

DOI:10.11951/j. issn. 1005 - 0299. 20180139

无机酸刻蚀多孔氮化碳的合成及光催化性能

陈东¹, 南江赛¹, 曾玉彬¹, 王传义²

(1. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072; 2. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 通过合理的形貌调控使石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)低维化和多孔化, 是提高其光催化活性的有效途径。采用高温煅烧方法制备了 HCl 、 HNO_3 和 H_2SO_4 刻蚀的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 并对它们进行了结构形貌表征、形成机理探究和光催化降解罗丹明 B 测试, 还给出了活性增强机理。结果显示: 酸刻蚀 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相同的基本晶体结构, 但是呈薄片状, 且表面上出现了大量纳米孔, 这些孔是由无机酸阻碍前驱体中 N—H 键参与热缩聚反应所致, 按照 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 的顺序阻碍作用依次增强, 对应的孔径依次增大, 结构边缘(C_2)—N—H 基团的 XPS 特征峰强度也依次增加; 经过 40 min 光反应, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 刻蚀的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对罗丹明 B 的降解率分别为 45%、56%、52% 和 95%, H_2SO_4 刻蚀的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性最高; 酸刻蚀引起的薄片和多孔结构不仅增加了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积, 促进了暗条件下对罗丹明 B 的吸附, 还通过量子限域效应提高了其光吸收能力, 拓宽了禁带宽度, 有效促进了光生电荷的分离。因此, 酸刻蚀克服了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的缺点, 为探寻其光催化活性的提高方法提供了有价值的启发。

关键词: 光催化; 石墨相氮化碳; 无机酸; 多孔; 罗丹明 B

中图分类号: O641 文献标志码: A 文章编号: 1005 - 0299(2019)01 - 0065 - 08

Synthesis and photocatalytic activity of porous carbon nitride etched by inorganic acids

CHEN Dong¹, NAN Jiangsai¹, ZENG Yubin¹, WANG Chuanyi²

(1. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Obtaining low dimension and porosity of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) through proper morphology control is an effective way to improve its photoactivity. By using high-temperature calcination treatment, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ was etched by HCl , HNO_3 , and H_2SO_4 , respectively. Their surface and structural properties, formation mechanism, and photoactivity of rhodamine B degradation were studied, and the photoactivity enhancement mechanism was proposed. Results show that the basic crystal structure of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ underwent trivial changes after acid etching, while flake structure and lots of nanopores were formed, and the nanopores were the result of acid inhibition on the thermal condensation reaction over N—H bond in precursor. The inhibition effect, diameters of the nanopores, and the XPS peak intensity corresponding to marginal (C_2)—N—H group increased in the order of HCl , HNO_3 , and H_2SO_4 . After 40 minutes, the rhodamine B degradation rates of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ etched by HCl , HNO_3 , and H_2SO_4 were 45%, 56%, 52%, and 95%, respectively, among which the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ etched by H_2SO_4 exhibited the best photoactivity. Flake structure and nanopores increased the specific surface area of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, promoted the adsorption of rhodamine B under dark conditions, enhanced the light absorption ability, and broadened the band gap through the quantum confinement effect, which effectively accelerated the separation of photogenerated charge. Thus, acid etching overcomes the shortcomings of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and the research results provide some valuable insights to the exploration of photoactivity enhancement methods.

Keywords: photocatalysis; graphitic carbon nitride; inorganic acid; porous; rhodamine B

收稿日期: 2018 - 04 - 28. 网络出版日期: 2018 - 06 - 26.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21473248).

作者简介: 陈东(1990—), 男, 博士研究生;

王传义(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院“百人计划”杰出人才.

通信作者: 曾玉彬, E-mail: zyb_hb@126.com

期刊网址: http://hit.alljournals.cn/mst_en/ch/index.aspx

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现了光照下半导体电极上的分解水反应^[1], 半导体光催化技术因其在清洁能源开发和环境污染修复领域的巨大潜力, 获得了广泛关注^[2-4]。能够直接利用太阳能驱动光催化反应、降解环境污染物的半导体光催化剂是近年来光催化领域的研究热点。然

而,目前使用的大多数半导体光催化剂存在两大缺点^[5]:一是对太阳能的利用率不高;二是光生电荷对易复合,量子效率较低。因此,研究开发具有高可见光利用率、高量子效率的光催化体系是目前研究者们面临的巨大挑战。

2009 年,Wang 等^[6]报道了一种能够在可见光下分解水制氢的非金属聚合物半导体材料石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)。随后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 因其合适的禁带宽度(2.7 eV)、独特的电子结构及优异的化学稳定性,在光催化分解水制氢、光催化选择性合成、光催化降解污染物等领域显示出了优越的性能,掀起了一轮新的研究热潮^[7-8]。然而, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 也存在着许多缺点,如自身比表面积较小、光生电荷易复合等,导致其光催化活性依然较低^[9]。针对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在的缺点,许多改性方法如元素掺杂^[10]、贵金属修饰^[11]、与其他半导体形成异质结构^[12]、染料光敏化^[13]、形貌调控^[14]等都被用于提高其光催化活性。众所周知,半导体的光催化活性在很大程度上受到其表面形貌的影响,尤其是比表面积和表面细微结构。因此,通过优化制备条件合成出具有特定表面形貌的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,是改善其光催化性能的一个有效途径。Li 等^[15]利用阳极氧化铝膜的氨腈纳米通道作为模板,通过煅烧热缩聚合成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米棒,纳米棒在可见光下展现出高效的光催化分解水制氧能力。Jun 等^[16]以三聚氰胺为原料、二甲基亚砜为溶剂,通过三嗪分子间的协同组装,成功制备了花瓣状的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中空球,相比于块状结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,光催化降解罗丹明 B(RhB)的反应速率提高了近 10 倍。

形貌调控的一个重要思路是使材料低维化和多孔化。Dong 等^[17]通过在前驱体三聚氰胺的煅烧过程中引入不同物质量的 HCl,简单高效地制备了盐酸刻蚀的多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,并对其光催化去除 NO 的性能和机理进行了深入探讨。但是,无机酸种类对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 刻蚀结果的影响,以及其在光催化降解有机污染物中的应用还未见报道。

因此,本文在前人工作的基础上,分别以 HCl、 HNO_3 和 H_2SO_4 与三聚氰胺形成的化合物为前驱体,通过高温煅烧的方法,制备了经过 3 种无机酸刻蚀的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。并以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为对比,在 XRD、TEM、TGA、XPS 等表征手段的帮助下,对它们的结构形貌和形成机理进行了深入研究,采用降解 RhB 的方法评价其光催化活性,并给出了光催化活性增强机理。

1 实验

1.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 2 g 三聚氰胺置于马弗炉内,以 20 °C/min 的升温速率持续升温至 520 °C,并在该温度下恒温煅烧 4 h,冷却至室温后取出研磨成粉。再用去离子水洗涤 3 次并低温烘干,得到的淡黄色粉末即为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品。

1.2 无机酸刻蚀 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 2 g 三聚氰胺置于盛有 100 mL 去离子水的烧杯中,加热溶解至溶液澄清,自然冷却。待溶液中有晶体析出时,缓慢加入 0.8 mL 的浓盐酸(质量分数 37%)。持续加热溶液 30 min 后,将烧杯放入 110 °C 的干燥箱中烘至水分完全蒸发。将烧杯中残留的白色晶体转移至马弗炉内,以 20 °C/min 的升温速率持续升温至 520 °C,并在该温度下恒温煅烧 4 h,冷却至室温后取出研磨成粉。再用去离子水洗涤 3 次并低温烘干,得到的淡黄色粉末即为 HCl 刻蚀 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品,简记为 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 。用 0.8 mL 浓硝酸(质量分数 68%)和 0.3 mL 浓硫酸(质量分数 98%)分别代替浓盐酸,采用相同的制备流程,得到的光催化剂样品依次记为 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 。

1.3 光催化剂的表征

X 射线衍射光谱(XRD)采用荷兰 PANalytical 公司的 X' pert Pro X 射线衍射仪进行测定;表面形貌采用日本电子株式会社的 JEM2010 透射电子显微镜(TEM)进行观察;热重分析(TGA)采用德国 NETZSCH 公司的 STA 409 PC 同步热重分析仪进行测定;X 射线光电子能谱(XPS)采用英国 Kratos 公司的 AXIS Supra 光电子能谱仪进行测定;比表面积及孔隙度分析测定采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb - IQ 全自动气体吸附分析仪进行测定;紫外 - 可见(UV - Vis)光谱采用美国 Thermo Fisher 公司的 Evolution 220 紫外 - 可见光谱仪进行测定;荧光光谱(FL)采用日本日立高新技术公司的 F - 7000 荧光光谱仪进行测定,激发波长 324 nm;光电流采用经典的三电极体系,通过 CHI660E 电化学工作站进行测量;电子自旋共振谱(ESR)采用德国 Bruker 公司的 A300 电子自旋共振波谱仪进行测定。

1.4 光催化活性评价

以大于 400 nm 的可见光为照射光源,以有机染料 RhB 为目标降解物来评价催化剂的光催化活性。称取 30 mg 催化剂置入透明的石英反应器内,倒入 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶

液,同时开启搅拌器。先于黑暗条件下反应20 min,保证催化剂和RhB在光反应前达到吸附平衡。然后开启氙灯光源,使用400 nm滤波片滤过不可见光。每隔10 min抽取4 mL反应液,共抽取4次。抽取液经高速离心后采用UV-vis分光光度计对其进行吸光度测量,并记录550 nm处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图1所示为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的XRD谱图。4种样品均在 2θ 为13.1°和27.5°处出现了特征峰,说明都具有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 晶体的基本结构。其中, 2θ 为13.1°处的特征峰对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)晶面,是三嗪类物质的特征峰,晶格间距与三嗪单元的氮孔间距相对应; 2θ 为27.5°处的特征峰则对应于(002)晶面,是芳香环系统的层间堆积峰,晶格间距与芳香环系统的层间距相对应^[18]。相比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,两处特征峰的强度按照 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 的顺序依次减弱,说明酸刻蚀使得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 内部具体结构发生了改变。13.1°处特征峰强度减弱,说明热缩聚过程中晶体的三嗪单元遭到了破坏;27.5°处特征峰减弱,说明芳香环的叠层程度变小,样品由块状结构变成了薄片结构^[19]。

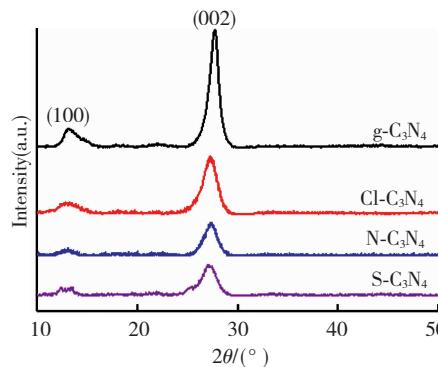


图1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$, $\text{N-C}_3\text{N}_4$, and $\text{S-C}_3\text{N}_4$

图2为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的TEM照片。不同于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的块状结构, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 均呈现薄片结构,且表面出现了大量纳米级孔洞。这说明其晶体堆叠程度变小的同时,内部的三嗪单元遭到了破坏,与XRD的分析结果一致。对比不同样品形貌可以发现,按照 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 的顺序孔径依

次增大,大的孔径通常会导致较大的比表面积。

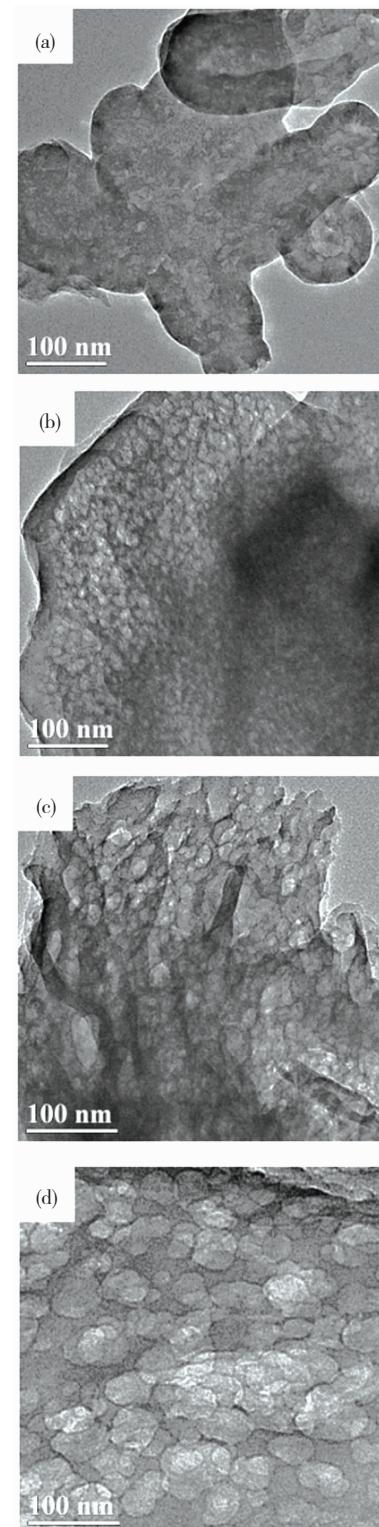


图2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a)、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ (b)、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ (c) 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ (d) 样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a), $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ (b), $\text{N-C}_3\text{N}_4$ (c) and $\text{S-C}_3\text{N}_4$ (d)

2.2 形成机理

采用热重分析手段可以研究晶体在形成过程中的性质变化,推导出其可能的形成途径^[20-21]。

因此,在模拟材料制备的煅烧条件下(空气环境,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$),对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的前驱体(即三聚氰胺和1.2小节中得到的3种白色晶体)进行了热重分析,结果如图3所示。前驱体在 $100\sim300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的质量损失是由于其表面脱去吸附的水分子所致; $300\sim380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的质量损失则源于形成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 过程中N—H键的热缩聚脱氨^[22]。其中,加酸前驱体的脱氨量明显小于三聚氰胺,这说明酸与三聚氰胺的化合在一定程度上阻碍了热缩聚过程的进行,并且按照 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 的顺序脱氨量逐渐减少,阻碍作用依次增强。此外,加酸前驱体在 $380\sim500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内出现了另一个质量损失,说明加入的酸在阻碍热缩聚过程后便释放了出去。由图3可知,酸的释放温度越高,对热缩聚的阻碍作用越大,结合TEM的观察结果可知,造成的孔洞也越大。提出了一个酸刻蚀 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的可能形成机理:当三聚氰胺中N—H键与酸发生化合之后,酸对N—H键起到了保护作用,这些被保护的N—H键便失去了参与热缩聚反应的能力。而没有被保护的N—H键仍然能够参与热缩聚反应,于是大量的孔洞围绕着这些被保护的N—H键产生。升高到一定温度时,保护N—H键的酸被释放出来,就形成了多纳米孔结构。

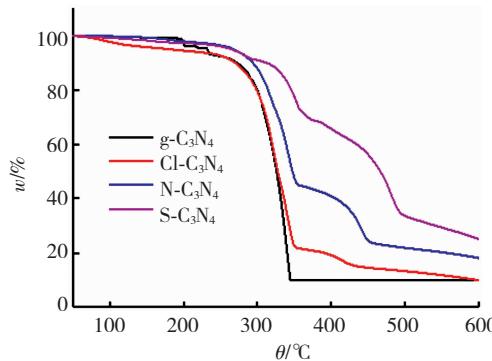


图3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品前驱体的TGA曲线

Fig. 3 TGA curves of precursors of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$, $\text{N-C}_3\text{N}_4$ and $\text{S-C}_3\text{N}_4$

为验证上述形成机理的正确性,对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品进行了XPS测试,结果见图4。由图4(a)可知,全谱结果显示样品表面存在C、N、O元素,没有检测出N、S、Cl元素,说明酸在阻碍热缩聚脱氨过程后释放了出去。微弱的O 1s峰是由表面吸附的水分子引起,并不属于样品本身^[23]。图3(c)中C 1s的高分辨图谱可分为两个峰,结合能284.8 eV处的峰归属于石墨结构中的碳原子,结合能288.1 eV处的峰归属

于三嗪结构中 sp^3 杂化碳原子($\text{C}-(\text{N})_3$)^[24],酸刻蚀前后C原子的价态并未发生改变。

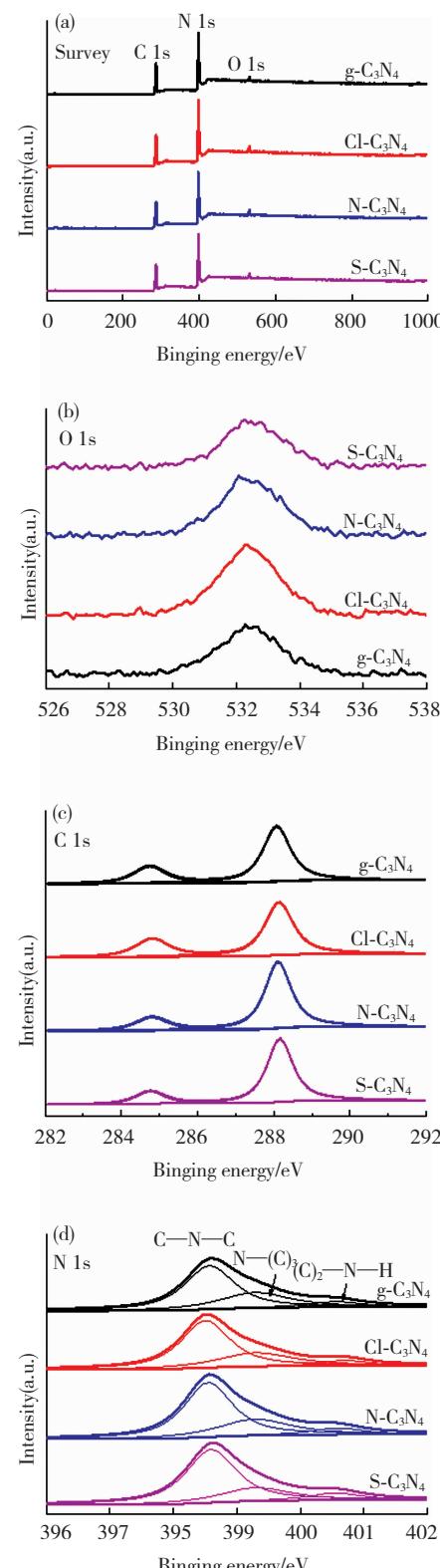


图4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的XPS谱图:全谱(a);O 1s(b);C 1s(c)和N 1s(d)的高分辨率谱图

Fig. 4 XPS spectra of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$, $\text{N-C}_3\text{N}_4$ and $\text{S-C}_3\text{N}_4$: survey spectra (a); high-resolution spectra of O 1s (b); C 1s (c) and N 1s (d)

图4(d)中N 1s的高分辨图谱可以分为3个峰,结合能398.6、399.6和400.9 eV处的峰分别归属于C = N—C基团、N—(C)₃基团和(C)₂—N—H基团中的N原子^[25]。(C)₂—N—H基团存在于未参加热缩聚反应的g-C₃N₄结构的边缘。结合能400.8 eV处的峰强度按照Cl-C₃N₄、N-C₃N₄、S-C₃N₄的顺序依次增加,说明边缘部分依次增加,被保护未参加反应的N—H键的数量依次增加。值得一提的是,XPS无法检测到H元素,所以全谱中没有H元素的特征峰。

2.3 光催化活性评价

g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄样品在可见光下对RhB的降解反应结果如图5(a)所示。经过20 min的暗反应,与酸刻蚀g-C₃N₄混合的RhB的浓度均有小幅度降低,说明多孔结构有利于RhB的吸附。这是因为RhB分子中存在有羧基基团,很容易与g-C₃N₄边缘部分的(C)₂—N—H基团相结合,吸附方式属于化学吸附。经过40 min的可见光照射,g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄对RhB的降解率分别为45%、56%、52%和95%。光催化活性按照g-C₃N₄、N-C₃N₄、Cl-C₃N₄、S-C₃N₄的顺序依次增加。

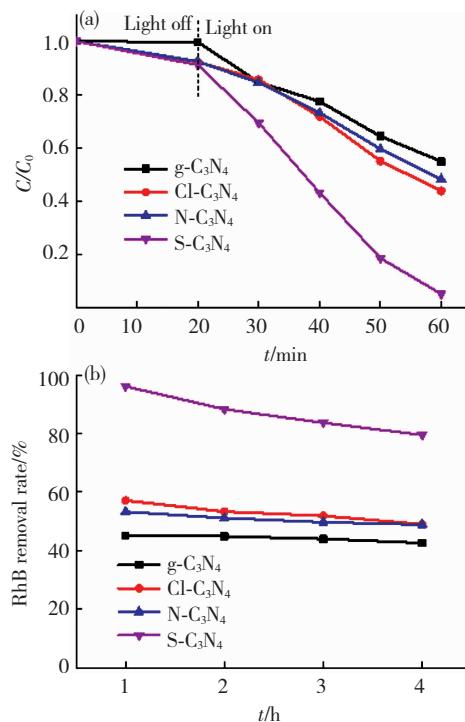


图5 g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄样品在可见光下对RhB的降解反应结果(a)和循环降解结果(b)

Fig. 5 Photocatalytic RhB degradation results (a) and repeated degradation results (b) of samples g-C₃N₄, Cl-C₃N₄, N-C₃N₄, and S-C₃N₄ under visible light irradiation

无机酸刻蚀可以提高g-C₃N₄光催化降解RhB活性,H₂SO₄刻蚀对活性的提高程度最大。光催化剂的稳定性是影响其使用寿命的重要因素,因此,对4种样品进行了循环降解RhB实验,结果如图5(b)所示。循环降解4次后,g-C₃N₄对RhB的降解率基本维持在原有水平,而酸刻蚀g-C₃N₄的降解率均有轻微下降,这可能与孔结构在反应过程中的堵塞与坍塌有关。

2.4 活性增强机理

大的比表面积可以为光催化反应提供更多的活性位点,提高目标反应物的传输和吸附能力,使光催化过程更加效率^[26]。图6所示为g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄样品的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。BET测试结果显示,g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄的比表面积分别为8.75、9.57、13.31和30.40 m²/g。酸刻蚀g-C₃N₄的比表面积均有增加,归因于其薄片和多孔结构。其中以S-C₃N₄增加的最多,比表面积约是g-C₃N₄的4倍。图6中的孔径分布曲线说明,100~400 nm孔径的孔容量按照g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄、S-C₃N₄的顺序依次增加,这与TEM的观察结果相吻合。

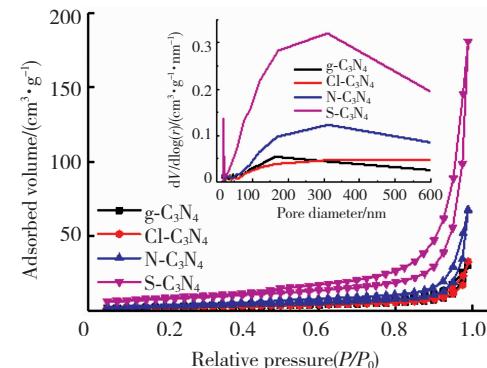


图6 g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄样品的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of samples g-C₃N₄, Cl-C₃N₄, N-C₃N₄ and S-C₃N₄

光生电荷的分离效率是影响光催化活性的另一个重要因素,分离效率的高低与光激发过程及电荷迁移分离过程密切相关^[27]。图7为g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄样品的UV-vis吸收光谱和转换漫反射光谱。

4种样品均在可见光区有明显的吸收,都属于可见光催化剂。由转换漫反射光谱计算得出g-C₃N₄、Cl-C₃N₄、N-C₃N₄和S-C₃N₄的禁带宽度分别为2.70、2.75、2.72和2.73 eV。酸刻蚀提高了

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收能力, 拓宽了其禁带宽度, 促进了光激发过程的进行。这种变化要归因于样品薄片和多孔结构引起的量子限域效应^[28]。量子限域效应不仅能够使光生电荷具有更强能量, 增强它们对污染物的氧化和还原能力, 还大大缩短了光生电荷从体相到表面的迁移距离, 减少了它们在迁移过程中复合的概率, 从而提高了分离效率^[29]。

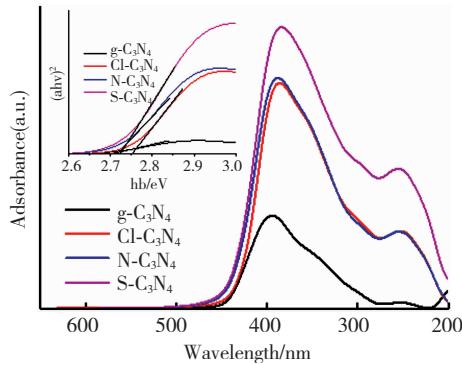


图 7 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的 UV-vis 吸收光谱和转换漫反射光谱

Fig. 7 UV-vis absorption spectra and transformed diffuse reflectance spectra of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$, $\text{N-C}_3\text{N}_4$ and $\text{S-C}_3\text{N}_4$

为了验证光生电荷分离效率的提高, 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品进行了 FL 测试, 结果如图 8 所示。

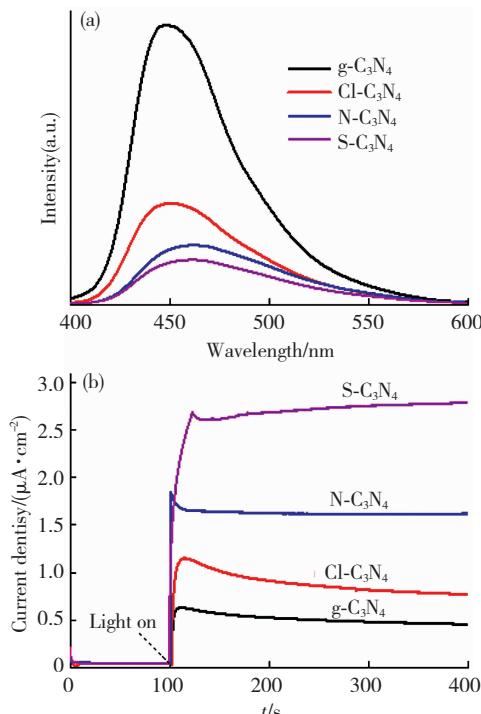


图 8 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的 FL 谱(a)和光电流曲线(b)

Fig. 8 FL spectra (a) and photocurrent curves (b) of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$, $\text{N-C}_3\text{N}_4$ and $\text{S-C}_3\text{N}_4$

由图 8(a)可知, 4 种样品在 400~550 nm 内都出现了较宽的发射峰, 酸刻蚀 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的荧光强度均弱于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 说明酸改性形成的薄片和多孔结构有效抑制了光生电荷的复合。按照 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 的顺序, 光生电荷分离效率依次提高。图 8(b)为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的光电流测试结果, 可以看出, 4 种样品都有非常快速的光电流响应, 响应光电流强度按照 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 的顺序依次增大, 说明其光生电荷分离效率依次提高, 和 FL 的分析结果相一致。

此外, 还对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品进行了 ESR 测试, 结果如图 9 所示。4 种样品在 3 565 G 附近都出现了共振信号, 这是由杂环碳原子的不配对电子引起的^[30]。酸改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的共振信号明显强于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 说明其在热缩聚过程中形成了较多的缺陷, 存在较多的不配对电子, 有助于光生电荷的分离。

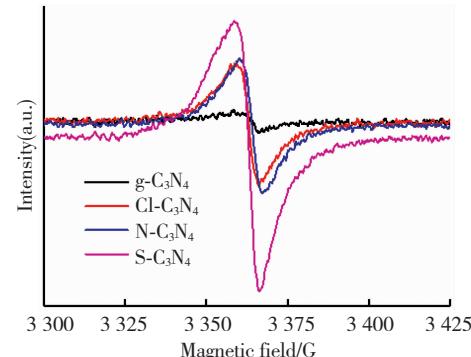


图 9 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 样品的 ESR 谱图

Fig. 9 ESR spectra of samples $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$, $\text{N-C}_3\text{N}_4$ and $\text{S-C}_3\text{N}_4$

3 结论

1) 酸刻蚀的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相同的基本晶体结构, 但是呈现薄片状和多孔状, 孔的大小均在纳米级范围。这些孔是由无机酸阻碍前驱体中 N—H 键参与热缩聚脱氨反应所致。

2) 无机酸在阻碍热缩聚反应后便从体系中释放了出去, 按照 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 的顺序, 释放温度依次升高, 阻碍作用依次增强, 对应的孔径也依次增大。XPS 的测试结果支持上述事实。

3) 经过 40 min 光反应, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Cl-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{S-C}_3\text{N}_4$ 对 RhB 的降解率分别为 45%、56%、52% 和 95%。

4) 酸刻蚀提高了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化降解 RhB 活性, 以 H_2SO_4 刻蚀提高的程度最大。经过 4 次

循环降解实验,酸刻蚀 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的降解率均略有下降。光催化活性提高的原因在于,酸刻蚀引起的薄片和多孔结构不仅增加了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和孔容量,促进了暗条件下对RhB的吸附,还通过量子限域效应提高了其光吸收能力,拓宽了禁带宽度,有效促进了光生电荷的分离。

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] CHEN Y, WANG L, WANG W, et al. Synthesis of Se-doped ZnO nanoplates with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2017, 199: 416–423.
- [3] WANG L, WANG W, CHEN Y, et al. Heterogeneous p-n junction CdS/Cu₂O nanorod arrays: synthesis and superior visible-light-driven photoelectrochemical performance for hydrogen evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 11652–11662.
- [4] WANG L, WANG W, ZHANG W, et al. Superior photoelectrochemical properties of BiVO₄ nanofilms enhanced by PbS quantum dots decoration [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 553–560.
- [5] TIAN J, YAN T, QIAO Z, et al. Anion-exchange synthesis of Ag₂S/Ag₃PO₄ core/shell composites with enhanced visible and NIR light photocatalytic performance and the photocatalytic mechanisms [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 209: 566–578.
- [6] WANG X, 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.
- [7] WANG X, BLECHERT S, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1596–1606.
- [8] 楚增勇,原博,颜廷楠。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的研究进展[J].*无机材料学报*,2014,29(8):785–794.
CHU Zengyong, YUAN Bo, YAN Tingnan. Recent progress in photocatalysis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(8): 785–794.
- DOI:10.15541/jim20130633
- [9] 张金水,王博,王心晨.氮化碳聚合物半导体光催化[J].*化学进展*,2014,26(1):19–29.
ZHANG Jinshui, WANG Bo, WANG Xinchen. Carbon nitride polymeric semiconductor for photocatalysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(1): 19–29.
- DOI:10.15541/jim20130633
- DOI:10.7536/PC130519
- [10] ZHOU Y, ZHANG L, LIU J, et al. Brand new P-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$: enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3862–3867.
- [11] WANG X, ZHANG G, LAN Z A, et al. Overall water splitting by Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts without using sacrificial agent [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(5): 3062–3066.
- [12] HE Y, ZHANG L, TENG B, et al. New application of Z-scheme Ag₃PO₄/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite in converting CO₂ to fuel [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 649–656.
- [13] MIN S, LU G. Enhanced electron transfer from the excited eosin Y to mpg- C_3N_4 for highly efficient hydrogen evolution under 550 nm irradiation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(37): 19644–19652.
- [14] WANG X, MAEDA K, CHEN X, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1680–1681.
- [15] LI X H, ZHANG J, CHEN X, et al. Condensed graphitic carbon nitride nanorods by nanoconfinement: promotion of crystallinity on photocatalytic conversion [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(19): 4344–4348.
- [16] JUN Y S, LEE E Z, WANG X, et al. From melamine-cyanuric acid supramolecular aggregates to carbon nitride hollow spheres [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(29): 3661–3667.
- [17] DONG G, HO W, LI Y, et al. Facile synthesis of porous graphene-like carbon nitride ($\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3$) with excellent photocatalytic activity for NO removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174–175(6): 477–485.
- [18] 金瑞瑞,游继光,张倩,等. Fe掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其可见光催化性能[J].*物理化学学报*,2014,30(9):1706–1712.
JIN Ruirui, YOU Jiguang, ZHANG Qian, et al. Preparation of Fe-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(9): 1706–1712.
DOI:10.3866/PKU.WHXB201406272
- [19] SHI L, WANG F, LIANG L, et al. In site acid template induced facile synthesis of porous graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 89: 129–132.

- [20] HUANG M R, LI X G, YANG Y L, et al. Oxidative copolymers of aniline with o-toluidine: their structure and thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 81(8): 1838–1847.
- [21] LI X G, LI H, HUANG M R, et al. Synthesis and multifunctionality of self-stabilized poly(aminoanthraquinone) nanofibrils [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(19): 9486–9497.
- [22] DONG G, CHEN D, LUO J, et al. Voids padding induced further enhancement in photocatalytic performance of porous graphene-like carbon nitride [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 335: 66–74.
- [23] QIU P, XU C, CHEN H, et al. One step synthesis of oxygen doped porous graphitic carbon nitride with remarkable improvement of photo-oxidation activity: role of oxygen on visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 319–327.
- [24] ZHOU Z, SHEN Y, YING L, et al. Chemical cleavage of layered carbon nitride with enhanced photoluminescent performances and photoconduction [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 12480–12487.
- [25] XU C Q, LI K, ZHANG W D. Enhancing visible light photocatalytic activity of nitrogen-deficient g-C₃N₄ via thermal polymerization of acetic acid-treated melamine [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 495: 27–36.
- [26] 苗继娟, 汪李超, 河明玉, 等. Pt 纳米颗粒负载 SrTiO₃/TiO₂ 异质结结构制备及制氢性能 [J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(1): 16–23.
MIAO Jijuan, WANG Lichao, HE Mingyu, et al.
- Preparation heterojunction structure of SrTiO₃/TiO₂ nano-Pt loaded and photo-catalytic properties [J]. *Materials Science and Technology*, 2018, 26(1): 16–23.
DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20170071
- [27] TIAN N, HUANG H, LIU C, et al. In situ co-pyrolysis fabrication of CeO₂/g-C₃N₄ n-n type heterojunction for synchronously promoting photo-induced oxidation and reduction properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33): 17120–17129.
- [28] 郝旭强, 杨浩, 靳治良, 等. 类石墨烯 C₃N₄ 纳米片光催化分解水制氢中的量子限域效应 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(10): 2581–2592.
HAO Xuqiang, YANG Hao, JIN Zhiliang, et al. Quantum confinement effect of graphene-like C₃N₄ nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen production from water splitting [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(10): 2581–2592.
DOI:10.3866/PKU.WHXB201606226
- [29] ZHAO H, YU H, QUAN X, ET A L. Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 152–153(1): 46–50.
- [30] LI S, DONG G, HAILILI R, et al. Effective photocatalytic H₂O₂ production under visible light irradiation at g-C₃N₄ modulated by carbon vacancies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 190(8): 26–35.

(编辑 程利冬)

本文引用格式:

陈东, 南江赛, 曾玉彬, 等. 无机酸刻蚀多孔氮化碳的合成及光催化性能 [J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(1): 65–72.
DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20180139

CHEN Dong, NAN Jiangsai, ZENG Yubin, et al. Synthesis and photocatalytic activity of porous carbon nitride etched by inorganic acids [J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 27(1): 65–72. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20180139