



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105536843 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201510926539. 4

(22) 申请日 2015. 12. 14

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路  
866 号

(72) 发明人 赵伟荣 谢丽红

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公  
司 33212

代理人 周世骏

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006. 01)

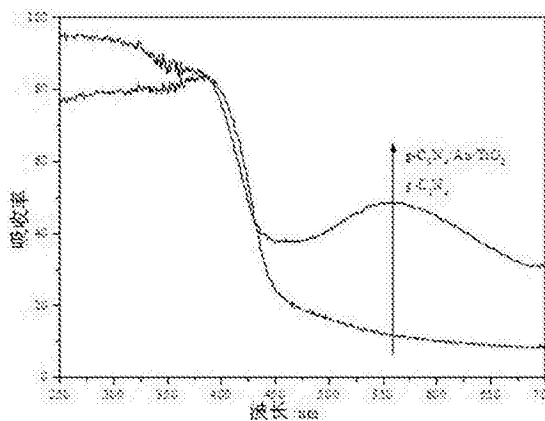
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

高可见光电子转移 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> 类 Z 型光  
催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及材料制备及光催化领域,旨在提供一种高可见光电子转移 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> 类 Z 型光催化剂的制备方法。该方法包括步骤:前驱体热解聚合法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、配制储备液 AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O 储备液、制备 Au/TiO<sub>2</sub> 和制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> 类 Z 型光催化剂。本发明在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> 类 Z 型光催化剂中, Au 首先负载在 TiO<sub>2</sub> 上,其次再和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 煅烧形成整体, Au 位于两者之间。以 Au 作为电子传递体,能够促进光生电子和空穴对的完全分离; Au 的 SPR 效应能够增强该催化剂对可见光的响应能力; Z 型的电子传递路径和 Au 的 SPR 效应协同作用可以最终提高光催化反应的活性。



1. 高可见光电子转移 $g-C_3N_4/Au/TiO_2$ 类Z型光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)前驱体热解聚合法制备 $g-C_3N_4$

称取2~10g的二氰二胺作为碳氮源,放入加盖的坩埚中,转至马弗炉中加温去氨;自然冷却后,研磨得到淡黄色 $g-C_3N_4$ 粉末;

(2)配制储备液

将1g的 $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ 固体颗粒溶于100mL去离子水中,制得浓度为10mg/mL的 $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ 储备液;

(3)制备 $Au/TiO_2$

将0.3g的 $TiO_2$ 加至60mL去离子水和15mL无水甲醇的混合溶液中,再加入628 $\mu$ L的 $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ 储备液,首先在黑暗条件下磁力搅拌2小时使 $Au^{3+}$ 与 $TiO_2$ 充分接触;接着光照3h,光还原反应采用紫外滤光片UVREF使光源的出射光谱波长在200~400nm范围;反应结束后,抽滤并以去离子水清洗三次,在60 $^{\circ}C$ 的空气气氛下过夜后烘干,得到 $Au/TiO_2$ 粉末;

(4)制备 $g-C_3N_4/Au/TiO_2$ 类Z型光催化剂

按 $g-C_3N_4:Au/TiO_2$ 的质量比为2:8~8:2,分别称取步骤(1)所得 $g-C_3N_4$ 粉末和步骤(3)所得 $Au/TiO_2$ 粉末并加入坩埚中;然后向坩埚中加入甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min;转至鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨至混合均匀;再次置于坩埚中,以5 $^{\circ}C/min$ 的速度升温至400 $^{\circ}C$ 后,煅烧3h;待自然冷却,即得到高可见光电子转移 $g-C_3N_4/Au/TiO_2$ 类Z型光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的加温去氨是指:碳氮源在马弗炉中先以10 $^{\circ}C/min$ 的速率由室温升到500 $^{\circ}C$ ,恒温2h;再以5 $^{\circ}C/min$ 的速率升到520 $^{\circ}C$ ,恒温2h;通过该加温过程除去碳氮源中的氨成分。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)的反应过程中,持续通Ar气以排除 $O_2$ 的干扰,并持续磁力搅拌。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中所述的光源是300W的氙灯。

## 高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂的制备方法,属于材料制备及光催化领域。

### 背景技术

[0002] 近年来,中国经济高速发展,但是今后的发展也面临着许多巨大障碍,如环境污染和能源短缺。环境光催化技术作为一种低成本、环境友好、绿色无公害治理技术,其开发及利用受到了广泛关注。目前光催化技术主要应用于:光催化分解水制氢、水体中污染物的降解(氯代烃的降解)、室内空气净化(苯、甲苯、TVOC降解)。光解水制氢技术依赖于光电子还原水产氢,而污染物的降解则靠电子捕获O<sub>2</sub>形成超氧自由基,具有强氧化能力可以将污染物氧化分解。能源转化与污染物降解统一于电子转移。因此催化技术发展的方向在于开具有高效电子转移、宽响应光催化材料。

[0003] 近年来,经过各国研究者的共同努力,半导体光催化技术已经取得了一定的研究进展。目前,开发出的半导体光催化剂主要为紫外光响应催化剂。根据半导体的电子结构,紫外光响应催化剂可以分为4种类型:(1)具有d0电子结构的金属(Ti<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>、W<sup>6+</sup>、Mo<sup>6+</sup>等)氧化物,如:TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、PbW<sub>4</sub>O<sub>4</sub>等;(2)具有d10电子结构的金属(In<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Sb<sup>4+</sup>等)氧化物,如:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrSnO<sub>3</sub>等;(3)具有f0电子结构的金属(Ce<sup>4+</sup>)氧化物,如:CeO<sub>2</sub>;(4)非氧化物催化剂,如ZnS、GaN等。应用最为广泛的紫外光响应催化剂当属TiO<sub>2</sub>(锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的禁带宽度E<sub>g</sub>为3.2eV),其具有机械和化学稳定性好、价格低廉、环境友好等多重优点。然而,太阳光中紫外光仅占4%,为了更好的利用太阳能,开发可见光(占太阳光总能量的43%)响应催化剂更具有现实意义。目前发现的可见光催化剂较少,如g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CdS、BiOBr等。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是近年来才被发现可以用于可见光催化产氢、有机物降解的催化剂,由于具有价格低廉、高稳定性、独特的光化学性能及催化性能等优点,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>得到了广泛的研究。然而,单纯的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>存在光电复合效率高、界面电子传递效率低等问题。为了实现催化剂的可见光化、提高界面电子传递效率,对催化剂进行修饰与改性成为研究的主流,主要包括催化剂掺杂改性、表面修饰、形貌修饰、固溶体、异质结、类Z型光催化体系等。专利CN 103623856A以模板法对氮化碳进行修饰,具体方法为:以氰胺为前驱物,高度敞开结构的球状介孔二氧化硅为硬模板,通过高温热聚合,除去硬模板最终得到球状介孔氮化碳。虽然其具有较大的比表面积和传质作用,但仍然存在光生电子空穴复合率高、电子传递效率低等缺点。专利CN 103785434A公开了一种石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)纳米片/硫化镉(CdS)复合材料,该复合材料两物质间具有紧密的接触,比表面积大,光生电子-空穴能较好地分离,光催化效率高。但CdS有毒,且容易发生光腐蚀,不适合扩大生产。

[0004] 类Z型光催化体系是人类模仿光合作用电子转移机制而设计的一个光催化体系。该体系通过电子传递物将两种窄禁带催化剂A、B结合,催化剂A的导带电子通过电子传递物传递至B催化剂的价带上,并与B催化剂的价带空穴复合,从而实现整体的电子空穴分离。与此同时,B催化剂导带电子参与还原反应,而A催化剂价带空穴参与氧化反应。根据电子传递

物的种类,类Z型光催化体系可以分为离子对电子传递物类Z型光催化体系(以 $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 等离子对为电子传递物)、固态电子传递物类Z型光催化体系(以Au、Ru、Ag等为电子传递物)。相比于离子态电子传递物,固态电子传递物更有利于催化剂的回收且不易造成二次污染。多数固态电子传递物被用于构建类Z型光催化体系并取得了较高的电子传导效率。

[0005] 作为SPR金属,Au广泛应用于光催化领域。一方面,Au作为一种常见的固态电子传递物用于构建类Z型光催化体系,其能够促进光生电子和空穴的完全分离,提高界面电子传递效率;另一方面,Au的SPR效应能提高催化剂的可见光吸收能力及光催化活性。在此基础上,本发明构建了以Au作为电子传递体,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及TiO<sub>2</sub>分别作为PS I和PS II的光催化体系。

[0006] 综上所述,制备具有较高可见光响应能力的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>光催化剂具有广阔的前景。

## 发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是,克服现有半导体催化剂在光催化中电子空穴复合率高、可见光响应能力弱的缺点,提供一种高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂的制备方法。

[0008] 为解决技术问题,本发明的解决方案是:

[0009] 提供高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1)前驱体热解聚合法制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

[0011] 称取2~10g二氰二胺作为碳氮源,放入加盖的坩埚中,转至马弗炉中加温去氨;自然冷却后,研磨得到淡黄色g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末;

[0012] (2)配制储备液

[0013] 将1g的AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O固体颗粒溶于100mL去离子水中,制得浓度为10mg/mL的AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液;

[0014] (3)制备Au/TiO<sub>2</sub>

[0015] 将0.3g的TiO<sub>2</sub>加至60mL去离子水和15mL无水甲醇的混合溶液中,再加入628μL的AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液,以磁力搅拌2小时使Au<sup>3+</sup>与TiO<sub>2</sub>充分接触;反应过程中采用紫外滤光片UVREF使光源的出射光谱波长在200~400nm范围,光照时间3h;反应结束后,抽滤并以去离子水清洗三次,在60°C的空气气氛下过夜后烘干,得到Au/TiO<sub>2</sub>粉末;

[0016] (4)制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂

[0017] 按g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Au/TiO<sub>2</sub>的质量比为2:8~8:2,分别称取步骤(1)所得g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末和步骤(3)所得Au/TiO<sub>2</sub>粉末并加入坩埚中;然后向坩埚中加入适量甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min;转至鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨至混合均匀;再次置于坩埚中,以5°C/min的速度升温至400°C后,煅烧3h;待自然冷却,即得到高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂。

[0018] 本发明中,步骤(1)中所述的加温去氨是指:碳氮源在马弗炉中先以10°C/min的速率由室温升到500°C,恒温2h;再以5°C/min的速率升到520°C,恒温2h;通过该加温过程除去碳氮源中的氨成分。

[0019] 本发明中,步骤(3)的反应过程中,持续通Ar气以排除O<sub>2</sub>的干扰,并持续磁力搅拌;

- [0020] 本发明中,步骤(3)中所述的光源是300W的氙灯。
- [0021] 本发明中, $\text{TiO}_2$ 为商用 $\text{TiO}_2$ ,可选P25。
- [0022] 与现有技术相比,本发明的技术效果在于:
- [0023] (1)在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 类Z型光催化剂中,Au首先负载在 $\text{TiO}_2$ 上,其次再和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 煅烧形成整体,Au位于两者之间。以Au作为电子传递体,能够促进光生电子和空穴对的完全分离;
- [0024] (2)Au的SPR效应能够增强该催化剂对可见光的响应能力;
- [0025] (3)Z型的电子传递路径和Au的SPR效应协同作用可以最终提高光催化反应的活性(以甲醇作为牺牲剂)。

### 附图说明

- [0026] 图1为本发明所述前驱体热解聚合法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的流程图;
- [0027] 图2为本发明所述制备 $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 的流程图;
- [0028] 图3为本发明所述制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 类Z型光催化剂的流程图;
- [0029] 图4为本发明实施例1所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 的透射电镜图,其中a)、b)分别为不同放大倍数的透射电镜图;c)为元素分布图。
- [0030] 图5为本发明实施例1所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的紫外可见光漫反射DRS图;
- [0031] 图6为本发明实施例1所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的PL图;
- [0032] 图7为本发明实施例所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 的产氢效果实验图;
- [0033] 图8为本发明实施例所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 的脱氯效果实验图。

### 具体实施方式

- [0034] 下面结合实施例来对本发明进一步详细说明,其中部分制备条件仅是作为典型情况的说明,并非是对本发明的限定。
- [0035] 实施例1
- [0036] 1.光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 的制备
- [0037] (1) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备:采用前驱体热解聚合法。称取5g二氰二胺放入加盖的坩埚中,在马弗炉中先以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率由室温升到 $500^\circ\text{C}$ ,恒温2h;再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 $520^\circ\text{C}$ ,恒温2h(去氨过程)。之后让体系自然冷却,研磨后得到淡黄色 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末。
- [0038] (2)溶液配制:将1g  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于100mL去离子水中,制得10mg/mL  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 储备液。
- [0039] (3) $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 制备:采用光还原沉积法。0.3g  $\text{TiO}_2$ 加入60mL去离子水和15mL无水甲醇中,加入10mg/mL  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 储备液628 $\mu\text{L}$ ,首先在黑暗条件下磁力搅拌两小时使 $\text{Au}^{3+}$ 与 $\text{TiO}_2$ 充分接触。实验所用光源为300W的氙灯,采用紫外滤光片UVREF使出射光谱波长200~400nm范围光照3h。反应过程中持续通Ar气,并不断磁力搅拌。抽滤,去离子水清洗三次, $60^\circ\text{C}$ 空气气氛下过夜烘干,得到 $\text{Au}/\text{TiO}_2(1\%)$ 。
- [0040] (4) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 光催化剂制备:采用机械混合煅烧法。称取质量分别为0.8g的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和0.2g的 $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 至坩埚中,加入适量甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min

钟,置于鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨,得到均匀混合物。再次至于坩埚中,400°C煅烧3h。升温速率为5°C/min。待自然冷却,即得到高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂。

#### [0041] 实施例2

##### [0042] 1. 光催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>的制备

[0043] (1)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>制备:采用前驱体热解聚合法。称取2g二氰二胺放入加盖的坩埚中,在马弗炉中先以10°C/min的速率由室温升到500°C,恒温2h;再以5°C/min的速率升到520°C,恒温2h(去氨过程)。之后让体系自然冷却,研磨后得到淡黄色g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末。

[0044] (2)溶液配制:将1g AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O溶于100mL去离子水中,制得10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液。

[0045] (3)Au/TiO<sub>2</sub>制备:采用光还原沉积法。0.3g TiO<sub>2</sub>加入60mL去离子水和15mL无水甲醇中,加入10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液628μL,首先在黑暗条件下磁力搅拌两小时使Au<sup>3+</sup>与TiO<sub>2</sub>充分接触。实验所用光源为300W的氙灯,采用紫外滤光片UVREF使出射光谱波长200~400nm范围,光照3h。反应过程中持续通Ar气,并不断磁力搅拌。抽滤,去离子水清洗三次,60°C空气气氛下过夜烘干,得到Au/TiO<sub>2</sub>(1%)。

[0046] (4)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>光催化剂制备:采用机械混合煅烧法。称取质量分别为0.2g的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和0.8g的Au/TiO<sub>2</sub>至坩埚中,加入适量甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min钟,置于鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨,得到均匀混合物。再次至于坩埚中,400°C煅烧3h。升温速率为5°C/min。待自然冷却,即得到高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂。

#### [0047] 实施例3

##### [0048] 1. 光催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>的制备

[0049] (1)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>制备:采用前驱体热解聚合法。称取4g二氰二胺放入加盖的坩埚中,在马弗炉中先以10°C/min的速率由室温升到500°C,恒温2h;再以5°C/min的速率升到520°C,恒温2h(去氨过程)。之后让体系自然冷却,研磨后得到淡黄色g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末。

[0050] (2)溶液配制:将1g AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O溶于100mL去离子水中,制得10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液。

[0051] (3)Au/TiO<sub>2</sub>制备:采用光还原沉积法。0.3g TiO<sub>2</sub>加入60mL去离子水和15mL无水甲醇中,加入10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液628μL,首先在黑暗条件下磁力搅拌两小时使Au<sup>3+</sup>与TiO<sub>2</sub>充分接触。实验所用光源为300W的氙灯,采用紫外滤光片UVREF使出射光谱波长200~400nm范围,光照3h。反应过程中持续通Ar气,并不断磁力搅拌。抽滤,去离子水清洗三次,60°C空气气氛下过夜烘干,得到Au/TiO<sub>2</sub>(1%)。

[0052] (4)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>光催化剂制备:采用机械混合煅烧法。称取质量分别为0.6g的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和0.4g的Au/TiO<sub>2</sub>至坩埚中,加入适量甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min钟,置于鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨,得到均匀混合物。再次至于坩埚中,400°C煅烧3h。升温速率为5°C/min。待自然冷却,即得到高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂。

#### [0053] 实施例4

##### [0054] 1. 光催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>的制备

[0055] (1)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>制备:采用前驱体热解聚合法。称取6g二氰二胺放入加盖的坩埚中,在马弗炉中先以10°C/min的速率由室温升到500°C,恒温2h;再以5°C/min的速率升到520°C,恒温2h(去氨过程)。之后让体系自然冷却,研磨后得到淡黄色g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末。

[0056] (2)溶液配制:将1g AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O溶于100mL去离子水中,制得10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液。

[0057] (3)Au/TiO<sub>2</sub>制备:采用光还原沉积法。0.3g TiO<sub>2</sub>加入60mL去离子水和15mL无水甲醇中,加入10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液628μL,首先在黑暗条件下磁力搅拌两小时使Au<sup>3+</sup>与TiO<sub>2</sub>充分接触。实验所用光源为300W的氙灯,采用紫外滤光片UVREF使出射光谱波长200~400nm范围,光照3h。反应过程中持续通Ar气,并不断磁力搅拌。抽滤,去离子水清洗三次,60°C空气气氛下过夜烘干,得到Au/TiO<sub>2</sub>(1%)。

[0058] (4)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>光催化剂制备:采用机械混合煅烧法。称取质量分别为0.4g的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和0.6g的Au/TiO<sub>2</sub>至坩埚中,加入适量甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min,置于鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨,得到均匀混合物。再次至于坩埚中,400°C煅烧3h。升温速率为5°C/min。待自然冷却,即得到高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂。

[0059] 实施例5

[0060] 1.光催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>的制备

[0061] (1)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>制备:采用前驱体热解聚合法。称取10g二氰二胺放入加盖的坩埚中,在马弗炉中先以10°C/min的速率由室温升到500°C,恒温2h;再以5°C/min的速率升到520°C,恒温2h(去氨过程)。之后让体系自然冷却,研磨后得到淡黄色g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末。

[0062] (2)溶液配制:将1g AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O溶于100mL去离子水中,制得10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液。

[0063] (3)Au/TiO<sub>2</sub>制备:采用光还原沉积法。0.3g TiO<sub>2</sub>加入60mL去离子水和15mL无水甲醇中,加入10mg/mL AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O储备液628μL,首先在黑暗条件下磁力搅拌两小时使Au<sup>3+</sup>与TiO<sub>2</sub>充分接触。实验所用光源为300W的氙灯,采用紫外滤光片UVREF使出射光谱波长200~400nm范围,光照3h。反应过程中持续通Ar气,并不断磁力搅拌。抽滤,去离子水清洗三次,60°C空气气氛下过夜烘干,得到Au/TiO<sub>2</sub>(1%)。

[0064] (4)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>光催化剂制备:采用机械混合煅烧法。称取质量分别为0.5g的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和Au/TiO<sub>2</sub>至坩埚中,加入适量甲醇至粉末充分溶解,搅拌后超声分散30min,置于鼓风干燥箱中,待甲醇完全挥发后,研磨,得到均匀混合物。再次至于坩埚中,400°C煅烧3h。升温速率为5°C/min。待自然冷却,即得到高可见光电子转移g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>类Z型光催化剂。

[0065] 性能测试方法:

[0066] 1)产氢效果实验

[0067] 称取0.05g催化剂样品放入带循环夹套的自制光催化反应器中,放入磁力搅拌子,依次加入35mL水和15mL甲醇。用硅胶垫垫于石英反应器盖和反应器中间,在连接处均匀涂抹真空硅脂,并在边缘缠绕密封胶带,使反应器密封。从取样口持续通高纯氙气1h,使反应器中空气排尽。之后迅速用密封垫及生料带密封取样口,并打开光源。实验所用光源为300W氙灯,使用VisREF(350-780nm)和Uvicut(400-780nm)滤光片使出射光谱波长范围为400-780nm,光线从上到下照射,光强为140mW/cm<sup>2</sup>。持续通入循环水,使反应体系的温度维持稳

定。整个反应过程不断磁力搅拌,使样品一直处于悬浮状态。开灯前及开灯后每小时取样分析产氢浓度。

#### [0068] 2)脱氯实验

[0069] 对比不同样品对2,4-二氯苯酚的脱氯效果。称取0.15g催化剂样品放入带循环夹套的自制光催化反应器中(催化剂的浓度为1g/L),放入磁力搅拌子,依次加入去离子水150mL(通N<sub>2</sub>约15分钟),5g/L的2,4-二氯苯酚储备液400 $\mu$ L,使2,4-二氯苯酚的初始浓度为20mg/L,磁力搅拌使溶液混合均匀。实验室所用光源为300W的氙灯,使用可见光[VisREF(350-780nm)和UVIRCUT(400-780nm)滤光片使出射光谱波长范围为400-780nm]和紫外光[200-400nm],光线从上到下照射。持续通入循环水,使反应体系的温度维持稳定。反应过程中持续通N<sub>2</sub>,并不断磁力搅拌。采用真空硅脂进行密封,取样时间为1,2,10,20,30,60,90,120,180,240,300min.取得的样用一次性微孔滤头(0.45 $\mu$ m聚醚砜膜)(PES)过滤。

#### [0070] (3)测试结果说明

[0071] 对实施例1-5所得的高可见光电子转移Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>负载型光催化材料按前述性能测试方法进行产氢和脱氯测试,其结果如图7、8所示。

[0072] 从图7、8可以看出,质量比为8:2的类Z型的产氢效果和是最好的,而随着Au/TiO<sub>2</sub>比例的增大,产氢效果逐渐下降。对于类Z型光催化剂,TiO<sub>2</sub>导带上的电子与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上的空穴复合,最终导致整体光催化剂的电子空穴完全分离,增强光催化活性;其次,Au的SPR效应将可见光拓展至700nm,二者的协同效应最终导致光催化活性的增强。当Au/TiO<sub>2</sub>比例的增大,产氢效果下降,原因在于Au所占的整体光催化剂的比例增大,最终导致催化剂的团聚,反应界面减小,而活性降低。



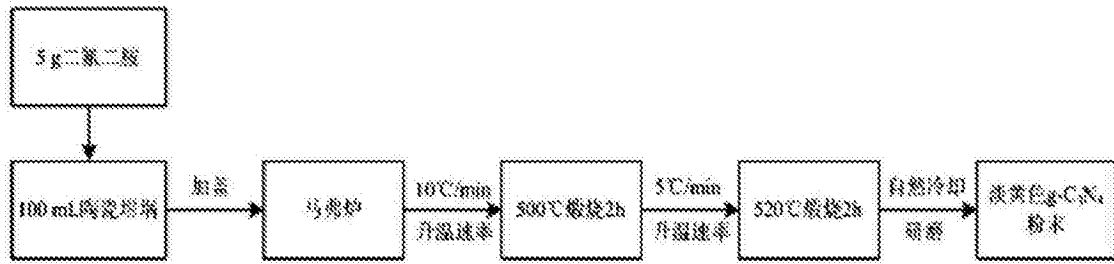


图1

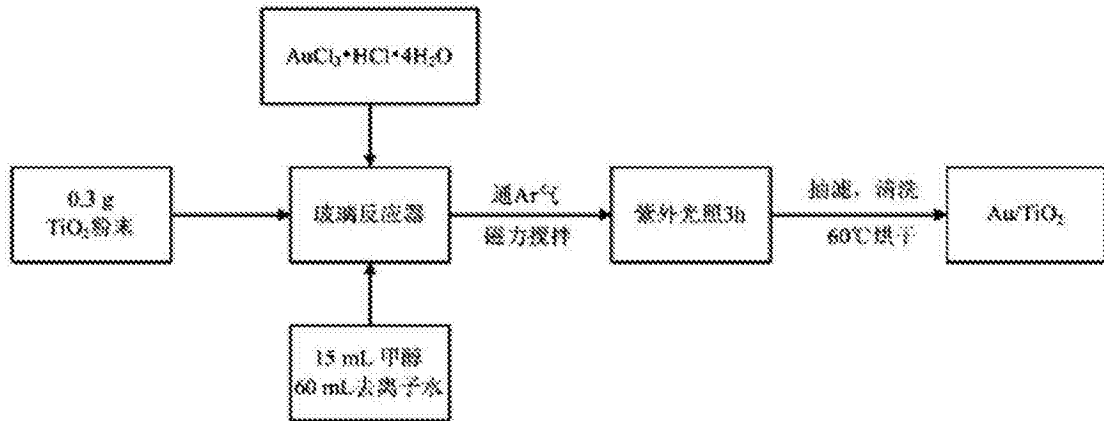


图2

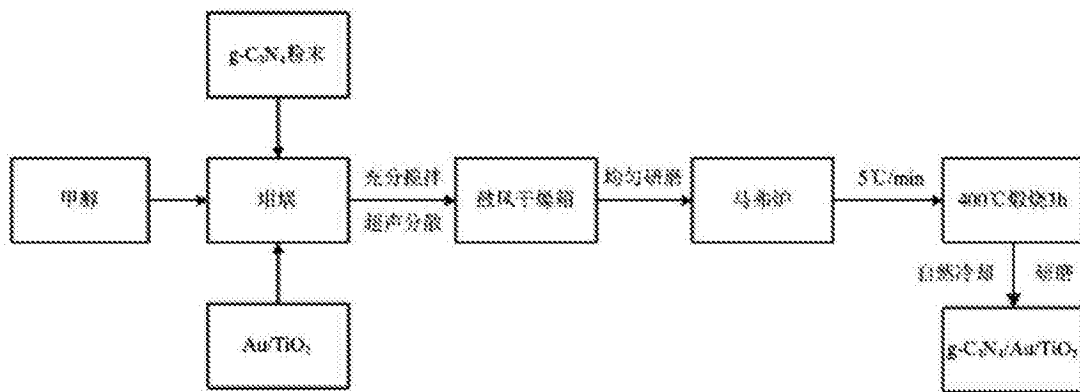


图3

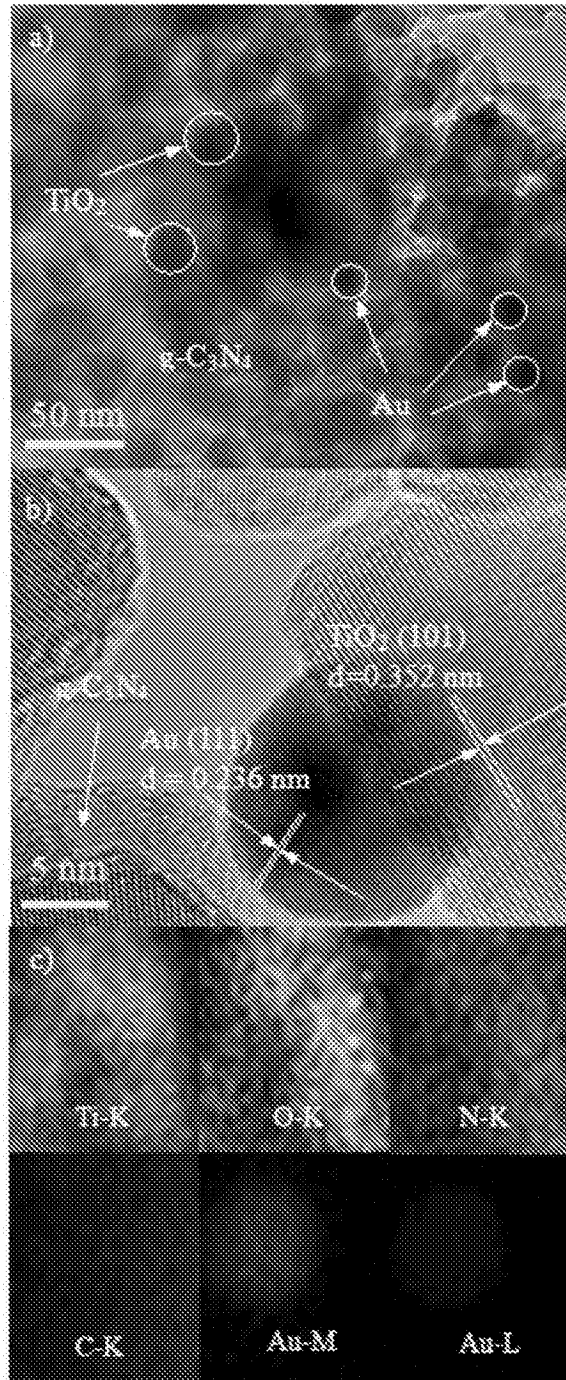


图4

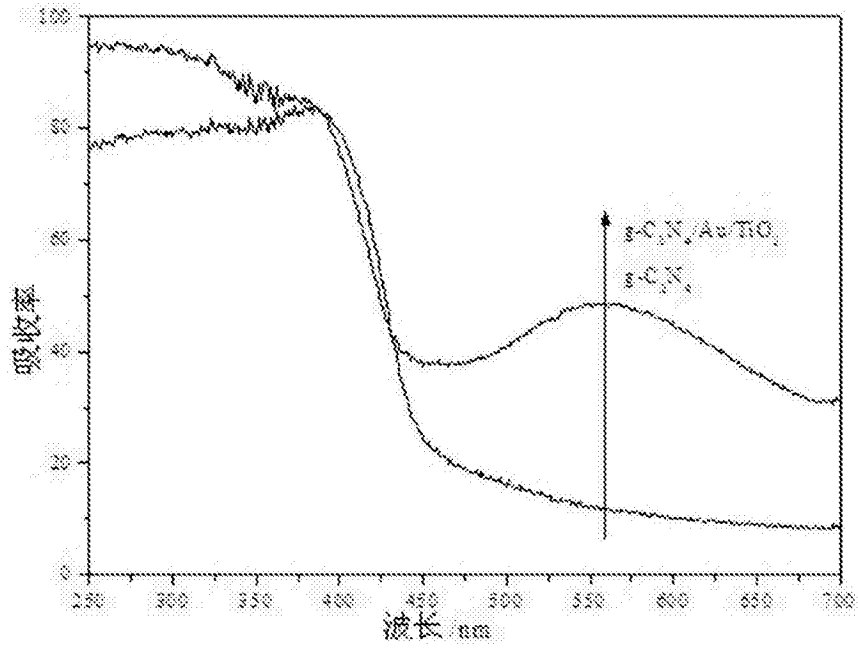


图5

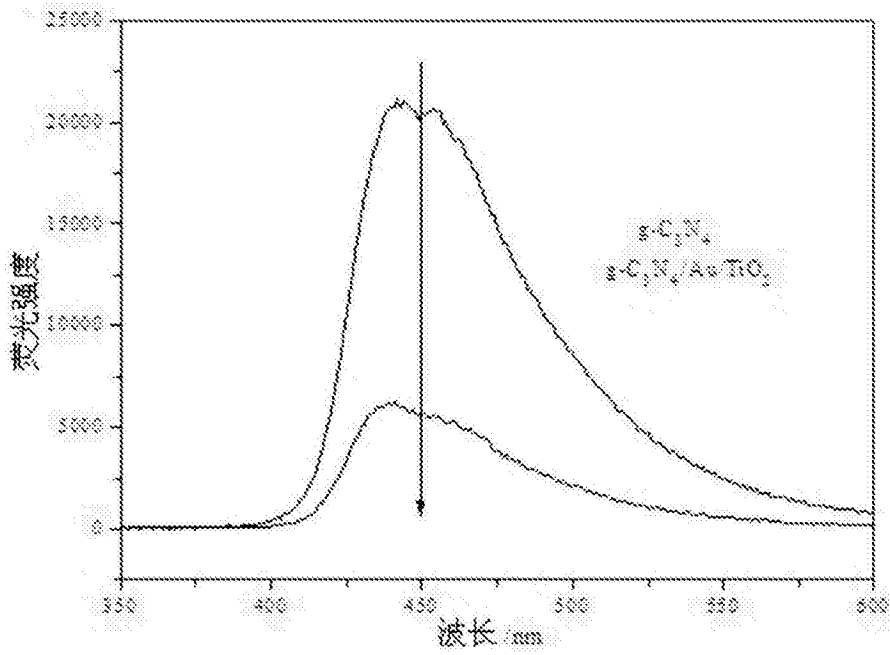


图6

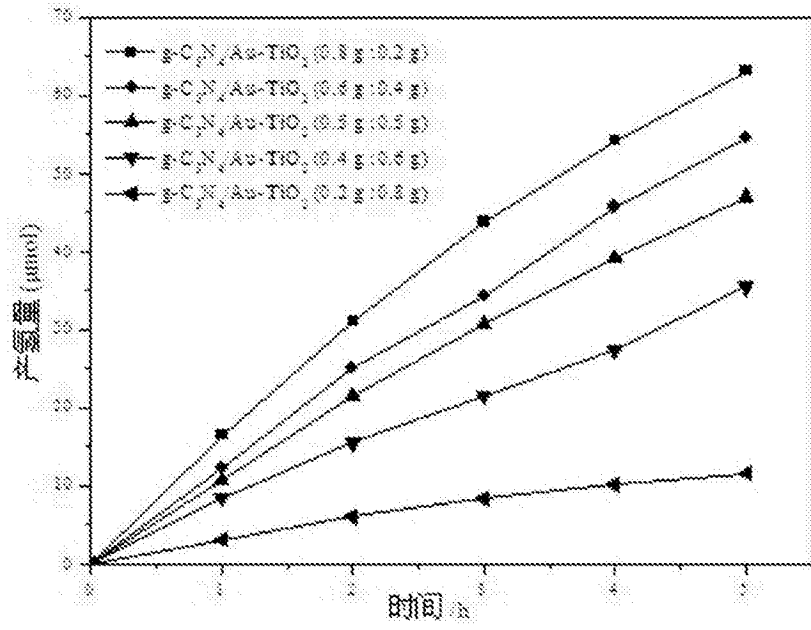


图7

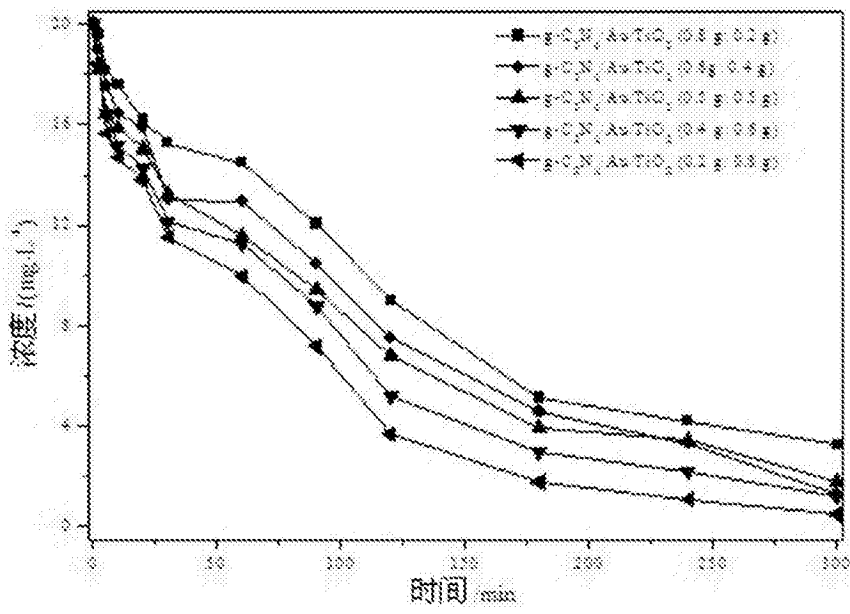


图8