

文章编号 1672-6634(2024)04-0078-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024010013

SiC 量子点敏化 g-C₃N₄ 光阳极在光催化燃料电池中的应用

王智皓, 龙腾文, 冯建光, 孙 琼

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要 光催化燃料电池(PFC)是一种将光催化过程中产生的化学能有效转化为电能的新型电池装置。制备了 SiC 量子点敏化石墨相 C₃N₄ (g-C₃N₄) 复合材料, 将其作为 PFC 系统光阳极材料, 设计并优化了一种新型复合功能双室光催化燃料电池。当阴极室引入芬顿反应作为辅助后, 复合材料光阳极显示出优异的光催化和光电转化性能, 两个电极室中的反应速率均得到明显增加, 进而显著提高了电池体系的光电转换效率。

关键词 光催化燃料电池; SiC 量子点; g-C₃N₄; 芬顿反应

中图分类号 O643. 3

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Application of SiC Quantum Dot Sensitized g-C₃N₄ Photoanode in Photocatalytic Fuel Cells

WANG Zhihao, LONG Tengwen, FENG Jianguang, SUN Qiong

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract Photocatalytic fuel cell (PFC) is a new type of device that can effectively convert chemical energy generated from the photocatalytic process into electrical energy. A new type of multifunctional double-chamber photocatalytic fuel cell was designed and optimized with SiC quantum dots sensitized graphite phase C₃N₄ (g-C₃N₄) as the photoanode material. When Fenton reaction was introduced into the cathode chamber as the coreaction, the composite photoanode exhibited an excellent photocatalytic and photoelectric conversion performance, and the reaction rates in both chambers were significantly increased, which thereby significantly improved the photoelectric conversion efficiency of the PFC system.

Key words photocatalytic fuel cell; silicon carbide quantum dots; g-C₃N₄; Fenton reaction

0 引言

开发绿色、低成本的可再生新能源来替代传统化石燃料, 对缓解能源危机和水体治理污染具有重要意义。以太阳光为驱动力的半导体光催化技术, 具有反应条件温和、无二次污染等特点^[1,2], 在降解挥发性有机污染物和持久性有机污染物方面均有良好的表现。然而, 目前光催化技术常局限于低的降解效率, 尚未达

收稿日期: 2024-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(52002198)资助

通信作者: 孙琼, 女, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 光催化材料, E-mail: sunqiong@qust.edu.cn.

到有机物降解过程中资源利用的目标。从能量角度分析,污水中的有机污染物中储存着丰富的化学能,例如:苯酚降解可释放 3 050.6 kJ/mol 的能量。如果能充分利用降解过程中产生的化学能,就可以达到水体净化和能源回收利用的双重效益。研究者提出了光催化燃料电池(photocatalytic fuel cell, PFC)装置^[3-5]。该装置以传统甲醇燃料电池和太阳能电池技术为基础^[6,7],以半导体作为电极材料,具有了光催化技术的优点,使得系统中产生的氧化自由基和光生电子的数量增加,具有优异的光电性能。PFC 装置中通常以 n 型半导体作为阳极材料,如:TiO₂、Fe₂O₃ 和 WO₃ 等纳米膜状电极,使用 p 型半导体(Cu₂O 等)或电催化剂(Pt、碳材料)作为阴极材料。阳极半导体材料吸收光能后能够迅速产生光生电子和空穴,阳极处的空穴凭借其强氧化性可以对污染物进行有效降解,电子自发移动至阴极参与还原反应,通过降解有机底物完成了光能到化学能再到电能的转化,实现了能源回收^[8,9]。近年来,有关 PFC 与芬顿(Fenton)技术相结合的可持续混合系统的研究呈逐渐增多之势。Ho 提出了一种具有 PFC 和 Fenton 反应器的四电极混合式体系^[10]。两种反应器均能实现对染料的有效降解,但 Fenton 反应存在的反应器比单一 PFC 反应器降解染料速率更快,这表明引入 Fenton 反应可以有效提升 PFC 体系的工作效率。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种典型的无机非金属半导体光催化剂材料。与传统半导体催化剂材料 TiO₂ 相比,由 C 和 N 元素组成的 g-C₃N₄ 不会释放金属元素对环境产生二次污染^[11,12]。此外,层状结构的 g-C₃N₄ 具有合适的带隙(2.8 eV),在可见光下具有较高的光催化效率^[13,14]。Sachin 等人采用水热法制备的 SiO₂/g-C₃N₄ 复合材料可以增强光吸收和电荷转移^[15],有效提高了二甲酚橙等染料的光催化降解率。Ali 等人利用声化学方法制备了 g-C₃N₄/Ce-ZnO 复合材料,并证明该复合材料具有比 Ce-ZnO 或 g-C₃N₄ 更强的光吸收能力^[16]。g-C₃N₄ 与 Ce-ZnO 之间的协同作用改善了光生电子-空穴对分离、羟基自由基浓度和可见光响应,从而进一步增强了光催化性能。

量子点敏化光催化剂在近几十年中得到了广泛的研究。半导体量子点对光催化剂的表面敏化可以提供丰富的反应位点,增加界面电荷转移,加快光生电荷的分离速度,从而提高光催化活性^[17-20]。具有合适带隙(2.3~3.3 eV)的非金属半导体碳化硅(SiC)由于其可调节的表面结构、独特的光电性能、高导热性、机械/热/化学稳定性和机械强度备受关注^[21-24]。另外,直径小于 10 nm 的 SiC 量子点具有合适的带隙、高载流子迁移率、量子尺寸效应、稳定的物理化学性质、绿色和无毒等优点,还对入射光有较强吸收,预测有良好的光敏效应^[25-27]。

本文制备了 SiC 量子点敏化石墨相 g-C₃N₄ 复合材料,并将其作为光阳极材料应用于 PFC 体系中,同时在阴极室中引入了类 Fenton 反应。借助 SiC/g-C₃N₄ 复合材料优秀的光催化活性和 Fenton 反应的强氧化性加快了染料降解和电子传输的速度,最终实现了光催化燃料电池光电转化效率的显著提高。

1 实验部分

1.1 实验试剂

叔丁醇(C₄H₁₀O, TBA)、对苯醌(C₆H₄O₂, BZQ)、乙二胺四乙酸二钠盐(C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O, EDTA-2Na)、碳化硅粉(SiC, 粒径约 40 nm)、氢氟酸(HF, 40%)、尿素(CH₄N₂O)、九水硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、Nafion117 质子交换膜、Nafion 胶购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH)购自莱阳经济开发区精细化工厂;活性艳红(X₃B, 98%)购自中国济宁染料厂;罗丹明 B(RhB, 98%)购自天津北联化学工业有限公司;亚甲基蓝(MB, 98.5%)购自天津鼎盛欣化工有限公司;硝酸(HNO₃)、硝酸钠(NaNO₃)购自国药集团化学试剂有限公司;氟掺杂 SnO₂ 透明导电玻璃(FTO)购自营口奥匹维特新能源科技有限公司;商品铂电极购自徐州正浩电子科技有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 材料制备

SiC 量子点的制备:使用 HNO₃ 和 HF 为刻蚀剂,采用蚀刻法将商品 SiC 粉末蚀刻成超微纳米晶体^[28]。在该工艺中,HNO₃ 主要用于氧化和溶解 SiC,形成相互连接的纳米结构网络,而 HF 用于去除氧化过程中形成的硅氧化物,反应式如



首先,将商品 SiC 粉末在马弗炉中在 650 °C 下煅烧 3 h,以去除粉末中的有机物质。然后,将 6 g SiC 粉末加入到由 15 mL HNO_3 和 45 mL HF 组成的蚀刻溶液中,并加热至 100 °C 蚀刻 1 h。自然冷却后,离心得到黑色沉淀。用去离子水洗涤沉淀后加入 30 mL 超纯水中,继续超声 60 min。离心并收集上层浅黄色清液,即为 SiC 量子点溶液。

g- C_3N_4 的合成:取 5 g 尿素放入研钵中,用 5 mL 超纯水浸湿研磨。取出后放入 40 °C 真空干燥箱中静置 12 h。然后放入马弗炉中升温至 550 °C 煅烧 2 h,升温速率为 5 °C/min,自然冷却后得到淡黄色 g- C_3N_4 纳米片。

SiC/g- C_3N_4 复合材料合成:将 10 mg g- C_3N_4 和 5 mL SiC 量子点溶液放入 5 mL 无水乙醇中,超声处理 20 min。将溶液进行离心处理,得到的沉淀置于鼓风干燥箱中,在 60 °C 干燥 12 h。

1.3 形貌表征

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM-6700F)表征了 SiC/g- C_3N_4 的表面形貌,并通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2100PLUS)观察 SiC/g- C_3N_4 的精细结构。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX/2500PC),扫描范围为 10°~80°,扫描速度为 15°/min,电压和电流分别设置为 40 kV 和 100 mA,以 Cu K_α 为辐射源,对样品的晶体结构进行了检测。使用比表面积及孔径分析仪(麦克仪器, ASAP2460)在 77 K 条件下对样品进行测试,通过十二点法计算样品的 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积(S_{BET})。用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi)分析样品的表面化学成分和电子结构。在紫外-可见分光光度计上(Varian CARY 500UV-VIS-NI)测量样品的吸收光谱。

1.4 光催化燃料电池的器件组装及测试

光阳极制备^[29]:取 g- C_3N_4 或 SiC/g- C_3N_4 10 mg、无水乙醇 200 μL 、Nafion 凝胶 50 μL ,超声 30 min 后得到电极浆料。将 60 μL 浆料均匀涂于 FTO 导电玻璃的导电面,120 °C 干燥 1 h 至完全固化。光催化燃料电池装置如图 1 所示。该装置由独立的两个电极室组成,中间以 Nafion117 膜间隔,其中阳极室装有冷凝水夹套和与入射光垂直的石英玻璃。

反应时,两电极室均以 50 mL、0.1 mol/L NaNO_3 水溶液作为电解液,同时在两室中分别加入不同种类有机染料(X_3B 、RhB、MB),在阴极室中加入硝酸铁(0.02 mol/L)作为 Fenton 反应的铁源,将光阳极(2.5 cm×2.5 cm)和 Pt 阴极(1 cm×1 cm)分别插入两个电极室中。反应过程中,阳极室通入氮气,阴极室通入氧气。在光照前,将电池置于暗场中静置 20 min,以实现电极对溶液中物质吸附和解吸的平衡过程。入射光由 300 W 氙灯(CELHXF300,北京中教金源科技有限公司)提供,透过石英玻璃后垂直照射在光阳极片上。每间隔一定时间,从两个电极室中各提取 2 mL 的反应溶液,利用紫外-可见光谱仪(Ocean Optics USB2000 + VIS-NIR)测定溶液的吸光度,并根据朗伯-比尔定律计算溶液中剩余染料的浓度。反应过程中同时使用电化学工作站(CHI750E,上海辰华仪器有限公司)记录电池器件的光电转换性能。

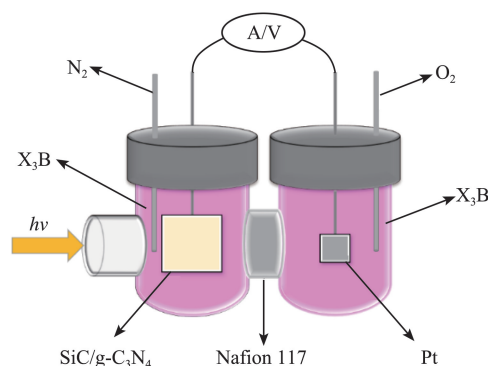


图 1 双室光催化燃料电池示意图

Fig. 1 Structure of the dual-chamber photocatalytic fuel cell

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

利用 FESEM 和 HRTEM 对样品的表现形貌和精细结构进行了表征。从图 2(a)中可以看出, SiC/g- C_3N_4 具有典型的片层结构,且表面较为粗糙。如图 2(b)所示, SiC 量子点分散均匀,可观察到 0.25 nm 的晶面间距,对应(111)晶面,粒子尺寸约为 4 nm,证实了通过刻蚀法可成功将商品 SiC 粉末蚀刻成超微纳米

晶体。从图 2(c)的 TEM 图像中可进一步观察到 SiC/ $g-C_3N_4$ 的二维片层形态。对所选区域进一步放大后,在 HRTEM 图像[图 2(d)]中可观察到所制备样品的精细结构。其中 0.33 nm 的晶格间距对应 $g-C_3N_4$ 的 (111)晶面,0.25 nm 的晶格间距对应 SiC 的 (111)晶面。另外,图 2(d)中的 SiC 粒子粒径约为 4 nm,分布相对均匀,无团聚现象,证实了 SiC 量子点在 $g-C_3N_4$ 上的成功沉积^[30]。

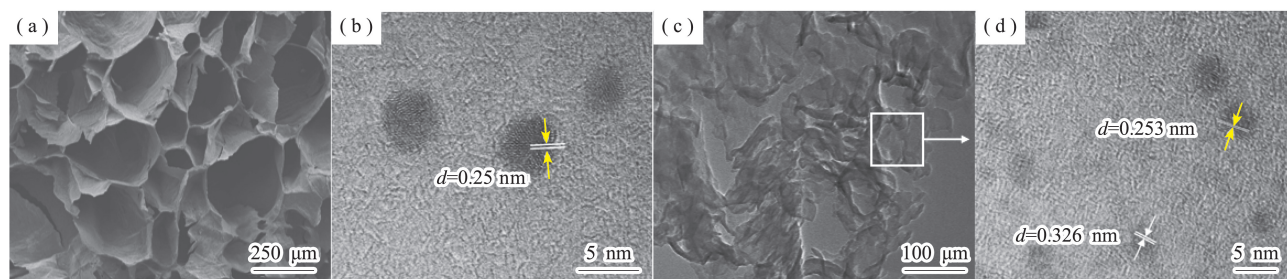


图 2 (a) SiC/ $g-C_3N_4$ 的 FESEM 图; (b) SiC 量子点的 HRTEM 图; SiC/ $g-C_3N_4$ 的 (c) TEM 图和 (d) HRTEM 图

Fig. 2 (a) The FESEM image of SiC/ $g-C_3N_4$; (b) The HRTEM image of SiC quantum dots;
(c) TEM and (d) HRTEM images of SiC/ $g-C_3N_4$

XRD 图谱进一步验证了 $g-C_3N_4$ 和 SiC/ $g-C_3N_4$ 的晶体结构。如图 3 所示, $g-C_3N_4$ 的 XRD 图谱中在 27.5° 和 13.2° 出现两个特征衍射峰,前者是主峰,对应于 $g-C_3N_4$ 的 (002)晶面,反映了类似石墨的层间堆叠特征;位于 13.2° 的衍射峰对应于 $g-C_3N_4$ 的 (100)晶面,与三芳基-s-三嗪基的面内单元有关。与 $g-C_3N_4$ 相比,SiC/ $g-C_3N_4$ 复合材料同样含有 13.2° 和 27.5° 处的两个衍射峰,但强度和宽度有所减弱,表明 SiC 量子点的加入影响了石墨碳的结构^[31,32]。由于 SiC 量子点在复合材料中含量很低,因而未能检测到 SiC 的特征衍射峰。

对于催化剂而言,较大的比表面积往往意味着能够提供更多的反应活性位点。商品 SiC、 $g-C_3N_4$ 和 SiC/ $g-C_3N_4$ 的 BET 比表面积如表 1 所示。由测试结果可知,商品 SiC 粉末($21.14 \text{ m}^2/\text{g}$)和 $g-C_3N_4$ ($65.04 \text{ m}^2/\text{g}$)的比表面积有较大差别,而 SiC 量子点与 $g-C_3N_4$ 结合后所得复合样品的比表面积并未发生明显变化($65.87 \text{ m}^2/\text{g}$),说明表面微量 SiC 量子点的修饰对 $g-C_3N_4$ 基底的孔隙结构影响不大。

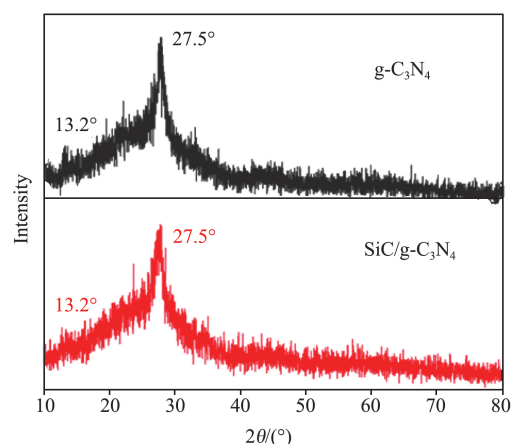


图 3 $g-C_3N_4$ 和 SiC/ $g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图

Fig. 3 The XRD patterns of $g-C_3N_4$ 和 SiC/ $g-C_3N_4$

表 1 商品 SiC、 $g-C_3N_4$ 和 SiC/ $g-C_3N_4$ 的 BET 比表面积

Table 1 BET specific surface areas of commercial SiC, $g-C_3N_4$ and SiC/ $g-C_3N_4$

Sample	Commercial SiC	$g-C_3N_4$	SiC/ $g-C_3N_4$
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	21.14	65.04	65.87

SiC 量子点和 SiC/ $g-C_3N_4$ 的表面化学组成和化学状态通过 XPS 能谱进行表征。如图 4(a)所示,两种样品的总谱中均包含 C、Si、O 三种元素,SiC/ $g-C_3N_4$ 中还包括 N 元素,其中 O 元素的信号峰是碳化硅蚀刻过程中形成的氧化物对水的吸收所致。图 4(b)中,C 1s 的特征峰位于 284.9 eV 和 288.2 eV 处,其中 284.9 eV 的峰对应于石墨碳(C—C),而 288.2 eV 的峰通常与 N—C=N sp^2 键有关,因而 SiC 量子点中未观察到该信号峰^[33]。图 4(c)中 SiC/ $g-C_3N_4$ 的 N 1s 谱可分解为三个特征峰,其中 398.7 eV 的特征峰是由 sp^2 杂化的 N 和 C 原子的键配合物(C=N—C)形成的,另外两个峰分别是 399.6 eV(N—C)和 400.9 eV(C—N)。Si 2p 的 XPS 谱如图 4(d)所示,除了 103.2 eV 的 Si—C 峰外,101.9 eV(SiO_3C)和 104.5 eV(Si—O)的特

征峰表明 Si 键与吸收水分子之间存在很强的作用力^[34]。其中 SiO_3C 信号峰仅在复合样品中出现,说明 SiC 量子点和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结合后出现了新的键合方式。

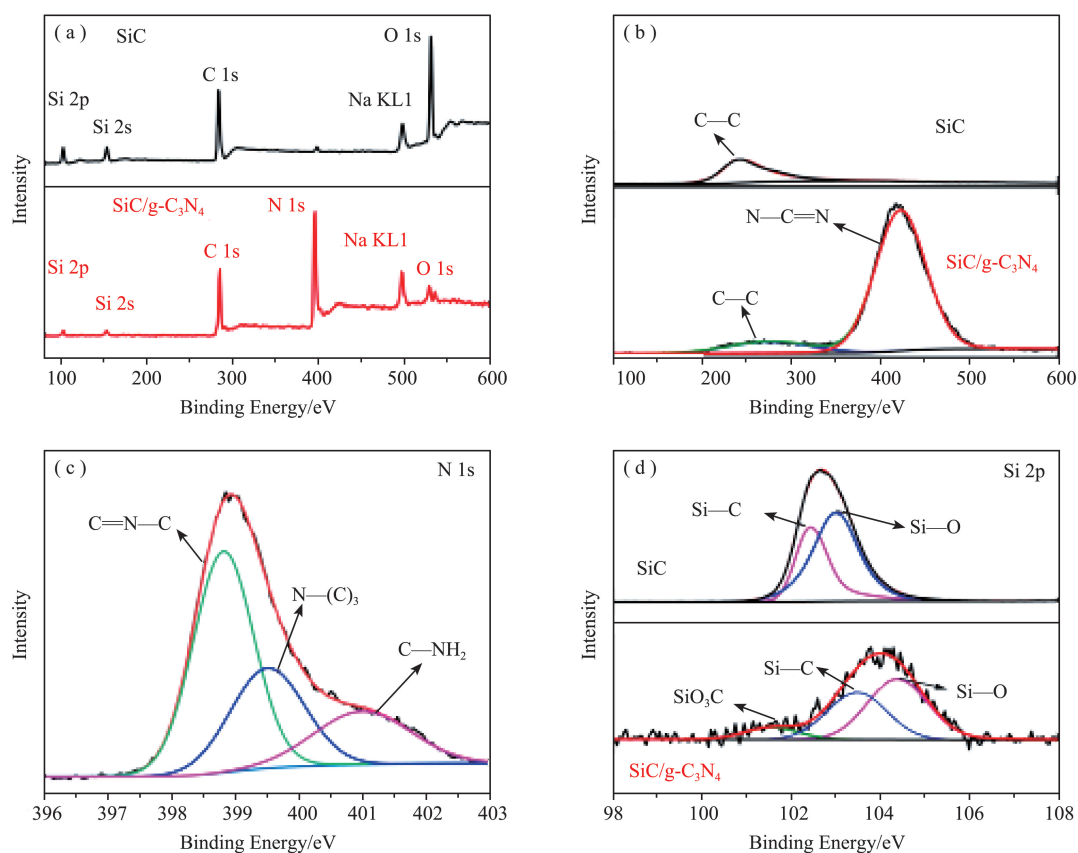


图 4 SiC 量子点和 SiC/g- C_3N_4 的 XPS 能谱图。(a) 全谱;(b) C 1s 谱;(c) N 1s 谱和(d) Si 2p 谱

Fig. 4 XPS spectra of SiC quantum dots and SiC/g- C_3N_4 . (a) The survey spectrum; (b) C 1s; (c) N 1s and (d) Si 2p

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 SiC/g- C_3N_4 的紫外-可见吸收光谱和能带分析如图 5 所示。如图 5(a)所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面沉积 SiC 量子点后,复合材料在 600~700 nm 处产生了一个微弱的可见光吸收峰。图 5(b)显示了样品的带隙值,由紫外-可见吸收光谱计算得到。SiC/g- C_3N_4 的带隙值(E_g)为 2.88 eV,与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (2.82 eV) 相比几乎没有变化,说明微量的 SiC 量子点修饰并未改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带位置。

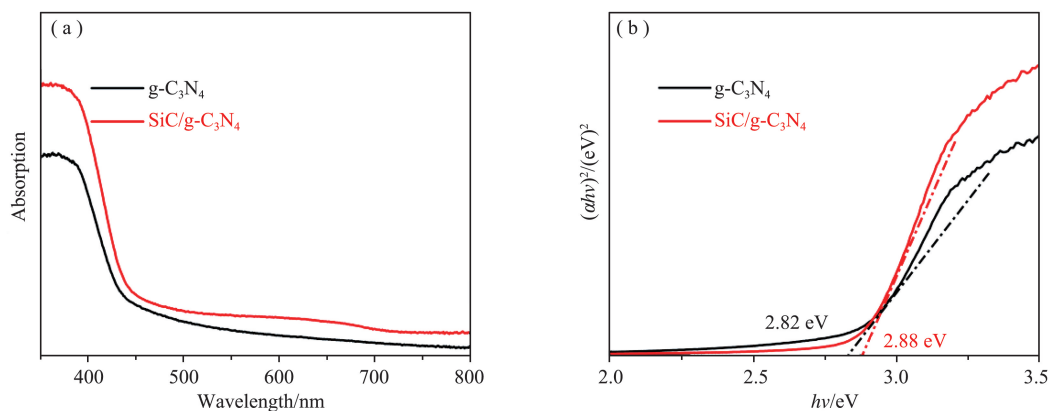


图 5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 SiC/g- C_3N_4 的(a)紫外-可见吸收光谱和(b) $(ahv)^2$ - $h\nu$ 图谱

Fig. 5 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) $(ahv)^2$ versus $h\nu$ plots of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 SiC/g- C_3N_4

莫特-肖特基曲线可用于确定材料的半导体类型和导带电位。如图 6 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 SiC/g- C_3N_4 的曲线切线斜率均为正,说明所制备的光催化剂为 n 型半导体^[35]。此外,在三个频率下测试的莫特-肖特基曲线

拟合切线总是在 $y=0$ 处相交于同一点,相交的 x 轴坐标即为半导体的平带电位^[36],而平带电位可以近似等于半导体的导带(CB),对参比电极(Ag/AgCl)校正+0.199 V后的 g-C₃N₄ 和 SiC/g-C₃N₄ 的导带位置分别为-0.67 和-0.60 V(vs. NHE)。同时,价带(VB)位置可由公式(2)求得,其中 E_{CB} 、 E_{VB} 和 E_g 分别表示半导体的导带边和价带边的电位,计算得 SiC/g-C₃N₄ 的 E_{VB} 为 2.28 V。

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

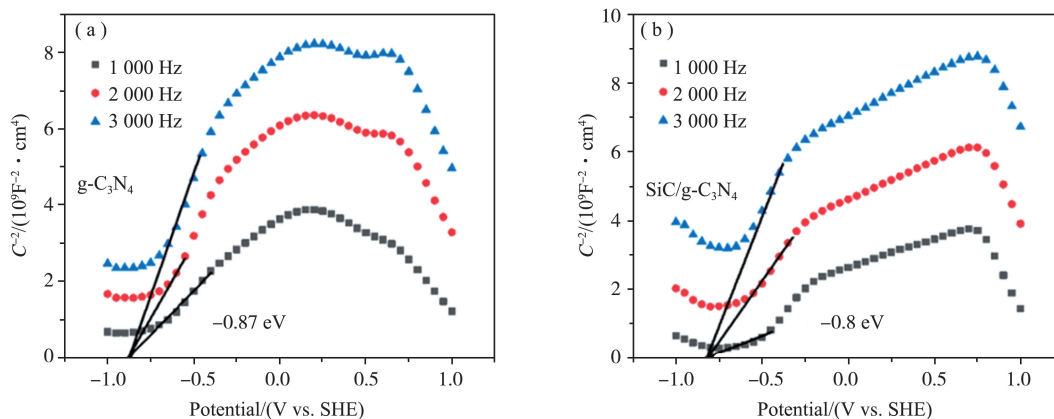


图6 不同频率下,(a) g-C₃N₄ 和(b) SiC/g-C₃N₄ 的莫特-肖特基曲线图

Fig. 6 Mott-Schottky plots of (a) g-C₃N₄ and (b) SiC/g-C₃N₄ tested at different frequencies

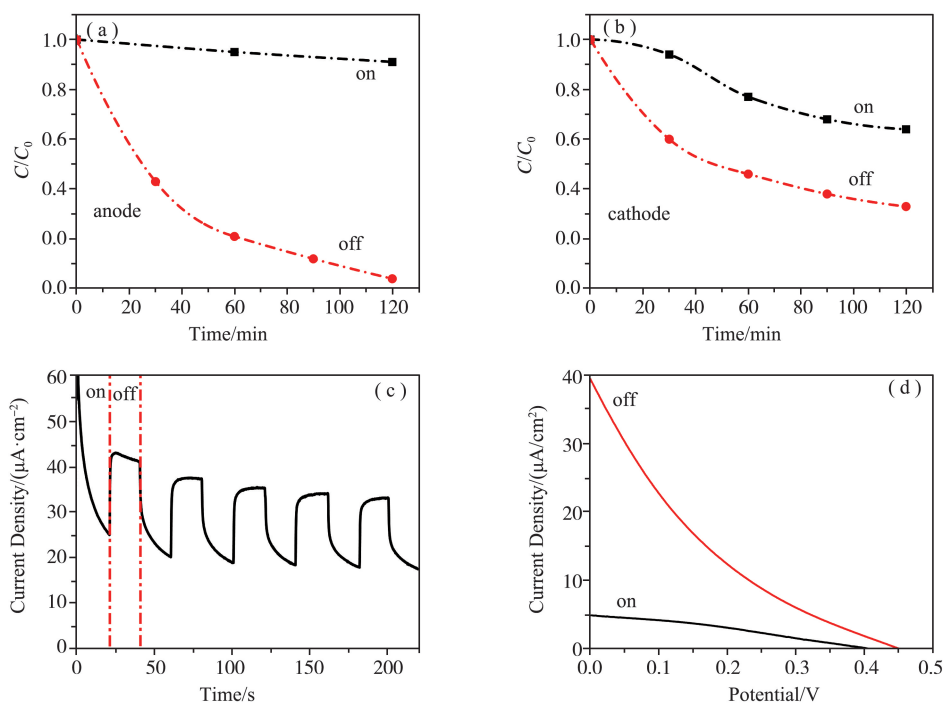


图7 X₃B在(a)阳极和(b)阴极处,在光照和黑暗条件下的降解曲线;(c) PFC的瞬态光电流密度曲线;
(d) 在光照和黑暗条件下PFC的电流密度与电压曲线

Fig. 7 Degradation curves of X₃B at (a) anode and (b) cathode under light and dark conditions; (c) Transient photocurrent density curve of PFC; (d) Current density and voltage curves of PFC under light and dark conditions

2.2 光催化燃料电池的性能测试

首先验证了光照在电池器件运行中的作用。两个电极室均以 X₃B 染料为降解底物。如图 7(a, b) 所示,当 SiC/g-C₃N₄ 阳极被可见光照射时,两个电极室中 X₃B 的浓度随时间连续降低,说明双室 PFC 可同时进行两极的独立反应。在暗场对比实验中,阳极室中 X₃B 的浓度几乎没有变化,阴极室 X₃B 浓度随时间有缓慢下降,较光照条件下慢得多,推测是由于阴极室中含有的 Fe³⁺ 本身对染料有一定氧化分解能力。因而,

光照是导致两极染料同时分解的直接条件。除废水净化作用外,光电转换也是 PFC 另一个重要作用体现。如图 7(c)所示,随着明暗场的交替,瞬时光电流密度也随之发生明显的升降变化,说明电池电流的产生是由光诱导电荷在两极间转移所致。图 7(d)为电池在明暗场中的电流-电压曲线,在黑暗中,电池也可以测得一定的电压和电流,这是由于两极溶液成分不同而形成了浓差电池。在光照下,电池的短路电流密度(J_{sc})为 $3.9 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$,约为黑暗中的 8 倍($4.9 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$),而暗场中的最大输出功率密度($2 \times 10^{-6} \text{ mW/cm}^2$)也仅为光照时($1.8 \times 10^{-5} \text{ mW/cm}^2$)的 11%,再一次确认了光照在整个体系中的必要性。

为了验证阴极 Fenton 反应对 PFC 体系的影响,设计了三组对比实验。如图 8(a, b)所示,当阴极溶液中不加入 Fe^{3+} 时,阴极染料浓度随光照时间几乎没有变化,阳极反应也明显变缓,说明 Fe^{3+} 的加入确实可以显著提高电极反应的速率。随着 Fe^{3+} 浓度的升高,两极反应速率都随之变大,推测是 Fe^{3+} 含量的增加促进了阴极 Fenton 反应,而光生电子在阴极的快速消耗同时促进了阳极室中染料的降解。当反应进行到 60 min 时,阳极室中超过 80% 的 X_3B 已经分解,此时阳极光生电子向阴极转移的效率下降,导致阴极染料降解变慢,由此证明阴极反应和阳极反应相互影响,互为补充。

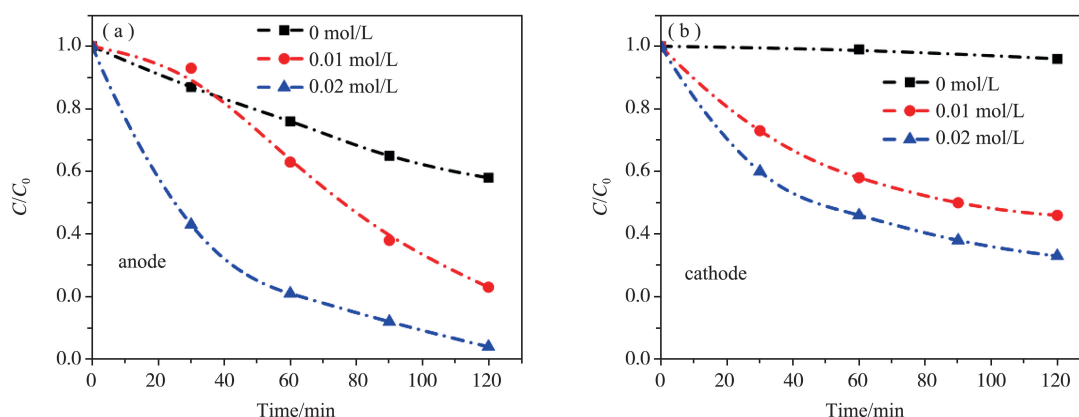


图 8 在阴极溶液中不同 Fe^{3+} 浓度下(a) 阳极染料和(b) 阴极染料的降解曲线

Fig. 8 Degradation curves of (a) anode dye and (b) cathode dye at different concentrations of Fe^{3+} in cathode solutions

通过上述实验已经证明,PFC 系统中可同时实现有机染料的降解和电能输出,因而选择合适的染料作为降解底物也是需要考虑的因素。如图 9(a, b)所示, X_3B 、RhB 和 MB(20 mg/L)在 PFC 的两极中均可得到有效的氧化降解,其中以 X_3B 降解速率最高。

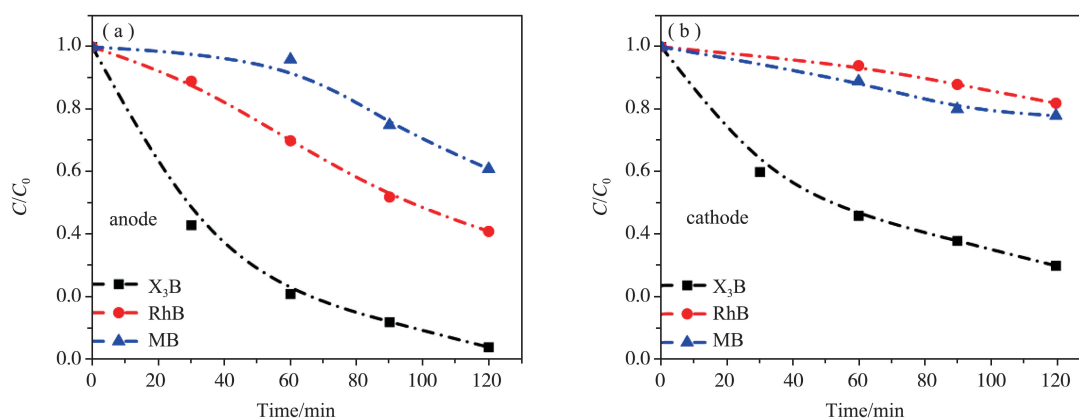


图 9 不同染料在(a) 阳极和(b) 阴极的降解曲线

Fig. 9 Degradation curves of different dyes at (a) anode and (b) cathode

进一步对比了不同阳极材料在 PFC 中的催化性能。从图 10 可以看出,当仅用空白 FTO 导电玻璃作为阳极时,阳极染料浓度几乎保持不变,阴极室中染料的少量降解推测是由 Fe^{3+} 本身的氧化反应引起的。当纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和复合材料作为阳极时,染料在两极均有不同程度的降解,而复合阳极的电池体系中两个电极室

反应速率都显著高于纯 $g-C_3N_4$ 体系。电化学测试结果如表 2 所示, SiC/ $g-C_3N_4$ 体系的短路光电流密度 ($3.9 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$) 相较于 $g-C_3N_4$ 体系 ($5.3 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$) 提升了约 8 倍, 最大输出功率密度 ($P_{\max}$, $1.8 \times 10^{-5} \text{ mW/cm}^2$) 相较于 $g-C_3N_4$ 体系 ($4.3 \times 10^{-6} \text{ mW/cm}^2$) 提升了约 4 倍。因此, 证实了 SiC 量子点在 $g-C_3N_4$ 表面的沉积确实可有效提高 PFC 系统中电荷迁移效率, 从而改善电池性能。

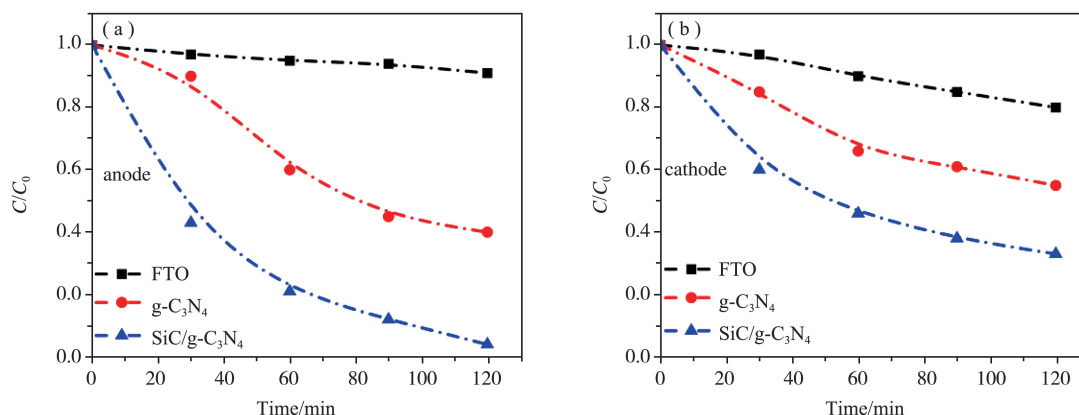


图 10 使用不同阳极材料时, (a) 阳极染料和 (b) 阴极染料降解曲线

Fig. 10 Degradation curves of (a) anode dye and (b) cathode dye when different anode materials are used

表 2 不同阳极材料时光催化燃料电池的电化学性能测试

Table 2 Electrochemical performance test of photocatalytic fuel cells catalyzed by different anode materials at different times

Anode material	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$P_{\max}/(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$
$g-C_3N_4$	5.3×10^{-6}	0.82	4.3×10^{-6}
SiC/ $g-C_3N_4$	3.9×10^{-5}	0.45	1.8×10^{-5}
FTO	6.5×10^{-6}	0.80	8.0×10^{-7}

为了验证 PFC 系统在长期运行过程中的稳定性, 进行了三次循环实验, 每次循环结束后在电池两极室更换为初始浓度相同的 X_3B 溶液。从图 11 可以看出, 在三个循环过程中, 两个电极室中的 X_3B 都能得到比较快速而彻底的降解, 说明 SiC/ $g-C_3N_4$ 作为光阳极在 PFC 体系中具有较好的稳定性。

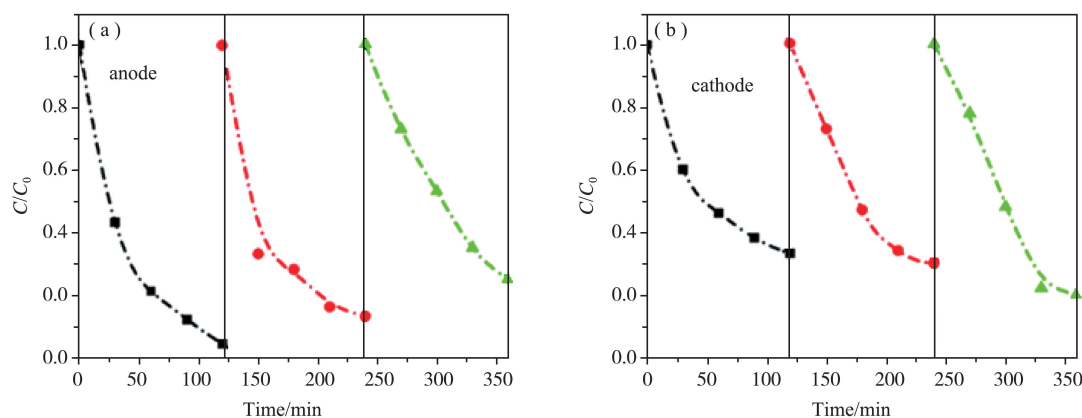


图 11 (a) 阳极室中和 (b) 阴极室中 X_3B 的循环降解曲线

Fig. 11 Cyclic degradation curves of X_3B in (a) anode chamber and (b) cathode chamber

2.3 光催化燃料电池的机理探讨

根据普遍认可的光催化反应机理, 在阳极室中, $g-C_3N_4$ 被入射光子激发后产生光生空穴 (h^+) 和电子 (e^-), h^+ 留在价带, e^- 离开价带跃迁到导带。 h^+ 具有较强的氧化性 (2.28 eV), 可将吸附于阳极染料降解。同时, SiC/ $g-C_3N_4$ 导带的光生电子通过外部电路到达阴极, 随后被 O_2 捕获以产生 $\cdot O_2^-$ 等活性物种, 酸性条件下进而生成 H_2O_2 , 同时在两极之间产生电位差。当阴极室中含有 Fe^{3+} 时, 可以和 H_2O_2 发生 Fenton 反

应,产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种都可以实现有机污染物的有效降解。为了更好的论证两极反应机理,将不同自由基淬灭剂分别添加到两极室中,向阳极室加入 EDTA-2Na(0.01 mol/L)用于淬灭 h^+ ,向阴极室加入叔丁醇(0.05 mol/L)和对苯醌(0.001 mol/L)用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。如图 12(a)所示,根据降解反应计算所得的一级反应动力学常数(k_{app}),加入空穴淬灭剂后阳极 k_{app} 值从 0.026 min^{-1} 降至 0.0017 min^{-1} ,下降幅度达 93%,即降解反应几乎不发生,说明阳极反应确实以空穴氧化为主导[反应式(3)和(4)]。如图 12(b)所示,阴极加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂后 k_{app} 值都有明显下降(0.0089 min^{-1} 对应降至 0.0012 min^{-1} 和 0.0031 min^{-1}),降幅分别为 86%和 66%,即 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 这两种自由基都参与了阴极反应,其中 $\cdot\text{OH}$ 的验出进一步证实了此推测,即阴极室中发生了 Fenton 反应。阴极的主要反应如反应式(5)~(10)所示。

阳极发生的反应:



阴极发生的反应:

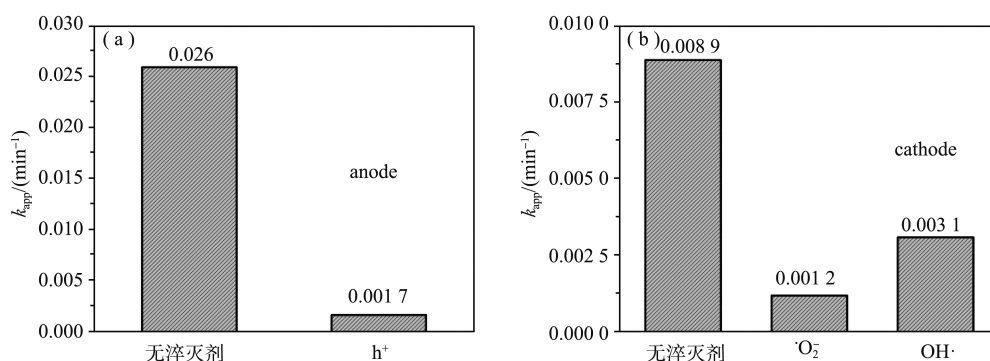


图 12 (a) 阳极和 (b) 阴极添加淬灭剂前后, X_3B 降解的 k_{app} 值柱状图

Fig. 12 Histogram of k_{app} value of X_3B degradation in anode before and after adding quencher to (a) anode and (b) cathode

3 结论

采用化学蚀刻方法制备了纳米级 SiC 量子点,并将其沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上,作为阳极材料组装了双室 PFC 体系。当 Fenton 反应引入到 PFC 系统的阴极室后,不同的染料可以在两个独立的电极室中同时降解,同时向外输出电能,实现了该器件的复合功能性。结合 SiC 量子点独特的量子约束效应,使得 SiC/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料在 PFC 体系中表现出优异的性能,电极反应速率和光电转化能力相比于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 都有了显著提高。通过新型阳极材料的设计和器件优化,PFC 能同时达到去除水中污染物和发电的双重目的,具有重要的研究意义和应用前景。

参 考 文 献

- [1] WU Y, ZHONG L, YUAN J, et al. Photocatalytic optical fibers for degradation of organic pollutants in wastewater: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19: 1335-1346.

- [2] 龙腾文,王智皓,何颖超,等. 光催化燃料电池中污染物净化与重金属还原的协同作用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(6): 48-56.
- [3] KANEKO M, NEMOTO J, UENO H, et al. Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and $\cdot\text{O}_2^-$ reducing cathode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(2): 336-340.
- [4] CHEN H, LI D, LI X, et al. Adsorption and photoelectrocatalytic characteristics of organics on TiO₂ nanotube arrays[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16: 3907-3914.
- [5] CHEN Q, LI J, LI X, et al. Visible-light responsive photocatalytic fuel cell based on WO₃/W photoanode and Cu₂O/Cu photocathode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11451-11458.
- [6] OSMAN M H, SHAH A A, WALSH F C. Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. part I: enzymatic cells[J]. *Bio-sensors and Bioelectronics*, 2011, 26(7): 3087-3102.
- [7] XU L, ZHAO Y, DOHERTY L, et al. The integrated processes for wastewater treatment based on the principle of microbial fuel cells: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(1): 60-91.
- [8] ZHANG J Y, ZHONG D J, XU Y L, et al. BaTiO₃/Fe₂O₃/MoS₂/Ti photoanode for visible light responsive photocatalytic fuel cell degradation of rhodamine B and electricity generation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1303: 137530.
- [9] MA X, DU H, TAN M, et al. Photocatalytic fuel cell with cathodic P-BiVO₄/CQDs and anodic WO₃ for efficient Cr(VI) reduction and stable electricity generation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126644.
- [10] NORDIN N, HO L N, ONG S A, et al. Hybrid system of photocatalytic fuel cell and Fenton process for electricity generation and degradation of reactive black 5[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 177: 135-141.
- [11] AZHAR A, BASIT M, MEHMOOD W, et al. Synchronized wet-chemical development of 2-dimensional MoS₂ and g-C₃N₄/MoS₂ QDs nanocomposite as efficient photocatalysts for detoxification of aqueous dye solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130581.
- [12] HUANG H, JIANG L, YANG J, et al. Synthesis and modification of ultrathin g-C₃N₄ for photocatalytic energy and environmental applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 173: 113110.
- [13] YU H, XU S, ZHANG S, et al. In-situ construction of core-shell structured TiB₂-TiO₂@g-C₃N₄ for efficient photocatalytic degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579: 152201.
- [14] YANG B, HAN J, ZHANG Q, et al. Carbon defective g-C₃N₄ thin-wall tubes for drastic improvement of photocatalytic H₂ production[J]. *Carbon*, 2023, 202: 348-357.
- [15] SHORAN S, SHARMA A, CHAUDHARY S. Visible light enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants with SiO₂/g-C₃N₄ nanocomposite for environmental applications[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 98732-98746.
- [16] RASHTIZADEH A, DELNAVAZ M, SAMADI A, et al. Photodegradation of POPs-containing wastewater using sunlight driven Ce-doped-ZnO/g-C₃N₄ photocatalyst: optimization, and cost-efficiency analysis[J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 811: 140253.
- [17] MATHUR A, DUTTA S B, PAL D, et al. High efficiency epitaxial-graphene/silicon-carbide photocatalyst with tunable photocatalytic activity and bandgap narrowing[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(19): 1600413.
- [18] SONG T, ZHANG X, WEI Y, et al. N-Cdots-decorated TiO₂(B)/anatase microspheres with high photocatalytic performance in visible light[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59): 31129-31140.
- [19] HU Q, JI M, DI J, et al. Ionic liquid-induced double regulation of carbon quantum dots modified bismuth oxychloride/bismuth oxybromide nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 519: 263-272.
- [20] YUAN Y, JIN N, SAGHY P, et al. Quantum dot photocatalysts for organic transformations[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(30): 7180-7193.
- [21] CHANG F, ZHENG J, WANG X, et al. Heterojunctioned non-metal binary composites silicon carbide/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 75: 183-192.
- [22] QI M, LI M, ZHAO L. One-step fabrication of photoluminescent SiC quantum dots through a radiation technique[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(31): 13301-13307.
- [23] MASSON R, KELLER V, KELLER N. β -SiC alveolar foams as a structured photocatalytic support for the gas phase photocatalytic degradation of methylethylketone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, 2015, 170-171: 301-311.
- [24] WANG B, WANG Y, LEI Y, et al. Mesoporous silicon carbide nanofibers within situ embedded carbon for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production[J]. *Nano Research*, 2016, 9(3): 886-898.
- [25] KULKARNI S, VELISO V K, TAVARES F, et al. Silicon carbide in catalysis: from inert bed filler to catalytic support and multi-functional material[J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2022, 65(1): 174-237.

- [26] LIU X, YANG Y, LI H, et al. Visible light degradation of tetracycline using oxygen-rich titanium dioxide nanosheets decorated by carbon quantum dots[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127259.
- [27] YANG J, FENG J, LI W, et al. A resource-utilization way of the waste printed circuit boards to prepare silicon carbide nanoparticles and their photocatalytic application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 640-648.
- [28] JIA R, GUI Q, SUI L, et al. Active sites provided by the surface autocatalytic effect and quantum confinement for stable and efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(26): 14768-14774.
- [29] YU H B, XUE Y A, LIANG S, et al. Preparation of a Z-system photocatalyst (oxygen-doped carbon nitride/nitrogen-doped carbon dots/bismuth tetroxide) and its application in a photocatalytic fuel cell[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 432: 114077.
- [30] HE Y C, SUN Q, SUN L K, et al. Design and mechanism insight on SiC quantum dots sensitized inverse opal TiO₂ with superior photocatalytic activities under sunlight[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 17(12): 1913-1924.
- [31] FU J, CHANG B, TIAN Y, et al. Novel C₃N₄-CdS composite photocatalysts with organic-inorganic heterojunctions: in situ- synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 3083-3090.
- [32] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 10397-401.
- [33] LI X, ZHANG J, HUO Y, et al. Two-dimensional sulfur-and chlorine-codoped g-C₃N₄/CdSe-amine heterostructures nanocomposite with effective interfacial charge transfer and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119452.
- [34] ZOU J P, WANG L C, LUO J, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic H₂ evolution of a metal-free g-C₃N₄/graphene quantum dots hybrid photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 103-109.
- [35] SUN Q, ZHANG B, HE Y, et al. Design and synthesis of black phosphorus quantum dot sensitized inverse opal TiO₂ photonic-crystal with outstanding photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155442.
- [36] LEI J, CHEN B, LV W J, et al. An inverse opal TiO₂/g-C₃N₄ composite with a heterojunction for enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3486-3495.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 69 页)

- [14] TAUSTA S L, BERBASOVA T, PEVERELLI M, et al. The fluoride transporter FLUORIDE EXPORTER (FEX) is the major mechanism of tolerance to fluoride toxicity in plants¹[J]. *Plant Physiology*, 2021, 186(2): 1143-1158.
- [15] JOHNSTON N R, CLINE G, STROBEL S A. Cells adapt to resist fluoride through metabolic deactivation and intracellular acidification [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2022, 35(11): 2085-2096.
- [16] MAO Y, JIANG L, XIAN P, et al. Hydrothermal synthesis and tunable up-conversion white luminescence properties of KSc(MoO₄)₂: Ln³⁺ (Ln=Yb, Er, Tm and Ho) crystals[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(19): 3361-3370.
- [17] NEERAJ S, KIJIMA N, CHEETHAM A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO₄)_{2-x}(MoO₄)_x: Eu³⁺ (M=Gd, Y, Bi)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 387(1-3): 2-6.
- [18] WANG D, LIANG Y, WANG Z, et al. Hydrothermal synthesis of Eu³⁺-doped BaMoO₄ fluorescent probe for the selective detection of Fe³⁺ ions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(35): 16951-16958.
- [19] SHI P F, HU H C, ZHANG Z Y, et al. Heterometal-organic frameworks as highly sensitive and highly selective luminescent probes to detect I⁻ ions in aqueous solutions[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(19): 3985-3988.
- [20] MA T, ZHAO X, MATSUO Y, et al. Fluorescein-based fluorescent porous aromatic framework for Fe³⁺ detection with high sensitivity [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(8): 2327-2332.
- [21] 王冬梅, 杨骏, 胡珊珊. TbCl₃ 对水中 Fe³⁺ 的检测[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(5): 31-35.
- [22] CHEN Z E, ZANG X F, ZHANG H. An ethyl thioglycolate-based chemosensor: spectrophotometric detection of Fe³⁺ and fluorometric detection of Hg²⁺ with high selectivity[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 260: 119955.

(责任编辑:蒲锡鹏)