

Effect of Protonation on the Photocatalytic H₂ Evolution Performance of Ni(OH)₂/g-C₃N₄ Composite

Yuan Cheng, Yu Wang*, Xiaohong Xia, Kevin Peter Homewood, Yun Gao*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: *wyu@hubu.edu.cn, *gaoyun@hubu.edu.cn

Received: Mar. 3rd, 2019; accepted: Mar. 18th, 2019; published: Mar. 26th, 2019

Abstract

In this paper, the graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄) was treated with hydrochloric acid to obtain protonated g-C₃N₄, and Ni(OH)₂ was loaded on the g-C₃N₄ by photodeposition. The effects of acidification on the structure and morphology of g-C₃N₄ were studied by XRD, TEM, XPS and UV-Vis. The photocatalytic activity of Ni(OH)₂/g-C₃N₄ composites has reached 1256.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ after protonation, which was nearly five times higher than that of the composite catalyst without protonation.

Keywords

Graphite Phase Carbon Nitride, Protonation, Photodeposition, Photocatalysis

质子化对Ni(OH)₂/g-C₃N₄复合材料光催化析氢性能的影响

程远, 王宇*, 夏晓红, Kevin Peter Homewood, 高云*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: *wyu@hubu.edu.cn, *gaoyun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2019年3月3日; 录用日期: 2019年3月18日; 发布日期: 2019年3月26日

摘要

本文设计采用盐酸处理石墨相氮化碳(g-C₃N₄), 获得质子化石墨相氮化碳, 并用光沉积的方法在石墨*通讯作者。

文章引用: 程远, 王宇, 夏晓红, Kevin Peter Homewood, 高云. 质子化对Ni(OH)₂/g-C₃N₄复合材料光催化析氢性能的影响[J]. 材料科学, 2019, 9(3): 233-242. DOI: 10.12677/ms.2019.93031

g-C₃N₄上负载Ni(OH)₂，合成了Ni(OH)₂/g-C₃N₄复合结构。通过XRD, TEM, XPS, UV-Vis等表征手段和光催化产氢测试，研究酸化处理程度对g-C₃N₄结构、形貌以及对复合催化剂光催化活性的影响。质子化后复合结构的光催化产氢效率达到1256.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，相比于未曾质子化的复合催化剂性能提升了接近5倍。

关键词

氮化碳，质子化，光沉积，光催化

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当今社会能源危机和环境污染问题日益严重，寻找新型无污染的能源成为了全世界的焦点。1972年Fujishima使用TiO₂作为催化剂，成功利用光能分解水产生氢气，开辟了半导体光催化这一领域[1]。在过去的几十年里，科学家们已经报道了多种半导体活性物质用于光催化制氢[2]-[7]。然而这些光催化剂大多带隙较宽，只能吸收占太阳光的4%的紫外光，极大限制了其太阳能吸收效率，也限制了工业化应用。开发新型可见光催化剂意义重大。

近年来石墨相氮化碳被证明是一种无金属有机催化剂，可以应用于可见光催化分解水产氢和产氧。g-C₃N₄是一种典型的聚合物半导体，其禁带宽度为2.7~2.8 eV。依托其独特的化学性质和热稳定性成为研究的热点，但是纯g-C₃N₄存在光生电子-空穴对复合效率高的问题，块状g-C₃N₄产氢效率极低，因此研究者们做了许多研究去提升其光催化性能。例如，Yu等人最近报道负载石墨烯片可以显著提高g-C₃N₄的产氢活性[8]。Wang等人发现介孔g-C₃N₄的产氢率约为块状g-C₃N₄的10倍，缘于其独特的多孔结构和高比表面积[9]。更多的方法是采用贵金属铂助催化剂，而铂价格昂贵，并不利于光催化的工业化推广应用。寻找另外的低成本、高效助催化剂，实现对铂基助催化剂的替代具有重要的意义。以往研究表明，一些过渡金属氧化物或者氢氧化物，包括NiO [10]，CuO [11]，Ni(OH)₂ [12]，Cu(OH)₂ [13]等都是物美价廉的光解水产氢的助催化剂。

一般来说，g-C₃N₄是由氰胺，双氰胺和三聚氰胺直接热解合成的，这些合成的g-C₃N₄显示出不规则的大颗粒和低于10 m²·g⁻¹的比表面积[14]，显示出较少的活性位点，光催化活性也比较一般。为此，研究者针对多孔g-C₃N₄的合成进行了大量的研究，期待多孔结构具有更多的反应位点。模板法通常被运用于制备多孔g-C₃N₄，而模板的取出过程比较繁琐，且模板通常带来无意掺杂。而通过质子化来改性g-C₃N₄是一种简便易行高效的方法。将g-C₃N₄与HCl混合进行酸化处理，不仅可以调节电子带隙、离子电导率，还可以调节空隙结构[15]。Dong和Zhang报道了以HCl质子化三聚氰胺制备的g-C₃N₄，具有多孔片状结构[16]。

本文中，我们通过质子化处理g-C₃N₄，增加表面缺陷，调节带隙，提高表面与助催化剂的亲水性，从而提高g-C₃N₄和Ni(OH)₂复合结构光催化性能。本文首先用盐酸处理g-C₃N₄获得质子化石墨相氮化碳，然后采用光沉积的方法在g-C₃N₄上负载Ni(OH)₂，合成了Ni(OH)₂/g-C₃N₄复合催化剂。通过XRD, TEM, XPS, UV-Vis等表征手段和光催化产氢测试，研究了质子化程度对C₃N₄结构、形貌以及光催化活性的影响。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂和仪器

三聚氰胺, 浓盐酸, 无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司; 三乙醇胺, 麦克林; 四水合乙酸镍, 阿拉丁。

85-1 磁力搅拌器, 上海司乐搅拌器; KQ-250DE 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; AUY 120 电子分析天平, SHIMADZU; DK 3001 顶空进样器, 北京中兴分析仪器新技术研究生; XQ 氙灯, 上海蓝晟电子有限公司; 200 ml 高温反应釜, 福山市仓山区立岩五金加工厂; Tecnai G20 透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; UV-3600 紫外可见分光光度计, 日本岛津; ZES90 纳米粒度 and 电位分析仪, 英国 MALVERN 公司; SPECTRUM ONE 傅立叶红外光谱仪, 美国; D8A25 X-射线衍射仪, 德国布鲁克; Escalated 250xi X-射线光电子能谱, 赛默飞; GC-2010 气相色谱仪, 日本岛津; JW-BK112 比表面及孔径分析仪, 北京精微高博科学技术有限公司。

2.2. Ni(OH)₂/g-C₃N₄ 复合催化剂的制备

2.2.1. g-C₃N₄ 和质子化 g-C₃N₄ 的制备

取适量三聚氰胺于坩埚中, 半封闭状态下在马弗炉中煅烧, 以 5°C/min 的升温速率至 550°C, 保温四个小时, 最后冷却至室温得到黄色粉末状样品。所制样品标记为 g-C₃N₄。

取适量 g-C₃N₄ 放入烧杯, 向烧杯中加入 150 ml 具有一定体积比的浓盐酸、去离子水混合溶液, 超声 5 h, 再静置 24 h 后放入反应釜中, 110°C 水热 5 h。处理过程中使用盐酸的体积比分别为 30%、50%、70%, 得到的样品分别标记为 CN-30%H、CN-50%H、CN-70%H。

2.2.2. Ni(OH)₂ 修饰 g-C₃N₄ 复合材料的制备

采取光沉积的方式负载 Ni(OH)₂, 将 0.05 g 上述酸处理过的 g-C₃N₄ 前驱体和 0.03 g 四水合乙酸镍置于体积为 200 ml 的光催化容器, 加入 72 ml H₂O 和 8 ml 三乙醇胺超声 10 min, 反应器用硅胶塞密封, 通入氮气吹洗 10 min, 排除反应容器内空气, 采用电流为 15 mA 的氙灯作为光源照射反应系统。为了使光催化剂颗粒在整个实验过程中处于悬浮状态, 反应容器底部采用了连续磁力搅拌器。合成的样品分别命名为 Ni-CN-30%H、Ni-CN-50%H、Ni-CN-70%H。

2.2.3. 光催化测试

将 0.05 g 样品置于体积为 200 ml 的光催化容器, 加入 72 ml H₂O 和 8 ml 三乙醇胺超声 10 min, 反应器用硅胶塞密封, 通入氮气吹洗 10 min, 排除反应容器内空气, 采用电流为 15 mA 的氙灯作为光源照射反应系统。为了使光催化剂颗粒在整个实验过程中处于悬浮状态, 反应容器底部采用了连续磁力搅拌器。顶空进样器每隔 1 小时采集 1 ml 反应器内气体, 用气相色谱仪测试。根据标准 H₂ 气体标定的保留时间和峰面积计算 H₂ 产量。

3. 实验结果及讨论

3.1. X-射线衍射分析

从图 1 可以看出, g-C₃N₄ 在 $2\theta = 13.2^\circ$ 和 27.4° 的位置出现了尖锐的衍射峰, 分别对应于 g-C₃N₄ 晶体的 (100) 和 (002) 晶面。与块状 g-C₃N₄ 不同, 质子化之后 g-C₃N₄ (002) 晶面衍射峰强度随着盐酸浓度增加而降低, 但仍具有明显的 (002) 衍射峰, 这表明质子化过程不会彻底改变 g-C₃N₄ 的层状晶型结构, 但是在质子化过程中部分芳香族杂环被破坏, 层间结构堆叠变疏松, 部分纳米片被剥离。这种碎片化有利于提高光能利用率, 提高材料的比表面积, 以及孔隙率。在引入 Ni 元素后 Ni-CN-50%H 的特征峰与 CN-50%H 基本一致, g-C₃N₄ 衍射峰没有发生偏移, 表明 Ni 并没有掺入 g-C₃N₄ 晶格中引起晶格畸变。而没有发现 Ni 所对应的特征峰,

则是由于样品中 Ni 元素含量较少(低于 1%), 并且室温下合成的镍基化合物的结晶性不好。

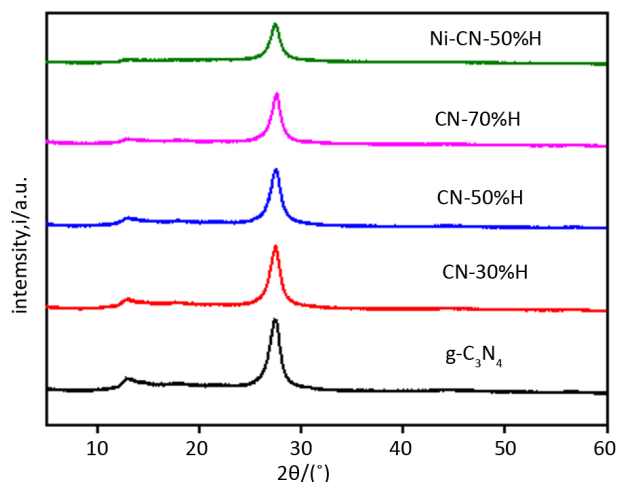


Figure 1. XRD pattern of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and protonated $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite catalyst

图 1. $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 质子化 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 复合催化剂的 XRD 图

3.2. 形貌分析

图 2(a)~图 2(d)分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CN-30%H, CN-50%H, CN-70%H 的透射电镜照片。图 2(a), 未经酸处理的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈现出不规则的厚块状形貌。图 2(b)~图 2(d), 经过质子化处理后的样品呈现出片层形貌, 样品表面出现了孔洞, 并且在片层周边有众多明显的、剥离的碎屑; 随着盐酸用量的增多, 碎片化程度也更加明显, 与 XRD 结果规律相符。随着酸浓度的增大, 样品纳米片层间的成键打开, 表面结构也出现了破损。由此可见, 通过酸处理我们成功地将普通 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改变成碎片化的, 多孔状材料。

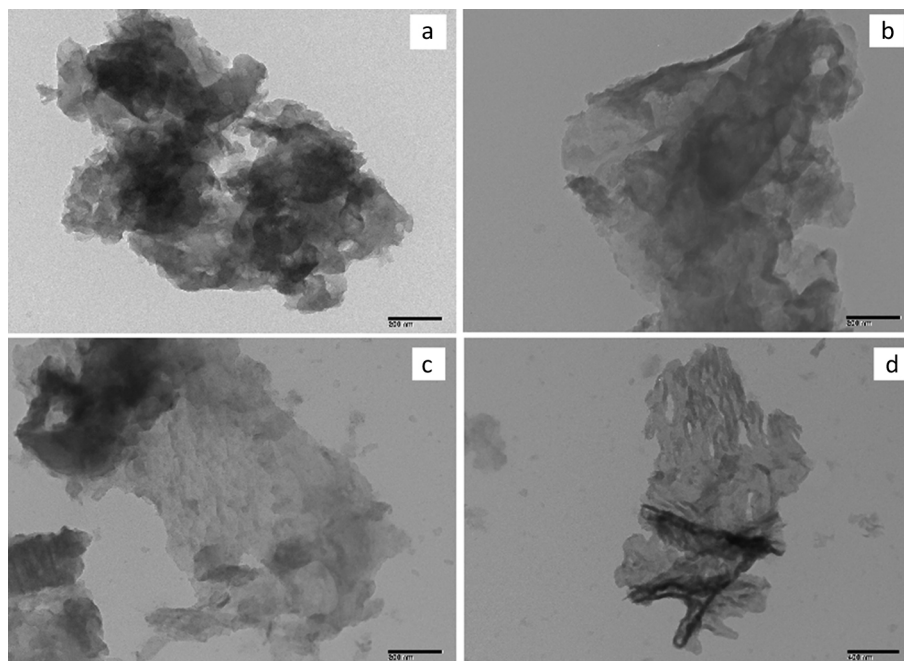


Figure 2. TEM images of (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) CN-30%H, (c) CN-50%H and (d) CN-70%H

图 2. (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) CN-30%H, (c) CN-50%H 和(d) CN-70%H 的 TEM 图

3.3. BET 分析

除了 TEM 直接观察外, 我们还对样品进行了 BET 比表面积和孔径分布测试。表 1 为普通 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和不同酸浓度处理过的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积、孔径和孔容数据。普通 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积只有 $9.33 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.058 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径为 14.15 nm 。经过质子化, 随着盐酸浓度的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积逐渐增加。当盐酸浓度过高时, 如样品 CN-70%H 所示, 比表面积继续增加到 $34.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径和孔体积反而减少。酸处理对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品结构有较强的破坏作用。

Table 1. Surface physical properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and protonated $g\text{-C}_3\text{N}_4$

表 1. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和质子化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面以及孔径分布

样品	比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径(nm)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	9.33	0.058	14.15
CN-30%H	15.05	0.098	21.87
CN-50%H	17.6	0.184	34.3
CN-70%H	34.8	0.089	7.2

3.4. UV-vis 和 FT-IR 分析

芳香族氮原子的孤对电子容易与质子相互作用导致吸收蓝移[15], 因此, 吸收蓝移的程度可以从侧面反映酸处理之后样品质子化的程度。块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和酸处理之后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的紫外吸收如图 3(a)所示。相比于块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 盐酸处理之后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的吸收带边发生明显蓝移, 说明随着浓 HCl 用量的增加, 质子化程度逐渐增强。同时, 伴随着块材的碎片化, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的禁带宽度增大[17], 可归结为量子尺寸效应。如图 3(b)中所示, 块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度为 2.52 eV , 而质子化后的 CN-70%H 的禁带宽度增大到了 2.66 eV 。禁带宽度的增大对应着光生载流子的氧化还原能力随之提高[18]。

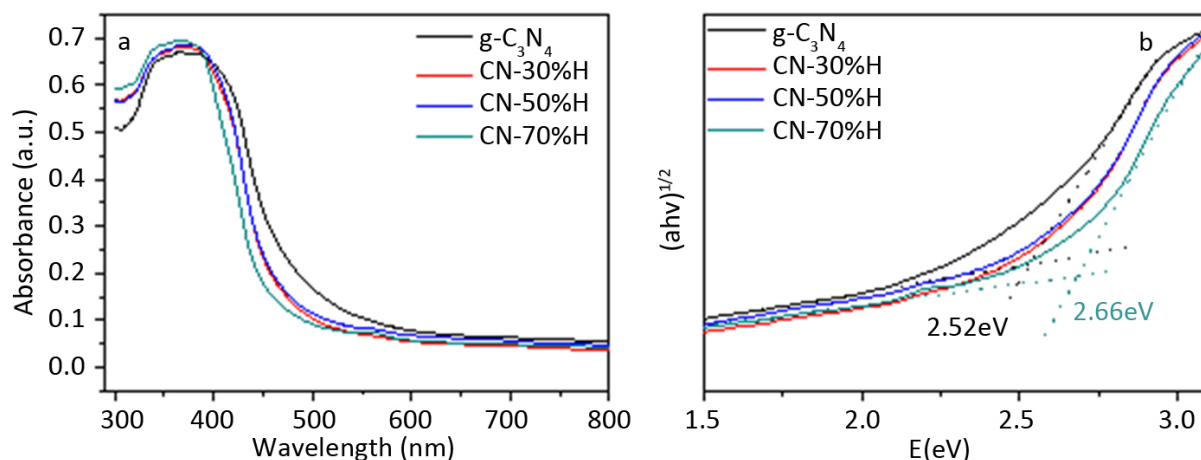


Figure 3. UV absorption of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and protonated $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a) and the corresponding Kubelka-Munk plots (b)

图 3. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和质子化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的紫外可见光吸收(a)和相应的 Kubelka-Munk 曲线(b)

如图 4 所示, 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和质子化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的红外光谱中在 $3000\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{NH}/-\text{NH}_2$ 的吸收峰, $1647, 1561, 1461, 1408, 1322$ 和 1242 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于 $\text{C-N}(\text{-C})\text{-C}$ 或 C-NH-C 的伸缩振动, 805 cm^{-1} 处为三嗪环/七嗪环的特征吸收峰[19]。随着盐酸用量的增加, 质子化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 $3000\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{NH}$ -或 $-\text{NH}_2$ 基团的吸收峰逐渐增强, 这是由于质子化后 $-\text{NH}/-\text{NH}_2$ 之间的氢键被破坏, 而样品结构边缘悬挂的 $-\text{NH}$ -或 $-\text{NH}_2$ 基团增多[17]。光沉积负载 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 后复合催化剂的红外图谱与质子化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比也基本一致, 一方

面说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 负载量过少。另一方面也证明光沉积镍的过程中, 没有进一步破坏 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构。

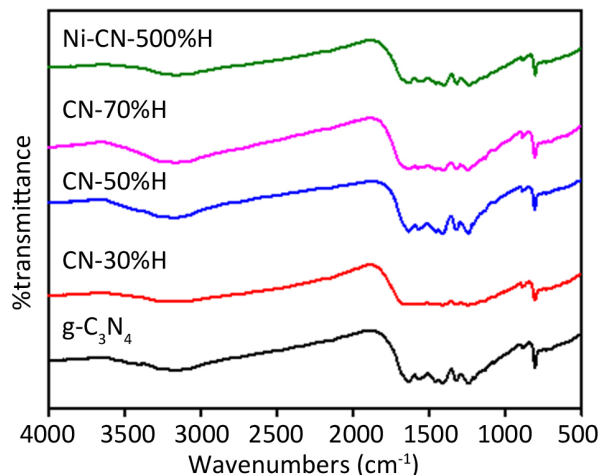


Figure 4. FI-TR pattern of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, protonated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Ni-CN-50}\% \text{H}$

图 4. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ni-CN-50}\% \text{H}$ 的红外图谱

3.5. 电化学分析

体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在水中的 zeta 电位为 -17.1 mV , 质子化的 $\text{CN-50}\% \text{H}$ 在水中的 zeta 电位变成了 $+40.7 \text{ mV}$, 证明了酸处理之后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质子化的成功[15]。由于电位绝对值变大, 质子化后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在溶液中更稳定不容易团聚, 同时质子的引入提高了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的亲水性, 使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与水分子能够更好的接触, 一方面有利于将光生载流子传递给水分子, 另一方面也有利于后续氢氧化镍的负载。而 zeta 电位由负变正也进一步证明了质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面氨基增加, 与红外结果相符。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与水分子的亲和性是影响光催化活性的重要因素, 更好的亲水性能够使得光生载流子通畅地传递给水分子。为了进一步验证质子化能够促进 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的亲水性, 我们检测了样品的光电流曲线。从图 5(a) 中的时间-光电流曲线可以看出, 质子化后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光电流明显增大, 这说明质子化之后, 材料表面的活性位点增多, 光生电子能更有效地传递出去。我们通过电化学阻抗曲线验证了质子化之后样品的电阻降低, 电荷传导更加通畅, 如图 5(b) 所示。

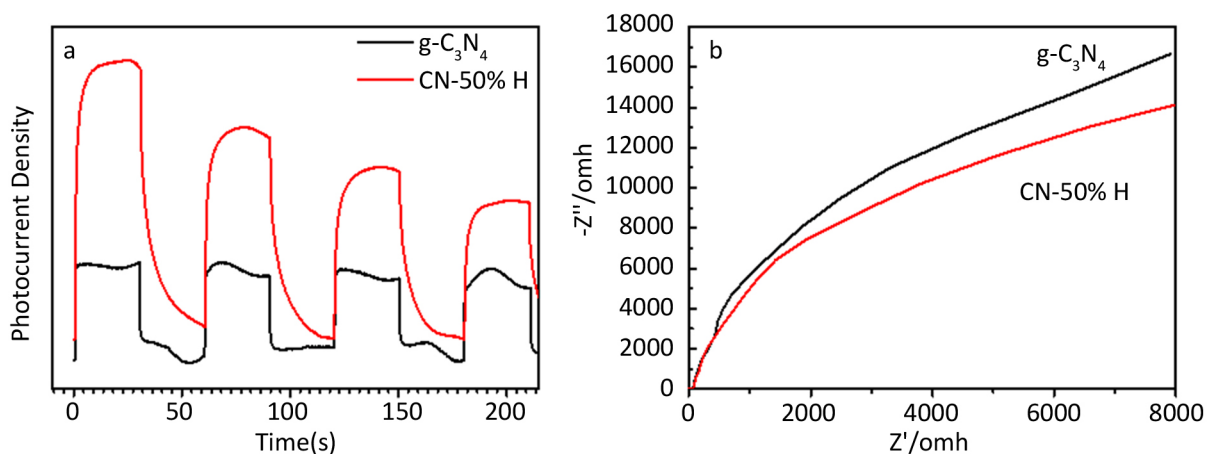


Figure 5. (a) Photocurrent test of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{CN-50}\% \text{H}$. (b) EIS test of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{CN-50}\% \text{H}$

图 5. (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{CN-50}\% \text{H}$ 的光电流测试。(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{CN-50}\% \text{H}$ 的电化学阻抗测试

3.6. XPS 分析

通过 XPS 也能证明经过质子化之后样品表面氨基基团的增加。图 6(a)和图 6(b)分别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和质子化后的 CN-50%H 在 XPS 中 N1s 精细谱, 结合能为 400.7 eV 的峰对应的是表面未缩合的 C-N-H 基团[20]。通过对比(a)、(b)两张图, 我们可以认为质子化后石墨像氮化碳上氨基比例显著增加。一般合成路线中生成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是由不完全缩合的 3-s-3 嗪单元组成, 由于反应过程中的不完全缩合样品表面会存在一些氨基基团, 质子化引入了更多的缺陷和表面基团, 同时表面氨基增加, 提升材料表面的亲水性, 从而提高光催化性能[20]。

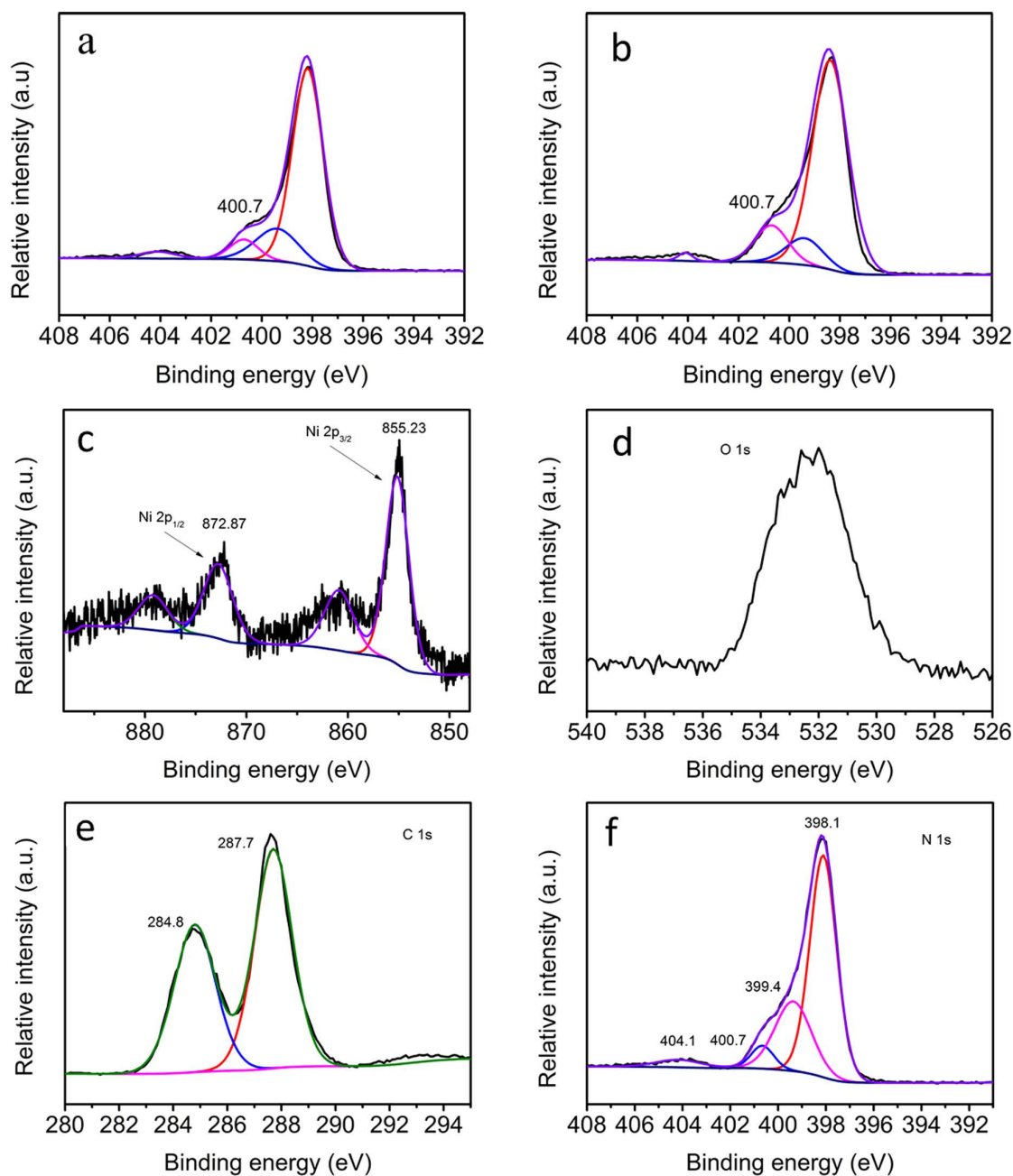


Figure 6. High-resolution spectra of N in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a) and CN-50%H (b); and high-resolution spectra of Ni (c), O (d), C (e) and N (f) in Ni-CN-50%H

图 6. (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 N 精细谱, (b) CN-50%H 的 N 精细谱和 Ni-CN-50%H 中 (c) Ni, (d) O, (e) C 和 (f) N 的精细谱

通过对 Ni 2p 的 XPS 精细谱的分析,我们认为 Ni 在石墨烯相氮化碳表面主要以 Ni(OH)₂ 的形式存在。图 6(c)~图 6(f)是 Ni-CN-50%H 样品中各元素的 XPS 精细谱。图 6(c)中, Ni 2p 精细谱在 855.23 eV 和 872.87 eV 为两个独立的峰,这对峰可以确定 Ni 元素在复合催化剂中的存在形式为 Ni(OH)₂ [21]。图 6(d)中, O 1s 结合能在 532.2 eV 的峰可以归为表面羟基,水分子的混合峰。在图 6(e)中, C 1s 有两个单峰,分别位于 846.6 eV 和 288.1 eV,前一个峰是标准的碳校准峰,而后者是一个典型的 N-C=N sp² 杂化碳信号峰,是 g-C₃N₄ 的构成骨架。在图 6(f)中, N 1s 可以分成峰值为 398.1 eV, 399.4 eV, 400.7 eV, 404.1 eV [22], 位于 398.1 eV 的第一个高峰是典型的 sp² 氮杂化形成 C-N=C, 第二个在 399.4 eV 的峰与 N-(C)₃ 有关,这两种氮和 sp² 键的碳组成了聚合 g-C₃N₄ 的七嗪杂环(C₆N₇)单元,结合能为 400.7 eV 的峰对应表面未缩合的 C-N-H 基团。复合结构中 C 1s 和 N 1s 光谱均与纯相 g-C₃N₄ 相同,表明 Ni(OH)₂ 纳米晶体生长于材料表面,并未改变感光剂的基本结构。

3.7. 光催化性能分析

g-C₃N₄, Ni-CN 和 Ni-CN-H 复合材料光解水制氢曲线如图 7 示。图 7(a)中在不添加助催化剂 Ni(OH)₂ 的情况下,质子化 g-C₃N₄ 光催化性能相比于没有质子化的 g-C₃N₄ 光催化性能都有了不同程度的降低。这可能是由于质子化的 g-C₃N₄ 带隙增大,对可见光利用率降低造成的。g-C₃N₄ 和 Ni-CN 并未表现出较好的效果,而经过质子化的 Ni-CN 对催化水制氢有显著的提升,如图 7(b)示,说明质子化对复合催化剂的光催化析氢反应起到促进作用。当浓盐酸浓度达到 50% 时,获得的质子化 g-C₃N₄ 与 Ni 复合后催化性能最好。进一步加大酸浓度反而会使催化性能降低,过量的酸会破坏 g-C₃N₄ 的结构。50 mg 的 Ni-CN-50%H 催化剂在氙灯照射下,经过 4h 可以产生约 251.3 μmol 的氢气,产氢速率为 1256.5 μmol/g·h,较 Ni-CN 提升了 5 倍多,大约是 CN-50%H 产氢性能的 244 倍,证明质子化对提升 g-C₃N₄ 负载 Ni 助催化剂形成复合结构的性能起到关键的作用。本实验中, Ni-CN-50%H 样品的催化性能达到了与贵金属 Pt 助催化剂相接近平的水平[23]。

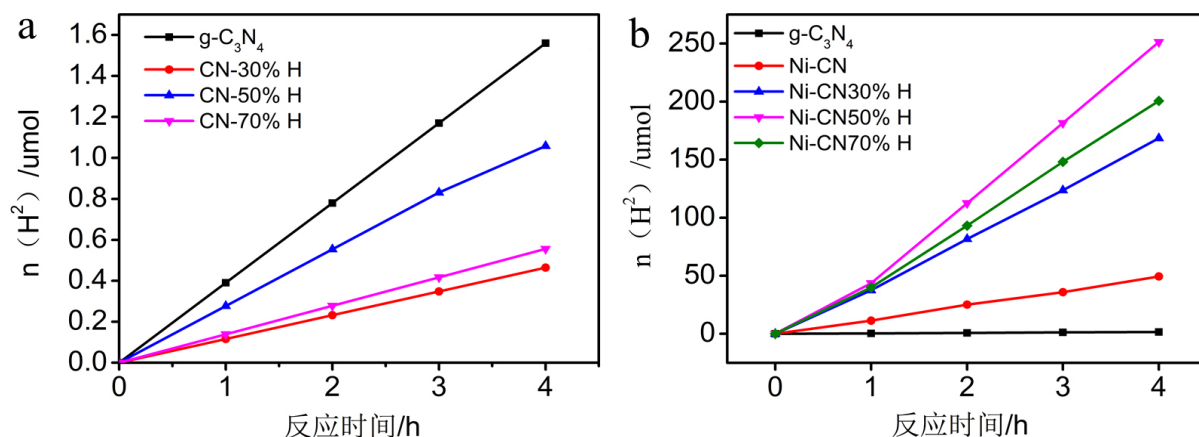


Figure 7. (a) Photocatalytic hydrogen production rate of g-C₃N₄ and protonated CN. (b) Photocatalytic hydrogen production rate of g-C₃N₄, Ni-CN and protonated Ni-CN

图 7. (a) g-C₃N₄, 和质子化 CN 光催化产氢图, (b) g-C₃N₄, Ni-CN 和质子化 Ni-CN 光催化产氢图

4. 结论

本文使用不同浓度盐酸处理 g-C₃N₄, 获得质子化 g-C₃N₄, 再以光沉积的方式在 g-C₃N₄ 上成功负载了 Ni(OH)₂ 纳米微粒。实验表明, 适量的酸处理获得质子化 g-C₃N₄ 可以有效地提升复合结构的光催化性能, 经过质子化改性的复合结构光催化性能大约提升了 5 倍。质子化能够有效提升复合催化剂效率的主要原

因在于：1) 质子化后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 拥有更好的亲水性，在溶液中充分分散，并且增加吸光效率，有助于及时将光生载流子传导给水分子。2) 质子化后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比表面积增大，表面活性位点增加，提供了更多的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 成核位点，更容易 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的负载，也有助于将感光剂中的光生载流子及时传导给助催化剂，降低了载流子的复合几率。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(11874144, 51602096, 11574076)、湖北省科技厅(2018CFA026)、武汉市科技局(2018010401011268)和高校学科创新引智计划(111 项目, D18025)资助。

参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Park, J.H., Kim, S. and Bard, A.J. (2006) Novel Carbon-Doped TiO_2 Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters*, **6**, 24-28. <https://doi.org/10.1021/nl051807y>
- [3] Yu, J.G., Yang, B. and Cheng, B. (2012) Noble-Metal-Free Carbon Nanotube- $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ Composites for High Visible-Light Photocatalytic H_2 -Production Performance. *Nanoscale*, **4**, 2670-2677. <https://doi.org/10.1039/c2nr30129f>
- [4] Qi, L.F., Yu, J.G. and Jaroniec, M. (2011) Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H_2 -Production Activity of CdS-Sensitized Pt/TiO_2 Nanosheets with Exposed (001) Facets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 8915-8923. <https://doi.org/10.1039/c1cp20079h>
- [5] Kato, H., Asakura, K. and Kudo, A.J. (2003) Highly Efficient Water Splitting into H_2 and O_2 over Lanthanum-Doped NaTaO_3 Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3082-3089. <https://doi.org/10.1021/ja027751g>
- [6] Li, Q., Guo, B., Yu, J., Ran, J., Zhang, B., Yan, H. and Gong, J.R. (2011) Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 10878-10884. <https://doi.org/10.1021/ja2025454>
- [7] Hong, Y., Zhang, J., Zhang, X., Wang, Y., Lin, Z., Yu, J. and Huang, F. (2012) Influence of Lattice Integrity and Phase Composition on the Photocatalytic Hydrogen Production Efficiency of ZnS Nanomaterials. *Nanoscale*, **4**, 2859-2862. <https://doi.org/10.1039/c2nr30150d>
- [8] Xiang, Q.J., Yu, J.G. and Jaroniec, M.J. (2011) Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H_2 -Production Activity of Graphene/ C_3N_4 Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 7355-7363. <https://doi.org/10.1021/jp200953k>
- [9] Wang, X., Maeda, K., Chen, X., Takanabe, K., Domen, K., Hou, Y., Fu, X. and Antonietti, M. (2009) Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 1680-1681. <https://doi.org/10.1021/ja809307s>
- [10] Domen, K., Naito, S., Soma, M., Onishi, T. and Tamaru, K. (1980) Photocatalytic Decomposition of Water Vapour on an NiO-SrTiO₃ Catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **12**, 543-544. <https://doi.org/10.1039/C39800000543>
- [11] Yu, J.G., Hai, Y. and Jaroniec, M. (2011) Photocatalytic Hydrogen Production over CuO-Modified Titania. *Journal of Colloid and Interface Science*, **357**, 223-228. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.101>
- [12] Yu, J.G., Hai, Y. and Cheng, B. (2011) Enhanced Photocatalytic H_2 -Production Activity of TiO_2 by $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Cluster Modification. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 4953-4958. <https://doi.org/10.1021/jp111562d>
- [13] Yu, J.G. and Ran, J.R. (2011) Facile Preparation and Enhanced Photocatalytic H_2 -Production Activity of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Cluster Modified TiO_2 . *Energy & Environmental Science*, **4**, 1364-1371. <https://doi.org/10.1039/c0ee00729c>
- [14] Yan, S.C., Li, Z.S. and Zou, Z.G. (2009) Photodegradation Performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir*, **25**, 10397.
- [15] Zhang, Y.J., Thomas, A., Antonietti, M. and Wang, X.C. (2009) Activation of Carbon Nitride Solids by Protonation: Morphology Changes, Enhanced Ionic Conductivity, and Photoconduction Experiments. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 50-52. <https://doi.org/10.1021/ja808329f>
- [16] Dong, G.H. and Zhang, L.Z. (2012) Porous Structure Dependent Photoreactivity of Graphitic Carbon Nitride under Visible Light. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 1160. <https://doi.org/10.1039/C1JM14312C>

- [17] Zhou, Z.X., Wang, J.H., Yu, J.C., Shen, Y.F., Li, Y., Liu, A., Liu, S.Q. and Zhang, Y.J. (2015) Dissolution and Liquid Crystals Phase of 2D Polymeric Carbon Nitride. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 2179-2182. <https://doi.org/10.1021/ja512179x>
- [18] Lotsch, B.V., D blinger, M., Sehnert, J., Seyfarth, L., Senker, J., Oeckler, O. and Schnick, W. (2007) Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer. *The Journal of Physical Chemistry C*, **13**, 4969-4980.
- [19] Xu, J., Zhang, L.W., Shi, R. and Zhu, Y.F. (2013) Chemical Exfoliation of Graphitic Carbon Nitride for Efficient Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 14766-14772.
- [20] Chen, Y., Li, J.X., Li, Z.J., Fan, X.B., Zhang, L.P., Chen, B., Tung, C.H. and Wu, L.Z. (2015) Enhance Driving Force and Charge Separation Efficiency of Protonated g-C₃N₄ for Photocatalytic O₂ Evolution. *ACS Catalysis*, **11**, 6973-6979. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02185>
- [21] Yu, J.G., Wang, S.H., Cheng, B., Lin, Z. and Huang, F. (2013) Noble Metal-Free Ni(OH)₂ Composite Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity. *Catalysis Science & Technology*, **3**, 1782-1789. <https://doi.org/10.1039/c3cy20878h>
- [22] Bu, Y.Y., Chen, Z.Y., Feng, C., *et al.* (2014) Study of the Promotion Mechanism of the Photocatalytic Performance and Stability of the Ag@AgCl/g-C₃N₄ Composite under Visible Light. *RSC Advances*, **4**, 38124-38132. <https://doi.org/10.1039/C4RA04957H>
- [23] Vu, M.H., Sakar, M., Nguyen, C.C. and Do, T.O. (2018) Chemically Bonded Ni Co-Catalyst onto the S Doped g-C₃N₄ Nanosheets and Their Synergistic Enhancement in H₂ Production under Sunlight Irradiation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 4194-4203. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04598>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org