

以葡萄糖为电子给体光催化还原水制氢的研究

张晓杰^{1,2} 储国海¹, 李树本¹, 吕功煊^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以葡萄糖为电子给体, 研究了在 M/TiO_2 ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}, \text{Rh}$) 催化剂上光催化还原水生成氢气的反应. 重点考察了体系(或溶液)中溶解的气体和溶液的 pH 值对析氢速率的影响. 实验结果表明, 四种催化剂均能够有效地催化以葡萄糖为电子给体的光催化还原水制氢反应. 溶液中溶解的一氧化碳和氧气对放氢反应有负面影响, 析氢的最佳 pH 值约为 5. 本文还对可能的氧化反应机理进行了讨论, 葡萄糖很可能经葡萄糖醛酸被氧化.

关 键 词: 葡萄糖; 二氧化钛; 光催化; 制氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

早在上世纪 70 年代, 利用太阳能光化学反应制氢就吸引了科学界的注意^[1]. 由于半导体光催化还原水制氢可以将太阳能转化为可储存的氢, 因而是可再生能源技术发展中的一个重要领域. 目前光催化反应的效率尚比较低, 特别是在循环体系中, 没有电子给体时, 即便使用活性比较高的催化剂, 将太阳能转化为氢的效率也不高. 但在反应体系中加入易被氧化的物种作为电子给体, 可以提高反应的产氢速率. 电子给体可以选择醇、醛、酸、酯、烃类等有机化合物^[2~7], 也可以使用一些比较容易氧化的无机物^[8~9], 如 S^{2-} 或 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 以及四硼酸根离子等.

理论上碳水化合物, 如葡萄糖也可以作为光催化还原水制氢反应的电子给体. 葡萄糖可以从甜菜、秸秆、玉米、谷物等生长周期短的生物质中得到, 是一种完全可再生的资源^[10]. 葡萄糖可以通过无氧发酵或酶催化方法得到氢^[11~12], 或通过电催化氧化得到其它产物^[13~14], 但以葡萄糖作为电子给体光催化还原水制氢报道还较少^[15~16].

以葡萄糖作为电子给体, 应用半导体光催化还原水的方法制氢. 研究表明, 以葡萄糖为电子给体制氢是完全可行的, 产氢的速率受到催化剂的种类、体系(或溶液)中溶解的气体和溶液特性的影响. 另外, 葡萄糖氧化的某些中间产物还可能对反

应有影响. 本文选择不同的反应底物(如葡糖酸、葡糖醛酸和葡糖酸内酯)作为电子给体进行光催化还原水制氢, 通过对比提出了占据优势的葡萄糖氧化的反应路径.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

参照文献利用光还原沉积法制备 Pt/TiO_2 , 将 1 g P25 TiO_2 与含计算量氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)的 80 mL 乙醇水溶液混合, 用氩气吹扫除氧后, 搅拌下置于 200 W 的高压汞灯下反应 12 h. 离心分离、洗涤, 然后 393 K 干燥 12 h, 研磨备用. 钯、金、铑的前体分别是 PdCl_2 、 $\text{H}_2\text{AuCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 三者均为分析纯, 制备 Pd/TiO_2 、 Au/TiO_2 和 Rh/TiO_2 的实验步骤同上. Borgarello 等人^[17]的研究表明, 采用光还原沉积法制备的 Pt/TiO_2 、 Pd/TiO_2 、 Au/TiO_2 和 Rh/TiO_2 催化剂, Pt、Pd、Au 和 Rh 主要以金属单质状态分布在 TiO_2 表面.

1.2 光催化反应

反应在一个容积约为 105 mL 的有平面窗口的 Pyrex 反应瓶中进行, 瓶口用硅橡胶密封. 光源为 200 W 高压汞灯, 反应瓶与光源之间的距离约为 35 cm. 催化剂用量为 20 mg, 光照反应前用超声波分

收稿日期: 2006-09-12; 修回日期: 2006-10-16.

基金项目: 国家重点基础研究专项经费(Nos. G200000264 和 2003CB214500)和国家自然科学基金(No. 90210027)资助项目.

作者简介: 张晓杰, 男, 生于 1977 年, 博士生.

1) 通讯联系人, Tel/Fax: 0931-4968178; E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

散催化剂约 1 min. 反应溶液的体积为 60 mL, 为了考察溶液中溶解的气体对析氢速率的影响, 除溶解氧外, 分别通入惰性气体(高纯氩气或高纯氮气)、一氧化碳吹扫 40 min, 以确保该气体在体系(或溶液)中的达到溶解饱和. 反应过程中利用电磁搅拌,



R represents glucose, glucuronic acid, gluconic acid and D-(+)-glucono-1, 5-lactone, respectively;

P represents products or intermediates)

为了测定以 Pt/TiO₂ 为催化剂, 反应(1)的表现活化能, 分别在 273、295、318 和 333 K 进行反应, 电子给体(葡萄糖、葡糖酸、葡糖醛酸、葡糖酸内酯)的浓度分别为 $0.01 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

除特别注明外, 所有的反应均在室温下进行, 助催化剂的担载量约为 0.5%, 电子给体的浓度约为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系的 pH 值约为 5(即不需加酸或碱调 pH 值). 在考察 pH 值影响时, 通过加入稀 NaOH 溶液和稀 HNO₃ 溶液调节体系的 pH 值, pH 值由 Markson 6200 型 pH 计测定.

1.3 分析方法

反应气相产物中的氢气含量用气相色谱(GC-8800)仪分析, 检测器为 TCD, 载气为氩气, 填充柱为 13X 分子筛柱, 外标法定量. 每次气相采样量为 0.5 mL, 平行采样三次求平均值, 以减小进样造成的误差.

FT-IR 光谱测定是在 IFS120HRFTIR 光谱仪上进行的. 反应 48 h 后的催化剂通过离心分离、洗涤、干燥, 作为反应后的样品进行红外表征. 将葡萄糖、葡糖酸、葡糖醛酸和葡糖酸内酯分别浸渍吸附在新鲜的 Pt/TiO₂ 表面, 作为参比样品进行测试, 标记为吸附质. 如在新鲜的 Pt/TiO₂ 表面吸附葡萄糖的样品记为葡萄糖.

2 结果与讨论

2.1 溶液中溶解的气体对放氢速率的影响

我们之所以选择考察溶液中溶解的一氧化碳对析氢速率的影响, 是因为在实验过程中我们发现, 在以葡萄糖为电子给体光催化还原水制氢的体系, 光照一段时间(约 48 h)后, 有一氧化碳析出.

溶液中溶解的气体对放氢速率有显著地影响. 如图 1 所示, 当体系(或溶液)被惰性气体(无论是

使催化剂一直处于悬浮状态. 除考察助催化剂对析氢速率影响外, 本文其它实验均采用 Pt/TiO₂ 催化剂. 另外, 除考察体系(或溶液)溶解的气体对析氢速率影响外, 本文其它实验均是在体系(或溶液)被 Ar 饱和情况下进行.

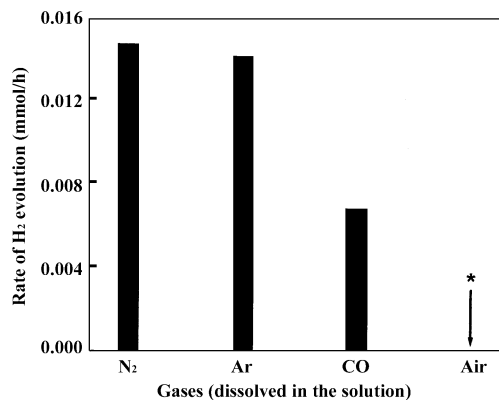


图 1 溶液中溶解的气体对光催化析氢速率的影响

Fig. 1 Effect of gas dissolved in the solution on the rates of hydrogen evolution

Reaction conditions: 60 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose solution, irradiation time 1 h, 20 mg 0.5% Pt/TiO₂, pH 5

(The * indicates that no hydrogen evolution was observed.)

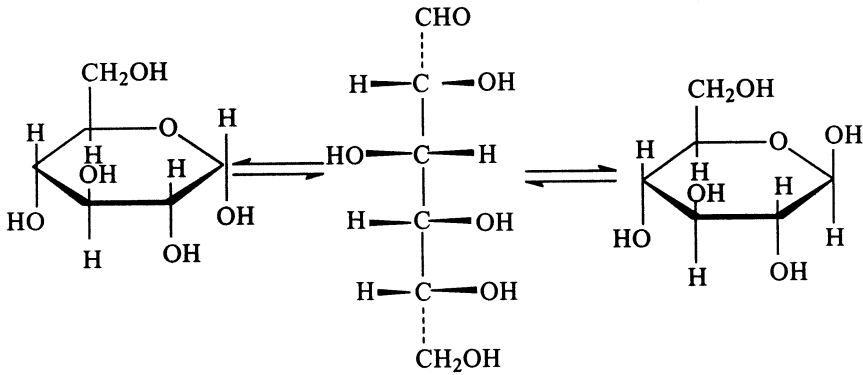
氮气或是氩气)饱和时, Pt/TiO₂ 催化剂均能够有效地催化悬浮体系放氢. 反应的初期经历一短暂的诱导期, 尔后放氢速率稳定在某一水平上, 且低于初始的速率. 在本文的实验条件下, 初始的析氢速率约为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$; 当体系(或溶液)被一氧化碳饱和时, 初始的放氢速率为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$; 当体系(或溶液)中有溶解氧存在情况下, 未检测到氢气, 并且, 在实验中还发现, 气相中的含氧量不断下降, 说明溶液中的溶解氧不断被消耗. 这与 John^[15] 等人的结果一致, 即伴随着光催化反应, 溶解氧有被还原的趋势. 可能的原因是: 第一, 从氧化还原电势来看($E^0(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = -0.695 \text{ V}$, $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.828 \text{ V}$), 氧气有可能还原生成过氧化氢, 比水还原生成氢更容易进行; 另外, 葡萄糖也可能以半缩醛的形式吸附在铂上(在贵金属电极上电催化氧化葡萄糖比较容易实现^[13]), 占据析氢活性位, 不利于放氢.

针对体系中溶解的一氧化碳不利于放氢速率的

现象,我们认为,可能是由于一氧化碳吸附在铂表面,一方面占据了一部分析氢活性位;另外一方面,一氧化碳的 π 电子与铂的空轨道发生作用,可能使得铂的费米能级升高,削弱了从 TiO_2 捕获电子的能力,不利于光生电子和空穴的分离,即导致铂中毒,最终影响析氢速率.

2.2 体系的 pH 值对放氢速率度影响

在其它反应条件相同的情况下,发现溶液的 pH 值对光催化反应产氢速率有显著影响. 结果如图 2 所示,可以清楚地看到,以 Pt/TiO_2 为催化剂,以葡萄糖为电子给体,该体系光催化制氢反应最佳的 pH 值为 5,而在强酸性或强碱性条件下,产氢速率都相对较低. 这个现象可部分归结为 pH 值会影响葡萄糖存在状态,葡萄糖在水溶液中存在下列平衡:



无论是酸或碱,都能催化这个反应平衡使之向环状半缩醛方向移动,结果导致吸附的链状的葡萄糖分子数目减少. 一般认为葡萄糖经链状形式氧化更容易,环状半缩醛不利于葡萄糖分子捕获空穴^[17]被氧化,不利于光生电子和空穴的分离,进而导致析氢速率降低.

另外,考虑到 TiO_2 表面有大量羟基,葡萄糖分子可能通过分子间作用力,如氢键,与 TiO_2 表面羟基发生作用. 当体系处于强酸性时,因羟基(包括 TiO_2 表面的和葡萄糖分子的)的质子化,由于静电斥力,削弱了葡萄糖分子与 TiO_2 表面作用,进而减弱葡萄糖分子捕获空穴的能力,影响电荷分离,并最终导致放氢速率降低.

2.3 助催化剂对放氢速率的影响

除 Pt 助催化剂外,本文还考察了其它几种不同贵金属助催化剂对光催化还原水放氢速率的影响,实验结果如图 3 所示. 从图中可以看出,担载铂或钯的催化剂,析氢活性好,而担载金或铑的

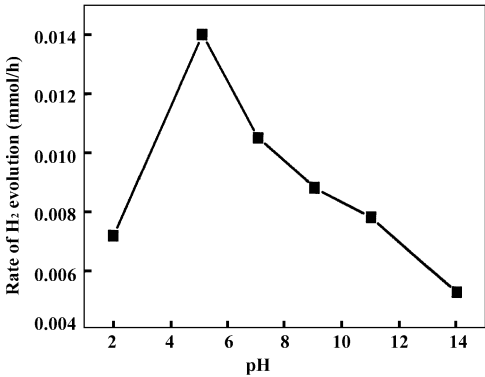


图 2 体系的 pH 值对放氢速率的影响
Fig. 2 Effect of pH value of the solution on the rates of hydrogen evolution

Reaction conditions: 60 mL 0.01 mol · L⁻¹ glucose solution, irradiation time 1 h, 20 mg 0.5% Pt/TiO_2

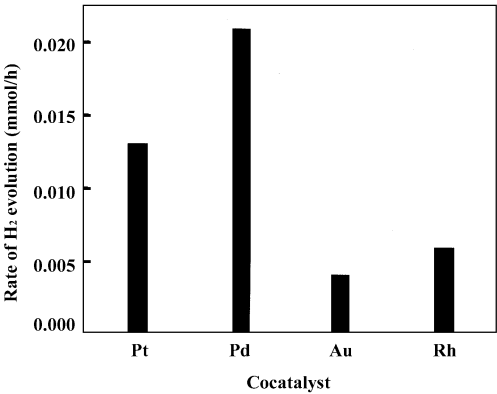


图 3 助催化剂对析氢速率的影响
Fig. 3 Effect of cocatalyst loaded on the rate of hydrogen evolution

Reaction conditions: 20 mg 0.5% M/TiO_2 (M = Pt, Au, Pd, Rh), 60 mL 0.01 mol · L⁻¹ glucose solution, irradiation time 1 h

TiO_2 析氢活性较差,这可能是不同金属的费米能级和析氢过电势不同所致.

3 反应机理推测

葡萄糖电催化氧化的产物为葡糖酸、葡糖二酸、葡糖内酯等. 葡萄糖也可能会经过上述中间产物被光催化氧化, 且生成不同产物之间的反应为平行竞争反应. John 等人^[15]已证实, 光催化葡萄糖与水生成氢气的反应中所产生的氢气来自于水. 可通过测定光催化葡萄糖可能的氧化中间产物与水生成氢气反应的表观活化能, 然后根据活化能的高低, 得到葡萄糖经过何种中间产物被进一步氧化信息. Jiang 等人^[19]以 TiO₂ 薄膜为电极, 通过测定饱和光电流随葡萄糖浓度的变化趋势, 进而估算出葡萄糖在 TiO₂ 表面的饱和吸附浓度为 $0.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot$

L⁻¹. 考虑到悬浮体系的特殊性, 结合析氢速率随浓度的变化趋势, 我们认为葡萄糖在 TiO₂ 表面的饱和和吸附浓度约为毫摩尔每升数量级. 为了求出不同电子给体与水反应的速率常数, 特假定在低浓度范围内, 即电子给体在 TiO₂ 表面未达到饱和吸附时, 电子给体向 TiO₂ 表面扩散为反应的速控步骤, 放氢速率与 TiO₂ 表面的电子给体浓度呈线性关系, 并且 TiO₂ 表面的电子给体浓度与本体溶液浓度呈线性. 根据这一假设, 我们测定了以 Pt/TiO₂ 为催化剂, 光催化不同电子给体与水生成氢气的反应在不同温度下的反应速率常数 $k \text{ (h}^{-1}\text{)}$, 结果如表 1 所示. 根据阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 经验公式, 通过 $1/T$ 对 $\ln k$ 作图, 求出了光催化不同电子给体与水生成氢

表 1 光催化不同电子给体与水生成氢气的反应在不同温度下的反应速率常数 k

Table 1 Rate constant $k \text{ (h}^{-1}\text{)}$ of the photocatalytic reaction between various electron donors and H₂O at different temperatures

Temperature (K)	Rate constant $\text{(h}^{-1}\text{)}$			
	Glucose	Glucuronic acid	Gluconic acid	Lactone
333	1.2×10^{-5}	1.4×10^{-5}	3.9×10^{-5}	4.4×10^{-5}
318	8.7×10^{-6}	1.1×10^{-5}	3.7×10^{-5}	3.8×10^{-5}
295	7.0×10^{-6}	7.5×10^{-6}	2.5×10^{-5}	2.4×10^{-5}
273	5.4×10^{-6}	7.2×10^{-6}	1.6×10^{-5}	1.4×10^{-5}

Reaction conditions; 60 mL 0.01 mol · dm⁻³ electron donor solution, 20 mg 0.5% Pt/TiO₂

气反应的表观活化能, 结果见表 2. 从计算结果来

酸内酯)水溶液制氢反应的特征曲线. 从图可以看

表 2 光催化不同电子给体与水生成氢气的反应的表观活化能

Table 2 Apparent activation energy $\text{(kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ of the photocatalytic reaction between various electron donors and H₂O

Electron donors	Apparent activation energy $\text{(kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
Glucose	9.5
Glucuronic acid	8.6
Gluconic acid	11.9
Lactone	15.0

Reaction conditions; 60 mL 0.01 mol · L⁻¹ electron donor solution, 20 mg 0.5% (wt) Pt/TiO₂

看, 光催化葡糖醛酸与水反应的表观活化能最低 ($8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而光催化葡糖酸内酯与水反应的表观活化能最高 ($15.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 葡糖酸氧化反应的表观活化能居中 ($11.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 因此, 从活化能角度来看, 葡萄糖经葡糖醛酸中间体被氧化的反应占据优势.

图 4 所示的是 0.5% Pt 负载的 TiO₂ 光催化重整不同电子给体 (葡萄糖、葡糖酸、葡糖醛酸、葡糖

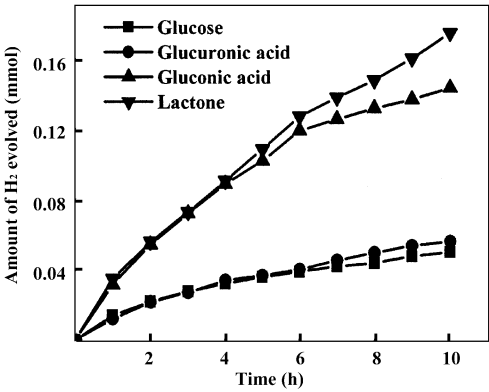


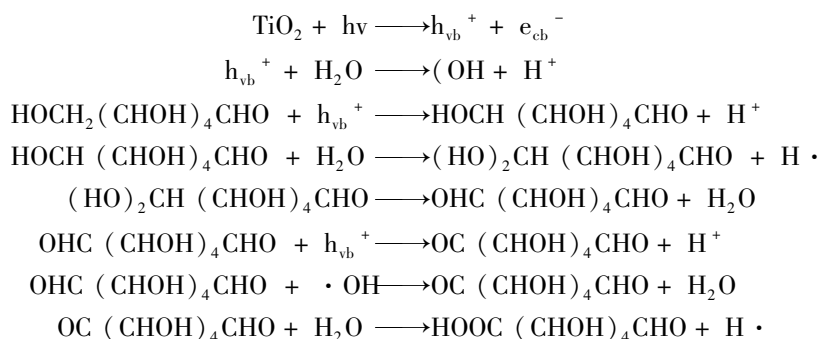
图 4 光催化分解水产氢的特征曲线

Fig.4 Amount of hydrogen Evolved Curves as a function of reaction time

Reaction conditions; 60 mL 0.01 mol · L⁻¹ electron donor solution, 20 mg 0.5% Pt/TiO₂

出, 葡萄糖和葡糖醛酸作为电子给体, 无论是初始析氢速率 (葡萄糖, $1.4 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$; 葡糖醛酸, $1.2 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$), 还是析氢体积随时间的变化规律 (即随着光照时间增加, 放氢速率逐渐降低), 都非常相似, 由此推测, 在上述几个平行竞

争反应中,葡萄糖经由葡糖醛酸中间体被氧化的反应占据优势,即葡萄糖端羟基可能首先被氧化生成醛基、羧基。



当然反应也可能途径其它氧化产物进行,但途径不同中间产物的反应对葡萄糖被氧化的贡献大小不同,葡糖酸内酯<葡糖酸<葡糖醛酸。综合活化能和析氢动力学结果分析,可知葡萄糖经葡糖醛酸中间产物进一步被氧化的反应明显占据优势。本文还对反应后的催化剂进行了红外表征,并与在Pt/TiO₂表面吸附葡萄糖、葡糖酸、葡糖醛酸或葡糖酸内酯的参比样品比较。从图5可以看出,反应后

葡萄糖作为电子给体的光催化还原水可以得到氢气。析氢活性的最佳pH值约为5,此时,初始析氢速率约为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。无论是强酸或是强碱性,都会导致产氢效率降低。在有溶解氧气存在的情况下,未检测到氢气;在溶液被一氧化碳饱和的情况下,放氢速率较低,析氢速率约为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。另外,在途径不同中间产物(葡糖酸、葡糖醛酸或葡糖酸内酯)的平行竞争反应中,葡萄糖经葡糖醛酸中间产物进一步被氧化的反应占据明显优势。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, **238**: 37~38
- [2] Wu Yu-qi(吴玉琪), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 2005, **21**: 309~314
- [3] Kawai T, Sakata T. *Nature*[J], 1980, **286**: 474~476
- [4] Wu Yu-qi(吴玉琪), Lu Gong-xuan(吕功煊), Zhou Quan(周全), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**: 101~106
- [5] Li Yue-xiang(李越湘), Lu Gogn-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**: 241~246
- [6] Hashimoto K, Kawai T, Sakata T. *J. Phys. Chem.* [J], 1984, **88**: 4 083~4 088
- [7] Wu Yu-qi(吴玉琪), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**: 467~470
- [8] Lei Z, You W, Liu M, et al. *Chem. Commun.* [J], 2003, 2 142~2 143
- [9] Jin Zhi-liang(靳治良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**: 150~154
- [10] Helena L C, Overend R P. *Fuel. Process. Technol.* [J], 2001, **71**: 187~195
- [11] Rustamov V R, Abdullayev K M, Aliyev F G, et al.

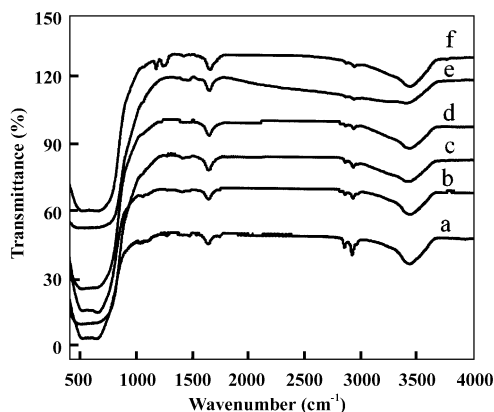


图5 吸附在Pt/TiO₂表面的产物(或中间产物)以及各种电子给体的红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of products (or intermediates) and various electron donors adsorbed on Pt/TiO₂.

(a) glucose, (b) gluconic acid, (c) glucuronic acid, (d) lactone, (e) Pt/TiO₂, (f) products or intermediate products. 的样品在 1215 cm^{-1} 和 1155 cm^{-1} 附近有明显红外吸收,不同于葡萄糖、葡糖酸、葡糖醛酸或葡糖酸内酯样品的吸收,这说明能够稳定吸附在催化剂表面且导致析氢速率降低的物质不是葡糖酸、葡糖醛酸或葡糖酸内酯,可能是它们的进一步氧化或脱羧的物质,是一种多羟基的化合物。

4 结 论

以M/TiO₂(M=Pt, Pd, Au, Rh)为催化剂,葡

- Int. J. Hydrogen Energy* [J], 1998, **23**: 649 ~ 652
- [12] Woodward J, Orr M, Cordray K, *et al.* *Nature* [J], 2000, **405**: 1 014 ~ 1 015
- [13] Tominaga M, Shimazoe T, Nagashima M, *et al.* *Electrochem. Commun.* [J], 2005, **7**: 189 ~ 193
- [14] Kokoh K B, L ger J, Beden B, *et al.* *Electrochim. Acta* [J], 1992, **37**: 1 909 ~ 1 918
- [15] John M R St, Furgala A J, Sammells A F. *J. Phys. Chem.* [J], 1983, **87**: 801 ~ 805
- [16] Xie Yan-zhao(谢艳招), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qin(彭绍琴). *J. Nanchang University (Engineering & Technology)* (南昌大学学报(工科版)) [J], 2006, **28**: 209 ~ 211
- [17] Borgarello E, Serpone N, Emo G, *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1986, **25**: 4 499 ~ 4 503
- [18] Tran H, Chiang K, Scott J, *et al.* *Photochem. Photobiol. Sci.* [J], 2005, **4**: 565 ~ 567
- [19] Jiang D, Zhao H, Zhang S, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 12 774 ~ 12 780

Photocatalytic Hydrogen Evolution over M/TiO₂ (M = Pt, Pd, Au, Rh) with Glucose as Electron Donor

ZHANG Xiao-jie^{1,2}, CHU Guo-hai¹, Li Shu-ben¹, LV Gong-xuan^{1*}

- (1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation*, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China ;
2. *Graduate school of the Chinese academy of Sciences*, Beijing 100049, China)

Abstract: With glucose as an electron donor, the photocatalytic activity for hydrogen evolution over M/TiO₂ (M = Pt, Au, Pd and Rh) has been investigated. The effects of gas dissolved in the solution and pH value of the solution on the rates of hydrogen evolution have been studied. The experiments show that hydrogen can be produced efficiently under irradiation over M/TiO₂ (M = Pt, Au, Pd and Rh). The optimal pH value for hydrogen evolution is about 5. Oxygen and carbon monoxide dissolved in the solution affect remarkably the photoactivity for hydrogen evolution. By comparing various donors, we speculate that glucose may be oxidized through glucuronic acid.

Key words: Glucose; Titanium dioxide; Photocatalysis; Hydrogen evolution