



石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其 可见光活性的影响因素

祝佳鑫¹, 李志浩¹, 周鹏¹, 王辉虎^{1,2}, 陈钊¹, 彭大略^{1,2}, 芦佳^{1,2}, 董仕节^{1,2}

(1. 湖北工业大学 机械工程学院, 武汉 430068;

2. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要: 利用二氰二胺与尿素的复合粉末作为前驱体, 通过简单的高温烧结法制备石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。采用 XRD、FESEM、TEM、BET、XPS 和 DRS 等分析手段对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微观结构进行表征, 并考察尿素加入量、催化剂浓度、染料初始浓度、溶液 pH 值以及光源等对光催化降解甲基橙的影响。结果表明: 复合粉末前驱体所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有典型的多孔结构, 相比于纯二氰二胺或纯尿素所制备的产物具有更高的比表面积。随着尿素含量增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产物的禁带宽度逐渐增大, 而其表面的 C 和 N 摩尔比则从 0.70 降至 0.60。可见光光催化降解甲基橙的实验结果显示随着尿素含量的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性也随之增强, 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面化学组成及其氧化还原能力对可见光光催化活性起主要作用, 而比表面积起次要作用。

关键词: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 甲基橙; 尿素; 二氰二胺; 光催化

中图分类号: TQ129

文献标志码: A

能源短缺与环境污染已成为各国经济发展的制约因素。半导体光催化技术由于在太阳能水解制氢、环境保护与水处理技术方面的突出优点而被广大研究者认为是化解这两大制约因素的有效途径^[1-2]。在半导体光催化技术中, 高的光催化效率是其实际应用的前提。从本质上讲, 半导体的光催化效率与材料的成分和结构密切相关^[3-5]。理想的光催化剂应该具有宽光谱吸收、长久的稳定性、高的光生电荷分离效率、强的氧化还原能力以及高的比表面积等特征。因此, 如何通过制备工艺来调控光催化剂的微观结构, 从而提高半导体的光催化效率, 是半导体光催化技术研究的最重要目标之一。

石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)是近几年发展起来的一种不含金属元素的新型半导体催化剂, 在水溶液中具有很好的稳定性, 无毒。其结构为半导体结构, 价带位于 1.6 eV, 导带位于 -1.00 eV^[1], 在热力学上可以分解水产氢、产氧, 光谱带宽约在 460 nm。与 C_{60} 、碳纳米管以及石墨烯一样, 石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够光降解有机物, 在特定的绿色化学反应中具有优良的催化效果^[6]。然而作为光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 存在着本体材料的比表面

积小、光生载流子复合率较高、量子效率低和太阳光的有效利用较差等问题^[7]。另外, 光催化反应过程是一个非常复杂的物理化学反应过程, 在这个反应过程当中, 催化剂的组成、晶体结构、粒径、比表面积、表面组成、处理温度等都可能对降解的最终结果产生影响。因此, 通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微结构调控, 提高其光催化性能是完全可行的。

目前, 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的改善主要有以下两个途径: 1) 通过 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 微观结构的多孔化和低维化来提高催化剂的比表面积, 达到提高光催化活性的目的。具有大比表面积特性的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[8-9]、空心 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米球^[10]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片^[11]以及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米棒^[12]等相继被报道。相比于块体材料, 这些特殊形貌的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由于具有高的比表面积, 能产生的大量表面活性位点。活性位点的增多能有效提高光生载流子的分离和迁移效率, 减少光生电子和空穴的复合, 从而提高光催化剂的活性和对太阳光的利用率^[13]。在制备过程中, 一般都采用软模板法^[14-15]或硬模板法^[16-17], 其中硬模板法研究广泛。硬模板法主要是采用含硅的分子筛, 如 SBA-15 作为硬模板来制备多孔材料, 但

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202064); 湖北省自然科学基金重点项目(2013CFA085); 湖北工业大学高层次人才启动基金资助项目(BSQD12119); 绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金资助项目([2013]2-22)

收稿日期: 2015-05-19; **修订日期:** 2016-03-08

通信作者: 王辉虎, 副教授, 博士; 电话: 18971579879; E-mail: wanghuihu@mail.hbut.edu.cn

后期往往要采用 HF 或 NH_4F_2 对分子筛进行刻蚀, 对环境造成一定污染且成本较高。除此以外, 有些研究也采用 NaOH 的水溶液对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末进行后续水热处理用以提高其比表面积, 但这种方法对反应容器和反应温度提出了更高的要求^[18]。2) 常用来提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的途径是将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末与贵金属^[19-23]、半导体氧化物^[24-27]、金属硫化物^[28-31]等进行复合, 用以提高光生电子和空穴的分离效率, 并取得了初步成果, 但复合材料的制备往往步骤繁琐, 所需时间较长。因而, 通过一些简单的改进来提升 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率, 并找到影响其光催化效率的主要因素依然是一个显著的挑战。

本文作者采用尿素和二氰二胺混合粉末作为前驱体, 通过简单的高温烧结法制备了石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 研究了尿素含量对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 晶体结构、形貌及其光吸收特性的影响规律, 并评估比表面积及其禁带宽度对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的影响。在此基础上, 探讨催化剂浓度、染料初始浓度、溶液 pH 值以及光源等不同因素与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可见光光催化活性光催化降解甲基橙染料效率之间的关系。

1 实验

1.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末样品的制备

首先, 称取 20 g 具有不同质量比的尿素和二氰二胺复合粉末, 装入球磨罐中, 其中球磨罐中的球磨球质量为 200 g。将球磨罐密封好后放置于球磨机上进行球磨, 转速设定为 360 r/min。球磨 1 h 后取出, 将物料研磨好待用。其次, 称取 5 g 球磨后的复合粉末并放入坩埚, 放置于加热炉内于 550 °C 煅烧 4 h, 其中升温速度为 2 °C/min。最后, 将煅烧得到的粉末研磨后称取 1 g 加入到 100 mL 0.1 mol/L 的硝酸溶液中洗涤 2 h, 过滤, 并放入干燥箱内于 80 °C 干燥, 研磨即可得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末。

为研究尿素和二氰二胺质量比对所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末光催化性能的影响规律, 配置了 5 种不同比例的粉末。尿素在尿素和二氰二胺中的含量为 80%、70%、50%、30%和 20%(质量分数)。作为对比, 纯尿素以及纯二氰二胺也作为原材料用于制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末, 其制备过程与复合粉末的一致。

1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末样品表征

采用 XD-2 型 X 射线粉末衍射仪(北京普析, 中国)分析样品的晶体结构, 扫描范围为 10°到 80°, 扫描速

度为 2(°)/min; 通过 Quanta 450 型扫描电子显微镜(FEI, 美国)观察分析样品的形貌; 利用 FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜分析样品的微观形貌特征; 通过 U-3900 型紫外-可见分光光度计(Hitachi, 日本)对催化剂进行紫外漫反射光谱分析, 扫描范围为 200~700 nm; 采用 BELSORP-mini II 型精密比表面结构测定仪测试不同粉末样品的比表面积; 采用 VG Multilab 2000 X 型射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面化学组成。

1.3 光催化性能测试

配制 100 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙(MO)溶液, 并称取一定量催化剂粉末放入甲基橙溶液当中, 所获得的混合溶液放入超声波清洗器中振荡 15 min 后, 再放入 ZF-7 型暗箱中磁力搅拌 30 min, 使甲基橙分子在催化剂样品表面达到吸附-解吸平衡。然后取一定量的悬浮溶液, 通过高速离心, 取上层清液, 用 UV-2102PC 型紫外-可见分光光度计(上海尤尼柯公司生产)对 MO 溶液进行测试, 在 464 nm 处取得其吸光度值, 并计算其浓度, 该浓度设定为染料溶液初始浓度。采用 300 W 氙灯作为光源, 用 400 nm 或 420 nm 滤波片滤去紫外光。光照 120 min, 每隔 15 min 取一次试样, 用紫外-可见分光光度计对 MO 溶液浓度进行测试。

2 结果与讨论

图 1 所示为具有不同尿素含量的复合粉末所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末 XRD 谱。所有样品均具有两个明显的衍射峰, 分别位于 12.8°和 27.3°, 其中 27.3°的峰值强

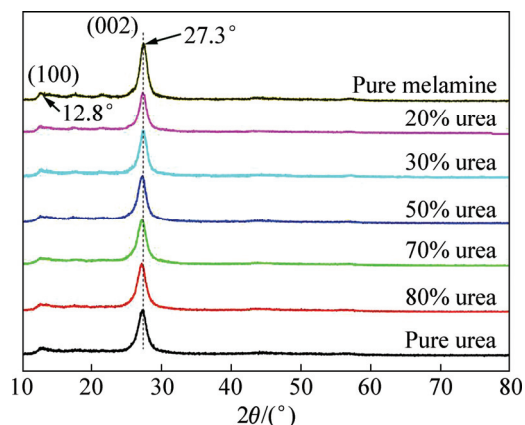


图 1 不同比例烧制 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ powders prepared via precursors with different urea contents

度较高。出现在 12.8° 的峰的反应是一个氮化碳平面内三嗪环的规则排列, 其晶面指数为(100)面。而 27.3° 的峰归属于共轭芳香体系的层间堆积, 其晶面指数为(002)面, 这与石墨相 $g-C_3N_4$ 的衍射峰一致, 表明在不同尿素含量的情况下都成功制备了石墨相 $g-C_3N_4$ 粉末。

高的比表面对光催化剂的光降解活性具有重要

影响^[32]。对纯尿素、纯二氰二胺以及尿素含量分别为 80%、70%与 20%(质量分数)等 5 个样品进行了比表面积测试, 如表 1 所列。从比表面积测定结果可以看出, 以复合粉末作为前驱体, 可以大幅提高石墨相 $g-C_3N_4$ 的比表面积。

图 2 所示为纯二氰二胺、尿素含量为 70%以及纯尿素 3 种前驱体粉末所制备的 $g-C_3N_4$ 粉末扫描电镜

表 1 不同 $g-C_3N_4$ 粉末的产量、比表面积与禁带宽度

Table 1 Production, specific surface area and forbidden band width of different $g-C_3N_4$ powders

Sample	Mass of $g-C_3N_4$ product/g	Surface area of $g-C_3N_4$ products/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Band gap of $g-C_3N_4$ product/eV
Pure melamine	2.78	13.32	2.75
20% urea	2.64	53.96	2.77
70% urea	0.94	60.51	2.87
80% urea	0.63	53.04	2.88
Pure urea	0.14	16.17	2.90

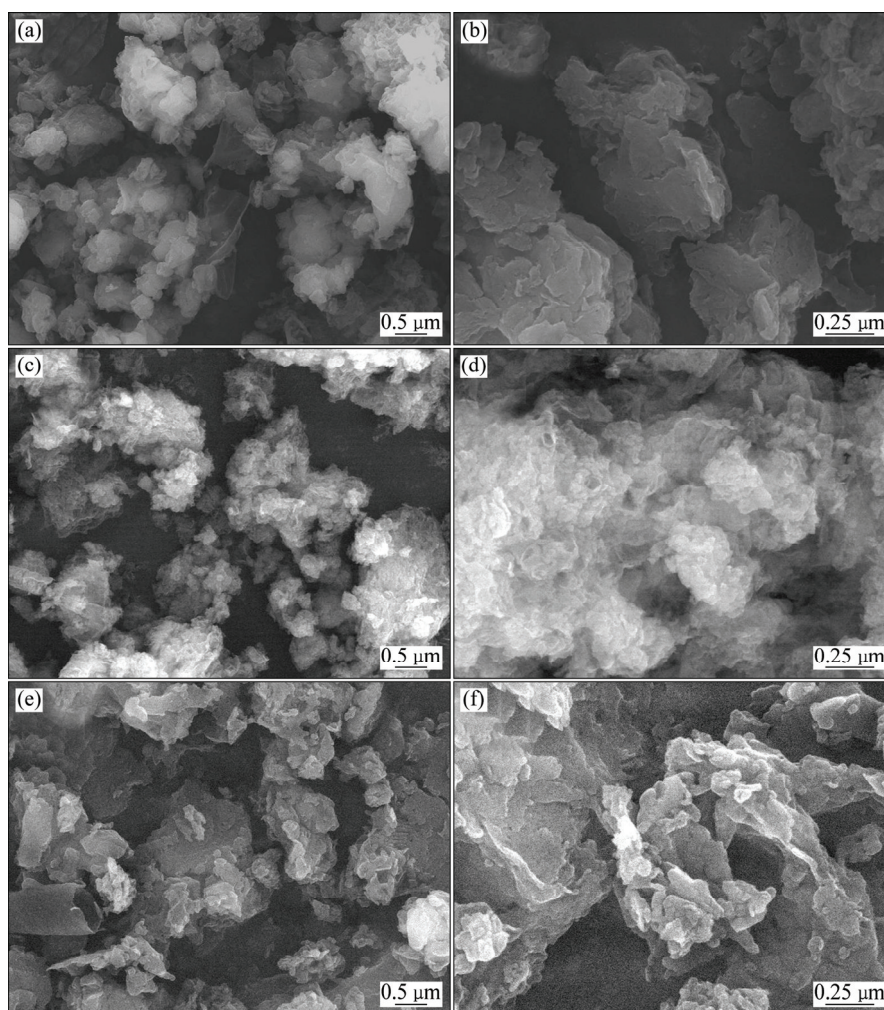


图 2 不同尿素含量烧结制备的产物 $g-C_3N_4$ 的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of $g-C_3N_4$ powders prepared via precursors with different urea contents: (a), (b) Melamine; (c), (d) 70%Urea; (e), (f) Urea

图。从图2中可以看出,纯二氰二胺和纯尿素所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末表面平整,无气孔结构。而70%尿素含量所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末样品形貌不规则,且表面有很多气孔存在,这可能是因为氮化碳缩合过程中,尿素产生的气泡促进了多孔结构的形成,从而也增加石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积。这与比表面积测试结果一致。

图3所示为70%尿素含量所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末样品的透射电镜形貌。从图3中可以发现,石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈明显的片状结构,这是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 生长是沿着 c 轴方向堆垛的结果。另外,在片状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面存在较多的孔洞结构。从SEM和TEM像可以看出,采用二氰二胺和尿素复合粉末作为前驱体,通过简单的热聚合反应制备出了具有较大比表面积的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末样品。

图4所示为不同尿素含量所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的紫外-可见光漫反射光谱。纯二氰二胺所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的光吸收边带接近于450 nm,和其他文献的结果一致^[33]。随着尿素含量的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的光吸收边带逐渐蓝移(见图4(a))。对于纯尿素所制备

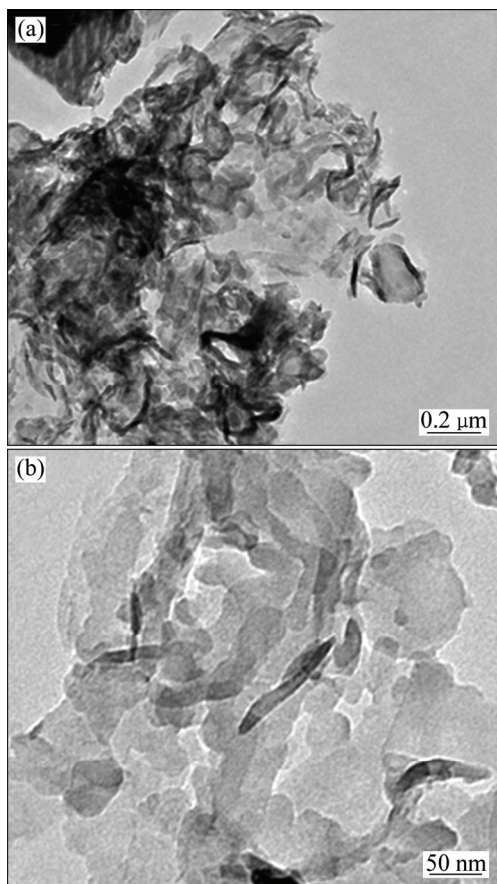


图3 尿素含量为70%球磨粉末烧结制备产物 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的TEM像

Fig. 3 TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ powder prepared via precursors with urea content of 70%

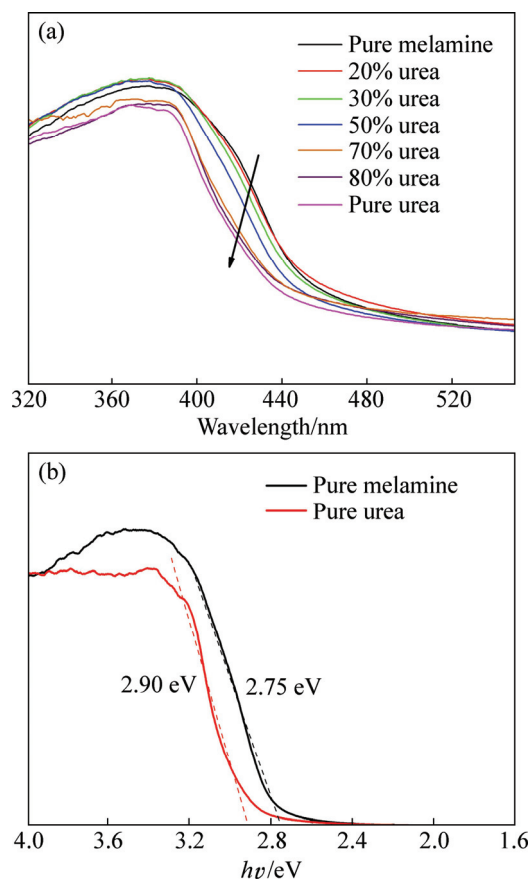


图4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的紫外-可见漫反射光谱与禁带宽度

Fig. 4 UV-Vis. diffraction reflection spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ powders (a) and forbidden band width (b)

的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末,其光吸收边带蓝移至430 nm左右,而由尿素和二氰二胺复合粉末所制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末光吸收边带为430~450 nm。图4(b)所示为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末禁带宽度计算示意图。前驱体为纯二氰二胺以及纯尿素所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末禁带宽度分别约为2.75 eV与2.90 eV。

由于光催化反应起始于光催化剂表面,采用X射线光电子能谱仪分析了纯二胺、70%尿素含量以及纯尿素所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的表面化学组成。图5所示为不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的C1s(见图5(a))和N1s(见图5(b))的高分辨XPS谱。C1s的高分辨XPS图中在284.6 eV和288.0 eV两个位置附近存在两个光电子峰,其中结合能为284.6 eV的峰可归属为以C—C方式结合的碳,而288.0 eV的峰为以N—C—N方式结合的碳。在图5(b)中,N1s等峰被拟合为3个峰,其中结合能在398.4 eV和399.2 eV的峰分别为以C—N—C以及N—(C)₃方式结合的氮原子,而在400.7 eV位置附近的峰为含有氢原子的氨基功能团(C—N—H)中的氮原子。从高分辨图中可以发现,纯尿素所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末在N

—C=N 以及 C—N=C 所处位置的光电子能谱峰相对于由纯二胺所制备的 g-C₃N₄ 粉末向高结合能方向有一定的偏移。同时, 通过比较 C1s 高分辨图中 N—C=N 峰所包围的面积和 N1s 高分辨图所包围的面积, 计算纯二胺、70% 尿素含量以及纯尿素所制备的 g-C₃N₄ 粉末的 C 和 N 的摩尔比分别为 0.60、0.68 和 0.70, 小于原子计量比 0.75, 因而本方法所制备的光催化剂为富氮的 g-C₃N₄ 粉末。从 XPS 结果可以看出, 随着尿素含量的减少, 催化剂表面 C 和 N 原子比应该是逐渐增加的。

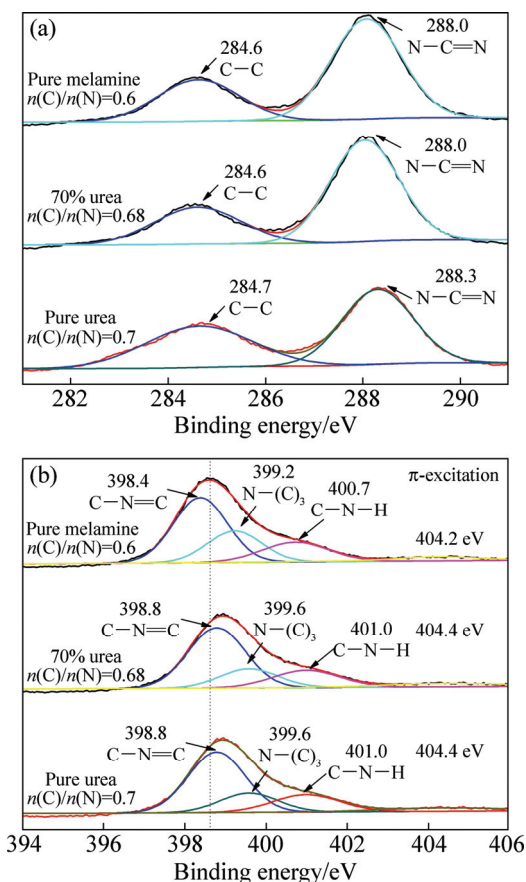


图 5 g-C₃N₄ 粉末的 C1s 和 N1s 高分辨 XPS 谱
 Fig. 5 High resolution C1s (a) and N1s (b) XPS spectra of g-C₃N₄ powder

图 6 所示为 g-C₃N₄ 粉末光催化降解甲基橙曲线与其一级降解动力学图。其中, 催化剂浓度为 0.5 g/L, 甲基橙浓度为 10 mg/L, 氙灯光源采用 400 nm 的截止片。图 6(a) 为甲基橙浓度在光催化实验过程中的变化曲线。从图 6(a) 中可以看出, 在开灯之前, g-C₃N₄ 粉末对甲基橙具有一定的吸附能力。对比表 1 可以发现, g-C₃N₄ 粉末的吸附能力与其比表面积有一定关系, 比表面积较大的 g-C₃N₄ 粉末, 如由尿素含量为 70% 或 80% 所制备的样品在暗箱搅拌 30 min 后吸附甲基橙较

多, 溶液中甲基橙浓度降低。纯尿素所制备的 g-C₃N₄ 粉末, 由于比表面积较小, 其吸附甲基橙分子的能力要低于前面两种情况。然而, 从图 6(b) 和 (c) 中可以发现, 纯尿素所制备的 g-C₃N₄ 光催化剂的具有最高的催化效率, 2 h 后, 能达到 96% 的降解率, 纯二氰二胺烧制出来的 g-C₃N₄ 粉末催化效率只有约 30%。

另外, 催化剂的催化效率会随着烧制时样品中尿素含量的增加而提高, 当尿素的质量分数小于 50% 时, 样品的催化效率随尿素含量的增加提高不明显, 但当

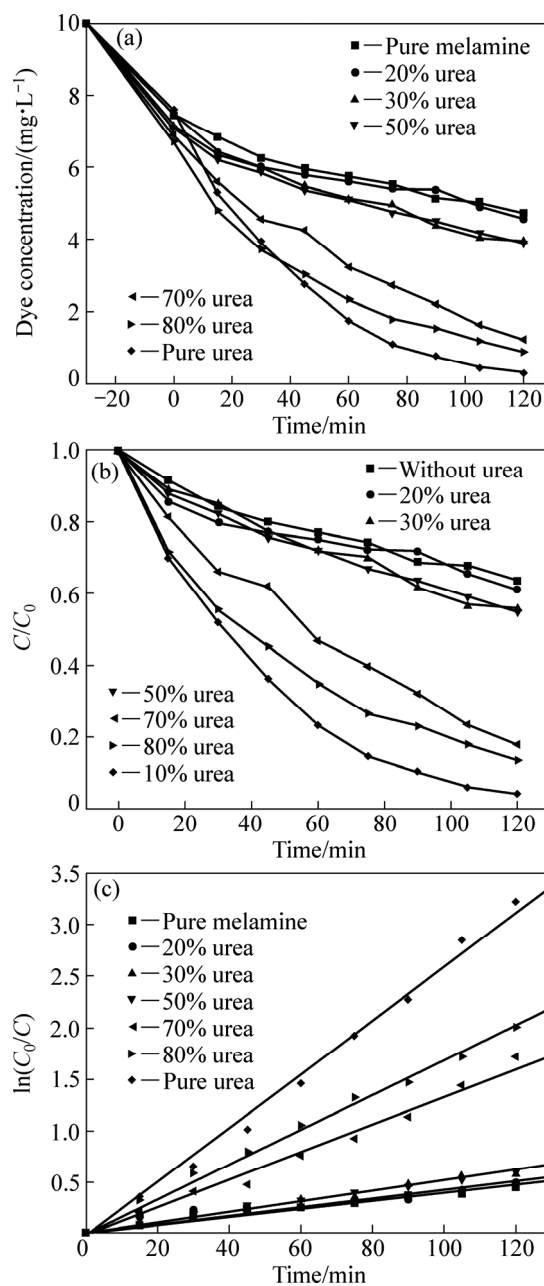


图 6 不同 g-C₃N₄ 粉末光催化降解甲基橙效果曲线
 Fig. 6 Methyl orange degradation curves using different g-C₃N₄ powders: (a) Methyl orange concentration; (b) Degradation curves; (c) Reaction kinetics figure

尿素的质量分数大于 50%后, 催化剂的催化效率随尿素含量的增加有明显的提高。 $g-C_3N_4$ 粉末光催化降解甲基橙随尿素含量的变化规律和其禁带宽度的变化一致。

一般来说, 具有较大禁带宽度的半导体都具有较强的氧化还原能力, 由于纯尿素所制备的 $g-C_3N_4$ 光催化剂具有最高的禁带宽度, 因而其显示了最强的光催化活性。除此以外, 纯尿素所制备的 $g-C_3N_4$ 粉末表面的 C 和 N 原子比最低, 这说明催化剂表面的化学组成也对其光催化性能产生了重要影响。而在光催化降解过程中, $g-C_3N_4$ 光催化剂比表面积的增加并没有对其光催化活性起重要的促进作用, 例如尿素含量为 20% 的复合粉末所制备的 $g-C_3N_4$ 光催化剂的比表面积为 $53.96 \text{ m}^2/\text{g}$, 远高于纯二氰二胺与纯尿素所制备的 $g-C_3N_4$ 光催化剂的比表面积(见表 1), 但其 2 h 光催化降解甲基橙的效率只有 45%, 略高于纯二氰二胺所制备的 $g-C_3N_4$ 光催化剂的甲基橙降解效率 37%, 而远远低于纯尿素所制备的 $g-C_3N_4$ 光催化剂的甲基橙降解效率 96%。这说明, 在本实验中所制备的 $g-C_3N_4$ 光催化剂, 其光催化活性主要取决于其禁带宽度, 而比表面积的增加只起次要作用。

由于纯尿素烧制样品的产量太低, 不适合大规模推广使用。根据产量和催化效果, 选择尿素含量为 70% 所制备的 $g-C_3N_4$ 粉末作为光催化剂, 研究催化剂浓度、染料初始浓度、溶液 pH 值以及光源等对可见光光催化降解甲基橙的影响。

催化剂用量在光催化反应过程中是非常重要的影响因素。图 7 所示为不同催化剂浓度光催化降解甲基橙曲线图, 其中催化剂浓度依次为 0.5、1、2、3 g/L, 甲基橙溶液浓度为 10 mg/L, 氙灯光源加装 400 nm 的

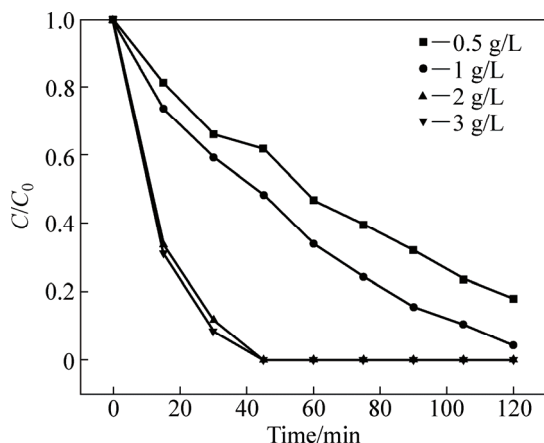


图 7 不同催化剂浓度情况下光催化降解甲基橙效率
Fig. 7 Photodegradation efficiency curves using catalyst of methyl orange at different catalyst concentrations

截止片。从图 7 中可以看出, 随着催化剂含量的增加, 甲基橙的降解率变大, 但是当催化剂到达一定浓度后, 降解效率不再有明显提高。这可能是由于当催化剂浓度较高时, 催化剂粉末的团聚以及光照深度的降低等原因导致降解效率的提升较慢。

图 8 所示为甲基橙初始浓度对 $g-C_3N_4$ 光催化剂降解效率的影响, 其中催化剂浓度为 0.5 mg/L, 氙灯光源加装 400 nm 的截止片, 甲基橙的初始浓度依次为 5、10、20 和 30 mg/L。随着甲基橙初始浓度增加, 甲基橙的降解率变小, 这是由于甲基橙浓度的增加使其在催化剂表面的吸附量增加, 减小了催化剂的活性位, 不利于氧化反应进行。同时, 甲基橙浓度的增加会加强对可见光的吸收, 使到达催化剂表面光子的数量减少, 从而导致催化效率降低。

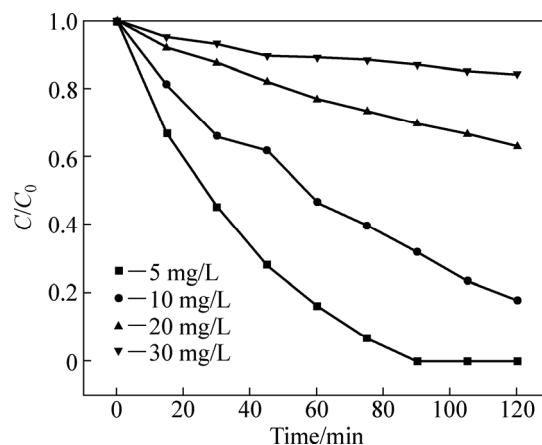


图 8 不同甲基橙初始浓度情况下光催化降解甲基橙效率曲线

Fig. 8 Photodegradation efficiency curves using catalyst of methyl orange at different initial dye concentrations

图 9 所示为不同光照波长对光催化降解甲基橙效率影响。其中催化剂浓度为 0.5 mg/L, 甲基橙浓度为 10 mg/L, 光源分别为未加装任何截止片的氙灯光源、分别加装 400 nm 和 420 nm 截止片的氙灯光源。从图 9 中可以发现, 加装 420 nm 截止片的氙灯光源, 甲基橙降解效率最低, 这是由于随着光照波长的增加, 光子能量降低, 光生电子跃迁将更加困难, 光生电子空穴对的产生减少, 导致催化效率降低。

图 10 所示为溶液 pH 值对光催化效率的影响。其中催化剂浓度为 0.5 mg/L, 甲基橙浓度为 10 mg/L, 氙灯光源加装 400 nm 的截止片, 溶液的 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11。从图 10 中可以看出, 在酸性条件下, 光催化效率比在中性和碱性条件下更高。在 pH=3 的酸性条件下, 0.5 g/L 的催化剂浓度对 10 mg/L 的甲

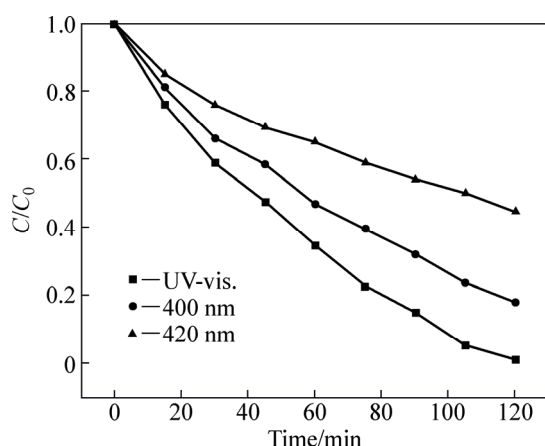


图9 不同光源下光催化降解甲基橙效率曲线

Fig. 9 Photodegradation efficiency curves of methyl orange using catalyst at different light sources

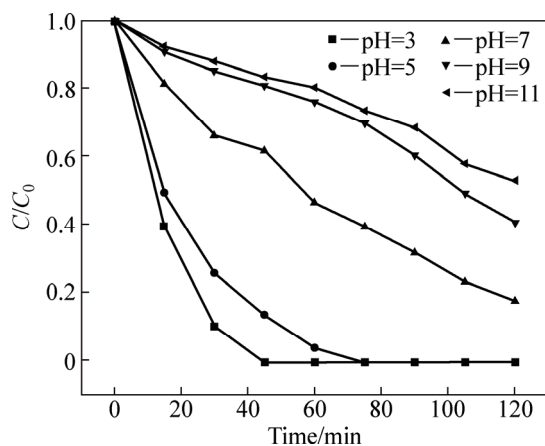


图10 不同溶液PH值情况下光催化降解甲基橙效率曲线

Fig. 10 Photodegradation efficiency curves of methyl orange using catalyst in solutions with different pH values

基橙催化效率能达到 100%。这是由于酸性条件下, 溶液中大量存在的 H⁺ 促进半导体 g-C₃N₄ 表面质子化, 从而使半导体表面带正电荷, 有利于光生电子向表面迁移至溶液, 强还原性的光生电子可以 O₂ 分子进行反应, 还原成生成超氧负离子:



这些活氧自由基可以形成有机过氧化物和羟基自由基, 如下式所示:



降解过程中会产生 $\cdot OH$, $\cdot O_2$ 和 $\cdot HO_2$ 自由基, 这些自由基氧化性都很强, 能够有效提高光催化反应速度和光催化降解效率^[34]。另外, 表面带正电荷的半导体有利于吸收带负电的甲基橙分子, 也有利于其降解效率的提高。

3 结论

1) 采用机械球磨法制备二氰二胺与尿素均匀混合的复合粉末, 并将其作为前驱体, 通过高温烧结法制备了石墨相 g-C₃N₄ 光催化剂。

2) 相比于纯二氰二胺或纯尿素所制备的 g-C₃N₄ 产物, 复合粉末所制备的 g-C₃N₄ 具有更高的比表面积, 其中尿素含量达到 70% 所制备的 g-C₃N₄ 产物的比表面积最高, 达到 60.51 m²/g。

3) 随着尿素含量的增加, 制备的产物石墨相 g-C₃N₄ 总质量呈线性下降, 然而, 由紫外-可见光漫反射光谱所测得的 g-C₃N₄ 产物的禁带宽度却由 2.75 eV 增加至 2.90 eV。同时, 其表面 C 与 N 的摩尔比从 0.70 降至 0.60, 低于 g-C₃N₄ 的化学计量比, 表明本实验所制备的催化剂为富氮的 g-C₃N₄ 粉末。

4) 光催化降解甲基橙的结果显示随着尿素含量的增加, 石墨相 g-C₃N₄ 光催化剂降解甲基橙降解效率增高, 表明 g-C₃N₄ 产物的氧化还原能力及其表面化学组成是决定其光催化活性的主要因素, 而比表面积只起次要作用。

5) 催化剂的浓度、甲基橙浓度、溶液 pH 值以及光源对 g-C₃N₄ 产物的可见光光催化活性也有较大影响。

REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, ZHANG Xin-tong, TRYK D A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2664-2672.
- [2] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, GEORGIADIS J G, MARINAS B J, MAYES A M. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, 452(7185): 301-310.
- [3] 王敏, 牛超, 黄佳丽, 车寅生, 郑浩岩, 杨长秀. 以水稻秸秆为模板和硅源制备 Si-BiVO₄ 的机制及其光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 440-447.
WANG Min, NIU Chao, HUANG Jia-li, CHE Ying-sheng, ZHENG Hao-yan, YANG Chang-xiu. Mechanism of Si-BiVO₄

- synthesized with rice stem as template and silicon source and its photocatalytic property[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(2): 440–447.
- [4] 占昌朝, 钟明强, 陈枫, 杨晋涛, 曹小华, 张旭, 刘涛. 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{W-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 可见光催化剂的制备及催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(1): 211–220.
- ZHAN Chang-chao, ZHONG Ming-qiang, CHEN Feng, YANG Jin-tao, CAO Xiao-hua, ZHANG Xu, LIU Tao. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{W-TiO}_2/\text{SiO}_2$ visible light photocatalysts[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(1): 211–220.
- [5] MA Yun-zhu, CHENG Fan, LIU Wen-sheng, WANG Juan, WANG Yi-kai. Research progress of Ag_3PO_4 -based photocatalyst: Fundamentals and performance enhancement[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(1): 112–121.
- [6] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, TAKANABE K, XIN G, CARLSSON JM, DOMEN K, ANTONIETTI M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Material*, 2009, 8(1): 76–80.
- [7] ZHANG Jin-shui, SUN Jian-hua, MAEDA K, DOMEN K, LIU Ping, ANTONIETTI M, FU Xian-zhi, WANG Xin-chen. Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 675–678.
- [8] XU J, WANG Y, ZHU Y. Nanoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance[J]. *Langmuir*, 2013, 29(33): 10566–10572.
- [9] WANG X, MAEDA K, CHEN X, TAKANABE K, DOMEN K, HOU Y, FU X, ANTONIETTI M. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1680–1681.
- [10] SUN Jia-hua, ZHANG Jin-shui, ZHANG Ming-wen, ANTONIETTI M, FU Xian-zhi, WANG Xin-chen. Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(4): 704–707.
- [11] YANG Shu-bin, GONG Yong-ji, ZHANG Jin-shui, ZHAN Liang, MA Lu-lu, FANG Zhe-yu, VAJTAI R, WANG Xin-chen, AJAYAN P M. Exfoliated graphitic carbon Nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452–2456.
- [12] BAI Xiao-juan, WANG Li, ZONG Rui-long, ZHU Yong-fa. Photocatalytic activity enhanced via $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanoplates to nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(19): 9952–9961.
- [13] 荆涛, 张苹, 阚伟, 田景芝, 邓启刚. N-Al 共掺杂 TiO_2 电子结构及光学性质的理论研究[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 1018–1024.
- JING Tao, ZHANG Ping, KAN Wei, TIAN Jing-zhi, DENG Qi-gang. Theory studies on electronic structure and optical properties of N-Al co-doped anatase TiO_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 1018–1024.
- [14] YAN Hong-jian. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 3430–3432.
- [15] WANG Yong, WANG Xin-chen, ANTONIETTI M, ZHANG Yuan-jian. Facile one-pot synthesis of nanoporous carbon nitride solids by using soft templates[J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3(4): 435–439.
- [16] LU Yan, WEN Zhao-yin, JIN Jun, CUI Yan-ming, WU Mei-fen, SUN Shi-jiao. Mesoporous carbon nitride loaded with Pt nanoparticles as a bifunctional air electrode for rechargeable lithium-air battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(5): 1863–1868.
- [17] ZHAO Hui-min, DI Chao-miao, WANG Lan, CHUN Yuan, XU Qin-hua. Synthesis of mesoporous graphitic C_3N_4 using cross-linked bimodal mesoporous SBA-15 as a hard template[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 208: 98–104.
- [18] NIE Hao-yu, OU Man, ZHONG Qin, ZHANG Shu-le, YU Le-meng. Efficient visible-light photocatalytic oxidation of gaseous NO with graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) activated by the alkaline hydrothermal treatment and mechanism analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 598–606.
- [19] WANG Yong, WANG Xin-chen, ANTONIETTI M. Polymeric Graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(1): 68–89.
- [20] DI Yan, WANG Xin-chen, THOMAS A, ANTONIETTI M. Making metal carbon nitride heterojunctions for improved photocatalytic hydrogen evolution with visible light[J]. *Chem Cat Chem*, 2010, 2(7): 834–838.
- [21] GE Lei, HAN Chang-cun, LIU Jing, LI Yun-feng. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric $\text{g-C}_3\text{N}_4$ loaded with Ag nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 409/410: 215–222.
- [22] XUE Jin-jun, MA Shuai-shuai, ZHOU Yu-ming, ZHANG Ze-wu, HE Man. Facile photochemical synthesis of Au/Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9630–9637.
- [23] SAMANTA A, MARTHA S, PARIDA K. Facile synthesis of Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation[J]. *Chem Cat Chem*, 2014, 6(5): 1453–1462.
- [24] KASTUMATA K, MOTOYOSHI R, MATSUSHITA N, OKADA K. Preparation of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)/ WO_3 composites and enhanced visible-light-driven photodegradation

- of acetaldehyde gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 475–482.
- [25] YAN Hong-jian, YANG Hao-xin. TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(4): 26–29.
- [26] WAN-KUEN J, CLAMENT N S S. Enhanced visible light-driven photocatalytic performance of ZnO-g-C₃N₄ coupled with graphene oxide as a novel ternary nanocomposite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 462–470.
- [27] WANG Hui-hu, LU Jia, WANG Fan-qiang, WEI Wen-hao, CHANG Ying, DONG Shi-jie. Preparation, characterization and photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composites for methyl orange degradation[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 9077–9086.
- [28] FU Jie, CHANG Bin-bin, TIAN Yan-long, XI Feng-na, DONG Xiao-ping. Novel C₃N₄-CdS composite photocatalysts with organic-inorganic heterojunctions: in situ synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 3083–3090.
- [29] GE Lei, ZUO Fan, LIU Ji-kai, MA Quan, WANG Chen, SUN De-zheng, BARTELS L, FENG Ping-yun. Synthesis and efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution of polymeric g-C₃N₄ coupled with CdS quantum dots[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(25): 13708–13714.
- [30] DAI Xia, XIE Meng-li, MENG Su-gang, FU Xian-liang, CHEN Shi-fu. Coupled systems for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and reduction of nitrobenzene into aniline using CDS/g-C₃N₄ photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158/159: 382–390.
- [31] LI Wei-bing, FENG Chang, DAI Shi-yuan, YUE Ji-guang, HUA Fang-xia, HOU Hao. Fabrication of sulfur-doped g-C₃N₄/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168/169: 465–471.
- [32] 闫勇, 俞海云, 裴立宅, 吕耀辉, 晋传贵. 多孔结构纺锤形 α-Fe₂O₃ 的合成及光催化性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(2): 487–492.
- YAN Yong, YU Hai-yun, PEI Li-zhai, LÜ Yao-hui, JIN Chuan-gui. Synthesis and photocatalysis of porous spindle-like hematite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(2): 487–492.
- [33] 史振涛, 王瑾, 许士洪, 李晔. 石墨相氮化碳的制备及其光催化性能的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(9): 120–124.
- SHI Zhen-tao, WANG Jin, XU Shi-hong, LI Ye. Preparation and photocatalytic properties of graphite with carbon nitride[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014, 36(9): 120–124.
- [34] CUI Yan-juan, DING Zheng-xin, LIU Ping, ANTONIETTI M, FU Xian-zhi, WANG Xin-chen. Metal free activation of H₂O₂ by g-C₃N₄ under visible light: Irradiation for the degradation of organic pollutants[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(4): 1455–1462.

Preparation of g-C₃N₄ photocatalysts and influencing factors of its visible light activity

ZHU Jia-xin¹, LI Zhi-hao¹, ZHOU Peng¹, WANG Hui-hu^{1,2}, CHEN Zhao¹,
PENG Da-luo^{1,2}, LU Jia^{1,2}, DONG Shi-jie^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry,
Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: g-C₃N₄ photocatalysts were prepared by high temperature calcination method using the mixture powders of melamine and urea as precursors. XRD, FESEM, TEM, XPS, BET and DRS were employed to characterize the microstructure of as-synthesized g-C₃N₄ photocatalysts. The influences of urea content (mass fraction) in mixture powders, photocatalysts concentration, initial dye concentration, pH value of solution, as well as the light sources on the methyl orange degradation efficiency, were evaluated. The results show that g-C₃N₄ photocatalysts synthesized by mixture powders present the typical porous structure, which exhibit the higher surface area than that prepared by pure melamine or pure urea. The band gap of g-C₃N₄ photocatalysts increases with the increase of urea content in mixture powders. However, the surface mole ratio of C and N decreases from 0.70 to 0.60. Methyl orange photodegradation results under visible light irradiation demonstrate the surface chemical composition and the redox ability of g-C₃N₄ plays a major role, while the surface area of photocatalysts plays a minor role.

Key words: g-C₃N₄; methyl orange; urea; melamine; photocatalysis

Foundation item: Project(51202064) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2013CFA085) supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province, China; Project(BSQD12119) supported by the Research Foundation for Talented Scholars of Hubei University of Technology, China; Project([2013]2-22) supported by Open Foundation of Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, China

Received date: 2015-05-19; **Accepted date:** 2016-03-08

Corresponding author: WANG Hui-hu; Tel: +86-18971579879; E-Mail: wanghuihu@mail.hbut.edu.cn

(编辑 李艳红)