

钾离子掺杂 $g-C_3N_4$ 催化剂的制备及其性能研究

刘宗梅, 赵朝成*, 王帅军, 董培, 朱诗月

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:以硫脲为前驱体, KNO_3 为掺杂剂, 用热聚合法制备了不同钾离子掺杂量的石墨相氮化碳可见光催化剂。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外变换光谱(FT-IR)、紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)和荧光分光光度计(PL)等分析手段对催化剂的结构和性质进行了一系列表征, 并将催化剂在可见光下对亚甲基蓝有机染料水溶液进行光催化降解。结果表明, 钾离子的引入没有改变 $g-C_3N_4$ 的体相结构, 钾离子掺杂的系列催化剂吸收边带发生明显的红移现象。实验结果表明, $K_{0.3}-C_3N_4$ 2 h 内对亚甲基蓝的降解率达到 94%, 表现出最佳的光催化活性; 对催化剂进行 4 次重复性实验后, 降解率仍然达到 80% 左右。

关键词: $g-C_3N_4$; 钾离子掺杂; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0096-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.022

Preparation and performance of $g-C_3N_4$ catalyst doped by potassium ion

LIU Zong-mei, ZHAO Chao-cheng*, WANG Shuai-jun, DONG Pei, ZHU Shi-yue

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) visible-light photocatalysts doped with different amounts of potassium ions are prepared by thermal polymerization method, using thiourea as the precursor and KNO_3 as the dopant. The prepared samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis-DRS and fluorescence spectrophotometer (PL). The results show that the incorporation of potassium ions does not change the bulk structure of $g-C_3N_4$, and the absorption band of K^+ doped catalyst shows a red shift. The experimental results show that $K_{0.3}-C_3N_4$ performs the best photocatalytic activity and can make the degradation rate of methylene blue reach 94% within 2 h, and the degradation rate remains about 80% after four times of repeated experiments.

Key words: $g-C_3N_4$; K^+ doping; photocatalysis; methylene blue

近年来, 光催化技术广泛应用于有机污染物的矿化、降解和其他环境方面的治理^[1-3]。自 1972 年日本的 Honda 和 Fujishima^[4] 发现利用 TiO_2 半导体电极可以进行光催化分解水以来, 半导体材料近年来受到了人们的关注和快速发展。虽然 TiO_2 稳定性好, 无毒, 价格低廉, 但是其只能吸收 <390 nm 的紫外光, 仅占太阳光的 5% 左右^[5], 这一缺点严重制约了它的发展。

新型聚合物半导体 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度为 2.7 eV, 具有独特的电子能带结构及化学稳定性和热稳定性^[6]。但是单一 $g-C_3N_4$ 存在以下 2 方面问题: 一是只能吸收 <450 nm 的可见光^[7]; 另一方面光生电子-空穴对的复合率高^[8-10], 这 2 大缺点限制

了 $g-C_3N_4$ 作为可见光催化剂的发展。常用的改性方法有与其他半导体复合、表面修饰^[11]、元素掺杂等^[12], 其中元素掺杂是提高 $g-C_3N_4$ 光催化性能的一种最简单有效的方法。Zhang^[13] 制备的 I 掺杂的 $g-C_3N_4$ 与纯 $g-C_3N_4$ 相比大大提高了光解水制氢的效率, 其他元素如 S、P、Fe、Zn 等掺杂的 $g-C_3N_4$ 也已经被报道^[14-17], 其光催化性能均有提高。

由于碱金属的化学性质比较活泼, 因此被很多学者用于催化反应中。 K^+ 可以调节 $g-C_3N_4$ 的电子结构^[18], 提升光催化性能, $g-C_3N_4$ 聚合物与碱金属相互作用能引起不均匀的电荷分布, 提高光生载流子的分离率, 已经在光解水方面展示出了较高的光催化能力。因此, 笔者以硫脲为前驱体, 硝酸钾为掺

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 国家科技重大专项项目(2016ZX05040003)

作者简介: 刘宗梅(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为光催化废水处理, liuzongmei_1118@126.com; 赵朝成(1963-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境催化及废水深度处理, 通讯联系人, zhaochao0821@163.com。

剂,用热聚合法制备了 K^+ 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,并对其光催化性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:硫脲(分析纯)、硝酸钾(分析纯)、亚甲基蓝(分析纯)、去离子水。

仪器:光催化反应仪,南京胥江机电厂生产;TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;XRD-6100 型 X 射线衍射仪,日本岛津公司生产;S400 型红外光谱仪,上海棱光技术有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

分别称取 0.1、0.3、0.5 g 硝酸钾固体与 5.0 g 硫脲混合研磨均匀,然后将研磨后的固体粉末置于马弗炉中,空气气氛条件下 550°C 煅烧 2 h,保持升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。自然冷却到室温后,将煅烧后得到的黄色固体用去离子水洗涤 5 次,移去催化剂表面多余的 KNO_3 ,然后于 80°C 干燥 12 h,最后将干燥后的固体研磨 30 min,得到黄色粉末。将制备的催化剂分别命名为 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 。另称取 5.0 g 硫脲在同一实验条件下制备纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,命名为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,用作对比实验。

1.3 催化剂活性评价

光催化剂的活性评价在可见光下进行。使用 XPA 光催化反应仪,光源为 1 000 W 氙灯,用滤光片滤去 $<420\text{ nm}$ 的紫外光,选用亚甲基蓝水溶液为目标污染物。称取催化剂 0.05 g,加入到 200 mL 反应瓶中,再加 100 mL 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液,混合均匀。反应开始前,先让催化剂在黑暗条件下吸附 30 min,达到对反应底物的吸附-脱附平衡,随后打开光源,每间隔 30 min 取样 3 mL,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤头进行过滤,滤去固体颗粒后测水溶液的吸光度,整个反应过程持续 2 h。

2 结果与讨论

2.1 SEM、TEM 表征

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图及 TEM 图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 显示出相似的层状结构,类似石墨层结构,表明钾离子掺杂并没有改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的原始形貌, $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 依旧维持着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层状结构。从图 1 中还可以明显地看到,催化剂表面有大量均匀的孔道结构,这种孔

结构可形成大的比表面积,有助于吸附和光催化反应的进行。

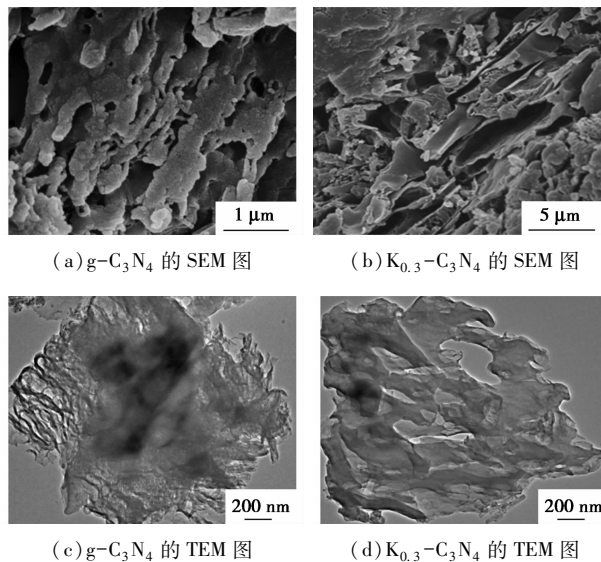
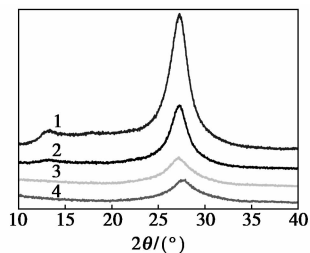


图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图及 TEM 图

2.2 XRD 表征

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图谱如图 2 所示。



1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$

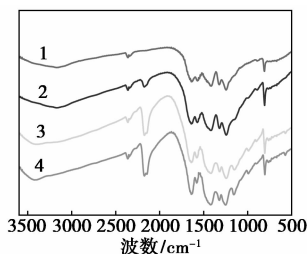
图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有着相似的特征衍射峰,表明 K^+ 掺杂并没有改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结晶相。图谱中分别在 $2\theta=13^\circ$ 和 $2\theta=27.4^\circ$ 左右有 2 组明显的特征峰, $2\theta=13^\circ$ 的衍射峰代表着平面堆积的石墨层结构,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有着和石墨类似的层状结构,这和 SEM 的表征结果一致,对应层面间距为 0.33 nm,晶面标记指数为(001)。随着 K^+ 质量分数的增加,这一衍射峰强度逐渐降低直至消失,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的面内结构有可能被破坏或者改变; $2\theta=27.4^\circ$ 衍射峰的晶面标记指数为(002),随着 K^+ 质量分数的增加, 27.4° 的衍射峰强度变得越来越弱,这是因为 K^+ 掺

入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶格中,由于 K^+ 的半径较大,导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间距扩大。此外,在图谱中没有发现 K 物种的衍射峰存在,进一步证明了 K 没有存在于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,而是进入了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶格中,这与张健等^[19]的研究结果一致。

2.3 FT-IR 表征

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 图谱如图 3 所示。



1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$

图 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 图谱

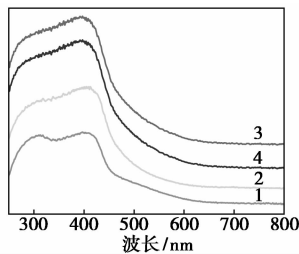
从图 3 中可以看出, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 显示出相似的吸收振动峰,这与 XRD 表征结果一致,表明 K^+ 掺杂并没有破坏 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的原始结构。810 cm^{-1} 和 1 200~1 600 cm^{-1} 处的吸收峰归因于七嗪杂环原子典型的呼吸振动和骨架振动,证实了在所有样品中有三嗪相的存在。2 900~3 500 cm^{-1} 处的宽峰是由 O—H 和 N—H 振动形成,O—H 振动是由样品吸收了水分子形成的,而 N—H 振动是由于样品表面未缩合的氨基形成的。另外, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 2 170 cm^{-1} 附近显示出很强的吸收峰,且随着 K^+ 质量分数的增加,峰的信号变得越来越强,而在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品中没有这一吸收峰的存在,这一吸收峰的位置和叠氮化合物的骨架振动是一致的,随着 K^+ 质量分数的增加而增加,这是由于掺杂的 K^+ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间形成了 N—K 键,N—K 键的形成表明了 K^+ 已经被嵌入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的骨架中,这与 Guo 等^[20]的研究一致。

2.4 UV 表征

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 图谱如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 显示出相似的光学吸收特性,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的内在主体结构没有因 K^+ 的掺杂而改变或者破坏,这与 XRD 和 FT-IR 的表征结果一致。

此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边界大概在 455 nm 左右,而掺杂后的所有样品显示了明显的吸收边带红移现象,尤其是 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$,这与 Hu 等^[21]的研究结果相符合。 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,可见光吸收范围变宽, $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收范围最宽,这使得 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品光催化反应活性更高,降解污染物的能力也大大提高,这一点在光催化降解亚甲基蓝溶液的结果中可以充分体现出来。

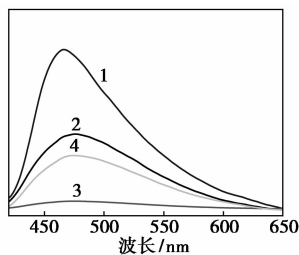


1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$

图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 图谱

2.5 PL 表征

室温下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 380 nm 激发波长下的 PL 图谱如图 5 所示。



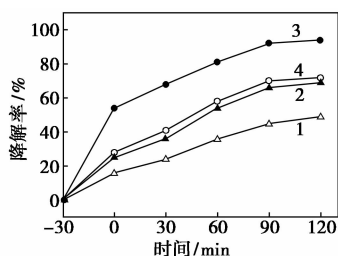
1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$

图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 PL 图谱

由图 5 可以看出,所有 K^+ 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品在 470 nm 左右处的发射峰比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的发射峰低很多,峰越低,说明光生电子-空穴对的复合率越低,表明 K^+ 掺杂可以极大地降低 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光生电子-空穴对的复合率,这与 Zhang 等^[22]的表征结果一致。此外,随着 K^+ 质量分数的增加,发射峰强度先降低后增加,而 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 达到最低,表明 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 光生载流子的复合率最低,这也充分说明了 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的催化活性最高,这在催化活性评价中可以得到验证。而过量的 KNO_3 会导致光生载流子的复合,这充分说明了 K^+ 掺杂在减少光生载流子复合方面起着非常重要的作用。

2.6 光催化活性评价

以硫脲为前驱体,硝酸钾为掺杂剂,热聚合法制得的 K^+ 掺杂的一系列光催化剂降解亚甲基蓝的结果如图 6 所示。



1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$; 4— $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$

图 6 不同 K^+ 掺杂量对光催化降解 MB 性能的影响

由图 6 可以看出,在光照之前, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 对亚甲基蓝的吸附能力明显大于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,尤其是 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$,这是由于催化剂表面有大量均匀孔结构,有利于吸附和催化反应的进行,这与 SEM 表征显示的结果是一致的。光照之后, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的降解速率明显高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,特别是 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$,在 120 min 时对亚甲基蓝的降解率达到了 94%,而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 仅为 49%, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 120 min 内也分别达到了 69% 和 72%,均明显高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,张健等^[19] 制备的钾离子掺杂最佳量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 120 min 内对罗丹明 B 的降解率达到了 70%。这是由于 K^+ 掺杂增大了催化剂的比表面积,降低了带隙能,同时又大大降低了光生电子-空穴对的复合率。随着 K^+ 质量分数的增加,光催化性能逐渐提高, $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 活性达到最佳; K^+ 质量分数继续增加,降解率反而下降,但仍然高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,这是因为过量 K^+ 掺杂会引起聚合缺陷。尽管 K^+ 掺杂有助于提高光催化活性,但过量的 K^+ 会影响硫脲聚合,进而导致 $\text{K-C}_3\text{N}_4$ 聚合度的下降,由此可以看出, K^+ 质量分数对催化剂的光催化活性有着比较明显的影响。

2.7 重复性和稳定性评价

$\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂降解亚甲基蓝的重复性测试结果如表 1 所示。

表 1 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂稳定性评价

循环次数	1	2	3	4
降解率/%	94	88	83	80

由表 1 可以看出,相同实验条件下,随着催化剂

重复使用次数的增加,催化剂活性略微下降,这是因为催化剂在反应过程中吸附了有机物,导致活性位点降低,因此降解率下降,但重复使用 4 次之后仍然能保持 80% 左右,说明 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂有着较好的稳定性。

3 结论

(1) 以硫脲为前驱体, KNO_3 为掺杂剂,用热聚合法成功地制备出钾离子掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 系列光催化剂。与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, $\text{K}_{0.1}\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{-C}_3\text{N}_4$ 均表现出相似的结构和形貌,并且有着较宽的可见光吸收范围和较低的光生-电子复合率。

(2) $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性最高,在 120 min 内,对亚甲基蓝的降解率达到了 94%,是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 2.5 倍。这主要是由于 K^+ 的掺杂可以优化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构,降低光生-电子空穴对的复合率。

(3) 最佳掺杂量催化剂 $\text{K}_{0.3}\text{-C}_3\text{N}_4$ 经过 4 次循环实验后,降解率仍能达到 80% 左右,表现出较好的稳定性。

参考文献

- [1] Ravelli D, Dondi D, Fagnoni M, *et al.* Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(7): 1999-2011.
- [2] Chen C, Ma W, Zhao J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(11): 4206-4219.
- [3] Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, *et al.* Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry [J]. *Chemical Communications*, 2007, 33: 3425-3437.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] Luo X D, Qu D L, Zhang G D, *et al.* Structure characterization of cordierite synthesized from decomposed magnesite pyrophyllite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(3): 434-438.
- [6] Zheng Y, Liu J, Liang J, *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6717-6731.
- [7] Rong X, Qiu F, Zhao H, *et al.* Fabrication of single-layer graphitic carbon nitride and coupled systems for the photocatalytic degradation of dyes under visible-light irradiation [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 2015, (8): 1359-1367.
- [8] Hu S, Ma L, You J, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, photocatalysts co-doped with iron and phosphorus [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311(9): 164-171.

(下转第 101 页)

烃结构,占 50.86%,是芳烃的主要组成部分。十六烷值仅为 27.1。

表 1 原料油性质

项目	数据
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.9386
馏程(ASTM D-86)/℃	
初馏点	225
50%馏点	296
终馏点	364
烃类组成 ω/%	
总饱和烃	23.70
链烷烃	0.50
单环烷烃	1.16
双环烷烃	9.78
三环及以上烷烃	12.26
总芳烃	76.30
单环芳烃	50.86
双环芳烃	17.36
三环及以上芳烃	8.08
十六烷值	27.1

1.2 催化剂和实验装置

催化剂采用本课题组开发的 NiW-P/Al₂O₃ 加

(上接第 99 页)

- [9] Li J, Shen B, Hong Z, *et al.* A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(98): 12017-12019.
- [10] 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.
- [11] Maeda K, Wang X, Nishihara Y, *et al.* Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(12): 4940-4947.
- [12] 褚亮亮, 王储备, 周建伟, 等. PW₁₂/g-C₃N₄ 光催化降解甲基橙[J]. *化工环保*, 2015, 35(4): 438-442.
- [13] Lan Z A, Zhang G, Wang X. A facile synthesis of Br-modified g-C₃N₄, semiconductors for photoredox water splitting[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 192: 116-125.
- [14] Ma X, Lv Y, Xu J, *et al.* A Strategy of enhancing the photoactivity of g-C₃N₄ via doping of nonmetal elements: A first-principles study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23485-23493.
- [15] Yue B, Li Q, Iwai H, *et al.* Hydrogen production using zinc-doped carbon nitride catalyst irradiated with visible light[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, 12(3): 1462-1470.

氢精制催化剂,其中, NiO 质量分数为 6.58%, WO₃ 质量分数为 26%, P 质量分数为 2.0%。实验装置为连续流动固定床反应器。

1.3 表征测试方法

原料和反应产物的组成采用金阳^[5]的研究中所述方法,馏程通过上海昌吉地质仪器有限公司生产的 SYD-6536A 型石油产品蒸馏试验器测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对总芳烃脱除率的影响

反应压力为 8.0 MPa,液体体积空速为 0.3 h⁻¹,氢油体积比为 1 200 条件下,不同反应温度下的加氢产物性质如表 2 所示。与原料相比,加氢产物的十六烷值大幅提高,总芳烃质量分数显著降低,且三环及以上芳烃基本全部被脱除。总芳烃脱除率随温度的变化趋势如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着反应温度升高,总芳烃脱除率先增后减,340℃ 时达到最大,十六烷值也有同样的变化趋势。这是因为芳烃的加氢饱和总体表现为强放热反应,受热力学和动力学双重控制。低温时,反应主要受动力学控制,随着反应温度的升高,反应速率增加,芳烃加氢饱和率增加;高温时,反应主要受热力学控制,随着反应温度升高,芳烃加氢饱和率反而下降^[6]。黄晔等^[7]认为,较高的温度有利于 S、N、O 等杂原子的脱

- [16] Tonda S, Kumar S, Kandula S, *et al.* Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(19): 6772-6780.
- [17] Zhou Y, Zhang L, Liu J, *et al.* Brand new P-doped g-C₃N₄: Enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3862-3867.
- [18] Gao H, Yan S, Wang J, *et al.* Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* Pccp, 2013, 15(41): 18077-18084.
- [19] 张健, 王彦娟, 胡绍争. 锂离子掺杂对石墨型氮化碳光催化剂能带结构及光催化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2015, (1): 159-165.
- [20] Guo Y, Chen T, Liu Q, *et al.* Insight into the enhanced photocatalytic activity of potassium and iodine Co-doped graphitic carbon nitride photocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(10): 25328-25337.
- [21] Hu S, Li F, Fan Z, *et al.* Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 44(3): 1084-1092.
- [22] Mo Z, Bai X, Di L, *et al.* Enhanced catalytic activity of potassium-doped graphitic carbon nitride induced by lower valence position[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 164: 77-81. ■