

# AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂可控制备及其 光催化分解水产氢性能研究<sup>①</sup>

尤欢 张同 韩长存

(湖北工业大学 理学院,湖北 武汉 460068)

**摘要** 采用两种不同的制备方法合成了 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂,并采用透射电子显微镜、X射线光电子能谱、表面光电电压谱等研究了材料组成成分及光生电荷的分离效率.研究表明,采用光还原原位制备的 AuPd 二元合金负载的光催化剂具有最优的光催化活性.当负载量为 1.0 wt% 时, AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光)产氢速率是通过化学还原制备的 7.4 倍,达到了 2 140 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>. 研究表明, AuPd 纳米粒子有利于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂产氢活性位点上光生电荷的有效分离.

**关键词** 光催化剂; H<sub>2</sub> 析出; AuPd; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**中图分类号** O643.36

**文献标识码** A

## 0 引言

太阳能光催化分解水制氢技术在解决能源短缺和环境污染方面具有重要的科学研究价值.光催化技术以其室温深度反应和直接利用太阳能驱动反应的独特的性能,具有低成本、环境友好等特点<sup>[1]</sup>.因而成为高新技术的希望,也成为一种理想的环境污染治理技术和洁净能源生产的技术<sup>[2-4]</sup>.

尽管人们对光催化现象的认知和应用取得了巨大的进步,然而受认知手段和水平的限制,目前对光催化作用机理的研究成果仍不能满足光催化技术的大规模的应用<sup>[5]</sup>.而且,光催化应用过程中存在着光响应范围窄、量子转化效率低、太阳能利用率低等问题,这些问题严重制约光催化技术的广泛应用<sup>[6]</sup>.需要一种新的复合材料,从设计到机理上解决上述光催化技术的问题.

氮化碳具有类似石墨烯的二维结构,因而具有特殊的电子学性能、光电性能等,在太阳能光催化分解水、二氧化碳还原等领域显示出良好的应用前景<sup>[7-9]</sup>.氮化碳具有吸收可见光适合的禁带宽度,光催化分解水恰当的导带价带位置,良好的稳定性和制备简单易得<sup>[10]</sup>.同样,氮化碳光催化剂存在一些问题,例如:低的比表面积,低的太阳光利用率和高的电子空穴的复合率等等.为解决这些问题,科研工作者利用氮化碳的独特性能对其进行一系列的改性,如与可见光或紫外光催化剂制备了异质结复合光催化剂<sup>[11]</sup>,进而增加其光催化剂的利用范围.采用金属或非金属对石墨相氮化碳进行改性<sup>[12,13]</sup>,促进其电荷分离效率.

在本研究中,采用硼氢化钠制备了 AuPd 二元合金纳米颗粒,另外采用原位光还原的方法制备了 AuPd 二元合金.研究这两种不同制备方法制备的 AuPd 二元合金负载氮化碳后的光催化分解水性能,并对性能提高原因进行了解释.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

1 mM 的氯金酸和氯钯酸溶液,新鲜制备的 0.1 M 的硼氢化钠溶液,1.0 wt% 聚乙烯醇溶液(分子量

① 收稿日期:2018-08-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51702092);湖北省自然科学基金资助课题(2018CFB282)资助

通讯作者:韩长存,男,汉族,博士,副教授,研究方向:新型光催化材料,E-mail:hanchangcun@126.com.

10 000, 水解度 80%), 氯化铵, 三聚氰胺, 去离子水等。

### 1.2 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合样品的制备

块状的氮化碳采用直接加热三聚氰胺的方法获得. 具体的方法是将 5 g 的三聚氰胺放置在带盖的氧化铝坩埚中, 在一定的加热速率下升高到 550℃ 并保温 4 h. 纳米片状的氮化碳是将 5 g 的三聚氰胺和 10 g 氯化铵混合后在马弗炉中以 550℃ 保温 4 h 获得.

化学还原 AuPd 纳米颗粒制备非常方便, 用一定量的 PVA 溶液和氯金酸、氯化钯两种贵金属溶液混合后, 在搅拌的过程中滴加新鲜制备的硼氢化钠溶液, 滴加完毕后继续搅拌 0.5 h, 使得贵金属完全被还原. 然后将制备好的氮化碳放置在溶液中继续搅拌一段时间, 烘干样品后, 将样品放置在马弗炉中在 300℃ 条件下保温 1 h.

光还原制备的 AuPd 纳米颗粒是在全光谱照射下得到. 首先将 0.5 g 氮化碳纳米片搅拌 0.5 h, 然后将一定量的氯金酸和氯化钯滴加到上述搅拌的溶液中, 搅拌一段时间后将全光谱的氙灯照射在溶液上 0.5 h, 烘干后在 300℃ 马弗炉中保温 1 h, 通过上述方法分别制备了两种负载量为 1.0 wt% 的 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂.

### 1.3 样品表征

催化剂的物相测试通过德国布鲁克(Bruker)公司的 D8 Advance X 测定. 具体的试验参数采用 CuKα 射线辐射, 波长为 1.540 6 Å, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 20 mA. 扫描范围为  $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ . 采用荷兰 FEI 公司的 Tecnai F20 场发射电子显微镜观测催化剂的形貌和颗粒大小. 具体的制备流程为: 先将适量的粉末样品超声分散在 5 mL 的无水乙醇中, 超声分散 15 min, 接着将超声分散的悬浊液滴涂在 3 mm 的多孔铜网表面, 红外灯照射下烘干. 催化剂的定性、半定量、组成元素的价态分析通过 X 射线光电子能谱获得, 并采用 C 1s(284.8 eV) 校正. 催化剂的光响应范围和光响应能力可通过紫外-可见漫反射光谱获得, 实验采用标准 BaSO<sub>4</sub> 作为参比, 光谱扫描范围为 300-800 nm.

### 1.4 光催化测试

光催化分解水实验是采用泊菲莱公司 Labsolar 3AG 进行的. 具体的实验参数为: 50 mg 光催化剂加入到含有 10 mL 三乙醇胺的 100 mL 去离子水中, 实验开始前, 在搅拌的过程中抽真空并持续 30 min. 产生的氢气在气相色谱上在线测试, 本实验的载气为 99.999% 的 Ar 气.

### 1.5 表面光电压测试

稳态表面光电压谱测试是基于锁相放大器实现的. 500 W 氙灯作为光源, 发出的混合光经过单色仪后变为单色光, 然后经过调制扇转化为单色调制光, 通过石英透镜后被反射镜反射, 照入到样品池. 样品中的光电压信号经过锁相放大器放大后并检测, 传输到电脑软件上并记录. 测试前, 采用光度探测器对相位角进行校准, 从而使实验得到的相位信号更能准确反映光生电荷的动力学行为.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相分析

图 1 为两种方法制备的 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合样品的 XRD 谱图. 从图中可以看出纯氮化碳在 13.1° 和 27.4° 具有两个明显的衍射峰, 分别对应 JCPDS 87-1526 卡片的 (100) 和 (002) 晶面<sup>[14]</sup>. 从图 1 内插图上可以看出, 当 AuPd 纳米颗粒负载到氮化碳上以后, 二元合金的 (111) 晶面的衍射峰具有明显的增加, 经过光还原的 AuPd 二元合金的衍射峰的强度相比化学还原的二元合金有明显增强<sup>[15]</sup>. 对比三个样品的 XRD 数据, 二元合金没有改变氮化碳的衍射峰的位置, 说明 AuPd 没有进入到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶格中.

### 2.2 样品的形貌分析

图 2 分别是两种不同方法制备的 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复

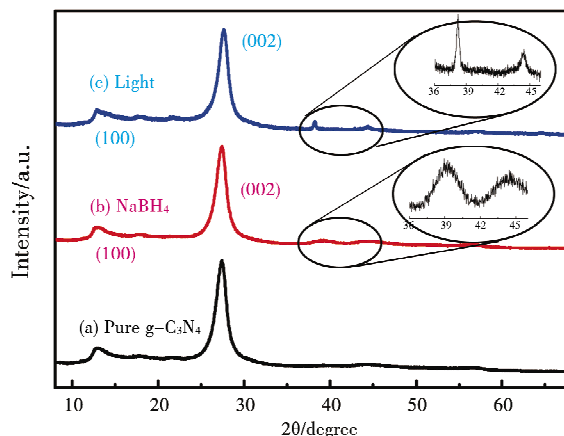


图 1 样品的 XRD 谱图 (a) 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品, (b) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化) 和 (c) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光) 样品

合样品的 TEM 图. 图 2(a)和(b)是通过气泡模板法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片, 其具有疏松多孔的形貌, 从而具有高的比表面积, 进而可以提高光的吸收和较多的活性位点. 图 2(c)为通过化学还原方法制备的 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 从图中可以看出 AuPd 二元合金纳米颗粒较多的位于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的表面, 而在纳米片催化剂的边缘分布较少. 图 2(d)中的纳米颗粒较多的位于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的边缘部分.

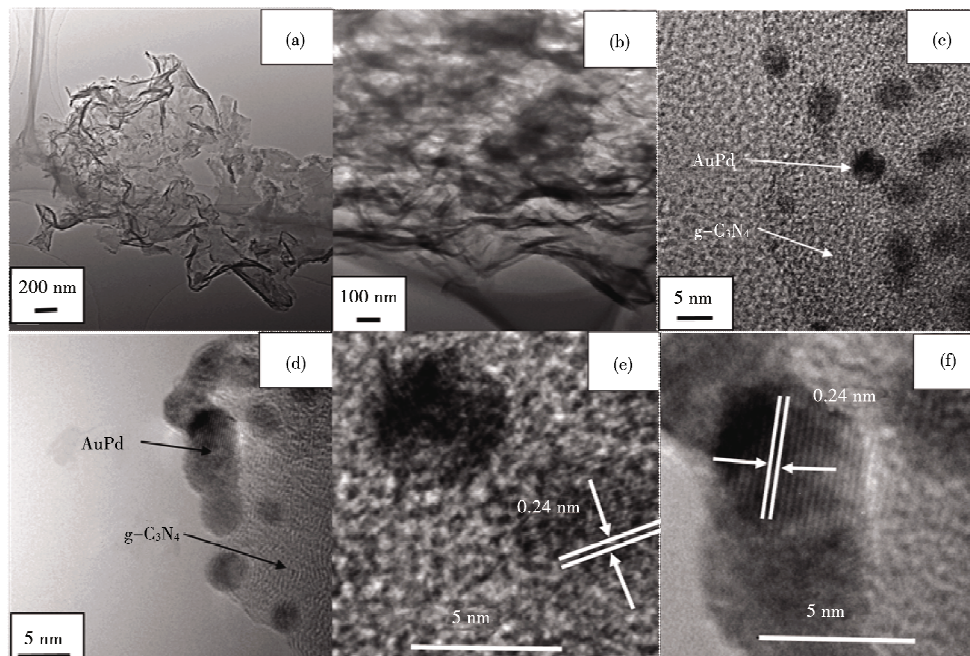


图 2 样品的 TEM 图 (a) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片图(200 nm); (b) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片图(100 nm); (c) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化) 纳米片图; (d) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光) 纳米片图; (e) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化) 高分辨图; (f) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光) 高分辨图

### 2.3 样品光吸收性能分析

图 3 为所制备 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合样品的固体紫外可见漫反射光谱(DRS). 从图中可以看出, 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂可以吸收波长大于 465 nm 的可见光, 并且对应的禁带宽度大概在 2.7 eV. 当两种不同制备的 AuPd 纳米晶负载到催化剂表面上以后, 复合样品的吸光性能都具有明显的提高. 并且 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光) 复合光催化剂的比 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化) 具有较好的吸光性能. 然而, DRS 谱图上并没有出现 Au 纳米颗粒的 SPR 效应的 550 nm 的吸收峰.

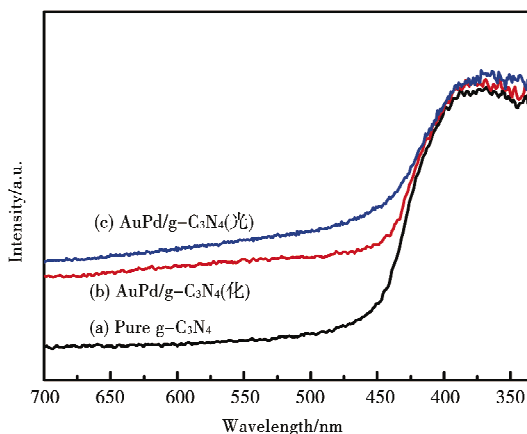


图 3 样品的 DRS 图谱 (a) 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化); (c) AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光)

### 2.4 样品的 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS)可以对表面 1-10 nm 厚度的样品进行分析元素的化合价态. 图 4 为两种 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品的 XPS 谱图. 图 4(a)和(b)分别为 C 1s 和 N 1s 的数据图. 样品的数据采用 C 1s=284.8 eV 的结合能为基准校正. C 和 N 的分别是氮化碳的结合能峰, 负载以后没有发生明显改变. 图 4(c)为样品的 Au 4f 的结合能, 分别位于 83.1 和 86.4 eV, 明显可以看出光还原的结合能要强于化学还原的结合能. 图 4(d)为复合样品中 Pd 3d 的结合能也同样显示出 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光) 结合能强度要高于 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化) 的强度.

### 2.5 样品的光解水性能分析

图 5(a)为两种复合样品的光催化产氢数据图. 从此图可以明显看出, 通过光还原的 AuPd 二元合金具有较高的产氢速率, 达到了 2 140  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 是 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化) 7.4 倍. 此实验数据与 XPS 结果的结合能一致. 光催化机理在后面进行了详细讨论. 为检验此催化剂的稳定性, 图 5(b)为通过光还原复

合样品的循环产氢数据图,通过 4 次循环以后,产氢活性没有明显降低,说明了此种催化剂具有良好的分解水稳定性.

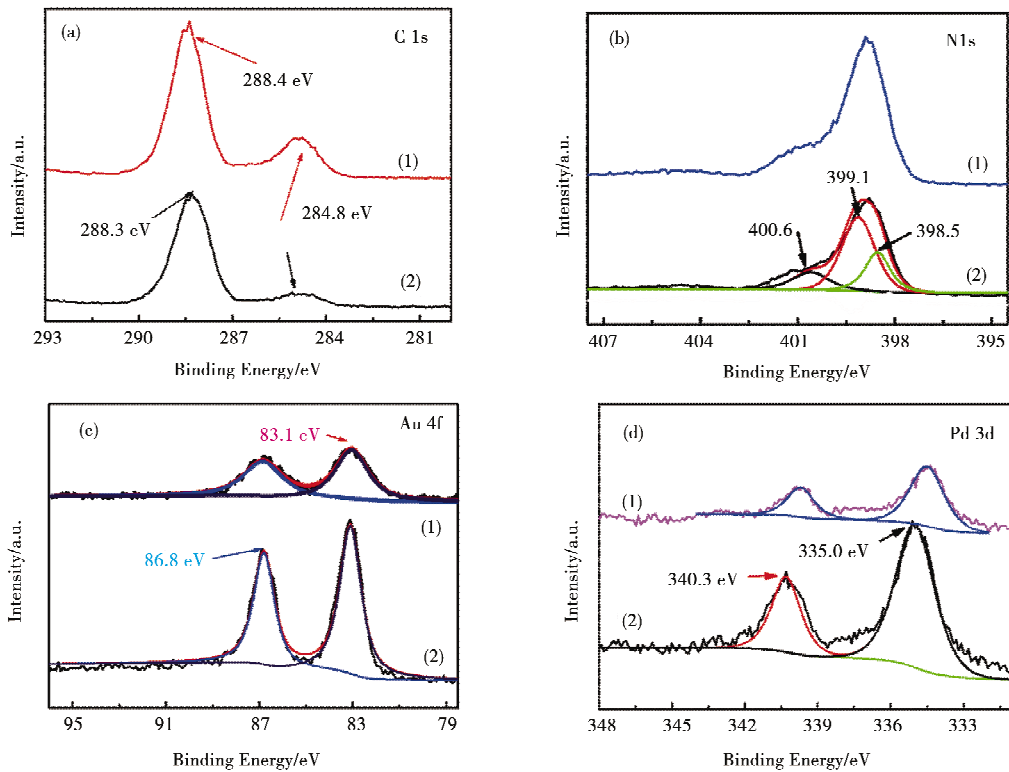


图 4 两种复合光催化剂的 XPS 谱图 (a)C 1s;(b)N 1s;(c)Au 4f;(d)Pd 3d:(1)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(化)和(2)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(光)

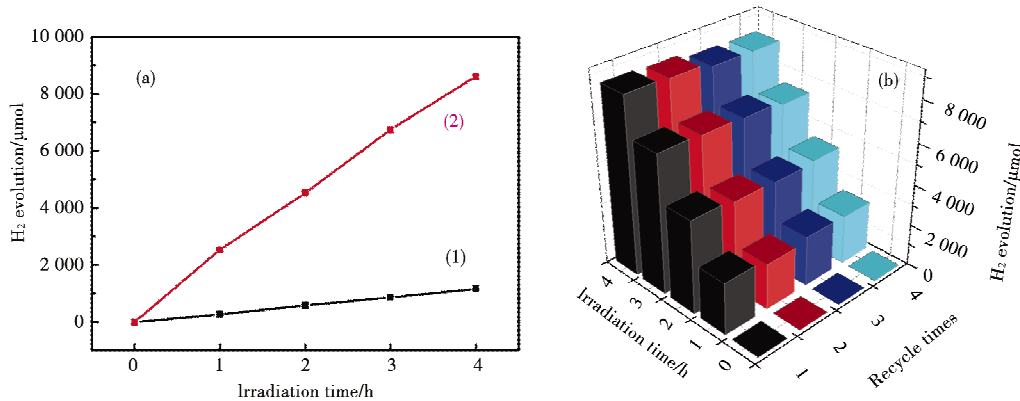


图 5 (a)两种样品的产氢数据图和(b)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(光)产氢循环实验

## 2.6 光催化机理

根据复合样品分解水的数据结果和结构表征,我们对光催化产氢的机理进行推测<sup>[16-18]</sup>.由于二元合金制备过程中,通过光照的作用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 半导体产生电子空穴对,光生电子在纳米片的活性位点与溶液中的 Au 和 Pd 离子进行反应,分别还原了 Au 和 Pd 单质.相对于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 来说,两种金属具有较低的费米能级,即产生的光生电子可以进一步被两种单质所夺取,进而与溶液中同种或异种金属离子反应,进而产生了 AuPd 二元合金(图 6(a)).从图 6(b)中可以看出,由于产生的二元合金在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的活性位点上,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 吸收可见光产生电子空穴对,光生电子传递到 AuPd 二元合金纳米颗粒上,进而与水反应产生氢气. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片上的光生空穴可以与溶液中的牺牲试剂反应.因此,通过光还原产生的 AuPd 二元合金复合光催化剂产氢活性相对于化学还原的 AuPd 二元合金具有明显的提升.图 7 显示了光还原的样品具有较高的表面光电压,从而间接证明光生电子和空穴对在复合光催化剂内部可以有效的分离和转移.

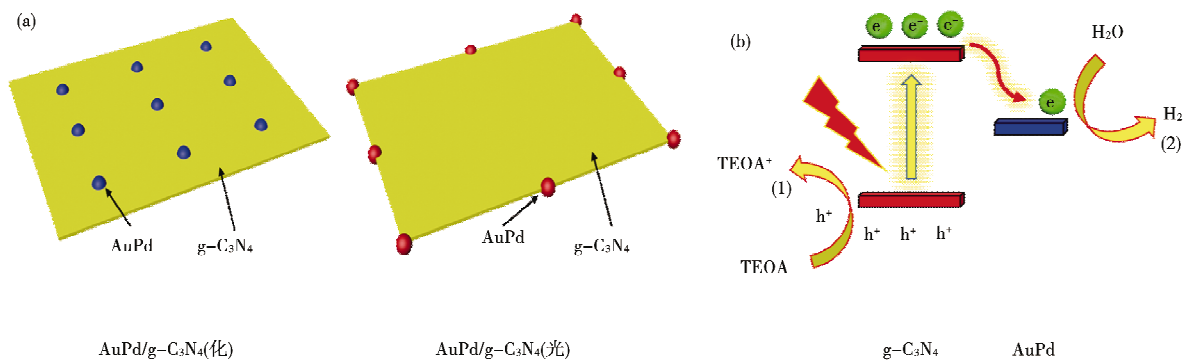


图 6 (a)两种光催化剂 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备示意图;(b)光催化机理图:(1)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化)和(2)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光)

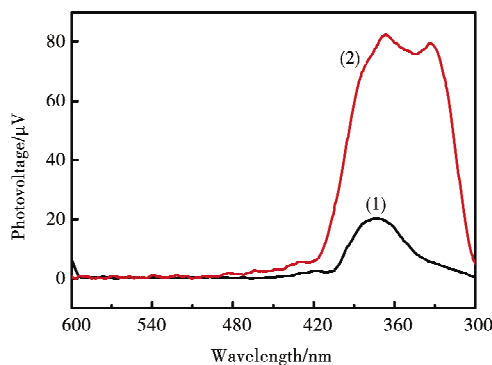


图 7 表面光电压谱图(1)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (化)和(2)AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (光)

### 3 结论

本实验通过化学还原和光还原法制备了两种 AuPd 纳米颗粒负载的 AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂. 从 XRD 数据显示负载的二元合金纳米颗粒没有改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶体结构和微观形貌. DRS 结果表明通过光还原的复合光催化剂具有较高的可见光的吸收能力. 表面光电压谱分析证明了光电荷具有较快分离和转移速度. 当负载量为 1.0 wt% 时, 光还原制备的复合光催化剂具有较高的产氢活性, 达到了  $2\ 140\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 是通过化学还原制备催化剂的 7.4 倍. 光催化产氢活性的提高归因于可见光的较高吸收和催化剂表面活性位处光生电荷的快速分离和转移. 本研究推测有不饱和键纳米片的边缘具有较多的催化活性位点, 并对以后高效光催化体系的构建具有参考意义.

### 参 考 文 献

- [1] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chem Rev, 2010, 110: 6503-6570.
- [2] Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. Science, 2011, 331: 746-750.
- [3] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. Nat Mater, 2011, 10: 911-921.
- [4] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41: 782-796.
- [5] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology, a review[J]. Water Res, 2010, 44: 2997-3027.
- [6] Nong S Y, Dong W J, Yin J W, et al. Well-dispersed ruthenium in mesoporous crystal TiO<sub>2</sub> as an advanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140: 5719-5727.
- [7] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. Nat Mater, 2009, 8: 76-80.
- [8] Zhang J S, Chen Y, Wang X C. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications [J]. Energ Environ Sci, 2015, 8: 3092-3108.

- [9] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation; are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159-7329.
- [10] Yang L Q, Huang J F, Shi L, et al. A surface modification resultant thermally oxidized porous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  with enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 204: 335-345.
- [11] Chai B, Peng T Y, Mao J, et al. Graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )-Pt-TiO<sub>2</sub> nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 16745-16752.
- [12] Bi L L, Gao X P, Ma Z C, et al. Enhanced Separation Efficiency of PtNi<sub>x</sub>/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  for Photocatalytic Hydrogen Production[J]. *Chemcatchem*, 2017, 9: 3779-3785.
- [13] Lan Z A, Zhang G G, Wang X C. A facile synthesis of Br-modified  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  semiconductors for photoredox water splitting[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 116-125.
- [14] Han C C, Lu Y, Zhang J L, et al. Novel PtCo alloy nanoparticle decorated 2D  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets with enhanced photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23274-23282.
- [15] Han C C, Gao Y Q, Liu S, et al. Facile synthesis of AuPd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanocomposite; An effective strategy to enhance photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42: 22765-22775.
- [16] 朱永法, 姚文清, 宗瑞隆. 光催化环境净化与绿色能源应用探索[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [17] 潘春旭, 黎德龙, 江旭东. 新型纳米光催化材料—制备、表征、理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [18] 杨德仁. 半导体材料测试与分析[M]. 北京: 科学出版社, 2010.

## Controllable Preparation of AuPd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Composite Photocatalysts and Their Performances of Photocatalytic Hydrogen Production

YOU Huan<sup>2</sup> ZHANG Tong<sup>2</sup> HAN Chang-cun<sup>1, 2</sup>

(School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

**Abstract** The AuPd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst was synthesized by two different preparation methods. The separation efficiency of the material composition and photogenerated charge was studied by transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and surface photovoltage spectroscopy. The results show that the AuPd binary alloy prepared by photoreduction has the best photocatalytic activity. The 1.0 wt% AuPd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (light) composite photocatalyst showed the best performance and corresponding H<sub>2</sub> evolution rate is 2 140  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , which is enhanced by 7.4 times compared with that of AuPd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (chemical). The results show that the AuPd nanoparticles are beneficial to the effective separation of photogenerated charges in the active sites of hydrogen production of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalysts.

**Key words** photocatalyst; H<sub>2</sub> evolution; AuPd;  $g\text{-C}_3\text{N}_4$