

## N和F共掺杂C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备及其可见光催化性能

薛彪 傅炀杰 谭盟 张超 李宁毅 杨凌轩 郑淑贞 王齐\*

(浙江工商大学环境科学与工程学院,杭州 310018)

**摘要:**针对氮化碳(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)光生电荷易复合、光催化性能有限的不足,我们制备N和F共掺杂C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),以提升其光催化性能。利用NH<sub>4</sub>F在高温下原位分解产生的HF和NH<sub>3</sub>,对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>刻蚀的同时实现N和F双元素共掺杂。以氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)为对照,制备N掺杂C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、比表面积测试和电化学表征手段研究N、F共掺杂对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形貌、成分、结构和物化性质等的影响规律。相比于C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>呈多孔状,比表面积增大,光生电荷的生成、分离和转移均被促进,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化还原Cr(VI)的速率是C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的2.6倍、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的1.7倍。进一步考察了不同前驱体(尿素、双氰胺和三聚氰胺)对制备C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的影响,发现以尿素为前驱体的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与NH<sub>4</sub>F的质量比为3:2时,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>呈现最佳的光催化性能。催化剂用量、光照强度、空穴捕获剂浓度的增加和pH的降低均能提高Cr(VI)还原速率。在NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>浓度为0.1 g·L<sup>-1</sup>、pH=3、c<sub>EDTA-2Na</sub>=2 mmol·L<sup>-1</sup>、40 min可见光照射后,Cr(VI)去除率达到90%。5次循环实验表明,优化制备的NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化还原Cr(VI)的性能保持良好,具有较高的稳定性。

**关键词:**光催化; C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Cr(VI)还原; N、F共掺杂

中图分类号: O614; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)10-2047-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.204

## Preparation and Visible Light Photocatalytic Properties of N and F Co-doped C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

XUE Biao FU Yang-Jie TAN Meng ZHANG Chao

LI Ning-Yi YANG Ling-Xuan ZHENG Shu-Zhen WANG Qi\*

(School of Environment Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To overcome the shortcomings of carbon nitride (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), such as easily recombination of photogenerated charges and limited photocatalytic activity, this study explored a method to prepare NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via co-doping of N and F into C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with improved photocatalytic performance. Using HF and NH<sub>3</sub> produced by the *in-situ* decomposition of NH<sub>4</sub>F at high temperature, dual elements doping was achieved while etching C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. N-doped C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was prepared by using ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl) as a control sample. The effects of N and F co-doping on the morphology, composition, structure, and physicochemical properties of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were studied using scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), specific surface area, and electrochemistry. Compared with C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> had porous and increased specific surface area, and the generation, separation, and transfer of photogenerated charges were promoted. The photocatalytic reduction rate of Cr(VI) by NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was 2.6 times that of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 1.7 times that of N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectively. The influence of different precursors (urea, dicyandiamide, and melamine) on the preparation of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was further investigated. It was found that when the mass ratio of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with urea as a precursor to NH<sub>4</sub>F was 3:2, NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> showed the best photocatalytic performance. Furthermore, the reduction rate of Cr(VI) can be enhanced with the increase of catalyst dosage, light intensity, hole trapping agent concentration, and decrease in pH. After 40 min visible light irradia-

收稿日期:2022-05-30。收修改稿日期:2022-08-15。

国家自然科学基金(No.21876154)、浙江省属高校基本业务费专项资金(No.JRK22001)、浙江师范大学“先进催化材料”教育部重点实验室和浙江省“固体表面反应化学”重点实验室开放课题(No.KLMEACM202104)、浙江省教育厅一般科研项目(No.Y202147596)资助。

\*通信联系人。E-mail:wangqi8327@zjgsu.edu.cn

tion with  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ , pH=3 and  $c_{\text{EDTA-2Na}}=2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the Cr(VI) removal efficiency reached 90%. Five cyclic runs indicated that the optimized NF- $\text{C}_3\text{N}_4$  remained good performance and high stability for photocatalytic reduction of Cr(VI).

**Keywords:** photocatalysis;  $\text{C}_3\text{N}_4$ ; Cr(VI) reduction; N and F co-doping

非金属氮化碳( $\text{C}_3\text{N}_4$ )因具有可见光响应、无毒、稳定性强等特点,作为光催化领域的明星催化剂,被广泛研究。但纯 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的光生电子-空穴对极易复合,光催化性能有待大幅提升。近年来,对 $\text{C}_3\text{N}_4$ 进行元素掺杂、共聚合、引入缺陷、构建异质结等方法被广泛探索<sup>[1-2]</sup>。其中,元素掺杂可从原子水平对 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的能带结构进行调控<sup>[3-5]</sup>,有利于促进光生载流子的分离。引入金属或非金属原子取代 $\text{C}_3\text{N}_4$ 中的N或C原子,可产生晶格缺陷,进而引入杂质能级,降低带隙能。以非金属元素掺杂为例<sup>[6-9]</sup>,O、F、N、P、S、C和I等元素均被成功掺入 $\text{C}_3\text{N}_4$ 晶格。例如,Zhou等向尿素中加入柠檬酸,通过一锅法合成了N掺杂 $\text{C}_3\text{N}_4$ <sup>[7]</sup>,在保留 $\text{C}_3\text{N}_4$ 原始结构的同时,增强了可见光吸收和光生载流子的分离转移性能。Wang等在 $\text{C}_3\text{N}_4$ 中引入F后, $\text{C}_3\text{N}_4$ 的带隙变窄,加速了可见光下光催化制氢及苯氧化成苯酚的进程<sup>[8]</sup>。Shevlin等制备了F掺杂 $\text{C}_3\text{N}_4$ <sup>[9]</sup>,其在分解水制氢方面表现出更佳的光吸收和光催化活性。

然而,在单元素掺杂的光催化剂中,电荷平衡很难维持,掺杂剂会引入光生电子-空穴对的复合中心,导致相对较差的电荷转移能力。有趣的是,不同杂原子的共掺杂可通过电荷补偿效应克服电荷转移限制。迄今,已报道多种组合的非金属元素共掺杂 $\text{C}_3\text{N}_4$ ,包括P和S、S和N、I和P、B和F共掺杂等<sup>[2,10-12]</sup>,显著提升了 $\text{C}_3\text{N}_4$ 光催化降解污染物、还原 $\text{CO}_2$ 、产氢等性能。

氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )因在高温时分解产生HF和 $\text{NH}_3$ ,可原位刻蚀半导体光催化剂和提供N、F掺杂源,常被用作N和F共掺杂的前驱体对 $\text{TiO}_2$ 进行改性<sup>[13]</sup>。但是,未见研究报道将二者用于共掺杂改性 $\text{C}_3\text{N}_4$ 。因此,我们尝试以 $\text{NH}_4\text{F}$ 为改性剂,与不同前驱体(尿素、双氰胺、三聚氰胺)制备的 $\text{C}_3\text{N}_4$ 混合煅烧,在高温聚合的过程中,利用 $\text{NH}_4\text{F}$ 原位分解产生的HF和 $\text{NH}_3$ ,对聚合物刻蚀的同时实现N和F双元素掺杂(NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ )。以氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )为对照,制备单一氮掺杂的N- $\text{C}_3\text{N}_4$ 。以Cr(VI)为目标污染物,考察不同材料的可见光催化性能。结合多种表征手段,探究材料

结构与性能的关系及可能的反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

所用试剂均为分析纯。双氰胺、尿素、三聚氰胺、乙二醇、无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、无水亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )均购于上海凌峰化学试剂有限公司; $\text{NH}_4\text{F}$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 购于上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 的制备

将15 g前驱体(尿素、双氰胺或三聚氰胺)在马弗炉中500 °C煅烧2 h<sup>[14]</sup>,分别标记为 $\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-M}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-T}$ ,随后经水洗、烘干、研磨。将已制备的 $\text{C}_3\text{N}_4$ 粉末与 $\text{NH}_4\text{F}$ 按质量比3:2混合研磨,之后在与 $\text{C}_3\text{N}_4$ 制备条件相同的温度下再次煅烧,得到NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 。作为对照,其他条件相同,将 $\text{NH}_4\text{F}$ 替换为 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,得到N- $\text{C}_3\text{N}_4$ 。

### 1.3 测试与表征

使用Regaku D/Max-2500进行X射线衍射(XRD)测试(扫描范围10°~90°,X射线源为Cu K $\alpha$ ,X射线波长0.154 178 nm,工作电压40 kV,工作电流40 mA);使用TU-1901紫外可见分光光度计测试紫外可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS,扫描范围为200~800 nm);使用Quantachrome Autosorb-IQ测定Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积;为了确认掺杂F的状态和含量,对样品用0.1 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠进行预处理,洗去表面吸附的F<sup>-</sup>离子<sup>[15]</sup>,使用Thermo Scientific K-Alpha进行X射线光电子能谱(XPS)测试确认元素种类及电子结构;使用扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌,使用能谱分析仪(EDS)测定元素种类及含量(电压为3 kV)。

通过滴涂法将粉体光催化剂制备成膜电极(工作电极)<sup>[16]</sup>,以Ag/AgCl电极和铂电极为参比和对电极,用CHI 660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行三电极体系测试。以氙灯为光源(XQ-500,上海蓝晟电子有限公司,500 W,100 mW·cm<sup>-2</sup>),添加滤光片得到可见光( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ )。在0.1 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和0.1 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 混合溶液中测

定光电流,在0.5 mol·L<sup>-1</sup>的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中测定平带电势和电化学阻抗谱(EIS)。

以Cr(VI)为目标污染物,考察光催化性能。称取50 mg催化剂加入到50 mL浓度为80 μmol·L<sup>-1</sup>的Cr(VI)溶液中,并加入1 mL浓度为0.1 mol·L<sup>-1</sup>的EDTA-2Na作为空穴捕获剂。调节pH=3,暗反应30 min后开灯,间隔取样。可见光光源为300 W氙灯( $\lambda \geq 420$  nm)。采用二苯碳酰二阱法在540 nm波长下测定吸光度<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化性能

以Cr(VI)为目标污染物,考察不同改性方法制备的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(以尿素为前驱体)可见光催化性能的影响。如图1a所示,Cr(VI)去除率呈现NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的趋势。拟合的准一级动力学常数从0.028 min<sup>-1</sup>提升到0.073 min<sup>-1</sup>。可见,在C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>高温聚合过程中添加NH<sub>4</sub>Cl和NH<sub>4</sub>F均能提升光催化性能,其中NH<sub>4</sub>F效果更佳。在此基础上,

测试黑暗条件下NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对Cr(VI)的还原情况,可知Cr(VI)浓度几乎不随时间变化,排除暗吸附去除的途径。图1b为NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>体系中二苯碳酰二阱法测定Cr(VI)的UV-Vis吸收光谱图,随着可见光照射时间的延长,Cr(VI)吸光度逐渐降低,40 min后Cr(VI)去除率超过90%。

进一步考察了C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NH<sub>4</sub>F不同起始质量比对NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化性能的影响规律,结果如图1c所示。随着NH<sub>4</sub>F含量的提升,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化还原Cr(VI)的性能呈现先上升后下降的趋势,当C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NH<sub>4</sub>F质量比为3:2时,所制催化剂具有最佳的光催化性能。在优化得到最优NH<sub>4</sub>F添加量的基础上,对比了不同前驱体(尿素、双氰胺或三聚氰胺)制备C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的区别,结果如图1d所示。使用尿素为前驱体煅烧并用NH<sub>4</sub>F改性的NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对Cr(VI)的还原效果最佳。而使用三聚氰胺和双氰胺作为原材料煅烧并共掺杂改性的NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-M和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-T还原效果较差。因此,除非特别标注,后续本文涉及的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>均以尿素为前驱体制备。

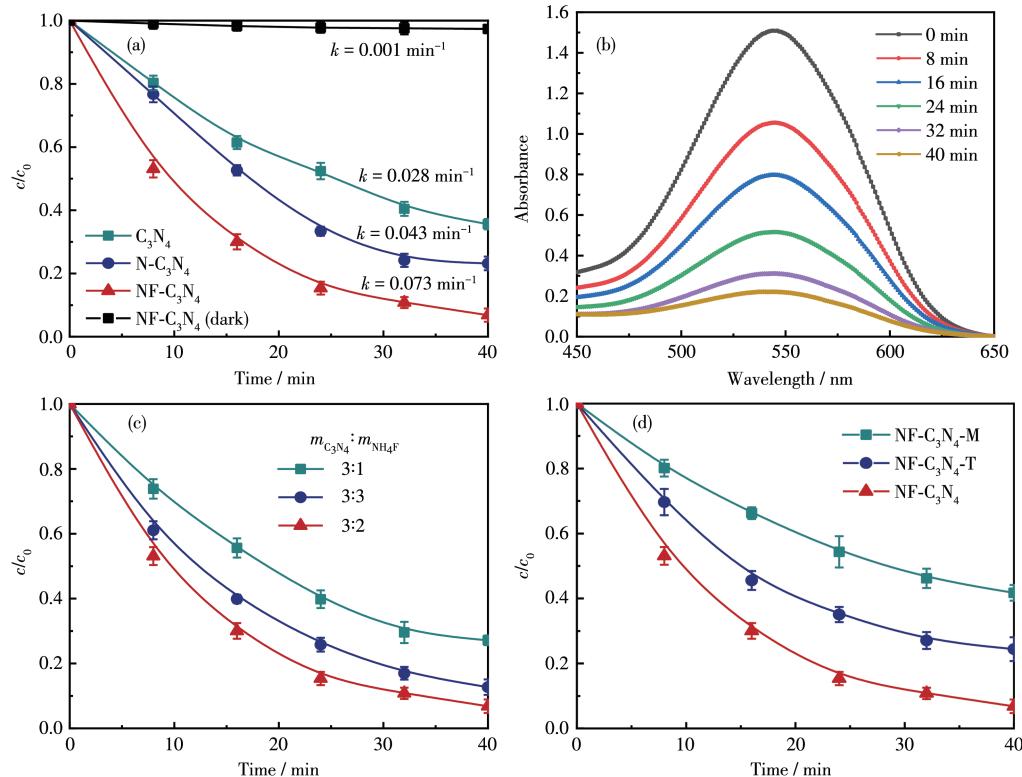


图1 (a) 不同类型C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化还原Cr(VI)动力学对比;(b) 不同反应时间下Cr(VI)的UV-Vis吸收谱图;(c) 不同掺杂比例对Cr(VI)还原的影响;(d) 不同前驱体制备双掺杂催化剂对Cr(VI)还原的影响

Fig.1 (a) Comparison of kinetics of photocatalytic reduction of Cr(VI) with different types of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) UV-Vis absorption spectra of Cr(VI) at different reaction times; (c) Effect of different doped ratios on Cr(VI) reduction; (d) Effects of double doped-catalysts prepared by different precursors on Cr(VI) reduction

## 2.2 NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构、形貌和光学性质

对不同前驱体(尿素、双氰胺或三聚氰胺)制备C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的比表面积进行了测定(图2),发现尿素作为前驱体的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>比表面积最高( $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),而以三聚氰胺为前驱体的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>比表面积最低( $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )。此外,不同掺杂方法也显著影响催化剂的比表面积,以NH<sub>4</sub>F为元素掺杂前驱体的NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有最大的比表面积( $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),明显高于以NH<sub>4</sub>Cl为前驱体的N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的( $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),其原因可能是高温煅烧时HF的特殊

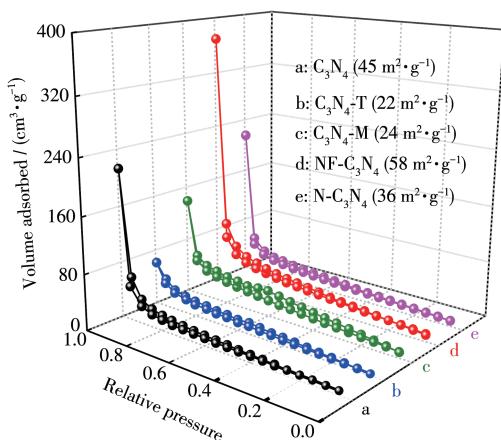


图2 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-T、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-M、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线

Fig.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-T, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-M, N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

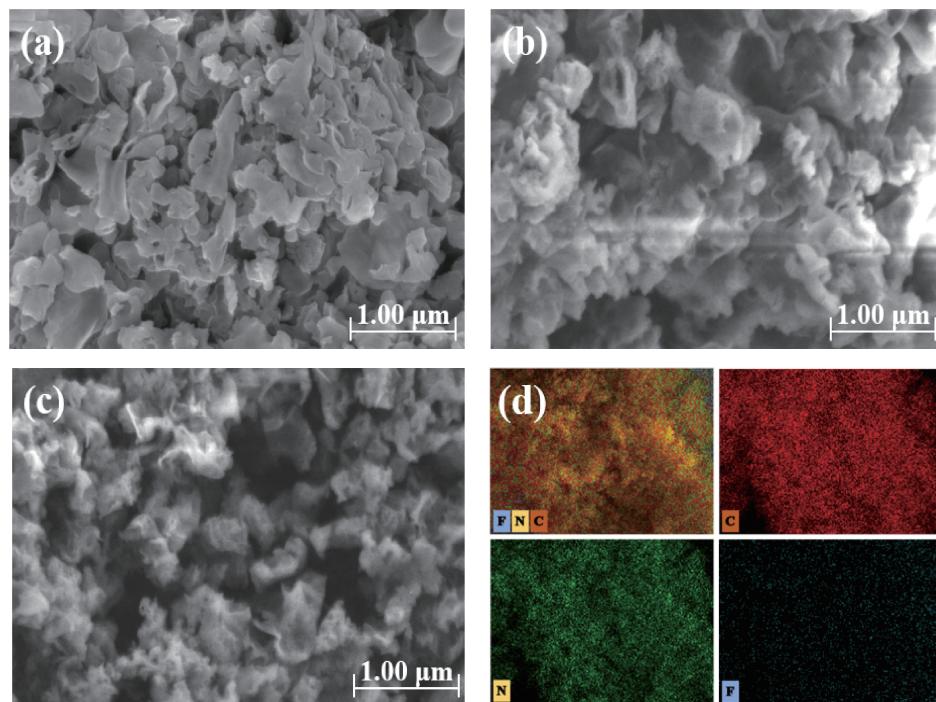


图3 (a) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、(b) N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和(c) NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的SEM图; (d) NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的EDS图  
Fig.3 SEM images of (a) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and (c) NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (d) EDS images of NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

作用。

NH<sub>4</sub>F高温分解产生的HF具有腐蚀性,可对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行刻蚀。这从SEM的形貌变化可以得到验证。如图3所示,未掺杂的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>呈现层状的堆积,表面平整,是典型的石墨相片状结构。改性后的NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面出现孔洞,边缘呈卷曲状并出现褶皱,由此导致其比表面积增大,和比表面积测定的结果一致。通过研究C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的EDS映射图像,发现N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中N(60.07%)元素含量略高于C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中N(59.33%)元素含量,且两者均不含有F,而改性后NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的N(60.83%)、F(0.20%)元素同时存在,且与C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的N、F相比含量分别提高了1.50%和0.20%,证明N、F元素成功掺杂。

利用XRD测定所制备的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶体结构。如图4所示,在 $2\theta=21.6^\circ$ 和 $27.3^\circ$ 处出现C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的特征峰,分别对应标准卡片(PDF No.87-1526)的(100)和(002)晶面<sup>[14,18]</sup>。对于NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,基本保留了C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶体结构,但由于N、F的掺杂,(002)峰强度降低。并且,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>出现明显的(200)晶面峰,对应CN<sub>x</sub>标准卡片(PDF No.50-0664)。同时有其他峰的出现,说明N、F共掺杂对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶体结构产生一定影响<sup>[19]</sup>。

利用XPS对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的元素组成和化学键进行分析,如图5所示,通过NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>总谱

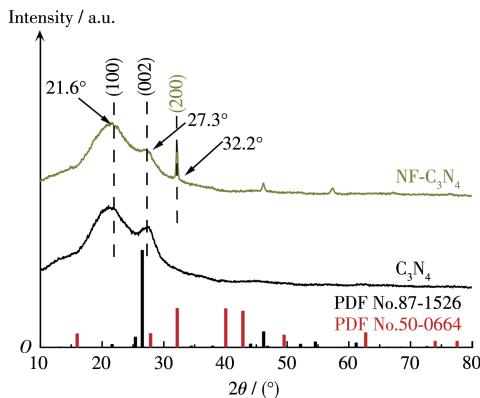
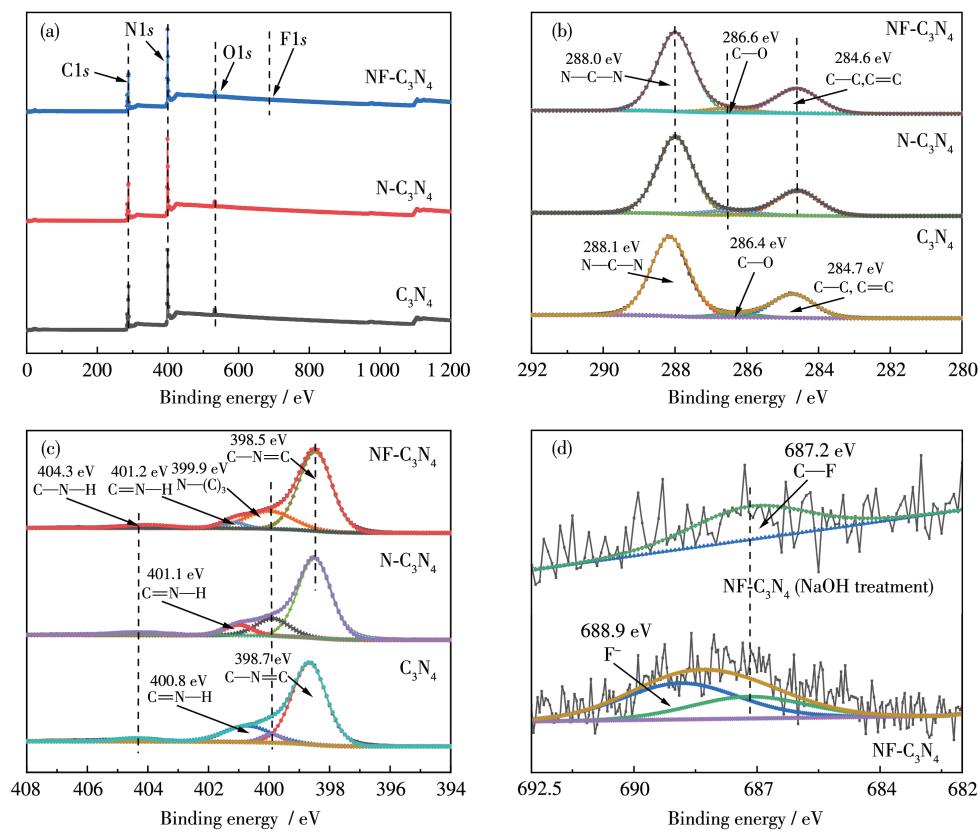


图4 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的XRD图  
Fig.4 XRD patterns of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

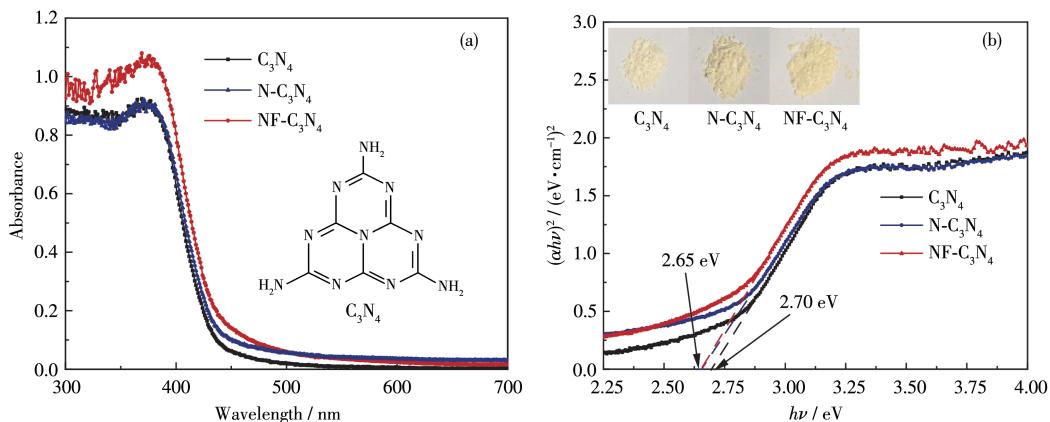
图可以观察到C1s、N1s、O1s和F1s特征峰,O1s的存在是NH<sub>4</sub>F和C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>混合在空气气氛中加热时表面存在部分氧化反应产生C—O—C导致的<sup>[20]</sup>。C1s的高分辨谱图在288.0和284.6 eV处的峰归属于N—C键、C—C键和C=C键<sup>[21-23]</sup>,286.6 eV处的峰则归因于C—O的存在<sup>[23]</sup>。N1s的高分辨谱图显示存在C=N=C键(398.5 eV)、N—(C)<sub>3</sub>键(399.9 eV)、C=

N—H键(401.2 eV)和C—N—H键(404.3 eV)<sup>[24-25]</sup>,并且C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的C=N=C键、C=N—H键和N—(C)<sub>3</sub>键的峰面积占比有明显变化。N元素掺杂导致原本的一部分C=N被用于构建C—N,更多的C—N单键生成使得C=N双键比例变少,N—(C)<sub>3</sub>键比例提高。N、F共掺杂进一步挤占了构成C=N双键的电子,用于C—F的生成,导致C=N双键占比进一步降低。为探索F的存在形态和掺杂量,对NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行碱洗以去除表面吸附的F<sup>-</sup><sup>[15]</sup>,如图5d所示,碱洗后F1s的谱图显示单峰的结合能为687.2 eV,证明F以C—F键存在<sup>[8]</sup>,说明F被成功掺杂进C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶格中。

利用UV-Vis-DRS吸收光谱测定了不同C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光学性质,结果如图6及其插图所示。在可见光区C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>三者的吸收光谱趋势大致相同,且三者均为浅黄色,无明显颜色区别。但非金属元素的掺杂使NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>带隙更窄,带隙宽度从2.70 eV减少至2.65 eV,进一步提高了可见光利用率。



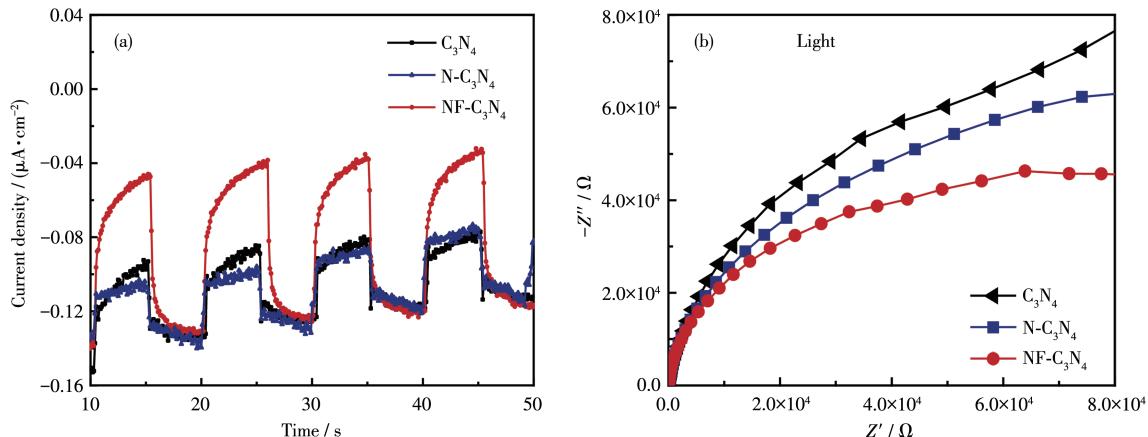
(a) Survey, (b) C1s, (c) N1s, and (d) F1s  
图5 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的XPS谱图  
Fig.5 XPS spectra of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图6  $\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{NF-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 的(a)UV-Vis-DRS谱图和(b)带隙图Fig.6 (a) UV-Vis-DRS spectra and (b) band gap diagrams of  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{NF-C}_3\text{N}_4$ , and  $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 

### 2.3 NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 光电化学性质

使用光电流响应曲线对不同 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的光电化学性质进行探究,结果如图7a所示。在可见光照射下,初始电压为0.2 V时,NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 相对于 $\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 表现出更强的光响应,说明NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 具有最强的光生电荷能力。进一步对不同材料进行了交流阻

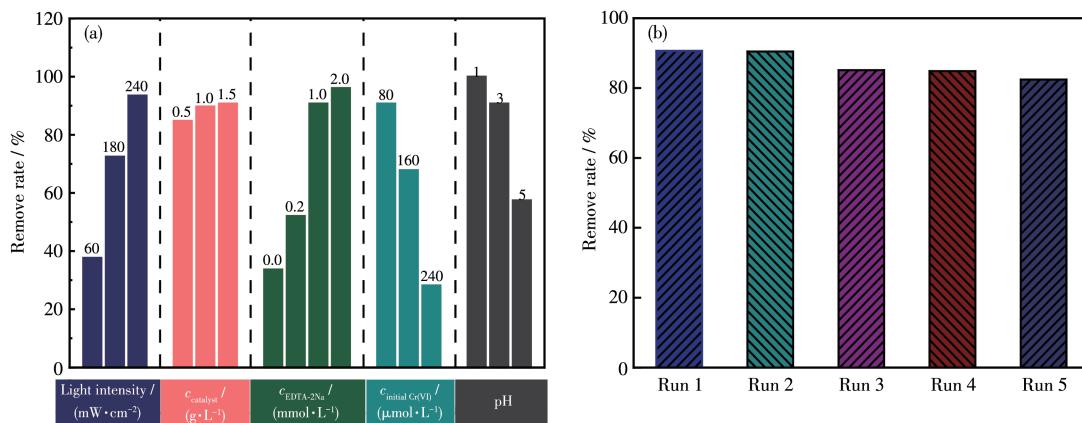
抗谱测试,如图7b所示,在可见光条件下,阻抗曲线的半径大小顺序为 $\text{NF-C}_3\text{N}_4 < \text{N-C}_3\text{N}_4 < \text{C}_3\text{N}_4$ ,曲线半径越小内阻越小,光生电子的迁移能力越强,从而有效避免电子-空穴对的复合。因此NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 具有最佳的光生载流子分离和迁移能力。

图7  $\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{N-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{NF-C}_3\text{N}_4$ 的(a)光电流响应曲线和(b)Nyquist 曲线Fig.7 (a) Photocurrent response and (b) Nyquist plots of  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{N-C}_3\text{N}_4$ , and  $\text{NF-C}_3\text{N}_4$ 

### 2.4 NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 光催化还原Cr(VI)的应用条件和稳定性

在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 催化剂、 $80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI)、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA投加量、 $\text{pH}=3$ 的基础上,分别改变以上实验条件之一以探究NF- $\text{C}_3\text{N}_4$ 对Cr(VI)还原的影响(图8)。由图可知:光照强度越强、催化剂添加量越大、EDTA投加量越大、Cr(VI)浓度越低、 $\text{pH}$ 越小时其光催化还原效果越好。例如,随着光照强度提高(从 $60 \rightarrow 240 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),催化体系拥有更多的光子,单位时间内可以激发更多的光生载流子,因此有利于Cr(VI)的

还原。Cr(VI)初始浓度越低,还原速率越快,符合拟一级动力学。此外,EDTA投加量的增加可提高溶液中共存有机物浓度,进而提升对光生空穴的捕获能力,抑制光生电子-空穴对的复合,从而促进Cr(VI)还原。由于pH对Cr(VI)/Cr(III)与导带之间氧化还原电位的影响大小不同,每降低一单位pH值,其电位增加 $79 \text{ mV}^{[13-15]}$ 。因此,酸性条件下有利于Cr(VI)还原。此外,酸性条件下, $\text{C}_3\text{N}_4$ 吸附 $\text{H}^+$ 使其表面呈电中性,而以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 为主要存在形式的Cr(VI)更易吸附在催化剂表面发生反应,并且还原Cr(VI)过程中需

图8 (a) 40 min内不同实验条件下Cr(VI)的去除率和(b) NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的稳定性Fig.8 (a) Removal rates of Cr(VI) under different experimental conditions within 40 min and (b) stability of NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

要消耗H<sup>+</sup>。因此,一定范围内pH的降低,有利于Cr(VI)还原速率的提升。

此外,对NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在pH=3条件下的循环稳定性进行了考察,经5次循环实验后,Cr(VI)的还原性能得到较好的保持,表明NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具备较高稳定性。

## 2.5 NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化反应机理

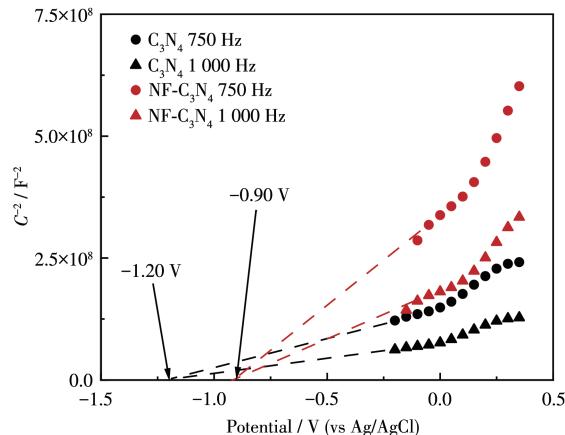
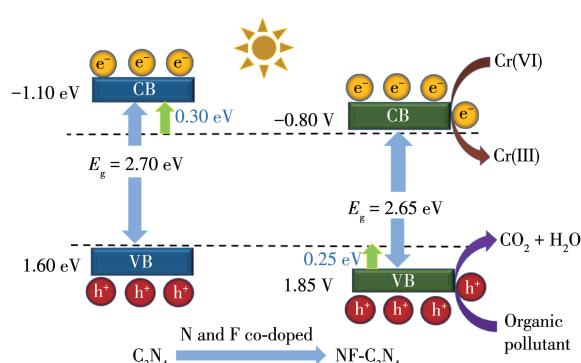
根据上述分析可知,相比于C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可以生成更多的光生载流子,具有更小的电荷转移阻力,有利于光生电子和空穴的迁移,抑制电子-空穴对的复合,呈现显著增强的光催化还原Cr(VI)性能。为弄清具体的电子转移促进机理,进一步测试了C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的平带电势。在黑暗条件下进行Mott-Schottky曲线扫描,设置振幅为5 mV,频率为750和1 000 Hz分别进行测试,结果如图9所示。N、F共掺杂会导致C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的平带电势正移<sup>[26]</sup>,相比于未改性的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(-1.20 V vs (Ag/AgCl)),NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的平带电势正移至约-0.90 V(vs Ag/AgCl)。此外,图9中所有

曲线斜率均为正,表明其为n型半导体,其导带位置一般比平带电势负0.1 V<sup>[16,27]</sup>。因此,推测NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的导带位置约为-1.0 V(vs Ag/AgCl)或-0.8 V(vs NHE)。

半导体材料中F元素的掺杂引入一般会减小禁带宽度<sup>[9]</sup>,与UV-Vis-DRS测试结果一致。鉴于C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在掺杂改性后带隙小幅度变化(2.70 eV→2.65 eV),结合导带位置正移情况,推测N和F共掺杂会使C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>价带位置正移约0.25 V,价带的氧化能力增强。

尽管有文献报道光催化还原Cr(VI)过程是单电子过程,先后经历Cr(V)、Cr(IV)才生成Cr(III)<sup>[28]</sup>,由于Cr(VI)/Cr(V)的氧化还原电位较高(0.6 V(vs NHE)),Cr(VI)还原的热力学驱动势较大(1.4 V(vs NHE))<sup>[29]</sup>,导带位置变化不是影响Cr(VI)竞争导带电子的决定因素。而价带氧化能力的增加,能加速空穴捕获的速度,促进电荷分离,进而显著促进导带电子还原Cr(VI)。

因此,NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化还原Cr(VI)的机理可如图10所示。通过对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行N、F共掺杂改性,能使带隙变窄(从2.70 eV→2.65 eV),空穴氧化能力提升。

图9 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的Mott-Schottky曲线Fig.9 Mott-Schottky plots of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and N-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>图10 NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化还原Cr(VI)的机理图Fig.10 Mechanism for photocatalytic reduction of Cr(VI) by NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

在可见光照射下,光生电子使Cr(VI)还原为Cr(III),价带空穴氧化有机物。

### 3 结 论

利用NH<sub>4</sub>F在高温时分解产生的HF和NH<sub>3</sub>对C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行原位刻蚀和元素掺杂,制备N、F共掺杂C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),显著促进光生电荷的生成、分离和转移,加速光催化还原Cr(VI)。当C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与NH<sub>4</sub>F的质量比为3:2时,所得催化剂的光催化还原Cr(VI)的性能最佳。对比了不同前驱体(尿素、双氰胺或三聚氰胺)制备C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的区别,发现以尿素为前驱体制备的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在和NH<sub>4</sub>F共煅烧后,制备的NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有最佳的光催化性能。在NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>浓度为0.1 g·L<sup>-1</sup>、pH=3、c<sub>EDTA-2Na</sub>=2 mmol·L<sup>-1</sup>条件下,40 min可见光照射反应后,C(VI)去除率达到90%。NF-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有较好的稳定性,在经过5次循环后,光催化活性保持良好,其作为稳定的非金属可见光催化材料具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, Yong S T, Chai S P. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) - Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chem. Rev.*, **2016**, *116*:7159-7329
- [2] Chang Q, Yang S S, Li L Q, Xue C R, Li Y, Wang Y Z, Hu S L, Yang J L, Zhang F. Loading Sulfur and Nitrogen Co-doped Carbon Dots onto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets for an Efficient Photocatalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*:6435-6443
- [3] Xing Y P, Wang X K, Hao S H, Zhang X L, Wang X, Ma W, Zhao G, Xu X. Recent Advances in the Improvement of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Photocatalytic Materials. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*:13-20
- [4] Liu J H, Li W F, Duan L M, Li X, Ji L, Geng Z B, Huang K K, Lu L H, Zhou L S, Liu Z R, Chen W, Liu L W, Feng S H, Zhang Y G. A Graphene - like Oxygenated Carbon Nitride Material for Improved Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries. *Nano Lett.*, **2015**, *15*:5137-5142
- [5] Mo Z, She X, Li Y, Liu L, Huang L, Chen Z, Zhang Q, Xu H, Li H. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at Different Temperatures for Superior Visible/UV Photocatalytic Performance and Photoelectrochemical Sensing of MB Solution. *RSC Adv.*, **2015**, *5*:101552-101562
- [6] 王亦清, 沈少华. 非金属掺杂石墨相氮化碳光催化的研究进展与展望. *物理化学学报*, **2020**, *36*:1905080  
WANG Y Q, SHEN S H. Progress and Prospects of Non-metal Doped Graphitic Carbon Nitride for Improved Photocatalytic Performances. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2020**, *36*:1905080
- [7] Zhou Y J, Zhang L X, Huang W M, Kong Q L, Fan X Q, Wang M, Shi J L. N-Doped Graphitic Carbon-Incorporated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Remarkably Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution under Visible Light. *Carbon*, **2016**, *99*:111-117
- [8] Wang Y, Di Y, Antonietti M, Li H R, Chen X F, Wang X C. Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*:5119-5121
- [9] Shevlin S A, Guo Z X. Anionic Dopants for Improved Optical Absorption and Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production in Graphitic Carbon Nitride. *Chem. Mater.*, **2016**, *28*:7250-7256
- [10] Hu S Z, Ma L, Xie Y, Li F Y, Fan Z P, Wang F, Wang Q, Wang Y J, Kang X X, Wu G. Hydrothermal Synthesis of Oxygen Functionalized S-P Codoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanorods with Outstanding Visible Light Activity under Anoxic Conditions. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*:20889-20897
- [11] Zhang H, Zhao Z B, Hou Y N, Tang Y C, Dong Y F, Wang S, Hu X J, Zhang Z C, Wang X Z, Qiu J S. Nanopore - Confined g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanodots in N, S Co - doped Hollow Porous Carbon with Boosted Capacity for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*:7133-7141
- [12] Huang Y Q, Yan Q, Yan H J, Tang Y Q, Chen S, Yu Z Y, Tian C G, Jiang B J. Layer Stacked Iodine and Phosphorus Co-doped C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Enhanced Visible - Light Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemCatChem*, **2017**, *9*:4083-4089
- [13] Wang Q, Zhu N X, Liu E Q, Zhang C L, Crittenden J C, Zhang Y, Cong Y Q. Fabrication of Visible-Light Active Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GQDs/NF-TiO<sub>2</sub> Composite Film with Highly Enhanced Photoelectrocatalytic Performance. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**, *205*:347-356
- [14] Liu C Y, Huang H W, Cui W, Dong F, Zhang Y H. Band Structure Engineering and Efficient Charge Transport in Oxygen Substituted g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Superior Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018**, *230*:115-124
- [15] Wang Q, Chen C, Zhao D, Ma W H, Zhao J. Change of Adsorption Modes of Dyes on Fluorinated TiO<sub>2</sub> and Its Effect on Photocatalytic Degradation of Dyes under Visible Irradiation. *Langmuir*, **2008**, *24*:7338-7345
- [16] Fu Y J, Zhang K J, Zhang Y, Cong Y Q, Wang Q. Fabrication of Visible - Light - Active MR/NH<sub>2</sub> - MIL - 125(Ti) Homojunction with Boosted Photocatalytic Performance. *Chem. Eng. J.*, **2021**, *412*:128722
- [17] Zhang K J, Fu Y J, Hao D R, Guo J Y, Ni B J, Jiang B Q, Xu L, Wang Q. Fabrication of CN75/NH<sub>2</sub>-MIL-53(Fe) p-n Heterojunction with Wide Spectral Response for Efficiently Photocatalytic Cr (VI) Reduction. *J. Alloy. Compd.*, **2022**, *891*:161994
- [18] Chu C C, Miao W, Li Q J, Wang D D, Liu Y, Mao S. Highly Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production with Cyano and SnO<sub>2</sub> Co-Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*:132531
- [19] Wang Y, Wang X C, Antonietti M, Zhang Y J. Facile One-Pot Synthesis of Nanoporous Carbon Nitride Solids by Using Soft Templates. *ChemSusChem*, **2010**, *3*:435-439
- [20] Grape E S, Flores J G, Hidalgo T, Martinez-Ahumada E, Gutierrez-Alejandre A, Hautier A, Williams D R, O'Keeffe M, Ohrstrom L, Willhammar T, Horcajada P, Ibarra I A, Inge A K. A Robust and Biocompatible Bismuth Ellagate MOF Synthesized under Green Ambient Conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*:16795-16804

- [21]Tan M, Gao Q Y, Fu Y J, Xu Y R, Hao D, Ni B J, Wang Q. Fabrication of Visible-Light-Active Fe-2MI Film Electrode for Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **2022**, *151*: 107013
- [22]Zhang S Y, Yang Y, Zhai Y P, Wen J Q, Zhang M, Yu J K, Lu S Y. A Novel P-Doped and NCDs Loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Enhanced Charges Separation for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, *22*: 8417
- [23]Huang D, Sun X B, Liu Y D, Ji H D, Liu W, Wang C C, Ma W Y, Cai Z Q. A Carbon-Rich g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Promoted Charge Separation for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Amoxicillin. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*: 2787-2791
- [24]Wang K, Li Q, Liu B S, Cheng B, Ho W K, Yu J G. Sulfur-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub>-Reduction Performance. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2015**, *176-177*: 44-52
- [25]Zhou S Q, Wang Y, Zhou K, Ba D Y, Ao Y H, Wang P F. In-Situ Construction of Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> Composite with Enhanced Visible-Light Responsive Performance for Nitropyram Degradation.
- Chin. Chem. Lett., **2021**, *32*: 2179-2182
- [26]Wang Q, Chen C C, Ma W H, Zhu H Y, Zhao J C. Pivotal Role of Fluorine in Tuning Band Structure and Visible-Light Photocatalytic Activity of Nitrogen - Doped TiO<sub>2</sub>. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*: 4765-4769
- [27]Guo J, Ma D, Sun F, Zhuang G, Wang Q, Al-Enizi A, Nafady A, Ma S. Substituent Engineering in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/COF Heterojunctions for Rapid Charge Separation and High Photo - Redox Activity. *Sci. China Chem.*, **2022**, *65*: 1704-1709
- [28]Juan J T, María A G, Litter M I. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO<sub>2</sub> Particles in the Presence of Oxalate Involvement of Cr(V) Species. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*: 1589-1594
- [29]Li S J, Cai M J, Wang C C, Liu Y P, Li N, Zhang P, Li X. Rationally Designed Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/BiOCl S-Scheme Heterojunction with Oxygen Vacancies for Elimination of Tetracycline Antibiotic and Cr(VI): Performance, Toxicity Evaluation and Mechanism Insight. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2022**, *123*: 177-190