

硫掺杂氮化碳纳米催化剂的制备及其光催化性能研究

王佳茵 周宣伯^{通讯作者} (通化师范学院, 吉林 通化 134000)

摘要: 通过一步煅烧法成功地合成了硫掺杂的氮化碳 (SCN) 纳米光催化剂。与单纯的氮化碳 (CN) 相比, 所制备的 SCN 纳米光催化剂具有较强的光催化性能。以环境污染物罗丹明 B (RhB) 溶液作为可见光照射下的目标污染物来探究样品的光催化产氢性能, 当可见光照射 120min 时, SCN 样品降解罗丹明 B 的效率是单纯 CN 的 5 倍。此外, 还系统地研究了所合成 SCN 纳米光催化剂在可见光照射下的分解水性能, 以三乙醇胺作为牺牲剂, 可见光照射 120min 下, 其产氢性能为 2105.4 $\mu\text{mol/g}$, 约是单纯 CN 产氢性能 (711.5 $\mu\text{mol/g}$) 的 3 倍。

关键词: 硫掺杂; 氮化碳; 光催化产氢; 光催化降解

1 引言

随着经济和现代工业的飞速发展, 环境污染和能源危机已成为具有挑战性和紧迫性的问题。因此, 开发可再生能源及消除环境污染物已成为科学家的普遍目标。众所周知, 水是最丰富的氢资源, 光催化分解水释放氢是一种可持续制取氢能的方法。高效光催化剂的选择给人们带来了特殊的挑战, 因此许多工作都集中在寻找新型光催化剂上。在过去的几十年中, 研究者们报告了各种从水中析出氢气的光催化剂。然而, 尽管已经取得了很大的进步, 但仍然存在一些挑战, 例如光催化剂在可见光区域的量子效率低以及合成催化剂成本昂贵等。

石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 作为一种新型可见光光催化剂, 由于其优异的光学、热学和电学特性、低成本以及无毒无害而受到了极大的关注。不幸的是, 单纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率受其电荷迁移速率低以及光生电子-空穴对复合速率高等缺点限制。为了克服这些不足, 近年来人们提出了几种改进方法, 例如, 金属或非金属掺杂, 与其他半导体形成异质结结构等。2019 年, Cao 等人以三聚氰胺作为前驱体, 在氮气的气氛下, 制备出了大量具有氮空位的石墨相氮化碳, 并将其应用于光催化降解领域。

同年, 张等人采用水热法制备了带隙为 $\sim 2.0\text{eV}$ 的海胆状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形貌的改变对其在提高光催化性能方面起到了显著的作用。但在以上的改进方法中, 非金属元素 (例如 S、P、C、F、O) 等掺杂到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中是制备高效光催化剂的有效方法。在众多改进的纳米催化剂中, 我们发现在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中掺杂 S 是最常见的方法。掺杂硫的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出更好的可见光响应性能, 这是由于非金属 S 的掺入使其带隙变窄和电荷转移速率加快。

2015 年, Wang 等人通过煅烧硫脲的方法, 制备了掺 S 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。S 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收波长可达 475 nm, 带隙为 2.63 eV, 相比于无掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 带隙较窄, 并通过光催化 CO_2 还原评价了样品的光催化活性。

2017 年, Liu 课题组通过在不同温度下热解三聚氰氨-三聚硫氰酸混合物, 成功制备出 S 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 多孔纳米棒 ($\text{S-Pg-C}_3\text{N}_4$), $\text{S-Pg-C}_3\text{N}_4$ 样品在可见光下对罗丹明 b 染料的降解展现出优异的光催化活性。

在这项工作中, 将非金属 S 引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中从而提升催化剂的可见光利用率。所制备出的 S 掺杂的氮化碳 (SCN) 纳米催化剂在可见光 ($\lambda > 420\text{nm}$) 下具有较高的产氢量, 同时, SCN 纳米催化剂对于降解环境污染物罗丹明 B (RhB) 溶液也展现出较高的催化性能。

2 实验部分

2.1 单纯氮化碳 (CN) 样品的制备:

将 10g 尿素置于马弗炉中, 于 550°C 在空气的气氛下煅烧 4 h, 得到的样品即为单纯的氮化碳 (CN)。

2.2 S 掺杂氮化碳 (SCN) 光催化剂的制备:

将 5g 尿素和 1g 硫脲分散到乙醇溶液中, 超声 30min, 然后置于 70°C 油浴中蒸干除去乙醇溶液, 取上述得到样品 2 g 于 500°C N_2 气氛下煅烧 1 h, 所得样品记为 SCN 纳米光催化剂。

3 结果与讨论

3.1 样品的结构与形貌分析

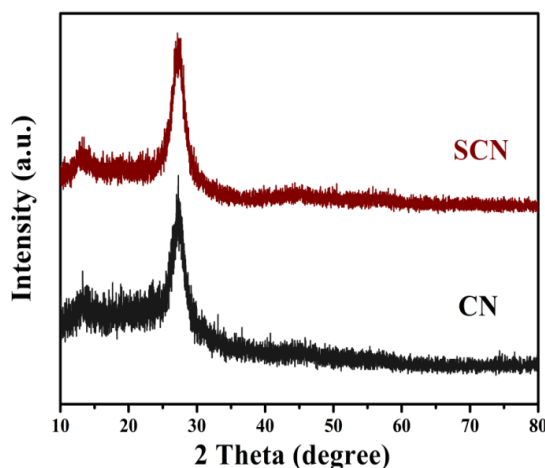


图1 所制备 CN 和 SCN 样品的 XRD 谱图

所制备的 CN 和 SCN 样品的 XRD 谱图如图 1 所示。在 13.1° 和 27.6° 处存在两个衍射峰, 分别归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面。当在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中掺入 S 后, 在 SCN 样品的 XRD 谱图中, 并没有观察到 S 的衍射峰。从表 2-1 元素含量分布表中可以看出有一小部分的 S 掺入到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中, 这也说明 S 被成功引入到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中, 这对样品光催化性能的提升十分有利, 但由于 S 的掺入量很少, 导致在 SCN 样品的 XRD 谱图中并没有 S

的衍射峰出现。

表1 CN 和 SCN 样品的元素含量分布

元素 (wt%) \ 样品	CN	SCN
C	44.8	42.3
N	55.2	57.6
S	0.0	0.08

3.2 样品的光催化性能测试

选择三乙醇胺 (TEOA) 作为牺牲剂, 通过可见光分解水产氢来测试样品的光催化产氢性能。在不加入催化剂或者无光照的情况下, 反应系统中并没有 H_2 产生, 这说明 H_2 是通过光催化反应生成的。图2为所制备样品的光催化产氢性能, 当可见光照射时间为 120 min 时, SCN 光催化剂的产氢量高达 2105.4 $\mu\text{mol/g}$, 是单纯 CN (711.5 $\mu\text{mol/g}$) 的 3 倍。

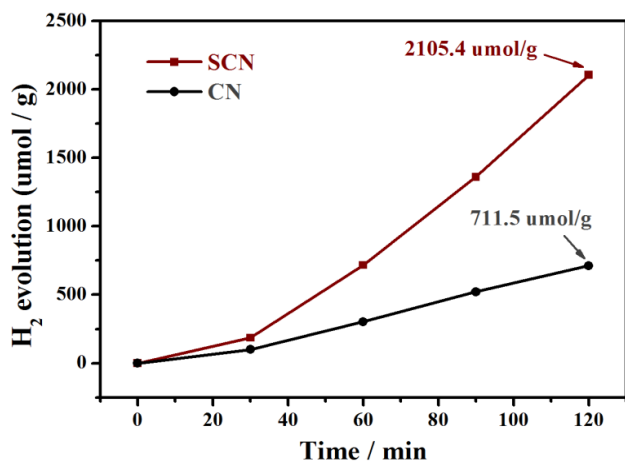


图2 可见光照射下样品 CN 和 SCN 的产氢量

此外, 我们通过在可见光照射下催化降解污染物 RhB 的能力对所制备样品的光催化活性进行了研究。如图3所示, 可见光照射 120 min 下, 不加入催化剂时, 污染物 RhB 不会被降解。当在系统中加入催化剂 SCN 时, 对污染物 RhB 的降解效率达 71.8%, 是单纯 CN (13.6%) 的 5 倍多。这也证明 S 被成功地掺入到 $g\text{-}C_3N_4$ 中, 同时 S 的掺入对样品光催化产氢性能的提升是十分有利的。

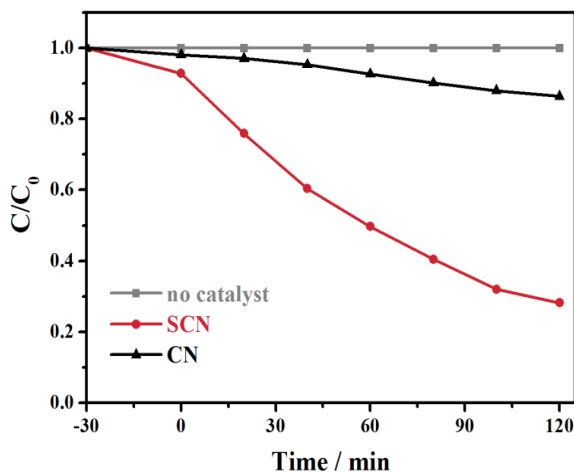


图3 可见光照射下所制备样品催化降解污染物 RhB 的降解曲线

4 结论

本工作中以硫脲作为硫源, 通过一步煅烧法成功制备了 SCN 纳米光催化剂, 所制备纳米催化剂 SCN 具有良好的光催化产氢性能, 这主要归因于 S 的掺入提升了催化剂的可见光吸收范围, 进而有利于电子和空穴的有效分离。同时, 本次实验中研究结果对新型光催化剂的开发和应用有着重要意义, 对新能源的开发和利用也起到积极的作用。

参考文献:

- [1] 于蓓.Pt/CdS 的制备及其光催化制氢研究[D].大连:大连理工大学,2014.
- [2] Bentuo Xu, Mohammad Boshir Ahmed. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation: progress, limitations and future directions[J]. Sci Total Environ, 2018, 633: 546-559.
- [3] Cao J, Nie W S, Huang L, et al. Photocatalytic activation of sulfite by nitrogen vacancy modified graphitic carbon nitride for efficient degradation of carbamazepine[J]. Appl Catal B: Environ, 2019, 241:18-27.
- [4] Zeng Y X, Li H, Luo J M, et al. Sea-urchin-structure $g\text{-}C_3N_4$ with narrow bandgap (~ 2.0 eV) for efficient overall water splitting under visible light irradiation[J]. Appl Catal B: Environ, 2019, 249: 275-281.
- [5] Qinqin Liu, Jiyu Shen. Unveiling the origin of boosted photocatalytic hydrogen evolution in simultaneously (S, P, O)-Codoped and exfoliated ultrathin $g\text{-}C_3N_4$ nanosheets[J]. Applied Catalysis B: Environmental 2019,248,84-94.
- [6] Ke Wang, Qin Li. Sulfur-doped $g\text{-}C_3N_4$ with enhanced photocatalytic CO_2 -reduction performance[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2015, 44(52): 176-177.
- [7] Qianjing Fan, Jianjun Liu. A simple fabrication for sulfur doped graphitic carbon nitride porous rods with excellent photocatalytic activity degrading RhB dye[J]. Applied Surface Science, 2017, 391:360-368.
- [8] Shihai Cao, Bin Fan. Sulfur-doped $g\text{-}C_3N_4$ nanosheets with carbon vacancies: General synthesis and improved activity for simulated solar-light photocatalytic nitrogen fixation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018,353:147-156.
- [9] 崔言娟, 王愉雄, 王浩, 等. 热聚合硫氰酸铵制备多孔 $g\text{-}C_3N_4$ 纳米片及其可见光催化分解水制氢性能[J]. 催化学报, 2016(11):1899-1906.
- [10] 李欣, 王铁成, 屈广周, 等. 碳纳米管/钼酸铋光催化降解盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2017(5):2738-2742.
- [11] 崔言娟, 王愉雄, 王浩, 等. 石墨相氮化碳的改性及在环境净化中的应用[J]. 化学进展, 2016(4):428-437.

通化师范学院学生创新训练项目, 项目编号: CS2021086