

撤稿声明

撤稿文章名: 基于蒙脱土/石墨相氮化碳的仿生结构微反应器的构建
作者: 任域权*, 孙仕勇, 谭道永, 冉胤鸿, Edward Opong Acheampong
* 通讯作者: 邮箱: renyuquan0839@163.com
期刊名: 材料化学前沿 (AMC)
年份: 2019
卷数: 7
期数: 4
页码 (从X页到X页): 75-79
DOI (to PDF): <https://doi.org/10.12677/amc.2019.74010>
文章ID: 3010084
文章页面: <https://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=32690>
撤稿日期: 2020-3-6

撤稿原因 (可多选):

- 所有作者
 部分作者:
 编辑收到通知来自于
- 出版商
 科研机构:
 读者:
 其他:

撤稿生效日期: 2020-3-6

撤稿类型 (可多选):

- 结果不实
 实验错误 数据不一致 分析错误 内容有失偏颇
 其他:
 结果不可再得
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突
 不符合道德
- 欺诈
 编造数据 虚假出版 其他:
 抄袭 自我抄袭 重复抄袭 重复发表 *
 侵权 其他法律相关:
- 编辑错误
 操作错误 无效评审 决策错误 其他:
- 其他原因: 论文数据用于其他研究发表。

出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.
 完全无效.

作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题
 学术不端
 无 (不适用此条, 如编辑错误)

* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

历史

作者回应:

是, 日期: yyyy-mm-dd

否

信息改正:

是, 日期: yyyy-mm-dd

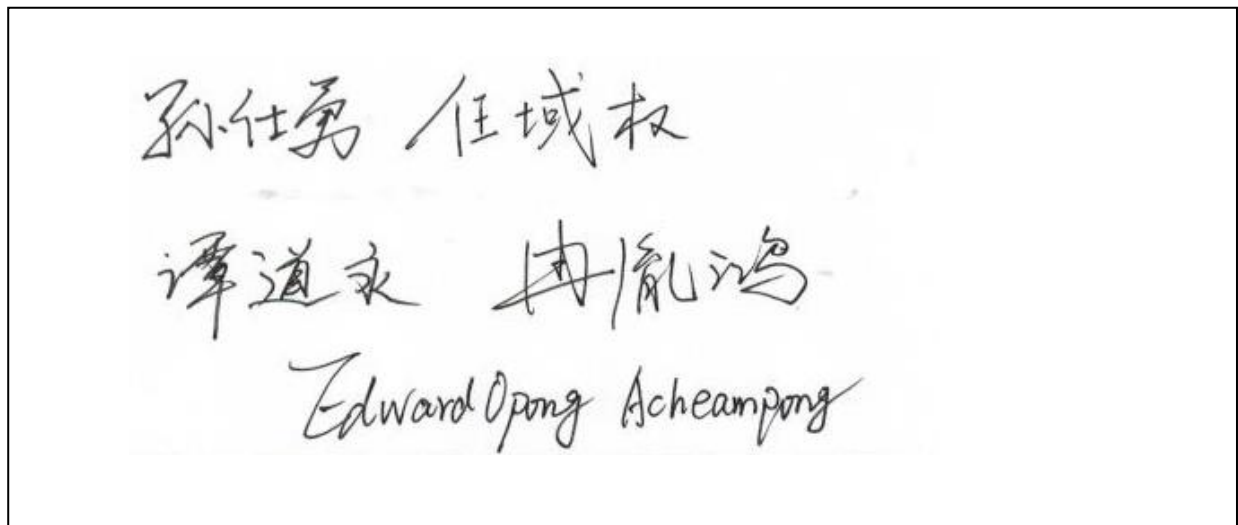
否

说明:

“基于蒙脱土/石墨相氮化碳的仿生结构微反应器的构建”一文刊登在 2019 年 10 月出版的《材料化学前沿》2019 年第 7 卷第 4 期第 75-79 页上。因该文研究内容另作他用, 作者主动申请撤稿。根据国际出版流程, 编委会现决定撤除此重复稿件, 保留原出版出处:

任域权, 孙仕勇, 谭道永, 冉胤鸿, Edward Opong Acheampong. 基于蒙脱土/石墨相氮化碳的仿生结构微反应器的构建[J]. 材料化学前沿, 2019, 7(4): 75-79. <https://doi.org/10.12677/AMC.2019.74010>

有作者签名:



孙仕勇 任域权
谭道永 冉胤鸿
Edward Opong Acheampong

Construction of a Biomimetic Structure Microreactor Based on Montmorillonite/Graphite Phase Carbon Nitride

Yuquan Ren*, Shiyong Sun, Daoyong Tan, Yinhong Ran, Edward Opong Acheampong

Colleague of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan
Email: *renyuquan0839@163.com

Received: Oct. 6th, 2019; accepted: Oct. 21st, 2019; published: Oct. 28th, 2019

Abstract

Microencapsulation technology is a method of encapsulating a target substance in a tiny container of several micrometers to several hundred micrometers. It has many unique properties, such as improving the surface properties of the material; isolating the target for long-term preservation; controlling the reaction rate of the reaction system; shielding the toxic and hazardous substances from the environment and separating them for incompatible substances. At the same time, the capsule also has a certain degree of selective permeability, which can selectively treat guest molecules, can effectively improve the stability of the reaction system, and reduce the possibility of secondary pollution to water bodies. In this study, a novel photocatalytic material with cell structure was synthesized by Pickering emulsion method. The selected raw materials were montmorillonite and melamine. Both materials were non-toxic and non-metallic materials, and melamine was at high temperatures, a polycondensation reaction can be formed to form a novel semiconductor material, graphite phase carbonitride, which has a certain photocatalytic activity.

Keywords

Montmorillonite (MMT), Graphite Phase Carbon Nitride (g-C₃N₄), Photocatalysis, Pickering, Microcapsule

基于蒙脱土/石墨相氮化碳的仿生结构微反应器的构建

任域权*, 孙仕勇, 谭道永, 冉胤鸿, Edward Opong Acheampong

*通讯作者。

西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳
Email: renyuquan0839@163.com

收稿日期: 2019年10月6日; 录用日期: 2019年10月21日; 发布日期: 2019年10月28日

摘要

微囊化技术是将目标物质包裹于微米级类细胞结构中的方法。拥有许多独特的性能,如改善物质的表面性质; 隔离环境物质; 控制反应速率等。同时, 其膜还具有一定的选择透过性, 可以选择性地处理目标物, 限域结构有效地提高了反应系统的稳定性, 降低了二次污染的风险。本研究采用皮克林乳液法合成了一种新型的具有细胞状结构的光催化材料, 选用的原材料分别为蒙脱土和三聚氰胺, 两种材料均为无毒无害非金属材料, 且三聚氰胺在高温下可产生缩聚反应形成新型半导体物质石墨相氮化碳, 具有一定的光催化活性。

关键词

蒙脱土, 石墨相氮化碳, 光催化, 皮克林, 微囊

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

蒙脱石是 2:1 型层状粘土矿物, 单位晶胞由两片顶角朝里的 Si-O 四面体, 中央夹一片 Al-O 或 Mg-O 八面体形成一结构层。它的吸水性很强, 加水膨胀, 体积可增加几倍到十几倍, 具有很强的吸附能力、粘结力和离子交换能力, 高度的胶体性、可塑性[1], 是优良的成膜材料。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有禁带宽度窄(2.7~2.8 eV)、价格低廉、热稳定性和化学稳定性高等优点, 被认为是一种高效稳定的无毒光催化剂。广泛应用于光催化 NADH 再生、产氢产氧、降解有机污染物, 目前已成为流体催化领域的研究热点。此外因为 g-C₃N₄ 具有与很多前沿碳材料相似的层状堆积结构和 sp² 杂化的 π 共轭电子能带结构, 被也认为最有可能取代碳在材料方面的应用[2]。近年来, 在光催化领域出现了一个新的概念: 微囊反应器。基本思想是构建类似于活细胞的微胶囊结构, 在有机化学, 分析化学, 分子生物学, 药物化学, 高分子化学和纳米材料制备中逐渐展现出极高的应用潜力[3] [4]。在这样的研究背景和意义下, 本文以蒙脱土、石墨相氮化碳为原料, 以罗丹明为目标反应物, 研究了基于蒙脱土/石墨相氮化碳的仿生微反应器的构建及其应用探讨。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

改性蒙脱土(HFGEL-310, 有机膨润土)购自浙江丰虹材料有限公司。RhB (纯度 ≥ 98%)购自天津凯米欧化学试剂有限公司。三聚氰胺(AR)、甲苯和正硅酸四乙酯(TEOS)购自成都科龙化学试剂厂, 均为分析纯试剂。实验中使用了超纯水(电阻率 ≥ 18.45 MΩcm), 氮化碳由三聚氰胺所制得。

2.2. 实验仪器

光学显微镜(型号: DM500, 德国徕卡)、扫描电子显微镜(型号: Ultra 55, Zeiss, 德国)、氙灯(型号: CEL-HXF300F3 北京教金源)、可见分光光度计(型号: 恒平 752, 上海梅颖浦)、手持式匀质器(型号: HN-30K, 上海汗诺)、共聚焦显微镜(型号: TCS SP8, 德国徕卡)。

2.3. 材料的制备

2.3.1. 石墨相氮化碳的制备

称量 10 g 的三聚氰胺, 将其置于坩埚中并使用马弗炉煅烧, 以 5°C/min 的加热速率加热到 550°C 持续 4 h。

2.3.2. 蒙脱土/石墨相氮化碳微囊的制备

将 10 mg 蒙脱石添加到 10 mL 甲苯中以形成 1 mg/mL 蒙脱石 - 甲苯溶液。将 5 mg, 10 mg, 20 mg 和 40 mg 的石墨相氮化碳投入到 10 mL 的超纯水溶液中, 以获得具有不同浓度的石墨相氮化碳 - 水溶液。取 8 mL 的石墨相氮化碳 - 水溶液, 并与 10 mL 的蒙脱土 - 甲苯溶液混合, 用手持式匀质器搅拌 2 min。在乳液的油 - 水界面稳定之后, 然后将 210 μ L 的正硅酸乙酯滴入其中交联 48 h 后即可获得所需的皮克林乳液。

2.3.3. 微囊实验

将 2.5 mL 蒙脱土/氮化碳乳液和 25 mL RhB 在 50 mL 锥形瓶中混合, 并在无光的条件下磁力搅拌 30 min, 以使整个反应系统达到吸附 - 解吸平衡。然后将搅拌的悬浮液放置在距光源 5 cm 的距离处, 并进行磁力搅拌以确保反应均匀。实验中使用的灯是 300 W 氙灯, 每隔 10 min 取 1 mL 试样, 并以 5000 r/min 的离心速度离心 3 min。离心后取出上清液, 用可见分光光度计分析 RhB 在 554 nm 的特征吸光度, 通过标准曲线计算出其浓度。

3. 实验与讨论

3.1. 显微分析

图 1 显示了在光学显微镜下的蒙脱土/氮化碳微囊的显微形态, 具有良好的成球效果, 其图 1(e), 图 1(f)粒径分布在 25 μ m 左右, 可能是因为乳液受到的搅拌剪切力不均匀, 从而使形成的微囊的粒径大小出现差异。复合材料经过 TEOS 交联后, 蒙脱石表面会交联成一层网状结构的硅氧层, 使微囊的结构和形貌得以保持完整, 可以良好地包封住囊内的石墨相氮化碳。图 1(c), 图 1(d)进一步说明了交联后的微囊具有优异的稳定性, 干燥脱水后仍能保持包封的形貌结构, 说明仿生微囊具有一定的抗环境干扰能力[3]。

用荧光共聚焦显微镜对蒙脱土/氮化碳微胶囊的处理过程进行了研究。如图 2 所示, 可以清楚地看到染料分子吸附在微囊的四周。通过研究发现是因为罗丹明 B 和蒙脱石之间产生了静电结合, 所以能够观察到了较高荧光强度的囊膜, 进一步证实了微反应器的选择透过性及其在吸附降解领域应用的可行性[4]。

3.2. 反应数据

从图 3(a)中我们可以看出, 随着复合材料中氮化碳比例的增加, 其降解效果提升显著(蒙脱土/氮化碳 1/4: 0.72 mg/L), 同时, 相比单一相的氮化碳(10.89 mg/L)和蒙脱土(5.15 mg/L), 说明这种类细胞结构的微囊材料具有更好的光催化降解效率, 通过蒙脱土/氮化碳微囊在不加光照条件下的反应数据进一步证实了这一点[2]。图 3(b)酸性介质被证明有助于微囊在 RhB 染料降解中的光催化活性(pH 10: 5.1 mg/L 到 pH 2: 0.88 mg/L)。通过文献阅读, 我们了解到原因是在酸性条件下, 溶液中含有大量的 H^+ , 可以促进半导体表面的质子化并使表面带正电, 使其表面能产生更多的光生电子-空穴对参与反应[5]。图 3(c)这表明微

囊的染料处理过程是吸热反应。这种现象归因于蒙脱石在加热下复合微囊的膨胀能力，石墨相氮化碳的活性吸附位点增加，从而加速了底物的吸附和电子转移[6] [7]。但温度对反应过程的影响不大，说明材料具有一定的耐温性，其优异的机械性能、耐温、耐腐蚀等特性也为石墨相氮化碳在复杂的污染环境中的催化应用提供了理论依据(以上浓度均为终止浓度)。

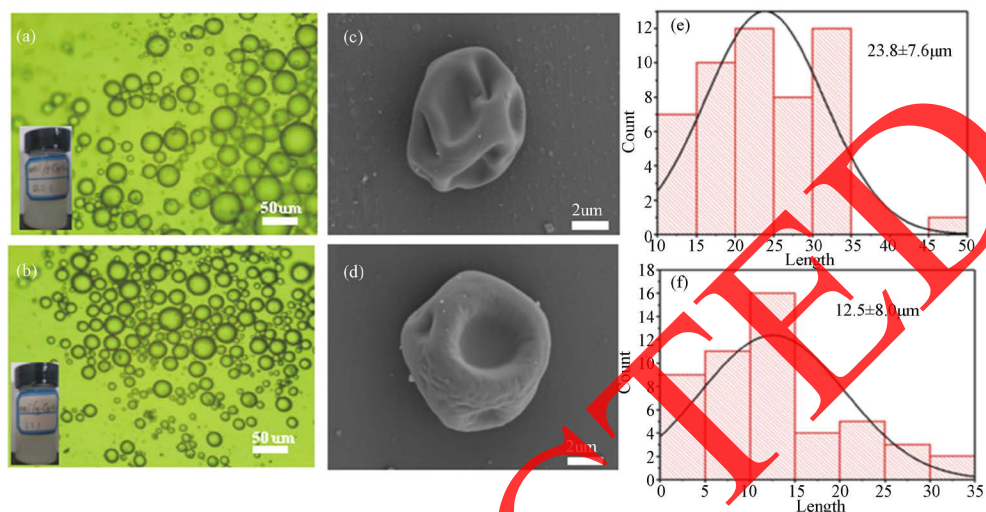


Figure 1. Optical microscopic images of (a), (b) MMT/g-C₃N₄ 2:1, MMT/g-C₃N₄ 1:1; Scanning Electron Microscopy of (c), (d) MMT/g-C₃N₄ 2:1, MMT/g-C₃N₄ 1:1; particle size distribution of (e), (f) MMT/g-C₃N₄ 2:1, MMT/g-C₃N₄ 1:1
图 1. (a), (b)蒙脱土/氮化碳 2:1 和蒙脱土/氮化碳 1:1 的光学显微图像; (c), (d)干燥、脱水后的蒙脱土/氮化碳 2:1, 蒙脱土/氮化碳 1:1 的扫描电子显微镜; (e), (f)蒙脱土/氮化碳 2:1, 蒙脱土/氮化碳 1:1 的粒径分布

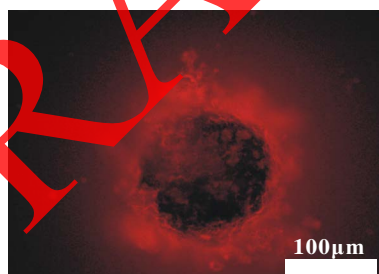
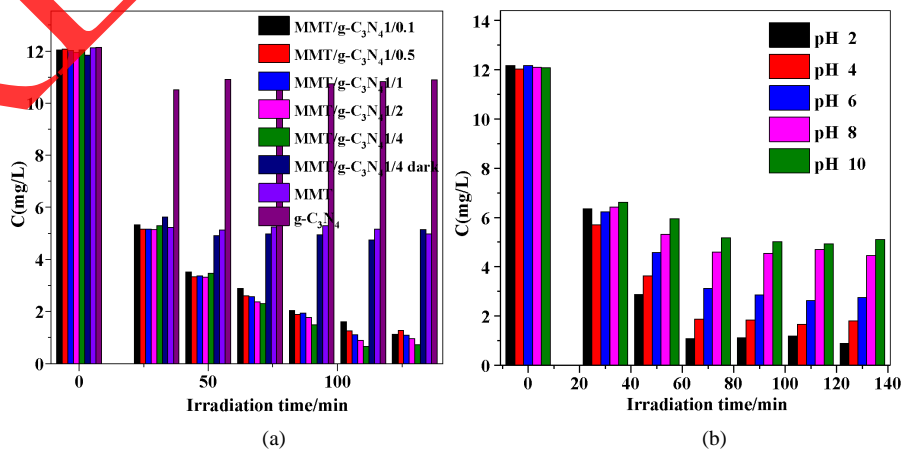


Figure 2. Fluorescence microscopic images after montmorillonite/carbon nitride microcapsule reaction
图 2. 蒙脱土/氮化碳微囊反应后的荧光显微镜



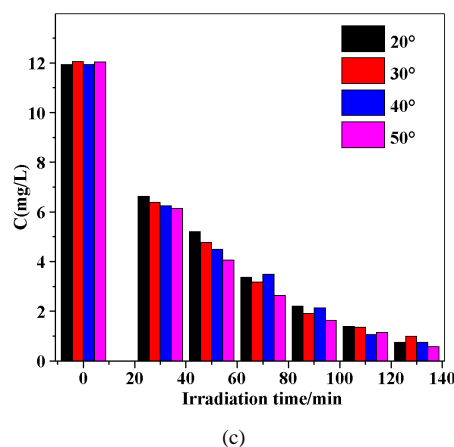


Figure 3. (a) Microcapsule degradation under different ratios of materials (b) Microcapsule degradation at different pHs (c) Microcapsule degradation at different temperatures

图 3. 正交实验(a) 不同比例材料下的微囊降解; (b) 不同 pH 下的微囊降解; (c) 不同温度下的微囊降解

4. 总结

与单一蒙脱土和石墨相氮化碳相比,制备的蒙脱土/氮化碳微囊在 RhB 染料的催化降解方面具有更高的效率。此外研究还表明,微囊对 pH 和温度等不同的外部刺激均有响应,可以通过正交实验确定其最佳应用条件。总体而言,微囊具有以下优点:(1) 反应在密闭空间内进行,有利于更好地控制反应速率和二次污染的发生。(2) 微囊膜的分离作用可以选择性地处理目标污染物,屏蔽环境中的其他成分。(3) 仿生结构可以极大程度地改善催化剂在复杂流体中应用的稳定性。

基金项目

这项工作得到了国家自然科学基金(41672039);四川省科技计划(2019DJQ0056);西南科技大学龙山学术人才研究支持计划(18LZX405)的支持。

参考文献

- [1] 高海英, 杨仁斌, 龚道新. 蒙脱石的吸附行为及其环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2006(25): 438-442.
- [2] Bo, Y., Wei, J., Liu, T., Yao, H., Jiang, Z., Fang, Z. and Chu, Z. (2015) Simple Synthesis of g-C₃N₄/rGO Hybrid Catalyst for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Chinese Journal of Catalysis*, **36**, 1009-1016. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60844-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60844-0)
- [3] Liu, S., Sun, S., Wang, K., Shen, K., Ma, B., Ren, Y. and Fan, X. (2018) Bioinspired Design of Alcohol Dehydrogenase@nano TiO₂ Microreactors for Sustainable Cycling of NAD⁺/NADH Coenzyme. *Nanomaterials*, **8**, 127. <https://doi.org/10.3390/nano8020127>
- [4] Wang, F., Feng, J. and Gao, C. (2008) Manipulating the Properties of Coacervated Polyelectrolyte Microcapsules by Chemical Crosslinking. *Colloid & Polymer Science*, **286**, 951-957. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1853-7>
- [5] Dasgupta, D., Ghosh, R. and Sengupta, T.K. (2013) Biofilm-Mediated Enhanced Crude Oil Degradation by Newly Isolated Pseudomonas Species. *ISRN Biotechnology*, **2013**, Article ID 250749. <https://doi.org/10.5402/2013/250749>
- [6] Wei, J., Shi, H., Ming, Z., Song, D., Yu, Z., Pan, X., Zhou, J. and Tao, W. (2015) Effect of Oil on the Morphology and Photocatalysis of Emulsion Electrospun Titanium Dioxide Nanomaterials. *Applied Catalysis A General*, **499**, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.006>
- [7] Karimi, L., Zohoori, S. and Yazdanshenas, M.E. (2014) Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions under UV Irradiation Using Nano-Strontium Titanate as the Nanophotocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, **18**, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.010>