

# CTAB 作用下 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备 及光催化降解偏二甲肼废水

Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  by CTAB-assisted  
and photocatalytic degradation of unsymmetrical  
dimethylhydrazine waste water

曾宝平, 贾 瑛, 许国根, 李 明, 冯 锐  
(火箭军工程大学, 西安 710025)

ZENG Bao-ping, JIA Ying, XU Guo-gen, LI Ming, FENG Rui  
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**摘要:** 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作用下, 采用水热合成法制备  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料, 研究 CTAB 对复合材料结构及光谱性质的影响。采用 XRD、TEM、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、FT-IR、UV-Vis DRS、PL 等测试手段对材料进行表征, 并在可见光下进行光催化降解偏二甲肼(UDMH)废水实验。结果表明: 在 CTAB 作用下合成的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料晶型结构完整,  $\text{TiO}_2$  粒径更小并且在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  片层上均匀分布, 具有较大的比表面积和丰富的介孔结构, 复合材料的光吸收带边拓展至 450nm, 光生空穴-电子复合率明显降低。光催化实验表明, 可见光条件下反应 120min, UDMH 的去除率达到了 83.2%, 相比未添加 CTAB 制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  提升了 13.7%。

**关键词:** CTAB;  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; 光催化; 偏二甲肼

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000933

**中图分类号:** X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)09-0139-06

**Abstract:** The  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites were prepared by the hydrothermal method with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB). The influence of CTAB on the structural properties and spectral properties of the composites was studied. The samples were characterized by XRD, TEM,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, FT-IR, UV-Vis DRS and PL, meanwhile, the samples were used to degrade unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) wastewater under visible light. The results show that the crystal structure of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites assisted by CTAB is intact, with smaller particle size of nanoparticles and uniformly distributed on  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  sheets. The specific surface area of the composites increases and the mesoporous is more abundant, the adsorption ledge of the composites is expanded to 450nm, the recombination rate of hole-electron reduces obviously. Photocatalytic results show that the UDMH degradation efficiency of  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) reaches 83.2% in 120min, which is improved by 13.7% than that of the no CTAB-assisted composites.

**Key words:** CTAB;  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; photocatalysis; unsymmetrical dimethylhydrazine

偏二甲肼(UDMH)是一种易燃、易挥发的具有臭鱼腥味的液体, 其具有致癌、致畸、致突变的“三致”危害<sup>[1]</sup>。光催化氧化法作为一种高级氧化技术, 用于处理 UDMH 废水, 具有绿色环保、节能高效等特点, 是近年来 UDMH 废水处理技术的主要发展方向之一<sup>[2]</sup>。石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )是一种聚合物半导体光催化剂, 具有环境友好、价廉易得、可见光响应等诸多优点。然而, 目前  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在光催化领域中仍面临禁带宽度较宽、光生载流子难以有效分离等突出问题<sup>[3]</sup>。为提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的量子效率和光催化性能, 人们

采用不同的改性方法提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化活性, 主要包括微观形貌调控、贵金属掺杂、半导体复合等。其中, 半导体复合方法简单、高效, 是解决上述问题的有效途径之一<sup>[4]</sup>。

$\text{TiO}_2$  绿色高效、性质稳定, 被认为是最具潜力的光催化剂, 但是由于在室温下禁带宽度较宽, 仅能有效利用太阳光中 4% 的紫外光, 因此单独应用受到限制<sup>[5]</sup>。将纳米  $\text{TiO}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行复合, 可有效构建 Z 型光催化体系, 拓展材料对可见光的吸收范围以及增强光生空穴-电子的分离能力, 提高材料的光催化反

应活性<sup>[6]</sup>。Yu 等<sup>[7]</sup>以尿素为前驱体,与 P25 混合煅烧制备了 Z 型  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料,发现复合材料中光生载流子的复合率明显降低,在紫外光下催化降解甲醛性能是 P25 的 2 倍。Zhou 等<sup>[8]</sup>采用球磨法合成  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料, $\text{TiO}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  分散良好,界面结合稳定,具备很好的电子-空穴分离能力。

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一种阳离子表面活性剂,可作为模板剂在催化剂合成时影响材料微观形貌和表面物理、化学性质,也可作为稳定剂和分散剂优化材料的复合过程<sup>[9]</sup>。本工作采用水热法在 CTAB 作用下制备  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料,探究 CTAB 的引入对制备产物的结构和光谱性质的影响,同时进行了相关的表征分析,并研究比较了在可见光下催化降解 UDMH 的性能。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

钛酸丁酯,无水乙醇,冰乙酸,CTAB,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三聚氰胺,化学纯,天津科龙试剂;实验用水均为去离子水。

### 1.2 催化剂的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备:取一定量三聚氰胺于坩埚,置于马弗炉中以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $550^\circ\text{C}$ ,在此温度下保温 4h,对焙烧后的固体进行研磨,再用无水乙醇和去离子水各清洗 3 遍,转至鼓风干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  下干燥 6h,得到淡黄色固体样品。

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备:取一定量的钛酸丁酯溶解于体积比为 1:10 的乙酸和乙醇溶液中,连续搅拌 60min,配置钛酸丁酯溶液浓度为  $100\text{mmol/L}$ 。称取制备的  $0.16\text{g g-C}_3\text{N}_4$  于烧杯中,加入  $10\text{mL}$  乙醇和  $10\text{mL}$  去离子水,同时加入适量 CTAB,使液相中 CTAB 浓度为  $0.01\text{mol/L}$ ,连续搅拌 30min 分散混匀。将 2 种溶液混合并连续搅拌 60min,而后转移至  $100\text{mL}$  带特氟龙内衬的反应釜中,放入烘箱  $150^\circ\text{C}$  恒温反应 12h,水热反应结束后  $80^\circ\text{C}$  干燥,将干燥后的样品转移至坩埚中,置于马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 60min,对样品进行研磨,得到  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 淡黄色粉末。同时,在不添加 CTAB 的同等条件下制备  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;不添加 CTAB 和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  条件下制备纯相  $\text{TiO}_2$ ,其余步骤相同。

### 1.3 样品的表征

采用 D-Max-2600 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相结构,扫描范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率  $2^\circ/\text{min}$ ;采用 TECNAI-10 型扫描电子显微镜(TEM)分

析样品的微观形貌和结构;采用  $\text{N}_2$  吸附-脱附仪获得样品的比表面积和孔结构,脱气温度为  $180^\circ\text{C}$ ,脱气时间为 3h;采用 Nicolet NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测得样品的结构和官能团信息,KBr 压片制样,扫描范围为  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ;样品的光吸收范围和禁带宽度采用 UV-3150 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)测得,参比样为  $\text{BaSO}_4$ ,扫描范围  $200\sim 800\text{nm}$ ;光生载流子的寿命与迁移情况采用 FP-6500 型荧光光谱仪(PL)进行分析,扫描范围为  $300\sim 600\text{nm}$ ,激发波长为  $315\text{nm}$ 。

### 1.4 光催化降解 UDMH 废水

以  $30\text{mg/L}$  的 UDMH 废水为目标污染物,在自制的光催化反应器中进行降解反应。采用  $300\text{W}$  氙灯(光功率密度为  $190\text{mW}/\text{cm}^2$ )作为光源,光谱类似于太阳光,外加滤光片除去波长小于  $420\text{nm}$  的紫外光。取  $50\text{mL}$  UDMH 废水,按  $1\text{g/L}$  的量投加催化剂,先超声 15min 使催化剂分散均匀,并在黑暗条件下搅拌 30min,确保吸附-脱附平衡,而后开灯反应,每隔 20min 取样  $2\text{mL}$ ,使用针式过滤器迅速滤去催化剂,采用氨基亚铁氰化钠分光光度法测定 UDMH 浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为纯  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)样品的 XRD 谱图。可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  位于  $12.9^\circ$  的为 3-S-三嗪结构类物质的面内特征峰,晶面指数为(100)。位于  $27.4^\circ$  的强衍射峰为芳香物的层间堆积所致,代表共轭双键的叠加,为不同层间的周期性结构,属于石墨材料对应的(002)晶面指数<sup>[10]</sup>。纯  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰  $2\theta$  为  $25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 54.0^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ, 69.2^\circ, 70.1^\circ$  和  $75.2^\circ$  (JCPDS 21-1272),

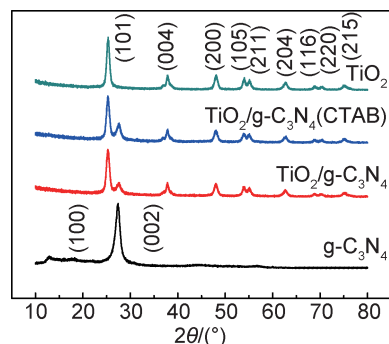


图 1  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) samples

说明制备的  $\text{TiO}_2$  为锐钛矿晶型。 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的 XRD 衍射谱图表现为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  衍射峰的叠加,说明  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  经过水热处理后,依然保持了层状石墨相结构,2 种材料成功复合。同时,CTAB 的加入未影响复合材料的晶型,也未造成其他物相的引入。

2.2 TEM 分析

图 2 为样品的 TEM 图像。图 2(a)为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 TEM 像,可观察到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  为片层结构相互叠加的形貌。图 2(b)为  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 TEM 像,可见  $\text{TiO}_2$  以不规则球状颗粒镶嵌于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  片层,粒径大约 10~25nm。图 2(c)为在 CTAB 作用下制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 TEM 图,可以看到  $\text{TiO}_2$  颗粒粒径更小,集中在 10nm 左右;CTAB 的引入抑制了  $\text{TiO}_2$  的纳米颗粒团聚,这归因于 CTAB 在  $\text{TiO}_2$  晶体合成时对复

合材料晶体生成的影响<sup>[11]</sup>。另外, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)样品中  $\text{TiO}_2$  分布更加均匀有序,一方面是因为 CTAB 作为表面活性剂在反应体系中形成胶束,在胶束中亲水基团和亲油基团的共同作用下, $\text{TiO}_2$  生长过程排列更加趋于有序化;另一方面,在材料合成过程中 CTAB 吸附在纳米颗粒的表面,形成了很多带正电颗粒,在电荷的作用下,纳米  $\text{TiO}_2$  由于相互之间的斥力导致材料内部达到稳定、均匀的状态。同时,还可观察到  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)样品中均匀分布着许多的纳米孔洞,这能够优化液相反应的传质过程。图 2(d)为  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)的 HRTEM 图,可见清晰的格子条纹,条纹间距为 0.352nm,对应锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 (101)晶面,这与 XRD 结果一致,说明  $\text{TiO}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  结合紧密,结晶性良好,形成均匀的异质结,有助于光催化反应中光生载流子的分离,进而提高光催化性能。

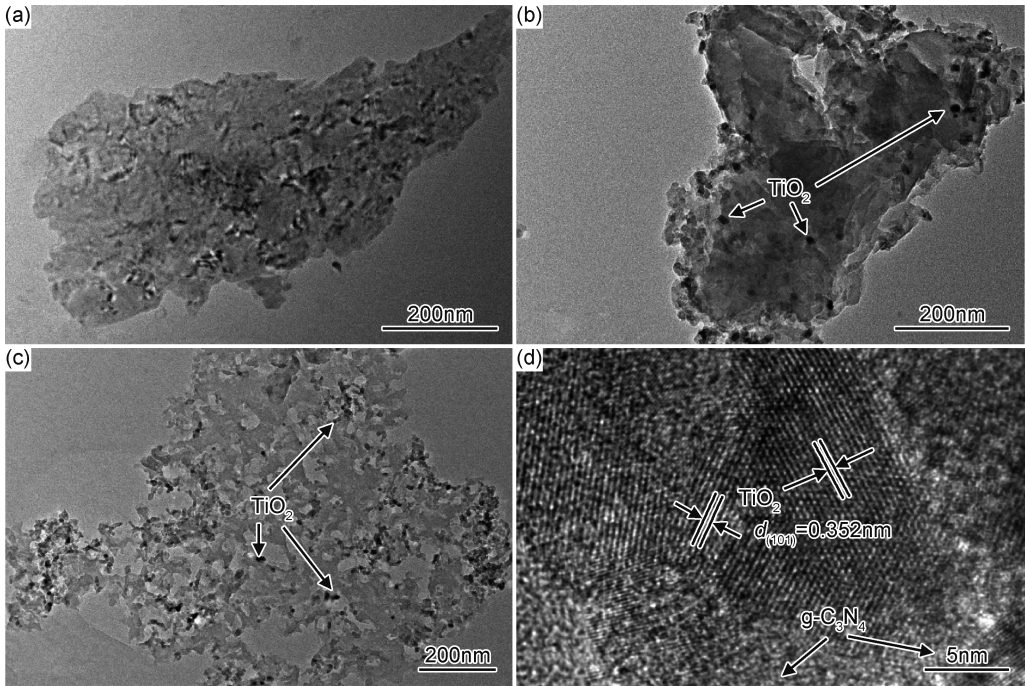


图 2  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (b) 和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) (c), (d) 的 TEM 图  
Fig. 2 TEM images of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (b) and  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) (c), (d)

2.3 BET 分析

图 3 是纯  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线。可知吸附-脱附等温线均属于Ⅳ型等温线(按 BDDT 分类),说明样品中有介孔(2~50nm)的存在。同时,样品中均有滞回环, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  为 H4 型滞回环(按 IUPAC 分类),因为其介孔结构主要是由片层状物质交叠聚集形成的狭缝结构; $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的滞回环类型则为 H2 型,这与孔的毛细凝聚作用有

关<sup>[12]</sup>。

表 1 比较了样品的比表面积、孔容积和平均孔径。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  比表面积为  $11.008\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的比表面积相比于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  均有较大提升,尤其是  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的比表面积达到  $99.092\text{m}^2/\text{g}$ ,高于未添加 CTAB 的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料,接近水热法制备的纯相  $\text{TiO}_2$ ,同时孔容积达到  $0.301\text{cm}^3/\text{g}$ ,表明 CTAB 优化了材料的孔结构。

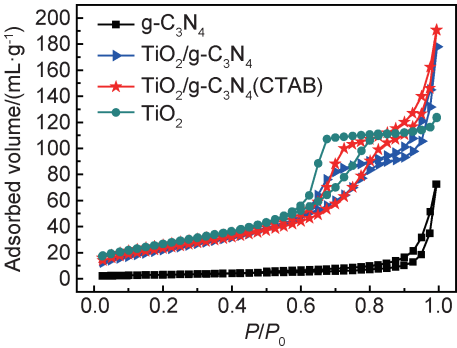


图 3 TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB) 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB)

表 1 样品的比表面积、孔容积和平均孔径

Table 1 Surface areas, pore volume and average pore diameter of the samples

Sample	Surface area/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore volume/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/ nm
TiO <sub>2</sub>	99.420	0.201	5.809
TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (CTAB)	99.092	0.301	6.796
TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	90.496	0.281	5.811
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	11.008	0.114	3.938

图 4 是采用 BJH 方法得到的样品孔径分布曲线。可以看出,水热法制备的 TiO<sub>2</sub> 孔径分布较为集中,主要分布在 5.8nm 附近;TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 孔径分布也主要集中在 5.8nm 附近;在 CTAB 作用下制备的 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,孔径则主要集中在 6.7nm 附近,推测 CTAB 在体系中充当了分散剂的作用,减小了纳米材料的团簇效应,有效改善了材料的表面分布。

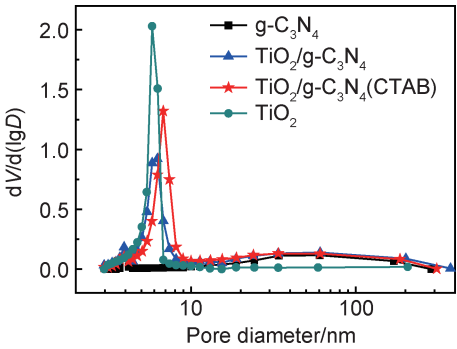


图 4 样品的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore-size distribution curves of samples

2.4 FT-IR 分析

图 5 为样品的 FT-IR 光谱图。位于 3400 ~ 2900cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上 N—H 和 O—H 的特征吸收峰,说明通过热聚合方法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 会

有 N—H 的残留,O—H 可能是吸附的少量水引起的。位于 1700~1250cm<sup>-1</sup> 的强吸收峰则归属 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 三嗪结构中 C—N 及 C=N 键引起的伸缩振动,800cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则是由三嗪结构的简正振动引起,Ti—O—Ti 键则出现在 600~400cm<sup>-1</sup>。TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB) 的红外谱中,2 种物质的吸收峰均有出现,表明复合材料由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 构成。另外,在 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB) 的红外谱中并未检测到 CTAB 的特征吸收,表明在材料制备的热处理过程中 CTAB 已被除尽。

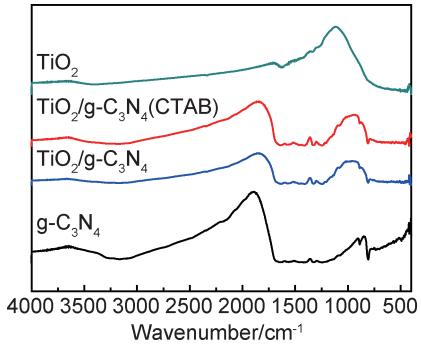


图 5 TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB) 的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB)

2.5 UV-Vis DRS 分析

图 6 是样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图。可知,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,TiO<sub>2</sub> 的吸收阈值分别为 462,391nm,采用带隙能公式  $E_g = 1240/\lambda_g$  [13] 进行计算,对应带隙分别为 2.68,3.17eV,这与理论值接近。TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB) 的吸收阈值分别为 441,450nm,对应带隙为 2.81,2.76nm,在 CTAB 作用下制备的材料光吸收边出现红移,表明 CTAB 的引入优化了

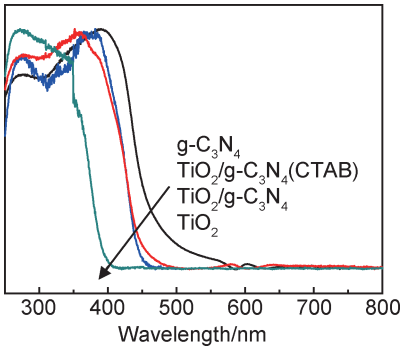


图 6 TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB) 的 UV-Vis DRS 吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis DRS absorption spectra of TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CTAB)

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  结构,使得半导体禁带宽度变窄,增强了对可见光的吸收能力。同时, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的吸收曲线存在拖尾现象,说明材料内部存在缺陷<sup>[14]</sup>,缺陷的引入促进了光生载流子的分离,有助于提升光催化效果。

2.6 PL 分析

由于发射光的强度取决于激发电子和空穴的复合能力,借此可以分析半导体材料对光生空穴、电子的捕获、迁移能力。图 7 是样品的 PL (photoluminescence spectroscopy) 光谱图,激发波长为 315nm。可知,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的荧光曲线形状较为类似,发射峰均分别在 440, 450nm 附近,这与 UV-Vis DRS 结果一致。复合材料中  $\text{TiO}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  形成异质结,荧光强度与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比明显减弱,其中在 CTAB 作用下制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  荧光强度降低更为明显,说明 CTAB 作用下形成的异质结能够更有效地促进光生载流子的分离。

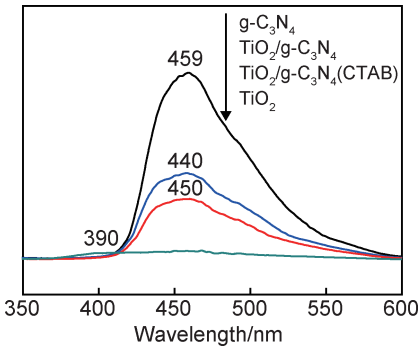


图 7  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的 PL 光谱图

Fig. 7 PL emission spectra of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)

2.7 光催化降解 UDMH 废水效果

图 8 是在可见光条件下样品降解 UDMH 废水的效率曲线。可知,相比于纯相的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2$ , 复合材料  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 在可见光下对 UDMH 的去除性能更加优异。其中  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 具有最高的光催化活性,反应 120min 对 UDMH 的去除率达到 83.2%,比未添加 CTAB 制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  提升了 13.7%。采用一级反应动力学方程对 UDMH 降解过程进行拟合,拟合的动力学反应常数  $k$  ( $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)) =  $0.01463\text{min}^{-1}$  >  $k$  ( $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) =  $0.00980\text{min}^{-1}$  >  $k$  ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) =  $0.00546\text{min}^{-1}$  >  $k$  ( $\text{TiO}_2$ ) =  $0.00117\text{min}^{-1}$ 。表明,在 CTAB 作用下制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化速率是未添加 CTAB 制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 1.5 倍,是纯相

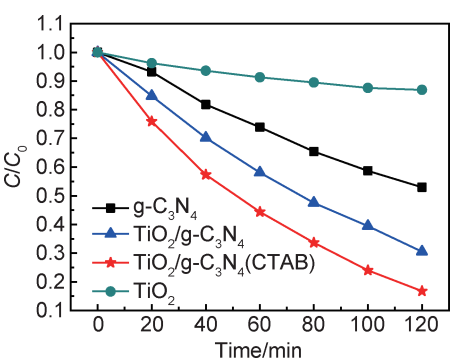


图 8  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 的光催化降解 UDMH 曲线

Fig. 8 Photocatalytic degradation curves of UDMH of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB)

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 2.7 倍。

根据光催化的结果可知,CTAB 作用下制备的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料具有优异的可见光催化活性,主要原因是:①复合材料对光生空穴-电子的分离能力增强,能够在反应体系中形成更多的光生活性物种;②在 CTAB 作用下形成了粒径更小的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒,并且在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面均匀分布,这有助于材料对光的吸收;③CTAB 的参与形成了结构更加优化的异质结,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{TiO}_2$  形成 Z 型光催化体系,如图 9 所示,纯相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  带隙为 2.7eV,难以形成  $\cdot\text{OH}$ ,与  $\text{TiO}_2$  复合成为异质结后,可见光照射激发了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  价带上的光生电子并迁移到导带,由于电势差的存在光生电子会迁移到  $\text{TiO}_2$  的导带,可还原氧气形成  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{TiO}_2$  价带的空穴氧化  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\cdot\text{OH}$ ,达到清除污染物的目的。光生载流子的相互迁移抑制了载流子复合,CTAB 优化异质结构,提高了光的利用率和载流子的迁移性能,因此光催化活性得到提高。

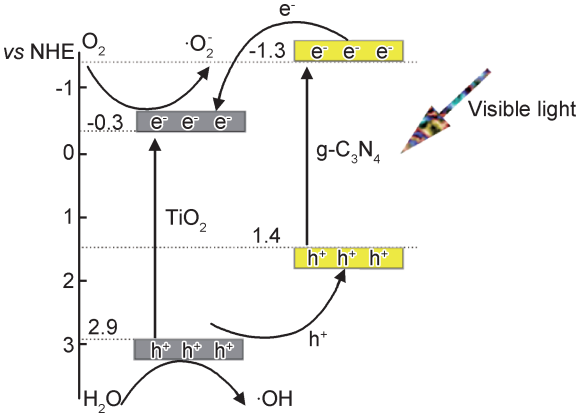


图 9 可见光下  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) 材料中光生空穴-电子的分离过程

Fig. 9 Illustration of hole-electron separation process in the  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (CTAB) under visible light



### 3 结论

(1)在CTAB作用下,采用水热法制备了 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料。CTAB作用下制备的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料晶型结构完整, $\text{TiO}_2$ 具有更小的粒径,在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层上均匀分布。 $\text{N}_2$ 吸附-脱附结果表明, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CTAB)的比表面积达到 $99.092\text{m}^2/\text{g}$ ,介孔结构得到优化。

(2)在CTAB作用下制备的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光吸收带边红移至 $450\text{nm}$ ,同时对光生载流子具有更强的分离能力。

(3) $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CTAB)材料具有最高的光催化活性,可见光条件下反应 $120\text{min}$ 对UDMH的去除率达到 $83.2\%$ ,相比未添加CTAB制备的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提升了 $13.7\%$ 。

### 参考文献

- [1] CARLSEN L, KENESOVA O A, BATYBEKOVA S E. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities[J]. Chemosphere, 2007, 67(6): 1108-1116.
- [2] 王晓晨, 张彭义. 真空紫外光臭氧降解偏二甲肼的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1): 57-61.  
WANG X C, ZHANG P Y. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine by  $\text{O}_3/\text{VUV}$  [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(1): 57-61.
- [3] YU H, SHI R, ZHAO Y, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution[J]. Advanced Materials, 2017, 29(16): 1605148.
- [4] 张金水, 王博, 王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 19-29.  
ZHANG J S, WANG B, WANG X C. Carbon nitride polymeric semiconductor for photocatalysis [J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(1): 19-29.
- [5] 芦佳, 王辉虎, 董一帆, 等. RGO/ZnO 纳米棒复合材料的合成及光催化性能[J]. 材料工程, 2016, 44(12): 48-53.  
LU J, WANG H H, DONG Y F, et al. Synthesis and photocatalytic performance of RGO/ZnO nanorod composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(12): 48-53.
- [6] CHEN S, HU Y, MENG S, et al. Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$  [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 150/151(9): 564-573.
- [7] YU J G, WANG S H, LOW J X, 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(39): 16883.
- [8] ZHOU J, ZHANG M, ZHU Y. Photocatalytic enhancement of hybrid  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  prepared via ball milling method[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(5): 3647-3652.
- [9] 李莉, 计远, 王瑞卿, 等. 不同模板剂作用下  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$  的制备与微波辅助光催化[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(12): 1627-1632.  
LI I, JI Y, WANG R Q, et al. Preparation of  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$  by different templates and microwave assisted photocatalyse[J]. Chemical Research & Application, 2011, 23(12): 1627-1632.
- [10] WANG Y G, WANG F, ZUO Y H, et al. Simple synthesis of ordered cubic mesoporous graphitic carbon nitride by chemical vapor deposition method using melamine[J]. Materials Letters, 2014, 136: 271-273.
- [11] 嵇娜, 李莉, 高宇, 等. CTAB 辅助合成纳米复合材料  $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$  及其紫外光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013(5): 991-998.  
ZHUO N, LI L, GAO Y, et al. CTAB-assisted synthesis of nano-composite  $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$  and its UV photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013(5): 991-998.
- [12] SING K, EVERETT D, HAUL R, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [13] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型  $\text{ZnO}$  基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 129-137.  
ZHAO Y R, MA J Z, LIU J L. Research progress on visible-light responding  $\text{ZnO}$ -based nanocomposite photocatalyst[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(6): 129-137.
- [14] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397-10401.

基金项目: 国家社会科学基金资助项目(16GJ003-148); 国家自然科学基金面上项目(21875281)

收稿日期: 2017-07-20; 修订日期: 2018-10-24

通讯作者: 贾琰(1968—), 女, 教授, 博士, 主要从事特种能源污染控制方面的研究工作, 联系地址: 陕西省西安市灞桥区同心路2号火箭军工程大学(710025), E-mail: 1668747971@qq.com

(本文责编: 王 晶)