

引用格式:王世强,康自虎,郑言贞,等. 三维 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂的制备及其可见光下产氢性能的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(4): 40–47.

WANG ShiQiang, KANG ZiHu, ZHENG YanZhen, et al. Preparation of a three-dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ composite photocatalyst and its hydrogen production performance under visible light irradiation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(4): 40–47.

三维 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂的制备及其可见光下产氢性能的研究

王世强 康自虎 郑言贞 陶霞*

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:以三聚氰胺和三聚氰酸为原料,以水为溶剂采用超分子自组装法制备三维互联框架形貌的 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (DCN)。以次磷酸钠和硫酸镍作为磷源和镍源,采用原位光沉积法在 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上沉积 Ni_xP ,制备了 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等手段对样品进行了表征,结果表明,3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂上均匀负载着直径几十纳米的 Ni_xP 颗粒并且 Ni_xP 表现为无定形结构;与体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN) 和 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,复合光催化剂有着更好的可见光吸收能力。以三乙醇胺为牺牲剂,在波长 $\lambda \geq 420\text{ nm}$ 的可见光下进行产氢试验,研究了 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂的光催化性能。结果表明,光沉积 20 min 得到的 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂的光催化产氢速率可达 $1\,720\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,远远大于纯 DCN ($7\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) 和光沉积 20 min 得到的 BCN/ Ni_xP 复合光催化剂 ($15\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$),并且在经历 5 个光催化循环产氢测试后其循环性能没有明显降低。

关键词: 三维 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$; 光催化; 制氢; 可见光

中图分类号: TQ57 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.04.005

引言

由二维的超薄纳米薄片组装而成的三维结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$) 光催化剂,不仅拥有大的比表面积,而且可以在光催化过程中利用入射光子在开放框架内的多重反射来增强光利用率^[1]。更为重要的是,三维结构可以作为支撑有效防止超薄纳米片因范德华力引起的团聚现象,为电子运输提供通路^[2]。目前,制备 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的方法可分为模板法与非模板法。使用模板法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的过程中,往往需要复杂的前驱体灌注和利用有害的化学试剂除去模板的步骤,整个过程不仅复杂而且会对环境带

来破坏^[3]。超分子自组装法作为一种非模板法,可以通过改变自组装过程的条件对氮化碳的构成、形貌和光电化学性质进行优化,进一步促进其光催化性能提升^[4–6],而且这种方法还具有过程简单、原料价格低廉、环境友好等优点^[7]。

考虑到贵金属作为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢助催化剂会受到其稀缺性和高成本的制约,因此发展低成本的光催化产氢助催化剂是有必要的^[8]。Liu 等^[9]通过密度泛函理论预测了过渡金属磷化物具有作为高活性产氢助催化剂的潜力。此后,过渡金属磷化物凭借其低过电位和高稳定性,开始作为有效的助催化剂应用于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢中^[10–12],这些都证明了过渡金属磷化物具有广阔的应用前景。

对于制备过渡金属磷化镍负载的 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$,选用合适的负载方式是关键。通过表面磷化的方法往往需要繁琐的步骤,并释放出剧毒的磷化氢(PH_3)

收稿日期: 2021-04-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0406704)

第一作者: 男,1995年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: taoxia@ yahoo.com

气体,甚至会使氮化碳结构内出现不可定量的磷元素的掺杂,带来不利的影响^[13]。采用物理混合的自组装法得到磷化镍修饰的 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$,可能会导致其三维结构的表面松弛或坍塌,引起电子传递受阻,并且这种方法不易使助催化剂均匀分散在 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 内^[14]。相比自组装法,原位负载法已经被证明是一种更优的负载方式^[15]。目前,在维持 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形貌的基础上采用原位光沉积的方式负载过渡金属磷化物助催化剂 Ni_xP ,制备出 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化产氢催化剂,并采用多种手段对其进行了表征;以三乙醇胺为牺牲剂,测试了 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂的光催化产氢性能和循环稳定性,为光催化产氢催化剂的设计与制备提供了一个新思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

三聚氰酸,纯度 98%,麦克林公司;三聚氰胺、三乙醇胺、六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、次磷酸钠(NaH_2PO_2),纯度 99%,阿拉丁试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 复合催化剂的制备

1.2.1 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$

通过超分子自组装策略制备 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。称取 1.26 g 三聚氰胺和 1.29 g 三聚氰酸,分散在 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 12 h,将悬浊液离心,得到白色沉淀物,冷冻干燥 96 h。将得到的超分子前驱体放入带盖的瓷坩埚中,用铝箔包裹后形成半密封体系。将半密封的坩埚放入马弗炉中,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 4 h,使体系自然冷却即得到 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$,标记为 DCN,制备过程如图 1(a)所示。

作为对比,通过传统的热聚合法制备了体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。称取 1.26 g 三聚氰胺代替超分子前驱体,按照相同的方法将坩埚体系放入马弗炉中,采用体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 常规的合成条件,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h,待体系自然降温得到体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,标记为 BCN。

1.2.2 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$

采用原位光沉积法制备 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 。称取

30 mg $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4$,在产氢试管中与 2 mL 去离子水混合,然后与 4.0 mL 0.1 mol/L NiSO_4 水溶液和 4.0 mL 0.7 mol/L NaH_2PO_2 水溶液混合。在持续的搅拌下用氮气吹扫混合系统 40 min,随后将混合系统在 300 W 氙灯(紫外-可见光)下照射。照射结束后,使用离心机在低速下分离反应液和产物,然后用去离子水多次冲洗,在 2 000 r/min 下离心 5 min,收集产物,冷冻干燥 12 h,获得 $3\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂,制备过程如图 1(b)所示。其中 Ni_xP 的沉积量可以通过改变光照时间进行调整,光照 10、20、30、40 min 得到的复合光催化剂分别命名为 DCN-10、DCN-20、DCN-30、DCN-40。使用相同的光沉积方法制备了 BCN 与 Ni_xP 复合的 BCN/ Ni_xP 光催化剂,光照 20 min 得到的光催化剂命名为 BCN-20。

1.3 表征与测试

使用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-6701F型,日本电子株式会社)、透射电子显微镜(TEM)(Hitachi 7700型,日本日立科学仪器有限公司)以及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)(Hitachi 9500型,日本日立科学仪器有限公司)表征催化剂的微观形貌和纳米结构;使用X射线衍射仪(XRD)(Rigaku D/max-2500型,日本理学株式会社)表征催化剂的晶体构型,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),扫描范围 $5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率 $5(^\circ)/\text{min}$;使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(Bruker Vertex 70V型,德国Bruker公司)分析催化剂中的官能团与化学键的振动情况,测试范围 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;使用X射线光电子能谱仪(XPS)(ESCALAB 250型,美国ThermoFisher Scientific公司)测试催化剂表面各元素组成与成键情况,采用 $\text{Al K}\alpha$ 辐射,以碳单质的标准峰位 284.8 eV 进行校正;使用紫外可见分光光度计(Lambda 950型,美国Perkin Elmer公司)测试催化剂的光吸收特性,以 BaSO_4 作为基底,扫描范围 $250 \sim 800\text{ nm}$ 。

1.4 光催化产氢性能及稳定性测试

称取 5 mg 光催化剂,加入到装有 10 mL 20% (体积分数)三乙醇胺水溶液(牺牲剂)的石英管反应器中,然后在搅拌下向试管中通入高纯度 N_2 ,保持 20 min 以尽可能排除试管中的空气。然后以配备有滤波片($\lambda \geq 420\text{ nm}$)的 300 W 氙灯(CEJ-HXF300型,北京中教金源科技有限公司)作为光源进行光照,每隔 30 min 取样,产生的 H_2 通过以 N_2 作

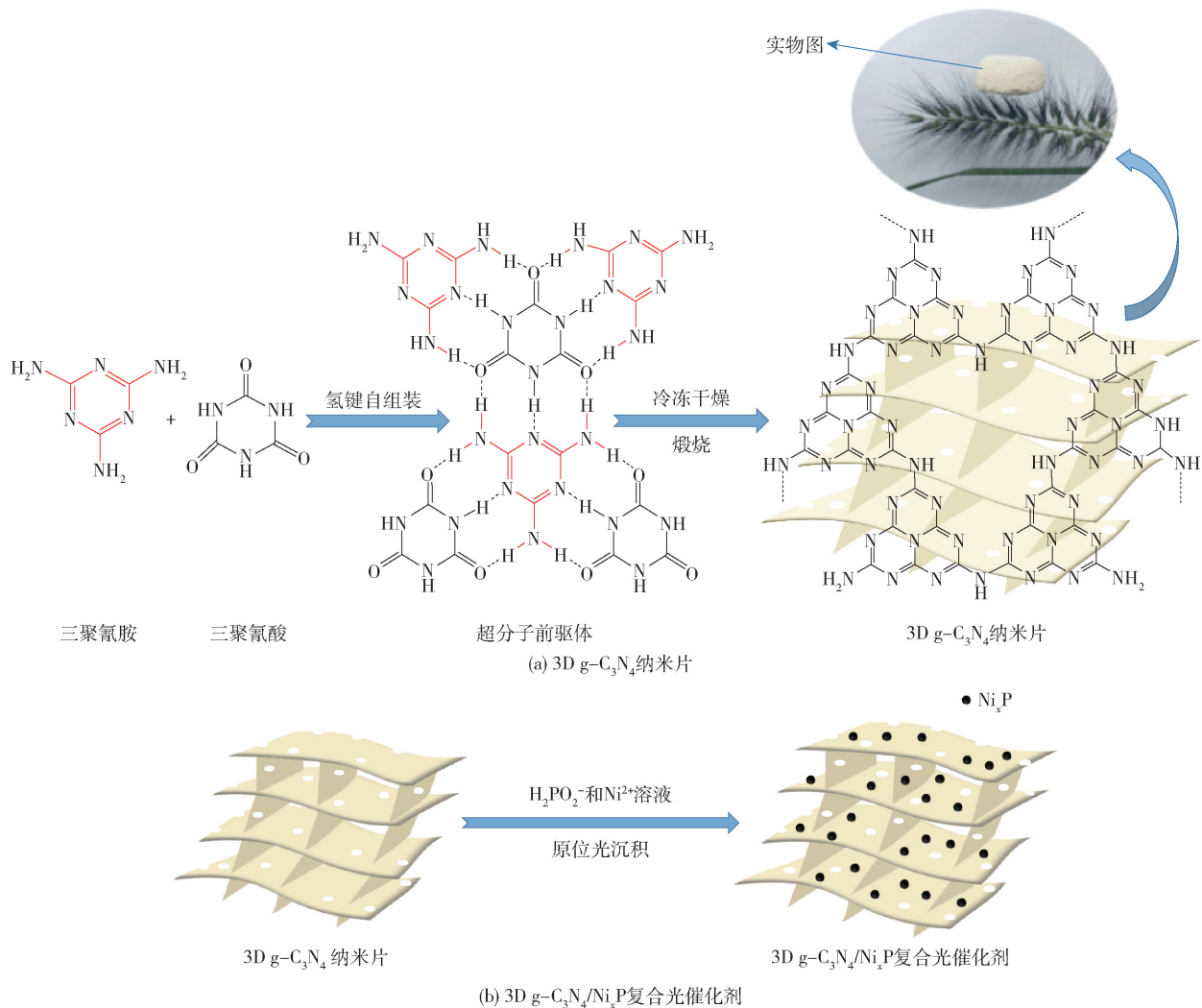


图1 多孔 3D g-C₃N₄ 纳米片与多孔 3D g-C₃N₄/Ni_xP 复合光催化剂的制备流程

Fig. 1 Preparation process of porous 3D g-C₃N₄ nanosheet and porous 3D g-C₃N₄/Ni_xP composite photocatalyst

为载气的气相色谱仪(7890B型,安捷伦公司)进行检测,每个样品平行重复3次,结果以平均值 \pm 标准差表示。在光催化循环试验中,每进行一次循环试验后向反应器中补充一定量的三乙醇胺。产氢速率以单位时间内单位质量催化剂产生的氢气的物质的量表示, $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$;产氢量以单位质量催化剂产生的氢气的物质的量表示, $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 微观形貌

图2为BCN、DCN与DCN-20的微观形貌表征图。由图2(a)可以看出BCN呈现出堆叠的块状形貌;由图2(b)可以看出DCN呈现出由多孔纳米片组装而成的三维开放框架形貌;图2(c)表明DCN-20的

形貌同样保持了三维开放框架的形貌特征。通过图2(d)进一步发现,BCN由于堆叠的块状结构,其TEM图像显示出一片阴影;由图2(e)与2(f)可以观察到DCN与DCN-20具有由卷曲的超薄片构成的三维框架形貌。由图2(f)还可以进一步看出,在构成三维形貌的超薄纳米片上均匀分布着直径约几十纳米的Ni_xP颗粒;通过图2(g)的HRTEM图进一步观察,未发现明显的单晶晶格条纹,在图2(g)的选区电子衍射图(SAED)中可以看出Ni_xP的电子衍射条纹为弥散的多晶衍射环,说明通过光沉积法制备的Ni_xP为无定形。

2.1.2 晶体构型

图3为BCN、DCN与DCN-20的XRD谱图。由图3可以看出,3个样品都表现出标准的石墨相氮化碳的峰,其中位于13°左右较弱的衍射峰和位

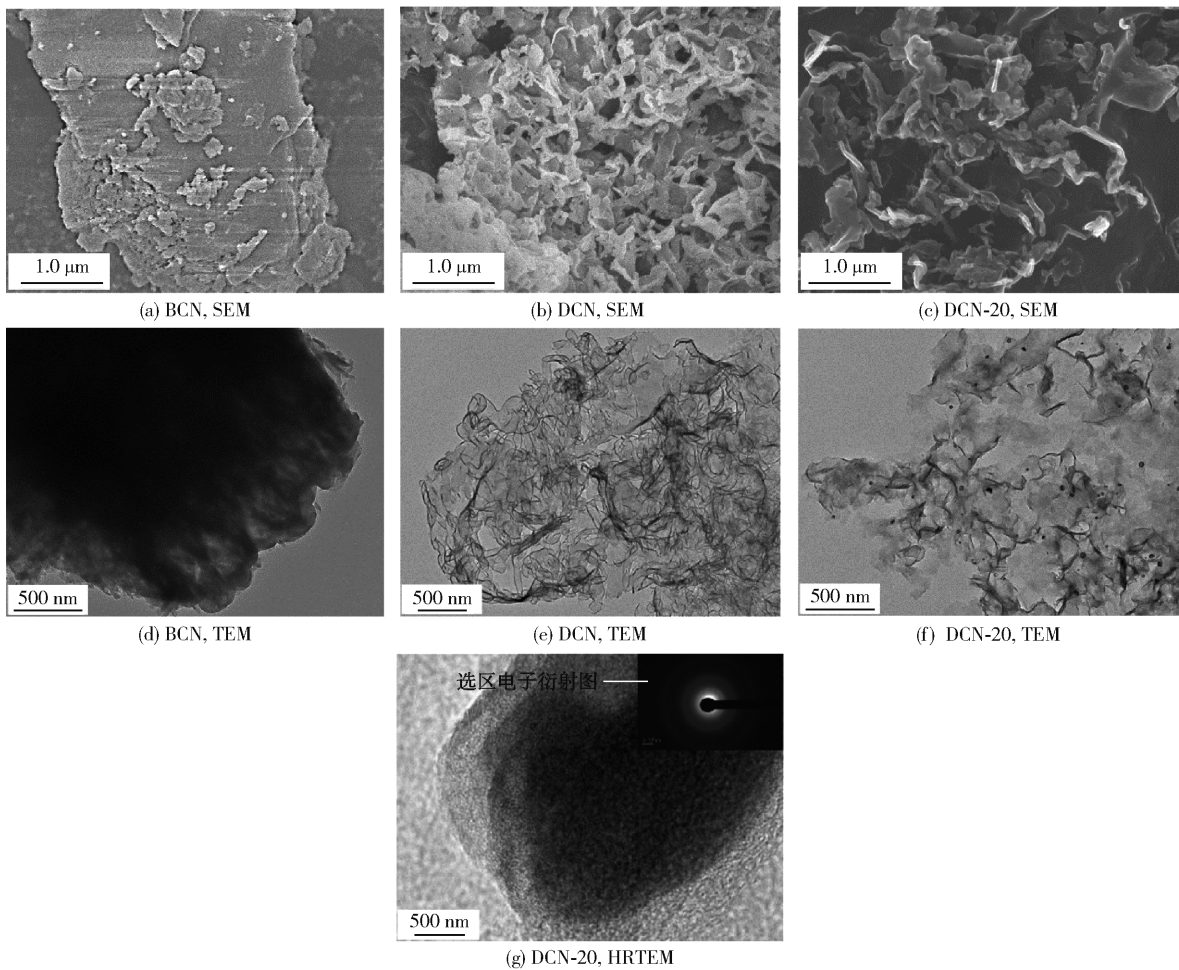


图 2 BCN、DCN 与 DCN-20 样品的 SEM 与 TEM 图
Fig. 2 SEM and TEM images of BCN, DCN and DCN-20

是由于平面尺寸减小造成的。另外在测试中没有出现 Ni_xP 的峰,进一步证明所制备的 Ni_xP 为非晶态,这与 HRTEM 图中未发现晶格和 SAED 图中呈现弥散的多晶衍射环结果一致。

2.1.3 FT-IR 结果

由图 4 的红外吸收光谱可以发现,3 个样品的吸收峰位置基本一致,表明 3 个样品都具有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的碳氮杂环结构。其中,810 cm^{-1} 附近的尖峰对应于庚嗪环结构的伸缩振动;1 200 ~ 1 600 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于芳香族 C—N 杂环的伸缩振动;在 3 000 ~ 3 300 cm^{-1} 之间的宽峰对应于反应过程中未缩合的—NH₂或吸附于样品表面的 H₂O 产生的 O—H 伸缩振动;DCN 和 BCN 的出峰位置一致,表明三聚氰酸在聚合过程中完全参与反应,基本不会对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 平面内原有的碳氮杂环结构造成破坏。样品 DCN-20 的峰与前两者一致则证明 Ni_xP 的引入不会破坏 DCN 具有的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分子结构。

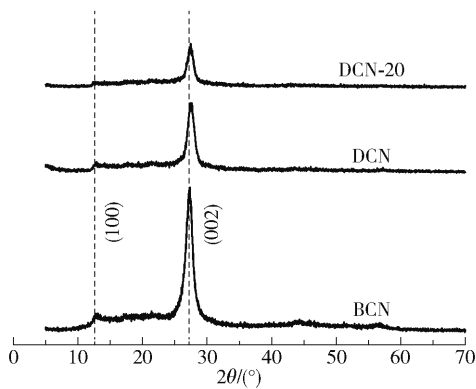


图 3 BCN、DCN 与 DCN-20 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of BCN, DCN and DCN-20
于 27°左右较强的衍射峰分别对应 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面,这表明 Ni_xP 的引入不会改变 DCN 的基本结构。进一步观察可以发现 DCN 与 DCN-20 样品的 (002) 晶面的特征峰出现的位置较 BCN 稍微向右偏移,表明所制备的 3D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的界面堆垛距离减小,而 (002) 晶面的峰强度较 BCN 明显减弱则

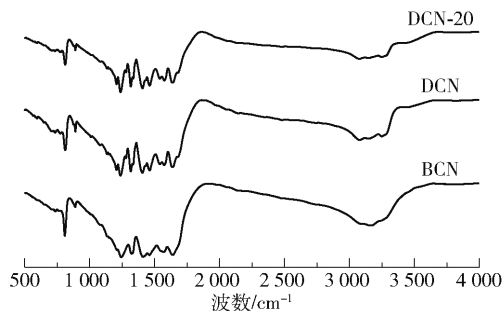


图4 BCN、DCN与DCN-20的FT-IR谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of BCN, DCN and DCN-20

2.1.4 元素分析

图5为DCN-20样品的高分辨XPS谱图。通过图中各个元素的出峰位置,进一步分析各元素的价态与来源情况。图5(a)中,C 1s在288.0、285.8、284.8 eV处的3个峰分别对应于DCN共轭平面环体系中的C(N=C—N)、与N结合的 sp^3 杂化C(C—N)、具有石墨特性的C(C=C/C—C)。图5(b)中,N 1s在398.7、400.0、401.1 eV处的峰分别对应与2个C相连的N(C=N—C)、与3个C相连的桥联N(N—(C)₃)、聚合不完全残余的N—H_x基团中的N。图5(c)中,O 1s在532.4 eV和533.9 eV处的两个峰分别对应于样品中的C—O基团和吸附于材料表面的H₂O的O—H键。图5(d)

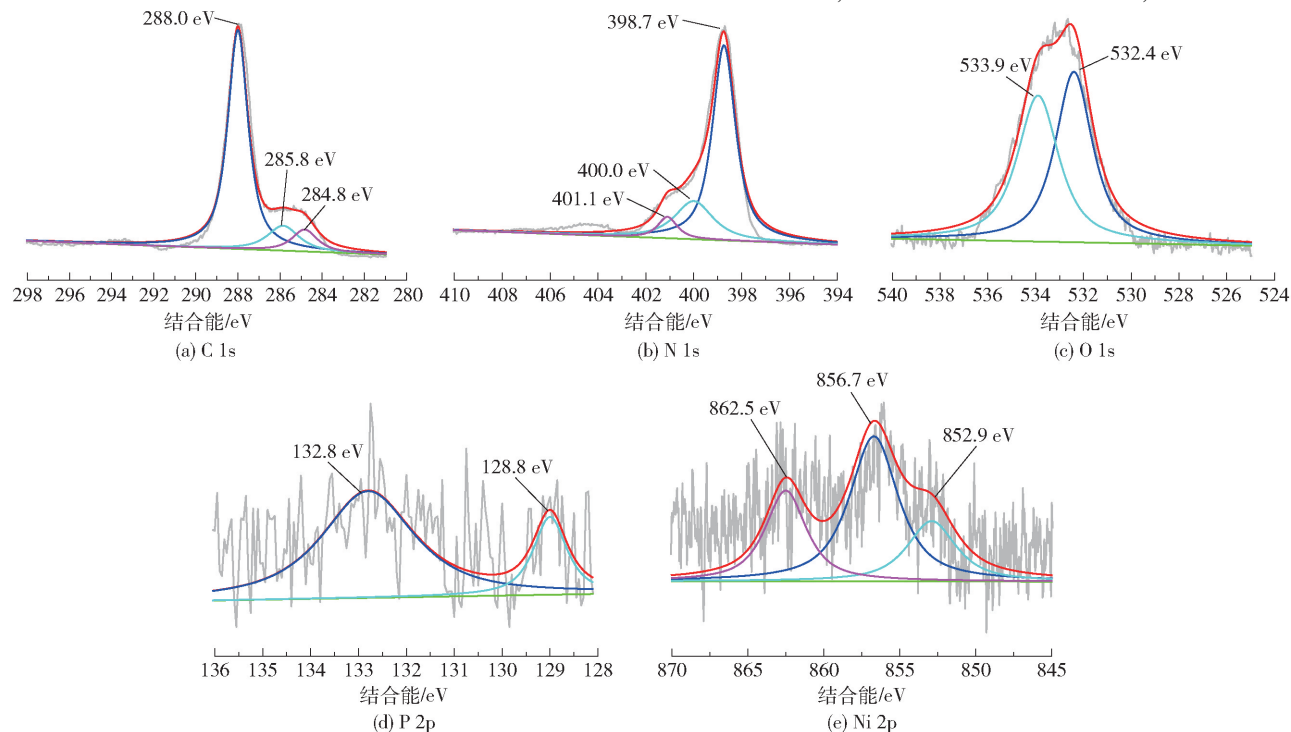


图5 DCN-20样品的高分辨XPS谱图

Fig. 5 High resolution XPS spectra of DCN-20

中,P 2p位于132.8 eV附近的峰来自于表面氧化的P—O键,位于128.8 eV附近的峰对应于Ni_xP中的P^{δ-}。图5(e)中,位于852.9 eV的峰来自于Ni_xP中的Ni^{δ+},位于856.7 eV的峰来自于空气氧化形成的Ni²⁺。值得注意的是,在图5(e)中并没有出现来自金属Ni原子的峰,这进一步说明通过光沉积法成功制得Ni_xP。

2.1.5 光吸收特性

图6(a)为不同催化剂的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)谱图,从图中可以看出BCN表现出约450 nm的本征吸收边,与文献报道的结果^[16]相近。与BCN相比,DCN与DCN-20的本征吸收边发生了蓝移现象,原因是构成DCN与DCN-20的g-C₃N₄纳米片单元的薄层结构引起的量子限域效应,这在关于纳米片结构的g-C₃N₄的报道中是常见现象^[17-18]。对比样品的吸光能力可以发现,DCN在可见光区的光吸收能力大于BCN,负载Ni_xP后的DCN-20样品的吸光度进一步增大。根据图6的带隙能谱图(Kubelka-Munk图)计算出BCN的带隙能为2.73 eV,与文献报道的值^[16]相近。由于蓝移现象,DCN的带隙能较BCN增大到2.97 eV。利用原位光沉积法制备出的DCN-20光催化剂的带隙能为2.82 eV,吸收边较DCN发生红移,且吸光度明

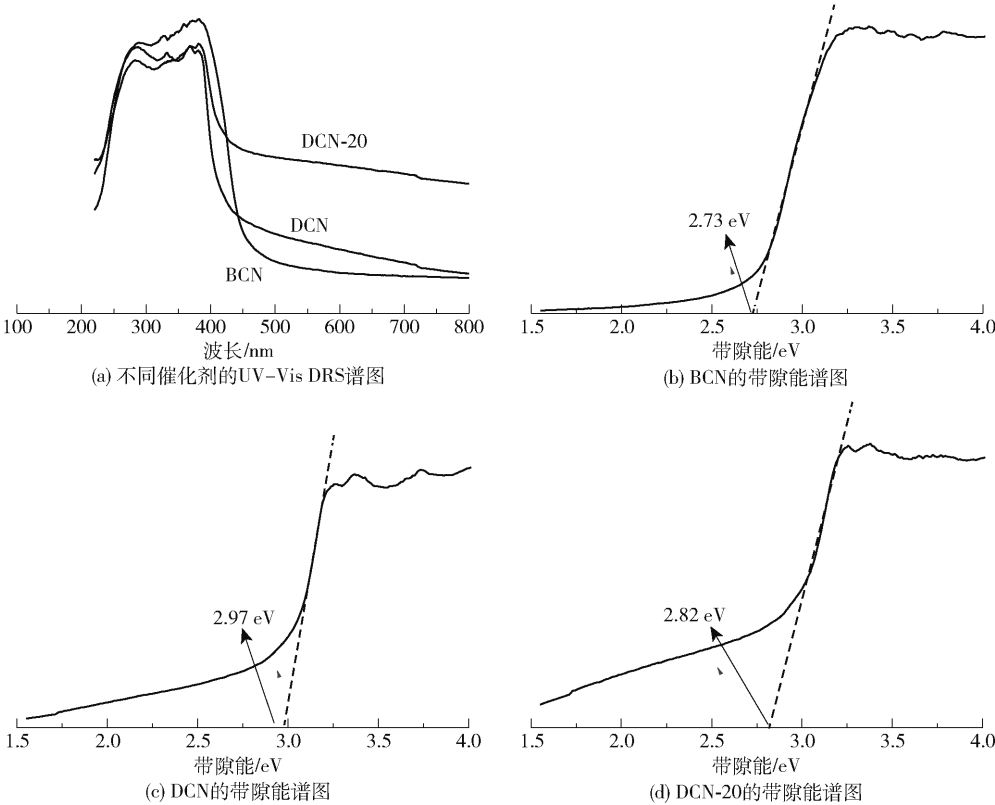


图 6 BCN、DCN 与 DCN-20 的 UV-Vis DRS 与带隙能谱图

Fig. 6 UV-Vis DRS and corresponding band gap energy spectra of BCN, DCN and DCN-20

显增强,这是由于 Ni_xP 的负载提高了复合材料的光吸收能力所致。

2.2 光催化产氢性能

图 7 为不同光催化剂的产氢速率。从图中可以看出,BCN 的产氢速率为痕量,未负载助催化剂的 DCN 的产氢速率为 $7\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,它们在光催化产氢测试中都显示出极低的产氢速率。对于光照不同时间得到的 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ 复合光催化剂,可以看出光照 20 min 得到的 DCN-20 产氢速率最大,可达 $1720\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。在光沉积的过程中,光照时间过短会导致 Ni_xP 助催化剂的负载量不足;当光照时间增加时,随着 Ni_xP 助催化剂负载量的增多,光催化产氢速率会有所增加;当光照时间进一步增加时,过长的光照时间会带来过大的 Ni_xP 助催化剂负载量,这样会产生掩蔽效应而使得复合光催化剂的产氢性能下降。作为对比,我们通过同样的光沉积方法制备了 BCN 与 Ni_xP 的复合样品 BCN-20,并将其光催化产氢速率与 DCN-20 进行对比。可以发现,BCN 由于堆叠的块状结构,其暴露的有效活性面积较小,因此 BCN-20 并没有表现出优异的光催化产氢性能,其产氢速率仅为 $15\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,远远小于

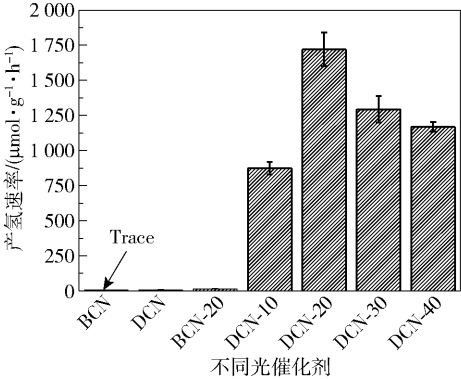


图 7 不同光催化剂的产氢速率

Fig. 7 Hydrogen production rates of different catalysts
DCN-20样品的 光催化产氢速率。

2.3 光催化稳定性

为了测试 DCN-20 样品的光催化产氢稳定性,对其进行了光催化循环产氢试验,结果如图 8 所示。通过光沉积法制备的 DCN-20 在经历 5 个循环的产氢测试后,其产氢能力仅出现了很小的下降趋势,表明 DCN-20 样品具有较好的光催化循环稳定性。复合催化剂循环性能下降的原因可能是由于三乙醇胺和 Ni^{2+} 的络合作用导致的 Ni_xP 在 DCN 表面缓慢脱落。

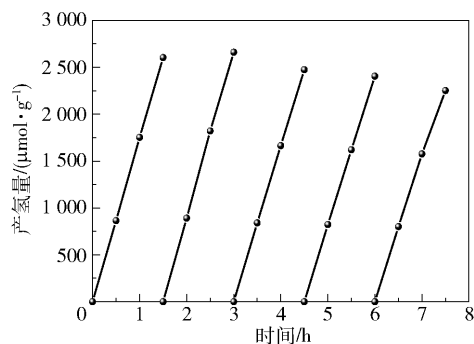


图8 DCN-20 催化剂的光催化产氢循环测试

Fig. 8 Photocatalytic hydrogen production cycle tests for DCN-20 catalyst

3 结论

(1)通过超分子自组装策略制备出三维框架结构的3D $g-C_3N_4$,为了避免其他负载助催化剂的方式对其形貌造成破坏,采用原位光沉积法在3D $g-C_3N_4$ 上沉积 Ni_xP 助催化剂。形貌表征结果发现3D $g-C_3N_4/Ni_xP$ 复合光催化剂呈现三维框架形貌,颗粒直径为几十纳米的 Ni_xP 均匀负载在3D $g-C_3N_4$ 上,并且 Ni_xP 呈现出无定形;UV-Vis DRS 结果表明,与体相 $g-C_3N_4$ 和3D $g-C_3N_4$ 相比,3D $g-C_3N_4/Ni_xP$ 复合光催化剂的可见光吸收能力明显增强。

(2)使用光照20 min 得到的3D $g-C_3N_4/Ni_xP$ 复合光催化剂在可见光下进行产氢性能测试,结果表明,与未经 Ni_xP 修饰的3D $g-C_3N_4$ 和体相 $g-C_3N_4/Ni_xP$ 相比,其产氢速率显著提高,达到 $1720 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$;在经历5个循环的产氢试验后催化性能基本保持稳定,表明复合光催化剂有着良好的光催化稳定性。

参考文献:

- [1] QIAN X Y, MENG X Q, SUN J W, et al. Salt-assisted synthesis of 3D porous $g-C_3N_4$ as a bifunctional photo- and electrocatalyst[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 27226 – 27232.
- [2] CHEN X J, SHI R, CHEN Q, et al. Three-dimensional porous $g-C_3N_4$ for highly efficient photocatalytic overall water splitting[J]. Nano Energy, 2019, 59: 644 – 650.
- [3] ZHENG Y, LIN L H, YE X J, et al. Helical graphitic carbon nitrides with photocatalytic and optical activities [J]. Angewandte Chemie, 2014, 126 (44): 12120 – 12124.
- [4] JUN Y S, LEE E Z, WANG X C, et al. From melamine-cyanuric acid supramolecular aggregates to carbon nitride

- hollow spheres [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23 (29): 3661 – 3667.
- [5] SHALOM M, INAL S, FETTKENHAUER C, et al. Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of monomers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (19): 7118 – 7121.
- [6] ZHENG D D, CAO X N, WANG X C. Precise formation of a hollow carbon nitride structure with a janus surface to promote water splitting by photoredox catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55 (38): 11512 – 11516.
- [7] YU W W, ZHANG T, ZHAO Z K. Garland-like intercalated carbon nitride prepared by an oxalic acid-mediated assembly strategy for highly-efficient visible-light-driven photoredox catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119342.
- [8] ZHAO Y Q, JIN B, VASILEFF A, et al. Interfacial nickel nitride/sulfide as a bifunctional electrode for highly efficient overall water/seawater electrolysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7 (14): 8117 – 8121.
- [9] LIU P, RODRIGUEZ J A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni_2P (001) surface: the importance of ensemble effect [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (42): 14871 – 14878.
- [10] CHEN Y B, QI Z X. General applicability of nanocrystalline Ni_2P as a noble-metal-free cocatalyst to boost photocatalytic hydrogen generation [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 8212 – 8221.
- [11] ZHAO H, SUN S N, JIANG P P, et al. Graphitic C_3N_4 modified by Ni_2P cocatalyst: an efficient, robust and low cost photocatalyst for visible-light-driven H_2 evolution from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 296 – 303.
- [12] INDRA A, ACHARJYA A, MENEZES P W, et al. Boosting visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution with an integrated nickel phosphide-carbon nitride system [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56 (6): 1653 – 1657.
- [13] XUE F, SI Y T, WANG M, et al. Toward efficient photocatalytic pure water splitting for simultaneous H_2 and H_2O_2 production [J]. Nano Energy, 2019, 62: 823 – 831.
- [14] WU M, ZHANG J, LIU C X, et al. Rational design and fabrication of noble-metal-free Ni_xP cocatalyst embedded 3D $N-TiO_2/g-C_3N_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. ChemCatChem, 2018,

- 10(14): 3069 – 3077.
- [15] WEN P, ZHAO K F, LI H, et al. *In situ* decorated Ni_2P nanocrystal co-catalysts on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for efficient and stable photocatalytic hydrogen evolution via a facile co-heating method[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8 (6): 2995 – 3004.
- [16] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8: 76 – 80.
- [17] 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[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 283: 119637.
- [18] LI Y F, JIN R X, XING Y, et al. Macroscopic foam-like holey ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for drastic improvement of visible-light photocatalytic activity[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6: 1601273.

Preparation of a three-dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ composite photocatalyst and its hydrogen production performance under visible light irradiation

WANG ShiQiang KANG ZiHu ZHENG YanZhen TAO Xia*

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A supramolecular self-assembly method has been used to prepare 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (DCN) with a three-dimensional interconnected framework morphology with melamine and cyanuric acid as raw materials and water as solvent. The 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ composite photocatalyst was obtained by *in situ* photodeposition of Ni_xP on 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ using NaH_2PO_2 and NiSO_4 as the phosphorus and nickel source, respectively. The 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The results showed that the 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ composite photocatalyst is uniformly loaded with Ni_xP particles with a diameter of tens of nanometers, and that the Ni_xP is amorphous. The composite photocatalyst had better visible light absorption capacity than bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN) or 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$. With triethanolamine as a sacrificial agent, hydrogen production was performed under visible light irradiation with wavelength $\lambda \geq 420$ nm, and the photocatalytic performance of 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ composite photocatalyst was studied. The results showed that the photocatalytic hydrogen production rate of the 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$ composite photocatalyst when the photodeposition time was 20 min reached $1\,720\,\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, which is far greater than the corresponding rates for pure DCN ($7\,\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) and BCN/ Ni_xP ($15\,\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$). After undergoing five photocatalytic cycle hydrogen production tests, the cycle performance did not significantly decrease.

Key words: three-dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_x\text{P}$; photocatalysis; hydrogen production; visible light

(责任编辑: 于少云)