

凹凸棒石/g-C₃N₄复合材料的制备及其电催化析氧性能研究

张盛, 蒋亿, 纪媛媛, 杜莹, 盛振环, 殷竟洲, 李乔琦, 张莉莉

(淮阴师范学院 化学化工学院, 江苏省低维材料化学重点实验室, 江苏省环境工程实验室, 淮安 223300)

摘要: 以凹凸棒石(ATP)为载体, 通过原位沉积, 结合冷冻干燥、程序焙烧工艺在其表面负载不同质量分数的类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)薄层材料, 制备系列 ATP/g-C₃N₄ 复合材料用于电催化析氧反应, 产物标识为 ATP/g-C₃N₄-w (质量分数 $w = m\text{ATP} : (m\text{ATP} + m\text{g-C}_3\text{N}_4) = 0.33, 0.40, 0.50, 0.67$), 并研究在 0.1 mol/L KOH 的电解液中的电催化析氧性能。结果表明: g-C₃N₄ 薄层通过 Si-O-C 键牢固负载于凹凸棒石表面, 从而有效调变 g-C₃N₄ 表面的电子层结构, 提供更多的催化活性位点。电催化析氧测试的结果表明: ATP/g-C₃N₄-0.50 具有最优的析氧催化性能, 在 10 mA/cm² 电流密度下其析氧过电位为 410 mV, 塔菲尔斜率为 118 mV/dec, 并表现出优异的析氧稳定性。

关键词: 凹凸棒石; 石墨相氮化碳; 电催化; 析氧反应

中图分类号: O469 文献标识码: A

Attapulgite/g-C₃N₄ Composites: Synthesis and Electrocatalytic Oxygen Evolution Property

ZHANG Sheng, JIANG Yi, JI Yuan-Yuan, DU Ying, SHENG Zhen-Huan,
YIN Jing-Zhou, LI Qiao-Qi, ZHANG Li-Li

(Jiangsu Environmental Engineering Laboratory, Jiangsu Key Laboratory for Low-dimension Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

Abstract: A novel kind of electrocatalytic oxygen evolution catalyst was fabricated by introducing g-C₃N₄ ultrathin films onto the surface of attapulgite (ATP) via a simple *in-situ* depositing technique, combined with freeze-drying and programmed roasting process. The obtained product was identified as ATP/g-C₃N₄. In order to achieve the best catalyst, a series of ATP/g-C₃N₄ composites with different mass fraction of ATP were obtained and marked as ATP/g-C₃N₄-w, where w represents the mass fraction of ATP ($w = m\text{ATP} : (m\text{ATP} + m\text{g-C}_3\text{N}_4) = 0.33, 0.40, 0.50, 0.67$). Results show that g-C₃N₄ thin layers are uniformly loaded onto the ATP surface via the chemical bond (Si-O-C), which is beneficial to tailor the surface electronic structure of g-C₃N₄ and provide more active sites. Their electrocatalytic oxygen evolution properties in 0.1 mol/L KOH were investigated. It is found that ATP/g-C₃N₄-0.50 presents the best oxygen evolution catalytic performance and has excellent oxygen evolution stability. Its oxygen evolution over potential is 410 mV and the Tafel slope is 118 mV/dec at a current density of 10 mA/cm². The results suggest that ATP/g-C₃N₄-0.50 can be used as a potential oxygen evolution catalyst.

Key words: attapulgite; g-C₃N₄; electrocatalysis; oxygen evolution reaction

收稿日期: 2018-08-15; 收到修改稿日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(51472101); 江苏省六大人才高峰项目(JY-31); 江苏省自然科学基金(BK20161305); 江苏省高校大学生创新计划(201710323004Z)

National Natural Science Foundation of China (51472101); The Big Six-talent project of Jiangsu Province (JY-31), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20161305); Undergraduate Innovation Program of Jiangsu Province (201710323004Z)

作者简介: 张盛(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 545590570@qq.com

通讯作者: 张莉莉, 教授. E-mail: zll@hytc.edu.cn

氢能具有燃烧热值高、无污染且储量丰富等特点,是最为理想的二次能源之一^[1]。相对于其他制氢方法,电解水制氢具有制备氢气纯度高、工艺过程简单和无污染等优点,自 1800 年 Nicholson 和 Carlisle 发现了电解水技术以来^[2],电解水技术引起了广泛注意。但较高的析氧过电位一直是高能耗的主要原因,因此如何降低析氧过电位成为电解水制氢的热点问题。寻求高效廉价的析氧阳极材料,降低阳极过电位,提高其析氧性能进而减少能耗是目前科学研究的重点^[3-5]。

近年来的研究表明,石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有优异的电催化析氧性能^[6-8],而且具有热稳定性和化学稳定性好、无毒无害、成本低廉等优点^[9],但 g-C₃N₄ 的层与层之间具有较强的范德华力,进而导致其堆积紧密,比表面积小、表面活性位点少,而且禁带宽度较大、光生电子-空穴易于复合、光生载流子传输慢等严重降低了催化活性。为了提高 g-C₃N₄ 的催化活性,人们采取了一系列的改性方法,如利用金属/非金属元素的掺杂、贵金属沉积、有机物共聚、半导体复合和模板法合成 g-C₃N₄ 多种纳米结构等手段来调控 g-C₃N₄ 的能带结构、增加比表面积^[10-15]。此外,将 g-C₃N₄ 剥离成二维薄层材料,可以产生更多的表面活性位点,缩短电子间的输送距离,表现出高效的电催化性能^[16],但其存在二次聚集的趋势。将 g-C₃N₄ 负载于高比表面积的材料上,在大幅度提高其比表面积的同时,可以有效地防止二维片层材料的团聚或二次堆积^[17]。

凹凸棒石是一种以含水富镁硅酸盐为主的层链状结构的粘土矿物,具有独特的纤维状晶体结构和发达的内外比表面积,是一种天然的一维纳米材料。凹凸棒石表面富含羟基和明显的负电性,容易与氨基等极性基团发生反应,成为其接枝或改性等重要活性位点^[18]。基于此,为了提高 g-C₃N₄ 的比表面积和暴露更多的反应活性位点,本工作以凹凸棒石为载体,将 g-C₃N₄ 薄层原位包覆在其表面,制备出新型复合电催化剂 ATP/g-C₃N₄,与第一过渡金属及其氧化物相比,具有成本低、活性较高等优点^[19]。实验还研究了 ATP/g-C₃N₄ 复合材料的电催化析氧反应(OER)。

1 实验方法

1.1 主要试剂及仪器

主要试剂:凹凸棒石(江苏省淮源矿业有限公司);KH560(南京帝蒙特化学试剂有限公司);甲苯、无水乙醇、氢氧化钾和三聚氰胺(国药集团化学试剂

有限公司)。

主要仪器:电化学工作站 GHI-660E、饱和甘汞电极 CHI-150(上海辰华仪器公司);电热恒温鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司);油浴锅 DF-101S(河南省予华仪器有限公司);循环水式真空泵 SHZ-DCI(巩义市英峪予华仪器厂)。

1.2 制备催化剂

(1) 制备 g-C₃N₄ 样品

称取 0.4 g 三聚氰胺分散在 50 mL 的去离子水中,超声分散,80 °C 冷凝回流 2 h,接着冷冻干燥 48 h。产物研磨后加入到石英舟中,将石英舟置于管式炉中,在空气气氛下程序升温,升温的程序为:0.5 h 从室温升温至 500 °C,保温 2 h 后继续 2 min 升温至 520 °C,保温 2 h 后自然降温至室温,充分研磨至粉状,得到纯相 g-C₃N₄。

(2) 制备 ATP/g-C₃N₄ 样品

(a) 硅烷偶联剂改性:称取 3 g 凹凸棒石及 100 mL 的甲苯依次加入四颈烧瓶中,搅拌均匀,升温至 60 °C 保温 0.5 h 后,边搅拌边加入 2.5 mL KH560,搅拌反应 4 h,反应产物经过滤分离后依次用甲苯、无水乙醇洗涤,并在 60 °C 烘箱中干燥,得到 ATP-KH560,研磨过 200 目(75 μm)筛备用;

(b) 复合材料的制备过程:称取 0.302 g ATP-KH560 分散在 100 mL 的去离子水中,超声分散;然后加入 0.604 g 三聚氰胺,搅拌,80 °C 冷凝回流 2 h,接着冷冻干燥 48 h。产物研磨后加入到石英舟中,将石英舟置于管式炉中,在空气气氛下程序升温,升温的程序为:0.5 h 从室温升温至 500 °C,保温 2 h 后继续 2 min 升温至 520 °C,保温 2 h 后自然降温至室温,充分研磨至粉状,得 ATP/g-C₃N₄-0.50 复合材料。采用上述同样的方法,通过调节三聚氰胺含量制备不同三聚氰胺含量的 ATP/g-C₃N₄ 复合材料(w=0.67, 0.40, 0.33 时,三聚氰胺用量分别为 0.604、0.906、1.208 g)。

(3) 为了便于比较,将预先合成的 g-C₃N₄ 与纯 ATP 按比例进行机械混合(Mechanical mixture),测试混合物的电催化析氧性能。

1.3 制备电极

(1) 预制备泡沫镍

选取孔径为 149 μm 的 4 cm×1 cm 大小的泡沫镍(2 片),依次用丙酮,1 mol/L 盐酸和去离子水超声清洗 30 min,然后在 60 °C 烘箱中干燥过夜。

(2) 制备复合材料电极

分别称 8 mg 的 g-C₃N₄ 或 ATP/g-C₃N₄、1.5 mg 的乙炔黑粉体于研钵中,研磨均匀后加入 1 wt% 的聚乙烯溶液,用软毛笔将样品均匀涂覆在泡沫镍电

板上, 再将其放在 60 °C 的烘箱中干燥过夜。

1.4 表征仪器及方法

采用瑞士 ARLXTRA 型 X 射线粉末衍射仪表征样品的物相; 采用 Beckman Coulter 公司生产的 Coulter SA 3100 型表面孔径吸附仪测试样品的比表面积(BET); 通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet is 50 FT-IR)对样品进行红外分析; 采用日立 S3000 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌; 在 ESCALAB 250 (Thermo)型光电子能谱 XPS 仪上分析样品的表面元素价态; 在 STA449F3 同步热分析仪上(空气气氛, 升温速率 10 °C/min)对样品进行热稳定性分析。

1.5 析氧性能测试

使用 CHI-660E 电化学工作站测试样品的析氧性能, 采用三电极体系, 使用玻璃三室电解槽(150 mL), 辅助电极为大面积铂片(2 cm×2 cm), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极为自制 g-C₃N₄ 和不同比例 ATP/g-C₃N₄ 的复合电极, 电解液为 0.1 mol/L KOH 溶液, 循环伏安曲线测试的扫描速度为 50 mV·s⁻¹, 电压扫描均为 0~1.2 V (vs RHE)。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1(a) 是不同催化剂的 XRD 图谱。由图可见, ATP 的衍射峰依次出现在 $2\theta = 8.4^\circ$ 、 19.6° 、 26.8° 、 35.1° , 这些衍射峰与凹凸棒石的特征峰相一致。g-C₃N₄ 的衍射峰依次出现在 $2\theta = 12.98^\circ$ 、 27.56° , 与 g-C₃N₄ (JCPDS 50-1250) 标准谱图一致, 分别来自于 g-C₃N₄ 的 3-s-三嗪单元的(100)晶面和共轭芳族体系堆叠形(002)晶面^[20-22], 说明制备的样品是 g-C₃N₄, 且纯度比较高。对比图 1(a,b) 可知, 在不同比例的 ATP/g-C₃N₄ 的图谱中均出现了凹凸棒石和 g-C₃N₄ 的特征峰, 包覆 g-C₃N₄ 之后, 凹凸棒石的部分特征峰明显减弱, 这是由于 g-C₃N₄ 包覆在凹凸棒石表面, 使得凹凸棒石的特征峰变弱, 表明改性过程中没有破坏凹凸棒石的特征结构, 且 g-C₃N₄ 成功负载在凹凸棒石表面。

图 2 为不同复合材料的红外谱图。由图 2(a) 可以看出, 除了 g-C₃N₄ 外, 其它样品均在 988 和 1043 cm⁻¹ 处出现了 Si-O-Si 的伸缩振动特征峰^[23]。与纯 ATP 相比, ATP-KH560 在 814 cm⁻¹ 处出现一个新的属于 C-O-C 键的伸缩振动特征峰, 表明 KH560 已成功地接枝到凹凸棒石表面; 经焙烧之后, 814 cm⁻¹ 处的吸收峰消失, 说明焙烧之后 KH560 没有残留。

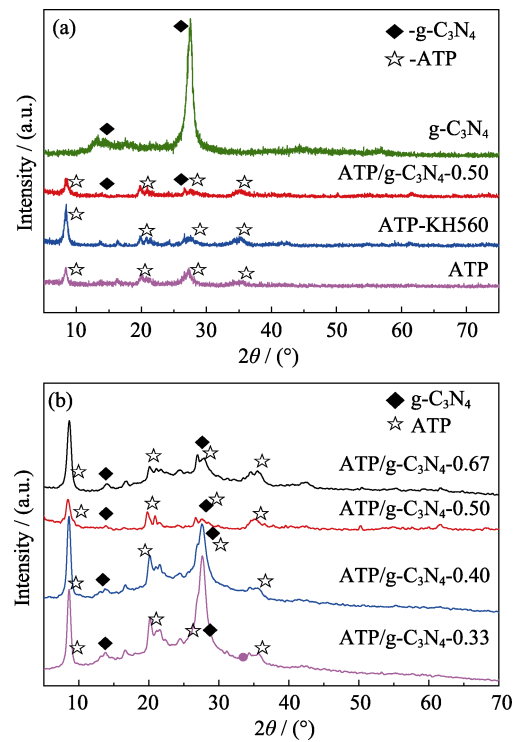


图 1 不同催化剂(a)和不同比例 ATP/g-C₃N₄ 催化剂(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts (a) and ATP/g-C₃N₄ with different proportions (b)

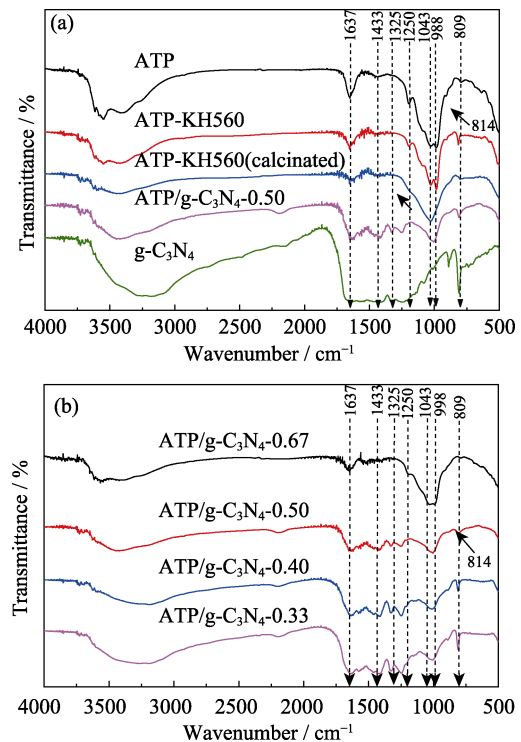


图 2 不同催化剂(a)和不同比例 ATP/g-C₃N₄ 催化剂(b)的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of (a) different catalysts (a) and ATP/g-C₃N₄ with different proportions (b)

g-C₃N₄ 和 ATP/g-C₃N₄-0.50 在 1637、1433、1325 和 1250 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于碳氮环上的 C-N

单键、C=N 双键的伸缩振动, 在 809 cm^{-1} 处的吸收峰对应于三嗪单元 C-N 键的弯曲振动^[24], 说明 g-C₃N₄ 很好地负载在 ATP 上了。结合图 2(b)可知, 除 ATP/g-C₃N₄-0.67 因 ATP 量过多在 809 cm^{-1} 没有表现出相应的特征峰, 其它 ATP/g-C₃N₄ 复合材料的特征峰与 ATP/g-C₃N₄-0.50 相似, 可知 g-C₃N₄ 均很好地包覆在凹凸棒石上。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析对 ATP/g-C₃N₄-0.5 的表面元素价态进行研究, 图 3 为 ATP/g-C₃N₄-0.5 样品的 XPS 图谱。由全谱分析表明 ATP/g-C₃N₄-0.5 样品表面覆盖有 Si、Al、Mg、O、N 和 C 元素, 其中 Si、Al、Mg 和 O 来自于凹凸棒石, 而 N 和 C 来自于表面包覆的 g-C₃N₄。根据图 3(b)中 C 1s 的谱图, C 的结合能在 284.6、286.2 和 287.5 eV 出现一组峰分别对应于 g-C₃N₄ 中的 C-C 键、C-N

键 C-N₃ 键。从图 3(c)中可以看出 N 1s 有三种不同的峰出现在 398.2、398.8 和 399.7 eV 处, 分别对应于 g-C₃N₄ 的 C=N-C 键、N-C₃ 键和 C-N-H 键。从图 3(d)中可以看出 O 1s 出现在 531.2、532.1 和 533.4 eV 的三种不同的峰分别归属于 Si-O-Si 键、Si-O-H 键和 Si-O-C 键。图 3(e)给出了 Si 2p 的三种不同的峰 101.7、102.6 和 103.4 eV, 分别归属于 Si-O-Si 键、Si-O-H 键和 Si-O-C 键^[25]。由图 3(d)和(e)可知, 经过 520 °C 煅烧后, ATP 和 g-C₃N₄ 之间通过一个新的 Si-O-C 键结合在一起而不是简单的物理结合。

图 4 给出了不同材料的扫描电镜(SEM)照片, 由图 4(a)中可以看出, 制备的 g-C₃N₄ 呈明显的层状结构, 层与层之间堆积得很致密。图 4(b)中凹凸棒石是由平均直径为 50~70 nm, 长度为 1000~2000 nm 棒状纤维组成, 这种棒状纤维结构有利于做纳米催

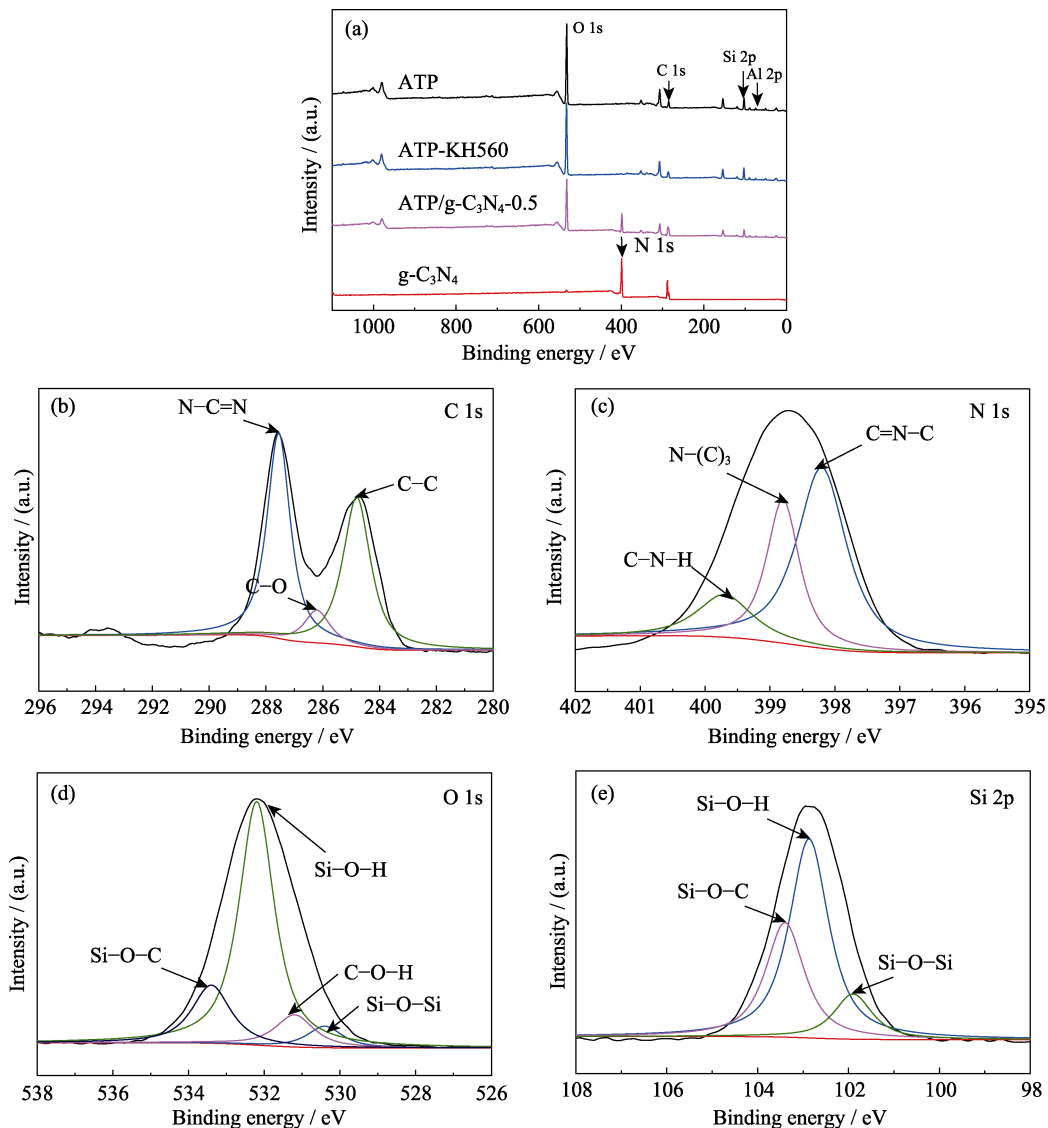


图 3 ATP/g-C₃N₄-0.5 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of ATP/g-C₃N₄-0.5 samples
(a) Wide scan; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) Si 2p

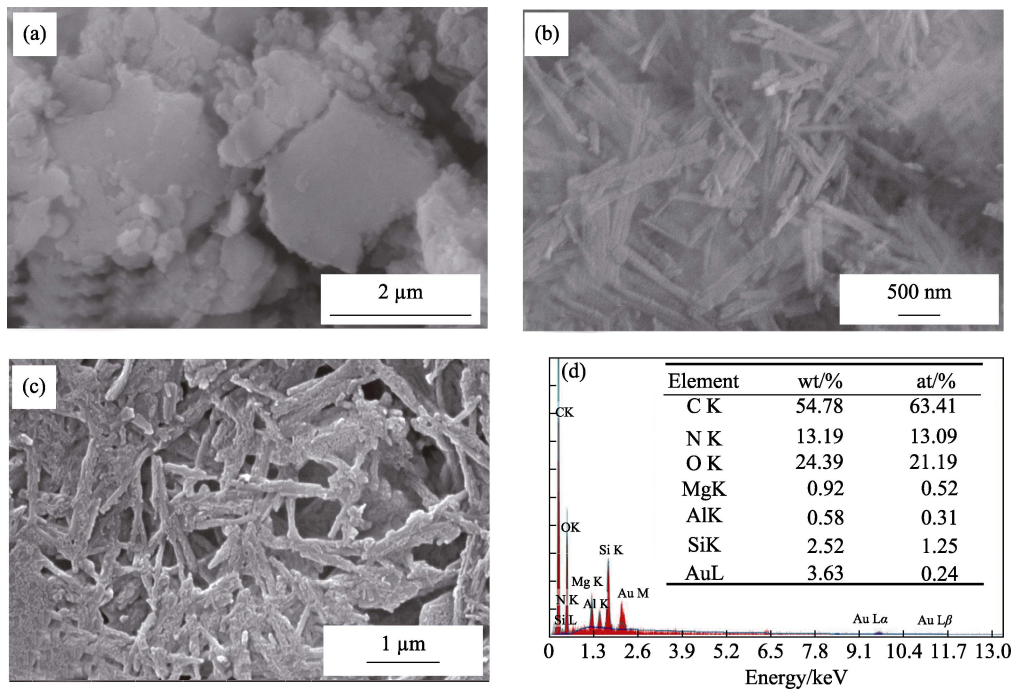


图 4 g-C₃N₄(a)和 ATP(b)的 SEM 照片; ATP/g-C₃N₄-0.50 的 SEM 照片(c)和 EDAX 图谱(d)
 Fig. 4 SEM images of g-C₃N₄(a) and ATP(b), SEM image (c) and (d) EDAX pattern of ATP/ g-C₃N₄-0.50

化剂的载体。如图 4(c)所示, ATP/g-C₃N₄-0.50 复合材料中 g-C₃N₄ 均匀地负载在凹凸棒石表面, 无明显团聚现象。图 4(d)是 ATP/g-C₃N₄-0.50 复合催化剂的 EDAX 图谱, 从图中可以看出 ATP/g-C₃N₄ 复合催化剂是由 C、N、O、Al、Mg 和 Si 元素组成, 这与 FT-IR、XPS 分析结果一致。上述结果进一步证实 g-C₃N₄ 薄层材料的形成并已成功负载在凹凸棒石表面。其他比例的 ATP/g-C₃N₄ 的 SEM 照片与 ATP/g-C₃N₄-0.50 类似。

通过 TG/DSC 手段确定复合物中 g-C₃N₄ 的含量。如图 5 所示, 从 TG/DSC 曲线上可以看出纯凹凸棒石的失重率比较低, 仅为 10%左右, 这主要来自于凹凸棒石中吸附水、结晶水的挥发和高温分解; 纯 g-C₃N₄ 失重率几乎为 100%, 从 400 °C 开始分解, 至 750 °C 分解完全, 全部转化为无机小分子, 这与其有机聚合物性质相一致; 对于 ATP/g-C₃N₄-0.5, 其失重率为 53%, 与其 50% 的负载量基本一致, 但其分解温度较纯相的 g-C₃N₄ 明显降低, 至 550 °C 时失重完全, 而且放热量大幅增加, 说明经过共价键与凹凸棒石链接以后, 表面的 g-C₃N₄ 薄层化学活性得到明显增强, 与其后续的电催化性能提高相对应。其他比例的复合材料结果与此类似, 不再赘述。

表 1 给出了每个样品的比表面积, 从表中可以看出, ATP/g-C₃N₄ 的比表面积远大于纯 g-C₃N₄ (8.821 m²/g), 而且随着凹凸棒石量的增加, ATP/g-C₃N₄

的比表面积逐渐增大。这是由于载体凹凸棒石具有较大的比表面积(190.8 m²/g), 而且 g-C₃N₄ 被剥离为薄层, 均匀负载在凹凸棒石表面, 使得 g-C₃N₄ 比表面积大幅增大, 这是影响电催化性能的一个重要因素。

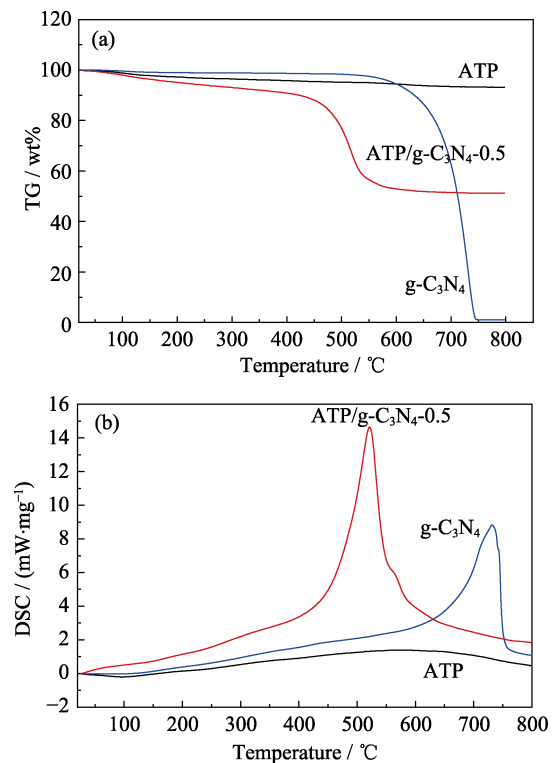


图 5 不同样品的 TG (a)和 DSC (b)曲线
 Fig. 5 TG (a) and DSC (b) curves of different samples

表 1 各样品的比表面积
Table 1 Specific surface area of each sample

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
ATP	190.800
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	8.821
ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -0.33	26.980
ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -0.40	38.280
ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -0.50	53.180
ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -0.67	82.440

2.2 电催化析氧性能研究

为了验证不同组成 ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料以及 ATP 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 机械混合物(Mechanical mixture)的催化性能,在 0.1 mol/L KOH 溶液中测试了解水析氧性能。图 6 是催化材料的循环伏安曲线,电极在循环过程均表现出闭合的曲线,说明制备的材料具有良好的电化学可逆性。

图 7(a)为不同比例复合材料及机械混合物析氧电极的极化曲线(LSV),可以看出不同样品都有一定程度的氧化峰,具有一定的氧化性能,但相比而言,ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极均比机械混合物强。图 7(b)比较了 ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极与纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电极,发现 ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极虽然起峰电位相近,但是在相同电位下的电流密度明显增大,当电势为 1.7 V 时,ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极的电流密度远大于纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电流密度,表明其催化性能得到了明显提高。这是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载于凹凸棒石表面之后,不仅增大了电极的比表面积,增加了电活性位点,而且由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 ATP 之间存在的 Si-O-C 键合,有助于电子传输,进一步提高了析氧性能。图 7(c)比较了不同比例 ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -w 复合材料的析氧性能,如表 2 所示,可以发现催化材料在电流密度为 10 mA/cm^2 下的析氧过电位并不相同,表明随着 ATP 比例的增加,复合材料的析氧性能也发生了变化。如图 7(d)所示,过电势随着 ATP 比例的增加先降低后升高,其中

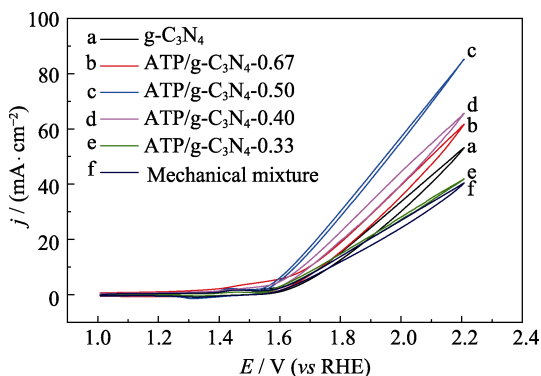


图 6 催化材料的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms of catalytic materials

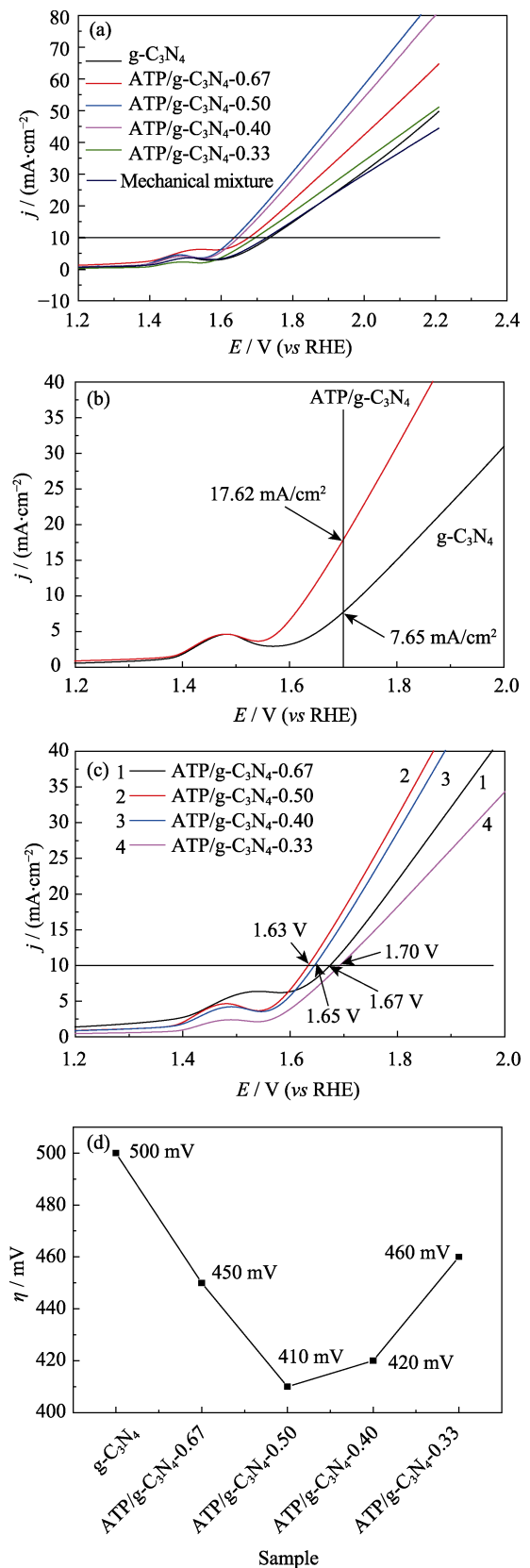


图 7 不同比例 ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料及机械混合物的 LSV 图(a), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 LSV 对比(b), ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -w 的 LSV 图(c)和过电势趋势图(d)
Fig. 7 (a) LSV of ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -w and mechanical mixture, (b) LSV of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (c) LSV and the over potential (d) of ATP/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -w

表 2 催化剂在 10 mA/cm² 下的析氧过电位 $E(V vs RHE)$ 和过电势及 Tafel 曲线的斜率

Table 2 Oxygen evolution overpotential $E(V vs RHE)$ and overpotential of the catalyst at 10 mA/cm² and the slope of the Tafel curve

Sample	$E/V(vs RHE)$	η/mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)
g-C ₃ N ₄	1.73	500	155
ATP/g-C ₃ N ₄ -0.67	1.68	450	175
ATP/g-C ₃ N ₄ -0.50	1.64	410	118
ATP/g-C ₃ N ₄ -0.40	1.65	420	128
ATP/g-C ₃ N ₄ -0.33	1.69	460	143

ATP/g-C₃N₄-0.50 的复合电极在 10 mA/cm² 电流密度下的析氧过电位为 410 mV, 说明在此比例下的 ATP/g-C₃N₄ 电子传输距离最短, 传输效率最大, 具有最佳的析氧性能。其它比例的复合材料可能由于氮化碳过多造成团聚或者凹凸棒石量过多影响其电催化析氧性能。

图 8 为 g-C₃N₄ 和不同比例的 ATP/g-C₃N₄ 的 Tafel 曲线。Tafel 斜率表示过电位随着电流密度增加的变化快慢, 数值越低代表电极的性能越好。根据这一定义结合表 2, 可以发现 ATP/g-C₃N₄-0.50 的 Tafel 斜率在 118 mV/dec 最小, 析氧性能最好; g-C₃N₄ 的 Tafel 斜率最大, 为 155 mV/dec, 对应析氧性能最差。进一步说明了氮化碳负载在凹凸棒石表面可以大幅度提高其析氧性能, 且 ATP/g-C₃N₄-0.50 的 Tafel 斜率最小, 说明材料具有作为电催化析氧材料的潜质, 与极化曲线得出了相一致的结论。

通过以上分析, 氮化碳负载于凹凸棒石表面, 增大了其比表面积, 增加了电活性点, 进而提高其电催化析氧性能。为了验证材料的晶体尺寸和比表面积是影响材料析氧催化性能的主要因素, 测试了阴极材料的 EIS 曲线。如图 9 所示, 所有电极材料的 EIS 曲线都由溶液电阻和电荷传递电阻组成。随着凹凸棒石与氮化碳比例的增加, 材料的电阻先减小后增加, ATP/g-C₃N₄-0.50 具有最低的电荷传递电

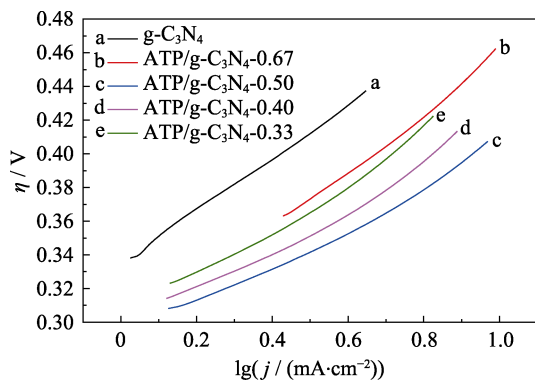


图 8 g-C₃N₄ 和不同比例的 ATP/g-C₃N₄ 的 Tafel 曲线
Fig. 8 Tafel curves of g-C₃N₄ and ATP/g-C₃N₄-w

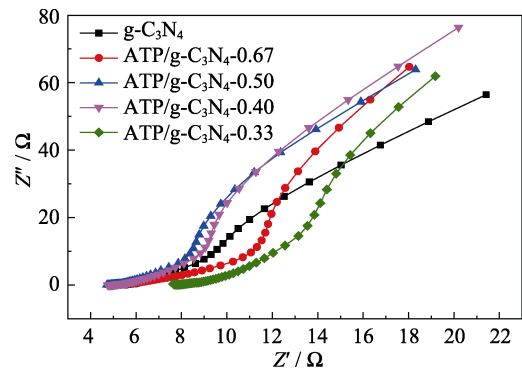


图 9 为析氧阳极材料的 EIS 曲线
Fig. 9 EIS curves of the oxygen evolution anode material

阻, 说明此复合比例的复合材料具有最佳的电荷传递能力, 从而促进其析氧催化性能, 也是 ATP/g-C₃N₄-0.50 具有最优异的析氧催化性能的直接原因。

为测试最佳复合电极的析氧稳定性, 图 10 给出了 ATP/g-C₃N₄-0.50 阳极在恒电势 1.4 V 下电解 1.1×10⁴ s 的 $I-t$ 曲线图, 可以看出电流在 7×10³ s 之前呈现下降趋势, 这是由于电解初期工作电极产生大量气体不能迅速得到释放, 导致电极上微孔气塞, 故电流有下降趋势; 之后基本保持在 0.102 A, 说明 ATP/g-C₃N₄-0.50 复合电极在碱性溶液中作为析氧阳极有很好的电催化稳定性。上述结果显示, g-C₃N₄ 负载在凹凸棒石上形成的二维薄层材料是一种潜在的水解制氢的析氧催化剂。

3 结论

以凹凸棒石为载体, 通过原位沉积, 结合冷冻干燥、程序焙烧工艺在其表面负载 g-C₃N₄。随后制备了一系列不同质量分数的 ATP/g-C₃N₄。采用 CV、LSV、Tafel 和 EIS 等手段研究在 0.1 mol/L KOH 电解液中进行电催化析氧反应(OER)。研究发现 ATP/g-C₃N₄ 复合电极比 g-C₃N₄ 电极有更低的析氧过电位, 高的析氧性能, 表明 g-C₃N₄ 负载于凹凸棒石形

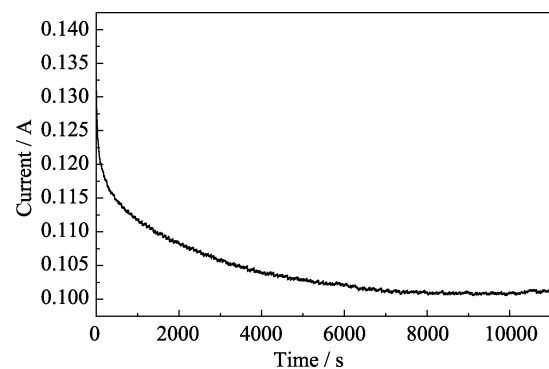


图 10 ATP/g-C₃N₄-0.50 恒电势电解的 $I-t$ 曲线
Fig. 10 $I-t$ curve of constant potential electrolysis of ATP/g-C₃N₄-0.50

成了薄层材料, 增大了比表面积, 增加了表面活性位点, 减少了电子的输送距离, 因此其析氧能力得到较大的提高。通过比较不同比例 ATP/g-C₃N₄, 发现 ATP/g-C₃N₄-0.50 具有更优的析氧性能, 在 10 mA/cm² 电流密度下, 析氧过电位为 410 mV, 塔菲尔斜率为 118 mV/dec, 并具有较好的析氧稳定性。

参考文献:

- [1] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展. 化学进展, 2006, **18(2)**: 200–210.
- [2] SPACIL H S, TEDMON C S. Electrochemical dissociation of water vapor in solid oxide electrolyte cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, **116(12)**: 1618.
- [3] 丁福臣, 易玉峰. 制氢储氢技术. 化学工业出版社, 2006.
- [4] SINGH R N, SINGH A, ANINDITA. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34(4)**: 2052–2057.
- [5] LU B, CAO D, WANG P, *et al.* Oxygen evolution reaction on Ni-substituted CoO nanowire array electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(1)**: 72–78.
- [6] BENNETT L H, CUTHILL J R, MCALISTER A J, *et al.* Electronic structure and catalytic behavior of tungsten carbide. *Science*, 1974, **184(4136)**: 563.
- [7] CHEN Z, HIGGINS D, YU A, *et al.* A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environmental Science*, 2011, **4**: 3167–3192.
- [8] MORALES GUIO C G, STERN L A, HU X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43(18)**: 6555–6569.
- [9] CHU ZENG-YONG, YUAN BO, YAN TING-NAN. Recent progress in photocatalysis of g-C₃N₄. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(8)**: 785–794.
- [10] WANG X, MAEDA K, CHEN X, *et al.* Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(5)**: 1680–1681.
- [11] CHEN X, JUN Y S, TAKANABE K, *et al.* Ordered mesoporous SBA-15 type graphitic carbon nitride: a semiconductor host structure for photocatalytic hydrogen evolution with visible light. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**: 4093.
- [12] ZHANG J, GRZELCZAK M, HOU Y, *et al.* Photocatalytic oxidation of water by polymeric carbon nitride nanohybrids made of sustainable elements. *Chemical Science*, 2012, **3(2)**: 443–446.
- [13] WANG X, CHEN X, THOMAS A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic-metal hybrid material. *Advanced Materials*, 2010, **21(16)**: 1609–1612.
- [14] CHEN X, ZHANG J, FU X, *et al.* Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(33)**: 11658–11659.
- [15] LIU G, NIU P, SUN C, *et al.* Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132(33)**: 11642–11648.
- [16] SHI QI, LEI YONG-PENG, WANG YING-DE, *et al.* In-situ preparation and electrocatalytic oxygen reduction performance of N-doped graphene@CNF. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(4)**: 351–357.
- [17] 王悦, 蒋权, 尚介坤, 等. 介孔氮化碳材料合成的研究进展. 物理化学学报, 2016, **32(8)**: 1913–1928.
- [18] 王芳, 刘俊华, 殷元骥, 等. 凹凸棒凸负载铂催化剂上对氯硝基苯的高活性高选择性液相加氢反应. 物理化学学报, 2009, **25(8)**: 1678–1682.
- [19] 高旭升, 刘光, 史沁芳, 等. 钴铁双金属氧化物多孔纳米棒的制备及其电解水析氧性能. 无机化学学报, 2017, **33(4)**: 623–629.
- [20] LIU L, QI Y H, HU J S, *et al.* Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core@shell Cu₂O@g-C₃N₄ octahedra. *Applied Surface Science*, 2015, **351**: 1146–1154.
- [21] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 2009, **8(1)**: 76–80.
- [22] CAO K T, JIANG Z Y, ZHANG X S, *et al.* Highly water-selective hybrid membrane by incorporating g-C₃N₄ nanosheets into polymer matrix. *Journal of Membrane Science*, 2015, **490(15)**: 72–83.
- [23] ZHOU S Y, XUE A L, ZHANG Y, *et al.* Novel polyamidoamine dendrimer-functionalized palygorskite adsorbents with high adsorption capacity for Pb²⁺ and reactive dyes. *Applied Clay Science*, 2015, **107(6)**: 220–229.
- [24] ZHAO H X, CHEN S, QUAN X, *et al.* Integration of microfiltration and visible-light-driven photocatalysis on g-C₃N₄ nanosheet/reduced graphene oxide membrane for enhanced water treatment. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, **194(5)**: 134–140.
- [25] YU H W, YANG S S, RUAN H M, *et al.* Recovery of uranium ions from simulated seawater with palygorskite/amidoxime polyacrylonitrile composite. *Applied Clay Science*, 2015, **111(s4-6)**: 67–75.