

g-C₃N₄/CdMoO₄ 复合光催化材料的制备及其可见光降解磺胺噻唑

石 炜¹ 刘 辉¹ 戴 珂² 杨子欣¹ 陈 浩¹

1. 华中农业大学理学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

摘要 制备了不同复合比例的 g-C₃N₄/CdMoO₄ 纳米片状复合光催化材料(CN-CMO)。通过 SEM、TEM-EDS、XRD、FT-IR、DRS 等方法对复合材料 CN-CMO 的晶体结构、形貌特点、光吸收能力、化学键合情况进行表征。CN-CMO 在可见光下对磺胺噻唑光降解性能的研究结果表明,磺胺噻唑的光降解反应具备表观一级动力学的特点,且降解反应速率常数分别为 g-C₃N₄ 及 CdMoO₄ 材料的 3 倍和 10 倍。光催化降解机制的研究表明,CN-CMO 光催化活性提高的原因在于 g-C₃N₄ 和 CdMoO₄ 复合后材料中电子与空穴更容易分离;同时,考察光催化过程中催化剂的投加量对光催化活性的影响,发现 CN-CMO 在质量浓度为 1 g/L 时对磺胺噻唑的光催化降解效果最佳。

关键词 CdMoO₄; g-C₃N₄; 复合材料; 可见光; 催化降解; 磺胺噻唑

中图分类号 O 643.36 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)04-0059-07

磺胺类药物是由对氨基苯磺酰胺特征官能团组成的合成抗菌药物,主要用于临床医学、畜牧、水产等抗感染治疗,是目前我国生产和使用量最大的兽药之一。由于磺胺类药物在动物体内不能被完全代谢,磺胺类药物的滥用已造成其在家畜类肉制品、鱼类等水产品及奶类等副产品中的残留超标^[1-4]。同时,磺胺类药物还会以代谢物的形式进入环境,造成土壤和水体的污染^[5-6],并通过农作物吸收经食物链进入人体^[7-8],当磺胺类药物在人体内积累到一定程度时,其具有破坏人的正常免疫机能和造血系统的危害^[9]。因此,有效去除环境中残留的磺胺类药物已引起人们的广泛关注。目前,磺胺类药物的去除方法主要有物理法、化学法与生物法,其中光催化降解技术利用太阳光为能源,具有低成本、绿色无污染、高矿化率等优点,正为人们所采用并取得了较好的效果^[10-11]。

TiO₂作为典型的光催化材料,具有高光催化活性、良好的稳定性、无毒无污染等优点并被广泛应用^[12-13],但不足的是,TiO₂的光谱响应仅限于紫外光区,限制了其有效地利用太阳光能,这促使人们设计、开发具有可见光响应的光催化材料。目前该方面的研究主要包括两大类:一是对 TiO₂ 修饰改性使

其光响应波长红移至可见光区,包括金属/非金属掺杂、染料敏化、与窄带隙半导体(如 CdS、PbS、Bi₂S₃ 等)复合以及金属络合物敏化等方法;二是设计新型的非 TiO₂ 类光催化材料,并对其进行修饰改性。在新兴光催化材料中,钼酸盐具有高表面能、多活性点、高选择性等优点,因而开始受到了人们的关注^[14-16]。

类石墨相的碳化氮 C₃N₄ (g-C₃N₄) 是 C₃N₄ 最稳定的同素异形体^[17]。C₃N₄ 价格低廉,具有较高的热稳定性和化学稳定性以及良好的电学性能和光学性质,开发前景广阔^[18]。研究表明,利用 g-C₃N₄ 的优异光活性与稳定性与其他光催化材料结合,有利于光催化过程中电子空穴的分离,可以有效地改善后者的光活性与稳定性^[19-21]。目前,有关 g-C₃N₄ 改性的 CdMoO₄ 降解有机物的研究还鲜见报道,将 g-C₃N₄ 和 CdMoO₄ 复合不仅可使 CdMoO₄ 具备可见光下的催化活性和更好的稳定性,同时也有利于降低钼酸盐类光催化材料中金属的使用量,从而降低成本,使大规模开发变为可能。

笔者所在课题组研究了光催化材料 TiO₂、钼酸盐对抗生素药品(磺胺类、四环素类)的光催化降解行为^[14],发现空穴是降解反应的主要活性物质且光

收稿日期: 2014-12-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费(2662015PY047); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20100146110004)

石 炜, 博士, 讲师. 研究方向: 有机合成及催化. E-mail: shiwei@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 杨子欣, 博士, 副研究员. 研究方向: 纳米材料及光催化. E-mail: zixinyang@mail.hzau.edu.cn

催化降解活性与抗生素分子的电子结构密切相关。在前期工作的基础上,笔者将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 CdMoO_4 的表面改性,利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的可见光吸收的性质改善复合材料的可见光催化活性。同时,选取常见的磺胺类药物-磺胺噻唑为降解对象,研究其在复合材料表面的可见光条件下的降解效果,并对降解动力学和催化剂作用机制进行初步探讨,以期对环境中的磺胺类污染物的去除提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 仪器及材料

1) 仪器。紫外-可见分光光度计,2450 型(日本 SHIMADZU 公司);X 射线粉末衍射仪,D8 型(德国 Bruker 公司);扫描电子显微镜,JSM-6390LV 型(日本 NTC 公司);透射电子显微镜,H-7650 型(日本 HITACHI 公司);红外光谱仪,VERTEX70 型(德国布鲁克公司);X 电子能谱仪,MULIILAB2000(美国 VG 公司);紫外-可见漫反射光谱仪,Shimadzu 2550(日本 Shimadzu 公司)。

2) 试剂。钼酸铵, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸镉, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,上海金山亭新化工试剂厂;浓硝酸, HNO_3 , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;尿素,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;磺胺噻唑,标准品, Sigma-Aldrich 公司;去离子水, 18.24 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdMoO}_4$ 复合材料中 2 种成分的组成比例

Table 1 The mass proportion of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdMoO}_4$ in the composite materials

化合物质量/g Compound mass	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1	9:1	10:1
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.05	0.10	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
CdMoO_4	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

4) 复合材料 CN-CMO 的表征。采用 SEM、TEM-EDS、XRD、FT-IR、DRS 等方法对复合材料进行表征。

1.3 复合材料 CN-CMO 降解磺胺噻唑实验

可见光光催化反应采用 300 W 氙灯(加滤光片,透过波长 $\lambda \geq 420 \text{ nm}$)为光源。实验中,降解对象磺胺噻唑的初始浓度为 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。两者在暗箱内搅拌 30 min,以达到吸附-脱附平衡;打开光源,开始光降解反应。吸附-光降解过程中,磺胺噻唑的浓度使用紫外可见分光光度计定量(检测波长为

1.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdMoO}_4$ 复合材料的制备与表征

1) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备^[22]。称取一定量的尿素装满坩埚,加盖压实。以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 550°C ,并在此温度下煅烧 2 h,得到产品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (简称为 CN),表征,备用。

2) CdMoO_4 的制备^[22]。将 1 mL 的 OP 乳化剂与 0.36 g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于约 20 mL 的去离子水中,得到溶液 A。将 0.62 g 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于约 20 mL 的去离子水中,得到溶液 B。在不断搅拌的情况下,将 B 溶液慢慢地加入 A 溶液中,混合后溶液变混浊,再继续搅拌 5 min 左右,用体积比为 1:1 的稀氨水和体积比为 1:50 的稀硝酸调节溶液 pH 至 5。将调节好的溶液(包括白色沉淀)转入 50 mL 的水热反应釜中,在 180°C 下反应 24 h。反应完毕后,取出反应釜,冷却至室温;用去离子水和无水乙醇多次洗涤反应釜中的固体粉末粗产品,直至洗涤液无泡沫变澄清。最后,将洗涤好的粉末在 80°C 下烘干,得到产品 CdMoO_4 (简称为 CMO),表征,备用。

3) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdMoO}_4$ 复合材料的制备。在 25 mL 的甲醇中,加入一定质量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,经超声处理 30 min 后,再加入一定质量的 CdMoO_4 ;混合后的悬浊液经磁力搅拌 24 h 后,减压蒸馏除去甲醇,即可得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdMoO}_4$ 复合材料(简称为 CN-CMO (a:b),其中 a:b 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CdMoO_4 投料的质量比)。制备过程中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CdMoO_4 投料的质量比即为复合材料的组成比例,如表 1 所示。

283 nm),其降解百分率(η)根据公式(1)计算。

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 、 A_0 分别为磺胺噻唑的初始浓度、初始吸光度; C_t 、 A_t 分别为磺胺噻唑吸附-光降解一定时间后浓度和吸光度。

2 结果与分析

2.1 复合材料 CN-CMO 的结构表征

1) XRD 分析。 CdMoO_4 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及不同复合比

例的 CN-CMO 的 XRD 图谱如图 1 所示。 $CdMoO_4$ 所有的衍射峰均为四方相 $CdMoO_4$ 的特征峰(JCPDS No. 07-0209), 其中在 29.2° 、 31.9° 、 34.8° 、 47.9° 和 59.0° 的峰与四方相 $CdMoO_4$ 的 (112)、(004)、(200)、(204)、(312) 晶面有极好的吻合, 表明制备的 $CdMoO_4$ 具有四方相的结构。而 $CdMoO_4$ 与 $g-C_3N_4$ 复合之后, 复合材料 CN-CMO 中 $CdMoO_4$ 部分的晶相结构并未改变, 且由于 $CdMoO_4$ 晶化程度很高, 衍射峰强度很强, 只有当 $g-C_3N_4$ 的复合比例达到 7 : 1 时, CN-CMO 的 XRD 图谱才能显示出明显的 $g-C_3N_4$ 的峰, 并且随着 $g-C_3N_4$ 比例的增加, 其衍射峰强度也逐渐增大。

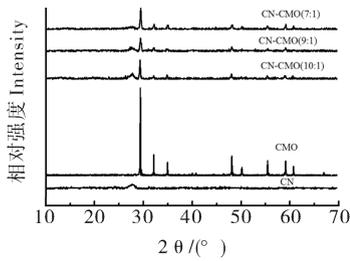
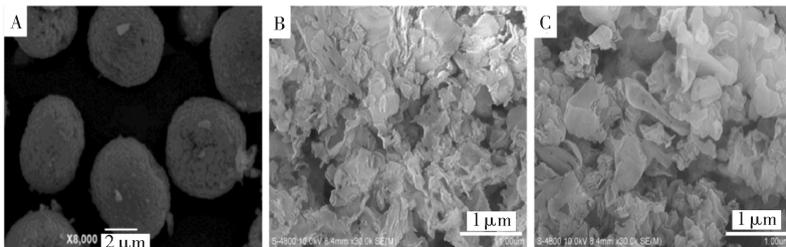


图 1 $CdMoO_4$ 和 $g-C_3N_4$ 及不同复合比例的 CN-CMO 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $CdMoO_4$, $g-C_3N_4$ and CN-CMO composite materials

2) SEM 分析。SEM 显微图像给出了制备的 $CdMoO_4$ 、 $g-C_3N_4$ 和 CN-CMO (9 : 1) 3 种材料的表面形貌信息。如图 2 所示, $CdMoO_4$ 呈现直径约 4 μm 的椭球状结构; 而 $g-C_3N_4$ 则为片状结构。对于 $g-C_3N_4$ 与 $CdMoO_4$ 比例为 9 : 1 的复合材料 CN-CMO(9 : 1), 它的表面同样呈现片状结构, 这与 $g-C_3N_4$ 材料的表面形貌无显著的区别, 表明复合材料 CN-CMO(9 : 1) 的表面主要是 $g-C_3N_4$ 组分。

3) TEM-EDS 分析。图 3 为复合材料 CN-CMO (9 : 1) 的不同倍率的 TEM 图谱。如图所示, CN-CMO(9 : 1) 是片状结构, 并未发现其他形貌结构的存在, 这可能是由于 $g-C_3N_4$ 的复合比例较大, 并主要分布在材料表面。EDS 能谱分析给出了材料的元素组成信息。通过对复合材料 CN-CMO (9 : 1) 进行电子能谱 EDS 分析, 发现复合材料的元素组成比例如表 2 所示, 材料中存在金属元素 Cd、Mo, 但可检测出的含量非常低。同时, 在能谱显示的所检测区域内, 绝大部分的原子来自元素 C 和 N, 由此推算出的该区域内 $g-C_3N_4$ 的含量远远大于材料的实际复合比例 9 : 1。必须指出, 能谱测定的元素比例仅仅是粗略的代表所检测区域的复合材料的元素含量, 并不能真实地说明实际复合材料整体上各种元素的比例。总之, 通过 TEM-EDS 分析, 更



A: $CdMoO_4$; B: $g-C_3N_4$; C: CN-CMO (9 : 1)

图 2 不同材料的 SEM 图谱

Fig.2 SEM patterns of different materials

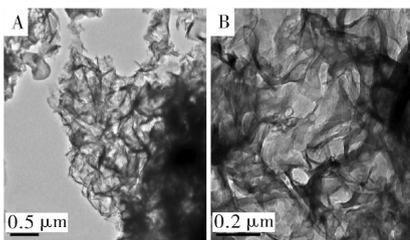


图 3 不同分辨率下 CN-CMO (9 : 1) 的 TEM 图谱

Fig.3 TEM patterns of CN-CMO (9 : 1) under different resolution

表 2 复合材料 CN-CMO (9 : 1) EDS 中各元素组分比例

Table 2 Element proportion in CN-CMO (9 : 1)

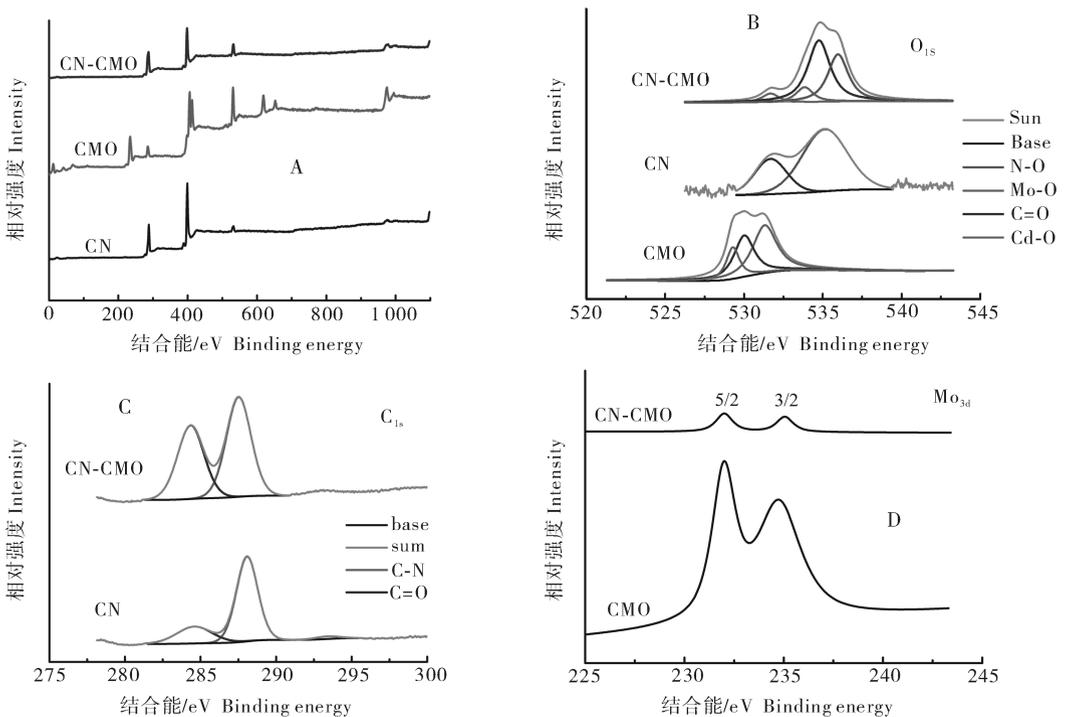
from EDS analysis				%
元素 Element	质量 Mass	原子 Atom		
C	40.52	44.56		
N	55.47	52.30		
O	3.77	3.11		
Mo	0.15	0.02		
Cd	0.09	0.01		
总计 Total	100.00	100.00		

进一步确认了复合材料 CN-CMO (9 : 1) 呈片状结构且表面以 $g-C_3N_4$ 成分为主, 这与 SEM 的结果

一致。

4) XPS 分析。通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 CdMoO_4 和 CN-CMO (9 : 1) 的 XPS 谱图进行对照分析,发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与复合材料 CN-CMO (9 : 1) 的 XPS 图谱非常相似(图 4A),这可能是由于 CN-CMO (9 : 1) 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合比例高。通过分析各种材料在复合前后其元素结合状态的变化,可以给出复合材料进一步的结构信息。图 4B 是通过 XPS Peak 4.1 软件对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 CdMoO_4 和 CN-CMO (9 : 1) 的 O_{1s} 轨道进行的高斯曲线拟合。如图 4B 所示,复合材料 CN-CMO (9 : 1) 中 Cd-O 结合能为 531.6 eV,而纯 CdMoO_4 中 Cd-O 结合能为 529.2 eV,复合后 CN-CMO (9 : 1) 中 Cd-O 键的结合能增加了 2.4 eV,这一变化表明 CdMoO_4 中 Cd 原子周围的电子云密度在结合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后增加了。同时,复合材料 CN-CMO (9 : 1) 中 Mo-O 键的结合能为 531.3 eV,

而纯 CdMoO_4 中 Mo-O 结合能为 533.8 eV,复合后 Mo-O 键结合能也增加了 2.5 eV,表明 Mo 原子周围的电子云密度也在复合后有所增加。另外,复合材料 CN-CMO (9 : 1) 中 Mo-O 键与 Cd-O 键的强度相比 C=O 与 N-O 要弱得多,其主要是两种前体材料复合比例相差较大所引起。图 4C 是对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CN-CMO (9 : 1) 的 C_{1s} 轨道进行高斯曲线拟合。如图 4C 所示,在与 CdMoO_4 复合前后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 组分的 C=O 结合能和 C-N 结合能均有所降低,分别从复合前的 284.6 eV 和 288.1 eV 下降到 284.4 eV 和 287.5 eV。这一变化表明在复合材料 CN-CMO (9 : 1) 中, CdMoO_4 的引入改变了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 原有的电子能态, CdMoO_4 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 间存在着化学键作用。图 4D 是纯 CdMoO_4 与 CN-CMO (9 : 1) 的 Mo_{3d} 轨道图,相对纯 CdMoO_4 , CN-CMO (9 : 1) 中 Mo_{3d} 轨道的 2 个峰强度都较弱,这也与复合材料中



A: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 CdMoO_4 、 CN-CMO (9 : 1); B: CN-CMO (9 : 1)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 CdMoO_4 的 O_{1s} 轨道拟合曲线 Fitted results of O_{1s} in CN-CMO (9 : 1)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 CdMoO_4 ; C: CN-CMO (9 : 1)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 C_{1s} 轨道拟合曲线 Fitted results of C_{1s} in CN-CMO (9 : 1)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$; D: CN-CMO (9 : 1)、 CdMoO_4 的 Mo_{3d} 轨道拟合曲线 Fitted results of Mo_{3d} in CN-CMO (9 : 1)、 CdMoO_4 .

图 4 不同材料的 XPS 图谱及拟合的轨道电子 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of different materials and fitted XPS results of orbital electrons

CdMoO_4 比例较低有关。

5) FT-IR 分析。图 5 显示了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和不同复合比例的 CN-CMO 的红外光谱图。1 638 cm^{-1} 和 1 245 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 C=N

及 C-N 键的伸缩振动^[23-24]; 809 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于三嗪环的振动^[23]。从图 5 中可以看出,复合材料 CN-CMO 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 组分的特征峰都基本保留,且 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的三嗪环振动的特征峰随着其在复合

材料中所占比例的增加而有红移的倾向,这表明复合后 C-N, C=N 均被削弱,这一结论与 XPS 中得到的结论一致,再次证明在复合材料 CN-CMO 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 CdMoO_4 组分间产生了化学键合作用。

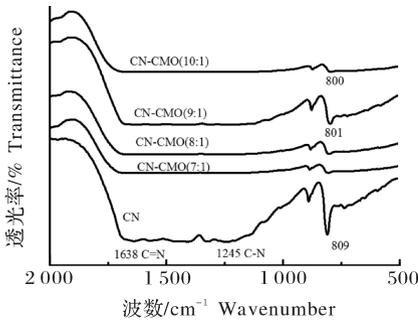


图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、CN-CMO 的 FT-IR 图谱

Fig.5 FT-IR spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and CN-CMO

6) DRS 分析。复合材料 CN-CMO 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 组分的引入使 CN-CMO 具有了可见光吸收的性质。如图 6 所示,纯的 CdMoO_4 对紫外光有很好的光吸收性能,但不能吸收可见光。而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 CdMoO_4 复合后,不同复合比例的 CN-CMO 的光吸收带均拓展到 450 nm 左右,都表现出了对部分可见光吸收的能力,其所对应的禁带宽度约为 2.75 eV。

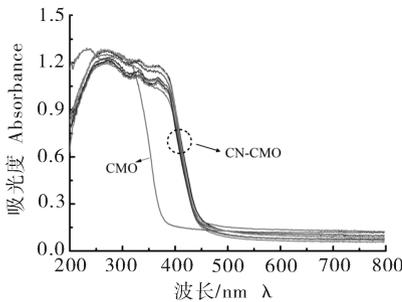
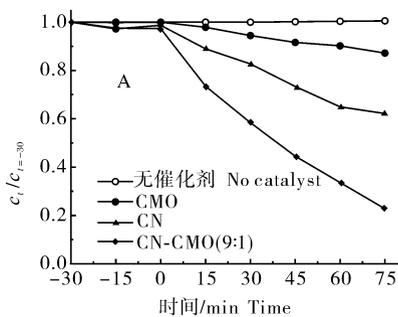


图 6 CdMoO_4 和不同复合比率的 CN-CMO 的 DRS 图谱

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of CdMoO_4 and CN-CMO with different element ratios



2.2 可见光下复合材料 CN-CMO 对磺胺噻唑的降解

在可见光照射下,质量浓度均为 0.4 g/L 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 CdMoO_4 和 CN-CMO (9 : 1) 3 种光催化剂降解磺胺噻唑的活性如图 7 所示,图中 -30~0 min 是黑暗条件下磺胺噻唑在光催化剂上的吸附过程,0~120 min 是波长大于 420 nm 的可见光照射过程。由图 7 可知,磺胺噻唑在 3 种材料上基本不吸附,且磺胺噻唑自身不发生可见光降解。当加入光催化剂时,磺胺噻唑在 3 种材料上的降解反应均显示出良好的表观一级动力学的特征,其降解反应速率常数 k_{CMO} 、 k_{CN} 、 $k_{\text{CN-CMO}(9:1)}$ 分别为 0.002、0.006、0.019 min^{-1} (拟合优度 R^2 均大于 0.99)。这表明复合后的材料 CN-CMO (9 : 1) 相对于复合前的单一材料表现出更好的光催化活性,对磺胺噻唑的降解反应速率常数分别为同条件下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CdMoO_4 的 3 倍和 9.5 倍。进一步的实验考察了材料复合比对复合材料 CN-CMO 光催化活性的影响,发现当 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CdMoO}_4$ 复合比例为 1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1 时,其光催化活性高于纯 CdMoO_4 ,但低于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$;随着复合比继续从 4 : 1 增加到 10 : 1,得到的复合材料的活性均高于任一单一材料,且在复合比 9 : 1 时显示出最好的活性,此时复合材料可在可见光照射 2 h 下将实验溶液中 98% 的磺胺噻唑降解。另一方面,降解反应速率常数也受催化剂质量浓度的影响:当 CN-CMO (9 : 1) 的质量浓度分别为 0.2、0.4、0.6、1.0、1.2 g/L 时,其降解反应速率常数分别为 0.004、0.019、0.022、0.040、0.038 min^{-1} ,显示出先增大后减小的趋势,并在复合材料质量浓度为 1.0 g/L 时达到最大值。此外,循环光降解实验结果表明,复合材料 CN-CMO (9 : 1) 在 5 次循环中其光催化活性并未发生变化,每次均能降解约

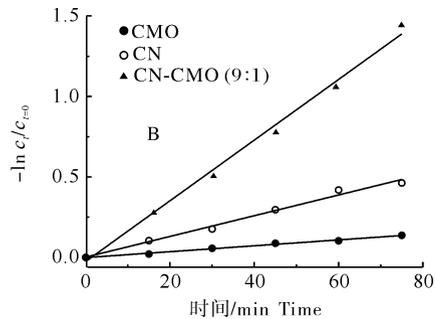


图 7 CN-CMO 复合材料可见光催化降解磺胺噻唑的效果图(A)及其表观一级动力学曲线(B)

Fig.7 Removal of sulfathiazole using CN-CMO composite material under visible light irradiation (A) and photodegradation apparent first order kinetics curves (B)

80%的底物,显示出复合材料良好的光化学稳定性。

3 讨论

3.1 复合材料 CN-CMO 的结构特征

由材料表征结果可知, $g-C_3N_4$ 和 $CdMoO_4$ 复合后的材料 CN-CMO 具备纳米片状结构。在复合材料 CN-CMO 中 $g-C_3N_4$ 和 $CdMoO_4$ 2 种组分并未改变各自的晶相结构,复合后材料 CN-CMO 拥有了与 $g-C_3N_4$ 相同的可见光吸收能力,吸收带边在 450 nm 左右,相对应的禁带宽度约为 2.75 eV^[25]。但与简单的物理混合不同,复合材料 CN-CMO 中, $g-C_3N_4$ 和 $CdMoO_4$ 之间存在化学键合作用,这种键合作用削弱了 $g-C_3N_4$ 之间的共轭结合力,使 Cd、Mo 周围的电子云密度增加,同时也使得电子与空穴更容易分离。

3.2 复合材料 CN-CMO 的浓度对光催化活性的影响

磺胺噻唑的可见光降解实验表明,当复合材料的质量浓度为 1 g/L 时降解反应的速率最快。而光催化过程中催化剂的加入量出现一个最佳值的原因可能在于,反应过程中,催化剂通常是先吸附降解对象,再进行光催化降解。因此,当催化剂用量足够多时,它将能吸附更多的降解对象。在这种情况下,光催化反应的速率会随着催化剂用量的增加而增加;另一方面,当催化剂的加入量过多时,它对光的散射作用也会变强,不利于催化剂对光的吸收,导致光降解过程受阻,此时光催化剂的投入量的提高反而会降低光催化的速率^[26]。

3.3 复合材料的光化学稳定性

在循环光降解的试验中,复合材料 CN-CMO (9:1) 在 5 次循环使用中保持稳定的光催化活性,均能降解约 80% 的底物;而纯 $CdMoO_4$ 材料在经过 3 次循环后其光催化活性即发生明显减弱,在相同条件下底物降解量与首循环相比下降 20% 以上^[22]。复合材料光化学稳定性提高的原因可能在于:一方面在复合材料构成上,具有良好稳定性的 $g-C_3N_4$ 组分占据主导地位,另一方面在复合材料结构上,其表面组分以 $g-C_3N_4$ 为主, $CdMoO_4$ 组分主要被包裹在材料内部而不易受到腐蚀。

3.4 可见光下磺胺噻唑在复合材料 CN-CMO 上的光降解机制

对于复合材料的光催化活性,一个可能的机制为,在可见光的照射下, $g-C_3N_4$ 吸收光子,产生电子与空穴对^[27];电子从最高占据轨道 HOMO 迁移到

最低空轨道 LUMO,而由于 $CdMoO_4$ 的导带位置与最低空轨道电势位置匹配,因此,电子可以很容易地从 $g-C_3N_4$ 的最低空轨道迁移到 $CdMoO_4$ 的导带^[28]。这些电子将迁移到光催化剂的表面与水和氧气反应产生活性氧化物种,进而氧化水中的有机污染物,从而使 CN-CMO 具备了更好的可见光催化活性。

参 考 文 献

- [1] POSYNIAK A, ZMUDZKI J, MITROWSKA K. Dispersive solid-phase extraction for the determination of sulfonamides in chicken muscle by liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1087(1): 259-264.
- [2] SUN H, ZUO Y, QI H, et al. Accelerated solvent extraction combined with capillary electrophoresis as an improved methodology for simultaneous determination of residual fluoroquinolones and sulfonamides in aquatic products[J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(3): 670-675.
- [3] 曲娜, 马文菊. 荧光法与紫外法检测水产品中磺胺类药物的比较研究[J]. *农业科技与装备*, 2013(4): 25-26.
- [4] 邵金良, 杨东顺, 王丽, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定牛奶中 13 种磺胺残留[J]. *分析试验室*, 2014, 33(11): 1322-1325.
- [5] 周爱霞, 苏小四, 高松, 等. 高效液相色谱测定地下水、土壤及粪便中 4 种磺胺类抗生素[J]. *分析化学*, 2014, 42(3): 397-402.
- [6] MASZKOWSKA J, KOŁODZIEJSKA M, BIALK-BIELINSKA A, et al. Column and batch tests of sulfonamide leaching from different types of soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 468-474.
- [7] MICHELINI L, LA ROCCA N, RASCIO N, et al. Structural and functional alterations induced by two sulfonamide antibiotics on barley plants[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2013, 67: 55-62.
- [8] 金彩霞, 郭桦, 刘军军. 磺胺间甲氧嘧啶胁迫对小麦幼苗生理生化指标的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(4): 634-639.
- [9] GALAN M J G, DIAZ-CRUZ M S, BARCELO D. Sulfonamide antibiotics in natural and treated waters: environmental and human health risks[J]. *Handbook of Environmental Chemistry*, 2012, 11: 71-92.
- [10] XEKOUKOULOTAKIS N P, XINIDIS N, CHRONI M, et al. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: factors affecting mineralization and antibiotic activity[J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(1): 29-33.
- [11] BARAN W, ADAMEK E, SOBCZAK A, et al. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment-kinetics and degradation pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3): 516-525.
- [12] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [13] BHATKHANDI D S, PANGARKAR V G, BEENACKERS A

- A. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77(1): 102-116.
- [14] 汪圣尧, 沈敏, 戴珂, 等. (010) 晶面暴露的 BiMoO₆ 纳米片对土霉素和四环素的可见光催化降解[J]. *华中农业大学学报*, 2014, 33(5): 67-72.
- [15] SAHOO P P, MADRAS G, GURU ROW T N. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZrMo₂O₈[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10661-10666.
- [16] XU Y S, ZHANG W D. Monodispersed Ag₃PO₄ nanocrystals loaded on the surface of spherical Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(4): 1094-1101.
- [17] HU J, CHENG W, HUANG S, et al. First-principles modeling of nonlinear optical properties of C₃N₄ polymorphs[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(26): 261117-261119.
- [18] ZHAO Z, SUN Y, DONG F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 15-37.
- [19] HUANG L, LI Y, XU H, et al. Synthesis and characterization of CeO₂/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 22269-22279.
- [20] ZHANG J, WANG Y, JIN J, et al. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell CdS/g-C₃N₄ nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10317-10324.
- [21] ZHU H, CHEN D, YUE D, et al. In-situ synthesis of g-C₃N₄-P25 TiO₂ composite with enhanced visible light photoactivity[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(10): 1-10.
- [22] 刘辉. 微/纳结构钼酸镉的可控合成改性及其光催化活性[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2014.
- [23] ZHAO Y C, YU D L, ZHOU H W, et al. Turbostratic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9): 2645-2647.
- [24] LI X, ZHANG J, SHEN L, et al. Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine[J]. *Applied Physics A*, 2009, 94(2): 387-392.
- [25] SUN S, WANG W, XU J, et al. Highly efficient photocatalytic oxidation of phenol over ordered mesoporous Bi₂WO₆[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(3): 559-564.
- [26] ABELLAN M N, BAYARRI B, GIMENEZ J, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74: 233-241.
- [27] CORPORATION H P. Pyrolysis synthesized g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Journal of Chemistry*, 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/187912>.
- [28] ZHAO S, CHEN S, YU H, et al. g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 99(41): 50-54.

Preparation of g-C₃N₄/CdMoO₄ composite and its photocatalytic activity of sulfathiazole under visible light

SHI Wei¹ LIU Hui¹ DAI Ke² YANG Zi-xin¹ CHEN Hao¹

1. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The photocatalyst of g-C₃N₄/CdMoO₄ nanosheets (CN-CMO) was prepared with different proportions. Its crystal structure, morphology, light absorption capability and chemical bond was characterized with SEM, TEM-EDS, XRD, FT-IR, DRS. The photocatalytic activities of sulfathiazole onto the materials under visible light were investigated. Results showed that the photo-degradation had the obvious characteristics of first-order kinetics. The rate constant for the photo-degradation of sulfathiazole by CN-CMO was at most 3 times or 10 times than that of g-C₃N₄ or CdMoO₄, respectively. The increase of photocatalytic activity was due to the easier separation of the electron and hole in the CN-CMO. The photocatalytic activity of CN-CMO was affected by its concentration. The optimal dosage was 1.0 g/L.

Key words CdMoO₄; g-C₃N₄; composite material; visible light; photocatalytic degradation; sulfathiazole

(责任编辑:陆文昌)