

六方棱柱状 Ag/g-C₃N₄ 光催化剂的制备及光催化活性研究

宗培肖 刘珊珊 李丙冬 孟宪光 沈 毅 左桂福*

(华北理工大学材料科学与工程学院,河北省无机非金属材料重点实验室,唐山 063009)

摘 要 通过水热还原法制备了银负载的石墨碳氮化物(Ag/g-C₃N₄)光催化剂。采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和能量色散光谱仪对催化剂样品进行表征。结果表明,制备的 Ag/g-C₃N₄ 光催化剂呈六方棱柱状,且单分散的 Ag 纳米粒子沉积在 g-C₃N₄ 表面。光催化降解罗丹明 B 实验表明,AgNO₃ 与 g-C₃N₄ 质量比为 0.15:1 时,Ag/g-C₃N₄ 光催化剂表现出最佳的降解性能,降解常数约为纯 g-C₃N₄ 降解常数的 6 倍。

关键词 六方棱柱,Ag/g-C₃N₄,水热还原,光催化剂

Preparation and photocatalytic activity of hexagonal prismatic Ag/g-C₃N₄ photocatalyst

Zong Peixiao Liu Shanshan Li Bingdong Meng Xianguang Shen Yi Zuo Guifu

(Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials of Hebei Province, College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009)

Abstract A hexagonal prismatic Ag/g-C₃N₄ photocatalyst was fabricated by hydrothermal-reduction method. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were employed for investigation of the prepared samples. It was concluded that the prepared g-C₃N₄ exhibited a hexagonal prismatic morphology. Mono-dispersed Ag nano-particles were deposited on the surface of g-C₃N₄. The photocatalytic performance was evaluated by degradation of Rhodamine B (RhB). It was found that Ag/g-C₃N₄ exhibited the best degradation performance when the mass ratio of AgNO₃ to g-C₃N₄ was 0.15:1, which was 6 times higher than that of pure g-C₃N₄.

Key words hexagonal prismatic type, Ag/g-C₃N₄, hydrothermal-reduction, photocatalyst

自 1972 年 Fujishima 等^[1]首次利用 TiO₂ 分解水制备出 H₂ 以来,光催化便成为研究热点。在诸多的光催化剂中,TiO₂ 由于光催化活性高、化学稳定性好、耐光腐蚀以及无毒的特性,得到广泛研究^[2]。但是 TiO₂ 是一种宽禁带半导体,只有在紫外光照射下才可以被激发。

作为可见光光催化剂,石墨碳氮化物(g-C₃N₄)因在解决当前环境和能源问题中具有潜在应用价值而备受关注。g-C₃N₄ 类似于石墨的堆叠二维结构,N 取代了不相邻的 C 原子,是一种优异的用于有机污染物降解和水分解的光催化剂^[3-4]。但 g-C₃N₄ 也存在许多问题,如可见光利用效率低以及光生电荷

重组快速^[5-7]。因此,通过贵金属沉积^[8-9]或非金属掺杂^[10-12]、形貌控制^[13-14]、构建异质结^[15-17]等方法设计和研发新型 g-C₃N₄ 光催化剂具有重要意义。

在光催化体系中,一维材料和二维材料有利于光生电子-空穴对的快速定向运输,通过延长载流子的寿命达到提高光催化活性的目的;三维材料由于具有更大的比表面积,使得需要降解的污染物能与光催化剂充分接触而具备更高的光催化活性。因此,通过控制形貌,如合成多孔纳米棒状材料以及比表面积较大的纳米片等可以提高光催化性能。Dong 等^[18]研究发现,在波长大于 420nm 的可见光下,多孔结构的 g-C₃N₄ 其光还原和光氧化反应效

基金项目:河北省高校青年人才计划(BJ2014030);华北理工大学杰出青年科学基金(JP201504);河北省无机非金属材料重点实验室开放基金(HKLINM201605)

作者简介:宗培肖(1992-),女,硕士研究生,研究方向为功能材料。

联系人:左桂福(1982-),男,副教授,从事功能纳米材料的制备及应用研究工作。

率增强,由此证明多孔结构可以显著增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光反应活性。唐兴兴等^[19]以柠檬酸钠为辅助剂制备了不同形貌的 ZnO ,发现中空微球 ZnO 具有较高的催化活性,原因主要是其具有较大的比表面积和特殊的内部空穴结构。Bai 等^[20]实现了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 从纳米片向纳米棒的转化,由于活性晶格面的增加和表面缺陷的消除使得光催化活性得以提高。Sun 等^[21]用尿素作为前驱体,通过 Ag 纳米颗粒的修饰制备了具有提高光催化性能的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。

本研究采用水热还原法成功制备了六方棱柱状银负载的石墨碳氮化物($\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$)光催化剂,以罗丹明 B(RhB)为目标降解物,考察了 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂对 RhB 的催化降解性能,并研究了光催化降解机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双氰胺,国药集团化学试剂有限公司;硝酸银(AgNO_3)、无水乙醇,天津市光复精细化工研究所;乙二醇(EG),天津市天力化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

马弗炉(SRJX 型),天津市泰斯特仪器有限公司;电子天平(HZY-A100 型),福州华志科学仪器有限公司;磁力搅拌器(HJ-3 型),国华电器有限公司;超声波振荡仪(JP-040 型),深圳洁盟清洁设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DH6-907385-Ⅲ型),上海新苗医疗器械制造有限公司;X 射线衍射仪(XRD,DX-2700 型),丹东方圆仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,H-800 型),日本 Hitachi 公司;能量分散光谱仪(EDS,S-4800 型),日本 Hitachi 公司;光化学反应仪(BL-GHX-V 型),比朗(上海)仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(721G-100 型),上海精密仪器仪表有限公司。

1.2 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备

热缩合法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$:将 5g 双氰胺放入半封闭氧化铝坩埚中,然后置于马弗炉内 4h 升温至 500°C ,保温 2h;然后再升温至 520°C ,保温 2h;将烧结后的样品在玛瑙研钵中研磨,得到淡黄色固体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

将制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品(1g)加入 80mL EG 中,剧烈搅拌 10min,将 0.05g 固体 AgNO_3 加入上述溶液,转移至 150mL 高压反应釜中,于 180°C 反应 2h。冷却至室温,在室温条件下分别用去离子水和乙醇交替洗涤 3 次,然后在真空干燥箱中于 60°C 干燥

12h,在玛瑙研钵中研磨得到淡黄色粉末,记作 5% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 。按照上述实验方法,分别加入 0g、0.01g、0.03g、0.07g、0.10g、0.15g、0.20g 的 AgNO_3 ,制备 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品,分别记作 0% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 、1% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 、3% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 、7% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 、10% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 、15% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 和 20% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪对 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品进行物相表征。采用扫描电子显微镜分析催化剂样品的微观形貌,并通过能量分散光谱仪分析元素组成。

1.4 光催化降解实验

以 RhB 作为目标降解物考察 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的光催化性能。首先称取 0.0025g 的 RhB,溶解于 500mL 去离子水中,配制 RhB 标准溶液,然后将 0.2g AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂分别加入 50mL RhB 溶液中,置于光化学反应仪中,先在无光条件下暗反应 30min,然后用 500W 氙灯照射,每隔 30min 取一次溶液,以 8000r/min 的转速离心分离 5min,取上清液。使用紫外-可见分光光度计测定上清液吸光度,波长设定为 554nm,观察 3h 后记录 RhB 溶液的降解率。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的合成

六方棱柱状 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的合成包括 3 个步骤:(1) $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 通过超声处理在 EG 中剥离成纳米片,这是形成 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 六方棱柱结构的决定性步骤。(2)将含有 AgNO_3 的混合溶液转移至 150mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,于 180°C 反应 2h,反应过程中 AgNO_3 被 EG 还原,形成的 Ag 纳米粒子均匀分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面。(3)高温高压处理后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的层状结构处于亚稳状态,如果 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面缺陷不足,则层状结构崩溃,高温高压处理可以消除 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面缺陷,并将纳米片转变为六方棱柱形态,且在后续的高温高压处理过程中,较短的棱柱状 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 可能长得更长。

2.2 SEM 分析

图 1 为 15% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 SEM 图。由图可以明显看出, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 呈六方棱柱状。

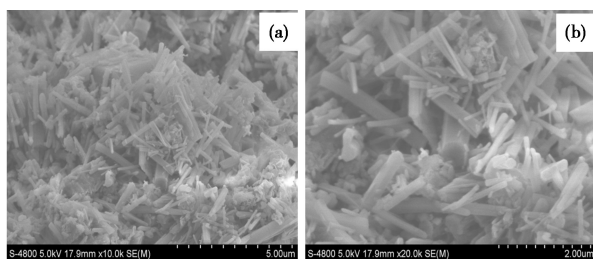


图 1 15% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 SEM 图
[(a)放大倍数 10000;(b)放大倍数 20000]

2.3 EDS 分析

图 2 为 15% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 EDS 谱图。由图看出:在 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂中可以清楚地观察到 Ag、N 和 C 的光电子峰,证明光催化剂中含有 Ag、N 和 C 元素。

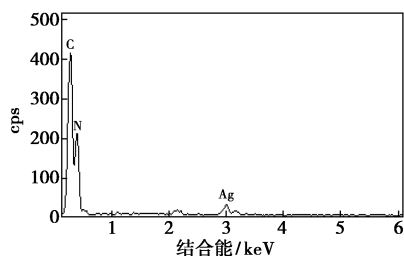


图 2 15% $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 EDS 谱图

2.4 XRD 分析

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 XRD 谱图见图 3。由图可知: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 样品在衍射角 $2\theta = 13.0^\circ$ 和 27.7° 附近均出现 2 个不同的衍射峰,分别对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 晶面和 (002) 晶面,表明具有六方棱柱结构的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 仍然保持层状结构。此外,在所有样品中均未检测到 Ag 纳米粒子的衍射峰,表明 Ag 纳米粒子以无定形态存在于 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂中。

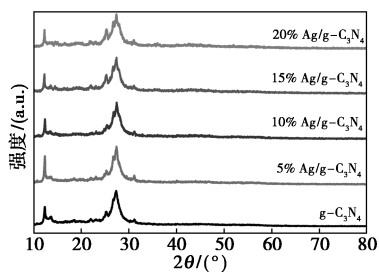


图 3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 XRD 谱图

2.5 FT-IR 分析

图 4 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出: AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品

的 FT-IR 谱图与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的谱图基本相同; $3000 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 附近出现的宽吸收峰为 O—H 的伸缩振动峰,可能是 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品吸附水造成的; $1200 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 范围内出现了一系列较强的吸收峰,这些吸收峰是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 网状结构中 C—N 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征峰; 1623cm^{-1} 处的吸收峰对应于杂环或共轭环中 $\text{C}=\text{N}$ 的振动吸收峰; 1328cm^{-1} 处的吸收峰为 C—N 的振动吸收峰; 793cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 C—N 环的弯曲振动峰。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 杂环区出现与 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品形状基本相同的特征峰,说明 Ag 纳米粒子只是沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 化合物表面,并没有进入晶格内部与其他元素形成新的化学键。

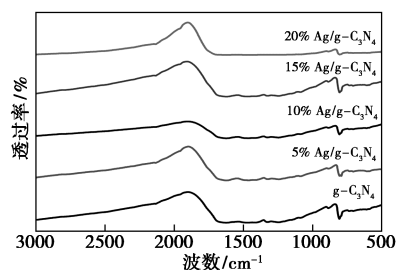


图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 FT-IR 谱图。

2.6 光催化活性研究

在可见光照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品对 RhB 的降解曲线图见图 5。对比实验中,在没有光催化剂时未观察到 RhB 的降解,表明 RhB 非常稳定并排除了其自身光降解的可能性。从图可知:随着 AgNO_3 含量的增加, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性增强;当 AgNO_3 含量为 15% (wt, 质量分数, 下同) 时, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性达到最大值,并且在 3h 内 RhB 降解率达到 85.4%;进一步增加 AgNO_3 含量, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性反而降低。这是因为过量的 Ag 纳米粒子将占据 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面活性位置,导致光催化剂吸附能力减弱,催化能力下降。

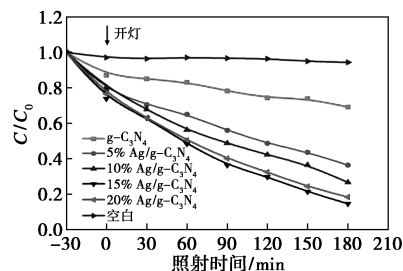


图 5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 AgNO_3 含量不同的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品对 RhB 的降解曲线图

一级动力学方程见式(1):

$$\ln(C/C_0) = kt \quad (1)$$

式中, C 为光照 t 时刻后 RhB 降解的浓度差, mol/L; C_0 为 RhB 的初始浓度, mol/L; k 为常数; t 为光照时间, min。

为进一步研究催化过程的动力学机理, 对 $\ln(C/C_0)$ 取负数, 并将其与光照时间进行了拟合。图 6 为 $-\ln(C/C_0)$ 与照射时间的拟合曲线图。由图可以看出, $\ln(C/C_0)$ 与照射时间具有良好的线性关系, 这一结果表明 RhB 的降解符合一级动力学模型。

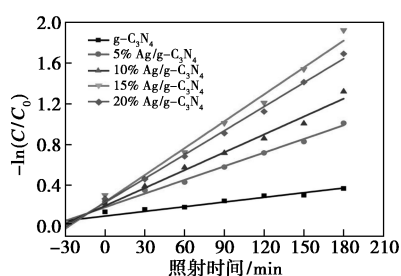


图 6 $-\ln(C/C_0)$ 与照射时间的拟合曲线图

通过计算得出 $g-C_3N_4$ 的降解常数为 $0.091h^{-1}$, $15\% Ag/g-C_3N_4$ 的降解常数为 $0.528h^{-1}$, 是纯 $g-C_3N_4$ 的 6 倍左右。

2.7 光催化机理研究

$Ag/g-C_3N_4$ 光催化剂在可见光照射下的光催化机理见图 7。由图可以看出: $g-C_3N_4$ 的带隙为 $2.7eV$, 导带电位为 $-1.12eV$, $g-C_3N_4$ 的价带电位为 $+1.58eV$ 。在可见光照射下, $g-C_3N_4$ 产生电子和空穴, 由于 Ag 纳米粒子具有电子储存能力, $g-C_3N_4$ 导带上的电子迅速转移到 Ag 纳米粒子上, 在强烈的表面等离子体共振效应下, 金属 Ag 可以产生光生电子。光生电子与吸附在 Ag 纳米粒子表面的 O_2 反应生成活性物种 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 也可能与 H^+ 反应进一步产生 $\cdot OH$, $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 都可以氧化 RhB。在反应过程中, 具有正电荷的 Ag 纳米粒子可

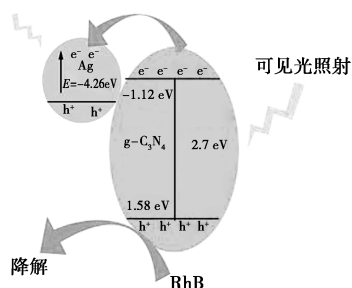


图 7 $Ag/g-C_3N_4$ 光催化剂在可见光照射下的光催化机理

以被未反应的电子还原, 使得 Ag 纳米粒子具有良好的稳定性。另一方面 $g-C_3N_4$ 表面的孔穴也可以直接氧化 RhB。

3 结论

通过水热还原法成功制备了六方棱柱状 $Ag/g-C_3N_4$ 光催化剂, 其中 $15\% Ag/g-C_3N_4$ 的光催化降解性能最佳, 降解常数达 $0.528h^{-1}$, 约为纯 $g-C_3N_4$ 降解常数的 6 倍。

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] Nakamura R, Imanishi A, Murakoshi K, et al. In situ FT-IR studies of primary intermediates of photocatalytic reactions on nanocrystalline TiO_2 films in contact with aqueous solutions[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(24): 7443-7450.
- [3] Cui Y J, Zhang J S, Zhang G G, et al. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Mater Chem, 2011, 21(34): 13032-13039.
- [4] Dong F, Wu L W, Sun Y J, et al. Efficient synthesis of polymeric $g-C_3N_4$ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts[J]. Mater Chem, 2011, 21(39): 15171-15174.
- [5] Dong F, Ou M Y, Jiang Y K, et al. Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(6): 2318-2330.
- [6] Yuan Y P, Yin L S, Cao S W, et al. Microwave-assisted heating synthesis: a general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline $g-C_3N_4$ with enhanced photocatalytic H_2 production[J]. Green Chem, 2014, 16(11): 4663-4668.
- [7] Zhu B, Xia P, Ho W, et al. Isoelectric point and adsorption activity of porous $g-C_3N_4$ [J]. Appl Surf Sci, 2015, 344: 188-195.
- [8] Ge L, Han C, Liu J, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric $g-C_3N_4$ loaded with Ag nanoparticles[J]. Appl Catal A, 2011, 409(23): 215-222.
- [9] Singh J A, Overbury S H, Dudney N J, et al. Nanoparticles supported on carbon nitride: influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation[J]. ACS Catal, 2012, 2(6): 1138-1146.
- [10] 刘宗梅, 赵朝成, 王帅军, 等. 钾离子掺杂 $g-C_3N_4$ 催化剂的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2017, 37(7): 96-99; 101.
- [11] Liu G, Niu P, Sun C H, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(33): 11642-11648.
- [12] Wang Y, Zhang J S, Wang X C, et al. Boron- and fluorine-containing mesoporous carbon nitride polymers: metal-free catalysts for cyclohexane oxidation[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(19): 3356-3359.

(下转第 176 页)