

$g-C_3N_4$ 负载磷钨酸及其 光催化固氮性能的研究

张双双*, 田跃儒

(中海石油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452)

摘要:通过石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)负载磷钨酸(HPW)制备一系列催化剂 $xHg-C_3N_4$ 。并利用 FT-IR、XRD、SEM、UV-Vis、PL 光谱对催化剂进行表征。结果显示,负载磷钨酸(HPW)并未改变石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)的结构,且能有效降低光生电子空穴的复合几率及带隙能。通过光照下固氮反应对催化剂的反应活性进行考察。结果表明,当负载磷钨酸(HPW)质量分数为 1.5% 时达到最佳的催化活性,在 1 h 光照下产铵离子率为 6.7 mg/(L·h),是 $g-C_3N_4$ 的 20.9 倍。

关键词: $g-C_3N_4$; 磷钨酸负载; 光催化; 固氮反应

中图分类号: TQ63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0203-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.040

Preparation of $g-C_3N_4$ loaded phosphotungstic acid and its performance in photocatalytic nitrogen fixation

ZHANG Shuang-shuang*, TIAN Yue-ru

(CNOOC EnerTech-Drilling & Production Co., Ltd., Tianjin 300452, China)

Abstract: A series of $xHg-C_3N_4$ catalysts are prepared through loading phosphotungstic acid (HPW) by graphite-phase carbon nitride ($g-C_3N_4$), and characterized by means of FT-IR spectra, XRD, SEM, UV-Vis, PL spectra. The results show that the loading of phosphotungstic acid (HPW) does not change the structure of graphite-phase $g-C_3N_4$, and can effectively reduce the recombination probability of photogenerated electron holes and the band gap energy. The reaction activity of the catalysts is evaluated through catalyzing nitrogen fixation reaction under light. Results show that the catalyst has the optimal activity when the loading amount of phosphotungstate is 1.5%. The yield of ammonium ion over the optimal catalyst can reach 6.7 mg/(L·h) after 1 h of illumination, which is 20.9 times that over $g-C_3N_4$.

Key words: $g-C_3N_4$; phosphotungstic acid loading; photocatalytic; nitrogen fixation

氮是合成氨基酸的重要元素,也是生产生活中不可或缺的一类元素,固氮作用已经成为自然界继光合作用之后最重要的化学反应。氮气占空气总量的 78%,并且氮元素在自然界中含量巨大^[1]。但是自然界中的固氮作用主要依靠寄居在土壤中的细菌,人工固氮工艺主要依靠耗能高、原料昂贵的 Haber-Bosch 工艺^[2]。因此,寻找一种绿色清洁、满足绿色化学需求的固氮工艺来代替 Haber-Bosch 工艺就显得尤为重要。1977 年, Schrauzer 等^[3]首次发现 Fe 掺杂 TiO_2 粉末在光源照射下可以将氮气还原为氨。此后,通过光催化均相反应进行固氮便得到进一步发展。由于光催化固氮反应是一个在热力学上难以自发进行的反应,其 $N \equiv N$ 键能达到 941 kJ/mol,第 1 电离势为 15.58 eV,具有较高的稳定性,无法像固氮酶一样在常温常压下将 N_2 和 H_2O 转化为氨,因此光催化固氮反应的重点在于 N_2 分子的活化^[1]。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具有与石墨烯相似的二维层状结构,具有极强的热稳定性和化学稳定性^[4],原料廉价易得,制作工艺简便^[5],使得 $g-C_3N_4$ 成为优异的光化学半导体。研究表明, $g-C_3N_4$ 的氮空穴能够有效吸附氮气并活化 $N \equiv N$ 键,促进固氮反应的进行^[6-7]。但石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)的表面活性位较少、光生电子空穴易复合的特性严重限制其活性。磷钨酸(HPW)是由杂原子和多原子按一定结构通过氧原子配位桥联组成的一类结构新奇的含氧多元酸^[8],既有金属氧化物与配合物的特征,又兼具强酸性、强氧化性和独特的液相行为假象,在有机合成领域具有重要的应用^[9]。然而,磷钨酸易溶于水、丙酮等小分子有机溶剂的特性却严重限制了其应用^[10]。

笔者通过 $g-C_3N_4$ 负载 HPW 制备了 $xHg-C_3N_4$ 催化剂,并通过光催化固氮反应系统考察了不同 HPW 的负载量对光催化活性的影响。

收稿日期:2020-07-06;修回日期:2021-06-09

作者简介:张双双(1987-),女,硕士,工程师,研究方向为催化剂,通讯联系人,544706342@qq.com。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 $g-C_3N_4$ 的制备

将一定量的三聚氰胺在 550°C 下煅烧 4 h, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。待温度自然降至室温, 得到黄色固体, 即为块状石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$)^[11]。

1.1.2 HPW 负载 $g-C_3N_4$ 的制备

分别称取 HPW 0.374 2、0.778 5、1.213 6、1.681 0 g, 加入 10 g 三聚氰胺, 在 60°C 水浴搅拌混合 3 h, 之后搅拌至干。得到的固体粉末在 550°C 下煅烧 4 h, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[7]。得到黄色粉末, 即为不同 HPW 负载量的 $x\text{Hg}-C_3N_4$ ($x = 0.5\%$ 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0%)。

1.2 结构测定

利用 D8 Advance X 射线衍射仪 (德国布鲁克公司生产) 分析样品晶体结构^[12], 以 Cu 靶作为辐射电源; 利用 TP-FTIR 傅里叶红外光谱仪对样品进行测定; 利用日本日立公司生产的 SU8010 型发射扫描电镜检测粉末的晶体形貌; 利用 UV-550 型紫外-可见光谱仪 (日本 JASCA 公司生产) 进行 UV-Vis 测定^[13]; 利用 FP-6300 型荧光分光光度计 (日本分光公司生产) 进行荧光 (PL) 光谱分析, 激发光源为 Xe 灯。

1.3 活性评价

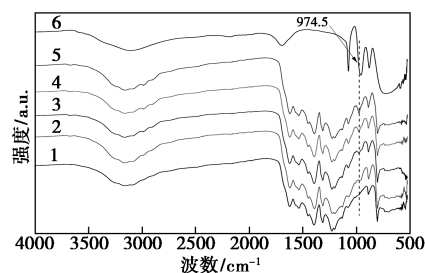
根据文献 [14] 中所述的方法, 以 500 W 氙灯 (配 420 nm 滤光片) 为可见光光源, 通过光催化固氮对催化剂进行活性评价。将 0.4 g 催化剂加入到 1 L 乙醇水溶液 (质量浓度为 0.8 g/L) 中, 暗光下搅拌 30 min。在搅拌条件下, 将溶液置于光源下照射, 同时鼓入空气 (30°C 、标准大气压), 每间隔 1 h 取样 1 次, 进行离心分离, 取上清液^[15-16], 通过紫外-可见分光光度计并用纳氏试剂法分析产物中铵离子的浓度 (JB 7478—87)^[1]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

$g-C_3N_4$ 、HPW 和 $x\text{Hg}-C_3N_4$ ($x = 0.5\%$ 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0%) 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。

由图 1 中可以看出, $g-C_3N_4$ 的红外光谱中吸收峰主要集中在 3 个区域: 808 、 $1\ 000\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 000\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ^[16]。其中, $808\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应的是三嗪环的伸缩振动; $1\ 000\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应的是芳香烃中 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩

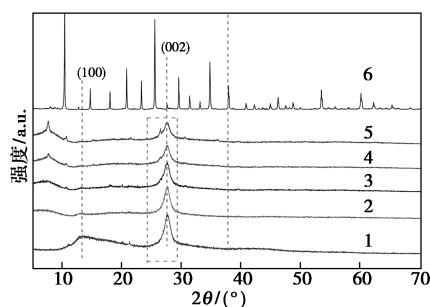


1— $g-C_3N_4$; 2—0.5% $\text{Hg}-C_3N_4$; 3—1.0% $\text{Hg}-C_3N_4$;
4—1.5% $\text{Hg}-C_3N_4$; 5—2% $\text{Hg}-C_3N_4$; 6—HPW

图 1 $g-C_3N_4$ 、HPW 和 $x\text{Hg}-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图
振动^[17]; $3\ 000\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收特征峰对应的是 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}$ 基的伸缩振动。负载 HPW 后, $x\text{Hg}-C_3N_4$ 催化剂在 $980\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 出现吸收特征峰, 分别对应于 $\text{P}-\text{O}$ 键和 $\text{W}-\text{O}_d$ 键的伸缩振动^[18], 且相对 HPW 出现位移。表明磷钨酸 (HPW) 与 $-\text{NH}_2$ 反应, 并以化学键的形式与石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 连接在一起。

2.2 XRD 分析

$g-C_3N_4$ 、HPW 和 $x\text{Hg}-C_3N_4$ ($x = 0.5\%$ 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0%) 的 XRD 谱图如图 2 所示。



1— $g-C_3N_4$; 2—0.5% $\text{Hg}-C_3N_4$; 3—1.0% $\text{Hg}-C_3N_4$;
4—1.5% $\text{Hg}-C_3N_4$; 5—2% $\text{Hg}-C_3N_4$; 6—HPW

图 2 $g-C_3N_4$ 、HPW 和 $x\text{Hg}-C_3N_4$ XRD 谱图

由图 2 中可以看出, $x\text{Hg}-C_3N_4$ 的特征峰与 $g-C_3N_4$ 相同, 表明 HPW 的负载并没有改变 $g-C_3N_4$ 的结构。在 27.5° 处的强的特征峰为芳香物的层间堆积特征峰, 对应的是 (002) 晶面。在 13.2° 处的特征衍射峰对应的是 (100) 晶面, 是平面内三均三嗪结构对应的氮孔间距^[7, 19-20]。相对于 $g-C_3N_4$, $x\text{Hg}-C_3N_4$ 的峰强度明显降低且逐渐宽化, 这是由于 HPW 与 melon 类物质中的氨基反应使 melon 类物质含量降低。且在 $2\theta < 10^\circ$ 的范围内出现了 HPW 的特征峰^[21-22], 表明 HPW 与载体之间通过化学键的方式进行连接, 而非简单的机械混合。

2.3 SEM 分析

通过扫描电镜对催化剂的晶体形貌进行考察,

结果如图3所示。

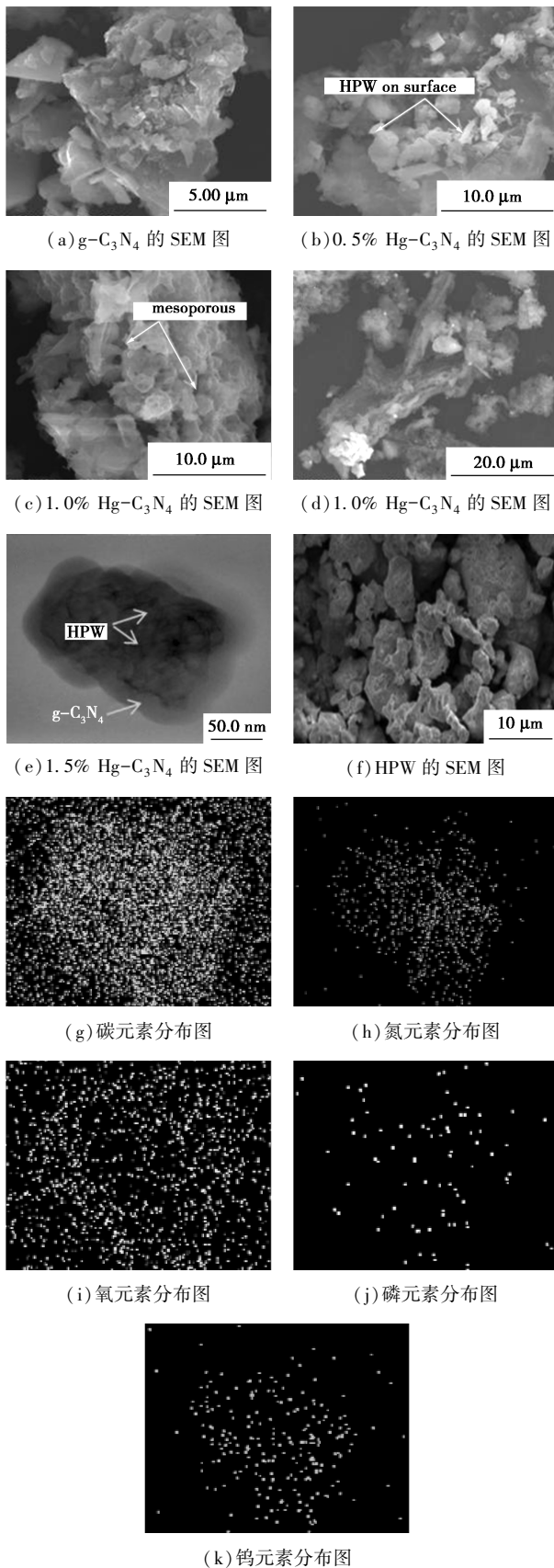
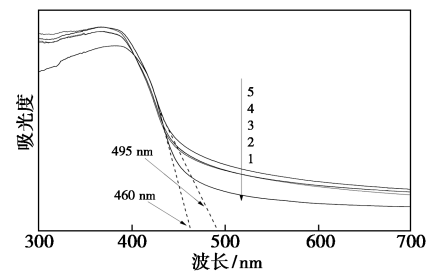


图3 通过扫描电镜对催化剂的晶体形貌进行考察

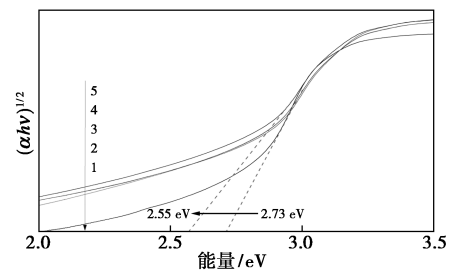
由图3中可以看出, $g-C_3N_4$ 表现出致密的块状堆积, 与文献[23]中报导的一致。对于 1.5% $Hg-C_3N_4$ 催化剂, HPW 已经均匀地负载在载体的表面, 此结果与 XRD、mapping 的表征结果一致。

2.4 UV-Vis 分析

催化剂的 UV-Vis 谱图以及带隙能谱图如图4所示。由图4(a)中可以看出, CN 的光吸收范围位于 200~465 nm 之间, 光激发产生的光电子从 N 2p 形成的价带 (VB) 迁移至 C 2p 形成的导带 (CB), 从而展现出典型的半导体吸收^[24-25]。 $g-C_3N_4$ 的吸收波长阈值 $\lambda_g = 460$ nm, 与文献[26-27]中的报道相一致。在 HPW 负载后, 催化剂在可见光区的吸收明显提高, 且表现出明显的吸收边界红移现象。根据 Kubelka-Munk 方程计算催化剂的禁带宽度^[28], 结果如图4(b)所示。由图4(b)中可以看出, $g-C_3N_4$ 的禁带宽度为 2.73 eV, 与 Zhang 等^[29]实验结果相近。0.5% $Hg-C_3N_4$ 、1% $Hg-C_3N_4$ 、1.5% $Hg-C_3N_4$ 、2% $Hg-C_3N_4$ 的禁带宽度 E_g 分别为 2.67、2.61、2.55、2.58 eV。结果表明, 磷钨酸的负载能够有效提高可见光的利用率, 降低了带隙能。



(a) UV-Vis 衍射图谱



(b) $g-C_3N_4$ 和 CN-x 的带隙能谱图

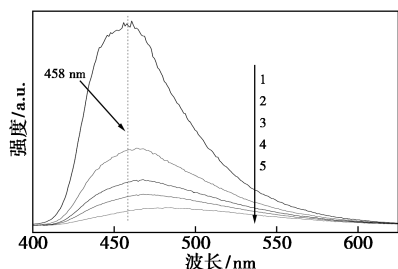
1— $g-C_3N_4$; 2—0.5% $Hg-C_3N_4$; 3—1.0% $Hg-C_3N_4$;
4—2% $Hg-C_3N_4$; 5—1.5% $Hg-C_3N_4$

图4 催化剂的 UV-Vis 谱图以及带隙能谱图

2.5 PL 分析

光生电子空穴的有效分离能够保障充足的光生电子用于还原氮气分子^[30]。 $g-C_3N_4$ 以及 $xHg-C_3N_4$ 的 PL 荧光发射光谱如图5所示, 激发光源波长为 360 nm。由图5中可以看出, $g-C_3N_4$ 在

458 nm 处具有很强的光谱峰,与 UV-Vis 谱图中 $g-C_3N_4$ 的吸收阈值 460 nm 结果一致。 $xHg-C_3N_4$ 催化剂荧光发射峰明显降低,且表现出明显的荧光猝灭现象,当负载量为 1.5% 时,表现出最佳的表征结果。而随着负载量的增加,荧光发射峰强度反而增加,这主要是由于负载量过高,会在载体表面形成电子空穴的复合中心。因此,适宜的 HPW 的负载能够有效促进光生-电子空穴的分离。

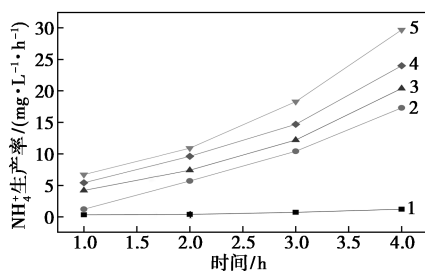


1— $g-C_3N_4$; 2—0.5% $Hg-C_3N_4$; 3—1.0% $Hg-C_3N_4$;
4—2% $Hg-C_3N_4$; 5—1.5% $Hg-C_3N_4$

图 5 $g-C_3N_4$ 和 $xHg-C_3N_4$ 催化剂的 PL 发射谱图

3 催化剂的性能评价

在 500 W 氙灯照射下,通过光催化固氮对催化剂的活性进行考察^[7],结果如图 6 所示。在进行光照之前进行对比实验:①在暗光下进行固氮反应实验;②在无催化剂条件下进行实验。在这 2 种情况下均未检测到铵离子,表明固氮反应是光照以及催化剂共同作用的结果。



1— $g-C_3N_4$; 2—0.5% $Hg-C_3N_4$; 3—1.0% $Hg-C_3N_4$;
4—2% $Hg-C_3N_4$; 5—1.5% $Hg-C_3N_4$

图 6 催化剂产铵离子性能评价

由图 6 可以看出,经过 1 h 的反应, $g-C_3N_4$ 的铵离子产率只有 $0.32 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。负载磷钨酸后,催化剂的反应活性明显提高,0.5% $Hg-C_3N_4$ 、1% $Hg-C_3N_4$ 、1.5% $Hg-C_3N_4$ 、2% $Hg-C_3N_4$ 催化剂经 1 h 反应后铵离子产率分别为 1.2、4.2、6.7、5.4 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,分别为 $g-C_3N_4$ 的 3.7、13.13、20.9、

16.9 倍。其中 1.5% $Hg-C_3N_4$ 表现出最佳活性,而负载量的持续增加反而使活性降低。这主要是由于 HPW 的负载能够显著提高 $g-C_3N_4$ 的反应活性,增加活性位点,而负载量过高会形成光生-电子空穴的复合中心,降低反应活性。表征结果与实验结论一致。

4 光催化固氮反应机理

通过负载磷钨酸(HPW)制备了复合型催化剂, N_2 在催化剂表面还原为氨气的反应机理如图 7 所示。 $N_2(N\equiv N)$ 分子在催化剂表面首先得到 1 个电子和 1 个质子,得到中间产物 $HN=NH$,而后再得到 1 个电子和 1 个质子,得到中间产物 H_2N-NH_2 ,最终使得 $N\equiv N$ 键完全断裂而形成 NH_3 。而在 HPW 存在下,HPW 与 $g-C_3N_4$ 之间形成了 Z 型光催化体系,有效地促进了光生电子空穴的分离,使得光生电子快速迁移至吸附在催化剂表面的 N_2 分子,促进了反应的进行。

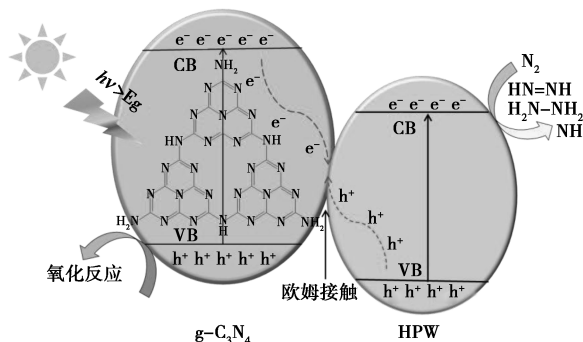


图 7 N_2 在催化剂表面还原为氨气的反应机理

5 结论

(1) 通过 $g-C_3N_4$ 负载磷钨酸(HPW)制备了一系列的催化剂 $xHg-C_3N_4$,在增加 $g-C_3N_4$ 表面活性位的同时又可有效的将负载磷钨酸(HPW)进行固载,促进了负载磷钨酸(HPW)选择性及反应活性。

(2) 磷钨酸(HPW)的负载能够降低 $g-C_3N_4$ 带隙能、光生-电子空穴复合几率,加强光源吸收利用率。但负载磷钨酸(HPW)的量过高会形成光生-电子空穴的复合中心,致选择性及反应活性降低。

(3) 磷钨酸(HPW)的负载可强化催化剂反应活性。负载量为 1.5% 时催化活性最好,是 $g-C_3N_4$ 的 20.9 倍,与表征结果相一致。

参考文献

[1] 曲晓钰,胡绍争,李萍,等.镍掺杂石墨相氮化碳的熔盐辅助微波法制备及光催化固氮性能研究[J].高等学校化学学报,

- 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] 金瑞瑞, 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. ■