

摘 要

首先, 基于当前化石能源不断被开发利用, 环境污染现状日趋严重, 开发更多环境友好的清洁能源成为人们的研究热点, 而光电催化水分解技术的发现正好给人们的研究指引了方向;

其次, 为了提高光电催化水分解技术的效率, 多种光催化剂被研究开发出来, 其中 $g-C_3N_4$ 具有制备工艺简单, 制备成本低廉, 对环境友好, 对可见光响应性能优越, 化学性能稳定等优点, 且具有独特的二维多孔结构让其具有良好的光催化性能, 进而作为光催化剂的研究热点。但是 $g-C_3N_4$ 存在催化活性受限问题, 为了解决此问题, 元素掺杂、形貌调控、构筑同质结和异质结等都是目前的改性方法。

本文主要通过构筑 $g-C_3N_4$ 异质结来对 $g-C_3N_4$ 进行改性处理。实验以三聚氰胺为碳氮前驱物质, 通过热聚合法成功制备 $g-C_3N_4$, 之后将不同温度下合成的具有不同性质的氮化碳放在一起就构建异质结, 称为 CN-YZJ 薄膜。对 CN-YZJ 薄膜进行 SEM、XRD、紫外和红外等材料表征, 证明了有 $g-C_3N_4$ 异质结材料的合成。将最佳条件下制备得到的均匀的 CN-YZJ 薄膜与纯 $g-C_3N_4$ 薄膜作为光阳极, 在可逆氢电压为 1.23V 条件下对材料薄膜进行光电流 ($i-t$)、电化学阻抗等光电催化性能分析, 对比实验结果, 发现构建异质结的 CN-YZJ 薄膜的光电流密度达到了 $139\mu A \cdot cm^{-2}$, 是纯 $g-C_3N_4$ 薄膜的 5 倍。可见异质结的构建能够提高 $g-C_3N_4$ 的光催化效率, $g-C_3N_4$ 异质结光阳极的构筑在光电催化水分解反应中发挥的重要作用。

关键词: 光电催化水分解; $g-C_3N_4$; 异质结; 光阳极

Abstract

Firstly, as fossil energy continues to be exploited and utilized and environmental pollution becomes increasingly serious, the development of more environmentally friendly clean energy has become a research hotspot, and the discovery of photoelectrochemical water splitting technology just guides people's research direction.

Secondly, to improve the efficiency of photoelectrochemical water splitting technology, a variety of photocatalysts have been developed. Among them, g-C₃N₄ has the advantages of simple preparation process, low preparation cost, environmental friendliness, superior response to visible light, and stable chemical properties. Moreover, it has a unique two-dimensional porous structure, which makes it have good photocatalytic performance. Then as a photocatalyst research hotspot. However, the catalytic activity of g-C₃N₄ is limited. To solve this problem, element doping, morphology regulation, and the construction of homojunction and heterojunction are the current modification methods.

In this paper, g-C₃N₄ was modified by constructing g-C₃N₄ heterojunction. In the experiment, melamine was used as the precursor material of carbon and nitrogen, and g-C₃N₄ was successfully prepared by thermal polymerization. Then, carbon nitride synthesized at different temperatures with different properties was put together to construct heterojunction, which was called CN-YZJ thin film. The characterization of CN-YZJ thin films by SEM, XRD, ultraviolet and infrared has proved the synthesis of g-C₃N₄ heterojunction materials. The homogeneous CN-YZJ film and pure g-C₃N₄ film prepared under the optimal conditions were used as photoanode. The photoelectrochemical properties of the material film, such as photocurrent (i-t) and electrochemical impedance, were analyzed under the reversible hydrogen voltage of 1.23V. The experimental results were compared. It is found that the photocurrent density of the constructed heterojunction CN-YZJ film reaches 139 μ A·cm⁻², which is 5 times that of pure g-C₃N₄ film. The construction of heterojunction can improve the photocatalytic efficiency of g-C₃N₄, and the construction of g-C₃N₄ heterojunction photoanode plays an important role in the photoelectrochemical water splitting reaction.

Keywords: photoelectrochemical water splitting; g-C₃N₄; heterojunction; photoanode

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录.....	III
1 引言	1
1.1 我国能源使用以及环境现状.....	1
1.2 光电催化水分解技术及其原理.....	1
1.3 光催化剂及其种类.....	2
1.4 g-C ₃ N ₄ 在光电催化水分解中的研究现状.....	2
1.5 g-C ₃ N ₄ 异质结的构筑.....	4
1.6 本文的研究目的和主要内容.....	4
2 实验部分	6
2.1 实验试剂及仪器.....	6
2.2 g-C ₃ N ₄ 原料的制备.....	7
2.3 g-C ₃ N ₄ 光阳极的制备.....	7
2.4 材料表征.....	9
2.4.1 场发射扫描电子显微镜 (SEM)	9
2.4.2 X射线衍射 (XRD)	9
2.4.3 紫外-可见光吸收光谱 (UV)	9
2.4.4 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)	9
2.5 光电催化水分解性能测试.....	9
2.5.1 光电流 (i-t) 测试	9
2.5.2 电荷传输性能测试.....	10
2.5.2.1 电化学阻抗测试 (EIS)	10
3 结果与讨论	11
3.1 g-C ₃ N ₄ 异质结薄膜的合成结果.....	11
3.2 材料表征结果与分析.....	11
3.2.1 SEM 图像分析.....	11

3.2.2	XRD 图像分析	12
3.2.3	紫外-可见光光谱分析 (UV)	13
3.2.4	红外光谱分析 (FTIR)	13
3.3	光电催化水分解性能测试结果与分析	14
3.3.1	光电流 (i-t) 分析	14
3.3.1.1	煅烧温度对光电流 (i-t) 的影响	14
3.3.1.2	g-C ₃ N ₄ 异质结薄膜厚度对光电流 (i-t) 的影响	16
3.3.2	电荷传输性能测试结果与分析	16
3.3.2.1	电化学阻抗分析 (EIS)	16
4	结论	18
	参考文献	19
	致 谢	21

1 引言

2 我国能源使用以及环境现状

科学技术的发展日新月异，人类面临着解决环境污染和能源短缺等问题，与此同时，各种环境友好的新兴技术应运而生，环境污染问题也将会得到有效的治理和改善。我国的自然资源以煤炭多、石油少、天然气缺乏为特点，我国的能源主要是通过化石能源的燃烧来获得^{Error! Reference source not found.}。不可再生的化石能源随着不断燃烧利用日渐枯竭，为了维持能源需求，以及解决长久以来人类造成的环境污染问题，探索太阳能、水能、风能等清洁能源成为我们研究的方向。我国东临太平洋，海水资源丰富，若能充分利用太阳能和海水资源并将其作为我们的能量来源，能源短缺问题就能被有效解决，我们的环境也会更加绿色清洁。

光电催化水分解技术的出现提供了一个新的研究方向，这个技术可以有效的利用太阳能来解决人类生存和发展中所面临的能源短缺和环境污染问题，有很好的研究前景^{Error! Reference source not found.}。

3 光电催化水分解技术及其原理

光电催化（PEC）水分解技术是以太阳能作为驱动，利用太阳能来分解水产氢或制氧，从而能转化成以氢气形式储存的化学能，这种以氢气形式储存的化学能可应用于无污染的氢燃料电池中，解决地球资源枯竭和生态环境恶化等问题指日可待。光催化技术也可以称为“人工光合作用”，借助半导体以及固体能带理论，通过太阳光分解水产生 O_2 和 H_2 ，在温室气体 CO_2 还原生成 CH_4 、 C_2H_2 等清洁燃料方面也能发挥作用，光催化技术受到众多研究者关注^{Error! Reference source not found.}。

固体能带理论^{Error! Reference source not found.}

是指价带、禁带和导带是组成固体材料的三个组分。其中，导体的价带和导带之间发生重合使得禁带宽度为零，导体就能导电；绝缘体的禁带宽度足够大，就使得电子从价带跃迁到导带这个过程变得不容易，所以绝缘体不能导电；介于导体和绝缘体之间还有一个半导体，它的禁带宽度介于导体和绝缘体之间，满足一定条件才能导电。价带中电子的多少决定电子活跃程度的强弱，禁带宽度的大小决定电子跃迁的难易程度。根据这个理论，半导体的能带结构不连续，在价带和导带之间存在带隙，对于带隙较大的半导体，在光催化过程中，价带上的价电子受到光照激发跃迁到能量较高的导带这个过程比较困难，跃迁后形成电子-空穴，光激发电子-空穴对分离并转移到催化剂表面，与催化剂表面的物质发生反应，之后产物从催化剂表面离开^{Error! Reference source not found.}。光电催化是利用太阳光来激发半导体，利用由半导体产生的电子-空穴来参加氧化还原反应。

为促进光电催化水分解反应的高效进行，提高光电转化，开发光催化性能良好的光催化剂是研究的关键。

4 光催化剂及其种类

为了提高光催化反应的效率，开发催化活性高的光催化剂来促进光催化反应进程是研究的重点。光催化剂是指在光照条件下能够促进化学反应的进行，但在光催化反应前和反应后本身能够保持不变的物质，光催化剂在整个光催化反应过程中起着关键性的作用，具体表现在在反应的合成效率和产物，太阳能的充分利用等方面^{Error! Reference source not found.}。

目前正在使用的光催化剂种类有很多，其中硫化镉、三氧化钨、氧化锌、硫化锌、二氧化钛等是催化活性较高的光催化剂，但是这些催化剂对可见光的利用率较低，而且一些重金属也会通过废水降解的过程被引入，进而导致新的污染情况。因此，具有二维多孔结构且环境友好的类石墨相氮化碳半导体催化剂的出现引起人们的广泛关注^{Error! Reference source not found.}。

5 g-C₃N₄在光电催化水分解中的研究现状

2009年，一种由C、N两种地球上含量较多的元素组成的有机聚合物半导体——类石墨相氮化碳（g-C₃N₄）被福州大学王新晨等人首次报道，称其在可见光下拥有很好的光电催化分解水的活性^{Error! Reference source not found.}。之后，g-C₃N₄作为一种新型半导体光催化剂成为许多研究者的研究对象，在光催化反应研究当中有

很好的应用前景。

类石墨相氮化碳因其独特的二维多孔结构而具有良好的催化性能。类石墨相氮化碳的结构主要是三嗪环单元 (C_3N_3 环) (如图 1-1 所示) 和 3-s-三嗪环单元 (C_6N_7 环) (如图 1-2 所示), 密度泛函理论 (DFT) 证实了 g- C_3N_4 最稳定的结构单元是 3-s-三嗪环单元 **Error! Reference source not found.****Error! Reference source not found.****Error! Reference source not found.**。

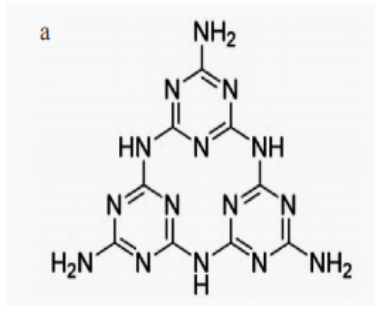


图 1-1 三嗪环 (C₃N₃ 环)

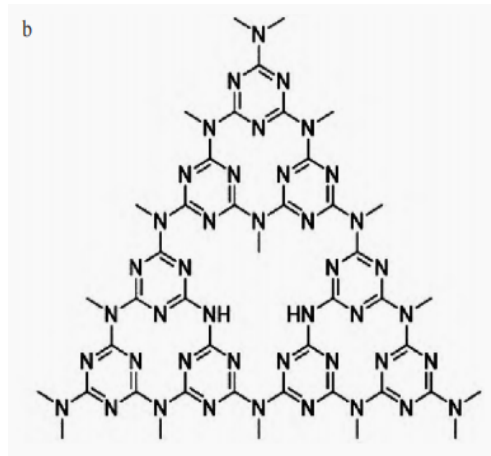


图 1-2 3-s-三嗪环 (C₆N₇ 环)

因为在自然界中天然存在的g-C₃N₄ 晶体还未被发现, 在进行研究前需要先通过实验合成g-C₃N₄。合成g-C₃N₄ 的主要方法有热聚合法、固相合成法、模板法、沉积法、高温高压法、溶剂热法、微波辅助加热法等, 其中热聚合法是合成g-C₃N₄ 最常用的方法^{Error! Reference source not found.}。

如图 1-3 所示, g-C₃N₄ 作为一种非金属半导体, 带隙约为 2.7eV^{Error! Reference source not found.}, 有优异的光学和电化学性能, 化学性能较稳定, 太阳光谱中波长小于 475nm 的蓝紫光能够被g-C₃N₄ 吸收, 具有良好的光催化性能^{Error! Reference source not found.}, 能够作为良好的光催化剂促进光电催化水分解反应。

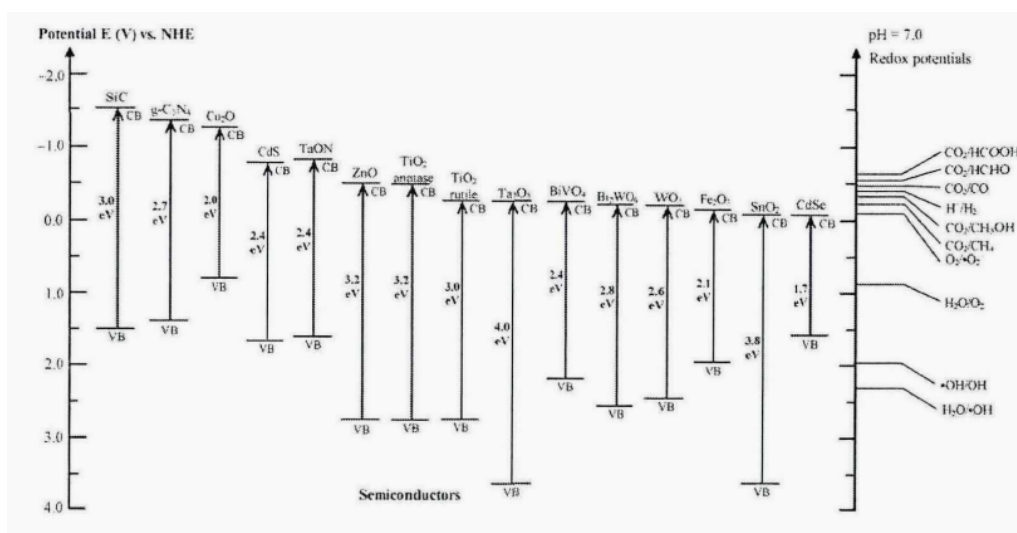


图 1-3 部分半导体催化剂的能带位置和水、二氧化碳、氧气等的氧化还原电位图

目前， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的研究集中在通过异质元素的掺杂、形貌的调控等来改变结构以及增强光催化活性。锂、钠、钾等金属元素的掺杂能够使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收能力提高^{Error! Reference source not found.}； $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /氧化石墨烯复合材料的制备也使其表现出优异的可见光响应^{Error! Reference source not found.}； $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同质结的构筑使得光生电子-空穴复合率降低，提高光催化效率。此外，异质结的构筑也能够抑制光生载流子的复合，提高光催化活性。

6 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结的构筑

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化反应的应用中体现出了制备简单、成本低廉、对环境友好、化学性能稳定等优点。但同时 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 也存在比表面积小、表面活性位点有限以及电位复合较快、光吸收率较低而导致的低催化活性等缺点^{Error! Reference source not found.}，为了解决这个问题，研究人员发现构筑异质结能够显著地分离电子-空穴，从而使光生载流子的复合受到抑制，光催化活性被有效地提高。因此，异质结的构建成为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性手段之一^{Error! Reference source not found.}。

不同温度下合成的氮化碳复合材料具有不同的化学性质，通过将这两种不同化学性质的氮化碳放在一起构筑异质结，能够显著地分离电子-空穴，提高光催化活性，促进光催化反应高效进行。异质结催化剂的构筑能够增强电荷分离，构筑 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体光催化剂之间的异质结相当于引入第二组分，扩大异质结光催化剂的光吸收范围，使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能带结构变得更好，让光催化反应的发生变得更有效率，并且异质结的构筑能够有效解决类石墨相氮化碳的低吸收能力、较

差的光生电荷分离以及较低的活性位点密度等问题¹。Reference source not found。²

构筑异质结的类型有II型，Z型和n型，其中n型异质结是指由两种半导体材料构筑的，又因为g-C₃N₄中C、N原子的杂化方式为sp²，属于非金属n型半导体光催化材料，所以本实验构筑的异质结类型为n型。

7 本文的研究目的和主要内容

为了提高g-C₃N₄的光催化性能和电荷传输性能，本文通过构筑g-C₃N₄异质结作为光阳极来探究其在光电催化水分解中的应用：

(1)使用热聚合法**Error! Reference source not found.**合成g-C₃N₄材料；

(2)探究g-C₃N₄异质结在光电催化水分解中的应用；

(3)制备g-C₃N₄异质结光阳极并进行材料表征以及光电催化性能的测试来探究构筑异质结对g-C₃N₄光电催化性能和电荷传输性能的影响。

为了实现上述研究目的，本文主要进行了以下实验：

(1) 将不同温度下制备出的不同化学性质的氮化碳复合材料混合在一起构建异质结；

(2)对构筑的g-C₃N₄异质结进行SEM、XRD、紫外可见光分析、红外光谱分析等表征；

(3)对构筑的g-C₃N₄异质结进行光电催化水分解测试和电荷传输性能测试。

通过实验数据与g-C₃N₄的光电化学性能进行对比分析，证明构筑的g-C₃N₄异质结能够提高g-C₃N₄在光电催化水分解反应中的电荷传输性能，促进电子-空穴分离，提高g-C₃N₄的光电催化活性，进而促进光电催化水分解高效进行。

8 实验部分

9 实验试剂及仪器

实验中使用的药品试剂见表 2-1。

表 2-1 实验中所使用药品

试剂名称	试剂类别	生产厂家
三聚氰胺	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氢氧化钾	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙二醇	分析纯	上海贤鼎生物科技有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
去离子水	分析纯	

实验中使用仪器见表 2-2。

表 2-2 实验中所使用仪器

仪器名称	生产厂家
电子天平	奥豪斯仪器（常州）有限公司
移液枪	上海荣泰生化工程有限公司
KH-400KDE 型高功率数控超声波清洗器	昆山禾创超声仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司
DF-101 型系列集热式恒温加热磁力搅拌器	巩义市予华仪器有限责任公司
GTF 系列管式炉	安徽循分机械科技有限公司

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/618065071103006054>