

碳量子点掺杂氮化碳提高的光电化学阴极保护性能研究

张庆吉^{1,2}, 荆江平², 孙萌萌², 陈卓元², 李焰¹

(1. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 中国科学院海洋研究所海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266000)

摘要: **目的** 研究 g-C₃N₄/C-Dots-M 复合材料的光电化学阴极保护性能。**方法** 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和紫外可见漫反射光谱技术对样品的晶体结构、微观形貌和光吸收性能进行表征。通过电化学测试可见光照射下 g-C₃N₄/C-Dots-M 复合材料光电极偶联 316L 不锈钢后的光电化学阴极保护电流密度和电位变化曲线, 研究材料的光电化学阴极保护性能。**结果** 可见光照射下, 该偶联体系的光致混合电位下降至 -0.43 V (vs. Ag/AgCl), 光电化学阴极保护电流密度达到 4.3 μA/cm。**结论** 得益于碳量子点优异的电子传导特性, g-C₃N₄/C-Dots-550 复合材料的光电化学阴极保护性能比纯 g-C₃N₄ 的明显增强。该复合材料在光电化学阴极保护方面展现了较大的应用潜力。

关键词: 碳量子点; g-C₃N₄; 光电化学阴极保护技术; 腐蚀防护

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.10.004

中图分类号: TG174.41

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0021-06

Enhancement of Photoelectrochemical Performance of Carbon Quantum Dots Doped Carbon Nitride

ZHANG Qing-ji¹, JING Jiang-ping², SUN Meng-meng², CHEN Zhuo-yuan², LI Yan¹
(1. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Key Laboratory of Marine Corrosion and Bio-fouling, IOCAS, Qingdao 266000, China)

ABSTRACT: Objective To research the photoelectrochemical cathodic protection performance of g-C₃N₄/C-Dots-M of the composite material. **Methods** The structure and morphology of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The photoelectrochemical cathodic protection performance was studied by testing the cathodic protection current density-time and potential-time of g-C₃N₄/C-Dots-M composite material under visible light illumination. **Results** Under visible light illumination, the mixed potential of the g-C₃N₄/C-Dots-550 composite coupled with 316L SS dropped to -0.43 V, and the photoinduced current density of the couple reached 4.3 μA/cm². **Conclusion** Compared to pure g-C₃N₄, g-C₃N₄/C-Dots-M composites showed enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance. This is due to the excellent electrical conductivity of carbon quantum dots. This composite shows tremendous potential in application of photoelectrochemical cathodic protection.

KEY WORDS: carbon quantum dots; g-C₃N₄/C-Dots-M; photoelectrochemical cathodic protection technology; corrosion protection

收稿日期: 2018-07-16; 修订日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (41676069, 41576114); 青岛市创新领军人才项目 (15-10-3-15-(39)-zch)

作者简介: 张庆吉 (1993—), 男, 山东人, 硕士研究生, 主要研究方为光电化学阴极保护。

通讯作者: 李焰 (1972—), 男, 贵州人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为腐蚀与防护方面的研究。

海洋腐蚀会造成设施装备结构损伤,使服役寿命缩短,是关系到国计民生的重要问题。严重的腐蚀还可能引起突发性灾难事故,污染环境,危及人民的生命财产安全^[1-2]。现有的防腐蚀方法或消耗能源,或浪费材料,因此,寻找一种节能环保的新型防腐蚀技术刻不容缓。光电半导体材料的光伏效应,打开了一个新的有前景的金属防腐蚀大门:光电化学阴极保护。

近几年来,一种新型、能够对可见光响应的有机聚合物材料—— $g-C_3N_4$,以其禁带宽度小(2.7 eV),耐蚀性、耐磨性良好,能带位置合适以及廉价易合成等优异特性^[3],在光催化产氢^[4]、光催化固碳^[5]、光催化降解有机污染物^[5]等领域得到了广泛的研究。但 $g-C_3N_4$ 仍存在不足之处,层状 $g-C_3N_4$ 比表面积较小,电化学反应活性位点较少,而且 $g-C_3N_4$ 的导电性较差,导致其光生电子和空穴的复合效率很高,限制了其在光催化领域的应用。

由于离域 π 键的存在,碳量子点能够有效提高材料的电导率^[6]。2004年,Scrivens等^[7]在以电弧放电法制备的单壁碳纳米管时,意外地分离出了碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs)。碳量子点是以碳为骨架结构的新型纳米材料,是一种分散的、尺寸小于10 nm的类球形纳米颗粒,一般包括纳米金刚石、碳颗粒和石墨烯量子点^[8]。作为一种新的碳基材料,碳量子点被广泛应用于生物传感、生物影像、药物运输等方面^[9]。近来,碳量子点因其低廉易得、独特的导电性、以及无生物毒性等优点,被广泛应用到光催化剂领域。

因为其结构特性,碳量子点可以长时间保持激发态。根据这一特性,可以利用碳量子点对光催化剂进行掺杂,使其作为光生电子的捕获中心,提高光生载流子的分离效率。因此,笔者围绕着氮化碳这种材料采用碳量子点进行改性,以提高材料的光生电子空穴分离效率,使其在光电化学及光催化领域的应用能力得到增强。

1 实验

1.1 药品与仪器

实验所用药品:尿素、三聚氰胺、无水乙醇均为分析纯,葡萄糖是化学纯,所有药品均购自国药集团化学试剂有限公司。

实验所用仪器:300W 氙气灯(PLS-SXE300C);CHI660D 电化学工作站;气氛管式炉;X射线衍射仪(XRD D/MAX-2500/PC, Rigaku Co., Tokyo, Japan);扫描电子显微镜(SEM SU8020, Hitachi Company, Japan);紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis SHIMADZU UV-2600, Japan)。

1.2 材料合成

取1.44 g 葡萄糖溶于适量的去离子水中,在室温下使用磁力搅拌器搅拌10 min,然后装入100 mL 反应釜,180 °C下水热处理24 h。获得含有黑色絮状悬浮物的浅黄色溶液,以8000 r/min 离心10 min,取上清液,即可获得分散均一、水溶性良好的碳量子点悬浮液^[10]。

将1.2 g 尿素与2.5 g 三聚氰胺均匀混合,以5 °C/min 在管式炉中升至550 °C,煅烧4 h。热处理期间使用氩气保护,然后将经过煅烧后的样品自然冷却至室温,得到淡黄色固体粉末状 $g-C_3N_4$,将样品移至玛瑙研钵中进行研磨。之后分别用无水乙醇和去离子水进行超声清洗30 min,以8000 r/min 离心10 min,重复上述操作两次。最后80 °C下,烘干12 h。

称取1.2 g 尿素与2.5 g 三聚氰胺,溶于30 mL 去离子水并剧烈搅拌。随后用移液枪取若干量的碳量子点悬浮液加入到前驱体溶液中,超声30 min,室温下继续搅拌,直至水分蒸干。蒸干后的前驱体转移至烘箱中,80 °C下烘干6 h。随后将附着于烧杯壁的前驱体刮下,在研钵中将其研磨成细小粉末,均匀放置到瓷舟,用锡箔纸将瓷舟包裹,放置于通有氮气的管式炉中,以5 °C/min 升至550 °C,并热处理2 h。最后将得到的固体研磨成粉末状,即为碳量子点掺杂氮化碳。将掺杂不同量C-Dots的 $g-C_3N_4$ 标记为 $g-C_3N_4/C-Dots-M$,其中M为最初加入的碳量子点溶液的体积。

1.3 光电极制备

准备3片尺寸为20 mm×10 mm的FTO玻璃,用棉棒蘸取酒精擦净其导电面。取10mg样品放置于玛瑙研钵中,加入130 μ L 去离子水及10 μ L 离子导电液,充分研磨使其形成匀浆,利用一次性胶头滴管将匀浆均匀涂覆于导电面,覆盖面积约为10 mm×10 mm。室温下干燥30 min,随后在管式炉中200 °C下热处理30 min,冷却至室温。在玻璃的空白区域贴上导电胶带,面积约为5 mm×10 mm。剩余空白部分涂覆防水胶,光电极制备过程完成。

1.4 光电化学测试

$g-C_3N_4$ 与 $g-C_3N_4/C-Dots-M$ 的光电化学阴极保护性能,包括光致电位和电流密度随时间的变化,用上海辰华仪器公司的CHI660D 电化学工作站测试,实验装置如图1所示^[11]。该实验装置共分为两个反应池,即腐蚀池和光电池,两者用Nafion膜隔开。两个反应池中的电解液分别为质量分数3.5%的NaCl和含有0.25 mol/L Na₂S+0.35 mol/L Na₂SO₃的电解液。Nafion膜可以使两个反应池之间的电解质进行离子

导电。将光电极置于光电化学池，而 316L 不锈钢电极置于腐蚀池。在光电池的正面正中有一直径约为 30 mm 的石英窗，以保证入射光全部透过，入射光源为 300 W 氙灯（300 mW/cm²）。

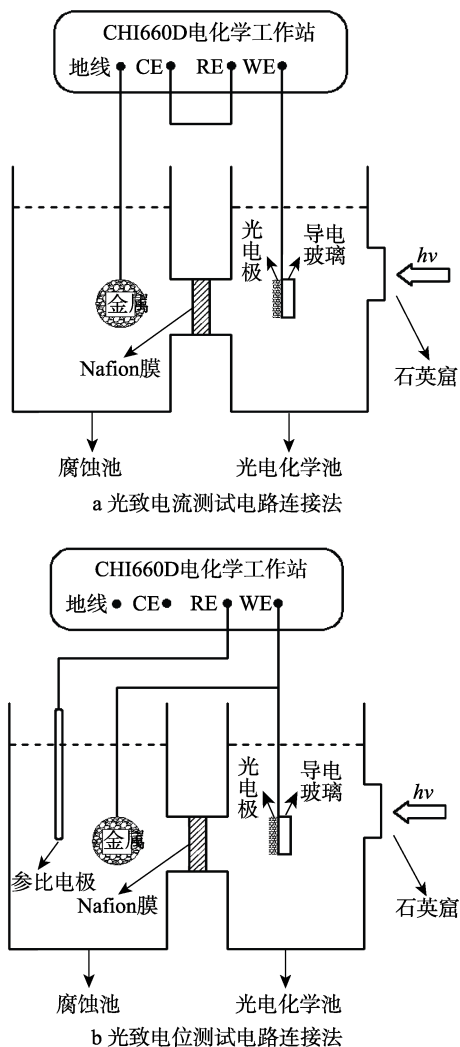


图 1 光电化学阴极保护性能测试

为了表征 g-C₃N₄/C-Dots-M 复合材料光电极对 316L 不锈钢的光电化学阴极保护性能，通过光致 *J-t* 曲线测试了光电极在可见光激发下，对 316L 不锈钢的阴极保护电流密度，如图 1a 所示。为了真实地反应光电极对不锈钢电极的阴极保护电流密度，最直接的方式是在工作站的光电极和不锈钢电极之间连接一个精密的电流表，在外加偏压为 0 的情况下记录电流随光照的变化。因此，在实验中采用两电极体系，以 g-C₃N₄/C-Dots-M 复合材料光电极为工作电极，316L 不锈钢电极与电化学工作站的地线接口相连，并将对电极端口和参比电极端口短接。这样，记录光照前后两个电极之间的电流密度随时间的变化，就得到了 g-C₃N₄/C-Dots-M 复合材料电极的光致阴极

保护电流密度 *J-t* 曲线。光致电位变化情况的测试方法如图 1b 所示，将 316L 不锈钢电极与电化学工作站的工作电极端口连接，将 Ag/AgCl（饱和 KCl）电极与电化学工作站的参比电极端口连接。然后将 g-C₃N₄/C-Dots-M 光电极与 316L 不锈钢电极连接，记录光照前后 316L 不锈钢和光电极偶联体系的混合电位随时间的变化情况。

2 结果及分析

2.1 晶型结构分析

图 2 是纯 g-C₃N₄ 及 g-C₃N₄/C-Dots-M 复合材料的 XRD 图谱。一系列材料的 XRD 谱图中均出现了两条明显的衍射峰，2θ=13.30° 处的弱峰归属于 g-C₃N₄ 的 (100) 晶面，是由平面结构内的堆垛单元所引起。2θ=27.50° 处的较强峰对应的是 g-C₃N₄ 的 (002) 晶面，是由芳香环结构的堆垛所形成^[12]，这表明实验成功合成了具有层状结构的 g-C₃N₄。对比纯 g-C₃N₄，g-C₃N₄/C-Dots-M 的 XRD 图谱中并没有出现新的衍射峰，说明并没有产生新的物质，并且衍射峰的位置没有产生位移，说明碳量子点没有改变 g-C₃N₄ 的基本结构单元和层状结构。由于掺杂的碳量子点量太少，导致无法用 XRD 检测到碳量子点的衍射峰。但是，观察 2θ=27.50° 处的衍射峰可以发现，伴随 C-Dots 加入量的增多，衍射峰强度先变大随后变小，说明 C-Dots 的加入会影响 g-C₃N₄ 的结晶程度，推测是由于碳量子点的表面存在离域 π 键，通过 π-π 键结合导致碳量子点与 g-C₃N₄ 间相互作用。在 M=550 μL 时，结晶度最高，但加入量超过 550 μL 后，开始抑制 g-C₃N₄ 的缩聚过程，致使其结晶程度开始下降。以上 XRD 结果表明，制备的碳量子点掺杂 g-C₃N₄ 具有与纯 g-C₃N₄ 相同的晶格结构，但是碳量子点的掺杂会影响到 g-C₃N₄ 的结晶度。

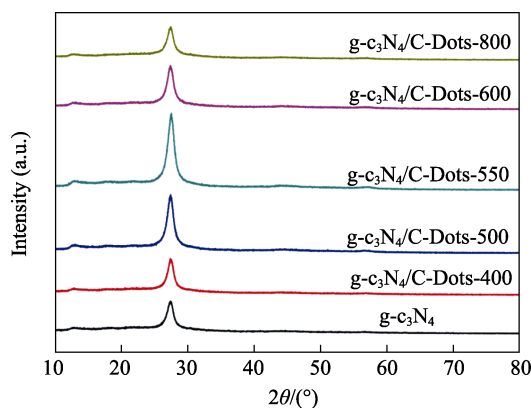


图 2 g-C₃N₄ 及 g-C₃N₄/C-Dots-M 的 XRD 图谱

2.2 形貌分析

图 3a 为纯 $g-C_3N_4$ 材料的 SEM 图, 可以看到片层构成的块状材料。图 3 b、c、d、e、f 分别是 $g-C_3N_4/C-Dots-400$ 、 $g-C_3N_4/C-Dots-500$ 、 $g-C_3N_4/C-$

$Dots-550$ 、 $g-C_3N_4/C-Dots-600$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-800$ 复合材料的 SEM 图, 可以发现层状结构的分散性变得更好, 且块体粒径变小, 其中图 3d 最为明显。以上说明碳量子点的加入, 促进了层状结构的形成, 提高了比表面积, 增加了表面反应活性位点。

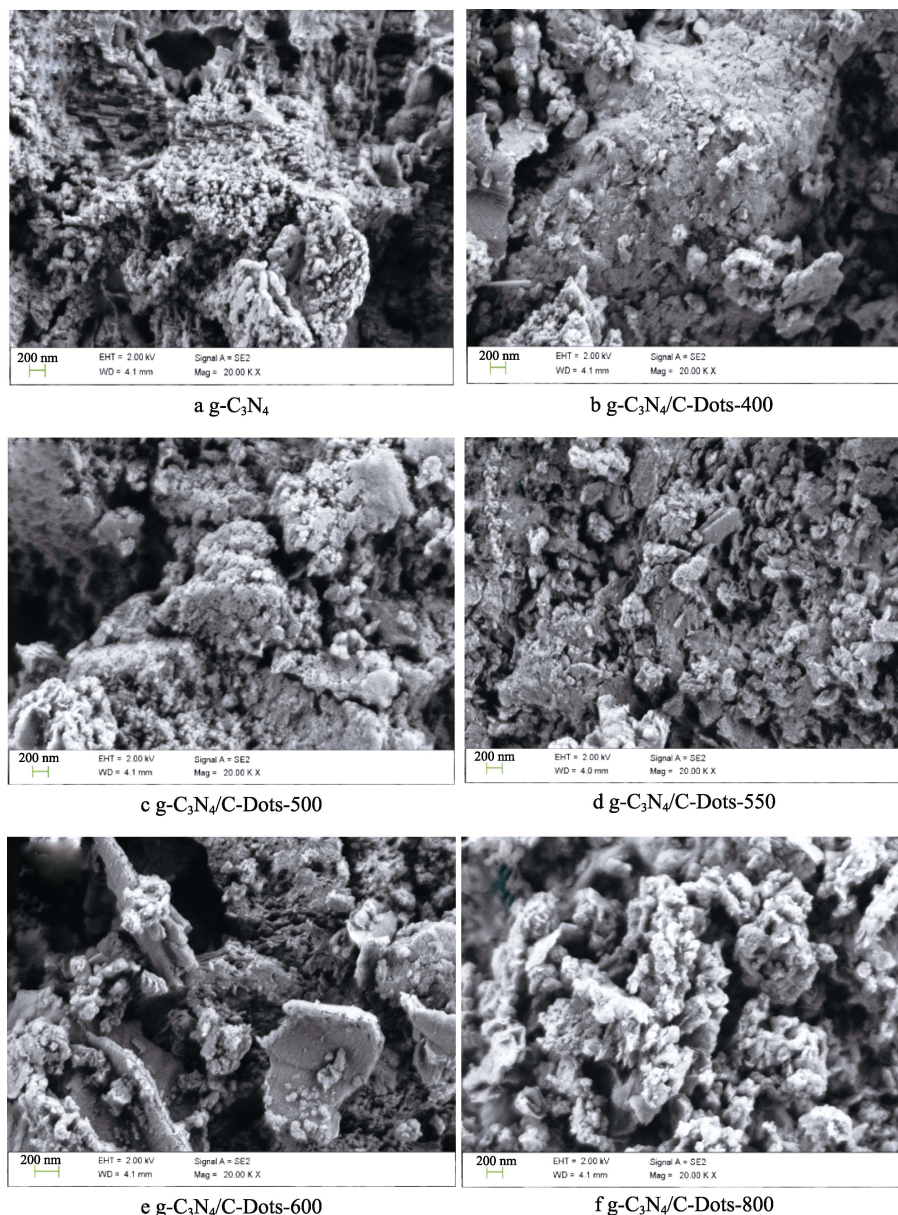


图 3 $g-C_3N_4$ 及 $g-C_3N_4/C-Dots-M$ 的 SEM 图

2.3 光吸收性能分析

为了表征碳量子点对氮化碳材料光吸收性能的影响, 采用紫外可见漫反射光谱测试了 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 两种材料光吸收性能的差异。 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 的紫外可见漫反射光谱图和 Kubelka-Munk 转换图如图 4 所示。由图 4a 可知, 相比于纯 $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 对紫外光的吸收略有提高, 且在可见光区吸收有很大提高。这是由

于碳量子点具有可见光吸收性能导致的。根据材料的紫外可见漫反射光谱数据, 通过 Kubelka-Munk 公式转换得到 Kubelka-Munk 转换图, 作直线部分的切线与横轴相交, 该交点就是材料的禁带宽度。 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 两者的禁带宽度均为 2.83 eV。碳量子点掺杂处理的氮化碳材料能带结构未发生变化, 禁带宽度没有明显的减小, 但是可见光区吸收有了明显提高。

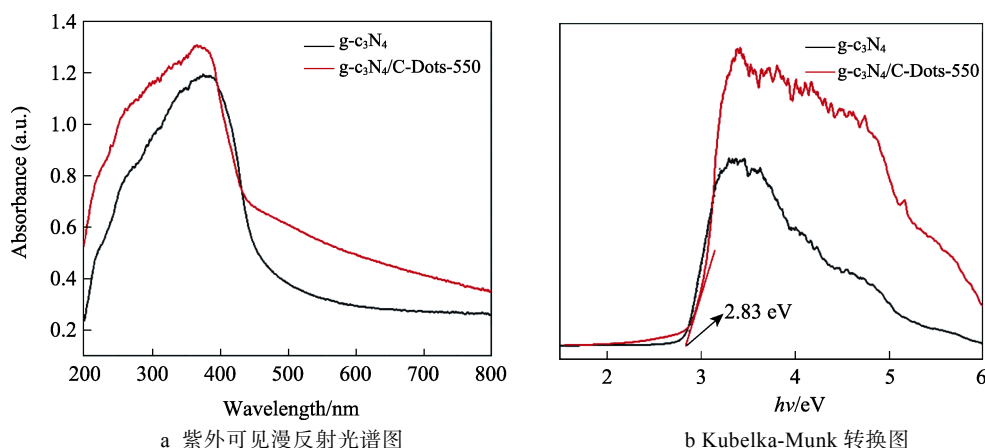


图 4 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 的紫外可见漫反射光谱图和 Kubelka-Munk 转换图

2.4 电化学测试结果分析

为了测试 $g-C_3N_4/C-Dots-M$ 复合材料的光电化学阴极保护性能, 将复合材料制成光电极, 与 316L 不锈钢电极偶联, 在可见光关闭光状态下测试两电极偶联体系的混合电位和电流密度随时间的变化情况。暗态下, 将光电极与 316L 不锈钢电极偶联之后稳定一段时间, 因二者电位不同, 二者的电位会逐渐平衡到一个稳定值, 平衡后的稳定电位称为二者的混合电位。在可见光照射下, 两电极偶联体系的混合电位会发生明显负移, 这是因为光照会激发 $g-C_3N_4$ 的价带电子跃迁至导带成为自由电子, 即常说的光生电子。 $g-C_3N_4$ 的价带电位很负 (-1.4 eV (vs. $Ag/AgCl$)), 产生的光生电子会通过导线迁移至与光电极偶联的 316L 不锈钢, 将其阴极大化。这一过程表现为电位的负移, 最终会维持在一个稳定的电位, 这个电位被称为光致电位^[13-15]。

$g-C_3N_4$, $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 分别与 316L 不锈钢电极偶联, 工作电极浸泡在含有 $0.25 \text{ mol/L Na}_2\text{S} + 0.35 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 的电解液中, 316L 不锈钢电极浸泡在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 中。在可见光照射下, 闭光开光各 100 s 作为一周, 测试三周期, 结果如图 5 所示。316L 不锈钢与纯 $g-C_3N_4$ 偶联之后, 暗态时电位稳定在 -0.38 V (vs. $Ag/AgCl$) 左右, 在可见光照射后, 其电位负移至 -0.42 V (vs. $Ag/AgCl$), 光致电位降为 30 mV 。对于 $g-C_3N_4/C-Dots-550$, 暗态电位为 0.37 V (vs. $Ag/AgCl$), 在可见光照射后, 其电位负移至 -0.43 V (vs. $Ag/AgCl$), 光致电位降是 60 mV , 约为纯 $g-C_3N_4$ 的 2 倍。经过碳量子点掺杂的氮化碳材料的光电化学阴极保护性能有了明显提高。这可能是由于掺杂的 C-Dots 与 $g-C_3N_4$ 通过离域 π 键紧密结合, 利于接受 $g-C_3N_4$ 的光致电子, 从而促进了光致电子-空穴对的分离, 进一步提高材料的光电化学阴极保护性能。

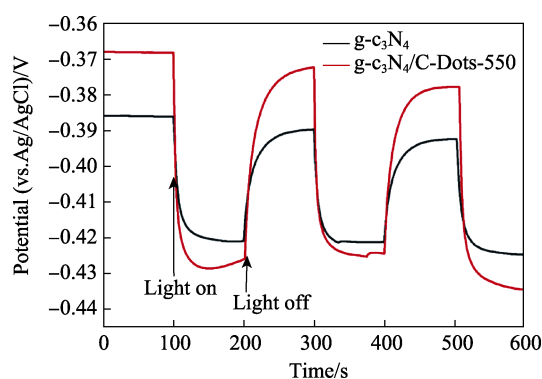


图 5 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 光电极与 316L 电极偶联体系的光致混合电位变化曲线

为了进一步研究材料的光电化学阴极保护性能, 在开闭光条件下测试了光电极与 316L 不锈钢之间的电流密度随时间变化的曲线, 结果如图 6 所示。对于两种材料, 在暗态下均可以观察到约 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的暗态电流密度, 说明有电子从纯 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 转移至 316L 不锈钢上, 这是光电极与金属电极平衡的结果, 与光致电位变化的结果相对应。可见光照射下, 纯 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 均产生了正的光致电流密度, 说明光致电子从光电极经过电化学工作站迁移至 316L 不锈钢, 将其阴极大化而达到保护的目。光照前后电流密度的变化值称为光致电流密度。在本实验中, 纯 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 的光致电流密度分别达到了 $1.45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $2.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 复合材料的光致电流密度约为纯 $g-C_3N_4$ 的 2 倍, 这一现象与光致电位变化结果一致。即 C-Dots 的导电性非常好, 有利于接受 $g-C_3N_4$ 产生的光致电子, 从而提高了光致电子-空穴的分离效率, 提高了材料的光电化学阴极保护性能。

通过电化学测试, 碳量子点拥有良好的电子传输性能, 在掺杂到 $g-C_3N_4$ 中后, 两者可以紧密结合。当 $g-C_3N_4$ 接受光照射时, 价带上的电子激发跃迁至

导带,并进一步转移至碳量子点上,这一过程有利于光生电子-空穴对的分离,有效提高 $g-C_3N_4$ 复合材料的光电化学阴极保护性能。

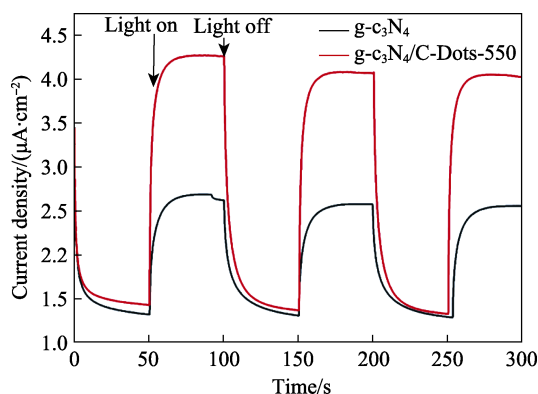


图6 $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 光电极与 316L 电极偶联体系的光致电流密度变化 $J-t$ 曲线

3 结论

成功制备出均匀的碳量子点溶液,并利用其对 $g-C_3N_4$ 进行了掺杂,不同的掺杂量会对氮化碳材料的结晶程度产生影响,而且掺杂会导致形成的 $g-C_3N_4$ 块体粒径更小,更为分散,从而获得更大的比表面积,增加表面反应活性位点。碳量子点拥有优异的导电性,可以接受 $g-C_3N_4$ 的光致电子,提高光生电子-空穴对的分离效率,增强材料的光电化学转换性能。制备的 $g-C_3N_4/C-Dots-550$ 复合材料拥有最佳的光电化学阴极保护性能,可为 316L 不锈钢提供约 $2.85 \mu A/cm^2$ 的光致阴极保护电流密度,并将 316L 不锈钢阴极极化至 $-0.43 V$ 。该体系在光电化学阴极保护领域中具有较大的应用潜力。

参考文献:

[1] 侯保荣,张盾,王鹏. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(12): 1326-1331.

- [2] 王新娟,饶丹丹. PCBA 失效原因分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2017, 35(3): 7-13.
- [3] 冯西平,张宏,杭祖圣. $g-C_3N_4$ 及改性 $g-C_3N_4$ 的光催化研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2012, 18(3): 214-222.
- [4] WANG X, 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.
- [5] DONG G, ZHANG L. Porous Structure Dependent Photo-reactivity of Graphitic Carbon Nitride under Visible Light[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 22(3): 1160-1166.
- [6] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation Performance of $g-C_3N_4$ Fabricated by Directly Heating Melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [7] WANG F, CHEN Y H, LIU C Y, et al. White Light-emitting Devices Based on Carbon Dots' Electroluminescence[J]. Chemical Communications, 2011, 47(12): 3502-3504.
- [8] XU X, RAY R, GU Y, et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-walled Carbon Nanotube Fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736-7.
- [9] 王珊珊. 碳量子点的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [10] 江玉亮. 氮掺杂碳量子点的制备及光电性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [11] 王莉,吕婷,阮枫萍,等. 水热法制备的荧光碳量子点[J]. 发光学报, 2014, 35(6): 706-709.
- [12] BU Y, CHEN Z, YU J, et al. A Novel Application of $g-C_3N_4$, Thin Film in Photoelectrochemical Anticorrosion[J]. Electrochimica Acta, 2013, 88(2): 294-300.
- [13] 孟雅丽. $g-C_3N_4$ 的合成及其光催化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [14] 宋泓清,付艳菊. $TiO_2@Ag/WO_3$ 复合材料的光电化学阴极保护性能研究[J]. 化工科技, 2016, 24(5): 48-54.
- [15] 刘星辰,李亨特,荆江平,等. 光电化学阴极保护的原理及研究进展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(6): 1-7.