

TiO₂ 分级结构/C₃N₄ 复合材料的制备及光催化性能研究

陈建军 李永宇 雷淑慧 张晓霞 刘 杰 邵俊芳

(郑州师范学院化学化工学院,环境与催化工程研究所,郑州 450044)

摘 要 以玉米叶作为生物模板,通过一步浸渍结合煅烧工艺合成分级结构 TiO₂,然后通过机械混合法制备出 TiO₂ 分级结构/C₃N₄ 复合材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜、紫外分光光度计、N₂ 吸附和电化学等方法对其进行表征。结果表明:与分级结构 TiO₂ (THS)相比,复合材料不仅光吸收性能得到提高,而且光电流也有所增强。此外,对复合材料的可见光催化性能进行了测试,发现复合材料的催化性能明显优于分级结构 TiO₂ 和单一的 C₃N₄。其中,TiO₂ 与 C₃N₄ 质量比 0.3:1 时光催化活性最好。

关键词 C₃N₄, 分级结构 TiO₂, 可见光, 光催化, 复合材料

Preparation and photocatalytic property of THS/C₃N₄ composite

Chen Jianjun Li Yongyu Lei Shuhui Zhang Xiaoxia Liu Jie Shao Junfang

(Institute of Environmental & Catalytic Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044)

Abstract The TiO₂ with hierarchical structure (THS) was firstly synthesized by impregnation combined with calcination process by using Zea Mays Linn leaves as a template, then the THS/C₃N₄ composite was prepared by a simple mechanical mixing method. It was characterized by XRD, SEM, TEM, UV-Vis, N₂ adsorption and electrochemical methods. The results shown that compared with the THS, the composite not only had improved light absorption performance, but also enhanced photocurrent. In addition, the visible-light catalytic performance of the composite was tested. The results shown that the catalytic performance was significantly better than that of the THS and single C₃N₄. Among them, the photocatalytic activity was best when the ratio of THS to C₃N₄ was 0.3:1.

Key words C₃N₄, hierarchical structure TiO₂, visible-light, photocatalysis, composite material

在经济快速发展的今天,环境污染成为人类社会可持续发展的威胁,如何有效治理环境污染问题是当前研究的热点。自从 Fujishima 和 Honda^[1] 用 TiO₂ 来光解水和降解有机污染物以来, TiO₂ 以其良好的稳定性、廉价无毒、高光催化活性等优势^[2], 得到广泛应用。近年来,赋予 TiO₂ 特殊的分级结构受到了研究者的关注^[3-6], 分级结构是由很多低维纳米结构,如颗粒状、管状、棒状、片状等构筑而成的结构^[7]。研究发现分级结构的存在使得材料具有较大的比表面积,能为光催化反应提供更多的活性中心。但在实际制备过程中,很多有利于光吸收的精细分级结构还是很难合成。为了解决这个问题,研究者把目光转向自然界,自然界的绿叶为了满足光

合作用,其自身独有的分级结构都是有利于光吸收^[8]。因此,利用绿叶独特的分级结构来构筑光催化功能复合材料来处理污染物具有深远意义。Fan 等^[9]以植物叶片作为生物模板,通过两步浸渍结合煅烧的工艺制备了具有叶片结构 TiO₂,并呈现出较好的光催化活性。但是其在应用过程中存在一些局限性,如电子空穴容易复合,对可见光的利用率低。针对以上问题研究者对具有绿叶分级结构的 TiO₂ 进行了改性研究,比如在其表面负载贵金属和 CdS^[10-11]。然而贵金属价格比较昂贵, CdS 有毒并且容易产生光腐蚀,因此寻找新型的半导体材料与分级结构的 TiO₂ 进行复合是亟需解决的问题,其中非金属半导体 C₃N₄ 因对可见光有一定的吸收,稳

基金项目:国家自然科学基金(U1304204);河南省高等学校重点科研项目(17B150016 和 18A430032);河南省科技攻关项目(162102210556 和 182102210563);郑州师范学院大学生创新性实验计划(DCZ2017025);郑州师范学院环境催化创新团队(702010)

作者简介:陈建军(1982-),男,博士,讲师,主要从事新型光催化材料制备及其性能研究。

定性好、成本低、无污染引起了研究者的关注^[12-13]。

在上述背景的基础上,以绿叶为模板,采用简单的一步浸渍结合煅烧的工艺制备了分级结构 TiO₂,然后通过机械研磨混合法制备出 TiO₂ 分级结构/C₃N₄ 复合材料,并对 C₃N₄ 的含量进行调控,同时对其可见光催化性能和机理进行了一系列探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氯化钛、盐酸、二氰二胺,均为分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 20005 型),美国 Thermo Nicolet 公司;X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV 型),日本理学公司;扫描电镜(FE-SEM, IRION 200 型),美国 FEI 公司;透射电镜(TEM, JEM-2100 型),日本电子株式会社;紫外分光光度计(UV-Vis, Cary-5000 型),安捷伦科技有限公司;全自动物理吸附比表面仪(Autosorb-IQ3 型),美国康塔仪器有限公司;300W 氙灯(CEL-HXF300 型),北京中教金源科技有限公司;电化学工作站(CHI660E 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 分级结构 TiO₂ 的制备

玉米叶用蒸馏水清洗干净后,浸泡于 5% HCl 溶液中 3h,取出后用去离子水漂洗,清洗过的玉米叶子浸泡于 5% TiCl₃ 溶液中,真空环境中放置 24h。然后用乙醇和去离子水洗涤,最后将洗涤后的叶片置于坩埚中,500℃下保温 3h,得到分级结构的 TiO₂ (THS)。

1.2.2 C₃N₄ 的制备

取适量二氰二胺于坩埚内,然后放在管式炉中,在 N₂ 氛围中 520℃保温 2h。然后将产物进一步加热至 550℃并保温 2h,制得 C₃N₄。

1.2.3 TiO₂ 分级结构/C₃N₄ 复合材料的制备

将 THS 和 C₃N₄ 机械混合均匀后,置于管式炉中,以 10℃/min 的速率加热至 450℃,保温 2h,得到 THS/C₃N₄ 复合材料。通过控制 THS 质量来合成不同比例的 THS/C₃N₄ 复合材料,分别为 0.2:1、0.3:1、1:1 和 2:1。

1.2.4 可见光催化性能测试

在光催化反应器中加入 100mL 1×10⁻⁵ mol/L 甲基橙溶液后取一个样,然后加入 0.1g 催化剂,进行暗反应 30min 后取第二个样,开氙灯,采用 420nm 的滤光片获得可见光,每隔 20min 取一次样,开灯后共取 6 个样,最后把 8 个样品进行离心,

离心分离后取上清液,用紫外分光光度计在最大吸收波长 464nm 处测其吸光度,并根据朗伯-比耳定律计算所制样品的光催化降解率。

2 结果与讨论

2.1 叶片的分级结构

本实验选用 C4 植物中的玉米叶子作为模板,图 1 为玉米叶片宏观、微观到纳米尺度的表征图。由图可见,原始玉米叶片的表面呈现凹凸不平的结构[图 1(b)],类似于棱镜的作用,有利于光的聚集。叶片的横截面[图 1(c)]则由许多大孔组成,当光从表面进入叶子内部后,能够在孔结构中不断地反射和散射,从而延长光的传播路径。图 1(d)为叶绿体中的片状结构,研究表明,该结构能够提供较多的光接触面积。因此,绿叶从宏观到微观尺度的结构都是有利的于光吸收的。

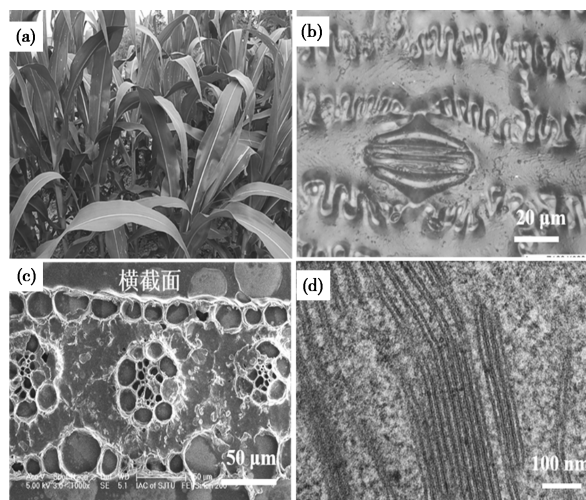
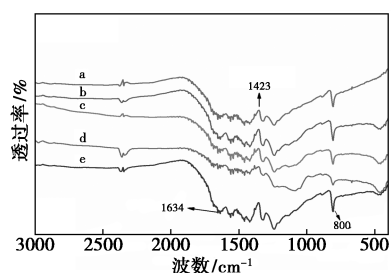


图1 玉米叶片宏观、微观到纳米尺度的示意图
[(a)玉米叶片;(b)表皮结构;(c)横截面微观结构的 FE-SEM;
(d)类囊体层状结构 TEM]

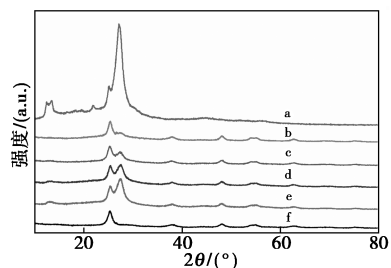
2.2 FT-IR 和 XRD 分析

图 2 为 C₃N₄ 和 THS/C₃N₄ 复合材料的 FT-IR 谱图。由图可知,所有样品在 800cm⁻¹ 和 1423cm⁻¹ 处都出现了 C₃N₄ 的特征峰,其中 1423cm⁻¹ 处为 C—N 的伸缩振动峰,800cm⁻¹ 处为 C₃N₄ 中三嗪结构的特征峰。复合材料中除了出现 C₃N₄ 的特征吸收峰外,还在 1634cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,查阅文献[14]可知 1634cm⁻¹ 是锐钛矿中 Ti—O 的伸缩振动峰。另外 THS/C₃N₄ 复合材料中除了 TiO₂ 和 C₃N₄ 的特征峰,没有出现新的杂峰,初步可以推断复合材料中含有 TiO₂ 和 C₃N₄ 两种物质。

图2 C_3N_4 和 THS/ C_3N_4 复合材料的 FT-IR 谱图

[a: THS/ C_3N_4 (0.2:1); b: THS/ C_3N_4 (0.3:1);
c: THS/ C_3N_4 (1:1); d: THS/ C_3N_4 (2:1); e: C_3N_4]

为了进一步确定样品中的成分,对样品进行 XRD 表征,结果见图 3。

图3 C_3N_4 、THS 和 THS/ C_3N_4 复合材料的 XRD 谱图

[a: C_3N_4 ; b: THS/ C_3N_4 (2:1); c: THS/ C_3N_4 (1:1);
d: THS/ C_3N_4 (0.3:1); e: THS/ C_3N_4 (0.2:1); f: THS]

由图可知, THS/ C_3N_4 复合材料在 $2\theta = 27.4^\circ$ 位置都出现了衍射峰,与 C_3N_4 的特征峰对应,说明 THS/ C_3N_4 复合材料中含有 C_3N_4 。另外 THS/ C_3N_4 复合材料在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48° 、 55.1° 和 62.7° 处也出现了衍射峰,与锐钛矿 TiO_2 标准谱图 (JCPDS NO. 65-2900) 一致,进一步证明了 THS/ C_3N_4 复合材料是由 TiO_2 和 C_3N_4 组成。此外,从图中可以看到,当 TiO_2 与 C_3N_4 比例为 2:1 时,几乎看不到 C_3N_4 的特征吸收峰,随着 C_3N_4 比例增加,THS/ C_3N_4 复合材料的 27.4° 衍射峰也逐渐增强。

2.3 微结构分析

为了进一步探究 C_3N_4 和 TiO_2 的结合方式,通过 FE-SEM 和 TEM 来观察样品的形貌特征,结果见图 4 和图 5。

由图 4 可见,除了表层凸凹不平 and 横截面多孔结构被保留下来外,其纳米尺度的片层结构也被复制了下来。而这些分级结构的存在有利于光的吸收,后面的 UV-Vis 可以进行进一步的验证。

从图 5(a) 可见,颜色较重部分是 TiO_2 纳米粒子,周围颜色较浅的块状物质是 C_3N_4 。图 5(b) 为图 5(a) 中 TiO_2 纳米颗粒的高清 TEM (HRTEM) 图片,可以看到晶格条纹间距为 0.352nm ,与锐钛

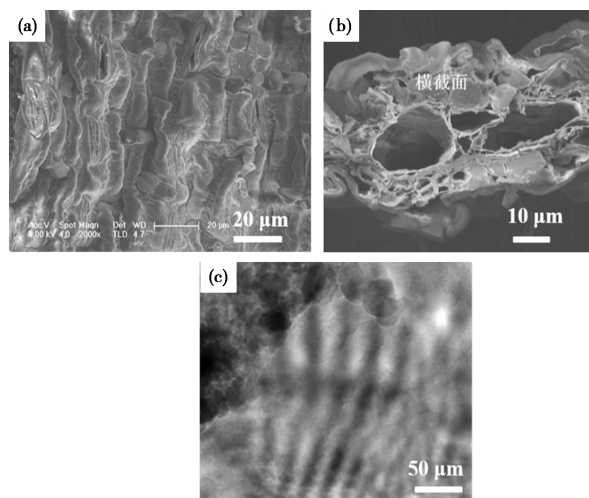
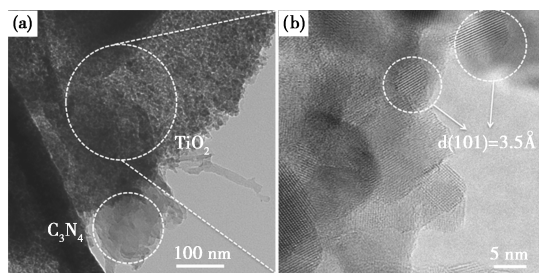


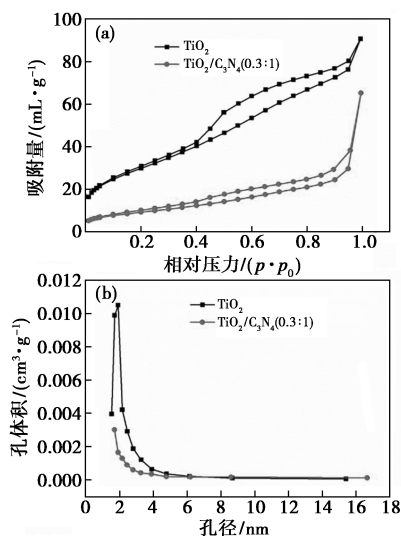
图4 THS 的表皮结构(a)、横截面(b)和层状结构(c)的 FE-SEM 图

图5 THS/ C_3N_4 (0.3:1) 的 TEM 图
[(a) 纳米颗粒; (b) 晶格条纹]

矿 TiO_2 的 (101) 面一致。结合 XRD 和 FT-IR 分析结果,证明了 THS/ C_3N_4 复合材料是由 C_3N_4 和锐钛矿 TiO_2 组成。

2.4 比表面积和孔径分析

THS 和 THS/ C_3N_4 (0.3:1) 的吸附脱附曲线及

图6 THS 和 THS/ C_3N_4 (0.3:1) 的吸附脱附曲线图(a)及孔径分布图(b)

孔径分布情况见图6。通过计算得出THS的比表面积为109.32m²/g,复合C₃N₄后比表面积变为33.44m²/g。这归因于C₃N₄与TiO₂复合之后,块状C₃N₄覆盖到TiO₂粒子表面,堵住了TiO₂颗粒之间的间隙孔,从而使比表面积变小。另外从图6(b)可以发现,THS孔径在1.9nm左右分布较多,THS/C₃N₄(0.3:1)的孔径则没有成正态分布,没有一个最大值,进一步证明了复合后THS中的一些孔被块状C₃N₄覆盖。

2.5 光吸收性能分析

TiO₂、THS、C₃N₄和THS/C₃N₄(0.3:1)的UV-Vis谱图见图7。由图可知,与无模板的对比TiO₂相比,THS在400nm以后光吸收性能有了进一步的增强,这可能是其保留了原始叶片有利于光吸收的分级结构导致的。此外,与THS和单纯的C₃N₄相比,THS/C₃N₄(0.3:1)不仅仅吸收波长发生了红移,而且其可见光吸收强度也得到明显增强,证明了C₃N₄的复合有利于改善其可见光吸收性能。

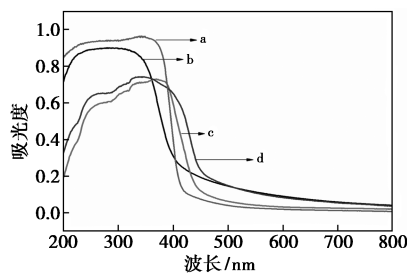


图7 TiO₂(a)、THS(b)、C₃N₄(c)和THS/C₃N₄(0.3:1)(d)的UV-Vis谱图

2.6 光电化学性能分析

THS、纯C₃N₄和THS/C₃N₄(0.3:1)的光电性能变化趋势见图8。光电流越大说明光催化剂电子和空穴越不容易复合,也就是电子和空穴的分离效率越高。由图可知,与THS和纯C₃N₄相比,THS/C₃N₄(0.3:1)在可见光照射下的光电流最大,说明THS/C₃N₄(0.3:1)中电子和空穴的分离效率最好,

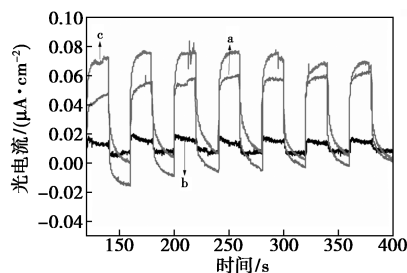


图8 THS(a)、纯C₃N₄(b)和THS/C₃N₄(0.3:1)(c)的光电性能变化趋势图

出现这种现象的原因是C₃N₄复合TiO₂之后产生有效的界面电子转移,能使半导体表面的电荷迁移速率加快,产生更多的活性集团。

2.7 可见光催化性能评价

2.7.1 可见光催化降解性能分析

THS、C₃N₄和THS/C₃N₄复合材料在可见光下对甲基橙的降解率变化趋势见图9。由图可见,THS对甲基橙几乎没有降解能力,纯C₃N₄降解率为36%。而THS/C₃N₄复合材料对甲基橙降解程度明显增加,其中THS/C₃N₄(0.3:1)光催化降解率最优,2h达到69%。这是因为:一方面THS/C₃N₄复合材料扩展了THS的吸收带,有利于可见光的吸收;另一方面THS/C₃N₄复合材料有利于电子和空穴的分离,产生了更多的氧化活性中心,从而能够高效地降解有机污染物。另外,当TiO₂含量进一步增加时,光催化性能反而降低了,这是由于过多的THS会为电子和空穴复合提供场所,导致催化性能有所降低。

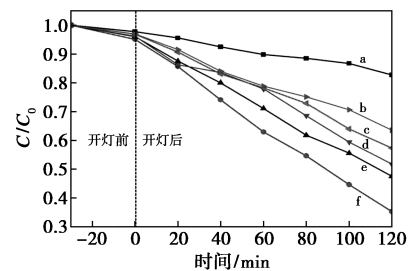


图9 THS、纯C₃N₄和THS/C₃N₄复合材料在可见光下对甲基橙的降解率变化趋势图
[a: THS; b: 纯C₃N₄; c: THS/C₃N₄(2:1); d: THS/C₃N₄(1:1); e: THS/C₃N₄(0.2:1); f: THS/C₃N₄(0.3:1)]

2.7.2 催化剂稳定性分析

THS/C₃N₄(0.3:1)可见光降解甲基橙的循环实验结果见图10。由图可知,THS/C₃N₄(0.3:1)重复使用3次后,降解率并没有发生明显的变化,因此THS/C₃N₄(0.3:1)具有较好的稳定性。

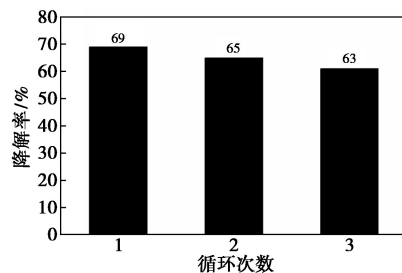


图10 THS/C₃N₄(0.3:1)可见光降解甲基橙的循环实验结果图

3 结语

以玉米叶为模板,利用浸渍结合煅烧的方法制备出 THS,然后采用机械研磨结合煅烧的方法合成了 THS/C₃N₄ 复合材料。结果表明,THS 与 C₃N₄ 比例为 0.3:1 的复合材料光催化性能最好。其高效的光催化性能是由以下原因造成的:首先,分级结构有利于光吸收,同时该结构有较大的比表面积,能提供较多的活性中心。其次,复合材料的吸收带发生了红移,有利于可见光的吸收。此外,复合材料有利于空穴和电子的分离,提供更多的氧化活性中心,从而有利于光催化性能的提高。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] 高志慧, 张秀芳, 马春. C₃N₄-TiO₂ 复合光催化剂的制备及其太阳光催化性能[J]. *大连工业大学学报*, 2016, 35(6): 441-444.
- [3] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂ films consisted of flower-like microspheres with exposed {001} facets[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(15): 4532-4534.
- [4] 杜利霞, 吴志娇, 吴谦, 等. 花状 TiO₂ 分级结构的可控合成与其光催化性能[J]. 2013, 34(4): 808-814.
- [5] Tian G, Chen J, Zhou W, et al. 3D hierarchical flower-like TiO₂ nanostructure: morphology control and its photocatalytic property[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(8): 2994-3000.
- [6] Bai H, Liu Z, Liu L, et al. Large-scale production of hierarchical TiO₂ nanorod spheres for photocatalytic elimination of contaminants and killing bacteria[J]. *European Journal of Chemistry*, 2013, 19(9): 3061-3070.
- [7] 赵宇. 分级纳米结构的形貌合成及性质研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
- [8] Zhou H, Fan T X, Zhang D, et al. Artificial inorganic leaves for efficient photochemical hydrogen production inspired by natural photosynthesis[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 951-957.
- [9] Li X, Fan T, Zhou H, et al. Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in morph-TiO₂ from green-leaf bio-templates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(1): 45-56.
- [10] Wang Y, Xiong D, Zhang D, et al. Surface plasmon resonance of gold nanocrystals coupled with slow-photon-effect of biomorphic TiO₂ photonic crystals for enhanced photocatalysis under visible-light[J]. *Catalysis Today*, 2016, 274(1): 15-21.
- [11] Zhou H, Fan T X, Zhang D, et al. Leaf-inspired hierarchical porous CdS/Au/N-TiO₂ heterostructures for visible light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(4): 221-228.
- [12] Wang X, Maeda K, Thomas A. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [13] 刘勇, 寇璐垚, 郑小刚. ZnFe₂O₄/g-C₃N₄ 对甲基橙的紫外光催化降解行为[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(7): 202-204.
- [14] Reli M, Huo P, Sihor M, et al. Novel TiO₂/C₃N₄ photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ and for photocatalytic decomposition of N₂O[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(43): 8564-8573.

收稿日期: 2019-01-23

上海有机所在 Echitamine/Akuammiline 家族吲哚生物碱的合成研究中取得进展

吲哚生物碱是一类数量巨大而结构多样的天然产物。来源于夹竹桃科植物的 echitamine/akuammiline 类吲哚生物碱具有复杂而有趣的化学结构以及抗炎、抗菌和抗肿瘤等多种生物活性,引起了合成化学家的密切关注。该类生物碱的代表性成员之一 echitamine 的发现可以溯至 1875 年,但至今其全合成仍颇具挑战性。

最近,中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室李昂课题组的研究人员与先正达公司的研究人员通过合作实现了该生物碱家族中包括 echitamine 在内的 7 个成员的集约式全合成。通过对该类生物碱的化学结构和生源关系的系统分析,他们发现该家族成员 deacetylakuammiline 可以作为一个共同中间体,用来合成结构更为复杂的其他成员。

在前期对于同源生物碱 aspidodasycarpine 和

lonicerine 的全合成的基础上,研究人员首先利用银催化内炔环化和分子内吲哚烷基化反应制备了一个五环中间体,再通过 C=O 键切断和 C=N 键形成反应构建了 deacetylakuammiline 的核心结构,然后经过羟醛缩合反应和氧化态调整实现了 deacetylakuammiline 和 akuammiline 的全合成。

值得一提的是,上述内炔环化反应是李昂课题组在虎皮楠生物碱合成中使用的端炔环化反应的拓展。将 deacetylakuammiline 转化为相应的三级胺氮氧化物,随后分别经历 Polonovski Potier 反应和 [1,2]-Meisenheimer 重排反应两种途径,均获得了 echitamine 的核心结构,进而实现了 N-demethylechitamine 和 echitamine 的全合成,显示了古老的氮氧化物化学在复杂天然产物合成中的威力。(新型)