

文章编号:2095-0411(2016)02-0050-05

微波辅助法合成 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 降解孔雀石绿染料废水

刘成琪,王利平,朱晓峰

(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:通过微波辅助热解分别制备了 $g-C_3N_4$ 及 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 催化材料,采用 N_2 保护法合成了 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 催化材料。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)及 X 射线光电子谱(XPS)对样品进行了表征,并分析了材料对孔雀石绿废水的光催化降解效果。结果表明,微波辅助热解制备的 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 光催化降解效果最佳。对质量浓度为 10mg/L 的孔雀石绿废水在投加 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 为 1g/L 的条件下,经过 3h 光照对孔雀石绿的降解可达 90%。

关键词:S 掺杂 $g-C_3N_4$;微波;可见光;染料废水

中图分类号:TQ 426.8;O 644.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.02.010

A Microwave-Assisted Approach to Synthesize S-doped $g-C_3N_4$ for the Degradation of Malachite Green Wastewater

LIU Chengqi, WANG Liping, ZHU Xiaofeng

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: S-doped $g-C_3N_4$ and $g-C_3N_4$ were successfully prepared via microwave-assisted pyrolysis. S-doped $g-C_3N_4$ was successfully prepared via N_2 protection method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), UV-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-vis DRS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photo-electron spectrometer (XPS). And photocatalytic activity of materials were investigated by degradation of malachite green wastewater. The results indicated that the s-doped $g-C_3N_4$ fabricated by microwave-assisted pyrolysis exhibited the highest photocatalytic activity. Under malachite green wastewater (10mg/L) and S-doped $g-C_3N_4$ addition amount (1g/L) condition, more than 90% of malachite green was degraded over the photocatalyst after 3h.

Key words: S-doped $g-C_3N_4$; microwave; visible-light; dye wastewater

孔雀石绿是一种常见的有机合成染料,具有难降解、高毒性、高残留的特点,废水将影响水体生态系统的可持续发展,威胁人类身体健康。光催化具有节能、无二次污染、操作简单等优点受到研究者的

广泛关注^[1]。光催化法的关键是制备出廉价、易得、环境友好的光催化剂。

近年来,石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)材料受到了广大学者的极大关注^[2]。 $g-C_3N_4$ 作为一种光催化剂,

收稿日期:2015-08-25。

基金项目:常州市社会发展科技计划项目(CS20090008);常州市国际科技合作计划(CZ20140017)。

作者简介:刘成琪(1989—),男,江苏江阴人,硕士生。通讯联系人:王利平(1960—),E-mail:wlp@cczu.edu.cn

具有能带宽度窄、原料价格低、制备方法简单等优势。然而g-C₃N₄的光催化效果并不理想,主要是因为电子和空穴容易复合^[3]。为了提高g-C₃N₄的光催化活性,研究者主要致力于对其进行改性,比如掺杂金属或非金属原子,形成介孔结构,与其他半导体复合等^[4]。目前,已有文献报道B,C,F,P,S元素能对g-C₃N₄进行掺杂改性^[5]。而且前人通过掺杂获得了电学性能较好的n型光催化剂^[6]。合理的掺杂可使光催化剂发生红移、吸附增加、电子和空穴率降低,从而提高了光催化剂的性能^[7]。微波辅助热解是一种新型的材料合成方法,在反应中能缩短反应时间与反应温度,具有结晶完整且结晶性能优良的特点,并且微波效应能影响产物品型的形成^[8-9]。

本文通过微波辅助热解法制备S掺杂g-C₃N₄, N₂保护法制备S掺杂g-C₃N₄及微波辅助热解制备纯g-C₃N₄,比较所合成的3种光催化剂对孔雀石绿染料的降解性能,这对染料废水的脱色和无害化具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 微波热解g-C₃N₄(W-CN)的合成

将6g三聚氰胺放入50mL氧化铝坩埚中,然后将50mL氧化铝坩埚放入100mL大坩埚中,双坩埚之间的缝隙用氧化铜来填满。这2个氧化铝坩埚表面用锡箔纸覆盖,并打几个小孔,保证坩埚在半封闭的条件下。将其放于微波炉中(800W)25min,最后放入马弗炉(3℃·min⁻¹)中在550℃下煅烧4h,待坩埚冷却至室温后,取出样品并研磨得到黄色粉末。

1.2 管式炉热解S掺杂g-C₃N₄(F-SCN)的合成

将3g硫脲和6g三聚氰胺混合均匀,放入半封闭的陶舟中,将样品放入管式炉(3℃·min⁻¹)、在550℃下煅烧4h。整个过程通氮气保护,流速为60mL·min⁻¹。最后待瓷舟冷却至室温后取出,研磨样品得到黄色粉末。

1.3 微波热解S掺杂g-C₃N₄(W-SCN)的合成

将3g硫脲和6g三聚氰胺放入50mL氧化铝坩埚中搅拌均匀,然后把50mL氧化铝坩埚放入100mL大坩埚中,双坩埚之间的缝隙用氧化铜来填满。这2个氧化铝坩埚表面用锡箔纸覆盖,并打几

个小孔,保证坩埚在半封闭的条件下。将其放入微波炉(800W)25min,最后放入马弗炉(3℃·min⁻¹)在550℃下煅烧4h,待坩埚冷却至室温后,取出样品并研磨得到黄色粉末。

1.4 结构表征

通过德国Bruker公司D8 Advance X射线粉末衍射仪(XRD)分析样品物相结构,以Cu靶K α 1作为辐射电源,工作电压40kV,工作电流30mA。透射电镜样品图片采用日本岛津公司JEM-3010透射电子观察。紫外-可见(UV-Vis)光谱采用日本Shimadzu公司UV-3600型。红外光谱测定采用美国Nicolet公司Magna 560型傅里叶红外光谱测定分析。X光电子能谱(XPS)采用赛默飞世尔科技有限公司的Thermo ESCLAB 250光电子能谱测定。

1.5 光催化实验设备

可见光催化实验装置:XPA系列光化学反应仪(南京胥江机电厂)。在光反应前,打开循环冷却水、磁力搅拌器及光源,然后开始光催化反应,在某一设定的时刻取样并进行染料质量浓度分析。实验选择500W的氙灯作为可见光源(420nm< λ <700nm)。所有的染料光催化降解实验都在室温条件下完成。

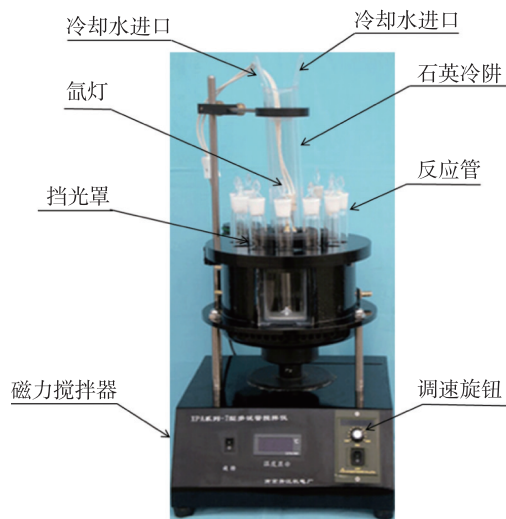


图1 光催化反应仪

Fig.1 The instrument of photocatalytic reaction

1.6 光催化反应

将50mL孔雀石绿(10mg/L)置于石英试管内,以500W氙灯为光源,催化剂用量0.05g,在磁搅拌下将催化剂分散于染料中。在避光条件下,搅拌30min达到吸附平衡。在光照条件下,每隔30min

取 5mL 样品。离心分离取上清液,对不同光照时间下的孔雀石绿溶液质量浓度进行检测。

1.7 孔雀石绿质量浓度分析

称取 0.005g 孔雀石绿标准品,溶解于 500mL 蒸馏水中。采用紫外-可见分光光度计对孔雀石绿溶液的吸光度进行检测,孔雀石绿的最佳波长为 616nm,用 1cm 石英比色皿,测得不同降解时间下的吸光度,根据朗伯-比尔定律,建立吸光度与孔雀石绿的标准曲线,实验过程中孔雀石绿的浓度通过测其吸光度,从标准曲线上查出孔雀石绿质量浓度。根据朗伯-比尔定律:

$$\text{染料去除率} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中: C_t 、 C_0 为染料在某一时刻的质量浓度、初始质量浓度; A_t 、 A_0 为染料在某一时刻的吸光度、初始吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

采用 XRD 分析样品的晶相结构。图 2 为 W-CN, F-SCN 和 W-SCN 3 种材料的 XRD 图谱。由图 2 可知, W-SCN 有 2 个特征峰,最强峰在 27.5° 为层间芳香物层间堆积特征峰,晶面指数为 (002)^[10]。 13.1° 处的衍射峰是 melon 类物质的特征峰,晶面指数标记为 (100),对应 3-s 三嗪结构中氮孔间距 $d = 0.67\text{nm}$ ^[11]。这 2 个峰分别对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (PDF No.87-1526),说明所合成的样品中有 3-s-三嗪单元^[12]。S 掺杂后, 27.5° 的峰向右稍许移动,这说明

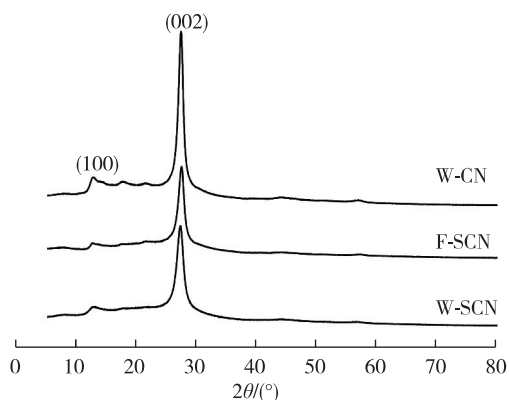


图 2 所制备样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-prepared samples

在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的框架中, S 替换了 N^[13]。

2.2 样品的 XPS 分析

采用 XPS 分析样品的元素组成及其价态。样品 W-CN 和 W-SCN 的 XPS 全谱图如图 3 所示,具体分析 C1s, N1s, S2p 能级的 XPS 谱图。如图 3(a) C1s 可以分为 2 个峰,分别位于 284.88eV 和 288.18eV 处, 284.6eV 对应于表面吸附的额外碳物种, 288.18eV 归属为 sp^3 杂化的 C 原子 ($C-(N)_3$)^[14]。如图 3(b) 显示, N1s 在 398.73eV 只有唯一的 1 个峰, 398.73eV 归属于 sp^2 杂化的 N 原子 ($C=N-C$)^[15]。由图 3(c) 可知, 能谱中发现了 S 元

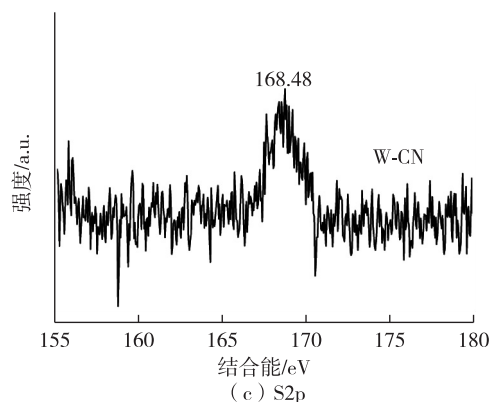
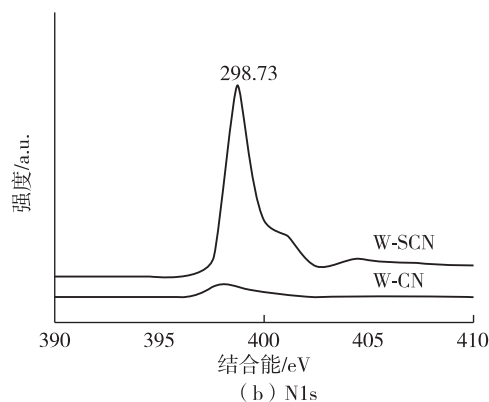
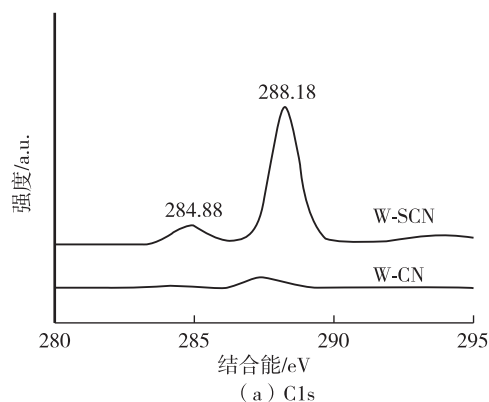


图 3 W-SCN 和 W-CN 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of W-SCN and W-CN composite

素,这表明S已经成功掺杂到了g-C₃N₄体系中。并且由S2p轨道所示,W-SCN的结合能位于168.48eV,归属为在C-S的键中,S替换了N形成了C-S键^[16]。W-SCN的C1s和N1s电子结合能要比W-CN的要高,可以证明S是通过化学键的形式掺杂进g-C₃N₄。

2.3 样品的TEM分析

利用TEM来观察样品的层间结构及表面孔结构。图4为样品W-CN,W-SCN和F-SCN的透射电镜照片。从(a)和(b)中可以清楚地看见叠层结构和纯g-C₃N₄相一致。W-SCN、F-SCN和纯g-C₃N₄相比,片层结构中产生了一些不规则的纳米孔道,这种微结构的变化能够在一定程度上增大催化剂的比表面积^[17]。另外F-SCN和W-SCN的晶体颗粒要比W-CN的小。小的晶体颗粒更加容易与孔雀石绿接触从而提高其降解效果。

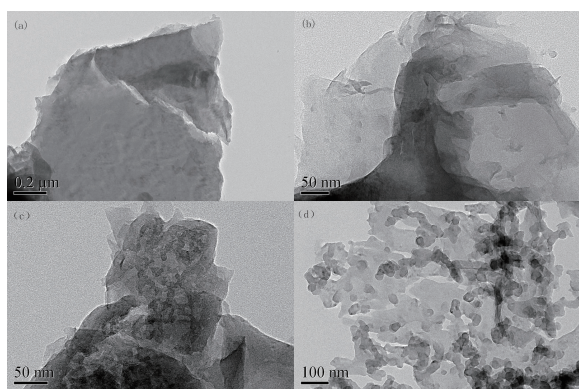


图4 样品的TEM图

Fig.4 TEM images of the samples

2.4 样品的UV-Vis分析

UV-Vis能够很好的表征材料的能级结构和光吸收性能,图5为所得到的UV-Vis谱图。纯g-C₃N₄的吸收边界为460nm,根据半导体的光吸收阈值与带隙能的估算公式,计算得到带隙为2.7eV。在引入S元素后,吸收边界有略微的红移,上述分析表明S掺杂后在一定程度上能拓宽材料的可见光响应范围。吸收可见光范围的拓宽有利于提高它的光催化活性。

2.5 样品的FT-IR分析

FT-IR用来分析样品的表面基团。图6为样品W-CN,F-SCN和W-SCN的傅里叶红外谱图。由图6可知,吸收峰主要集中在808、1240、1410、1460、1572、1638cm⁻¹和3158cm⁻¹处与g-C₃N₄

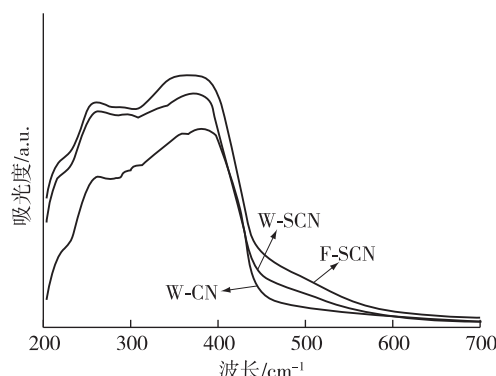


图5 样品的UV-Vis图谱

Fig.5 Ultraviolet-Visible diffuse reflectance spectra of samples

相关文献报道一致。1638cm⁻¹处的吸收峰,对应C=N键的伸缩振动。1240~1560区域内的宽波段对应C-N的伸缩垂直振动^[18]。808~880cm⁻¹区域对应于三嗪单元的弯曲振动吸收峰^[19]。另外,在掺杂S后,W-SCN与F-SCN在1150cm⁻¹处发现了C-S的轻微的振动峰。综上所述,S掺杂进了g-C₃N₄,这符合XPS所表征的结果,并且合成了g-C₃N₄,这与XRD的表征结果同样符合。

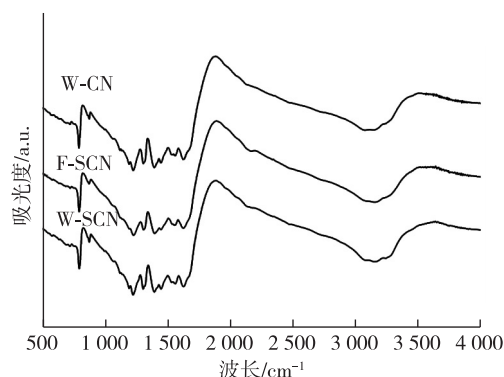


图6 样品的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of the samples

2.6 降解结果

图7为孔雀石绿染料溶液在不同催化剂照射下,光照3h后的降解率曲线。光催化反应前,加入催化剂,在避光的条件下,暗反应吸附0.5h,使染料与催化剂之间达吸附脱附平衡。由图可知,在没有催化剂的条件下,将染料分别置于黑暗和光照条件下孔雀石绿并没有降解。这说明了染料的降解是因为可见光的照射与催化剂共同作用的结果。在可见光照射下,W-SCN相比于另外2种催化剂具有最高的光催化降解孔雀石绿的活性,10mg/L的孔雀石绿在光照射3h后,其降解率达91%,而F-SCN能够降解80%孔雀石

绿,活性最差的为 W-CN,仅能够降解 50%左右的孔雀石绿。降解结果表明,S 掺杂和微波辅助热解能够显著提高 $g-C_3N_4$ 的光催化活性。

综上所述,微波辅助合成的 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 对染料废水有较好地降解效果。

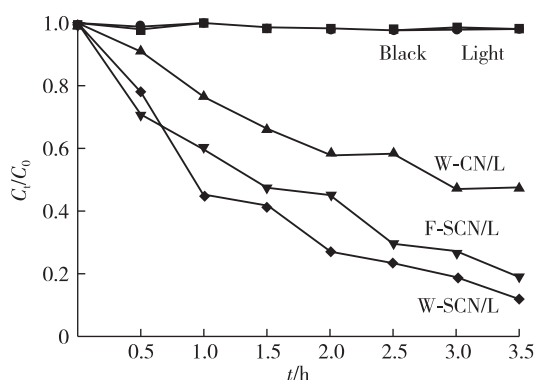


图 7 孔雀石绿在不同光催化剂下的光降解速率

Fig.7 Degradation rates of MG with different photocatalysts

3 结 论

1)利用微波辅助热解法合成 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 光催化材料,有效提高了其可见光的吸收范围,显著改善了光催化活性。

2)W-SCN 对孔雀石绿的降解效果优于 F-SCN 及 W-CN,采用微波辅助热解制备的 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 具有较好的光催化降解效果。在可见光条件下,经 3h 对孔雀石绿废水的降解率达 90%。

参考文献:

[1]张一兵,王亚玲.用 Fe^{3+} 掺杂锐钛矿型 TiO_2 光催化剂降解孔雀石绿[J].化工环保,2011,31(2):160-163
 [2]李芳芳,聂锦丽,肖丹. Ag 掺杂的石墨型氮化碳材料光致发光性能的研究[J]. 化学研究与应用,2013,25(11): 1470-1474.
 [3]张芬,柴波,柳兵仁. RGO/ C_3N_4 复合材料的制备及可见光催化性能[J].无机化学学报,2014, 30(4):821-827.
 [4]WANG D, SUN H, LUO Q, et al. An efficient visible-light photocatalyst prepared from $g-C_3N_4$ and polyvinyl chloride[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, 156:323-330.
 [5]LI J, SHEN B, HONG Z, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped $g-C_3N_4$ with superior visible-light photoreactivity[J].Chemical Communications, 2012, 48(98):12017-12019.

[6]陈强,张春渤,谢建生.离子束增强沉积制备 Li 掺杂 ZnO 薄膜[J].常州大学学报(自然科学版),2014,26(1):6-9.
 [7]栾勇,傅平丰,戴学刚,等.金属离子掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响[J].化学进展,2004,16(5):738-746.
 [8]李新玲,胡晓霞,李戎,等.微波法制备磷酸锆的研究[J].广州化工,2014,42(24):56-60.
 [9]马建峰,黄代琴,邹静,等.活性炭纤维负载 Ag_3PO_4 光催化剂的可见光催化性能[J].常州大学学报(自然科学版),2015,27(2):45-50.
 [10] YANG M, FENG J, HUANG Q. Influence of mechanical milling on photocatalytic activity of $g-C_3N_4$ prepared by heating melamine[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2010, 25(6): 914-918.
 [11]张健,王彦娟,胡绍争.钾离子掺杂对石墨型氮化碳光催化剂能带结构及光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2015(1):159-165.
 [12]桂明生,王鹏飞,袁东,等. $Bi_2WO_6/g-C_3N_4$ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013,29(10):2057-2064.
 [13]GE L, HAN C, XIAO X, et al. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution of sulfur-doped polymeric $g-C_3N_4$ photocatalysts[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(10):3919-3925.
 [14]CAO L, WANG R, WANG D. Synthesis and characterization of sulfur self-doped $g-C_3N_4$ with efficient visible-light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2015, 149:50-53.
 [15]朱雷,罗李陈,汪恂. Eu 掺杂 ZnO 光催化剂降解制药废水[J]. 环境工程学报,2015,9(4):1689-1702.
 [16]LIU G, NIU P, SUN C, et al.Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(33):11642-11648.
 [17]郑华荣,张金水,付贤智.二氨基马来腈共聚合改性氮化碳光催化剂[J].物理化学学报,2012(10): 2336-2342.
 [18]JIANG D, ZHU J, CHEN M, et al.Highly efficient heterojunction photocatalyst based on nanoporous $g-C_3N_4$ sheets modified by Ag_3PO_4 nanoparticles: Synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417:115-120.
 [19]DONG F, ZHAO Z, XIONG T, et al. In situ construction of $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21):11392-11401.

(责任编辑:李艳)