

硫掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 高效光催化制氢催化剂制备及性能研究

林政楠, 方庆艳, 谭 鹏, 陈 刚, 张 成*

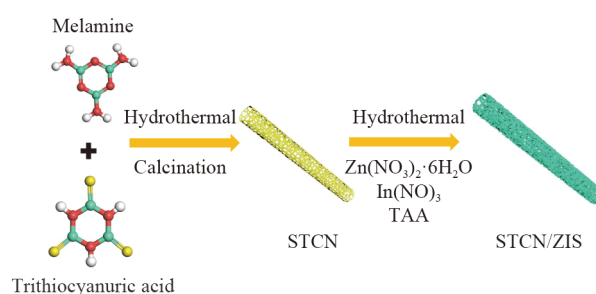
(华中科技大学 能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430000)

摘 要: 石墨氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 基材料光催化制氢是当前氢能领域的研究热点, 但高效 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的设计和合成仍然是一个重大挑战。本工作利用超分子自组装合成策略和水热反应构建了硫掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /层状 ZnIn_2S_4 复合材料, 研究了复合材料的光催化性能并揭示机理。结果表明, S 掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有较大的比表面积、较高的结晶度和较强的还原能力, 能够提供足够的反应位点并促进光生电子-空穴转移, 与 ZnIn_2S_4 形成 II 型异质结后, 提升了材料的光吸收能力和光生电子-空穴分离效率, 明显增强了光催化制氢性能。10%S 掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /层状 ZnIn_2S_4 的产氢速率最高, 为 $1.64 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 分别是 S 掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和层状 ZnIn_2S_4 的 82 倍和 2.3 倍。

关键词: 催化剂; 复合材料; 制氢; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; ZnIn_2S_4

中图分类号: TK91

文献标识码: A



Preparation and performance of sulfur-doped tubular $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ catalyst for efficient photocatalytic hydrogen production

LIN Zhengnan, FANG Qingyan, TAN Peng, CHEN Gang, ZHANG Cheng*

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: With the continuous growth of global energy demand and the increasing awareness of environmental protection, hydrogen energy, as a clean, efficient, and renewable energy carrier, has received widespread attention. Among various hydrogen production technologies, photocatalytic hydrogen production has become a research hotspot in the field of hydrogen energy due to its use of solar energy to directly decompose water into hydrogen gas, which has the characteristics of being green, efficient, and sustainable. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), as a polymer semiconductor photocatalyst, is considered an ideal material for photocatalytic hydrogen production due to its unique physical and chemical properties, such as visible light response, high stability, and low cost. However, how to design and synthesize efficient $g\text{-C}_3\text{N}_4$ materials remains a major challenge. On the one hand, the high photogenerated carrier complexation rate of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ limits its photocatalytic performance; on the other hand, its small specific surface area leads to insufficient photogenerated reaction sites, which further restricts its application in photocatalytic hydrogen production. Therefore, it is of great significance to develop novel structures and composite strategies to optimize the performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. In this paper, a sulfur-doped tubular $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /lamellar ZnIn_2S_4 composite was successfully constructed using a supramolecular self-assembly synthesis strategy and hydrothermal reaction. By finely tuning the synthesis conditions, the uniform doping of sulfur in tubular $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was achieved, and a stable type II heterojunction structure was formed with layered ZnIn_2S_4 . The experimental results show that sulfur doped tubular $g\text{-C}_3\text{N}_4$ has a large specific surface area, providing more active sites for photocatalytic reactions, thereby promoting the generation and transfer of photo generated electron hole pairs, and significantly improving the crystallinity of the material, enhancing its reducing ability, and further improving its photocatalytic performance. When forming a type II heterojunction with ZnIn_2S_4 , the light-absorbing ability of the composite was significantly enhanced. This structure not only broadens the light absorption range of the material, but also effectively promotes the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs. In the type

Received: 2025-01-14; Revised: 2025-02-19

* Corresponding author. E-mail: chengzhang@hust.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52076090).

国家自然科学基金(52076090)资助

II heterojunction, the photogenerated electrons and holes are able to migrate rapidly along the energy band gradient, which reduces the carrier complexation and thus greatly enhances the photocatalytic hydrogen production performance. After systematic testing, the 10% sulfur-doped tubular g-C₃N₄/layered ZnIn₂S₄ composites exhibit excellent photocatalytic hydrogen production performance with a hydrogen production rate of 1.64 mmol/(g·h). This value is 82 and 2.3 times higher than that of sulfur-doped tubular g-C₃N₄ and layered ZnIn₂S₄ alone, respectively. This significant performance improvement indicates that the bottleneck problem of g-C₃N₄ material in photocatalytic hydrogen production can be effectively improved through morphology control, sulfur doping, and the construction of type II heterojunction strategies, providing new ideas and methods for the development of efficient photocatalytic hydrogen production materials. In the future, further optimization of the structure and composition of the composites is expected to achieve higher photocatalytic hydrogen production efficiency and promote the sustainable development of hydrogen energy technology.

Key words: catalyst; composites; hydrogen production; g-C₃N₄; ZnIn₂S₄

氢气具有清洁无污染和高热值等优点,是最具潜力的二次能源^[1]。中国是世界第一产氢大国,2022年产量为3781万吨,预计到2030年产量将超过5000万吨^[2]。目前,制氢技术可分为热化学制氢、电化学制氢和光催化制氢等^[3]。其中,光催化制氢是一种清洁且可持续的方法,利用阳光和水生产氢气,对环境的影响小,其关键在于研发高效的光催化剂^[4-6]。目前,光催化剂的效率受到可见光利用效率低和电子-空穴易复合等问题的限制^[7]。针对以上问题,研究人员采用形貌调控^[8]、元素掺杂^[9]和构建异质结^[10]等不同策略,对光催化剂进行改性研究,以提高催化剂的光催化效率。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因其具有良好的光热稳定性、可见光响应和合适的禁带宽度等特点,是公认的绿色、廉价的光催化剂之一^[11-12]。然而由于g-C₃N₄高电子-空穴复合率和活性位点少等缺点,导致其催化活性较差^[13-14]。为了提升g-C₃N₄的光催化活性,Liu等^[15]制备了空心纳米管状g-C₃N₄,其产氢速率为421.3 μmol/(g·h),是块状g-C₃N₄的23倍,光催化活性明显提升。Hoang等^[16]通过调节水热时间调控g-C₃N₄的形貌,研究发现,随着水热时间的延长,样品的形态由层状转变为管状,制氢速率由25.91 mmol/(g·h)增加至43.91 mmol/(g·h)。由此可见,管状g-C₃N₄具有较为优异的产氢性能。此外,研究人员还通过元素掺杂提高g-C₃N₄光催化活性。Li等^[17]在块状g-C₃N₄中引入硫掺杂,发现通过掺入适量的硫,可明显提高g-C₃N₄在紫外线和可见光照射下的光催化效率。Shi等^[18]使用超分子自组装方法在180℃水热24h条件下成功合成了硫掺杂管状g-C₃N₄,发现硫掺杂后会

提升光催化制氢效率,表观量子效率高达7.8%,光催化性能得到提升。研究人员还通过构建异质结构提升g-C₃N₄的光催化活性。ZnIn₂S₄作为典型的三元金属硫化物,由于具有较强的可见光吸收能力和合适的带隙,在光催化领域被广泛研究^[19]。Li等^[20]通过水热法在g-C₃N₄纳米片表面生长ZnIn₂S₄构建异质结构,所制备的g-C₃N₄/ZnIn₂S₄复合材料降解亚甲基蓝的降解速率常数为0.0661 min⁻¹,分别是g-C₃N₄和ZnIn₂S₄的6.89倍和7.39倍。Behera等^[21]合成g-C₃N₄纳米片/ZnIn₂S₄异质结构,研究发现,随着g-C₃N₄掺混比例增加,光催化降解活性先升高后降低。通过以上分析,形貌结构由块状变为管状、硫掺杂和与ZnIn₂S₄形成异质结构均能提升g-C₃N₄光催化活性。但是目前同时应用这三种改性策略用于光催化制氢的研究报道还极少。一方面,目前大多数管状g-C₃N₄是通过模板法合成的,但其具有步骤复杂、造成二次污染等局限性;另一方面,II型异质结虽然可以实现有效的电荷分离,但主要缺点是在电荷转移过程中,电荷载流子的氧化还原能力减弱。因此,利用合成简单且对环境友好的超分子自组装策略合成元素掺杂的管状g-C₃N₄,与ZnIn₂S₄形成能带可调的II型异质结是一个重要的挑战。

本研究通过超分子自组装和水热反应法制备了S掺杂管状g-C₃N₄/层状ZnIn₂S₄异质结光催化剂,并对其物相、结构、光吸收能力、元素化学态和光电性能进行表征分析,通过光催化水制氢实验测试S掺杂管状g-C₃N₄/层状ZnIn₂S₄复合材料的可见光光催化性能,并结合表征结果对其光催化可能存在的机理进行分析,为构建新型高效光催化剂提供新的思路。

1 实验部分

1.1 材料及合成

1.1.1 材料

硝酸铟 $[\text{In}(\text{NO}_3)_3]$, 硝酸锌六水合物 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2), 三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), 三聚硫氰酸 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$), 三乙醇胺 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$), 均购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 并且所有化学试剂的纯度均为分析纯, 不经进一步纯化和处理可直接使用。

1.1.2 块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的合成

将装有 5 g 三聚氰胺的坩埚放进管式炉内, 通入 N_2 以排除多余的空气, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 下煅烧 4 h, 待温度降至室温时, 收集产物并研磨, 得到淡黄色 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 固体, 记为 CN。

1.1.3 硫掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的合成

通过超分子自组装合成策略制备了硫掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 记为 STCN。具体过程如下: 将 1 mmol $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 与 1 mmol $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$ 分散在 60 mL 去离子水中, 搅拌片刻, 将所得混合溶液置于 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 并在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 24 h。将得到的前驱体用水和乙醇洗涤数次, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥。将前驱体置于管式炉内, 通入 N_2 以排除多余的空气, 并在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 下煅烧 4 h, 获得 STCN 粉末。管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在不添加 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$ 的实验条件下合成, 记为 TCN。

1.1.4 硫掺杂管状 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结及 ZnIn_2S_4 的合成

分别将 20、39.8 和 79.6 mg STCN 加入到 60 mL 去离子水中, 超声溶解 30 min, 依次加入 0.2814 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5692 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 搅拌 1 h 后再加入 0.5686 g 硫代乙酰胺 (TAA), 继续搅拌 30 min。将溶液倒入 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 并在 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h。冷却后, 通过离心收集产物, 用去离子水和乙醇交替反复清洗后, 将最终产物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥过夜, 获得 STCN/ZIS 复合物。制备的不同质量比的 STCN/ZIS 复合材料分别标记为 $x\%\text{STCN/ZIS}$ ($x=5、10、20$), x 表示 STCN 与 ZIS 的质量比。为了比较, 在相同的反应条件下合成原始层状 ZnIn_2S_4 样品, 而不引入 STCN, 并标记为 ZIS。在相同的反应条件下用 39.8 mg CN 和 39.8 mg TCN 代替 39.8 mg STCN, 合成 CN/ZIS 和 TCN/ZIS。图 1 为样品的制备过程示意图。

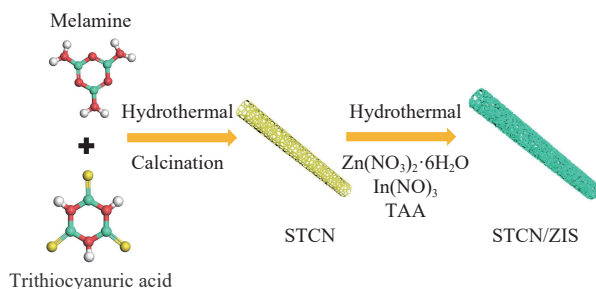


图 1 STCN/ZIS 复合材料的制备过程示意图

Figure 1 Preparation process of STCN/ZIS composites

1.2 表征测试

X 射线衍射 (XRD) 是采用日本 Rigaku SmartLab SE ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 45 keV , 200 mA , 扫描速率为 $2(^\circ)/\text{min}$) 完成的。样品的形态由扫描电子显微镜 (SEM, 德国 ZEISS GeminiSEM 300) 和透射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL JEM-F200) 观察。X 射线光电子能谱 (XPS) 采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 分析。紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 是使用日本 Shimadzu UV-3600i Plus 进行测试得到。使用全自动比表面积及孔隙度分析仪 (Micromeritics ASAP 2460) 测量了比表面积和孔隙结构, 并通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程进行评估。傅里叶红外光谱 (FT-IR) 是由美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20 测试获得。电化学阻抗谱 (EIS) 和瞬态光电流响应是在上海辰华仪器有限公司 CHI760E 电化学工作站完成的。

1.3 性能测试

1.3.1 光电性能测试

材料的光电性能分析实验中的电化学工作站使用标准的三电极体系, 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 电解液为 $0.2\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液。工作电极的制备方法如下: 称取 10 mg 粉末分散在 1 mL 超纯水/乙醇混合溶液中, 再加入 $50\text{ }\mu\text{L}$ 全氟树脂 (Nafion) 溶液, 超声 30 min 形成均匀悬浮液, 取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 滴在掺锡氧化铟 (ITO) 玻璃基板上, 室温晾干后进行光电测试。

1.3.2 光催化制氢性能测试

将 20 mg 光催化剂分散于 100 mL 的 20% 三乙醇胺水溶液中, 超声 15 min。在实验之前, 通入高纯氩气将反应溶液以完全除去空气, 用 300 W 氙灯照射, 每 30 min 的 H_2 产量通过气相色谱仪 (GC-7890) 测量。为了测试样品的稳定性, 进行了五个连续的光催化反应, 第一轮试验结束后, 打开反应器, 放置一段时间后, 再次使用高纯氩气脱

气,开始新一轮制氢试验,通过气相色谱仪分析产氢情况。

2 结果与讨论

2.1 材料的微观结构

为了获得样品的空间形态、尺寸和分布的信息,使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对样品进行了测试,如图 2 所示。CN(图 2(a)) 为不规则块状结构,且团聚严重。图 2(b) 为前驱体的 SEM 图像,由图 2(b) 可以明显看到它具有良好的棒状结构,这是由于在三聚硫氰酸的水热过程中,部分三聚氰胺会原位转化为氰尿酸。所得的氰尿酸与剩余的三聚氰胺和三聚硫氰酸通过氢键结合,并分子自组装形成管状超分子中间体,这种结构的改变主要归因于三聚氰胺和三聚硫氰酸物质的量比会影响氢键在分子间排列中的调控作用以及 pH 值会影响氢键方向性^[22-23]。STCN(图 2(c)) 表现出中空的多孔管状结构,这是由于在煅烧过程中富硫的三硫氰尿酸随着温度的升高分解成 S、

CS₂ 和 H₂S 气体,导致中空多孔纳米管的最终形成^[18]。ZIS(图 2(d)) 由丰富的褶皱薄层状纳米片堆积而成,其尺寸大小较均一,这种结构对块体层状结构而言,具有较大的比表面积,暴露更多的边缘活性位点^[24]。在 STCN 基体上生长层状 ZIS 后,10% STCN/ZIS 的形貌变为表面平滑的管状结构,这是由于表面孔洞被层状 ZIS 覆盖(图 2(e))。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)(图 2(f)) 显示了 $d=0.325$ nm 的晶格间距,对应于 ZIS 的 (102) 面^[21],表明 STCN 和 ZIS 紧密连接,同时可以看到 STCN 和 ZIS 清晰的接触界面,这可以促进光生电子-空穴在两个半导体之间的有效转移,证明了 STCN/ZIS 异质结的形成。图 2(g) 为高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像(HAADF-STEM),结合元素映射谱图(图 2(h)-(l)) 可以看出, C、N、S、In 和 Zn 元素的空间分布均匀,表明层状 ZIS 均匀分布在 STCN 表面,这进一步证实了复合样品的成功制备。

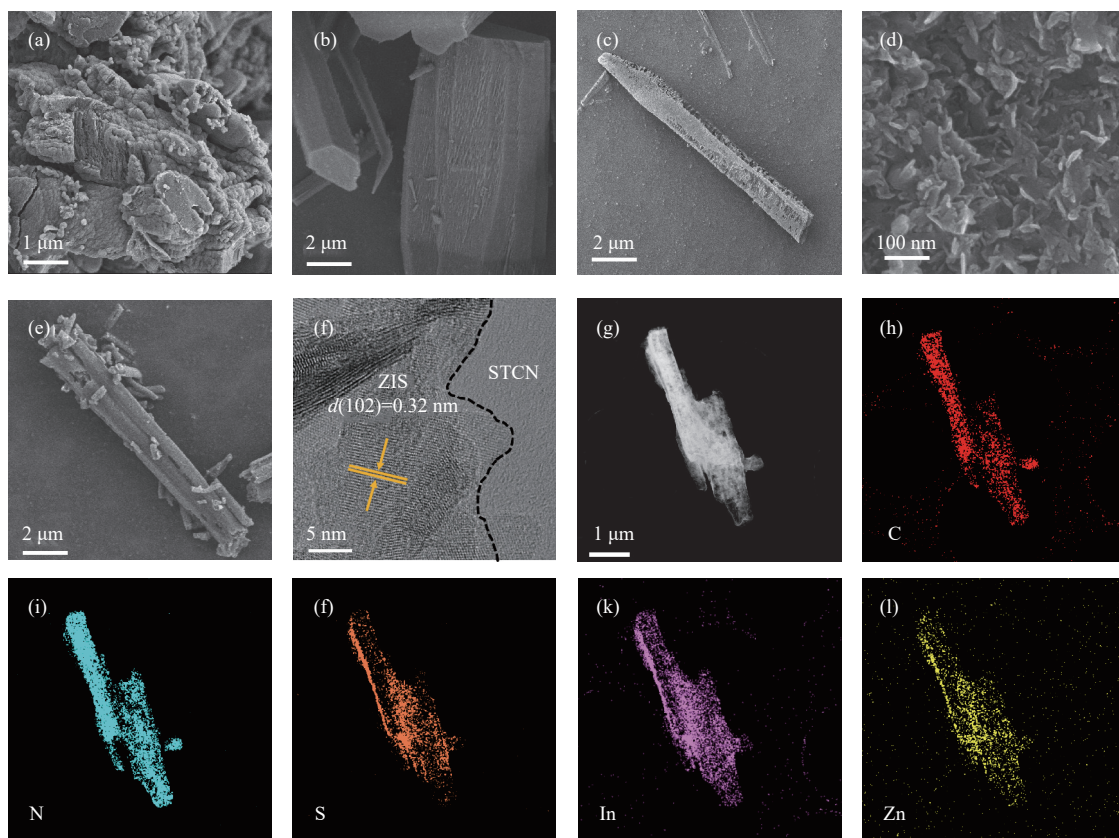


图 2 (a) CN、(b)前驱体、(c) STCN、(d) ZIS 和(e) 10%STCN/ZIS 的 SEM 图像、(f)–(l) 10%STCN/ZIS 的 TEM 图像、HAADF-STEM 和元素映射图像

Figure 2 SEM diagram of (a) CN, (b) precursor, (c) STCN, (d) ZIS and (e) 10%STCN/ZIS, (f)–(l) TEM diagram, HAADF-STEM diagram and element mapping diagram of 10%STCN/ZIS

2.2 XRD 及 FT-IR 表征

为了探索所制备的复合光催化剂的纯度和相结构,采用 X 射线衍射分析了样品的结构。图 3 分别为 CN、STCN、ZIS 及不同 STCN 含量样品的 XRD 和 FT-IR 谱图。STCN 的 13.1° 和 27.7° 两个典型特征峰分别对应 (100) 和 (002) 晶面,这是由于周期性面内三嗪堆叠和共轭芳族体系的层间填充^[12]。STCN 的 (002) 主峰相较于 CN,向着更大的角度偏移,表明 S 掺杂导致晶格畸变,这意味着 STCN 中存在晶格缺陷,有利于光生电子-空穴对的分离^[25]。同时,STCN 的 (002) 峰更尖锐,表明材料的结晶性得到提升^[26]。对于 ZIS,在 21.6°、27.8°、47.6°、52.1°、56.5° 有明显的特征峰,分别对应 (006)、(102)、(110)、(116) 和 (022) 晶面,与 ZnIn₂S₄ 的 (JCPDS No.65-2023) 标准 PDF 卡片一致,为六方相 ZnIn₂S₄ 晶体^[27]。此外,STCN/ZIS 复合材料中所有的 XRD 峰与 ZnIn₂S₄ 相似,但没有检测到 STCN 的特征峰,这可能是由于 STCN 在 27.7° 的主峰与 ZIS 主峰重叠。此外,在所有样品中都没有发现与硫有关的特征峰,这表明 C-S 键在 STCN 中分布相对均匀。XRD 谱图中没有出现

其他杂峰,表明 STCN/ZIS 复合材料制备成功,且具有良好的纯度。为了进一步确认 STCN/ZIS 复合材料中 STCN 是否存在及样品的官能团信息,进行了傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征,结果表明,5%STCN/ZIS 的特征峰与 ZIS 的特征峰更为接近,没有显示出 STCN 的峰,这可能是由于 STCN 的含量较低。随着 STCN 含量的增加,STCN 与 ZIS 特征峰重叠,且 STCN/ZIS 样品的曲线与 STCN 无明显差异,表明 STCN 与 ZIS 结合良好。此外,STCN/ZIS 复合材料 801 cm⁻¹ 处的特征峰强度略低于 STCN,这是因为 STCN 覆盖有一层 ZIS,从而削弱了峰的强度。同时还进行了 STCN 和 ZIS 的官能团分析,801 cm⁻¹ 处的峰是稠合的七嗪杂环 (C₆N₇) 的特征峰,在 1700–1200 cm⁻¹ 处的峰是 S-三嗪衍生物的特征峰,在 3500–3300 cm⁻¹ 处的峰是由 NH₂ 或 NH 基团的拉伸震动产生的特征峰,对于纯 ZIS,3420 和 1618 cm⁻¹ 处的峰对应于羟基的拉伸震动^[28]。在 FT-IR 分析中没有发现含 S 的键,这可能归因于这些峰的重叠和低 S 含量^[29]。这些结果进一步表明 STCN/ZIS 复合材料的成功构建。

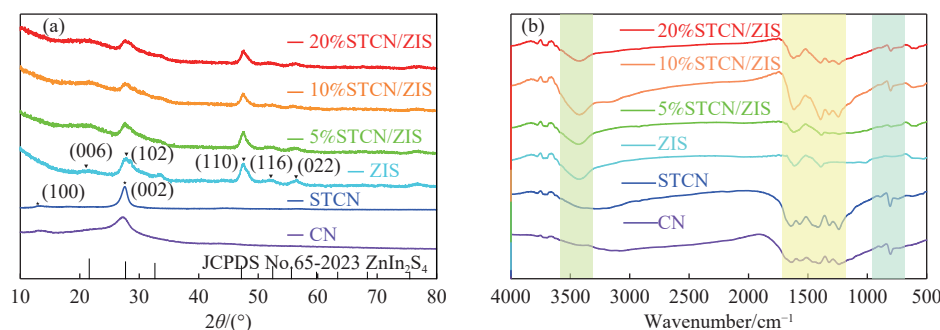


图 3 样品的 XRD 谱图(a)和 FT-IR 谱图(b)

Figure 3 XRD patterns of the samples (a), FT-IR spectra of the samples (b)

2.3 N₂ 吸附-脱附表征

为了得到样品结构性质的变化,采用氮气吸附-脱附法研究了 CN、STCN、ZIS 和 10%STCN/ZIS 材料的结构特性,如图 4 所示。样品均具有 IV 型吸附等温线和 H3 回滞环特征,证明了其具有介孔结构^[28]。CN、STCN、ZIS 和 10%STCN/ZIS 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算的比表面积分别为 8.47、25.12、129.84 和 128.86 m²/g, STCN 的比表面积大于 CN 的比表面积,这是由于样品的形

貌发生了变化。10%STCN/ZIS 的比表面积大于 STCN 的比表面积,可能是由于合成过程中大孔坍塌成更多的小孔,导致了比表面积增大,这可以提高光的利用效率,提供足够的反应位点。从图 4(b) 可见,10%STCN/ZIS 的孔径主要分布在 2–10 nm,这是由于复合材料的特殊管状形状和层状堆积产生的间隙造成的。此外,10%STCN/ZIS 在 3.9 nm 处表现出很大的锐度,表明其具有较大的有效吸附体积,这有利于水分子的吸附和活化。

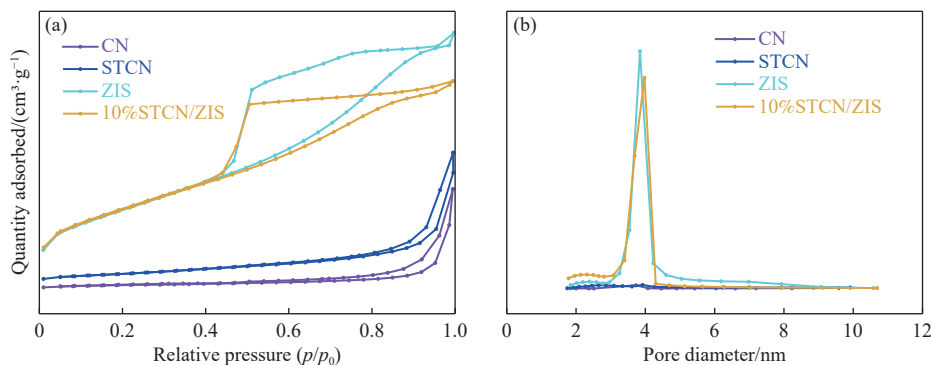


图4 氮气吸附-脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Figure 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plot (a), pore size distribution (b)

2.4 XPS 表征

为了获得复合材料的表面组成和价态, 采用

X 射线光电能谱 (XPS) 对复合材料的化学状态进行了表征, 如图 5 所示。

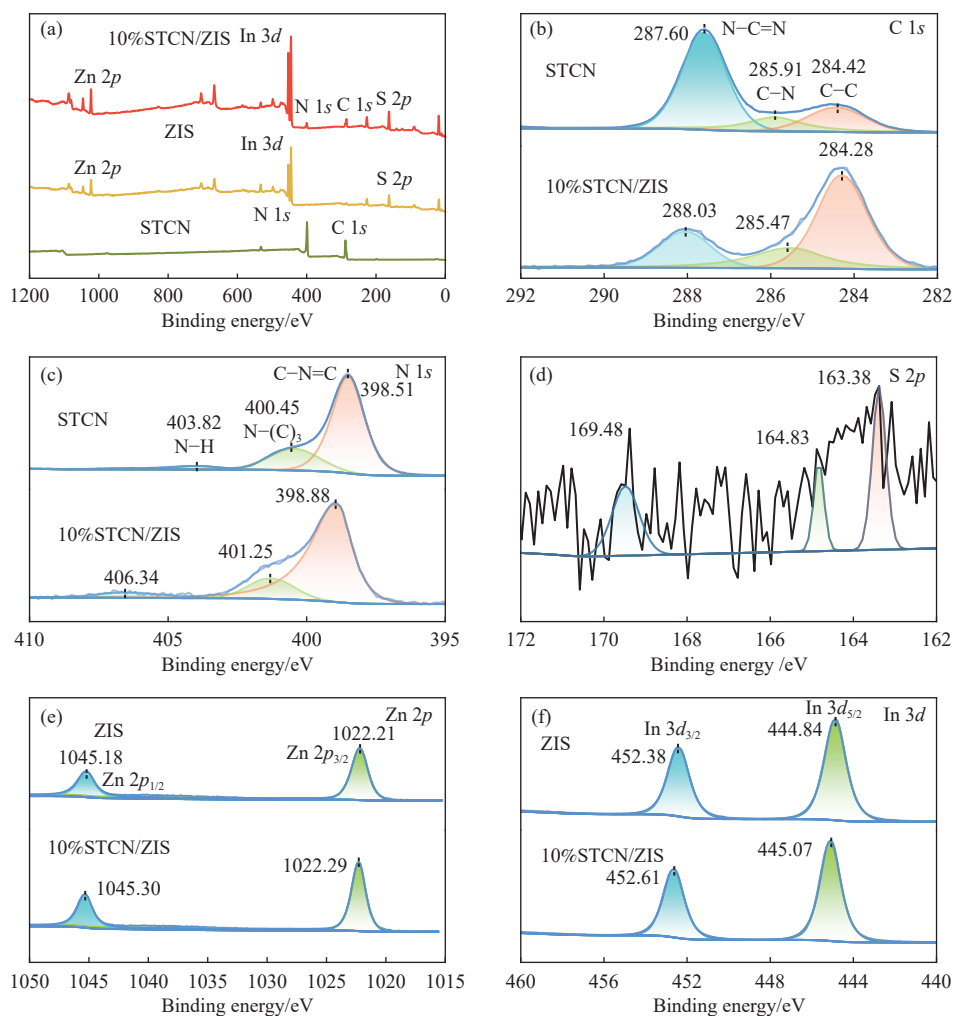


图5 CN、ZIS 和 10%STCN/ZIS 的 XPS 光谱谱图

Figure 5 XPS spectra of the CN, ZIS and 10%STCN/ZIS: Survey spectra (a), C 1s (b), N 1s (c), S 2p (d), Zn 2p (e) and In 3d (f)

在图 5(a) 中, 10%STCN/ZIS 样品具有 STCN 和 ZIS 的所有特征峰, 证实了 C、N、S、In 和 Zn 元素的存在, 而在 STCN 的光谱中没有明显的 S 峰, 可见, 这是由于它的含硫量较低。还对样品进行

高分辨率 XPS 测试。STCN 和 10%STCN/ZIS 的 C 1s 光谱如图 5(b) 所示, 出现在 287.60、285.91 和 284.42 eV 的特征峰分别对应 sp^2 (N-C=N)、C-N 键和石墨物质中的 C-C 键^[30]。STCN 和 10%STCN/ZIS

的 N 1s 光谱如图 5(c) 所示, 出现在 403.82、400.45 和 398.51 eV 的三个特征峰分别对应氨基 (-N-H)、N-(C)₃ 和 sp^2 杂化氮 (C-N=C)^[31]。在图 5(d) 当中, STCN 的 S 2p 光谱由 169.48、164.83 和 163.38 eV 的三个峰组成, 163.38 和 164.83 eV 处的两个主峰表明材料中的 S 通过取代晶格氮形成 S-C 键, 在 169.48 eV 的峰对应于 S-O 键^[25]。ZIS 和 10%STCN/ZIS 的 Zn 2p 和 In 3d 光谱如图 5(e)-(f) 所示, Zn 2p 在 1045.18 和 1022.21 eV 处的特征峰、In 3d 在 452.38 和 444.84 eV 的特征峰分别对应 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2}、In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2}^[32]。与纯 STCN 相比, 10%STCN/ZIS 的 N 1s 向更高结合能位置移动, 这可能是由于 STCN 中 sp^2 -C 的高电负性; 与 ZIS 相比, 10%STCN/ZIS 的 Zn 2p 和 In 3d 结合能位置向较高方向轻微移动, 表明在复合物中电子从 ZIS 转移到 STCN。上述结果进一步证实了 STCN 和 ZIS 形成异质结, 有利于光生电子-空穴的分离和传输, 从而提高了复合材料的光催化活性。

2.5 光催化制氢性能

为了测试不同材料的光催化制氢性能, 对样品进行了光催化制氢测试, 得到了制氢量 (图 6(a)) 和制氢速率 (图 6(b))。在可见光条件下, 所制

备的样品的 H₂ 产量显示出线性上升趋势。CN 和 TCN 几乎不产生氢气, STCN 有略微提升, 为 0.02 mmol/(g·h), STCN/ZIS 复合材料的制氢速率高于 CN/ZIS 与 TCN/ZIS, 这是由于 S 掺杂的管状结构不仅具有较高的比表面积还有很强的电子还原能力。ZIS、CN/ZIS、TCN/ZIS、5%STCN/ZIS、10%STCN/ZIS 和 20%STCN/ZIS 的制氢速率分别为 0.70、1.01、1.12、1.07、1.64 和 1.22 mmol/(g·h), 10%STCN/ZIS 的制氢速率最高, 分别是 STCN 和 ZIS 的 82 倍和 2.3 倍, 这是因为在层状 ZIS 和 STCN 两种材料之间形成了一个确定的界面, 这加速了光生载流子的迁移速率并抑制了电荷复合。复合材料中 STCN 的质量比例较高时, 制氢速率降低, 这是因为异质结中 STCN 的电荷复合中心过多会降低制氢性能。相比之下, 当 STCN 的质量比例较低时, 过多的 ZIS 覆盖 STCN, 掩盖反应位点并影响光吸收能力, 也会导致制氢性能下降。为了测试光催化剂的稳定性, 对 10%STCN/ZIS 复合材料进行连续五次循环制氢实验, 如图 6(c) 所示。五次循环后, 10%STCN/ZIS 产氢并未明显减弱, 这表明, 10%STCN/ZIS 在光催化制氢中具有良好的稳定性。

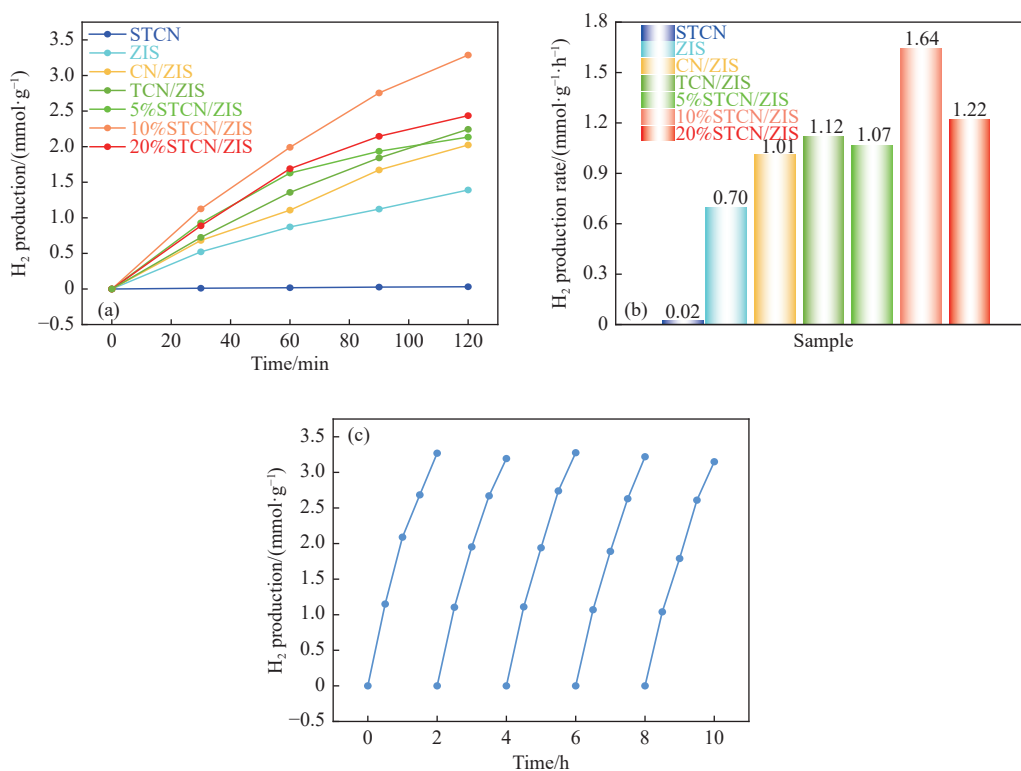


图 6 不同光催化剂的产氢量(a)、光催化剂的产氢速率(b)和 10%STCN/ZIS 的循环产氢性能(c)

Figure 6 Hydrogen production of different photocatalysts (a), hydrogen production rate of different photocatalysts (b), cyclic hydrogen production performance of 10% STCN/ZIS (c)

2.6 光学性质研究

为了分析样品的光学吸收性质,通过紫外漫反射光谱在 200–800 nm 检测所制备催化剂的光吸收能力。如图 7(a) 所示,纯 ZIS 的吸收边为 615 nm,在 300–600 nm 处有明显的特征吸收峰,表明在紫外光和可见光区域都有很强的光吸收能力。STCN 的吸收波长较 CN 略微蓝移,这是由于量子限制效应引起的,但是光吸收能力并不是影响光催化性能的唯一因素,还必须考虑电荷分离效率等多方面因素^[33]。与纯 STCN 相比,STCN/ZIS 复合材料

的吸收波长在可见光区发生明显红移,拓宽了光谱吸收范围,具有良好的可见光响应,可以吸收更多的光子用于光催化反应,这是由于层状 ZIS 负载在 STCN 表面后,两者之间形成异质结构。随着 STCN 质量比的增加,STCN/ZIS 复合材料的吸收波长出现轻微蓝移,并且吸收值有所下降,这是因为 STCN 的光吸收能力较差,过多含量的 STCN 会影响复合材料对可见光的吸收能力。此外,基于紫外-可见吸收光谱,通过应用 Kubelka-Munk 方程估算 CN、STCN 和 ZIS 的带隙 (E_g):

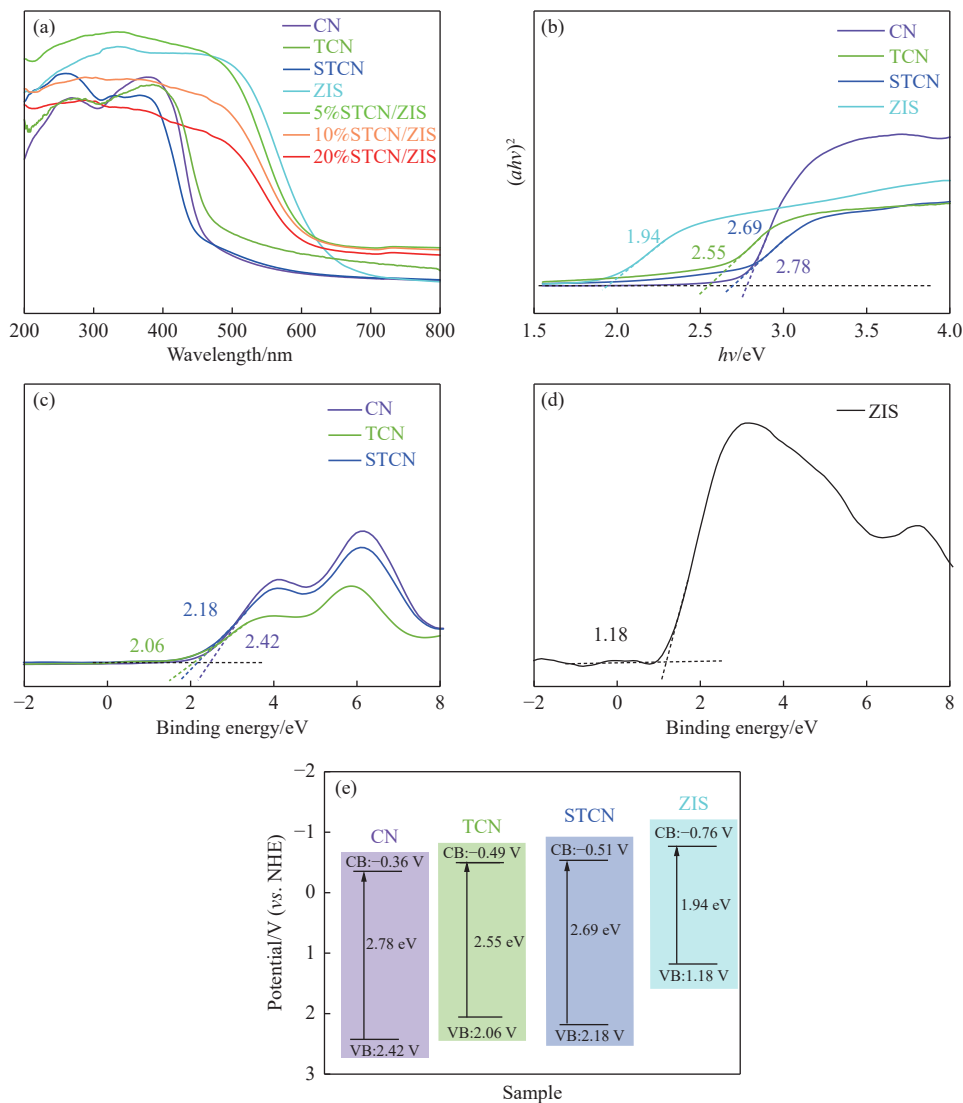


图 7 样品的紫外-可见漫反射光谱谱图(a)、光学带隙分布(b)、VB XPS 谱图(c)、(d)和能带结构(e)
Figure 7 UV-vis diffuse reflectance spectra of the samples (a); Optical bandgap distribution (b); VB XPS spectra of samples (c), (d); Energy band structure diagram (e)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中: E_g 为带隙, α 为吸收系数, A 为常数, h 为普朗克常数, ν 为光频率, n 取决于半导体的光学跃

迁类型(直接带隙取值为 1/2, 间接带隙取值为 2)^[27]。如图 7(b) 所示, CN、TCN、STCN 和 ZIS 的带隙分别为 2.78、2.55、2.69 和 1.94 eV。材料的价

带 (VB) 由 VB XPS 光谱获得 (图 7(c)、(d)), CN、TCN、STCN 和 ZIS 的 VB 分别为 2.42、2.06、2.18 和 1.18 V。

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

式中: E_{CB} 和 E_{VB} 分别为半导体的导带和价带电位, 可以计算得到 CN、TCN、STCN 和 ZIS 的 CB 分别为 -0.36、-0.49、-0.51 和 -0.76 V。能带结构如图 7(e) 所示, 由于形貌改变和 S 掺杂的协同效应, STCN 的 CB 电位比 CN 的更低, 说明电子的还原能力更强, 这可以提供足够的电势以进一步驱动光催化制氢反应。

2.7 光电性能

为了研究复合光催化剂和原始材料的光生电子-空穴分离效率, 进行了瞬态光电流响应和电化学阻抗谱测试, 如图 8 所示。图 8(a) 为 CN、STCN、ZIS 和 10%STCN/ZIS 的在可见光照射下 ($\lambda > 420$ nm) 的六次开/关循环的瞬时光电流响应。

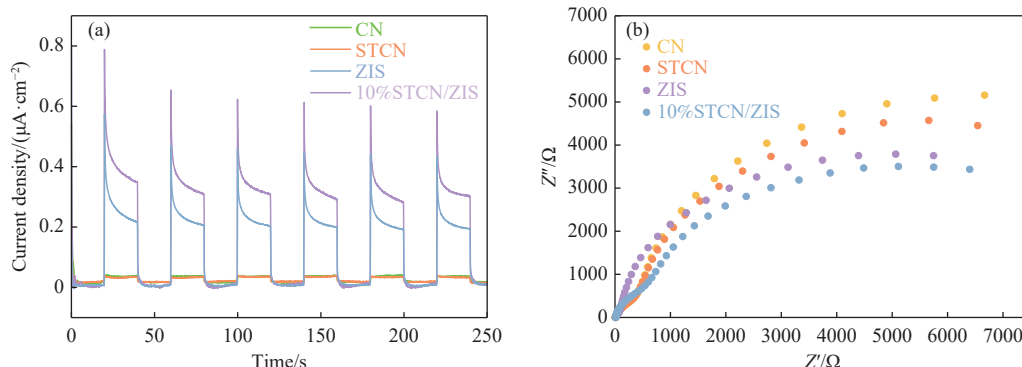


图 8 样品的阻抗测试(a)和瞬态光电流响应(b)

Figure 8 Impedance testing of samples (a) and transient photocurrent response (b)

2.8 光催化机理

根据以上实验和测试结果分析, 提出了 STCN/ZIS 复合材料的光催化制氢机理。与 CN 相比, STCN 具有较高的结晶度并存在晶格缺陷, 有利于光生电子-空穴对的分离, 具有较高的比表面积, 能够提高光的利用效率, 提供足够的反应位点, 而且具有更强的还原能力, 为形成高效异质结奠定基础。根据能带结构图, STCN 与 ZIS 可能形成了 II 型异质结, 如图 9 所示。在可见光照射下, STCN 和 ZIS 的电子被激发, 从价带 (VB) 跃迁至导带 (CB) 上, 产生光生电子-空穴对。

CN、STCN 的瞬态光电流密度较低, 对应了较低的制氢速率。10%STCN/ZIS 的瞬态光电流密度高于纯 ZIS 和 STCN, 表明 10%STCN/ZIS 具有较高的光生电子-空穴分离效率, 这是因为 STCN 和 ZIS 形成的界面可以提高电荷转移能力, 从而显著提升光催化制氢活性。为了进一步测试电荷分离效率, 还测量了这些样品的电化学阻抗谱 (EIS), 电化学阻抗越小, 电荷的转移效率越高, 即光催化制氢活性越高, 结果如图 8(b) 所示, 各样品的 EIS Nyquist 曲线的圆弧半径按以下顺序增加: 10%STCN/ZIS < ZIS < STCN < CN, STCN 的电化学阻抗的弧径小于 CN, 说明形貌改变和 S 掺杂的协同作用能提高电荷转移能力。10%STCN/ZIS 的电化学阻抗的弧径最小, 说明两者的复合有效减小了电子-空穴转移的电阻, 形成异质结后比单一物质有更强的电荷转移能力。上述结果与光催化制氢性能相符。

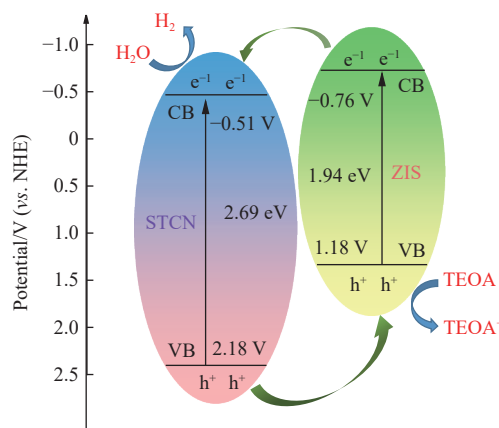


图 9 样品的光催化反应机理示意图

Figure 9 Photocatalytic reaction mechanism of the samples

ZIS的CB(-0.76 V)比STCN的CB(-0.51 V)负,STCN的VB(2.18 V)比ZIS的VB(1.18 V)正,界面紧密接触且带隙匹配的II型异质结会促进了电子的迁移,在电势差的作用下^[34],ZIS的CB上的电子转移到STCN的CB上并与H₂O反应生成H₂,而STCN的VB上的空穴转移到ZIS的VB上并与TEOA发生氧化反应,这有效抑制了光生电子和空穴的复合,实现光生电子和空穴的有效分离。

3 结论

本研究利用超分子自组装合成策略和水热反应法制备了STCN/ZIS复合材料,得到了一种II型异质结,提升了材料的光催化制氢性能。本研究提出的制备方法简便可行,对于合理设计和构建光催化体系中的高效传输通道,设计低成本、高性能的光催化剂具有重要意义。

通过超分子自组装合成策略合成了STCN,利用形貌调控和S掺杂的协同效应,导致晶格畸变,增强了材料的结晶度,比表面积由8.47 m²/g增加至25.12 m²/g,能够提供足够的反应位点。通过水热法,层状ZIS在STCN表面生长,这种设计合理

的管状结构使材料的比表面积由25.12 m²/g增加至128.86 m²/g,而且两者之间形成异质结,促进光生电子-空穴有效转移。

STCN/ZIS复合材料中STCN的质量比会影响复合材料的光催化制氢性能,通过实验测得,最佳复合比例为10%STCN/ZIS,其光催化剂制氢速率为1.64 mmol/(g·h),分别是STCN(0.02 mmol/(g·h))和ZIS(0.70 mmol/(g·h))的82倍和2.3倍,且高于CN/ZIS(1.01 mmol/(g·h)),在未使用氯铂酸溶液的实验条件下制氢性能已达到较高水平。进行五次循环光催化反应后,产氢速率几乎不变,具有良好的稳定性。

通过机理分析,S掺杂导致能带结构变化,CB位置由-0.49 V变为-0.51 V,提高了材料的还原能力,两种材料由于匹配的能带位置形成了II型异质结构,ZIS的CB上的电子转移到STCN的CB上并与H₂O反应生成H₂,而STCN的VB上的空穴转移到ZIS的VB上并与TEOA发生氧化反应,提高了光生电子-空穴分离效率,从而增强光催化制氢活性。

参考文献

- [1] 李建林,梁忠豪,李光辉,等.太阳能制氢关键技术研究[J].太阳能学报,2022,43(3):2-11.
(LI Jianlin, LIANG Zhonghao, LI Guanghui, et al. Research on key technologies for solar hydrogen production[J]. J Sol Energy, 2022, 43(3): 2-11.)
- [2] YANG L, WANG S, ZHANG Z, et al. Current development status, policy support and promotion path of china's green hydrogen industries under the target of carbon emission peaking and carbon neutrality[J]. Sustainability, 2023, 15(13): 10118.
- [3] ZHANG L, JIA C, BAI F, et al. A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies[J]. Fuel, 2024, 355: 129455.
- [4] ZHAO C, SUN Y, JI Q, et al. Recent advances of bimetallic sulfides-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production[J]. Energy Technology, 2024, 12(8): 2400393.
- [5] 赵坦. 基于分子修饰 g-C₃N₄ 基催化剂及其光催化产氢性能的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
(ZHAO Tan. Study on molecularly modified g-C₃N₄-based catalysts and their photocatalytic hydrogen production performance[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.)
- [6] 杨杰,陈香,刘昌昊,等.光催化技术在能源环境中的应用[J].太阳能,2024,(7):50-61.
(YANG Jie, CHEN Xiang, LIU Changhao, et al. Development and application of photocatalytic technology in energy and environment[J]. Sol Energy, 2024, (7): 50-61.)
- [7] 吴优. g-C₃N₄ 基光催化制氢材料的第一性原理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
(WU You. First-principles study of g-C₃N₄-based photocatalytic materials for hydrogen production[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.)
- [8] DONG Z, YANG T, ULLAH I, et al. The influence of morphological changes on the physicochemical and optical properties of g-C₃N₄[J]. Ceram Int, 2024, 50(10): 17882-17889.
- [9] ISMAEL M. One-step ultrasonic-assisted synthesis of Ni-doped g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Inorg Chem Commun, 2023, 151: 110607.
- [10] SHI J, ZHENG B, MAO L, et al. MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme (S-scheme) system derived from MoS₂/melamine dual precursors for enhanced photocatalytic H₂ evolution driven by visible light[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(3): 2927-2935.
- [11] 张佩,高莉宁,丁思晴,等. g-C₃N₄/TiO₂ 异质结光催化剂的制备及其对 NO 的降解性能[J]. 化工进展, 2024, 44(4): 1-13.
(ZHANG Pei, GAO Lining, DING Siqing, et al. Preparation of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts and their NO degradation performance[J]. Huagong Jinzhan, 2024, 44(4): 1-13.)
- [12] 李晓莉. g-C₃N₄ 表面氨基化改性光催化增强机制[J]. 复合材料学报, 2024, 41(6): 3070-3078.
(LI Xiaoli. Photocatalytic enhancement mechanism of g-C₃N₄ surface amination modification[J]. Fuhe Cailiao Xuebao, 2024, 41(6): 3070-3078.)
- [13] HUANG Y, XIE J, ZHANG J, et al. Preparation of carbon/Fe-doped g-C₃N₄ and study on its photocatalytic hydrogen production performance[J].

- J Mol Struct*, 2024, **1307**: 138043.
- [14] SONG J, ZHANG J, QI K, et al. Exploration of the g-C₃N₄ heterostructure with Ag-In sulfide quantum dots for enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2023, **5**(8): 4134–4144.
- [15] LIU C, WANG W, HU W, et al. Nitrogen vacancy/oxygen dopants designed nanoscale hollow tubular g-C₃N₄ with excellent photocatalytic hydrogen evolution and photodegradation[J]. *J Phys Chem Solids*, 2023, **180**: 111477.
- [16] HOANG T V A, NGUYEN P A, SHIN E W. Effect of morphological modification over g-C₃N₄ on photocatalytic hydrogen evolution performance of g-C₃N₄-Pt photocatalysts[J]. *Catalysts*, 2023, **13**(1): 92.
- [17] LI A, CONG X, QIN H, et al. Experiments and DFT investigation of microwave-assisted sol-gel method prepared S-doped g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic degradation of gaseous toluene[J]. *New J Chem*, 2023, **47**(8): 3910–3920.
- [18] SHI W, CAO L, SHI Y, et al. Environmentally friendly supermolecule self-assembly preparation of S-doped hollow porous tubular g-C₃N₄ for boosted photocatalytic H₂ production[J]. *Ceram Int*, 2023, **49**(8): 11989–11998.
- [19] 代孟. ZnIn₂S₄ 基催化剂的设计、构筑及其光催化活性研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
(DAI Meng. Design and construction of ZnIn₂S₄-based catalyst and its photocatalytic activity[D]. Jinan: Shandong University, 2023.)
- [20] LI Y, CHEN Y, LYU H, et al. Construction of a flower-shaped g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ composite with heterogeneous structural defects for highly efficient photocatalytic degradation of pollutants[J]. *J Photochem Photobiol*, 2024, **457**: 115933.
- [21] BEHERA A, GHOSH A, SRIVASTAVA R. Interfacial charge transfer of B-doped g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ p-n heterojunction for plasticizer bisphenol-A and dye/drug intermediates, 2, 4-dinitrophenol degradation in sunlight[J]. *ChemistrySelect*, 2023, **8**(13): e202204202.
- [22] JIAO Y, LI Y, WANG J, et al. Novel B-N-Co surface bonding states constructed on hollow tubular boron doped g-C₃N₄/CoP for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, **595**: 69–77.
- [23] 李野, 和家佳, 朱传伟, 等. 自组装超分子前驱体制备 g-C₃N₄ 及其光催化分解水产氢的研究[J]. *低碳化学与化工*, 2024, **49**(9): 51–61.
(LI Ye, HE Jiajia, ZHU Chuanwei, et al. Preparation of g-C₃N₄ by self-assembled supramolecular precursors and its photocatalytic decomposition of aqueous hydrogen[J]. *Low-Carbon Chem Chem Eng*, 2024, **49**(9): 51–61.)
- [24] 刘晓燕, 张楠, 汤振国, 等. 表面改性 ZnIn₂S₄ 纳米片及助催化剂 MoS₂ 修饰提高其光催化性能[J]. *材料导报*, 2023, **37**(z1): 37–41.
(LIU Xiaoyan, ZHANG Nan, TANG Zhenguo, et al. Enhancement of photocatalytic performance of surface-modified ZnIn₂S₄ nanosheets and co-catalyst MoS₂ modification[J]. *Cailiao Daobao*, 2023, **37**(z1): 37–41.)
- [25] WANG T, PAN X, HE M, et al. In situ construction of hollow coral-like porous S-doped g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Adv Sci*, 2024, **11**(33): 2403771.
- [26] ALEBACHEW N, MURTHY H C A, GONFA B A, et al. Nanocomposites with ZrO₂@S-Doped g-C₃N₄ as an enhanced binder-free sensor: Synthesis and characterization[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(15): 13775–13790.
- [27] 徐振和, 李泓江, 高雨, 等. In₂O₃/Ag: ZnIn₂S₄ “Type II” 型异质结构材料的制备及可见光催化性能[J]. *化工学报*, 2022, **73**(8): 3625–3635.
(XU Zhenhe, LI Hongjiang, GAO Yu, et al. Preparation and visible photocatalytic properties of In₂O₃/Ag: ZnIn₂S₄ “Type II” heterostructured materials[J]. *Chin J Chem Eng*, 2022, **73**(8): 3625–3635.)
- [28] LIU X, KANG S, YANG G, et al. Interface regulation of ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction for revealing exciton transfer mechanism and enhancing photocatalytic performance[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, **51**: 410–424.
- [29] LIN Y, DIZON G V C, YAMADA K, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄ nanosheets for photocatalysis: Z-scheme water splitting and decreased biofouling[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, **567**: 202–212.
- [30] YAN P, YUAN L, ZHAO N, et al. Constructing novel NaLiTi₃O₇/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalysts to facilitate the separation of charge carriers and study the hydrogen production performance[J]. *New J Chem*, 2023, **47**(31): 14808–14813.
- [31] MAGED S, EL-BORADY O M, EL-HOSAINY H, et al. Efficient photocatalytic reduction of p-nitrophenol under visible light irradiation based on Ag NPs loaded brown 2D g-C₃N₄/g-C₃N₄ QDs nanocomposite[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2023, **30**(55): 117909–117922.
- [32] 张博, 李雪梅, 朱文祺. 新型复合 CdIn₂S₄/ZnIn₂S₄ 异质结的制备及其光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2023, **40**(12): 6649–6659.
(ZHANG Bo, LI Xuemei, ZHU Wenqi. Preparation of novel composite CdIn₂S₄/ZnIn₂S₄ heterojunction and its photocatalytic performance[J]. *Fuhe Cailiao Xuebao*, 2023, **40**(12): 6649–6659.)
- [33] 马香港, 丁远, 张俊格, 等. 改性 g-C₃N₄ 光催化降解双酚 A 的研究进展[J]. *化工进展*, 2024, **43**(11): 6271–6292.
(MA Xianggang, DING Yuan, ZHANG Junge, et al. Progress of photocatalytic degradation of bisphenol A by modified g-C₃N₄[J]. *Huagong Jinzhan*, 2024, **43**(11): 6271–6292.)
- [34] 李艳, 李卓, 刘恩周. NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme 异质结的制备及光催化产氢性能增强机制[J]. *聊城大学学报 (自然科学版)*, 2023, **36**(2): 1–10.
(LI Yan, LI Zhuo, LIU Enzhou. Preparation of NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction and enhancement mechanism of photocatalytic hydrogen production performance[J]. *J Liaocheng Univ, Nat Sci*, 2023, **36**(2): 1–10.)

作者简介:



林政楠(2001), 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化制氢, 1259678597@qq.com。



张成(1980), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源相关的先进催化技术, chengzhang@hust.edu.cn。