

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

钴掺杂二氧化钛的光催化制氢性能

闫石¹ 黄勤栋¹ 林敬东^{1,2,*} 袁友珠^{1,2,3} 廖代伟^{1,2,3}

(¹厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005; ²醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005; ³固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用聚合络合法(PCM)制备出钴掺杂二氧化钛(Co/TiO₂)光催化剂. 以热重-差示扫描量热同步热分析(TGA-DSC), 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱, X射线粉末衍射(XRD), 氮气吸附-脱附, 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS), X射线光电子能谱(XPS)等手段对材料进行了表征. 采用光催化制氢作为探针反应, 以氢气的产量评价材料的光催化性能. 结果表明: 采用聚合络合法制备的样品主体成分为锐钛矿晶型的二氧化钛, 钴元素呈高度分散, 钴的掺杂能够明显提升二氧化钛光催化材料的光催化制氢活性, 当钴钛物质的量之比为0.3%时, 催化剂具有最佳的光催化制氢活性, 达到2499 μmol, 是同等条件下制备的无掺杂二氧化钛的近六倍. 还对钴离子掺杂增强机理进行了探讨.

关键词: 钴掺杂; 二氧化钛; 聚合络合法; 光催化; 制氢

中图分类号: O643; O644

Photocatalytic Activity of Cobalt Doped Titania for H₂ Evolution

YAN Shi¹ HUANG Qin-Dong¹ LIN Jing-Dong^{1,2,*} YUAN You-Zhu^{1,2,3} LIAO Dai-Wei^{1,2,3}

(¹Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ²National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ³State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Cobalt-doped titania (Co/TiO₂) photocatalysts were synthesized by the polymerized complex method (PCM). The materials were characterized by thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC), Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity of the samples was evaluated by hydrogen evolution. The results show that anatase type titania exists in the materials and cobalt is evenly dispersed. The activity of the cobalt doped titania was found to be superior to that of pure titania. The maximum activity obtained at 0.3% Co/Ti molar ratio was nearly 6 times as high as that of pure titania. The amount of hydrogen produced was up to 2499 μmol. The doping mechanism of cobalt is discussed.

Key Words: Cobalt-doped; Titania; Polymerized complex method; Photocatalysis; H₂ evolution

1 引言

化石能源的过量开采与应用, 不仅使不可再生能源日益枯竭, 还带来了严重的环境问题与社会问

题. 在这种背景下, 寻找绿色替代能源的需求越来越迫切.¹ 光催化制氢是太阳能有效利用领域的热点.²⁻⁵ 自Fujishima与Honda⁶首次发现光催化分解水

Received: April 1, 2011; Revised: June 24, 2011; Published on Web: July 26, 2011.

*Corresponding author. Email: jdlin@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2183045.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2011CBA00508).

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2011CBA00508)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

现象以来, 二氧化钛因其无毒、稳定、廉价、易得等无可比拟的优势, 成为研究最广泛, 最具潜在应用价值的光催化材料.⁷ 目前的研究焦点集中于提高光响应范围及光利用效率, 掺杂改性是一种常用并能在较大程度上提高其光催化性能的方法.^{4,5,8,9}

氮、^{10,11} 硫、¹² 铁¹³ 等金属与非金属的掺杂可以有效提高二氧化钛的光响应值与催化活性. 钴离子具有捕获光生载流子的作用,⁸ 且绝大多数钴的化合物都有鲜艳的颜色, 具有比较宽的光响应范围. 但迄今为止, 未见将钴元素的掺杂应用于光催化制氢的报道. 本文采用 PCM¹⁴ 制备钴元素高度分散的掺杂二氧化钛. 结果表明, 钴的掺杂能够明显改善材料的吸光性能并提高其光催化制氢反应活性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

钛酸丁脂为化学纯(金坛市试剂厂), 无水乙醇、硝酸钴、柠檬酸、乙二醇、甲醇、溴化钾、硫酸钡均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司), 超纯水自制(电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 空气纯度 $\geq 99.999\%$ (林德气体(厦门)有限公司), 氮气、氩气纯度均 $\geq 99.999\%$ (福州新航工业气体有限公司).

采用美国 Thermo 公司 NICOLET 6700 型红外光谱仪(DTGS 检测器, 分辨率为 4 cm^{-1} , 1% (w) 溴化钾压片)进行样品的傅里叶变换红外光谱表征. 采用美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪(空气气氛, 流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)进行样品的热重-差示扫描量热同步热分析表征. 采用荷兰帕纳科公司 X'Pert Pro X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 40 kV , 40 mA , 步长 0.0167°)进行样品的 X 射线粉末衍射表征. 采用美国麦克仪器公司 ASAP 2020 型全自动吸附仪(77 K 下氮气静态吸附)进行样品的氮气吸附-脱附表征. 采用美国瓦里安公司 Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计(以硫酸钡为标准参比)进行样品的紫外-可见漫反射光谱表征. 采用美国 Physical Electronics 公司 Quantum 2000 Scanning Esca Microprobe($\text{Al K}\alpha$, 1486.6 eV 为激发源, 真空度 $< 6.6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 步长 0.125 eV , 谱图以 $\text{C } 1s$ 结合能 284.6 eV 校正)进行样品的 X 射线光电子能谱表征.

2.2 样品的制备

以钛酸丁脂为钛源, 硝酸钴为钴源, 通过 PCM 合成出钴掺杂二氧化钛. 将无水乙醇、钛酸丁脂、硝

酸钴、柠檬酸和乙二醇以物质的量之比为 $50:1:x:10:40$ 加入反应容器, 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 硅油浴下搅拌 1 h 混合均匀后, 升温至 $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 剧烈搅拌下反应 5 h , 随着反应的进行, 反应体系变得非常粘稠. 将粘稠状酯化物转入马弗炉中, 升温至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预灼烧 3 h , 得黑色海绵状前驱体化合物. 将其研细后再次置于马弗炉内, 升温至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 h 即得终产物. 研细过筛, 取小于 200 目的样品作为目标催化材料, 进行光催化活性的评价与各种表征. 以钴的掺杂量即钴钛物质的量之比 x 命名催化材料, 如钴钛物质的量之比为 0.003 , 则材料命名为 $0.3\% \text{-Co/TiO}_2$.

2.3 光催化制氢活性

反应器为石英材质内照式光化学反应器¹⁵(北京中教金源科技有限公司), 光源为 GY-250 型单端 250 W 高压汞灯(北京天脉恒辉光源电器有限公司), 流动式在线分析检测系统(氮气做内标吹扫气). 固定使用 1.0 g 催化剂, 500.0 mL 超纯水和 10.0 mL 甲醇, 磁子搅拌分散均匀作为反应体系, 反应温度控制在 $(35 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.

使用上海海欣色谱仪器有限公司 GC-950 型气相色谱仪(载气为氩气, 5A 分子筛填充柱, 热导池检测器)分析产物成分及含量. 样品的光催化制氢活性以前 6 h 生成氢气总物质的量(μmol)表示.

3 结果与讨论

3.1 样品的表征

3.1.1 样品的热重-差示扫描量热同步热分析表征

图 1 是前驱体化合物的热重-差示扫描量热同步热分析表征图谱. 从图 1 可以看出, 前驱体化合物中的有机成分在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 前即灼烧完全, 对应于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近的一个大放热峰. $550\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,

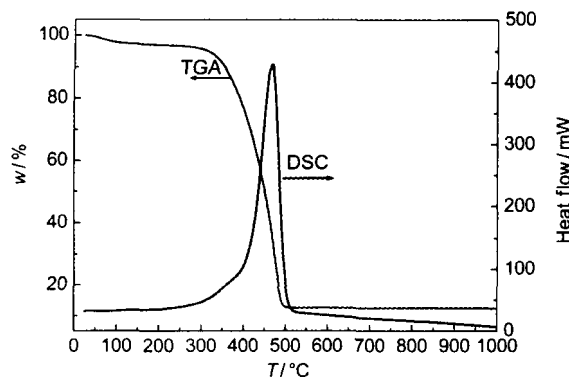


图 1 前驱体化合物的热重-差示扫描量热同步热分析表征图谱

Fig.1 TGA-DSC patterns of precursor

样品重量基本稳定,也没有明显的吸放热过程.由于洁净的表面与完整的晶型对光催化活性至关重要,⁴我们最终选取650 °C作为灼烧温度,灼烧时间定为2 h.

3.1.2 样品的傅里叶变换红外光谱表征

图2是前驱体化合物经650 °C灼烧2 h前后的傅里叶变换红外光谱表征图谱.从图2可以看出,灼烧后,对应于有机基团的振动峰都已消失.说明在650 °C灼烧2 h的条件下,可以有效清除材料中的有机成分.

3.1.3 样品氮气吸附-脱附表征

图3是0.3%-Co/TiO₂样品的氮气吸附-脱附表征图谱.从图3可以看出,0.3%-Co/TiO₂样品在 p/p_0 为0.6-1.0范围内吸附-脱附滞后环明显,表明材料具有介孔结构.从孔径分布图(插图)可以看出,孔径在18 nm左右的孔所占比例较高. BET方程计算所得催化剂比表面积为40.9 m²·g⁻¹.

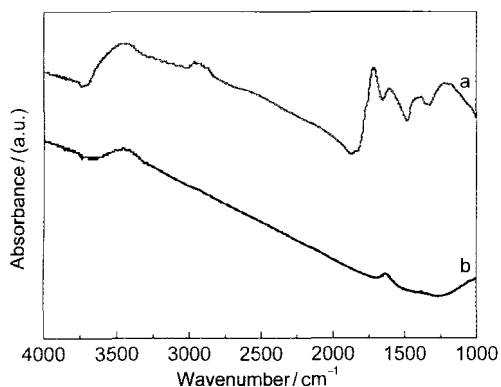


图2 前驱体化合物的傅里叶变换红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of precursors
(a) before calcined; (b) after calcined

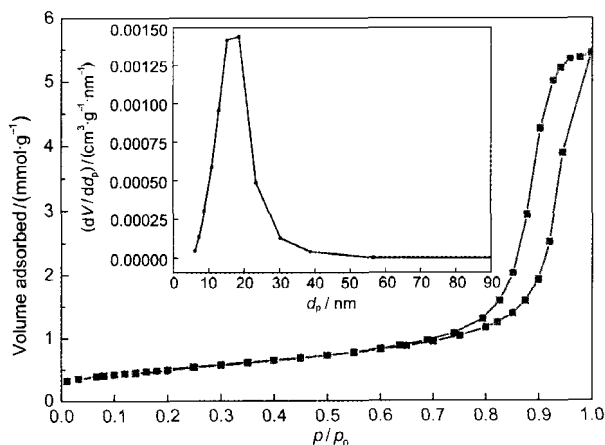


图3 0.3%-Co/TiO₂样品的氮气吸附-脱附等温曲线与孔径分布图(插图)
Fig.3 Nitrogen sorption isotherms and pore size distribution curve (inset) of 0.3%-Co/TiO₂

3.1.4 样品的X射线粉末衍射表征

图4是TiO₂, 0.3%-Co/TiO₂, 1.0%-Co/TiO₂样品的X射线粉末衍射表征图谱.从图4可以看出,所有的样品都显现出尖锐明显的锐钛矿晶型二氧化钛的特征峰,表明产物的主体成分为锐钛矿晶型的二氧化钛,且结晶完整,纯度较高.此外,即使在1.0%-Co/TiO₂样品的XRD谱图中,仍然没有出现任何含钴化合物的衍射峰,说明钴元素分散高度均匀.¹⁶

3.1.5 样品的X射线光电子能谱表征

图5是0.3%-Co/TiO₂, 1.0%-Co/TiO₂样品的X射线光电子能谱表征图谱.从图5可以看出,在0.3%-Co/TiO₂样品的X射线光电子能谱表征图谱中,几乎找不到归属于钴标准值2P_{3/2} 780.0 eV与2P_{1/2} 795.5 eV^{17,18}的能谱信号.即使在1.0%-Co/TiO₂样品的X射线光电子能谱表征图谱中,钴元素的信号也十分微弱.这说明样品中的钴元素高度分散.

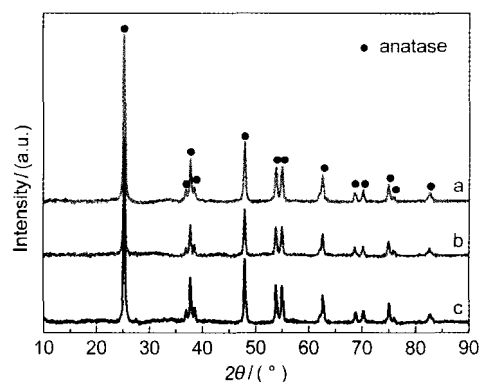


图4 TiO₂ (a), 0.3%-Co/TiO₂ (b), 1.0%-Co/TiO₂ (c)样品的X射线粉末衍射图
Fig.4 XRD patterns of TiO₂ (a), 0.3%-Co/TiO₂ (b), 1.0%-Co/TiO₂ (c)

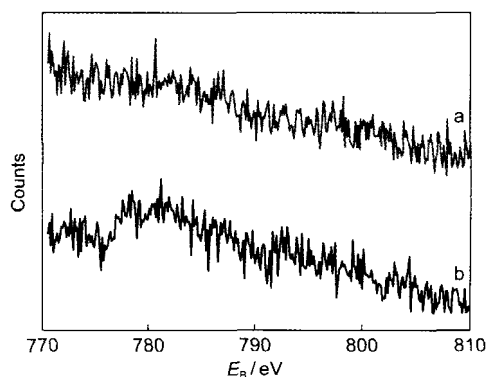


图5 0.3%-Co/TiO₂ (a), 1.0%-Co/TiO₂ (b)样品的X射线光电子能谱图
Fig.5 XPS patterns of 0.3%-Co/TiO₂ (a), 1.0%-Co/TiO₂ (b)

3.1.6 样品的紫外-可见漫反射光谱表征

图6是TiO₂、0.3%-Co/TiO₂、1.0%-Co/TiO₂样品的紫外-可见漫反射光谱表征图谱. 从图6可以看出, 钴的掺杂对二氧化钛的本征吸收产生了影响. 与无掺杂二氧化钛相比, 掺杂钴离子后, 材料的初始吸收边向长波方向发生了不同程度的偏移, 并在610 nm左右有一个较宽的新吸收带形成, 且钴掺杂量越大初始吸收边红移越明显, 光吸收强度也越大.

3.2 样品的光催化制氢活性

图7是不同样品的光催化制氢活性. 从图7可以看出, 所有钴掺杂二氧化钛的反应活性均高于无掺杂二氧化钛. 其中, 0.3%-Co/TiO₂样品的反应活性明显高于其它样品, 产氢量高达2499 μmol, 是同等条件下制备的无掺杂二氧化钛(429 μmol)的近六倍.

根据紫外-可见漫反射光谱的表征结果, 随着掺

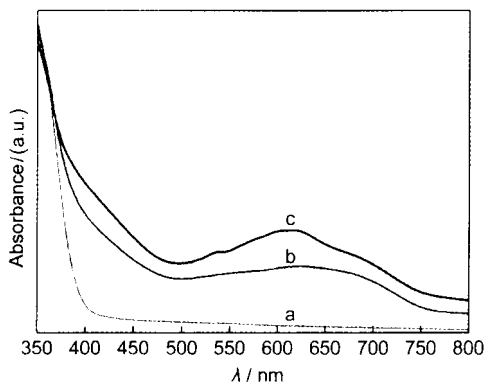


图6 TiO₂ (a), 0.3%-Co/TiO₂ (b), 1.0%-Co/TiO₂ (c)样品的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.6 UV-Vis DRS spectra of TiO₂ (a), 0.3%-Co/TiO₂ (b), 1.0%-Co/TiO₂ (c)

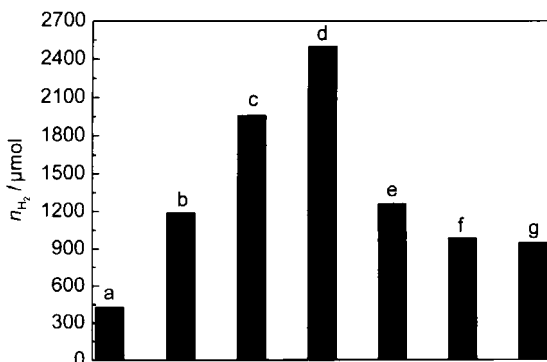


图7 不同样品的光催化制氢活性

Fig.7 Photocatalytic activities of different samples

(a) TiO₂, (b) 0.1%-Co/TiO₂, (c) 0.2%-Co/TiO₂, (d) 0.3%-Co/TiO₂, (e) 0.4%-Co/TiO₂, (f) 0.7%-Co/TiO₂, (g) 1.0%-Co/TiO₂

杂浓度的增大, 初始吸收边红移量越明显, 光吸收强度也越大, 以及可见光区610 nm左右新吸收带的形成, 均有利于提高光催化材料的光利用率. 这一现象与钴的掺杂量达到0.3%之前, 样品的反应活性随着钴掺杂量的增加而逐渐上升的活性评价结果相一致, 这说明材料吸光性能的改善对提高光催化制氢活性十分重要.⁹

根据文献报道^{4,8,19-23}与已经掌握的实验事实, 我们推测钴离子的掺杂增强机理如下:



上述各式中, e_{cb} 表示导带光生电子, h_{vb} 表示价带光生空穴, Red表示电子给体, 例如还原性物质甲醇等.

如式(1)–(4)所示, 当钴的掺杂量比较小时, 钴离子作为光生空穴的捕获阱, 有效抑制光生电子与光生空穴的复合, 有利于光生电子被质子捕获发生还原反应, 从而提高了光催化制氢活性; 当钴的掺杂量增大至一定量后, 体系中的钴离子浓度也会相应变大, 光生电子来不及与质子反应, 便被捕获了光生空穴的高价钴离子再次捕获, 如式(5)所示, 其结果相当于光生电子与光生空穴的直接复合, 因此光催化反应活性下降, 从图7中可以看出, 当掺杂量超过0.3%之后, 样品的反应活性随着钴掺杂量的增加而下降.

4 结论

(1) 聚合络合法所得钴掺杂二氧化钛催化材料中, 钴元素高度分散均匀.

(2) 钴的掺杂大大提高了二氧化钛催化材料的光催化制氢反应活性, 钴的掺杂量为0.3% (w)时最佳.

(3) 钴的掺杂能够有效改善二氧化钛光催化材料的吸光性能, 样品的初始吸收边发生红移, 光吸收带边明显拓宽, 吸光强度增大并在可见光区形成新的吸收带, 有利于提高材料的光利用效率.

(4) 对钴离子作为光生空穴捕获阱的掺杂增强机理进行了探讨.

References

- (1) Lewis, N.; Nocera, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *113*, 15729.
- (2) Fox, M.; Dulay, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
- (3) Kamat, P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834.
- (4) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
- (5) Osterloh, F. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 35.
- (6) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (7) Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- (8) Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 401.
- (9) Liang, W. P.; Yang, J. L.; Chen, Y. J.; Li, C. *Physical Chemistry in the New Century*; Science Press: Beijing, 2004; pp 148–153. [梁文平, 杨俊林, 陈拥军, 李 灿. 新世纪的物理化学. 北京: 科学出版社, 2004: 148–153.]
- (10) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- (11) Yu, Z. Y.; Zhang, W.; Ma, M.; Cui, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 35. [余志勇, 张 维, 马 明, 崔晓莉. 物理化学学报, **2009**, *25*, 35.]
- (12) Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 454.
- (13) Jing, D. W.; Guo, L. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 2363.
- (14) Kakihana, M.; Yoshimura, M. B. *Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1427.
- (15) Lin, H. Y.; Chang, Y. S. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 8463.
- (16) Hu, C. C.; Teng, H. *J. Catal.* **2010**, *272*, 1.
- (17) Wu, Y. Q.; Lu, G. X.; Li, S. B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*, 309. [吴玉琪, 吕功焯, 李树本. 无机化学学报, **2005**, *21*, 309.]
- (18) Bascha, A.; Alberingb, J. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3290.
- (19) Dvoranova, D.; Brezova, V.; Mazur, M.; Malati, M. *Appl. Catal. B -Environ.* **2002**, *37*, 91.
- (20) Wu, S. X.; Ma, Z.; Qin, Y. N.; Qi, X. Z.; Liang, Z. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, *20*, 138. [吴树新, 马 智, 秦永宁, 齐晓周, 梁珍成. 物理化学学报, **2004**, *20*, 138.]
- (21) Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffmann, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669.
- (22) Soria, J.; Conesa, J.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Sclafani, A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 274.
- (23) Gratzel, M.; Howe, R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2566.