

超薄碳涂层 TiO₂ 纳米棒的制备 及光解水制氢性能研究

刘 立 杨玉蓉* 邱 敏 张秀平 牟艳男 白 玉

(黑河学院理学院, 黑河 164300)

摘 要 采用有机复合技术和热处理技术制备了超薄碳涂层 TiO₂ 纳米棒。通过 X 射线衍射仪、激光拉曼光谱仪、高分辨率透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪和光解水制氢系统研究了不同层数的碳包覆一维 TiO₂ 纳米棒的结构和光解水制氢性能。通过对碳层数的有效调控,实现 TiO₂/C 纳米棒的光催化效率和光吸收效率的最佳结合,获得高效的光解水制氢效率。结果表明:经过碳涂层后,TiO₂ 纳米棒光吸收能力增强,最大吸收边由紫外光区红移至可见光区。其中,用 2 层碳修饰的 TiO₂ 纳米棒的光生载流子的分离和传输效率最高,其光解水制氢速率达 1896 μmol/(h·g),并且能够保持稳定的光催化活性,经过 20h 的循环反应,TiO₂ 纳米棒的产氢速率保持不变。

关键词 TiO₂ 纳米棒,碳层,光生载流子,光解水制氢

Preparation of ultrathin carbon-coated TiO₂ nanorods and the photocatalytic water splitting H₂ production

Liu Li Yang Yurong Qiu Min Zhang Xiuping Mu Yannan Bai Yu

(Department of Science, Heihe University, Heihe 164300)

Abstract Ultrathin carbon coated TiO₂ nanorods were prepared by organic composite technology and heat treatment technique. The structure and the photocatalytic H₂ production performance of one-dimensional TiO₂ nanorods with different carbon layers were studied by X-ray diffractometer, laser Raman spectrometer, high-resolution transmission electron microscope, ultraviolet-visible spectrophotometer, fluorescence spectrometer and photocatalytic water splitting systems for H₂ production. Through the effective regulation of the number of carbon layers, the optimal combination of photocatalytic efficiency and light absorption efficiency of the TiO₂/C nanorods was achieved, and efficient photocatalytic H₂ production efficiency was obtained. The result shown that the light absorption of the TiO₂ nanorods was enhanced after coated with carbon layers, and the maximum absorption edge shifted from the ultraviolet region to the visible region. The separation and transport efficiency of photo-generated carriers in the two-layer carbon-modified TiO₂ nanorods was the highest in all samples, the corresponding H₂ production rate was up to 1896 μmol/(h·g). And it can maintained stable photocatalytic activity. After a 20h cycle reaction, the H₂ production rate of the nanorods remained unchanged.

Key words TiO₂ nanorod, carbon layer, photo-generated carrier, photocatalytic water splitting for H₂

作为一种 n 型半导体光催化剂, TiO₂ 因具有安全无毒、成本低、化学稳定性好、氧化能力强等优点,被广泛应用于环境净化、产氢、CO₂ 还原、有机合成、太阳能电池等领域^[1]。TiO₂ 的带隙宽,只能吸收太阳光中的紫外光,并且光生载流子复合快、量子效率低,因此严重影响了光解水制氢的效率^[2-4]。为解决这些问题,研究人员采用多种方法,如非金属离

子掺杂、金属离子掺杂、共掺杂、贵金属沉积、构建异质结等^[5-8]对 TiO₂ 进行改性,以此来提高 TiO₂ 的光催化活性。其中,碳修饰的 TiO₂ 纳米材料,如 TiO₂ 复合活性炭、TiO₂ 复合碳纳米管、TiO₂ 复合石墨烯得到广泛研究。由于碳材料具有优异的导电性,光生载流子在 TiO₂/C 纳米材料中的分离和传输速率加快,使材料的光催化活性显著提高^[9-14]。

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2017058)

作者简介: 刘立(1963-),男,硕士,主要研究方向为光解水制氢。

联系人: 杨玉蓉(1979-),女,工学博士,副教授,研究方向为光电催化纳米材料的制备及应用。

然而,这些碳材料本身存在一定的厚度,在一定程度上增加了光生载流子从催化剂内部传输到表面的距离,影响了载流子的传输效率,材料的量子效率和太阳能转换效率仍然较低。采用单层石墨烯修饰 TiO₂,虽然可以提高 TiO₂ 的光解水制氢效率,但成本很高,并不能在实际生产中广泛应用。超薄的碳层成本低廉、稳定性好,用超薄碳修饰 TiO₂ 能促使光激发的载流子有效地分离,然后迁移到 TiO₂ 纳米棒的表面,并使 TiO₂ 的光吸收从紫外光区红移至可见光区,从而显著提高材料的光催化活性。

本研究采用有机复合技术及热处理技术制备了用不同层数碳包覆的核壳结构的一维 TiO₂/C 纳米棒。通过对碳层数的有效调控,实现 TiO₂/C 纳米棒的光催化效率和光吸收效率的最佳结合,提高了材料的稳定性,得到高效的光解水制氢效率。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

P25 纳米粉末、NaOH、HCl、苯酚、乙醇、蒸馏水。

X 射线衍射仪(XRD,Regaku D/max III A 型),日本 Rigaku 公司;高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM,PHILIPS-CM-20-FEG 型),荷兰 Philips 公司;激光拉曼光谱仪(PE Raman Station 400 型),美国 PerkinElmer 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2450 型),日本 Shimadzu 公司;荧光光谱仪(Fluorolog3-221 型),法国 Jobin Yvon 公司;光解水制氢系统,北京中教金源科技有限公司。

1.2 TiO₂ 纳米棒的制备

通过简单的水热反应制备 TiO₂ 纳米棒,具体步骤为:将 0.4g P25 纳米粉末与 25mL 浓度 10mol/L 的 NaOH 溶液置于聚四氟乙烯内衬的高压釜中,于 180℃ 反应 40h,然后将反应物浸在 0.1mol/L 的 HCl 溶液中反应 2h,通过离子交换除去反应物中的 Na⁺ 离子,所得白色粉末于 400℃ 煅烧 2h。

1.3 TiO₂/C 纳米棒的制备

根据文献[15]采用真空浸渍方法制备了超薄碳层包覆的 TiO₂/C 纳米棒。将一定量(0.4g、0.6g、0.8g)质量分数为 98% 的苯酚溶解在 100mL 蒸馏水中,然后将 1g TiO₂ 纳米棒加入到溶液中搅拌 4h,在搅拌过程中不断地通入氮气,以除去水中的氧气。过滤收集反应物,分别用水和乙醇洗涤反应物,在氩气氛围中将反应物于 700℃ 碳化,保温 2h,

升温速率为 10℃/min。将碳层数不同的 TiO₂/C 纳米棒分别记作 TiO₂/C-1、TiO₂/C-2、TiO₂/C-3。

1.4 测试与表征

采用 X 射线衍射仪分析 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的微观结构。测试条件为:CuKα(波长 λ = 0.15418nm)辐射,管电压 40kV,工作电流 150mA,Ni 滤波,扫描范围 10~70°,扫描速度 10(°)/min,步长 0.02°。使用高分辨率透射电子显微镜表征样品的微观形貌。采用紫外-可见分光光度计测试样品的光吸收性能,波长范围为 200~800nm。采用荧光光谱仪测试样品的光致发光(PL)谱图。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的 XRD 谱图。由图可以看出,碳层数不同的 TiO₂/C 纳米棒样品的衍射峰出现在衍射角 2θ = 25.28°、37.80°、48.05°、53.89°、55.06°、62.69°、68.76°,与标准谱图库中锐钛矿型 TiO₂(JCPDS No. 21-1272)结构一致,分别对应于 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)晶面。衍射峰均呈尖锐状,表明样品具有很高的结晶度。与 TiO₂ 纳米棒的 XRD 谱图相比,TiO₂/C 纳米棒样品的衍射峰没有明显变化。此外,在 TiO₂/C 纳米棒样品的 XRD 谱图中,没有发现碳的衍射峰。原因是负载在 TiO₂ 纳米棒外表面的碳纳米层非常薄,碳的含量很低。

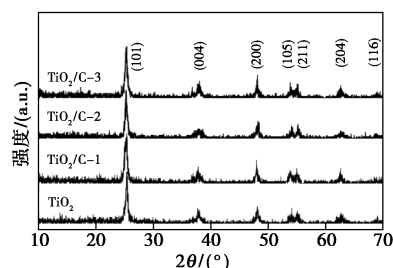


图1 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的 XRD 谱图

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的拉曼谱图。由图可以看出:143cm⁻¹ 处为 O—Ti—O 的弯曲振动峰;391cm⁻¹ 处为以 O—Ti—O 对称弯曲为主、反对称伸缩为辅的振动峰;513cm⁻¹ 处为以 O—Ti—O 反对称弯曲为主,对称伸缩振动为辅的振动峰;634cm⁻¹ 处为 O—Ti—O 对称伸缩引起的振动峰。上述位置出现的特征峰均对应于锐钛矿型 TiO₂ 的拉曼振动峰^[16]。在 TiO₂/C-1、TiO₂/

C-2、TiO₂/C-3 的拉曼谱图中,位于 1345cm⁻¹ 和 1558cm⁻¹ 处的峰分别是碳的 D 峰和 G 峰,表明碳层已成功负载到 TiO₂ 纳米棒的表面^[17]。随着包覆在 TiO₂ 纳米棒表面的碳层数量的增加,可以明显观察到 TiO₂/C 纳米棒样品的 D 峰和 G 峰峰强度逐渐升高。此外,从 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)来看,TiO₂/C-1 的 I_D/I_G 为 1.12,比 TiO₂/C-2 和 TiO₂/C-3 的 I_D/I_G (0.98, 0.92) 都大。 I_D/I_G 越高,表明在 TiO₂ 纳米棒表面碳层的石墨结构更加无序。

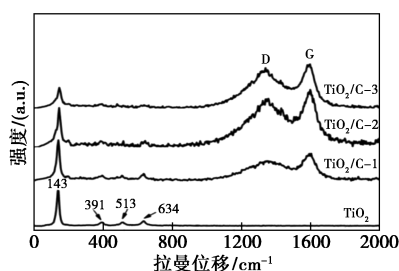


图 2 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的拉曼谱图

2.3 HRTEM 分析

图 3 为 TiO₂/C 纳米棒样品的 HRTEM 图。由图可知:TiO₂/C 纳米棒直径约为 15nm,TiO₂/C-1、TiO₂/C-2、TiO₂/C-3 分别是单层碳、2 层碳和 3 层碳包覆的核壳结构的一维 TiO₂ 纳米棒。图 3(a) 中的插图是 TiO₂/C-1 的选区电子衍射图,清晰的衍射环表明 TiO₂/C 纳米棒样品为多晶化合物。图 3(b) 为 TiO₂/C-1 纳米棒样品的局部放大图,从图可以看出,样品的晶面间距为 0.351nm,对应于锐钛矿型 TiO₂ 的(101)晶面。

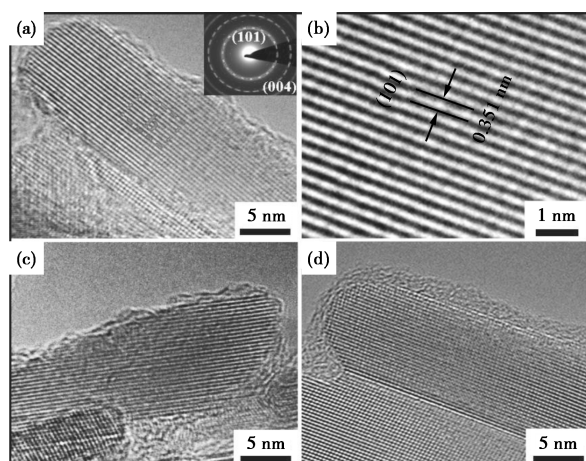


图 3 TiO₂/C 纳米棒样品的 HRTEM 图

[(a) TiO₂/C-1; (b) TiO₂/C-1 的局部放大图;
(c) TiO₂/C-2; (d) TiO₂/C-3]

2.4 UV-Vis 测试

采用紫外-可见分光光度计测试 TiO₂ 纳米棒和

TiO₂/C 纳米棒的光吸收情况。图 4 为 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的 UV-Vis 谱图。由图看出,TiO₂ 纳米棒用单层碳包覆后,样品的最大吸收边发生了明显的红移,对紫外光和可见光的吸收明显增强。继续增加碳的层数,样品对紫外光和可见光吸收有所增强,但最大吸收边不再发生红移,说明用单层碳包覆后,TiO₂ 纳米棒的禁带宽度变窄,用双层碳包覆后,TiO₂ 纳米棒的禁带宽度不再变化,只是由于碳含量的增加使光吸收能力略微增强。

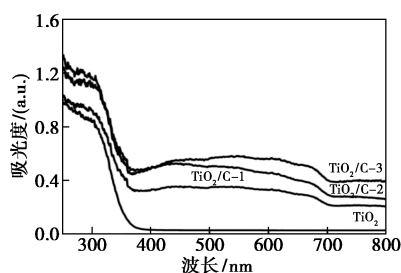


图 4 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的 UV-Vis 谱图

2.5 PL 测试

PL 谱图可以反映电荷在光催化剂中的分离和传输情况^[18-20]。图 5 为 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的 PL 谱图。由图可以看出,在所有的样品中,TiO₂ 纳米棒的峰值最高,说明纯净的 TiO₂ 光生电子-空穴的复合率最高。经过碳涂层后,样品的 PL 峰值下降,说明碳涂层有效地减少了激发的光生电子和空穴在 TiO₂ 纳米棒内的复合率。与其他样品相比,包覆 2 层碳的 TiO₂/C-2 纳米棒其 PL 谱表现出非常弱的信号,表明激发的电子和空穴在 TiO₂/C-2 纳米棒内的复合效率最低,实现了电子-空穴对的高效分离。继续增加碳的层数,样品 TiO₂/C-3 的 PL 峰值反而升高,说明适量的碳修饰能够提高光生载流子的分离和传输效率,过量的碳增加了光生载流子传输到催化剂表面的距离,导致载流子分离和传输效率降低。

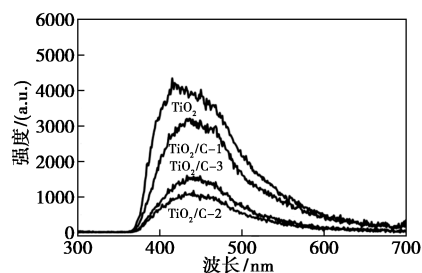


图 5 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的 PL 谱图

2.6 光解水制氢性能研究

在可见光照射下,对 TiO₂/C 纳米棒样品的光

解水制氢性能进行了测试。图6为在模拟太阳光照射下 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的光解水制氢速率。从图可以看出, TiO₂ 纳米棒的光解水制氢速率为 486 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 用超薄碳涂层后, TiO₂/C 纳米棒的光解水制氢速率得到显著提升, 其中包覆 2 层碳的 TiO₂/C-2 样品其光解水制氢速率高达 1896 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。这是由于用适量的碳修饰 TiO₂ 能够提高材料的光吸收和载流子传输效率, 该结果与 UV-Vis 测试和 PL 的分析结果完全一致。

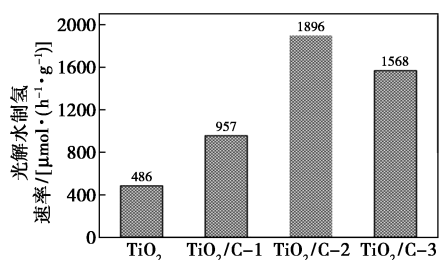


图6 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂/C 纳米棒样品的光解水制氢速率

图7为光解水制氢测试过程中连续循环4次(每次循环4h) TiO₂/C-2 纳米棒样品的产氢量。由图可知, TiO₂/C-2 纳米棒能够保持稳定的光催化活性, 经过 20h 的循环反应, TiO₂/C-2 纳米棒的光解水制氢速率保持不变。

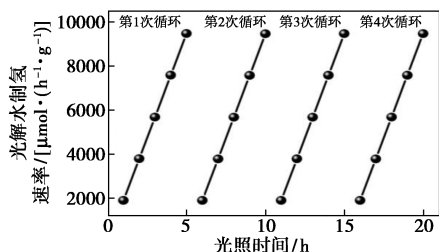


图7 TiO₂/C-2 纳米棒样品连续循环4次的产氢量

3 结论

(1) TiO₂ 纳米棒用超薄的碳层包覆后, TiO₂/C 纳米棒的最大吸收边发生了明显的红移, 对紫外光和可见光的吸收明显增强, 用 2 层碳修饰的 TiO₂ 纳米棒最大吸收边不再变化。

(2) 适量的碳修饰能够提高光生载流子的分离和传输效率, 过量的碳增加了光生载流子传输到催化剂表面的距离, 导致载流子分离和传输效率降低。

(3) TiO₂ 纳米棒的光解水制氢速率为 486 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 用超薄碳涂层后, TiO₂ 纳米棒的光解水制氢速率得到显著提升, 其中用 2 层碳包覆的 TiO₂ 纳米棒的光解水制氢速率高达 1896 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

参考文献

- [1] Zuo F, Bozhilov K, Dillon R J, et al. Active facets on titanium (III)-doped TiO₂: an effective strategy to improve the visible-light photocatalytic activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(25): 6327-6330.
- [2] Zhang A, Wang W, Chen J, et al. Epitaxial facet junctions on TiO₂ single crystals for efficient photocatalytic water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 1444-1448.
- [3] 曾杰生, 王瑞彬, 何蕾. TiO₂ 光催化剂改性的研究进程[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(3): 27-33.
- [4] Hainer A, Hodgins J, Sandre V, et al. Photocatalytic hydrogen generation using metal-decorated TiO₂: sacrificial donors vs true water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(3): 542-545.
- [5] Yuan Y J, Ye Z J, Lu H W, et al. Constructing anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets/layered MoS₂ two-dimensional nanojunctions for enhanced solar hydrogen generation[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 532-541.
- [6] Wang F, Shen T, Fu Z, et al. Enhanced photocatalytic water-splitting performance using Fe-doped hierarchical TiO₂ ball-flowers[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(3): 035702.
- [7] 孙慧, 赵东风, 李石. Ce 掺杂的有序大孔 TiO₂ 制备及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(7): 93-96.
- [8] Pan Z, Zheng Y, Guo F, et al. Decorating CoP and Pt nanoparticles on graphitic carbon nitride nanosheets to promote overall water splitting by conjugated polymers[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(1): 87-90.
- [9] Wang W, Xu D, Cheng B, et al. Hybrid carbon@TiO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 5020-5029.
- [10] Bhadra B N, Song J Y, Khan N A, et al. TiO₂-containing carbon derived from a metal-organic framework composite: a highly active catalyst for oxidative desulfurization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 31192-31202.
- [11] Pan X Y, Gao X, Chen X X, et al. Design synthesis of nitrogen-doped TiO₂@carbon nanosheets toward selective nitroaromatics reduction under mild conditions[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 6991-6998.
- [12] Tu R, Li L, Zhang S, et al. Carbon-modified mesoporous anatase/TiO₂ (B) whisker for enhanced activity in direct synthesis of hydrogen peroxide by palladium[J]. *Catalysts*, 2017, 7(6): 7060175.
- [13] Donar Y O, Bilge S, Sinağ A, et al. TiO₂/carbon materials derived from hydrothermal carbonization of waste biomass: a highly efficient, low-cost visible-light-driven photocatalyst[J]. *Chemcatchem*, 2018, 10(5): 1134-1139.
- [14] Wu Z, Dong F, Zhao W, et al. The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(23): 235701.

(下转第 79 页)