

氮化碳结构调控及其光解水制氢研究

吴佳琦 陈 鹭*

(宁德师范学院 福建宁德 352000)

摘要: 以双氰胺和巴比妥酸为原料高温聚合制备有机小分子共轭的氮化碳 (BCN), 利用各种表征手段对其进行表征, 结果表明有机小分子共轭的氮化碳 (BCN) 能够加快光生电子和空穴的快速分离, 使催化活性等到显著提高。实验结果表明: BCN 的光解水产氢活性是 2.35 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是纯的氮化碳 ($0.196 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 12 倍。BCN 光催化剂经过 12 小时的循环展现出优异的光催化循环稳定性。

引言

为了缓解能源危机, 光催化水分解成氢能被认为是利用太阳能的理想方法。氢气被认为是理想的能源载体, 由于其高能量容量和环境可循环性。据报道, 许多半导体材料能够在紫外线或可见光辐照下将水分解成氢气。不幸的是, 各种半导体光催化剂 (TiO_2 , 和 BaTiO_3) 只在紫外光响应, 紫外光只占太阳光的一小部分。因此, 迫切需要寻找一种高效的可见光驱动的光催化剂用于太阳能转换。

作为一种坚固且无金属的可见光驱动的光催化剂, 石墨相氮化碳由于其良好的化学稳定性、抗光腐蚀和易于调控的电子能带结构引起大量关注。石墨相氮化碳具有狭窄的带隙能量 ($\sim 2.7 \text{ eV}$) 和合适的产氢导带。然而, 原始的氮化碳具有相当低的光催化活性, 这归结于光生载流子快速复合和较弱的可见光吸收。为了克服氮化碳的缺陷, 许多策略致力于提高氮化碳的光催化性能。例如调控纳米结构和形貌, 与其它半导体构建异质结, 异原子掺杂, 助催化剂加载, 有机小分子共聚合, 染料敏化和引入碳或氮缺陷。在这些策略中, 有机小分子共聚合引入被认为是调控氮化碳光学和电子特性的理想方法, 不仅使带隙变窄和增强可见光吸收, 还促进光生成电子和空穴的分离效率。

在这项研究中, 我们报道一种简单方法利用有机小分子巴比妥酸与双氰胺高温热聚合形成 BCN。相对于纯氮化碳, BCN 样品表现出显著的光催化活性 $2.35 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 其活性是氮化碳 ($0.196 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 12 倍。同时, 循环测试表明, BCN 样品在反应 12 h 仍然具有很强的循环稳定性。本研究为合成有机小分子共聚合到氮化碳结构提供一种简便、低成本的方法, 在能源领域具有广阔的前景。

实验

材料: 双氰胺, 氯铂酸, 巴比妥酸从国药控股化学试剂有限公司购买, 无需进一步净化。

氮化碳制备: 将双氰胺放置于坩埚并且置于管式炉在 550°C 加热 4 h 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

BCN 的制备: 称取 10 g 的双氰胺和 0.05 g 的巴比妥酸到 60 mL 的蒸馏水中搅拌 10 min, 接着将其放到烘箱 100°C 烘干。然后, 将烘干后的样品研磨放置于坩埚并且放置于马弗炉在 550°C 加热 4 h

升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 并且通氮气。带温度冷却至室温, 将其研磨标记为 BCN。

催化剂表征

采用布鲁克 D8 采集 X 射线衍射 (XRD) 图。所有样品的化学结构通过 Nicolet 670 FTIR 光谱测试。利用 Cary500 测紫外可见漫反射光谱, 用硫酸钡作为参照。

光催化测试

光催化产氢实验在连接到密封气体循环和疏散系统的 Pyrex 横向辐照反应中进行了测试 (Labsolar 6A, Perfectlight, 北京, 中国)。在典型的实验中, 30 毫克的光催化剂分散在含有牺牲剂 10% (v/v) 三乙醇胺 (TEOA) 和 0.25 g 氯化钠的 100 mL 溶液中, 连续搅拌直到反应结束。3 wt% Pt (理论量) 作为助催化剂, 通过原位光沉积法到氮化碳上以氯铂酸作为铂前驱体。在光催化活性测试之前, 系统抽真空 30 分钟。然后, 反应应用配备 420 nm 截止片的 300 W 氙灯光照。反应系统温度保持在 5°C 。产生的气体通过气相色谱在线检测利用氩气作为载气。光照面积为 19.6 cm^2 。

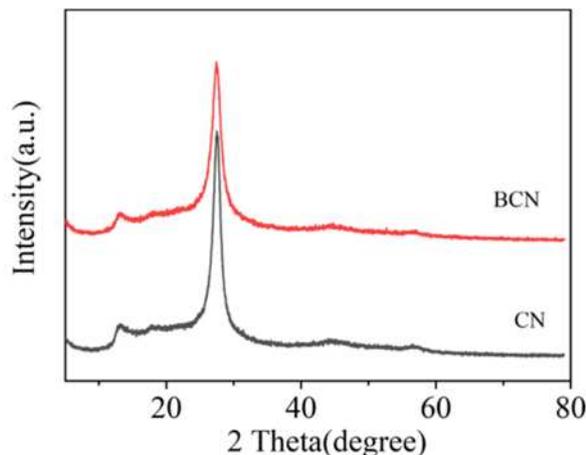


图 1. 氮化碳和 BCN 的 XRD 谱图

通过粉末 X 射线衍射 (XRD) 测量光催化剂的晶相结构。如图 1a, 两个强衍射峰值在 13° 和 27° 归属于 (100) 和 (002) 晶面, 对应于氮化碳 (CN) 纳米片的面内和界面堆叠[1-3]。值得注意的是, 经过巴比妥酸的高温热聚合制备的 BCN 其 XRD 谱图与 CN 相似, 说明巴比妥酸的共聚合并没有改变氮化碳的结构。

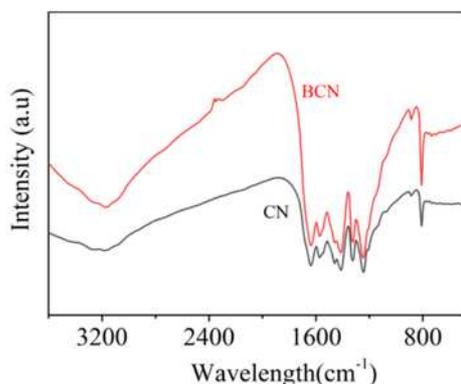


图 2. 氮化碳和 BCN 的红外谱图

用 FTIR 光谱测量了光催化剂的分子结构,如图 3a 所示,图 2 显示了原始氮化碳 (CN)、BCN 样品的 FT-IR 光谱。从图中我们可以看出 CN、BCN 二者的吸收峰基本一致,没有明显的改变。说明氮化碳的基本结构没有发生改变。吸收峰位于 810 cm^{-1} 归属于氮化碳的 s-三嗪环伸缩振动[4]。从 1200 到 1700 cm^{-1} 的峰归属于典型的芳香 C=N 伸缩[5]。广泛的吸收峰值在 3000 到 3500 cm^{-1} 归属于氮化碳的 N-H 伸缩振动或 O-H 振动[6]。巴比妥酸热聚合后,BCN 的 FTIR 光谱与原始氮化碳相似,进一步证明巴比妥酸热聚合并没有改变氮化碳的主体结构。

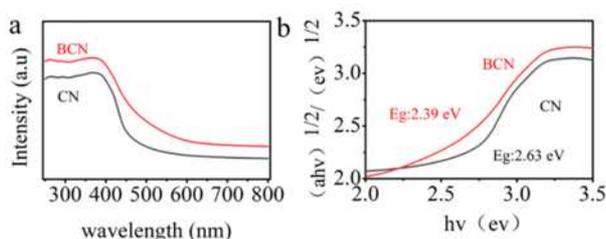


图 3. 氮化碳和 BCN 光学性质

(a) 紫外可见漫反射; (b) 带隙谱图

通过紫外可见漫反射对所制备的样品的进行光吸收测试。如图 3a, 氮化碳的强吸收峰位于 475 nm 左右。同时, BCN 的吸收边缘明显出现红移,说明巴比妥酸的修饰可以提高氮化碳的可见光吸收。图 3b, 带隙是由 Kubelk-Munk 方法确定。原始氮化碳和 BCN 的带隙为 2.63 和 2.39 eV 。

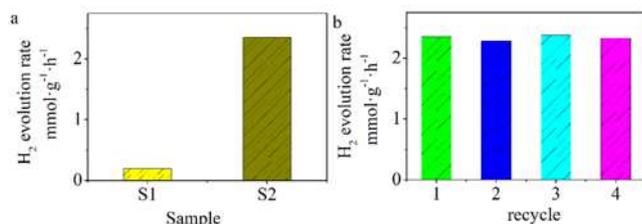


图 4. 光催化性能:

(a) 氮化碳 (S1) 和 BCN (S2) 产氢速率; (b) 产氢循环

在可见光照射下,以 10% 的 TEOA 作为牺牲剂,光催化水分解。在没有辐照或光催化剂的情况下,没有检测到明显的氢气产生。如图 4, BCN 的产氢活性大约是 $2.35\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 是氮化碳 ($0.196\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) 活性的 12 倍。光催化稳定性是最重要的参

数之一。它 4 个连续周期的光催化稳定性测量。每个周期持续了三个小时。如图 4 b, BCN 经过四次循环光催化活性基本保持不变。

总结,我们以双氰胺和巴比妥酸为原料在高温热聚合下制备出 BCN。在可见光照射下,BCN 表现出光催化活性 $2.35\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 其活性是氮化碳 ($0.196\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 12 倍。而且,BCN 光催化剂在连续 4 个周期测量中表现出很高的光催化稳定性。增强的光催化活性归结于巴比妥酸的聚合共轭增强氮化碳的可见光吸收。这项工作为 BCN 提供了一条方便有效的合成路线具有高效光催化产氢活性,对未来优化制备高性能太阳能水分解催化剂提供思路。

参考文献:

- [1]L. Chen, G. Yan, X. Liu, S. Ying, Y. Xia, S. Ning, X. Wang, Phosphorus doped and defect modified graphitic carbon nitride for boosting photocatalytic hydrogen production, *Phys Chem Chem Phys*, 25 (2022) 117-123.
- [2]L. Chen, Y. Wang, S. Cheng, X. Zhao, J. Zhang, Z. Ao, C. Zhao, B. Li, S. Wang, S. Wang, H. Sun, Nitrogen defects/boron dopants engineered tubular carbon nitride for efficient tetracycline hydrochloride photodegradation and hydrogen evolution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 303 (2022) 119050-119059.
- [3]L. Chen, S. Ning, R. Liang, Y. Xia, R. Huang, G. Yan, X. Wang, Potassium doped and nitrogen defect modified graphitic carbon nitride for boosted photocatalytic hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022) 14044-14052.
- [4]Z. Chen, K. Xia, X. She, Z. Mo, S. Zhao, J. Yi, Y. Xu, H. Chen, H. Xu, H. Li, 1D metallic $\text{MoO}_2\text{-C}$ as co-catalyst on 2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ semiconductor to promote photocatalytic hydrogen production, *Applied Surface Science*, 447 (2018) 732-739.
- [5]Y. Deng, Z. Zhou, H. Zeng, R. Tang, L. Li, J. Wang, C. Feng, D. Gong, L. Tang, Y. Huang, Phosphorus and kalium co-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with multiple-locus synergies to degrade atrazine: Insights into the depth analysis of the generation and role of singlet oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 320 (2023) 121942-121958.
- [6]S. Gao, X. Wang, C. Song, S. Zhou, F. Yang, Y. Kong, Engineering carbon-defects on ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ allows one-pot output and dramatically boosts photoredox catalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 295 (2021) 120272-120285.

基金项目:

福建省大学生创新创业训练计划项目 (S202310398010)、福建省自然科学基金 (2021J05253)

作者简介:

吴佳琦 (2002—), 男, 汉族, 福建龙岩, 在读本科, 光催化。
陈鹭 (1991—), 男, 汉族, 福建莆田, 讲师, 研究生, 光催化。