

# EI/P25/Zr-MOFs 异质结的构筑及催化产氢性能

牟迪<sup>1</sup>, 吴海洋<sup>1</sup>, 张楠琦<sup>1</sup>, 安兆坤<sup>1</sup>, 何漩<sup>1</sup>, 张富青<sup>2</sup>, 赵雷<sup>1</sup>,  
陈辉<sup>1</sup>, 方伟<sup>1</sup>, 杜星<sup>1</sup>, 王大珩<sup>1</sup>, 李薇馨<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;  
2. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 武汉 430070)

**摘要** UiO-66-NH<sub>2</sub> (NUO) 因具有优异的水稳定性被用于光催化分解水制氢, 但其制氢效率仍有待提升. 本文在 NUO 前驱体溶液中加入 2-(2-苄基)-4,5-1-溴二苯基-咪唑 (EI) 和二氧化钛 P25, 采用水热法合成 EI/P25/NUO 异质结. 与单一 Zr-MOFs 和二元 EI/NUO 相比, EI/P25/NUO 异质结可见光驱动的光催化产氢速率可达 6530.60  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 分别为 NUO 和 EI/NUO 产氢速率的 304 倍和 34 倍. 这是由于 EI 的引入可有效提高体系中光生载流子的浓度, 电子传输层 P25 则可促进 EI 产生的光生电子向 NUO 间的转移, 降低光生载流子的复合几率, 从而进一步提升光催化分解水制氢性能.

**关键词** EI/P25/NUO 异质结; 光催化制氢; 电荷转移

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230468

## Construction of EI/P25/Zr-MOFs Heterojunction and Its Performance for Photocatalytic Hydrogen Production

MOU Di<sup>1</sup>, WU Haiyang<sup>1</sup>, ZHANG Nanqi<sup>1</sup>, AN Zhaokun<sup>1</sup>, HE Xuan<sup>1\*</sup>, ZHANG Fuqing<sup>2</sup>,  
ZHAO Lei<sup>1\*</sup>, CHEN Hui<sup>1</sup>, FANG Wei<sup>1</sup>, DU Xing<sup>1</sup>, WANG Daheng<sup>1</sup>, LI Weixin<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of  
Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract** UiO-66-NH<sub>2</sub> (NUO) has been used for photocatalytic hydrogen generation due to its excellent water stability, but its hydrogen production efficiency still needs to be improved. In this paper, EI/P25/NUO heterojunction was synthesized by adding 2-(2-fluorenyl)-4,5-1-bromodiphenyl-imidazole (EI) and P25 in NUO precursor solution via hydrothermal method. Compared with single Zr-MOFs and binary EI/NUO, the visible-light-driven photocatalytic hydrogen production rate of the EI/P25/NUO heterojunction can reach 6530.60  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , which is 304 times and 34 times higher than that of NUO and EI/NUO, respectively. This is because the introduction of EI can effectively improve the concentration of photogenerated carriers in the system, and the electron transport layer P25 can promote the transfer of photogenerated electrons generated by EI to NUO, reduce the recombination probability of photogenerated carriers, and further improve the performance of photocatalytic water decomposition for hydrogen production.

收稿日期: 2023-11-10. 网络首发日期: 2024-01-30.

联系人简介: 何漩, 女, 博士, 副教授, 主要从事光电催化功能材料研究. E-mail: xuan.he@wust.edu.cn

赵雷, 男, 博士, 教授, 主要从事光电功能材料研究. E-mail: zhaolei@wust.edu.cn

基金项目: 绿色化工过程教育部重点实验室开放基金(批准号: GCP2022003)、国家自然科学基金(批准号: 22105151)和湖北省自然科学基金(批准号: 2021CFB469)资助.

Supported by the Open Project of Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education, China(No.GCP2022003), the National Natural Science Foundation of China(No.22105151) and the Natural Science Foundation of Hubei Province, China(No.2021CFB469).

**Keywords** EI/P25/NUO heterojunction; Photocatalytic hydrogen production; Charge transfer

金属-有机框架材料(MOFs)作为一种类半导体的多孔材料,由于其具有较高的比表面积、可调控的禁带宽度以及可修饰的晶体结构等特性受到广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 其中, UiO-66-NH<sub>2</sub>(NUO)作为一种具有优异水稳定性、合适禁带宽度及导价带位置的锆基金属-有机框架材料(Zr-MOFs),在热力学上满足可见光催化制氢的条件<sup>[7,8]</sup>. 然而,较高的光生电子-空穴对复合率及电荷传输性能较差等问题严重制约了反应位点处有效载流子的数量,限制了其光催化分解水制氢活性的进一步提升.

光生电子-空穴对的分离和转移效率是影响光催化分解水效率的关键因素之一. 为了提高光生电子-空穴对的分离效率,获得高光催化产氢效率,必须避免光生载流子在表面复合,并且应分别被转移至各自表面反应场<sup>[9,10]</sup>. 目前,抑制光生电子-空穴对复合、提高光催化析氢效率的方法有负载助催化剂、元素掺杂和构筑异质结等. 其中,设计合理的分子结构可以改善分子内的电荷传输. 如加强稠环共轭结构的共面性是一种用来改善电荷传输的流行性策略, Zheng等<sup>[11]</sup>将可溶性烯基侧链引入给受体(D-A)型光伏聚合物主链中,以改善电荷的传输能力. 此外,传输层的引入也可以改善电荷传输,电子传输层的引入可促进电子向催化剂表面的迁移,降低光生载流子的复合,进一步提升光催化分解水制氢性能<sup>[12]</sup>. 另外,在光催化体系中引用荧光量子效率高的结构单元可以调节其光电性能,增强材料的荧光(PL)性能,从而提高光生电子-空穴对的分离效率,提升光催化分解水制氢性能<sup>[13]</sup>.

本文采用荧光量子效率较高的有机 $\pi$ 共轭发光材料2-(2-苄基)-4,5-二苯基-咪唑(FI)进行分子官能团溴(Br)的修饰,得到2-(2-苄基)-4,5-1-溴-二苯基-咪唑(EI), EI具有较高的荧光量子产率和更多的 $\pi$ 离域电子,有利于高荧光量子产率的获得. 通过将EI和NUO构筑异质结,两种半导体的电势差异在异质结界面处引起能带的弯曲,形成内建电场,促使光生电子-空穴对向相反的方向偏移,从而在空间上使得载流子有效分离. 异质结的构筑一方面增加了NUO光生载流子的浓度和光生载流子的传输速率,另一方面,可以提取EI产生的丰富的光生电子用于光催化产氢. 同时,将电子传输层P25引入体系中,电子传输层的引入可以钝化NUO表面众多的缺陷,减少其光生电子-空穴对的复合,并且和EI匹配的能级结构可以最大化提取EI产生的电子用于光催化分解水制氢,进一步提高异质结光催化剂的光催化分解水制氢性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、2-氨基对苯二甲酸(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>, BDC-NH<sub>2</sub>)、*N,N*-二甲基甲酰胺(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO, DMF)、无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、盐酸(HCl)、冰醋酸(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH)、无水甲醇(CH<sub>3</sub>OH)和无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;苯偶酰(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)、苄-2-甲醛(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O)、乙酸铵(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)和*N*-溴代丁二酰亚胺(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub>, NBS),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;P25,分析纯,上海德固赛化学有限公司;去离子水(电导率: 0.1~1  $\mu$ S/cm).

X'Pert Pro型X射线粉末衍射仪(XRD, 荷兰 Philips公司); NICOLET iS50型傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR)和VGMulti lab 2000型X射线光电子能谱分析仪(XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific公司); Nova 400 NanoSEM型场发射扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI公司); Agilent 7800型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Agilent公司); UV-2600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、GC 7900型气相色谱仪(GC)和RF-6000型稳态荧光光谱仪(PL), 日本 Shimadzu公司; FLS1000型瞬态荧光光谱仪(TRPL, 英国 Edinburgh Instruments公司); EMX PLUS电子自旋共振波谱仪(EPR, 德国 Bruker公司); Zahner型电化学工作站(德国 Zahner公司); CEL-SPH2N系列光催化活性评价系统(北京中教金源科技有限公司).

### 1.2 样品制备

**1.2.1 UiO-66-NH<sub>2</sub>光催化剂的制备** 将0.54 mmol ZrCl<sub>4</sub>加入到25 mL DMF与5 mL盐酸的混合溶液中( $V_{\text{DMF}}/V_{\text{HCl}}=5:1$ ),并超声溶解;再将0.54 mmol BDC-NH<sub>2</sub>加入到10 mL DMF中,并超声溶解. 随后将所得ZrCl<sub>4</sub>溶液与BDC-NH<sub>2</sub>溶液混合,搅拌2 h后,即得到UiO-66-NH<sub>2</sub>(NUO)前驱体溶液. 再转入100 mL

内衬为聚四氟乙烯反应釜并置于 120 °C 烘箱中反应 16 h. 待反应完成后降至室温, 首先通过离心用 DMF 洗涤去除未反应的金属离子和有机配体, 再将产物浸泡在无水甲醇中 72 h 以交换去除 DMF. 最后, 将产物置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 即得 UiO-66-NH<sub>2</sub>, 记为 NUO.

1.2.2 EI 的制备 参照文献[14]的方法进行制备. 向冰醋酸(32 mL)中加入苯偶酰(1.05 g, 5.0 mmol)、茚-2-甲醛(0.97 g, 5.0 mmol)和乙酸铵(6.8 g, 0.09 mol). 将混合物回流 2 h 后倒入冰水中, 用氨水中和沉淀. 洗涤沉淀, 残留物经硅胶柱(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)层析, 得到淡黄色固体. 将得到的淡黄色固体溶于浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 并充分搅拌, 将 NBS(12.46 g, 70.0 mmol)分为几份, 并将其于 0~5 °C 缓慢加入该溶液中, 在室温下搅拌 24 h. 最后将混合物小心地倒入冰/水中, 通过过滤得到 EI.

1.2.3 EI/P25/NUO 异质结的构筑 分别将 EI 和 P25 加入到 NUO 前驱体溶液中, 得到 NUO/P25/EI 异质结. 当 P25 质量为 0, EI 质量为 0.08 g 时, 记为 NE8. 其中, 当 EI 和 P25 质量均分别为 0.05, 0.08, 0.10 g 时, 分别记为 NPE5, NPE8, NPE10.

### 1.3 光催化分解水制氢性能的测试

光催化分解水产氢实验在连接一个封闭的气体循环系统的顶部辐照型光反应器(Pyrex glass)中进行. 将 30 mg 催化剂加入到 50 mL 10%(体积分数)甲醇溶液中, 混合均匀后转移到反应器中, 反应器的温度为 5 °C, 将催化反应体系进行抽真空处理. 光源为 300 W 的氙灯, 波长为 350~780 nm. 每 60 min 采用气相色谱仪分析光催化反应产氢量及产氢速率, 相同条件下重复 4 次实验, 总时长为 4 h, 以评估光稳定性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 EI/P25/NUO 的结构和形貌表征

图 1(A) 为制备样品的 XRD 谱图. 可见, NUO 与文献[15]报道的谱图相吻合. 从 P25 的 XRD 谱图中可以观察到金红石和锐钛矿的混合相, 在  $2\theta=25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $54.1^\circ$  和  $55.1^\circ$  处出现的较强衍射峰, 分别对应于锐钛矿相的 (101), (004), (200), (105) 和 (211) 晶面<sup>[16]</sup>; 在  $2\theta=27.5^\circ$  处存在较弱的衍射峰, 对应于金红石晶相的 (110) 晶面(JCPDS No. 21-1276). 在 NE8 和 NPE 中同时出现了对应组分的衍射峰, 说明复合样 NE8 和 NPE 已成功制备.

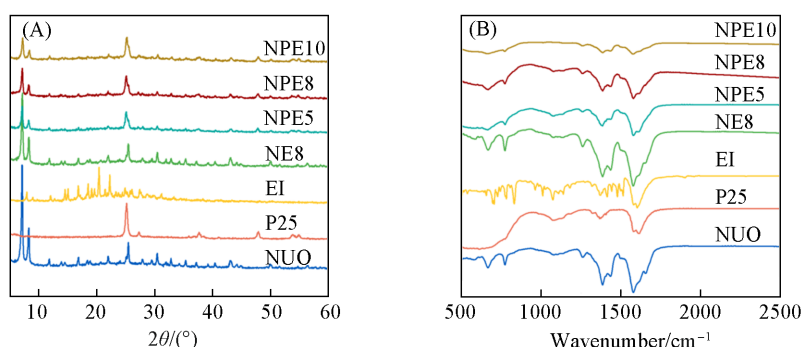


Fig. 1 XRD patterns(A) and FTIR spectra(B) of NUO, P25, EI, NE8, NPE5, NPE8 and NPE10

图 1(B) 为所制备样品的 FTIR 光谱. 可以看出, NUO 和 P25 的特征红外峰与文献<sup>[17,18]</sup>报道的一致. 在低频区, 峰中心位于 1575 和 1381 cm<sup>-1</sup> 处的峰, 分别对应于 NUO 中 N—H 的弯曲振动和芳香胺的特征 C—N 拉伸振动. P25 在低于 1000 cm<sup>-1</sup> 处有一个强的宽峰, 归属于 TiO<sub>2</sub> 中 Ti—O—Ti 的伸缩振动. EI 在 1575 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于 C 的芳香骨架振动. 在 NE8 和 NPE 中同时出现了对应组分的衍射峰, 说明复合样 NE8 和 NPE 已成功制备, 与 XRD 表征结果一致.

图 2(A)~(C) 分别为 EI, P25, NUO 的 SEM 照片. 可以看出, EI 为明显的块状结构, 而 P25 及 NUO 呈明显的纳米颗粒状. 从图 3(A) 可以看出, 形成复合材料后, 复合样 NPE8 为 EI 上附着颗粒的结构, 对应复合样的能量色散(EDS)能谱含有 C, N, O, Br, Ti 和 Zr 元素[图 3(B)~(G)]. 图 4(A) 为复合样 NPE8 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片, 可以看出, P25 和 NUO 均匀分布于 EI 周围, 这将有利

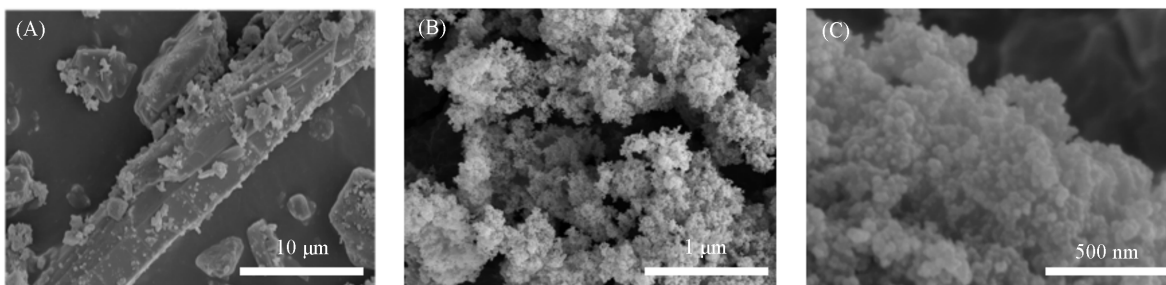


Fig. 2 SEM images of EI(A), P25(B) and NUO(C)

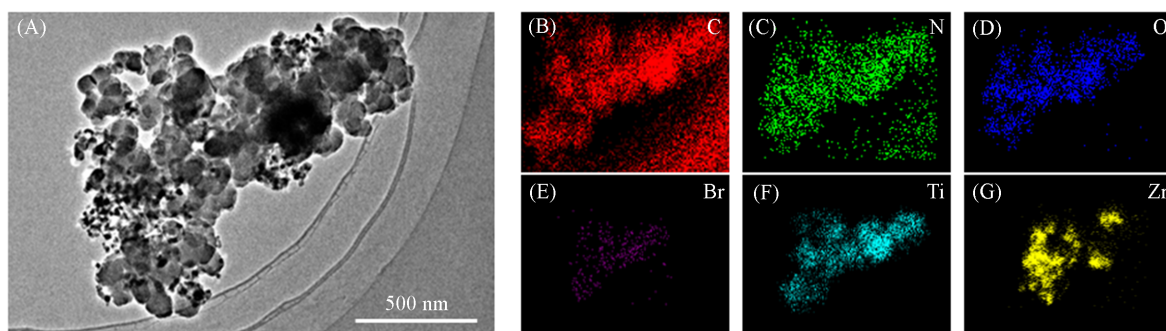


Fig. 3 TEM image(A) and EDS element mapping images(B—G) of NPE8

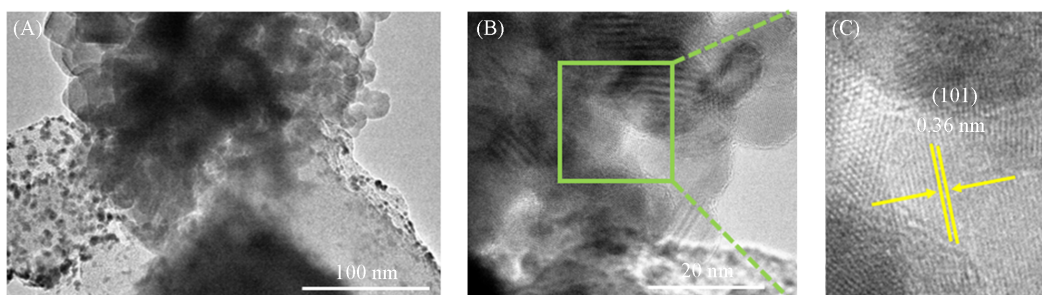


Fig. 4 HRTEM images(A—C) of NPE8

于三者之间异质结的形成和光生载流子的转移。由图4(B)可以看到三者之间的界面以及 $\text{TiO}_2$ 对应的(101)晶面的晶格条纹[图4(C)]。对复合样NPE进行ICP-MS测试,可得到实际样品中Zr, Ti, Br元素的质量分数(表1)。结果表明,3种样品中均测出Zr, Ti及Br元素的信号,与EDS能谱结果一致,表明NPE复合光催化剂的成功合成。同时,随着EI和P25在NUO前驱液中加入量的增加,Br和Ti元素加入量也会随之增加,此时Zr元素相对含量降低。各元素的实际质量分数变化趋势与元素加入量(质量分数)的变化趋势相同,在NPE5中,Br和Ti的质量分数最低,而在NPE10中最高。

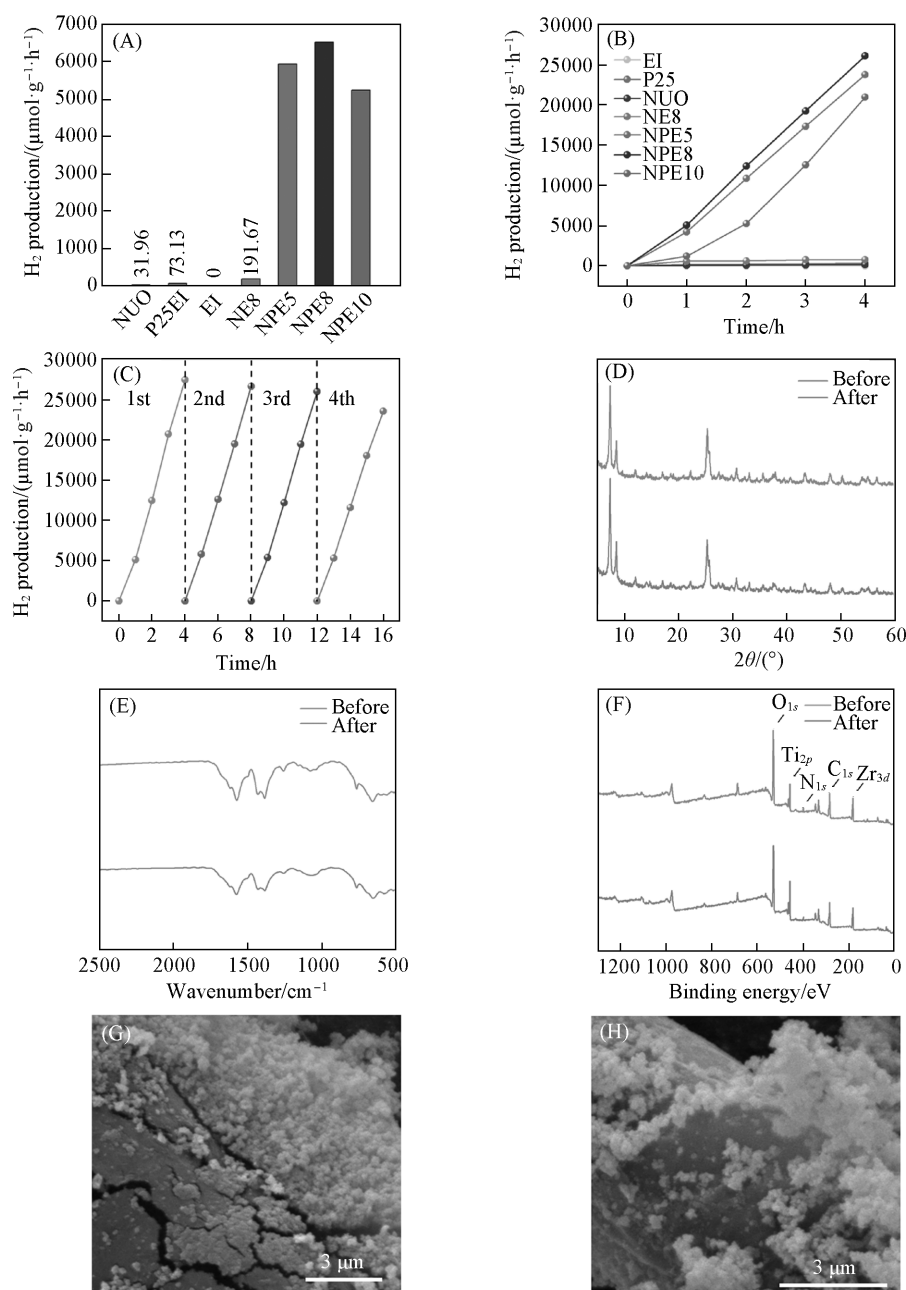
Table 1 Content of Zr, Ti and Br elements in NPE5, NPE8 and NPE10

Sample	Mass fraction of Zr (%)		Mass fraction of Ti (%)		Mass fraction of Br (%)	
	Tested	Added	Tested	Added	Tested	Added
NPE5	21.14	55.98	14.85	34.17	0.02	9.84
NPE8	17.94	44.28	20.69	43.25	0.02	12.47
NPE10	16.30	38.87	24.03	47.46	0.07	13.67

## 2.2 EI/P25/NUO的光催化产氢性能

在紫外-可见光照射下,以含10%(体积分数)甲醇溶液作为空穴牺牲剂,测试光催化剂的光催化分解水制氢活性。从图5(A)可以看出,当EI作为光催化剂时,没有氢气生成;当NUO和P25作为光催化剂时,仅有少量氢气生成;将NUO和EI复合后,光催化分解水制氢速率得到提升;进一步,将NUO,

EI, P25 复合后, 复合样 NPE5, NPE8 和 NPE10 光催化分解水制氢速率得到明显的提升, 分别达到 5946.78, 6530.60 和 5246.30  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 随着 EI 和 P25 加入量的增加, 光催化分解水制氢速率先增加后减少. 从图 5(B) 可以看出, 在光催化分解水制氢的 4 h 内, 产氢速率没有明显的降低, 并且随着时间的增加而逐渐增加. 循环光催化实验结果显示, 以 4 h 为周期, 循环 4 次后, NPE8 光催化析氢速率前 3 个周期未有明显降低, 第 4 个周期光催化析氢速率降低了 14% 左右[图 5(C)], 表明该光催化剂具有良好的光催化稳定性. 对该样品光催化分解水制氢前后的结构和形貌进行表征, 可知, NPE8 光催化分解水制氢前后其结构并未发生改变[图 5(D)和(E)], 且 NPE8 中元素的化学环境[图 5(F)]和形貌并未发生明显改变[图 5(G)和(H)], 说明 NPE8 具有良好的稳定性.



**Fig. 5** Photocatalytic hydrogen production activity of different photocatalysts(A), curves of photocatalytic activity of different photocatalysts over time(B), photocatalytic cycle stability test of NPE8(C), XRD patterns(D), FTIR spectra(E) and XPS spectra(F) of NPE8 before and after photocatalytic hydrogen evolution, SEM images of NPE8 before(G) and after(H) photocatalytic hydrogen evolution

### 2.3 EI/P25/NUO 光催化产氢性能的优化机制

2.3.1 EI/P25/NUO 的能带结构分析 图6(A)为 NUO, P25, EI, NE8 和 NPE 光催化剂的 UV-Vis 谱图. 可以看出, NUO 带边在 400 nm 左右具有较强的光吸收能力. 复合以后, 样品 NE 的光吸收范围出现轻微蓝移, 而 NPE 则明显红移至可见光区域, 光吸收的带边为 480 nm. 根据公式  $\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}$  [其中,  $\alpha$  为物质对光的吸收系数;  $A$  为比例常数;  $hv$  (eV) 为光子能量;  $E_g$  (eV) 为带隙] 对带隙进行计算<sup>[19]</sup>, NUO, P25 和 EI 光催化剂的带隙分别为 2.95, 3.02 和 2.70 eV [图6(B)].

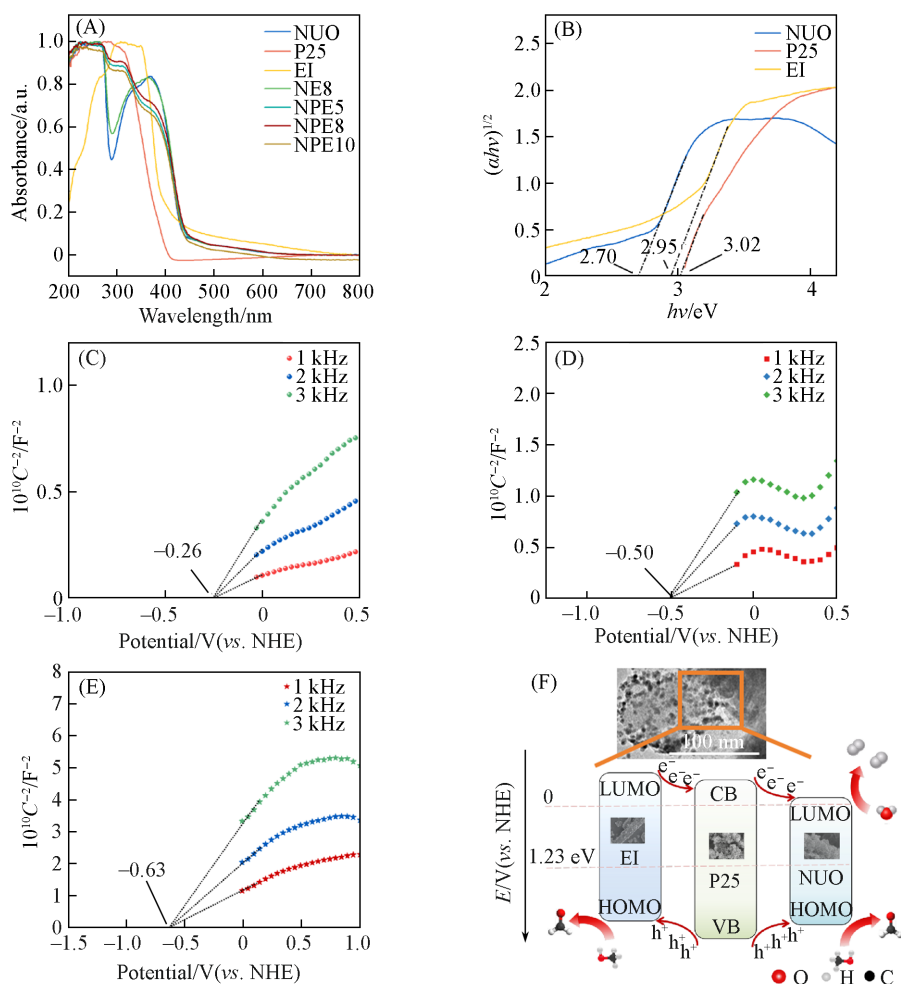


Fig. 6 UV-Vis spectra(A), Kubelka-Munk plots(B) of samples, Mott-Schottky plots of NUO(C), P25(D) and EI(E), the band structures(F) of samples

图6(C)~(E)为光催化剂 NUO, P25 和 EI 的 Mott-Schottky 曲线, 可以看出, 它们的斜率为正, 为 n 型半导体, 由此可得到 NUO, P25, EI 的导带电势分别为  $-0.26$ ,  $-0.50$  和  $-0.63$  V (vs. NHE), 结合上述带隙值可以得到 NUO 的 HOMO, P25 的价带和 EI 的 HOMO 分别为 2.32, 2.52 和 2.44 eV. 由以上结果可以得出复合光催化剂能带结构的分布 [图6(F)].

图7(A)为 EI, P25, NUO 和 NPE8 的 XPS 全谱扫描图. 可以看出, 在 NPE8 中可以检测到  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $N_{1s}$ ,  $Zr_{3d}$  和  $Ti_{2p}$  元素的信号. 图7(B)为  $C_{1s}$  的高分辨 XPS 谱图, 其中, 对于 NUO 和 EI, 位于 284.8, 285.6, 285.9 和 288.8 eV 附近的结合能分别归属于  $C=C$ ,  $C-O$ ,  $N-C=N$  和  $O=C-O$ <sup>[20]</sup>. 图7(C)为  $O_{1s}$  的高分辨 XPS 谱图, 在 P25 中, 位于 531.2 和 529.5 eV 的结合能分别归属于  $-OH$  和晶格  $O$ <sup>[21]</sup>, NUO 中, 位于 528.7, 529.2 和 530.6 eV 处的特征峰, 分别归属于  $Zr-O$ ,  $C-O$  和  $C=O$  键<sup>[22]</sup>. NPE8 中, 对应于  $C=O$ ,  $Zr-O$  键的结合能发生正向偏移. P25 中, 晶格氧的结合能则存在负向偏移, 与  $C-O$  键重合, 表明 P25 中 O 元素的电荷密度增加, 电子由 Ti 转移至晶格氧. 而其它键中 O 元素的电子云密度降

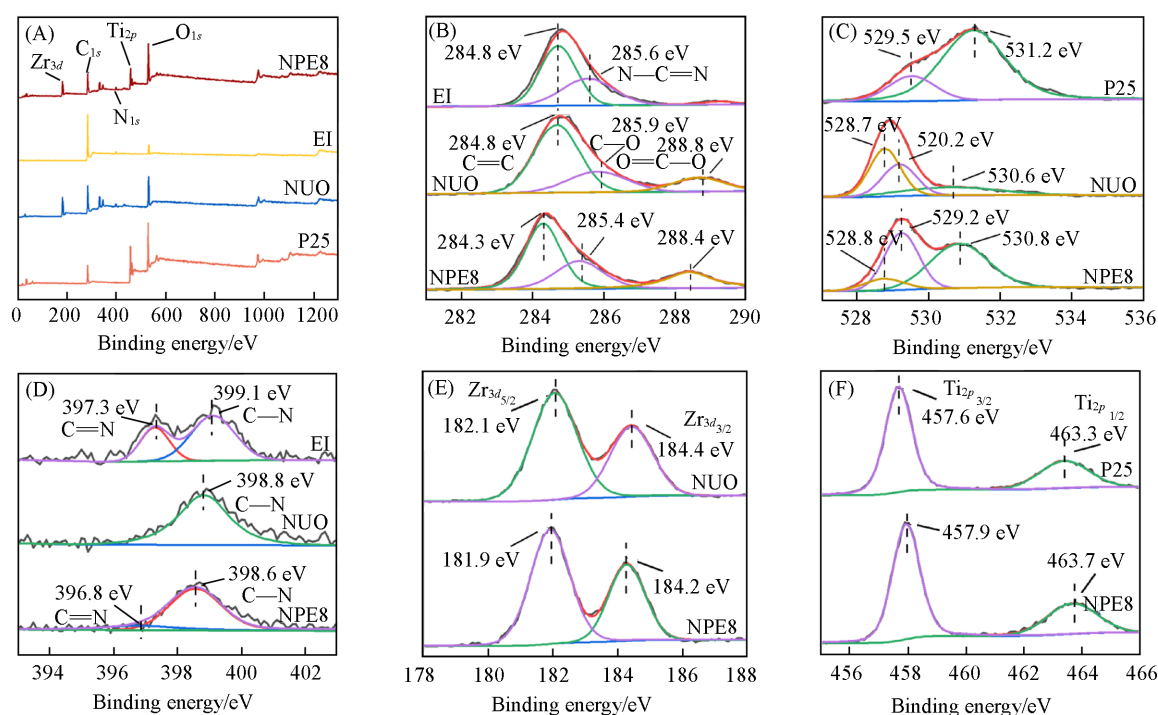


Fig. 7 XPS spectra of survey scan(A),  $C_{1s}$ (B),  $O_{1s}$ (C),  $N_{1s}$ (D),  $Zr_{3d}$ (E),  $Ti_{2p}$ (F) of EI, P25, NUO and NPE8

低,表明电子由O元素迁移至C和Zr元素.图7(D)为 $N_{1s}$ 的高分辨XPS谱图,在EI中,399.1和397.3 eV处的结合能分别归属于C—N,C=N<sup>[23]</sup>.图7(E)为 $Zr_{3d}$ 的高分辨XPS谱图,位于182.1和184.4 eV处的特征峰,分别对应于 $Zr_{3d_{5/2}}$ 轨道和 $Zr_{3d_{3/2}}$ 轨道<sup>[8]</sup>.与纯相P25,EI和NUO相比,NPE8中的 $C_{1s}$ 、 $N_{1s}$ 、晶格氧和 $Zr_{3d}$ 的峰都向更低的结合能偏移,说明NPE8中三组分界面间存在强烈的相互作用.图7(F)为 $Ti_{2p}$ 的高分辨XPS谱图,位于457.6和463.3 eV处的特征峰归属于化学态Ti(IV)—O,在NPE8中结合能向高结合能处偏移,这可能是由于Ti元素上的电子迁移至O元素,使电子云密度降低.因此,由于异质结的形成,NPE8组分之间存在较强的界面相互作用,导致不同组分间电荷的转移,有利于高效光催化分解水制氢反应的进行.

2.3.1 EI/P25/NUO的电荷转移及制氢性能优化机制 样品EI,P25,NUO及NPE8的EPR谱图显示,在黑暗条件下,样品均无 $DMPO \cdot O_2^{\cdot -}$ 和 $DMPO \cdot OH$ 的信号峰[图8(A)和(B)].结合能带结构、 $H_2O/\cdot OH$  ( $E_{H_2O/\cdot OH}=2.38$  eV)以及 $O^2/\cdot O_2^{\cdot -}$  ( $E_{O^2/\cdot O_2^{\cdot -}}=-0.33$  eV)电位分析可知,P25中可检测到明显的 $DMPO \cdot O_2^{\cdot -}$ 的信号峰,而由于EI的疏水性,仅显示较弱的信号峰.NUO的LUMO位置比 $O^2/\cdot O_2^{\cdot -}$ 的电位更正,因此, $DMPO \cdot O_2^{\cdot -}$ 信号最弱.但在复合样品NPE8中,虽显示出明显的 $DMPO \cdot O_2^{\cdot -}$ 特征峰,但其强度弱于单一P25,这可能是由于复合样品中产生 $DMPO \cdot O_2^{\cdot -}$ 信号的活性位点位于P25,而P25中部分光生电子迁移到NUO的LUMO,导致信号较单一P25有所降低[图8(C)].从图8(D)可以看到,由于P25的价带位置比 $H_2O/\cdot OH$ 更正,而EI与NUO的HOMO位置与 $H_2O/\cdot OH$ 接近,因此检测到的P25的 $DMPO \cdot OH$ 信号较强,EI与NUO几乎检测不到 $DMPO \cdot OH$ 的信号.同样,复合样品NPE8的信号相较于单一P25减弱,可能是由于部分光生空穴转移至NUO和EI的HOMO,使得P25上参与反应的空穴减少,所得信号强度降低.

结合上述分析,在EI/P25/NUO结构中,EI的LUMO位置比P25的导带位置更负,而P25的价带位置比NUO的LUMO位置更负.在光照条件下,这种可行的能级排列和紧密的界面整合促进了光生电子从EI的LUMO位置转移至P25的导带,并进一步转移到NUO的LUMO位置.光激发产生的空穴会从P25的价带转移到EI的HOMO和NUO的HOMO位置,最终空穴被牺牲剂甲醇溶液消耗.所构筑的异质结组成其导带具有梯度位置排列的三元复合材料可以提高电子转移和载流子分离效率.

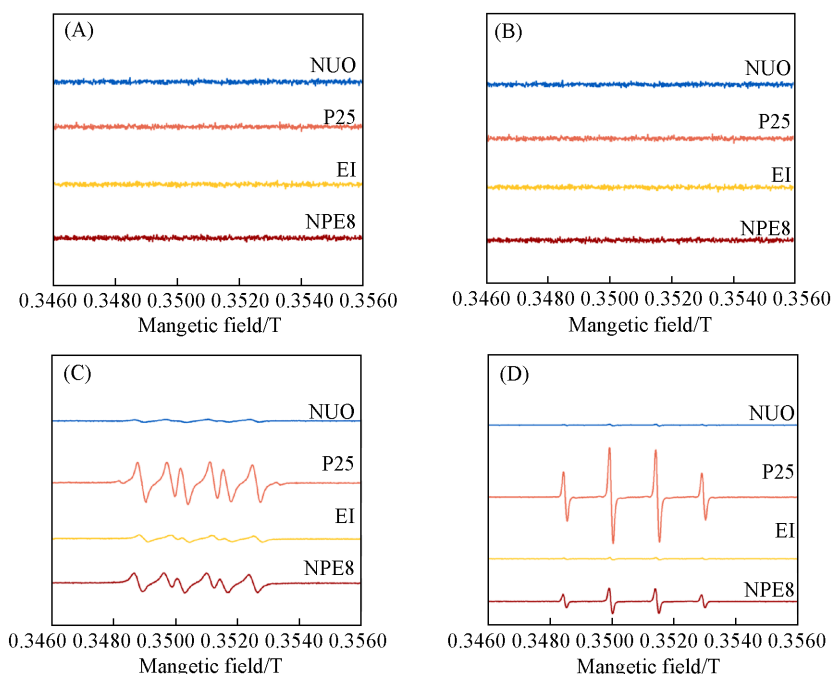


Fig. 8 EPR spectra of DMPO- $\cdot$ O $_2^-$  compounds(A, C) and DMPO- $\cdot$ OH compounds(B, D) over NUO, P25, EI and NPE8 under dark condition(A, B) and visible light illumination(C, D) for 10 min

光生电子-空穴对的分离是影响光催化剂光催化反应效率的重要因素, 光生电子-空穴对的高效分离有利于光催化反应的进行. PL光谱测试是探测光生电子-空穴对分离与复合率的有效途径. 图9(A)是光催化剂的稳态PL发射光谱, 可知, EI和NUO在350~550 nm范围内有较强的荧光发射峰, 这表明EI和NUO中光生电子-空穴对的快速复合. 将NUO和EI复合之后荧光强度有所降低, 这可能是由于NUO有效提取了EI中的电子; 而引入P25之后, 复合体系的荧光强度进一步降低, 这表明P25的引入有助于电子的快速提取, 进一步减少电子-空穴对的复合, 提高光催化剂中光生电子-空穴对的分离效率. 通过瞬态荧光光谱的测试进一步得到光催化剂的寿命. 由图9(B)可见, EI和P25的引入延长了光

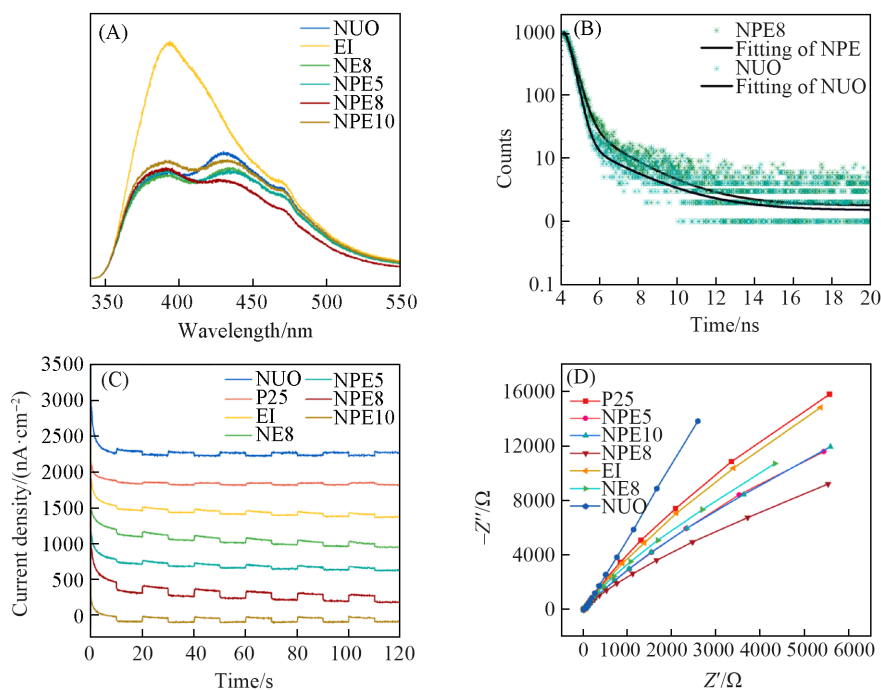


Fig. 9 Photoluminescence spectra(A), time-resolved photoluminescence spectra(B), transient photocurrent plots(C) and EIS Nyquist plots(D) of samples

生电子的寿命。同时,随着三元光催化剂中异质结构的构筑,复合材料的光电流强度也进一步增强[图9(C)].如图9(D)所示,随着EI和P25的引入,NPE光催化剂的圆弧半径明显减小,表明P25的引入能降低电荷传输阻力、提高电荷传输效率、降低光生电子-空穴对的复合率。因此,异质结的构筑能进一步降低电荷传输阻力、促进光生电荷的转移,使得制氢效率有效提升。

### 3 结 论

利用水热法,在NUO的前驱体溶液中加入EI和P25,制备了NUO/P25/EI异质结。所得异质结NPE8具有优异的光催化析氢速率,最高达 $6530.60 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,分别为NUO和NUO/EI光催化析氢速率的304倍和34倍。结果表明,将EI,NUO和P25构筑异质结,可以增加光生载流子的浓度和提高光生载流子的传输速率。同时,电子传输层P25的引入可以钝化NUO表面众多的缺陷,减少其光生电子-空穴对的复合,并且与EI匹配的能级结构可以最大化提取EI产生的电子用于光催化分解水制氢。此外,电子传输层的引入可以促进电子向催化剂表面迁移,降低光生载流子的复合,进一步提升光催化分解水制氢性能。

### 参 考 文 献

- [1] Luo J., Zhang S., Sun M., Yang L., Luo S., Crittenden J. C., *ACS Nano*, **2019**, 13(9), 9811—9840
- [2] Yang Q., Xu Q., Jiang H. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(15), 4774—4808
- [3] Zheng J., Jiao Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 488, 234—239
- [4] Guo J., Wan Y., Zhu Y., Zhao M., Tang Z., *Nano Res.*, **2021**, 14, 2037—2052
- [5] Peng Q. T., Tian H. L., Gu Y., *Environ. Chem.*, **2020**, 39(8), 2120—2128(彭钦天, 田海林, 顾彦. 环境化学, **2020**, 39(8), 2120—2128)
- [6] Chen X., Cai Y., Liang R., Tao Y., Wang W., Zhao J., Zhang D., *Appl. Catal. B*, **2020**, 267, 118687
- [7] Usman M., Mendiratta S., Lu K. L., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(6), 1605071
- [8] Yang J., Dai Y., Zhu X., Wang Z., Li Y., Zhuang Q., Gu J., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(14), 7445—7452
- [9] Li J., Sun Y., Cen W., Dong F., *Appl. Catal. B*, **2018**, 226, 269—277
- [10] Lakhera S. K., Watts A., Hafeez H. Y., Neppolian B., *Catal. Today*, **2018**, 300, 58—70
- [11] Zheng B., Liu J., Pan X., Zhang Y., Wang Z., Liu F., Huo L., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(6), 2171—2177
- [12] Lian R., Wang L., Gao Y., Zhang J., Mei Q., Wang Q., *J. Alloys Compd.*, **2022**, 924, 166590
- [13] Fang Z., Wang S., Zhao L., Xu Z., Ren J., Wang X., Yang Q., *Mater. Lett.*, **2007**, 61(26), 4803—4806
- [14] Zhao L., Li S. B., Wen G. A., Peng B., Huang W., *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, 100(2/3), 460—463
- [15] Katz M. J., Brown Z. J., Colón Y. J., Siu P. W., Scheidt K. A., Snurr R. Q., Farha O. K., *Chem. Comm.*, **2013**, 49(82), 9449—9451
- [16] Liao Y., Qian J., Xie G., Han Q., Dang W., Wang Y., Tang J., *Appl. Catal. B*, **2020**, 273, 119054
- [17] Shen L., Liang S., Wu W., Liang R., Wu L., *Dalton Trans.*, **2013**, 42(37), 13649—13657
- [18] Chen Q., Fei X., He Q. Q., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2014**, 30(5), 993—1000(陈琪, 费霞, 何琴琴. 无机化学学报, **2014**, 30(5), 993—1000)
- [19] Chen Z., Bing F., Liu Q., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(8), 4652—4658
- [20] Zhang X., Chen C., Jiang C., Zhou H., Cao W., Wang Y., *Catal. Lett.*, **2021**, 151, 734—747
- [21] Wang J., Wang G., Cheng B., *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42(1), 56—68
- [22] Tian P., He X., Li W., Zhao L., Fang W., Chen H., Wang W., *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53(17), 12016—12029
- [23] Wu H., He X., Du X., Wang D. H., Li W. X., Chen H., Fang W., Zhao L., *Small*, **2023**, 19(48), 2304367

(Ed.: Y, K, S)