

[研究简报]

以葡萄糖和蔗糖为电子给体 在 Pt/TiO₂ 上光催化制氢

李越湘¹, 谢艳招¹, 彭绍琴¹, 吕功煊², 李树本²

(1. 南昌大学化学系, 南昌 330047;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

关键词 光催化; 氢生成; 葡萄糖; 蔗糖; Pt/TiO₂

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)01-0156-03

氢能是最理想的替代能源, 利用太阳能光催化分解水制氢是解决能源问题的最好途径之一. 但直接的光催化分解水制氢效率很低^[1]. 从提高放氢活性和催化剂的稳定性而言, 电子给体(还原剂牺牲体)的存在都是必要的^[1,2]. 光催化能有效地降解有机污染物^[3,4]. 用水体中的有机污染物作为电子给体可实现污染物降解和光催化制氢的双重目标.

我们已经研究了多种污染物体系的光催化放氢反应规律^[5~7]. 含葡萄糖和蔗糖的工业废水, 若未经处理就直接排放, 将造成水体质量的下降. 将光催化降解糖类污染物和制氢相结合具有实际应用价值. 自然界碳水化合物资源十分丰富, 利用这类生物质光催化制氢具有重要应用前景, 而葡萄糖和蔗糖是此类化合物(多糖)的构成单元, 掌握糖类分子结构对放氢反应的影响规律, 对利用碳水化合物光催化制氢具有指导意义. 因此, 本文以 Pt/TiO₂ 为催化剂, 研究了以葡萄糖和蔗糖为电子给体的光催化制氢反应以及有机物自身的去除效果.

1 实验部分

1.1 试剂及光催化剂的制备 载铂光催化剂参照文献[5]的光沉积法制备: 称取 1.00 g 的 Degussa P25 TiO₂ (德国), 加入 13.34 mL 1.93 × 10⁻³ mol/L 的氯铂酸, 加蒸馏水稀释至 80 mL, 搅拌下以 250 W 的高压汞灯光照 10 h, 使铂沉积在 TiO₂ 表面, 抽滤, 洗涤后于 393 K 干燥 10 h, 即得含 Pt 质量分数为 0.5% 的 Pt/TiO₂ 光催化剂.

1.2 光催化反应及相关测定 光源为 250 W 高压汞灯, 反应器为 170 mL 具有平面窗口的 pyrex 烧瓶, 反应溶液为 100 mL. 反应前超声分散催化剂 2 min, 并通高纯氮气 30 min, 以除去反应体系中的氧气. 反应过程中, 用电磁搅拌使催化剂保持悬浮. 气相产物氢用气相色谱分析, 检测器为 TCD, 载气为氮气, 分离柱为 13X 分子筛柱. 光强用草酸铁钾露光计测定^[8]; COD 值用 COD-571 型化学需氧量测定仪测定, 采用重铬酸钾法, 结果以 mg/L 计算.

1.3 TiO₂ 膜电极的制备及电化学分析 将 SnO₂ 导电玻璃(1 cm × 3 cm)在超声波清洗器中依次用无水乙醇和去离子水清洗后待用. 将 P25 TiO₂ 0.080 g 与 10 mL 无水乙醇混合并超声分散 30 min, 取分散液 0.40 mL 滴在清洗后的导电玻璃上, 待干燥后, 于 673 K 热处理 30 min, 冷却后在一端引出一根铜导线, 并用环氧树脂将裸露部分封住. 电化学分析采用 K98B 型微机电化学分析系统(天津兰力科高科技公司). 光电化学实验采用三电极电解池, 工作电极为上述制备的 TiO₂ 薄膜电极, 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 实验前通高纯氮气以除去溶液中的氧气, 在氮气气氛下测定在不同电压下的光电流, 测试前将所制工作电极浸入电解液中活化 6 h.

收稿日期: 2006-01-17.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2003CB214503)资助.

联系人简介: 李越湘(1962年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光催化材料及制氢研究. E-mail: liyx@ncu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 光催化放氢与糖降解时间曲线 当无电子给体存在时, 反应 10 h 后, 只观察到微量氢的生成. 由图 1 可看出, 葡萄糖和蔗糖的存在明显地提高了制氢效率; 且葡萄糖体系的放氢量大于蔗糖体系的放氢量; 反应 5 h 内, 生成氢的量均与反应时间成线性关系; 以葡萄糖和蔗糖为电子给体时, 氢的光量子效率分别可达到 5.6% 和 3.6%. 由图 2 可知, 反应 5 h 后, 葡萄糖体系及蔗糖体系溶液的 COD 去除率分别可达到 31.2% 和 11.3%, 这说明光催化放氢的同时, 葡萄糖和蔗糖确实被有效地降解和去除.

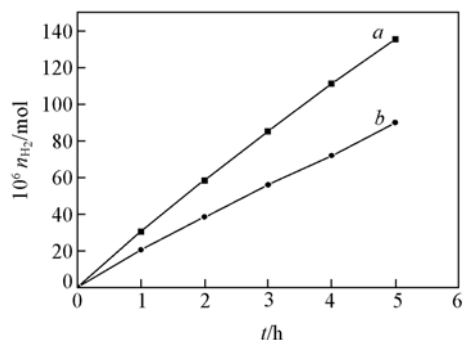


Fig. 1 Amount of photocatalytic H₂ generation as a function of reaction time

Solution 100 mL; $m(\text{Pt}/\text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$; $c_0 = 0.0600 \text{ mol/L}$. a. Glucose; b. sucrose.

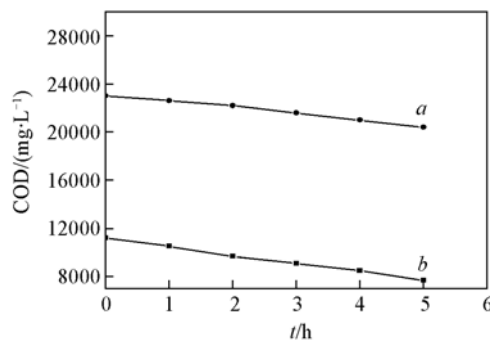


Fig. 2 COD value of reaction solution as a function of reaction time

Solution 100 mL; $m(\text{Pt}/\text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$; $c_0 = 0.0600 \text{ mol/L}$. a. Sucrose; b. glucose.

2.2 电子给体浓度效应 由图 3 和 4 可知, 葡萄糖和蔗糖初始浓度对生成氢反应速率的影响符合

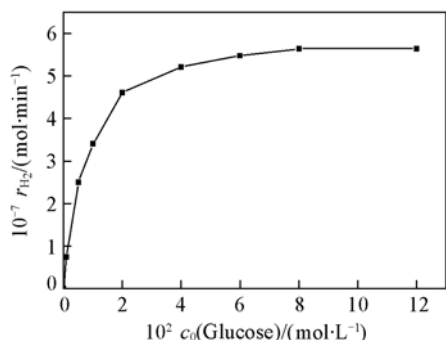


Fig. 3 Initial rate of photocatalytic H₂ generation as a function of c_0 (Glucose)

Solution 100 mL; $m(\text{Pt}/\text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$; $t = 0.5 \text{ h}$.

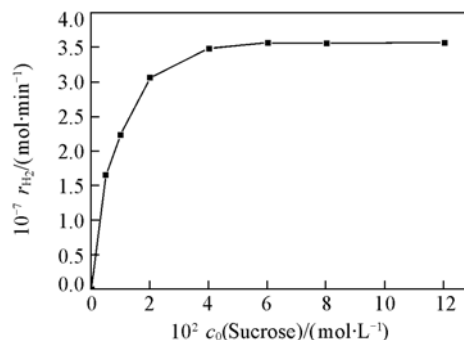


Fig. 4 Initial rate of photocatalytic H₂ generation as a function of c_0 (Sucrose)

Solution 100 mL; $m(\text{Pt}/\text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$; $t = 0.5 \text{ h}$.

Langmuir-Hinshelwood关系式^[5,7]. 通过线性转换分别计算出速率常数和糖的吸附常数: $k(\text{Glucose}) = 5.90 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$, $K_{\text{ad}}(\text{Glucose}) = 1.42 \times 10^2 \text{ L/mol}$, $k(\text{Sucrose}) = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$, $K_{\text{ad}}(\text{Sucrose}) = 1.37 \times 10^2 \text{ L/mol}$.

由此可知, 葡萄糖的吸附常数与蔗糖的吸附常数几乎相等, 这说明葡萄糖和蔗糖在 TiO₂ 上的吸附强度几乎相同.

2.3 电子给体对平带电位的影响 对 n 型半导体而言, 没有光电流通过界面时的电位就是导带(平带)电位的位置^[9]. 由图 5 可知, 两种电子给体均使 TiO₂ 平带电位发生负移, 且葡萄糖体系比蔗糖体系负移幅度约大 0.04 V, 这可能是由于两种电子

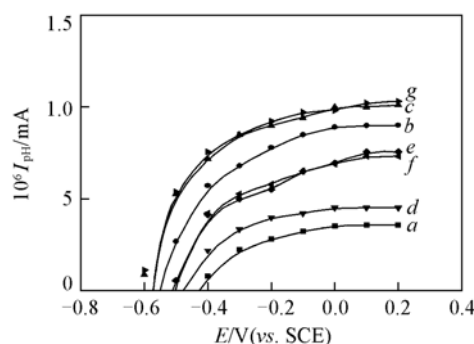


Fig. 5 Photocurrent-potential curves of TiO₂ electrode

Electrolyte solution: 0.250 mol/L Na₂HPO₄. a. Blank; b. 0.0600 mol/L glucose; c. 0.0800 mol/L glucose; d. 0.0200 mol/L sucrose; e. 0.0600 mol/L sucrose; f. 0.1000 mol/L sucrose; g. 0.1000 mol/L glucose.

给体分子结构不同造成的. 虽然两种电子给体的吸附强度几乎相等, 但由于葡萄糖分子比蔗糖分子的体积小, 更易靠近催化剂表面. 由图 3 和图 4 可知, 当葡萄糖、蔗糖浓度分别大于 0.0800 和 0.0600 mol/L 时, 其在 TiO_2 表面的吸附分别达到饱和. 如图 5 所示, 当吸附未达到饱和时, 在初始浓度相同的条件下, 平带电位负移程度是葡萄糖大于蔗糖. 这可解释为吸附在催化剂表面的葡萄糖分子数目比蔗糖更多. 当两者吸附达到饱和后, 浓度增大, 吸附在催化剂上的有机物分子不再增加, TiO_2 的平带电位也相应地保持不变. 这就证实了上面的推测: 由于葡萄糖、蔗糖分子结构差别及分子体积大小的不同, 造成了两种有机物分子在 TiO_2 表面吸附的差异, 从而导致了其平带电位负移程度的不同. 结合前面的放氢实验结果可知, 导带电位的负移程度能与催化放氢活性相关联, 因此, 我们认为, 加入糖类电子给体后, 不仅通过电子给体清除光生空穴提高了光催化放氢活性, 而且导带(平带)电位的负移也是导致放氢活性提高的重要原因.

参 考 文 献

- [1] Mills A. , Le Hunte S. . J. Photochem. Photobiol. A: Chem. [J], 1997, **108**(1): 1—35
- [2] Abe T. , Suzuki E. , Nagoshi K. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**(7): 1119—1123
- [3] JING Li-Qiang(井立强), XIN Bai-Fu(辛柏福), WANG De-Jun(王德军), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 111—115
- [4] ZHANG Wen(张雯), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1861—1864
- [5] LI Yue-Xiang(李越湘), LÜ Gong-Xuan(吕功煊), LI Shu-Ben(李树本). Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 2001, **22**(2): 212—214
- [6] Li Y. , Lu G. , Li S. . J. Photochem. Photobiol. , A: Chem. [J], 2002, **152**: 219—228
- [7] Li Y. , Xie Y. , Peng S. , *et al.* . Chemosphere[J], 2006, **63**(8): 1312—1318
- [8] Hatchard C. G. , Parker C. A. . Proceedings of Royal Soc. London, Ser. A[J], 1956, **220**: 518—536
- [9] WANG Bao-Hui(王宝辉), WANG De-Jun(王德军), LI Tie-Jin(李铁津). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**(4): 621—624

Photocatalytic Hydrogen Generation Using Glucose and Sucrose as Electron Donors over Pt/ TiO_2

LI Yue-Xiang^{1*}, XIE Yan-Zhao¹, PENG Shao-Qin¹, LÜ Gong-Xuan², LI Shu-Ben²

(1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

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

Abstract Using glucose and sucrose as the electron donors, the photocatalytic hydrogen evolution over Pt/ TiO_2 was investigated. Glucose and sucrose enhance notably the activity for hydrogen generation. The amounts of produced H_2 increase almost proportionally to time within 5 h irradiation in the reaction systems of the two electron donors. The effect of the initial concentration of glucose and sucrose on the reaction rate is consistent with the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. After 5 h irradiation, the COD(chemical oxygen demand) in the reaction system of glucose and in that of sucrose decrease by 33.2%, 11.4% respectively. The effect of electron donors on the flat-band potential of conduction band of TiO_2 electrode was investigated. The flat-band potential of conduction band of TiO_2 electrode in the presence of the electron donors shifts negatively, and the shift in the presence of glucose is larger than that in the presence of sucrose due to glucose having a larger adsorption amount on TiO_2 .

Keywords Photocatalysis; Hydrogen generation; Glucose; Sucrose; Pt/ TiO_2

(Ed. : V, I)