

纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/TiO₂ 光催化分解水制氢性能的影响

杨 俞, 夏龙飞, 范泽云, 陈 威, 陈小平, 袁 坚, 上官文峰*

(上海交通大学 机械与动力学院燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 利用光沉积法及浸渍法在 P25 上负载了纳米 Cu 颗粒, 通过 XRD、TEM、BET、TPx 等手段对 Cu 在 TiO₂ 上的负载状态进行表征, 并考察了光催化分解水制氢活性. 结果表明: 光沉积法比浸渍法负载的 Cu 具有更好的分散性, 组成不同的 Cu 源的阴离子会导致负载在 TiO₂ 表面的 Cu 分散度不同并影响其光催化活性. 以 Cu(OAc)₂ 为 Cu 源通过光沉积法制备的 Cu/P25 光催化活性最好, 其中 2% Cu/P25 的产氢速率为 782.2 μmol/h, 接近于 Pt/P25 的活性.

关键词: 氢能; 光催化; Cu/P25; 高分散

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

能源和环境问题是现今社会面临和亟待解决的两大世界性难题, 利用太阳能直接光催化分解水制氢可望是解决能源及环境问题的理想路径. 自 1972 年日本学者 Fujishima & Honda^[1] 报导了 TiO₂ 电极在光照下分解水现象以来, TiO₂ 作为一种高效的光催化材料被广泛研究^[2-3]. 人们通过在 TiO₂ 上负载各种贵金属 (Pt、Rh、Pd)^[4-7] 对其进行修饰和改性以提高其制氢活性. 近年来, 为降低光催化材料的成本, 一些学者对诸如氧化镍、氢氧化镍、金属硫化物等非贵金属^[8-11] 的负载进行了研究.

目前在助催化剂的负载上常用方法包括光沉积法、浸渍法、水热法等^[12-14]. 水热法及浸渍法负载助催化剂具有分散不均匀, 颗粒大小不一等缺点, 且高温加热或水热处理对光催化材料的性能会产生一定影响. 而光沉积法负载助催化剂具有分散度好, 颗粒尺寸均匀且粒度较小等优点, 有利于光生电子转移, 从而提高光催化产氢活性^[15].

我们通过原位光沉积法制备了高分散的 Cu/TiO₂ (P25) 光催化剂, 结果表明以 Cu(OAc)₂ 为 Cu 源通过光沉积法制备的光催化剂具有良好的分散性和优良的光催化产氢活性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

所用试剂: 醋酸铜、氯化铜、硝酸铜、甲醇、氯

铂酸均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产, P25 由 Degussa Corporation 生产. 所有试剂未作进一步纯化.

光沉积法制备 Cu/P25: 称取 1.0 g P25 于反应器中, 再分别加入不同量 (5 mL、10 mL、12.5 mL、15 mL、20 mL) 的 0.031 mol/L 含 Cu 溶液 (Cu(OAc)₂、Cu(NO₃)₂、CuCl₂)、20 mL 甲醇、80 mL 去离子水, 室温搅拌 30 min. 将反应器抽取真空并密封, 在 300 W 氙灯下光照反应 24 h. 将光照后的浊液加入离心管 3 000 r/min 离心 5 min, 得到灰色沉淀物, 经抽滤并用去离子水清洗 3 次后在 80 °C 真空干燥 10 h.

浸渍法制备 Cu/P25: 称取 1.0 g P25 于烧杯中, 加入 12.5 mL 0.031 mol/L Cu(OAc)₂ 溶液, 超声分散 30 min, 放入干燥箱 80 °C 至溶液蒸干, 得到淡绿色固体粉末. 将该固体粉末加入石英管, 在氩气保护下加热至 400 °C, 再通入 5% 氢氩混合气在 400 °C 下还原 4 h, 最后通入氩气保护, 冷却至室温, 得到深绿色固体粉末.

1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 采用日本理学 RigakuX 射线粉末衍射仪 (Cu Kα 靶, λ = 0.15406 nm, 40 kV, 20 mA) 进行分析. 透射电镜 (TEM) 采用日本电子株式会社/英国 OXFORD 公司的 JEM-2010/IN-

收稿日期: 2014-01-13; 修回日期: 2014-01-27.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (863 计划, No. 2012AA051501) 及上海市国际合作项目 (No. 12160705700).

作者简介: 杨俞 (1988-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: shangguan@sjtu.edu.cn.

CAOXFORD 分析型透射电子显微镜进行分析,其加速电压为 200 kV. 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)用美国热电公司的 Iris Advantage 1000 电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析. 比表面积(BET)采用美国麦克公司的 Tristar II 3020 型多通道全自动比表面及孔径分析仪进行分析. 金属分散度(TPx)采用美国麦克公司的 ChemiSorb 2720 型化学吸脱附测试仪进行分析,以 N₂ 作载气,5% H₂-N₂ 混合气作还原气.

1.3 光催化剂的活性评价

光分解水制氢活性测试在自制的真空俯照式 Pyrex 玻璃反应器(350 mL)中进行. 反应前将 0.1 g 光催化剂及 50 mL 甲醇试剂(20%)加入反应器中,然后将反应器抽至真空. 反应中使用磁力搅拌使光催化剂更好地分散,并用冷却水维持反应体系处于室温(20 ~ 25 ℃). 光源采用北京中教科技有限公司 300 W 汞灯. 制备的气体由气相色谱定量检出(华爱色谱 9160, TCD 检测器, 0.5 nm 分子筛填充柱, 氩气为载气, 柱温 40 ℃)

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 为不同 Cu 负载量 P25 的 XRD 衍射图,从图可看出,通过原位光沉积法负载 Cu 后 P25 的晶型保持稳定,证明在该反应条件下 P25 晶型未发生变化. 随着 Cu 负载量的增加,当 Cu 的含量达到 3% 时在衍射角 43.4°处出现明显的 Cu 的(111)晶面衍射

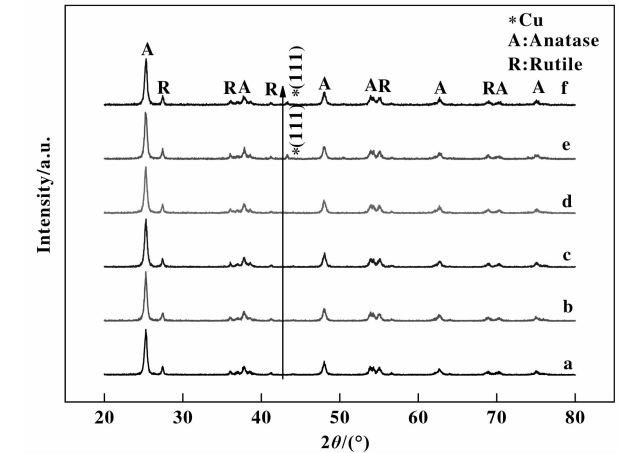


图 1 不同负载量制备的 Cu/P25 的 X 射线粉末衍射(XRD)图
Fig.1 X-ray diffraction(XRD) patterns of Cu/P25with different content of Cu loaded
a) P25, b) 1% Cu/P25, c) 2% Cu/P25, d) 2.5% Cu/P25, e) 3% Cu/P25, f) 4% Cu/P25

峰^[16],表明 Cu 成功地负载在 TiO₂ 表面,同时随着负载量的增加,Cu 衍射峰的强度逐渐增强.

2.2 TEM 分析

图 2 为不同方法与不同 Cu 源制备 Cu/P25 的 TEM 图. 从图中可看出通过浸渍法负载的 Cu 纳米颗粒粒径较大,分布不均且有明显的团聚现象;而利用光沉积法负载的 Cu 纳米颗粒,粒径较小(2 nm 左右)且分散均匀. 出现此差异主要是因为浸渍法是通过 TiO₂ 表面吸附 Cu 离子,然后高温还原. Cu 在 TiO₂ 表面吸附的不均匀性(尤其发生在溶液将要蒸干的时候)及随后的高温还原过程都可能造成 Cu 的团聚. 而在光沉积负载过程中,随着 TiO₂ 表面活性位的 Cu 离子被电子还原,Cu 离子的溶度处于缓慢降低而沉积到表面^[17]. 另外,原位光沉积法不需要高温还原处理,避免了负载的 Cu 颗粒尺寸长大团聚现象.

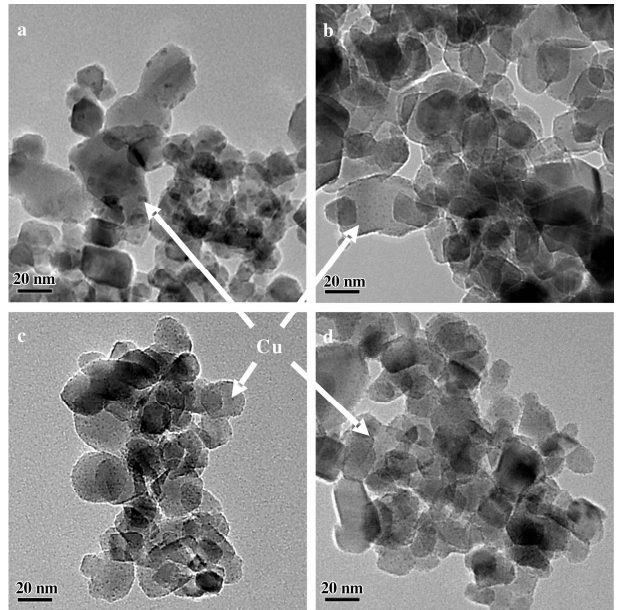


图 2 不同方法及不同 Cu 源制备的 Cu/P25 的透射电镜(TEM)图
Fig.2 Transmission electron microscope (TEM) image of Cu/P25 with different method and Cu source
a) 2.5% Cu/P25 by Cu(OAc)₂ impregnation;
b) 2% Cu/P25 by Cu(OAc)₂ photodeposition;
c) 2% Cu/P25 by CuCl₂ photodeposition;
d) 2% Cu/P25 by Cu(NO₃)₂ photodeposition

图 3 为不同负载量 Cu/TiO₂ 的 TEM 图. 从图中可看出,随着负载量的增加 TiO₂ 表面 Cu 相应增加,同时 Cu 的颗粒尺寸并没有明显的改变和出现团聚现象.

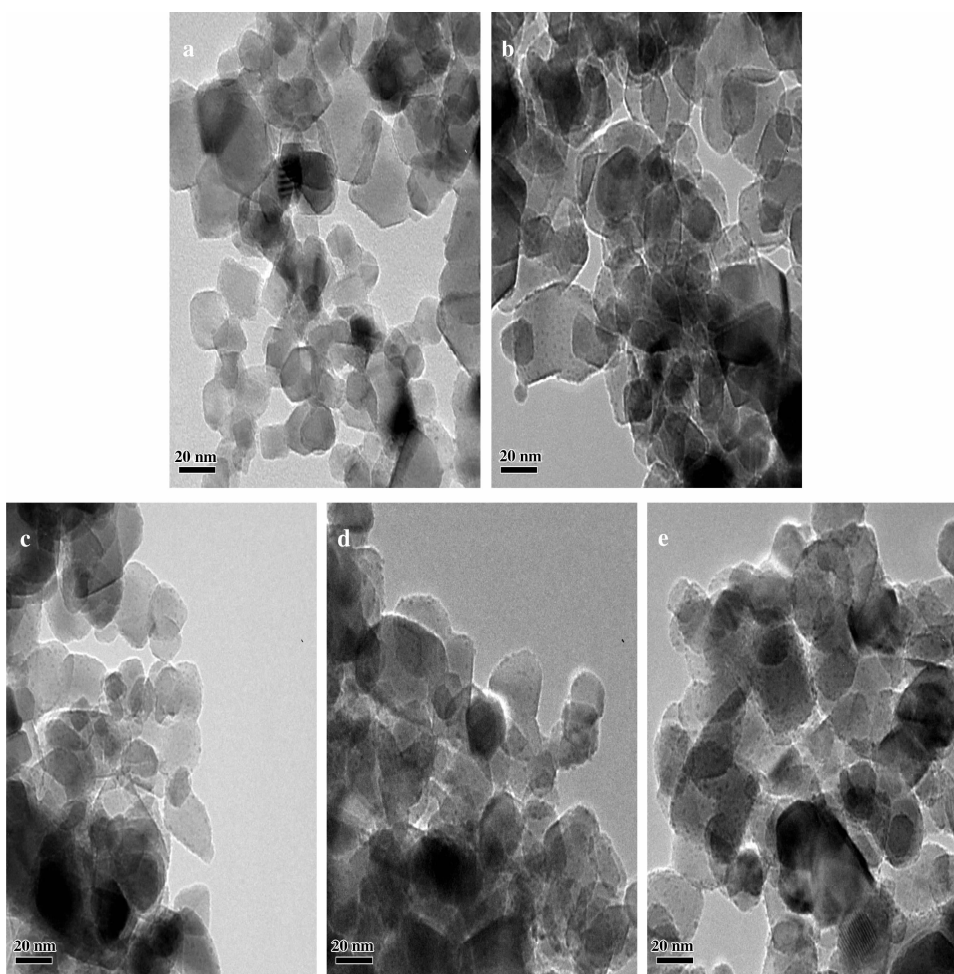


图 3 不同负载量制备的 Cu/P25 的透射电镜(TEM)图

Fig. 3 Transmission electron microscope (TEM) images of Cu/P25 with different content of Cu loaded

a) 1% Cu/P25; b) 2% Cu/P25; c) 2.5% Cu/P25; d) 3% Cu/P25; e) 4% Cu/P25

2.3 BET 及 ICP 结果分析

表 1 为 Cu/P25 与 P25 的比表面积及 ICP 测定的 Cu 实际含量. 从表中可看出, 负载 Cu 后 P25 的比表面积略有下降, 且随着 Cu 负载量的增加比表面积从 $50.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 逐渐下降至 $45.2 \text{ m}^2/\text{g}$. 浸渍法 400°C 还原制备的 Cu/P25 比表面积为 $47.7 \text{ m}^2/\text{g}$. 这种比表面积的微小变化主要原因可能是作为纳米 Cu 源加入的 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等溶液改变了 P25 表面结构和光滑度所致. 从 ICP 结果可看出, 通过不同方法及不同 Cu 源制备的 Cu/P25 其 Cu 的实际含量基本相同($2.2\% \sim 2.4\%$). ICP 结果显示 Cu 的实测含量高于理论计算量, 这可能是因为光沉积制备过程中, 负载完成的样品在离心分离后去掉了上层混浊液中未负载上 Cu 的 P25 小颗粒, 导致所取沉积样品中 Cu 的含量高于理论计算值.

2.4 Cu 负载量对 Cu/P25 制氢活性的影响

为考察 Cu 负载量对 Cu/P25 制氢活性的影响, 选取 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为 Cu 源通过原位光沉积法制备了含量 $1\% \sim 4\%$ 的 Cu/P25 样品. 图 4 为 Cu/P25 在 300 W 氙灯下 0.1 g 光催化剂加入 50 mL 20% 甲醇溶液中 1 h 的制氢量, 从图中可以看出, 随着 Cu 负载量的增加催化剂的制氢活性先增强后减弱. 这是因为 Cu 助催化剂为产氢提供反应活性位, 当助催化剂量较少时 Cu 提供的产氢活性位不足^[18]. 但当助催化剂负载量达到一定程度后, 光催化剂不能为其提供更多的活性位, 过多的助催化剂负载在光催化剂表面反而阻碍了催化剂对光的吸收, 降低了光催化剂的制氢活性. 当 Cu 的含量为 2% 时催化剂具有最好的制氢活性, 其产氢速率达到 $874.9 \mu\text{mol/h}$.

表 1 不同 Cu/P25 与 P25 的比表面积(BET)及 Cu 实际含量

Table 1 Specific surface area (BET) and Cu contents of various Cu/P25 and P25 samples

Samples	Preparationmethod	Cu source	theoreticalamount of Cu/(wt%)	measured valueof Cu/(wt%) (ICP-AES)	S _{BET} / (m ² · g ⁻¹)
P25	——	——	——	——	50.4
Cu/P25	photodeposition	Cu(OAc) ₂	1.0	1.2	48.0
Cu/P25	photodeposition	Cu(OAc) ₂	2.0	2.4	47.8
Cu/P25	photodeposition	Cu(OAc) ₂	2.5	3.2	47.4
Cu/P25	photodeposition	Cu(OAc) ₂	3.0	3.9	46.5
Cu/P25	photodeposition	Cu(OAc) ₂	4.0	4.7	45.2
Cu/P25	impregnation	Cu(OAc) ₂	2.5	2.2	47.7
Cu/P25	photodeposition	CuCl ₂	2.0	2.2	46.8
Cu/P25	photodeposition	Cu(NO ₃) ₂	2.0	2.3	47.1

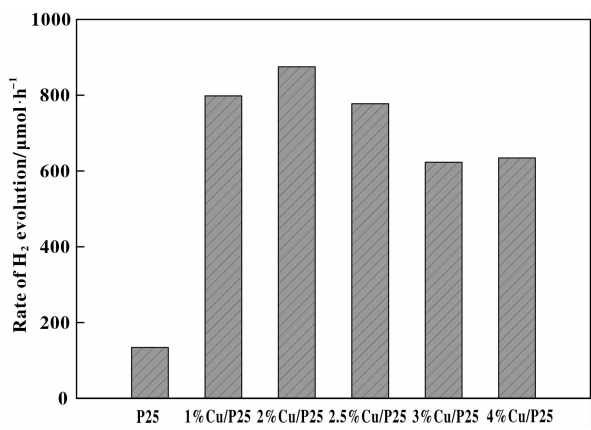


图 4 不同 Cu 负载量 Cu/TiO₂ 的分解水制氢活性

Fig.4 Effect of Cu-loading content on TiO₂ photocatalysts on H₂ generation

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 50 mL 20 vol% methanol aqueous solution, 300 W Xe lamp

2.5 不同方法及不同 Cu 源对 Cu/P25 制氢的影响

通过不同 Cu 负载量对 Cu/P25 的制氢活性研究,并结合表 1 的 ICP 结果,选择活性最好的 2% 的 Cu 负载量对不同方法制备的 Cu/P25 制氢活性做进一步考察.

图 5 是不同制备方法及不同 Cu 源制备的 Cu/P25 制氢活性图,由图 5 可看出,当 P25 未经负载时,5 h 中的平均产氢速率只有 134.4 μmol/h,通过浸渍法负载 Cu 之后其产氢速率提高到 407.4 μmol/h,是 P25 产氢速率的 3 倍之多,证明助催化剂对光催化剂的活性有明显的促进作用.通过光沉

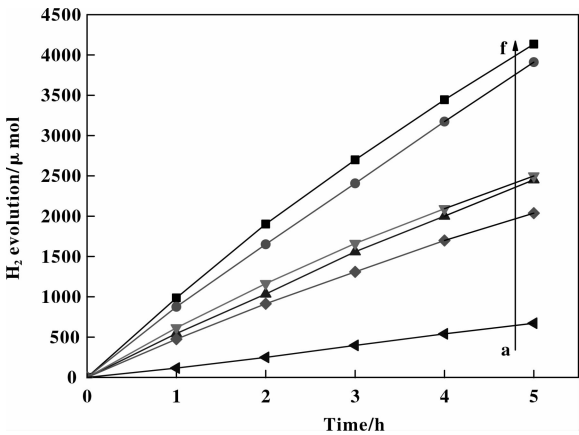


图 5 不同方法制备的 Cu/P25、Pt/P25 及 P25 制氢活性图

Fig.5 Photocatalytic activities for H₂ evolution on Cu/ P25 ,

Pt/ P25 and P25 photocatalysts prepared by different methods
a) P25; b) 2.5% Cu/P25 by Cu(OAc)₂ impregnation;
c) 2% Cu/P25 by CuCl₂ photodeposition; d) 2% Cu/P25 by Cu(NO₃)₂ photodeposition; e) 2% Cu/P25 by Cu(OAc)₂ photodeposition; f) 0.5% Pt/P25

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 50 mL 20 vol% methanol aqueous solution, 300 W Xe lamp

积法负载 Cu 的产氢速率明显高于浸渍法负载 Cu 后 Cu/P25 的 5 h 中平均产氢速率,最高可达 782.2 μmol/h,与浸渍法相比提升了近 1 倍.这是由于通过光沉积法负载的 Cu 粒径(1~2 nm)小于浸渍法负载的 Cu 粒径(3~4 nm),且分散性也要优于浸渍法.另外,其产氢活性为负载 Pt(0.5%)^[19] 的 P25(其平均产氢速率达 827.0 μmol/h)的 94%.这

一结果表明利用非贵金属 Cu 的高分散负载有望可代替贵金属负载,对降低光催化材料的成本具有重要意义.

在相同的负载方法下,不同 Cu 源的负载对光催化活性也有影响.从图 5 可见,以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为 Cu 源其光催化活性最高,产氢速率可达 $782.2\ \mu\text{mol/h}$,而以 CuCl_2 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为 Cu 源其产氢速率分别为 $490.5\ \mu\text{mol/h}$ 及 $499.9\ \mu\text{mol/h}$. 我们

对 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 3 种 Cu 源制备的 Cu/P25 进行了表面金属分散度(TPx)测试(如表 2 所示).从表中结果可看出, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 制备的样品 Cu 的分散度最高.虽然通过光沉积法制备的样品 Cu 负载粒径均匀且分散度良好,但不同 Cu 源因其阴离子的不同在光沉积负载过程中影响了 Cu 在 P25 表面的金属分散程度,从而对其催化活性产生了影响.

表 2 不同 Cu 源 Cu/P25 的金属分散度 (TPx) 结果
Table 2 Metal dispersion (TPx) of Cu/P25 photocatalysts prepared by different copper source

Samples	Cu source	Preparation method	Cu dispersion/%
Cu/ P25	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	photodeposition	2.24
Cu/ P25	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	photodeposition	1.93
Cu/ P25	CuCl_2	photodeposition	1.54

3 结论

通过原位光沉积法将 Cu 均匀负载在 TiO_2 (P25)表面,与浸渍法相比光沉积法负载的 Cu 分散更佳,Cu 颗粒更小. Cu 的负载能显著提高 TiO_2 的分解水制氢活性,当负载量为 2% 时其活性达到最高.不同的 Cu 源会导致负载在 TiO_2 表面的 Cu 分散度不同,从而表现出不同活性,以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为 Cu 源通过光沉积法制备的 Cu/P25 光催化剂具有最好的光催化活性(产氢速率为 $782.2\ \mu\text{mol/h}$),接近 Pt 负载的制氢活性.

参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**: 37-38.

[2] Jin Zhi-liang(靳治良), Lv Gong-xuan(吕功煊). Study progress on the photocatalytic production of hydrogen from water splitting(光催化分解水制氢研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2004, **18**: 310-320.

[3] Ashokkumar M. Anoverview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, **23**: 427-438.

[4] Yamaguti K, Sato S. Photolysis of water over metallized powdered titanium dioxide [J]. *J Chem Soc Faraday Trans. 1*, 1985, **81**: 1237-1246.

[5] Cihlar J, Bartonickova E, Chihlar J. Low-temperature

sol-gel synthesis of anatase nanoparticles modified by Au, Pd and Pt and activity of TiO_2/Au , Pd, Pt photocatalysts in water splitting[J]. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2013, **65**: 430-442.

[6] Montes-Navajas P, Serra M, Garcia H. Influence of the irradiation wavelength on thephotocatalytic activity of Au-Pt nanoalloys supported on TiO_2 for hydrogen generation from water[J]. *Catal Sci Techn*, 2013, **3**: 2252-2258.

[7] Li Min(李敏), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qin(彭绍琴), et al. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO_2 (利用甘油废水 Pt/TiO_2 光催化制氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2008, **22**: 166-171.

[8] Agegnehu A K, Pan C J, Rick J, et al. Enhanced hydrogen generation by cocatalytic Ni and NiO nanoparticles loaded on graphene oxide sheets [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 13849-13854.

[9] Yu J G, Hai Y, Cheng B. Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of TiO_2 by $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cluster modification[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 4953-4958.

[10] Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 7176-7177.

[11] Zong X, Han J F, Ma G J, et al. Photocatalytic H_2 evolution on CdS loaded with WS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 12202-12208.

[12] Bamwenda G R, Tsubota S, Nakamura T, Haruta M.

- The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation[J]. *Catal Lett*, 1997, **44**: 83–87.
- [13] Chan S C, Barteau M A. Preparation of highly uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ supported nanoparticle catalysts by photodeposition[J]. *Langmuir*, 2005, **21**: 5588–5595.
- [14] Zhang W, Wang Y B, Wang Z, *et al.* Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H₂ evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**: 7631–7633.
- [15] Chen X P, Chen W, Lin P B, *et al.* In situ photodeposition of nickel oxides on CdS for highly efficient hydrogen production via visible-light-driven photocatalysis [J]. *Catal Commun*, 2013, **36**: 104–108.
- [16] Grunwaldt J D, Molenbroek A M, Topsøe N Y, *et al.* In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts[J]. *J Catal*, 2000, **194**: 452–460.
- [17] Reiche H, Dunn W W, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on Titanium dioxide and tungsten (VI) oxide powders [J]. *J Phys Chem*, 1979, **83**: 2248–2251.
- [18] Bowker M, James D, Stone P, *et al.* Catalysis at the metal-support interface: exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO₂ [J]. *J Catal*, 2003, **217**: 427–433.
- [19] Sun Wei(孙巍), Mao Zong-qiang(毛宗强), Xie Xiao-feng(谢晓峰), *et al.* Preliminary study on photocatalytic hydrogen production by Pt/TiO₂ (Pt/TiO₂ 光催化制氢的初步研究) [J]. *J Chem Ind Eng (化工学报)*, 2004, **55**: 66–69.

Preparation of Nano Copper with High Dispersion and Its Effects on Photocatalytic Hydrogen Production on Cu/TiO₂

YANG Yu, XIA Long-fei, FAN Ze-yun, CHEN Wei, CHEN Xiao-ping,
YUAN Jian, SHANGGUAN Wen-feng*

(Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240, China)

Abstract: Copper nanoparticles was loaded on the P25 by impregnation mothed and photodeposition mothed, respectively. The prepared samples were characterized by XRD, TEM, BET and TPx, and their activity was evaluated by photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. Compared to impregnation mothed, the photodeposition mothed gave rise to high dispersion and uniformity of Cu nanoparticles on the surface of P25, and the photocatalytic activity and the dispersion were affected by different copper sources. It was found that Cu/P25 prepared with Cu(OAc)₂ by photodeposition had excellent photocatalytic activity, and the rate of hydrogen evolution on 2% Cu/P25 was 782.2 μmol/h, being approaching to the activity of Pt/P25.

Key words: hydrogen energy; photocatalysis; Cu/P25; high dispersion