

磷化钴 - 磷酸钴修饰氮化钽基纳米花可见光催化CO₂还原性能

崔玉*, 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: 2024年2月29日; 录用日期: 2024年4月2日; 发布日期: 2024年4月16日

摘要

过渡金属氮氧化物半导体光催化CO₂还原技术具有商业化应用开发潜力。以Ta₂O₅@Ta₃N₅纳米花为前驱体,通过磷化技术成功制备CoP-Co₃(PO₄)₂双修饰Ta₂O₅@Ta₃N₅纳米复合光催化材料。与底物Ta₂O₅@Ta₃N₅相比,Co₃(PO₄)₂单修饰样品光催化还原CO₂产物从CO转变为CH₄,CH₄选择性达100%,实现CO₂深度还原。在模拟太阳光下,CoP-Co₃(PO₄)₂共修饰样品还原CO₂产物CO和CH₄产率均提升,其电子利用效率分别是Ta₂O₅@Ta₃N₅和Co₃(PO₄)₂单修饰样品的5.5倍和1.5倍。表面局域构建Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅和CoP/Ta₃N₅n-n突变异质结构,调控表面电子结构,产生内建电场驱动光生电子向Co₃(PO₄)₂和CoP的CB传输,提高光生电子输运效率。Co₃(PO₄)₂修饰增加光催化CO₂还原为CH₄的活性中心,而CoP修饰增加光催化CO₂还原为CO活性中心;此外,Co₃(PO₄)₂修饰增加样品表面羟基含量,提升样品对CO₂吸附能力,有利于生成CH₄;而CoP的P缺陷及部分吸附水降低反应活化能,提高生成CO的催化速率和选择性。CoP-Co₃(PO₄)₂双修饰为开发高性能钽基光催化CO₂还原新材料提供新路径。

关键词

氮化钽, 磷酸钴, 磷化钴, CO₂还原, 可见光催化

Cobalt Phosphide-Cobalt Phosphate Modified Tantalum Nitride-Based Nanoflower for Visible Light Catalytic CO₂ Reduction Performance

Yu Cui*, Xianglei Meng

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

*通讯作者。

Abstract

Transition metal nitride semiconductor photocatalytic CO₂ reduction technology has the potential for commercial application development. Using Ta₂O₅@Ta₃N₅ nanoflowers as precursors, CoP-Co₃(PO₄)₂ modified Ta₂O₅@Ta₃N₅ nanocomposite photocatalytic material was successfully prepared through phosphorization technology. Compared to the substrate Ta₂O₅@Ta₃N₅, the CO₂ reduction products of the Co₃(PO₄)₂ single-modified sample changed from CO to CH₄, with a selectivity of 100%, achieving deep reduction of CO₂. Under simulated sunlight, the CO and CH₄ yields of the CoP-Co₃(PO₄)₂ co-modified sample for CO₂ reduction were enhanced, with electronic utilization efficiencies 5.5 times and 1.5 times higher than those of the substrate Ta₂O₅@Ta₃N₅ and the Co₃(PO₄)₂ single-modified sample, respectively. The surface-localized Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅ and CoP/Ta₃N₅n-n heterojunctions were constructed to regulate the surface electronic structure and generate a built-in electric field to drive the transfer of photogenerated electrons to the CB of Co₃(PO₄)₂ and CoP, thereby improving the efficiency of photogenerated electron transport. Co₃(PO₄)₂ modification increased the active centers for photocatalytic CO₂ reduction to CH₄, while CoP modification increased the active centers for photocatalytic CO₂ reduction to CO. Additionally, Co₃(PO₄)₂ modification increased the surface hydroxyl content of the sample, enhancing its CO₂ adsorption capacity, which is beneficial for CH₄ generation. Meanwhile, the P defects and partially adsorbed water of CoP reduced the reaction activation energy, thereby improving the catalytic rate and selectivity for CO production. The dual modification of CoP-Co₃(PO₄)₂ provides a new pathway for developing high-performance tantalum-based photocatalytic CO₂ reduction materials.

Keywords

Tantalum Nitride, Cobalt Phosphate, Cobalt Phosphide, Carbon Dioxide Reduction, Photocatalysis

Copyright © 2024 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

经济增长、工业化和人口增长引发的能源需求和环境问题日益严重, 开发绿色可再生碳基能源替代品成为重要的科学研究领域[1]。目前, 全球 80% 能源需求仍依赖于化石燃料(如煤炭、石油和天然气), 其燃烧产生大量 CO₂、颗粒物和有毒气体, 对环境造成严重破坏[2]。光催化 CO₂ 还原技术有望实现 CO₂ 有效利用和减排, 其中, 利用太阳能驱动将 CO₂ 转化为碳氢燃料的技术具有巨大潜力, 可将 CO₂ 转化成甲烷、甲醇、甲酸等碳氢燃料, 有助于实现全球碳平衡。然而, 目前提高光催化效率和载流子分离效率仍面临挑战[3] [4]。

研究人员一直在寻找高效的光催化材料来促进二氧化碳的还原反应。一些常用的光催化材料包括金属半导体纳米颗粒(如二氧化钛、氧化锌)、金属复合物、半导体材料等。近年来, 也涌现出一些新型材料, 如金属有机框架(MOFs)、共轭聚合物等, 这些材料具有更高的光吸收能力和电子传输性能, 能够提高光催化还原二氧化碳的效率[5]。

在光催化还原 CO₂ 过程中, 半导体材料是关键因素之一。因此, 探索和开发高效的光催化功能材料

成为当前研究的主要方向。钽基过渡金属氮氧化物, 带隙较小, 可见光吸收强, 且成本低、化学稳定性高、生物相容性好, 具有应用前景[6]。过渡金属磷化物、磷酸盐地球储量丰富、电荷分离效率较高、稳定性高和环境友好, 被广泛应用于电催化剂和助催化剂[7] [8] [9] [10]。CoP、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 具有出色的光吸收性能, 促进电荷有效分离和传输, 在酸性和碱性介质中稳定性好, 因而备受关注[11]。

本文旨在提升可见光催化还原 CO_2 性能, 将 CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 成功修饰于 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 表面, 探究 CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰对 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 光催化材料的晶体结构、形貌、载流子分离、光催化 CO_2 还原能力的影响规律及科学本质, 为开发高性能可见光催化还原 CO_2 新材料提供新路径。

2. 实验部分

2.1. 仪器和试剂

CHI660E 电化学工作站(上海辰华有限公司); 氙灯 300 W (上海蓝晟电子有限公司); Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本岛津公司); S-4800 型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司); LabRAM HR800 型共聚焦显微拉曼光谱仪(Roman, 法国 HORIBA Jobin Yvon 公司); Tecnai G² TF20 型透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司); PHI5700 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国物理电子公司); Perfect Light Labsolar-6A 型光催化反应系统(北京泊菲莱科技有限公司); FoleyGC9790II 型气相色谱仪(福立分析仪器股份有限公司)。

浓盐酸(HCl)、氢氟酸(HF)、硫酸钠(Na_2SO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、次亚磷酸钠(NaH_2PO_2)和氢氧化钠(NaOH)购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 以上试剂均为分析纯。五氯化钽(TaCl_5)购自湖南省华京粉体有限公司、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)购自天津市光复科技有限公司、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购自福晨化学试剂有限公司、柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)购自天津奥普升化工有限公司, 以上试剂均为分析纯。

2.2. 实验方法

2.2.1. $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的制备

$\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的合成: 将 268.7 mg TaCl_5 溶解在 2.2 mL HF (2.15 mol/L)中, 在搅拌下依次加入 135.5 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 、0.4 mL HCl (11.74 mol/L)、7.0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 10.4 mL H_2O 。经搅拌 30 min 后移入 25 mL 聚四氟乙烯衬里的水热反应釜中, 在 160°C 下溶剂热反应 6 h。自然冷却至室温后, 将反应液转移至 10 mL 离心管, 经 10000 r/min 离心 20 min。再经蒸馏水离心洗涤 3 次, 抽滤后将沉淀于 90°C 真空干燥箱中干燥 3 h, 将所得产物在马弗炉中 750°C 煅烧 2 h 得白色粉末状 Ta_2O_5 纳米花。采用高温氮化技术, 取 250 mg Ta_2O_5 白色粉末均匀平铺于刚玉瓷舟中, 放入管式炉中, 在 50 mL/min 氨气流中, 经 850°C 氮化处理 3 h, 制得 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花。

2.2.2. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的制备

称量 200 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花分散于 50 mL 磷酸盐缓冲溶液中。随后, 加入 1.36 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol/L)溶液, 搅拌下通入氮气 0.5 h 后开启氙灯, 光沉积处理 5 h。经抽滤、洗涤 2~3 次、干燥处理, 制得 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花。

2.2.3. CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的制备

将 200 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 催化剂分散于 35 ml 水中。然后加入 2.7 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol/L)溶液, 超声处理 35 min 后, 在搅拌下滴加 NaOH (0.5 mol/L)溶液调至 pH 值 10。搅拌 2 h 后, 洗涤、抽滤, 在真空烘箱中 100°C 干燥 10 h。称量 200 mg 干燥样品与次亚磷酸钠物质的量 1:3 混合研磨, 将粉末放入管

式炉中, 氮气气氛下 350°C 焙烧 2 h, 制得 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花。

2.2.4. 电化学测试

电化学测试均采用标准的三电极体系。光电流及阻抗测试均采用 100 mL 0.5 M 硫酸钠电解液, 以铂电极为对电极, 以银-氯化银(饱和 KCl 溶液)电极为参比电极。工作电极制备如下: 称量 1.0 mg 催化剂、加入 1 mL 无水乙醇, 混合后超声 30 min; 移取超声后悬浊液滴在 10 mm × 10 mm × 1.1 mm FTO 导电玻璃上并 25°C 干燥 20 min, 采用刮刀法式涂膜法在导电玻璃上涂膜, 室温干燥备用。

2.2.5. 光催化 CO_2 还原测试

采用 PerfectLight Labsolar-6A 型光催化反应系统在 300 W 氙灯照射下进行了光催化还原 CO_2 测试。将制备的光催化剂(50 mg)和去离子水 1.0 ml 置于经真空处理的密闭石英容器中, 放置距氙灯 4 cm 光源处, 利用冷却循环系统控制反应温度为室温, 开启光源并持续搅拌; 以氦气为载气, 采用气相色谱分析光催化还原 CO_2 产物, 利用火焰离子化检测器(FID)测定 CO 和 CH_4 产量。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

3.1.1. XRD 分析

图 1(A)为 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米花光催化剂的 X 射线衍射(XRD)谱。与 Ta_3N_5 (JCPDS No.79-1553)和 Ta_2O_5 (JCPDS No.54-0432)标准卡比[12], 确认底物为 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 。与 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 相比, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰及 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰样品的特征衍射峰位置和强度没有明显变化, 表明样品晶体结构未改变。XRD 图谱中未观察到 CoP 及 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 助催化剂的特征衍射峰。未检测出 CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 的特征衍射峰, 由于 CoP 及 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒小、分散性好; 同时, CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰对基体 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 晶相没有明显影响。

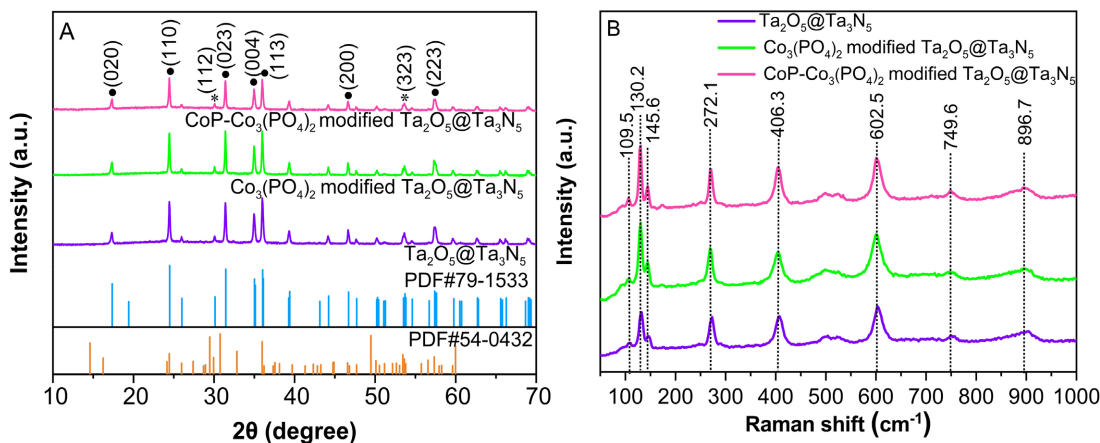


Figure 1. XRD patterns of $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ monommodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ and $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bimmodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ (A) and Raman spectra (B)

图 1. $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的 XRD 图(A)和 Roman 光谱(B)

3.1.2. Raman 分析

为了进一步确认样品表面键合情况, 图 1(B)显示了 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的拉曼光谱。可以观察到在 109.5 cm^{-1} 、 130.2 cm^{-1} 、 145.6 cm^{-1} 、

272.1 cm^{-1} 、406.3 cm^{-1} 、602.5 cm^{-1} 和 749.6 cm^{-1} 处出现的峰强度较高, 这些峰位置被归属为 Ta_3N_5 中 Ta-N 键的 B_g 和 A_g 振动模式。而所有样品中 896.7 cm^{-1} 处的峰值与 Ta-O 键振动模式, 归属于 Ta_2O_5 , 结果表明所有样品的主相结构为 Ta_3N_5 和 Ta_2O_5 [13] [14]。

3.1.3. 形貌分析

$\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 SEM 分析如图 2(A~C)所示。 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 是由长约 380 nm 的纳米棒构成的纳米花状结构, 提供了较大的表面积和丰富的反应活性位点, 有利于增强光催化性能。

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰后, 样品纳米花中的棒状结构发生卷曲缩短。这是由于 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰经高温磷化处理, 导致晶格塌陷和晶格收缩, 引起 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的棒长度缩短, 并伴有交联现象。

图 2(D)为 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 HRTEM 图片。可见, 0.342 nm 的晶格间距对应 $\text{Ta}_2\text{O}_5(002)$ 晶面, 0.362 nm 的晶格间距对应 $\text{Ta}_3\text{N}_5(110)$ 晶面。图 2(E~F)为 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 HRTEM 图片, 0.244 nm 的晶格衍射条纹对应 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 的(031)晶面; 0.188 nm 的晶格条纹对应 $\text{CoP}(211)$ 晶面; 可以观察到助催化剂 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CoP 均匀地分布在 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 表面, 形成 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 和 $\text{CoP}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 局域异质结构。此外, HRTEM 图像呈现明显清晰的晶格条纹, 表明合成的催化剂晶化度较高, 有助于提高电荷传输效率。

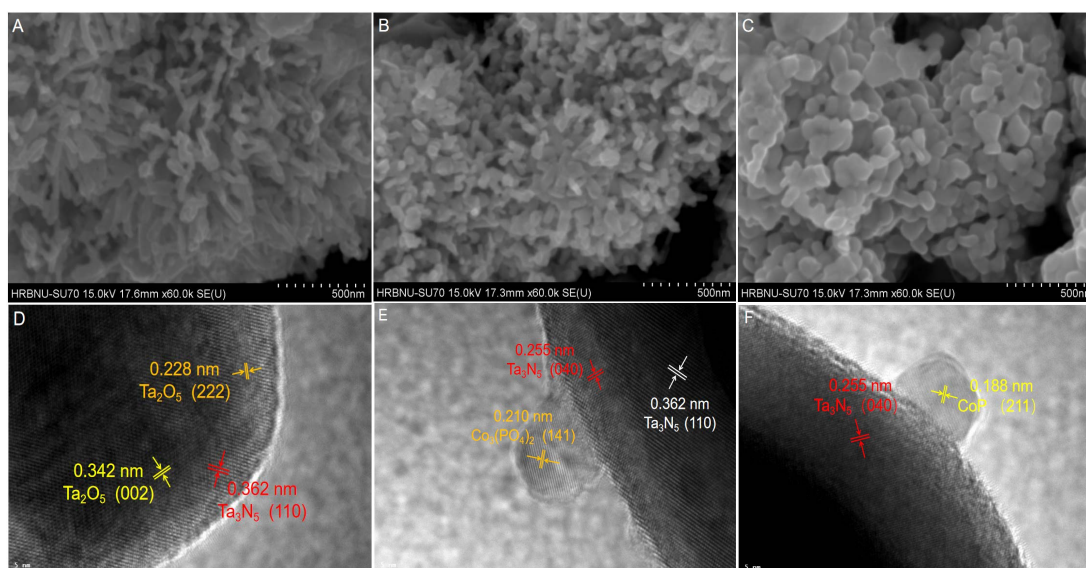


Figure 2. SEM images (A) of $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$; SEM images (B) of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ monomodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$; SEM images (C) of $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bimodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$; TEM images (D) of $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$; TEM images (E~F) of $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bimodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$

图 2. $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 SEM 图片(A); $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 SEM 图片(B); $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 SEM 图片(C); $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 TEM 图片(D)和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 TEM 图片(E~F)

3.1.4. XPS 分析

为确认样品的表面组成及化学状态, $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 XPS 谱如图 3 所示。三种样品的 Ta 4f 谱(图 3(A~C))中 24.76eV、26.68 eV 和 25.16 eV、27.07 eV 分别对应 Ta_3N_5 和 Ta_2O_5 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道[15]。 Ta_2O_5 比 Ta_3N_5 中 Ta 的结合能位置更正, 由于 O 比 N 电负性大, 吸引电子能力较强, 因而 Ta_2O_5 中 Ta^{5+} 电子云密度较低, 结合能较高。修饰助催化剂后 Ta^{5+} 的结合能正移, 电子云密度降低, 说明电子从 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 导带转移到表面助催化

剂, 这与其他元素结合能变化趋势一致。

图 3(D-F)为样品的 N 1s XPS 谱。结合能位于 396.19 eV、396.28 eV 和 396.42 eV 附近的峰是金属氮化物的典型特征峰, 对应于 Ta_3N_5 中的 Ta-N 键[16]。位于 403.27 eV 和 403.41 eV 处特征峰与 Ta $2P_{3/2}$ 轨道有关。修饰后样品中 N 元素的结合能变大, 表明修饰材料中电子均由 $Ta_2O_5@Ta_3N_5$ 底物向修饰物迁移, N 1s 和 Ta 4f 的结合能变化趋势一致, 进一步证实修饰引起的电子转移。

对于所有样品, O 1s 可拟合为三个峰, 其中位于 530 eV 处的特征峰相应于晶格氧。531 eV 处的特征峰归属于表面羟基(-OH), 532 eV 附近的特征峰归属于样品表面吸附的水分子(图 3(G-I)) [17]。 $Co_3(PO_4)_2$ 单修饰后表面羟基含量增加, 有利于提高材料对 CO_2 的吸附能力; 进一步修饰 CoP 增加了物理吸附水含量, 将有利于 CO_2 的深度还原[18]。表面修饰 CoP 和 $Co_3(PO_4)_2$ 改变了催化剂表面的化学环境, 调控了表面氧化还原性能, 进而影响催化剂的活性和选择性。

Co 2p 谱多个特征峰意味着 Co 存在多个氧化态(见图 3(K)、图 3(J))。位于 781.6 eV、781.5 eV、797.4 eV 和 797.2 eV 的特征峰源于 Co^{3+} , 并在 786.3 eV、786.4 eV、802.8 eV 和 803.9 eV 处出现卫星峰[19] [20]。CoP- $Co_3(PO_4)_2$ 双修饰样品在 778 eV 处出现 Co^{2+} 特征峰, 表明部分 Co^{3+} 经过高温磷化被还原为 Co^{2+} , 这可能更有利于电子传输[21]。与纯 $Co_3(PO_4)_2$ 和 CoP 比较, 修饰后 Co 结合能负移, 表明 Co 电子云密度增大, 是电子由底物向修饰物迁移所致。XPS 分析证实, 电子从 $Ta_2O_5@Ta_3N_5$ 转移到 CoP 和 $Co_3(PO_4)_2$ 。

修饰样品的 P 2p XPS 谱如图 3(L)所示。位于 133.5 eV 和 133.7 eV 的特征峰相应于 PO_4^{3-} , 而 129.5 eV 较弱的特征峰源于 CoP 中的 P^{3-} [22] [23]。

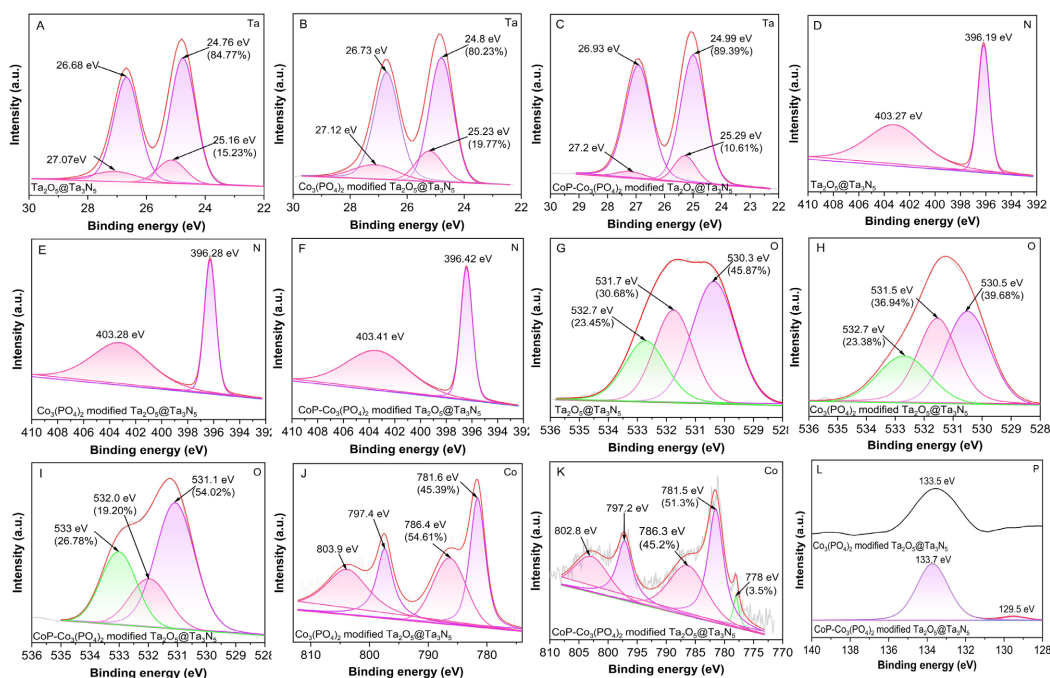


Figure 3. High resolution XPS spectra of Ta 4f (A~C); N 1s (D~F); O 1s (G~I); Co 2P (J, K); P 2P (L) for $Ta_2O_5@Ta_3N_5$, $Co_3(PO_4)_2$ monomodified $Ta_2O_5@Ta_3N_5$ and CoP- $Co_3(PO_4)_2$ bimodified $Ta_2O_5@Ta_3N_5$

图 3. $Ta_2O_5@Ta_3N_5$ 、 $Co_3(PO_4)_2$ 单修饰 $Ta_2O_5@Ta_3N_5$ 和 CoP- $Co_3(PO_4)_2$ 双修饰 $Ta_2O_5@Ta_3N_5$ 样品的 Ta 4f (A~C)、N 1s (D-F)、O 1s (G-I)、Co 2P (J、K)、P 2P (L) 的高分辨 XPS 谱图

3.2. 光催化还原 CO_2 性能

在模拟太阳光下, 样品光催化还原 CO_2 产率如图 4(A)所示。CoP 和 $Co_3(PO_4)_2$ 修饰显著提高光催化

还原 CO_2 能力, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰样品的光催化还原 CO_2 生成 CH_4 , 产率达 $2.75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; 而 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰样品实现 CO_2 深度还原生成 CH_4 和 CO , CH_4 产率升至 $2.80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 新增还原产物 CO 产率为 $2.77 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 从电子利用率图 4(B)中可以观察到, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰后电子利用率显著提高, 归因于 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰形成了异质结构, 还提高了样品表面的羟基含量, 增强了样品对 CO_2 的吸附能力, 提升了电子传输能力。而 CoP 进一步提升了电子传输能力和电子利用率, 归因于形成了新的 $\text{CoP}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 异质结构、 CoP 的磷缺陷和部分吸附水则降低了反应的活化能。 CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰有效提升样品光催化还原 CO_2 性能。

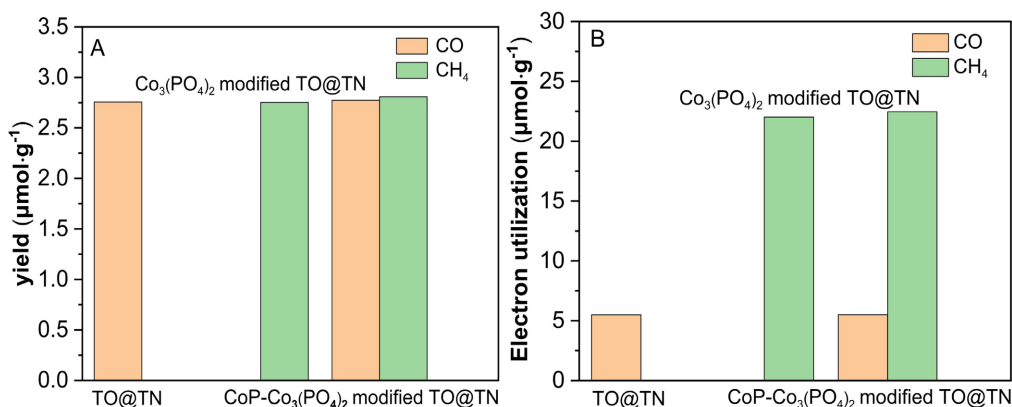


Figure 4. CO_2 yield of Photocatalytic reduction (A) and electron transfer diagrams (B) of $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ mono-modified $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$, and $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bimodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$.

图 4. $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的光催化还原 CO_2 产率(A)和电子转(B)

3.3. 机制分析

3.3.1. 光电流分析

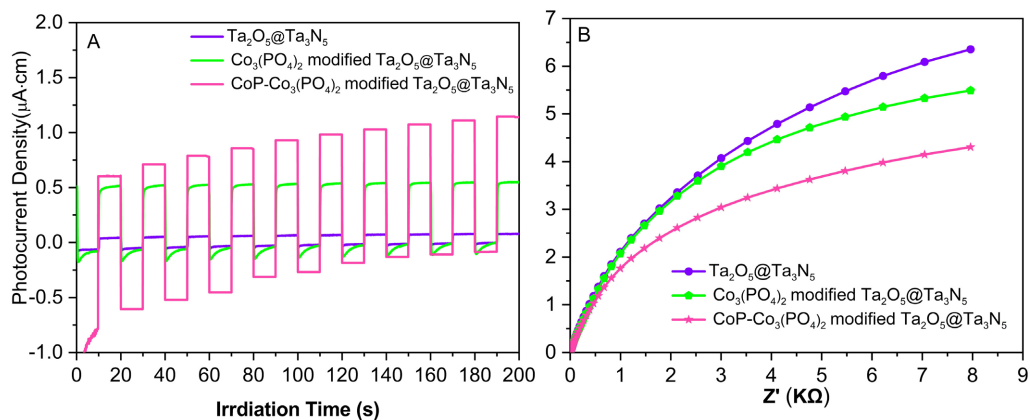


Figure 5. Photocurrent density curves of (A) and Nyquist plots (B) of $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ monomodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ and $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bimodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$.

图 5. $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的光电流密度曲线(A)和奈奎斯特图(B)

助催化剂的引入显著提高 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的光电流值。由图 5(A)可见, 与底物 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 相比, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰样品和 $\text{CoP-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰样品的光电流显著提高 5.5 倍和 10 倍。 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰后

阻抗降低, 说明 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰可以有效提升电子和空穴的分离效能; 进一步修饰 CoP 后阻抗显著降低, 说明修饰 CoP 明显促进光生载流子分离。CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰有效促进光生载流子分离及迁移至样品表面参与光催化反应。

3.3.2. 交流 - 阻抗曲线

阻抗如图 5(B)所示, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰后奈奎斯特曲线的圆弧半径变小, 引入 CoP 助催化剂后圆弧半径进一步变小, 表明 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰和 CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰可以减小阻抗, 提高电子在表界面的传输能力。而 CoP 修饰对促进载流子分离与传输起主导作用。CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰增加表面活性位点, 提供了更多的反应中心和表面吸附位点, 有利于光催化反应进行。

3.3.3. 机理探讨

基于上述结果, CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的能带结构及光生载流子迁移机制如图 6 所示[24]。表面修饰 CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 形成局域双重 n-n 突变异质结构 $\text{CoP}/Ta_3N_5/Ta_2O_5$ 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/Ta_3N_5/Ta_2O_5$ 。CO₂ 还原生成 CO 是 2e⁻ 转移过程, 生成 CH₄ 是 8e⁻ 转移过程, CB 的位置越负, 越有利于驱动界面电荷转移和加速表面催化反应。光照下, Ta_2O_5 的 VB 电子跃迁至 CB 上, 光生电子转移到 Ta_3N_5 的 CB 上, 进一步 Ta_3N_5 中的光生电子转移到 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 CB 上, 其 CB 位置有利于还原 CO₂ 生成 CH₄; Ta_3N_5 中的光生电子转移到 CoP 的 CB 上, 其 CB 位置有利于还原 CO₂ 生成 CO。而 Ta_2O_5 的 VB 中的空穴转移到 Ta_3N_5 的 VB 中, 进而转移到 CoP 或 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 VB 上, 从而促进光生载流子由内向外定向迁移。因此, CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品光催化还原 CO₂ 性能显著提升。

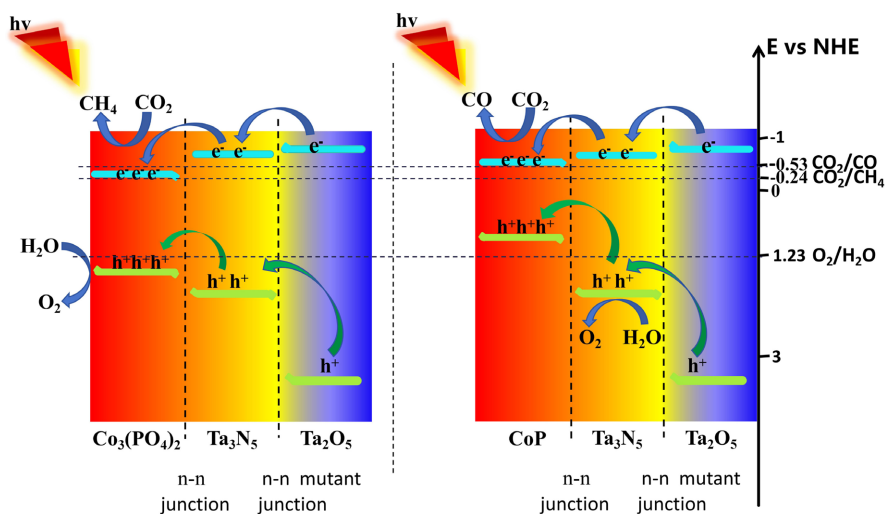


Figure 6. Relative band alignments and photogenerated charge carrier separation and transfer behavior in the CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bimodified $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ multi-heterojunctions

图 6. CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 多重异质结中的导价带排列和光生电荷载流子分离与转移行为

4. 结论

通过溶剂热、高温氮化和高温磷化法, 成功构建局域多重异质结构, 制备了 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 和 CoP- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米光催化剂。 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 单修饰调控表面电子结构, 产生内建电场驱动光生电子向 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CoP 的 CB 传输, 提高光生电子输运效率。 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 修饰增加光催化 CO₂ 还原为 CH₄ 的活性中心, 提高了光催化还原 CO₂ 产 CH₄ 的能力。 CoP 和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 双修饰有效促进光生电荷分离和传输速率, 提升样品对 CO₂ 的吸附能力, 有利于实现 CO₂ 深度还原成 CH₄

和 CO, 丰富了还原产物的种类, 显著提高 CO₂ 还原的产率和电子利用率。而 CoP 修饰增加光催化 CO₂ 还原为 CO 活性中心; 此外, Co₃(PO₄)₂ 修饰增加样品表面羟基含量, 提升样品对 CO₂ 吸附能力, 有利于生成 CH₄; 而 CoP 的 P 缺陷及部分吸附水降低反应活化能, 提高生成 CO 的催化速率和选择性。CoP-Co₃(PO₄)₂ 双修饰氮化钼基纳米花光催化剂有效提升了可见光催化 CO₂ 还原性能。表面双修饰构建局域多重异质结构为进一步开发高活性光催化还原 CO₂ 钼基新材料提供新思路, 对于推动可见光催化还原 CO₂ 技术发展及其在能源环境领域应用具有重要的理论和应用价值。

致 谢

感谢黑龙江省自然科学基金项目(No. LH2020E082)经费资助。

参考文献

- [1] Feng, L.G., Shang, S., *et al.* (2023) CO₂ Emissions Are First Aggravated and Then Alleviated with Economic Growth in China: A New Multidimensional EKC Analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 37516-37534. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24816-6>
- [2] Coste, G., Negrell, C. and Averous, L. (2022) Green Synthesis of Biobased Soft Foams by the Aza-Michael Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **10**, 8549-8558. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01885>
- [3] Prabhu, P., Jose, V. and Lee, J.-M. (2020) Heterostructured Catalysts for Electrocatalytic and Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 1910768. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910768>
- [4] Wang, Q. and Pan, Z. (2022) Advances and Challenges in Developing Cocatalysts for Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels. *Nano Research*, **15**, 10090-10109. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4705-8>
- [5] Morawski, A.W., Ćmielewska, K., Kusiak-Nejman, E., *et al.* (2023) The Influence of the Addition of Carbon Spheres on Photoactivity of TiO₂ and ZnO in CO₂ Reduction Process. *Journal of CO₂ Utilization*, **75**, Article ID: 102553. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102553>
- [6] Zhao, H., Jian, L., Gong, M., *et al.* (2022) Transition-Metal-Based Cocatalysts for Photocatalytic Water Splitting. *Small Structures*, **3**, Article ID: 2100229. <https://doi.org/10.1002/ssr.202100229>
- [7] Bin, D., Du, Y., Yang, B., *et al.* (2023) Progress of Phosphate-Based Polyanion Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc Batteries. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2211765. <https://doi.org/10.1002/adfm.202211765>
- [8] Pu, Z., Liu, T., Amiin, I.S., *et al.* (2020) Transition-Metal Phosphides: Activity Origin, Energy-Related Electrocatalysis Applications, and Synthetic Strategies. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2004009. <https://doi.org/10.1002/adfm.202004009>
- [9] Zhang, X.Y., Yu, W.L., Zhao, J., *et al.* (2021) Recent Development on Self-Supported Transition Metal-Based Catalysts for Water Electrolysis at Large Current Density. *Applied Materials Today*, **22**, Article ID: 100913. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100913>
- [10] Niu, P., Pan, Z., Wang, S., *et al.* (2021) Cobalt Phosphide Cocatalysts Coated with Porous N-Doped Carbon Layers for Photocatalytic CO₂ Reduction. *ChemCatChem*, **13**, 3581-3587. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100748>
- [11] Zhao, Y., Lu, Y., Cheng, L., *et al.* (2020) Redox Dual-Cocatalyst-Modified CdS Double-Heterojunction Photocatalysts for Efficient Hydrogen Production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 46073-46083. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12790>
- [12] Yang, Q., Li, Y., Xia, Z., *et al.* (2022) Preparation of Two-Dimensional Mesoporous Ta₃N₅ by Utilizing a Biological Template for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Ceramics International*, **48**, 22338-22345. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.234>
- [13] Zhan, X., Zheng, Y., Li, B., *et al.* (2022) Rationally Designed Ta₃N₅/ZnIn₂S₄ 1D/2D Heterojunctions for Boosting Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article ID: 134053. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134053>
- [14] Pal, S., Kamparath, R., Subrahmanyam, V.V.V., *et al.* (2023) Sol-Gel Prepared Amorphous Ta₂O₅ Thin Film for Application in High LIDT Antireflection Coating and UV Photodetection. *Optical Materials*, **142**, Article ID: 114097. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114097>
- [15] Dong, Y., Ai, F., Sun-Waterhouse, D., *et al.* (2023) Optical and Photocatalytic Properties of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Ta₂O₅ and Ta₃N₅ Inverse Opals. *Chemistry of Materials*, **35**, 8281-8300. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01903>

- [16] Xiao, Y., Feng, C., Fu, J., *et al.* (2020) Band Structure Engineering and Defect Control of Ta₃N₅ for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation. *Nature Catalysis*, **3**, 932-940. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00522-9>
- [17] Donng, C., Zhang, X., Ding, Y., *et al.* (2023) Unveiling the High Activity Origin of NiFe Catalysts Decorated Ta₃N₅ Photoanodes for Oxygen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **338**, Article ID: 123055. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123055>
- [18] Wang, F., Qian, G., Kong, X.P., *et al.* (2021) Hierarchical Double-Shelled CoP Nanocages for Efficient Visible-Light-Driven CO₂ Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 45609-45618. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13881>
- [19] Chen, L., Ren, J.T. and Yuan, Z.Y. (2021) Insight into the Active Contribution of N-Coordinated Cobalt Phosphate Nanocrystals Coupled with Carbon Nanotubes for Oxygen Electrochemistry. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, **9**, 1856-1866. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08328>
- [20] Li, W., Liu, M.J., Guo, M.P., *et al.* (2021) Co/CoP Heterojunction on Hierarchically Ordered Porous Carbon as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2102134. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102134>
- [21] Song, X.Z., Zhu, W.Y., Ni, J.C., *et al.* (2022) Boosting Hydrogen Evolution Electrocatalysis via Regulating the Electronic Structure in a Crystalline-Amorphous CoP/CeO_x p-n Heterojunction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 33151-33160. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c06439>
- [22] Huerta-flores, A.M., Ruiz-zepeda, F., Eyovge, C., *et al.* (2022) Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting on Ta₂O₅/SrZrO₃ Heterostructures Decorated with Cu_xO/RuO₂ Cocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 31767-31781. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02520>
- [23] Jin, M., Zhang, X., Shi, R., *et al.* (2021) Hierarchical CoP@ Ni₂P Catalysts for pH-Universal Hydrogen Evolution at High Current Density. *Applied Catalysis B: Environmental*, **296**, Article ID: 120350. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120350>
- [24] 孟祥磊. Co₃(PO₄)₂/Ta₃N₅ 纳米花的控制合成及光催化解水析氢性能[J]. 材料科学, 2023, 13(4): 7.