

沉淀剂对 Co_3O_4 光催化性能的影响

梁彩琴, 夏承镨, 刘霞, 王斯琰, 徐宏妍*

(中北大学材料科学与工程学院, 山西太原 030051)

摘要:分别以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 采用水热-热分解法制备黑色 Co_3O_4 颗粒。通过 XRD、SEM 对样品的结构和形貌进行了分析。结果表明, 选用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 分别呈片层堆叠状、棒状、薄的纳米片状和具有二级结构的绣球状。通过降解甲基橙溶液研究了沉淀剂对 Co_3O_4 光催化性能的影响, 结果发现, 以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 对甲基橙溶液的降解率分别达到 48%、92%、95% 和 97%, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 由于具有二级结构的绣球状结构, 与溶液的接触面积大, 有利于对光的吸收和利用, 对甲基橙的催化降解效果最好, 在 30 min 降解率可达 90%。

关键词: 四氧化三钴; 沉淀剂; 光催化性能

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0125-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.030

Effect of precipitants on photocatalytic property of Co_3O_4 particles

LIANG Cai-qin, XIA Cheng-kai, LIU Xia, WANG Si-yan, XU Hong-yan*

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Black Co_3O_4 particles are prepared by hydrothermal and thermal-decomposition method using $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as precipitating agent, respectively. The structure and morphology of products are analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the nano-thin sheet, rod, lamellar and hydrangea-like Co_3O_4 particles can be obtained when $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ are used as precipitating agent, respectively. The influence of precipitants on photocatalytic property of Co_3O_4 is evaluated through the degradation of methyl orange solution. The degradation rate of methyl orange solution reaches 48%, 92%, 95% and 97% using the Co_3O_4 particles as catalysts which are prepared with $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as precipitating agent, respectively. The photocatalytic property Co_3O_4 prepared with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as precipitant is the best, because of its secondary and hydrangea-like structure which are helpful to increase the contact area of the solution and thus improve the absorption and utilization of light. The degradation rate of methyl orange can reach 90% after 30 min.

Key words: cobalt oxide; precipitants; photocatalytic property

近年来, 光催化在环境光催化、太阳能转化光催化、杀菌除臭和染料敏化纳米晶太阳能电池等领域受到广泛地研究和关注^[1]。姜等^[2]通过溶剂热法制备的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂在紫外光降解亚甲基蓝实验中表现出优越的光催化性能, 65 min 可以将亚甲基蓝彻底降解。宋等^[3]利用高温缩聚的方法在 500~600℃ 下合成的石墨型氮化碳催化剂因具有成本较低, 工艺简单, 催化效率高等优点, 在环境净化和清洁能源利用领域有着潜在的应用价值。但是, 这些常见的光催化剂对占太阳光 45% 的可见光部分的能量利用效率低, 这在很大程度上限制了其在现实中的应用^[4-6]。超细粉体 Co_3O_4 因纯度高, 粒度分布窄, 粒径细及比表面积大等特点, 广泛应用于锂离子电池、超级电容器和环境光催化等领域^[7-13], 尤其在环境光催化领域受到极大地关注。

Zhang 等^[14]以 PEG-20000 为表面分散剂, 通过水热-热分解法成功制备了片层状 Co_3O_4 , 并在甲基紫降解实验中表现出较好的光催化性能。沉淀剂对合成的微纳米材料的形貌和性能有较大的影响。

分别选用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂制备黑色 Co_3O_4 颗粒, 并通过甲基橙降解实验研究了不同沉淀剂对 Co_3O_4 颗粒的光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、正丁醇 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$]、碳酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]、碳酸钠 (Na_2CO_3)、草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 和甲基橙等试剂均

收稿日期: 2016-10-11

基金项目: 国家青年基金项目资助(61501408)

作者简介: 梁彩琴(1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料, 406590783@qq.com; 徐宏妍(1975-), 女, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料, 通讯联系人, 905037492@qq.com。

为分析纯;实验用水为去离子水。

1.2 样品制备

本实验中所选用的沉淀剂分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。取 5.82 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中,搅拌均匀,然后分别加入 30 mL 无水乙醇、30 mL 正丁醇,不断搅拌形成溶液 A;另取一定量的沉淀剂 [3.14 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、2.40 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、2.12 g Na_2CO_3 、2.68 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$] 溶于 60 mL 去离子水中,配成溶液 B。将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中,搅拌 10 min 后,加入 40 mL 水配成 180 mL 溶液。将搅拌好的溶液平均分为 6 份移入 50 mL 高压反应釜,密闭并于 160℃ 下加热 10 h。待反应结束后,冷却至室温,将沉淀过滤并用去离子水清洗数次,在 60℃ 下干燥得到前驱体。将得到的前驱体置于管式炉中煅烧 3 h 后得到黑色 Co_3O_4 颗粒,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂所制备的前驱体的煅烧温度分别为 500、350、450℃ 和 450℃。

1.3 样品表征

通过 D/Max-rB X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的组成,其工作参数为: Cu 靶, $\text{K}\alpha_1$ 射线 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 300 mA,扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$,扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$;利用场发射扫描电子显微镜 (SEM) SU-1500 观察样品的形貌。

1.4 光催化性能测试

所制备 Co_3O_4 颗粒的光催化性能通过降解甲基橙实验来评价。在 80 mL 质量浓度为 23 mg/L 的甲基橙溶液中加入 40 mg 不同沉淀剂制备的 Co_3O_4 颗粒,暗室下磁力搅拌 30 min 达到吸附脱附平衡后,用 500 W 高压氙灯照射,每隔 10 min 取 5 mL 反应液,离心分离后取上层清液用 722N 型分光光度计在甲基橙最大吸收波长 ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) 处测定其吸光度 A ,其降解率为:

$$D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: D 为降解率; A_0 和 A_t 分别为甲基橙溶液在光照前和光照 t 时的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱体与 Co_3O_4 的 XRD 分析

以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂制得的 4 种前驱体的 XRD 衍射图如图 1 所示。由图 1(a) 和图 1(c) 可见,前驱体的 X 射线衍射峰均与单斜晶相 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 CoCO_3 的特

征峰一致,表明分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 Na_2CO_3 为沉淀剂所制得的前驱体成分主要为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 CoCO_3 的混合物。比较图 1(a) 与图 1(c) 中的 XRD 图谱可见,图 1(c) 中的衍射峰较宽,峰形不尖锐,表明选用 Na_2CO_3 作为沉淀剂所制得的前驱体晶化程度较低。由图 1(b) 可见,前驱体的所有衍射峰位置均与单斜晶相 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的标准衍射图谱相对应,表明选用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为沉淀剂所制得的前驱体成分为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。由图 1(d) 可见,前驱体的 X 射线衍射峰与 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰 (JCPDS NO. 25-0251) 一致,表明选用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为沉淀剂所得前驱体成分为 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

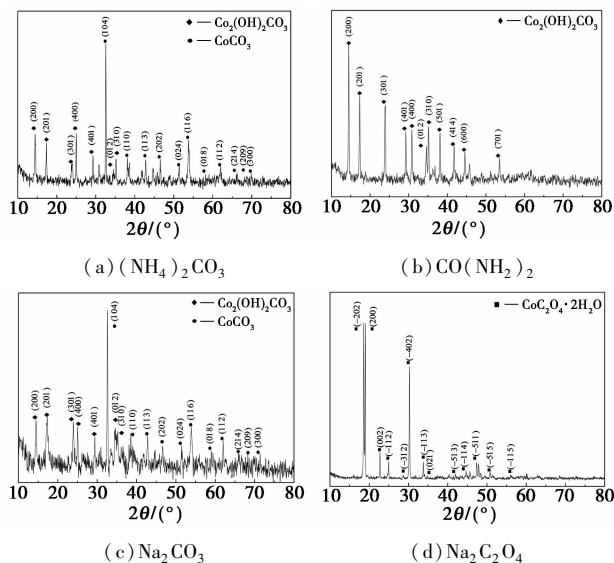
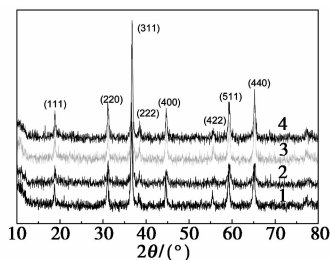


图 1 不同沉淀剂所制得的前驱体的 XRD 衍射图

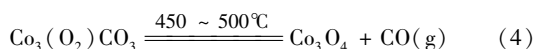
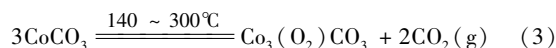
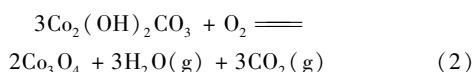
以不同沉淀剂制备的前驱体经煅烧后所得样品的 XRD 衍射图如图 2 所示。其衍射峰与立方相 Co_3O_4 晶体的特征峰 (JCPDS NO. 42-1467) 一致,没有明显杂质特征峰出现,表明制备的样品均为纯度较高的 Co_3O_4 晶体。图中 19、31、37、38、45、56、59° 及 65° 分别对应 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 及 (440) 晶面衍射峰。



1— Na_2CO_3 ; 2— $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 3— $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 4— $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

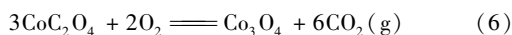
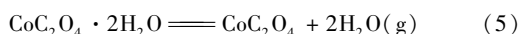
图 2 不同沉淀剂制备的 Co_3O_4 样品的 XRD 衍射图

由图1和图2可知,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂所制得的前驱体在煅烧后都生成了 Co_3O_4 晶体。由图1(a)和图1(c)可见,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 Na_2CO_3 为沉淀剂时,前驱体 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 在煅烧后分解转变为黑色 Co_3O_4 晶体,并释放出 H_2O 和 CO_2 。前驱体 CoCO_3 在 $140 \sim 300^\circ\text{C}$ 时分解产生中间产物 $\text{Co}_3(\text{O}_2)\text{CO}_3$ 和 CO_2 ; 当温度为 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 时, $\text{Co}_3(\text{O}_2)\text{CO}_3$ 分解得到黑色的 Co_3O_4 晶体^[15]。 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 CoCO_3 前驱体的分解反应式如下:



由图1(b)可以看出,以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂所制得的前驱体 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 在煅烧后分解得到黑色的 Co_3O_4 晶体,并释放出 CO_2 。 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的分解反应如式(2)所示。

由图1(d)可以看出,选用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂所制得的前驱体 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在煅烧过程中,在较低温度下先脱去2个结晶水得到中间产物 CoC_2O_4 , 然后在较高温度下 CoC_2O_4 转变为黑色的立方相 Co_3O_4 晶体。 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱体的分解过程的反应式为:



2.2 Co_3O_4 的形貌分析

Co_3O_4 的 SEM 图如图3所示。从图3(a)可以看出,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂时,所制备的 Co_3O_4 为平均粒径约在 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 之间的绣球状结构,该结构由边长约为 $1.5 \mu\text{m}$ 的形貌规则且大小均匀的 Co_3O_4 立方体组成,这种具有二级结构的绣球状结构特点有利于催化剂与溶液充分接触,反应点增多,且促进了其对光的吸收和利用,进而提高了光催化降解甲基橙的效率。从图3(b)可以看出,以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 大部分呈片层堆叠结构,由许多厚度约为 120 nm , 粒径在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间的薄片相互堆叠而成,并且相邻薄片间有间隙。从图3(c)可以看出,以 Na_2CO_3 为沉淀剂所制得的 Co_3O_4 主要呈现薄的纳米片形貌,纳米片较薄,其粒径分布大约在 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右,厚度约为 100 nm 。从图3(d)可以看出,以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂制得直径约为 500 nm , 长度可达 $6 \mu\text{m}$ 左右的棒状

Co_3O_4 。并且以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂所制得的4种形貌不同的 Co_3O_4 表面上都分布有均匀的小孔状结构,这种孔状结构是由前驱体在煅烧过程中分解产生气体的排放导致的,这种孔状结构有利于提高催化剂的比表面积,从而提高其光催化效率。

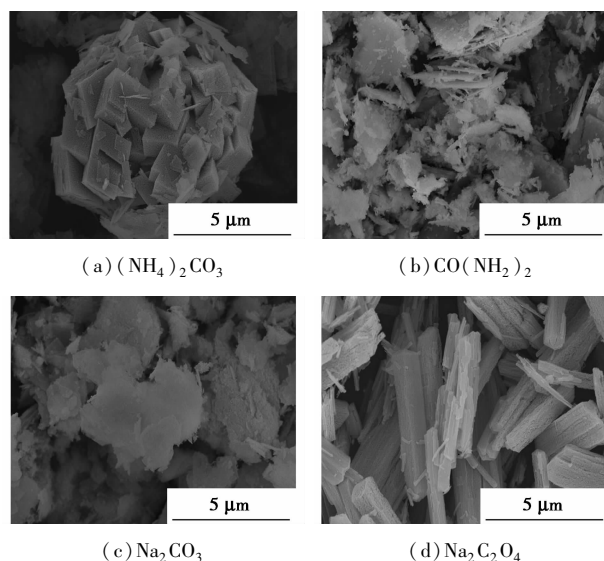
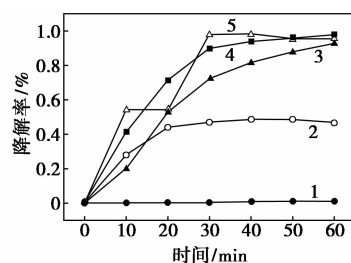


图3 不同沉淀剂制备的 Co_3O_4 的形貌

2.3 光催化性能

不同沉淀剂制备的 Co_3O_4 对甲基橙的降解曲线如图4所示。从图4中可以看出,甲基橙在只有氙灯照射而无催化剂的条件下降解率很低,为 1.2% 。说明甲基橙具有很好的光稳定性,自降解不明显。



1—甲基橙;2— $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;3— $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
4— Na_2CO_3 ;5— $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

图4 不同沉淀剂的降解率关系曲线

在高压氙灯的照射下,利用不同沉淀剂所制备的 Co_3O_4 催化剂,反应 1 h 后甲基橙的降解效果均较好。但以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 样品的光催化性能比较差, 60 min 只能降解 48% 的甲基橙。与以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 样品相比, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂制备的 Co_3O_4 光催化性能均较好, 60 min 后降解率分别达到 92% 、 95% 和 97% , 且以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀

剂所制备的 Co_3O_4 样品的光催化性能最佳,30 min 就降解了 90% 的甲基橙。这是由于以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 Na_2CO_3 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 粒径分布不均匀,且厚度差异比较大,这样会减少对光的吸收,不利于光催化降解甲基橙。以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂所制备的棒状 Co_3O_4 颗粒粒径较大,催化剂与反应物接触面积较小,使得催化活性下降。但是,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 具有二级结构的绣球状结构,由于前驱体产生大量气体,包括 H_2O 、 CO_2 和 CO ,具有二级结构的 Co_3O_4 催化剂与溶液的接触面积增大,反应点增多,更有利于对光的吸收和利用,进而提高了光催化降解甲基橙的效率。

3 结论

采用水热-热分解法,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂,分别制备出纯度较高的二级绣球状、片层堆叠状、薄的纳米片状和棒状黑色 Co_3O_4 粉末。在降解甲基橙的实验中,以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 样品光催化性能比较差,60 min 只能降解 48% 的甲基橙。而以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 光催化性能比 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 所制备的高,降解率分别达到 92%、95% 和 97%,其中以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂所制备的 Co_3O_4 的光催化性能最佳,甲基橙降解率达到 90% 时仅用 30 min,这是由于该样品较其余 3 种粒径分布比较均匀,形貌更加复杂多孔,增大了与溶液接触的表面积,更有利于对光的吸收和利用,进而提高了光催化降解甲基橙的效率。

参考文献

[1] Goswami D Y. A review of engineering developments of aqueous Phase Solar photocatalytic Detoxification and disinfection process [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 1997, 119 (3): 101 - 107.

[2] 姜东,徐耀,侯博,等. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备及其光催化性能[J]. 无机材料学报,2008,23(5):1080 - 1084.

[3] 宋晓峰,陶红,陈彪,等. 氮化碳材料的光谱学分析及光催化性

能研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(1):242 - 244.

- [4] Kondo K, Murakami N, Ye C, *et al.* Development of highly efficient sulfur-doped TiO_2 photocatalysts hybridized with graphitic carbon nitride [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142/143: 362 - 367.
- [5] Yang Y X, Guo Y N, Liu F Y, *et al.* Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142/143: 828 - 837.
- [6] Kin C H, Kim B H, Yang K S, *et al.* TiO_2 nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis [J]. Carbon, 2012, 50(7): 2472 - 2481.
- [7] Bocca C, Cerisola G, Magnone E, *et al.* Oxygen evolution on Co_3O_4 and Li-doped Co_3O_4 coated electrodes in an alkaline solution [J]. J Hydrogen Energy, 1999, 24(8): 699 - 707.
- [8] Huffman G P, Shah N, Zhao J M, *et al.* In-Situ XAFS investigation of K-promoted Co catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1995, 151(1): 17 - 25.
- [9] Lou X W, Deng D, Lee J Y, *et al.* Self-supported formation of needle-like Co_3O_4 nanotubes and their application as lithiumion battery electrodes [J]. Advanced Materials, 2008, 20(2): 258 - 262.
- [10] Man L Y, Niu B, Xu H Y, *et al.* Microwave hydrothermal synthesis of nanoporous cobalt oxides and their gas sensing properties [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(7): 1097 - 1101.
- [11] Zhang Y, Chen Y, Wang T, *et al.* Synthesis and magnetic properties of nanoporous Co_3O_4 nanoflowers [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1/2/3): 257 - 261.
- [12] Yuan C, Yang L, Hou L, *et al.* Large-scale Co_3O_4 nanoparticles growing on nickel sheets via a one-step strategy and their ultra-highly reversible redox reaction toward supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(45): 18183 - 18185.
- [13] Vijayakumar S, Kiruthika Ponnalagi A, Nagamuthu S, *et al.* Microwave assisted synthesis of Co_3O_4 nanoparticles for high-performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2013, 106: 500 - 505.
- [14] Zhang D E, Ren L Z, Hao X Y, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of multilayered Co_3O_4 [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 547 - 552.
- [15] Xu H, Jiangtao D, Hai Z, *et al.* A study of the growth process of Co_3O_4 microcrystals synthesized via a hydrothermal method [J]. Crystal Research & Technology, 2016, 51(2): 123 - 128. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: [hhp://www.chemmedia.com.cn/GOTOWEB/comtribute.html](http://www.chemmedia.com.cn/GOTOWEB/comtribute.html).