文章编号: 1001-3555(2023)05-0439-13

卟啉修饰 g-C₃N₄ 提高光催化产氢活性研究

魏婧宇,刘 利,卢金荣*

(华北理工大学化学工程学院,河北唐山063210)

摘要: 半导体光催化制氢是一种可实现持续制备和储存氢气的绿色技术. 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是研究广泛的光 催化剂, 但其仍存在光利用率低、光生电子和空穴易复合等问题, 制约着光催化产氢的性能. 利用给电子卟啉修饰 g-C₃N₄, 构建了四 (4-羧基) 苯基卟啉 (TCPP) 以共价/非共价方式修饰 g-C₃N₄ 的催化剂. 卟啉共价修饰 g-C₃N₄(g-C₃N₄-TCPP_{0.1}) 及非共价复合结构 (TCPP_{0.1}/g-C₃N₄) 光催化产氢速率分别为 6 997 和 5 399 µmol·g⁻¹·h⁻¹, 较 g-C₃N₄ 分 别提高了 53% 和 18%. TCPP_{*}/g-C₃N₄ 异质结加强了界面接触, 促进了电荷转移, 增强了可见光吸收能力, 进而提高 了光催化制氢性能. g-C₃N₄-TCPP_x 中, TCPP 的接枝拓展了共轭结构, 优化了电子结构, 增大了分子偶极, 促进了电 荷分离, 共价桥键为电荷传输提供了通道.

关键词: g-C₃N₄; 卟啉; 共价修饰; 非共价修饰; 光催化制氢

中图分类号: O643 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.003

光催化分解水产氢是实现清洁能源生产的较有 前景的绿色技术^[1-2]. 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是目前 研究最广泛的无金属光催化剂之一, 具有制备简单、 原料廉价、较高的稳定性等优势^[3]. 然而, g-C₃N₄ 仍 存在光吸收不足、电荷迁移率低、光生电子-空穴 对快速复合等问题^[4-6], 故研究者尝试利用各种方法 改善其光催化分解水产氢活性, 如负载 Pt 和 Au 等 贵金属^[7]、形貌调控^[8]、引入空穴清除剂^[9]、构筑异 质结^[10] 和染料敏化^[11] 等. 其中染料敏化被认为是改 善催化剂光催化性能的一种有效途径, 不仅可以扩 展带隙的光响应区域, 实现更高的可见光捕获, 而且 增强半导体染料界面光生电子和空穴的分离和运 输, 以提高 g-C₃N₄ 的光催化性能.

具有 π 电子结构的卟啉因近似平面的分子骨架 以及固有的芳香特性,具有优异的光电转换性能,因 此卟啉及其衍生物已经成为构建各种性能优异的材 料的功能分子^[12-13].例如通过静电相互作用、π-π 堆 积、氢键等弱相互作用,卟啉分子与 g-C₃N₄结合, 在光催化降解^[14]和分解水产氢^[15]中能够通过促进 光生电荷的分离和增强可见光吸收能力,增强光催 化性能.通过形成桥连共价键可以更稳定的连接卟 啉与 g-C₃N₄,已用于光催化 CO₂ 还原的相关研究, 如 Zhao 等^[16]利用低聚 g-C₃N₄ 的氨基与钴卟啉的 酮基缩合,得到共价杂化的 Co-POM. Co 为作为活 性位点,提高对 CO₂ 的吸附. 形成的亚胺桥连钴卟 啉和 g-C₃N₄,促进电子的转移. 共价键的桥连和活 性位点的协同作用提高了其光催化性能. 白锋课题 组^[17]将卟啉与尿素进行共聚,得到卟啉共价改性 g-C₃N₄ 的结构,在七嗪基团与卟啉环之间构建了分子 内异质结构,有利于电荷的分离和运输,提升了 g-C₄N₄ 光催化产氢活性.

但是通过 g-C₃N₄ 边缘氨基嫁接卟啉的方法可 以产生确定的分子结构,操作条件相对简单可控,因 此将 g-C₃N₄ 与四 (4-羧基) 苯基卟啉 (TCPP) 通过形 成酰胺共价键的方式连接 (如图 1 所示). 通过表征 确定分子结构,验证卟啉环的嫁接,光电性能研究分 析了共价修饰 g-C₃N₄ 后电荷分离情况,提出了共价 与非共价修饰手段改性 g-C₃N₄ 的活性差异机制.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取三聚氰胺和尿素使其质量比为 5:2, 混于 去离子水中, 室温下剧烈搅拌 30 min, 向溶液中缓 慢加入 3 mL 3 mol·L⁻¹ 盐酸溶液, 继续搅拌 30 min.

收稿日期: 2023-05-23;修回日期: 2023-06-13.

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目资助 (No.BJ2020009)(Funded by Science and Technology Project of Hebei Education Department (No. BJ2020009)).

作者简介:魏婧宇 (1996-), 女, 硕士研究生 (Wei Jing-yu (1996-), Female, Master degree).

^{*} 通信联系人, E-mail: lujinrong@ncst.edu.cn.



图 1 g-C₃N₄ 与 TCPP 酰胺化反应方程式 Fig.1 Equation for the reaction of g-C₃N₄ with TCPP amidation

然后置于反应釜中, 密封于 180 ℃ 下反应 10 h, 得 到白色固体, 将白色固体置于坩埚中, 放入马弗炉 内, 以 5 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 550 ℃, 保温 3 h, 得 到浅黄色固体 *g*-C₃N₄.

将 1-乙基 (3-二甲基氨基丙基碳) 二亚胺盐酸 盐 (EDC) 和三乙胺 (TEA) 添加到不断搅拌的含 TCPP 的 DMF (100 mL) 悬浮液中. 在室温下搅拌该 混合物 20 min, 将 1 -羟基苯并三唑 (HOBt) 溶液加 入并继续搅拌 1 h, 然后再将上述制备的 g-C₃N₄ 悬 浮液加入到混合物中 60 ℃ 水浴中搅拌 24 h. 再将 样品干燥得到 g-C₃N₄-TCPP_x. 其中 x 表示为 TCPP 加入量与 g-C₃N₄ 的质量比, 如 g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 为 m(TCPP) : m(g-C₃N₄) = 0.1.

將 TCPP 和 g-C₃N₄ 置于 100 mL 乙醇溶液中, 60 ℃ 水浴搅拌 4 h, 离心干燥得到 TCPP_x/g-C₃N₄ 材料. **1.2 光催化制氢反应产物测试**

光催化制氢反应在直经为 5 cm 定制的圆柱形 密闭反应器内进行测试, 光源采用 CEL-HXF300 型 300 W 氙灯, 模拟太阳光对催化剂进行测试. 测试 前, 对密闭反应器进行抽真空, 将其他气体排净. 使 用高纯氮气作为载体, 采用中教金源科技有限公司 的型号为 GC-7920 气相色谱仪、对光催化制氢反 应生成的氢气进行测试和分析.

1.3 催化剂性质测试

通过德国布鲁克公司 VERTEX70 的傅里叶变 换红外光谱仪 (FT-IR) 对样品的官能团的种类和数 量进行分析.使用上海元析有限公司 UV-9000s 的 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis DRS) 测得样品的光 吸收能力.利用德国布鲁克光谱仪器公司 A300 电 子顺磁共振光谱仪 (EPR) 在黑暗和可见光照射条件 下,对自由电子浓度进行测试. 采用日本日立公司 F-7000 光致发光光谱 (PL) 仪测试了催化剂发射光谱.采用英国爱丁堡仪器有 限公司 FS5 荧光分光光度计得到瞬态荧光衰减曲 线表征样品的荧光寿命.采用美国赛默飞世尔科技 公司 250xi 的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对催化剂 的表面元素组成和成键进行分析.

2 结果与讨论

2.1 TCPP 修饰 g-C₃N₄ 的性质表征分析

对样品进行了 XRD 光谱测试, 结果如图 2 所 示,所有样品都显示出了g-C₃N₄的特征衍射峰,说 明引入 TCPP 后样品中 g-C₁N₄ 的主相没有发生变 化. 如图 2(a) 所示, 两个特征峰的位置在 13.0°和 27.3°左右,其中13.0°对应于(100)晶面,代表面内 三嗪结构的重复单元, 27.3°对应于 (002) 晶面, 代 表g-C₃N₄共轭结构的层间堆积^[18-19]. 如图 2(b) 所 示, g-C₃N₄与 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄的 (002) 晶面特征衍射 峰位置均为 27.3°, 但是 g-C₃N₄-TCPP₀₁ 的衍射峰位 置则增大到 27.4°, 表明 g-C₃N₄-TCPP₀₁ 对应的分子 层间距减小.而TCPP_{0.1}/g-C₃N₄的衍射峰相对于g-C₃N₄ 未发生偏移. 推测因为 TCPP,/g-C₃N₄ 主要是卟 啉分子之间形成 π - π 堆积, 通过非共价作用与 g- $C_{3}N_{4}$ 连接, 对 g-C_{3}N_{4} 层间堆积影响较小^[20], 而在边 缘通过酰胺键连接 TCPP 的 g-C₃N₄-TCPP, 中, 卟啉 与 g-C₃N₄ 的共轭环存在 π-π 相互作用, 缩短层与层 之间的堆积距离^[21].

为了确定卟啉修饰 g-C₃N₄的结构,对样品进行 了 FT-IR 测定.结果如图 3(a) 所示, g-C₃N₄在 2 900~ 3 400 cm⁻¹之间宽波段对应于表面未完全缩聚的 N-H和O-H键伸缩振动;位于 1 200~1 700 cm⁻¹ 之间的吸收主要是由于 C-N和 C=N 杂环骨架振





图 3 样品的 FT-IR 谱图 Fig.3 FT-IR Spectrum of the samples

动所致; 而 810 cm⁻¹ 处的特征峰对应七嗪环平面外 弯曲振动^[22-23].相比于 g-C₃N₄, g-C₃N₄-TCPP_x在 2 900~3 400 cm⁻¹之间的峰宽略有变窄, 可能是由 于 g-C₃N₄ 的 -NH₂ 与 TCPP 中的 -COOH 缩合生成 -CONH-, 使得-NH₂ 中活波氢变少导致的^[24].比较 g-C₃N₄和 TCPP 混合物与 g-C₃N₄-TCPP_{0.1}的 FT-IR 谱 图, 如图 3(b) 所示, 其 1 694 cm⁻¹ 处吸收峰对应于 TCPP 羧基的 C=O 伸缩振动吸收, 而 g-C₃N₄-TCPP_x 中, 该位置则没有明显吸收, 主要在 1 628 cm⁻¹ 处出 现红外吸收峰, 则证明 TCPP 中羧基发生了反应, 形 成了酰胺共价桥. 同时, 在 g-C₃N₄-TCPP_x 中, 2 900~ 3 400 cm⁻¹ 区间段的峰变窄, 也证明了 g-C₃N₄-TCPP 中-NH₂ 量变少.综上所述, FT-IR 结果证明了 TCPP 分子成功地通过酰胺键引入到 g-C₃N₄ 骨架中.

由于带有自由孤对电子的-NH2 基团可以作为 质子受体获得表面正电荷^[25],结果如图 4 所示.随 着 TCPP 量增加, g-C₃N₄-TCPP_x 的 Zeta 电位越来越 负,说明 g-C₃N₄中的-NH₂基团显著减少,进一步证 实了 g-C₃N₄中的-NH₂基团与 TCPP 的羧基发生了 缩合反应,以共价键的方式连接^[26].而 TCPP 通过非 共价作用修饰 g-C₃N₄,没有消耗-NH₂,且当 TCPP



图 4 样品的 Zeta 电位图 Fig.4 Zeta potential diagram of samples

加入后, TCPP_{0.1}/*g*-C₃N₄ 中仍然有多个羧基存在, 吸 附表面负电荷, 使得 TCPP_{0.1}/*g*-C₃N₄ 的 Zeta 电位更负. **2.2 TCPP 修饰** *g***-C₃N₄ 催化剂的光催化制氢活性**

为了测试样品的光催化性能,研究了 g-C₃N₄、 g-C₃N₄-TCPP_x、TCPP_x/g-C₃N₄的光催化制氢活性. 如图 5(a) 所示, TCPP 的光催化制氢活性为 31 μ mol· g^{-1} · h^{-1} , g-C₃N₄的活性为 4 579 μ mol· g^{-1} · h^{-1} . 当 用 TCPP 共价修饰 g-C₃N₄ 时,能明显提升光催化产 氢活性. 随着 TCPP 比例的扩大, g-C₃N₄-TCPP_x 的制 氢活性先增大后减小, 当 TCPP 的反应加入质量为 g-C₃N₄ 的 10% 时, g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 的制氢活性最优, 3 h 平均产氢速率达到 6 997 μ mol· g^{-1} ·h⁻¹, 较 g-C₃N₄提高了 53%, 约为 TCPP 的 226 倍. 如图 5(b) 显示, g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 的制氢速率高于 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄ 的 5 399 μ mol· g^{-1} ·h⁻¹. 由此可知, TCPP 共价修 饰 g-C₃N₄ 更有利光催化产氢活性的提升.



图 5 (a) g-C₃N₄-TCPP_x; (b) g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 在不同比例水与甲醇体系样品的光催化制氢活性图; (c) g-C₃N₄、 g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和TCPP_{0.1}/g-C₃N₄; (d) g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和TCPP_{0.1}/g-C₃N₄ 的稳定性测试 Fig.5 Photocatalytic hydrogen production activity of (a) g-C₃N₄-TCPP_x; (b) g-C₃N₄-TCPP_{0.1} in different ratiosof water to methanol system; (c) g-C₃N₄、g-C₃N₄-TCPP_{0.1} and TCPP_{0.1}/g-C₃N₄; (d) Stability testing of g-C₃N₄-TCPP_{0.1} and TCPP_{0.1}/g-C₃N₄

探究产氢体系中甲醇与水比例对光催化制氢反应的影响,结果如图 5(c)所示.在没有甲醇的情况下,g-C₃N₄-TCPP_{0.1}的产氢速率仅为 631 µmol·g⁻¹·h⁻¹,活性较低.因为甲醇可作为牺牲剂,在没有牺牲剂存在的情况下,电子和空穴很容易复合,导致光催化分解水制氢活性较低.当增加甲醇的比例,直至增加到1:1时,光催化产氢活性为最高.推断因为甲醇作为牺牲剂,消耗空穴,抑制了电子和空穴的复合,从而光催化制氢活性得到提升.当100%甲醇反应

时,产氢活性降低.由此可以看出甲醇水协同更有利 于光催化制氢,而这种协同作用可能是以甲醇-水分 子簇的形式存在的,这些团簇是由 CH₃OH 和 H₂O 的-OH 基团之间的氢键形成的^[27].对 TCPP 修 饰 g-C₃N₄ 材料的持续性产氢性能进行测试在连续 反应光催化制氢反应 12 h 后,g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄ 的都表现出良好的光催化制氢稳定 性,如图 5(d)所示.g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄ 的都表现出良好的光催化制氢稳定,连续 12 h, 可持续产氢,但是非共价修饰修饰的结构产氢量少于共价修饰结果,并随着时间延长,差距逐渐增大.

2.3 TCPP 修饰 g-C₃N₄ 后制氢活性提升的原因

通过 UV-Vis DRS 测试分析了样品的光吸收能 力. 如图 6(a) 所示, 可以看出 TCPP 在 380 nm 处表 现出 Soret 带的吸收峰, 在 500~700 nm 处表现出 4 个明显的 Q 带吸收峰. g-C₃N₄ 在 450 nm 处出现典 型的 g-C₃N₄ 吸收峰, 这是由于 g-C₃N₄ 本征的共轭 芳环 π-π*电子跃迁^[28]. g-C₃N₄-TCPP_x和 TCPP_x/g-C₃N₄ 也表现了 g-C₃N₄ 的吸收特性. 相比于 g-C₃N₄, $g-C_3N_4$ -TCPP_x样品的本征吸收边带发生红移,主要 是通过共价连接 TCPP 扩大了 $g-C_3N_4$ 的共轭结构, 增强了 $g-C_3N_4$ -TCPP_x 的可见光吸收强度.当 TCPP 的反应加入量达到 $g-C_3N_4$ 质量的 1/2 时, $g-C_3N_4$ -TCPP_{0.5} 在 500~700 nm 之间,出现了与 TCPP 类似 的 Q 带特征峰,但是对比 TCPP 固体的吸收, $g-C_3N_4$ -TCPP_x中 Q 带的特征峰发生了红移,推测是因为接 枝在 $g-C_3N_4$ 的 TCPP 分子之间存在 π - π 堆积作用, 形成 J 型聚集.而 TCPP_x/ $g-C_3N_4$ 却未出现 TCPP 的 特征吸收峰, $g-C_3N_4$ 与 TCPP 通过 π - π 堆积等弱的





非共价相互作用形成复合物,在制备过程中大部分 TCPP 被洗掉,使得只有小部分的 TCPP 吸附 g-C₃N₄上,导致 TCPP_x/g-C₃N₄在 500~700 nm 处没有 出现 Q 带的特征峰,但是依然增强了在可见光区域 的光吸收.

通过 Kubelka-Munk 方程计算了样品的禁带宽 度,如图 6(b) 所示,相比于 g-C₃N₄, g-C₃N₄-TCPP_x 的 禁带宽度随 TCPP 的比例增加而变窄, g-C₃N₄-TCPP_x 对可见光的吸收能力增强,光利用率提升,有 利于光催化反应. TCPP_x/g-C₃N₄ 的禁带宽度较 g-C₃N₄ 变窄,但对比同比例的 g-C₃N₄-TCPP₁和 TCPP₁/ g-C₃N₄, g-C₃N₄-TCPP₁ 的禁带宽度更窄,说明共价连 接 TCPP 更有利于改善g-C₃N₄ 的能带结构,进而增 强 g-C₃N₄-TCPP₁ 催化剂的光吸收能力.

为了分析样品的光生电子-空穴对的分离情况, 测定了样品的 PL. 如图 7(a), g-C₃N₄-TCPP_x 的发射 峰较 g-C₃N₄强度下降,表明引入 TCPP 使 g-C₃N₄ 光生电子-空穴对分离效率提高. 推测 g-C₃N₄ TCPP_x中 g-C₃N₄和 TCPP 存在电荷转移,降低了 g-C₃N₄的光激发载流子的复合率.并且 g-C₃N₄- TCPP_x的发射峰较 g-C₃N₄ 发生红移, 而非共价结合 TCPP,/g-C3N4的峰位置没有偏移,结果如图 7(b)所 示.一方面, g-C₃N₄与 TCPP 形成的-CONH-扩展了 g-C₃N₄的离域体系,改变了激态与激发态的位置或 是g-C₃N₄-TCPP_x中存在与TCPP相关的中间能级, 故造成了偏移^[16]. TCPP 与 g-C₃N₄ 的共轭环结构存 在π-π相互作用,造成g-C₃N₄的荧光峰发生红移. 而 TCPP,/g-C₃N₄ 主要是通过较弱的非共价键形成 复合物,未影响 g-C₃N₄荧光发射峰波长.测试 TCPP 的 DMF 溶液的荧光光谱, 如图 7(c) 所示, 在 662 和 712 nm 处有两个发射峰, 而 TCPP 聚集体即 固体在 664 nm 出现了微弱的发射峰. 对于 g-C₃N₄-TCPP_x,在 650 nm 处的发射峰属于 TCPP 分子,而 TCPP_{*}/g-C₃N₄在此处的峰强度非常弱.由此可推断, g-C₃N₄-TCPP,中TCPP分子分散接枝在g-C₃N₄边 缘端,不会因为分子聚集导致荧光淬灭.而 TCPP,/g-C₃N₄中 TCPP 分子间聚集,存在荧光淬灭.

进一步使用时间分辨荧光光谱表征样品的荧光 寿命 (如图 8). 根据双指数衰减动力学拟合公式 (1) 计算得到平均寿命^[29], g-C₃N₄ 的平均寿命是 707.31



图 7 样品的 PL 谱图 ((a)-(d)) Fig.7 ((a)-(d)) Photoluminescence spectra of samples





ns, g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄平均寿命分别

为1367.41和1186.76 ns, 均长于 g-C₃N₄(表 1). 表 明 g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄中载流子具有 更长的寿命, 表明光生载流子扩散迁迁移距离较长, 非辐射重组减少, 载流子迁移到半导体表面的几率 提升, 促进催化反应的进行.

$$< \tau > = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$
 (1)

载流子向催化剂表面的迁移效率也制约着光催 化性能.为了进一步表征样品的载流子迁移和分离 情况,测试了瞬态光电流响应.在图 9(a)中,与g-C₃N₄相比,g-C₃N₄-TCPP_x和 TCPP_x/g-C₃N₄都表现 出较高的光电流强度,说明加入 TCPP 后,具有更快 的载流子转移.g-C₃N₄-TCPP_x中,g-C₃N₄-TCPP_{0.1}的 光电流响应最强,随着 TCPP 含量的增加,光电流响

Table 1 Fluorescence lifetimes of charge carriers of samples				
Sample	<i>A</i> ₁ /%	τ_l/ns	A2/%	τ_2/ns
$g-C_3N_4$	46.36	717.88	53.64	3 263.53
g-C ₃ N ₄ -TCPP _{0.1}	62.43	715.51	37.57	3 447.73
$TCPP_{0.1}/g-C_3N_4$	60.82	755.62	39.18	3 818.15

表1 样品的荧光寿命



图 9 样品的 (a) 光电流响应谱图和 (b) 电化学阻抗谱图 Fig.9 (a) Photocurrent responsive curves; (b) Nyquist plot of samples

应随之降低,这与光催化制氢活性趋势是一致的.对 比 g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 和 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄, g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 的光电流响应强于 TCPP₀₁/g-C₃N₄, 说明利用共价连 接 TCPP 的 g-C₃N₄-TCPP₀₁更有利于光生载流子的 迁移.此外,样品在多次重复开/关辐照后都显示出 可重复的瞬态光电流,这意味着样品均具有良好的 光电化学稳定性. 通过图 9(b) 电化学阻抗 EIS 谱发 现, g-C₃N₄、g-C₃N₄-TCPP_x和TCPP_x/g-C₃N₄中电阻 的变化规律与光电流响应的变化趋势是一致的,也 符合光催化制氢活性的变化规律.具有较小的半圆 弧度,表明其载流子转移电阻较小,g-C₃N₄-TCPP_x 和 TCPP_x/g-C₃N₄ 的电阻均小于 g-C₃N₄ 的. g-C₃N₄-TCPP_x中 g-C₃N₄-TCPP_{0.1}的电阻最小,光生载流子 更容易转移. TCPP_{0.1}/g-C₃N₄比 g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 具有 更大的电阻,同样证明了将 TCPP 共价接枝到 g- C_3N_4 中可以更有效地加快了载流子的分离和迁移.

采用 EPR 技术研究了样品的电荷转移情况. EPR 谱图 (图 10)中,样品均有一条以 3 325 G 为中 心对称的洛伦兹线,相应于 g 因子是 2.003,这归因 于 π 共轭芳香环上的离域孤对电子^[30].对比在黑暗 与光照条件下的 EPR 的信号强度发现, g-C₃N₄, TCPP_{0.1}/g-C₃N₄和 g-C₃N₄-TCPP_{0.1}分别增加约为 45%、65%和149%.说明光激发电子从 TCPP 端 向 g-C₃N₄转移.g-C₃N₄-TCPP_{0.1}在光激发后 EPR 信 号强度增加的百分比更大,是因为通过酰胺键共价 连接的 g-C₃N₄-TCPP_x更有利于电子的转移.

采用 XPS 技术对样品的组成成分、不同元素的键合状态进行研究,以此来表征 TCPP 与 g-C₃N₄ 之间的相互作用和电子转移情况.如图 11(a) 所示, g-C₃N₄、g-C₃N₄-TCPP_{0.1}、TCPP_{0.1}/g-C₃N₄ 由 C、N、 O3种元素组成.如图 11(b) 所示, C1s 高分辨谱图 中,结合能为 284.80、285.55、288.25 eV 处的特征 峰归因于 C-C 基团, g-C₃N₄ 边缘的 C-NH_x 及三 嗪结构中 N=C-N 基团^[31]. 引入 TCPP 后, g-C₃N₄-TCPP01、TCPP01/g-C3N4在288.55和288.65 eV处 出现新的峰,这归因于 TCPP 的加入,引入了 C=O键. 与 g-C₃N₄相比, TCPP₀₁/g-C₃N₄的 N-C=N峰向低结合能移了 0.09 eV, 而 g-C₃N₄-TCPP01在此处的峰向低结合能移了 0.22 eV. 在 图 11(c) 中, g-C₃N₄ 的 N 1s 光谱包含位于 398.47、 399.57、400.98 eV 结合能的峰, 分别对应的 sp²杂 化的 C=N-C, N-(C), 和 N-H^[32]. 无论是 C 1s 中 的 N=C-N 还是 N 1s 中的 C=N-C, 与 g-C₃N₄ 相比, g-C₃N₄-TCPP_{0.1}和 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄均向低结合 能偏移, 意味着 TCPP 上的电子向 g-C₃N₄转移^[33], 并且 g-C₃N₄-TCPP₀₁的结合能偏移的更多,说明通 过酰胺键连接的g-C₃N₄-TCPP_{0.1}更有利于电子的偏 移. 在图 11(d) 的 O 1s 高分辨谱图中, 我们也能观 察到有两个峰,分别归因于-C=O键与C-OH 键^[34],证明了复合结构中 TCPP 分子的引入.

通过 Mott-Schottky 曲线得到 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ TCPP_{0.1} 的 平 带 电 位 分 别 为 -0.93 和 -0.88 V, 如 图 12(a) 所 示 . g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-TCPP_{0.1} 的 Mott-Schotty 曲线的正斜率表明两者均为 n 型半导体^[27]. 根据公式: E_{RHE} = E_{SCE} + 0.059 2 pH + 0.241 5 V, 得 到样品的能带结构如图 12(b) 和 (c) 所示. 根据文献 中 TCPP 的 LUMO 和 HOMO 分 别 位 于 -0.72 和 +1.16 eV^[35]. 在 TCPP_x/g-C₃N₄ 中, TCPP 与 g-C₃N₄ 形 成异质结, 通过界面接触, 将光生电子 TCPP 的导带 转移到 g-C₃N₄ 的导带, 促进了光生电子和空穴的分



图 11 样品的 XPS 谱图 Fig.11 XPS spectra of samples



图 12 样品的 (a) Mott-Schottky 曲线、(b) 和 (c) 能带结构图 Fig.12 (a) Mott-Schottky curves, (b) and (c) energy band structures of samples

离,进而促进光催化制氢的发生. *g*-C₃N₄和 *g*-C₃N₄-TCPP_{0.1}的 CB 分别为-0.22和-0.27 eV,再根据 Tauc 图中*g*-C₃N₄和*g*-C₃N₄-TCPP_{0.1}的带隙均为 2.50 eV,计算得到*g*-C₃N₄和*g*-C₃N₄-TCPP_{0.1}的VB 分别为+2.28和+2.23 eV.相对于*g*-C₃N₄,*g*-C₃N₄-TCPP_{0.1}具有更负的还原电位,更有利于光催化反应.

经过以上分析, 推测出 TCPP_{0.1}/g-C₃N₄ 催化剂 产氢过程电荷转移和产氢反应机制示意图如图 13 所示:在水溶液中,可见光照下, g-C₃N₄ 和 TCPP 都 可以被激发并产生光生电子和空穴. TCPP 吸收光 后,电子从基态 (HOMO 轨道) 被激发到激发态 (LUMO 轨道).由于 TCPP 的 LUMO 比 g-C₃N₄ 的 CB 更负,光生电子从卟啉的激发态转移到 g-C₃N₄ 的 CB 再到 Pt 颗粒上进行甲醇及水中质子还原形 成氢气.同时, g-C₃N₄ 的 VB 比 TCPP 的 HOMO 更 正,因此 g-C₃N₄ 的 VB 比 TCPP 的 HOMO 更 正,因此 g-C₃N₄ 和 TCPP 上的空穴射移到 TCPP 的 HOMO. g-C₃N₄ 和 TCPP 上的空穴则被 CH₃OH 捕 获产生甲醇并进一步转化为 CO₂.

对于g-C₃N₄-TCPP_x光催化电荷转移及提升光





催化产氢机制如图 14 所示. 在 g-C₃N₄-TCPP_x 中, 通 过形成酰胺键共价连接 g-C₃N₄ 和 TCPP, 扩大了 g-C₃N₄ 的共轭结构, 可见光吸收增强. TCPP 是典型的



图 14 g-C₃N₄-TCPP_x的光生电荷的转移及光催化产氢示意图 Fig.14 Schematic illustration for the separation and transfer of photoproduced charges of g-C₃N₄-TCPP_x

电子给体,基于酰胺键桥的作用电子从 TCPP 转移 到 g-C₃N₄上,增强了分子偶极,产生内建电场,在光 照下,光生载流子迁移、分离效率提升,电子很容易 转移到 Pt 助催化剂的表面,进行光催化产氢反应.

3 结论

构筑卟啉共价/非共价修饰 g-C₃N₄体系中, TCPP 与 g-C₁N₄ 通过缩合反应成酰胺键, g-C₁N₄ 与 TCPP 利用共价键连接合成 g-C₃N₄-TCPP, 材料; 通 过卟啉非共价修饰 g-C₃N₄ 形成 TCPP_{*}/g-C₃N₄ 异质 结构. 在可见光照射下, g-C₃N₄-TCPP_x和 TCPP_x/g- C_3N_4 的光催化制氢活性为 6 997 和 5 399 μ mol·g⁻¹·h⁻¹ 较 g-C₃N₄ 提高了 53% 和 18%. g-C₃N₄-TCPP, 中卟 啉引入后,形成分子偶极,酰胺键作为电荷转移的桥 梁,协助电子从卟啉一端向 g-C₃N₄一端转移,促进 光生电子和空穴的分离和转移. TCPP,/g-C₃N₄中 TCPP 作为吸光材料吸收光并产生电子和空穴,由 于 TCPP 的 LUMO 位置高于 g-C₃N₄ 的 CB, TCPP 上生成的电子容易转移到 g-C₃N₄上,有效地分离电 子和空穴,同时 TCPP 作为光敏剂增强了 TCPP,/g-C₃N₄的可将光吸收能力,促进了光催化制氢反应. 相对于非共价相互作用力,共价键作为桥连接 TCPP 和 g-C₃N₄, 电荷转移速率更高, 具有优异光催 化制氢性能.

参考文献:

 a. Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. Semiconductorbased photocatalytic hydrogen generation[J]. Chem Rev, 2010, 110(11): 6503-6570. b. Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of 'Open Butterfly' [2Fe2S] compounds("开 放型蝶形"[2Fe2S] 化合物光催化产氢性能与机理探 究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 331-341.

c.Zhang Zhi-yan1(张志艳), Shi Chen-chen(石琛琛), Zhang Xiao(张 潇), et al. Carbazole-based covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution(咔唑 基共价有机框架用于光催化析氢)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2023, **37**(4): 367–374. d. Zhou Fei(周飞). Research progress of graphitic carbon nitride for photocatalytic oxidation of benzyl alco-

hol coupled with hydrogen production(石墨相氮化碳在 光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进展)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2023, **37**(4): 397-404.

- [2] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(1): 253–278.
- [3] a. Wang X C, Maeda K M, Chen X F, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: Hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(5): 1680–1681.

b. Ye Zhen(叶 朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江 治), *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction(光催化还原二氧化碳全反应的研究进 展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 174–186.

c. Tang Li-ping(唐立平), Zhang Hui-ming(张会明), Guo Wen-jie(郭文杰), et al. Preparation of K and Mn-modifed g-C₃N₄ photocatalyst by a facile one-pot calcina-

tion method for enhanced photocatalytic CO₂ reduction (一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 g-C₃N₄ 复合光催 化剂应用于 CO₂ 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催 化), 2023, **37**(1): 43-52.

d. Peng Jiang-wei(彭江伟), Jiang Zhuo-ting(江卓婷), Jiang Kui-bing(姜奎兵), *et al*. Preparation of Z-scheme *g*-C₃N₄/ Bi/BiOBr heterojunction photocatalyst and its visible light degradation of formaldehyde gas(Z-机制 *g*-C₃N₄/ Bi/BiOBr 异质结光催化剂制备及其可见光降解甲醛 气体研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 53-62.

[4] a. He F, Wang Z X, Li Y X, *et al.* The nonmetal modulation of composition and morphology of *g*-C₃N₄-based photocatalysts[J]. *Appl Catal B*, 2020, 269: 118828.
b. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran (陶 然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped *g*-C₃N₄(K/Cl 掺杂 *g*-C₃N₄ 的制备及其光 催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, 36(6): 561–570.

c. Guan Yuan-hao(关元昊), Bai Jin(白金), Hu Shaozheng(胡绍争), *et al.* The effect of n- π * electronic transitions on the N₂ photofixation ability of phosphorus doped g-C₃N₄ synthesized by microwave treatment(微波 法合成磷掺杂石墨相氮化碳催化剂及 n- π *电子跃迁 对其光催化固氮性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(2): 180–189.

- Zhang X, Yuan X Z, Jiang L G, et al. Powerful combination of 2D g-C₃N₄ and 2D nanomaterials for photocatalysis: Recent advances[J]. Chem Eng J, 2020, 390: 124475.
- [6] Tan M X, Yu C Y, Li J J, et al. Engineering of g-C₃N₄based photocatalysts to enhance hydrogen evolution [J].
 Adv Coll Inter Sci, 2021, 295: 102488.
- [7] Wang J L, Wang S Z. A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based materials: Preparation, modification and environmental application[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, **453**: 214338.
- [8] Li Y X, Ji M F, Ma Z Y, et al. Hierarchically porous polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H₂ generation under strong irradiation[J]. Solar RRL, 2021, 6(2): 2100823.
- [9] Li Y X, He R C, Han P, et al. A new concept: Volume photocatalysis for efficient H₂ generation - Using low polymeric carbon nitride as an example[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **279**: 119379.
- $\begin{bmatrix} 10 \end{bmatrix}$ Yu Y T, Huang H W. Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthe-

sis, mechanism and environmental applications[J]. *Chem Eng J*, 2023, **453**: 139755.

- [11] Nagella S R, Vijitha R, Ramesh N B, *et al.* Benchmarking recent advances in hydrogen production using g-C₃N₄based photocatalysts[J]. *Nano Energy*, 2023, 111: 108402.
- Zhang N, Wan L, Wang H M, et al. Self-assembled onedimensional porphyrin nanostructures with enhanced photocatalytic hydrogen generation [J]. Nano Lett, 2018, 18(1): 560–566.
- [13] Ge R Y, Li X Q, Zhuang B, et al. Assembly mechanism and photoproduced electron transfer for a novel cubic Cu₂O/tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin hybrid with visible photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 211: 296–304.
- [14] Chen D M, Wang K W, Hong W Z, et al. Visible light photoactivity enhancement via CuTCPP hybridized g-C₃N₄ nanocomposite[J]. Appl Catal B-Environ, 2015, 166: 366–373.
- [15] Da S E S, Moura N M, Neves M P, et al. Novel hybrids of graphitic carbon nitride sensitized with free-base meso-tetrakis(carboxyphenyl) porphyrins for efficient visible light photocatalytic hydrogen production[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **221**: 56–69.
- Zhao G X, Pang H, Liu G G, et al. Co-porphyrin/ carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 141–149.
- Tian S F, Chen S D, Ren X T, et al. Bottom-up fabrication of graphitic carbon nitride nanosheets modified with porphyrin via covalent bonding for photocatalytic H₂ evolution[J]. Nano Research, 2019, 12(12): 3109–3115.
- [18] Liu Q, Wang X L, Yang Q, et al. A novel route combined precursor-hydrothermal pretreatment with microwave heating for preparing holey g-C₃N₄ nanosheets with high crystalline quality and extended visible light absorption[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 225: 22–29.
- [19] Xu J, Li Y, Peng S, et al. Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(20): 7657–7665.
- [20] Sun J W, Bian J, Li J D, *et al.* Efficiently photocatalytic conversion of CO₂ on ultrathin metal phthalocyanine/g-C₃N₄ heterojunctions by promoting charge trans-

fer and CO₂ activation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **277**: 119199.

- [21] Lin L, Hou C C, Zhang X H, *et al.* Highly efficient visible-light driven photocatalytic reduction of CO₂ over *g*-C₃N₄ nanosheets/tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin iron (III) chloride heterogeneous catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **221**: 312–319.
- [22] Guo Y R, Liu Q, Li Z H, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance of mesoporous graphitic carbon nitride co-doped with potassium and iodine[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 221: 362–370.
- [23] Wang Y Y, Zhao S, Zhang Y W, et al. One-pot synthesis of K-doped g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation[J]. Appl Surf Sci, 2018, 440: 258–265.
- [24] Jian Ya-ping(简亚萍). Preparation and Study of Carbon Nitride-Based Photocatalysts for Water Splitting by Visible Light(氮化碳基光催化剂的制备及可见光分 解水制氢性能研究) [D]. Zhenjiang(镇江): Jiangsu University(江苏大学), 2020.
- Zhu B C, Xia P F, Ho W K, *et al.* Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 344: 188–195.
- [26] Zhao S, Guo T, Li X, et al. Carbon nanotubes covalent combined with graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen peroxide production under visible light[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 224: 725-732.
- [27] Xu B B, Zhou M, Ye M, et al. Cooperative motion in water-methanol clusters controls the reaction rates of heterogeneous photocatalytic reactions[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(29): 10940–10947.
- [28] An S F, Zhang G H, Li K Y, et al. Self-supporting 3D carbon nitride with tunable n→π* electronic transition for enhanced solar hydrogen production [J]. Adv Mater, 2021, 33(49): 2104361.
- [29] Xu M, Hu X T, Wang S L, *et al.* Photothermal effect promoting CO₂ conversion over composite photocatalyst with high graphene content[J]. *J Catal*, 2019, 377: 652–661.
- [30] Lin L H, Ou H H, Zhang Y F, et al. Tri-s-triazine-based crystalline graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen evolution photocatalysis [J]. ACS Catal, 2016, 6(6): 3921–3931.
- [31] Zhang Fu(章 富). Modification and photocatalytic hydrogen production performance study of graphitic carbaon nitride(石墨相氮化碳的改性及其光催化制氢 性能的研究)[D]. Hefei(合肥): University of Science

and Technology of China(中国科学技术大学), 2021.

- [32] Li Hao-ze(李泽浩). Molecular struture modification and photocatalytic activity enhancement of polymer carbon nitride semiconductor(氮化碳聚合物半导体的分子结 构调控及其光催化活性增强)[D]. Guangzhou(广州): South China University of Technology(华南理工大学), 2019.
- [33] Ding J, Tang Q L, Fu Y H, et al. Core-shell covalently linked graphitic carbon nitride-melamine-resorcinolformaldehyde microsphere polymers for efficient photocatalytic CO₂ reduction to methanol[J]. J Am Chem Soc, 2022, 144(22): 9576–9585.
- [34] Yu S X, Li J Y, Zhang Y H, et al. Local spatial charge separation and proton activation induced by surface hydroxylation promoting photocatalytic hydrogen evolution of polymeric carbon nitride[J]. Nano Energy, 2018, 50: 383–392.
- [35] Li Zi-Han(李紫晗). Prearation and properties of photocatalytic materials based on porphyrin supramolecular assembly(基于卟啉超分子组装体的光催化材料制备 及性能研究)[D]. Tang shan(唐山): North China University of Science and Technology(华北理工大学), 2020.

Porphyrin-modified *g*-C₃N₄ to Enhance the Photocatalytic Hydrogen Production Activity

WEI Jing-yu, LIU Li, LU Jin-rong*

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Semiconductor photocatalytic hydrogen production is a strategy that allows for the sustainable preparation and storage of hydrogen. Graphitic carbon nitride (*g*-C₃N₄) is a widely studied photocatalyst, but there are still problems such as low light utilisation and the tendency for photo-generated electrons and holes to compound, which limit the activity of photocatalytic hydrogen production. Two catalysts for the modification of *g*-C₃N₄ by tetra(phenylcarboxy)porphyrin (TCPP) in a covalent/non-covalent manner was constructed using electron-donating porphyrins. The morphological structure, photovoltaic properties, photocatalytic hydrogen production performance and charge transfer mechanism of the two catalysts have been investigated. The photocatalytic hydrogen production efficiency of the porphyrin covalently modified *g*-C₃N₄(*g*-C₃N₄-TCPP_{0.1}) and the non-covalent composite structure (*g*-C₃N₄/TCPP_{0.1}) were 6 997 and 5 399 µmol·g⁻¹·h⁻¹, respectively, which were 53% and 18% higher than *g*-C₃N₄. The *g*-C₃N₄-TCPP_x expands the conjugate structure, optimizes the electronic structure, increases the molecular dipole, promotes charge separation, and covalent bridging bonds provide a channel for charge transport.

Key words: *g*-C₃N₄; porphyrin; covalent modification; non-covalent modification; photocatalytic hydrogen production