

硫掺杂氮化碳的制备及光催化降解罗丹明 B 的研究

邵先钊 杜全超 刘智峰

(陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西理工大学, 汉中 723001)

摘 要 以 SiO_2 微球为硬模板, 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑为前驱体, 经高温炭化后除去硬模板得到硫掺杂的氮化碳材料。通过扫描电镜(SEM)、物理吸附仪(BET)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)和紫外-可见光谱仪(UV-Vis)等研究手段对制备的材料进行表征分析。将硫掺杂氮化碳材料应用于可见光催化降解有机污染物罗丹明 B, 通过改变不同条件研究其光催化活性。结果表明: 掺杂后的禁带宽度减小是光催化性能提高的主要原因。

关键词 氮化碳, 硫掺杂, 光催化, 罗丹明 B

Preparation of S- C_3N_4 and photocatalytic degradation for rhodamine B

Shao Xianzhao Du Quanchao Liu Zhifeng

(Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001)

Abstract The sulfur-doped carbon nitride($\text{S-C}_3\text{N}_4$) materials were prepared by high-temperature carbonization and the hard template was removed, which 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole was used as a precursor. Scanning electron microscopy (SEM), physical adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis were used to characterize the prepared materials. The prepared material was applied to study the visible light catalytic activity degradation of organic pollutants rhodamine B under different experimental conditions. The results demonstrated that the reduction of band gap after doping was the main reason for the improvement of photocatalytic performance.

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

氮化碳(C_3N_4)是一种制造成本低、化学性质稳定的非金属半导体材料,其在光催化降解有机污染物方面具有良好的应用前景^[1-5]。依照固体带理论,半导体材料的光催化性能主要取决于其能带构造^[6]。因为 C_3N_4 光催化剂存在较多缺点,如禁带宽度较大(2.7 eV)、比表面积小等,使得其在实际应用中光催化活性低,通过杂原子掺杂的方法可有效地提高氮化碳材料的光催化性能。在众多杂原子掺杂的研究中,硫掺杂的氮化碳材料被证明能有效地缩小带隙并改善光反应性能,因为硫的电负性(2.58)小于氮的电负性(3.04),硫掺杂后材料的价带位于 C_3N_4 的价带最大值之上,同时, S 元素的额外价电子可以贡献给共价碳原子,在导带最小值以下形成氮空位相关的状态^[7-8]。2011, Schmidt 等^[9]以含有噻吩基的多孔网状聚合物作为前驱体,合成

了与该前驱体结构相似的多孔硫掺杂氮化碳材料。Böttger-Hiller 等^[10]研究出噻吩基和 SiO_2 前驱体共价结合的方法,通过除去硅/硫共掺杂碳材料中的硅,获得硫掺杂的多孔碳材料。

本研究主要采用以含硫的有机小分子为前驱体,经高温炭化制备硫掺杂的氮化碳材料,通过相关表征手段对所制备的光催化剂样品进行表征分析,并将该催化剂应用于可见光降解有机污染物的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$),北京百灵威科技有限公司;二氧化碳胶体(LUDOX HS40),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;二氧

基金项目:国家自然科学基金(21503125)

作者简介:邵先钊(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为新型催化材料。

二胺、氢氟酸(HF)、罗丹明B、无水乙醇,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;所用试剂均为分析纯。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF101D型),巩义市予华仪器有限责任公司;电子天平(AR124CN型),奥豪斯仪器(常州)有限公司;旋转蒸发器(RE-52A型),上海亚荣生化仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱(SHZ-95B型),上海精密实验设备有限公司;管式气氛炉(YDL型),扬州宝鼎电热电器厂;物理吸附仪(TriStar II 3020型),美国麦克公司;X射线衍射仪(XRD,Bruker D8 Advance型),德国布鲁克公司;紫外-可见光光谱仪(UV-Vis,Lambda 950型),美国珀金埃尔默公司;扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 400 FEG型),美国FEI公司;X射线光电子能谱仪(XPS,Thermo ESCALAB 250XI型),美国赛默飞世尔科技公司;高速离心机(TG16-W型),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;光化学反应仪(CEL-HXF300型),北京中教金源科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 硫掺杂氮化碳($S-C_3N_4$)的制备

将4g 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑加入盛有100mL蒸馏水的圆底烧瓶中,加入磁力搅拌子后在80℃水浴中搅拌,加入10g HS-40,继续搅拌2h至均一状态,冷却后放入旋转蒸发器进行除水,取出研磨成粉末放入石英舟中,在加热炉中氮气气氛下以2.3℃/min的加热速率加热至550℃,保持此温度恒温煅烧4h,自然冷却至室温。研磨后,加入100g质量分数为8%的HF后置于磁力搅拌器上并持续搅拌24h以上,蒸馏水和乙醇洗涤至中性,于烘箱100℃下干燥,制得 $S-C_3N_4$ 。同样的方法使用二氰二胺为原料制备无掺杂的氮化碳材料(C_3N_4)。

1.2.2 光催化降解实验

将一定量的催化剂和100mL罗丹明B溶液加入反应器中并在黑暗中搅拌1h以实现吸附-脱附平衡,采用滤光片滤掉波长小于420nm的发射光。降解过程中,定时取5mL溶液,取样后的液体通过0.22μm水系膜,除去样品液中残留的少量催化剂,使用紫外-可见分光光度计检测滤液吸光度,根据滤液在554nm处吸光度的变化来确定罗丹明B的降解速率。在研究光催化剂稳定性的实验中,取样后经12000r/min高速离心分离后,上层澄清溶液用于进行罗丹明B的降解变化分析,下层催化剂进行过滤回收并干燥,在下次实验时加入回收的催化剂,再加入相同条件的罗丹明B溶液继续进行光催化降

解实验,经过5次反复循环测试光催化剂的稳定性。罗丹明B初始浓度为9.5802mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征分析

2.1.1 形貌分析

催化剂的比表面积和孔径大小的分布对催化剂的光催化性能有很大的影响,物理吸附表征结果见图1。由图可见,两种材料的氮气吸附-脱附等温线是一个典型的IV型等温线且存在回滞环,表明为介孔材料。通过BET方程计算硫掺杂氮化碳材料催化剂的比表面积为87m²/g, C_3N_4 材料的比表面积为99m²/g,孔径分布集中在12nm左右,与SiO₂模板的大小一致。进一步对 $S-C_3N_4$ 进行SEM分析,结果见图2。由图可见,材料为层状堆积片状结构,同样可以观察到这些孔。

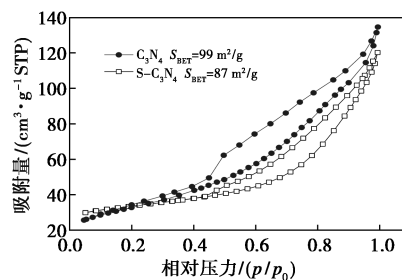


图1 $S-C_3N_4$ 和 C_3N_4 的氮气吸-脱附曲线图

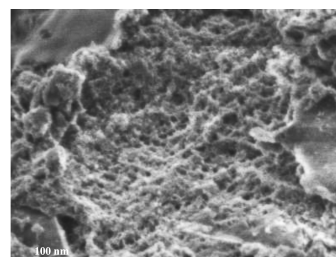


图2 $S-C_3N_4$ 的SEM图

2.1.2 结构分析

图3为 C_3N_4 和 $S-C_3N_4$ 的XRD谱图。由图可见, C_3N_4 有两个特征峰,其中27.2°处的衍射峰最

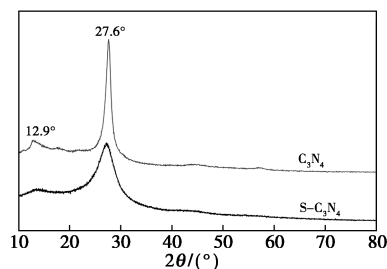


图3 $S-C_3N_4$ 和 C_3N_4 的XRD谱图

强,是芳香物层间的堆积特征峰,说明 C_3N_4 具有和石墨类似的层状结构。在制备过程中引入硫掺杂后, $S-C_3N_4$ 在 27.2° 处的衍射峰强度明显下降,推测在制备过程中,由于硫掺杂的引入后,影响了 C_3N_4 的层间堆积,进而破坏了 C_3N_4 原有的规整结晶性。

使用 UV-Vis 探究样品的光吸收性能,光学性质直接决定了光吸收的光催化能量,因此,光催化活性和光量子产率等进一步受到影响^[11],结果见图 4。由图可见,两个样品在可见光区域有明显的吸收带边, C_3N_4 的带边位置在 420nm 左右,而引入硫掺杂后吸收带边发生明显红移现象。图 4 内插图为本带宽度图,横轴代表带隙宽度,根据曲线的切线与 x 轴的交点可计算出氮化碳材料的禁带宽度为 2.57eV, $S-C_3N_4$ 的禁带宽度缩小到 1.86eV。由此可证明 $S-C_3N_4$ 可使 $g-C_3N_4$ 原本的吸收带边发生红移现象,缩小了 C_3N_4 的禁带宽度,增加了其可见光响应范围,使光催化活性得到明显提高。

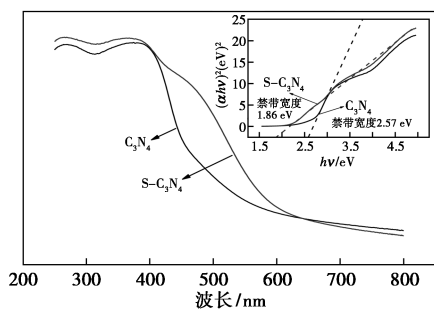


图 4 $S-C_3N_4$ 和 C_3N_4 的 UV-Vis 谱图
(插图为本催化剂的禁带宽度)

为了进一步确定 $S-C_3N_4$ 的物质组成以及各元素的成键状态,对所制备的催化剂材料进行 XPS 表征,结果见图 5。由图可见, $S-C_3N_4$ 原子含量比 S:C:N:O=0.11%:41.97%:54.41%:3.5%, C_3N_4 原子含量比 C:N:O=50.83%:44.54%:4.63%。因巯基在高温下不稳定分解,导致所掺杂的硫含量较少,所以从 XPS 全谱图不能明显看到 S 的峰。进

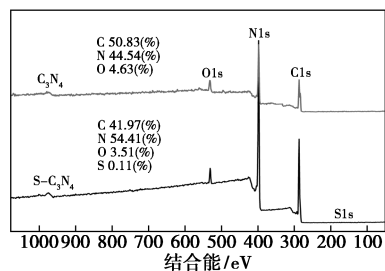


图 5 $S-C_3N_4$ 和 C_3N_4 的 XPS 全谱图

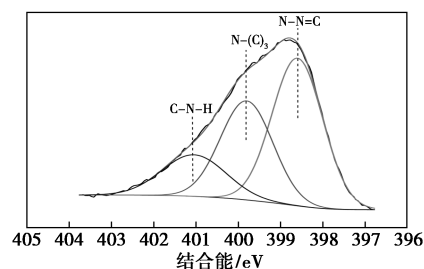


图 6 $S-C_3N_4$ 的 N1s 分峰拟合图

行 N1s 的分峰拟合,结果见图 6。由图可见,峰位分别处于 398.6eV、399.8eV 和 401.0eV 的 3 个峰,分别对应于氮化碳结构中的 $C-N=C$ 、 $N-(C)_3$ 和 $C-N-H$ 基团^[12]。

2.2 催化剂在可见光降解罗丹明 B 中的催化性能分析

2.2.1 不同前驱体制备的氮化碳催化性能评价

为了进一步证明通过元素掺杂改性后制备的 $S-C_3N_4$ 具有更高效的催化性能,在本实验中,使用由双氰胺制备的 C_3N_4 催化剂作为对照组,考察 2 种不同催化剂降解罗丹明 B 的降解速率,结果见图 7。由图可见,在罗丹明 B 浓度、催化剂用量相同的条件下, $S-C_3N_4$ 的降解速率明显快于双氰胺制备的 C_3N_4 。因此,本实验所制 $S-C_3N_4$ 具有更高效的光催化性能。

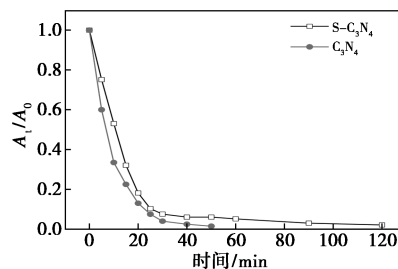


图 7 不同催化剂对罗丹明 B 光降解活性的影响

2.2.2 pH 对催化性能的影响

在降解有机染料的非均相光催化剂中,溶液 pH 的变化改变了染料分子的结构和光催化剂的表面结构,同时可以影响催化剂表面上的染料吸附。

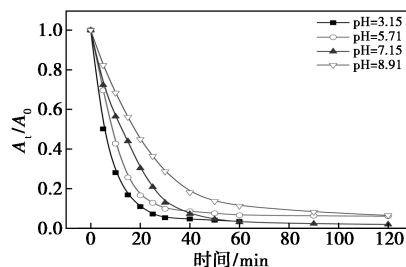


图 8 pH 对 $S-C_3N_4$ 降解罗丹明 B 光降解活性的影响

当降解体系的 pH 变化时, $S-C_3N_4$ 的降解能力也会变化。本实验中用稀盐酸和稀氢氧化钠调节溶液的 pH, 用 pH 计测得体系的 pH 分别为 3.15、5.17、7.15 和 8.91。pH 对 $S-C_3N_4$ 降解罗丹明 B 光降解活性的影响见图 8。由图可见, 在 $pH=3.15$ 时, 随着降解体系 pH 的不断增大, 即溶液呈碱性时, 降解速率随之变慢。

2.2.3 催化剂用量对催化性能的影响

催化剂用量在催化反应过程中不仅可以影响光催化活性, 同时可以间接反映催化剂的光催化效率。本实验探究了催化剂用量对光催化特性研究的影响, 结果见图 9。由图可知, 罗丹明 B 的降解速率随着 $S-C_3N_4$ 催化剂用量的增加而增大, 推测应该是随着 $S-C_3N_4$ 催化剂用量的不断增加, 反应体系中接受光辐射的量随之增加, 从而提高了对罗丹明 B 的降解效率。

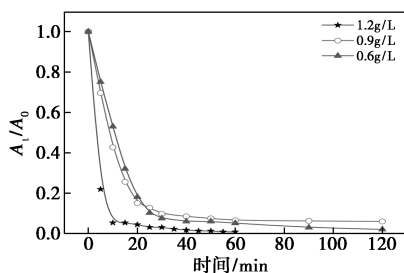


图9 催化剂用量对罗丹明B光降解活性的影响

2.2.4 催化剂稳定性评价

光催化剂的稳定性是评价该催化剂在实际应用中价值大小的重要指标, 为此, 将每次实验所用的催化剂离心回收, 水洗至中性后干燥回收, 下次实验前加入相同体积和浓度的罗丹明 B 溶液, 继续进行 $S-C_3N_4$ 光催化降解实验, 经 5 次重复循环, 结果见图 10。由图可见, 5 次循环实验后 $S-C_3N_4$ 的光催化活性无明显变化, 说明 $S-C_3N_4$ 在光催化降解有机污染物的过程中显示了良好的稳定性。

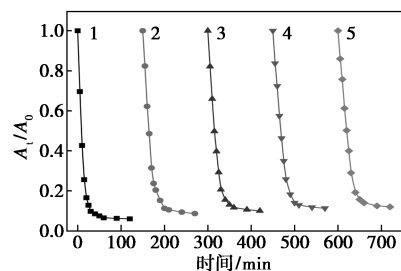


图10 $S-C_3N_4$ 稳定性实验图

3 结论

以 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑为原料, 通过高温炭化制备硫掺杂的氮化碳材料, 通过多种表征手段对制备的材料进行分析, 结果表明引入硫掺杂后的氮化碳材料吸收带边发生了明显的红移现象, 禁带宽度减小, 可见光响应范围更大, 光催化活性得到明显改善, 并且循环实验表明, 样品催化剂在光催化降解过程中稳定性较好。

参考文献

- [1] 何芳. $g-C_3N_4$ 的改性及光催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [2] Kripal S L, Dae H P, Khalid A B, et al. Mesoporous carbon nitrides: synthesis, functionalization, and applications[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46: 72-101.
- [3] 赵萍, 汪淑廉, 张欣欣, 等. 热解法制备 $g-C_3N_4$ 及其可见光降解有机污染物[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2015, 37(6): 104-109.
- [4] Sun S, Liang S. Recent advances in functional mesoporous graphitic carbon nitride (mpg- C_3N_4) polymers[J]. Nanoscale, 2017, 9: 10544-10578.
- [5] 郭雅容, 陈志鸿, 刘琼, 等. 石墨相氮化碳光催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2063-2070.
- [6] 李新斌, 于萍, 李国强, 等. $Ag/g-C_3N_4$ 复合光催化材料的光物理及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 83-85.
- [7] Wen J, Xie J, Chen X, et al. A review on $g-C_3N_4$ -based photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 72-123.
- [8] Zhou Z, Zhang Y, Shen Y, et al. Molecular engineering of polymeric carbon nitride: advancing applications from photocatalysis to biosensing and more[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47: 2298-2321.
- [9] Paraknowitsch J P, Thomas A, Schmidt J. Microporous sulfur-doped carbon from thienyl-based polymer network precursors[J]. Chemical Communications, 2011, 47(29): 8283-8285.
- [10] Böttger-Hiller F, Mehner A, Anders S, et al. Sulphur-doped porous carbon from a thiophene-based twin monomer[J]. Chemical Communications, 2012, 48(85): 10568-10570.
- [11] 党聪哲, 李一兵, 赵旭. 石墨相氮化碳的制备及光催化降解罗丹明 B[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 427-433.
- [12] Mane G P, Talapaneni S N, Lakhi K S, et al. Highly ordered ditrogen-rich mesoporous carbon nitrides and their superior performance for sensing and photocatalytic hydrogen generation[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 8481-8485.

收稿日期: 2018-12-17