文章编号: 1001-3555(2022)06-0561-10

K/CI 掺杂g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能研究

王彦欣,刘亚靖,陶 然*,范晓星*

(辽宁大学物理学院,辽宁省半导体发光与光催化材料重点实验室,辽宁沈阳110036)

摘要:采用湿化学方法制备了 K/Cl 掺杂石墨相氮化碳(g-C₃N₄)纳米材料.以三聚氰胺、KCl 作为前驱体,经过溶解、沉淀和焙烧过程,使 K/Cl 元素在g-C₃N₄结构上均匀分布.K/Cl 掺杂的引入并不影响g-C₃N₄物相的形成,而是使样品的比表面积增加至 18.36 m²·g⁻¹,是纯g-C₃N₄的 1.7倍.利用光催化降解气态污染物来表征材料的光催化性能,结果表明,全光谱光照下 CN-K/Cl-0.07 的性能是纯g-C₃N₄的 2.0倍.光催化性能的提升归因于 K/Cl 双原子掺杂,不但提升了材料的光吸收能力,而且有利于光生电子 - 空穴的分离.4次循环试验后,CN-K/Cl-0.07光催化降解异丙醇的性能没有明显降低,证明其具有良好的稳定性.K/Cl 掺杂g-C₃N₄光催化活性高且使用性能好,将会在气体污染物降解领域产生广泛的应用.

关键词: 石墨相氮化碳 (*g*-C₃N₄); 双原子掺杂; 光催化降解 **中图分类号**: 0643 **文献标志码**: A **DOI**: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.06.005

近年来,人们对环境保护的认识不断增强,同时也更加注重环境污染物的治理.光催化是一种利用可再生太阳能净化污染物并实现光化学转化的技术,具有成本低、反应温和等特点.当前,光催化材料已经广泛应用于各种气相和液相污染物的降解净化等相关领域^[1].石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因具有合适的禁带宽度、活性较高、合成工艺简单且无毒等优点,已成为极具商业应用潜力的光催化材料^[2-3]. 自g-C₃N₄于2009年首次被运用于光催化分解水领域后,为了继续提升它的光催化性能,对其改性和修饰的研究一直在进行^[4].掺杂已被证明是调整半导体材料带隙宽度、促进光生电子-空穴分离的有效手段,所获得的催化剂活性被进一步提高^[5-9].

相比于单元素掺杂,多元素掺杂对于改善光催 化活性是比较新颖的策略.多元素掺杂能够产生协 同效应,使g-C₃N₄内部电子-空穴对空间运输效率得 以提升,使光催化材料具有更加优异的性能^[10].有 文献报道,双元素共掺杂时,其中一种掺杂元素会 扩大g-C₃N₄的光响应范围,而掺杂的另外一种元素 会抑制光生电子-空穴对的复合,使载流子迁移率 增大,导致参与光催化反应的实际量子数增加,从 而增强催化剂的活性^[11-12]. Zheng等^[13]以硫脲、氯 化钾为前驱体,制成了K和Cl共掺杂的g-C₃N₄,获得 的样品具有超薄的片层结构、提高了可见光吸收能 力、减小了禁带宽度,光催化研究结果表明,双掺杂 样品去除氮氧化物的性能相比于单掺杂样品更高. 我们的工作以三聚氰胺作为前驱体并对所获得的样 品进行了气态有机污染物降解性能的表征,这些研 究有助于推动K/Cl掺杂石墨相氮化碳(g-C₃N₄)纳米 材料的应用.因此,我们采用湿化学方法将K/Cl元 素与g-C₃N₄掺杂.研究结果表明,K/Cl元素在样品 中均匀地分布,掺杂后样品的最大比表面积可以达 到18.36 m²·g⁻¹. 光催化研究结果表明, 掺杂样品光 催化降解异丙醇的最高性能是纯g-C₃N₄的2.0倍.光 催化活性增强的原因是双元素掺杂所带来的协同效 应,不但扩大了样品对光的吸收范围,而且加强了 光生电子-空穴之间的分离.我们旨在为构建新型 高效g-C₃N₄光催化材料提供研究方向和实验基础.

1 实验部分

1.1 K/CI掺杂g-C₃N₄光催化剂的制备

将3g三聚氰胺与0.05g氯化钾(KCl)混合溶解 于80mL去离子水中并充分搅拌.混合液在80℃烘 箱中干燥24h之后,将干燥的固体放入坩埚中,在空

收稿日期: 2022-07-19;修回日期: 2022-09-06.

* 通信联系人, E-mail: taoran@lnu.edu.cn; E-mail: xxfan@lnu.edu.cn.

基金项目: 辽宁省自然科学基金(No.2022-MS-170, 2022-BS-108); 沈阳市中青年科技创新人才计划(RC200261) (Natural Science Foundation of Liaoning Province(2022-MS-170, 2022-BS-108); Youth Scientific and Technological Innovative Talents Program of Shenyang City (RC200261)).

作者简介: 王彦欣(1998-), 男, 硕士研究生在读, 主要从事光催化降解研究(Wang Yan-xin(1998-), male, postgraduate student, engaged in research on photocatalytic degradation).

气气氛下使用马弗炉在600 ℃煅烧2 h. 再将样品分 别在去离子水和无水乙醇中洗涤3次,并放入60 ℃ 的烘箱中干燥.用研钵研磨获得样品后,将其标记 为CN-K/Cl-0.05.利用相同的制备方法,改变KCl的 用量为0.06、0.07和0.08 g,获得的样品分别标记为 N-K/Cl-0.06、CN-K/Cl-0.07和CN-K/Cl-0.08.没有加 入KCl所制得的样品标记为g-C₃N₄.

1.2 K/CI掺杂g-C₃N₄光催化剂的表征

X-射线衍射(XRD)图谱利用X射线衍射仪(DX-3500,通达)进行测试;扫描电子显微镜(SEM)照片 通过双离子束场发射扫描电镜(S-4800, Hitachi)测 得;氮气吸附脱附曲线和孔径分布曲线利用氮吸附 分析仪测试(Quadrasorb-evo, Quantachrome);X射线 光电子能谱(XPS)在X射线光电子能谱仪(PHI 5000, UIVAC-PHI,C1s峰位校准为284.6 eV)上测得;紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)采用紫外-可见分光光度 计(UV-2550,日本岛津)进行测试;荧光光谱(PL)采 用荧光光谱仪(F7000, Hitachi)测得;光电流和电化 学阻抗(EIS)在电化学工作站(Versa STAT4, 普林斯 顿)上测得.

1.3 K/CI掺杂g-C₃N₄光催化降解实验

将0.1g的光催化剂置于325 mL密闭玻璃反应

器中,并注入5 μL的液体异丙醇.等待2h至异丙 醇充分挥发,以300 W 氙灯为光源,连续照射2h.光 照时每间隔20 min 用微量进样器抽取10 μL反应器 中的气体,并打入配备有氢火焰检测器(FID)的气相 色谱仪(GC1690, 捷岛)中,进一步对气体进行定性 与定量分析.

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 X射线衍射分析

图1为g-C₃N₄和CN-K/Cl-X(X=0.05、0.06、0.07、 0.08)的XRD衍射图谱.如图1(a)所示,纯g-C₃N₄的 XRD衍射图谱在2 θ 为13.1°和27.4°的位置有衍 射峰,分别与g-C₃N₄中的晶面(100)和晶面(002)相 对应,分别代表了氮化碳平面内的3-s-三嗪环结构 单元^[14]和氮化碳芳香族单元的层间堆积^[15].随着 K/Cl掺杂量的增加,CN-K/Cl-X在2 θ 为13.1°处 的特征峰出现了减弱的趋势,这可能是由于高温聚 合过程中部分K/Cl掺入了3-s-三嗪环结构单元中, 破坏了g-C₃N₄平面内的3-s-三嗪环结构单元.图谱 中并没有观察到KCl晶体等杂质的特征峰,这表明 g-C₃N₄掺杂K/Cl后仍然保留了原本的结构,且K和



图 1 g-C₃N₄和CN-K/Cl-X(X=0.05、0.06、0.07、0.08)的(a)XRD衍射图谱和(b)XRD衍射图谱的部分放大图 Fig.1 (a)XRD patterns and (b)XRD partially enlarged patterns of g-C₃N₄ and CN-K/Cl-X(X=0.05、0.06、0.07、0.08)

Cl元素在g-C₃N₄中均呈现离子形态.从图1(b)中还可以观察到,掺杂后,位于27.4°的衍射峰向高角度方向偏移,这可能是由于K和Cl掺杂在了氮化碳芳香族单元的层间,正负离子间较强的作用力使芳香族单元的晶面间距减小^[16].这种层间的离子掺杂可能有助于光生电子-空穴对在层间的分离和层内的传输.

2.1.2 形貌及元素分析

图 2(a) 为 CN-K/Cl-0.07 的 SEM 照片.可以观察 到 CN-K/Cl-0.07样品为颗粒堆积的形貌,这表明 K、 Cl 掺杂后 g-C₃N₄的形貌并未发生明显的变化.如 图 2(b) 所示,通过元素分布测试可观察到 CN-K/Cl-0.07样品中含有 C、N、K和Cl 4种元素,且4种元素



图 2 CN-K/Cl-0.07的(a) 扫描电镜照片以及(b) 元素分布图像 Fig.2 (a) Scanning electron microscopic diagram and (b) element distribution mapping of CN-K/Cl-0.07

都均匀地分散在样品中,这说明K和Cl两种元素已 经均匀地掺杂在g-C₃N₄结构中.

2.1.3 N₂吸附脱附分析

利用N,吸附脱附等温线及对应的BJH孔径分

布对样品进行比表面积和孔结构的分析.如图3(a) 所示,等温线中滞后环的存在表明样品中存在孔结构^[17].表1展示了各样品的比表面积,可以看出掺 杂后样品比表面积有所增加,CN-K/Cl-0.07比表面





积最大,当掺杂量进一步增加时,样品比表面积减 小.图3(b)-(f)表明,多数样品孔径集中于10~70 nm 之间,这主要是由煅烧过程中的随机氧化刻蚀导致. 样品较大的比表面积和孔隙率可为催化反应带来更 多的催化活性位点,便于气态有机物分子的吸附及 传质,由此可以增强样品的光催化活性^[18]. 2.1.4 X射线光电子能谱分析

X射线光电子能谱(XPS)被应用于测量样品

563

表1;	g-C ₃ N ₄ 和	CN-K/Cl-X	(X=0.05、	0.06,0	0.07、	0.08)的比表面积
-----	-----------------------------------	-----------	----------	--------	-------	------------

Table 1 Specific surface area of g-C₃N₄ and CN-K/Cl-X(X=0.05, 0.06, 0.07, 0.08)

Samples	Specific surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$
CN-K/Cl-0.05	11.70
CN-K/Cl-0.06	12.27
CN-K/Cl-0.07	18.35
CN-K/Cl-0.08	17.35
g -C $_3N_4$	10.64

表面元素的化合价和成键状态.使用Cls的结合能为284.6eV作为参照峰对谱线进行校准.表2展示了

CN-K/CI-0.07 XPS谱中C、N、K和CI元素主要化学键和 电子轨道的结合能及元素含量.图4(a)为CN-K/CI-0.07

表2 CN-K/CI-0.07 中 C、N、K 和 CI 元素的化学键及化学轨道的 XPS 结合能和各元素的表面含量

Table 2 XPS binding energy of chemical bonds and chemical orbitals of C, N, K and Cl elements in CN-K/Cl-0.07

Elements	Chemical bond/Electronic orbit	Binding energy/eV	Surface content/%	
	С-С	284.6	32.17	
С	$C-NH_2$	286.0		
	C—N	288.0		
	C - N = C	398.4	(172	
N	$N-(C)_{3}$	400.1		
IN	$C - NH_X$	400.9	01.72	
	π -excitation	404.1		
V	К 2р _{3/2}	292.8	5.14	
K	K 2p _{1/2}	295.6	5.14	
Cl	Cl 2p _{3/2}	197.5	0.07	
CI	$\operatorname{Cl} 2p_{1/2}$	199.0	0.97	

and surface content of each element

的 XPS C 1*s* 分谱, 谱线可分为3个峰, 在 284.6 eV 处的峰归属 sp²杂化C-C键, 在 286.0 eV处的峰值 对应于C-NH₂中的边缘C原子, 288.0 eV的峰值 对应于样品表面吸附的二氧化碳分子中的C-O 键^[19-20].图4(b)为CN-K/Cl-0.07的N 1s 谱图, 可拟合 为位于398.4、400.1、400.9和404.1 eV的4个特征峰, 分别与C-N=C中的 sp²杂化的N原子、N-(C)₃、 C-NH_x官能团和 π 电子激发相对应^[21].图4(c) 为CN-K/Cl-0.07的K 2*p* 谱, 图中拟合位于 292.8 和 295.6 eV的特征峰分别对应于K 2*p*_{3/2}和K 2*p*_{1/2}轨 道^[22].图4(d)为CN-K/Cl-0.07的Cl 2*p* XPS分谱, 拟 合出的两个特征峰 197.5和 199.0 eV分别对应于 Cl 2*p*_{3/2}和Cl 2*p*_{1/2}轨道^[23]. XPS研究结果表明, K⁺和 Cl⁻元素在*g*-C₃N₄中呈现离子状态,并与周围的C和 N原子结合.K/Cl掺杂产生的特殊的电子结构, 可 增强样品的光吸收范围,使光生电子-空穴对发生进一步空间分离,K、Cl为催化反应的吸附活性位点^[24-25],进一步提高光催化活性,有利于吸附气态污染物异丙醇分子.

2.1.5 紫外可见吸收光谱

各样品的紫外-可见吸收光谱如图 5(a)所示.可观 察到g-C₃N₄、CN-K/Cl-0.05、CN-K/Cl-0.06、CN-K/Cl-0.07 和 CN-K/Cl-0.08 的吸收边依次为 454、460、461、462 和 469 nm. 掺杂 K/Cl元素导致半导体的吸收边发生红移. 图 5(b)显示了样品的带隙宽度,g-C₃N₄、CN-K/Cl-0.05、 CN-K/Cl-0.06、CN-K/Cl-0.07 和 CN-K/Cl-0.08 的带隙 宽度分别为 2.75、2.71、2.70、2.65 和 2.63 eV,掺杂 后样品的带隙减小,光吸收能力增加,光催化反应 时可生成更多光生载流子,有利于增强活性^[26].



图 4 CN-K/Cl-0.07的高分辨 XPS 谱图(a) C 1s, (b) N 1s, (c) K 2p 和(d) Cl 2p Fig.4 High-resolution XPS spectra of CN-K/Cl-0.07 for (a) C 1s, (b) N 1s, (c) K 2p and (d) Cl 2p



图 5 g-C₃N₄和 CN-K/Cl-X(X=0.05、0.06、0.07、0.08)的(a) 紫外 - 可见吸收光谱和(b)Tauc 图 Fig.5 (a) UV-vis diffuse reflectance spectra and (b) the Tauc plots of g-C₃N₄ and CN-K/Cl-X(X=0.05、0.06、0.07、0.08)

2.1.6 PL光谱和光电化学分析

通过PL光谱和光电流测试探究样品光生载流 子的分离与复合.如图6(a)所示,纯g-C₃N₄的荧光发 光光强最高,掺杂样品的发射峰强度均减小,其中 CN-K/Cl-0.07的荧光强度最小.样品的光电流测试

(a) 16 (b) $g-C_3N_4$ CN-K/Cl-0.07 CN-K/Cl-0.05 14 $-C_3N_4$ CN-K/Cl-0.06 Photocurrent density/($\mu \mathbf{A} \cdot \mathbf{cm}^{-2}$) 12 CN-K/Cl-0.07 CN-K/Cl-0.08 10 8 6 4 2 0 300 400 500 600 700 0 50 100 250 300 150 200 Wavelength/nm Elapsed time/s

能[27]



图7(a)为样品的电流-电压曲线图,在相同光照和外加偏压条件下,CN-K/Cl-0.07的光电流比纯 g-C₃N₄大.样品的电化学阻抗(图7(b))测试结果显示CN-K/Cl-0.07的圆弧半径小于g-C₃N₄.通过以上测试分析可以证实掺杂增加了半导体光电流的强度,降低了g-C₃N₄电荷转移电阻,这也能够增强光催化性能.

2.2 光催化降解及稳定性测试

通过在全光谱下光催化降解异丙醇生成的丙酮量来评估每个样品的光催化性能.如图8(a)所示, 120 min 内, g-C₃N₄、CN-K/Cl-0.05、CN-K/Cl-0.06、 CN-K/Cl-0.07和CN-K/Cl-0.08光催化降解异丙醇生 成丙酮的量分别为5 662.91、7 735.85、10 162.95、

(图6(b))结果表明, CN-K/Cl-0.07的光电流强度约为

7.60 μA·cm⁻², 是纯g-C₃N₄(1.13 μA·cm⁻²)的6.72倍.

PL光谱和光电流测试表明掺杂提高了半导体光生

载流子的分离效率,进而提高了半导体光电化学性



图7 (a)样品的光电流-电压曲线图;(b)样品的电化学阻抗图 Fig.7 (a)I-V curves and (b)EIS measurements of different samples

Absorbance(a.u.)



图 8 (a)样品光催化降解异丙醇的丙酮生成量曲线;(b)样品 2 h 的丙酮生成速率图 Fig.8 (a) Acetone production curve of photocatalytic isopropanol degradation and (b) acetone production rate in two hours of samples

11 321.88 和 10 751.62 mg·m⁻³. 随着掺杂量的增加, 丙酮的产生量逐渐增加, 在 CN-K/Cl-0.07 时达到最高值, 随着掺杂量进一步增大, 丙酮生成量减小. 各样品降解异丙醇生成丙酮的平均速率如图8(b) 所示, CN-K/Cl-0.07 丙酮最高的生成速率可达94.35 mg·m⁻³·min⁻¹, 是纯g-C₃N₄ 47.19 mg·m⁻³·min⁻¹的2.0倍, 其他掺杂样品相对于g-C₃N₄的丙酮生成速率都有不同程度的提高. K/Cl掺杂g-C₃N₄光催化性能的改善由于如下原因: (1) K/Cl掺杂样品的比表

面积增加,吸附反应活性位点较多,能有效地提高 光催化性能;(2) K/Cl双掺杂拓展了样品的光吸收范 围,改善了样品的光电转换潜力;(3) K/Cl掺杂促进 了载流子的分离从而提升了样品的光催化活性.研 究发现掺杂量有最佳值,过多的掺杂会降低光催化 性能,这可能是过量的K/Cl覆盖在g-C₃N₄表面,减 小了g-C₃N₄的比表面积,影响了样品的能带结构和 表面形貌,导致其光催化活性降低^[28].

CN-K/Cl-0.07样品的4次光催化循环测试(图9(a))





显示,样品的丙酮生成速率一直在94.35 mg·m⁻³·min⁻¹ 左右,说明样品的稳定性较好.图9(b)为CN-K/Cl-0.07 4次光催化降解异丙醇后的XRD谱图,其物相相比 于催化前没有明显改变,且没有其他杂相生成,进 一步验证了样品具有较好的化学稳定性.

3 结论

为了探究更高活性的光催化材料,成功地利用 湿化学方法合成出K和Cl元素共掺杂的g-C₃N₄材 料.对样品形貌结构进行表征后发现K/Cl的掺杂使 得g-C₃N₄的比表面积增大.双掺杂所带来的协同效 应不但有利于材料光生载流子的分离,还提升了半 导体材料的光吸收能力,进一步改善了其光电化学 性能.光催化降解异丙醇的测试表明,K/Cl掺杂样 品CN-K/Cl-0.07降解异丙醇产生丙酮的速率是纯 g-C₃N₄的2.0倍.此外,K/Cl掺杂g-C₃N₄显示出了良 好的催化稳定性和结构稳定性.我们的研究结果有 望为构建高活性的g-C₃N₄光催化材料提供更多的经 验参考.

参考文献:

[1] a. Guo Y L, Wen M C, Li G Y, *et al.* Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, **281**: 119447.

b. Di Lu(狄 璐), Zhao Sheng-nan(赵胜男), Li Xin-gang (李新刚). Photocatalytic selective oxidation of toluene over surfactant-modified ZnIn₂S₄(表面活性剂修饰ZnIn₂S₄光 催化甲苯选择性氧化)[J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子 催化), 2022, **36**(5): 413–424.

c. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), *et al.* Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯氧化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(5): 433–445.

d. Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Wan(张万), Ding Xiulong(丁修龙), *et al.* Preparation of S doped BiOBr photocatalyst and its nitrogen fixation performance(S掺杂BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2022, **36**(3): 245–252.

[2] a. Liu Si-hang(刘思航). Preparation, modification and photocatalytic properties of g-C₃N₄ nanometer materials(g-C₃N₄ 纳米材料制备、改性及其光催化性能研究)[D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理 工大学), 2020.

b. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Pinglong(蔡平龙), et al. Ultrasound-driven deposition of Aunanop articles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催 化产氢)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2022, 36 (2): 129-136.

c. Guan Yuan-hao(关元昊), Bai Jin(白金), Hu Shao-zheng (胡绍争), *et al.* The Effect of $n - \pi^*$ Electronic transitions on the N₂ photofixation ability of phosphorus doped g-C₃N₄ Synthesized by Microwave Treatment(微波法合成磷掺 杂石墨相氮化碳催化剂及 $n - \pi^*$ 电子跃迁对其光催 化固氮性能的影响)[J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子催 化), 2022, **36**(2): 180–189.

d. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun (李景云), et al. Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应 中的应用研究进展)[J]. J Mol Catal (China) (分子催 化), 2021, **35**(4): 375–389.

- [3] Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides
 [J]. Science, 1996, 271(5245): 53–55.
- Wang Y L, Tian Y, Lang Z L, et al. A highly efficient Z-scheme B-doped g-C₃N₄/SnS₂ photocatalyst for CO₂ reduction reaction: A computational study[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(42): 21056–21063.
- [5] Li X, Huang G H, Chen X J, et al. A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based hybrid membranes for water and wastewater treatment[J]. Sci Total Environ, 2021, 792: 148462.
- Jiang Z F, Wan W M, Li H M, et al. A hierarchical Z-Scheme alpha-Fe₂O₃/g-C₃N₄hybrid for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. Adv Mater, 2018, **30**(10): 1706108.
- [7] Wang X C, Mazuiko K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nat Mater, 2009, 8: 76–80.
- [8] Li Y X, He R C, Han P, et al. A new concept: Volume photocatalysis for efficient H₂ generation-using low polymeric carbon nitride as an example[J]. Appl Catal B Environ, 2020, 279: 119379.
- [9] Li Y X, Ji M F, Ma Z Y, et al. Hierarchically porous polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H₂ generation under strong irradiation[J]. Sol RRL, 2022, 6(2): 2100823.
- [10] Zhao Yun-fei(赵云霏), Wu Rui-xian (毋瑞仙), Jiang Pingping(蒋平平), et al. Integration of g-C₃N₄ and Ni₂P together

for photocatalytic hydrogen evolution(g-C₃N₄和Ni₂P的复合及其光催化产氢性能研究) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2018, **32**(2): 142–151.

- [11] Chen Zhi-shan(陈之善). Preparation, characterization of perovskite structural K₂La₂Ti₃O₁₀ and its photocatalytic activity for water splitting into hydrogen(钙 钛 矿 结 构 K₂La₂Ti₃O₁₀的制备、表征及其光催化分解水制氢性能 研究)[D]. Guangzhou(广州): South China University of Technology(华南理工大学), 2010.
- Xing T, Wang H, Zhou Y, et al. KCl-mediated dual electronic channels in layered g-C₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic NO removal [J]. Nanoscale, 2018, 10(17): 8066–8074.
- [13] Zheng Y, Lin L H, Wang B, et al. Graphitic carbon nitride polymers towards sustainable photoredox catalysis
 [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(44): 12868–12884.
- [14] Zhang Y, Liu J, 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.
- [15] Meng J Q, Zhang X Y, Liu Y Q, et al. Engineering of graphitic carbon nitride with simultaneous potassium doping sites and nitrogen defects for notably enhanced photocatalytic oxidation performance[J]. Sci Total Environ, 2021, 796: 148946.
- Liang L, Shi L, Wang F X, et al. Synthesis and photocatalytic activity of porous g-C₃N₄: Promotion effect of nitrogen vacancy in H₂ evolution and pollutant degradation reactions [J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44(31): 16315-16326.
- Tian N, Xiao K, Zhang Y H, et al. Reactive sites rich porous tubular yolk-shell g-C₃N₄ via precursor recrystallization mediated microstructure engineering for photoreduction [J]. Appl Catal B Environ, 2019, 253: 196-205.
- [18] Everaert K, Degreve J, Baeyens J. VOC-air separations using gas membranes [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2003, 78(2/3): 294–297.
- [19] Li C M, Yu S Y, Zhang X X, et al. Insight into photocatalytic activity, universality and mechanism of copper/ chlorine surface dual-doped graphitic carbon nitride for degrading various organic pollutants in water[J]. J Colloid Interf Sci, 2019, 538: 462–473.
- [20] Wu T, He Q Y, Liu Z F, et al. Tube wall delamination engineering induces photogenerated carrier separation to achieve photocatalytic performance improvement of tubular g-C₃N₄ [J]. J Hazard Mater, 2022, 424:

127177.

- [21] Zhang Rong(张蓉), Liu Lu(柳璐), Ma Fei(马飞), et al. Preparation and electrocatalytic activity of transition metal/nitrogen doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction(过渡金属/氮掺杂石墨催化剂的制 备及电催化氧还原)[J]. J Mol Catal (China)(分子催 化), 2014, 6(28): 553-563.
- [22] Ma J, Zhou W, Tan X, et al. Potassium ions intercalated into g-C₃N₄-modified TiO₂ nanobelts for the enhancement of photocatalytic hydrogen evolution activity under visible-light irradiation[J]. Nanotechnology, 2018, 29 (21): 215706.
- [23] Chou Y C, Shao C L, Li X H, et al. BiOCl nanosheets immobilized on electrospun polyacrylonitrile nanofibers with high photocatalytic activity and reusable property[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 285: 509–516.
- [24] Khan A A, Tahir M. Well-designed 2D/2D Ti₃C₂TA/R MXene coupled g-C₃N₄ heterojunction with in-situ growth of anatase/rutile TiO₂ nucleates to boost photocatalytic dryreforming of methane (DRM) for syngas production under visible light[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 285: 119777.
- [25] Yuan F, Zhang D, Li Z J, et al. Unraveling the intercorrelation between micro/mesopores and K migration behavior in hard carbon[J]. Small, 2022, 18(12): 2107113.
- [26] Li F Y, Lin M X. Synthesis of biochar-supported K-doped g-C₃N₄ photocatalyst for enhancing the polycyclic aromatic hydrocarbon degradation activity[J]. Int J Environ Res Public Health, 2020, 17(6): 2065.
- [27] Zhao Mi(赵 秘), Li Hao-hua(李浩华), Shen Xiao-ping (沈小平). Facile electrochemical synthesis of CeO₂@Ag@CdSe nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance(电化学沉积法制备CeO₂@Ag@CdSe纳 米管阵列及其光电化学性能研究)[J]. Acta Chim Sinica(化学学报), 2016, 74(10): 825-832.
- [28] Ran J R, Zhang J, Yu J G, et al. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(22): 7787–7812.

Preparation and Photocatalytic Properties of K/Cl Doped g-C₃N₄

WANG Yan-xin, LIU Ya-jing, TAO Ran^{*}, FAN Xiao-xing^{*}

(School of Physics, Liaoning University, Liaoning Key Laboratory of Semiconductor and Light Emitting and Photocatalytic Materials, Shenyang 110036, China)

Abstract: K/Cl doped graphite carbon nitride (g-C₃N₄) nanomaterials were prepared by wet chemical method. In the preparation process, melamine and KCl were used as precursors, and K/Cl elements were uniformly distributed in g-C₃N₄ structure through dissolution, precipitation and calcination method. The introduction of K/Cl could not affect the formation of g-C₃N₄ crystalline phase, but increase the specific surface area of the sample to 18.36 m² · g⁻¹, which was 1.7 times that of pure g-C₃N₄. The performance of photocatalytic materials was characterized by photocatalytic degradation of gaseous pollutants. The results showed that the performance of CN-K/Cl-0.07 was 2.0 times higher than that of pure g-C₃N₄ under full spectrum illumination. The improvement of photocatalytic performance was attributed to the fact that K/Cl doping not only improved the light absorption capacity of the material, but also promoted the separation and transfer of photogenerated electrons and holes. After four cycle tests, the photocatalytic isopropanol degradation performance of CN-K/Cl-0.07 was not significantly reduced, which proved that it had good stability. K/Cl doped g-C₃N₄ has high photocatalytic activity and good performance and would have broad application prospects in the field of gas pollutants degradation.

Key words: graphitic carbon nitride; diatomic doped; photocatalytic degradation