文章编号：1001-3555(2016)03-0269-07

可见光驱动制备 Fe/g-C_3N_4 复合催化剂及其产氢研究

何　平[1,2]，陈　勇，傅文甫[1*]
(1. 中国科学院理化技术研究所，北京 100190；2. 中国科学院大学，北京 100049)

摘要：利用荧光素作为光敏剂，三乙醇胺(TEOA)作为牺牲剂，在大于 420 nm 的 LED 灯照射下，3 价铁离子光催化还原生成零价铁纳米粒子分散在二维 g-C_3N_4 片上，并伴随着光催化分解水产氢，催化产氢效率达到 5.97 μmol·h^{-1}. 光催化反应 48 h 后，催化活性没有明显降低.

关键词：氮化碳；铁纳米粒子；光催化；氢
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

光催化分解水产氢是解决当前人类面临的能源与环境问题的重要途径之一[1-2]. 开发高效、廉价、稳定且具有可见光响应的催化剂对于其实际应用具有重要意义[3]. 近年来，已经有很多具有可见光响应的光催化体系见诸报道，如 CdS-Pt/TiO_2[4]，$Sm_2Ti_2S_2O_5$[5]，Pt/$ZnIn_2S_4$[6]，N 掺杂的 TiO_2[7]，NiS/CdS[8]等. 在异相光催化反应中通过引入石墨烯来提高催化剂的分散性和增加电子传输效率，进而提高整个催化体系催化活性的工作也有报道[9-10].

石墨相氮化碳(g-C_3N_4)具有良好的化学惰性、热稳定性以及生物兼容性等. g-C_3N_4 是一种有机半导体材料，禁带宽度约 2.7 eV，具有合适的导带价带位置，在光催化领域有着诱人的应用前景[11]. 但是纯的 g-C_3N_4 的光催化产氢效率却很低，需要通过对 g-C_3N_4 本身的改性[12-17]、负载助催化剂等[18-23]方法来提高其光催化效率. Wang 等[12]发现高比表面积的中孔 g-C_3N_4 产氢效果是普通 g-C_3N_4 的 10 倍，其它方法如通过设计合适的多孔结构[13-16]，掺杂[24-28]，与金属耦合等[29-33]均能提高 g-C_3N_4 的光催化性能. 但在上述工作中大多使用贵金属铂(Pt)作为助催化剂，这在一定程度上限制了其大规模应用，所以寻找廉价的助催化剂代替 Pt 具有重要意义. 染料敏化已成功应用于宽带隙半导体(TiO_2，ZnO 等)催化体系中，使其吸光范围向长波长方向移动[34]. 最近，也有一些工作利用染料敏化 g-C_3N_4，成功的提高了其催化活性[35-39].

最近，我们课题组[40-41]发现用荧光素作为光敏剂可以原位光催化还原 Ni^{2+}、Fe^{3+} 至 Ni^0、Fe^0 纳米粒子，并伴随着高效产氢. 考虑到之前基于 g-C_3N_4 光催化产氢的工作中大多使用 Pt 等贵金属作助催化剂，于是我们尝试用光催化还原的方法将铁纳米粒子负载在 g-C_3N_4 上，结果表明，将铁纳米粒子负载在 g-C_3N_4 上后，催化产氢效率达到 5.97 μmol·h^{-1}，而且新的催化体系光照 48 h 后，催化活性没有明显降低.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

g-C_3N_4 的制备：将 5 g 双氰胺加入到坩埚中，置入马弗炉中以 2 ℃/min 从室温加热至 550 ℃，并保持 4 h，冷却至室温后研磨得到淡黄色粉末.

Fe/g-C_3N_4 的制备：于 18 mL 试管中依次加入一定量 C_3N_4，$FeCl_3$，荧光素(Fluorescein，Fl)，1 mL 三乙醇胺(TEOA)，9 mL 水，超声. 通氩气(Ar)30 min 后使用 3 W LED 光照 4 h，离心后依次用去离子水、乙醇各洗涤 3 次，真空干燥得到灰色粉末.

1.2 催化剂的表征

样品的结构用粉末 X 射线衍射(XRD，Bruker D8 Focus)进行表征. 紫外-可见光漫反射光谱(UV-

收稿日期：2016-03-14；**修回日期**：2016-04-21.
基金项目：国家重点基础研究发展计划(973 计划：2013CB834804，2013CB632403)(This work was supported by National Key Basic Research Program of China (973 Program2013CB834804 and 2013CB632403)).
作者简介：何平(1989-)，男，博士生(He ping(1989-)，male，PhD candidate).
* 通讯联系人，傅文甫，E-mail：fuwf@mail.ipc.ac.cn.

Vis DRS)以 $BaSO_4$ 为参比在 Hitachi UV-3010 紫外-可见光谱仪上记录. 透射电子显微镜(TEM)测试在 JEM 2100F 上进行, 加速电压为 200 kV.

1.3 光催化剂产氢反应

于 18 mL 试管中依次加入一定量 g-C_3N_4, $FeCl_3$, 荧光素(Fluorescein), 1 mL 三乙醇胺(TEOA), 9 mL 水, 超声. 通氩气(Ar)30 min 后密封, 在室温下使用 3W LED(波长大于 420 nm)光照、搅拌. 体系中产生的氢气用气相色谱(GC-14C)检测, 5 Å 分子筛柱(3 m×2 mm), TCD 检测器, 采用外标法测量.

2 结果与讨论

如图 1a 所示, g-C_3N_4 在 469 nm 左右有一个明显的吸收带边, 对应的带隙约 2.7 eV. 在我们的体系中, 因为荧光素光敏剂的存在, 一部分荧光素吸附在 g-C_3N_4 表面上, 使其吸收边拓展至 550 nm. 如图 1b 所示, g-C_3N_4 和 Fe/g-C_3N_4 样品在 27.4°和 13.0°处出现两个明显的衍射峰, 分别对应于石墨相氮化碳的(002)和(100)晶面, 在 Fe/g-C_3N_4 样品中并没有发现新峰, 这是由于在 Fe/g-C_3N_4 样品中 Fe 的含量仅为 0.15%(如图 2d 所示).

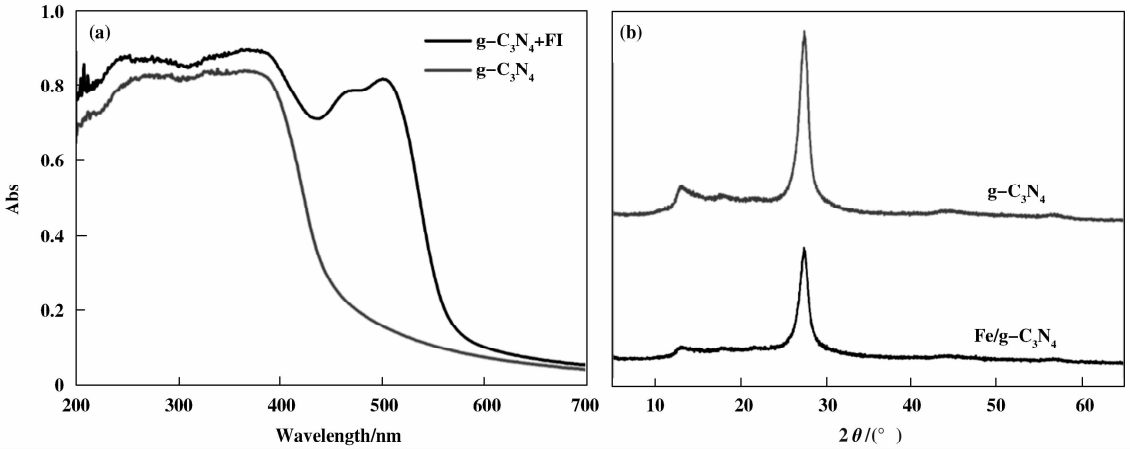

图 1 a. g-C_3N_4 和 g-C_3N_4+Fl 的紫外-可见漫反射光谱; b. g-C_3N_4 和 Fe/g-C_3N_4 的 XRD 图

Fig. 1 a. Diffuse reflectance absorption spectra of g-C_3N_4 and g-C_3N_4+Fl; b. XRD patterns of g-C_3N_4 and Fe/g-C_3N_4

如图 2a 所示, g-C_3N_4 为片状结构, 在 Fe/g-C_3N_4 样品中(图 2b), g-C_3N_4 保持了它的二维结构, 并且在 g-C_3N_4 上生成了铁纳米粒子, 其直径大约为 6 nm. 当没有 g-C_3N_4 存在时, 在相同条件下, 光还原制备的 Fe 纳米粒子直径为 20 nm 左右[41]. 因此, g-C_3N_4 的存在, 有效降低了铁纳米粒子的尺寸, 阻止了铁纳米粒子聚集. 高分辨 TEM 图片显示铁纳米粒子晶格间的距离为 0.205 nm(图 2c), 这与 α-Fe(110)面的间距相符合[42]. SEAD 衍射图也证实了生成的纳米粒子单晶的形态[43]. 上述实验数据表明我们成功的制备了 Fe/g-C_3N_4 复合催化剂.

在光催化的过程中, pH 通常会影响光敏剂的激发态性质, 从而进一步影响光敏剂和催化剂之间的电子转移[3], 因此我们首先考察了 pH 值对体系催化活性的影响. 我们对 pH 值从 0.5 ~ 13 范围内的催化体系进行实验(图 3a), 发现最佳的产氢 pH 值是 11. 根据我们先前的报道[33], Fe^{3+}是原位光催化还原生成 Fe 纳米粒子的前躯体, Fe^{3+}的浓度会影响整个催化体系的产氢速率, 我们在 Fe^{3+}的浓度为 0 ~ 7.5×10^{-2}mg/mL 范围内(图 3b), 发现随着加入到体系中 Fe^{3+}浓度的增加, 产氢的速率和量都有明显提高, 当继续增加 Fe^{3+}浓度至 40×10^{-2} mg/mL 时, 产氢速率和产氢量都会降低, 这可能是由于 Fe^{3+}原位光还原至 Fe 纳米粒子的过程中消耗了过多的牺牲剂 TEOA, 使得接下来的光催化产氢过程中牺牲剂减少. g-C_3N_4 在该催化体系中主要起到分散 Fe 纳米粒子的作用, 如图 3c 所示, 在 0 ~ 0.3 mg/mL 范围内, 随着 g-C_3N_4 量的增加, 体系产氢速率和产氢量都有明显增加, 当再增加 g-C_3N_4 量的时候, 产氢的速率则开始下降, 这可能是由于大量的 g-C_3N_4 阻碍了荧光素的光吸收, 不利于后续的产氢反应.

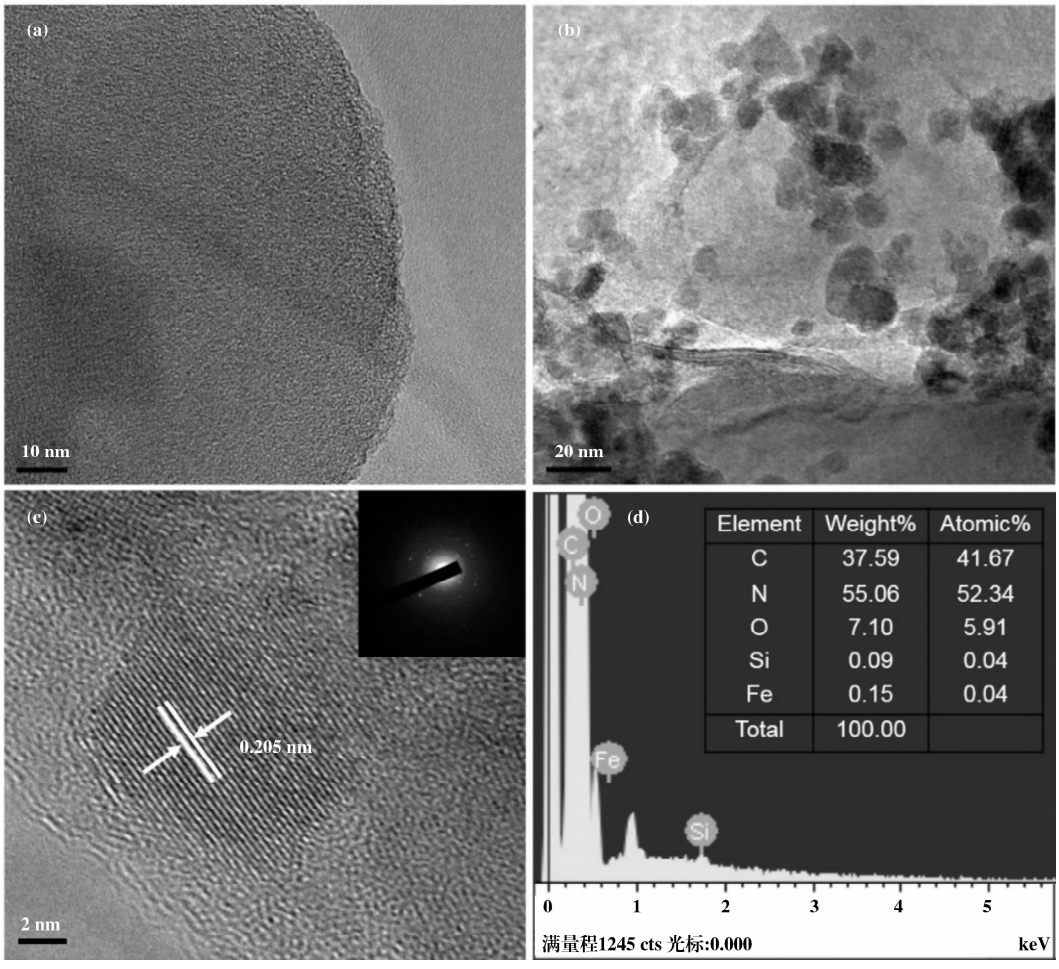

图 2 a. g-C_3N_4 的 TEM 图；b. Fe/g-C_3N_4 的 TEM 图；c. Fe/g-C_3N_4 的 HRTEM 图，内插图是 SEAD 衍射图；d. Fe/g-C_3N_4 的 EDX 图

Fig. 2 a. TEM image of g-C_3N_4; b. TEM image of Fe/g-C_3N_4; c. HRTEM image of Fe/g-C_3N_4, inset, SEAD image; d. EDX of Fe/g-C_3N_4

荧光素(Fl)在 Fe^{3+} 原位光还原成 Fe 纳米粒子的过程以及后续的光催化产氢的过程中均充当光敏剂的角色，如图 3d 所示，在整个 20 h 的光照过程中，Fl 为 1 mg/mL 时体系产氢的速率和量都大于其他浓度的体系. 增加光敏剂的浓度一般可以增加体系的吸光效果，促进催化效率的提高，而当光敏剂浓度增加到一定程度时，再增加浓度反而会降低体系的吸光度，光敏剂分子之间发生碰撞猝灭，从而降低了产氢的效率. 最终的优化条件是：1 mg/mL 荧光素，0.3 mg/mL g-C_3N_4，0.075 mg/mL $FeCl_3$，TEOA 和 H_2O 体积比为 1∶9，pH 值为 11.

我们在上述优化条件下进行了控制实验(图 4). 光照 24 h，当体系中没有牺牲剂 TEOA 或者没有荧光素时，几乎检测不到氢气的产生，这说明牺牲剂 TEOA 是产氢的必要条件，同时也说明 g-C_3N_4 被光激发形成的导带电子能量不能够完成 Fe^{3+} 还原成 Fe 纳米粒子这一过程，而 g-C_3N_4 自身可能由于产氢量太少而没被检测到. 当体系中没有 Fe^{3+} 时，24 h 内的平均产氢速率仅为 0.22 μmol·h^{-1}，这主要是由于没有助催化剂的存在，g-C_3N_4 导带上的电子不能够被及时转移. 当体系中没有 g-C_3N_4 时，24 h 内的平均产氢速率为 1.28 μmol·h^{-1}. 而当 Fe^{3+}、荧光素 Fl、g-C_3N_4、TEOA 同时存在时，该体系在 24 h 内的平均产氢速率为 5.97 μmol·h^{-1}，是没有 Fe^{3+} 存在时的 27 倍，是没有 g-C_3N_4 存在时 4.7 倍，这说明原位光还原生成的 Fe/ g-C_3N_4 复合催化剂具有很好的催化产氢活性.

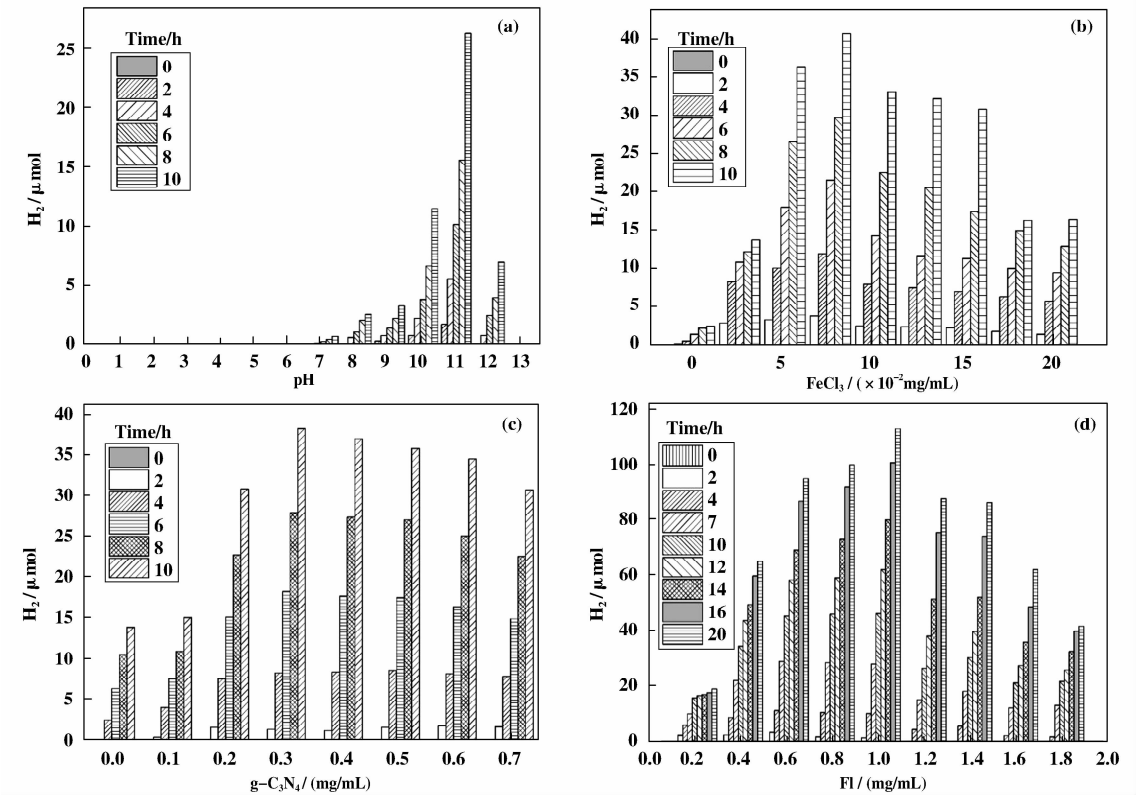

图 3 不同条件对催化体系产氢活性的影响

Fig. 3 H_2 evolution under different reaction conditions

(a) H_2 evolution at various pH values, containing Fluorescein (1 mg/mL), g-C_3N_4(0.4 mg/mL), $FeCl_3$(0.1 mg/mL) in TEOA/H_2O (1∶9 v-v); (b) H_2 evolution as a function of $FeCl_3$ concentrations, containing Fluorescein (1 mg/mL), g-C_3N_4(0.4 mg/mL), in TEOA/H_2O (1∶9 v-v) at pH 11; (c) H_2 evolution as a function of g-C_3N_4 concentrations, containing Fluorescein (1 mg/mL), $FeCl_3$(0.075 mg/mL) in TEOA/H_2O (1∶9 v-v) at pH 11; (d) H_2 evolution as a function of Fluorescein concentrations, containing g-C_3N_4(0.3 mg/mL), $FeCl_3$ (0.075 mg/mL) in TEOA/H_2O (1∶9 v-v) at pH 11.

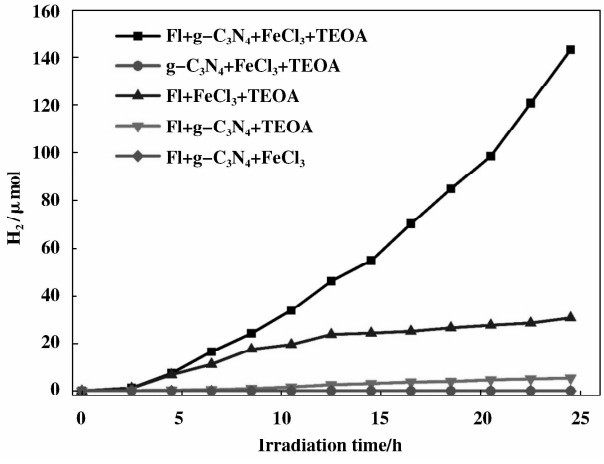

图 4 产氢控制实验(优化条件下)

Fig. 4 Control experiment of H_2 evolution under the optimized conditions

我们进一步考察了在最优条件下催化体系的稳定性(图 5). 我们发现最开始的 2 h 产氢速率较之后的要低, 这是因为前 2 h 内需要完成 Fe^{3+}原位光还原成 Fe 纳米粒子这一过程, 这也符合我们之前的研究[32-33]. 经过四轮循环实验, 该催化体系的产氢速率并没有发生明显的下降, 这说明该催化体系具有较好的稳定性.

通过控制实验以及结合我们之前的研究, 我们提出了如图 6 所示的光催化产氢机理. 首先荧光素(Fl)吸收可见光后形成激发态 Fl^*[44](过程 1), 反应体系中的 Fe^{3+}被原位光催化还原为 Fe 纳米粒子负载在 g-C_3N_4 上, Fl^* 转移电子给 g-C_3N_4 的导带[45], 自身被氧化为 Fl^+(过程 2), g-C_3N_4 上的电子再传递给 Fe 纳米粒子(过程 3), 然后电子与质

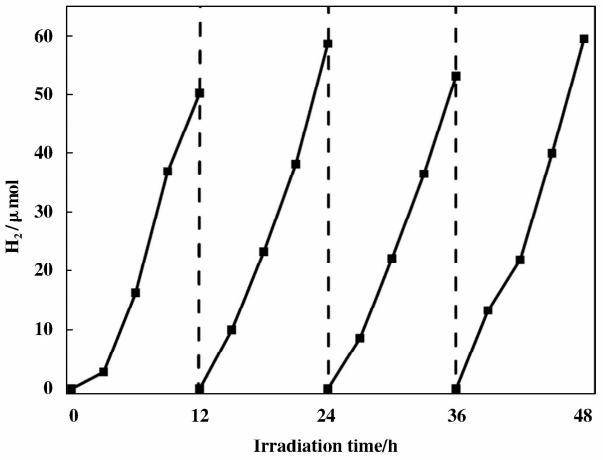

图 5 催化剂稳定性测试

Fig. 5 Stable H_2 evolution from water containing Fluorescein (1 mg/mL), g-C_3N_4 (0.3 mg/mL), $FeCl_3$ (0.075 mg/mL) in TEOA/H_2O (1∶9 v-v) at pH 11, the reaction was continued for 48 h, with evacuation every 12 h (dashed line)

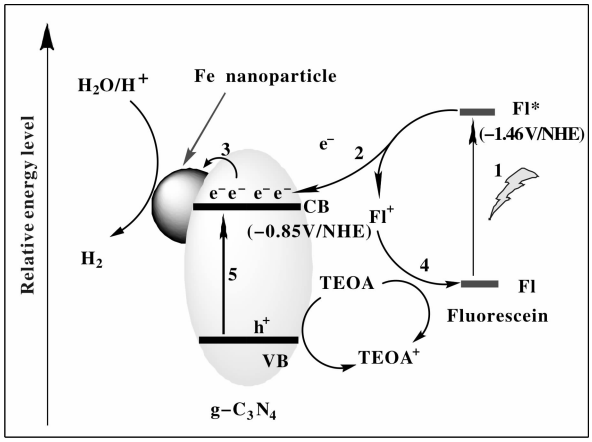

图 6 可见光催化 Fe/g-C_3N_4 催化剂产氢的机理

Fig. 6 Proposed photocatalytic mechanism for H_2 evolution over Fl-g-C_3N_4/Fe photocatalyst under visible light irradiation

子结合形成 H_2. 同时，氧化态的荧光素(Fl^+)获得 TEOA 提供的电子返回基态(过程 4)，从而形成一个完整的水还原产氢的过程. 另外，g-C_3N_4 也能被激发形成电子空穴对，价带电子直接转移给 Fe 纳米粒子产生氢气(过程 5)，导带空穴被 TEOA 猝灭.

3 结论

我们成功的利用可见光将廉价的 Fe^{3+} 原位还原成 Fe 纳米粒子负载在 g-C_3N_4 上，形成 Fe/g-C_3N_4 复合催化剂. 以荧光素作为光敏剂，三乙醇胺(TEOA)作为牺牲剂，以 Fe/ g-C_3N_4 为催化剂，催化产氢效率在 24 h 内达到 5.97 μmol h^{-1}，是没有 Fe^{3+} 存在催化体系效率的 27 倍，且光照 48 h 后，催化效率没有明显降低，说明该催化体系具有很好的稳定性.

参考文献：

[1] Arthur J E, Daniel G N. Hydrogen production by molecular photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 2007, **107** (10): 4022-4047.

[2] Frank E O. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, **42**(6): 2294-2320.

[3] Chen X, Shen S, Samuel S M, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(11): 6503-6570.

[4] Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Li Yue-xiang(李越湘), *et al.* Preparation of CdS-Pt/TiO_2 composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation(复合光催化剂 CdS-Pt/TiO_2 制备及可见光光解海水制氢性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 459-466.

[5] Peng Shao-qin(彭绍琴), Zhang Qing-zhu(张庆祝), Li Yue-xiang(李越湘). Preparation of $Sm_2Ti_2S_2O_5$ by a co-precipitation-gas solid reaction method and its performance for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation(共沉淀-气固法合成 $Sm_2Ti_2S_2O_5$ 催化剂及可见光制氢性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2011, **25**(1): 147-151.

[6] Peng Shao-qin(彭绍琴), Ding Min(丁 敏), Yi Ting(易 婷), *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution in the presence of pollutant methylamines over Pt/$ZnIn_2S_4$ under visible light irradiation(污染物甲胺为电子给体可见光下 Pt/$ZnIn_2S_4$ 光催化制氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 466-473.

[7] Liu G, Yang H, Cheng H M, *et al.* Visible light responsive nitrogen doped anatase TiO_2 sheets with dominant {001} facets derived from TiN [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(36): 12868-12869.

[8] Zhang W, Wang Y, Xu R, *et al.* Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H_2 evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(40): 7631-7633.

[9] Jia L, Wang D H, Xu A W, *et al.* Highly durable N-

doped graphene/CdS nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light iIrradiation [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(23): 11466-11473.

[10] Xian Q J, Yu J G, Mietek J. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H_2-production activity of graphene/C_3N_4 composites [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(15): 7355-7363.

[11] Wang X C, Kazunari D, Markus A, *et al*. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, **8**(1): 76-80.

[12] Wang X C, Fu X Z, Markus A, *et al*. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: Hydrogen evolution by mesoporous graphitic garbon nitride with visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(5): 1680-1681.

[13] Zhang J S, Markus A, Wang X C, *et al*. Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**(2): 441-444.

[14] Zhang Y J, Markus A, Wang X C, *et al*. Activation of carbon nitride solids by protonation: Morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(1): 50-51.

[15] Chen X F, Markus A, Wang X C, *et al*. Fe-g-C_3N_4-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(33): 11658-11659.

[16] Guo Y, Wang Y, Zou Z G, *et al*. Developing a polymeric semiconductor photocatalyst with visible light response [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(39): 7325-7327.

[17] Han Q, Wang B, Qu L, *et al*. A graphitic-C_3N_4 "Seaweed" architecture for enhanced hydrogen evolution [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, DOI: 10.1002/ange.201504985.

[18] Li X, Ren H, Liu Z, *et al*. Energy gap engineering of polymeric carbon nitride nanosheets for matching with NaYF4:Yb,Tm: enhanced visible-near infrared photocatalytic activity [J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(3): 453-456.

[19] Indra A, Menezes P W, Driess M, *et al*. Nickel as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution on graphitic-carbon nitride (sg-CN): what is the nature of the active species? [J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(1): 104-107.

[20] Zhao H, Dong Y, Zhang J, *et al*. In situ light-assisted preparation of MoS_2 on graphitic C_3N_4 nanosheets for enhanced photocatalytic H_2 production from water [J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(14): 7375-7381.

[21] Xia X, Deng N, Tang B, *et al*. NIR light induced H_2 evolution by a metal-free photocatalyst [J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(54): 10899-10902.

[22] Liu G, Wang T, Ye J, *et al*. Nature-inspired environmental "phosphorylation" boosts photocatalytic H_2 production over carbon nitride nanosheets under visible-light irradiation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(36): 13561-13565.

[23] Zhao Y, Zhao F, Qu L, *et al*. Graphitic carbon nitride nanoribbons: Graphene-assisted formation and synergic function for highly efficient hydrogen evolution [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(50): 13934-13939.

[24] Wang Y, Wang X C, Li H R, *et al*. Boron- and fluorine-containing mesoporous carbon nitride polymers: Metal-free catalysts for cyclohexane oxidation [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **122**(19): 3428-3431.

[25] Zhang Y J, Ye J H, Markus A, *et al*. Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(18): 6294-6295.

[26] Liu G, Niu P, Cheng H M, *et al*. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(33): 11642-11648.

[27] Wang Y, Di Y, Wang X C, *et al*. Excellent visible-light photocatalysis of fluorinated polymeric carbon nitride solids[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(18): 5119-5121.

[28] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C_3N_4 under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(6): 3894-3901.

[29] Wang X C, Fu X Z, Markus A, *et al*. Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic - metal hybrid material [J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(16): 1609-1612.

[30] Di Y, Wang X C, Markus A, *et al*. Making metal-carbon nitride heterojunctions for improved photocatalytic hydrogen evolution with visible light [J]. *ChemCatChem*, 2010, **2**(7): 834-838.

[31] Ma Lin(马 琳), Kang Xiao-xue(康晓雪), Wang Fei(王 菲), *et al*. Preparation of Fe, P co-dopped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催

化), 2015, **29**(4): 359-368.

[32] Zhang G G, Lan Z A, Wang X C, *et al*. Overall water splitting by Pt/g-C_3N_4 photocatalysts without using sacrificial agent [J]. *Chem Sci*, 2016, Accepted Manuscript. DOI: 10.1039/C5SC04572J.

[33] Li X G, Wu C Z, Xie Y, *et al*. Single-atom Pt as co-catalyst for enhanced photocatalytic H_2 evolution [J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(12): 2427-2431.

[34] Anders H, Gerrit B, Henrik P, *et al*. Dye-sensitized solar cells [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(11): 6595-6663.

[35] Min S X, Lu G X. Enhanced electron transfer from the excited Eosin Y to mpg-C_3N_4 for highly efficient hydrogen evolution under 550nm irradiation [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(37): 19644-19652.

[36] Wang Y B, Hong J D, Xu R, *et al*. Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: remarkably enhanced activity by dye sensitization [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(7): 1703-1711.

[37] Kazuhiro T, Kumiko K, Kazunari D, *et al*. Photocatalytic hydrogen evolution on dye-sensitized mesoporous carbon nitride photocatalyst with magnesium phthalocyanine [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12**(40): 13020-13025.

[38] Yu J, Wang S H, Huang F, *et al*. Noble metal-free Ni$(OH)_2$-g-C_3N_4 composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H_2-production activity [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(7): 1782-1789.

[39] Zhang X, Yu L, Li X, *et al*. Highly asymmetric phthalocyanine as a sensitizer of graphitic carbon nitride for extremely efficient photocatalytic H_2 production under near-infrared light [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(1): 162-170.

[40] Wang C J, Cao S, Fu W F. A stable dual-functional system of visible-light-driven Ni(II) reduction to a nickel nanoparticle catalyst and robust in situ hydrogen production [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(96): 11251-11253.

[41] Wang C J, Cao S, Fu W F, *et al*. Photoreduction of iron (III) to iron(0) nanoparticles for simultaneous hydrogen evolution in aqueous solution [J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(7): 1924-1933.

[42] Sasaki S, Nakamura K, Hamabe Y, *et al*. Production of iron nanoparticles by laserirradiation in a simulation of lunar-like space weathering [J]. *Nature*, 2001, **410**(7599): 555-557.

[43] Yan J, Zhang X, Xu Q, *et al*. Iron-nanoparticle-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(12): 2287-2289.

[44] Han Z, McNamara W R, Eisenberg R, *et al*. A nickel thiolate catalyst for the long-lived photocatalytic production of hydrogen in a noble-metal-free system [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(7): 1667-1670.

[45] Polymeric carbon nitrides: Semiconducting properties and emerging applications in photocatalysis and photoelectrochemical energy conversion [J]. *Sci Adv Mater*, 2012, **4**(2): 282-291.

Study of Visible-light Driven Preparation of Fe/g-C_3N_4 Composite Catalyst with Simultaneous Hydrogen Evolution

HE Ping[1,2], CHEN Yong[1], FU Wen-fu[1*]

(1. *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: A stable hydrogen photogeneration system containing fluorescein as photosensitizer, TEOA as electron donor, Fe/g-C_3N_4 as catalyst, was established. In which zero-valent Fe nanoparticles was formed by in-situ photoreduction of iron(III). The Fe/g-C_3N_4 composite exhibits significantly enhanced visible-light catalytic performance with H_2 evolution rate of 5.97 μmol h^{-1}.

Key words: carbon nitride; iron nanoparticle; photocatalysis; hydrogen evolution