

# 非贵金属 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N-rGO}$ 助催化剂增强 $\text{TiO}_2$ 光催化制氢性能

安琳<sup>1</sup>, 吴昊<sup>1</sup>, 韩鑫<sup>2</sup>, 李耀刚<sup>1</sup>, 王宏志<sup>1</sup>, 张青红<sup>1</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 华东理工大学 化工学院 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 高效稳定的光催化剂或助催化剂研究一直是光催化领域的重要课题之一。本研究以氧化石墨烯、氯化钴和 2-甲基咪唑为前驱体, 结合液相法和氨气氮化法制备了负载  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的氮掺杂还原氧化石墨烯( $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N-rGO}$ ), 其中  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  高度分散、晶粒尺寸为 10~20 nm。 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N-rGO}$  可以作为助催化剂有效地改善商业二氧化钛(P25)的光催化分解水制氢性能, 当其质量分数为 25%时, 催化剂的制氢性能可以达到  $11.71 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相比于纯 P25 提升了 90 倍, 与负载贵金属 Pt 的性能相当( $11.88 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 并且具有良好的稳定性。本研究为高效非贵金属助催化剂的研制提供了新思路。

**关键词:**  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ ; 氮掺杂石墨烯;  $\text{TiO}_2$ ; 光催化制氢; 助催化剂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Non-precious Metals $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{Nitrogen-doped rGO}$ Co-catalyst Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of $\text{TiO}_2$

AN Lin<sup>1</sup>, WU Hao<sup>1</sup>, HAN Xin<sup>2</sup>, LI Yaogang<sup>1</sup>, WANG Hongzhi<sup>1</sup>, ZHANG Qinghong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Developing a highly efficient and stable photocatalyst or co-catalyst is one of the important topics in the field of photocatalysis research. In this study, graphene oxide, cobalt chloride and 2-methylimidazole were used as precursors to prepare  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ -loaded nitrogen-doped reduced graphene oxide ( $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N-rGO}$ ) co-catalyst by combining liquid phase method and nitridation in flowing  $\text{NH}_3$  where  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  with a crystallite size of 10~20 nm was highly dispersed over N-rGO surface. The  $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N-rGO}$  co-catalyst significantly improves the hydrogen evolution performance of commercial nano  $\text{TiO}_2$  (P25). When the mass percent of  $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N-rGO}$  was 25%, the hydrogen evolution rate of the obtained sample reached  $11.71 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , which was 90 times higher than that of pure P25 and similar to that loaded noble metal Pt ( $11.88 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Furthermore, the catalyst also has good stability. The research provides a new idea for the future development of efficient non-precious metal co-catalysts.

**Key words:**  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ ; nitrogen-doped graphene;  $\text{TiO}_2$ ; photocatalytic hydrogen evolution; co-catalyst

收稿日期: 2021-04-25; 收到修改稿日期: 2021-06-08; 网络出版日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51572046) National Natural Science Foundation of China (51572046)

作者简介: 安琳(1993-), 女, 博士研究生. E-mail: al1619@163.com

AN Lin (1993-), female, PhD candidate. E-mail: al1619@163.com

通信作者: 张青红, 研究员. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; 韩鑫, 讲师. E-mail: hanx@ecust.edu.cn

ZHANG Qinghong, professor. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; HAN Xin, lecturer. E-mail: hanx@ecust.edu.cn

随着化石能源日益枯竭以及环境问题日益严峻,以发展非化石能源为主的能源转型已经成为世界能源发展的主要趋势。尤其是氢能,其不含碳、燃烧产物无污染且热值高,是满足全球实现“碳中和”发展需求的典型清洁能源之一<sup>[1]</sup>。1972年 Fujishima 和 Honda<sup>[2]</sup>首次发现 TiO<sub>2</sub> 电极在光照情况下能将水分解为氢,自此利用太阳能光解水制氢日益得到重视。TiO<sub>2</sub> 是最常见的光催化剂<sup>[3-5]</sup>,具有钛元素储量丰富、稳定性好、价格低和无毒等优点,但单独用于光催化反应时其光生载流子极易复合、光催化性能较差,需结合 Pt 等贵金属助催化剂。然而 Pt 等贵金属在地壳中的含量稀少,使用成本较高,发展可替代贵金属 Pt 的非贵金属助催化剂就变得尤为重要,这也是目前催化领域研究的热点之一<sup>[6-9]</sup>。除此之外,受制于固有半导体带隙的限制, TiO<sub>2</sub> 只能吸收紫外光,太阳光利用率很低,因此开发 TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂提升其在可见光区的吸光度也很有必要<sup>[10-11]</sup>。

石墨烯自从问世后<sup>[12]</sup>,以其高比表面积和高导电性的优势为开发助催化剂提供了新的载体。它一方面可以提升光生载流子的分离效率,另一方面还可改善复合光催化剂对可见光的吸收性能,有效提升 TiO<sub>2</sub> 等光催化剂的制氢活性<sup>[13-15]</sup>。而且经过氮化、硫化或掺杂其他原子等特殊处理后得到的改性石墨烯具有更优异的助催化性能<sup>[16-19]</sup>。例如, Zheng 等<sup>[18]</sup>将 N 掺杂石墨烯用于提升 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化制氢性能,不负载额外贵金属助催化剂也具有比较高的制氢性能(720 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)和稳定性; Zhao 等<sup>[19]</sup>将负载单原子 Ni 的氮掺杂石墨烯(Ni-NG)和 CdS 复合用于光催化制氢,其制氢速率比纯 CdS 提升了 6.5 倍。

近年来,钴基化合物(Co 单质、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoP 和 Co<sub>3</sub>N 等)以其特殊的电学性能也受到了光催化领域研究者的关注<sup>[20-24]</sup>,将其与 N 掺杂的碳材料进行复合可以开发出更高效的助催化剂<sup>[25-28]</sup>。例如, Liu 等<sup>[27]</sup>开发了一种包裹钴纳米颗粒的氮掺杂碳纳米管助催化剂用于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制氢,其性能是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 172 倍; Chen 等<sup>[28]</sup>将氮掺杂多孔碳包覆的 Co<sub>5.47</sub>N 用于电解水也取得了良好的效果。可见结合钴基化合物与 N 掺杂石墨烯的优势,将 Co<sub>5.47</sub>N 复合 N 掺杂石墨烯(N-rGO)作为助催化剂用于光催化制氢极具潜力。然而,还未见有关 Co<sub>5.47</sub>N 协同 N 掺杂石墨烯(N-rGO)作用于 TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂制氢的研究报道。

基于此,本研究结合液相法和氨气氮化合成了一种新颖的非贵金属助催化剂 Co<sub>5.47</sub>N/N-rGO,将其与商用纳米二氧化钛(P25)复合制得了一系列不

同配比的复合光催化剂,结合多种表征手段对催化剂的结构、形貌、组成和制氢性能等进行分析。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

氧化石墨烯(GO)购于江苏先丰纳米材料科技有限公司; 2-甲基咪唑(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 分析纯)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 纳米二氧化钛(P25, 混晶相)购于德国德固赛公司; 六水合氯化钴(CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 分析纯)和其它分析纯试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 样品制备

将 1.0 g GO、2.0 g CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 2.8 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> 分别分散在 200、40 和 40 mL 超纯水中,将 CoCl<sub>2</sub> 水溶液加入 GO 分散液中磁力搅拌 10 min 后用细胞粉碎机处理 1 h,再加入 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> 水溶液磁力搅拌 30 min 后静置 1 h。随后将所得的分散液通过抽滤除去多余的水分,将所得产物用液氮冷冻处理后转移至冷冻干燥机中冷冻 24 h 冻干样品。再将其转移到管式炉中以流动氨气 600 °C 氮化 3 h,氨气流量为 250 mL/min,即可得负载 Co<sub>5.47</sub>N 的 N 掺杂 rGO(Co<sub>5.47</sub>N/N-rGO, 简称为 NGCo)。

之后分别称取总含量为 100 mg 不同比例的 NGCo 和 P25 的样品分散在 20 mL 甲醇中混合、静电吸附自组装,先超声 5 min 再用细胞粉碎机处理 1 h 使其均匀分散,最后转移到鼓风干燥箱中 60 °C 烘干即可得所需光催化剂。NGCo 在复合光催化剂中的质量分数分别为 5%、15%、25%和 30%,所得样品命名为 P25/NGCo-5, P25/NGCo-15, P25/NGCo-25 和 P25/NGCo-30。不含 Co<sub>5.47</sub>N 的 P25/NG-25 样品与 P25/NGCo-25 制备方法相同,只是制备过程中不加入 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> 和 CoCl<sub>2</sub>。

### 1.3 光催化制氢性能表征

称取 5.0 mg 光催化剂,在 100 mL 体积分数为 20%的甲醇水溶液中超声分散 30 min,之后转移到石英玻璃瓶中并接入光催化反应集气装置(北京泊菲莱科技有限公司, Labsolar-IIIAG),外接气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司, GC7900)分析产出气体。测试前先将整个反应装置抽真空 30 min,确保装置内为真空。反应光源为 300 W 氙灯(北京泊菲莱),每隔 1 h 检测一次气体含量,每个样品测试 3 h 取平均值。为了验证样品的稳定性,选择代表性样品测试 9 h。所有产氢测试都不添加其它贵金属助催化剂。此外,为了与贵金属 Pt 的助催化性能做对比,采用原位光照还原法将定量的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液

滴入 P25 甲醇水分散液中(Pt 的质量分数为 1%), 测试其制氢性能, 样品命名为 P25/Pt。

### 1.4 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku-D/max 2550 PC)对样品进行物相表征; 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi SU8010)和透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200S)对样品进行形貌表征, TEM 带有能谱仪(EDS)配件, 用于分析样品的元素分布; 采用 X 射线电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi)对样品的表面元素化学状态进行表征, 所得数据采用 C1s 284.8 eV 进行峰位校正; 采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Shimadzu UV3600, BaSO<sub>4</sub> 作为参比)表征样品的吸光性能; 采用自动比表面分析仪(ASAP 2020)表征样品的比表面积, 测试前样品先在 200 °C 下脱气处理 5 h。采用 Bio-logic 电化学工作站(VSP300)表征样品的瞬态光电流响应和电化学阻抗性能, 测试系统为三电极体系, 以负载光催化剂的 FTO 玻璃片为工作电极(有效面积为 1 cm×1 cm), Pt 片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液, 光电流测试时外加偏压为 1 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相和吸光性能分析

图 S1 和图 1 为原料 GO 和实验制得样品的 XRD 图谱, 图 S1 说明制得的样品为 rGO 和 Co<sub>5.47</sub>N 的混合物。Co<sub>5.47</sub>N 的晶体结构和 Co<sub>4</sub>N 类似, 只不过它的 Co<sub>6</sub>N 八面体间隙中存在部分 N 空位, 这种结构不仅可以保留氮化钴的金属性能, 而且还通过形成 Co-N 键加强电子供给, 空位还可提供更多的反应位点, 有利于提升光催化性能<sup>[28-30]</sup>。如图 1 所示, P25/NGCo-x 的衍射峰和 P25 相比没有明显变化, P25 为混晶相, 其分别与锐钛矿和金红石标准卡片(JCPDF 21-1272 和 21-1276)相对应。随着 NGCo 含量增大, 在  $2\theta=43.7^\circ$  处出现了弱峰, 归属于

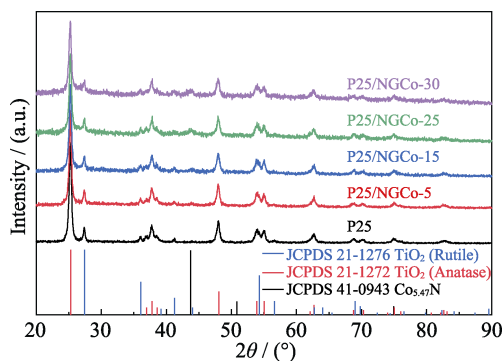


图 1 P25 和 P25/NGCo-x 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of P25 and P25/NGCo-x

NGCo 样品中 Co<sub>5.47</sub>N 的(111)晶面。没有观测到明显的 rGO 衍射峰, 这是因为其与锐钛矿最强峰(101) ( $2\theta=25.3^\circ$ )重叠<sup>[31-32]</sup>。

P25、NGCo 和 P25/NGCo-x 样品的吸收光谱和对应的实物照片如图 2 所示。纯 P25 的吸收边约为 410 nm, 可见光区吸收极少, 表现颜色为白色。而 NGCo 在整个测试光区都有较强的吸收, 表现颜色为黑色。相比于纯 P25, P25/NGCo-x 样品在可见光区的吸收都明显增强, 而且随着 NGCo 含量增大, 其可见光吸收值也相应提升, 表现颜色都为黑色, 这主要是由黑色的 NGCo 对可见光的吸收所致。此外, 图 S2 还表征了样品的比表面积。

### 2.2 形貌和组成分析

图 S3 和图 3 为样品的形貌表征图, 其中图 S3

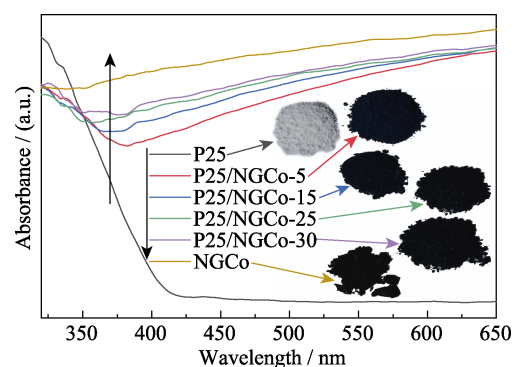


图 2 P25、NGCo 和 P25/NGCo-x 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱及对应的样品照片

Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra and corresponding pictures of P25, NGCo and P25/NGCo-x

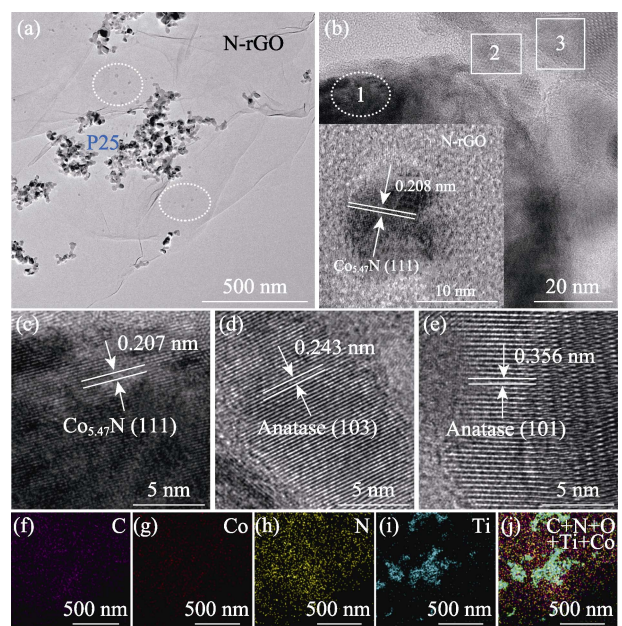


图 3 P25/NGCo-25 的 TEM(a), HRTEM(b-e)照片及其对应的 EDS 元素分布图(f-j)

Fig. 3 TEM image (a), HRTEM images (b-e) and EDS elemental mappings (f-j) of P25/NGCo-25

为样品的 SEM 照片, 图 3 为 P25/NGCo-25 样品的 TEM, HRTEM 照片和对应的 EDS 元素分布图。从图 3(a)可见, NGCo 的片层结构很薄, P25 颗粒随机分布在 NGCo 表面, 和 SEM 结构相对应, 平均粒径约为 25 nm。除此之外, 还可以观察到很多更小的纳米颗粒负载在 NGCo 表面。图 3(b)左下角插图为单个颗粒处对应的放大图, 颗粒大小约为 13 nm, 具有良好的结晶结构, 晶面间距为 0.208 nm, 对应  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的(111)晶面, 进一步证实了存在  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 。为了更好地观察复合处样品的结晶结构, 将图 3(b)的 1、2 和 3 处分别放大, 得到清晰的 HRTEM 照片, 对应图 3(c-e)。图中的晶面间距为 0.207、0.243 和 0.356 nm, 分别对应于  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的(111)晶面, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的(103)和(101)晶面, 此结果也证实了  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的存在。元素分布图 3(f-i)验证了 P25/NGCo-25 样品含有 C、Co、N 和 Ti 元素, 其中 Ti 元素分布图可以反映 P25 样品的分布状况。图 3(j)同样验证了 P25 负载在 NGCo 超薄纳米片上, 有助于光生载流子的分离。

采用 XPS 分析了 P25/NGCo-25 样品的表面元素组成和状态等, 如图 4 所示。从 XPS 全谱图 4(a)可见, 样品含有 Co、O、Ti、N 和 C 五种元素。图 4(b)的  $\text{Co}2\text{p}$  高分辨 XPS 能谱可以拟合为四个峰, 其中 781.4 和 797.1 eV 处的两个峰说明 Co 原子处在氧化态而非金属态<sup>[27-28,30]</sup>, 验证了  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  中存在 Co-N

键, 787 和 803.9 eV 处为  $2\text{p}_{3/2}$  和  $2\text{p}_{3/1}$  对应的两个卫星峰。图 4(c)的  $\text{C}1\text{s}$  高分辨 XPS 谱可以分峰为四类 C 物种, 分别为  $\text{sp}^2$  C(284.8 eV, XPS 测试时引入的杂化碳)、 $\text{C}=\text{N}$ (285.7 eV)、 $\text{C}-\text{O}$ (286.3 eV)和  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (289.1 eV)<sup>[26,33]</sup>。同样图 4(d)中的  $\text{N}1\text{s}$  高分辨 XPS 谱也可以分峰为四种类型的 N 物种, 包括吡啶氮(398.5 eV)、N-Co(399.2 eV)、吡咯氮(400.7 eV)和石墨氮(402.3 eV)<sup>[16,34]</sup>, 吡啶氮、吡咯氮和石墨氮来源于 N-rGO, N-Co 来源于  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 。 $\text{C}1\text{s}$  和  $\text{N}1\text{s}$  的 XPS 拟合峰的研究结果可以证明 N 元素除了存在于  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  中, 还成功掺杂到 rGO 内, N 掺杂的 rGO 和  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  中少量的 N 空位都可以为反应提供大量活性位点, 进而提升光催化性能。

### 2.3 光催化制氢性能和稳定性

图 5(a-c)展示了样品 P25、NGCo、P25/NGCo-x、P25/Pt 和 P25/NG-25 的光催化制氢性能, 图 5(a)的测试光源为 300 W 氙灯(全光谱), 图 5(b)对比了 P25/NGCo-25 光催化剂在全光谱、加 AM1.5 滤光片和 420 nm 滤光片不同光源下对应的制氢性能, 图 5(c)为对应的制氢速率直方图。如图所示, 纯 NGCo 样品不具有光解水制氢性能; 纯 P25 和 P25/NG-25 的制氢速率也相对较低, 仅为  $0.13$  和  $0.17 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将 NGCo 和 P25 复合后, 样品的制氢性能显著提升, 说明复合光催化制氢性能提升是 N-rGO 和  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  共同作用的结果, 且  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  十分重要。P25/NGCo-x 的

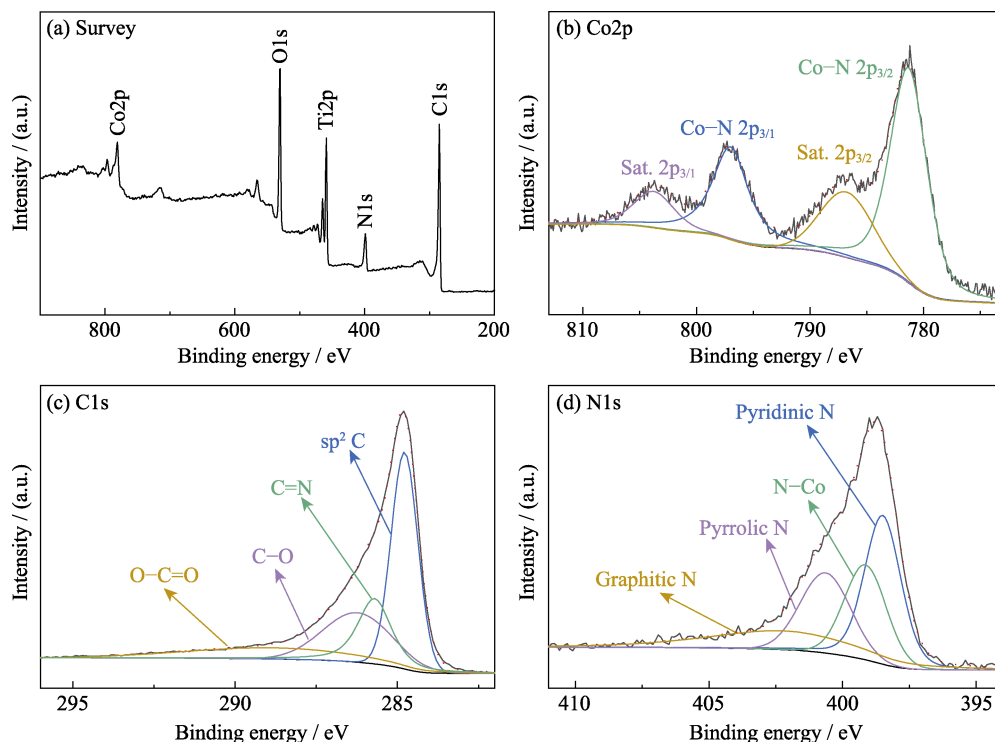


图 4 P25/NGCo-25 的 XPS 全谱(a)和  $\text{Co}2\text{p}$  (b),  $\text{C}1\text{s}$  (c),  $\text{N}1\text{s}$  (d) 的高分辨 XPS 分峰拟合谱

Fig. 4 XPS survey spectrum (a) and high-resolution XPS spectra of  $\text{Co}2\text{p}$  (b),  $\text{C}1\text{s}$  (c), and  $\text{N}1\text{s}$  (d) for P25/NGCo-25

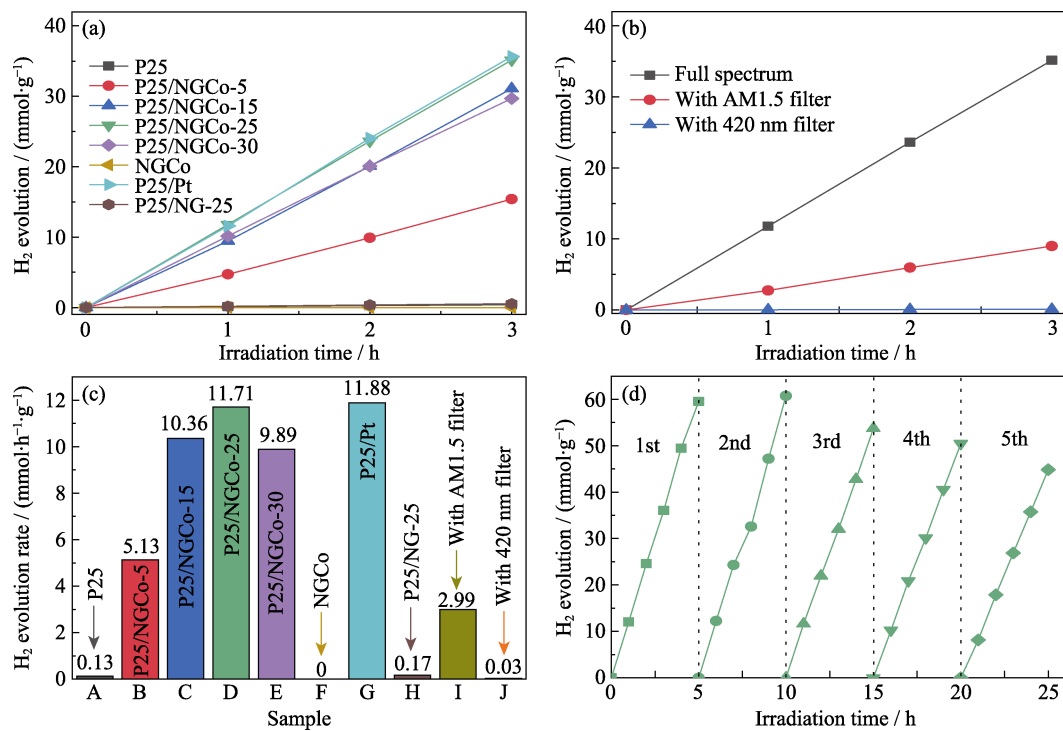


图 5 P25、NGCo、P25/NGCo-*x*、P25/Pt 和 P25/NG-25 在全光谱照射下的制氢性能(a)、P25/NGCo-25 在不同光源照射下的制氢性能(b)、对应的制氢速率直方图(c)和 P25/NGCo-25 样品的循环制氢性能(d)  
Fig. 5 Photocatalytic hydrogen evolution of P25, NGCo, P25/NGCo-*x*, P25/Pt, and P25/NG-25 under 300 W Xe lamp (a), hydrogen evolution of P25/NGCo-25 under different light sources (b), corresponding histogram of hydrogen evolution rates (c) and cycling test of P25/NGCo-25 (d)

制氢速率随着 NGCo 含量增加而提升, NGCo 质量分数为 25% 时, 制氢速率达到最大值( $11.71 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 和 P25/Pt 样品相当( $11.88 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 并且与表 S1 中文献报道的类似催化剂相比也颇具优势。NGCo 的含量继续增加, 制氢速率有所下降, 这是因为过量的黑色 NGCo 样品起到了“光屏蔽”的副作用, TiO<sub>2</sub> 无法吸收足够的光, 导致光生载流子数量减少, 进而影响光催化性能<sup>[35-36]</sup>。催化剂达到产氢最优值所需的助催化剂含量较高, 这是因为受制于制备方法, 复合样品 P25 和 NGCo 的界面接触不够充分所致。P25/NGCo-5、P25/NGCo-15 和 P25/NGCo-30 样品的制氢速率分别为  $5.13$ 、 $10.36$  和  $9.89 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外, 当光源带有 AM1.5 滤光片时, P25/NGCo-25 的制氢速率显著下降( $2.99 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 带有 420 nm 滤光片时其几乎为零( $0.03 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )。由此可见真正作用于光解水制氢的光生电子是由 TiO<sub>2</sub> 产生的, 当光源为可见光时, 受 TiO<sub>2</sub> 的带隙所限复合光催化剂的制氢能力极差。尽管助催化剂可以提高可见光区的光吸收, 但这部分光并不能被直接用于光催化反应。P25/NGCo-*x* 样品优异的制氢性能归功于 N 掺杂 rGO 和 Co<sub>5.47</sub>N 的协同作用。二维片状材料与纳米 TiO<sub>2</sub> 结合, 促进了光生载流子分离, 同时金属性的 Co<sub>5.47</sub>N 吸引光生电子, 并在其上还原产生氢分

子。此外, 本研究还考察了样品的稳定性, 如图 5(d) 所示。经过 5 个循环的制氢性能测试, P25/NGCo-25 样品的制氢性能有所下降, 但依然有初始速率的 75% 以上, 说明制得的光催化样品具有良好的光催化制氢稳定性。

## 2.4 光电化学和制氢机理分析

为进一步研究光催化机理, 对样品进行光电化学表征。图 6(a) 为 P25 和 P25/NGCo-25 样品的瞬态光电流响应图, 可以看出相比于纯 P25, P25/NGCo-25 光电流密度有了明显提升, 说明负载 NGCo 助催化剂可以有效改善光生载流子的分离效率。由图 6(b) 电化学阻抗图谱可见, P25/NGCo-25 光催化剂的曲线圆弧半径远小于 P25, 表明光生电子在复合材料中的传输阻力更小, 也进一步证明 P25/NGCo-25 电荷分离和转移效率更优异。

根据上述表征结果和相关文献, 提出了可能的光催化机理, 如图 7 所示。在氙灯的照射下, TiO<sub>2</sub> 产生光生载流子, 由于 N-rGO 具有较好的电学性能, 可以捕获 TiO<sub>2</sub> 的光生电子并促进光生电子快速转移, 从而抑制载流子复合。负载在 N-rGO 表面的 Co<sub>5.47</sub>N 纳米颗粒与 N-rGO 紧密结合在一起, 作为光催化反应活性位点, 与溶液中的 H<sup>+</sup> 结合产生氢气, 同时甲醇牺牲剂可以消耗光生空穴。

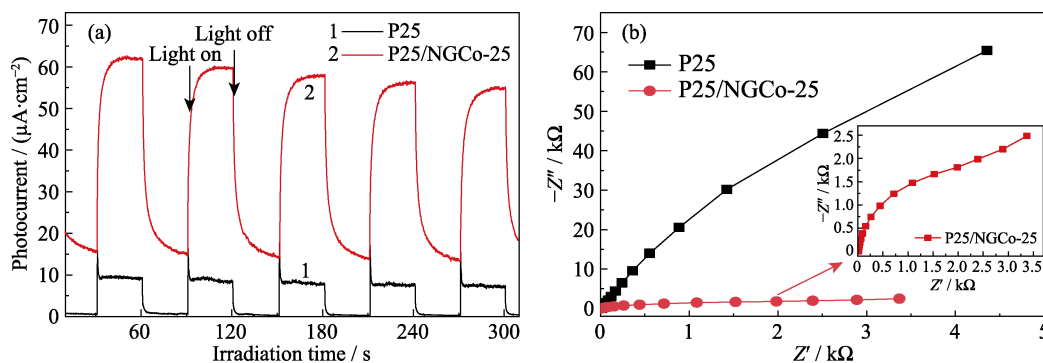


图 6 P25 和 P25/NGCo-25 的瞬态光电流响应曲线(a)和电化学阻抗谱图(插图为 P25/NGCo-25 的放大图)(b)  
Fig. 6 Transient photocurrent response curves (a) and electrochemical impedance spectra (EIS) (b) of P25 and P25/NGCo-25 with inset in (b) showing an enlarged view of P25/NGCo-25

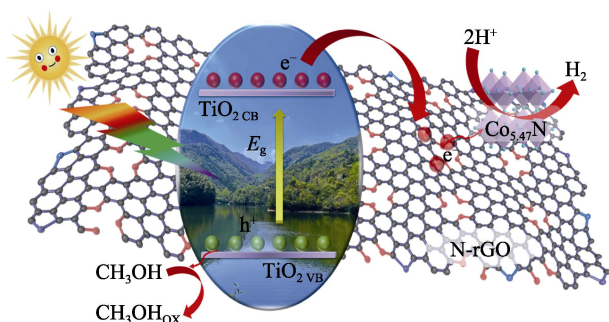


图 7 P25/NGCo-x 光催化制氢机理示意图  
Fig. 7 Schematic diagram of photocatalytic hydrogen evolution mechanism for P25/NGCo-x

### 3 结论

采用液相法、氨气氮化等方法成功制备了负载  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的氮掺杂还原氧化石墨烯复合 P25(P25/NGCo-x)光催化剂。研究表明,制得的 P25/NGCo-x 复合光催化材料相比于纯 P25,其可见光区吸光度、比表面积和制氢性能都有明显的提升。纳米颗粒  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  和氮掺杂 rGO 为光催化反应提供了更多的活性位点,促进  $\text{TiO}_2$  光生电子和空穴分离和迁移,进而提高制氢性能。P25/NGCo-25 样品的制氢速率最高,为  $11.71 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且稳定性良好。作为一种新颖的高效助催化剂,Co 基氮化物和 rGO 的结合为光催化领域的研究提供了新的思路。

### 补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210267> 查看。

### 参考文献:

[1] ZOU C, XIONG B, XUE H, *et al.* The role of new energy in carbon neutral. *Petroleum Exploration and Development*, 2021,

48(2): 1–10.

- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37–38.
- [3] SINGH R, DUTTA S. A review on  $\text{H}_2$  production through photocatalytic reactions using  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -assisted catalysts. *Fuel*, 2018, **220**: 607–620.
- [4] XIONG H, WU L, LIU Y, *et al.* Controllable synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  polymorphs with tunable crystal structure for enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  production. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(31)**: 1901634.
- [5] HAN X, AN L, XU D, *et al.* Mesoporous  $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  nanoparticles with less than 10 nm and high specific surface area as visible light hydrogen evolution photocatalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, **87(1)**: 230–239.
- [6] KUMARAVEL V, MATHEW S, BARTLETT J, *et al.* Photocatalytic hydrogen production using metal doped  $\text{TiO}_2$ : a review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 1021–1064.
- [7] WANG P, LI X, SHI Z, *et al.* Synergistic effect of Ag and  $\text{Ag}_2\text{O}$  on photocatalytic  $\text{H}_2$ -evolution performance of  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(7)**: 781–788.
- [8] TIAN H, KANG S Z, LI X, *et al.* Fabrication of an efficient noble metal-free  $\text{TiO}_2$ -based photocatalytic system using Cu-Ni bimetallic deposit as an active center of  $\text{H}_2$  evolution from water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, **134**: 309–317.
- [9] FU Y S, BI M, LI C, *et al.* Research progress on non-noble metal/nitrogen-doped carbon composite materials in electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(2)**: 163–172.
- [10] HOU J, LAN X, SHI J, *et al.* A mild and simple method to fabricate commercial  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  and  $\text{C}_{60}$  composite for highly enhancing  $\text{H}_2$  generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45(4)**: 2852–2861.
- [11] WANG J, JIA H, GUO Y, *et al.*  $(\text{TiO}_2(\text{B})\text{nanosheet})/(\text{metallic phase MoS}_2)$  hybrid nanostructures: An efficient catalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Solar RRL*, 2019, **3(12)**: 1900323.
- [12] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–669.
- [13] MUKHERJI A, SEGER B, LU G Q(Max), *et al.* Nitrogen doped  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  coupled with graphene sheets as photocatalysts for increased photocatalytic hydrogen production. *ACS Nano*, 2011, **5(5)**: 3483–3492.
- [14] ZHANG H, LV X, LI Y, *et al.* P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, 2010, **4(1)**: 380–386.

- [15] XIANG Q, YU J. Graphene-based photocatalysts for hydrogen generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4(5)**: 753–759.
- [16] ZHENG B, WANG J, WANG F B, *et al.* Low-loading cobalt coupled with nitrogen-doped porous graphene as excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(24)**: 9079–9084.
- [17] ALAM Z, VERMA B, SINHA A S K. Creation of heterojunction in CdS supported on N, S-rGO for efficient charge separation for photo-reduction of water to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45(7)**: 4095–4112.
- [18] ZHENG P, ZHOU W, WANG Y, *et al.* N-doped graphene-wrapped TiO<sub>2</sub> nanotubes with stable surface Ti<sup>3+</sup> for visible-light photocatalysis. *Applied Surface Science*, 2020, **512**: 144549.
- [19] ZHAO Q, SUN J, LI S, *et al.* Single nickel atoms anchored on nitrogen-doped graphene as a highly active cocatalyst for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *ACS Catalysis*, 2018, **8(12)**: 11863–11874.
- [20] SADANANDAM G, LALITHA K, KUMARI V D, *et al.* Cobalt doped TiO<sub>2</sub>: a stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: water mixtures under solar light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(23)**: 9655–9664.
- [21] MA Y T, LI Q L. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(8)**: 841–844.
- [22] HAN C, ZHANG T, CAI Q, *et al.* 0D CoP cocatalyst/2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets: an efficient photocatalyst for promoting photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(9)**: 5484–5493.
- [23] CHEN H, JIANG D, SUN Z, *et al.* Cobalt nitride as an efficient cocatalyst on CdS nanorods for enhanced photocatalytic hydrogen production in water. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7(7)**: 1515–1522.
- [24] CAO X, WANG T, JIAO L. Transition-metal (Fe, Co, and Ni)-based nanofiber electrocatalysts for water splitting. *Advanced Fiber Materials*, 2021, **3(4)**: 210–228.
- [25] YI L, LAN F, LI J, *et al.* Efficient noble-metal-free Co-NG/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution: synergistic effect between single-atom Co and N-doped graphene for enhanced photocatalytic activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(10)**: 12766–12775.
- [26] ZHAI L F, KONG S Y, ZHANG H, *et al.* Facile synthesis of Co-N-rGO composites as an excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Chemical Engineering Science*, 2019, **194**: 45–53.
- [27] LIU Q, ZENG C, XIE Z, *et al.* Cobalt@nitrogen-doped bamboo-structured carbon nanotube to boost photocatalytic hydrogen evolution on carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 443–451.
- [28] CHEN Z, HA Y, LIU Y, *et al.* In situ formation of cobalt nitrides/graphitic carbon composites as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(8)**: 7134–7144.
- [29] ODA K, YOSHIO T, ODA K. Preparation of Co-N films by RF-sputtering. *Journal of Materials Science*, 1987, **22(8)**: 2729–2733.
- [30] RONG Z, DONG C, ZHANG S, *et al.* Co<sub>5.47</sub>N loaded N-doped carbon as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for a Zn-air battery. *Nanoscale*, 2020, **12(10)**: 6089–6095.
- [31] YIN D, HUANG G, SUN Q, *et al.* RGO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared using GO-MOFs as precursor for advanced lithium-ion batteries and supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 2016, **215**: 410–419.
- [32] XU D, LI L, HE R, *et al.* Noble metal-free RGO/TiO<sub>2</sub> composite nanofiber with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production performance. *Applied Surface Science*, 2018, **434**: 620–625.
- [33] YANG L, LIU Y, WANG L, *et al.* Co<sub>5.47</sub>N/rGO@NF as a high-performance bifunctional catalyst for urea-assisted hydrogen evolution. *Catalysis Letters*, 2019, **149(11)**: 3111–3118.
- [34] QIAN X, WANG H, WANG R, *et al.* Dual-carbon coupled Co<sub>5.47</sub>N composites for capacitive lithium-ion storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **587**: 192–201.
- [35] LI X, ZHANG Q, WANG H, *et al.* (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)-rGO composites with enhanced photocatalytic performance for visible-light driven water splitting. *Applied Surface Science*, 2015, **358**: 57–62.
- [36] HAN W, CHEN L, SONG W, *et al.* Synthesis of nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide as efficient metal-free cocatalyst for the photo-activity enhancement of CdS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **236**: 212–221.

## 补充材料

非贵金属  $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{N}-\text{rGO}$  助催化剂增强  $\text{TiO}_2$  光催化制氢性能安琳<sup>1</sup>, 吴昊<sup>1</sup>, 韩鑫<sup>2</sup>, 李耀刚<sup>1</sup>, 王宏志<sup>1</sup>, 张青红<sup>1</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 华东理工大学 化工学院 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

Non-precious Metals  $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{Nitrogen-doped rGO}$  Co-catalyst Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of  $\text{TiO}_2$ AN Lin<sup>1</sup>, WU Hao<sup>1</sup>, HAN Xin<sup>2</sup>, LI Yaogang<sup>1</sup>, WANG Hongzhi<sup>1</sup>, ZHANG Qinghong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

图 S1 为原料 GO 和实验制得 NGCo 的 XRD 图谱。由图可见, 经过氨气处理后,  $2\theta=10.04^\circ$  处 GO 的峰完全消失, 同时在  $2\theta=26.2^\circ$  出现了一个新的宽化衍射峰, 对应 rGO 的(002)晶面, 这一现象说明 GO 全部转变成 rGO<sup>[S1-S3]</sup>。NGCo 的 XRD 谱图在  $2\theta=43.7^\circ$  和  $50.8^\circ$  处出现新的衍射峰, 与立方相  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的标准卡片(JCPDF 41-0943)吻合, 归属为(111)和(200)晶面, 说明制得的样品为 rGO 和  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  的混合物。

根据物理吸附等温线分类, 图 S2 的线形可以归属于 III 类型, 为无孔或者大孔结构<sup>[S4]</sup>。由 BET 方程可以得出 P25、NGCo 和 P25/NGCo-25 样品的比表面积分别为  $52.7$ 、 $145.9$  和  $66.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 引入高比表面积 NGCo 提高了复合样品的比表面积, 但是低于两者的加和计算值( $76.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 说明两者复合界面牢固, 一定程度上减少了比表面积。

图 S3(a~d)分别为 NGCo、P25/NGCo-5、P25/

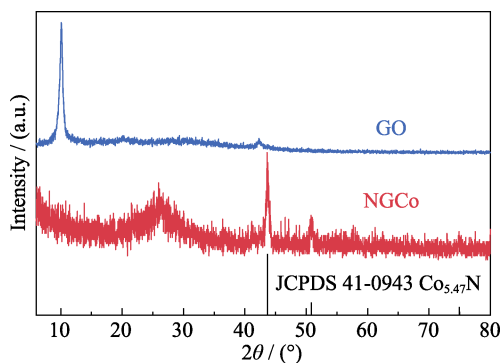


图 S1 GO 和 NGCo 的 XRD 图谱  
Fig. S1 XRD patterns of GO and NGCo

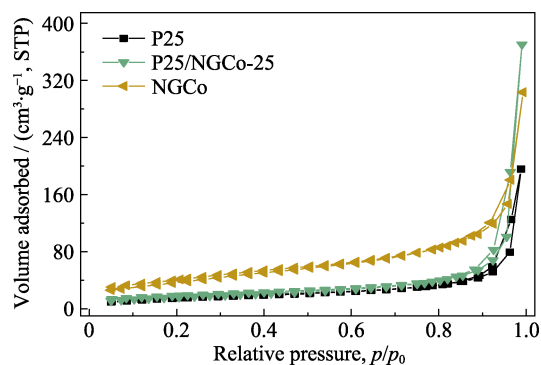


图 S2 P25、NGCo 和 P25/NGCo-25 的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线  
Fig. S2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of P25, NGCo and P25/NGCo-25

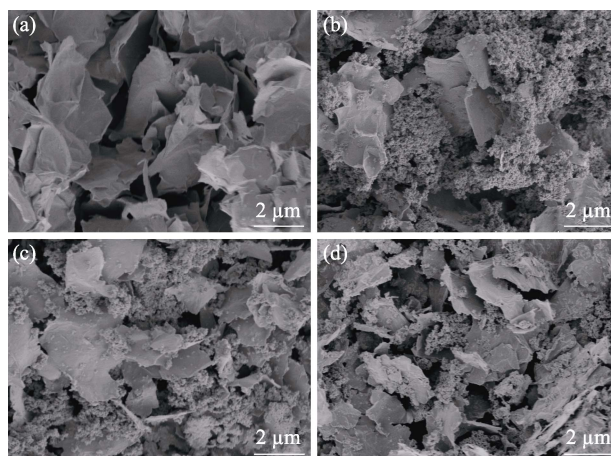


图 S3 NGCo(a)、P25/NGCo-5(b)、P25/NGCo-15(c)和 P25/NGCo-25(d)的 SEM 照片  
Fig. S3 SEM images of NGCo (a), P25/NGCo-5 (b), P25/NGCo-15 (c) and P25/NGCo-25 (d)



表 S1 TiO<sub>2</sub> 基光催化剂制氢性能比较  
Table S1 H<sub>2</sub> evolution performances of TiO<sub>2</sub> based photocatalysts

Photocatalyst	Volume percent of sacrificial agent	Irradiation source	Hydrogen evolution /((mmol·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ))	Ref.
TiO <sub>2</sub> -Au	20% methanol	300 W Xe lamp	3.57	[4]
P25-Cu/Ni	37.5% methanol	300 W Xe lamp ( $\lambda < 420$ nm)	13.5	[8]
P25-C <sub>60</sub>	10% TEOA	300 W Xe lamp	0.59	[10]
TiO <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub>	20% methanol	300 W Xe lamp	1.44	[11]
P25-CoP <sub>x</sub>	20% methanol	AM1.5G sunlight simulator	0.82	[S6]
P25-Co <sub>5.47</sub> N/N-rGO	20% methanol	300 W Xe lamp	11.71	This work

NGCo-15 和 P25/NGCo-25 样品的 SEM 照片。从图 3(a)可以看出 NGCo 为片状结构, 图 3(c~d)显示 P25 纳米颗粒负载在 NGCo 表面。随着 NGCo 含量增加, 片状结构越来越多, P25 颗粒更均匀地附着在 NGCo 表面, NGCo 的片状结构对 P25 颗粒起到了很好的负载作用, 两者接触充分, 减少了颗粒的团聚。rGO 纳米片可以更好地促进光生载流子的传输和分离, 有利于提升光催化性能<sup>[S5]</sup>。

#### 参考文献:

- [S1] YUAN B, WEI J, HU T, *et al.* Simple synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO hybrid catalyst for the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36(7)**: 1009–1016.
- [S2] PAN C, GU H, DONG L. Synthesis and electrochemical performance of polyaniline @MnO<sub>2</sub>/graphene ternary composites for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2016, **303**: 175–181.
- [S3] WU T, LI X, ZHU X, *et al.* P-Doped graphene toward enhanced electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction. *Chemical Communications*, 2020, **56(12)**: 1831–1834.
- [S4] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, **87(9/10)**: 1051–1069.
- [S5] LIU C, LI X, LI J, *et al.* Fabricated 2D/2D CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/N-rGO multi-heterostructure photocatalyst for enhanced photocatalytic activity. *Carbon*, 2019, **152**: 565–574.
- [S6] LIANG R, WANG Y, QIN C, *et al.* P-Type cobalt phosphide composites (CoP-Co<sub>2</sub>P) decorated on titanium oxide for enhanced noble-metal-free photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. *Langmuir*, 2021, **37(11)**: 3321–3330.