

Co/C₃N₄ NTs 复合纳米材料的制备及光催化性能

朱玉香¹ 许史杰² 杨 静² 刘 建^{*1}

(¹ 南京林业大学化学工程学院, 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 南京 210037)

(² 天津大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用化学还原法将非贵金属钴纳米颗粒沉积到氮化碳纳米管(C₃N₄ NTs)内外管壁, 制备了 Co/C₃N₄ NTs 复合光催化剂。使用多种分析表征手段对 Co/C₃N₄ NTs 的形貌和结构进行分析, 并比较 Co 负载量对复合材料可见光光催化产氢性能的影响。结果表明, 该金属-半导体异质结可有效增强光生电子-空穴的分离速率。经可见光照射 2 h 后, 当 Co 负载量为质量分数 5% 时具有最佳产氢量, 且产氢速率为纯 C₃N₄ NTs 的 1.7 倍。

关键词: 光催化; 钴; 氮化碳纳米管; 可见光

中图分类号: TB333; O614.81*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2331-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.261

Preparation and Visible-Light-Induced Photocatalytic Activities of Co/C₃N₄ NTs

ZHU Yu-Xiang¹ XU Shi-Jie² YANG Jing² LIU Jian^{*1}

(¹ College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University,

Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037, China)

(² School of Chemical Engineering and Technology, State Key Laboratory of

Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The low-cost cobalt nanoparticles were deposited on the channels of carbon nitride nanotubes (C₃N₄ NTs) by a chemical reduction process. The morphology and structures of the synthesized Co/C₃N₄ NTs nanocomposite were analyzed by comprehensive characterization methods. The effects of Co loading content on the visible-light-induced photocatalytic hydrogen production rate were studied. Our results show that this metal-semiconductor heterojunction effectively enhances the separation of photogenerated electron-holes. After 2 h of visible light irradiation, the optimal hydrogen production was obtained when the Co loading was 5%(w/w), and the hydrogen production rate was 1.7 times that of pure C₃N₄ NTs.

Keywords: photocatalysis; cobalt; carbon nanotubes; visible light

0 引言

在传统化石能源日渐枯竭和环境污染严重的形势下, 开发清洁可再生能源是社会可持续发展能源战略的必由之路。半导体光催化制氢作为一种太阳光驱动清洁能源转换技术备受青睐^[1]。为了推

动太阳光催化制氢技术的产业化进程, 开发高效稳定的半导体催化剂至关重要, 已成为该领域的研究热点之一^[2-3]。

近年来, 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有制备简单、稳定性良好、电子结构独特和可见光响应特性, 已成为当前光催化制氢领域的热点研究对象^[4-6]。然

而,块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比表面积小且光生电子与空穴易复合,因此需要对块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性。形貌控制和表面修饰是提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的有效策略^[7]。在众多形貌中,纳米管具有独特的一维几何结构、大比表面积、高电子迁移速率或量子限域效应和反应活性位点多等优点^[8-10]。目前已有文献报道,相比于块状和片状 C_3N_4 , C_3N_4 纳米管(C_3N_4 NTs)具有优异的光催化产氢性能^[11]。此外,Zeng 等报道在相同的制备条件下, C_3N_4 NTs 比块状和片状 C_3N_4 拥有更大的比表面积、较小的孔径、更强的可见光吸收能力和更低的光生电子空穴复合速率^[12]。半导体表面金属纳米颗粒负载形成异质结是一种重要的改性手段。与贵金属相比,非贵金属同样能有效捕获电子和将电子向外传送的功能^[11,13]。

我们采用非贵金属 Co 与 C_3N_4 NTs 进行复合,借助肖特基能垒,优化光催化剂的能带和纳米结构,提高光生电子转移能力。以三聚氰胺和硝酸钴为前驱体制备 Co/ C_3N_4 NTs 复合纳米催化剂,并系统考察不同 Co 金属含量对催化剂在可见光下分解水产氢性能的影响。此外,通过一系列表征手段,深入探讨金属 Co 纳米颗粒对 C_3N_4 NTs 的形貌和光学

性能的影响,并推测了可能的光催化制氢机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用煅烧方法制备 C_3N_4 NTs^[14]。如图 1 所示,首先将 5 g 三聚氰胺与 30 mL 水放入坩埚中并超声 15 min。将其加热至 80 °C 以获得适当紧凑的压紧度,然后去除上层浮动部分。其后,将坩埚加热至 500 °C,加热速率为 10 °C·min⁻¹,并保留 2 h。接着以 2 °C·min⁻¹ 的加热速率将温度升至 550 °C,再保持 2 h。最后,将所得产物研磨成细粉以备使用。

Co 金属沉积的方法采用的是化学还原方法^[11]。将已制备的 C_3N_4 NTs 黄色粉末与 200 mL 的去离子水搅拌。然后加入一定量的硝酸钴,将悬浮液在冰浴中进一步搅拌 1 h。接着,将过量的 NaBH_4 水溶液 (0.1 mol·L⁻¹) 快速注入悬浮液中并搅拌 1 h。将混合物静置 1.5 h 后过滤并用乙醇和水洗涤。最后将样品在 80 °C 下真空干燥 12 h。样品分别记为 Co(1)/ C_3N_4 NTs, Co(3)/ C_3N_4 NTs, Co(5)/ C_3N_4 NTs 和 Co(7)/ C_3N_4 NTs,分别表示 Co 的质量分数为 1%, 3%, 5% 和 7%。

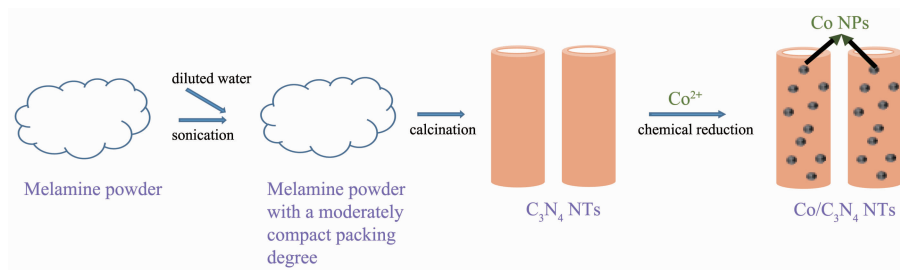


图 1 $\text{Co}/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 复合材料的制备路线示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation route of $\text{Co}/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs nanocomposite

1.2 催化剂的表征

使用 PANalytical X'Pert PRO 衍射仪通过 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析 (工作电压 40 kV, 工作电流为 200 mA, 扫描范围为 $2\theta=0^\circ\sim 80^\circ$)。采用傅里叶红外 (FTIR) 光谱仪对样品进行红外光谱分析 (Nicolet 6700, Thermo Scientific) 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JEOL-7100F) 所用激发电压为 5 kV。透射电子显微镜 (HRTEM, TEM-2100, JEOL) 所用激发电压为 200 kV。在 ESCALAB 250Xi 光谱仪 (Thermo Scientific) 上记录 X 射线光电子能谱 (XPS)。用 BaSO_4 作为参考, 在 Cary-5000 分光光度计上获得紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱。在 Fluorolog-Tau3 荧光分光光度

计上记录稳态光致发光荧光 (PL) 光谱, 激发波长为 330 nm。

1.3 催化剂的光催化活性评估

用可见光光催化分解水产氢来评估催化剂的光催化活性。将配有 420 nm 滤光片的 300 W 氙灯作为可见光光源。所制备催化剂的用量为 40 mg, 溶液为 40 mL 三乙胺浓度为 10% (V/V) 的水溶液。在光照前, 将催化剂与溶液混合加入 100 mL 的反应器中。随后, 将氙气通入反应器中 15 min, 接着反应器抽气 15 min, 以便完全排出所有空气。接着, 在搅拌的同时从顶部通过石英窗可见光照射溶液, 并使用外部冷却夹套来吸收热量。每隔 30 min 用配备有热导检测器和 5A 分子筛柱的气相色谱仪 (GC 2014,

Shimadzu Corporation)分析所得气体。

2 结果与讨论

2.1 Co/C₃N₄ NTs 的光催化性能研究

图 2a 为复合纳米材料 Co/C₃N₄ NTs 在可见光照射下($\lambda > 420$ nm)随着时间变化的水分解产氢量,每隔 30 min 测产氢量。在 180 min 照射后,Co(1)/C₃N₄ NTs,Co(3)/C₃N₄ NTs,Co(5)/C₃N₄ NTs,Co(7)/C₃N₄ NTs 和 C₃N₄ NTs 催化剂的产氢速率分别为 408.4, 429.6, 525.1, 394.3 和 360.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在 Co 纳米颗粒负载量为 1% 和 3% 时,光催化产氢速率逐渐增加。明显地,当负载量为 5% 时达到产氢速率最大值,且约为纯 C₃N₄ NTs 产氢速率的 1.7 倍。正如期望的那样,金属 Co 会与半导体 C₃N₄ 之间形成肖特基结,其会有效提高光生载流子的分离能力,促使 Co(1)/C₃N₄ NTs,Co(3)/C₃N₄ NTs 和 Co(5)/C₃N₄ NTs 拥有更高的光催化性能。但是,进一步加载 Co 纳米颗

粒至 7% 会导致产氢速率降低,这说明过量负载,并不能帮助提高 C₃N₄ NTs 的光催化性能,大量负载量与 Co 纳米颗粒的分散度和颗粒尺寸有很大关系。负载量很大时 Co 颗粒会作为复合中心,捕获空穴随后与电子结合。此外大量负载也会导致复合材料表面的反应位不能充分与周围的反应剂和入射光充分接触。

催化剂的稳定性和重复使用性对于其实际应用是极其重要的。图 2b 显示了在相同条件下 Co(5)/C₃N₄ NTs 催化剂的 4 次循环可见光光催化产氢结果。循环后下一组反应前,复合材料经过离心,再用乙醇、去离子水清洗处理,且加入新的牺牲试剂。从图中可看出产氢速率是稳定的,且在第 4 次循环只有 14.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 的微小下降。这充分证明了对于光催化分解水制氢,Co(5)/C₃N₄ NTs 催化剂具备良好的稳定性和重复使用性。

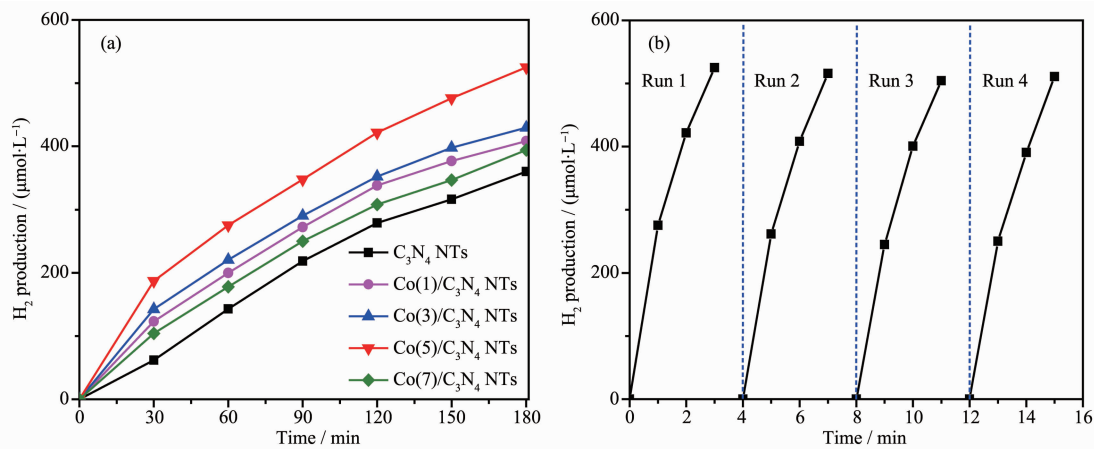


图 2 (a)可见光下各催化剂的产氢量; (b) Co(5)/C₃N₄ NTs 复合材料可见光光催化制氢循环实验

Fig.2 (a) H₂ production over various catalysts under visible light; (b) Cycling runs in the visible-light-induced photocatalytic H₂ generation of Co(5)/C₃N₄ NTs nanocomposite

2.2 Co/C₃N₄ NTs 的结构分析

用 XRD 表征负载 Co 纳米颗粒前后材料的晶体结构(图 3a)。2 个衍射峰 12.9° 和 27.7° 分别对应三嗪单元的平面内结构和共轭芳香族体系的层间堆积特征,且分别为石墨相氮化碳(100)和(002)晶面(PDF No.50-1250)^[6]。负载了 Co 纳米颗粒后仍存在对应于 C₃N₄ 的峰,这说明在负载 Co 纳米颗粒的过程中催化剂并没有发生相变或者结构的破损。此外,Co(5)/C₃N₄ NTs 样品并未出现对应于 Co 金属的峰,这可能是由于负载的量较低或者颗粒极小导致的。

如图 3b 所示,采用 FTIR 光谱进一步分析催化

剂的化学结构。2 个样品的光谱显示出高度相似性,这表明其保持相同的化学结构。位于 1 700~1 000 cm^{-1} 范围内的一系列峰可归因于 CN 杂环中 C-N 和 C=N 等,807 cm^{-1} 处的峰可归因于三嗪单元的弯曲振动。在 3 400~2 800 cm^{-1} 范围内的宽吸收峰对应于 -NH₂ 和 =NH 胺的伸缩振动模式,且与未缩合的氨基相关联^[15-16]。沉积 Co 后的 FTIR 光谱并未观察到明显变化,表明沉积 Co 没有改变 C₃N₄ NTs 的结构。该现象与 XRD 分析结果相吻合。

图 4a 是 Co(5)/C₃N₄ NTs 的 XPS 全谱图,结果表明样品只含有 C、N、Co、O 四种元素,含量(物质的量

分数) 分别为 39.33%、47.62%、1.03%和 12.02%。O 元素的存在可能是因为 Co 颗粒较小, 表面发生部分氧化。根据 Co、N 原子比可证明金属 Co 在 C_3N_4 NTs 中的含量, 说明 5% 的金属钴成功负载。图 4b 为 $C1s$ 的高分辨率 XPS 光谱, 其中 284.8 和 288.2 eV 的峰分别对应于石墨碳原子和芳香族中的 sp^2 杂化碳环(N-C=N)^[17]。高分辨率光谱 $N1s$ (图 4c)指出

了 C_3N_4 中不同的 N 类型, 分别为 C-N-C (398.7 eV), N-(C)₃ (400.0 eV) 和 N-H (400.9 eV)^[18]。此外, Co(5)/ C_3N_4 NTs 的 $Co2p_{3/2}$ 结合能(图 4d)位于 780.7 eV, 与 Co-N_x 中 Co(II) 状态相匹配。化学位移(780.7 eV)高于金属 Co (~779 eV), 因为与 Co(1.88) 相比, N(3.04) 呈现高电负性, 这表明复合材料中有可能形成钴-氮键^[19-20]。

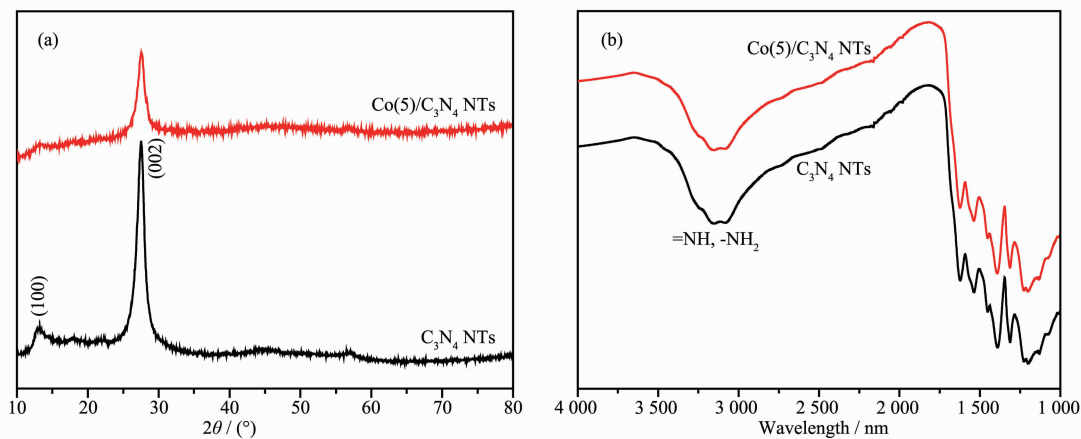


图 3 C_3N_4 NTs 和 Co(5)/ C_3N_4 NTs 的 XRD (a) 和 FTIR (b) 图

Fig.3 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of C_3N_4 NTs and Co(5)/ C_3N_4 NTs

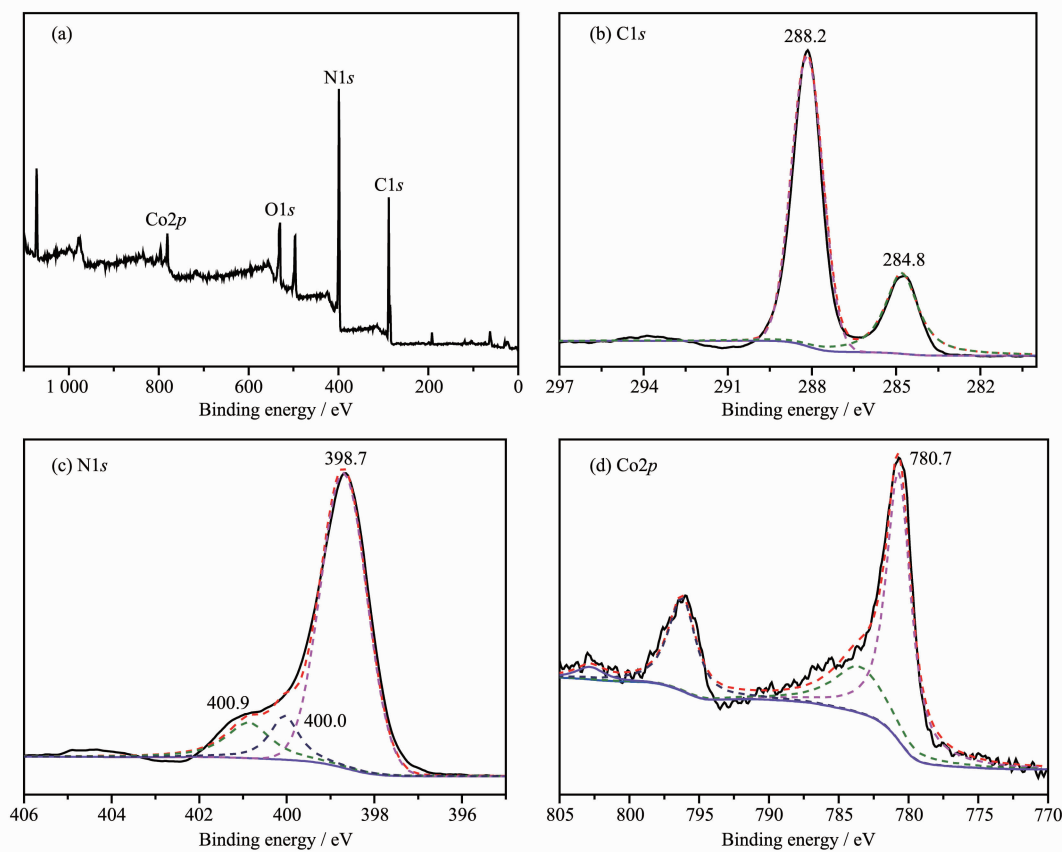


图 4 Co(5)/ C_3N_4 NTs 的 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b) $C1s$ 谱图; (c) $N1s$ 谱图; (d) $Co2p$ 谱图

Fig.4 XPS spectra of Co(5)/ C_3N_4 NTs: (a) wide-scan survey spectra; (b) $C1s$; (c) $N1s$; (d) $Co2p$

2.3 Co/C₃N₄ NTs 的形貌分析

图 5a,b 显示的纯 C₃N₄ NTs 的 FE-SEM 图,合成的 C₃N₄ NTs 呈现管状形貌,平均管径为 80 nm,有些管长可达 10 μ m,且为紧凑有序阵列排列。纯 C₃N₄ NTs 的 TEM 图(图 5c)进一步证明纳米管管径约为 80 nm。纳米管表面的破损是因为 TEM 测试时对纳米管超声处理所致。图 5d~f 呈现了高分辨率

Co (5)/C₃N₄ NTs 的 TEM 图。从图 5c,d 中可观察到 Co 纳米颗粒在纳米管道上均匀分布。图 5f 中测量的 0.216 nm 的晶面间距对应于 Co 金属的 (100) 晶面(PDF No. 89-7094)^[21]。Co 颗粒紧密锚定在 C₃N₄ 骨架上,说明 Co 金属和 C₃N₄ NTs 之间存在相互作用界面。图 5d,f 显示 Co 金属颗粒尺寸小于 20 nm。从 TEM 图中可进一步说明金属 Co 已成功负载。

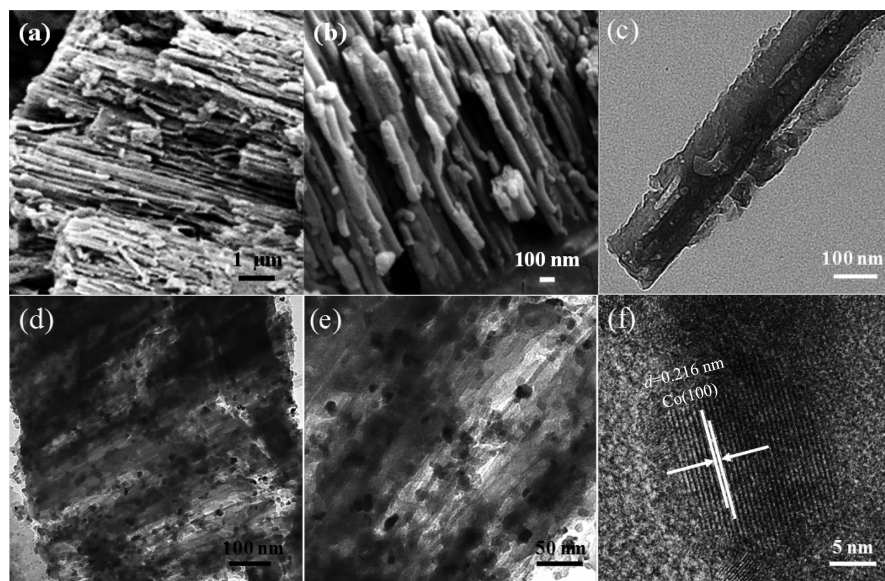


图 5 不同倍率下 C₃N₄ NTs 的 FE-SEM 图 (a, b)、TEM 图 (c) 和 Co(5)/C₃N₄ NTs 的 TEM 图 (d~f)

Fig.5 FE-SEM (a, b), TEM (c) images of C₃N₄ NTs and TEM images (d~f) of Co(5)/C₃N₄ NTs with different resolutions

2.4 Co/C₃N₄ NTs 的光谱分析

图 6a 显示的是各催化剂的 UV-Vis DRS 光谱,插图为根据 Kubelka-Munk 公式计算的光学禁带宽度^[22]。纯 C₃N₄ NTs 在 460 nm 附近显示出特征吸收边缘,禁带宽度为 2.74 eV。与块状石墨相氮化碳 ($E_g \approx 2.70$ eV) 相比,由于量子尺寸效应,C₃N₄ NTs 的吸收谱图发生蓝移。与纯 C₃N₄ NTs 相比,Co(5)/C₃N₄

NTs 在可见光区域的宽波长范围内显示出增强的吸收,吸收边缘为 475 nm,对应的禁带宽度为 2.61 eV。利用稳态光致发光光谱进一步研究 Co 负载的 C₃N₄ NTs 的光催化活性起因。通常认为较低的 PL 强度对应于较低的载流子复合率,即为较长的电子-空穴对的寿命^[23-24]。图 6b 显示了这 2 种催化剂的 PL 强度,纯 C₃N₄ NTs 表现出宽的 PL 发射带,峰

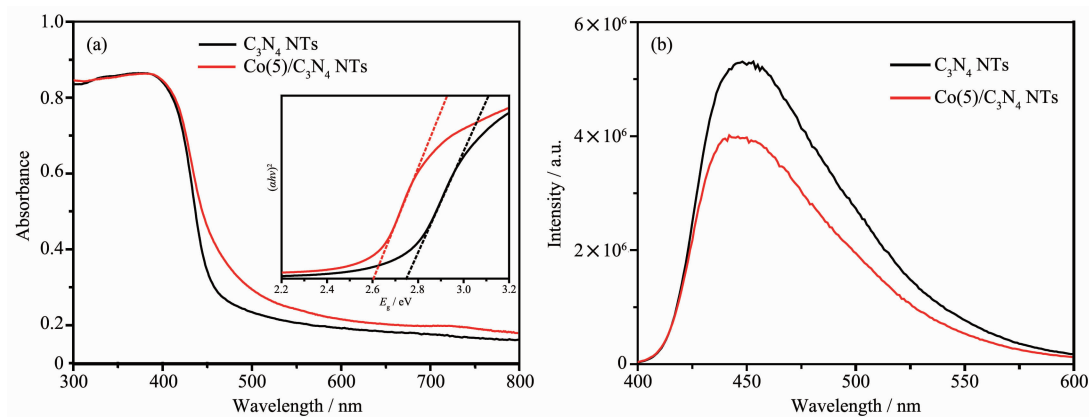


图 6 C₃N₄ NTs 和 Co(5)/C₃N₄ NTs 的紫外可见吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

Fig.6 UV-Vis DRS spectra (a) and PL spectra (b) of C₃N₄ NTs and Co(5)/C₃N₄ NTs

值集中在约 460 nm 处,与以上的 UV-Vis DRS 结果相匹配,证明 C_3N_4 NTs 催化剂可作为蓝色发光材料。 $\text{Co}(5)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 的 PL 强度比纯 C_3N_4 NTs 低,这表明负载 Co 纳米颗粒后可降低光生载流子的复合速率。而合适的 Co 沉积量与良好的分散程度会促使 Co 与 C_3N_4 紧密接触,这使得更多激发电子能被及时转移或捕获。

2.5 $\text{Co}/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 的光催化性能机理分析

基于以上实验结果,在图 7 中提出了 $\text{Co}(5)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 催化剂可能的的光催化机理。当复合纳米材料受可见光照射且入射光能量大于其禁带宽度时, C_3N_4 NTs 会被激发,其价带电子(e^-)会受激发跃迁至导带,然后进入 Co 表面形成的陷阱直到热力学平衡为止。这种“注射”会形成肖特基势垒,其能有效地捕获光诱导电子并促进光电子的电子-空穴对分离率,从而提高光催化活性。到达 Co 表面的电子会与 H_2O 充分反应生成 H_2 分子。同时,带正电的空穴(h^+)可能会累积在 C_3N_4 NTs 的价带中逃逸到表面,随后将牺牲试剂三乙胺氧化成乙二胺和乙醛^[11]。

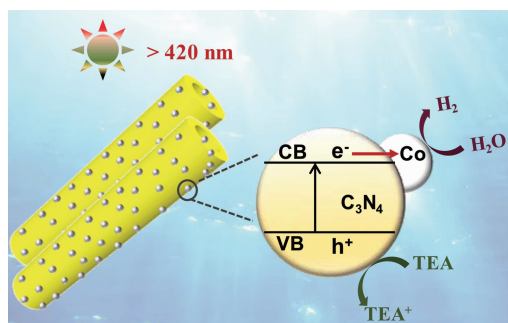


图 7 $\text{Co}(5)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 催化剂可见光光催化制氢的电子转移机理图

Fig.7 Possible electron transfer mechanism of visible light photocatalytic H_2 production over $\text{Co}(5)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs

3 结 论

采用化学还原法将钴纳米颗粒沉积在氮化碳纳米管表面,成功制备了 $\text{Co}/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 复合纳米材料,并系统研究了不同 Co 金属负载量对可见光光催化活性的影响。结果表明,相比于 $\text{Co}(1)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs, $\text{Co}(3)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 和 $\text{Co}(7)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs, $\text{Co}(5)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 的光催化产氢速率最高且为纯 C_3N_4 NTs 的 1.7 倍。制备的 $\text{Co}(5)/\text{C}_3\text{N}_4$ NTs 中,Co 纳米颗粒尺寸小于 20 nm 且均匀分散于 C_3N_4 NTs 内外管壁上。该复合材料呈现较高的可见光响应和光生电子-空穴分离速

率,这主要得益于 Co 与 C_3N_4 形成的肖特基结。此外,该复合纳米材料具有良好的光化学稳定性。

参考文献:

- [1] Chen C, Ma W, Zhao J. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**(11):4206-4219
- [2] Kudo A, Miseki Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(1):253-278
- [3] Li X, Yu J, Jaroniec M. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**(9):2603-2636
- [4] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. *Chem. Rev.*, **2016**,**116**(12):7159-7329
- [5] Liu G, Wang T, Zhang H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**(46):13561-13565
- [6] ZHONG Zi-Jun(钟梓俊), XU Ruo-Peng(许若鹏), HUANG Lan-Huan(黄浪欢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2000**,**16**(2):287-292
- [7] Cao S, Low J, Yu J, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(13):2150-2176
- [8] Wang Y, Liu X, Liu J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(20):5765-5771
- [9] Zhang L, Ding N, Hashimoto M, et al. *Nano Res.*, **2018**,**11**(4):2295-2309
- [10] Mo Z, Xu H, Chen Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**225**:154-161
- [11] Zhu Y, Marianov A, Xu H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:9468-9477
- [12] Zeng Z, Li K, Yan L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(103):59513-59518
- [13] Masih D, Ma Y, Rohani S. *Appl. Catal. B*, **2017**,**206**:556-588
- [14] Zhu Y, Wan T, Wen X, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**,**244**:814-822
- [15] Li K, Zeng Z, Yan L, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**187**:269-280
- [16] Li K, Zeng Z, Yan L, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**165**:428-437
- [17] Xiao N, Li S, Liu S, et al. *Chin. J. Catal.*, **2019**,**40**(3):352-361
- [18] Thaweesak S, Lyu M, Peerakiatkhajohn P, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**202**:184-190
- [19] Liu Q, Zhang J. *Langmuir*, **2013**,**29**(11):3821-3828
- [20] Zhao G, Pang H, Liu G, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**200**:141-149
- [21] Zhao N, Kong L, Dong Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(11):9522-9531
- [22] Zhu Y, Chen Z, Gao T, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**163**:16-22
- [23] Zhu Y, Wang Y, Chen Z, et al. *Appl. Catal. A*, **2015**,**498**:159-166
- [24] Fu Y, Huang T, Zhang L, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(32):13723-13733