

TiO₂/Co₃O₄ 复合纳米颗粒的制备及其光催化制氢性能

马雅婷, 李巧玲

(中北大学 理学院, 太原 030051)

摘要: 通过碳辅助法和溶胶-凝胶法制备了具有可见光下光催化制氢性能的 TiO₂/Co₃O₄ 复合纳米颗粒。采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM), 以及紫外可见分光光度计表征了复合纳米颗粒的晶体结构、微观形貌和紫外-可见光谱吸收能力。结果表明, 制备的复合纳米颗粒具有良好的晶型、结构以及紫外可见光吸收能力。实验测试了 TiO₂/Co₃O₄ 复合纳米颗粒在模拟太阳光下的光催化制氢性能, 并研究了其光催化制氢的可重复利用性。结果表明, 在模拟太阳光照射下, 该复合纳米颗粒催化纯水产生氢气的速率约为 8.25 μmol/(g·h), 且该复合纳米颗粒具有良好的可重复利用性。

关键词: 二氧化钛; 四氧化三钴; 复合纳米颗粒; 光催化制氢

中图分类号: TB383 文献标识码: A

Preparation and Characterization of TiO₂/Co₃O₄ Nanocomposites and Their Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution

MA Ya-Ting, LI Qiao-Ling

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: TiO₂/Co₃O₄ nanocomposites with photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light were prepared *via* carbon assistant method and Sol-Gel method. X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope(TEM), High Resolution Transmission Electron Microscope(HRTEM) and UV-Vis spectrophotometer were used to characterize the samples' crystal structure, morphology and absorptivity of ultra-violet and visible light. The characterization results demonstrate that the prepared nanocomposites have good crystal form, structure and absorptivity of both ultraviolet and visible light. The photocatalytic activity of TiO₂/Co₃O₄ nanocomposites for hydrogen evolution under simulated sunlight was tested and their reusability was also investigated. The results show that the photocatalytic hydrogen evolution of pure water over the TiO₂/Co₃O₄ nanocomposites is about 8.25 μmol/(g·h) under simulated sunlight. And the nanocomposites possess ideal reusability.

Key words: titanium dioxide, cobalt oxide, nanocomposite, hydrogen evolution under photocatalysis

氢气是典型的绿色能源之一, 具有高质能比、清洁无污染和可存储运输等优点^[1]。利用太阳能分解水制备氢气已成为当前备受关注的研究课题之一^[2]。从

日本研究者 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 单晶电极光催化分解水产生氢气以来, TiO₂ 一直是备受瞩目的光催化剂^[3]。但 TiO₂ 单晶的禁带较宽(3.2 eV), 只

收稿日期: 2016-01-06; 收到修改稿日期: 2016-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(51272239, 20871108); 山西省留学基金(2014-重点 6)

National Natural Science Foundation of China (51272239, 20871108); Study Abroad Fund Project of Shanxi Province (2014-6)

作者简介: 马雅婷(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: yatingm@163.com

通讯作者: 李巧玲, 教授. E-mail: qiaolingl@163.com

能在紫外光下产生催化作用。并且在 TiO_2 单晶中光生电子和空穴的复合速率很快, 大大影响了它的光解水速率。研究人员采用添加牺牲剂、离子掺杂、贵金属负载、敏化作用等方法来改善 TiO_2 的光催化制氢性能。例如, 在 $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ 牺牲剂体系中, 2 个空穴与 S^{2-} 反应形成 S, 大大提高了自由电子的数量, 进而提高 TiO_2 光解水的速率^[4]。过渡金属离子和稀土金属离子对 TiO_2 的掺杂, 能够大大拓宽 TiO_2 的吸收光谱范围, 从而提高其光解水性能^[5]。Pt、Au 和 Ag 等贵金属负载到 TiO_2 表面后, 电子从 TiO_2 表面转移到贵金属颗粒, 降低了光生电子和空穴的复合几率, 从而改善了 TiO_2 的光催化性能^[6]。一些染料通过与 TiO_2 复合, 在可见光照射下将自身产生的电子注入到 TiO_2 导带中参与光催化反应, 从而实现了 TiO_2 的可见光催化制氢^[7]。

Co_3O_4 是典型的过渡金属氧化物, 虽然带边位置不满足光催化制氢条件, 但其具有较窄的禁带宽度和较强的可见光吸收能力^[8]。 Co_3O_4 与 TiO_2 复合将有效提高 TiO_2 的可见光吸收能力, 并使其在可见光下具有光催化制氢的能力^[9-10]。本工作采用碳辅助法和溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒, 通过 XRD、TEM、HRTEM 和紫外可见吸收光谱进行了表征。实验还测试了 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒在模拟太阳光下的光催化制氢性能, 并研究了其光催化制氢的可重复利用性。

1 实验方法

1.1 Co_3O_4 纳米颗粒的制备

采用碳辅助法制备 Co_3O_4 纳米颗粒(见图 1 第一步)。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药, 分析纯)溶解于去离子水中, 配制成浓度为 3 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液。取 1.5 g 的脱脂棉, 剪碎, 浸泡在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中。超声 30 min 后, 将上述脱脂棉转移到石英培养皿中, 并将石英培养皿放入程控管式炉(合肥晶科,

GSL-1500X-OTF)中, 在 600℃ 空气氛围中加热 2 h。产物清洗干燥后得到 Co_3O_4 纳米颗粒。

1.2 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒(见图 1 第二步)。按摩尔比为 20:1 称取钛酸正丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, TBOT)(北京化学试剂厂, 分析纯)和制备的 Co_3O_4 纳米颗粒待用。按 TBOT: 乙醇(EtOH): 水(H_2O): 硝酸(HNO_3)的体积比为 30.3:12.5:1:0.2 称取乙醇、水和硝酸。先将乙醇加入到烧杯中, 在磁力搅拌下慢慢滴入硝酸, 然后依次加入 TBOT 和 Co_3O_4 纳米颗粒。再逐滴加入去离子水并快速搅拌。将烧杯置于超声波清洗机中超声 30 min 后, 静置陈化反应 10 h。最后将反应物转移到石英培养皿中, 在 500℃ 条件下加热 3 h。产物清洗干燥得到 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒。

1.3 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)检测样品的晶体结构, 用透射电子显微镜和高分辨率透射电子显微镜(TEM&HRTEM, JEOL JEM-2011)观察样品形貌, 用紫外-可见分光光度计(UV-Vis spectrophotometer, Cary 300)测试样品的紫外可见吸收光谱。

1.4 光催化制氢测试

本实验平台使用氙灯光源来模拟太阳光, 通过光催化集气装置(上海乔枫, BGH-QF-PLH2)收集产生的氢气, 采用气相色谱仪(上海灵华仪器, GC-9890B)分析气体含量。首先取纯水 200 mL, 在纯水中加入 0.02 g $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒作为光催化剂。超声分散 20 min 后, 接入光催化集气装置。打开氙灯光源开始实验, 每隔 1 h 测定一次气体含量。

2 结果与讨论

2.1 样品表征分析

图 2 为制备的 Co_3O_4 纳米颗粒、 TiO_2 纳米颗粒以及 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的 XRD 图谱。图 2(a)

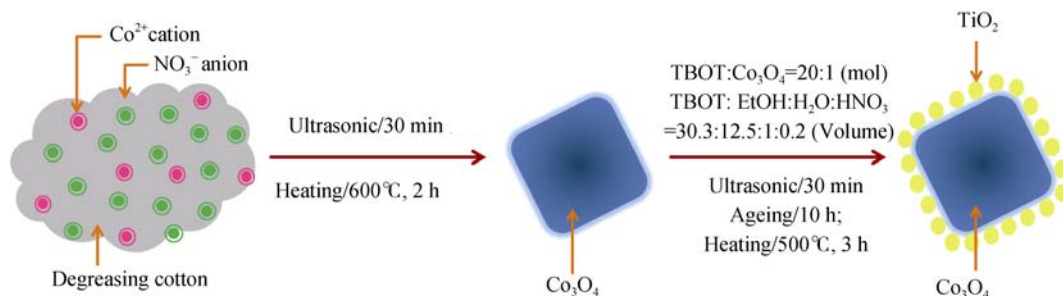


图 1 Co_3O_4 纳米颗粒及 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的制备路线图

Fig. 1 Preparation routes for Co_3O_4 nanoparticles and $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanoparticles

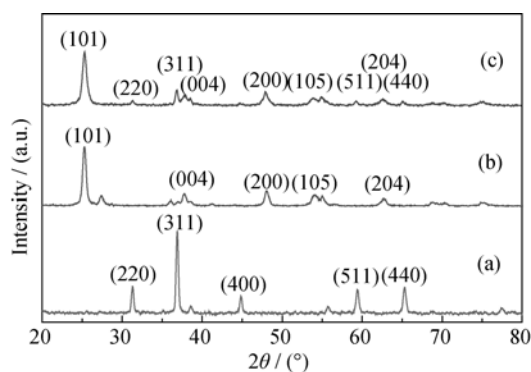


图 2 (a) Co_3O_4 、(b) TiO_2 和 (c) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) Co_3O_4 , (b) TiO_2 and (c) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanoparticles

中位于 $2\theta=31.2^\circ$ 、 36.7° 、 44.8° 、 59.4° 以及 65.1° 的衍射峰分别对应于标准尖晶石型 Co_3O_4 结构(JCPDS 42-1467)的(220)、(311)、(400)、(511)及(440)晶面^[11]。图 2(b)中位于 $2\theta=25.2^\circ$ 、 37.7° 、 48.1° 、 53.8° 、 62.7° 的特征峰分别对应锐钛矿型 TiO_2 结构(JCPDS 21-1272)的(101)、(004)、(200)、(105)及(204)晶面^[12]。图 2(c)中衍射峰包含了 Co_3O_4 结构的(220)、(311)、(511)和(440)晶面以及 TiO_2 结构的(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面的衍射峰, 表明实验成功合成了具有锐钛矿型 TiO_2 结构和尖晶石型 Co_3O_4 结构的 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒。

为了表征制备的 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的形

貌, 采用 TEM 和 HRTEM 对 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒进行了观察分析。图 3(a)显示了 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的整体形貌, 从图中可以看出, 中心深黑色方形大颗粒为 Co_3O_4 纳米颗粒, 粒径约为 85 nm。深黑色方形大颗粒周围较为均匀地分布着大量浅灰色 TiO_2 纳米颗粒, 粒径在 10 nm 左右。图 3(b)为 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的界面 TEM 照片, 可以看出大量 TiO_2 纳米颗粒与 Co_3O_4 大颗粒有明显的界面。图 3(c)为 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的界面 HRTEM 照片, 虚线左边的深色大颗粒测得晶面间距为 0.291 nm, 与尖晶石型 Co_3O_4 的(220)晶面间距一致, 说明大颗粒为 Co_3O_4 纳米颗粒^[13]; 虚线右边的一个浅色小颗粒测得晶面间距为 0.351 nm, 与锐钛矿型 TiO_2 的(101)晶面间距一致, 说明小颗粒为 TiO_2 纳米颗粒^[14]。 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的 TEM 和 HRTEM 照片分析表明, 制备了具有良好形貌的 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒。

图 4 给出了 Co_3O_4 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的紫外-可见光谱图, 从图中可以看出, Co_3O_4 在波长为 350~800 nm 的可见光区域里有最强的吸收性能, TiO_2 则在紫外区域尤其是在波长小于 300 nm 的光谱范围内有最强的吸收性能。 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒兼具两种颗粒吸收性能的优点, 在紫外-可见光谱范围内均有较好的吸收性能, 说明引入 Co_3O_4 有效提高了 TiO_2 在可见光范围内的吸收性能。

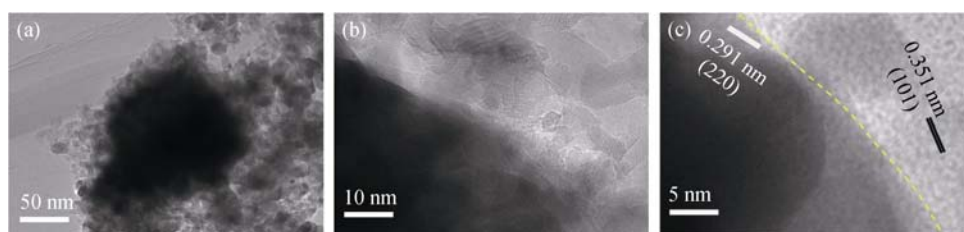


图 3 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒不同放大倍率的 TEM 照片(a, b)和 HRTEM 照片(c)

Fig. 3 Different magnificant TEM images (a, b), and HRTEM image (c) of $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposites

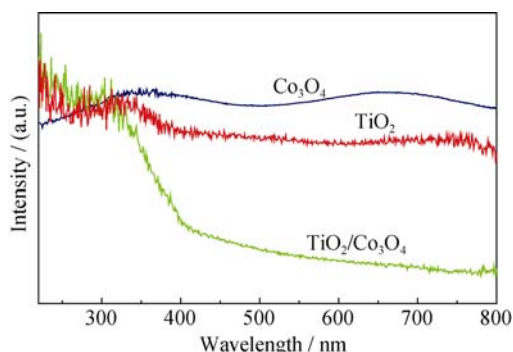


图 4 Co_3O_4 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的紫外可见光谱图

Fig. 4 UV-Vis spectra of Co_3O_4 , TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanoparticles

2.2 光催化制氢性能

Co_3O_4 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒光解纯水制氢性能如图 5 所示, 从图中可以看出, 0.02 g 的 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒在模拟太阳光下经过 6 h 可以催化产生约 0.99 μmol 的氢气, 产生氢气的速率约为 8.25 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。而作为对比的 Co_3O_4 在相同条件下经过 6 h 可以催化产生的氢气约为 0.42 μmol , 产生氢气的速率约为 3.5 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。 TiO_2 在此条件下则几乎不能催化产生氢气。随着照射时间的增加, $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒产生的氢气量逐渐减少, 这可能是由于产生的部分氢气不断积累吸附在 $\text{TiO}_2/$

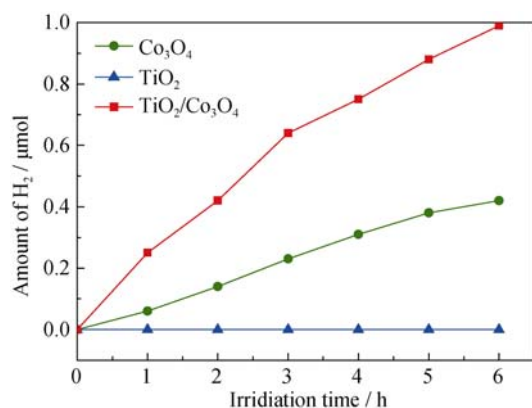


图 5 Co_3O_4 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的光催化制氢性能

Fig. 5 Photocatalytic hydrogen evolution over Co_3O_4 , TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposites

Co_3O_4 复合纳米颗粒表面, 阻隔了复合纳米颗粒与水分子的接触, 减少了光催化反应的发生, 从而导致氢气产量不断下降。

图 6 给出了 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的光催化制氢循环测试结果。经过 5 轮每轮 6 h 测试, 产生氢气的量依次为 0.99、0.96、0.95、0.92 和 0.90 μmol , 产生氢气的速率变化为 8.25、8.00、7.92、7.67 和 7.50 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。每轮氢气的产率相对于上轮的产率分别为 96.97%、99.00%、96.84%和 97.78%, 可以看出氢气的产率下降很小, 且在一定范围内波动, 说明 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒作为光催化剂分解水制氢具有良好的可重复利用性。

3 结论

通过碳辅助法和溶胶-凝胶法制备了具有可见

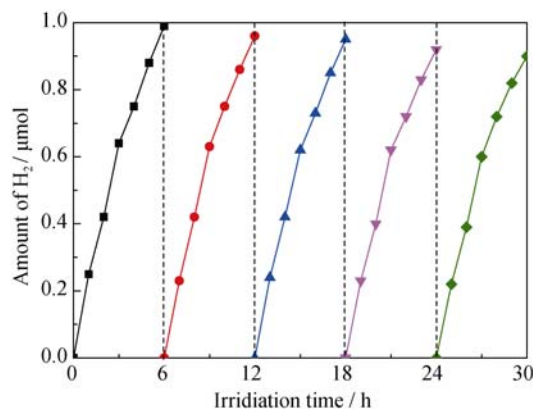


图 6 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒的光催化制氢循环测试结果
Fig. 6 Cycling photocatalytic hydrogen evolution over $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposites

光下光催化制氢性能的 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合纳米颗粒。XRD、TEM、HRTEM 和紫外可见光谱表征结果证明, 制备的复合纳米颗粒具有良好的晶型、结构以及紫外可见光吸收能力。光催化制氢实验结果表明, 在模拟太阳光照射下, 该复合纳米颗粒催化纯水产生氢气的速率约为 8.25 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 且该复合纳米颗粒具有良好的可重复利用性。

参考文献:

- [1] YU Y G, CHEN G, ZHOU Y S, *et al.* Recent advances in rare-earth elements modification of inorganic semiconductor-based photocatalysts for efficient solar energy conversion: a review. *Journal of Rare Earths*, 2015, **33**(5): 453–462.
- [2] LI X H, FAN T X. Artificial photosynthesis. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(9): 1842–1853.
- [3] COLMENARES J C, LUQUE R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(3): 765–778.
- [4] WEN F, SHANG G. Photocatalytic hydrogen evolution from water on nanocomposites incorporating cadmium sulfide into the interlayer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(47): 12227–12230.
- [5] ZHANG D, YANG M. Band structure engineering of TiO_2 nanowires by n-p co-doping for enhanced visible-light photoelectrochemical water-splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(42): 18523–18529.
- [6] MELVIN A A, ILLATH K, DAS T, *et al.* M-Au/ TiO_2 (M=Ag, Pd, and Pt) nanophotocatalyst for overall solar water splitting: role of interfaces. *Nanoscale*, 2015, **7**(32): 13477–13488.
- [7] DHANALAKSHMI K B, LATHA S, ANANDAN S, *et al.* Dye sensitized hydrogen evolution from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, **26**(7): 669–674.
- [8] DHAS R C, VENKATESH R, JOTHIVENKATACHALAM K, *et al.* Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and direct red using cobalt oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 2015, **41**(8): 9301–9313.
- [9] DAI G, LIU S, LIANG Y, *et al.* Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays. *Applied Surface Science*, 2013, **264**(4): 157–161.
- [10] WANG Y F, HSIEH M C, LEE J F, *et al.* Nonaqueous synthesis of $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ nanocomposites showing high photocatalytic activity of hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**(5): 626–632.
- [11] CHEN Z, CHEN S, LI Y, *et al.* A recyclable and highly active Co_3O_4 nanoparticles/titanate nanowire catalyst for organic dyes degradation with peroxymonosulfate. *Materials Research Bulletin*, 2014, **57**: 170–176.
- [12] LIU C, WANG L, TANG Y, *et al.* Vertical single or few-layer MoS_2 nanosheets rooting into TiO_2 nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **164**: 1–9.
- [13] BAI B, ARANDIYAN H, LI J. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , and 3D- Co_3O_4 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**(5): 677–683.
- [14] CHEN Y W, CHEN H J, LEE D S. Au/ Co_3O_4 - TiO_2 catalysts for preferential oxidation of CO in H_2 stream. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **363-364**: 470–480.