第 34 卷第 6 期
2018 年 6 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.34 No.6
1059-1064

g-C_3N_4 纳米管的制备及其光催化降解性能

王晓雪 高建平 赵瑞茹 吴永利 郝超月 邱海霞*
(天津大学理学院化学系,天津 300350)

摘要：以三聚氰胺和碳酸氢铵混合物为原料,采用简便热解法制备 g-C_3N_4 纳米管。热解过程中碳酸氢铵分解释放出大量的 NH_3,能够诱导纳米管的形成。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)、N_2 吸附-脱附、紫外-可见漫反射光谱以及紫外可见光谱(UV)等分析测试方法对该光催化剂的微观形貌结构和催化性能进行了表征。以罗丹明光催化降解为模型反应研究了 g-C_3N_4 纳米管的光催化活性。g-C_3N_4 纳米管的表面积明显增大,且能够有效地促进光生电子转移,在可见光下具有较强的光催化性能,降解率在 60 和 120 min 时分别能达到 95%和 99.4%,且循环重复利用 5 次后降解率不低于 92%。

关键词：g-C_3N_4；纳米管；光催化；罗丹明 B
中图分类号：O643.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2018)06-1059-06
DOI:10.11862/CJIC.2018.113

Preparation and Photocatalytic Performance of g-C_3N_4 Nanotubes

WANG Xiao-Xue GAO Jian-Ping ZHAO Rui-Ru WU Yong-Li HAO Chao-Yue QIU Hai-Xia*
(*Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin* 300350, *China*)

Abstract: g-C_3N_4 nanotubes were prepared by pyrolysis of a mixture of melamine and ammonium bicarbonate via a simple and convenient method. The morphology and catalytic properties of the photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR), N_2 adsorption-desorption, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and UV-visible spectroscopy. The photocatalytic activity of g-C_3N_4 nanotubes to rhodamine B degradation was investigated. The photocatalytic activity of the g-C_3N_4 nanotubes under the visible light irradiation was effectively promoted because the tube structure can effectively promote the photo-electron transfer. The degradation percentage of rhodamine B was 95 and 99.4% at 60 and 120 min respective. The g-C_3N_4 nanotubes also displayed high recyclability.

Keywords: g-C_3N_4; nanotubes; degradation; rhodamine B

0 引 言

随着人类社会发展进步，环境污染问题也日益严重。如何利用绿色方法降解这些环境污染物已经成为世界性的问题。光降解技术作为一种简单和环保的方法[1],已经引起了人们的广泛兴趣和高度重视。近几年来,由于半导体材料在光催化降解领域存在潜在的应用价值，人们开始探索各种半导体光催化材料,以解决加剧的环境污染危机。应用于光催化降解领域的半导体光催化材料一般分为：金属氧化物(如 TiO_2[2]、ZnO[3]等)、硫化物(如 CdS[4]等)和氮化物等。近年来,石墨碳氮化合物(g-C_3N_4)由于有着优异的热稳定性和化学稳定性、无毒且低成本等的特性,已被广泛用作新型半导体光催化剂[5-8]。

g-C_3N_4 是一种非金属半导体，其带隙约为 2.7 eV,具有稳定性好,耐酸、碱、光腐蚀,良好的光催化

收稿日期:2017-12-22。收修改稿日期:2017-01-30。
国家自然科学基金(No.51573126)项目资助。
*通信联系人。E-mail:2015210062@tju.edu.cn

性能等优势。然而,g-C_3N_4 仍存在表面积小、光生电子–空穴对复合快速、量子效率较低等缺点,导致其光催化活性不够理想。因此,研究人员一直在探求新的改进方法来克服这些弊端,包括制备 g-C_3N_4 纳米复合材料[9],构建纳米微孔结构[10]和纳米管状结构[11]等。其中,纳米碳管由于具有独特的物理化学性质、电子和光学性质,引起了人们的广泛关注。

本文以三聚氰胺和碳酸氢铵为前体,经过高温热解合成具有光催化活性的 g-C_3N_4 纳米管。管状结构的内部和外部表面均可提供光催化反应活性位点,降低光催化剂的传质阻力,从而促进光生电子的转移[12]。为了评价所制备的 g-C_3N_4 纳米管的光催化活性,以可见光照射下罗丹明 B 的光降解作为模型进行研究。结果表明所制备的 g-C_3N_4 纳米管催化降解罗丹明 B 的反应速率常数 k 值为 0.053 01 min^{-1} (TCN4),远高于三维多孔 g-C_3N_4 纳米片[13]。

1 实验部分

1.1 主要试剂

三聚氰胺和碳酸氢铵购于天津光复精细化工研究所,罗丹明 B 购于天津江天化工技术有限公司。所有试剂均为分析纯,使用前未经处理。

1.2 g-C_3N_4 纳米管的制备

1.2.1 非管状 g-C_3N_4 的制备

称取一定量的三聚氰胺放入带盖坩埚中,在管式炉中通 N_2 条件下以 10 ℃·min^{-1} 的升温速度加热至 550 ℃并保持 4 h,得到的淡黄色 g-C_3N_4 粉末,记为 BCN。

1.2.2 g-C_3N_4 纳米管的制备

将三聚氰胺与碳酸氢铵(质量比 3:1)的粉末均匀混合,将 4 份相同量的该混合粉末放入带盖坩埚中,分别在管式炉中通 N_2 条件下以不同的升温速度 6、5、4 和 3 ℃·min^{-1} 加热至 600 ℃并保持 4 h,得到管状产物 TCN6、TCN5、TCN4 和 TCN3。

1.3 g-C_3N_4 纳米管的表征

采用 BDX 3300 型 X 射线衍射仪对所制样品进行了晶体结构分析,Cu $K\alpha$ 辐射,λ=0.154 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围 10°~70°,扫描速度为 8°·min^{-1}。利用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察和比较了 g-C_3N_4 和 g-C_3N_4 纳米管形貌上的差异,操作电压为 20 kV。使用 8400S 型傅里叶变换红外光谱仪测试了样品的 IR 光谱,扫描波数范围为 500~4 000 cm^{-1}。用型号为 SI-3MP 的比表面积分析仪测试了样品的表面积。利用紫外–可见分光光度计测定了样品的紫外–可见漫反射光谱。

1.4 光催化实验

以用光催化降解 RhB 溶液为模型反应,评价了 g-C_3N_4 纳米管的光催化活性。采用 400 W 的汞灯作为光源,用滤光片过滤掉波长 $\lambda \leqslant 420$ nm 的可见光。将 30 mg 催化剂分散到 50 mL 的 70 mg·L^{-1} RhB 溶液中,首先在暗处搅拌 30 min 以达到吸附平衡。然后,在光源照射下进行降解反应,每隔 30 min 取 4 mL 溶液,检测 λ=554 nm 处的吸光度。RhB 降解率计算公式为:$\eta=(A_0-A_t)/A_0\times100\%$,其中:$\eta$ 为降解率;A_0 为吸附平衡后 RhB 溶液的吸光度;A_t 为反应任意时间 t 时 RhB 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 分别是 BCN 和不同升温速度下热解三聚氰胺与碳酸氢铵混合物形成的 TCN6、TCN5、TCN4 和 TCN3 的 XRD 图。所有的样品都在 13.1°和 27.2°处有 2 个特征峰,其中 13.1°处的弱峰对应于(100)面,归因于 g-C_3N_4 层内基本结构单元的周期性排列[14],而 27.2°处的强峰对应(002)面,归因于共轭芳香体系[15]。这表明,将碳酸氢铵加入到三聚氰胺中以不同升温速度形成的 g-C_3N_4 纳米管的晶体结构相同。

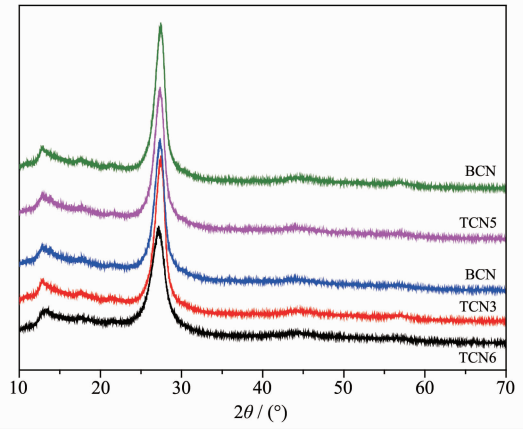


图 1 催化反应前 g-C_3N_4 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of g-C_3N_4 samples before photocatalytic reaction

2.2 SEM 分析

图 2 是 2 种方法制备的 g-C_3N_4 扫描电镜图。由图 2(a)可知,普通方法制备的 g-C_3N_4 呈现团聚块状的结构。而样品 TCN3、TCN4、TCN5 和 TCN6 均呈现管状结构(图 2(b~f))。其中样品 TCN4 的管状结构是

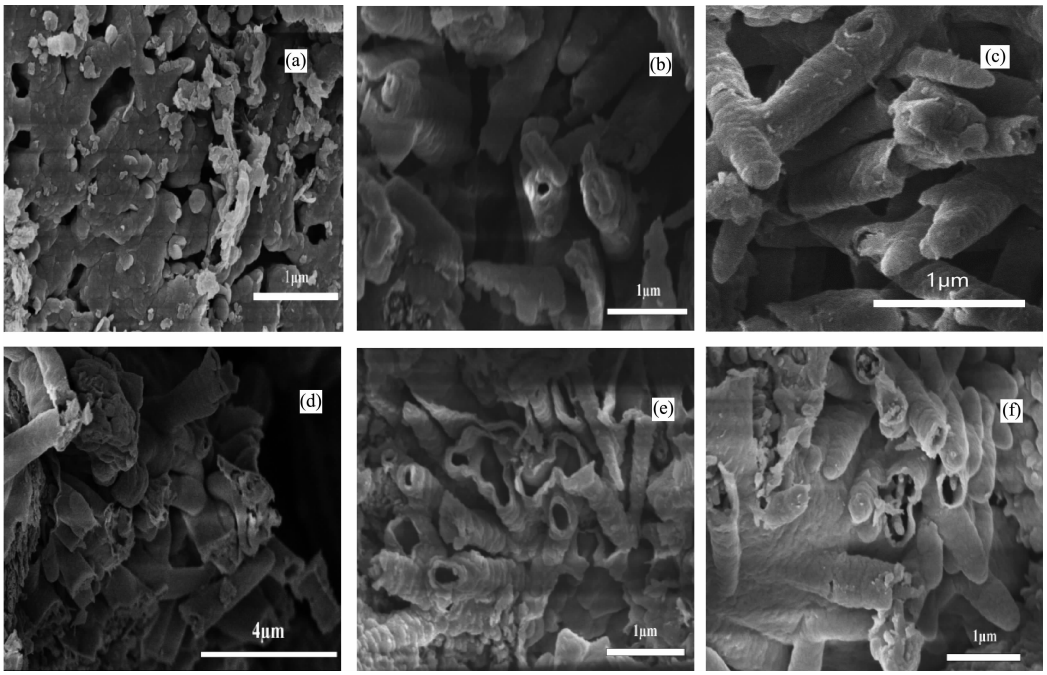


图 2　BCN (a)、TCN3 (b)、TCN4 (c,d)、TCN5 (e)和 TCN6 (f)样品的 SEM 图像

Fig.2　SEM images of BCN (a), TCN3 (b), TCN4 (c, d), TCN5 (e) and TCN6 (f)

由 g-C_3N_4 纳米片卷曲而成,直径为 300~400 nm。g-C_3N_4 形成管状结构的机理尚不很清楚,但通过比较管状和非管状 g-C_3N_4 制备条件可以推测管状结构的形成与碳酸氢铵有关。三聚氰胺与碳酸氢铵混合后,可能会导致三聚氰胺吸附在碳酸氢铵颗粒表面,在热解过程中碳酸氢铵分解会释放大量的 NH_3 气体,诱导 g-C_3N_4 形成纳米管结构[16-17]。

2.3　IR 分析

图 3 为 IR 光谱图中看出,BCN、TCN3、TCN4、TCN5 和 TCN6 的光谱无明显差异。且都在 800 cm^{-1} 处有三嗪的振动峰[18]。3 000~3 500 cm^{-1} 处的宽峰是 g-C_3N_4 表面上非稠合氨基和水分子的特征吸收峰[19]。其它吸收峰包括 1 630 cm^{-1}(C=N)、1 541 cm^{-1}(C=N)、1 450 cm^{-1}(C-N)、1 398 cm^{-1}(C-N)、1 313 cm^{-1}(C-N)、1 235 cm^{-1}(C-N)和 1 206 cm^{-1}(C-N)[20]。

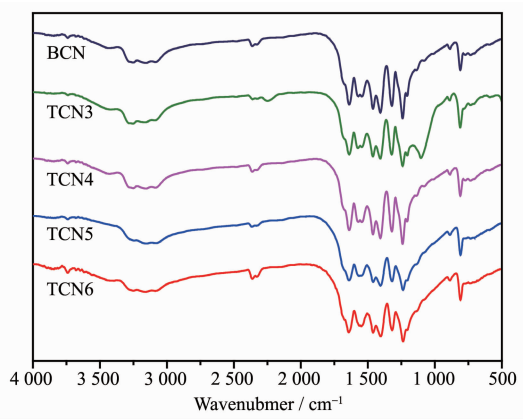


图 3　BCN、TCN3、TCN4、TCN5 和 TCN6 样品的傅里叶变换红外光谱图

Fig.3　FTIR spectra of BCN, TCN3, TCN4, TCN5 and TCN6

2.4　比表面积分析

采用 N_2 吸附–脱附等温线分析法在 77 K 下测定了 BCN、TCN3、TCN4、TCN5 和 TCN6 的氮吸附–脱附等温线。如图 4 所示,所有的样品都呈现出Ⅳ型等温线,并且所有的 TCN 都表现出比 BCN 更高的 N_2 吸附量。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算了样品的比表面积。BCN、TCN3、TCN4、TCN5 和

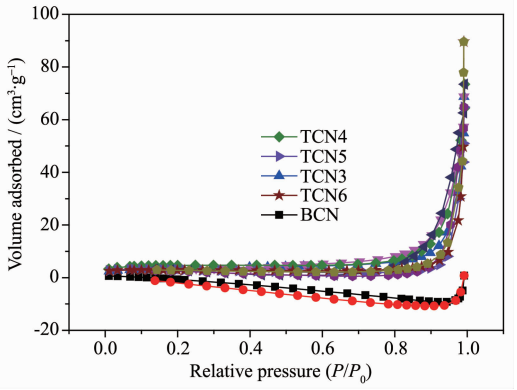


图 4　样品的氮气吸附–脱附等温线

Fig.4　Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples

TCN6 的表面积分别为 7、12、16、9 和 9 $m^2 \cdot g^{-1}$。显然,TCN4 的比表面积最大,且大于报道的直接热解得到的 g-C_3N_4 的比表面积[21]。可能是由于 TCN4 有较高的成管率和较好管状结构。光催化剂的高比表面积有利于 RhB 分子的吸附,从而提高催化降解活性。

2.5 紫外–可见漫反射吸收光谱分析

图 5 是 BCN、TCN6、TCN5、TCN4、和 TCN3 催化剂样品的紫外可见漫反射光谱图及$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 曲线。由图可知,制备的催化剂样品的吸收边都在 450 nm 左右,因此催化剂样品对可见光具有良好的吸收能力。根据公式带隙值 E_g=1 240/λ_g(λ_g 为半导体吸收带边值),可估算出所有催化剂样品的带隙值都在 2.7 eV 左右(如图 5(b)),与文献报道的数值相近[22]。为了保证电子的激发,吸收光子的能量须大于等于 E_g,而 E_g 越小,吸收光的 λ 越大。对于半导体而言,所吸收的可见光范围越宽,越有利于电子激发,所以 E_g 越小越有利于进行光催化降解反应。由如图 5(b)可知,TCN4 的带隙值相对较小。

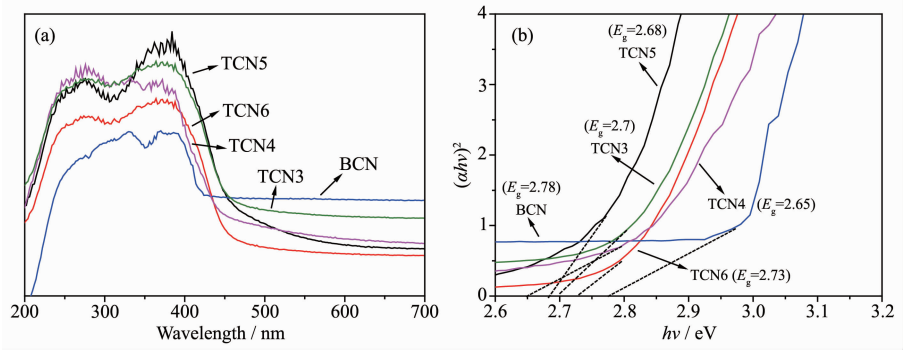


图 5 BCN、TCN6、TCN5、TCN4、和 TCN3 的紫外可见漫反射光谱 (a)及$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 曲线 (b)

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ curves (b) of BCN, TCN6, TCN5, TCN4, and TCN3

2.6 光催化活性分析

g-C_3N_4 样品的光催化活性通过在可见光(λ>420 nm)照射下降解有机染料 RhB 来评价[23-24]。在可见光照射前,混合物溶液要先在黑暗的环境中搅拌 30 min 以达到催化剂与 RhB 分子之间的吸附–脱附平衡,并将吸附–脱附平衡后的 RhB 浓度[25]作为初始浓度(C_0)。图 6(a)反映了 RhB 在 BCN、TCN6、TCN5、TCN4 和 TCN3 光催化降解过程中浓度随时间的变化。由图可见,所有管状 g-C_3N_4 催化剂在光照 60 min 内降解速率很快,而 BCN 的降解速率相对较慢,降解率不到 60%。光照 120 min 时,TCN6、TCN5 和 TCN3 降解率分别约为 85%、90%、87%,而 TCN4 的降解率最高,达到 99.4%。RhB 在不加催化剂的情况下几乎不降解。

在光催化降解过程中,由于 RhB 为低浓度溶液,因此它的光降解过程符合一级动力学特征[26-27]:

$$\ln(C_0/C_t)=kt$$

其中,C_0 代表吸附平衡后反应物初始浓度;C_t 代表催化反应 t 时间后反应物浓度;k 代表一级反应速率常数,用来衡量催化活性。如图 6 (b) 所示,BCN、TCN6、TCN5、TCN4、和 TCN3 的 k 值分别为 0.005 93、0.016 75、0.018 07、0.053 01、0.020 03 min^{-1}。可见,TCN4 的降解速率最快。其原因是因为 TCN 具有纳米管状结构,与 BCN 和其他样品相比具有较大

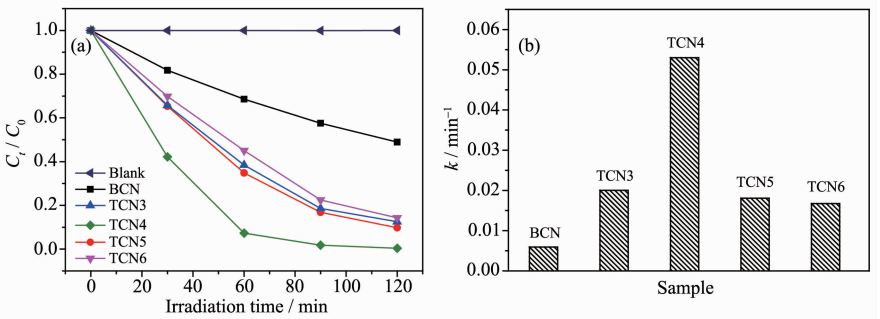


图 6 RhB 在不同催化剂光降解反应中浓度变化 (a)和降解速率 (b)

Fig.6 Photocatalytic degradation of RhB by g-C_3N_4 catalysts under visible light (a) and the degradation rates (b)

的表面积。在光催化降解过程中,催化剂的表面积越大,反应物分子较容易吸附到催化剂表面上,从而与光生载流子充分反应[28]。并且 TCN 的纳米管状结构能够降低催化剂的传质阻力,促进光生电子转移。

图 7 是光催化反应后 BCN、TCN3、TCN4、TCN5 和 TCN6 样品的 XRD 图。对比图 1 和 7 可知,光催化反应对 g-C_3N_4 纳米管的晶体结构影响不大,说明制备的纳米管具有很好的光化学稳定性。

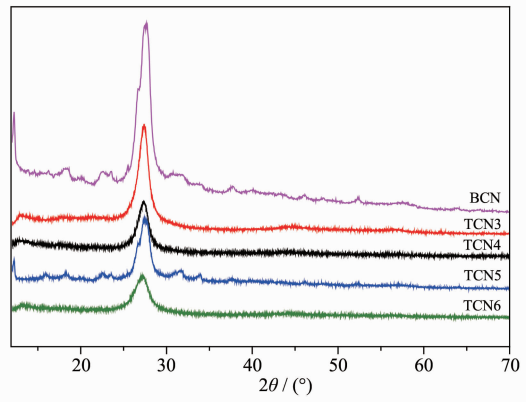


图 7　催化反应后 g-C_3N_4 样品的 XRD 图

Fig.7　XRD patterns of g-C_3N_4 samples after photocatalytic reaction

2.7　TCN4 催化剂稳定性的研究

在光催化降解反应中，光催化剂的重复利用稳定性也是十分重要的参考数据。因此，本文研究了 TCN4 催化剂在重复应用中的光催化活性。将 30 mg 催化剂在同样的实验条件下循环使用 5 次，每次循环后的样品都用去离子水和乙醇洗涤 3 次，烘干后用于下一次催化反应。如图 8 所示,经过 5 次循环之后,催化剂的降解率在 120 min 时仍保持 92.1%,表明 TCN4 具有较好的稳定性。

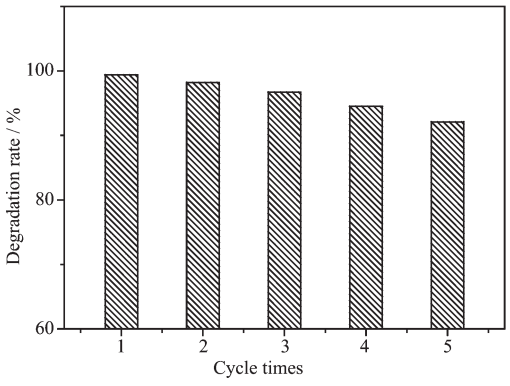


图 8　TCN4 催化剂的循环稳定性

Fig.8　Cyclic Stability of TCN4 in photocatalytic degradation of RhB

3　结　论

本文以三聚氰胺和碳酸氢铵的混合物为原料,采用热解法制备了 g-C_3N_4 纳米管光催化剂。该方法的成本低且不会引入其他杂质。光催化降解实验结果表明,TCN6、TCN5、TCN4、和 TCN3 对 RhB 具有较好的催化活性。其中 TCN4 的光催化活性最高,是 BCN 催化降解速率的 10 倍，并表现出非常好的稳定性,这主要归功于 TCN4 独特的管状结构,并且具有相对较大的比表面积。将金属、非金属或半导体纳米材料负载在 TCN 上制备得到的材料具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] Cakici M, Reddy K R, Alonso-Marroquin F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**309**:151-158

[2] ZHANG Dan(章丹), XU Bin(徐斌), ZHU Pei-Juan(朱培娟), et al. *Journal of East China Normal University*: *Natural Science*(华东师范大学学报:自然科学版), **2013**,**5**(5):35-42

[3] Xu T, Zhang L, Cheng H, et al. *Appl. Catal., B*, **2011**,**101**:382-387

[4] He K, Li M, Guo L. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(1):755-759

[5] Xing W N, Li C M, Chen G, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, **203**:65-71

[6] Zhang S W, Gao H H, Liu X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:35138-35149

[7] Ke L, Li P F, Wu X, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**,**205**:319-326

[8] Shiravanda G, Badiei A, Ziarani G. *Sens. Actuators, B*, **2017**, **242**:244-252

[9] Choi S H, Kim D H, Raghu A V, et al. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **2012**,**51**:197-207

[10]Faghani A, Donskyi I S, Gholami M F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**:2675-2679

[11]Liao Y L, Zhu S M, Ma J, et al. *ChemCatChem*, **2014**,**6**:3419-3425

[12]Li K X, Yan L S, Zeng Z X, et al. *Appl. Catal., B*, **2014**,**156-157**:141-152

[13]Yuan X Y, Zhou C, Jin Y R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**468**:211-219

[14]Nie H Y, Ou M, Zhong Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, **300**:598-606

[15]Wan Z, Zhang G K, Wu X Y, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**,

207:17-26

[16]Wang S P, Li C J, Wang T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**:2885-2890

[17]Huang Z J, Li B, Chen B F, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:102700-102706

[18]Yang S B, Gong Y J, Zhang J S, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**:2452-2456

[19]Yuan X Y, Zhou C, Jin Y R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**468**:211-219

[20]Xu M, Han L, Dong S J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:12533-12540

[21]Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, **2009**,**25**(21):10397-10401

[22]XU Meng-Qiu(徐梦秋), CHAI Bo(柴波), YAN Jun-Tao(闫俊涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):389-395

[23]Gopakumar D A, Pasquini D, Henrique M A, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**,**5**:2026-2033

[24]Raghava R K, Kazuya N, Tsuyoshi O, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**,**11**:3692-3695

[25]Showkat A M, Zhang Y P, Kim M S, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2007**,**28**:1985-1992

[26]FAN Shan-Hu(范山湖), SUN Zhen-Fan(孙振范), WU Quan-Zhou(邬泉周), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2003**,**19**(1):25-29

[27]Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**255**:2365-2369

[28]ZOU Wen(邹文), XIN Xin(信心), WANG Tian-Min(王天民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(11):1971-1976