

CoN/g-C₃N₄ 0D/2D 复合结构及其光催化制氢性能研究

陈瀚翔¹, 周敏¹, 莫墨², 宜坚坚³, 李华明², 许晖²

(1. 江苏大学 环境与安全工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学 能源研究院, 镇江 212013; 3. 扬州大学 环境科学与工程学院, 扬州 225127)

摘要: 在光催化产氢反应中引入助催化剂可促进光生电子快速转移, 是提高光催化活性的有效方法。而目前, 高效助催化剂主要仍然是贵金属, 其高昂的价格极大限制了实际应用。本研究探讨了构筑非贵金属助催化剂 CoN 与 g-C₃N₄ 0D/2D 紧密界面对光催化制氢性能的影响。负载非贵金属助催化剂 CoN 可以有效提高 2D g-C₃N₄ 的光催化制氢活性, 负载量对其活性也有影响。构筑的 0D/2D 紧密界面有利于光生电子快速传输。两者的共同作用使得 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合物光催化制氢效率达到 403.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 2D g-C₃N₄ 单体的 20 倍。在 CoN/2D g-C₃N₄ 复合材料中, 负载 CoN 作为析氢助催化剂可以显著促进电荷转移过程, 从而大幅提高光催化析氢活性。

关键词: 非贵金属; CoN; 助催化剂; 光催化; 产氢

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

0D/2D CoN/g-C₃N₄ Composites: Structure and Photocatalytic Performance for Hydrogen Production

CHEN Hanxiang¹, ZHOU Min¹, MO Zhao², YI Jianjian³, LI Huaming², XU Hui²

(1. School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of the Institute for Energy Research, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: In the photocatalytic hydrogen production reaction, the introduction of cocatalyst to promote the rapid transfer of photogenerated electrons is an effective way to improve the photocatalytic activity. At present, the most efficient cocatalysts are mainly precious metals, greatly restricting the use of this method. In this study, influence of the close interface between non-noble metal cocatalyst CoN and g-C₃N₄ 0D/2D on the performance of photocatalytic hydrogen production was explored. The results showed that the support of non-noble metal cocatalyst CoN can effectively improve the photocatalytic hydrogen production of 2D g-C₃N₄, and the support amount also has a positive effect on its activity. The compact 0D/2D interface is favorable for the rapid transmission of photogenerated electrons. Photocatalytic efficiency of 10% CoN/2D g-C₃N₄ composite reached 403.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 20 times of that of 2D g-C₃N₄ monomer, which was comparable to that of noble metal cocatalyst. As a hydrogen evolution cocatalyst, loaded CoN

收稿日期: 2021-12-30; 收到修改稿日期: 2022-04-27; 网络出版日期: 2022-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(22108110); 江苏省杰出青年科学家基金(BK20190045); 江苏省研究生科研创新计划(KYCX21_3391); 中国博士后基金(2021M691305); 江苏省博士后基金(2021K079A)
National Natural Science Foundation of China (22108110); Jiangsu Funds for Distinguished Young Scientists (BK20190045); Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (KYCX21_3391); China Postdoctoral Science Foundation (2021M691305); Jiangsu Province Postdoctoral Science Foundation (2021K079A)

作者简介: 陈瀚翔(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: 2350505633@qq.com

CHEN Hanxiang (1993-), male, PhD candidate. E-mail: 2350505633@qq.com

通信作者: 许晖, 教授. E-mail: xh@ujs.edu.cn

XU Hui, professor. E-mail: xh@ujs.edu.cn

can significantly promote the charge transfer process, thus greatly improving the activity of photocatalytic hydrogen evolution.

Key words: non-noble metal; CoN; cocatalyst; photocatalysis; hydrogen production

氢能作为清洁能源已被广泛应用于原油精炼、合成氨和甲醇、燃料电池等领域^[1-4]。通过水煤气转化和甲烷热解得到氢气是传统的制氢方法之一,但生产过程需要消耗大量不可再生能源。相比而言,利用太阳光将水分解产生氢气,能源消耗小,无二次污染等问题,是众多学者的研究目标。将太阳能直接转化为清洁的氢能已成为水分解制氢的研究热点^[5-6]。

氮化碳(C_3N_4)于 1834 年被发现,是最古老的有机共轭聚合物之一。氮化碳具有可见光响应、热稳定性和化学稳定性好等优点^[7-10]。然而, $g-C_3N_4$ 存在氧化还原能力低、光激发载流子复合率高等问题,单体 $g-C_3N_4$ 的光催化活性较低,限制了其广泛应用^[11-13]。考虑到光催化产氢主要利用光催化剂所产生的电子,提高电子的利用效率即可提高光催化产氢的速率。二维薄层结构的 $g-C_3N_4$ 具有良好的电子传递路径和高比表面积,是一类很有应用前景的催化剂。与之对应,贵金属具有较大的功函数和合适的氢吸附脱附自由能,是最合适的助催化剂。但贵金属昂贵的价格限制了其工业化应用,因此,需要探索合适的替代材料。研究表明,过渡金属氮化物因为优秀的导电性及电催化性能,在提升光催化活性助催化剂领域具有巨大的应用潜能。过渡金属钴基材料中若引入氮元素,可使过渡金属 d 带电子密度增大并收缩,使其电子结构类似贵金属且反应能垒更低^[14-16],有利于降低光催化反应的能量。而且引入氮元素会占据过渡金属钴基材料的层间隙,从而提升耐腐蚀性^[17-18]。其次,材料的结构也会在一定程度上对催化反应产生影响,优质的 0D/2D 结构可以在界面上与反应物接触良好和优化活性位点分布^[19-22]。实验通过选择研究 CoN 的助催化性能,旨在探索一种低成本、高效的替代贵金属基助催化剂的材料。在光催化反应中,CoN 能够有效地提取氮化碳产生的电荷,提高 e^-h^+ 对的分离效率,最终达到提高光催化性能的目的。

为了构筑具有高效 HER 反应活性的光催化体系,达到提高催化剂光催化性能的目的,本研究利用简单的水热法和氨气煅烧法,构筑了由超小尺寸 CoN 纳米点修饰 2D $g-C_3N_4$ 纳米片的 0D/2D 光催化复合材料。并深入分析了 CoN 提升光催化性能的机制,通过多种表征测试方法探究了构效关系。

1 实验方法

1.1 材料合成

2D $g-C_3N_4$ 的制备: 将 2 g 三聚氰胺置于坩埚,在马弗炉中以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h,获得黄色 C_3N_4 。研磨后取 400 mg C_3N_4 置于方舟,在马弗炉中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 1 h,获得白色 2D $g-C_3N_4$ 。

Co(OH)₂/2D $g-C_3N_4$ 的制备: 将 50 mg 2D $g-C_3N_4$ 、22.8 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 22.1 mg 六亚甲基四胺 (Hexamethylenetetramine, HMT) 溶解在 12 mL 去离子水中并搅拌 0.5 h,将混合溶液转移到 25 mL 不锈钢高压釜中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中加热 12 h。反应结束后冷却至室温,离心得到的混合液用蒸馏水和乙醇各洗涤 3 次,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱下干燥 12 h,得到 $\text{Co}(\text{OH})_2/2\text{D } g-C_3N_4$ 。

Co(OH)₂ 的制备: 将 0.5036 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.488 g 六次甲基四胺 (Hexamethylenetetramine, HMT) 溶解在 12 mL 去离子水中并搅拌 0.5 h,而后转移到 25 mL 不锈钢高压釜并放入烘箱中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 12 h。冷却至室温,对得到的混合液进行离心处理,用蒸馏水和乙醇各洗涤 3 次,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥 12 h,可得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

CoN 的制备: 称取 50 mg $\text{Co}(\text{OH})_2$ 置于方舟,在管式炉中通入 100 mL/min 的氨气,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 $380\text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 h,获得氮化钴。

CoN/2D $g-C_3N_4$ 的制备: 称取 50 mg $\text{Co}(\text{OH})_2/2\text{D } g-C_3N_4$ 置于方舟,在管式炉中通入 100 mL/min 氨气,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 $380\text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 h,获得 10% CoN/2D $g-C_3N_4$ 。再按比例调整得到 5% CoN/2D $g-C_3N_4$ 和 15% CoN/2D $g-C_3N_4$ 复合物。

1.2 光催化制氢性能测试

光催化制氢速率测试: 向反应器中加入 10 mg 光催化剂、10 mL 三乙醇胺 (Triethanolamine, TEOA) 以及 90 mL 水,混合超声 30 min。将反应器与光催化制氢反应仪相连接,混合液持续搅拌。在反应开始前对测试系统抽真空,去除系统内的空气,并在配备有 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温冷却水循环的条件下进行测试,避免光致热效应。模拟太阳光的光源为配备 400 nm

滤光片的 300 W 氙灯, 光催化实际制氢量通过气相色谱进行在线分析(Ar 载气、TCD 检测器、0.5 nm 分子筛)。

光催化循环实验: 光催化循环实验的测试步骤类似于制氢速率测试步骤。在每轮循环反应结束后重新对装置抽真空, 然后开始新一轮的测试。

1.3 光电化学测试

将 2 mg 催化剂溶解在 1 mL 乙二醇和 1 mL 乙醇的混合液中并超声 0.5 h。移取 20 μ L 混合液, 悬滴在氧化锡(ITO)玻璃(1 cm \times 0.5 cm)上, 红外灯下烘干, 并在 80 $^{\circ}$ C 烘箱中加热 2 h 确保接触紧密。光电流循环测试时, 照射和遮光各 20 s 为一个循环, 阻抗测试时保持遮光。

2 结果与讨论

2.1 结构及形貌分析

通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)表征 2D g-C₃N₄ 和 CoN/2D g-C₃N₄ 的晶体结构

和化学结构。如图 1(a)所示, 2D g-C₃N₄ 在 $2\theta=27.7^{\circ}$ 处存在单独的衍射峰, 对应于 2D g-C₃N₄ 的(002)晶面, 这是层间堆叠造成的^[23-24]。位于 $2\theta=36.2^{\circ}$ 、 42.2° 、 61.3° 、 73.3° 和 76.8° 处的衍射峰, 分别对应于 CoN 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, 这表明 CoN 制备成功, 且具有立方晶体结构。与此同时, 随着 CoN 含量增大, 2D g-C₃N₄ 的主峰强度逐渐减小, (111)、(200)和(220)晶面的特征峰逐渐增强, 这表明 2D g-C₃N₄ 的结构未发生改变, 并与 CoN 成功复合。如图 1(b)所示, FT-IR 光谱图中, 复合材料的特征峰与 2D g-C₃N₄ 相似, 与 XRD 结果一致。800 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 s-三嗪单元的振动拉伸^[25]; 1000~1800 cm^{-1} 之间的吸收峰归属于 CN 杂环的振动^[26-27]; 其他在 3000~3500 cm^{-1} 之间的吸收峰归属于 O-H 和 N-H 的振动^[28-29]。以上结果表明成功制备了复合物, 并且引入 CoN 没有破坏 2D g-C₃N₄ 的结构。由紫外-可见漫反射光谱(UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, DRS)(图 1(c))可见, CoN 可以吸收可见光, 但无法被激发, 说明它的主要作用是充当捕获电子的角色。但引入 CoN 导致复合物由白色变为灰色, 在一定程度上增强了对太阳光的吸收。

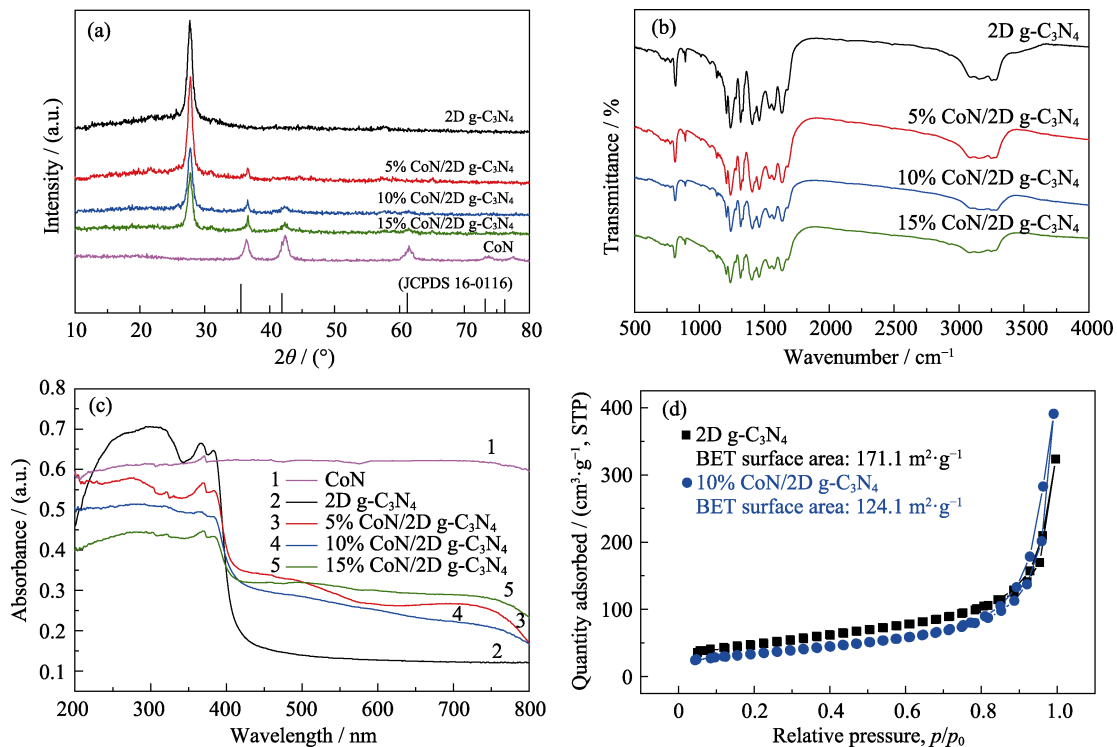


图 1 (a)2D g-C₃N₄, CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂和 CoN 的 XRD 图谱, (b)2D g-C₃N₄ 和 CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的 FT-IR 谱图, (c)2D g-C₃N₄, CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂和 CoN 的紫外-可见光漫反射吸收光谱图, (d)2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的氮气吸附-脱附等温线

Fig. 1 (a) XRD patterns of 2D g-C₃N₄, and 10% CoN/2D g-C₃N₄ samples, and CoN, (b) FT-IR spectra of 2D g-C₃N₄, and CoN/2D g-C₃N₄ samples, (c) UV-Vis diffuse reflectance spectra of 2D g-C₃N₄, and CoN/2D g-C₃N₄ samples, and CoN, (d) N₂ adsorption-desorption isomers of 2D g-C₃N₄ and 10% CoN/2D g-C₃N₄

Colorful figures are available on website

测试 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的比表面积, 如图 1(d)所示。复合材料的比表面积降低, 这可能是由于 CoN 以及煅烧对氮化碳结构产生了一定的破坏。结合上述结果说明, 引入 CoN 可以促进对太阳光的吸收。

为了研究 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的形貌结构和组成, 对其进行扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)及元素能谱(Energy dispersive spectrometer mapping, EDS mapping)、透射电镜(Transmission electron microscope, TEM)和原子吸收分光光度法(Atomic absorption spectrophotometry, AAS)测试。图 2(a, b)中, 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单体呈现卷曲的褶皱结构, CoN 单体则是团聚的纳米点结构。图 2(c)中复合物的 SEM 形貌依旧保持 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 所具有的褶皱结构, 但出现了明显的点状颗粒。TEM 照片(图 2(d))中, 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合物依旧保持了 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的二维结构, 并且纳米点锚定在 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面。增加放大倍数, 图 2(e)中, CoN 纳米点均匀分布在超薄 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上, 成功构建了优质的 0D/2D 界面。复合物的高分辨率透射电镜(High resolution transmission electron microscope, HR-TEM)照片(图 2(f))中观察到明显的晶格条纹, 间距为 0.25 nm, 对应 CoN 的(111)晶面, 0D 的 CoN 纳米点的直径为 5~6 nm。

为了了解材料的元素组成和金属元素含量, 对复合材料进行扫描电镜的元素能谱测试和原子吸收

分光光度测试, 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 CoN 的实际质量分数为 8.6%。图 S1 中, 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含有 C、N 和 Co 元素且分布均匀, 证明成功制备了 $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。

2.2 可见光光催化水分解测试分析

首先, 为了评估引入 CoN 是否影响 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性, 对 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及不同比例的 $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂在可见光照射下光分解水制氢性能进行测定。如图 3(a), 引入 CoN 纳米点有效促进了 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化分解水制氢的活性, 而且不同 CoN 的负载量对制氢活性存在一定影响。引入 CoN 后, 复合物的制氢活性显著提升, 其中最优负载量 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制氢速率达到了 $403.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 约为 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制氢速率的 20 倍。已报道的类似光催化材料的析氢性能如表 S1^[45-51]所示, 与同类光催化材料比较, $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的平均析氢效率较高。然而, 当 CoN 的负载量超过 10%, $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的光催化活性发生衰减, 其原因是过多 CoN 影响了 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对光的吸收, 同时 CoN 也发生了自团聚现象。其次, 对复合光催化剂 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行四个周期的循环稳定性测试(图 3(b)), 样品前三次产氢量较为稳定, 第四次循环的产氢量略微降低, 约为第一次循环产氢量的 85%, 说明复合材料的性能整体较稳定^[30-32]。

$\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的单波长产氢表观光合量子效

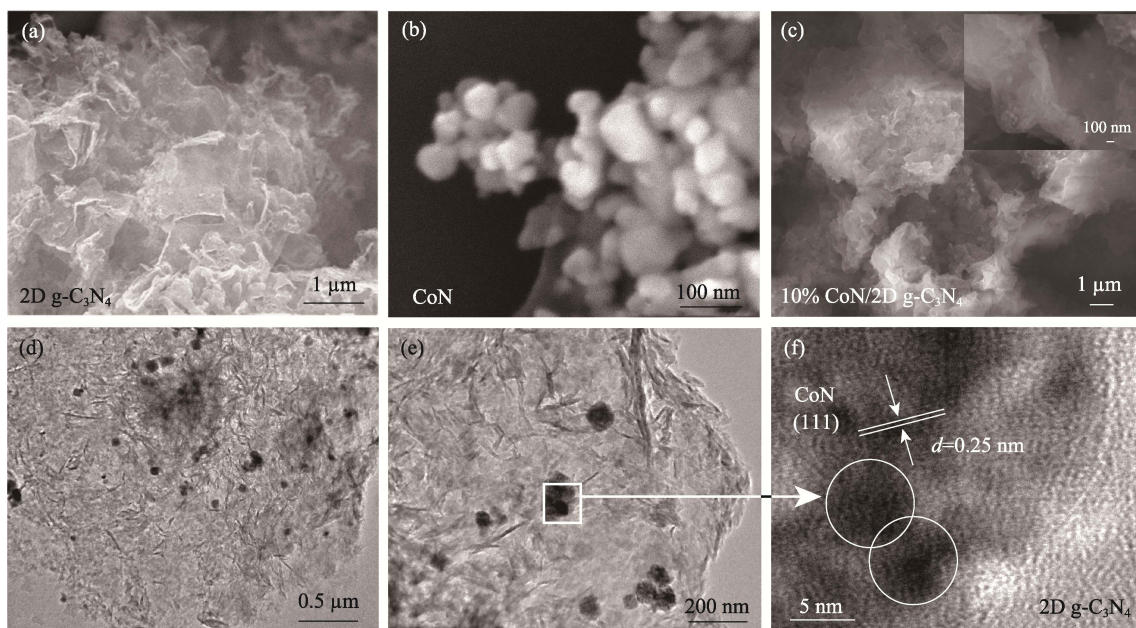


图 2 (a)2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) CoN 和(c)10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 照片, 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 (d, e)TEM 照片和(f)高倍 TEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a) 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) CoN and (c) 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$, and (d, e) TEM images and (f) HR-TEM image of 10% $\text{CoN}/2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$

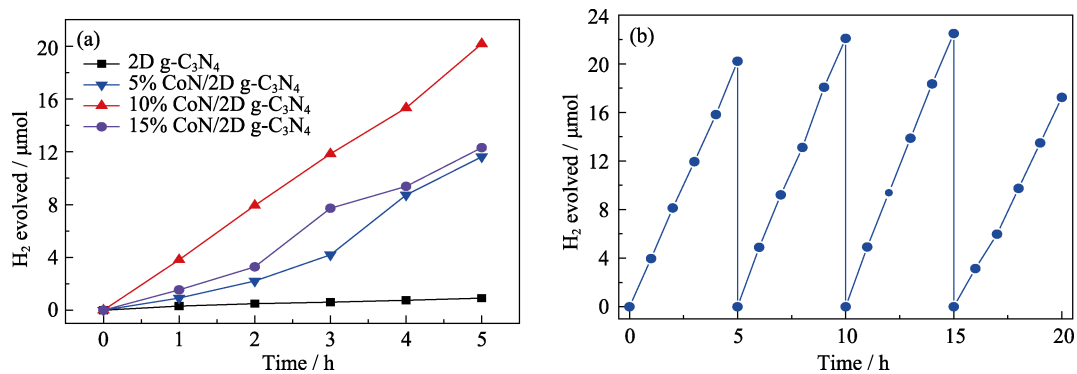


图3 (a)2D g-C₃N₄ 和 CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的光催化制氢速率测试, (b)10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的制氢稳定性测试(10% TEOA 作为牺牲剂, 10 mg 催化剂, 氙灯作为光源, $\lambda > 400$ nm)

Fig. 3 (a) Photocatalytic hydrogen evolution with photocatalysts under visible light irradiation, and (b) hydrogen evolution stability test of 10% CoN/2D g-C₃N₄ under visible light irradiation (10% TEOA as sacrificial agent, 10 mg catalyst usage, xenon lamp as light source, $\lambda > 400$ nm)

Colorful figures are available on website

率(Apparent quantum yield, AQY)测试结果显示其在 420 nm 单波长条件下的 AQY 为 0.13%, 而在 435 nm 单波长条件下的 AQY 为 0.09%, 由此可见 CoN/2D g-C₃N₄ 的单波长产氢表观光量子效率随着材料的光吸收能力减弱而逐渐降低。这说明在 CoN/2D g-C₃N₄ 催化剂体系中, 只有 2D g-C₃N₄ 才能受到激发产生光生电子, 而 CoN 的作用是捕获电子并且完成质子得到电子生成氢气的过程。

除了 CoN, 氮化铁、氮化镍等也可有效促进基体催化剂的性能^[33-34], 表明金属氮化物可有效促进电荷分离, 提升光解水活性。

2.3 复合材料的光学及光电性能分析

为进一步研究材料光生载流子的分离与转移, 进行了稳态荧光光谱(Photoluminescence spectroscopy, PL)、光电流以及电化学阻抗(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)等测试。如图 4(a)所示, 相比于 2D g-C₃N₄, 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的荧光强度发生显著淬灭, 光生载流子复合减少^[35-36]。这些结果表明, 负载 CoN 可以有效抑制 2D g-C₃N₄ 的电荷复合。与此对应的是图 4(b)中光电流测试结果, 相较于 2D g-C₃N₄, 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的光电流有一定提升, 说明更多电子被激发到氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)玻璃表面。图 4(c)中阻抗结果也显示, 引入 CoN 可以有效促进电荷传输。电化学测试结果表明, 在 CoN/2D g-C₃N₄ 复合材料中, 负载 CoN 作为析氢助催化剂可以显著促进电荷转移过程, 从而大大提高光催化析氢活性。为了研究材料负载 CoN 前后的导带(Conduction band, CB)变化, 进行莫特肖斯基(Mott Schottky, MS)测试, 从(图 4(d))

Mott Schottky 曲线可知, 2D g-C₃N₄ 的平带电位为 -0.84 V (vs. Ag/AgCl, pH6.8), 对应于 -0.1 V (vs. NHE, pH0)。而 CoN/2D g-C₃N₄ 复合材料的平带电位为 -0.82 V (vs. Ag/AgCl, pH6.8), 这说明 CoN 与 2D g-C₃N₄ 复合后, 复合材料的 CB 没有明显改变^[42]。

2.4 光催化机理研究

为了进一步探索光催化反应机理, 进行电子自旋共振(Electron spin resonance, ESR)光谱测试^[37-39]。测试时在溶液中加入自由基捕获剂 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide, DMPO)抑制或减缓光氧化过程, 可以稳定超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 分别在甲醇溶液和水溶液中测试, 得到 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 信号。如图 5 所示, 2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 在黑暗条件下均未出现自由基信号。在光照条件下, 2D g-C₃N₄ 仅出现自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号, 而没有自由基 $\cdot\text{OH}$ 信号。10% CoN/2D g-C₃N₄ 的谱图中两种自由基的信号均存在, 且 $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号强于纯 2D g-C₃N₄。 $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号变化说明引入 CoN 能够加速导出光生电子, 促进光生电子和空穴分离。基于上述结果, 本研究提出该体系的光催化制氢机制: 在可见光照射下, 2D g-C₃N₄ 受光激发产生光生电子, 电子由价带跃迁至导带, 由牺牲剂三乙醇胺(Triethanolamine, TEOA)消耗了价带上留下的空穴, 而 CoN 可以捕获并有效转移电子。同时, CoN 起到了电子陷阱的作用, 电子很难回到 2D g-C₃N₄ 中, 不能与空穴重新结合。并且由于 CoN 具有优良的导电性, 电子可以快速转移到催化剂表面并被 H^+ 捕获, 完成光催化 HER 中 H_2 的生成过程^[2,13,30-31,44]。

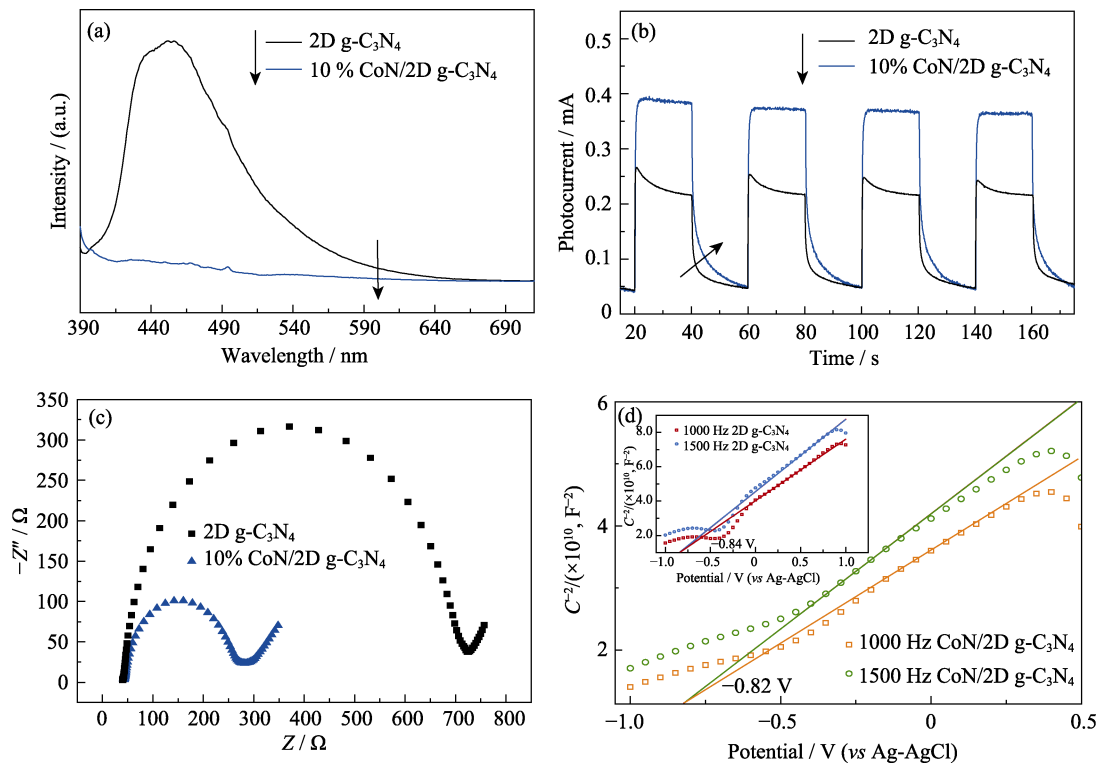


图 4 2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的(a)稳态荧光光谱图(激发波长为 384 nm), (b)光电流响应图, (c)电化学阻抗谱图和(d)2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的莫特肖特基曲线

Fig. 4 (a) Steady-state PL spectra excited at 384 nm, (b) photocurrent-time dependence, (c) electrochemical impedance spectra (EIS) of 2D g-C₃N₄ and 10% CoN/2D g-C₃N₄, and (d) Mottschotky (MS) curves of 2D g-C₃N₄ and 10% CoN/2D g-C₃N₄

Colorful figures are available on website

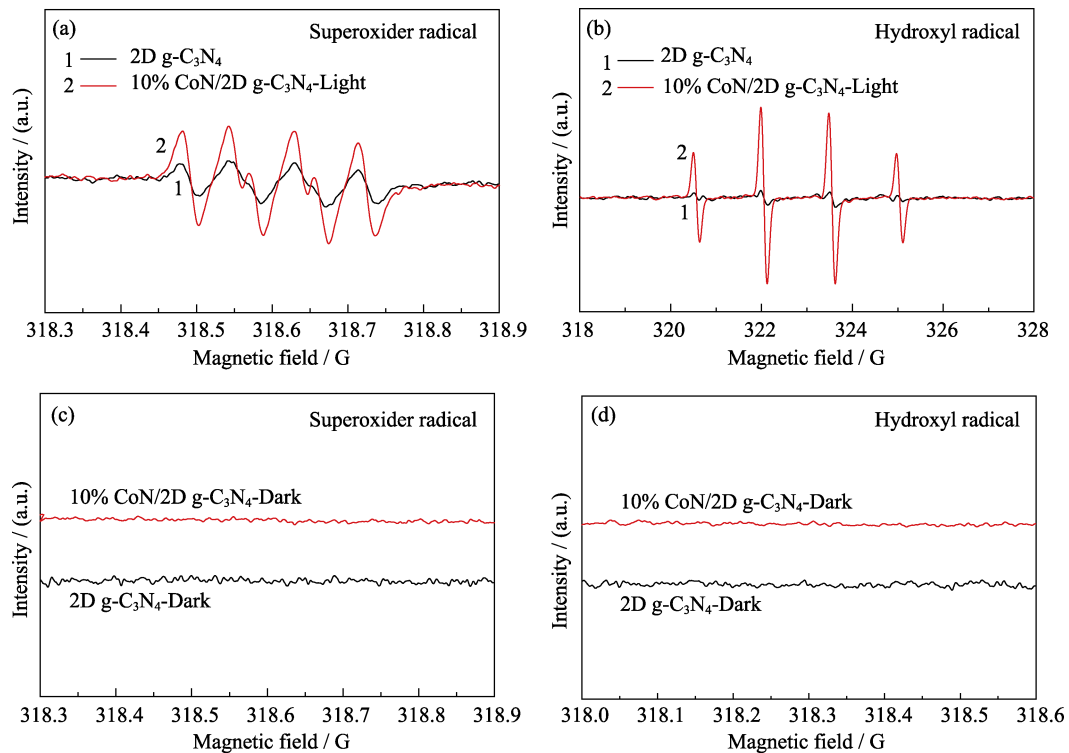


图 5 2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 在(a, b)可见光照射和(c, d)暗处的(a, c)超氧自由基和(b, d)羟基自由基 ESR 谱图
Fig. 5 ESR spectra of (a, c) DMPO·O₂⁻ and (b, d) ·OH (a, b) under visible-light irradiation and (c, d) without light irradiation of the 2D g-C₃N₄ and 10% CoN/2D g-C₃N₄

Colorful figures are available on website

3 结论

本研究以CoN为助催化剂,设计了由CoN纳米点修饰2D g-C₃N₄纳米片的0D/2D高效光催化剂,构筑了具有高效HER反应活性的光催化体系。其中最优负载量10% CoN/2D g-C₃N₄的制氢速率达到403.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹,约为2D g-C₃N₄的20倍。活性提升的原因可以归为以下2点:(1)该体系的原位合成策略保证了界面紧密接触;(2)负载小尺寸助催化剂CoN保证了活性单元覆盖最大化,而没有影响光吸收,良好的导电性有利于抽取光生电荷,提高光生载流子的分离效率。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210806> 查看。

参考文献:

- [1] YAN Z, JI M, XIA J, *et al.* Recent advanced materials for electrochemical and photoelectrochemical synthesis of ammonia from dinitrogen: one step closer to a sustainable energy future. *Advanced Energy Materials*, 2019, **10(11)**: 1902020.
- [2] CHISALITA D A, PETRESCU L, CORMOS C C. Environmental evaluation of european ammonia production considering various hydrogen supply chains. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2020, **130**: 109964.
- [3] APOSTOLOU D, XYDIS G A. A literature review on hydrogen refuelling stations and infrastructure. current status and future prospects. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, **113**: 109292.
- [4] STAFFELL I, SCAMMAN D, ABAD A V, *et al.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(2)**: 463–491.
- [5] WANG Y C, LIU X Y, WANG X X, *et al.* Metal-organic frameworks based photocatalysts: architecture strategies for efficient solar energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **419**: 129459.
- [6] CHEN Y W, LI L L, XU Q L, *et al.* Controllable synthesis of g-C₃N₄ inverse opal photocatalysts for superior hydrogen evolution. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, **37(6)**: 2009080.
- [7] NIU P, LI L. Overall photocatalytic water splitting of crystalline carbon nitride with facet engineering. *Chem*, 2020, **6(10)**: 2439–2441.
- [8] VOROBYEVA E, GERKEN V C, MITCHELL S, *et al.* Activation of copper species on carbon nitride for enhanced activity in the arylation of amines. *ACS Catalysis*, 2020, **10(19)**: 11069–11080.
- [9] GUO H, NIU C G, LIANG C, *et al.* Highly crystalline porous carbon nitride with electron accumulation capacity: promoting exciton dissociation and charge carrier generation for photocatalytic molecular oxygen activation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **409**: 128030.
- [10] MO Z, DI J, YAN P, *et al.* An all-organic D-A system for visible-light-driven overall water splitting. *Small*, 2020, **16(48)**: 2003914.
- [11] FU J J, MO Z, CHENG M, *et al.* An all-organic TPA-3CN/2D-C₃N₄ heterostructure for high efficiency photocatalytic hydrogen evolution. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **589**: 124397.
- [12] YI J J, EL-ALAMI W, SONG Y H, *et al.* Emerging surface strategies on graphitic carbon nitride for solar driven water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**: 122812.
- [13] YANG W, WANG Y. Enhanced electron and mass transfer flow-through cell with C₃N₄-MoS₂ supported on three-dimensional graphene photoanode for the removal of antibiotic and antibacterial potencies in ampicillin wastewater. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **282**: 119574.
- [14] GAO J F, ZHANG F D, XUE H Q, *et al.* In-situ synthesis of novel ternary CdS/PdAg/g-C₃N₄ hybrid photocatalyst with significantly enhanced hydrogen production activity and catalytic mechanism exploration. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **281**: 12.
- [15] LI Y, ZHANG M, ZHOU L, *et al.* Recent advances in surface-modified g-C₃N₄-based photocatalysts for H₂ production and CO₂ reduction. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, **37(6)**: 2009030.
- [16] LIAO Y W, YANG J, WANG G H, *et al.* Hierarchical porous NiO as a noble-metal-free cocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production of nitrogen-deficient g-C₃N₄. *Rare Metals*, 2021, **41(2)**: 396–405.
- [17] KIM D, YONG K. Boron doping induced charge transfer switching of a C₃N₄/ZnO photocatalyst from Z-scheme to type II to enhance photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **282**: 119538.
- [18] LIU C, FENG Y, HAN Z T, *et al.* Z-scheme N-doped K₄Nb₆O₁₇/g-C₃N₄ heterojunction with superior visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutant removal and hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42(1)**: 164–174.
- [19] XUE Z L, KANG J Y, GUO D, *et al.* Self-supported cobalt nitride porous nanowire arrays as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 2018, **273**: 229–238.
- [20] ZHU D D, ZHOU Q X. Nitrogen doped g-C₃N₄ with the extremely narrow band gap for excellent photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **281**: 119474.
- [21] LIU W W, PAN J, PENG R F. Shape-dependent hydrogen generation performance of PtPd bimetallic co-catalyst coupled with C₃N₄ photocatalyst. *Rare Metals*, 2021, **40(12)**: 3554–3560.
- [22] SHEN R C, HE K L, ZHANG A P, *et al.* In-situ construction of metallic Ni₃C@Ni core-shell cocatalysts over g-C₃N₄ nanosheets for shell-thickness-dependent photocatalytic H₂ production. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **291**: 120104.
- [23] MIAO H, ZHANG G W, HU X Y, *et al.* A novel strategy to prepare 2D g-C₃N₄ nanosheets and their photoelectrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **690**: 669–676.
- [24] XU H T, XIAO R, HUANG J R, *et al.* In situ construction of protonated g-C₃N₄/Ti₃C₂ MXene Schottky heterojunctions for efficient photocatalytic hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42(1)**: 107–114.
- [25] KUMAR S, GAWANDE M B, KOPP J, *et al.* P- and F-co-doped carbon nitride nanocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction and thermocatalytic furanics synthesis from sugars. *ChemSusChem*, 2020, **13(19)**: 5231–5238.
- [26] LAN H C, LI L L, AN X Q, *et al.* Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: hydrogen

- bonds vs. structural defects. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **204**: 49–57.
- [27] ZHAO C X, TANG H, LIU W, *et al.* Constructing 0D FeP nanodots/2D g-C₃N₄ nanosheets heterojunction for highly improved photocatalytic hydrogen evolution. *ChemCatChem*, 2019, **11(24)**: 6310–6315.
- [28] QIU P, XU C, CHEN H, *et al.* One step synthesis of oxygen doped porous graphitic carbon nitride with remarkable improvement of photo-oxidation activity: role of oxygen on visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **206**: 319–327.
- [29] ZHAO W, LI Y, ZHAO P, *et al.* Insights into the photocatalysis mechanism of the novel 2D/3D Z-Scheme g-C₃N₄/SnS₂ heterojunction photocatalysts with excellent photocatalytic performances. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**: 123711.
- [30] YI J J, SHE X J, SONG Y H, *et al.* Solvothermal synthesis of metallic 1T-WS₂: a supporting co-catalyst on carbon nitride nanosheets toward photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **335**: 282–289.
- [31] YANG Q, CHEN C C, ZHANG Q Y, *et al.* Molecular engineering of supramolecular precursor to modulate g-C₃N₄ for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Carbon*, 2020, **164**: 337–348.
- [32] HOU T T, XIAO Y, CUI P X, *et al.* Operando oxygen vacancies for enhanced activity and stability toward nitrogen photofixation. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(43)**: 1902319.
- [33] SUN Z J, CHEN H L, ZHANG L, *et al.* Enhanced photocatalytic H₂ production on cadmium sulfide photocatalysts using nickel nitride as a novel cocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(34)**: 13289–13295.
- [34] QI W L, LIU S Q, LI F, *et al.* Prussian blue derived Fe₂N for efficiently improving the photocatalytic hydrogen evolution activity of g-C₃N₄ nanosheets. *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9(10)**: 2571–2577.
- [35] TIAN N, ZHANG Y H, LI X W, *et al.* Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous g-C₃N₄ established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2017, **38**: 72–81.
- [36] LI Y H, GU M L, ZHANG X M, *et al.* 2D g-C₃N₄ for advancement of photo-generated carrier dynamics: status and challenges. *Materials Today*, 2020, **41**: 270–303.
- [37] XIA P, CHENG B, JIANG J, *et al.* Localized π -conjugated structure and EPR investigation of g-C₃N₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 2019, **487**: 335–342.
- [38] WANG Y, CHEN L, CHEN C, *et al.* Occurrence of both hydroxyl radical and surface oxidation pathways in N-doped layered nanocarbons for aqueous catalytic ozonation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **254**: 283–291.
- [39] LI K, WANG L, CHEN Z, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution under ambient conditions on polymeric carbon nitride/donor- π -acceptor organic molecule heterostructures. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(43)**: 2005106.

补充材料:

CoN/g-C₃N₄ 0D/2D 复合结构及其光催化制氢性能研究

陈瀚翔¹, 周敏¹, 莫壘², 宜坚坚³, 李华明², 许晖²

(1. 江苏大学 环境与安全工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学 能源研究院, 镇江 212013; 3. 扬州大学 环境科学与工程学院, 扬州 225127)

S1 其它表征测试

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Bruker D8 Advanced Cu K α ray diffractometer)分析样品成分。傅里叶红外分光光度计(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nexus 470, Thermo Electron Corporation)以 KBr 为参考背景。采用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM, JEOL JSM-7800F)和透射电镜(Transmission electron microscope, TEM/JEOL-JEM-2010)研究样品形貌。采用紫外-可见分光光度计(UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, DRS, UV-3600 日本岛津公司)测试样品的光吸收性能。通过 QuantaMaster & TimeMaster 荧光光谱仪测试样品的光致发光光谱(Photoluminescence Spectroscopy, PL)数据。

S2 材料 XPS 测试

为了研究 2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的分子结构和化学状态, 对其进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析。图 S2(a)XPS 全谱图中, 与 2D g-C₃N₄ 相比, 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂中含有 Co 元素。另外, 两者含有的 C、N 元素相近, 同时也有微弱的 O 元素特征峰, 可能是由于负载在 2D g-C₃N₄ 结构上的 CoN 更容易吸附空气中的氧气所导致的。图 S2(b)为 CoN 与 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的 Co2p 高分辨率 XPS 谱图, 可以看出两者均具有 2 个衍射峰, 784.2 和 799.2 eV 处的峰为卫星峰^[1-2]。对于 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂来说, Co 元素的峰位置整体向结合能较低的方向偏移, 说明 CoN 与 2D g-C₃N₄ 结合紧密, 这归因于当 CoN 与 2D g-C₃N₄ 复合时, CoN 中的 Co 原子与 2D g-C₃N₄ 间存在相互作用^[3-4]。如图 S2(c)C1s XPS 谱图所示, 2D g-C₃N₄ 与 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的特征峰差别不大, 在

284.4 和 287.7 eV 处的两个主峰分别对应 C=C 或 C-C 和 N-C=N 键^[3]。如图 S2(d)N1s XPS 谱图所示, 2D g-C₃N₄ 与 10% CoN/2D g-C₃N₄ 复合催化剂的特征峰类似, 位于 398.0、399.5 和 400.7 eV 的峰分别归因于 C=N-C、N-(C)₃ 和 C-NH^[5]。

表 S1 不同类型 g-C₃N₄ 的策略及其析氢性能

Table S1 Different types of strategies for g-C₃N₄ and their hydrogen evolution performance

Photocatalyst	Type of strategy	HER performance /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Ref.
CoN/2D g-C ₃ N ₄	Nanosheets Nanostructure	403.6	This work
Melem Oligomer	Functional group	90	[6]
MoS ₂ /g-C ₃ N ₄	Cocatalyst	7.5	[7]
BP/g-C ₃ N ₄	Cocatalyst	43	[8]
MoSe ₂ /g-C ₃ N ₄	Cocatalyst	7.5	[9]
p-n junction of g-C ₃ N ₄	Type II	140	[10]
g-C ₃ N ₄ -NaI-WO ₃	Z-scheme	36	[11]
W ₁₈ O ₄₉ /g-C ₃ N ₄	Plasmonic effect	4.8	[12]

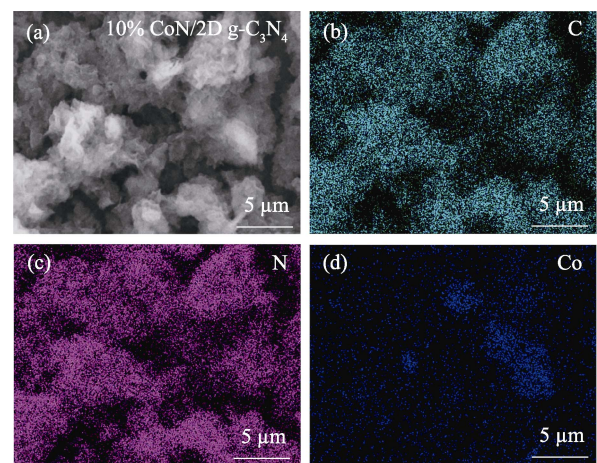


图 S1 (a)10% CoN/2D g-C₃N₄ 的 SEM 照片, (b-d)C、N、Co 的 EDS 元素分布图

Fig. S1 (a) SEM image of 10% CoN/2D g-C₃N₄, (b-d) EDS elemental mappings from C, N and Co corresponding to 10% CoN/2D g-C₃N₄

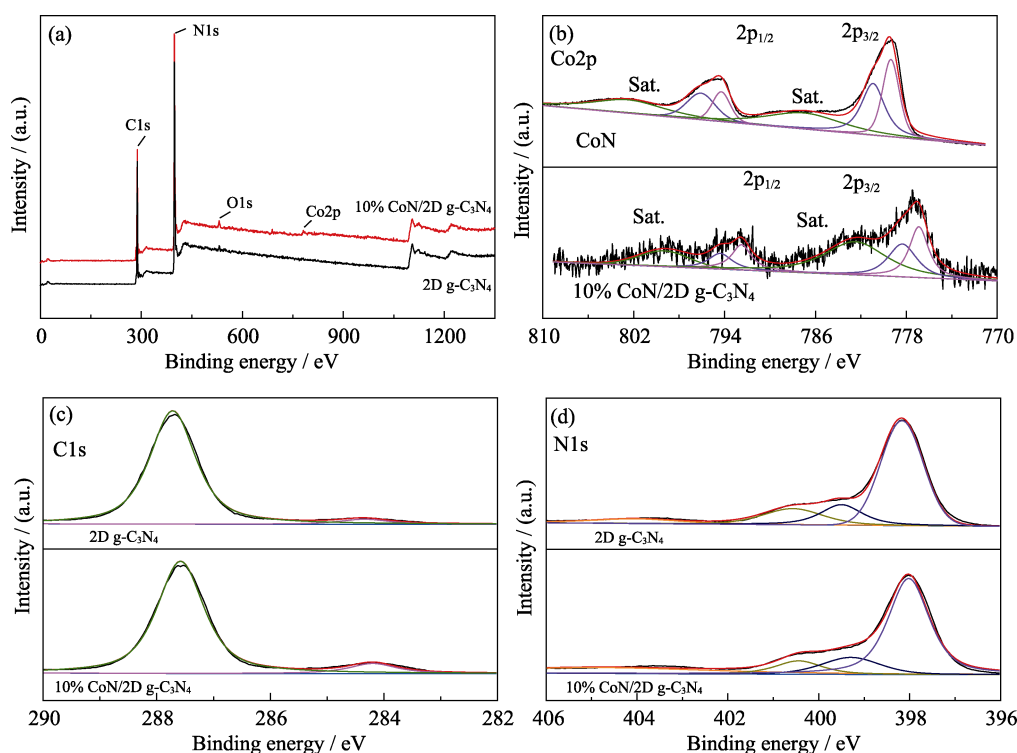


图 S2 (a)10% CoN/2D g-C₃N₄ 和 2D g-C₃N₄ 的 XPS 全谱图, (b)CoN 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的 Co2p 高分辨 XPS 图谱, 2D g-C₃N₄ 和 10% CoN/2D g-C₃N₄ 的(c)C1s 和(d)N1s 高分辨 XPS 图谱
Fig. S2 (a) XPS survey spectra of 10% CoN/2D g-C₃N₄ and 2D g-C₃N₄, (b) Co2p XPS spectra of CoN and 10% CoN/2D g-C₃N₄, (c) C1s and (d) N1s XPS spectra of 2D g-C₃N₄ and 10% CoN/2D g-C₃N₄

参考文献:

- [1] XUE Z, KANG J, GUO D, *et al.* Self-supported cobalt nitride porous nanowire arrays as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 2018, **273**: 229–238.
- [2] CONG Y Q, PARK H S, DANG H X, *et al.* Tantalum cobalt nitride photocatalysts for water oxidation under visible light. *Chemistry of Materials*, 2012, **24**(3): 579–586.
- [3] DI J, CHEN C, ZHU C, *et al.* Cobalt nitride as a novel cocatalyst to boost photocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy*, 2021, **79**: 105429.
- [4] BAI L, HUANG H, ZHANG S, *et al.* Photocatalysis-assisted Co₃O₄/g-C₃N₄ p-n junction all-solid-state supercapacitors: a bridge between energy storage and photocatalysis. *Advanced Science*, 2020, **7**(22): 2001939.
- [5] LI G S, XIE Z P, CHAI S M, *et al.* A facile one-step fabrication of holey carbon nitride nanosheets for visible-light-driven hydrogen evolution. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **283**: 119637.
- [6] LAU V W, MESCH M B, DUPPEL V, *et al.* Low-molecular-weight carbon nitrides for solar hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(3): 1064–1072.
- [7] XU H, YI J J, SHE X J, *et al.* 2D heterostructure comprised of metallic 1T-MoS₂/Monolayer O-g-C₃N₄ towards efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **220**: 379–385.
- [8] RAN J, GUO W, WANG H, *et al.* Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C₃N₄ Van der Waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ production. *Advanced Materials*, 2018, **30**(25): 1800128.
- [9] YI J J, LI H P, GONG Y J, *et al.* Phase and interlayer effect of transition metal dichalcogenide cocatalyst toward photocatalytic hydrogen evolution: the case of MoSe₂. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **243**: 330–336.
- [10] LIU G G, ZHAO G X, ZHOU W, *et al.* In situ bond modulation of graphitic carbon nitride to construct p-n homojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(37): 6822–6829.
- [11] MARTIN D J, REARDON P J, MONIZ S J, *et al.* Visible light-driven pure water splitting by a nature-inspired organic semiconductor-based system. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(36): 12568–12571.
- [12] ZHANG Z, HUANG J, FANG Y, *et al.* A nonmetal plasmonic Z-scheme photocatalyst with UV- to NIR-driven photocatalytic protons reduction. *Advanced Materials*, 2017, **29**(18): 1606688.