

石墨烯助剂与 Ni(II)活性位点协同增强 TiO₂ 制氢性能

张超颖 王 苹* 刘岩岩 胡灵娜

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院应用化学系, 武汉 430070)

摘要: 采用水热法和低温浸渍法制备了电子助剂还原石墨烯(rGO)和界面活性位点 Ni(II)共修饰的高效 TiO₂ 光催化剂(简称 Ni(II)/TiO₂-rGO)。制氢性能测试结果表明:相比于 TiO₂ 和单独还原石墨烯复合的 TiO₂,经还原石墨烯与 Ni(II)协同修饰后的 TiO₂ 表现出更高的光催化制氢性能。其中,Ni(II)/TiO₂-rGO(0.1 mol·L⁻¹)具有最高制氢性能,制氢速率达到 77.0 μmol·h⁻¹,分别是 TiO₂(16.4 μmol·h⁻¹)和 TiO₂-rGO(28.0 μmol·h⁻¹)的 4.70 倍和 2.75 倍。还原石墨烯助剂与 Ni(II)活性位点协同增强制氢性能的原理是:还原石墨烯作为电子助剂可以快速捕获和传输电子,Ni(II)作为界面活性位点可以从溶液中捕获 H⁺,提高界面反应速率,2 种助剂协同作用加快了 TiO₂ 上的光生电子-空穴对的有效分离。

关键词: TiO₂; 协同效应; 还原石墨烯; 电子助剂; Ni(II); 界面活性位点

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2017)07-1132-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.170

Synergistic Effect of Graphene as Electron-Transfer Mediator and Ni(II) as Interfacial Catalytic Active Site for Enhanced H₂-Production Performance of TiO₂

ZHANG Chao-Ying WANG Ping* LIU Yan-Yan HU Ling-Na

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Highly efficient TiO₂ photocatalysts co-modified by reduced graphene oxide (rGO) as electron -transfer mediator and Ni(II) as interfacial catalytic active-sites (referred to as Ni(II)/TiO₂-rGO) were synthesized via a two-step process including the initial hydrothermal method of rGO on the TiO₂ surface and the following low-temperature impregnation method of Ni(II) on the rGO. Photocatalytic experimental results indicated that all resulted Ni(II)/TiO₂-rGO photocatalysts exhibited obviously high H₂-production performance. The highest H₂-production rate of the resultant Ni(II)/TiO₂-rGO (0.1 mol·L⁻¹) reached 77.0 μmol·h⁻¹, while this value was higher than that of the TiO₂ (16.4 μmol·h⁻¹) and TiO₂-rGO (28.0 μmol·h⁻¹) by a factor of 4.70 and 2.75, respectively. On the basis of the experimental results,a synergistic effect mechanism of rGO and Ni(II) bi-cocatalysts was proposed to account for its enhanced H₂-production performance, namely, rGO functions as an electron-transfer mediator to rapidly capture and transfer the photogenerated electron from TiO₂ surface, while the Ni(II) cocatalyst serves as an effectively active site for the following reduction.

Keywords: TiO₂; synergistic effect; reduced graphene oxide (rGO); electron-transfer mediator; Ni(II); interfacial catalytic active-site

21 世纪以来,人类对于能源的需求越来越大,世界能源危机日益突出。因此,开发新型能源成为了各国科学家研究的热点。在各种新能源中,氢能

因其储量大、产物无污染、利用形式多样等优点受到人们的青睐^[1]。光催化分解水制氢的方法在众多获得氢能的途径中能够从根本上解决能源问题,是

收稿日期:2017-03-21。收修改稿日期:2017-06-15。

国家自然科学基金(No.21477094)和国家级大学生创新创业训练计划项目(No.20161049720001)资助。

*通信联系人。E-mail: wangping0904@whut.edu.cn

制备氢能最为理想的方法之一^[2]。自 1972 年,由日本东京大学 Fujishima 和 Honda 两位教授首次报道发现 TiO₂ 半导体光催化分解水而产生氢气这一现象,揭示了利用太阳能直接分解水制氢的可能性,也掀起了有关半导体光催化制氢研究的热潮^[3]。TiO₂ 虽然具有性能稳定、无毒、对环境无污染、抗化学和抗光腐蚀等优点,但却存在着光激发产生的电子-空穴对极易复合和量子效率较低的问题^[4-5]。目前,采用各种方法对 TiO₂ 进行改性是增强光催化制氢性能的重要研究方向。常用的改性方法有染料敏化^[6]、离子掺杂^[7-8]、半导体复合^[9]、助剂修饰^[10]等等。

近期研究表明,石墨烯与光催化剂复合是一种有效提高光催化性能的改性方式^[11-14]。本课题组之前的工作^[15]采用一步水热法制备了还原石墨烯复合二氧化钛(简称 TiO₂-rGO)复合光催化剂,相比于 TiO₂ 具有优异的光催化性能。另外,张晓艳等^[16]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 与石墨烯复合光催化材料,在紫外-可见光照射下,复合光催化剂的光催化制氢活性是 TiO₂ 的 2 倍。这些研究证明石墨烯能够快速传输 TiO₂ 产生的光生电子,提高光生电子-空穴对的分离效率。另一方面,助剂修饰光催化剂被认为是一种有效提高光催化剂制氢性能的方法^[17-18]。本课题组之前采用低温溶液浸渍法以 Fe(III)^[19]、Ti(IV)^[20-21]、Cu(II)^[22-23]和 Ni(II)^[20]等助剂作为界面活性位点促进氧化还原反应进一步提高了光催化性能。显然,如果能结合石墨烯优越的电子传输特性和 Ni(II)等助剂的高界面活性,将可进一步提高半导体材料的光催化性能。本文采用水热法和浸渍法相结合的方式,制备了高分解水析氢活性的石墨烯和 Ni(II)共修饰的 Ni(II)/TiO₂-rGO 复合光催化剂,分析了石墨烯和 Ni(II)协同作用提高 TiO₂ 制氢性能的机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂

试剂 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和乙醇为分析纯,购于上海化学试剂公司。商业 P25 TiO₂ 购于 Degussa 公司。所有用水均为去离子水。氧化石墨烯(GO)为本课题组自制,方法见文献^[15]。

1.2 样品制备

1.2.1 TiO₂ 的制备

称取一定量的 TiO₂ 置于坩埚中,将坩埚放入马弗炉中,在 550 °C 下煅烧 2 h (升温速率为 5 °C·min⁻¹),待坩埚冷却后取出。

1.2.2 GO 分散液的制备

称取 0.5 g GO 在搅拌条件下加入到 1 L 蒸馏水中,超声 3 h,得到浓度约为 0.5 mg·mL⁻¹ 的 GO 分散液。

1.2.3 TiO₂-rGO 的制备

将 0.2 g TiO₂ 加入 4 mL GO 分散液中搅拌 0.5 h,制成 1%(w_{GO}/w_{TiO₂})TiO₂-GO 分散液。将溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,放入 180 °C 烘箱反应 12 h 后,冷却至室温后取出。所得产物经抽滤并用去离子水洗涤 3 次,再放入 60 °C 烘箱内干燥 2 h,得到 TiO₂-rGO。

1.2.4 Ni(II)/TiO₂-rGO 的制备

将 0.2 g 制备好的 TiO₂-rGO 复合光催化剂,加入 10 mL 不同浓度的 Ni(NO₃)₂ 溶液中,在 75 °C 条件下搅拌 2 h。所得产物经抽滤并用去离子水洗涤 3 次,放入 60 °C 烘箱内干燥 2 h,得到 Ni(II)/TiO₂-rGO 复合光催化剂。当 Ni(NO₃)₂ 溶液为分别为 0.01、0.05、0.1 和 0.5 mol·L⁻¹ 时,样品编号分别为 Ni(II)/TiO₂-rGO(X),X 代表 0.01、0.05、0.1 和 0.5。

1.3 光催化制氢性能测试

光催化制氢性能测试参考文献的方法进行^[24]。具体步骤如下:在 150 mL 的三口烧瓶中加入 50 mg 催化剂,分散到 80 mL 含 25%(V/V)乙醇的水溶液中。整个装置至于磁力搅拌机上,反应过程中溶液一直处于搅拌状态,转速在制氢过程中保持不变。光催化反应前,体系通氮气 15 min,以便除去杂质气体。光催化反应过程中,以 4 个 365 nm 的 LED 灯为光源照射,反应容器放置的位置距离光源 1 cm,每照射 30 min 测一次氢的含量,共测试 120 min。产生的 H₂ 含量由 GC-2014C(日本,岛津)气相色谱仪取样分析。

1.4 电化学测试

采用一个标准三电极系统的电导仪(CHI660E)测试样品电化学数据,其中 Pt 作为对电极,标准 Hg/Hg₂Cl₂(浸泡在饱和 KCl 溶液中)作为参比电极,Na₂SO₄(0.5 mol·L⁻¹)溶液作为电导液。光源是一个 3 W LED 灯(波长为 365 nm,光强为 80 mW·cm⁻²)。工作电极是光催化剂采用旋涂方法负载在导电玻璃(FTO)表面制备。具体过程为:10 mg 的样品加入到 1 mL 的无水乙醇和 1 mL 的萘酚 D-520 溶液(5%)混合溶液中,超声至形成均一悬浮液。悬浮液通过旋转涂膜仪均匀涂在 FTO 上,放入烘箱中在 60 °C 条件下干燥 12 h。工作电极的光电流曲线(*i-t*)在 0.5 V 的基本电压和 5 次循环光照条件下测出,其中间隔

60 s 光照为一次循环。

1.5 样品表征

表征样品晶体结构的 X 射线衍射图(XRD)采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$, $U=40 \text{ kV}$, $I=80 \text{ mA}$, $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$);表征样品形貌特征采用日本 Hitachi 公司的 Quanta x50 型的场发射扫描电子显微镜(FESEM);样品的 TEM 图谱采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 透射电子显微镜;样品的紫外可见吸收光谱采用日本 Shimadzu 公司生产的型号为 UV-2550 的紫外-可见分光光度计测定,测试标样为 BaSO_4 ;样品的 X 射线光电子能谱分析光谱(XPS)的数据是由英国 KRATOA 公司的 XSAM800XPS 系统测定,X 射线采用 $\text{Mg K}\alpha$ 为辐射源,样品的结合能都来自仪器本身的油污染碳(C1s , $E_b=284.8 \text{ eV}$)为内标进行荷电校正;采用英国 Renishaw 公司的 INVIA 拉曼光谱仪测定样品的拉曼光谱。

2 结果与讨论

2.1 样品的微结构分析

$\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ 复合光催化剂通过简单的水热法和浸渍法制备(图 1)。首先,将 TiO_2 (图 1B(1)和(2))与 GO 溶液(图 1B(3))进行水热反应,得到 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 复合光催化剂(图 1A)。水热反应后石墨烯由棕色变为黑色(图 1B(4)和(5)),说明氧化石墨烯被还原^[5]。然后,将制备的 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 在 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 溶液中浸渍(图 1A)。 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 经过浸渍处理后颜色并无明显变化(图 1B(6)和(7))。

图 2 是不同样品的 XRD 图。从图 2a 中可以看出, TiO_2 为锐钛矿和金红石混合(JCPDS 99-0008 和 99-0090),与原料 P25 相符。与 rGO 复合(图 2b)后及进一步负载 Ni(II) (图 2c~d) 后,样品的 XRD 与

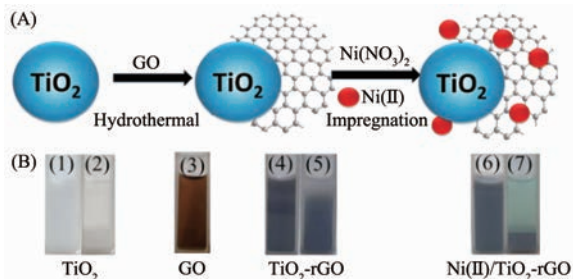
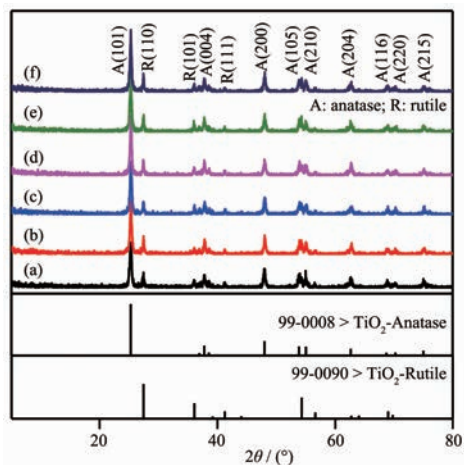


图 1 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ 合成示意图 (A)和样品照片 (B)

Fig.1 Graphical illustration for the synthesis of nanocomposite (A) and photographs of various samples (B)

TiO_2 无明显差异,说明复合与负载不影响 TiO_2 的晶型和晶化程度。

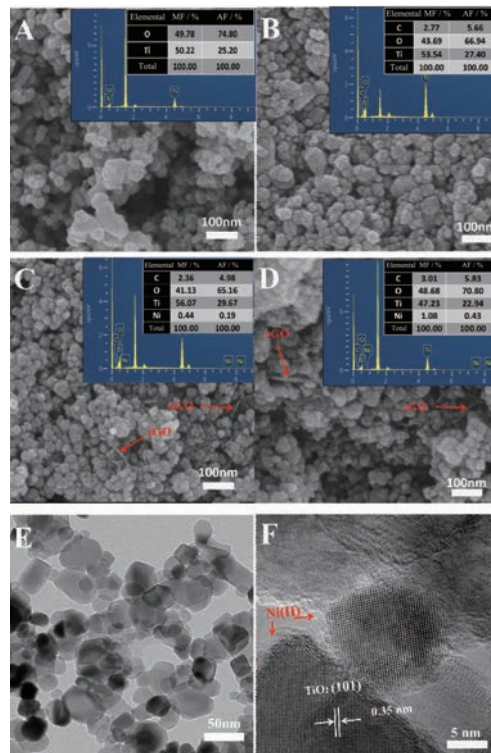
图 3A~D 是不同样品的场发射扫描电镜图。从



(a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, (c) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.01)}$, (d) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.05)}$, (e) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.1)}$, and (f) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.5)}$

图 2 不同样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different samples



(A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, (C) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.1)}$, and (D) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.5)}$; MF: Mass fraction, AF: Atomic fraction

图 3 不同样品的场发射扫描电镜图(A~D)和 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.5)}$ TEM 图 (E, F)

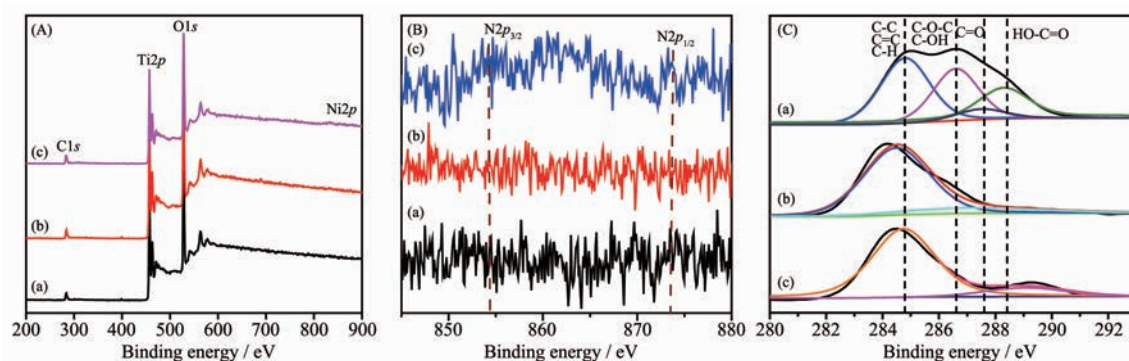
Fig.3 FESEM/EDX of different samples and TEM images of $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO(0.5)}$ (E, F)

图 3A 可以看出 TiO_2 是颗粒状的, 大小为 20~50 nm。图 3B 表明 TiO_2 与石墨烯复合之后颗粒大小没有明显变化, 由 EDX 插图可以得知 C 元素来自于还原石墨烯。图 3C 和图 3D 是进一步用 Ni(II)修饰的 TiO_2 -rGO 样品, 可以看出颗粒大小与图 3A 的 TiO_2 相近, 而且薄纱状的石墨烯表面附着大量 TiO_2 颗粒, 说明还原石墨烯与 TiO_2 成功复合。由插图中的 EDX 表还可以看出样品中含有微量的 Ni 元素, 且高浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍的 Ni 元素含量高于低浓度浸渍。从 Ni(II)/ TiO_2 -rGO 的 TEM 图(图 3F)可以清晰地观察到 TiO_2 (101)面的晶格条纹, 间距为 0.350 nm。而 Ni(II)则以无定型氧化物形式负载在 TiO_2 表面。结合扫描电镜和透射电镜的结果, 可以证明本研究成功制备了石墨烯与 Ni(II)共修饰的 TiO_2 复合光催化剂。

图 4A 是 TiO_2 、 TiO_2 -rGO 和 Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.1) 的 XPS 全谱图, 该图谱表明了样品的元素组成。位于 289、473 和 534 eV 的特征谱峰分别归属于 $\text{C}1s$ 、

$\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s$ 的结合能, 说明 3 种样品都含有 Ti、O 和 C 元素。Ti 和 O 元素主要存在于 TiO_2 中。图 4B 是 Ni 元素进行高分辨扫描所得的谱图。与 TiO_2 (图 4B(a))和 TiO_2 -rGO(图 4B(b))对比, 可明显看到 Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.1)(图 4B(c))在 854 和 874 eV 处有 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 的特征峰, 说明了 Ni 元素的存在, 也同时表明了 Ni 以 +2 价态的无定型 NiO 或 $\text{NiO}(\text{OH})$ 形式存在^[24]。图 4C 是 C 元素 XPS 谱图。与 GO(图 4C(a))对比, 可看出图 4C(b)和图 4C(c)对应样品 TiO_2 -rGO 和 Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.1)中含氧官能团 C-OH、C-O-C、C=O 和 HO-C=O 强度明显下降, 说明含氧基团减少, 氧化石墨烯被还原为还原石墨烯^[15]。

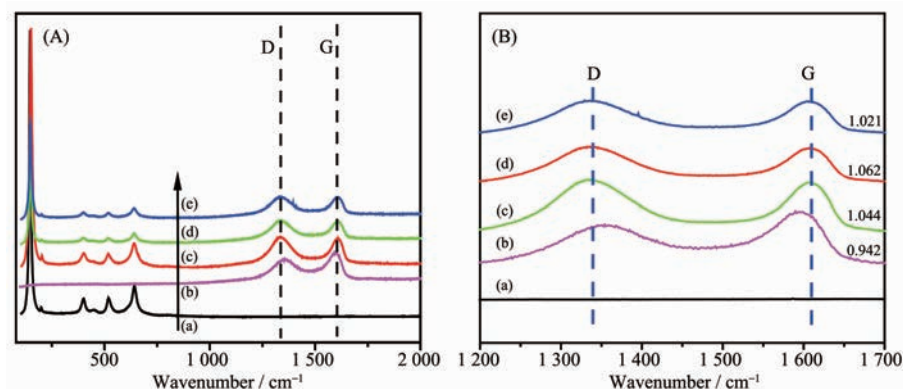
图 5 所示为 4 种样品的拉曼光谱。在 TiO_2 (图 5A(a))结构中拉曼峰在 $148\text{ cm}^{-1}(\text{E}_{\text{g}(1)})$ 、 $400\text{ cm}^{-1}(\text{B}_{\text{g}})$ 、 $510\text{ cm}^{-1}(\text{A}_{\text{g}})$ 和 $639\text{ cm}^{-1}(\text{E}_{\text{g}(2)})$ 处显示出很强的特征峰, 与之前文献一致^[19]。图 5A(b)、图 5A(c)、图 5A(d) 和图 5A(e)都在 1340 和 1605 cm^{-1} 处出现了石墨烯的 D 峰和 G 峰。图 5B 比较了 D 峰与 G 峰相对强



(A) and (B): (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -rGO, and (c) Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.1); (C): (a) GO, (b) TiO_2 -rGO, and (c) Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.1)

图 4 不同样品的 XPS 谱: (A) 全谱、(B) Ni 元素谱和 (C) C 元素谱

Fig.4 XPS spectra of (A) survey, (B) Ni element and (C) C element of different samples



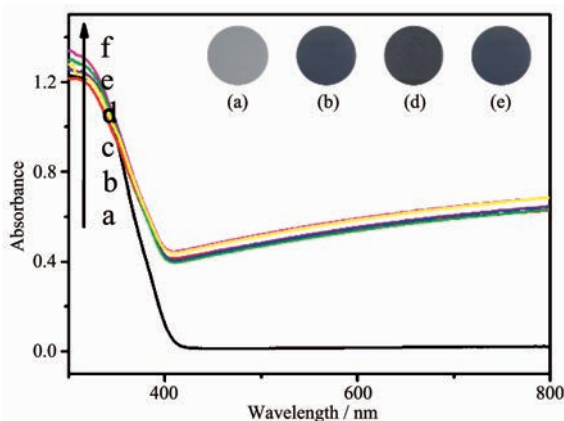
(a) TiO_2 , (b) GO, (c) TiO_2 -rGO, (d) Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.1), and (e) Ni(II)/ TiO_2 -rGO(0.5)

图 5 不同样品的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of different samples

度 I_D/I_G 。由图可知,相比于 GO(0.942), $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ (1.044)、 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.1) (1.062) 和 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.5) (1.021) 显示了更高的 I_D/I_G , 表明水热后得到的 rGO 有更多 sp^3 缺陷, 这些缺陷与表面强作用力(如 Ti-O-C 键)的形成相关^[9]。而当 TiO_2 与 rGO 复合后 TiO_2 本身的特征峰略有减弱, 可能是因为少量 rGO 在 TiO_2 表面掩盖了 TiO_2 部分拉曼信息所致。综上所述, 拉曼光谱中 D 峰与 G 峰为 rGO 与 TiO_2 复合提供了明确的证据。

图 6 为不同样品的紫外可见漫反射光谱, 插图 6a 为对应的样品。图 6a 可知 TiO_2 样品的吸收边在 410 nm 左右, 样品呈白色(插图 a)。图 6b 是还原石墨烯与 TiO_2 复合的样品的紫外可见漫反射光谱, 样品呈灰黑色(插图 b), 吸收边略有红移, 可能是由于还原石墨烯与 TiO_2 之间形成了 Ti-O-C 键的原因^[15]。图 6c、d、e 和 f 是不同 Ni 浓度的 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ 样品紫外可见漫反射光谱, 其颜色也呈灰黑色(插图 d、e), 与 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 样品颜色相似, 吸收边也几乎相同。因此, Ni(II) 助剂对 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 吸收光谱并无影响。



(a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, (c) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.01), (d) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.05), (e) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.1), (f) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.5)

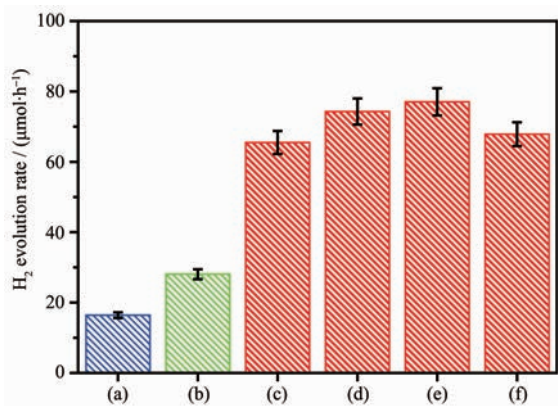
图 6 不同样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

2.2 光催化制氢性能及光催化制氢机理

图 7 是不同样品制氢速率柱状图。图 7a 表示 TiO_2 的制氢速率, 对应数值为 $16.4 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。图 7b 是 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 的制氢速率, 数值为 $28.0 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。从图 7c~f 中可以看出, 在还原石墨烯含量相同的情况下 (1%, w/w), $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ 复合光催化剂制氢速率明显高于 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 和 TiO_2 光催化剂。当 Ni(II) 的浓度从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 样品的光催

化制氢速率逐步提升, 并达到最高制氢速率 ($77.0 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), 分别是 TiO_2 样品和 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 样品的 4.70 倍和 2.75 倍。当 Ni(II) 的浓度增加到 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 制氢速率相比 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时虽略有下降, 但依然比 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 的制氢速率要高。因此可以得出, 还原石墨烯与 Ni(II) 作助剂共同修饰的 TiO_2 光催化制氢性能比 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 复合光催化剂的制氢性能都有显著提高。

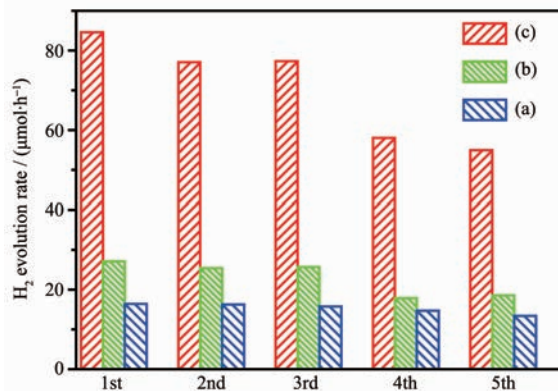


(a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, (c) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.01), (d) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.05), (e) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.1), and (f) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.5)

图 7 不同光催化剂的制氢速率图

Fig.7 Photocatalytic H_2 -production activity of different samples

为了验证光催化剂的性能稳定性, 测定了 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.1)、 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 和 TiO_2 样品的 5 次循环性能图, 如图 8 所示。样品 $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.1) 的制氢速率始终高于 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, 而 $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ 的制氢速率则高于 TiO_2 。随着循环次数的增加, 3 种样品的制氢速率略有下降, 可能是由于随着循环次数增加和制



(a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ and (c) $\text{Ni(II)/TiO}_2\text{-rGO}$ (0.1)

图 8 制氢循环性能图

Fig.8 Cycling runs of the photocatalytic H_2 -production activity of the samples

氢时间的延长或牺牲剂的组成发生变化而引起的。但 Ni(II)/rGO-TiO₂(0.1)的性能依然高于 TiO₂ 和 TiO₂-rGO。

图 9 所示为 Ni(II)/rGO-TiO₂ 复合光催化剂制氢机理图。一方面,因为还原石墨烯具有很高的电子迁移率和较大的比表面积,所以能有效地转移电子,减少光生电子-空穴对的复合,并且为 Ni(II)提供更多的反应位点,因此,还原石墨烯在复合催化剂中作为电子传输介质。另一方面,有研究表明^[25],水分解产生的 OH⁻吸附于 Ni(II),Ni 位点促进了 H⁺的吸附,所以 Ni(II)作为界面活性位点可以从溶液中吸附 H⁺生成 H₂,加快界面反应速率。光催化制氢过程为:当紫外光照射在 TiO₂ 光催化剂上时,TiO₂ 价带上发生电子跃迁,光生电子迅速转移到 rGO,而 rGO 上的 Ni(II)吸附 H⁺生成 H₂;另外有一部分附着在 TiO₂ 上的 Ni(II)直接捕获光生电子吸附 H⁺生成 H₂,加快了界面反应速率。综上所述,Ni(II)助剂和还原石墨烯的协同作用明显减少了电子-空穴对的复合,极大的提高了 TiO₂ 光催化制氢性能。

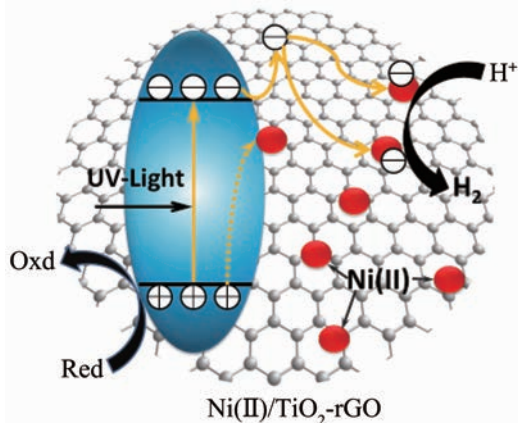
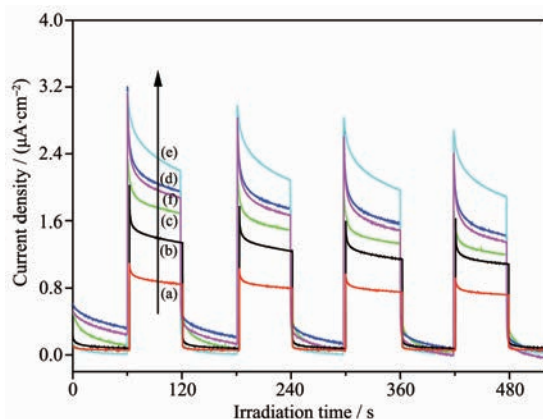


图 9 Ni(II)/TiO₂-rGO 光催化制氢机理示意图

Fig.9 Photocatalytic H₂-production mechanism of Ni(II)/TiO₂-rGO

为验证 Ni(II)/rGO-TiO₂ 光催化制氢机理,测试了样品的光电流,见图 10。由图 10a 和图 10b 对比,可以看到,TiO₂-rGO 相比于 TiO₂ 光电流密度有较大提高,说明 TiO₂-rGO 光生电子-空穴复合明显减少,主要原因是还原石墨烯具有很高的电子迁移率。从图 10c~f 可知,随着 Ni(II)的浓度从 0.01 mol·L⁻¹ 增加到 0.1 mol·L⁻¹,光电流密度明显增加,当继续增加到 0.5 mol·L⁻¹ 时,光电流密度有所下降,但仍然高于 TiO₂-rGO 和 TiO₂,说明 Ni(II)也具有优异的载流子传输性能。以上光电流密度的规律与对应制氢性

能一致(图 7)。综上所述,还原石墨烯和 Ni(II)的协同作用能加快光生电子和空穴的分离。



(a) TiO₂, (b) TiO₂-rGO, (c) Ni(II)/TiO₂-rGO(0.01), (d) Ni(II)/TiO₂-rGO(0.05), (e) Ni(II)/TiO₂-rGO(0.1), (f) Ni(II)/TiO₂-rGO(0.5) in a 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous solutions under UV-LED ($\lambda=365$ nm) irradiation at 0.5 V vs Hg/Hg₂Cl₂

图 10 不同样品的光电流

Fig.10 Transient photocurrent response of different samples

3 结 论

本研究采用水热法和低温浸渍法制备了 Ni(II)/TiO₂-rGO 复合光催化剂。经还原石墨烯电子助剂和 Ni(II)界面活性位点协同共修饰的 TiO₂ 光催化剂表现出较高的光催化制氢性能。当 Ni(II)浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 时,Ni(II)/TiO₂-rGO(0.1)制氢性能最高,制氢速率为 77.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,分别是 TiO₂ 和 TiO₂-rGO 的 4.70 倍和 2.75 倍。Ni(II)/TiO₂-rGO 光催化制氢性能有明显提升的原因是:还原石墨烯作为电子助剂提高电子迁移率,Ni(II)作为界面活性位点提高界面反应速率,两者协同作用使 TiO₂ 上的光生电子-空穴对得到有效分离,提高光催化制氢效率。

参考文献:

- [1] Preethi V, Kanmani S. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2013**, *16*:561-575
- [2] Ismail A A, Bahnemann D W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**,*128*:85-101
- [3] LI Cao-Long(李曹龙), WANG Fei(王飞),TANG Yuan-Yuan(唐媛媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,*32*:1375-1382
- [4] YANG Xu(杨旭), LI Xiao-Long(李小龙),HU Cai-Hua(胡彩花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,

- 31**:2167-2173
- [5] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2007**,**11**:401-425
- [6] Wang P, Wang J, Ming T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:2924-2923
- [7] Le T T, Akhtar M S, Park D M, et al. *Appl. Catal., B*, **2012**, **111-112**:397-401
- [8] Han C, Wang Y, Lei Y, et al. *Nano Res.*, **2014**,**8**:1199-1209
- [9] Li K, Chai B, Peng T, et al. *ACS Catal.*, **2013**,**3**:170-177
- [10] Tanaka A, Sakaguchi S, Hashimoto K, et al. *ACS Catal.*, **2013**,**3**:79-85
- [11] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 6575-6578
- [12] GUO Dan(郭丹), WANG Ping(王苹), ZHENG Qi-Ying(郑琪颖), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2014**,**29**:1193-1198
- [13] Wang F, Zheng M, Zhu C, et al. *Nanotechnology*, **2015**,**26**: 345402-345410
- [14] Chen D, Zou L, Li S, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:20335-20343
- [15] Wang P, Wang J, Wang X, et al. *Appl. Catal., B: Environ.*, **2013**,**132-133**:452-459
- [16] Zhang X Y, Li H P, Cui X L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:2801-2806
- [17] Li Z, Xiao J D, Jiang H, L. *ACS Catal.*, **2016**,**6**:5359-5365
- [18] Indra A, Menezes P W, Kailasam K, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**:104-111
- [19] Yu H, Tian J, Chen F, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:13083-13094
- [20] Yu H, Huang X, Wang P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, **120**:3722-3730
- [21] Wang P, Lu Y, Wang X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391**: 259-266
- [22] WANG Ming-Fang(王明芳), WANG Ping(王苹), XU Shun-Qiu(徐顺秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**:1981-1986
- [23] Wang P, Xia Y, Wu P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**: 8891-8898
- [24] Yu J, Hai Y, Cheng B. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:4953-4958
- [25] Wang J, Xu F, Jin H, et al. *Adv. Mater.*, **2017**, DOI:10.1002/adma.201605838