

文章编号:1007-9629(2021)06-1234-08

硅藻土/泥炭藓基负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 的光催化调湿性能

胡明玉, 周侠, 鄢升, 赵丽娜

(南昌大学 江西省超低能耗建筑重点实验室, 江西 南昌 330031)

摘要:通过煅烧法制备具有异质结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 光催化剂, 然后与硅藻土/泥炭藓基调湿材料复合得到自然光驱动光催化调湿材料, 并通过小室试验测试其降解甲醛和调湿的效果. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、环境扫描电子显微镜(ESEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)和荧光光谱仪(PL)等研究了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ /硅藻土/泥炭藓光催化调湿材料降解甲醛及温湿度调节的机制. 结果表明:在尿素与 TiO_2 质量比为 5:1, 520 °C 条件下煅烧制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 光催化剂降解甲醛的效果最好, 具有牢固的异质结, 能有效减少光生电子和空穴的重组中心, 使 TiO_2 禁带宽度变窄; 由于光催化-吸附协同效应, NTD-5 在自然光照下能够有效地将试验小室内的甲醛浓度和相对湿度分别控制在 0.1 mg/m^3 和 60% 左右, 同时还具有 $1\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度调节作用.

关键词: $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$; 自然光驱动; 光催化降解; 温湿度调节; 异质结

中图分类号: TU50

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.015

Photocatalytic Humidity-Controlling Performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ Loaded on Diatomite/Sphagnum Composite

HU Mingyu, ZHOU Xia, YAN Sheng, ZHAO Lina

(Key Laboratory for Ultra-low Energy Buildings of Jiangxi Province,
Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A heterogeneous $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalyst was synthesized by calcination, and it was combined with diatomite/sphagnum composite to prepare a natural light-driven photocatalytic humidity-controlling material. Degradation of formaldehyde and humidity control effect of the material were measured and studied by chamber test. X-ray diffractometer(XRD), environmental scanning electronic microscope(ESEM), UV-Vis spectrophotometer(UV-Vis), Fourier transform infrared spectrometer(FTIR) and photoluminescence(PL) spectra were used to study the photocatalytic degradation of formaldehyde and the temperature and humidity adjustment mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ /diatomite/sphagnum composite photocatalytic humidity-controlling material. The results show that the mass ratio of urea to TiO_2 is 5:1, and the $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalyst prepared by calcination at 520 °C has the best effect of degrading formaldehyde. It has a strong heterojunction and can effectively reduce the recombination center of photogenerated electrons and holes, and narrow the forbidden band width of TiO_2 after $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ was loaded on diatomite/sphagnum composite. Due to the photocatalytic-adsorption synergistic effect, NTD-5 can effectively control the formaldehyde concentration and relative humidity in the chamber at about 0.1 mg/m^3 and 60% RH, respectively, and has the temperature adjustment function of $1\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$ under natural light.

收稿日期:2020-07-08; 修订日期:2020-08-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51362021);江西省水利厅科技项目(KT201331)

第一作者:胡明玉(1958—),女,江西宜春人,南昌大学教授,博士生导师,博士.E-mail:892660685@qq.com

Key words: $g-C_3N_4-TiO_2$; natural light drive; photocatalytic degradation; control of temperature and humidity; heterojunction

室内空气环境包括室内热湿环境和室内空气质量。随着生活水平的提高,人们对室内空气质量和热湿环境越发关注。从室内空气质量看,建筑装饰以及家具材料等释放的挥发性有机化合物(VOC)越发复杂,而甲醛是室内最常见的VOC气体,其释放周期可达10 a以上^[1]。2004年,国际癌症研究机构就将甲醛归类为对人类致癌物质^[2]。从室内热湿环境看,较高的湿度环境不但会使人体不舒适,还会促进室内微生物滋生,使人更容易患风湿性和类风湿性关节炎等疾病;在较低湿度环境,也增加空气传染病毒与细菌的风险,引起呼吸系统疾病。因此,室内空气环境对居住者的健康和舒适性具有重要意义。

为改善室内热湿环境,近年来随着对节能和多功能材料的重视,促进了新型调湿材料的发展。Vu等^[3]用硅藻土、火山灰和过硼酸钠在1 000 °C烧制制备调湿材料,其吸湿量达 $(65 \pm 4) g/m^2$ 。Hu等^[4]在不同的煅烧温度下制备新型的硅藻土/碳酸钙复合调湿材料,其在98%RH湿度、72 h内的除湿率达到了11.66%。胡明玉等^[5]以硅藻土等为原材料制备具较高强度和耐水性的调湿材料,并对材料的强度、耐水性及调湿性能及其形成机理进行了系统的研究。对于降低室内甲醛浓度, TiO_2 光催化材料由于无毒性、化学稳定性好以及低成本的优点,引起了广泛的关注。但 TiO_2 仅在紫外光照射下才具有光催化活性,并且其较弱的载流子分离能力和较差的吸附能力也阻碍了它的应用。改善 TiO_2 光催化活性的方法主要有掺杂金属或非金属离子、多个半导体偶联和化学修饰等。Zhong等^[6]将异丙醇钛、HCl和氧化的 $g-C_3N_4$ 置

于150 °C高压灭菌器中20 h来合成 $Og-C_3N_4/TiO_2$,让 $Og-C_3N_4$ 和 TiO_2 间形成共价异质结,使光催化剂 TiO_2 禁带宽度减小,从而增强其在可见光下光生电荷载流子的分离能力,使其在助催化剂Pt的共同作用下,将水催化成氢气。Liu等^[7]通过煅烧将尿素和 TiO_2 合成异质结构的 $g-C_3N_4-TiO_2$,有效减少光生电子和空穴的重组中心,在可见光下, $g-C_3N_4-TiO_2$ 的甲醛降解率可达37.5%。董少佳^[8]研究了N- TiO_2 /硅藻土复合材料,其不仅有较高的可见光吸收能力,还提高了对紫外光的吸收,可将室内甲醛浓度从 $1.75 mg/m^3$ 降解至 $0.281 mg/m^3$ 。Wang等^[9]采用改进的溶胶-凝胶法合成了V- TiO_2 /硅藻土复合光催化剂,不仅能使其吸收边缘红移至可见光区,增强载流子分离能力,而且硅藻土作为载体能很好地负载 TiO_2 并吸附甲醛。

本文采用简单的煅烧工艺制备 $g-C_3N_4-TiO_2$,并将其与硅藻土/泥炭藓基调湿材料复合得到光催化调湿材料,研究其调湿和自然光下降解甲醛的性能及机理。

1 试验

1.1 原材料

硅藻土,取自江西省广昌县,粒径为8~12 μm ,以圆盘藻为主。无机改性掺合料,由江西新余某钢铁厂的钒铁渣和少量无机掺合料复合而成,用于改善材料的强度和耐水性。泥炭藓,市购,采用球磨机将泥炭藓纤维长度处理至0.1 mm左右。纳米 TiO_2 ,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,粒径5 nm。尿素($CO(NH_2)_2$),购于西陇科学股份有限公司。硅藻土和无机改性掺合料的化学组成见表1。

表1 硅藻土和无机改性掺合料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of diatomite and inorganic modified admixture

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	IL	Total
Diatomite	61.25	15.58	0.25	0.91	11.23	0.55	8.58	98.35
Inorganic modified admixture	28.80	2.40	57.50	7.90	0.60		1.80	99.00

1.2 材料制备及研究方案

1.2.1 $g-C_3N_4-TiO_2$ 制备

将尿素与 TiO_2 按质量比3:1、5:1、7:1分别混合后在玛瑙钵中充分研磨,然后装入氧化铝坩埚,密封后将其放入马弗炉中,以10 °C/min速率升温至520 °C后保温2 h,即得到不同配比的 $g-C_3N_4-TiO_2$,编号分别为NT-3、NT-5、NT-7。同时,将尿素按上述煅烧流程制成 $g-C_3N_4$ 。

1.2.2 $g-C_3N_4-TiO_2$ /硅藻土/泥炭藓光催化调湿材料制备

前期研究可知^[10],在泥炭藓掺量(质量分数)为5%~13%,无机改性掺合料掺量为20%, TiO_2 掺量为15%时, TiO_2 /硅藻土/泥炭藓复合调湿材料的耐水性、抗压强度、调湿性能均较好,在紫外光下能产生较好的光催化降解甲醛作用。在前期研究的基础上,按表2配备硅藻土/泥炭藓基体材料,在保证较好

调湿性能的前提下,寻求在自然光下提高光催化降解甲醛效果的途径.采用搅拌混合方式,将硅藻土/泥炭藓调湿基材分别负载 TiO₂、NT-3、NT-5 和

NT-7 光催化剂,经自然养护后得到 g-C₃N₄-TiO₂/硅藻土/泥炭藓复合光催化调湿材料,编号分别为 NTD-0、NTD-3、NTD-5、NTD-7.

表2 g-C₃N₄-TiO₂/硅藻土/泥炭藓复合光催化调湿材料的配合比
Table 2 Mix proportions of g-C₃N₄-TiO₂/diatomite/sphagnum composite photocatalytic humidity-controlling material

Sample No.	<i>m</i> (diatomite)/g	<i>m</i> (inorganic modified admixture)/g	<i>m</i> (sphagnum)/g	<i>V</i> (water)/mL	<i>m</i> (TiO ₂)/g	<i>m</i> (g-C ₃ N ₄ -TiO ₂)/g
NTD-0	320	80	40	470	62.8	0
NTD-3	320	80	40	490	0	62.8
NTD-5	320	80	40	500	0	62.8
NTD-7	320	80	40	505	0	62.8

1.3 试验和研究方案

构建5个边长均为600 mm的正方体玻璃小室,每个小室由6块3 mm厚的透明玻璃拼装而成.5个小室中,4个为试验小室,另外1个为空白对照小室,不涂覆任何材料.分别按表2中4组材料的配比,将4组混合料用电动喷枪均匀喷涂在4个试验小室内的3个侧面和底面,厚度为0.25 mm.每个小室保留2个朝阳面的位置不喷涂材料,以使玻璃小室内部具有相同且足够的自然光照.材料喷涂完毕并养护7 d后,在每个玻璃小室内中央处放置相同的甲醛释放源、温湿度传感器和甲醛测定仪.同时,在室外距地0.6 m高度也放置温湿度传感器.待各仪器示数平稳后,用封口膜将小室密封.采用X800-32-XZ型无纸记录仪记录空气温湿度和甲醛浓度数据,记录间隔为1 h,试验周期为6 d.

1.4 材料表征

采用D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)进行各样品的物相组成分析.采用Quanta 200F型环境扫描电子显微镜(ESEM)分析样品的微观结构形貌.采用Nicolet iS50型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分析材料的官能团及化学键的变化.采用英国爱丁堡仪器公司的FLS1000型荧光光谱仪(PL)研究材料内部的光生电子和光生空穴,在室温下以320 nm波长做激发源.采用MY 18030002型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)分析样品在紫外可见光区对不同波长光的吸光度,观察吸收边缘,并根据Kubelka-Munk公式估算各样品的禁带宽度,分析其光催化效果:

$$\alpha h\nu = C / (h\nu - E_g)^{0.5} \quad (1)$$

式中: α 为吸光指数; h 为普朗克常量; ν 为频率; C 为常数; E_g 为半导体禁带宽度.

2 结果与讨论

2.1 小室调湿调温和降解甲醛的效果

2.1.1 湿度和温度调节的效果

图1为各小室内外的温湿度变化情况,试验时间

为2019-10-29~2019-11-04.由图1可见:(1)室外和对照小室的相对湿度波动较大,且其波动的位相与温度相反.因为白天温度高时相对湿度低,夜间温度低时的相对湿度大,故符合温湿度变化规律.(2)室外和对照小室的相对湿度波动很大,为45%~90%RH.涂覆NTD-0小室的相对湿度稳定在58%左右,涂覆NTD-3、NTD-5和NTD-7小室的相对湿度稳定在58%~60%.GB 50736—2012《民用建筑采暖通风与空气调节设计规范》规定,人体在40%~60%RH的环境感觉舒适,由此可知硅藻土/泥炭藓调湿材料负载了g-C₃N₄-TiO₂后仍具有很好的湿度调节作用.(3)各小室内外温度曲线的变化趋势基本相同.由于玻璃小室的温室效应,对照小室和试验小室白天的最高温度均会略高于室外气温,但试验小室温度比对照小室低1~2℃;夜晚室外气温较低时,试验小室最低温度比对照小室高1~2℃.说明光催化调湿材料除调节湿度外,还有一定调节温度的作用.调湿作用主要由硅藻土调湿材料吸放湿作用所致:白天温度较高,小室内相对湿度较低,调湿材料释放水分,随着水分从毛细孔中逸出,吸收汽化潜热,从而降低小室温度;夜晚温度较低,室内相对湿度较高,调湿材料吸收水蒸气的同时释放液化潜热,从而提高小室内最低温度.

2.1.2 降解甲醛的效果

光催化降解甲醛试验从2019年10月29日15时开始,图2为各小室内甲醛浓度随时间的变化.由图2可见:(1)4个小室中材料在自然光下降解甲醛的效果为:NTD-5>NTD-7>NTD-3>NTD-0.(2)甲醛浓度波动的位相刚好与相对湿度相反,相对湿度小时,甲醛浓度大,反之亦然.(3)试验至第3 d时,涂覆NTD-0小室的最高甲醛浓度达0.6 mg/m³,涂覆NTD-3、NTD-7小室的最高甲醛浓度分别为0.42、0.32 mg/m³,涂覆NTD-5小室的甲醛浓度基本能稳定0.1 mg/m³以下,达到GB/T 18883—2002《室内空气质量标准》一般民用建筑工程室内的合格甲醛浓

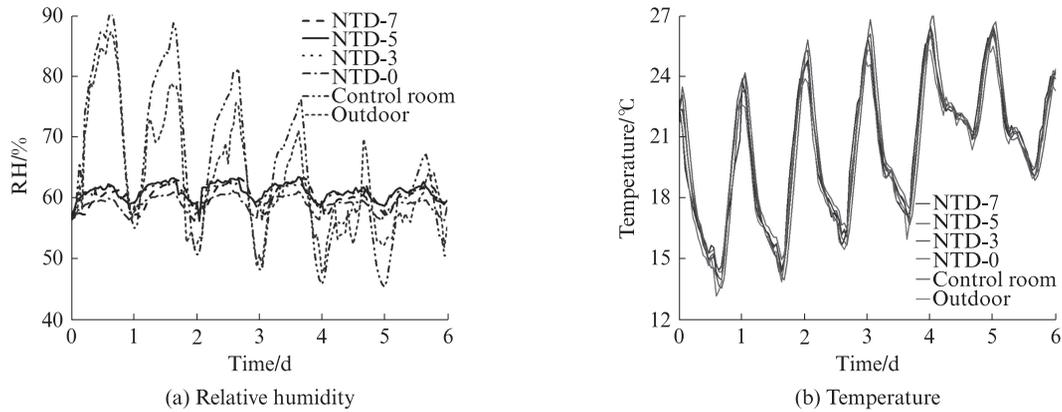


图1 各小室内外温湿度随时间的变化
Fig. 1 Changes of temperature and humidity of indoor and outdoor of chambers with time

度标准(0.1 mg/m³).NTD-5降解甲醛的效率最高, 归因于g-C₃N₄和TiO₂间形成共价异质结,会减缓光生电子(e⁻)和光生空穴(h⁺)的重组;NTD-3由于掺入的氮源较少,故g-C₃N₄和TiO₂间形成的共价异质结有限;NTD-7掺入的氮源过多,生成的g-C₃N₄量过大,无法全部与TiO₂形成异质结构,富余的g-C₃N₄纳米片光生载流子复合率快以及光量子效率低,不能有效进行光催化降解^[7,11].

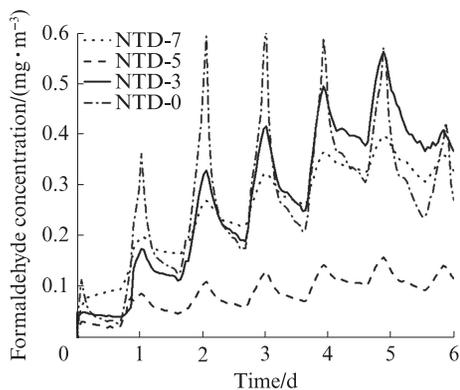


图2 各小室甲醛浓度随时间的变化
Fig. 2 Change of formaldehyde concentration in chambers with time

此外,昼夜温湿度变化会影响甲醛源的释放率:白天温度较高、湿度低,甲醛分子动能增大,活化能高,甲醛释放速率大;夜晚温度低、湿度高,甲醛释放速率低.因此,小室内空气甲醛浓度的大小取决于甲醛释放速率、光催化降解效率和材料对甲醛的吸附等因素的综合作用.白天甲醛释放速率大,然而因有自然光照,光催化降解作用好,且光催化作用不仅降解小室内空气中的甲醛,还降解材料中吸附的甲醛,降解量大.若光催化降解甲醛总量小于甲醛释放总量,室内甲醛浓度则上升;若光催化作用强,降解甲醛总量大于甲醛释放总量,则室内甲醛浓度下降.

夜晚甲醛释放速率低,但没有自然光照,即无光催化降解作用,小室内空气的甲醛浓度受甲醛释放速率和材料吸附甲醛量控制.若白天材料的光催化效率高,则可将空气和材料中的甲醛浓度降解至更低;夜晚虽无光催化降解作用,但甲醛释放速率低,由于富含微细孔隙的材料中甲醛含量低,利用材料的吸附效应也可使空气中甲醛浓度降低,即产生光催化-吸附协同效应.由图2可以看出,NTD-5的光催化-吸附协同效应最好,无论是白天还是夜间都能将小室内的甲醛浓度控制到0.1 mg/m³以下.

2.2 微观结构及机理分析

2.2.1 X射线衍射分析

图3为g-C₃N₄、TiO₂、NT-5和NTD-5的XRD图谱.由图3可见:在2θ角为25.2°、37.6°及48°等位置出现锐钛矿晶相的衍射峰,说明TiO₂主要为锐钛矿结构;g-C₃N₄和NT-5在13°和27.1°位置均出现了g-C₃N₄的衍射峰,且NT-5还保留有锐钛矿晶相的衍

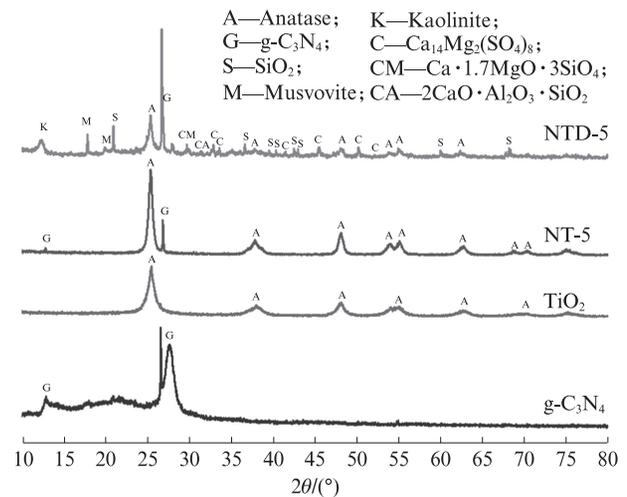


图3 g-C₃N₄、TiO₂、NT-5和NTD-5的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of g-C₃N₄, TiO₂, NT-5 and NTD-5

射峰; $g-C_3N_4$ 的存在不仅不会影响 TiO_2 自身的晶体结构, 锐钛矿衍射峰强度还有所增强, 说明在适当高温作用下锐钛矿相的结晶程度变高, 能避免较多的晶格缺陷, 减少光生电子-空穴的复合中心, 与文献[12]的研究结果相同; 经养护的 NTD-5 中除存在 TiO_2 锐钛矿和 $g-C_3N_4$ 外, 还存在 $Ca_{14}Mg_2(SO_4)_8$ (白硅钙石)、 $Ca \cdot 1.7MgO \cdot 3SiO_4$ (镁白硅钙石)、 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (钙铝黄长石) 等矿物, 它们是由无机改性掺合料与硅藻土原料中的 SiO_2 和 Al_2O_3 发生离子交换和硬凝反应而成. 随着养护龄期的延长, 材料内部反应产物增多, 化学结合力增大, 可以使材料的强度和耐水性提高^[10]. NTD-5 养护 60 d 后的抗压强度和软化系数分别为 6 MPa 和 0.66.

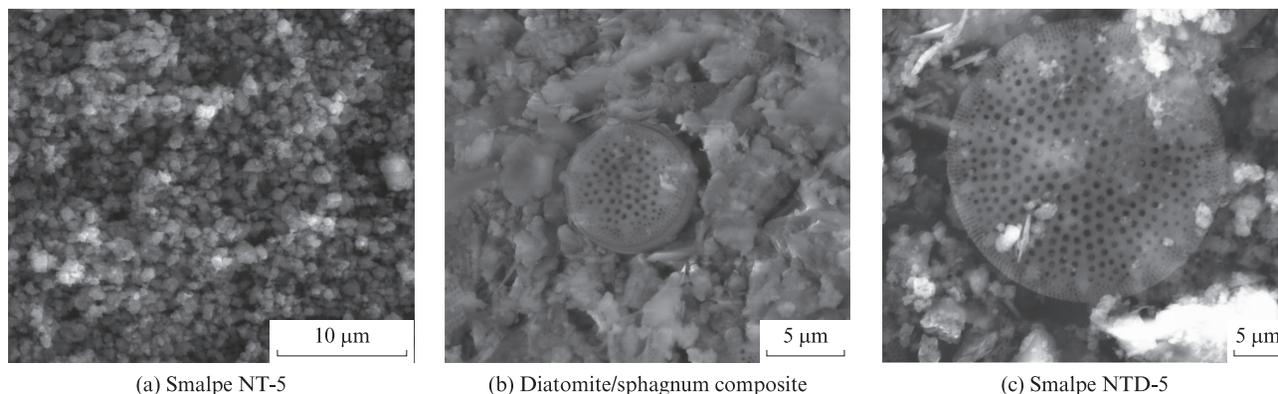


图4 NT-5、硅藻土/泥炭藓基和NTD-5的ESEM照片

Fig. 4 ESEM photos of NT-5, diatomite/sphagnum composite and NTD-5

2.2.3 紫外-可见吸收光谱分析

图5为 TiO_2 、NT-3、NT-5、NTD-5 的 UV-Vis 吸收光谱以及根据式(1)估算得到的带隙图. 由图5可见: 相较于 TiO_2 , 随着 TiO_2 掺杂尿素比例的增加, NT-3、NT-5、NTD-5 的吸光度均高于 TiO_2 , 且吸收边缘均向更高波长处红移, 扩展至可见光区域; 曲线的直线段反向外延与横坐标轴相交, 相交交点为该材料的禁带宽度. TiO_2 的禁带宽度为 3.31 eV, NT-3、NT-5 的禁带宽度分别为 3.11、3.09 eV, NTD-5 的禁带宽度为 2.89 eV, 说明 TiO_2 上插装了 $g-C_3N_4$ 纳米片后, 光催化剂的禁带宽度变窄. $g-C_3N_4$ 与 TiO_2 形成 II 型异质结后, $g-C_3N_4$ 导带上的电子通过异质结跃迁到 TiO_2 上, 而 TiO_2 价带上的空穴 h^+ 会转移到 $g-C_3N_4$ 价带上, 电荷的转移是 $g-C_3N_4-TiO_2$ 禁带宽度变窄的原因^[14]. NTD-5 光催化调湿材料的禁带宽度比光催化剂 NT-5 更小, 这可能归因于 $g-C_3N_4-TiO_2$ 和硅藻土之间的电子相互作用. $g-C_3N_4-TiO_2$ 与硅藻土的相互作用可能对硅藻土晶格参数产生影响, 硅藻土晶格参数的变化又反过来对 $g-C_3N_4-TiO_2$ 晶体的生长方向

2.2.2 扫描电子显微分析

图4为 NT-5、硅藻土/泥炭藓基体和 NTD-5 的 ESEM 照片. 由图4可见: NT-5 颗粒尺寸在 10~15 nm 粒级, 颗粒微小致表面张力很大, 产生纳米团聚效应, 会限制 NT-5 与甲醛分子的接触面积, 进而影响 NT-5 的光催化降解效率; 硅藻土/泥炭藓基体中圆盘藻结构的硅藻土表面分布大量纳米级孔隙, 表面较为粗糙; 在硅藻土表面和孔洞中均有分散的 NT-5 纳米颗粒, 硅藻土/泥炭藓基负载纳米颗粒可以避免 NT-5 颗粒的团聚. Tang 等^[13]的研究已表明, 利用大比表面积、高孔隙率、粗糙表面的硅藻土作为载体, 使纳米 TiO_2 颗粒尽可能均匀分布在硅藻土表面和孔结构中, 避免团聚, 是增强其光催化活性的原因之一.

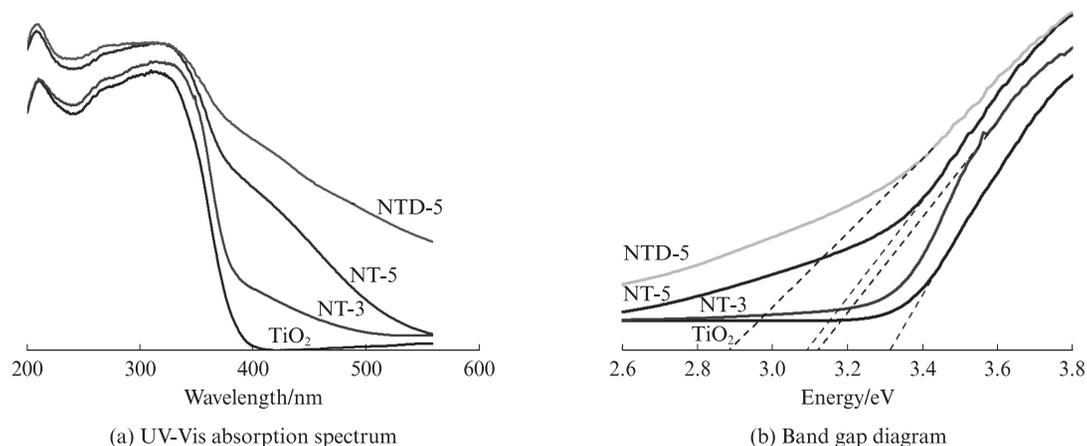
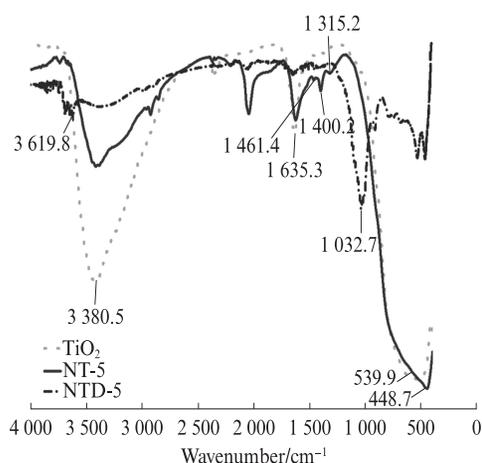
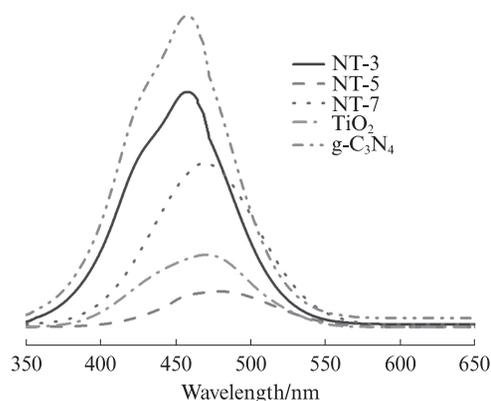
产生影响, 增加活性主界面, 改善 $g-C_3N_4-TiO_2$ 的光催化活性^[15].

2.2.4 傅里叶红外光谱分析

图6为 TiO_2 、NT-5 和 NTD-5 样品的 FTIR 图谱. 由图6可见: $3\ 619.8\ cm^{-1}$ 处的吸收峰为硅藻土表面的硅羟基 ($Si-O-H$) 的伸缩振动引起, 可知 NTD-5 含有大量硅羟基; $3\ 380.5\ cm^{-1}$ 处的吸收峰主要为纳米 TiO_2 表面的水分子振动引起的, $1\ 635.3\ cm^{-1}$ 的吸收峰为各材料中游离水的 O-H 的弯曲振动引起, $1\ 132.7\ cm^{-1}$ 处的吸收峰对应于硅藻土结构中 Si-O 的伸缩振动^[16]; $539.9\ cm^{-1}$ 处的吸收峰归属于 TiO_2 结构中 Ti-O 的弯曲振动, 尽管尿素和 TiO_2 经 $520\ ^\circ C$ 煅烧后生成的 TiO_2 结晶度更好, 但由于 N 原子可能取代了 TiO_2 中少量的晶格氧, 使结构中 Ti-O 的吸收峰位置向 $448.7\ cm^{-1}$ 处红移^[8]. NT-5 光催化剂样品在 $1\ 461.4$ 、 $1\ 400.2$ 、 $1\ 315.2\ cm^{-1}$ 处的吸收峰, 是由 $g-C_3N_4$ 结构中 CN 杂环振动所致, 表明 $g-C_3N_4$ 插装于 TiO_2 上.

2.2.5 荧光光谱分析

图7为 $g-C_3N_4$ 、 TiO_2 、NT-3、NT-5 和 NT-7 的

图5 TiO_2 , NT-3, NT-5, NTD-5的紫外-可见光吸收光谱和带隙图Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum and band gap diagram of TiO_2 , NT-3, NT-5, NTD-5图6 TiO_2 , NT-5和NTD-5的FTIR图谱Fig. 6 FTIR spectra of TiO_2 , NT-5 and NTD-5图7 $g-C_3N_4$, TiO_2 , NT-3, NT-5和NT-7的PL图谱Fig. 7 PL spectra of $g-C_3N_4$, TiO_2 , NT-3, NT-5 and NT-7

PL图谱.由图7可见: $g-C_3N_4$ 有较大而宽的峰,可知其内部光生电子和光生空穴复合速率很快;当 $g-C_3N_4$ 插装于 TiO_2 后,NT-3、NT-5和NT-7的发光强度均减弱,且NT-5发光强度最弱,即 $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 之间存在适当的比例,形成异质结构,能有效

延缓空穴和光生电子的复合速率,促进后续的光催化反应过程的发生,故NTD-5光催化降解甲醛的效率最高.

2.3 $g-C_3N_4$ - TiO_2 /硅藻土/泥炭藓复合材料光催化机理分析

一般 $g-C_3N_4$ 纳米片的禁带宽度为2.7 eV,在可见光下, $g-C_3N_4$ 的电子易从价带(VB)激发到导带(CB)生成光生电子(e^-)和空穴(h^+),但 $g-C_3N_4$ 的光生载流子复合速率快、量子效率低,限制了其光催化活性^[17].而 $g-C_3N_4$ 与 TiO_2 会形成II型异质结,即在界面处形成能带弯曲, $g-C_3N_4$ 导带上的电子会通过异质结跃迁到 TiO_2 上, TiO_2 价带上的 h^+ 会转移到 $g-C_3N_4$ 价带上,可有效抑制光生电子与光生空穴的复合,并增强可见光的吸收^[18].根据文献[19], $(O_2/\cdot O_2^-)$ 的导带电势为-0.04 eV, $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 的导带电势分别为-0.24 eV和-0.84 eV,由于 $(O_2/\cdot O_2^-)$ 的导带电势比 $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 的导带电势更正,故 TiO_2 导带上的光生电子能与空气中氧气分子生成氧化性较强的超氧阴离子自由基($\cdot O_2^-$); $g-C_3N_4$ 价带电位(+1.85 eV)低于 H_2O/OH^- 氧化还原电位(+2.7 eV),故 $g-C_3N_4$ 价带的 h^+ 不能与 H_2O/OH^- 生成羟基自由基($\cdot OH$),而是靠 h^+ 氧化与其接触的甲醛,因此光生空穴(h^+)与超氧阴离子自由基($\cdot O_2^-$)是光催化反应中的重要活性物质(见式(2)~(5)).此外,硅藻土能从光电荷分离和吸附协同作用提高光催化剂的活性^[15]:当光催化剂价带中的电子被激发到导带产生空穴,因硅藻土表面含有大量的硅羟基(Si-OH),可产生更多的布朗斯台德酸性位点,它能有效捕获带正电的光生空穴且提供更多的活性吸附位点和光催化反应中心;具有大量微孔隙的硅藻土能吸附甲醛,使甲醛分子与光催化剂更好接触.图8为 $g-C_3N_4$ - TiO_2 /硅藻

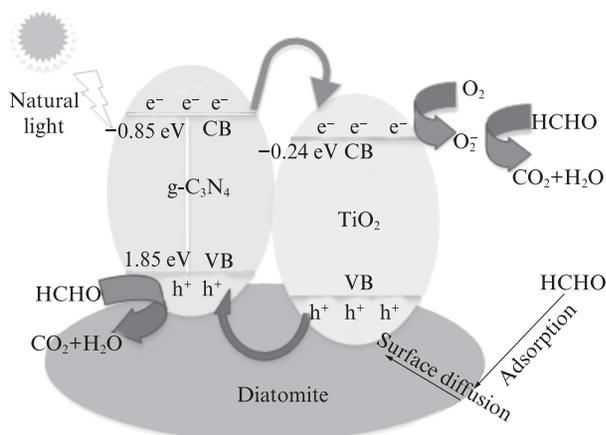
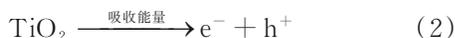


图8 $g-C_3N_4-TiO_2$ /硅藻土/泥炭藓光催化调湿材料的模拟催化机制

Fig. 8 Catalytic mechanism of $g-C_3N_4-TiO_2$ /diatomite/sphagnum photocatalytic humidity-controlling material

土/泥炭藓光催化调湿材料降解甲醛的反应机理.



3 结论

(1)在尿素与 TiO_2 的质量比为 5:1, 520 °C 条件下制备的 $g-C_3N_4-TiO_2$ 降解甲醛效果最好. 硅藻土/泥炭藓复合调湿材料负载 $g-C_3N_4-TiO_2$ 后能有效避免纳米效应的产生, 增强其光催化活性.

(2)随着尿素掺量的增加, NT-3、NT-5、NTD-5 的吸光度均高于 TiO_2 , 且吸收边缘均发生红移, 扩展至可见光区域. NT-3、NT-5 和 NTD-5 的禁带宽度比 TiO_2 分别降了 0.20、0.22、0.42 eV.

(3) $g-C_3N_4-TiO_2$ /硅藻土/泥炭藓光催化调湿材料结构中存在 CN 杂环振动, 说明 $g-C_3N_4$ 成功插装于 TiO_2 . 硅藻土表面存在大量硅羟基, 可产生布朗斯台德酸性位点, 有效捕获带正电的光生空穴且提供更多的活性吸附位点和光催化反应中心, 使光催化活性增强.

(4)由于光催化-吸附协同效应, NTD-5 能够有效地将小室内的甲醛浓度和相对湿度分别控制在 0.1 mg/m^3 和 60% 左右, 同时还具有 $1\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度调节作用.

参考文献:

[1] CHANG T, REN D, SHEN Z, et al. Indoor air pollution lev-

els in decorated residences and public places over Xi'an, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, 17 (9) : 2197-2205.

[2] SALTHAMMER T, MENTESE S, MARUTZKY R. Formaldehyde in the indoor environment [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4):2536-2572.

[3] VU D H, WANG K S, BAC B H, et al. Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38:1066-1072.

[4] HU Z, ZHENG S, JIA M, et al. Preparation and characterization of novel diatomite/ground calcium carbonate composite humidity control material [J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(5):1372-1381.

[5] 胡明玉, 付超, 魏丽丽, 等. 钒铁渣复合物改性硅藻土制备高强耐水调湿材料 [J]. 材料导报, 2018, 32(8):1230-1235. HU Mingyu, FU Chao, WEI Lili, et al. Preparation of high-strength water-resistant moisture-regulating material by vanadium iron slag composite modified diatomite [J]. Material Reports, 2018, 32(8):1230-1235. (in Chinese)

[6] ZHONG R, ZHANG Z, YI H, et al. Covalently bonded 2D/2D $Og-C_3N_4/TiO_2$ heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237:1130-1138.

[7] LIU S H, LIN W X. Heterostructured graphitic carbon nitride/titanium dioxide for enhanced photodegradation of low-concentration formaldehyde under visible light [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 378:66-73.

[8] 董少佳. 改性 TiO_2 /硅藻土复合材料的制备及吸附降解甲醛性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. DONG Shaojia. Preparation of modified TiO_2 /diatomite composite and study on its adsorption and degradation of formaldehyde [D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2016. (in Chinese)

[9] WANG B, ZHANG G, LENG X, et al. Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO_2 /diatomite hybrid catalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285:212-220.

[10] 付超. 耐水性建筑调湿材料的制备及性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2018. FU Chao. Preparation and properties of humidity-controlling building materials with water resistance [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018. (in Chinese).

[11] DU Y, TANG D, ZHANG G, et al. Facile synthesis of Ag_2O-TiO_2 /sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(12):2219-2228.

[12] 李燕, 孙宝, 王爱国, 等. $TiO_2-g-C_3N_4$ 复合材料的制备及其在水泥石表面中的应用 [J]. 复合材料学报, 2020(8):1981-1988. LI Yan, SUN Bao, WANG Aiguo, et al. Preparation of $TiO_2-g-C_3N_4$ composite and its application in cement stone surface [J]. Journal of Composite Materials, 2020(8):1981-1988. (in Chinese)

- [13] TANG W, QIU K, ZHANG P, et al. Synthesis and photocatalytic activity of ytterbium-doped titania/diatomite composite photocatalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 545-550.
- [14] LI X, LI M, YANG J, et al. Synergistic effect of efficient adsorption g-C₃N₄/ZnO composite for photocatalytic property [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, 75(3): 441-446.
- [15] LIU R, WANG J, ZHANG J, et al. Honeycomb-like micro-mesoporous structure TiO₂/sepiolite composite for combined chemisorption and photocatalytic elimination of formaldehyde[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 248: 234-245.
- [16] PADMANABHAN S K, PAL S, HAQ E U, et al. Nanocrystalline TiO₂-diatomite composite catalysts: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Applied Catalysis A:General*, 2014, 485:157-162.
- [17] LI X, QIAN X, AN X, et al. Preparation of a novel composite comprising biochar skeleton and "chrysanthemum" g-C₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487:1262-1270.
- [18] SUN Q, HU X, ZHENG S, et al. Effect of calcination on structure and photocatalytic property of N-TiO₂/g-C₃N₄@ diatomite hybrid photocatalyst for improving reduction of Cr (VI) [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245:53-62.
- [19] LIU S H, LIN W X. A simple method to prepare g-C₃N₄-TiO₂/waste zeolites as visible-light-responsive photocatalytic coatings for degradation of indoor formaldehyde[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368:468-476.