K掺杂C₃N₄的原位合成、禁带结构解析及其可见光催化性能增强机制

李欣蔚^①, 张会均^①, 文莉^①, 董帆^{①*}, 岑望来^{②*}, 吴忠标^③

① 重庆工商大学催化与功能有机分子重庆市重点实验室, 环境与资源学院, 重庆 400067;

② 四川大学新能源与低碳技术研究院, 成都 610065;

③ 浙江大学环境工程系, 环境污染修复与生态健康教育重点实验室, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: dfctbu@126.com; cenwanglai@scu.edu.cn

2016-03-29 收稿, 2016-04-20 修回, 2016-04-22 接受, 2016-07-11 网络版发表

国家自然科学基金(51478070, 51508356, 21501016)资助

摘要 以硫脲和碘化钾为原料, 采用热聚合法合成了K掺杂g-C₃N₄光催化剂(CN-K), 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线能谱(XPS)、比表面积(BET)、紫外-可见漫反射(UV-vis DRS)和荧光光谱(PL)等对样品进行微结构表征分析, 并在优化晶体结构模型基础上, 采用第一性原理计算模拟并解析能带结构和态密度分布. 结果表明, 掺杂K离子与N形成K-N键, 并存在于g-C₃N₄层间. 在可见光照射下对ppb级NO表现出了显著增强的可见光催化活性和良好的光化学稳定性. CN-K优异的活性可归因于K掺杂作用对g-C₃N₄电子结构的调变. K掺杂作用调节禁带位置, 价带与导带的位置均下移, 其中导带下移幅度高于价带, 使催化剂禁带宽度减小, 因此拓宽了光响应范围, 使其可见光区域吸光能力增强; K掺杂使光生载流子的分离效率增加; K掺杂g-C₃N₄比纯g-C₃N₄的价带位置更正, K的掺杂作用使其光生空穴的氧化能力增强. 本文阐明了K掺杂g-C₃N₄改性作用机理以及其可见光催化净化NO的机理. 本文为光催化剂碱金属改性降解污染物提供了新的认识.

关键词 g-C₃N₄, K掺杂, 可见光催化, 禁带结构, NO净化

近年来, 人们对环境污染和能源短缺问题越来越关注, 这激发了人们对清洁能源太阳能利用的迫切需求. 光催化技术利用太阳能在常温常压下深度降解室内空气污染物并极少产生二次污染在环境净化和能源转换中展现出良好的应用前景^[1-5]. 但光催化材料应用于污染控制和太阳能转换时光量子转换效率太低, 可见光区太阳能利用率低, 这是制约该技术发展的主要问题^[6-8]. 因此, 开发高效、化学性能稳定、廉价和环境友好的可见光光催化剂成为当前国际光催化研究的前沿和发展方向之一. 近年来, 一种仅由C、N两种元素组成的层状半导体材料——石墨相

氮化碳(g-C₃N₄)被发现具有可见光催化性能. g-C₃N₄由于其独特的半导体能带结构和化学稳定性, 被作为一类不含金属成分的新型可见光光催化剂, 引起了科研工作者的广泛关注^[9-15].

g-C₃N₄是一种典型的聚合物半导体, 其结构中的C、N原子以sp²杂化形成高度离域的π共轭体系. 其中, Npx轨道组成的g-C₃N₄的最高占据分子轨道(HOMO), Cpx轨道组成最低未占据分子轨道(LUMO), 它们之间的禁带宽度为2.7 eV, 可以吸收太阳光谱中波长小于475 nm的蓝紫光^[15-17]. 理论和实验表明, g-C₃N₄具有合适的价带和导带位置, 分别为+1.4 eV

引用格式: 李欣蔚, 张会均, 文莉, 等. K掺杂C₃N₄的原位合成、禁带结构解析及其可见光催化性能增强机制. 科学通报, 2016, 61: 2707-2716

Li X W, Zhang H J, Wen L, et al. *In situ* synthesis, band structure analysis and of visible light photocatalysis enhancement mechanism of K-doped C₃N₄ (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2707-2716, doi: 10.1360/N972016-00404

和 -1.3 eV , 满足水解产氢、降解污染物等热力学要求^[18,19]. 此外与传统光催化剂 TiO_2 相比, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下, 有效活化分子氧, 产生超氧自由基, 用于有机官能团的光催化转化和有机污染物的光催化降解^[18].

最近的研究表明, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生电子和空穴复合速率较快, 因此其光催化活性较低. 通常, 在半导体光催化材料中掺杂少量的金属或非金属材料可以改变材料的电子结构^[19], 特别是对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层状结构材料, 其层间距为 0.324 nm , 具有较弱的范德瓦尔斯作用力. 这种特殊结构有利于在其层间插入其他元素从而提高光催化性能有很大帮助^[20,21]. Wang课题组^[22]以二氢二胺和 NH_4I 为原料制备碘离子掺杂碳化氮(CN-I), 其光催化产氢效能得到显著提高. Wang课题组^[23]以 FeCl_3 和二聚氰胺为原料制备了Fe掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$), 发现具有可见光活性 H_2O_2 矿化RhB的光催化反应性能. Ye课题组^[24]采用软化学法, 以 ZnCl_2 加热后处理 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备了Zn掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{Zn-g-C}_3\text{N}_4$), 结果表明 Zn^{2+} 可以显著改善催化剂的可见光吸收能力并促进光载流子迅速分离, 大幅提高了光催化产氢效率. Liu等人^[25]制备了S掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, S的改性作用调控 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能带位置, 拓宽吸光范围到 400 nm , 光催化产氢效率明显增强. Wu等人^[26]以 KCl 和 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 为原料通过高温煅烧制备了K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, K掺杂促进光电子的转移和光生载流子复合速率的降低, 从而其光解水产氢效率得到提高. 然而, 目前K的掺杂位置及其对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能带结构的影响尚未阐明, 需要进一步深入的研究.

本研究以硫脲和KI作为原料, 采用高温聚合法原位制备了K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN-K). 结果表明通过K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的可见光催化活性显著提高, 高于纯的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、P25等传统光催化剂^[27-29]. 本研究通过实验研究与理论计算结合, 阐明了K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性作用机理以及可见光催化净化NO的机理, 为光催化剂的碱金属掺杂改性工作提供了新的认识.

1 实验

(i) 原位合成方法. 本实验所用的化学药品均为分析纯. 称取 10 g 硫脲和适量KI于氧化铝坩埚中, 加入 30 mL 蒸馏水溶解, 得到的溶液在 80°C 条件下烘干, 得到固体混合前驱体. 将得到的固体前驱体放入一个加盖的半封闭氧化铝坩埚中, 放入马弗炉内, 升

温速率为 $15^\circ\text{C min}^{-1}$, 在 550°C 下热处理 2 h . 待反应完成后冷却到室温, 即得到K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$. 煅烧过程中产生的气体用稀碱液收集. 纯的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在没有加KI的条件下制备, 制备参数条件相同, 标记为CN. K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 根据KI/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1%, 3%, 5%, 10%)不同的质量比, 分别标记为CN-K1, CN-K3, CN-K5和CN-K10.

(ii) 光催化剂表征. 采用X射线衍射仪(XRD, model D/max RA, Rigaku Co., 日本)分析样品的晶体结构; 扫描电子显微镜(SEM, JEOL model JSM-6490, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 日本)表征样品的形貌结构; X射线能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250, 美国)分析样品的化学组成与价带位置; 采用 N_2 吸附-解析仪(ASAP 2020, 美国)测定样品的比表面积(BET); 紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS, UV2550PC, SHIMADZU, 日本)和荧光光(PL, F-7000, HITACHI, 日本)分析样品的光学性质.

(iii) 理论计算. 能带结构和晶体结构的计算模型采用周期性超胞结构. 计算软件采用成熟高效的第一性原理计算模拟软件包VASP5.3^[30-32]. 采用赝势处理芯和价电子的互相作用, 平面波截断能设为 500 eV . 使用广义梯度近似交换关联泛函. 使用Monkhorst-Pack方法自动产生 k 空间个点采样分布, k 点取样密度为 $0.04/\text{\AA}$. 对体系进行几何结构优化收敛后, 做单点能和后续性质计算. 采用 $2\times 2\times 3$ 大小的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 超胞作为主体模型. 构建K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 模型时, 将K原子放置于超胞晶格的CN层间. 在 Γ 点对K掺杂位置进行结构优化. 计算K掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构时, k 点设置为 $3\times 3\times 2$, 所有性质计算都在优化收敛后能量最低构型的基础上进行, 保证计算的合理性和灵敏性^[33,34].

(iv) 光催化性能测试. 在室温下, 通过监测连续流反应器中ppb级($1\text{ ppb}=1\text{ }\mu\text{g/m}^3$)NO的浓度来对光催化活性进行评价. 将 0.2 g 样品超声分散在直径为 12 cm 的玻璃圆盘中, 于 70°C 下烘干, 自然冷却后放入容积为 4.5 L ($30\text{ cm}\times 15\text{ cm}\times 10\text{ cm}$)的矩形反应器中心, 反应器上面覆盖了一层石英玻璃, 一个 150 W 的商业卤钨灯垂直安置在反应器上方 20 cm 处. 对于可见光催化活性测试, 采用滤光片去除光束中小于 420 nm 的紫外光. 采用标准空气和原始浓度为 100 ppm ($1\text{ ppm}=1\text{ mg/m}^3$)的NO标准气体来配置低浓度的NO. 调节空气流速为 2.4 L/min , NO气体流速为 15 mL/min , 通过三通阀将空气流和NO气流混合, 得到

初始浓度为600 ppb的NO. 将稀释后的NO通入反应器中, 待NO浓度稳定后开灯. NO_x分析仪(Thermo Scientific, 42i-TL, 美国)每隔1 min进行采样检测并记录NO, NO₂以及NO_x(NO_x包括NO和NO₂)的浓度. NO的去除率(η)可用下式计算:

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\%,$$

C 代表开灯后反应器出口处的NO浓度; C_0 代表开灯前达到吸附解吸平衡时的NO浓度.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1为g-C₃N₄和K掺杂g-C₃N₄样品的XRD图谱. 在27.4°对应的最强峰归因于g-C₃N₄(002)晶面衍射峰, 13.0°的衍射峰对应于(100)晶面^[29]. 从图1(a)中可以看出, 5个样品的XRD谱图都出现了g-C₃N₄的特征峰, 而没有其他杂质峰出现. 图1(b)为衍射角范围为24°~32°的XRD图谱局部放大图. 从图1(b)中可知, 相对纯g-C₃N₄, K掺杂g-C₃N₄位于27.4°的主峰向低角度方向有略微地移动, 这说明由于K⁺离子掺杂进入CN平面, 使得CN平面之间的晶面间距增大. 根据

XRD谱图数据, 可以通过布拉格方程计算出的层间距(表1)^[32]. 其中, 纯g-C₃N₄层间距约为0.322 nm, 由于K⁺离子的掺杂作用, K掺杂g-C₃N₄样品的层间距均增大. K⁺离子直径0.266 nm, 从尺寸大小来看, K⁺能够插入CN层间, 从而造成CN层间距变大. 随着K⁺掺杂量的提高, 层间距从0.322 nm增加至0.326 nm. K掺杂后, 所得催化剂的比表面积有所减小(表1).

2.2 化学形态分析

图2为CN和CN-K5的XPS图谱. 从图2(a)可知, 中CN-K5的C 1s主峰向结合能低的方向移动了0.12 eV. 从图2(b)中可知, N 1s主峰向结合能低的方向移动了0.20 eV. K⁺带正电荷, N带负电荷, K和N之间可能形成K-N键. K-N成键过程中, K原子给出电子, 从而使CN六元环中C 1s和N 1s的结合能均减小. 图2(c)中的I 3d图谱未观察到I的存在, 这表明在热处理前驱体过程中KI完全分解, I离子在热处理过程全部释放, K⁺原位掺杂进入g-C₃N₄. 图2(d)给出了K掺杂CN的XPS图谱, 位于293.0和195.7 eV的结合能可以归属为K 2p_{3/2}和K 2p_{1/2}. 根据XPS结果, 掺杂K元素的原子摩尔比为4.50%, 从图2(d)中可以看出, 纯的CN没有K

图1 (a) 纯g-C₃N₄和K掺杂g-C₃N₄的XRD图谱; (b) 不同K掺杂含量样品的XRD图谱 24°~32°范围的局部放大图

Figure 1 XRD patterns of pure g-C₃N₄ and K doped g-C₃N₄ samples (a) and enlarged drawing of 24°~32° (b)

表1 纯g-C₃N₄和K掺杂g-C₃N₄的比表面积、禁带宽度、内层间距和NO去除率

Table 1 The SBET, band gap, interlayer distance and NO removal ratio of pure g-C₃N₄ and K doped g-C₃N₄ samples

样品	比表面积(m ² /g)	禁带宽度(eV)	层间距(nm)	NO去除率(%)
CN	26	2.45	0.322	22.4
CN-K1	20	2.33	0.323	29.3
CN-K3	16	2.29	0.324	31.3
CN-K5	12	2.18	0.325	35.4
CN-K10	6	2.18	0.326	24.5

图2 CN和CN-K5的C 1s(a)和N 1s(b)XPS图谱. (c) CN-K5的I 3d XPS图谱. (d) 所有样品K 2p XPS图谱

Figure 2 C 1s (a) and N 1s (b) XPS spectra of CN and CN-K5. (c) XPS spectrum of CN-K5 I 3d. (d) K 2p XPS spectrum of all samples

的特征峰值,随着K掺杂含量的增加CN-K样品中K特征峰值强度也在增强.

2.3 形貌分析

CN和CN-K5的SEM和TEM图谱见图3(a)~(d). 通过对比可以发现, K掺杂 $g-C_3N_4$ 的形貌未见明显变化,均为无规则层状结构组成. 图3(e)~(g)为图3(c)对应的EDS能谱图,从图中可知CN-K5样品中存在C, N, K元素,与XPS测试结果一致. 值得注意的是,从图3(g)中可以得出K元素在整个区域的分布是均匀的,这表明掺杂的K原子均匀地分布在 $g-C_3N_4$ 层状结构中.

2.4 紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度

图4(a)为纯 $g-C_3N_4$ 和K掺杂 $g-C_3N_4$ 的UV-Vis DRS图谱. 与纯的 $g-C_3N_4$ 相比, K掺杂的 $g-C_3N_4$ 的吸收带边发生红移,吸光范围向波长更长的可见光区移动,这表明K掺杂 $g-C_3N_4$ 在可见光区域的吸光能力提高. 图4(b)为 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (间接半导体)为纵轴和光子能量为横轴的关系变化图. 通过拟合光吸收边所得的直线与

横轴的截距即为禁带宽度 E_g . 推算出纯 $g-C_3N_4$, CN-K1, CN-K3, CN-K5和CN-K10的禁带宽度分别为2.45, 2.33, 2.29, 2.18和2.18 eV. 由此可见,掺杂样品的禁带宽度都减小了. 掺杂样品禁带宽度减小的原因是 K^+ 的掺杂作用调节禁带位置,样品价带与导带的位置均下移,其中导带下移幅度高于价带.

图5为CN和CN-K5的XPS价带谱. XPS价带谱显示了价带的态密度分布,可以据此推算出价带位置. 由图5可以确定, CN的价带位置是1.57 eV, CN-K5的价带位置是1.85 eV. 根据禁带宽度,可以推算出导带位置,得到CN和CN-K5的能带结构(图6). K掺杂作用调节催化剂禁带位置,价带与导带的位置均下移,价带位置更正的K掺杂 $g-C_3N_4$ 空穴的氧化能力增强. 同时, CN-K5导带下移的程度(+0.55 eV)高于价带(+0.28 eV),催化剂禁带宽度缩短,拓宽光响应范围,使其可见光区域吸光能力增强.

2.5 晶体结构模型与禁带结构解析

模拟计算的CN和CN-K的晶体结构模型经过优

图3 (网络版彩色)CN的SEM(a), TEM(b)以及CN-K5 的SEM(c), TEM(d)图片. (c)图对应的成像元素能谱: (e) C, (f) N, (g) K
Figure 3 (Color online) SEM (a) and TEM (b) images of CN. SEM (c) and TEM (d) images of CN-K. The EDX elemental mapping of C (e), N (f), K (g)

图4 (a) 纯g-C₃N₄和K掺杂的g-C₃N₄ UV-Vis DRS图谱; (b) 不同含量K掺杂g-C₃N₄的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 相对电子能量变化关系图
Figure 4 UV-vis DRS spectrum (a) and the plots of the $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus photon energy (b) of pure g-C₃N₄ and K doped g-C₃N₄ samples

化后, 如图7所示. 其中CN的晶胞参数为: $a=6.98 \text{ \AA}$, $b=7.03 \text{ \AA}$, $c=14.3 \text{ \AA}$. CN-K的晶胞参数为: $a=7.38 \text{ \AA}$, $b=7.38 \text{ \AA}$, $c=13.6 \text{ \AA}$. K⁺掺杂使得g-C₃N₄的晶体结构变得窄高, 层间间距增加, 这与XRD结果是一致的. 从

图7中可知, K⁺存在于g-C₃N₄层间, K与N形成K-N键, 这与XPS的分析结果也是一致的.

图8为利用密度泛函理论(DFT)计算的CN和CN-K的态密度分布图. 通过对比, 可以发现, 由于

图5 CN和CN-K5的XPS价带谱

Figure 5 XPS valence band spectrum of CN and CN-K5

图6 CN和CN-K5的能带图谱

Figure 6 Band spectrum of CN and CN-K5

图7 CN(a)和CN-K(b)的晶体结构模型图(蓝色原子为N, 灰色原子为C, 紫色原子为K)

Figure 7 Crystal structure model of CN (a) and CN-K (b) (blue for N, grey for C, purple for K)

图8 DFT计算的CN和CN-K的态密度分布图

Figure 8 DFT calculate state density distribution of CN and CN-K

K^+ 的掺杂作用, CN-K的导带和价带的态密度均变宽, 这将促进光载流子的扩散迁移. 通过理论计算得到的CN的禁带宽度为1.11 eV, 与实际值相比偏小, 这是由于理论计算的局限性所致. CN-K价带位置向更正的方向移动了0.06 eV, 这与XPS价带谱中结果一致.

2.6 光学性质分析

图9为纯 $g-C_3N_4$ 和 K^+ 掺杂 $g-C_3N_4$ 的PL图谱. 激发波长为330 nm, 从图9中可以看出, 荧光主要出现在可见光区425~600 nm. 其中, 纯 $g-C_3N_4$ 在可见光区域荧光最强, 在 K^+ 掺杂作用下, CN-K荧光峰强度大幅减小. 这表明样品的光生电子-空穴复合速率降低, 载流子分离效率提高. 载流子分离效率提高的原因

图9 样品的室温PL光谱图

Figure 9 Room temperature PL spectrum of pure $g-C_3N_4$ and K doped $g-C_3N_4$ samples

是CN-K5导带和价带的态密度宽化促进光载流子扩散迁移(图8)。

2.7 光催化净化NO的性能

低浓度NO是室外和室内环境中的主要污染物之一,本研究通过可见光催化去除NO气体的去除率来表征样品的光催化性能。之前的研究表明,NO非常稳定,在没有光催化剂而只是单纯光照条件下不会分解^[33,35]。然而,在光催化材料的存在条件下,NO与光催化活性自由基反应,生成HNO₂和HNO₃产物。图10(a)展现出纯的g-C₃N₄和K掺杂g-C₃N₄在可见光条件下的NO去除率。纯g-C₃N₄对NO的去除率为24.0%。在相同条件下,CN-K的可见光催化活性明显提高。CN-K1, CN-K3, CN-K5和CN-K10的NO去除率分别为29.3%, 31.3%, 35.4%, 24.5%, 其中CN-K5的活性最高。对CN-K5样品在同等条件下连续测定5次活性用

于表征其稳定性,每一次测完后的样品未经任何处理直接用于下次的活性测试。从图10(b)中可知,CN-K5在重复使用中略有失活,但保持了较稳定的光催化活性,轻微的失活现象源于反应产物在催化剂表面的积累^[28]。这表明,K⁺掺杂g-C₃N₄不仅具有增强的可见光催化性能,还具有较好的稳定性。

2.8 光催化净化NO的机理

DMPO Spin-trapping ESR光谱用于检测溶液中的·OH和·O₂·。如图11(a)所示,从图中可以清晰观察到在可见光的照射下DMPO··O₂·和DMPO··OH的4个特征强峰,说明在光照条件下产生了·O₂·和·OH。从图中可知,·O₂·的峰强度高于·OH。CN-K5的价带能为1.85 eV,低于OH-/·OH的标准氢电极电势(NHE)1.99 eV和H₂O/·OH的2.37 eV,空穴不能直接将OH-和H₂O氧化为·OH,·OH的来源为·O₂·的转化

图10 纯g-C₃N₄和K掺杂g-C₃N₄去除NO的可见光光催化活性(a)和CN-K5的循环光催化测试(b)

Figure 10 Visible light photocatalytic activity of pure g-C₃N₄ and K doped g-C₃N₄ samples for the removal of NO in air (a) and recycled photocatalytic test of CN-K5 (b)

图11 CN-K5的DMPO Spin-trapping ESR光谱DMPO··OH和DMPO··O₂·图谱(a)和可见光条件下的自由基捕获实验(b)

Figure 11 DMPO Spin-trapping ESR spectrum of CN-K5 for DMPO··OH and DMPO··O₂· (a) and results of trapping of free radicals under visible light (b)

(方程(3)和(4)). 通过对比两种自由基的特征峰值强度可知, $\cdot\text{O}_2^-$ 在光催化反应中起主要作用而 $\cdot\text{OH}$ 作用相对较弱. 此外, 通过标准电极电势差可知, CN-K5的空穴能直接氧化NO(NO_2/NO , 1.03 eV, HNO_3/NO , 0.94 eV)^[36-39].

为确定光催化过程中起主要作用的自由基, 进行可见光条件下的自由基捕获实验. 加入催化剂质量1%的KI为空穴捕获剂, 催化剂质量1%的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为电子捕获剂^[40], 分别对光生空穴和电子进行捕获, 如图11(b)所示. 从图中可知, 加入空穴捕获剂和电子捕获剂过后CN-K5的光催化活性均降低, 由方程(2)~(4)可知光生电子参与了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成, 捕获电子后必然导致光催化活性的降低. 而加入空穴捕获剂过后光催化活性明显下降, NO去除率仅为14%, 比纯的CN都要低, 说明CN-K5的光生空穴直接转移至底物而导致NO降解. 加入空穴捕获剂光催化降解活性下降的程度明显高于加入电子捕获剂, 这表明CN-K5光催化反应过程中空穴直接氧化降解NO占主导因素.

3 结论

本研究以硫脲和KI为原料采用热处理法原位制备了K掺杂g- C_3N_4 , 采用实验与理论计算相结合的方法对其禁带结构和电子结构进行了解析. 在催化剂比表面积没有增加的情况下, K掺杂g- C_3N_4 表现出了大幅增强的可见光催化活性和良好的稳定性, 原因如下: (1) K掺杂拓宽了g- C_3N_4 的光响应范围, 可见光区域的吸光能力增强, 吸收更多光子参与反应(图4); (2) K掺杂g- C_3N_4 比纯g- C_3N_4 价带位置更正, 光生空穴氧化NO的能力增强(图5和6); (3) 由于K的掺杂作用, 光生电荷分离效率增加, 有更多光生电荷参与反应(图8和9). 综合上述3点原因, K掺杂g- C_3N_4 的可见光催化性能显著增强. 研究表明, 通过原位合成方法制备的K掺杂g- C_3N_4 光催化剂具有较高活性和稳定性, 为光催化剂的碱金属掺杂改性提供了新的认识.

参考文献

- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 1995, 95: 69–96
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293: 269–271
- Bian T, Shang L, Yu H J, et al. Spontaneous organization of inorganic nanoparticles into nanovesicles triggered by UV light. *Adv Mater*, 2014, 26: 5613–5618
- Yu H J, Zhao Y F, Zhou C, et al. Carbon quantum dots/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3344–3351
- Zhou C, Zhao Y F, Bian T, et al. Bubble template synthesis of Sn₂Nb₂O₇ hollow spheres for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Chem Commun*, 2013, 49: 9872–9874
- Wang Y, Wang X C, Markus A. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multi-purpose catalysis to sustainable chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 68–89
- Zhang J L, Wu Y M, Xing M Y, et al. Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 715–726
- Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- Xiong T, Cen W L, Zhang Y X, et al. Bridging the g- C_3N_4 interlayers for enhanced photocatalysis. *ACS Catal*, 2016, 6: 2462–2472
- Zhang J, Chen X, Takanabe K, et al. Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angew Chem Int Ed*, 49: 441–444
- Kazuhiko M, Wang X, Nishihara Y, et al. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4940–4947
- Zhang J S, Wang B, Wang X C. Carbon nitride polymeric semiconductor for photocatalysis (in Chinese). *Prog Chem*, 2014, 26: 19–29 [张金水, 王博, 王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化. *化学进展*, 2014, 26: 19–29]
- Cui W, Li H, Sun Y J, et al. Light photocatalytic air purification (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3221–3229 [崔雯, 李茜, 孙艳娟, 等. 石墨型 C_3N_4 在泡沫陶瓷表面的原位负载及可见光催化空气净化应用. *科学通报*, 2015, 60: 3221–3229]
- Wang X C, 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
- 15 Dong F, Sun Y, Wu L, et al. Facile transformation of low cost thiourea into nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocatalyst with high visible light photocatalytic performance. *Catal Sci Technol*, 2012, 7: 1332–1335
- 16 Wang X C, Siegfried B, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catal*, 2012, 2: 1596–1606
- 17 Zhang J S, Chen X, Takanabe K, et al. Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angew Chem*, 2010, 1: 441–444
- 18 Zhang J L, Chen F, He B. Photocatalysis (in Chinese). Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2004. 44 [张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化. 上海: 华东理工大学出版社, 2004. 44]
- 19 Dong F, Wang Z, Sun Y, et al. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 401: 70–79
- 20 Ge L. Synthesis and photocatalytic performance of novel metal-free g-C₃N₄ photocatalysts. *Mater Lett*, 2011, 17: 2652–2654
- 21 Yang X H, Wang H J, Lu X F, et al. Solid-state synthesis of graphite-like C₃N₄ and its reversible Li⁺ intercalation (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2009, 11: 1166–1170 [杨晓晖, 王红军, 陆希峰, 等. 石墨型 C₃N₄ 的固态合成及嵌锂性能研究. 化学学报, 2009, 11: 1166–1170]
- 22 Zhang G, Zhang M, Wang X C, et al. Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2013, 2: 805–809
- 23 Fu X, Antonietti M, Wang X C, et al. Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11658–11659
- 24 Wang Y, Hong J, Zhang W, et al. Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: Remarkably enhanced activity by dye sensitization. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1703–1711
- 25 Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11642–11648
- 26 Wu M, Yan J M, Tang X, et al. Synthesis of potassium-modified graphitic carbon nitride with high photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Chem SusChem*, 2014, 7: 2654–2658
- 27 Li Q Y, Zhang J W, Jin Z S, et al. A novel TiO₂ with a large amount of bulk intrinsic defects-visible-light-responded photocatalytic activity induced by foreign trap (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 1007–1013 [李秋叶, 张纪伟, 金振声, 等. 含高浓度本征缺陷的新型 TiO₂: 外来陷阱诱导产生可见光光催化活性. 科学通报, 2013, 58: 1007–1013]
- 28 Marias F, Letellier S, Cezac P, et al. Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 2318–2330
- 29 Dong F, Lee S C, Wu Z B, et al. Rose-like monodisperse bismuth subcarbonate hierarchical hollow microspheres: One-pot template-free fabrication and excellent visible light photocatalytic activity and photochemical stability for NO removal in indoor air. *J Hazard Mater*, 2011, 15: 346–354
- 30 Segall M D, Lindan R L, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 31 Axel L, Gemming S, Spaldin N A. First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite. *Phys Rev B*, 2009, 80: 104–110
- 32 Marina V K, Nicholas M, De Leeuw S W. Density-functional simulations of lithium intercalation in rutile. *Phys Rev B*, 2003, 65: 235–423
- 33 Li Q, Liu H, Dong F, Fu M. Hydrothermal formation of N-doped (BiO)₂CO₃ honeycomb-like microspheres photocatalysts with bismuth citrate and dicyandiamide as precursors. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 408: 33–42
- 34 Hu J M, Wang R, Wang C T, et al. Crystal X-ray diffraction pattern and derivation of Bragg equation. *College Phys*, 2015, 34: 1–2 [胡建民, 王蕊, 王春婷, 等. 晶体 X 射线衍射模型和布拉格方程的一般推导. 大学物理, 2015, 34: 1–2]
- 35 Zeng Z, Lu P, Li C, et al. Removal of NO by carbonaceous materials at room temperature: A review. *Catal Sci Technol*, 2012, 11: 2188–2199
- 36 Liu H, Meng X, Dao T D, et al. Conversion of carbon dioxide by methane reforming under visiblelight irradiation: surface-plasmon-mediated nonpolar molecule activation. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 39: 11545–11549
- 37 Dong F, Li Q Y, Ho W K, et al. The mechanism of enhanced visible light photocatalysis with microstructurally optimized and graphene oxide coupled (BiO)₂CO₃ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1915–1923 [董帆, 李秋燕, 何詠基, 等. 微结构优化与 GO 耦合大幅提高(BiO)₂CO₃ 可见光催化性能的机制. 科学通报, 2015, 60: 1915–1923]
- 38 Ge S, Zhang L. Efficient visible light driven photocatalytic removal of RhB and NO with low temperature synthesized In(OH)_xS_y hollow nanocubes: A comparative study. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3027–3033
- 39 Dong F, Wang Z Y, Li Y, et al. Immobilization of polymeric g-C₃N₄ on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10345–10353
- 40 Dong F, Zhao Z W, Sun Y, et al. An advanced semimetal-organic Bi spheres-g-C₃N₄ nanohybrid with spr-enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 12432–12440

***In situ* synthesis, band structure analysis and of visible light photocatalysis enhancement mechanism of K-doped C₃N₄**

LI XinWei¹, ZHANG HuiJun¹, WEN Li¹, DONG Fan¹, CEN WangLai² & WU ZhongBiao³

¹ Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Functional Organic Molecules, College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

² Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

³ Department of Environmental Engineering, Key Laboratory of Polluted Environment Remediation and Ecological Health of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

For the past few years, air quality has surged to worldwide attention. For NO_x purification, semiconductor photocatalysis as a green technology that could use sunlight to purify air pollutants, provides an attractive alternative to decrease pollution. Recently, polymeric graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) materials have drawn intensive attention because of its metal-free and high-hardness features, reliable chemical inertness, thermal stability, as well as its versatile optical, electrochemical, and efficient photocatalytic properties. But pure g-C₃N₄ suffers from rapid recombination of photo-generated electron-hole pairs resulting in low photocatalytic activity. Thus, several coping modifying methods were employed to improve the photocatalytic performance of g-C₃N₄. The present work developed a facile *in situ* method to construct novel k-doped g-C₃N₄ (CN-K) structure with molecular composite precursors. In this work, the samples were prepared via pyrolysis of thiourea and a certain amount of KI as the potassium source in a muffle furnace. Different mass ratio (1%, 3%, 5%, 10%) of K-doping g-C₃N₄ samples were prepared by changing the amount of KI. The as-prepared samples were systematically characterized by XRD, SEM, TEM, XPS, BET, UV-vis DRS and PL. Material studio was used to simulated the crystalline structure of potassium doped g-C₃N₄. The bond structure of as-prepared samples can be theoretical calculation by DFT theoretical calculation. Both the experimental and theoretical calculation results indicated that potassium ion which were formed chemical bond with nitrogen existed in the interlayer of g-C₃N₄. The modified catalyst exhibited outstanding photocatalytic activity and photochemical stability towards degradation of NO at ppb-level under visible light irradiation. The superior activity can be ascribed to the significant function of potassium ion worked on morphological structure, band gap and electronic-hole recombination of as prepared samples. Firstly, evidenced by valence band XPS and DFT theoretical calculation, potassium doping has the function of modifying band-gap, making for down-shift both conduction band and valence band, however, The extent of the conduction band down shifting more than the valence band, shortening down the optical band gap more while making a significant enhancement of the solar light response range, thus the absorption capacity of as prepared samples strengthen significantly. Secondly, the separation efficiency of photon-generated carriers increased with potassium doped in the interlayer of g-C₃N₄ verified by room temperature PL spectra. Thirdly, the *in situ* K-doped g-C₃N₄ showed higher oxidation capacity of photo-induced holes for degradating NO, ascribed to a more positive valence band. Integrated three factors, purification efficiency of NO has been significantly improved. This work could provide a new perspective for modification of photocatalyst with alkali metals and mechanism understanding of NO degradation.

g-C₃N₄ K, doping, visible light photocatalysis, density functional theory, NO purification

doi: 10.1360/N972016-00404