

银量子点修饰的氮化碳及其光解水产氢性能研究

张 慧, 杨 庆, 曹煜祺, 李宗霖, 杨 振, 曹 鑫*

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要: 将尿素与乙酸银的混合物进行一步煅烧, 得到了纳米尺度的银量子点(Ag QDs)修饰的氮化碳。用 X 射线衍射(XRD)、能谱(EDS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征所得产物。结果表明, 在 CN100 样品中, Ag QDs 的大小约为 5~7 nm, 高度分散在氮化碳纳米片上。在光催化的过程中, Ag QDs 不仅作为产氢助催化剂, 而且能够快速捕获光生电子, 从而显著提升体系的电荷传递和分离效率。产物 CN100 的光催化分解水产氢速率达到了 $215 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 约为纯氮化碳的 60 倍。

关键词: 氮化碳; 银量子点; 光催化; 分解水; 产氢

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0010-05

Study on carbon nitride modified by silver quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution

ZHANG Hui, YANG Qing, CAO Yu-qi, LI Zong-lin, YANG Zhen, CAO Xin*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China)

Abstract: Carbon nitride modified by nano-sized silver quantum dots (Ag QDs) photocatalysts were prepared by a one-step calcination method using a mixture of urea and silver acetate. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). For the obtained CN100 sample, the size of Ag QDs was 5~7 nm and they dispersed on the carbon nitride nanosheets well. In the photocatalysis process, Ag QDs not only act as H₂ evolution promoter, but also quickly capture photogenerated electrons, thereby significantly improving the charge transfer and separation efficiency of the system. The photocatalytic H₂ evolution rate of CN100 was up to $215 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, which is about 60 times that of pristine carbon nitride.

Key words: carbon nitride; silver quantum dots; photocatalysis; water splitting; hydrogen evolution

随着环境污染和能源短缺的加剧, 寻找绿色能源代替传统的石化能源已经成为人们的迫切需求。氢能因具有无污染、热值高等优点而成为最有希望替代石化能源的清洁能源之一。利用太阳光分解水产制氢的光催化技术也成为了研究的热点^[1-3]。近年来, 大量的研究集中在探寻稳定、高效和具有可见光响应的半导体光催化剂上^[4-6]。2009年, 氮化碳作为一种具有二维共轭结构的聚合物光催化材料进入了人们的视野^[7]。它的化学性质稳定, 禁带宽度(~2.7 eV)

合适, 在可见光分解水产制氢方面表现出了优良的性能, 受到了科研工作者的极大关注。但是, 在以氮化碳为光催化剂进行分解水产制氢时, 一般需要在其表面通过光沉积的方法负载铂纳米粒子作为助催化剂^[8-10]。贵金属铂的使用成本高, 限制了基于氮化碳的光催化材料的实际应用。

为了降低成本, 人们一直进行着对非铂助催化剂的研究。在已有报道中, 性能较好的产氢助催化剂仍然以金^[11]、银^[12]、钼^[13]等贵金属为主。其中,

收稿日期: 2020-12-09

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20170310)

第一作者: 张 慧, 女, 博士, 副教授, 研究方向: 半导体光催化。E-mail: zhanghui@jsut.edu.cn

*通信作者: 曹 鑫, 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 半导体光催化。E-mail: caoxin@jsut.edu.cn

银作为一种相对廉价的材料,在实际应用方面最具优势^[14]。但是,目前尚未出现成熟的将银纳米粒子负载在氮化碳表面的方法。此外,银纳米粒子具有较高的表面能,当其沉积在CN表面时易于团聚,导致体系光催化活性的降低。而将银源与氮化碳的前驱体(如尿素、氰胺、二氰二胺和三聚氰胺等含氮化合物)混合后煅烧,则可能制得含有高度分散银纳米粒子的氮化碳。这是由于氮化碳前驱体中的氮原子会与Ag(I)配位,阻止Ag(I)的团聚,同时在缩聚的过程中将Ag(I)还原为单质Ag。

本文以尿素作为氮化碳的前驱体,以乙酸银为银源。采用将尿素与乙酸银的混合物进行一步煅烧的方法,制备了银量子点(通常直径在2~20 nm之间的纳米颗粒被称为量子点, quantum dots, QDs)修饰的氮化碳。在光催化分解水产氢的反应中,Ag QDs作为产氢助催化剂,能够显著提升氮化碳的光解水产氢活性。通过对样品光电流和阻抗的研究,探讨了Ag QDs对体系中光生电荷的分离和传递的影响,并提出了体系的光催化反应机制。

1 实验

1.1 系列氮化碳的制备

实验所用尿素前驱体、作为银源的乙酸银均为分析纯试剂。将15 g尿素分别与一定量(50、100或200 mg)的乙酸银研磨均匀后,置于50 mL坩埚中,在马弗炉中以2.2°C/min的升温速率升至550°C,保温4 h后,自然降温至室温。将所得固体用乙醇洗涤,以除去可能存在的杂质,于60°C烘干后得到产物约750 mg,产率5%。样品标记为CN_x(x为加入的乙酸银的质量,mg)。

采用上述方法,不加入乙酸银,制备不含银的纯氮化碳(样品标记为CN)。

1.2 表征方法

采用X'PERT POWDER型X射线衍射(XRD)仪分析系列氮化碳样品的晶体结构。采用ZEISS Sigma 500型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌,并用加装的X-MaxN50能谱仪(EDS)测定其能谱。用JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌。

用CHI660E型电化学工作站测定光电流和电化学阻抗(EIS)。电化学测定条件为:电解液为0.2 mol/L Na₂SO₄水溶液,光源为加装了420 nm截止滤光片的300 W氙灯,以铂电极为对电极、Ag/AgCl电极为参比电极。工作电极的制备方法为:将5 mg

氮化碳样品置于1.0 mL 0.02%的Nafion溶液中超声30 min,使之分散均匀。取20 μL悬浊液均匀涂抹(面积为1.0 cm × 1.0 cm)在ITO导电玻璃上,自然晾干。

1.3 光催化性能测试

用光催化分解水产氢的速率评价产物的光催化活性。采用光解水制氢系统(LabSolar-IIIAG,北京泊菲莱)进行在线分析。将50 mg催化剂分散在100 mL含有10%三乙醇胺(牺牲剂)的水溶液中,不再额外加入任何助催化剂。进行光照前,抽真空以除去体系中的所有气体。在光催化反应的过程中,始终通冷却水,使温度保持在15°C。光源为加装了420 nm截止滤光片的300 W氙灯。产物用气相色谱进行在线检测,以氩气为载气。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 晶体结构表征

图1为系列氮化碳样品的XRD图谱。

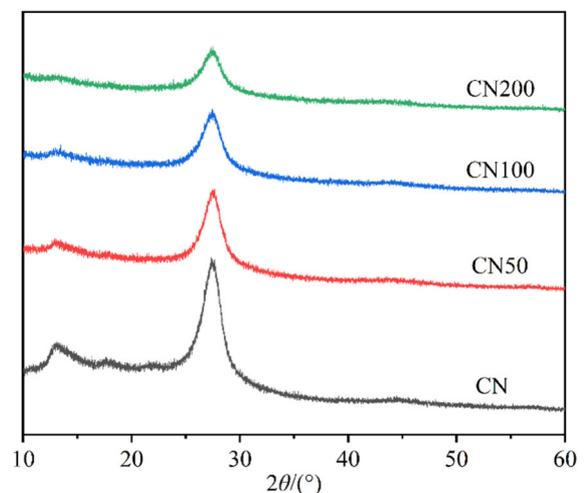


图1 系列氮化碳样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of serial CN samples

在纯氮化碳(CN)的XRD图谱中,在 $2\theta=13.0^\circ$ 和 27.5° 处出现了2个明显的衍射峰,分别对应于氮化碳的(100)和(002)晶面。CN的XRD图与文献[7]中的非常类似,表明确实成功制备了氮化碳。随着含银量的增加,(100)和(002)峰的位置并没有改变,但其强度都逐渐下降。这说明银的存在扰乱了氮化碳的原子周期性排布,其与氮化碳分子之间存在着较强的相互作用。另外,在含银的氮化碳样品(CN50、CN100和CN200)的XRD图中并没有观察到任何属

于单质银或银的氧化物的峰。考虑到样品中含银量已经较高(样品含银约 750 mg), 在 CN_x 中银很可能以非常细小的纳米粒子的形式, 或者以无定形的形式存在。

2.1.2 元素分布(能谱)表征

为了确认产物中含有银, 对 CN100 样品进行了

能谱面扫描测试, 所得结果如图 2 所示。由图 2 可知, CN100 样品中确实含有银, 且 C、N、Ag 这三种元素分布得较为均匀。

2.1.3 微观形貌

通过 SEM 和 TEM 可观察产物的微观形貌。图 3 为 CN100 样品的 SEM 和 TEM 图片。

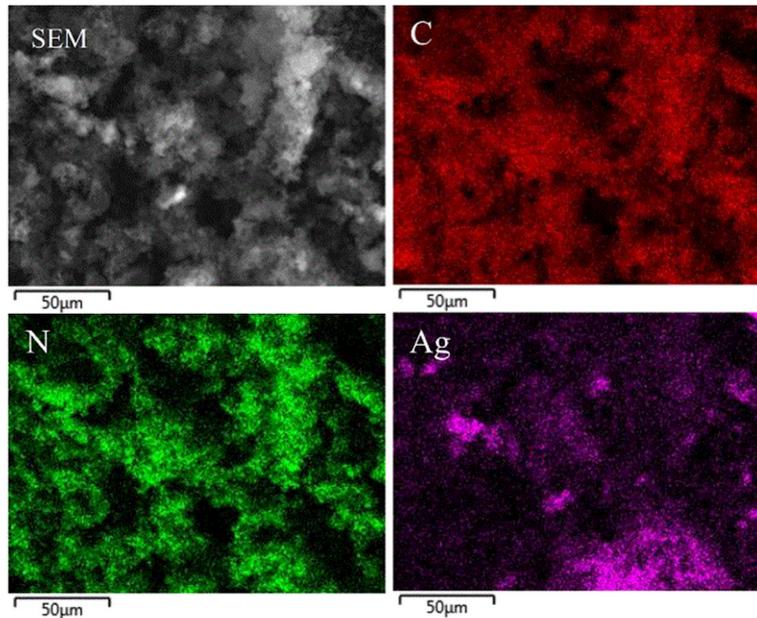
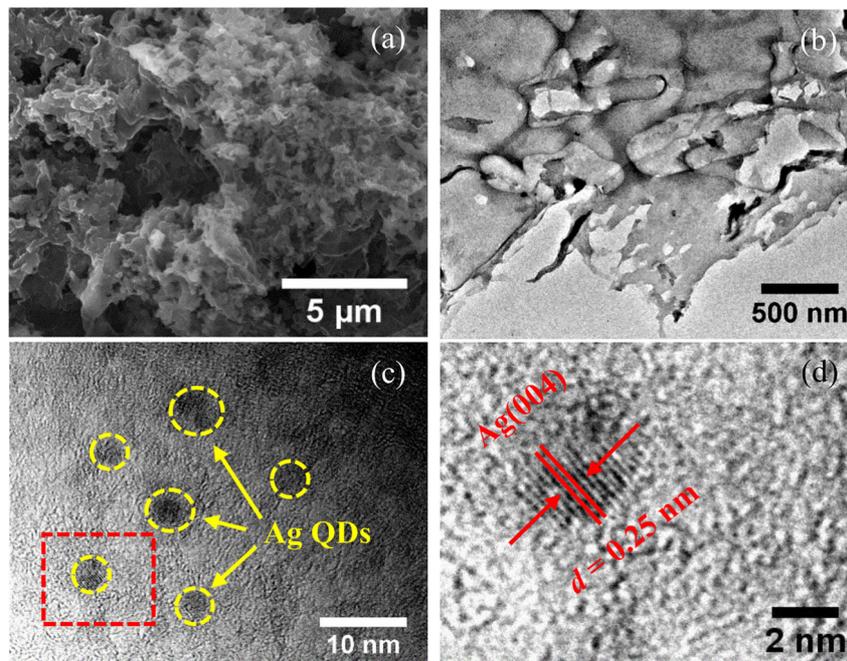


图 2 CN100 样品的区域扫描元素能谱分布

Fig.2 EDX mapping of the obtained CN100 sample and the corresponding SEM image



(a). SEM; (b, c). TEM; (d). 图(c)虚框放大(Enlarged area of (c))

图 3 CN100 样品的电子显微镜图像

Fig.3 Electron microscope images of sample CN100

由图 3(a)和 3(b)可知, CN100 样品由较薄的不规则的纳米片组成, 且在其表面没有观察到明显的银颗粒, 这与 XRD 的结果是一致的。而在样品的高分辨 TEM 图(图 3(c))中, 则可以观察到大小约为 5~7 nm 的银粒子随机分散在 CN 纳米片上, 即银在该样品中以量子点的形式存在。这种高度分散的 Ag QDs 使两相(银与氮化碳)间具有极大的有效接触面积, 从而有利于光生电荷在两相之间的传递。图 3(d)为图 3(c)的局部放大图, 从其中可观察到清晰的晶格条纹, 相应的晶面间距为 0.25 nm, 归属于银的 (004)晶面(PDF#41-1402)。图 3(d)中为 TEM 能够观察到的银纳米颗粒, 从样品的银含量来看, 可以排除因为含量低而导致 XRD 不出峰的可能性。因银颗粒的尺寸已经非常小, 如此小的颗粒是有可能在 XRD 中不出峰的。推测在样品 CN100 中, 部分银量子点的晶化程度不高(即接近于无定形的状态), 因此它们虽然存在, 但不能被 XRD 和 TEM 检测到。

2.2 样品的光催化性能

通过在可见光下的光催化分解水产氢速率来评价系列碳化氮样品的光催化活性。结果如图 4 所示。

该反应以三乙醇胺为牺牲剂(即空穴捕获剂), 不再额外加入任何贵金属作为助催化剂。从图 4 中可以看出, 样品中的含银量对其产氢速率有极大的影响。在所有的样品中, CN100 的产氢速率最大, 达到了 $215 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 约为不含银的 CN 的产氢

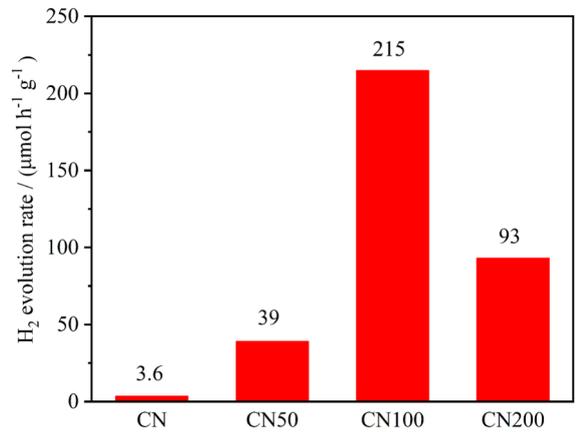


图 4 系列碳化氮样品在可见光下的光解水产氢速率
Fig.4 H₂ evolution rates of serial CN sample under visible light irradiation.

速率($3.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$)的 60 倍。这表明作为产氢助催化剂的 Ag QDs 确实能够改善体系的光催化产氢活性。但是, 当 Ag QDs 含量过多时, 也会导致光催化活性的下降。由 XRD 结果可知, 银的存在会扰乱碳化氮的晶体结构。因此当银过多时, 很可能会破坏碳化氮的结构, 进而对光催化过程造成不利影响。

2.3 电化学研究探讨光催化机理

为了探讨 Ag QDs 对体系中光生电荷的分离和传递的影响, 用电化学工作站测定了 CN 和 CN100 两个样品的 EIS 和瞬态光电流响应, 如图 5 所示。

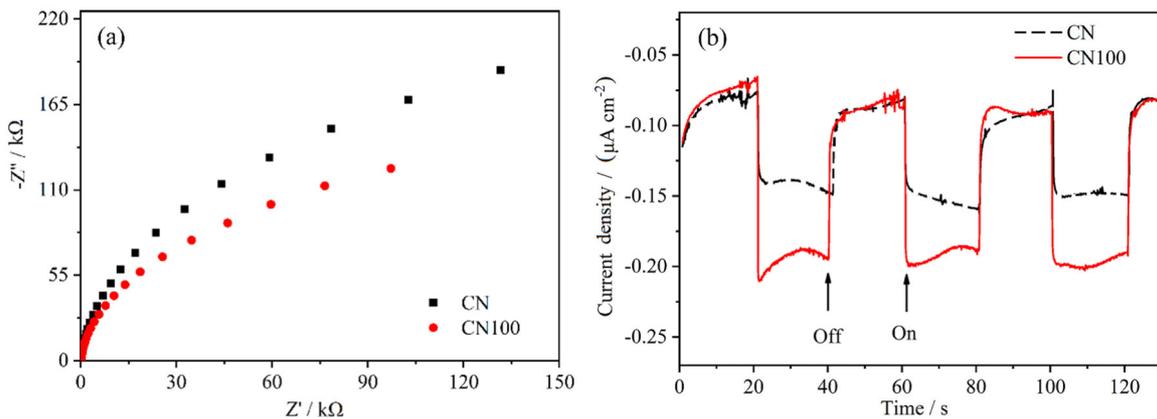


图 5 样品 CN 和 CN100 的 EIS(a)和瞬态光电流响应(b)

Fig.5 Nyquist plots (a) and transient photocurrent responses (b) of CN and CN100 samples

从图 5(a)的 EIS 图谱中可以看出, CN100 的 Nyquist 半径明显小于 CN 的半径。表明向氮化碳中引入 Ag QDs 后, 体系的电荷传递电阻减小了。即 Ag QDs 的存在改善了电荷的传递, 这对光催化过程是有利的。在光催化反应中, 当光生电荷能够更

快地从激发位置传递到发生氧化还原反应的活性位点时, 其在传递的过程中发生复合的概率则会减小, 换言之, 光生电子和空穴的分离效率会得到提升。这可由图 5(b)中所示的瞬态光电流响应证实。如图 5(b)所示, CN100 的光电流密度约为 CN 的 2 倍, 说明

CN100 具有更高的电荷分离效率。因此,在光催化过程中,Ag QDs 能够捕获光生电子,加快其迁移和传递,抑制光生电荷的复合;同时,富集了电子的 Ag QDs 作为还原反应的活性位点,加速了氮化碳表面的水还原产氢反应。

3 结论

1) 将尿素与乙酸银的混合物进行一步煅烧,银以纳米尺度的量子点的形式(Ag QDs)高度分散在碳化氮纳米片上。

2) Ag QDs 作为产氢助催化剂,在光催化分解水的过程中作为产氢活性位点,能够显著提升体系的光解水产氢活性。产物 CN100 具有最高的光催化产氢速率,达到了 $215 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 约为 CN 的产氢速率($3.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$)的 60 倍。

3) Ag QDs 不仅作为光催化产氢的活性位点,而且能够提升光生电荷的传递和分离效率,进而提高体系的光催化活性。

参考文献:

- [1] CHEN X, SHEN S, GUO L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [2] HISATOMI T, KUBOTA J, DOMEN K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7520-7535.
- [3] 曹煜祺, 张慧. 氮化碳/碳复合光催化剂及其光解水产氢性能[J]. *江苏理工学院学报*, 2020, 26(2): 9-15.
CAO Y Q, ZHANG H. Carbon nitride/carbon composite photocatalyst and its photodegradation performance for hydrogen production [J]. *Journal of Jiangsu University of Technology*, 2020, 26(2): 9-15.
- [4] MONIZ S J A, SHEVLIN S A, MARTIN D J, et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting - A critical review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(3): 731-759.
- [5] ZHANG H, CAO Y, ZHONG L, et al. Fast photogenerated electron transfer in N-QDs/PTI/ZnO-QDs ternary hetero-structured nanosheets for photocatalytic H_2 evolution under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 361-367.
- [6] LIN L H, OU H H, ZHANG Y F, et al. Tri-s-triazine-based crystalline graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen evolution photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(6): 3921-3931.
- [7] 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(1): 76-80.
- [8] WANG X C, MAEDA K, CHEN X F, 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.
- [9] SCHWINGHAMMER K, TUFFY B, MESCH M B, et al. Triazine-based carbon nitrides for visible-light-driven hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(9): 2435-2439.
- [10] YANG S B, GONG Y J, ZHANG J S, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [11] MURDOCH M, WATERHOUSE G I N, NADEEM M A, et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(6): 489-492.
- [12] LI F, ZHAO R, YANG B, et al. Facial synthesis of dandelion-like g-C₃N₄/Ag with high performance of photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(57): 30185-30195.
- [13] LIU L, WU X, WANG L, et al. Atomic palladium on graphitic carbon nitride as a hydrogen evolution catalyst under visible light irradiation [J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2(1): 18.
- [14] LIU R, YANG W, HE G, et al. Ag-modified g-C₃N₄ prepared by a one-step calcination method for enhanced catalytic efficiency and stability [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(31): 19615-19624.