

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001

WS₂/g-C₃N₄ 异质结光催化分解水制氢性能及机制



分享本文

孟培媛^{*1}, 郭明媛², 乔勋¹

(1. 西京学院 机械工程学院, 西安 710123; 2. 渭南师范学院 化学与材料学院, 渭南 714099)

摘要: 通过溶剂蒸发和二次高温煅烧石墨相氮化氮(g-C₃N₄)纳米片和WS₂纳米片混合物构建WS₂/g-C₃N₄异质结,该异质结保留g-C₃N₄和WS₂主体结构的同时,在界面处形成化学键,确保该异质结的化学稳定性和热稳定性。光催化分解水制氢实验表明,WS₂纳米片含量为3wt%时光催化制氢速率高达68.62 μmol/h,分别是g-C₃N₄纳米片和WS₂纳米片的2.53倍和15.29倍,表明异质结的构建可大幅提升g-C₃N₄的光催化性能,循环实验表明该异质结在5次循环实验后光催化性能没有明显下降,表明该异质结的稳定性较好。光电性能测试表明异质结的构建不仅提高激发电子的转移效率,同时抑制激发电子空穴的复合率,大幅提升激发电子的利用效率,致使光催化分解水制氢速率较g-C₃N₄纳米片和WS₂纳米片大幅提升。

关键词: g-C₃N₄; WS₂; 异质结; 光催化; 氢

中图分类号: TK91; O644.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)02-0591-10

H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

MENG Peiyuan^{*1}, GUO Mingyuan², QIAO Xun¹

(1. College of Mechanical Engineering, Xijing University, Xi'an 710123, China;

2. College of Chemistry and Material, Weinan Normal University, Weinan 714099, China)

Abstract: The WS₂/graphite phase nitrogen carbide(g-C₃N₄) heterojunction was established through the solvent evaporation and second calcinations the mixture of g-C₃N₄ nanosheets and WS₂ nanosheets. The main structure of g-C₃N₄ and WS₂ in the heterojunction is not destroyed in the calcinations process and the interface is connected by chemical bond, which enhances the stability of heterojunction. The photocatalysis results indicate that the H₂ production rate reaches to 68.62 μmol/h while the content of WS₂ is 3wt%, which are 2.53 times and 15.29 times as that of g-C₃N₄ nanosheets and WS₂ nanosheets, respectively. Besides, the H₂ production rate is not decreased distinctly after 5 times circulation experiments, which reveals that the WS₂/g-C₃N₄ heterojunction has a good chemical stability. Photoelectric property indicates that the establish of heterojunction structure can not only enhance the transport rate of excited electrons, but also suppress the recombination rate of charge carriers. Thus, the H₂ production rate is enhanced distinctly compared with that of pure g-C₃N₄ nanosheets and WS₂ nanosheets.

Keywords: g-C₃N₄; WS₂; heterojunction; photocatalysis; hydrogen

我国煤炭消费在能源消耗中占比超过60%^[1]。煤炭的直接消耗不仅造成大量含S、N和C等废气和烟尘的释放,同时又面临煤炭资源的枯竭(约240年左右)的问题^[2-3]。寻找清洁、无污染的

可再生能源作为备选,缓解能源问题和环境问题是我国乃至全球可持续发展的必选之路^[4]。太阳能是目前公认的、分布广泛的绿色、清洁的可再生能源,但太阳能尚无法直接存储并直接利用^[5-6]。

收稿日期: 2020-06-30; 录用日期: 2020-09-27; 网络首发时间: 2020-10-12 11:59:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

基金项目: 陕西省教育厅专项科学研究计划(17JK1156); 西京学院特区人才专项基金(XJ17T09)

通信作者: 孟培媛, 硕士, 助教, 研究方向为新型纳米材料研究、海洋装备防护、油气田井下设备 E-mail: lyg041@163.com

引用格式: 孟培媛, 郭明媛, 乔勋. WS₂/g-C₃N₄ 异质结光催化分解水制氢性能及机制 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 591-600.

MENG Peiyuan, GUO Mingyuan, QIAO Xun. H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 591-600(in Chinese).

因此, 将其转化成其他形式的能源进行存储利用是解决太阳能存储问题的主要途径^[7]。 H_2 因热值高 ($1.43 \times 10^8 \text{ J/kg}$)、燃烧产物 (H_2O) 清洁无污染, 是目前公认的、最理想的可再生能源^[8]。光催化技术在 1970 年首次被报道后, 便受到广泛关注, 其基本原理是当光照射在催化剂上, 半导体价带 (Valence band, VB) 的电子就会被激发跃迁到导带 (Conduction band, CB), 并且在价带留下空穴。传统光催化剂 TiO_2 禁带宽度大, 光响应范围窄, 只能吸收太阳光中能量少于 4% 的紫外光, 严重限制了它的应用^[9-11]。

石墨相碳化氮 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 作为一种新型可见光催化剂, 在紫外光区和蓝紫光区均有较强的吸收能力, 在理论上可将能量超过 45% 的可见光进行转化, 具有优异的应用前景^[12]。同时 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的组成元素是地球上丰度最高的两种元素 C 和 N, 不含其他金属元素, 生物相容性良好, 不会对生物体造成污染^[13]。此外, C 和 N 原子以 sp^2 杂化形成高度离域的 π 共轭体系确保了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有良好的化学稳定性和热稳定性^[14]。基于 sp^2 杂化的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有典型的层状结构, 正是由于二维结构特性, 导致其比表面小, 不能为光催化反应提供更多的活性位点。此外, 由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间距较大导致激发电子传递阻力大, 光生电子-空穴对复合率高, 严重限制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能^[15-16]。因此, 采用导电性好的其他材料与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构建异质结, 利用其良好的导电性将激发电子导出, 可有效降低激发电子的传递阻力, 提高光催化性能。

WS_2 具有共同的 S-M-S 的三明治结构, 每层厚度在 0.6~0.7 nm 间, 层内原子通过共价键相连, 故在二维平面内具有良好的稳定性, 在众多领域展现出广阔的应用前景^[17]。此外, 由于金属原子 W 的存在, 导致 WS_2 的导电性优于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 有利于提高激发电子的转移效率, 将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生的激发电子快速转移至表相进行光催化反应^[18]。然而, WS_2 由于带隙宽度窄, 导致激发电子还原能力弱, 不适合作为光催化剂进行催化反应, 从本质上限制了其在光解水制氢领域的应用^[19-20]。但将其剥离成二维 WS_2 纳米片, 利用其良好的导电性作为助催化剂, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片构建二维异质结, 提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能具有可行性, 值得开展深入研究。

基于以上分析, 通过 $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结的构建, 结合 WS_2 良好的导电性和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 较强的可见

光响应能力, 使该二维异质结具有良好的可见光响应范围。同时, 通过界面间异质结的构建, 抑制电子-空穴对的复合, 借助 WS_2 良好的导电性促进激发电子转移, 以此提高 $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结的光催化分解水制氢性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂三聚氰胺、 WS_2 均购买于阿拉丁生物科技有限公司, 无水乙醇购买于天津红岩试剂有限公司, 去离子水购买于娃哈哈纯净水有限公司。

实验所用仪器和设备如下: 细胞粉碎仪 (Scientz-IID, 新知生物科技有限公司); 马弗炉 (SX-5-12, 合肥科晶材料技术有限公司); 真空干燥箱 (DZ-1A 型, 南京平岗机械设备有限公司); X 射线衍射仪 (D2 PHASER, 德国 Bruker 公司); 扫描电子显微镜 (JSM-6390A, 美国 FEI 公司); 透射电子显微镜 (TECINAIG2, 美国 FEI 公司); 光催化反应系统 (Labsolar-IIIAG, 北京泊菲莱科技有限公司); 气相色谱 (GC-7900, 上海天美科学仪器有限公司); 光源 (300 W 氙灯, 北京泊菲莱科技有限公司)。

1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 WS_2 纳米片的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备: 取 0.5 g 研磨并过筛的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 置于 100 mL 乙醇溶液中 (体积分数为 50 vol%), 磁力搅拌 30 min 后转移至细胞粉碎仪累计超声剥离 120 min; 将超声后的悬浮液静置 12 h, 离心并去除底部未剥离的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 并烘干称重, 利用剥离前后的重量差计算 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的剥离量, 并将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片分散液的浓度调至 0.5 g/L。

WS_2 纳米片的制备: WS_2 纳米片的制备方法与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备方法相同, 不同之处为累计 150 min, 超声后悬浮液静置 8 h, 将 WS_2 纳米片溶液的浓度调至 0.5 g/L。

1.3 $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 二维异质结的制备

取上述步骤的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 (0.5 g/L) 200 mL 加入烧杯后, 分别取 WS_2 纳米片 (0.5 g/L) 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 滴加至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片溶液, 搅拌至 WS_2 纳米片与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片混合均匀, 采用溶剂蒸发法去除溶剂后, 得到 $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片混合物, 将该混合物分别用锡箔纸包裹后转移至管式炉中, 120 min 升温至 400℃ 并恒温反应 180 min, 二次煅烧后自然冷却所得样品即为 $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 二维异质结, 分别记为 1- $\text{WS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、

2-WS₂/g-C₃N₄、3-WS₂/g-C₃N₄、4-WS₂/g-C₃N₄、5-WS₂/g-C₃N₄, 具体配比如表 1 所示。其中采用 ICP-MS 分析发现 3-WS₂/g-C₃N₄ 样品中 Sn 的含量为 12.00 mg/kg。

表 1 不同 WS ₂ /石墨相碳化氮 (g-C ₃ N ₄)g-C ₃ N ₄ 异质结样品中 g-C ₃ N ₄ 和 WS ₂ 的质量					
Table 1 Mass of graphite phase nitrogen carbide(g-C ₃ N ₄) and WS ₂ in different WS ₂ /g-C ₃ N ₄ heterojunction samples					
Sample	1-WS ₂ /g-C ₃ N ₄	2-WS ₂ /g-C ₃ N ₄	3-WS ₂ /g-C ₃ N ₄	4-WS ₂ /g-C ₃ N ₄	5-WS ₂ /g-C ₃ N ₄
WS ₂ /g	0.025	0.050	0.075	0.100	0.125
g-C ₃ N ₄ /g	1	1	1	1	1

1.4 光催化分解水制氢

取 0.1 g 催化剂加入 100 mL 去离子水 (7% 三乙醇胺 (TEOA)+3% HPtCl₆(氯铂酸)) 的光催化反应器中 (图 1), 采用 300 W 的氙灯 (输出功率 150 W;

输出波长 320~2 500 nm) 作为模拟光源, 在泊菲莱 Labsolar-IIIAG 光解水制氢系统中进行光催化分解水制氢, H₂ 产量采用含有 TCD 检测器的气相色谱进行分析。

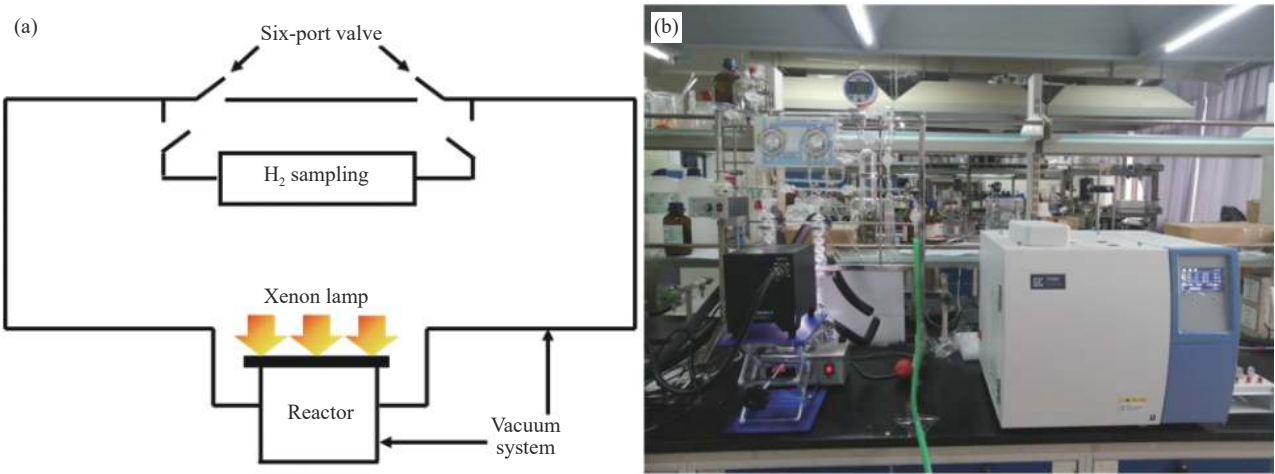


图 1 光催化分解水制氢装置的示意图 (a) 和实物图 (b)

Fig. 1 Equipment of H₂ evolution by water splitting by sketch diagram (a) and picture (b) of real products

2 结果与讨论

2.1 WS₂/g-C₃N₄ 晶体结构

图 2 为 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 XRD 图谱。可以看出, g-C₃N₄ 纳米片在 13.4°和 27.5°处有 2 个主要特征衍射峰, 分别对应的是 g-C₃N₄ 层与层之间相互堆砌的 (100) 晶面和三嗪环之间相互连接形成的 (002) 晶面^[21]。WS₂ 纳米片分别在 14.3°、33.6°、39.5°、58.4°和 62.6°处有明显的衍射峰, 其对应的分别是 (002)、(101)、(103)、(110) 和 (107) 晶面 (JCPDS 02-0131)^[22]。3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结中可以明显看到 g-C₃N₄(002) 晶面的特征峰和 WS₂ (002)、(101)、(103)、(110) 晶面的特征峰, 表明该二维异质结构建成功。值得注意的是 g-C₃N₄ 在 13.4°((001) 晶面) 处的特征峰在异质结构建成功时消失, 原因是异质结的构建导

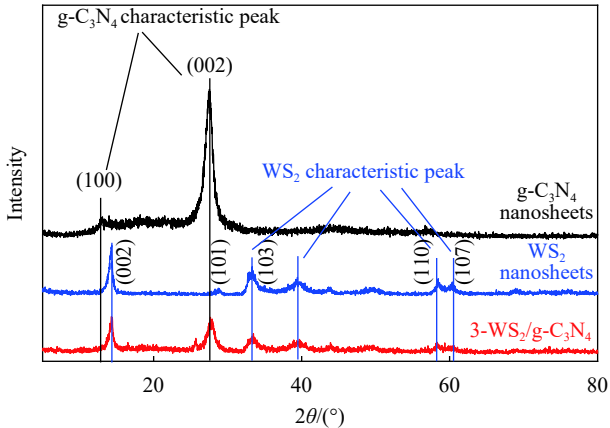


图 2 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

致 g-C₃N₄ 纳米片不再发生团聚现象，导致层与层之间的二维堆砌结构破坏所致。因此，WS₂ 纳米片与 g-C₃N₄ 纳米片通过高温煅烧后形成了二维异质结。

2.2 WS₂/g-C₃N₄ 微观形貌

图 3(a)~3(c) 分别为 WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 SEM 图像。从图 3(a) 和图 3(b) 可以看出，WS₂ 和 g-C₃N₄ 均为二维层状材料堆砌而成，层与层之间具有明显的层间距。其原因可能是 WS₂ 和 g-C₃N₄ 纳米片在溶剂蒸发后又发生团聚。图 3(c) 能明显看出样品的片层直径变小 (1 μm 左右)，厚度明显变薄。WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 TEM 图像进一步证明异质结的形成，结果如图 3(d)~3(f) 所示。从图 3(d) 和图 3(e) 可以看出，WS₂ 纳米片和 g-C₃N₄ 纳米片的尺寸非常薄，表明通过超声剥离法可以将块体 WS₂ 和块体 g-C₃N₄ 剥离成少层结构甚至单层结构。图 3(f) 是 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 TEM 图像，底部的大片层状物质为 g-C₃N₄ 纳米片，WS₂ 纳米片 (小片层) 均匀分布在 g-C₃N₄ 纳米片上层和下层。此外，WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 HRTEM 图像如图 3(g)~

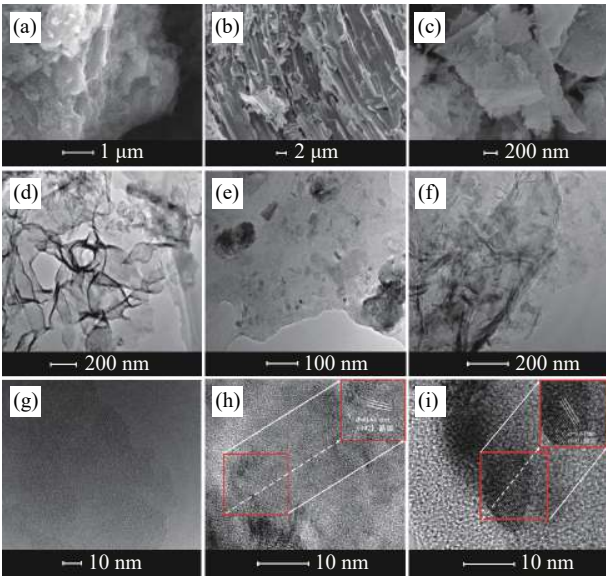


图 3 g-C₃N₄ 纳米片 (a)、WS₂ 纳米片 (b) 和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结 (c) 的 SEM 图像，g-C₃N₄ 纳米片 (d)、WS₂ 纳米片 (e) 和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结 (f) 的 TEM 图像，以及 g-C₃N₄ 纳米片 (g)、WS₂ 纳米片 (h) 和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结 (i) 的 HRTEM 图像

3(i) 所示。图 3(g) 表明 g-C₃N₄ 纳米片没有明显的晶格间距。图 3(h) 表明 WS₂ 纳米片的晶型较明显，且晶格间距为 0.61 nm ((002) 晶面，与 XRD 分析中 2θ=14.3°相符)。图 3(i) 中底部非晶物质为 g-C₃N₄ 纳米片，上边具有明显晶格条纹的是 WS₂ 纳米片。通过以上分析，不仅再次证明 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的成功构建，也揭示了该异质结的存在形式为小片层的 WS₂ 纳米片均匀分布在大片层 g-C₃N₄ 纳米片表面。

2.3 WS₂/g-C₃N₄ 紫外可见吸收光谱结果及其分析

图 4 为 WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的紫外可见吸收光谱。可以看出，g-C₃N₄ 纳米片的吸收带边为 460 nm，对应的禁带宽度为 2.7 eV ($E_g=1241/\lambda$)，表明 g-C₃N₄ 纳米片只对波长小于 460 nm 的蓝紫光 and 紫外光有响应。WS₂ 纳米片在整个可见光区和紫外光区均有很强的吸收能力。3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的构建不仅大幅提升可见光的吸收强度，同时也增加紫外光的吸收强度。光吸收性能的强弱直接限制了催化剂的性能，紫外可见吸收光谱表明 3-WS₂/g-C₃N₄ 二维异质结的构建可以拓宽催化剂的光响应范围，增加吸光强度，有利于光催化反应的进行。

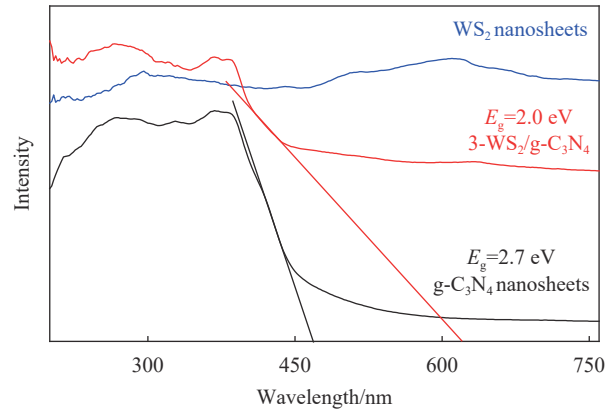


图 4 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

2.4 WS₂/g-C₃N₄ 异质结的结构

图 5 为 WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 FTIR 图谱。可以看出，g-C₃N₄ 纳米片在 850 cm⁻¹ 附近为二维面内三嗪环的特征吸收峰，在 1 250~1 750 cm⁻¹ 间的系列峰为三嗪环间形成的 C—N 和 C=N 的特征峰^[23]。3 000~3 500 cm⁻¹ 间为前驱体中未聚合的氨基 (—NH₂ 或 =NH) 和吸

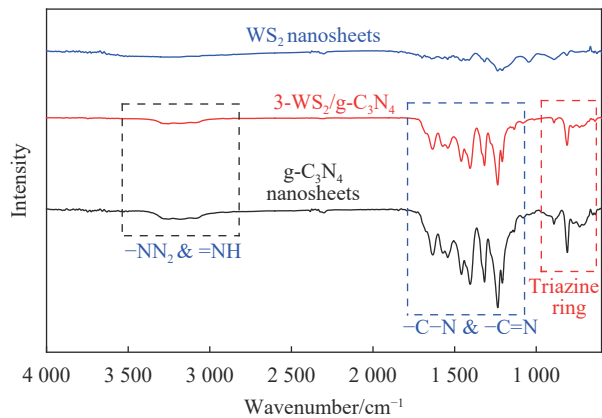


图5 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的红外光谱图
Fig. 5 FTIR spectra of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

附水中的 O—H 的伸缩振动峰^[24]。WS₂ 纳米片由于自身的结构特性，没有出现明显的特征峰。WS₂ 纳米片与 g-C₃N₄ 纳米片构建异质结后，850 cm⁻¹ 处的特征峰和 1 250~1 750 cm⁻¹ 间的系列峰没有改变，说明 g-C₃N₄ 的二维平面结构没有被破坏。值

得注意的是 3 000~3 500 cm⁻¹ 附近吸收强度变弱，有可能是 WS₂ 纳米片与 g-C₃N₄ 表面的氨基形成新的化学键，导致 O—H 键的伸缩振动减弱所致。

2.5 WS₂/g-C₃N₄ 价态分析

图 6 为 g-C₃N₄ 和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结 XPS 全图谱、C1s 图谱、N1s 图谱和 O1s 图谱。从图 6(a) 可以看出，W4f (30 eV 左右) 和 S2p (160 eV 左右) 的特征峰均出现在 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结中，表明该样品中即含有 g-C₃N₄ 纳米片，又含有 WS₂ 纳米片。图 6(b) 中 C1s 的特征峰没有移动且各个特征峰面积相同，表明该异质结中的化学键不是以 C 元素形成的。图 6(c) 中，N1s 在 398.5 eV 的特征峰偏移至 399.5 eV 处，表明异质结中的化学键是与 N 元素形成的。图 6(d) 中 531.5 eV 处和 533.2 eV 处的特征峰也发生偏移，且 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结在 529.3 eV 处出现了新的特征峰，该特征峰有可能是异质结在二次煅烧时形成的。综上所述，XPS 表征结果进一步证明了该异质结是以某种化学键结合，而不是简单的化学吸附或物理复合。

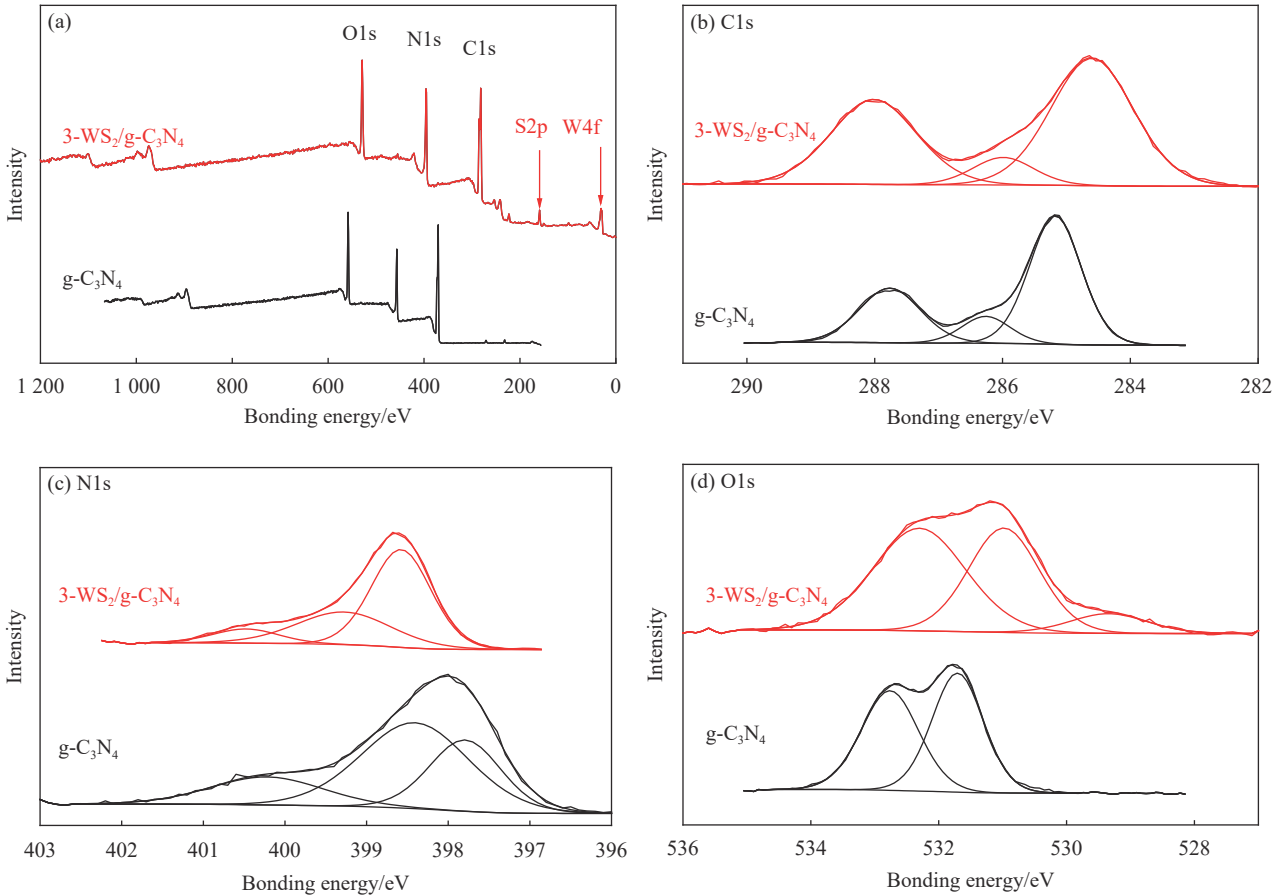


图 6 g-C₃N₄ 和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结 XPS 全图谱 (a)、C1s 图谱 (b)、N1s 图谱 (c) 和 O1s 图谱 (d)
Fig. 6 XPS spectra of survey spectra (a), C1s spectra (b), N1s spectra (c) and O1s spectra (d) in g-C₃N₄ and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

2.6 WS₂/g-C₃N₄ 比表面积

图 7 是 WS₂、g-C₃N₄、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 N₂ 吸附-脱附平衡曲线。可以看出，WS₂ 和 g-C₃N₄ 的比表面积分别为 9.8 m²/g 和 37.5 m²/g，而 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的比表面积高达 156.43 m²/g。孔径分布图(插图)表明 g-C₃N₄ 的孔径为 20 nm 左右，WS₂ 的孔径为 30 nm 左右且孔体积远大于 g-C₃N₄。3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结既表现出 g-C₃N₄ 的孔径有表现出 WS₂ 的孔径，进一步表明二维异质结构建成功。其比表面积变化较大的主要原因是 WS₂ 纳米片和 g-C₃N₄ 纳米片在 50% 的乙醇溶液中可以长期稳定存在，当溶剂蒸干后，通过超声剥离的纳米片会再次团聚，导致比表面积大幅减小^[15]。而 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结由于 WS₂ 纳米片均匀分散在 g-C₃N₄ 表面，导致 g-C₃N₄ 纳米片不会团聚现象。另一方面可能是 g-C₃N₄ 纳米片之间由于 WS₂ 纳米片的存在，导致层间距变大，增大了 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的比表面积^[16]。

2.7 WS₂/g-C₃N₄ 光催化分解水制氢

WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光解水制氢性能如图 8(a) 所示。可以看出，WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的制氢速率分别为 8.49 μmol/h、27.12 μmol/h、68.62 μmol/h。WS₂ 纳米片和 g-C₃N₄ 纳米片的制氢速率均低于 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结，WS₂ 纳米片主要是其带隙宽度较窄导致激发电子还原能力弱，对 H⁺ 还原能力弱，导致光解水制氢速率不高 (8.49 μmol/h)；g-C₃N₄ 纳米片是由于导电性不好，激发电子无法有效转移至活性位点进行光催化反应，

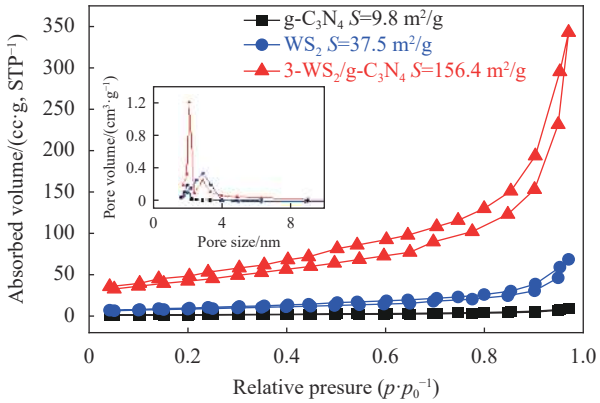


图 7 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的 N₂ 吸附-脱附平衡曲线

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption curves of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

导致激发电子空穴对复合率过高，无法使激发电子充分用于 H⁺ 的还原反应。3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的构建可利用 WS₂ 良好的导电性和 g-C₃N₄ 较强的电子激发性能，使 g-C₃N₄ 产生的具有强还原能力的激发电子迅速转移至 WS₂ 纳米片进行光催化反应，因此 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光催化分解水制氢速率大幅提升 (68.62 μmol/h)。

图 8(b) 为 1-WS₂/g-C₃N₄、2-WS₂/g-C₃N₄、3-WS₂/g-C₃N₄、4-WS₂/g-C₃N₄ 和 5-WS₂/g-C₃N₄ 异质结光催化分解水制氢曲线，不同 WS₂ 含量异质结的制氢速率分别为 50.67 μmol/h、61.25 μmol/h、68.62 μmol/h、65.92 μmol/h 和 62.73 μmol/h。当 WS₂ 纳米片含量低于 3wt% 时，制氢速率随 WS₂ 含量的增加而增加。当 WS₂ 纳米片含量超过 3wt% 时，制氢速率随 WS₂ 含量的增加而降低。其原因

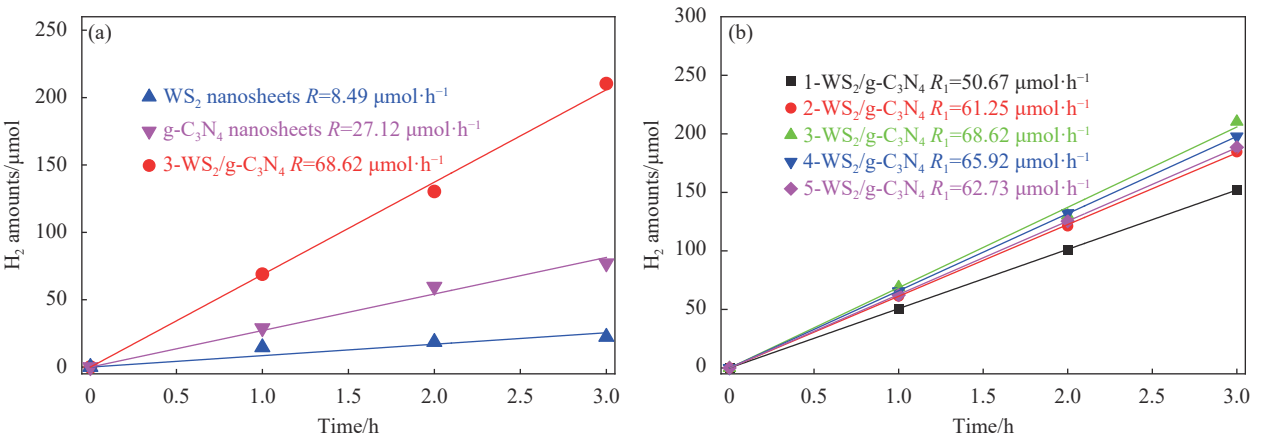


图 8 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光解水制氢曲线 (a)；不同含量 WS₂ 纳米片异质结光催化分解水制氢曲线 (b)

Fig. 8 H₂ evolution rate of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction (a)；
H₂ evolution rate of heterojunction with different amount of WS₂ nanosheets (b)

可能是当含量低于 3wt% 时, g-C₃N₄ 产生的激发电子不能通过 WS₂ 纳米片有效转移, 导致激发电子的迁移率不高^[18]。当 WS₂ 纳米片含量为 3wt% 时, 可以充分地将 g-C₃N₄ 产生的激发电子转移至 WS₂ 表面进行光催化反应, 而当含量超过 3wt% 时, 过量的 WS₂ 纳米片可能会发生团聚现象, 导致激发电子的转移效率反而下降, 导致光催化分解水制氢速率降低^[18,22]。因此, 当 WS₂ 纳米片含量为 3% 时, 可以有效提高该异质结的激发电子的转移效率, 大幅提升光催化分解水制氢性能。

2.8 WS₂/g-C₃N₄ 稳定性

通过 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的构建可大幅提高光解水制氢性能, 但该样品是否具有长效的光催化性能也是不可回避的问题, 因此采用 5 次循环制氢实验考察其稳定性, 结果如图 9 所示。可以看出, 在 5 次循环实验中制氢速率分别 68.62 μmol/h、65.01 μmol/h、60.94 μmol/h、59.02 μmol/h、58.19 μmol/h, 第 5 次循环实验的制氢速率为第一次的 84.8%, 表明该异质结的稳定性较好, 在 5 次循环实验中该异质结结构也不会被破坏。第 5 次制氢速率仅为第一次制氢速率的 84.8% 可能不是由于催化剂活性的降低, 而是由于在循环实验中洗涤、干燥时催化剂的减少引起的。综上分析, 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光催化分解水制氢性能的稳定性良好, 不会由于光电流的产生而破坏异质结结构。

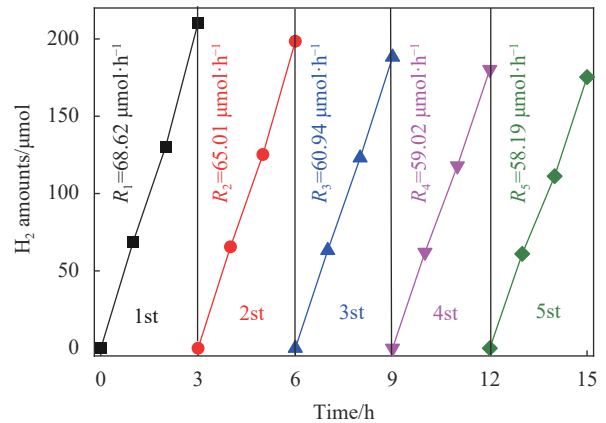


图 9 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结光解水制氢稳定性
Fig. 9 Stability of 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

3 WS₂/g-C₃N₄ 光催化机制

3.1 WS₂/g-C₃N₄ 光致发光光谱结果及分析

WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光致发光光谱如图 10 所示。以 275 nm 的光激发样品, 检测在 456 nm 处发射光谱的强度,

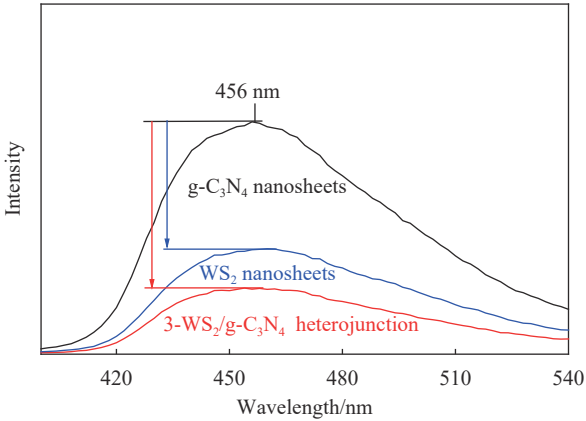


图 10 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光致发光光谱

Fig. 10 PL spectra of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

其反映的是激发电子空穴对的复合率, 强度越强表示复合率越高, 反之越低^[14]。可以看出, g-C₃N₄ 纳米片的发光强度最大, WS₂ 纳米片发光强度次之, 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结发光强度最弱, 表明异质结的构建可以有效抑制光生电子空穴对的复合。其原因是 g-C₃N₄ 纳米片的导电性较差, 导致激发电子难以转移至表面参与反应, 而 WS₂ 纳米片由于导电性较好, 激发电子转移效率高, 因此光生电子空穴对的复合率低。最重要的是 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的构建可以大幅降低激发电子空穴对的复合率, 有效提高激发电子的利用效率。

3.2 WS₂/g-C₃N₄ 光电性能

WS₂ 纳米片、g-C₃N₄ 纳米片、3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光电流强度如图 11 所示。光电流强度表示样品在光照条件下产生激发电子的浓度, 可以看出, g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结均可产生光电流, 表明在光照条件下都可产生激发电子。g-C₃N₄ 纳米片的光电流强度较 WS₂ 纳米片的强, 其主要原因是 g-C₃N₄ 的带隙宽度较大 (2.7 eV), 激发电子具有更强的还原能力 (-1.21 eV), 导致激发电子可以转移至掺氟氧化锡 (FTO) 玻璃表面, 因此, g-C₃N₄ 纳米片的光电流强度大于 WS₂ 纳米片。3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光电流强度最大, 其原因是 WS₂ 纳米片与 g-C₃N₄ 纳米片形成异质结后, 可有效将 g-C₃N₄ 产生的激发电子转移至 WS₂ 纳米片上并利用其良好的导电性将激发电子快速导出, 即减小了光生电子空穴对的复合率, 又提升了激发电子的转移效率, 因此 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光解水制氢效率远远高于

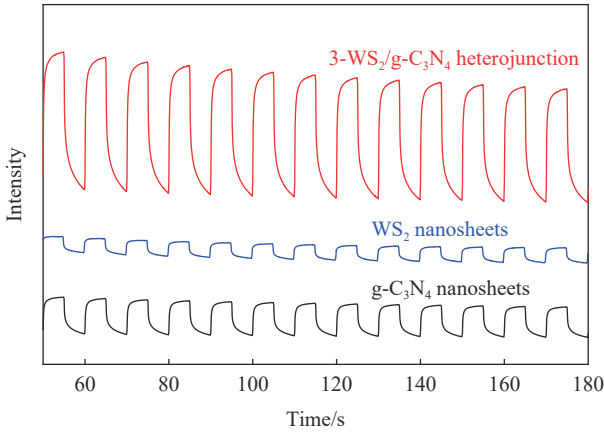


图 11 g-C₃N₄ 纳米片、WS₂ 纳米片和 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光电流强度

Fig. 11 Photocurrent intensity of g-C₃N₄ nanosheets, WS₂ nanosheets and 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

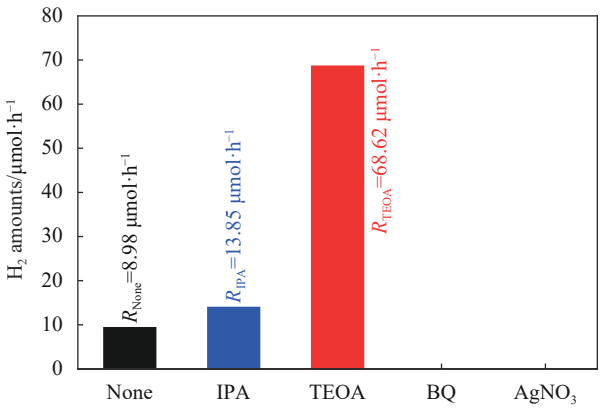
WS₂ 纳米片和 g-C₃N₄ 纳米片。

3.3 WS₂/g-C₃N₄ 载流子捕获实验

为了进一步验证光催化分解水制氢的主要活性物质是激发电子，在光解水制氢体系中分别采用 TEOA、AgNO₃、异丙醇 (IPA)、苯醌 (BQ) 作为空穴 (h⁺)、电子 (e⁻)、羟基自由基 (·OH)、超氧自由基 (·O₂⁻) 的捕获剂，考察活性物种对制氢性能的影响^[15,21]，结果如图 12 所示。可以看出，在没有牺牲剂加入时，3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结的光催化分解水制氢速率为 8.98 μmol/h，远低于以 TEOA 作为牺牲剂时的制氢速率 (68.62 μmol/h)，其主要原因是催化剂表面的 h⁺ 和水中的 H⁺ 是一对竞争反应，由于 h⁺ 具有更强的氧化能力，优先与激发电子反应导致 H⁺ 的还原反应大幅降低。当羟基自由基 (·OH) 的捕获剂异丙醇 (IPA) 加入后，由于水中电离的 OH⁻ 很容易与 h⁺ 反应生成 ·OH 导致空穴减少，使更多激发电子可以参与 H⁺ 的还原反应，使制氢速率增加至 13.85 μmol/h。当加入电子捕获剂 AgNO₃ 和超氧自由基捕获剂 (BQ) 时，体系中没有 H₂ 产生。主要原因是水中溶解的微量 O₂ 可以捕获激发电子形成超氧自由基 (·O₂⁻) 导致激发电子被消耗，不能用于光解水产氢。同理，AgNO₃ 可以完全捕获光催化产生的激发电子，导致体系没有 H₂ 产生。因此，可以推断光催化分解水制氢的主要活性物质是激发电子。要提高光催化分解水制氢性能，必须减小激发电子在光催化反应体系中的消耗速率和消耗途径。

3.4 WS₂/g-C₃N₄ 光催化增强机制

基于以上分析，WS₂/g-C₃N₄ 异质结光催化分



IPA—Isopropanol; TEOA—Triethanolamine; BQ—Benzoquinone

图 12 3-WS₂/g-C₃N₄ 异质结活性因子捕获实验

Fig. 12 Active species trapping experiments of 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

解水制氢机制如图 13 所示。当该异质结收到光照后 g-C₃N₄ 和 WS₂ 均发生电子和空穴对的分离，由于该二维异质结的存在和 WS₂ 优异的导电性，使激发电子可以快速高效的通过异质结转移至 WS₂ 的导带，空穴则反向从 WS₂ 上转移至 g-C₃N₄ 上实现电子空穴对的分离^[15]。由于导带电子还原电势的差别，该二维异质结可抑制激发电子和空穴的逆向转移，实现光生电子和空穴对的有效分离，使更多的激发电子转移至 WS₂ 表面的活性位点进行光催化反应，促进光催化分解水制氢，提高异质结的光催化性能^[22]。

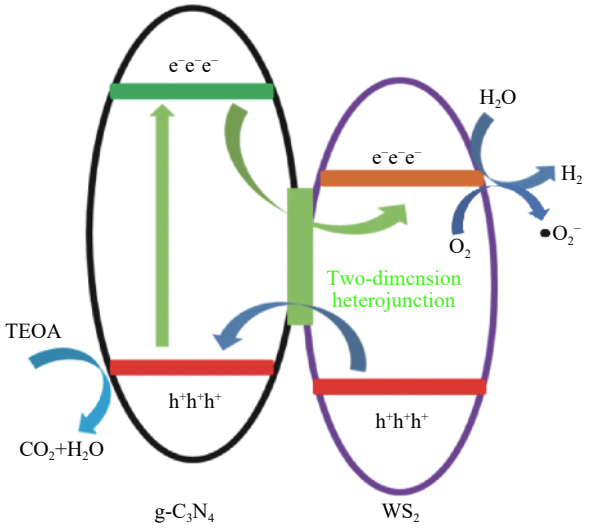


图 13 WS₂/g-C₃N₄ 异质结光催化机制

Fig. 13 Enhanced mechanism of 3-WS₂/g-C₃N₄ heterojunction on photocatalysis

4 结论

(1) 通过溶剂蒸发法和二次煅烧可使 WS₂ 纳米

片和石墨相碳化氮(g-C₃N₄)纳米片之间建立化学键,形成3-WS₂/g-C₃N₄二维异质结。

(2) 该异质结光响应范围可覆盖整个可见光区,有利于光催化反应的进行,可大幅提升光催化分解水制氢速率。

(3) 增强机制可归结为WS₂纳米片优异的导电性和可见光响应性增强了异质结的光响应范围,促使激发电子的快速转移并抑制激发电子-空穴的复合,有效提升光催化分解水制氢速率。

参考文献:

- [1] 天工. 我国能源领域对外开放不断扩大[J]. 天然气工业, 2018, 295(5): 124.
TIAN Gong. Energy field of China is opening wider to the outside world[J]. Natural Gas Industry, 2018, 295(5): 124(in Chinese).
- [2] 马园媛, 赵岐. 煤气化技术的现状及发展趋势[J]. 化工管理, 2018, 487(21): 202.
MA Yuanyuan, ZHAO Qi. Status quo and development trend of coal gasification technology[J]. Chemical Enterprise Management, 2018, 487(21): 202(in Chinese).
- [3] 毛晨旭. 超临界水煤气化工艺动力循环设计与性能分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
MAO Chenxu. Design and performance analysis of power cycle with process of coal gasification in supercritical water[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018(in Chinese).
- [4] BOUVIER-MULLER J, ALLAIN C, ENJALBERT F, et al. Somatic cell count-based selection reduces susceptibility to energy shortage during early lactation in a sheep model[J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(3): 2248-2259.
- [5] WANG Q, LU B, DOU X, et al. Distribution network voltage control based on coordinated optimization of PV and air-conditioning[J]. International Journal of Photoenergy, 2018, 2018: 1-7.
- [6] PAUL K K, SREEKANTH N, BIROJU R K, et al. Solar light driven photoelectrocatalytic hydrogen evolution and dye degradation by metal-free few-layer MoS₂ nanoflower/TiO₂ (B) nanobelts heterostructure[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 185: 364-374.
- [7] CROMWELL E F, STOLOW A, VRAKKING M J J, et al. Dynamics of ethylene photodissociation from rovibrational and translational energy distributions of H₂ products[J]. Journal of Chemical Physics, 1992, 97(6): 4029-4040.
- [8] BRUNGER M J, BUCKMAN S J, NEWMAN D S, et al. Elastic scattering and rovibrational excitation of H₂ by low-energy electrons[J]. Journal of Physics B, 1991, 24(6): 1435-1448.
- [9] KESSON S E, SMITH I E. TiO₂ content and the shoshonite and alkaline associations[J]. Nature, 1972, 236(68): 110-111.
- [10] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487.
- [11] GILJA V, KATANI Z, KREHULA L K, et al. Efficiency of TiO₂ catalyst supported by modified waste fly ash during photodegradation of RR45 dye[J]. Science & Engineering of Composite Materials, 2019, 26(1): 292-300.
- [12] LI H, NA L, MING W, et al. Synthesis of novel and stable g-C₃N₄-Bi₂WO₆ hybrid nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(3): 171419.
- [13] LI C, SUN Z, ZHANG W, et al. Highly efficient g-C₃N₄/TiO₂/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and S. aureus[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 272-282.
- [14] ZHANG S, GAO H, HUANG Y, et al. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets coupled with amorphous Cu-doped FeOOH nanoclusters as 2D/0D heterogeneous catalysts for water remediation[J]. Environmental Science: Nano, 2018, 5: 1179-1190.
- [15] MA Y, LIU E, HU X, et al. A simple process to prepare few-layer g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activities[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 246-251.
- [16] WU Y N, MIAO H, FAN S, et al. Determination of 23 β -agonists and 5 β -blockers in animal muscle by high performance liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry[J]. Science China Chemistry, 2010, 53(4): 832-840.
- [17] JIA J, DU X, LIU E, et al. Highly efficient and stable Au/Bi₂MoO₆/Bi₂WO₆ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for NO gas removal under visible light irradiation[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(14): 145103.
- [18] CHU J, HAN X, YU Z, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production on CdS/Cu₇S₄/g-C₃N₄ ternary heterostructures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20404-20411.
- [19] WANG X, MAEDA, KAZUHIKO, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: Hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1680-1681.
- [20] WANG X, CHEN X, THOMAS A, et al. Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic-metal

hybrid material[J]. *Advanced Materials*, 2010, 21(16): 1609-1612.

[21] DONG G, HO W, WANG C. Selective photocatalytic N₂ fixation dependent on g-C₃N₄ induced by nitrogen vacancies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23435-23441.

[22] LOU J, DONG G, ZHU Y, et al. Switching of semiconducting behavior from n-type to p-type induced high photocatalytic NO removal activity in g-C₃N₄[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 214(10): 46-56.

[23] JIAGUO Y, JIMMY C, MITCH K, et al. Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 217(1): 69-78.

[24] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(15): 7355-7363.