

RGO/C₃N₄ 复合材料的制备及可见光催化性能

张 芬 柴 波* 廖 翔 任美霞 柳兵仁

(武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘要: 通过半封闭一步热裂解法和改进的 Hummers 法分别制备了类石墨氮化碳(C₃N₄)和氧化石墨烯(GO), 再利用光还原方法制得还原氧化石墨烯/氮化碳(RGO/C₃N₄)复合材料。采用 X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电镜(FESEM), X 射线光电子能谱(XPS), 紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS), 光致荧光(PL)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等测试技术对复合材料进行表征。以罗丹明 B(RhB) 为探针分子在可见光下考察 RGO/C₃N₄ 复合材料的光催化活性, 结果表明: RGO 的引入显著提高了 C₃N₄ 的光催化活性, 且 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的光催化活性最高, 可能的原因是 RGO 具有优良的接受和传导电子性能, 抑制了 C₃N₄ 光生电子-空穴的复合机率, 进而提高了光催化活性。

关键词: RGO/C₃N₄ 复合材料; 光还原; 光催化; 降解; 罗丹明 B

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2104)04-0821-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.094

Preparation and Visible Light Photocatalytic Properties of RGO/C₃N₄ Composites

ZHANG Fen CHAI Bo* LIAO Xiang REN Mei-Xia LIU Bing-Ren

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The graphitic-like carbon nitride (C₃N₄) and graphene oxide (GO) were respectively prepared by one step semi-enclosed pyrolysis and improved Hummers method. Following the reduced graphene oxide/C₃N₄ (RGO/C₃N₄) composites were fabricated via a photo-reduction route. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy (DRS), Photoluminescence (PL) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photocatalytic activity of samples was evaluated under visible light irradiation using Rhodamine B(RhB) as probe molecule. The experimental results show that the introduction of RGO could considerably enhance photocatalytic activity, and the 6.0% RGO/C₃N₄ composite exhibits the best photocatalytic performance. The significantly enhanced photocatalytic activity for the present composite originates from the electron-accepting and electron-transportation property of RGO, which inhibits the recombination rate of photogenerated electron-hole pairs.

Key words: RGO/C₃N₄ composites; photoreduction; photocatalysis; degradation; rhodamine B

0 引 言

光催化技术在环境净化和能源转化方面具有广阔的应用前景^[1-3]。作为传统的光催化材料 TiO₂, 由于

其良好的光响应性能, 无毒, 化学稳定性好及廉价等优点而备受关注^[4-5]。但 TiO₂ 的能隙较宽(约 3.2 eV), 只能吸收占太阳光谱 4% 的紫外光, 且高的光生电子-空穴复合率导致较低的光量子效率。因此开发

收稿日期: 2013-06-03。收修改稿日期: 2013-11-01。

武汉轻工大学引进(培养)人才科研启动项目(2012RZ12)和武汉轻工大学大学生创新创业训练计划资助项目(No.CXXL2013009)。

*通讯联系人。E-mail: willycb@163.com

新型、高效,可见光响应的光催化材料成为光催化领域的研究热点^[6-8]。

近来,不含金属元素的类石墨氮化碳(C_3N_4)作为一种新型的可见光响应材料,在光催化降解和制氢方面显示了良好的应用前景,并引起了广泛关注^[9-11]。 C_3N_4 作为光催化材料具有如下优点:窄的能隙(约为 2.8 eV),对可见光响应;可通过便利的方法和廉价的原料大规模制备;化学稳定性好。但单纯的 C_3N_4 ,由于光生电子-空穴极易复合,导致其光催化性能并不理想。因此为了提高 C_3N_4 光催化活性,研究者将 C_3N_4 与其他材料复合,利用二者的协同作用促进光生载流子的分离^[12-15]。

石墨烯作为一种新型的二维碳材料,具有许多优异性质,理论比表面积高达($2\ 630\ m^2\cdot g^{-1}$),极高的电子迁移率($200\ 000\ cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$),因此有望在纳米电子器件、电池/超级电容器、储氢材料及催化材料等领域得到广泛应用^[16]。目前,将石墨烯与半导体材料复合来提高其光催化活性的报道已较多,如 RGO/TiO₂, RGO/CdS, RGO/Bi₂WO₆, RGO/ZnO 等^[17-20],但将石墨烯和 C_3N_4 复合来提高其光催化活性却鲜有报道。Yu 等人通过浸渍-化学还原的方法制备了 RGO/ C_3N_4 复合物,其中 1%RGO/ C_3N_4 光催化制氢活性最高,是单纯 C_3N_4 的 3.07 倍^[21]。Quan 等人通过声化学的方法制备了氧化石墨烯/ C_3N_4 杂化复合物,他们发现制备的复合物光催化降解罗丹明 B 和 2,4-二氯苯酚活性分别是单纯 C_3N_4 的 3.8 和 2 倍^[22]。本文通过半封闭一步热裂解和改进的 Hummers 方法分别制备了类石墨氮化碳(C_3N_4)和氧化石墨烯(GO),再利用光还原的方法制得 RGO/ C_3N_4 复合材料。在可见光下,考察不同质量比复合物光催化降解罗丹明 B(RhB)的活性,同时探讨了光催化活性增强的机理。

1 实验

1.1 试剂

实验所用的试剂为尿素,无水乙醇,NaNO₃,浓硫酸,浓盐酸,KMnO₄,30% H₂O₂,罗丹明 B,甲醇,对苯二甲酸,三乙醇胺,异丙醇,对苯醌(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),石墨粉,去离子水。

1.2 材料制备

1.2.1 C_3N_4 的制备

取 5.0 g 尿素研细后装入坩埚中,盖上盖子,在 500 °C 下煅烧 3 h,随炉冷却后将产物在玛瑙研钵中

研细,得到淡黄色的 C_3N_4 固体粉末。

1.2.2 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的 Hummers 法^[23],将 2.5 g 石墨粉和 1.25 g NaNO₃ 加入到含有 60 mL 95% 浓 H₂SO₄ 的 500 mL 三口烧瓶中,混合液在冰浴下搅拌 30 min,在搅拌的过程中缓慢的将 7.5 g KMnO₄ 加入到烧瓶中,在加入的过程中保持反应液的温度在 20 °C 以下,加完后将混合物在室温下搅拌 12 h。然后边搅拌边缓慢的向烧瓶中加入 75 mL 水,将烧瓶转移到油浴中,迅速将反应液的温度升到 98 °C,混合物的颜色变为土黄色,并在此温度下保温 24 h。最后向烧瓶中加入 25 mL 30% H₂O₂,反应完毕后将混合物离心,产物用 5% 盐酸溶液和去离子水洗涤数次,在 60 °C 真空中干燥,得到棕色的氧化石墨烯(GO)。

1.2.3 RGO/ C_3N_4 复合物的制备

将上述制得的 30 mg GO 加入到 60 mL 水中,超声 1 h,使 GO 分散均匀。再加入 0.5 g C_3N_4 粉末,继续超声 30 min 后将混合物在常温下搅拌 12 h,然后向混合液中加入 10 mL 甲醇,搅拌状态下,用 500 W 氙灯光照 3 h,使 GO 原位光还原,制得还原氧化石墨烯 RGO/ C_3N_4 复合物。最后将固体产物离心分离,用水和乙醇各洗涤 3 次,产物在 80 °C 下烘干,得到质量分数为 6.0% RGO/ C_3N_4 复合物。用同样方法改变 GO 的加入量,分别制得 3.0%,4.5%,7.5% 和 9.0% 的 RGO/ C_3N_4 复合物。

1.3 样品表征

采用 D8-Advance 型 X-射线粉末衍射仪(德国, Bruker 公司)测定样品的晶相组成, Cu K α 射线($\lambda = 0.154\ 178\ nm$)为射线源,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速度为 $0.1^\circ\cdot s^{-1}$ 。JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌分析。Thermo Nicolet Avatar 360 进行傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试,采用传统的 KBr 压片。样品表面元素的价态分析采用 VG Multilab 2000 型 X-射线光电子能谱仪, X 射线源为 Al K α 射线,功率为 300 W。紫外-可见漫反射光谱(DRS)在 Shimadzu 3600 型紫外-可见-近红外分光光度计(日本岛津)上测定,用 BaSO₄ 作为参比。固体粉末光致荧光测试采用 Varian Cary Eclipse 荧光光谱仪,测试激发波长为 315 nm。

1.4 光催化实验

实验通过降解 RhB 溶液来评价催化剂的光催化活性,具体测试过程如下:30 mg 样品分散于 50 mL 的 $2\times 10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$ RhB 溶液中,光照前暗态下

搅拌 30 min, 达到吸附-脱附平衡。可见光源选用 500 W 的氙灯, 用滤光片除去波长 $\lambda < 420$ nm 的光。每隔 15 min 取 4 mL 的溶液离心分离后检测波长 554 nm 处的吸光度, 根据下面公式计算 RhB 的降解率: $\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$, 其中: η 为降解率; A_0 为吸附-脱附平衡后 RhB 溶液的吸光度; A_t 为光照不同时间后 RhB 溶液的吸光度。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的测定: 对苯二甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 2-羟基对苯二甲酸, 它是一种高度敏感的荧光产物, 能在 425 nm 处发出荧光信号, 且荧光强度与溶液中产生的 $\cdot\text{OH}$ 数目成正比。因此本实验用对苯二甲酸为分子探针, 通过荧光技术 (PL) 来检测光反应过程中溶液中生成的 $\cdot\text{OH}$ 数目。实验方法与光催化降解 RhB 溶液的测定一致, 其中 RhB 溶液用 50 mL 的对苯二甲酸($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 NaOH($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合溶液代替, 溶液每隔 15 min 测 1 次荧光强度^[24]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GO, C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 样品的 XRD 图。由图可知, GO 在 2θ 角为 11.3° 处有一个较强的衍射峰, 对应石墨碳的(001)晶面, 这与文献报道的结果一致^[25]。C₃N₄ 在 2θ 角为 27° 附近有一个宽化的衍射峰, 这是 C₃N₄ 的特征峰, 对应其(002)晶面^[11]。6.0% RGO/C₃N₄ 复合物同样在 2θ 角为 27° 处有一宽化的衍射峰, 这对应于 C₃N₄ 的特征峰; 图中

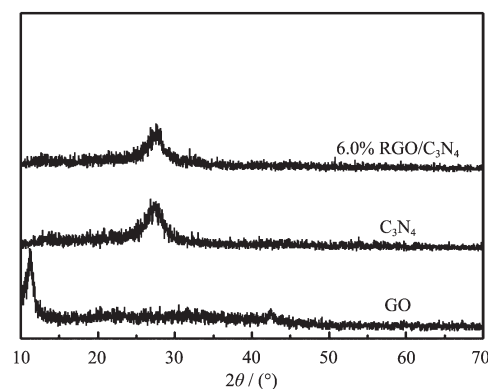


图 1 GO, C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of GO, C₃N₄ and 6.0% RGO/C₃N₄ composite

没有检测到 GO 的衍射峰, 说明在光照条件下 GO 已被部分还原为 RGO; 另一个原因可能是被还原的 GO 高度分散于 C₃N₄ 中, 不能被仪器所检测出来。

2.2 SEM 分析

图 2 为 GO, C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的 SEM 图。由图 2a 可知, 所制备的 GO 呈明显的层状结构, 层的表面比较光滑, 层与层之间堆积的很致密。从图 2b 可知, 单纯 C₃N₄ 也呈现二维层状结构, 且层的厚度约为 10~20 nm。当复合 6.0% RGO 后 (图 2c), 复合物的形貌与单纯 C₃N₄ 相比没有明显的变化。图 2c 中未明显观察到 RGO 的成分, 这可能是由于 RGO 高度分散于 C₃N₄ 中。

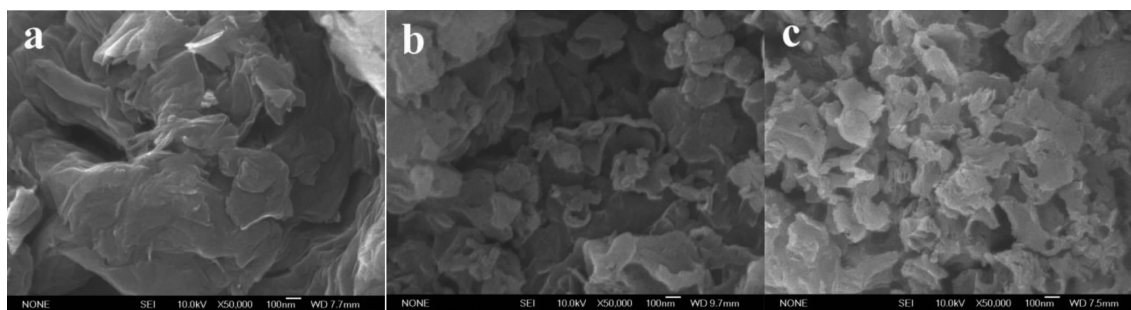


图 2 GO(a), C₃N₄(b)和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物(c) SEM 图

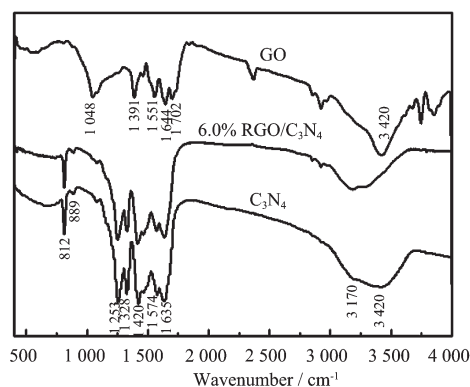
Fig.2 SEM images of GO (a), C₃N₄(b)and 6.0% RGO/C₃N₄ composite (c)

2.3 FTIR 分析

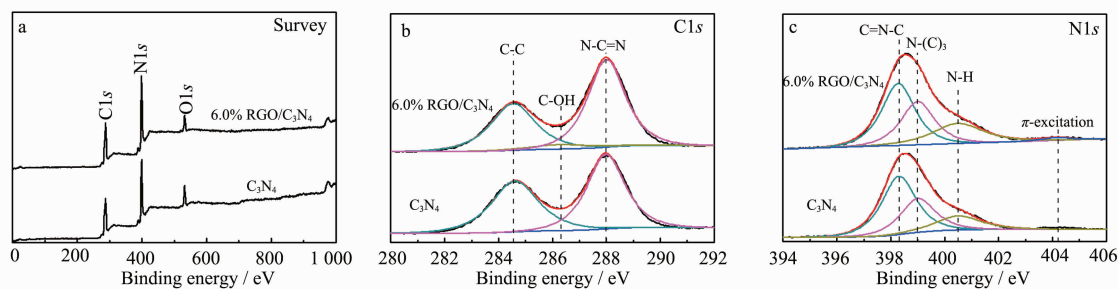
图 3 为 GO, C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的 FTIR 光谱图。对于 GO, 位于 3420 cm^{-1} 处宽的吸收峰属于 GO 中-OH 的伸缩振动模式或是 GO 表面吸附 H₂O 分子的-OH 伸缩振动; 吸收峰位于 1702 , 1644 , 1551 , 1391 和 1048 cm^{-1} 分别属于 GO 片层

边缘-COOH 中-C=O 的伸缩振动, -OH 弯曲振动, C-C 骨架振动, 三级 C-OH 的伸缩振动和 C-O 的伸缩振动。

由此可知, GO 中富含-COOH、-OH 等基团^[21]。C₃N₄ 的红外光谱在 1253 , 1328 , 1420 , 1574 和 1635 cm^{-1} 有强烈的吸收, 这归属于 C₃N₄ 中 CN 杂

图 3 GO, C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的 FTIR 图谱Fig.3 FTIR spectra of GO, C₃N₄ and 6.0% RGO/C₃N₄ composite

环的振动,在 812 和 889 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 C₃N₄ 中三嗪环的骨架振动,3 170 cm⁻¹ 的吸收峰为 CN 环上的-NH 残基伸缩振动,3 420 cm⁻¹ 吸收峰为吸附的水分子的-OH 伸缩振动,这与文献报道的结果相近^[10]。在 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物中,C₃N₄ 的特征吸收峰很明显,而 GO 的特征吸收峰强度明显减弱并消失,表明复合物中 GO 已被还原为 RGO。因此,RGO/C₃N₄ 复合物主要由 RGO 和 C₃N₄ 构成。

图 4 C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的 XPS 全谱图(a), C1s(b)和 N1s(c)的 XPS 高分辨图谱Fig.4 XPS spectra of C₃N₄ and 6.0% RGO/C₃N₄ composite: (a) survey spectra, (b) high-resolution C1s XPS spectra and (c) high-resolution N1s XPS spectra

2.5 DRS 分析

图 5 是 C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的紫外-可见漫反射吸收光谱图。从图可知,C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物在可见光区 435 nm 附近呈现了陡峭的强吸收,这属于 C₃N₄ 的本征吸收,是由于电子从价带跃迁到导带而产生的。根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (λ_g 为半导体吸收带边值),得出 C₃N₄ 的能隙约为 2.85 eV。值得注意的,6.0% RGO/C₃N₄ 复合物在整个可见光区的吸收都有所增强,这是由于 RGO 的引入,使其对光的吸收增强,也与样品的灰色颜色相一

2.4 XPS 分析

为了检测样品中元素组成及元素所处的化学状态,采用 XPS 技术进一步对 C₃N₄ 和 6.0%RGO/C₃N₄ 复合物进行表征。图 4a 为 C₃N₄ 和复合物的 XPS 全谱图,表明 C₃N₄ 和复合物中含有 C,N 和 O 元素。对于 C₃N₄,O 元素是一种不纯物,它可能是来自于吸附的 CO₂ 或 H₂O,这可由 FTIR 光谱证实;也可能是尿素在高温裂解过程中没有完全反应的含氧中间产物^[10]。图 4b 中不对称,较宽的 C1s 峰呈现了不同化学状态碳的共存模式,结合能位于 284.6 eV 的峰一部分来自于仪器本身的污染(机油,吸附等),也有可能是石墨碳。对 RGO/C₃N₄ 复合物而言,还有可能来自于 RGO 中的 sp² 杂化碳;结合能位于 286.3 eV 的弱峰归属于 RGO 中的 C-OH 基团,峰的强度较弱,说明 GO 已被部分还原为 RGO^[21];而位于 288.0 eV 的强峰对应于 C₃N₄ 中的 N-C=N 基团^[10]。图 4c 是 N1s 高分辨 XPS 图谱,从图可见,N1s 峰可拟合成四个峰,分别归属于 C=N-C 键(398.3 eV),N-(C)₃ 键(399.0 eV),N-H 基团(400.5 eV)和 π 激发(404.2 eV)^[10]。以上结果表明,尿素在 500 ℃下加盖煅烧 3 h 可制得 C₃N₄;而 RGO/C₃N₄ 复合物中存在着 RGO 与 C₃N₄,这与 FTIR 分析的结果一致。

致。

2.6 光催化活性分析

图 6 为 C₃N₄ 和不同复合比例 RGO/C₃N₄ 复合物对 RhB 溶液的光催化降解速率 C/C_0 随光照时间的变化曲线图。由图可知,随着光照时间的增加,RhB 溶液的降解率持续上升。在没有催化剂存在的条件下对 RhB 溶液光照 1 h 后,其降解率约为 2%,说明 RhB 的自降解并不明显。因此,RhB 溶液的降解是在催化剂存在条件下的光化学反应所引起。对于单纯的 C₃N₄,在光照 1 h 后,RhB 溶液的降解率约为

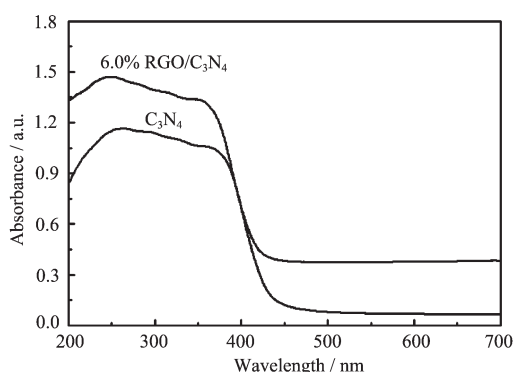


图5 C₃N₄和6.0% RGO/C₃N₄复合物的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of C₃N₄ and 6.0% RGO/C₃N₄ composite

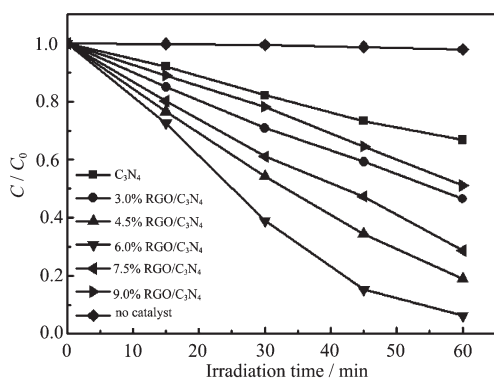


图6 不同样品光催化降解RhB溶液曲线图

Fig.6 Photocatalytic degradation RhB solution graph of different samples

33%; 而3.0%, 4.5%, 6.0%, 7.5%和9.0% RGO/C₃N₄复合材料对RhB的降解率分别为54%, 81%, 94%, 71%和49%, 与单纯的C₃N₄相比都有一定程度的提高, 表明将RGO与C₃N₄复合后, 可明显增强C₃N₄的光催化活性。其中6.0% RGO/C₃N₄复合物表现出了最好的光催化活性, 说明6.0% RGO复合比例是最优值。增加RGO的复合比例, RGO/C₃N₄复合材料的光催化活性反而下降, 可能的原因是过量的RGO在复合物中增加了光子的吸收和散射, 从而影响了C₃N₄对光的吸收和利用, 造成光催化活性降低^[20]。

对于低浓度的RhB溶液, 它的光催化降解过程为拟一级反应, 其动力学可以用以下公式表示: $-\ln(C/C_0) = kt$, 其中 k 为表观速率常数, 样品的光催化性能可以通过反应速率常数 k 值来评价, k 值越大样品的光催化性能越好。图7为不同样品光催化反应速率常数图。C₃N₄, 3.0%, 4.5%, 6.0%, 7.5%, 9.0% RGO/C₃N₄复合材料和RhB自降解的反应速率常数

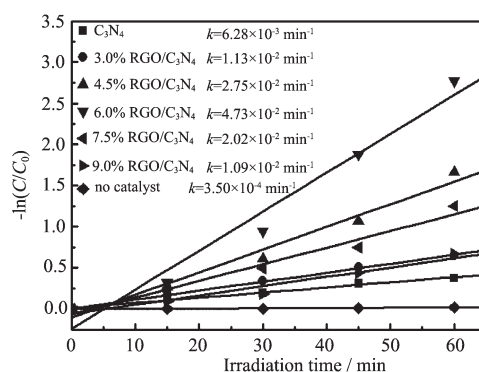


图7 不同样品的光催化反应速率常数

Fig.7 Photocatalytic reaction rate constant of different samples

分别为 6.28×10^{-3} , 1.13×10^{-2} , 2.75×10^{-2} , 4.73×10^{-2} , 2.02×10^{-2} , 1.09×10^{-2} 和 $3.50 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。

我们分别在光催化体系中加入三乙醇胺(TEOA 捕获空穴 h^+), 异丙醇(IPA 捕获羟基自由基 $\cdot OH$)和对苯醌(BQ 捕获超氧自由基 $\cdot O_2^-$)来探究在光催化反应中的氧化性活性物质^[20]。图8为6.0% RGO/C₃N₄复合材料在光催化降解RhB溶液时加入3种捕获剂后降解速率图。与未加捕获剂相比, 加入三乙醇胺和对苯醌后RhB溶液的降解率明显下降, 由原来的94%分别降为3%和10%, 而异丙醇的加入几乎对RGO/C₃N₄复合物的光催化活性没有影响。这说明光催化过程中涉及的活性物质主要为空穴和超氧自由基, 而 $\cdot OH$ 不是光催化反应中的主要活性物质。

为了验证上述的结论, 用对苯二甲酸为分子探针, 通过荧光技术来检测溶液中生成 $\cdot OH$ 的数量。图9为6.0% RGO/C₃N₄复合材料在对苯二甲酸 ($5 \times$

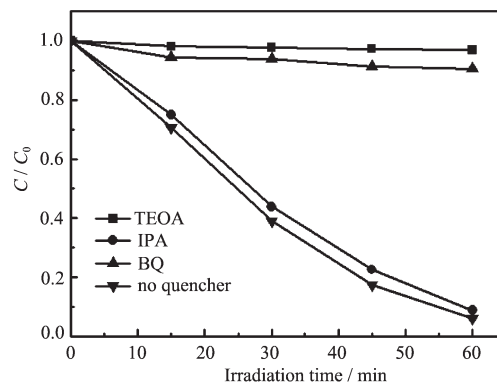


图8 捕获剂对6.0% RGO/C₃N₄复合物光催化活性的影响

Fig.8 Effect of trapping agents on photocatalytic activity of 6.0% RGO/C₃N₄ composite

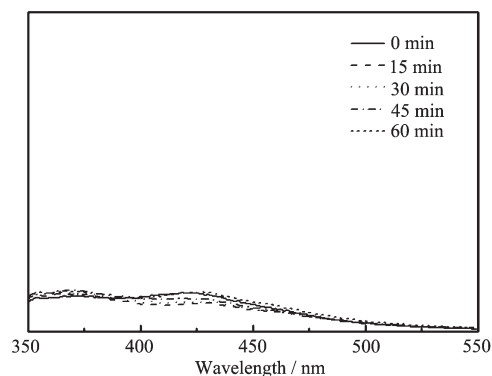
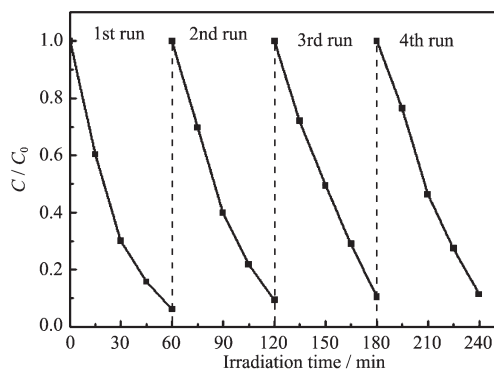


图 9 荧光光谱随光照时间的变化曲线

Fig.9 PL spectral change curve during visible light irradiation

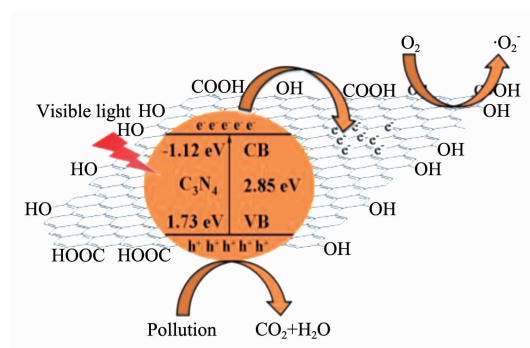
$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{NaOH}(2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 混合溶液中光照不同时间的荧光光谱曲线,由图可知随着光照时间的增长,溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的数量变化不明显,这与光催化活性物质实验的结果相吻合。

除了光催化活性,稳定性是光催化剂另一个需考虑的重要因素。为了检测催化剂的稳定性,实验在相同条件下对 6.0% RGO/ C_3N_4 复合物进行了 4 次循环利用。图 10 说明在 4 次重复光照后,复合物的光催化活性只有轻微的下降,表明 RGO/ C_3N_4 复合物具有较强的光稳定性。

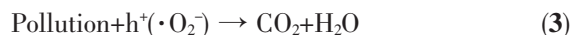
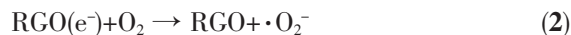
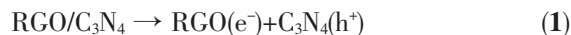
图 10 6.0% RGO/ C_3N_4 复合物的循环降解曲线Fig.10 Recycling degradation curves for 6.0% RGO/ C_3N_4 composite

2.7 光催化活性增强机理

将 RGO 与 C_3N_4 复合后,其光催化活性优于单纯的 C_3N_4 ,这主要归于光照下 RGO 与 C_3N_4 二者的协同效应,提高了光生电子-空穴的分离效率,进而增强了光催化活性。图 11 阐述了 RGO/ C_3N_4 复合材料提高光催化活性的机理。在光照下, C_3N_4 吸收可见光并被激发产生光生电子-空穴对,光生电子从 C_3N_4 的价带跃迁到导带,并在价带留下空穴。单纯

图 11 RGO/ C_3N_4 复合材料可能的光催化活性增强机理Fig.11 Proposed mechanism for enhanced photocatalytic activity of RGO/ C_3N_4 composite

C_3N_4 产生的光生载流子在催化剂表面很快复合,只有少部分的电子和空穴参与光催化反应,因而光催化活性较低。当 C_3N_4 和 RGO 复合后,由于 RGO 具有极强的电子迁移率, C_3N_4 表面的光生电子会向 RGO 转移,而空穴仍然滞留在 C_3N_4 的价带,使得光生电子-空穴有效的分离,降低了载流子复合机率。据文献报道, C_3N_4 导带电势(E_{CB})约为 -1.12 eV (vs NHE)^[15],由 $E_{\text{VB}}=E_{\text{CB}}+E_g$ 可知,价带电势(E_{VB})约为 1.73 eV (vs NHE)。而 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位在 2.38 V (vs NHE)^[27],因此,价带上产生的空穴不能直接将吸附在催化剂表面的 OH^- 或 H_2O 分子氧化成 $\cdot\text{OH}$,而是以空穴的形式直接与有机物发生氧化反应,所以在光催化实验中的主要活性物质不是 $\cdot\text{OH}$ 。另一方面,转移至 RGO 上的光生电子与吸附在催化剂表面的 O_2 反应生成具有氧化性的超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$,其也作为活性物质将有机物氧化降解,因此可能的反应式如下:



为证实上述光催化反应机理,采用光致荧光测试来研究材料的表面结构和激发状态。一般而言,荧光峰的强弱与半导体材料的光生电子和空穴复合强弱有关,光生电子与空穴越易复合,荧光发射峰越强;若荧光强度减弱,则说明光生电子和空穴复合的机率下降^[24]。

图 12 为 C_3N_4 和 6.0% RGO/ C_3N_4 复合物在 350~650 nm 波长范围的光致荧光光谱。由图可知,6.0% RGO/ C_3N_4 复合物的荧光强度明显低于单纯的 C_3N_4 ,说明 RGO/ C_3N_4 复合物能有效抑制光生电子和空穴复合,从而提高光催化活性。

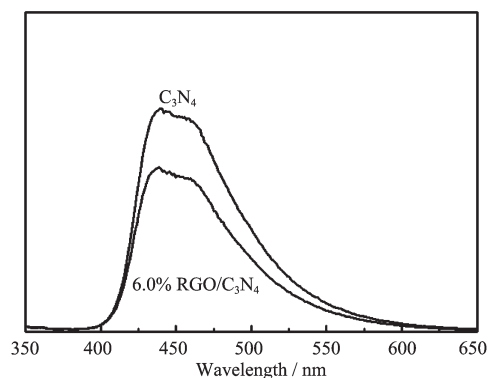


图 12 C₃N₄ 和 6.0% RGO/C₃N₄ 复合物的荧光光谱

Fig.12 Fluorescence spectra of C₃N₄ and 6.0% RGO/C₃N₄ composite

3 结 论

通过半封闭一步热裂解和改进的 Hummers 方法分别制备了类石墨氮化碳(C₃N₄)和氧化石墨烯(RGO), 再利用光还原的方法制得还原氧化石墨烯 RGO/C₃N₄ 复合材料。光催化降解 RhB 的实验表明, RGO 的复合提高了 C₃N₄ 的光催化活性, 且 6.0% RGO/C₃N₄ 复合材料的光催化活性最高。光致荧光测试证实 RGO 和 C₃N₄ 之间发挥了协同作用, 光生电子有效的从 C₃N₄ 转移至 RGO, 提高了光生电子-空穴的分离效率, 从而增强了光催化活性。此外, RGO/C₃N₄ 复合材料也显示了良好的光稳定性。以上结果表明, 该材料在有机污染物的光催化处理方面有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Hu X L, Li G S, Yu J C. *Langmuir*, **2010**,**26**:3031-3039
- [2] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**: 4206-4219
- [3] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**: 6503-6570
- [4] Lu S Y, Wu D, Wang Q L, et al. *Chemosphere*, **2011**,**82**: 1215-1224
- [5] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891-2959
- [6] Wang H, Gao J, Guo T Q, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**: 275-277
- [7] Bi Y P, Ouyan S X, Umezawa N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:6490-6492
- [8] Shang M, Wang W Z, Zhang L. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**167**: 803-809
- [9] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, **2009**,**25**:10397-10401
- [10] Liu J H, Zhang T K, Wang Z C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:14398-14401
- [11] Cui Y J, Zhang J S, Zhang G G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:13032-13039
- [12] Ge L, Han C C, Liu J. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**108** (109):100-107
- [13] Sun J X, Yuan Y P, Qiu L G, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**: 6756-6763
- [14] Cao S W, Yuan Y P, Fang J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**:1258-1266
- [15] Chai B, Peng T Y, Mao J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:16745-16752
- [16] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:228-240
- [17] GENG Jing-Yi(耿静漪), ZHU Xin-Sheng(朱新生), DU Yu-Kou(杜玉扣). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(2):357-361
- [18] ZHOU Tian(周田), CHEN Bing-Di(陈炳地), YAO Ai-Hua(姚爱华), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(2):231-236
- [19] YING Hong(应红), WANG Zhi-Yong(王志永), GUO Zheng-Duo(郭政铎), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**,**27**(6):1482-1486
- [20] Xu T G, Zhang L W, Cheng H Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**101**:382-387
- [21] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:7355-7363
- [22] Liao G Z, Chen S, Quan X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 2721-2726
- [23] Zhang H, Fan X F, Quan X, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45**:5731-5736
- [24] CHAI Bo(柴波), SONG Fa-Kun(宋发坤), ZHOU Huan(周欢), et al. *J. Chinese. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2013**,**41** (4):560-566
- [25] Shen J F, Yan B, Shi M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 3415-3421
- [26] Cao J, Xu B Y, Lin H L, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**: 11482-11490
- [27] Cheng H F, Huang B B, Dai Y, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**: 6618-6624