

# 熔融盐法制备Na掺杂的缺陷型g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

王鑫, 陈嵘, 赵慧平\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点省重点实验室, 新型反应器与绿色化工工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉

收稿日期: 2021年11月21日; 录用日期: 2021年12月1日; 发布日期: 2021年12月8日

## 摘要

采用一步煅烧法, 控制熔融盐NaCl的用量得到一系列Na掺杂的缺陷型g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。样品的物相和元素组成表征结果表明, 所制备的样品是Na掺杂的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Na的掺杂导致g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中暴露了N缺陷, 且随着NaCl用量的增加, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中的缺陷浓度逐渐升高最终趋于饱和。Na掺杂的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化产H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>性能明显优于纯相g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 当NaCl与尿素的比例为1/5时样品表现最佳光催化活性, 达到1.17 mmol/(g·h)的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生速率。光电性能测试结果表明, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中的N缺陷可以作为电子载体陷阱, 捕获光生电子, 促进光生电子空穴对的分离, 而Na可以充当层间传输通道, 促进光生电子的迁移。通过捕获剂实验以及EPR测定, 确定光催化产H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>过程中主要的活性物种为<sup>1</sup>O<sub>2</sub>。

## 关键词

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 掺杂, 缺陷, 光催化产H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

# Preparation of Na-Doped Defect g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via Molten Salt Method

Xin Wang, Rong Chen, Huiping Zhao\*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Nov. 21<sup>st</sup>, 2021; accepted: Dec. 1<sup>st</sup>, 2021; published: Dec. 8<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

By calcining different ratios of precursor urea and molten salt NaCl, defective g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doped with different amounts of Na is obtained. The characterization results of the phase and element compo-

\*通讯作者。

sition of as-prepared samples showed that the samples are Na-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, in which N defects are exposed and the amount of N defects in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tends to be saturated with the increase of the amount of NaCl. The photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production activity of Na doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is better than pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. When the mass ratio of NaCl/Urea was 1/5, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> showed the best photocatalytic activity, reaching a rate of 1.17 mmol/(g·h). The photoelectric properties of samples exhibited that N vacancies can be acted as electron carrier traps to capture photo-generated electrons and promote the separation of photo-generated electron-hole pairs, and Na can act as an interlayer transmission channel to promote the migration of photogenerated electrons. Through the capture agent experiment and EPR determination, it was determined that <sup>1</sup>O<sub>2</sub> is the main active species in the process of photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production.

## Keywords

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Doping, Vacancy, Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是一种环境友好的温和氧化剂,在有机合成、水污染处理、抑菌、漂白等方面有着广泛应用。其传统的工业生产方法是蒽醌法,此法能耗高,还会向环境排放大量气、固污染物[1]。光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是一种低能耗、条件温和、绿色无污染的新型技术,有着可观的发展前景[2]。在光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>应用领域中,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是一种良好的光催化剂,具有可调控的能带结构和光电性能、良好的物理化学稳定性等优点,从而受到研究者的关注[3]。然而,纯相的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在光照下产生的光生电子空穴对复合率较高,导致其光催化性能有限,因此,需要对纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行改性以提高其光催化性能。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中的 C 或 N 缺陷,具有增大材料的比表面积,调节带隙,增强材料导电性,作为电子载体陷阱,制造活性位点,降低反应活化能,或改变反应路径质等优点[4]。对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中的缺陷进行调控,是提高其光催化性能的一种改性方法。引入杂原子对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行掺杂,能有效调控 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>缺陷的形成。利用碱金属作为杂原子对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行掺杂,是当下的研究热点之一。Zhao 等[5]利用 KOH 对前驱体进行前处理后煅烧,再在不同转速下离心最终收集胶体沉淀物,得到了 K 掺杂的具有 N 缺陷位点(氰基)的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,其中氰基是该材料还原 N<sub>2</sub>生成 NH<sub>3</sub>的重要位点,氰基上的 N 会接纳 H 原子形成 NH<sub>3</sub>并释放,在 K 的帮助下氰基得以循环再生。Zhang 等[6]通过控制 K 从 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面到内部的扩散制备了不同浓度梯度的 K 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,其中 K 的浓度梯度形成的内建电场和氰基具有促进激子解离成电子和空穴的强驱动力,并可加速光生载流子的分离和从体相到表面的传输效率,因此掺杂后的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化产氢活性得到提高。

由此可见,碱金属的掺杂是调控 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中缺陷的一种有效手段。目前研究 Na 对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的单独影响报道很少,剖析 Na 对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的影响作用,是一件十分具有意义的工作。但单独实现 Na 对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的掺杂具有一定难度,许多学者注重于使用一定比例混合而成的 KCl/NaCl 共熔盐对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行改性,这是因为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的常用聚合温度一般在 500°C~600°C,而 NaCl 和 KCl 的熔点分别为 801°C 和 770°C,只有按照固定比例混合成共熔盐才能降低混合物的熔点[7],一般认为单独使用 KCl 或 NaCl 并不能改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构,因为无法在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的聚合过程中提供适宜温度下的熔剂环境[8]。但这并不绝对,在合适的体系

中 NaCl 依然可以作为优秀的掺杂剂,且不易引入其它杂质。因此,本章工作使用 NaCl 单独作为熔融盐,将 Na 引入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 内部进行掺杂,对所制备样品的物相、形貌、元素组成、缺陷含量等进行表征,分析 Na 的存在形式及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构变化,测试样品的光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 活性,并测定样品的能带结构和光电性质,探究 Na 掺杂和 N 缺陷对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构与光催化性能的影响作用。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O),氯化钠(NaCl),对苯醌(BQ, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>),甲醇(CH<sub>3</sub>OH)采购于上海国药试剂有限公司。邻苯二甲酸氢钾(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>)采购于天津市光复科技发展有限公司。碘化钾(KI),抗坏血酸(Vc, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)采购于上海麦克林生化科技有限公司。所有试剂均为分析纯,无需进一步纯化,直接使用。

### 2.2. 样品的制备

1) Na 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备。分别称取 10 g 尿素和 0.5、1、2、4 g NaCl 加入到装有 30 mL 去离子水的圆底烧瓶中,超声使之完全溶解,通过旋转蒸发除去溶剂得到固体混合物。将固体混合物转移至 50 mL 坩埚,加盖,使用马弗炉煅烧,以 2°C/min 升温至 500°C,维持 2 h 后自然降温至室温,用去离子水洗涤数次后,在 60°C 干燥箱内过夜烘干,研磨收集,分别得到样品 UNa0.5, UNa1, UNa2, UNa4。

2) 纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备。称取 10 g 尿素直接在(1)中马弗炉设定条件下煅烧,冷却至室温后收集得到样品 U<sub>500</sub>。

3) Na 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的刻蚀。将 UNa2 以 20 mg/L 的浓度均匀分散在刚配置的王水中,搅拌 3 h 后离心洗涤数次至溶液 pH 恢复至中性,干燥后研磨收集,得到样品 UNa2-Etching。

### 2.3. 表征

利用 X 射线粉末衍射(XRD, Bruker D8 Advance, 德国)测定样品的物相组成。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Bruker Tensor 27, 德国)测定样品的官能团。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG Multilab 2000, 英国)测定样品的元素组成。利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010, 日本)测定样品的形貌。利用物理吸附脱附仪(Micromeritics ASAP 2020, 美国)测定样品的比表面积。利用固体紫外漫反射光谱(DRS, Hitachi UH 4150, 日本)测定样品的禁带宽度。利用荧光光谱仪(PL, Hitachi F4600, 日本)测定样品的荧光性质。利用电子顺磁共振(EPR, Bruker EMXplus, 德国)测定样品中存在的缺陷含量。以上测试均为室温及常压下测定。

### 2.4. 光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 性能测试及检测方法

称取 10 mg 样品,分散到 10 mL 去离子水中(催化剂浓度为 1 g/L),置于特置的石英反应器中,然后向反应器中通入 O<sub>2</sub>,暗处磁力搅拌 30 min 使其达到吸附脱附平衡。Xe 灯光源(CEL-HXF300, 北京)光照 1 h 后取出 4 mL 悬浊液,离心分离后使用 0.22 mm 滤头过滤,保留上清液待测。动力学实验使用 30 mL 同样催化剂浓度的溶液,相同条件下光照反应,取 0、15、30、45、60 min 五个点,经上述操作后保留待测。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的检测使用碘量法,取 3 mL 上清液,加入 1 mL 邻苯二甲酸氢钾溶液(0.1 mol/L)和 1 mL 碘化钾(0.4 mol/L),保留 3 h 直至溶液颜色不再加深。酸性环境下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会与 I<sup>-</sup> 反应生成 I<sup>3-</sup>, 在 350 nm 处有强吸收。将溶液稀释到合适倍数后,使用紫外可见分光光度计(翱艺 A590, 上海)测定溶液在 350 nm 处的吸光度。用碘量法建立 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 标准曲线,计算得到样品上清液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度。

循环实验：称取 30 mg 样品分散到 30 mL 去离子水的特置石英反应器中，每次反应 1 h 后测定溶液的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。然后将悬浊液旋转蒸发直至溶剂完全蒸干，再加入 30 mL 去离子水，分散均匀后进行下一次循环反应，如此反复直至得到 5 个循环数据。

## 2.5. 光电化学测试

使用上海辰华 CHI 660 电化学工作站测定样品的光电性能，电极采用标准的三电极体系：以饱和甘汞电极为参比电极，Pt 电极为对电极，ITO 导电玻璃或玻碳电极做工作电极。光电流测试中，使用 0.5 mol/L 的硫酸钠溶液为电解质，入射光源为 50 W 的 Xe 灯(XD-300 冷光源，南京)，工作电极制备方法如下：称取 10 mg 样品分散到 MeOH (1 mL)和 nafion (20 mL)组成的混合溶液中，超声得到均匀的悬浊液，用移液枪转移 80 mL 悬浊液均匀滴涂到 1 cm × 1 cm 的 ITO 导电玻璃上，室温下自然风干。莫特肖特基测试使用铁氰化钾溶液(25 mmol/L 的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 混合溶液，另加入 KCl 使其浓度为 0.1 mol/L)做电解质，将 8 mL 悬浊液均匀滴涂在玻碳电极上，室温晾干做工作电极。

## 2.6. 活性物种分析

光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应中起到作用的活性物种通过捕获剂实验和自由基测定实验来分析。捕获剂实验，分别以  $\text{N}_2$ 、BQ (0.075 g)、Vc (0.075 g)、甲醇(20% vol)作为  $\text{O}_2$ 、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、单线态氧( $^1\text{O}_2$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的掩蔽剂或捕获剂，实验步骤与光催化活性实验一致。自由基测定实验利用电子顺磁共振(EPR)检测分析，配置与 1 g/L 的催化剂/去离子水溶液，加入对应的自由基捕获剂(DMPO 检测  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OOH}$  或  $\cdot\text{OH}$ ，TEMP 检测  $^1\text{O}_2$ )，用毛细管吸取适量悬浊液后置于石英样品管中，分别在黑暗和光照的条件下通过 EPR 测试自由基信号。

## 2.7. 表观量子效率的测试和计算

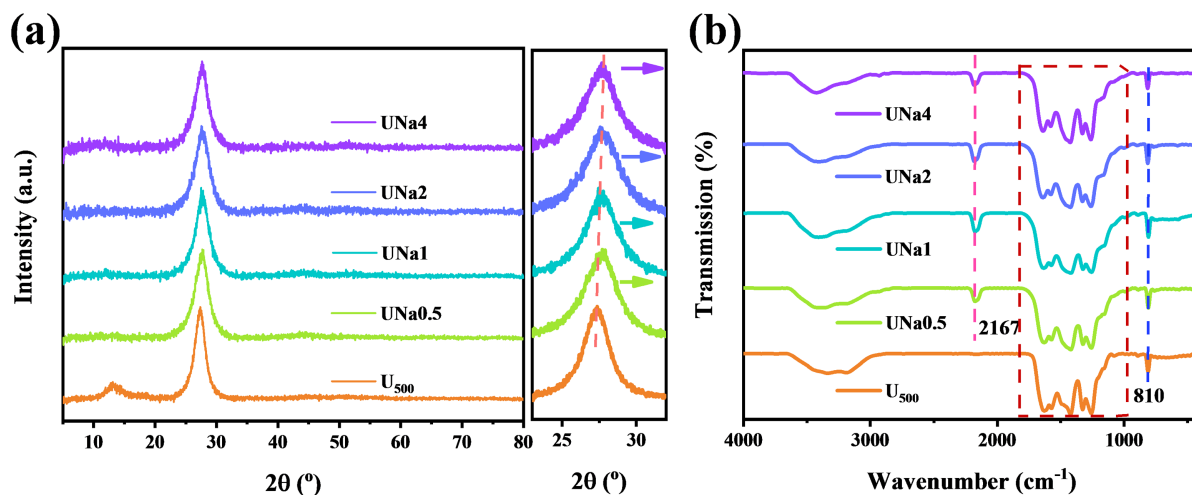
用单色光 LED 灯泡(3 W)替换 2.4 方法中的氙灯光源，保证其它条件相同，测试样品的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性，计算出  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量。使用光功率计(中教金源)测量 LED 灯泡的光功率密度，计算总入射光子数。表观量子效率(AQE)的计算公式如下：

$$\text{AQE}(\%) = \frac{2 \times \text{The number of evolved Hydrogen peroxide}}{\text{The number of incident photons}} \times 100\%$$

## 3. 结果与讨论

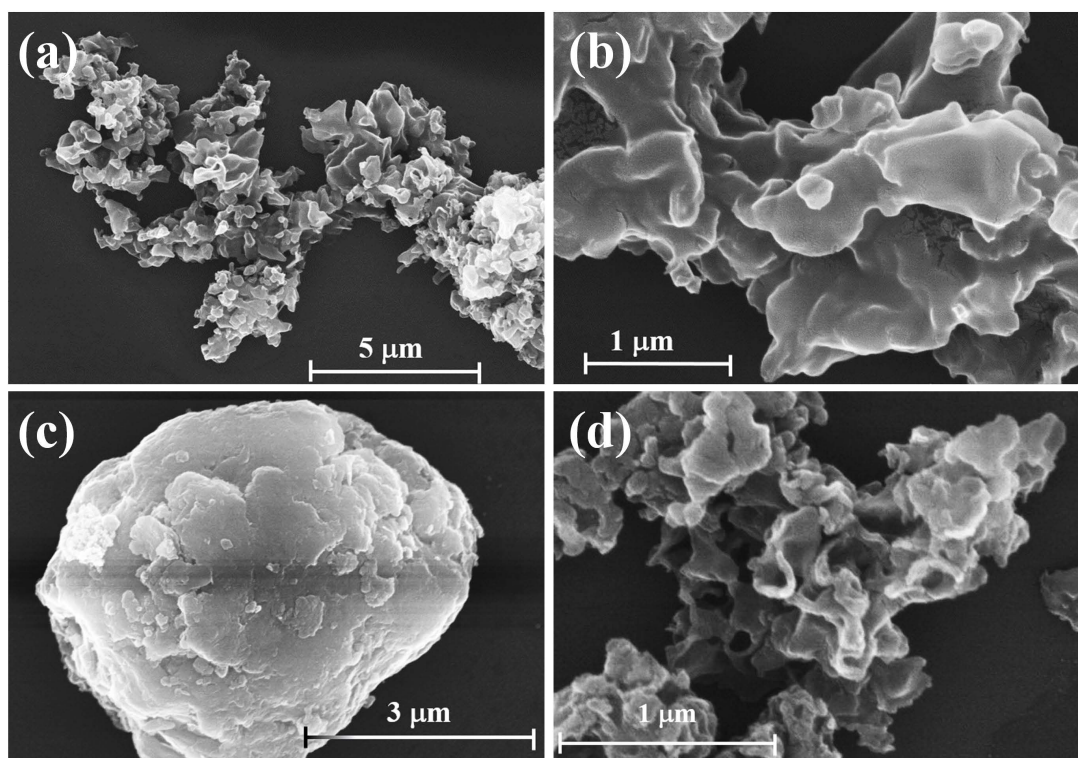
### 3.1. 样品的表征

通过 X-射线粉末衍射(XRD)图谱表征所制备样品的物相成分。图 1(a)为  $\text{U}_{500}$  和 UNa 样品的 XRD 图谱，由图可见，纯相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品  $\text{U}_{500}$  中在  $13.1^\circ$  和  $27.3^\circ$  处存在两个特征衍射峰，分别对应  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的(100)和(002)晶面[9]。(100)晶面代表短程有序的庚嗪环基元中心之间的距离[10]，(002)晶面代表短程有序的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  层间距[11]。UNa 样品的 XRD 图谱中只有(002)晶面衍射峰，表明 UNa 样品的物相成分仅为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，但(100)晶面峰消失和(002)晶面衍射峰变宽分别说明，其结构基元更加散乱和结晶性略有降低。不仅如此，UNa 系列样品的(002)晶面衍射峰相比于  $\text{U}_{500}$  均向高角度略微偏移，根据布拉格方程  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，其中层间距  $d$  与  $\sin\theta$  成反比，这说明 UNa 样品中  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的层间距离缩短[12]。图 1(b)为  $\text{U}_{500}$  和 UNa 样品的红外光谱图，图中  $\text{U}_{500}$  在  $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  处和  $810\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别为庚嗪环内 C-N 和 C=N 的伸缩振动峰和对称伸缩振动峰，UNa 样品中同样存在这些特征吸收峰，这说明 UNa 样品和  $\text{U}_{500}$  都具有庚嗪环结构。然而 UNa 样品在  $2167\text{ cm}^{-1}$  处有新的衍射峰，归属于氰基峰。氰基的产生说明在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的聚合过程中引入 Na 会诱导  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的庚嗪环发生部分解离，这有助于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  暴露更多缺陷[13]。

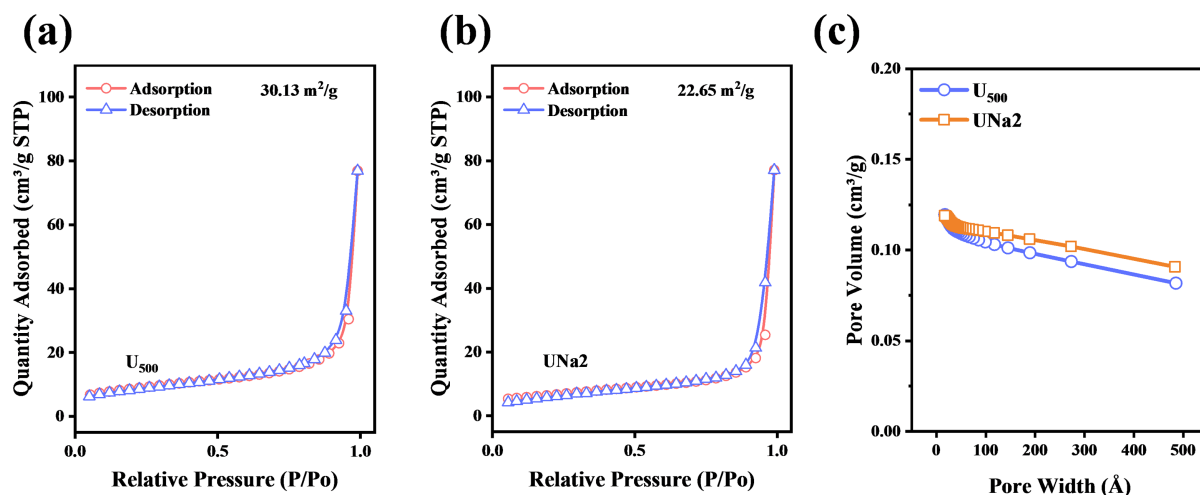


**Figure 1.** XRD patterns (a) and FTIR spectrum (b) of UNa samples  
**图 1.** UNa 样品的 XRD 图谱(a)和 FTIR 图谱(b)

通过扫描电镜(SEM)表征  $U_{500}$  和 UNa2 样品的形貌,如图 2 所示,  $U_{500}$  样品是表面较光滑的散乱片状, UNa2 样品的形貌是堆叠的厚块和无规则的片状混杂。图 3 为  $U_{500}$  和 UNa2 样品的  $N_2$  吸附脱附等温曲线,其等温线均为 IV 型,回滞环出现在 0.60~1.00  $P/P_0$  范围内,说明所制备样品均为介孔材料。通过图 3 分析计算得到表 1,其中  $U_{500}$  和 UNa2 样品的比表面积分别为 30.13、22.65  $m^2/g$ , UNa2 样品的比表面积减小为  $U_{500}$  的 75.2%。  $U_{500}$  和 UNa2 样品的平均孔径分别为 15.80 和 21.06 nm, UNa2 样品的平均孔径增大,这有利于催化过程中的传质效应[14]。



**Figure 2.** The SEM images of  $U_{500}$  (a) (b) and UNa2 (c) (d) samples  
**图 2.**  $U_{500}$  (a) (b)和 UNa2 样品(c) (d)的 SEM 图



**Figure 3.** The  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of  $U_{500}$  (a), UNa2 (b) samples and their pore width distribution (c)  
**图 3.**  $U_{500}$  (a)、UNa2 (b)样品的  $N_2$  吸附脱附等温曲线和其孔径分布图(c)

**Table 1.** The BET specific surface area and average pore width of  $U_{500}$  and UNa2 samples

**表 1.**  $U_{500}$  和 UNa2 样品的 BET 比表面积与平均孔径

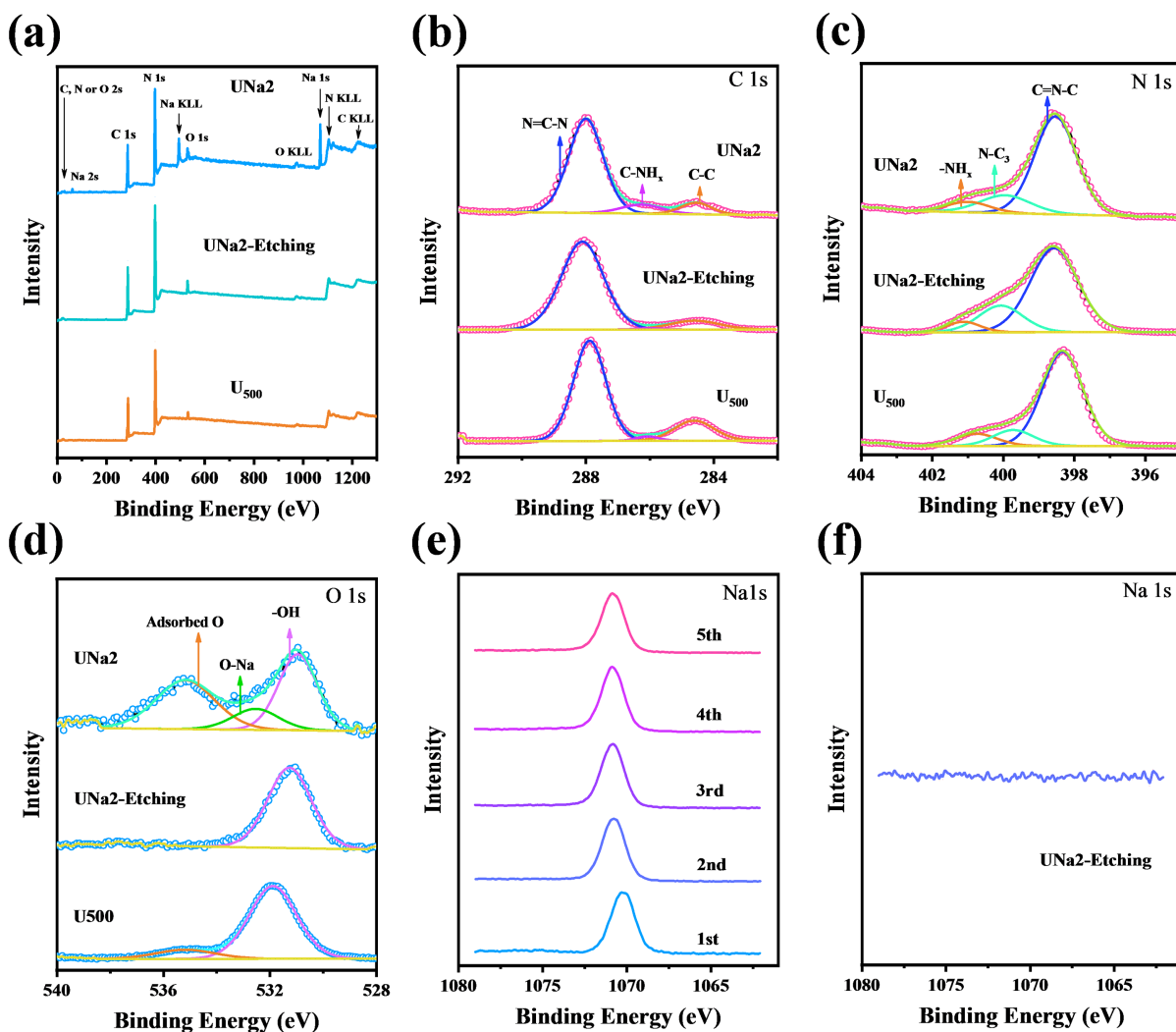
样品	比表面积( $m^2/g$ )	平均孔径(nm)
$U_{500}$	30.13	15.80
UNa2	22.65	21.06

通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征分析了  $U_{500}$  和 UNa2 中的元素组成。由图 4(a)的 XPS 全谱可知,  $U_{500}$  样品中仅存在 C、N、O 三种元素, 而 UNa2 样品中存在 C、N、O、Na 四种元素, 初步判定 Na 成功掺杂进入  $g-C_3N_4$ 。对 XPS 全谱计算分析得到表 2 中的各元素含量, 由表可见, Na 掺杂进  $g-C_3N_4$  后, UNa2 中的 N 原子相对含量降低, C/N 摩尔比升高, 这说明样品中可能产生了更多的 N 缺陷[8]。图 4(b)为 C 1s 的精细图谱, 284.6 eV 峰对应标准 C, 286.3 eV 峰对应 C-NH<sub>x</sub>, 288.0 eV 的峰归属于庚嗪环中与吡啶 N 相连的 C 原子 N=C-N。图 4(c)为 N 1s 的图谱, 398.5 eV 峰为吡啶 N 的 C=N-C, 399.9 eV 峰归属于庚嗪环中心的石墨 N 原子 N-C<sub>3</sub>, 400.9 eV 峰归属于氨基-NH<sub>x</sub>。图 4(d)为 O 1s 的精细图谱, 531.0 eV 归属于-OH, 与  $U_{500}$  相比, 该峰明显向低场移动, 新产生的 532.5 eV 的峰可归于 O-Na, 535.2 eV 的峰为吸附 O<sub>2</sub> 中的 O [15]。图 4(e)为使用 Ar<sup>+</sup>溅射对 UNa2 进行逐层刻蚀后的 Na 1s 精细谱, 从第一层的表面到被刻蚀暴露出的第五层都检测出了 Na, 说明 Na 均匀掺杂在  $g-C_3N_4$  的体相中[6]。

为了进一步验证 UNa2 样品中存在 O-Na 的结合方式, 使用 XPS 分析 UNa2-Etching 样品中的元素组成, 从图 4(a)的全谱中可以发现其表面的 Na 已经全部离去。Na 离去后, 在王水体系下 UNa2 中的 N 原子得以补充, C/N 摩尔比恢复, 这说明 Na 的掺杂很可能部分取代了 N 原子的位置。图 4(b)~(d)中可见, UNa2-Etching 的 C 1s 和 N 1s 精细图谱与  $U_{500}$  相似, 而 O 1s 图谱中吸附 O 和 O-Na 峰都消失了, 前者是因为王水将吸附的 O 除去, 后者是因为 Na 的离去, 这验证了在 UNa2 样品中, 部分的 Na 元素以 O-Na 的结合形式存在。

通常情况下, 缺陷的产生会有单电子信号的伴随, 因此通过电子顺磁共振(EPR)测定了材料中的单电子信号来进一步验证缺陷的存在。图 5(a)为  $U_{500}$  和 UNa 样品的 EPR 图谱, 图 5(b)为其 EPR 图谱的相对

强度量化图, 由图可见, UNa 样品的单电子信号都强于  $U_{500}$ , 说明 Na 的掺杂使  $g-C_3N_4$  产生了更多的缺陷。随着 NaCl 用量的增加, UNa 样品的缺陷浓度先增加, 后趋于饱和。



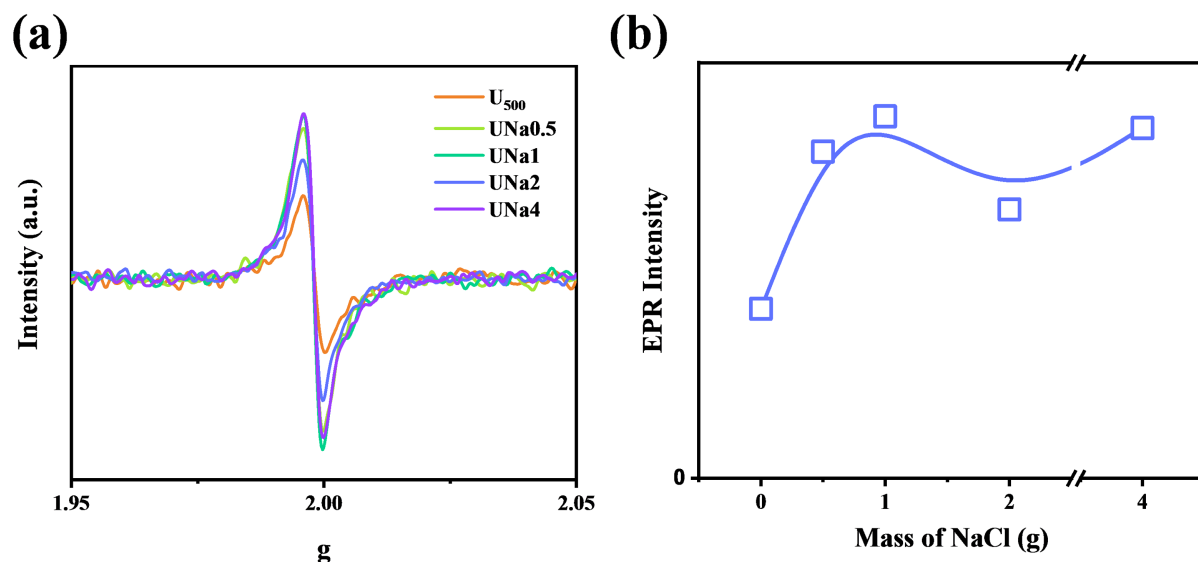
**Figure 4.** The full spectrum of XPS of UNa2, UNa2-Etching and  $U_{500}$  (a) samples. High resolution XPS spectrum of C 1s (b), N 1s (c) and O 1s (d). The Argon ion-etched Na 1s high resolution XPS spectrum of UNa2 (e), the Na 1s high resolution XPS spectrum of UNa2-Etching (f)

**图 4.** UNa2、UNa2-Etching 和  $U_{500}$  的 XPS 元素分析全谱(a), C 1s (b), N 1s (c)和 O 1s (d)精细图谱, UNa2 的 Na 1s XPS 刻蚀精细图谱(e), UNa2-Etching 的 Na 1s 精细图谱(f)

**Table 2.** Surface element content of UNa2, UNa2-Etching and  $U_{500}$

**表 2.** UNa2、UNa2-Etching 和  $U_{500}$  的表面元素含量

样品	C (at%)	N (at%)	O (at%)	Na (at%)	C/N (mol ratio)
$U_{500}$	39.29	58.46	2.25	0	0.67
UNa2	38.27	51.70	5.96	4.07	0.74
UNa2-Etching	38.21	57.33	4.30	0	0.67



**Figure 5.** EPR spectrum (a) and EPR relative intensity quantification pattern (b) of UNa samples

**图 5.** UNa 样品的 EPR 图谱(a)和 EPR 相对强度量化图(b)

### 3.2. 光催化产 $\text{H}_2\text{O}_2$ 活性测试(表 3)

测试  $\text{U}_{500}$  和 UNa 样品的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性,如图 6(a)所示,  $\text{U}_{500}$  的光照 1 h 后的催化活性仅有 0.11 mmol/(g·h), 这是因为其光生电子空穴对的复合率高和选择性差[12], 随着 NaCl 用量的不断增加, UNa 样品的催化活性先升高后降低, UNa2 的催化活性最佳, 达到 1.17 mmol/(g·h), 约为  $\text{U}_{500}$  的 10 倍, 说明 Na 的引入成功促进了 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  性能。图 6(b)为 UNa2 和  $\text{U}_{500}$  在 1 h 之内反应活性的动力学拟合曲线, 拟合结果均为一次方线性关系, 说明 1 h 的反应时间是合适的。图 6(c)为 UNa2 样品的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  循环实验, UNa2 的循环性能良好, 活性不断增高可能是因为材料表面不断残留累积了内过氧物种中间体[16], 起始反应物种浓度增加, 加快下一次循环的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速率。图 6(d)为 UNa2 的表观量子效率(AQE), 在 365、375、395、410 nm 处的量子效率分别为 17.6、17.4、13.8、13.8%。该活性处于当前 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  基光催化剂的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的较高水平[2]。

**Table 3.** Photocatalytic production data of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with g- $\text{C}_3\text{N}_4$  based photocatalysts

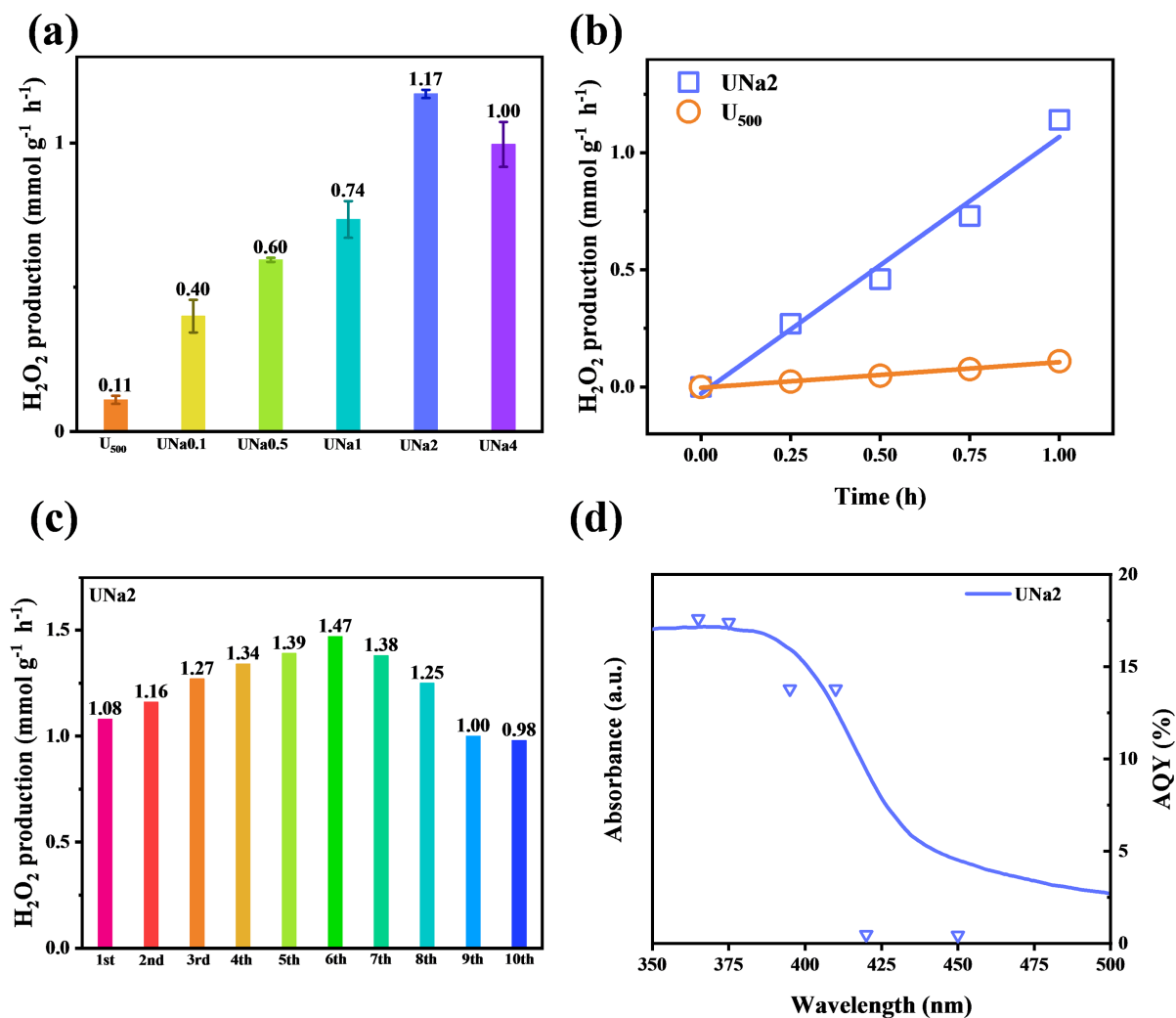
**表 3.** g- $\text{C}_3\text{N}_4$  基光催化剂的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性数据

材料	Sacrificial reagent	Irradiation conditions	$\text{H}_2\text{O}_2$ production rate	AQE	Ref
Na-g- $\text{C}_3\text{N}_4$	-	Simulated sunlight	1.17 mmol/(g·h)	13.8% at 410 nm	This work
(K,P,O)-g- $\text{C}_3\text{N}_4$	ethanol	$\lambda \geq 420$ nm	0.49 mmol/(g·h)	8% at 420 nm	[17]
AQ-augmented g- $\text{C}_3\text{N}_4$	2-propanol	Simulated sunlight	0.36 mmol/(g·h)	19.5% at 380 nm	[18]
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ -SiW <sub>11</sub>	Methanol	Simulated sunlight	0.15 mmol/(g·h)	6.5% at 420 nm	[19]
g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /PDI/rGO	-	$\lambda > 420$ nm	0.38 mmol/(g·h)	6.1% at 420 nm	[20]



Continued

(S and K)-doped g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ethanol	$\lambda \geq 420$ nm	2.73 mmol/(g·h)	100% at (360~450) nm	[21]
Leaf-vein-like g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2-propanol	$\lambda \geq 420$ nm	0.57 mmol/(g·h)	27.8% at 420 nm	[22]



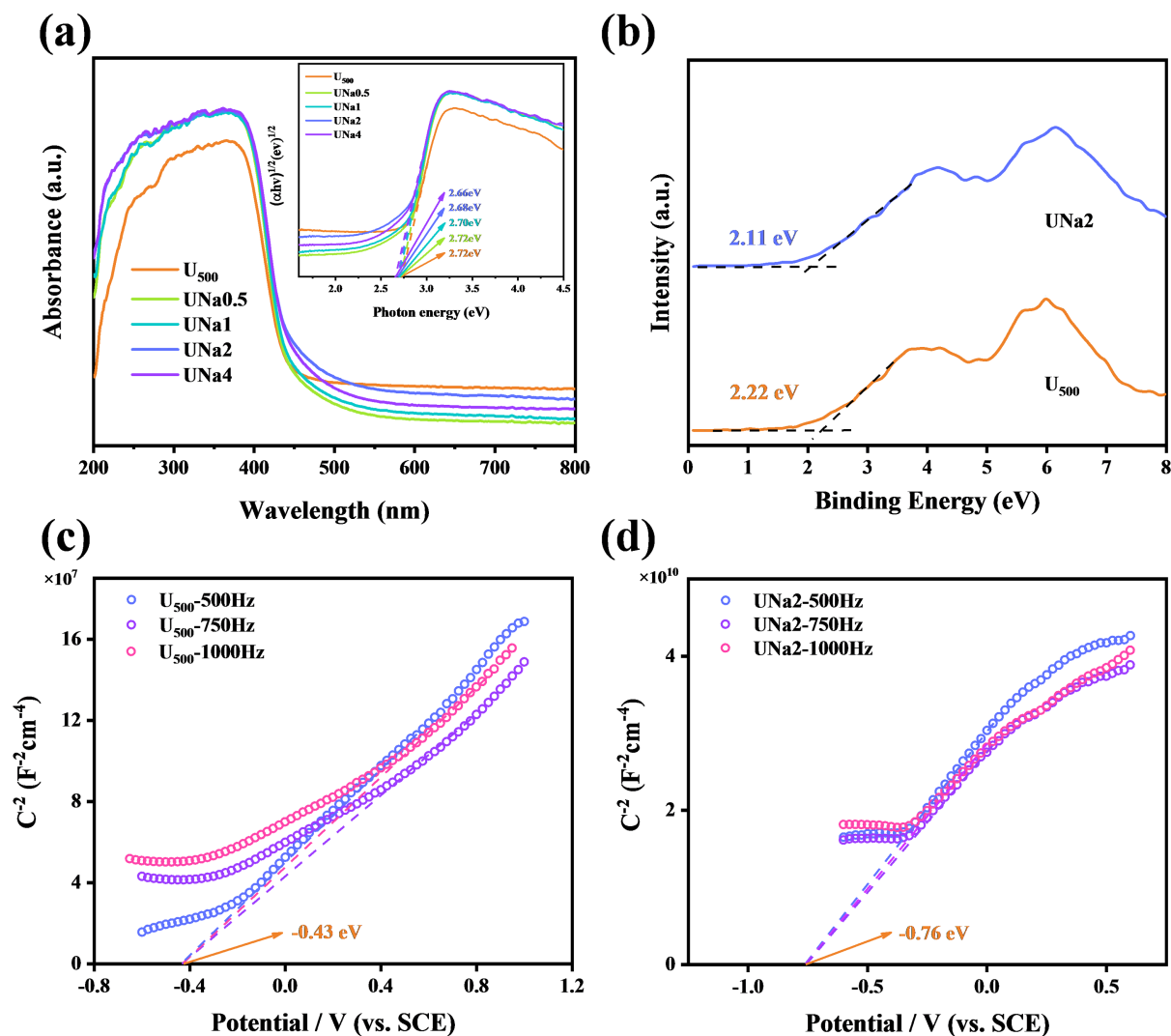
**Figure 6.** The activity of UNa samples (a), the fitting curve of UNa2 and U<sub>500</sub> samples (b), the cyclic experiment (c) and the apparent quantum efficiency (AQY) of UNa2 (d) for photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**图 6.** UNa 系列样品的光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 活性图(a), UNa2 和 U<sub>500</sub> 样品光催化活性的动力学拟合曲线(b), UNa2 的光催化活性循环实验图(c), UNa2 的表现量子效率图(d)

### 3.3. 能带结构和光电性质

图 7(a)为 U<sub>500</sub> 和 UNa4 样品的紫外可见漫反射(DRS)光谱图, 由图可见, UNa 系列样品的光吸收范围与 U<sub>500</sub> 几乎一致。图 7(a)的内嵌图为通过 Kubelka-Munk 公式:  $\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}$  进行转换得到的  $(\alpha hv)^{1/2} - hv$  曲线(其中  $n$  取决于半导体的跃迁特性, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为直接半导体,  $n$  取 1 [23]), 分析得到 U<sub>500</sub> 和 UNa0.5-UNa4 的禁带宽度分别为 2.72, 2.72, 2.70, 2.68 和 2.66 eV, 材料的带隙随着 Na 的掺杂而略

微降低。图 7(c)和。图 7(d)分别为样品  $U_{500}$  和 UNa2 的莫特肖特基曲线，由图可知， $U_{500}$  和 UNa2 的曲线斜率均为正，这是 n 型半导体的典型特征，相对于饱和和甘汞电极，其平带电位分别为  $-0.43$ 、 $-0.76$  eV，换算成相对于标准氢电极的值为  $0.23$  和  $0.10$  eV。据报道，n 型半导体的平带电位和费米能级相近，通常情况下将平带电位的值等同于费米能级的值[24]。利用价带 X 射线光电子能谱(VB-XPS)测试样品的价带与费米能级之间的电势差，由此计算出  $U_{500}$  和 UNa2 样品的价带电位分别为  $2.45$ 、 $2.21$  eV。通过公式  $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ ，计算出二者的导带电位分别为  $-0.27$ 、 $-0.47$  eV。相比于  $U_{500}$ ，UNa2 样品的导带位置提高，在光照下具有更强的还原能力。



**Figure 7.** UV-Vis DRS spectrum (a) and  $(ah\nu)^{1/2}$ - $h\nu$  plots the inset of (a) of UNa samples. VB-XPS spectra (b). The Mott-Schottky plots of  $U_{500}$  (c) and UNa2 (d) samples

**图 7.** UNa 样品的紫外 - 可见漫反射光谱(DRS)图(a), 内嵌图为  $(ah\nu)^{1/2}$ - $h\nu$  图, VB-XPS 图谱(b),  $U_{500}$  的莫特肖特基曲线(c), UNa2 的莫特肖特基曲线(d)

图 8(a)为  $U_{500}$  和 UNa0.5、UNa1、UNa2、UNa4 样品的荧光发射光谱(PL)谱图，通常情况下，材料的荧光发射强度能反映出材料的光生电子空穴对复合率的高低，荧光强度越高，复合率越高，不利于材料的光催化性能。结果表明， $U_{500}$  的荧光发射强度最高，随着 Na 的介入，UNa0.5-UNa4 的荧光发射强度逐

渐降低, UNa2 的荧光发射强度仅为  $U_{500}$  的 26%, 这意味着 Na 的掺杂会有效抑制材料的光生电子-空穴的复合, 这主要有两个原因: 1) 材料中的 Na 作为金属更易吸引电荷, 2) 材料中产生的 N 缺陷也能作为电子载体陷阱去捕获光生电子[25]。图 8(b)为  $U_{500}$  和 UNa2 样品的瞬态光电流响应图谱, 由图可, UNa2 的光电流响应强度约是  $U_{500}$  的 3 倍, 更强的电流响应意味着载流子迁移效率的提高, 说明均匀分布在体相中的 Na 有着充当传输通道的作用, 能够促进载流子的迁移[26]。

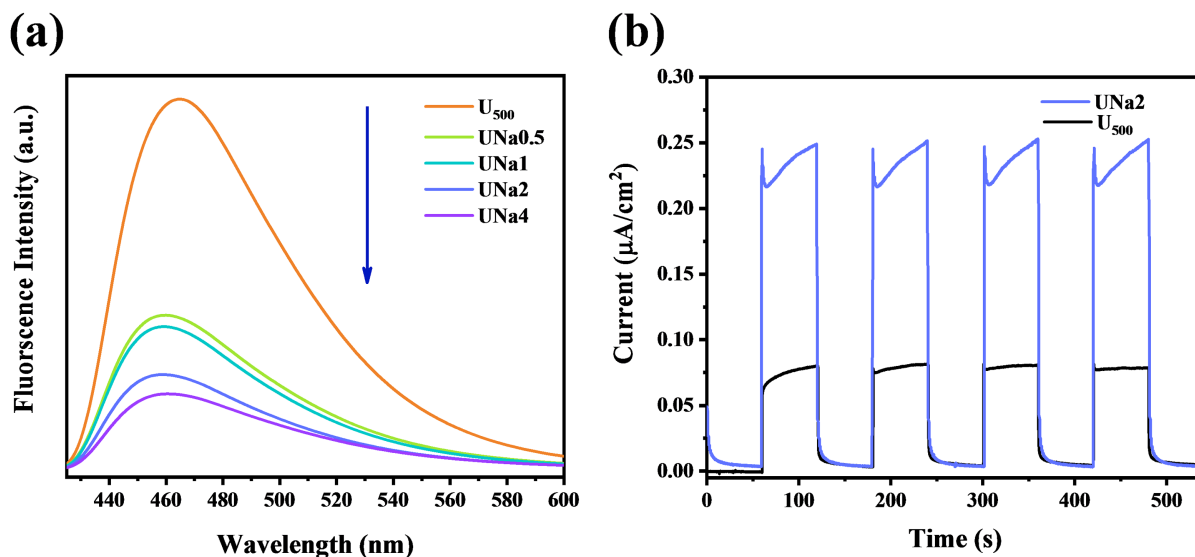
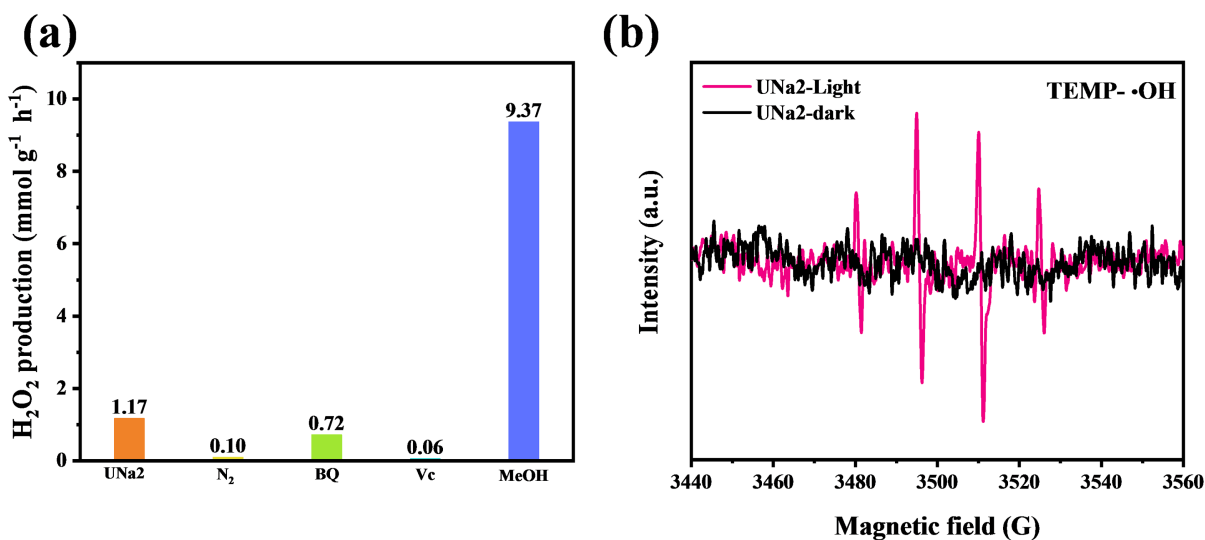
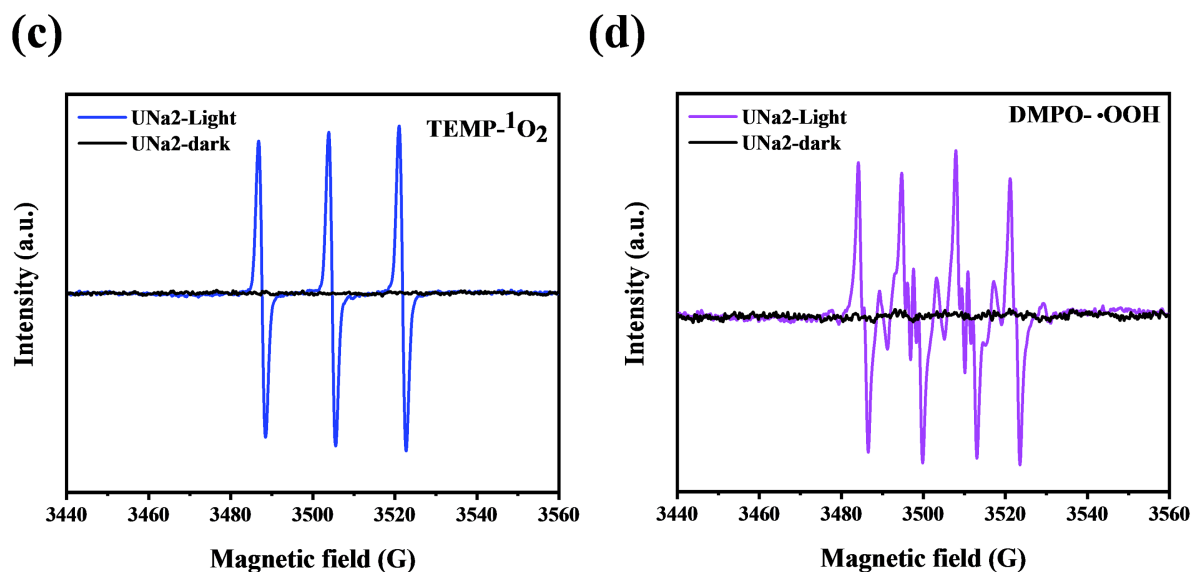


Figure 8. Fluorescence emission spectrum of UNa samples (a), photocurrent response of  $U_{500}$  and UNa2 (b) samples  
图 8. UNa 样品的荧光发射光谱图(a),  $U_{500}$  和 UNa2 样品的光电流响应图谱(b)

### 3.4. 活性物种分析

通过捕获剂实验和 EPR 自由基测定来确定催化反应体系中的反应活性物种。图 9(a)为捕获剂实验, 在催化体系中通入  $\text{N}_2$  排除水体中的  $\text{O}_2$ , 加入对苯醌(BQ)、抗坏血酸(Vc)、甲醇(MeOH)分别捕获  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  三种活性氧自由基, 由图可见, 通入  $\text{N}_2$  和加入 Vc 时 UNa2 样品的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性大幅降低, 分别说明体系中产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的主要氧源来自于外界的  $\text{O}_2$ , 主要活性物种为  $^1\text{O}_2$  [27]。加入 BQ 后活性





**Figure 9.** Trapping experiment of UNa2 (a) and EPR free radical signal of UNa2 sample:  $\cdot\text{OH}$  (b),  $^1\text{O}_2$  (c) and  $\cdot\text{OOH}$  (d)

**图 9.** UNa2 样品的捕获剂实验(a), UNa2 样品的 EPR 自由基捕获信号:  $\cdot\text{OH}$  (b),  $^1\text{O}_2$ (c)和 $\cdot\text{OOH}$  (d)

略有降低, 说明在反应途中  $\cdot\text{O}_2^-$  起到一定作用。加入 MeOH 后催化活性增加为原体系的 8 倍, 这是因为醇类能够作为牺牲剂消耗掉  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  上的  $\text{h}^+$ , 促进材料中的光生电子参与反应。图 9(b)~(d)分别为 EPR 自由基测定中检测出的  $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OOH}$  自由基的信号图谱, 其中  $\cdot\text{OH}$  的信号强度较弱, 结合捕获剂实验推断,  $\cdot\text{OH}$  并未参与进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成路径。 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OOH}$  的信号较强, 据此推断存在  $^1\text{O}_2$  到  $\cdot\text{OOH}$  的转化路径,  $\cdot\text{OOH}$  再加氢生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 因此提出如下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成路径:



#### 4. 结论

通过改变 NaCl 的用量, 得到一系列 Na 掺杂的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。通过 XPS、EPR 等表征实验, 证明 Na 原子从表面均匀掺杂进入  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的体相中, Na 的掺杂会导致  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中庚嗪环的解离, 暴露 N 缺陷。光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性测试结果表明, Na 掺杂后的 UNa 样品的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性均有明显提升, 其中 UNa2 表现出最佳的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性, 速率达到  $1.17 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。光电性质测定结果表明, UNa2 中的 N 缺陷可以作为电子载体陷阱捕获光生, 抑制光生电子空穴对的复合, 促进光生电子的分离, 且体相中均匀分布的 Na 原子可以作为层间传输通道, 促进光生电子的迁移。自由基测定结果表明, 在光照下 UNa2 会将水中的  $\text{O}_2$  活化成  $^1\text{O}_2$ ,  $^1\text{O}_2$  加氢生成  $\cdot\text{OOH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$  再与  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

#### 参考文献

- [1] Yang, S., Verdaguier Casadevall, A., Arnarson, L., Silvio, L., Colic, V., Frydendal, R., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I. and Stephens, I.E.L. (2018) Toward the Decentralized Electrochemical Production of  $\text{H}_2\text{O}_2$ : A Focus on the Catalysis. *ACS Catalysis*, **8**, 4064-4081. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00217>
- [2] Hou, H.L., Zeng, X.K. and Zhang, X.W. (2020) Production of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Processes. *Angewandte Chemie-International Edition*, **59**, 17356-17376. <https://doi.org/10.1002/anie.201911609>

- [3] Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T. and Chai, S.P. (2016) 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? *Chemical Reviews*, **116**, 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [4] Yu, X.N., Ng, S.F., Putri, L.K., Tan, L.L., Mohamed, A.R. and Ong, W.J. (2021) Point-Defect Engineering: Leveraging Imperfections in Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Photocatalysts toward Artificial Photosynthesis. *Small*, Article ID: 2006851. <https://doi.org/10.1002/sml.202006851>
- [5] Wang, W.K., Zhang, H.M., Zhang, S.B., Liu, Y.Y., Wang, G.Z., Sun, C.H. and Zhao, H.J. (2019) Potassium Ion Assisted Regeneration of Active Cyano Groups in Carbon Nitride Nanoribbons: Visible Light Driven Photocatalytic Nitrogen Reduction. *Angewandte Chemie-International Edition*, **58**, 16644-16650. <https://doi.org/10.1002/anie.201908640>
- [6] Zhang, G.Q., Xu, Y.S., Yan, D.F., He, C.X., Li, Y.L., Ren, X.Z., Zhang, P.X. and Mi, H.W. (2021) Construction of K<sup>+</sup> Ion Gradient in Crystalline Carbon Nitride to Accelerate Exciton Dissociation and Charge Separation for Visible Light H<sub>2</sub> Production. *ACS Catalysis*, **11**, 6995-7005. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00739>
- [7] Zhang, G.G., Lin, L.H., Li, G.S., Zhang, Y.F., Savateev, A., Zafeiratos, S., Wang, X.C. and Antonietti, M. (2018) Ionothermal Synthesis of Triazine-Heptazine-Based Copolymers with Apparent Quantum Yields of 60% at 420 nm for Solar Hydrogen Production from "Sea Water". *Angewandte Chemie-International Edition*, **57**, 9372-9376. <https://doi.org/10.1002/anie.201804702>
- [8] Zhang, G.G., Li, G.S., Heil, T., Zafeiratos, S., Lai, F.L., Savateev, A., Antonietti, M. and Wang, X.C. (2019) Tailoring the Grain Boundary Chemistry of Polymeric Carbon Nitride for Enhanced Solar Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie-International Edition*, **58**, 3433-3437. <https://doi.org/10.1002/anie.201811938>
- [9] Kessler, F.K., Zheng, Y., Schwarz, D., Merschjann, C., Schnick, W., Wang, X.C. and Bojdys, M.J. (2017) Functional Carbon Nitride Materials Design Strategies for Electrochemical Devices. *Nature Reviews Materials*, **2**, Article No. 17030. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.30>
- [10] Jurgens, B., Irran, E., Senker, J., Kroll, P., Muller, H. and Schnick, W. (2003) Melem (2,5,8-Triamino-Tri-s-Triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 10288-10300. <https://doi.org/10.1021/ja0357689>
- [11] Seyfarth, L. and Senker, J. (2009) An NMR Crystallographic Approach for the Determination of the Hydrogen Substructure of Nitrogen Bonded Protons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 3522-3531. <https://doi.org/10.1039/b819319c>
- [12] Chen, L., Chen, C., Yang, Z., Li, S., Chu, C.H. and Chen, B.L. (2021) Simultaneously Tuning Band Structure and Oxygen Reduction Pathway toward High-Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production using Cyano-Rich Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2105731. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105731>
- [13] Wang, Y., Du, P.P., Pan, H.Z., Fu, L., Zhang, Y., Chen, J., Du, Y.W., Tang, N.J. and Liu, G. (2019) Increasing Solar Absorption of Atomically Thin 2D Carbon Nitride Sheets for Enhanced Visible-Light Photocatalysis. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1807540. <https://doi.org/10.1002/adma.201807540>
- [14] Wang, Y.H., Liu, L.Z., Ma, T.Y., Zhang, Y.H. and Huang, H.W. (2021) 2D Graphitic Carbon Nitride for Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2102540. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102540>
- [15] Wu, S., Yu, H.T., Chen, S. and Quan, X. (2020) Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production over Carbon Nitride by Doping and Defect Engineering. *ACS Catalysis*, **10**, 14380-14389. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03359>
- [16] Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Kofuji, Y., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Tanaka, S. and Hirai, T. (2014) Sunlight Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Metal-Free Photocatalysts. *Angewandte Chemie-International Edition*, **53**, 13454-13459. <https://doi.org/10.1002/anie.201407938>
- [17] Moon, G.H., Fujitsuka, M., Kim, S., Majima, T., Wang, X.C. and Choi, W. (2017) Eco-Friendly Photochemical Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> through O<sub>2</sub> Reduction over Carbon Nitride Frameworks Incorporated with Multiple Heteroelements. *ACS Catalysis*, **7**, 2886-2895. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03334>
- [18] Kim, H.I., Choi, Y., Hu, S., Choi, W. and Kim, J.H. (2018) Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production by Anthraquinone-Augmented Polymeric Carbon Nitride. *Applied Catalysis B-Environmental*, **229**, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.060>
- [19] Zhao, S., Zhao, X., Ouyang, S.X. and Zhu, Y.F. (2018) Polyoxometalates Covalently Combined with Graphitic Carbon Nitride for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 1686-1695. <https://doi.org/10.1039/C8CY00043C>
- [20] Kofuji, Y., Isobe, Y., Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Tanaka, S., Ichikawa, S. and Hirai, T. (2016) Carbon Ni-

- tride-Aromatic Diimide-Graphene Nanohybrids: Metal-Free Photocatalysts for Solar-to-Hydrogen Peroxide Energy Conversion with 0.2% Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 10019-10025. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05806>
- [21] Zhang, P., Tong, Y.W., Liu, Y., Vequizo, J.J.M., Sun, H.W., Yang, C., Yamakata, A., Fan, F.T., Lin, W., Wang, X.C. and Choi, W.Y. (2020) Heteroatom Dopants Promote Two-Electron O<sub>2</sub> Reduction for Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Polymeric Carbon Nitride. *Angewandte Chemie-International Edition*, **59**, 16209-16217. <https://doi.org/10.1002/anie.202006747>
- [22] Feng, C.Y., Tang, L., Deng, Y.C., Wang, J.J., Luo, J., Liu, Y., Ouyang, X.L., Yang, H.R., Yu, J.F. and Wang, J.J. (2020) Synthesis of Leaf-Vein-Like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Tunable Band Structures and Charge Transfer Properties for Selective Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2001922. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001922>
- [23] Zhao, H.P., Li, G.F., Tian, F., Jia, Q.T., Liu, Y.L. and Chen, R. (2019) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Surface-Decorated Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for Improved Photocatalytic Performance: Theoretical Calculation and Photodegradation of Antibiotics in Actual Water Matrix. *Chemical Engineering Journal*, **366**, 468-479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.088>
- [24] Hu, X., Zhao, H.P., Liang, Y. and Chen, R. (2019) Energy Level Mediation of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> via Br Doping for Efficient Molecular Oxygen Activation and Ciprofloxacin Photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **258**, Article ID: 117966. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117966>
- [25] Bai, F., Xu, L., Zhai, X.Y., Chen, X. and Yang, W.S. (2019) Vacancy in Ultrathin 2D Nanomaterials toward Sustainable Energy Application. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1902107. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902107>
- [26] Xiong, T., Cen, W.L., Zhang, Y.X. and Dong, F. (2016) Bridging the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interlayers for Enhanced Photocatalysis. *ACS Catalysis*, **6**, 2462-2472. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02922>
- [27] Zhao, S. and Zhao, X. (2019) Insights into the Role of Singlet Oxygen in the Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production over Polyoxometalates-Derived Metal Oxides Incorporated into Graphitic Carbon Nitride Framework. *Applied Catalysis B: Environmental*, **250**, 408-418. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.031>