

硝酸辅助合成氮缺陷石墨型氮化碳材料及光谱学分析

陈闽南, 陶红*, 宋晓峰, 王怡心, 邵玲, 韩啸, 刘伟, 殷广艺, 谢心语, 严南峡

上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093

摘要 通过硝酸辅助高温缩聚三聚氰胺的方法合成了氮缺陷石墨型氮化碳($g-C_3N_4$)光催化材料, 并利用 scanning electron microscope (SEM), brunauer emmett teller (BET), X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 和 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) 等手段对其微观结构和光谱学特征进行了分析, SEM 给出了氮化碳和改性材料的表面微观形貌, 改性材料表现出了更小的孔径与更加粗糙类似于“矾花”状的表面, 说明硝酸的加入显著改变了材料的表面结构。BET 图谱可以明显看出硝酸辅助合成材料显示出了较大的比表面积和孔径。XRD 图谱显示改性后的材料保持了氮化碳材料的一般结构特征, 并且两个特征峰均发生了峰宽以及角度的变化, 说明了酸辅助可以改变原材料的结构。从 UV-Vis 图谱中看出改性材料发生了明显的红移现象, 说明材料对可见光的响应较原始氮化碳材料有一定增强。FTIR 图谱显示改性后材料在保持原有材料基团的基础上碳氮单键以及氨基基团增多等变化。从 XPS 图谱中发现改性材料的结合能以及峰面积发生变化, 由此得出 N 元素含量显著提高, 推测由于三聚氰胺与硝酸产生部分反应后被高温焙烧引入硝酸中的氮元素。最后测试了材料在可见光和太阳光照射下的催化性能。结果表明, 该方法不仅简单易行, 硝酸消耗量低, 而且合成的 $g-C_3N_4$ 材料具有很好的多孔结构、更小的粒度和更高的比表面积等微观结构优势, 以及增强的光吸收响应特征, 更重要的是与由其他方法合成材料的碳氮(C/N)比上升不同, 该方法合成的材料 C/N 比有明显的下降趋势, 氨基基团也有增多的表现, 这可能因硝酸与三聚氰胺在高温烧结过程中的化学反应所导致。可见光和太阳光照射催化降解罗丹明 B(RhB) 的试验结果表明, 当硝酸用量为 2 mL 时 $g-C_3N_4$ 材料的催化效果最佳, 降解率均达到 99%, 分别是无硝酸条件下的 2.8 倍和 2.5 倍, 并且材料的循环性降解测试表明材料的可回收性强。这种高效易得、方便工业化推广和可回收性强的 $g-C_3N_4$ 材料为今后的实际应用提供了极好的参考。

关键词 氮缺陷石墨型氮化碳($g-C_3N_4$); 硝酸; 氮缺陷; 光催化

中图分类号: X703

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2159-05

引言

长期以来人们越来越关注氮缺陷石墨型氮化碳($g-C_3N_4$)光催化材料的研究, 作为新一代非金属聚合物催化剂, $g-C_3N_4$ 表现出很多非凡的特性, 比如稳定性好, 光学电学性质良好。 $g-C_3N_4$ 已经广泛应用在有机合成, 燃料电池和光催化治理污染物等领域^[1-2]。然而 $g-C_3N_4$ 的光催化性能仍然有很多不足之处。比如, 由于其制作过程主要是高温缩聚, 导致了其较低的比表面积, 光生电子空穴对的高复合率, 以及有限的活性中心。

为了解决这些问题, 人们研究了很多方法以改善 $g-C_3N_4$ 光催化性能。包括各种金属或非金属掺杂, $g-C_3N_4$ 纳米结构的制备, 以及构建 $g-C_3N_4$ 为基础、有异质结构的纳米复合材料。其中, 结构缺陷是提高材料光催化性能的有效方法。有研究通过弱氧化条件下 $g-C_3N_4$ 的氧蚀刻, 使其变为多孔 $g-C_3N_4$ 纳米薄片, 此多孔结构提供了较大的比表面积和更多的催化活性位点, 可以提高电子传递能力, 并且其多孔性还有利于光生载流子的快速扩散, 最终提高光催化效果^[3-4]。元素缺陷也是材料改性中常用的手段, Ma 等通过盐酸处理进行了初步探究^[5]。研究中使用硝酸辅助一步高温缩聚法最终合成了粒径小, 比表面积大的氮缺陷 $g-C_3N_4$ 材料,

收稿日期: 2019-06-07, 修订日期: 2019-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51679140)资助

作者简介: 陈闽南, 1995 年生, 上海理工大学环境与建筑学院硕士研究生 e-mail: 2664417254@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: taohong126126@126.com

并通过可见光和太阳光照射下 RhB 的催化降解能力来评价其光催化性能,为 $g-C_3N_4$ 在环境净化领域的现实应用提供了新的参考依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

取不同体积的硝酸(质量分数 68%)溶液与一定量三聚氰胺搅拌混合烘干,然后将烘干后的样品在马弗炉加热至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 4 h。待样品自然冷却后,研磨筛分,最终得到硝酸改性的 $g-C_3N_4$ 材料。根据硝酸用量的不同,样品分别标记为 $g-C_3N_4-x$, x 为硝酸毫升数,分别为 0, 0.5, 1, 2, 5, 10。

1.2 材料的谱学性能表征

通过 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测定样品的晶体结构(XRD)。通过 Tescan Vega3(SEM)观察样品的微观结构和形态。在 UV-Vis 光谱仪(UV-2600 Shimadzu)上记录 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)。在(Thermo Smart omni-transmission)上记录傅里叶变换红外(FTIR)光谱。在 Thermo Fisher Scientific EscaLab 250Xi 上记录 X 射线光电子能谱(XPS):样品的比表面积(BET)通过 77K 的氮气吸附解吸等温线(ASAP2460)进行测试。

1.3 催化剂的光催化实验

通过可见光和太阳光照射下染料罗丹明 B(RhB)降解率来测定样品的光催化活性。在 50 mL 浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中加入 50 mg 催化剂,然后在黑暗条件下搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡。可见光采用 300 W 的高压卤素灯,并用滤光片滤去紫外光,太阳光则不用滤光片。光照期间,以恒定时间间隔内分别取出 5 mL 反应溶液,然后离心两次($10\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 min)分离催化剂,取上清液,通过紫外-可见分光光度计(UV-2600)在 554 nm 波长处测量得到 RhB 溶液的浓度。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所有样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 1 可知, $g-C_3N_4$ 的两个典型衍射峰都非常明显,表明 $g-C_3N_4$ 的一般结构都得到了很好的保留。位于 13.1° (100)与 27.5° (002)的峰分别对应于 3-s-三嗪环单元的面内结构填充基序和芳香族链段的层间堆积,这是 $g-C_3N_4$ 的基本结构^[5]。从图中观察到随着加酸量的提高,(100)峰逐渐减弱而后回升,这表示了面内填充结构的改变。分析可能归因于硝酸在高温下分解成各种气体,如分子氧和氮氧化物,这些气体与 CO_2 形成氧化环境破坏 $g-C_3N_4$ 的微观结构^[6],从而导致面内填充结构的改变。五种催化剂的峰(002)先变弱后变强,并且横向的峰也位移到更高的 2θ 角度,也说明了纳米结构逐渐变小的堆叠距离,也从宏观上表明材料较小的粒径。轻微的峰变宽体现了石墨结构的轻微变形外,这可能归因于酸的作用,还可以发现加酸量在 2 mL 左右特征峰最弱,继续增加

酸的量会发现峰会变得更强。这表明一定量的酸可以与 $g-C_3N_4$ 在热聚合过程中导致材料框架内有序结构的损失。

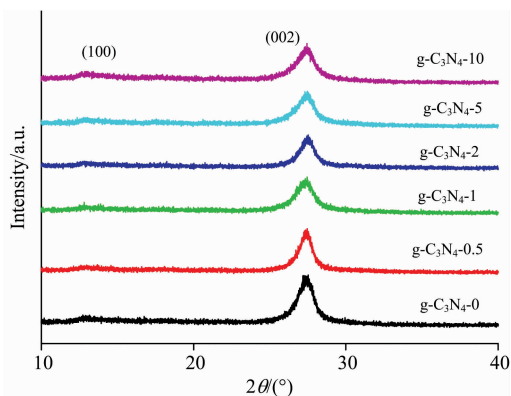


图 1 $g-C_3N_4$ -(0, 0.5, 1, 2, 5, 10) 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $g-C_3N_4$ -(0, 0.5, 1, 2, 5, 10)

2.2 UV-Vis 分析

由图 2 观察到 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4\text{-HNO}_3$ 材料在可见光范围内表现出典型的半导体吸收特征,说明硝酸的处理并未完全改变材料的光学性质。还可以从图中看出样品吸收对光显示出明显的红移,说明材料对可见光响应有一定程度的增强。这可能是硝酸与三聚氰胺的水热反应导致了材料的微观结构缺陷,从而改变了光催化剂的光学性质和电子能带结构。

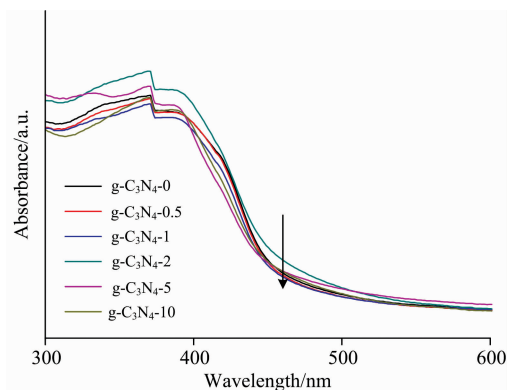


图 2 $g-C_3N_4$ -(0, 0.5, 1, 2, 5, 10) 的 UV-Vis 图谱
Fig. 2 UV-Vis spectrum of $g-C_3N_4$ -(0, 0.5, 1, 2, 5, 10)

2.3 XPS 分析

为了对材料的变化和化学键有更深入了解,测试了材料的 X 射线光电子能谱(XPS)光谱,图 3 所示材料之间存在明显的差异,其中 $\text{C}(1s)$ 谱呈现在 288.0 和 284.6 eV 两个结合能^[7],分别对应到 $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键, 285.1 eV 处的结合能可能归因于 $\text{C}-\text{NH}_2$, 图中可以看出位于 288.0 eV 的峰面积增大,说明了 $\text{C}-\text{N}$ 单键的增多,也证实了 FTIR 中 $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ 基团的破坏,并且结合能向更高结合能偏移 0.2 eV , $\text{N}1s$ 在 $g-C_3N_4$ 呈现出三个峰,结合能分别为 398.6 , 399.6 和 401.0 eV ^[8],分别对应于 N_{2c} , N_{3c} 和 NH_x 基团,可以观察到位于 398.6 eV 结合能的主峰峰面积变大, 399.6 eV 结合能向更高位置偏移 0.2 eV , 位于 401.0 eV 结合能的峰面积显示明显的增大,表明 NH_x 的增多。表 1 给出了三个

样品元素含量, 由表 1 发现随着硝酸加入量的提高, C/N 比降低, N 含量增多, 也对应于 NH_x 基团增多。这可能归因于三聚氰胺和硝酸混合后反应产生铵盐, 从而在高温缩聚中影响了元素比例, 导致部分三聚氰胺在高温缩聚中未转化, 进而影响 C, N 和 O 比例, 也与 XPS 中元素变化相对应。

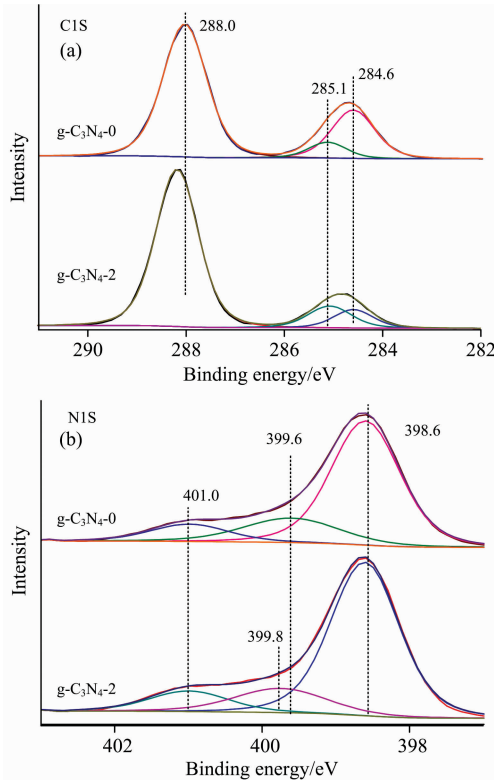


图 3 $\text{g-C}_3\text{N}_4-0$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 的 C1S(a) 与 N1S(b) 结合能拟合图

Fig. 3 Fitted figure of C1S (a) and N1S (b) binding energy of $\text{g-C}_3\text{N}_4-0$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4-2$

表 1 $\text{g-C}_3\text{N}_4-(0, 2, 10)$ 的元素含量表

Table 1 Element content table of $\text{g-C}_3\text{N}_4-(0, 2, 10)$

样品编号	C	N	O	N/C
$\text{g-C}_3\text{N}_4-0$	43.62	52.45	3.92	1.202
$\text{g-C}_3\text{N}_4-2$	42.13	54.64	3.23	1.297
$\text{g-C}_3\text{N}_4-10$	41.65	55.85	2.5	1.341

2.4 FTIR 分析

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征材料的官能团(见图 4), 五种 $\text{g-C}_3\text{N}_4-\text{HNO}_3$ 均显示出未经硝酸处理的石墨型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 典型的特征峰, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 810 cm^{-1} 处的吸收带, 对应于七嗪环的面外弯曲振动模式, 说明了具有三聚氰胺 NH/NH_2 基团的存在。 $900\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带归因于 N-C=N 的存在。并且随着加酸量的提高, 峰值变弱, 说明了基团被破坏。对应于 XPS 表征中 C-N 单键增多, 双键被破坏, 这与 XPS 的分析结论相一致。 $3\,000\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的峰宽对应于一 NH 或 OH 的伸缩振动^[9], 并且观察到随着加酸量的升高, 拉伸强度变大, 基团增多。表明硝酸和三聚氰

胺在水热条件下反应生成了较多的活性点位, 这些活性点位在高温缩聚时被保留下来, 这可能对材料的吸附性能和催化效果有很好的提升作用。

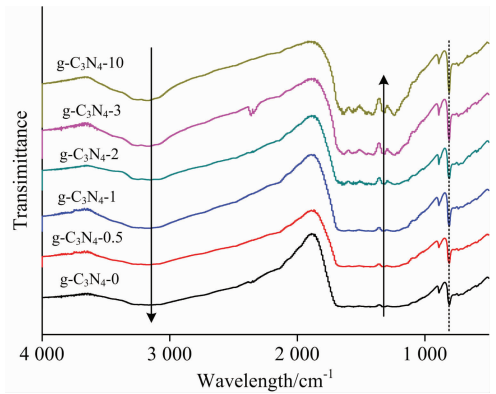


图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4-(0, 0.5, 1, 2, 5, 10)$ 的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectrum of $\text{g-C}_3\text{N}_4-(0, 0.5, 1, 2, 5, 10)$

2.5 SEM 和 BET 分析

用 SEM 观察各样品表观形态, 图 5(a) 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品微观形貌, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以块状显示, 且大小不均匀, 与文献报道一致^[10], 并且从 SEM 图像中观察到因为硝酸辅助引发的 N 缺陷使得样品表面产生不同程度的粗糙。尤其是 $\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ [图 5(b)] 的样品, 表面表现出较为明显的“矾花”状, 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出完全不同的形貌, 推测由于高温以及各种氧化气体的作用使得材料产生大量的微孔。

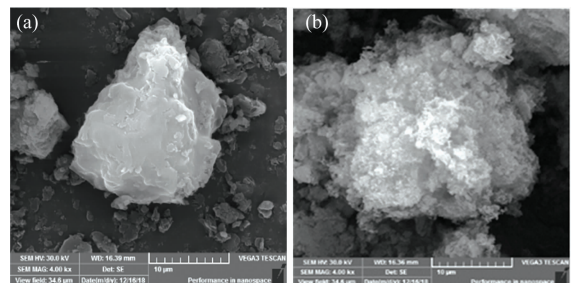


图 5 $\text{g-C}_3\text{N}_4-0$ (a) 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ (b) 的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of $\text{g-C}_3\text{N}_4-0$ (a) and $\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ (b)

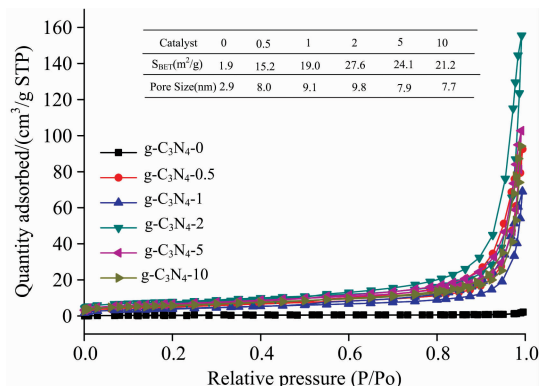


图 6 $\text{g-C}_3\text{N}_4-(0, 0.5, 1, 2, 5, 10)$ 的 N_2 吸附脱附曲线图

Fig. 6 N_2 adsorption and desorption curve of $\text{g-C}_3\text{N}_4-(0, 0.5, 1, 2, 5, 10)$

为了比较不同样品原始 $g-C_3N_4$ 和氮缺陷 $g-C_3N_4$ 的比表面积,测试了 N_2 吸附和解吸等温线。由图 6 可以看出所得到的催化剂的等温线是经典的 IV 型,表明样品存在中孔^[11]。然而原始 $g-C_3N_4$ 几乎观察不到滞后曲线,表明 $g-C_3N_4$ 孔径结构较差。其 BET 比表面积分别是 1.9, 15.2, 19.0, 27.6, 24.1 和 21.2 $m^2 \cdot g^{-1}$ 。表明不同样品之间的比表面积有差距,尤其是加酸量 2 mL 的样品显示出最高的比表面积,另外孔径大小分别是 2.9, 8.0, 9.1, 9.8, 7.9 和 7.7 nm,可以明显的看出硝酸辅助合成材料表现出较大的孔径,并且孔径大小随着加酸量的增加,孔径尺寸先变大后变小,这可能是由于硝酸的加入导致 $g-C_3N_4$ 材料的层状结构出现了不同程度的褶皱,进而造成了这种中孔的微观结构尺寸变化。

2.6 光催化性能研究

以上述不同材料分别作为光催化剂。另外设置一个不加催化剂的罗丹明 B 溶液作为空白对照,研究了罗丹明 B 溶液在模拟可见光照射下的催化降解情况。图 7 中 c/c_0 表示光催化过程中罗丹明 B 的剩余浓度与光催化之前的浓度之比。从图中可以看出在可见光照射下,罗丹明 B 溶液的浓度几乎没有发生变化,暗反应吸附 30 min 可以看出样品的吸附能力存在着不同程度的差异,样品 $g-C_3N_4-2$ 有较好的吸附效果,这可能是由于材料良好的中孔结构和较多的表面活性基团提高了材料对有机物的吸附能力。在可见光的照射下,样品对染料的降解效果很明显,其中 $g-C_3N_4-2$ 在 90 min 对染料降解就达到了 99%,而原始的 $g-C_3N_4$ 在相同时间降解效率只有 35%。再对比同类样品,加酸量 0.5 和 1 mL 的样品降解效率略微高于原始 $g-C_3N_4$,可见加酸量也是影响材料光催化效果的重要原因。

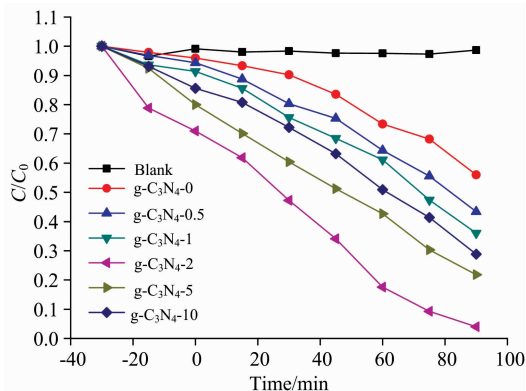


图 7 不同样品在可见光下降解罗丹明 B 的效果

Fig. 7 Degradation of Rhodamine B in different samples under visible light

图 8 为材料在太阳光照射下催化降解罗丹明 B 的效果, RhB 溶液浓度在太阳光照射下仍然处于基本不变的状态。从图 8 可以看出原始 $g-C_3N_4$ 最后降解率仅有 40%,而 $g-C_3N_4-2$ 在 90 min RhB 即降解了 99%,是原始材料的 2.5 倍,显示了最好的降解效果。

在材料循环性测试中,选取 $g-C_3N_4-2$ 材料做光催化循

环实验,从图 9 可以看出经过 3 轮的循环降解,材料对罗丹明 B 溶液的降解效果有所下降,但仍保持在 80%左右,证明了制备的催化剂在光反应时稳定性良好。催化剂循环使用 3 次后的脱色率较第一次使用时下降了 17.5%,并且越循环到后面,其对底物的吸附性能较上一次变差。分析催化效果变差的原因也许是催化剂重复利用后,有过多第一次没有反应完全的底物分子覆盖在光催化剂表面,减少了吸收光子的有效面积。另一种可能原因是 $g-C_3N_4-2$ 在回收过程中因为系统误差而损失。

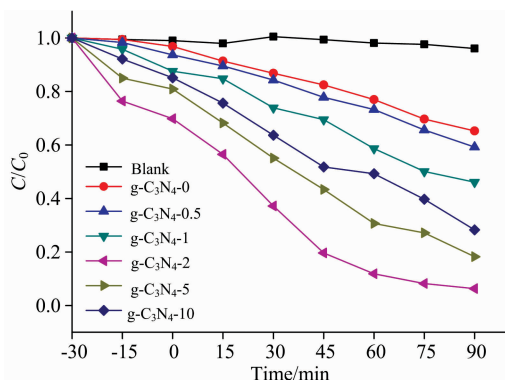


图 8 不同样品在太阳光下降解罗丹明 B 效果

Fig. 8 Degradation of Rhodamine B in different samples under sunlight

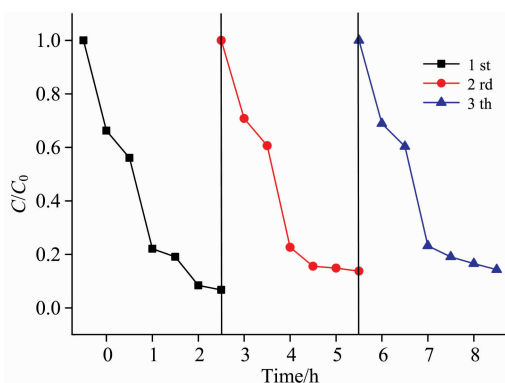


图 9 $g-C_3N_4-2$ 的循环性效果图

Fig. 9 Cyclic effect diagram of $g-C_3N_4-2$

3 结论

引入硝酸辅助破坏了原始 $g-C_3N_4$ 的部分结构,并且与查阅的文献 N 含量减少相反,此材料结构中 N 比例增加,单键增加形成氮含量增多的结构缺陷,从而影响其光催化活性和材料的物理和化学特性,与原始 $g-C_3N_4$ 材料相比,处理后的材料在具备原始材料的基本结构基础上显现出较大的比表面积,较细的粒度,还表现出扩大的可见光吸收范围。这就决定了材料更强的吸附特性、光催化活性和可回收性,这对环境修复有重大意义。本研究为氮缺陷 $g-C_3N_4$ 材料的制备提供了一种较为简单可行的方法,且获得对有机污染物明显的降解效果。

References

- [1] Zhao Z, Sun Y, Dong, F. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 15.
- [2] XUE Juan-qin, DAI Ji-zhe, WANG Zhen-xing, et al(薛娟琴, 代继哲, 王真星, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(4): 1219.
- [3] Guo Y, Xiao Limin, Zhang Min, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 432.
- [4] Ma H, Shi Z, Li Q, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2016, 99: 51.
- [5] Yang P, Ou H, Fang Y, et al. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(14): 4050.
- [6] Chang F, Deng B, Luo J, et al. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 270.
- [7] Tian N, Zhang Y H, Li X W, et al. *Nano Energy*, 2017, 38: 72.
- [8] Wu J, Li N, Fang H B, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 20.
- [9] Mo Z, Xu H, Chen Z, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017; S0926337317311050.
- [10] Yabin J, Zongzhao S, Chao T, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018; S0926337318307975.
- [11] Goglio G, Foy D, Demazeau G. *Materials Science and Engineering Report*, 2008, 58(6-7): 195.

Spectroscopic Analysis of Nitric Acid-Assisted Synthesis of Nitrogen-Defected Graphite Carbon Nitride Materials

CHEN Min-nan, TAO Hong* , SONG Xiao-feng, WANG Yi-xin, SHAO Ling, HAN Xiao, LIU Wei, YIN Guang-yi, XIE Xin-yu, YAN Nan-xia

School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract Nitrogen-defective $g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalytic materials were synthesized by nitric acid-assisted high-temperature polycondensation of melamine. The microstructure and spectroscopic characteristics were analyzed by scanning electron microscope (SEM), Brunauer Emmett Teller (BET), X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). The modified material of SEM images exhibits a smaller pore size and a rougher surface resembling a "flower" shape, indicating that the addition of nitric acid significantly changes the structure of the material. The BET spectrum clearly shows that the nitric acid-assisted synthetic material exhibits a large specific surface area and pore size. The XRD pattern shows that the modified material not only maintains the general structural characteristics of the carbon nitride material, but also changes the peak width and angle at both peaks, indicating that assistance of the acid can change the structure of the raw material. It is seen from the UV-Vis spectrum that the modified material has a significant red shift phenomenon, indicating that the material has a certain enhancement to the visible light compared to the original carbon nitride material. The FTIR spectrum shows that the modified material has a change in the carbon-nitrogen single bond and an increase in the amino group on the basis of maintaining the original material groups. From the image of the XPS spectrum, it was found that the binding energy of the modified material and the peak area changed, and the N element content was significantly improved. It is speculated that the conversion of the melamine caused by the action of nitric acid caused the increase of nitrogen. Finally, the Catalytic performance of the materials was tested under visible light and sunlight. The results show that the method is not only simple, the consumption of nitric acid is also low, and the synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ material has better micro-structure advantages such as porous structure, smaller particle size and higher specific surface area, and more importantly, The C/N ratio of the materials synthesized by this method has a significant downward trend, and the amino groups also have an increased performance, which may be caused by the chemical reaction between nitric acid and melamine during high-temperature sintering. The results of catalytic degradation of RhB by visible light and sunlight showed that the catalytic effect of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was the best when the volume of nitric acid was 2 mL, and the degradation rate reached 99%, which was 2.8 times and 2.5 times than non-nitric acid materials, respectively. The cyclic degradation test of the material indicates that the material has high recyclability. This materials which include highly efficient, easy-to-industrial and recyclable provides an excellent reference for future practical applications.

Keywords Nitrogen-defective $g\text{-C}_3\text{N}_4$; Nitric acid; Nitrogen deficiency; Photocatalysis

* Corresponding author

(Received Jun. 7, 2019; accepted Oct. 20, 2019)