

硫化镉修饰氮化碳及其光催化性能研究

苏洋洋, 黄小娟, 何艳玲, 陈 鹭*

宁德师范学院新能源与材料学院, 福建 宁德

收稿日期: 2026年8月29日; 录用日期: 2026年9月22日; 发布日期: 2026年9月30日

摘 要

石墨相氮化碳(CN)具备良好的半导体催化活性, 它因其出色的电荷转移效率、高灵敏度的可见光吸收率和卓越的化学稳定性, 使它成为当今最具潜力的催化剂之一。但光生载流子复合率低、带隙较宽限制了其光催化性能。本实验通过原位沉积法制备CdS/CN异质结光催化剂对CN进行改性。利用XRD、FT-IR、DRS、电化学等手段对其进行表征分析。并以Rh B为降解底物, 在模拟太阳光下分别考察各催化剂样品的光催化降解活性。结果表明, 负载CdS后CN对罗丹明-B的降解率增大, 其中7% CdS/CN降解效果最好, 降解率为87.6%, 对比单一的CdS和CN (降解率分别为26.9%和78.3%)明显提高。捕获剂测试结果表明超氧自由基($\cdot O_2^-$)是主要活性物种。

关键词

硫化镉, 氮化碳, 光催化, 罗丹明-B降解

Research on Cadmium Sulfide-Modified Carbon Nitride and Its Photocatalytic Performance

Yangyang Su, Xiaojuan Huang, Yanling He, Lu Chen*

College of New Energy and Materials, Ningde Normal University, Ningde Fujian

Received: August 29, 2026; accepted: September 22, 2026; published: September 30, 2026

Abstract

Graphitic carbon nitride (CN) possesses good semiconducting catalytic activity, and has become one of the most promising catalysts due to its excellent charge transfer efficiency, high sensitivity to visible light absorption, and outstanding chemical stability. However, the low photogenerated

*通讯作者。

文章引用: 苏洋洋, 黄小娟, 何艳玲, 陈鹭. 硫化镉修饰氮化碳及其光催化性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(10): 17-24.
DOI: 10.12677/ms.2026.1610186

carrier recombination rate and relatively wide bandgap limit its photocatalytic performance. In this study, CdS/CN heterojunction photocatalysts were prepared via an *in situ* deposition method to modify CN. The as-prepared samples were characterized by XRD, FT-IR, DRS, electrochemical measurements, and other techniques. The photocatalytic degradation activity of each catalyst sample was evaluated under simulated solar light irradiation using Rhodamine B (Rh B) as the degradation substrate. The results showed that the degradation rate of Rh B over CN was enhanced after CdS loading. Among them, the 7% CdS/CN composite exhibited the best degradation performance, achieving a degradation rate of 87.6%, which was significantly higher than that of pristine CdS and CN (26.9% and 78.3%, respectively). Radical trapping experiments revealed that superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) were the main active species.

Keywords

Cadmium Sulfide, Carbon Nitride, Photocatalysis, Rhodamine B Degradation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着印染、纺织及造纸等工业的迅猛发展,大量有机合成染料被排放进入自然水体,对水生生态系统及人类健康构成了严重威胁。罗丹明 B (Rhodamine B, RhB)作为一种典型的氧杂蒽类阳离子染料,因其着色能力强、化学性质稳定且具有一定的生物毒性,已成为水环境中难以自然降解的典型持久性有机污染物之一。传统的物理吸附、生物处理等方法往往面临吸附饱和后二次污染、降解周期长或矿化不彻底等问题,难以实现 RhB 的高效去除。因此,开发高效、稳定且环境友好的高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, AOPs)用于水体中 RhB 的深度处理,已成为当前环境催化领域的研究热点。

在诸多 AOPs 技术中,基于半导体光催化剂的异相光催化氧化技术,凭借其可直接利用太阳光、反应条件温和、能彻底矿化有机污染物等优势,展现出广阔的应用前景。石墨相氮化碳(CN)作为一种不含金属的二维层状半导体聚合物,因其独特的 π 共轭电子结构、适宜的带隙位置(约 2.7 eV)以及优异的化学和热稳定性,已被广泛研究作为可见光响应的光催化材料[1]。然而,单一 CN 材料在实际应用中仍存在明显瓶颈:其光生电子-空穴对复合速率较快,导致量子效率偏低;同时,其比表面积相对有限,表面活性位点不足,严重制约了其光催化降解活性的进一步提升[2]。

为克服上述缺陷,研究人员尝试了多种改性策略,包括形貌调控、元素掺杂及半导体复合等[3]-[5]。其中,构建氮化碳(CN)基异质结复合材料被认为是最有效的途径之一。硫化镉(CdS)作为一种典型的窄带隙(约 2.4 eV) II-VI 族半导体,具有出色的可见光吸收能力和适宜的导带位置,能与 g-C₃N₄ 形成能带匹配的 Type-II 型异质结构[6]。这种异质结的构筑不仅能够有效拓宽复合体系的光响应范围,更重要的是,界面内建电场的形成可显著促进光生载流子在两相间的空间分离与迁移,从而抑制体相复合,延长活性物种的寿命。基于此,本文将 CdS 负载到 CN 表面,系统研究其在 LED 灯照射下对 Rh B 的降解性能,探讨其反应活性物种,并通过系列表征研究电子转移机制。7% CdS/CN 降解效果最好,降解率为 87.6%,对比单一的 CdS 和 CN (降解率分别为 26.9%和 78.3%)明显提高。捕获剂测试结果表明超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)是主要活性物种。通过电化学测试结果表明:负载 CdS 后构建 Type-II 型异质结,可以加快光生载流子快速分离,使催化活性得到提高。

2. 实验

2.1. 实验材料

三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$)、九水合硫化钠($\text{NaS}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氯化镉·半($\text{CdS}\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$)、罗丹明-B ($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)、异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

2.2. CdS 催化剂的制备

用电子天平准确称取 1.0 g 的九水合硫化钠($\text{NaS}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和 0.23 g 的硫化镉($\text{CdS}\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$)加到烧杯中, 加入少量蒸馏水, 并且将烧杯置于电磁搅拌器上搅拌 1 h, 用玻璃棒搅拌 20 min 待充分反应后将杯中沉淀物移入 50 mL 离心管中, 然后将沉淀物用去离子水洗涤 3~4 次, 洗涤好后放入高速离心机中离心, 离心结束后将样品管放到温度为 60℃ 的烘箱中烘干, 24 h 后取出, 把干燥好的样品倒入玛瑙研钵中充分研磨再进行研磨即得到 CdS 催化剂。

2.3. CN 催化剂的制备

用电子天平称取 10 g 的三聚氰胺然后加到坩埚内, 并将其放入升温速率为 5℃/min 的马弗炉内, 直至温度上升到 550℃ 后, 在此温度下继续煅烧 4 h, 待其温度降至室温后将 CN 催化剂从马弗炉内取出, 放入玛瑙研钵中精细研磨, 便能获得 CN 催化剂。

2.4. CdS/CN 的制备

称取五份 600 mg 的 CN 于 5 个烧杯中, 做好标签, 再依次称取九水合硫化钠 119.60、199.32、279.08、398.68 和 598.00 mg, 并向其加入镉原料 28.45、47.42、66.38、94.83、142.25 mg。然后, 在电磁搅拌器上搅拌 1 h, 待充分反应后用去离子水离心洗涤样品至少 4~5 次。最后, 将离心好样品放到温度为 60℃ 的烘箱中过夜烘干。最后, 将烘干后样品进行研磨标记为 $\text{CdS}(x \text{ wt})/\text{CN}$ 的光催化剂。

2.5. 材料表征

X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司, D8 Advance), 紫外 - 可见漫反射吸收光谱仪(日本岛津公司, UV-2700), 傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔, IS 50), 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司, CHI-660 D)。

2.6. 光催化降解实验

将 50 mg 催化剂分散到 20 mg/L 的罗丹明-B 溶液, 在黑暗中搅拌 30 min, 使其达到吸附 - 解吸平衡。然后, 打开 LED 灯光源进行光催化反应, 每隔 5 min 取出 1.5 mL 液体。最后, 使用紫外 - 可见分光光度计测定罗丹明 B 溶液在 554 nm 处的吸光度。降解效率计算为:

$$\text{降解效率} = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$$

其中, C_0 为暗吸附平衡后 RhB 初始质量浓度(mg/L), C_t 为光照时间 t (min) 时 Rh B 的质量浓度。

2.7. 催化反应捕获剂的测试

通过催化剂的活性测试筛选出催化性能最佳样品, 测试方法与 2.4 一样, 另外分别额外添加捕获剂 200 μL 的异丙醇溶液、5 mg 的对苯醌、5 mg EDTA, 然后进行上述的光催化降解实验。

3. 实验结论

3.1. 催化性能测试

光催化剂由 CdS 负载到 CN 制备而成的, 通过调节 CdS 与 CN 配比, 合成了 3% CdS/CN、5% CdS/CN、

7% CdS/CN、10% CdS/CN、15% CdS/CN、五个比例的光催化剂, 分别对不同比例的光催化剂以及纯的 CdS 和 CN 进行对罗丹明-B 的活性降解。降解结果如图 1(a) 所示, 纯的 CdS 降解效率为 73.1%, 3% CdS/CN 的降解为 76.1%, 5% CdS/CN 的降解效率为 79.8%、7% CdS/CN 的降解率效为 87.6%、10% CdS/CN 的降解效率为 86.2%。但 15% CdS/CN 的降解效率为 63.1% 低于纯 CN。由此可见随着负载 CdS 的比例增大, 光催化性能也逐渐提高, 但当 CdS 的比例过高时, 光催化性能又开始下降, 并且可以看出 7% CdS/CN 是最好的负载比例。可以证明 CdS 负载 CN 促进了光生电子和空穴的迁移, 从而提高光催化性能。

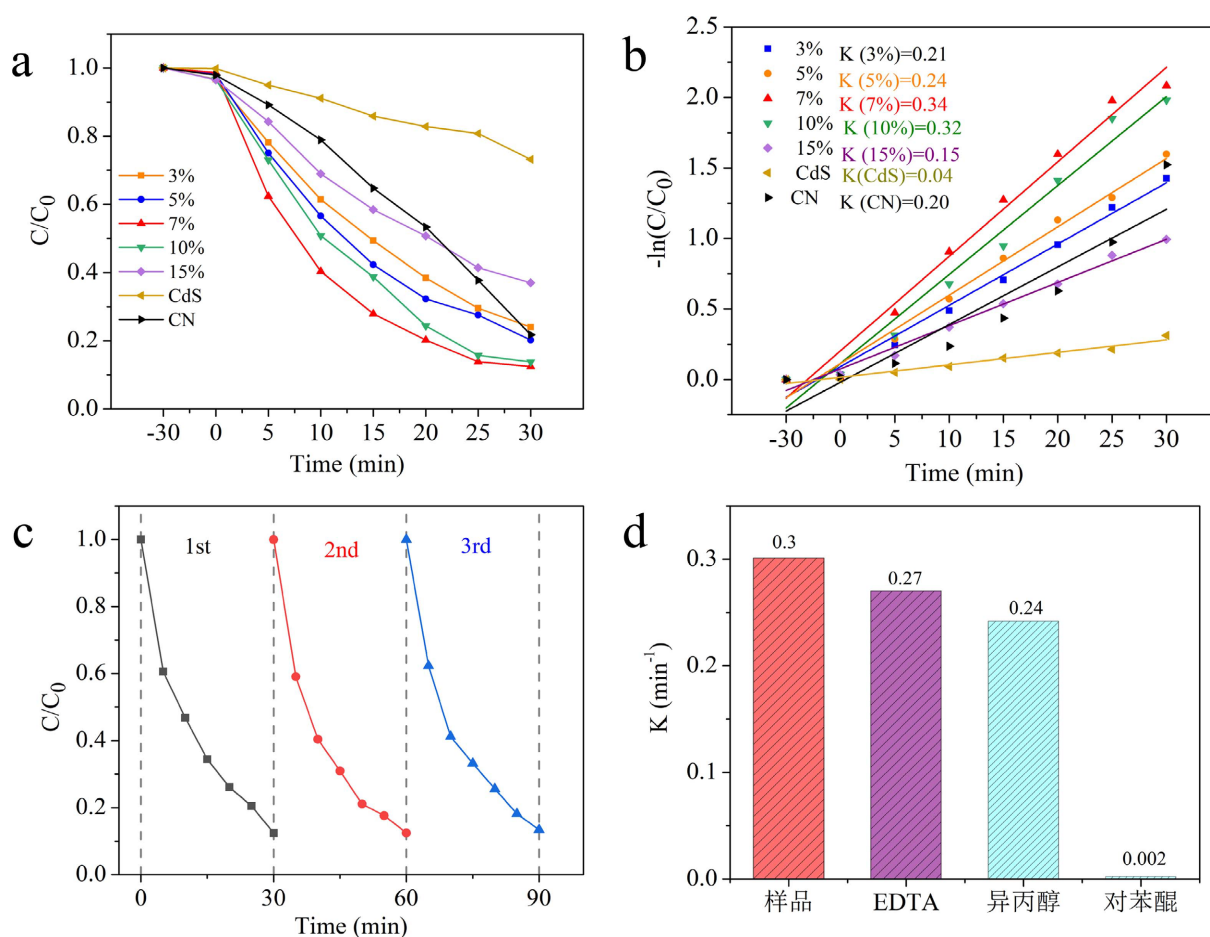


Figure 1. (a) Photocatalytic degradation curves of Rh B over different photocatalysts; (b) Photocatalytic degradation efficiency of Rh B; (c) Cycling runs of 7% CdS/CN for Rh B degradation; (d) Active species trapping experiments over CdS/CN

图 1. (a) 光催化剂 Rh B 降解图; (b) 光催化剂 RhB 降解效率图; (c) 7% CdS/CN 降解 Rh B 循环图; (d) CdS/CN 活性物种捕获实验图

为了深入研究 CdS/CN 光催化剂降解 Rh B 溶液的速率, 我们采用一级动力学方程 $-\ln(C/C_0) = Kt$ 来描述这一过程。其中, C_0 表示反应开始时 Rh B 的浓度, 而 t 则是指光催化反应持续的时间, 而 k 则是指经过 t 的实时浓度, 它是方程中的关键参数, 可以直接反映出降解的速率, 也就是所谓的降解速率常数。图 1(b) 以看出, 光催化降解遵循一级动力学, 其中 CdS 降解速率最小, 而制备的异质结催化剂降解速率均高于 CN, 其中 7% CdS/CN 光催化剂的 K 值是最大的。结果与活性降解相吻合。

为了明确光催化剂是否具有稳定性, 对 7% CdS/CN 光催化剂进行了三次循环实验。实验结果如图 1(c), 三次实验的结果基本一致说明 7% CdS/CN 光催化剂具备良好的稳定性。

为探究光催化降解过程中的活性物种,设计了一系列的自由基捕获实验。光催化过程中会产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基($\cdot\text{OH}$)以及氧原子(h^+)。添加对苯醌、异丙醇和 EDTA,分别捕获三种活性物种。实验结果如图 1(d)所示,反应速率常数 K 值的大小直接关系着降解速率的大小,由图可知,加入对苯醌后 Rh B 降解速率显著下降,而加入异丙醇和 EDTA 后 Rh B 降解速率变化较小。说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是催化剂降解过程中的活性物种,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 是光催化过程中最主要的活性物种。

3.2. CdS/CN 光催化剂的表征

3.2.1. CdS/CN 光催化剂的晶体结构

分别对不同比例的光催化剂以及纯的 CdS 和 CN 进行 XRD 检测。得到图 2 所示的 XRD 图谱,从图中可以看到 CdS 在 26.7° 、 43.8° 和 52.2° 处出现了衍射峰,分别对应于 CdS 的(111)、(220)和(311)晶面,证明 CdS 的样品合成是成功的。在 13.1° 时, CN 样品出现了一个较小的峰,这表明它的平面结构中存在着重复的三嗪环,这些三嗪环组成了(100)晶面。在 27.1° 时现了一个显著的衍射峰,这是属于 CN 层间结构的衍射峰,对应 CN 的二维层状结构中的 π - π 堆积,属于(002)晶面,证明 CN 制备成功且没有杂质[7]。CdS/CN 在 43.8° 处有个较小的峰,这是属于 CdS 的特征峰,说明 CdS 成功负载在 CN 上,在 27.1° 时均呈现了一个显著的衍射峰,并且随着 CdS 的占比增大时,峰的强度开始逐渐减弱,但峰型和峰位并未发生改变,说明负载 CdS 之后 CN 的骨架结构并未发生改变。

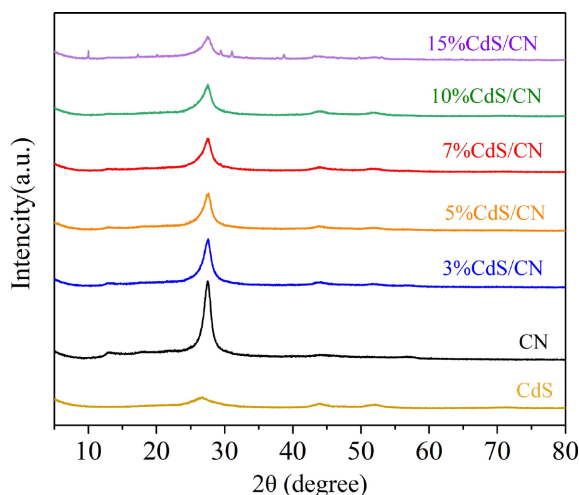


Figure 2. XRD patterns of the as-prepared photocatalysts

图 2. 光催化剂的 XRD 谱图

3.2.2. CdS/CN 光催化剂的化学结构

采用 FTIR 光谱法对所制备的光催化剂进行了测试。图 3 所示,所有的 CdS/CN 都具有相似的 FTIR 图谱,独特的拉伸振动峰与 CN 没有明显变化,这表明所有样品具有相同的结构。在 3169 cm^{-1} 处,宽吸收峰是由于 O-H 键的拉伸和 N-H 键的伸缩而产生的[8];而在 $1200\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 处, C-C 键的伸缩振动则是导致该区域出现吸收峰的主要原因[9];此外,在 1574 和 1643 cm^{-1} 处,出现了 C=N 键的伸缩振动[8];最后,在 813 cm^{-1} 处,强烈的吸收峰则是由三嗪基团的伸缩振动所引起的[10]。所有样品的 FTIR 光谱相似,说明负载 CdS 后 CN 的分子结构并未发生变化。

3.2.3. CdS/CN 光催化剂的光谱吸收性能

通过使用紫外-可见漫反射光谱技术,我们研究了光催化剂的性质。从图 4(a)可以看出,所有的

CdS/CN 展示出了与纯 CN 相似的吸光性能, 这一发现表明, 在负载 CdS 后 CN 的主体结构依旧保持稳定。并且负载 CdS 后的 CN 样品的吸收带出现了红移现象, 可能是由于 CdS 和 CN 接触后发生界面效应引起的。图中可看出每个 CdS/CN 样品都出现了红移现象, 说明负载后增加了催化剂的吸光性能。利用公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 计算了样品带隙, 求解得到 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 图。从图 4(b)中可以看出 CN 纯样的禁带宽度为 2.73 eV, 7% CdS/CN 样品的禁带宽度为 2.69 eV, 与纯 CN 相比负载 CdS 后 CdS/CN 禁带宽度明显减小了, 可以推断出, 负载 CdS 不仅提高了其对长波长光的捕获能力, 还减小 CN 的禁带宽度, 进而提高了其光催化活性。

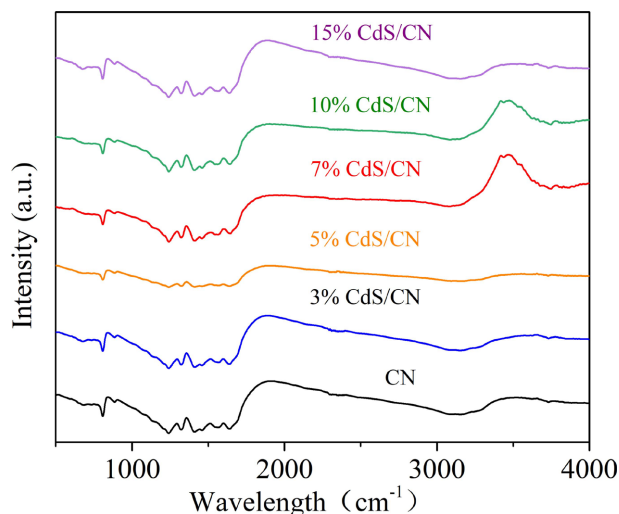


Figure 3. FT-IR spectra of the as-prepared photocatalysts
图 3. 光催化剂的 FTIR 图

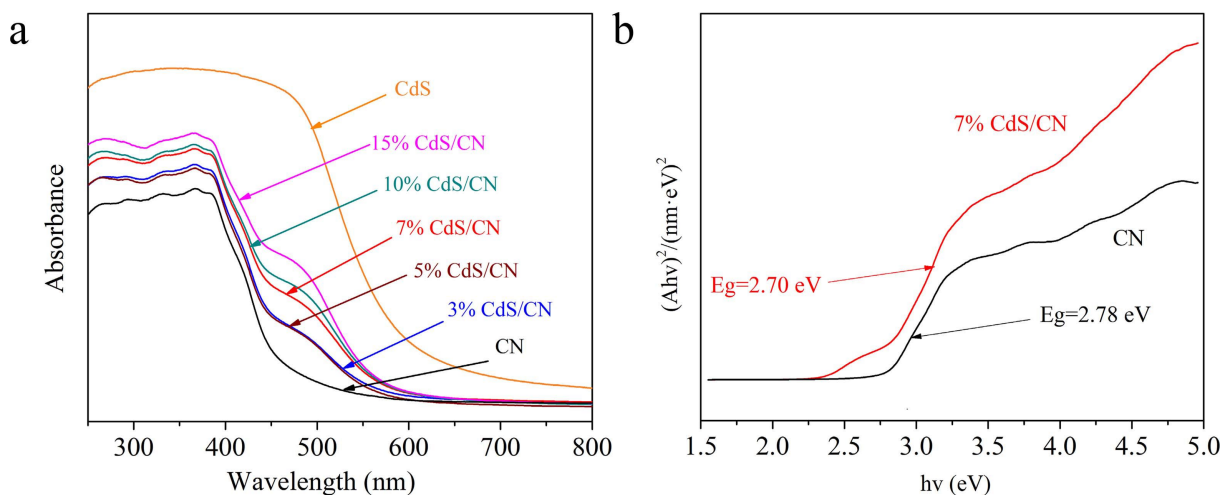


Figure 4. (a) UV-V is diffuse reflectance spectra of the samples; (b) Tauc plots of CdS/CN and CN
图 4. (a) 紫外 - 可见漫反射光谱图, (b) CdS/CN 和 CN 的 Tauc 图

3.2.4. CdS/CN 光电性能

光电性能表征结果如图 5(a)所示, 7% CdS/CN 在光照开启时的光电流密度明显高于纯 CN, 这表明其光生载流子分离效率更好, 从而表现出更好的光电流响应, 7% CdS/CN 的光电流密度呈周期性变化且

没有明显的下降趋势,表现出良好的光稳定性。说明通过负载,可以显著地改善电荷的传输速率,有助于更有效地将电子空穴分离,极大地增强其光催化效率。电化学阻抗谱能够反映材料的电荷传输和电荷分离能力。从图 5(b)中可以明显的看出 7% CdS/CN 的阻抗半径明显比 CN 的小,这意味着 7% CdS/CN 的界面电荷转移阻抗较低,电荷传输更为有效。由此可见,负载 CdS 可以有效提高 CN 的电子传输性能。

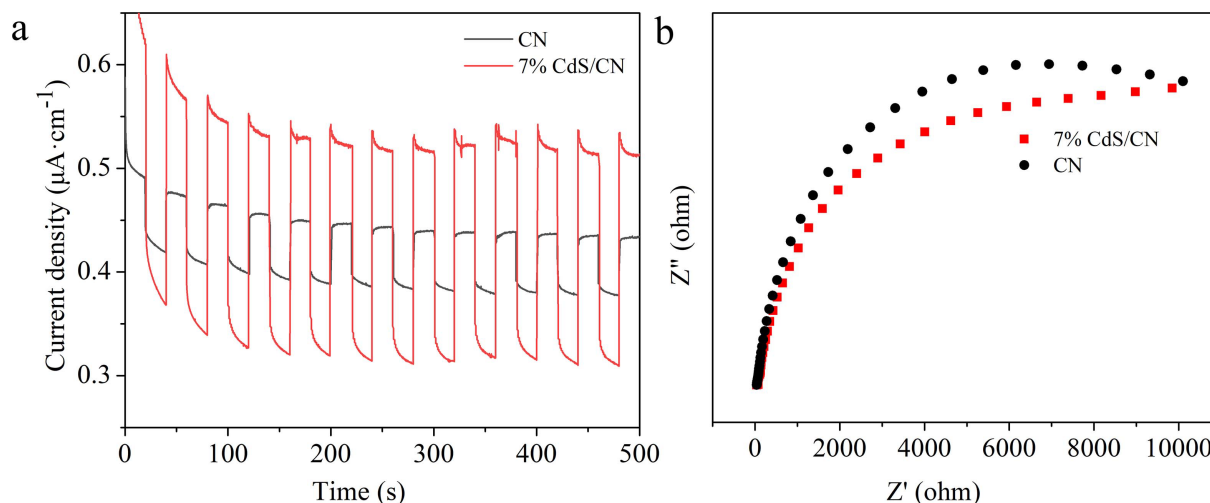


Figure 5. (a) Transient photocurrent responses of CdS/CN and CN; (b) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of CdS/CN and CN

图 5. (a) CdS/CN 和 CN 的光电流; (b) CdS/CN 和 CN 电化学阻抗

4. 总结

本文针对 CN 带隙较宽,可见光利用率低,光生载流子复合速率快等缺点提出通过负载 CdS 到 CN 上以构成异质结来改善 CN 的缺陷。以三聚氰胺为原材料通过高温煅烧法制得 CN,再将不同比例的 CdS 负载到 CN 上,通过系列降解罗丹明-B 溶液光催化实验,负载 CdS 到 CN 上得出能显著提高的光催化活性,且负载量在 7%时光催化性能最佳,降解效率比单一 CN 提高了 9.3%,降解速率为 CN 的 1.67 倍。并对催化剂做了循环测试,结果表明制备的催化剂具有稳定性。当加入捕获剂再进行活性测试后,可以得知空穴(h^+)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是光催化剂降解罗丹明-B 溶液过程中的活性物质,并且 $\cdot\text{O}_2^-$ 是光催化过程中最主要的活性物质。结合 XRD 谱图和 FT-IR 谱图分析,可以得知负载后的光催化剂并没有改变 CN 本身所具有的晶体结构与化学结构,并且负载之后的催化剂展现出了更好的光催化性能。对复合材料进行 DRS 表征后发现,负载了 CdS 后的 CN 的可见光吸收效率显著提高,禁带宽度有所下降,负载提高了 CN 的可见光吸收,进而提高光催化性能。而对其进行电化学分析后发现负载提高了催化剂的电荷传输分离效率。综上所述,负载硫化镉构建异质结不但没有改变氮化碳本身的结构,反而赋予催化剂更好的光学性能。

基金项目

宁德师范学院大学生创新创业训练计划项目(X202610398019),宁德师范学院引进人才计划项目(2021Y05)。

参考文献

- [1] Liu, Y., Yin, W., Lin, Q., Li, Z., Zhong, W. and Fang, B. (2023) Nitrogen Vacancies-Engineered Graphitic Carbon

- Nitride Nanosheets for Boosting Photocatalytic H₂ Production. *Applied Surface Science*, **640**, Article ID: 158386. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158386>
- [2] Guo, H., Dong, Z., Yang, Y., Sui, L., Wang, W., Liang, C., *et al.* (2025) Polarized Electric Field-Mediated Graphitic Carbon Nitride-Based S-Scheme Heterostructure for Efficient Photocatalytic Removal of Bisphenol A. *Applied Surface Science*, **682**, Article ID: 161739. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161739>
- [3] Ghosh, S., Das, P.S., Biswas, M., Samajdar, S. and Mukhopadhyay, J. (2024) Z-Scheme Ferrite Nanoparticle/Graphite Carbon Nitride Nanosheet Heterojunctions for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **107**, 586-596. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.167>
- [4] Chen, L., Zhang, L., Xia, Y., Huang, R., Liang, R., Yan, G., *et al.* (2024) Thermal Exfoliation and Phosphorus Doping in Graphitic Carbon Nitride for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Molecules*, **29**, Article No. 3666. <https://doi.org/10.3390/molecules29153666>
- [5] Wu, M., Gong, Y., Nie, T., Zhang, J., Wang, R., Wang, H., *et al.* (2019) Template-Free Synthesis of Nanocage-Like G-C₃N₄ with High Surface Area and Nitrogen Defects for Enhanced Photocatalytic H₂ Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 5324-5332. <https://doi.org/10.1039/c8ta12076e>
- [6] Zhang, X., Xia, X. and Yang, P. (2024) Nanoarchitectonics with W₁₈O₄₉ Nanobelts and B-Doped G-C₃N₄ Nanosheets towards NO and 4-Nitrophenol Conversion. *Environmental Science: Nano*, **11**, 4186-4195. <https://doi.org/10.1039/d4en00399c>
- [7] Yue, W., Xu, Z., Tayyab, M., Wang, L., Ye, Z. and Zhang, J. (2024) Schottky Junction Enhanced H₂ Evolution for Graphitic Carbon Nitride-Nis Composite Photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, **657**, 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.092>
- [8] Zhao, C., Li, Q., Xie, Y., Zhang, L., Xiao, X., Wang, D., *et al.* (2020) Three-Dimensional Assemblies of Carbon Nitride Tubes as Nanoreactors for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 305-312. <https://doi.org/10.1039/c9ta10688j>
- [9] Ji, Y., Luan, G., Wei, J., Bao, L., Cui, M., Tian, Z., *et al.* (2024) Zinc Indium Sulfide Coupling with Graphitic Carbon Nitride Containing Non-Intrinsic Oxygen Vacancies to Form Z-Scheme Heterojunction for Boosting Photodegradation of Tetracycline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 113938. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113938>
- [10] Zhang, H., Zhu, Y., Sun, Y., Khan, J., Liu, H., Xiao, J., *et al.* (2023) Synergistic Sulfur Doping and Nitrogen Vacancies in Porous Graphite Carbon Nitride for Enhanced Photocatalytic H₂O₂ Production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 111122. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111122>