

基于可见光催化分解水制氢的物理化学综合实验设计

刘 钢* 朱万春

(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要: 将可见光催化分解水制氢引入物理化学综合实验, 系统介绍了催化剂制备、表征及光催化反应性能评价等实验内容。以无毒、易制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为实验用可见光催化剂, 考查了制备温度对催化剂的结构及光催化性能的影响。

关键词: 物理化学实验; 光催化; 分解水制氢; $\text{g-C}_3\text{N}_4$

中图分类号: O643; G64

Design of a Comprehensive Physicochemical Experiment Based on Visible-Light-Driven Water Splitting for Hydrogen

LIU Gang* ZHU Wan-Chun

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China)

Abstract: The experiment of visible-light-driven water splitting for hydrogen was set up as a comprehensive physicochemical experiment. The preparation, characterization and photocatalytic test of photocatalyst were systematically reported. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ was used as a photocatalyst in the experiment because it can be easily prepared and has nontoxicity, as well as visible-light-response properties. The effects of preparation temperature of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on its structure and photocatalytic performance were investigated.

Key Words: Physicochemical experiment; Photocatalysis; Water splitting for hydrogen; $\text{g-C}_3\text{N}_4$

利用太阳能分解水制氢是基础研究的前沿课题^[1-4]。它在能源和环境领域的重要科学意义一直受到化学、材料等很多学科师生的关注。该实验属于物理化学的光催化范畴, 具有很强的综合性, 囊括了无机制备化学、仪器分析、催化化学、半导体物理等多方面的专业知识。将太阳能分解水制氢反应引入物理化学综合实验, 既有利于创新综合实验的内容、提升实验教学水平, 同时也有利于激发高年级本科生的研究兴趣、培养他们的综合实验技能, 为他们顺利进入研究生阶段学习奠定良好基础。

从贴近科技前沿的角度考虑, 基于可见光的光催化分解水实验更具有实际意义, 也更能满足求知欲强烈的高年级本科生。这主要是由于太阳能中紫外光的能量大约占4%, 可见光能量占43%, 因此开发可见光响应的催化剂一直是光催化科研领域的研究热点^[5-7]。但在大学实验设计方面, 与 TiO_2 等紫外光响应的催化剂相比, 可见光响应的光催化剂的选择较为困难, 一方面是由于这类催化剂的制备条件苛刻, 一般须较为严格地控制氮化或硫化条件^[8,9], 对于仅接受过基础实验训练的本科学生, 实验的可重复性存在一定挑战; 另一方面, 很多可见光响应的催化剂(如 CdS)具有毒性, 催化剂制备和使用过程中存在一定安全隐患^[10-12]。因此, 从可操作性和安全性考虑, 选择合适的可见光响应光催化剂是

*通讯作者, Email: lgang@jlu.edu.cn

基金资助: 吉林省科技发展计划(20130101014JC); 国家自然科学基金(21473073)

成功引入该实验的关键。

石墨型氮化碳(g-C₃N₄)是一种化学性质稳定的半导体材料,带隙宽度2.7 eV左右,可吸收可见光;近期人们发现g-C₃N₄可作为有效的光催化剂用于可见光催化分解水制氢反应^[13-16]。g-C₃N₄几乎没有毒性,它的制备方法之一是可以简单的三聚氰胺热聚合的方法制备^[17,18],该过程的可操作性强,催化剂的重复性好,是理想的实验教学用催化剂。本文以g-C₃N₄为光催化剂开展可见光分解水制氢的物理化学综合实验设计,从催化剂制备、表征和反应性能评价多个环节进行详细介绍,希望能够为可见光分解水制氢在物理化学综合实验中的推广提供借鉴。

1 实验目的

- (1) 了解光催化分解水制氢的基本原理;
- (2) 学习利用X射线衍射仪、紫外-可见吸收光谱仪、扫描电子显微镜和氮吸附仪等表征物质的基本结构;
- (3) 学习光催化分解水制氢反应的基本操作;
- (4) 掌握文献检索方法,学习系统分析实验结果和科技论文写作。

2 实验原理

半导体是一种介于导体和绝缘体之间的固体,其最高占据轨道(HOMO)相互作用形成价带(VB),最低未占据轨道(LUMO)相互作用形成导带(CB)^[2,3]。对于本征半导体,价带顶和导带底之间的带隙不存在电子状态,这种带隙称为禁带,其宽度称为禁带宽度(用 E_g 表示)。当以光子能量高于半导体禁带宽度的光照射半导体时,半导体的价带电子发生带间跃迁,从价带跃迁至导带,在导带产生电子(e),在价带生成空穴(h)。光生电子和空穴因库仑相互作用被束缚形成电子-空穴对,这种电子-空穴对根据其能量具有一定的氧化和还原能力。当电子迁移到光催化剂表面被捕获后,在适合条件下会与相邻的介质发生还原反应;而空穴则会与相邻的介质发生氧化反应。基本原理如图1所示。

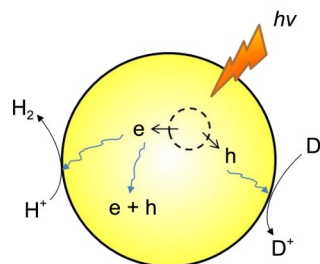


图1 半导体催化剂光催化产氢原理

从热力学的角度考虑,理论上分解纯水的半导体的禁带宽度要大于1.23 eV^[2,3]。但除此之外,实际上还有电子-空穴传输、反应活性位构建、反应物吸附、产物脱附等多方面的要求。首先,半导体的导带和价带位置必须与水的还原及氧化电位相匹配。构成半导体导带的最上层能级必须比水的还原电位($\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, 标准氢电极)更负,而构成半导体价带的最下层能级必须比水的氧化电位($\varphi(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = +1.23$ eV, 标准氢电极)更正,这样电子和空穴才具有足够的能力进行还原和氧化水的反应。

石墨型氮化碳(g-C₃N₄)是一种以三嗪环为基本结构单元的层状化合物,氮和碳交替排列,化学性质稳定。它的价带由N_{2p}轨道组成、导带由C_{2p}轨道组成,带隙宽度约为2.7 eV,可吸收可见光;导带底大约为-1.4 eV,价带顶为+1.3 eV,在热力学满足分解水的要求。

3 实验仪器和药品

3.1 实验仪器

马弗炉, 光催化反应装置, X射线衍射仪, 紫外-可见吸收光谱仪, 扫描电子显微镜, 氮吸附仪。

3.2 实验药品

三聚氰胺, 氯铂酸, 乙醇。所用试剂均为分析纯, 使用之前未进行纯化处理。

4 实验步骤

4.1 催化剂制备

分别称取一定量三聚氰胺于两个坩埚中, 将坩埚盖密闭后放置于马弗炉中, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率分别升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 30 min , 自然冷却至室温, 即制得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 样品分别记为 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-}500$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-}650$ 。

4.2 催化剂表征

X射线粉末衍射(XRD)采用 Rigaku Rotaflex Ru-200 B 型 X射线衍射仪测定。CuK α 射线源, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$, 工作电流为 100 mA , 加速电压为 40 kV , 扫描角度范围为 $10^{\circ}\text{--}80^{\circ}$, 扫描速度为 $5(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。紫外-可见漫反射吸收光谱在 JASCO-V550 型紫外可见漫反射光谱仪上进行, 配备固体样品表征的积分球装置。采集速度为 $100\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 采集步长为 5 nm 。SEM测试在 Quanta 200FEG 扫描电子显微镜上进行。样品的比表面积(BET)在麦克公司(Micromeritics)的全自动氮吸附仪 ASAP2010 上进行测定。样品在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行真空脱气处理 3 h , 采用氮气吸附法于 77 K 下测定。比表面积的计算采用 BET 方程。

4.3 光催化反应评价

光催化反应装置示意图如图2所示。该反应装置由光源、反应器、气体循环取样系统和在线色谱组成, 并配有真空泵和循环冷却等辅助设备。

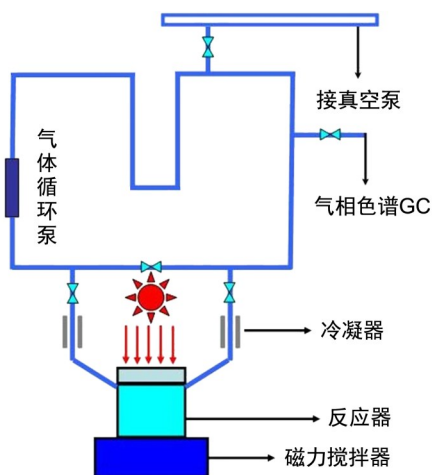


图2 光催化反应装置示意图

反应光源为中教金源公司生产的氙灯, 氙灯功率为 300 W , 工作电压为 100 V , 电流为 20 A 。通过加入滤光片($\lambda > 420\text{ nm}$)可使波长大于 420 nm 的光进入到反应器中。反应器为顶照式派瑞克斯玻璃反应器, 体积大约为 500 mL 。该反应器采用盛有水的红外过滤器过滤掉氙灯产生的红外光, 屏蔽红外光产生的热量效应, 且可使波长大于 300 nm 的紫外和可见光通过。反应器底部配有循环冷却水套, 使光催化反应在 $13\text{--}18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行。

进行反应前, 将反应溶液、光催化剂及助剂前驱物加入反应器中, 采用超声及磁力搅拌将催化剂

高度分散在反应液中。然后将反应器和气体循环取样系统连接,对系统进行抽真空处理,除去系统中的空气。接着采用氙灯光照,进行光催化制氢反应。反应产生的气体采用在线气相色谱仪检测。气相色谱仪为Shimadzu-GC8A型气相色谱仪,载气为Ar气,色谱柱为5A分子筛填充柱。该色谱仪配备热导(TCD)检测器,可用来检测氢气的含量,热导检测器工作池电流为60 mA。

反应中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的用量为0.1 g, 100 mL反应液中加入20% (体积分数)乙醇,乙醇起到牺牲试剂的作用,可以消耗半导体在光激发下所产生的空穴,使电子有更长的寿命用于产氢。反应液中加入痕量的氯铂酸溶液,其用量(以Pt计)为催化剂用量的0.1% (质量分数),即 1×10^{-4} g;氯铂酸在光催化反应中被半导体受光激发所产生的电子原位还原成Pt, Pt在反应中起到助催化剂的作用,一方面是产氢的主要活性位,另一方面Pt可以有效地捕获电子,这一过程可以进一步提高电子-空穴的分离效率。

5 实验结果分析与讨论

5.1 催化剂的制备与表征

由图3的XRD谱图可见, C_3N_4 -500和 C_3N_4 -650样品在 13.1° 和 27.3° 附近出现两个较为明显的衍射信号,可归属为芳环系列的层间堆叠结构的衍射信号,表明两个样品中存在明显的石墨层状结构;其中 27.3° 对应于石墨相材料的(002)面,计算获得的层间距约为0.32 nm。 C_3N_4 -650衍射峰的强度较 C_3N_4 -500略有增加,表明高温制备的样品晶化程度略有增加。

图4给出了 C_3N_4 -500和 C_3N_4 -650样品的SEM照片,两个样品的形貌基本相同。氮吸附结果显示, C_3N_4 -500和 C_3N_4 -650的比表面积分别为 $7.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $39.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图5的UV-Vis结果显示 C_3N_4 -500样品

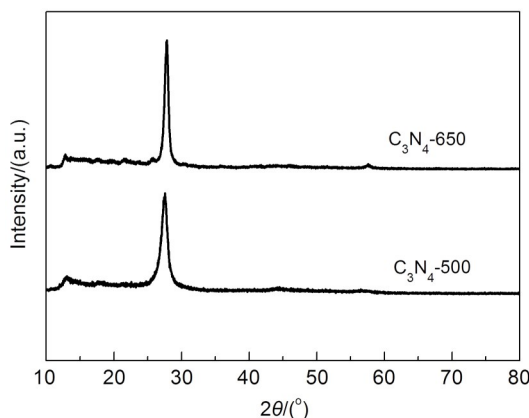


图3 不同焙烧温度制备样品的XRD谱图

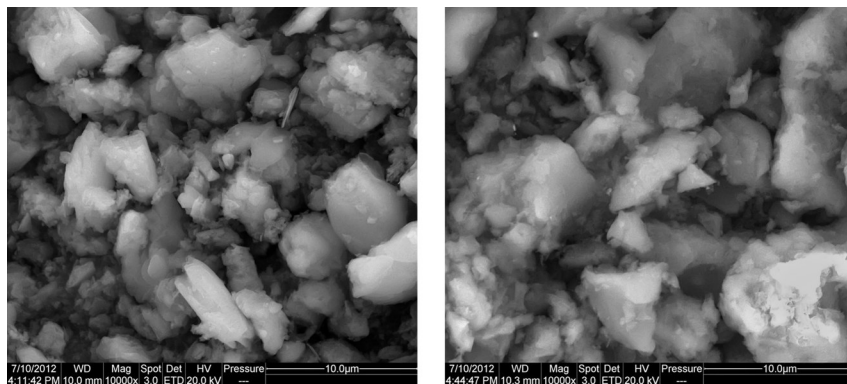


图4 不同焙烧温度制备样品的SEM照片

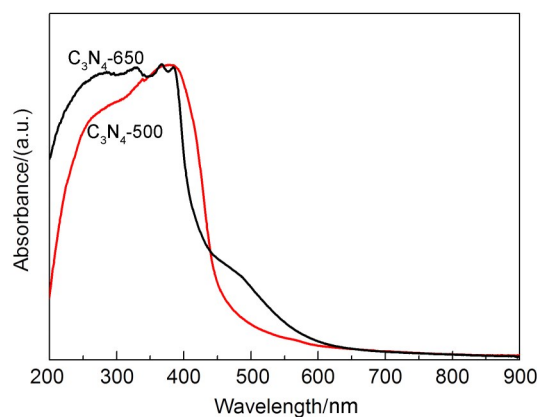


图5 不同焙烧温度制备样品的UV-Vis谱图

在460 nm附近有一个较为陡峭的吸收带边, 对应样品的带隙宽度约为2.7 eV; 而C₃N₄-650样品中, 存在明显的缺陷吸收信号, 位于500 nm左右^[19], 这很可能是由于在较高的制备温度下, C₃N₄的聚合结构发生一定程度的破坏, 形成一定量缺陷所导致的。

5.2 光催化性能评价

图6给出了C₃N₄-500和C₃N₄-650样品的光催化反应结果, 从图中可以看出, 两个催化剂上的产氢量随着反应时间的增加而增加, C₃N₄-500的产氢活性明显高于C₃N₄-650, C₃N₄-500的产氢速率约为6.7 μmol·h⁻¹。两个催化剂活性上的差异很可能与其本身的缺陷数量有关, 由UV-Vis谱图可知, C₃N₄-650中缺陷数量较多, 这些缺陷是电子-空穴的复合中心, 光生电荷迁移过程中在这里发生猝灭, 无法参与催化过程。而C₃N₄-500缺陷数量少, 更多的光生电子迁移到催化剂表面, 参与到氢还原过程中, 实现相对较高的产氢速率。

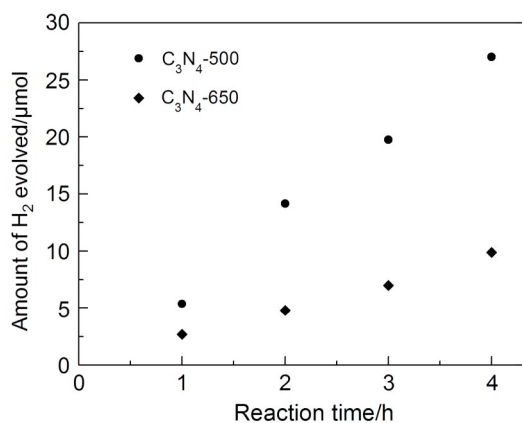


图6 不同焙烧温度制备样品的可见光催化制氢性能

6 实验注意事项

- (1) 三聚氰胺在升温过程中易于升华, 应注意容器的密闭;
- (2) 应采用铝箔遮挡氙灯和反应器, 避免光散射;
- (3) 实验应配备专用遮光护目镜, 氙灯点亮后, 任何与反应有关的操作均需佩戴护目镜, 以免灼伤眼睛。

7 实验运行模式与内容的建议

本实验可以采取综合开放的模式, 将材料制备、表征、光催化性能测试融为一体。以光催化分解水制氢作为主题, 布置学生查阅文献资料, 了解相关科研领域的最新研究进展, 引导学生制定研究内容、设计实验方案; 然后在教师的指导下, 由学生独立完成实验。

本文主要考查了焙烧温度对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶相、形貌、吸光性质以及光催化性能的影响, 在实际开设实验时, 可对具体内容进一步拓展, 根据学生的兴趣和学时在以下范围内灵活选择:

- (1) 采用除焙烧以外其他制备方法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂, 并考查其性能;
- (2) 制备具有不同孔道结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂, 提高其比表面积, 考查其对催化性能的影响;
- (3) 考查影响光催化性能的一些技术参数, 比如催化剂的用量、助催化剂的种类和数量等。

8 总 结

通过本实验, 可使学生了解和掌握光催化剂的制备、基本表征和光催化性能研究的方法, 以及相关的基本概念和理论; 使学生对材料、能源等热点领域与化学的相关性有所了解, 培养学生查阅资料、设计实验方案、综合分析问题和解决问题的能力以及创新精神。将能源光催化引入物理化学实验可以进一步创新物理化学实验教学内容, 填补物理化学实验中光化学前沿课题实验的欠缺。

参 考 文 献

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- [2] Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 253.
- [3] Chen, X. B.; Shen, S. H.; Guo, L. J.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6503.
- [4] Zhang, J.; Xu, Q.; Feng, Z. C.; Li, M. R.; Li, C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47 (9), 1766.
- [5] Wang, D. A.; Hisatomi, T.; Takata, T.; Pan, C. S.; Katayama, M.; Kubota, J.; Domen, K. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, 52 (43), 11252.
- [6] Zhong, Y. Q.; Ueno, K.; Mori, Y.; Shi, X.; Oshikiri, T.; Murakoshi, K.; Inoue, H.; Misawa, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, 53 (39), 10350.
- [7] Fang, C. H.; Jia, H. L.; Chang, S.; Ruan, Q. F.; Wang, P.; Chen, T.; Wang, J. F. *Energy & Environ. Sci.* **2014**, 7 (10), 3431.
- [8] Tang, X. S.; Chen, W. W.; Zu, Z. Q.; Zang, Z. G.; Deng, M.; Zhu, T.; Sun, K. D.; Xue, J. M. *Nanoscale* **2015**, 7 (44), 18498.
- [9] Zhang, F.; Liang, C.; Wu, X. T.; Li, H. X. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, 53 (32), 8498.
- [10] Bao, N. Z.; Shen, L. M.; Takata, T.; Domen, K. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (1), 110.
- [11] Yu, G. Y.; Geng, L. L.; Wu, S. J.; Yan, W. F.; Liu, G. *Chem. Comm.* **2015**, 51 (53), 10676.
- [12] Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (22), 7520.
- [13] Wang, X. C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (1), 76.
- [14] Zhang, H.; Zhao, L. X.; Geng, F. L.; Guo, L. H.; Wan, B.; Yang, Y. *Appl. Catal. B* **2016**, 180, 656.
- [15] Yang, P. J.; Zhao, J. H.; Qiao, W.; Li, L.; Zhu, Z. P. *Nanoscale* **2015**, 7 (45), 18887.
- [16] Su, F. Z.; Mathew, S. C.; Moehlmann, L.; Antonietti, M.; Wang, X. C.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, 50 (3), 657.
- [17] Zhang, J. S.; Grzelczak, M.; Hou, Y. D.; Maeda, K.; Doemn, K.; Fu, X. Z.; Antonietti, M.; Wang, X. C. *Chem. Sci.* **2012**, 3 (2), 443.
- [18] Zhang, G. G.; Zhang, M. W.; Ye, X. X.; Qiu, X. Q.; Lin, S.; Wang, X. C. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (5), 805.
- [19] Niu, P.; Liu, G.; Cheng, H. M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (20), 11013.