

# Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合材料的制备及其 光催化性能研究<sup>①</sup>

从宪玲 葛博 赵利民 李文智

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 以三聚氰胺、硝酸铁和硝酸镍为原料,一锅法制备了较高比表面积 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,用光照还原法在其表面原位沉积 Ag,制得 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合材料,并以甲基橙溶液作为目标污染物进行光催化实验.实验发现,与单一的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比,在掺杂 Ni/Fe 及原位负载银后,光催化性能明显提高,且 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的光催化效果最优.结果表明,Ni/Fe 掺杂和纳米 Ag 沉积的协同作用,增强了 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的光吸收能力,促进了光生电子和空穴的有效分离,有效提高了复合材料的光催化性能.

**关键词** 光催化;掺杂;沉积;协同作用

**中图分类号** O644.14

**文献标识码** A

## 0 引言

近年来,随着工业化进程的加快,人民的生活水平得到了极大地改善.然而,由于大量工业废水的不当排放,水污染问题日益严重,甚至已危害到人类的健康.因此,如何选择合理有效的污水治理方法已成为当今社会关注的重点.传统的水污染处理方法有重力分离法、离心法、溶气浮选法、吸附法<sup>[1-4]</sup>等,但这些方法存在成本高、耗能多、效率较低,且容易产生二次污染等缺点.实验研究发现光催化技术可直接利用太阳能降解有机污染物而不产生二次污染,在解决能源和水污染问题方面有着巨大的应用前景<sup>[5]</sup>.目前,许多半导体材料都可用作光催化剂,其中应用最普遍的是 TiO<sub>2</sub>,它具有性质稳定、高催化效率、无选择性、无毒无害等优点.但是 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度约为 3.2 eV,只能吸收波长小于 387.5 nm 的紫外光,这大大限制了它在实际生产中的应用.为了克服以上不足,科学家们一直在寻找具有可见光响应的光催化剂.

2009 年,王心晨等发现了可见光激发下的石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)具有分解水制氢的催化效果<sup>[6]</sup>.随后,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 因其稳定性好、具有可见光响应、易制备等优势成为了光催化领域的新焦点.然而 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 仍存在一些问题,如比表面积小(通常 <10 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>)、光量子效率低、光生电子和空穴极易复合等,这严重制约了其在光催化领域的大规模推广应用.针对上述问题,目前主要通过增大 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积、掺杂改性、贵金属修饰和与其他半导体材料复合等<sup>[7-11]</sup>方式,提高材料的光催化性能.其中掺杂改性可以有效的改善材料的结构和表面性质,扩大光吸收范围,促进光生电子与空穴的分离,从而达到提高光催化活性的目的. Bicalho 等<sup>[12]</sup>将 FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 直接与三聚氰胺混合煅烧,制备了 Fe<sup>2+</sup> 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料(Fe/CN).与纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比,复合材料的催化降解染料和苯酚的能力明显提高.

本实验通过以硝酸铁、硝酸镍和三聚氰胺为原料制备了 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂,并以 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为载体,通过光照还原法沉积纳米 Ag,制得 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合光催化剂.并以并以甲基橙(MO)为目标污染物,测试 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合光催化剂对污染物的降解效率,其中,Ni/Fe-

① 收稿日期:2018-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51072075);山东省自然科学基金项目(ZR2014EL009)资助

通讯作者:李文智,男,汉族,博士,教授,研究方向:二维纳米材料,E-mail:liwenzhi@lcu.edu.cn.

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合光催化剂催化性能最佳.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺(AR)、硝酸铁 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O(AR)、硝酸镍 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O(AR)、无水柠檬酸(AR)和聚乙二醇 PEG-1 0000(AR)均购于阿拉丁试剂公司,硝酸银(AR)购于北京化工厂,氨水(AR)购于莱芜开发区精细化工厂,二次水为自制.

样品的物相结构采用 D8 Advanced X 射线衍射仪(XRD)进行测定,以 Cu K<sub>α</sub> 靶为 X 光源( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),扫描速度为 12 °/min, 2 $\theta$  范围为 10-80 °. 样品的微观形貌采用 ZEISS 扫描电子显微镜(SEM)进行表征. 样品的吸附脱附等温曲线采用 NOVA4000e 型自动比表面分析仪进行测定. 样品的紫外可见漫反射光谱(DRS)采用 UV3600 紫外可见分光光度计进行测定. 样品的光致发光光谱(PL)采用日立 F-7000 荧光分光光度计测定. 样品的光电化学性能采用 CHI660E 型电化学工作站进行测试:样品的乙醇分散液均匀涂覆在 ITO 导电玻璃上,制成工作电极,与 Pt 丝对电极, Ag/AgCl 参比电极, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液组成三电极体系. 采用 CEL-HXF300 型号氙灯作为光催化光源;光催化待测液采用美国 Waters 515 高效液相色谱仪测定(2487 型双波长紫外检测器, Empower 色谱工作站, 色谱柱为 Kromasil C18).

### 1.2 实验过程

1.2.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备. 将一定量的三聚氰胺放入坩埚中, N<sub>2</sub> 保护下, 以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升温至 550 °C 焙烧 4 h, 得到淡黄色粉末即为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

1.2.2 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备. 采用锅法制备 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 将质量比为 3 : 1 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶于 30 mL 水中, 并不断搅拌. 称取一定量的柠檬酸加入到上述溶液中, 搅拌均匀后, 用氨水调 pH=6, 再加入适量的三聚氰胺, 控制 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 总质量与三聚氰胺的质量比为 10%. 升温至 80 °C 继续搅拌 30 min, 蒸干. 将得到的混合物置于管式炉中, N<sub>2</sub> 保护下, 以 5 °C · min<sup>-1</sup> 的速度升温至 550 °C, 煅烧 4 h, 得到 Ni/Fe 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

1.2.3 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合光催化剂的制备. 取上述 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末 0.3 g 分散在 100 mL 的水中, 加入 50 mg 的聚乙二醇, 室温下搅拌 10 min 后, 再加入 47 mg 的 AgNO<sub>3</sub> 颗粒. 待 AgNO<sub>3</sub> 完全溶解后, 将此混合液置于氙灯(300 W)下光照 1 h. 升温至 80 °C 继续搅拌 1 h, 然后进行离心分离, 60 °C 干燥, 得到 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合光催化剂.

1.2.4 光催化性能测试. 称取 40 mg 样品, 分散在盛有 50 mL MO 溶液(20 mg · L<sup>-1</sup>)的烧杯中, 将烧杯置于暗处搅拌 30 min, 取样并用 450 nm 的滤膜过滤, 得待测液备用. 随后将烧杯置于氙灯光源(300 W)下进行光催化反应, 每隔 20 min 取样过滤, 得待测液. 采用高效液相色谱对待测液的浓度进行测定, 以 V 乙腈/水=50 : 50 混合液为流动相, 流速为 0.5 mL · min<sup>-1</sup>. 此外为了测试 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 光催化剂的稳定性, 我们进行了 5 次循环光催化实验.

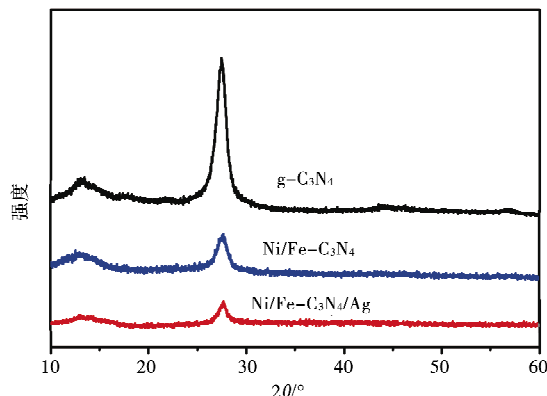


图1 样品的 XRD 图

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构及形貌分析

从图 1 可以看出, 三个样品 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 在 27.4° 处都有芳香物层间堆积的特征峰, 对应(002)晶面, 说明都具有典型的类石墨层状结构. 与纯的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 只有 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征峰, 而没有 Ni/Fe 对应的特征衍射峰, 一方面由于 Ni/Fe 的掺杂量较小(小于 1%), 另一方面是其以掺杂方式进入了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构中. 另外, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的 XRD 图中没有显示银相的形成, 但与 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 氮化碳吸收峰却有明显的减弱, 这是由于光照生成的纳米 Ag 颗粒尺寸较小, 且以无定形或是微晶形式存在<sup>[11]</sup>; 同时纳米 Ag 高度分散在 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面, 造成了氮化

碳衍射峰的减弱。

SEM 用来表征样品的形貌. 从图 2(a)中可以看出 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由许多纳米薄片组成, 这些薄片堆积形成大小不一的纳米孔. 与图 2(a)相比, 图 2(b)中 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的纳米片较厚, 堆积孔明显减少, 尺寸较小的 Ag 纳米颗粒均匀沉积在其表面. 为了进一步确定 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合材料中元素的种类及其分布情况, 通过 EDS 测试得出了图 2(d)-(h). 由图可知, 该材料由 C、N、Fe、Ni、Ag 五种元素组成, Fe 和 Ni 均匀掺杂进入了氮化碳结构中, 而且 Ag 成功负载到 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面, 图(b)中均匀分布的纳米颗粒即为纳米 Ag.

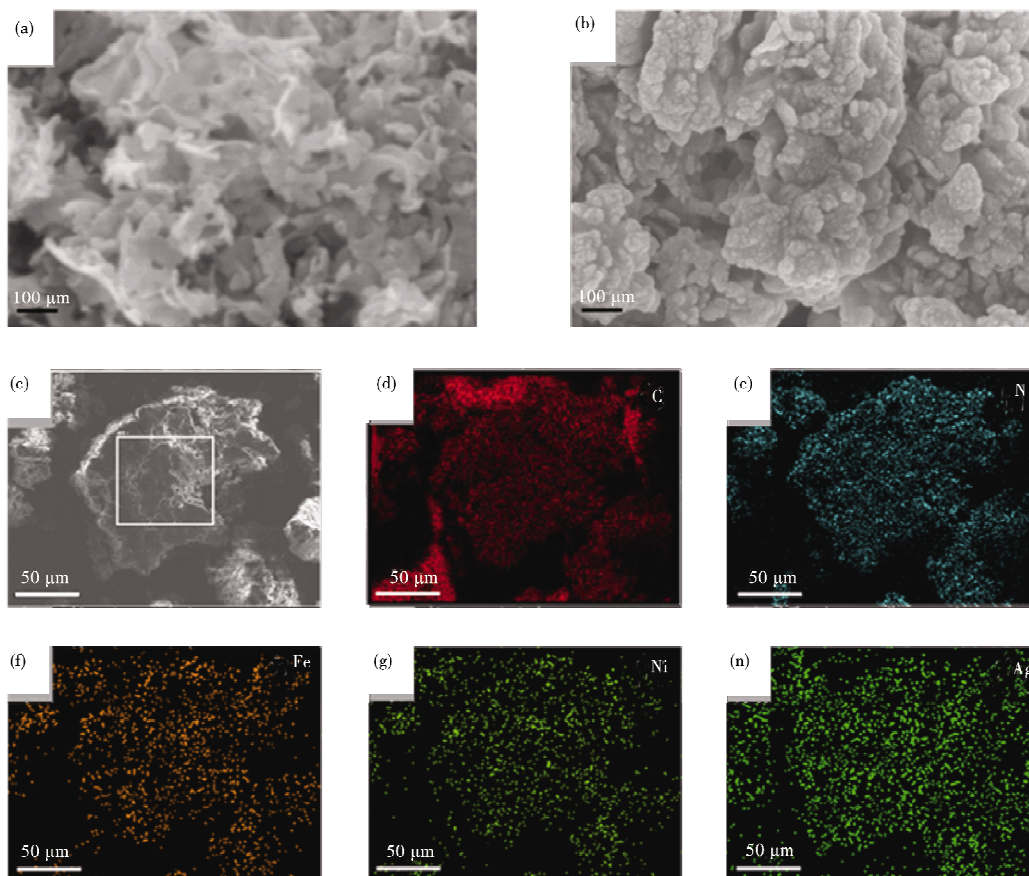


图 2 (a) Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面形貌, (b)和(c)为 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的表面形貌, 图(e)-(h)为 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 中 C、N、Fe、Ni、Ag 的元素分布图

为了进一步研究材料的多孔性结构, 我们在液氮温度下采用氮气吸附脱附法测试了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的比表面积. 由图 3 曲线可知, 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (31.6 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>) 相比, Ni/Fe 掺杂后的 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (111.8 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>) 比表面积变大, 这是由于 Ni/Fe 掺杂后的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层更薄, 而且这些薄片卷曲堆积形成许多大小不一的纳米孔. 负载 Ag 后的 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag (68.1 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>), 片层变厚, 部分堆积孔被堵上. 这个结果与表面形貌分析一致.

为了进一步分析 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 元素的化学状态, 我们通过测试得到了 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的 XPS 谱图. 如图 4 所示, C1s 谱含有三个特征峰<sup>[12-14]</sup>: 位于 288.2 eV 的特征

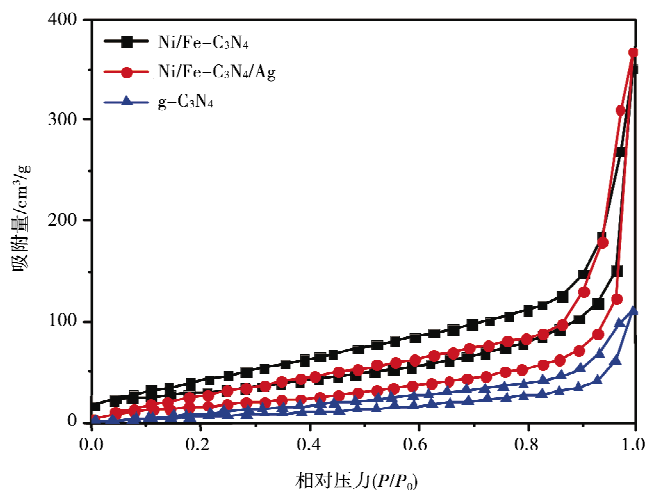


图 3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线

峰对应于 N-C=N 结构中 sp<sub>2</sub> 杂化的碳原子, 位于 286.5 eV 处对应于 C-(N)<sub>3</sub> 中碳原子的特征峰, 位于 284.8 eV 处对应于 C-C/C=C 中碳原子的特征峰. N1s 谱含有三个峰 C-(N)<sub>3</sub>: 位于 398.6 eV 处对应于 C-N=C 结构中氮原子的特征峰, 位于 399.7 eV 处对应于 N-(C)<sub>3</sub> 或 (C)<sub>2</sub>-N-H 结构中氮原子的特征峰, 位于 401.0 eV 处对应于边缘氨基结构 -NH<sub>2</sub> 中氮原子的特征峰. Fe 2p 图谱的特征峰位于 712.1 和 725.9 eV, 分别对应于 Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰. 这与文献[14]报道 Fe<sup>3+</sup> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成的 Fe-N 配位键的结合能位置相近, 这一结果说明 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 样品 Fe<sup>3+</sup> 以 Fe-N 配位键存在. Ni 2p 图谱的特征峰位于 855.6 eV 和 873.4 eV, 分别对应于 Ni<sup>2+</sup> 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰. 这与文献[15]报道的 Ni-N 配位键的出峰位置相近, 这一结果证实了 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品 Ni<sup>2+</sup> 与 N 氮原子形成了配位键. 另外, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 独有的 Ag 3d 谱, 含有的两个位于 368.3 eV 和 374.2 eV 的特征峰, 分别对应于 Ag 3d<sub>3/2</sub> 和 Ag 3d<sub>5/2</sub>. 这与文献[16]报道的 Ag<sup>0</sup> 出峰位置一致, 这说明沉积得到的纳米银是以单质形式存在.

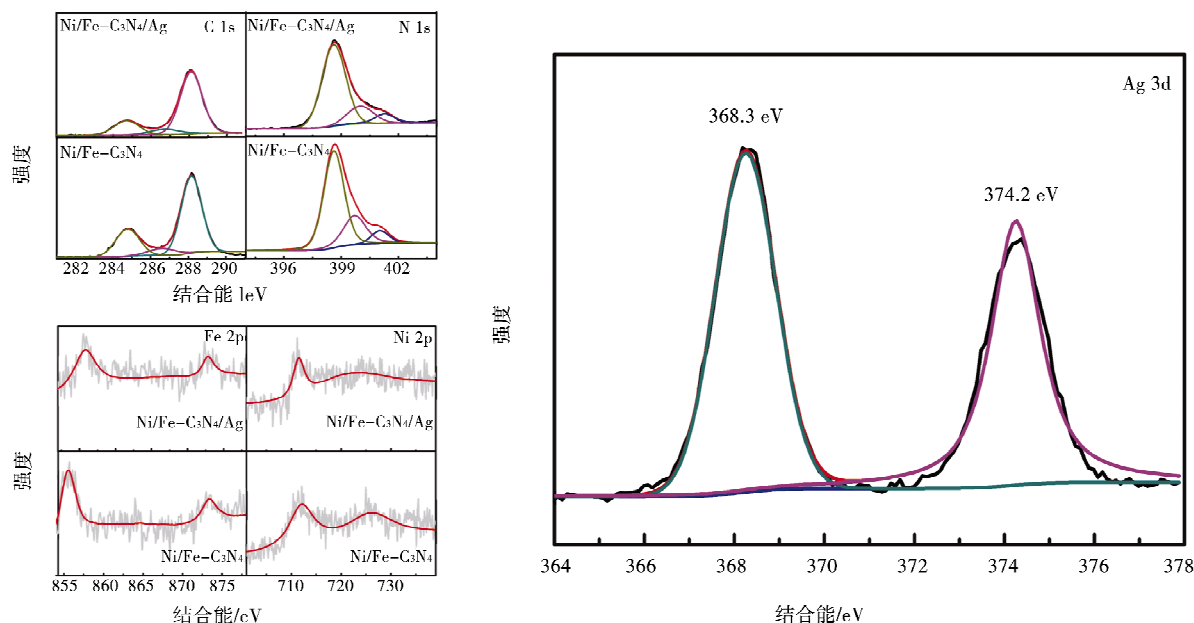


图 4 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的 XPS 图

## 2.2 光、电性能分析

紫外可见漫散射光谱通常用来表征材料对紫外可见光的吸收能力. 图 5(a) 为样品 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的紫外可见漫散射光谱图. 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 在紫外可见光范围内具有更强吸收. 此外, 由图可以得到, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的吸收边界分别为 462、500、516 nm. 把吸收边对应的波长代入公式  $E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda \text{ nm}$ <sup>[17]</sup>, 计算可得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的禁带宽度分别为 2.68 eV、2.48 eV 和 2.40 eV. 这是由于 Ni/Fe 的掺杂, 有效改变了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构, 增加了材料光吸收能力; 而 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 具有更强的可见光吸收能力, 这是因为纳米 Ag 的引入产生表面等离子体共振吸收, 使得在紫外光可见光区具有最强吸收.

荧光光谱是分析半导体材料载流子分离能力的一种重要手段<sup>[18]</sup>. 图 5(b) 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的荧光光谱图. 图中显示, 与纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 PL 峰强度明显降低, 说明掺杂 Ni/Fe 有利于光生电子和空穴的分离. 此外, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的 PL 峰强度最低, 纳米 Ag 的引入降低了 Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的发光强度, 说明纳米 Ag 的存在进一步提高了光生电子和空穴的分离效率.

为了进一步分析复合材料光生电子和空穴的分离效率, 通过测试得到了样品的光电流图谱. 如图 5(c) 所示, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光电流响应约为 0.11 μA, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光电流响应约为 0.17 μA, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的光电流响应约为 0.32 μA, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 具有最强的光电流响应, 这说明掺杂 Ni/Fe 和纳米 Ag 的沉积可以有效提高光生电子和空穴的分离效率. Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 电子-空穴对的低复合率同样也可以通过电化学阻抗曲线证明, 图 5(d) 为样品的电化学阻抗谱图. 从图中可以看出, 与纯的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ni/Fe-

$C_3N_4$ )相比,  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  复合材料具有最小的电荷传输阻抗. 这表明  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  具有更高的光致电荷分离效率, 与光电流测试结果一致.

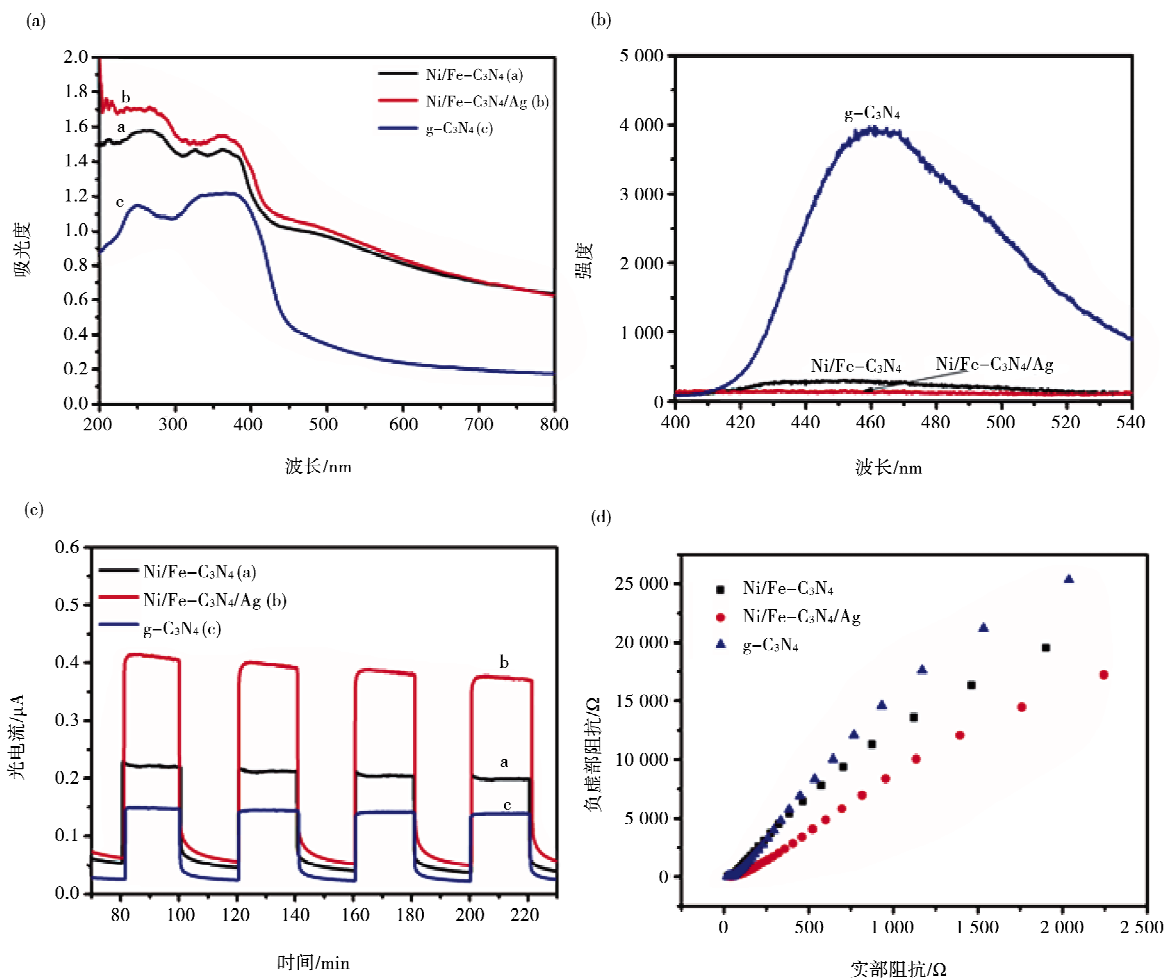


图5 (a)样品的DRS谱图,(b)样品的PL谱图,(c)样品的光电流响应曲线,(d)样品的电化学阻抗曲线

### 2.3 光催化性能分析

图6(a)为  $g-C_3N_4$ 、 $Ni/Fe-C_3N_4$  和  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  光催化降解MO的曲线图. 如图所示, 纯  $g-C_3N_4$  在光照120 min后的MO降解量达到55.2%. 同等条件下,  $Ni/Fe$  掺杂后的  $Ni/Fe-C_3N_4$  降解效果有所增强, 降解量达到75.9%; 负载Ag后,  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  的MO降解量提高为97.8%. 此外, 为了测评  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  复合材料在实际光催化应用中的稳定性, 我们对其进行了光催化循环实验. 如图6(b)所示, 5次循环实验之后,  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  仍具有较高的MO光催化降解效率. 这表明  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  复合材料具有较好的稳定性. 最后, 我们研究了可能的光催化增强机制, 如图6(c)所示:  $Ni/Fe$  的掺杂改变了  $g-C_3N_4$  的能带结构, 降低了带隙, 增强了材料的可见光响应范围. 同时, 小粒径的纳米Ag粒子产生表面等离子体共振效应, 进一步扩大了材料的可见光响应范围, 并且有效抑制了光生电子和空穴的复合, 使  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  具有最佳的光催化性能.

## 3 结论

通过热解和光照还原的方法制备了  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  复合材料. 在光催化降解甲基橙实验中,  $Ni/Fe-C_3N_4/Ag$  具有最佳的光催化能力, 光照120 min后, 降解率可达97.8%. 一方面,  $Ni/Fe$  的掺杂改变了  $g-C_3N_4$  原有的能带结构, 减小了禁带宽度, 另一方面, 纳米Ag的引入产生表面等离子体共振效应, 两者共同作用提高了  $g-C_3N_4$  基复合材料的光降解性能. 在实际应用中, 可见光响应的光催化材料更利于推广, 因此, 该类材料具有较高的使用价值, 希望上述成果对以后催化剂的研究起到抛砖引玉的作用.

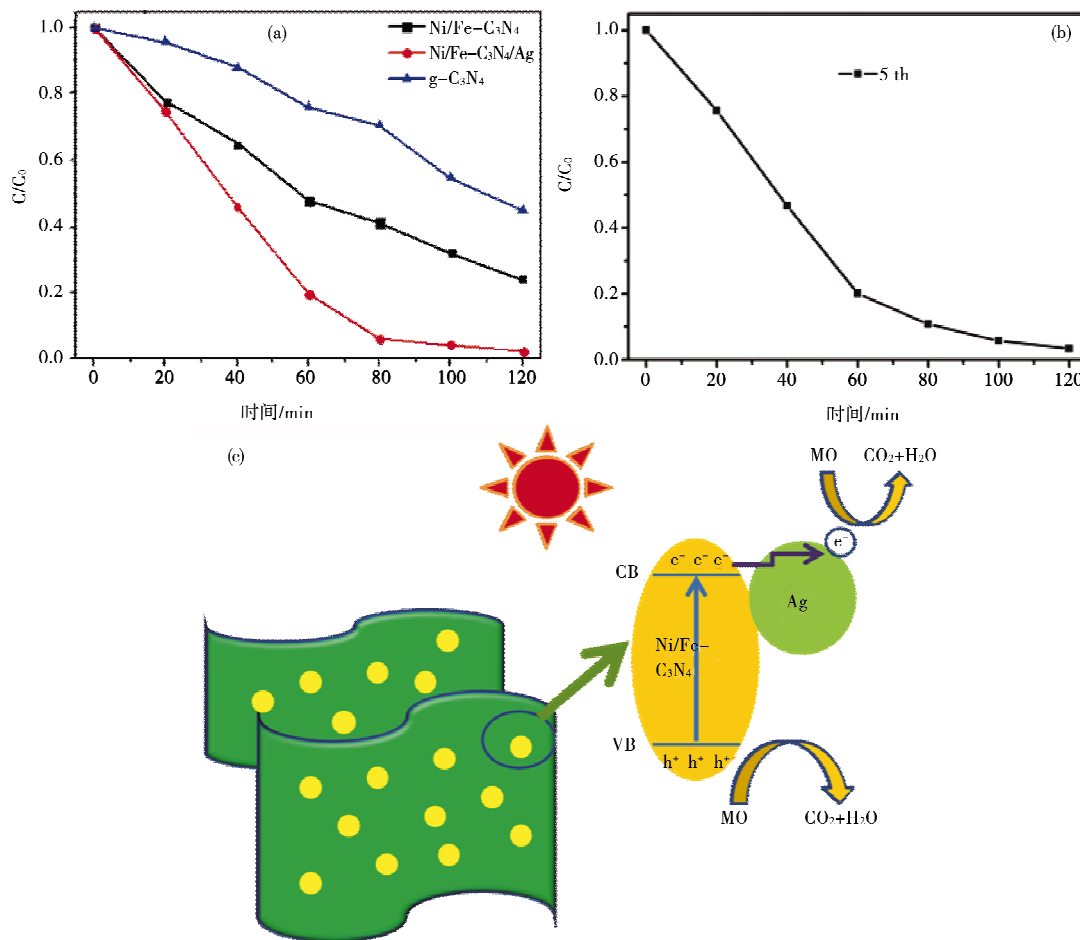


图 6 (a)催化材料光降解甲基橙曲线,(b)Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 第 5 次循环实验的光催化降解曲线图,(c)光催化机制示意图

### 参 考 文 献

- [1] Fritt-Rasmussen J, Brandvik P J. Measuring ignitability for in situ burning of oil spills weathered under arctic conditions: From laboratory studies to large-scale field experiments[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(8): 1780-1785.
- [2] Benner S W, John V T, Hall C K. Simulation study of hydrophobically modified chitosan as an oil dispersant additive[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(23): 6979-6990.
- [3] Zhu Q, Pan Q M, Liu F T. Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(35): 17464-17470.
- [4] Wang B, Liang W X, Guo Z G, et al. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 336-361.
- [5] Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry[J]. Chemical Communications, 2007, 38(33): 3425-3437.
- [6] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8(1): 76-80.
- [7] Chen X, Zhang L, Bo Z, et al. Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets catalysts in water[J]. Scientific Reports, 2016, 6:28558-28570.
- [8] Shen W. Facile one-pot synthesis of bimodal mesoporous carbon nitride and its function as a lipase immobilization support[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3890-3894.
- [9] Chen H, Yao J, Qiu P, et al. Facile surfactant assistant synthesis of porous oxygen-doped graphitic carbon nitride nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 91: 42-48.
- [10] Li Y, Jin R, Fang X, et al. In situ loading of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> on ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 219-228.
- [11] 刘谋刚,从宪玲,蒲锡鹏,等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 7: 93-95.

- [12] Bicalho H A, Lopez J L, Binatti I, et al. Facile synthesis of highly dispersed Fe(II)-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and its application in Fenton-like catalysis[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 435: 156-165.
- [13] Yu H, Shi R, Zhao Y, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(16):1605148-1605154.
- [14] 金瑞瑞, 游继光, 张倩, 等. Fe 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其可见光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(9): 1706-1712.
- [15] Cristhian B, Gloria I C, Jose' F M, et al. Theoretical and spectroscopic study of nickel(II) porphyrin derivatives[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 2706-2714.
- [16] He D, Chen Y, Yue S, et al. Synthesis of ternary g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/ $\gamma$ -FeOOH photocatalyst: an integrated heterogeneous fenton-like system for effectively degradation of azo dye methyl orange under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 862-872.
- [17] Gao M, Zhang D F, Pu X P, et al. Combustion synthesis of Fe-doped BiOCl with high visible-light photocatalytic activities[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 162: 114-119.
- [18] 梁姝慧, 张大风, 蒲锡鹏. 水解温度对 BiOCl 光催化性能的影响规律研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2017, 30(3): 47-50.

## Synthesis of Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag Composites and Their Photocatalytic Properties

CONG Xian-ling GE Bo ZHAO Li-min LI Wen-zhi

(School of Material Science and Engineering, Liaocheng University, 252059, China)

**Abstract** A novel Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag composite photocatalyst was successfully fabricated. First, Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was prepared by pyrolysis the mixture of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, and melamine precursor at 550 °C in N<sub>2</sub> atmosphere. Then Ag nanoparticles were dispersed on the surface of Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by using photo-deposition method. The photocatalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO) under light irradiation. Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag exhibited the highest photo degradation activity when compared with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ni/Fe-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The results indicate that significant enhancement of catalytic activity mainly ascribed to the co-doping of Fe/Ni and deposition of Ag which can effectively expand the absorption of visible light and improve the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs.

**Key words** phtocatalysis; doping; photo-deposition; synergy