



移动扫码阅读

姜如荣,任芳.石墨相氮化碳纳米薄片的制备及其光催化处理印染废水的研究[J].能源环境保护,2021,35(4):39-43.

JIANG Rurong, REN Fan. Preparation of graphitic carbon nitride nanosheet and its photocatalytic treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4): 39-43.

石墨相氮化碳纳米薄片的制备及其光催化处理印染废水的研究

姜如荣¹, 任芳²

(1. 江苏城乡建设职业学院 公用事业学院, 江苏 常州 213147;

2. 江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要:以三聚氰胺为前驱体,通过高温煅烧、酸剥离制备了石墨相氮化碳纳米薄片(Tg-C₃N₄)。采用X射线衍射、原子力显微镜、傅里叶红外光谱、N₂吸附脱附、紫外可见吸收光谱和荧光光谱对Tg-C₃N₄结构以及光学性质进行表征,并以亚甲基蓝为目标污染物评价了Tg-C₃N₄的可见光催化性能。结果表明:Tg-C₃N₄厚度约1.0 nm,比表面积由g-C₃N₄的6.04 m²·g⁻¹提高至88.18 m²·g⁻¹,约为体相氮化碳比表面积的14.6倍;Tg-C₃N₄的荧光光谱图强度约为体相氮化碳的3/4,表面光生电子-空穴对的复合率降低;Tg-C₃N₄光催化效果能够达到90%,比g-C₃N₄催化性能高57%。

关键词:氮化碳;纳米片;光催化;印染废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)04-0039-05

Preparation of graphitic carbon nitride nanosheet and its photocatalytic treatment of printing and dyeing wastewater

JIANG Rurong¹, REN Fang²

(1. Utilities Department, Jiangsu Urban and Rural Construction Vocational College, Changzhou 213147, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride nanosheet (Tg-C₃N₄) was prepared by calcination and acid stripping using melamine as precursor. The structure and optical properties of Tg-C₃N₄ were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), N₂ adsorption-desorption analysis, UV-vis absorption spectrometry (UV-vis) and photoluminescence spectrometry (PL). The visible light photocatalytic property of Tg-C₃N₄ was evaluated with methylene blue as the target pollutant. The results indicate that the thickness of Tg-C₃N₄ is about 1.0 nm, and the specific surface area increases from 6.04 m²·g⁻¹ of g-C₃N₄ to 88.18 m²·g⁻¹ of Tg-C₃N₄, which is about 14.6 times of that of g-C₃N₄. The fluorescence intensity of Tg-C₃N₄ is about 3/4 of that of g-C₃N₄. The recombination rate of surface photogenerated electron and hole pairs decreases. The photocatalytic efficiency of Tg-C₃N₄ can reach 90%, which is 57% higher than that of g-C₃N₄.

Key Words: Carbon nitride; Nanosheet; Photocatalysis; Printing and dyeing wastewater

0 引言

近年来,随着我国工业和经济的不断发展,水体污染问题已经变得日益突出。印染废水中的有机污染物具有难降解、周期长、有毒性等特点,对我们的居住环境以及身体健康产生了严重的威胁。伴随锐钛矿型二氧化钛较好的紫外光催化活性的发现^[1],光催化技术处理污染物已经成为新的研究热点。目前,很多科学家致力于印染废水的降解研究,相比其他的水处理技术,光催化技术具有反应条件温和、能源消耗低、操作方便等特点^[2-4]。因此,寻求性能比较好,价格又低廉的催化剂,对于充分发挥光催化技术很有意义。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)近年来广受研究者的关注,它是由一层一层的氮化碳薄片堆垛而成,具有比较独特的能带结构,能带宽度约 2.7 eV,对应的光吸收阈为 475 nm,能够响应一定程度的可见光,并且价格低廉,性质也比较稳定,被普遍认为是可见光催化领域最具研究潜力的材料之一^[5-6]。然而,近年来的研究结果发现, $g-C_3N_4$ 虽有可见光响应,但其催化活性并不高,这主要是因为其比表面积不高(约 $8 \text{ m}^2/\text{g}$),在一定程度上限制了光生载流子的分离,从而影响光催化活性^[7-8]。

为改善 $g-C_3N_4$ 的缺陷,很多学者致力于 $g-C_3N_4$ 的改性研究。Liu 等^[9]用 H_2S 对 $g-C_3N_4$ 进行热处理,将部分的 S 取代 $g-C_3N_4$ 中的 N,有效改善原来的电子结构,拓宽了可见光响应范围。Cheng 等^[10]利用光还原法成功将纳米 Au 负载在 $g-C_3N_4$ 上,提高材料本身的光生载流子迁移率,进而提高其催化性能。Yan 等^[11]结合三聚氰胺和 P123 表面活性剂两者作为前躯体成功合成了介孔 $g-C_3N_4$,提高了光的吸收能力。在改性方法当中,控制 $g-C_3N_4$ 的形貌是目前的一大研究热点。文章通过酸处理结合化学剥离法处理体相氮化碳的方法得到氮化碳纳米薄片,增大材料比表面积,为光催化反应提供更多的活性位点,提高污染物的表面吸附能力,同时有利于光生载流子的迁移,降低电子-空穴对的复合。

1 实验方法

1.1 材料的制备

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)的制备:以三聚氰胺为前躯体,以每分钟 $2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温速度升温至

$550 \text{ }^\circ\text{C}$,在此温度条件下煅烧 4 h,冷却至室温。

石墨相氮化碳纳米薄片($Tg-C_3N_4$)的制备:取 2 g 的 $g-C_3N_4$ 置于 30 mL 98 wt% 的浓硫酸中,室温下均匀搅拌 5 h,用 250 mL 蒸馏水稀释混合物,继续搅拌 30 min 后,对混合物进行超声剥离,颜色从黄色慢慢变为近似于白色。通过高速离心机在 5 000 rpm 条件下收集悬浮物中的固体,用蒸馏水充分洗涤,最后抽滤收集,并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干,样品标记为 $Tg-C_3N_4$ 。

1.2 材料的表征

X 射线衍射(XRD)采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; AFM 采用的是美国 Anasys Instrumets 的原子力显微镜,主要采用自动探针 CP 研究系统;傅里叶红外光谱(FT-IR)采用美国 NICOLET 公司 NEXUS970 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$; N_2 吸附-脱附等温线测定采用美国 Micromeritics 公司的 TriStarII 3020 型氮气吸附仪测定,预处理采用 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下真空条件脱气 2 h,比表面积(BET)用 Barrett-Emmett-Teller 方法计算;紫外可见吸收光谱(UV-vis)采用日本日立公司 Hitachi U-3010 型的紫外-可见漫反射光谱仪,波长范围设定为 $200 \sim 800 \text{ nm}$;荧光光谱(PL)采用的是法国 JobinYvon SPEX Fluorolog-3-P 分光光谱仪,扫描范围是 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。

1.3 可见光催化活性研究

选取印染废水中的亚甲基蓝(MB)作为目标污染物来评价光催化材料的催化活性。反应在 XPA-7 型光化学反应仪器中进行,具体操作过程如下:取 0.02 g 催化剂于 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,暗箱搅拌 30 min 达到饱和和吸附平衡,打开 500 W 氙灯,每隔 30 min 取一次样,离心后取上层液体,用 VIS-7220 型可见分光光度计在 664 nm 处测定其吸光度 A,计算相应浓度,得到 MB 的降解率。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

$g-C_3N_4$ 与 $Tg-C_3N_4$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图谱中可以看出,在 $2\theta = 27.5^\circ$ 处有 (002) 晶面衍射峰,主要是由于氮化碳内部的夹层衍射产生的。纯相的 $g-C_3N_4$ 在 $2\theta = 13.2^\circ$ 处有一个相对较弱的峰,相对应的是 (100) 晶面,是由于本身同个平面内的结构衍射所产生的。经过酸化剥离后的

氮化碳 $Tg-C_3N_4$ 与纯相 $g-C_3N_4$ 相比,衍射峰强度明显下降,造成这种现象的主要原因是氮化碳被剥离成了纳米薄片,厚度降低。此外, $g-C_3N_4$ (002) 晶面衍射峰和 $Tg-C_3N_4$ 的相比, 2θ 从 27.5° 增加到了 27.9° ,说明 $Tg-C_3N_4$ 的层间距比 $g-C_3N_4$ 小,这可能是由于剥离后的氮化碳纳米薄片相互堆叠而造成的现象^[12]。

$Tg-C_3N_4$ 的 AFM 分析如图 2 所示,此项表征主要估算材料的厚度。(a) 为 $Tg-C_3N_4$ 的 AFM 图,(b) 为局部区域的分析图。从图中可以看出, $Tg-C_3N_4$ 的厚度约 1.0 nm,从而也说明酸处理方法能够成功获得氮化碳纳米薄片。

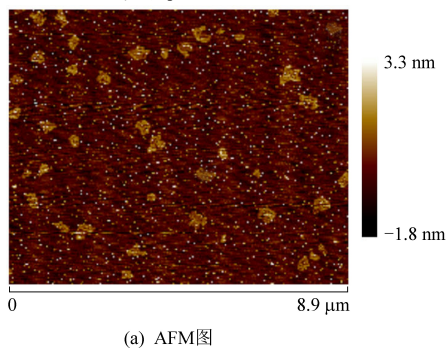


图 2 $Tg-C_3N_4$ 的 AFM 图

Fig.2 AFM image of $Tg-C_3N_4$

$g-C_3N_4$ 与 $Tg-C_3N_4$ 的 FT-IR 图如图 3 所示。从图中可以明显看出, $g-C_3N_4$ 在 $3\ 000\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 200\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 和 805 cm^{-1} 三处吸收峰有明显的吸收峰。其中, $3\ 000\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰是由于 $g-C_3N_4$ 中的 NH_2 或者 NH 官能团的伸缩振动引起的, $1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 541\text{ cm}^{-1}$ 这两处的吸收峰来源于 $C=N$ 双键的伸缩振动, $1\ 315\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 235\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰来源于 $C-N$ 键的伸缩振动,处于 805 cm^{-1} 处的吸收峰则是氮化碳所具有的典型的三嗪环吸收峰^[13]。 $g-C_3N_4$ 剥离为纳米薄片后,处于 $1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰向短波方向发生移

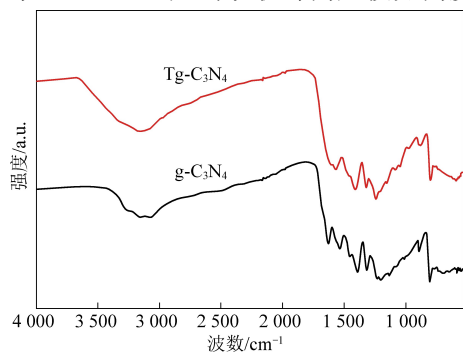


图 3 $g-C_3N_4$ 与 $Tg-C_3N_4$ 的红外谱图

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

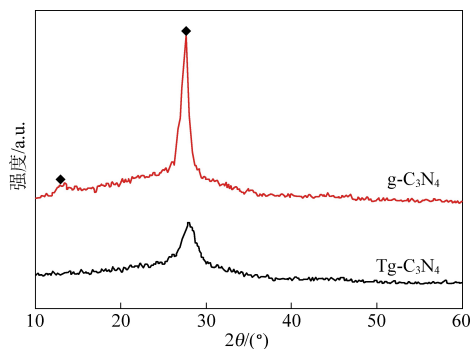
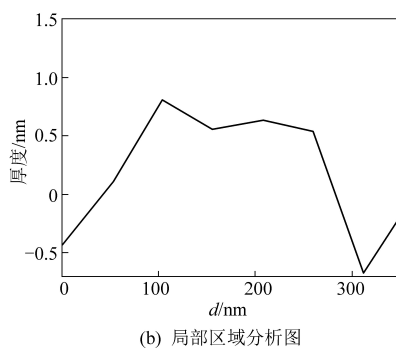


图 1 $g-C_3N_4$ 与 $Tg-C_3N_4$ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of $g-C_3N_4$ and $Tg-C_3N_4$



(b) 局部区域分析图

动,这可能是由于经过酸剥离的氮化碳纳米薄片表面含有羧酸官能团^[14-15]。

图 4 为 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的吸附脱附等温线图,通过吸附脱附等温线可以进一步关注材料本身的结构。图中 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 都呈现的是较为典型的 IV 型等温线,这说明材料中有介孔结构存在。而 $Tg-C_3N_4$ 除上述现象外,还呈现有较为典型的 H3 滞后环,这主要是由于剥离形成的氮化碳纳米片相互之间存在着堆叠^[16-17]。

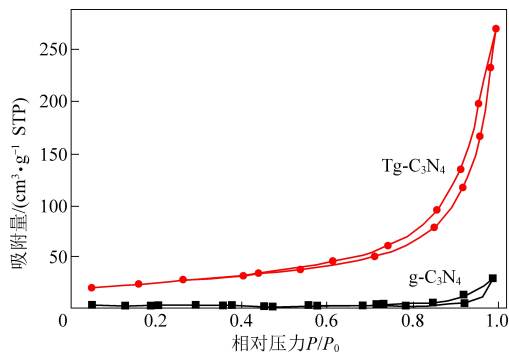


图 4 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的 N_2 吸附脱附等温线

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms of $g-C_3N_4$ and $Tg-C_3N_4$

表 1 为材料的比表面积分析,根据检测结果,

采用 BET 法计算出来 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的比表面积分别为 $6.04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $88.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 剥离后氮化碳纳米薄片的比表面积约是原来的 14.6 倍, 这为光催化反应进程中的污染物提供了更多的活性位点, 有利于改善材料的光催化活性。

表 1 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的比表面积

Table 1 BET surface area of $g-C_3N_4$ and $Tg-C_3N_4$

样品	BET/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$g-C_3N_4$	6.04
$Tg-C_3N_4$	88.18

图 5 为 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的 UV-vis 吸收光谱图, 扫描范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。从图中可以看出, $g-C_3N_4$ 的光吸收阈为 480 nm , 相比 $g-C_3N_4$, $Tg-C_3N_4$ 的光吸收阈移至 430 nm , 这可能是由于氮化碳纳米薄片的尺寸变小以及本身单层薄片结构造成的强量子限制效应^[12]。

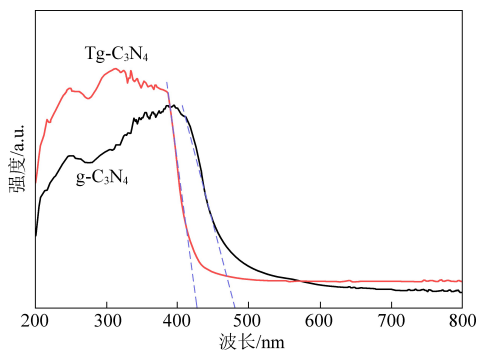


图 5 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-vis absorption spectra of $g-C_3N_4$ and $Tg-C_3N_4$

图 6 为 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的荧光光谱图, 能够反映光生载流子的表面迁移情况, 根据衍射峰的强弱判断光生电子-空穴对的复合率, 峰强度高则说明复合率高, 反之则低。从图中可以发现, $g-C_3N_4$ 在 471 nm 波长处有明显的荧光峰, 当剥离为氮化碳纳米薄片后, 峰强明显减弱, 说明 $Tg-C_3N_4$ 表面的载流子复合率降低, 有利于电子-空穴对的分离, 这可能源于纳米片的薄层结构缩短了电荷的传输距离。此外, 与 UV-vis 吸收光谱相似, 氮化碳纳米薄片的荧光峰位置发生了蓝移, 这是由于氮化碳纳米薄片的尺寸变小以及本身单层薄片结构造成的强量子限制效应^[12]。

2.2 催化能力评价

为评价材料的光催化性能, 选取了典型印染废水亚甲基蓝作为目标污染物, 以 500 W 氙灯模拟可见光源, 降解效果图如图 7 所示。实验结果发现, $g-C_3N_4$ 的光催化降解效果只有 33% , 剥离

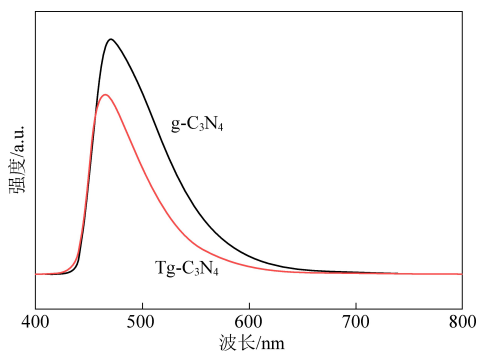


图 6 $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的荧光光谱图

Fig.6 Photoluminescence spectra of $g-C_3N_4$ and $Tg-C_3N_4$

为氮化碳纳米薄片后光催化效果提高至将近 90% , 催化性能提高了 57% , 效果极大地得到了提高。

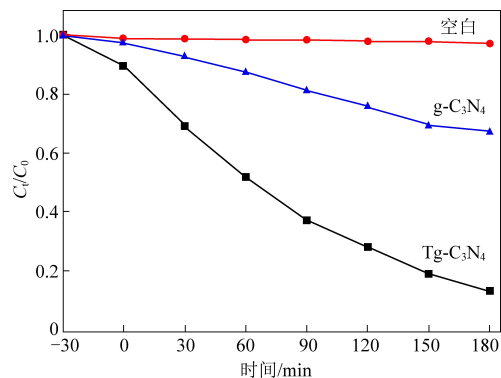


图 7 $g-C_3N_4$ 、 $Tg-C_3N_4$ 及空白实验的光催化降解亚甲基蓝图

Fig.7 Photocatalytic degradation of MB in the $g-C_3N_4$, $Tg-C_3N_4$ and blank experiments

为了模拟光催化进程中的反应速率, 选取采用一级动力学对 MB 的降解过程进行模拟(图 8)。一级动力学拟合方程为:

$$\ln(C_0/C_t) = kt$$

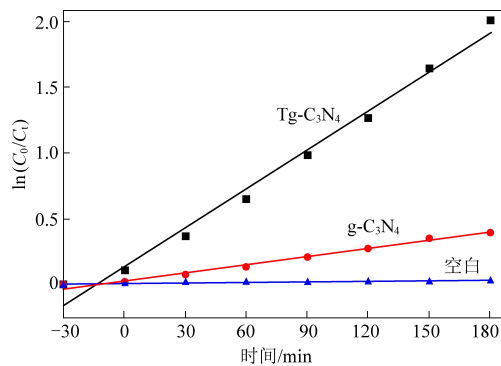


图 8 $g-C_3N_4$ 、 $Tg-C_3N_4$ 及空白实验的光催化一级动力学拟合曲线

Fig.8 First order kinetic fitting curve of photocatalysis for the $g-C_3N_4$, $Tg-C_3N_4$ and blank experiments

其中, k 为反应速率常数, C_0 为初始 MB 浓度, C_t 为

t 时刻 MB 的浓度。

通过计算可以得出, $g-C_3N_4$ 和 $Tg-C_3N_4$ 的反应速率常数分别为 0.0020 min^{-1} 和 0.0098 min^{-1} 。 $Tg-C_3N_4$ 呈现出比 $g-C_3N_4$ 更优越的光催化活性, 可能主要是由于 $Tg-C_3N_4$ 比较大的比表面积, 有效地促进光生载流子的表面迁移, 加强了光生电子-空穴对的分离, 结合表面更多的反应活性位点, 有利于光催化反应的进行。

3 结 论

本文先以三聚氰胺为前驱体, 高温煅烧得到体相氮化碳, 后经酸剥离法可以成功制备得到氮化碳纳米薄片, 厚度约为 1.0 nm , 和原体相氮化碳相比, 比表面积得到很大提高, 约为 $88.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 约为体相氮化碳比表面积的 14.6 倍, 比表面积的增大能够为反应提供更多的活性位点, 并且有利于光生载流子的迁移, 大大降低光生电子-空穴对的复合率, 提高载流子的利用率。以印染废水亚甲基蓝为目标污染物的情况下, 氮化碳纳米薄片展现出较为优越的可见光催化性能, 180 min 降解率能够达到 90% , 降解效果和体相氮化碳相比, 提高了 57% , 这同时也说明改变氮化碳的形貌, 提高氮化碳的比表面积可以进一步提高光催化活性。

参考文献

[1] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16 (6): 697-701.

[2] Pan L F, Cao S H, Liu R, et al. Graphitic carbon nitride grown in situ on aldehyde-functionalized $\alpha-Fe_2O_3$: All-solid-state Z-scheme heterojunction for remarkable improvement of photo-oxidation activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 548: 284-292.

[3] Li F, Gu Q, Niu Y, et al. Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product distribution [J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 251-258.

[4] 鲍站霞, 王淑花, 高银东, 等. TiO₂/C 复合光催化剂的制备及降解染料性能的研究 [J]. 应用化工, 2020, 49 (1): 130-134+138.

[5] Wang X, 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.

[6] Cao S, Low J, Yu J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride [J]. Advanced Materials, 2015, 27 (13): 2150-2176.

[7] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis [J]. ACS Catalysis, 2012, 2 (8): 1596-1606.

[8] 刘廷予, 宫懿桐, 赵锦, 等. Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合光催化剂降解罗丹明 B 的研究 [J]. 工业水处理, 2020, 40 (2): 92-95.

[9] Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132 (33): 11642-11648.

[10] Cheng N, Tian J Q, Liu Q, et al. Au nanoparticles loaded graphitic carbon nitride nanosheets: Green photocatalytic synthesis and application toward the degradation of organic pollutants [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (15): 6815-6819.

[11] Yan H. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light [J]. Chemical Communications, 2012, 48 (28): 3430-3432.

[12] Xu J, Zhang L, Shi R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1 (46): 14766-14772.

[13] Ho W, Zhang Z, Lin W, et al. Copolymerization with 2, 4, 6-triaminopyrimidine for the rolling-up the layer structure, tunable electronic properties, and photocatalysis of g-C₃N₄ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (9): 5497-5505.

[14] Chapiro C J, Paul J B, Provencal R A, et al. Is arginine zwitterionic or neutral in the gas phase? Results from IR cavity ringdown spectroscopy [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120 (49): 12956-12957.

[15] Oomens J, Steill J D, Redlich B. Gas-phase IR spectroscopy of deprotonated amino acids [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131 (12): 4310-4319.

[16] Ran J, Ma T Y, Gao G, et al. Porous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets for synergistically enhanced visible-light photocatalytic H₂ production [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8 (12): 3708-3717.

[17] Huang Z F, Song J, Pan L, et al. Carbon nitride with simultaneous porous network and O-doping for efficient solar-energy-driven hydrogen evolution [J]. Nano Energy, 2015, 12: 646-656.