

Melon/偶氮二苯胺聚合物光催化制氢性能研究

王建慧, 范成博, 翟亚超, 汤雨浩, 侯昊鹏, 朱亚欣, 张凤鸣*

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 氢气具有无污染、能量密度高等优点, 是理想的能源载体。光催化分解水制氢是最理想的氢能获取方式之一。针对传统 $g-C_3N_4$ 光催化制氢催化剂可见光吸收较窄的问题, 通过逐步合成法将类似 $g-C_3N_4$ 结构中构筑了偶氮基团, 提高了材料的可见光利用效率, 其光催化制氢性能得到明显提高。以三聚氰胺为原料制备 Melon, 进一步用 KOH 制备成盐, 用 PCl_5 氯代, 最后与偶氮二苯胺反应得到 Melon/偶氮二苯胺聚合物。研究了实验中温度、KOH 溶液浓度和 PCl_5 用量等因素对制备的影响, 确定出最佳的实验条件。利用 IR、XRD、SEM、TGA、EIS 对最终产物进行了表征, 对其光催化性能进行了测试。

关键词: 产氢; Melon; 光催化; 碳化氮

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 2095-008X(2018)04-0036-06

Photocatalytic hydrogen production of Melon/Azodiphenylamine polymers

WANG Jian-Hui, FAN Cheng-Bo, ZHAI Ya-Chao, TANG Yu-Hao,
HOU Hao-Peng, ZHU Ya-Xin, ZHANG Feng-Ming*

(College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Hydrogen is one of the most attractive energy sources at present for its excellent properties, such as high energy density, clean and non-pollution energy. Photocatalytic hydrogen evolution is one of the ideal strategies to obtain hydrogen energy. This work aimed to improve the visible-light absorption ability of the structure similar to $g-C_3N_4$ by anchoring azo groups into the structure. By this, the photocatalytic hydrogen production rate of the resulting product was improved apparently. We use melamine as starting material to prepare Melon, which was further reacted with KOH, PCl_5 and 4,4-Diaminoazobenzene to get the target Melon/4,4-Diaminoazobenzene polymer. The condition influencing on the reaction was investigated, such as reaction temperature, the ratio of reactants and concentration of KOH solution. The structure of the as-synthesized polymer was determined IR, XRD, SEM, TGA and EIS. At the same time, its photocatalytic property was investigated.

Key words: hydrogen evolution; Melon; photocatalytic; $g-C_3N_4$

收稿日期: 2018-10-01

基金项目: 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(201710214039); 国家自然科学基金青年基金资助项目(21501036)

作者简介: 王建慧(1996-), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 研究方向: 多孔材料制备和性能研究, E-mail: 986074699@qq.com;

* 通讯作者: 张凤鸣(1980-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 副教授, 博士, 研究方向: 多孔材料制备与性能研究。E-mail: zhangfm80@163.com

能源危机及化石能源的利用引起的环境污染是我国经济社会发展过程中所面临的重要问题, 开发利用绿色环保、可再生的新能源意义深远。氢气具有能量密度高、环境友好、零碳排放等优点, 是理想的能源载体, 氢气燃烧的热值是汽油的 3 倍, 且其燃烧产物仅为水^[1]。然而, 目前工业上氢气的制备仍以煤炭气化制氢、重油及天然气、水蒸气催化重整制氢等工艺为主, 生产过程中涉及大量化石燃料的消耗及温室气体的排放。电解水制氢虽看上去能避免温室气体的排放, 但其过程电能消耗大, 成本高, 且在产生电能时也会造成环境污染^[2]。若能开拓以绿色方式产氢的可持续能源生产及转化技术, 从根本上解决洁净能源的核心科学问题及技术瓶颈, 则对促进生态环境的改善起到积极的推动作用。光催化制氢则是一种以绿色方式获取氢气的有效途径。太阳能取之不尽, 用之不竭, 利用太阳能通过光催化分解水获取氢气被认为是最理想的方式^[3]。

光催化剂的研究主要集中在非均相的半导体材料体系, 特别是对传统的表现出较好光催化性能的 TiO_2 ^[4-7]、 CdS ^[8-10] 等氧化物^[11-12] 和硫化物半导体光催化剂的研究。但是由于传统半导体材料结构相对单一, 在其内部缺乏合适的质子活化位点和有效的电子转移路径, 致使光生电子易与光生空穴再度复合, 导致光量子产率损失。此外, 多数传统半导体的禁带较宽, 只能被紫外光(约占太阳能光谱的 4%) 激发, 对太阳光的利用率也很低。近年石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 作为纯有机聚合物具有高稳定性、低污染、非金属等特点, 表现出良好的可见光水解制氢能力。但是该材料可见光吸附范围较窄, 可见光利用效率较低。

针对以上科学问题, 本文通过逐步合成法在类似 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中构筑了偶氮基团, 提高了材料的可见光利用效率, 其光催化制氢性能得到显著提高。本文以三聚氰胺为原料制备 Melon, 进一步与 KOH 制备成盐, 用 PCl_5 氯代, 最后与偶氮二苯胺反应得到 Melon/偶氮二苯胺聚合物。研究了实验中温度、KOH 溶液浓度和 PCl_5 的用量等因素对聚合物制备的影响, 确定出最佳的实验条件。通过表征确定了聚合物的结构和形貌, 并对其光催化性能进行详细研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

三聚氰胺(国药集团); 五氯化磷(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 4-硝基苯胺(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 过氧单磷酸钾(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

X-射线衍射仪(荷兰 Panalytical 分析仪器公司, X'Pert PRO); 马弗炉(天津市泰斯特仪器有限公司, SX-4-10); 电热真空干燥箱(上海实验仪器厂有限公司, ZK-82BB); 红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司, Spectrum100); 热重分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司, STA6000); 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司, FEI Sirion 200); 光催化活性评价系统(北京中教金源科技有限公司, CEL-SPH2N)。

1.2 实验方法

首先把三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, 30 g) 在 460 ~ 580 °C 下高温煅烧 8 h 后冷却到室温, 得到 Melon。研磨后取产品 10 g, 将粉末加入到 200 mL, 2.5 M 的 KOH 溶液当中, 反应回流 4 h 后静置冷却结晶, 真空条件下过滤, 结晶用无水乙醇反复洗涤。将真空干燥箱设定为 70 °C 进行干燥 8 h 后得到产物钾盐 $\text{C}_6\text{N}_7(\text{OK})_3$ 。取 8 g PCl_5 和 2.5 g 钾盐粉末混合后装入水热釜, 把水热釜放入烘箱中升温至 220 °C, 固相反应 24 h 后取出水热釜冷却到室温。在 < 10 °C 的温度中将产物在水中搅拌。抽滤得到中间体 $\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_3$, 加入硅胶干燥密封后放置于冰箱中妥善保存, 路线见图 1。

将 5 g 4-硝基苯胺($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$), 12.5 mL 硫酸和 42.5 mL 水在 60 ~ 65 °C 条件下混合搅拌配制成溶液, 在 1 h 内缓慢加入 20 g 过氧单磷酸钾($\text{H}_3\text{K}_5\text{O}_{18}\text{S}_4$), 维持条件继续反应 1 h 后真空过滤, 反复蒸馏水洗涤, 洗涤液 pH 需达到中性, 之后在室温下干燥。用 80 mL 冰乙酸重结晶, 进行抽滤得到红色针状的产物。将产物偶氮二硝基苯和 40 g Na_2S 加入 40 mL 水和 120 mL 乙醇配制成的溶液中, 反应回流 30 min 至产生沉

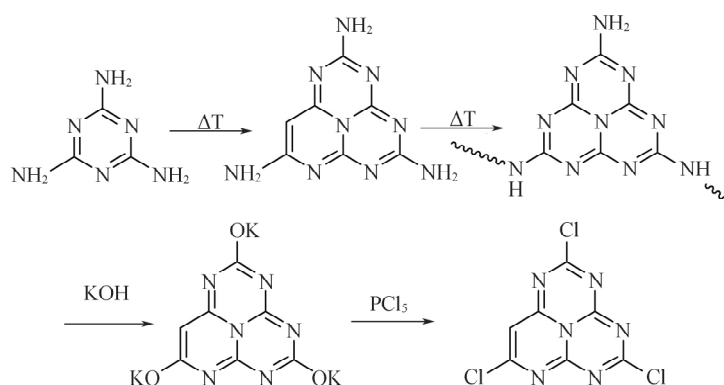


图1 C₆N₇Cl₃ 的合成路线

Fig. 1 Synthetic method of C₆N₇Cl₃

淀，冷却静置 12 h。过滤后得到的产物用水洗涤后再次在室温下静置 12 h。取 100 mL 乙醇对产物进行重结晶，抽滤得到橙红色结晶的偶氮二苯胺，产物应当密封避光保存。最后将 2 g C₆N₇Cl₃ 溶在 30 mL 甲苯中，向其中加入 2.303 g 偶氮二苯胺，包裹锡纸避光搅拌 24 h 后在 125 ~ 135 °C 下反应回流 2 h，过滤后用甲苯，丙酮和水的混合液进行多次洗涤，自然干燥后得到 Melon/偶氮二苯胺聚合物(图 2)。将产物研磨后浸泡在甲醇中交换溶剂，真空干燥后得到最终产物。

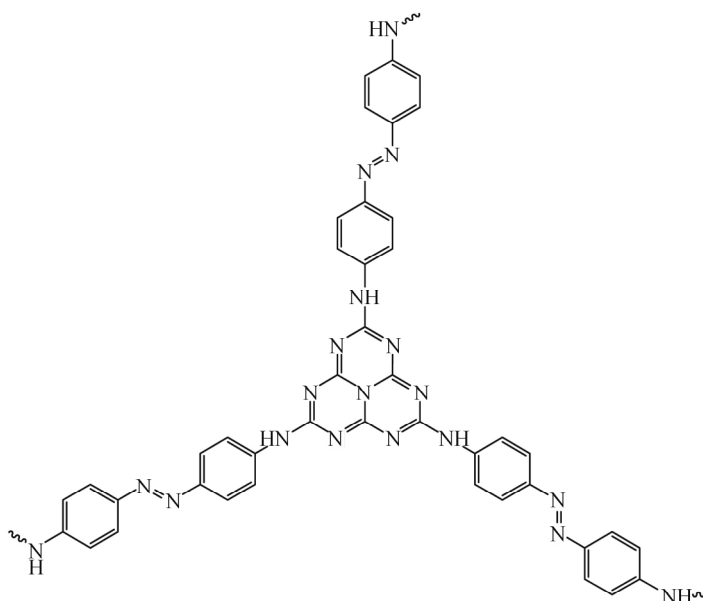


图2 Melon/偶氮二苯胺结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Melon/4,4'-Diaminoazobenzene

2 结果与讨论

2.1 表征分析

聚合物的 FTIR 光谱见图 3。由图 3 可见，C₆N₇Cl₃ 与偶氮二苯胺经过反应后

生成了新的物质。经过分析可以推测 3 500 cm⁻¹ 处的吸收峰是由仲胺的 N-H 的不对称伸缩振动产生的，3 200 cm⁻¹ 的吸收峰是苯环上 C-H 的不对称伸缩振动吸收峰，1 600 cm⁻¹ 和 1 500 cm⁻¹ 附近的 4 个吸收峰则是由苯环的骨架振动、-N=N- 键的伸缩振动和 -C=N 的伸缩振动造成的，-C-N 的伸缩振动峰出现在 1 300 cm⁻¹ 处，-C-H 的弯曲振动在 1 250 cm⁻¹、1 150 cm⁻¹ 和 1 100 cm⁻¹ 处产生吸收峰，850 cm⁻¹ 处的吸收峰证明了是对位二取代。由 XRD 衍射图谱(图 3) 可见尖锐的吸收峰，据此可以推测产物具有良好的晶体结构和较高的结晶度。高结晶度可以提高催化剂的催化活性，因此，可以从理论上推断 Melon/偶氮二苯胺聚合物具有较好的光催化活性。

为了研究聚合物的粒径大小和形貌，对其进行了扫描电子显微镜(SEM)分析(图 4)。由图 4 可见，产物外观呈现较规则的圆形颗粒状，粒径为 0.2 ~ 0.4 μm，颗粒大小较为均匀。颗粒之间互相连接构成疏松多孔的结构，再加上有较大的比表面积，有利于光催化反应的进行。同时为了判断聚合物的热稳定性及热分解性能，对其进行了热重(TGA)分析(图 4)，其热重曲线分为 3 段。在刚开始升温到 50 °C 左右，样

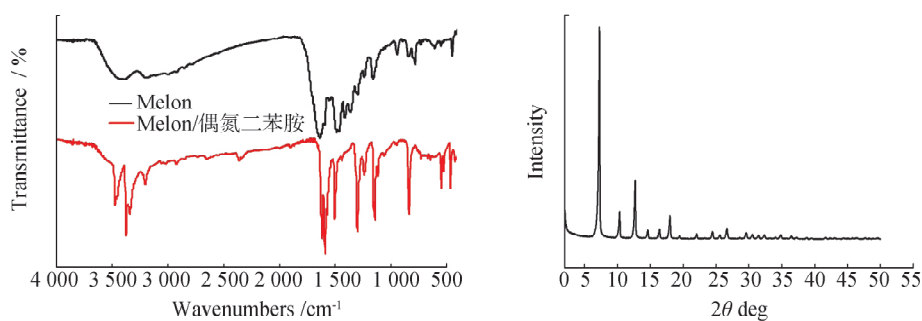


图 3 Melon/偶氮二苯胺与 $C_6N_7Cl_3$ FTIR 光谱(左)和 Melon/偶氮二苯胺 XRD 衍射图谱(右)

Fig. 3 FTIR Spectra of Melon/ 4,4-Diaminoazobenzene and $C_6N_7Cl_3$ (left), XRD patterns of Melon/ 4,4-Diaminoazobenzene (right)

品重量增加,可能的原因是吸附了少量气体。在 $50 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, 吸附的气体被解析,重量下降,样品还未分解。当温度 $>350 \text{ }^\circ\text{C}$, 样品开始分解。在加热到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 样品快速分解至完全。因此, Melon/偶氮二苯胺聚合物在 $<350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时热稳定性较好, $>400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时完全分解。

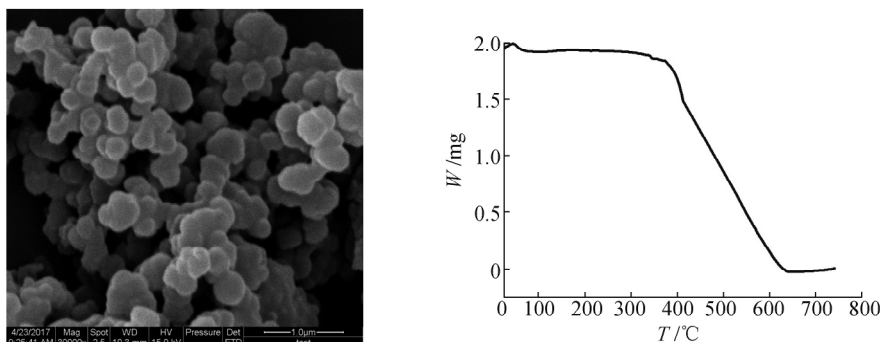


图 4 Melon/偶氮二苯胺的 SEM 图(左)和 TGA 图(右)

Fig. 4 SEM images of Melon/ 4,4-Diaminoazobenzene with standard scale $1 \mu\text{m}$ (left) and TGA (right)

2.2 光催化活性分析

为了研究聚合物是否具有良好的光催化活性,对聚合物进行了交流阻抗(EIS)测试。首先,分别称 2 mg Melon 和 Melon/偶氮二苯胺放入两个安瓿瓶中,各加入 1 mL 无水乙醇, $10 \mu\text{L}$ 茶酚后超声 30 min 。取两块洁净的导电玻璃,用移液枪移取 Melon 和 Melon/偶氮二苯胺悬浮液各 $200 \mu\text{L}$ 小心滴到导电玻璃上,待溶剂挥发后样品制备成功。以 0.5 M 的 Na_2SO_4 溶液作电解质,采用三电极体系(参比电极:饱和甘汞电极,辅助电极:铂电极,工作电极:附着样品的导电玻璃)进行测试。EIS 测量结果见图 5。由图 5 可见,与 Melon 相比, Melon/偶氮二苯胺的曲率半径更小,即 Melon/偶氮二苯胺对电子移动的阻碍作用小,这有利于电子的迁移。因此,可以推测,在接受相同能量的光照射时, Melon/偶氮二苯胺具有更好的光催化活性。

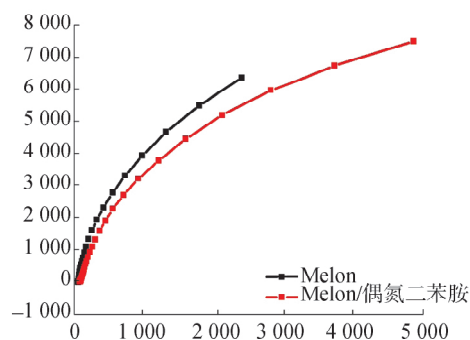


图 5 EIS 曲线图

Fig. 5 EIS graph of Melon and Melon/ 4,4-Diaminoazobenzene

3 光催化制氢性能测试

本文采用 CEL-SPH2N 光催化活性评价系统对 Melon 和 Melon/偶氮二苯胺聚合物的光催化产氢性能进行初步测试; 在测试中选用氙灯作为测试的光源、三乙醇胺作为牺牲剂^[6], 采用全光谱照射手段进行测试。

每隔 1 h 测试一次 Melon 和 Melon/偶氮二苯胺聚合物的产氢量^[7], Melon 和 Melon/偶氮二苯胺光催化制氢活性图见图 6。由图 6 可见, Melon/偶氮二苯胺的产氢量高于 Melon 的产氢量, 光照 5 h 时, Melon 的产氢量约为 30 $\mu\text{mol/g}$, 而 Melon/偶氮二苯胺的产氢量约为 45 $\mu\text{mol/g}$, 是 Melon 的 1.5 倍。Melon/偶氮二苯胺相比 Melon 而言, 光催化制氢活性显著提高。但是, Melon/偶氮二苯胺整体的光催化活性不如 Melon 稳定, 在 0~5 h Melon 整体保持较为稳定, 而 Melon/偶氮二苯胺在 4~5 h 时活性明显下降。

Melon/偶氮二苯胺和 Melon 的产氢效率对比见图 6。由图 6 可见, Melon/偶氮二苯胺的产氢效率为 9.05 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 是 Melon 的 1.5 倍。通过对 Melon/偶氮二苯胺聚合物和 Melon 的光催化制氢性能的初步探索, 发现其具有比 Melon 更好的光催化产氢性能。

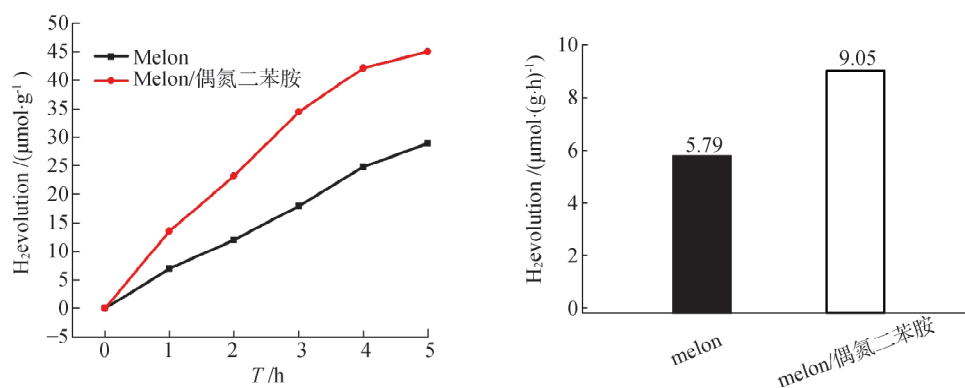


图 6 Melon 和 Melon/偶氮二苯胺光催化制氢活性(左)和产氢效率(右)

Fig. 6 Photocatalytic activity diagram of hydrogen production (left) and Hydrogen production efficiency (right) of Melon and Melon/ 4,4-Diaminoazobenzene

4 结论

本文合成了一种 Melon/偶氮二苯胺聚合物, 该聚合物具有 0.2~0.4 μm 的粒径, 粒度均匀且具有良好的晶型和较高的结晶度。测试数据表明该聚合物热稳定性好, 电子运动的阻碍作用比 Melon 小。以三乙醇胺作为牺牲剂对 Melon/偶氮二苯胺聚合物进行光催化制氢性能的研究结果表明, Melon/偶氮二苯胺聚合物的产氢量为 45 $\mu\text{mol/g}$ 是 Melon 的 1.5 倍。提高聚合物制氢效果有待研究, 本研究工作将为新能源的开发提供新思路。

参考文献:

- [1] Zhu Q L, Xu Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage [J]. Energy Environ. Sci., 2015, 8(2): 478-512.
- [2] Nasalevich M A, vander Vluqt J L, Gascon J, et al. Co@ NH₂-MIL-125 (Ti): cobaloxime-derived metal-organic framework-based composite for light-driven H₂ production [J]. Energy Environ. Sci., 2015, 8: 364-375.
- [3] Toyao T, Horiuchi Y, Matsuoka M, et al. Efficient hydrogen production and photocatalytic reduction of nitrobenzene over a visi-

- ble-light-responsive metal-organic framework photocatalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3: 2092-2096.
- [4] Yin S M, Han J Y, Xu R, et al. Recent progress in g-C₃N₄ based low cost photocatalytic system: activity enhancement and emerging applications [J]. *Catal. Sci. Technol*, 2015, 5(12): 5048-5061.
- [5] Sun Z Q, Kim J H, Zhao Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO₂ nanostructures with favorable architectures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(48): 19314-19317.
- [6] Wang G M, Wang H Y, Li Y, et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(7): 3026-3033.
- [7] Morgan D L, Liu H W, Waclawik E R, et al. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2010, 114(1): 101-110.
- [8] Fang Z, Liu Y F, Shen J M, et al. Epitaxial growth of CdS nanoparticle on Bi₂S₃ nanowire and photocatalytic application of the heterostructure [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, 115: 13968-13976.
- [9] Burtch N C, Jasuja H, Walton K S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114: 10575-10612.
- [10] Chen B, Xiang S C, Qian G D. Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43: 1115-1124.
- [11] Hoang S, Guo S W, Mullins C B. Coincorporation of N and Ta into TiO₂ nanowires for visible light driven photoelectrochemical water oxidation [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2012, 116(44): 23283-23290.
- [12] Li D S, Soberanis F, Kisailus D, et al. Growth mechanism of highly branched titanium dioxide nanowires via oriented attachment [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13: 422-428.

(上接第35页)

- [29] Li D, Xing Z, Yu X, et al. One-step hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂-based nanosheets photoelectrode for enhanced photoelectrocatalytic performance and mechanism [J]. *Electrochim. Acta.*, 2015, 170: 182-190.
- [30] Fiala R, Vaclav M, Rednyk A, et al. Pt-CeO_x thin film catalysts for PEMFC [J]. *Catal. Today*, 2015, 240: 236-241.
- [31] Lee S M, Hong S C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂ over Ce/V/TiO₂ [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 163: 30-39.
- [32] Larachi F, Pierre J, Adnot A, et al. Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 195: 236-250.
- [33] 于丽. 氧化铈纳米石墨复合阴极的制备及降解苯酚的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2014.
- [34] Wang W, Yu J, Zou J, et al. Mechanism for enhancing biodegradability of antibiotic pharmacy wastewater by in-situ generation of H₂O₂ and radicals over MnO_x/nano-G/2-EAQ/AC cathode [J]. *Electrochim. Acta.*, 2016, 191: 426-434.
- [35] Song Y Y, Roy P, Paramasivam I, et al. Voltage-Induced Payload Release and Wettability Control on TiO₂ and TiO₂ Nanotubes [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2010, 49(2): 351-354.
- [36] Li F, Wang X, Zhao Y, et al. Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated N-B-F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, 144: 442-453.
- [37] Chen Y, Lu A, Li Y, et al. Naturally occurring sphalerite as a novel cost-effective photocatalyst for bacterial disinfection under visible light [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(13): 5689-5695.
- [38] Wang H, Bian Z, Lu G, et al. Preparation of multifunctional gas-diffusion electrode and its application to the degrading of chlorinated phenols by electrochemical reducing and oxidizing processes [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, 125: 449-456.