

镧改性石墨相氮化碳光催化剂 在太阳能-氢转换过程中的应用研究

郭安祥 王若谷 戴立森 董 拓

(国网陕西省电力公司电力科学研究院,西安 710100)

摘 要 以四水合醋酸镧 $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)分别作为镧(La)和石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)的前驱体材料,通过简易的一锅热解的方法制备了 La 改性的石墨相氮化碳(La-g- C_3N_4)光催化剂。研究表明:所得光催化剂的可见光催化产氢活性与原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比有明显改善,在 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.5% (是 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 用量的摩尔百分数)条件下,制得的 La-g- C_3N_4 在 6h 内的产氢量达到 $575\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$,是原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 2.15 倍。

关键词 光催化,产氢,石墨相氮化碳,镧系金属,可见光

Study on applition of La-g- C_3N_4 photocatalyst in solar-hydrogen conversion

Guo Anxiang Wang Ruogu Dai Lisen Dong Tuo

(State Grid Shaanxi Electric Power Research Institute,Xi'an 710100)

Abstract Lanthanum-modified graphitic carbon nitride (La-g- C_3N_4) photocatalysts were prepared via a facile one-pot pyrolysis method,lanthanum acetate tetrahydrate $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and melamine ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) used as the precursors of lanthanum (La) and graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) respectively.The obtained samples showed enhanced visible-light-driven photocatalytic H_2 -evolution activities compared to $\text{g-C}_3\text{N}_4$,and when the molar ratios of $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ was 0.5%, H_2 -evolution rate on La-g- C_3N_4 reached $575\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ in 6 hours,which was 2.15 times that on pristine $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Key words photocatalysis,hydrogen production,graphitic carbon nitride,lanthanide,visible light

随着社会的发展,能源和环境问题成为亟待解决的两大难题。传统化石能源日趋枯竭,而且其燃烧会引起温室效应和环境污染,因此寻找一种清洁的可再生能源势在必行^[1]。

氢气是一种理想的清洁能源,燃烧无污染,安全,高效,可储存,是解决温室效应和环境污染的首选新能源^[2]。制氢的主要方法为化石能源制氢和非化石能源制氢,其中非化石能源制氢中的太阳能制氢可再生性好,环境友好,应用前景广阔^[3-4]。

太阳能是一种理想的可再生能源,取之不尽用之不竭。太阳能光氢转化包括光催化制氢、光伏发电电解水制氢等途径。其中,利用半导体光催化制氢是太阳能转换和以氢能形式存储的有效途径^[5-7]。自 1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda 发现二氧化钛(TiO_2)能利用光分解水成氢气以来,便开辟了利用太阳能光解水制氢的研究之路^[6]。随着

研究的逐渐深入,越来越多的半导体材料被报道具有良好的光催化产氢性能^[7]。

理想的石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种 n 型有机聚合物半导体,具有三嗪环结构,C 原子和 N 原子有序交错排布。由于该材料制备方法便捷、成本低廉和化学稳定性良好,并且具有合适的禁带宽度(2.7eV)和带边位置,满足可见光催化分解水反应的需要,因此近年来越来越受到科研人员的青睐^[8-9]。

2008 年,Wang 等^[10]首次报道了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的可见光催化产氢能力,研究结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以在 400°C 与 600°C 之间采用高温缩聚的方法实现人工合成,并且通过能带结构计算和分析证明了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的可见光催化能力,这为其吸收可见光并还原 H^+ 以产生 H_2 提供了保障,成为产氢光催化剂的研究热点。但 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 内部层片并不是严格按照理想的石墨相进行排列,而是发生层片堆叠,因此实际比表

面积往往较低,并且光激发所产生的电子空穴对复合过快,不能有效还原氢离子^[8-9]。以上原因导致 $g-C_3N_4$ 的光催化活性较低,迫切需要找到行之有效的改性方法来进一步提高光催化产氢能力。近年来,稀土元素改性 TiO_2 、三氧化钨(WO_3)等光催化制氢材料能够有效地提高光催化剂的量子产率^[11-13]。黄翠英等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了一系列稀土离子掺杂的 TiO_2 光催化剂,发现具有全空电子构型的镧离子(La^{3+})和半充满电子构型的钆离子(Gd^{3+})掺杂的样品具有较高的光催化制氢活性。牛微等^[13]采用溶胶-凝胶法制备了铈(Ce)掺杂的 WO_3 光催化剂,发现 Ce 掺杂量为 2%(摩尔百分数)条件下,光催化制氢速率最高。

本研究以三聚氰胺($C_3H_6N_6$)为 $g-C_3N_4$ 的前驱体,四水合醋酸镧 $[La(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ 为 La 的前驱体,通过简易的一锅热解的方法制备了一系列 La 改性的石墨相氮化碳($La-g-C_3N_4$)光催化剂,同时考察了 La 的含量对 $g-C_3N_4$ 的可见光催化产氢活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺、乙二醇($C_2H_6O_2$),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; $La(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$,分析纯,日本和光纯药工业株式会社。

恒温油水浴锅(DF-101S 型),巩义予华仪器有限公司;氧化铝坩埚(Asone-1-7745 型),日本 Asone 公司;微型箱式炉(KSL-1200X 型),合肥科晶材料有限公司;恒温循环器(DTY-15B 型),北京德天佑科技发展有限公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD 型),荷兰 PANalytical 公司;透射电子显微镜(TEM, H7650 型),日本日立公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD 型),英国 Kratos 公司;比表面积测试仪(ASAP 2020 型),美国 Micromeritics 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1700 型),日本岛津公司;色谱柱(TDX-01 型),中国科学院兰州化学物理研究所;氙气灯(PLS-SXE300 型,300W),北京泊菲莱科技有限公司。

1.2 样品的制备

称取一定量的 $La(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 溶于 50mL 乙二醇中,形成透明溶液,采用恒温油水浴锅(DF-101S 型,巩义予华仪器有限公司)油浴加热到 130℃。随后将 0.02mol 的 $C_3H_6N_6$ 加入到溶液中形成新的透明溶液,在 130℃ 保持 24h 蒸干乙二醇。

再将得到的干燥中间体研磨并转移到加盖的氧化铝坩埚(Asone-1-7745 型,日本 Asone 公司)空气气氛 520℃ 煅烧 4h,即制得 La 改性的石墨相氮化碳($La-g-C_3N_4$)光催化剂。为考察 La 引入后对最终样品性能的影响,采用 $La(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 用量分别为 0.3%(是 $C_3H_6N_6$ 用量的摩尔百分数,下同)、0.5%、0.7%、0.9% 制得不同样品,分别记为 0.3%- $La-g-C_3N_4$ 、0.5%- $La-g-C_3N_4$ 、0.7%- $La-g-C_3N_4$ 、0.9%- $La-g-C_3N_4$ 。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD 型,荷兰 PANalytical 公司)对样品进行测试,40kV, 40mA。采用透射电子显微镜(TEM, H7650 型,日本日立公司)对样品的晶粒结构进行测试,电压为 300kV。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD 型,英国 Kratos 公司)对样品进行测试,所有的结合能都以 284.8eV 的 C 1s 峰作为参考校准。采用比表面积测试仪(ASAP 2020 型,美国 Micromeritics 公司)对样品的比表面积和孔隙进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1700 型,日本岛津公司)漫反射模式下对样品进行测试。

光催化产氧活性测试在 1 个侧照式 Pyrex 玻璃反应器中进行。光源为 1 个带有滤波片($\lambda > 420nm$)的氙气灯(PLS-SXE300 型,300W,北京泊菲莱科技有限公司)为光源。产生的 H_2 量通过气相色谱(热导传感器,采用色谱柱(TDX-01 型,中国科学院兰州化学物理研究所,Ar 为载气),每隔 60min 取样测得。光催化剂(0.05g)分散在三乙醇胺溶液[200mL, 10%(容量百分数,下同)]中并搅拌,铂(Pt)用量为 1%(wt,质量分数,下同)作为助催化剂,通过光沉积原位负载到光催化剂上,Pt 的前驱体为氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)溶液。光沉积和光催化反应之前用 N_2 吹扫 15min 来排除反应体系中的 O_2 ,采用恒温循环器(DTY-15B 型,北京德天佑科技发展有限公司)恒温循环水浴,温度保持 $(35 \pm 0.5)^\circ C$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$g-C_3N_4$ 、0.5%- $La-g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,2 个样品的 XRD 结果表现出原始 $g-C_3N_4$ 的特征,即在 27.4° 和 13.2° 出现 2 个典型的(002)和(100)衍射峰^[14],表明 La 的引入没有破坏 $g-C_3N_4$ 的晶体结构,相比于原始 $g-C_3N_4$,La 元素的

引入使得 0.5%-La-g-C₃N₄ (002) 面衍射峰发生向低衍射角小幅度的移动,因此可以推断出 La 元素的引入对 g-C₃N₄ 的晶体结构有一定的影响。

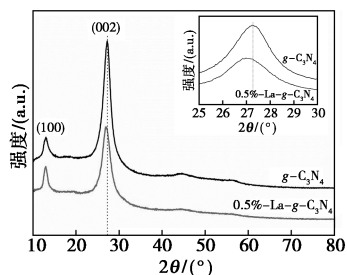


图 1 g-C₃N₄、0.5%-La-g-C₃N₄ 的 XRD 谱图
(右上角为 25~30° 的放大谱图)

2.2 TEM 分析

0.9%-La-g-C₃N₄ 的 TEM 图见图 2。从图可以看出,在 0.9%-La-g-C₃N₄ 的层状结构中有明显的孔洞出现,这是因为 La 前驱体 La(CH₃COO)₃·4H₂O 在高温分解过程中产生了大量的气体,如二氧化碳和水蒸汽,因此 La(CH₃COO)₃·4H₂O 起到了造孔剂的作用,改变了 g-C₃N₄ 的微观形貌。

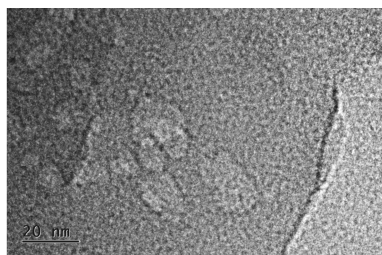


图 2 0.9%-La-g-C₃N₄ 的 TEM 图

2.3 XPS 分析

在 La 3d_{5/2} 轨道条件下,0.9%-La-g-C₃N₄ 的 XPS 谱图见图 3。从图可以看出,La 3d_{5/2} 卫星峰和主峰分别对应于 La 的 3d⁹4f⁰ 和 3d⁹4f¹ 终态排布,拟合计算的结果显示,La 3d_{5/2} 主峰和卫星峰分别位于 836.0 eV 和 839.2 eV,因此归属于 La³⁺ [15],证实了 La-g-C₃N₄ 中成功引入了 La 元素。

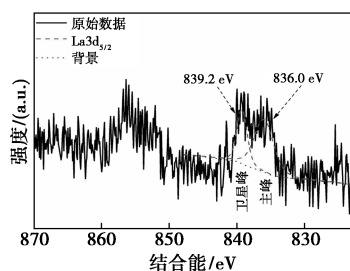


图 3 0.9%-La-g-C₃N₄ 的 XPS 谱图

2.4 比表面积和孔容积分

La-g-C₃N₄ 样品的比表面积和孔容积见表 1。从

表 1 可知,与原始 g-C₃N₄ 相比,添加 La(CH₃COO)₃·4H₂O 不同用量,制得的 x%-La-g-C₃N₄ 样品的比表面积和孔容积均有所提高,在 La(CH₃COO)₃·4H₂O 用量为 0.5% 条件下,制得的 0.5%-La-g-C₃N₄ 的比表面积和孔容积分别为 8.9 m²/g 和 0.049 cm³/g,比原始 g-C₃N₄ 分别提高了 23.6% 和 14.0%,样品的比表面积和孔容积的提高主要归因于样品层状结构中孔洞的产生。

表 1 La-g-C₃N₄ 样品的比表面积和孔容积

样品	La(CH ₃ COO) ₃ ·4H ₂ O 用量/%	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
g-C ₃ N ₄	0.0	7.2	0.043
0.3%-La-g-C ₃ N ₄	0.3	7.3	0.044
0.5%-La-g-C ₃ N ₄	0.5	8.9	0.049
0.7%-La-g-C ₃ N ₄	0.7	8.7	0.053
0.9%-La-g-C ₃ N ₄	0.9	9.9	0.061

2.5 UV-Vis 分析

g-C₃N₄、0.5%-La-g-C₃N₄ 的 UV-Vis 谱图见图 4。从图可以看出,原始 g-C₃N₄ 的吸收边位置约 440 nm,这与参考文献报道的原始 g-C₃N₄ 的禁带宽度相近 [10],与原始 g-C₃N₄ 相比,0.5%-La-g-C₃N₄ 的紫外-可见吸收光谱位于短波区的带-带跃迁吸收强度,以及位于长波区的缺陷能级跃迁吸收强度 (λ > 440 nm) 均有所改变 [16],其中,0.5%-La-g-C₃N₄ 缺陷吸收有不同程度的增强。以上结果表明,在 g-C₃N₄ 形成过程中引入 La 前驱体 La(CH₃COO)₃·4H₂O,改变了产物的电子结构。

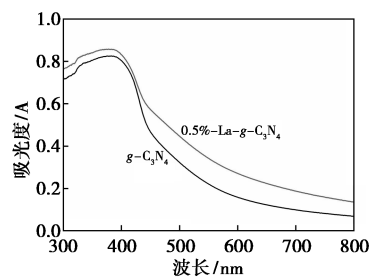


图 4 g-C₃N₄、0.5%-La-g-C₃N₄ 的 UV-Vis 谱图

2.6 可见光催化产氢性能分析

通过研究可知,在保持其他条件不变的情况下,系统无光照或者未加入样品条件下都没有检测到 H₂ 的产生,表明 H₂ 的产生不是由反应溶液的光解或样品的非光催化效应(如机械催化)引起的 [17]。

g-C₃N₄、0.5%-La-g-C₃N₄ 的产氢量曲线见图 5。从图可以看出,在产氢 6 h 内,0.5%-La-g-C₃N₄ 的产氢量达到 575 μmol/g_{cat},而 g-C₃N₄ 的产氢量仅

为 $267 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$, 0.5% -La-g-C₃N₄ 的产氢量是原始 g-C₃N₄ 的 2.15 倍。研究结果表明, 通过一锅法制备过程中引入 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 对 g-C₃N₄ 进行改性, 是提高原始 g-C₃N₄ 光催化产氢活性的有效手段。La-g-C₃N₄ 光催化产氢活性提高归因于样品的光响应能力和结构的变化: 一方面, 基于紫外-可见吸收光谱结果推测, La-g-C₃N₄ 的活性可以归因于其在长波段可见光区最强的光吸收能力, 制得的样品可见光吸收强度的提高促进了光载流子的产生; 另一方面, 样品中孔洞的形成以及孔容积的增加强化了反应物的扩散和聚集, 同时比表面积的提高增加了反应活性位点并促进了反应物的吸附^[18-19], 因而促进了氧化还原反应, 为了考察样品的可见光催化产氢稳定性, 进行了可见光催化产氢循环测试, 对 0.5% -La-g-C₃N₄ 在 24h 内进行了 3 次循环测试, 从图可以看出, 后 2 次循环测试的产氢量均保持较高水平, 表明 0.5% -La-g-C₃N₄ 具有良好的可见光产氢稳定性^[20-21]。

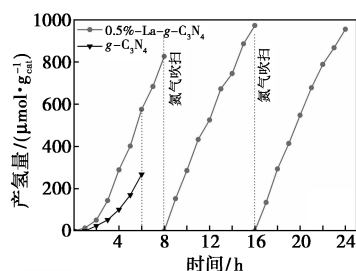


图5 g-C₃N₄、 0.5% -La-g-C₃N₄ 的产氢量曲线图

3 结论

选取 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 分别作为 La 和 g-C₃N₄ 的前驱体材料, 采用简易的一锅热解的方法制备了一系列 La 改性的 La-g-C₃N₄ 光催化剂。在 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.5% 条件下, 制得的 La-g-C₃N₄ 在 6h 内的产氢量达到 $575 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$, 是原始 g-C₃N₄ 的 2.15 倍。这是因为在制备过程中, 一方面, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的醋酸根热解产生气体, 提高了 g-C₃N₄ 的比表面积; 另一方面, 在 g-C₃N₄ 形成过程中引入 La 前驱体 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 改变了产物的化学物理结构, 增强了光催化剂的可见光响应及促进了光载流子的分离, 增强了光催化活性。

参考文献

[1] 路甬祥. 清洁、可再生能源利用的回顾与展望[J]. 科技导报, 2014, 32(z2): 15-26.

[2] 王艳辉, 吴迪镛, 迟建. 氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势[J]. 化工进展, 2001, 20(1): 6-8.

[3] 常乐. 非化石能源制氢技术综述[J]. 能源研究与信息, 2011, 27(3): 130-137.

[4] 林才顺, 魏浩杰. 氢能利用与制氢储氢技术研究现状[J]. 节能与环保, 2010(2): 42-43.

[5] 董瑞琪. 半导体光催化制氢和产电的研究进展[J]. 中国战略新兴产业, 2017(8): 100-102.

[6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.

[7] Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6503-6570.

[8] 赵焕新, 代佳莉, 钞泽睿, 等. 石墨相氮化碳光催化产氢研究进展[J]. 当代化工研究, 2017(3): 122-123.

[9] Cao S, Yu J. g-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(12): 2101-2107.

[10] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[M]. Nature Materials, 2009, 8(1): 76-80.

[11] Zalas M, Laniecki M. Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(2/3): 287-296.

[12] 黄翠英, 张澜萃, 李晓辉. 稀土离子掺杂对纳米 TiO₂ 光催化制氢活性的影响[J]. 催化学报, 2008, 29(2): 163-166.

[13] 牛微, 王刚, 董颖男, 等. Ce 掺杂六方相 WO₃ 光催化剂的制备及其光解水制氢性能[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 187-191.

[14] 刘国聪, 李海斌, 董辉. La 掺杂 TiO₂ 介孔微球的超声水热合成和光催化性能[J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 739-746.

[15] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.

[16] Wang D, Ye J, Tetsuya Kako A, et al. Photophysical and photocatalytic properties of SrTiO₃ doped with Cr cations on different sites[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(32): 15824-15830.

[17] Akihiko Kudo Y M. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 253-278.

[18] Zhang J, Guo F, Wang X. An optimized and general synthetic strategy for fabrication of polymeric carbon nitride nanoarchitectures[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(23): 3008-3014.

[19] Wang X, Maeda K, Chen X, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1680-1681.

[20] 吴玉琪, 吕功煊, 李树本. CoO_x 改性 TiO₂ 光催化剂的制备、优化及其光催化分解水析氢性能研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(3): 309-314.

[21] 樊仁杰, 陈勇, 傅文甫. 水溶性 Pt(II)-Salen 配合物的合成、表征和光催化制氢研究[J]. 影像科学与光化学, 2012, 30(6): 456-462.

收稿日期: 2017-09-05

修稿日期: 2018-11-22