

文章编号: 1001-3555(2008)02-0177-05

不同压力下光热催化分解水制氢行为研究

李秋叶^{1,2}, 杜全超¹, 吕功煊^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 河南大学 特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475000)

关键词: 光热催化; 水分解; 制氢; 压力; 吸附

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

随着世界能源消耗总量的急剧增加和随之带来的环境污染问题的日趋严重, 开发清洁的可再生能源已迫在眉睫. 氢作为一种清洁的能源载体, 使用后的产物仅为水, 不会造成二次污染. 将水转变为氢也是最好的太阳能的化学储存方式之一^[1-6].

利用太阳能将水分解为氢可有如下的几种方式: 利用太阳能直接热分解水制氢、或先将太阳能转变为电而后电解水或光电分解水制氢、或利用催化剂在光照条件下将水催化分解为氢和其它产物(催化剂可以是传统意义上的无机催化剂, 也可以是生物酶、细胞等生物催化剂)^[6]. 在无催化剂的情况下, 水的直接热分解需要较高的温度, 如 2 500 K. 在有催化剂的条件下, 反应温度稍有下降. 如在 ZnO/Zn 催化剂存在时, 水还原为氢的反应温度降低至 1 200 K, 氧化水放氧的温度可降至 1 600 ~ 1 800 K^[6-8]. 为了降低太阳能直接热分解水制氢的温度, Charvin 发展了一种热化学循环制氢方法^[7], 用 Fe₂O₃/Fe₃O₄ 体系在碱(NaOH, KOH)中通过三步太阳能热化学循环方法制氢, 化学转化效率达到了 75%. 但是在循环过程中 Fe₃O₄ 仍需要在 1600 K 还原^[7]. 尽管如此, 热化学循环仍面临着产生污染、腐蚀和毒害的危险^[9].

太阳能光伏发电而后电解水制氢近年来发展迅速, 高效单晶硅太阳能电池的光电转换效率已接近 25%, 多晶硅太阳能电池的光电转换效率已超过 20%^[10], 按照现在电解水的效率可达到 70% ~ 90% 来计算^[6], 若不考虑电池的光致衰减和各系统在连接运行中的损耗, 目前太阳能电解水的能量效

率最高能达到 17% ~ 22.5%. 在特殊构造的反应器和反应条件下, 效率还有可能提高^[11].

从 20 世纪 60 年代开始, 光催化分解水制氢的方法发展也极为迅速. 四十年来, 人们从紫外光催化剂入手, 逐步发展到高效稳定的可见光催化剂, 并对氧化物^[12-21]、氮化物^[22]、硫化物^[23, 24]、氮氧化物^[25-27]、硫氧化物^[28]等催化剂进行了大量系统的研究. 对于大多数固液相光催化分解水反应, 很多因素都制约着反应效率提高, 如体系的 pH 值^[29-31]、催化剂的组成和结晶度^[32, 33]、助催化剂的种类和负载量^[34]、以及电子给体的种类和浓度^[35, 36]等, 但循环光催化分解水的效率仍然很低, 只有在加入电子给体或电子受体之后, 反应才能稳定进行, 量子效率才比较高.

最近, Ritterskamp 等发现温度对可见光下光催化分解水制氢反应的活性也有一定的影响^[37]. 为深入研究在光催化反应中温度和压力的影响, 我们选择了 TiSi₂, Pt/TiO₂, Ga₂O_{3-x}N_x 和 TiO_{2-x}N_x 等几种代表性的光催化剂, 在没有电子给体的条件下, 考察了温度和压力对循环光催化反应的影响, 发现系统压力对催化活性有很大的影响, 而温度对反应影响很小. 高压更有利于水分解为氢的反应, 伴随着氢的产生, 催化剂自身发生部分氧化.

1 实验部分

1.1 实验试剂与性能表征

我们共使用了 4 种光催化剂: TiSi₂ (black, ca. 325 mesh, Alfa); Pt/TiO₂ 是采用原位光还原的方法

收稿日期: 2008-03-21; 修回日期: 2008-04-01.

基金项目: 973 资助项目 (No. 2003CB214500 和 2007CB613305).

作者简介: 李秋叶, 女, 生于 1980 年, 博士生.

1) 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn; Tel/Fax: 0931-4968178.

制备^[29-31, 38], Pt 的负载量为 1%; $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ 是将 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 在氨气气氛中 1123 K 焙烧 15 h 制备得到的; $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 是将 TiO_2 在氨气中 873 K 焙烧 4 h 制备得到。

催化剂的紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 在 U-3010 型紫外-可见光谱仪上测定, 以 BaSO_4 作为参比。日本 Rigaku D/max—RB 型 X 射线衍射仪, 工作电压 50 kV, 工作电流 80 mA, 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 在 Cu K α 辐射条件下记录催化剂的 X 射线衍射图谱 (XRD)。XPS 用来表征催化剂表面的化学组成, 在 VG ESCALAB-210 上进行, 用 Mg K α 射线 ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 为激发源, 催化剂样品经研磨、压片后进行测试, 结果用 C 1s 的结合能 285 eV 来定标。

1.2 催化活性的评价

光催化反应是在一个容积为 118 mL 的带有平面窗口的石英反应瓶中进行, 瓶口用硅橡胶密封, 有效的光照面积大约为 6 cm^2 。将 100 mg 催化剂加入反应瓶中, 注入 1 mL 的去离子水。开始光照反应前通氨气 40 min, 以驱除反应瓶中的空气。光源为 300 W 的碘钨灯, 经辐照计测定光强为 $878.2 \mu\text{mol}/\text{s m}^{-2}$ 。光催化活性是通过检测反应产生氢气的量来评价的。气相反应产物氢气用 GC8800 气相色谱分析, 检测器为 TCD, 载气为氩气, 分离柱为 5A 分子筛柱, 用外标法定量。每隔一定的时间从反应瓶上的硅胶垫处抽取 0.5 mL 气体注入气相色谱进行检测。产氢的量子效率通过公式 (1) 进行计算^[31, 39]。

$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2 (\text{mole of hydrogen evolved})}{(\text{mole of incident photon})} \quad (1)$$

2 结果与讨论

图 1 为 4 种催化剂的紫外-可见漫反射光谱, 从图中可以看出 TiSi_2 在紫外光区、可见光区都有较好的吸收性能, 因此它可以利用全部的太阳光谱。Pt/ TiO_2 , $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 均有一个吸收带边, 分别在 420, 552, 436 nm 处。根据 Kubelka-Munk 原理^[40] 计算出它们的禁带宽度分别为 2.95, 2.25, 2.84 eV, 它们均有一定的可见光吸收能力, 因此可以参与可见光催化反应。

图 2 显示了不同压力下四种催化剂的光热催化分解水产氢行为。从图中可以看出, 对于 TiSi_2 和 Pt/ TiO_2 光催化剂来说, 随着系统压力的增大, 光催化产氢速率不断增加; 而对于 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$

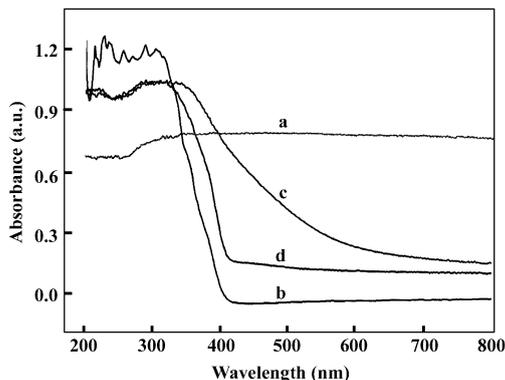


图 1 紫外可见漫反射光谱

Fig. 1 UV-vis DRS spectra of TiSi_2 (a), Pt/ TiO_2 (b), $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ (c) and $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (d)

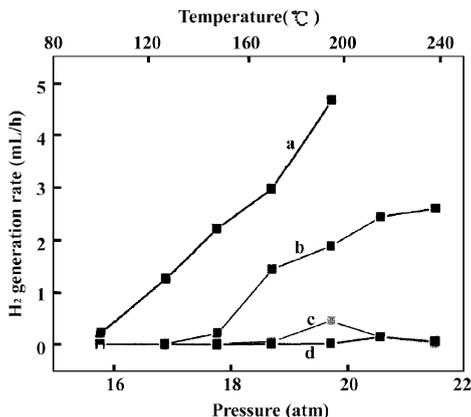
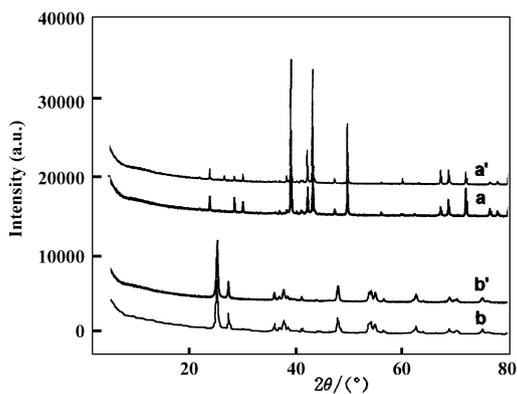


图 2 系统压力对光热催化分解水产氢速率的影响
Fig. 2 Effect of reaction pressure on the photocatalytic

H_2 generation rate, TiSi_2 (a), Pt/ TiO_2 (b), $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ (c) and $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (d)

而言, 光催化产氢活性则是先升高而后又逐渐消失, 产生这一现象的原因可能与催化剂本身的性质有关。图 3 为 TiSi_2 和 Pt/ TiO_2 反应前后的 X 射线衍射谱图, 对比反应前后的曲线, 我们可以看出催化剂的晶型结构没有发生任何改变, 这说明 TiSi_2 和 Pt/ TiO_2 催化剂的化学性能比较稳定。而对于氮化物来说, 催化剂容易被氧化致使稳定性较差, 氮原子很容易从催化剂的晶格中逸出。我们使用的 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 两种氮氧化物催化剂, 反应前它们均为淡黄色, 但是在反应一段时间之后颜色逐渐变浅, 最后变成白色, 这说明它们的化学组成发生了一定的变化。我们对这两种氮氧化物进行了 XPS 分析, 结果列于表 1 中。从表格中的数据对比, 我们可以看到催化剂 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ 中氮原子的百分比

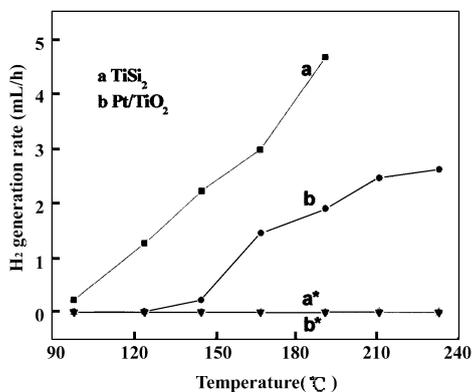
图3 反应前后 TiSi_2 和 Pt/TiO_2 的 X 射线衍射图谱比较Fig. 3 The XRD pattern of TiSi_2 (a) and Pt/TiO_2

(b) before reaction;

a' and b' represent the catalysts after reaction

表1 反应前后 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的原子百分比比较Table 1 The XPS data of $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ and $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ before and after reaction

	Peak	[AT]% (before reaction)	[AT]% (after reaction)
$\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$	O1s	28.013	32.989
	N1s	5.416	2.489
	Cl1s	48.357	47.399
	Ga3d	18.214	17.122
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	O1s	50.464	52.095
	N1s	1.076	0.854
	Cl1s	19.388	17.890
	Ti2p3	29.071	29.162

图4 高压和常压下 TiSi_2 和 Pt/TiO_2 光热催化分解水产氢速率的比较Fig. 4 Comparison of the photocatalytic hydrogen generation rate of TiSi_2 (a) and Pt/TiO_2 (b) under high pressure and standard atmosphere pressure (a' and b')影响很小. 在 190 °C 时, TiSi_2 和 Pt/TiO_2 在高压下的

从反应前的 5.416% 降到了 2.469% ; 催化剂 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 中氮原子的百分比从反应前的 1.076% 降到了 0.854% . 催化剂晶格中的 N 原子不断逸出导致化学性能发生改变, 这可能是它们活性降低的主要原因.

针对化学稳定性较好的 TiSi_2 和 Pt/TiO_2 光催化剂, 我们考察了它们在标准大气压和高压下光热催化分解水制氢活性的差异, 结果列于图 4 中. 从图中可以看出, 在常压下, TiSi_2 和 Pt/TiO_2 催化剂几乎没有任何的光热催化分解水产氢的活性. 随着反应温度的提高, 活性未显著增加, 而在高压下它们则具有很高的光催化产氢速率. 这说明压力对于该光热催化分解水反应是一个必要的因素, 它对反应速率的快慢有很大的影响, 而温度对光催化反应的

光催化分解水产氢的速率分别为 4.48 和 1.90 mL/h. 根据公式(1), 我们计算了它们的产氢表观量子效率分别为 22.01 和 12.32%, 这一值比我们以前报道的染料敏化的新型光催化产氢液固相体系的量子效率^[29-31, 34, 35]高出很多.

压力为什么对该光热催化分解水体系的活性有这么大的影响呢? 对于该光热催化分解水蒸气体系而言, 水分子在催化剂表面的吸附是必要条件, 而压力增加对水分子的化学吸附是有利的^[41], 因此它会促进分解水产氢反应的进行. 在我们对气体产物的分析过程中, 仅仅检测到氢气的存在, 没有观察到氧气生成. 为了解释这一现象, 我们对 TiSi_2 和 Pt/TiO_2 催化剂反应前后的样品进行了 XPS 分析, 结果列于表 2 中. 从表格的数据对比中, 我们不难发现这两种催化剂中的氧含量都有稍微增大的趋势. TiSi_2 和 Pt/TiO_2 中氧原子的百分比分别从

表 2 反应前后 TiSi₂和 Pt/TiO₂的原子百分比比较Table 2 The XPS data of TiSi₂ and Pt/TiO₂ before and after reaction

	Peak	[AT]% (before reaction)	[AT]% (after reaction)
TiSi ₂	O1s	57.891	58.864
	C1s	48.357	47.399
	Ti2p3	8.354	8.788
	Si2p	20.377	20.248
Pt/TiO ₂	O1s	49.852	54.203
	C1s	32.613	30.902
	Ti2p3	17.501	14.867
	Pt4f7	0.034	0.028

57.891%, 49.852% 增大到 58.864%, 54.203%.

至于氧气是否进入了催化剂的晶格并导致催化剂失效,我们将在后续的工作中研究.

3 结 论

我们研究了一类新型的光热催化分解水制氢反应,发现系统压力对光催化分解水产氢的速率有重要的影响.对 TiSi₂和 Pt/TiO₂光催化剂而言,在常压下几乎没有氢气生成.而在高压下,可见光催化分解水产氢的速率可分别达到 4.48 和 1.90 mL/h,表观量子效率可分别达到 22.01% 和 12.32%.由于水分解前提是水分子在催化剂的表面吸附,而压力可能促进了水分子的化学解离吸附,因此高压有利于光热催化分解水产氢反应.而对于催化剂 Ga₂O_{3-x}N_x和 TiO_{2-x}N_x,由于催化剂本身化学性质不稳定,致使在反应一段时间后催化剂失活.

参考文献:

- [1] Li Qiu-ye(李秋叶), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 590 ~ 598
- [2] Zhuge Fu-yu(诸葛福瑜), Jin Zhi-liang(靳志良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 223 ~ 228
- [3] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 239 ~ 244
- [4] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 362 ~ 364
- [5] Yin Zhong-huan(尹忠环), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qin(彭绍琴), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 155 ~ 161
- [6] Ding Fu-chen(丁福臣), Yi Yu-feng(易玉峰). *Technology of hydrogen preparation and storage (制氢储氢技术)* [M], Beijing (北京): Chemical Industry Press. (化学工业出版社), 2006
- [7] Charvin P, Abanades S, Lemort F, Flamant G. *Energy & Fuels* [J], 2007, **21**: 2 919 ~ 2 928
- [8] Kaneko H, Miura T, Fuse A, *et al. Energy & Fuels* [J], 2007, **21**: 2 287 ~ 2 293
- [9] Mao Zong-qiang(毛宗强). *Solar Energy* [J], 2007, **2**: 20 ~ 22
- [10] Wang Chang-gui(王长贵). *Solar Energy* [J], 2008, **1**: 14 ~ 18
- [11] Park H, Vecitis C D, Choi W, *et al. J. Phys. Chem. C* [J], 2008, **112**: 885 ~ 889
- [12] Liu Yin(柳 荫), Kong Ling-li(孔令丽), Zhong Shun-he(钟顺和). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 545 ~ 549
- [13] Liu Zi-li(刘自力), Liu Hong-mei(刘红梅). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 550 ~ 555
- [14] Zhang Jian-hong(张建宏), Guo Nan(郭 楠), Xi Hai-ling(习海玲). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 585 ~ 589
- [15] Zheng Xiu-jun(郑秀君), Li Jin-zhou(李锦州), Li Gang(李 刚), Zheng Xiao-yan(郑晓燕). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2008, **22**: 65 ~ 69
- [16] Peng Shao-hong(彭少红), Zhong Li(钟 理). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 245 ~ 248
- [17] Li Xia(李 霞), Zhaorigetu(照日格图), Garidi(嘎日迪), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 82 ~ 84
- [18] Wu Ying(吴 纓), Chen Hong(陈 红), Fan Chong-zheng(范崇政). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 144 ~ 148
- [19] Guan Chen(管 臣), Xi Hai-ling(习海玲), Zhao Jin-cai(赵进才). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**: 162 ~ 167
- [20] Tabata S, Nishida H, Masaki Y, *et al. Catal. Lett.*

- [J], 1995, **34**: 245 ~ 249
- [21] Domen K, Kudo A, Onishi T. *J. Catal.* [J], 1986, **102**: 92 ~ 98
- [22] Sato J, Saito N, Yamada Y, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 4 150 ~ 4 151
- [23] Ho W, Yu J, Lin J, *et al.* *Langmuir* [J], 2004, **20**: 5 865 ~ 5 869
- [24] Dimitrijevic N M, Li S, Gr tzel M. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1984, **106**: 6 565 ~ 6 569
- [25] Kasahara A, Nukumizu K, Hitoki G, *et al.* *J. Phys. Chem. A* [J], 2002, **106**: 6 750 ~ 6 753
- [26] Maeda K, Shimodaira Y, Lee B, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 18 264 ~ 18 270
- [27] Chun W J, Ishikawa A, Fujisawa H, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 1 798 ~ 1 803
- [28] Ishikawa A, Takata T, Kondo J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 13 547 ~ 13 553
- [29] Li Q, Lu G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **266**: 75 ~ 79
- [30] Li Q, Chen L, Lu G. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 11 494 ~ 11 499
- [31] Li Q, Jin Z, Peng Z, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 8 237 ~ 8 241
- [32] Maeda K, Domen K. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 7 851 ~ 7 861
- [33] Zou Z, Ye J, Sayama K, Arakawa H. *Nature* [J], 2001, **414**: 625 ~ 627
- [34] Jin Z, Zhang X, Lu G, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **259**: 275 ~ 280
- [35] Jin Z, Zhang X, Li Y, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2007, **8**: 1 267 ~ 1 273
- [36] Abe R, Sayama K, Arakawa H. *Chem. Phys. Lett.* [J], 2003, **379**: 230 ~ 235
- [37] Ritterskamp P, Kuklya A, W stkamp M, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2007, **46**: 7 770 ~ 7 774
- [38] Li F, Li X. *Chemosphere*[J], 2002, **48**: 1 103 ~ 1 111
- [39] Jing D, Guo L. *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**: 11 139 ~ 11 145
- [40] Kim Y II, Atherton S J, Brigham E S, *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1993, **97**: 11 802 ~ 11 810
- [41] Minot C. *Surf. Sci.* [J], 2004, **562**: 237 ~ 246

Investigation of Photothermal-catalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting under Different Pressure

LI Qiu-ye^{1,2}, DU Quan-chao¹, LU Gong-xuan^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Key Lab for Special Functional Materials, Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: A new type of photothermal-catalytic water splitting reaction was conducted on a series of photocatalysts (TiS_2 , Pt/TiO_2 , $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) under visible light irradiation, and the results showed that the pressure had a large effect on the photocatalytic activity of hydrogen evolution. There was almost no hydrogen production under standard atmosphere pressure, while the highest apparent quantum yield of hydrogen production for TiSi_2 and Pt/TiO_2 could achieve 22.01 and 12.32% under high pressure. The high pressure may be advantageous for the dissociation chemical adsorption of water molecules on the photocatalysts.

Key words: Photothermal-catalysis; Water splitting; Hydrogen evolution; Pressure; Adsorption