第 32 卷　第 1 期　　石家庄铁道大学学报(自然科学版)　　Vol. 32　No. 1
2019 年 3 月　Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition)　Mar. 2019

氮化硼纳米片/g-C_3N_4 复合光催化剂的制备及其对罗丹明 B 的降解研究

王一瑾[1,2]，　张琛旭[1,2]，　张　寒[1,2]，　曹作林[1,2]，　吴湘锋[1,2]

(1. 石家庄铁道大学，材料科学与工程学院，河北 石家庄　050043；
2. 河北省交通工程材料重点实验室，河北 石家庄　050043)

摘要：通过煅烧法获得氮化硼纳米片(BNNS)/g-C_3N_4 复合光催化剂。利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、紫外/可见分光光度计、电化学工作站讨论了 BNNS 的含量对复合光催化剂的结构、形貌、紫外/可见光学性能、电化学阻抗的影响；评估了样品在可见光下对罗丹明 B 的降解效率。实验结果表明，BNNS 负载于 g-C_3N_4 表面，形成了有利于提高光生载流子分离效率的类似异质结的结构。另外，随着 BNNS 含量的增加，BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂对罗丹明 B 溶液的降解性能呈现出先升高后降低的趋势。当 BNNS 的质量分数为 8%时，对罗丹明 B 的降解效率达到了最大值 73.34%，比 g-C_3N_4 纯样和 P25(TiO_2，参照样)分别提高了 32.05%和 40.47%。本研究初步给出了其协同光催化机理。

关键词：g-C_3N_4；氮化硼纳米片；光催化；罗丹明 B

中图分类号：O61　**文献标志码**：A　**文章编号**：2095-0373(2019)01-0115-06

0　引言

随着社会的快速发展，环境问题日益严重。光催化技术因对污水中有机物的降解具有巨大的优势，受到了广泛的关注[1-3]。目前报道的光催化剂大多都是半导体材料，如：金属氧化物[4]、金属磷酸物[5]、金属硫化物[6]、铋系氧化物[7]等。石墨相氮化碳(g-C_3N_4)在空气氛围中 600 ℃下仍可保持较好的热稳定性，具有良好的化学稳定性能、抗渗透性能、电学性能，以及对大多数溶剂都保持非溶性等优点[8]，早期主要应用于固体润滑剂领域。此后 g-C_3N_4 作为一种不含金属的光催化剂成功地应用于分解水制氢和降解有机物使之迅速成为了光催化领域中的热点研究材料，近年来获得了快速发展[9-12]。

氮化硼纳米片(BNNS)，具有优良的综合性能，如介电常数低、化学稳定性高、热导率大、无毒，有效阻止光生电子与空穴的复合。已有报道显示：氮化硼(BN)/Ag_2CrO_4、BN/Ag_3PO_4 等已经展现出良好的光催化性能[13]。据调研，BNNS/g-C_3N_4 复合光催化材料未见报道。基于上述进展，将 BNNS 和 g-C_3N_4 复合获得了一种 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂，研究结果显示：其对罗丹明 B(RhB)溶液具有良好的降解效果。相关材料和技术可以为 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的进一步研究提供参考借鉴。

1　实验部分

1.1　主要实验原料和设备

1.1.1　主要实验原料

收稿日期：2017-10-14　**网络出版日期**：2019-02-10　**责任编辑**：车轩玉　DOI：10.13319/j.cnki.sjztddxxbzrb.20170229
网络出版地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1402.N.20190210.1134.010.html
基金项目：河北省自然科学基金(E2013210011)
作者简介：王一瑾(1995—)，女，硕士研究生，研究方向为可见光催化剂。E-mail：1415738210@qq.com
王一瑾，张琛旭，张寒，等. 氮化硼纳米片/g-C_3N_4 复合光催化剂的制备及其对罗丹明 B 的降解研究[J]. 石家庄铁道大学学报：自然科学版，2019，32(1)：115-120.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

三聚氰胺($C_3H_6N_6$)、氯化钠(NaCl)、RhB 均为分析纯,购买于上海国药集团化学试剂有限公司;P25(TiO_2)购买于上海麦克林生化科技有限公司;BNNS 为实验室自制。

1.1.2 主要实验设备

CEL-HXP300 型疝灯光源:北京中教金源科技有限公司;DH 型电热恒温鼓风干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;超声波细胞粉碎机:宁波新芝生物科技有限公司;722N 型可见分光光度计:上海菁华科技仪器有限公司;H1650-W 型台式高速离心机:湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。

1.2 BNNS/g-C_3N_4 复合材料的制备

1.2.1 BNNS 的制备

基于实验室已有的技术[14]:将 0.2 g 的六方氮化硼加入到 40 mL 去离子水中,在超声波细胞粉碎机中超声 30 min;然后加入适量的 NaCl,静置后将其放入坩埚中,置于鼓风干燥烘箱中 100 ℃下烘干至恒重;研磨后在马弗炉 1 000 ℃中煅烧 4 h。冷却至室温,加入适量的盐酸和水,静置 12 h;抽滤、洗涤,直到滤液变为中性,60 ℃下干燥 6 h。

1.2.2 g-C_3N_4 的制备

取 3 g $C_3H_6N_6$ 置于坩埚中,在马弗炉中先由室温升温至 600 ℃(升温速率为 5 ℃/min),保温 4 h;再缓慢降至室温取出、研磨,即得淡黄色 g-C_3N_4 粉末。

1.2.3 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的制备

将 0.5 g 自制的 g-C_3N_4 于超声波细胞粉碎机中超声 30 min,加入一定量的 BNNS,常温搅拌 1 h 后使其在 105 ℃下回流 4 h、洗涤、过滤、干燥后将样品在马弗炉 400 ℃下煅烧 2 h,冷却后即可获得 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂。

1.3 BNNS/g-C_3N_4 复合材料对 RhB 溶液的降解

将 50 mg 的复合光催化剂溶解于 10 mg/L 150 mL RhB 溶液中,将混合体系先在黑暗中搅拌 60 min 使之吸附/脱附达到平衡;然后在附有紫外光滤光片($\lambda>420$ nm)的 300 W 氙灯光源下进行光降解实验,每间隔 30 min 取出 4 mL 的溶液,在 10 000 r/min 下离心 5 min,用吸管取出上层液使用可见分光光度计测试其吸光度。

1.4 样品表征

分别采用 X 射线衍射仪(XRD,型号:Rigaku D/Max 2500v/pc,日本)、透射电子显微镜(TEM,型号:JEOL JEM 2100,日本)、紫外/可见/近红外漫反射光谱(UV-Vis DRS,型号:Hitachi U-4100,日本)、电化学工作站(EW,型号:Rst 5201,中国)对复合材料的结构、形貌、光学性能和电化学阻抗(EIS)性能进行了表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 BNNS、g-C_3N_4 和不同配比 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的 XRD 谱图。从图 1(a)中可以看出在 27.6° 出现一个强衍射峰,另外在 13.1° 出现一个弱衍射峰,这与文献中报道的纯 g-C_3N_4 的特征衍射峰一致[15]。从图 1(f)中可以看出:样品在 24.25° 有一个 BNNS 的特征峰,证明了 BNNS 的成功制备。从图 1(b)~(e)中可以看出:BNNS/g-C_3N_4 复合材料中在同一位置出现了 g-C_3N_4 的特征峰,但未出现明显的 BNNS 的特征衍射峰,这可能是 BNNS 的相对含量和特征峰的强度较低

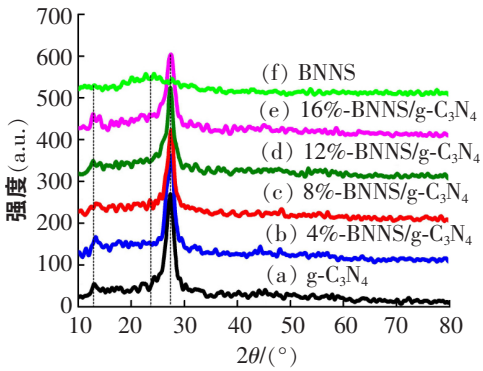


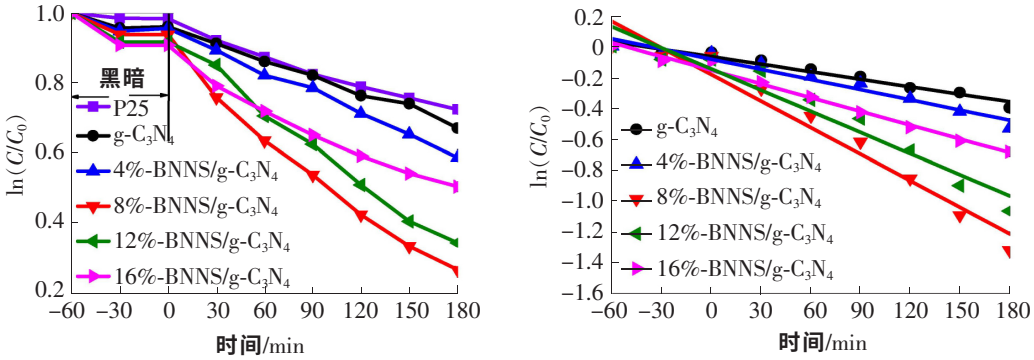
图 1 BNNS、g-C_3N_4 和不同配比 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的 XRD 图

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

导致的。

2.2　光催化降解性能测分析

图 2 为样品的光催化性能图,其中图 2(a)为不同质量含量的 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂降解 RhB 溶液的光催化图,图 2(b)为样品的光催化效果图的一级动力学拟合曲线图。从图 2(a)中可知,在可见光下 180 min 时,g-C_3N_4 纯样对 RhB 的降解效率为 41.29%。引入 BNNS 后,降解效率明显增加,超过 g-C_3N_4 纯样和 P25(TiO_2)32.87%的降解效率,且随着 BNNS 质量的增加,降解效率呈现出先升高后降低的趋势。当 BNNS 的质量含量为 8%时,其光催化性能达到最大值 73.34%,比 g-C_3N_4 和 P25(TiO_2,对比样)分别提高了 32.05% 和 40.47%。另外,从图 2(b)也可知,各样品的反应速率具有较好的线关系。与图 2(a)获得结果相似,BNNS 的加入,明显提高了 g-C_3N_4 光催化活性且在 BNNS 的质量含量为 8%时获得最优的降解效率。



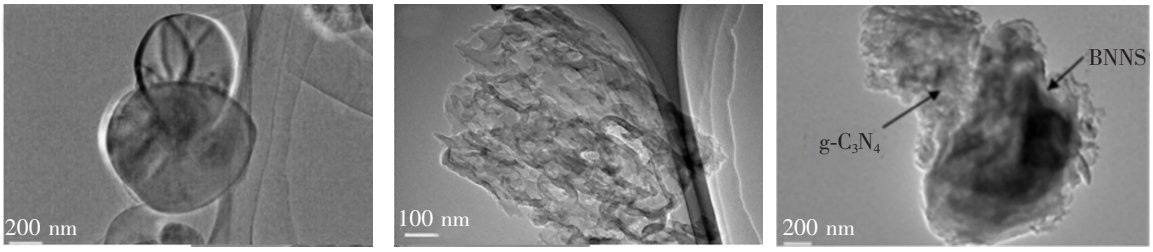
(a) 光催化降解效率图　　(b) 一级动力学拟合曲线图

图 2　样品的光催化性能图

2.3　TEM 分析

基于上述分析结果,对 BNNS、g-C_3N_4 和质量分数为 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂进行了 TEM 表征,具体结果如图 3 所示。

从图 3 (a) 中可以看出:自制的 BNNS 大小为 500 nm 的圆片左右,分散情况较好。从图 3(b)中可以看出:自制的 g-C_3N_4 为薄片结构,其形貌与文献中一致[16]。从图 3(c)中可以看出,BNNS 成功地负载于 g-C_3N_4 的表面,形成了类似异质结的复合材料,该结构有利于提高 g-C_3N_4 的光降解性能。



(a) BNNS　　(b) g-C_3N_4　　(c) 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂

图 3　样品的 TEM 图

2.4　UV-Vis DRS 分析

图 4 和图 5 为样品的 UV-vis DRS 图谱。从图中可看出,g-C_3N_4 对可见光和紫外光具有较好的响应;BNNS 仅对紫外光具有较好的响应,而质量分数为 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的光响应范围相对 BNNS 发生明显的红移。该现象表明,g-C_3N_4 的引入使得 BNNS 的光响应范围得到明显的改善。另外,从图 5 中可知,g-C_3N_4 的带隙为 2.5 eV,质量分数为 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的带隙为 2.61 eV,说明质量分数为 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂对可见光具有较好的响应。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

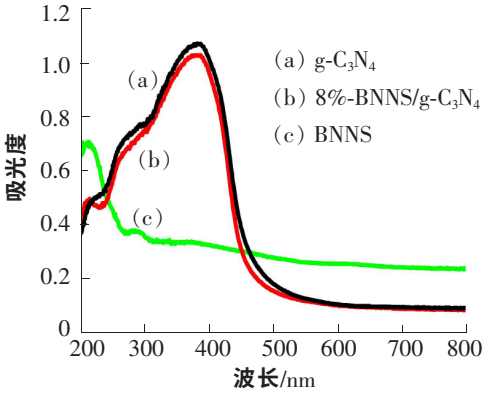


图 4 UV-vis 图

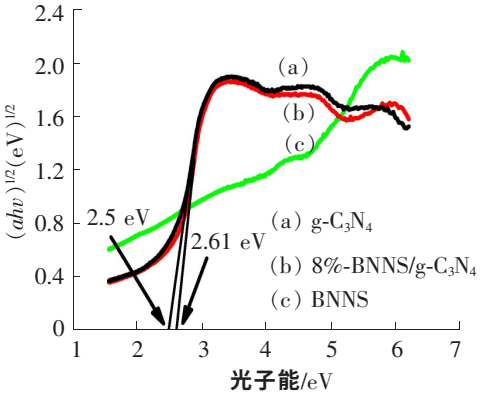


图 5 DRS 图

2.5 EIS 分析

EIS 是表征半导体材料中光生载流子分离效率的良好途径[17]。图 6 为样品的 EIS 图谱。从图中可以得知:质量分数 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的半圆弧弧度比 g-C_3N_4 明显小。该结果表明:当 BNNS 的用量为质量分数 8%时,可以明显提高 g-C_3N_4 的光生载流子的分离和传输效率,进而提高复合材料光生载流子的分离效率和提高复合材料的光催化性能。

2.6 协同光催化降解机理分析

基于以上实验结果,可以初步得到 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂对 RhB 的协同降解机理,如图 7 所示,在可见光照射下,g-C_3N_4 价带(VB)上的电子被激发到导带(CB),从而产生光生电子/空穴对[18-19]。BNNS 和 g-C_3N_4 形成了具有类异质结的结果,提高了复合材料光生载流子的分离效率,进而提高了复合材料的光催化性能。

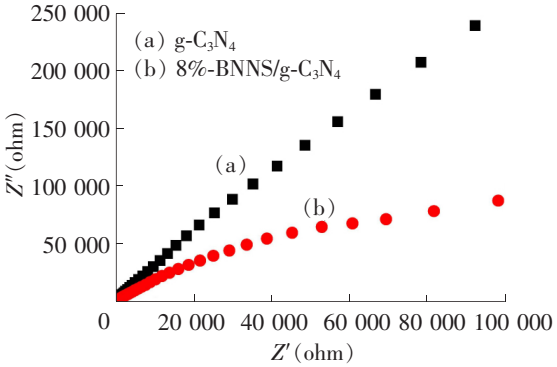


图 6 样品的 EIS 图

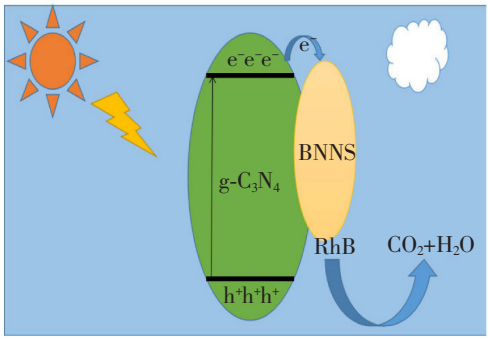


图 7 BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂对 RhB 的协同降解机理图

3 结论

以 $C_3H_6N_6$ 为原料,在一定的工艺条件下将其煅烧成为 g-C_3N_4,在此基础上,将自制的 BNNS 和 g-C_3N_4 复合,获得一种对 RhB 溶液具有较好降解效率的复合光催化剂,得出主要结论如下:

(1)XRD 分析结果显示,BNNS 和 g-C_3N_4 复合后,结构均未明显改变。

(2)光催化性能分析结果显示,BNNS 的加入明显提高了 g-C_3N_4 对 RhB 的降解效率,且随着其含量的增加,呈现出先增加后降低的趋势。当 BNNS 的质量分数为 8%时,BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的光催化性能达到了最佳值 73.34%,比 g-C_3N_4 提高了 32.05%。

(3)TEM 分析结果显示,BNNS 和 g-C_3N_4 形成了类似异质结的结构。

(4)UV-vis 分析结果表明,g-C_3N_4 可以明显拓宽 BNNS 对可见光的响应范围,质量分数 8%-BNNS/g-C_3N_4 复合光催化剂的带隙为 2.61 eV。

(5)EIS 分析结果表明,BNNS 可以提高 g-C_3N_4 光生载流子的分离和传输效率,与提高光降解效率的

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分析结果相互佐证。

参 考 文 献

[1]Li H, Shao Y, Gao Y, et al. Vapor-phase atomic layer deposition of nickel sulfide and its application for efficient oxygen-evolution electrocatalysis[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(4): 1155-1164.

[2]Fu L, Sun Y, Wu N, et al. Direct growth of MoS_2/h-BN heterostructures via a sulfide-resistant alloy[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2063-2070.

[3]张志锋,张洋洋.异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2015,28(3):44-48.

[4]Khanchandani S, Kundu S, Patra A, et al. Shell Thickness dependent photocatalytic properties of ZnO/CdS core-shell nanorods[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 116(44): 23653-23662.

[5]Tian X, Xu T, Wang Y, et al. Hierarchical h-, m- and n-$BiPO_4$ microspheres: facile synthesis and application in the photocatalytic decomposition of refractory phenols and benzene[J]. Rsc Advances, 2017, 7(58): 36705-36713.

[6]Yue S, Wei B, Guo X, et al. Novel Ag_2S/ZnS/Carbon nanofiber ternary nanocomposite for highly efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Catalysis Communications, 2016, 76: 37-41.

[7]靳慧芳,张希清.磷酸铋光催化材料的结构性能与研究进展[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2015,28(1):82-85.

[8]Zhang Y, Thomas A, Antonietti M, et al. Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(1): 50.

[9]Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(8): 1596-1606.

[10]Gillan E G. Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(12): 3906-3912.

[11]Lin L S, Cong Z X, Li J, et al. Graphitic-phase C_3N_4 nanosheets as efficient photosensitizers and ph-responsive drug nanocarriers for cancer imaging and therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(8): 1031-1037.

[12]Huang W Y, Liu N, Zhang X D, et al. Metal organic framework g-C_3N_4/MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 107-116.

[13]Wu X F, Zhao Z H, Sun Y, et al. Preparation and characterization of Ag_2CrO_4/few layer boron nitride hybrids for visible-light-driven photocatalysis[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(6): 193.

[14]Wu X F, Zhao Z H, Sun Y, et al. Few-layer boron nitride nanosheets: preparation, characterization and application in epoxy resin[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2274-2278.

[15]Zhang Q, Wang H, Shen S, et al. Three-dimensional TiO_2 nanotube arrays combined with g-C_3N_4 quantum dots for visible light-driven photocatalytic hydrogen production[J]. Rsc Advances, 2017, 7(22):13223-13227.

[16]Zhang H, Liu F, Wu H, et al. In situ synthesis of g-C_3N_4/TiO_2 heterostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. Rsc Advance, 2017, 7(64): 40327-40333.

[17]Wu X F, Li H, Sun Y, et al. One-step hydrothermal synthesis of in 2.77 s_4 nanosheets with efficient photocatalytic activity under visible light[J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2017, 123 (6): 426.

[18]Shang Y, Chen X, Liu W, et al. Photocorrosion inhibition and high-efficiency photoactivity of porous g-C_3N_4/Ag_2CrO_4, composites by simple microemulsion-assisted co-precipitation method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 78-88.

[19]Xu D, Cheng B, Cao S, et al. Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag_2CrO_4-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164(5): 380-388.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Preparation of Boron Nitride Nanosheets / g-C_3N_4 Composite Photocatalysts for Rhodamine B Degradation

Wang Yijin[1,2], **Zhang Chenxu**[1,2], **Zhang Han**[1,2], **Cao Zuolin**[1,2], **Wu Xiangfeng**[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;
2. Hebei Provincial Key Laboratory of Traffic Engineering Materials, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: The boron nitride nanosheets BNNS/g-C_3N_4 composite photocatalysts was fabricated through a calcination method in this work. The effects of BNNS contenton on the structure, morphology, uv/visible optical property and electrochemical impedance properties of the as-prepared samples were discussed by using XRD, TEM, UV-vis and EIS, respectively. Rhodamine B solution was used to evaluate the degradation efficiency of the as-prepared samples under the visible light irradiation. Experimental results showed that the similar heterojunction, which was in favor of improving the separation efficiency of raw carriers, had been obtained by loading BNNS on g-C_3N_4. Moreover, with the increase of BNNS content, the degradation efficiency was firstly increased and then decreased. When the content of BNNS was 8%, it showed the highest degradation efficiency of 73.34%, which was increased by 32.05% compared to pure g-C_3N_4, and 40.47% compared to P25 (titanium dioxide, as a contrast sample), respectively. In addition, a possible synergistic degradation mechanism of the as-prepared composite photocatalysts was also proposed.

Key words: g-C_3N_4; boron nitride nanoshets; photocatalyis; Rhodamine B

(上接第103页)

[13]郭超,刘波,林伟伟. 基于Impala的大数据查询分析计算性能研究[J]. 计算机应用研究,2015(5):1330-1334.
[14]张钢. GSM网络中越区覆盖的分析[J]. 中国无线电,2005(12):17-18.
[15]王敏. 网络优化中乒乓切换的解决方案的研究[D]. 长春:吉林大学,2014.

Design and Implementation of Data Analysis System for Communication Operation and Maintenance of Shuohuang Railway Based on Tianditu

Hu Yuehua

(Shuohuang Railway Company Suning Branch, Suning 062350, China)

Abstract: To ensure the trouble-free operation of the company's LTE-R network, the Shuohuang Railway Company needs to maintain the communication situation of LTE network as planned, and analyzes the data collected in the maintenance process to find communication problems. At present, most of the data analysis is carried out manually, which is inefficient and difficult to obtain the geographical and base station distribution of the location where the fault occurred. Moreover, due to the huge amount of data, traditional data storage and processing methods are difficult to meet the demand of data storage and analysis. In view of this situation, this paper puts forward an analysis system of Tianditu communication operation based on big data. The practical application shows that the system can intuitively and vividly demonstrate the overall situation of the railway communication network, and carry out the investigation of communication failures. The analysis system greatly enhances the efficiency and communication operation of Shuohuang Railway Company, and has high practical value.

Key words: Tianditu; cloudera; impala; LTE-R; big data; communication failure

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net