

类石墨相 C_3N_4 的制备及其光催化降解 酸性红 G 的研究

张称称, 李楠, 吕汪洋, 张婷, 陈文兴

(浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 常压下, 通过热解尿素法制备类石墨相 C_3N_4 ($g-C_3N_4$) 催化剂, 利用场发射扫描电镜 (FESEM)、透射电镜 (TEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 和红外光谱仪 (FTIR) 对产物进行表征, 并考察了 pH、NaCl 及十二烷基硫酸钠 (SDS) 对光催化降解酸性红 G (AR1) 的影响。结果表明, 该催化剂具有典型层状薄片结构, 在可见光照射下能有效降解 AR1, 且酸性条件下催化降解效果最好, NaCl 和 SDS 的加入对染料的催化降解有一定的促进作用。另外, 对其催化降解机理进行了研究, 发现反应体系中空穴和 O_2^- 为主要氧化活性种。

关键词: $g-C_3N_4$; 可见光催化; 酸性红 G; 印染助剂; 催化机理

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

0 引言

我国是世界上最大的纺织品生产加工和出口国, 但纺织业同时也是一个高污染行业, 印染工业中排放的染料废水是工业废水的主要污染源之一。目前, 印染工业中使用最为广泛的是偶氮染料, 在微生物存在下可还原生成致癌的芳香胺类物质^[1], 对生态环境造成了严重影响。现行的处理方法如物理絮凝、吸附、生物处理等方法对偶氮染料的去除能力差, 或生成有毒中间产物而造成二次污染^[2]。光催化氧化法在催化剂存在下, 能够利用太阳光将染料彻底氧化降解, 具有高效、低能耗等优点, 是一种较为理想的处理染料废水的方法^[3-4]。然而, 在工业印染废水中, 除染料外还含有大量酸碱、无机盐、表面活性剂等印染助剂, 这些添加剂通常会影

响光催化剂的活性, 从而限制了一些光催化剂的应用^[5-7]。 $g-C_3N_4$ 作为一种非金属聚合物半导体催化剂已经引起人们的广泛关注^[8-10]。 $g-C_3N_4$ 通常可以在常压条件下通过一步热解廉价前驱体—单氰胺、

双氰胺、三聚氰胺或尿素制备^[8,10-12], 具有无毒和可见光响应 (半导体带隙 2.7 eV) 等性质, 并且热稳定性良好, 耐酸碱等化学腐蚀, 使其在光催化领域具有广阔的应用前景。本文通过煅烧来源丰富的尿素制备出 $g-C_3N_4$ 催化剂, 观察分析了其形貌结构, 考察了在可见光条件下对常用偶氮染料 AR1 的催化脱色降解反应, 并着重研究了一些常见添加剂如无机盐、表面活性剂等对体系光催化效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

尿素 (AR, 天津市永大化学试剂有限公司); 无水乙醇 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司); 酸性红 G (AR1, 东京化工工业株式会社); 氯化钠 (NaCl, AR, 杭州高晶精细化工有限公司); 氢氧化钠 (96.0%, 天津市永大试剂有限公司); 高氯酸 (70%~72%, 天津市永大试剂有限公司); 十二烷基硫酸钠 (SDS, AR, 天津市博迪化工有限公司); 碘化钾 (KI, AR, 杭州高晶精细化工有限公司); 异丙醇 (AR, 天津市永大化学试剂有限公司); 对苯醌 (BQ,

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51103133)

作者简介: 张称称 (1989-), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事功能性纤维的研究。

通信作者: 陈文兴, E-mail: wxchen@zstu.edu.cn

97%,阿拉丁公司)。

管式炉(合肥科晶材料技术有限公司);S4800 场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);JEM2100 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司);X 射线衍射仪(美国 Thermo 公司);Nicolet 5700 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂);紫外-可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)。

1.2 $g-C_3N_4$ 光催化剂的制备

$g-C_3N_4$ 的合成参考文献[12],称取 15 g 尿素,在 80℃ 下干燥 24 h,放入带有盖子的氧化铝坩埚中,将坩埚放入管式炉中,无需通惰性气体保护,设置升温程序以 2.5℃/min 的升温速率升至 550℃ 并维持 3 h,自然降至室温得淡黄色的 $g-C_3N_4$ 粉末备用。

1.3 $g-C_3N_4$ 光催化剂的表征

$g-C_3N_4$ 催化剂的形貌采用 S4800 场发射扫描电镜(FESEM)和 JEM2100 透射电镜(TEM)进行观察;催化剂的结晶行为由 X 射线衍射光谱得到,其中测试管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 5~70°,扫描速率为 1.2°/min;红外光谱在 Nicolet 5700 傅利叶变换红外光谱仪(FTIR)上采用 KBr 压片测得,测试范围 400~4 000 cm^{-1} 。

1.4 光催化实验

可见光催化降解染料 AR1(图 1)实验在 XPA 系列光化学反应仪中进行,光源采用 500 W 的金卤灯(用滤波片滤掉紫外光, $\lambda > 400$ nm),取 6 mg $g-C_3N_4$ 粉末放入装有 30 mL AR1 水溶液(2×10^{-5} mol/L)的玻璃试管中,放入光化学反应仪中的带有磁力搅拌器的恒温水浴中(25℃,)进行光催化反应;作为对照,将玻璃试管放入黑暗环境中,其余条件与光催化反应一致,进行吸附实验。反应过程中每隔一定时间取样 2 mL,用紫外-可见光谱仪测定染料吸光度(A)的变化,AR1 的降解效果用染料降解的剩余率来表示。

$$\text{剩余率: } C/C_0 = A/A_0$$

其中, A_0 为染料特征吸收峰处的初始吸光度, A 为反应一定时间后染料特征吸收峰处的吸光度, C_0 为染料的初始浓度, C 为反应一定时间后染料的浓度。对于反应体系的 pH 值,研究酸碱度对染料的吸附和光催化降解的影响时,将染料溶液 pH 值分别调

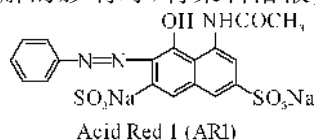


图 1 酸性红 G(AR1)分子结构式

节至 3、5、7、9,其余反应体系的 pH 未作任何调节,pH 值均为 6.3。

2 结果与讨论

2.1 $g-C_3N_4$ 表征

2.1.1 FESEM 和 TEM 分析

从图 2 中的场发射扫描电镜图(a)和透射电镜图(b)中可以直观地看出,通过一步法煅烧尿素制备的催化剂,具有微米级薄片层结构,且大的片层上堆积有纳米级碎片。与通过煅烧单氰胺、三聚氰胺等得到的产物相比,其结构更疏松,片层堆积厚度减小,因而具有更大的比表面积,这对于其用于催化剂具有很大的优势^[13]。

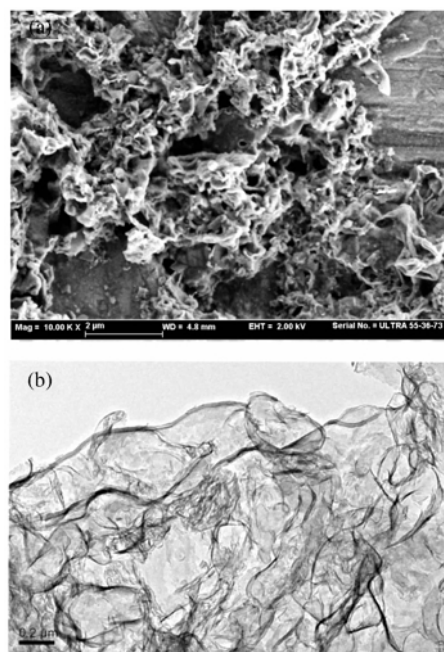


图 2 $g-C_3N_4$ 催化剂的 FESEM 图(a)和 TEM 图(b)

2.1.2 XRD 分析

图 3 是 $g-C_3N_4$ 催化剂 XRD 衍射图谱,产物的 X 射线衍射特征与文献报道大体一致^[12]。从图中

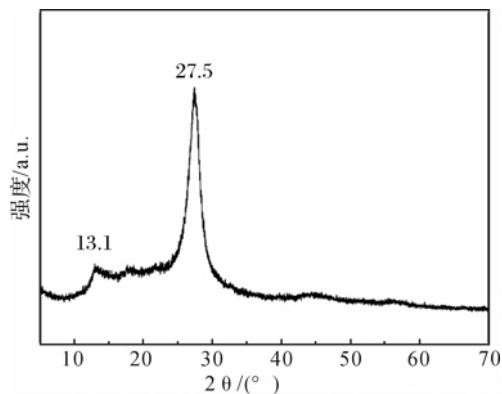


图 3 $g-C_3N_4$ 催化剂 XRD 衍射图

可以看出,产物有两个明显的特征衍射峰,最强的(002)晶面衍射峰出现在 $2\theta=27.5^\circ$ 处,属于芳香化合物的层间堆积特征峰,其对应的晶面间距 $d_{(002)}=0.324\text{ nm}$; $2\theta=13.1^\circ$ 处是 melon 类化合物的特征衍射峰,晶面指数标记为(100),对应均三嗪结构的氮孔间距为 $d_{(100)}=0.682\text{ nm}$ 。

2.1.3 FTIR 分析

采用傅立叶变换红外光谱分析催化剂的化学结构,结果如图4所示。催化剂的红外光谱图分别在 $3\,000\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$, $1\,200\sim1\,750\text{ cm}^{-1}$ 和 810 cm^{-1} 处出现明显的特征吸收带。 $3\,000\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽波段为 N—H 键的伸缩振动吸收带, $1\,200\sim1\,750\text{ cm}^{-1}$ 范围内的几个强的波段是 CN 杂环化合物的结构特征峰,并且在 810 cm^{-1} 处出现了三嗪结构特征峰,此结果进一步说明了催化剂的类石墨结构。

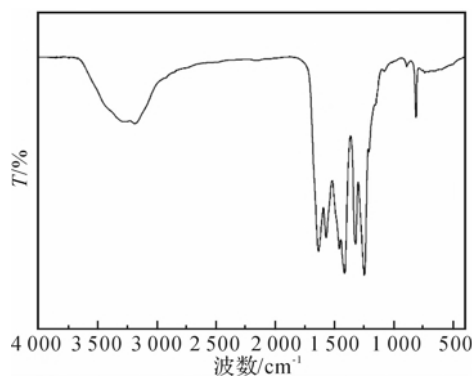


图4 g-C₃N₄ 催化剂红外光谱图

2.2 g-C₃N₄ 光催化活性测试

2.2.1 pH 值对 AR1 吸附和降解的影响

为了考察 pH 值对染料的吸附和光催化降解的影响,取4份初始浓度为 $2\times10^{-5}\text{ mol/L}$ 的 AR1 溶液 30 mL,分别调节溶液的 pH 值至 3、5、7、9,再分别加入 6 mg g-C₃N₄ 催化剂,在 500 W 金卤灯照射下(用滤波片滤掉紫外光, $\lambda>400\text{ nm}$) 进行光催化降解实验,吸附对比实验在黑暗条件下进行,结果如图5所示。

从图5(a)中可以看出,中性和酸性条件下催化剂对 AR1 的吸附性能要好于碱性条件;中性和酸性条件下,反应体系的 pH 值对染料的吸附几乎没有影响,而且从图(a)中 AR1 在不同 pH 条件下的紫外可见光谱图(插图)可以看出,染料的吸收峰几乎没有变化,说明 pH 值对 AR1 的分子结构并没有影响。图5(b)是不同 pH 值对 g-C₃N₄ 光催化降解 AR1 活性的影响,结果表明,在可见光照射下,AR1

在酸性条件下的降解速率最高,依次分别是中性和碱性,其原因可能是酸性条件下,由于 H⁺ 的存在,通过电子的传递,催化体系中发生了一系列反应 ($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$),促进了氧化能力强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成^[14]。

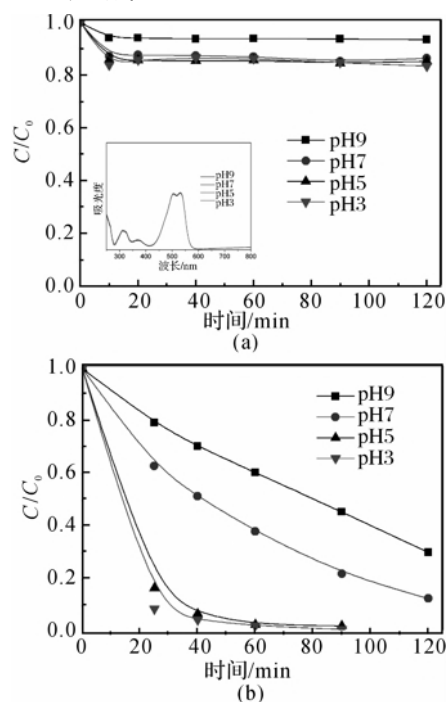


图5 pH 值对 AR1 吸附(a)和光催化降解(b)的影响

2.2.2 NaCl 对 AR1 吸附和降解的影响

图6考察了溶液中存在的电解质 NaCl 对 AR1 的吸附和光催化降解的影响。从图6可以看到,在黑暗条件下,NaCl 的加入对染料的吸附有明显的促进作用,由不加 NaCl 时吸附 5% 左右增加到 32% 左右。对于可见光催化降解体系,NaCl 的加入也使得催化效率有一定的提高,这可能是由于 NaCl 的加入促进了催化剂对染料的吸附作用,使得染料能够与催化剂表面的氧化活性种充分接触,从而提高了光催化效率。因此, g-C₃N₄ 用作光催化剂可以克

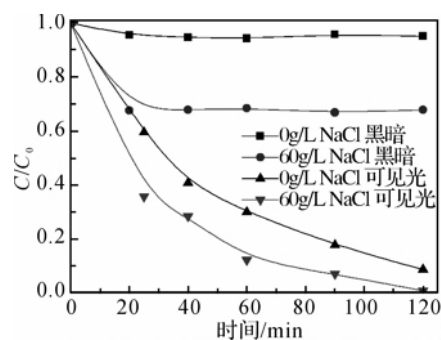


图6 NaCl 对 AR1 光催化降解的影响

服 Cl^- 通常抑制以 $\cdot\text{OH}$ 为主导的光催化降解反应^[5],在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化降解 AR1 的反应体系中,加入 NaCl 反而促进了染料的降解,这对于实际印染废水的处理具有重要意义。

2.2.3 SDS 对 AR1 吸附和降解的影响

在催化降解处理实际印染废水时,除了无机盐,表面活性剂对染料的催化降解效率也有重要影响。由图 7 可以看出,加入 2mM 的 SDS 对 AR1 的吸附有一定的促进作用,由大概 5% 增加到 9% 左右。另外,可见光照射下,SDS 的加入也提高了 AR1 的催化降解效率,这可能是由于染料具有较大的分子量,在水中容易聚集,SDS 的加入破坏了染料分子的聚集态,增加了染料在水中的溶解性,使染料与催化剂表面的氧化活性种的接触机会相对增多,从而使染料的催化降解效率明显提高。

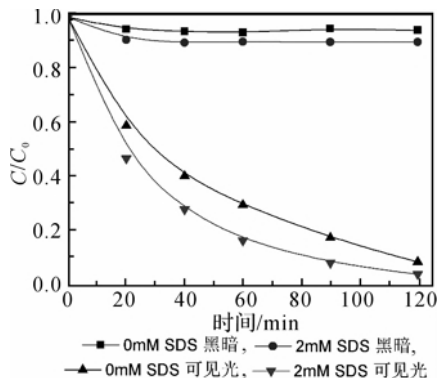


图 7 SDS 对 AR1 光催化降解的影响

2.2.4 不同活性种捕获剂对 AR1 降解的影响

图 8 是加入不同活性种捕获剂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化降解 AR1 效果的影响。在无捕获剂时,可见光照射 120 min 后,AR1 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂存在下的降解转化率为 91%;KI 作为空穴捕获剂^[15]加入到反应体系中,AR1 的光催化转化率降低至 35%;加入 O_2^- 捕获剂苯醌^[16]后,AR1 的光催化降解受

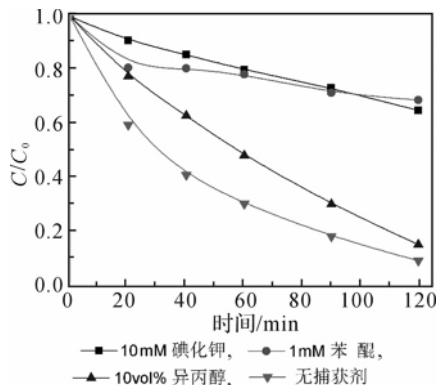


图 8 不同活性种捕获剂对 AR1 光催化降解的影响

到很大程度的抑制,转化率只有 31%;异丙醇作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂加入到催化降解体系中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 仍具有很高的催化活性,抑制作用不太明显。初步推测,在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化降解 AR1 的过程中,光生空穴和 O_2^- 是主要的氧化活性种,且有少量的 $\cdot\text{OH}$ 参与了 AR1 的催化降解反应。

2.2.5 光催化降解机理的推测

通过前面实验分析,初步推测了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化降解 AR1 的降解反应机理(图 9)。可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$)照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂上价带电子被激发并跃迁到导带,形成电子(e^-)—空穴(h^+)对,电子和空穴跃迁到催化剂表面参与氧化还原反应。其中光生空穴本身具有强氧化能力,直接与染料反应并将其矿化;光生电子被 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面吸附的 O_2 捕获形成超氧自由基(O_2^-),能够氧化分解 AR1 染料;另外,参与光催化反应的还有少量的 $\cdot\text{OH}$,其可能来源于光生空穴氧化催化剂表面吸附的水或 O_2^- 的与溶液中少量的 H^+ 发生反应($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$, $\text{O}_2^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$)^[13]。

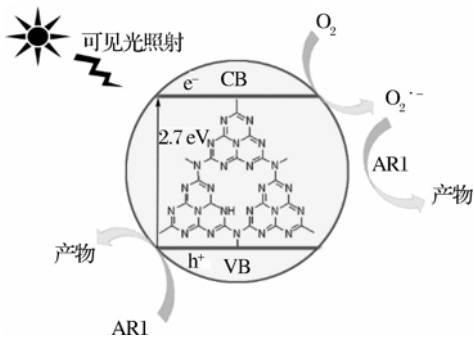


图 9 AR1 光催化降解的机理

3 结 论

a) 通过简单的尿素热缩聚方法制备出了类石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。

b) 分别用 FESEM、TEM、XRD、FTIR 测试手段对制备的催化剂进行了表征,结果显示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂具有薄片层结构,较大的比表面积,其结晶形为和化学结构分析结果也表明了催化剂的类石墨结构。

c) 光催化降解 AR1 实验结果表明,可见光条件下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有良好的光催化活性,且酸性条件下的光催化活性最高,无机盐和表面活性剂的加入都对 AR1 的光催化降解有一定的促进作用,对于实际染料废水的降解具有重要意义。

d) 初步探索了可见光条件下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化降解 AR1 的反应机理,空穴和 O_2^- 为催化降解体系中

主要的氧化活性种。

参考文献:

- [1] 钱崇濂. 致癌染料—芳香胺的致癌机理[J]. 染整技术, 1996, 18(2): 30-32.
- [2] Rauf M A, Ashraf S S. Radiation induced degradation of dyes: an overview[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 6-16.
- [3] Uddin M M, Hasnat M A, Samed A J F, et al. Influence of TiO_2 and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behaviour of Erythrosine[J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(1): 207-212.
- [4] Kositz M, Antoniadis A, Poullos I, et al. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents[J]. Solar Energy, 2004, 77(5): 591-600.
- [5] 苏 敏, 张 芳, 陈衍夏, 等. 无机盐对 TiO_2 催化降解活性染料的影响[J]. 印染, 2013, 39(8): 10-13.
- [6] Muthukumar M, Selvakumar N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation[J]. Dyes and Pigments, 2004(3), 62: 221-228.
- [7] 王秋芳. 表面活性剂对偶氮染料光催化氧化降解的影响研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2007.
- [8] Wang X C, 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.
- [9] Su F Z, Mathew S C, Lipner G, et al. mpg- C_3N_4 -catalyzed selective oxidation of alcohols using O_2 and visible light[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(46): 16299-16301.
- [10] Yan S C, Li Z S, and Zou Z G. Photodegradation performance of g- C_3N_4 fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [11] Wang X C, Chen X F, Thomas A, Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic-metal hybrid material[J]. Advanced Materials, 2009, 21(16): 1609-1612.
- [12] Liu J H, Zhang T K, Wang Z C, et al. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(38): 14398-14401.
- [13] Zhang Y W, Liu J H, Wu G, et al. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production[J]. Nanoscale, 2012, 4(17), 5300-5303.
- [14] Cui Y J, Ding Z X, Liu P, Antonietti M, et al. Metal-free activation of H_2O_2 by g- C_3N_4 under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(4): 1455-1462.
- [15] Micic O I, Zhang Y N, Cromack K R, et al. Trapped holes on TiO_2 colloids studied by electron paramagnetic resonance[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(28): 1211-1283.
- [16] Baciocchi E, Giacco T D, Elisei F, et al. Electron transfer and singlet oxygen mechanisms in the photooxygenation of dibutyl sulfide and thioanisole in MeCN sensitized by N-methylquinolinium tetrafluoroborate and 9, 10-dicyanoanthracene. The probable involvement of athiadioxirane intermediate in electron transfer photooxygenations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(52): 16444-16454.

Preparation of Graphite-like C_3N_4 and Study of Photocatalytic Degradation of Acid Red G

ZHANG Chen-chen, LI Nan, LÜ Wang-yang, ZHANG Ting, CHEN Wen-xing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials & Processing Technology (Zhejiang), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Graphite-like C_3N_4 (g- C_3N_4) catalyst is prepared by the pyrolysis of urea under ambient pressure. Field-emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) are used to characterize the product. The effects of pH, NaCl and Sodium dodecyl sulfate (SDS) on photocatalytic degradation of acid red G (AR1) degradation are investigated. The results show that g- C_3N_4 with typical layered flake structure could effectively degrade AR1 under visible light; the effects of photocatalytic degradation are the best under acidic condition; the addition of NaCl and SDS could accelerate the degradation of the dye. Besides, the mechanism of photocatalytic degradation is studied. It is found that the holes and $O_2^{\cdot -}$ are the major oxidation species in this reaction system.

Key words: g- C_3N_4 ; visible light catalysis; acid red G; printing and dyeing auxiliary; catalytic mechanism
(责任编辑: 许惠儿)