

# 不同半导体体系中磷化镍光催化 甲酸分解的助催化作用

肖兆忠<sup>1,2</sup>, 马智<sup>1</sup>, 朴玲钰<sup>2</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072;

2. 中国科学院纳米技术标准化与测量重点实验室,  
中国科学院纳米科学卓越中心, 国家纳米科学技术中心, 北京 100190)

**摘要** 研究了在不同的半导体体系(TiO<sub>2</sub>, CdS和C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)中, Ni<sub>2</sub>P光催化甲酸(HCOOH)分解制氢的助催化效应. 作为助催化剂, Ni<sub>2</sub>P与3种半导体形成的复合光催化剂均表现出良好的HCOOH分解制氢活性. Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>P/CdS, Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 3种光催化剂最优的产氢活性分别为41.69, 22.45和47.67 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 分别为纯TiO<sub>2</sub>, CdS和C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的3.8倍、10倍和210倍, 表明Ni<sub>2</sub>P在光催化HCOOH分解制氢体系中具有普适性. 研究了光催化HCOOH分解制氢的机理, Ni<sub>2</sub>P的加入使光生电子从半导体转移至Ni<sub>2</sub>P, 提高了光生电子-空穴对的分离效率; Ni<sub>2</sub>P还促进了活性物种·OH的生成, 提高了光催化HCOOH分解的产氢速率.

**关键词** 光催化; 甲酸分解; 制氢; 机理; 磷化镍

**中图分类号** O643; TQ426.98

**文献标志码** A

氢能是一种重要的可替代能源, 将其与燃料技术结合, 可实现更高的能源转换效率<sup>[1]</sup>. 尽管采用氢能代替化石燃料有很大的优势, 然而其储存和运输方面的问题却限制了其进一步应用<sup>[2]</sup>. 甲酸(HCOOH)是一种理想的能量载体, 具有较高的氢含量(4.4%)与氢体积密度(53 g/L), 良好的稳定性, 常温下为液体便于储存和运输, 在自然界中储量丰富<sup>[3]</sup>. 利用光催化技术将HCOOH分解制氢(HCOOH→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)是缓解能源危机的有效途径<sup>[4]</sup>. 对于光催化HCOOH高效分解制氢, 仍需要开发低成本、高效、选择性高及稳定的催化体系<sup>[5]</sup>. 实现上述目标的关键是在光催化中有效地分离和转移光生电荷, 在活性位点选择性地催化HCOOH分解, 从而提高催化剂的光催化效率.

在光催化剂表面负载纳米助催化剂已被证明是抑制光生载流子复合和降低表面催化反应过电位的一种有效策略<sup>[6]</sup>. 目前, 大多采用Pt<sup>[7]</sup>, Au<sup>[8]</sup>, Rh<sup>[9]</sup>和Pd<sup>[10]</sup>等贵金属作为助催化剂提高光电子-空穴对的分离效率. 然而, 其昂贵的成本及低储存含量限制了其应用. 因此, 开发不含贵金属的助催化剂是光催化HCOOH分解制氢的一大挑战.

磷化镍(Ni<sub>2</sub>P)是一类廉价且储量丰富的类金属物质, 具有独特的电子性能、热稳定性、高电导率和抗腐蚀性能. 已有研究表明, Ni<sub>2</sub>P在光/电分解水制氢体系中发挥了积极的作用<sup>[11,12]</sup>. Liu等<sup>[13]</sup>通过密度泛函理论(DFT)计算研究了[NiFe]氢化酶和与其相似的[Ni(PS3\*)(CO)]<sup>-</sup>和[Ni(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>配合物以及Ni(111), Pt(111)和Ni<sub>2</sub>P(001)表面的性质. 他们认为, Ni<sub>2</sub>P(001)面对析氢反应(HER)的催化活性与其整体作用有关, P的存在会减少活性Ni位的数量, 从而导致中间体和产物与金属表面的适度结合, 此外P位点也直接参与HER. Zhan等<sup>[14]</sup>将Ni<sub>2</sub>P与氮化碳(CN)复合, 以三乙醇胺为牺牲剂, 在可见光照射下进行了光催化H<sub>2</sub>的实验. 结果表明, Ni<sub>2</sub>P/CN复合光催化剂具有良好的光催化还原性能, 催化活性高于贵金属Pt改性的CN. Yuan等<sup>[15]</sup>以Ni<sub>2</sub>P为电催化剂, 在HER中表现出优异的电催化活性, 在1.63 V

收稿日期: 2021-07-16. 网络出版日期: 2021-09-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21703046)资助.

联系人简介: 马智, 男, 博士, 副教授, 主要从事能源催化研究. E-mail: mazhi20161016@163.com

朴玲钰, 女, 博士, 研究员, 主要从事光催化研究. E-mail: piaoly@nanocr.cn

的电压下达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 并且具有更强的耐用性. 这些结果表明 Ni<sub>2</sub>P 是 HER 潜在的优良助催化剂.

将 Ni<sub>2</sub>P 和半导体复合是提高半导体光催化剂催化 HCOOH 分解性能的有效方法<sup>[16]</sup>. 为了研究 Ni<sub>2</sub>P 在不同半导体体系中助催化作用的普适性, 以及与贵金属助剂的性能对比, 本文研究了 Ni<sub>2</sub>P 在 3 种不同的经典半导体 (TiO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及 CdS) 体系中, Ni<sub>2</sub>P 光催化 HCOOH 分解制氢的助催化效应, 并探究了光催化 HCOOH 的分解机理. 结果表明, 在光催化 HCOOH 分解制氢体系中, Ni<sub>2</sub>P 作为助催化剂在 3 种半导体光催化剂上都表现出良好的促进作用, 这种助催化作用具有普适性. 通过优化不同半导体体系中 Ni<sub>2</sub>P 负载量和 HCOOH 浓度, 复合光催化剂产氢活性分别是纯 TiO<sub>2</sub>, CdS 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3.8 倍、10 倍和 210 倍. Ni<sub>2</sub>P 的加入使电子从光催化剂转移至 Ni<sub>2</sub>P, 极大促进了半导体的电子-空穴分离; Ni<sub>2</sub>P 的加入也促进了活性物种 ·OH 的生成, 提高了甲酸根的氧化速率.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮镍 [Ni(acac)<sub>2</sub>, 纯度 96%]、三辛基磷 (TOP, 纯度 97%)、乳酸钠 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na, 纯度 60%)、油胺 (OIAm, 纯度 80%~90%)、1-18 烯 (ODE, 纯度 90%)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 分析纯)、硫化钠 (Na<sub>2</sub>S, 分析纯) 和二水合醋酸镉 [Cd(OAC)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 分析纯] 均购自上海阿拉丁试剂公司; 无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 分析纯) 购自北京化工厂; 尿素 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, 分析纯)、盐酸 (HCl, 质量分数 36%~38%) 和四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>, 分析纯) 均购自国药集团化学试剂有限公司.

SmartLab 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本株式会社理学公司); JEM 2100F 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社); U-3900 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 和 F-4600 型荧光分光光度计 (PL, 日本日立公司); Renishaw inViaPlus 型激光拉曼散射光谱仪 (Raman, 英国 Renishaw 公司); ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 英国赛默飞世尔科技公司); CHI600E 型电化学工作站 (上海辰华公司); NOVA3200e 型物理化学吸附仪 (BET, 美国康塔仪器公司); GCMS QP2010 Ultra 型质谱仪 (MS) 和 GC7900 型气相色谱仪 (GC) (日本岛津公司).

### 1.2 催化剂的制备

1.2.1 Ni<sub>2</sub>P 的制备 参照文献 [17] 方法制备在水中分散性良好的 Ni<sub>2</sub>P 纳米粒子.

1.2.2 TiO<sub>2</sub> 的制备 将 15 g 尿素加入 60 mL 去离子水中并逐滴加入 5.0 mL 乳酸钠和 5 mL 0.25 mol/L TiCl<sub>4</sub> 水溶液. 然后, 将溶液转移到 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 在 200 °C 下水热反应 12 h. 然后用去离子水和乙醇清洗并在 80 °C 下干燥得到固体样品.

1.2.3 CdS 的制备 将 200 mL 0.2 mol/L Na<sub>2</sub>S 水溶液与 250 mL 0.2 mol/L Cd(OAC)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 水溶液混合并剧烈搅拌 24 h, 然后在室温下保持 24 h, 在烘箱中于 200 °C 下水热反应 72 h, 然后离心分离得到 CdS 纳米粒子, 用去离子水洗涤 3 次并干燥.

1.2.4 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备 将 10 g 尿素放入氧化铝坩埚中并密封, 以 5 °C/min 升温速率加热到 550 °C 并保持 4 h. 所得黄色粉末依次用去离子水、HCl 水溶液、NaOH 溶液和去离子水洗涤除去杂质.

1.2.5 Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub> 的制备 将 Ni<sub>2</sub>P 与 TiO<sub>2</sub> 水溶液超声搅拌 3 h, 离心后在 80 °C 下干燥得到 Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>. 不同 Ni<sub>2</sub>P 负载量的 Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub> 光催化剂标记为 x%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub> (x=0, 0.5, 1, 5, 10, 15), x% 代表 Ni<sub>2</sub>P 负载的质量分数. 采用相同方法制备 Ni<sub>2</sub>P/CdS 和 Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.3 活性评价

将 1 mg 复合光催化剂分散于装有 20 mL HCOOH 与 H<sub>2</sub>O 混合溶液的石英反应器中, 密封通氩气 30 min; 然后将反应器置于磁力搅拌器上保持 0 °C, 同时用光源照射反应器 [Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub> 光催化剂以汞灯 (全光谱, 500 W) 为光源, Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以氙灯 (全光谱, 300 W) 为光源, Ni<sub>2</sub>P/CdS 样品以白色发光二极管 (LED) 灯 (λ≥420 nm, 30×3 W) 为光源], 一定时间后用气相色谱仪、热导检测器 (TCD) 和 Ar 载体检测气相中析出的 H<sub>2</sub>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

首先,通过XRD分析样品的组成及结晶性.如图1(A)所示,合成的 $\text{TiO}_2$ 与板钛矿 $\text{TiO}_2$ (JCPDS No. 76-1934)的晶型相匹配,  $2\theta=25.3^\circ, 25.7^\circ, 30.8^\circ, 36.3^\circ, 48.1^\circ, 55.3^\circ$ 处的6个主要衍射峰分别对应板钛矿晶型的(210), (111), (211), (102), (321)和(421)晶面,且无其它杂质衍射峰,说明合成的样品为单一的板钛矿晶型.且合成样品的衍射峰窄且尖锐,说明合成的板钛矿 $\text{TiO}_2$ 结晶性良好<sup>[18]</sup>. Raman光谱谱图(图S1,见本文支持信息)也证明合成了结晶性良好的板钛矿 $\text{TiO}_2$ <sup>[19]</sup>.由于 $\text{Ni}_2\text{P}$ 颗粒负载量低,分散性良好及晶体尺寸小<sup>[20]</sup>,当 $\text{Ni}_2\text{P}$ 负载量从0.5%提升到5%时,XRD谱图中未见 $\text{Ni}_2\text{P}$ 的衍射峰.随着 $\text{Ni}_2\text{P}$ 负载量继续增加至10%和15%时,在 $42.7^\circ$ 处开始出现 $\text{Ni}_2\text{P}$ (111)晶面的衍射峰,说明成功合成了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 复合物,但是由于 $\text{Ni}_2\text{P}$ 颗粒很小,XRD中衍射峰强度较小. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_3\text{N}_4$ 样品的XRD谱图(图S2,见本文支持信息)中同时出现 $\text{Ni}_2\text{P}$ ,CdS和 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰,说明 $\text{Ni}_2\text{P}$ 成功负载到CdS和 $\text{C}_3\text{N}_4$ 上.

图1(B)为 $\text{TiO}_2$ 纳米棒的SEM照片.可见,合成的 $\text{TiO}_2$ 样品为棒状结构,具有一致的形貌和均匀的尺寸. $\text{TiO}_2$ 样品的宽度集中在30~34 nm,平均宽度为 $(32.1 \pm 2.4)$  nm(图S3,见本文支持信息).图1(C)和(D)分别为合成的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 样品的TEM和HRTEM照片.可见, $\text{Ni}_2\text{P}$ 颗粒分散在 $\text{TiO}_2$ 催化剂上, $\text{TiO}_2$ 的形貌和尺寸没有受到影响.图1(D)中0.35 nm的晶格间距对应板钛矿晶型的(120)晶面,0.23 nm的晶格间距属于 $\text{Ni}_2\text{P}$ 的(111)晶面.此外,还研究了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_3\text{N}_4$ 样品的形貌.如图S4(A)和(B)(见本文支持信息)所示, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$ 样品中的CdS颗粒表面存在 $\text{Ni}_2\text{P}$ 纳米颗粒.对于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_3\text{N}_4$ , $\text{Ni}_2\text{P}$ 纳米粒子很好地分散在 $\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面[图S4(C)和(D)].

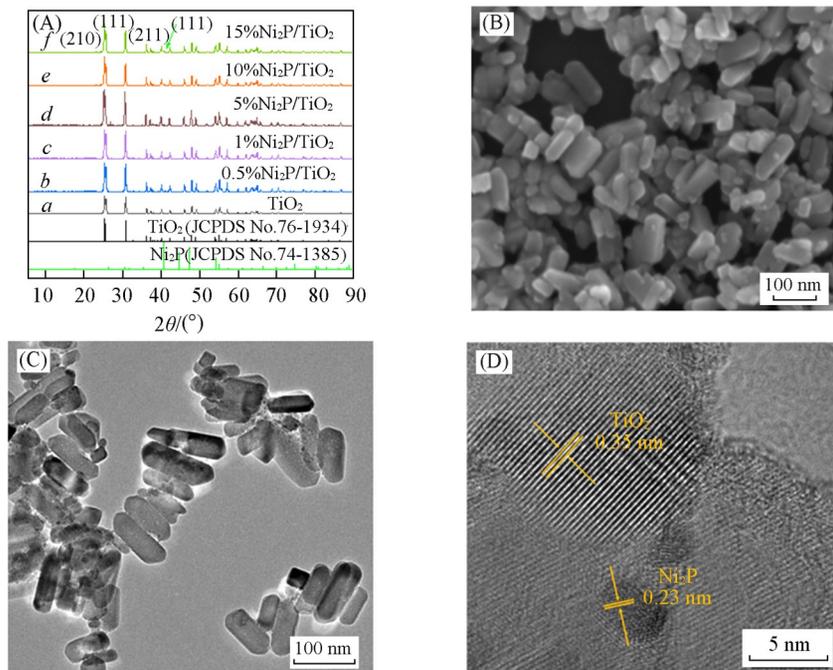


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ (A), SEM image of  $\text{TiO}_2$  NRs(B), TEM(C) and HRTEM images(D) of the  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  sample

图2(A)为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 样品的紫外-可见光谱图.由图2可见,纯 $\text{TiO}_2$ 纳米棒在波长380 nm处显示吸收边缘,负载 $\text{Ni}_2\text{P}$ 后, $\text{TiO}_2$ 的吸收边未移动,这表明沉积在 $\text{TiO}_2$ 纳米棒表面上的 $\text{Ni}_2\text{P}$ 未掺杂到 $\text{TiO}_2$ 晶格中.与纯 $\text{TiO}_2$ 纳米棒相比,所有 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 光催化剂在可见光区域均表现出增强的光吸收性,这将有益于改善光催化作用.此外, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的光吸收强度随着 $\text{Ni}_2\text{P}$ 添加量的增加而增强.

Ni<sub>2</sub>P/CdS[图S5(A), 见本文支持信息]和Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[图S5(C)]样品的紫外-可见吸收光谱也表现出相似的性质.

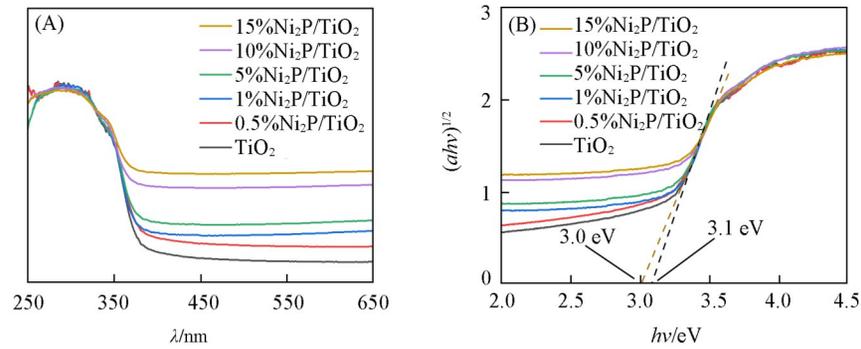


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra(A) and band gap(B) of Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>

半导体的带隙、导带、价带值可根据式(S1)~式(S3)(见本文支持信息)得出. 图2(B)为Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>的带隙图, 显示其具有3.1 eV的直接带隙, CdS具有2.3 eV的带隙[图S5(B)]; C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的带隙为2.78 eV[图S5(D)]. 负载Ni<sub>2</sub>P后3种半导体的带隙基本没变化, 说明Ni<sub>2</sub>P没有进入3种半导体的晶格中. 表1列出了TiO<sub>2</sub>, CdS和C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>3种半导体的相关数据.

Table 1 Band gap( $E_g$ ), conduction band( $E_{CB}$ ), valence band( $E_{VB}$ ), electronegativity( $X$ ) and hydrogen standard potential of free electron( $E^{\circ}$ ) of TiO<sub>2</sub>, CdS and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> samples

Sample	$E_g/eV$	$E_{CB}/eV$	$E_{VB}/eV$	$X/eV$	$E^{\circ}/eV$
TiO <sub>2</sub>	3.1	-0.24	2.86	5.81	4.5
CdS	2.2	-0.36	1.94	5.29	4.5
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.7	-1.16	1.62	4.73	4.5

因此, 半导体的光生电子可以将氢离子还原为氢气, 空穴有足够的氧化能力可以将HCOOH氧化为CO<sub>2</sub>[<sup>21</sup>].

图3(A)为Ni<sub>2</sub>P, TiO<sub>2</sub>和Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>光催化剂的瞬态光电流响应谱图. 可见, Ni<sub>2</sub>P无光电流响应, TiO<sub>2</sub>表现出一定的光电流响应, 在负载Ni<sub>2</sub>P后, 1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>光电流明显增强. 表明与Ni<sub>2</sub>P和TiO<sub>2</sub>相比, 1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>具有最高的光生载流子分离效率[<sup>22</sup>]. 图S6(A)(见本文支持信息)为CdS光催化剂的瞬态光电流响应图, 其光电流大小为Ni<sub>2</sub>P/CdS>CdS>Ni<sub>2</sub>P. 说明与CdS相比, Ni<sub>2</sub>P/CdS具有更高的光诱导电荷分离效率. 图S6(C)为C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品的光电流响应谱图, 可见, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表现出极低的光电流, 说明其本身的电荷传输较慢. 负载Ni<sub>2</sub>P后, 光电流明显增大, 说明Ni<sub>2</sub>P可极大地促进C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的电荷分离[<sup>23</sup>].

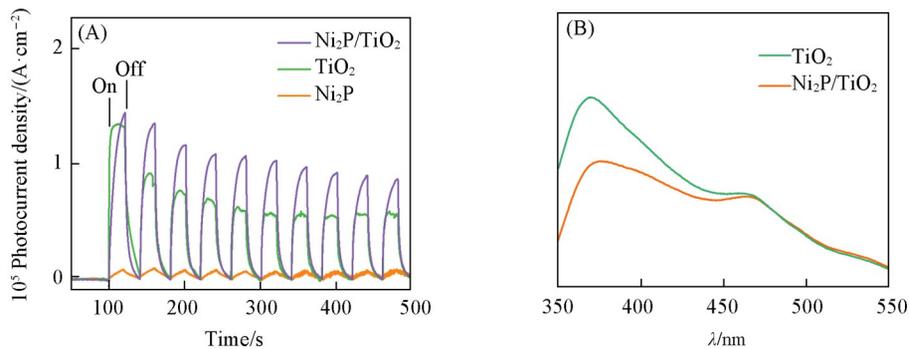


Fig. 3 Transient photocurrent response spectra(A) and PL spectra(B) of samples

图3(B)为利用315 nm激发波长的激光激发TiO<sub>2</sub>和Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>样品后测定的稳态荧光光谱. 可见, TiO<sub>2</sub>在368和458 nm附近有荧光峰, 随着Ni<sub>2</sub>P的负载, 样品的荧光强度被抑制, 电子-空穴复合率降低, 表明样品的载流子分离能力和迁移效率极大提升[<sup>24</sup>]. Ni<sub>2</sub>P/CdS[图S6(B)]和Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[图S6(D)]样品稳态荧光光谱也显示负载Ni<sub>2</sub>P后的样品有更低的荧光强度和载流子复合率.

## 2.2 光催化剂的产氢性能

图4(A)为TiO<sub>2</sub>和1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>光催化HCOOH分解产氢的活性图,与纯TiO<sub>2</sub>相比,负载Ni<sub>2</sub>P后.当HCOOH浓度分别为0, 3.3, 6.6, 9.9, 13.3, 16.7, 20.0, 23.2和26.6 mol/L时,1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>光催化剂的产氢活性分别为纯TiO<sub>2</sub>的23.3倍、3.8倍、5.3倍、5.4倍、4.4倍、5.6倍、4.5倍、3.5倍和2.5倍.其中,当HCOOH浓度为3.3 mol/L时,TiO<sub>2</sub>和1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>光催化剂表现出最高的产氢活性,1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂产氢活性可达41.69 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,是纯TiO<sub>2</sub>产氢活性的3.8倍.与纯CdS相比,负载Ni<sub>2</sub>P后,在不同的HCOOH浓度下1%Ni<sub>2</sub>P/CdS光催化剂的产氢活性均显著提高[图4(B)].1%Ni<sub>2</sub>P/CdS光催化剂的产氢活性最高为22.45 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,是在相同HCOOH浓度下纯CdS产氢活性的10倍.负载Ni<sub>2</sub>P后,10%Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂的产氢活性均比纯C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的明显提高[图4(C)],且在不同的HCOOH浓度下均表现出比CdS和TiO<sub>2</sub>体系更明显的促进作用.当HCOOH浓度为16.7 mol/L时,10%Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂相比纯C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>提高了337倍.

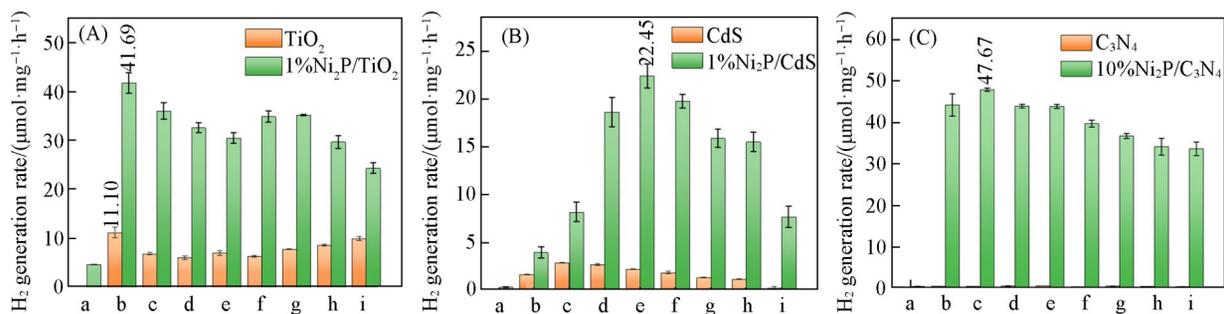


Fig. 4 H<sub>2</sub> generation rate of TiO<sub>2</sub> and 1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>(A), CdS and 1%Ni<sub>2</sub>P/CdS(B), C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 10%Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(C) at different concentrations of HCOOH

$c(\text{HCOOH})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : a. 0, b. 3.3, c. 6.6, d. 9.9, e. 13.3, f. 16.7, g. 20.0, h. 23.2, i. FA.

不同Ni<sub>2</sub>P负载量的TiO<sub>2</sub>, CdS和C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品的光催化析氢活性如图5所示.由图5(A)可见,纯Ni<sub>2</sub>P几乎未表现出光催化活性.未负载Ni<sub>2</sub>P时,TiO<sub>2</sub>活性较低.当少量Ni<sub>2</sub>P(0.5%)与TiO<sub>2</sub>复合时,析氢速率大大提高,这是因为Ni<sub>2</sub>P可以作为一种有效的助催化剂,促进光生载流子的分离和转移,并提供产氢的活性中心,加速质子的还原.结果表明,Ni<sub>2</sub>P最佳负载量为1%,光催化析氢速率达到最大(41.69 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>).随着Ni<sub>2</sub>P含量的进一步增加,光催化析氢速率降低,这可能是由于过量的Ni<sub>2</sub>P会影响TiO<sub>2</sub>的光捕获,阻碍活性位点的光吸收.图5(B)为CdS样品在不同Ni<sub>2</sub>P负载量时的光催化产氢活性图.可见,当少量Ni<sub>2</sub>P(0.5%)与CdS复合时,析氢速率大大提高.最佳负载量为1%,析氢速率达到22.45 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,继续增加Ni<sub>2</sub>P的负载量,光催化析氢速率降低.C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品在不同Ni<sub>2</sub>P负载量表现出相似的产氢规律[图5(C)].随着Ni<sub>2</sub>P负载量的增加,C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的产氢速率随之增加,当Ni<sub>2</sub>P负载量达到10%时,产氢速率达到最大(47.67 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>),继续增加Ni<sub>2</sub>P的负载量,产氢活性降低.

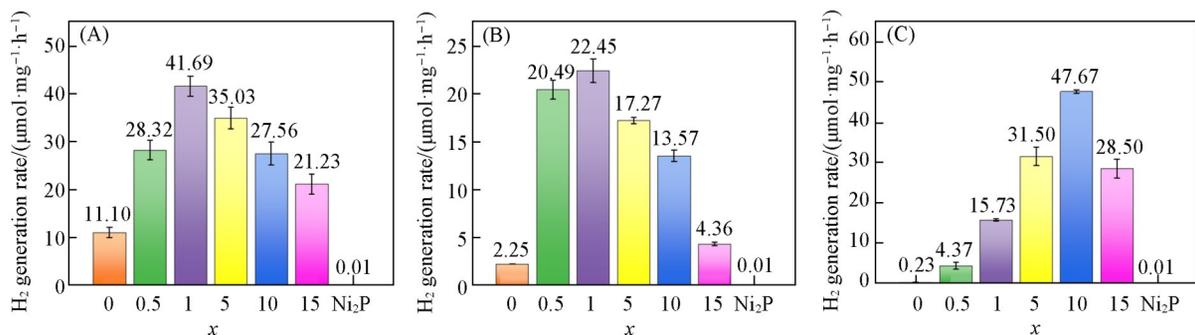


Fig. 5 H<sub>2</sub> generation rate of  $x\%$ Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>(A),  $x\%$ Ni<sub>2</sub>P/CdS(B) and  $x\%$ Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(C)

选择性是评估催化剂活性的另一个重要因素,因为HCOOH可通过两种分解途径产生H<sub>2</sub>或CO(HCOOH→H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>或HCOOH→H<sub>2</sub>O+CO).通过检测发现H<sub>2</sub>选择性>92%(图S7,见本文支持信

息), 且反应产物中  $n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2) > 1$ , 这可能是由于反应器中存在部分氧气的结果<sup>[25]</sup>.

结合样品的光吸收性质、光电分析结果及稳态荧光光谱图可知, 样品的催化活性与样品的光吸收性、电荷分离能力和载流子迁移能力有关. 负载  $\text{Ni}_2\text{P}$  后, 样品表现出更强的光吸收, 更好的电荷分离能力和载流子迁移能力<sup>[26]</sup>, 这有助于提高样品的产氢活性, 且通过光电流分析可得出,  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载对  $\text{C}_3\text{N}_4$  的电荷分离有更强的促进作用. 此外  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$  和  $\text{C}_3\text{N}_4$  样品的比表面积分别为 36. 013, 24. 384 和 46. 420  $\text{m}^2/\text{g}$ , 其中  $\text{C}_3\text{N}_4$  具有最大的比表面积, 负载  $\text{Ni}_2\text{P}$  后暴露更多的活性位点, 因此  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载对  $\text{C}_3\text{N}_4$  体系有更强的助催化效用, 更有助于提高催化剂催化  $\text{HCOOH}$  分解的活性.

同时, 对 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂在最优  $\text{HCOOH}$  浓度下进行了稳定性测试. 如图 6(A) 所示, 光催化剂经过 10 次循环, 在 235 h 内都表现出良好的活性, 这表明  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  在强酸性条件下表现出优异的稳定性. 说明  $\text{Ni}_2\text{P}$  是一种高效、稳定的助催化剂. 表 S1 (见本文支持信息) 总结了近年来光催化  $\text{HCOOH}$  分解产氢的结果, 可见, 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  具有更高的稳定性和较强的催化活性. 图 6(B) 给出了  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  光催化剂在最优条件下与相同负载量下不同贵金属光催化剂的产氢活性和选择性的对比. 由图可知, 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的选择性略低于  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ , 但产氢活性更高; 与  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化剂相比,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的活性稍低, 选择性相当. 这表明  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  是一种高效的光催化  $\text{HCOOH}$  分解产氢的催化剂,  $\text{Ni}_2\text{P}$  与贵金属有相当的作用, 具有良好的助剂作用, 可作为贵金属的替代材料.

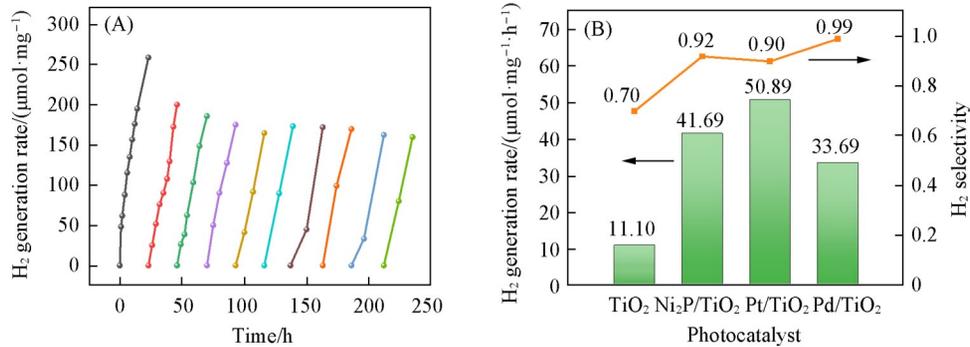


Fig. 6 Stability test of 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  photocatalyst(A) and comparison of  $\text{TiO}_2$  loaded with different noble-metal cocatalysts with 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ (B)

### 2.3 催化机理

$\text{COOH}^-$  可以被光生空穴和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 氧化成  $\text{CO}_2$ .  $\text{HCOOH}$  光解的空穴氧化可以通过一步反应机制进行: 空穴直接氧化, 无任何反应中间体,  $\text{HCOOH} + \text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ ; 也可以通过两步反应机制:  $\text{HCOOH}$  首先形成甲酸根, 然后形成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCOOH} + \text{h}^+ \rightarrow \text{HCOO}\cdot + \text{H}^+$ ,  $\text{HCOO}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ <sup>[27]</sup>.  $\cdot\text{OH}$  氧化  $\text{HCOOH}$  路径为  $\cdot\text{OH} + \text{HCOO}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , 通过  $\cdot\text{OH}$  将  $\text{HCOO}\cdot$  氧化生成  $\text{CO}_2$ <sup>[28]</sup>.

用 XPS 表征了  $\text{TiO}_2$  和 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  的表面组成和电子结构 (图 7);  $\text{CdS}$  和 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$  的 XPS 谱图见图 S8 (见本文支持信息);  $\text{C}_3\text{N}_4$  和 10% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_3\text{N}_4$  的 XPS 谱图见图 S9 (见本文支持信息). 对于纯  $\text{TiO}_2$  样品 [图 7(A)], 结合能为 458. 36 和 464. 05 eV 处的峰归属于  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  和  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$  轨道. 与  $\text{Ni}_2\text{P}$  复合后, 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  中 Ti 的结合能分别增大了 0. 10 和 0. 11 eV<sup>[29]</sup>. 如图 7(B) 所示,  $\text{TiO}_2$  的  $\text{O}_{1s}$  在结合能为 529. 60 和 531. 31 eV 处有两处峰, 分别归属于  $\text{TiO}_2$  中的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  和表面羟基氧 ( $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ ). 负载  $\text{Ni}_2\text{P}$  后,  $\text{TiO}_2$  中的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  和  $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$  的结合能分别增加了 0. 15 和 0. 41 eV, 此外, 在 533. 02 eV 处出现表面吸附水的氧峰 ( $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ )<sup>[30]</sup>. 图 7(C) 和 (D) 分别为 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  中  $\text{Ni}_{2p}$  和  $\text{P}_{2p}$  的 XPS 谱图. 由于 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  中 Ni, P 含量较少, 因此 Ni 和 P 的 XPS 信号较弱. 在  $\text{Ni}_{2p}$  光谱 [图 7(C)] 中, 855. 98 和 861. 5 eV 处的峰分别属于  $\text{Ni}_2\text{P}$  中  $\text{Ni}^{\delta+}$  ( $0 < \delta < 2$ ), 氧化态 Ni 物种 ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 和  $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$  的卫星峰. 870. 00, 873. 39 和 878. 20 eV 处的峰为  $\text{Ni}_{2p_{1/2}}$  能级峰, 对应  $\text{Ni}_2\text{P}$  中的  $\text{Ni}^{\delta+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}_{2p_{1/2}}$  能级的卫星峰<sup>[31]</sup>.  $\text{P}_{2p}$  的 XPS 光谱图如图 7(D) 所示, 129. 81 和 133. 33 eV 处的峰分别对应  $\text{Ni}_2\text{P}$  中的 P 和与空气接触氧化后的氧化磷物种.

1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  中  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  和  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$  以及  $\text{O}_{1s}$  中  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  和  $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$  峰相比纯  $\text{TiO}_2$  向高结合能方向移动, 说明存在电子从  $\text{TiO}_2$  转移到界面处的  $\text{Ni}_2\text{P}$ . 此外, 1% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$  样品中的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$  峰更强, 且存在吸附

水的峰,说明负载Ni<sub>2</sub>P的样品具有更好的表面亲水性,并且表面—OH的数量大大提升.

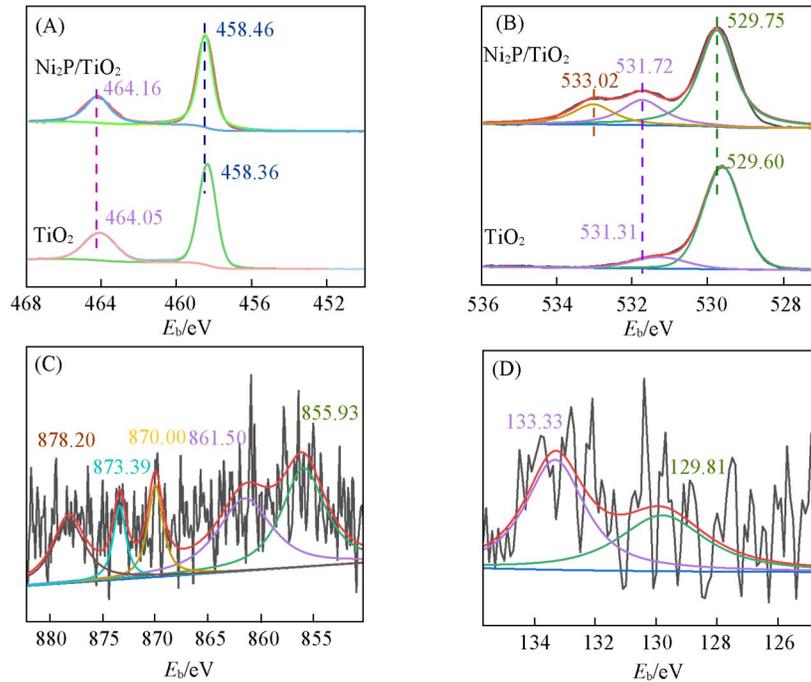


Fig. 7 XPS spectra of Ti<sub>2p</sub>(A), O<sub>1s</sub>(B) of TiO<sub>2</sub> and 1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub> and Ni<sub>2p</sub>(C) and P<sub>2p</sub>(D) of 1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>

以对苯二甲酸(TA)为探针分子,采用光致发光(PL)技术测定了悬浮液中的·OH浓度<sup>[32]</sup>.如图8所示,在光照前,TiO<sub>2</sub>和1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>在425 nm处的荧光峰强度较低,光照30 min后,观察到强烈的荧光峰,表明形成了TAOH<sup>[33]</sup>.因此,光照后TiO<sub>2</sub>和1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>样品均产生更多的·OH.此外,负载Ni<sub>2</sub>P后,体系中的·OH含量也明显提高,与观察到的光催化活性变化趋势一致.与纯CdS相比,1%Ni<sub>2</sub>P/CdS体系中的·OH含量明显提高[图S10(A),见本文支持信息]. $E_{ox}(\cdot OH/OH^-)$ 和 $E_{ox}(OH_{ads}/OH^-)$ 的氧化电位分别为1.89和1.5 V(*vs.* NHE, pH=1)<sup>[34]</sup>,结合表1可知,TiO<sub>2</sub>和CdS催化剂表面的h<sup>+</sup>具有足够的氧化能力将OH<sup>-</sup>转化为·OH.在C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>体系中,光照前后TAOH荧光峰强度始终较低[图S10(B)],这是由于其导带位置偏低,不足以将OH<sup>-</sup>转化为·OH,因此其以h<sup>+</sup>氧化机制为主氧化HCOOH.

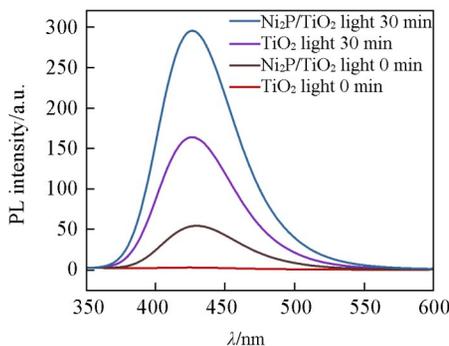


Fig. 8 ·OH trapping fluorescence spectra for the system

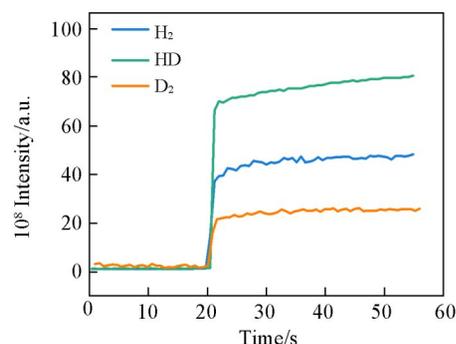
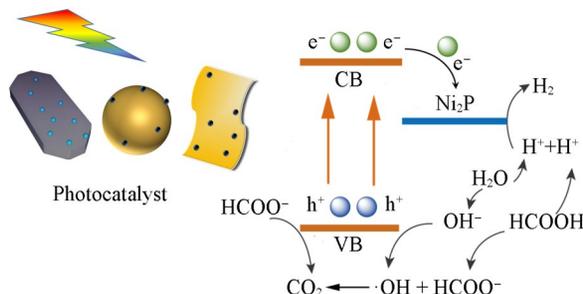


Fig. 9 Isotope mass spectrometry measurement of the bond cleavage of H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub> generated from HCOOH-D<sub>2</sub>O solution

利用同位素-质谱方法检测了1%Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>催化剂体系中产物氢气的来源.如图9所示,在HCOOH-D<sub>2</sub>O系统中,产物中同时存在HD, H<sub>2</sub>和D<sub>2</sub>.其中HD是主要产物,H<sub>2</sub>次之,D<sub>2</sub>最少.由于HD中的H和D分别来自于HCOOH和D<sub>2</sub>O,因此产物中的氢气同时来自于HCOOH和H<sub>2</sub>O,纯HCOOH和HCOOH-H<sub>2</sub>O的脱氢同时存在,在反应过程中水水解离产生的H<sup>+</sup>与HCOOH释放的H<sup>+</sup>偶联参与反应.此外,利用Karl Fisher滴定法<sup>[35]</sup>测定体系中H<sub>2</sub>O含量表明,对于不同浓度的HCOOH水溶液,光照12 h

后,  $\text{H}_2\text{O}$  质量百分比的理论值没有变化(表 S2, 见本文支持信息). 因此, 在  $\text{HCOOH}$  脱氢过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  参与反应, 促进  $\text{HCOOH}$  分解, 但本身不产生消耗.

通过以上分析得出, 负载  $\text{Ni}_2\text{P}$  可以促进  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CdS}$  产生活性物质  $\cdot\text{OH}$ , 并同时极大提升半导体催化剂与  $\text{Ni}_2\text{P}$  间的电子转移, 从而提高  $\text{HCOOH}$  分解效率(Scheme 1). 来自  $\text{HCOOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{H}^+$  同时参与  $\text{Ni}_2\text{P}$  上的析氢反应,  $\text{COO}^-$  被  $\cdot\text{OH}$  和光生空穴氧化生成  $\text{CO}_2$ .



Scheme 1 Mechanism of photocatalytic decomposition of formic acid to hydrogen

### 3 结 论

将均一分散的  $\text{Ni}_2\text{P}$  纳米粒子用作修饰  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$  和  $\text{C}_3\text{N}_4$  半导体光催化剂光催化  $\text{HCOOH}$  分解制氢的助催化剂. 研究表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$  对 3 种半导体均表现出良好的促进作用, 这种助催化作用具有普适性. 通过优化  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载量和  $\text{HCOOH}$  浓度,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$  和  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_3\text{N}_4$  样品的产氢活性是纯  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$  和  $\text{C}_3\text{N}_4$  的 3.8 倍、10 倍和 210 倍. 结果表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$  助催化剂能促进光催化剂的光吸收及光催化剂和光催化剂/溶液界面的电荷转移, 加速表面析氢反应, 促进了氧化活性中间体  $\cdot\text{OH}$  的生成. 电荷转移效率和表面反应速率的提高导致了性能的显著提升. 为开发具有高催化活性和普遍适用性的无贵金属助催化剂提供了基本的理论依据.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20210508>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Moriarty P., Honnery D., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34(1), 31—39
- [ 2 ] Armaroli N., Balzani V., *ChemSusChem*, **2011**, 4(1), 21—36
- [ 3 ] Valentini F., Kozell V., Petrucci C., Marrocchi A., Gu Y., Gelman D., Vaccaro L., *Energ. Environ. Sci.*, **2019**, 12(9), 2646—2664
- [ 4 ] Zeng M., Chai Z. G., Deng X., Li Q., Feng S. Q., Wang J., Xu D. S., *Nano Res.*, **2016**, 9(9), 2729—2734
- [ 5 ] Cao S., Chen Y., Wang H., Chen J., Shi X. H., Li H. M., Cheng P., Liu X. F., Liu M., Piao L. Y., *Joule*, **2018**, 2(3), 549—557
- [ 6 ] Hu X. L., Song J. Y., Luo J. L., Zhang H., Sun Z. M., Li C. Q., Zheng S. L., Liu Q. X., *J. Energy Chem.*, **2021**, 62, 1—10
- [ 7 ] Han L., Zhang L. J., Wu H., Zu H. L., Cui P. X., Guo J. S., Guo R. H., Ye J., Zhu J. F., Zheng X. S., Yang L. Q., Zhong Y. C., Liang S. Q., Wang L. B., *Adv. Sci.*, **2019**, 6(12), 190006
- [ 8 ] Krukowska A., Trykowski G., Winiarski M. J., Klimczuk T., Lisowski W., Mikolajczyk A., Pinto H. P., Zaleska-Medynska A., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 441, 993—1011
- [ 9 ] Halasi G., Schubert G., Solymosi F., *Catal. Lett.*, **2012**, 142(2), 218—223
- [ 10 ] Liu H., Liu X. Y., Yang W. W., Shen M. Q., Geng S., Yu C., Shen B., Yu Y. S., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(5), 2022—2026
- [ 11 ] You B., Jiang N., Sheng M., Bhushan M. W., Sun Y. J., *ACS Catal.*, **2016**, 6(2), 714—721
- [ 12 ] Sun H. M., Yan Z. H., Liu F. M., Xu W. C., Cheng F. Y., Chen J., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(3S1), 1806326
- [ 13 ] Liu P., Rodriguez J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(42), 14871—14878
- [ 14 ] Zhang P., Wang J. Q., Li Y., Jiang L. S., Wang Z. Z., Zhan G. K., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2021**, 37(8), 2009102
- [ 15 ] Ren J. T., Hu Z. P., Chen C., Liu Y. P., Yuan Z. Y., *J. Energy Chem.*, **2017**, 26(6), 1196—1202
- [ 16 ] Duan S., Zhang S., Chang S., Meng S., Fan Y., Zheng X., Chen S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44(39), 21803—21820
- [ 17 ] Cao S., Chen Y., Wang C., He P., Fu W., *ChemComm.*, **2014**, 50(72), 10427—10429
- [ 18 ] Byrappa K., Adschiri T., *Prog. Cryst. Growth Ch.*, **2007**, 53(2), 117—166
- [ 19 ] Tompsett G. A., Bowmaker G. A., Cooney R. P., Metson J. B., Rodgers K. A., Seakins J. M., *J. Raman Spectrosc.*, **1995**, 26(1), 57—62

- [20] Montoya J. A., Romero-Pascual E., Gimón C., Del Angel P., Monzon A., *Catal. Today*, **2000**, 63(1), 71—85
- [21] Kakuta S., Abe T., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2009**, 1(12), 2707—2710
- [22] Wang J. J., Zhang G. Y., Sun Y. Q., Liu J. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(12), 2590—2597(王俊瑾, 张国英, 孙亚秋, 刘景旺. 高等学校化学学报, **2019**, 40(12), 2590—2597)
- [23] Wang R. Z., Zou Y. J., Hong S., Xu M. K., Ling L., *Acta Chim. Sinica*, **2021**, 79, 1—9(王瑞兆, 邹云杰, 洪晟, 徐铭楷, 凌岚. 化学学报, **2021**, 79, 1—9)
- [24] Li C., Chen F. H., Ye L., Li W., Yu H., Zhao T., *Acta Chim. Sinica*, **2020**, 78, 1448—1451(李宸, 陈凤华, 叶丽, 李伟, 于晗, 赵彤. 化学学报, **2020**, 78, 1448—1454)
- [25] Pellegrino F., Sordello F., Mino L., Minero C., Hodoroaba V., Martra G., Maurino V., *ACS Catal.*, **2019**, 9(8), 6692—6697
- [26] Zhou Y., Fang W. Z., Deng Y. X., Pan L. H., Shen B., Li H. X., Hu Y., Chen H. J., Xing M. Y., Zhang J. L., *RSC Adv.*, **2017**, 7(88), 55927—55934
- [27] Ji Y. F., Luo Y., *J. Power Sources*, **2016**, 306, 208—212
- [28] Cao S., Wu X. X., Chen Y., Qiu S. Y., Liu X. F., Sun C. H., Piao L. Y., *Nano Today*, **2020**, 35, 100968
- [29] Luo X., Li R., Homewood K. P., Chen X., Gao Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 505, 144099
- [30] Cao S., Chan T. S., Lu Y. R., Shi X. H., Fu B., Wu Z. J., Li H. M., Liu K., Alzuabi S., Cheng P., Liu M., Li T., Chen X. B., Piao L. Y., *Nano Energy*, **2020**, 67, 104287
- [31] Pan Y., Hu W., Liu D., Liu Y., Liu C., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(24), 13087—13094
- [32] Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., *J. Photoch. Photobio. A*, **2000**, 134(1/2), 139—142
- [33] Fu X. L., Hu Y. F., Yang Y. G., Liu W., Chen S. F., *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 244, 102—110
- [34] Li X., Yu J. G., Jaroniec M., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(9), 2603—2636
- [35] Pereira A. C., Reis B. F., Rocha F. R. P., *Talanta*, **2015**, 131, 21—25

## Co-catalytic Effect of Ni<sub>2</sub>P on Photocatalytic Formic Acid Dehydrogenation over Different Semiconductors<sup>†</sup>

XIAO Zhaozhong<sup>1,2</sup>, MA Zhi<sup>1\*</sup>, PIAO Lingyu<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. CAS Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

**Abstract** The co-catalytic effect of Ni<sub>2</sub>P in the field of photocatalytic formic acid dehydrogenation on different photocatalysts (TiO<sub>2</sub>, CdS and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was studied. Ni<sub>2</sub>P as a cocatalyst combined with the three semiconductors showed good activity for hydrogen production from formic acid decomposition. The optimal H<sub>2</sub> evolution rate reaches 41.69, 22.45 and 47.67 μmol·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> under the optimal HCOOH concentration over Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>P/CdS and Ni<sub>2</sub>P/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst, respectively, which are 3.8, 10 and 210 times greater than those of pure TiO<sub>2</sub>, CdS and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The result indicates that Ni<sub>2</sub>P has universality in photocatalytic decomposition of formic acid for hydrogen production. Finally, the mechanism of photocatalytic hydrogen production was proposed. The introduction of Ni<sub>2</sub>P significantly accelerates photogenerated electrons transfer from semiconductor to Ni<sub>2</sub>P and the separation of photogenerated electrons. At the same time, Ni<sub>2</sub>P promotes the formation of active species ·OH and enhances H<sub>2</sub> evolution efficiency. These research results show that nickel phosphide has high hydrogen production activity. It has a good application prospects for constructing an efficient photocatalytic formic acid dehydrogenation system.

**Keywords** Photocatalysis; Formic acid dehydrogenation; Hydrogen evolution; Mechanism; Nickel phosphide

(Ed.: Y, K, S)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21703046).