

文章编号 1672-6634(2024)01-0070-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023080011

硫掺杂 $g-C_3N_4$ 制备及其光催化产氢性能研究

李星杰, 孙 玮, 明邱焱, 刘耀程, 廖国东, 王海涛, 江吉周

(武汉工程大学 新型催化材料湖北省工程研究中心, 湖北 武汉 430205)

摘 要 在“双碳”国家战略背景下, 氢能的开发备受关注。石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)因具有制备简便、带隙合适、稳定性高等优势, 被认为是一种极具应用前景的产氢光催化剂。然而, 在光催化体系中, 纯 $g-C_3N_4$ 的光生载流子转移速率较慢且易于复合, 故其产氢性能通常不佳。本研究创造性地利用硫粉与尿素水溶液间的高温热聚反应, 开发出一种简便且高效的硫掺杂 $g-C_3N_4$ 合成策略, 原位合成了二维硫掺杂 $g-C_3N_4$ 纳米片(S- $g-C_3N_4$), 系统研究了硫掺杂对 $g-C_3N_4$ 光电化学性质和光催化产氢性能的影响。结果表明, 硫掺杂不仅可有效增强 $g-C_3N_4$ 的可见光吸收能力, 而且还显著提高 $g-C_3N_4$ 的光生载流子分离和转移效率。因此, S- $g-C_3N_4$ 的光催化产氢速率比纯 $g-C_3N_4$ 高近 10 倍。

关键词 $g-C_3N_4$; 硫粉; 硫掺杂; 光催化产氢

中图分类号 O6-339; G642.423

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of Sulfur-Doped $g-C_3N_4$ and Its Photocatalytic Performance for Hydrogen Evolution

LI Xingjie, SUN Wei, MING Qiuyan, LIU Yaocheng, LIAO Guodong,
WANG Haitao, JIANG Jizhou

(Novel Catalytic Materials of Hubei Engineering Research Center, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract Developing hydrogen energy has attracted wide attention under the background of ‘dual carbon’ national strategy. $g-C_3N_4$ is considered to be a promising hydrogen evolution photocatalyst because of its advantages of simple preparation, suitable band gap and high stability. However, slow charge transfer and fast carrier recombination rate lead to poor hydrogen evolution performance of pure $g-C_3N_4$. In this study, a simple and efficient sulfur-doped $g-C_3N_4$ synthesis strategy is developed by creatively using the high-temperature thermal polymerization between sulfur powder and urea solution. As a result, two-dimensional sulfur-doped $g-C_3N_4$ nanosheet (S- $g-C_3N_4$) is synthesized. Subsequently, the effects of sulfur doping on

收稿日期: 2023-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(62004143); 湖北省重点研发计划项目(2022BAA084); 湖北省自然科学基金项目(2021CFB133)资助

通信作者: 江吉周, 男, 汉族, 博士, 特聘教授, 研究方向: 新型二维材料的制备及其光电应用, Email: 027wit@163.com; 王海涛, 男, 汉族, 博士, 校聘副教授, 研究方向: 新型二维材料的制备及其光电应用, Email: wanghaitao@wit.edu.cn.

the photoelectrochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ are systematically studied. The results show that sulfur doping can not only effectively enhance the visible light absorption capacity, but also significantly improve the photogenerated carrier separation and transfer efficiency of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Therefore, the photocatalytic hydrogen production rate of S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ is nearly 10 times higher than that of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Key words $g\text{-C}_3\text{N}_4$; sulfur powder; sulfur-doping; photocatalytic hydrogen evolution

0 前言

能源危机和环境污染是当今社会亟待解决的两大难题,开发新型清洁能源是我国可持续发展的迫切需求。氢气,作为一种绿色可再生能源,具有燃烧热值高和无碳排放两大优势,应用前景广阔。目前成熟的制氢方式主要有化石燃料制氢、电解水制氢等。然而,传统制氢途径能耗过高,难以实现规模化应用^[1]。

利用光催化裂解水技术,将太阳能转化为绿色、可持续的氢能,是解决能源危机和环境污染的有效途径。其中,研发高效廉价的光催化剂,是光催化裂解水产氢技术推广与应用的关键。自 1972 年 Fujishima 和 Honda 等两位学者在 TiO_2 单晶上首次实现光催化裂解水产氢以来^[2], ZnO 、 CdS 、 InN 、 BiVO_4 、 InP 等多种半导体材料相继被报道可用于光催化裂解水制氢^[3]。然而,以 TiO_2 和 ZnO 为代表的金属氧化物材料带隙宽、太阳光利用率低,严重限制其实际应用^[4]。另外,金属硫化物、氮化物、磷化物等材料虽已被报道具有一定的光催化产氢性能,但其合成条件苛刻,常涉及氮、硫、磷等有毒前驱体的使用,不能满足当前绿色可持续发展的需求。因此,寻找一种带隙合适,且制备简便的光催化材料是光催化裂解水产氢技术得到规模化应用的关键。

二维石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)因拥有比表面积大、化学稳定性高、光吸收范围适中等优势,近年来备受光催化领域研究者的广泛关注^[5]。而且, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备成本低、合成过程简便,极具应用前景。然而,纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 电荷迁移慢、催化活性位点少、光生电子-空穴复合速率快,催化性能通常不佳^[6]。基于此,研究者已采取形貌调控、杂原子掺杂、异质结构建、缺陷引入等多种改性策略,实现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢活性的显著增强^[7]。其中,硫掺杂普遍被认为是提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢性能的有效途径。硫的引入不仅可以在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构单元构建更多表面活性位点,而且还能有效弥补 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构缺陷,调控其电子和能带结构,进而实现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢活性的显著提升^[8]。虽然,诸多方法已被报道用于制备硫掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,例如, Wang 等人利用三聚氰胺和三硫氰酸的自组装效应,结合后续高温碳化过程,合成高结晶度的 S 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[9]; Yang 等人在高温炉中通过双氰胺和硫代乙酰胺的共聚合作用制备硫掺杂多层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[10]。

然而,这些合成方法通常涉及繁琐的制备条件和昂贵的反应前驱体,不适用于实际应用需求。因此,基于原料成本低廉、材料制备耗时短等因素的考虑,本研究以尿素和硫粉为前驱体,通过一步热解法,设计并制备了硫掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$),系统研究其光催化产氢性能,并着重探讨硫掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 物相、形貌、组成和光催化产氢性能的影响规律。

1 实验步骤

1.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

首先,准确称取 15 g 尿素(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)和 4 g 硫粉(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),置于装有 30 mL 蒸馏水的坩埚中,搅拌 10 min 混合均匀后,用锡箔纸将坩埚封装;然后,将上述装有分散液的坩埚放入马弗炉中,在空气气氛下以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率,升温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧 1 h 后继续升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,并维持 3 h;最后,待坩埚自然冷却得到淡黄色固体,记为 S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。为了便于对比,在相同条件下直接加热 15 g 尿素的水溶液,制得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对照样品。

1.2 材料的表征和光电化学性质评价

使用 X 射线衍射仪(XRD)对材料的物相进行分析;利用扫描电子显微镜(SEM)确定材料的表面形貌;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)解析材料的元素组成;使用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)获取材

料的光吸收能力;利用瞬态光电流响应(TPR)和电化学阻抗(EIS)技术分析材料的光生载流子分离和转移效率。EIS测试过程中, $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 工作电极的制备过程如下:将 10 mg 光催化剂和 5 mL 去离子水超声处理 30 min,形成均匀分散液,随后准确量取 5 μ L $g-C_3N_4$ 或 $S-g-C_3N_4$ 的分散液置于一洁净的玻碳电极(直径 3 mm)表面,最后自然干燥备用。

1.3 光催化产氢活性测试

以质量分数为 3% 的 Pt 为助催化剂,在一个恒定 10 $^{\circ}$ C 的全玻璃自动在线痕量气体分析系统中进行。具体步骤如下:首先,将 20 mg 光催化剂、10 mL 三乙醇胺和 90 mL 去离子水,超声处理 30 min 形成均匀分散液;然后,对整个测试系统进行抽真空 10 min,消除内部可能存在的空气;最后,采用一个装有滤光片(波长大于 420 nm)的 300 W 氙灯作为光源,通过在线气相色谱仪和热导检测器检测氢气的产量。

2 实验结果与讨论

2.1 物相、形貌和组成分析

通过 XRD 谱图(图 1)研究催化材料的物相组成。可以看出,位于 13.1 $^{\circ}$ 和 27.2 $^{\circ}$ 处的两个峰分别对应于 $g-C_3N_4$ (JCPDS No. 87-1526)的(100)和(002)衍射晶面。其中,(100)晶面代表 $g-C_3N_4$ 的面内堆叠结构,而(002)晶面则与 $g-C_3N_4$ 中共轭芳香族单元的平面间堆叠有关^[11]。 $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 相似的 XRD 谱图,不仅证实 $g-C_3N_4$ 的成功制备,而且表明合成过程中加入升华硫粉并未改变 $g-C_3N_4$ 的物相。

运用 SEM 技术分析样品的微观形貌,如图 2 所示, $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 均呈现明确的二维片状结构,而且片层边缘趋于形成褶皱。根据已有文献报道, $g-C_3N_4$ 纳米片边缘的弯曲有利于降低材料表面能,可显著提高材料的催化稳定性^[12]。

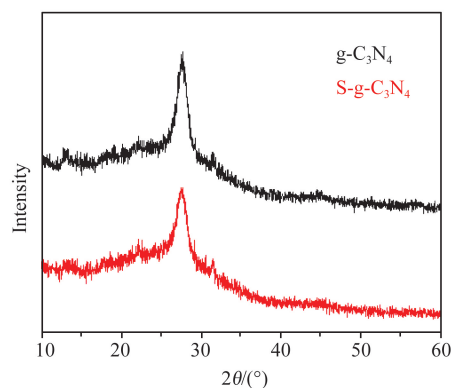


图 1 $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $g-C_3N_4$ and $S-g-C_3N_4$

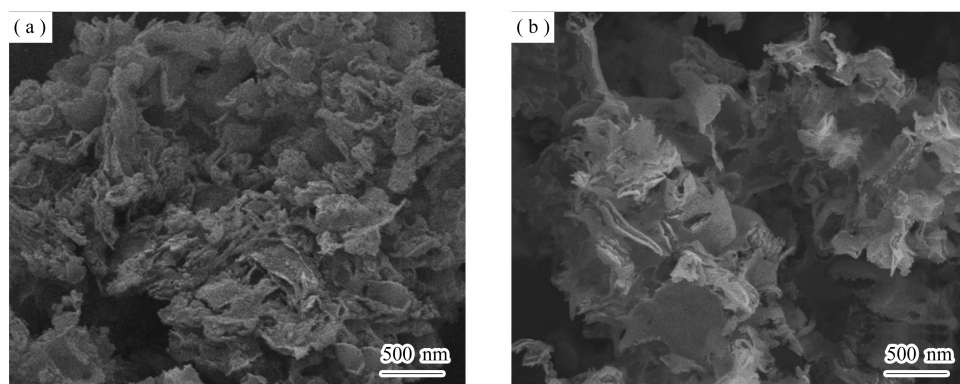
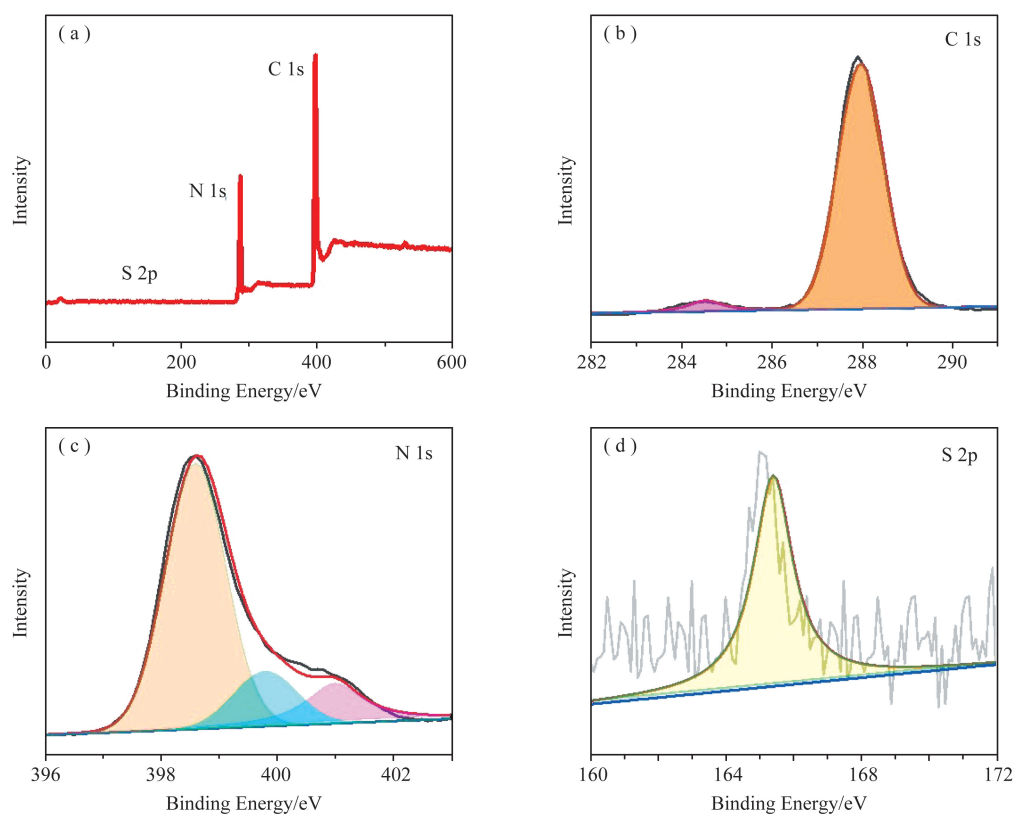


图 2 (a) $g-C_3N_4$ 和 (b) $S-g-C_3N_4$ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of $g-C_3N_4$ and $S-g-C_3N_4$

采用 XPS 技术详细探讨了 $S-g-C_3N_4$ 中碳(C)、氮(N)和硫(S)的存在形式。图 3(a)为 $S-g-C_3N_4$ 的 XPS 宽谱图,图中明显的 C 1s 和 N 1s 特征峰证实了 $S-g-C_3N_4$ 中存在的 C 和 N 元素。值得一提地,图中微弱的 S 2p 峰表明 $S-g-C_3N_4$ 中 S 含量的较低。为了进一步获得样品中各元素的键合状态,测试了 $S-g-C_3N_4$ 的 C 1s、N 1s 和 S 2p 高分辨 XPS 谱图。图 3(b)为 $S-g-C_3N_4$ 的 C 1s 高分辨谱图,在 287.9 和 284.6 eV 处的两个峰,分别对应于 $g-C_3N_4$ 结构单元中的 $N=C(N)_2$ 和 C-C 两种碳物种^[13]。图 3(c)为 $S-g-C_3N_4$ 的 N 1s 高分辨谱图,其中位于 398.5、399.7 和 400.8 eV 附近的三个峰分别表明 $S-g-C_3N_4$ 中存在的 $N=C(N)_2$ 、N-(C)₃ 和 -NH 物种^[14]。图 3(d)为 $S-g-C_3N_4$ 的 S 2p 高分辨谱图,在 165.4 eV 左右明显的峰可归属于 $S-g-C_3N_4$ 结构单元中存在的 C-S 键,表明 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 的成功制备^[15]。

图 3 $S-g-C_3N_4$ 的 XPS (a) 宽谱图和 (b) C 1s, (c) N 1s, (d) S 2p 的高分辨谱图Fig. 3 XPS spectra of $S-g-C_3N_4$. (a) survey, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) S 2p

2.2 光电化学性质分析

通过 UV-Vis DRS 光谱研究 $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 对光的吸收能力。由图 4 可知 $g-C_3N_4$ 的光吸收范围集中在 300~460 nm 之间。相比较而言, $S-g-C_3N_4$ 的光吸收带边明显红移, 而且 $S-g-C_3N_4$ 在 420~700 nm 范围内的光响应程度较 $g-C_3N_4$ 均有不同程度的增加, 这表明 S 掺杂可显著提升 $g-C_3N_4$ 对可见光的吸收能力, 从而有利于光催化产氢性能的提升^[16]。

采用 TPR 和 EIS 技术分析 S 掺杂对 $g-C_3N_4$ 光生载流子分离和转移的能力。图 5(a) 为 $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 的 TPR 谱图, 可以看出, $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 的光电流循环都非常稳定。 $S-g-C_3N_4$ 比 $g-C_3N_4$ 表现出更高的光电流响应, 说明 S 掺杂后 $g-C_3N_4$ 的光生载流子分离效率得到了显著提高。

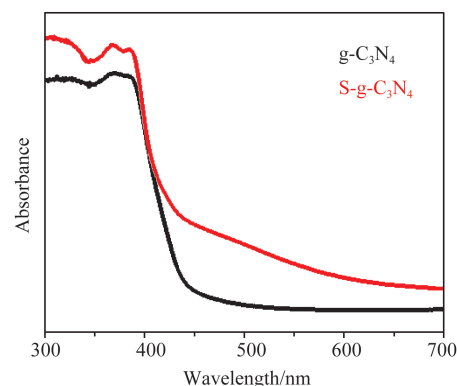
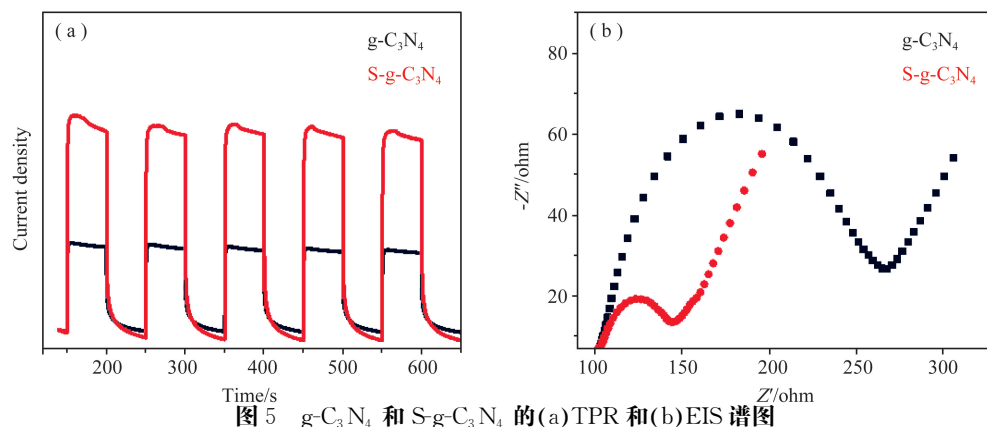
图 4 $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 的 UV-Vis DRS 光谱图Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of $g-C_3N_4$ and $S-g-C_3N_4$ 图 5 $g-C_3N_4$ 和 $S-g-C_3N_4$ 的 (a) TPR 和 (b) EIS 谱图Fig. 5 (a) TPR curves and (b) EIS of $g-C_3N_4$ and $S-g-C_3N_4$

图 5(b)为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 EIS 谱图,图中低频区为一条直线,高频区为一圆弧。其中圆弧的半径可直接反映电极材料的电荷转移电阻大小,圆弧越小则电荷转移电阻越低^[17]。因此,相比于, $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 拥有较 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 更小的电荷转移电阻。

2.3 材料的光催化产氢性能评价

为了探究 S 掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢活性的影响,对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品进行了 3 h 持续光照的产氢活性测试。在测试前,首先对 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 合成过程中硫粉的添加量进行了优化。图 6 中的光催化产氢活性结果表明硫粉的最佳添加量为 1 g。图 7(a)为最优硫含量下所得 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢活性对比图,由图可知,未经 S 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 3 h 光照后的产氢总量仅为 $2\,041.6\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 S 掺杂后, $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在相同测试条件下的光催化产氢总量高达 $10\,384.8\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产氢量的 5 倍多,证实了 S 掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢活性的显著促进作用。

对于一个优秀的光催化剂而言,除了要求拥有优异的催化活性外,循环稳定性往往是其能否实际应用所必须考虑的另一重要参数^[18]。通过比较连续六个产氢循环测试前后的光催化活性衰减,对 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的产氢稳定性进行评价。由图 7(b)可知, $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在连续六个循环测试后,其光催化产氢活性仍然能够维持在 90%以上,说明 S 掺杂后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有高效光催化产氢活性的同时,还拥有优异的催化稳定性。

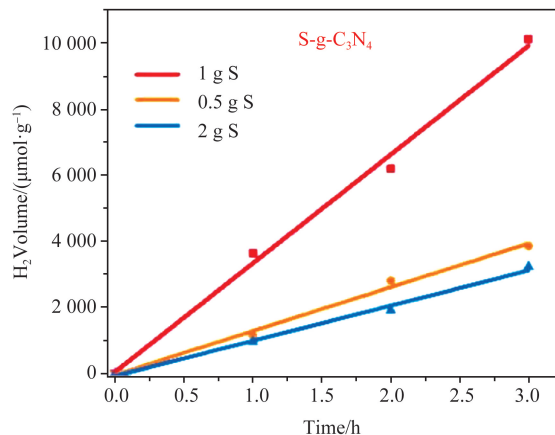


图 6 不同硫粉含量下制得 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢活性
Fig. 6 Photocatalytic H_2 evolution activities of $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ with different dosages of S powder

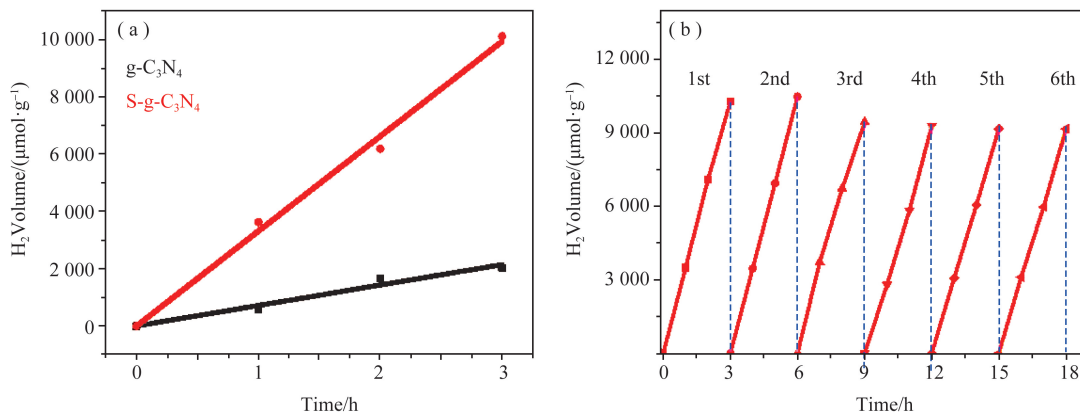


图 7 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢活性和(b) $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化稳定性

Fig. 7 (a) Photocatalytic H_2 evolution activities of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ and (b) photostability of $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$

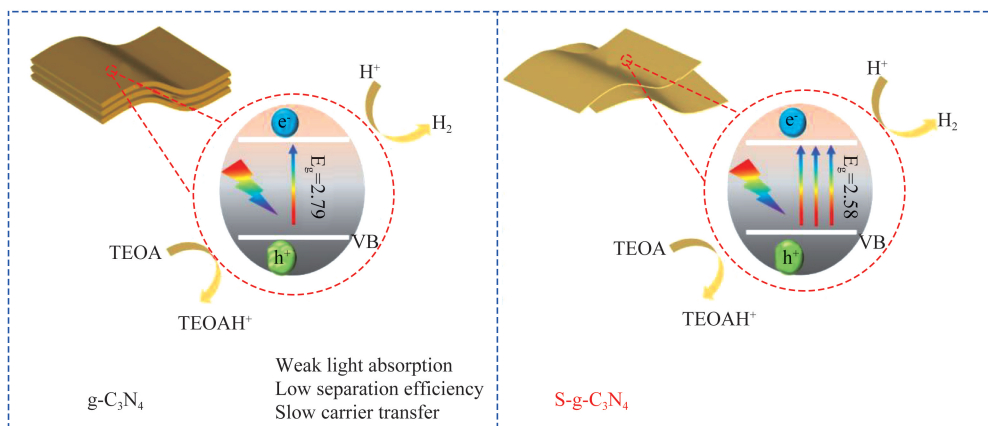


图 8 $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢机制

Fig. 8 Mechanism of photocatalytic H_2 evolution for $S\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$

基于上述讨论,推测 S-g-C₃N₄ 光催化产氢活性增强机制如图 8 所示。在可见光照射下,载流子被激发并转移到 g-C₃N₄ 表面参与光催化反应。通常情况下,块状 g-C₃N₄ 由于光吸收弱、载流子分离和转移效率慢而表现出较差的光催化活性。而对于改性后的 S-g-C₃N₄,硫掺杂不仅大大提高了 g-C₃N₄ 对可见光的吸收能力,而且还显著增强了 g-C₃N₄ 光生载流子的分离和转移能力。同时,S-g-C₃N₄ 独特的二维超薄纳米片状结构还能充分暴露更多催化活性位点。因此,S-g-C₃N₄ 拥有较 g-C₃N₄ 更高的光催化反应活性。

3 结论

以利用升华硫粉和尿素水溶液间的直接热聚合,成功原位合成二维硫掺杂 g-C₃N₄ 纳米片。系列光电化学性质表征证实,硫掺杂既可显著提升 g-C₃N₄ 对可见光的吸收能力,又能有效提升 g-C₃N₄ 光生载流子的分离和转移效率。因此,硫掺杂 g-C₃N₄ 纳米片的光催化产氢速率高达 3 461.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而且,硫掺杂 g-C₃N₄ 还拥有优异的催化稳定性,在连续六个光催化产氢循环测试后,其催化活性仍然能够维持在 90% 以上。本研究将为高效 g-C₃N₄ 基光催化剂的构筑提供新的见解。

参 考 文 献

- [1] 牛凤延,何齐升,李德恒,等. g-C₃N₄ 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.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358):37-38.
- [3] 闫瑞晗,邓细宇,沈丛丛,等. 用于分解水制氢的 g-C₃N₄ 光催化剂的改性研究进展[J]. 化工新型材料,2022,50(12):56-60.
- [4] HAO L, HUANG H, ZHANG Y, et al. Oxygen vacant semiconductor photocatalysts[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(25): 2100919.
- [5] 邹菁,廖国东,王海涛,等. 石墨相氮化碳光催化产氢性能提升策略研究进展[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2021, 55(6): 950-961.
- [6] 陈烽,张成花,金培岳,等. 原位光沉积制备 Z 型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结及其可见光驱动光解水产氢性能[J]. 无机化学学报, 2022, 38(3): 469-478.
- [7] 王立志,陕绍云,支云飞,等. g-C₃N₄ 在光催化制氢领域的研究进展:如何促进光吸收和载流子的分离传输[J]. 精细化工, 2021, 38(11): 2199-2207.
- [8] JIANG J, XIONG Z, WANG H, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/g-C₃N₄ isotype step scheme heterojunction for photocatalytic H₂ evolution[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 118: 15-24.
- [9] WANG H, BIAN Y, HU J, et al. Highly crystalline sulfur-doped carbon nitride as photocatalyst for efficient visible-light hydrogen generation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 592-598.
- [10] YANG C, ZHANG S, HUANG Y, et al. Sharply increasing the visible photoreactivity of g-C₃N₄ by breaking the intralayered hydrogen bonds[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144654.
- [11] LI W, LI W, GUO Z, et al. Synthesis of atomically thin g-C₃N₄ nanosheets via supercritical CO₂ doping with single-atom cobalt for photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(44): 52560-52570.
- [12] XIAO Y, TIAN G, LI W, et al. Molecule self-assembly synthesis of porous few-layer carbon nitride for highly efficient photoredox catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(6): 2508-2515.
- [13] 甘建昌,胡海平,苏明,等. 金属硫化物/g-C₃N₄ 异质结的构建及其光催化性能改善与应用[J]. 材料导报, 2022, 36(10): 5-14.
- [14] 陈瀚翔,周敏,莫翌,等. CoN/g-C₃N₄ 0D/2D 复合结构及其光催化制氢性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(9): 1001-1010.
- [15] WANG H, JIANG J, YU L, et al. Tailoring advanced N-defective and S-doped g-C₃N₄ for photocatalytic H₂ evolution[J]. Small, 2023, 19: 2301116.
- [16] ZOU J, LIAO G, WANG H, et al. Controllable interface engineering of g-C₃N₄/CuS nanocomposite photocatalysts[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 911: 165020.
- [17] HUANG K, LI C, ZHANG X, et al. Self-assembly synthesis of phosphorus-doped tubular g-C₃N₄/Ti₃C₂ MXene Schottky junction for boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(1): 233-245.
- [18] CHEN L, REN J, YUAN Z. Enabling internal electric fields to enhance energy and environmental catalysis[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(11): 2203720.

(责任编辑:蒲锡鹏)