



Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料的制备及其光还原 CO₂ 性能研究

摘要

通过水热法合成 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 三元复合材料 (CNZ), 并通过光还原 CO₂ 性能测试来评价其催化性能. 采用 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-vis、EIS、PL 等表征手段对所有复合比例样品的形貌、晶体结构、表面元素化学态、能带结构和光电性能进行分析, 结果表明, 通过晶面工程成功构建了界面紧密接触的异质结结构, 同时, Ni₂P 和 g-C₃N₄ 的引入可有效改善复合材料的能带结构, 缩短电荷传输距离并有效抑制光生载流子的复合率. 因此, 相较于 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料 (CZ), 三元 CNZ 复合材料呈现出更高的催化性能, 其中, CNZ5 (Ni₂P:g-C₃N₄:ZnIn₂S₄ = 1:5:7) 具有最佳的光催化还原 CO₂ 活性, 其甲烷、甲醇和甲酸的产率分别达到 114.72、17.38 和 20.15 μmol · h⁻¹ · g⁻¹. 此外, 采用 in-situ DRIFTS 测试推导出光还原 CO₂ 机理, 反应过程中的还原中间体为 HCO₃⁻ 与 HCOOH.

关键词

CO₂ 还原; 光催化; 异质结

中图分类号 TB333

文献标志码 A

收稿日期 2023-03-01

资助项目 国家自然科学基金(51808296)

作者简介

王一, 女, 硕士生, 研究方向为环境材料. wangyi9058@163.com

蔡炜 (通信作者), 男, 博士, 副教授, 研究方向为大气污染控制、环境材料. caiwei_19880105@163.com

1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院/大气环境与装备技术协同创新中心/江苏省大气环境监测与污染控制重点实验室, 南京, 210044

0 引言

二氧化碳 (CO₂) 作为主要的温室气体, 是导致全球气候变暖的根本原因, 因此, 处理与处置 CO₂ 以减少环境对人类社会带来的危害成为当务之急. 目前, 处置 CO₂ 的主要措施分为两类: 捕集后封存^[1] 与捕集后利用^[2]. 传统的封存技术^[3] 虽能减少大气中的 CO₂ 浓度, 但存储容量有限且操作流程复杂^[4], 无法从可持续发展的角度解决该问题. 捕集后利用则是将 CO₂ 作为原料直接还原为高附加值的碳氢燃料^[5-6], 既能缓解 CO₂ 过度排放带来的环境问题, 又能有效解决能源紧缺危机^[7-8]. CO₂ 资源化利用技术主要有: 催化加氢^[9]、电化学还原^[10] 以及光催化还原^[11] 等. 与其他技术相比, 光催化还原技术直接利用太阳光不仅耗能低、反应条件温和、操作简便且无二次污染, 因而成为 CO₂ 处置技术领域的研究重点. 迄今为止, 常用于光催化还原 CO₂ 体系的催化剂主要包括三类: 金属化合物催化剂、多元金属化合物催化剂和非金属化合物催化剂, 其中, Ni₂P 作为一种导电性良好、化学稳定性强并且催化性能优异的过渡金属磷化物, 是代替贵金属催化剂的理想选择, 因而在光电催化领域被广泛应用^[12-13]. 但是, 由于电子-空穴对复合率高, 光谱吸收范围窄等缺点制约了单一 Ni₂P 在光催化方向的发展. 大量研究表明, 构建异质结构有利于分离光生载流子, 能够有效改进光催化还原 CO₂ 活性, 因此, 制备一种高效的 Ni₂P 基异质结复合催化剂, 对于光催化还原 CO₂ 技术的实际应用具有重大意义. 目前已有多种半导体催化剂被应用于与 Ni₂P 复合, 如: TiO₂^[14]、CdS^[15]、ZnIn₂S₄^[16] 等. ZnIn₂S₄ 是一种重要的三元硫系光催化材料, 它具有合适的禁带宽度 (2.10~2.80 eV) 和化学稳定性等特点^[17-18], 同时, 由于 ZnIn₂S₄ 的三维层状结构暴露使其出现更多的活性位点, 十分有利于与其他反应物相互作用^[19]. 基于多组分界面间的电子耦合作用构建三元异质结构, 可以克服单一催化剂自身缺陷, 有效提高光还原 CO₂ 性能, 因此选择具有较高热稳定性和化学稳定性、独特电子结构^[20] 以及二维形貌的石墨相氮化碳 (g-C₃N₄), 与 Ni₂P 和 ZnIn₂S₄ 进行复合, 可以提高催化剂的光还原 CO₂ 性能.

本文利用水热法制备 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料, 应用于光

催化还原 CO_2 性能测试, 确定最佳催化活性的复合比例并探究其催化活性提高的原因. 同时, 还深入剖析了复合催化剂的光还原 CO_2 作用机理.

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂: 氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、脲 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化锌 (ZnCl_2)、氯化铟 (InCl_3)、硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、乙二醇 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 购买自国药集团化学试剂有限公司.

仪器: X 射线衍射仪 (XRD, XD-3)、扫描电子显微镜 (SEM, FEI250F)、透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2100)、光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250)、固体紫外漫反射光谱 (UV-vis DRS, UV-2550)、电化学测试 (EIS/MS/PC, CHI-760B)、光致发光测试 (PL, FL3-TCSP)、原位傅里叶漫反射红外 (in-situ DRIFTS, Nicolet).

1.2 催化剂的制备

1) Ni_2P 的制备: 首先将 1.5 g 氯化镍和 0.5 g 脲溶解在 60 mL H_2O 中搅拌 30 min, 将得到的混合溶液转移至高压反应釜中. 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h, 待容器自然冷却至室温, 依次用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤并离心, 得到的浅绿色沉淀在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h 后得到前驱体. 将 0.2 g 前驱体和 2 g 次磷酸钠用玛瑙研钵充分研磨后放入管式炉中, 通入 N_2 30 min 置换气体, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 30 min, 再以相同升温速率升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 后煅烧 2 h. 待反应冷却至室温, 再用蒸馏水和无水乙醇洗涤并离心, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 得到的黑色粉末即为 Ni_2P 材料.

2) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备: 称取 20 g 脲置于有盖的瓷坩埚中, 利用马弗炉设定升温程序, 以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧 5 h, 待反应结束自然降温至室温后, 再次以相同升温速率将温度升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 二次煅烧 3 h, 待再次反应结束自然降温至室温后, 对所获得的浅黄色粉末多次用无水乙醇和蒸馏水反复离心洗涤, 并于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 得到的浅黄色粉末即为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料的合成: 由于之前的实验已探究出 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料光还原 CO_2 最佳性能材料 (NZ7) 复合摩尔比为 $\text{Ni}_2\text{P}:\text{ZnIn}_2\text{S}_4 = 1:7$, 故本实验直接利用该复合比例. 称取

20.3 mg 制备好的 Ni_2P 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 0.26 g 氯化锌、0.42 g 氯化铟和 0.29 g 硫代乙酰胺溶于 20 mL 乙二醇和 40 mL 盐酸 (0.02 mM) 中, 然后将混合溶液搅拌均匀并转移至高压反应釜中. 以 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h. 待容器自然冷却至室温, 依次用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤并离心, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下过夜烘干即得到最终样品. 其中, 通过控制 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的负载量, 分别为 0.035、0.087 和 0.175 g 得到一组 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合光催化剂, 分别命名为 CNZ2、CNZ5、CNZ10. 为了进行对比实验, 还制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料, 其制备过程与 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料的制备过程一致, 仅未引入 Ni_2P , 得到系列 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料, 分别命名为 CZ2、CZ5、CZ10.

1.3 光还原 CO_2 性能测试

首先称取 50 mg 催化剂与 15 mL H_2O 置于高压催化反应釜内, 再对光化学反应器进行 CO_2 置换处理, 最后通入 CO_2 直至 0.6 MPa. 反应测试条件设置为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、400 r/min, 先暗处理 30 min 后打开光源为 300 W 的氙灯, 光照 6 h 后将反应器内产物通入气相色谱仪, 通过配备的 KB-WAX 色谱柱的火焰离子检测器 (FID) 分析产物中 CH_4 、 CH_3OH 或其他 C_1 、 C_2 还原产物的生成量, 以最终还原产物的产率为标准来评估催化剂的光催化效率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶型结构

如图 1 所示, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的峰位置与文献 [21] 结果吻合较好, 其主峰分别为 12.9° 与 27.5° , 对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (1 0 0) 与 (0 0 2) 晶面, 且各比例的 CN 复合材料 XRD 谱图中均显示出两种单一材料的衍射峰. 将 Ni_2P 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 ZnIn_2S_4 复合后, 观察到各比例的复合材料均有三种材料的衍射峰, 但所有 CNZ 复合材料在 27.7° 处所对应 (1 0 2) 晶面的特征峰减弱, 而观察到在 26.9° 处对应 (1 0 1) 晶面的衍射峰明显加强. 通过密度泛函理论计算结果可知, (1 0 1) 晶面的表面能 (E_{surf}) 明显低于 (1 0 2) 晶面的 E_{surf} , 证明引入 Ni_2P 可以促使系统更加稳定, 进一步证实了通过晶面改变构建了紧密接触的异质结构, 结果如表 1 所示. 而在 CZ 复合材料的 XRD 图中 ZnIn_2S_4 的暴露晶面并未发生改变, 表明是磷化物的引入改变了 ZnIn_2S_4 的暴露晶面, 且成功制备出了 CNZ 复合材料, 三者间形成了紧密接触. 此外, 在制备过程

中,由于 Ni₂P 引入量较小,其衍射峰在复合材料中也较小,当 g-C₃N₄ 加入量不断增加时,g-C₃N₄ 对应的衍射峰强度也随之增加,当其加入量较少时,XRD 中未观察到 g-C₃N₄ 对应的衍射峰.

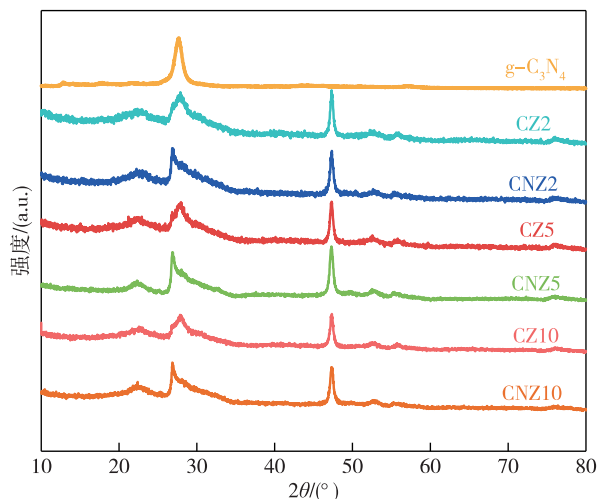


图 1 纯 g-C₃N₄、CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD images of pure g-C₃N₄, CZ composites and CNZ composites

表 1 ZnIn₂S₄ 的晶面表面能

Table 1 The calculated surface energy of (1 0 1) and (1 0 2) planes of ZnIn₂S₄

晶面	E_{slab}/eV	E_{bulk}/eV	$E_{surf}/(\text{eV}/\text{Å}^2)$
(1 0 1)	-154.58	-53.41	0.028
(1 0 2)	-151.07	-53.41	0.045

注: E_{slab} :表面总能量(eV); E_{bulk} :体相中单个原子能量(eV); $E_{surf}=(E_{slab}-N \times E_{bulk})/2A$,式中, N 为表面单胞原子个数, A 表示表面积.

2.2 催化剂的形貌分析和孔结构分析

如图 2a 所示,纯 g-C₃N₄ 呈聚集的二维薄片状,纯 Ni₂P 与纯 ZnIn₂S₄ 分别呈纳米颗粒及花球状形貌特征,所有 CNZ 复合材料的形貌均为纳米颗粒状的 Ni₂P 与薄片状的 g-C₃N₄ 分布在花球状形貌的 ZnIn₂S₄ 夹层及表面,表明三者存在预期的复合.得益于二维的 g-C₃N₄ 与纳米颗粒状的 Ni₂P 包裹在三维的 ZnIn₂S₄ 表面的形貌特征,使得电荷传递距离缩短而能有效抑制光腐蚀现象^[22].随着 g-C₃N₄ 添加量的增加,薄片形貌在复合物中的嵌入现象也更明显,这与 XRD 结果一致.同时,CZ5 的 SEM 图中仅观察到花球状 ZnIn₂S₄,及其表面与夹层中的薄片状 g-C₃N₄,表明 CNZ 复合材料 SEM 谱图中的纳米颗粒为 Ni₂P.

如图 2b 所示,CNZ5 的 EDS mapping 谱图进一

步证实 g-C₃N₄、Ni₂P 与 ZnIn₂S₄ 分别为薄片状、纳米颗粒状和花球状形貌.此外,在 ZnIn₂S₄ 花球状表面上明显观察到 C、N、Ni、P 元素,表明在原位生成条件下 g-C₃N₄、Ni₂P 与 ZnIn₂S₄ 之间形成了紧密的界面接触.在 CZ5 的 EDS 谱图中,观察到 g-C₃N₄ 与 ZnIn₂S₄ 的形貌,且在 ZnIn₂S₄ 的花球状结构中观察到 C、N 元素.

如图 2c 所示,通过 TEM 和 HR-TEM 观察到较小尺度下纯 g-C₃N₄、CZ5 和 CNZ5 复合材料的形貌,可以从 CNZ5 复合材料中观察到二维片状 g-C₃N₄、纳米颗粒状 Ni₂P 与花球状 ZnIn₂S₄,与 SEM 结果一致.在 CNZ5 复合材料的 HR-TEM 与 SAED 图中观察到 Ni₂P 相的晶格间距为 0.223 nm 对应(1 1 1)晶面,g-C₃N₄ 相的晶格间距为 0.320 nm 对应(0 0 2)晶面,以及 ZnIn₂S₄ 相的晶格间距为 0.320 nm 对应(1 0 2)晶面与 0.331 nm 对应的(1 0 1),然而在 CZ5 复合材料中仅观察到 g-C₃N₄ 相的晶格间距为 0.320 nm 对应(0 0 2)晶面,以及 ZnIn₂S₄ 相的晶格间距为 0.320 nm 对应(1 0 2)晶面,证实引入 Ni₂P 后致使 ZnIn₂S₄ 暴露晶面改变,这一现象与 XRD 结果相吻合,表明 CNZ5 复合材料的三种材料界面间形成紧密接触,有助于电荷在不同组分间的快速转移,从而有利于提高光催化活性.

通过 BET 比表面积测试得到 NZ7 及所有 CNZ 复合材料的表面积(S_{BET}),结果如表 2 所示,其中,CNZ10 复合材料呈现出最大的比表面积,这是由于该复合材料中二维材料 g-C₃N₄ 的引入量最大所导致的.然而,当结合活性测试结果可以发现,该催化剂并未展示出最佳的光催化性能,表明 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料的光催化性能与比表面积之间没有明显的关联性.

2.3 催化剂的表面元素化学态

如图 3 所示,从 CNZ5 复合材料的 XPS 全光谱中,观察到所有相应的元素,其结果与 XRD 的一致,表明成功合成 CNZ 复合材料.根据 C 1s 光谱,在纯 g-C₃N₄、CNZ5 与 CZ5 复合材料中出现了两个碳峰,其中位于 284.6 eV 的峰对应于 g-C₃N₄ 中的 C—C,而位于 288.1 eV 的峰对应于 g-C₃N₄ 中的 N—C=N.从 N 1s 光谱中,可以观察到纯 g-C₃N₄、CNZ5 与 CZ5 复合材料均有三个峰,其中结合能位于 399.1 eV 的峰对应于 g-C₃N₄ 中的 C—N=C,位于 399.8 eV 的峰对应于 g-C₃N₄ 中的 N—(C)₃,位于 401.6 eV 的峰对应于 g-C₃N₄ 中的 N—H^[23].在 CNZ5 复合材料的

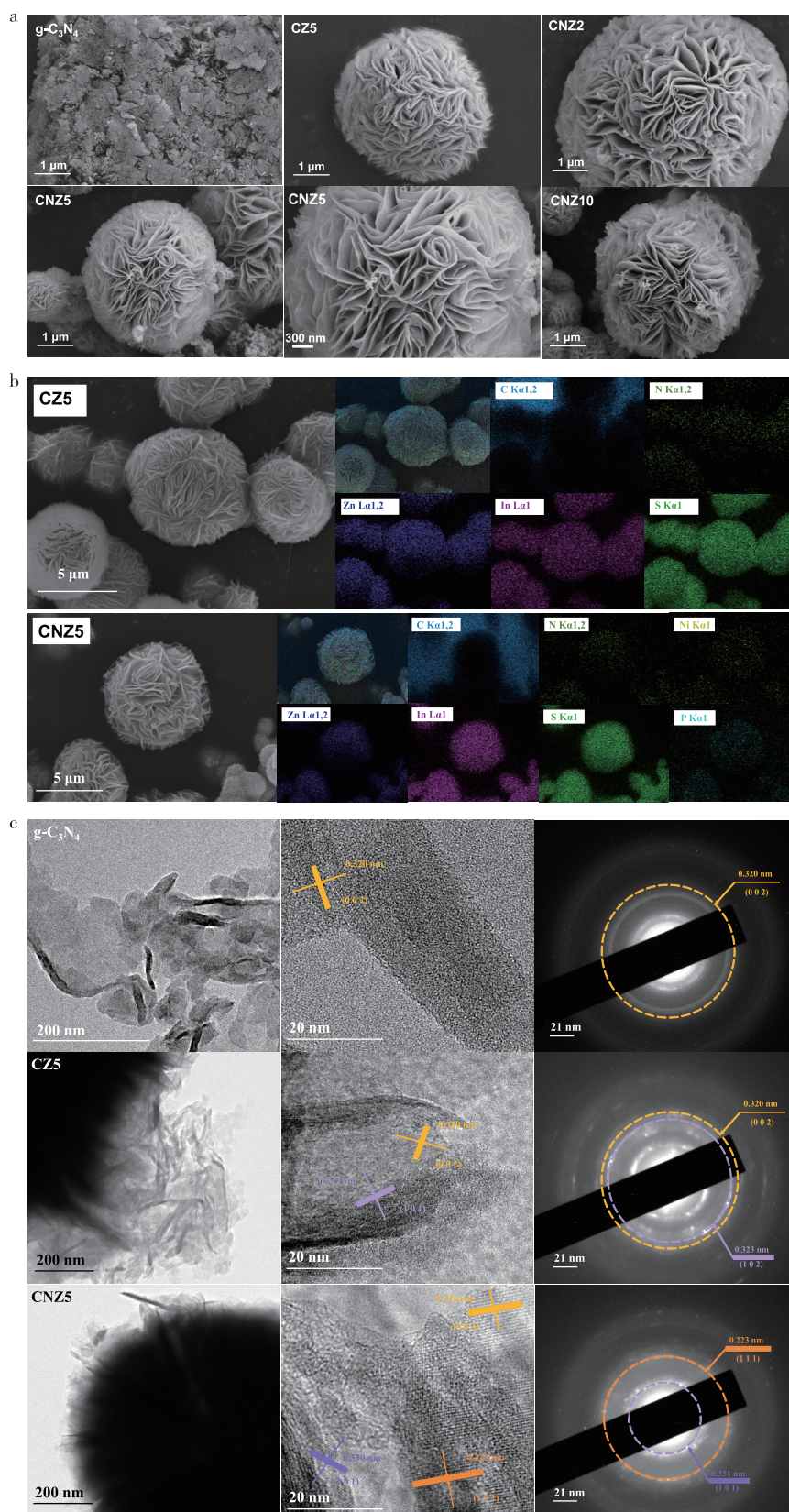
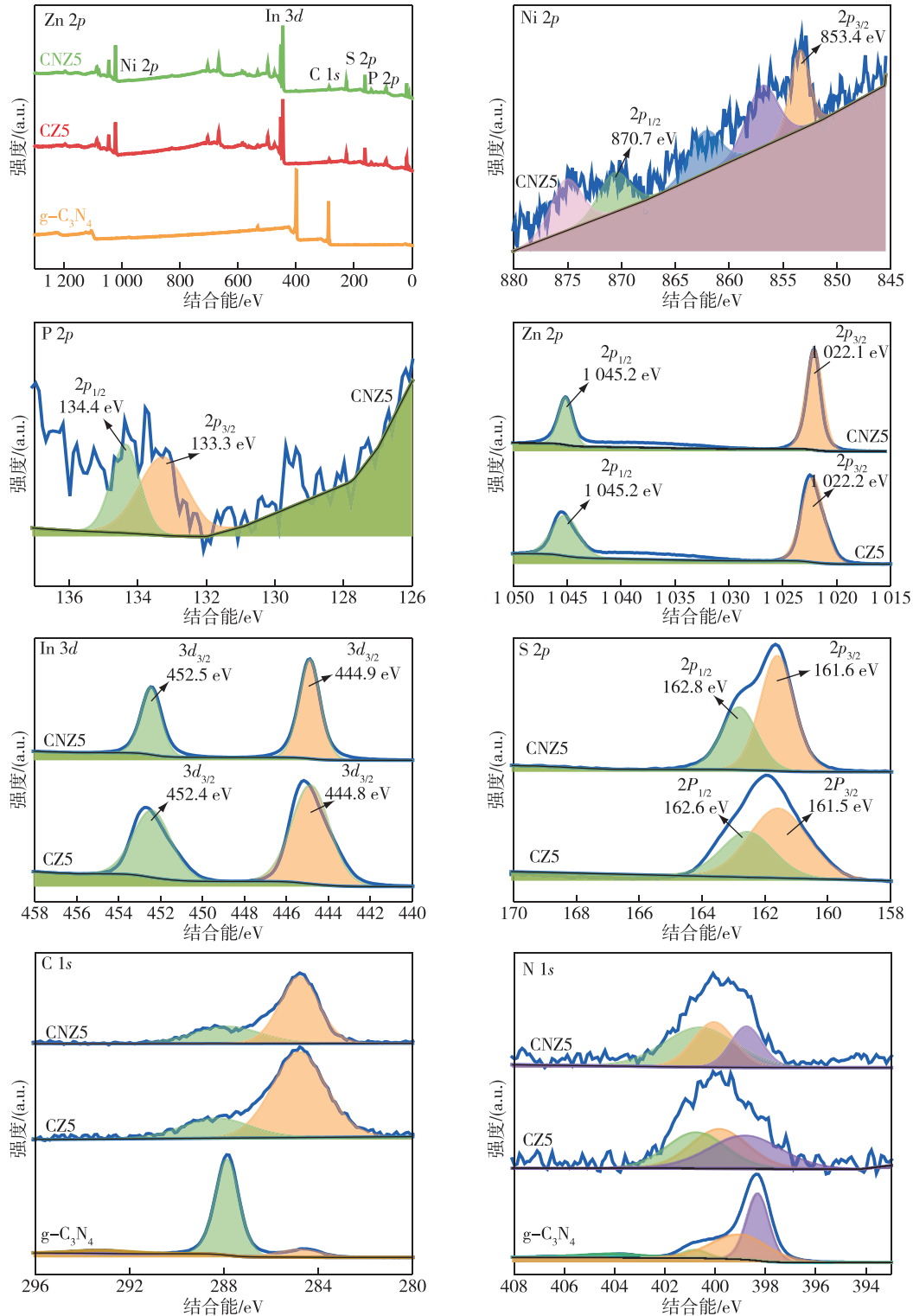


图2 纯 $g-C_3N_4$ 、CZ5 复合材料及 CNZ 复合材料的 (a) SEM 图、
(b) EDS mapping 图和 (c) TEM、HR-TEM、SAED 图

Fig. 2 (a) SEM images, (b) EDS mapping images, and (c) TEM, HR-TEM, SAED images of pure $g-C_3N_4$, CZ5 composites and CNZ composites

表 2 NZ7、CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的表面积和 O₂ 产率Table 2 Surface areas of and O₂ yields over NZ7, CZ composites and CNZ composites

指标	NZ7	CZ2	CNZ2	CZ5	CNZ5	CZ10	CNZ10
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	40.30		34.81		31.06		46.08
$Y_{\text{O}_2}/(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	158.17	84.35	183.23	88.85	265.60	78.30	179.91

图 3 纯 g-C₃N₄、CZ5 复合材料及 CNZ5 复合材料的 XPS 谱图Fig. 3 XPS images of pure g-C₃N₄, CZ5 composites and CNZ5 composites

XPS 谱图中, Ni 2p 光谱有两个主峰, 其中位于 853.1 eV 和 853.5 eV 的峰属于 Ni 2p_{3/2} 轨道, 位于 874.5 eV 和 871.4 eV 的峰属于 Ni 2p_{1/2} 轨道^[24]. 对于 P 2p 光谱, 133 eV 和 134 eV 附近的峰分别归属于 P 2p_{3/2} 轨道和 P 2p_{1/2} 轨道^[25]. 在 CNZ5 与 CZ5 复合材料的 Zn 2p、In 3d 和 S 2p 光谱中均出现复合典型的 ZnIn₂S₄ 电结构的峰^[16,26]. 在 Zn 2p 谱中, 1 022 eV 和 1 045 eV 附近的峰分别对应于 Zn 2p_{3/2} 轨道和 Zn 2p_{1/2} 轨道^[26]. In 3d 光谱中, 以 445 eV 和 452 eV 为中心的峰分别对应于 In 3d_{5/2} 轨道和 In 3d_{3/2} 轨道^[27]. 对于 S 2p 谱, 在 161 eV 和 162 eV 附近的两个拟合峰分别对应于 S 2p_{3/2} 轨道和 S 2p_{1/2} 轨道^[28]. 由于原位制备过程中 g-C₃N₄ 与 Ni₂P 引入量较低 CNZ5 复合光催化剂的 C 1s、N 1s、Ni 2p 与 P 2p 光谱与 Zn 3s、In 3d 和 S 2p 光谱相比明显减弱, 该结果与 XRD 一致. 与单一催化剂相比, Zn 2p、In 3d 和 S 2p 光谱上的峰均向低束缚能方向移动, C 1s、N 1s、Ni 2p 和 P 2p 光谱上的主峰向高束缚能方向移动. 结果表明, Ni₂P 与 ZnIn₂S₄ 之间存在电子相互作用, 进一步证明了 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 三元异质结构的构建.

2.4 催化剂的光还原 CO₂ 性能

以光催化还原 CO₂ 产物产率为标准定量分析所有光催化剂的催化性能. 如图 4a 所示, 光照 6 h 后, 纯 g-C₃N₄、CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的产物均为 CH₄、CH₃OH 和 HCOOH. 所有催化剂中 CH₄ 的产率 (Y_{CH₄}) 均高于 CH₃OH 和 HCOOH 的产率 (Y_{CH₃OH}、Y_{HCOOH}), 表明 CH₄ 是 CO₂ 光还原过程中的主要产物. 此外, g-C₃N₄ 的引入明显提高了光催化剂的光还

原效率, 三种产物的产率均明显增加, 表明 g-C₃N₄、Ni₂P 与 ZnIn₂S₄ 三者之间的紧密接触增强了 CO₂ 的光还原性能. 所有催化剂的 Y_{HCOOH} 基本保持不变, 而 Y_{CH₄} 和 Y_{CH₃OH} 则随着 g-C₃N₄ 引入量的增加而增加, 其中以 CNZ5 样品的产率最高, 其 CH₄、CH₃OH 和 HCOOH 三种产物的产率分别为 114.72、17.38 和 20.15 μmol·h⁻¹·g⁻¹. 然而当 g-C₃N₄ 的引入量进一步增加时, 光还原性能反而下降, 可能是由于过多二维片状的 g-C₃N₄ 覆盖在 ZnIn₂S₄ 表面导致暴露的活性位点减少, 从而使催化剂的催化活性受到抑制. 此外, 根据化学方程式平衡, 所有复合材料产物均有 O₂ 产生, 其 O₂ 产率 (Y_{O₂}) 如表 2 所示, 结果表明 Y_{O₂} 与 Y_{CH₄}、Y_{CH₃OH}、Y_{HCOOH} 变化趋势一致.

产物的选择性 (S_{CH₄}、S_{CH₃OH}、S_{HCOOH}) 按文献 [22] 公式计算. 此外, CH₃OH 与 HCOOH 均为液相, CH₄ 作为唯一的气相产物易于分离. 如图 4b 所示, 所有光催化剂的 S_{CH₄} 都最高, 且相较于 CZ 复合材料, 所有对应比例 CNZ 复合材料的 S_{CH₄} 都明显提高, 其中光催化性能最佳的 CNZ5 催化剂的 S_{CH₄} 由 67.18% 上升至 75.35%, 这说明引入金属特性的 Ni₂P 促进了光还原 CO₂ 过程中大量电子转移.

2.5 催化剂的带隙结构

能带结构直接决定了光催化剂的氧化还原能力^[22]. 基于 Tauc Plot 公式^[29] 对 UV-vis DRS 光谱图 (图 5a) 转换可得纯 g-C₃N₄、CNZ5 与 CZ5 复合光催化剂的禁带宽度 (E_g), 分别为 2.93、2.69 与 2.71 eV. 另外, 结合文献报道^[29] 和此处的 Tauc 图可知, 纯 g-C₃N₄、CNZ5 与 CZ5 复合光催化剂均为直接跃迁半导体. 利用 VB-XPS 技术 (图 5b) 得到纯 g-C₃N₄、

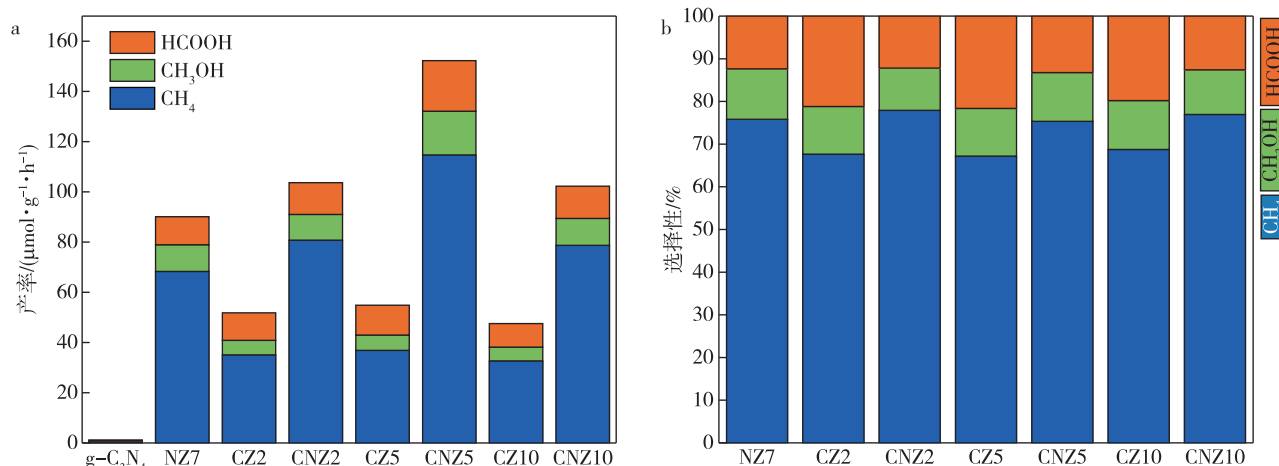


图 4 纯 g-C₃N₄、CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的 (a) 光催化还原 CO₂ 性能和 (b) 产物选择性

Fig. 4 (a) CO₂ photoreduction performance and (b) product selectivity of pure g-C₃N₄, CZ composites and CNZ composites

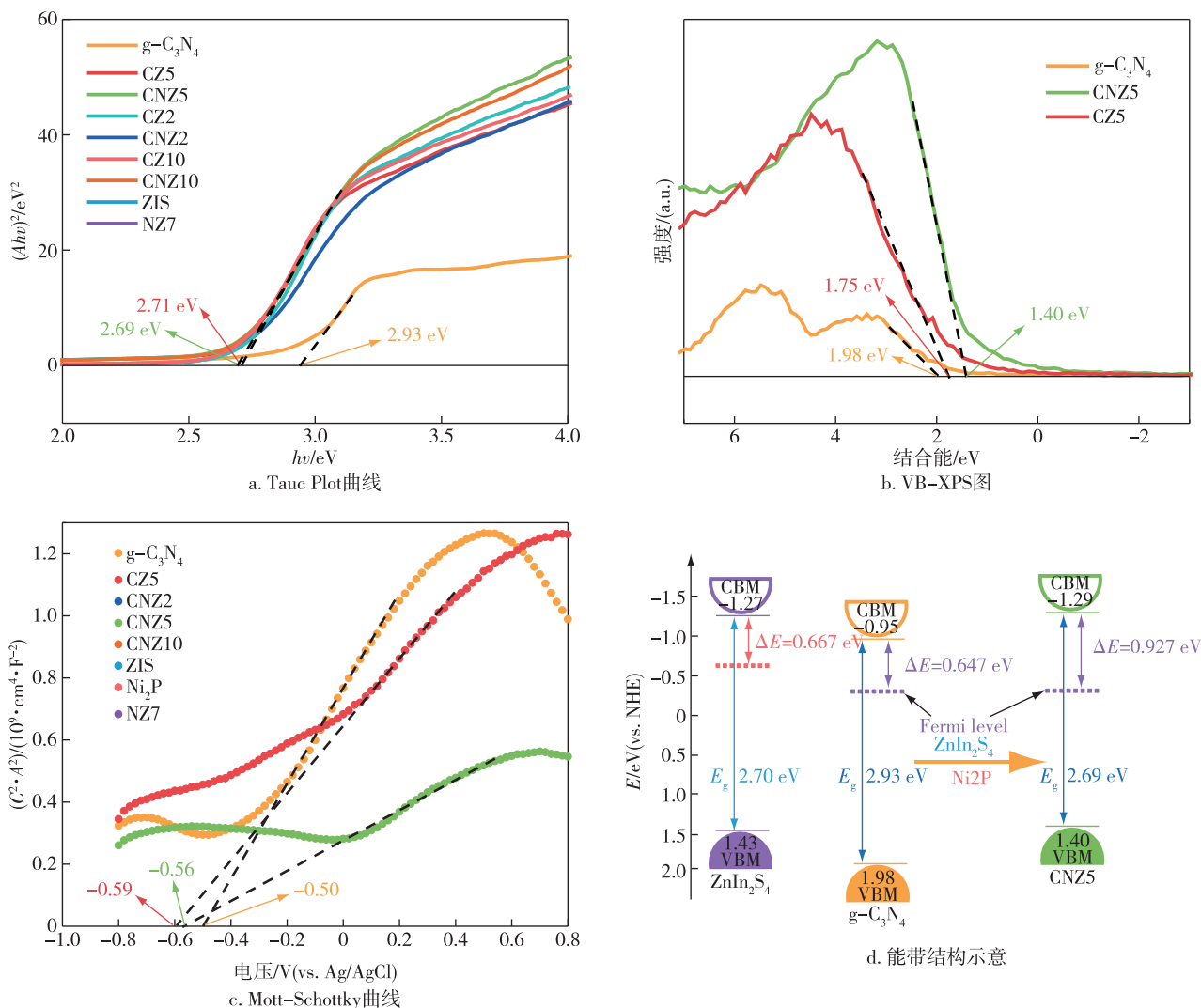


图 5 纯 g-C₃N₄、CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的 (a)Tauc Plot 曲线、(b) VB-XPS 图、(c) Mott-Schottky 曲线和 (d) 能带结构示意图

Fig. 5 (a) Tauc Plot, (b) VB-XPS, (c) Mott-Schottky plots, and (d) illustrated band structures of pure g-C₃N₄, CZ5 composites and CNZ5 composites

CNZ5 与 CZ5 的价带位置 (E_{VB}) 分别为 1.98、1.40 与 1.75 eV. 由此可根据公式 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$, 计算出三种材料的导带位置 (E_{CB}) 分别处于 -0.95、-1.29 与 -0.96 eV.

利用 Mott-Schottky 图 (图 5c) 可获得材料的平带位置 (V_b), 而研究表明 V_b 位置接近于费米能级^[29], 并且不同半导体的费米能级越接近越有利于其复合. 纯 g-C₃N₄、CNZ5 与 CZ5 复合光催化剂的 V_b 分别位于 -0.50、-0.56 与 -0.59, 单位为 V (vs. Ag/AgCl). 根据方程:

$$E(\text{NHE}) = E\left(\frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}}\right) + 0.197 \text{ V},$$

V_b 可转换为正常氢电极 (NHE) 电位^[22], 转换后纯 g-

C₃N₄、CNZ5 与 CZ5 复合光催化剂的 V_b 值分别为 -0.30、-0.36 与 -0.39 eV. 因此, 结合带隙分析结果, 绘制出纯 g-C₃N₄ 与 CNZ5 复合光催化剂的能带结构示意图 (图 5d). 结果表明三元异质结构的构建利于促进大量载流子的迁移, 并且缩小了催化剂的禁带宽度, 从而能够更好地利用入射光.

2.6 催化剂的光电性能

利用各种光谱分析技术和电化学测量方法探究晶面的改变以及三元异质结的构建对提高光催化性能的影响. 如 UV-vis DRS 光谱图 (图 6a) 所示, 相比单一 g-C₃N₄ 材料, CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的光谱曲线均发生明显红移, 禁带宽度减小, 材料对可见光的利用率得到显著改善. 通过 PL 测试 (图 6b)

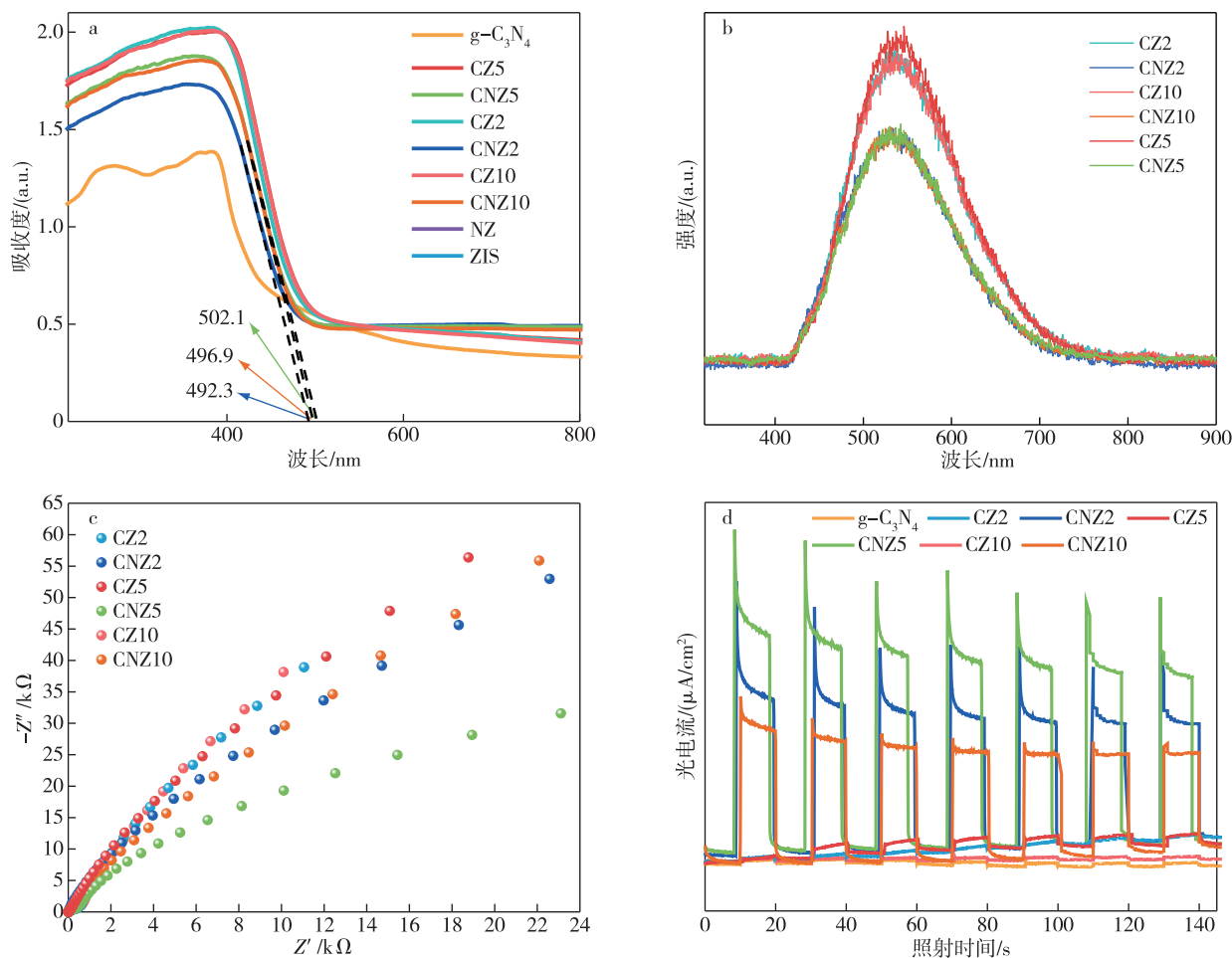


图6 纯 $g-C_3N_4$ 、CZ 复合材料及 CNZ 复合材料的

(a) 固体紫外漫反射谱、(b) 光致发光谱、(c) 电阻抗谱和 (d) 瞬态光电流曲线

Fig. 6 (a) UV-vis absorbance spectra, (b) PL spectra, (c) EIS Nyquist plots, and (d) photocurrent profiles of pure $g-C_3N_4$, CZ composites and CNZ composites

分析得到 CNZ 复合材料均比 CZ 复合材料显示出更低的光致发光强度, 表明引入金属特性的 Ni_2P 后, 有效地抑制了 CNZ 复合材料光生电子和空穴的复合, 且能够及时转移光生载流子, 为后续的氧化还原反应提供了更大的驱动力. 如电化学阻抗谱 (EIS) (图 6c) 所示, 正是因为 Ni_2P 具有优异的金属特性, 引入 Ni_2P 后可以降低电荷转移电阻, 所以 CNZ 复合材料的曲率半径均小于 CZ 复合材料, 其中 CNZ5 复合材料的曲率半径最小, 表明其具有最小的电阻抗即具有最强的光生载流子迁移能力. 利用瞬态光电流响应 (PC) (图 6d) 研究光生载流子的产率及迁移能力, 复合材料尤其是 CNZ5 样品, 在同一开关周期内的光电流强度远高于纯 $g-C_3N_4$, 该结果与光还原 CO_2 性能测试结果一致, 表明异质结的构建大大提高了光生电子和空穴的分离效率.

2.7 催化剂的光还原 CO_2 机理

通过原位傅里叶漫反射红外 (in-situ DRIFTS) 进一步研究了 $Ni_2P/g-C_3N_4/ZnIn_2S_4$ 复合材料光催化还原 CO_2 的作用机理. 如图 7 所示, 观察到 5 种峰, 分别是单齿碳酸盐 ($m-CO_3^{2-}$, $1\ 535\ cm^{-1}$)、双齿碳酸盐 ($b-CO_3^{2-}$, $1\ 560\ cm^{-1}$)、碳酸氢根 (HCO_3^- , $1\ 411\ cm^{-1}$)、甲酸 ($HCOOH$, $1\ 370\ cm^{-1}$) 和吸附态 CO_2^- (CO_2^- , $1\ 254\ cm^{-1}$ 与 $1\ 675\ cm^{-1}$). 当仅通入纯 CO_2 气体, 催化剂表面上也仅出现 $m-CO_3^{2-}$ 和 CO_2^- 的峰且峰强都较小, 通入 H_2O 后, 明显出现了 HCO_3^- 和 $b-CO_3^{2-}$ 的峰, 同时 $m-CO_3^{2-}$ 的峰强度增强. 当氙灯照射后, 出现了新的 $HCOOH$ 峰, HCO_3^- 、 $b-CO_3^{2-}$ 与 $m-CO_3^{2-}$ 的峰强度进一步增强, 继续光照后, 5 种峰一直存在, 说明吸附还原过程持续存在. 结果表明, $HCOOH$ 与 HCO_3^- 为光催化还原 CO_2 反应的中间体.

基于上述 in-situ DRIFTS 结果,提出了 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料上 CO₂ 的可能反应途径:在光照条件下,光生电子与催化剂表面吸附的 CO₂ 分子结合生成 CO₂⁻,与此同时,吸附的 H₂O 被光生空穴分解为 H⁺与 OH·.随之,CO₂⁻与 H⁺或 OH·反应生成中间体 HCO₃⁻或 HCOOH,而这 2 种中间体最终都被催化剂表面的光生电子进一步还原为 CO⁻,CO⁻与 H⁺或 OH·反应得到最终产物 CH₄和 CH₃OH.证实引入 g-C₃N₄ 与 Ni₂P、ZnIn₂S₄ 构成 II 型异质结构,结合 Ni₂P 的金属性质以及 g-C₃N₄ 的二维结构包裹在三维的 ZnIn₂S₄ 表面,使三者间电荷传输距离明显缩短,利于电子迅速转移到催化剂表面,有效提高了光生载流子的分离效率.

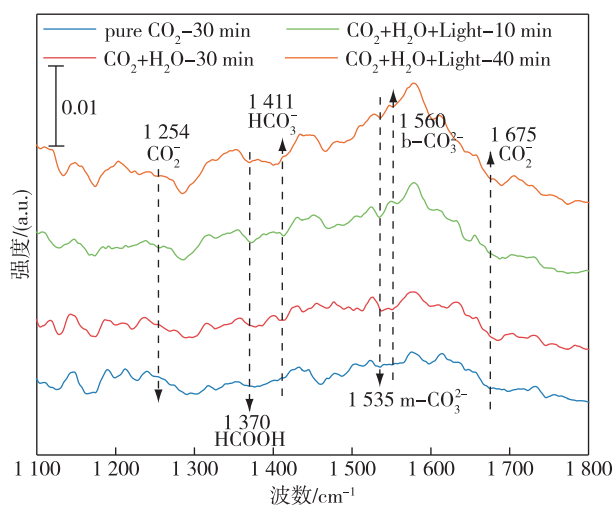


图7 CNZ5 复合材料的原位傅里叶漫反射红外光谱

Fig. 7 In-situ DRIFTS spectra of CNZ5 composites

3 结论

本文利用水热法制备了三元异质结 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料,并将其应用于光催化还原 CO₂.实验结果表明,引入金属特性的 Ni₂P 改变了 ZnIn₂S₄ 的暴露晶面,从而使得界面间形成紧密接触,成功构建异质结显著提升了催化剂的光还原性能.且二维薄片状 g-C₃N₄ 与纳米颗粒状 Ni₂P 包裹在三维花球状 ZnIn₂S₄ 表面,由于电荷传递距离明显缩短,所以有效地抑制了光反应过程中的光腐蚀现象.在光照条件下性能最佳的 CNZ5 材料甲烷、甲醇和甲酸的产率分别达到 114.72、17.38 和 20.15 μmol·h⁻¹·g⁻¹.此外,UV-vis、EIS、MS、PC 和 PL 测试证实 CNZ 复合材料的禁带宽度明显减小,提高了其对入射光的利用率,并且光电性能得到改善,促进了光生

载流子的分离与迁移.in-situ DRIFTS 结果证实,反应体系中的还原中间体为 HCO₃⁻与 HCOOH.因此,可以证实 Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ 复合材料具有较好的光还原 CO₂ 应用前景.

参考文献

References

- [1] Abuelgasim S, Wang W J, Abdalazeez A. A brief review for chemical looping combustion as a promising CO₂ capture technology: fundamentals and progress [J]. Science of the Total Environment, 2021, 764: 142892
- [2] Sun M Y, Zhao B H, Chen F P, et al. Thermally-assisted photocatalytic CO₂ reduction to fuels [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127280
- [3] Zhang T, Zhang W C, Yang R Z, et al. CO₂ capture and storage monitoring based on remote sensing techniques: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 281: 124409
- [4] Xu C B, Yang J J, He L, et al. Carbon capture and storage as a strategic reserve against China's CO₂ emissions [J]. Environmental Development, 2021, 37: 100608
- [5] Jakobsen J B, Rønne M H, Daashbjerg K, et al. Are amines the holy grail for facilitating CO₂ reduction? [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2021, 60(17): 9174-9179
- [6] Wang J J, Lin S, Tian N, et al. Nanostructured metal sulfides: classification, modification strategy, and solar-driven CO₂ reduction application [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(9): 2008008
- [7] Price C A H, Reina T R, Liu J. Engineering heterogeneous catalysts for chemical CO₂ utilization: lessons from thermal catalysis and advantages of yolk @ shell structured nanoreactors [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 304-324
- [8] Mussatto S I, Yamakawa C K, Lucas V D M, et al. New trends in bioprocesses for lignocellulosic biomass and CO₂ utilization [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 152: 111620
- [9] Wang Y Y, Zhou Q X, Zhu Y F, et al. High efficiency reduction of CO₂ to CO and CH₄ via photothermal synergistic catalysis of lead-free perovskite Cs₃Sb₂I₉ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 294: 120236
- [10] Hiromu K, Yusuke T, Osamu I. Photocatalytic systems for CO₂ reduction: metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials [J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(7): 978-990
- [11] Kumar A, Raizada P, Thakur V K, et al. An overview on polymeric carbon nitride assisted photocatalytic CO₂ reduction: strategically manoeuvring solar to fuel conversion efficiency [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 230: 116219
- [12] Han X X, Lu B J, Huang X, et al. Novel p-and n-type S-scheme heterojunction photocatalyst for boosted CO₂ photoreduction activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 316: 121587

- [13] Zeng D Q, Zhou T, Ong W J, et al. Sub-5 nm ultra-fine FeP nanodots as efficient co-catalysts modified porous g-C₃N₄ for precious-metal-free photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 5651-5660
- [14] Wu K L, Wu P C, Zhu J F, et al. Synthesis of hollow core-shell CdS@TiO₂/Ni₂P photocatalyst for enhancing hydrogen evolution and degradation of MB [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 221-230
- [15] Wang X, Li Y, Li T, et al. Synergistic effect of bimetallic sulfide enhances the performance of CdS photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2023, 7(1): 2200139
- [16] Li X L, Wang X J, Zhu J Y, et al. Fabrication of two-dimensional Ni₂P/ZnIn₂S₄ heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 15-24
- [17] Zhang T X, Wang T, Meng F L, et al. Recent advances in ZnIn₂S₄-based materials towards photocatalytic purification, solar fuel production and organic transformations [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(14): 5400-5424
- [18] Gao W, Wang L, Gao C, et al. Exquisite design of porous carbon microtubule-scaffolding hierarchical In₂O₃-ZnIn₂S₄ heterostructures toward efficient photocatalytic conversion of CO₂ into CO [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(27): 14676-14681
- [19] Han Q T, Li L, Gao W, et al. Elegant construction of ZnIn₂S₄/BiVO₄ hierarchical heterostructures as direct Z-scheme photocatalysts for efficient CO₂ photoreduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(13): 15092-15100
- [20] Chu J Y, Han X J, Yu Z, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production on CdS/Cu₇S₄/g-C₃N₄ ternary heterostructures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(24): 20404-20411
- [21] Gao Z Q, Chen K Y, Wang L, et al. Aminated flower-like ZnIn₂S₄ coupled with benzoic acid modified g-C₃N₄ nanosheets via covalent bonds for ameliorated photocatalytic hydrogen generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118462
- [22] Cai W, Yu X, Cao Y, et al. Electron-coupled enhanced interfacial interaction of Ce-MOF/Bi₂MoO₆ heterostructure for boosted photoreduction CO₂ [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107461
- [23] Ni T J, Yang Z B, Cao Y F, et al. Rational design of MoS₂/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ hierarchical heterostructures with efficient charge transfer for significantly enhanced photocatalytic H₂ production [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 22985-22993
- [24] Nan Y B, Wang X T, Xing S H, et al. Designed hollow Ni₂P/TiO₂ S-scheme heterojunction for remarkably enhanced photoelectric effect for solar energy harvesting and conversion [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023. DOI: 10.1039/D3TC00013C
- [25] Kong L Q, Ji Y J, Dang Z Z, et al. g-C₃N₄ loading black phosphorus quantum dot for efficient and stable photocatalytic H₂ generation under visible light [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800668
- [26] Wang L B, Cheng B, Zhang L Y, et al. In situ irradiated XPS investigation on S-scheme TiO₂@ZnIn₂S₄ photocatalyst for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2021, 17(41): e2103447
- [27] Chen R, Wang P F, Chen J, et al. Synergetic effect of MoS₂ and MXene on the enhanced H₂ evolution performance of CdS under visible light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 11-19
- [28] Xu J C, Li Q R, Sui D J, et al. In situ photodeposition of cobalt phosphate (CoH_xPO_y) on CdIn₂S₄ photocatalyst for accelerated hole extraction and improved hydrogen evolution [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(3): 420
- [29] Cai W, Tang J Y, Shi Y P, et al. Improved in situ synthesis of heterostructured 2D/2D BiOCl/g-C₃N₄ with enhanced dye photodegradation under visible-light illumination [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(26): 22187-22196

Construction of Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ photocatalysts and their boosted photocatalytic reduction of CO₂

WANG Yi¹ ZHAO Yunxia¹ CAI Wei¹

¹ School of Environmental Science and Engineering/Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology/Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring & Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

Abstract Ternary composites of Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ were synthesized via a hydrothermal approach, and their catalytic performance were evaluated by photoreduction of CO₂. Kinds of characterizations (XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis, EIS, and PL) were applied to investigate the morphology, crystal structure, surface chemical states, band structure and photoelectric property of the composites. The results showed that the heterostructure with intense contact was constructed successfully via the facet engineering. Besides, the introduction of Ni₂P and g-C₃N₄ could

improve the band structure of photocatalysts, shorten the transmission distance of electrons and inhibit the recombination of photo-induced carriers effectively. Therefore, ternary composites of Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ exhibited higher catalytic activity compared with pure g-C₃N₄ and binary composites of g-C₃N₄/ZnIn₂S₄. Among Ni₂P/g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ composites, CNZ5 (Ni₂P:g-C₃N₄:ZnIn₂S₄ = 1:5:7) revealed the optimal CO₂ photoreduction efficiency, in which the yields of CH₄, CH₃OH, and HCOOH were 114.72 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 17.38 μmol·h⁻¹·g⁻¹, and 20.15 μmol·h⁻¹·g⁻¹, respectively. Furthermore, the CO₂ photoreduction mechanism was obtained by in-situ DRIFTS, and the intermediates of HCO₃⁻ and HCOOH were found during the reaction process.

Key words CO₂ reduction; photocatalysis; heterostructure