

文章编号:1674-2869(2017)01-0025-06

高比表面积 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备及电催化性质的研究

张 胜,肖智天,周 鑫,孙艳娟,吴生丽,刘 忆,邹 菁*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:采用溶剂热法成功地合成了高比表面积的类型石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。详细地研究了合成时间对产物的形貌、晶相、阻抗、光电流响应及吸附性能的影响。结果表明,随着合成时间的增加,产物的形貌从多孔块状变成多孔片状最后形成纤维网状,比表面积较体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 明显增加,尤其是多孔片状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积最大,达到了 $102.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,且光电流响应值最高,阻抗值最小,对壬基酚和对硝基苯酚表现出优异的电催化活性,说明其在电化学传感方面将有良好的应用前景。

关键词: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 高比表面积; 溶剂热法; 壬基酚; 对硝基苯酚; 电化学传感

中图分类号: X703 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.005

Preparation and Electrocatalytic Properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with High Specific Surface Area

ZHANG Sheng, XIAO Zhitian, ZHOU Xin, SUN Yanjuan, WU Shengli, LIU Yi, ZOU Jing*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Graphite-like carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) with high specific surface area was synthesized successfully by solvothermal method. The effects of reaction time on the morphology, crystal phase, electrochemical impedance spectroscopy, photocurrent responses and adsorption properties of the products were discussed in detail. The results show that the porous block, porous sheet and fiber net morphologies were obtained with the reaction time increasing. The specific surface areas of as-prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$ increase obviously comparing with that of the bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Particularly, the as-prepared porous sheet $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exhibits excellent electrocatalytic activity for the nonylphenol and p-nitrophenol with the maximum photocurrent responses and the minimum resistance charge transfer value at the maximum specific surface area of $102.0\text{ m}^2/\text{g}$, revealing that there is a good application prospects in electrochemical sensing.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; high specific surface area; solvothermal method; nonyl phenol; p-nitrophenol; electrochemical sensing

类石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)是一种类似石墨烯的二维平面结构,其禁带宽度为 2.7 eV ,导带价带分别为 -1.2 eV 和 1.5 eV ,自从被发现可以用来光

解水制氢^[1],并且由于其无毒、不含金属、密度低、常温下热稳定性和化学稳定性高、耐酸耐碱、价格低廉等优点受到了人们广泛的关注。但由于其光

收稿日期: 2016-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(21471122); 武汉工程大学研究生创新基金(CX2015147)

作者简介: 张 胜, 硕士研究生. E-mail: 972870269@qq.com

*通讯作者: 邹 菁, 博士, 教授, 博士研究生导师. E-mail: jingzou@wit.edu.cn

引文格式: 张胜,肖智天,周鑫,等. 高比表面积 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备及电催化性质的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(1): 25-30.

ZHANG S, XIAO Z T, ZHOU X, et al. Preparation and electrocatalytic properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with high specific surface area[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 25-30.

生电子-空穴复合率高,比表面积小、量子效率低、太阳光利用率低等不足^[2-3],其应用受到了极大的限制。因此,对g-C₃N₄进行改性以增强其光电催化性能成为研究的热点。

常见g-C₃N₄的改性方法有金属掺杂、非金属掺杂^[4-5]、表面修饰^[6]和半导体复合^[7]等。Zou^[8]课题组以三聚氰胺和NiCl₂通过煅烧合成了Ni-NiO-g-C₃N₄,以此作为电化学传感器用来检测辛基酚,检出限达到了3.3 nmol·L⁻¹,比g-C₃N₄高出1个数量级。Chen^[9]等人将以二聚氰胺和FeCl₃为原料合成了Fe-g-C₃N₄,用来活化H₂O₂氧化苯酚,结果表明在光照4 h时苯酚的氧化率达到了4.8%,而纯的g-C₃N₄对苯酚的氧化率则为0%。Le^[10]等人将ZnO与g-C₃N₄以SBA-15为硬模板复合,用于光催化降解亚甲基蓝(Methylene blue, MB),结果表明在光照20 min时MB的降解率达到了90.8%,远远高于单独的g-C₃N₄(46.8%)。同时,通过控制形貌对g-C₃N₄改性的研究相继被报道,如纳米粒子^[11]、纳米管^[12]、多孔微球^[13]。Sun^[14]等人以氰胺为原料, SiO₂微球为模板,合成了g-C₃N₄空心球,用于光催化分解水产氢,结果表明空心球壁厚大约为20 nm~100 nm,产氢速率为224 mmol·h⁻¹。比单独g-C₃N₄高出约24倍。Li^[15]等人采用热聚合法合成了g-C₃N₄纳米棒,将其用于光催化分解水产氢,产氢速率达到了28 mmol·h⁻¹。因此,g-C₃N₄的形貌与其性质密切相关。

本文通过溶剂热法,以三聚氰胺和三聚氯氰为原料,详细地研究了反应时间对g-C₃N₄形貌及性质的影响。合成了多孔片状和纤维网状的g-C₃N₄,所得多孔片状的g-C₃N₄可作为壬基酚(nonylphenol, NP)和对硝基苯酚(p-nitrophenol, PNP)的电化学传感器应用于环境监测。

1 实验部分

1.1 化学试剂

三聚氰胺(化学纯,国药),三聚氯氰(分析纯,阿拉丁),乙腈(分析纯,国药),乙醇(分析纯,国药),壬基酚(分析纯,国药),对硝基苯酚(分析纯,国药)

1.2 实验方法

1.2.1 g-C₃N₄的制备 参照Cui^[16]等人合成方法,取适量的三聚氯氰和三聚氰胺放置于装有适量乙腈的100 mL的聚四氟乙烯反应釜中,搅拌12 h。将反应釜置于180 ℃的烘箱中反应一定时间。然后使其自然冷却到室温。分别用水和乙醇洗涤数次,于

60 ℃的烘箱中干燥12 h,研磨得到产品。

1.2.2 修饰电极的制备 将玻碳电极(Glassy carbon electrode, GCE)用0.05 μm α-Al₂O₃粉打磨抛光。将配置好的g-C₃N₄分散液超声分散均匀,定量取样滴涂在打磨抛光后的GCE表面,烘干即得g-C₃N₄/GCE修饰电极。以GCE或者修饰电极作为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,铂丝电极为对电极组成三电极系统,采用CHI660e电化学工作站测定NP、PNP在修饰电极上的电化学行为。

1.2.3 g-C₃N₄的表征 通过JSM-5510LV (Electronics Co., Japan)扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察制备的g-C₃N₄的外观形貌;采用AXS D8 Advance (CuK=0.154 06 nm, Bruker, Germany)对制备的g-C₃N₄进行物相分析(X-ray powder diffraction, XRD),扫描范围为10°~80°;通过ASAP 2020 (Micromeritics, USA)对制备的g-C₃N₄的比表面积和N₂吸附脱附等温曲线进行分析通过PLS-SXE300 (PerfectLight, China)对所制备的g-C₃N₄的光电流响应进行分析;采用CHI660e (CHI, China)研究所制备的g-C₃N₄的电化学行为,扫描范围分别为0 V~1.0 V和0 V~1.3 V,扫描速度为100 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

通过SEM可观察g-C₃N₄的形貌。从图1中可知,12 h的产品形貌为不规则多孔的块状;24 h的产品形貌则从多孔块状逐渐变为多孔片状;继续延长反应时间到48 h,形成平均直径约为60 nm纤维网状结构,而反应96 h后纤维变粗,得到了平均直径约为72 nm的纤维网状g-C₃N₄。说明反应时间对g-C₃N₄形貌有较大的影响。同时,发现随着反应时间从12 h到96 h,产物的颜色也发生明显的变化,由黄色、深黄色、土黄色,最后变为红棕色,结果如图2所示。

2.2 晶相分析

从图3中可以看出,合成的三种形貌g-C₃N₄,均在27.2°(d≈0.324 nm)出现了衍射峰,对应g-C₃N₄的(002)晶面,与文献报道相吻合^[17],表明三种形貌的产物均有g-C₃N₄的结构。相对于块状g-C₃N₄,随着反应时间延长,(002)晶面衍射峰逐渐减弱,是由于g-C₃N₄层间堆积结构逐渐被部分破坏,片层卷曲形成纤维状导致的,并且13°处的衍射峰消失,18°和30°处出现新的衍射峰,且随着时间的延长,衍射峰强度逐渐增强,表明面内的周

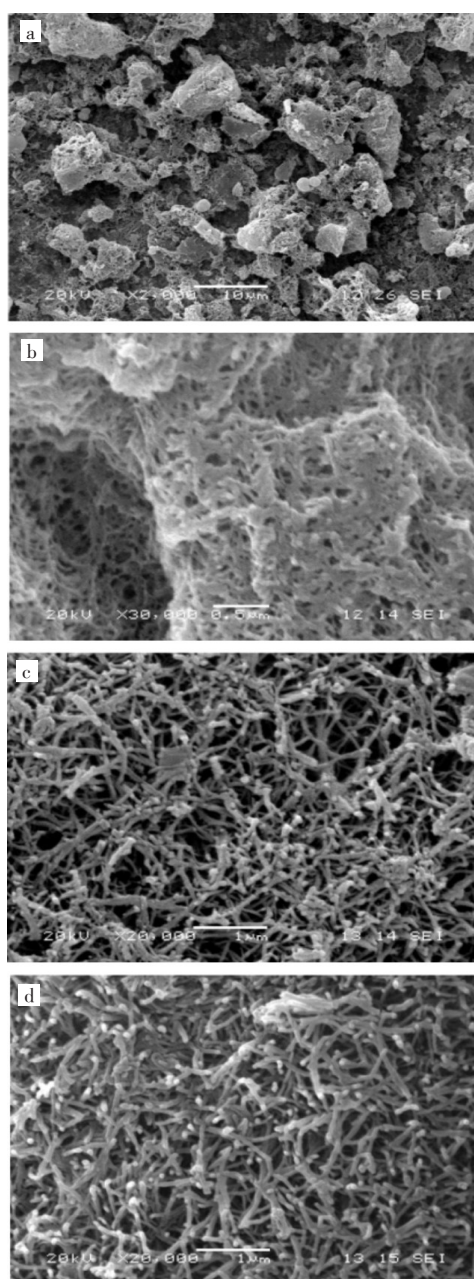


图1 不同合成时间所制备 $g-C_3N_4$ 的 SEM
(a) 12 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 96 h

Fig. 1 SEM images of as-prepared $g-C_3N_4$ at different reaction times (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 96 h

期性结构部分发生变化,归属于 melem 的特征衍射峰,有部分 melem 结构生成^[18].

2.3 结构分析

图4(a)是不同反应时间合成的 $g-C_3N_4$ 的红外光谱图,从图中可知,位于 1653 cm^{-1} 到 1724 cm^{-1} 的吸收峰归属于典型的三嗪环振动峰,说明有 $g-C_3N_4$ 的结构存在. 在 784 cm^{-1} 和 1266 cm^{-1} 处出现的吸收峰,归属于 melem 结构^[18]. 图4(b)为不同反应时间合成的 $g-C_3N_4$ 的拉曼光谱图, 1231 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于三嗪环的伸缩振动,说明



图2 不同反应时间合成的 $g-C_3N_4$ 的照片图
Fig. 2 Photographs of as-prepared $g-C_3N_4$ at different reaction times

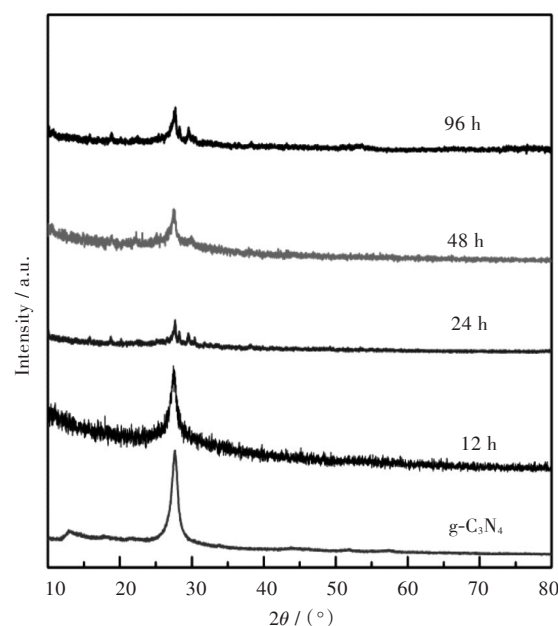


图3 不同反应时间合成的 $g-C_3N_4$ 的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of as-prepared $g-C_3N_4$ at different reaction times

$g-C_3N_4$ 结构的存在,这与 FTIR 结果是一致的. 而在 690 cm^{-1} 和 980 cm^{-1} 处出现的新吸收峰,归属于 melem 的振动峰^[19]. FTIR 和 Raman 结果表明,不同反应时间合成的 $g-C_3N_4$ 有部分 melem 结构生成.

2.4 吸附性能分析

比表面积可以用来评价样品的吸附性能, S_{BET} 值越大,表明样品吸附性能越好. 从图5中可以看出, N_2 吸附脱附等温曲线说明所制备的 $g-C_3N_4$ 属于 III 型吸附等温线,低压端偏向 X 轴说明 N_2 与样品作用力弱,属于典型的介孔材料. 从表1中可以看出,反应 24 h 所得的多孔片状 $g-C_3N_4$ 的 S_{BET} 高达 $102.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,是块状 $g-C_3N_4$ 的 8.8 倍.

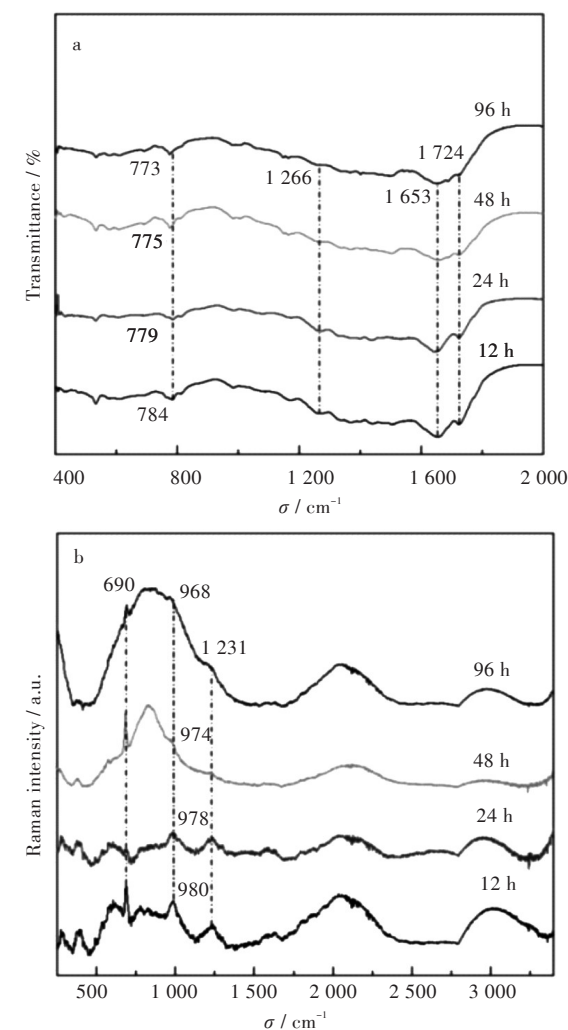


图 4 不同反应时间合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (a) 红外光谱图和 (b) 拉曼光谱图

Fig. 4 (a) FTIR spectra and (b) Raman spectra of as-prepared $\text{g-C}_3\text{N}_4$ at different reaction times

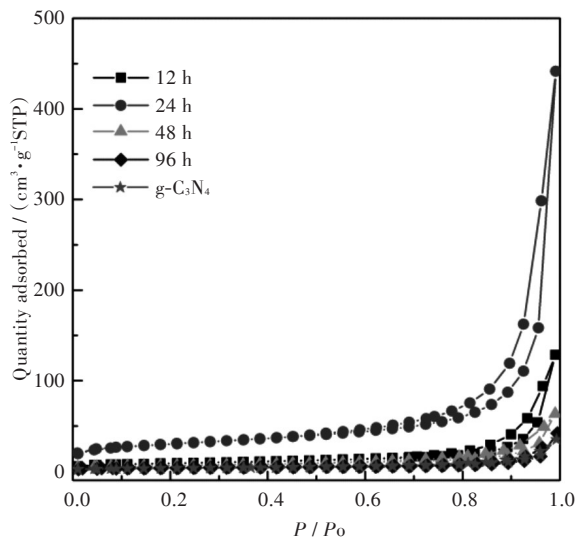


图 5 不同反应时间合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 N_2 吸附脱附等温曲线图

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of as-prepared $\text{g-C}_3\text{N}_4$ at different reaction times

表 1 不同反应时间合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和孔体积

Tab. 1 S_{BET} and pore volume of as-prepared $\text{g-C}_3\text{N}_4$ at different reaction times

反应时间 reaction time / h	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积 pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
12	30.4	0.198
24	102.0	0.683
48	22.2	0.098 2
96	11.9	0.065 2
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	11.6	0.054 4

2.5 光电流响应分析

光电流是用来评价光电催化性质的有效手段,光电流响应值越高,表明样品的电子传输能力越强,有利于电子迁移,从而有助于提高电催化活性.从图 6 中可以看出,反应 24 h 所得的多孔片状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光电流响应值为 $7 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,明显高于其他样品,是 12 h 多孔块状的 7 倍,说明 24 h 多孔片状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子迁移能力强,光电催化活性高.

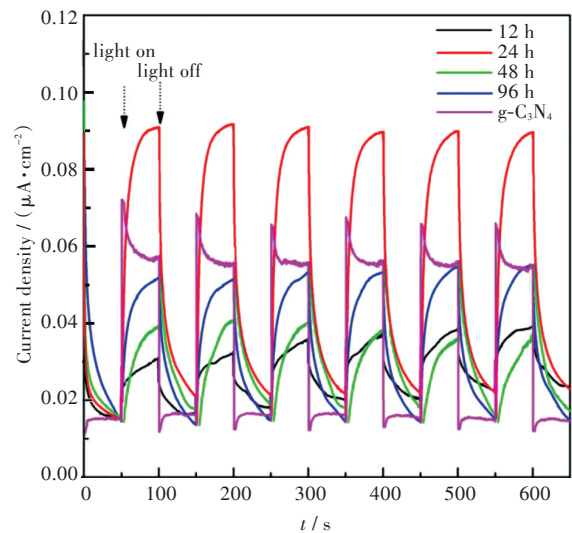


图 6 不同反应时间合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光电流响应图

Fig. 6 Photo current responses of as-prepared $\text{g-C}_3\text{N}_4$ at different reaction times

2.5.1 阻抗分析 交流阻抗图 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是用来说明修饰电极表面的电子转移阻力,典型的 Nyquist 曲线,在高频区的半圆和电子转移过程相关并且它的直径和电子转移阻力相匹配.图 7 是不同反应时间合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁氰化钾溶液中的 EIS 图.从图中可以看出,反应 24 h 所得的多孔片状样品阻抗最小,为 126Ω ,说明其电子传导能力最强,48 h 和 96 h 样品由于纤维形成网状交联团聚导致阻抗变大.而块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的阻抗则为 337Ω ,是多孔片状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 2.67 倍.

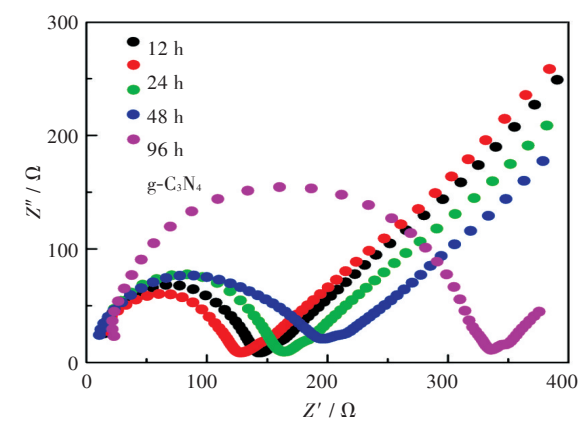


图7 不同反应时间合成的 g-C₃N₄的交流阻抗图
Fig.7 Nyquist plots of as-prepared g-C₃N₄ at different reaction times

2.5.2 电催化性质研究 图8为不同时间合成的 g-C₃N₄修饰电极在NP和PNP的溶液中的循环伏安(cyclic voltammetry, CV)图. 与 GCE 相比, 多孔片状 g-C₃N₄/GCE 修饰电极对 NP 和 PNP 的氧化峰电流最大, 说明多孔片状 g-C₃N₄/GCE 对 NP 和 PNP 具有较高的电催化活性, 分别为裸 GCE 的 1.5 倍 (NP) 和 2.4 倍 (PNP), 其电催化增强的原因是: 大的比表面积有利于吸附更多的目标物, 同时表面有更多的活性位点, 提高了电催化目标物的能力.

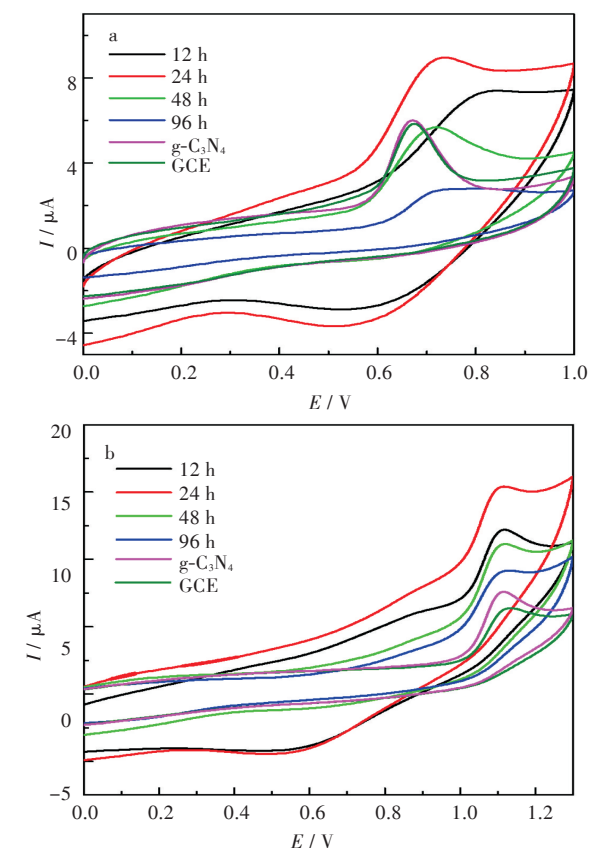


图8 (a)NP;(b)PNP在不同反应时间合成的 g-C₃N₄修饰电极上的 CV 图

Fig. 8 CVs of (a) NP and (b) PNP at modified electrodes of as-prepared g-C₃N₄ at different reaction times

3 结 语

本文采用溶剂热法,通过控制反应时间,对 g-C₃N₄的形貌进行调控,成功的制备了多孔块状,多孔片状,纤维网状三种形貌的 g-C₃N₄,三种形貌的 g-C₃N₄光电流响应值、比表面积及阻抗值显示出明显的差异,其中反应 24 h 所得的多孔片状 g-C₃N₄ 具有高的比表面积(102.0 m²·g⁻¹),是块状 g-C₃N₄ 的 8.8 倍,同时光电流响应最高、交流阻抗最小,表现出优异的电催化活性,有望作为一种检测环境污染废水中 NP 和 PNP 的电化学传感器.

参考文献:

[1] WANG X C, KAZUHIKO M, ARNE T, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. Nature Materia, 2009 (8): 76–80.

[2] FANG S, LYU K L, LI Q, et al. Effect of acid on the photocatalytic degradation of rhodamine B over g-C₃N₄. [J]. Applied Surface Science, 2015 (358): 336–342.

[3] FANG S, XIA Y, LYU K, et al. Effect of carbon-dots modification on the structure and photocatalytic activity of g-C₃N₄ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016 (185): 225–232.

[4] ZHANG Y J, MORI T, YE J H, et al. Photocurrent generation by polymeric carbon nitride solids: an initial step towards a novel photovoltaic system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010 (132): 6294–6295.

[5] LIU G, NIU P, SUN C H, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010 (132): 11642–11648.

[6] MENG Y L, SHEN J, CHEN D, et al. Photodegradation performance of methylene blue aqueous solution on Ag/g-C₃N₄ catalyst[J]. Rare Metals, 2011 (30): 276–279.

[7] LI Y H, LYU K L, HO W K, et al. Hybridization of rutile TiO₂ (rTiO₂) with g-C₃N₄ quantum dots (CN QDs): an efficient visible-light-driven Z-scheme hybridized photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017 (202): 611–619.

[8] GONG W Y, ZOU J, ZHANG S, et al. Nickel oxide and nickel co-doped graphitic carbon nitride nanocomposites and its octylphenol sensing application [J]. Electroanalysis, 2016 (28): 227–234.

[9] CHEN X F, ZHANG J S, FU X Z, et al. Fe-g-C₃N₄-Catalyzed oxidation of benzene to phenol

- using hydrogen peroxide and visible light. [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009 (131): 11658–11659.
- [10] LE S K, JIANG T S, LI Y W, et al. Highly efficient visible-light-driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017 (200): 601–610.
- [11] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices [J]. Advanced Materials, 2005 (17): 1789–1792.
- [12] TAHIR M, CAO C B, BUTT F K, et al. Tubular graphitic-C₃N₄: a prospective material for energy storage and green photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013 (1): 13949.
- [13] BAI X J, LI J, CAO C B. Synthesis of hollow carbon nitride microspheres by an electrodeposition method. [J]. Applied Surface Science, 2010 (256): 2327–2331.
- [14] SUN J H, ZHANG J S, ZHANG M W, et al. Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles [J]. Nature Communications, 2012, 3(4): 1139.
- [15] LI X H, ZHANG J S, CHEN X F, et al. Condensed Graphitic carbon nitride nanorods by nanoconfinement: promotion of crystallinity on photocatalytic conversion [J]. Chemistry of Materials, 2011 (23): 4344–4348.
- [16] CUI Y J, DING Z X, FU X Z, et al. Construction of conjugated carbon nitride nanoarchitectures in solution at low temperatures for photoredox catalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition English, 2012 (51): 11814–11818.
- [17] HAN C C, GE L, CHEN C F, et al. Novel visible light induced Co₃O₄-g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for efficient degradation of methyl orange [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014 (147): 546–553.
- [18] LOTSCH B V, SCHNICK W. New light on an old story: formation of melam during thermal condensation of melamine [J]. Chemistry-a European Journal, 2007 (13): 4956–4968.
- [19] JUGENS B, IRRAN E, SENKER J, et al. Melem (2, 5, 8-Triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: synthesis, structure determination by x-ray powder diffractometry, solid-state nmr, and theoretical studies [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003 (125): 10288–10300.

本文编辑:张 瑞