

原位合成法制备 Ni/Fe 共掺杂 g-C₃N₄ 及其光催化性能研究

从宪玲 葛 博 赵利民 李文智*

(聊城大学材料科学与工程学院,聊城 252000)

摘 要 以三聚氰胺、硝酸铁和硝酸镍为原料,采用一锅法原位制备了一系列 Ni 和 Fe 共掺杂的 g-C₃N₄ (Ni/Fe-C₃N₄) 材料。采用 X 射线粉末衍射和扫描电子显微镜表征了材料的形貌与结构,采用 X 射线光电子能谱分析了掺杂离子的化学状态,采用紫外-可见漫反射光谱和光致发光光谱进一步分析了 Ni/Fe-C₃N₄ 的半导体性质。结果表明:所制备的复合材料与纯 g-C₃N₄ 相比具有大的比表面积,Ni/Fe 掺杂降低了 g-C₃N₄ 的带隙宽度,抑制了光生电子-空穴对的复合,有效提高了其对甲基橙的光催化降解效率。

关键词 光催化,类石墨相氮化碳,铁镍共掺杂

In-situ synthesis of iron/nickel co-doped g-C₃N₄ catalyst with enhanced performance

Cong Xianling Ge Bo Zhao Limin Li Wenzhi

(School of Material Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000)

Abstract A series of Ni and Fe co-doped graphitic carbon nitride (Ni/Fe-C₃N₄) photocatalysts were successfully prepared by using Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ni(NO₃)₃·6H₂O, and melamine as precursors. X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to confirm the morphology and structure of Ni/Fe-C₃N₄. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to identify the chemical state of doping ion. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and photoluminescence spectrum (PL) were used to further analysis the semiconducting properties of Ni/Fe-C₃N₄. The results showed that the co-doping of Ni and Fe increased the surface area of g-C₃N₄, decreased the semiconductor band gap and reduced the recombination rate of electrons-holes effectively.

Key words photocatalysis, graphitic carbon nitride, Ni and Fe co-doping

近年来,随着工业化进程的加快,能源危机和环境问题日益严重。太阳能是一种清洁廉价的可再生能源,利用光催化技术不仅可以实现有机污染物的降解,还可以将太阳能转化为可存储的氢能^[1-4]。因此,开发高效的光催化剂,已成为当今社会的关注重点。其中类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)以其稳定性好、易制备、具有可见光响应($E_g = 2.7\text{eV}$)、催化活性高、无毒无害等优势成为了光催化领域的新宠^[5]。然而,作为光催化剂,纯 g-C₃N₄ 仍存在一些缺点,如比表面积小、光量子效率低、光生电子-空穴易复合等,严重制约了其在光催化领域的大规模推广应用。针对上述问题,目前主要通过形貌控制、掺杂、贵金属沉积、与其它半导体材料复合构建异质

结^[6-10]等方法来提高光催化性能。

其中,掺杂改性是改善 g-C₃N₄ 结构和表面性质的一种重要手段,根据掺杂元素不同,可分为非金属掺杂(S、B、O、P 等)^[11-14]和金属掺杂(Fe、W 等)^[15-16]。Sun 等^[17]以双氰胺和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钨为原料,煅烧制备了 Fe 和 Pd 共掺杂的 g-C₃N₄ 材料(Fe-Pd/g-C₃N₄),获得了更高的光催化效率。Hu 等^[18]以双氰胺、硝酸铁和磷酸氢二铵为前驱体,制备了 Fe、P 共掺杂的 g-C₃N₄ 材料。与纯 g-C₃N₄ 以及 Fe、P 单掺杂材料相比,共掺杂材料拥有最佳的光催化活性。

基于上述研究,本实验通过一锅法原位制备了 Ni 和 Fe 共掺杂的 g-C₃N₄ 材料(Ni/Fe-C₃N₄ 光催

基金项目:国家自然科学基金(51072075)

作者简介:从宪玲(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为光催化材料。

联系人:李文智,硕士研究生导师。

剂),考察了 Ni/Fe 掺杂对 g-C₃N₄ 结构、形貌和半导体性质的影响,并以甲基橙为目标污染物,测试了 Ni/Fe-C₃N₄ 对污染物的降解效率。

1 实验部分

1.1 试剂

三聚氰胺、硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、无水柠檬酸,均为分析纯,阿拉丁试剂公司;氨水(分析纯),莱阳经济技术开发区精细化工厂;甲基橙(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

1.2 实验方法

采用一锅法制备了 Ni/Fe-C₃N₄ 复合光催化剂,将质量比为 3:1 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于 30mL 水中,并保持不断搅拌。称取相应比例的柠檬酸加入到上述溶液中,搅拌一段时间后,用氨水调 pH=6,然后加入适量的三聚氰胺。继续搅拌 30min,升温至 80℃ 蒸干。然后,将样品置于管式烧结炉中升温至 550℃ 煅烧 4h。样品分别标记为 x% Ni/Fe-C₃N₄ [x% 为 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 总质量与三聚氰胺的质量比],纯 g-C₃N₄ 采用热解三聚氰胺的方式制备得到。

光催化实验:40mg 光催化剂加入到 50mL 20mg/L 甲基橙水溶液中,避光条件下搅拌 0.5h,达到吸-脱附平衡。随后,将悬浮液置于氙灯(CEL-HXF 300 型)下光照,控制温度为 20℃,每隔 20min 取样 1.0mL,用 0.45μm 过滤膜过滤得待测液,进行浓度测定。

待测液的浓度测定在高效液相色谱仪(Water 515 型)上进行,采用双波长紫外检测器(2487 型)和色谱工作站(Empower 型),色谱柱为 Kromasil C18 (5μm),流动相为乙腈/水=50/50 混合液(体积比),流速控制在 0.5mL/min,进样体积为 20μL。

1.3 测试与表征

物相结构分析采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)表征,扫描范围 2θ=10~80°,以 Cu Kα 靶为光源,λ=0.15406nm;采用扫描电子显微镜(SEM, Supera 55 型,德国蔡司公司)测定样品的形貌;样品的吸附-脱附等温线采用全自动比表面分析仪(NOVA4000e 型,美国康塔仪器公司)测定;采用 X 光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi 型,赛默飞世尔科技有限公司)测定样品的 XPS 谱图;采用紫外-可见分光光度计

(DRS, UV3600 型,日本岛津公司)测试样品的紫外-可见漫散射光谱图;采用荧光光谱仪(PL, F-7000 型,日本日立公司)测定样品的光致发光谱图。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 g-C₃N₄ 和 x% Ni/Fe-C₃N₄ 的 XRD 谱图。由图可知,2θ=13.2°和 27.4°为 g-C₃N₄ 的特征峰,分别对应(100)和(002)晶面^[17]。这说明 Ni 和 Fe 掺入后,仍然保留着类石墨的层状结构,但随着掺入量的增大,衍射峰强度变宽变弱,这可能是由于 Ni、Fe 的掺入使三聚氰胺的缩聚度改变,进而改变了 g-C₃N₄ 层状结构的有序度。除此之外,并未发现其他任何铁相和镍相的衍射峰,这说明 Ni、Fe 均已掺杂方式进入到 g-C₃N₄ 结构中。

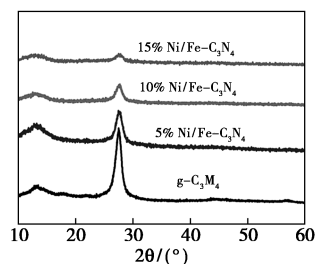


图 1 g-C₃N₄ 和 x% Ni/Fe-C₃N₄ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 10% Ni/Fe-C₃N₄ 的 SEM 图。由图可知, Ni/Fe-C₃N₄ 上有许多分散较为均匀的纳米薄片,薄片卷曲堆叠成孔。并有一些小孔(图中圆圈处)分布在纳米薄片上,这些小孔的尺寸较小,主要为几十纳米。这可能是由于在 Ni/Fe-C₃N₄ 的制备过程中加入了硝酸盐、柠檬酸和氨水,高温下分解使得片层状的 Ni/Fe-C₃N₄ 上留下了小孔。

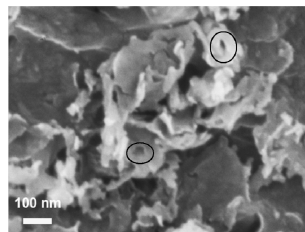


图 2 10% Ni/Fe-C₃N₄ 的 SEM 图

2.3 N₂ 吸附-脱附分析

图 3 为液氮温度下, g-C₃N₄ 和 x% Ni/Fe-C₃N₄ 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线。由图可知, x% Ni/Fe-C₃N₄ 的等温吸附曲线为 IV 型等温线,说明材料中存在介孔;此外,样品在相对压力(P/P₀)为 0.9~

0.99 范围内吸附量快速上升,说明材料中含有一定比例的大孔,这与 SEM 结果一致。根据吸附曲线测得 $g-C_3N_4$ 、5% Ni/Fe- C_3N_4 、10% Ni/Fe- C_3N_4 和 15% Ni/Fe- C_3N_4 的比表面积分别为 31.6、108.5、111.8 和 82.2 m^2/g ,显然 Ni/Fe 掺杂后具有更大的比表面积。这是由于硝酸盐和柠檬酸铵在煅烧过程中,分解释放出的气体起到了致孔作用,从而使其比表面积增大。

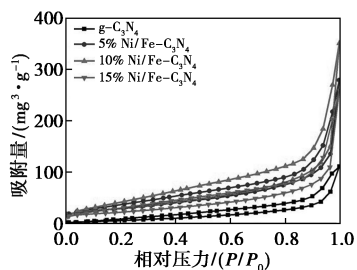


图 3 $g-C_3N_4$ 和 $x\%$ Ni/Fe- C_3N_4 在液氮温度下的 N_2 吸附-脱附曲线图

2.4 XPS 分析

图 4 为 10% Ni/Fe- C_3N_4 的 XPS 谱图。由图可知,C 1s 谱图在 284.8、286.5 和 288.2 eV 有 3 个明显的吸收峰,284.8 eV 处的峰对应于聚合不完全产生的 $C=C/C-C$ 结构中的 C 原子,286.5 eV 处的峰对应于石墨相结构 $C(N)_3$ 中的 C 原子,288.2 eV 归属于三嗪环结构 $N-C=N$ 中 sp^2 杂化的 C 原子^[15,17,19]。N 1s 图谱在 398.6、399.3 和 401.0 eV 处有 3 个明显的吸收峰,398.6 eV 处的峰对应于三嗪环结构 $C-N=C$ 中 sp^2 杂化的 N 原子,399.3 eV 处的峰属于 $N-(C)_3$ 或 $(C)_2-N-H$ 中的 N 原子,401.0 eV 处的峰属于边缘氨基 $-NH_2$ 中的 N 原子^[15,17,19]。Fe 2p 谱图在 712.1 和 725.9 eV 有两个峰,据相关文献^[20-21]报道,Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 中 Fe 2p_{3/2} 能级的结合能分别位于 711.1 和 710.8 eV,这明显低于 10% Ni/Fe- C_3N_4 中 Fe 2p_{3/2} 的结合能。此外,曾有文献^[17]报道 Pd²⁺ 和 Fe³⁺ 共掺杂 $g-C_3N_4$ 材料中存在 Fe-N 配位键,其 Fe 2p_{3/2} 能级的结合能位于 712.1 eV,与 10% Ni/Fe- C_3N_4 样品中 Fe 2p_{3/2} 的结合能位置相符合,进一步证实了 Ni/Fe- C_3N_4 中 Fe³⁺ 以 Fe-N 配位键存在。Ni 2p 谱图在 855.6 和 873.4 eV 有两个吸收峰,分别对应于 Ni²⁺ 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的特征峰。与相关文献^[22]报道的四氨基苯基卟啉镍中 Ni²⁺ 与 N 原子配位键的 Ni 2p_{3/2} (855.4 eV) 和 Ni 2p_{1/2} (873.0 eV) 的特征峰相近,这一结果进一步证实了 Ni/Fe- C_3N_4 样品中 Ni²⁺ 与 N 原子形成了

Ni-N 配位键。

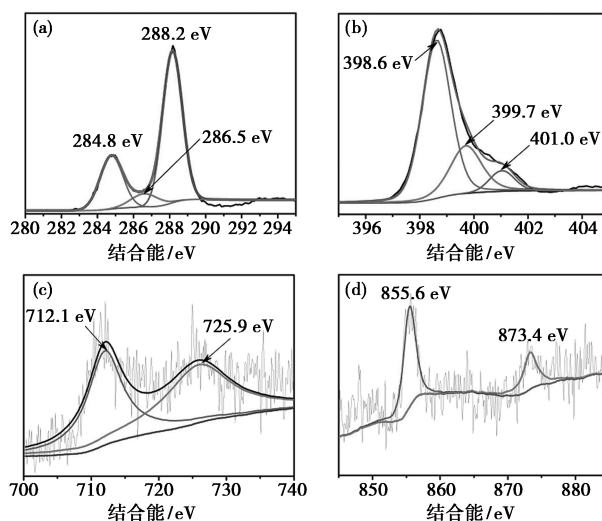


图 4 10% Ni/Fe- C_3N_4 的 XPS 谱图
[(a)C 1s;(b)N 1s;(c)Fe 2p;(d)Ni 2p]

2.5 DRS 分析

图 5 为 $g-C_3N_4$ 和 $x\%$ Ni/Fe- C_3N_4 的 DRS 谱图。由图可知,与纯 $g-C_3N_4$ 相比,Ni/Fe- C_3N_4 在紫外和可见光范围内的光吸收能力均有提高,此外,由截线法得到 $g-C_3N_4$ 、5% Ni/Fe- C_3N_4 、10% Ni/Fe- C_3N_4 和 15% Ni/Fe- C_3N_4 的吸收边分别为 462、485、500 和 565 nm。把吸收边对应的波长代入公式 $E_g (eV) = 1240/\lambda (nm)$ ^[15],计算可得 $g-C_3N_4$ 、5% Ni/Fe- C_3N_4 、10% Ni/Fe- C_3N_4 和 15% Ni/Fe- C_3N_4 的禁带宽度分别为 2.68、2.56、2.48 和 2.19 eV。这是由于 Ni/Fe 的掺杂,改变了 $g-C_3N_4$ 的电子结构,增加了 $g-C_3N_4$ 对紫外-可见光的吸收能力。

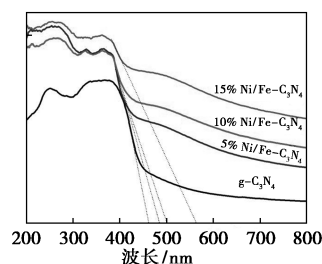


图 5 $g-C_3N_4$ 和 $x\%$ Ni/Fe- C_3N_4 的 DRS 谱图

2.6 PL 分析

图 6 为 $g-C_3N_4$ 和 $x\%$ Ni/Fe- C_3N_4 的 PL 谱图。由图可知, $g-C_3N_4$ 的荧光强度最高,所有 Ni/Fe- C_3N_4 的荧光强度均低于 $g-C_3N_4$,说明 Ni/Fe 掺杂可以有效地提高光生电子-空穴分离效率。其中,荧光强度最弱的是 10% Ni/Fe- C_3N_4 ,由此可以推测出 10% Ni/Fe- C_3N_4 具有最高的光生电子-空穴

分离效率。

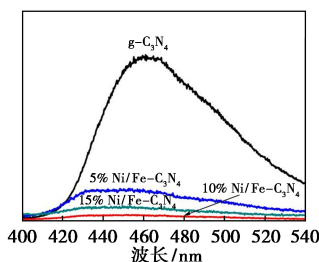


图6 g-C₃N₄ 和 x% Ni/Fe-C₃N₄ 的 PL 谱图

2.7 光催化性能测试

图7为 g-C₃N₄ 和 x% Ni/Fe-C₃N₄ 的光催化降解甲基橙曲线图。由图可知,纯 g-C₃N₄ 在光照120min后的降解率达到55.20%。掺杂后降解效果有所增强,在同等条件下,5% Ni/Fe-C₃N₄、10% Ni/Fe-C₃N₄ 和15% Ni/Fe-C₃N₄ 在光照120min后降解率分别达到66.71%、75.91%和73.29%。x% Ni/Fe-C₃N₄ 的光催化活性明显优于纯 g-C₃N₄,其中10% Ni/Fe-C₃N₄ 表现出最佳的光催化性能。这可能是由于 Ni/Fe 嵌入在 g-C₃N₄ 的结构中,提高了可见光利用率,并且有效抑制了电子-空穴对的复合,此外掺杂使得 g-C₃N₄ 拥有更大的比表面积,对反应底物的吸附能力也相应增强。

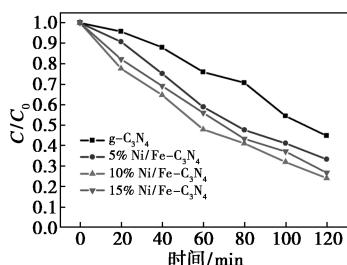


图7 g-C₃N₄ 和 x% Ni/Fe-C₃N₄ 的光催化降解甲基橙曲线图

3 结论

以三聚氰胺、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为原料,通过一锅法制备了不同掺杂比例的 Ni/Fe-C₃N₄ 光催化剂。结果表明,Ni²⁺ 和 Fe³⁺ 分别与 N 原子形成了 Ni-N 和 Fe-N 配位键掺杂在 g-C₃N₄ 中,改变了 g-C₃N₄ 的电子结构,降低了 g-C₃N₄ 的带隙宽度,有效抑制了光生电子-空穴对的复合率。与纯 g-C₃N₄ 相比,Ni/Fe-C₃N₄ 具有更大的比表面积和更优异的光催化降解能力。另外,掺杂使得 g-C₃N₄ 拥有更大的比表面积,对反应底物的吸附能力也相应增强。因此,Ni/Fe-C₃N₄ 具有较高的甲基橙光催化降解率。Fe(NO₃)₃·9H₂O 和

Ni(NO₃)₂·6H₂O 总质量与三聚氰胺的质量比为10%(即10% Ni/Fe-C₃N₄)时,拥有最佳的光催化活性,120min 内对甲基橙溶液的降解率高达75.91%。

参考文献

- [1] Takashi H, Jun K, Kazunari D. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22): 7520-7535.
- [2] Gao Y Y, Pu X P, Zhang D F, et al. Combustion synthesis of graphene oxide-TiO₂ hybrid materials for photodegradation of methyl orange[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4093-4101.
- [3] Romao J, Mul G. Substrate specificity in photocatalytic degradation of mixtures of organic contaminants in water[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(2): 1254-1262.
- [4] Liu Q, Chen T, Guo Y, et al. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets coupled with carbon nanodots as 2D/0D composites for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 248-258.
- [5] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8(1): 76-80.
- [6] Lin B, Xue C, Yan X, et al. Facile fabrication of novel SiO₂/g-C₃N₄ core-shell nanosphere photocatalysts with enhanced visible light activity[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 346-355.
- [7] Li W, Chang F, Dai S, et al. Fabrication of sulfur-doped g-C₃N₄/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168-169: 465-471.
- [8] Zhang W, Zhou L, Deng H. Ag modified g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for diclofenac degradation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423: 270-276.
- [9] 刘谋圳, 从宪玲, 蒲锡鹏, 等. g-C₃N₄/Ag/AgCl/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 93-95.
- [10] Xu M, Han L, Dong S. Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(23): 12533-12540.
- [11] Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 11642-11648.
- [12] 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.
- [13] Dong G, Ai Z, Zhang L. Efficient anoxic pollutant removal with oxygen functionalized graphitic carbon nitride under visible light[J]. RSC Advances, 2014, 4(11): 5553-5560.

(下转第63页)