



光生电子调控改性 C_3N_4 及其光催化降解性能研究

孙 寒

(上海申环环境工程有限公司, 上海 200092)

[摘要] 对氮化碳(C_3N_4)进行氮掺杂碳纳米管(N-Ct)修饰,形成的氮掺杂碳纳米管/氮化碳(N-Ct/ C_3N_4)复合材料的光催化活性明显提高。在可见光条件下,复合材料对罗丹明 B(RhB)有较好的降解效果,其中 5%N-Ct/ C_3N_4 (理论 N-Ct 质量分数为 5%)在 2 h 内对 RhB 的降解率可达 99.0%,相应的 TOC 去除率为 59.0%,降解性能最为卓越且显著高于普通 C_3N_4 材料。利用 X 射线衍射、光电子能谱、紫外-可见光吸收光谱等多元表征手段对复合材料进行理化性质表征和理论计算,结果表明,经 N-Ct 修饰后,复合材料的禁带宽度变窄,其对可见光的吸收能力有所增强;N-Ct 还可利用自身极强的导电特性迅速转移 C_3N_4 激发产生的光生电子,有利于提高光生电子和空穴的分离效率,提升复合材料的可见光催化活性。N-Ct/ C_3N_4 复合材料显示出其作为高效光催化材料处理染料等工业污染废水的卓越潜力。

[关键词] 光生电子;氮化碳;可见光催化;氮掺杂碳纳米管

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0098-06

Modification of C_3N_4 based on photogenerated electron modulation and its visible-light photodegradation performance

SUN Han

(Shanghai Shenhuan Environmental Engineering Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: The nitrogen doped carbon nanotubes/carbon nitride (N-Ct/ C_3N_4) composite, synthesized via the modification of carbon nitride (C_3N_4) using N-doped carbon nanotube (N-Ct), had better photocatalytic performance. Under visible light conditions, the composite material had a good degradation effect on Rhodamine B (RhB). The degradation efficiency of RhB by 5%N-Ct/ C_3N_4 (theoretical mass ratio of N-Ct was 5%) could reach 99.0% within 2 hours, and the corresponding TOC removal efficiency was 59.0%. The composite showed best removal efficiency and was much better than common C_3N_4 . Through multiple characterizations such as XRD, XPS and UV-vis, the physical and chemical characterizations of the composite and theoretical calculations revealed that after N-Ct modified, the band gap of the composite became narrower, and its ability to absorb visible light was enhanced. N-Ct could also rapidly transfer the photogenerated electrons excited by C_3N_4 for its own excellent conductivity, which was conducive to improving the separation efficiency of photogenerated electrons and holes, and improving the visible light catalytic activity of the composite. The N-Ct/ C_3N_4 composite presented its excellent potential as a high-efficiency photocatalytic material for the treatment of industrial polluted wastewater such as dyes.

Key words: photogenerated electron; carbon nitride; visible light photocatalysis; N-doped carbon nanotube

难降解染料废水是地表水体和地下水体的主要污染物之一,提升其处理修复效率一直是国内外研究的重点和热点^[1]。光催化降解法因具有独特的高催化活性和降解能力而受到广泛关注,由此应运而

生了一大批高效优质的光催化功能材料。

近年来,氮化碳(C_3N_4)作为一种非金属半导体催化剂材料,因具有适中的带隙宽度、良好的化学和热稳定性、优异的光电性质而成为一类优质的、可替

[基金项目] 上海市 2021 年度“科技创新行动计划”扬帆计划项目(21YF1432500)

代金属的催化材料^[2]。然而,虽具有诸多优良特性, C_3N_4 的光催化能力仍不十分理想,原因在于 C_3N_4 不仅在对光的利用率上有所欠缺,并且光生电子-空穴分离效率很低。目前,提高 C_3N_4 光催化效果的途径主要依赖于降低光生电子-空穴的复合几率,加速光生电子快速转移来阻碍光生电子和空穴的复合,最终提高光催化活性。因此,为了提高 C_3N_4 光催化剂的效果,进行有效的改性是一种常用的手段^[3]。

目前,与纯碳纳米管相比,氮掺杂碳纳米管(N-Ct)已经被证明具有更高的比表面积、更优异的导电性、机械特性和热稳定性^[4]。氮掺杂作为一种常见的催化剂改性手段,在掺杂进入碳纳米管后提高了碳纳米管的导电性,并且制造了更多的缺陷,使得碳纳米管的表面化学活性更高^[5]。因此,N-Ct可以作为催化剂的辅助合成材料。

本研究尝试以N-Ct修饰调控 C_3N_4 ,形成氮掺杂碳纳米管/氮化碳(N-Ct/ C_3N_4)复合材料,以罗丹明B(RhB)模拟染料污水为目标降解物,测试了复合材料对RhB的光催化降解效果,并通过一系列表征手段和理论计算研究其光催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:RhB,分析纯,Sigma-Aldrich;单氰胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;N-Ct,南京先锋纳米材料有限公司;乙醇,纯度99%,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:真空管式炉(MXG,上海微行机械设备有限公司);电热鼓风干燥箱(101AS-2型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司);冷冻干燥器(LGJ-10D,北京四环仪器有限公司);高速冷冻离心机(TGL-16G-A,上海安亭科学仪器厂);紫外可见分光光度计(UV-3600, Shimadzu, 日本);TOC测定仪(TOC-VCPH, Shimadzu, 日本);X射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance, Bruker, 德国);扫描电镜(JEOL JSM-T200, Hitachi, 日本);荧光分光光度计(RF-5301PC, Shimadzu, 日本);高倍透射电镜(JEOL JEM-2010, Hitachi, 日本);X射线光电子能谱仪(PHI 5000C ESCA, PHI, 美国)。

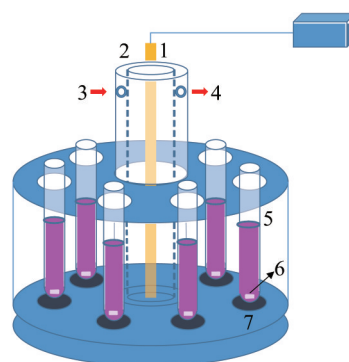
1.2 材料制备

将N-Ct与固态单氰胺粉末按照一定质量比混合,并置于研钵中研磨1 h充分混合至均匀。将混合后的N-Ct/单氰胺粉末置于管式炉中,在550℃

下煅烧2 h,反应完成后得到复合材料。将复合材料分别用乙醇和超纯水洗涤、离心数遍,随后干燥,最终形成N-Ct/ C_3N_4 复合材料。合成后的复合材料按理论N-Ct的质量分数分别命名为1%N-Ct/ C_3N_4 、5%N-Ct/ C_3N_4 、10%N-Ct/ C_3N_4 。

1.3 光催化活性评价

光催化反应在特制的自组装光催化反应箱中进行,核心组件见图1。催化反应光源采用可见光光源(300 W 氙灯,反应点监测光照强度为150 W/m²),配以石英制光源保护冷阱(含滤光片)。



1—氙灯灯管及控制器;2—光源保护冷阱;3—冷却水进口;4—冷却水出口;5—石英反应管;6—磁力搅拌子;7—微型磁力搅拌台。

图1 核心反应装置

Fig. 1 Core reaction unit

配制50 mg/L RhB溶液,取50 mL溶液倒入广口瓶中,加入12 mg催化材料,并留有空白对照,将其放入暗箱内的磁力搅拌器上搅拌60 min,保证材料与污染物达到吸附-解吸平衡(经实验验证反应样品搅拌60 min后溶液浓度不再变化)。打开暗箱中的氙灯光源、循环风冷系统,保持磁力搅拌,对样液进行光照。每隔20 min取样,经高速离心(18 000 r/min, 3 min)后取上清液测其吸光度(波长553 nm),计算材料对染料的降解性能。用总有机碳分析仪测定其最终TOC降解率。RhB剩余率 P 可用式(1)表示。

$$P = \frac{A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P ——RhB剩余率,%;

A_0 ——反应前溶液的吸光度;

A ——取样时间点溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 降解效果分析

在光催化降解效果实验中,选择以下材料作为

研究对象:只含有RhB的空白对照,普通 C_3N_4 ,复合材料1%N-Ct/ C_3N_4 、5%N-Ct/ C_3N_4 和10%N-Ct/ C_3N_4 。另外,按照5%N-Ct/ C_3N_4 复合材料的组分比例设置了N-Ct和 C_3N_4 物理均匀混合材料5%N-Ct+ C_3N_4 作为对照样品。所有样品的实验条件保持一致,光催化反应时间为2 h。不同条件下RhB的降解效果见图2。

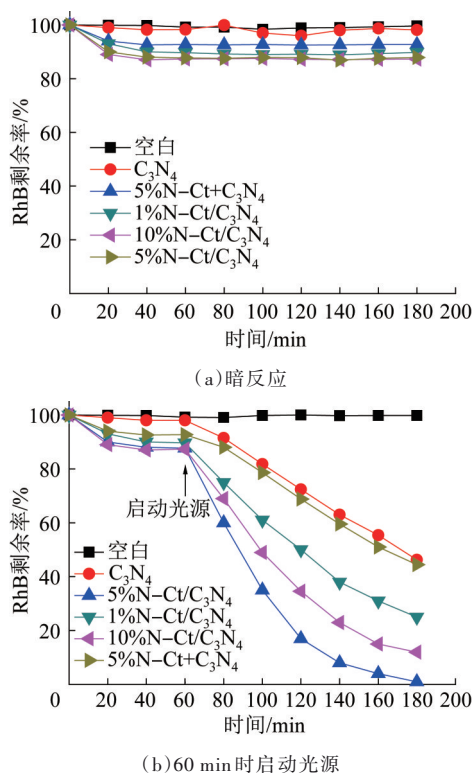


图2 不同光照条件及催化剂对RhB降解性能的影响

Fig. 2 Effects of different light conditions and catalysts on the degradation of RhB

如图2(a)所示,暗反应条件下所有材料在1 h后均达到吸附-解吸平衡,在材料1%N-Ct/ C_3N_4 、5%N-Ct/ C_3N_4 及10%N-Ct/ C_3N_4 的作用下,RhB的色度均降低了10.3%~12.7%,说明复合材料对RhB有一定的吸附作用,同时排除了吸附作用对光催化降解的干扰。

从图2(b)可以发现,在光催化反应进行之前的1 h内,溶液中各组分吸附-解吸平衡充分形成。启动光反应2 h内,单独RhB溶液的浓度变化并不明显, C_3N_4 和N-Ct/ C_3N_4 复合材料均表现出光催化降解性能, C_3N_4 、5%N-Ct+ C_3N_4 、1%N-Ct/ C_3N_4 、5%N-Ct/ C_3N_4 、10%N-Ct/ C_3N_4 在2 h内对RhB的降解率依次为54.2%、56.1%、75.3%、99.0%、88.7%,经N-Ct修饰后的 C_3N_4 复合材料对RhB的脱色效果要远高于未修饰的板状 C_3N_4 ,显示

出优越的可见光催化活性。另外,随着N-Ct含量升高,不同合成比例的复合材料对RhB的降解效果先升后降,5%N-Ct/ C_3N_4 表现出了最好的光催化活性,脱色率达到99.0%,高于10%N-Ct/ C_3N_4 和1%N-Ct/ C_3N_4 。因此,后续机理研究以5%N-Ct/ C_3N_4 作为主要研究对象并解释其效能最优的原因。此外,物理混合对照样品5%N-Ct+ C_3N_4 对RhB的脱色率仅为56.1%,间接表明复合材料在合成中发生了有利于光催化活性提升的反应,体现了合成方法的优越性。

TOC去除率能较好地展示光催化材料对有机污染物的碳化效果。在可见光条件下,不同材料对RhB的TOC去除率见图3。

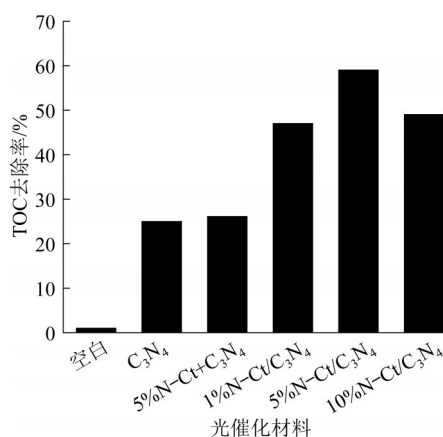


图3 可见光下不同材料对RhB的TOC去除率

Fig. 3 TOC removal rate of RhB under visible light by different materials

从图3可以看到,不加任何材料时RhB几乎没有发生脱色,与前面结论一致。N-Ct/ C_3N_4 复合材料对RhB的TOC去除率较 C_3N_4 高,说明N-Ct的掺杂提高了 C_3N_4 的可见光催化活性。具体地, C_3N_4 、5%N-Ct+ C_3N_4 、1%N-Ct/ C_3N_4 、5%N-Ct/ C_3N_4 、10%N-Ct/ C_3N_4 对RhB的TOC降解率分别为25.0%、26.1%、47.5%、59.0%和49.0%。复合材料比 C_3N_4 的TOC降解率高了22.5%~34.0%,且5%N-Ct/ C_3N_4 的TOC降解率最高。值得注意的是,混合物5%N-Ct+ C_3N_4 的TOC降解率仅相当于 C_3N_4 材料的水平,说明经过合成之后的材料才具有较好的光催化活性。

光催化材料不仅需要催化效果好、合成方法简单、易于回收,还应具有一定的稳定性。为验证材料的稳定性,本研究选取5%N-Ct/ C_3N_4 复合材料作为研究对象,收集反应后的混合溶液,依次经离心、洗涤、浸泡和干燥后重新制成固体颗粒,然后将材料进

行重复利用实验。复合材料循环利用次数对 RhB 可见光催化脱色率的影响见图 4。

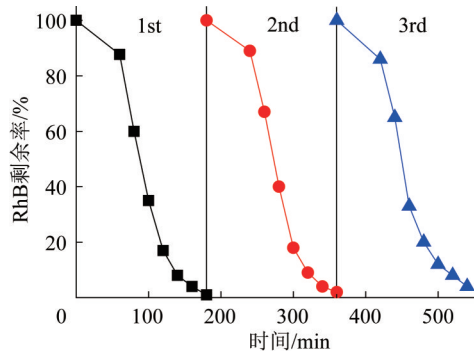


图4 循环次数对 RhB 可见光催化脱色率的影响

Fig. 4 Effect of cycles on decolorization rate of RhB under the visible light

由图 4 可知,经 3 次循环使用之后,复合材料对有机污染物的可见光催化降解效果并没有发生显著变化,说明材料具有较好的稳定性,可以被循环利用。

2.2 XRD 分析

图 5 为 N-Ct/ C_3N_4 复合材料的 XRD 图谱。

如图 5 所示, C_3N_4 在 13.0° 和 27.3° 处存在特征峰, 13.1° 处衍射峰是由于芳香类物质垒叠堆积形成,即为三均三嗪结构的特征峰,对应的晶面间距 d 为 0.685 nm ,与石墨相 C_3N_4 的 (100) 晶面衍射峰相符;其次,以 (002) 晶面为中心的强衍射峰位于 27.3° 处,晶面间距 d 为 0.325 nm ,归属于共轭芳香环的堆积峰,符合 C_3N_4 的标准结构^[6]。在引入 N-Ct 后,复合材料在 26.3° 、 43.0° 以及 52.0° 处发现了属于

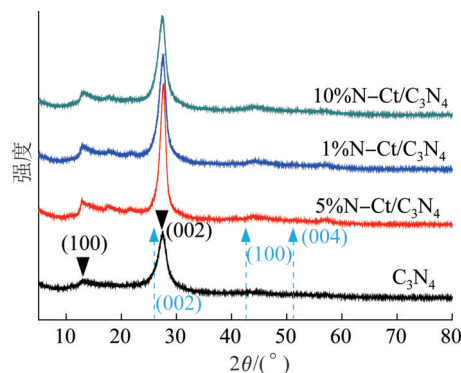


图5 复合材料的 XRD

Fig. 5 XRD patterns of the composite materials

N-Ct 的 (002)、(100) 和 (004) 晶面的特征峰^[7];复合材料处于 26.3° 处的特征峰和 27.3° 处的 C_3N_4 特征峰距离过近而发生相互重叠,使得复合材料在此处的峰强增强。复合材料的衍射峰强度比纯 C_3N_4 的峰强显著增强,表明复合材料具有良好的结晶度和较少的缺陷。复合材料的晶型并没有随着 N-Ct 含量的升高而加强, $5\%\text{N-Ct}/C_3N_4$ 的晶型明显好于其他材料,较好的晶型有利于其成为结构稳定的催化剂,这与其在光催化降解性能上的出色表现一致。

2.3 形貌分析和元素分布

根据本研究复合材料采用的合成方法,单氰胺发生聚合反应生成 C_3N_4 的场所位于 N-Ct 表面,即均匀的 N-Ct 为 C_3N_4 的形成提供了载体,形成了 C_3N_4 包裹 N-Ct 空心柱体的独特形貌,这有利于 C_3N_4 和 N-Ct 之间形成紧密的反应界面。图 6 为 C_3N_4 和 $5\%\text{N-Ct}/C_3N_4$ 的电镜及元素分布图像。

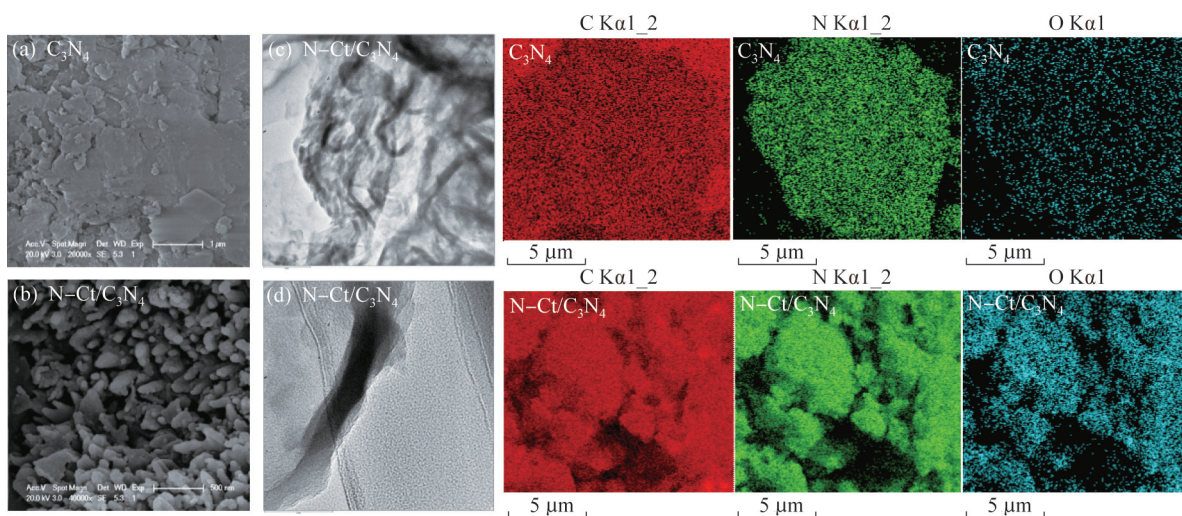


图6 复合材料的扫描和透射电镜(左)和元素分布图像(右)

Fig. 6 SEM/TEM images (left) and element mapping (right) of composite materials

如图6(a)~(d)所示,标准板状 C_3N_4 经N-Ct修饰后,复合材料的表面形貌发生了较大变化,平整的表面变为凹凸或褶皱状,并且出现了较多孔洞,N-Ct/ C_3N_4 复合材料中两组分之间形成了紧密的界面。由于 C_3N_4 增大的比表面积和N-Ct固有的巨大比表面积,复合材料在吸附污染物方面有着天然的优势。

元素成像分析进一步揭示了材料中主要元素的种类和其在材料表面的分布情况[图6(右)]。 C_3N_4 中碳、氮2种元素组成了 C_3N_4 的基本骨架,2种元素在元素分布图像中均匀分布,较少的氧元素主要来源于吸附和少量的氧化作用。经N-Ct修饰后,氮元素图像中颜色密度增大,显示出氮元素含量增大,后续将在光电子能谱中进一步分析。同时可以发现,复合材料合成后,氧元素含量明显增多,原因在于N-Ct中存在氧元素以及合成过程中不可避免地引入部分空气,导致材料发生轻微氧化。

2.4 光电子能谱分析

图7为 C_3N_4 和5%N-Ct/ C_3N_4 的N 1s谱图。

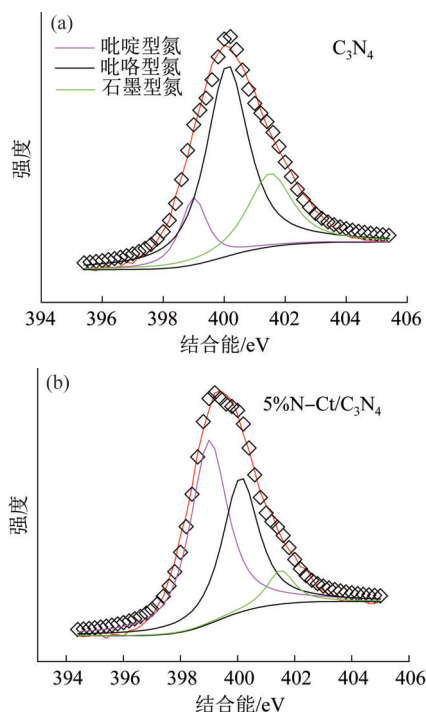


图7 C_3N_4 和5%N-Ct/ C_3N_4 的N 1s XPS谱图

Fig. 7 N 1s XPS spectra of C_3N_4 and 5%N-Ct/ C_3N_4

从图7可以观察到, C_3N_4 和5%N-Ct/ C_3N_4 的峰型均不对称,说明在2种材料中N元素存在多种化学状态。N 1s谱可以分解为3个典型的氮峰,分别对应于吡啶型氮(Pyridinic-N)、吡咯型氮(Pyrrolic-N)

以及石墨型氮(Graphitic-N),结合能分别位于399.0 eV、400.1 eV和401.5 eV处。吡啶型氮在碳材料边缘(包括由于空缺陷造成的边缘),位于 π 共轭系统中并且为 π 系统提供一个p电子;吡咯型氮与2个碳原子键合,构成五元杂环结构并向p系统提供2个p电子;石墨型氮代替碳原子并键合到碳平面的3个碳原子中^[8]。图7显示,复合材料中吡啶型氮比例显著提高,原因可能来源于N-Ct以及在N-Ct存在条件下复合材料中的N键发生了转化。由于吡啶型氮位点与含氮材料的表面特性密切相关,吡啶型氮的增加会显著改变复合材料的接触面积和粗糙度,提升其吸附催化性能^[9-10]。

2.5 紫外-可见光吸收光谱和光致发光光谱分析

高效宽谱的光学吸收能力是确保催化剂光催化性能的一个必要条件。在本研究中, C_3N_4 和复合材料的紫外-可见光吸收光谱和光致发光光谱如图8所示。

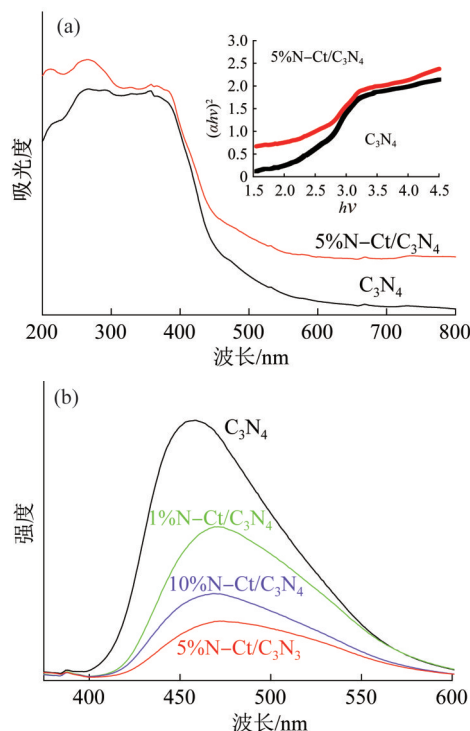


图8 C_3N_4 和5%N-Ct/ C_3N_4 的紫外-可见光吸收光谱(a)和光致发光光谱(b)

Fig. 8 UV-vis DRS (a) and PL spectra (b) of C_3N_4 and 5%N-Ct/ C_3N_4

由图8(a)可知, C_3N_4 在可见光区域内的光吸收能力比较弱,经N-Ct修饰形成的复合材料在可见光区域的光吸收能力发生显著提升,并且发生了一定程度的红移,意味着复合材料在可见光激发下会产

生更多的光生电子-空穴对, 光催化性能得到显著提升。为进一步探索复合材料对光利用能力提高的原因, 利用式(2)进行理论计算, 并形成相应的 Tauc 图谱, 从而研究复合材料的带隙。参数 α 、 h 、 ν 、 E_g 以及 n 分别对应吸收系数、普朗克常数、光的频率、带隙能量和常数^[11], 在计算过程中, 考虑 C_3N_4 和 N-Ct/ C_3N_4 材料的 Tauc 图中存在线性部分, 推断材料具有直接带隙, n 取 1。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

经计算, 复合材料的带隙宽度约为 2.19 eV, 相比 C_3N_4 (2.69 eV) 的带隙宽度显著降低, 表明经过 N-Ct 修饰后, 复合材料的禁带宽度显著降低, 复合材料对可见光的吸收能力加强。以上结果也可以证明 N-Ct 成功地与 C_3N_4 形成了复合物, 并且显著提高了 C_3N_4 的光催化性能, 为 N-Ct 可以影响 C_3N_4 的电子结构和光学性能提供了有力证据。

为进一步探讨 N-Ct 引入后, 复合材料光生载流子的迁移、捕获和复合等行为规律, 对复合材料进行了光致发光光谱测试, 结果如图 8(b) 所示。 C_3N_4 的发光峰位于约 460 nm 处, 引入 N-Ct 后, 光致发光强度显著降低, 主发光峰稍有红移, 充分表明 C_3N_4 和 N-Ct 之间形成了较好的异质结, 从而降低了光生电子-空穴复合的概率, 提高了材料的光催化活性。同时, 通过对比其他合成比例的复合材料发现, 5%N-Ct/ C_3N_4 拥有最低的光致发光强度, 说明其光生电子-空穴复合概率最低, 间接解释了在光催化降解性能实验中 5%N-Ct/ C_3N_4 拥有最好效果的原因。

2.6 光催化机理分析

根据上述表征及相关分析, 总结出 N-Ct/ C_3N_4 复合材料降解污染物的光催化机理, 如图 9 所示。

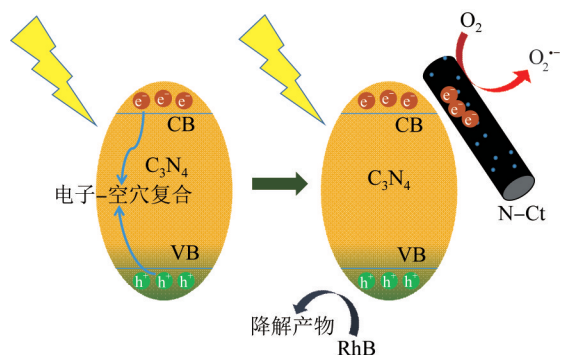


图9 N-Ct/ C_3N_4 复合材料的光催化机理

Fig. 9 Photocatalytic mechanism of N-Ct/ C_3N_4 composite materials

普通板状 C_3N_4 禁带宽度较大, 对可见光利用程度有限, 在可见光照射情况下, 虽然有光生电子-空穴被激发出来, 但是电子和空穴可在极短的时间内发生复合, 导致 C_3N_4 的光催化活性不高。经 N-Ct 修饰后, 复合材料形成了新型的 N-Ct/ C_3N_4 异质结, 禁带宽度降低, 从而提高了复合材料对可见光的利用能力。更重要的是, 在光催化反应过程中, N-Ct 可利用其自身极强的导电性迅速导离 C_3N_4 中产生的光生电子, 改变光生电子的传输方向, 从而有效阻碍了光生电子和空穴的复合, 提高了两者的分离效率, 最终使得复合材料的光催化性能大幅提升。

以往研究表明, 破坏污染物的活性组分主要为光降解反应中生成的 h^+ 、 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ ^[12-13]。然而, 从热力学角度分析, C_3N_4 的导带能级 $E_{CB} = -1.12$ V, 价带能级 $E_{VB} = +1.57$ V; $O_2/O_2^{\cdot -}$ 的氧化还原电位为 -0.33 V, $OH^-/\cdot OH$ 的氧化还原电位为 $+1.99$ V。更负的 C_3N_4 导带能级导致光生电子可将 O_2 还原成 $O_2^{\cdot -}$; C_3N_4 的价带能级低于 $OH^-/\cdot OH$ 的氧化还原电位, 光生空穴不能将 OH^- 氧化为 $\cdot OH$ 。因此, 从反应可行性角度推测, 在降解 RhB 过程中起核心作用的是 h^+ 和 $O_2^{\cdot -}$ 。

3 结论

通过 N-Ct 与固态单氰胺混合后热制备, 成功合成了具有结构优势的 N-Ct/ C_3N_4 复合材料, 其在光降解 RhB 过程中表现出色, 显示出优越的可见光光催化活性和稳定性, 可进一步用于染料废水等难降解有机物的处理工艺中。

相比 C_3N_4 , N-Ct/ C_3N_4 复合材料具有较好的晶体结构以及更丰富的活性氮组分。在光利用方面, 经 N-Ct 修饰后形成的复合材料具有较窄的禁带宽度, 对可见光的吸收能力有所增强。更重要的是, 在利用复合材料光降解有机污染物过程中, N-Ct 利用其自身极强的导电性迅速导离 C_3N_4 中产生的光生电子, 改变了光生电子的传输方向, 从而有效阻碍了光生电子和空穴的复合, 提高了两者的分离效率, 最终使得复合材料的光催化性能大幅提升。

参考文献

- [1] 薛翌. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17. XUE Gang. Technology progress of dyeing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 10-17.

(下转第 123 页)