

等离激元 CuNi 合金/凹凸棒石复合材料制备及其光热催化纤维素重整产氢

业绪华, 高榕榕, 王宾彦, 吴 梦, 姚 超, 李霞章

(常州大学, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘 要: 太阳能驱动光催化产氢有望解决能源短缺和环境问题。利用可再生生物质或其衍生物作为光催化过程中的空穴牺牲剂, 不仅可以降低水分解中析氧反应的热力学势垒, 动力学上有利于加速氢气的生成, 而且可将生物质转化为高价值的化学品。本工作制备了一种非贵金属 CuNi 合金/凹凸棒石(Pal)纳米复合材料用于纤维素的光催化转化, 发现凹凸棒石的胶体特性利于纤维素的吸附富集, CuNi 合金由于 2 种金属之间的协同作用不仅保留了铜单质的等离子共振效应, 而且可以提高稳定性和抑制氧化; CuNi 合金与磷酸酸化的凹凸棒石(H-Pal)形成的肖特基结提供了电荷转移通道, 提高了电荷转移效率, 促进了电子空穴分离。等离子共振产生的热效应与 H-Pal 表面酸性位点协同作用, 提供了丰富的活性位点, 提高了纤维素的转化率和 H₂ 的生成率。当 CuNi 合金负载量为 30%(质量分数)时, 产氢效率最高, 达到了 1.67 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 与此同时纤维素转化为高附加值甲酸和乳酸。

关键词: 凹凸棒石; 铜镍合金; 等离激元; 光热催化; 生物质产氢

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-3027-09

网络出版时间: 2024-08-21



氢被认为是一种很有前途的清洁能源, 可以直接用于燃料电池和精细化工的加氢合成。目前 90% 以上的氢气仍然依赖于化石燃料的重整, 这导致了大量能源的消耗以及大量温室气体的排放。通过太阳能驱动的光催化使水氧化还原分裂而产生可持续的 H₂, 已被认为是日益减少的化石燃料的一种有前途的替代品。然而, 传统的光催化制氢技术仍然面临着动力学和热力学的巨大挑战^[1]。生物质作为一种丰富且容易获得的资源, 利用生物质或其衍生物作为还原性底物作为空穴牺牲剂, 有利于生成 H₂, 同时, 生物质可以在光重整过程中转化为增值化学品^[2]。纤维素是自然界中含量最丰富的木质纤维素成分, 占生物量的 40%~50%。纤维素由葡萄糖单元组成, 在复杂的氢键网络下通过 β -1,4-糖苷键连接, 其断裂过程由酸性中心催化所主导^[3]。等离子体金属可以吸收入射光并大幅提高金属粒子附近的局部温度, 同时催化剂表面的酸性位点活性可通过等离

子共振效应来加强^[4]。

表面等离子体共振(LSPR)是某些贵金属(Au、Ag、Pt 等)表面自由电荷在外场作用下的集体振荡激发, 可以有效地利用太阳能并将其转化为高能的“热载流子”和热量, 实现高效太阳能到化学能转换^[5]。铜因其具有与贵金属相似的 LSPR 效应, 在光催化生物质重整方面的应用尤其引人注目^[6]。然而, 单质铜纳米结构很容易被氧化, 极易与空气中的氧气反应, 因此引入另一种金属与铜制备合金, 不仅可以提高其稳定性和抑制其氧化, 而且由于 2 种金属之间的协同作用, 还可以提高光催化活性, 在这种强耦合下, 电荷转移效率可以得到显著提高^[7]。同时, 铜合金也继承了铜单质所具有的等离子共振效应^[8]。凹凸棒石(Pal)是一种天然水合硅酸镁矿物, 微观呈纳米棒晶或纤维状, 具有一定的固体酸性和胶黏性, 但表面酸性位点较弱^[9]。迄今为止, 利用天然黏土和非贵金属颗粒光催化剂用于光重整纤维素制氢鲜有报道。

收稿日期: 2023-10-11。 修订日期: 2023-10-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51674043); 常州市国际科技合作项目(CZ20230018)。

第一作者: 业绪华(1979—), 男, 博士, 副研究员

通信作者: 李霞章(1980—), 男, 博士, 教授

Received date: 2023-10-11. Revised date: 2023-10-28.

First author: YE Xuhua (1979—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yxh@cczu.edu.cn

Correspondent author: LI Xiazhang (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiazhang@cczu.edu.cn

本工作制备了一种凹凸棒石负载等离子体 CuNi 合金纳米复合材料,用于光催化重整纤维素协同产氢。磷酸基团修饰的凹凸棒石(H-Pal)为纤维素水解为葡萄糖提供了大量的酸性位点,同时,CuNi 合金的 LSPR 效应提高了反应温度,实现光热协同催化,进一步增强了催化剂活性。

1 实验

1.1 CuNi/H-Pal 纳米复合材料的制备

将 2 g Pal 均匀分散在 100 mL 磷酸溶液(浓度 3 mol/L)中,然后将混合物在 80 °C 的水浴中恒温搅拌 12 h,之后用去离子水洗涤,在 80 °C 干燥 16 h 得到 H-Pal。0.1 mol 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 mL 的氢氧化钠溶液(2 mol/L),加入 H-Pal (CuNi 为 H-Pal 的 10%~40%,质量分数),搅拌后滴加 0.5 g 乙二醇搅拌分散。在溶液中添加约 1 mol 次亚磷酸钠,搅拌后混合物转移到反应釜中,180 °C 反应 90 min,随后自然冷却至室温,离心洗涤后真空干燥 6 h 制得 CuNi/H-Pal 复合材料。按同样的方法制备 Cu/H-Pal ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.1 mol)和 Ni/H-Pal [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.1 mol]。

1.2 材料表征

用日本理学 D/max 2500PC X 射线粉末衍射(XRD)在 10°~80°范围内测定样品的晶体结构。用日本电子透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100)对其微观形貌进行了分析。用日本岛津 UV-3600i Plus 分光光度计对样品的光吸收(UV-vis)进行了表征。用美国 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品表面化学成分与化学状态。用美国 Thermo Scientific Nicolet IS20 仪器测定样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。用珀金埃尔默(上海)LS45 荧光分光光度计测量样品的光致发光光谱和时间分辨荧光衰变光谱。在瑞士万通电化学工作站上测试了光电响应、Mott-Schottky 和 EIS 曲线。通过红外热成像仪测定光照下催化剂表面温度。

1.3 CuNi/H-Pal 光催化重整纤维素反应

在 80 mL 去离子水中加入 10 mg 预处理过的纤维素,以 3000 r/min 的速率搅拌 30 min,然后在反应器中加入 100 mg CuNi/H-Pal 复合材料。混合溶液在黑暗中搅拌 2 h。采用 300 W 氙灯作为光源模拟太阳光,光催化反应 24 h。反应结束后,将混合物冷却至室温,然后将反应混合物离心,将获得的沉淀物烘干并称重。液相分析采用高效液相色谱(HPLC)测量(Rigol-L-3000 型,北京普源精仪),实际样品浓度采用外标法计算,进样量与测试样品保持一致。

气相产物采用气相色谱(型号 GC-7860 Plus,上海诺析)和热导率检测器(TCD)检测,以 N_2 为载气自动定量,其中纤维素转化率(α_c)可通过式(1)计算:

$$\alpha_c = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 表示反应前纤维素的质量(g); m_1 表示反应前纤维素的质量(g); m_2 表示催化剂的质量(g); m_3 表示反应后剩余固体的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所制备样品的 XRD 谱如图 1a 所示。在 CuNi/H-Pal 中, Cu 在 $2\theta=74.2^\circ$ 、 50.4° 和 43.3° 处的特征峰分别对应(220)、(200)和(111)晶面,与标准卡片 PDF 04-0836 数据对应。Ni 在 $2\theta=76.4^\circ$ 、 51.8° 和 44.5° 处的衍射峰指向 Ni 的(220)、(200)和(111)面衍射峰(PDF 04-0850)。局部放大如图 1b 所示, CuNi 双金属的衍射峰位于标准镍和铜之间,这表明镍和铜原子合金化,形成 CuNi 合金^[10]。同时,该双金属的 XRD 谱中未检测到 Cu 和 Ni 的峰,表明 CuNi 双金属相形成,而不是 Cu 单质和 Ni 单质的混合相。XRD 谱中未发现氧化物的峰,表明产物的晶体组成纯度较高,没有生成 CuO、NiO 等杂质。在 $2\theta=8.3^\circ$ 处仍然保留凹凸棒石的特征峰,表明了 CuNi/H-Pal 纳米复合材料的成功合成。

2.2 TEM 分析

CuNi/H-Pal 纳米复合材料的微观形如图 2 所示。图 2a 和图 2b 表明原始凹凸棒石呈典型的棒状结构,长度约 0.5~2.0 μm ,直径约 20~40 nm,磷酸酸化后, H-Pal 仍然保持一维棒状结构,同时由于纳米棒表面羟基的强相互作用,表现出聚集现象。图 2c 为制备的纯 CuNi 合金,呈大小均匀的颗粒状,有一定的团聚现象。图 2d~图 2g 为不同 CuNi 负载量的 CuNi/H-Pal 纳米复合材料的 TEM 照片,10%(质量分数) CuNi/H-Pal 在棒状 H-Pal 表面分布有少量的合金颗粒,随着 CuNi 含量增大, H-Pal 表面纳米颗粒数量增加,当 CuNi 负载量为 40%(质量分数)时,合金在 H-Pal 表面出现了明显团聚现象,出现了较大的合金颗粒。对比纯 CuNi 合金和 30%(质量分数) CuNi/H-Pal 的比表面积,发现其从 $12.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到了 $76.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,说明凹凸棒石较好起到了分散 CuNi 合金的作用。采用 HRTEM 进一步观察催化剂的形貌,图 2h 中有明显的晶格条纹,测量出的晶格间距为 0.206 nm,对应于 CuNi 合金(111)晶面,与 XRD 结果相吻合。

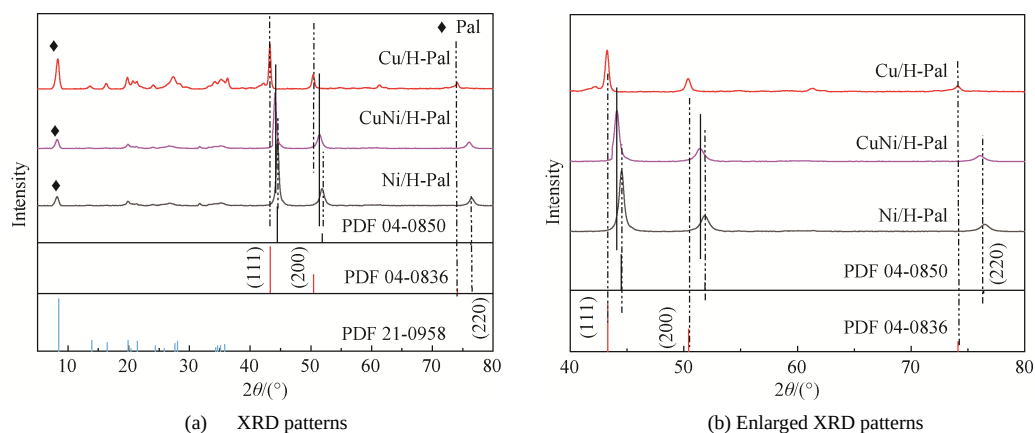
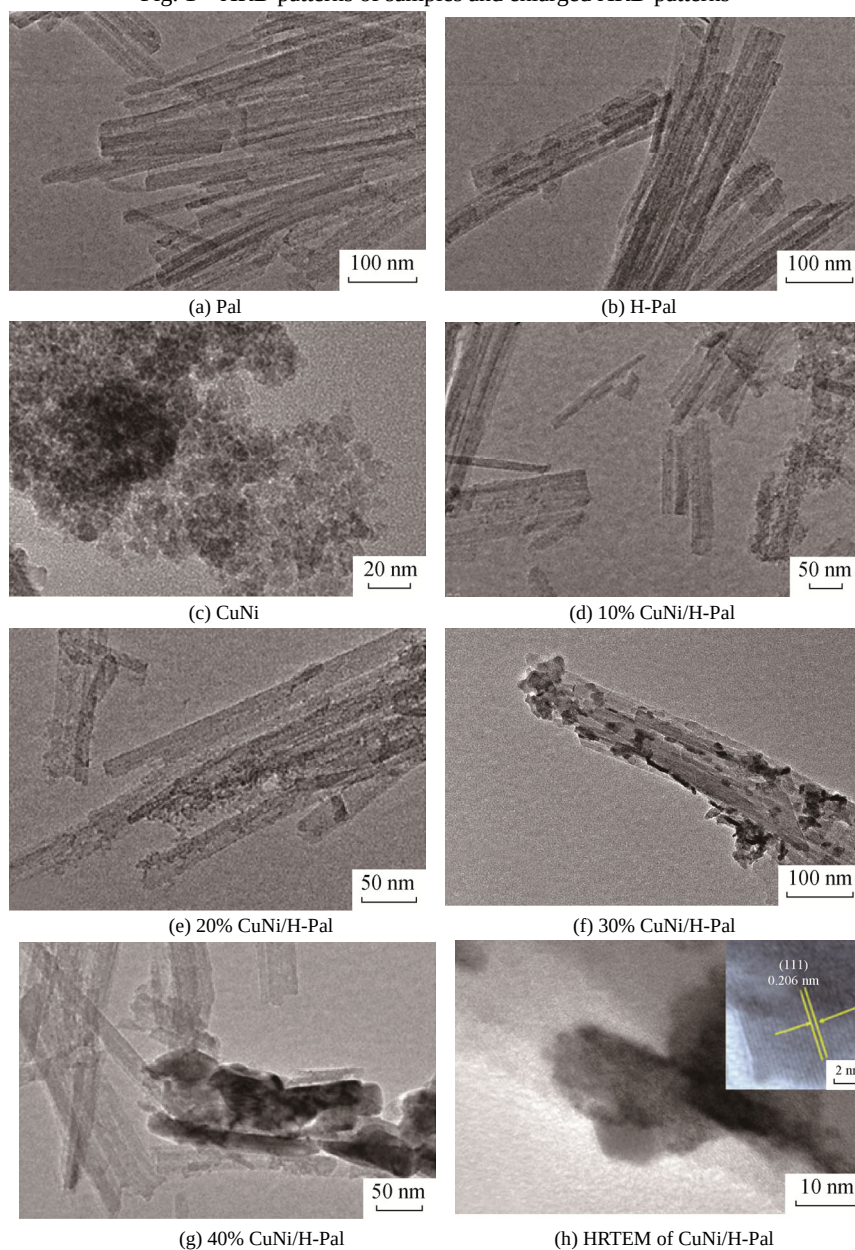


图 1 样品的 XRD 谱和局部放大 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of samples and enlarged XRD patterns



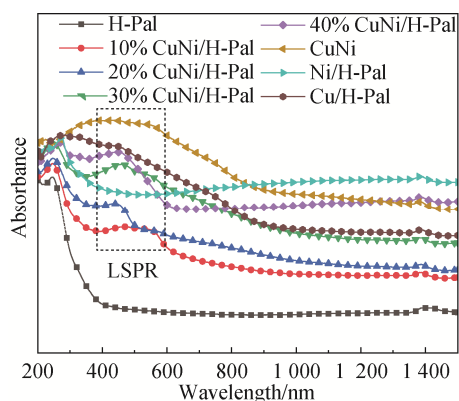
Pal is palygorskite; H-Pal is H modified palygorskite; 10%~40% CuNi/H-Pal is 10%~40% CuNi/H modified Pal (mass fraction).

图 2 样品的 TEM 照片和 CuNi/H-Pal 的 HRTEM 照片
Fig. 2 TEM images of samples and HRTEM of CuNi/H-Pal

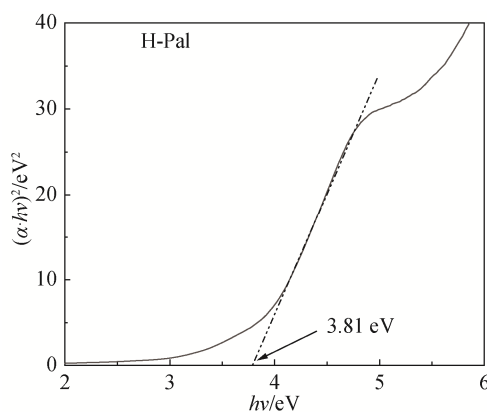
2.3 UV-vis 分析

利用 UV-vis DRS 测量不同光催化剂在不同波长下的吸光度, 结果如图 3a 所示。CuNi 双金属和不同比例 CuNi/H-Pal 在约 500~600 nm 处观察到共振峰的吸光度带, 这归因于具有等离子共振效应的 Cu 组分。与 Cu/H-Pal 相比, Ni/H-Pal 在 700~1 500 nm 范围内具有良好的吸光度。由于 Ni 的存在, CuNi/H-Pal 的光吸收范围得到了提高, 特别是在可见光和近红外区域, 可以大大增强对阳光的吸收和利用。由于 Ni 的这一特性, CuNi 和 CuNi/H-Pal 的光吸收增强, 此外不同含量的 CuNi/H-Pal 具有与 CuNi 相似的等离子共振峰。H-Pal 的带隙能量(E_g)由 Kubelka-Munk 公式计算^[11]:

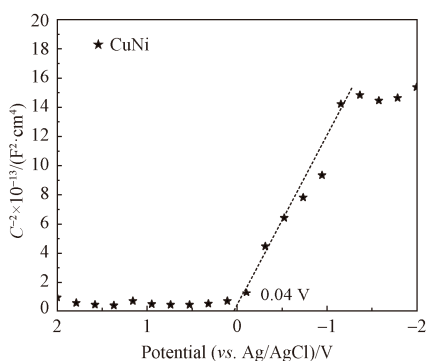
$$(ah\nu)^{n/2} = K(h\nu - E_g) \quad (2)$$



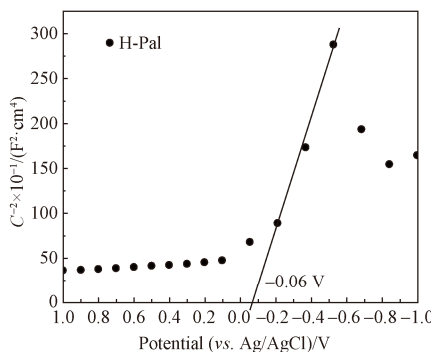
(a) Ultraviolet-visible spectroscopy



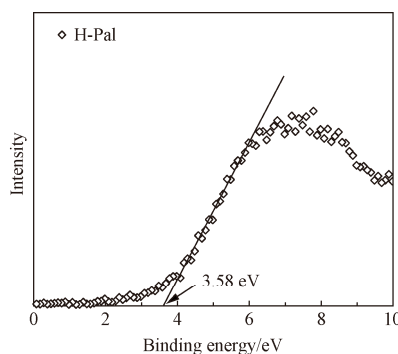
(b) Tauc plot



(c) CuNi Mott-Schottky plot



(d) H-Pal Mott-Schottky plot



(e) VB-XPS of H-Pal

LSPR is localized surface plasmon resonance; α is absorption coefficient; $h\nu$ is photo energy; C^{-2} is square of the inverse capacitance density.

图3 能带结构表征

Fig. 3 Bandgap characterization

2.4 红外热成像分析

热效应是等离子体光催化的一个重要影响因素, 这是由于载流子的能量和活性所决定。对制备好的样品在光照时进行红外热成像测试, 可

式中: α 表示吸收系数; $h\nu$ 表示光子能量; K 为常数; $n=1$ 或 $n=4$ 。如图 3b 所示, 计算可得 H-Pal 的带隙为 3.81 eV。CuNi 和 H-Pal 的费米能级由图 3c 确定, 可通过式(3)计算:

$$E_F(\text{vs. NHE}) = E_{fb}(\text{vs. NHE}) = E_{fb}(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.197 \quad (3)$$

式中: $E_{fb}(\text{vs. NHE})$ 表示平带电位(V); $E_{fb}(\text{vs. Ag/AgCl})$ 表示相对于 Ag/AgCl 电极的平带电位(V); E_F 为费米能级(V)。由式(3)可计算出 H-Pal 的 $E_F(\text{vs. NHE})$ 为 0.137 V, CuNi 的 $E_F(\text{vs. NHE})$ 为 0.237 V。图 3d 的价带 XPS 光谱中截出的数据为费米能级与价带位置的距离, 计算出 H-Pal 的价带位置为 3.717 V, 根据 H-Pal 的 E_g 计算出其导带位置为 -0.093 V。

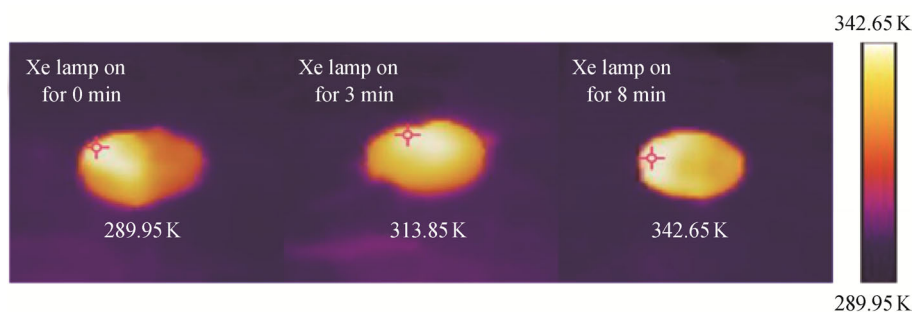
以直观看出催化剂的热效应。由图 4a 可见, 光照后 8 min, 纯 CuNi 的表面温度可以在 8 min 内达到 342.65 K (69.5 °C), 这充分证明了 CuNi 具有出色的光热性能。由图 4b 可见, CuNi/H-Pal

纳米复合材料的表面温度可以在 8 min 内迅速达到 335.65 K (62.5 °C), 表明 CuNi/H-Pal 纳米复合材料依然具有等离子共振效应所引起的热效应。

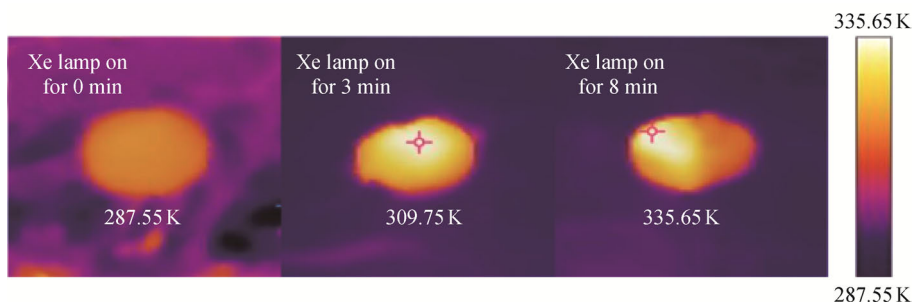
2.5 电化学分析

对 H-Pal、Cu/H-Pal、Ni/H-Pal 和不同含量 CuNi/H-Pal 样品进行光电流响应和 EIS 谱等光电化学表征, 进一步验证其光生载流子的性质。由图 5a 可见, CuNi/H-Pal 的光电流密度远高于纯 H-Pal、

Cu/H-Pal 和 Ni/H-Pal, 尤其 30%(质量分数, 下同)CuNi/H-Pal 的光电流密度达到 H-Pal 的 16 倍左右, 也比单金属复合材料 Ni/H-Pal 及 Cu/H-Pal 高很多, 这说明了 CuNi/H-Pal 合金催化材料可以有效地实现电荷分离和转移。通过其相应的 EIS 谱进一步评估光催化过程中电荷转移的界面电阻, 在高频区域的半圆半径可以反映界面电荷转移的阻力。由图 5b 可见, 30%CuNi/H-Pal 的电弧半径最小, 证实了其良好的光生载流子的分离/迁移效率^[12]。



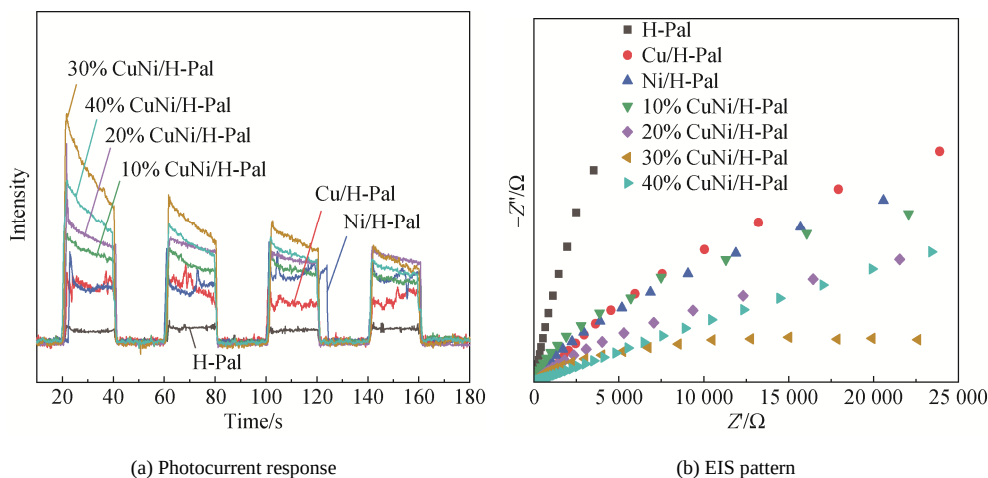
(a) Infrared thermal imaging of CuNi



(b) Infrared thermal imaging of CuNi/H-Pal

图 4 红外热成像图

Fig. 4 Infrared thermal imaging



(a) Photocurrent response

(b) EIS pattern

Z' is resistance; $-Z''$ is reactance.

图 5 H-Pal、Cu/H-Pal、Ni/H-Pal 和 10%~40%CuNi/H-Pal 样品的瞬态光电流响应和 EIS 谱

Fig. 5 Photocurrent response and EIS pattern of H-Pal, Cu/H-Pal, Ni/H-Pal and 10%~40%CuNi/H-Pal

2.6 光重整纤维素制氢反应性能分析

在模拟阳光照射下进行了光催化重整纤维素联合产氢实验,结果如图6所示。图6a为不同光催化剂下纤维素的转化率,与单金属复合催化剂Cu/H-Pal和Ni/H-Pal相比,10%~40%(质量分数,下同)CuNi/H-Pal表现出更高的纤维素转化率,30%CuNi/H-Pal达到最高82%。图6b为不同光催化剂下纤维素转化最终产物甲酸与乳酸的产量,在光重整纤维素最终产物中,甲酸含量占主导,达到最高 $36.8\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,其次为乳酸 $13.8\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,这是因为纤维素转化为葡萄糖后,光生空穴不断弱化葡萄糖中的C—C键,最终致其断裂,从而生成甲酸^[13]。图6c为不同催化剂下析出 H_2 的产率,与Cu/H-Pal和Ni/H-Pal相比,CuNi/H-Pal析氢效率较高,这是因为双金属的协同作用可以有效地促进电荷分离,同时双金属保留了铜单质所具有的等离子共振效应,从而达到了光热协同催化,最高析氢速率为 $1.68\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。另外,在相同条件下进行催化剂的稳定性测试,如图6d所示。结果

表明,30%CuNi/H-Pal在长期光照下具有稳定的光催化活性。

2.7 光催化重整纤维素制氢反应机理分析

莫特-肖特基结是在金属和半导体的接触界面上形成的,可以通过Mott-Schottky效应加速界面电荷转移,重新分配界面电荷,调节反应中间体的化学吸附,从而增强催化剂的活性^[14]。CuNi合金的 $E_F(\text{vs. NHE})$ 为0.237 V, H-Pal的 $E_F(\text{vs. NHE})$ 为0.137 V。在CuNi合金与H-Pal接触后,费米能级的差异驱动了CuNi合金与H-Pal半导体界面上的自由电子转移,随后在CuNi/H-Pal界面上形成Mott-Schottky结。由图7可见,CuNi合金的费米能级在H-Pal的费米能级之下,光生电子将从H-Pal转移到CuNi合金上,直到CuNi合金和H-Pal的费米能级相同。由于扩散过程,在靠近金属-半导体界面的H-Pal中,自由电子相对于其体积而言被消耗殆尽。因此,随着能带的向上弯曲,在H-Pal一侧形成空间电荷层,形成肖特基势垒,可以有效地阻止电子从CuNi合金重新回到H-Pal上。

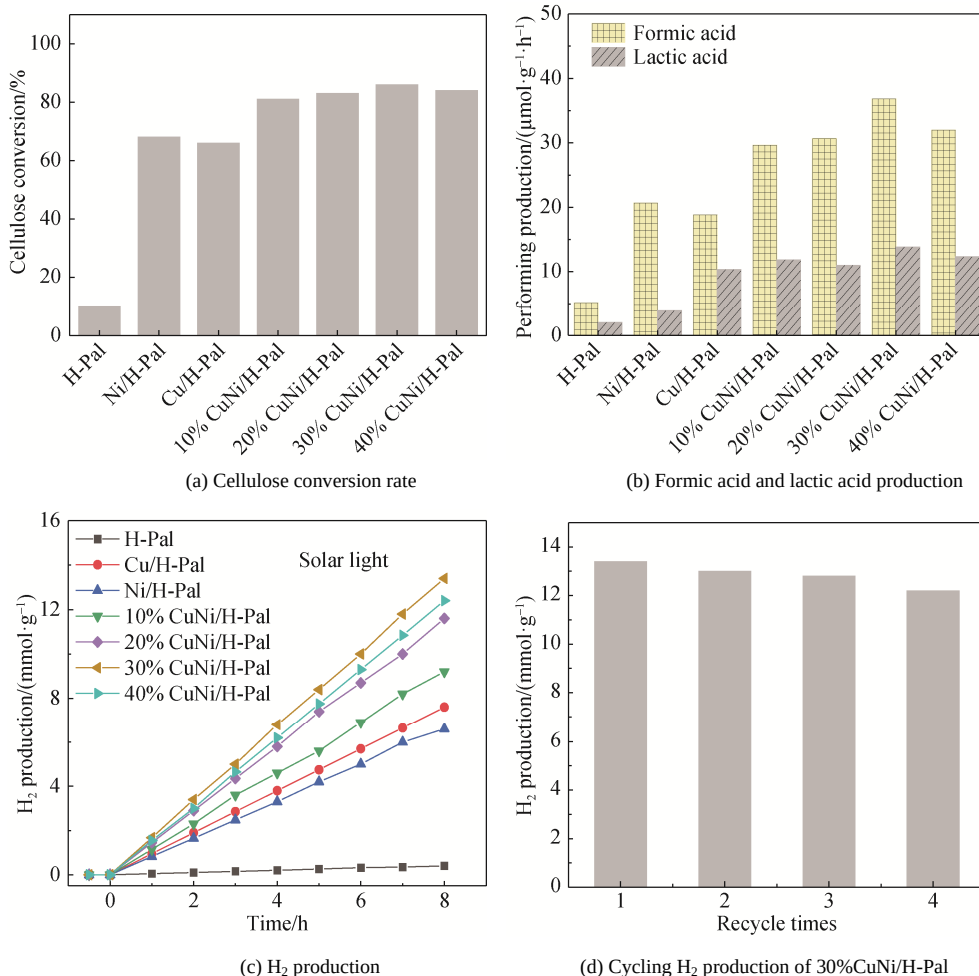
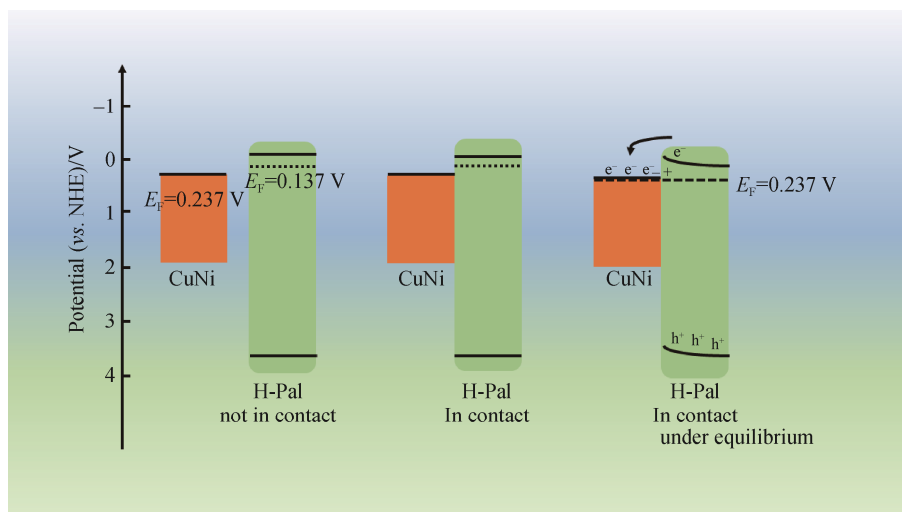


图6 光催化重整纤维素制氢性能

Fig. 6 Photocatalytic reforming of cellulose for H_2 production



E_F : Fermi level.

图 7 H-Pal 与 CuNi 合金接触能带结构图

Fig. 7 Band alignment of H-Pal and CuNi alloy

由此提出了 CuNi/H-Pal 光催化纤维素转化协同产氢的机理。在水溶液中，纤维素首先吸附在凹凸棒石棒晶的表面，在光照射下，光生电子在 CuNi/H-Pal 在还原端将水中 H^+ 还原为 H_2 。由于 CuNi 的等离子体共振效应，CuNi/H-Pal 具有显著光生热效应，光热协同作用下，催化剂上酸性位点活性增强，促进纤维素 β -1,4-糖苷键断裂，水解为葡

萄糖。随后，得到的葡萄糖经空穴氧化转化为 C5 糖和甲酸，C5 糖通过 Ruff 降解机制转化为 C4 糖和甲酸，进一步通过 C1-C2 α -分裂过程将所有中间体逐渐转化为甲酸^[15]。同时，纤维素转化产物包含少量的乳酸。推测是因为在催化反应过程中催化剂表面 Cu 元素起到了少量 Lewis 酸活性位点的作用，在空穴共同作用下促进葡萄糖转化为乳酸^[6]。

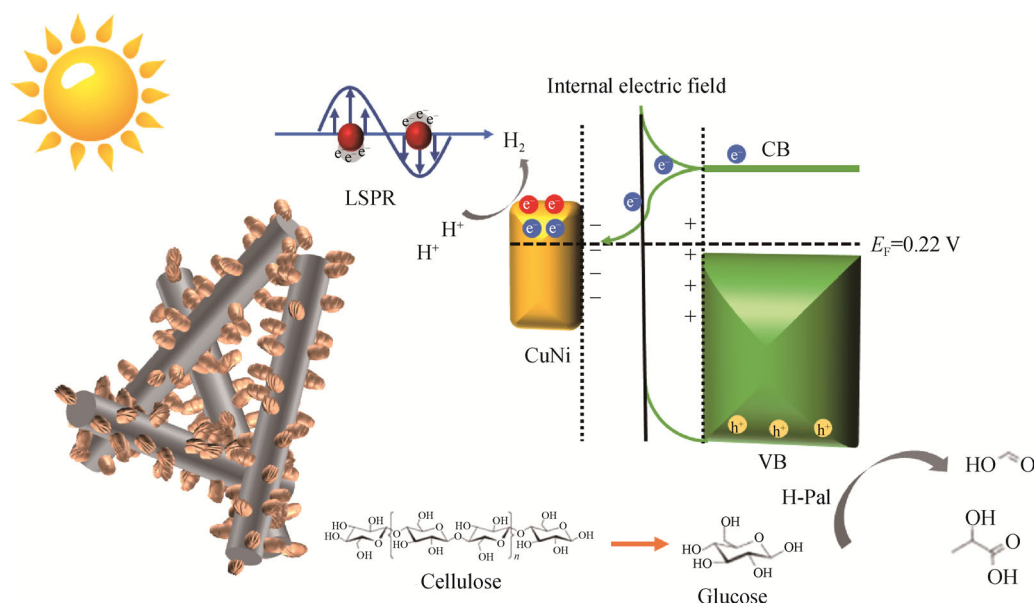


图 8 CuNi/H-Pal 光热催化纤维素转化协同产氢机理

Fig. 8 Schematic photothermal catalytic reforming of cellulose for H_2 production over CuNi/H-Pal

3 结论

本研究制备了一种新的等离子体金属合金-黏土矿物纳米复合材料，能够在太阳光照射下催化纤维素转化为高价值化学品同时高效产氢。在磷酸酸

化凹凸棒石表面负载不同量的 CuNi 合金，CuNi 合金既保留了 Cu 单质具有的等离子共振效应又提高其稳定性和抑制其氧化，而且由于金属合金与改性凹凸棒石形成的肖特基结，显著提高了电荷转移效率。30%(质量分数)CuNi/H-Pal 催化剂在模拟太阳光

照射下, 产氢速率可达 $1.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。同时, 纤维素转化为高附加值甲酸和乳酸, 其产率分别达到 $36.8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $13.8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这项工作为通过生物质光催化重整制氢和生产有价值的生物化学品提供了一种新的策略。

参考文献:

- [1] RESTREPO J C, LUIS IZIDORO D, MILENA LOZANO NÁSNER A, et al. Techno-economical evaluation of renewable hydrogen production through concentrated solar energy[J]. *Energy Convers Manag*, 2022, 258: 115372.
- [2] 孙娟, 张斌, 于晴, 等. 生物质在光催化体系中的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1847–1857.
SUN Juan, ZHANG Bin, YU Qing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1847–1857.
- [3] KUEHNEL M F, REISNER E. Solar hydrogen generation from lignocellulose[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(13): 3290–3296.
- [4] WANG A G, BERTON P, ZHAO H, et al. Plasmon-enhanced 5-hydroxymethylfurfural production from the photothermal conversion of cellulose in a biphasic medium[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(48): 16115–16122.
- [5] GONG Z, JI J L, WANG J G. Photocatalytic reversible reactions driven by localized surface plasmon resonance[J]. *Catalysts*, 2019, 9(2): 193.
- [6] ZHONG M, LI X, CHU X, et al. Solar driven catalytic conversion of cellulose biomass into lactic acid over copper reconstructed natural mineral[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 317: 121718.
- [7] LUO S Q, SONG H, PHILO D, et al. Solar-driven production of hydrogen and acetaldehyde from ethanol on Ni-Cu bimetallic catalysts with solar-to-fuels conversion efficiency up to 3.8 % [J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 272: 118965.
- [8] JIANG H, GONG S Q, XU S, et al. Bimetal composites for photocatalytic reduction of CO_2 to CO in the near-infrared region by the SPR effect[J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(16): 5074–5086.
- [9] 王爱勤, 卢予沈, 牟斌, 等. 混维凹凸棒石黏土全矿物利用研究现状与展望[J]. *科学通报*, 2022, 67(28): 3411–3424.
WANG Aiqin, LU Yushen, (MOU/MU) Bin, et al. *Chin Sci Bull*, 2022, 67(28): 3411–3424.
- [10] ZHANG P Y, SONG T, WANG T T, et al. Fabrication of a non-semiconductor photocatalytic system using dendrite-like plasmonic CuNi bimetal combined with a reduced graphene oxide nanosheet for near-infrared photocatalytic H_2 evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(43): 22772–22781.
- [11] 杨松, 储悉尼, 李文俊, 等. Cu重建凹凸棒石原位固载CuO量子点及其宽光谱固氮特性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2070–2077.
YANG Song, CHU Xini, LI Wenjun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(10): 2070–2077.
- [12] LI X Z, SHI H Y, ZUO S X, et al. Lattice reconstruction of one-dimensional mineral to achieve dendritic heterojunction for cost-effective nitrogen photofixation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128797.
- [13] ZHAO H, YU X T, HU G C, et al. Confined synthesis of BiVO_4 nanodot and ZnO cluster co-decorated 3DOM TiO_2 for formic acid production from the xylan-based hemicellulose photorefinery[J]. *Green Chem*, 2021, 23(20): 8124–8130.
- [14] JIN D N, JIAO G J, REN W F, et al. Boosting photocatalytic performance for selective oxidation of biomass-derived pentoses and hexoses to lactic acid using hierarchically porous $\text{Cu/Cu}_2\text{O/CuO@CA}$ [J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(46): 16450–16458.
- [15] YANG Z M, GAO R R, ZHONG M H, et al. Development of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Palygorskite}$ nanocomposite for photocatalytic cellulose reformation coupled with nitrogen fixation[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 238: 106919.

Photothermal Catalytic Reforming of Cellulose for Hydrogen Production with CuNi Alloy/palygorskite nanocomposites

YE Xuhua, GAO Rongrong, WANG Binyan, WU Meng, YAO Chao, LI Xiazhang

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Introduction Sustainable H_2 generation from water splitting by solar-driven photocatalysis has been proposed as a promising alternative to increasingly reduced fossil fuels. However, such techniques still face great challenges in dynamics and thermodynamics. Biomass as a hole sacrificial agent is conducive to the generation of H_2 . Local surface plasmon resonance (LSPR) can effectively use solar energy and convert it into high-energy "hot carriers", and realize high efficiency solar energy to chemical energy conversion. Copper alloy inherits the LSPR effect of copper particles. Palygorskite (Pal) is a natural hydrated magnesium silicate mineral with large surface area and certain acid sites. In this work, Pal-loaded plasma alloy nanocomposite was prepared for photocatalytic reforming cellulose for synergistic hydrogen production. The phosphate group-modified Pal provides a large number of acidic sites for cellulose hydrolysis and glucose. At the same time, the LSPR effect of CuNi alloy increases the reaction temperature, realizes the photothermal cooperative catalysis, and further enhances the catalyst activity.

Methods 2 g Pal was evenly dispersed in 100 ml phosphate solution, then the mixture was stirred in an 80°C water bath for 12 h. Thereafter, they were washed with deionized water and dried at 80°C for 16 h to obtain H-Pal. 0.1 mol of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 30 ml of sodium hydroxide solution, and various-Pal was added with 0.5 g ethylenediamine by stirring. About 1 mol of sodium phosphates was added to the solution, and the mixture was transferred to the reaction kettle, reacted at

180°C for 90 min, and then naturally cooled to room temperature. After washing, CuNi/H-Pal composite was obtained after vacuum drying for 6 h.

Results and discussion The photocatalytic reforming cellulose was produced under simulated sunlight. The conversion of cellulose reached a maximum of 82% for 30% CuNi/H-Pal. In the end product of photoreforming cellulose, the content of formic acid dominated, reaching the highest $36.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, followed by lactic acid $13.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. After the conversion of cellulose into glucose, the C—C bond in glucose finally breaks to generate formate. Compared with Cu/H-Pal and Ni/H-Pal, the CuNi/H-Pal hydrogen production efficiency is higher, because the synergistic action of bimetals can effectively promote charge separation, while retaining the LSPR effect of copper particles, thus achieving the photothermal cooperative catalysis, and the highest hydrogen evolution rate is $1.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

In the aqueous solution, cellulose is first adsorbed on the surface of Pal rod crystals, and under light irradiation, photogenerated electrons reduce H^+ to H_2 in water at the reduction end of CuNi/H-Pal. Due to the plasmon resonance effect of CuNi, CuNi/H-Pal has a significant photothermal effect, and the activity of acidic sites on the catalyst is enhanced under the synergistic effect of photothermal interaction, which promotes the cleavage of cellulose β -1,4-glycosidic bond and hydrolysis to glucose. Subsequently, the resulting glucose is converted to C5 sugar and formic acid by hole oxidation, and C5 sugar is converted to C4 sugar and formic acid through the Ruff degradation mechanism, and all intermediates are further gradually converted to formic acid through the C1—C2 α -splitting process. At the same time, cellulose conversion products contain small amounts of lactic acid. Cu on the surface of the catalyst acts as a small amount of Lewis acid active site during the catalytic reaction, promoting the conversion of glucose to lactate under the joint action of holes.

Conclusions In summary, a new plasma-metal-alloy supported by clay mineral nanocomposite material was prepared. Different amounts of CuNi alloys were loaded on the surface of phosphorylated Pal, which not only retained the plasmon resonance effect of Cu element, but also improved its stability and inhibited its oxidation, and significantly improved the charge transfer efficiency due to the Schottky junction formed by the metal alloy and modified Pal. The hydrogen production rate with 30% CuNi/H-Pal catalyst could reach $1.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ under simulated sunlight irradiation. At the same time, cellulose was converted into high value-added formic acid and lactic acid, and the yields reached $36.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and $13.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively. This work provides a new strategy for hydrogen production and the production of valuable biochemicals through biomass photocatalytic reforming.

Keywords palygorskite; CuNi alloy; plasmon; photothermal catalysis; biomass for H_2 production