

乙醇辅助制备碳掺杂 $g-C_3N_4$ 及增强可见光催化去除 NO 性能研究*

张文东, 张 洁, 孙建敏

(重庆师范大学 重庆市绿色合成与应用重点实验室, 重庆 401331)

摘要:【目的】以无水乙醇和尿素为原料,通过一步热聚合法制备得具有特殊物化性能的碳掺杂 $g-C_3N_4$ 光催化剂。【方法】通过 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、荧光光谱(PL)、 N_2 吸附等手段对样品进行了表征分析。【结果】碳掺杂 $g-C_3N_4$ 样品的可见光催化活性明显高于未改进 $g-C_3N_4$,也高于用去离子水辅助改进的 $g-C_3N_4$ 样品。【结论】可见光催化活性增强的原因可以归因于光吸收能力增强、比表面积和孔容增大和光生载流子复合率减小等因素的协同作用。提供了一种简易和环境友好的方法制备高活性有机光催化剂的新思路,为环境污染净化提供了一种高效降解的新材料。

关键词:乙醇辅助;碳掺杂 $g-C_3N_4$;可见光催化;NO 去除

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2017)03-0103-04

光催化技术作为一种新兴的绿色环保技术,已经应用在光催化产氢、环境净化、消毒杀菌等多个领域。目前已对不同光催化材料的物理化学特性开展了大量研究,例如传统半导体光催化材料(金属氧化物、硫化物、氮化物、氮氧化物等),单质光催化材料(P, Si, Se, S, Bi 等),有机光催化剂(类石墨相氮化碳、聚酰亚胺等)和等离子体光催化剂(AgCl, AgBr 等)^[1-6]。类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)光催化材料作为一种新型且具有巨大应用前景的有机光催化剂,已经引起了科学家的广泛关注。研究表明,可以合成 $g-C_3N_4$ 的前驱体有单氰胺、二氰二胺、三聚氰胺、硫脲、尿素、甲酰胺、三聚硫氰酸、硫氰酸铵等^[7-9]。最近,以尿素为前驱体制备得到的 $g-C_3N_4$ 多孔纳米薄片引起了研究者的极大兴趣。然而产量低、量子效率不高、可见光利用能力弱等因素限制了上述方法实际规模化应用,因此亟待开发一种高效环保且简易的方法来提高 $g-C_3N_4$ 多孔纳米薄片的可见光催化活性。

目前,已有很多方法用来改进 $g-C_3N_4$,比如形貌调控、金属或非金属掺杂、贵金属表面修饰、构建异质相等^[10-13]。研究表明,由于 $g-C_3N_4$ 的氮三角具有 6 个孤电子对,因而非金属掺杂更适合 $g-C_3N_4$ 的三维结构,从而可以有效地优化它的电子结构和本征结构。关于非金属元素掺杂改性的作用机理,研究报道较多的主要有碳元素掺杂改性 TiO_2 光催化材料。研究者们提出了多种模型用于解释碳掺杂 TiO_2 增强可见光催化性能机理,如局域化中间能级模型、氧空穴和可见光吸收颜色中心模型、禁带宽度变小模型等^[14]。本文采用了无水乙醇辅助尿素一步热聚合法制备得碳掺杂 $g-C_3N_4$ 光催化剂,制备的改进样品表现出明显增强的可见光催化去除 NO 的性能,在光催化净化环境领域表现出了潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验中所用试剂均为化学纯试剂。称取 12 g 尿素于 50 mL 陶瓷坩埚中,再向坩埚中加入 30 mL 无水乙醇,坩埚需要加盖;将坩埚放置于马弗炉中央(炉膛初始温度应低于 60 °C),马弗炉从室温以 10 °C · min⁻¹ 的升温速率至 450 °C,保持在 450 °C 温度条件下热处理 2 h;热处理结束后,缓慢打开炉膛,待炉膛温度冷却至 200 °C 以下,将坩埚取出;将得到的黄色酥松状固体用研钵研成细颗粒,得到碳掺杂 $g-C_3N_4$ 样品,标记为 CN-E。在不添加无水乙醇条件下,按照上述步骤制得未改进 $g-C_3N_4$ 样品,标记为 CN。

1.2 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪(model D/max RA, Rigaku Co., 日本)分析样品的晶相结构;采用 N_2 吸附-脱附仪(ASAP 2020, 美国)测定样品的比表面积(BET)和孔结构;采用紫外-可见漫反射(UV2550PC, SHIMADZU, 日

* 收稿日期:2016-12-20 修回日期:2017-01-03 网络出版时间:2017-05-02 17:24

资助项目:重庆市教委科技计划项目(NO.KJ1600305);中国博士后科学基金特别资助项目(No.2016M592642);重庆师范大学博士启动基金(No.15XLB010;No.15XLB014)

第一作者简介:张文东,博士,研究方向为光催化材料的制备及环境净化应用,E-mail:w5i1@163.com

网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20170502.1724.020.html

本)和荧光光谱(PL:F-7000,HITACHI,日本)分析样品的光学性质。

1.3 可见光催化活性评价

在室温下,通过对连续气流中体积分数为 10^{-9} 级别的 NO 的动态测定来评价样品的可见光催化活性。将 0.1 g 光催化剂超声分散在直径为 12 cm 的圆形玻璃盘中,在 60 °C 烘箱中将样品烘干。然后,取 2 个圆形玻璃盘的样品放入容积为 4.5 L(30 cm×15 cm×10 cm)的光催化反应器中,反应器表面放置了可以滤掉紫外光的滤波片,将150 W的卤钨灯垂直放置在反应器上方约 20 cm 处。采用标准空气和标准 NO 气体配置成室内污染浓度级别的 NO,NO 气流速度为 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,空气气流为 $2.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,通过标准空气和标准 NO 气体充分混合后得到初始 NO 体积分数为 500×10^{-9} 。采用 NO_x 分析仪(Thermo scientific,42i-TL)每隔 1 min 监测并记录 NO,NO₂ 和 NO_x 的浓度。NO 的去除率(η ,单位:%)可用下式计算: $\eta = (1 - C/C_0) \times 100\%$ 。C 代表光催化反应过程中 t 时刻时反应器出口的 NO 体积分数,C₀代表光催化反应前样品达到动态吸附平衡时的 NO 体积分数。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析

图 1 为 CN 与 CN-E 样品的 XRD 图谱。27.6°左右的最强衍射峰对应于石墨相氮化碳的{0 0 2}晶面,是一种典型夹层状堆积的共轭芳香体系;13.0°左右的衍射峰对应于石墨相氮化碳的{1 0 0}晶面,是一种面内 3-s-三嗪单元形成的一维 melon 带状体系^[15-16]。在 CN-E 样品中未检测到其他杂峰,表明无水乙醇在尿素热聚合过程中 g-C₃N₄ 的晶相结构没有改变。

2.2 水比表面积和孔结构分析

图 2 为 CN 与 CN-E 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。从图 2a 可知,CN 和 CN-E 的 N₂ 吸附-脱附等温线可归类于特征 IV 型等温线,表明 CN 和 CN-E 样品均存在介孔。等温线上滞后回环可归类为 H3 型,表明纳米片层的堆积形成了裂缝孔^[17-19]。CN-E 的比表面积和孔容分别为 $39.66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于 CN 的比表面积 ($34.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和孔容 ($0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。从图 2b 可知,CN 和 CN-E 样品均具有小介孔和大孔,但是 CN-E 的介孔分布明显比 CN 更丰富。结果表明,在尿素热聚合过程中,无水乙醇不仅可以增大 g-C₃N₄ 的比表面积和孔容,还可以促使它形

成丰富的介孔。较大的比表面积和孔容可以为光化学反应提供更多的活性位点,有利于增强材料的光催化活性。

2.3 光学性质分析

图 3a 显示,CN 和 CN-E 样品都拥有优异的可见光吸收能力,并且 CN-E 对可见光的吸收能力明显强于 CN,该结果与 CN 和 CN-E 样品的颜色表现一致(即后者较前者颜色略深)。图 3b 为 330 nm 光激发下的荧光图谱,值得注意的是 CN-E 的荧光强度明显低于 CN,表明 CN-E 的光生电子-空穴对的复合率得到了有效抑制,CN-

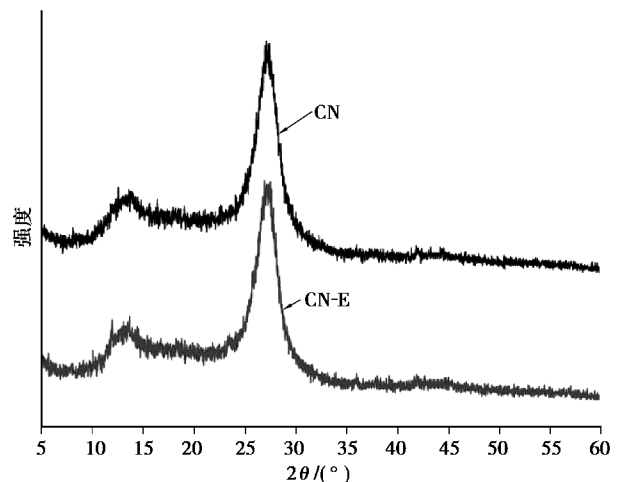


图 1 CN 与 CN-E 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CN and CN-E

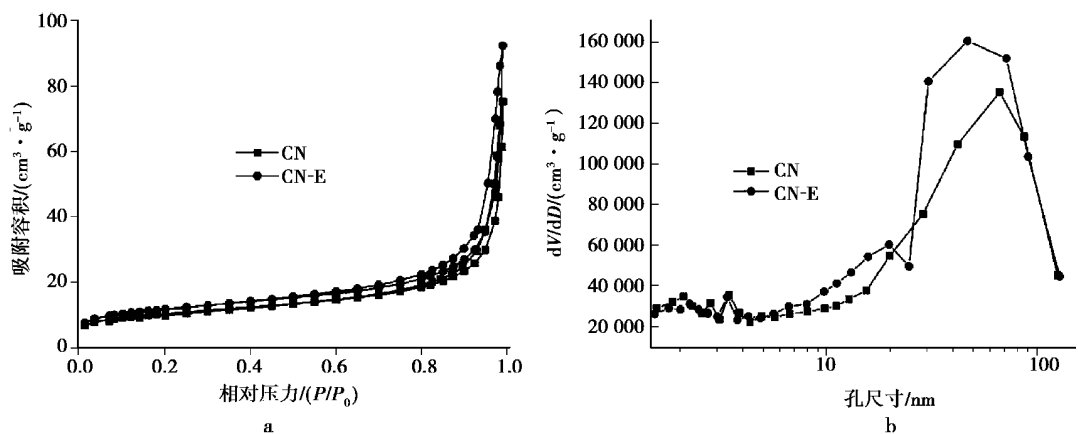


图 2 CN 与 CN-E 的 N₂ 吸附-脱附等温线(和孔径分布曲线)

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves of CN and CN-E

E 具有更高的量子效率。而且, CN-E 样品在 450 nm 左右的激发峰发生了明显的红移现象。结合乙醇辅助热聚合结果和本研究特征分析,这是碳掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导致的光吸收特性和颜色变化现象^[20-21]。根据紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱分析结果可知,碳掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表现出的光学特性与碳掺杂 TiO_2 结果类似^[22-23]。

2.4 可见光催化活性评价

在本研究中,通过可见光催化去除气相 NO 来评价样品的本征活性。同时,为了研究去离子水和无水乙醇的区别,采用本文 1.1 部分的制备方法且用 30 mL 去离子水替代无水乙醇制备得 CN-W 样品。从图 4 可知,在可见光照射下,NO 体积分数在最初 5 min 迅速下降。然而,随着光催化反应生成的中间产物和最终产物占据着光催化剂的活性位点,导致该材料光催化活性有一定降低。30 min 后,光催化反应达到动态平衡,CN, CN-W 和 CN-E 对 NO 的去除率分别为 30.8%, 36.4% 和 39.8%。结果表明, CN-E 的光催化活性明显优于 CN 和 CN-W, 分析其中原因主要有以下 3 个方面:一是增大比表面积和孔容有利于反应底物的吸附和产物的转移,同时可以提供更多的活性位点参与光催化反应;二是碳掺杂可以优化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构,促进光生电子-空穴对的有效分离;三是碳掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导致该材料对可见光的吸收和利用能力明显增强^[9-11]。

3 结论

本文分别以尿素为前驱体和无水乙醇为溶剂,采用简易的一步热聚合法制备得具有优异光催化性能的碳掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品。无水乙醇分子在热聚合尿素过程中不仅可以增大样品的比表面积和孔容,还可以导致碳掺杂进入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中,增强了样品的可见光吸收能力和光生电子-空穴对分离能力,从而明显提高了样品光催化去除 NO 的性能。

参考文献:

- [1] 闫世成, 罗文俊, 李朝生, 等. 新型光催化材料探索和研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(1): 1-9.
YAN S C, LUO W J, LI Z S, et al. Progress in research of novel photocatalytic materials[J]. Materials China, 2010, 29(1): 1-9.
- [2] 李二军, 陈浪, 章强, 等. 铋系半导体光催化材料[J]. 化学进展, 2010, 22(12): 2282-2289.
LI E J, CHEN L, ZHANG Q, et al. Bismuth-containing semiconductor photocatalysts[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(12): 2282-2289.
- [3] 杨昌军, 彭天右, 邓克俭, 等. 固相光催化降解废弃塑料[J]. 化学进展, 2011, 23(5): 874-879.
YANG C J, PENG T Y, DENG K J, et al. Solid-Phase photocatalytic degradation of waste plastics[J]. Progress in

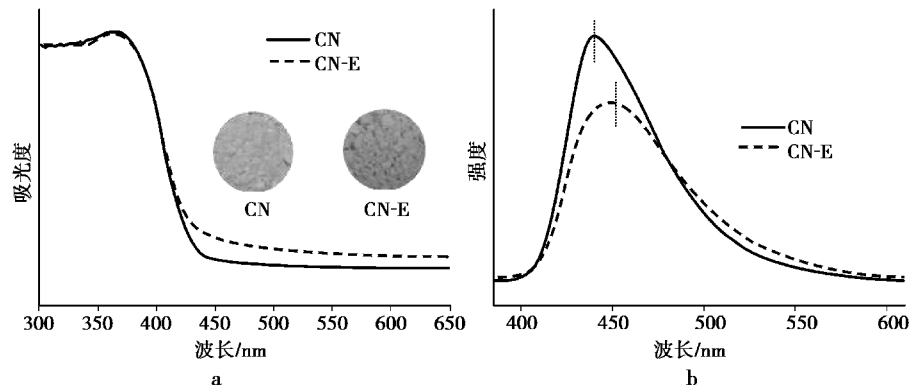


图 3 CN 与 CN-E 的紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱图

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra and PL spectra for CN and CN-E

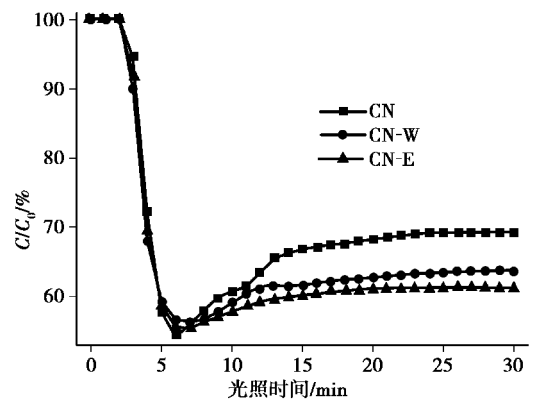


图 4 CN, CN-W 与 CN-E 可见光催化去除 NO 的活性

Fig. 4 Visible-light ($\lambda > 420 \text{ nm}$) photocatalytic activity of CN, CN-W and CN-E for the removal of NO in air

Chemistry, 2011, 23(5): 874-879.

- [4] 张彤, 张悦炜, 张世著, 等. 可见光响应型窄带隙半导体光催化材料的研究及应用进展[J]. 材料导报, 2009, 23(2): 24-28.
ZHANG T, ZHANG Y W, ZHANG S Z, et al. Research and applications of visible light responsive narrow band gap semiconductor photocatalytic materials[J]. Materials, 2009, 23(2): 24-28.
- [5] HUA T, OUYANG S X, BI Y P, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. Advanced Materials, 2012, 24(2): 229-251.
- [6] LEE M, KIM J U, LEE J S, et al. Mussel-inspired plasmonic nanohybrids for light harvesting[J]. Advanced Materials, 2014, 26(26): 4463-4468.

- [7] ZHAO Z W, SUN Y J, DONG F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 15-37.
- [8] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [9] ZHANG W D, ZHANG Q, DONG F, et al. The multiple effects of precursors on the properties of polymeric carbon nitride [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013(39): 195-238.
- [10] DONG F, ZHAO Z W, XIONG T, et al. In situ construction of $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11392-11401.
- [11] ZHANG W D, SUN Y J, DONG F, et al. Facile synthesis of organic-inorganic layered nanojunctions of $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ as efficient visible light photocatalyst [J]. *Dalton Transaction*, 2014, 43(31): 12026-12036.
- [12] XIAO X P, WEI J H, YANG Y, et al. Photoreactivity and mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Ag Co-Modified Bi_2WO_6 microsphere under visible light irradiation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6): 3017-3023.
- [13] XU Y G, XU H, WANG L, et al. The CNT modified white C_3N_4 composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(21): 7604-7613.
- [14] LIU G, YANG H G, PAN J, et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9559-9612.
- [15] SU F Z, MATHEW S C, LENNART M, et al. Aerobic oxidative coupling of amines by carbon nitride photocatalysis with visible light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(3): 657-660.
- [16] CUI Y J, DING Z X, FU X Z, et al. Construction of conjugated carbon nitride nanoarchitectures in solution at low temperatures for photoredox catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(47): 11814-11818.
- [17] ZHOU Y J, ZHANG L X, LIU J J, et al. Brand new P-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$: enhanced photocatalytic activity for H_2 evolution and Rhodamine B degradation under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3862-3867.
- [18] ZHANG G G, ZHANG M W, YE X X, et al. Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5): 805-809.
- [19] DING K N, WEN L L, HUANG M Y, et al. How does the B, F-monodoping and B/F-codoping affect the photocatalytic water-splitting performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(28): 19217-19226.
- [20] CHUN S, WANG Y, GUO Y, et al. Band structure engineering of carbon nitride: in search of polymer photocatalyst with high photooxidation property [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(5): 912-919.
- [21] CHEN X Y, KUO D H, LU D F, et al. Nanonization of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with the assistance of activated carbon for improved visible light photocatalysis [J]. *RSC Advances*, 2016, 7(6): 66814-66821.
- [22] DONG F, WANG H Q, WU Z B. One-step "green" synthetic approach for mesoporous C-Doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(38): 16717-16723.
- [23] WOAN K, PYRGIOTAKIS G, SIGMUND W. Photocatalytic carbon-nanotube- TiO_2 composites [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(21): 2233-2239.

Ethanol-assisted Synthesis of Carbon-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity for NO Removal

ZHANG Wendong, ZHANG Jie, SUN Jianmin

(Chongqing Key Laboratory of Green Synthesis and Application, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] Carbon-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with typical physicochemical properties is synthesized by the thermal polymerization of urea with the addition of absolute ethanol. [Methods] The as-prepared samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), N_2 adsorption-desorption isotherms, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), and photoluminescence (PL). [Findings] The as-prepared C-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exhibits excellent visible light photocatalytic activity compared with that of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$. [Conclusions] The results indicate that the addition of absolute ethanol can produce positive effects during the thermal polymerization of urea. The present work could provide an energy efficient and environmental friendly approach for the synthesis of highly activity organic photocatalysts for industrial applications.

Keywords: ethanol-assisted; carbon-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$; photocatalysis; NO removal

(责任编辑 许 甲)