

# 硫掺杂高比表面积 $g-C_3N_4$ 的制备及其光催化性能的研究

时晓羽, 李会鹏\*, 赵华, 张杰

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:** 石墨相氮化碳 ( $g-C_3N_4$ ) 较低的比表面积以及高的光生电子-空穴复合几率严重限制了其应用。以三聚氰胺 [ $C_3N_3(NH_2)_3$ ] 为原料, 采用模板剂法制备了高比表面积的石墨相氮化碳 ( $p-C_3N_4$ ), 并通过热聚合的方式将硫掺杂于  $p-C_3N_4$  中制备硫掺杂高比表面积石墨相氮化碳 ( $S-p-C_3N_4$ )。通过 XRD、FT-IR、BET、UV-Vis、PL 对催化剂进行表征。并在 500 W 氙灯 (配以 420 nm 滤光片) 照射下通过光催化降解罗丹明 B、光催化还原  $CO_2$  和光催化水解制氢 3 种方式对催化活性进行考察。结果表明, 硫掺杂能够有效地降低光生电子-空穴的复合几率, 提高光催化活性。其中 1.5%  $S-p-C_3N_4$  表现出最佳活性, 降解罗丹明 B 的速率是  $p-C_3N_4$  的 15 倍, 生成 CO 和  $CH_4$  的速率是  $p-C_3N_4$  的 3.6、3.1 倍, 产氢速率分别是  $p-C_3N_4$  的 4.83 倍。且 1.5%  $S-p-C_3N_4$  催化剂循环使用 5 次后依然具有很高的催化活性。

**关键词:** 石墨相氮化碳; 硫掺杂; 光催化

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0167-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.036

## Preparation of sulfur-doped $g-C_3N_4$ with high specific surface area and study on its photocatalytic properties

SHI Xiao-yu, LI Hui-peng\*, ZHAO Hua, ZHANG Jie

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Graphite-phase carbonitride ( $g-C_3N_4$ ) has a low specific surface area and a high photogenerated electron-hole recombination probability, which severely limits its application. The  $p-C_3N_4$  with a high specific surface area is prepared via template method with melamine as raw material. Sulfur-doped  $S-p-C_3N_4$  with a high specific surface area is prepared through thermal polymerization method by doping sulfur powder into  $p-C_3N_4$ , which is used as visible light catalyst. The prepared catalyst is subjected to a series of characterizations such as XRD, FT-IR, BET, UV-Vis and PL. Its catalytic activity is evaluated by photocatalytic degradation of Rhodamine B, photocatalytic reduction of  $CO_2$  and photocatalytic hydrolysis to hydrogen under 500 W xenon lamp matching with 420 nm optical filter. The characterization results show that sulfur-doping can effectively reduce the recombination probability of photo-electron-hole and improve the photocatalytic activity. Among the prepared catalysts, 1.5%  $S-p-C_3N_4$  shows the best activity, over which the degrading rate of Rhodamine B, the generation speed of CO and  $CH_4$ , and hydrogen production rate are 15, 3.6, 3.1 and 4.83 times respectively that over  $p-C_3N_4$ . The 1.5%  $S-p-C_3N_4$  catalyst still remains high catalytic activity after 5 cycles of uses.

**Key words:**  $g-C_3N_4$ ; sulfur-doping; photocatalysis

目前,通过光催化技术将太阳能转化为化学能进行储存成为新一代能源技术,其光催化水解制氢、光催化还原  $CO_2$  两种方式能够有效地生产清洁能源,降低大气中  $CO_2$  含量<sup>[1]</sup>。然而,目前光催化剂由于光生电子-空穴复合几率较大、禁带宽度较大及催化剂表面活性位较少等缺点使得催化活性远远不能满足实际工业需求<sup>[2]</sup>。因此,开发高催化活性催化剂、有效地降低光生电子-空穴复合几率、能光催化还原  $CO_2$  以及光催化分解水制氢显

得尤为重要。

石墨相氮化碳 ( $g-C_3N_4$ ) 是一种不含金属的绿色催化剂,具有适宜的禁带宽度 (2.7 eV)、可见光响应、原料廉价、易制备等优良特性,在光催化有机合成、降解有机污染物、光催化水解制氢、光催化还原  $CO_2$  等领域具有重要的应用<sup>[3-6]</sup>。而  $g-C_3N_4$  致密的块状结构、光生电子-空穴易复合、光源利用率低等特性却严重限制了其在多相光催化反应中的应用<sup>[7-8]</sup>。因此,金属/非金属掺杂法、贵金属负载、形

收稿日期:2019-06-29;修回日期:2020-02-05

作者简介:时晓羽(1992-),女,硕士研究生,研究方向为现代催化剂的制备与清洁燃料生产,2411727276@qq.com;李会鹏(1973-),男,博士,教授,研究方向为现代催化剂的制备与清洁燃料生产,通讯联系人, fslhp@sina.com。

貌调控等手段被应用于改性  $g-C_3N_4$ <sup>[9-11]</sup>, 以求降低  $g-C_3N_4$  光生电子-空穴的复合几率, 提高光催化活性。在上述方法中, 形貌调控和掺杂法 2 种方式是提高  $g-C_3N_4$  比表面积和改善能级结构的有效方式。目前, S 掺杂  $g-C_3N_4$  在光催化降解污染物、光催化分解水、光催化还原  $CO_2$  等领域表现出重要的应用<sup>[12]</sup>。Li 等<sup>[12]</sup>用 S 掺杂  $g-C_3N_4$  对还原  $CO_2$  的反应机理进行了考察, 结果表明, S 的掺杂更容易取代  $g-C_3N_4$  边缘的 N 原子, 与 C 原子形成杂化, 且掺杂后费米能级发生明显的位移, 在原有能带结构的基础上又产生了新的能带, 对于  $g-C_3N_4$  能带结构的调整具有重要的影响。

笔者以三聚氰胺为原料, 应用模板剂法制备了高比表面积的石墨相氮化碳 ( $p-C_3N_4$ )。并通过 S 掺杂的方式对  $p-C_3N_4$  的能带结构进行调控, 提高光催化活性。并通过光催化降解罗丹明、光催化还原  $CO_2$ 、光催化水解制氢等方式对催化剂的活性及稳定性进行考察。并根据实验结果提出了可能的反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺 ( $C_3N_3(NH_2)_3$ )、氨水 ( $NH_3 \cdot H_2O$ )、硫粉、乙醇 ( $C_2H_5OH$ )、1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷 ( $C_{14}H_{34}O_6Si_2$ , 简称 BTSE)、正硅酸乙酯 ( $(C_2H_5O)_4Si$ , 简称 TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵 ( $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3 \cdot Br$ , 下简称 CTAB), 均为分析纯, 天津大茂化学试剂厂生产; 实验用水均为蒸馏水。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 模板剂的制备

称取 0.64 g CTAB 溶解在 225 mL 水中, 加入 90 mL 乙醇和 3 mL 氨水, 于 35℃ 水浴中搅拌 1 h 后同时加入 0.5 mL BTSE 和 0.5 mL TEOS, 并且在 35℃ 下继续水浴搅拌 24 h 后, 加热至稠状, 放入烘箱 60℃ 干燥, 将干燥后的固体在研钵中研磨后倒入坩埚中, 在马弗炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 600℃ 并焙烧 2 h, 得到二氧化硅硬模板, 在研钵中研磨后装袋备用。

#### 1.2.2 高比表面积石墨相氮化碳 ( $p-C_3N_4$ ) 的制备

称取 0.5 g 模板剂与 7.5 g 三聚氰胺于 60℃ 下混合搅拌 10 h, 经干燥研磨后倒入坩埚, 在马弗炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 550℃ 并焙烧 4 h。将得到的固体研磨后备用。将研磨后的粉末到入

0.5 mol/L 的  $Na_2CO_3$  溶液中, 在 60℃ 下搅拌 24 h 后, 抽滤、洗涤、烘干、研磨后得到  $p-C_3N_4$ 。

#### 1.2.3 硫掺杂 $p-C_3N_4$ ( $x\% S-p-C_3N_4$ ) 的制备

分别将 0.030 1、0.060 6、0.091 4、0.122 g 硫粉分散于 6 g 质量分数为 50% 的三聚氰胺水溶液中, 使两者充分混合 60 min。抽滤后 60℃ 干燥, 研磨后装入坩埚内, 在马弗炉里以 5℃/min 的升温速率升温至 550℃ 并持续 2 h 发生缩聚反应。自然冷却后研磨成粉末, 在抽滤机上用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤去除副产物铵盐, 60℃ 下烘干, 研磨成细粉后装袋编号为  $x\% S-p-C_3N_4$  ( $x=0.5, 1, 1.5, 2$ ) 备用。

### 1.3 仪器及表征

X 射线衍射光谱 (XRD) 采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 进行测定, 以 Cu 靶为辐射电源; 利用美国尼高力生产的 TP-FTIR 傅里叶红外光谱仪对样品进行测定, 采用 ATR 附件; 利用美国 Micrometrics 公司生产的 ASAP 2010 型物理吸附仪在 -196℃ 下测定样品的氮气吸附等温线 (测定前, 样品首先于 350℃ 下真空脱气处理 10 h); 利用美国安捷伦公司生产的 Agilent Cary 50000 型紫外-可见 (UV-Vis) 漫反射光谱仪对样品进行测定; 利用安捷伦科技有限公司生产的 Cary Eclipse 型荧光分光光度计对样品进行测定。

### 1.4 催化剂的活性及稳定性评价

光催化降解罗丹明 B (RhB): 以罗丹明 B 为降解物, 以 500 W 氙灯 (配 420 nm 滤光片) 为可见光源对催化剂进行活性评价。称取 0.02 g 催化剂放入质量浓度为 5 mg/L 的 25 mL 罗丹明 B 溶液中, 在暗光下搅拌 30 min, 以达到吸附解析平衡。之后打开光源, 每 30 min 取 1 个样, 离心后取上清液, 用紫外-可见分光光度计在 550 nm 波长下测定吸光度。光催化降解用  $C/C_0$  加以评价, 其中,  $C_0$  为罗丹明 B 初始质量浓度 (mg/L),  $C$  为各取样时间点罗丹明 B 的质量浓度 (mg/L)。

光催化还原  $CO_2$ : 利用北京泊菲莱 Labsolar-III AG 光催化系统进行光催化还原  $CO_2$ , 以 500 W 氙灯 (配 420 nm 滤光片) 为光源, 光照反应时间为 4 h。将 0.02 g 催化剂均匀地分散于 80 mL 去离子水中, 将  $CO_2$  充入系统至压力为 25 MPa, 在暗光下反应 30 min, 至催化剂与  $CO_2$  达到吸附平衡。而后打开光源反应 4 h, 产物含量及种类由气相色谱检测。

光催化分解水: 光催化分解水反应在 Labsolar-III 型光催化设备上, 以 500 W 的氙灯 (配

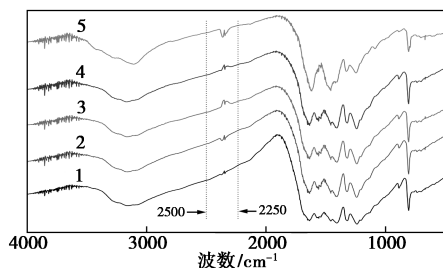
420 nm 滤光片)为光源。将 0.02 g 催化剂添加到 50 mL 水溶液中,反应 8 h。利用配有热导检测器的气相色谱仪对  $H_2$  的含量进行测定。

稳定性评价:以 RhB 为探针,通过对催化剂多次回收、洗涤、干燥、利用,对 RhB 降解率进行观察以评判催化剂的循环实用性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

催化剂的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,  $810\text{ cm}^{-1}$  处尖锐的吸收峰归属于三嗪结构单元的伸缩振动吸收特征峰<sup>[13]</sup>,说明三嗪结构为  $p-C_3N_4$  的基本合成单元;  $1\ 200\sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$  处一系列特征峰归属于碳氮杂环中  $C=N$  和  $C-N$  的伸缩振动特征吸收峰;  $3\ 200\text{ cm}^{-1}$  处较宽的特征吸收峰归属于直接加热三聚氰胺后未完全缩聚得到的  $N-H$  的伸缩振动,层状结构的边缘以  $C-NH_2$  和  $2C-NH$  的形式存在<sup>[14-15]</sup>。S 掺杂后的催化剂样品和  $p-C_3N_4$  的红外吸收峰相似,说明 S 的掺杂没有改变  $p-C_3N_4$  的骨架结构,两者具有相同的化学结构。但是  $2\ 250\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$  处  $C\equiv N$  特征峰强度明显增加<sup>[16]</sup>。表明在三聚氰胺聚合过程中  $C-N$  断裂并形成  $C\equiv N$ ,且 S 掺杂后使  $C-N$  大量断裂,并形成了大量的  $C\equiv N$ <sup>[17]</sup>。另外,在  $1\ 150\text{ cm}^{-1}$  处发现了  $C-S$  的轻微的振动峰<sup>[18]</sup>。



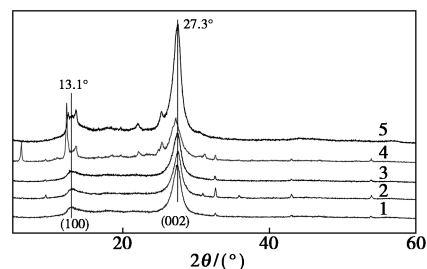
1— $p-C_3N_4$ ; 2—1.5% S- $p-C_3N_4$ ; 3—0.5% S- $p-C_3N_4$ ;  
4—1.0% S- $p-C_3N_4$ ; 5—2.0% S- $p-C_3N_4$

图 1  $p-C_3N_4$  与  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  的 FT-IR 谱图

### 2.2 XRD 分析

$p-C_3N_4$  与  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在  $2\theta=13.1^\circ$  处为氮化碳 3-s-三嗪结构的特征衍射峰,晶面标记为 (100),氮孔间距  $d=0.67\text{ nm}$ ,与文献<sup>[19]</sup>中的报道一致,是 melon 类物质的特征峰;  $2\theta=27.3^\circ$  处为芳香物的层间堆积特征峰,晶面标记为 (002),堆积层层间距  $d=0.32\text{ nm}$ 。 $p-C_3N_4$  与  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  的晶面相

似,并且在  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  的 XRD 谱图中没有检测出任何杂峰,表明 S 掺杂不会影响  $p-C_3N_4$  的晶面结构<sup>[20]</sup>。(002)衍射峰明显向低角度发生偏移,这主要是由于 S 掺杂进  $p-C_3N_4$  的平面结构,扩大了层间距<sup>[21,17]</sup>。

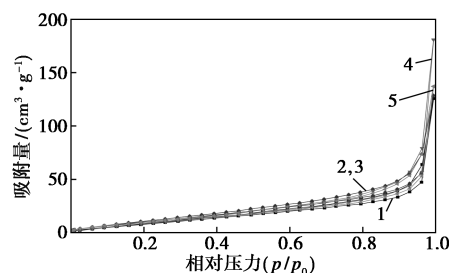


1—0.5%  $p-C_3N_4$ ; 2—1.0% S- $p-C_3N_4$ ; 3—1.5% S- $p-C_3N_4$ ;  
4—2.0% S- $p-C_3N_4$ ; 5—S- $p-C_3N_4$

图 2  $p-C_3N_4$  与  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  的 XRD 谱图

### 2.3 氮气吸附脱附分析

$p-C_3N_4$  和  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  的氮气吸附-脱附等温线如图 3 所示。由图 3 可以看出,所有催化剂均表现出 IV 等温线以及 H3 回滞环,表明  $p-C_3N_4$  和  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  均为介孔结构。 $p-C_3N_4$ 、0.5% S- $p-C_3N_4$ 、1% S- $p-C_3N_4$ 、1.5% S- $p-C_3N_4$ 、2% S- $p-C_3N_4$  的 BET 比表面积分别为  $64.469$ 、 $74.597$ 、 $72.745$ 、 $71.526$ 、 $70.723\text{ m}^2/\text{g}$ 。表明通过模板剂法制备的  $p-C_3N_4$  催化剂的比表面积远远大于文献<sup>[21]</sup>中所述的单纯的  $g-C_3N_4$  的比表面积,且 S 掺杂后能够进一步提高  $p-C_3N_4$  的比表面积。



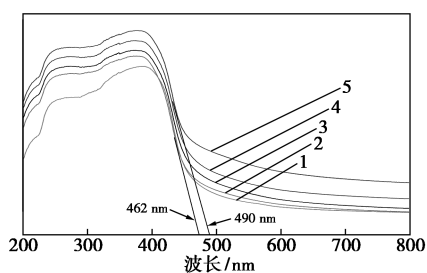
1— $p-C_3N_4$ ; 2—0.5% S- $p-C_3N_4$ ; 3—1.0% S- $p-C_3N_4$ ;  
4—1.5% S- $p-C_3N_4$ ; 5—2.0% S- $p-C_3N_4$

图 3  $N_2$  吸附-脱附等温线

### 2.4 UV-Vis 分析

催化剂的 UV-Vis 漫反射谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,  $x\%$  S- $p-C_3N_4$  均显示出相似的光学吸收特性,证明掺杂后的  $p-C_3N_4$  内部结构并没有被改变,这与 XRD 和 FT-IR 的表征结果一致。此外,  $p-C_3N_4$  的吸收边界大概在  $462\text{ nm}$ ,进行掺杂后吸收边界红移至  $490\text{ nm}$ ,说明 S 掺杂能有效拓宽

催化剂的光响应范围。由 Kubelka-Munk 计算式  $E = 1240/\lambda_g$  计算得 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光学带隙约为 2.68 eV, 与文献[22-23]中所述一致。0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的禁带宽度分别为 2.64、2.61、2.53、2.57 eV, 表明 S 掺杂能够有效地降低催化剂的禁带宽度。

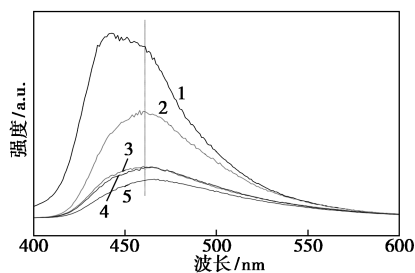


1—p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—1.0% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
4—2.0% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图 4 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 x% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 UV-Vis 漫反射谱图

### 2.5 PL 分析

光生电子-空穴的有效分离是光催化氧化还原反应的关键因素。通过 PL 谱图探究光生电子-空穴的分离状况, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 经 S 掺杂后, 荧光发射峰强度明显降低且表现出明显的淬灭现象。表明 x% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂光生电子-空穴的复合几率低于 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 其中 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表征结果最佳, 与 UV-Vis 的表征结果一致。

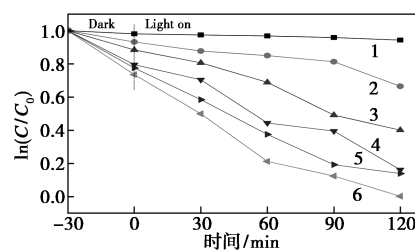


1—p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—1.0% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
4—2.0% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图 5 催化剂的 PL 谱图

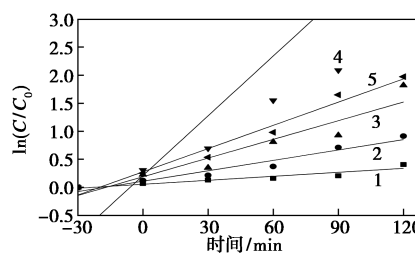
### 2.6 催化活性及稳定性分析

光催化降解罗丹明 B 首先在光化学反应器中进行 30 min 的暗反应使催化剂与反应底物之间达到吸附平衡, 然后进行 2 h 的光照反应, 每隔 0.5 h 对反应物的浓度进行 1 次测量, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 在无光源照射和无催化剂存在 2 种条件下, 罗丹明 B 未表现出降解, 表明光源照射以及光催化剂是罗丹明 B 降解的必要条件。



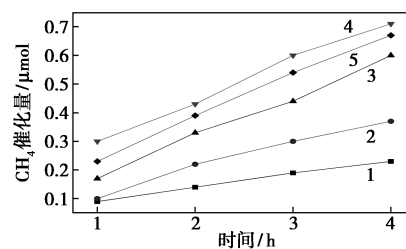
1—空白; 2—p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 4—1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
5—1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 6—2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(a) 光催化降解罗丹明 B



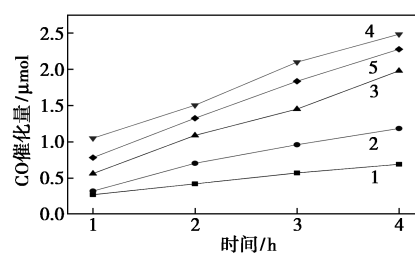
1—p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
4—1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(b) 光催化降解罗丹明动力学曲线



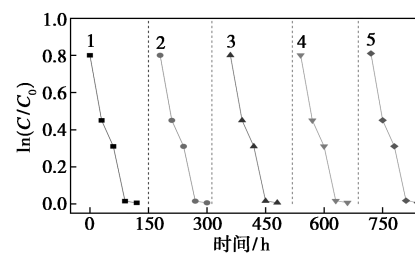
1—p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
4—1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(c) 光催化还原 CO<sub>2</sub> 制 CO 产量



1—p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;  
4—1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(d) 光催化还原 CO<sub>2</sub> 制 CH<sub>4</sub> 产量



1—Fresh; 2—1st reuse; 3—2nd reuse; 4—3rd reuse; 5—4th reuse  
(e) 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的稳定性评价

图 6 催化剂的催化活性及稳定性分析

由图 6(a)可以看出,在暗光吸附下罗丹明 B 的质量浓度出现了明显的降低,吸附率大小分别为: 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (26.5%) > 2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (22.5%) > 1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (20.5%) > 0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (11.6%) > p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (6.8%)。经光源照射 120 min 后对罗丹明 B 的降解率分别为: 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (99.9%) > 2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (86.1%) > 1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (83.8%) > 0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (59.9%) > p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (33.5%)。表明 S 的掺杂能够有效地增加对反应底物的吸附量,促进催化剂在光源照射下的反应活性,提高对罗丹明 B 的降解率。

通过一级反应动力学对催化剂进行动力学活性评价,结果如图 6(b)所示。由图 6(b)中可以看出, p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对应的光催化降解罗丹明 B 的一级反应速率常数分别为 0.002 4、0.006 2、0.011、0.036、0.013 min<sup>-1</sup>。1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表现出最大的速率常数,是 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 15 倍。

### 2.6.1 光催化还原 CO<sub>2</sub>

不同 S 掺杂量催化剂在光源照射下光催化还原 CO<sub>2</sub> 的性能曲线如图 6(c)、图 6(d)所示。由图 6(c)、图 6(d)可以看出,在 500 W Xe 灯照射下发现 CO 和 CH<sub>4</sub> 两种还原产物,且产量随光照时间的变化呈现线性关系。随着 S 掺杂量的增加,CO、CH<sub>4</sub> 的产量也逐渐增加,在 S 的掺杂量为 1.5% 时,CO 和 CH<sub>4</sub> 的产量同时达到最大值 31.06、8.875 μmol/g/h。分别是 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3.6、3.1 倍。表明 S 的掺杂能够有效地调控 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构,提高催化剂光催化还原 CO<sub>2</sub> 的性能。但是当掺杂量超过最佳值时,催化剂的活性反而降低,这是因为过大的掺杂量形成了光生电子-空穴的复合中心。

### 2.6.2 光催化分解水

在暗光和无催化剂下分别进行反应实验,2 种条件下均未检测出 H<sub>2</sub>,表明催化剂和光源是进行反应的必要条件。不同光催化水解制氢产率如表 1 所示。由表 1 可以看出,经 8 h 光源照射,p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、2% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的产氢速率分别为 4.7、7.2、13.7、22.7、15.1 μmol/g/h。1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表现出最佳的产氢速率,是 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 4.83 倍。表明 S 掺杂能够有效抑制光生电子-空穴的复合,提高催化活性。与 PL 光谱表征结果一致,也表明电子-空穴的有效分离是提高催化活性的关键因素。

表 1 光催化水解制氢产率

催化剂	氢气产率/ (μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	催化剂	氢气产率/ (μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
p-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4.7	1.5% S-p-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	22.7
0.5% S-p-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7.2	2% S-p-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15.1
1% S-p-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	13.7		

### 2.6.3 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的稳定性评价

通过光催化降解罗丹明 B 对 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的重复使用性进行考察,结果如图 6(e)所示。由图 6(e)可以看出,催化剂使用后,经过滤、洗涤、干燥等方式进行回收。经过 5 次循环使用,催化剂对罗丹明 B 的降解率基本不变(降解率的微降低主要是由于循环使用过程中催化剂的损失),表明经 S 掺杂后催化剂依然具有较高的稳定性。

## 3 结论

通过模板剂法和水热合成法制备了硫掺杂的高比表面积石墨相氮化碳(S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。硫的掺杂有效调控了高比表面积氮化碳(p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的禁带宽度,促进了光源的吸收利用,有效降低了光生电子-空穴的复合几率,禁带宽度降低至 2.53 eV,光响应范围拓宽至 490 nm。在可见光的照射下,通过降解罗丹明 B、光催化还原 CO<sub>2</sub> 和光催化水解制氢来评价催化剂的光催化活性。结果表明,硫掺杂有效提高催化剂的活性,其中 1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能最佳。1.5% S-p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解罗丹明 B 的速率常数为 0.036 min<sup>-1</sup>,是 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 15 倍;生成 CO 和 CH<sub>4</sub> 的速率分别为 31.06、8.875 μmol/g/h,分别是 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3.6、3.1 倍;产氢速率为 22.7 μmol/g/h,是 p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 4.83 倍,且循环使用 5 次后依然具有很高的催化活性。

## 参考文献

- [1] Limic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. Nat Mater, 2011, 10: 911-921.
- [2] Xu Guilan, Zhang Huabin, Wei Jiang, et al. Integrating the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet with B-H bonding decorated metal-organic framework for CO<sub>2</sub> activation and photoreduction[J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 5333-5340.
- [3] Fang L M, Ohfujii H, Shinmei T, et al. Experimental study on the stability of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under high pressure and high temperature[J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(5/6):

- 819–825.
- [4] Wang X C, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. ACS Catal, 2012, 2(8): 1596–1606.
- [5] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nat Mater, 2019, 8(1): 76–80.
- [6] Zhu Z, Qin J, Jiang M, *et al.* Enhanced selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction into CO over Ag/CdS nanocomposites under visible light[J]. Appl Surf Sci, 2017, 391: 572–579.
- [7] Cui Q L, Xu J S, Wang X Y, *et al.* Phenyl-modified carbon nitride quantum dots with distinct photoluminescence behavior[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 3672–3676.
- [8] Liu B, Yao H Q, Daniels R A, *et al.* A facile synthesis of Fe<sub>3</sub>C@mesoporous carbon nitride nanospheres with superior electrocatalytic activity[J]. Nanoscale, 2016, 8: 5441–5445.
- [9] Wang W, Xu D, Cheng B, *et al.* Hybrid carbon@TiO<sub>2</sub> hollow spheres with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(10): 5020–2029.
- [10] Yui T, Kan A, Saitoh C, *et al.* Photochemical reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub>: Effects of organic adsorbates on TiO<sub>2</sub> and deposition of Pd onto TiO<sub>2</sub>[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(7): 2594–2600.
- [11] Wang S, Li Y C, Song C, *et al.* Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on Au/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film[J]. Advanced Materials Research, 2014, (953–954): 995–998.
- [12] Li Wanlu, Hu Yuping, Enrique Rodriguez-Castellon, *et al.* Alterations in the surface features of S-doped carbon and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts in the presence of CO<sub>2</sub> and water upon visible light exposure[J]. J Mater Chem A, 2017, 5: 16315–16325.
- [13] Dong F, Zhao Z, Xiong T, *et al.* In situ construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 11392–1401.
- [14] Bojdys M J, Müller J O, Antonietti M, *et al.* Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. Chemistry-A European, 2008, 14(27): 8177–8182.
- [15] Su F Z, Mathaw S C, Lennart M, *et al.* Aerobic oxidative coupling of amines by carbon nitride photocatalysis with visible light[J]. Chemistry-A European, 2011, 50(3): 657–660.
- [16] Zhao Y, Liu Z, Chu W, *et al.* Large scale synthesis of nitrogen rich carbon nitride microfibers by using graphitic carbon nitride as precursor[J]. Adv Mater, 2008, 20: 1777–1781.
- [17] Fu Junwei, Zhu Bicheng, Jiang Chuanjia, *et al.* Hierarchical porous O-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity[J]. Small, 2017, 13: 1603938–1603949.
- [18] 刘成琪, 王利平, 朱晓峰. 微波辅助法合成 S 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解孔雀石绿染料废水[J]. 常州大学学报, 2016(2): 50–54.
- [19] 张杰, 蔡天凤, 李会鹏, 等. 磷钨酸修饰铁改性类石墨相氮化碳的制备、表征及光催化性能研究[J]. 精细石油化工, 2018, 35(4): 35–40.
- [20] Dong Guohui, Ai Zhihui, Zhang Lizhi. Efficient anoxic pollutant removal with oxygen functionalized graphitic carbon nitride under visible light[J]. Royal Society of Chemistry, 2014, 4(11): 5553–5560.
- [21] 张健, 王彦娟, 胡绍争. 钾离子掺杂对石墨相氮化碳光催化剂能带结构及光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2015, 31(1): 159–165.
- [22] McCarthy T J, Tanzer T A, Kanatzidis M G. A new metastable three-dimensional bismuth sulfide with large tunnels: Synthesis, structural characterization, ion-exchange properties, and reactivity of KBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub>[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(4): 1294–1301.
- [23] Li Weibing, Feng Chang, Dai Shiyuan, *et al.* Fabrication of sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168–169: 465–471. ■

## 赢创推出低 VOC 型涂料添加剂 SURFYNOL® 104 Z

赢创涂料添加剂业务线推出了新一代产品 SURFYNOL® 104 Z。长期以来, SURFYNOL® 104 一直是全球涂料行业包括汽车或工业涂料、塑料或木材涂料、印刷油墨等领域最知名、最成功的添加剂之一。

SURFYNOL® 104 Z 与上一代产品同样高效, 并且具备一项关键优势: 它几乎不含挥发性有机化合物(取决于地区指南和测试方法)。这一显著优势意味着该产品只需要很少的特殊标识, 因此更易于使用、加工和储存。SURFYNOL® 104 Z 是一种非硅类添加剂, 专门针对日益严格的法规监管要求而开发。

SURFYNOL® 104 Z 符合美国食品和药物管理局

(FDA) 和瑞士 A 级相关要求, 适用于需要满足食品接触法规要求的各类应用。除了低 VOC 含量和标识改进外, SURFYNOL® 104 Z 还具备多项优势, 例如消泡、湿润、改善流平性等。最重要的是, 该产品对涂料配方没有任何负面影响。根据需要, 该产品可在配方过程的任何阶段添加使用, 例如研磨浆、调稀、生产或后续的质量控制工序。

SURFYNOL® 104 Z 是一种多功能双子型表面活性剂, 可在动态润湿和分子消泡之间起到平衡作用。该新型添加剂含有 50% 的活性物质, 不含 HAPs, 方便配方设计师从溶剂型体系向水性体系的转换。(方圆)