

多壁碳纳米管修饰的 CdS/TiO₂ 复合光催化材料的制备 及其光解水制氢特性

李浩鹏 张晓艳 崔晓莉*
(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 以 P25 TiO₂ (德国 Degussa 化学公司) 粉末为原料采用溶胶-凝胶法制备了含有不同 CdS 质量分数的复合光催化剂, 利用多壁碳纳米管(MWCNTs)对 CdS/TiO₂ 进行修饰, 制备了一系列不同 CdS 含量的 MWCNTs/CdS/TiO₂ 光催化材料。对所得的光催化剂进行了扫描电镜、低温氮吸附-脱附及光解水制氢活性的表征。研究了 MWCNTs 对 CdS/TiO₂ 催化体系光解水制氢活性的影响。结果表明, MWCNTs 的引入均使得光解水产氢量(14.0 μmol)增加, 与未加入 MWCNTs 的复合光化剂产氢量(11.6 μmol)相比, 平均产氢率增加了 18%, 最高可达 21%。

关键词: 溶胶-凝胶; TiO₂; 光催化; 产氢; CdS; MWCNTs

中图分类号: O164.41¹; O164.24²; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1935-04

Preparation and Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of MWCNTs Modified CdS/TiO₂ Composites

LI Hao-Peng ZHANG Xiao-Yan CUI Xiao-Li*
(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: The CdS/TiO₂ photocatalytic composites containing different amounts of CdS were fabricated using sol-gel method with P25 TiO₂ as the raw material. The obtained CdS/TiO₂ was further modified by multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). The as-synthesized MWCNTs/CdS/TiO₂ photocatalytic composites were characterized by scanning electron microscopy, low temperature nitrogen adsorption-desorption (BET surface area) and hydrogen evolution from water photo-splitting. The influence of MWCNTs on the photocatalytic hydrogen evolution performance for CdS/TiO₂ catalysts was investigated using Na₂S-Na₂SO₃ as a sacrificial electron donor under UV-Vis light irradiation. It is found that hydrogen production (14.0 μmol) from water photo-splitting can be enhanced by introducing MWCNTs into CdS/TiO₂ composites, in comparison to CdS/TiO₂ photocatalysts (11.6 μmol). The average hydrogen production rate can be improved by 18% and the highest rate improvement can be up to 21%.

Key words: sol-gel; TiO₂; photocatalyst; hydrogen evolution; CdS; MWCNTs

能源和环境危机是目前人类生存和发展面临的严峻挑战, 清洁的太阳能的利用成为当前研究的热点。利用太阳能光催化分解水制氢是最理想的途径之一, 关键的问题是光催化剂的制备。在众多光催化

剂中, TiO₂ 具有活性高、稳定性好、价格便宜、无毒害等优点, 在光催化制氢、光电转换、光催化降解污染物等方面有广阔的应用前景而受到重视^[1-8]。

研究表明, CdS 半导体复合方法制备的 CdS/

收稿日期: 2009-07-28。收修改稿日期: 2009-09-30。

国家高技术研究发展计划(863)(No.2006AA05Z121)、国家自然科学基金(No.20673028)、2006 年上海市浦江人才计划及上海市重点学科建设(No.B113)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiaolicui@fudan.edu.cn

第一作者: 李浩鹏, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 光催化材料。

TiO₂ 明显增强了在可见光范围内光催化性能^[9-14]。多壁碳纳米管(MWCNTs)有着独特的电子传输作用、良好的导电性和化学稳定性^[15,16],越来越多地用于光电转换材料和器件^[17]。本工作在制备 CdS/TiO₂ 复合光催化剂的基础上,用 MWCNTs 对 CdS/TiO₂ 进行了修饰,研究了 MWCNTs 对 CdS/TiO₂ 复合光催化剂体系的光解水制氢活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

P25(德国 Degussa 化学公司),CdCl₂·2.5H₂O(A.R., 国药集团化学试剂有限公司),六偏磷酸钠(C.P., 国药集团化学试剂有限公司),Na₂S·9H₂O(A.R., 上海凌峰化学试剂有限公司),Na₂SO₃(A.R., 上海青析化工科技有限公司),实验用水为去离子水。主要仪器有 Philips XL30 型扫描电子显微镜,氙灯(500 W, 北京畅拓科技有限公司)以及 GC7900 型气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司,TCD 检测器,5A 分子筛)。

1.2 CdS/TiO₂ 复合材料的制备

将 1.81 g P25 TiO₂ 粉末加入 100 mL 去离子水,搅拌 0.5 h 后形成均匀的胶体溶液。然后在磁力搅拌下,依次加入一定量的 0.5 mL·L⁻¹ 的 CdCl₂ 溶液、0.5 mol·L⁻¹ 的六偏磷酸钠溶液和 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂S 溶液,每次加入溶液后均搅拌 15 min 使之分散均匀,当生成淡黄色混合溶胶后再持续搅拌 30 min,然后在 120 ℃下脱水干燥 12 h,即得到 CdS/TiO₂ 复合催化剂粉体。控制所加入以上 3 种溶液的量,分别得到 1wt% CdS/TiO₂ 和 5wt% CdS/TiO₂。

1.3 MWCNTs/CdS/TiO₂ 催化剂的制备

与制备 CdS/TiO₂ 复合材料的步骤基本一致,不同之处是在加入六偏磷酸钠溶液后,再加入 0.0181 g MWCNTs。所得样品含 MWCNTs 1wt%,CdS 分别为 1wt%和 5wt%。

1.4 光催化产氢活性评价

光催化产氢实验在自制的石英反应瓶中进行。准确称取 0.05 g 催化剂放入 360 mL 石英瓶中,加入 200 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂S 和 0.04 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₃ 作为牺牲剂,实验所采用光源为 500 W 的氙灯,光辐射照度为 150 mW·cm⁻²。反应前,样品先超声 15 min,然后通 N₂ 吹扫 30 min 后开始光解水反应,在磁力搅拌下连续光照 2 h,每 20 min 采集 1 次气体样品,利用 GC7900 型气相色谱仪定量分析光

催化产氢量。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)表征

图 1 是 1wt% CdS/TiO₂ (A) 和 1wt% MWCNTs/1wt% CdS/TiO₂ (B) 的 SEM 图,从图 A 中可以看出样品表面一次颗粒分布不均匀,分散较差,形成的二次颗粒粒径大。相对于图 1A,图 1B 中样品表面一次颗粒分布比较均匀。大量纳米 TiO₂ 颗粒吸附包裹在 MWCNTs 表面,这种结构在一定程度上抑制了 TiO₂ 颗粒之间的团簇。同时有利于模拟太阳光在催化剂表面形成多次折射和反射,从而提高了对光的吸收率,增强了催化剂的催化效率。

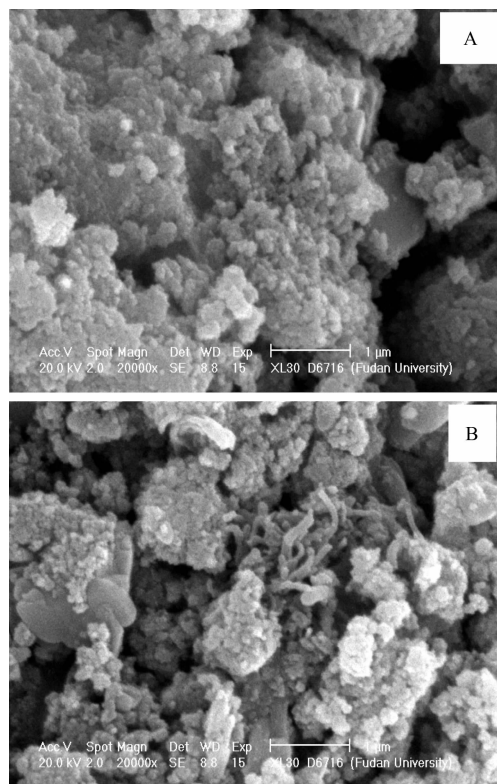


图 1 CdS/TiO₂(A)以及 MWCNTs/1wt% CdS/TiO₂ (B)样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of 1wt% CdS/TiO₂ composite (A) and 1wt% MWCNTs/1wt% CdS/TiO₂ composite (B)

2.2 光解水制氢实验结果

图 2 是 P25(a)、1wt% CdS/TiO₂ (b) 和 1wt% MWCNTs/1wt% CdS/TiO₂ (c) 的光解水过程的产氢量与光照时间的关系。从图中可以看出,随光照时间的增长,样品光催化分解水产氢量都逐渐增加,CdS 的加入使得对紫外-可见光的吸收和利用增强,从而增加了光解水制氢的效率。引入 1wt% 的 MWCNTs 后的产氢速

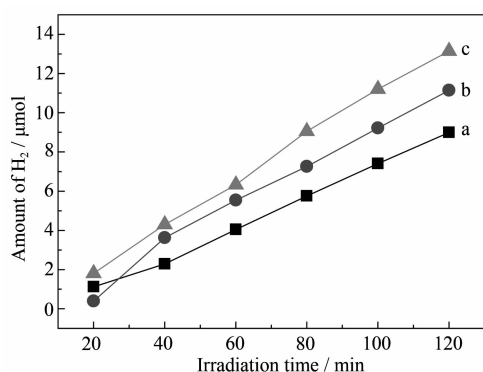
(a) P25 TiO₂; (b) 1wt% CdS/TiO₂; (c) 1wt% MWCNTs/1wt% CdS/TiO₂

图 2 CdS 含量为 1% 的样品在紫外-可见光照下的光催化分解水产氢曲线

Fig.2 Hydrogen production as a function of time over the 1wt% CdS-samples under UV-Vis light illumination

率($126.7 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)高于 1wt% CdS/TiO₂ 的产氢速率($111.0 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$),表明 MWCNTs 的引入使得复合催化剂对光的利用又进一步增强,光催化产氢速率提高了 18%。

图 3 是 CdS 的质量分数为 5% 时复合光催化剂的光解水过程的产氢量与光照时间的关系。从图 3 可以看出,复合催化剂的光催化产氢性能同样优于 P25。引入 1wt% 的 MWCNTs 后的产氢速率为 $139.8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,与 5wt% CdS/TiO₂ 的产氢速率($115.4 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)相比,光催化产氢速率提高了 21%。

MWCNTs 的引入使 CdS/TiO₂ 光催化剂体系的产氢速率得到了一定程度的提高,这可能是由于 MWCNTs 在催化剂体系中起到了电子传递介质的作用。MWCNTs 的存在加快了光生电子向表面的迁移,有效地抑制光生电子和空穴的复合^[18,19],从而提高了光催化制氢的效率。这与 Wang^[20]等通过掺杂碳纳米管降解亚甲基蓝的结果是相一致的。此外,CdS 的禁带宽度约为 2.4 eV,并且 CdS 的价带位置比 TiO₂ 价带高^[21],MWCNTs 能够将 CdS 吸收光后产生的光电子迅速传递到 TiO₂ 的导带上,提高了产氢效率。

2.3 催化剂稳定性测试

为了评价光催化剂的稳定性,在不更换牺牲剂

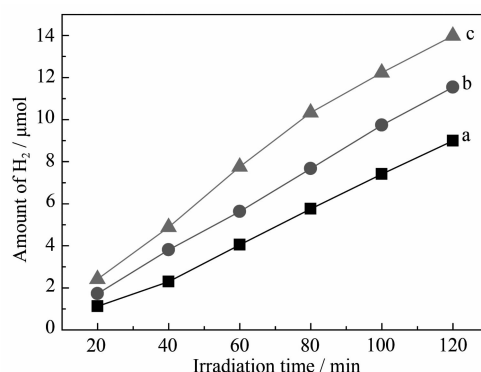
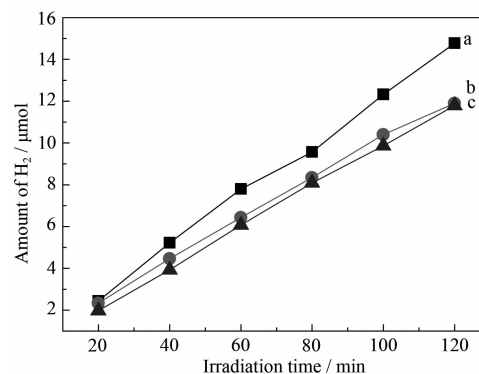
(a) P25 TiO₂; (b) 5wt% CdS/TiO₂; (c) 1wt% MWCNTs/5wt% CdS/TiO₂

图 3 CdS 含量为 5% 的样品在紫外-可见光照下的光催化分解水产氢曲线

Fig.3 Hydrogen production as a function of time over the 5wt% CdS-samples under UV-Vis light illumination

的情况下,对 1wt% MWCNTs/5wt% CdS/TiO₂ 样品进行了 3 次重复性光解水制氢实验。每次测试完毕后,均用 N₂ 吹扫 30 min 后开始下一轮光解水反应,以保证完全排除实验所生成的 H₂。图 4 是样品 3 次重复性光解水制氢实验的结果。从图 4 中可以看出,第 1 次产氢实验的产氢量最大,2 h 的产氢量达到了 14.8 μmol ,第 2 次和第 3 次的产氢量有所下降,但是后 2



(a) the first run; (b) the second run; (c) the third run

图 4 CdS 含量为 5% 的样品在紫外-可见光照下 3 次重复实验光催化分解水产氢曲线

Fig.4 Hydrogen production as a function of three times repeated measurements over the 1wt% MWCNTs 5wt% CdS-samples under UV-Vis light illumination

表 1 紫外-可见光下对 1wt% MWCNTs/5wt% CdS/TiO₂ 进行重复 3 次实验的产氢量和产氢速率Table 1 Amount and rate of H₂ production of three times repeated measurements over the 1wt% MWCNTs 5wt% CdS-samples under UV-Vis light illumination

Experimentation	Amount of H ₂ / μmol	Efficiency of H ₂ production / ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	14.8	147.9
2	11.9	119.0
3	11.8	117.9

次产氢量相差不大。这可能是由于牺牲剂浓度的下降和催化剂的活性开始下降的双重原因造成的。

表 1 给出了 3 次重复实验的产氢量和产氢速率比较,可以看出随着测试时间的增加,催化剂的活性有一定程度的下降,但是最后依旧能够保持较稳定的活性。这也说明了 1wt%MWCNTs/5wt%CdS/TiO₂ 复合催化剂性具有较高稳定性。

2.4 BET 比表面积

表 2 给出了 5wt%CdS/TiO₂ 和 1wt%MWCNTs/

表 2 样品 5wt%CdS/TiO₂ 和 1wt%MWCNTs/5wt%CdS/TiO₂ 的 BET 表面积
Table 2 BET surface area of 1wt%MWCNTs/5wt%CdS/TiO₂ and 5wt%CdS/TiO₂

Samples	BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)
5wt%CdS/TiO ₂	11
1wt%MWCNTs/5wt%CdS/TiO ₂	12

3 结 论

通过溶胶-凝胶法制备了 MWCNTs 修饰的 CdS/TiO₂ 复合光催化剂。SEM 结果表明 MWCNTs 的引入有利于太阳光的吸收,提高光催化剂的制氢活性。同时,促进了光生电子和空穴的转移,抑制光生电子和空穴的复合,从而提高了催化制氢的效率,所制得的复合光催化剂 2 h 的最大产氢量达到了 14.8 μmol。这种 MWCNTs/CdS/TiO₂ 在太阳能光解水制氢方面有着潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737
- [2] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**: 269~271
- [3] Park K H, Hong C K. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1187~1190
- [4] Berger T, Lana-Villarreal T, Monllor-Satoca D, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**:1713~1718
- [5] Baram N, Starosvetsky D, Starosvetsky J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:1684~1688
- [6] Kim D, Fujimoto S, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:910~913.
- [7] HAO Yan-Zhong(郝彦忠), CAI Chun-Li(蔡春立). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**:283~286
- [8] CUI Xiao-Li(崔晓莉), WO Song-Tao(沃松涛), REN Da-Sen

5wt%CdS/TiO₂ 样品的 BET 表面积测试结果,从表 2 中的数据可以看出通过该方法制备的光催化剂表面积相差不大。多壁碳纳米管的引入并没有起到明显提升催化剂表面积的效果,没有从本质上改善催化剂的吸附性能,这可能与 MWCNTs 含量低有关。这也可以从侧面说明引入 MWCNTs 后,主要是通过增强催化剂分离和转移光生电子的能力提高了光催化制氢效率。

- (任达森), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**: 1872~1876
- [9] Ma L L, Sun H Z, Zhang Y G, et al. *Nanotechnology*, **2008**,**19**:115709~115717
- [10] Jang J S, Choi S H, Park H, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2006**,**6**:3642~3646
- [11] So W W, Kim K J, Moon S J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**,**29**:229~234
- [12] Shanguan W, Yoshida A. *J. Phys. Chem.*, **2002**,**106**: 12227~12230
- [13] Guo Y G, Hu J S, Liang H P, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**:196~220
- [14] Kim J C, Choi J, Lee Y B, et al. *Chem. Commun.*, **2006**,**48**: 5024~5026
- [15] Kamat P V. *Nanotoday*, **2006**,**1**:4
- [16] Hasobe T, Eukuzumi S, Kamat P V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:755
- [17] Karran et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:1~7
- [18] ZHANG Wei(张 维), CUI Xiao-Li(崔晓莉), JIANG Zhi-Yu (江志裕). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**: 867~873
- [19] ZHANG Wei(张 维), CUI Xiao-Li(崔晓莉), JIANG Zhi-Yu (江志裕). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1975~1980
- [20] Wang Q, Yang D, Chen D M, et al. *J. Nanoparticle Research*, **2007**,**9**:1087~1096
- [21] Jang J S. *J. Photo. Photobio. A*, **2007**,**188**:112~119