

文章编号: 1001-3555(2023)01-0043-10

一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂 应用于 CO_2 还原

唐立平, 张会明, 郭文杰, 胡莹莹, 贾晶晶
(滨州学院 化工与安全学院, 山东 滨州 256603)

摘要: 以尿素和 KMnO_4 为原料, 采用一步热聚合法制备了 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂, 并将其应用于光催化 CO_2 还原. XRD、FT-IR、TEM-EDS、XPS 表征结果表明, K 和 Mn 元素成功地共掺杂到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨架构成 $n\text{-}\pi^*$ 共轭形式, 部分 Mn 元素以 MnO_2 的形式存在. 通过色谱对产物进行检测, 所有样品的主要产物为 CO 和 CH_4 , 其中 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品较纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品表现出更高的 CO 和 CH_4 产率, 最高分别是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 1.82 倍和 2.18 倍. 表征发现, K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的 CO_2 还原性能的提升得益于扩展的可见光利用率和光致载流子的加速分离和转移.

关键词: 光催化; CO_2 还原; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 共掺杂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.01.005

大规模消耗化石燃料导致排放到大气层中的 CO_2 剧增, 随之带来的是全球变暖、海平面上升、酸雨等严重的气候变化^[1]. 通过光催化的手段将 CO_2 转化成 CO、 CH_4 、 CH_3OH 等化学物质或太阳能燃料, 不仅能部分解决大气中 CO_2 含量偏高的问题, 同时还可以减轻全球能源危机^[2-3]. 然而, 由于 CO_2 和 H_2O 的热力学稳定性, 光催化 CO_2 还原的选择性和产率较低^[4]. 如何促进光催化剂的电荷分离和传输, 成为开发高效催化剂的关键因素.

目前可用作光催化剂的物质有贵金属半导体、硫化物、金属氧化物以及非金属半导体等^[5], 其中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 廉价易得、对环境友好, 同时具有独特的能带结构(2.7 eV)和稳定的物理化学性质, 可以在可见光下光催化反应, 因此受到了众多研究者的青睐^[6]. 但是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化剂活性主要来源于 π 共轭结构, 这种结构导致电荷载流子的复合较快、光的吸收和利用不足. 为了提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率, 研究人员尝试了各种办法来解决此类问题, 例如 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片化、提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的孔隙率以及进行杂原子掺杂, 其中掺杂是一种较为简单且有效的方法. 例如, 使用 H_2O_2 热处理 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 用 O 取代 sp^2 杂化 N 原子, 增加离域 π 键的电子, 可使导带带值下降 0.21

eV, 进而增加了对可见光的吸收范围和电子分离率^[7]. Hou 等^[8] 使用尿素和过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 作为前驱体, 制备了 K、O 共掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 制备好的材料致密状表面结构, 具有 ~ 1.5 nm 的超薄厚度, 大大降低了薄膜的厚度, 电荷传输距离增大, 提高了电子传输能力; 此外共掺杂也优化带隙结构, 扩大了光吸收范围. Xu 等制备了 Mn/O 共掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 改善后的光催化剂对可见光利用率明显提升, 在 Mn 和 O 的协同作用下, 催化剂光致载流子均可加速分离和转移^[9].

使用尿素和 KMnO_4 为前驱体, 通过简单的一步热聚合法构建了 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料并应用于 CO_2 还原, 通过 TEM、XRD、XPS 等表征探讨了 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化效率比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化效率提高的原因.

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

我们所用试剂的纯度均为分析纯, 购买得到的试剂直接使用、没有经过进一步处理. 尿素(分析纯, 阿拉丁); 高锰酸钾(分析纯, 国药); 高纯 CO_2 (滨州市三和气体有限责任公司).

收稿日期: 2022-10-11; 修回日期: 2022-11-30.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.51904032); 滨州学院博士学位人员及具有硕士学位的高级职称人员科研启动经费项目(No.2018Y16)(National Natural Science Foundation Project(No.51904032); Research start-up fund project for doctoral degree staff and senior professional title staff with master's degree of Binzhou University(No.2018Y16)).

作者简介: 唐立平(1984-), 男, 博士, 讲师, E-mail: tangliping0702@163.com(Tang Li-ping(1984-), Male, Doctor, Lecturer, E-mail: tangliping0702@163.com).

1.2 材料制备

采用一步热聚合法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$: 将 30 g 尿素放置于加盖的氧化铝陶瓷方舟中, 在空气中加热至 550 °C, 加热 2 h, 升温速率为 5 °C · min⁻¹. 降至室温, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 磨细后收集, 记为 CN.

K-Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备过程如下: 称取 30 g 尿素与一定量的 KMnO_4 一并放于研钵中, 研磨至充分混合. 将混合物转移至加盖的氧化铝陶瓷方舟中并用铝箔密封. 在空气气氛中加热至 550 °C, 加热 2 h, 升温速率为 5 °C · min⁻¹. 用去离子水彻底清洗几次除去可溶性物质, 最后在 80 °C 下干燥 12 h 得到粉末, 磨细后收集. 将制备得到的光催化材料标记为 K-Mn-CN- x ($x=0.4, 0.8, 1.2$), 其中 x 代表加入 KMnO_4 的量, 单位为 g.

1.3 材料的表征

选用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪来测试材料的广角 XRD, Cu K α 射线为光源, 扫描速度为 4(°)/min. 催化剂表面元素的化学组成和化学态用 Thermo Scientific 公司的 Escalab 250Xi 光电子能谱仪进行分析实验, 采用 Mg 靶 ($h\nu = eV$), 12 kV, 12 mA, 真空度 2×10^{-6} Pa, 以沾污碳 C 1s 结合能 284.6 eV 作为结合能的校正标准. 催化剂形貌由日本公司的 JEM-2100F 型透射电子显微镜得到. 紫外-可见吸收光谱由 UV-3101 PC 紫外可见分光光度计以 BaSO_4 为标准物质在波长为 200~800 nm 时扫描得到. 催化剂的荧光特性则由 FLS980 荧光分析仪来表征, 激发光波长为 350 nm. C、N、O 元素分析是在 Flash 2000 系列元素分析仪上进行的. K、Mn 则通

过 Agilent 720/7700 系列电感耦合等离子体质谱仪得到. N_2 -低温物理吸附在 ASAP 2010 型气体吸附仪 (USA Micromeritics) 上于 -196 °C 进行. 红外 (IR) 谱图由 Nicolet-460 仪器上获得. 光电化学 (PEC) 测试在 ZS90 电化学工作站上进行.

1.4 光催化活性测试

CO_2 光催化还原反应在一个容积为 500 mL、气密性良好的高硼硅玻璃容器 (泊菲莱公司, 北京) 中进行, 容器上方的盖子由透光性能良好的石英玻璃制备. 实验开始前, 样品置于 200 °C 的烘箱中处理 2 h 除去催化剂表面上可能存在的污染物. 称取 50 mg 光催化剂, 均匀地分散在直径 3 cm 圆形玻璃皿中. 用高纯 N_2 置换反应器中空气 0.5 h, 然后改用高纯 CO_2 (99.99%) 气体置换反应器中的 N_2 , 气体通过装有蒸馏水的洗气瓶产生水蒸气. 以 300 W 的氙弧灯 (中教金源, 北京) 为光源, 通过循环冷却水将反应体系的温度控制在 30 °C, 活性测试过程中, 每小时从反应器中抽取 1 mL 气体, 将其注入气相色谱中分析检测 CH_4 以及其它的含碳气体化合物, 选用 N_2 为载气、氢火焰检测器 (FID) 为检测器、5A 分子筛和 TDX-01 填充柱为色谱柱.

2 实验结果与讨论

2.1 样品 TEM 表征

通过 TEM 对样品 K-Mn-CN-0.8 的微观形貌进行分析, 如图 1(a) 所示, 样品呈纳米片结构, 并且纳米片表面较为紧凑和光滑, 这可能是 KMnO_4 在分解过程中抑制了 NH_3 的产生^[10]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的二维纳米片

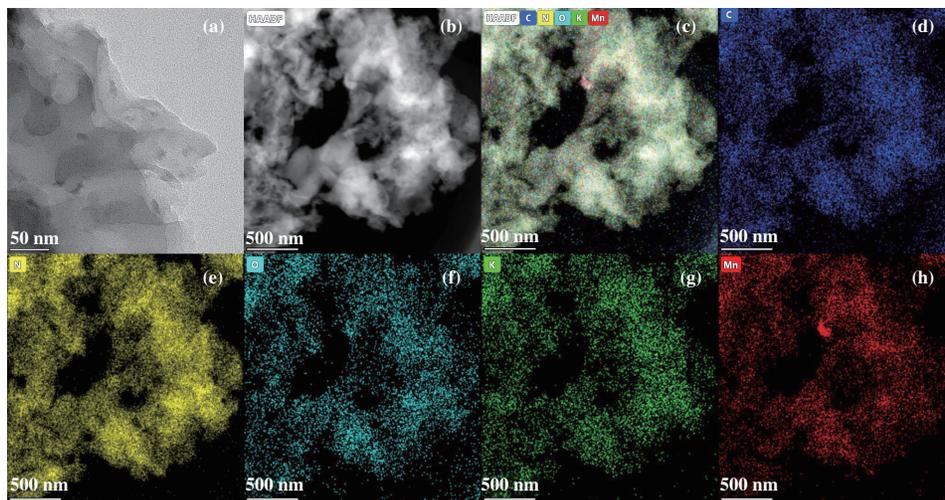
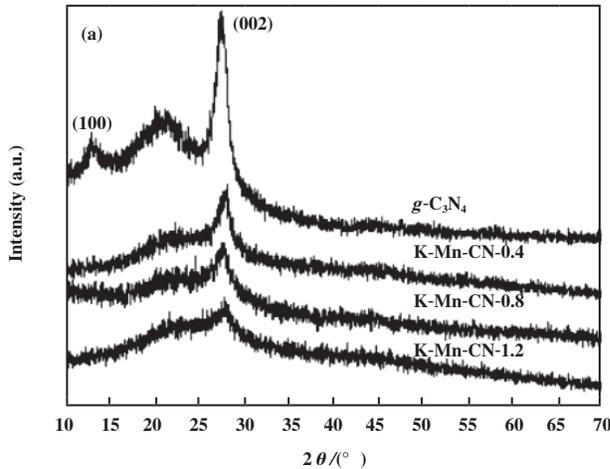


图1 样品 K-Mn-CN-0.8 的 TEM 图及对应的元素 Mapping 谱图

Fig.1 TEM of K-Mn-CN-0.8 and corresponding element mapping

可有效抑制光生载流子的复合,进而有益于光催化效率的提高^[11].图 1(b)–(h)为样品 K-Mn-CN-0.8 对应的 Mapping 谱图,谱图说明 K、Mn 和 O 均匀分布在连续 C、N 元素背景上^[9].



2.2 样品 XRD 表征

使用 X-衍射对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 K-Mn-CN- x 进行物相分析,如图 2 所示.由图 2(a)可以看出, 12.9° 和 27.3° 处的峰分别属于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面的衍射

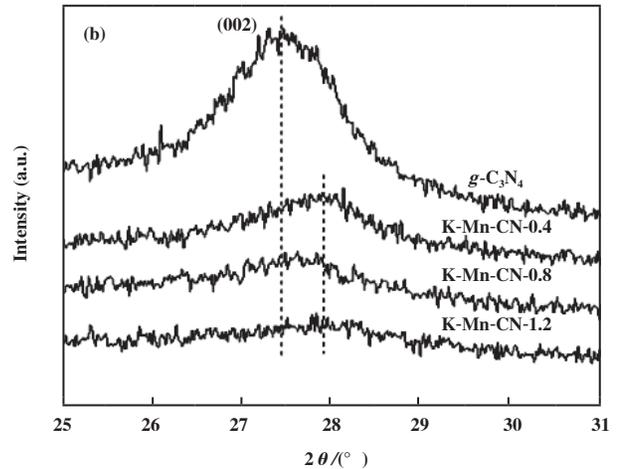


图 2 催化剂的 XRD 谱图: $10^\circ \sim 70^\circ$ (a), $25^\circ \sim 31^\circ$ (b)

Fig.2 $10^\circ \sim 70^\circ$ (a) and $25^\circ \sim 31^\circ$ (b) XRD spectra of the catalysts

峰^[12],同时在 21.2° 出现一个较为明显的峰,这可能是在焙烧过程中部分 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以非晶相的形式存在^[13].而 KMnO_4 的加入致使 (001) 处的峰消失,同时削弱了 21.2° 处的衍射峰,表明 KMnO_4 的加入致使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在形成过程中面内结构规律发生了改变.与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, K-Mn-CN-0.8 的峰从 27.3° 转移到 27.8° 左右,这是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间距减少,各层之间叠加更加密集所致^[14],如图 2(b) 所示.值得注意的是, XRD 谱图中没有检测到与 K 和 Mn 有关的峰,这

是因为在样品形成过程中 K、Mn 进入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的框架中通过化学反应形成 K-N/Mn-N 键或含量较少低于检测线^[15].

2.3 N_2 物理吸附

样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、K-Mn-CN- x 的低温氮气物理吸附测定的织构性质结果如图 3 所示.从图 3(a) 等温线可知,所有样品的吸脱附等温线均表现出典型的 IV 型等温线特征并表现出 H3 型滞后环特点,表明所有样品中均存在介孔结构,由图 3(b) 可知,所有样品

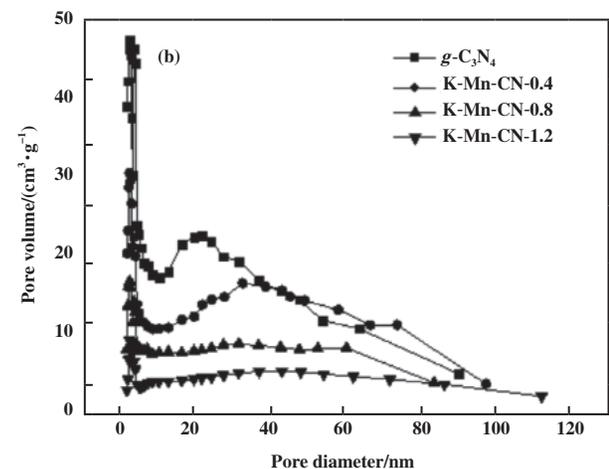
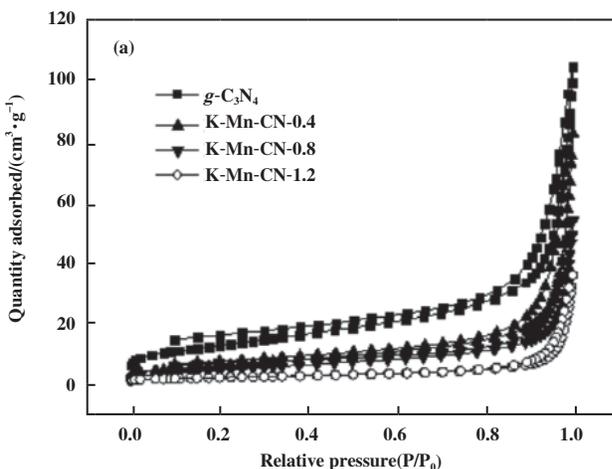


图 3 催化剂的 N_2 吸脱附热力学谱图 (a) 与孔径分布 (b)

Fig.3 N_2 adsorption desorption thermodynamic spectra (a) and pore size distribution (b) of the catalysts

的孔主要集中在2~60 nm范围内.

随着KMnO₄含量的增加,样品的表面积和孔容逐渐降低,但是孔径却随之增加,如表1所示.

KMnO₄分解后会产生Mn的氧化物,堵塞 g -C₃N₄的部分小孔,致使催化剂比表面积、孔容减小,而小孔的消失导致催化剂平均孔径增大.

表1 催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of the catalysts

Catalyst	Surface area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter /nm
g -C ₃ N ₄	46.48	0.16	13.94
K-Mn-CN-0.4	23.27	0.13	18.30
K-Mn-CN-0.8	18.24	0.08	21.93
K-Mn-CN-1.2	8.69	0.06	25.74

2.4 样品XPS表征

为了进一步探究纳米复合材料K-Mn-CN-0.8中表面元素的化学状态,使用X-射线光电子能谱仪对样品 g -C₃N₄、K-Mn-CN-0.8进行分析测试.所有元素的电子结合能用C 1s 284.6 eV为基准进行校正.如图4(a)所示,K-Mn-CN-0.8中元素有C、N、O、K和Mn.图4(b)为C 1s的高分辨谱图,C 1s的XPS谱图可以被拟合为两个峰,284.6 eV处的峰对应材料表面吸附的碳元素,287.6 eV处的峰对应 g -C₃N₄材料三嗪环(N—C=N)中sp²杂化的碳元素^[16].由图4(c)可知, g -C₃N₄的N 1s光谱中397.9 eV的峰归属于芳香C、N杂环中的双配位N原子(C—N=C)、398.7 eV归属于N—(C)₃中的季氮,而400.2 eV则归属于表面氨基(C—N—H)的N原子^[17].材料K-Mn-CN-0.8中的N 1s光谱虽有微小的变动,但基本也归属于以上3种情况,表明KMnO₄的加入并没有对 g -C₃N₄中N原子的结构产生影响.在图4(d)中, g -C₃N₄的O 1s光谱在531.1和532.1 eV处出现峰,分别归属于C—O和O—H中O的峰;样品K-Mn-CN-0.8在530.1 eV出现峰,可归属于晶格氧的1s峰,这可能是样品中有金属氧化物的存在^[18-19].而其C—O和O—H中O的峰强度有所增强,这可能是KMnO₄在分解过程中产生更多的O进入到 g -C₃N₄结构中形成更多的C—O键,同时由于K、Mn的存在,使得电子密度有所增加,进而致使峰的数值产生负移.由Flash元素分析可知(见表2),K-Mn-CN- x 中氧元素占比并未增加,这可能是由于K、Mn的加入稀释了O的占比.由图4(e)可知,与 g -C₃N₄相比,K-Mn-CN-0.8在292.3和294.8 eV具

有两个较为明显的峰,这归属于K 2p谱,而在292.3 eV的峰可能是由于KN₃的形成, g -C₃N₄在形成过程中,其中的氨基基团与KMnO₄中分解出的K⁺在高温下发生相互作用,形成N—K键^[20],而通过ICP分析可知,K的含量逐步上升,如表2所示.而同样,K-Mn-CN-0.8显示了分别符合Mn 2p_{3/2}和Mn 2p_{1/2}的双峰,640.9和645.2 eV处的两个峰属于Mn³⁺和Mn⁴⁺的2p_{3/2}的峰,而653.5和658.4 eV处的两个峰属于Mn³⁺和Mn⁴⁺的2p_{1/2}峰,如图4(f)所示,这一结果表明,Mn元素以Mn³⁺、Mn⁴⁺的高价态共存于样品中,其中Mn³⁺可能通过化学反应在CN骨架中形成Mn—N键^[9].值得注意的是,在530.1 eV处的O 1s峰和Mn⁴⁺的特征峰表明样品K-Mn-CN-0.8中有MnO₂存在^[19].

2.5 样品红外表征(FTIR)

如图5所示,所有样品在1 200~1 700 cm⁻¹范围内均出现较强的吸收峰,其中,1 680 cm⁻¹处的吸收峰对应于C—N的伸缩振动,而1 520 cm⁻¹处的峰对应于芳环的C—N振动,1 200~1 400 cm⁻¹则对应于C—NH—C单元的伸缩振动峰,但是不同样品的峰强度有所变化^[21].在810 cm⁻¹附近出现较小的峰,这对应于C—N杂环的面外弯曲振动^[22],所有的样品在此处都有相似的峰,KMnO₄的加入并没有改变三嗪环的结构,这与XRD结果相对应;随着KMnO₄的加入,在2 180和2 350 cm⁻¹附近出现新的峰,分别对应C≡N和N=C=O的不对称伸缩振动^[8],3 000~3 550 cm⁻¹出现大而宽的吸收峰是由于表面吸附的氨基和羟基中N—H和O—H的伸缩振动峰^[14].

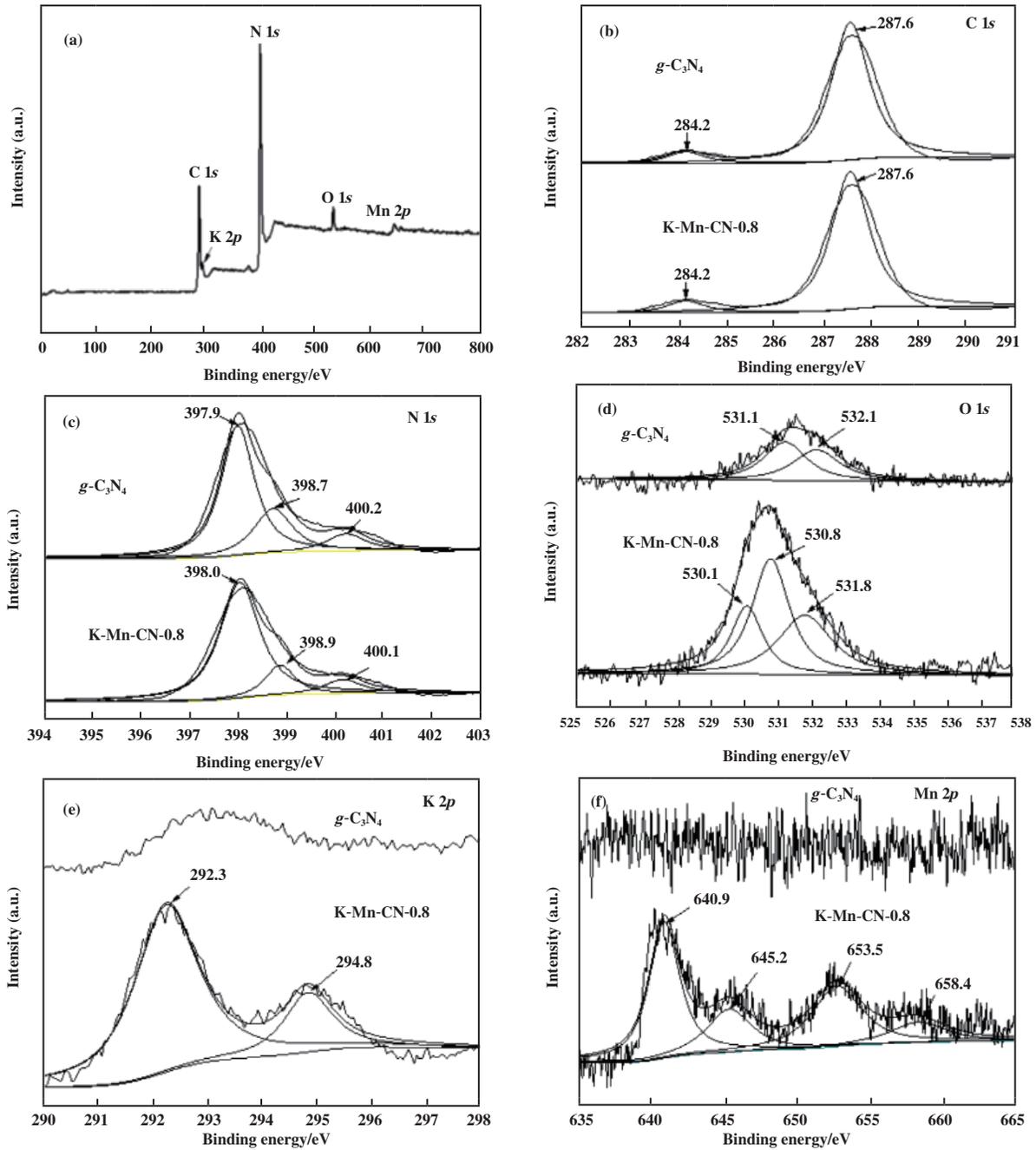


图4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 K-Mn-CN-0.8 的 X 射线光电子能谱 (a); 以及 C 1s(b), N 1s(c), O 1s(c), K 2p(e) 和 Mn 2p(f)

Fig.4 High-resolution XPS spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and K-Mn-CN-0.8, high-resolution spectra of C 1s(b), N 1s(c), O 1s(c), K 2p(e) and Mn 2p(f)

表 2 催化剂的元素分析及 ICP 分析结果

Table 2 Elemental analysis results and the ICP analysis for various samples

Catalyst	Elemental Analysis			ICP	
	N/%	C/%	O/%	K/%	Mn/%
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	59.30	32.81	11.22	0.00	0.00
K-Mn-CN-0.4	53.27	29.90	9.37	3.00	5.05
K-Mn-CN-0.8	49.85	28.16	10.46	3.56	7.44
K-Mn-CN-1.2	48.37	27.43	10.04	4.14	7.89

2.6 紫外-可见漫反射和荧光

采用UV-DRS对样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、K-Mn-CN- x 进行光

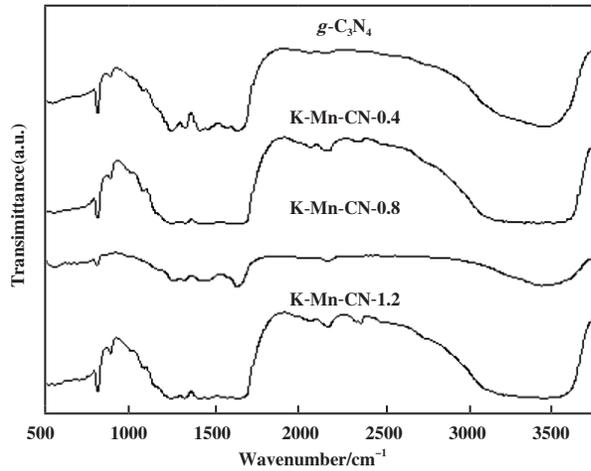


图5 催化剂的红外谱图

Fig.5 FTIR spectra of the catalysts

学吸收性质测试,如图6(a)所示. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光的本征带隙宽度在2.7 eV左右,因此在紫外到可见光区均有光学吸收^[23]. 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, K-Mn-CN- x 的吸收光发生红移,说明 KMnO_4 加入后,热处理所得到的纳米复合物在紫外光区和可见光区的光吸收能力均呈现明显的增强趋势. 半导体光催化剂的光学带隙宽度如图6(b)所示,与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,样品 K-Mn-CN- x 的带隙宽度随 KMnO_4 添加量的增加而变窄,众所周知半导体的光学吸收特性与其电子结构密切相关^[24],热分解后金属K、Mn增加了样品中的可流动电子密度.

图6(c)是样品的荧光光谱图,激发波长为350 nm,而所有材料的荧光光谱出现在450 nm左右,并表现为一个较宽的峰. 随着 KMnO_4 的加入, K-Mn-CN- x 的荧光强度呈现逐渐减小的趋势. 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, K-Mn-CN- x 复合物的荧光强度明显降低,说明 KMnO_4 与尿素共加热分解后,有利于光催化剂中光

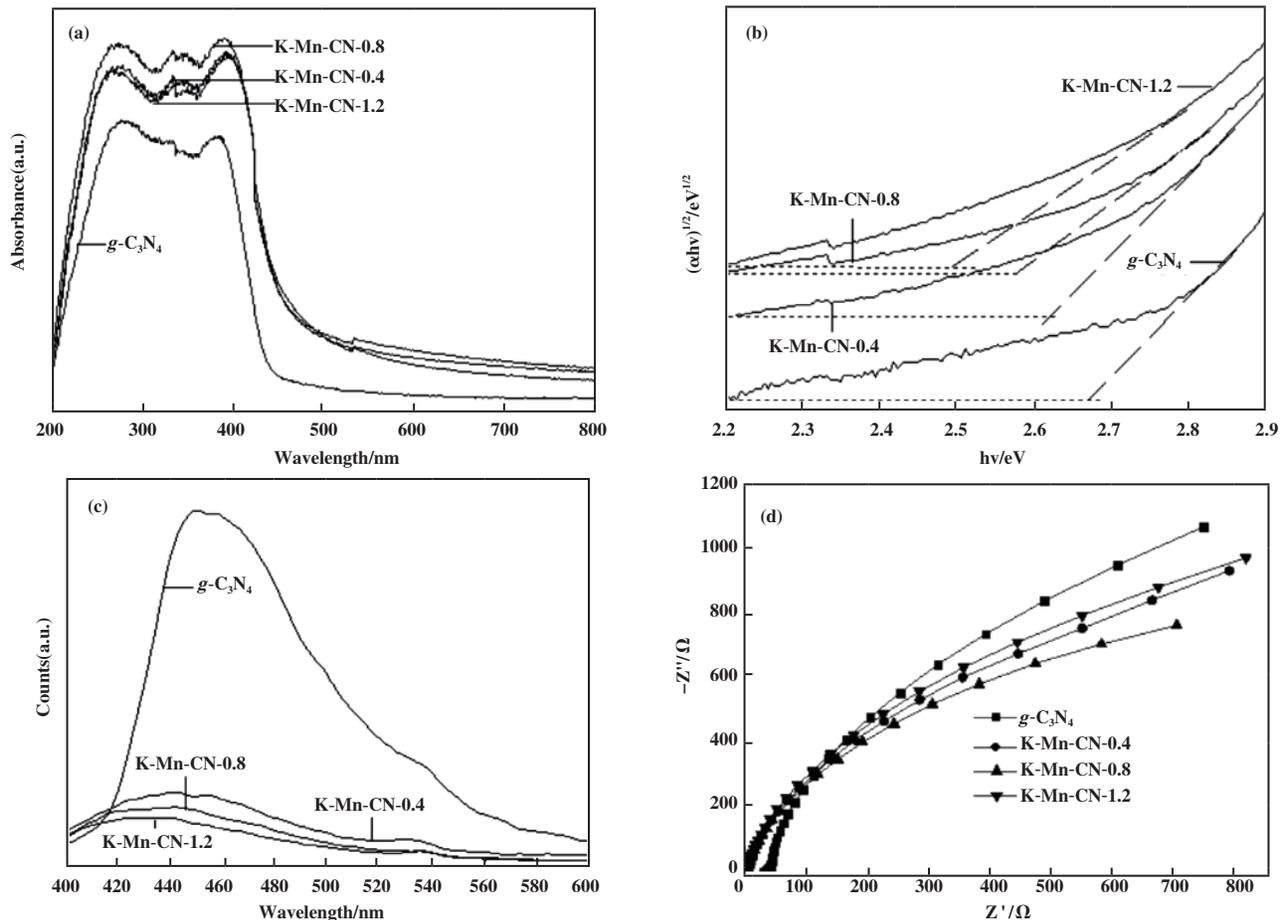


图6 催化剂的紫外可见漫反射(a), Mott-Schottky图(b)及350 nm激发的荧光光谱(c)和电化学阻抗图(d)

Fig.6 UV visible diffuse reflectance spectra of catalysts (a), Mott Schottky diagram (b), 350 nm excitation fluorescence spectrum (c) and electrochemical spectra (d)

生电子-空穴的有效分离. 对样品进行电化学阻抗测试研究电子传输行为, 所有样品的 EIS 谱图如图 6(d) 所示, 可以看出材料 K-Mn-CN- x 的曲线半径要小于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 说明材料 K-Mn-CN- x 的界面电荷具有较快的移动速率. KMnO_4 热处理后得到的 K、Mn 提供了更多的电子, 不仅有效地抑制了光生载流子电荷和空穴的复合行为, 同时加快了电荷在催化剂表面的电子传输^[25], 尤其是当添加量为 0.8% (质量分数) 时效果最为明显, 可有效地提高光催化剂的反应活性.

3 催化剂评价

用光催化法测定了样品的催化活性. 通过色谱检测可知, CO_2 与 H_2O 在光照条件下主要产物为 CO 和 CH_4 , 连续照射 6 h 后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、K-Mn-CN-0.4、K-Mn-CN-0.8 和 K-Mn-CN-1.2 的 CO 产率分别为 2.56、3.21、4.66 和 2.65 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 CH_4 的产率分别为 0.27、0.41、0.59 和 0.32 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 7(a) 可直观地看到, 样品 K-Mn-CN- x 无论是 CO 产率还是 CH_4 产率都比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的高.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带和价带分别为 -1.4 和 1.3 eV, 而 MnO_2 的导带和价带分别为 0.57 和 2.34 eV^[26], KMnO_4 分解产生的少量 MnO_2 与 CN-K-Mn 形成 Z 型异质结. 在可见光照射下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 MnO_2 电子和空穴均发生分离, MnO_2 导带上的电子转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 界面, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带中的空穴结合, 因此 MnO_2 价带中的空穴得到保留, 有效地实现了光生电子-空穴的空间分离. 同时, K、Mn 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的掺杂进一步

提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可见光的响应, 增加了样品中电荷分离效率. 另外, 传统的多相光催化通常被认为是表面的光催化 (SPs), 相应的催化剂作为表面光催化剂 (SPt), 由于其表面载流子的重组, 导致 SPs 的反应效率大大降低; 如果一个反应物 (电子给体或受体) 可以插入到固体光催化剂的体内, 该光催化剂可以定义为体积光催化剂 (VPt), 相应的光催化则为体相催化 (VPs). 当 VPt 被光激发时, 插入的反应物可以在原位清除光生电子或空穴, 因此留下的空穴或电子很容易扩散到 VPt 表面与其他反应物发生反应^[27-28]. 相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 催化剂 K-Mn-CN-0.8 的表面积减少, 但是孔径进一步增大, 反应物较容易进入到体相中, 因此进一步增加了催化剂的活性. 但是过多 KMnO_4 的加入致使样品的表面积锐减, 使得样品和 CO_2 的接触减少, 导致 CO 和 CH_4 的产率又出现大幅下降的趋势.

为了验证催化剂的稳定性, 对 K-Mn-CN-0.8 进行了循环试验, 测试结果如图 7(b) 所示. 在后面 3 次循环实验中, CO 和 CH_4 的产率出现稍微的下降, 但是下降的并不是很明显.

使用 XRD、FTIR、XPS 和 TEM 对反应循环后的 K-Mn-CN-0.8 催化剂进行了进一步的结构表征, 如图 8 所示. 由图可知, 反应前后催化剂的晶体结构、化学物质、表面结构无明显的变化, 可见催化剂具有较好的稳定性. 催化性能变弱的原因可能是由于反应产物或者中间产物吸附在光催化剂的活性位点上, 抑制了后续反应的进行.

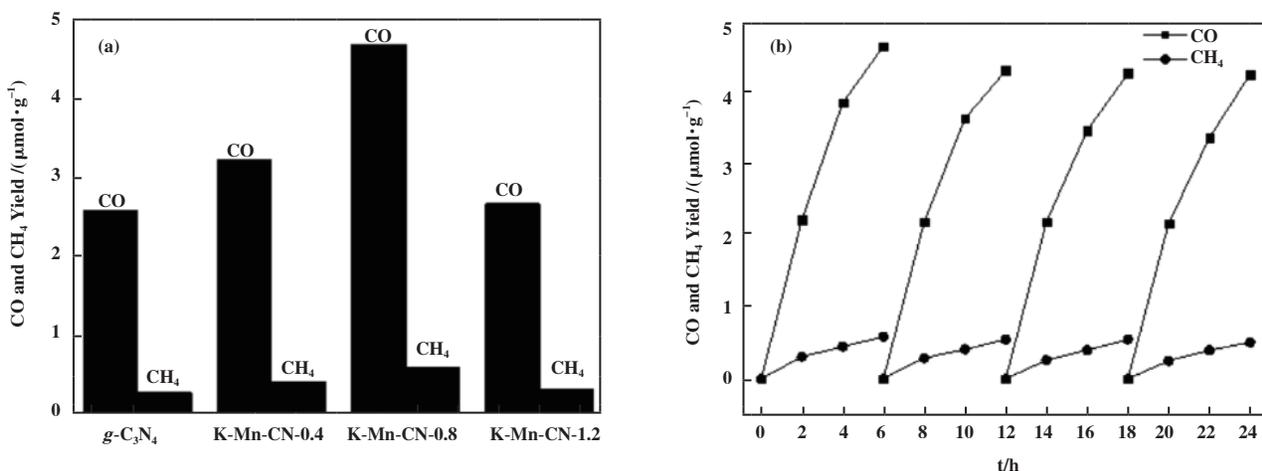


图7 催化剂的光催化活性表征, CO 和 CH_4 的产量随时间变化图 (a) 及 K-Mn-CN-0.8 光催化稳定性测试 (b)

Fig.7 Photocatalytic CO_2 -reduction performance of the catalysts(a) and time courses of photocatalytic activity for CO and CH_4 production over K-Mn-CN-0.8 in another repeated four runs(b)

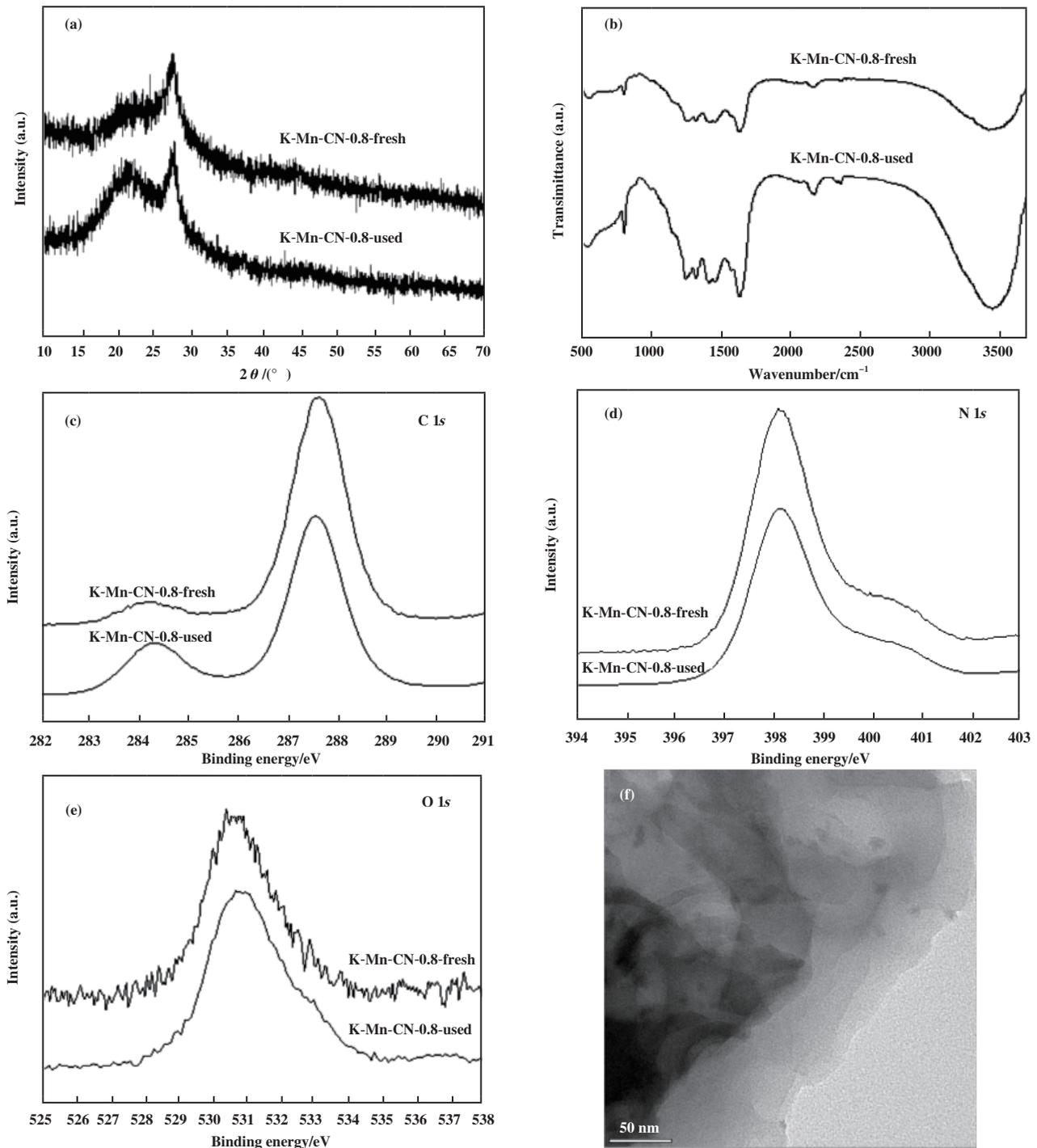


图8 K-Mn-CN-0.8 催化剂反应前后 XRD(a)、FTIR(b)、XPS(c)–(e) 对比及反应后 TEM (f)

Fig.8 Powder XRD (a), FTIR (b) and XPS (c)–(e) patterns for fresh catalyst and used catalyst and TEM (f) diagram of K-Mn-CN-0.8

4 结论

采用一步煅烧法制备了系列K、Mn共掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂并将其应用于 CO_2 光催化还原, 实验证明当 KMnO_4 的添加量为 0.8% (质量分数) 时催化剂具有优异的光催化性能, 在可见光下 CO 和

CH_4 的产率分别为 4.66 和 $0.59 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 1.82 倍和 2.18 倍. 这可能是由于掺杂后导致在可见光区域的响应增强, 同时提高了电荷的分离效率所致. 而循环实验和反应后催化剂表征表明, 催化剂具有较好的稳定性.

参考文献：

- [1] Jo W K, Kumar S, Tonda S. N-doped C dot/CoAl-layered double hydroxide/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ hybrid composites for efficient and selective solar-driven conversion of CO_2 into CH_4 [J]. *Compos Part B Eng*, 2019, **176**: 107212.
- [2] a. Bi Q Y, Hu K Y, Chen J C, *et al.* Black phosphorus coupled black titania nanocomposites with enhanced sunlight absorption properties for efficient photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **295**: 120211.
b. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (K/Cl 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2022, **36**(6): 561–570.
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 Xiu-long(丁修龙), *et al.* Preparation of S doped BiOBr photocatalyst and its nitrogen fixation performance(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.
- [3] a. Zhang J, Shao S, Zhou D, *et al.* ZnO nanowire arrays decorated 3D N-doped reduced graphene oxide nanotube framework for enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance[J]. *J CO₂ Util*, 2021, **50**: 101584.
b. Lu Jia-yuan(律佳媛), Ren Rui-peng(任瑞鹏), Lu Yong-kang(吕永康). The Study of the mechanism of the ratecontrolling step of C_3H_8 by CO_2 on the $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ Surface($\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 催化 CO_2 氧化 C_3H_8 速控步骤的反应机理研究) [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 electronic transitions on the N_2 photofixation ability of phosphorus doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ synthesized by microwave treatment(微波法合成磷掺杂石墨相氮化碳催化剂及 $n\text{-}\pi^*$ 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.
- [4] Yang H B, Hung S F, Liu S, *et al.* Atomically dispersed Ni(I) as the active site for electrochemical CO_2 reduction [J]. *Nat Energy*, 2018, **3**: 140–147.
- [5] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(12): 7159–7329.
- [6] Wen J Q, Xie J, Chen X B, *et al.* A review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **391**: 72–123.
- [7] Li J H, Shen B, Hong Z H, *et al.* A facile approach to synthesize novel oxygen-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with superior visible-light photoreactivity[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(98): 12017–12019.
- [8] Hou Y T, Guan H H, Yu J G, *et al.* Potassium/oxygen co-doped polymeric carbon nitride for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **563**: 150310.
- [9] Xu X Q, Wang S M, Hu T J, *et al.* Fabrication of Mn/O co-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$: Excellent charge separation and transfer for enhancing photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Dyes Pigm*, 2020, **175**: 108107.
- [10] Zhou Z X, Wang J H, Yu J C, *et al.* Dissolution and liquid crystals phase of 2D polymeric carbon nitride[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(6): 2179–2182.
- [11] Du X R, Zou G J, Wang Z H, *et al.* A scalable chemical route to soluble acidified graphitic carbon nitride: An ideal precursor for isolated ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(19): 8701–8706.
- [12] Hu S Z, Ma L, You J G, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **311**: 164–171.
- [13] Liu M J, Xia P F, Zhang L Y, *et al.* Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets via optimal photodeposition of Pt as cocatalyst [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, **6**(8): 10472–10480.
- [14] Niu P, Zhang L L, Gang L, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, **22**(22): 4763–4770.
- [15] Fan J H, Qin H H, Jiang S M. Mn-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite to activate peroxydisulfate for acetaminophen degradation: The role of superoxide anion and singlet oxygen[J]. *Chem Eng J*, 2019, **359**: 723–732.
- [16] Li M L, Zhang L X, Fan X Q, *et al.* Dual synergetic effects in MoS_2 /pyridine-modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite for highly active and stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **190**: 36–43.
- [17] Mao J, Peng T Y, Zhang X H, *et al.* Effect of graphitic

- carbon nitride microstructures on the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(5): 1253–1260.
- [18] Song X H, Li X, Zhang X Y, *et al.* Fabricating C and O co-doped carbon nitride with intramolecular donor-acceptor systems for efficient photoreduction of CO₂ to CO[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **268**: 118736.
- [19] Zhang Q, Peng Y, Deng F, *et al.* Porous Z-scheme MnO₂/Mn-modified alkalized *g*-C₃N₄ heterojunction with excellent Fenton-like photocatalytic activity for efficient degradation of pharmaceutical pollutants[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, **246**: 116890.
- [20] Hu S Z, Li F Y, Fan Z P, *et al.* Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability[J]. *Dalton Trans*, 2015, **44**(3): 1084–1092.
- [21] Long B H, Lin J L, Wang X C. Thermally-induced desulfurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(9): 2942–2951.
- [22] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of *g*-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(17): 10397–10401.
- [23] Dong F, Wu L W, Sun Y J, *et al.* Efficient synthesis of polymeric *g*-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(39): 15171–15174.
- [24] Zhao J N, Ma L, Wang H Y, *et al.* Novel band gap-tunable K-Na co-doped graphitic carbon nitride prepared by molten salt method[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **332**: 625–630.
- [25] Li H P, Liu J Y, Hou W G, *et al.* Synthesis and characterization of *g*-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **160/161**: 89–97.
- [26] Panimalar S, Uthrakumar R, Selvi E T, *et al.* Studies of MnO₂/*g*-C₃N₄ heterostructure efficient of visible light photocatalyst for pollutants degradation by sol-gel technique[J]. *Surf Interf*, 2020, **20**: 100512.
- [27] 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.
- [28] 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.

Preparation of K and Mn-modified *g*-C₃N₄ Photocatalyst by a Facile One-pot Calcination Method for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction

TANG Li-ping, ZHANG Hui-ming, GUO Wen-jie, HU Ying-ying, JIA Jing-jing
(School of Chemical Engineering and Safety Engineering, Binzhou University, Binzhou 256603, China)

Abstract: K and Mn-modified *g*-C₃N₄ composites were prepared by one-pot calcining method with urea and KMnO₄ as precursor, and applied to photocatalytic CO₂ reduction. The systematic characterization results of XRD, FT-IR, TEM-EDS, XPS revealed that the K and Mn elements were co-doped into the CN framework successfully to form *n*- π^* conjugate forms and a part of Mn element existed in the form of MnO₂. The main products of CO and CH₄ were detected by chromatography. The yields of CO and CH₄ of K and Mn-modified *g*-C₃N₄ were 4.66 and 0.59 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, which is 1.82 and 2.18 times higher than that of pure *g*-C₃N₄. The improved photocatalytic degradation property of K and Mn-modified *g*-C₃N₄ were mainly benefited from the extended visible light utilization, the accelerated separation and transfer of photo-induced charge carriers.

Key words: photocatalysis; CO₂ reduction; *g*-C₃N₄; co-doped