

磷掺杂石墨相氮化碳及其光催化性能研究

马元功 魏定邦 赵静卓 曹青霞 张军林

(甘肃省交通规划勘察设计院股份有限公司,甘肃畅陇公路养护技术研究院有限公司,兰州 730000)

摘 要 以磷酸钠、磷酸铵为磷源,以三聚氰胺为石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)前驱体,制备磷掺杂的类石墨相氮化碳(P-CN),探索最优的掺杂制备条件如:磷源选取、掺杂制备温度、合成方法和掺杂比例等。通过 X 射线衍射仪、紫外-可见漫反射光谱仪、X 射线光电子能谱仪、红外光谱仪、荧光光谱仪、透射电镜和扫描电镜等手段对样品进行表征分析,以罗丹明 B 为降解用污染物测试样品的光催化活性。结果表明:磷元素的掺入抑制了催化剂晶粒的生长,拓宽了样品的可见光响应范围,提高了对可见光的利用率,明显减小了样品的能带宽度,有效抑制了光生电子-空穴的复合,因此显著地提高了样品的光催化性能。且不同掺磷量的样品中 P-CN(1:8)的光催化活性最高,其光催化降解罗丹明 B 的速率常数是纯 $g-C_3N_4$ 的 38 倍。

关键词 石墨相氮化碳,光催化,掺杂,罗丹明 B

Study on P- $g-C_3N_4$ and its photocatalytic property

Ma Yuangong Wei Dingbang Zhao Jingzhuo Cao Qingxia Zhang Junlin

(Gansu Provincial Traffic Planning investigation and Design Institute Co.,Ltd.,Gansu Changlong Highway maintenance Technology Research Institute Co.,Ltd.,Lanzhou 730000)

Abstract Phosphorus doping graphitic carbon nitride (P- $g-C_3N_4$) with sodium phosphate and ammonium phosphate as phosphorus source, and melamine as precursor of $g-C_3N_4$. The optimum preparation conditions such as phosphorus source selection, doping preparation temperature, synthesis method, doping ratio and so on were explored. The samples were characterized by XRD, UV-Vis, XPS, FT-IR, PL, TEM and SEM. The photocatalytic activity of the samples was tested with rhodamine B as the degradation pollutant. The results shown that: the doping of phosphorus inhibited the growth of catalyst grain, broadened the response range of visible light, improved the utilization of visible light, obviously reduced the bandgap width of the sample, effectively suppressed the recombination of photogenerated electrons and holes. So the photocatalytic properties of the samples were improved significantly. And the photocatalytic activity of P-CN(1:8) was the highest among the samples with different phosphorus content, its rate constant of photocatalytic degradation of rhodamine B was 38 times of pure $g-C_3N_4$.

Key words graphitic carbon nitride, photocatalysis, doping, rhodamine B

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为聚合物半导体用于光催化分解水产生 H_2 被引入光催化剂领域由王心晨课题组^[1]于 2009 年首次提出,由此引发了关于 $g-C_3N_4$ 光催化性能的研究热潮。研究发现其在解决环境污染问题和新能源开发方面均发挥巨大的作用,被广泛应用于光催化裂解水制备 H_2 和 O_2 、光催化还原 CO_2 制备可再生碳氢燃料、光催化降解污染物和细菌消毒等相关领域。然而 $g-C_3N_4$ 自身的缺陷也限制了它的应用范围,针对这些问题,研究者们从形貌调控、元素掺杂等方面对其进行改性来提高其光催化活性。

为进一步拓展 $g-C_3N_4$ 光催化材料在环境治理

中的应用,提高其对污染物的降解效率,本研究采用元素掺杂法对 $g-C_3N_4$ 进行改性来提高样品的光催化活性,由于非金属掺杂具有实用性和廉价性,因此采用非金属元素来进行掺杂。同时由于非金属磷(P)元素的最外层电子有 5 个,其在与 $g-C_3N_4$ 进行掺杂时可以形成自由电子浓度远大于空穴浓度的杂质半导体,即 N 型半导体,进而会增高导带中电子的浓度,有助于样品光催化性能的改善,因此选用 P 元素作为掺杂元素。在实验中系统地研究了磷源、掺杂方法和掺杂量等条件对掺杂样品光催化性能的影响,确定了 P 元素掺杂 $g-C_3N_4$ 的最优掺杂条件,并且采用多种表征手段对所制备的样品进行表征分析。

1 实验部分

1.1 试剂

三聚氰胺($C_3H_6N_6$)、磷酸钠(Na_3PO_4)、磷酸铵 $[(NH_4)_3PO_4]$ 、罗丹明 B(RhB)、无水乙醇,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司;去离子水,自制。

1.2 实验过程

1.2.1 确定 $g-C_3N_4$ 的制备条件

取一定量的三聚氰胺放入半密闭式的氧化铝坩埚内,在马弗炉中分别以 $550^\circ C$ 、 $580^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 的温度煅烧 4h,其中升温速率均为 $2^\circ C/min$ 。所得产物冷却至室温后用乙醇和蒸馏水多次洗涤,在干燥箱中 $80^\circ C$ 干燥接着研磨成粉末,即得到不同煅烧温度下的 $g-C_3N_4$ 。其中 $550^\circ C$ 、 $580^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 温度下得到的 $g-C_3N_4$ 依次标记为样品 a、b 和 c,并对其产率进行计算,接着对其进行光催化性能测试。光催化性能测试结果表明 c 样品即三聚氰胺在 $600^\circ C$ 煅烧下得到的 $g-C_3N_4$ 光催化性能最好且其产率为 62%,因此利用三聚氰胺制备纯 $g-C_3N_4$ 的煅烧温度确定选用 $600^\circ C$ 。

1.2.2 确定磷源

分别取一定量的磷酸钠、磷酸铵与 8g 三聚氰胺进行均匀混合,混合物中 P 原子与三聚氰胺的摩尔比均为 1:6。接着将其转移到半密闭的坩埚内在马弗炉中 $600^\circ C$ 下煅烧 4h,升温速率 $2^\circ C/min$ 。所得产物冷却至室温后研磨,蒸馏水多次洗涤,干燥,研磨即得到不同磷源的掺杂样品。磷酸钠、磷酸铵对应的掺杂样品分别标记为 1 号和 2 号,并对其进行光催化性能测试。光催化性能测试结果表明 1 号样品即以磷酸钠为磷源的掺杂样品光催化性能最好,因此确定磷酸钠作为本研究的最优磷源。

1.2.3 掺杂方法的优化

取一定量的磷酸钠与 5g 在 $600^\circ C$ 温度下煅烧得到的 $g-C_3N_4$ 进行混合,其中 P 原子与 $g-C_3N_4$ 的摩尔比为 1:10,接着将其转移到半密闭的坩埚内在马弗炉中 $600^\circ C$ 下煅烧 4h,升温速率为 $2^\circ C/min$ 。所得产物冷却至室温后研磨,蒸馏水多次洗涤,干燥,研磨所得样品记做 3 号。另外取一定量的磷酸钠与三聚氰胺进行均匀混合,其中 P 原子与由该三聚氰胺经过产率换算后的 $g-C_3N_4$ 的摩尔比为 1:10,接着将其转移到半密闭的坩埚内在马弗炉中 $600^\circ C$ 下煅烧 4h,其中升温速率为 $2^\circ C/min$ 。所得产物冷却至室温后研磨,蒸馏水多次洗涤,干燥,研磨所得样品记做 4 号。光催化性能测试结果表明 3

号样品即磷酸钠和 $g-C_3N_4$ 采用后处理掺杂法所制备的样品光催化性能较好。

1.2.4 掺杂温度的确定

采用后处理掺杂法取一定量的磷酸钠与 5g 在 $600^\circ C$ 下煅烧得到的 $g-C_3N_4$ 进行混合,其中 P 原子与 $g-C_3N_4$ 的摩尔比为 1:10,接着将其转移到半密闭的坩埚内在马弗炉中分别在 $500^\circ C$ 、 $530^\circ C$ 、 $550^\circ C$ 、 $580^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 下煅烧 4h,升温速率均为 $2^\circ C/min$ 。煅烧之后的处理方法与上述相同,对不同掺杂温度下的样品进行光催化性能测试发现 $600^\circ C$ 下的样品光催化性能最好,因此本实验掺杂温度确定选用 $600^\circ C$ 。

1.2.5 最优掺杂比例的确定

将研磨后的磷酸钠与 $g-C_3N_4$ 进行均匀混合,其中 P 原子与 $g-C_3N_4$ 的摩尔比分别为 1:6、1:8、1:10 和 1:12,接着将其转移到半密闭的坩埚内在马弗炉中 $600^\circ C$ 下煅烧 4h,升温速率为 $2^\circ C/min$ 。所得产物冷却至室温后研磨,蒸馏水多次洗涤, $80^\circ C$ 干燥,研磨即得到 P 元素掺杂 $g-C_3N_4$ 的最终样品,分别标记为样品 P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10)和 P-CN(1:12),接着对样品进行光催化性能测试确定最优掺杂比例。

1.2.6 光催化性能测试

选用 RhB 作为降解用污染物来测定样品光催化活性。即取 5mg 样品加入到 100mL 13mg/L RhB 溶液中,置于光催化反应装置中暗处理 1h 达到吸附-脱附平衡后,打开氙灯光源(300W)并用滤光片滤去波长 $\lambda < 420nm$ 的紫外光。开光源 3h,每隔 1h 取 3mL 反应液离心 10min, 14000r/min,取上清液测吸光度,并计算降解率,评价样品的光催化活性。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8 Advanc 型)分析样品物相结构;采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis, Hitachi UV-3150 型)测定样品的漫反射光谱;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher K-Alpha 型)分析样品的元素成分和元素电子结构;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型)测定样品的官能团和化学键;采用荧光分光光度计(PL, Hitachi F-4500 型)分析制备的光催化剂的光生载流子转移和复合情况;采用透射电镜(TEM, Tecnai G2 F20 型)和扫描电镜(SEM, Quanta FEG 250 型)分析样品的形貌;利用光催化装置测试样品的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10) 和 P-CN(1:12) 的 XRD 谱图。

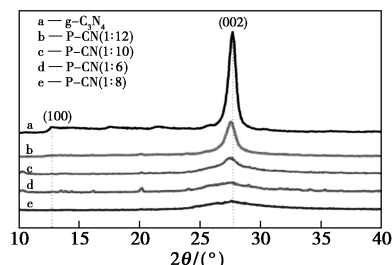


图 1 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10) 和 P-CN(1:12) 的 XRD 谱图

由图可见, $g-C_3N_4$ 在 13.06° 和 27.61° 处有两个明显的特征衍射峰, 其中 27.61° 处衍射峰为芳香物的层间堆积特征峰, 对应于样品类似石墨的层状结构, 晶面指数标记为 (002); 另一个衍射峰出现在 13.06° 处, 该峰为 melon 类物质的特征峰, 对应均三嗪结构中氮孔之间的距离, 晶面指数标记为 (100), 这些均与文献中的报道一致^[2]。通过谱图对比发现, 制备的掺 P 型催化剂与纯 $g-C_3N_4$ 在 27.61° 衍射峰的位置基本一致, 说明引入 P 元素后样品的晶体结构大致没有改变, 仍然为类石墨相的层状结构。同时发现随着 P 元素含量的增加, 样品在 (100) 晶面的衍射峰强度减弱, 可能是因为制备过程中每层 $g-C_3N_4$ 纳米片的位置发生了随机改变。与此同时, 随着 P 元素的引入, 样品位于 (002) 晶面的衍射峰宽化并且峰的强度减弱, 说明 P 的引入会抑制 $g-C_3N_4$ 的晶粒生长, 降低了样品的结晶度, 减小了晶粒尺寸。由布拉格方程可以计算晶面间距, 由谢乐公式可以计算晶粒尺寸, 计算结果见表 1。由表 1 可见, 掺 P 样品的 (002) 面法向晶粒尺寸均小于 $g-C_3N_4$ 的晶粒尺寸, 且 P 元素的含量越高, 样品的晶粒尺寸越小, 更加证明 P 元素的引入会抑制 $g-C_3N_4$

表 1 样品的 XRD 图谱分析

样品	$2\theta/^\circ$	晶面间距/ nm	半峰宽/ $^\circ$	(002)面法向晶粒 尺寸/nm
$g-C_3N_4$	27.680	0.322	0.636	31.22
P-CN(1:6)	27.650	0.322	0.844	23.52
P-CN(1:8)	27.590	0.323	0.730	27.19
P-CN(1:10)	27.412	0.325	0.755	26.28
P-CN(1:12)	27.530	0.324	0.706	28.11

的晶粒生长。另外晶粒尺寸的减小会产生更多的小晶粒, 从而导致掺杂 P 元素样品的纳米片呈现碎片化, 推测这些小晶粒相互堆积会形成更多的 2 次孔, 会增加更多的反应位点, 有利于光催化反应的进行。

2.2 形貌分析

P-CN(1:8) 和 $g-C_3N_4$ 的 SEM 和 TEM 图见图 2。

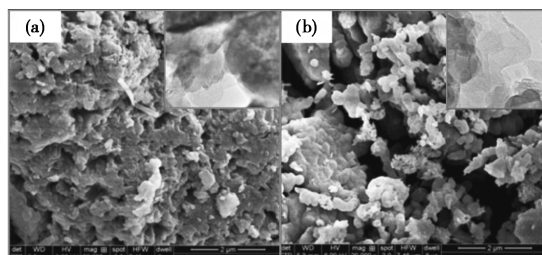


图 2 P-CN(1:8)(a) 和 $g-C_3N_4$ (b) 的 SEM 图
(插图为 TEM 图)

由图可见, P-CN(1:8) 和 $g-C_3N_4$ 均为层状堆积结构, 即符合类石墨相的结构特征。同时也发现, P-CN(1:8) 的纳米片尺寸比 $g-C_3N_4$ 小且其表面有许多小孔及凹陷处, 这可能是由于在样品制备过程中 P 的掺入引起的。而众多的小孔和凹陷会增加样品的比表面积, 比表面积的增加会使降解污染物的反应位点增多, 进而会在某种程度上促使光催化剂催化性能的提升, 这也是 P-CN(1:8) 在光催化反应中展示出极高的光催化效率的原因。

实验还发现, 在 $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ 条件下制备的 $g-C_3N_4$ 为层状堆积结构, 符合 $g-C_3N_4$ 的结构特征, 其中元素 C、N 均匀分布, 说明制备的 $g-C_3N_4$ 均匀性很好。

对 P-CN(1:8) 的 TEM 分析结果表明, 掺 P 样品依然为层状堆积结构, 说明 P 元素的掺入没有改变 $g-C_3N_4$ 的基本层状结构, 这与 XRD 谱图结果一致, 且元素 C、N、P 均匀分布, 进一步说明了 P 元素均匀掺到了 $g-C_3N_4$ 内部。

2.3 UV-Vis 分析

图 3 为 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8) 和 P-CN(1:12) 的 UV-Vis 谱图及 $g-C_3N_4$ 和 P-CN(1:8) 的能带宽度谱图。

由图可见, $g-C_3N_4$ 在紫外光区 ($\lambda < 420\text{nm}$) 有很强的吸收, 并且它的吸收边带处于 $\lambda = 460\text{nm}$ 处, 与文献报道一致^[1]。与 $g-C_3N_4$ 相比, 掺 P 样品的光吸收区域发生明显红移, 且对光的吸收强度提高很多, 说明 P 元素的引入能够拓展样品对可见光的响应范围, 提高对可见光的利用率, 因此会促进样品

光催化性能的提升。同时对比不同掺 P 比例的样

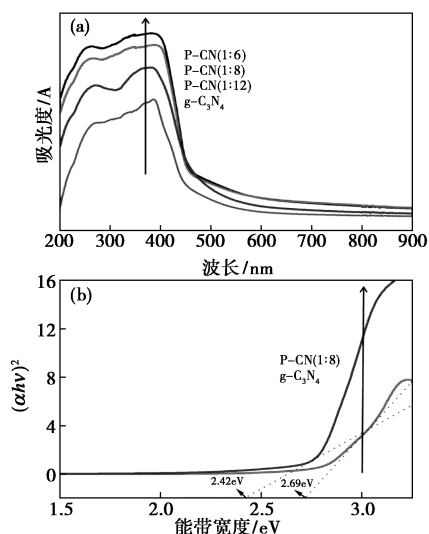


图3 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)和 P-CN(1:12)的 UV-Vis 谱图(a)及 $g-C_3N_4$ 和 P-CN(1:8)的能带宽度谱图(b)

品可以发现,P-CN(1:8)的吸收带边最大为 512nm。利用 Tauc/David-Mott 公式,即 $(Ah\nu)^{1/n} = k(h\nu - E_g)$ 可以对材料的能带宽度进行计算, $g-C_3N_4$ 对应的能带宽度为 2.69eV,P-CN(1:8)对应的能带宽度为 2.42eV,比 $g-C_3N_4$ 小很多。进而说明 P 元素的引入能够减小样品的能带宽度,与 Ding 等^[3]的研究结果一致,这也说明更低能量的光子(即波长更长的光)就可以激发掺 P 样品的光催化反应,因此 P 元素掺入提升了样品的光催化性能。

2.4 XPS 分析

$g-C_3N_4$ 和 P-CN(1:8)的 XPS 谱图见图 4。

由图可见, $g-C_3N_4$ 的 C1s 谱图可分为 3 个峰,峰的位置分别为 283.21eV、284.7eV 和 286.98eV,分别归属为环状结构中 sp^2 杂化的 C 原子(N—C=N)、缺陷态 sp^2 杂化的 C 原子及石墨相结构中的 C 原子^[4-5]。 $g-C_3N_4$ 的 N1s 谱图可分为两个峰,峰的位置分别为 397.56eV 和 399.15eV,分别归属为 sp^2 杂化的 N 原子(C—N=C)、连接环状结构的 N 原子(N—(C)₃)或者层状结构边缘的氨基中的 N 原子[(C)₂—N—H]^[6]。P-CN(1:8)的 C1s 谱图也可分为 3 个峰,N1s 谱图可分为两个峰,与 $g-C_3N_4$ 相比,P-CN(1:8)的 C1s 和 N1s 结合能的位置向低结合能的方向发生偏移,其中 N1s 结合能的位置移动幅度更加明显,这可能是由于 P 元素的引入改变了 $g-C_3N_4$ 中 C 和 N 原子周围的化学环境所导致的,进而说明 P 元素已进入到样品的结构中。

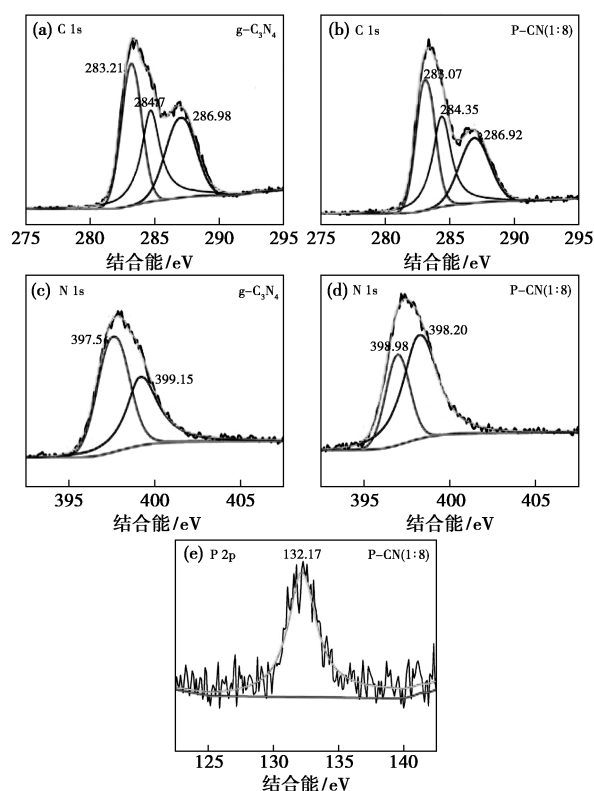


图4 $g-C_3N_4$ 和 P-CN(1:8)中 C、N 和 P 元素的 XPS 谱图

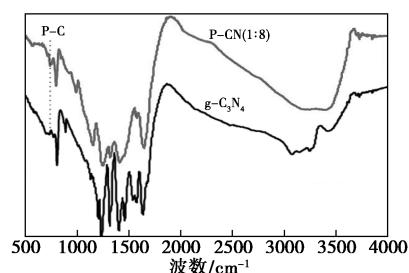
[(a) $g-C_3N_4$ 的 C1s 谱图;(b)P-CN(1:8)的 C1s 谱图;(c) $g-C_3N_4$ 的 N1s 谱图;(d)P-CN(1:8)的 N1s 谱图;(e)P-CN(1:8)的 P2p 谱图]

另外,P-CN(1:8)的 P2p 能级的结合能位置在 132.17eV,报道显示 P—N 和 P—C 键中 P2p 轨道的结合能位置分别位于 133.5eV 和 131.5~132.5eV^[7]。因此推断,P 掺杂 $g-C_3N_4$ 中可能形成了 P—C 键。推测 P 可能存在的掺杂状态有 2 种,即 P 原子可能存在于 $g-C_3N_4$ 结构间隙中或者取代 $g-C_3N_4$ 中的 N 原子形成 P—C 键。Ma 等^[8]采用密度泛函理论计算出 P 原子倾向于发生间隙掺杂,本课题组从实验角度出发并结合表征分析对 P 元素的掺杂态进行了推断,另外从 XPS 分析数据中得出 P 元素的引入导致 C 原子与 N 原子的个数比例增大,说明 P 元素引入后 N 原子的量减少了。

2.5 FT-IR 分析

图 5 为 P-CN(1:8)和 $g-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图。

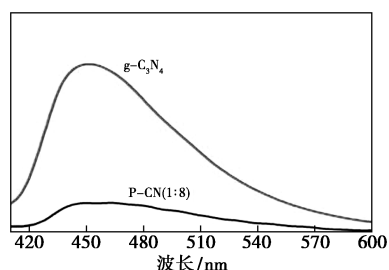
由图可见, $g-C_3N_4$ 在 $810cm^{-1}$ 、 $1200 \sim 1700cm^{-1}$ 和 $3200cm^{-1}$ 左右有 3 个强的吸收带。其中在 $810cm^{-1}$ 处尖锐的吸收峰来源于三嗪环状化合物的伸缩或弯曲振动模式^[9],此说明三嗪为 $g-C_3N_4$ 的基本合成单元。位于 $1200 \sim 1700cm^{-1}$ 的吸收带对应于典型芳香型碳氮杂环(C₃N₃ 和 C₆N₇)中的氮

图 5 P-CN(1:8)和 $g-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图

碳单键和氮碳双键的伸缩振动带。在 3200cm^{-1} 附近的宽吸收带是氢键振动区,与 NH_2 和 NH 基团的伸缩振动有关^[10],说明直接加热三聚氰胺得到的 $g-C_3N_4$ 材料不能完全缩聚,层状结构的边缘有 $N-H$ 键的存在。对比发现 P-CN(1:8)与 $g-C_3N_4$ 的特征吸收峰位置基本一致,说明 P 元素掺杂后并没有改变 $g-C_3N_4$ 的骨架结构。同时也发现 P-CN(1:8)在 760cm^{-1} 附近有明显的吸收峰,然而在纯 $g-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图中不存在,又由于 P—C 键的峰位在 $750\sim 795\text{cm}^{-1}$ 之间,因此推断 760cm^{-1} 附近的吸收峰是由掺 P 样品中 P—C 键的弯曲振动引起的,进而说明 P 原子已经掺杂在 $g-C_3N_4$ 的晶体结构中。

2.6 PL 分析

图 6 为 P-CN(1:8)和 $g-C_3N_4$ 的 PL 谱图。

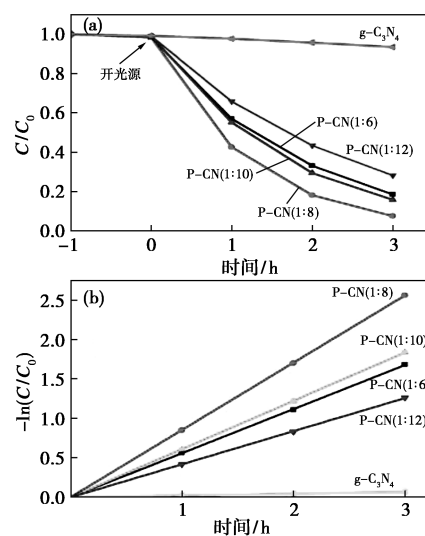
图 6 P-CN(1:8)和 $g-C_3N_4$ 的 PL 谱图
(激发波长 390nm)

由图可见, $g-C_3N_4$ 在波长 450nm 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。P-CN(1:8)的谱图形状和 $g-C_3N_4$ 样品相似,但是其荧光发射峰的强度比 $g-C_3N_4$ 明显减弱。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 P-CN(1:8)光生载流子的复合率比 $g-C_3N_4$ 低很多。进而说明掺杂 P 元素有利于光生电子-空穴对的分离,可以有效地抑制材料的荧光特性,极大地增强了样品的光催化特性,所以 P-CN(1:8)在光催化反应中展示出了极高的光催化效率。

2.7 光催化性能分析

$g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10)

和 P-CN(1:12)对 RhB 可见光催化降解曲线见图 7(a)。

图 7 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10)和 P-CN(1:12)对 RhB 可见光催化降解曲线图(a)和动力学曲线图(b)

由图 7(a)可见, 5mg 的 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10)和 P-CN(1:12)在 3h 对 100mL 13mg/L RhB 的降解率分别为 6.5% 、 81.4% 、 92.3% 、 84.1% 和 71.7% ,掺 P 样品的降解率均明显高于 $g-C_3N_4$,说明 P 元素的引入能够显著地提高样品的催化活性,同时也发现 P-CN(1:8)的降解率最高为 92.3% ,其降解液反应后溶液颜色接近无色,说明 P-CN(1:8)的光催化活性最优。

对 $g-C_3N_4$ 、P-CN(1:6)、P-CN(1:8)、P-CN(1:10)和 P-CN(1:12)光催化降解 RhB 的过程进行动力学拟合,即 $-\ln(C/C_0)$ 关于反应时间 T 的线性方程,结果见图 7(b)。由图可见,此反应符合一级反应动力学方程^[11]。从图中计算得出 5 种试样的降解速率常数 k 分别为 0.022h^{-1} 、 0.564h^{-1} 、 0.852h^{-1} 、 0.612h^{-1} 和 0.420h^{-1} 。掺 P 样品的降解速率常数均明显高于 $g-C_3N_4$,其中 P-CN(1:8)的速率常数最大,为 $g-C_3N_4$ 的 38 倍。综上所述,P 元素的引入能够显著地提高样品光催化降解污染物的速率,即能够明显提高样品的光催化活性,且当 P 原子与 $g-C_3N_4$ 的摩尔比为 $1:8$ 时掺杂制备的样品光催化性能最优。

3 结论

以三聚氰胺、磷酸钠和磷酸铵等为原料对 $g-C_3N_4$ 进行 P 元素掺杂改性,通过一系列实验,确定了最优的掺杂磷源为磷酸钠,将其与制备的 $g-C_3N_4$

通过高温热反应来进行P元素掺杂,且掺杂温度为600℃,掺杂比例为1:8得到的样品P-CN(1:8)光催化活性最高,其对RhB的降解速率常数为g-C₃N₄的38倍。测试结果表明,P元素的掺入会抑制催化剂晶粒的生长,但不会改变催化剂的类石墨相层状结构,同时拓宽了样品对可见光的响应范围,提高了对可见光的利用率,P元素的引入还明显地减小了样品的能带宽度,有效地抑制了光生电子-空穴的复合,进而显著地提高了样品的光催化性能。

参考文献

- [1] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 76-79.
- [2] Zhou X, Xu Q, Lei W, et al. Origin of tunable photocatalytic selectivity of well-defined α -Fe₂O₃ nanocrystals[J]. *Small*, 2014, 10(4): 674-679.
- [3] Ding F, Feng Y P. Structural and electronic properties of C₃N_{4-n}P_n (n=0, 1, 2, 3, 4)[J]. *Comp Mater Sci*, 2004, 30(3/4): 364-370.
- [4] Ge L, Han C. Synthesis of MWNTs/g-C₃N₄ composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, 117/118(18): 268-274.
- [5] 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.

- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 2452-2456.
- [10] Liu L, Ma D, Zheng H, et al. Synthesis and characterization of microporous carbon nitride[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 110: 216-222.
- [11] 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.

收稿日期: 2018-12-10

(上接第195页)

(2) Ni的掺杂可以显著提高ZnAl LDHs的可见光催化活性。当Ni/Zn/Al比值为0.2:2:1时, Ni/ZnAl LDHs具有良好的催化活性。

(3) 催化剂在可见光下降解RhB的能力受RhB浓度和溶液pH的影响。在一定浓度范围内,降解效率随RhB浓度的增加而提高,适宜的pH为中性条件。

(4) 在Ni/ZnAl LDHs光催化剂降解RhB过程中,主要活性物质为羟基自由基。在光催化过程中,光催化剂表面受到紫外-可见光的激发能够产生电子-空穴对,其中空穴发生氧化反应产生羟基自由基,而电子与氧气发生还原反应形成超氧自由基,这些自由基与RhB反应,从而使其降解。降解过程遵循一级动力学方程,但拟合的直线没有通过原点,表明扩散在反应过程中起了部分作用。

参考文献

- [1] 郭馨馨. 层状双氢氧化物(LDHs)复合光催化材料的制备与性能研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2017.

- [2] 徐思民. 层状复合金属氢氧化物光、电催化剂的构筑及其催化机理的理论与实验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [3] 狄广兰, 朱志良. 层状双金属氢氧化物基光催化剂研究进展[J]. *化学通报*, 2017, 80(3): 228-235.
- [4] 王东阳. 锌铜层状氢氧化物的合成及其在光催化剂制备中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [5] 崔显炉. 层状双氢氧化物负载的可见光响应光催化材料的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- [6] 王志强, 刘卫红, 耿凤霞. 过渡金属层状双氢氧化物电催化剂研究进展[J]. *中国材料进展*, 2017, 36(9): 659-666, 658.
- [7] 王金萍. 多金属氧酸盐——层状双氢氧化物超薄膜的合成与性质研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [8] Shibata H N N, Ogura Y, et al. Oxidation and reduction of nitrite ion in the TiO₂ photoinduced catalytic reaction[M]. In *Biosci Biotechnol Biochem*, 2000: 1751-1753.
- [9] Paulo M J, B R de Matos, Ntais S, et al. Effect of monobutylether ethylene glycol on Mg/Al layered double hydroxide: a physicochemical and conductivity study[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(3): 36-42.
- [10] Ma J, Ding J, Yu L, et al. BiOCl dispersed on NiFe-LDH leads to enhanced photo-degradation of Rhodamine B dye[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 109-110: 76-82.

收稿日期: 2018-12-11