

硝酸活化三聚氰胺前驱体对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构和可见光催化性能的影响

叶仕雄 舒 庆*

(江西理工大学化学化工学院, 赣州 341000)

摘要: 为缩短 e^- 和 h^+ 的迁移途径而改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 易发生光生载流子复合的缺陷, 采用不同物质的量浓度的 HNO_3 活化三聚氰胺前驱体, 通过形成质子化氨基基团, 制备了一系列 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=1, 2, 3, 4, 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 光催化剂。采用 N_2 物理吸附-脱附、X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、荧光光谱(PL)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、瞬态光电流响应谱(TCS)和电化学阻抗图谱(EIS)等测试手段对上述光催化剂进行了表征分析, 以考察催化剂的结构与其光催化性能之间的影响作用规律。以罗丹明 B(RhB) 为模拟染料污染物, 分别以 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为光催化剂, 进行了可见光催化降解活性差异性能测试研究。由实验结果可知: $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性最高, 相较于直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 在 60 min 内, 其可将 RhB 的降解率从 38% 提高到 99%。将 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂循环使用 4 次后, 催化效果仍为 99%。这是因为三聚氰胺前驱体经 HNO_3 活化后, 可使经热聚合制备而成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产品具有较高的聚合度, 从而得到具有大比表面积的多层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 此外, PL 结果证明其荧光强度明显降低, 而使载流子寿命获得了显著提高; EIS 结果表明其载流子传输能力有了明显的增强, 从而提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性。

关键词: 三聚氰胺; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 光催化; 稳定性; 可见光

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0001-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.262

Effect of Nitric Acid Activation Melamine Precursor on Structure and Visible-Light Photocatalytic Performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$

YE Shi-Xiong SHU Qing*

(College of Chemical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: In order to shorten the migration pathway of e^- and h^+ and improve the defect of recombination of photo-generated carriers in $g\text{-C}_3\text{N}_4$, this study used different molar concentrations of HNO_3 to activate melamine precursor, and formed a series of $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=1, 2, 3, 4, 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) photocatalyst by forming a protonated amino group. In order to investigate the effect of the structure of the catalyst on its photocatalytic properties, all these above obtained photocatalysts were characterized by nitrogen gas adsorption-desorption isotherms, X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectra (XPS), photoluminescence (PL), ultraviolet-visible diffuse reflection (UV-Vis DRS), transient photocurrent spectroscopy (TCS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), etc. The difference of visible light catalytic degradation activity of $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtained by direct calcination of melamine was studied with the using of rhodamine B (RhB) as a simulated dye contaminant. The results of experimental showed that the photocatalytic activity of $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ was the highest. Compared with $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtained by directly calcining melamine, the degradation rate of RhB increased from 38% to 99% within 60 minutes. The $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyst was recycled 4 times, and the catalytic effect was still 99%. The high catalytic

收稿日期: 2019-07-12。收修改稿日期: 2019-09-26。

国家自然科学基金资助项目(No.21766009)和江西理工大学清江青年英才支持计划资助。

*通信联系人。E-mail: shuqing@jxust.edu.cn

activity and stability of $x\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ can be explained as follows: after activation of HNO_3 , the melamine precursor can make the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ product prepared by thermal polymerization have a higher degree of polymerization, thereby a multi-layer $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with large specific surface area was obtained. The PL results showed that the fluorescence intensity was significantly reduced, and the carrier lifetime was significantly improved. The EIS results showed that the carrier transport capacity was significantly enhanced, which improved the photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Keywords: melamine; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; photocatalysis; stability; visible light

0 引言

自进入 21 世纪以来,能源短缺和环境污染已成为威胁人类生存的两大危机。全球每年用于纺织、造纸、皮革、化妆品等领域的染料总计为 70 万吨,其中近 10% 的染料在使用后被排入了水体中,对生物及人类自身安全造成了严重威胁。如何降解水体中的染料,已成为了亟需解决的难题。当前,由太阳光驱动,具有清洁、高效和可持续等优势的光催化降解技术已受到了世界各国研究者的广泛关注,并迅速运用于含染料污水的降解处理。制备合成一种具有如廉价易得、较强的可见光吸收能力和较窄的带隙等优点的光催化剂,是实现光催化降解含染料污水的核心关键因素。对于光催化剂,早期的研究主要集中在过渡金属氧化物或硫化物,如 TiO_2 、 ZnO 和 CdS 等。其中, TiO_2 因其无毒,催化活性高,稳定性好而最为常用。然而, TiO_2 较宽的禁带宽度(3.2 eV)使得其只能利用可见光中 3% 左右的紫外光。并且,光生电子和空穴(e^-/h^+)容易复合,导致其量子效率不高。由于以上 2 个缺陷,使得以 TiO_2 为代表的传统光催化材料的实际应用价值受到很大限制。

近期,一种新型无机非金属材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 由于具有廉价易得、热稳定性高、无毒环保、较强的可见光吸收能力和较窄的带隙(2.7 eV),可有效活化分子氧来产生超氧自由基而实现有机分子的光催化转化等优点,已被广泛用于光催化降解污染物、 CO_2 还原、光催化水产氢^[1-4]。虽然 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化领域展示出了良好的催化性能,但是其仍旧存在 e^- 和 h^+ 易复合、低比表面积、量子产率低等导致其催化活性欠佳的缺陷。因此,众多研究者尝试开发了多种改进方法去解决 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的上述问题,从而最大程度地实现其在光催化领域的应用价值。几类常用的方法如下:(1) 将金属或金属氧化物与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合,通过增强 e^-/h^+ 分离能力而增强其光催化活性。如与 ZnO 复合形

成具有良好核壳异质结结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$, 其在应用于降解亚甲基蓝(MB)和苯酚时,均表现出了比单一材料更好的光催化活性^[5]。与 $\text{Ag}^{[6]}$ 或 BiFeO_3 ^[7] 等材料复合也可提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性;(2) 通过非金属元素掺杂(如 $\text{B}^{[8]}$ 、 $\text{N}^{[9]}$ 、 $\text{C}^{[10]}$ 等)来扩展 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光响应范围,从而提高其光催化能力。如 Li 等^[11]采用超分子组装法,利用 C 原子取代 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的桥联 N 原子,通过在相邻的七嗪环之间形成离域的大 π 键,既增加了光吸收能力,又促进了 e^-/h^+ 分离。实验结果表明,改性后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的产氢速率是改性前的 7 倍;(3) 通过增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积来提高其光捕获能力,缩短 e^- 和 h^+ 的迁移途径,改善光生载流子复合效率大的缺陷。当前,提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 比表面积的方法主要有以下 2 种:使用模板将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备成多孔材料;通过超声剥离、碱金属离子插层剥离以及酸碱刻蚀剥离等方法将块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 剥离成单层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

相比于通过与其它金属或金属氧化物复合,或通过与非金属元素掺杂改性,通过模板造孔法或剥离法提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积来提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性具有更简便易行的优势。然而,模板法存在一个较明显的缺陷,即在生孔过程中往往会引起 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的聚合度降低,从而增加其结构中的长程无序度,不利于光生载流子的传输。并且,模板的去除具有复杂性而导致生产率低下。因此,如何开发出一种获得更精细的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构的简单制备方法,仍然是一个亟待解决的难题。目前研究较多的是对直接煅烧后得到的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料进行超声剥离,但该方法时间长、产率低,只有很少的一部分粉体能够被剥离至超细的纳米结构,而且这种超细粉在液相中也很难被分离出来以获得干燥的粉体。当前,一些研究表明,将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散在 H_2SO_4 ^[10] 或 HCl 溶液中^[11],利用过程中释放的热能将 H^+ 插入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间的方式来实现有效剥离,如 Tong 等^[12]在稀释的

H_2SO_4 溶液中,实现了块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的快速剥离,制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有二维(2D)薄层结构,厚度为 7 个原子,横向尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$,比表面积为 $80\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而,通过高温缩聚三聚氰胺(或胺氰)单体制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 时,将导致在产品中出现无序结构和晶体缺陷。如果对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进一步通过强酸溶液进行剥离,将加剧其的无序结构和晶体缺陷,而不利于光生载流子的传输。

基于以上分析,为了避免 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在通过强酸溶液剥离时产生更多的无序结构和晶体缺陷,尝试对用于合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的前驱体三聚氰胺进行不同物质的量浓度的 HNO_3 溶液处理,通过形成质子化氨基基团,以保证三聚氰胺经热聚合制备而成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产品具有较高的聚合度,从而有利于光生载流子的传输。为了解不同浓度 HNO_3 溶液处理三聚氰胺前驱体后得到的 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 应用于可见光催化降解染料时的活性和稳定性差异,以罗丹明 B(RhB)作为模拟染料污染物,进行了可见光催化降解性能测试研究。

1 实验部分

1.1 试剂

分析纯试剂:三聚氰胺(Aladdin 有限公司),无水乙醇(西陇化工股份有限公司),硝酸(西陇化工股份有限公司)。

1.2 催化剂制备

硝酸活化三聚氰胺前驱体制备石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)过程如下:(1)将 3 g 三聚氰胺分别溶解在一系列 100 mL 不同物质的量浓度(1、2、3、4、5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 HNO_3 溶液中,80 $^\circ\text{C}$ 水浴加热并磁力搅拌 1 h;(2)超声 30 min,得到絮状悬浮物,并使用乙醇和去离子水反复洗涤 3 次,过滤后得到白色粉末;(3)将得到的白色粉末置于烘箱中,60 $^\circ\text{C}$ 干燥过夜;(4)将干燥后的白色粉末研磨后放置于陶瓷坩埚中,马弗炉内升温至 500 $^\circ\text{C}$,升温速率为 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,保温 2 h。煅烧结束后,得到淡黄色粉末,即为硝酸活化三聚氰胺前驱体制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产品。

直接煅烧三聚氰胺制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 过程如下:将三聚氰胺放置于陶瓷坩埚中,炉内升温至 500 $^\circ\text{C}$,保温 2 h,冷却得到块状的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,研磨成粉末,即得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

1.3 催化剂表征分析

直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$

$(x=1,2,3,4,5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 催化剂的晶型结构由 XRD(Bruker D8 Advance,德国布鲁克公司)分析,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,波长 λ 为 0.154 44 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。通过 FT-IR(Nicolet-470,美国尼高力公司)对直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面分子官能团进行了分析。测试过程如下:将 2 mg 粉末样品和经红外灯充分干燥后的 200 mg KBr 在研钵中研碎均匀,压片后进行分析。通过多功能成像电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250XI,美国赛默飞世公司,Al $K\alpha(h\nu=1\ 486.6\ \text{eV})$,功率为 150 W,50 000 束斑)对 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中不同元素之间所形成的价键情况差异进行了分析。并利用 XPS INSTALLATION Advantage 软件对数据进行了分峰处理。通过 SEM(QUANTA F250,美国 FEI 公司)对直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的形貌结构进行了观察,测试条件为放大倍率为 50 000~200 000 倍,加速电压 0.2~30 kV,着陆电压为 0.05~30 kV。通过 TEM(JEM-2100F,日本 JEOL 公司)对直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的内部结构进行了观察,最大放大倍数为 800 000 倍,点分辨率为 0.24 nm,加速电压为 200 kV。分析测试过程如下:将微量测试样溶解在无水乙醇中,并超声处理 10 min,再把稀释后的样品置于带碳涂层的铜网上,待乙醇挥发完即可进行分析。采用物理吸附仪(Quadasorb SI,美国 Quantachrome 公司)测定了直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线(196 $^\circ\text{C}$)。利用紫外可见分光光度计(UV-2600,日本岛津公司)测定了固体光催化剂样品的紫外可见吸收光谱和可见漫反射光谱。使用荧光光谱仪(F-4500,日本日立仪器公司)对固体光催化剂样品进行了光致发光(PL)谱分析。利用电化学工作站(CHI660D,中国上海辰华仪器公司)测定了固体光催化剂样品的光电流及阻抗。

1.4 光催化试验

以 RhB 为模拟染料污染物,对直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4(x=1,2,3,4,5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 进行了可见光催化降解性能测试研究。实验过程如下:(1)用电子天平称量 10 mg RhB,放入 100 mL 烧杯中,再加入 50 mL 蒸馏水,搅拌 30 min 后,定容至 1 000 mL 容量瓶中,配制出 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液。(2)取 100 mL 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 溶液加入光催化反

应仪(以 500 W 氙灯为光源来模拟太阳光),随后加入 0.05 g 光催化剂,打开冷却水循环系统,维持温度在 25 ℃,遮光搅拌 30 min(暗反应)以保证光催化剂和染料溶液达到了吸附-解吸平衡。随后打开氙灯稳流电源,在此后的 1 h 内每隔 10 min 取一次样。样品用离心分离机以 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 6 min,离心后的上层清液用紫外-可见分光光度计在 552 nm 处测定其吸光度。降解率计算公式如式(1)所示:

$$D=(C_0-C)/C_0\times 100\% \quad (1)$$

其中, $D(\%)$ 为 RhB 的降解率, $C_0(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为 RhB 溶液的初始质量浓度, $C(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为光催化实验后待测样品的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附-脱附与 XRD 分析

为了验证采用不同浓度的 HNO_3 活化三聚氰胺前驱体形成质子化氨基基团是否能有效增大 $\text{g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ 的比表面积,通过氮气吸附-等温曲线测定(77 K)催化剂的比表面积和孔径分布情况(图 1)。图中各曲线均属 BDDT(Brunauer-Deming-Deming-Teller)分类中的 IV 型,这表明所有样品均为介孔材料。由于所有等温吸附曲线在末端高比压区($p/p_0=0.9\sim 1.0$)不存在限制吸附,因此所有样品的迟滞回线类型均属于 H3 型或 H4 型(H3 的高比压区吸附量一般高于 H4),通常由厚盘状结构产生的狭缝孔容易造成 H4 型回滞环,而由片状结构堆积形成的狭缝孔容易造成 H3 型回滞环,由此表明所有样品中的介孔类型均属于狭缝孔^[13]。

通过图 1 中样品的 N_2 吸附-脱附等温线,可计算得到上述样品的比表面积、孔容和孔径值,结果如表 1 所示。

由孔径结果可知,所有样品的平均孔径均在 2~50 nm,均属于介孔^[14-15]。直接煅烧三聚氰胺得到的

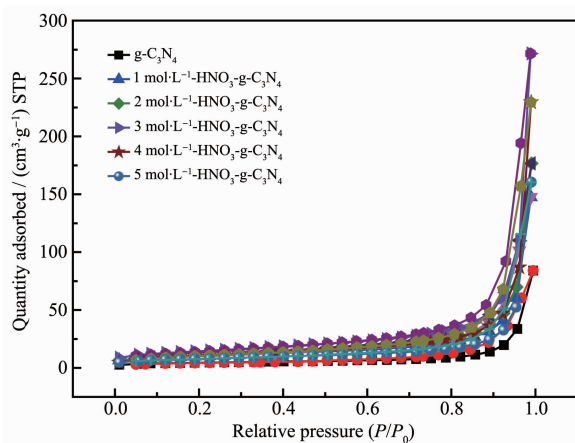


图 1 $\text{g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ and $x\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$

$\text{g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ 的比表面积为 $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可知经过 HNO_3 质子化作用三聚氰胺后得到的样品的比表面积均有所增大,增大最为显著的是 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$, 达到 $51\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;此外,经过 HNO_3 质子化三聚氰胺后得到的样品的孔容值也有所增大,增大最为显著的是 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$, 达到 $0.42\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。由上述结果可知:使用不同物质的量浓度的 HNO_3 活化处理三聚氰胺时,对样品 $x\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和孔容具有不同的改善效果。在实验考察范围内,使用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 活化处理三聚氰胺可得到最佳的比表面积和孔容改善效果。通过 HNO_3 活化三聚氰胺前驱体使样品比表面积和孔容提高的可能原因如下: HNO_3 具有温和氧化性,这将有助于与三聚氰胺形成质子化氨基基团,从而有利于在煅烧过程中形成多层堆积结构。并且,样品的多层弯曲片状结构具有多取向特性,从而使得片与片之间容易彼此交叠,易形成具有多孔道结构的聚集体,从而有效地增大了样品的比表面积和孔容。

通过 X 射线衍射(XRD)分析了所制备的样品的

表 1 样品的比表面积、孔径和孔容

Table 1 Surface area, pore diameter and pore volume of different samples

Sample	Surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore diameter / nm	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$	15	33.04	0.15
$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$	35	26.32	0.23
$2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$	39	28.35	0.27
$3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$	51	32.90	0.42
$4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$	39	36.78	0.35
$5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g}\cdot\text{C}_3\text{N}_4$	27	36.29	0.25

晶相结构,结果如图 2 所示,直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 分别在 2θ 为 12.9° 和 27.3° 处出现了 2 个明显的衍射特征峰,与 $g-C_3N_4$ 标准卡片(PDF No.87-1526)中的数值相对应。其中, $2\theta=12.9^\circ$ (100 面)处出现的小衍射峰表明存在 3-s 三嗪结构单元的平面内结构堆积^[16], $2\theta=27.3^\circ$ (002)面处的衍射峰对应于共轭芳族体系中的晶相堆积^[17]。而对 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 样品的 XRD 分析结果进行观察后发现,原本在 $2\theta=27.3^\circ$ 处出现的衍射特征峰移到了 27.7° 。此外,其他浓度 HNO_3 处理得到的产品,也出现了 $2\theta=27.3^\circ$ 处的衍射特征峰的略微偏移。这可能是由于产品晶相间的层间距变小了^[18]。此外,在经不同浓度 HNO_3 活化处理后得到的样品中,位于 $2\theta=12.9^\circ$ 处 (100)面的 $g-C_3N_4$ 衍射峰几乎消失了,这可能是由于 HNO_3 的活化处理导致了 $g-C_3N_4$ 中的氢键断裂^[19]。通过上述产品的 XRD 表征结果可知, HNO_3 活化三聚氰胺并没有破坏样品的 3-s 三嗪结构单元的结构。

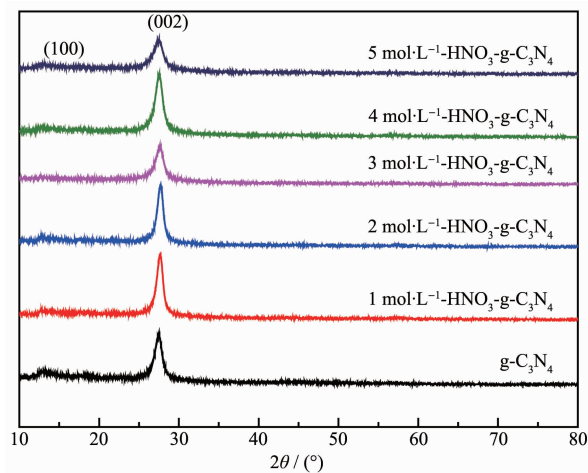


图 2 $g-C_3N_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 样品的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of $g-C_3N_4$ and $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$

2.2 FT-IR 分析

通过 FT-IR 光谱表征进一步研究了样品的表面

官能团结构,结果如图 3 所示,在 808 和 885 cm^{-1} 处出现的特征峰对应于 3-s-三嗪环结构单元振动峰^[20],其中 $1\ 237$ 、 $1\ 320$ 、 $1\ 360$ 、 $1\ 510$ 、 $1\ 633 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰对应于典型的芳族杂环 CN 的伸缩振动峰^[21]。 $2\ 900\sim 3\ 500 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现的峰可能对应于未缩合的 N-H 伸缩振动峰,或是样品表面存在吸附的水分子^[22]。相比较直接煅烧三聚氰胺得到的块状 $g-C_3N_4$,可发现在 808 cm^{-1} 处出现的特征峰的强度有所削弱,这可能是 HNO_3 活化处理三聚氰胺后,导致样品的三嗪结构的化学环境生了变化,这可能归因于相邻取代基和 C-N 基之间的相互静电作用^[23]。

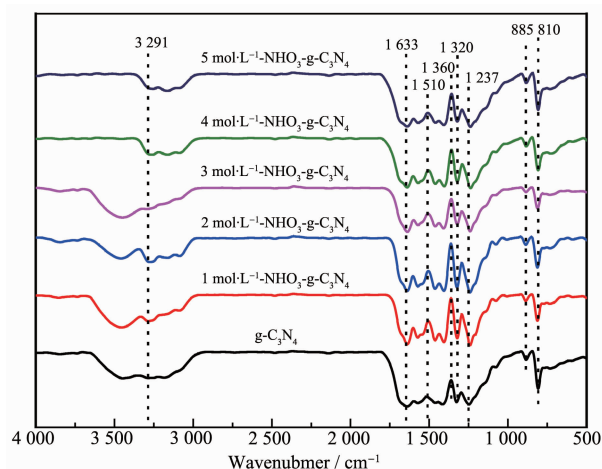


图 3 $g-C_3N_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 样品的 FT-IR 谱图
Fig.3 FT-IR spectra of $g-C_3N_4$ and $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$

2.3 SEM 和 TEM 分析

由于 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 活化处理三聚氰胺后得到的样品具有最大的比表面积和孔容值,因此,其光催化效果可能最佳。为更好地了解其结构特征,采用电子 SEM 对直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 和合成的 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 进行了形貌结构表征,结果如图 4 所示。

图 4(a)为直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 的

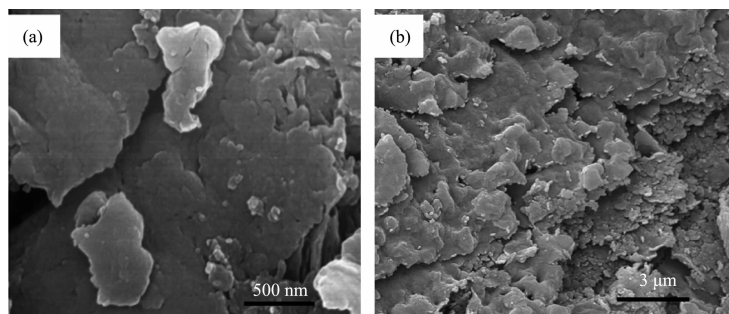


图 4 (a) $g-C_3N_4$ 和 (b) $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 的 SEM 图
Fig.4 SEM images of (a) $g-C_3N_4$ and (b) $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$

SEM 图。该图表明纯样表面光滑,呈现为块状结构并堆积团聚在一起。图 4(b)表明 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 样品呈现出了很明显的多层堆积结构,且样品表面不再光滑,出现了密密麻麻的沟壑纵横交错。由此推断, HNO_3 质子化会形成多层堆积结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 而增大其比表面积,从而能提供更多的活性位点来提高光催化活性。

进一步通过 TEM,对 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的表面形貌和孔道结构进行了观察,结果如图 5(a~c)所示。由 TEM 图可知, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 处理后得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面更粗糙,且堆积在一起,与 SEM 表征结果相一致。结合 SEM、TEM 的表征结果可知, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 能给光催化反应提供更多的活性位,从而具有更高的光催化活性。

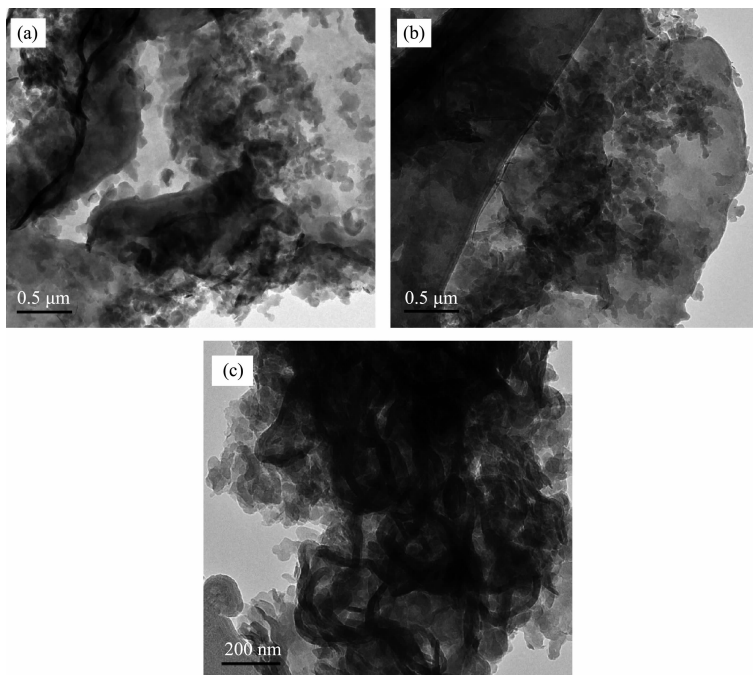


图 5 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图

Fig.5 TEM images of $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$

2.4 XPS 分析

采用 XPS 对 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的元素组成和表面化学状态进行了分析,结果如图 6 所示。 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 的 $\text{N}1s$ 谱图(图 6(a))中

分别在 398.2、398.8、400.7 eV 处出现了 3 个峰,位于 398.2 和 398.8 eV 处出现的 2 个峰可能对应于三嗪环中的 sp^2 杂化 N 原子,400.7 eV 处出现的峰可能归因于叔氮中的 N 原子^[24-25],这证明氮原子和碳

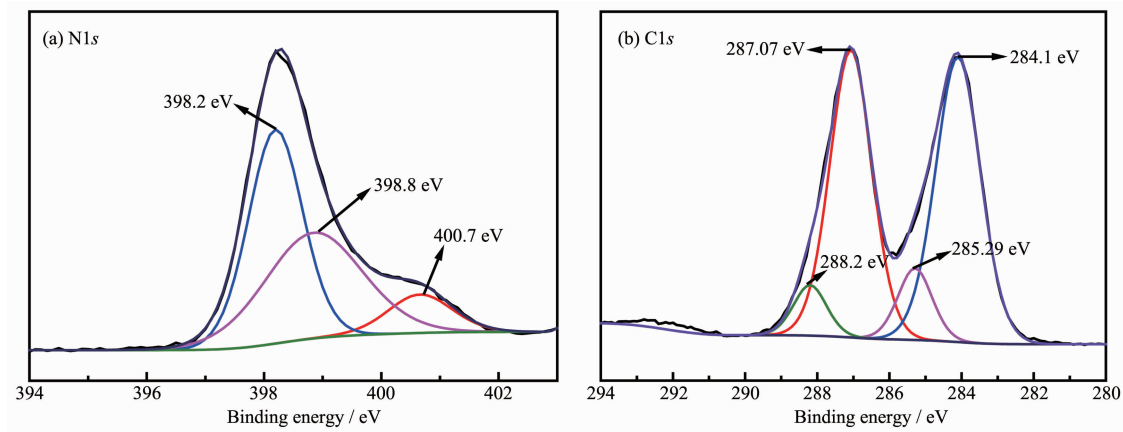


图 6 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XPS 光谱图

Fig.6 XPS spectra of $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$

原子之间发生了键合作用,或者 N 原子与 H 键发生了结合作用。此外, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ - HNO_3 - $g-C_3N_4$ 的 $C1s$ 谱图(图 6(b))中出现了 284.10、285.29、287.07、288.20 eV 四个峰。其中,284.10 eV 处的峰可能对应于表面的无定形碳^[26],288.20 eV 处的峰可能归因于 C-N-C 配位键的存在^[27-28]。287.07 eV 处出现的峰可能是 HNO_3 处理三聚氰胺后,引入了 O-C=O 键或者 C-O-C 键。285.29 eV 处出现的峰可能对应于 C-C 或者 C-H 键^[29]。由 XPS 分析结果可知,在不同浓度的 HNO_3 活化处理三聚氰胺的过程中, HNO_3 与三聚氰胺中的 C 原子发生了反应。

2.5 PL 和 UV-Vis DRS 分析

在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)条件下,采用 370 nm 的 UV 光来激发材料,对不同样品进行荧光(PL)分析,以研究合成材料的光学性质,结果如图 7 所示。由图 7 可知, $g-C_3N_4$ 的发射峰大概位置在 460 nm 左右。众所周知,激发电子-空穴对的有效迁移和分离是光催化过程中的一大关键因素^[30]。通常来讲,光激发电子-空穴对的转移和分离速率越高,PL 发射强度越低。相较于直接煅烧三聚氰胺形成的块状 $g-C_3N_4$,采用 HNO_3 处理过的三聚氰胺煅烧形成的 $g-C_3N$ 发射强度明显降低。说明了 HNO_3 处理三聚氰胺前驱体,能够很好地促进光生电子-空穴的分离。

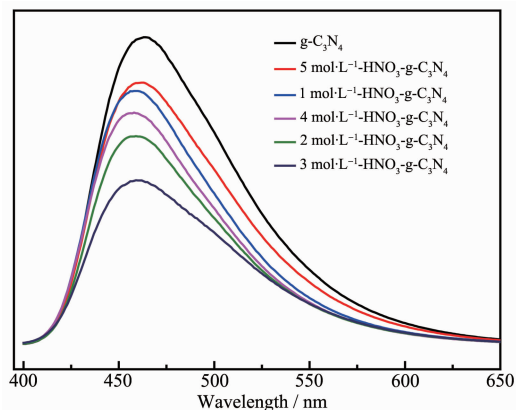


图 7 $g-C_3N_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 样品的 PL 图谱

Fig.7 PL spectra of $g-C_3N_4$ and $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$

通过 UV-Vis DRS 漫反射研究合成材料的光学性质,结果图 8 所示。由图 8(a)可知,直接煅烧 $g-C_3N_4$ 和 HNO_3 处理得到的 $g-C_3N_4$ 具有类似的吸收效果,所有样品约在 460 nm 具有吸收边缘,其对应着 $g-C_3N_4$ 的本征带隙(约 2.7 eV)。通过对比,经过 HNO_3 处理后的 $g-C_3N_4$ 比 $g-C_3N_4$ 在紫外光区域的吸收有所降低,在可见光区域内的吸收效果有一定的提高。

由此可知, $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ ($x=1,2,3,4,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)可更大程度的利用可见光能量。这可能是因为 $g-C_3N_4$ 中导带和价带之间发生了改变。此外,通过绘制样品的 $(\alpha h\nu)^2\text{-}h\nu$ 图,并在拐点处拟合得到切线,取与横坐标的交点为样品的带隙值,如 8(b)所示,所有样品的带隙均在 2.7 eV 左右。

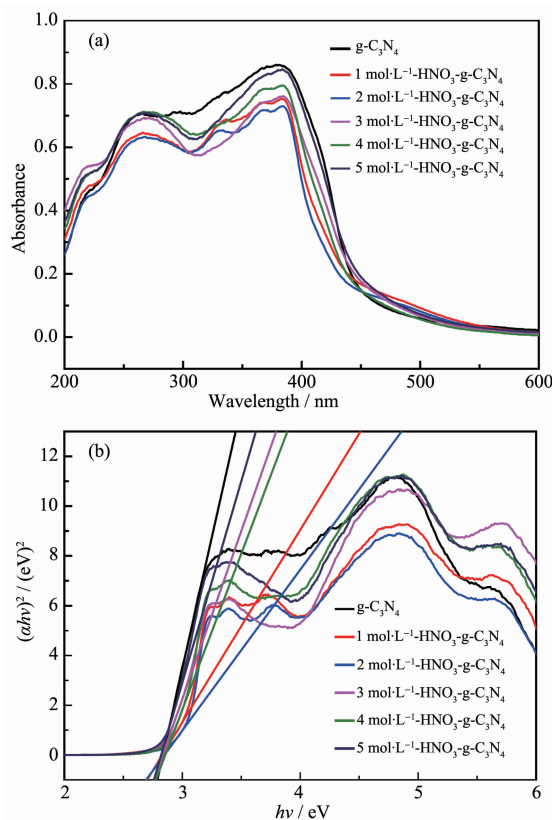


图 8 (a) $g-C_3N_4$ 和 $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ 样品的 UV-Vis DRS 图; (b) $(\alpha h\nu)^2\text{-}h\nu$ 图

Fig.8 (a) UV-Vis DRS spectra of $g-C_3N_4$ and $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ and (b) $(\alpha h\nu)^2\text{-}h\nu$ curves

2.6 光催化性能测试

通过使用 500 W 的氙灯模拟太阳光,以 RhB 为模拟染料污染物,对直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 和不同浓度 HNO_3 溶液处理三聚氰胺前驱体后得到的 $x\text{-HNO}_3\text{-}g-C_3N_4$ ($x=1,2,3,4,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)进行了可见光催化降解性能测试研究。由于 RhB 在光照下自身可能具有一定的光降解性质,因此在实验中补充一组空白试验(不添加任何催化剂),实验结果如图 9 所示。

从图 9 可知,RhB 在直接光照情况下,自身降解率很小,大约在 5%左右,这也说明了 RhB 的自身光降解性对实验几乎没有影响。直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 和不同浓度 HNO_3 溶液处理三聚氰胺

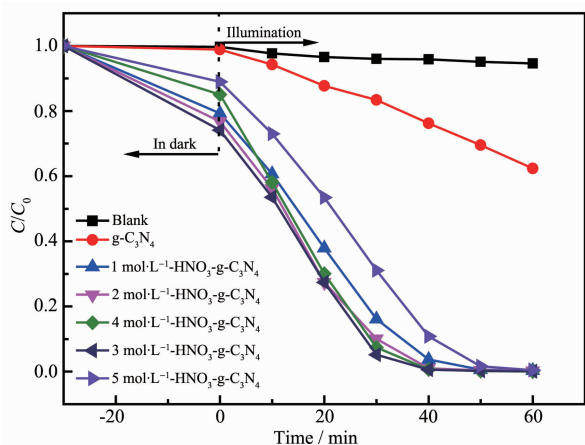


图 9 $g-C_3N_4$ 和 $x-HNO_3-g-C_3N_4$ 样品的罗丹明 b 降解效率图

Fig.9 Photocatalytic degradation efficiency of RhB by $g-C_3N_4$ and $x-HNO_3-g-C_3N_4$

前驱体后得到的 $x-HNO_3-g-C_3N_4$ ($x=1, 2, 3, 4, 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 均对 RhB 有一定的吸附作用, 且吸附效果几乎相同。经过氙灯照射后, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}-HNO_3-g-C_3N_4$ 的光催化活性最高, 相较于直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$, 在 60 min 内, 其对 RhB 的降解效率提高到 99% ($g-C_3N_4$ 为 38%)。该高催化活性可归因于三聚氰胺前驱体经 HNO_3 活化后, 可使经热聚合制备而成的 $g-C_3N_4$ 产品具有较高的聚合度, 从而得到具有大比表面积的多层 $g-C_3N_4$ 。结合 SEM 和 TEM 图可知, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}-HNO_3$ 处理后得到的样品的表面分布着密密麻麻的沟壑, 从而可以负载更多的活性物种来更大程度的利用光照, PL 结果证明其荧光强度的明显降低使载流子寿命获得了显著提高。

2.7 TCS 和 EIS 分析

通过瞬态光电流谱研究了样品内光生载流子的传输特性, 结果如图 10 所示。由图可知, 在光照开关的瞬间, 样品都表现出迅速的光电流响应^[31]。而硝酸活化处理得到的 $x-HNO_3-g-C_3N_4$ 要比直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 表现出更强烈的光电流响应, 且 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 活化处理得到的产品的光电流的强度最高。

通过电化学阻抗图谱(EIS)研究了在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中样品的(光)电化学性质, 如图 11 所示。对于光催化研究来说, Nyquist 图上圆弧半径相对大小对应着电荷转移电阻大小和光生电子-空穴分离效率。阻抗谱圆弧半径越小, 代表着电子-空穴分离效率越好, 光催化性能越高。可看到所有样品的

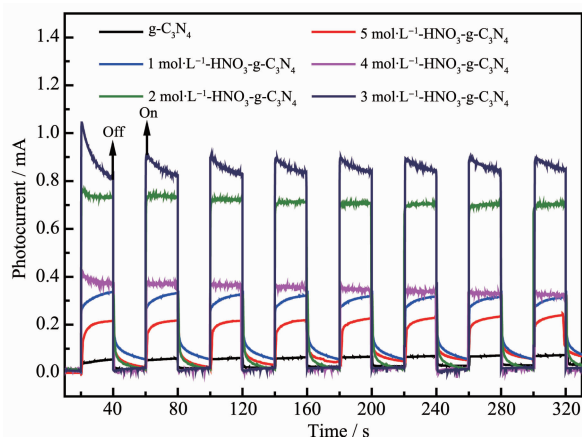


图 10 $g-C_3N_4$ 和 $x-HNO_3-g-C_3N_4$ 样品的瞬态光电流图

Fig.10 Transient photocurrents of $g-C_3N_4$ and $x-HNO_3-g-C_3N_4$

Nyquist 图都呈半圆形曲线, 且圆形曲线的半径可用于评估阻抗的大小。其中 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3-g-C_3N_4$ 的 Nyquist 图的半径更小, 这进一步说明了硝酸处理能够降低材料表面/界面处的电荷转移电阻, 而使电子传导性在非光激发状态下得到极大提高, 对光催化中光发电荷分离十分有利^[32]。此外, 通过 Zsimp Win 软件拟合得到等效电路图, 所选电路模型为 $R_{s1}(Q(R_{s2}W))(CR_{ct})$, 其中 R_{s1} 、 R_{s2} 均为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, Q 、 W 、 C 分别为常相位角元件、扩散阻抗、双层电容。

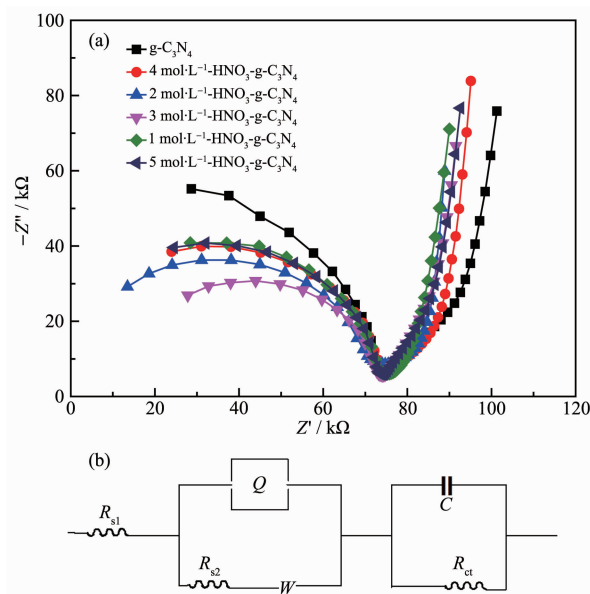


图 11 $g-C_3N_4$ 和 $-HNO_3-g-C_3N_4$ 样品的(a) 电化学阻抗图谱和(b) 等效电路图

Fig.11 (a) EIS Nyquist plots and (b) equivalent circuit of $g-C_3N_4$ and $x-HNO_3-g-C_3N_4$

2.8 稳定性试验

光催化剂的稳定性和再现性对于光催化剂的实际应用非常重要, 因而对纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂进行了循环催化实验研究, 每次循环时间均为 60 min。每一次降解结束后, 将石英反应器中的催化剂以及离心管中的催化剂进行收集, 简单干燥后再次用来进行降解实验研究, 结果如图 12 所示。由图 12 可知, $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂循环使用 4 次后, RhB 的降解效率几乎没有变化, 由此可知材料 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有高稳定性的催化性能。

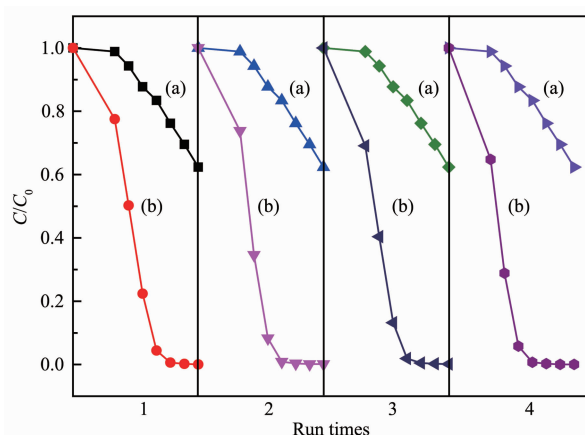


图 12 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 (b) $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的循环稳定性测试

Fig.12 Stability test of (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and (b) $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$

3 结 论

通过不同浓度的 HNO_3 活化处理三聚氰胺前驱体, 经煅烧后得到的 $x\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=1, 2, 3, 4, 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 样品, 具有更大的比表面积、孔径和孔容, 从而能够提供更多的活性位点。其中, $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有最大比表面积, 可达到 $51\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 约为直接煅烧得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比表面积的 3.5 倍。由实验结果可知, $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性最高, 相较于直接煅烧三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 在 60 min 内, 其对 RhB 的降解率提高到 99%。将 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂循环使用 4 次, 催化效果仍为 99%。高催化活性和稳定性可归因于 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-HNO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有更低的 PL 活性、更强的光电瞬态响应。这意味着催化剂在光照过程中, 可减少能量的流失。大比表面积能够容纳更多的催化活性位点, 降低光激发电荷电子-空穴复合率, 并且还增强了电

荷的传输, 从而起到更好的催化效果。

参考文献:

- [1] Liu W, Wang M L, Xu C X, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, **368**:9-15
- [2] Ji H H, Chang F, Hu X F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **218**: 183-190
- [3] Wang K, Li Q, Liu B S, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**, **176**:44-52
- [4] Li H L, Li F P, Wang Z Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **229**: 114-120
- [5] Wang J, Yang Z, Gao X X, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **217**: 169-180
- [6] Ge L, Han C C, Liu J, et al. *Appl. Catal. A*, **2011**, **409**:215-222
- [7] Wang X F, Mao W W, Zhang J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**, **448**:17-23
- [8] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, **2010**, **26**(6):3894-3901
- [9] Zhou Y J, Zhang L X, Huang W M, et al. *Carbon*, **2016**, **99**: 111-117
- [10] Cheng F X, Wang H N, Dong X P. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(33):7176-7179
- [11] Dong G H, Zhang L Z. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(3):1160-1166
- [12] Tong J C, Zhang L, Li F, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, **17**(36):23532-23537
- [13] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, **57**(4):603-619
- [14] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114** (30):13118-13125
- [15] Yu X X, Yu J G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(40):17527-17535
- [16] Liu C Y, Huang H W, Ye L Q, et al. *Nano Energy*, **2017**, **41**: 738-748
- [17] Bai X J, Wang L, Wang Y J, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**, **152-153**:262-270
- [18] Li J H, Shen B, Hong Z H, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48** (98):12017-12019
- [19] Chen L C, Huang D J, Ren S Y, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5** (1):225-230
- [20] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**(41):4893-4908
- [21] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, **2009**, **25**(17):10397-10401
- [22] Zhao W, Guo Y, Wang S M, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**, **165**:335-343

- [23] Xu Y G, Xie M, Huang S Q, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(33): 26281-26290
- [24] Cui Y J, Zhang J S, Zhang G G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(34):13032-13039
- [25] Tahir M, Cao C B, Butt F K, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**(9):1825-1830
- [26] Xu X X, Liu G, Random C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**(21):13501-13507
- [27] Tahir M, Cao C B, Butt F K, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(44):13949-13955
- [28] Wang M, Jin C Y, Li Z L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**,**533**:513-525
- [29] Zhang Y C, Qian Z, Shi Q W, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2015**,**142**:251-257
- [30] Ma L T, Fan H Q, Fu K, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**,**5**(8):7093-7103
- [31] Li Y P, Wu S L, Huang L Y, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,**137**: 281-284
- [32] Zhou Y J, Zhang L X, Huang W M, et al. *Carbon*, **2016**,**99**: 111-117