文章编号: 1006-544X (2009) 01-0119-05

制备条件对 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 耦合系统产氢的影响

郑先君, 付 永, 姜巧娟, 魏丽芳

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,郑州 450002)

摘 要:采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的有序聚集体为模板辅助制备了纳米 TiO_2 ,通过 XRD 和比表面测试(BET)对纳米 TiO_2 进行表征,详细考察了投料比、投料时间、水浴温度、煅烧温度和煅烧时间等对 $\text{TiO}_2/\text{S}^2-/\text{SO}_3^2-$ 耦合系统产氢性能的影响。结果表明, $n(\text{CTAB}):n(\text{TiO}_2)$ 为 0. 10,投料时间为 40 min,水浴温度 40 °C,在 450 °C下锻烧 2 h 时,制备的 $\text{TiO}_2/\text{S}^2-/\text{SO}_3^2-$ 耦合产氢系统 3 h 累计产氢 694. 5 mL,较 $\text{S}^2-/\text{SO}_3^2-$ 独立系统的产氢量提高 36. 3%,最大瞬时产氢速率为 11. 9 mL/min。根据试验结果对耦合产氢的反应机理进行了初步探索。

关键词: TiO₂; 制备条件; 耦合产氢; 反应机理

中图分类号: X382

文献标志码: A

氢气具有无毒、无污染、来源广、可再生、利用率高等优点,是一种理想的能源替代品,利用太阳能制氢具有广阔的应用前景,光解水产氢就是实现这一美好前景的最佳途径。

Fujishima 等开拓了 TiO₂光解水产氢,TiO₂光解水产氢已成为目前最热门、最有潜力的研究课题之一。TiO₂禁带较宽,仅在波长小于 387 nm 的紫外线下有光活性,同时光激发产生的载流子易复合,研究人员在提高 TiO₂的光解水产氢能力方面积极探索,取得了很多研究成果^[1-4]。Varghese等^[5]研究表明,TiO₂纳米管阵列的管状外形使光生电子更持久地保持自由状态,在波长 320~400 nm 光照下,1 cm²纳米管阵列光解水产氢速率为7.6 mL/h。Wu等^[6]实验发现,纳米 TiO₂在 Ar 气氛下煅烧可提高其在甲醇水溶液中光催化产氢性能。黄翠英等^[7]用 Nd³+掺杂 TiO₂,有效抑制粒径长大,使比表面积增大,TiO₂产氢性能比掺杂前提高3.5 倍。TiO₂表面负载 Pt°、Cu等可提高光生载流子的分离,取得较好的产氢效果。

除适当的形貌、离子掺杂、金属负载等可提高TiO₂的光解水产氢性能外,采用适当的牺牲剂

也可大幅度提高 TiO_2 光解水产氢能力。 S^{2-}/SO_3^{2-} 可以不可逆地消耗 TiO_2 表面的光生空穴,从而抑制光生电子、空穴的复合,提高了 TiO_2 产氢能力 $^{[10-11]}$ 。多数研究人员认为 S^{2-}/SO_3^{2-} 是牺牲剂,鲜见将 $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ 作为整体耦合产氢系统进行研究,为研究 TiO_2 和 S^{2-}/SO_3^{2-} 两个对等体的耦合产氢作用,笔者采用 CTAB 有序聚集体为模板制备了纳米 TiO_2 ,通过详细考察制备条件对耦合系统产氢的影响,初步探索了 $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ 耦合系统的产氢机理。

1 试验

1.1 试剂

钛酸四丁酯(TBOT),北京中联化工试剂厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),上海山浦化工有限公司;乙酰丙酮,郑州派尼化学试剂厂;硫化钠(Na₂S·9H₂O),汕头市西陇化工厂;无水亚硫酸钠,天津塘沽新华化工厂;P25,商品化的纳米 TiO_2 ,德国 Degussa AG。化学试剂均为分析纯。

1.2 纳米 TiO。催化剂的制备及表征

参阅文献[12]的方法制备纳米TiO2。将CTAB

收稿日期: 2008 - 04 - 11

基金项目:河南省教育厅自然科学基金资助项目(2007610015)

作者简介: 郑先君(1969—),男,博士,副教授,研究方向:废水生物处理、清洁能源制备,E-mail;xjzheng@zzuli.edu.cn。

溶于高纯水中,保温,设定投料时间,均匀滴加到 TBOT 的乙酰丙酮溶液中,在一定温度下水浴并剧烈搅拌 2 h,产物置于 70 ℃下烘干、研细、煅烧,得到目标催化剂。

TiO₂晶相表征采用 Advanced D8 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司), Cu 靶, $\lambda = 0.154$ 06 nm, 管 压 40 kV, 管流 30 mA, 步长 0.02° (2θ), 扫描速 度为 4° /min, 扫描范围 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$; TiO₂的比表面 积采用 3H-2000 比表面仪(北京汇海宏纳米科技有限公司)测定。

1.3 光催化产氢

试验在自制光催化反应器中进行(图 1)。反应器总体积 525 mL,气体保留体积 65 mL,300 W高压汞灯(南京斯东柯电器设备有限公司)光源。检查气密性,取 $0.20~g~TiO_2$,研细,超声分散于蒸馏水中,加入 Na_2S 和 Na_2SO_3 ,配成浓度分别为 0.1、0.04~mol/L 的混合悬浮液置于反应器中,开启磁力泵,通入 Ar 气净化反应器 30 min,打开冷却风扇和高压汞灯,排气即计时。调整冷凝水,温度控制在 40~C 左右。用排水集气法收集气体 3 h。在 N2000 型气相色谱仪(北京色谱分析技术研究所制造)中用外标法测气样中氢含量(GDX-104 填充柱),计算出产氢量。

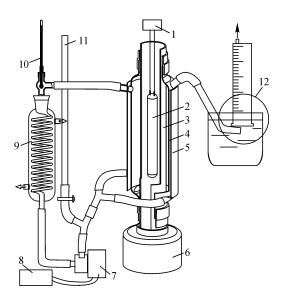


图 1 自制光催化产氢反应器

Fig. 1 Homemade photocatalytic reactor for H₂ production 1—电源;2—光源;3—石英管;4—外壳;5—铝箔;6—冷却风扇;7—磁力泵;8—控制电源;9—冷凝器;10—温度计;11—Ar 气进口;12—排水集气组件

2 结果与讨论

2.1 投料的 n(CTAB): n(Ti) 值对产氢效率的影响 取 n(CTAB): n(Ti) 值分别为 0, 0.01, 0.050.10、0.15、0.20, 投料时间均为40 min, 40 ℃ 水浴, 450 ℃ 煅烧 2 h, 制备的 TiO, 在 TiO,/S²⁻/ SO_3^{2-} 耦合系统中的产氢量见图 2_{\circ} n(CTAB): n(Ti)值为 0.10 时产氢最多, 3 h 累计产氢达到 694.5 mL, 最大瞬时产氢速率为11.9 mL/min。制 备的 TiO₂的 X 射线衍射图谱如图 3 所示, 在 25.36°、37.90°、48.16°的位置出现锐钛矿的特征 峰,在27.44°未出现金红石的特征峰,可见所有 TiO2均为纯锐钛矿相。取 25. 36°处半峰宽用 Scherrer (施乐) 公式计算出, n(CTAB): n(Ti)值为 0、 0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 时, TiO, 颗粒平 均一次粒径大小依次为 20.1、16.3、14.0、12.7、 16.8、18.9 nm, 对应的比表面积依次为 48.7、 66.7、78.1、86.5、60.4、52.5 m²/g,可见晶粒 越小, 比表面积越大, 对 TiO₂/S²⁻/SO₃²⁻ 耦合系 统产氢越有利。

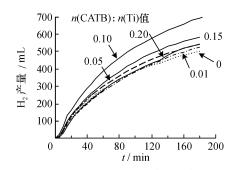


图 2 n(CTAB): n(Ti) 值对 $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ 产氢量的影响 Fig. 2 Effect of n(CTAB): n(Ti) on H_2 output in $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ system

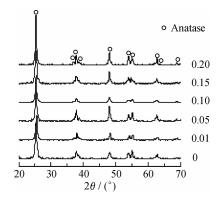


图 3 不同 n(CTAB): n(Ti) 值时 TiO₂的 XRD 图 Fig. 3 XRD patterns of the TiO₂ with different n(CTAB): n(Ti) molar ratios

2.2 水浴温度和投料时间对产氢效率的影响

取 n(CTAB): n(Ti)值为 0. 10,投料时间 40 min,设定水浴温度分别为 20、40、60、80 °C,均在 450 °C 煅烧 2 h, $\text{TiO}_2/\text{S}^2-/\text{SO}_3^2$ 耦合系统产氢量如图 4a 所示。设定水浴温度为 40 °C,投料时间采用 5、10、20、40 min,耦合系统产氢量如图 4b 所示。

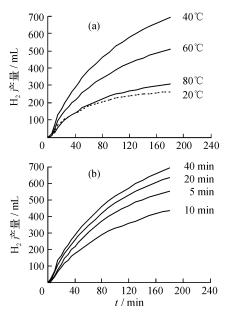


图 4 水浴温度 (a)、投料时间 (b) 对 TiO₂/S²⁻/SO₃-产氢量的影响

Fig. 4 Effect of bath temperature (a) and feeding time (b) on H_2 output in $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ system

从图 4 看出,水浴温度和投料时间对 TiO₂/S²⁻/SO₃⁻ 耦合产氢影响很大。图 4a 显示水浴温度为 40 ℃时,耦合系统产氢量达到最大值,高于或低于此温度时产氢量明显下降,这是因为 TBOT 水解速度随着水浴温度升高而加快;在 80℃时,搅拌过程中反应物逐渐成为凝胶状,造成传质越来越差;另外器壁上有冷凝水回流,两者都影响了水解进程,继而影响催化剂性能。由图 4b 可知,投料时间越长,耦合系统产氢量越多,可能是延长水解时间有利于水解反应传质更加均匀,但投料 5 min 时对应的产氢量高于 10 min 时,原因未知。

2.3 煅烧温度和时间对产氢效率的影响

取 n(CTAB): n(Ti) 值为 0.10, 水浴 40 °C, 投料 40 min, 分别在 350、400、450、500、550 °C 煅烧 2 h, $\text{TiO}_2/\text{S}^{2^-}/\text{SO}_3^{2^-}$ 耦合系统产氢量如图 5a 所示。在 450 °C 煅烧温度下,分别煅烧 1、2、3、

4 h, TiO_2/S^2 -/ SO_3^2 - 耦合系统产氢量如图 5b 所示。图 6 为不同煅烧温度下 TiO_2 的 XRD 图谱,计算出 350、400、450、500、550 ℃制备的 TiO_2 平均一次晶粒大小依次为 10.5、11.2、12.7、20.3、33.4 nm。

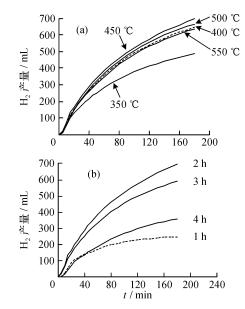


图 5 煅烧温度(a)、煅烧时间(b)对 $TiO_2/S^2 / SO_3^2$ 产氢量的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature(a) and time(b) in $\rm H_2$ output of $\rm TiO_2/S^2^-/SO_3^2^-$ system

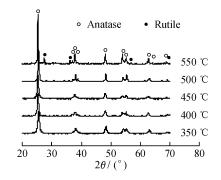


图 6 不同煅烧温度下 TiO₂的 XRD 图
Fig. 6 XRD patterns of TiO₂ under different calcination temperatures

从图 5a 看出,除了 350 ℃,煅烧温度对耦合系统产氢量的影响差别较小,450 ℃时产氢量达到最高,500、400、550、350 ℃依次降低。结合不同煅烧温度下 TiO_2 的 XRD 图谱(图 6),分析后发现 450 ℃煅烧温度下的 TiO_2 具有较好的结晶度,350、400 ℃煅烧温度下的 TiO_2 的晶粒小,但结晶度较差,造成 TiO_2 的催化活性较低。高于 450 ℃煅烧时,随着温度升高,催化剂颗粒团聚增加,

晶粒明显长大,从而使 TiO₂ 的光催化活性降低。但煅烧温度达到 550 ℃时,TiO₂晶相发生转变,出现少量金红石,金红石会在锐钛矿表面形成类似复合氧化物的结构,对提高 TiO₂的光催化活性是有利的,从而减弱了因团聚和晶粒长大引起催化剂活性降低的程度,这与图 5a 显示的试验结果相吻合。

煅烧时间的长短显著影响 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 耦合系统的产氢量(图 5b)。煅烧 1 h 时系统的产氢性能最差,在 90 min 后,系统接近于停止产氢。这可能是煅烧时间短, TiO_2 的晶型转变不完全、结晶度较低造成的。煅烧 2 和 3 h 的产氢量差别较小,1、2、3 和 4 h 的差别大。分析认为:相同煅烧温度下, TiO_2 晶粒逐渐发生晶型转变与长大的过程,存在一个大约为 $1 \sim 1.5$ h 的稳定期,在稳定期内获得的催化剂活性高且稳定,由此得出 450 % 下最佳煅烧时间为 2 h。

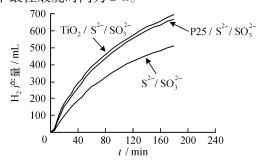


图 7 TiO₂/S²⁻/SO₃²⁻、P25/S²⁻/SO₃²⁻、 S²⁻/SO₃²⁻ 三系统产氢量对比

Fig. 7 Comparison of H_2 output in $TiO_2/S^{2^-}/SO_3^{2^-}$, $P25/S^{2^-}/SO_3^{2^-}, S^{2^-}/SO_3^{2^-} \text{ system}$

2.4 TiO₂/S²⁻/SO₃- 的耦合产氢

以上分析表明, TiO_2 的最优制备条件是: n (CTAB): n(Ti) = 0.10,水浴温度 $40 \, ^{\circ}$ 、投料时间 $40 \, \text{min}$,在 $450 \, ^{\circ}$ 下煅烧 $2 \, \text{h}$ 。在此最优条件下制备的 TiO_2 和 P25 分别组成 $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ 、P25/ S^{2-}/SO_3^{2-} 耦合系统,与 S^{2-}/SO_3^{2-} (即不含催化剂)进行了产氢量对比(图 7)。 S^{2-}/SO_3^{2-} 作为独立系统产氢量明显低于前两者,但和图 5 b 比较,产氢量高于 $450 \, ^{\circ}$ C煅烧 1、 $4 \, \text{h}$ 的耦合系统,可见 TiO_2 光催化活性决定了 $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ 耦合系统产氢量,而光催化活性受其制备条件的影响,所以 TiO_2 的制备条件间接影响了 $TiO_2/S^{2-}/SO_3^{2-}$ 耦合系统产氢量,其中投料时间、水浴温度、煅烧时间影响最大,最优条件

下 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 较 S^2-/SO_3^2 产 氢 量 提 高 了 36.3%。根据试验结果,对 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 耦合系统产氢机理进行了研究(图 8)。

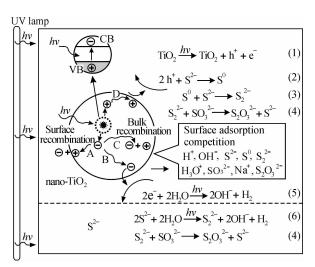


图 8 TiO₂/S²⁻/SO₃²⁻ 耦合系统产氢机理分析 Fig. 8 Mechanism analysis of TiO₂/S²⁻/SO₃²⁻ coupling system for H₂ production

图 8 中,S²⁻/SO₃²⁻ 混合溶液在紫外线照射下, 捕捉全部有效光子发生式(6)反应而释放 H2, TiO2 的加入,争夺部分有效光子发生式(5)反应也释放 H₂,即发生耦合产氢作用。式(5)减弱了式(6)的 产氢作用,其产氢多少决定了 TiO,/S2-/SO3- 耦合 系统产氢量相对增加或减少。可见 TiO₂/S²⁻/SO₃-作为产氢对等体构成耦合系统。同时 $,S^{2-}$ 作为空 穴捕获剂还参与式(2)反应,显示其特有的双重作 用。在产氢量变化曲线中,产氢量经历了先快速增 加后迅速降低的过程,这和悬浮液中离子浓度的变 化密切相关。式(2)、(3)、(6)的反应都大量消耗 S^{2-} ,式(4)重新产生 S^{2-} 的作用有限,造成 S^{2-} 的双 重作用迅速降低,也直接影响到纳米 TiO2光生电子 和空穴的分离,减弱了式(5)反应。另外,产氢中 生成 S^0 和 OH^- 等, S^0 易和自身或 S^{2-} 等离子发生 缔合, 生成物对光子有一定的捕获作用, 其他离 子在催化剂表面引起吸附竞争的加剧, 也减弱了 产氢反应。总之,综合作用使 TiO₂/S²⁻/SO₃²⁻ 耦 合系统产氢量具有了先快速增加后迅速降低的典 型特征。

3 结 论

以 CTAB 聚集体为模板制备了纳米 TiO₂, 在

紫外光照射下,其制备条件对所组成的 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 系统产氢性能有很大影响,其中投料时间、水浴温度和煅烧时间影响最大。优化条件下制备的 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 耦合系统,3 h 累计产氢 694.5 mL,较 S^2-/SO_3^2 系统提高了 36.3%,瞬时产氢速率最大达到 11.9 mL/min。在 $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ 耦合产氢系统中, S^2 既是空穴捕获剂,也和 TiO_2 构成产氢对等体。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [2] Agrafiotis C, Roeb M, Konstandopoulos A G, et al. Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors [J]. Solar Energ., 2005, 79 (4): 409-421.
- [3] Simpson M F, Herrmann S D, Boyle B D. A hybrid thermochemical electrolytic process for hydrogen production based on the reverse Deacon reaction [J]. Int. J. Hydrogen Energ., 2006, 31 (9): 1241-1246.
- [4] Ikeda M, Kusumoto Y, Somekawa S, et al. Effect of graphite silica on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from water-methanol solution [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2006, 184 (3): 306-312.
- [5] Varghese O K, Paulose M, Shankar K, et al. Water-photol-

- ysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays $[\ J\]$. J. Nanosci. Nanotechnol., 2005, 5 (7): 1158 1165.
- [6] Wu N L, Lee M S, Pon Z J, et al. Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2004, 163 (1/2): 277 280.
- [7] 黄翠英,由万胜,党利琴,等. 钕掺杂对纳米 TiO₂光催 化分解水制氢活性的影响 [J]. 催化学报,2006,27 (3):203-209.
- [8] Ikuma Y, Bessho H. Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst [J]. Int. J. Hydrogen Energ., 2007, 32 (14): 2689 2692.
- [9] Wu N L, Lee M S. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution [J]. Int.
 J. Hydrogen Energ., 2004, 29 (15): 1601-1605.
- [10] Liu Yiliang, Guo Liejin, Yan Wei, et al. A composite visible-light photocatalyst for hydrogen production [J]. J. Power Sources, 2006, 159 (2): 1300-1304.
- [11] Yang Honghui, Guo Liejin, Yan Wei, et al. A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production [J]. J. Power Sources, 2006, 159 (2): 1305-1309.
- [12] 汪浩, 王小毛, 孙巍, 等. 高比表面 TiO_2 光催化剂的制备及产氢性能研究 [J]. 无机化学学报, 2006, 22 (3): 464-468.
- [13] Kumar K N, Keizer K, Burggraaf A J, et al. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation [J]. Nature, 1992, 358 (6381): 48-51.

Effect of Preparation Conditions for H_2 Production in $TiO_2/S^2-/SO_3^2$ Coupling System

ZHENG Xian-jun, FU Yong, JIANG Qiao-juan, WEI Li-fang

(School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Nano-TiO₂ powder is prepared in the assistance of ordered aggregation of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and characterized by X-ray diffraction and Brunauer-Emmet-Teller. The effect of preparing conditions such as feeding ratio, feeding time, water bath temperature, calcination temperature and calcination time on the performance of H_2 production of $TiO_2/S^2^-/SO_3^2^-$ system is tested. The result shows that the yield of the H_2 of the $TiO_2/S^2^-/SO_3^2^-$ system reaches 694. 5 mL in 3 h, 36. 3% higher than that of the $S^2^-/SO_3^2^-$ independent system, when TiO_2 is prepared under the optimal conditions: n(CTAB): n(Ti) = 0.10, feeding time is 40 min, water path temperature is 40 °C, calcination time is 2 h. The rate of instantaneous H_2 production can reach 11.9 mL/min. Based on the experimental results, the preliminary investigation is carried out on the mechanism of the H_2 production of the coupling system.

Key words: TiO₂; preparing conditions; coupling H₂ production; reaction mechanism