论文

介孔氮化碳: 一种新型高效的亚甲基蓝消除吸附剂

王文耀^①, 朱君江^{①*}, 王涛^①, 赵燕熹^{①*}, 赵震^②^① 中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室, 武汉 430074^② 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: zhujunjiang@mail.scuec.edu.cn; zhaoyanxi@126.com

收稿日期: 2016-01-19; 接受日期: 2016-03-03; 网络版发表日期: 2016-06-06

国家自然科学基金(编号: 21203254, 21203253)和湖北省自然科学基金(编号: 2015CFA138)资助项目

摘要 以硅溶胶为模板、盐酸胍为前驱体制备了介孔氮化碳(meso-g-CN), 并首次研究了其对亚甲基蓝的吸附消除性能. 采用 X-射线衍射、傅里叶红外光谱、透射电子显微镜、N₂ 物理吸附、X-射线光电子能谱和 CO₂ 程序升温脱附表征了催化剂的物化性质. 结果表明: 在硅溶胶与盐酸胍质量比为 0.7 时制得的 meso-g-CN_0.7 具有较大的比表面积(166 m²/g)、孔径(14.2 nm)、孔容(0.62 cm³/g)及丰富的表面碱性位, 因而显示出最好的亚甲基蓝吸附除去性能. 该材料对亚甲基蓝的吸附容量达 1.2×10⁻⁴ mol/g, 为传统吸附剂如活性炭的 4 倍、介孔硅 SBA-15 的 1 倍, 并能够循环使用至少 5 次而保持吸附除去率基本不变, 说明 meso-g-CN 是一类非常有前景的、用于吸附消除有机染料的吸附剂.

关键词 氮化碳, 介孔结构, 吸附消除, 亚甲基蓝, 吸附剂

1 引言

伴随着人类生活水平的提高, 人们对生存环境的要求也越来越高, 如何解决由工业现代化导致的环境污染是目前亟待解决的一个重大问题, 也是环境保护领域的一个重大挑战.

水污染作为环境污染的一种, 具有来源广泛、组成复杂等特点. 其中, 废水有机染料更是由于其鲜明的颜色特点而广受人们的关注. 目前, 有近十万种染料用于工业生产, 且大部分染料分子是人工合成的具有复杂结构的大分子物质^[1,2]. 这些未经处理而随意排放的染料对鱼类和其他生物体的生存具有极大的危害. 同时, 他们也会通过吸收阳光来抑制光合作

用, 破坏水生态系统^[3].

对于废水中有机染料的消除, 目前主要的技术有吸附^[4-6]、化学混凝^[7,8]、氧化分解^[9-11]及膜分离技术^[12]. 其中, 吸附法具有成本低廉、操作简单、吸附效率高以及对有毒物质具有良好的耐性等优点而被广泛应用. 该技术中, 吸附材料的选择尤为关键, 一般应为具有高比表面积和大孔容的多孔材料, 如碳材料^[13-15]、硅藻土^[16]和介孔二氧化硅^[17-19]. 此外, 吸附剂的表面性能也是影响吸附能力的关键因素之一, 它将决定有机染料的相互作用力及吸附行为^[20,21]. 例如, Chen 等^[21]发现羧基修饰后的 SBA-15 可对亚甲基蓝的饱和吸附容量提高 10 倍以上. 然而, 这种通过过后处理方法嫁接的官能团稳定性相对较差, 易在

引用格式: 王文耀, 朱君江, 王涛, 赵燕熹, 赵震. 介孔氮化碳: 一种新型高效的亚甲基蓝消除吸附剂. 中国科学: 化学, 2016, 46: 784-790
Wang WY, Zhu JJ, Wang T, Zhao YX, Zhao Z. Mesoporous graphitic carbon nitride: a new and efficient adsorbent for adsorption removal of methylene blue. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 784-790, doi: 10.1360/N032016-00014

反应中流失使吸附剂失活。

Wang 等^[22]报道了具有丰富表面官能团的三嗪骨架材料CTF(一类碳氮化物), 是一种优良的吸附剂, 在对水相有机染料罗丹明 B 的吸附中, 显示出高达 1.01 mmol/g 的吸附容量, 远高于传统的活性炭吸附剂(0.36 mmol/g)。然而, CTF 的孔径较小, 对大尺寸有机染料的吸附效果相对较差, 且 CTF 的制备较复杂, 限制了其广泛的应用。因此, 使用一种简单的方法制备具有丰富表面性能且较大孔径的碳氮材料对有机染料的吸附消除具有重要的意义。

石墨相氮化碳(g-CN)作为碳氮材料的一种, 近年来受到了人们的广泛关注, 特别是在多相催化领域既可作为催化剂也可作为催化剂载体, 对众多反应表现出良好的催化性能^[23-27]。例如, Yang 等^[28]报道了以硅胶为模板、盐酸胍为前驱体制备的介孔氮化碳(meso-g-CN)在室温条件下能对苯-己酰氯傅克酰基化反应表现出高达 70% 以上的催化活性。然而, 据我们所知, 目前还没有关于该材料在吸附方面的文献报道。为此, 本文将尝试研究该类材料对阳离子型有机染料亚甲基蓝消除中的吸附性能。

研究表明: 硅胶模板法能较容易地得到大比表面、介孔结构的氮化碳, 且由于其丰富的表面性能(如多电子、Lewis 碱性位、表面缺陷等^[29,30]), meso-g-CN 显示出优良的亚甲基蓝吸附消除能力。吸附容量可达 1.15×10^{-4} mol/g, 约为相同条件下传统吸附剂活性炭的 4 倍、介孔硅 SBA-15 的 1 倍, 且能循环使用至少 5 次而保持吸附去除率基本不变。说明 meso-g-CN 将是一类非常有前景的有机染料吸附剂。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硅溶胶(天津光复精细化工, 中国)、盐酸胍(国药试剂, 中国)、亚甲基蓝(国药试剂, 中国), 均为分析纯试剂。

可见分光光度计(722E, 上海光谱仪器有限公司, 中国); 高温管式炉(GSL1200L, 郑州科晶电炉有限公司, 中国); X-射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker 公司, 德国); 红外光谱仪(NEXUS 470, Nicolet 公司, 美国); 透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 20 S-Twin, FEI 公司, 美国); N₂ 物理吸附仪(TriStar II 3020, Micromeritics 公司, 美国); X-射线光

电子能谱仪(XPS, VG Multi lab 2000, VG 公司, 美国); 程序升温还原/程序升温脱附(TPD/TPR)分析仪(TP-5080, 天津先权公司, 中国)。

2.2 材料制备

取 4 g 盐酸胍(GndCl)并将其溶解于 4 mL 去离子水中, 在连续搅拌的状态下逐滴加入一定量的硅溶胶(平均尺寸为 20 nm)。随后将其置于 50℃油浴中并连续搅拌至溶剂完全挥发。将所得样品于 110℃电热烘箱中干燥一晚后取出研磨。然后将研磨后的样品于 550℃管式炉中高纯氩气热处理 3 h, 氩气的流速为 30 mL/min。最终得到淡黄色的粉末状样品并标记为 g-CN/SiO₂。

将上述得到的黄色粉末加入到聚四氟乙烯内衬容器中, 并向其中加入新配制的 50 mL 4 mol/L NH₄HF 溶液, 搅拌 2 d 后, 过滤, 洗涤(100 mL 蒸馏水 3 次, 50 mL 无水酒精 1 次), 然后再于 50℃真空烘箱中干燥。通过控制硅溶胶中二氧化硅与前驱体盐酸胍的质量比(分别为 0.4、0.7 和 1.0), 可得到具有不同比表面积和孔容的介孔氮化碳。根据质量比的不同, 样品分别标记为 meso-g-CN_0.4、meso-g-CN_0.7 和 meso-g-CN_1.0。

2.3 材料表征

采用 X-射线衍射仪对材料的物相进行分析。Cu K α 辐射源, 波长 1.5406 Å, 电压 40 kV, 电流 40 mA。

采用红外光谱仪测定样品的红外光谱。扫描范围 400~4000 cm⁻¹, 分辨率 0.09 cm⁻¹。

采用透射电子显微镜观察材料的形貌与结构, 加速电压为 200 kV。

采用 N₂ 物理吸附仪测定材料的结构性能。使用 BET 和 BJH 法计算催化剂的比表面积和孔径分布, 样品在 150℃脱气处理 5 h。

采用 X-射线光电子能谱仪测定材料的结合能和表面元素分析。Al K α 发射源, 功率 300 W, 原子的结合能通过 C 1s (284.6 eV)进行校正。

采用 TPD/TPR 分析仪测定材料的表面碱性(CO₂-TPD)。先将样品(80 mg)在 He 气中 150℃处理 1 h, 冷却至室温后切换 CO₂ 并吸附 0.5 h, 随后再次切换为 He 气(30 mL/min), 待基线稳定后, 从室温以 10℃/min 的升温速率升至 400℃, 记录实验曲线。

2.4 吸附性能测试

首先配制 4×10^{-4} mol/L 的亚甲基蓝: 称取亚甲基蓝粉末 37.39 mg, 并用 250 mL 容量瓶配好. 根据需要, 量取一定量配制好的亚甲基蓝溶液于 100 mL 烧杯中并稀释至 50 mL, 搅拌约 5 min 后加入 40 mg 的吸附剂. 从吸附剂加入后开始计时, 每隔 30 min 取样. 所取样品用分光光度计在 664 nm 波长下测量分析. 然后, 根据吸光度-浓度标准曲线, 得到各时间点的溶液浓度, 通过下式计算吸附除去率:

$$\text{吸附除去率} \% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

式中, C_0 和 C_t 分别为 0 和 t min 时溶液的浓度.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 为不同二氧化硅与盐酸胍质量比条件下制备得到的介孔氮化碳的 XRD 谱图. 为便于比较, 无模板条件下制备的样品以及除模板前样品(质量比为 0.7)的 XRD 结果也列于图中. 对于除模板前的 g-CN/SiO₂_0.7, 氮化碳的衍射峰非常弱, 这是由于 SiO₂ 的存在干扰了该衍射峰所致^[31]. 除模板后, 所有样品在 $2\theta=27.3^\circ$ 都出现了较强的归属于石墨状氮化碳的特征衍射峰(对应于<002>晶面), 说明生成了氮化物相且 SiO₂ 模板已被除去, 这与文献[32]结果一致. 与体相氮化碳(Bulk g-CN, 无模板条件下制备)相比较, 除模板后样品的衍射峰基本无变化, 也说明形成了氮化碳结构. 此外, 红外谱图(图 S1, 补充材料)

图 1 不同样品的大角 XRD 图(网络版彩图)

表明在 808 和 1240~1650 cm^{-1} 处有归属于三嗪环结构中 C-N 或 C=N 键的伸缩和弯曲振动、3100~3500 cm^{-1} 处有归属于 N-H 键(如=NH 或-NH₂)的伸缩振动、2175 cm^{-1} 处有归属于 C≡N 键的伸缩振动, 也证实形成了氮化碳结构^[33].

3.2 孔结构和形貌

N₂ 物理吸附等温线(图 S2)表明样品具有介孔结构, 说明硅溶胶模板已成功从样品中除去. 因为采用相同的模板剂, meso-g-CN_0.4、meso-g-CN_0.7、meso-g-CN_1.0 表现出相同的平均孔径, 约为 14 nm, 与硅溶胶的纳米粒径(图 2)基本一致. 样品孔分布一致可排除由此导致的吸附性能方面的差异(如大尺寸分子难以进入小孔径中进行吸附). 相应地, 3 个样品的 BET 比表面积和孔容分别为 144、166、151 m^2/g , 及 0.55、0.62、0.61 cm^3/g , 最大值出现在质量比为 0.7 处. 随后的吸附实验也表明, meso-g-CN_0.7 具有最好的吸附消除亚甲基蓝性能, 为此, 下面将对该样品做进一步的表征.

图 2 为硅溶胶模板和样品 meso-g-CN_0.7 的 TEM 图. 对于硅溶胶, SiO₂ 均匀地分散在溶液中, 粒径均一, 约为 17 nm. 由于 SiO₂ 纳米粒子的除去, 可以看到样品 meso-g-CN_0.7 中有大量的无序孔产生, 说明具有介孔结构. 这与文献[34]报道的用胺脲作为前驱体合成介孔碳氮化物相的结果一致. 介孔结构的产生将为吸附有机分子提供较大的空间, 从而有利于吸附过程的进行.

3.3 表面性能

X-射线光电子能谱(图 S3)表明: 样品表面没能检测到 Si 原子的存在, 说明 SiO₂ 模板已从样品中除去, 得到了较好的无金属介孔氮化碳材料. 表面的碳氮原子比(C/N)为 1, 高于理论上石墨型氮化碳的原

图 2 硅溶胶模板(a)和 meso-g-CN_0.7 (b)的 TEM 图

子比(0.75), 说明表面产生了一定的 N 原子缺陷. CO_2 -TPD 谱图(图 S4)表明: 在 50~100°C 和 200~300°C 区间有 CO_2 脱附峰出现, 说明样品表面至少有两种类型的 Lewis 碱性位. 这些碱性位将能加强与阳离子型亚甲基蓝的相互作用, 从而提高对亚甲基蓝的吸附效率. 详细的表征结果可见文献[28].

3.4 吸附性能

图 3 为室温条件下 meso-g-CN 系列吸附剂对亚甲基蓝吸附除去率随时间变化的曲线图. 因为表面 Lewis 碱性位的存在, 该类吸附剂对阳离子型亚甲基蓝显示出高效的吸附能力, 30 min 时的吸附除去率达 60% 以上, 60 min 时达到吸附平衡状态. 然而, 由于比表面积及孔容的不同, 各吸附剂对亚甲基蓝显示出不同的吸附容量. 由图可知, 在硅溶胶与盐酸胍质量比为 0.7 时得到的 meso-g-CN_0.7 对亚甲基蓝具有最好的吸附效果. 硅溶胶的用量过少时(0.4 比例), 样品中产生的孔少, 比表面积和孔容较小, 因而对亚甲基蓝的吸附量少; 硅溶胶的用量过多时(1.0 比例), 将使得样品的孔壁较薄, 造成孔结构的坍塌及比表面积的下降^[28], 同样影响对亚甲基蓝的吸附效果.

据此, 我们以 meso-g-CN_0.7 为对象, 研究了其在 60 min 时对不同起始浓度亚甲基蓝的吸附除去率, 以确定最佳吸附浓度. 图 4 表明: 在低起始浓度时(1×10^{-5} 或 5×10^{-5} mol/L), meso-g-CN_0.7 表现出 >95% 的吸附除去率, 说明亚甲基蓝基本被吸附除去. 但随着起始浓度的增加, 吸附除去率迅速下降, 在起始浓度为 2×10^{-4} 和 4×10^{-4} mol/L 时, 吸附除去率分别为

图 3 meso-g-CN 对亚甲基蓝的吸附除去率随时间变化曲线. 反应条件: 吸附剂 40 mg; 亚甲基蓝 50 mL, 1×10^{-4} mol/L

图 4 不同起始浓度下 meso-g-CN_0.7 对亚甲基蓝的吸附除去率. 反应条件: 吸附剂 40 mg; 吸附时间 60 min

62.5% 和 39.4%. 这可能是因为此时溶液中亚甲基蓝的总量超出了 meso-g-CN_0.7 的吸附容量所致. 计算表明: 在起始浓度为 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 和 4×10^{-4} mol/L 时, 亚甲基蓝的吸附量分别为 4.6×10^{-6} 、 6.3×10^{-6} 和 7.9×10^{-6} mol, 增加较少, 说明此时基本已达到吸附饱和. 吸附量的增加可能是由于高浓度压力差导致亚甲基蓝在吸附剂上发生了多层吸附的缘故.

为了解释及说明 meso-g-CN_0.7 的优越性, 本文比较了其与传统体相(Bulk g-CN)和负载(g-CN/SiO₂)氮化碳对亚甲基蓝的吸附消除性能, 如图 5(a)所示. Bulk g-CN 尽管具有一定的表面碱性位, 但由于比表面积和孔容较小, 吸附效果较差, 60 min 的吸附除去率为 18.1%. 对于 g-CN/SiO₂_0.7, 虽然也没有孔结构, 但因为 g-CN 是覆盖在 SiO₂ 载体表面, 能提供较大的比表面积(165.8 m²/g)与亚甲基蓝相互作用, 因而其吸附效果大大改善, 达到 55.3%. 比较而言, meso-g-CN_0.7 不但具有一定的表面碱性位和比表面积, 同时还有较好的孔结构, 能够允许亚甲基蓝进入孔道并吸附在孔内, 因此, 表现出最好的吸附效果, 60 min 的吸附除去率为 91.5%. 上述结果说明: 比表面积和介孔结构在染料吸附中起着至关重要的作用.

图 5(b)比较了 meso-g-CN_0.7 与传统吸附剂活性炭(AC)和介孔硅 SBA-15 在 60 min 时对亚甲基蓝的吸附能力. AC 尽管具有最大的比表面积(>1000 m²/g), 但其微孔结构使得大尺寸的亚甲基蓝难以进入到孔道中, 因而仅表现出 24.7% 的吸附除去率. 此外, 通过与 g-CN/SiO₂ 相比较发现(两者都主要在表面对亚

图5 (a) 不同结构和形貌氮化碳; (b) 不同类型和表面性能吸附剂对亚甲基蓝的吸附除去率. 反应条件: 吸附剂 40 mg; 亚甲基蓝 50 mL, 1×10^{-4} mol/L; 吸附时间 60 min

甲基蓝进行吸附), 虽然 g-CN/SiO₂ 的比表面积小, 但吸附除去率是 AC 的 1 倍多, 说明前者的表面官能团更有利于亚甲基蓝的吸附. SBA-15 因为其高比表面积与介孔结构, 能够与亚甲基蓝充分接触并允许其进入孔道中进行吸附, 因而其吸附除去率大大提高, 达到 58%. 但是, 由于表面比较惰性, 与亚甲基蓝的相互作用力较弱, 因此, 尽管 SBA-15 具有较大的比表面积(746 m²/g)和孔径(7.6 nm), 吸附除去率仅与 g-CN/SiO₂ 相当, 并远远小于 meso-g-CN_{0.7}. 该结果说明: 除了比表面积和孔结构, 吸附剂表面性质也是影响其吸附能力的重要因素. 确实, CO₂-TPD 谱图表明 meso-g-CN_{0.7} 表面具有丰富的碱性位.

最后, 我们测试了 meso-g-CN_{0.7} 的循环使用性

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

图6 meso-g-CN_{0.7} 对亚甲基蓝循环吸附性能

能. 待吸附试验结束后, 将溶液过滤并收集滤出的吸附剂. 将收集的吸附剂放于 50 mL 烧杯中并加入 20 mL 无水乙醇搅拌 10 min 左右, 以脱除吸附的亚甲基蓝, 该过程重复 3 次. 将得到的吸附剂于 100℃ 烘箱中烘 2~3 h, 然后再次用于吸附消除亚甲基蓝溶液(注: 过滤中遗失的吸附剂将从平行实验中得到的吸附剂补充). 图 6 表明: meso-g-CN_{0.7} 具有非常好的再生性能, 循环使用 5 次后, 吸附除去率基本保持不变. 说明该材料对亚甲基蓝不但具有高效的脱除效率, 并且有较好的再生性能, 因而将会是一类非常有前景的可工业化脱除废水中有机染料的吸附剂.

4 结论

本文通过控制模板剂与前驱体的质量比制备了具有不同比表面积和孔容的介孔氮化碳材料, 并首次将其用于有机染料亚甲基蓝的吸附消除. 结果表明: 在模板剂与前驱体质量比为 0.7 时得到的介孔氮化碳 meso-g-CN_{0.7} 具有最佳的吸附除去率. 对比实验说明: 表面化学性能与孔结构是影响 meso-g-CN_{0.7} 吸附消除亚甲基蓝的主要因素, 且其吸附容量是传统吸附剂活性炭的 4 倍、SBA-15 的 1 倍. 再生实验表明: meso-g-CN_{0.7} 能够循环至少 5 次并保持吸附除去率基本不变. 该类材料优异的亚甲基蓝吸附消除性能将为今后开发新型实用的吸附剂提供一条新的途径.

参考文献

- 1 Gupta VK, Suhas. *J Environ Manage*, 2009, 90: 2313–2342
- 2 Crini G. *Bioresource Technol*, 2006, 97: 1061–1085
- 3 Ma HZ, Wang B. *J Hazard Mater*, 2006, 136: 365–370
- 4 Anbia M, Salehi S. *Dyes Pigments*, 2012, 94: 1–9
- 5 Huang XY, Mao XY, Bu HT, Yu XY, Jiang GB, Zeng MH. *Carbohydr Res*, 2011, 346: 1232–1240
- 6 Li JT, Li BL, Wang HC, Bian XB, Wang XM. *Carbon*, 2011, 49: 1912–1918
- 7 Cañizares P, Martínez F, Jiménez C, Lobato J, Rodrigo MA. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6418–6424
- 8 Parasuraman D, Serpe MJ. *ACS Appl Mater Interf*, 2011, 3: 2732–2737
- 9 Kartal B, Kuenen J, Van Loosdrecht M. *Science*, 2010, 328: 702–703
- 10 Xiao P, Li H, Wang T, Xu XL, Li JL, Zhu JJ. *RSC Adv*, 2014, 4: 12601–12604
- 11 Li H, Zhu J, Xiao P, Zhan YY, Lv KL, Wu LY, Li M. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 221: 159–166
- 12 Juang RS, Shiau RC. *J Membr Sci*, 2000, 165: 159–167
- 13 Guedidi H, Reinert L, Lévêque JM, Soneda Y, Bellakhal N, Duclaux L. *Carbon*, 2013, 54: 432–443
- 14 Gong Y, Wang HY, Wei ZZ, Xie L, Wang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 2435–2441
- 15 Wang H, Gong Y, Wang Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 45753–45759
- 16 Lin JX, Zhan SL, Fang MH, Qian XQ. *J Porous Mater*, 2007, 14: 449–455
- 17 Wang S, Li H. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 97: 21–26
- 18 Huang CH, Chang KP, Ou HD, Chiang YC, Wang CF. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, 141: 102–109
- 19 Dong YL, Lu B, Zang SY, Zhao JX, Wang XG, Cai QH. *J Chem Technol Biotechnol*, 2011, 86: 616–619
- 20 Pereira MFR, Soares SF, Órfão JJ, Figueiredo JL. *Carbon*, 2003, 41: 811–821
- 21 Chen ZJ, Zhou L, Zhang FA, Yu CB, Wei ZB. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 5291–5298
- 22 Wang T, Kailasam K, Xiao P, Chen GS, Chen LQ, Wang LH, Li JL, Zhu JJ. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 187: 63–70
- 23 Wang XC, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 24 Zhu B, Xia P, Ho W, Yu JG. *Appl Surf Sci*, 2015, 344: 188–195
- 25 Yuan T, Gong H, Kailasam K, Zhao YX, Thomas A, Zhu JJ. *J Catal*, 2015, 326: 38–42
- 26 Gong YT, Li MM, Li HR, Wang Y. *Green Chem*, 2015, 17: 715–736
- 27 Zheng Y, Lin LH, Ye XJ, Guo FS, Wang XC. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11926–11930
- 28 Yang Q, Wang WY, Zhao YX, Zhu JJ, Zhu YJ, Wang LH. *RSC Adv*, 2015, 5: 54978–54984
- 29 Wang Y, Wang X, Antonietti M. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 68–89
- 30 Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller JO, Schlögl R, Carlsson JM. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4893–4908
- 31 Xiao P, Zhao YX, Wang T, Zhan YY, Wang HH, Li JL, Thomas A, Zhu JJ. *Chem Eur J*, 2014, 20: 2872–2878
- 32 Jun YS, Hong WH, Antonietti M, Thomas A. *Adv Mater*, 2009, 21: 4270–4274
- 33 Groenewolt M, Antonietti M. *Adv Mater*, 2005, 17: 1789–1792
- 34 Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4467–4471

Mesoporous graphitic carbon nitride: a new and efficient adsorbent for adsorption removal of methylene blue

Wenyao Wang¹, Junjiang Zhu^{1*}, Tao Wang¹, Yanxi Zhao^{1*}, Zhen Zhao²

¹ Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission, Ministry of Education; South-central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing; China University of Petroleum, Beijing 102249, China

*Corresponding author (email: zhujunjiang@mail.scuec.edu.cn; zhaoyanxi@126.com)

Abstract: Mesoporous graphitic carbon nitride (meso-g-CN) was synthesized using Ludox HS-40 as template and guanidine hydrochloride (GndCl) as precursor, and used as adsorbent for adsorption removal of methylene blue (MB) from aqueous solution. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Transmission electron microscopy, N₂ physisorption isotherms, X-ray photoelectron spectroscopy and temperature programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD) were used to characterize the materials. Results showed that meso-g-CN_{0.7}, obtained at mass ratio of silica to GndCl equals 0.7, exhibits the best ability for adsorption removal of MB, due to its high surface area, large pore size and pore volume. The maximum capacity of meso-g-CN_{0.7} for MB adsorption is 1.2×10^{-4} mol/g, which is four and two times higher than that of activated carbon (AC) and silica SBA-15, respectively. Furthermore, the material can be re-used for 5 times with no appreciable loss of activity. The highly efficient and reusable ability suggests that meso-g-CN_{0.7} is a promising industrial adsorbent for adsorption removal of MB from water.

Keywords: graphitic carbon nitride, mesoporous structure, adsorption removal, methylene blue, adsorbent

doi: 10.1360/N032016-00014