

四氧化三钴光催化制氢或制氧研究进展

高立波¹, 张强¹, 李俊漾¹, 冯瑞婷¹, 海振银¹, 徐宏妍², 薛晨阳^{1*}

(1. 中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西太原 030051;

2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西太原 030051)

摘要: 综述了四氧化三钴光裂解水制氢气和氧气的机理, 并介绍了近年来改性四氧化三钴提高光解水制气的方法, 在此基础上分析了存在的问题及前进的方向。

关键词: 太阳光; 光催化; 四氧化三钴; 氢气; 氧气

中图分类号: O644.1; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0068-04

Progress in photocatalytic hydrogen or oxygen production over Co_3O_4

GAO Li-bo¹, ZHANG Qiang¹, LI Jun-yang¹, FENG Rui-ting¹, HAI Zhen-yin¹,

XU Hong-yan², XUE Chen-yang^{1*}

(1. Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement of Ministry of Education, North university of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North university of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The conversion of solar energy to hydrogen and oxygen by means of water splitting is considered as an environmental friendly technology for renewable energy. Recently, Co_3O_4 has been aroused much attention due to its narrow energy band which is greatly beneficial to the excitation by the sunlight. The mechanisms of water splitting by Co_3O_4 are described. Their influence on the photocatalytic properties and the modifications are put forward. The problems existed are pointed out. The future of water splitting over the Co_3O_4 is proposed as well.

Key words: sunlight; photocatalytic; Co_3O_4 ; hydrogen; oxygen

随着全球化石能源的日益枯竭, 环境污染问题日益突出, 寻找新的替代能源已经成为各国面临的迫切问题^[1]。太阳能是一种取之不尽, 用之不竭的能源, 对环境不会产生任何污染, 既经济又环保。但是太阳能具有转换效率低、不易携带和存储等缺点。而利用太阳能光解水制备的氢气具有安全可靠, 不会产生二次污染, 且可循环利用的特点, 已经受到世界各国的广泛重视^[2]。

利用半导体金属氧化物作为光催化剂, 直接利用太阳光分解水产生氢气和氧气, 被称为“21世纪梦的技术”^[3]。尽管 TiO_2 凭借着其优异的光解水制氢能力受到的研究最多, 但无可否认的是其较宽的禁带宽度使其必须受到较高的能量才能激发, 应用上受到很大限制。与此同时, 光催化氧化水产氧过程中需4个电子, 在动力学上比只需要2个电子的水还原产氢过程更加困难。与光催化氧化水产氢过程相比, 目前关于光催化析氧反应的研究远未引起人们的重视。然而, 光催化产氧是构建半导体全劈裂水制氢气和氧气的必要步骤之一。因此, 寻求新型、高效的光催化氧化水制氧半导体材料有利于促进利用太阳能高效制氢技术的发展和实用化。理论上, 半导体禁带宽度大于1.23 eV 就能进行光解水, 由于过电位的存在, 把能量损失考虑进去, 最适

合的禁带宽度为2.0~2.2 eV^[4]。近年来, Co_3O_4 凭借着其较窄的带宽(2.1 eV) 在光解水制氧领域受到了不少关注^[5-7], 但有关制备氢气的报道却甚是少见。本文中总结了近几年利用 Co_3O_4 光解水制氧和制氢的研究进展, 并对未来前进方向进行了展望。

1 Co_3O_4 光解水制气机理

图1是 Co_3O_4 光解水制氢的机理图。当受到光子能量高于半导体吸收阈值的太阳光照射时, 价带中的电子(e^-) 受激跃迁到导带, 同时在导带中产生空穴(h^+), 形成电子空穴对, 这些产生的载流子极易复合湮灭而产生光和热, 没有湮灭的光生电子和空穴使半导体表现出光催化性能。

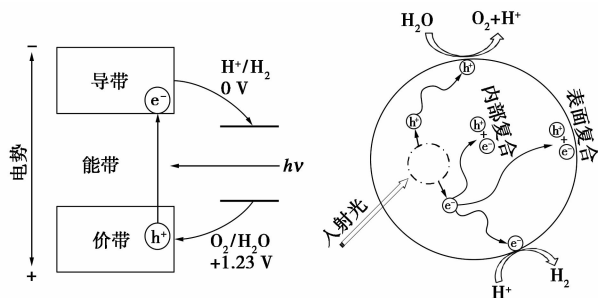


图1 四氧化三钴光解水机理

尽管 Co_3O_4 具有较窄禁带宽度(2.1 eV), 较小

的能量就能使其激发产生电子和空穴,但由于其略低的导带顶,如图2所示,不满足产生氢气的条件^[8]。因此,通过一系列手段制备满足产生氢气条件的 Co_3O_4 是当前面临迫切需要解决的问题。

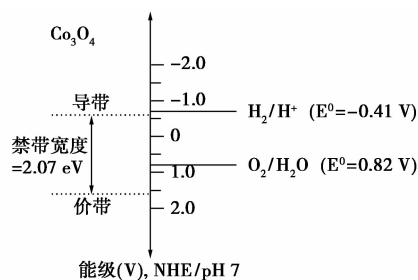


图2 四氧化三钴能级分布

2 提高 Co_3O_4 光解水制气途径

值得注意的是, Co_3O_4 光解水制氢中必须首先排除机械催化产生的氢气^[9], 所以实验前必须进行控制对比实验(例如在无催化剂条件或者无光照条件下机械搅拌)检测反应体系是否有气体产生。

2.1 减小 Co_3O_4 晶粒(或颗粒)粒径

Co_3O_4 粒径尺寸对其光催化活性有着重要的影响。 Co_3O_4 粒径愈小, 尺寸分布越窄, 光催化活性越高。这是由于2方面的原因: 一是量子尺寸效应, 当粒子尺度下降到某一尺寸时, 费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或者能隙变宽的现象, 吸收波长向短波方向移动, 发生“蓝移”现象。粒径越小, 带隙能增加越多, 光催化活性就越强; 二是粒径越小, 电子和空穴能更快地迁移到颗粒表面参与反应; 三是粒径越小, 比表面积越大, 参与反应的活性位点越多^[10]。

Zhang等^[11]第一次利用反胶束法制备了在可见光下能够将纯水分解为氢气和氧气的 Co_3O_4 量子点(3~4 nm)。制备的 Co_3O_4 量子点由于量子尺寸效应导致禁带变宽而价带无变化从而导致导带底上移, 满足还原 H^+ 电位的条件, 在无牺牲剂存在情况下紫外光照射即能产生氢气, 比表面积高达 $147.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 可见光下产氢率仍高达 $1.10 \mu\text{mol}/\text{h}$ 。这为窄禁带半导体氧化物光解水制氢提供了新的途径。

Liao等^[12]利用物理机械球磨法, 将粒径2~3 μm 的 CoO 研磨成纳米级别。制备的 CoO 同样由于量子尺寸效应导致能带移动从而使其在可见光区域具有了光解水制氢的能力, 而微米级别的颗粒则无光催化活性。这对于制备在可见光区域具有光响应特性的 Co_3O_4 纳米颗粒提供了一个良好的借鉴。

2.2 Co_3O_4 的非金属离子掺杂

同 n 型半导体不同, 在 p 型半导体中(Co_3O_4 属

于 p 型半导体), 阳离子缺失或阴离子填隙被认为是主要的本征缺陷, 因此通过吸附在 Co_3O_4 催化剂上反应物的种类即可推断出参加的不同反应^[13-14]。而且, 在 p 型半导体中存在的缺陷还是光生电子和空穴的复合中心, 对于光生载流子的寿命起着决定性作用。因此, 外掺杂非金属离子提供了一种提高半导体光催化活性的重要方法。

Gasparotto等^[15]通过等离子体增强化学气相沉积法(PE-CVD)制备了氟掺杂的 Co_3O_4 薄膜。制备的氟掺杂 Co_3O_4 薄膜光吸收系数大约扩大了2倍, 对于有效捕捉可见光和高效利用光生电子空穴对具有重要作用。更为重要的是制备的 Co_3O_4 薄膜的产氢量是非掺杂样品的5倍。他们将高光催化活性归因于氟离子掺杂后引起的一系列协同效应, 例如氟离子掺杂能够加快乙醇氧化和氢离子向氢气的转换, 阻止光生电子和空穴的复合, 以及导致 Co_3O_4 的平带电位的移动等。

2.3 Co_3O_4 的金属离子掺杂

Ileperuma等^[16]最先发现在半导体中掺杂不同价态的金属离子后, 半导体的催化性质被改变。半导体中掺杂不同的金属离子引起的变化是不同的, 它不仅能加强半导体的光催化作用, 还可使半导体的吸收波长范围扩展至可见光区域^[17-18]。然而只有一些特定的金属离子有利于提高光量子效率, 其他金属离子掺杂反而是有害的。从化学观点看, 金属离子的掺杂可能在半导体晶格中引入缺陷位置或改变结晶度等^[19], 从而影响电子-空穴对的复合, 如成为电子或空穴的陷阱而延长其寿命, 提高光生载流子的复合效率。必须注意的是, 金属离子掺杂具有一个最佳浓度。半导体中金属离子掺杂常用的方法有浸渍后高温焙烧、光辅助沉积等方法。

Gu等^[20]利用燃烧法合成了不同比例锂掺杂(质量分数5%~10%)的 Co_3O_4 纳米晶。测试结果表明, 锂掺杂的 Co_3O_4 结晶度要好于不掺杂的样品的结晶度, 紫外-可见光谱分析结果表明, 制备的不同比例锂掺杂的 Co_3O_4 禁带宽度在 $3.29 \sim 3.98 \text{ eV}$ 之间浮动, 说明锂元素的掺杂改变了其能带位置, 对制备在可见光区具有良好响应特性的 Co_3O_4 具有良好的借鉴意义。但对其改变 Co_3O_4 能带位置机理却缺乏进一步分析。

2.4 Co_3O_4 表面金属沉淀

当半导体表面和金属接触时, 载流子重新分布。电子从费米能级较高的半导体转移到费米能级较低

势垒 (schottky barrier)^[21]。正因为肖特基势垒成为俘获激发电子的有效陷阱,光生载流子被分离,从而抑制了电子和空穴的复合^[22]。

Yamada 等^[23]制备了负载 Cu 的 Co_3O_4 纳米颗粒,制备出的复合纳米颗粒由于金属铜和 Co_3O_4 的协同作用提高了制氢反应效率,并发现沉积质量分数为 2% Cu 的 $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的复合物具有最高的催化效率且在反应一段时间后没有明显的失活现象发生。

2.5 Co_3O_4 与半导体复合

二元复合半导体光活性的提高可归因于不同能级半导体之间光生载流子的输运与分离,从而提高了量子效率。由于 Co_3O_4 是 p 型半导体,所以一般考虑将 Co_3O_4 与 n 型半导体相复合,例如 TiO_2 。由于能带位置的差异,一般复合方式有以下 3 种情况,如图 3 所示。

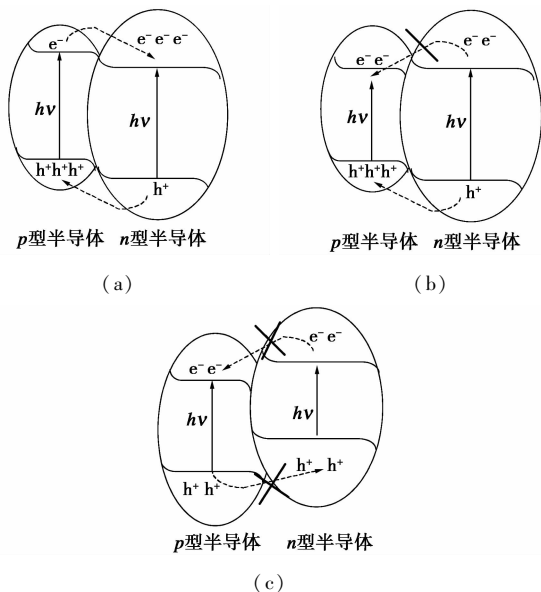


图 3 复合半导体能级位置

在 p-n 结接触部位形成从 n 型半导体到 p 型半导体的内部电场。图 3(a) 是最有利于光催化的,由于能带位置不同,p 型半导体激发的电子从导带转移到 n 型半导体上,同时 n 型半导体价带上的空穴能够转移到 p 型半导体上。光生载流子能够在内部电场的牵引下移动,因此受到的阻力很小。光生电子和空穴的复合也减小了,从而大大增加光催化反应的效率。第二种情况同样对光催化有促进作用。光生空穴能够很快地从 n 型半导体转移到 p 型半导体,但是电子却不能从 n 型半导体转移到 p 型半导体。如果电子转移到 p 型半导体,光催化活性就会因为光生电子和空穴的复合而减小^[24]。尽管两半导体导带之间的势差有利于电子转移,但是却被内部电场所阻挡。第三种情况由于内部电场的逆

向作用是不利于光生电子和空穴的转移的。

Long 等^[8]采用浸渍法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合金属氧化物。由于 n 型半导体 BiVO_4 与 p 型半导体 Co_3O_4 复合接触后形成 p-n 结而使其吸收光能力极大增强,在可见光区域几乎是接近全光谱的吸收,催化活性也得到极大的提高。同时发现当钴元素质量分数为 8% 时,复合物具有最高的催化效率。这说明半导体氧化物的复合存在一个最佳的比例,才能使其性能达到最优化。

2.6 Co_3O_4 与碳材料的复合

碳材料拥有较大的比表面积,较高的电子电导率,稳定的化学性能和高度多孔性,这些特性都能很好地满足光催化制气对光催化剂材料的要求。目前常用的碳材料有活性炭、碳纳米管、石墨烯等。

碳纳米管 (CNT) 的发现对碳材料科学和工程意义重大,它是一种单层石墨烯卷成的纳米尺寸的中空结构。碳纳米管可以分为单壁碳纳米管 (SWCNT) 和多壁碳纳米管 (MWCNT)。CNT 因为其良好的电子电导率和较大比表面积成为常用的复合材料之一,同时,其良好的机械弹性和开口的管状结构能为活性物质提供支撑点^[25]。

Lu 等^[26]制备了一种 Co_3O_4 与多壁碳纳米管的复合物用来高效氧化水制备氧气。他们将温和氧化的多壁碳纳米管加入到制备 Co_3O_4 前躯体的溶液当中,焙烧后即得到与多壁碳纳米管结合紧密、 Co_3O_4 均匀分布在多壁碳纳米管表面的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MWCNTS}$ 复合物。由于电子能通过多壁碳纳米管内部快速传输,大大增强了其氧化水产生氧气的的能力。而且在实验中没有出现碳腐蚀现象。

石墨烯不仅具有优良的电学性能、突出的导热性能、超大的比表面积,其杨氏模量和断裂强度也可与碳纳米管媲美。正是由于石墨烯材料具有如此众多的特性,其在光催化领域的应用潜力备受关注。

Liang 等^[27]直接将 Co_3O_4 生长在温和氧化过的石墨烯上,制备的复合物在碱性溶液中表现出超高的生成氧气的的能力。而且制备出的复合物比市场上同类制备出的负载碳的 Pt 催化剂表现出相差无几的性能和超高的稳定性。复合催化剂超高性能来源于 Co_3O_4 与石墨烯的协同耦合效应,为制备高效催化剂开启了一种新的途径。

3 结论与展望

光解水制氧或制氢越来越受到人们的重视,紧随而来的是对光解水制氧或制氢的材料越来越多的

探索。 Co_3O_4 在过去一般都是作为超级电容器或传感器材料进行研究,其光解水制氧或制氢的性能近年来才被人们所熟知而研究,虽然近年来陆续投入一定的研究但还存在一系列的问题:①尽管 Co_3O_4 具有较窄的禁带宽度很容易就能被光照所激发,但 Co_3O_4 能级与光解水制氢的电势位置还存在一定的匹配问题,主要是导带顶的位置偏低,不满足还原产生氢气的条件,需要通过优化改性使其能带位置满足光解水制备氢气的条件。②在催化效果上大部分催化剂还要依赖于牺牲剂的存在(例如甲醇、乙醇等),氢气的产量还处在 $\mu\text{mol/h}$ 级别。因此,下一步研究的方向主要是如何优化 Co_3O_4 能带位置,提高其光量子产氢效率。

利用 Co_3O_4 光解水制氢或制氧现在研究的还比较少,是近年来刚刚兴起的课题,是一项极具挑战性的工作,它涉及到环境、能源、以及材料等领域,特别是半导体改性方面的理论研究,例如通过调控催化剂颗粒的尺寸来改变其禁带宽度,通过金属或非金属掺杂来调节光催化剂价带位置等。可以预计,通过全世界科研工作者的不懈努力,利用 Co_3O_4 来光解水制氢或制氧必将会被更多的科研工作者所熟识,从而进一步推动其在能源领域发展。

参考文献

- [1] 李晓慧,范同祥. 人工光合作用[J]. 化学进展,2011,23(9): 1842-1853.
- [2] 张晓艳. 石墨烯修饰 TiO_2 光催化剂的制备及光催化制氢性能研究[D]. 上海:复旦大学,2012.
- [3] 李敦钊,郑菁,陈新益,等. 光催化分解水体系和材料研究[J]. 化学进展,2007,19(4):464-477.
- [4] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews,2009,38(1):253-278.
- [5] Xi L, Tran P D, Chiam S Y, et al. Co_3O_4 -decorated hematite nanorods as an effective photoanode for solar water oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2012,116(26):13884-13889.
- [6] Jiao F, Frei H. Nanostructured cobalt oxide clusters in mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition,2009,48(10):1841-1844.
- [7] Jiao F, Frei H. Nanostructured manganese oxide clusters supported on mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts[J]. Chemical Communications,2010,46(17):2920-2922.
- [8] Long M, Cai W, Cai J, et al. Efficient photocatalytic degradation of phenol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2006,110(41): 20211-20216.
- [9] Ikeda S, Takata T, Kondo T, et al. Mechano-catalytic overall water splitting[J]. Chemical Communications,1998,(20):2185-2186.
- [10] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews,2009,38(1):253-278.
- [11] Zhang N, Shi J, Mao S S, et al. Co_3O_4 quantum dots: Reverse micelle synthesis and visible-light-driven photocatalytic overall water splitting[J]. Chem Commun,2014,50(16):2002-2004.
- [12] Liao L, Zhang Q, Su Z, et al. Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst[J]. Nature Nanotechnology,2014,9(1):69-73.
- [13] Arora M K, Sinha A S K, Upadhyay S N. Active cadmium sulfide photocatalysts for hydrogen production from water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,1998,37(10):3950-3955.
- [14] Boumaza S, Bouarab R, Trari M, et al. Hydrogen photo-evolution over the spinel CuCr_2O_4 [J]. Energy Conversion and Management,2009,50(1):62-68.
- [15] Gasparotto A, Barreca D, Bekermann D, et al. F-doped Co_3O_4 photocatalysts for sustainable H_2 generation from water/ethanol[J]. Journal of the American Chemical Society,2011,133(48): 19362-19365.
- [16] Illeperuma O A, Tennakone K, Dissanayake W. Photocatalytic behaviour of metal doped titanium dioxide: Studies on the photochemical synthesis of ammonia on Mg/TiO_2 catalyst systems[J]. Applied Catalysis,1990,62(1):L1-L5.
- [17] Matsumoto Y, Kurimoto J, Amagasaki Y, et al. Visible light response of polycrystalline TiO_2 electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society,1980,127(10):2148-2152.
- [18] Salvador P. The influence of niobium doping on the efficiency of $n\text{-TiO}_2$ electrode in water photoelectrolysis[J]. Solar Energy Materials,1980,2(4):413-421.
- [19] Maruthamuthu P, Ashokkumar M, Gurunathan K, et al. Hydrogen evolution from water with visible radiation in presence of $\text{Cu(II)}/\text{WO}_3$ and electron relay[J]. International Journal of Hydrogen Energy,1989,14(8):525-528.
- [20] Gu F, Li C, Hu Y, et al. Synthesis and optical characterization of Co_3O_4 nanocrystals[J]. Journal of Crystal Growth,2007,304(2): 369-373.
- [21] 赵毅强,姚素英,解晓东. 半导体物理与器件[M]. 北京,电子工业出版社,2010:232.
- [22] Linsbigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Reviews,1995,95(3):735-758.
- [23] Yamada Y, Yano K, Xu Q, et al. $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanoparticles as catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane by hydrolysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2010,114(39): 16456-16462.
- [24] Li D, Haneda H, Hishita S, et al. Visible-light-driven NF-codoped TiO_2 photocatalysts. 2. Optical characterization, photocatalysis, and potential application to air purification[J]. Chemistry of Materials,2005,17(10):2596-2602.
- [25] Zhang H, Cao G P, Gu Z, et al. Growth of manganese oxide nano-flowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. Nano Lett,2008,8(9):2664-2668.
- [26] Lu X, Zhao C. Highly efficient and robust oxygen evolution catalysts achieved by anchoring nanocrystalline cobalt oxides onto mildly oxidized multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry A,2013,1(39):12053-12059.
- [27] Liang Y, Li Y, Wang H, et al. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Nature Materials,2011,10(10):780-786. ■