

文章编号: 1674-2869(2016)02-0109-05

## 基于前驱体热化学性质调控 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的合成

覃艳蕾, 丁耀彬, 张广丽, 唐和清\*

中南民族大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:**提出了一种程序升温制备高光催化活性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的方法. 以硫脲为前驱体, 测得并分析了其 TG/DSC 曲线. 基于在不同相转变温度条件下前驱体的化学转化, 采用程序升温的方法制备了类石墨相氮化碳 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 采用 SEM、TEM、FTIR、DRS、PL 等技术, 对所制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的化学结构、形貌和光学性质进行了表征, 并探究了不同程序升温方式对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化性能的影响. 结果表明, 在硫脲相转变温度为 260 °C 和 426 °C 各保温 1 h, 550 °C 保温 4 h, 所制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为疏松层状堆叠的块状颗粒. 扩散反射光谱以及荧光光谱分析表明: 采用该程序升温方式可提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光生电子-空穴对的分离效率. 以罗丹明 B 为模型污染物, 评价了所得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性. 相较其它升温方式制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 采用提出的程序升温热聚法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可提高罗丹明 B 的可见光催化降解速率达 3 倍. 这种光催化活性的增强主要归因于其更大的比表面积和更高的光生电子-空穴分离效率.

**关键词:** 硫脲; 程序升温; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 光催化

**中图分类号:** O613.61; O643.36 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.002

## Controlled Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based on Thermo-Chemical Property of Precursor

QIN Yanlei, DING Yaobin, ZHANG Guangli, TANG Heqing\*

College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

**Abstract:** A programmed synthesis method was developed to prepare highly efficient photocatalytic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The TG/DSC thermograms were acquired and analyzed by using thiourea as the precursor. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was prepared by programmed (a multi-step temperature control) thermal polycondensation method based on the chemical conversion of precursor at different phase transformation temperatures. The textural structures, optical and electronic properties of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were systematically characterized by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electronic Microscopy, X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Diffuse Reflectance Absorption Spectroscopy and Fluorescence Spectroscopy. The effects of the multi-step temperature control during the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preparation were investigated on the photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. It was found that the obtained g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was composed of loosely stacked bulky sheets by keeping the temperature at 260 °C of the phase transformation temperature of thiourea for 1 h, then at 426 °C for another 1 h, and finally at 550 °C for 4 h. The diffuse reflectance absorption and fluorescence spectroscopic analysis indicated that the programmed synthesis promoted the dissociation of the photo-generated electron-hole pairs. The photocatalytic activity of the obtained g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was evaluated by using RhB as a model organic pollutant. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst obtained with the presently developed programmed synthesis method increased the photocatalytic degradation rate of RhB by about 3 times in comparison with the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared by a conventional method. The enhanced photocatalytic performance of the obtained g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was attributed to the increased specific surface area and improved separation of photo-generated electron-hole pairs.

**Keywords:** thiourea; programmed heating; graphitic carbon nitride; photocatalysis

收稿日期: 2016-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21377169)

作者简介: 覃艳蕾, 硕士研究生. E-mail: qin-yan-lei@163.com

\*通讯作者: 唐和清, 教授. E-mail: tangheqing@mail.scuec.edu.cn

## 1 引言

类石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )是一种新型非金属半导体光催化剂,其结构和性能易于调控,化学稳定性好,广泛应用于光催化降解有机污染物、光解水制氢制氧等,已成为光催化领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>.然而 $g-C_3N_4$ 还存在一些缺陷,比如表面积小、光生电子和空穴易复合、可见光利用率低等,使其光催化性能不理想<sup>[3]</sup>.科研工作者发展了多种方法对 $g-C_3N_4$ 进行改性,可归纳为:①调控 $g-C_3N_4$ 的形貌<sup>[4]</sup>;②调节其能带结构<sup>[5]</sup>;③形成半导体异质结复合物<sup>[6]</sup>,来增大其比表面积、优化其光吸收能力、促进光生电子-空穴对的分离等,进而提高 $g-C_3N_4$ 的光催化性能.

在 $g-C_3N_4$ 的制备过程中,前驱体的种类、制备方法和条件的差异也会导致 $g-C_3N_4$ 的理化性质发生改变,从而影响其光催化性能<sup>[1]</sup>.通过热诱导含有三嗪结构的化合物(如三聚氰胺)或通过低温加热可生成三嗪结构的前驱体(如氰胺、硫脲、尿素等),使其发生热缩聚反应也可以形成 $g-C_3N_4$ <sup>[7]</sup>,且是目前合成 $g-C_3N_4$ 的常用方法.但通过调节前驱体热缩聚反应过程中的温度来调控 $g-C_3N_4$ 的微观结构参数进而改善其光催化性能的研究尚鲜有报道.

本研究以硫脲为前驱体,根据其热缩聚过程中不同相转变温度下发生的化学转化,通过多步程序控温的热聚合方法制备 $g-C_3N_4$ ;以RhB为模拟污染物,评价其可见光催化降解能力,探究不同程序升温方式对所制 $g-C_3N_4$ 光催化性能的影响.对所制 $g-C_3N_4$ 材料的化学结构、形态和光学性能进行表征的基础上,考察其光催化活性增强机理.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与材料

硫脲和罗丹明B(RhB)购于国药集团化学试剂有限公司,以上所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水(18.2 M $\Omega$ ).

### 2.2 $g-C_3N_4$ 的制备

将8.0 g的硫脲研磨均匀后置于马弗炉中,以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至指定温度并保温一段时间,待其冷却至室温,收集产物,将其研磨成粉末.将在硫脲相转变温度煅烧所制得的 $g-C_3N_4$ 命名为CNT- $x$ ( $x$ 为硫脲的相转变温度, $x=260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $426\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).一步控温法的制备步骤为:由室温升温至550  $^{\circ}\text{C}$ ,保温4 h,所得样品命名为CNT-550-1 step.两步控温法的制备步骤为:由室温升温至260  $^{\circ}\text{C}$ ,保温1 h,然

后再升温至550  $^{\circ}\text{C}$ ,保温4 h,所得 $g-C_3N_4$ 命名为CNT-550-2 step.三步控温的制备步骤为:在260  $^{\circ}\text{C}$ 和426  $^{\circ}\text{C}$ 各保温1 h,550  $^{\circ}\text{C}$ 保温4 h,所制得的 $g-C_3N_4$ 命名为CNT-550-3 step.

### 2.3 $g-C_3N_4$ 的表征

采用德国耐驰仪器制造有限公司的209 F3 Tarsus型热重/差热综合热分析仪,在氮气气氛中测定样品的热化学性能;采用德国布鲁克公司D8 advanced型X射线衍射仪测定其XRD谱图;采用美国尼高力仪器公司Nexus 6700型傅里叶红外光谱仪,用KBr压片法测定其红外光谱;样品的形貌使用日本日立公司SU8010型场发射电镜和美国FEI公司Tecnai G2 20 S-TWIN型透射式电子显微镜观察.以 $\text{BaSO}_4$ 作为参比,利用日本岛津公司UV-2600型紫外可见分光光度计测量样品的固体紫外反漫射光谱;采用日本日立公司F-7000型荧光光谱仪,灯源为氙灯,在激发波长为366 nm下测定其固体荧光光谱.

### 2.4 $g-C_3N_4$ 的光催化活性评价

在室温条件下,分别将不同升温方式制得的 $g-C_3N_4$  (0.050 g)超声分散到50 mL 10  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的RhB溶液中,在黑暗条件下搅拌60 min以达到吸附平衡.用500 W卤钨灯( $\lambda>420\text{ nm}$ )作为可见光源,对反应液进行照射.每间隔一定时间,取出1.5 mL反应液,用离心机在12 000 r/min转速下离心2 min,移取上清液,用美国热电公司Evolution 201型紫外可见分光光度计测定上清液中RhB的吸光度,并计算其浓度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的表征

硫脲在热聚合过程中会发生热化学转化反应,并形成一些中间产物.图1为硫脲的TG/DSC曲线.从其DSC曲线可知,硫脲有4个吸热峰:185  $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰对应硫脲的熔点;在200~287  $^{\circ}\text{C}$ 之间的峰,对应硫脲缩聚成氰胺、再缩聚成三聚氰胺的热化学转化反应过程;259  $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰为氰胺转变成三聚氰胺;300  $^{\circ}\text{C}$ 和426  $^{\circ}\text{C}$ 的两个吸热峰对应三聚氰胺转变成具有tri-s-三嗪结构的蜜勒胺以及蜜勒胺继续缩聚生成 $g-C_3N_4$ 的过程<sup>[8]</sup>.由TG曲线可知,硫脲在200~300  $^{\circ}\text{C}$ 的失重率高达79.5%,这是由于硫脲在热缩聚过程中产生了大量 $\text{NH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ 和 $\text{SO}_2$ 等挥发性气体之故<sup>[9]</sup>.这些挥发性气体有利于原本紧密堆砌的片层 $g-C_3N_4$ ,被剥离形成结构疏松、比面积更大的层状 $g-C_3N_4$ ,这与SEM和TEM

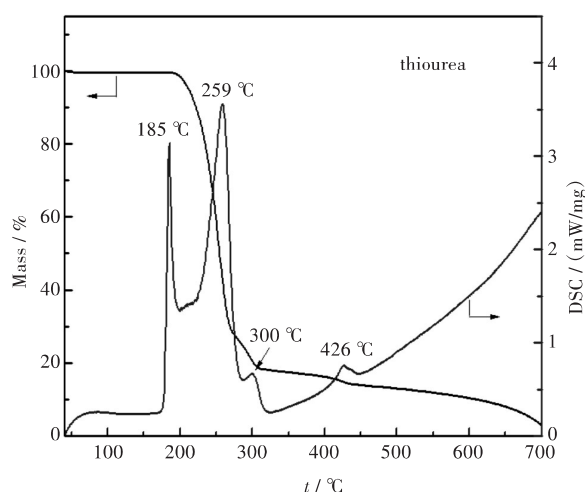


图1 硫脲的热重/差热综合热分析曲线

Fig. 1 TG/DSC thermograms of thiourea

观察结果相吻合.

采用SEM和TEM观察不同控温方式所制CNT的形貌. 由图2可知, CNT-550-1 step是由微米级  $g-C_3N_4$  片层紧密堆砌而成的大块状颗粒; 随着控温步数的提高, CNT-550-2 step和CNT-550-3 step的层状结构则更为松散, 由许多小的、不规则的  $g-C_3N_4$  片层堆叠而成, 且其片层有褶皱, 存在许多空隙. 硫脲在热缩聚过程中所产生的气体对CNT松散层状结构的形成有重要作用. 这种疏松的层状结构, 使  $g-C_3N_4$  的比表面积增大, 有利于提高其光催化活性.

图3(a)为不同煅烧温度和升温方式所制CNT的XRD谱图. 由图可知, 随着煅烧温度从室温提高到260 °C和426 °C时, 硫脲的特征峰逐渐变弱、减

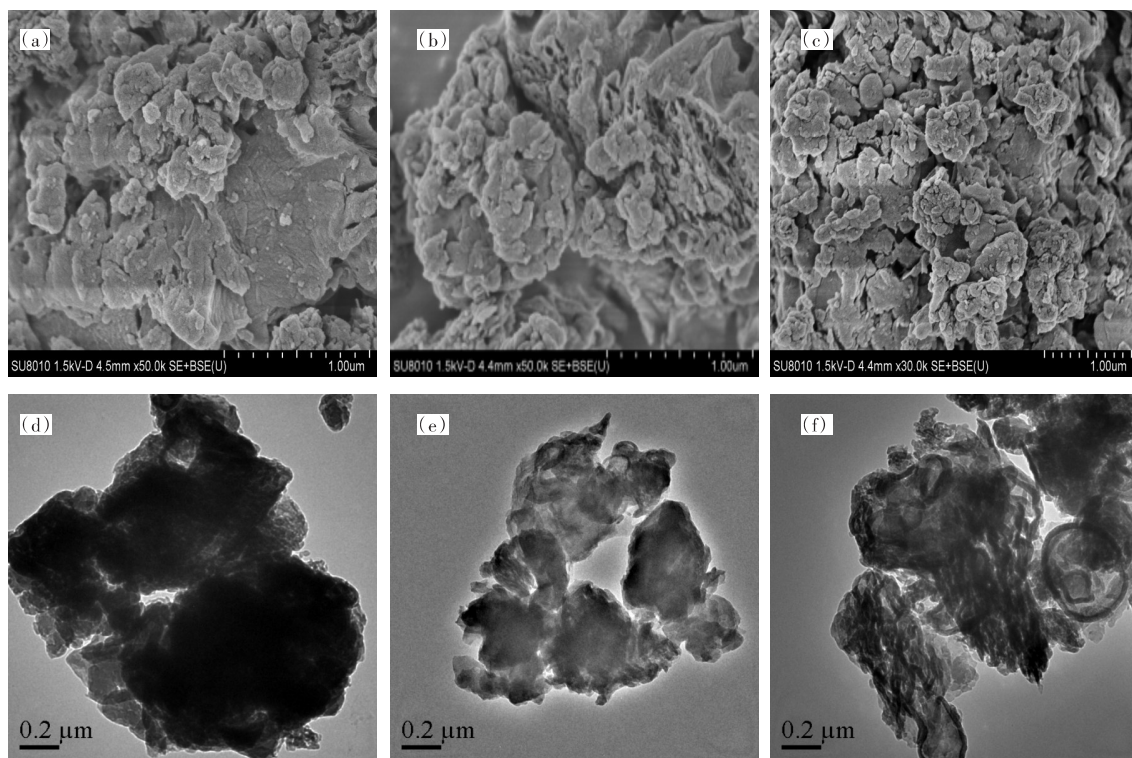


图2 CNT-550-1 step、CNT-550-2 step及CNT-550-3 step的SEM (a, b, c)和TEM照片(d, e, f)

Fig. 2 SEM (a, b, c) and TEM (d, e, f) images of CNT-550-1 step, CNT-550-2 step and CNT-550-3 step

少, 并形成了新的特征峰. 这说明随着热聚合温度的升高, 硫脲不断缩聚形成不同的中间体. 当煅烧温度升至550 °C时, 不同升温方式所得产物均在13.03°和27.00°出现两个新峰, 它们是  $g-C_3N_4$  的两个特征峰<sup>[10]</sup>, 其中27.00°的强衍射峰是由  $g-C_3N_4$  类石墨层状结构堆叠所引起的, 归属于(002)晶面特征峰, 13.03°处较弱衍射峰为  $g-C_3N_4$  (100)晶面特征峰, 是 tri-s-三嗪结构所引起的.

图3(b)为不同升温方式所制CNT样品的

FT-IR 光谱图. 从图3可知, 所制  $g-C_3N_4$  的红外吸收谱图基本相似, 表明其化学结构相似. 811  $cm^{-1}$  处吸收峰是  $g-C_3N_4$  三嗪环振动特征峰, 而1 200~1 700  $cm^{-1}$  区间的吸收峰是由  $g-C_3N_4$  杂环振动所引起的<sup>[11]</sup>; 2 900 ~3 500  $cm^{-1}$  区间的宽峰为 N—H 和 O—H 的伸缩振动峰, 是硫脲未缩聚的氨基和  $g-C_3N_4$  表面吸附的水分子所引起的<sup>[11]</sup>. 红外光谱表征进一步证实了, 以硫脲为前驱体、采用多步升温缩聚法可制得  $g-C_3N_4$ .



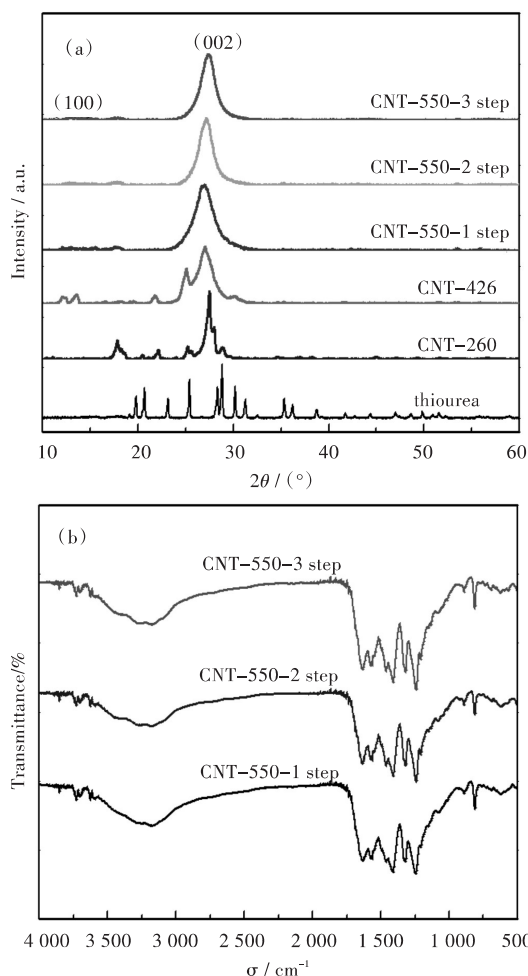


图3 不同升温方式所制CNT的XRD谱图(a)和FT-IR谱图(b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of CNT prepared by different programmed temperature control modes

图4(a)为不同控温步数所制CNT的固体紫外漫反射谱图。由图4(a)可见,从CNT-550-1 step到CNT-550-3 step的可见光吸收相差不大,其光吸收边带( $\lambda_g$ )分别为451、450和447 nm。样品的带隙( $E_g$ )可通过关系式 $E_g = 1240 / \lambda_g$  (eV)计算得知,分别为2.749、2.756和2.774 eV。随着升温步数的增加,CNT的带隙逐渐变宽,说明升温方式影响了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的微观结构,从而改变了它的能带结构。图4(b)为不同控温步数所制CNT的固体荧光光谱图: CNT-550-1 step的荧光强度最强,其次是CNT-550-2 step, CNT-550-3 step的荧光强度最弱。所制CNT的荧光强度随着控温步数的增加而逐渐降低,说明在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>制备过程中提高控温步数会降低光生电子和空穴的复合率,增强其光催化活性<sup>[12]</sup>。其光催化活性结果见第3.2节。

### 3.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解RhB

CNT的吸附及可见光光催化活性如图5所示。

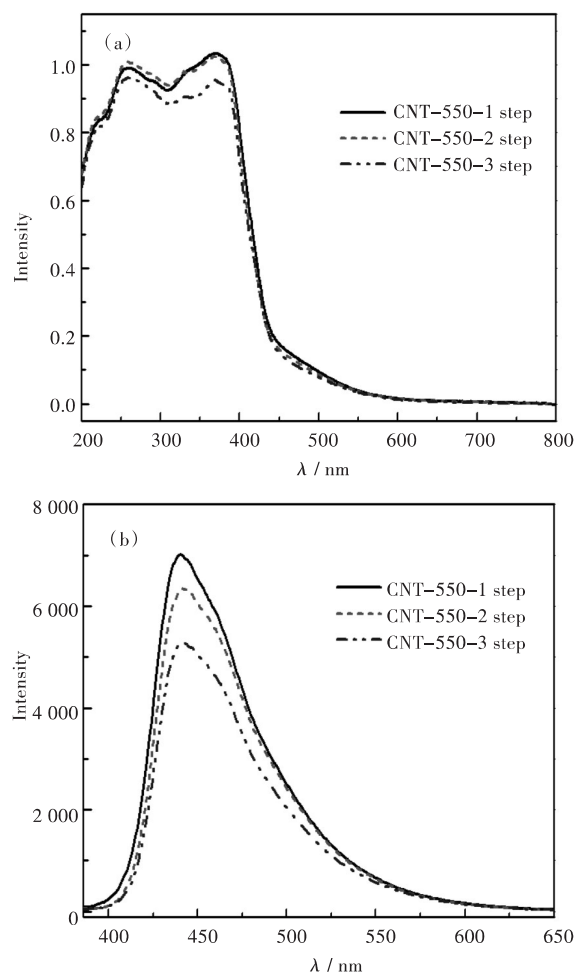


图4 不同升温方式所制CNT的固体紫外漫反射谱图(a)和固体荧光光谱图(b)

Fig. 4 DRS spectra (a) and PL spectra (b) of CNT prepared by different programmed temperature control modes

由图5(a)可知,CNT达到吸附平衡后,CNT-550-3 step的吸附能力最强,相比CNT-550-1 step提高了约2倍,说明增加升温步数会使g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>比表面积增大,这与SEM、TEM结果相吻合。在可见光照射下,CNT对RhB的降解效率随着升温步数的增加而逐渐提高。CNT-550-3 step的光催化活性最高,120 min可降解85.9% RhB,而CNT-550-1 step只降解了51.6% RhB。从图5(b)的降解动力学曲线可知,CNT对RhB的光催化降解反应符合一级动力学,其反应速率常数 $k$ 分别为0.004 42 min<sup>-1</sup>、0.008 63 min<sup>-1</sup>、0.013 53 min<sup>-1</sup>。其中CNT-550-3 step的 $k$ 值是CNT-550-1 step的3.0倍。这说明多步升温法所制g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>呈现松散的层状结构,比表面积增大,有利于提高对污染物的吸附以及光生电子和空穴分离效率,最终导致了CNT光催化活性的增强。

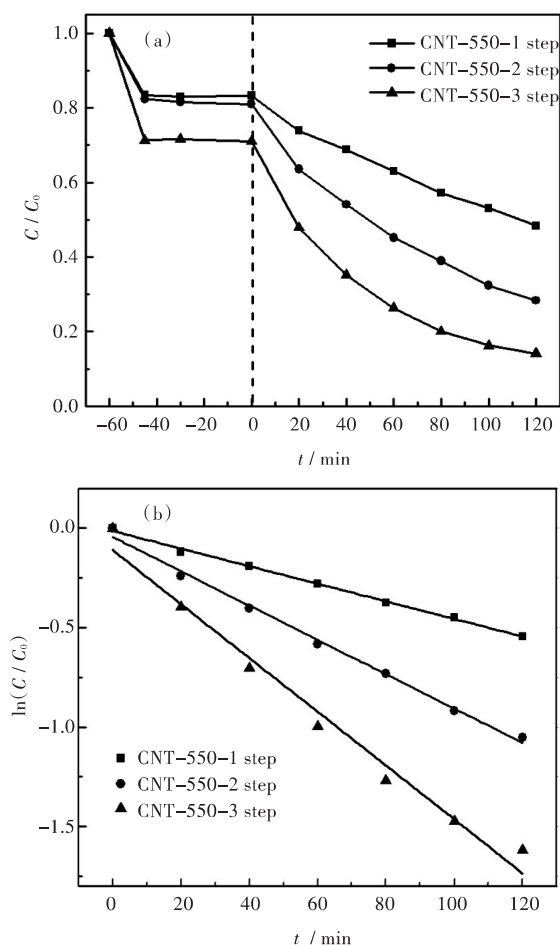


图5 不同控温步数所制CNT对RhB的可见光降解曲线(a)和一级动力学拟合曲线(b)

Fig. 5 Degradation curves (a) and corresponding first-order kinetic plots (b) for the visible light photodegradation of RhB over CNT prepared by different programmed temperature control modes.

## 4 结 语

以硫脲为前驱体,采用程序升温热聚合法成功制备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。结合其热重分析,优化了其升温方式为:在相转变温度260℃和426℃各保温1h,550℃保温4h;在优化的升温方式下制得的CNT在可见光照射下光催化降解RhB的效果,相较于常规法所制g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>提高了3倍;其优越的光催化性能来自于具有更疏松的层状结构、大比表面积、更好的光生电子和空穴分离效率。本文基于前驱体的热化学性质调控g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构,进而改善其光催化性能,为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的改性和应用提供了新的思路。

### 参考文献:

[1] 张金水,王博,王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化[J]. 化学进展, 2014, 26(1):19-29.

ZHANG J S, WANG B, WANG X C. Photocatalysis on carbon nitride polymeric semiconductors [J]. Progress in chemistry, 2014, 26(1):19-29.

- [2] GAO S, LOU J, YU J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. Advanced materials, 2015,27(13): 2150-2176.
- [3] WANG X, BLECHERT S, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis [J]. ACS catalysis, 2012, 2 (8): 1596-1606.
- [4] LU X, XU K, CHEN P, et al. Facile one step method realizing scalable production of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and study of their photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity [J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 44 (2) : 18924-18928.
- [5] MING L, YUE H, XU L, et al. Hydrothermal synthesis of oxidized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its regulation of photocatalytic activity[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 45 (2): 19145-19149.
- [6] XU H, YAN J, XU Y, et al. Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (X=Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity[J]. Applied catalysis B: environmental, 2013,129: 182-193.
- [7] 张金水,王博,王心晨. 石墨相氮化碳的化学合成及应用[J]. 物理化学学报, 2013, 29(9): 1865-1876.
- ZHANG J S, WANG B, WANG X C. Chemical synthesis and applications of graphitic carbon nitride [J]. Acta physico-chimica sinica, 2013, 29(9): 1865-1876.
- [8] DONG F, OU M, JIANG Y, et al. Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification[J]. Industrial engineering chemistry research,2014,53(6):2318-2330.
- [9] MADARASZ J, POKOL G. Comparative evolved gas analyses on thermal degradation of thiourea by coupled TG-FTIR and TG/DTA-MS instruments[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2007, 88(2) : 329-336.
- [10] 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):76-80 .
- [11] CUI Y J, ZHANG J S, ZHANG G G, et al. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of materials chemistry, 2011(21): 13032-13039.
- [12] DONG F, WU L W, SUN Y J, et al. Efficient synthesis of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts[J]. Journal of materials chemistry, 2011(21) :15171-15174.

本文编辑:张 瑞