石墨型 C_3N_4 在泡沫陶瓷表面的原位负载及可见光催化空气净化应用

崔雯^①, 李茜^①, 孙艳娟^①, 董帆^{①*}, 何咏基^②, 吴忠标^③

① 重庆工商大学环境与资源学院, 催化与功能有机分子重庆市重点实验室, 重庆 400067;

② 香港教育学院科学与环境研究学系, 香港;

③ 浙江大学环境工程系, 环境污染修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: dfctbu@126.com

2015-08-26 收稿, 2015-09-22 接受, 2015-10-14 网络版发表

国家自然科学基金(51478070, 21501016, 51108487)和国家大学生创新创业训练计划(201411799004)资助

摘要 $g-C_3N_4$ 是一种具有广泛应用前景的无金属可见光催化剂. 为了实现 $g-C_3N_4$ 在载体表面的有效负载, 本研究以二氰二胺为前驱体, 通过溶解-再结晶-热处理原位负载工艺, 利用 $g-C_3N_4$ 和 Al_2O_3 之间的独特物理化学作用力, 实现了 Al_2O_3 泡沫陶瓷上 $g-C_3N_4$ 的牢固负载. 用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、比表面积测定、紫外可见漫反射光谱和荧光光谱对样品进行表征分析. 系统研究了热处理时间对样品微结构和光催化性能的影响. 结果表明, 当热处理时间为 4 h 时, 负载型 $g-C_3N_4$ 具有最优的 NO 去除率, 达 57.9%. 这可归因于其较大的比表面积和较高的电荷分离效率. 本文提供了一种基于光催化剂与载体相互作用的原位负载技术, 为 $g-C_3N_4$ 在空气净化器的实际应用提供了技术支持和理论依据.

关键词

石墨型氮化碳
原位负载
可见光催化
电荷分离
空气净化

NO_x 是大气中重要污染物之一, 主要包括 NO 和 NO_2 ^[1]. NO_x 不仅是形成酸雨主要原因, 还会与非甲烷碳氢化合物等发生光化学反应, 形成光化学烟雾^[2]. 此外, NO_x 会刺激呼吸器官, 引起急性和慢性中毒^[3]. 目前处理 NO_x 常用的方法有碱液吸收法^[4]、固体吸附法^[5]、选择性催化还原法^[6]、选择性非催化还原法^[7]、生物净化法^[8]等, 然而这些技术仅适合高浓度 NO_x 的处理, 对于环境空气中低浓度 NO_x (ppb 级) 的处理效率低, 且在经济上不可行^[9,10].

可见光驱动的光催化是一种环境友好的绿色技术, 在环境污染净化和太阳能能源转化方面都展现出了良好的应用前景^[11-13]. 开发可见光催化剂的方法可分为 2 大类: (1) 是对紫外光响应型的宽带隙光催化材料进行改性, 如有非金属掺杂^[14]、半导体复合^[15]、引入缺陷^[16]等方法; (2) 是设计和开发窄带隙

的可见光响应光催化剂^[12,17,18].

近年来, $g-C_3N_4$ 作为一种新型可见光响应的非金属半导体光催化材料引起了研究者的广泛关注, 因其独特的电子能带结构和优异的稳定性已被广泛应用于能源领域和环境光催化领域^[19-23]. 在现有报道中, 一般针对粉体 $g-C_3N_4$ 进行制备、结构表征和性能测试. 当粉体 $g-C_3N_4$ 应用于实际的空气净化中时会受到限制. 首先, 在气相反应过程中粉体光催化剂容易受到气流冲刷而流失; 其次, 流失的光催化剂在气流中会造成二次污染^[24]. 因此, 需要发展基于 $g-C_3N_4$ 的负载技术, 实现光催化剂在载体表面的牢固负载, 解决粉体光催化剂流失的问题, 这是从实验室走向应用的关键性技术问题^[25,26].

本文以多孔 Al_2O_3 泡沫陶瓷为载体, 开发了一种溶解-再结晶-热处理原位负载工艺, 实现了 $g-C_3N_4$ 的

引用格式: 崔雯, 李茜, 孙艳娟, 等. 石墨型 C_3N_4 在泡沫陶瓷表面的原位负载及可见光催化空气净化应用. 科学通报, 2015, 60: 3221-3229

Cui W, Li H, Sun Y J, et al. *In situ* immobilization of $g-C_3N_4$ on structured ceramic foam and visible light photocatalytic air purification (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3221-3229, doi: 10.1360/N972015-00963

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00963>

牢固负载. 系统研究了在不同热处理时间下负载型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微结构特征和光催化性能. Al_2O_3 泡沫陶瓷是一种比传统平板载体优越的优质光催化剂载体, 它的引入不仅增强了气体的紊流, 且提高了光利用率^[27,28]. 在可见光照射下, 负载型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对低浓度 NO 去除率可达 57.9%, 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在空气净化中的实际应用奠定了技术支持和理论依据.

1 实验

(i) 催化剂的负载工艺. 称量 40 g 二氰二胺于氧化铝坩埚(160 mm×160 mm×78 mm)中, 加入 600 mL 去离子水, 搅拌 15 min, 使二氰二胺全部溶解. 将 Al_2O_3 泡沫陶瓷(150 mm×150 mm×22 mm, 200 g, 苏州德鑫陶瓷新材料有限公司, 中国)放入马弗炉中, 于 550℃ 下预处理 30 min. 再将预处理之后的 Al_2O_3 泡沫陶瓷浸没于二氰二胺溶液中, 随后将坩埚置于 80℃ 烘箱中, 进行二氰二胺的重结晶过程. 待水分全部烘干之后, 白色的二氰二胺在多孔泡沫陶瓷内外表面重新结晶. 最后将坩埚置于马弗炉中, 以 15℃/min 的速率升温至 550℃ 煅烧制备样品, 热处理时间分别设定为 0.5, 1, 2, 4 和 6 h, 以研究不同热处理时间对负载型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的影响, 制备得到的样品分别标记为 CN-0.5 h, CN-1 h, CN-2 h, CN-4 h 和 CN-6 h. Al_2O_3 泡沫陶瓷如图 1(a)所示. 在不同温度下负载

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之后所得负载型催化剂的照片, 如图 1(b)~(f) 所示.

(ii) 催化剂的表征. 采用 X 射线衍射仪(XRD, Model D/max RA, 日本)对样品进行物相分析. 样品的形态和结构通过扫描电子显微镜(SEM, JEOL model JSM-6490, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 日本)进行测试. 采用 N_2 吸附-脱附仪(ASAP 2020, Micromeritics, 美国)测定样品的比表面积和孔结构. 样品的光学性质用带有积分球的紫外-可见漫反射仪(UV-vis DRS, UV-2450, Shimadzu, 日本)和荧光光谱(PL, F-7000, 日本)来分析. 采用热重-差示扫描量热法(TG-DSC, NETZSCH STA 409 PC/PG, 德国)测定前驱体在热处理过程中质量和热量的变化, 20 mg 二氰二胺至于氧化铝坩埚中, 升温速率为 15℃/min.

(iii) 催化剂的活性评估. 采用连续流动反应器评估负载型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化去除 ppb 水平 NO 来评价 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的性能. 反应器由不锈钢和覆盖在其上方的石英玻璃制成, 容积为 4.5 L(30 cm×15 cm×10 cm). 在反应器上方垂直放置一个 150 W 的金卤灯, 采用截止滤光片(大于 420 nm)去除紫外光. 将负载有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 Al_2O_3 泡沫陶瓷置于反应器中进行活性测试. NO 气体来自浓度为 100 mg/m³ 的 NO 标准气. 通过与空气混合稀释到 600 μg/m³. 气流经过气体搅拌器预混合

图1 (网络版彩色) Al_2O_3 泡沫陶瓷和不同热处理时间下负载型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的照片. (a) Al_2O_3 陶瓷; (b) CN-0.5 h; (c) CN-1 h; (d) CN-2 h; (e) CN-4 h; (f) CN-6 h

Figure 1 (Color online) The photo of Al_2O_3 ceramic (a) and the immobilized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples, CN-0.5 h (b), CN-1 h (c), CN-2 h (d), CN-4 h (e) and CN-6 h (f)

后, 通入反应器中, 气体总流速为2.4 L/min, 相对湿度为60%。待NO气体在样品表面达到吸附-脱附平衡后再开灯。通过化学发光氮氧化物分析仪(Thermo Scientific, 42i-TL, 美国)连续监测NO, NO₂和NO_x(NO_x指的是NO和NO₂的混合气)的浓度。氮氧化物的去除率(η)可用下式计算:

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

其中, C 表示开灯后反应器出口处的NO浓度, C_0 表示达到吸附-脱附平衡时的NO浓度。

2 结果与讨论

2.1 表面和微观结构分析

图2为不同热处理时间下负载样品的XRD图谱。从图中可以看出, 各样品的衍射峰相似。在27.3°处的峰值最强, 对应(002)晶面, 该衍射峰是属于芳香物的层间堆积, 产物具有类石墨的层状结构。另一个较弱的特征峰出现在13.1°左右, 对应(100)晶面, 该衍射峰属于melon类物质的特征峰, 对应3-s-三嗪结构^[29,30]。进一步观察(002)主峰的强度, 可以发现, CN-6 h的主峰比CN-0.5 h的主峰要强, 这表明热处理时间较长的光催化剂, 其结晶度较高。

Al₂O₃陶瓷及不同负载型样品的SEM图像, 如图3所示。图3(a)和(b)显示了Al₂O₃泡沫陶瓷的表面结构, 可以看出晶体粒子间相互堆积形成了随机分布的孔状结构, 表面较为光滑。图3(c)~(l)是不同热处理时间下负载型g-C₃N₄样品的SEM图。从图中可以

图2 不同热处理时间下负载型g-C₃N₄的XRD图谱
Figure 2 XRD pattern of g-C₃N₄ loaded on the Al₂O₃ ceramic foam treated by different time

图3 负载型g-C₃N₄的SEM图像。(a, b) Al₂O₃陶瓷; (c, d) CN-0.5 h; (e, f) CN-1 h; (g, h) CN-2 h; (i, j) CN-4 h; (k, l) CN-6 h
Figure 3 SEM images of the immobilized g-C₃N₄ samples, Al₂O₃ ceramic (a, b), CN-0.5 h (c, d), CN-1 h (e, f), CN-2 h (g, h), CN-4 h (i, j) and CN-6 h (k, l)

观察到, Al₂O₃泡沫陶瓷表面被二氰二胺热解形成的g-C₃N₄产物覆盖。图3(c)和(d)显示了热处理0.5 h时得到样品的表面结构。可以观察到, 二氰二胺在Al₂O₃泡沫陶瓷表面聚合不完全, 产物在表面的负载不均

匀. 当热处理时间延长至 1 h, 如图 3(e) 和 (f) 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在载体上分布均匀, 形成表面较为连续光滑的层状结构. 进一步延长时间至 2 和 4 h, 可以观察到载体表面的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 变得更加均匀, 并形成了孔状结构 (图 3(g)~(j)). 孔结构的形成可归因于热处理过程中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分解造成的, 因为随着热解时间的延长, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 会形成连续光滑且均匀的层状结构, 由于层状结构间的堆积作用便会有孔结构的形成; 另一方面是因为在热解过程中层状结构会逐渐剥落分离, 剥落分离的过程并不是在表面整体进行, 而是分为每一个小区域进行, 从而形成了孔结构. 但当热处理时间增加到 6 h 时, 剥落分离的一个个小区域的孔状结构会逐渐消失, 形成了如图 3(k) 和 (l) 的结构, 这是由于过长的热处理时间使得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进一步分解, 形成不连续的颗粒状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在载体表面的负载因此变得不均匀, 部分载体暴露出来. 这些结果表明在适当的热处理时间下, 层状结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可均匀地负载在载体上. SEM 图像分析表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可通过原位负载的方法成功地负载在 Al_2O_3 泡沫陶瓷上.

采用 TG-DSC 模拟二氰二胺的热处理过程 (图 4), 热处理范围为常温至 550°C , 升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$. DSC 曲线中位于 219°C 的峰对应二氰二胺的熔点. 在 $230\sim 340^\circ\text{C}$ 出现了位于 267°C 的放热峰, 该温度对应二氰二胺反应生成三聚氰胺的转化温度, 该温度段的质量损失为 26.7%. 363°C 的放热峰对应三聚氰胺的升华温度, 在 $340\sim 384^\circ\text{C}$, 质量损失为 10.1%. 420°C 的放热峰对应三聚氰胺反应生成蜜勒胺的转化温度. 500°C 放热峰为蜜勒胺转化生成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的温度.

图 4 热处理二氰二胺的 TG-DSC 曲线

Figure 4 TG-DSC thermograms for heating dicyandiamide.

在 $384\sim 550^\circ\text{C}$, 质量损失为 11.3%. TG-DSC 结果动态显示了热处理二氰二胺生成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的过程. 550°C 下延长热处理时间, 生成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 全部分解.

通过称取载体在负载前后的质量差, 得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的负载量. 如图 5 所示, 在载体质量保持不变基础上下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂在泡沫陶瓷表面的负载量随着热处理时间的延长, 催化剂的负载量从 20.6 g 减小至 10.4 g. 这是由于热处理时间延长, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在载体表面逐步分解引起的, 与 SEM 的观察结果一致.

为进一步研究 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在载体表面的分布情况, 对 CN-4 h 样品进行了选区元素成像能谱测试. 如图 6 所示, 在选定的区域内, 可以检测到 Al, Si, O, C 和 N 元素. 其中 Al, Si 和 O 元素来自于载体本身, C 和 N 元素来自负载的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$. 从元素分布来看, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 均匀地分布在 Al_2O_3 陶瓷表面, 这与 SEM 观察结果一致.

将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 从载体表面剥落下来用于 TEM 分析. 如图 7 所示, 当热处理时间为 1 h 时, 样品为块状, 层厚度大 (图 7(a) 和 (b)). 随着热解时间的延长, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层状结构逐渐剥落、分离, 层状结构变得更薄, 且变得多孔疏松 (图 7(c)~(f)), 这是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层状结构间是通过 CN 环间的氢键连接, 由于氢键间的键能很弱, 在热氧化作用下易发生断裂, 相应的 CN 环也会随之断裂, 从而导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层状结构逐渐剥落、分离为更薄的结构, 并且随着热解过程的进行, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 较大的层状结构也会发生分裂作用以降低表面能, 因此也使得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构发生变化^[31,32]. 当热处理时间增加到 6 h 时, 层状结构尺寸进一步减小, 呈颗粒堆积状态.

图 5 不同热处理时间下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的负载量示意图

Figure 5 The illustration of the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalysts immobilized under different temperatures

图6 (网络版彩色)负载型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN-4 h)的元素成像能谱, 成像区域(a), Al (b), Si(c), O(d), C(e)和N(f)

Figure 6 (Color online) The EDX elemental mapping of immobilized $g\text{-C}_3\text{N}_4$, mapping area (a), Al (b), Si (c), O (d), C (e) and N (f)

图7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的TEM图像. (a, b) CN-1 h; (c, d) CN-2 h; (e, f) CN-4 h; (g, h) CN-6 h

Figure 7 TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples, CN-1 h (a, b), CN-2 h (c, d), CN-4 h (e, f) and CN-6 h (g, h)

图8是不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线及Barrett-Joyner-Halenda(BJH)孔径分布曲线. 从图8(a)中可知, 样品的 N_2 吸附-脱附等温线都属于IV型等温线(按BDDT分类), 这是介孔(2~50 nm)材料最普遍的类型, 滞回环属于H3型(按IUPAC分类)^[33], 表明样品中存在由片状物聚集而形成的孔结构. 从图8(b)以及TEM图中都可看出, 其中样品CN-4 h的滞回环向相对压力更低的区域移动最多, 说明形成了孔径较大的介孔. 表1给出了不同样品的比表面积、孔径大小以及

NO的去除率. 随着热处理时间的增加(从0.5~4 h), 样品的表面积、孔径大小相应增加, 这SEM和TEM观测到的结果一致. 随着热处理时间增加至6 h, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 开始分解, 颗粒之间相互聚集, 导致比表面积下降.

2.2 光物理性质

图9(a)是不同热处理时间下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的紫外可见漫反射光谱. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边随着煅烧时间的不同略有变化, 吸收带边在462 nm. 当热处理时间从1 h

图 8 不同热处理时间下 g- C_3N_4 样品的 N_2 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Figure 8 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and corresponding pore-size distribution curves (b) of g- C_3N_4 treated by different time

表 1 g- C_3N_4 样品的比表面积、孔径大小以及 NO 去除率

Table 1 The surface areas, pore parameters and NO removal ratio of the samples

样品	比表面积(m^2/g)	孔径大小(cm^3/g)	NO 去除率(%)
CN-0.5 h	6	0.044	37.7
CN-1 h	6	0.045	45.5
CN-2 h	6	0.053	49.2
CN-4 h	10	0.061	57.9
CN-6 h	8	0.053	46.5

增加到 6 h 时, g- C_3N_4 的吸收边发生红移后再蓝移, 这与 g- C_3N_4 样品结构变化密切相关(图 3 和图 7)。

图 9(b) 为不同热处理时间制备所得样品的室温 PL 光谱图。发光带约在 460 nm 处, 与吸收带边一致。随着热处理时间的增加, 光致发光光谱的强度逐渐减弱。这这表明, 热处理时间延长有利于光生电荷分

图 9 不同热处理时间下 g- C_3N_4 样品的紫外可见漫反射光谱(a)和 PL 光谱(b)

Figure 9 UV-vis (a) and PL spectra (b) of g- C_3N_4 samples treated by different time

离, 使得电子-空穴的复合率降低^[32]。

2.3 可见光催化去除空气中 NO 的应用

低浓度 NO 是室内和室外空气中的主要污染物之一, 光催化技术在净化 NO 方面展现了良好的前景^[34,35]。g- C_3N_4 合适的禁带宽度能被可见光激发, 可通过在可见光照射条件下对低浓度 NO 的去除率来评价负载型 g- C_3N_4 的光催化性能。根据 g- C_3N_4 的能带结构, 可见光照射下产生的电子和空穴, 电子可以和 O_2 反应, 生成超氧自由基($\cdot O_2^-$)与 NO 发生反应, 使其被氧化为终产物 NO_3^- , 空穴可以直接参与氧化 NO 的反应^[25], 达到去除 NO 的目的。从图 10 可知, 当热处理时间从 0.5 h 增加到 4 h 时 NO 去除率从 37.7% 增加到 57.9%, 这与样品的比表面积和光致发光强度一致。但当热处理时间增加到 6 h 时, NO 去除率下降。虽然 CN-6 h 的 PL 强度最低, 但是其比表面积较小, 有效负载量较低, 影响了光催化性能的提高。综合表

图10 不同热处理时间下负载型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 去除空气中 NO 的可见光催化活性

Figure 10 Visible light photocatalytic activities of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ loaded on the Al_2O_3 ceramic foam treated by different time for removal of NO in air

征结果和性能测试结果, 热处理4 h是制备负载型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 最优时间. 样品CN-4 h的高效光催化活性可归因于较高的比表面积及孔径(表1), 增强的电荷分离效率(图9(b)). 较高的比表面积可以为光催化反应

提供更多的活性电位, 增强的电荷分离效率有利于产生更多的电子空穴对, 有利于去除污染物.

本文报道的原位负载方法利用了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Al_2O_3 之间的独特物理化学作用力, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中N的孤对电子占据 Al_2O_3 中Al的空轨道, 增强了光催化剂和载体之间的相互作用, 实现了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 Al_2O_3 泡沫陶瓷上的牢固负载^[25], 解决了粉体光催化剂流失的问题. 这是从实验室走向应用的关键环节, 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在空气净化中的应用奠定了理论和技术基础.

3 结论

利用光催化剂与载体之间的独特物理化学作用力, 通过原位负载方法将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 牢固地负载在 Al_2O_3 泡沫陶瓷上. 合成的负载型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有高效的NO去除率, 高达57.9%. 这归因于其较大的比表面积及孔径, 较高的电荷分离效率. 本研究解决了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在空气净化应用的关键技术问题, 为利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在空气净化中的实际应用提供了技术支持和理论依据.

参考文献

- Lammel G, Cape J N. Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chem Soc Rev*, 1996, 5: 361–369
- Spicer C W. Photochemical atmospheric pollutants derived from nitrogen oxides. *Atmos Environ*, 1977, 11: 1089–1095
- Zeng Z, Lu P, Li C, et al. Removal of NO by carbonaceous materials at room temperature: A review. *Catal Sci Technol*, 2012, 11: 2188–2199
- Chu H, Li S Y, Chien T W. The absorption kinetics of no from flue gas in a stirred tank reactor with $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ solutions. *J Environ Sci Health Part A*, 1998, 5: 801–827
- Tang B, Li J, Wang Y L. Exploration of denitrification adsorbent made from fly ash (in Chinese). *Environm Eng*, 2006, 3: 45–46 [唐冰, 李坚, 王艳磊, 等. 应用粉煤灰制作脱氮吸附剂的探讨. 环境工程, 2006, 3: 45–46]
- Lee I Y, Kim D W, Lee J B, et al. A practical scale evaluation of sulfated $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst from metatitanic acid for selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Chem Eng J*, 2002: 267–272
- Ye D Q. Treatment of nitrogen oxides in flue gas streams (in Chinese). *Environm Prot Sci*, 1999, 4: 1–4 [叶代启. 烟气中氮氧化物污染的治理. 环境保护科学, 1999, 4: 1–4]
- Sada E, Kumazawa H, Kudo I, et al. Individual and simultaneous absorption of dilute NO and SO_2 in aqueous slurries of MgSO_3 with Fe(II) EDTA . *Ind Eng Chem Process Design Develop*, 1980: 377–382
- Huang Y, Ho W K, Lee S C, et al. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO_x . *Langmuir*, 2008, 7: 3510–3516
- Ao C H, Lee S C, Yu J C. Photocatalyst TiO_2 supported on glass fiber for indoor air purification: Effect of NO on the photodegradation of CO and NO_2 . *J Photochem Photobiol A Chem*, 2003, 1-3: 171–177
- Zhang T, Zhang Y W, Zhang S Z, et al. Research and applications of visible light responsive narrow band gap semiconductor photocatalytic materials (in Chinese). *Mater Rev*, 2009, 3: 24–28 [张彤, 张悦炜, 张世著, 等. 可见光响应型窄带隙半导体光催化材料的研究及应用进展. 材料导报, 2009, 3: 24–28]
- Yan S C, Luo W J, Li Z S, et al. Progress in research of novel photocatalytic materials (in Chinese). *Mater China*, 2010, 1: 1–9 [闫世成, 罗文俊, 李朝升, 等. 新型光催化材料探索和研究进展. 中国材料进展, 2010, 1: 1–9]
- Huang B B, Wang P, Zhang X Y, et al. Progress in research of visible light photocatalysis (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2009, 54: 847 [黄柏标, 王朋, 张晓阳, 等. 可见光光催化研究新进展. 科学通报, 2009, 54: 847]

- 14 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 5528: 269–271
- 15 Issei T, Hideki K, Hisayoshi K, et al. Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures. *J Am Chem Soc*, 2004, 41: 13406–13413
- 16 Li Q Y, Zhang J W, Jin Z S, et al. A novel TiO₂ with a large amount of bulk intrinsic defects—Visible-light-responded photocatalytic activity induced by foreign trap (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 1007–1013 [李秋叶, 张纪伟, 金振声, 等. 含高浓度本征缺陷的新型TiO₂: 外来陷阱诱导产生可见光光催化活性. *科学通报*, 2013, 58: 1007–1013]
- 17 Ji H W, Ma W H, Huang Y P, et al. Progress in visible light responding TiO₂ photocatalysts (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2004, 49: 2199–2204 [籍宏伟, 马万红, 黄应平, 等. 可见光诱导TiO₂光催化的研究进展. *科学通报*, 2004, 49: 2199–2204]
- 18 Chen S Z, Zhang P Y, Zhu W P, et al. Progress in visible light responding photocatalysts (in Chinese). *Prog Chem*, 2004, 4: 613–619 [陈崧哲, 张彭义, 祝万鹏, 等. 可见光响应光催化剂研究进展. *化学进展*, 2004, 4: 613–619]
- 19 Cao S, Low J, Yu J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Adv Mater*, 2015, 13: 2150–2176
- 20 Dong F, Wu L, Sun Y, et al. Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. *J Mater Chem*, 2011, 39: 15171–15174
- 21 Chu Z Y, Yuan B, Yan T N. Recent progress in photocatalysis of g-C₃N₄ (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2014, 8: 785–794 [楚增勇, 原博, 颜廷楠. g-C₃N₄光催化性能的研究进展. *无机材料学报*, 2014, 8: 785–794]
- 22 Zhang J S, Wang B, Wang X C. Chemical synthesis and applications of graphitic carbon nitride (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 1865–1876 [张金水, 王博, 王心晨. 石墨相氮化碳的化学合成及应用. *物理化学学报*, 2013, 1865–1876]
- 23 Zhang J S, Wang B, Wang X C. Carbon nitride polymeric semiconductor for photocatalysis (in Chinese). *Prog Chem*, 2014, 26: 19–29 [张金水, 王博, 王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化. *化学进展*, 2014, 26: 19–29]
- 24 Yuan H, Sun Z, Liu H, et al. Immobilizing carbon nanotubes on sic foam as a monolith catalyst for oxidative dehydrogenation reactions. *Chem Catal Chem*, 2013, 7: 1713–1717
- 25 Dong F, Wang Z, Li Y, et al. Immobilization of polymeric g-C₃N₄ on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination. *Environ Sci Technol*, 2014, 17: 10345–10353
- 26 Kouamé A N, Masson R, Robert D, et al. β-SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification. *Catal Today*, 2013, 209: 13–20
- 27 Yao Y, Ochiai T, Ishiguro H, et al. Antibacterial performance of a novel photocatalytic-coated cordierite foam for use in air cleaners. *Appl Catal B Environ*, 2011, 3–4: 592–599
- 28 Lin H, Valsaraj K T. Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment. *J Appl Electrochem*, 2005, 7–8: 699–708
- 29 Dong F, Sun Y, Wu L, et al. Facile transformation of low cost thiourea into nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocatalyst with high visible light photocatalytic performance. *Catal Sci Technol*, 2012, 7: 1332–1335
- 30 Ge L. Synthesis and photocatalytic performance of novel metal-free g-C₃N₄ photocatalysts. *Mater Lett*, 2011, 17: 2652–2654
- 31 Dong F, Wang Z, Sun Y, et al. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 401: 70–79
- 32 Dong F, Ou M Y, Jiang Y K, et al. Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 2318–2330
- 33 Sing K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem*, 1985, 4: 603–619
- 34 Dong F, Li Q, Ho W K, et al. The mechanism of enhanced visible light photocatalysis with microstructurally optimized and graphene oxide coupled (BiO)₂CO₃ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1915–1923 [董帆, 李秋燕, 何詠基, 等. 微结构优化与GO耦合大幅提高(BiO)₂CO₃可见光催化性能的机制. *科学通报*, 2015, 60: 1915–1923]
- 35 Dong F, Xiong T, Sun Y, et al. Controlling interfacial contact and exposed facets for enhancing photocatalysis via 2D-2D heterostructure. *Chem Commun*, 2015, 51: 8249–8252

***In situ* immobilization of g-C₃N₄ on structured ceramic foam and visible light photocatalytic air purification**

CUI Wen¹, LI Hui¹, SUN YanJuan¹, DONG Fan¹, HO Wing-Kei² & WU ZhongBiao³

¹ Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Functional Organic Molecules, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

² Department of Science and Environmental Studies, The Hong Kong Institute of Education, Hong Kong, China;

³ Department of Environmental Engineering, Key Laboratory of Polluted Environment Remediation and Ecological Health of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

g-C₃N₄ is a metal-free visible light photocatalyst with wide promising application. In this work, an *in situ* approach of dissolution-recrystallization-thermal-treatment is developed for effective immobilization of g-C₃N₄ on the support using dicyandiamide as precursor. The immobilized g-C₃N₄ on Al₂O₃ ceramic foam was firm enough owing to the special physicochemical interaction between g-C₃N₄ and Al₂O₃. The g-C₃N₄ samples were analyzed by techniques. With a systematic investigation on the effects of different pyrolysis time on the microstructure and photocatalytic activity of g-C₃N₄, it was found that the immobilized g-C₃N₄ with a pyrolysis time of 4 h exhibited optimal NO removal ratio of 57.9%. The outstanding activity can be ascribed to the increased surface area and porosity and promoted charge separation. This work could provide an *in situ* immobilization approach based on the interaction between the photocatalyst and support, as well as the technical support and theoretical basis in practical application of g-C₃N₄ in air purification.

graphitic carbon nitride, *in situ* immobilization, visible light photocatalysis, charge separation, air purification

doi: 10.1360/N972015-00963