

时间分辨荧光光谱测定不同氮化碳纳米结构的光催化性能研究

魏巍, 刘传德, 束爽, 李艳肖, 李军

(江苏大学公共实验与服务中心, 镇江 212013)

摘要: 本文系统地研究了不同 $g-C_3N_4$ 纳米结构 (块体 $g-C_3N_4$ 和纳米线) 光催化降解亚甲基蓝的活性及其在纳米尺度下的时间分辨荧光光谱。主要研究目的是阐明不同氮化碳纳米结构对光活性影响的因素。时间分辨荧光光谱表明, 氮化碳纳米线形成了低的价导带和稳定的发光缺陷态, 进而增长了其荧光寿命。研究进一步表明, 氮化碳纳米线的界面发生的电子转移受氮化碳结构缺陷的影响。此外, 光催化实验结果表明, 与块体 $g-C_3N_4$ 相比所制备的纳米线具有更高的催化活性。

关键词 氮化碳; 纳米线; 时间分辨荧光光谱; 光催化活性

中图分类号: O69 **文献标识码:**

Study on photocatalytic properties of different carbon nitride nanostructures determined by time-resolved fluorescence spectroscopy

WEI Wei, LIU Chuan-de, SHU Shuang, LI Yan-xiao, LI Jun

(Public experiment and Service Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013 China)

Abstract: The time-resolved photoluminescence (PL) in the nanosecond time scale of different $g-C_3N_4$ nanostructures (bulk $g-C_3N_4$ and nanowires) has been systematically investigated in relation to their photocatalytic degradation of Methylene blue (MB). The main aim of the study is to elucidate the origin of the effects in photoactivity produced by different $g-C_3N_4$ nanostructures. Time-resolved PL analysis indicates carbon nitride nanowires introduce new stabilized luminescent defective trap states below the conduction band revealed by long-living PL components. While analysis indicates that the electron transfer occurring at the carbon nitride nanowires interface is affected by the defective structure of carbon nitride. Furthermore, the photocatalytic experimental results indicated that the as-prepared nanowires showed enhanced activities compared with bulk $g-C_3N_4$.

Keywords: carbon nitride; nanowires; time-resolved photoluminescence; photocatalytic activity

石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 是由 N 桥连七嗪环 (C_6N_7) 结构单元构成的二维层状材料, 它具有可见光响应、化学稳定性好、热稳定性高及成本低廉等突出优点^[1,2], 在可见光催化水分解制氢^[3]、二氧化碳还原^[4]及环境治理^[5]等领域得到了广泛应用, 是近年备受研究人员关注的一种聚合物光催化材料。块体氮化碳 ($bulk\ g-C_3N_4$) 存在比表面积低、光生载流子易复合和光吸收有限等缺点^[6], 限制了石墨相氮化碳的实际应用前景。

研究工作者通过调控 $g-C_3N_4$ 的形貌来改善其催化活性^[7], 近年来, 各种形态的纳米结构不断出现, 已经报道的超薄纳米片、三维多孔等结构^[3-5], 此类结构都有这优异的特性, 备受工作者青睐。时间分辨荧光光谱也叫瞬态荧光光谱, 能够表征样品由基态受激发到激发态后, 再由激发单重态回到基态辐射光子的过程, 能够直接获得荧光衰减曲线, 从而获得瞬态相关的物理机制, 可以进一步研究光催化过程的光诱导电荷分离及其转移过程。

我们利用高级稳态瞬态荧光测试系统, 以可调谐皮秒激光器为激发光源, 对制备的不同 $g-C_3N_4$ 纳米结构 (块体 $g-C_3N_4$ 和纳米线) 进行荧光性能检测。考察不同形貌 $g-C_3N_4$ 的瞬态寿命, 辅以 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和比表面分析仪器等相应的检测手段, 研究不同结构 $g-C_3N_4$ 的相应性能, 从而总结时间分辨荧光光谱寿命对催化性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

三聚氰胺、三聚氰酸、无水乙醇、乙腈、亚甲基蓝均为分析纯, 购自国药集团化学试剂公司; 实验用水采用二次蒸馏水。

X 射线衍射分析仪(德国 Bruker 公司, D8 Advance), 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司, JSM-7001F), 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司, JEM-1200EX), 傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司, Nicolet 50), 紫外可见分光光度计(日本岛津公司, UV-2450), 全自动比表面和孔隙分析仪(美国康塔公司, NOVA4200E)、高级稳态瞬态荧光测试系统(美国 Photon Technology International 公司, QM4m)。

1.2 不同 $g-C_3N_4$ 纳米结构的制备

首先, 称取等摩尔比的三聚氰胺和三聚氰酸, 直接溶解于 60 mL 的乙腈中, 充分搅拌 12h, 待搅拌结束后, 用乙腈清洗数遍后, 在 80°C 下干燥 12h, 获得白色粉末。将白色粉末分散于 80 mL 的乙腈中, 放入 100mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 密封在 180°C

下反应 24h，反应结束后，离心洗涤多次，在 80°C 下干燥 12h 获得前驱体。将前驱体放入坩埚中于管式炉中在氮气保护 500°C 下煅烧 2h，待管式炉自然冷却至室温，取样品袋备用，标记为 CNWs。作为参比，根据之前的报道直接热解三聚氰胺获得样品，标记为 bulk g-C₃N₄^[3,6]。

1.3 光催化活性测试

取 0.1g 催化剂加入到 100mL 10 mg/L 亚甲基蓝溶液，暗反应 30min 以保证吸附-脱附达到平衡，然后打开光源（350 W 氙灯）照射在每隔 30min 取出约 3mL 液体，离心分离，利用紫外可见分光光度计测定溶液的吸光度。亚甲基蓝溶液的脱色率用以下公式计算：

$$\text{降解率} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100\% = \left(\frac{A_0 - A_e}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中： C_0 —原溶液中亚甲基蓝的初始质量浓度； C_e —亚甲基蓝溶液降解后的质量浓度； A_0 —原溶液中亚甲基蓝的初始吸光度； A_e —亚甲基蓝溶液降解后的吸光度。

2 结果与分析

2.1 不同 g-C₃N₄ 纳米结构的表征

2.1.1 样品的晶相分析

图 1(a) 为 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的 XRD 谱图。在 12.8° 和 27.3° 处出现石墨相氮化碳的特征衍射峰，与标准 g-C₃N₄ 的晶面相吻合，分别对应于 g-C₃N₄ 的 (100) 和 (002) 晶面，且未观测到其它特征峰，表明采用超分子自组装法能够制备 g-C₃N₄^[6]。12.8° 处的衍射峰归属于 melon 类物质的特征峰，由体系内缩聚的三嗪单元的有序排列引起；27.3° 处的衍射峰归属于典型层间堆积的共轭芳香体系，表明 g-C₃N₄ 具有类石墨的层状结构^[4]。

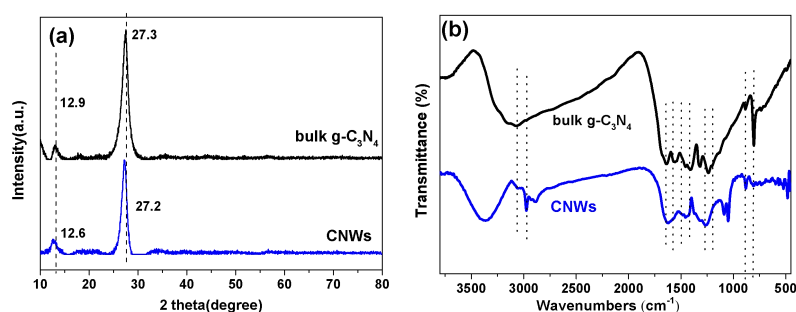


图 1 所制备的 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的 XRD 谱图(a)和红外光谱图(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) for the as-prepared samples: bulk g-C₃N₄ and CNWs.

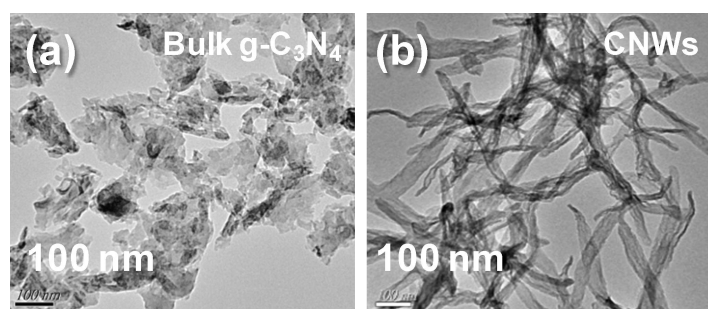


图 2 所制备的 g-C₃N₄ 样品的 TEM 图: (a) bulk g-C₃N₄ 和(b) CNWs

Fig. 2 Representative TEM micrographs of (a) bulk g-C₃N₄ and (b) CNWs.

此外, 与 bulk g-C₃N₄ 相比, CNWs 处于 27.2° 处的峰出现偏移, 说明该材料的晶面间距增大, 表明层状结构被破坏, 且强度变弱, 说明采用超分子自组装法合成的 CNWs 具有更高的缺陷率^[8]。图 1(b) 为 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的红外光谱图。CNWs 的红外吸收峰位与 bulk g-C₃N₄ 基本一致, 均表现出典型的 g-C₃N₄ 特征振动模型, 说明两种纳米结构的 g-C₃N₄ 表观官能团结构相似, 810 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于三嗪结构单元典型的弯曲振动模式^[4], 890 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 N-H 键的弯曲变形, 1240~1640 cm⁻¹ 处的吸收峰是典型的芳香型碳氮杂环 (C-N(-C)-C 或 C-NH-C) 的伸缩振动峰^[9]。同时, 与 bulk g-C₃N₄ 相比, CNWs 在 3000 cm⁻¹ 处有更强的吸收峰 (N-H 的弯曲振动峰), 表明 CNWs 中有较多的氨基基团。

2.1.2 样品的形貌分析

图 2 为所制备的 g-C₃N₄ 样品的 TEM 图。由图可见, 与直接热解三聚氰胺得到的层状堆叠结构的 bulk g-C₃N₄ 相比, CNWs 形成了纳米线结构。这种特殊形貌的形成是因为非共价键 (氢键和卤键) 在超分子自组装过程中的引导作用^[9], 使得三聚氰胺和三聚氰酸分子出现定向排布, 最终形成纳米线构型。

2.1.3 样品的紫外光谱及比表面积分析

光吸收性能是影响样品的光催化活性的重要因素。图 3(a) 为 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的紫外可见漫反射光谱图。从图中可以发现, 制备的 bulk g-C₃N₄ 的最大吸收边为 465 nm, 而具有纳米线形貌的 CNWs 的最大吸收边发生了明显的红移, 大大增强了其对可见光的响应。相比 bulk g-C₃N₄, 超分子自组装法制备的纳米线在光吸收能力上显著增强, 提高了其对可见光的利用率。根据 Tauc plot 公式计算^[3], bulk g-C₃N₄ 禁带宽度为 2.62 eV, 而氮化碳纳米线的禁带宽度为 1.52 eV, 形成了较低的价导带, 表明了光吸收性能得到了有效的改善, 可能由于入射光在纳米线堆中多次反射后增大了光吸收的有效光程所致^[10]。图 3(b) 为 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的的氮气吸附/脱附等温曲线。经吸附脱附等温线测试得分析 bulk g-C₃N₄

和 CNWs 表现出典型的第IV类等温线特征,其比表面积为 $74.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $60.16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。CNWs 在 $p/p_0 = 0.8-1.0$ 质检出现滞后环,表明其内部结构介孔较多,且孔径较大,纳米线结构有利于分子的穿插和吸附,增强了反应分子的传质效率^[5,11]。

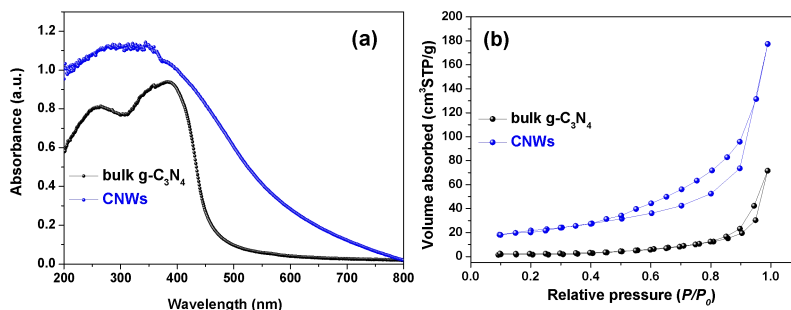


图3 所制备的 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的 Uv-vis 谱图(a)和氮气吸附/脱附等温曲线(b)

Fig. 3 (a) Uv-vis diffuse reflectance spectra of bulk g-C₃N₄ and CNWs (b) Nitrogen adsorption/desorption isotherm curves of bulk g-C₃N₄ and CNWs

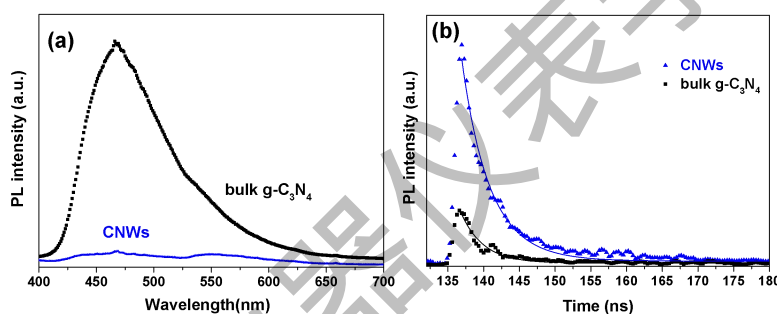


图4 (a) bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的荧光光谱图 (b) bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的时间分辨荧光光谱寿命图

Fig.4 (a) Photoluminescence spectra of bulk g-C₃N₄ and CNWs (b) Time-resolved fluorescence decay spectra of bulk g-C₃N₄ and CNWs

2.1.4 样品的光学性质分析

光致发光光谱中荧光强度越弱表明光生电子空穴复合作用越弱,光量子效率越高,说明光催化性能越好。荧光光谱的强度是反应半导体中光致电子空穴分离和复合效率的重要手段,其峰值强度越大往往代表着较低电子空穴复合速率以及较高的光催化活性^[3]。图4(a)显示的是在 350 nm 处激发的 bulk g-C₃N₄ 和 CNWs 的荧光光谱图。bulk g-C₃N₄ 在 469 nm 处有一个强度较高的发射峰,然而 CNWs 的发射峰强度比 bulk g-C₃N₄ 的强度急剧下降,说明 CNWs 拥有相对较低的电子空穴复合速率。从中推测 CNWs 的纳米线结构形成有效的界面电子转移,从而大幅抑制光生载荷子的复合^[8],实现 TiO₂ 光催化活性的提高,这与上述 Uv-vis 分析结果一致。

为了进一步研究不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生载流子的光物理性质，采用时间分辨荧光光谱定量测定样品的荧光寿命，以高级稳态瞬态荧光测试系统可调谐皮秒激光器为激发光源，激发光波长为 337 nm，检测荧光发射信号在样品荧光发射峰 469 nm 位置。图 4(b)为 bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CNWs 的时间分辨荧光光谱寿命图。采用单指数衰减方程^[4]来拟合相应的荧光衰减曲线，经拟合计算 bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CNWs 的平均荧光寿命分别为 2.36 ns 和 3.29 ns。可见，CNWs 的光生载流子复合率较低，可能与的二维线性结构和改变的电子能带有关^[10]。时间分辨荧光光谱寿命进一步表明，CNWs 体系中的光生电子具有较长的荧光寿命。由此，利用二维纳米线结构，促进材料间的光生电荷快速迁移，使催化剂的光生电子与空穴能够有效分离与传输，并保持较强的氧化还原能力^[11]。

2.2 不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构的光催化性能

图 5 为制备的不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构样品随光照时间的变化降解亚甲基蓝 (MB) 的降解率曲线及降解有机染料 MB，对比两种不同形貌 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性。bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CNWs 对 MB 的降解率分别为 71.08%和 98.52%，纳米线具有更大比表面积的纳米线结构有利于 MB 吸附，提供了更多的反应位点；其二维结构促进了电荷转移传输，增大了光生载流子的转移效率和存活时间，使得催化效率得到了进一步提高^[5, 8, 12]。

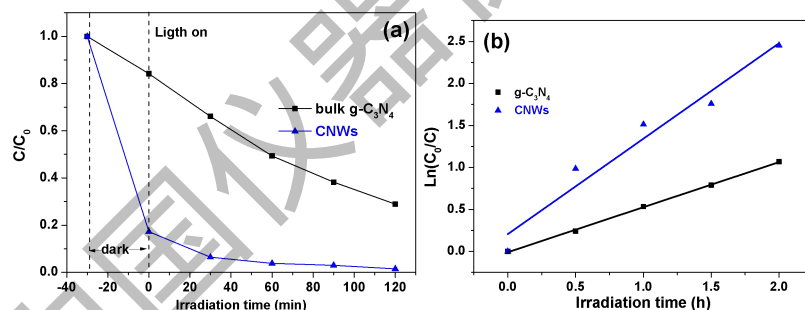


图 5 不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品对亚甲基蓝的降解率 (a) 和降解动力学曲线 (b)

Fig. 5 (a) Degradation of MB by different samples and (b) degradation kinetics curve of different samples.

3 结论

二维线性结构的氮化碳纳米线结构形成有效的界面电子转移，大幅抑制光生载荷子的复合，使得光催化活性明显高于块体氮化碳。借助时间分辨荧光光谱寿命研究了不同氮化碳的荧光性能，进一步证明了纳米线具有更长的荧光寿命，表明氮化碳纳米线的界面发生的电子转移受氮化碳结构缺陷的影响，提高了氮化碳的光催化性能。

参考文献:

- [1] Wang Y, Wang X, 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.
- [2] Wang X, Blechert S, Antonietti M, Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1596-1606.
- [3] Cao S, Low J, Yu J, Jaroniec M, Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(13): 2150-2176.
- [4] Zhao Z, Sun Y, Dong F, Graphitic carbon nitride-based nanocomposites: a review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1), 15-37.
- [5] Zheng Y, Lin L, Wang B, *et al*, Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(44): 12868-12884.
- [6] Ma T Y, Cao J L, Jaroniec M, *et al*, Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen Evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(3): 1138-1142.
- [7] Xia P, Zhu B, Yu J, *et al*, Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3230-3238.
- [8] Cui Q, Xu J, Wang X, *et al*, Phenyl-modified carbon nitride quantum dots with distinct photoluminescence Behavior[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(11): 3672-3676.
- [9] Zhou C, Lai C, Huang D, *et al*, Highly porous carbon nitride by supramolecular preassembly of monomers for photocatalytic removal of sulfamethazine under visible light driven[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 202-210.
- [10] Niu P, Qiao M, Li Y, *et al*, Distinctive defects engineering in graphitic carbon nitride for greatly extended visible light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 73-81.
- [11] Xia P, Antonietti M, Zhu B, *et al*, Designing defective crystalline carbon nitride to enable selective CO₂ photoreduction in the gas phase[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019: 1900093.

[12] Zhang G, Li G, Heil T, *et al*, Tailoring the grain boundary chemistry of polymeric carbon nitride for enhanced solar hydrogen production and CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(11): 3471-3475.

中国仪器仪表表学会