

# 超分子前驱体制备磷掺杂三维 $g-C_3N_4$ 及其光催化性能

刘京津, 赵 华\*, 李会鹏, 蔡天凤

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 以三聚氰胺、三聚氰酸为原料, 磷酸铵为 P 掺杂剂, 采用超分子自组装法和化学沉淀法制备了 P 掺杂三维石墨相氮化碳 ( $g-C_3N_4$ ) MNP- $x$  [ $x$  为三聚氰胺用量 0.01 mol 时磷酸铵的添加质量 (g), 下同]。通过 XRD、FTIR、XPS、SEM、UV-Vis 和光致发光 (PL) 对 MNP- $x$  进行了表征, 评价了其对于罗丹明 B (RhB) 的光催化降解性能, 使用自由基捕获剂验证了光催化反应中起作用的活性基团, 并推测了反应机理。结果表明, 最佳条件下制备的 MNP-0.08 形貌由  $g-C_3N_4$  (MN) 的一维管状变为三维花束状; P 原子取代部分 C 原子掺杂到  $g-C_3N_4$  结构单元; MNP-0.08 提高了电子-空穴对 ( $e^-h^+$ ) 的分离能力, 改变了能带结构, 价带 (VB) 从 1.96 eV (三聚氰胺制备的纯  $g-C_3N_4$  记作 CN, 下同) 升至 2.00 eV, 导带 (CB) 从 -0.70 eV (CN) 降至 -0.75 eV, 能带间隙 ( $E_g$ ) 从 2.66 eV (CN) 升至 2.75 eV。•O<sub>2</sub><sup>-</sup> 作为主要的活性基团使 MNP-0.08 光催化降解 RhB 能力得到提高, 反应速率常数 ( $k$ ) 为 0.02816 min<sup>-1</sup>, 是 MN ( $k=0.00955$  min<sup>-1</sup>) 的 2.95 倍。能带结构改变、P 作为富电子中心促进载流子分离和 P 掺杂诱导高电荷转移并使受激电子局部化的协同效应使 MNP 比 MN 具备更高的光催化性能。

**关键词:** 石墨相氮化碳; 超分子自组装; 磷; 光催化; 催化剂; 催化技术

中图分类号: X703; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1561-09

## Synthesis and photocatalytic performance of P-doped three-dimensional $g-C_3N_4$ from supramolecular precursors

LIU Jingjin, ZHAO Hua\*, LI Huipeng, CAI Tianfeng

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** P-doped three-dimensional graphitic phase carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) MNP- $x$  ( $x$  denotes additive mass of ammonium phosphate when melamine is 0.01 mol, the same below) was prepared by supramolecular self-assembly and chemical precipitation method using melamine and cyanuric acid as raw materials and ammonium phosphate as P dopant, characterized by XRD, FTIR, XPS, SEM, UV-Vis and photoluminescence (PL), and evaluated for its photocatalytic performance on Rhodamine B (RhB) degradation. The active groups responsible for the photocatalysis were validated *via* free radical trapping agents, while the reaction mechanism was explored. The results showed that the morphology of MNP-0.08 prepared under the optimal conditions changed from one-dimensional tubular shape of  $g-C_3N_4$  (MN) to three-dimensional bouquet, with P atoms replacing some C atoms and doping into  $g-C_3N_4$  structural unit. MNP-0.08 improved the electron-hole pair ( $e^-h^+$ ) separation and changed the energy band structure, with the valence band (VB) increasing from 1.96 eV of pure  $g-C_3N_4$  prepared by melamine (CN, the same below) to 2.00 eV, the conduction band (CB) from -0.70 eV (CN) to -0.75 eV, and the energy band gap ( $E_g$ ) from 2.66 eV to 2.75 eV. The MNP-0.08 photocatalytic degradation of RhB was enhanced by •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, the main reactive group, with a reaction rate constant ( $k$ ) of 0.02816 min<sup>-1</sup>, 2.95 times higher than that of MN ( $k=0.00955$  min<sup>-1</sup>). The synergistic effects of band structure change, P as an electron-rich centre to promote

收稿日期: 2023-07-07; 定用日期: 2023-10-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230556

基金项目: 辽宁省教育厅 2022 年度科研项目 (LJKMZ20220721)

作者简介: 刘京津 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: LJJDHRC@163.com。联系人: 赵 华 (1973—), 女, 副教授, E-mail: zh.113@126.com。

carrier separation, and P doping to induce high charge transfer and localization of excited electrons enabled MNP to display much improved photocatalytic performance than MN.

**Key words:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; supramolecular self-assembly; phosphorus; photocatalysis; catalysts; catalysis technology

超分子自组装是分子由非共价键连接并在平衡条件下自发结合形成稳定有序的聚合物, 此聚合物有着明确的组成和结构, 具有可逆性、特异性和方向性<sup>[1]</sup>。超分子自组装法是没有外加模板的一种自模板法, 这种制备方法具有简单快捷、原料成本低、低环境污染等优势<sup>[2]</sup>。在控制分子自组装方面, 氢键组成的、应用最广的超分子聚合物之一是三聚氰胺-三聚氰酸聚合物。传统三聚氰胺制备的石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 因为可见光利用率低、可见光催化分解水产生氧气的的能力不足以及电子-空穴对 (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) 复合效率过快、比表面积低等缺陷限制了其光催化性能<sup>[3-4]</sup>。在不同条件下通过自组装法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有不同的形貌、物化结构和光电性能, 从而提高了制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能<sup>[5]</sup>。三聚氰胺-三聚氰酸聚合物作为生成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的超分子前驱体在近些年受到广泛的关注, 其拓扑结构影响 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 产物的最终形态和光催化性能<sup>[6]</sup>。研究者已经发现, 在水中三聚氰胺-三聚氰酸会组装成棒状结构, 在二甲基亚砷中会变成花状, 在乙醇中形成高度有序的煎饼状形态, 在氯仿中形成针状形态<sup>[7-8]</sup>。

在超分子自组装前提下, 可以通过引入元素进而调控催化剂的电子结构和表面性质, 从而提高光催化性能。其中, 非金属元素的引入可以高效地改变禁带宽度、价带 (VB) 和导带 (CB) 的位置, 使电子-空穴对复合效率减慢, 这使得生成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化性能得到进一步提升<sup>[9]</sup>。其中, P 元素在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构中的存在可以降低其带隙能量, 提高光生电子-空穴对的分离效率<sup>[10]</sup>。GUO 等<sup>[11]</sup>采用水热法将三聚氰胺与亚磷酸一起反应, 反应过程中部分三聚氰胺水解形成三聚氰酸, 三聚氰酸快速与未反应的三聚氰胺通过分子间氢键组装成六方柱状超分子, 在煅烧后制备出具有六方空心管形貌的含磷 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, P 元素的引入使带隙变窄并提高其导电性, 且空心管状结构增加了比表面积和催化活性位点。用其他方法制备 P 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的含磷化合物有很多, 包括次六氯环三磷腈<sup>[12]</sup>、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐<sup>[13]</sup>和磷酸氢二铵<sup>[14]</sup>。

本文结合构建形貌和元素掺杂的优势, 拟采用超分子自组装法和化学沉淀法, 将磷酸铵作为 P 元素来源, 制备 P 掺杂的三维 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。通过 XRD、FTIR、XPS、SEM、UV-Vis 和光致发光 (PL) 等对样品进行表征, 运用光催化降解染料罗丹明 B (RhB) 反应来评价样品的光催化性能, 使用自由基捕获剂

验证光催化反应中起作用的活性基团, 并推测反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺 (质量分数为 99.5%), 上海易恩化学技术有限公司; 三聚氰酸、磷酸铵、对苯醌 (BQ)、异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、RhB (质量分数为 98%), 天津希恩思生化科技有限公司; 去离子水, 自制。

XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Shimadzu 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司; EscaLab 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SU-8010 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Agilent Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计、Cary Eclipse 荧光分光光度计, 美国 Agilent 公司; JT-GHX-BC 型光化学反应仪, 杭州聚同有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

称取 1.26 g (0.01 mol) 三聚氰胺和 1.29 g (0.01 mol) 三聚氰酸, 分别溶于 25 mL 去离子水中, 得到三聚氰胺溶液和三聚氰酸溶液; 再称取 0.07 g 磷酸铵, 加入三聚氰胺溶液中并完全溶解, 得到三聚氰胺-磷酸铵溶液; 然后, 将三聚氰酸溶液缓慢倒入搅拌中的三聚氰胺-磷酸铵溶液, 生成白色沉淀, 继续在水浴锅中以 100 °C 温度加热, 不停搅拌直到水分蒸干; 将样品收集起来放入烘箱中烘干后用研钵研磨成约 5 nm 粉末, 转移到坩埚并放入马弗炉中, 空气气氛下, 以 5 °C/min 的速率升温至 550 °C 煅烧保温 4 h, 待冷却到室温后, 将样品研磨成约 5 nm 粉末得到 P 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。调整磷酸铵用量为 0.08、0.09、0.10 g, 分别制备不同 P 掺杂量的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 并将样品标记为 MNP-x (x 为磷酸铵用量, g, 下同)。将 1.26 g (0.01 mol) 三聚氰胺和 0.08 g 磷酸铵用同样方法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 记作 CNP; 将 1.26 g (0.01 mol) 三聚氰胺和 1.29 g (0.01 mol) 三聚氰酸用同样方法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 记作 MN; 将只用三聚氰胺制备的纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 记作 CN。将 CNP、MN 和 CN 作为 MNP-x 的对照组。

如无特殊说明, 文中将未煅烧的三聚氰胺、三聚氰胺-三聚氰酸前驱体和 MNP-0.08 分别记作 CM、

MCA 和 MNP。

### 1.3 表征和测试

#### 1.3.1 XRD 测试

对催化剂样品进行晶型结构及物相组成分析, 测试条件: Cu K $\alpha$ , 工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA,  $2\theta=10^\circ\sim 60^\circ$ , 扫描速率为 12 ( $^\circ$ )/min。

#### 1.3.2 SEM 测试

将催化剂在无水乙醇中超声分散后滴加到铜网上, 用 SEM 对催化剂表面形貌进行分析; 分辨率 1.0  $\mu\text{m}$ , 加速电压 5.0 kV, 放大倍数 1~6 万倍。

#### 1.3.3 XPS 测试

用 XPS 对催化剂中元素组成进行分析, 能谱范围 0~500 eV, X 射线光束的光斑面积从 900  $\mu\text{m}$  调整到 200  $\mu\text{m}$ 。

#### 1.3.4 FTIR 测试

将少量样品与 KBr 压片, 在透过率模式下扫描范围为 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.5 UV-Vis 测试

利用紫外-可见-近红外分光光度计对不同浓度待测样品溶液进行吸光度测试。

#### 1.3.6 PL 测试

光致发光光谱是用来表征光催化材料电子-空穴分离效率的一种重要手段。测试条件: 设置激发波长 375 nm, 测试起始波长为 400 nm, 终止波长为 600 nm, 探测器电压设置为 750 V。

#### 1.3.7 光催化性能测试

采用光催化降解 RhB 反应对催化剂进行活性评价, 可见光光源为 300 W 氙灯 (配 420 nm 滤光片), 具体步骤为: 将 50 mg 催化剂分散到 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 水溶液中, 在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡, 然后打开可见光光源, 每间隔 30 min 取样 1 次, 每次 5~10 mL, 并在离心机中离心 (4000 r/min, 10 min), 将离心后上清液收集起来并用紫外-可见-近红外分光光度计测定其在 554 nm 下的吸光度。根据 RhB 溶液质量浓度 ( $x$ ) - 吸光度 ( $y$ ) 标准曲线 [ $y=0.6714x+33.2857$  ( $R^2=0.9111$ )] 得到 RhB 溶液的质量浓度, 并按照式 (1) 计算 RhB 的降解率 ( $D$ , %):

$$D/\% = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\rho_0$  为 RhB 初始质量浓度, mg/L;  $\rho_t$  是在取样时间  $t$  时刻得到的 RhB 溶液的质量浓度, mg/L。

亦采用光催化降解四环素 (TC) 反应对催化剂进行活性评价。过程与上述光催化降解 RhB 反应步骤一致, 并用紫外-可见-近红外分光光度计测定其在 357 nm 处的吸光度。其中, TC 溶液质量浓度 ( $x$ ) - 吸光度 ( $y$ ) 标准曲线为:  $y=0.6286x+32.3810$  ( $R^2=0.9299$ )。

为了验证 MNP 催化剂的稳定性, 在每次降解反应结束后, 离心过滤收集催化剂, 用去离子水和无水乙醇洗涤多次后在 80  $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥, 之后进行 3 次循环实验。

使用 EDTA-2Na、BQ 和 IPA, 分别捕获空穴 ( $h^+$ )、超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 这 3 种活性基团来验证光催化反应中起作用的活性基团。具体步骤为: 将 50 mg 催化剂分散到 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 水溶液中, 分别将 1 mmol/L EDTA-2Na、1 mmol/L BQ 和 0.5 mmol/L IPA 加入反应体系后, 按照光催化降解反应步骤进行实验, 并按式 (1) 计算 RhB 的降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 FTIR 分析

图 1 为 CM、MCA、CN、CNP、MN 和 MNP 的 XRD 谱图。

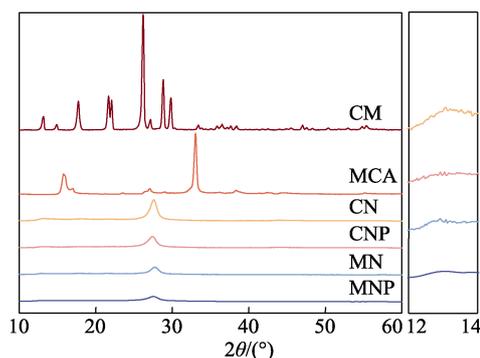


图 1 CM、MCA、CN、CNP、MN 和 MNP 的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of CM, MCA, CN, CNP, MN and MNP

从图 1 可看出, 与 CM 相比, MCA 出现了新的衍射峰,  $2\theta=12.9^\circ$  处衍射峰对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (100) 晶面<sup>[1]</sup>,  $2\theta=28.0^\circ$  处衍射峰对应类石墨层状结构 (002) 晶面, 这表明三聚氰胺和三聚氰酸形成了超分子聚合物<sup>[15]</sup>。从图 1 还可以看出, CN、MN、CNP 和 MNP 均在  $2\theta=12.9^\circ$  和  $27.5^\circ$  附近出现了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 衍射峰, 这与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 标准晶面一致, 说明 P 元素掺杂和超分子自组装法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 均未改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 本身的晶体结构。其中,  $2\theta=12.9^\circ$  处衍射峰来自芳香环的平面内部结构堆积, 对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (100) 晶面。

与 CN 相比, MN、CNP 和 MNP 响应值降低, 证明超分子自组装法和 P 元素的存在抑制了晶体的生长, 使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶格完整性降低。 $2\theta=27.5^\circ$  处衍射峰来自 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 共轭 C—N 杂环的层间堆积, 对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (002) 晶面。与 CN 相比, MN 和 MNP 在 (002) 晶面处衍射峰形貌较宽且强度较弱, 这表明两种样品结晶度低, 衍射峰微弱偏移则表明以三聚氰胺-

三聚氰酸为前驱体采用超分子自组装法制备会使生成的  $g-C_3N_4$  层间距减小且具有更高的缺陷率。与 CN 相比, CNP 在(002)晶面处衍射峰变弱且发生偏移; 与 MN 相比, MNP 在(002)晶面衍射峰强度变弱且发生偏移, 这种情况是  $g-C_3N_4$  内部结构被破坏和 P 掺杂到晶格中所致。

总体来说, 由三聚氰胺制备的纯  $g-C_3N_4$  具有较高的结晶度, 而加入 P 元素后煅烧得到的  $g-C_3N_4$  结晶度大幅降低, 一方面是由于形貌的改变导致晶面暴露减少, 另一方面是 P 元素的引入降低了结构单元之间的连接, 进而抑制了晶体的生长, 但改性后的样品仍然具有  $g-C_3N_4$  主体结构<sup>[16]</sup>。从图上看不到 CNP 和 MNP 中有关 P 的峰, 表明在制备过程中前驱体完全缩合, 并不存在有关磷酸盐的晶体。

图 2 为 CM、MCA、CN、CNP、MN 和 MNP 的 FTIR 谱图。

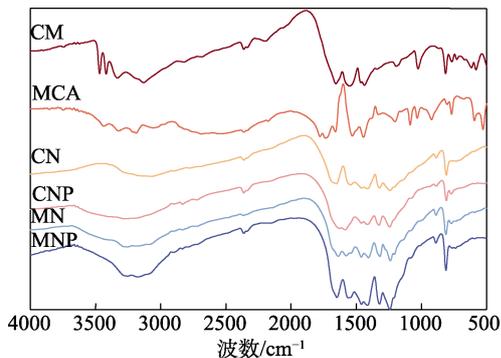


图 2 CM、MCA、CN、CNP、MN 和 MNP 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of CM, MCA, CN, CNP, MN and MNP

从图 2 可看出, CM 与 MCA 吸收峰位置基本一致, 但三聚氰胺和三聚氰酸之间的氢键导致红外谱图出现一些偏移<sup>[17]</sup>。与 CM 相比, MCA 中 C=O 键的伸缩振动吸收峰从  $1780\text{ cm}^{-1}$  向低波数移动到  $1666\text{ cm}^{-1}$ , 三嗪环典型的弯曲振动模式的吸收峰从  $762\text{ cm}^{-1}$  向高波数移动到  $815\text{ cm}^{-1}$ 。再次证明, 三聚氰胺和三聚氰酸超分子前驱体的生成。

从 MN、MNP、CNP 和 CN 谱图可看出, 4 种物质均出现  $g-C_3N_4$  的基本振动模型。  $809\text{ cm}^{-1}$  处为  $g-C_3N_4$  的三嗪重复单元的特征弯曲振动峰,  $1230\sim 1665\text{ cm}^{-1}$  处为  $g-C_3N_4$  中含碳杂环的 C—N 键和 C=N 键的拉伸振动峰。  $3010\sim 3640\text{ cm}^{-1}$  处为未凝聚氨基的 N—H 键和表面吸附的  $H_2O$  分子或是羟基物种 O—H 的伸缩振动峰。相比于 CN, MN、CNP 和 MNP 的峰强度增强, 这说明存在更多的氰基基团使吸电子能力增加, 这有利于抑制光生载流子的复合。MN、MNP 和 CNP 吸收峰位置与 CN 大致相同, 说明超分子前驱体制备的  $g-C_3N_4$  和磷掺杂后制备的

$g-C_3N_4$  仍然保持原先的化学结构, 这与 XRD 结果一致。

### 2.2 XPS 分析

图 3 为 MNP 的 XPS 谱图。

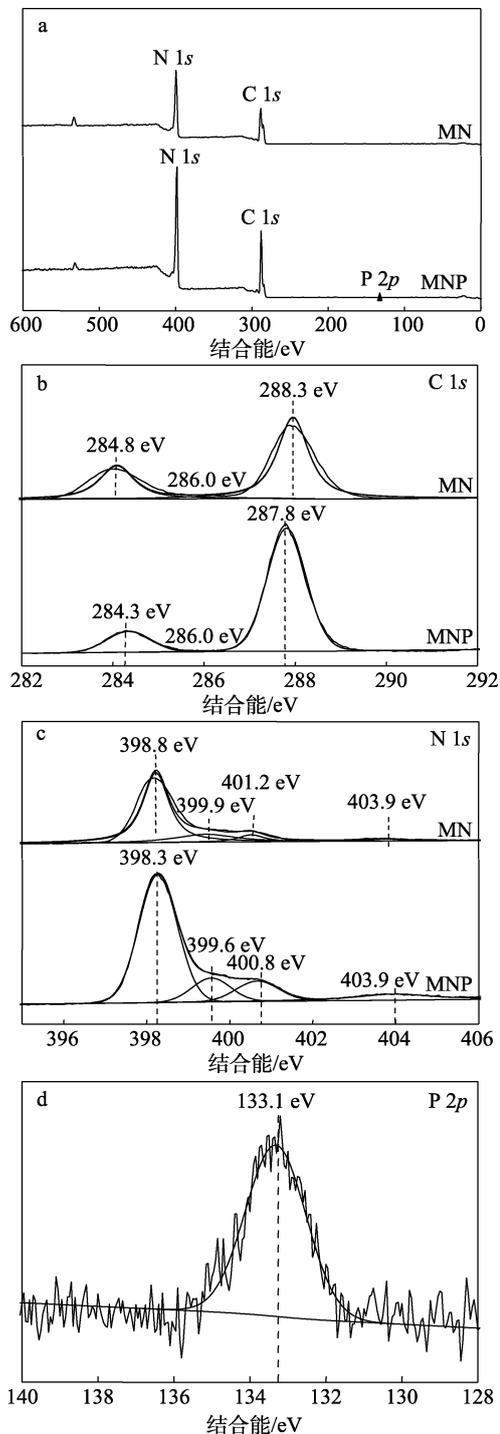


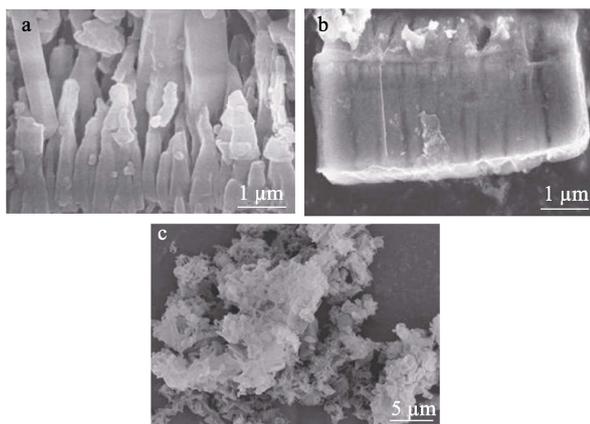
图 3 MN 和 MNP 样品的 XPS 全谱图 (a)、C 1s (b)、N 1s (c) 和 P 2p (d) 的高分辨率 XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of full spectrum (a), high-resolution of C 1s (b), N 1s (c) and P 2p (d) of MN and MNP

从图 3 可见, MNP 中存在 C、N、P 元素, 其 C 1s 能谱图中存在 3 个信号峰, 其中  $284.3\text{ eV}$  处对应外

来杂质的碳峰, 286.0 eV 处对应 C—NH<sub>x</sub> 结构的边缘碳峰, 287.8 eV 处对应 N—C=N 结构 sp<sup>2</sup> 杂化的碳峰<sup>[18]</sup>。MNP 的 N 1s 能谱图存在 4 个信号峰, 398.3 eV 处峰对应 C—N=C 结构中 sp<sup>2</sup> 杂化的 N 原子, 399.6 eV 处峰对应 N—(C)<sub>3</sub> 中的 N 原子, 400.8 eV 处峰对应 N—H, 403.9 eV 处峰为电荷效应所致。XPS 结果进一步阐明, MNP 样品基本保持 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 化学结构。MNP 的 P 2p 能谱图中, 在 133.1 eV 处峰对应典型的 P—N 键, P—N 键的形成符合电负性原理, 因为 P—N 键结合能比 P—C 键高 1~2 eV, 这说明 P 极有可能取代了三嗪环中 C 形成 P—N 键<sup>[13-14]</sup>。根据 XPS 结果可得, MNP 中 C 元素质量分数为 49.63%, N 元素质量分数为 49.79%, P 元素质量分数为 0.58%。MN 中 C/N 质量比为 1.005, MNP 中 C/N 质量比为 0.997, 结果证明, P 元素成功掺杂到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中且取代了部分三嗪环中 C 形成 P—N 键。

### 2.3 SEM 分析

图 4 为 MCA、MN 和 MNP 的 SEM 图。



a—MCA; b—MN; c—MNP

图 4 MCA、MN 和 MNP 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of MCA, MN and MNP

从图 4 可以看出, MCA 是有序排列的柱状结构 (图 4a), MCA 煅烧后的 MN 形貌呈现一维管状结构 (图 4b), 加入 P 后煅烧得到的 MNP 形貌整体呈现三维花束状, 放大后发现有很多折叠卷曲结构形成了多孔结构 (图 4c)。这是由于磷酸铵在加热时产生 NH<sub>3</sub> 等气体使管状结构破裂生成薄片状结构, 又在气体作用下使形貌弯曲形成了三维花束状形貌和多孔结构, 这增大了样品 MNP 的比表面积, 可能会提供更多的反应活性位点, 进而提升光催化性能。

### 2.4 UV-Vis 和 PL 分析

图 5 是 CN、CNP、MN 和 MNP 的 UV-Vis 谱图和禁带宽度图, 图 6 为其能级位置示意图, 图 7 为

其 PL 光谱图。

从图 5 可以看出, 紫外光响应的 CN 的吸收边缘为 463 nm, 紫外光响应的 MN 的吸收边缘为 450 nm, 紫外光响应的 CNP 的吸收边缘为 475 nm, 紫外光响应的 MNP 的吸收边缘为 453 nm。与三聚氰胺制备的纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CN) 相比, MN 和 MNP 带边发生蓝移现象 (图 5a), 这说明 MN 和 MNP 比 CN 层间填充更紧密<sup>[19]</sup>。相比于 CN, CNP 的光吸收范围变窄、光吸收带边发生红移现象, 在 MNP 与 MN 的对比中, 也能观察到此现象。这证明了 P 元素的引入调节了催化剂的光学性质, 增强了其对可见光的响应, 降低了禁带宽度, 这可能有利于光催化性能提升。

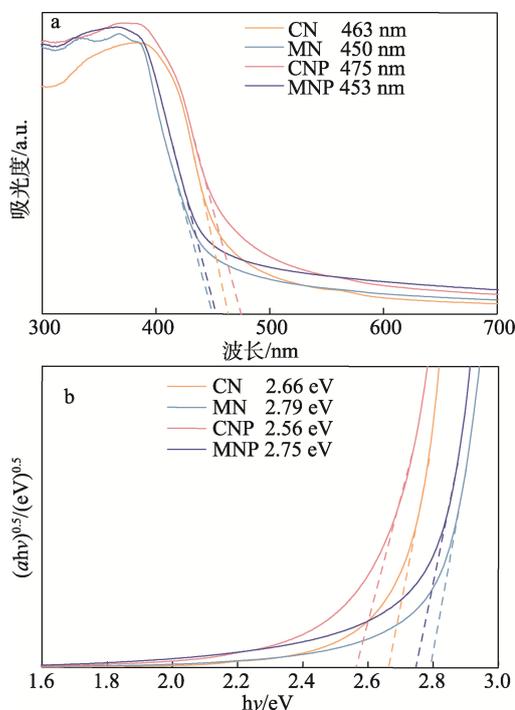


图 5 CN、CNP、MN 和 MNP 的 UV-Vis 谱图 (a) 和禁带宽度 (b)

Fig. 5 UV-Vis spectra (a) and band width (b) of CN, CNP, MN and MNP

通过 Kubelka-Munk 方程<sup>[20]</sup>对 UV-Vis 漫反射光谱计算出禁带宽度 (图 5b), CN、CNP、MN 和 MNP 的禁带宽度分别为 2.66、2.56、2.79 和 2.75 eV。根据 XPS 对 VB 数据进行处理得到 VB 的位置, CN、MN 和 MNP 的 VB 电位分别是 1.96、1.92 和 2.00 eV。由公式  $E_{CB}=E_{VB}-E_g$  ( $E_{CB}$ 、 $E_{VB}$  和  $E_g$  分别为半导体 CB 电位、VB 电位和能带间隙值, eV) 得到样品 CB 电位 (分别为 -0.70、-0.87 和 -0.75 eV), 最终能级位置如图 6 所示。

从图 7 的 PL 谱图可以看出, PL 峰强度高低顺序为: CN>MN>CNP>MNP, 这说明使用超分子自

组装法和 P 掺杂有利于电子和空穴的分离, MNP 具有最高的光生电子-空穴分离能力, 荧光光谱的强度越弱, 光生电子-空穴对的复合效率越低, 光催化性能越好<sup>[21]</sup>。

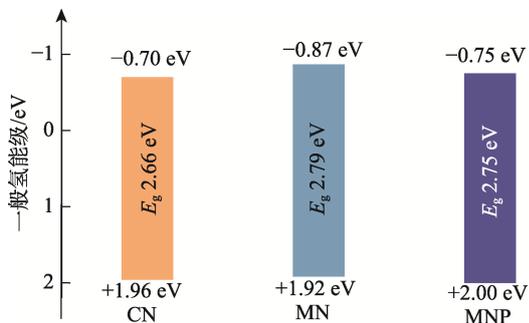


图 6 CN、MN 和 MNP 的能级位置示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the energy level positions of CN, MN and MNP

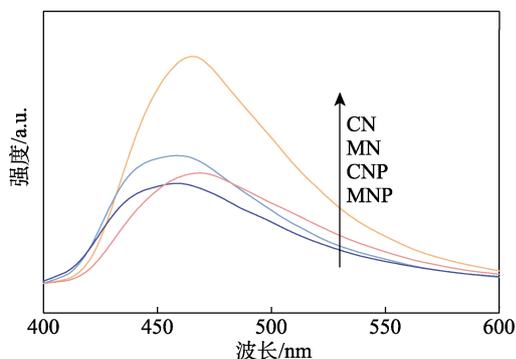


图 7 CN、CNP、MN 和 MNP 的 PL 谱图

Fig. 7 PL spectra of CN, CNP, MN and MNP

### 2.5 催化剂光催化性能分析

图 8 为 CN、CNP、MN 和 MNP-x 在可见光下降解 RhB 性能曲线 (-30~0 min 内为催化剂的吸附平衡时间, 下同)。

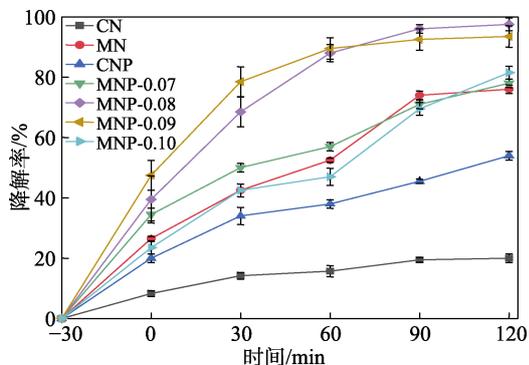


图 8 不同催化剂的光催化降解 RhB 性能

Fig. 8 Photocatalytic performance of RhB by different catalysts

从图 8 可以看出, 当降解时间为 120 min 时, 超分子自组装法制备的 MN 相比于 CN 降解率增大;

随着 MN 中 P 掺杂量从 0.07 g 增加到 0.10 g (MNP-0.07~MNP-0.10) RhB 降解率先增大后减小, 当 P 掺杂量为 0.08 g (MNP-0.08) 时, RhB 降解率最大, 达到 98.18%。

图 9 是根据一级反应动力学方程拟合的曲线和计算出降解 RhB 的反应速率常数结果。可以看出, MNP 具有最大的降解速率常数 ( $k=0.02816 \text{ min}^{-1}$ ) 是 MN 降解速率常数 ( $k=0.00955 \text{ min}^{-1}$ ) 的 2.95 倍, 是 CN 的 21.01 倍; 在掺杂量不变的条件下, 超分子自组装法制备的 MNP 比直接煅烧制备的 CNP 降解速率常数大, 且 MNP 的降解速率常数是 CNP 降解速率 ( $k=0.00463 \text{ min}^{-1}$ ) 的 6.08 倍。因此, MNP 拥有最好的光催化性能。

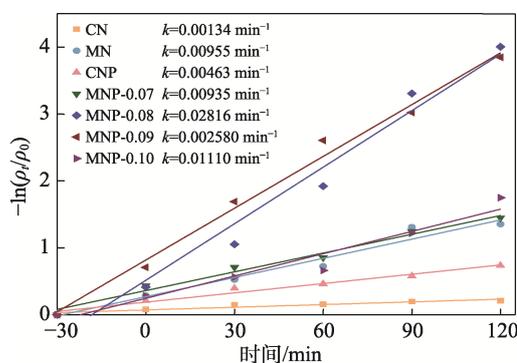


图 9 不同催化剂光催化降解 RhB 动力学拟合曲线

Fig. 9 Kinetic fitting curves of photocatalytic degradation of RhB by different catalysts

图 10 是 MNP 催化剂稳定性实验结果。从图 10 可以看出, 经历 3 次循环后的催化剂降解性能没有明显下降, 基本稳定。催化剂的稳定性是评价催化剂性能的重要指标<sup>[22]</sup>, 图 10 证明 MNP 催化剂的稳定性很好。

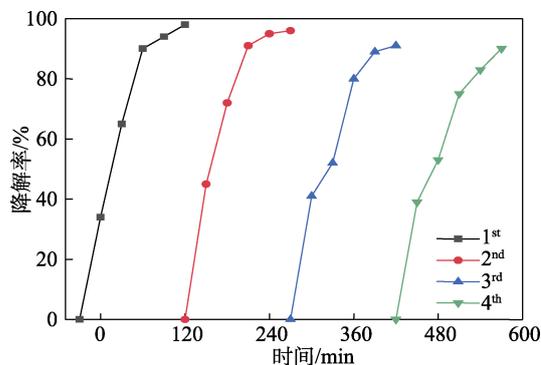


图 10 MNP 光催化降解 RhB 的稳定性

Fig. 10 Stability of MNP in photocatalytic degradation of RhB

图 11 为 CN、MN 和 MNP-x 在可见光下降解 TC 性能曲线。可以看出, 降解时间为 120 min 时, 超分子自组装法制备的 MN 相比于 CN 降解率增大。

当 P 掺杂量为 0.08 g 时 (MNP-0.08) 降解率最大, 达到 95.87%。

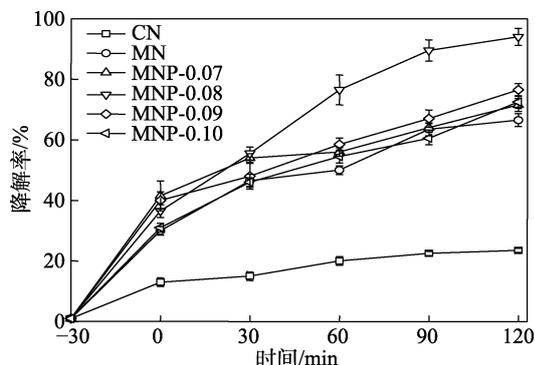


图 11 不同催化剂的光催化降解 TC 性能

Fig. 11 Photocatalytic degradation of TC by different catalysts

图 12 是根据一级反应动力学方程拟合的曲线和计算出降解 TC 的反应速率常数结果。可以看出, MNP 具有最大的降解速率常数 ( $k=0.02161 \text{ min}^{-1}$ ), 是 CN 降解速率常数 ( $k=0.00163 \text{ min}^{-1}$ ) 的 13.26 倍。因此 MNP 拥有最好的光催化性能。

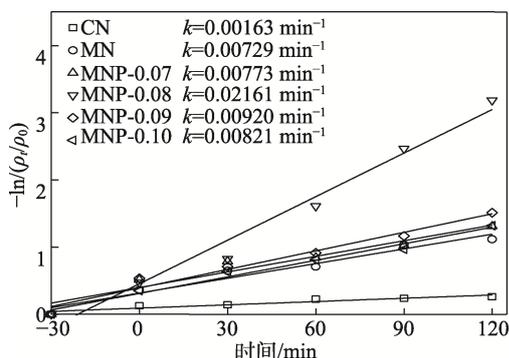


图 12 不同催化剂光催化降解 TC 动力学拟合曲线

Fig. 12 Kinetic fitting curves of photocatalytic degradation of TC by different catalysts

图 13 为捕获剂 (EDTA-2Na、BQ、IPA) 对 CN 和 MNP 光催化降解 RhB 的影响。

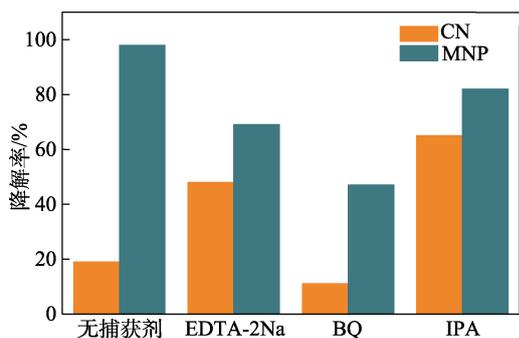


图 13 捕获剂对 CN 和 MNP 降解率的影响

Fig. 13 Effect of scavengers on degradation rate of CN and MNP

可以看出,未掺杂 P 的 CN 光降解 RhB 过程中,  $h^+$  和  $\cdot OH$  捕获剂 (EDTA-2Na 和 IPA) 的加入都促进了 RhB 的降解, 这是因为, EDTA-2Na 在捕获  $h^+$  后会有更多的电子参与到光催化反应, IPA 在捕获  $\cdot OH$  后消耗了电子, 降低了电子-空穴的复合效率, 二者同时作用使降解率提高。但是加入捕获剂 (BQ) 明显抑制了 CN 对 RhB 的降解,  $\cdot O_2$  对污染物降解的贡献率 [贡献率/%=(加入捕获剂前降解率-加入捕获剂后降解率)/加入捕获剂前降解率 $\times 100$ ] 为 46.06%, 说明该反应体系主要依赖  $\cdot O_2$  降解 RhB。

掺杂 P 后的 MNP 降解 RhB 中, 3 种捕获剂的加入都使得降解率有不同程度的下降, 这是因为, P 的掺杂使 VB 位置移动, 导致反应整体内存在  $\cdot O_2$ 、 $\cdot OH$  和  $h^+$  3 种反应活性基团, 并且根据加入捕获剂后反应的抑制程度来看,  $\cdot O_2$  仍然为降解率的主要贡献者,  $\cdot OH$  和  $h^+$  起到了辅助降解的作用。经计算,  $\cdot O_2$  对 RhB 降解的贡献率为 52.49%,  $h^+$  对 RhB 降解的贡献率为 29.63%,  $\cdot OH$  对 RhB 降解的贡献率为 16.95%, 从此数据也可以看出, 该反应体系主要依赖  $\cdot O_2$  降解 RhB。

为了进一步验证捕获实验, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 作为自由基捕获剂, 采用电子顺磁共振技术测定了 MNP 在光照下所产生的活性物种, 结果见图 14。

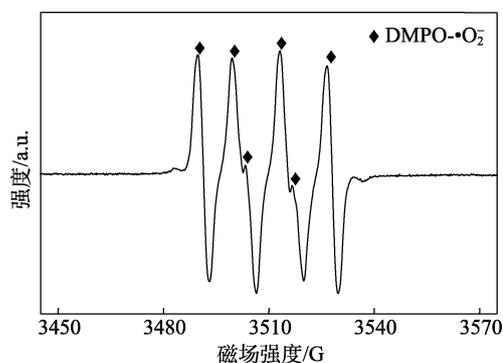


图 14 MNP 的 EPR 谱图

Fig. 14 EPR mapping of MNP

从图 14 可以看出, 典型的六重信号峰对应 DMPO $\cdot O_2$  信号峰, 结果与自由基捕获实验相符合。可见光照到光催化剂时, VB 上的电子被激发并传送到 CB 上, 同时 VB 上相应产生了  $h^+$ 。催化剂表面的电子与水中的溶解氧反应生成  $\cdot O_2$ , VB 电位高使得  $h^+$  能够与 OH 反应产生  $\cdot OH$ , 活性物种将吸附在 MNP 表面的 RhB 分解为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。

图 15 为可能的光催化反应机理。MNP 在可见光照射下激发  $e^-$  从 VB 跃迁到 CB, 留下  $h^+$  在 VB。从图 6 可知, CN 的 CB 为  $-0.70 \text{ eV}$ , MNP 的 CB 和

VB 分别为-0.75 和+2.00 eV, 已知  $O_2/\cdot O_2^-$  和  $OH^-/\cdot OH$  氧化还原电位分别为-0.33 和+1.99 eV<sup>[23]</sup>。因此, CB 中的  $e^-$  能够与  $O_2$  作用生成  $\cdot O_2^-$  ( $O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$ ), VB 中的  $h^+$  与水中  $OH^-$  结合生成  $\cdot OH$  ( $OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$ ), 所以 RhB 可以被  $\cdot O_2^-$  和  $\cdot OH$  降解为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。超分子自组装法增加了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积, 从而提供了更多的活性位点<sup>[22]</sup>。

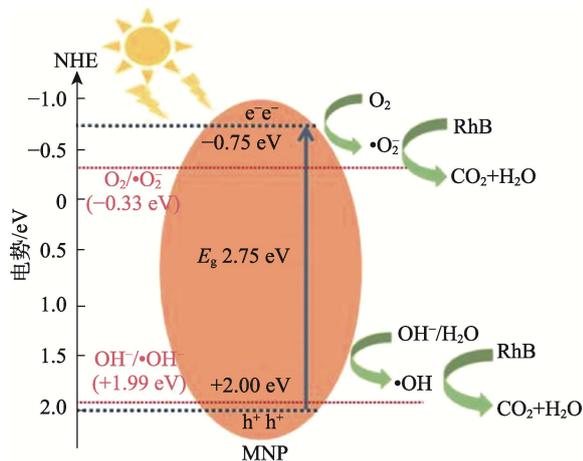


图 15 MNP 光催化降解 RhB 机理图

Fig. 15 Mechanism of MNP photocatalytic degradation of RhB

综合上述结果可知, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 变为三维花束状结构, 缩小了光生载流子的传输距离, 提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 电子-空穴对的分离效率, 能带结构改变。又通过

XPS 分析证实, 煅烧过程中会使引入的 P 原子取代部分 C 原子掺杂到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构单元中, P 可作为富电子中心促进载流子分离<sup>[23]</sup>。光激发下 MNP 发生强烈的电荷转移, 电子从未掺杂区向掺杂区跃迁。C 原子是可以接受激发态电子的位置, 而在 MNP 中掺杂的取代 C 原子的 P 带正电, 比 C 具有更强的核电子相互作用, 所以 P 掺杂诱导高电荷转移并使受激电子局部化, 进一步增加催化反应的活性反应位点。以上协同效应使制备的 P 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具备更高的光催化性能 (图 16)。从表 1 可看出, 本文制备的含磷 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与其他文献制备的元素掺杂型氮化碳相比, 具有更高的降解率和反应速率常数, 进一步说明 MNP 具有更好的光催化性能。

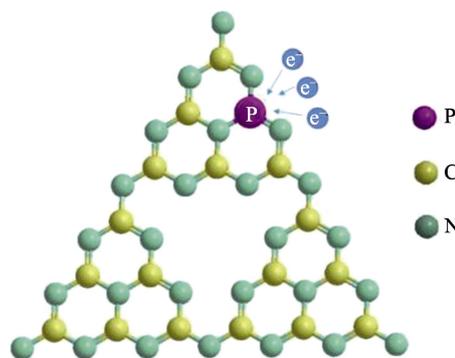


图 16 P 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化性能的提高机理

Fig. 16 Mechanism of improving photocatalytic performance of P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

表 1 不同元素掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解污染物的比较

Table 1 Comparison of degradation of pollutants by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doped by different elements

催化剂	光源	污染物	降解率/%	$k/\text{min}^{-1}$	参考文献
P 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.05 g	300 W Xe 灯	RhB: 10 mg/L×50 mL	98.18, 120 min	0.02816	本研究
Cl 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.03 g	300 W Xe 灯	RhB: 5 mg/L×50 mL	95.00, 240 min	—	[24]
Ce 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.05 g	250 W Na 灯	RhB: 10 mg/L×200 mL	90.00, 120 min	0.0155	[25]
Co/Fe 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.02 g	500 W Xe 灯	RhB: 10 mg/L×25 mL	89.20, 120 min	0.0276	[26]
P 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.05 g	300 W Xe 灯	TC: 10 mg/L×50 mL	95.87, 120 min	0.02161	本研究
Ba 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.05 g	300 W Xe 灯	TC: 20 mg/L×50 mL	91.94, 120 min	0.0175	[27]
N 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.05 g	300 W Xe 灯	TC: 10 mg/L×100 mL	81.74, 60 min	—	[28]
Cl 掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.05 g	300 W Xe 灯	TC: 10 mg/L×100 mL	92.00, 120 min	0.0201	[29]

注: “—” 代表无数据。

### 3 结论

运用超分子自组装法和化学沉淀法, 将磷酸铵作为 P 元素掺杂剂, 在利用简单的合成超分子前驱体基础上加入非金属元素掺杂进行改性, 磷酸铵与三聚氰胺-三聚氰酸前驱体煅烧时可以释放出 H<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>, 使制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形貌从一维管状变成三维花束状, 增大了其比表面积。三维结构提供了更多的反应活性位点, 提升了电子-空穴对分离效率。P 元

素的引入改变了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构, 在光催化降解 RhB 时,  $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$  和  $h^+$  3 种活性基团的协同作用提高了光催化性能, 120 min 时对 RhB 的降解率达到 98.18%, 降解速率常数  $k=0.02816 \text{ min}^{-1}$ , 是三聚氰胺制备的纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CN) 的 21.01 倍, 且拥有较好的稳定性。

### 参考文献:

[1] SHALOM M, INAL S, FETTKENHAUER C, *et al.* Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of

- monomers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(19): 7118-7121.
- [2] NIU H Y, ZHAO W J, LYU H Z, *et al.* Accurate design of hollow/tubular porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from melamine-cyanuric acid supramolecular prepared with mechanochemical method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128400.
- [3] XIE L (谢磊), LIU S (刘帅), SUN Y W (孙有为), *et al.* Research progress of graphite phase carbon nitride photocatalysts[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2021, 34(6): 27-34.
- [4] LI Y H (李昱慧), ZHANG J (张静), ZHANG Y S (张昱岫), *et al.* The research progress of modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2019, 32(2): 1-7.
- [5] GUO Y R (郭雅容), CHEN Z H (陈志鸿), LIU Q (刘琼), *et al.* Research progress of graphitic carbon nitride in photocatalysis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2016, 35(7): 2063-2070.
- [6] ZHANG H Y, LI W C, YAN Y T, *et al.* Synthesis of highly porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanotubes for efficient photocatalytic degradation of sulfamethoxazole[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102288.
- [7] DUAN Y Y, LI X F, LYU K L, *et al.* Flower-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> assembly from holy nanosheets with nitrogen vacancies for efficient NO abatement[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 166-176.
- [8] ZHOU X Z, DING S S, ZHANG B J, *et al.* Dimensional transformation and morphological control of graphitic carbon nitride from water-based supramolecular assembly for photocatalytic hydrogen evolution: From 3D to 2D and 1D nanostructures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 321-328.
- [9] LI Z S, CHEN Q Y, LIN Q C, *et al.* Three-dimensional P-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as an efficient metal-free photocatalyst for visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B model pollutant[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 114: 249-262.
- [10] PENG X M (彭小明), LUO W D (罗文栋), HU Y Y (胡玉瑛), *et al.* Study on the photocatalytic degradation of dyes by phosphorus doped mesoporous graphite carbon nitride[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2019, 39(8): 3277-3285.
- [11] GUO S E, DENG Z P, LI M X, *et al.* Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(5): 1830-1834.
- [12] ZHOU Y J, ZHANG L X, LIU J J, *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]. *Journal Materials Chemistry A*, 2015, 3: 3862-3867.
- [13] ZHANG Y J, MORI T, YE J H, *et al.* Phosphorus-doped carbon nitride solid: Enhanced electrical conductivity and photocurrent generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18): 6294-6295.
- [14] XU Z (徐赞), YU X G (于薛刚), SHAN Y (单妍), *et al.* One-pot synthesis of phosphorus doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2017, 32(2): 155-162.
- [15] CUI Y J, DING Z X, LIU P, *et al.* Metal-free activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 1455-1462.
- [16] LIU H H, CHEN D L, WANG Z Q, *et al.* Microwave-assisted molten-salt rapid synthesis of isotype triazine/heptazine based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 300-313.
- [17] ARRACHAT G, CARCEL C, TRENS P, *et al.* Melamine-functional organosilicon compound and making method[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15: 6279.
- [18] CHEN W, LIU T Y, HUANG T, *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[J]. *National Library of Medicine*, 2016, 8(6): 3711-3719.
- [19] ISHIDA Y, CHABANNE L, ANTONIETTI M, *et al.* Morphology control and photocatalysis enhancement by the one-pot synthesis of carbon nitride from preorganized hydrogen-bonded supramolecular precursors[J]. *Langmuir*, 2014, 30(2): 447-451.
- [20] HUANG T B (黄韬博), XIE C H (谢成瀚), WANG F (王璠), *et al.* Photocatalytic degradation of sulfachloropyridazine in water by flower-like 2D carbon nitride under simulated solar light[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(20): 1-6.
- [21] ZHENG Y (郑云), WANG X C (王心晨). Synthesis of polymeric carbon nitride photocatalysts by supramolecular self-assembly[J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2017, 36(1): 25-32.
- [22] WANG Y S (王雨生), XIA Y Y (夏媛玉), PEI Y J (裴瑜洁), *et al.* Preparation of Pd-based catalyst supported on silver-doped carbon nitride and its catalytic activity in formic acid dehydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 117-123.
- [23] LIANG L, CONG Y F, WANG F X, *et al.* Hydrothermal pre-treatment induced cyanamide to prepare porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with boosted photocatalytic performance[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 98: 107499.
- [24] CHU Y C, LIN T J, LIN Y R, *et al.* Influence of P,S,O-doping on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for hydrogel formation and photocatalysis: An experimental and theoretical study[J]. *Carbon*, 2020, 169: 338-348.
- [25] LEI L, YU F C, LI Y, *et al.* One step to prepare Cl doped porous defect modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> improved visible-light photocatalytic performance for H<sub>2</sub> production and Rhodamine B degradation[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5: 115510.
- [26] JIN R R, HU S Z, GUI J Z, *et al.* A convenient method to prepare novel rare earth metal Ce-doped carbon nitride with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(1): 17-23.
- [27] WANG H (汪辉), LI H P (李会鹏), ZHAO H (赵华), *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B by bimetallic doped carbon nitride[J]. *Chemical research and Application (化学研究与应用)*, 2019, 31(8): 1428-1433.
- [28] BUI T S, BANSAL P, LEE B K, *et al.* Facile fabrication of novel Ba-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards tetracycline elimination under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144184.
- [29] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, *et al.* Nitrogen self-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 17-29.