



# 大比表面积介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的制备及其产氢性能

王 聪, 颜启东, 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:** 为获得大比表面积和优异产氢性能的石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), 将单氰胺和甲醛溶液溶入二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ) 溶胶, 形成单氰胺、甲醛和  $\text{SiO}_2$  凝胶组成的杂化前驱体, 并将该杂化前驱体在通气条件下煅烧以制备介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (命名为 VCN), 在密闭条件下煅烧以制备介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (命名为 ACN); 利用透射电镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱等对介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的形貌、晶体结构等进行表征, 通过荧光光谱和气相色谱仪等分析介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的产氢性能。结果表明: VCN 在获得大比表面积(约  $312 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的同时, 拓宽了光吸收范围(约  $760 \text{ nm}$ ), 提高了光致电子-空穴对分离效率。加入  $40 \text{ mg}$  甲醛的 VCN(VCN-40) 具有最佳的产氢速率, 为  $2826 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ , 比通气条件下未加入甲醛的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (VCN-0) 提高了  $1.8$  倍。研究结果为开发高产氢效率  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  基复合催化剂提供了有益参考。

**关键词:**  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{SiO}_2$  溶胶; 甲醛; 多孔结构; 热聚合过程; 产氢性能

**中图分类号:** O643.36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2023) 11-0665-09

**引文格式:** 王聪, 颜启东, 傅雅琴, 等. 大比表面积介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料的制备及其产氢性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(6): 665-673.

**Reference Format:** WANG Cong, XIE Qidong, FU Yaqin, et al. Preparation of mesoporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  materials with a large specific surface area and their hydrogen production performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(6): 665-673.

## Preparation of mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials with a large specific surface area and their hydrogen production performance

WANG Cong, XIE Qidong, FU Yaqin, SI Yinsong

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

**Abstract:** To obtain graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) with a large specific surface area and excellent hydrogen production property, the solution of cyanamide and formaldehyde was dissolved into the silica ( $\text{SiO}_2$ ) sol, and a hybrid precursor composed of cyanamide, formaldehyde and  $\text{SiO}_2$  gel was formed. Mesoporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  obtained by calcination of the hybrid precursor under ventilation condition (named VCN) and that under airtight condition (named ACN) were obtained. The morphology and crystal structure of mesoporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  were characterized with transmission electron microscope, X-ray diffractometer and Fourier transform infrared spectroscopy. The hydrogen production properties of mesoporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  were tested by fluorescence spectra and gas chromatography. The results show that VCN not only has a large specific surface area (about  $312 \text{ m}^2/\text{g}$ ), but also broadens the light absorption range (about  $760 \text{ nm}$ ) and improves the separation efficiency of the photoinduced electron-hole pairs. Specifically, VCN with  $40 \text{ mg}$  formaldehyde (VCN-40) possesses the highest hydrogen production rate of  $2826 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ , which is  $1.8$  times higher than that of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  without formaldehyde under ventilation condition (VCN-0). This study provides useful reference for the development of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based composite

收稿日期: 2023-03-09 网络出版日期: 2023-05-05

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: 王 聪(1998—), 男, 安徽宣城人, 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

catalysts with high hydrogen efficiency.

**Key words:**  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{SiO}_2$  sol; formaldehyde; porous structure; thermal polymerization process; hydrogen production performance

## 0 引言

面对日益严重的能源危机和环境污染,利用太阳能驱动光催化分解水产氢,在替代传统能源方面极具潜力和优势<sup>[1-3]</sup>。石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )因原料丰富、易于合成和氧化还原能力较强等优点被广泛用于光催化制氢<sup>[4-7]</sup>,但  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化活性受到比表面积、光致电子-空穴对复合率和可见光吸收能力等限制<sup>[8-13]</sup>。因此,有必要对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行改性以提高其光催化产氢性能。

多孔材料由于较大的比表面积和可用的多孔结构广泛应用于电子和电化学器件、催化剂的载体和多孔无机材料的模板等。目前,已有大量有关多孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料合成和应用的报道。如 Wang 等<sup>[14]</sup>在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中引入了介孔结构,其产氢速率在可见光照射下(420 nm)达到  $149 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,相比没有介孔结构的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  提高了1倍;Wu 等<sup>[15]</sup>开发了一种制备多孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米管的方法,其产氢速率在可见光照射下(420 nm)达到  $430 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ;Yang 等<sup>[16]</sup>以单氰胺溶液和硅胶溶液为前驱体,通过溶胶凝胶法合成了新型介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,表现出较高的比表面积和光催化活性。上述方法制备的多孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  虽然在一定程度上提高了比表面积和产氢性能,但依旧存在可见光吸收不足、光致电子-空穴对分离效率差等问题。

近年来,利用各种碳质材料改性  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  以提高其可见光吸收能力的研究受到了广泛关注。Li 等<sup>[17]</sup>以少量甲醛改性双氰胺,采用热解法制备新型 C/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料,该材料显示出比原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  更高的光吸收范围和光致电子-空穴对分离效率,在降解污染物方面表现出很高的光催化活性。然而,甲醛改性获得的 C/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料比表面积较低,同时甲醛作为非富氮材料,可能会影响  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的热聚合过程,对其微观结构造成影响。因此,如何在大幅提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  比表面积的同时,增强其可见光吸收能力和光致电子-空穴对分离效率,成为进一步提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  产氢性能的关键,但对这一问题的研究,目前已有的报道还很少。

为获得大比表面积和优异产氢性能的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,本文通过在二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的溶胶阶段溶入单氰胺

和甲醛溶液,形成单氰胺、甲醛和  $\text{SiO}_2$  凝胶杂化前驱体,并调节溶胶凝胶过程中甲醛的引入量和改变杂化前驱体热聚合工艺条件控制热聚合过程中甲醛和单氰胺之间的相互作用,制备出大比表面积介孔结构的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。通过透射电镜、X 射线衍射仪和傅里叶变换红外光谱等对介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的形貌及晶体结构等进行表征,通过荧光光谱和气相色谱仪等分析介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的产氢性能,探讨甲醛对介孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  热聚合过程和产氢性能的影响,为高产氢效率  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  基复合催化剂的开发提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

正硅酸乙酯、异丙醇和三乙醇胺购自上海阿拉丁生化科技有限公司;草酸(95%)、氟化氢铵(99.5%)和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  购自上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醛溶液(质量分数 18.5%)和无水乙醇购自杭州高晶精细化工有限公司;单氰胺溶液(质量分数 50%)购自安徽泽升科技有限公司;氯铂酸溶液( $1.34 \text{ mg/mL}$ )购自南京化学试剂有限公司;Nafion 溶液(质量分数 5%)购自上海 Sigma-Aldrich 贸易有限公司。所用试剂均为分析纯。

### 1.2 杂化前驱体的制备

将 20 g 正硅酸乙酯(TEOS)与 10 mL 超纯水均匀混合,然后加入 0.16 g 草酸,搅拌 10 h,获得水解液。将水解液进行分装,5 g 每组(共 5 组),加入 1 g 的单氰胺溶液,其中 4 组分别加入 10、20、40 mg 和 80 mg 的甲醛溶液,然后将 5 组混合溶液密封并在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 48 h,通风  $80^\circ\text{C}$  下干燥 48 h,制得由单氰胺、甲醛和  $\text{SiO}_2$  凝胶组成的杂化前驱体。

### 1.3 介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备

将制备的 5 组杂化前驱体分别置于管式炉中,通高纯氮气以排除炉管中的空气,在通氮气 30 min 后,以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $550^\circ\text{C}$ ,保温 4 h;在煅烧后的产物中加入 12 mL 4 mol/L 的氟化氢铵,刻蚀 24 h,然后离心水洗,冻干 72 h,在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 24 h,研磨成粉末,获得的样品根据甲醛加入量分别命名为 VCN-0、VCN-10、VCN-20、VCN-40 和 VCN-80。

重复 1.2 的步骤制备 5 组杂化前驱体,分别置



于管式炉中,先通氮气 30 min,接着密闭管式炉并以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温 4 h;煅烧后的产物加入 12 mL 4 mol/L 的氟化氢铵,刻蚀 24 h,然后离心水洗,冻干 72 h,在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下干燥 24 h,研磨成粉末,获得的样品根据甲醛加入量分别命名为 ACN-0、ACN-10、ACN-20、ACN-40 和 ACN-80。

1.4 光催化产氢实验

在 300 W 氙灯下进行光催化产氢和稳定性测试。将 20 mg 的样品分散在 40 mL 的去离子水中,超声 20 min,移入反应容器中,加入 10 mL 三乙醇胺和 0.445 mL 氯铂酸溶液,制得反应溶液。将反应容器与产氢循环系统连接,以高纯氮气为载体,打开过滤器、冷水机和色谱分析仪,将循环系统抽至真空并密闭,然后通过气相色谱分析氢气产量。

1.5 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800,日本)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2100,200 kV,

日本)观察样品的形貌和结构;采用 X 射线衍射仪(XRD,布鲁克 D8Advance,德国)分析样品的晶体结构;采用傅里叶变换红外光谱(FTIR,Nicolet IS 50,美国)分析样品的内部结构;采用 X 射线光电子能谱(XPS,ESCALAB XI+,美国)分析样品的元素价态和化学价态;采用紫外分光光度计(日立 UH-4150,日本)分析样品的光吸收性能;采用比表面积及孔径分析仪(BeiShiDe 3 H-2000 BET-A,中国)分析样品的比表面积和孔径分布;采用稳态/瞬态荧光光谱仪(PL,FLS1000,英国)分析样品的光激发载流子复合。

2 结果与讨论

2.1 形貌结构分析

图 1 为 VCN 和 ACN 的扫描电镜图。由图 1 可知,各样品均由粒径均匀的纳米颗粒堆积而成,其间形成了大量孔隙,这主要是使用氟化氢铵去除  $SiO_2$  凝胶后造成的。

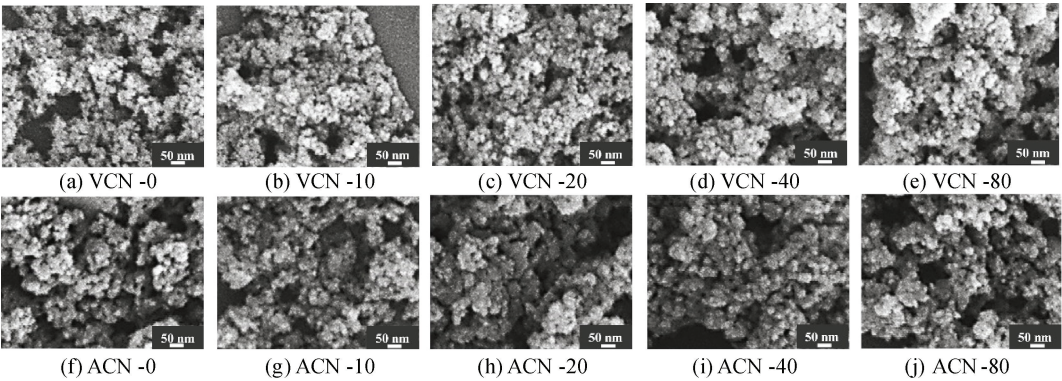


图 1 VCN 和 ACN 的扫描电镜图

图 2 为 VCN 和 ACN 的透射电镜图。由图 2 可以观察到,各样品均存在明亮且均匀的空心区域,进一步证明了制备的 VCN 和 ACN 形成了孔隙,该

结构有利于提高比表面积,并可为催化反应提供更多的活性位点<sup>[18]</sup>。

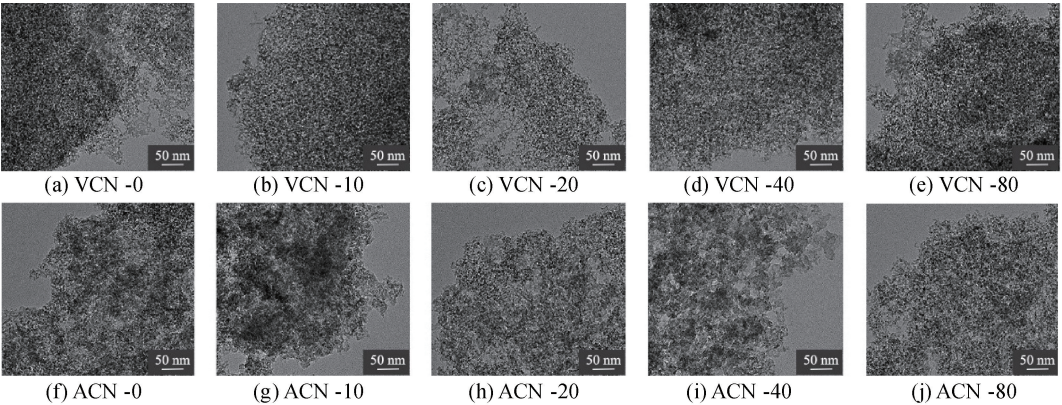


图 2 VCN 和 ACN 的透射电镜图

采用 X 射线衍射对 VCN 和 ACN 晶体结构进行分析,结果如图 3 所示。通过传统热聚合法制备

的块状  $g-C_3N_4$  一般在  $2\theta$  为  $13.1^{\circ}$  和  $27.4^{\circ}$  出现特征峰,其中  $13.1^{\circ}$  的(100)特征峰对应于七嗪单元的

面内排列,27.4°的(002)特征峰对应于 2D 平面层与层之间的堆积<sup>[19]</sup>。由图 3(a)可知,VCN 位于 13.1°的(100)特征峰消失,这归因于七嗟单元的扭曲或破坏<sup>[20]</sup>;随着甲醛加入量的增加,VCN 位于 27.4°的(002)特征峰逐渐增强,表明晶相含量增加,晶相含量越多代表晶体聚合越完整,同时半高宽逐渐变小,表明 VCN 的层间排列均匀性提升。由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光生电荷传递主要在层间进行,因此层间排列均

匀性的提升有利于载流子的传递和产氢反应的顺利进行<sup>[21]</sup>。由图 3(b)可知,随着甲醛加入量的增加,ACN 位于 27.4°的(002)特征峰逐渐减弱,这表明密闭条件下,甲醛抑制了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的热聚合过程,使其晶体聚合不完整;ACN 在(002)的峰位置逐渐向左偏移,根据布拉格定律,(002)峰的 2θ 值越小,表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 石墨层的平面间距越大。

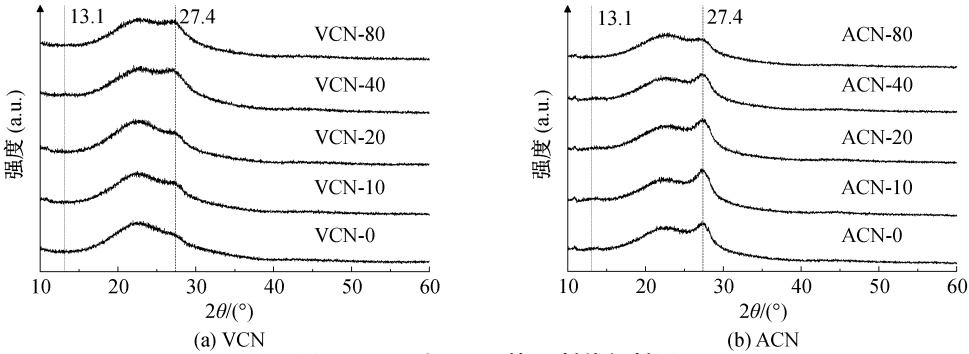


图 3 VCN 和 ACN 的 X 射线衍射图

图 4 为 VCN 和 ACN 的比表面积和孔径分布图。块状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积约为 10 m<sup>2</sup>/g,由图 4(a)和 4(c)可知,VCN 和 ACN 比表面积最高达到了 312 m<sup>2</sup>/g,相对于块状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,其比表面积得到

了显著提升。由图 4(b)和 4(d)可知,VCN 孔径主要分布在 8 nm 附近,ACN 孔径主要分布在 10 nm 附近,ACN 孔径相比 VCN 略有增大,归因于密闭条件下煅烧生成的氨气更有利于拓宽孔径。

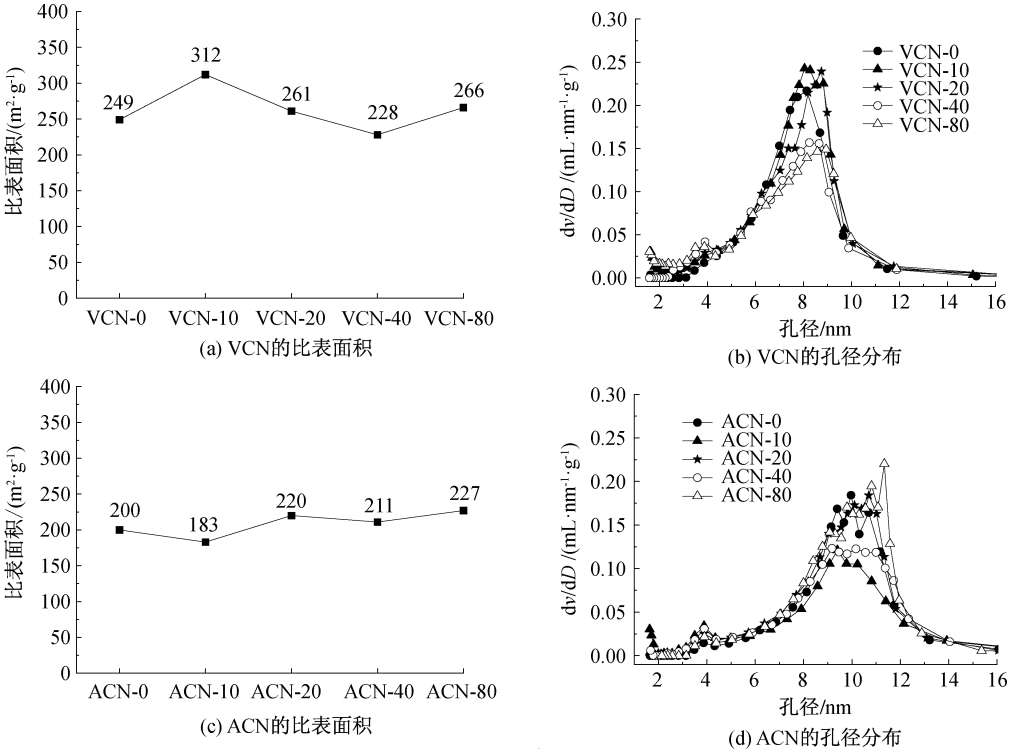


图 4 VCN 和 ACN 的比表面积和孔径分布图

使用傅里叶变换红外光谱表征 VCN 和 ACN 中的官能团,结果如图 5 所示。由图 5 可知,VCN 和 ACN 的傅里叶变换红外光谱图和块状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基本一致,证明所制备样品基本结构没有发生明显

变化;各样品均在 810、1700~1200 cm<sup>-1</sup> 和 3600~3000 cm<sup>-1</sup> 处显示出相似的吸收峰,其中在 810 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰是组成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 三嗪单元碳氮环的弯曲振动特征峰<sup>[22-23]</sup>,1700~1200 cm<sup>-1</sup> 处的吸



收峰是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 碳氮杂环上的 C=N、C—N 和环外 C—N 伸缩振动特征峰<sup>[24-25]</sup>,3600~3000 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰代表 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 边缘破损芳香环上—NH 和—NH<sub>2</sub> 的伸缩振动,或其表面上吸附的水分子的伸缩振动<sup>[26]</sup>;随着甲醛加入量的增加,VCN-40 和 VCN-80 在 2177 cm<sup>-1</sup> 左右出现吸收峰,其对应于

氰基(—C≡N)的不对称拉伸振动,表明当甲醛加入量过多,VCN 会产生氰基缺陷,过多的氰基缺陷会限制 VCN 的光催化性能<sup>[27]</sup>。而在密闭条件下加入甲醛后,ACN 同样产生了氰基缺陷,这不利于提升其光催化性能。

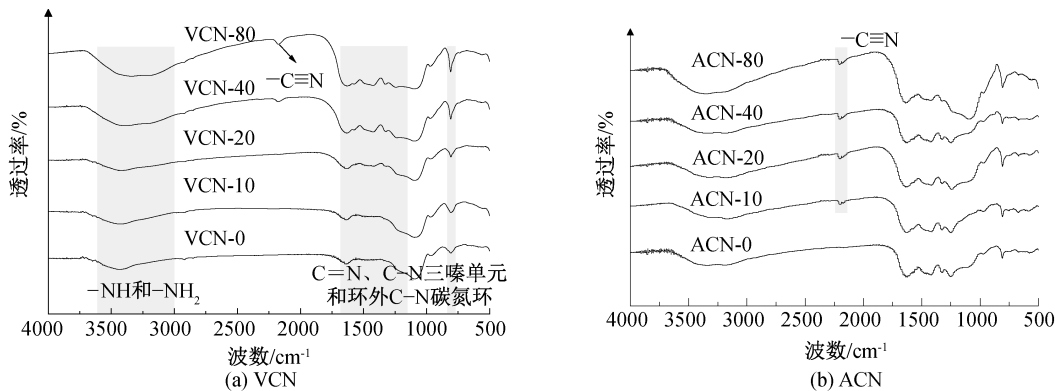


图 5 VCN 和 ACN 的傅里叶变换红外光谱图

使用 X 射线光电子能谱进一步表征 VCN 表面官能团情况,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,VCN 主要由元素 C、N 和 O 组成。随着甲醛加入量的增加,VCN 的 O 含量逐渐降低,C 和 N 含量逐渐增加,这是因为在杂化前驱体制备过程中,甲醛中的—CHO 和单氰胺中的—NH<sub>2</sub> 通过醛胺缩合反应形成交联键,使单氰胺结构更加稳定,从而有效减少了单氰胺在热聚合过程中的损失率<sup>[28]</sup>。由图 6(b)可知,通过拟合得到了 284.8、286.4 eV 和 288.4 eV 三个峰,分别归属于 C—C 键中的杂质碳或碳原子、CN 芳香环中的碳原子<sup>[29]</sup> 和 N—C=N 键的 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子<sup>[30]</sup>。随着甲醛加入量的增加,

C 含量不断提升,VCN 位于 284.8 eV 和 288.4 eV 的峰强逐渐增大。同时 VCN 三个峰的峰位置逐渐向左偏移,这是因为甲醛引起了 VCN 电子云密度的变化。由图 6(c)可知,通过拟合得到了 398.8、400.0 eV 和 401.2 eV 三个峰,它们分别归属于三嗪单元中 C—N=C、N—(C)<sub>3</sub> 和—NH<sub>2</sub> 基团中的氮原子<sup>[31-32]</sup>。随着甲醛加入量增加,VCN 位于 398.8 eV 和 400 eV 的峰强逐渐增大,这是 N 的相对含量不断增加导致的。此外,VCN-80 位于 401.2 eV 的峰强相比其他 VCN 显著增大,表面氨基增多,这归因于其晶体聚合不完全。

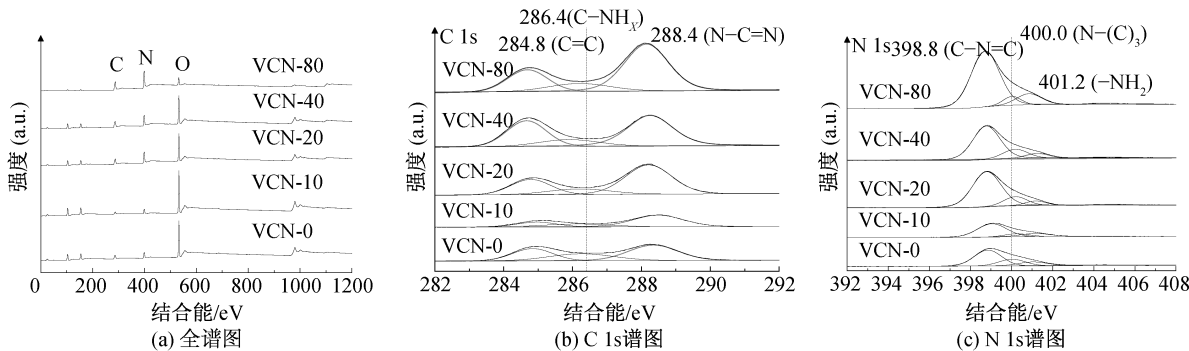


图 6 VCN 的 X 射线光电子能谱图

ACN 的 X 射线光电子能谱图如图 7 所示。由图 7(a)可知,随着甲醛加入量的增加,ACN 的 C、N 含量略微下降。这是因为在高温下,甲醛与单氰胺形成的交联键断开后重新释放甲醛,但甲醛无法排出密闭的管式炉而滞留在管式炉内,与部分中间体(三聚氰胺、蜜白胺和蜜勒胺等<sup>[33]</sup>)发生反应,因而

影响了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的热聚合过程。从图 7(b)—(c)中可以看出,随着甲醛加入量的增加,ACN 位于 288.4、398.8 eV 和 400.0 eV 的峰强均逐渐降低,表明 C 和 N 的相对含量不断减少,这进一步表明甲醛在密闭条件下会影响 ACN 的热聚合过程。

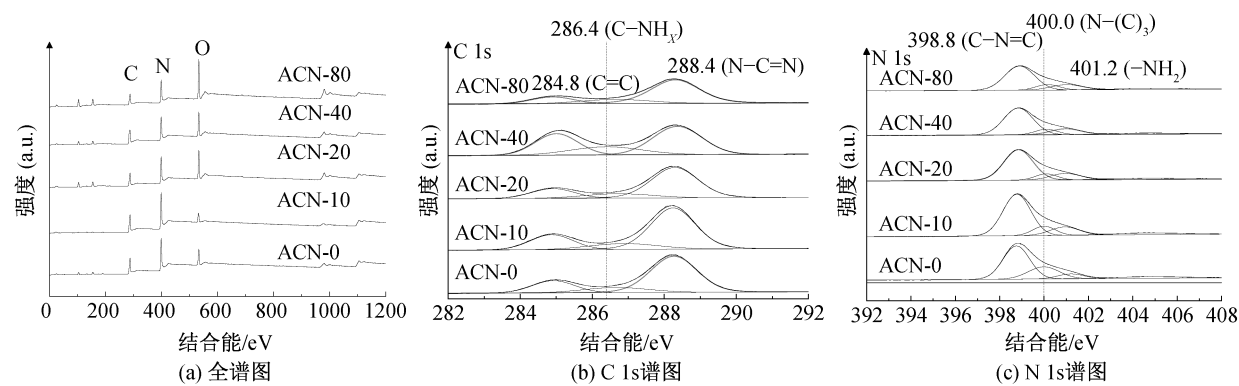


图 7 ACN 的 X 射线光电子能谱图

2.2 光学性能分析

图 8 为 VCN 和 ACN 的光学照片。由图 8 可知,VCN 和 ACN 的颜色随着甲醛加入量的增加逐

渐加深,并向深棕色转变。颜色越深代表着光吸收能力越强。

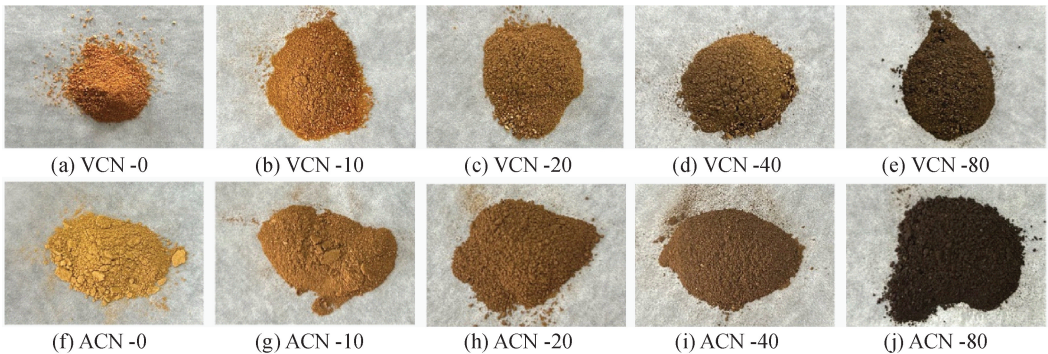


图 8 VCN 和 ACN 的光学照片

为了验证上述结论,测试了 VCN 和 ACN 的光学性能,VCN 和 ACN 的紫外吸收光谱图如图 9 所示。由图 9 可知,随着甲醛加入量的增加,各样品在 400~800 nm 的光吸收范围不断扩展,其中 VCN 从 600 nm 扩展到 760 nm。表明 VCN 和 ACN 光吸收能力显著提高。通过式(1)进一步计算其禁带宽度:

E\_g = 1240/λ\_g (1)

其中:E\_g 为禁带宽度,λ\_g 为吸收阈值。

通过计算得出,VCN 和 ACN 的带隙均随着甲醛加入量的增加逐渐降低。理论上带隙越低,越利于电子-空穴对复合,其中 VCN-80 的带隙降至 1.63 eV,当带隙过于低时,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化还原能力减弱,不利于光催化活性提升。

电荷载体的分离对增强 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性也起着至关重要的作用。因此,使用稳态荧光光谱表征光致电子-空穴的复合情况,分析光激发载流子的电荷迁移、转移和分离过程。由图 10 可知,随着甲醛加入量的逐渐增加,VCN 和 ACN 的峰强度逐渐降低,表明光激发载流子的结合受到甲醛的显著抑制,将有利于光催化活性的提升<sup>[34]</sup>。

2.3 产氢性能分析

图 11 为 VCN 和 ACN 的产氢性能图。由图 11 (a)~(b)可知,加入甲醛后,VCN 产氢速率得到显著提升,且随着甲醛加入量的增加呈递增趋势。其中 VCN-40 产氢速率达到 2826 μmol/(h·g),是 VCN-0 的 1.8 倍,这主要是因为随着甲醛加入量的增加,VCN 在保持高比表面积的同时层间排列更均匀、光吸收范围更广且光致电子-空穴对分离效率更高。与 VCN-40 相比,VCN-80 层间排列均匀性和光致电子-空穴对分离效率的提升并不明显且产生了更多的氰基缺陷,其过低的带隙降低了氧化还原能力,导致了 VCN-80 产氢速率的下降。在大多数实际应用中,产氢稳定性也是一个重要因素。因此本文对性能最优的 VCN-40 进行了 16 h 循环稳定性测试。由图 11(c)可知,所制备的 VCN-40 具有稳定的产氢性能。密闭条件下 ACN 的产氢性能如图 11(d)~(e)所示,其产氢速率随着甲醛加入量的增加逐渐下降,这是由于密闭条件下的甲醛与部分中间体反应影响了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的热聚合过程,使其聚合不完整,因此产氢性能下降。

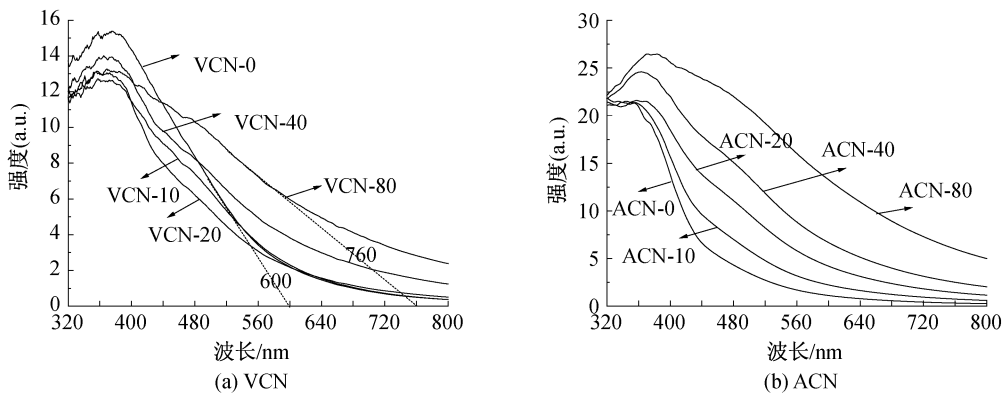


图 9 VCN 和 ACN 的紫外吸收光谱图

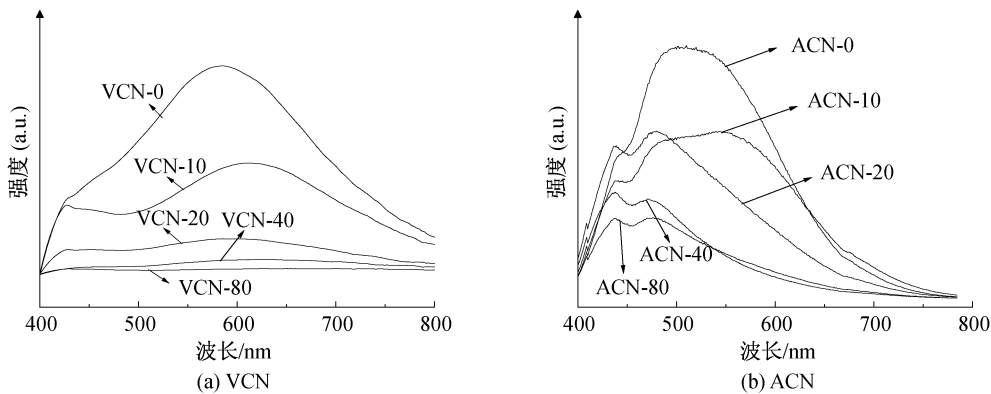


图 10 VCN 和 ACN 的稳态荧光光谱图

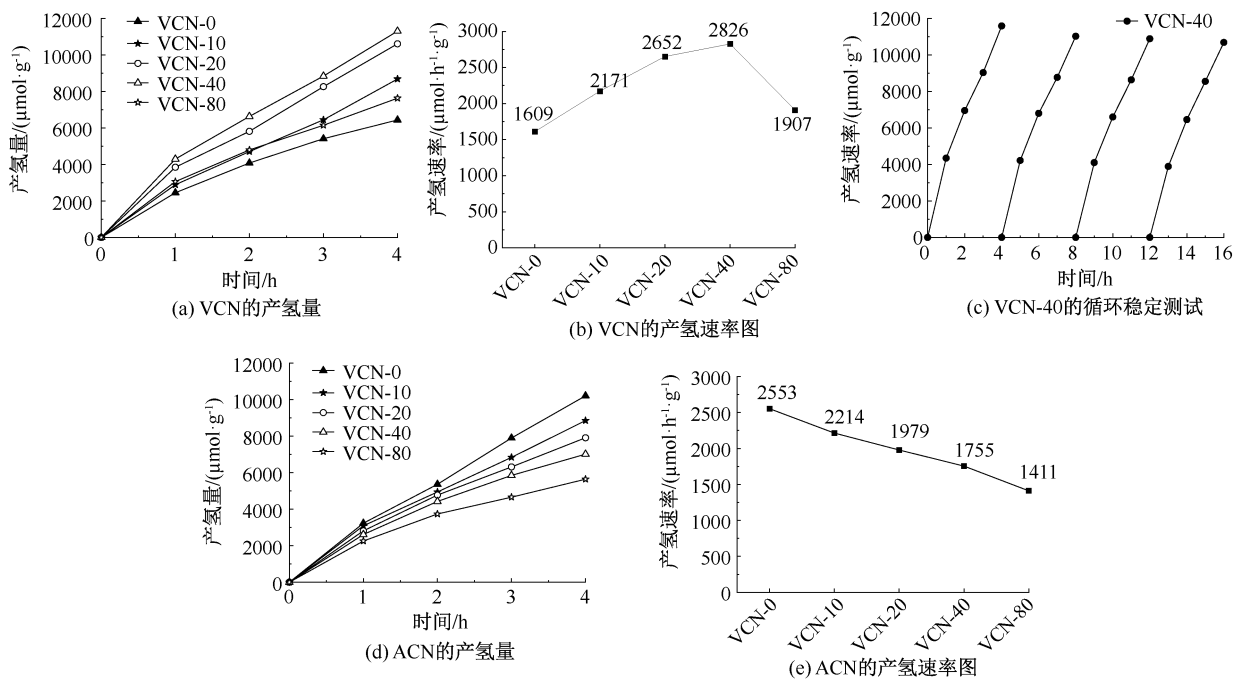


图 11 VCN 和 ACN 的产氢性能图

为验证本文制备的介孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  产氢性能,将其与国内外报道的典型多孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的产氢性能进行对比。不同多孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  产氢性能如表 1 所示,相比已报道的其他方法所制备多孔结构  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , VCN-40 的产氢性能有一定提升。



表 1 不同多孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的产氢性能

光催化剂	光照条件	助催化剂	产氢速率/(μmol·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )	参考文献
VCN-0	λ>400 nm	3% Pt	1609	本文
VCN-40	λ>400 nm	3% Pt	2826	本文
多孔 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 纳米片	λ>400 nm	1% Pt	1395	文献[35]
多孔 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 纳米管	λ>420 nm	3% Pt	430	文献[15]
多孔 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	λ>420 nm	3% Pt	1994	文献[36]
氧掺杂多孔 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	λ>420 nm	3% Pt	1968	文献[37]

3 结 论

本文在 SiO<sub>2</sub> 的溶胶阶段加入单氰胺和甲醛溶液,形成单氰胺、甲醛和 SiO<sub>2</sub> 凝胶杂化前驱体,并在通气条件下煅烧制备 VCN,在密闭条件下煅烧制备 ACN,分析甲醛对介孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 热聚合过程及产氢性能的影响,主要结论如下:

a)通气条件下,随着甲醛加入量的增加,VCN 晶体聚合更加完整,层间排列均匀性得到提升;密闭条件下,随着甲醛加入量的增加,ACN 聚合不完整,且产生了氰基缺陷。因此,甲醛在不同煅烧环境下对介孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 热聚合过程影响是不同的。

b)VCN 呈现均匀的介孔结构,具备大比表面积(约 312 m<sup>2</sup>/g)的同时,拓宽了光吸收范围(约 760 nm),提高了光致电子-空穴对分离效率。

c)VCN 的产氢性能得到显著提升,其中加入 40 mg 甲醛的 VCN 具有最佳的产氢性能(2826 μmol/(h·g)),是未加入甲醛的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 1.8 倍。

参考文献:

[1] 章冰莹,吕汪洋. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 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.

[2] 李帅帅,汪星,李敏,等. 三维自支撑 Ni<sub>2</sub>P 纳米片阵列的制备及析氢性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(1): 32-38.

[3] 廖金龙,朱曜峰. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NaTaO<sub>3</sub> 复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(3): 319-326.

[4] Jiang J J, Zhang F J, Wang Y R. Review of different series of MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for photocatalytic hydrogen production and CO<sub>2</sub> reduction [J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(4): 1599-1609.

[5] Chen X J, Shi R, Chen Q, et al. Three-dimensional porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic overall water splitting[J]. Nano Energy, 2019, 59: 644-650.

[6] Liao G F, Gong Y, Zhang L, et al. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(7): 2080-2147.

[7] 黄倩,吕汪洋. 二维氮化碳载铜聚酰胺纤维的制备及其抗菌性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(4): 482-489.

[8] 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.

[9] 闫玉梅,钱德桂,崔灿. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 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.

[10] 张超,汪建新,杨万丽. 一维/二维 PANI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 广东化工, 2023, 50(2): 7-10.

[11] 张称称,李楠,吕汪洋,等. 类石墨相 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其光催化降解酸性红 G 的研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2014, 31(3): 117-121.

[12] 徐泽忠,高雅,龚俊杰,等. ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合物制备及其光催化降解罗丹明 B 性能[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2023, 39(1): 25-31.

[13] 钱周琦,杜晓琳,刘琳. 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(6): 686-691.

[14] Wang X C, Maeda K, Chen X F, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1680-1681.

[15] Wu M, Zhang J, He B B, et al. In-situ construction of coral-like porous P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tubes with hybrid 1D/2D architecture and high efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241:159-166.

[16] Yang S Y, Zhou W Y, Ge C Y, et al. Mesoporous polymeric semiconductor materials of graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: general and efficient synthesis and their integration with synergistic AgBr NPs for enhanced photocatalytic

- performances[J]. RSC Advances, 2013, 3(16): 5631-5638.
- [17] Li Y, Ji C N, Lu Y X, et al. In situ synthesis of carbon/ $g-C_3N_4$  composites for visible light catalysis by facile one-step pyrolysis of partially formaldehyde-modified dicyandiamide[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 214: 28-33.
- [18] Won J H, Kim M K, Oh H S, et al. Scalable production of visible light photocatalysts with extended nanojunctions of  $WO_3/g-C_3N_4$  using zeta potential and phase control in sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2023, 612: 155838.
- [19] Luo W J, Chen X J, Wei Z, et al. Three-dimensional network structure assembled by  $g-C_3N_4$  nanorods for improving visible-light photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 255: 117761.
- [20] Yan J, Rodrigues M F, Song Z L, et al. Reversible formation of  $g-C_3N_4$  3D hydrogels through ionic liquid activation: gelation behavior and room-temperature gas-sensing properties [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(22): 1700653.
- [21] Xia Y Q, Zhang N G, Zhou Z P, et al. Incorporating  $SiO_2$  functionalized  $g-C_3N_4$  sheets to enhance anticorrosion performance of waterborne epoxy [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105768.
- [22] Tan L, Yu C F, Wang M, et al. Synergistic effect of adsorption and photocatalysis of 3D  $g-C_3N_4$ -agar hybrid aerogels[J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468: 286-292.
- [23] Yang Z, Yan J, Lian J B, et al.  $g-C_3N_4/TiO_2$  nanocomposites for degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation[J]. ChemistrySelect, 2016, 1(18): 5679-5685.
- [24] Huang S Q, Xu Y G, Ge F Y, et al. Tailoring of crystalline structure of carbon nitride for superior photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 324-334.
- [25] Deng P, Liu Y Y, Shi L, et al. Enhanced visible-light  $H_2$  evolution performance of nitrogen vacancy carbon nitride by improving crystallinity [J]. Optical Materials, 2021, 120: 111407.
- [26] 王寅, 类淑来, 张欣, 等. 碳氮缺陷修饰  $g-C_3N_4/WS_2$  异质结光催化性质的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40(3): 25-32.
- [27] Si Y S, Sun Z Z, Huang L M, 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.
- [28] Wang X N, Han D Y, Ding Y, et al. A low-cost and high-yield approach for preparing  $g-C_3N_4$  with a large specific surface area and enhanced photocatalytic activity by using formaldehyde-treated melamine[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 156293.
- [29] 王莹莹, 王海花, 马永宁, 等. 基于气体模板法制备的多孔  $g-C_3N_4$  对罗丹明 B 的降解效果及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3243-3254.
- [30] 马帅帅, 顾建东, 高媛, 等. 多孔超薄  $g-C_3N_4$  纳米片负载 Pt 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2021, 37(8): 1439-1448.
- [31] Fei B, Tang Y W, Wang X Y, et al. One-pot synthesis of porous  $g-C_3N_4$  nanomaterials with different morphologies and their superior photocatalytic performance[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 102: 209-217.
- [32] Xu J, Zhang L W, Shi R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 46: 14766-14772.
- [33] Kessler F K, Zheng Y, Schwarz D, et al. Functional carbon nitride materials-design strategies for electrochemical devices[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(6): 17030.
- [34] 李守博, 赵蕊霞, 胡俊, 等. 以氰胺废渣为模板制备多孔  $g-C_3N_4$  及其催化性能研究[J]. 四川化工, 2019, 22(5): 1-5.
- [35] Tong J C, Zhang L, Li F, et al. An efficient top-down approach for the fabrication of large-aspect-ratio  $g-C_3N_4$  nanosheets with enhanced photocatalytic activities [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 23532-23537.
- [36] Li K, Xie X, Zhang W D. Porous graphitic carbon nitride derived from melamine-ammonium oxalate stacking sheets with excellent photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. ChemCatChem, 2016, 8(12): 2128-2135.
- [37] Zhang J W, Gong S, Mahmood N, et al. Oxygen-doped nanoporous carbon nitride via water-based homogeneous supramolecular assembly for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 9-16.