文章编号:1001-3555(2007)04-0362-03

# $SiO_2$ /曙红 Y-Pt 体系可见光催化分解水制氢研究

张晓杰<sup>1,2</sup>,储国海<sup>1</sup>,李树本<sup>1</sup>,吕功煊<sup>1\*</sup>

(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 100101)

### 关 键 词:光催化; 硅胶; 曙红; 制氢; 可见光 中图分类号: 0643. 32 文献标识码: A

光催化分解水制氢是可再生能源的重要问题之 —<sup>[1]</sup>.现已发现,许多半导体都具有受光激发后还 原水放氢的活性,如TiO<sub>2</sub>,SrTiO<sub>3</sub>,CdS等<sup>[1-4]</sup>,— 些复合氧化物也具有良好光催化分解水制氢活 性<sup>[5-7]</sup>.虽然光催化分解水制氢取得了巨大的进 步,但是仍面临着一些亟待解决的问题,如通常稳 定的半导体材料TiO<sub>2</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,仅对占太阳光谱约 5%的紫外光敏感;而对可见光敏感的半导体材料, 如CdS又不稳定,在反应过程中会发生光腐蚀.掺 杂和敏化稳定的宽禁带半导体使其对可见光敏感成 为一个重要的努力方向.重大的突破出现在1991 年,Grätzel等利用 Ru 染料敏化TiO<sub>2</sub>电池获得了 7%左右的太阳能转化为电能的光电转化效率<sup>[8]</sup>. 一般认为,Grätzel 电池之所以具有如此高的光电转

换效率,主要是由于纳米多孔的 TiO<sub>2</sub>膜提供了足够 多的吸附位,从而使较多的染料分子能够吸附在电 池中<sup>[8,9,10]</sup>;实验也证明这种多孔的材料有利于电 荷的运输和传递,从而提高电荷的有效利用率<sup>[11]</sup>.

近年来,染料敏化的宽禁带半导体催化剂显示 出较高光催化分解水制氢活性,Arakawa 等人曾报 道了<sup>[12]</sup>用曙红 Y 敏化 Pt / TiO<sub>2</sub>光催化制氢性能. 尽管染料敏化的半导体电池被证明是将宽禁带半导 体可见光敏化的一个成功范例,但是同样的方法应 用到光催化剂的研究中却没有 Grätzel 电池那样成 功,能量转换效率和稳定性仍然不能令人满意.

光敏化过程中产物(或电荷)有效的分离是实现较高光催化效率所必需的<sup>[13]</sup>.为了有效地利用和储存太阳能,除半导体外,功能化的胶束、脂质

体、微乳以及聚电解质已被用于促进电荷的分离. 由于硅胶表面有过剩的负电荷,Willner<sup>[14]</sup>等人曾 利用硅胶调控光敏化过程中所生成的电荷分离以提 高光敏效率.另外,硅胶还具有其它许多优点,如 高的比表面积和优良的可见光透射性能.

我们选择了硅胶为染料的吸附基底和产物分离 的促进剂、曙红Y为敏化剂和Pt为助催化剂,以三 乙醇胺为电子给体,研究了该体系的可见光产氢性 能及其影响因素,详细探讨了体系的 pH 值和曙红 Y 的浓度对产氢速率的影响.

### 1 实验部分

曙红 Y 敏化的硅胶采用浸渍法合成,在 60 ℃ 吸附 16 h 以确保曙红 Y 能吸附在硅胶表面或孔道内,然后于 60 ℃干燥 12 h.采用原位光还原的方法 担载 1% Pt. 除非特别注明,曙红 Y 与硅胶的质量 比(标记为 E / S)为 1/2. 光源为 300 W 碘钨灯,并 配备 420 nm 滤光片.反应在一个容积为 108 mL 的 有平面窗口(有效光照面积约为 10 cm<sup>2</sup>)的 Pyrex 反 应瓶中进行,瓶口用硅橡胶密封.催化剂悬浮在体 积为 60 mL 的 15% 三乙醇胺水溶液中.光照反应前 用超声波超声分散催化剂约 1 min.,然后用高纯氩 气吹扫 40 min..反应过程中利用电磁搅拌,使催化 剂一直处于悬浮状态.反应气相产物中的氢气含量 用气相色谱(GC-8800)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.表 观量子效率 Φ<sub>H</sub>定义为:

$$\Phi_{\rm H_2} = \frac{2 \ (mole \ of \ hydrogen \ evolved}{(mole \ of \ incident \ photon)} \tag{1}$$

收稿日期: 2006-09-12; 修回日期: 2006-11-14.

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.

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn; Tel: (0931)4968178.

采用 FU100 型辐射计(硅光检测器,波长范围 400~700 nm,灵敏度为10~50 μV·μmol<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> ·s<sup>-1</sup>)测定入射光子数,根据式(1)计算表观量子 效率.XRD 用 D / Max RB X 射线衍射仪摄谱(Cu 耙,管压 40 kV,管流 30 mA).UV-Vis 漫反射光谱 测试采用 U-3010 紫外-可见漫反射光谱仪进行, UV-Vis 吸收光谱分析采用 HP8453 分光光光度计. 比表面积测定和孔径分布测定是采用 ASAP2010 表 面分析仪, N<sub>2</sub>的等温吸附和脱附在 76.2 K 下进行.

## 2 结果与讨论

由 N<sub>2</sub>物理吸附和脱附的结果可推算出, 硅胶 的比表面积为 362 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、平均孔径约为 9.9 nm. 图 1 为硅胶、曙红 Y 和曙红 Y 与硅胶的复合物 X



图 1 硅胶 H, 曙红 Y, 硅胶 H 和曙红 Y 复合物 的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of silica gel H and the composite of Eosin Y and silica gel H
(a) silica gel H, (b) the composite of Eosin Y and silica gel H, (c) Eosin Y

射线衍射图. 由图 1 可知, 硅胶是无定型的; 并且 在曙红敏化前后晶相未发生明显变化; 综合曙红 Y 的 X 射线衍射图可知, 样品 b 中出现的一些弱的衍 射峰可能属于曙红 Y 的衍射. 这说明曙红 Y 可能 通过物理作用或弱的化学作用, 如氢键, 吸附在硅 胶表面.

氧杂蒽染料在水溶液中,浓度比较大时,容易 发生聚集<sup>[15,16]</sup>.曙红Y也是一种氧杂蒽染料,在 浓度大于1(10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-</sup>时,容易发生二聚或多 聚.曙红Y的二聚体在485 nm和540 nm 处有最大 吸收,可分别归属于H型和J型二聚体的吸收<sup>[16]</sup>. 实验表明在本文实验条件下,曙红Y部分会发生二 聚.紫外可见漫反射光谱表明硅胶和曙红 Y 复合物 的吸收发生明显的红移(约移至 600 nm 处).

曙红 Y 与硅胶的复合物催化剂在不同 pH 值条 件下产氢活性结果如图 2 所示,可以清楚地看到,



Fig. 2 Dependence of the average rate of hydrogen evolution upon pH (Irradiation time 10 h)

对于以三乙醇胺为电子给体光催化分解水制氢体 系,析氢活性的最佳 pH 值为7 左右,此时,平均的 产氢速率约为 43 μmol · h<sup>-1</sup>,表观量子效率约为 10.4%;无论是强酸性还是强碱性,都不利于放 氢,尤其是强酸性条件下,如当 pH 值为 2、3 或 4 时,未检测到有氢气析出.表1的结果表明当体系 中没有硅胶时,产氢速率约为4 μmol · h<sup>-1</sup>).

无论体系中硅胶存在与否, Pt 对光敏化产氢速 率都有非常显著的影响. 当 60 mg 曙红 Y 与硅胶的 复合物催化剂悬浮在 60 mL pH 值为 7 的三乙醇胺 的水溶液中时, 平均产氢速率仅为 3.5 × 10<sup>-2</sup>  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>. 当体系中有 Pt 存在时,同样条件下, 平均产氢速率约为 43  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>. 当体系中未加入 硅胶时, Pt 对产氢速率影响的结果与有硅胶时类 似,即体系中无 Pt 存在时,平均产氢速率仅为 2.3 × 10<sup>-2</sup>  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>, 而有 Pt 存在时,平均产氢速率 约为 4  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>. Pt 之所以能够提高产氢速率, 可能是因为 Pt 可作为产氢活性中心,由于其析氢 超电势比较低,从而使产氢更容易.

三乙醇胺作为电子给体,可与处于氧化态的染料物种反应,一方面使得处于激发态的染料物种去 激发回到基态,使敏化剂再生;另外一方面可以抑 制 EO<sup>++</sup>和 EO<sup>-+</sup>自由基离子复合,从而提高产氢 速率.

#### 表1光催化反应体系的构成与析氢速率的关系

Table 1 Correlation between the composition and the rate of hydrogen evolution in the photocatalytic system

Reaction system	Pt <sup>a</sup>	Eosin Y $^{\rm b}$	TEOA °	Silica gel <sup>d</sup>	Average rate of $H_2$ ( µmol h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
А					$3.5 \times 10^{-2}$
В		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	43
С		$\checkmark$	$\checkmark$		$2.3 \times 10^{-2}$
D		$\checkmark$	$\checkmark$		4
Е		$\checkmark$		$\checkmark$	undetected <sup>f</sup>
F					undetected <sup>g</sup>

a. The calculated weight of Pt is 0.04 mg; b. The weight of Eosin Y is 20 mg;

c. The concentration of triethanolamine is 15%; d. The weight of TS-1 zeolite is 40 mg;

e. Irradiation time is 10 h; f, g. No hydrogen evolution was observed for 40 h under visible light irradiation.

Note that indicates  $\sqrt{}$  that the reagent is in the presence.

综上所述,我们报道了一种新型的高效的可见 光光催化还原水制氢气的体系.析氢的最佳 pH 值、 最佳的曙红浓度分别为 7 和 7.24 ×  $10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> (E / S = 1/1).在可见光照射下,以三乙醇胺为电 子给体,光敏化析氢速率和析氢的表观光量子效率 分别可达到 43 µmol·h<sup>-1</sup>和 10.4%.

#### 参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Nature[J], 1972, 238: 37 ~ 38
- [2] Baba R, Nakabayashi S, Fujishima A, Honda K. J. Phys. Chem. [J], 1985, 89: 1 902
- [3] Domen K, Kudo A, Onishi T. J. Catal. [J], 1986, 102: 92
- [4] Mau A W H, Huang C B, Kakuta N, et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1984, 106: 6 537 ~ 6 542
- [5] Maeda K, Lu D L, Takata T, et al. Nature [J], 2006,
   440: 295 ~ 295
- [6] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, Arakawa H. Nature [J], 2001, 414: 625 ~ 627

- [7] Tsuji I, Kato H, Kudo A. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, 44: 3 565 ~ 3 568
- [8] O'Regan B, Grätzel M. Nature [J], 1991, 353: 737 ~ 740
- [9] Hagfeldt A, Grätzel M. Acc. Chem. Res. [J], 2000,
  33: 269 ~ 277
- [10] Grätzel M. Inorg. Chem. [J], 2005, 44: 6 841 ~ 6 851
- [11] Grätzel M. Curr. Opin. Colloid. Interface Sci. [J], 1999, 4: 314 ~ 321
- [12] Abe R, Hara K, Sayama K, et al. J. Photochem. Photobiol. A [J], 2000, 137: 63 ~ 69
- [13] Calvin M. Acc. Chem. Res. [J], 1978, 10: 369 ~ 374
- [14] Willner I, Otvos J W, Calvin M. J. Am. Chem. Soc.
   [J], 1981, 103: 3 203 ~ 3 205
- [15] Valdes-aguilera O, Necbees D C. Acc. Chem. Res. [J], 1989, 22: 171~177
- [16] De S, Das S, Girigoswami A. Spectrochim Acta. A [J], 2005, 61: 1 821 ~ 1 833

# Photocatalytic Hydrogen Production over SiO<sub>2</sub> / Eosin Y-Pt Catalyst by Visible Light Irradiation

ZHANG Xiao-jie<sup>1,2</sup>, CHU Guo-hai<sup>1</sup>, LI Shu-ben<sup>1</sup>, LU Gong-xuan<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory f or Oxo Synthesis and Selective Oxidation , Lanzhou Institute of Chemical Physics,

The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate university of the Chinese academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: In the current study, photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation over Eosin Y-Pt catalyst supported on high specific area SiO<sub>2</sub> has been achieved in the presence of electron donor such as Triethanolamine (TEOA). The optimal pH and concentration of Eosin Y were about 7 and 7.24  $\times$  10<sup>-4</sup> mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, respectively. The highest rate of hydrogen evolution and the highest apparent quantum efficiency under irradiation with a wavelength longer than 420 nm was about 43 µmol  $\cdot$  h<sup>-1</sup> and 10.4%, respectively. Key words: Photosensitized; Silica gel; Eosin Y; Hydrogen evolution; Visible light irradiation