

文章编号: 1001-3555(2017)02-0181-07

# 聚乙烯醇对光还原 $\text{Ni}^{2+}$ 制备纳米 Ni 性能及染料敏化制氢的影响

黄振星, 李亚飞, 李越湘\*, 彭绍琴  
(南昌大学化学系, 江西 南昌 330031)

**摘要:** 采用染料曙红-Y(EY)作为敏化剂将  $\text{Ni}^{2+}$  光还原制备纳米 Ni. 在该反应体系中, 不加入 PVA 时, 光还原所得到的纳米 Ni 为球状粒子; 而加入 PVA, 由于其模板导向作用, 多数纳米镍呈现棒状. 吸附在 Ni 表面的 PVA 能够促进光生电子从 EY 向棒状镍转移, 从而提高其染料敏化制氢的活性和稳定性.

**关键词:** 纳米镍; 聚乙烯醇; 染料敏化; 制氢

**中图分类号:** O643.32 **文献标志码:** A

氢燃料由于热值高、燃烧无污染以及可再生, 被认为是理想的能源载体. 高效、廉价、可再生地制备氢气是当前面临的一个主要挑战<sup>[1-2]</sup>. 目前, 工业上产生的氢主要来源于化石燃料(如煤、石油、天然气)的裂解. 但由于化石燃料的不可再生性, 以及燃烧产生严重的环境污染和大量温室气体, 开发绿色、可持续制氢方法势在必行. 因为太阳能是可持续的绿色能源, 太阳能光催化制氢被认为是一种很有前景的制氢方法<sup>[3-5]</sup>.

染料敏化光催化制氢是一种利用太阳能制氢的重要方法<sup>[6-8]</sup>. 在染料敏化光催化制氢的体系中, 选择高效的析氢助催化剂是非常重要的. Pt 是目前使用最为广泛的析氢助催化剂<sup>[9-10]</sup>. 但 Pt 在地壳中含量稀少, 价格昂贵, 无法在大规模生产过程中使用. 寻找地球含量丰富, 价格低廉且高效的助催化来代替贵金属是目前染料敏化光催化制氢研究的一个主要方向.

金属 Ni 是廉价的析氢催化剂. 通过制备纳米 Ni, 可提高其催化活性. 纳米镍尺寸小、比表面积大、表面原子数较多而具有较高的催化活性, 近年来引起催化界研究者的极大重视<sup>[11-12]</sup>. 然而, 单纯

的纳米镍本身的染料敏化析氢活性不高, 通过与其它物种复合可以提高其光催化制氢活性. 例如 Zhang 等<sup>[13]</sup>将纳米 Ni 与还原氧化石墨烯(RGO)复合, 表现出较高染料敏化制氢活性, 在入射光波长 470 nm 时表观量子效率 AQY 达到 30.3%, 且能表现出较好的稳定性; Fu 等<sup>[14]</sup>通过染料敏化光还原  $\text{Ni}^{2+}$  为纳米 Ni, 研究了其原位染料敏化制氢活性及与 RGO 复合后的活性比较, 发现与 RGO 复合后, 其活性大大增加.

我们在温和条件下采用染料 EY 作为敏化剂将  $\text{Ni}^{2+}$  光还原制备纳米金属镍, 在光还原体系中加入聚乙烯醇(PVA)能够有效的控制镍的形貌, 形成棒状纳米 Ni. 表面吸附的 PVA 能够促进光生电子从曙红-Y(EY)向纳米 Ni 电荷转移, 从而提高其染料敏化制氢的活性与稳定性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

利用染料 EY 作为敏化剂将  $\text{Ni}^{2+}$  还原为纳米单质 Ni. 用热水溶解 PVA(平均分子量 74800-79200)配制 5% 水溶液<sup>[15]</sup>. 将 0.025 g(0.1 mmol)  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot$

收稿日期: 2017-01-10; 修回日期: 2017-02-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助(21163012, 21563019); 江西省教育厅科技项目(GJJ13065); 江西省自然科学基金资助(20151BAB203013); 化工资源有效利用国家重点实验室开放基金(CRE-2016-C-102)资助(The National Science Foundation of China(21163012, 21563019); Science and Technology Project Founded by the Education Department of Jiangxi Province(GJJ13065); The Natural Science Foundation of Jiangxi(20151BAB203013); Foundation from State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering(CRE-2016-C-102)).

作者简介: 黄振星(1991-)男, 硕士研究生. E-mail:837619067@qq.com (Huang Zhen-xing(1991-)male, graduate student. E-mail:837619067@qq.com).

\* 通讯联系人, E-mail:liyx@ncu.edu.cn.

4H<sub>2</sub>O, 0.035 g (0.05 mmol) EY, 100 mL pH = 10 的 PVA 与三乙醇胺 (TEOA, 0.3 mol L<sup>-1</sup>) 的混合溶液, 加入至约 200 mL Pyrex 反应瓶中, 瓶口用硅橡胶密封. 充 N<sub>2</sub> 30 min. 以 400 W (光强为 35.8 mw/cm<sup>2</sup>) 高压汞灯为光源, 光照 4 h 后, 溶液中有黑色沉淀生成. 将光还原后所得的悬浊液倒至洗净的烧杯中, 在其底部放一块 5 cm×5 cm×1 cm 的钕铁硼磁铁使黑色颗粒沉降, 吸出上层溶液, 然后加蒸馏水反复洗涤 3~4 次, 所得催化剂未经干燥后直接用于后续的光催化反应. 为了对催化剂进行表征, 将上述重复洗涤后的黑色颗粒分别用乙醇和丙酮洗涤、离心, 自然干燥. 将所得纳米单质 Ni 标记为 Ni-PVA<sub>m</sub> (*m*: 加入 PVA 的体积). 不加 PVA 溶液, 采用相同方法制备的纳米 Ni 命名为 Ni-PVA<sub>0</sub>.

在 Ni-PVA<sub>m</sub> 制备过程中, 体系原位产生氢气, 我们通过与下述光催化反应相同方法测定了体系产生的氢气的量.

## 1.2 光催化反应

以 400 W 高压汞灯为光源, 通水滤去红外光部分, 并用滤光片滤掉小于 420 nm 的紫外光. 光催化反应在一个约 200 mL 带平面光窗口的 Pyrex 反应瓶中进行, 将上述制备的催化剂、一定量的 EY 和 100 mL 0.3 mol L<sup>-1</sup> 的 TEOA 水溶液加入反应瓶. 反应前用超声波超声振荡 5 min 至催化剂完全分散, 通高纯氮气 30 min 以驱赶其中氧气, 通过磁力搅拌使催化剂保持悬浮状态, 反应在室温下进行. 瓶口用硅橡胶密封, 反应气相产物通过硅橡胶间隙取样分析, 用气相色谱仪分析 (载气为 N<sub>2</sub>, 分离柱为 13X 分子筛柱, 检测器为 TCD) 外标法定量.

催化剂稳定性测试: 除 EY (1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) 与

pH=10 之外, 稳定性测试与上述光催化反应条件相同, 每个光照反应周期后 (4 h) 不更换 TEOA 溶液与 EY、通高纯 N<sub>2</sub> 30 min, 如此重复进行 4 个周期.

单色光产氢表观量子效率 AQY 的测定: 除了光源、EY (5×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) 与溶液 pH=10 不同之外, 测试方法与上述催化反应相同, 以不同波长 (420、470、520、545 和 600 nm) 的单色光 LED 灯为光源 (深圳 LAMPLIC 科技有限公司), 有效照射面积为 0.80 cm<sup>2</sup>. AQY 以下式计算:

$$AQY = 2 \times \frac{\text{mole of hydrogen evolved}}{\text{mole of incident photon}} \quad (1)$$

## 1.3 催化剂的表征

XRD 谱图采用多功能 X 射线衍射仪 (英国 Bede D1 系统, Cu Kα 靶, λ 为 0.154 06 nm) 测试; TEM 和 HRTEM 采用日本株式会社的 JEOL JEM-2100 电子显微镜测试; FTIR 测试在德国 Bruker 公司生产的 ALPHA 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片法, 在 4 000~2 000 cm<sup>-1</sup> 进行波数扫描, 得到吸收光谱, 扣除背景作图; 瞬态吸收动力学光谱在英国 Edinburgh 公司生产的 LP-920 1 激光闪光光谱仪上测试, 泵浦光为波长为 532 nm 的激光, 探测光源为 450 W Xe 灯.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 与 FTIR 分析

图 1A 为 Ni-PVA<sub>0</sub>、Ni-PVA<sub>10</sub> 的 XRD 图. 从图可以看出, 无论是否加入 PVA 溶液, 光还原制备得到的两种催化剂均为立方相镍, 而且它们结晶度都不高. 相对而言, 向反应体系中加入 PVA 溶液, 得到的 Ni-PVA<sub>10</sub> 的结晶度有所提高. 其原因可能是, Ni<sup>2+</sup> 与 PVA 的羟基配位<sup>[16]</sup>, 使得 Ni<sup>2+</sup> 还原的速率

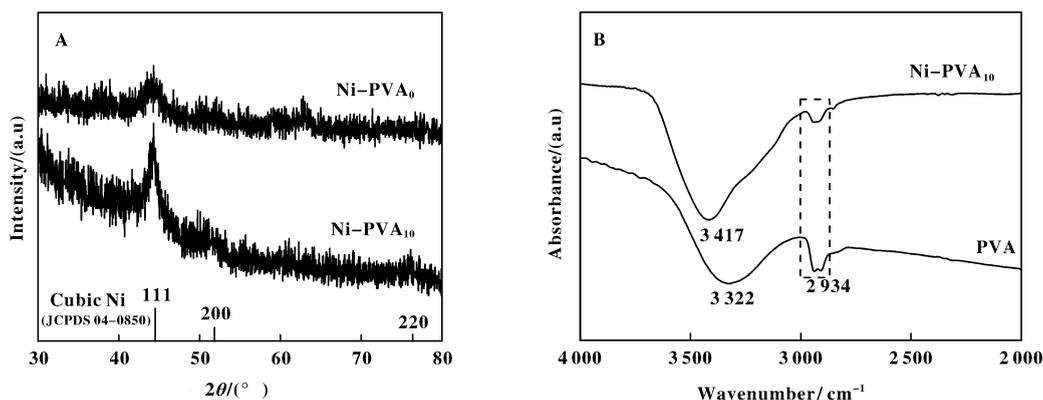


图 1 Ni-PVA<sub>0</sub>、Ni-PVA<sub>10</sub> 的 XRD 图 (A) 以及 Ni-PVA<sub>10</sub> 和 PVA 的傅里叶变换红外光谱图 (B)

Fig. 1 XRD patterns of Ni-PVA<sub>0</sub> and Ni-PVA<sub>10</sub> (A) and FTIR spectra of Ni-PVA<sub>10</sub> and PVA (B)

减缓, 结晶度提高. 根据 Scherrer 公式, 以(111)晶面计算 Ni-PVA<sub>0</sub>、Ni-PVA<sub>10</sub> 两种催化剂镍粒子大小分别为 5.6 和 9.4 nm.

图 1B 为 Ni-PVA<sub>10</sub>, PVA 的红外光谱图. 两个样品均在 2 934 cm<sup>-1</sup> 波数处出现了 -CH<sub>2</sub>- 的吸收峰, 这说明有 PVA 吸附在 Ni-PVA<sub>10</sub> 催化剂上. PVA 在 3 322 cm<sup>-1</sup> 波数的宽峰归结为其羟基吸收峰, 而 Ni-PVA<sub>10</sub> 的羟基吸收峰则移至 3 417 cm<sup>-1</sup> 波数处, 说明 PVA 可能是通过羟基吸附在催化剂上.

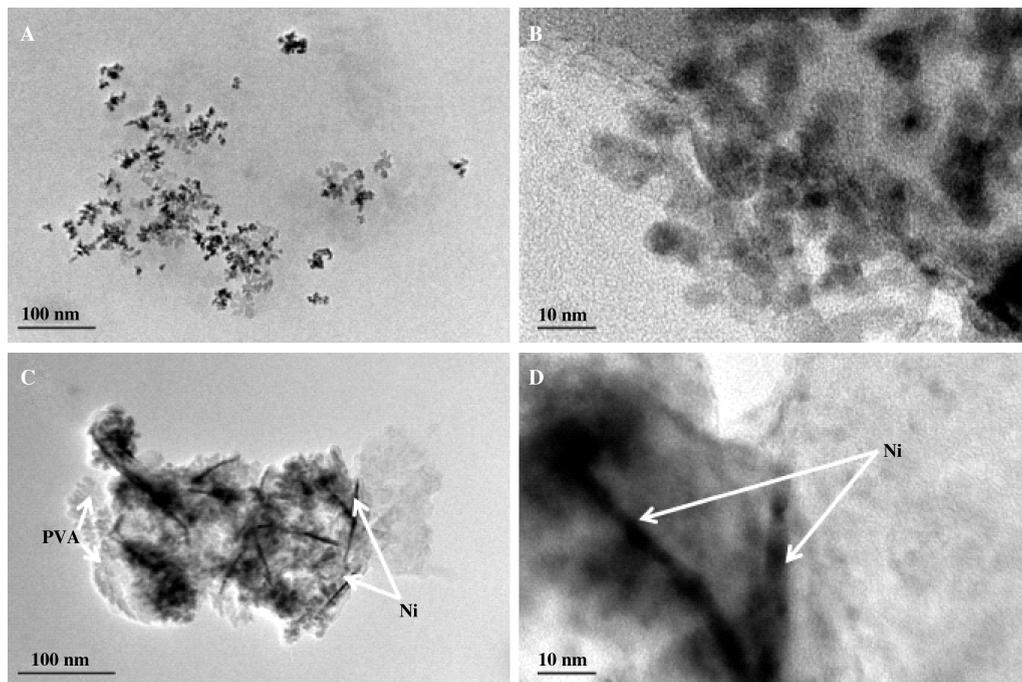


图 2 Ni-PVA<sub>0</sub>(A,B) 和 Ni-PVA<sub>10</sub>(C,D) 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 2 TEM and HRTEM images of Ni-PVA<sub>0</sub>(A,B) and Ni-PVA<sub>10</sub>(C,D)

### 2.3 PVA 存在下纳米棒状镍的形成机理

基于上述表征, 我们提出了纳米棒状镍的形成机理. 如 3 所示, 在溶液中, 金属 Ni<sup>2+</sup> 离子和链状 PVA 聚合物分子的羟基形成螯合物<sup>[16]</sup>. EY 分子含有酚氧基和羰基, 可通过氢键吸附在 PVA 的羟基上. 在可见光照射下, 吸附在 PVA 上的染料 EY 分子吸收光, 使 HOMO 轨道电子跃迁到 LUMO 形成激发态 EY\*. EY\* 通过 PVA 将电子转移到与 PVA 配位 Ni<sup>2+</sup> 上, 将其还原成单质 Ni. EY\* 转移电子后所形成的 EY<sup>+</sup> 正离子和电子给体 TEOA 反应, 重新恢复为基态 EY 分子. 由于 PVA 自身的链状结构, 可以控制生成单质 Ni 的形貌为棒状结构.

### 2.4 Ni-PVA<sub>m</sub> 染料敏化制氢活性

图 4 表示 Ni-PVA<sub>m</sub> 制备过程中, PVA 加入量

### 2.2 透射电镜分析

图 2A, B 分别是 Ni-PVA<sub>0</sub> 催化剂的 TEM 和 HRTEM 图. 可以看出 Ni-PVA<sub>0</sub> 催化剂中的单质 Ni 主要为球状粒子, 粒子大小在 6 ~ 15 nm 之间, 比 Scherrer 公式计算的尺寸大, 可能是发生了团聚的缘故. 图 2C, D 分别是 Ni-PVA<sub>10</sub> 的 TEM 和 HRTEM 图. 可以看出, 在 Ni-PVA<sub>10</sub> 催化剂中的 Ni 主要为棒状纳米粒子, 也存在一些类球状粒子. 在催化剂的边缘可以观察到薄层的 PVA 存在.

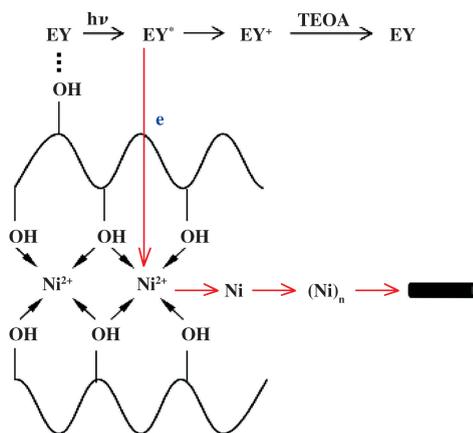


图 3 PVA 存在下 Ni<sup>2+</sup> 还原为镍纳米棒示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Ni<sup>2+</sup> reduction into Ni nano-rod in the presence of PVA

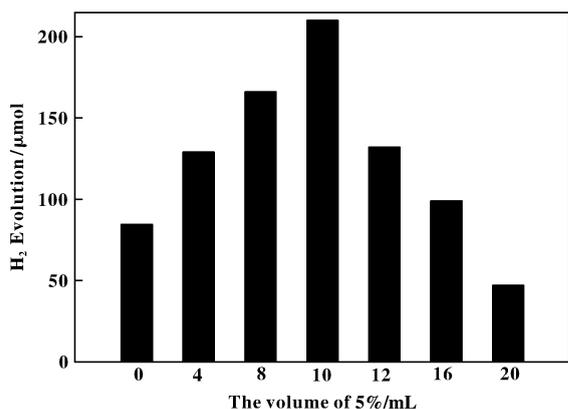


图4 加入 PVA 溶液体积对光催化制氢的影响

Fig. 4 The influence of added volume of PVA solution on photocatalytic hydrogen evolution

Conditions:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ EY}$ ;  $0.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ TEOA}$ ;  $\text{pH} = 10$ ; 2 h irradiation

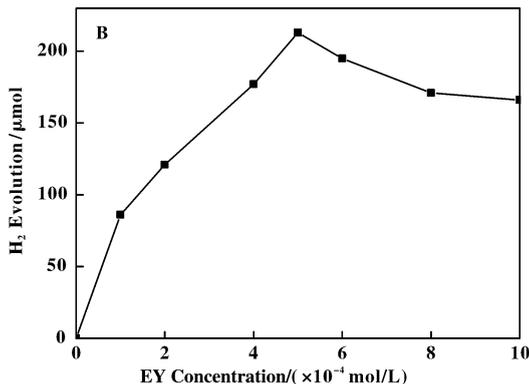
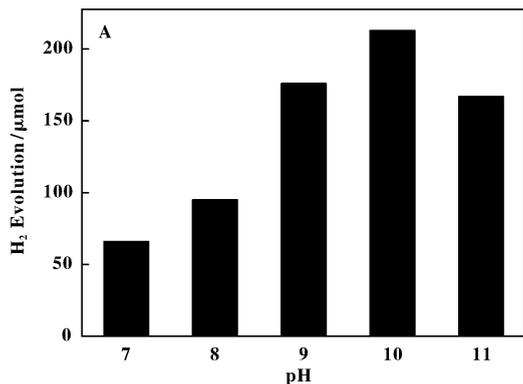


图5 pH(A)和 EY 浓度(B)对光催化活性的影响

Fig. 5 The effects of pH (A) and the concentration of EY (B) on the photocatalytic activity

Conditions:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni-PVA}_{10}$ ; 1 h irradiation

TEOA 质子化后, 作为电子给体再生染料 EY 能力大大降低<sup>[17-18]</sup>. 随着 pH 增加, 越来越多的 TEOA 以分子的形式存在, 所以活性逐步增加. 然而, 溶液 pH 继续增加, 析氢活性反而降低. 这是因为  $\text{H}^+/\text{H}_2$  的还原电位变得更负, 析氢的热力学驱动力增加. 因此, 当 pH 为 10 时, 光催化产氢量达到最高<sup>[19]</sup>.

我们还研究了 EY 浓度对光催化活性的研究, 如图 5B 所示. 无 EY 时, 反应体系几乎没有氢气产生, 说明产氢活性来源于 EY 敏化. 随着 EY 浓度的升高, 对光的吸收增强, 光催化活性增加. 当 EY 浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 光催化活性达到最佳. 当 EY 浓度继续增加, 催化活性略有降低, 这是因为 EY 浓度增加, 光激发的  $\text{EY}^*$  容易发生荧光淬灭现象.

## 2.5 量子效率 (AQY) 与稳定性测试

图 6A 为最佳优化条件 ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L EY}$ , pH

10) 下,  $\text{Ni-PVA}_0$  和  $\text{Ni-PVA}_{10}$  催化剂在不同单色光照射下产氢 AQY. 在  $\text{Ni-PVA}_0$  反应体系, AQY 在 520 nm 处达到最大 9.8%; 而在  $\text{Ni-PVA}_{10}$  反应体系, AQY 在 420 nm 处达到最大 33.4%, 在 520 nm 处, 其量子效率也有 26.5%.

图 6B 为  $\text{Ni-PVA}_0$  与  $\text{Ni-PVA}_{10}$  染料敏化产氢时间曲线 ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L EY}$ , pH 10).  $\text{Ni-PVA}_{10}$  4 个周期后, 活性仅降低低了 26%, 而 Ni 却降低了 80% 多,  $\text{Ni-PVA}_{10}$  表现出更高的活性和稳定性. 两个体系每个周期后活性都有降低, 归结于在反应过程中电子给体 TEOA 的消耗与 EY 在光照下发生脱溴反应<sup>[20-22]</sup>, 使产氢活性降低.  $\text{Ni-PVA}_{10}$  与  $\text{Ni-PVA}_0$  相比, 稳定显著增加, 可能原因是 PVA 存在加速了光生电子从 EY 向 Ni 转移, 以及阻止纳米 Ni 的团聚.

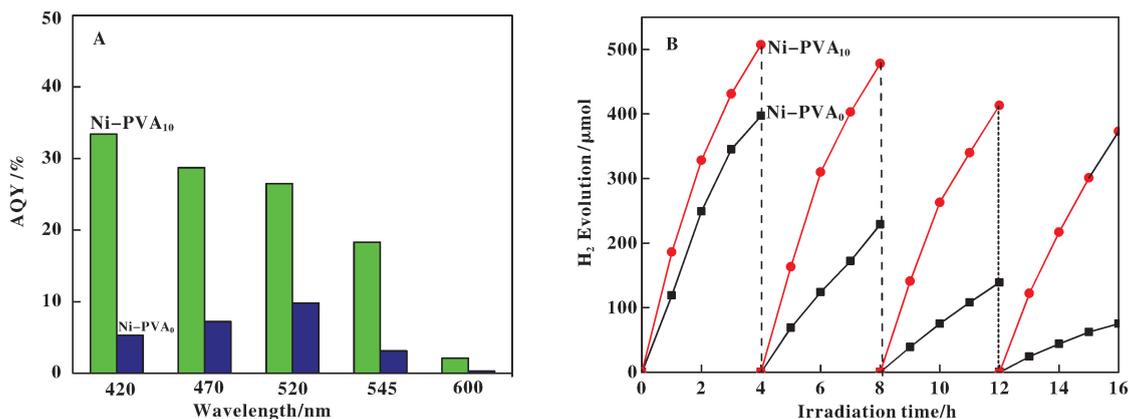


图 6 Ni-PVA<sub>0</sub> 与 Ni-PVA<sub>10</sub> 的 AQY 与入射光波长的关系 (A) 以及体系光催化产氢时间曲线 (B)

Fig. 6 AQY of Ni-PVA<sub>0</sub> and Ni-PVA<sub>10</sub> as a function of the wavelength of incident light

(A) (Conditions:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Ni-PVA<sub>0</sub> or Ni-PVA<sub>10</sub>; 2 h irradiation) and Time courses of photocatalytic hydrogen evolution in Ni-PVA<sub>0</sub> and Ni-PVA<sub>10</sub> reaction systems (B)

### 2.6 机理讨论

为了说明 Ni-PVA<sub>10</sub> 比 Ni-PVA<sub>0</sub> 有较高的染料敏化制氢活性和稳定性, 我们测定了<sup>3</sup>EY\* 瞬态吸收光谱. 将 Ni-PVA<sub>0</sub> 以及 Ni-PVA<sub>10</sub> 两种催化剂分

别加入至 EY 分散液中, 通 10 min N<sub>2</sub> 以除去溶液中的 O<sub>2</sub>, 测定<sup>3</sup>EY\* 在 580 nm 处不同体系下的瞬态吸收衰减动力学, 结果如图 7 所示. EY 分子在可见光激发下, 生成短寿命的激发态—单线态<sup>1</sup>EY\*,

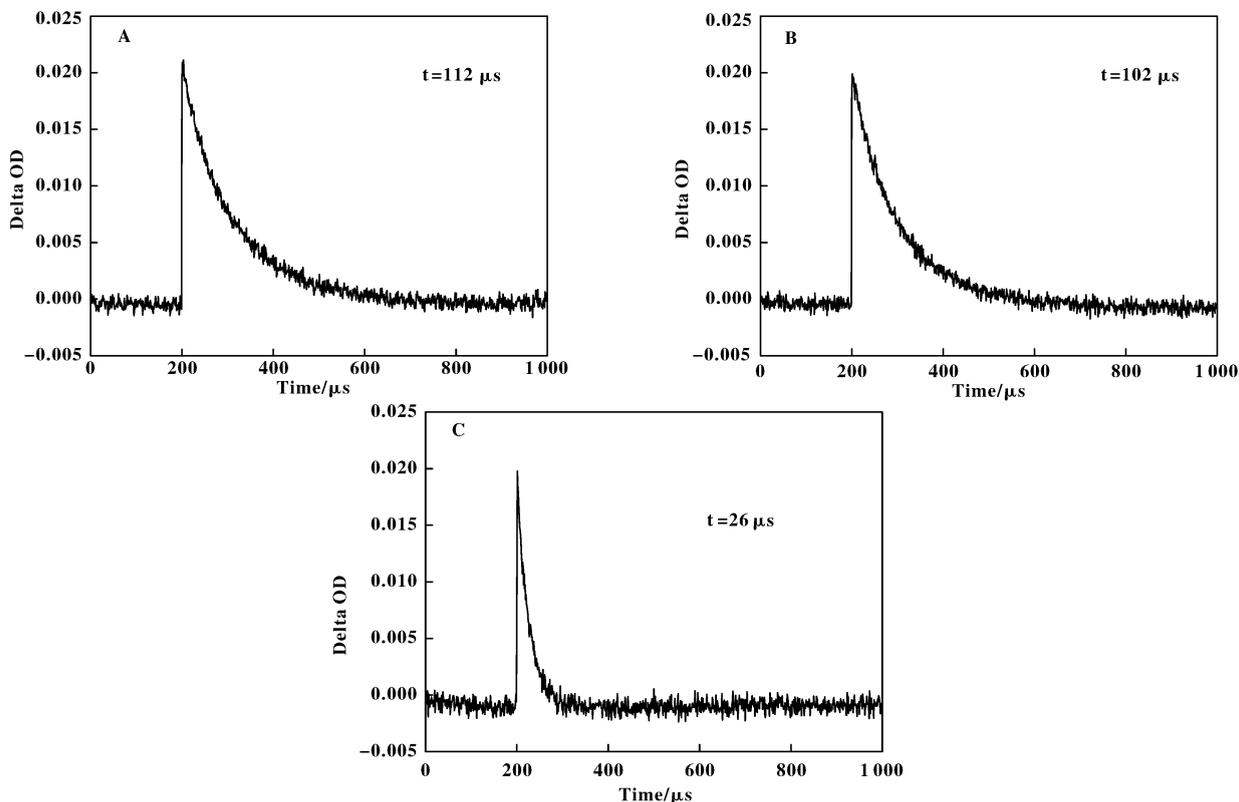


图 7 催化剂存在下 <sup>3</sup>EY\* 在 580 nm 处的瞬态吸收衰减

Fig. 7 Transient absorption decay of <sup>3</sup>EY\* followed at 580 nm in the presence of catalysts

A: EY, B: Ni-PVA<sub>0</sub>, C: Ni-PVA<sub>10</sub>

Conditions:  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Ni-PVA<sub>0</sub> or Ni-PVA<sub>10</sub>,  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  EY

其通过隙间窜越可以转变成长寿态的激发态—三线态 $^3\text{EY}^*$ [<sup>23-24</sup>].  $^3\text{EY}^*$ 在580 nm处有明显的吸收[<sup>25</sup>]. 在单独的EY溶液中,产生的 $^3\text{EY}^*$ 的衰减寿命为112  $\mu\text{s}$ ;加入Ni-PVA<sub>0</sub>后, $^3\text{EY}^*$ 的衰减寿命为102  $\mu\text{s}$ ;而加入Ni-PVA<sub>10</sub>催化剂, $^3\text{EY}^*$ 的寿命迅速地衰减为26  $\mu\text{s}$ . 这个结果表明,光生电子从EY\*向Ni-PVA<sub>10</sub>催化剂转移中非常快速,从而在有利于催化剂的表面产生H<sub>2</sub>. 这可归结于PVA存在,如图3所示,在纳米Ni和染料EY之间架起了一个桥梁,加速光生电子的转移.

在EY-Ni-PVA<sub>0</sub>体系,由于 $^3\text{EY}^*$ 不能有效地向Ni转移, $^3\text{EY}^*$ 和TEOA反应形成EY<sup>-</sup>负离子. EY<sup>-</sup>负离子不稳定,容易发生脱溴反应,染料产氢活性大大降低[<sup>21-22</sup>]. 而在EY-Ni-PVA<sub>10</sub>体系,由于 $^3\text{EY}^*$ 有效向Ni转移,基本不产生EY<sup>-</sup>负离子,EY在体系中稳定,所以体系产氢活性基本上稳定. 随光照时间的增加,可以观察EY-Ni-PVA<sub>0</sub>体系溶液颜色由红色(EY颜色)向黄绿色(脱溴产物)[<sup>22</sup>]转变较快,而在EY-Ni-PVA<sub>10</sub>体系这种颜色转变缓慢.

### 3 结论

通过染料EY敏化将Ni<sup>2+</sup>光还原制备的纳米镍,在体系加入PVA可以控制生长为棒状Ni,同时PVA吸附在其表面. 相对于无PVA制备的纳米镍,PVA的存在促进光生电子从曙红-Y(EY)向棒状Ni转移,从而提高其染料敏化制氢的活性和稳定性.

### 参考文献:

[1] a. Peng S, An R, Li Y, *et al.* Remarkable enhancement of photocatalytic hydrogen evolution over Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S by bismuth-doping[J]. *Int J Hydro Ener*, 2012, **37**(2): 1366-1374.  
b. He Ping(何平), Chen Yong(陈勇), Fu Wen-fu(傅文甫). Study of visible-light driven preparation of Fe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalyst with simultaneous hydrogen evolution(可见光驱动制备Fe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合催化剂及其产氢研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(3): 269-275.  
c. Lu Qiang(卢强), Li Cao-long(李曹龙), Wang Fei(王飞), *et al.* Synthesis of novel flower-like Cu<sub>2</sub>O photocatalysts for hydrogen evolution under visible light(新型花状Cu<sub>2</sub>O制备及其可见光分解水产氢性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(6): 557-565.

[2] a. Yang Yu(杨俞), Xia Long-fei(夏龙飞), Fan Ze-

yun(范泽云), *et al.* Preparation of nano copper with high dispersion and its effect hydrogen production on Pt/TiO<sub>2</sub>(纳米Cu的高分散制备及其对Cu/TiO<sub>2</sub>光催化分解水产氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 182-187.

b. Li Cao-long(李曹龙), Lei Zi-qiang(雷自强), Wang Qi-zhao(王其召), *et al.* Synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts photocatalyst for water splitting to H<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>(B)纳米带光催化剂的制备及分解水产氢性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 382-389.

- [3] Peng Shao-qin(彭绍琴), Ding Min(丁敏), Yi Ting(易婷), *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution in the presence of pollutant methylamines over Pt/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under visible light irradiation(污染物甲胺为电子给体可见光下Pt/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>光催化制氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 466-473.
- [4] Li Y, Wang H, Peng S. Tunable photodeposition of MoS<sub>2</sub> onto a composite of reduced graphene oxide and CdS for synergic photocatalytic hydrogen generation[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(34): 19842-19848.
- [5] Wu Yu-qi(吴玉琪), Jin Zhi-liang(靳治良), Li Yue-xiang(李越湘), *et al.* Recent development of semiconductor photocatalysts for hydrogen generation(半导体光催化剂制氢研究新进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2010, **24**(2): 171-194.
- [6] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Li Shu-ben(李树本), Lv Gong-xuan(吕功煊). Photocatalytic hydrogen generation via dye sensitization(染料敏化光催化还原水制氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2010, **24**(6): 569-578.
- [7] Xu J, Li Y, Peng S. Photocatalytic hydrogen evolution over Erythrosin B-sensitized graphitic carbon nitride with in situ grown molybdenum sulfide cocatalyst[J]. *Int J Hydro Ener*, 2015, **40**(1): 353-362.
- [8] Li Bo(李波), Lv Gong-xuan(吕功煊). Cosensitized TiO<sub>2</sub> with different dye for water splitting to hydrogen under visible light—structural similarity of dye and their dual promoting effect(不同染料共敏化TiO<sub>2</sub>可见光分解水产氢性能研究—染料结构相似性与双重促进效应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 181-191.
- [9] Li J, Yue E, Lian L, *et al.* Visible light induced dye-sensitized photocatalytic hydrogen production over platinumized TiO<sub>2</sub>, derived from decomposition of platinum complex precursor[J]. *Int J Hydro Ener*, 2013, **38**(25): 10746-10753.
- [10] Yu J, Qi L, Jaroniec M. Hydrogen production by photo-

- catalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114** (30): 13118–13125.
- [11] Peng S, Zeng X, Li Y. Titanate nanotube modified with different nickel precursors for enhanced Eosin-Y sensitized photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Int J Hydro Ener*, 2015, **40** (18): 6038–6049.
- [12] Dong J, Wang M, Li X, *et al.* Simple nickel-based catalyst systems combined with graphitic carbon nitride for stable photocatalytic hydrogen production in water [J]. *Chemsuschem*, 2012, **5** (11): 2133–2138.
- [13] Zhang W, Li Y, Zeng X, *et al.* Synergetic effect of metal nickel and graphene as a cocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution via dye sensitization [J]. *Sci Rep*, 2014, **5**: 10589 (1–12).
- [14] Wang C, Cao S, Fu W F. A stable dual-functional system of visible-light-driven Ni(II) reduction to a nickel nanoparticle catalyst and robust in situ hydrogen production. [J]. *Chem Commun*, 2013, **49** (96): 11251–11253.
- [15] Shahriari E, W. Mahmood Mat Yunus, Saion E. Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution [J]. *Braz J Phys*, 2010, **40** (2): 256–260.
- [16] Hosny W M, Khalaf-Alaa P A. Potentiometric study and biological activity of some metal ion complexes of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. *Int J Electrochem Soc*, 2013, **8** (1): 1520–1533.
- [17] Li Y, Guo M, Peng S, *et al.* Formation of multilayer Eosin-Y sensitized TiO<sub>2</sub> via Fe<sup>3+</sup> coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Int J Hydro Ener*, 2009, **34** (14): 5629–5636.
- [18] Li L, Duan L, Wen F, *et al.* Visible light driven hydrogen production from a photo-active cathode based on a molecular catalyst and organic dye-sensitized p-type nanostructured NiO [J]. *Chem Commun*, 2012, **48** (7): 988–990.
- [19] Lazarides T, McCormick T, Du P, *et al.* Making hydrogen from water using a homogeneous system without noble metals [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131** (26): 9192–9194.
- [20] Liu X, Li Y, Peng S, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation by the polyoxometalate  $\alpha$ -[AlSiW<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sub>5</sub>-Eosin-Y system [J]. *Int J Hydro Ener*, 2012, **37** (37): 12150–12157.
- [21] Liu Xing (刘兴), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴), *et al.* Progress in visible-light photocatalytic hydrogen production by dye sensitization (染料敏化可见光催化制氢研究进展) [J]. *Acta Phys-Chim Sin (China)* (物理化学学报), 2015, (4): 612–626.
- [22] Xu J, Li Y, Peng S, *et al.* Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea. [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15** (20): 7657–65.
- [23] Moser J, Graetzel M. Photosensitized electron injection in colloidal semiconductors [J]. *J Am Chem Soc*, 1984, **106** (22): 6557–6564.
- [24] Gordon J F, Colin L, Madill D. Laser flash photolysis of eosin and its complex with lysozyme [J]. *Photochem Photobiol*, 1976, **24** (24): 223–228.
- [25] Lee J, Choi W. Effect of platinum deposits on TiO<sub>2</sub> on the anoxic photocatalytic degradation pathways of alkylamines in water: dealkylation and N-alkylation [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38** (14): 4026–4033.

## Effect of Polyvinyl Alcohol on Performance of Ni Nanoparticles Prepared by Photoreduction of Ni<sup>2+</sup> and Its Dye-sensitized Photocatalytic Hydrogen Production

HUANG Zhen-xing, LI Ya-fei, LI Yue-xiang\*, PENG Shao-qin  
(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Ni nanoparticles were fabricated by photoreduction of Ni<sup>2+</sup> using dye eosin-Y as a sensitizer. In this reaction system, in the absence of PVA sphere-like Ni nanoparticles were obtained by the photoreduction; whereas in the presence of PVA, due to its template guiding role, the prepared Ni nanoparticles showed rod-like morphology. The PVA adsorbed on rod-like Ni nanoparticles can promote the transfer of photoinduced electrons from eosin-Y to Ni, leading to increase of the activity and stability of the dye-sensitized photocatalytic hydrogen production.

**Key words:** nano-Ni; polyvinyl alcohol; dye sensitization; hydrogen production