

$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的制备及其可见光催化性能的研究

袁 钊, 刘忠久, 蔡铁强, 李高旗, 潘自琼, 郭 卓*

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用两步水热法制备了分散性较好的镉锌硫基/氮掺杂氮化碳 ($\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$) 复合催化剂。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱和 X 射线衍射仪对所制备的催化剂微观形貌和结构进行表征, 并通过瞬态光电流法和气相色谱仪对其产氢性能进行分析。结果表明, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂具有较好的催化性能, 产氢速率为 20.431 $\mu\text{mol}/\text{h}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂具有较高的氧化还原电势和电荷载体的快速迁移能力。

关键词: 镉锌硫; 氮掺杂氮化碳; 光催化

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0218-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.042

Preparation of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ composite catalyst and study on its photocatalytic performance under visible light

YUAN Zhao, LIU Zhong-jiu, CAI Tie-qiang, LI Gao-qi, PAN Zi-qiong, GUO Zhuo*

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Cadmium-zinc-sulfur-based/nitrogen-doped carbon nitride ($\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$) composite catalyst with a good dispersity is prepared by means of two-step hydrothermal method. The micro morphology and structure of the prepared catalyst are characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. Its hydrogen production performance is evaluated by transient photocurrent method and gas chromatograph. The results indicate that $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ composite catalyst has better catalytic performance, with a hydrogen production rate of 20.431 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$. $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst has high redox potential and rapid charge carrier migration ability.

Key words: cadmium-zinc-sulfur; nitrogen-doped carbon nitride; photocatalysis

氢能一直是石化燃料的理想替代品,自首次发现光电化学分解水以来,水分解成为最有前途的制氢方式之一^[1-3]。在众多制氢方法中,利用太阳能光催化分解水是一种简单快速制备氢气的方法。半导体光催化剂作为光催化反应中重要的中间媒介,能够将太阳光转化成氢能是人们研究的重点。

迄今为止,已经开发了用于光分解的各种光催化剂,如金属硫化物、金属氧化物或半导体纳米材料。CdS 具备合适的禁带宽度,其能带结构使其在蓝光和红光的波长范围内具有很高的光吸收系数,在太阳光照下呈现出良好的可见光响应性,因此被认为是合适的光催化材料^[4-6]。但 CdS 自身在可见光下极易发生光腐蚀、稳定性较差,且单纯的 CdS

光生电子空穴复合率高、量子产率较低,严重限制了其在光催化反应中的应用。为了克服 CdS 光催化剂本身的不足,通过对硫化镉本身改性或构筑异质结构等手段对 CdS 进行处理,以达到提高光催化性能和稳定性的目的^[7-18]。与单纯的 CdS 光催化剂相比,选用合适的半导体材料构筑异质结构可以有效分离电子空穴对,抑制光腐蚀,提升催化剂的光催化性能。Zhong 等^[19]构筑了 CdS/WS₂ 光催化剂, CdS/WS₂ 光催化剂的产氢性能为纯 CdS 纳米颗粒的 50 倍,且经过 200 h 的循环,光催化性能没有明显下降; Yang 等^[20]利用静电纺丝法制备了 CdS/ZnO 核壳异质结构,外部的 ZnO 壳层紧紧包裹住内部的 CdS 纳米纤维,增大了界面面积,有利于电子

收稿日期: 2021-03-29; 修回日期: 2022-03-18

基金项目: 辽宁省教育厅自然科学基金(LJ2020038); 辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0084)

作者简介: 袁钊(1996-),男,硕士研究生,研究方向为光电催化析氢,273554475@qq.com; 郭卓(1975-),女,博士,教授,研究方向为光电化学,通讯联系人,guozhuochina@syuct.edu.cn。

空穴的传输,同时也抑制了 CdS 的光腐蚀。

C₃N₄ 由于自身内部高度的聚合度和庚嗉环的存在,可以吸收波长小于 400 nm 的光,在可见光区域表现出优异的光催化性能。虽然 g-C₃N₄ 具有合适的禁带宽度及有效地利用可见光的优点,但纯 g-C₃N₄ 的光催化效率非常低,这是因为材料中光激发电子-空穴对的快速重组^[16]。因此通过共同热解异烟肼掺杂来形成异质结构和裁剪纳米结构以求增加表面活性中心的数量、大孔隙和高稳定性^[17-18]。

笔者通过两步水热法合成具有适当带边位置的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合光催化剂,并研究了体系中使 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合材料表现出较高性能的最佳 N-g-C₃N₄ 质量分数。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

Cd(Cl)₂·2H₂O、Zn(Ac₂)·2H₂O、Na₂S、三聚氰胺、异烟肼,中国上海阿拉丁有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、甘油、乙酸、三乙醇胺、Na₂SO₄、Na₂SO₃,天津大茂化学试剂厂生产;15% Nafion 溶液,美国杜邦公司生产,所有化学品均无需进一步净化;实验中使用的都是通过微孔系统净化后的去离子水。

1.2 仪器

利用丹东通达科技有限公司生产的 TD-3500 型 X 射线衍射仪对样品的晶相结构和晶粒尺寸进行表征和分析,以铜靶(Cu, λ = 0.154 18 Å)为光源,衍射角以 9.6°/min 的速度从 5°升至 80°,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA。利用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜对所制备样品的微观形貌进行表征。利用日本 Hitachi 公司生产的 H-600 型投射电子显微镜对制备样品的微观形貌进行表征。光电流测试由瑞士万通生产的 PGSTAT 302N Autolab 电化学工作站完成。采用三电极体系,其中参比电极是饱和甘汞电极(Ag/AgCl),对电极是铂电极,工作电极是负载所制备催化剂的导电玻璃衬底的薄膜电极,电解液为 0.5 mol/L Na₂SO₄。光源为北京泊菲莱公司 Xe 灯,光强强度调整为 100 mW/cm²,采用 420 nm 滤光片过滤掉 420 nm 以下波长的光。产氢测试由日本岛津公司生产的 GC2014 气相色谱仪完成。光源为北京泊菲莱公司生产 Xe 灯,光强强度调整为 300 mW/cm²,采用 420 nm 滤光片过滤掉 420 nm 以下波长的光。

2 实验方法

2.1 N-g-C₃N₄ 的制备

将 4 g 三聚氰胺和 0.3 g 异烟肼放入陶瓷坩埚中,以 5°C/min 的加热速率加热至 550°C 并保温 2 h^[5]。冷却至室温后,将制得的产物加入到装有 1 L 去离子水的烧杯中,将悬浮液剧烈搅拌 24 h,随后,通过真空抽滤获得产物。最后,将其在真空环境下 60°C 干燥 6 h,得到深黄色粉末,表示为 N-g-C₃N₄。

2.2 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子的制备

将 2.5 mmol Cd(Cl)₂·2H₂O 和 2.5 mmol Zn(Ac₂)·2H₂O 分散在 50 mL 去离子水中并搅拌 5 min。加入 10 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 Na₂S 溶液,剧烈搅拌 30 min 后装入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中。将反应釜放在 160°C 的真空干燥箱中,反应时间为 16 h,反应结束后用去离子水和乙醇洗涤数次,在真空环境下 60°C 干燥 12 h 得到黄色粉末,表示为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S^[10]。

2.3 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合材料的制备

按质量比为 1:1、1:2、1:3、1:4 称取适量上述制备的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子和异 C₃N₄,分散在 15 mL 去离子水、15 mL 乙醇和 5 mL 甘油的混合溶液中,超声处理 30 min 后装入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中。将高压反应釜放入干燥箱中,反应温度为 160°C,反应时间为 48 h,反应结束后用去离子水和乙醇洗涤数次,在真空环境下 60°C 干燥 12 h 得到黄色粉末^[2],表示为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:X, X 为 1、2、3、4。

2.4 工作电极的制备

将 20 mg 样品、20 μL 异丙醇、5 μL Nafion 和 300 μL 去离子水加入到研钵中,研磨 30 min 以获得均匀黏稠状混合物。然后将混合物涂覆在导电玻璃(FTO)上,涂覆面积约为 1 cm²。自然晾干后,将工作电极置于流动的氮气气氛下,在 350°C 下退火 30 min 以除去杂质。

2.5 产氢测试

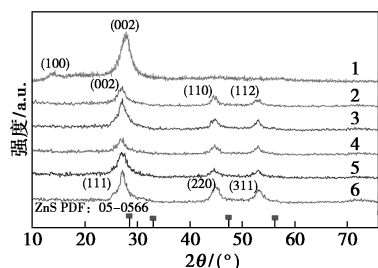
称取 50 mg 样品并倒入 100 mL 混有 0.35 mol/L Na₂S 和 0.35 mol/L Na₂SO₃ 的混合液中,Na₂S 和 Na₂SO₃ 为牺牲剂。随后超声处理带有催化剂的混合液 30 min,将反应液倒入石英瓶中,然后通入氮气 10 min 来排除瓶内的氧气,最后将反应瓶密封后置于光源下照射并用磁力搅拌器持续搅拌。

3 结果与分析

3.1 样品的结构表征与分析

3.1.1 样品的 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—N-g-C₃N₄; 2—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:1;

3—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:2; 4—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:3;

5—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:4; 6—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S

图 1 N-g-C₃N₄ 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的 XRD 测试图

由图 1 中可以看出,对于原始异-C₃N₄,分别在 13.06°(1 0 0)和 27.87°(0 0 2)处有 2 个明显的峰,分别属于其芳香族物质的面内结构堆积和层间堆积^[1]。纯 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 表现出 3 个主要峰,分别位于 27.37、45.40°和 53.74°,对应于立方闪锌矿相的(1 1 1)、(2 2 0)和(3 1 1)晶面,与标准的闪锌矿(JCPDS No. 05-0566)相比明显地向更低的方向转变,表明通过将 Cd²⁺ 掺入 ZnS 中形成了 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 固溶体^[1-2]。值得注意的是,在第 2 次水热处理后, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 中出现一些新峰,这些峰归为六角纤锌矿结构,分别对应于 27.21°(0 0 2)、45.16°(1 1 0)和 53.4°(1 1 2)。高温和高压会引起从闪锌矿到六方纤锌矿的相变,由于相变的程度较低,因此只出现了部分新峰。此外,在 13.06°处的峰强度较低且与 27.87°的峰重叠,因此在 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 中未观察到明显的 N-g-C₃N₄ 峰。这并不意味着水热处理后 N-g-C₃N₄ 的结构已被破坏。

3.1.2 样品的 SEM、TEM 和 EDS 分析

Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的 SEM、TEM 和 EDS 图如图 2 所示。

由图 2(a)~图 2(b)中可以看出,N-g-C₃N₄ 显示出典型的堆叠片状结构^[5,12],并且具有相似尺寸的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子很好地分散在 N-g-C₃N₄ 表面。从图 2(c)~图 2(d)中可以看出,N-g-C₃N₄ 显

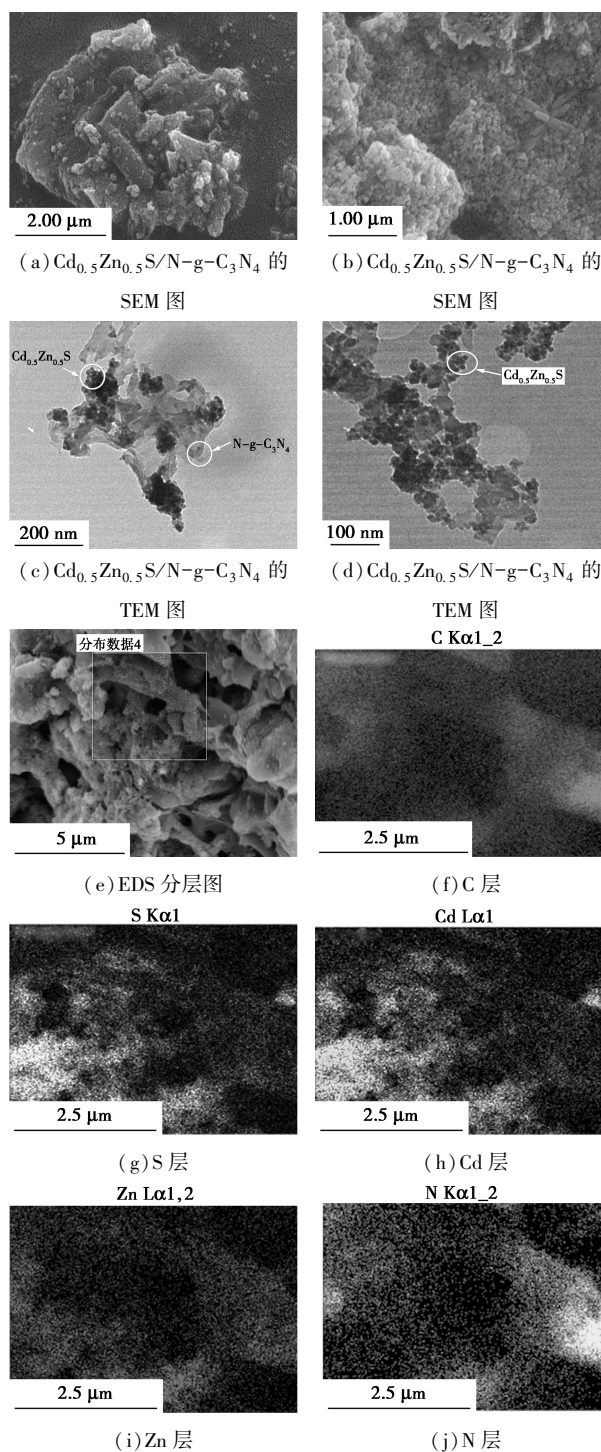


图 2 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的 SEM、TEM 和 EDS 图
示出典型的二维结构,具有皱褶的丝绸波状边缘^{[11][18]},可以观察到 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米颗粒的团聚,更重要的是,Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子镶嵌在 N-g-C₃N₄ 的表面,而 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子与 N-g-C₃N₄ 本体之间的接触利于电荷的转移^[2],这对催化剂来说尤为重要。此外,由图 2(e)~图 2(j)中可以看出,Cd、Zn、S、N 和 C 元素共存且分散性较好。证明成功合成了 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 催化剂。

3.1.3 样品的 XPS 分析

样品的 X 射线光电子能谱如图 3 所示。

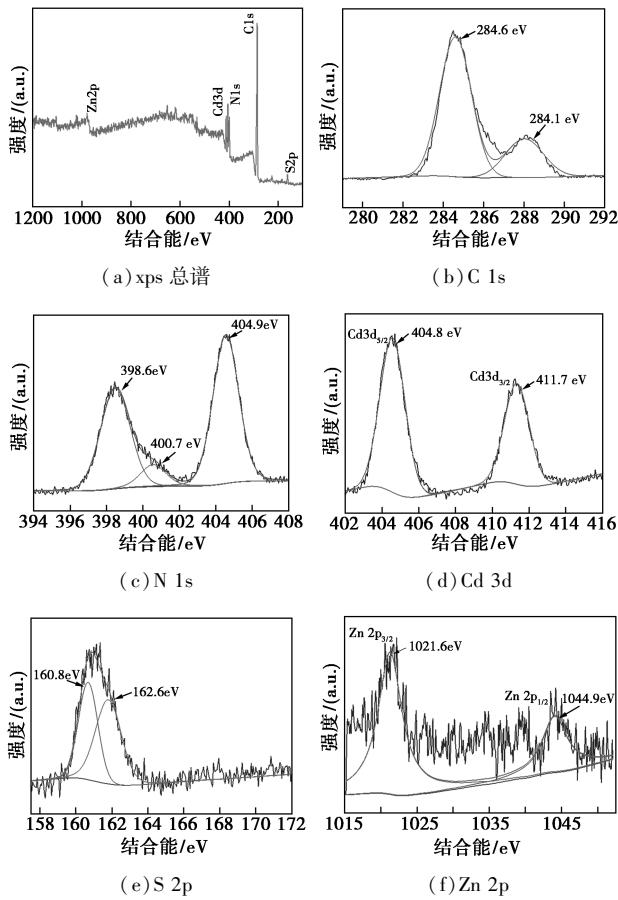


图 3 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的 XPS 图

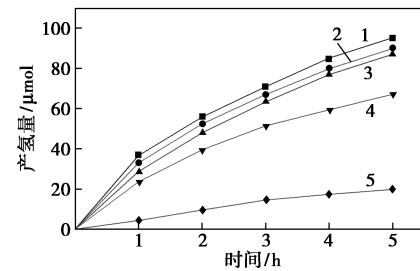
从图 3(a) 中可以看出,二元体系中有 S、Zn、Cd、C 和 N 的存在。从图 3(b) 中可以看出, 284.6 eV 的峰来自 N-g-C₃N₄ 中的标准参考碳^[12], 而 228.1 eV 的峰则是来自 N-g-C₃N₄ 中的含 N 环的 C 原子(C—N=C)^[15]。从图 3(c) 中可以看出, N 1s 的光谱拟合为 398.6、400.7 eV 和 404.9 eV 3 个峰,其中,398.6 eV 和 400.7 eV 分别来自 N 环(C—N=C)中的 sp² 杂化的 N 基团和 [N—(C)₃] 中的 N 基团,而 404.9 eV 处的峰向较高位置移动,说明发生部分电子转移,原因是掺杂后的 N-g-C₃N₄ 引发的电荷效应^[17-18]。说明成功掺杂了异烟肼中的 N。由图 3(d) 中可以看出,在 404.8 eV 和 411.7 eV 处的峰分别归因于 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}。从图 3(f) 中可以看出,1 021.6 eV 和 1 044.9 eV 分别对应了 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}。从图 3(e) 中可以看出,160.8 eV 和 162.6 eV 处的 2 个峰分别对应于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}。值得注意的是,与标准谱图对比, Zn 2P 和 Cd 3d 的峰向较低的结合能移动,同时

Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的 S 2p、C 1s 的结合能朝较高位置稍微移动,这是由于部分电子的转移引起的^[17-18]。结果表明,在水热处理过程中,不同组分的界面之间已经形成了强大的电子相互作用。

3.2 样品的催化性能分析

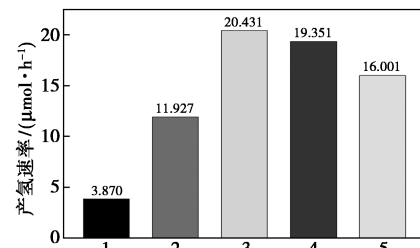
3.2.1 样品的产氢性能分析

Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的产氢量如图 4(a) 所示。产氢速率如图 4(b) 所示。



1—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:3;2—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:4;
3—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:2;4—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:1;
5—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S

(a) 产氢量图



横坐标:1—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S;2—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:1;
3—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:3;4—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:4;
5—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:2

(b) 产氢速率图

图 4 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的产氢量

从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出,纯 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 的产氢量和产氢速率都相对较低,产氢速率为 3.870 μmol/h。随着 N-g-C₃N₄ 的增加,复合材料获得更高的光催化活性。在 m(Cd_{0.5}Zn_{0.5}S)/m(N-g-C₃N₄)=1:3 的条件下复合材料的产氢性能最高,产氢量提高到 20.431 μmol/h,降低了重金属 Cd 的使用量,从而大大减少了环境污染^[2];由于 g-C₃N₄ 原料的价格较低,大大降低了生产成本。对于纯 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 来说,由于光子产生的电荷载流子的快速复合和容易团聚的特点导致降低催化活性,随着 N-g-C₃N₄ 的引入,光电子和空穴在 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和 N-g-C₃N₄ 的界面处分离,从而提高了催化性能。但是随着 N-g-C₃N₄ 的增加,复合材料的催化性能

反而下降,因为过量的 N-g-C₃N₄ 会阻碍光子的吸收,活性位点不能得到充分暴露,阻碍活性位点对质子的还原^[1],因此导致催化性能的降低。根据 SEM 图像中 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 嵌在 N-g-C₃N₄ 表面以及 EDS 图像中的分散性来看,Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的高活性需要 2 个条件:一个是 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 良好分散性,能充分暴露活性位点;而另一个是适量的 N-g-C₃N₄,适量的 N-g-C₃N₄ 可以提供较大的接触界面来提高催化性能^[16],并且用水热法得到的复合材料具有更有效的电荷分离和更好的协同效果。所以当 $m(\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S})/m(\text{N-g-C}_3\text{N}_4) = 1:3$ 的条件下得到最优的复合材料。

3.2.2 样品的稳定性测试

Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的稳定性如图 5 所示。

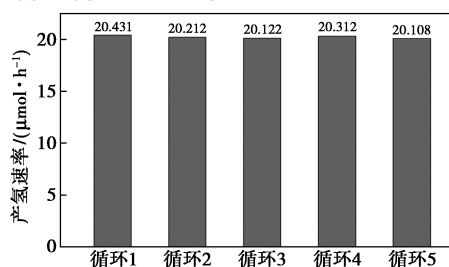
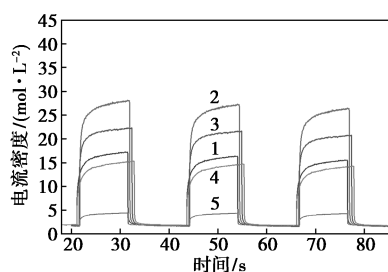


图 5 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的稳定性测试

金属硫化物光催化剂很容易被产生的空穴氧化。为了测量 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的稳定性,进行了循环试验,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,在 5 次循环后,产氢速率并没有明显的下降,进一步表明了共同热解异烟肼掺杂来形成异质结构和裁剪纳米结构能提高复合材料的稳定性。

3.2.3 样品的光电流测试

Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的瞬态光电流测试如图 6 所示。



1—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:2;2—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:3;
3—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:4;4—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S:N-g-C₃N₄=1:1;
5—Cd_{0.5}Zn_{0.5}S

图 6 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 的瞬态光电流测试图

图 6 显示了不同样品的相对光电流大小,光电流响应提高进一步证实了电子-空穴对分离效率的提高。原始 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 显示出较低的光电流密度,而引入 N-g-C₃N₄ 后显示出较高的光电流强度^[17],表明引入 N-g-C₃N₄ 后 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和 N-g-C₃N₄ 的界面可以极大地抑制电荷载流子的重组,增加催化剂的催化能力。

4 结论

采用简单水热法制备了较好分散的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合催化剂,结构表征后发现,Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和 N-g-C₃N₄ 的界面可以极大地抑制电荷载流子的重组,促进氢的释放,在 $m(\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S})/m(\text{N-g-C}_3\text{N}_4) = 1:3$ 时获得了最好的催化效果,产氢速率为 20.431 $\mu\text{mol}/\text{h}$ 。异烟肼掺杂氮后的 N-g-C₃N₄ 获得了较好的稳定性,在 5 次循环后性能没有显著的下降。

参考文献

- [1] Xue, W H, Liu X Y, *et al.* Novel reduced graphene oxide-supported Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2018, 447 (1): 783-794.
- [2] Wang X X, Chen J, Guan X J, *et al.* Enhanced efficiency and stability for visible light driven water splitting hydrogen production over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ composite photocatalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(24): 7546-7552.
- [3] Xue W, Chang W, Hu X, *et al.* 2D mesoporous ultrathin Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanosheet: Fabrication mechanism and application potential for photocatalytic H₂ evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 152-163.
- [4] Zhang X, Cheng Z, Deng P, *et al.* NiSe₂/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S as a type-II heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (29): 15389-15397.
- [5] Shen, R C, Xie J, *et al.* Enhanced solar fuel H₂ generation over g-C₃N₄ nanosheet photocatalysts by the synergetic effect of noble metal-free Co₂P cocatalyst and the environmental phosphorylation strategy[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(1): 816-826.
- [6] Li J, Liu L, Liang Q, *et al.* Novel triptycene-based microporous polymers decorated with Cd_{0.5}Zn_{0.5}S quantum dots to form 0D/3D heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (38): 18985-18994.
- [7] Yu T P, Li Z H, Lv Z H, *et al.* Constructing Ni₂P/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/

- Co₃O₄ ternary heterostructure for high-efficient photocatalytic hydrogen production [J]. Applied Surface Science, 2020, 509 (15): 145371.
- [8] Dong Y, Qin Y, Xia Q, *et al.* One-pot calcination synthesis of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ photocatalyst with a step-scheme heterojunction structure [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 56 (21): 208–217.
- [9] Zhang Z, Yin Q, Xu L, *et al.* Potassium-doped-C₃N₄/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S photocatalysts toward the enhancement of photocatalytic activity under visible-light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 816 (5): 152654–152654.
- [10] Dai D S, Xu H, Ge L, *et al.* In-situ synthesis of CoP co-catalyst decorated Zn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalysts with enhanced photocatalytic hydrogen production activity under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217 (15): 429–436.
- [11] Zhang J, Zhao Y, Wu A L, *et al.* Ni(OH)₂/Ni/g-C₃N₄ composite: An efficient electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49 (2): 198–204.
- [12] Li G, Huang J M, Wang N N, *et al.* Carbon quantum dots functionalized g-C₃N₄ nanosheets as enhanced visible-light photocatalysts for water splitting [J]. Diamond and Related Materials, 2021, 116: 108242.
- [13] Zhong Q D, Lan H Y, Zhang M M, *et al.* Preparation of heterostructure g-C₃N₄/ZnO nanorods for high photocatalytic activity on different pollutants (MB, RhB, Cr(VI) and eosin) [J]. Ceramics International, 2020, 46 (8): 12192–12199.
- [14] Liu Y J, Zhou F, *et al.* Significantly enhanced performance of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ films for photocatalytic degradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2016, 32 (2): 284–290.
- [15] Yang D, Li L L, Xiao G, *et al.* Steering charge kinetics in metal-free g-C₃N₄/melem hybrid photocatalysts for highly efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145345.
- [16] Chu Y C, Lin T J, Lin Y R, *et al.* Influence of P, S, O-doping on g-C₃N₄ for hydrogel formation and photocatalysis: An experimental and theoretical study [J]. Carbon, 2020, 169 (1): 338–348.
- [17] Guo F, Wang L J, Sun H R, *et al.* A one-pot sealed ammonia self-etching strategy to synthesis of N-defective g-C₃N₄ for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (55): 30521–30532.
- [18] Zhou Y J, Zhang L X, *et al.* N-doped graphitic carbon-incorporated g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light [J]. Carbon, 2016, 99: 111–117.
- [19] Zhong Y, Zhong G, Ma F, *et al.* Utilizing photocorrosion-recrystallization to prepare a highly stable and efficient CdS/WS₂ nanocomposite photocatalyst for hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 466–472.
- [20] Yang G R, Yan W, Zhang Q, *et al.* One-dimensional CdS/ZnO core/shell nanofibers via single-spinneret electrospinning: Tunable morphology and efficient photocatalytic hydrogen production [J]. Nanoscale, 2013, 5 (24): 12432–12439. ■

(上接第 217 页)

- [9] Zhai J M, Wang W Z, An X C, *et al.* Acid wastewater treatment by diffusion dialysis in chemical fiber factory [J]. Membrane Science & Technology, 2003, 23 (1): 18–20.
- [10] Hatch M J, Dillon J A, Smith H B. Preparation and use of snake-cage polyelectrolytes [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1957, 49 (11): 1812–1819.
- [11] 孟庆财, 邓爱琴, 朱长瑛. 两性蛇笼树脂的开发及应用 [J]. 合成纤维工业, 1995, (1): 6–13, 16.
- [12] 肖尊宏, 曾纪朝. 强碱弱酸两性树脂应用于常规水处理的研究 [J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2004, (1): 68–71.
- [13] Hatch M J, Smith H B. Use of snake-cage polyelectrolytes for purifying glycerine [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1961, 38: 470–473.
- [14] Hirota M, Sun Z Y, Masashi Y, *et al.* Separation of sulfuric acid and monosaccharides with a strong-base anion exchange resin containing polystyrenesulfonate as polymeric counter ion to reduce tailing of sulfuric acid [J]. Journal of Ion Exchange, 2014, 25 (4): 81–87.
- [15] 周永华, 钟宏. 两性蛇笼树脂的合成、性能及应用 [J]. 湖南化工, 1999, (3): 3–5.
- [16] Michael S S. Interpenetrating polymer networks: So happy together? [J]. Polymer, 2020, 207: 122929.
- [17] Amphlett J, Pepper S E, Riley A L, *et al.* Impact of copper(II) on activation product removal from reactor decommissioning effluents in South Korea [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 82: 261–268.
- [18] Muca R, Koodziej M, Pitkowski W, *et al.* Effects of negative and positive cooperative adsorption of proteins on hydrophobic interaction chromatography media [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1625: 461309.
- [19] Zhang J P, Zhang F S. Recycling waste polyethylene film for amphoteric superabsorbent resin synthesis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 169–176.
- [20] Serkan E. Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu(II) from aqueous solutions [J]. Reactive and Functional Polymers, 2014, 75: 63–74. ■