

新型 MWNT-TiO₂:Ni 复合催化剂光催化分解 甲醇水溶液制氢的研究

欧 延^{1*}, 林敬东^{2*}, 廖代伟²

(1. 泉州远东检验技术有限公司, 福建 泉州 362000; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:采用改进化学气相沉积法(CVD)合成了 MWNT-TiO₂:Ni 复合光催化剂,利用扫描电镜(SEM)和拉曼光谱(Raman)对催化剂进行表征,考察催化剂的光催化分解甲醇水溶液制氢的活性,并对其光催化机理进行了初步分析.研究表明,多壁碳纳米管(MWNTs)原位生长能显著提高二氧化钛(TiO₂)的光催化制氢能力.当 MWNTs 的含量为 4.4% 时,催化剂的紫外光催化活性达到最大,光量子效率为 4.8%.其反应机理解释为 MWNTs 的“氢溢流”效应,促进光生电子从 TiO₂ 向 MWNTs 转移,降低光生电子-空穴对的快速复合;同时, MWNTs 生长有利于提高复合光催化剂的光吸收能力.

关键词:多壁碳纳米管;二氧化钛;复合光催化剂;甲醇水溶液;制氢

中图分类号:O 642

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2011)S-0045-04

由于矿石燃料的广泛应用,造成了严重的环境污染,而且其储量也越来越少.人类面临能源日益枯竭的危机,寻找新的、可再生的能源迫在眉睫.氢能是一种清洁无污染、储量丰富的能源,是最理想的清洁燃料之一^[1].因此,人们正在积极寻找一种方便又廉价的方法来制氢,如光催化制氢、生物质制氢、天然气转化等等.在这些技术当中,光催化制氢由于它利用太阳能、制氢过程污染少等优点引起人们的广泛关注,其研究范围从光电催化制氢^[2-3]到光生物分解水制氢^[4-5].然而,截止目前光催化剂的光量子效率低仍是主要存在的问题.对此许多研究尝试已在进行并取得了一定成果,如在催化剂表面负载贵金属^[6]、表面超强酸化^[7]、金属/非金属离子掺杂^[8]、半导体耦合^[3]等等.

TiO₂ 是目前为止研究最为广泛的光催化剂,通常在贵金属 Pt、Pd 等协助下有较好的光催化活性,但是由于负载贵金属的成本较高,推广应用困难,因此大量的研究工作朝着设计合成新型高效光催化剂进行, MWNT-TiO₂ 体系就是其中之一. Ou 等^[9]在 TiO₂ 表面原位生长 MWNTs,发现该复合光催化剂有较好的可见光活性. Wang 等^[10]和 Yu 等^[11]认为 MWNTs 可以有效地转移电子,阻止 TiO₂ 的光生电子-空穴对的快速复合,有较好的应用前景.

本文利用改进化学气相沉积法在 TiO₂ 表面原位生长 MWNTs,考察了 MWNT-TiO₂:Ni 新催化体系在紫外光照射下催化分解甲醇水溶液制氢的活性.

1 材料与方法

1.1 光催化剂的合成和活性评价

MWNT-TiO₂:Ni 采用聚合络合法(PCM)制备 NiO-TiO₂ 前驱,然后用改进化学气相沉积法原位生长碳纳米管,催化剂的活性评价在一套自制的用于光催化制氢的常压连续反应在线测试系统上进行^[9].

紫外光反应的表现量子产率(Φ)依照方程式: $\Phi = (AR/I) \times 100\%$ 计算,该式假定所有的入射光子都被反应体系所吸收,其中 A 、 R 和 I 表示光反应系数.以氢气计算 Φ 时 $A=2$, R 表示氢气产生速率(mol/h), I 表示在 $300 < \lambda < 400$ nm 波长范围的吸收入射光子速率($I = 5.28 \times 10^{22}$ photons/h,根据灯管产品说明书).

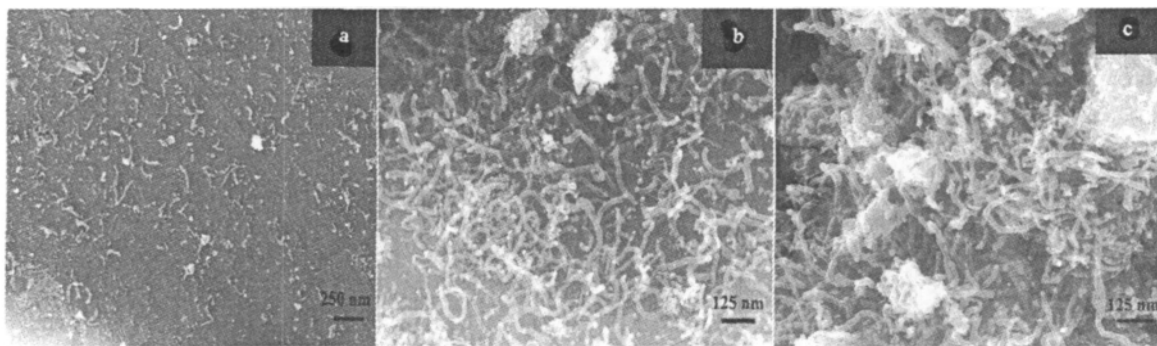
催化剂的表现活化能计算:测得催化剂在 4 个反应温度(30, 40, 50, 60 °C)下的各自氢气生成速率,通过作 $\ln(\nu_{H_2}) - 1/T$ Arrhenius 图,其直线斜率即为表现活化能.

1.2 光催化剂的表征

催化剂中碳纳米管的含量通过在 Netzsch STA 449 C 同步热分析仪上测量样品的重量损失计算,空气气氛,升温范围为 25~1 000 °C,升降温速率均为 10

收稿日期:2011-05-30

* 通信作者:tommy.ou@fttsc.com.cn, jldlin@xmu.edu.cn



a. 1st-MWNT-TiO₂:Ni; b. 2nd-MWNT-TiO₂:Ni; c. 3rd-MWNT-TiO₂:Ni.

图1 MWNT-TiO₂:Ni 复合光催化剂的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of MWNT-TiO₂:Ni composite catalysts

°C/min. 样品的微观形貌采用 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜观测. Raman 光谱测试在 Renishaw UV-Vis Raman System 1000R 仪器上进行, 波长 514.5 nm 的氩离子激光器的强绿线作为光源, 输出功率 7 mW, CCD 检测器.

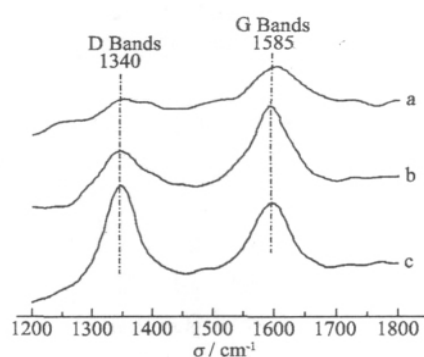
2 实验结果

2.1 光催化剂的 SEM 图

利用扫描电子显微镜观测催化剂的表面形貌, 3 次生长碳纳米管的催化剂表面情况见图 1. 可以看出, 碳纳米管是采取顶端生长模式, 均匀分散生长在 TiO₂ 表面, 且碳纳米管与金属 Ni 颗粒有着很好的一一对应的关系, 同时也可以发现仍然有许多的 Ni 颗粒单独存在而没有生长碳纳米管. 在图 1b 上选取各个金属 Ni 和碳纳米管的直径数据并用 Gaussian 函数拟合可以知道, 92% 的 Ni 颗粒集中在 15~40 nm 的直径范围内, 平均颗粒直径为 27.7 nm, 93% 的碳纳米管直径集中在 15~40 nm 的范围内, 平均直径为 28.6 nm. 进一步通过热分析仪计算可知, 经 2 次生长的催化剂含碳纳米管 4.4%, 约是 1 次生长碳纳米管含量(2.0%)的两倍.

2.2 光催化剂的拉曼光谱

利用 Raman 光谱来考察生长碳纳米管的结构和组成对光催化活性的影响. 图 2 是对不同碳纳米管生长次数下的复合催化剂的 Raman 表征. 图中波数为 1585 cm⁻¹ 的峰是碳纳米管的石墨带, 简称 G 带, 是由于碳材料 sp² 轨道结构的 C—C 振动造成的; 波数为 1340 cm⁻¹ 的峰是碳纳米管的无序带, 简称 D 带, 是由于 C—C 键扭曲的诱导振动造成的, 反映了碳纳米管的



a. 1st-MWNT-TiO₂:Ni; b. 2nd-MWNT-TiO₂:Ni;
c. 3rd-MWNT-TiO₂:Ni.

图2 复合催化剂的 Raman 光谱图

Fig. 2 Raman spectra of MWNT-TiO₂:Ni composite catalysts

结构缺陷. 它们之间的相对强度比(I_D/I_G)可以用来衡量碳纳米管的无序程度^[12]. 通过计算可知, 3 个复合催化剂 a~c 的 I_D/I_G 相对强度比逐渐变大, 分别为 0.57, 0.62 和 1.21. 其中 1st-MWNT-TiO₂:Ni 的最小, 表示它的碳纳米管有序度最高, 有着最好的石墨化结构和导电性. 随着生长次数的增多碳纳米管的石墨化程度越来越差, 但经前 2 次生长后的比值相差不大.

2.3 光催化剂的紫外-可见漫反射光谱

Ou 等^[9] 研究发现, 经碳纳米管原位生长后的 MWNT-TiO₂:Ni 复合催化剂对紫外光和可见光的吸收能力大大增加, 其吸收边延伸覆盖至整个可见光区, 碳纳米管有利于提高催化剂对光的利用率, 增加光催化制氢活性. 并认为催化剂对光吸收性能的增强可能源于两个方面的原因: 一方面是碳纳米管自身的吸收; 另一方面可能是由于碳纳米管和 TiO₂ 存在的相互作

用,一定程度上类似于 SMSI 作用,在两者之间形成 MWNTs $\parallel$ TiO₂ 异质结,促进了碳纳米管长程共轭的 π 轨道电子向 π^* 轨道跃迁以及 TiO₂ 中 O 的 n 轨道电子向碳纳米管的 π^* 轨道跃迁.

2.4 光催化活性考察及其机理分析

表 1 为系列复合催化剂光催化分解甲醇水溶液制氢的活性. 当催化剂经过 2 次碳纳米管生长时,催化活性最高达 2.1 mmol/h, 对应光量子效率为 4.8%. 由活化能计算结果可知,随碳纳米管生长次数从 1 次增加到 3 次时,反应活化能从 23.0 kJ/mol 降低到 15.3 kJ/mol,大约减少了 1/3. 这可能要归因于碳纳米管的促进表面吸附 $H(a)$ 物种的“溢流”、疏散及随后偶联成 $H_2(g)$ 的脱氢作用^[13]. 甲醇作为空穴捕获剂提高了光生电子-空穴对的分离效率. 结合其它表征手段的研究,我们认为碳纳米管生长能提高 TiO₂ 光催化甲醇水溶液制氢活性的原因有:1) 具有良好石墨化结构的碳纳米管能有效地转移 TiO₂ 的光生电子,使得复合催化剂的电子-空穴对寿命变长,但碳纳米管的传递电子能力是随生长次数的增多而逐渐下降的,因此两者间的平衡是非常重要的,表现为 2 次生长碳纳米管的复合催化剂光催化还原水制氢的活性最佳;2) 生长碳纳米管增加了催化剂的紫外光和可见光的吸收能力,激发更多的光生电子;3) 复合催化剂表面剩余的少量金属 Ni 仍然起着部分制氢活性中心作用.

表 1 复合催化剂光催化分解甲醇水溶液制氢的
反应活化能和活性

Tab.1 Activation energy and reaction rate for the different catalysts during photoreaction of methanol with MWNT-TiO₂:Ni composite catalysts

Catalysts	Activation energy/ (kJ · mol ⁻¹)	Rate of H ₂ production/ (mmol · h ⁻¹)*	Quantum yield $\Phi/\%$ *
1 st -MWNT-TiO ₂ :Ni	23.0	1.6	3.7
2 nd -MWNT-TiO ₂ :Ni	18.7	2.1	4.8
3 rd -MWNT-TiO ₂ :Ni	15.3	1.9	4.2

注: * 反应温度为 30 ℃.

3 结 论

制备了具有较好光催化活性的新型 MWNT-TiO₂:Ni 复合催化剂,利用热重-差热分析、SEM 和 Raman 对其进行表征,并考察其紫外光催化分解甲醇水溶液制氢的活性,得出以下结论:

- 1) MWNTs 通过“氢溢流”效应,促进光生电子从 TiO₂ 向 MWNTs 转移,能降低光生电子-空穴对的快速复合,同时 MWNTs 生长还有利于提高复合光催化剂对光的吸收能力.
- 2) 经过 2 次生长的 MWNT-TiO₂:Ni 复合催化剂(其 MWNTs 的含量为 4.4%)活性最高,紫外光催化活性达到 2.1 mmol/h,光量子效率为 4.8%.

参考文献:

[1] Cui W Q,Xu C H,Zhang S D,et al. Hydrogen evolution by photocatalysis of methanol vapor over Ti-beta[J]. J Photochem Photobiol A,2005,175:89-93.

[2] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature,1972,238:37-38.

[3] Maeda K, Teramura K, Takata T, et al. Overall water splitting on (Ga_{1-x} Zn_x)(N_{1-x} O_x) solid solution photocatalyst: relationship between physical properties and photocatalytic activity [J]. J Phys Chem B,2005,109:20504-20510.

[4] Wunschiers R. Light dependent production of hydrogen gas by green algae-the future energy carrier in the Classroom? [J]. J Biol Educ,2000,34:214-217.

[5] Wunschiers R,Lindblad P. Hydrogen in education-a biological approach [J]. Int J Hydrogen Energ, 2002, 27: 1131-1140.

[6] Bowker M,James D,Stone P,et al. Catalysis at the metal-support interface;exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO₂ [J]. J Catal,2003,217:427-433.

[7] Wang X C,Yu J C,Hou Y D,et al. Three-dimensionally ordered mesoporous molecular sieve films as solid superacid photocatalysts[J]. Adv Mater,2005,17:99-102.

[8] Choi W Y, Termin A,Hoffmann M R. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics [J]. J Phys Chem,1994,98:13669-13679.

[9] Ou Y, Lin J, Fang S, et al. MWNT-TiO₂: Ni composite catalyst:a new class of catalyst for photocatalytic H₂ evolution from water under visible light illumination [J]. Chem Phys Lett,2006,429:199-203.

[10] Wang W,Serp P,Kalck P,et al. Photocatalytic degrada-

- tion of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method[J]. Appl Catal B, 2005, 56: 305-312.
- [11] Yu Y, Yu J C, Yu J G, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 by using carbon nanotubes[J]. Appl Catal A, 2005, 289: 186-196.
- [12] Chen C M, Dai Y M, Huang J G, et al. Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method[J]. Carbon, 2006, 44: 1808-1820.
- [13] Lueking A, Yang R T. Hydrogen spillover from a metal oxide catalyst onto carbon nanotubes-implications for hydrogen storage[J]. J Catal, 2002, 206: 165-168.

Photocatalytic Production of H_2 from Aqueous Methanol Solution over a Novel MWNT- TiO_2 :Ni Composite Catalyst

OU Yan^{1*}, LIN Jing-dong^{2*}, LIAO Dai-wei²

(1. Fareast Testing & Technology Services Co., Ltd., Quanzhou 362000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotube, TiO_2 and Ni (MWNT- TiO_2 :Ni) composite catalysts were prepared by a modified chemical vapor deposition. The nanoscaled composite materials with different MWNT contents were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The photoactivity was evaluated by photocatalytic production of H_2 from aqueous methanol solution. The presence of MWNTs greatly increases the production of H_2 . An optimum MWNT content was found for 4.4% by the twice-growth MWNTs and corresponding quantum yield was 4.8%. In addition, the mechanisms of photocatalytic reaction are proposed that the “hydrogen spillover” effect of MWNTs and subsequent reduction activation energy are dominant; whereas the enhancement of photoabsorption capability and the suppression of recombination of e^-/h^+ pairs by MWNTs should also be considered.

Key words: MWNTs; TiO_2 ; composite catalyst; methanol; photocatalytic production of H_2