

硼掺杂石墨相氮化碳及其光催化性能研究

马元功 郭小峰* 吴启凡 王宏波 向前 柴 坝

(重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400000)

摘 要 以硼砂、硼酸、氧化硼为硼源对石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)进行硼掺杂,通过一系列实验确定了最优的掺杂硼源、掺杂温度和掺杂比例,并对掺杂处理方法进行了优化。通过 XRD、UV-Vis、XPS、FT-IR、PL、TEM 和 SEM 等手段对样品进行表征分析,以罗丹明 B 为降解用污染物测试样品的光催化活性。结果表明:硼的掺入拓宽了样品对可见光的响应范围,减小了样品的能带宽度,提高了对可见光的利用率,同时抑制了光生电子-空穴的复合,增加了比表面积,进而显著提高了样品的光催化性能。其中样品 B-CN(1:6)光催化活性最高,其光催化降解罗丹明 B 的速率常数是 $g-C_3N_4$ 的 3.1 倍。

关键词 石墨相氮化碳,光催化,掺杂,罗丹明 B

Study on boron-doped graphitic carbon nitride and its photocatalytic property

Ma Yuangong Guo Xiaofeng Wu Qifan Wang Hongbo Xiang Qian Chai Ba

(School of Material Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400000)

Abstract Boron doping graphitic carbon nitride used borax, boric acid and boron oxide as boron source. The best doped boron source, the doping temperature and doping ratio were determined by a series of experiments, and the doping treatment method was optimized. The samples were characterized by XRD, UV-Vis, XPS, FT-IR, PL, TEM and SEM. The photocatalytic activity of samples was tested by rhodamine B as degradation pollutant. The results showed that the introduction of boron broadened the response range of visible light, reduced the bandgap width of sample, improved the utilization of visible light, suppressed the recombination of photogenerated electrons and holes, and increased specific surface area. Furthermore, the photocatalytic properties were improved significantly. And the photocatalytic activity of B-CN(1:6) was the highest, its rate constant of photocatalytic degradation for rhodamine B was 3.1 times of $g-C_3N_4$.

Key words graphitic carbon nitride, photocatalysis, doping, rhodamine B

经济的高速发展虽然促进了人们生活水平的提高、文明的进步,但是却造成了能源短缺和环境污染问题。目前,环境问题和能源危机已经成为世界各国所面临的最大问题和挑战。因此,解决环境污染问题和开发洁净能源成为当今研究的热点^[1-6]。以太阳能为基础的光催化技术源于 1972 年 Fujishima 和 Honda^[7]发现 TiO_2 可以在紫外光下分解水产生氢气,由此,以太阳能为基础的光催化技术进入人们的视野。因为 TiO_2 材料本身能带宽度(3.2 eV)的限制,无法实现对可见光的利用,大大影响了它的实

际应用。虽然光催化的研究已有数十年,但一直处于研究阶段,远没有达到工业化应用的程度,主要原因是还未开发出高效稳定的光催化剂。

2009 年, Wang 等^[8]报道了石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)可以作为聚合物半导体在可见光下分解水产生氢气,从而将 $g-C_3N_4$ 引入了光催化剂领域。由于 $g-C_3N_4$ 具有廉价稳定、合适的禁带宽度和能带位置,以及化学组成和能带结构易于调控等优点,在光催化领域显示了巨大的发展潜力,值得进行深入研究。

基金项目:重庆市科学技术委员会基础与前沿研究计划(cstc2014jcyjA2/30017);山区桥梁与隧道工程国家重点实验室培育基地(重庆交通大学)开放基金(CQSLBF-Y15-6, No. CQSLBF-Y14-5);国家内河航道整治工程技术研究中心(重庆交通大学)开放基金(SLK2013A03);交通土木工程材料国家和地方联合工程实验室开放基金(LHSYS-2014-005)

作者简介:马元功(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为催化材料和无机非金属材料。

联系人:郭小峰(1978-),男,教授,博士,主要研究方向为绿色洁净能源与先进智能材料。

研究表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化降解有机污染物、分解水产氢、还原 CO_2 和合成有机物等方面都能起到良好的催化作用。然而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 固有的缺点, 如对可见光的利用率低, 光生电子-空穴复合严重, 比表面积较小等, 限制了它在光催化领域的应用。为此, 研究者做了大量的努力来提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率, 包括优化制备方法、构建异质结、染料敏化、元素掺杂、形貌调控等。如 Ham^[9] 和 Schwinghammer 等^[10] 采用熔盐法制备出以三嗪环为结构单元的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂, 其性能更优。Wang 等^[11] 制备了 $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料, 实验结果表明其具有可见光活化 H_2O_2 和降解罗丹明 B 的光催化反应性能。Liu 等^[12] 采用硫元素掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 发现其产氢效率比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有了很大的提升。Li 等^[13] 构建了介孔氮化碳和 Pd 纳米颗粒的莫特-肖特基光催化剂, 使电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 转移到 Pd 而高效选择形成 C—C 键。Dai 等^[14] 将 CdS 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合制成了 CdS/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 使其选择性氧化芳香醇为芳香醛, 并还原硝基苯为苯胺。

为进一步拓展 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料在环境治理中的应用, 本研究采用非金属硼(B)掺杂来对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性, 以提高其光催化性能。另外, 系统地调查了不同制备温度、硼源、掺杂量等条件对其光催化性能的影响, 并且采用多种表征手段对所制备的样品进行表征分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、硼酸(H_3BO_3)、氧化硼(B_2O_3)、罗丹明 B(RhB) 和无水乙醇, 均为分析纯, 均来自阿拉丁试剂有限公司; 去离子水, 自制。

X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8 Advanc 型), 布鲁克(北京)科技有限公司; 紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis, Hitachi UV-3150 型), 天美(中国)科学仪器有限公司; X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher K-Alpha 型), 赛默飞世尔(北京)科技有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型), 武汉德盟科技有限公司; 荧光分光光度计(PL, Hitachi F-4500 型), 天美(中国)科学仪器有限公司; 透射电镜(TEM, Tecnai G2 F20 型), FEI 公司(上海); 扫描电镜(SEM, Quanta FEG 250 型), FEI 公司(上海)。并利用光催化装置测试样品的光催化性能。

1.2 试样制备

1.2.1 最优硼源的确定

经过对比实验已经确定三聚氰胺在 $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ 半封闭的煅烧条件下得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能最优, 因此本研究所使用的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 均是在该条件下获得。

首先, 制备足够量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 然后取一定量的硼砂、硼酸、氧化硼分别加入到 3 份均为 5g 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中, 其中混合物中硼原子与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的摩尔比均为 1:10; 接着加入适量乙醇并振荡, 然后在 80°C 下干燥, 研磨; 随后在 600°C 下煅烧 4h, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$; 将所得产物冷却至室温后研磨, 并用乙醇洗涤, 干燥后研磨即得到不同硼源的掺杂样品, 分别标记为样品 1、2、3 号, 并对其进行光催化性能测试。测试结果表明, 3 号样品即以氧化硼为硼源的掺杂样品光催化性能最好, 因此确定以氧化硼作为本研究的最优硼源。

1.2.2 最优掺杂温度的确定

取一定量的氧化硼加入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中, 其中混合物中硼原子与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的摩尔比为 1:10。接下来煅烧前的处理方法和步骤 1.2.1 中煅烧前的处理方法相同。该步骤的煅烧温度分别设置为 550°C 、 580°C 、 600°C 3 个不同的温度, 煅烧时间为 4h, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。煅烧后的处理方法与 1.2.1 相同, 得到的样品分别标记为 4、5、6 号, 并对其进行光催化性能测试。测试结果表明, 样品 4 号即掺杂温度为 550°C 的样品光催化性能最好, 因此本研究确定 550°C 为最优掺杂温度。

1.2.3 掺杂处理方法的优化

取两份等量的氧化硼加入到两份等量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中, 其中混合物中硼原子与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的摩尔比均为 1:10。接下来, 将其中一份混合物加入适量乙醇并振荡, 在 80°C 下干燥后, 研磨; 然后在 550°C 下煅烧 4h, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$; 将所得产物冷却至室温后, 研磨, 用乙醇洗涤, 再经干燥、研磨得到 7 号样品。另外一份混合物加入适量乙醇并振荡, 然后在高压反应釜中 100°C 温度下处理 6h; 冷却至室温后转移到干燥箱内在 80°C 下干燥, 研磨; 然后在 550°C 下煅烧 4h, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$; 所得产物冷却至室温后, 研磨, 再经乙醇洗涤、干燥、研磨, 得到 8 号样品。接着对样品 7 号和 8 号进行光催化性能测试, 测试结果表明 8 号的光催化活性高于 7 号, 因此确定采用 8 号样品的掺杂处理方法。

1.2.4 最优掺杂比例的确定

取 5 份等量的 $g-C_3N_4$, 分别加入硼原子与 $g-C_3N_4$ 的摩尔比为 1:2、1:4、1:6、1:8 和 1:10 的氧化硼;接着分别加入适量乙醇并振荡,然后在高压反应釜中 100℃ 下处理 6h;冷却至室温后转移到干燥箱中在 80℃ 下干燥,研磨;然后在 550℃ 下煅烧 4h,升温速率为 2℃/min;将所得产物冷却至室温,再经研磨、乙醇洗涤、干燥、研磨,得到最终样品,分别标记为 B-CN(1:2)、B-CN(1:4)、B-CN(1:6)、B-CN(1:8)和 B-CN(1:10),接着对样品进行光催化性能测试确定最优掺杂比例为 1:6。

1.3 光催化性能测试

选用 RhB 作为降解用污染物来测定样品的光催化活性。取 5mg 样品加入到 100mL、13mg/L 的 RhB 溶液中,置于光催化反应装置中暗处理 1h 达到吸附-脱附平衡后;打开氙灯光源(300W)并用滤光片滤去 $\lambda < 420\text{nm}$ 紫外光;开光源 3h,每隔 1h 取 3mL 反应液离心 10min(离心速率为 14000r/min)后,取上清液测吸光度,并计算降解率,评价样品的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所制备的掺硼样品和纯 $g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。

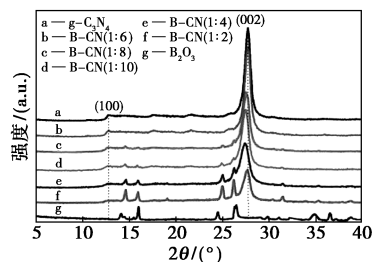


图 1 样品的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,制备的纯 $g-C_3N_4$ 在 13.06° 和 27.68° 处有两个明显的特征衍射峰,与其标准 PDF 卡片(JCPDS 87-1526)一致。其中 13.06° 处的衍射峰为 melon 类物质的特征峰,对应 3-S 三嗪结构中氮孔之间的距离,晶面指数标记为(100);位于 27.68° 处的衍射峰为芳香物的层间堆积特征峰,对应于产物具有类石墨相的层状结构,晶面指数标记为(002),这些均与文献中的报道一致^[15]。对比发现,制备的掺杂样品与纯 $g-C_3N_4$ 在(002)晶面衍射峰的位置基本一致,说明掺硼后样品的晶体结构基本没有改变,仍然为类石墨相层状结构,后面 TEM

结果也说明了这一点。同时发现,硼含量越高,掺杂样品在(100)和(002)晶面处衍射峰的强度越弱,说明硼的引入会抑制 $g-C_3N_4$ 的晶粒生长,与表 1 中掺杂样品的(002)面法向晶粒尺寸均小于 $g-C_3N_4$ 的结果一致。

同时,可由布拉格方程(公式 1)计算晶面间距,由谢乐公式(公式 2)计算晶粒尺寸。

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

式中, d 为晶面间距(或层间距),nm; θ 为 X 射线的测量角度,°; n 为常量,取 1; λ 为入射 X 射线 Cu K α 的波长,0.154nm。

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (2)$$

式中, D 为晶粒尺寸,nm; B 为衍射峰的半高宽,°; k 为与宽化度有关的常数,取 0.89。计算结果如表 1 所示。

表 1 样品的 XRD 图谱分析

样品	$2\theta/^\circ$	晶面间距/ nm	半峰宽/ $^\circ$	(002)面法向 晶粒尺寸/nm
$g-C_3N_4$	27.680	0.322	0.636	31.22
B-CN(1:2)	27.680	0.322	0.670	29.63
B-CN(1:4)	27.440	0.325	0.774	25.64
B-CN(1:6)	27.749	0.321	0.638	31.13
B-CN(1:8)	27.600	0.323	0.722	27.50
B-CN(1:10)	27.599	0.323	0.719	27.61

从图 1 可见,硼的含量过高也会导致掺杂样品如 B-CN(1:2)和 B-CN(1:4)在 13.06° 和 27.68° 之间出现新的 4 个衍射峰。经和氧化硼的标准衍射峰对比,得出这 4 个衍射峰为氧化硼的衍射峰,推测是由样品中含有未掺入到 $g-C_3N_4$ 内部的氧化硼引起的。对比表 1 中 B-CN(1:4)、B-CN(1:6)、B-CN(1:8)、B-CN(1:10)与 $g-C_3N_4$ 的在(002)面的晶面间距发现,引入硼后晶面间距发生了变化,这进一步说明硼元素已经掺到的 $g-C_3N_4$ 晶体结构中。

2.2 形貌分析

催化剂的形貌、尺寸和表面特征是影响其催化性能的重要因素。为了探明样品的形貌特征,对样品进行了 SEM 和 TEM 分析,结果如图 2、图 3 和图 4 所示。

从图 2 的 SEM 图可以清晰地看到样品 B-CN(1:6)和 $g-C_3N_4$ 的表观形貌,可以发现二者均为层状堆积结构,即符合类石墨相的结构特征。同时也

发现样品 B-CN(1:6) 呈现碎片化, 且表面有许多小孔, 这些小孔增加了样品的比表面积, 从而增加了降解污染物的反应位点, 这也是其光催化性能优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的原因。

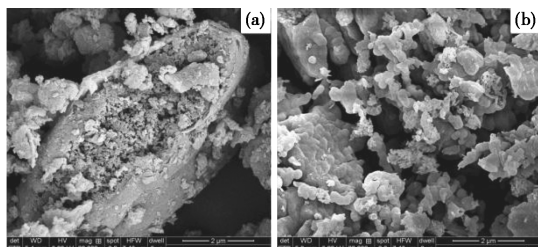


图 2 样品 B-CN(1:6) (a) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (b) 的 SEM 图

图 3 为样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图, 其中图 3(a) 和 (b) 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图, 图 3(c) 为选定的样品的某一区域, 图 3(d) 和 (e) 分别为 (c) 图所在区域的碳 (C) 元素和氮 (N) 元素的分布图。从图 3(a) 和 (b) 可以看到, $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ 条件下制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为层状堆积结构, 符合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构特征。其中图 3(d) 和 (e) 为 (c) 的 mapping 图, 从中可以看出元素 C、N 分布均匀。

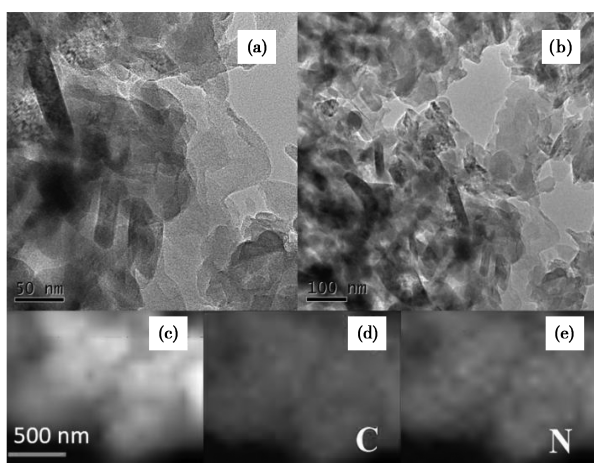


图 3 样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图

[(a) 低倍; (b) 高倍; (c) 某一区域; (d) c 图区域碳元素分布; (e) c 图区域氮元素分布]

图 4 为样品 B-CN(1:6) 的 TEM 图, 其中图 4(a) 和 (b) 为样品 B-CN(1:6) 的 TEM 图, 图 4(c) 为选定的样品的某一区域, 图 4(d)、(e) 和 (f) 分别为 (c) 图所在区域的 C、N 和硼 (B) 元素的分布图。从图 4(a) 和 (b) 可以看到掺硼样品依然为层状堆积结构, 说明硼的进入没有改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的基本结构, 这与 XRD 谱图的分析结果一致。图 4(d)、(e) 和 (f) 为 (c) 的 mapping 图, 从中可以看出元素 C、N、B 三者均匀分布, 进一步说明了硼元素均匀掺入了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 内部。

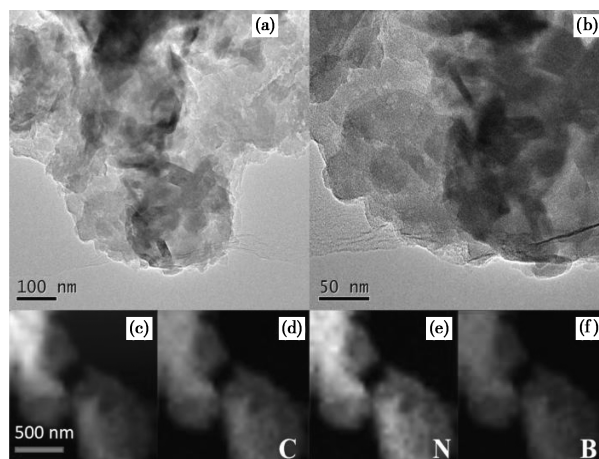


图 4 样品 B-CN(1:6) 的 TEM 图

[(a) 高倍; (b) 低倍; (c) 某一区域; (d) c 图区域碳元素分布; (e) c 图区域氮元素分布; (f) c 图区域硼元素分布]

2.3 UV-Vis 分析

图 5 为样品的 UV-Vis 谱图, 由图可见, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, 掺硼样品的光吸收区域均向长波方向 (可见光方向) 发生移动, 且吸收强度均高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。说明硼的引入有利于拓宽催化剂的光响应范围, 提高对可见光的利用率。对比样品 B-CN(1:6) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可以发现, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收阈值位于 460nm , 对应的能带宽度为 2.69eV ; 而样品 B-CN(1:6) 的光吸收阈值位于 480nm , 对应的能带宽度为 2.58eV (见图 6)。说明本实验硼的引入能够减小样品的能带宽度, 进而促进掺硼样品光催化性能的提升。这一实验结果与后面光催化降解 RhB 的效率得到很大提升的结果相符。

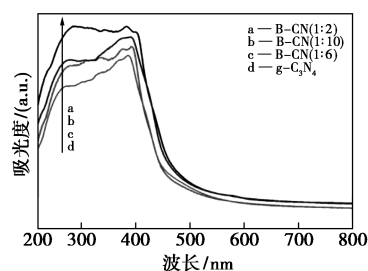


图 5 样品的 UV-Vis 谱图

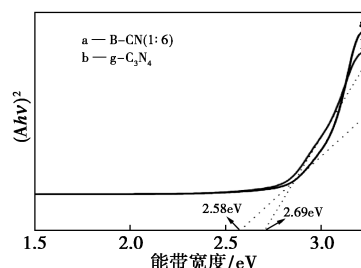


图 6 样品的能带宽度谱图

2.4 XPS 分析

为了进一步分析样品的表面化学组成和表面化学状态,对样品进行了 XPS 测试,结果如图 7 和图 8 所示。

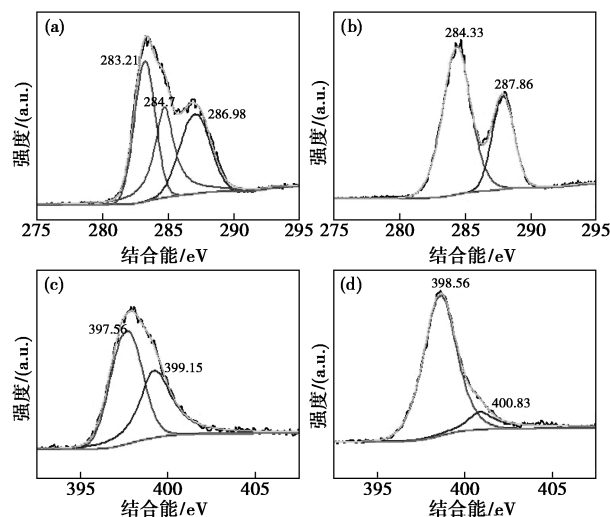


图 7 $g-C_3N_4$ 和 B-CN(1:6) 中 C、N 元素的 XPS 谱图

[(a) $g-C_3N_4$ 中 C 元素; (b) B-CN(1:6) 中 C 元素;
(c) $g-C_3N_4$ 中 N 元素; (d) B-CN(1:6) 中 N 元素]

如图 7(a) 和 (c) 所示, $g-C_3N_4$ 的 C1s 和 N1s 谱图分别可分为 3 个峰和 2 个峰。图 7(b) 中 B-CN(1:6) 的 C1s 图谱可分为 2 个峰, 峰的位置分别为 284.33 eV、287.86 eV, 分别归属为环状结构中 sp^2 杂化的 C 原子 ($N-C=N$)、石墨结构中的 C 原子^[16]。在图 7(d) 中, B-CN(1:6) 的 N1s 图谱可分为 2 个峰, 峰的位置分别为 398.56 eV、400.83 eV, 分别归属为 $C-N-C$ 基团、 $N-(C)_3$ 基团。同时, 从图 7 中的峰位可以看到, 相比于 $g-C_3N_4$, 样品 B-CN(1:6) 的 C1s 和 N1s 结合能的位置均向高结合能的方向发生偏移, 推测这是由于硼的进入改变了 $g-C_3N_4$ 中 C 和 N 原子周围的化学环境所导致^[17], 进而说明硼已经掺入到 $g-C_3N_4$ 的结构中。

图 8 为 B-CN(1:6) 中硼元素的 XPS 谱图。

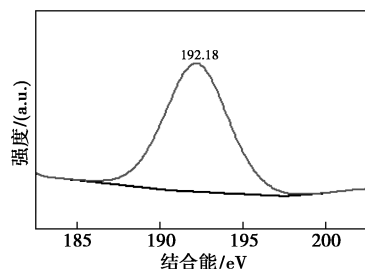


图 8 B-CN(1:6) 中硼元素的 XPS 谱图

如图 8 所示, B-CN(1:6) 的 B1s 能级结合能位于 192.18 eV, 而六方氮化硼和氧化硼的 B1s 能级结

合能分别为 190.1 eV 和 194 eV。B-CN(1:6) 的 B1s 能级结合能位于 190.1 eV 和 194 eV 之间, 说明有一定量的硼原子已经掺杂到的 $g-C_3N_4$ 结构中。推测硼在样品中的存在形式有两种, 即硼原子可能存在于 $g-C_3N_4$ 结构间隙中或者取代 $g-C_3N_4$ 中的某原子。

2.5 FT-IR 分析

图 9 为 B-CN(1:6) 和 $g-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图。

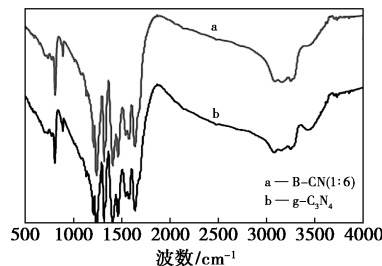


图 9 B-CN(1:6) 和 $g-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图

由图 9 可见, $g-C_3N_4$ 的谱图在 809cm^{-1} 处尖锐的红外吸收峰为三嗪结构单元的特征峰^[18]; 在 1252 、 1315 、 1398 、 1476 、 1581 、 1638cm^{-1} 处出现的特征峰归属于 CN 杂环的伸缩振动; 在 $3000 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 之间的宽峰归属于 N—H 键, 其可能是由连接在芳环末端的一 NH_2 或者是连接芳环之间的一 NH —的伸缩振动所引起的^[19]; 在 3439cm^{-1} 的吸收峰对应于吸附水中 O—H 键的伸缩振动峰^[20]。这些测试结果均与 $g-C_3N_4$ 的理论结果一致。对于制备的 B-CN(1:6), 它所出现的特征吸收峰的位置与 $g-C_3N_4$ 基本一致。

2.6 PL 分析

图 10 为 B-CN(1:6) 和 $g-C_3N_4$ 的 PL 谱图, 其中激发波长为 380 nm。

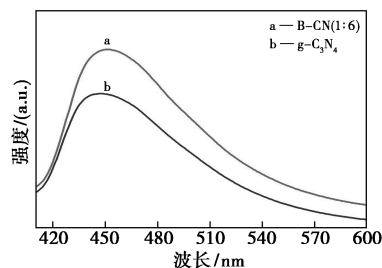


图 10 B-CN(1:6) 和 $g-C_3N_4$ 的 PL 谱图

由图 10 可见, $g-C_3N_4$ 的 PL 谱图所对应的光吸收阈值 462 nm 与 UV-Vis 谱图中得到的 $g-C_3N_4$ 的吸收波长阈值 460 nm 一致。样品 B-CN(1:6) 的 PL 谱图形状和 $g-C_3N_4$ 的相似, 但是荧光发射峰的强度比 $g-C_3N_4$ 明显减弱。荧光发射峰强度反应了光

生载流子的转移和复合情况,即发射峰强度越高,光生电子-空穴的复合率越高。B-CN(1:6)的发射峰强度比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 明显减弱,说明 B-CN(1:6)的光生电子-空穴的复合率明显低于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,即硼的掺入能够阻碍样品光生电子-空穴的复合,进而明显降低了光生载流子的复合率,提高了样品的表面态,增强了 B-CN(1:6)光催化性能。所以,光催化剂 B-CN(1:6)在光催化反应中展示出了更好的光催化活性。

2.7 光催化性能评价

图 11 为制备的样品在可见光下对 RhB 的光催化降解曲线,其中在无光的条件下 RhB 的降解率可以忽略不计。

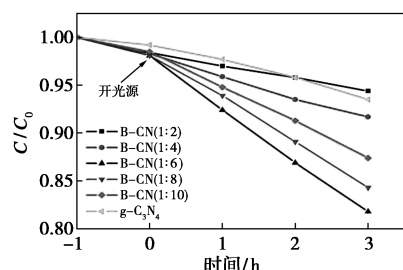


图 11 样品对 RhB 可见光催化降解曲线图

由图 11 可见,5mg 的样品 B-CN(1:2)、B-CN(1:4)、B-CN(1:6)、B-CN(1:8)、B-CN(1:10)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 3h 时间内,对 100mL,13mg/L 的 RhB 的降解率分别为 5.6%、8.3%、18.2%、15.7%、12.6%、6.5%。其中 B-CN(1:2)的降解率低于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,可能是由于样品中硼的含量过高导致的,这说明样品的光催化性能对硼的掺量也是有要求的,并不是硼的量越多越好。其他掺硼样品对 RhB 的降解率均高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,说明适量的硼掺入能够提高样品的光催化性能;且 B-CN(1:6)对 RhB 的降解率最高,降解反应后其溶液颜色最浅,说明 B-CN(1:6)的光催化活性最好。

图 12 为样品可见光催化降解 RhB 的动力学曲线图,即 $-\ln(C/C_0)$ 关于反应时间的线性方程。

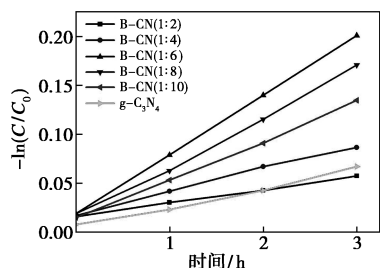


图 12 样品可见光催化降解 RhB 的动力学曲线

由图 12 可见,此反应符合一级反应动力学方

程^[21]。从图中曲线计算得出样品 B-CN(1:2)、B-CN(1:4)、B-CN(1:6)、B-CN(1:8)、B-CN(1:10)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的速率常数(k)分别为 0.0138、0.0232、0.0606、0.0506、0.0399、0.0197h⁻¹。其中 B-CN(1:6)的速率常数最大,是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 3.1 倍。

综上所述,硼的引入能够显著提高样品的光催化活性,且当硼原子与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的摩尔比为 1:6 时掺杂制备的样品光催化性能最优。

3 结论

采用三聚氰胺、硼砂、硼酸、氧化硼等为原料对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行硼元素掺杂改性,通过一系列实验和表征,确定了最优的掺杂硼源为 B_2O_3 ,掺杂温度为 550℃,掺杂比例为 1:6,并对掺杂处理方法进行了优化。测试分析表明,硼的掺入会抑制催化剂晶粒的生长,增大其比表面积,但不会改变催化剂的类石墨相层状结构;同时拓宽了对可见光的响应范围,减小了能带宽度,提高对可见光的利用率,抑制了光生电子-空穴的复合,进而显著提高了光催化性能。其中样品 B-CN(1:6)光催化活性最高,其对 RhB 的降解速率常数是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 3.1 倍。

参考文献

- [1] Kanan M W, Nocera D G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and CO_2^{+} [J]. Science, 2008, 321(5892): 102-1075.
- [2] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J]. Nature, 2001, 414(6864): 625-627.
- [3] Yu C, Li G, Kumar S, et al. Phase transformation synthesis of novel Ag_2O/Ag_2CO_3 heterostructures with high visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants [J]. Advanced Materials, 2014, 26(6): 892-898.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [5] 张金龙, 陈锋, 田宝柱, 等. 光催化 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2012.
- [6] 朱永发, 姚文清, 宗瑞隆. 光催化: 环境净化与绿色能源应用探索 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [7] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [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] Ham Y, Maeda K, Cha D, et al. Synthesis and photocatalytic activity of poly (triazine imide) [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2013, 8(1): 218-224.

- [10] Schwinghammer K, Tuffy B, Mesch M B, et al. Triazine-based carbon nitrides for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(9): 2435-2439.
- [11] Wang X, Chen X, Thomas A, et al. Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic-metal hybrid material[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1609-1612.
- [12] Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(33): 11642-11648.
- [13] Li X H, Baar M, Blechert S, et al. Facilitating room-temperature Suzuki coupling reaction with light: mott-schottky photocatalyst for C—C coupling[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(6): 1743.
- [14] Dai X, Xie M, Meng S, et al. Coupled systems for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and reduction of nitrobenzene into aniline using $CdS/g-C_3N_4$ photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 158: 382-390.
- [15] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. Preparation and enhanced visible light photocatalytic H_2 -production activity of graphene/ C_3N_4 composites[J]. *Journal of Chemical Physics C*, 2011, 115: 7355-7363.
- [16] 张健, 王彦娟, 胡绍争. 钾离子掺杂对石墨型氮化碳光催化剂能带结构及光催化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2015(1): 159-165.
- [17] 马琳, 康晓雪, 胡绍争, 等. Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳光催化剂可见光下催化性能研究[J]. *分子催化*, 2015, 29(4): 359-368.
- [18] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 2452-2456.
- [19] Liu L, Ma D, Zheng H, et al. Synthesis and characterization of microporous carbon nitride[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 110: 216-222.
- [20] Huang J, Yokoyama R, Yang C, et al. Merrilactone A, a novel neurotrophic sesquiterpene dilactone from *illicium merrillianum* [J]. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41(32): 6111-6114.
- [21] Li X Y, Wang D S, Cheng G X, et al. Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination[J]. *Appl Catal B: Environmental*, 2008, 81(3/4): 267-273.

收稿日期: 2018-01-29

(上接第 203 页)

- [4] 贾艳萍, 宗庆, 姜修平, 等. 改性粉煤灰与厌氧-曝气生物滤池联合处理印染废水[J]. *东北电力大学学报*, 2014, 34(6): 34-37.
- [5] 廖钦洪, 刘庆业, 蒙冕武, 等. 稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(11): 2447-2452.
- [6] 常云海. 粉煤灰对印染废水的吸附处理研究[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(7): 54-56.
- [7] 赵雪, 何瑾馨, 展义臻. 印染废水处理技术的研究进展[J]. *化学工业与工程技术*, 2009, 30(2): 38-43.
- [8] 朱宏飞, 李定龙, 朱传为. 印染废水的危害及源头治理举措[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(11): 89-92.
- [9] Ofomaja A. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto *Mansonia altissima* wood sawdust[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1/2/3): 85-95.
- [10] 朱振华, 李小敏, 张艺, 等. 改性橘皮对水中碱性品红的吸附[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(5): 334-336.
- [11] 刘茹, 黄晓霞, 王春英. 工业、农林废弃物吸附染料废水的静态吸附性质[J]. *江苏农业科学*, 2012, 40(2): 305-307.
- [12] 曹旭坤, 白晓宇. 印染废水的危害及处理方法[J]. *资源节约与环保*, 2013, 7: 136-137.
- [13] Mane V S, Mall D I, Srivastava C V. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash[J]. *J Environ Manage*, 2007, 84(4): 390.
- [14] Renata S D Castro, Laercio Caetano, Guilherme Ferreira, et al. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 3446-3451.
- [15] 郭萃萍, 丁剑, 黄大成, 等. 利用茭白叶制备的吸附材料除磷性能研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(9): 1533-1536.
- [16] 王巧玲, 敖晓奎. 速溶茶渣处理含铬(VI)离子废水研究[J]. *湖南有色金属*, 2010, 26(2): 43-46.
- [17] Iqbal M, Squeed A, Iqbal Zafaris. FTIR spectro-photometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 161-171.
- [18] 相波, 李义久. 吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用[J]. *有色金属*, 2007, 59(1): 77-80.
- [19] 郭学益, 公琪琪, 梁沙, 等. 改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 599-603.

收稿日期: 2019-01-14

修稿日期: 2019-04-05