

# 自组装 Zn、N 共掺杂 CoP 微球 作为高效析氢催化剂的研究

张亚奇, 付应燕, 钱敏, 代郝江, 陈天云\*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009)

**摘要:**通过简单的溶剂热法、化学气相沉积(CVD)等制备不同磷质量分数的纳米棒、片自组装的 Zn、N 共掺杂的磷化钴微球(Zn,N-CoP MSs)。通过 XRD、TEM、SEM 和 XPS 对所制得催化剂材料的形貌和物相成分进行表征;同时采用线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)对材料的析氢反应(HER)活性和稳定性进行了测定。结果表明,在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,过电位仅为 175 mV,塔菲尔斜率为 92 mV/dec,电荷转移电阻为 26.6 Ω。优异的催化活性可归因于纳米棒、片自组装的微球具有高的比表面积和完全磷化的 Zn,N-CoP MSs 之间的协同作用。

**关键词:**自组装;Zn,N-CoP MSs;电催化剂;析氢反应

中图分类号:TQ151.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0198-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.039

## Self-assembled zinc-nitrogen co-doped CoP microspheres as an efficient hydrogen evolution catalyst

ZHANG Ya-qi, FU Ying-yan, QIAN Min, DAI Hao-jiang, CHEN Tian-yun\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:**Nanorods and sheets self-assembled Zn and N co-doped CoP microspheres (Zn, N-CoP MSs) are prepared through solvothermal method and chemical vapor deposition (CVD) method. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are employed to characterize the morphology and phase composition of the prepared nanomaterials. Linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are utilized to measure the hydrogen evolution activity and stability of the materials. The result shows that as the current density is 10 mA·cm<sup>-2</sup>, the overpotential of the materials is only 175 mV in a 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, and its Tafel slope and charge transfer resistance is 92 mV·dec<sup>-1</sup> and 26.6 Ω, respectively. Excellent catalytic activity can be attributed to the synergistic effect between nano-material structure and Zn,N-CoP MSs.

**Key words:**self-assembled; Zn,N-CoP MSs; electrocatalyst; hydrogen evolution reaction

随着化石燃料不断消耗、不可再生和带来的环境问题,新型能源研究得到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。氢能作为一种清洁能源被认为是燃料的未来,其能量密度高达 142 MJ/kg,远高于其他传统化学燃料,且其氧化产物为水,作为一种不含碳的绿色能源理论上可实现零碳排放<sup>[2-4]</sup>。目前,96%的氢气仍通过甲烷蒸汽重整、煤气化等工艺生产,而制备条件温和、生产方式安全、制氢纯度高的电解水所产氢气仅占到总量的 4%<sup>[5-7]</sup>。

商业电解水系统的能量转换效率为 56%~73%<sup>[8]</sup>,因此为了提高能量转换效率,必须设计研发高性能、廉价、储量丰富的催化剂来降低水分解反应过电势。目前,铂及其合金等贵金属是析氢反应最有效的催化剂<sup>[9-10]</sup>,但由于铂系贵金属的存储量较少且价格昂贵,不宜用于商用。因此寻找高性能的

非贵金属电催化剂具有重要意义。近年来,FeP、CoP、NiP 等过渡金属磷化物(TMPs)得到了广泛关注,主要原因在于 P 原子具有很高的电负性和吸电子特性并充当质子的受体。

研究表明,过渡金属磷化物(TMPs)对析氢反应具有优异的催化性能,而且在一定范围内,随着 P 质量分数的增加,TMPs 的 HER 活性会上升<sup>[11-12]</sup>;然而,随着 P 质量分数的增加,P 原子将极大地限制金属原子的电子离域,从而阻碍电导率,不利于电荷转移过程,最终导致 HER 活性减弱。此外,不同形貌的催化剂也对其催化性能存在很大影响,如纳米线、棒、管、薄片等。与零维、一维和二维材料相比,三维(3D)结构具有更高的比表面积,便于暴露更多的活性催化位点,因此具有更好的催化活性。Co 作为过渡金属之一,因其价格低廉且含量丰富,是过渡

收稿日期:2020-09-02;修回日期:2021-06-03

作者简介:张亚奇(1993-),男,硕士研究生,研究方向为电化学,2369558493@qq.com;陈天云(1963-),男,博士,教授,研究方向为有机合成,通讯联系人,t-y99@163.com。

金属磷化物中应用最为广泛的 HER 催化剂之一。因此,笔者制备了 3D 微球状 Co 前驱体,并采用未磷化、半磷化、全磷化来探究磷的量对催化剂活性的影响。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

Rigaku MiniFlex-600 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司生产),工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA, Cu K $\alpha$  射线;配备能谱仪的 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(FETEM, 日本电子公司生产),工作电压为 200 kV;ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国热电公司生产);JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司生产),工作电压为 10 kV;CHI760E 型电化学工作站(上海辰华公司生产);管式炉;真空干燥箱等。

### 1.2 试剂

六水合硝酸锌( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、六水合硝酸钴( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、氟化铵( $NH_4F$ )、尿素( $H_2NCONH_2$ )、去离子水、次磷酸钠( $NaH_2PO_2$ )、Nafion 溶液、无水乙醇。

## 2 实验方法

### 2.1 电催化剂的制备

$ZnCo_2O_4$  的制备: $ZnCo_2O_4$  的制备参考文献[13]中所述的方法并稍作修改。称取  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (2 mmol, 596 mg) 和  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (4 mmol, 1.164 g) 完全溶解于 70 mL 去离子水中,再称取  $NH_4F$  (4 mmol, 148 mg) 和尿素 (10 mmol, 600 mg) 加入到上述溶液中,强力搅拌 1 h。然后将溶液转移至 100 mL 反应釜中,120 $^{\circ}C$  保温 5 h。温度降至室温后,离心收集产物,用去离子水及无水乙醇各洗 2 次,60 $^{\circ}C$  真空干燥;将所得产物置于管式炉中,在空气氛围下程序升温(2 $^{\circ}C/min$ )至 500 $^{\circ}C$  保温 3 h。

$Zn, N-Co_3O_4/CoP$  MSs 和  $Zn, N-CoP$  MSs 的制备:称取不同质量比  $NaH_2PO_2$  和  $ZnCo_2O_4$ , 前者置于瓷舟上游,后者置于瓷舟下游,程序升温至 350 $^{\circ}C$  (2 $^{\circ}C/min$ ),氮气氛围中保温 2 h。

### 2.2 电化学测试

电化学测试选用三电极体系并在上海辰华 CHI-760E 型电化学工作站完成。Ag/AgCl 电极为参比电极,碳棒为对电极,样品负载在的玻碳电极(GCE, 面积 0.196  $cm^2$ ) 为工作电极。首先称取

5 mg 催化剂分散于乙醇/Nafion 混合溶液(体积比为 19:1)中,超声 30 min。取 50  $\mu L$  分散均匀的催化剂滴在玻碳电极表面,干燥后进行测试。所有电位均根据方程  $E(vs. RHE) = E(vs. Ag/AgCl) + 0.197 + 0.059 pH$  进行标准氢电极电位校正。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TEM 和 SEM 分析

$ZnCo_2O_4$ 、 $Zn, N-Co_3O_4/CoP$  和  $Zn, N-CoP$  MSs 的 TEM 图如图 1 所示。

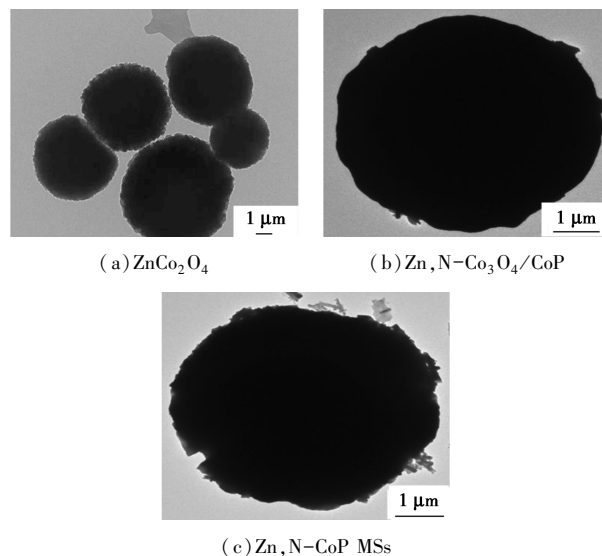
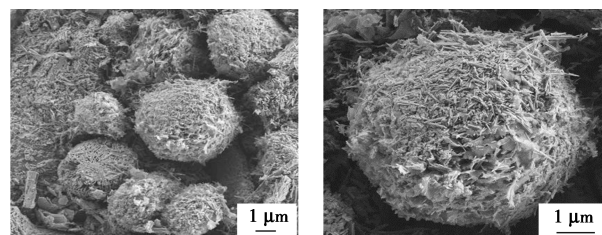
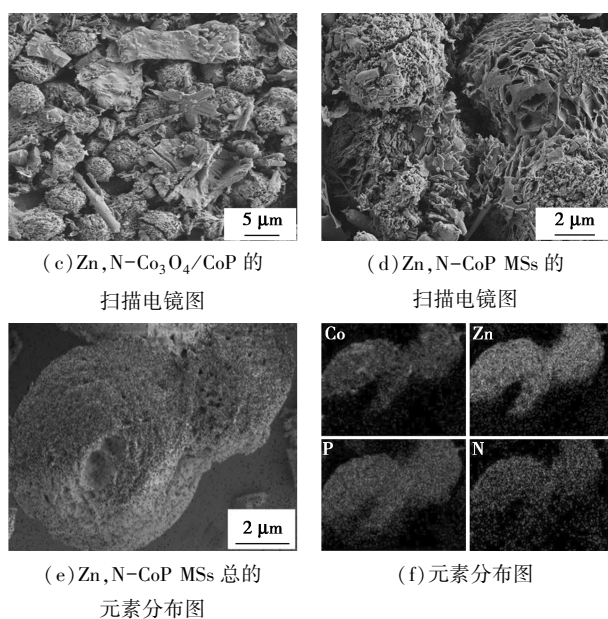


图 1  $ZnCo_2O_4$ 、 $Zn, N-Co_3O_4/CoP$  和  $Zn, N-CoP$  MSs 的 TEM 图

通过透射电镜与扫描电镜对催化剂的形貌结构进行了表征。由图 1 可以看出,  $ZnCo_2O_4$  的形状为微球,尺寸大约为 4  $\mu m$ 。经过高温热解、CVD 法磷化以后,微球表面纳米管片有所破损。 $ZnCo_2O_4$  MSs 的扫描电镜图及元素分布图如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b) 中可以看出,微球是由纳米管和少量纳米片自组装而成;由图 2(c)、图 2(d) 中可以看出,  $ZnCo_2O_4$  半磷化、全磷化后,高温热解的  $Zn, N-Co_3O_4/CoP$  和  $Zn, N-CoP$  MSs 与前驱体内部结构的差异较小且尺寸比较均匀,在经过磷化以后,微球表面纳米管有所破坏,纳米片形貌保持良好,总体还能保持比较好的形貌。



(a)  $ZnCo_2O_4$  的扫描电镜图 (b)  $ZnCo_2O_4$  局部放大图



(c) Zn, N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP 的扫描电镜图

(d) Zn, N-CoP MSs 的扫描电镜图

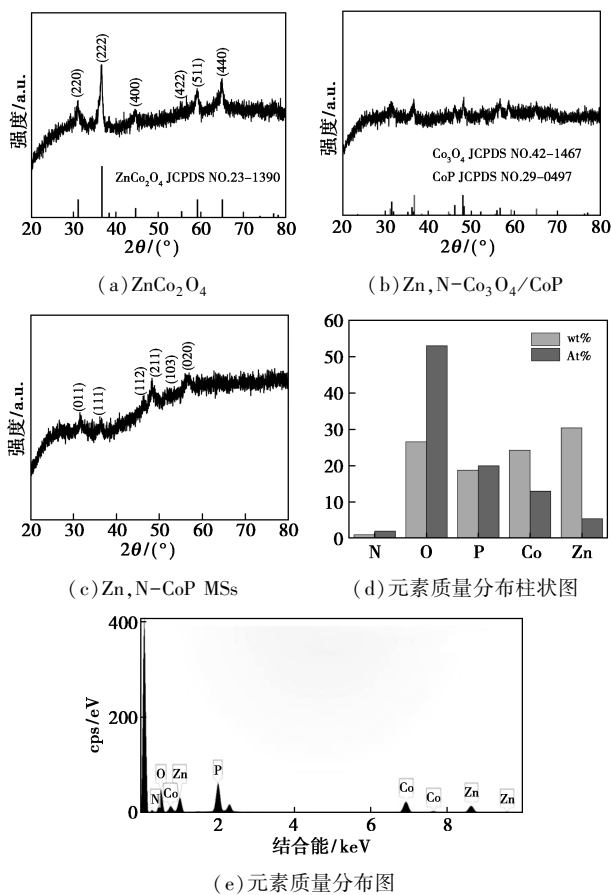
(e) Zn, N-CoP MSs 总的元素分布图

(f) 元素分布图

图 2 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Zn, N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP MSs、Zn, N-CoP MSs 的 SEM 图及 Zn, N-CoP MSs 的元素分布

### 3.2 XRD 与 EDS 分析

催化剂的 XRD 及能谱图如图 3 所示。



(a) ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

(b) Zn, N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP

(c) Zn, N-CoP MSs

(d) 元素质量分布柱状图

(e) 元素质量分布图

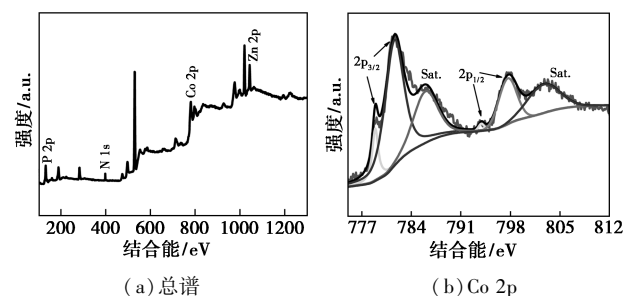
图 3 样品的 XRD 图及元素组成

由图 3(a)中可以看出,材料在空气中高温退火

之后生成的 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的主要的衍射峰在 2θ 为 31.1、38.5、44.7、55.6、59.3、65.1°, 分别对应于 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS NO.23-1390) 的 (220)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面, 表明 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 合成成功。经 CVD 法磷化后得到最终产品 CoP MSs 样品, 由图 3(c) 中可以看出, 其主要衍射峰在 2θ 分别为 31.6、36.3、46.2、48.1、56.0° 和 77.1° 处, 分别对应于 CoP (JCPDS No.29-0497) 的 (011)、(111)、(112)、(211)、(020) 和 (222) 晶面, 表明 Zn, N-CoP MSs 催化剂成功合成。由图 3(e) 的 EDS 能谱分析和 Zn, N-CoP MSs 的元素分布图检测出的元素也能更直观的证明完全磷化的 CoP 合成成功。此外, 由图 3(b) 中可以看出, 除了 CoP 的衍射峰, 其他主要衍射角 2θ 分别为 31.3、36.8、44.8、59.3° 和 65.2° 处分别归属于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS NO.47-1467) 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面衍射, 证明半磷化成功制得了 Zn, N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP MSs。经磷化之后, XRD 图谱中未发现氧化锌的衍射峰, 结合 XPS 与 EDS 可知, Zn 是以非晶氧化态形式存在。

### 3.3 XPS 分析

Zn, N-CoP MSs 的光电子 X 射线能谱图如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出, 催化剂中存在 Zn、N、Co、O 和 P, 这和 EDS 图谱 [图 3(e)] 及元素分布图的分析结果一致。由图 4(b) 中可以看出, 电子结合能 (BE) 为 778.9 eV 和 781.9 eV 处的峰可归属于 Co 2p<sub>3/2</sub>; BE 为 793.9 eV 和 798.1 eV 处的峰可归属于 Co 2p<sub>1/2</sub>, 而 785.2 eV 和 803.1 eV 是 Co 的卫星峰<sup>[14]</sup>。由图 4(b) 中可以看出, 在 P 的 XPS 谱图中, BE 为 129.6 eV 和 130.5 eV 处的峰分别对应 CoP 中的 P 2p<sub>3/2</sub> 和 P 2p<sub>1/2</sub>; BE 为 133.4 eV 处的峰归因于催化剂暴露于空气中而形成含磷氧化物中的 P—O 键<sup>[15]</sup>。由图 4(e) 中可以看出, 在 N 1s 谱图中, BE 为 399.5、400.8 eV 和 401.9 eV 处的峰分别归属于 Pyridinic-N, Pyrrole-N 和 Graphitic-N<sup>[16]</sup>。由图 4(c) 中可以看出, 在 Zn 的 XPS 谱图中, BE 为 1021.3 eV 和 1044.4 eV 处的峰分别对应 Zn<sup>2+</sup> 的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 特征峰<sup>[17]</sup>; 由图 4(f) 中可以看出, 在



(a) 总谱

(b) Co 2p

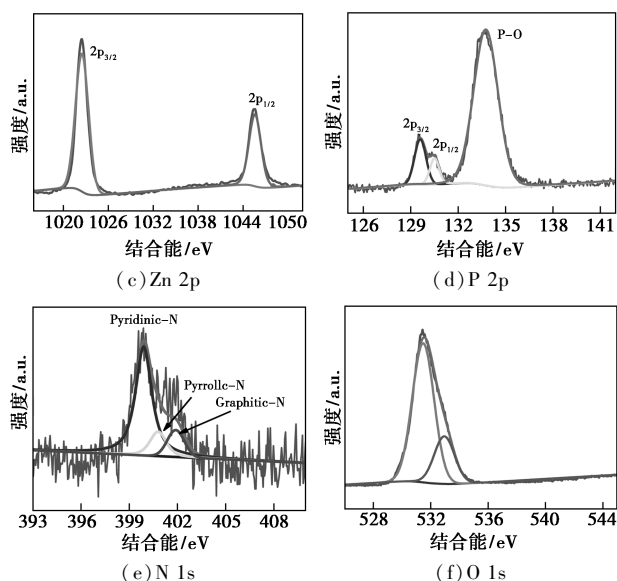


图4 Zn,N-CoP MSs的光电子X射线能谱图

O的XPS谱图中, BE为532 eV处的峰对应于O 1s<sup>[18]</sup>,结合XRD谱图表明,Zn是以非晶氧化态形式存在。

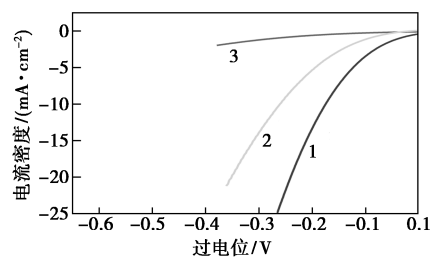
### 3.4 催化剂的电化学性能测试

在氮气饱和的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,采用三电极体系进行催化剂析氢性能研究,结果如图5所示。目前析氢反应催化剂最好的是Pt/C,Pt/C在电流密度为1 mA/cm<sup>2</sup>时,有接近0 mV的起始电位;电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时,过电位仅为21 mV,塔菲尔斜率仅为30 mV/dec<sup>[19]</sup>。由图5(a)中可以看出,与未磷化ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和半磷化的Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP相比,Zn,N-CoP MSs催化性能最佳,起始电位为72 mV、塔菲尔斜率为92 mV/dec、电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时,过电位仅为175 mV;而对于Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP,电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时,过电位为256 mV,远高于Zn,N-CoP MSs。由图5(b)中可以更直观的看出,在电流密度相同时,全磷化得到的催化剂比未磷化、半磷化得到的催化剂过电位更低。Zn,N-CoP MSs、Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP和ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的塔菲尔斜率分别为92、100.9 mV/dec和310.2 mV/dec。酸性溶液中HER反应通常包括2个过程,即氢吸附的Volmer反应(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+e→H<sub>ads</sub>+H<sub>2</sub>O)和解吸附的Tafel反应(H<sub>ads</sub>+H<sub>ads</sub>→H<sub>2</sub>)或Heyrovsky反应(H<sub>ads</sub>+H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+e→H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)(H<sub>ads</sub>表示吸附催化剂活性位点的氢原子)<sup>[20]</sup>。理论上,Volmer、Heyrovsky和Tafel反应对应的塔菲尔斜率分别约为120、40 mV/dec和30 mV/dec,而Zn,N-CoP MSs的塔菲尔斜率为92 mV/dec,表明Zn,N-CoP MSs的催化析氢属于Volmer-Heyrovsky机理,

其电化学解吸过程是限速步骤<sup>[21]</sup>。

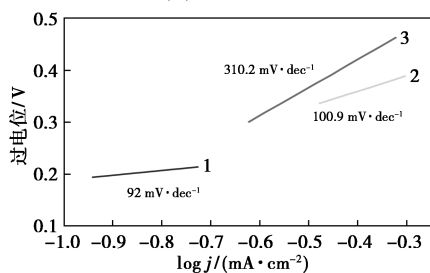
为了进一步探究催化剂的析氢反应动力学,在100 mV、0.1 Hz~100 kHz条件下进行电化学阻抗测试,结果如图5(d)所示(插图为模拟等效电路图,其中R<sub>s</sub>为溶液电阻,R<sub>ct</sub>为电荷转移电阻,CPE为双电层电容)。由图5(d)可以看出,Zn,N-CoP MSs、Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP的电荷转移电阻分别为26.6、53.2 Ω,表明Zn,N-CoP MSs更有利于电子转移和更好的化学反应动力学。由图5(c)可以更直观地看出,电流密度相同时,Zn,N-CoP MSs比半磷化Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP、未磷化的ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有更低的过电位。

为了进一步研究表面积对HER活性的影响,在不同扫描速率条件下进行CV测试,并以此来计算催化剂的电化学活性表面积(ECSA)。在恒定过电位下,双层充电电流密度与扫描速率呈线性关系,直线斜率即为双层电容(C<sub>dl</sub>)<sup>[22]</sup>,而ECSA与C<sub>dl</sub>成线性关系。计算结果如图5(e)所示,Zn,N-CoP MSs的C<sub>dl</sub>为14.4 mF/cm<sup>2</sup>,是Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP(6.2 mF/cm<sup>2</sup>)的2倍,表明全磷化的Zn,N-CoP MSs具有更高的ECSA和HER活性。由图5(f)可



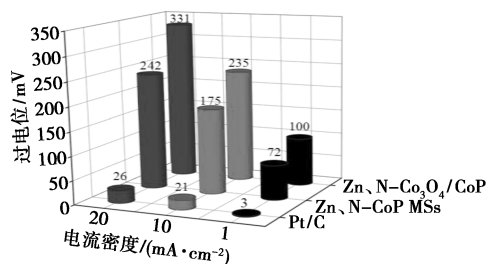
1—Zn,N-CoP MSs;2—Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP;3—ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

(a) LSV 曲线



1—Zn,N-CoP MSs;2—Zn,N-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoP;3—ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

(b) 塔菲尔斜率



(c) 性能对比柱状图

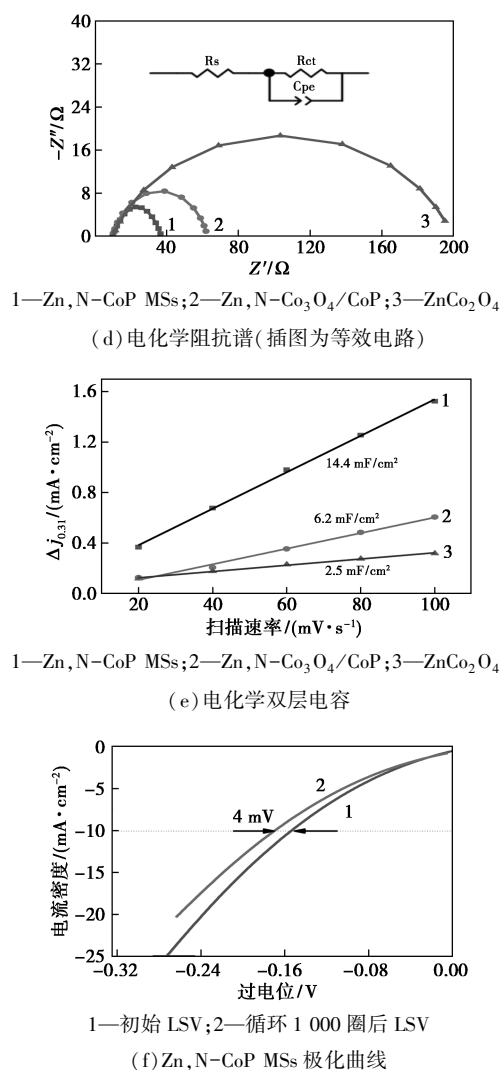


图 5 催化剂的电化学性能测试结果

可以看出, 电流密度为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 循环 1 000 圈之后过电位仅增加 4 mV, 表明催化剂有良好的稳定性。

## 4 结论

通过简单的水热法、高温退火和气相沉积成功制备了纳米棒、片自组装的 Zn, N-CoP MSs 电催化剂。在酸性介质中测试析氢反应活性时, 与未磷化、半磷化相比, 完全磷化得到的 CoP 性能最佳。当电流密度达到  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 过电位仅为 175 mV, 塔菲尔斜率为  $92 \text{ mV}/\text{dec}$ 。这是因为与低维材料相比, 纳米管、片自组装微球结构具有更高的比表面积, 便于暴露更多的活性催化位点, 促进电催化过程中的电子传递和质量转移; 完全磷化的 TMPs 可以具有更多的活性位点来俘获质子并提高催化剂的耐腐蚀性, 从而有利增强 HER 活性。

## 参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. Nature, 2012, 488(7411): 294-303.
- [2] She Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355: 6321.
- [3] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. Proceedings of the national Academy of Science, 2006, 103(43): 15729-15735.
- [4] Yan Y, Xia B Y, Zhao B, et al. A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(45): 17587-17603.
- [5] Tabassum H, Guo W H, Meng W, et al. Metal-organic frameworks derived cobalt phosphide architecture encapsulated into B/N Co-doped graphene nanotubes for All pH. value electrochemical hydrogen evolution[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(9): 1601671.
- [6] Ou H H, Lin L H, Zheng Y, et al. Tri-s-triazine-based crystalline carbon nitride nanosheets for an improved hydrogen evolution[J]. Advanced Materials, 2017, 29(22): 1700008.
- [7] Stiegel G J, Ramezan M. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 65(3-4): 173-190.
- [8] Turner J, Sverdrup G, Mann M K, et al. Renewable hydrogen production[J]. International Journal of Energy Research, 2018, 32(5): 379-407.
- [9] Wang X D, Zhou H P, Zhang D K, et al. Mn-doped Ni<sub>2</sub>P nanosheets as an efficient electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction at all pH values[J]. Journal of Power Sources, 2018, 387: 1-8.
- [10] Greeley J, Norskov J K, Kibler A, et al. Hydrogen evolution over bimetallic systems: Understanding the trends[J]. Chem Phys Chem, 2006, 7(5): 1032-1035.
- [11] Callejas J F, Read C G, Popczun E J, et al. Nanostructured Co<sub>2</sub>P electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction and direct comparison with morphologically equivalent CoP[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(10): 3769-3774.
- [12] Blanchard P E R, Grosvenor A P, Cavell R G, et al. X-ray photoelectron and absorption spectroscopy of metal-rich phosphides M<sub>2</sub>P and M<sub>3</sub>P (M=Cr-Ni)[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(22): 7081-7088.
- [13] Wang S B, Ding Z X, Wang X C. A Stable ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cocatalyst for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. Chem Comm, 2015, 51: 1517-1519.
- [14] Zhou Q, Shen Z, Zhu C, et al. Nitrogen-doped CoP electrocatalysts for coupled hydrogen evolution and sulfur generation with low energy consumption[J]. Advanced Materials, 2018, 30(27): 1800140.
- [15] Lu Y, Hou W, Yang D, et al. CoP nanosheets in-situ grown on N-doped graphene as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. Electrochimica Acta, 2019, 307: 543-552.

(下转第 207 页)

- 2017, 12(38):2280-2288.
- [2] Hoshino K, Kuchii R, Ogawa T. Dinitrogen photofixation properties of different titanium oxides in conducting polymer/titanium oxide hybrid systems[J]. Appl Catal B, 2008, 79(12):81-88.
- [3] Schrauzer G N, Guth T D. Photoreduction and oxidation of molecular nitrogen on titanium dioxide and titanium containing minerals[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(22):7189-7193.
- [4] Zuo Huiwen, Lu Chunhai, Ren Yurong, et al.  $Pt_4$  clusters supported on monolayer graphitic carbon nitride sheets for oxygen adsorption: A first-principles study[J]. Acta Phys Chim Sin, 2016, 32(5):1183-1190.
- [5] Huang Zhijun, Li Fengbo, Chen Bingfeng, et al. Well-dispersed  $g-C_3N_4$  nano-phases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 136(12):269-277.
- [6] Hao Li, Shang Jian, Ai Z H, et al. Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(19):6393-6399.
- [7] 张杰. 石墨相氮化碳的改性及光催化降解罗丹明 B 的研究[D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2019.
- [8] 李威渊, 刘媛媛, 郑华艳, 等. 杂多酸(盐)的分子结构及催化有机合成研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(2):243-249.
- [9] 张海燕, 代跃进, 蔡蕾, 等. 杂多酸催化剂催化氧化脱硫研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(4):809-814.
- [10] 李松田, 吴春笃, 闫永胜, 等. 杂多酸光催化降解有机污染物[J]. 化学进展, 2008, 20(5):690-697.
- [11] 余小杰. 石墨相氮化碳材料的可控制备及光催化降解环境有机污染物研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [12] 曹刚. BiOBr 的形貌调控及其光催化性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- [13] 刘晓娅.  $Nd_3Y_3CaF_2$  纳米粉体的纯化处理及烧结性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [14] Zhao Weirong, Zhang Jing, Zhu Xi, et al. Enhanced nitrogen photofixation on Fe-doped  $TiO_2$  with highly exposed (101) facets in the presence of ethanol as scavenger[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, 144(1):468-477.
- [15] 曹宇辉, 佟宇飞, 张健, 等. 石墨相氮化碳的红外辅助微波法制备及光催化固氮性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, (7):1357-1363.
- [16] 金瑞端, 游继光, 张倩, 等. Fe 掺杂  $g-C_3N_4$  的制备及其可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(9):1706-1712.
- [17] Zhu Anquan, Qiao Lulu, Jia Ziqi, et al. C-S bond induced ultrafine  $SnS_2$  dot/porous  $g-C_3N_4$  sheet 0D/2D heterojunction: Synthesis and photocatalytic mechanism investigation[J]. Dalton Trans, 2017, 46(12):17032-17040.
- [18] 陈维林, 王恩波. 多酸化学[M]. 北京: 科学出版社, 2016:52-59.
- [19] Surendar T, Santosh K, Syam K, et al. Fe-doped and-mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(7):6772-6780.
- [20] 梁红玉, 邹赫, 胡绍争, 等. 二元碱金属共掺杂石墨相氮化碳的制备及光催化性能评价[J]. 材料导报, 2018, (24):10-16.
- [21] 毛丽萍, 玉轶聪, 史妍, 等. Keggin 型 Sn 单取代的杂多酸盐催化合成环己酮[J]. 精细化工, 2017, 34(3):300-306.
- [22] 张杰, 蔡天凤, 李会鹏, 等. 磷钨酸掺杂高比表面积  $g-C_3N_4$  催化剂的制备及其光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2019, (1):106-114.
- [23] 刘建新, 王韵芳, 王雅文.  $Ag/Ag_3PO_4/g-C_3N_4$  复合光催化剂的合成与再生及其可见光下的光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(4):729-737.
- [24] Wang Xinchun, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nat Mater, 2009, 8(12):271-278.
- [25] Zeng Zhenxing, Li Kexin, Wei Kai, et al. Fabrication of porous  $g-C_3N_4$  and supported porous  $g-C_3N_4$  by a simple precursor pretreatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, (38):498-508.
- [26] Zhang Guigang, Zhang Jinshui, Zhang Mingwen, et al. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductor as visible light photocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(16):8083-8091.
- [27] Zou Xiaoxin, Li Guodong, Wang Yuning, et al. Direct conversion of urea into graphitic carbon nitride over mesoporous  $TiO_2$  spheres under mild condition[J]. Chemical Communications, 2010, 47(3):1066-1068.
- [28] 许智勇. 可见光响应催化剂的开发及其海水体系中光催化降解有机物过程[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.
- [29] Zhang Jinshui, Chen Xiufang, Kazuhiro Takanabe, et al. Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(17):441-444.
- [30] 时晓羽, 李会鹏, 赵华, 等. 高比表面积  $g-C_3N_4$  负载 Keggin 型 Cu 单晶取代杂多酸[J]. 石油化工, 2019, (1):9-14. ■

(上接第 202 页)

- [16] Yang S, Chen L, Wei W, et al. CoP nanoparticles encapsulated in three-dimensional N-doped porous carbon for efficient hydrogen evolution reaction in a broad pH range[J]. Applied Surface Science, 2019, 476:749-756.
- [17] Chen H, Jiang G H, Yu W J, et al. Electrospun carbon nanofibers coated with urchin-like  $ZnCo_2O_4$  nanosheets as a flexible electrode material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4:5958-5964.
- [18] Qie Q H, Li H, Guo H Z, et al. Template-free synthesis of amorphous double-shelled zinc-cobalt citrate hollow microspheres and their transformation to crystalline  $ZnCo_2O_4$  microspheres[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(12):5508-5517.
- [19] 王文峰, 秦山, 张荣荣, 等. 纳米八面体  $FeP@PC$  的制备及催化析氢性能[J]. 高等化学学报, 2019, 40(9):1979-1987.
- [20] Niu Z, Qiu C, Jiang J, Ai L. Hierarchical CoP-FeP branched heterostructures for highly efficient electrocatalytic water splitting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(2):2335-2342.
- [21] 玄翠娟, 王杰, 朱静, 等. 基于金属有机框架化合物纳米电催化剂的研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 33(1):149-164.
- [22] Tian J, Liu Q, Cheng N, et al. Self-Supported  $Cu_3P$  nanowire arrays as an integrated high-performance three-dimensional cathode for generating hydrogen from water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53:9577-9581. ■