

类石墨相 C_3N_4 可见光催化还原 $Cr(VI)$ 废水的研究

李瑞桢¹, 徐秋鹏^{1,2}, 汪虹西¹, 邹落梅¹, 李红菲¹, 廖宇琴¹, 王万涛¹,
袁基刚¹, 王成端^{1,3}

(1. 四川理工学院 化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院 化学工程学院, 四川 自贡 643000; 3. 四川文理学院 化学化工学院, 四川 达州 635000)

摘要: 采用一步煅烧法制备了具有良好可见光催化活性的类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)催化剂,并通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱对 $g-C_3N_4$ 催化剂的晶体结构、表面形貌和分子结构等特性进行了表征。结果表明,该 $g-C_3N_4$ 催化剂具有类石墨相晶型、良好的分散性和吸附性能,结合可见光可用于催化还原 $Cr(VI)$ 废水。在 $Cr(VI)$ 废水的体积为50 mL、空穴消耗剂(甲酸)的浓度为0.78 mol/L、 $g-C_3N_4$ 催化剂的质量为80 mg、 $Cr(VI)$ 废水的初始浓度(以 $K_2Cr_2O_7$ 计)为50 mg/L条件下,35 min内对 $Cr(VI)$ 的可见光催化还原效率达96.85%,并分析了 $g-C_3N_4$ 催化剂对 $Cr(VI)$ 的光催化还原机理。

关键词: 类石墨相 C_3N_4 ; 可见光; 光催化还原; $Cr(VI)$ 废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0089-05

Visible-light Photocatalytic Reduction of $Cr(VI)$ Wastewater Using Graphite-like Carbon Nitride

LI Rui-zhen¹, XU Qiu-peng^{1,2}, WANG Hong-xi¹, ZOU Luo-mei¹, LI Hong-fei¹,
LIAO Yu-qin¹, WANG Wan-tao¹, YUAN Ji-gang¹, WANG Cheng-duan^{1,3}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)

Abstract: One-step calcination method was used to synthesize graphite-like carbon nitride ($g-C_3N_4$) with good visible-light photocatalytic activity. The properties including the crystalline structure, the surface morphology, and the molecule structure of $g-C_3N_4$ were characterized using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR). The results indicated that the one-step calcination method had successfully synthesized $g-C_3N_4$ with good dispersity and adsorptivity. Visible-light photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ wastewater using $g-C_3N_4$ as photocatalyst was investigated, as well as the factors of the photocatalytic reduction process. The reduction efficiency of $Cr(VI)$ reached up to 96.85% within 35 min in a test where the volume of $Cr(VI)$

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(61601313); 四川省教育厅重点项目(16ZA0261); 四川理工学院人才引进项目(2015RC02); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610622032); 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室项目(GK201611)

wastewater solution was 50 mL, the concentration of formic acid as holes scavenger was 0.78 mol/L, the mass of $g-C_3N_4$ was 80 mg, and the initial concentration of Cr(VI) in wastewater (calculated as the concentration of potassium dichromate) was 50 mg/L. In the end, the photocatalytic reduction mechanism of Cr(VI) on the surface of $g-C_3N_4$ catalyst was discussed.

Key words: $g-C_3N_4$; visible-light; photocatalytic reduction; Cr(VI) wastewater

随着电镀、印染、化工等行业的发展,铬的应用越来越广泛,同时带来的污染尤其是六价铬超标问题日趋严重^[1],我国已经将铬列为第一类污染物。目前处理六价铬废水的方法主要有生物法、离子交换法、化学沉淀法和吸附法等^[2],但是均具有局限性。例如生物法菌种成活率低、离子交换法成本高、化学沉淀法后续处理繁琐、吸附法无法将铬从根本上去除等。已有的研究证明半导体光催化技术在还原 Cr(VI) 方面表现出了较好的效果,且无二次污染^[3~6]。类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种窄禁带半导体材料,在可见光照射下具有良好的光催化性能^[7]。由于碳和氮在地球中储量丰富、价格低廉、无毒,因此 $g-C_3N_4$ 作为光催化剂具有巨大的发展潜力。

1 试验材料与方法

1.1 催化剂的制备

准确称取 5 g 三聚氰胺(AR 分析纯)放入陶瓷坩埚中,再将坩埚放入 550 °C 马福炉中恒温 4 h,取出后自然冷却至室温,将得到的黄色样品研磨成粉状备用。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)的辐射源为 Cu K α 射线,管电压为 30 kV,管电流为 10 mA,扫描速度为每秒 0.02°。扫描电子显微镜(SEM)的加速电压为 15 kV。傅里叶红外光谱(FT-IR)使用 KBr 压片制样,扫描速度为 4 cm/s,扫描波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} 。

1.3 光催化还原过程

光催化反应在液相光化学反应器系统中进行,可见光源为氙灯。以重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)溶液作为 Cr(VI) 废水来源,其废水浓度以 $K_2Cr_2O_7$ 计。向 50 mL 一定浓度的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液加入 $g-C_3N_4$ 和甲酸空穴消耗剂,并在黑暗处搅拌至吸附平衡后开启可见光源。每隔一段时间取 2 mL 反应溶液放入离心机中分离,取 1 mL 上清液稀释后,利用国标法(GB 7466—87)测定吸光度。通过 Cr(VI) 标准曲线计算

不同光照时间下 Cr(VI) 废水的浓度,Cr(VI) 的光催化还原效率由不同时间下得到的浓度 C_t 与初始浓度 C_0 的比值计算得出。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 $g-C_3N_4$ 催化剂的 XRD 图谱。

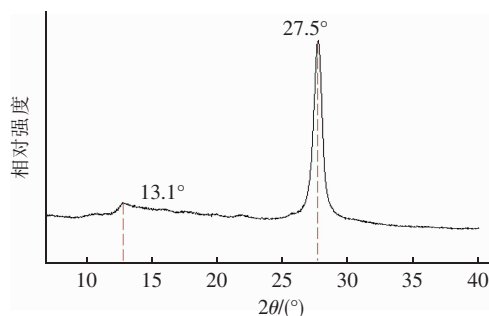


图 1 $g-C_3N_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $g-C_3N_4$

由图 1 可知,在 13.1° 和 27.5° 位置有两个特征峰,其中 13.1° 处的峰表明一步煅烧合成样品中含有三嗪环结构, 27.5° 处的峰与层间堆叠有关,这两个特征峰与类石墨相 C_3N_4 的衍射峰一致(JCPDS No. 87-1526)^[8],说明一步煅烧法成功合成了类石墨相氮化碳。

2.1.2 SEM 分析

图 2 为 $g-C_3N_4$ 的 SEM 照片。

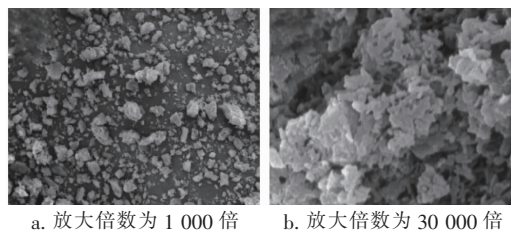


图 2 $g-C_3N_4$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $g-C_3N_4$

由图 2(a) 可见 $g-C_3N_4$ 呈颗粒状,粒径为 1 ~ 17 μm ,分散性较好,说明在光催化过程中 $g-C_3N_4$ 可以均匀分散于反应溶液中;由图 2(b) 可见,颗粒状的

$g-C_3N_4$ 表面具有许多的微孔,这种微孔结构有利于吸附污染物,进而提高光催化的反应效率^[9]。

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 为 $g-C_3N_4$ 的傅里叶变换红外光谱。

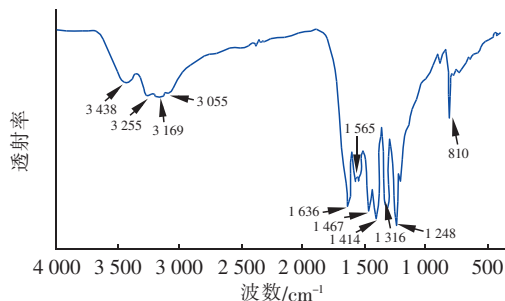


图 3 $g-C_3N_4$ 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of $g-C_3N_4$

由图 3 可知,在 810 、 $1\ 248 \sim 1\ 650$ 、 $3\ 000 \sim 3\ 500\ cm^{-1}$ 存在特征吸收谱带。其中, $810\ cm^{-1}$ 处较尖的吸收峰是由三嗪环的平面外弯曲振动形成的,这与 XRD 的结果一致,进一步证明了其具有 C—N—C 的伸展网络结构。在 $1\ 248 \sim 1\ 650\ cm^{-1}$ 范围内较强的吸收谱带是由典型的庚嗪杂环 (C_6N_7) 伸缩振动引起的。而在 $3\ 000 \sim 3\ 500\ cm^{-1}$ 范围内的宽谱带是由于 $=NH$ 和 $-NH_2$ 的特征吸收产生的。因此,FT-IR 光谱进一步证明了制备的催化剂是具有类石墨相结构的 C_3N_4 ^[8]。

2.2 影响因素分析

2.2.1 甲酸空穴消耗剂量的影响

以甲酸为空穴消耗剂,在光催化还原过程中加入不同浓度的甲酸, $Cr(VI)$ 废水的初始浓度为 $70\ mg/L$,体积为 $50\ mL$, $g-C_3N_4$ 催化剂的质量为 $50\ mg$,反应时间为 $50\ min$ 。图 4 为甲酸浓度对 $Cr(VI)$ 光催化还原效率的影响。

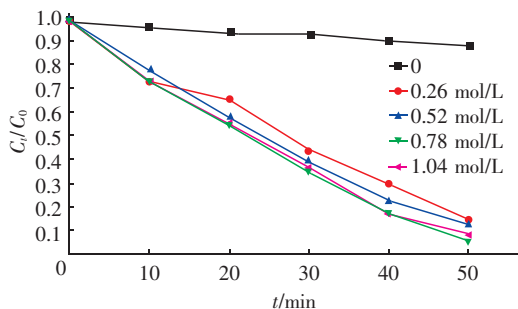


图 4 甲酸浓度的影响

Fig. 4 Effect of formic acid concentration

由图 4 可以看出,未加入甲酸时,仅有 10.87%

的 $Cr(VI)$ 被还原,光催化还原效率较低;加入甲酸后,光催化还原 $Cr(VI)$ 的效率急剧升高。当甲酸含量为 $0.78\ mol/L$ 时,可见光照射 $50\ min$ 后 $Cr(VI)$ 的还原率达到 93.86% 。分析原因,可能是由于甲酸与光照产生的空穴发生反应,减小了 $g-C_3N_4$ 催化剂中电子与空穴的复合几率,从而提高了 $g-C_3N_4$ 的光催化活性^[6]。继续增加甲酸浓度至 $1.04\ mol/L$,还原效果(还原率为 91.40%)并未进一步提高,其原因可能是甲酸含量为 $0.78\ mol/L$ 时,消耗空穴的速率与还原 $Cr(VI)$ 的速率已达到平衡,过量的甲酸与 $Cr(VI)$ 竞争催化剂表面的活性位点,从而影响还原效率^[10]。因此,确定后续试验中甲酸的浓度为 $0.78\ mol/L$ 。

2.2.2 $g-C_3N_4$ 催化剂用量的影响

催化剂能为光催化反应提供活性位点,且含量越多提供的活性位点越多,但同时也会增加反应液的浊度,影响溶液的透光性,使催化剂受光照激发的程度减小,从而导致光催化反应效率降低^[11]。因此,确定最佳催化剂用量不仅可以使光催化效率达到最佳,还可以节约成本。试验过程中, $Cr(VI)$ 废水的初始浓度为 $70\ mg/L$,体积为 $50\ mL$,甲酸浓度为 $0.78\ mol/L$,反应时间为 $60\ min$ 。图 5 为 $g-C_3N_4$ 催化剂用量对 $Cr(VI)$ 光催化还原效率的影响。

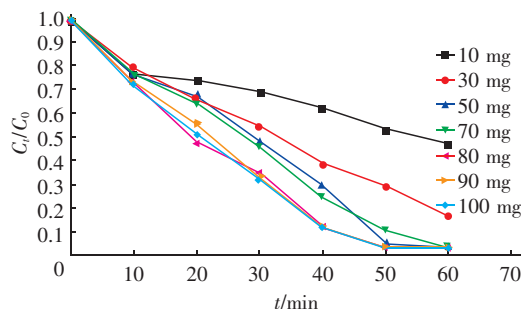


图 5 $g-C_3N_4$ 催化剂用量的影响

Fig. 5 Effect of $g-C_3N_4$ dosages

由图 5 可知,前 $10\ min$ 内还原速率较快,可能是由于催化剂表面的活性位点较多, $Cr(VI)$ 被快速吸附到催化剂表面。 $10 \sim 60\ min$ 还原速率不断降低,可能是由于前 $10\ min$ 吸附的 $Cr(VI)$ 占据了催化剂表面的所有活性位点,未还原的 $Cr(VI)$ 与已经吸附的 $Cr(VI)$ 产生竞争吸附,且未还原的 $Cr(VI)$ 需等待已经吸附的 $Cr(VI)$ 还原完全才能被催化剂吸附还原,因此还原速率降低。当催化剂的含量在 $10 \sim 80\ mg$ 时,随着催化剂含量的增加还原效率逐

渐增大,这是由于催化剂为反应提供的活性位点增多,从而增大了催化剂与污染物的接触面积。当催化剂的含量进一步增加到 90 mg 甚至 100 mg 时,反应效率并未继续增大,可能是由于催化剂用量过大,使溶液的浊度增大,进而降低了催化剂受光源照射激发产生的电荷量,催化还原效果变差^[12]。因此,后续试验中选择催化剂的用量为 80 mg。

2.2.3 Cr(VI)废水初始浓度的影响

试验过程中,Cr(VI)废水体积为 50 mL,甲酸的含量为 0.78 mol/L,催化剂的质量为 80 mg,光照时间为 35 min,分析 Cr(VI)废水初始浓度对光催化还原过程的影响,结果如图 6 所示。

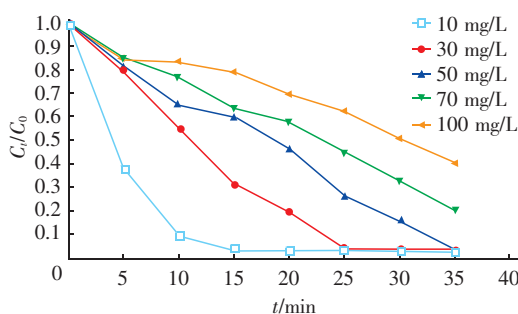


图 6 Cr(VI)废水初始浓度的影响

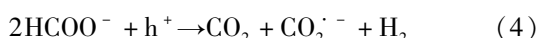
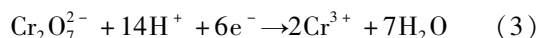
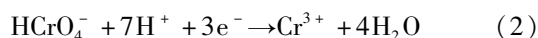
Fig. 6 Effect of initial concentration of Cr(VI)

由图 6 可知,当 Cr(VI)废水初始浓度分别为 10、30、50、70、100 mg/L 时,对 Cr(VI)的还原率分别为 97.67%、96.34%、96.85%、79.46%、59.41%,且催化剂的降解率分别为 6.1×10^{-3} 、 14.5×10^{-3} 、 17.3×10^{-3} 、 19.9×10^{-3} 、 21.2×10^{-3} mg/(L·mg·min)。分析原因:①在该试验条件下,催化剂含量一定,不断增加 Cr(VI)废水的初始浓度,则催化剂提供的活性位点不足以满足越来越多的 Cr(VI),导致对高浓度废水的还原率偏低^[12]。②催化剂的降解率差异较大主要是由于光照时间相同,在光催化还原后期,低浓度的 Cr(VI)基本被还原完全,因此污染物减少,不能充分利用催化剂活性位点;而高浓度的 Cr(VI)废水可继续提供足量的污染物,充分利用催化剂的活性位点,保持较快的降解速率^[13]。综合以上分析,确定 Cr(VI)废水的初始浓度为 50 mg/L。

2.3 光催化还原机理

在可见光照射下,当光照强度大于 g-C₃N₄ 的带隙宽度时,g-C₃N₄ 受到激发产生电荷对[见式(1)];其中,电子从 g-C₃N₄ 的价带跃迁到导带并还原吸附

其表面的 Cr(VI)为 Cr(III)[见式(2)、(3)];价带上的空穴被甲酸捕获生成 CO₂^{·-}[见式(4)]^[5,11,14],一方面空穴被捕获使光生电荷的复合率降低,另一方面生成的 CO₂^{·-}具有很好的还原性能,可以还原 Cr(VI)为 Cr(III),从而共同促进六价铬的光催化还原效率的提高。



光催化还原机理如图 7 所示。

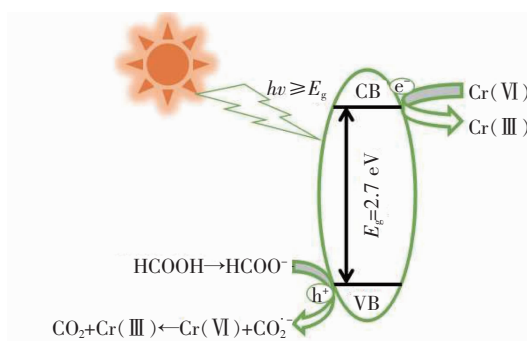


图 7 g-C₃N₄ 还原 Cr(VI)的机理

Fig. 7 Photocatalytic reduction mechanism of Cr(VI) using g-C₃N₄ under visible-light irradiation

3 结论

采用一步煅烧法成功合成了具有类石墨相晶型、良好分散性、良好吸附性能和可见光催化活性的氮化碳催化剂。在最佳操作条件下,通过可见光利用 g-C₃N₄ 催化剂处理 Cr(VI)废水,35 min 内 50 mg/L 的 Cr(VI)废水的催化还原效率可达 96.85%。因此,采用 g-C₃N₄ 作为光催化剂还原 Cr(VI)及其他重金属废水具有巨大潜力。

参考文献:

- [1] 杜嵩山,赵长伟,任晓晶,等. 纳滤膜去除饮用水中 Cr(VI)的应用研究[J]. 中国给水排水,2012,28(23):82-84.
- [2] Wu Q P, Zhao J, Qin G H, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light[J]. App Catal B: Environ, 2013, 142/143: 142-148.
- [3] Jiang F, Zheng Z, Xu Z Y, et al. Aqueous Cr(VI) photo-reduction catalyzed by TiO₂ and sulfated TiO₂[J]. J Hazard Mater, 2006, 134(1/3): 94-103.
- [4] Zhang Y C, Yang M, Zhang G S, et al. HNO₃-involved

- one-step low temperature solvothermal synthesis of N-doped TiO_2 nanocrystals for efficient photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ in water[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, 142/143: 249 – 258.
- [5] Mekatel H, Amokrane S, Bellal B, *et al.* Photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ on nanosized Fe_2O_3 supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study[J]. Chem Eng J, 2012, 200/202: 611 – 618.
- [6] Zhao W, Liu Y, Wei Z B, *et al.* Fabrication of a novel p – n heterojunction photocatalyst $n-BiVO_4$ @ $p-MoS_2$ with core-shell structure and its excellent visible-light photocatalytic reduction and oxidation activities [J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 185: 242 – 252.
- [7] Li R Z, Liu Y, Cheng L, *et al.* Photoelectrochemical aptasensing of kanamycin using visible light-activated carbon nitride and graphene oxide nanocomposites [J]. Anal Chem, 2014, 86(19): 9372 – 9375.
- [8] Xing W N, Chen G, Li C M, *et al.* Construction of large-scale ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets by a hydrogen-bond-assisted strategy for improved photocatalytic hydrogen production and ciprofloxacin degradation activity [J]. ChemCatChem, 2016, 8(17): 2838 – 2845.
- [9] 李良. 硫酸胍制备多孔石墨型氮化碳及其光催化降解苯酚 [J]. 工业催化, 2016, 24(2): 51 – 56.
- [10] Wang Q, Shi X D, Xu J J, *et al.* Highly enhanced photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ on AgI/TiO_2 under visible light irradiation: Influence of calcination temperature [J]. J Hazard Mater, 2016, 307: 213 – 220.
- [11] Shaban Y A, Maradny A A E, Farawati R K A. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO_2 nanoparticles [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2016, 328: 114 – 121.
- [12] Qamar M, Gondal M A, Yamani Z H, *et al.* Laser-induced efficient reduction of $Cr(VI)$ catalyzed by ZnO nanoparticles [J]. J Hazard Mater, 2011, 187 (1/3): 258 – 263.
- [13] Idris A, Hassan N, Rashid R, *et al.* Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunligh [J]. J Hazard Mater, 2011, 186(1): 629 – 635.
- [14] Zhang Y C, Li J, Xu H Y, *et al.* One-step in situ solvothermal synthesis of SnS_2/TiO_2 nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous $Cr(VI)$ [J]. Appl Catal B: Environ, 2012, 123/124: 18 – 26.



作者简介:李瑞桢(1984 –), 女, 四川自贡人, 博士, 讲师, 主要从事水污染控制与环境检测技术、光电催化、光电化学生物传感器方面的研究工作。

E – mail: liruizhen007@ 163. com

收稿日期: 2016 – 12 – 22

保护植被, 涵养水源,
防治水土流失和水体污染