

Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究

马琳, 康晓雪, 胡绍争, 王菲*

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用双氰胺、硝酸铁和磷酸氢二铵为原料制备 Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳(g-C₃N₄)。使用 X 射线衍射光谱(XRD)、N₂ 吸附、紫外可见光谱(UV-Vis)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、荧光光谱(PL)、X 射线光电子能谱(XPS)等分析手段对制备的催化剂进行了表征。结果表明, 引入掺杂剂可以抑制 g-C₃N₄ 的晶粒生长, 提高催化剂比表面积, 降低带隙能, 抑制光生电子和空穴的复合。在可见光下降解罗丹明 B 的实验表明 Fe-P 共掺杂 g-C₃N₄ 的反应速率常数是纯 g-C₃N₄ 的 6 倍。我们推测了 P 和 Fe 可能的掺杂态以及光催化反应机理。

关键词: 石墨相氮化碳; 磷; 铁; 光催化; 共掺杂

中图分类号: O641; O649

文献标志码: A

近年来, 由于化石燃料濒临枯竭和全球环境污染问题日益严重环境友好型能源的开发和利用成为全球关注焦点。因此, 以太阳能为基础的光催化技术得到空前的发展。金属氧化物光催化剂如 TiO₂ 和 ZnO, 已被广泛地应用于有机污染物的降解^[1]、还原重金属离子^[14]、光解水制氢^[15]、染料敏化太阳能电池等方面^[16]。但是, 这些金属氧化物光催化剂的带隙能较宽, 只能被紫外光激发, 因此对太阳能的利用率很低, 大大降低了其实际应用价值。此外, 科学技术水平日新月异的发展也迫使科研工作者们对催化剂的性能提出了更高的要求。

最近, 有机非金属材料石墨型氮化碳(g-C₃N₄) 引起了来自物理、化学、材料、环保等领域众多学者的关注^[17]。g-C₃N₄ 的带隙能较窄(2.7 eV)可直接吸收波长小于 450 nm 的可见光。此外, g-C₃N₄ 还具有良好的化学稳定性、热稳定性以及独特的电子结构, 因此在光催化领域有广泛的应用前景。但是, 由于 g-C₃N₄ 的光生电子和空穴易复合, 大大抑制了其光催化性能。

研究者提出了多种改性方法来解决这个问题, 例如金属掺杂(Ag^[18]、Au^[20]、Pd^[21]和Fe^[22])、非金属掺杂(B^[23]、S^[24]、P^[25-26]和I^[27])、强酸质子化^[28]、多孔结构化^[29]、形成异质结(例如C₃N₄/TiO₂^[30]、g-C₃N₄/Bi₅Nb₃O₁₅^[31]、C₃N₄/BiPO₄^[32])。

在上述方法中, 掺杂法是最有效和简便的方法之一。贵金属掺杂可以有效的提高光生电子和空穴分离效率。Bu 等^[18]制备了 Ag 改性 g-C₃N₄, 发现光生电子-空穴得到有效分离, 从而延长了光生电子的寿命, 提高了光电性能。Chang 等^[21]制备了 Pd/mpg-C₃N₄ 并将其用于双酚 A 的光降解, 结果表明, 大部分嵌入的 Pd 作为电子捕获剂以 Pd⁰ 的形式存在, 有利于光生空穴和电子对的分离, 从而提高催化剂的光催化性能。但是, 贵金属昂贵的价格限制了其大规模的实际利用。Wang 等^[22]通过过渡金属掺杂(例如 Fe)可以改变 g-C₃N₄ 的光学性能和电子特性。研究表明, Fe 掺杂 g-C₃N₄ 具有更宽的光吸收范围, 因而在催化氧化苯时展现出更高的催化活性。对于非金属掺杂, Yan 等^[23]制备了硼掺杂 g-C₃N₄, 发现掺杂后催化剂的吸附能力和对光的响应范围都有显著提高。Zhang 等^[27]制备了 I 掺杂 g-C₃N₄ 并将其用于光解水制氢, 研究表明改性氮化碳材料的光吸收能力增强、比表面积增大、电荷迁移率提高因而产氢速率增大。此外, 其他的卤化物离子 F、Cl 和 Br 的掺杂也具有类似的实验结果。Zhang 等^[25]首次使用离子液体[Bmim]PF₆ 和双氰胺为原料制备了 P 掺杂 g-C₃N₄, 研究表明, P 掺杂后导电性和光电效应显著提高。随后 Zhang 等^[26]使用相同的原料合成了 P 掺杂 g-C₃N₄, 制备的催化剂

收稿日期: 2015-06-06; 修回日期: 2015-08-08.

基金项目: 本项目由辽宁省教育厅一般项目资助(No. L2014145).

作者简介: 马琳(1994-), 女, 本科生. linmalnpu@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: fwanglnpu@163.com.

在可见光对罗丹明 B 和甲基橙的降解率显著提高。然而, 离子液体[Bmim] PF₆ 价格昂贵且合成程序复杂, 因而不是理想的磷源。此外, 到目前为止, 关于金属和非金属共掺杂 g-C₃N₄ 的光催化性能研究很少报道。因此, 我们采用双氰胺、硝酸铁和磷酸氢二铵为原料制备了一系列 Fe-P 共掺杂 g-C₃N₄ 光催化剂。以可见光下催化降解罗丹明 B 为模型反应评价光催化剂的催化活性和稳定性, 详细地探讨了掺杂对催化剂结构特性、光学性能以及光催化性能的影响。我们还推测了 P 和 Fe 可能的掺杂态以及光催化反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备与表征

在搅拌状态下将 3 g 双氰胺加入到 15 mL 的去离子水中, 加入 0.2 g 的 (NH₄)₂HPO₄, 在 100 ℃ 下加热至水分蒸干, 得到的固体放入烘箱中 100 ℃ 干燥。将干燥后的固体研磨后放入坩埚中 520 ℃ 下焙烧 2 h (升温速度 5 ℃ · min⁻¹), 得到的催化剂记为 P-CN。重复上述过程不添加 (NH₄)₂HPO₄, 得到纯 g-C₃N₄ 催化剂。

Fe-P 共掺杂 g-C₃N₄ 催化剂的制备: 在搅拌状态下将 0.5 g P-CN 加入到 20 mL 的去离子水中, 加入 0.001 ~ 0.005 g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 在 100 ℃ 下加热至水分蒸干, 得到的固体放入烘箱中 100 ℃ 干燥。将干燥后的固体研磨后放入坩埚中 520 ℃ 下焙烧 2 h (升温速度 5 ℃ · min⁻¹), 制备的催化剂记为 Fe(*x* %)/P-CN, 其中 *x* 为 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和 P-CN 的质量比。重复上述过程不添加 (NH₄)₂HPO₄, 得到 Fe-CN 催化剂。

X 射线衍射光谱 (XRD) 采用 Rigaku D/max-2400X 进行测定, 以 Cu 靶 K_α 作为辐射电源 (λ = 1.54 Å)。UV-Vis 光谱采用日本 JASCO 公司的紫外可见光谱仪 (UV-550) 进行测定, 以 BaSO₄ 为反射样品。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 使用 Nicolet 20DXB 红外光谱仪进行测定。X 光电子能谱 (XPS) 使用赛默飞世尔科技有限公司的 Thermo ESCALAB 250 光电子能谱仪进行测定, 系统射线源为 Cu 的 K_α 射线。结合能参照 C 1s 标准峰 (284.6 eV) 以降低样品的电荷效应。N₂ 吸附使用 Micrometrics-2010 物理吸附仪在 -196 ℃ 下测定, 测定前所有样品在 393 K 下进行真空脱气。根据吸附等温线来计算样品的 BET 比表面积 (S_{BET})。荧光光谱 (PL) 在室温

下使用 FP-6300 荧光分光光度计, Xe 灯为激发光源进行测定。电化学阻抗谱采用 AUTO-LAB PG-STAT30 电化学工作站 (瑞士万通公司) 进行测定。

1.2 光催化反应

0.05 g 催化剂在 200 mL 罗丹明 B 溶液 (10 ppm) 中超声分散 10 min, 得到的悬浮液转移到自制的玻璃反应器中, 在黑暗中搅拌 30 min 以达到吸附平衡。采用 250 W 高压钠灯 (主波长 400 ~ 800 nm) 为光源进行可见光下的催化反应, 同时鼓入空气, 鼓泡速度为 130 mL/min。采用 0.5 mol/L NaNO₂ 水溶液为钠灯冷却循环水滤去光源中紫外光部分。实验在标准大气压, 恒温 30 ℃ 条件下进行。间隔一定时间, 取 4 mL 悬浮液使用离心机将溶液和固体催化剂分离。用紫外-可见分光光度计于 550 nm 下测定罗丹明 B 溶液反应前后的吸光度。

2 结果与讨论

图 1 为制备催化剂的 XRD 图谱。在 27.3° 处晶面指数为 (002) 的衍射峰对应 g-C₃N₄ 堆积层间距

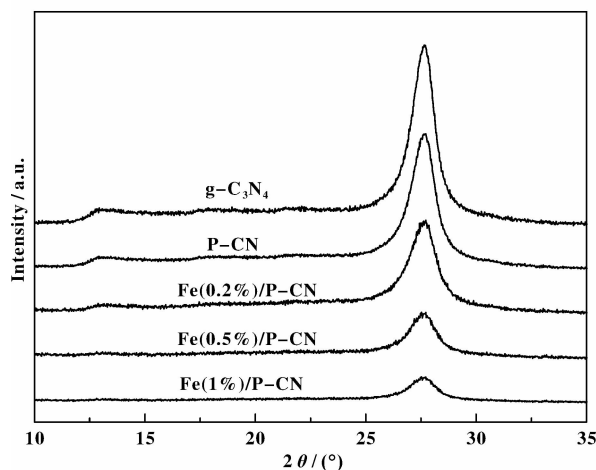


图 1 制备的 g-C₃N₄ 基催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized g-C₃N₄ based catalysts

为 $d=0.32$ nm, 在 13.1° 处晶面指数为 (100) 的衍射峰, 对应 3-s-三嗪结构中氮孔间距 $d=0.675$ nm^[32-35]。制备的掺杂型 g-C₃N₄ 催化剂与纯 g-C₃N₄ 衍射峰的位置一致, 说明掺杂后 g-C₃N₄ 的晶体结构没有改变。图谱中没有 P 和 Fe 物种的衍射峰, 并且随着铁含量的增加衍射峰的强度逐渐减弱, 说明 Fe 掺杂会抑制 g-C₃N₄ 的晶粒生长。

g-C₃N₄ 和 Fe(0.5 %)/P-CN 的 N₂ 吸附等温线如图 2 所示。g-C₃N₄ 和 Fe(0.5 %)/P-CN 都是 IV

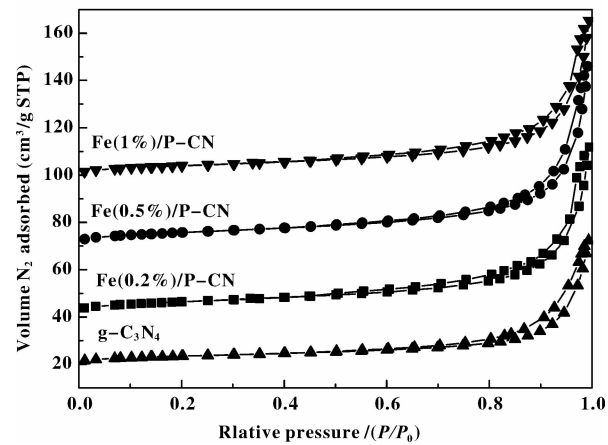


图2 制备的 $g-C_3N_4$ 基催化剂的 N_2 吸附等温线

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherm of synthesized $g-C_3N_4$ based catalysts

型等温线,说明催化剂具有介孔结构. 低压区域 ($0.4 < P/P_0 < 0.9$) 的滞后环来自于催化剂的介孔结构,而高压区域 ($0.9 < P/P_0 < 1$) 的滞后环可能是由于石墨相氮化碳独特的层状结构引起的. 计算得出 $g-C_3N_4$ 、P-CN、Fe(0.5%)-CN、Fe(0.2%)/P-CN、Fe(0.5)/P-CN 和 Fe(1%)/P-CN 的比表面积 (S_{BET}) 分别是 10.9、10.5、16.9、18.2、17.8 和 $17.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 此结果可能是由于 Fe 掺杂能有效抑制石墨相氮化碳的团聚,促进其层与层之间更好的分离引起的. 此外,Fe 掺杂还能有效降低 $g-C_3N_4$ 的晶粒尺寸,产生了更多的小晶粒. 这些小晶粒相互堆积形成更多的 2 次孔,导致 S_{BET} 的增加. 比表面积的增加可促进反应物和产物的吸附、脱附以及扩散过程,能有效提高催化剂的性能.

制备催化剂的光吸收特性通过 UV-Vis 光谱进行测定,如图 3 所示. 光激发 $g-C_3N_4$ 后产生的光电子从形成价带能级(VB)的 N 2p 轨道转移到形成导带能级(CB)的 C 2p 轨道,从而展现出典型的半导体吸收特征^[33]. P-CN 样品的吸收区域发生明显红移,说明带隙能减小. Ma 等^[36]采用第一性原理计算了 P 掺杂 $g-C_3N_4$ 样品中 P 的电子结构, P 3p 轨道能级低于 $g-C_3N_4$ 的 CB 能级,因而掺杂后带隙能减小. Ding 等^[37]的研究结果也表明 $g-C_3N_4$ 中 N 被 P 取代形成 $C_3N_{4-n}P_n$ 化合物后带隙能迅速下降. 对于 Fe($x\%$)/P-CN 样品,光吸收区域发生更明显的红移现象,另外,随着 Fe 含量的增加 Fe($x\%$)/P-CN 在可见光区域的吸收明显增强,说明 Fe 对

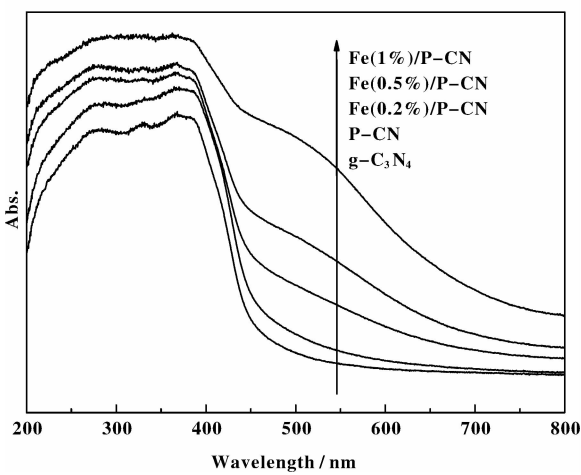


图3 $g-C_3N_4$ 基催化剂的 UV-Vis 光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $g-C_3N_4$ based catalysts

$g-C_3N_4$ 的光学性质有显著影响. 由 Oregan^[38] 和 Gratzel^[39]的计算方法得到 $g-C_3N_4$ 的带隙能为 2.68 eV,与先前的报道一致. 计算得出 P-CN、Fe(0.2%)/P-CN、Fe(0.5%)/P-CN 和 Fe(1%)/P-CN 的带隙能分别为 2.62、2.51、2.38 和 1.95 eV,说明 Fe 含量显著影响催化剂的能带宽度.

FT-IR 图谱可以提供制备催化剂的骨架结构信息,如图 4 所示. 由 $g-C_3N_4$ 图示可知,在 $1200 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 间,一系列的伸缩振动吸收峰为 CN 杂环的特征吸收,在 810 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰对应三嗪环状化合物的弯曲振动特征吸收,说明三嗪为 $g-C_3N_4$ 的基本合成单元. 3200 cm^{-1} 左右的宽波段归

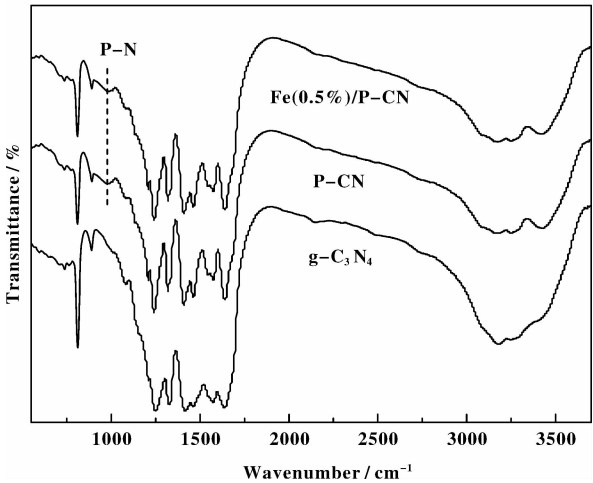


图4 催化剂 $g-C_3N_4$ 、P-CN 和 Fe(0.5%)/P-CN 的 FT-IR 图谱

Fig.4 FT-IR spectra of synthesized $g-C_3N_4$, P-CN, and Fe(0.5%)/P-CN

属为N—H键的伸缩振动吸收,说明直接加热三聚氰胺得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料不能完全缩聚,层状结构的边缘有N—H键的存在^[40]. 对于P-CN和Fe(0.5%)/P-CN催化剂,特征吸收和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基本一致,说明P掺杂后并没有改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的骨架结构. Zhang等^[26]采用[Bmim]PF₆为原料合成P掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,吸收区域中没有发现P物质的吸收峰,可能是由于P含量过低或者是与C-N的振动发生重叠. 在本研究中,样品P-CN和Fe(0.5%)/P-CN在970 cm^{-1} 附近有明显的吸收峰,然而在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的图谱中不存在. 此吸收峰对应P—N键的弯曲振动,说明P原子掺杂在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶体结构中^[25]. 图谱中没有Fe物质的吸收峰,与先前报道一致^[22].

为了进一步分析 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面状态,并确定P和Fe的掺杂态,测定了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂的X射线光电子能谱. 在图5a和b中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的N 1s和C 1s图谱可分为3个峰. 图5a中N 1s图谱,3个峰的位置分别为398.2、399.2、400.3 eV,归属为 sp^2 杂化的N原子($\text{C}=\text{N}=\text{C}$)、归属为连接环状结构的

N原子($\text{N}-(\text{C})_3$)或者层状结构边缘的氨基中的N原子($(\text{C})_2\text{-N-H}$)、芳香环中连接3个C原子的N原子^[41]. 图5b中C 1s图谱,3个峰的位置分别为284.6、285.8、287.6 eV,归属为环状结构中 sp^2 杂化的C原子($\text{N}=\text{C}=\text{N}$)、缺陷态 sp^2 杂化的C原子及石墨结构中的C原子^[42-43]. 图5中P-CN和Fe(0.5%)/P-CN的N 1s和C 1s图谱也可分为3个峰. 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,P-CN的N 1s和C 1s结合能的位置明显向高结合能的方向偏移,这可能是由于P掺杂改变了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中C和N原子周围的化学环境所导致的. Fe(0.5%)/P-CN与P-CN相比,C 1s结合能的位置明显无明显差异,而N 1s结合能位置移动了0.2 eV,由此说明Fe掺杂对催化剂的C元素化学环境影响不大,而对N元素的化学环境有影响. 图5c中P-CN的P 2p能级结合能在133.4 eV,报道显示P—N和P—C键中P 2p轨道的结合能位置分别位于133.5 eV和131.5~132.5 eV^[25]. 因此推断,P掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中可能形成了P—N键. Fe(0.5%)/P-CN样品中,P 2p能级的结合能位置没

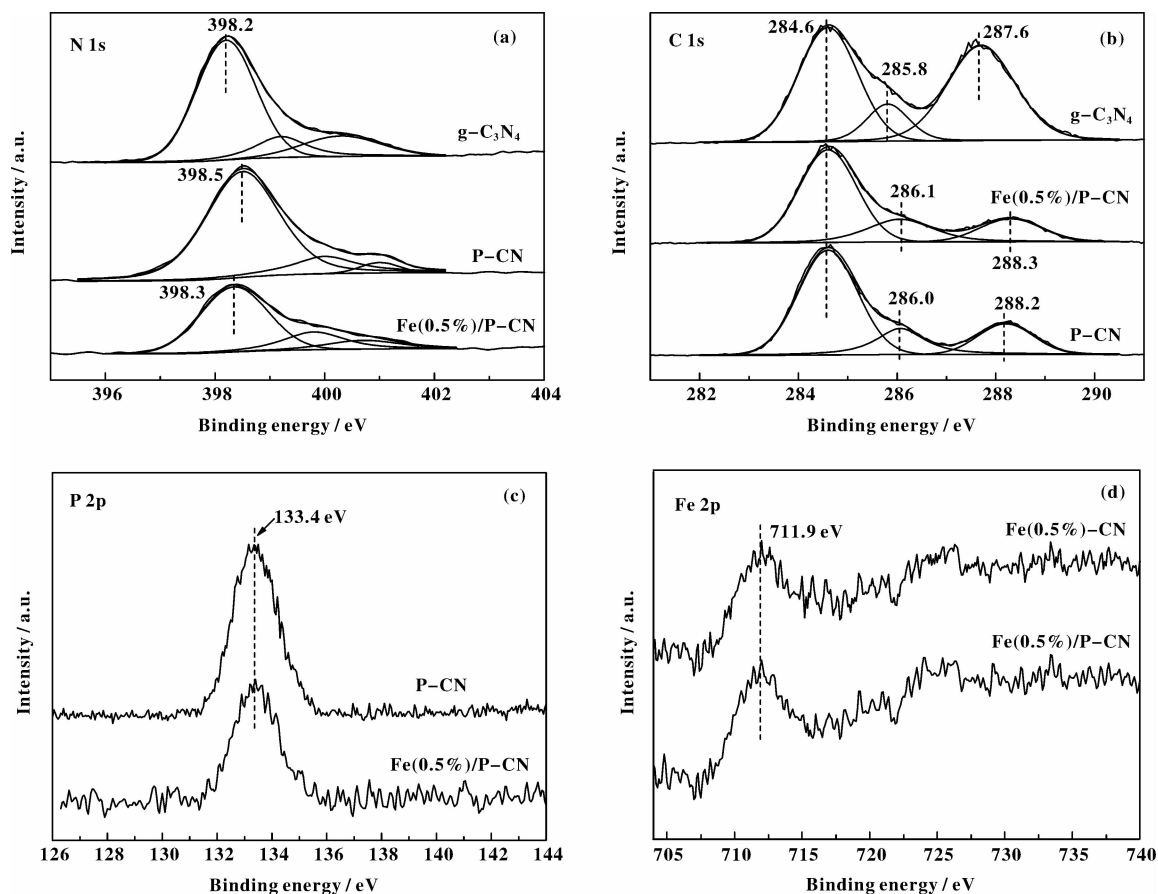


图5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂的N 1s (b)、C 1s (a)、P 2p (c)和Fe 2p (d)能级的X射线光电子能谱

Fig. 5 XPS spectra of synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ based catalysts in the region of N 1s (a), C 1s (b), P 2p (c), and Fe 2p (d)

有发生改变,说明 Fe 掺杂没有影响 P 原子周围的化学环境. 在图 5d 中, Fe (0.5%)-CN 和 Fe (0.5%)/P-CN 样品中 Fe 2p 能级的结合能位于 711.9 eV. 根据文献报道,在 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 中 Fe 2p_{3/2} 能级的结合能位置分别位于 710.8 和 711.1 eV 附近^[44-45],与 Fe(0.5%)/P-CN 样品中 Fe 2p 能级位置有较大差距. 然而在 Fe³⁺与有机物形成的金属有机配合物中,Fe-N 配位键的结合能为 711.8 eV^[35],与本研究测得的结合能位置相近. 因此,Fe 不是以氧化物形式存在而是类似于金属有机配合物的结构,与 N 原子相连镶嵌在 g-C₃N₄ 结构单元中,如图 6A 所示. 正是此 Fe-N 配位键使 Fe(0.5%)/P-CN 样品中 N 1s 谱图的结合能位置与 P-CN 样品相比产生 0.2 eV 位移. P 可能存在的掺杂状态有 4

种, P 原子可能存在于 g-C₃N₄ 结构间隙中(图 6B, P1 和 P3),或者取代 g-C₃N₄ 中的 C 原子形成 P—N 键(图 6B, P2 和 P4). 如果 P 原子和 Fe 原子镶嵌在同一结构单元中(P1 和 P2),由于 Fe 和 P 的掺杂位置相近势必会影响 P 的电子云密度. 但是 XPS 结果表明,Fe 掺杂并没有影响 P 原子周围的化学环境,因而说明 P, Fe 原子掺杂在不同的晶格间隙中(P3 和 P4). Ma 等^[36]采用第一性原理密度泛函理论计算了 S 和 P 掺杂 g-C₃N₄ 的电子结构,结果表明 S 原子容易替代 g-C₃N₄ 边缘结构中的 N 原子,而 P 原子则更倾向于发生间隙掺杂. 综上所述, P 和 Fe 原子可能掺杂进入 g-C₃N₄ 晶格空隙中,如图 6A 所示.

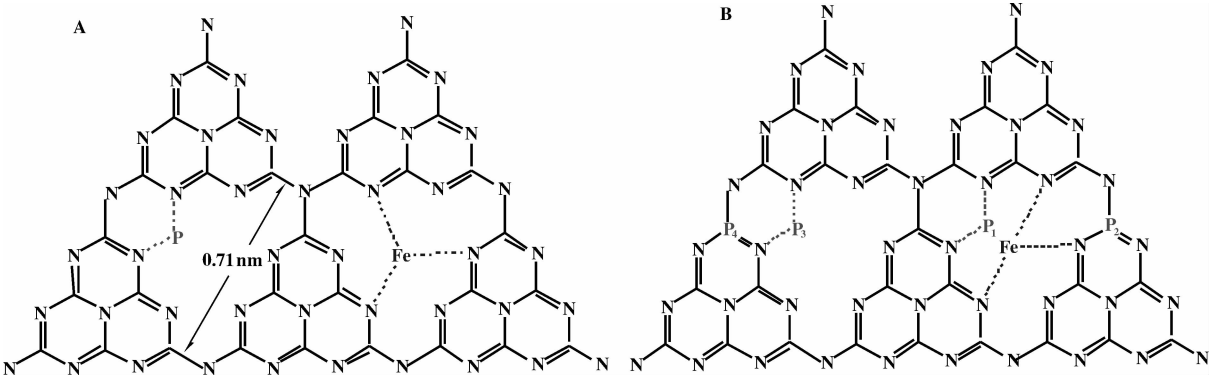


图 6 Fe(x%)/P-CN 中 Fe 和 P 可能的掺杂位置
Fig. 6 The possible doping site of Fe and P atoms in Fe(x%)/P-CN

图 7 为制备的 g-C₃N₄ 基催化剂的荧光光谱图,激发波长为 380 nm. 在 g-C₃N₄ 样品的图谱中,在 465 nm 附近有很宽的荧光发射峰,归属为光激发而产生的带边荧光现象,与紫外可见谱图中计算得到的 g-C₃N₄ 的吸收波长阈值接近^[42]. P 掺杂后,谱图的形状和 g-C₃N₄ 样品相似,但是荧光发射峰的强度减弱. 对于 P-Fe 共掺杂 g-C₃N₄, 荧光发射的强度进一步减弱. 荧光发射峰强度反应了光生载流子的复合率,发射峰强度的减弱说明掺杂有利于光生电子-空穴对的分离. 根据报道,Fe²⁺/Fe³⁺的还原电势低于 g-C₃N₄ 的导带能级^[22],因此 Fe 掺杂位可以捕获光生电子,进一步抑制光生电子-空穴对的复合. 此外,与 g-C₃N₄ 相比 P-CN 和 Fe(x%)/P-CN 的 PL 谱峰向长波方向移动,对应 P 和 Fe 掺杂后 g-C₃N₄ 的带隙能降低,这与先前的计算结果一致^[23].

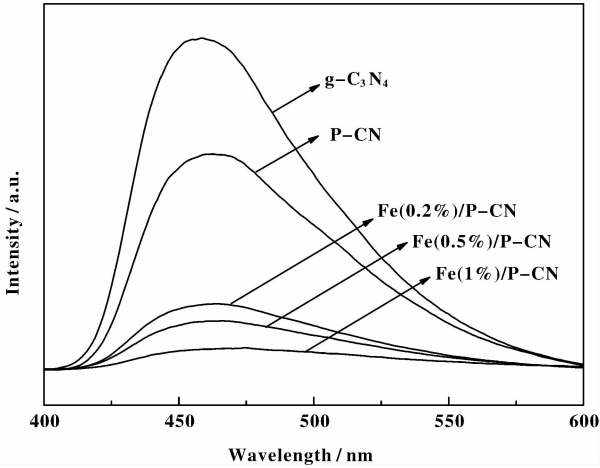


图 7 制备的 g-C₃N₄ 基催化剂的 PL 图谱
Fig. 7 Photoluminescence emission spectra of g-C₃N₄ based catalysts

图 8 为制备的 $g-C_3N_4$ 基催化剂的电化学阻抗谱图. 在 Nyquist 曲线中, 阻抗弧半径越小表明电子转移速率越快, 光生电子空穴对的复合速率越低. 从图中可知, $g-C_3N_4$ 的圆弧半径最大, 表明其电荷

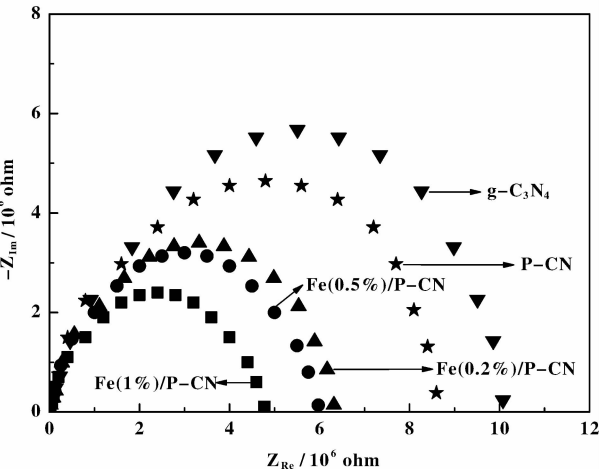


图 8 制备的 $g-C_3N_4$ 基催化剂的 EIS 图谱
Fig. 8 EIS spectra of the as-prepared $g-C_3N_4$ based catalysts

转移电阻大, 不利于电荷传输. P 掺杂及 Fe-P 共掺杂后, 圆弧半径逐渐减小. 此外可以看出, 圆弧半径大小顺序与 PL 光谱的强度顺序完全一致, 证实了掺杂提高了催化剂的电子迁移速率, 有益于催化剂性能的提高.

制备的 $g-C_3N_4$ 基催化剂在可见光下降解罗丹明 B 反应的催化性能如图 9 所示. 由于 S_{BET} 的增加, Fe 掺杂后的 $g-C_3N_4$ 催化剂对罗丹明 B 的吸附能力比 $g-C_3N_4$ 有所增强. 反应底物的吸附是多相催化的必要条件之一, 因此吸附能力的提高将有利于对罗丹明 B 的催化降解. 在无光照或无催化剂的条件下, 罗丹明 B 的降解率可以忽略不计, 证明罗丹明 B 是通过光催化过程降解的. P-CN 和 Fe (0.5%) -CN 的催化活性明显高于 $g-C_3N_4$, Fe-P 共掺杂后, 催化剂 Fe (x%) /P-CN 展现出更高的催化活性, 可能是由于共掺杂的协同效应增大了催化剂的比表面积, 减小了带隙能, 同时抑制了光生电子-空穴对 (e^-/h^+) 的复合. 随着 Fe 含量的增加催化剂

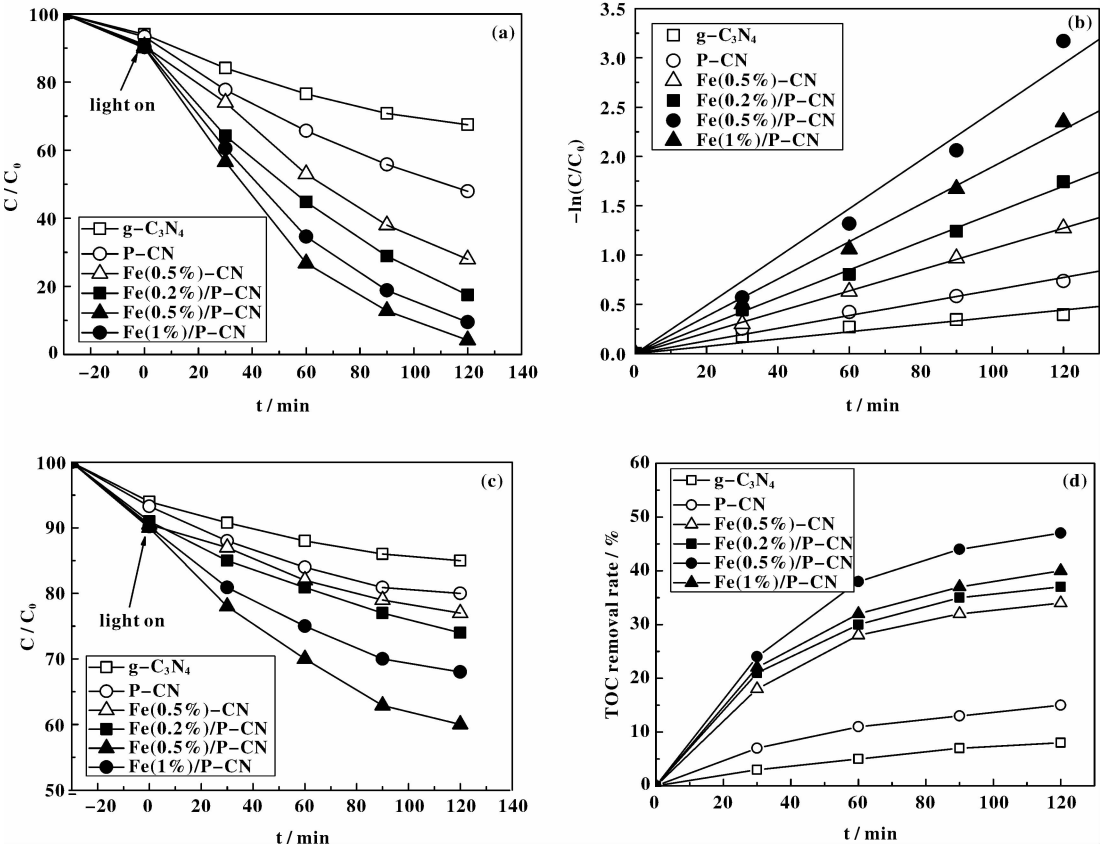


图 9 制备的 $g-C_3N_4$ 基催化剂在可见光下有氧(a)及无氧(c)光催化性能评价, 降解 RhB 的一级反应动力学曲线(b)及总有机碳去除率(d)
Fig. 9 Photocatalytic performances of $g-C_3N_4$ based catalysts in the presence (a) or absence (c) of oxygen, plot of $-\ln(C/C_0)$ against reaction time (b), and TOC removal rate under visible light irradiation

的活性有所提高,然而当 Fe 含量大于 0.5% 时催化活性逐渐下降. 可能的原因在下文反应机理部分阐述. 图 9 b 为 $-\ln(C/C_0)$ 关于反应时间 t 的线性方程,可以得出此反应为一级反应^[47]. 催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、P-CN、Fe(0.5%)-CN、Fe(0.2%)/P-CN、Fe(0.5%)/P-CN 和 Fe(1%)/P-CN 的速率常数 k 分别是 0.003 7、0.006 4、0.010 6、0.014、0.024 5 和 0.018 9 min^{-1} . 其中 Fe(0.5%)/P-CN 的速率常数最大,是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 6 倍. 图 9c 为无氧条件下催化剂的性能评价. 可以看出,在无氧条件下制备催化剂的光催化性能均大幅度降低,Fe(0.5%)/P-CN 表现出最佳的催化性能,罗丹明 B 在 120 min 的降解率仅为 60%. 此结果说明分子氧在光催化过程中起到至关重要的作用. 如图 9d 所示,催化剂降解罗丹明 B 的总有机碳(TOC)去除率结果与图 9a 的降解结果有相同的变化趋势,Fe(0.5%)/P-CN 表现出最佳 TOC 去除率,约为 50%. 此结果进一步证实了利用本体系可以将罗丹明 B 降解为完全无害的 CO_2 和 H_2O .

为了深入研究可见光照射下催化降解罗丹明 B 的反应机理,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Fe(0.5%)/P-CN 反应体系中分别加入叔丁醇($t\text{-BuOH}$)、对苯醌(BQ)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),相应捕获反应过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h_{VB}^+)^[31],结果如图 10 所示. 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体系中,加入 $t\text{-BuOH}$ 后罗丹明 B 的降解率略有下降,说明羟基自由基不是此反应体系主要的活性物种. 然而加入 BQ 后,罗丹明 B 的降解率急剧

下降,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是此反应体系主要的活性物种. 从理论上来说, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 和 VB 的能级分别位于 -1.12 V 和 $+1.57\text{ V}$ ^[33], $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 和 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位分别为 $+1.99\text{ V}$ 和 -0.33 V ^[48]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位更负,因此导带 e_{CB}^- 可以将 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$. 然而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 电位高于 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 的氧化还原电位,导带 h_{VB}^+ 不能将 OH^- 氧化为 $\cdot\text{OH}$. 因此反应体系的活性物种应该是 $\cdot\text{O}_2^-$,这与我们的实验结果一致. 加入 EDTA-2Na 后,罗丹明 B 的降解率明显提高,这不同于文献报道的实验结果. Zhang 等^[31] 合成了 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 异质结催化剂并用于光降解污染物 4-CP. 结果表明,加入 EDTA-2Na 后 4-CP 降解率显著下降,说明 h_{VB}^+ 是该反应体系的主要活性物种. 在本研究中,虽然罗丹明 B 的氧化还原电位是 $+1.43\text{ V}$,高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 电位,然而在此反应体系中, h_{VB}^+ 直接氧化过程并未发生. 与之相反,加入 EDTA-2Na 捕获 h_{VB}^+ ,抑制了电子空穴对复合,提高了量子效率,产生了更多的活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$,因而光催化性能显著提高. Fe(0.5%)/P-CN 体系中加入捕获剂后得到了相似的实验结果,说明 Fe(0.5%)/P-CN 体系的反应活性物种与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体系相同,共掺杂后没有改变光催化反应机理. 然而当 Fe 掺杂量大于 0.5% 时,对罗丹明 B 的降解率显著降低,如图 9 所示. 这可能是由于 Fe 掺杂位与催化剂吸附的 O_2 分子对 e_{CB}^- 存在竞争捕获导致的. 随着 Fe 掺杂量的增多, e_{CB}^- 更多的被 Fe 掺杂位捕获,导致与 O_2 发生反应的 e_{CB}^- 减少,抑制了活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,从而导致催化性能的降低.

3 结论

采用双氰胺、硝酸铁和磷酸氢二铵为原料制备了 Fe-P 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Fe 不是以氧化物而是以 Fe—N 键形式掺杂在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶格间隙中, P 原子同样以间隙掺杂方式存在于不同的结构单元中. Fe 的最佳掺杂量为 0.5%,由于 Fe 掺杂位与催化剂吸附的 O_2 分子对 e_{CB}^- 存在竞争捕获,因此 Fe 含量大于 0.5% 时对罗丹明 B 的降解率显著降低. Fe(0.5%)/P-CN 表现出最佳的光催化性能,在可见光下降解罗丹明 B 的速率常数是 0.024 5 min^{-1} ,是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 6 倍. Fe-P 共掺杂抑制了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶粒生长,提高了催化剂比表面积,降低了带隙能,同

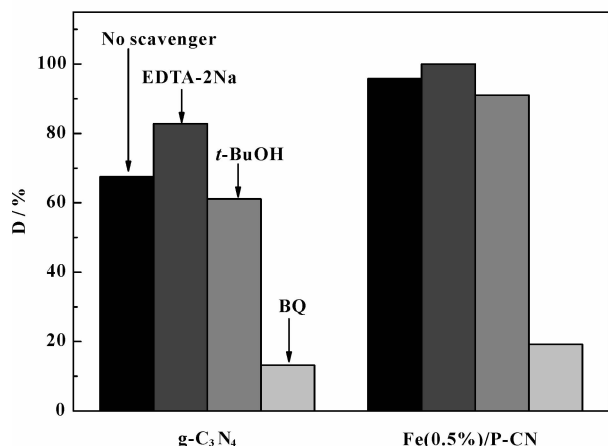


图 10 不同捕获剂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Fe(0.5%)/P-CN 体系光催化降解罗丹明 B 性能的影响

Fig. 10 Influence of various scavengers on the visible light photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Fe(0.5%)/P-CN

时提高了光生电子-空穴对的分离效率. 反应体系的主要活性物种为超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$. Fe-P 共掺杂并没有改变反应机理.

参考文献:

- [1] Wang Y, Feng C X, Zhang M, *et al.* Visible light active N-doped TiO_2 prepared from different precursors: origin of the visible light absorption and photoactivity [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2011, **104**(3/4): 268-273.
- [2] Li Bo(李波), Lv Gong-xuan(吕功煊). Cosensitized TiO_2 with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light-structural similarity of dyes and their dual promoting effect(不同染料共敏化 TiO_2 可见光分解水产氢性能研究—染料结构相似性与双重促进效应) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 181-191.
- [3] Xu Xiao-bo(徐晓波), Pu Xue-ling(蒲学令), Yuan Shao-jun(袁绍军), *et al.* Preparation and application of core-shell Pt/ TiO_2 catalyst for ammonia oxidation process (Pt/ TiO_2 催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 75-81.
- [4] Yang Yu(杨俞), Xia Long-fei(夏龙飞), Fan Ze-yun(范泽云), *et al.* Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/ TiO_2 (纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/ TiO_2 光催化分解水制氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182-187.
- [5] Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin / TiO_2 nanocomposite(丝素蛋白/ TiO_2 复合催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 275-281.
- [6] Wang Ting(王婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shi-shun(赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO_2 microspheres(三维有序介孔/大孔 TiO_2 微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- [7] Chen Shu-qing(陈术清), Lv Gong-xuan(吕功煊). The photocatalytic and thermal catalytic reduction of CO_2 with H_2 over Pt/ TiO_2 catalysts(光照和加热条件下 Pt/ TiO_2 催化二氧化碳加氢) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436-449.
- [8] Sun Jing(孙婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Gui-qin(张桂琴), *et al.* Preparation of Zn and N co-doped nano- TiO_2 photo-catalyst under microwave irradiation in ionic liquid and microwave strengthen photocatalytic oxidation activity(微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO_2 催化剂的制备及微波强化光催化活性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566-574.
- [9] Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江治), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/ TiO_2 toward low concentration NO abatement(TiO_2 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.
- [10] Hu Lei(胡蕾), Ye Zhi-xiang(叶芝祥), Lu Yuan-gang(卢远刚), *et al.* Preparation of $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ composite photocatalyst and the photocatalytic degradation of sodium humate($\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备及可见光降解腐殖酸) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 377-384.
- [11] Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), *et al.* Preparation of CdS-Pt/ TiO_2 composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation(复合光催化剂 CdS-Pt/ TiO_2 制备及可见光光解海水制氢性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 459-466.
- [12] Zhu Li-xiao(朱力校), Zhao Zhi-huan(赵志换), Yue Xue-yong(岳学勇), *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of Ag@Ag₂S modified porous TiO_2 and its photocatalytic and antimicrobial properties(一步法制备银-硫化银负载多孔 TiO_2 及其光催化和抗菌性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 467-473.
- [13] Zhang Wen-zhi(张文治), Zhang Xiu-li(张秀丽), Li Li(李莉), *et al.* The preparation of nanocomposite ZnO- TiO_2 by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes(CTAB 作用下纳米复合材料 ZnO- TiO_2 制备与多模式光催化降解罗丹明 B) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.
- [14] Zhao D, Chen C C, Yu C L, *et al.* Photoinduced electron storage in WO_3/TiO_2 nanohybrid material in the presence of oxygen and postirradiated reduction of heavy metal ions [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(30): 13160-13165.
- [15] Hu S Z, Li F Y, Fan Z P, *et al.* Improved photocatalytic hydrogen production property over Ni/NiO/N- TiO_{2-x} heterojunction nanocomposite prepared by NH_3 plasma treatment [J]. *J Pow Sour*, 2014, **250**(15): 30-39.
- [16] Kwak E S, Lee W, Park N, *et al.* Compact inverse-opal electrode using non-aggregated TiO_2 nanoparticles for

- dye-Sensitized solar cells [J]. *Adv Func Mater*, 2009, **19**(7): 1093–1099.
- [17] Zhang J S, Zhang G G, Chen X F, *et al.* Co-monomer control of carbon nitride semiconductors to optimize hydrogen evolution with visible light [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(13): 3183–3187.
- [18] Bu Y Y, Chen Z Y, Li W B. Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C₃N₄ heterojunction material [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **144**(1): 622–630.
- [19] Xu J, Wu H T, Wang X, *et al.* A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with tunable surface area [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(13): 4510–4517.
- [20] Singh J A, Overbury S H, Dudney N J, *et al.* Gold nanoparticles supported on carbon nitride: influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation [J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(6): 1138–1146.
- [21] Chang C, Fu Y, Hu M, *et al.* Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C₃N₄) under simulated solar light irradiation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **142/143**(1): 553–560.
- [22] Chen X F, Zhang J S, Fu X Z, *et al.* Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(33): 11658–11659.
- [23] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(6): 3894–3901.
- [24] Liu G, Niu P, Sun C H, *et al.* Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄ [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(33): 11642–11648.
- [25] Zhang Y J, Mori T, Ye J H, *et al.* Phosphorus-doped carbon nitride solid; enhanced electrical conductivity and photocurrent generation [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(18): 6294–6295.
- [26] Zhang L G, Chen X F, Guan J, *et al.* Facile synthesis of phosphorus doped graphitic carbon nitride polymers with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Mater Res Bull*, 2013, **48**(9): 3485–3491.
- [27] Zhang G G, Zhang M W, Ye X X, *et al.* Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(5): 805–809.
- [28] Zhang Y J, Thomas A, Antonietti M, *et al.* Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(1): 50–51.
- [29] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, *et al.* Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for friedelcrafts reaction of benzene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(27): 4467–4471.
- [30] Sridharan K, Jang E, Park T J. Novel visible light active graphitic C₃N₄-TiO₂ composite photocatalyst: synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **142/143**(1): 718–728.
- [31] Zhang S Q, Yang Y X, Guo Y N, *et al.* Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/bismuth niobate heterojunctions [J]. *J Hazard Mater*, 2013, **261**(15): 235–245.
- [32] Pan C S, Xu J, Wang Y J, *et al.* Dramatic activity of C₃N₄/BiPO₄ Photocatalyst with core/shell structure formed by self-assembly [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, **22**(7): 1518–1524.
- [33] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, **8**(1): 76–80.
- [34] Wang Y, Wang X C, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(1): 68–89.
- [35] Wang X C, Chen X F, Thomas A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic-metal hybrid material [J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(16): 1609–1612.
- [36] Ma X G, Lv Y H, Xu J, *et al.* A Strategy of enhancing the photoactivity of g-C₃N₄ via doping of nonmetal elements: a first-principles study [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(44): 23485–23493.
- [37] Ding F, Feng Y P. Structural and electronic properties of C₃N₄-nPn (n = 0, 1, 2, 3, 4) [J]. *Comp Mater Sci*, 2004, **30**(3/4): 364–370.
- [38] Oregan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.

- [39] Li G Q, Yang N, Wang W L, *et al.* Synthesis, photo-physical and photocatalytic properties of N-doped sodium niobate sensitized by carbon nitride[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(33): 14829–14833.
- [40] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(17): 10397–110401.
- [41] Zhang Y W, Liu J H, Wu G, *et al.* Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production [J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(17): 5300–5303.
- [42] Ge L, Han C. Synthesis of MWNTs/g-C₃N₄ composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2012, **117/118**(18): 268–274.
- [43] Lei W, Portehault D, Dimova R, *et al.* Boron carbon nitride nanostructures from salt melts: tunable water-soluble phosphors[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(18): 7121–7127.
- [44] Zhou X S, Jin B, Chen R Q, *et al.* Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts [J]. *Mater Res Bull*, 2013, **48**(4): 1447–1452.
- [45] Xu L, Xia J X, Xu H, *et al.* Reactable ionic liquid assisted solvothermal synthesis of graphite-like C₃N₄ hybridized alpha-Fe₂O₃ hollow microspheres with enhanced supercapacitive performance [J]. *J Power Sour*, 2014, **245**(1): 866–874.
- [46] Khabashesku V N, Zimmerman J L, Margrave J L. Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(11): 3264–3270.
- [47] Li X Y, Wang D S, Cheng G X, *et al.* Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **81**(3/4): 267–273.
- [48] Liu G, Niu P, Yin L C, *et al.* α-Sulfur crystals as a visible-light-active photocatalyst [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(22): 9070–9073.

Preparation of Fe, P Co-doped Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity

MA Lin, KANG Xiao-xue, HU Shao-zheng, WANG Fei *

(Division of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Preparation of Fe and P co-doped g-C₃N₄ was described, using dicyandiamide monomer, ferric nitrate, and diammonium hydrogen phosphate as precursor. X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption, UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared spectra (FT-IR), photoluminescence (PL), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the prepared catalysts. The results indicated that the addition of dopants inhibited the crystal growth of graphitic carbon nitride, enhanced the surface area, decreased the band gap energy, and restrained the recombination of photogenerated electrons and holes. The reaction rate constant of Fe and P co-doped g-C₃N₄ was 6.6 times higher than that of neat g-C₃N₄ for Rhodamine B (RhB) photodegradation under visible light. The possible mechanism and doping sites of P and Fe were proposed.

Key words: carbon nitride; phosphorus; iron; photocatalysis; codoping