

超声-冷冻干燥法制备 $g-C_3N_4$ 纳米片 及其光催化降解性能研究

王 鹏 李政东 薛 锦 周颖梅 李 昭*

(徐州工程学院化学化工学院, 徐州 221018)

摘 要 采用全新的超声-冷冻干燥法对焙烧所得块状石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)进行处理,以期改善其分散性,获得高活性的纳米片状结构 $g-C_3N_4$ 。通过 XRD、SEM、IR、BET、UV-Vis 等表征手段对系列样品的形貌、结构、能带间隙等特点进行研究,并在可见光下考察了催化剂对罗丹明 B 的降解效果。研究表明,经超声-冷冻干燥处理后的样品,其催化降解速率是块状 $g-C_3N_4$ 样品的 3.08 倍,表明冷冻干燥对优化催化剂结构,提升催化降解性能具有重要作用。

关键词 $g-C_3N_4$, 冷冻干燥, 剥离, 纳米片

Preparation of $g-C_3N_4$ nanosheets by ultrasonic-freeze drying method and performance of photocatalytic degradation

Wang Peng Li Zhengdong Xue Jin Zhou Yingmei Li Zhao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221018)

Abstract Graphite carbon nitride has become research hotspot in the field of photocatalysis and photocatalytic materials. Ultrasonic-freeze drying method was used to modify the bulk $g-C_3N_4$ which was prepared by high temperature pyrolysis, and $g-C_3N_4$ nanosheets were prepared by this new method. The morphology, structure and energy band gap of catalysts were characterized by XRD, SEM, IR, BET and UV-Vis. Furthermore, the photocatalytic degradation of rhodamine B solution was performed under visible light irradiation. According to the results, the sample prepared by ultrasonic-freeze drying method showed higher photocatalytic degradation efficiency of rhodamine B, the degradation efficiency was 3.08 times as much as the bulk $g-C_3N_4$. Therefore, freeze drying likely played an important role in determining the optimization of catalyst structure and improvement of catalytic performance.

Key words $g-C_3N_4$, freeze drying, exfoliation, nanosheet

光催化技术是解决能源短缺和环境污染问题的重要途径之一。设计研制具有可见光响应、量子效率高、稳定性好的光催化剂是当前光催化领域的研究热点和难点。近年来,以石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)为代表的聚合物半导体,由于其能带、光吸收及物化性质等易调控,已经成为光催化领域特别是光催化材料领域的研究热点^[1-2]。

$g-C_3N_4$ 具有独特的电子能带结构和良好的化学稳定性,被广泛应用于光催化分解水、二氧化碳还原、选择性有机合成、污染物降解等领域。然而,体

相 $g-C_3N_4$ 通常具有较小的比表面积和较低的可见光利用率,且激子结合能高和光生载流子难以分离,因而光催化效率较低,难以满足实际应用需求。为了提升 $g-C_3N_4$ 的光催化活性,必须对其进行改性。如采用模板法优化 $g-C_3N_4$ 的纳米结构^[3],元素掺杂及共聚合调控 $g-C_3N_4$ 的能带结构^[4],贵金属沉积或半导体复合提高光生载流子分离效率等^[5]。在增加 $g-C_3N_4$ 的活性位点方面,主要是利用刻蚀法或剥层法使 $g-C_3N_4$ 多孔化或薄层化^[6]。

块状 $g-C_3N_4$ 由于层间较弱的范德华力作用,

基金项目:江苏省自然科学基金青年项目(BK20180178);徐州市科技计划项目(KC18010、KC19056);徐州工程学院校级科研项目(XKY2018226);徐州工程学院高等教育科学研究课题(YGJ1954)

作者简介:王鹏(1986-),男,博士,讲师,主要从事无机功能材料与多相催化的研究。

联系人:李昭(1985-),女,博士,高级实验师,主要从事功能纳米材料的研究。

使其能够剥离成少层或单层的纳米片。与块状 $g-C_3N_4$ 相比,二维 $g-C_3N_4$ 纳米片不仅具有增强的本征性质,还能产生很多新的优异性质,如拥有更大的比表面积、增强电子的流动性、优化间隙能等,同时大幅拓宽了其应用领域^[7-8]。常采用的块状 $g-C_3N_4$ 剥离方法有热氧化剥离、液相剥离、化学剥离等。热氧化剥离方法简单,但耗能高,产率低;化学剥离法产率高、耗时短,适合大规模合成,但因采用浓硫酸、浓盐酸和浓硝酸等强酸进行剥离易对环境造成危害;液相剥离法产率高,易操作,但耗时长^[9]。本研究在液相超声剥离法的基础上引入冷冻干燥步骤,采用独特的超声-冷冻干燥法处理焙烧所得 $g-C_3N_4$,可有效的剥离块状 $g-C_3N_4$,得到多层 $g-C_3N_4$ 纳米片,来优化它的纳米结构以及电子能带结构,以期大幅提升催化剂在可见光下的催化降解性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

三聚氰胺(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 B(RhB,分析纯),天津市化学试剂研究所。

X-射线粉末衍射仪(XRD,Ultima IV型)日本理学公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,Lambda 750 型),美国 PE 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,ALPHA 型),德国布鲁克公司;扫描电镜(SEM,Apreo 型),捷克 FEI 公司;物理吸附仪(BET,Tristar 3000 型),美国 Micromeritics 公司;光化学反应仪(YM-GHX-Ⅶ型),上海豫明仪器有限公司;台式冷冻干燥机(LGJ-10 型),北京松源华兴科技发展有限公司;超声波清洗器(KQ-250DB 型),昆山市超声仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;管式炉(OTF-1200X-80 型),合肥科晶材料技术有限公司;台式高速离心机(TG16MW 型),湖南赫西仪器装备有限公司。

1.2 催化剂制备

本实验采用热缩聚法制备 $g-C_3N_4$ 光催化剂。以三聚氰胺为原料,称取 20g 三聚氰胺至玛瑙研钵中,研磨均匀后装入 40mL 坩埚中;将坩埚放置于瓷舟上,而后放入管式炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 550°C 后,恒温 3h 随炉冷却至室温,得到的浅黄色固体即为 $g-C_3N_4$ 。

超声冷冻干燥法剥离 $g-C_3N_4$:取 3g 研磨好的 $g-C_3N_4$ 粉末,加入 75mL 水/乙醇混合溶液中(水:乙醇=1:2);将烧杯置于超声仪中超声 6h,溶液分为两层,上层较为清澈,下层为颗粒悬浮液;取上层清液于水浴锅中干燥后研磨,得到样品,标记为 C- $g-C_3N_4$;取下层颗粒悬浮液于水浴锅中干燥后研磨,得到样品,标记为 G- $g-C_3N_4$;取混合溶液(上、下层混合均匀)于水浴锅中干燥后研磨,得到样品,标记为 M- $g-C_3N_4$;取上层清液于冷冻干燥机中干燥后研磨,得到样品,标记为 F- $g-C_3N_4$ 。

1.3 光催化性能测试

本课题选取罗丹明 B 作为光催化降解反应的目标污染物。具体步骤如下:首先称取 0.03g 催化剂样品于试管中,加入 50mL 浓度为 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 的罗丹明 B 溶液;加入磁子搅拌使催化剂均匀分散在罗丹明 B 溶液中,以氙灯作为光源,480W 功率,电压、电流分别为 80V、6A。在循环水中加入亚硝酸钠溶液,使只有可见光(400~800nm)作为入射光。光照前需要避光搅拌 1h,使光催化剂充分分散于罗丹明 B 溶液中,以达到吸附平衡。实验过程中,光照每隔 1h 取一次样,每次取 4mL,放入 8000r/min 的高速离心机中离心得澄清液体。在紫外-可见分光光度计上测定罗丹明 B 的吸光度,取定波长 $\lambda = 554\text{nm}$ 。以最初配置的 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 的罗丹明 B 溶液为原液,分别配置 2、4、6、8、 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 的罗丹明 B 溶液。测定吸光度,得到一条关于浓度与吸光度的标准曲线。以 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 为初始浓度,记为 C_0 ,不同时间段测得的浓度记为 C_t ,以 C_t/C_0 作为罗丹明 B 的光降解率。以 C_t/C_0 为纵坐标,反应时间为横坐标,得到样品对罗丹明 B 的降解反应活性图,从而对样品的光催化性能进行分析。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为各光催化剂样品的 SEM 图。由图可见,由三聚氰胺直接焙烧所得 $g-C_3N_4$ [图 1(a)~(c)]具有典型的石墨块状结构,而经过超声冷冻干燥处理后的 F- $g-C_3N_4$ [图 1(d)~(f)]则呈现出由多层纳米片组成的珊瑚礁状结构。 $g-C_3N_4$ 团聚比较明显,块体大小约为几微米至几十微米不等。而超声冷冻干燥法极大地改善了体相 $g-C_3N_4$ 的分散性,使团聚现象得到明显改善,形成了疏松卷曲的纳米片结构。由此可知,超声-冷冻干燥过程可对 $g-C_3N_4$ 样品形貌及结构带来巨大影响。

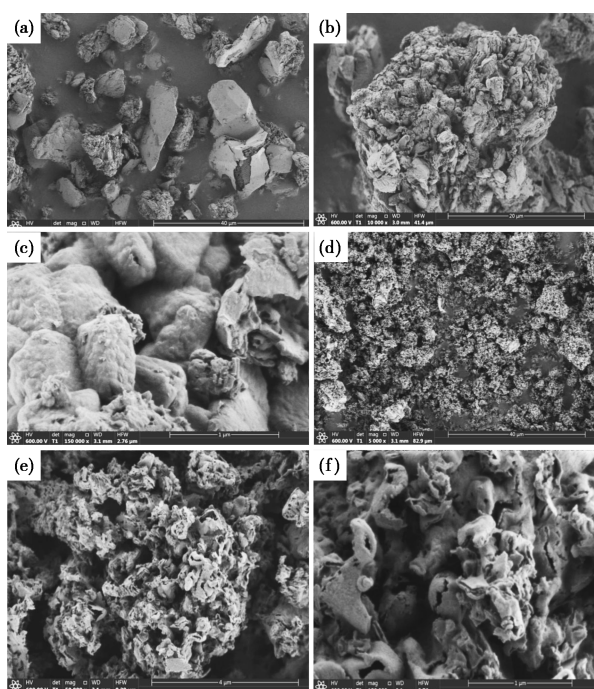


图 1 光催化剂样品的 SEM 图

[(a) $\times 5000$, $g-C_3N_4$; (b) $\times 10000$, $g-C_3N_4$;
(c) $\times 150000$, $g-C_3N_4$; (d) $\times 5000$, $F-g-C_3N_4$;
(e) $\times 50000$, $F-g-C_3N_4$; (f) $\times 150000$, $F-g-C_3N_4$]

2.2 XRD 分析

光催化剂样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图可见, 27.8° 的衍射峰强度最高, 为共轭芳香物层间堆积特征峰, 对应 $g-C_3N_4$ 的 (002) 晶面; 13.1° 处的衍射峰显示的是平面层的 3-s-三嗪结构单元, 对应的是 $g-C_3N_4$ 的 (100) 晶面^[10-11]。可发现, $G-g-C_3N_4$ 、 $M-g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 的衍射峰强度相似, 说明超声处理后, 下层颗粒、混合液经普通干燥所得样品与原始 $g-C_3N_4$ 样品结构基本一致; 而上清液经普通干燥所得 $C-g-C_3N_4$ 样品的衍射峰强度有了明显下降, 经冷冻干燥所得的 $F-g-C_3N_4$ 的衍射峰强度最低, 说明冷冻干燥有利于 $g-C_3N_4$ 层状结构的剥离。 $F-g-C_3N_4$ 样品于 27.8° 处主衍射峰发生偏移, 说明超声-冷冻干燥优化了体相 $g-C_3N_4$ 的结构与分散性, 这与 SEM 表征结果一致。

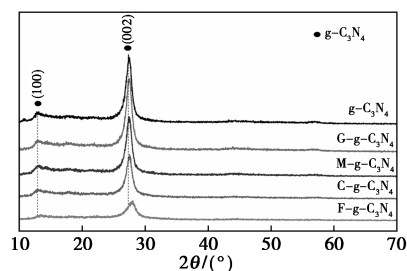


图 2 催化剂的 XRD 图谱

2.3 FT-IR 分析

系列光催化剂样品的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图可见, 经超声-冷冻干燥/普通干燥所得样品所有的吸收峰与 $g-C_3N_4$ 样品的 FT-IR 光谱特征几乎完全相同, 说明超声-冷冻干燥并没有改变体相 $g-C_3N_4$ 的成键结构, 所有样品具有相似的化学组成。FT-IR 谱图中, 吸收峰主要集中在 3 个区域: $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰对应的是 N—H 的伸缩振动(光催化剂表面存在少量自由氨基基团)和 O—H 的拉伸振动(来源于吸收的水); 1640 、 1545 、 1404 、 1321 和 1237 cm^{-1} 处的吸收峰源于典型的 C—N 杂环伸缩振动模式; 806 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰主要归因于三嗪环状化合物的弯曲震动吸收^[12-13]。

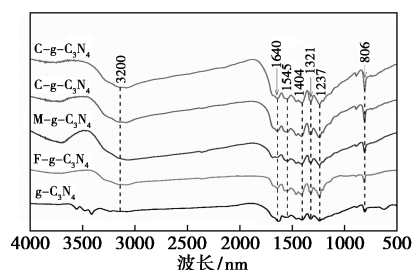


图 3 光催化剂样品的 FT-IR 谱图

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为所制备光催化剂样品的 UV-Vis 漫反射谱图。光激发氮化碳后产生的光电子从 N 2p 轨道形成的价带(VB)能级转移到 C 2p 轨道形成的导带(CB)能级, 从而展现出典型的半导体吸收。由图可见, 焙烧所得的 $g-C_3N_4$ 样品于 460 nm 附近出现了明显的特征吸收边, 超声-冷冻干燥使 $F-g-C_3N_4$ 样品的吸收边发生“蓝移”至 456 nm 。

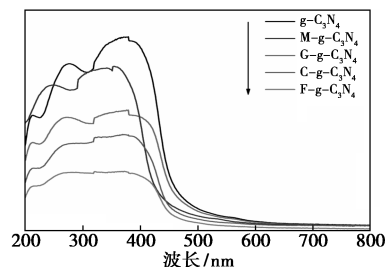


图 4 光催化剂样品的 UV-Vis 漫反射谱图

由于 $g-C_3N_4$ 是直接间隙半导体, 因此由直接间隙半导体禁带求导公式: $ah\nu = C(h\nu - E_g)^2$, 以 $h\nu$ 为横坐标, 以 $(ah\nu)^{1/2}$ 为纵坐标作图, 再做切线如图 5 所示, 得到样品的禁带宽度 E_g 。由图可见, $g-C_3N_4$ 、 $G-g-C_3N_4$ 、 $M-g-C_3N_4$ 、 $C-g-C_3N_4$ 样品的禁带宽度均为 2.69 eV , 超声-冷冻干燥制成的样品 $F-$

$g-C_3N_4$ 禁带宽度为 2.71 eV, 其带隙宽度要比 $g-C_3N_4$ 大。较大的带隙宽度和较明显的蓝移现象可能是由于经过超声-冷冻干燥剥离后的 F- $g-C_3N_4$ 样品呈现更多纳米片状结构, 其共轭长度减小、量子效应增强, 使导带与价带向相反方向移动^[14-15]。

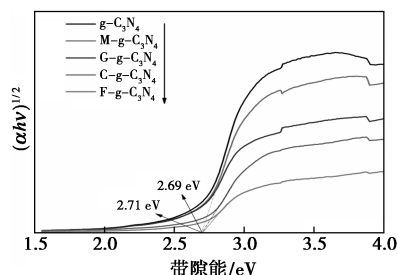


图 5 光催化剂样品的能带间隙图

2.5 N_2 吸-脱附分析

$g-C_3N_4$ 与 F- $g-C_3N_4$ 样品的结构信息列于表 1。由表可见, 直接焙烧所得块状 $g-C_3N_4$ 的比表面积极小, 仅为 $7.33 \text{ m}^2/\text{g}$, 且孔容极低。而超声-冷冻干燥处理使得 F- $g-C_3N_4$ 催化剂比表面扩大 6 倍, 孔容也大幅提高, 分散性提升, 说明该方法优化了催化剂的结构特点, 这也与 SEM、XRD 表征结果一致。

表 1 催化剂的结构参数

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$g-C_3N_4$	7.33	0.071
F- $g-C_3N_4$	43.16	0.236

2.6 光催化降解性能分析

系列光催化剂于可见光下对罗丹明 B 的降解反应过程如图 6 所示。由图可见, $g-C_3N_4$ 与 G- $g-C_3N_4$ 催化剂的光降解活性较差, 说明块状颗粒降解效率很低; M- $g-C_3N_4$ 样品的光催化活性略有提高, 这是由于混合液中含有少量纳米片所致; C- $g-C_3N_4$ 样品的光降解率有明显提高, 说明上清液中的纳米片含量较高; 而 F- $g-C_3N_4$ 样品降解能力最强, 证明了超声-冷冻干燥有利于 $g-C_3N_4$ 的进一步剥离, 其较高的光催化降解性能与其微观形貌结构相吻合。

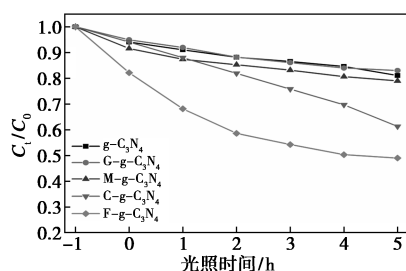


图 6 样品在可见光下催化降解性能评价图

通过计算发现, $g-C_3N_4$ 系列催化剂降解 RhB 的反应过程符合准一级动力学模型。图 7 为降解 RhB 的一级反应动力学曲线图, 其直线的斜率为速率常数 k 。由图可得, $g-C_3N_4$ 、G- $g-C_3N_4$ 、M- $g-C_3N_4$ 、C- $g-C_3N_4$ 、F- $g-C_3N_4$ 样品的速率常数 k 分别为 0.03014 、 0.0376 、 0.04474 、 0.05299 、 0.09283 h^{-1} 。其中 F- $g-C_3N_4$ 速率常数最大, 是 $g-C_3N_4$ 的 3.08 倍、C- $g-C_3N_4$ 的 1.75 倍, 说明超声-冷冻干燥法是提升块状 $g-C_3N_4$ 催化性能的有效途径。

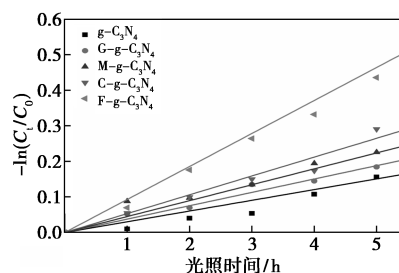


图 7 降解罗丹明 B 的一级反应动力学曲线图

3 结论

采用新型超声-冷冻干燥法对块状 $g-C_3N_4$ 进行剥离, 成功改变了该光催化剂的结构特点, 得到多层纳米片状结构, 并通过实验设计证明超声-冷冻干燥有助于提升催化剂的光催化降解性能。通过表征明确催化剂的结构和性质, 结果表明, 超声-冷冻干燥有利于降低体相 $g-C_3N_4$ 的团聚, 改善其分散性, 并有利于氮化碳的层状结构剥离, 得到纳米片状结构; 超声-冷冻干燥处理的样品催化性能最优, 其降解速率是块状 $g-C_3N_4$ 样品的 3.08 倍、超声处理 $g-C_3N_4$ 样品的 1.75 倍。

参考文献

- [1] Zheng Y, Lin L, Ye X, et al. Helical graphitic carbon nitrides with photocatalytic and optical activities[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(44): 11926-11930.
- [2] Zheng Y, Lin L, Wang B, et al. Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(44): 12868-12884.
- [3] Zhang J, Zhang M, Yang C, et al. Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface[J]. Adv Mater, 2014, 26(24): 4121-4126.
- [4] 阮林伟, 裴灵光, 朱玉俊, 等. $g-C_3N_4$ 碳位掺杂电学及光学性质的分析[J]. 物理化学学报, 2014, 30(1): 43-52.
- [5] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? [J]. Chem Rev, 2016, 116(12): 7159-7329.

(下转第 116 页)