

文章编号: 1673-3193(2024)02-0239-08

# TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化产氢性能及机理分析

徐宏妍, 陈书航, 郝亚超, 赵阳灿, 王斯琰

(中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 本文研究了TiO<sub>2</sub>含量对TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结光催化剂产氢性能的影响。首先将石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)用硫酸处理,得到酸洗氮化碳(H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),然后通过煅烧法在H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面负载TiO<sub>2</sub>得到TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料,利用透射电镜、X射线衍射仪、紫外-可见漫反射仪和比表面仪对TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料进行了表征,研究了其在可见光下的光催化产氢性能,探讨了TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料光催化产氢机理。实验结果表明:1)煅烧法可以成功制备TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料,且TiO<sub>2</sub>的负载显著地提升了H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化产氢性能,这主要归功于TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结的形成降低了光生电子空穴的复合速率,加快了电子的转移速率;2)实验结果还表明TiO<sub>2</sub>的负载量对TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化产氢性能有很大影响,当TiO<sub>2</sub>含量为25%时,所制备的25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化产氢性能最好,其光催化产氢速率为3.47 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,是H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>产氢速率的4.05倍,这主要归功于25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>大的比表面积和高的光吸收度;3)所制备的25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料还表现出良好的稳定性。

**关键词:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; TiO<sub>2</sub>; 光催化产氢; 异质结; 煅烧

**中图分类号:** TQ116.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.02.014

**引用格式:** 徐宏妍, 陈书航, 郝亚超, 等. TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化产氢性能及机理分析[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(2):239-246.

XU Hongyan, CHEN Shuhang, HAO Yachao, et al. Photocatalytic hydrogen production properties and mechanism analysis of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(2):239-246.

## Photocatalytic Hydrogen Production Properties and Mechanism Analysis of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites

XU Hongyan, CHEN Shuhang, HAO Yachao, ZHAO Yangcan, WANG Siyan

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The influence of the loading amount of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic H<sub>2</sub> production performance of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites were studied. Graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was first treated with sulfuric acid to obtain pickled carbon nitride (H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), and then TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites were prepared by loading TiO<sub>2</sub> on the surface of H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by calcination method. The photocatalytic hydrogen production of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffractometer, UV-vis diffractometer and specific surface analyzer. The photocatalytic per-

收稿日期: 2023-06-03

基金项目: 山西省回国留学人员科研资助项目(2021-124)

作者简介: 徐宏妍(1975—),女,教授,博士,主要从事纳米材料及应用的研究。E-mail: xuhongyan@nuc.edu.cn。

mances of H<sub>2</sub> production of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites were investigated under the irradiation of visible light. The photocatalytic hydrogen production mechanism of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was discussed. The results show that the TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites are synthesized by calcination. The photocatalytic property of H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is increased by the loading of TiO<sub>2</sub>, which is due to the separation promotion of the photogenerated electron-hole pairs and the acceleration of the electrons transfer rate by TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions. Moreover, the loading amount of TiO<sub>2</sub> has great effects on the photocatalytic H<sub>2</sub> production performance of TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. With TiO<sub>2</sub> loading of 25%, the photocatalytic H<sub>2</sub> production rate of the prepared 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite is the highest, which is 3.47 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> and about 4.05 times of that of H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. This good property is attributed to the large specific surface area and high absorbance of 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite. Moreover, the prepared 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites show good stability in the process of photocatalytic H<sub>2</sub> production.

**Key words:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; TiO<sub>2</sub>; photocatalytic hydrogen production; heterojunction; calcination

## 0 引言

随着社会的进步,人类对能源的需求也越来越高,长期使用化石燃料,不仅导致化石燃料的骤减,同时也造成了严重的环境污染,因此非常有必要寻找一种可以替代化石能源的优秀燃料能源。氢气因其碳零排放和高转换率等优点而逐渐被人们广泛研究。光催化裂解水产氢是制造氢气的有效方法之一<sup>[1]</sup>。半导体材料具有适合的能带位置、良好的稳定性和优秀的光吸收性能等优点,因而在光催化产氢的研究领域中脱颖而出<sup>[2-5]</sup>。

层状石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是一种非金属N型半导体,具有稳定的化学特性<sup>[6]</sup>和适合的能带位置<sup>[7]</sup>,在光催化产氢方面有着很大的应用潜力。但是,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>较低的比表面积和较快的电子空穴复合速率导致其光催化产氢效率不高<sup>[8]</sup>,近期,诸多学者通过对g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行改性来提高其光催化产氢性能。Bai等<sup>[9]</sup>通过酸处理得到了高比表面积的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,使其光催化产氢性能得到了大幅的提升。Yang等<sup>[10]</sup>合成了多孔的C-I共掺杂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,使其产氢速率达到g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的9.8倍。Kim等<sup>[6]</sup>制备的B掺杂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO的复合材料的光催化产氢性能由于电子转移速率的加快而得到了大幅提升。

构建异质结是提升g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化性能的有效途径之一。Fu等<sup>[11]</sup>通过静电自组装的方法制备了WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合异质结光催化剂,该光催化剂的产氢效率相比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>提升了约1.7倍左右。Hou等<sup>[12]</sup>构建了α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料,在α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面间形成的Z型异质结提高了光生电

子的分离和转移。Sun等<sup>[13]</sup>认为他们制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiO复合材料光催化产氢性能的提高主要归功于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与NiO之间形成的异质结。

纳米TiO<sub>2</sub>具有合适的禁带宽度、大的比表面积,以及对环境友好和成本低等优点<sup>[14-16]</sup>,是构建g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化异质结复合材料的一种理想半导体。

作者在前期研究的基础上发现经0.4 mol·L<sup>-1</sup>硫酸处理后的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>产氢性能最好<sup>[17]</sup>。因此,本文首先利用0.4 mol·L<sup>-1</sup>硫酸对g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>进行处理得到大比表面积的酸洗氮化碳(H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),然后与TiO<sub>2</sub>经高温煅烧得到TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结光催化剂,并将其用于光催化分解水产氢,并研究了TiO<sub>2</sub>含量对异质结光催化产氢性能的影响。结果表明,TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结的形成大大提升了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化性能,且TiO<sub>2</sub>负载量为25%时,TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结的光催化产氢性能最好,产氢速率可以达到3.47 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

三聚氰胺(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、十水合硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、三乙醇胺(TEOA)、氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)和Nafion溶液(5%)购自国药集团试剂有限公司(中国上海);所用试剂均为分析纯。

### 1.2 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料的制备

将装有10 g三聚氰胺的氧化铝坩埚放入管式炉内,在550 °C下煅烧4 h(升温速率为

10 °C·min<sup>-1</sup>)得到的黄色 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。将黄色 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 研磨成粉体,得到了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

将 0.3 g g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体与 30 mL 硫酸 (0.4 mol·L<sup>-1</sup>)装入 50 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,在 150 °C下加热 24 h。所得产物经过滤、洗涤,然后在 60 °C下干燥 12 h,得到 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

### 1.3 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的制备

取 0.2 g H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和不同质量的 TiO<sub>2</sub> (0.03, 0.04, 0.05, 0.06 g)放入玛瑙研钵中,研磨至均匀混合的粉末,然后将该粉末移至氧化铝坩埚中,放入管式电阻炉中,在 400 °C下煅烧 2 h (升温速率为 2 °C·min<sup>-1</sup>),待管式电阻炉冷却至室温,将粉末取出得到 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料。依据 TiO<sub>2</sub>与 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的质量之比(15%, 20%, 25% 和 30%)将其命名为 *x*-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*x* = 15, 20, 25, 30)。

### 1.4 实验设备

利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-rB)进行样品物相分析,通过扫描电子显微镜(SEM, SU5000)和透射电子显微镜(TEM, JSM-7500)观测样品的形貌结构,利用紫外-可见漫反射分光光度计(UV-2450)测定样品的光吸收性能,样品的比表面积通过 N<sub>2</sub>吸附脱附曲线在比表面积分析仪(NOVA 2200e)上测定。

### 1.5 光催化实验

TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的光催化产氢在 LabSolar-III 光催化分析仪器(北京普天光科技有限公司)中进行。将 50 mg TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂粉末、90 mL 去离子水、10 mL 三乙醇胺(TEOA)和 2.65 mL H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(质量分数为 3%)装入反应器,用带有紫外截止滤光片(λ > 400 nm)的 300 W Xe 灯(100 mW·cm<sup>-2</sup>)垂直照射反应器。使用冷却水循环系统使反应器温度保持在 6 °C。用气相色谱仪(Agilent 7890B)测量 H<sub>2</sub> 的产量。

### 1.6 光电化学测试

利用 CHI660E(辰华,中国上海)电化学工作站在 100 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(0.5 mol·L<sup>-1</sup>)中测试 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的电化学性能。测试采用三电极体系。将 10 μL 5% 的 Nafion 溶液和

20 mg 光催化剂在 2 mL 乙醇中超声 30 min,得到均匀的悬浮液。取 150 μL 的上述悬浮液滴在 1 cm×2 cm 的导电玻璃上作为工作电极。1 cm×1 cm 的铂片和饱和甘汞电极(SCE)分别作为辅助电极和参比电极。电化学阻抗测试中的激励振幅为 0.6 V,频率范围为 0.1 Hz~10 kHz。

## 2 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的表征

### 2.1 XRD

图 1 为不同光催化剂的 XRD 图谱。H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品在 2θ=13°处有一很强的衍射峰,该峰对应于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的(100)晶面,与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>三-s-三嗪单元的平面内排序相关;在 2θ=27.5°处出现了一较弱的衍射峰,为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的(002)晶面,与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层间堆叠有关<sup>[18]</sup>。TiO<sub>2</sub>衍射图谱中 2θ=25.2°, 37.8°, 47.9°, 53.8°, 55.1°, 62.7°, 68.7°, 70.3°和 75.0°的衍射峰分别对应其(101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220)和(215)晶面,这与锐钛矿 TiO<sub>2</sub>标准卡片(PDF#21-1272)的衍射峰一致<sup>[19]</sup>。2θ=27.4°出现的衍射峰对应于金红石 TiO<sub>2</sub>的(110)界面。在 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的 XRD 图谱中,随着 TiO<sub>2</sub>负载量的升高, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在 2θ=27.5°的衍射峰峰强相对 TiO<sub>2</sub>在 2θ=25.2°的衍射峰峰强逐渐降低,说明了 TiO<sub>2</sub>与 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合成功。同时,在 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料中没有出现其它新的衍射峰,说明煅烧复合没有破坏 TiO<sub>2</sub>和 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构。

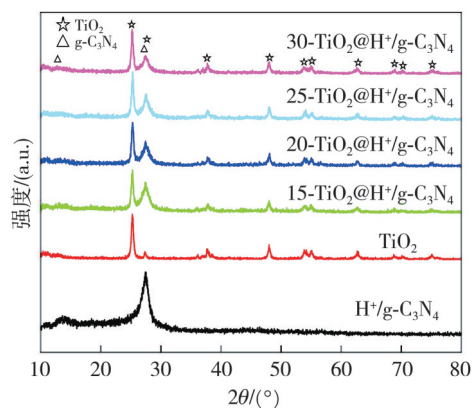
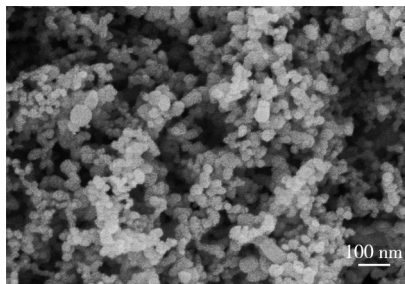


图 1 不同光催化剂的 XRD 图谱

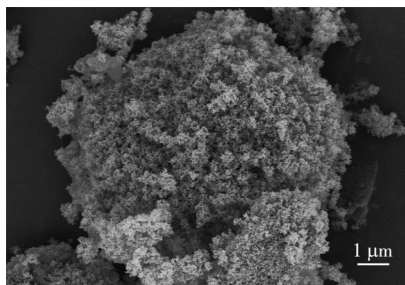
Fig. 1 XRD patterns of different photocatalysts

### 2.2 微观结构

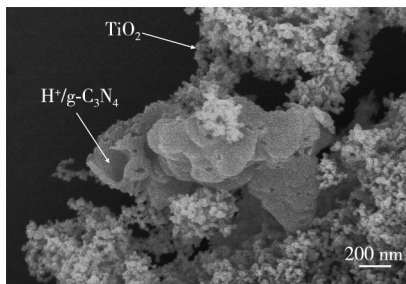
纯 TiO<sub>2</sub>的 SEM 如图 2(a)所示,可见 TiO<sub>2</sub>呈小球状。25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂的扫描电镜和透射电镜图见图 2(b),图 2(c)和图 2(d)。



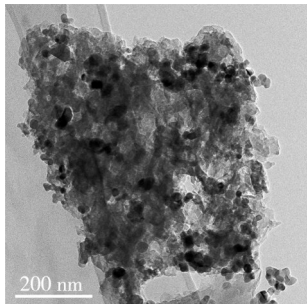
(a) TiO<sub>2</sub>高分辨扫描电镜图



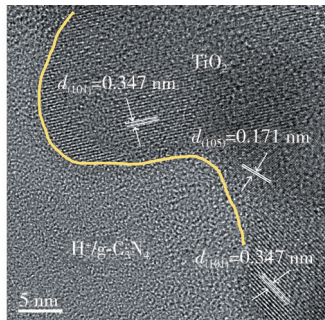
(b) 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>低分辨扫描电镜图



(c) 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>高分辨扫描电镜图



(d) 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>低分辨透射电镜图



(e) 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>高分辨透射电镜图

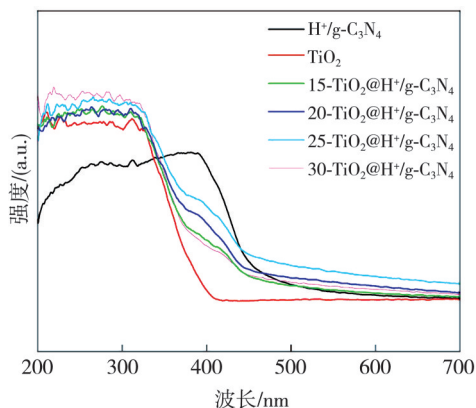
图2 不同光催化剂的扫描电镜和透射电镜图

Fig. 2 SEM and TEM images of different photocatalyst

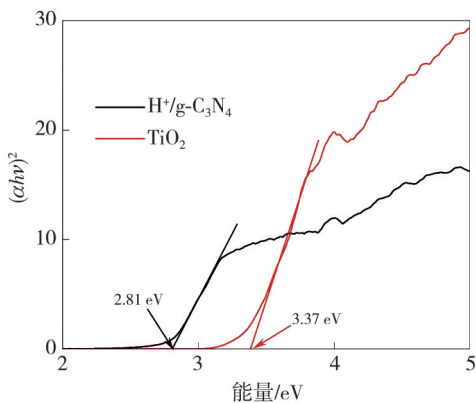
可以看出, 小球状的 TiO<sub>2</sub> 均匀地负载在 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面上, 这进一步说明 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料制备成功。为了弄清楚 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 之间有没有形成异质结, 对 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料进行了 TEM 测试, 在高分辨透射电镜图(见图 2(e))中出现了明显的晶格条纹, 其中晶面间距  $d=0.347\text{ nm}$  和  $d=0.171\text{ nm}$  分别代表 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 和 (105) 晶面; 同时, 在 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 之间出现了明显的分界线, 这说明在 TiO<sub>2</sub> 与 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面处形成了异质结<sup>[20]</sup>。

2.3 紫外-可见漫反射

图 3(a) 为不同光催化剂的紫外可见漫反射光谱图。



(a) 紫外可见漫反射光谱



(b) 带隙能量图谱

图3 不同光催化剂的紫外可见漫反射图谱及 TiO<sub>2</sub> 和 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的带隙能量图谱

Fig. 3 UV-vis diffuse reflection spectra of different photocatalysts (a) and band gap energy plots of TiO<sub>2</sub> and H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

由图 3(a) 可见, TiO<sub>2</sub> 对波长大于 400 nm 的可见光的吸收性能很差, 在 400~440 nm 的可见光波长范围内, H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的吸收度比 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的高, 但在波长大于 440 nm 的可见

光范围内, 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的吸收率最高。图 3(b) 为依据图 3(a) 中数据得到的带隙能量图谱。由图 3(b) 可得, TiO<sub>2</sub>和H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的禁带宽度分别为3.37 eV和2.81 eV。

### 2.4 比表面积

图 4 所示为不同光催化剂的N<sub>2</sub>吸附脱附曲线图, 根据Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型计算得到 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, 15-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 20-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 30-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积分别为 12.52, 53.86, 30.86, 37.93, 43.43 和 35.17 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。由图 4 可见, 复合材料的比表面积随着 TiO<sub>2</sub>负载量的增加出现先增大后降低的趋势; 当 TiO<sub>2</sub>的负载量为 25% 时, 所制备的 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂比表面积最大, 这是因为 TiO<sub>2</sub>具有较大的比表面积, 但过量的 TiO<sub>2</sub>会堵塞 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的孔洞。

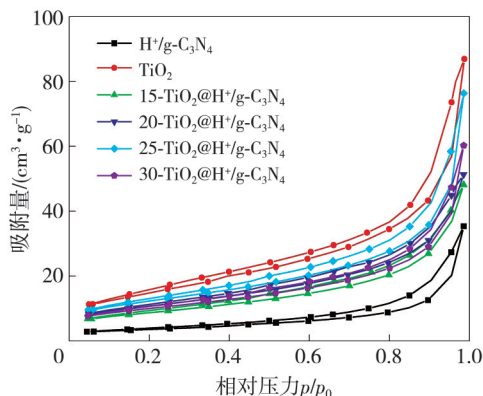


图 4 不同光催化剂的N<sub>2</sub>吸附脱附曲线

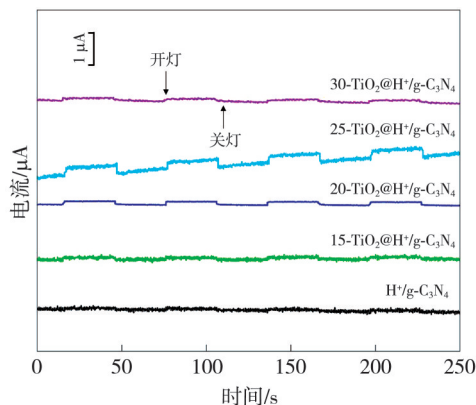
Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves of different photocatalysts

## 3 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的性能

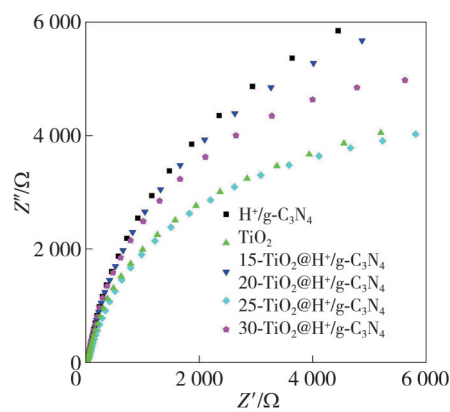
### 3.1 电化学性能

图 5(a) 为所制备光催化剂的瞬态光电流, 可见 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的瞬态光电流均大于H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的瞬态光电流, 这说明 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结的形成降低了光生电子-空穴对的复合速率。同时, 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂的光电流最大, 说明它的光生电子空穴对的复合速率最慢。由不同光催化剂的电化学阻抗图谱图 5(b) 可见, TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的阻抗弧均小于H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的阻抗弧, 这同样说明在 TiO<sub>2</sub>与H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面处形成的异质结大大加快了电子的转移速率。相比所有的 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料, 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的阻抗弧最小, 说明电子的转移速率在 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料光催化剂表面最快。同时, 较低的光生电子空穴复合速率和较快的电子转移速率有利于提升光催化剂的产氢性能。



(a) 瞬态光电流响应



(b) 电化学阻抗谱

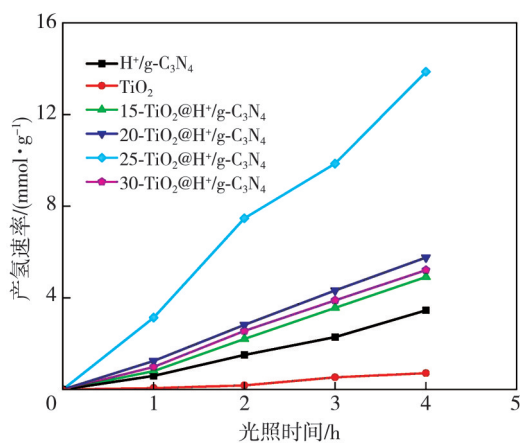
图 5 不同光催化剂的瞬态光电流响应和电化学阻抗。

Fig. 5 Transient photocurrent response and electrochemical impedance of different photocatalysts

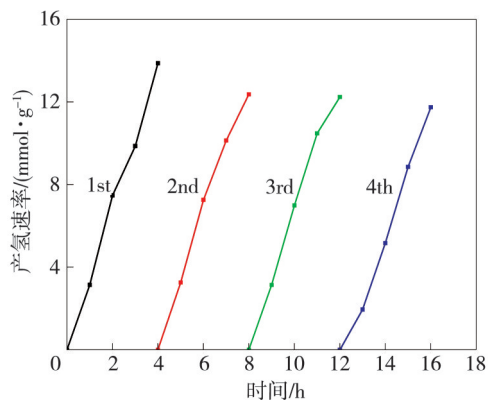
### 3.2 可见光下的光催化产氢性能

图 6(a) 是不同光催化剂在可见光( $\lambda > 400$  nm)下连续 4 h 的产氢速率。所制备的 TiO<sub>2</sub>、H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、15-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、20-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 30-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化产氢速率分别为 0.18, 0.86, 1.23, 1.44, 3.47 和 1.30 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。由此可见, TiO<sub>2</sub>的复合大大提升了H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化产氢性能, 这是由在 TiO<sub>2</sub>和H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面处形成的 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结引起的。实验结果表明, TiO<sub>2</sub>负载量对 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化性能有很大的影响。当 TiO<sub>2</sub>负载量为 25% 时, 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的

光催化产氢速率最大,这主要归功于其大的比表面积和可见光区域良好的光吸收率(见图3(a)和图(4)),以及低的光生电子空穴的复合速率和高的电子转移速率(见图5)。为了进一步研究 $25\text{-TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的稳定性,对其进行连续16 h的循环测试,循环周期为4 h,循环测试结果如图6(b)所示。由图6(b)可看出,4次循环测试后, $25\text{-TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的产氢速率可达 $2.95\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,约为第1次产氢速率的85%,说明 $25\text{-TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂具有较好的稳定性。



(a) 连续4 h的产氢速率随光照时间的变化



(b) 循环产氢测试图

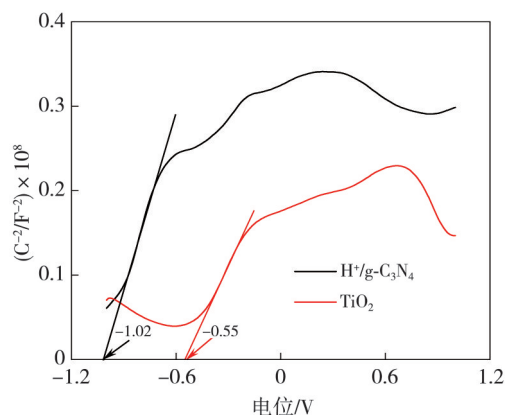
图6 不同光催化剂在可见光照射( $\lambda > 400\text{ nm}$ )下的产氢速率和 $25\text{-TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的产氢循环测试

Fig. 6 Hydrogen production rate of different photocatalysts under the irradiation of visible light ( $\lambda > 400\text{ nm}$ ) and the hydrogen production cyclic test of  $25\text{-TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalysts

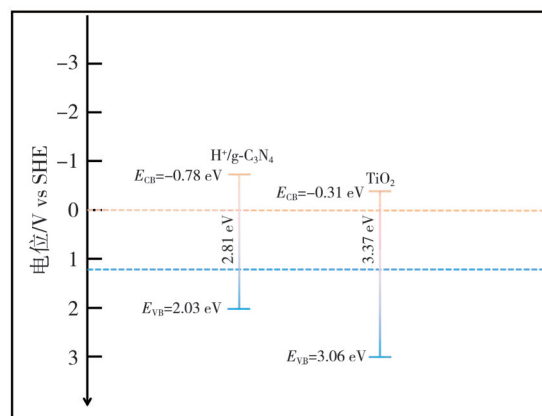
## 4 可见光下的光催化产氢机理分析

图7(a)为 $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2$ 的莫特肖特基曲线图。由图7(a)可以看出,二者均为N型半导体,通过计算得到 $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2$ 的导带能( $E_{\text{CB}}$ )分别为 $-0.78\text{ eV}$ 和 $-0.31\text{ eV}$ ,依据

图3(b)两种半导体材料的禁带宽度,可得到它们的价带能( $E_{\text{VB}}$ )分别为 $2.03\text{ eV}$ 和 $3.06\text{ eV}$ ,如图7(b)所示。



(a) 莫特肖特基曲线图



(b) 能带结构图

图7  $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2$ 的莫特肖特基曲线图和能带结构

Fig. 7 Mottschottky curves and band energy structures of  $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$

依据能带结构可以推测所制备的 $\text{TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料为Z型异质结光催化剂。在光照射下, $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2$ 的电子从自身的价带(VB)被激发到导带(CB),在自身的VB上留下空穴。由于 $\text{TiO}_2$ 与 $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 界面处形成了异质结,所以, $\text{TiO}_2$ 的CB上受激发的电子会转移到 $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的VB上,并与 $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的空穴结合,因此, $\text{TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中的光生电子空穴得到了有效分离。产氢反应主要发生在 $H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的CB上, $\text{TiO}_2$ 的VB上的空穴被TEOA捕获并消耗,如图8所示。Z型异质结大大提高了 $\text{TiO}_2@H^+/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中光生电子空穴的分离效率,有效地提高了光催化的产氢性能。

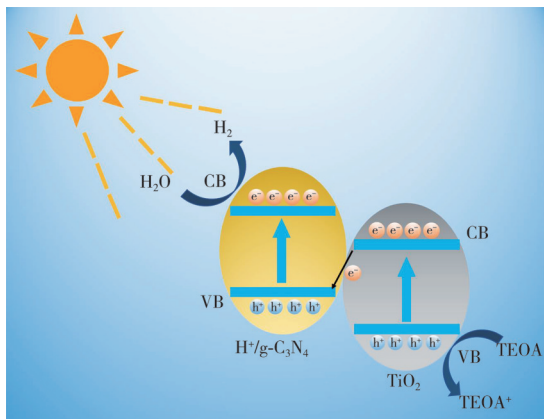


图 8 光催化产氢机理

Fig 8 Mechanism of photocatalytic H<sub>2</sub> production

## 5 结论

本文在 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的基础上与 TiO<sub>2</sub> 复合, 制备了 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料光催化剂, 并对其进行了成分结构的表征以及光催化产氢性能测试, 得到以下结论:

1) 通过煅烧法制备了 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料, 其中 TiO<sub>2</sub> 呈现球状并均匀地负载在了 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面。

2) 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增大, TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的比表面积先增大后降低, 在 TiO<sub>2</sub> 含量为 25% 时, 比表面积最大, 为 43.43 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

3) TiO<sub>2</sub> 含量影响 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料在可见光的吸光度, 当 TiO<sub>2</sub> 含量为 25%, 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料对 λ>440 nm 的可见光吸收效果最好。

4) 所制备的 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的光催化产氢性能均高于 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的。这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 和 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面处 Z 型异质结的形成降低了光生电子空穴对的复合速率, 并且加快了光催化剂表面的电子转移速率。

5) TiO<sub>2</sub> 负载量对 TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的产氢速率有很大影响, 当 TiO<sub>2</sub> 负载量为 25% 时, 所制备的 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂产氢效率最大, 可达 3.47 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 约是 H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂产氢速率的 4.05 倍。这主要是由于 25-TiO<sub>2</sub>@H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化具有大的比表面积和较高的可见光吸收率。

### 参考文献:

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J].

Nature, 1972, 238(5358): 37-38.

[2] BAI J X, SHEN R C, JIANG Z M, et al. Integration of 2D layered CdS/WO<sub>3</sub> S-scheme heterojunctions and metallic Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene-based Ohmic junctions for effective photocatalytic H<sub>2</sub> generation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 359-369.

[3] WANG Y L, ZHOU M, HE Y X, et al. In situ loading CuO quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanosheets as cocatalyst for improved photocatalytic water splitting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 813: 152184.

[4] 邓细宇, 邝鑫雅, 字包叶, 等. 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)用于光催化产氢的研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2020(1): 7-15.

DENG Xiyu, KUANG Xinya, ZI Baoye, et al. Research progress of graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for photocatalytic hydrogen production [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2020, 26(1): 7-15. (in Chinese)

[5] 徐安琪, 李彬, 杜芳林. 有序介孔 TiO<sub>2</sub> 的合成及光解水产氢应用 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(4): 978-996.

XU Anqi, LI Bin, DU Fanglin. Synthesis of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> and their application for hydrogen production from photocatalytic water-splitting [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(4): 978-996. (in Chinese)

[6] KIM D, YONG K. Boron doping induced charge transfer switching of a C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO photocatalyst from Z-scheme to type II to enhance photocatalytic hydrogen production [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282: 119538.

[7] TAN Y G, SHU Z, ZHOU J, et al. One-step synthesis of nanostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230: 260-268.

[8] LYU Z G, CHENG X, LIU B Q, et al. Py-COOH modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production [J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144486.

[9] BAI J Y, WANG L J, ZHANG Y J, et al. Carboxyl functionalized graphite carbon nitride for remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118590.

[10] YANG C F, TENG W, SONG Y H, et al. C-I codoped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for superior photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(10): 1615-1624.

- [11] FU J W, XU Q L, LOW J X, et al. Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 556-565.
- [12] HOU M S, CUI L F, SU F Y, et al. Two-step calcination synthesis of Z-scheme  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/few-layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with enhanced hydrogen production and photodegradation under visible light [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67(11): 2050-2061.
- [13] SUN M, ZHOU Y L, YU T. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiO-carbon microsphere composites for Co-reduction of CO<sub>2</sub> by photocatalytic hydrogen production from water decomposition [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 357: 131801.
- [14] 余志超, 汤振国, 张楠, 等. CdS量子点修饰TiO<sub>2</sub>纳米管及光解水产氢性能研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2022, 35(4): 38-45.  
YU Zhichao, TANG Zhenguo, ZHANG Nan, et al. TiO<sub>2</sub> nanotubes modified by CdS quantum dots and performance of photocatalytic water splitting for hydrogen [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2022, 35(4): 38-45. (in Chinese)
- [15] 朱盈. S型异质结TiO<sub>2</sub>基薄膜光催化剂的制备及其光解水制氢活性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [16] XIA C L, NGUYEN T H C, NGUYEN X C, et al. Emerging cocatalysts in TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for light-driven catalytic hydrogen evolution: Progress and perspectives [J]. Fuel, 2022, 307: 121745.
- [17] CHEN S H, WANG W T, HAO Y C, et al. H<sup>+</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO-COOH composited by acid-Treated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and functionalized graphene oxide for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(11): 6005-6012.
- [18] CEHN H M, FAN Y Y, XU H Y, et al. A facile and green microwave hydrothermal method for fabricating g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with improved hydrogen evolution performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158448.
- [19] 牛宪军, 白杨, 田振勇, 等. Cu<sup>2+</sup>掺杂的金红石/锐钛矿型TiO<sub>2</sub>复合光催化材料的制备及性能研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2019, 41(5): 1001-1008.  
NIU Xianjun, BAI Yang, TIAN ZhenYong, et al. Synthesis and photocatalytic activity of Cu<sup>2+</sup> doped rutile/anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. Journal of Yunnan University: Natural Science Edition, 2019, 41(5): 1001-1008. (in Chinese)
- [20] WU Y C, LIU Z M, LI Y R, et al. Construction of 2D-2D TiO<sub>2</sub> nanosheet/layered WS<sub>2</sub> heterojunctions with enhanced visible-light-responsive photocatalytic activity [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(1): 60-69.