

原位光沉积制备Z型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结 及其可见光驱动光解水产氢性能

陈 烽^{*,1,2} 张成花² 金培岳² 赵才贤^{*,2}

(¹广东石油化工学院化学工程学院, 茂名 525000)

(²湘潭大学化工学院, 湘潭 411105)

摘要: 采用原位光沉积-煅烧法制得了Z型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结复合光催化剂。分别采用透射电子显微镜、X射线衍射、X射线光电子能谱、紫外可见漫反射光谱、荧光光谱以及电化学测试对样品进行了表征,并考察了可见光下光解水产氢活性。结果表明:当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的负载量为2.9%时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂具有最优的产氢催化活性,产氢速率高达 $1\,841.9\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,约为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的3.3倍。光催化性能的提高主要归因于3方面:(1) 高温煅烧过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成,有效促进了氮化碳片层的热剥离,增大了比表面积,从而为光催化反应提供了更多反应活性位;(2) 超细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒(5~8 nm)高度均匀地分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,并且与其紧密结合,形成了高质量的Z型异质结;(3) Z型异质结不仅有效抑制了光生载流子的复合,同时极大地保留了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带电子的强还原性和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 价带空穴的强氧化性。

关键词: 氮化碳; Z型异质结; 三氧化二铁; 光催化产氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)03-0469-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.045

Preparation of Z-Scheme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Heterojunction Based on *In-Situ* Photodeposition and Photocatalytic Activity for Hydrogen Production under Visible Light

CHEN Feng^{*,1,2} ZHANG Cheng-Hua² JIN Pei-Yue² ZHAO Cai-Xian^{*,2}

(¹Chemical Engineering College, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, China)

(²Chemical Engineering College, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

Abstract: A Z-scheme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst was successfully prepared by the method of *in-situ* photodeposition-calcination. The as-prepared samples were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, and electrochemical test. The photocatalytic activity was evaluated by visible-light-driven water-splitting hydrogen production. The results showed that when the loading amount of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was 2.9%, the photocatalyst exhibited remarkably high photocatalytic activity toward H_2 evolution with a rate of $1\,841.9\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 3.3 times higher than that of pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The enhanced performance is attributed to the following reasons: (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ promotes exfoliation of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ during high-temperature calcination, enlarging specific surface area and providing more active sites; (2) ultrafine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles (5-8 nm) are highly uniformly dispersed on the surface of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and tightly combined to it, forming high-quality Z-scheme heterojunctions; (3) the Z-scheme structure not only effectively suppresses the photocarriers recombination, but also greatly retains the strong reduction originated from $\text{g-C}_3\text{N}_4$ conduction band and the strong oxidation originated from $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ valence band.

Keywords: $\text{g-C}_3\text{N}_4$; Z-scheme heterojunction; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; photocatalytic hydrogen evolution

收稿日期: 2021-09-25。收修改稿日期: 2021-12-14。

国家自然科学基金(No.21878254)和广东石油化工学院人才引进项目(No.2018rc49)资助。

*通信联系人。E-mail: caixianzhao@74gmail.com, chen1212feng@163.com

半导体光解水制氢技术被公认为是解决能源危机和环境污染问题的理想途径之一。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种具有可见光响应活性的聚合物半导体,具有原料廉价易得、制备简单、无毒和稳定性好等优势,是光催化材料研究的热点之一^[1-2]。但是,纯g-C₃N₄存在比表面积小、光吸收范围窄(吸收边约为460 nm)及光生电子-空穴对复合率高等不足,导致太阳能利用率较低,严重制约了其实际应用^[3-4]。

通过将g-C₃N₄与能带合适的半导体复合,构建异质结,是有效拓宽其光谱响应范围、促进光生载流子分离、抑制光生载流子复合的有效策略之一^[5-6]。 α -Fe₂O₃是一种n型窄带隙半导体(2.0~2.2 eV),其价带电位(约2.48 V(vs RHE))^[7]较正,具有较强的光催化氧化能力,被广泛应用于光降解污染物等领域^[8-10]。一般来说,利用 α -Fe₂O₃与g-C₃N₄能带之间的差异,通过将两者复合,可构筑传统异质结和Z型异质结。这2种结构均可有效地促进光生电子-空穴对的分离,提高g-C₃N₄的光催化活性^[11]。但考虑到 α -Fe₂O₃的价带电位较高,具有强氧化性,而g-C₃N₄的导带电位(-1.13 V(vs RHE))^[12]较低,具有强还原性,构建Z型异质结不仅可以保留 α -Fe₂O₃的强氧化性和g-C₃N₄的强还原性,同时也能满足光解水析氢反应的热力学条件。因此,Z型异质结的光催化活性通常优于传统异质结^[13-19]。如Jiang等^[7]通过浸渍-水热法,成功构筑了Z型海胆状 α -Fe₂O₃/g-C₃N₄复合材料,有效地提高了光催化还原CO₂生成CO的速率;Xu等^[18]利用静电吸附作用,将g-C₃N₄与 α -Fe₂O₃相结合,成功地构建了Z型异质结,极大地提高了其光解水产氢速率;She等^[20]以 α -Fe₂O₃纳米片为催化剂、三聚氰胺为原料,通过热催化分解法,制备出2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z型复合材料。研究发现 α -Fe₂O₃在热解过程中可促进g-C₃N₄片层剥离,这不仅可有效增加光催化材料的比表面积,同时也能促进g-C₃N₄与 α -Fe₂O₃之间的结合,形成结合紧密的固态Z型异质结。研究表明,该复合材料在波长420 nm处的表观量子效率高达44.3%,并且在无任何牺牲剂的条件下,也表现出较优的全分解水性能。虽然通过将g-C₃N₄与 α -Fe₂O₃复合形成Z型异质结可有效地提高g-C₃N₄光解水产氢性能,但是,目前报道的制备Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z型异质结复合材料的方法也存在以下不足:(1) α -Fe₂O₃在g-C₃N₄的表面分散不够均匀、易团聚且结合不够紧密,形成的Z型异质结的数

量和结合程度不够充分,从而导致光生载流子的分离与传输效率不太高;(2) α -Fe₂O₃半导体的尺寸较大,导致光生载流子迁移至表面的距离较长,抑制光生载流子复合的能力有待进一步提高。因此,如何实现纳米化的 α -Fe₂O₃半导体均匀地、结合紧密地分散在g-C₃N₄的表面,是制备高效 α -Fe₂O₃/g-C₃N₄光催化复合材料的关键。

采用光辅助沉积法,利用光生电子在g-C₃N₄的表面诱导原位生成普鲁士蓝,作为纳米 α -Fe₂O₃的前驱体,结合高温热解反应,制备出Z型 α -Fe₂O₃/g-C₃N₄复合光催化材料。探究了Z型复合光催化剂的形貌、晶型结构以及光学性质,考察了催化材料的光催化活性,并揭示了光催化活性提高机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。尿素、三聚氰胺、铁氰化钾、三乙醇胺、乙醇、六水合氯化铁、乙酰丙酮、聚乙烯醇和乙酸钠均购自国药集团化学试剂有限公司;氯铂酸($\geq 99\%$)购自阿拉丁试剂有限公司。

样品的晶相结构由Rigaku D/MAX-2550/PC型X射线衍射仪(XRD)测试(Cu K α , $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, $U=40\ \text{kV}$, $I=100\ \text{mA}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$);样品形貌采用JEOL JEM-3010型透射电子显微镜(TEM)进行观察,加速电压为200 kV;比表面积和孔径分布在物理吸附仪(NOVA-2200e)上采用液氮(77 K)静态吸附法测定N₂吸附-脱附等温线后计算得出;样品的紫外可见光吸收光谱由Lambda 950型紫外可见分光光度计来测定;荧光光谱由LS-55型荧光光谱仪测定。

1.2 实验方法

1.2.1 g-C₃N₄催化剂的制备

称取6 g尿素和3 g三聚氰胺混合研磨均匀后,置于管式炉中。在空气氛围中以 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $550\ ^\circ\text{C}$,恒温反应4 h。自然冷却至室温后,研磨,制得g-C₃N₄。

1.2.2 前驱体普鲁士蓝/g-C₃N₄复合材料(PB/g-C₃N₄)的制备

称取0.15 g g-C₃N₄分散到45 mL去离子水中,在磁力搅拌下,缓慢滴入一定量 $20\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的K₃[Fe(CN)₆]溶液。然后,加入5 mL乙醇,超声分散10 min。向反应溶液中通入惰性气体,除去溶液中的溶解氧。将反应溶液置于 $\lambda=450\ \text{nm}$ 的光源下光照2 h,即可得到蓝色的悬浮溶液。产物用去离子

水、乙醇离心洗涤多次后,置于60℃烘箱中干燥,制得PB/g-C₃N₄。

1.2.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的制备

称取一定量的PB/g-C₃N₄置于管式炉中,以5℃·min⁻¹的升温速率升至500℃,恒温2h,即得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,简称FCN。通过调控K₃[Fe(CN)₆]的使用量,来合成不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的FCN复合材料,标记为x% FCN(x%为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相对于g-C₃N₄的实际负载量,x=0.8、1.7、2.1、2.9、5.6)。

1.3 光催化性能测试

采用泊菲莱Lab Solar-III AG型光解水装置对样品进行光催化活性测试。具体实验步骤如下:称取10mg催化剂分散到100mL含10mL三乙醇胺的去离子水溶液中,滴入H₂PtCl₆溶液(3%Pt),超声、搅拌均匀后,将系统抽真空,排除空气。以配有 $\lambda \geq 400$ nm的截止滤光片的300W氙灯为光源,采用福立GC7890型气相色谱,对体系中产生的H₂进行在线分析。

1.4 电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系,以涂抹有催化剂的FTO导电玻璃作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt网为对电极,0.5mol·L⁻¹Na₂SO₄溶液为电解液,以配有400nm截止滤光片的氙灯(PLS-SXE300,300W)作为光源。采用CHI760D电化学工作站测试电流-时间曲线及交流阻抗曲线。在外加电压为0.4V(vs SCE)下测试时间-电流曲线,开光、闭光的时间间隔为20s。交流阻抗测试的频率范围为100kHz~10mHz,微扰信号幅度为10mV。进行电化学测试前,体系通入N₂,排除电解池中的氧气。

2 结果与讨论

2.1 前驱体PB/g-C₃N₄复合材料的制备机理分析

普鲁士蓝及其类似物是一类具有简单立方结构的金属有机框架,因其成本低、制备简单、无毒等

优点,被广泛用作金属氧化物的前驱体。但采用传统的共沉淀法^[21-23]和水热法^[24-25]所制备的普鲁士蓝的粒径较大且不易控制,不利于与其他材料复合。我们采用光辅助沉积法,以在g-C₃N₄表面光诱导原位生成的普鲁士蓝作为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前驱体,制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料(图1)。首先,将g-C₃N₄和K₃[Fe(CN)₆]分散于乙醇溶液中(乙醇作为光生空穴捕获剂),超声、搅拌均匀后,通入高纯氮气,除去溶液中的溶解氧。然后采用波长为450nm的入射光进行光照。溶液中的部分[Fe(CN)₆]³⁻发生解离,生成Fe³⁺,并被均匀吸附于g-C₃N₄的表面(反应式1)。在可见光照射下,g-C₃N₄有机半导体激发产生光生电子-空穴对(反应式2)。由于光生电子具有强还原性,可将吸附在g-C₃N₄表面的Fe³⁺还原成Fe²⁺(反应式3)。然后,Fe²⁺进一步与[Fe(CN)₆]³⁻发生反应,在g-C₃N₄表面原位生成普鲁士蓝沉淀(反应式4)。采用红外光谱和紫外可见漫反射光谱,对光照前样品(g-C₃N₄)和光照反应后的样品(PB/g-C₃N₄)进行了分析,并证实了该推测。图S1a(Supporting information)为g-C₃N₄和PB/g-C₃N₄的红外光谱图,由图可知,2个样品均表现出g-C₃N₄骨架振动吸收峰,但PB/g-C₃N₄在2086cm⁻¹处出现了一个较弱的振动吸收峰,该峰为普鲁士蓝的氰基基团特征峰^[26]。从图S1b的紫外可见漫反射光谱图可知,与g-C₃N₄相比,PB/g-C₃N₄在波长450~800nm内光吸收明显增强,并且在波长600~800nm范围内出现峰包,这是由于g-C₃N₄的表面生成了普鲁士蓝。此外,从插图可知,经光照后,样品颜色由黄色变成墨绿色,这同样表明在g-C₃N₄表面生成了普鲁士蓝。随后,经高温热解,g-C₃N₄表面的普鲁士蓝氧化分解生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,制得FCN复合材料(反应式5)。发生的主要反应如下:

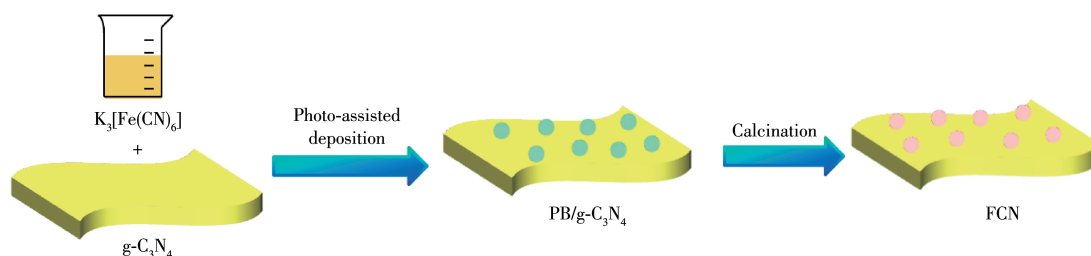
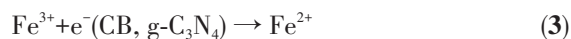
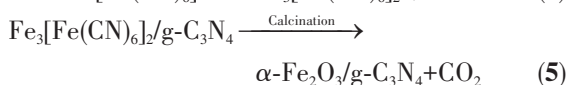


图1 FCN复合材料制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of FCN composites



2.2 表征

2.2.1 晶体结构分析

图2是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、g- C_3N_4 、0.8% FCN、1.7% FCN、2.1% FCN、2.9% FCN和5.6% FCN的XRD图。由图可知,FCN复合光催化剂均在 $2\theta=13.1^\circ$ 和 27.4° 处出现衍射峰,分别对应g- C_3N_4 的(100)和(002)晶面衍射峰^[27]。当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的负载量增加到5.6%时,5.6% FCN在 $2\theta=33.1^\circ$ 和 35.6° 处出现2个信号较弱的衍射峰,与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(104)晶面、(110)晶面(PDF No.33-664)衍射峰相吻合^[28],表明样品5.6% FCN的铁化合物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量低于5.6%时,样品中未观测到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰,这可能是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量较低,低于仪器检测限,难以检出所致。

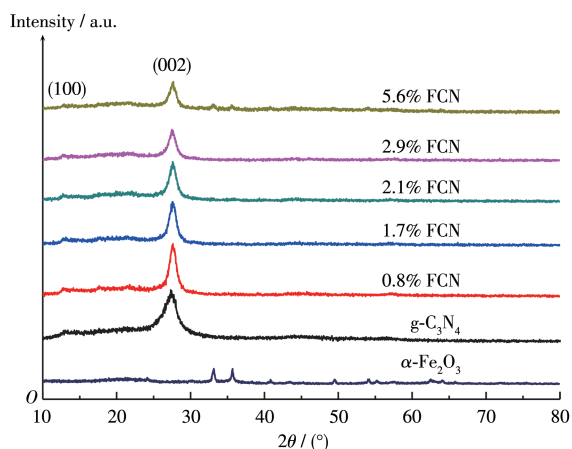


图2 g- C_3N_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和FCN复合材料的XRD图

Fig.2 XRD patterns of g- C_3N_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and FCN composites

2.2.2 形貌分析

图3a和3b分别为g- C_3N_4 和2.9% FCN复合材料的TEM图。从图3a可以看出,g- C_3N_4 是由较为致密的纳米片层堆叠而成。与体相g- C_3N_4 相比,负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后,g- C_3N_4 (图3b)变得较为蓬松。BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面计算结果表明,2.9% FCN复合材料的比表面积约为 $193 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (表S1),约为体相g- C_3N_4 的4.3倍。这是由于在高温煅烧过程中,g- C_3N_4 表面的普鲁士蓝前驱体不断地氧化分解,生成纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在高温热处理过程中,可有效促进g- C_3N_4 片层的剥离^[20],从而减小了复合光催化材料中g- C_3N_4 纳米片层的厚

度,增大了其比表面积。图3c、3d为2.9% FCN的高分辨透射电镜(HRTEM)图。由图可知,g- C_3N_4 的表面存在大量的直径为5~8 nm的纳米粒子,其晶面间距约为0.25 nm,对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(110)晶面^[28],该结果与XRD相吻合。图3e~3i分别为FCN复合材料的高角度环形暗场扫描透射电镜图(HAADF-STEM)及各元素的分布图。由元素分布图可知,FCN的骨架是g- C_3N_4 ,Fe、O元素均匀地分布在其表面,说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较好地负载在g- C_3N_4 的表面。

2.2.3 化学组成分析

图4为2.9% FCN和g- C_3N_4 的高分辨XPS谱图。由C1s高分辨XPS谱图(图4a)可知,2.9% FCN可拟合为284.8、286.0、288.1和288.6 eV四个特征峰,分别对应C—C键、C— NH_2 键、N—C=N键和C=O键^[29],其中C=O键可能是普鲁士蓝在高温煅烧过程中产生的。而g- C_3N_4 在288.6 eV附近没有峰。在286.1和288.2 eV处的峰分别对应于C— NH_2 键、N—C=N键,较FCN正移0.1 eV。图4b是N1s的高分辨XPS谱图,FCN位于398.6、400.0和401.2 eV处的3个N特征峰分别归属于C—N=C键、N—(C)₃键、C—N—H键。而结合能位于404.1 eV处的峰则可能是电荷效应或 π 电子激发所致^[30]。值得注意的是,g- C_3N_4 的3个N特征峰结合能均较FCN正向偏移0.2 eV。由图4c可知,结合能位于710.8和724.5 eV处的2个峰分别为 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 的特征峰,说明2.9% FCN复合材料中的铁元素主要是以 Fe^{3+} 的形式存在^[31]。此外,从O1s的高分辨XPS谱图(图4d)可知,电子结合能位于529.7 eV处的峰归属于Fe—O键的 O^{2-} ^[14],而532.1和533.4 eV处的O特征峰来源于2.9% FCN表面吸附的 O_2 及 H_2O 分子中的氧^[32]。因此,g- C_3N_4 上负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后,其C特征峰(C— NH_2 键和N—C=N键)和N特征峰(C—N=C键、N—(C)₃键、C—N—H键)的结合能均略有偏移。结合能的偏移表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与g- C_3N_4 之间存在强相互作用^[14],两者并非简单物理混合。而这种强相互作用,可提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与g- C_3N_4 之间的结合紧密度,能更有效地形成结合良好的“异质结”^[18],有望提高FCN复合光催化材料的电荷分离和传输效率。

2.2.4 光学性质

图5为g- C_3N_4 和FCN复合材料的紫外可见漫反射光谱图。由图可知,随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量的增加,FCN复合材料在波长450~600 nm范围内的可见光吸收逐渐增强。从插图可看出FCN复合材料的颜

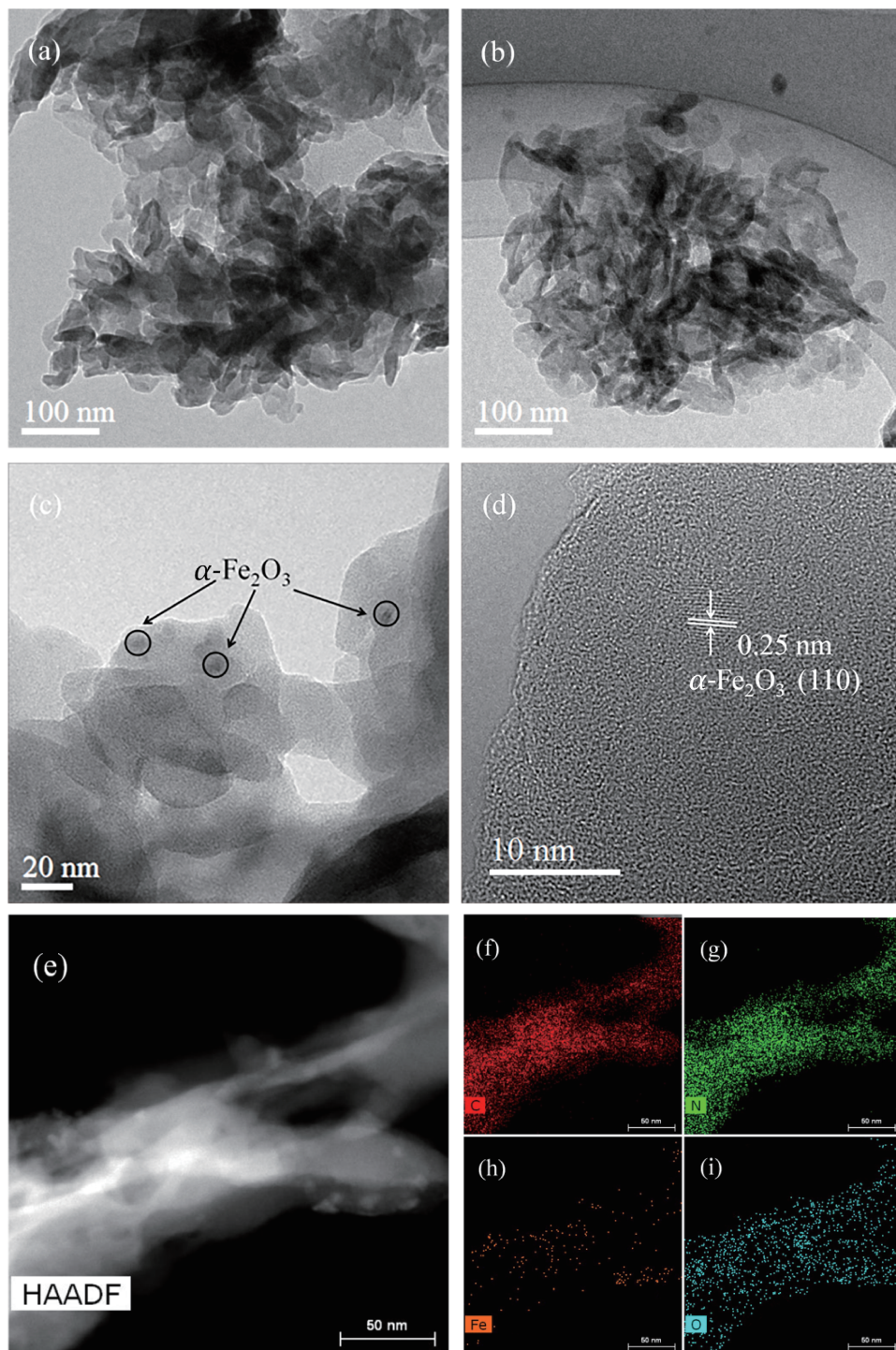


图3 g-C₃N₄ (a)和2.9% FCN (b)的TEM图; 2.9% FCN的HRTEM图 (c、d)、HAADF-STEM图(e)及对应的C (f)、N (g)、Fe (h)和O (i)元素分布图

Fig.3 TEM images of g-C₃N₄ (a) and 2.9% FCN (b); HRTEM images (c, d) and HAADF-STEM image (e) of 2.9% FCN, and corresponding elemental mappings of C (f), N (g), Fe (h), and O (i)

色是随 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量的增加而加深,说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的引入可增强g-C₃N₄对可见光的吸收。此外,从图中可观察到FCN复合材料的吸收边发生了轻微蓝移,这主要归因于在高温热解过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米

粒子的形成促进了g-C₃N₄片层的热剥离,有效地减少了片层厚度,增强了量子尺寸效应^[27]。

光生电子-空穴对发生复合时,会以光的形式辐射能量。荧光强度越弱,表明光生电子-空穴的

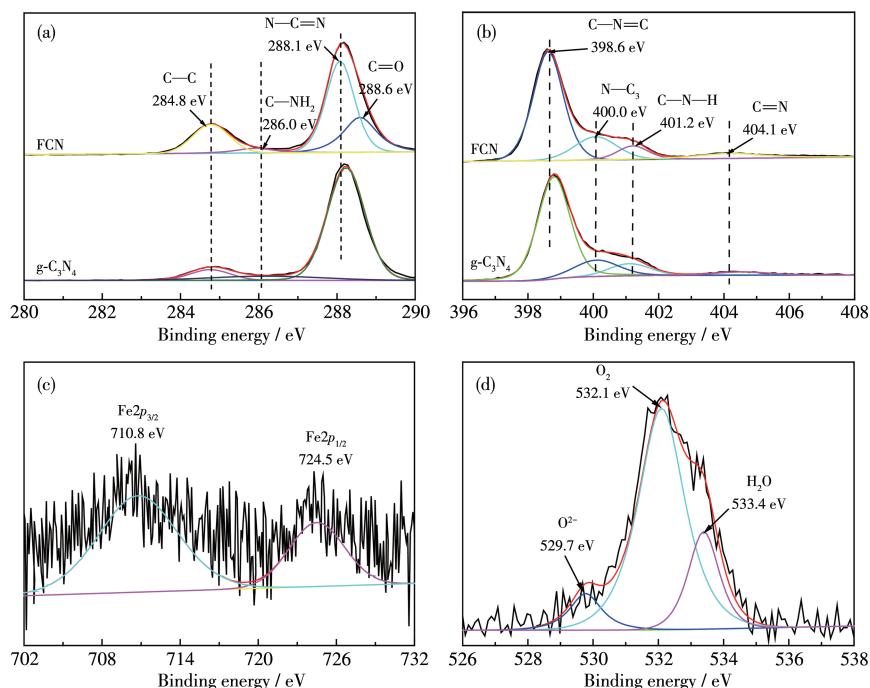


图4 2.9% FCN和 $g-C_3N_4$ 的C1s (a)、N1s (b)、Fe2p (c)、O1s (d)的高分辨XPS谱图

Fig.4 High-resolution XPS spectra of C1s (a), N1s (b), Fe2p (c), and O1s (d) of 2.9% FCN and $g-C_3N_4$

复合几率越小,光生载流子的分离效率越高^[14]。因此,我们利用荧光光谱来分析光生载流子的复合情况。图6为 $g-C_3N_4$ 和2.9% FCN复合材料的荧光光谱图。由图可知,二者在波长400~600 nm范围内具有相似的荧光发射峰,其中440 nm处的峰归因于带隙跃迁,而485 nm处的荧光发射峰属于激子峰,这可能是半导体表面氧空位和缺陷所致^[33-35]。当 $g-C_3N_4$ 上负载 $\alpha-Fe_2O_3$ 后,荧光发射峰强度大大降低,表明 $g-C_3N_4$ 与 $\alpha-Fe_2O_3$ 复合能有效抑制光生载流子复合,促进光生载流子分离。

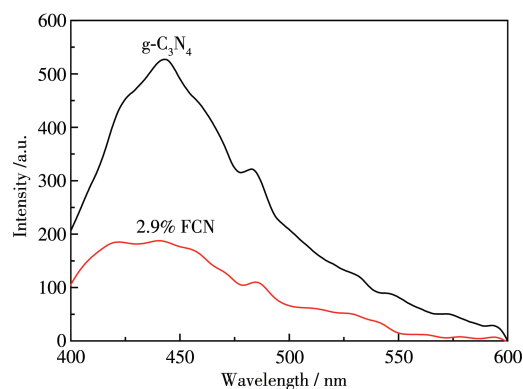


图6 $g-C_3N_4$ 和2.9% FCN荧光光谱图

Fig.6 Photoluminescence spectra of $g-C_3N_4$ and 2.9% FCN

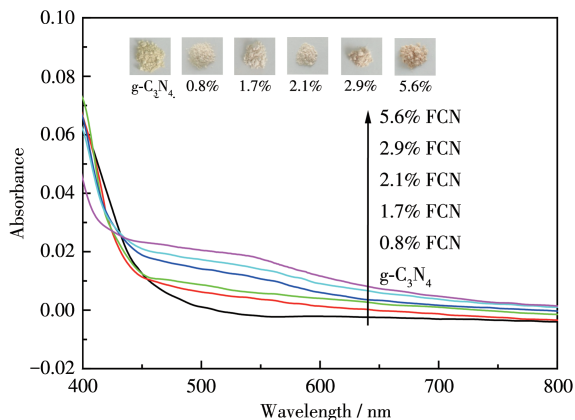
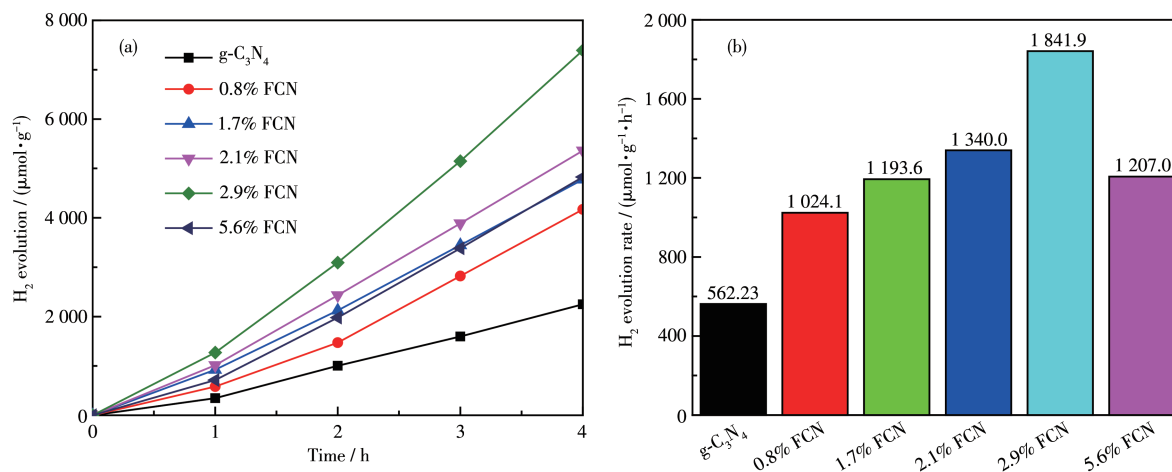


图5 $g-C_3N_4$ 和FCN复合材料的紫外可见漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $g-C_3N_4$ and FCN composites

2.3 光催化产氢性能及其稳定性评价

采用可见光下分解水产氢测试评价催化剂的性能,负载3%Pt作为助催化剂。从图7a可知,FCN复合材料的光解水产氢性能均高于纯 $g-C_3N_4$,表明 $g-C_3N_4$ 与 $\alpha-Fe_2O_3$ 复合后,催化活性得到明显提高。然而,随着 $\alpha-Fe_2O_3$ 负载量的增加,FCN复合材料的光解水产氢速率呈现先增大后减小的趋势。这主要是由于当 $\alpha-Fe_2O_3$ 负载量过低时,不足以有效地促进光生载流子分离;而负载量过高时:一方面,由于遮蔽效应^[18],过量的 $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米粒子会削减到达 $g-C_3N_4$ 表面的入射光强度;另一方面,过量的 $\alpha-Fe_2O_3$

图7 g- C_3N_4 和FCN复合材料光解水产氢量-时间关系图(a)和产氢速率图(b)Fig.7 Time-dependent H_2 evolution (a) and H_2 evolution rate (b) over g- C_3N_4 and FCN composites

纳米粒子也会成为电子-空穴对复合中心,增大了光生载流子的复合几率。当 α - Fe_2O_3 的含量为2.9%时,FCN复合材料的光解水产氢速率达到最优,约为 $1841.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,约是纯g- C_3N_4 的3.3倍(图7b)。进一步对该催化剂进行了稳定性测试,结果如图8所示。连续循环4次后,2.9% FCN复合材料的光催化活性基本不变,表明所制备的FCN复合材料具有良好的光催化稳定性。

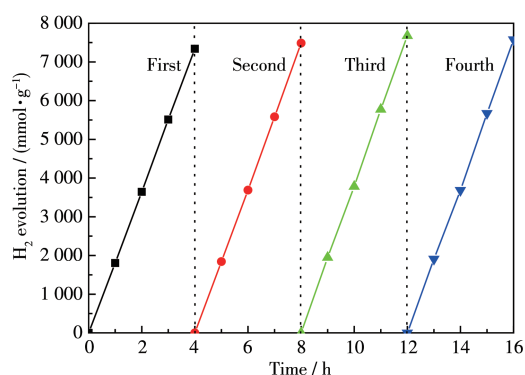


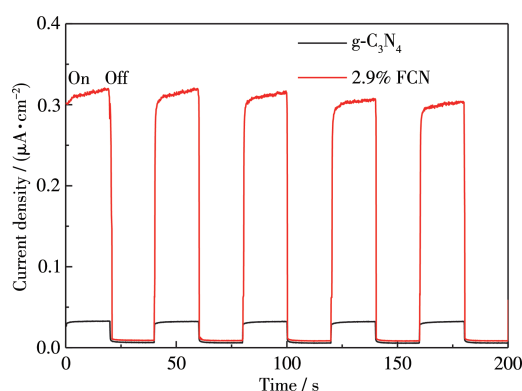
图8 2.9% FCN复合材料的光解水产氢稳定性测试

Fig.8 Stability test of photocatalytic H_2 evolution of 2.9% FCN composite

2.4 光电化学性能

为了探究光辅助法制备的2.9% FCN复合材料光催化活性提高的机理,利用电化学工作站分析了g- C_3N_4 和2.9% FCN复合材料的光生载流子传输及分离情况。图9是g- C_3N_4 和2.9% FCN复合材料在外加电压0.4 V(vs SCE)下测得的时间-电流曲线图。由图可知,光照时,两者迅速产生光电流并达到稳定。2.9% FCN复合材料的光电流密度约为0.31

$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,约是g- C_3N_4 ($0.04 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)的7.8倍。众所周知,光电流值的大小与光生载流子的分离及转移有关,光电流密度越大,光生载流子复合率越低。由此可见,构建 α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 异质结能降低光生载流子的复合几率,有效地提高光生电子-空穴的分离效率,从而导致更多的光生载流子可以参与光解水制氢反应,提高其可见光驱动光解水产氢催化活性。

图9 g- C_3N_4 和2.9% FCN的时间-电流曲线图Fig.9 Time-current curves of g- C_3N_4 and 2.9% FCN composites

电化学交流阻抗是分析光催化剂光生载流子界面分离与传输的有效手段。图10a、10b分别是g- C_3N_4 和2.9% FCN复合材料在暗态和光照下的Nyquist曲线。曲线圆弧半径越小,表明光生载流子在工作电极与电解液的界面传输阻力越小,电荷传输速率越快^[35]。由图10可知,无论是在暗态下还是在可见光光照下,2.9% FCN复合材料较g- C_3N_4 具有较小的圆弧半径,说明它的界面电荷传输阻力小,

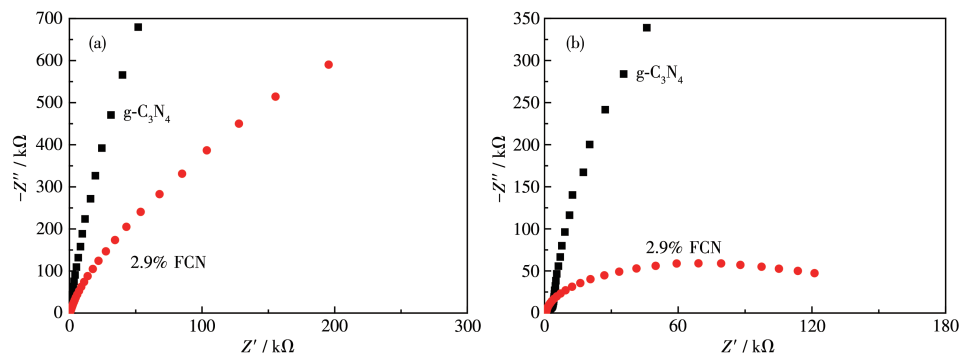


图10 在暗态 (a)和可见光 (b)下的Nyquist曲线

Fig.10 Nyquist plots in the dark (a) and under visible light illumination (b)

光生载流子能迅速传输到复合催化剂表面并参与催化反应,减少了光生电子-空穴对复合的几率,进而提高了其光催化反应活性。

2.5 光催化机理分析

半导体的导带能量(E_{CB})和价带能量(E_{VB})可根据下列公式进行计算^[36]:

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (6)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (7)$$

式中: X 为样品的电负性,是组成原子的电负性的几何平均值(eV); E_e 为氢原子上的自由电子的能量,约4.5 eV; E_g 是样品的带隙能量(eV)。

根据紫外可见漫反射光谱图(图S3)可知, α - Fe_2O_3 和g- C_3N_4 的带隙能分别为2.26和2.83 eV。 α - Fe_2O_3 和g- C_3N_4 的电负性分别为5.88和4.72 eV^[37]。经计算,由其结果可推知g- C_3N_4 的价带和导带电位分别为1.63、-1.20 V(vs NHE),其导带电位比标准析氢电位(0 V(vs NHE))更低; α - Fe_2O_3 的价带和导带电位分别为2.51、0.25 V,其导带电位较标准析氢电位更高。当复合材料受到入射光照射时,g- C_3N_4 和 α - Fe_2O_3 均可激发产生光生载流子,由于2个半导体的能带之间存在电势差,半导体的接触界面将产生内建电场。依据传统的异质结电荷迁移理论:在内建电场的作用下,g- C_3N_4 导带产生的电子将迁移至 α - Fe_2O_3 导带上,而 α - Fe_2O_3 价带产生的空穴则迁移至g- C_3N_4 的价带上。然而,由于 α - Fe_2O_3 的导带电位较标准氢电位更高,显然不满足析氢反应的热力学要求。我们推测,FCN复合材料光解水产氢机理应遵循Z型异质结电荷传输机理(图11):在光照激发下,g- C_3N_4 、 α - Fe_2O_3 分别产生光生电子-空穴对,然后, α - Fe_2O_3 导带上的电子迁移至g- C_3N_4 的价带,并与g- C_3N_4 价带的空穴结合,从而使光生电子富集在g- C_3N_4 导带,使其具有较高的还原电势,而空穴则富集

在 α - Fe_2O_3 的价带上,使其具有较高的氧化电势。由于光生电子和空穴分别分布在不同的半导体上,实现了光生载流子的有效空间分离,大大地降低了光生载流子的复合,因此,FCN复合材料展现出优异的光解水产氢性能。

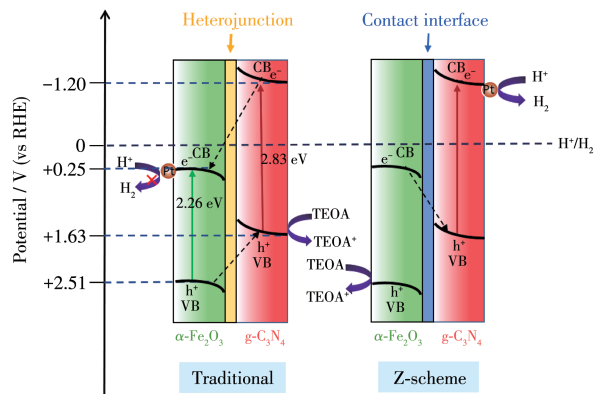


图11 传统异质结和Z型异质结电荷传输机理图

Fig.11 Schematic illustration of charge transfer mechanism for traditional heterojunction and Z-scheme heterojunction

2.6 影响FCN复合材料光催化活性因素的探讨

一般来说,Z型异质结光催化材料的催化活性受半导体的尺寸大小、客体催化剂在主催化剂上的分散情况以及两者的结合紧密程度等因素影响。因此,我们分别采用机械混合法、直接煅烧法制备出 α - Fe_2O_3 负载量为2.9%的 α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 异质结复合催化材料(分别标记为2.9% FCN-M、2.9% FCN-D (Supporting information)),作为参照,深入探究原位光沉积辅助-煅烧法所制备的异质结复合催化材料催化活性高的原因。

图12是采用不同制备方法合成的Z型异质结复合催化材料光解水产氢速率图。由图可知,采用不同方法制备的FCN复合材料的催化活性差异较

大:采用原位光沉积辅助-煅烧法制备的复合材料(2.9% FCN)催化活性明显优于其他2种方法,其产氢速率约是直接煅烧法的1.72倍,物理混合法的2.14倍。荧光光谱图(图S4)和时间-光电流曲线图(图S5)均表明原位光沉积辅助-煅烧法制备的复合材料的光生载流子分离效率高,光生载流子复合速率低。这是由于物理混合法制备的复合材料的表面能大, α - Fe_2O_3 纳米粒子容易团聚,难以分散均匀,形成的Z型异质结数量有限,同时 α - Fe_2O_3 与g- C_3N_4 之间结合不够紧密,因此采用物理混合法制备的复合光催化材料性能最差。采用直接煅烧法虽然不能有效克服 α - Fe_2O_3 纳米粒子容易团聚的问题,但由于在煅烧过程中, α - Fe_2O_3 纳米粒子可有效促进g- C_3N_4 半导体的剥离,增大了复合半导体的比表面积,从而使得其光催化活性有一定程度地提高。而采用原位光沉积辅助-煅烧法,利用在g- C_3N_4 表面原位生成的普鲁士蓝作为纳米 α - Fe_2O_3 的前驱体,不仅有效地克服了 α - Fe_2O_3 纳米粒子容易团聚的问题,而且能确保其在g- C_3N_4 表面的均匀分散、紧密结合,有效地形成Z型异质结,从而可以有效地促进光生载流子的分离和传输,并抑制光生载流子的复合。此外,在普鲁士蓝煅烧生成 α - Fe_2O_3 纳米粒子的过程中,也可有效地促进g- C_3N_4 的剥离,提高复合半导体的比表面积。因此,其光催化活性最优。

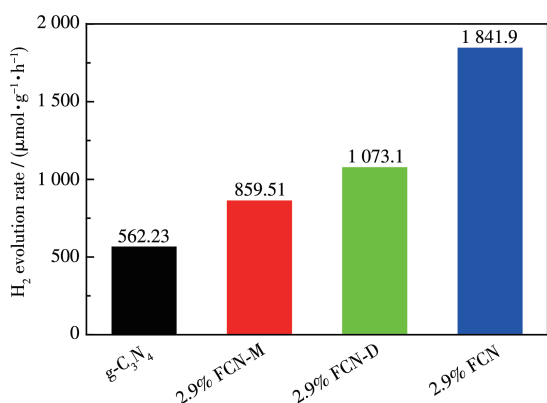


图12 g- C_3N_4 和不同方法制备的 α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 异质结复合催化材料在可见光下的光催化活性

Fig.12 Photocatalytic activities of g- C_3N_4 and α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 composite prepared by different methods under visible light

3 结 论

采用原位光沉积-煅烧法,利用g- C_3N_4 表面原位生成的普鲁士蓝作为 α - Fe_2O_3 纳米粒子的前驱体,成

功地制得了Z型 α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 异质结复合催化材料。在可见光辐照下,该Z型 α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 复合光催化剂表现出优异的可见光驱动光催化活性,其光解水产氢速率高达 $1\,841.9\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,约是纯g- C_3N_4 产氢速率的3.3倍。该制备方法不仅简单,而且有效地克服了纳米粒子容易团聚、难以分散等难题,确保形成分散均匀、结合紧密的Z型异质结,从而可有效地促进光生载流子的分离和传输。本工作有望为高活性半导体复合光催化材料的制备提供新的思路。

Supporting information is available at <http://www.wjhxzb.cn>

参考文献:

- [1] Mishra A, Mehta A, Basu S, Shetti N P, Reddy K R, Aminabhavi T M. Graphitic Carbon Nitride (g- C_3N_4)-Based Metal-Free Photocatalysts for Water Splitting. *Carbon*, **2019**,**149**:693-721
- [2] Ye S, Wang R, Wu M Z, Yuan Y P. A Review on g- C_3N_4 for Photocatalytic Water Splitting and CO_2 Reduction. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**358**:15-27
- [3] Wen J Q, Xie J, Chen X B, Li X. A Review on g- C_3N_4 -Based Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391**:72-123
- [4] She X J, Liu L, Ji H Y, Mo Z, Li Y P, Huang L Y, Du D L, Xu H, Li H M. Template-Free Synthesis of 2D Porous Ultrathin Nonmetal-Doped g- C_3N_4 Nanosheets with Highly Efficient Photocatalytic H_2 Evolution from Water under Visible Light. *Appl. Catal. B*, **2016**,**187**:144-153
- [5] Zhou M J, Hou Z H, Zhang L, Liu Y, Gao Q Z, Chen X B. n/n Junctioned g- C_3N_4 For Enhanced Photocatalytic H_2 Generation. *Sustainable Energy Fuels*, **2017**,**1**(2):317-323
- [6] Wang S J, Zhang J Q, Li B, Sun H Q, Wang S B. Engineered Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalysts for Visible-Light-Driven Water Splitting: A Review. *Energy Fuels*, **2021**,**35**(8):6504-6526
- [7] Jiang Z F, Wan W M, Li H M, Yuan S Q, Zhao H J, Wong P K. A Hierarchical Z-Scheme α - Fe_2O_3 /g- C_3N_4 Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction. *Adv. Mater.*, **2018**,**30**(10):1706108
- [8] Guo S, Wang H J, Yang W, Fida H, You L M, Zhou K. Scalable Synthesis of Ca-Doped α - Fe_2O_3 with Abundant Oxygen Vacancies for Enhanced Degradation of Organic Pollutants through Peroxymonosulfate Activation. *Appl. Catal. B*, **2020**,**262**:118250
- [9] Frindy S, Sillanpää M. Synthesis and Application of Novel α - Fe_2O_3 /Graphene for Visible-Light Enhanced Photocatalytic Degradation of RhB. *Mater. Des.*, **2020**,**188**:108461
- [10] Zhang Z H, Hossain M F, Takahashi T. Self-Assembled Hematite (α - Fe_2O_3) Nanotube Arrays for Photoelectrocatalytic Degradation of Azo Dye Under Simulated Solar Light Irradiation. *Appl. Catal. B*, **2010**,**95**(3/4):423-429
- [11] Geng Y X, Chen D Y, Li N J, Xu Q F, Li H, He J H, Lu J M. Z-

- Scheme 2D/2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Heterojunction for Photocatalytic Oxidation of Nitric Oxide. *Appl. Catal. B*, **2021**, **280**:119409
- [12] Liu J H, Zhang Y W, Lu L H, Wu G, Chen W. Self-Regenerated Solar-Driven Photocatalytic Water-Splitting by Urea Derived Graphitic Carbon Nitride with Platinum Nanoparticles. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**:8826e8
- [13] Huang L Y, Zhang R X, Sun X J, Chen X N. Synthesis and Characterization of g-C₃N₄/ α -Fe₂O₃ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Key Eng. Mater.*, **2013**, **575**:225-228
- [14] Li Y P, Li F T, Wang X J, Zhao J, Wei J N, Hao Y J, Liu Y. Z-Scheme Electronic Transfer of Quantum-Sized α -Fe₂O₃ Modified g-C₃N₄ Hybrids for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, **42**(47):28327-28336
- [15] Wang J S, Qin C, Wang H J, Chu M N, Zada A, Zhang X L, Li J D, Raziq F, Qu Y, Jing L Q. Exceptional Photocatalytic Activities for CO₂ Conversion on Al—O Bridged g-C₃N₄/ α -Fe₂O₃ Z-Scheme Nanocomposites and Mechanism Insight with Isotopes. *Appl. Catal. B*, **2018**, **221**:459-466
- [16] Guo H W, Chen M Q, Qin Z, Wang Y A, Ma W H, Ding J. Synthesis of Z-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Composite with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH. *J. CO₂ Util.*, **2019**, **33**:233-241
- [17] Li C M, Yu S Y, Che H N, Zhang X X, Han J, Mao Y L, Wang Y, Liu C B, Dong H J. Fabrication of Z-Scheme Heterojunction by Anchoring Mesoporous γ -Fe₂O₃ Nanospheres on g-C₃N₄ for Degrading Tetracycline Hydrochloride in Water. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**(12):16437-16447
- [18] Xu Q L, Zhu B C, Jiang C J, Cheng B, Yu J G. Constructing 2D/2D Fe₂O₃/g-C₃N₄ Direct Z-Scheme Photocatalysts with Enhanced H₂ Generation Performance. *Sol. RRL*, **2018**, **2**(3):1800006
- [19] Zhou P, Yu J G, Jaroniec M. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. *Adv. Mater.*, **2014**, **26**(29):4920-4935
- [20] She X J, Wu J J, Xu H, Zhong J, Wang Y, Song Y H, Nie K Q, Liu Y, Yang Y C, Rodrigues M T F, Vajtai R, Lou J, Du D L, Li H M, Ajayan P M. High Efficiency Photocatalytic Water Splitting Using 2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-Scheme Catalysts. *Adv. Mater.*, **2017**, **7**(17):1700025
- [21] Nai J W, Lou X W. Hollow Structures Based on Prussian Blue and Its Analogs for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Adv. Mater.*, **2018**:1706825
- [22] Fornasieri G, Aouadi M, Durand P, Beaunier P, Rivière E, Bleuzen A. Fully Controlled Precipitation of Photomagnetic CoFe Prussian Blue Analogue Nanoparticles within the Ordered Mesoporosity of Silica Monoliths. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(42):8061-8063
- [23] Huang Y X, Xie M, Wang Z H, Jiang Y, Yao Y, Li S J, Li Z H, Wu F, Chen R J. A Chemical Precipitation Method Preparing Hollow-Core-Shell Heterostructures Based on the Prussian Blue Analogs as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Small*, **2018**, **14**(28):1801246
- [24] Hu M, Jiang J S, Ji R P, Zeng Y. Prussian Blue Mesocrystals Prepared by a Facile Hydrothermal Method. *CrystEngComm*, **2009**, **11**(11):2257-2259
- [25] Jomma E Y, Ding S N. One-Pot Hydrothermal Synthesis of Magnetite Prussian Blue Nano-Composites and Their Application to Fabricate Glucose Biosensor. *Sensors*, **2016**, **16**(2):243-243
- [26] 蒋钰宙, 李锦春, 傅水标, 虞颖, 刘海清, 李蕾. 普鲁士蓝大尺寸复合膜的制备和结构表征. *化工材料*, **2015**, **43**(12):58-63
- JIANG Y Z, LI J C, FU S B, YU Y, LIU H Q, LI L. Synthesis and Structure Characterization of Prussian Blue Based Nanohybrid Membrane Material. *New Chemical Materials*, **2015**, **43**(12):58-63
- [27] Dong F, Li Y H, Wang Z Y, Ho W K. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity and Oxidation Ability of Porous Graphene-like g-C₃N₄ Nanosheets via Thermal Exfoliation. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **358**:393-403
- [28] Hu J, Zhao X, Chen W, Chen Z. Enhanced Charge Transport and Increased Active Sites on α -Fe₂O₃ (110) Nanorod Surface Containing Oxygen Vacancies for Improved Solar Water Oxidation Performance. *ACS Omega*, **2018**, **3**:14973-14980
- [29] Liu J H, Zhang T K, Wang Z C, Dawson G, Chen W. Simple Pyrolysis of Urea into Graphitic Carbon Nitride with Recyclable Adsorption and Photocatalytic Activity. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(38):14398-14401
- [30] Yang X L, Qian F F, Zou G J, Li M L, Lu J R, Li Y M, Bao M T. Facile Fabrication of Acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ Hybrids with Enhanced Photocatalysis Performance under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B*, **2016**, **193**:22-35
- [31] Flak D, Chen Q L, Mun B S, Liu Z, Rekas M, Braun A. *In Situ* Ambient Pressure XPS Observation of Surface Chemistry and Electronic Structure of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **455**:1019-1028
- [32] Cheng R L, Zhang L X, Fan X Q, Wang M, Li M L, Shi J L. One-Step Construction of FeO_x Modified g-C₃N₄ for Largely Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Carbon*, **2016**, **101**:62-70
- [33] Yu J G, Ran J R. Facile Preparation and Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of Cu(OH)₂ Cluster Modified TiO₂. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(4):1364-1371
- [34] He Y M, Wang Y, Zhang L H, Teng B T, Fan M H. High-Efficiency Conversion of CO₂ to Fuel over ZnO/g-C₃N₄ Photocatalyst. *Appl. Catal. B*, **2015**, **168**:1-8
- [35] Ansari M B, Jin H L, Parvin M N, Park S E. Mesoporous Carbon Nitride as a Metal-Free Base Catalyst in the Microwave Assisted Knoevenagel Condensation of Ethylcyanoacetate with Aromatic Aldehydes. *Catal. Today*, **2012**, **185**(1):211-216
- [36] Tian N, Huang H W, He Y, Guo Y X, Zhang T R, Zhang Y H. Mediator-Free Direct Z-Scheme Photocatalytic System: BiVO₄/g-C₃N₄ Organic-Inorganic Hybrid Photocatalyst with Highly Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(9):4297-4307
- [37] Kadi M W, Mohamed R M, Ismail A A, Bahnemann D W. Performance of Mesoporous α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Heterojunction for Photoreduction of Hg(II) under Visible Light Illumination. *Ceram. Int.*, **2020**, **46**(14):23098-23106