

改性 TiO₂ 光催化水解制氢的研究进展

路彦丽 王梦幻 张汀兰 张文丽 曾雄丰*

(华北理工大学材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山 063210)

摘 要 利用改性的 TiO₂ 光催化水解是一个有效的制氢途径。概述了 TiO₂ 光催化水解制氢的机理, 并系统介绍了对 TiO₂ 进行改性的方法: 贵金属表面沉积、离子掺杂、半导体复合、光敏化及其他改性手段。在此基础上对目前研究遇到的问题进行了总结, 并对未来 TiO₂ 在光催化水解制氢方面的发展进行了展望。

关键词 TiO₂ 改性, 光催化, 制氢

Development of modified TiO₂ photocatalytic water-splitting for hydrogen production

Lu Yanli Wang Menghuan Zhang Tinglan Zhang Wenli Zeng Xiongfeng

(College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology,
Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, Tangshan 063210)

Abstract It is an effective way to produce hydrogen using the modified TiO₂ by photocatalytic hydrolysis method. The mechanism of TiO₂ photocatalytic water-splitting for hydrogen production and several modification methods of TiO₂, such as: metal surface deposition, ion doping, compound semiconductor, light and so on were briefly showed. Finally, the prospect and challenge of photocatalyst for hydrogen evolution were discussed.

Key words modified TiO₂, photocatalysis, hydrogen production

随着环境问题不断加重, 构建环境友好、清洁无污染的高效能源体系已成为世界各国的焦点。随着石油、煤炭等能源的大量使用, 有限的能源储备量也在快速减少。开发和利用清洁可再生能源已成为当前的首要任务。氢能以其无污染、燃烧值高和可再生等优点逐渐受到科学家们的关注。目前工业上的制氢原料主要是甲烷, 该反应需要昂贵的催化剂、能耗大且产生大量的 CO₂ 气体。因此找到一种环保有效的产氢途径已成为当今制氢行业的发展趋势。

自 1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda 等^[1]首次发现将 TiO₂ 作为电极可以实现在紫外光下使水分解的现象以来, 这种以半导体材料为催化剂的光催化技术逐渐受到人们的重视。TiO₂ 以其成本低廉、稳定性高和无毒等诸多优势而成为理想的半导体材料, 但是由于它的禁带宽度较大、光生电子-空穴易复合及可见光响应程度低等因素的影响使得其光催化水解制氢的速率较低, 因此通过对 TiO₂

改性来提高光催化光解水制氢的途径引起了科学家的关注。笔者围绕近几年来对 TiO₂ 的改性方法: 贵金属表面沉积、离子掺杂、半导体复合、光敏化及其他改性手段进行了介绍, 并对目前的研究成果及遇到的问题进行了综述, 最后就未来的发展前景进行了分析。

1 光催化水解制氢原理

在标准状态下 1mol 水分解为 H₂ 和 O₂ 的反应所需能量为 237kJ(1.23eV), 因此要使该反应发生, 光催化剂的禁带宽度应大于 1.23eV。同时, 半导体的导带电子电势要比氢的还原电势更负, 而价带空穴的电势要比氧的氧化电势更正^[2]。综合以上两点, TiO₂ (禁带宽度为 3.2eV) 在理论上具备光催化分解水的能力。当光子能量以大于 TiO₂ 禁带宽度作用时, TiO₂ 中的电子被激发到导带, 同时在价带留下一个带正电的空穴。导带的电子和价带的空穴可以在很短时间内在 TiO₂ 内部或表面复合, 以光

基金项目: 河北省自然科学基金钢铁联合基金(E2015209278); 唐山市科技计划项目(14130227B)

作者简介: 路彦丽(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为陶瓷。

联系人: 曾雄丰(1983-), 男, 讲师, 主要从事纳米功能材料的制备、陶瓷及相关材料的开发与应用理论研究。

或热的形式将能量释放掉。而没有复合的电子-空穴对中导带的电子将 H⁺ 还原成 H₂, 价带的空穴则将 O²⁻ 氧化成 O₂。

但是由于电子-空穴的复合率较高及太阳能的利用率较低等问题,使得光催化效率受到一定限制^[3-4],研究人员发现通过改性可以在很大程度上提高光催化产氢量。下面就一些改性方法的原理及成果进行阐述。

2 TiO₂ 催化剂的改性

2.1 贵金属表面沉积

当贵金属在 TiO₂ 表面作用时,可有效提高 TiO₂ 的光催化水解制氢性能。其机理是:当贵金属在 TiO₂ 表面沉积时,由于 TiO₂ 的费米能级比贵金属的高,电子会从 TiO₂ 转移到贵金属表面。从而使贵金属表面富集了大量的负电荷,半导体 TiO₂ 表面表现出过量的正电荷,导致肖特基势垒的产生,从而抑制光生电子-空穴的复合,提高了 TiO₂ 的光催化性能。

贵金属表面沉积的方法与技术不同,光催化性能提高的程度也不一样。采用浸渍和光还原的方法制备出的 Pt-TiO₂ 是研究最早最成熟的光催化剂。之后,Mizukoshi 等^[5]通过超声化学法制备了贵金属(Pt、Au 和 Pd)负载的 TiO₂,其催化性能明显优于浸渍法所制备的产品;2014 年,Su 等^[6]通过研究 Ag-TiO₂ 纳米结合静电纺丝技术发现经过溶剂热过程掺杂 Ag 之后,TiO₂ 的光催化性能有所提高,对光的响应时间延长,该方法是对光催化水解制氢的又一次推动。

2.2 离子掺杂改性

2.2.1 金属离子掺杂

金属离子掺杂改性的原理是:在 TiO₂ 制备过程中加入金属离子,使得 TiO₂ 的禁带宽度减小从而拓展 TiO₂ 的光响应范围;同时,金属离子的掺杂占据了 TiO₂ 晶格中 Ti⁴⁺ 的格点位置,抑制了光生载流子的复合,提高了 TiO₂ 光催化水解制氢的能力。

金属离子掺杂的种类主要有:Fe、Cu、Ni、Cr、Co、Mn、Zn、Sn、V、W 及稀土离子等,其中对 Fe 的研究较为全面。Wang 等^[7]研究了 Mn、Co 和 Fe 等不同种类过渡金属掺杂 TiO₂ 对提高降解水效率的影响。结果表明:Fe-TiO₂ 纳米棒样品的出现不仅显著提高了响应光区域,而且延长了电子-空穴复合的时间,是提高光催化活性的有效途径。刘桢等^[8]

采用溶胶-凝胶法制备出 Fe-TiO₂ 复合材料,结果表明该复合材料可抑制锐钛矿 TiO₂ 向金红石矿 TiO₂ 的转变,从而提高光催化效率。此外,其他离子的掺杂也在不同程度上提高了 TiO₂ 的光催化性能。吴道新等^[9]通过超声低温水解的方法合成了 W 掺杂的金红石型 TiO₂ 光催化剂。结果表明:当掺杂 W 的含量为 2%(wt,质量分数)时,可见光照射下的析氢速度比改性前提高了 65.7%。Yao 等^[10]通过在 TiO₂ 中掺杂 Ni 来制备薄膜结构的 Ni-TiO₂,并以其作为催化剂进行电解氧化对 H₂ 的制备,考察 Ni 掺杂 TiO₂ 对薄膜结构、成分和光学吸收性能的影响,研究发现当 TiO₂ 膜催化剂掺杂 10g/L Ni 时,具有最高的光催化还原活性。

2.2.2 非金属离子掺杂

非金属离子对 TiO₂ 的掺杂机理目前有两种解释:(1)利用非金属元素外层 S、P 轨道和催化剂的能带作用使得 TiO₂ 的价带上移,从而使得 TiO₂ 光谱响应范围得以扩展;(2)非金属元素的掺杂引入了氧缺位或者氧缺位被掺杂元素代替,使得 TiO₂ 的禁带宽度变窄拓宽了光吸收范围。

早在 2001 年,Asahi 等^[11]就通过态密度(DOSS)计算分析了在锐钛矿 TiO₂ 中掺杂 C、N、F、P 和 S 等非金属离子,结果表明 N 掺杂是最有效的。之后非金属离子的掺杂逐渐引起了科学家们的关注。2013 年,Chaudhari 等^[12]制备了金盏花结构的 N-TiO₂,由于具有很大的比表面积,光催化活性得到极大的增强。

2.2.3 共掺杂

随着离子掺杂技术的不断发展,研究者们发现某些掺杂离子常常成为光生电子-空穴对的复合中心而影响了产氢效率。通过共掺杂可以充分发挥各离子的优势,进一步提高 TiO₂ 光催化水解制氢的反应速率。

共掺杂分为三类:金属-金属掺杂、金属-非金属掺杂及非金属-非金属掺杂。Niishiro 等^[13]分别研究了紫外光下 Ni-Ta-SrTiO₃、Ni-SrTiO₃ 及 SrTiO₃ 的产氢效率,发现在可见光照射下 SrTiO₃ 并没有产氢能力,Ni-Ta-SrTiO₃ 的产氢效率要明显优于 Ni-SrTiO₃。这可能与 Ni、Ta 的加入抑制了电子-空穴复合中心的形成有关。Sun 等^[14]研究了 Ce/N 共掺杂改性 TiO₂ 复合材料,且其产氢速率达到 120μmol/h,是未掺杂 TiO₂ 的 20 倍之多。

2.3 半导体复合

TiO₂ 与半导体进行复合,是通过在 TiO₂ 中加

入禁带宽度不同的半导体,从而提高载流子迁移率减少光生电子对的复合,达到提高 TiO_2 光催化性能的目的。2008 年, Sun 等^[15]通过连续化学沉积的方法制备了 CdS/TiO_2 纳米管阵列,并对其光电催化活性进行了研究。研究表明, CdS/TiO_2 纳米管的光电流由原来的 $0.22\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到了 $7.82\text{mA}/\text{cm}^2$, 电池的转化效率也提升到了 4.15% 。之后, Lee 等^[16]又对 CdS/CdSe 的 TiO_2 电极进行了研究,并成功将其应用于光电化学池光解水制氢中。此外, Li 等^[17]通过水热法制备了 $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{TiO}_2$ 异质结纳米复合物,有效加速了催化剂表面电子空穴的分离,从而使复合物在可见光下的产氢效率得到显著提高,是单纯 AgIn_5S_8 催化剂的 7.7 倍。

2.4 光敏化

作用在 TiO_2 表面的染料在光激发下产生光生电子,这些电子传递到 TiO_2 的导带将氢离子还原成氢气,染料分子通过电子供体上转移而来的电子还原染料分子而再生,因此将光敏染料等化合物结合在 TiO_2 光催化剂表面可以相对扩大其激发波长范围,从而增加其光催化还原反应的效率。

自 20 世纪 60 年代 Tributsch 阐述了染料吸附在半导体上可产生电流的机理以来,光敏化改性才开始得以被关注。兰州化物所通过杂多兰对 Pt/TiO_2 的敏化实验证明:具有 Keingg 结构的杂多兰阴离子敏化 Pt/TiO_2 时,可见光析氢效率显著提高^[18]。之后,人们发现金属卟啉配合物作为光敏化剂具有很好的应用前景。钮金芬等^[19]以锌卟啉为敏化剂通过溶剂热法原位合成了锌卟啉敏化 TiO_2 的复合光催化剂,通过分析表明复合光催化剂对可见光的吸收有所增强。

2.5 其他改性方法

除了上述所介绍的一些传统改性方法以外,还有一些其他的 TiO_2 改性措施。

通过控制 TiO_2 的晶面取向来提高 TiO_2 的光催化性能。 TiO_2 的(001)、(101)面分别被认为是氧化位点和还原位点,2013 年, Roy 等^[20]在无氟条件下利用二乙醇胺(DEA)作为封端剂及表面控制剂制备出了具有不同比例(101)及(001)晶面的锐钛矿相 TiO_2 。从而加速了电子-空穴对的分离,提高了 TiO_2 的光催化活性。

Z-scheme 体系是 Bard^[21]受自然界光合作用多电子转移机制的启发于 1979 年提出的,是通过电子传递物将两个禁带宽度较窄的催化剂结合起来。在可见光作用下,一个催化剂的导带电子与另一催化

剂的价带空穴结合或者分别与加入的电子传递物(氧化还原剂)反应。其中一个催化剂的价带空穴氧化水产生 O_2 ,另一个催化剂导带电子还原水产生 H_2 , Z-scheme 体系降低了对催化剂能带结构及激发催化剂所需光能的要求,能更有效地利用可见光。同时 Z-scheme 结构抑制了电子-空穴对的复合,具有较高的光催化效率^[22]。2011 年, Yun 等^[23]建立了 $\text{CdS}-\text{Au}-\text{TiO}_{1.98}\text{C}_{0.04}$ 全固态三组分 Z-scheme 体系。在光照大于 420nm 时, $\text{TiO}_{1.98}\text{C}_{0.04}$ 中的光生空穴参与氧化反应产生氧气, CdS 的导带电子参与还原水反应产生氢气。电子沿着 $\text{TiO}_2-\text{Au}-\text{CdS}$ 的次序定向转移,从而提高了载流子的分离效率及光催化性能。

3 展望

氢能作为一种优质的能源深受到人们的青睐,因此光催化技术在水解制氢方面的应用也会不断发展。随着各种改性方法及理论研究的深化, TiO_2 的光催化性能会进一步地提高。但是对于目前的研究现状,多数改性手段只是在实验水平上,还不能真正地用到工业生产制氢方面;同时,一些改性手段还存在弊端:掺杂改性中常常会引进电子空穴复合中心影响光催化活性、一些改性设备比较复杂,难以推广。因此,改性的进一步完善与创新还很有必要。随着科技的发展和研究的进一步深入,光催化剂目前存在的一系列缺点将会逐渐被克服,光催化产氢效率将不断提高。相信在未来光催化产氢技术将会发生质的飞跃。

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] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6503.
- [3] 高谦, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 39-52.
- [4] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 253-278.
- [5] Mizukoshi Y, Makise Y, Shuto T, et al. Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO_2 by the sonochemical method: photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol[J]. Ultrason Sonochem, 2007,

