

TiO₂-QDs/Nb₄N₅纳米花的控制合成及太阳光催化全解水析氢性能

庄同林

哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年5月5日; 录用日期: 2022年6月9日; 发布日期: 2022年6月16日

摘 要

本文以NbCl₅为前驱体, 利用水热技术制备了Ti⁴⁺掺杂Nb₂O₅纳米花, 再经高温氮化制得TiO₂-QDs/Nb₄N₅纳米花。考查Ti⁴⁺掺杂量、水热时间、氮化温度对样品光生载流子分离效率的影响规律, 建立了TiO₂-QDs/Nb₄N₅纳米花的优化工艺, 在Ti⁴⁺掺杂量1 wt%、水热时间3 h、氮化温度800°C时样品光电流为0.035 μA·cm⁻², 是Nb₄N₅纳米花(0.014 μA·cm⁻²)的2.5倍, 载流子分离效率显著提升。在500 W氙灯模拟太阳光照射下, 样品光催化全解水产氢活性为109.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 明显高于未修饰的Nb₄N₅样品(87.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。2~3 nm TiO₂量子点修饰在Nb₄N₅表面形成TiO₂/Nb₄N₅局域异质结构, 增强了从紫外到整个可见光区域的光吸收性能, 促进了载流子高效分离, 增大了比表面积及2~17 nm微介孔数量, 增加了表面催化活性点位, 协同提升样品太阳光催化全解水产氢活性。本文为进一步开发高性能Nb₄N₅基纳米光催化材料奠定了实验技术基础。

关键词

Nb₄N₅, TiO₂量子点, 异质结, 太阳光催化, 全解水产氢

Controllable Synthesis of TiO₂-QDs/Nb₄N₅ Nanoflowers and Its Property for Solar Photocatalytic Overall Water Splitting into Hydrogen

Tonglin Zhuang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: May 5th, 2022; accepted: Jun. 9th, 2022; published: Jun. 16th, 2022

Abstract

TiO₂-QDs/Nb₄N₅ nanoflowers were obtained by high-temperature nitriding Ti⁴⁺-doped Nb₂O₅ nanoflowers prepared by hydrothermal synthesis method, using NbCl₅ as a precursor. Based on the effects of Ti⁴⁺-doping amount, hydrothermal time, and nitriding temperature on the separation efficiency of photogenerated carriers, an optimized process for TiO₂/Nb₄N₅ nanoflowers was constructed. When the condition of Ti⁴⁺-doping amount was 1 wt%, and the hydrothermal time was 3 h, and the nitridation temperature was 800°C, the photocurrent density of the sample reached to 0.035 μA·cm⁻², which was 2.5 times that of Nb₄N₅ nanoflowers (0.014 μA·cm⁻²). The separation efficiency of charged carriers was improved significantly. Under simulated sunlight irradiation of 500 W Xenon lamp, the photocatalytic overall water splitting into hydrogen activity of TiO₂/Nb₄N₅ was 109.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹, significantly higher than that of the unmodified Nb₄N₅ sample (87.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹). 2~3 nm TiO₂-QDs modification formed TiO₂/Nb₄N₅ local hetero-structures, which enhanced the light absorption capability from UV to entire visible region, promoted the efficient separation of charged carriers, and increased the specific surface area and micro-mesopores of 2~17 nm. The surface catalytic active sites were increased. All the above factors led to an enhanced photocatalytic activity for overall water-splitting into hydrogen under simulated sunlight irradiation. This work lays an experimental technical foundation for further developing high-performance Nb₄N₅-based nanophotocatalysts.

Keywords

Nb₄N₅, TiO₂ Quantum Dots, Heterojunction, Solar Photocatalysis, Overall Water-Splitting into Hydrogen

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

近几十年来, 大量科学研究致力于开发高性能太阳能解水产氢光催化材料, 旨在利用太阳能光催化技术解决传统化石燃料燃烧带来的环境污染、能源短缺及气候变化问题。颗粒光催化全解水产氢策略具有大规模商业化应用潜力。铌基半导体材料组成灵活、光电性能可调变、易于合成, 适合太阳能光催化解水产氢开发[1] [2]。

近年来, 过渡金属氮化物因其卓越的类贵金属催化活性而备受青睐。高价态氮化铌如 Nb₄N₅ 具有超导电性能、卓越的催化活性、化学和机械稳定性高等优点, 适用于能量存储电极材料及产氢助催化材料[3] [4]。一般说来, 载流子高效分离是光催化作用的前提条件。利用带隙匹配的半导体材料耦合构建异质结, 能够促进光生电子和空穴分离及定向迁移, 有效提高光催化活性。Ji 等[5]成功构筑了 Nb₄N₅/TiO₂ 异质结构纳米带, 利用类金属 Nb₄N₅ 助催化剂促进光生载流子分离和转移, 通过等离子体共振效应增强可见光吸收, 提供更多的光催化活性位点, 导致样品在紫外-可见光照射下具有卓越的光催化产氢性能; 在甲醇作牺牲剂的条件下, 光催化全解水产氢活性达 108.13 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 约为纯 TiO₂ 纳米带(12 μmol·g⁻¹·h⁻¹) 的 8.5 倍。然而, 关于 Nb₄N₅ 基材料在光催化领域应用研究报道极少。

本文采用水热合成及高温氮化技术, 以载流子分离效率为评价指标, 建立了 TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 纳米花的控制合成工艺; 利用仪器分析手段进行结构及性能表征, 研究了 TiO₂-QDs 表面修饰对 Nb₄N₅ 样品光吸

收性能、载流子分离及迁移、电子结构调变及太阳能光催化全解水产氢产氧性能的影响规律,探讨了构建 $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 局域异质结构增强太阳能光催化全解水产氢的作用机理,为进一步开发高性能 Nb_4N_5 基光催化全解水产氢新材料提供科学依据和实验技术基础。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

试剂: NbCl_5 (分析纯), 湖南省华京粉体有限公司; 乙醇(分析纯), 天津市光复科技有限公司; 浓盐酸(分析纯), 氢氟酸(分析纯), 硫酸钠(化学纯)天津市科密欧化学试剂有限公司; 四氯化钛(分析纯), 天津市致远化学试剂有限公司。

仪器: 管式炉 MXG1200-40S, 上海微行炉业有限公司; 氙灯 500 W, 上海蓝晟电子有限公司; X 射线衍射仪 Shimadzu XRD-6000, 日本岛津公司; 透射电子显微镜 Tecnai G²TF20, 美国 FEI 公司; NOVA2000E 型物理吸附仪, 美国 Quantachrome 公司; 紫外/可见分光光度计 Shimadzu UV-2550, 日本岛津公司; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华有限公司; PerfectLightLabsolar-IIIAG 全解水产氢产氧测试系统, 北京泊菲莱科技有限公司。

2.2. $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的控制合成

2.2.1. $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米花的控制合成

利用水热合成技术,取 0.2026 g NbCl_5 粉末、 Ti^{4+} 掺杂量(以 $\text{Ti/Nb}_2\text{O}_5$ 质量比计)分别为 0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt%、2.0 wt% 的 TiCl_4 醇溶液,调整体系 pH 值为 1, 混合液于烧杯中超声 20 min 后转移至 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,经 160°C 分别水热 2 h、3 h、4 h 或 6 h 后,冷却至室温,经蒸馏水洗涤 3 次、过滤,再经 80°C 干燥 2 h, 制得 $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米花。采取同样制备过程,未加入 TiCl_4 醇溶液,其它条件不变,制得 Nb_2O_5 纳米花。

2.2.2. $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的控制合成

利用高温氮化技术,取适量 1.0 wt% $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米花平铺于刚玉瓷舟中,将瓷舟置于管式炉中,在 50 mL·min⁻¹ 氨气流中,分别经 700°C、750°C、800°C、850°C 氮化 3 h, 制得 $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的制备工艺研究

3.1.1. 掺杂量对 $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 光生载流子分离效率的影响

图 1(a)为 Nb_2O_5 及不同掺杂量 $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 样品的光电流密度曲线。由图可见,与 Nb_2O_5 相比, Ti^{4+} 掺杂导致样品光电流强度增大,说明 Ti^{4+} 掺杂促进了样品光生电子与空穴分离;当 Ti^{4+} 掺杂量为 1.0 wt% 时,样品光电流强度最大,达 0.35 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$;继续增大掺杂量,导致样品光电流强度降低。

3.1.2. 水热时间对 $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 光生载流子分离效率的影响

图 1(b)为经 160°C 水热时间分别为 2 h、3 h、4 h、6 h 制备的 1.0 wt% $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 样品的光电流密度曲线。由图可见,随水热时间延长,样品的光电流强度增加,经 160°C 水热 3 h 制备样品的光电流强度最大;继续延长水热时间,光电流强度反而降低,因此确定水热时间为 3 h。

3.1.3. 氮化温度对 $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 光生载流子分离效率的影响

经 160°C 水热 3 h 所得 1.0 wt% $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 及 Nb_2O_5 样品,分别经 700°C、750°C、800°C、850°C 氮化 3 h 制备的 $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 及经 800°C 氮化 3 h 制备的 Nb_4N_5 样品的光电流密度曲线如图 1(c)所示。由图

可见,随着氮化温度升高, $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品的光电流强度增大,当氮化温度为 800°C 时,氮化 3 h 所得样品的光电流强度最大,继续升高氮化温度至 850°C 氮化 3 h 制得样品的光电流强度明显降低,甚至低于经 800°C 氮化 3 h 制备的 Nb_4N_5 样品的光电流值,故优化氮化温度为 800°C 。

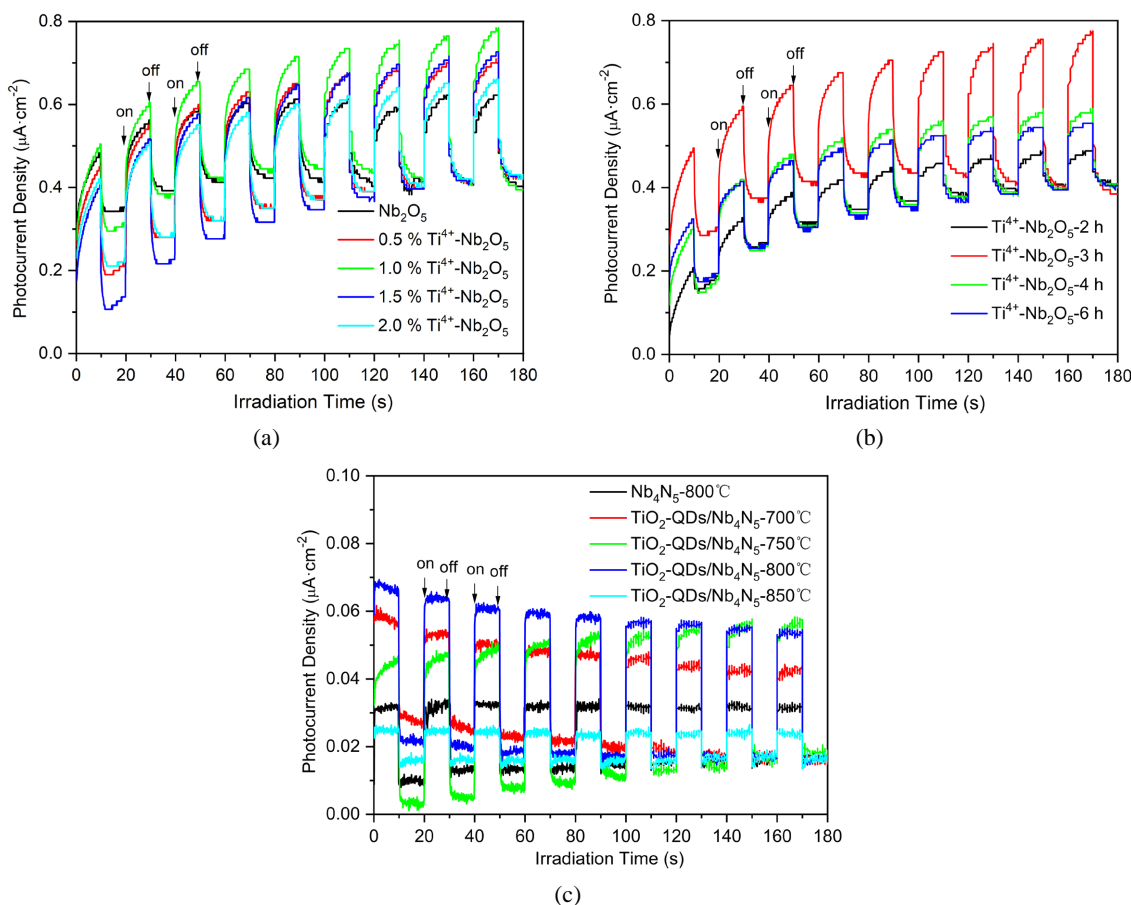


Figure 1. Photocurrent density curves of (a) Nb_2O_5 and $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ with different doping amounts; (b) $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ prepared at 160°C for different hydrothermal times; (c) $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ obtained at different nitridation temperatures and Nb_4N_5 at 800°C

图 1. (a) Nb_2O_5 及不同掺杂量 $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$; (b) 经 160°C 不同水热时间制备 $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 样品; (c) $\text{Ti}^{4+}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 经不同氮化温度制备的 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 及经 800°C 氮化制备的 Nb_4N_5 样品的光电流密度曲线

3.2. $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米光催化剂的结构性能表征

3.2.1. XRD 及 BET 分析

Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品的 XRD 谱如图 2(a) 所示。可见,样品位于 35.92° 、 41.66° 、 60.19° 、 72.06° 的特征衍射峰归属于 Nb_4N_5 的 (211)、(310)、(312)、(213) 晶面 (JCPDS NO.51-1327) [3] [4] [5] [6] [7], 证实样品具有 Nb_4N_5 相结构。未观察到 TiO_2 特征衍射峰,这是由于 Ti^{4+} 掺杂量 1 wt%, 远低于 XRD 分析检测限。

为了评价 $\text{TiO}_2\text{-QDs}$ 修饰对 Nb_4N_5 样品表面结构特性的影响, Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线如图 2(b) 和图 2(c) 所示。由图 2(b) 可见,样品均显示出 III 型等温线和 H3 型滞后环,表明存在不均匀的微孔、狭缝型介孔和开放型大孔结构;与 Nb_4N_5 ($17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 相比, $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品的比表面积明显增加,达 $27\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图 2(c) 可见, $\text{TiO}_2\text{-QDs}$ 修饰导致样品孔径尺寸在 2~17 nm 之间的微孔及介孔增多,增加了样品表面催化活性点位及反应传质通道,有利于光催化活性提升。

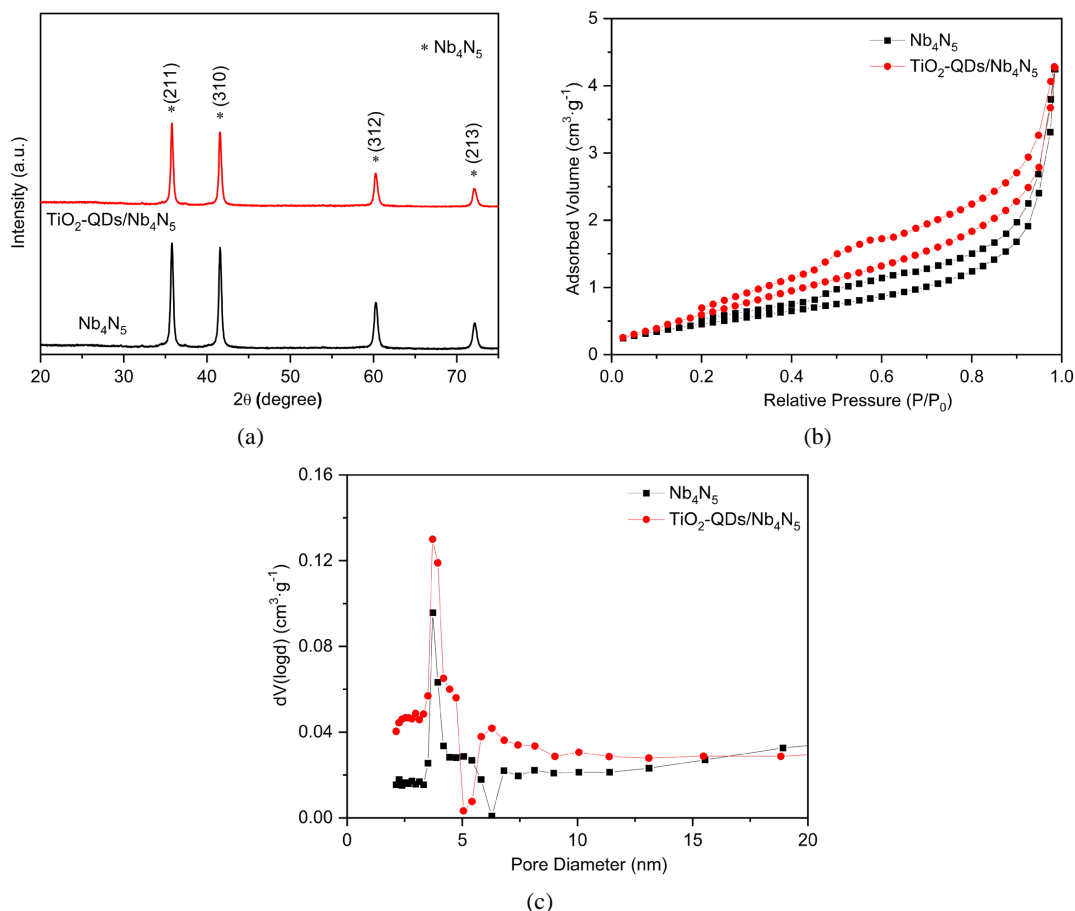


Figure 2. (a) X-ray diffraction patterns; (b) N_2 adsorption-desorption isotherms and (c) Pore size distribution curves of Nb_4N_5 and TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 nanoflowers

图 2. Nb_4N_5 和 TiO_2/Nb_4N_5 纳米花的(a) X 射线衍射图; (b) N_2 吸附 - 脱附等温线和(c) 孔径分布曲线

3.2.2. SEM 和 TEM 分析

Nb_4N_5 和 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 样品的 SEM 和 TEM 图像如图 3 所示。图 3(a)和图 3(b)分别为 Nb_4N_5 和 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 样品的 SEM 图像, 可见样品均呈纳米花状, TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 样品花片表面突起物应为表面修饰的 TiO_2 量子点, 可由 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 样品的 HRTEM 图像(图 3(c))进一步证实。显然, 晶格条纹间距为 0.250 nm, 对应于 Nb_4N_5 (211)晶面(JCPDS NO.51-1327) [8], 纳米片边缘晶格间距为 0.247 nm 衍射条纹对应 TiO_2 (103)晶面[9], 晶格间距为 0.240 nm 和 0.247 nm 衍射条纹分别对应 TiO_2 (004)晶面[10] [11] 和(103)晶面[9], 形成 TiO_2 量子点尺寸约为 2~3 nm, 结果表明 TiO_2 量子点修饰在 Nb_4N_5 表面形成局域异质结构 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 纳米花。

3.2.3. DRS 及光电流分析

Nb_4N_5 和 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 样品的 UV-vis 吸收光谱如图 4(a)所示。显然, 样品从紫外到可见光范围内均表现出明显的光吸收性能; 与未修饰的 Nb_4N_5 相比, TiO_2 -QDs 修饰在 Nb_4N_5 表面形成局域异质结构, 有效增强了样品光吸收能力, 将有利于提高样品在太阳光下光催化全解水产氢产氧性能。

图 4(b)为 Nb_4N_5 和 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 纳米花在光照和避光条件下的光电流密度曲线。由图可见, 与未修饰的 Nb_4N_5 ($0.014 \mu A \cdot cm^{-2}$)相比, TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 样品光电流强度显著提高, 可达 $0.035 \mu A \cdot cm^{-2}$, 光电流提高到 Nb_4N_5 样品的 2.5 倍, 表明 TiO_2 -QDs/ Nb_4N_5 局域异质结构的形成促进了光生载流子高效分离。

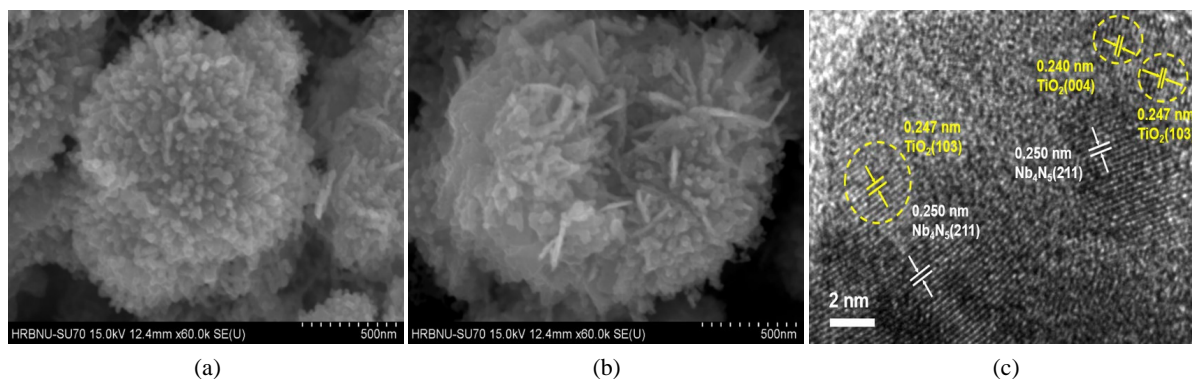


Figure 3. SEM images of (a) Nb_4N_5 and (b) $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$, HRTEM image of (c) $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$

图 3. (a) Nb_4N_5 和 (b) $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的 SEM 照片 (c) $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的 HRTEM 照片

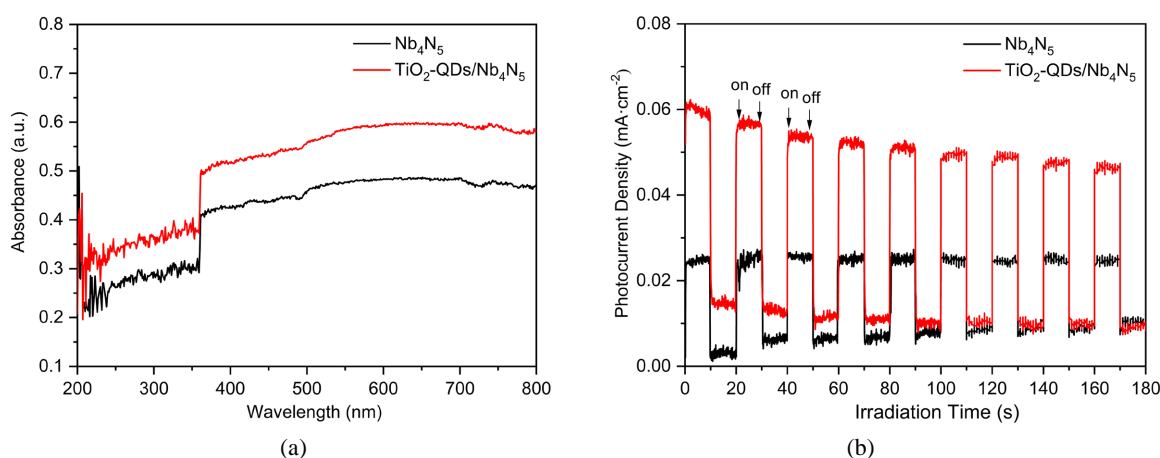


Figure 4. (a) UV-vis absorption spectra; (b) Photocurrent density curves of Nb_4N_5 and $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ nanoflowers

图 4. Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的 (a) UV-vis 吸收光谱图; (b) 光电流密度曲线

3.3. 太阳光催化全解水产氢活性与机理

在 500 W 氙灯模拟太阳光照射下, Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花光催化全解水产氢产氧活性如图 5(a)所示。在模拟太阳光照射下, 未使用任何助催化剂及牺牲剂, $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品光催化全解水产氢活性为 $109.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 明显高于 Nb_4N_5 ($87.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); 然而, 样品产氢产氧活性远低于 2:1, 可能是光生空穴的氧化性不够强, 仅有部分氧化性较强的空穴能够氧化水产生氧气。

当 Ti^{4+} 掺杂量为 1.0 wt% 时, 样品光电流强度最大, 继续增大掺杂量, 导致样品光电流强度降低, 可能是由于 TiO_2 带隙宽只吸收紫外光, 掺杂量过大将对可见光产生遮蔽作用, 导致光生载流子分离效率降低。

为了确定 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 异质结构中导带、价带相对位置及光生载流子迁移方向, 首先利用 Mott-Schottky 曲线测定了 Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花的平带电位(E_F)。由图 5(c)可见, 样品在 Mott-Schottky 线性区域呈现正斜率, 说明样品具有 n 型半导体特征; 对于 n 型半导体, 其 E_F 可由 Mott-Schottky 曲线的切线与横坐标轴的交点得到, Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品的 E_F 分别为 -0.90 V 和 $-0.89\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ (0.096 V 、 0.106 V vs. NHE at pH = 0)。一般来说, n 型半导体的 E_{CB} 比 E_{FB} 更负约 0.2 V, 因此 Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品的 E_{CB} 分别为 -0.104 V 和 -0.094 V 。其次, 根据样品的 VB-XPS 谱(见图 5(d)), Nb_4N_5 和 $\text{TiO}_2\text{-QDs}/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 样品的价带 E_{VB} 分别为 1.212 V 和 1.264 V , 说明 $\text{TiO}_2\text{-QDs}$ 修饰导致样品的导带和价带均有所降低。

TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 样品 Ti 2p XPS 谱如图 5(e)所示。与纯 TiO₂ 相比, TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 样品的 Ti 2p 正移了约 3.9 eV, 表明 TiO₂ 与 Nb₄N₅ 耦合后 Ti 电子云密度降低了。然而, 与 Nb₄N₅ 相比, TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 样品的 Nb 3d 负移了约 0.1 eV (见图 5(f)), 表明 TiO₂ 与 Nb₄N₅ 耦合后 Nb 电子云密度增大了 0.1 eV, 结果证实 TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 异质结构中 TiO₂ 的电子转移给 Nb₄N₅。因此, TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 形成了 n-n 突变异质结构(见图 5(b)), 促进了光生载流子高效分离。

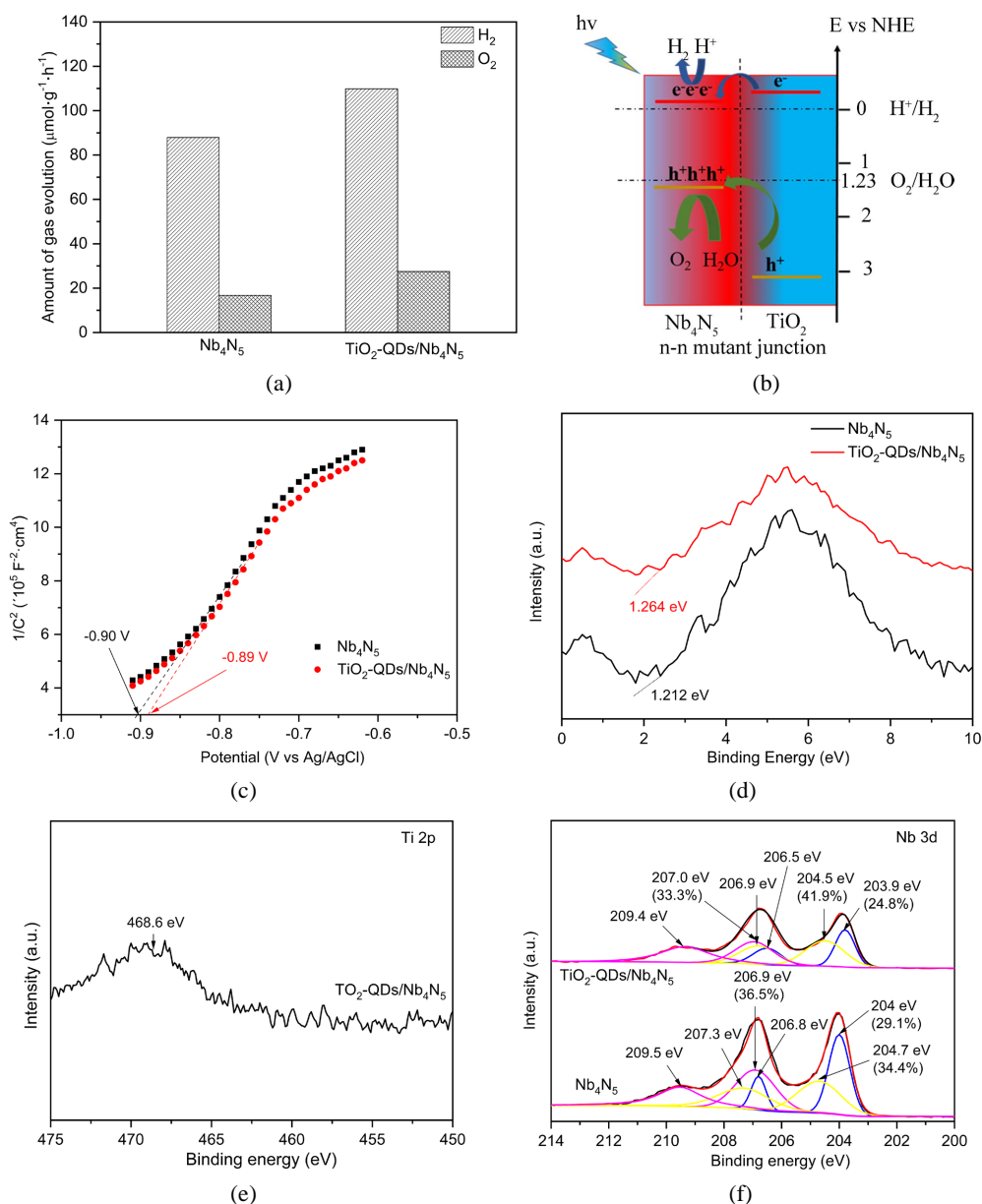


Figure 5. (a) Photocatalytic activities for overall water splitting into H₂ and O₂ of Nb₄N₅ and TiO₂-QDs/Nb₄N₅ nanoflowers under the simulated sunlight irradiation of 500 W Xe lamp; (b) Relative band alignments and photogenerated charge carrier separation and transfer behavior in the TiO₂-QDs/Nb₄N₅ heterojunctions; (c) Mott-Schottky plots and (d) VB-XPS spectra of Nb₄N₅ and TiO₂-QDs/Nb₄N₅ nanoflowers; (e) XPS spectra of Ti 2p in TiO₂-QDs/Nb₄N₅; (f) XPS spectra of Nb 3d in Nb₄N₅ and TiO₂-QDs/Nb₄N₅

图 5. (a) 在 500 W 氙灯模拟太阳光照射下 Nb₄N₅ 和 TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 纳米花的光催化全解水产氢产氧活性; (b) TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 异质结中能带相对排列和光生电荷载流子分离和转移行为; Nb₄N₅ 和 TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 纳米花的 (c) Mott-Schottky 图和 (d) VB-XPS 谱; (e) TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 的 Ti 2p; (f) Nb₄N₅ 和 TiO₂-QDs/Nb₄N₅ 的 Nb 3d XPS 光谱图

4. 结论

1) 利用 Ti^{4+} 原位掺杂水热控制合成 Nb_2O_5 纳米花, 再经高温氮化实现拓扑转换成功制备 $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花, 优化工艺条件为 Ti^{4+} 掺杂量为 1.0 wt%, 水热时间为 3 h, 氮化温度为 800°C ; $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 纳米花光电流为 $0.035 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 载流子分离效率提高到未修饰 Nb_4N_5 ($0.014 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 2.5 倍。

2) $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 样品主晶相为 Nb_4N_5 , 呈纳米花状, 表面分布凸起状物质为修饰的 TiO_2 量子点; 2~3 nm TiO_2 量子点修饰于 Nb_4N_5 表面, 形成 $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 局域异质结构。与 Nb_4N_5 相比 ($17 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), $\text{TiO}_2\text{-QDs}$ 修饰样品比表面积增至 $27 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径在 2~17 nm 范围内的微孔数量明显增多, 将提供更多表面催化活性点位。 $\text{TiO}_2\text{-QDs}$ 修饰导致样品从紫外至整个可见光区域光吸收能力明显提高。

3) $\text{TiO}_2\text{-QDs/Nb}_4\text{N}_5$ 样品在模拟太阳光照射下光催化全解水产氢活性达 $109.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远高于未修饰的 Nb_4N_5 ($87.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); 光催化活性提高归因于 $\text{TiO}_2\text{-QDs}$ 修饰在 Nb_4N_5 表面构建了局域异质结构, 促进紫外及可见光吸收能力增强、光生载流子高效分离、光生空穴氧化能力增强, 以及表面活性点位增多等因素协同作用。

基金项目

哈尔滨师范大学研究生创新科研基金重点项目资助(HSDSSCX2021-33)。

参考文献

- [1] Zhou, C., Shi, R., Waterhouse, G.I.N. and Zhang, T.R. (2020) Recent Advances in Niobium-Based Semiconductors for Solar Hydrogen Production. *Coordination Chemistry Reviews*, **419**, Article ID: 213399. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213399>
- [2] Lakhera, S.K., Rajan, A., Rugma, T.P. and Bernardshaw, N. (2021) A Review on Particulate Photocatalytic Hydrogen Production System: Progress Made in Achieving High Energy Conversion Efficiency and Key Challenges Ahead. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **152**, Article ID: 111694. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111694>
- [3] Su, Y.Y., Wang, L.F., Liu, D., Zhang, L.Z., Wang, J.M., Chen, C., Yang, G.L., Razal, J. and Lei, W.W. (2020) 2D Nb_4N_5 Nanosheets Synthesized by a Template Method. *Chemistry—An Asian Journal*, **15**, 1609-1612. <https://doi.org/10.1002/asia.202000267>
- [4] Dong, C.L., Wang, X., Liu, X.Y., Yuan, X.T., Dong, W.J., Cui, H.L., Duan, Y.H. and Huang, F.Q. (2016) *In Situ* Grown Nb_4N_5 Nanocrystal on Nitrogen-Doped Graphene as a Novel Anode for Lithium Ion Battery. *RSC Advances*, **6**, 81290-81295. <https://doi.org/10.1039/C6RA13647H>
- [5] Ji, Y.C., Yang, R.Q., Wang, L.W., Song, G.X., Wang, A.Z., Lv, Y.W., Gao, M.M., Zhang, J. and Yu, X. (2020) Visible Light Active and Noble Metal Free $\text{Nb}_4\text{N}_5/\text{TiO}_2$ Nanobelt Surface Heterostructure for Plasmonic Enhanced Solar Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, **402**, 126-226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126226>
- [6] Li, S.Y., Wang, T., Huang, Y.P., Wei, Z.X., Li, G.C., Ng, D.H.L., Lian, J.B., Qiu, J.X., Zhao, Y., Zhang, X.Y., Ma, J.M. and Li, H.M. (2019) Porous $\text{Nb}_4\text{N}_5/\text{rGO}$ Nanocomposite for Ultrahigh-Energy-Density Lithium-Ion Hybrid Capacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 24114-24121. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06351>
- [7] Wang, J.Q., Wang, X., Cui, Z.T., Liu, B. and Cao, M.H. (2015) One-Pot Synthesis and Nb_4N_5 Surface Modification of Nb^{4+} Self-Doped KNbO_3 Nanorods for Enhanced Visible-Light-Driven Hydrogen Production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 14185-14192. <https://doi.org/10.1039/C5CP01199J>
- [8] Chen, H.X., Wang, J.Y., Zhao, Y., Zeng, Q.D., Zhou, G.F. and Jin, M.L. (2021) Three-Dimensionally Ordered Macro/Mesoporous $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_4\text{N}_5$ Heterostructure as Sulfur Host for High-Performance Lithium/Sulfur Batteries. *Nanomaterials*, **11**, 15-31. <https://doi.org/10.3390/nano11061531>
- [9] Zhang, Y.F., Li, Y., Yu, H., Yu, K. and Yu, H.B. (2022) Interfacial Defective Ti^{3+} on Ti/TiO_2 as Visible-light Responsive Sites with Promoted Charge Transfer and Photocatalytic Performance. *Journal of Materials Science & Technology*, **106**, 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.081>
- [10] Liu, J. and Yang, W.G. (2022) Synthesis and Electron Irradiation Modification of Anatase TiO_2 with Different Morphologies. *Ceramics International*, **48**, 10428-10437. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.251>
- [11] Li, J.Q., Zhou, Z.W., Li, X., Yang, Y.L., Gao, J.F., Yu, R., Wang, H.P. and Wang, N. (2022) Synergistically Boosting Sulfamerazine Degradation via Activation of Peroxydisulfate by Photocatalysis of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{PAC}$ under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **428**, 132-613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132613>