

# 一步法合成磷掺杂石墨相氮化碳及其光催化性能

徐 赞, 于薛刚, 单 妍, 刘峰峰, 张宪明, 陈克正

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266042)

**摘 要:** 以尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )和磷酸氢二铵( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )作为原料, 通过热聚合法制备了磷(P)掺杂石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )材料(P-CN)。通过 X 射线衍射、红外光谱、X 射线光电子谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、紫外可见漫反射光谱和  $\text{N}_2$  吸附-脱附对样品进行了表面形貌及结构表征, 通过对罗丹明 B(RhB)的降解实验, 研究了样品的可见光催化性能, 对其催化机理进行了分析。结果表明, 合成过程中磷原子的掺杂会取代  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中的 C 原子, 从而改变  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的表面形貌和电子结构。在可见光条件下, P-CN 材料表现出优异的光催化性能, 其对 RhB 的降解速率明显优于纯氮化碳。其中 3%P-CN 样品催化活性最高, 反应 30 min 时, RhB 降解率达到 96.8%。分析认为, P 原子对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中的 C 原子的取代使 P-CN 样品表面处于富电子状态, 并导致 P-CN 样品导带位置升高, 光电子还原性增强。这些电子与水中的溶解氧形成超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ), 从而使得光催化性能显著提高。

**关 键 词:** 磷; 氮化碳; 可见光; 光催化

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## One-pot Synthesis of Phosphorus Doped G- $\text{C}_3\text{N}_4$ with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity

XU Zan, YU Xue-Gang, SHAN Yan, LIU Feng-Feng, ZHANG Xian-Ming, CHEN Ke-Zheng

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** A series of P-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (P-CN) samples were prepared using urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) and diammonium hydrogen phosphate ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) as raw materials by a simple thermal condensation method. The surface morphologies and structures of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), UV-Vis diffuse reflection spectra (UV-Vis DRS) and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, respectively. The visible-light photocatalytic property was demonstrated for photodegradation of Rhodamine (RhB) solution, and the photocatalytic mechanism for the P-CN samples under visible-light was tentatively proposed. The corresponding results indicate that C atoms in  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  are replaced by P atoms, which modifies the surface morphologies and electronic structures. The as-prepared P-CN samples show remarkably higher photocatalytic efficiency than pure  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for RhB degradation under visible-light irradiation. 3%P-CN sample demonstrates the highest photocatalytic activity, which degrades 96.8% RhB after reaction for 30 min. The replacement of P to C atoms in  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  makes the surface of P-CN in an electron-rich state. Furthermore, the research indicates the conduction band of P-CN shifts to

收稿日期: 2016-05-30; 收到修改稿日期: 2016-09-12

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2012EMQ001); 青岛市基础计划(13-1-4-205-jch); 山东省高等学校优秀中青年骨干教师国际合作培养计划

Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2012EMQ001); Basic Research Program of Qingdao City(13-1-4-205-jch); International Cooperation Program for Young Scholar Sponsored by Shandong Provincial Education Department

作者简介: 徐 赞(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: xuzan4585@163.com

通讯作者: 于薛刚, 副教授. E-mail: yuxuegang2009@163.com; 陈克正, 教授. E-mail: kchen@qust.edu.cn

more negative values, which improves the reduction performance of photoelectron. The electrons in conduction band of P-CN reduce  $O_2$  to  $\cdot O_2^-$  in the reaction system, so that the photocatalytic property are improved significantly.

**Key words:** phosphorus; g- $C_3N_4$ ; visible-light; photocatalysis

随着现代化经济的发展,能源短缺和环境污染成为 21 世纪人类面临的重大问题<sup>[1]</sup>。长期以来,半导体材料以其在光解水制氢以及光催化有机污染物降解方面的潜在应用前景而受到广泛关注<sup>[2]</sup>。传统的无机半导体材料,如  $TiO_2$ , 因其化学稳定、抗磨损、价格低廉和良好的紫外光降解活性等而成为光催化降解环境污染物方面的研究热点。但是,其光生电子-空穴对复合快、量子效率低、光响应范围窄等不足限制了其应用<sup>[3-7]</sup>。因此设计研发新型、高效且具有可见光响应的光催化半导体材料是一个重要的研究方向。

近年来,有机聚合物半导体石墨相氮化碳(g- $C_3N_4$ )因其化学热稳定性好、无毒且原料易得、耐酸碱和便于改性等特点而在光催化领域受到广泛关注<sup>[8-11]</sup>。Wang 等<sup>[12]</sup>首次发现用 Pt 作为共催化剂,g- $C_3N_4$  具有优异的光解水制氢的性能,这又掀起了 g- $C_3N_4$  作为一种非金属光催化剂的研究热潮。但是,体相 g- $C_3N_4$  存在比表面积较小和光生电子-空穴对复合率较高等缺点,光催化效率较低<sup>[7, 13]</sup>。研究者通过不同方法对其进行改性,比如元素掺杂。Xu 等<sup>[14]</sup>通过煅烧三聚氰胺和硝酸铈的混合物合成铈掺杂 g- $C_3N_4$ , 在可见光条件下,铈掺杂 g- $C_3N_4$  对亚甲基蓝的催化降解效率明显提高。但是该方法采用稀土元素掺杂,制备成本较高。Li 等<sup>[15]</sup>通过高温煅烧双氰胺制备出 g- $C_3N_4$ , 再将 g- $C_3N_4$  与葡萄糖按一定比例混合,通过水热法制备 C 掺杂 g- $C_3N_4$ , 在可见光条件下, C 掺杂 g- $C_3N_4$  对亚甲基蓝的降解性能优于 g- $C_3N_4$ 。但该方法制备过程繁琐,能耗高。有研究表明,磷掺杂是改善材料性能的有效途径。Zheng 等<sup>[16]</sup>通过溶胶-凝胶法制备出磷掺杂二氧化钛,其光催化性能显著提高。Hiromitsu 等<sup>[17]</sup>通过等离子体增强化学气相沉积法制备磷掺杂纳米晶金刚石薄膜,其热电发射性能优于氮掺杂纳米晶金刚石薄膜。Zhang 等<sup>[18]</sup>以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BmimPF<sub>6</sub>)和双氰胺为原料,通过共聚合法成功制备出 P 掺杂 g- $C_3N_4$ , 其集光性和导电性均得到提高,使其光电流产率显著提高。因此,对 g- $C_3N_4$  进行磷掺杂改性是一种提高 g- $C_3N_4$  在可见光下光催化活性的有效途径。Zhou 等<sup>[19]</sup>以盐酸胍(Guanidinium hydrochloride)和六氯环三磷腈(hexachlorotriphosphazene)为原料制备 P 掺杂 g- $C_3N_4$ , 二者因结构上的相似使 P 原子更易进入到

g- $C_3N_4$  晶格,但是二者都属于有害物质,对人体危害较大。

本工作采用廉价易得的尿素和磷酸氢二铵为原料,按照不同质量比混合,通过一步法制备出磷掺杂石墨相氮化碳材料。并通过磷掺杂石墨相氮化碳在可见光条件下对罗丹明 B(RhB)的降解研究其光催化性能。最后,本工作对磷掺杂石墨相氮化碳材料的催化机理提出假设,并通过实验进行了验证。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 尿素( $CO(NH_2)_2$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸氢二铵( $(NH_4)_2HPO_4$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 罗丹明 B, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

仪器: Rigaku D/max-rA X 射线衍射仪(XRD), 日本电子公司; Bruker TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪; ESCALABMKII 型 X 射线光电子能谱仪(XPS); JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM); JEOL JEM-1200 型透射电子显微镜(TEM); Cary 500 紫外可见近红外分光光度计; 721 可见分光光度计, 天津市普锐斯仪器有限公司; SX-5-12 型箱式电阻炉, 天津市泰斯仪器有限公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 g- $C_3N_4$ 的制备

称量 10 g 尿素放入盛有 40 mL 超纯水的有盖坩埚中, 搅拌使其完全溶解。然后, 将该溶液放入烘箱中 100℃ 烘干。将烘干好的前驱体放入箱式电阻炉中 500℃ 煅烧 3 h(升温速率为 5℃/min), 随炉冷却。最后, 将所得到的淡黄色固体产物研磨成粉末待用。

#### 1.2.2 P-CN 的制备

10 g 尿素煅烧之后所得 g- $C_3N_4$  约为 0.3 g, 以此为依据制备 P-CN, 具体制备方法如下: 称量 10 g 尿素, 然后按照 P 与 g- $C_3N_4$  质量比 1%、3%、5%、7% 和 9% 称取对应质量的磷酸氢二铵, 再按照制备 g- $C_3N_4$  的过程制备 P-CN。

### 1.3 光催化性能测试

通过样品对 RhB 的降解来表征样品的光催化性能。称量 0.05 g 样品, 超声分散在 200 mL 超纯水中,

加入 1 mL RhB 溶液(1 g/L), 然后采用自行组装的光催化测试装置对其光催化活性进行测量。该装置主要包括: 暗箱、300 W 金卤灯光源、滤波片( $\lambda > 420$  nm)、反应器和机械搅拌装置。反应器距离滤波片 7.5 cm。测试过程如下: 在黑暗条件下搅拌溶液 1 h 以达到吸附脱附平衡; 1 h 后打开光源, 开始取样, 每次取样约 4 mL, 取样间隔 5 min, 半小时后取样间隔 10 min。取样后 8000 r/min 离心 10 min, 取上清液测其吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

图 1 是样品的 X 射线衍射图谱, 从图中可以看出,  $g-C_3N_4$  样品的衍射图谱的两个衍射峰分别出现在  $2\theta = 13.0^\circ$  和  $27.3^\circ$ , 分别对应  $g-C_3N_4$  的(100)和(002)晶面<sup>[12, 20]</sup>。前者对应的是  $g-C_3N_4$  中均三嗪结构的特征峰, 其面间距约为 0.681 nm; 后者对应的是  $g-C_3N_4$  中芳香环结构, 其面间距约为 0.327 nm。一般来说, 掺杂之后物相晶格常数会发生变化, 从而使得衍射峰的位置发生偏移<sup>[21]</sup>。从图 1 可以看出, P-CN 的(002)峰往高角度方向发生了偏移, 晶面间距变小, 这可能是 P 原子掺入  $g-C_3N_4$  晶格所致。

为了进一步研究样品表面结构, 对样品进行了红外测试, 如图 2 所示。对于  $g-C_3N_4$ ,  $3165 \sim 3441$   $cm^{-1}$  处宽峰对应 N-H 的伸缩振动峰; 介于  $1000 \sim 1700$   $cm^{-1}$  之间的峰, 即 1074、1251、1323、1415、1468、1566 和  $1639$   $cm^{-1}$  对应 CN 杂环化合物中 C-N 和 C=N 伸缩振动峰;  $883$   $cm^{-1}$  处的吸收峰对应 N-H 的形变峰。另外,  $810$   $cm^{-1}$  是  $g-C_3N_4$  中三嗪结构的特征峰<sup>[22-23]</sup>。P-CN 的谱图与  $g-C_3N_4$  没有明显差别, 有文献报道, P 掺杂量 30% 时, 在  $950$   $cm^{-1}$  处出现 P-N 键的伸缩振动峰<sup>[18]</sup>, 但在本研究的 FT-IR 中几乎观察不到, 这可能

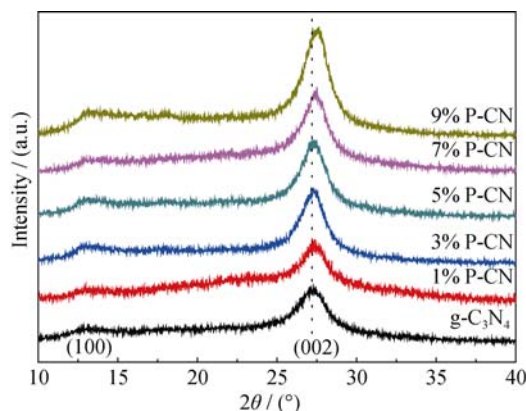


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared photocatalysts

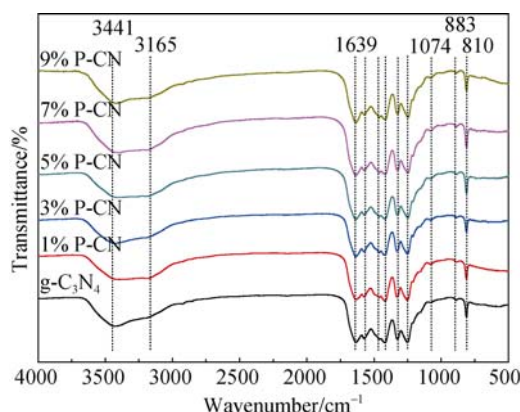


图 2 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of the as-prepared photocatalysts

是由于 P 的掺杂量太低, 表明 P-CN 基本保持着  $g-C_3N_4$  的化学结构。

为了进一步研究样品中 P 元素存在状态, 对样品进行了 XPS 分析, 结果如图 3 所示。图 3(a)中 C1s 的能谱图可以分成 284.8、288.2 和 288.7 eV 三个峰, 其中 288.2 eV 是 N-C=N 结构中 C 原子  $sp^2$  杂化的键能, 284.8 eV 是杂质碳峰, 288.7 eV 是 O-C=O 的键能<sup>[19]</sup>。从图 3 中可以看出, 288.7 eV 的峰很弱, 所以 O-C=O 键的含量应该很低。图 3(b)中 N 1s 的谱图可以分成 398.7、399.5、401.0 和 404.4 eV 四个峰。主峰 398.7 eV 是 C-N=C 结构中 N 原子  $sp^2$  杂化的键能, 399.5 eV 是 N-(C)<sub>3</sub> 的键能, 401.0 eV 是 N-H 的键能, 而 404.4 eV 的峰是电荷效应所致<sup>[19, 24]</sup>。C 和 N 的 XPS 结果进一步说明, P-CN 样品基本保持着  $g-C_3N_4$  的化学结构。图 3(c)中 P2p 的峰在 133.8 eV, 这个峰是 P-N 键的峰<sup>[18]</sup>, 该结果进一步说明 P 原子可能取代了  $g-C_3N_4$  中的 C 原子, 而且 P-N 键的键能比 P-C 键低 1~2 eV<sup>[19, 25]</sup>, 所以 P 取代 C 形成 P-N 键与电负性原理也是一致的。从图 3(d)中可以看出,  $g-C_3N_4$  和 3%P-CN 的价带位置分别在 1.63 和 1.49 eV, P 掺杂之后价带位置上移了 0.14 eV, 表明 P 掺杂改变了  $g-C_3N_4$  的电子结构。

为了表征样品的形貌, 分别对其进行扫描电镜和透射电镜分析, 如图 4 和图 5 所示。从图 4(a)和图 5(a)中可以看出,  $g-C_3N_4$  是层状结构, 而且片层较薄。图 4(a)中  $g-C_3N_4$  片层上可以观测到孔洞, 不过孔洞数目非常少。从图 4(b)~(f)及图 5(b)~(f)中可以清楚地看到, P-CN 依然保持着片层结构, 但是其片层上出现了大量的孔洞, 这些孔洞形成可能是氮化碳形成过程中气体逸出所致<sup>[21, 26]</sup>。从透射电镜照片来看, 3%P-CN(图 5(c))样品片层上孔洞更均匀致密, 这些孔洞会增加样品比表面积。图 4(g)中 3%P-CN 的能

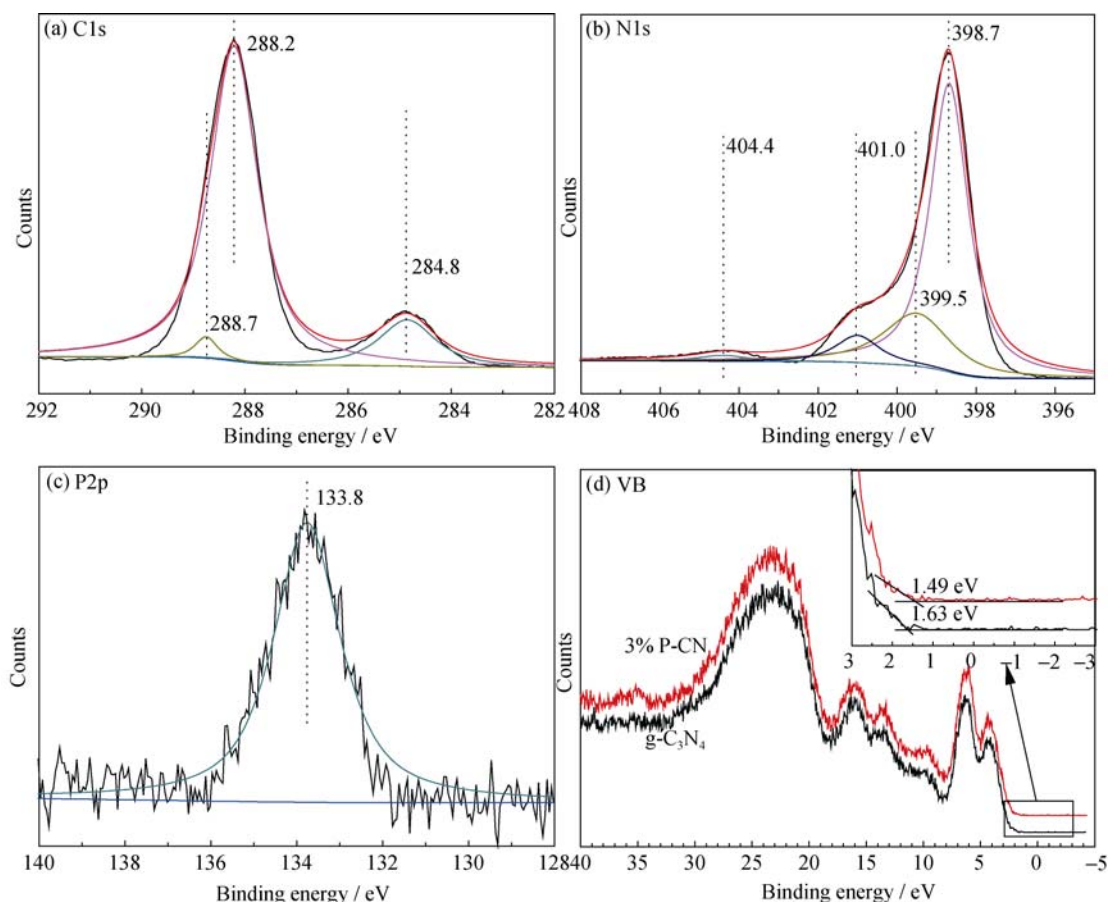


图3 样品的(a) C1s、(b) N1s 和(c) P2p 的 X 射线光电子谱图; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 3%P-CN 的价带谱图, 图中内嵌的是方框区域的放大图(d)  
Fig. 3 XPS spectra of (a) C1s, (b) N1s and (c) P2p for 3%P-CN and XPS valence band (VB) spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 3%P-CN (d) with inset showing the magnification of the area marked with a box

量色散谱图(EDS)中出现了 C、N、P 元素的峰和较微弱的 O 元素的峰。表 1 给出了 3%P-CN 中各元素的含量, P 的含量为 2.29wt%, C/N 原子比约为 0.72, 与理论值 0.75 比较接近。

## 2.2 光催化性能

图 6 是样品在可见光条件下对 RhB 的降解曲线, 在相同条件下测试市售 P25 催化剂作为对比。从图 6 中可以看出, 以 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为催化剂, 在光照 1 h 后, RhB 降解率约为 64%, 其降解速率略慢于 P25 催化剂。而所有 P-CN 样品对 RhB 的降解速率均显著优于 P25 催化剂, 而且以 P-CN 为催化剂, 在光照 40 min 之后, RhB 降解率均达到 94%, 光照 1 h 后, RhB 降解率均达到 97% 左右。随着 P 掺杂量的增加, P-CN 的光催化性能先提高后降低。当 P 掺杂量为 3% 时, RhB 的降解速率最快, 效果最好, 在光照 30 min 之后, RhB 降解率就达到了 96.8%。结果表明, P 元素的掺杂显著提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性。

为了检测样品的循环使用性能, 以 3%P-CN 样品为催化剂, 对 RhB 进行了 6 次降解实验。每次实验结束后, 通过离心方式对样品进行洗涤、回收。

从图 7 中降解曲线来看, 6 次循环降解速率略有差异, 但是降解 30 min 时, RhB 的降解率均能达到 90% 以上, 最终降解率均在 97% 左右, 样品稳定性非常好。

## 2.3 催化机理

为了研究样品的孔结构及比表面积对光催化活性的影响, 对样品进行了氮气吸附-脱附分析, 如图 8。根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的规定, 该曲线属于典型的 IV 型曲线。从图 8 可以看出, 样品的氮气吸附-脱附曲线在低压区吸附量变化不大, 且吸附脱附曲线重合, 主要是多层吸附为主, 同时也说明小孔很少。而到了高压区, 吸附量急剧增加, 出现了 H3 型的滞后环, 这是由于片状颗粒聚集形成的平行板状大孔道所致<sup>[27]</sup>。3%P-CN 样品的 BET 比表面积为 62.51 m<sup>2</sup>/g, 略高于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (52.46 m<sup>2</sup>/g)。另外, 从相应的 BJH 孔径分布曲线可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 3%P-CN 样品的孔径主要分布在 10~100 nm, 这与 SEM 和 TEM 的结果一致。二者的最可几孔径分别在 29.71 nm 和 29.27 nm, 而且 3%P-CN 样品的孔径分布范围变宽。这些孔洞的形成可能有两种原因: (1)磷酸



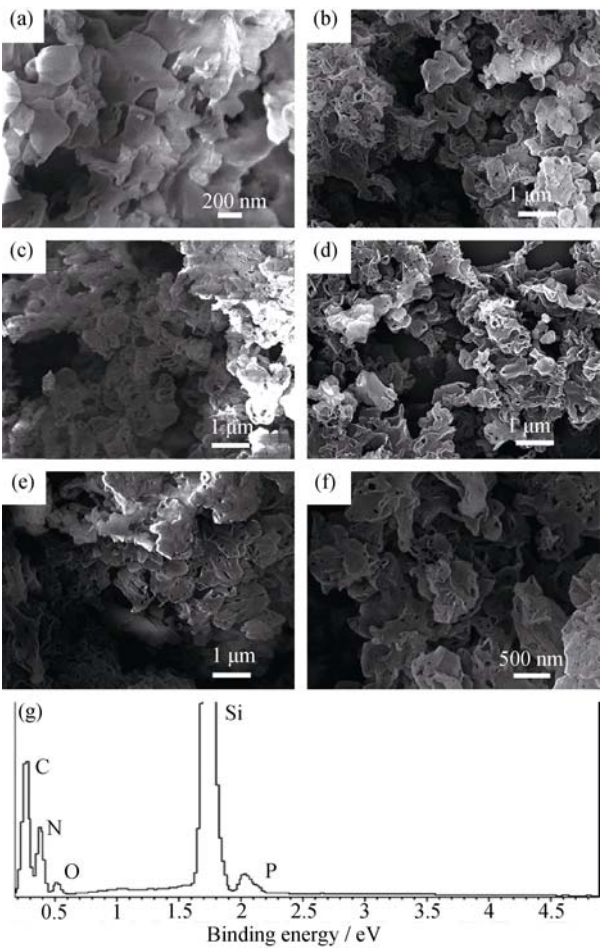


图 4 不同样品的扫描电镜照片及其 EDS 谱图  
Fig. 4 SEM images and EDS pattern of the as-prepared photocatalysts  
(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) 1% P-CN; (c) 3% P-CN; (d) 5% P-CN; (e) 7% P-CN; (f) 9% P-CN; (g) EDS pattern of 3%P-CN

氢二铵高温分解使得逸出的氨气增多; (2)磷酸氢二铵分解后在原来的位置上留下孔洞。这些孔洞在一定程

度上增加了样品的比表面积,使得样品表面活性位点增多,而且这些孔结构又有利于传质过程的进行,但测试表明样品掺杂后比表面积增加有限,因此这并非 P-CN 样品光催化性能提升的主要原因。

样品光催化性能的提高可能是由于 P 原子的掺杂对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电子结构造成了改变。图 9 是样品的紫外-可见漫反射吸收光谱,从图中可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的吸收边大约在 446 nm,根据库贝尔卡-芒克

表 1 EDS 测量的 3%P-CN 样品中各元素含量  
Table1 Element contents of 3%P-CN measured by EDS

Element	wt%	at%
C K	33.42	37.81
N K	54.31	52.70
P K	2.29	1.01
O K	9.98	8.48
Total	100	100

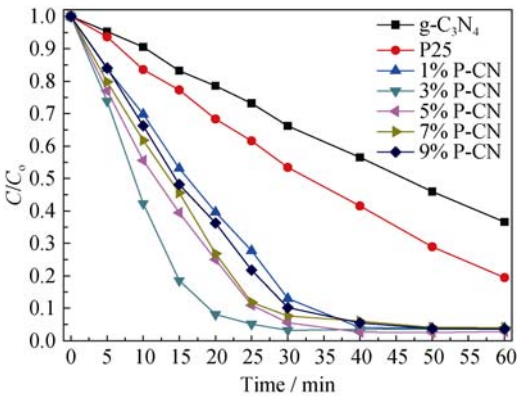


图 6 样品在可见光条件下对 RhB 的降解曲线  
Fig. 6 Degradation curves of RhB under visible-light irradiation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and P-CN

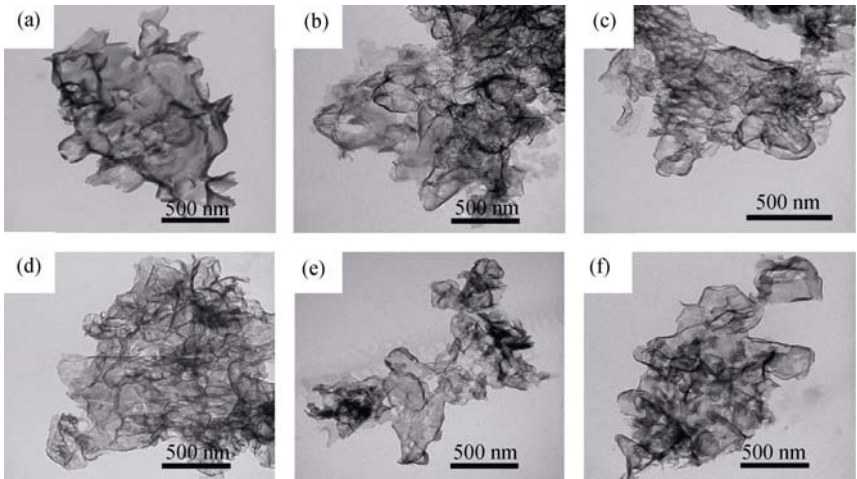


图 5 不同样品的透射电镜照片  
Fig. 5 TEM images of the as-prepared photocatalysts  
(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) 1% P-CN; (c) 3% P-CN; (d) 5% P-CN; (e) 7% P-CN; (f) 9% P-CN

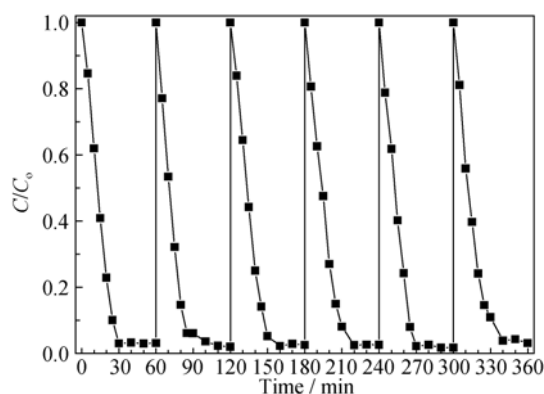


图 7 3%P-CN 的循环使用性能降解曲线

Fig. 7 Cycling runs for the photocatalytic degradation of RhB over 3%P-CN under visible-light irradiation

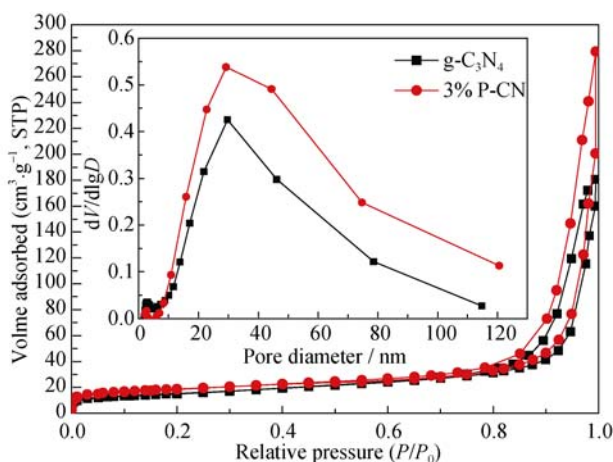


图 8 样品的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 8 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the as-prepared photocatalysts

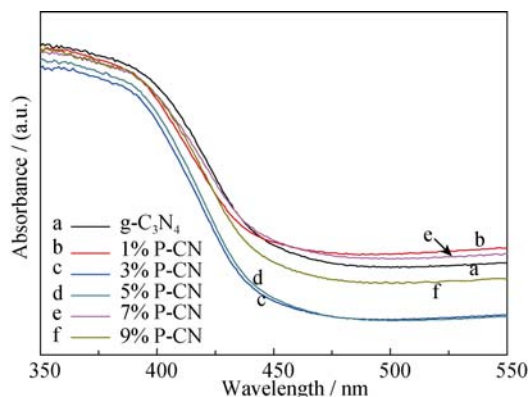


图 9 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 9 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the photocatalysts

(Kubelka-Munk)公式可算出,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  能带宽度约为 2.78 eV, 这与文献[28]的结果一致。但是, 经过掺杂之后, P-CN 样品的吸收边均发生了轻微的蓝移。其中, 3%P-CN 的吸收边大约在 444 nm, 其能带宽度约

为 2.79 eV, 这可能是由于样品片层结构较薄, 发生了量子限域效应所致<sup>[29-30]</sup>。从 UV-Vis 结果分析, 样品的可见光响应范围不但没有增加, 吸收范围反而变窄, 因此, P-CN 催化活性的提高并不是可见光响应范围扩展所致。

在光催化反应过程中, 起到氧化作用的主要有空穴( $\text{h}^+$ )、氢氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )三种活性基团<sup>[31]</sup>。本研究以 3%P-CN 样品为催化剂, 在反应体系中分别加入草酸铵(AO)、异丙醇(IPA)和苯醌(BQ)作为  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  的捕获剂来验证反应体系中起作用的活性基团, 结果如图 10 所示。从图 10 可以看出, 加入 IPA 后, RhB 的降解曲线与不加任何捕获剂的基本一致, 说明反应体系中起氧化作用的不是  $\cdot\text{OH}$ ; 加入 AO 后, RhB 的降解速率略微变慢, 但是最终降解率基本不变, 说明  $\text{h}^+$  在该反应体系中起次要作用; 加入 BQ 后, 降解速率明显变慢, 光照 1 h 后降解率仅有 5% 左右, 说明起主要作用的是  $\cdot\text{O}_2^-$ 。根

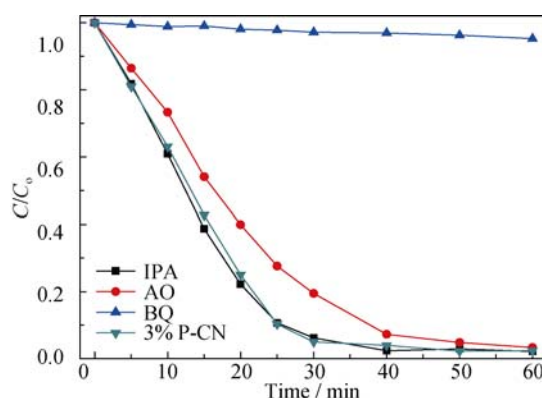


图 10 捕获剂对降解效率的影响

Fig. 10 Effects of a series of scavengers on the degradation efficiency

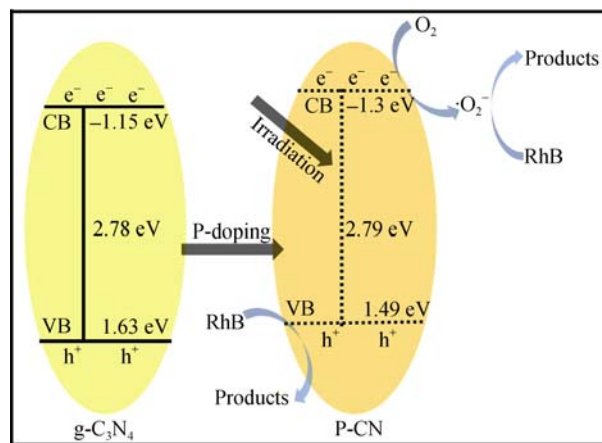
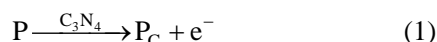


图 11 P-CN 样品催化机理示意图

Fig. 11 Schematic illustration for photocatalytic mechanism of P-CN samples under visible-light irradiation

据以上实验结果, 本文对 P-CN 催化剂的催化机理提出假设。P 原子的掺杂取代 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中 C 原子的位置。其缺陷反应方程式如下:



P 是五价原子, 外层有五个价电子, 但是只有四个可以与周围 N 原子形成共价键。所以, 有一个价电子会因为缺少共价键的束缚而以自由电子的形式存在, 使得样品表面处于富电子状态<sup>[19, 32]</sup>。另外, 由样品的 XPS 价带谱图(图 3(d))和 UV-Vis 结果(图 9)可知, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 P-CN 样品的导带位置分别为 -1.15 和 -1.3 eV, 掺杂后导带位置升高, 光生电子的还原能力也相应增强。在可见光作用条件下, 这些电子与水中的溶解氧形成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 其反应式如下:



水中的超氧自由基与 RhB 反应, 将其氧化分解成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等小分子产物, 使得 P-CN 的光催化性能提高。催化机理示意图如图 11 所示。但是, 图 6 中 P-CN 对 RhB 的降解结果表明, P 掺杂量超过 3% 后降解速率变慢。原因可能是 P 掺杂量过多后, 样品表面电荷增加, 吸附的 RhB 量增加。而由于 RhB 的遮蔽效应, 样品所带电荷与水中的溶解氧接触几率降低, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 产率降低, 使得样品光催化性能降低。

### 3 结论

以廉价易得的尿素、磷酸氢二铵为原料, 通过简单的一步法成功制备了磷掺杂石墨相氮化碳材料。结果表明, P 原子掺杂到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶格中, 使得 P-CN 样品表面处于富电子状态, 并导致 P-CN 样品导带位置升高, 光电子还原性增强, 在可见光照射条件下产生·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 使催化活性提高; 掺杂量过高时, 样品表面吸附 RhB 过多, 导致·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 产率降低, 催化活性降低。当 P 掺杂量为 3% 时效果最佳, 在光照 30 min 之后, RhB 降解率即可达到 96.8%。

### 参考文献:

- [1] 陈秀芳. 石墨相氮化碳的制备、表征及其光催化性能研究. 福州: 福州大学化学化工学院博士学位论文, 2011: 1.
- [2] WANG YU-GUANG. Present research status of nano-sized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, **44**(3): 50–53.
- [3] HUANG TAO, ZHANG GUO-LIANG, ZHANG HUI, *et al.* Progress in preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high performance. *Chemical Industry And Engineering Progress*, 2010, **29**(3): 498–504.
- [4] ZHANG JING, ZHANG YA-PING, YU LIAN-QING, *et al.* Prepa-

ration of nanatitania by hydrothermal method and progress in research of photocatalytic properties thereof. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, **42**(9): 6–9.

- [5] NI GUANG-HONG, FENG PING. Research status and application of nano-titanium dioxide for photocatalyst. *Nanoscience & nanotechnology*, 2010, **7**(2): 81–86.
- [6] ZHANG YA-PING, ZHANG AN-YU, YU LIAN-QING, *et al.* Photoelectrochemical properties of AgX(Cl, Br)-TiO<sub>2</sub> heterojunction nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(3): 269–273.
- [7] WU SI-ZHAN, LI KUI, ZHANG WEI-DE. On the heterostructured photocatalysts Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2015, **324**: 324–331.
- [8] LI CHEN-LU, LUO JIE-RU, CHANG FEI, *et al.* Preparation and applications progress of exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, **42**(17): 10–12.
- [9] 闫婷婷. 典型全氟化合物在介孔氮化碳和磁性介孔氮化碳上的吸附. 南京: 南京理工大学, 2014: 9.
- [10] RAN JING-RUN, MA TIAN-YI, GAO GUO-PING, *et al.* Porous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets for synergistically enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**: 3708–3717.
- [11] GUO SHI-EN, DENG ZHAO-PENG, LI MING-XIA. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**: 1830–1834.
- [12] WANG XIN-CHEN, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat. Mater.*, 2009, **8**: 76–80.
- [13] HUANG ZE-AI, SUN QIONG, LV KANG-LE, *et al.* Effect of contact interface between TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the photoreactivity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: (001) vs (101) facets of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **164**: 420–427.
- [14] XU DONG-DONG, LI XIAO-NI, LIU JUAN, *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of europium-doped graphitic carbon nitride. *Journal of Rare Earths*, 2013, **31**(11): 1085–1091.
- [15] LI YE-PING, WU SHI-LONG, HUANG LI-YING, *et al.* Synthesis of carbon-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2014, **137**: 281–284.
- [16] ZHENG REN-YANG, LIN LI, XIE JING-LIN, *et al.* State of doped phosphorus and its influence on the physicochemical and photocatalytic properties of P-doped titania. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 15502–15509.
- [17] KATO H, TAKEUCHI D, OGURA M, *et al.* Heavily phosphorus-doped nano-crystalline diamond electrode for thermionic emission application. *Diamond & Related Materials*, 2016, **63**:

- 165–168.
- [18] ZHANG YUAN-JIAN, MORI T, YE JIN-HUA, *et al.* Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**: 6294–6295.
- [19] ZHOU YA-JUN, ZHANG LING-XIA, LIU JIAN-JUN, *et al.* Brand new P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: enhanced photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution and Rhodamine B degradation under visible light. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**: 3862–3867.
- [20] DUAN JING-JING, CHEN SHENG, JARONIEC M, *et al.* Porous C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayers@N-graphene films as catalyst electrodes for highly efficient hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2015, **9**: 931–940.
- [21] RONG XIN-SHAN, QIU FENG-XIAN, RONG JIAN, *et al.* Synthesis of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/La and enhanced photocatalytic activity for the degradation of phenol under visible light irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, **230**: 126–134.
- [22] LI KE-XIN, ZENG ZHEN-XING, YAN LIU-SHUI, *et al.* Fabrication of platinum-deposited carbon nitride nanotubes by a one-step solvothermal treatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**: 428–437.
- [23] WANG KE, LI QIN, LIU BAO-SHUN, *et al.* Sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176–177**: 44–52.
- [24] CHEN WEI, LIU TIAN-YU, HUANG TING, *et al.* Novel mesoporous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets coupled with ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets as efficient visible light driven heterostructures with remarkably enhanced photo-reduction activity. *Nanoscale*, 2016, **8**: 3711–3719.
- [25] ZHU YUN-PEI, REN TIE-ZHEN, YUAN ZHONG-YONG. Mesoporous phosphorus-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructured flowers with superior photocatalytic hydrogen evolution performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**: 16850–16856.
- [26] HOU YANG, LI JIAN-YANG, WEN ZHEN-HAI, *et al.* N-doped graphene/porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets supported layered-MoS<sub>2</sub> hybrid as robust anode materials for lithiumion batteries. *Nano Energy*, 2014, **8**: 157–164.
- [27] 赵东元, 万颖, 周午纵. 有序介孔分子筛材料. 北京: 高等教育出版社, 2013: 149–151.
- [28] LI WEI-BING, FENG CHANG, DAI SHI-YUAN, *et al.* Fabrication of sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, **168–169**: 465–471.
- [29] DONG FAN, ZHAO ZAI-WANG, XIONG TING, *et al.* In situ construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**: 11392–11401.
- [30] YE CHEN, LI JIA-XIN, LI ZHI-JUN, *et al.* Enhanced driving force and charge separation efficiency of protonated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic O<sub>2</sub> evolution. *ACS Catal.* 2015, **5**: 6973–6979.
- [31] ZHANG JIN-FENG, HU YING-FEI, JIANG XIAO-LIANG, *et al.* Design of a direct Z-scheme photocatalyst: Preparation and characterization of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **280**: 713–722.
- [32] RUAN LIN-WEI, QIU LING-GUANG, ZHU YU-JUN, *et al.* Analysis of electrical and optical properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with carbon-position doping. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2014, **30(1)**: 43–52.