



基于共沉积法的高结晶反蛋白石 $g-C_3N_4$ 制备及其产氢性能分析

颜启东, 王 聪, 傅雅琴, 司银松

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 为获得光催化产氢性能优异的 $g-C_3N_4$, 采用共沉积法, 通过二氧化硅微球/单氰胺混合溶液制备具有高结晶反蛋白石结构的 $g-C_3N_4$, 并通过扫描电镜、X 射线衍射仪、红外光谱仪和比表面积及孔径分析仪等表征手段对其结构和形貌进行分析, 采用气相色谱仪对其光催化产氢性能进行表征。结果表明: 当二氧化硅微球/单氰胺混合溶液的离心速率为 5500 r/min 和单氰胺溶液质量分数为 70% 时, 所制备的高结晶反蛋白石结构的 $g-C_3N_4$ (CN5500-70%) 层间距为 3.23 Å, 比表面积为 32 m²/g, 光催化产氢性能显著提升, 产氢速率为 7217.01 μmol/(g·h)。该方法制备的高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 具有良好的结晶性和优异的光催化产氢活性, 为 $g-C_3N_4$ 基催化材料的实际应用提供参考。

关键词: $g-C_3N_4$; 共沉积; 反蛋白石结构; 高结晶; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 01-0011-10

引文格式: 颜启东, 王聪, 傅雅琴, 等. 基于共沉积法的高结晶反蛋白石 $g-C_3N_4$ 制备及其产氢性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(1): 11-20.

Reference Format: XIE Qidong, WANG Cong, FU Yaqin, et al. Preparation of highly crystalline inverse opal $g-C_3N_4$ by co-deposition and analysis of its hydrogen production performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(1): 11-20.

Preparation of highly crystalline inverse opal $g-C_3N_4$ by co-deposition and analysis of its hydrogen production performance

XIE Qidong, WANG Cong, FU Yaqin, SI Yinsong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To obtain $g-C_3N_4$ with excellent photocatalytic hydrogen production activity, in this paper, highly crystalline inverse opal-structured $g-C_3N_4$ was prepared by co-deposition of silica microspheres/cyanamide in their mixed dispersion. The structure and morphology were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and specific surface area and pore size analysis; the photocatalytic hydrogen production performance was tested by gas chromatography. The results show the interlayer spacing of highly crystalline inverse opal-structured $g-C_3N_4$ (CN5500-70%) reaches 3.23 Å and the specific surface area reaches 32 m²/g when the centrifugation rate is set at 5500 r/min and the mass fraction of cyanamide solution is 70%. The photocatalytic hydrogen production property is significantly improved with a hydrogen production rate of 7217.01 μmol/(g·h). The highly crystalline inverse opal-structured $g-C_3N_4$ prepared in this paper has good crystallinity and excellent photocatalytic activity simultaneously, which can provide useful reference for the practical application of $g-C_3N_4$ -based catalytic materials.

Key words: $g-C_3N_4$; co-deposition; inverse opal structure; high crystallization; photocatalysis

收稿日期: 2023-03-09 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003243); 浙江省自然科学基金项目(LQ21E030010)

作者简介: 颜启东(1996—), 男, 甘肃天水人, 硕士研究生, 主要从事光催化材料方面的研究。

通信作者: 司银松, E-mail: siys@zstu.edu.cn

0 引言

21世纪以来,随着煤炭、石油和天然气等石化能源的过度消耗,能源短缺和环境污染问题愈发明显^[1-2]。能源利用从不可再生的石化能源向可再生能源的过渡已成为能源领域的研究热点^[3-4]。半导体光催化技术利用光催化剂将太阳能转变为氢能,氢能具有较高的能量密度和燃烧热值,在燃烧过程中燃烧产物是水,没有二氧化碳等污染性气体产生,可以实现循环利用,为解决能源危机提供了良好的途径^[5-6]。然而,目前半导体光催化剂存在太阳光利用率低、载流子复合率高等问题,导致催化剂的活性较低,限制了光催化剂的实际应用^[7]。因此,开发高活性的半导体光催化剂至关重要^[8]。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种新兴的半导体光催化剂,具有物理化学性质稳定、成本低和无毒无污染等优势,在半导体光催化领域具有广阔的应用前景^[9-11]。但由含氮前驱体直接高温煅烧获得的块状 $g-C_3N_4$ 通常存在晶粒尺寸较大、比表面积较小等问题,限制了光催化反应过程中活性位点的利用和载流子的迁移^[12-13]。同时,这类催化剂在高温热聚合过程中易于产生晶格缺陷,严重阻碍了光生电子-空穴分离,进一步降低了催化剂的活性^[14-15]。

通过同时提高比表面积和结晶程度可以有效增加 $g-C_3N_4$ 光催化活性^[8,12]。反蛋白石多孔结构因具备独特的形貌特征,拥有该类结构的光催化剂不仅可以提高比表面积,增加光催化反应活性位点,而且还可以将入射光多重散射,加强对太阳光的有效利用,被广泛用于提高 $g-C_3N_4$ 光催化活性的制备中^[16-17]。目前,国内外已经报道了反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 在光催化领域的应用。王有和等^[18]以离心自组装制备的蛋白石结构 SiO_2 胶体为硬模板剂,单氰胺为前驱体制备出反蛋白石多孔结构 $g-C_3N_4$ 材料;Sun等^[19]通过无裂纹、高度有序的胶体模板制备出反蛋白石结构 $g-C_3N_4$;Lin等^[20]通过使用两步纳米铸造的方法合成3D有序紧密堆积 $g-C_3N_4$ 纳米微球阵列。然而,上述文献制备的反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 仍存在结晶程度较低和制备工艺流程复杂的问题,限制了反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 光催化性能的提升。因此,开发出一种简单、有效的合成方法,制备出均匀稳定的高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$,对获得性能优异的半导体光催化剂具有重要意义。

本文采用共沉积法,通过二氧化硅微球/单氰胺混合溶液制备不同结晶程度的反蛋白石 $g-C_3N_4$,通

过扫描电镜、X射线衍射仪、红外光谱仪和比表面积及孔径分析仪等表征手段对其结构和形貌进行分析;在模拟太阳光照射下采用气相色谱仪对其光催化产氢性能进行分析,并探究了结晶程度对反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的光催化产氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

正硅酸乙酯(AR)和三乙醇胺(AR)购自上海阿拉丁生化科技有限公司,单氰胺(95%)和氟化氢铵(99.5%)购自上海麦克林生化科技有限公司,单氰胺水溶液(质量分数50%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,氯铂酸水溶液(1.34 mg/mL)购自南京化学试剂有限公司,无水乙醇(AR)购自杭州高晶精细化工有限公司,超纯水(H_2O , $R=18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)由Plus-E2超纯水机(南京易普易达科技发展有限公司)提供。

1.1.2 实验仪器

电子天平(YP1201N,上海精密科学仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(DHG-9030A,上海精宏实验设备有限公司);管式炉(OTF-1200X-S-DVD,合肥科晶材料技术有限公司);高速离心机(TG1650-WS,上海沪粤明科学仪器有限公司);磁力搅拌器(MYP11-2,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 SiO_2 微球的制备

SiO_2 微球的制备参考文献[21],具体方法如下:将98 mL超纯水、51 g无水乙醇和36 g氨水混合均匀后,获得溶液A;接着将143 g乙醇和18 mL正硅酸乙酯混合均匀后配成溶液B,在室温搅拌条件下,然后将溶液B加入溶液A中,继续反应24 h。再将离心、洗涤后的样品置于50℃的烘箱中干燥,制备出 SiO_2 微球。

1.2.2 反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的制备

首先称取1.0 g的 SiO_2 微球,超声分散至3.5 g的氰胺溶液(质量分数50%)中,将所得溶液放入离心机中,通过使用不同的离心速度控制 SiO_2 微球的重力沉积效果,离心时间为3 min,离心速率如表1所示,制备出不同蛋白石结构的 $SiO_2@NH_2CN$ 胶体沉积液。接着倒出上层清液,将沉积物在50℃烘箱中干燥。然后将干燥后的混合物在管式炉中以2℃/min的升温速率升温到550℃,保温4 h后,自然冷却到室温,得到 $SiO_2@g-C_3N_4$ 。

最终通过氟化氢铵溶液(4 mol/L)对 SiO₂@g-C₃N₄ 进行刻蚀 48 h 除去 SiO₂, 制备出不同结构的 g-C₃N₄ (记为 CN_x, 其中 x 表示为离心速度)。作为对照, 使用单氰胺为前驱体, 以 2 °C/min 的升温速率升温到 550 °C, 保持 4 h, 制得块状 g-C₃N₄, 记为 BCN。

表 1 反蛋白石结构 g-C ₃ N ₄ 的不同沉积离心速率				
样品	CN1000	CN3000	CN5500	CN8000
单氰胺溶液 质量分数/%	50	50	50	50
沉积离心速率/ (r·min ⁻¹)	1000	3000	5500	8000

1.2.3 高结晶反蛋白石结构 g-C₃N₄ 的制备

高结晶反蛋白石结构 g-C₃N₄ 的制备流程如图

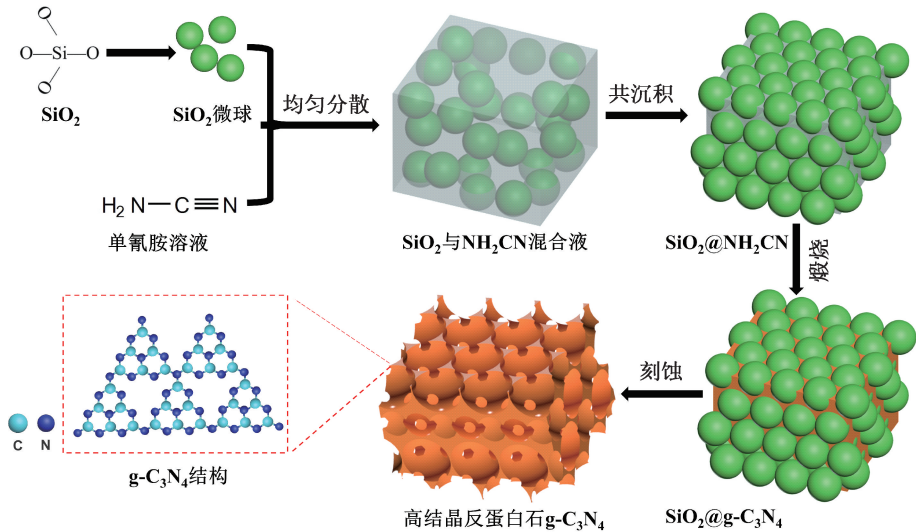


图 1 高结晶反蛋白石结构 g-C₃N₄ 的制备流程示意图

表 2 高结晶反蛋白石结构 g-C₃N₄ 的不同单氰胺溶液质量分数

样品	CN5500-60%	CN5500-70%	CN5500-80%	CN5500-85%
单氰胺溶液质量分数/%	60	70	80	85

1.3 测试与表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 discover, Bruker, 德国) 分析样品的晶体结构, 扫描速率为 2°/min, 扫描范围为 10°~80°; 通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, ZEISS Sigma 300, 日本) 观察样品的表面形貌特征; 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha+, 美国) 分析样品的元素和化学价态; 通过红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 5700, 美国) 检测样品官能团, 使用 KBr 压片法进行制样, 仪器波长扫描范围为 4000~500 cm⁻¹; 使用稳态/寿命荧光光谱仪 (FLS1000, Edinburgh Instruments, 英国) 表征样品载流子复

1 所示。首先将 1.0 g 的 SiO₂ 微球均匀分散至 3.5 g 的氰胺水溶液 (质量分数 50%) 中, 然后加入不同质量的单氰胺 (95%) 提高单氰胺溶液质量分数, 将溶液放入离心机中, 均使用 5500 r/min 的共沉积离心速度, 离心时间为 3 min, 制备出不同浓度的蛋白石结构的 SiO₂@NH₂CN 胶体沉积物。接着将其在 50 °C 烘箱中干燥, 然后在管式炉中以 2 °C/min 的升温速率升温到 550 °C 后保持 4 h, 自然冷却至室温, 煅烧出 SiO₂@g-C₃N₄。最后使用氟化氢铵溶液 (4 mol/L) 对 SiO₂@g-C₃N₄ 溶液胶体进行刻蚀 48 h 除去 SiO₂ 模板, 制备出不同结晶程度的反蛋白石结构 g-C₃N₄ (记为 CN5500- y , 其中 y 表示溶液中单氰胺的质量分数), 所用单氰胺溶液质量分数如表 2 所示。

合程度; 使用比表面积及孔径分析仪 (BET, ASAP2020HD88, 美国) 分析样品的比表面积和孔径分布; 使用紫外分光光度计 (UH-4150, Hitachi Corporation, 日本) 表征试样的带隙和光吸收能力。

光催化产氢测试: 在光催化制氢系统 (CEL-SPH2N, Ceaulight, 中国) 中评估光催化活性。将 20 mg 样品置入 40.0 mL 超纯水中, 接着加入 10.0 mL 三乙醇胺和 0.445 mL 氯铂酸溶液制, 得分散溶液; 超声波处理 15 min 后, 将溶液保持在真空环境, 使用 300 W 氙灯 (Ceaulight CEL-HXF300, 中国) 照射反应溶液, 进行光催化产氢反应。在整个反应期间使用冷凝系统保持反应溶液温度为 6 °C, 并使

用高纯氮气作为载体,通过气相色谱仪(GC D7860, TCD Detector, 5 Å Molecular Sieve Column, 中国)分析所得氢气产量。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 为不同离心速率(1000~8000 r/min)所制备样品的 SEM 图。从图 2 中可以看出,不同离心

速率所制备的样品均出现多孔结构。当离心速率为 5500 r/min 时,反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ (CN5500) 的大孔均匀排列且规整有序,大孔尺寸约为 290 nm,与 SiO_2 微球的粒径一致;大孔中还会形成 1~3 个小孔,尺寸约 20 nm。小孔可以作为大孔相互贯通的通道,不仅有利于光催化反应过程中太阳光更好地进入,形成多次反射和散射的效果,而且有利于液体反应介质和反应产物的快速传质^[19],进而提升产氢速率。

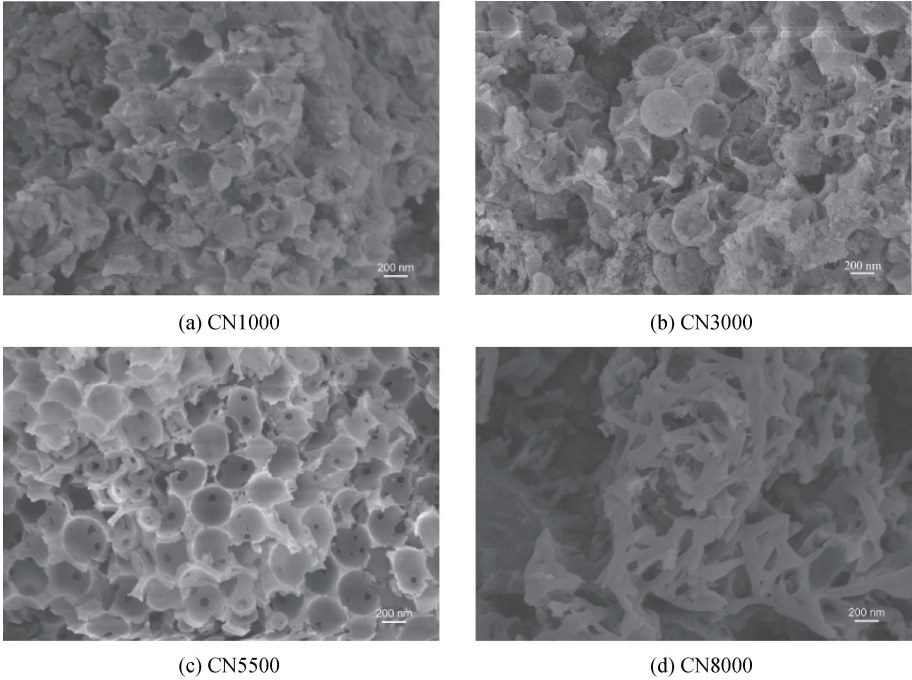


图 2 反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的 SEM 图

图 3 为 CN5500 的低倍率 SEM 图。图 3 显示,通过共沉积法制备出反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的大孔

均匀且排列规整,证明该制备方法能够稳定一致地获得反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ ^[18]。

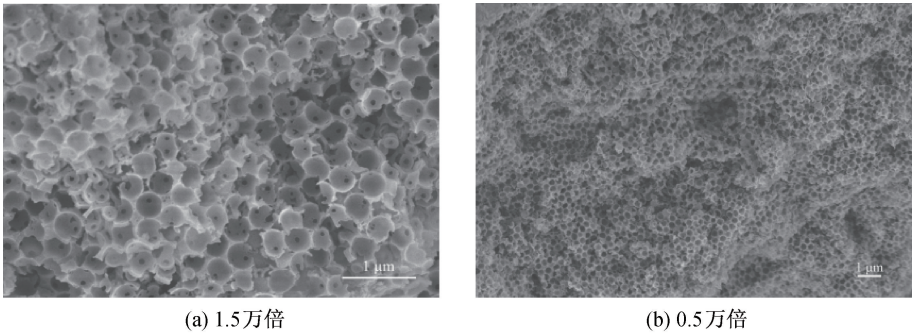


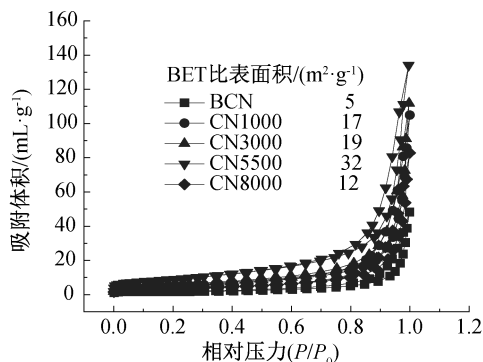
图 3 CN5500 的低倍率 SEM 图

2.2 比表面积和孔结构分析

不同离心速率(1000~8000 r/min)制备出样品的比表面积和孔径分布采用 N_2 吸附-脱附测试表征,结果如图 4 和图 5 所示。从图 4(a)和图 5(a)可以看出,随二氧化硅微球/单氰胺沉积离心速率的增加,比表面积表现出先增大后减小的趋势。在离心速率为 5500 r/min 时,CN5500 具有最大的比表面

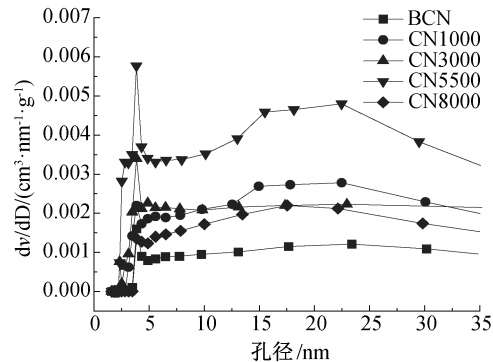
积($32\text{ m}^2/\text{g}$),是块状 $g-C_3N_4$ ($5\text{ m}^2/\text{g}$) 的 6 倍多,所有样品都表现出 IV 等温线和 H4 型滞后环,证明了在不同条件下获得的样品均具有纳米多孔结构^[12,22]。从图 4(b)和图 5(b)可以看出:样品的孔径分布集中在 5 nm 和 20 nm 附近,证明样品具有介孔结构,与 SEM 表征结果一致;当保持离心速率为 5500 r/min 时,当只增加溶液中的单氰胺溶质

量分数时,样品的比表面积反而逐渐降低,孔径分布趋于不明显,其原因可能是更多前驱体的存在,在热



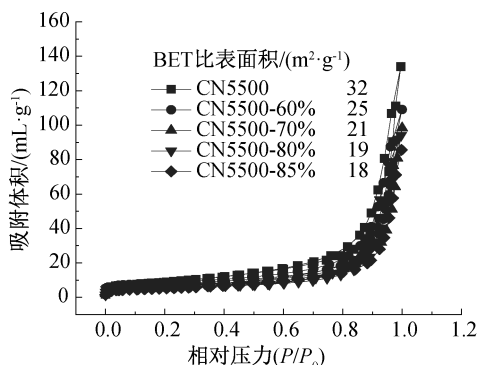
(a) 吸附等温曲线

聚合过程中形成了块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 导致比表面积的减小。

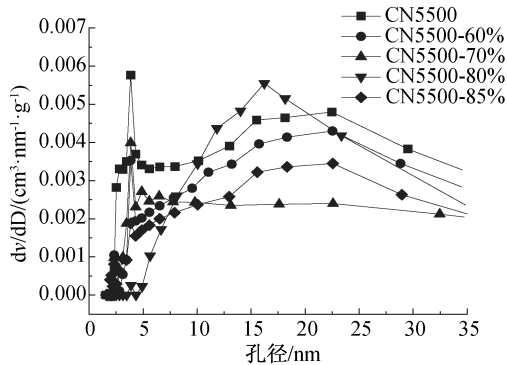


(b) 孔径分布图

图 4 反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分析图



(a) 吸附等温曲线



(b) 孔径分布图

图 5 高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分析图

2.3 晶体结构和微观结构分析

通过 XRD 来表征反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结晶性能,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,所有样品在 2θ 为 13.1° 和 27.4° 处皆出现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 2 个特征衍射峰,其中位于 13.1° 的 (100) 峰对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 平面内三嗪结构单元的规整排列,而位于 27.4° 的 (002) 峰对应于 π 共轭平面的层间堆叠^[10,23],表明成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。在不同离心速度下,相同单氰胺溶液质量分数(50%)条件下制备的 CN_x (002) 峰的衍射角均位于 27.3° 且无明显偏移,说明在不同转速下合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 均具备相似的晶体结构(图 6(a))。当增加单氰胺溶液质量分数至 70% 时, CN5500-70\% (002) 峰的 2θ 增加至 27.56° ,与 CN5500 相比明显向右偏移; CN5500-70\% 的层间距从 3.27 \AA 减小到 3.23 \AA (图 6(b)),表明了 CN5500-70\% 的 π 共轭平面层间堆叠更加致密^[12,24]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子传输主要作用在垂直于平面结构之间的通道中,较短的层间距离可以提升光催化过程中的电子迁移速率,因此可以提高

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性^[25-26],表明在反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的聚合过程中,通过增加单氰胺溶液质量分数,可以产生更多的中间体产物,使其聚合更加完整,从而提高了反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结晶程度^[26-27]。

通过图 7 对比图 2(c) 可以发现,高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 提高了结晶程度,同时还能继续保持良好的反蛋白石多孔结构,表明一定范围内提高单氰胺溶液质量分数不会破坏反蛋白石结构的形成。

2.4 内部官能团和表面原子状态

通过 FT-IR 对样品中的官能团进行表征,结果如图 8 所示。从图 8(a) 可以看出,所有样品的 FT-IR 谱图的峰型均与块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 谱图相似,表明所制备样品的官能团种类并没有产生明显变化,位于 810 cm^{-1} 的吸收峰为三嗪环的伸缩振动,在 $1200 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 吸收带是 C—N 键与 —HN(C₂) 的伸缩振动,位于 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 范围的峰是残余氨基基团(—NH_x)引起的伸缩振动,

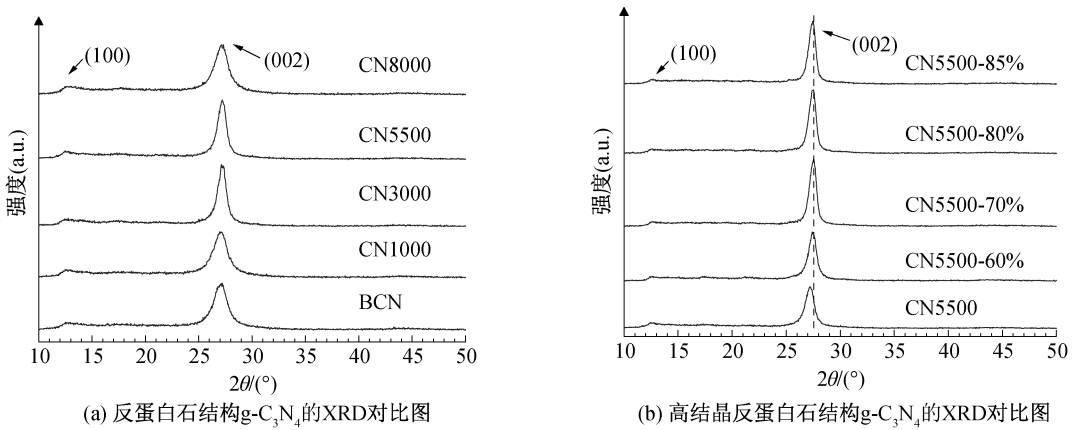


图 6 不同结晶程度反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图

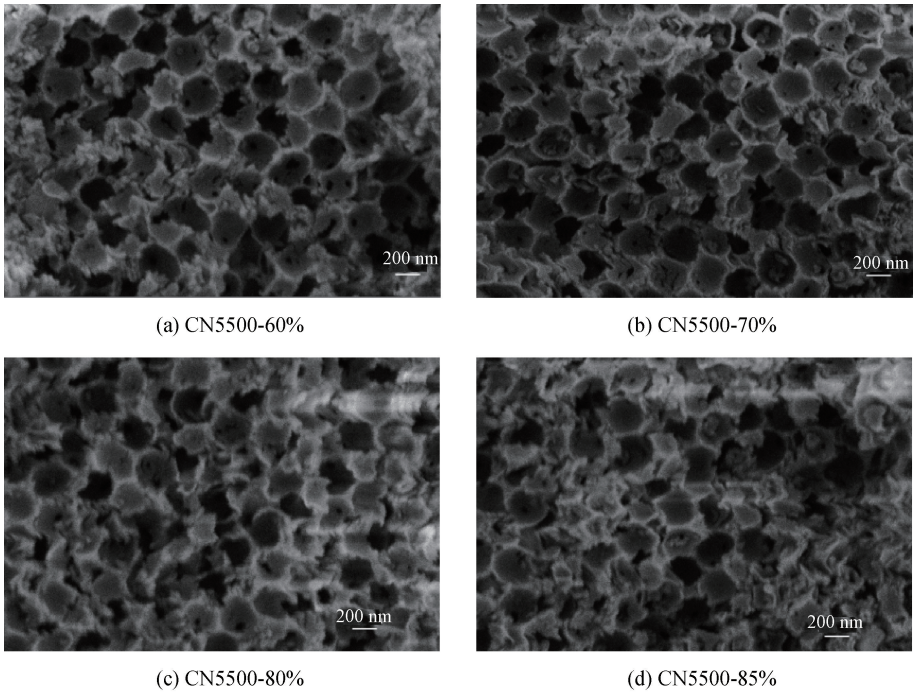


图 7 高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的 SEM 图

或者是样品表面吸附的水分子的伸缩振动^[12,28];随着溶液中单氰胺质量分数的提高,所有反蛋白结构样品位于 810 cm^{-1} 与 $1200\sim1600\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰均有所增强,是样品聚合程度和结晶性能的提高所致^[28];所有样品在 2253 cm^{-1} 左右的位置出现一个较小的峰,是由于氰基($-C\equiv N$)的不对称拉伸振动引起的,表明样品仍具有氰基缺陷,这可能会限制光催化活性^[12]。CN5500-70%位于此处峰面积的减小显示氰基缺陷被修复,形成了更加致密的聚合物网络结构,可能有利于光催化反应的进行,提高 $g-C_3N_4$ 的光催化活性。

通过 XPS 研究高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 表面官能团和价带状态。从图 8(b)可以看出,所有样品都主要由 3 种元素 C、N、O 组成。在 C 1s 高分辨

谱图(图 8(c))中,分别在 284.6 、 286.4 eV 和 288.2 eV 出现特征峰,对应于石墨的 sp^2 杂化 C 原子、C—N 键以及 sp^2 杂化的 N—C=N 的三个特征峰^[12,24]。反蛋白结构的样品位于 288.2 eV 和 286.4 eV 的特征峰的峰强呈现出先增大后减小的变化趋势,可能在高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 形成更加致密的网格单元。所有高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的高分辨率 N1s 图谱(图 8(d))具有以 398.7 、 399.7 eV 和 400.9 eV 为中心的 3 个特征峰,分别对应为吡啶 N(C=N—C)、吡咯基 N(N—(C)₃)和石墨 N(C—NH_x)^[29-30]。在不同质量分数的单氰胺溶液条件下热聚合形成的高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 位于 398.8 eV 和 399.9 eV 的峰强呈现出先增大后减小的趋势,样品 CN5500-70%位

于 398.8 eV 和 399.9 eV 的峰强最高, 表明聚合过程中中间体浓度越高, 反蛋白石内部结构聚合越完

全, 聚合物网格单元越致密^[12], 与上述 XRD 的结果一致。

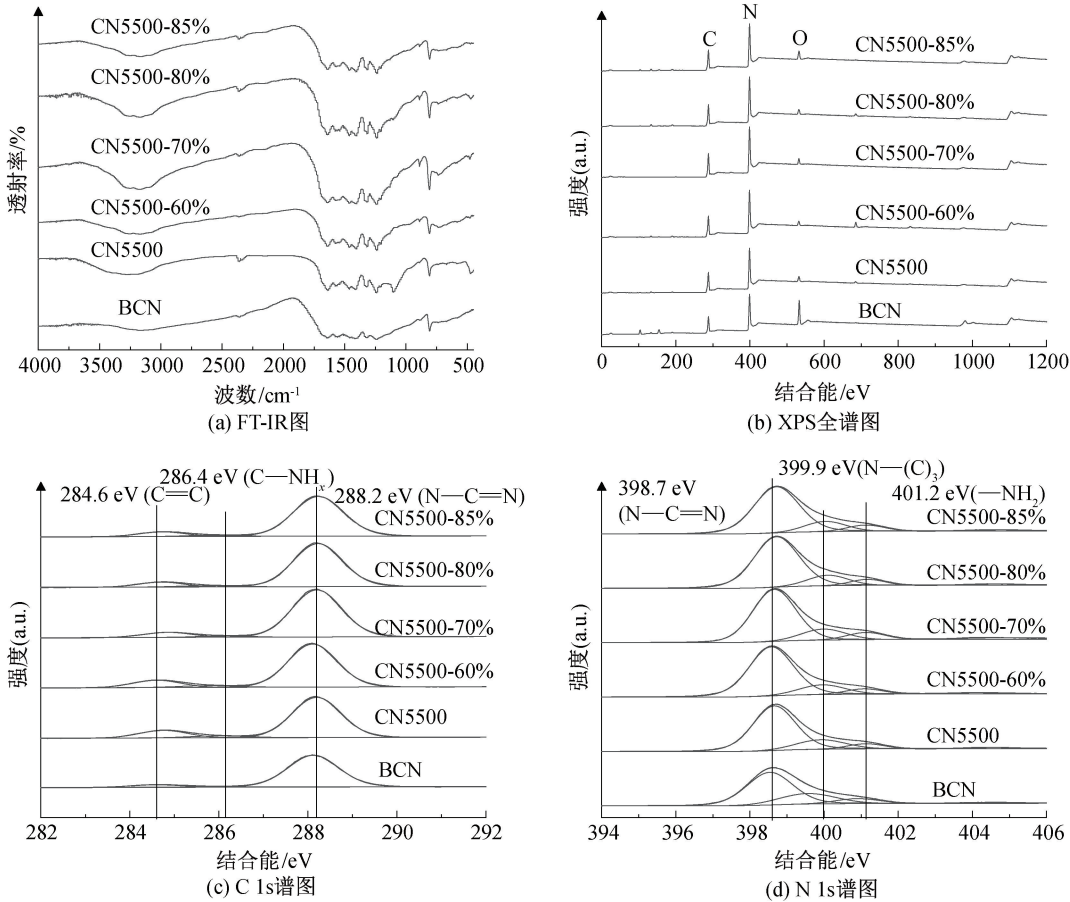


图 8 高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR、XPS 谱图

2.5 光吸收分析

图 9 为高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-vis 光谱。与块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, 样品的吸收带向蓝光方向大幅度移动(见图 9(a)), 表明高的结晶程度增大了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙; 从图 9(b)可以看出, 高结晶反

蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙从 2.52 eV(CN5500)增加至 2.62 eV(CN5500-70%), 并随着单氰胺溶液质量分数的增加, 带隙逐渐减小至 2.60 eV(CN5500-85%)。

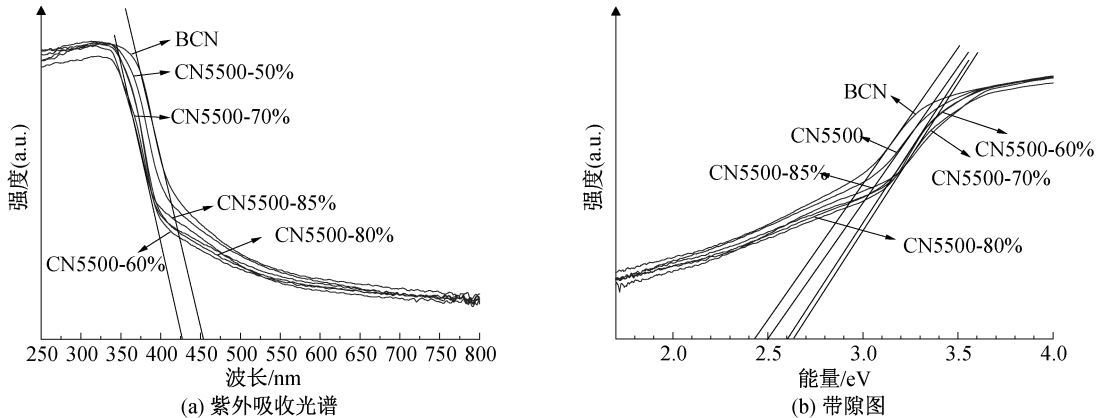


图 9 高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 光谱

图 10 为高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带图。从图 10 中可以看出, 高结晶反蛋白石结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙先增大后减小, 带隙变化是因为结晶程

度的不同导致价带 (VB) 能量最高点位置和导带

(CB)能量最低点位置发生变化^[31],CN5500-70%的导带位置是所有样品中最小的,导带位置越负,说明光生电子对 H^+ 具有更强的还原性,有利于光催化反应过程中 H_2 的产生^[12,31];随着单氰胺溶液质量分数的增加,带隙减小至 2.60 eV(CN5500-85%),是因为 CN5500-85%的导带位置相比于 CN5500-70%向下移动,使光生电子对 H^+ 的还原反应能力变弱,可能会导致 CN5500-85% 光催化活性的降低^[30,32]。

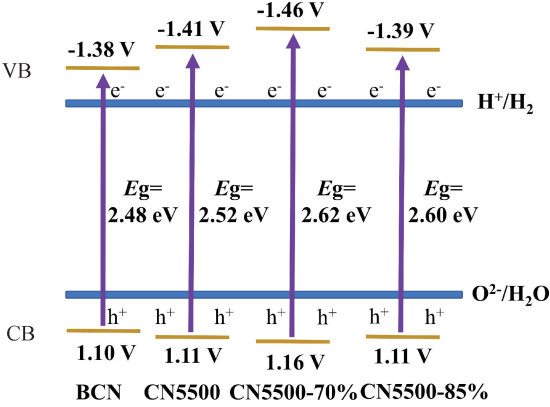


图 10 高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的能带图

在光催化反应过程中,载流子的分离与迁移也是影响光催化活性的重要因素。通过使用稳态荧光光谱(PL)来表征光生电荷载流子的分离和转移过程。从图 11 可以看出,随单氰胺的质量分数提高,PL 强度最高时的峰位置从 CN5500 的 450 nm 向左偏移至 CN5500-70% 的 430 nm,随后又向右偏移至 CN5500-80% 的 470 nm,说明较高的结晶程度可以提高对可见光的吸收^[31],与 UV-vis 图谱表现一致;高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 比 BCN 的位于最高点位置的 PL 强度要低得多,说明提高结晶程度可

以有效减少载流子的复合^[12,33],高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的 PL 强度随质量分数的增加表现为先减小后增大,在 CN5500-70%处降到最低,表明一定质量分数下(70%)合成的高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 可以有效抑制光生电子-空穴的复合^[29,33],这是因为结晶程度的增强导致了内部缺陷的减少,与本文之前讨论的 FT-IR 表征结果一致。

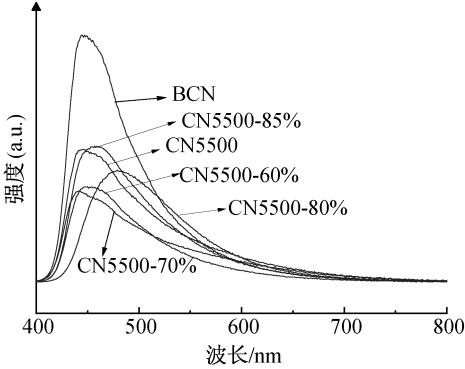
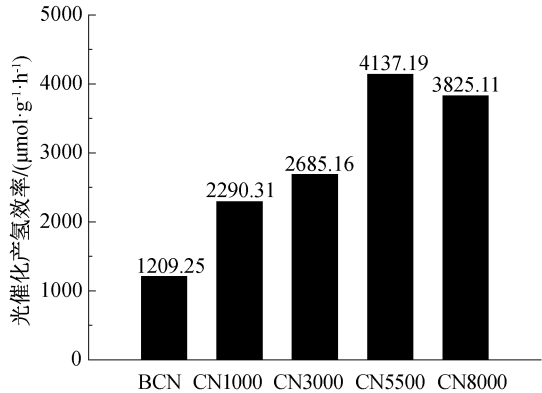


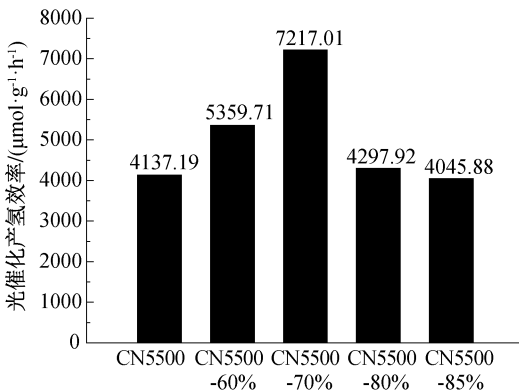
图 11 高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的 PL 图

2.6 光催化产氢性能

通过使用 Pt (质量分数 3%) 和三乙醇胺 (TEOA) 作为助催化剂和牺牲剂,对 $g-C_3N_4$ 的光催化产氢性能进行了分析,结果如图 12 所示。图 12 表明:受 SiO_2 胶体沉积速度的影响,样品的产氢速率随沉积速率的增加表现出先增大后减小的趋势,CN5500 的光催化性能表现最佳,产氢速率为 $4137.19 \mu mol/(g \cdot h)$;在同一沉积速率(5500 r/min)下,提高单氰胺质量分数时,样品产氢速率随质量分数的增加表现为先增大后减小,CN5500-70% 的产氢性能最好,产氢速率高达 $7217.01 \mu mol/(g \cdot h)$,表明增强的结晶程度结合反蛋白石多孔结构显著提高了 $g-C_3N_4$ 的光催化产氢活性。



(a) 反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 产氢速率对比图



(b) 高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 产氢速率对比图

图 12 不同结晶程度反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的产氢速率

高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的光催化产氢性能提高的机理可以从以下方面解释:首先,当光线照射到高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 材料上时,由于其独特的表面结构,使太阳光在大孔中进行多重散射,部分光线可以通过贯穿小孔进入更深的内部,增加了太阳光的有效利用,这是使反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ (CN5500-y) 产氢速率普遍提高的原因;其次,CN5500 的比表面积比块状 $g-C_3N_4$ 的比表面积大约 6 倍,可以提供更多的活性位点,因而提高了其光催化反应活性,使产氢速率提升至 $4137.19 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$;最后,当反应溶液中单氰胺的质量分数为 70% 时,有效提高了反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的结晶程度,从而提升了 $g-C_3N_4$ 层与层之间的电荷迁移速率,有利于光催化水解过程中对于 H^+ 的还原,从本质上增强了反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的产氢速率,CN5500-70% 在模拟太阳光照射反应下表现出最佳的光催化产氢性能,产氢速率高达 $7217.01 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是块状 $g-C_3N_4$ 产氢速率 ($1209.25 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) 的 6 倍。

3 结 论

本文采用共沉积法制备出高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$,并探究了结晶程度的提升对 $g-C_3N_4$ 光催化产氢性能的影响。主要研究结果如下:

a)在不同的沉积速率下制备的 $g-C_3N_4$ 的比表面积均有所提升。CN5500 呈现出典型的反蛋白结构,大孔均匀且排列规整有序,比表面积增大至 $32 \text{ m}^2/\text{g}$,有利于提供更多的活性位点,使产氢速率提升至 $4137.19 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

b)通过控制单氰胺溶液质量分数在 70% 时,可以有效增加反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 的结晶程度。CN5500-70% 的层间距缩短至 3.23 \AA ,光生电子和空穴复合速度明显降低,在模拟太阳光照射反应下表现出最佳的光催化产氢性能,产氢速率高达 $7217.01 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是块状 $g-C_3N_4$ 产氢速率 ($1209.25 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) 的 6 倍,证明了规整有序的三维多孔结构和高结晶对 $g-C_3N_4$ 光催化活性提升的协同作用。

本文采用的共沉积法简单有效,所制备的高结晶反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 既保留了三维有序的反蛋白石结构,又增强了 $g-C_3N_4$ 的结晶程度,显著增强了反蛋白石结构 $g-C_3N_4$ 光催化产氢性能。

参考文献:

- [1] Wang J, Wang S. A critical review on graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based materials: preparation, modification and environmental application [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 453: 214338.
- [2] Hayat A, Sohail M, Ali Shah Syed J, et al. Recent advancement of the current aspects of $g-C_3N_4$ for its photocatalytic applications in sustainable energy system [J]. Chemical Record, 2022, 22(7): e202100310.
- [3] Tang C, Cheng M, Lai C, et al. Recent progress in the applications of non-metal modified graphitic carbon nitride in photocatalysis [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 474: 214846.
- [4] 牛凤延,何齐升,李德恒,等. $g-C_3N_4$ 基材料光催化分解水产氢的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2023, 59(1): 13-20.
- [5] Sohail M, Altalhi T, Sehem A A, et al. Nanostructure engineering via intramolecular construction of carbon nitride as efficient photocatalyst for CO_2 reduction [J]. Nanomaterials, 2021, 11(12): 3245.
- [6] 逯亚博,刘祥莹,杨玉雪,等. $g-C_3N_4/\text{TiO}_2$ 纳米棒阵列薄膜的制备及光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(8): 202-206.
- [7] 武世然,王岳,王毅,等. 石墨相氮化碳基光催化材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(1): 1-6.
- [8] 李会鹏,孙新宇,赵华,等. 反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展[J]. 分子催化, 2021, 35(1): 65-75.
- [9] Guo F, Chen Z, Shi Y, et al. A ragged porous hollow tubular carbon nitride towards boosting visible-light photocatalytic hydrogen production in water and seawater[J]. Renewable Energy, 2022, 188: 1-10.
- [10] Alaghmandfard A, Ghandi K. A comprehensive review of graphitic carbon nitride($g-C_3N_4$)-metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing[J]. Nanomaterials, 2022, 12(2): 294.
- [11] Shi Y, Li L, Xu Z, et al. Engineering of 2D/3D architectures type II heterojunction with high-crystalline $g-C_3N_4$ nanosheets on yolk-shell ZnFe_2O_4 for enhanced photocatalytic tetracycline degradation [J]. Materials Research Bulletin, 2022, 150: 111789.
- [12] Si Y, Sun Z, Huang L, et al. A "ship-in-a-bottle" strategy to fabricate highly crystallized nanoporous graphitic C_3N_4 microspheres under pressurized conditions [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(15): 8952-8959.
- [13] 赵梦迪,李永利,王金淑. $g-C_3N_4$ 材料在光催化能源转换领域的新进展[J]. 工程科学学报, 2022, 44(4): 641-653.

- [14] 张家晶, 郑永杰, 杨万丽, 等. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基异质结光催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(2): 206-213.
- [15] 王文霞, 刘小丰, 陈浠, 等. 多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化材料的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 300-309.
- [16] Liu J, Fu W, Liao Y, et al. Recent advances in crystalline carbon nitride for photocatalysis[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 91: 224-240.
- [17] Gao J, Tian W, Zhang H, et al. Engineered inverse opal structured semiconductors for solar light-driven environmental catalysis[J]. Nanoscale, 2022, 14(39): 14341-14367.
- [18] 王有和, 陈洁, 王慧敏, 等. 反蛋白石结构多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及光催化性能综合实验[J]. 实验技术与管理, 2022, 39(7): 37-41.
- [19] Sun L, Yang M, Huang J, et al. Freestanding graphitic carbon nitride photonic crystals for enhanced photocatalysis [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(27): 4943-4950.
- [20] Lin B, Yang G, Wang L. Stacking layer number dependence of water adsorption in 3D ordered close packed $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosphere arrays for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2019, 131(14): 4635-4639.
- [21] Wang W, Gu B, Liang L, et al. Fabrication of two-and three-dimensional silica nano colloidal particle arrays [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(15): 3400-3404.
- [22] 陈一文, 李铃铃, 徐全龙, 等. 反蛋白石结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可控合成及其优异的光催化产氢性能[J]. 物理化学学报, 2021, 37(6): 136-144.
- [23] Zhang C, Qin D, Zhou Y, et al. Dual optimization approach to mo single atom dispersed $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst: morphology and defect evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303: 120904.
- [24] 王纯, 吕汪洋. 石墨相氮化碳负载钴酞菁光催化还原二氧化碳的性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(4): 462-469.
- [25] 黄悦, 梅飞飞, 张金锋, 等. 一维/二维 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ /多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 梯形异质结构建及其光催化析氢性能研究[J]. 物理化学学报, 2022, 38(7): 13-21.
- [26] Cheng L, Zhang P, Wen Q, et al. Copper and platinum dual-single-atoms supported on crystalline graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 451-460.
- [27] Lin L, Hisatomi T, Chen S, et al. Visible-light-driven photocatalytic water splitting: recent progress and challenges[J]. Trends in Chemistry, 2020, 2(9): 813-824.
- [28] Wang Q, Zhang L, Guo Y, et al. Multifunctional 2D porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets hybridized with 3D hierarchical TiO_2 microflowers for selective dye adsorption, antibiotic degradation and CO_2 reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125347.
- [29] 闫玉梅, 钱德桂, 崔灿. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 异质结光催化材料的制备及光解水产氢性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 755-762.
- [30] 章冰莹, 吕汪洋. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 活化过一硫酸氢盐光催化降解卡马西平的性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(6): 873-881.
- [31] Cheng J, Hu Z, Lv K, et al. Drastic promoting the visible photoreactivity of layered carbon nitride by polymerization of dicyandiamide at high pressure[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232: 330-339.
- [32] Li Y, Zhang D, Fan J, et al. Highly crystalline carbon nitride hollow spheres with enhanced photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(4): 627-636.
- [33] Bai X, Jia T, Hao D, et al. Tremendous boost in the photocatalytic properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$: regulation from polymerization kinetics to crystal structure engineering [J]. CrystEngComm, 2022, 24(11): 2023-2035.

(责任编辑:张会巍)