump system at low regeneration air temperature[J]. *Energy & Buildings*, 2019, 202: 109379.
- [18] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37–38.
- [19] 杨传玺, 王小宁, 杨帅, 等. 纳米二氧化钛光催化及其降解印染废水研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(6): 1185–1189.

- YANG Chuanxi, WANG Xiaoning, YANG Shuai, et al. Research progress of nanometer titanium dioxide photocatalytic and its degradation of printing and dyeing wastewater[J]. Applied Chemicals, 2017, 46(6): 1185-1189.
- [20] WANG H, YOU T T, SHI W W, et al. Au/ TiO_2 /Au as a plasmonic coupling photocatalyst [J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2012, 116(10): 6490-6494.
- [21] WANG W J, YU J C, XIA D H, et al. Graphene and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets cowrapped elemental sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under Visible-light [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15): 8724-8732.
- [22] DONG G P, ZHANG Y H, PAN Q W, et al. A fantastic graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2014, 20: 33-50.
- [23] BABAR S, GAVADE N, SHINDE H, et al. Evolution of waste iron into magnetically separable $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst: An efficient and economical waste management approach[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 4682-4694.
- [24] 李荣荣, 王锐, 宫红. 热聚合制备 $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 217-223.
- LI Rongrong, WANG Rui, GONG Hong. Preparation of $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst by thermal polymerization and its photocatalytic properties [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(6): 217-223.
- [25] LIU A, GU J Y, WANG Z J, et al. Graphitic- C_3N_4 -hybridized TiO_2 nanosheets with reactive {001} facets to enhance the UV- and visible-light photocatalytic activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 216-223.
- [26] CHANG F, ZHANG J, XIE Y C, et al. Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ hybrids [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 574-581.
- [27] PENG T Y, MAO J, LI K, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-Pt- TiO_2 nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14: 16745-16752.
- [28] WANG Y P, HAN C J, WANG C, et al. A modified Johnson-Cook model for $\text{Cr}_2\text{Ni}_4\text{Mo}$ rotor steel over a wide range of temperature and strain rate [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 2922-2927.
- [29] DAVID J M, KAI P Q, STEPHEN A S, et al. Highly efficient photocatalytic H_2 evolution from water using visible light and structure-controlled graphitic carbon nitride [J]. Angewandte Chemie, 2014, 126(35): 9694-9399.
- [30] JIA G Y, SHU H W, JING X L, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 16883-16890.
- [31] LI Y, JI C N, LU Y X, et al. In situ synthesis of carbon/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites for visible catalysis by facile one-step pyrolysis of partially formaldehyde-modified dicyandiamide [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 214: 28-33.
- [32] SU J Y, ZHU L, GENG P. Self-assembly graphitic carbon nitride quantum dots anchored on TiO_2 nanotube arrays: An efficient heterojunction for pollutants degradation under solar light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 316(5): 159-168.
- [33] LI S Y, HU C C, LIN S Z, et al. A novel design of piezoresistive type underwater acoustic sensor using SOI wafer [C]. Singapore: Proceedings of OCEANS Asia Pacific, 2006: 1-4.
- [34] YONG X, MARTIN A A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals [J]. American Mineralogist, 2000, 85(3-4): 543-556.
- [35] LEI G, CHANG C H, JING L, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric $\text{g-C}_3\text{N}_4$ loaded with Ag nanoparticles [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 410: 215-222.
- [36] GAO S S, TIAN Y M, XUE J Z, et al. Phosphorus and nitrogen co-doped titania photocatalysts with a hierarchical meso-/macroporous structure [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44: 6754-6763.
- [37] XIAN L F, WEN M T, LEI J, et al. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite photocatalyst: Preparation, characterization, and the role of Al_2O_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 180: 170-177.
- [38] LIU W, WANG M L, XU C X, et al. Facile synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 386-393.