

Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅纳米花的控制合成及光催化解水析氢性能

孟祥磊

哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2023年3月6日; 录用日期: 2023年4月20日; 发布日期: 2023年4月27日

摘要

本文以TaCl₅为钽源, 经水热、高温氮化、光沉积过程制得Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅纳米花。考查了Co₃(PO₄)₂修饰量对样品光生载流子分离效率的影响规律; 在Co₃(PO₄)₂修饰量为2 wt%时, 样品光电流为0.561 μA·cm⁻², 是Ta₃N₅纳米花(0.1 μA·cm⁻²)的5.61倍, 载流子分离效率明显提升。表面修饰Co₃(PO₄)₂后, 形成Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅局域异质结构; 增强了样品在可见光区域的光吸收性能, 降低了HER和OER过电位。在模拟太阳光照射下, 样品光催化解水产氢活性为417.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 明显高于未修饰的Ta₃N₅样品(165.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。

关键词

Ta₃N₅, Co₃(PO₄)₂, 异质结, 太阳光催化, 水分解产氢

Controllable Synthesis and Photocatalytic Hydrogen Evolution of Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅ Nanoflowers

Xianglei Meng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Mar. 6th, 2023; accepted: Apr. 20th, 2023; published: Apr. 27th, 2023

Abstract

In this paper, Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅ nanoflowers were prepared through hydrothermal, high temperature nitriding, and photochemical deposition processes, using TaCl₅ as tantalum source. The effect

of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ modification amount on the separation efficiency of photo generated carrier in the sample was investigated. When the modification amount of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ was 2 wt%, the photocurrent density of the sample was $0.561 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, which was 5.61 times that of Ta_3N_5 nanoflower ($0.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), and the carrier separation efficiency was improved obviously. After surface modification of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, the local heterostructure of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ was constructed, which enhanced the light absorption properties of the samples in the visible region and reduced over potential of HER and OER. Under simulated sunlight irradiation, the photocatalytic water splitting into hydrogen activity of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ was $417.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, significantly higher than that of the unmodified Ta_3N_5 sample ($165.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Keywords

Ta_3N_5 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, Heterojunction, Solar Photocatalysis, Water Splitting into Hydrogen

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前,世界人口的快速增长和社会工业的迅猛发展加剧了能源短缺与环境污染问题[1] [2]。氢气作为清洁绿色能源具有广阔发展前景,利用半导体光催化材料分解水产氢有望大规模推广应用。氮化钽带隙能相对较小,导带和价带的位置符合太阳能光解水产氢的需求,是一种理想的可见光响应催化剂。但是,由于其存在载流子易复合、稳定性差等缺点而限制了其实际应用。

据报道,在半导体光催化剂上负载助催化剂可以显著提高载流子分离效率,显著增强光催化活性和稳定性。Ge 等[3]利用磷酸钴(Co-Pi)修饰的石墨化氮化碳(g- C_3N_4),表面沉积的磷酸钴能够捕获空穴,促进光生载流子分离和转移,进而增强了其光催化活性。

本文主要通过水热合成-高温氮化-光沉积联合技术,成功制备 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合纳米光催化剂。利用仪器分析手段进行结构及性能表征,研究了 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 表面修饰对 Ta_3N_5 样品载流子分离效率、光吸收性能、光催化解水产氢性能的影响规律,为进一步开发高效 Ta_3N_5 基光催化剂提供了实验技术支持。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

试剂:五氯化钽(分析纯),湖南省华京粉体有限公司;乙醇(分析纯),天津市光复科技有限公司;浓盐酸(分析纯),氢氟酸(分析纯),硫酸钠(化学纯),磷酸二氢钠(分析纯),磷酸氢二钠(分析纯)天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸钴(分析纯),福晨化学试剂有限公司;柠檬酸钠(分析纯),天津奥普升化工有限公司。

仪器:管式炉 MXG1200-40S,上海微行炉业有限公司;氙灯 500 W,上海蓝晟电子有限公司;X射线衍射仪 Shimadzu XRD-6000,日本岛津公司;透射电子显微镜 Tecnai G²TF20,美国 FEI 公司;NOVA2000E 型物理吸附仪,美国 Quantachrome 公司;紫外/可见分光光度计 Shimadzu UV-2550,日本岛津公司;CHI660E 电化学工作站,上海辰华有限公司;产氢测试 Labsolar-IIIAG,北京泊菲莱科技有限公司。

2.2. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花的控制合成

2.2.1. Ta_3N_5 纳米花的控制合成

首先, 采用水热合成法, 称取 0.2687 g TaCl_5 粉末、2.2 mL HF、0.4 mL HCl、7 mL 乙醇、10.4 mL 水、适量柠檬酸钠, 将上述药品放入烧杯中混合均匀后, 磁力搅拌 30 min, 搅拌完成后装入 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中 160°C 水热 6 h。所得样品冷却至室温, 经蒸馏水洗涤 3 次、过滤, 再经 80°C 干燥 2 h, 制得 Ta_2O_5 纳米花。再利用高温氮化技术, 取 0.25 g Ta_2O_5 粉末平铺于刚玉瓷舟中, 将瓷舟放入管式炉中, 在 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 氨气流中, 经 850°C 氮化 3 h, 制得 Ta_3N_5 纳米花。

2.2.2. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花的控制合成

取 0.2 g Ta_3N_5 粉体, 加入到 50 mL 磷酸盐缓冲溶液中, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰量分别为 1.0~5.0 wt%。通入氨气后, 在氮气气氛下避光暴气 30 min, 在 500 W 氙灯照射下搅拌光沉积 5 h; 经抽滤、洗涤、干燥, 制得 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰量对光生载流子分离效率的影响

图 1 为 Ta_3N_5 及不同修饰量 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的光电流密度曲线。由图 1 可见, 与 Ta_3N_5 相比, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰后导致样品光电流强度增大, 当 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰量为 1.0 wt% 时, 样品光电流强度有微弱提高; 当修饰量为 2.0 wt% 时, 光电流强度达最大值; 即 $0.561 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 修饰量继续增大至 3.0~5.0 wt% 时, 样品光电流强度逐渐降低。表面沉积的 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 起到捕获空穴的作用, 促进了载流子的有效分离, 提高了光电流响应及其稳定性。

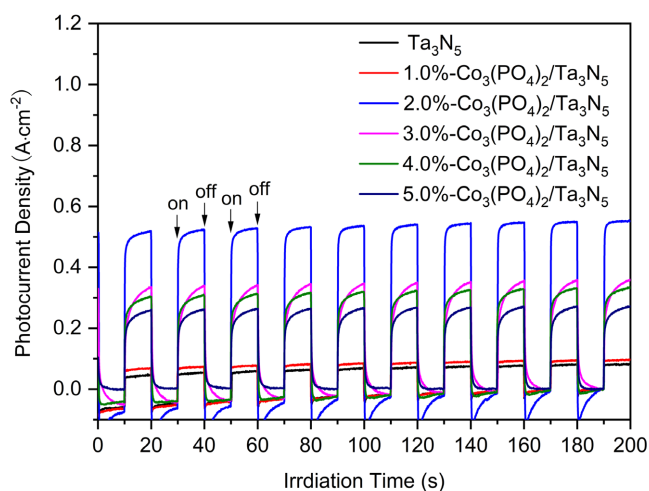


Figure 1. Photocurrent density curves of Ta_3N_5 and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ with different modification amounts

图 1. Ta_3N_5 及不同修饰量 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的光电流密度曲线

3.2. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Nb}_4\text{N}_5$ 纳米光催化剂的结构性能表征

3.2.1. XRD 分析

Ta_3N_5 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的 XRD 谱如图 2 所示。可见, 样品位于 17.32° 、 24.54° 、 31.50° 、 35.02° 、 36.14° 、 39.36° 、 44.23° 、 46.85° 、 53.69° 、 57.55° 处的特征衍射峰归属于 Ta_3N_5 的 (200)、(110)、(-203)、

(310)、(-113)、(-402)、(-403)、(020)、(512)、(-223)晶面(JCPDS NO.89-5200) [4], 证实样品主晶相为 Ta_3N_5 。未观察到 $Co_3(PO_4)_2$ 特征衍射峰, 这是由于 $Co_3(PO_4)_2$ 修饰量为 2 wt%, 远低于 XRD 仪器检测限。 $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$ 与 Ta_3N_5 相比较, 特征衍射峰位置和强度基本没有变化; 说明光沉积 $Co_3(PO_4)_2$ 后, 对 Ta_3N_5 相结构和结晶度几乎无影响。

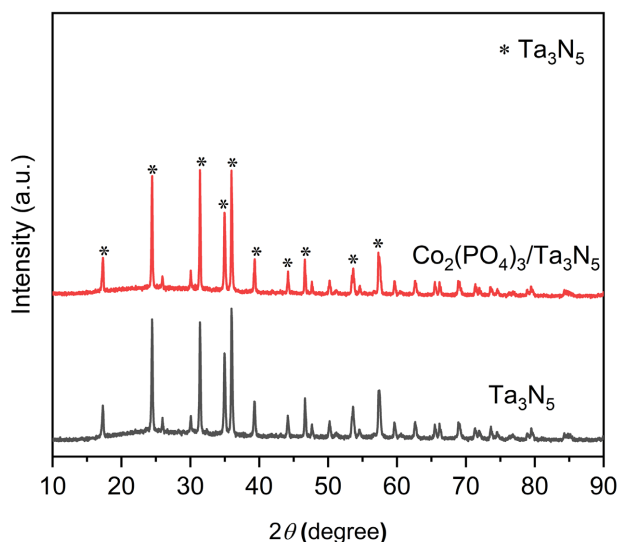


Figure 2. X-ray diffraction patterns of Ta_3N_5 and $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$
图 2. Ta_3N_5 和 $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$ 纳米花的 X 射线衍射图

3.2.2. SEM 分析

Ta_2O_5 、 Ta_3N_5 和 $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$ 样品的 SEM 图像如图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)所示。由图像可知, Ta_2O_5 呈现由长度约为 300~400 nm 的纳米棒组成的纳米花; 经高温氮化后, 组成 Ta_3N_5 纳米花的纳米棒的长度明显缩短, 少部分纳米棒伴有交联现象, 是由 2N 替代 3O 引起晶格塌陷及界面耦合所致; 再经光沉积后, 所得 $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$ 纳米花与 Ta_3N_5 纳米花形貌无明显差异。

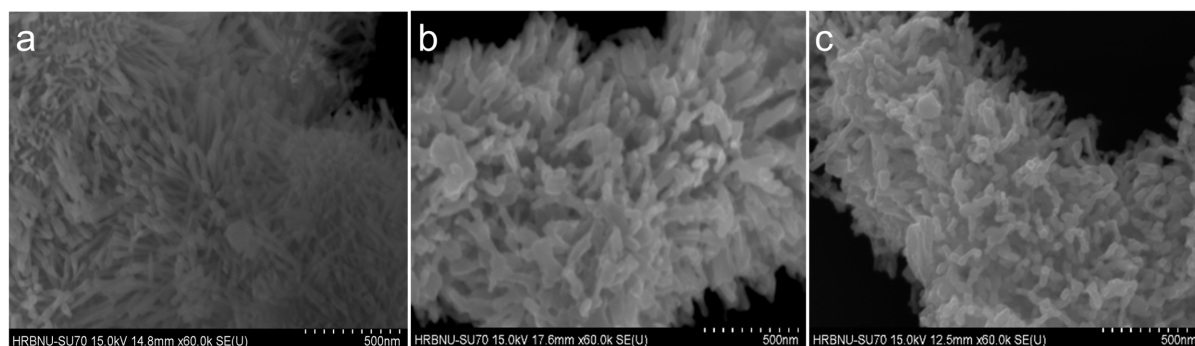


Figure 3. SEM images of (a) Ta_2O_5 (b) Ta_3N_5 and (c) $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$
图 3. (a) Ta_2O_5 、(b) Ta_3N_5 和 (c) $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$ 的 SEM 照片

3.2.3. HRTEM 分析

图 4 为 $Co_3(PO_4)_2/Ta_3N_5$ 样品的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析图像。显然, 晶格间距为 0.362 nm 的衍射条纹对应 Ta_3N_5 的(110)晶面[5], 晶格间距为 0.244 nm 衍射条纹对应 $Co_3(PO_4)_2$ 的(031)晶面[6]。结

果证实, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 Ta_3N_5 表面形成了紧密的 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 异质结构, 有助于光生载流子的快速分离, 从而提高材料的光催化活性。

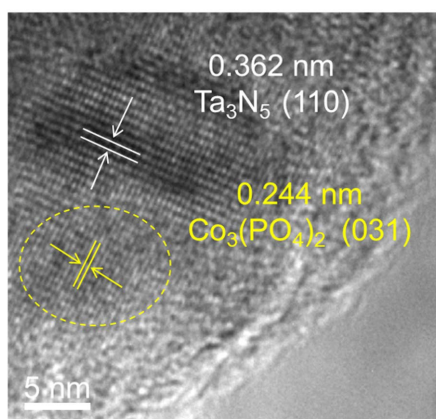


Figure 4. HRTEM image of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$
图 4. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的 HRTEM 照片

3.2.4. DRS 分析

Ta_3N_5 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的 UV-vis 吸收光谱如图 5 所示, 与未修饰的 Ta_3N_5 相比, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品在 380 nm 以上的紫外光区及可见光区光吸收能力显著提升。 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品吸收带边由 Ta_3N_5 的 617 nm 拓展到 624 nm。 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 耦合后, 样品可见光吸收能力增强是由于 Co(II) 的 d-d 跃迁导致在 400 nm~750 nm 处产生较强的光吸收[7] [8]。

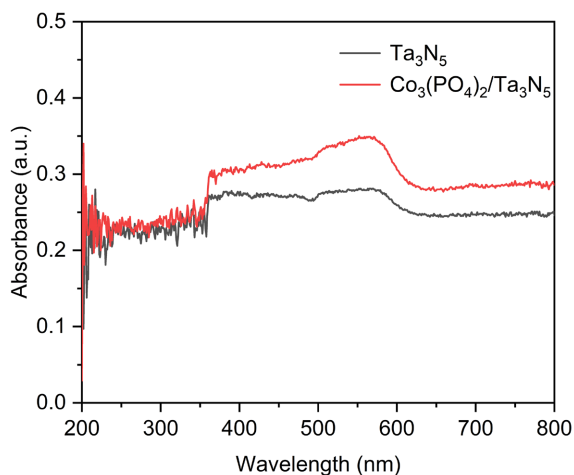


Figure 5. UV-vis absorption spectra of Ta_3N_5 and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ nanoflowers
图 5. Ta_3N_5 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花的 UV-vis 吸收光谱

3.2.5. 过电位曲线分析

图 6 为 Ta_3N_5 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的线性扫描伏安法曲线。由图可知, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的 HER 过电位由 Ta_3N_5 的 665 mV 降低至 647 mV; 耦合样品的 OER 过电位由 Ta_3N_5 的 898 mV 降低至 614 mV, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 耦合明显降低了 HER 和 OER 过电位, 提高了样品表面光催化产氢产氧反应动力学[9] [10]。

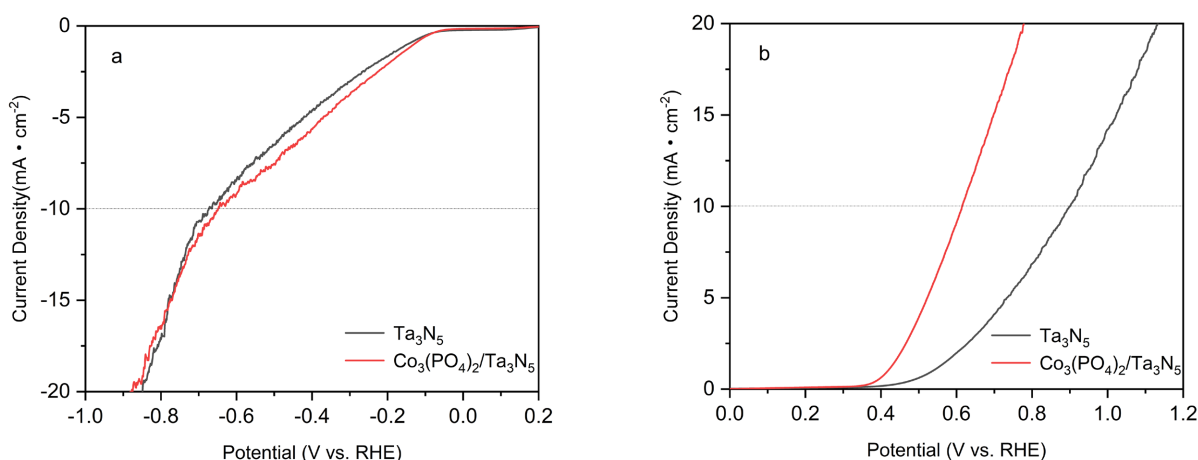


Figure 6. (a) Hydrogen evolution (b) oxygen evolution over potential diagram of Ta_3N_5 and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ nanoflowers
图 6. Ta_3N_5 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花的(a)析氢(b)析氧过电位曲线图

3.2.6. 可见光催化水解析氢活性

在 500 W 氙灯的模拟太阳光照射下, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品光催化水解产氢活性为 $417.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 明显高于未修饰的 Ta_3N_5 ($165.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。光催化水解析氢性能的提升归因于, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 耦合增强了紫外及可见光吸收能力, 促进了光生载流子的分离和转移, 降低了 HER 和 OER 过电位, 提高了样品表面光催化产氢产氧反应动力学。

4. 结论

综上所述, 以 TaCl_5 为钽源, 利用水热合成 - 高温氮化 - 光沉积联合技术, 成功制备 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 异质结纳米花。当 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰量为 2.0 wt% 时, 样品光电流强度高达 $0.561 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是未修饰 Ta_3N_5 ($0.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 5.61 倍。构建 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 异质结, 明显增强样品在紫外光区到可见光区的光吸收能力, 有效抑制光生载流子复合, 降低 HER 和 OER 过电位, 提高表面催化反应动力学。在模拟太阳光照射下, 光催化水解产氢活性为 $417.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远高于未修饰的 Ta_3N_5 。本文为进一步开发新型高性能 Ta_3N_5 基光催化材料提供了实验技术支持。

参考文献

- [1] Xu, J.S., Jiang, H.P., Yu, X.H., Gao, J.S., Yang, J. and Liu, Q.Q. (2023) Progress and Challenges in Full Spectrum Photocatalysts: Mechanism and Photocatalytic Applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **119**, 112-129. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.057>
- [2] Chen, P., Liu, F., Ding, H., Chen, S., Chen, L., Li, Y., Au, C. and Yin, S. (2019) Porous Double-Shell $\text{CdS}@C_3N_4$ Octahedron Derived by *in Situ* Supramolecular Self-Assembly for Enhanced Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **252**, 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.006>
- [3] Ge, L., Han, C., Xiao, X. and Guo, L. (2013) *In Situ* Synthesis of Cobalt-Phosphate (Co-Pi) Modified g- C_3N_4 Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, **142-143**, 414-422. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.051>
- [4] Cui, X., Gong, Y.H., Liu, Y.P., Yu, H.B., Qin, W.C. and Huo, M.G. (2022) Synthesis of a Z-Scheme Ternary Photocatalyst ($\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}$) for the Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **170**, 110962. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110962>
- [5] Xiao, M., Luo, B., Thaweesak, S.H. and Wang, L.Z. (2018) Noble-Metal-Free $\text{MoS}_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ Heterostructure Photocatalyst for Hydrogen Generation. *Progress in Natural Science: Materials International*, **28**, 189-193. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.02.003>
- [6] Shi, W.L., Li, M.Y., Huang, X.L., Ren, H.J., Yan, C. and Guo, F. (2019) Facile Synthesis of 2D/2D $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{g}-C_3N_4$

-
- Heterojunction for Highly Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light. *Chemical Engineering Journal*, **19**, 122960. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122960>
- [7] Di, T.G., Zhu, B.C., Zhang, J., Cheng, B. and Yu, J.G. (2016) Enhanced Photocatalytic H₂ Production on CdS Nanorod Using Cobalt-Phosphate as Oxidation Cocatalyst. *Applied Surface Science*, **389**, 775-782. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.002>
- [8] Lu, K.Q., Qi, M.Y., Tang, Z.R. and Xu, Y.J. (2019) Earth-Abundant MoS₂ and Cobalt Phosphate Dual Cocatalysts on 1D CdS Nanowires for Boosting Photocatalytic Hydrogen Production. *Langmuir*, **35**, 11056-11065. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01409>
- [9] Li, L., Gao, H., Liu, G., Wang, S., Yi, Z., Wu, X. and Yang, H. (2022) Synthesis of Carnation Flower-Like Bi₂O₂CO₃ Photocatalyst and Its Promising Application for Photoreduction of Cr (VI). *Advanced Powder Technology*, **33**, 103481. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103481>
- [10] Guo, J.H., Shi, H.X., Huang, X.B., Shi, H.F. and An, Z.F. (2018) AgCl/Ag₃PO₄: A Sable Ag-Based Nanocomposite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Parabens. *Journal of Colloid and Interface Science*, **515**, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.015>