



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Environmental Engineering—Article

过硫酸盐诱导的缺陷氮化碳中三配位氮(N_{3C})空位增强光催化产过氧化氢

缪蔚^{a,b}, 王奕杰^{a,b}, 刘莹^{a,b}, 秦贺贺^{a,b}, 褚成成^{a,b}, 毛舜^{a,b,*}

^a College of Environmental Science and Engineering, Biomedical Multidisciplinary Innovation Research Institute, Shanghai East Hospital, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China

^b Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 August 2021

Revised 3 December 2021

Accepted 16 December 2021

Available online 25 February 2022

关键词

氮化碳

N_{3C}空位

过氧化氢

光催化

过硫酸盐

摘要

近年来,原位光催化可持续过氧化氢合成技术受到越来越多的关注。其中石墨氮化碳(g-C₃N₄)被认为是最有前途的合成过氧化氢的光催化剂之一;并且,在g-C₃N₄中引入氮空位已被证明是提高其光催化活性的有效策略。然而,由于g-C₃N₄中不同类型的氮空位对光催化活性的影响方式不同,氮空位的光催化作用机制尚不清楚。在此,本文提出了一种简便的过硫酸钠共晶聚合方法,制备了具有丰富三配位氮空位(N_{3C})的g-C₃N₄。这种类型的氮空位在g-C₃N₄光催化产过氧化氢的研究中尚未得到重视。本研究的结果表明,在g-C₃N₄中引入N_{3C}空位可以成功地拓宽光吸收范围,抑制光激发电荷的重组,增强O₂的吸附和活化。富含N_{3C}空位的g-C₃N₄的光催化过氧化氢产量是原始g-C₃N₄的4.5倍。本研究提出了在g-C₃N₄中引入N_{3C}空位的新策略,为开发光催化产过氧化氢的活性催化剂提供了一种新方法。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

过氧化氢(H₂O₂)是医药、化学和食品工业以及环境行业中最有价值的化学品之一[1–3]。此外, H₂O₂是用于发电的碳质燃料的潜在候选者[4]。传统的H₂O₂大规模生产依赖于能源密集型蒽醌法[5]。H₂O₂的原位生产是H₂O₂可持续合成的一个预期挑战领域,它可以显著降低H₂O₂运输成本并最大限度地减少安全问题[6]。最近,使用合适的光催化剂在阳光驱动下产生H₂O₂已成为研究热点[7–8],各种光催化剂包括金属氧化物(TiO₂和BiVO₄) [9–10]、金属有机材料(MOMs) [11]、金属无聚合物[12]、石墨氮化碳(g-C₃N₄)已被报道用于H₂O₂的光催化

生产[13–14]。在这些半导体中, g-C₃N₄有着易制备和易改性的突出优点[15–18]。尽管如此,原始的g-C₃N₄仍然面临可见光吸收范围有限、光激发电荷复合快速和载流子迁移率低以及两电子(2e⁻)反应途径选择性差的问题。因此,进一步提升g-C₃N₄在H₂O₂生产中的光催化活性成为近年来研究的热点。

据报道,在g-C₃N₄中引入缺陷(氮和碳空位)可有效提高光催化H₂O₂的产生[19–20]。具体而言, g-C₃N₄中的N空位工程不仅可以调整电子分布结构以利用更多可见光,还可以增加表面能以促进氧还原的活性位点[21]。例如,通过KOH辅助富氮前驱体聚合,将氮缺陷和氨基引入g-C₃N₄以调整能带结构。然后,作为吸电子基团,氮缺

* Corresponding author.

E-mail address: shunmao@tongji.edu.cn (S. Mao).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2023, 25(6): 214–221

引用本文: Wei Miao, Yijie Wang, Ying Liu, Hehe Qin, Chengcheng Chu, Shun Mao. Persulfate-Induced Three Coordinate Nitrogen (N_{3C}) Vacancies in Defective Carbon Nitride for Enhanced Photocatalytic H₂O₂ Evolution. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.12.016>

陷和氰基可以促进电子转移并改善表面末端位置的电荷定位[22–23]。除KOH外，其他K盐或Na盐可以通过两种方式修饰g-C₃N₄以提高H₂O₂的产量，即修饰预先合成的g-C₃N₄或参与g-C₃N₄的熔融聚合合成[24–28]。碱辅助改性氮化碳方法的优点可以概括如下：①产生的N空位可以抑制电荷复合；②氰基N空位的共存可以调节氮化碳的带隙；③碱金属掺杂剂的引入拓宽了光吸收范围；④结合到聚合CN基质中的多种异质元素(O, S, P)可以增强电荷转移性能。尽管该方法已被证明能够将N缺陷引入g-C₃N₄中，但是氮缺陷的形成和识别并未受到足够的重视。此外，不同类型的氮空位可能表现出不同的光催化性能。最近，已经报道了用两种协同N空位(NH_x和N_{2c}空位)修饰的g-C₃N₄，其中，NH_x空位促进光激发电荷分离，而N_{2c}空位负责氧活化[29]。N_{3c}空位是另一种N空位，在光催化NO_x减排和光催化H₂生产中被报道过[30–31]，但是在光催化H₂O₂生产中尚未得到研究。

本文主要报道了一种一步法过硫酸钠(PDS)辅助的熔融煅烧方法来生产具有N_{3c}空位的聚合氮化碳。表征了g-C₃N₄中的N缺陷，并研究了改性g-C₃N₄的光吸收性能、电荷转移性能和选择性两电子路径。重要的是，阐明了聚合过程中PDS诱导N_{3c}空位形成的过程和机制。H₂O₂生产研究表明，N_{3c}含量最高的改性g-C₃N₄表现出最好的产H₂O₂活性，是原始g-C₃N₄的4.5倍。所报道的过硫酸钠辅助合成方法为定制g-C₃N₄中的N_{3c}空位提供了一种新颖策略，对于开发其他应用的光催化剂具有重要意义。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

过硫酸钠(Na₂S₂O₈, 99.0%)和对苯醌(*p*-BQ, 99.0%)购自上海阿拉丁化学有限公司。三聚氰胺、乙醇[分析试剂(AR), 95.0%]和硫酸钠(Na₂SO₄)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。乙醇(99.5%)和碘化钾(KI)购自国药集团化学试剂有限公司。甲醇[MeOH, 高效液相色谱(HPLC)]和异丙醇(IPA, HPLC)购自上海安谱实验科技股份有限公司。所有实验均使用默克化工技术有限公司Milli-Q系统生产的超纯水(18.2 MΩ·cm⁻¹)。

2.2. 催化剂制备

在合成之前，将10 g三聚氰胺与0.33 mol Na₂S₂O₈混合，然后研磨30 min以形成均匀的前驱体。将该混合物在氩气气氛中以5 °C·min⁻¹的加热速率加热至550 °C，并保持2 h。将得到的固体研磨并用超纯水洗涤，然后在

60 °C下干燥。将所得样品命名为掺杂过硫酸钠的g-C₃N₄(SPCN)。硫酸钠掺杂的g-C₃N₄(SSCN)采用相同的方法制备，其中，10 g三聚氰胺与0.33 mol硫酸钠(Na₂SO₄)混合。原始的g-C₃N₄(CN)是通过相同的方法制备的，仅以三聚氰胺作为前驱体。

2.3. 表征

X射线衍射(XRD)图谱使用带有Cu-Kα辐射的Bruker D8-Advanced X衍射仪(德国)采集。傅里叶变换红外光谱(FTIR)光谱由Nicolet 380光谱仪(美国制造)采集。样品的微观结构通过扫描电子显微镜(SEM, 日本, Hitachi S-4800型号)观察。X射线光电子能谱(XPS)使用Thermo Scientific K-Alpha光谱仪(美国)表征。热重分析(TGA)在FEI ThemisZ(美国)上进行测量，样品在氩气气氛(30 mL·min⁻¹)下以10 °C·min⁻¹的速率加热到550 °C。紫外-可见漫反射光谱(UV-vis-DRS)在配备有以BaSO₄作为参考的积分球的UV-2450分光光度计(日本岛津)上得到。O₂程序升温脱附(TPD)在赛默飞世尔科技ESCALAB XI+上采集。使用电子顺磁共振(EPR, Bruker A300-10/12)检测氮空位。光致发光(PL)发射光谱在Hitachi F-7000荧光分光光度计上在355 nm的激发波长下获得。所制备样品的zeta电位通过Zetasizer Nano ZS90分析仪(中国)进行测量。光电化学反应器的设置见附录A中的S1部分。

2.4. 光催化产H₂O₂

在光催化反应器中进行了产H₂O₂实验。通常，25 mg光催化剂分散到50 mL IPA/H₂O混合物中(10/90, V/V)。然后将该悬浮液搅拌并超声5 min。光源为300 W白光LED(CEL-PE300-4A)并同时使用420 nm截止滤光片，光强为100 mW·cm⁻²(溶液上表面)。在反应过程中，持续搅拌溶液而不泵入O₂。每隔10 min，溶液采样并使用0.22 μm Millipore过滤器过滤。用紫外-可见分光光度计碘量法测定H₂O₂的浓度(详见附录A中的图S1)[32]。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂的结构与化学组成

如附录A中的图S2所示，SSCN和SPCN具有与原始CN相似的形态。然而，由于在热处理过程中Na₂SO₄/Na₂S₂O₈共晶盐的蚀刻，会出现多孔结构和粗糙表面[27]。所有制备的氮化碳样品的XRD谱[图1(a)]显示在13.2°和27.0°处有两个特征峰，分别归属于氮化碳的(100)和

(002) 晶面。与原始氮化碳相比，在用 Na_2SO_4 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 热处理后，两个峰都被减弱。通常，较弱的 tri-s-triazine 单元 (100) 和夹层 (002) 堆叠表明在热聚合过程中 CN 的有序聚合结构被破坏[33]。由于钠和硫的含量极低，因此 XRD 图中没有其他来自钠或硫的峰。然而，在 SSCN 和 SPCN 的 XPS 测量光谱中发现了弱 Na1s 信号 (附录 A 中的图 S3)，所制备样品的表面元素含量列于附录 A 中的表 S1 中。结果表明没有硫物质被结合到氮化碳基质中。如 FTIR 光谱 [图 1 (b)] 所示，在 900 cm^{-1} 和 1800 cm^{-1} 之间发现了多个峰，它们对应于 ‘Melon’ 结构单元的芳香杂环 (N-C=N) 的伸缩振动模式。钠盐修饰后，tri-s-triazine 单元的呼吸震动峰强度 (峰值在 810 cm^{-1}) 和 $-\text{NH}_x$ 基团的拉伸 ($3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽峰) 减弱，而一个对应于氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 的新峰出现在 2177 cm^{-1} 处。结果表明，聚合过程中 melon 骨架末端 $-\text{C}-\text{NH}_2$ 的去质子化在 CN 中引入了 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团。

计算 N/C 和 O/C 原子比 (表 S1) 以进一步研究 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 改性对 g- C_3N_4 的影响。与原料 CN 相比，在使用 Na_2SO_4 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行熔融聚合后，SSCN 和 SPCN 的 O/C 比都有所提高。SSCN 和 SPCN 检测到类似的 O/C 比率，表明过硫酸钠不会比硫酸钠引入更多的氧到 CN 结构中。此外，SSCN 和 SPCN 中的 N/C 比降低。考虑到氰基的形成不能增加 N 损失，具有最低 N/C 比的 SPCN 具有最高数量的 N 缺陷[22]。为了确定 N 空位的来源，分析了 N1s 和 C1s 的高分辨率 XPS 光谱 [图 1 (c)、(d)]。图 1 (c) 显示 N1s 光谱分为三个特征峰，包括 sp^2 杂化芳香氮 (CN=C, $\text{N}2_{\text{C}}$) 在 398.8 eV ，叔氮 [N-(C)₃, $\text{N}3_{\text{C}}$] 在 400.3 eV ，以及未缩合的氨基 NH_x ($x = 1, 2$) 在 401.1 eV [34]。如图 1 (e)、(f) 所示，随着碱金属盐改性剂对氮化碳骨架的影响而导致不同 N 空位的产生。如表 1 所示，修饰后 $\text{N}3_{\text{C}}$ 和 NH_x 的相对组成随着 $\text{N}2_{\text{C}}$ 的增加而减少，这表明引入了更多的 $\text{N}3_{\text{C}}$ 和 NH_x 空位而不是 $\text{N}2_{\text{C}}$ 空位[29]。SPCN 中 $\text{N}3_{\text{C}}$ 的

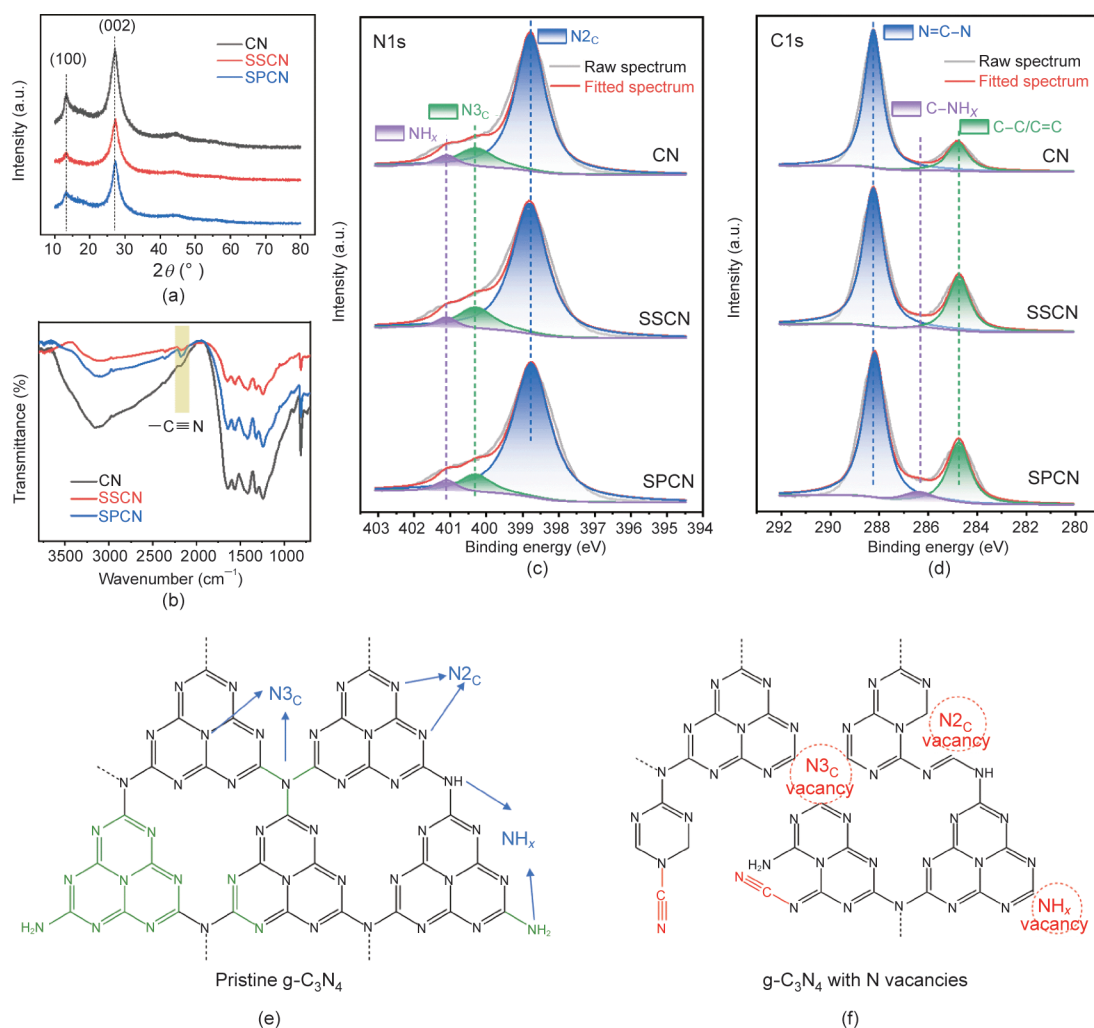


图 1. 合成的光催化剂 CN、SSCN 和 SPCN 的化学成分。(a) X 射线衍射图谱；(b) 傅里叶变换红外光谱；(c) X 射线光电子能谱 N1s 谱图；(d) X 射线光电子能谱 C1s 谱图；(e) 原始 g- C_3N_4 中的 N 基团示意图 (蓝色)；(f) 改性 g- C_3N_4 中的 N 空位示意图 (红色)。

含量为10.14%，低于CN (14.10%)和 Na_2SO_4 (14.08%)，表明过硫酸盐在SPCN中诱导了大量 N_3C 空位。

如图1 (d) 所示，原始CN的 $\text{C}1\text{s}$ 区域被解卷积为286.4 eV的 $\text{C}-\text{C}$ 键和288.1 eV的 sp^2 碳 ($\text{N}=\text{C}-\text{N}$) 的两个特征峰[35]。对于修饰的CN，对应于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 或 $\text{C}-\text{NH}_x$ 键的新峰出现在286.4 eV [28]。SPCN的286.4 eV峰强度高于SSCN。根据 $\text{N}1\text{s}$ 的XPS结果，SSCN和SPCN中 NH_x 的含量相似。因此，SPCN具有比SSCN更高的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 含量，印证了FTIR光谱[图1 (b)]中显示的其具有更高数量的氰基。

3.2. N_3C 缺陷的形成

为了研究过硫酸盐和三聚氰胺共晶结晶过程中的转变，进行了热重/导数热重 (TG/DTG) 以模拟合成样品制备过程的实际热环境。过硫酸盐的分解温度为180 °C，如图2 (a) 中的插图所示，但在210 °C之前SPCN样品没有失重，这是由于过氧键 ($\text{O}-\text{O}$) 和三聚氰胺- NH_2 的基团之间的静电和氢键相互的协同作用稳定了过硫酸盐至

210 °C才分解[36–37]。快速失重峰出现在210~318 °C的温度范围内，表明三聚氰胺的脱氨基、升华和热缩合发生在该温度范围内[38]。其中，过硫酸盐掺杂的三聚氰胺由于上述协同效应阻碍了气态 NH_3 的释放和凝华度，因此重量损失最小。同时，另外两种前驱体的曲线也有细微的差别，但硫酸钠掺杂的三聚氰胺比纯三聚氰胺的失重更小。此外，共晶聚合的钠盐可以促进混合前驱反应物的传质并实现更均匀的氮化碳掺杂改性[24]。在过硫酸盐掺杂三聚氰胺的热处理过程中，412 °C处还有另一个质量损失峰值，这意味着进一步聚合成SPCN会产生含有氧和氮的小分子碎片。与从三聚氰胺到 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的典型的相形成相比，该过程导致了更多的氰基和氮空位。

固体 ^{13}C 核磁共振谱 (NMR) 显示，SPCN在156.4 ppm和164.5 ppm处有两个主导峰，分别对应于七嗪单元中 $\text{C}_2\text{N}-\text{NH}_x$ (峰1) 和 C_3N (峰2) 的化学位移[图2 (b)]。这说明PDS辅助共晶聚合过程并没有改变七嗪的核心结构[26]。但是，在115.8 ppm处发现了CN骨架中芳香吡啶

表1 基于XPS结果计算催化剂中N和C配位基团的含量

Catalyst	N coordination type content (%)			C coordination type content (%)		
	$\text{N}2_{\text{C}}$ 398.8 eV	$\text{N}3_{\text{C}}$ 400.3 eV	NH_x 401.1 eV	$\text{C}-\text{C}$ 284.6 eV	$\text{C}\equiv\text{N}$ or $\text{C}-\text{NH}_x$ 286.4 eV	$\text{N}=\text{C}-\text{N}$ 288.1 eV
CN	80.96	14.10	4.93	19.06	—	80.94
SSCN	81.80	14.08	4.11	27.68	2.34	69.98
SPCN	85.73	10.14	4.13	28.05	6.28	65.67

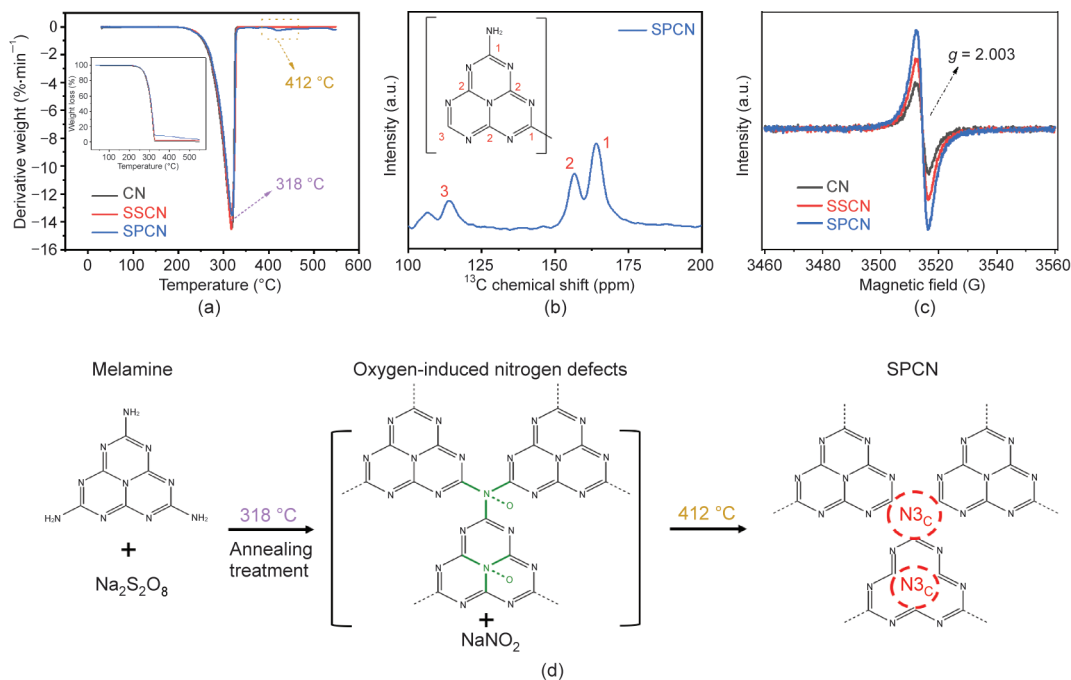


图2. SPCN聚合过程中 N_3C 空位的形成。(a) 所制备催化剂的TG/DTG曲线；(b) SPCN的固态 ^{13}C NMR光谱；(c) 所制备催化剂的EPR光谱；(d) 过硫酸钠辅助熔融聚合CN过程中 N_3C 空位形成的推测路径。

碳物种的宽峰（峰3），这意味着 N_3C 空位的形成[39]。利用固体电子顺磁共振（EPR）光谱研究了氮空位的能带结构。如图2（c）所示，三个样品均记录了 $g = 2.003$ 处的洛伦兹信号，该信号分配给 $g-C_3N_4$ 的 π 共轭平面上 sp^2 杂化碳原子的未配对电子。EPR信号强度越大，表面未配对电子越多，这与热共晶过硫酸盐处理引入的氮空位数量增加有关[40]。结合EPR和XPS结果，发现SPCN中主要引入了 N_3C 空位。因此，较高数量的未配对电子可以促进光催化 H_2O_2 析出反应[41]。

zeta电位分析用于进一步了解催化剂的表面性质。如附录A中的图S4所示，在pH 3.0时CN表现出零点电荷（ pH_{ZPC} ）。相比之下，SSCN和SPCN表面在从2到9的整个pH范围内呈负电荷。该结果表明由于 $C\equiv N$ 中的N原子和 N_3C 缺陷中的不饱和C原子的强电负性，SPCN的电子吸引能力得到增强[35,42]。在相同的pH值下，SPCN显示出比SSCN更正的zeta电位。根据元素成分分析（表S1），可以推断出带正电荷的 Na^+ 的存在部分抵消了SPCN上的负电荷[43]。光催化剂表面的更多负电荷可以增强 O_2 的吸附以及随后与 H^+ 的反应，从而促进 H_2O_2 的产生[44]。

SPCN合成过程中过硫酸盐诱导的表面改性的示意图如图2（d）所示。在聚合的第一步中，释放的N组分从低共晶亚硫酸钠盐中被氧化。然后，在聚合过程的第二步中， $g-C_3N_4$ 骨架中的氧物质脱离以形成硫酸钠。因此，与SSCN相比，该过程在SPCN中产生了更多的缺陷。如图1

(e)、(f)所示，纯CN上的潜在反应位点（绿色部分）可以在盐熔共晶反应后转化为N缺陷（红色部分）。通过总结上述观察， $g-C_3N_4$ 与过硫酸盐的共聚产生了更多的活性位点，即 N_3C 空位和氰基，用于光催化 H_2O_2 的生产。

3.3. 能带结构和光学性质

光吸收特性对光催化 H_2O_2 生产性能至关重要。图3（a）中的UV-vis DRS吸收光谱表明催化剂在可见光区具有良好的吸收。与CN相比，SPCN和SSCN均显示出吸附红移，表明对可见光的吸光度更高。SSCN和SPCN在光吸收区域的红移扩展，表明N缺陷分布更均匀[22]；并且SPCN在三个样品中在可见光区域显示出最高的吸收。样品的带隙（ E_g ）由Kubelka-Munk函数与UV-vis DRS数据计算（详见附录A中的S2部分）[45]。基于上述分析，由于三聚氰胺与共晶钠盐热聚合引入的N缺陷和氰基，SSCN和SPCN的光捕获能力比原始CN增强。

为了研究催化剂的半导体带隙，催化剂的功函数和价带（VB）由紫外光电子能谱（UPS）测定[图3（b）和附录A中的图S5]。所有样品的截止结合能（ E_C ）确定为16.40 eV。然后，催化剂的功函数（ Φ ）通过 $E_{He-I} - E_C$ 计算为4.82 eV，其中， E_{He-I} 是光子能量（21.22 eV）[46]。通过 $\Phi + E_{VB/HOMO}$ 确定SPCN的 E_{VB} 为6.33 eV（相对于真空）。根据DRS结果，SPCN的导带（CB）因此从 $E_{VB} - E_g$ 计算为3.68 eV。最后，根据参考标准，将CN、SSCN

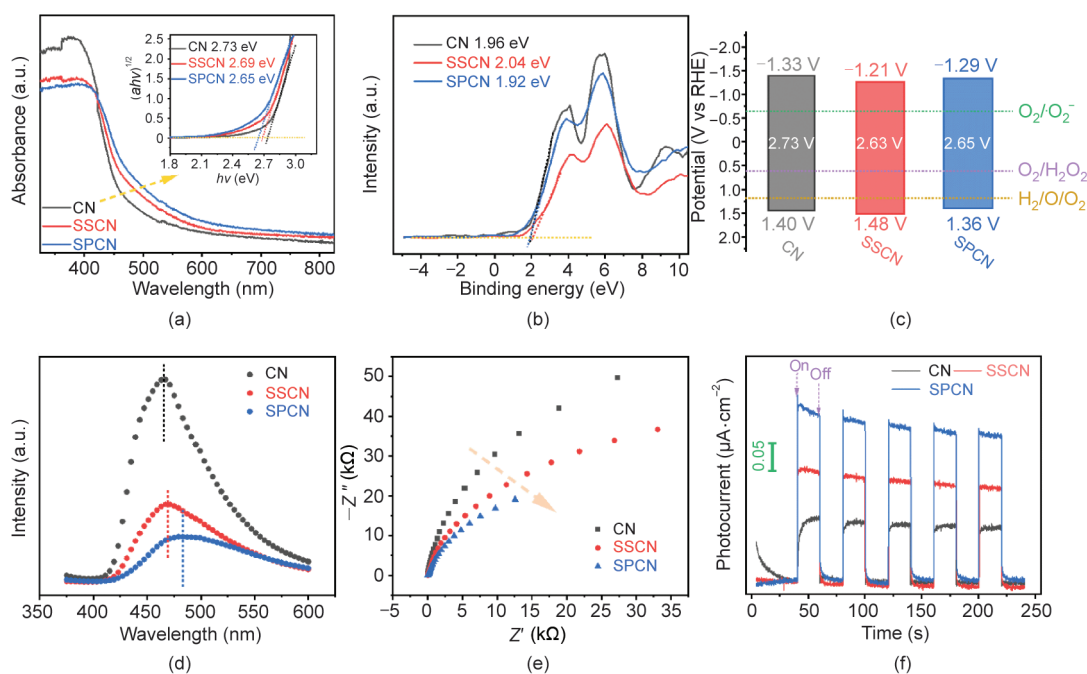


图3. 合成的光催化剂的光学性能和电子能带结构。(a) 催化剂的紫外-可见漫反射光谱（UV-vis DRS）。插图显示了变换后的Kubelka-Munk函数 $[(\alpha hv)^{-1/2}]$ ，其中， α 为吸收系数， h 为普朗克常数， ν 为光频率与光子能量（ $h\nu$ ）的对应关系。(b) SPCN的紫外光电子能谱（UPS）谱图。(c) 能带结构，(d) 光致发光（PL）光谱，(e) 电化学阻抗谱（EIS）Nyquist图，以及(f) 催化剂的瞬态光电流响应。

和SPCN的 E_{VB} 和 E_{CB} 转换为相对于可逆氢电极（RHE）的电化学能势，其中，0 V vs. RHE 等于-4.44 eV (vs. 真空) [47]。最终催化剂的能带排列如图3 (c) 所示。

如光致发光（PL）光谱[图3 (d)]所示，原始g-C₃N₄在465 nm处的峰值归因于光生载流子的带-带复合。荧光强度的顺序为CN > SSCN > SPCN，这意味着钠盐改性后光生电子-空穴对的分离能力得到提高。还发现峰有红移，表明改性CN的带隙减小，与DRS结果一致[44,48]。此外，如图3 (e) 所示，SPCN的EIS斜率降低反映了电荷迁移率的提高和表面电子传输电阻的降低，这有利于电荷转移的光电活性[49]。考虑到上述事实，这种增强归因于氰基和N空位提供的电荷捕获位点。

为了进一步研究N缺陷对所制备样品的活性的影响，进行了瞬态光电流响应测试，这代表着半导体中光生电子转移的能力。考虑到上述光捕获能力和电荷分离效率的结果，光电活动的顺序如下：SPCN > SSCN > CN。显然，在可见光照射下SPCN的光电流密度（最高值为0.315 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）分别比SSCN和CN的光电流密度高1.56倍和3.12倍（图3.13）。因此，N_{3C}空位的引入有利于g-C₃N₄的电荷分离。由于在催化剂上的氮缺陷位点存在额外的电子，更容易捕获光致空穴，这导致光致载流子的空间分离减少[50]（电化学和光电化学测试的详细信息显示在附录A中的S3部分）。

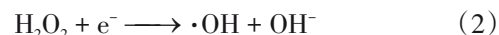
3.4. H₂O₂生成的光催化活性

图4 (a) 显示在可见光照射下 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)，CN、SSCN和SPCN的H₂O₂产量随时间增长近线性增加。SPCN在60 min内表现出三种催化剂中最高的光催化活性。相比之下，SPCN的产率被计算为161.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，约比CN高4.5倍。与其他已经报道的氮化碳基光催化剂的性能相比（表S2），SPCN显示出优异的光催化H₂O₂生成率。此外，H₂O₂可以在可见光照射下被氮化碳有效活化，生成羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）[21]。说明H₂O₂的形成速率（ k_f ,

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)和分解速率（ k_d , min^{-1})之间的动态竞争决定了光催化剂上H₂O₂的产生的累积浓度。 k_f （零级动力学）和 k_d （一级动力学）的速率常数是通过将附录A中的图S6 (a) 所示的H₂O₂浓度数据拟合到公式中计算得出的（ t 表示辐照累积时间）：

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = (k_f / k_d) / [1 - \exp(-k_d t)] \quad (1)$$

如图S6 (b) 所示，掺杂过硫酸钠的g-C₃N₄ (SPCN)的 k_f 和 k_d 分别为3.05 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 和0.0043 min^{-1} 。有趣的是，SPCN表现出最低的 k_d 值，暗示着H₂O₂的分解受到了抑制。这可能是由于SPCN能带边缘位置的改善所致。导带中的光激发电子不足以引起生成的H₂O₂的快速分解，正如方程（2）所描述：



如图4 (b) 所示，氧气对H₂O₂生成的影响得到研究。在连续吹氩条件下，1 h内H₂O₂产率从161.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ （空气中）抑制到52.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。相比之下，通过O₂气体吹扫，H₂O₂的产量增加到194.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。因此，在饱和O₂条件下，H₂O₂产率显著提高，表明O₂在反应中起着关键的积极作用。

继续研究了电子供体对光催化产过氧化氢的影响。如图S7 (a) 所示，在电子供体存在下，用SPCN生成的光催化H₂O₂的产率顺序为IPA (161.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > MeOH (122.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > EtOH (103.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) > 去离子水 (10.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。MeOH和EtOH是典型的牺牲剂，作为反应的电子供体来源，它们对H₂O₂的产生表现出类似的影响。相比之下，作为电子供体的IPA比这两种脂肪醇更有利于选择性产生H₂O₂。显然，电子供体可以促进H₂O₂的产生，这与之前的研究结果一致[35,51]。在去离子水的情况下，光生空穴对水的氧化反应很低，这会导致光生电荷的复合。在该体系中，IPA作为电子供体，可以通过消耗光生空穴来促进光催化过氧化氢的产生。此外，过氧化氢的产率随着pH值从5增加到7而减少[图S7 (b)]。这是因为溶液中还原质子浓度的降低减缓了过氧

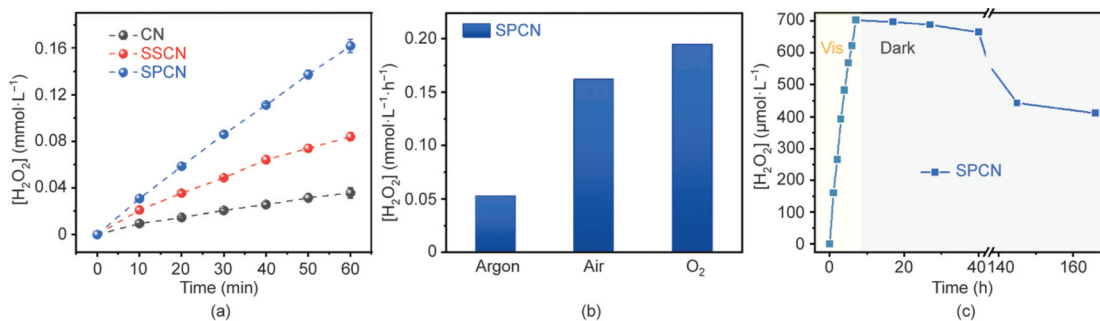


图4. H₂O₂产生的光催化活性。(a) 不同光催化剂在H₂O₂产生中的光催化性能。(b) 溶解氧对H₂O₂光催化产生的影响。(c) 可见光和暗条件下的长期光催化H₂O₂产生。工作条件：0.5 g·L⁻¹催化剂悬浮液，50 mL IPA/H₂O混合物（体积比为10/90），pH值为3.0， $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ 。

化氢的生成，同时增加了过氧化氢的分解速率[52]。光催化剂的稳定性和循环性能对于实际应用至关重要。如附录A中的图S8所示，掺杂过硫酸钠的g-C₃N₄ (SPCN)在经过四个循环反应后仍然保持了89.4%的初始产过氧化氢性能，证实了SPCN在持续光合产氢过程中的良好稳定性。进一步研究了连续照射7 h的过氧化氢产生情况[图4(c)]，SPCN显示出高积累的过氧化氢产物。生成的过氧化氢是稳定的，在暗条件下的浓度保持了超过30 h，这使其成为一种有前景的原位制备过氧化氢的实际应用方法。

3.5. H₂O₂生成的反应路径

为了研究H₂O₂析出的反应途径，首先研究了CN、SSCN和SPCN对氧还原反应电子转移路径的选择性。附录A中的图S9显示了在旋转圆盘电极(RDE)上所有催化剂的线性扫描伏安法(LSV)曲线。在相同转速下，SSCN和SPCN的电流密度与CN相比有所提高，这表明其具有更高的阴极ORR性能[4]。基于RDE结果，获得相应的Koutecky-Levich图[图5(a)]。通过K-L分析从斜率中提取的CN、SSCN和SPCN的电子转移数(*n*)分别为1.41、1.54和1.58。电子转移数表明催化剂上发生的氧还原反应具有混合的一电子和二电子途径[53]。其中，SPCN显示出最高的电子转移数值，表明对H₂O₂产生的双电子转移最具选择性。H₂O₂生成过程中的一电子和二电子反应可表示为：

一电子反应：



二电子反应：



H₂O₂生成反应涉及氧、质子和光激发电子[2]。对于单电子氧还原，O₂带上一个电子并转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。然后， $\cdot\text{O}_2^-$ 结合另一个电子和两个质子转化为H₂O₂。为了证实这种光催化O₂还原过程，使用*p*-BQ和AgNO₃作为化学猝灭剂，分别清除O₂⁻和e⁻[12]。附录A中的图S10表明，当*p*-BQ和AgNO₃加入到光催化反应中时，H₂O₂的生成被完全抑制。

如图5(b)所示，在可见光照射下，SPCN的悬浮溶液体系中发现了DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的特征EPR信号。结果表明，O₂通过光激发电子被还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ ，以及 $\cdot\text{O}_2^-$ 是光催化H₂O₂生成过程中不可或缺的中间体[54]。另一方面，SPCN和SSCN与CN相比具有更高的负zeta电位，表明其对H⁺的高吸附能力会促进H₂O₂的生成。尽管在相同的pH值下，SPCN的zeta电位略高于SSCN，但SPCN的电子转移数(*n*)高于SSCN，表明SPCN中的N_{3c}空位导致更高的H₂O₂生成活性。此外，通过O₂-TPD实验评估了催化剂

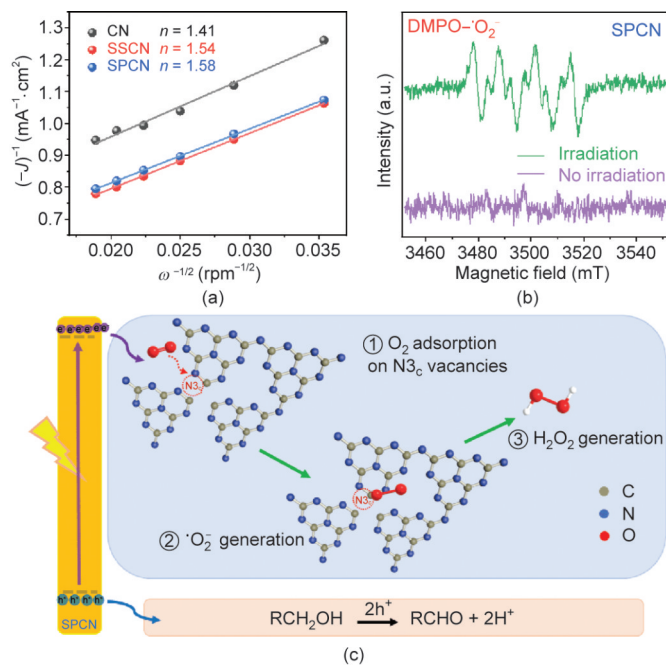


图5. 光催化还原O₂生成H₂O₂的反应途径。(a) CN、SSCN和SPCN的K-L图从RDE结果中获得(*J*: 测试电流密度; ω : 旋转速度; rpm: 每分钟旋转次数)。(b) SPCN在可见光照射下产生DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的EPR信号。(c) 含N_{3c}空位的SPCN通过高效可见光驱动的H₂O₂转化路径示意图。

的氧吸附能力(图S11)。O₂的物理吸附是ORR反应的初始阶段。TPD结果显示SPCN具有最高的物理O₂吸附容量(< 200 °C)[55]，这是因为O₂与N_{3c}空位周围的缺陷C位点更紧密地结合[31]。

基于上述分析，提出了SPCN生产H₂O₂的反应途径。如图5(c)所示，首先，O₂分子被吸附到SPCN上N_{3c}空位周围的碳位点上。然后，在吸收光能量之后，SPCN产生电子-空穴对。由于N_{3c}空位和氨基之间的协同作用，SPCN表现出很高的电荷分离能力，可以有效地将O₂还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。最终， $\cdot\text{O}_2^-$ 获得另一个电子并与溶液中的H⁺反应生成H₂O₂。

4. 结论

本研究通过过硫酸钠与三聚氰胺的共晶聚合设计了一种具有大量N_{3c}空位的改性聚合物氮化碳(SPCN)。并且研究了共聚过程中氮空位和其他缺陷的形成机制，探究N_{3c}空位如何通过过硫酸盐辅助熔融聚合过程形成。实验结果表明，与未改性的CN相比，具有大量N_{3c}空位的SPCN表现出了更强的可见光吸收能力和更快的光激发载流子分离能力。SPCN表现出了优异的光催化动力学性能，体现在高的*k_f*(3.05 μmol·L⁻¹·min⁻¹)和低的*k_d*(0.0043 min⁻¹)，与原始的CN相比，其H₂O₂产量提高了4.5倍

($323.6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。本工作揭示了 N_3C 空位在光催化产 H_2O_2 中的高光催化活性的机理，并为氮化碳缺陷工程在各种光催化应用中的发展提供了崭新的视角。

致谢

本工作得到了国家重点研发计划项目(2019YFC1905400)的支持。

Compliance with ethics guidelines

Wei Miao, Yijie Wang, Ying Liu, Hehe Qin, Chengcheng Chu, and Shun Mao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.12.016>.

References

- [1] Edwards JK, Solsona B, Ntainjua EN, Carley AF, Herzing AA, Kiely CJ, et al. Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process. *Science* 2009;323(5917):1037–41.
- [2] Lu Z, Chen G, Siahrostami S, Chen Z, Liu K, Xie J, et al. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials. *Nat Catal* 2018;1:156–62.
- [3] Su H, Christodoulatos C, Smolinski B, Arienti P, O' Connor G, Meng X. Advanced oxidation process for DNAN using UV/ H_2O_2 . *Engineering* 2019;5(5): 849–54.
- [4] Fan W, Zhang B, Wang X, Ma W, Li D, Wang Z, et al. Efficient hydrogen peroxide synthesis by metal-free polyterthiophene via photoelectrocatalytic dioxygen reduction. *Energy Environ Sci* 2020;13:238–45.
- [5] Xia C, Xia Y, Zhu P, Fan L, Wang H. Direct electrosynthesis of pure aqueous H_2O_2 solutions up to 20% by weight using a solid electrolyte. *Science* 2019; 366(6462):226–31.
- [6] Sun Y, Han L, Strasser P. A comparative perspective of electrochemical and photochemical approaches for catalytic H_2O_2 production. *Chem Soc Rev* 2020; 49(18):6605–31.
- [7] Wang X, Wang F, Sang Y, Liu H. Full-spectrum solar-light-activated photocatalysts for light–chemical energy conversion. *Adv Energy Mater* 2017; 7(23):1700473.
- [8] Kormann C, Bahnemann DW, Hoffmann MR. Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand. *Environ Sci Technol* 1988;22(7):798–806.
- [9] Tsukamoto D, Shiro A, Shiraishi Y, Sugano Y, Ichikawa S, Tanaka S, et al. Photocatalytic H_2O_2 production from ethanol/ O_2 system using TiO_2 loaded with Au–Ag bimetallic alloy nanoparticles. *ACS Catal* 2012;2(4):599–603.
- [10] Hirakawa H, Shiota S, Shiraishi Y, Sakamoto H, Ichikawa S, Hirai T. Au nanoparticles supported on BiVO_4 : effective inorganic photocatalysts for H_2O_2 production from water and O_2 under visible light. *ACS Catal* 2016;6(8):4976–82.
- [11] Isaka Y, Kondo Y, Kawase Y, Kuwahara Y, Mori K, Yamashita H. Photocatalytic production of hydrogen peroxide through selective two-electron reduction of dioxygen utilizing amine-functionalized MIL-125 deposited with nickel oxide nanoparticles. *Chem Commun* 2018;54(67):9270–3.
- [12] Wu Q, Cao J, Wang X, Liu Y, Zhao Y, Wang H, et al. A metal-free photocatalyst for highly efficient hydrogen peroxide photoproduction in real seawater. *Nat Commun* 2021;12:483.
- [13] Hou H, Zeng X, Zhang X. Production of hydrogen peroxide by photocatalytic processes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(40):17356–76.
- [14] Shiraishi Y, Takii T, Hagi T, Mori S, Kofuji Y, Kitagawa Y, et al. Resorcinolformaldehyde resins as metal-free semiconductor photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion. *Nat Mater* 2019;18(9):985–93.
- [15] Xie H, Zheng Y, Guo X, Liu Y, Zhang Z, Zhao J, et al. Rapid microwave synthesis of mesoporous oxygen-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with carbon vacancies for efficient photocatalytic H_2O_2 production. *ACS Sustain Chem Eng* 2021;9(19): 6788–98.
- [16] Wu L, An S, Song YF. Heteropolyacids-immobilized graphitic carbon nitride: highly efficient photo-oxidation of benzyl alcohol in the aqueous phase. *Engineering* 2021;7(1):94–102.
- [17] Qian X, Wu Y, Kan M, Fang M, Yue D, Zeng J, et al. FeOOH quantum dots coupled $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for visible light driving photo-Fenton degradation of organic pollutants. *Appl Catal B* 2018;237:513–20.
- [18] Zhang J, Jing B, Tang Z, Ao Z, Xia D, Zhu M, et al. Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C_3N_4 activated persulfate system for efficient water purification. *Appl Catal B* 2021;289:120023.
- [19] Goclon J, Winkler K. Computational insight into the mechanism of O_2 to H_2O_2 reduction on amino-groups-containing $\text{g-C}_3\text{N}_4$. *Appl Surf Sci* 2018; 462: 134–41.
- [20] Kumar A, Raizada P, Hosseini-Bandegharai A, Thakur VK, Nguyen VH, Singh P. C-, N-vacancy defect engineered polymeric carbon nitride towards photocatalysis: viewpoints and challenges. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2021;9:111–53.
- [21] Yang C, Xue Z, Qin J, Sawangphruk M, Zhang X, Liu R. Heterogeneous structural defects to prompt charge shuttle in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ plane for boosting visible-light photocatalytic activity. *Appl Catal B* 2019;259:118094.
- [22] Yu H, Shi R, Zhao Y, Bian T, Zhao Y, Zhou C, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution. *Adv Mater* 2017; 29(16): 1605148.
- [23] Tian J, Wang D, Li S, Pei Y, Qiao M, Li ZH, et al. KOH-assisted band engineering of polymeric carbon nitride for visible light photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8(1):594–603.
- [24] Zhang G, Lin L, Li G, Zhang Y, Savateev A, Zafeirotas S, et al. Ionothermal synthesis of triazine-heptazine-based copolymers with apparent quantum yields of 60% at 420 nm for solar hydrogen production from “sea water.” *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(30):9372–6.
- [25] Moon G, Fujitsuka M, Kim S, Majima T, Wang X, Choi W. Eco-friendly photochemical production of H_2O_2 through O_2 reduction over carbon nitride frameworks incorporated with multiple heteroelements. *ACS Catal* 2017;7(4): 2886–95.
- [26] Zhang P, Tong Y, Liu Y, Vequizo JJM, Sun H, Yang C, et al. Heteroatom dopants promote two-electron O_2 reduction for photocatalytic production of H_2O_2 on polymeric carbon nitride. *Angew Chem Int Ed* 2020;59(37):16209–17.
- [27] Wu S, Yu H, Chen S, Quan X. Enhanced Photocatalytic H_2O_2 production over carbon nitride by doping and defect engineering. *ACS Catal* 2020; 10(24): 14380–9.
- [28] Feng C, Tang L, Deng Y, Wang J, Luo J, Liu Y, et al. Synthesis of leaf-vein-like $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with tunable band structures and charge transfer properties for selective photocatalytic H_2O_2 evolution. *Adv Funct Mater* 2020;30(39):2001922.
- [29] Xie Y, Li Y, Huang Z, Zhang J, Jia X, Wang XS, et al. Two types of cooperative nitrogen vacancies in polymeric carbon nitride for efficient solar-driven H_2O_2 evolution. *Appl Catal B* 2020;265:118581.
- [30] Nguyen CC, Do TO. Engineering the high concentration of N_3C nitrogen vacancies toward strong solar light-driven photocatalyst-based $\text{g-C}_3\text{N}_4$. *ACS Appl Energy Mater* 2018;1(9):4716–23.
- [31] Duan Y, Wang Y, Gan L, Meng J, Feng Y, Wang K, et al. Amorphous carbon nitride with three coordinate nitrogen (N_3C) vacancies for exceptional NO_x abatement in visible light. *Adv Energy Mater* 2021;11(19):2004001.
- [32] Furukawa S, Shishido T, Teramura K, Tanaka T. Photocatalytic oxidation of alcohols over TiO_2 covered with Nb_2O_5 . *ACS Catal* 2012;2(1):175–9.
- [33] Miao W, Liu Y, Chen X, Zhao Y, Mao S. Tuning layered Fe-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ structure through pyrolysis for enhanced fenton and photo-fenton activities. *Carbon* 2020;159:461–70.
- [34] Yuan D, Ding J, Zhou J, Wang L, Wan H, Dai WL, et al. Graphite carbon nitride nanosheets decorated with ZIF-8 nanoparticles: effects of the preparation method and their special hybrid structures on the photocatalytic

- performance. *J Alloys Compd* 2018;762:98–108.
- [35] Zhang H, Jia L, Wu P, Xu R, He J, Jiang W. Improved H₂O₂ photogeneration by KOH-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation due to synergistic effect of N defects and K modification. *Appl Surf Sci* 2020;527:146584.
- [36] Shen JS, Cai QG, Jiang YB, Zhang HW. Anion-triggered melamine based self-assembly and hydrogel. *Chem Commun* 2010;46:6786–8.
- [37] Huang ZF, Song J, Pan L, Wang Z, Zhang X, Zou JJ, et al. Carbon nitride with simultaneous porous network and O-doping for efficient solar-energy-driven hydrogen evolution. *Nano Energy* 2015;12:646–56.
- [38] Dong F, Ou M, Jiang Y, Guo S, Wu Z. Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification. *Ind Eng Chem Res* 2014;53(6):2318–30.
- [39] Chen Z, Sun P, Fan B, Liu Q, Zhang Z, Fang X. Textural and electronic structure engineering of carbon nitride via doping with p-deficient aromatic pyridine ring for improving photocatalytic activity. *Appl Catal B* 2015;170–171:10–6.
- [40] Shi L, Yang L, Zhou W, Liu Y, Yin L, Hai X, et al. Photoassisted construction of holey defective g-C₃N₄ photocatalysts for efficient visible-light-driven H₂O₂ production. *Small* 2018;14(9):1703142.
- [41] Cheng J, Hu Z, Lv K, Wu X, Li Q, Li Y, et al. Drastic promoting the visible photoreactivity of layered carbon nitride by polymerization of dicyandiamide at high pressure. *Appl Catal B* 2018;232:330–9.
- [42] Miao W, Liu Y, Wang D, Du N, Ye Z, Hou Y, et al. The role of Fe–N_x single-atom catalytic sites in peroxymonosulfate activation: formation of surface-activated complex and non-radical pathways. *Chem Eng J* 2021;423:130250.
- [43] Savateev A, Pronkin S, Epping JD, Willinger MG, Wolff C, Neher D, et al. Potassium poly(heptazine imides) from aminotetrazoles: shifting band gaps of carbon nitride-like materials for more efficient solar hydrogen and oxygen evolution. *Chem Cat Chem* 2017;9(1):167–74.
- [44] Wang Y, Meng D, Zhao X. Visible-light-driven H₂O₂ production from O₂ reduction with nitrogen vacancy-rich and porous graphitic carbon nitride. *Appl Catal B* 2020;273:119064.
- [45] Deng Y, Tang L, Zeng G, Zhu Z, Yan M, Zhou Y, et al. Insight into highly efficient simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and 2,4-dichlorophenol under visible light irradiation by phosphorus doped porous ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from aqueous media: performance and reaction mechanism. *Appl Catal B* 2017;203:343–54.
- [46] Zhu X, Yang J, Zhu X, Yuan J, Zhou M, She X, et al. Exploring deep effects of atomic vacancies on activating CO₂ photoreduction via rationally designing indium oxide photocatalysts. *Chem Eng J* 2021;422:129888.
- [47] Liu J, Liu Y, Liu N, Han Y, Zhang X, Huang H, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science* 2015;347(6225):970–4.
- [48] Niu P, Yin LC, Yang YQ, Liu G, Cheng HM. Increasing the visible light absorption of graphitic carbon nitride (melon) photocatalysts by homogeneous self-modification with nitrogen vacancies. *Adv Mater* 2014;26(47):8046–52.
- [49] Xiong J, Li X, Huang J, Gao X, Chen Z, Liu J, et al. CN/rGO@BPQDs high-low junctions with stretching spatial charge separation ability for photocatalytic degradation and H₂O₂ production. *Appl Catal B* 2020;266:118602.
- [50] Liu Y, Xie C, Li H, Chen H, Zou T, Zeng D. Improvement of gaseous pollutant photocatalysis with WO₃/TiO₂ heterojunctional-electrical layered system. *J Hazard Mater* 2011;196:52–8.
- [51] Zhang J, Zheng L, Wang F, Chen C, Wu H, Leghari SAK, et al. The critical role of furfural alcohol in photocatalytic H₂O₂ production on TiO₂. *Appl Catal B* 2020;269:118770.
- [52] Wang R, Pan K, Han D, Jiang J, Xiang C, Huang Z, et al. Solar-driven H₂O₂ generation from H₂O and O₂ using earth-abundant mixed-metal oxide@carbon nitride photocatalysts. *ChemSusChem* 2016;9(17):2470–9.
- [53] Zheng L, Su H, Zhang J, Walekar LS, Vafaei Molamahmood H, Zhou B, et al. Highly selective photocatalytic production of H₂O₂ on sulfur and nitrogen codoped graphene quantum dots tuned TiO₂. *Appl Catal B* 2018;239:475–84.
- [54] Wang D, Li Q, Miao W, Liu Y, Du N, Mao S. One-pot synthesis of ultrafine NiO loaded and Ti³⁺ in-situ doped TiO₂ induced by cyclodextrin for efficient visible-light photodegradation of hydrophobic pollutants. *Chem Eng J* 2020;402:126211.
- [55] Chu C, Miao W, Li Q, Wang D, Liu Y, Mao S. Highly efficient photocatalytic H₂O₂ production with cyano and SnO₂ co-modified g-C₃N₄. *Chem Eng J* 2022;428:132531.