

N-g-C₃N₄/CoS₂复合材料的制备及其光催化产氢性能

陈建军 周诗园 黄雨晨 尤红歌 郑添祥 李永宇

Preparation and photocatalytic hydrogen production performance of N-g-C₃N₄/CoS₂ composites

CHEN Jianjun, ZHOU Shiyuan, HUANG Yuchen, YOU Hongge, ZHENG Tianxiang, LI Yongyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240612.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

WS₂/g-C₃N₄异质结光催化分解水制氢性能及机制

H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

g-C₃N₄表面氨基化改性光催化增强机制

Surface amination modification of g-C₃N₄ and enhancement mechanism study

复合材料学报. 2024, 41(6): 3068–3076 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231026.003>

SnS₂-Ag/g-C₃N₄三相复合材料的合成及其光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of SnS₂-Ag/g-C₃N₄ composites

复合材料学报. 2022, 39(12): 5868–5878 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220117.003>

碳点/g-C₃N₄复合催化剂的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of carbon dots/g-C₃N₄ composite catalyst

复合材料学报. 2023, 40(10): 5811–5819 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230720.001>

Ti₁Li₃Al₂-LDHs/g-C₃N₄复合材料的制备及其光催化CO₂-甲苯反应特性

Preparation of Ti₁Li₃Al₂-LDHs/g-C₃N₄ composites and its photocatalytic properties in CO₂-toluene reaction system

复合材料学报. 2023, 40(3): 1522–1533 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220510.001>

g-C₃N₄-Ag/SiO₂复合材料光催化降解甲醛的应用

Application of photocatalytic degradation of formaldehyde by g-C₃N₄-Ag/SiO₂ heterostructure composites

复合材料学报. 2022, 39(2): 628–636 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210426.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240612.004

N-g-C₃N₄/CoS₂ 复合材料的制备及其光催化产氢性能

分享本文

陈建军*, 周诗园, 黄雨晨, 尤红歌, 郑添祥, 李永宇*

(郑州师范学院 化学化工学院, 郑州 450044)

摘要: 氮化碳 (CN) 是目前最具发展前景的非金属催化剂之一, 但由于其特殊的电子结构导致分子内载流子分离效率较差, 其光催化活性不理想。为了改善其光催化性能, 首先以尿素和柠檬酸为原料, 利用高温缩合方法得到 N 掺杂的 g-C₃N₄ (NCN)。然后通过光沉积的方法成功制备了 CoS₂ 修饰的 NCN 光催化复合材料 (NCN/CoS₂)。CoS₂ 的引入有效增强了氮化碳的光生载流子分离效率。同时 N 的掺杂有效调控氮化碳的带隙, 拓宽了氮化碳的可见光响应范围。光催化产氢结果显示, 在可见光照射 ($\lambda > 420$ nm) 下, NCN/10CoS₂ 复合材料具有最佳的光催化产氢性能 (73.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 分别为 NCN (15.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 CN/10CoS₂ (7.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 4.9 倍和 10.4 倍。

关键词: g-C₃N₄; N 掺杂; CoS₂; 光催化; 产氢

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1991-09

Preparation and photocatalytic hydrogen production performance of N-g-C₃N₄/CoS₂ composites

CHEN Jianjun*, ZHOU Shiyuan, HUANG Yuchen, YOU Hongge, ZHENG Tianxiang, LI Yongyu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Carbon nitride (CN) is one of the most promising non-metal catalysts currently, but its photocatalytic activity is not ideal due to its poor carrier separation efficiency within molecules caused by its unique electronic structure. In order to improve its photocatalytic performance, N-doped g-C₃N₄ (NCN) was firstly prepared by high temperature condensation method using urea and citric acid as raw materials. Then, the CoS₂-modified NCN composites (NCN/CoS₂) were successfully prepared by photodeposition. The introduction of CoS₂ effectively enhances the photogenerated carrier separation efficiency of carbon nitride. At the same time, N doping effectively regulates the band gap of carbon nitride and broadens the visible light response range of carbon nitride. The photocatalytic hydrogen production results show that under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm), the NCN/10CoS₂ presents the best photocatalytic hydrogen production performance (73.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), which is 4.9 times and 10.4 times as high as that of NCN (15.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) and CN/10CoS₂ (7.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), respectively.

Keywords: g-C₃N₄; N-doping; CoS₂; photocatalysis; hydrogen production

g-C₃N₄ 作为一种非金属聚合物有机半导体, 因其优异的光吸收性能和可调的带隙结构引起了人们的广泛关注^[1]。然而, 体相 g-C₃N₄ 的可见光

利用率低、光生载流子分离率低以及活性位点少等缺点, 造成其光催化性能不尽人意^[2]。研究者通过构建异质结^[3-7]、提高结晶度^[8-10]、元素掺杂^[11]

收稿日期: 2024-04-24; 修回日期: 2024-05-26; 录用日期: 2024-05-31; 网络首发时间: 2024-06-12 12:22:02

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240612.004>

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (22B430032); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202312949005)

Key Research Project of Henan Higher Education Institution (22B430032); National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (202312949005)

通信作者: 陈建军, 博士, 副教授, 研究方向为新型光催化材料制备及性能 E-mail: jianjunch82612@163.com;

李永宇, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光电催化材料制备及性能 E-mail: zzsylyy@163.com

引用格式: 陈建军, 周诗园, 黄雨晨, 等. N-g-C₃N₄/CoS₂ 复合材料的制备及其光催化产氢性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1991-1999.

CHEN Jianjun, ZHOU Shiyuan, HUANG Yuchen, et al. Preparation and photocatalytic hydrogen production performance of N-g-C₃N₄/CoS₂ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1991-1999(in Chinese).

和形貌调控^[12]等方法改善其催化性能。其中将非金属 N 原子掺杂到 g-C₃N₄ 中, 不仅能增强可见光的吸收, 还可增强面内离域, 促进载流子的分离和转移, 从而改善光催化效率^[13]。Jiang 等^[14]通过共聚法合成了 N 掺杂的 g-C₃N₄, 实现了高效光催化降解四环素。但是, 仅依靠单一的改性手段难以获得更佳的光催化效果。研究发现, 在半导体表面负载助催化剂能促进电子的转移。在先前报道的工作中使用的大多数助催化剂是贵金属^[15-16], 如 Pt、Au 和 Pd, 但是其成本比较高, 限制了其工业化应用, 因此寻找高效、低成本的无贵金属助催化剂是当前研究的热点。研究表明过渡金属硫化物 CoS₂ 具有成本低、低电阻率、良好的化学稳定性等优势, 被认为是一种很有前途的助催化剂^[17-18]。

本文通过高温缩合结合光沉积的方法成功制备了 CoS₂ 修饰的氮掺杂氮化碳复合光催化材料 (NCN/CoS₂)。通过 XRD、FTIR、XPS、TEM、BET、UV-Vis、PL 和电化学测试等方法对光催化剂进行一系列表征。N 的掺杂和 CoS₂ 负载有效增强了氮化碳的可见光吸收和光生载流子分离效率。光催化产氢结果显示, NCN/CoS₂ 的产氢性能得到明显提升。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验所用试剂均为分析纯。所有实验均使用去离子水。尿素、柠檬酸、乙酸钴、硫脲、无水乙醇、三乙醇胺, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 光催化剂的制备

g-C₃N₄ 和 N-g-C₃N₄ 光催化剂的制备: 用分析天平准确称取 10 g 尿素与 10 mg 柠檬酸, 研磨均匀后置于坩埚中, 在马弗炉 (ECF1-6-14, 上海广益高温技术实业有限公司) 中以 2℃/min 升温到 550℃, 保温 3 h, 冷却至室温后取出, 得到 N-g-C₃N₄ (NCN)。g-C₃N₄ 的制备过程与 N-g-C₃N₄ 相同, 除了在坩埚中不加柠檬酸, 得到产物记为 CN。

NCN/CoS₂ 复合材料的制备: 首先将 10 mL 不同浓度的 Co(CH₃COO)₂ 溶液、10 mL 硫脲水溶液 (15.2 mg/mL)、40 mL 无水乙醇和 40 mL 超纯水加入到反应器中, 搅拌 30 min 后, 将 200 mg NCN 加入到上面的混合液中。对该系统抽真空以排出空气, 然后用 300 W 的氙灯照射 20 min。最后, 将产物抽滤, 分别用水和乙醇洗涤 3 次, 然后在

60℃ 下真空干燥, 得到不同比例的 NCN/CoS₂, 记为 NCN/*x*CoS₂, *x* 表示加入乙酸钴的浓度, 分别为 5、7、10、13、15 mg/mL, 具体见表 1。

表 1 乙酸钴的浓度对应的样品名称
Table 1 Sample names corresponding to cobalt acetate concentrations

Sample	Cobalt acetate concentration/(mg·mL ⁻¹)
NCN/5CoS ₂	5
NCN/7CoS ₂	7
NCN/10CoS ₂	10
NCN/13CoS ₂	13
NCN/15CoS ₂	15
CN/10CoS ₂	10

Notes: NCN—N-doped g-C₃N₄; CN—g-C₃N₄.

CN/10CoS₂ 材料的制备: 除了用 CN 来替代 NCN 以外, CN/10CoS₂ 的制备流程和 NCN/10CoS₂ 相同。

1.3 样品的表征

采用日本理学 Ultima IV 型 X-射线衍射仪对样品的物相结构进行分析; 采用安捷伦科技中国有限公司的 FTIR-2000 型傅里叶变换红外光谱仪对样品的官能团结构进行表征; 采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪对样品的化学组成和元素价态进行分析; 采用日本日立 Regulus 8100 型透射电镜观察样品的表面微观形貌; 利用美国康塔仪器有限公司的 Autosorb iQ 型吸附分析仪对样品的低温氮吸附-脱附性质进行表征。

1.4 光电化学测试

采用安捷伦科技中国有限公司 Cary-5000 型紫外-可见分光光度仪对样品光吸收性能进行分析; 采用日本日立 F-4600 型荧光光谱仪对样品荧光性能进行分析, 激发波长设置为 380 nm。

以 Na₂SO₄ 为电解质溶液, 将 300 W 氙灯作为光源, 采用上海辰华公司生产的 CHI-600E 型电化学工作站对样品的光电性能进行测试。

1.5 光催化产氢性能测试

采用北京中教金源科技有限公司 CEL-SPH₂N 型光解水系统对样品的产氢性能进行检测。首先将 90 mL 水和 10 mL 三乙醇胺加入反应器中, 再将 50 mg 样品置于反应器中, 搅拌 30 min 后, 启动真空泵抽气 15 min, 使系统处于真空状态。打开冷凝水, 打开氙灯, 用 420 nm 的截止滤光片获取可见光。气相色谱仪每隔 1 h 自动采样一次,

共取样 4 次, 记录数据并对产氢性能进行分析。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构和形貌分析

通过 X-射线衍射仪对样品的物相结构进行表征, 结果如图 1 所示。从图中可看出, CN 在 13.1°和 27.2°处呈现出两个衍射峰, 对应于石墨相氮化碳的 (100) 和 (002) 面^[1]。与 CN 相比, NCN 中 (002) 面位置发生了右移, 出现在 27.6°处, 这是 N 掺杂到 g-C₃N₄ 晶格中导致的结果^[13]。而 NCN 和 NCN/CoS₂ 的衍射峰位置没有发生明显改变, 表明 CoS₂ 以负载的形式与 NCN 相结合。另外, 在复合材料 NCN/CoS₂ 的 XRD 图谱中没有观察到 CoS₂ 的存在, 表明 CoS₂ 物相可能是以无定形的形态存在的^[18]。

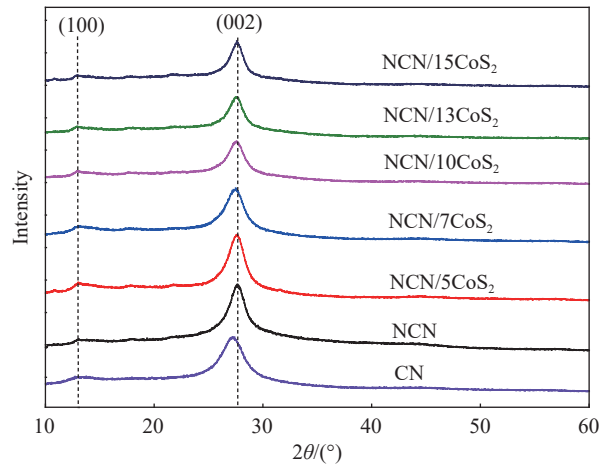


图1 CN、NCN 和 NCN/CoS₂ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CN, NCN and NCN/CoS₂

通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品官能团结构进行表征, 结果如图 2 所示, 样品在 810 cm⁻¹ 处的吸收峰为三嗪结构的伸缩振动峰。在 1 200~1 650 cm⁻¹ 区域的吸收峰属于芳香杂环 C—N 骨架振动、七嗪杂环单元的 N—(C)₃ 和 C—N—H 的伸缩振动^[19]。3 000~3 400 cm⁻¹ 区域的吸收峰属于 O—H 和 N—H 的伸缩振动^[20]。另外, 从图中可以看出, CN 和 NCN 的 FTIR 图谱没有明显差异, 这也说明 NCN 仍然保留了 CN 的分子结构。400~700 cm⁻¹ 和 3 000~3 400 cm⁻¹ 区域内峰的微小变化表明在 CN 中成功掺杂了 N 元素^[13]。与 NCN 相比, NCN/10CoS₂ 复合材料的红外特征吸收峰所处位置未有明显的变化, 这表明 CoS₂ 的沉积并未改变纯 NCN 的骨架结构, 与 XRD 分析结果相一致。

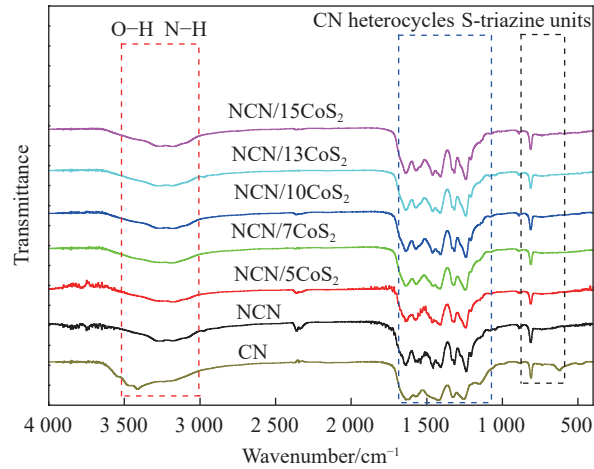


图2 CN、NCN 和 NCN/CoS₂ 的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of CN, NCN and NCN/CoS₂

利用 XPS 进一步分析 CN 和 NCN/10CoS₂ 的表面化学组成和元素的化学状态, 结果如图 3 和表 2 所示。图 3(a) 显示了 C1s 能谱的两个峰, 其结合能分别为 284.8 eV 和 288.2 eV。288.2 eV 处的峰归属于 CN 芳香结构中 (N=C—N) sp² 杂化的碳^[21], 284.8 eV 处的峰归属于 CN 的石墨 C—C 键。图 3(b) 为 N1s 的能谱图, 它可分为 398.5、399.7、401.0 和 404.3 eV 的 4 个峰, 分别归属于 CN 的三嗪环 (C=N—C)、叔氮 N—(C)₃、氨基 (C—N—H) 和 C=N 共轭结构^[22-23]。与 CN 相比, NCN/10CoS₂ 的结合能呈现出明显的正位移, 表明氮的掺杂和 CoS₂ 的沉积导致了 CN 中的电子密度降低。另外从表 2 中可以看出, 与 CN 中的 C/N 原子百分比 (0.75) 相比, NCN/10CoS₂ 中 C/N 比 (0.64) 有所降低, 进一步证明了 N 掺杂到 g-C₃N₄ 中。与 XRD 和 FTIR 分析结果相一致。图 3(c) 为 Co2p 能谱, 其中两个典型的峰值分别为 780.6 eV 和 796.9 eV, 对应 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2}, 它们相应的卫星峰位于 785.1 eV (Co2p_{3/2}) 和 802.9 eV (Co2p_{1/2}), 这表明钴元素具有 +2 价^[17]。图 3(d) 为 S2p 的能谱, 162.1 和 163.4 eV 处的两个峰, 分别对应于 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2}, 表明复合样品中存在 S²⁻ 态^[24], 而在 168.0 eV 出现的峰是部分硫氧化的结果^[25]。通过以上分析可知成功地制备了 NCN/10CoS₂ 复合材料。

为了观察光催化材料的微观形貌结构, 对 NCN/10CoS₂ 复合材料进行了 TEM 测试, 结果如图 4 所示。图 4(a)、图 4(b) 中没有观察到 CoS₂ 的晶格条纹, 表明 CoS₂ 是以非晶形态存在, 与 XRD 分析结果一致。图 4(c)~4(g) 为 NCN/10CoS₂

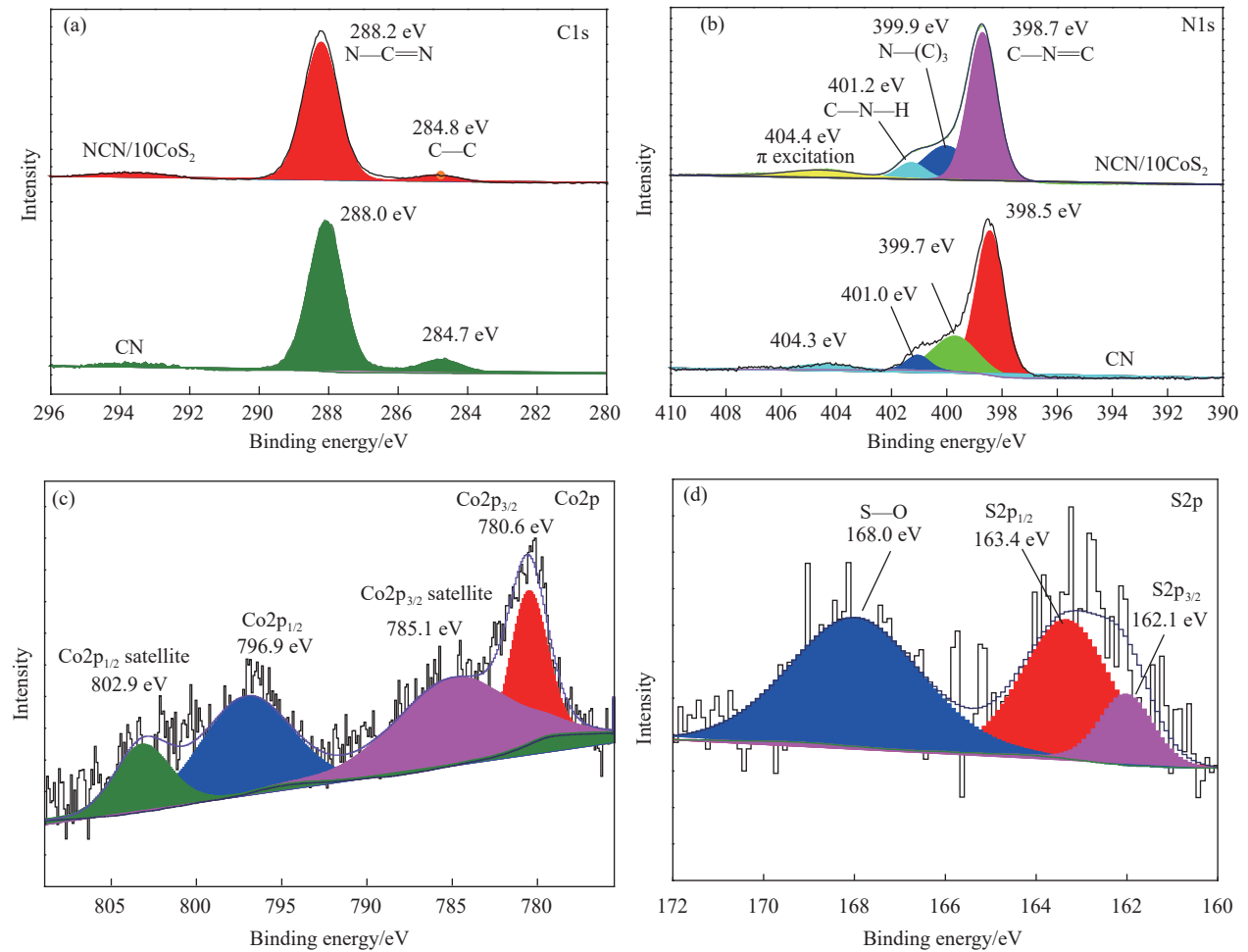


图3 CN 和 NCN/10CoS₂ 的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of CN and NCN/10CoS₂

表 2 CN 和 NCN/10CoS ₂ 中的 C/N 原子比			
Table 2 C/N atomic ratios of CN and NCN/10CoS ₂			
Sample	C/at%	N/at%	C/N
CN	42.77	57.23	0.75
NCN/10CoS ₂	39.07	60.83	0.64

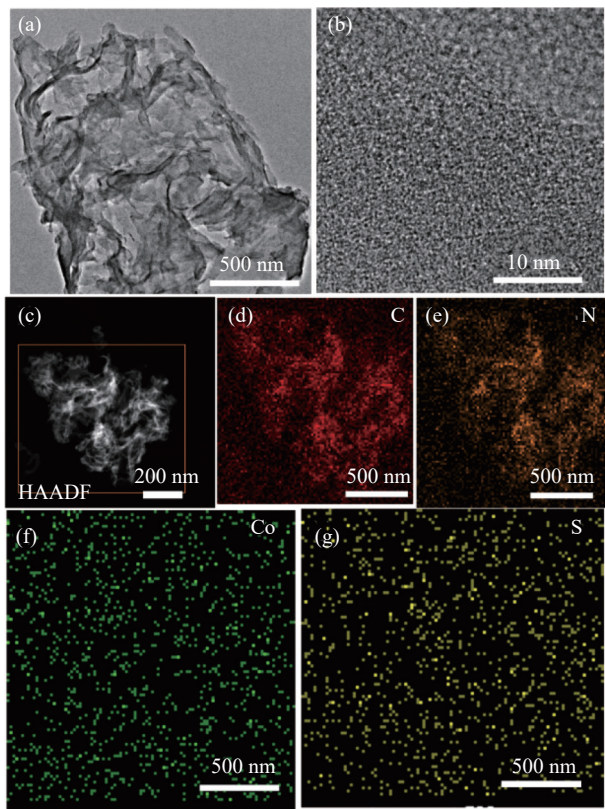
的 STEM 图谱。从图中可以看出，C、N、Co 和 S 均匀分布在 NCN/10CoS₂ 中，进一步证明了复合材料中 CoS₂ 的存在，与 XPS 分析结果相对应。

通过氮吸附-脱附曲线 (BET) 测定样品的比表面积和孔体积，从图 5(a) 可以看出，NCN 和 NCN/10CoS₂ 都呈现出 IV 型等温线，并具有一个 H₃ 型滞后环，表明催化剂中存在介孔。图 5(b) 为孔径分布图，从图中可以看出，NCN 和 NCN/10CoS₂ 的孔径分布都在 20 nm 左右，为介孔。通过计算可以得到样品的比表面积和孔体积，如表 3 所示，与纯 NCN 相比，NCN/10CoS₂ 的比表面积 (65.90 m²/g) 和孔体积 (0.25 cm³/g) 都有了一

定程度的增加，这可能是 CoS₂ 负载造成的。较大比表面积和孔面积为催化反应提供更多活性位点，进而有利于光催化性能提高。

2.2 样品的光电化学性能分析

通过紫外-可见吸收光谱对 CN、NCN 和 CN/10CoS₂ 的光吸收性能进行分析，结果如图 6(a) 所示。与 CN 相比，NCN 的吸收带发生了红移，光吸收性能得到了明显的增强，这是 N 掺杂引起的。另外从图中可以看出，在 NCN 上沉积 CoS₂ 后，吸收带没有发生明显的变化，表明 CoS₂ 的沉积没有改变 NCN 的能带结构。CN、NCN 和 CN/10CoS₂ 带隙图如图 6(b) 所示，CN 和 NCN 的带隙分别为 2.45 eV 和 1.85 eV，NCN 具有更窄的带隙，拓宽了 CN 的可见光响应范围，进而有助于光催化性能的提高。另外从带隙图中可以看出，NCN 和 NCN/10CoS₂ 的带隙几乎完全重合，表明 CoS₂ 的沉积没有改变 NCN 的能带结构。



HAADF—High-angle annular dark-field imaging

图4 NCN/10CoS₂ 的TEM图像((a),(b))和C、N、Co和S的元素分布图((c)-(g))

Fig. 4 TEM images of NCN/10CoS₂ ((a),(b)), and the corresponding element mapping for C, N, Co and S ((c)-(g))

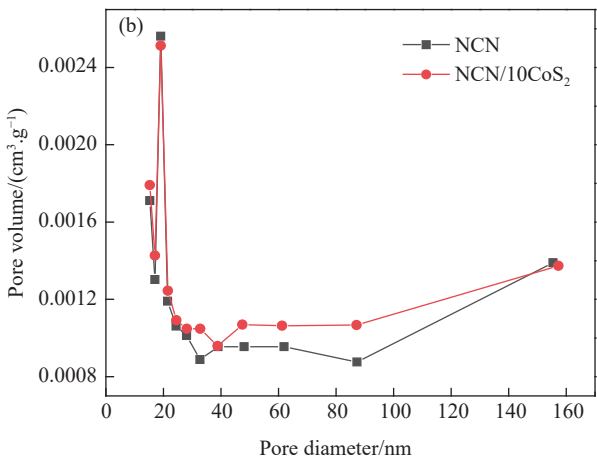
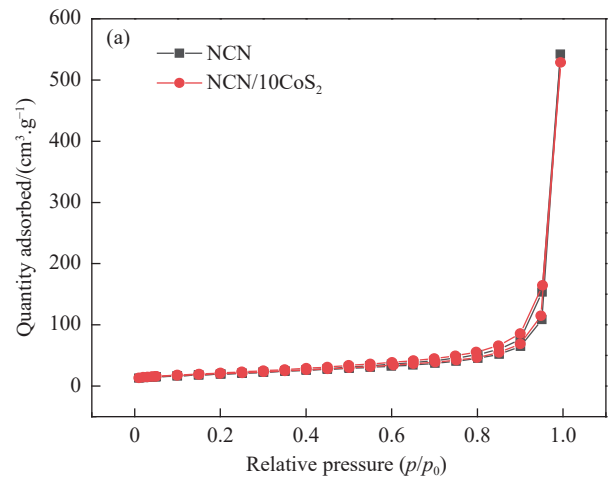


图5 NCN 和 NCN/10CoS₂ 的吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of NCN and NCN/10CoS₂

表3 NCN 和 NCN/10CoS₂ 的比表面积和孔体积

Table 3 Specific surface area and pore volume of the NCN and NCN/10CoS₂

Sample	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
NCN	61.51	0.23
NCN/10CoS ₂	65.90	0.25

利用光致发光 (PL) 光谱研究光催化剂的光生载流子分离效果。图 7 为 CN、NCN 和 NCN/10CoS₂ 样品的 PL 光谱图。从图中可以看出, 与 CN 相比, NCN 峰值强度有明显的下降, 表明非金属 N 的掺杂有利于光生电荷分离。在 NCN 上沉积 CoS₂ 后, 其荧光强度进一步降低, 表明 CoS₂ 的负载可以有效抑制光生电子-空穴复合, 进而有利于光催化活性的提高。

通过电化学工作站对 CN、NCN 和 NCN/10CoS₂ 的光电流响应进行分析, 结果如图 8 所示。光催化剂的瞬态光电流响应通常与光生电子的复合效率有关, 一般来说, 瞬态光电流密度越高, 光生电荷分离和转移能力越强^[26]。从图中可以看出, NCN/10CoS₂ 的瞬态光电流密度明显高于 CN 和 NCN, 说明 NCN/10CoS₂ 具有更高的光生电荷分离和转移能力。与 PL 的分析结果一致。此外, 复合材料的光电流响应几乎不变, 表明其具有良好的稳定性。

2.3 样品的光催化产氢性能分析

在可见光 (波长 $\lambda > 420\text{ nm}$) 照射下, 测定了不同样品的光催化制氢效果, 结果如图 9 所示, 从图中可以看出, 与 CN、CoS₂ 相比, NCN 和 NCN/10CoS₂ 的产氢性能都有了明显提升, 其中 NCN/10CoS₂ 具有最佳的产氢性能, 为 $73.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,

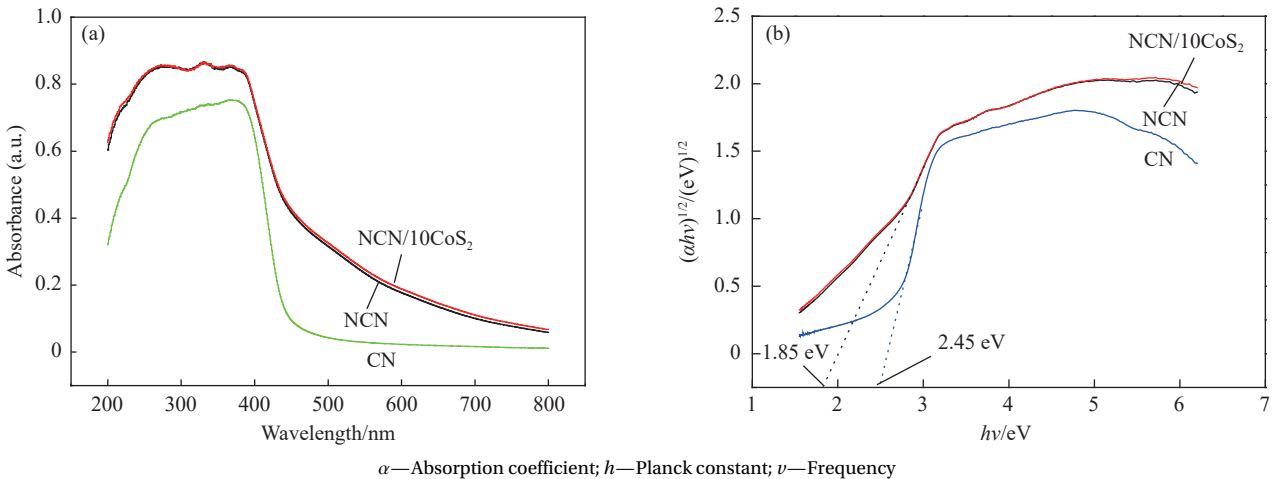


图 6 NCN 和 NCN/10CoS₂ 的 UV-Vis 漫反射光谱 (a) 和带隙图 (b)

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflection spectra (a) and band-gap diagrams (b) of NCN and NCN/10CoS₂

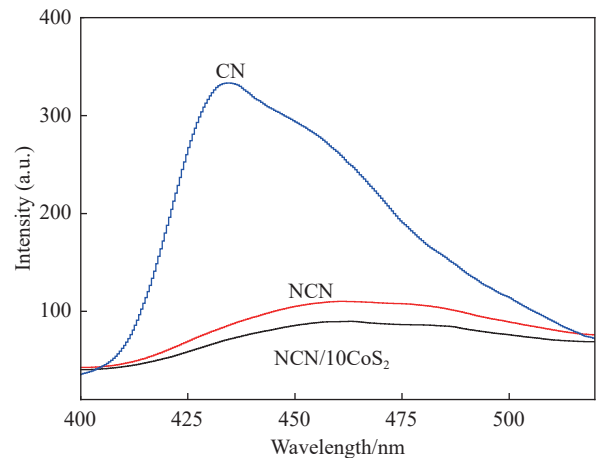


图 7 NCN 和 NCN/10CoS₂ 的 PL 发射谱图

Fig. 7 PL emission spectra of NCN and NCN/10CoS₂

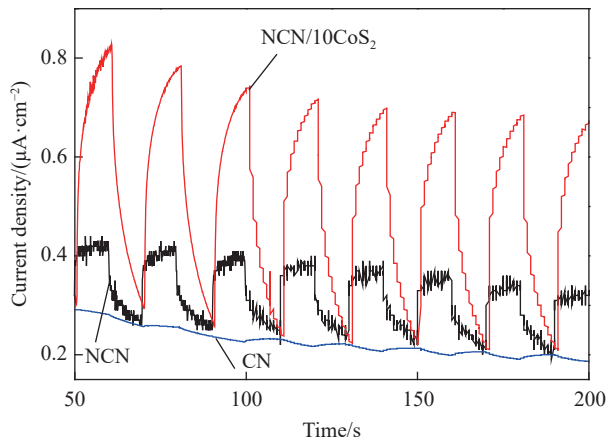


图 8 CN、NCN 和 NCN/10CoS₂ 的光电流图

Fig. 8 Transient photocurrent responses of CN, NCN and NCN/10CoS₂

分别是 NCN ($15.0 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 CN/10CoS₂ ($7.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 4.9 和 10.4 倍。这可能是以下

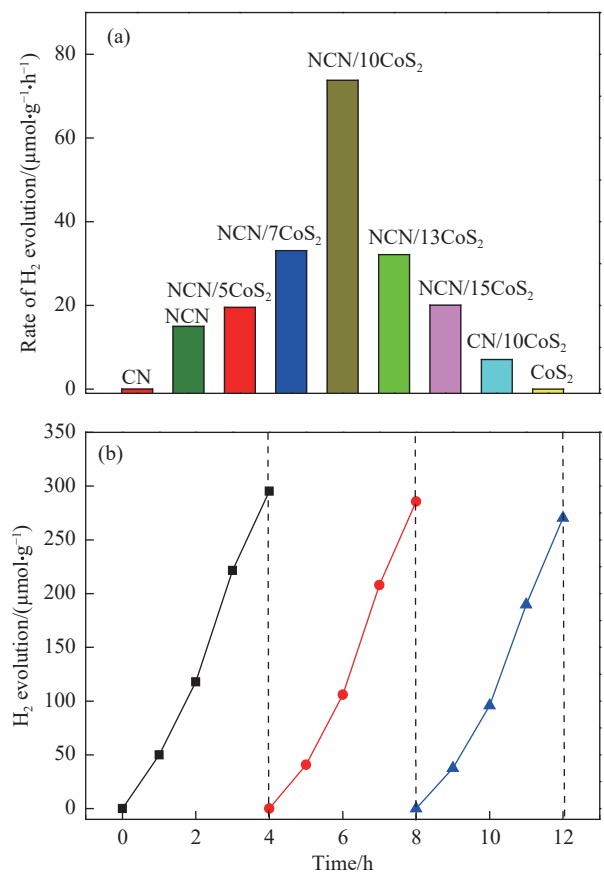


图 9 样品的产氢速率 (a) 和 NCN/10CoS₂ 的产氢稳定性测试 (b)

Fig. 9 H₂ evolution rate of the samples (a) and stability test of H₂ evolution of NCN/10CoS₂ (b)

原因造成的：首先，N 的掺杂拓宽了氮化碳的可见光响应范围，其光吸收性能得到增强；其次，CoS₂ 的沉积可以促进光生载流子的分离；另外，NCN/10CoS₂ 具有更高的比表面积和孔体积，能

为催化反应提供更多的反应活性位点；三者综合因素导致其光催化析氢效率有了明显提高。与已报道的类似光催化材料的析氢性能(表 4)相比^[27-31], NCN/10CoS₂ 的产氢速率较高。另外,从图 9(a)中可以看出,复合材料 NCN/CoS₂ 的产氢速率随着 CoS₂ 含量的增加呈现先上升再下降的趋势,这是由于过多 CoS₂ 会成为电子和空穴重新复合的中心,导致催化活性基团的减少。稳定性也是催化剂性能的重要评价标准,因此对 NCN/10CoS₂ 复合材料进行了产氢性能的循环实验,结果如图 9(b)所示,经过 3 次循环实验后,样品的产氢性能并没有明显的下降,说明 NCN/10CoS₂ 催化剂具有较好的稳定性。

表 4 非贵金属助催化剂修饰氮化碳的产氢性能

Table 4 Hydrogen production performance of g-C ₃ N ₄ modified with non-noble metal catalyst		
Photocatalyst	Activity/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Ref.
NCN/10CoS ₂	73.8	This work
g-C ₃ N ₄ /MoS ₂	4.0	[27]
g-C ₃ N ₄ /Fe ₂ N	88.7	[28]
g-C ₃ N ₄ /NiS	32.0	[29]
g-C ₃ N ₄ /Co ₂ P	53.3	[30]
g-C ₃ N ₄ /Ni ₂ P	82.5	[31]

2.4 样品的光催化产氢机制探讨

为了探究材料的光催化反应机制,对其进行 Mott-Schottky 测试,结果如图 10 所示,从图中可知 NCN 的导带电位为 -0.50 V (vs. Ag/AgCl, pH=7),根据图 6 所得的 NCN 禁带宽度可求得 NCN/10CoS₂ 价带电位为 1.35 V。由此可判断该复

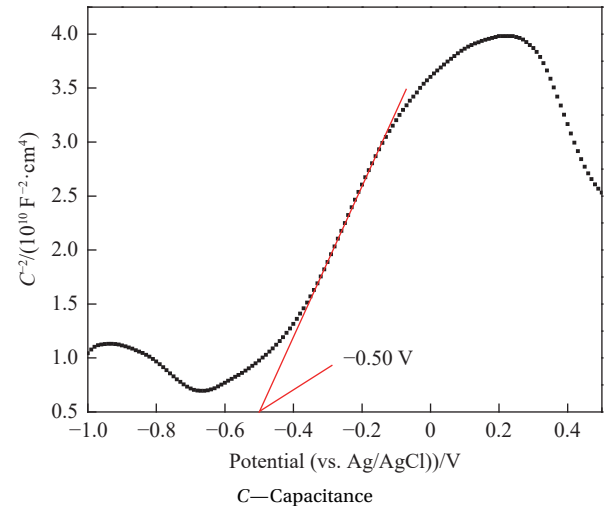


图 10 NCN 的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 10 Mott-Schottky plots of NCN

合材料具有较强氧化还原性,可用于水分解。据此推测复合材料光催化产氢机制(图 11)。在可见光的激发下,电子从 NCN 价带被激发到导带,产生电子空穴对。导带上的电子转移到 CoS₂ 表面,从而提高了 NCN 中的光生电子-空穴对分离效率。水中的 H⁺可与 CoS₂ 上的电子形成 H₂。同时, NCN 价带中留下的空穴被三乙醇胺捕获。

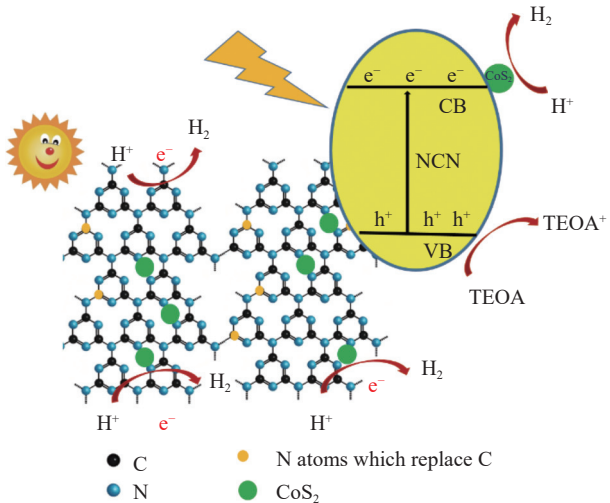


图 11 NCN/10CoS₂ 的光催化机制图

Fig. 11 Photocatalytic mechanism diagram of NCN/10CoS₂

3 结论

- (1) 采用高温煅烧结合光沉积方法成功制备了 N 掺杂的 g-C₃N₄ (NCN)/10CoS₂ 光催化复合材料。
- (2) CoS₂ 的引入能有效抑制氮化碳的光生电子-空穴复合,并为光催化反应提供了更多的反应活性位点。
- (3) N 的掺杂和 CoS₂ 的沉积极大地提高了氮化碳的光催化产氢性能。其中 NCN/10CoS₂ 具有最佳的产氢性能,为 73.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,分别是 NCN (15.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 CN/10CoS₂ (7.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 4.9 和 10.4 倍。
- (4) 光催化复合材料的产氢机制证实了助催化剂 CoS₂ 和 N 的掺杂在光催化反应体系中起着重要的作用。

参考文献:

[1] ZHAO B, ZHONG W, CHEN F, et al. High-crystalline g-C₃N₄ photo-catalysts: Synthesis, structure modulation, and H₂-evolution application[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 52: 127-143.

- [2] BIE C, WANG L, YU J. Challenges for photo-catalytic overall water splitting[J]. *Chem*, 2022, 8(6): 1567-1574.
- [3] FU J, XU Q, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 556-565.
- [4] LU N, ZHANG M, JING X, et al. Electrospun semiconductor-based nano-heterostructures for photocatalytic energy conversion and environmental remediation: Opportunities and challenges[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(2): e12338.
- [5] LU N, JING X, ZHANG M, et al. Effective cascade modulation of charge-carrier kinetics in the well-designed multi-component nanofiber system for highly-efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, 39(4): 2207045.
- [6] YU Q, HUANG J, LI A, et al. Engineering semireversed quantum well photocatalysts for highly-efficient solar-to-fuels conversion[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16): 2311764.
- [7] JIANG X, HUANG J, BI Z, et al. Plasmonic active "hot spots"-confined photocatalytic CO₂ reduction with high selectivity for CH₄ production[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2109330.
- [8] LIANG X, XUE S, YANG C, et al. The directional crystallization process of poly (triazine imide) single crystals in molten salts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(14): e202216434.
- [9] ZHANG G, XU Y, ZHU J, et al. Enhanced photocatalytic H₂ production independent of exciton dissociation in crystalline carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, 338: 123049.
- [10] LIU M H, WEI C G, ZHOU J M, et al. Fully condensed poly (triazine imide) crystals: Extended π -conjugation and structural defects for overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 61(2): e202113389.
- [11] YANG M, XIAO W, ZENG Y, et al. Homogeneous carbon/potassium-incorporation strategy for synthesizing red polymeric carbon nitride capable of near-infrared photocatalytic H₂ production[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(33): 2101455.
- [12] CUI L, SONG J, FANG X, et al. Constructing highly uniform onion-ring-like graphitic carbon nitride for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5551-5558.
- [13] ZHU D, ZHOU Q. Nitrogen doped g-C₃N₄ with the extremely narrow band gap for excellent photocatalytic activities under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119474.
- [14] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Nitrogen self-doped g-C₃N₄ nanosheets with tunable band structures for enhanced photocatalytic tetracycline degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 17-29.
- [15] KAVITHA R, NITHYA M. Noble metal deposited graphitic carbon nitride based heterojunction photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 4: 145142.
- [16] 牛凤延, 何齐升, 武世然, 等. 光沉积 Pt 复合石墨相氮化碳实现高效光催化产氢 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(1): 219-226.
NIU Fengyan, HE Qisheng, WU Shiran, et al. Photodeposition Pt composite graphitic carbon nitride realizes efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2024, 41(1): 219-226(in Chinese).
- [17] XU X, WANG S, GUO S, et al. Cobalt phosphosulfide nanoparticles encapsulated into heteroatom-doped carbon as bifunctional electrocatalyst for Zn-air battery[J]. *Advanced Powder Materials*, 2022, 1(3): 100027.
- [18] YANG S, GUO X, LIU K, et al. Size effect of CoS₂ cocatalyst on photocatalytic hydrogen evolution performance of g-C₃N₄[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 305-315.
- [19] VINOTH S, RAJAITHA P M. In-situ pyrolytic processed zinc stannate incorporated graphitic carbon nitride nanocomposite for selective and sensitive electrochemical determination of nitrobenzene[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 195: 108192.
- [20] VINOTH S, RAJAITHA P M. Nickel sulfide-incorporated sulfur-doped graphitic carbon nitride nanohybrid interface for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(9): 4242-4250.
- [21] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(15): 7355-7363.
- [22] YU J G, WANG S H, CHENG B, et al. Noble metal-free Ni(OH)₂-g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2013, 3(7): 1782-1789.
- [23] DONG G H, ZHANG L Z. Porous structure dependent photo reactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2012, 22(3): 1160-1166.
- [24] ZHANG Y Z, SHI J W, HUANG Z X, et al. Synchronous construction of CoS₂ in-situ loading and S doping for g-C₃N₄: Enhanced photocatalytic H₂-evolution activity and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126135.
- [25] XU Y F, SUN J L, HE Y N, et al. Construction of CoS₂ nanoparticles embedded in well-structured carbon nanocubes

for high-performance potassium-ion half/full batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64: 1401-1409.

[26] MA J L, LI X Z, JIAO G J, et al. Single-atom zinc catalyst for co-production of hydrogen and fine chemicals over soluble biomass solution[J]. *Advance Powder Materials*, 2022, 1(4): 100058.

[27] JIAO Y Y, HUANG Q Z, WANG J S, et al. A novel MoS₂ quantum dots (QDs) decorated Z-scheme g-C₃N₄ nano-sheet/N-doped carbon dots heterostructure photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 247: 124-132.

[28] QI W L, LIU S Q, ZHAO S L, et al. Prussian blue derived Fe₂N for efficiently improving photocatalytic hydrogen evolution activity of g-C₃N₄ nanosheets[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2019, 9(10): 2571-2577.

[29] LU Y T, CHU D M, ZHU M S, et al. Exfoliated carbon nitride nanosheets decorated with NiS as an efficient noble-metal-free visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 26(17): 17355-17361.

[30] ZENG D Q, ONG W J, CHEN Y Z, et al. Co₂P nanorods as an efficient cocatalyst decorated porous g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation[J]. *Particle and Particle Systems Characterization*, 2018, 35(1): 1700251.

[31] YE P, LIU X L, IOCOZZIA J, et al. A highly stable non-noble metal Ni₂P co-catalyst for increased H₂ generation by g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 18(5): 8493-8498.