

嵌碳 TiO₂ 的快速制备及其光催化制氢特性 ——介绍一个材料综合实验

李乔丹 马晓清 崔晓莉*

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 以 TiO₂ 为代表的半导体光催化剂通过对太阳能的利用, 有助于解决当前制约人类社会发展的能源危机与环境污染问题。本实验采用新颖的火焰辅助热解法一步制备出锐钛矿相嵌碳 TiO₂ 微球, 该制备方法可避免热处理, 实验过程简单快速、无液体废弃物, 绿色便捷, 利用气相色谱仪测定样品的光催化分解水的产氢量。通过本实验, 学生可全面了解半导体光催化剂的光催化原理、制备、表征、功能测试, 同时帮助学生认识太阳能、氢能等新能源研究概况, 渗透环保的理念。

关键词: TiO₂; 氢能; 综合性实验; 环境友好

中图分类号: G64; O6

Fast Preparation of Carbon-Incorporated TiO₂ and Its Photocatalytic Hydrogen Evolution Properties: An Introduction of a Comprehensive Materials Experiment

LEE Jordan MA Xiao-Qing CUI Xiao-Li*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: The use of solar energy through titanium dioxide, one of the most promising semiconductor photocatalyst, is a possible solution to energy shortage and environmental pollution. In this paper, anatase carbon-incorporated TiO₂ microspheres are prepared by a facile flame thermal approach, which is annealing-free and almost no waste and simple. The photocatalytic hydrogen yield of the as-prepared TiO₂ sample is tested by gas chromatograph under Xe lamp irradiation. Through this experiment, students can learn photocatalytic mechanism, the synthesis and characterization of semiconductor photocatalyst as well as know a little about solar energy, hydrogen energy and environmental awareness.

Key Words: TiO₂; Hydrogen energy; Comprehensive experiment; Environmentally friendly

化学是实验科学, 综合化学实验可以培养和提高学生的实验能力。化学实验内容可向能源、材料、环境等交叉领域倾斜, 实验设计中应考虑研究性与基础性, 新颖性与易操作性。目前, 在一些现有的综合实验中, 涉及纳米材料制备的化学实验步骤相对繁琐, 耗费的实验时间较长, 在具体实验时可操作性较差。本文结合课题组前期的研究工作, 旨在提供一种快速制备嵌碳 TiO₂ 的简单方法, 较适合大学生综合实验课教学。

*通讯作者, Email: xiaolicui@fudan.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21273047)

氢能是一种绿色、无污染、高效的二次能源, 氢的燃烧产物是水, 不产生 CO_2 和 NO_x 等污染气体, 在环境污染和能源危机日益严峻的形势下, 氢能是未来清洁能源的首选新能源之一^[1]。氢能的研究包括氢能的制备、氢能的储存以及氢能的利用(燃料电池)等。可有许多方法制备氢能, 如化石能源制氢、生物制氢、太阳能光催化和光电化学制氢等, 其中利用取之不尽、用之不竭的太阳能光解水制氢是最为理想的一种途径^[2]。

1972年, Fujishima 和 Honda^[3]发现在太阳光照射下, TiO_2 电极通过光电化学反应将水分解为 H_2 和 O_2 ; 1977年, Frank 和 Bard^[4]发现利用 TiO_2 通过光催化作用可将高毒性的 CN^- 转化为低毒性的 OCN^- 。自此, 半导体光催化剂成为解决环境污染和利用太阳能两个方面的研究热点, 常见的半导体光催化剂包括 CdS 、 SrTiO_3 以及新近研发的铋系光催化剂等, 因为来源丰富、化学性质稳定、价廉无毒等众多优点, TiO_2 成为研究最为广泛、最有应用潜力的光催化剂^[5]。 TiO_2 粉体的制备方法主要包括: 溶胶-凝胶法、水热(溶剂热)方法、模板法、化学沉淀法、微乳液法等, 这些制备方法过程较为复杂, 一般需要对 TiO_2 进行后续热处理实现锐钛矿晶型的转化, 即使在实验室进行简易的干燥和热处理, 也要4小时到10多个小时^[6,7], 所需时间较长。

本实验以笔者所在课题组发明的一种绿色、便捷、快速的实验室制备嵌碳 TiO_2 方法——火焰辅助热解法为基础^[8,9], 结合对样品的结构与形貌表征、光催化产氢活性的测试, 设计了一个包含半导体光催化剂的光催化原理、制备、表征、功能测试的综合性实验, 使学生全面地了解半导体光催化材料, 并掌握无机微纳材料的常规表征方法, 借此了解太阳能光催化制备氢能的原理。本文实验使用的火焰辅助热解法不仅可以制备嵌碳 TiO_2 ^[8], 还可以制备 Nb_2O_5 ^[10]、 Ta_2O_5 ^[11] 以及元素掺杂修饰的半导体氧化物^[12-14]。

1 实验目的

- (1) 查阅文献, 了解太阳能的利用以及氢能的制备方法。
- (2) 了解半导体光催化剂 TiO_2 的光催化原理、研究近况及存在问题。
- (3) 掌握 TiO_2 的简单制备方法。
- (4) 学习 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜等材料表征的相关知识。
- (5) 学习利用气相色谱仪测量样品在一定时间内的光催化产氢量。

2 实验原理

火焰辅助热解法利用了有机物可以燃烧的特点, 首先在烧杯里配制钛酸四丁酯(tetrabutyl orthotitanate, TBOT)的乙醇溶液, 控制乙醇和 TBOT 的比例, 然后用火柴点燃, 待溶液燃尽后, 可一步直接得到锐钛矿 TiO_2 微球。实验样品的制备过程有明火, 如同实验室利用酒精灯应注意的事项一样, 需注意远离其他易燃的有机物。反应历程中涉及的化学反应如下:



在反应刚开始时, 无水乙醇燃烧生成水(式(1)), TBOT 分子遇 H_2O 发生水解反应(式(2)), 水解生成的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 缩聚最终生成 TiO_2 (式(3))。得到的无定型 TiO_2 在火焰产生的高温($\sim 400^\circ\text{C}$)辅助下同时晶化, 转化为锐钛矿型 TiO_2 。部分吸附的有机物不完全燃烧碳化, 生成一些单质碳嵌入样品中(式(4))^[8,10]。

利用半导体光催化剂光解水制氢的方法可分为两类, 一是半导体光电化学制氢, 二是半导体光催化制氢, 图1示出半导体光催化制氢的原理: 波长合适的光辐射在半导体上, 当辐射光子的能量大于

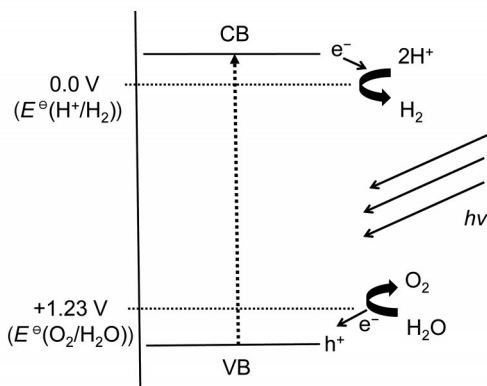
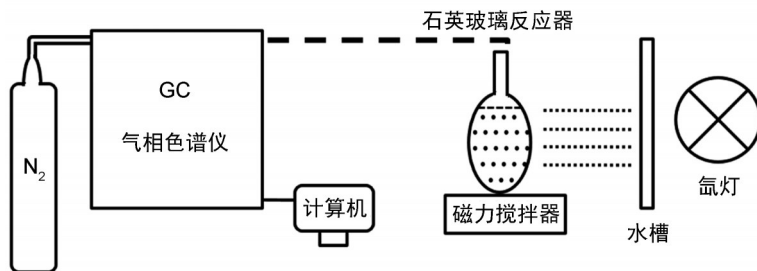


图1 半导体光催化分解水原理图

等于半导体的禁带宽度时，半导体内价带上的电子受激发跃迁至导带，同时在价带上留下空穴。当半导体材料的导带(CB)电位比氢电极电位 $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 更负，而价带(VB)电位应比氧电极电位 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 更正时，分离后的电子和空穴可在半导体的不同位置分别将水还原成氢气或者将水氧化成氧气。在光催化制氢实验中，为了抑制光生电子空穴的复合，促进反应正向进行，常在氮气气氛下进行，加入空穴捕捉剂(例如 CH_3OH)作为牺牲剂，使反应变为仅产生氢气的半反应^[12]。

半导体光催化制氢实验装置主要由模拟光源、反应器和气相色谱仪3部分组成，装置搭建如图2所示。氙灯灯光经水槽滤去红外光，作为模拟太阳光照射光催化反应器。磁力搅拌器使得石英玻璃反应器中的样品处于均匀分布状态，产生氢气的量通过气相色谱仪定量地测出。气相色谱仪的价格要数万元，如果实验条件不允许，或者学生已经掌握气相色谱相关知识，也可使用氢气传感器代替气相色谱仪，通过传感器定性地检测光催化过程中氢气的生成，从而进一步简化实验装置。

图2 简易光催化制氢及H₂含量检测装置示意图

气相色谱系统由载气源、进样口、色谱柱、检测器和数据处理等部分组成。实验以纯净的氮气作为载气，样品气体由载气带入色谱柱。色谱柱为内壁涂有一层高沸点物质的毛细管柱，对气体中的不同组分具有不同的吸附能力，使得气体中不同组分以不同的速度迁移，随时间而分离。从色谱柱里出来的含有分离组分的载气流通过检测器而产生信号，经过转化后输出为色谱图，通过谱图中峰的次序和大小(峰高或峰面积)计算出各组分的含量。

本气相色谱仪采用热导检测器(TCD)检测进样中氢气的浓度，将四根热丝连接成惠斯顿电桥电路。色谱柱中气体经热导池流经两根相对的热丝；纯的载气流过另外两根热丝，当被分离样品组分流出色谱柱进入检测器时，电桥的平衡被破坏，输出相应的电信号。实验时首先通过已知浓度的H₂对气相色谱仪设备进行标定，得到工作曲线，然后进样分析半导体光催化过程产生气体中的H₂含量。

3 仪器与试剂

试剂：钛酸四丁酯，无水乙醇，无水甲醇，超纯水，高纯 N_2 气，标准 H_2 气(本实验为体积分数为 4×10^{-4} 的 H_2 ，其余为 N_2 ，标定气相色谱仪用，需根据实验样品产生 H_2 的含量选择合适的标准 H_2 气)。

仪器：氙灯光源，石英玻璃反应器，气相色谱仪(外标法)。目前市场上也有整套的光催化制氢测试装置，价格约为10万元，自行搭建的实验装置中比较昂贵的是气相色谱仪和氙灯光源，实验条件不允许时也可用紫外灯代替氙灯光源。

4 实验过程

4.1 火焰辅助热解法制备嵌碳 TiO_2

样品的制备过程如图3所示。室温下，移取5 mL TBOT加入到盛有35 mL无水乙醇的150 mL的烧杯中，搅拌3 min使TBOT和无水乙醇分散均匀，得到均一透明的溶液。然后用火柴将溶液引燃，待燃烧结束(约30 min)，样品冷却后，用研钵研磨样品，得到灰黑色粉体，即为嵌碳的 TiO_2 。

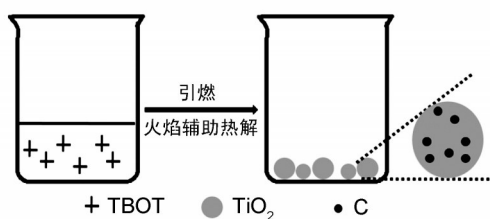


图3 火焰辅助热解法制备嵌碳 TiO_2 实验过程示意图

4.2 TiO_2 的XRD表征

取少量样品于玻璃模板中，用载玻片压平压匀。将玻璃模板置于X射线扫描仪样品台上，按既定参数扫描并保存图像。

4.3 TiO_2 的SEM表征

取少量样品在铜样品台的胶带上涂上薄薄一层。真空喷金后，将样品台送入扫描电子显微镜中，在计算机上观察样品的形貌与表面微结构。

4.4 TiO_2 的光催化制氢测试

取60 mg样品与100 mL 20%的甲醇溶液，置于石英玻璃光反应容器中，超声混合均匀。向反应容器内吹氮气15 min，除尽溶液中溶解氧后密封容器。打开氙灯光源进行照射，隔一定时间抽取一定量的样品注入气相色谱仪，利用气相色谱仪检测氢气信号，进而算出体系的产氢量及产氢速率。如果实验条件不允许，可利用氢气传感器定性地检测氢气的产生，如同测定氧含量^[15]。

5 典型实验结果

5.1 实验现象

无水乙醇被引燃后，火焰在溶液表面迅速铺开，溶液表面出现白色悬浮物。随着燃烧反应的进行，白色悬浮物逐步增加并凝集，向烧杯底部沉降；同时，因为无水乙醇燃烧使得溶液界面的温度较高($\sim 400^\circ\text{C}$)，不断生成的白色悬浮物由白色逐渐变为淡黄色再到灰黑色，最终得到表层含少量炭黑的淡黄色/白色嵌碳 TiO_2 粉末。

5.2 样品的物相与形貌分析

图4a为样品粉末的X射线衍射谱，各峰的位置与强度均与锐钛矿 TiO_2 的标准卡片相一致，说明

通过火焰辅助热解法可一步得到锐钛矿相的TiO₂样品。该样品无需后续的热处理，晶粒尺寸为18 nm (经谢乐公式 $d = K\gamma/B\cos\theta$ 计算得到，其中 $K = 0.89$ 为谢乐常数， $\gamma = 0.154056$ nm为X射线波长， B 为衍射峰半高宽度， θ 为衍射角)。样品的晶相受到燃烧时间的影响，而燃烧时间取决于前驱体与乙醇溶液的总体积。总体积控制为40 mL，在150 mL的烧杯中，燃烧时间约为30 min；溶液的体积少于10 mL时，燃烧的时间太短，样品的结晶不完整，多为无定型的TiO₂^[8]。

图4b为样品的扫描电子显微镜图，样品为直径0.5–2 μm、表面光滑的微球。样品的形貌与钛酸四丁酯和无水乙醇的体积比(TBOT/ethanol)有关，相关研究表明^[6]，随着TBOT/ethanol的增加，微球直径逐渐增大，块状体增加；当TBOT/ethanol为1 : 7时，制备的TiO₂微球的形貌较为均一。

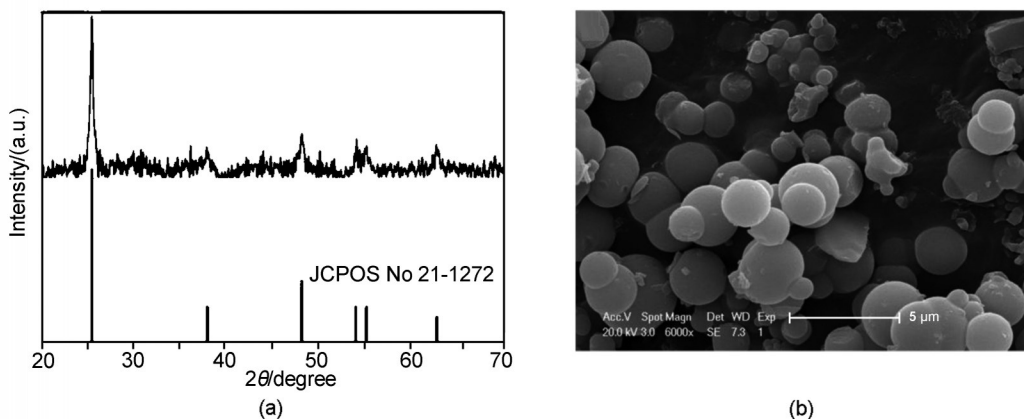


图4 典型样品的XRD (a)和SEM (b)谱图

5.3 光催化制氢活性测试

典型的气相色谱仪输出的谱线信号如图5所示，保留时间0.25 min处尖峰为载气阀扳动时产生的系统信号，1.6 min处小峰为样品的氢气峰，1.7 min处峰为氧气峰。定量测量时，首先利用一系列已知浓度的氢气对色谱仪进行标定，可得到工作曲线。利用气相色谱测试程序自带软件对氢气峰积分，得到峰面积与氢气量的关系。根据测试时样品的H₂峰面积的大小，推测光催化过程中生成H₂的量。

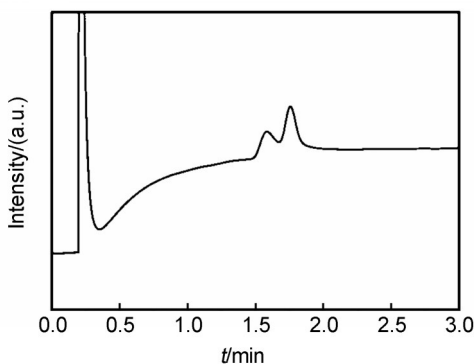


图5 典型的气相色谱仪输出信号

实验结果表明，在紫外-可见光照射下，样品表现出一定的光催化制氢能力，高于商用TiO₂(P25)的制氢活性，引入Pt助催化剂可以进一步提高其放氢量^[12]。样品的光催化制氢能力良好，可能原因是样品中嵌入的碳起到了光敏化以及光生电子传输的作用，在含碳的Nb₂O₅样品中也观察到此类现象^[10]。

6 注意事项

(1) 火焰辅助热解法制备样品过程中存在明火, 需要远离易燃、易爆化学试剂和药品, 如同使用酒精灯一样, 在燃烧的过程中不得添加溶液。

(2) 样品的结晶度和成球率受溶液总体积和 TBOT/ethanol 比例影响, 为保证实验的重复性, 需要控制二者的比例。

(3) 光解水制氢过程中需要注意实验仪器不漏气。

7 实验拓展

(1) 评价样品的光催化产氢效率, 思考改进措施, 例如可以考虑加入助催化剂。

(2) 在样品制备时加入金属化合物, 研究金属元素的引入对样品的光催化活性影响^[10-12]。

(3) 在光源前添加紫外光滤波片, 研究可见光照射下对样品产氢性能的影响。

(4) 本实验重点关注样品的光催化制氢活性定量测试, 需要气相色谱设备, 较为昂贵; 如果条件不允许, 也可使用氢气检测器定性地检测光催化过程中氢气的产生。

(5) 研究 TiO₂ 材料降解染料如亚甲基蓝或污染物苯酚的光催化活性, 测定在光照下染料降解过程中的紫外-可见吸收光谱, 可以进一步将实验拓展至环境净化领域。

(6) TiO₂ 还是一种锂(钠)离子电池的负极材料, 利用火焰辅助热解法制备的嵌碳 TiO₂ 具有较好的储锂性能^[16], 可以将实验拓展至储能材料研究。

8 结 语

本实验采用简单的火焰辅助热解法, 以钛酸四丁酯为前驱体, 在常温常压下一步制备出锐钛矿相的 TiO₂ 微球, 实验过程中所用药品便宜, 设备简单。通过 XRD、SEM、光解水制氢活性等表征手段对样品进行了分析。本实验来源于科研成果, 重复性好, 集半导体光催化剂制备、表征、应用于一身, 较适合作为新能源材料方面的综合性试验。

参 考 文 献

- [1] 李 灿. 光学与光电技术, **2013**, 11 (1), 1.
- [2] Ma, Y.; Wang, X. L.; Jia, Y. S.; Chen, X. B.; Han, H. X.; Li, C. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9987.
- [3] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- [4] Frank, S. N.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (14), 4667.
- [5] Chen, X. B.; Liu, L.; Yu, P. Y.; Mao, S. S. *Science* **2011**, 331 (6018), 746.
- [6] 王向东, 阴倩倩, 向靖宇, 王海霞. 大学化学, **2016**, 31 (8), 66.
- [7] Yodyingyong, S.; Panijpan, B.; Triampo, W.; Triampo, D. *J. Chem. Educ.* **2009**, 86 (8), 950.
- [8] Zhang, X. Y.; Sun, Y. J.; Cui, X. L.; Jiang, Z. Y. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2012**, 37, 1355.
- [9] Lee, J.; Cui, X. L. *Mater. Lett.* **2016**, 175, 114.
- [10] Ma, X. Q.; Chen, Y.; Li, H.; Cui, X. L.; Lin, Y. H. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 66, 51.
- [11] Li, J.; Chen, X.; Sun, M. X.; Cui, X. L. *Mater. Lett.* **2013**, 110, 245.
- [12] Li, H.; Zhang, X. Y.; Cui, X. L. *Int. J. Photoenergy* **2014**, 414281.
- [13] 陈 希, 李 绘, 孙 通, 崔晓莉. 高等学校化学学报, **2013**, 34 (12), 2855.
- [14] 孙 通, 陈 阳, 马晓清, 李 忠, 李 绘, 崔晓莉. 无机材料学报, **2015**, 30 (9), 1002.
- [15] Zhang, R. N.; Liu, S.; Yuan, H. Y.; Xiao, D.; Choi, M. M. F. *J. Chem. Educ.* **2012**, 89 (10), 1319.
- [16] Chen, Y.; Ma, X. Q.; Cui, X. L.; Jiang, Z. Y. *J. Power Sources* **2016**, 302, 233.