

铁酸盐提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢性能: 以铁酸镍和铁酸钴为例

陈杰, 赵大明, 刁志丹, 汪森, 沈少华*

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 国际可再生能源研究中心, 西安 710049

* 联系人, E-mail: shshen_xjtu@xjtu.edu.cn

国家自然科学基金(51323011, 51236007)、新世纪优秀人才计划(NCET-13-0455)、陕西省自然科学基金(2014KW07-02)、江苏省自然科学基金(BK20141212)、苏州纳米研究计划(ZXG201442, ZXG2013003)、全国优秀博士论文专项(201335)和中央高校基本科研业务费专项资助

高效低成本大规模太阳能光催化分解水制氢是人类解决能源与环境问题最有前景的途径. 其关键是寻找能够低成本大规模制备、具有合适能带结构的高活性光催化剂材料与高效产氢产氧助催化剂, 以构建高效的光催化反应体系.

非金属聚合物半导体石墨型氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)具有很好的光化学稳定性、合适的带隙和带边位置, 同时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备方法简便、环境友好无重金属污染, 前驱体来源丰富便宜, 满足低成本大规模实际应用的首选条件. 然而, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 内部光生载流子极易复合, 导致其光催化产氢效率一直处于较低水平, 限制了其实际应用. 另一方面, 由

于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中碳与氮形成大 π 键, 产氢和产氧反应位点无法在空间上有效分离. 目前的报道中, 只有负载铂、硫化钼等产氢助催化剂时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 才能表现出较好的光催化制氢活性, 但没有同时提高氧化催化半反应能力.

本课题组从光催化制氢的两个基本过程, 即光生载流子分离和表面催化反应入手, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上负载既能够与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成II型异质结, 又具有良好的表面催化反应能力的铁酸钴或铁酸镍, 以期同时提高载流子分离和表面催化反应的效率, 从而极大地促进催化剂的制氢效率(图1). 研究显示, 铁酸钴或铁酸镍不仅能够有效地促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的

光生载流子分离, 而且能够高效催化表面氧化半反应; 与此同时, 负载铂作为产氢助催化剂, 促进表面催化还原产氢半反应. 在光催化反应中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的光生电子和空穴分别流向铂和铁酸钴或铁酸镍, 电子在铂上还原反应产生氢气, 而空穴在铁酸钴或铁酸镍上与牺牲剂反应快速消耗. 进一步研究发现, 铁酸钴对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的载流子分离效果及其氧化半反应催化能力都优于铁酸镍; 通过铁酸钴和铂的共负载, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制氢量子效率在420 nm处达到3.35%, 在可见光区($\lambda > 420$ nm)的光催化制氢效率是未负载铁酸盐的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的3.5倍.

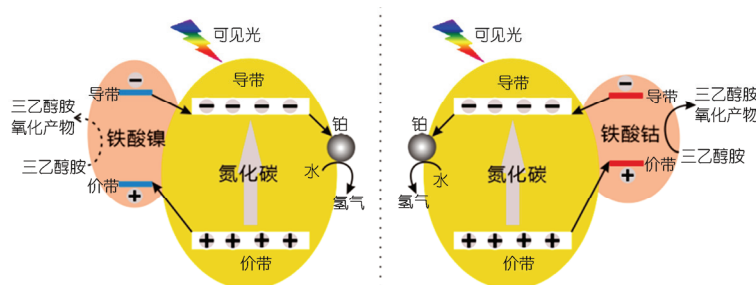


图1 (网络版彩色)铁酸钴或铁酸镍负载氮化碳产氢反应机理示意图. 在II型能带结构的驱动下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 空穴有更大的向铁酸钴转移驱动力, 而且铁酸钴能更好地催化氧化三乙醇胺

全文见: Chen J, Zhao D M, Diao Z D, et al. Ferrites boosting photocatalytic hydrogen evolution over graphitic carbon nitride: a case study of (Co, Ni)Fe₂O₄ modification. Sci Bull, 2016, 61: 292–301