

光催化重整碳水化合物制氢

付先亮, 王绪绪, 张子重, 苏辉煌, 龙金林, 付贤智

(福州大学光催化研究所, 350002, 福州)

摘要: 通过溶胶凝胶法制备了纳米晶 TiO_2 光催化剂, 并采用浸渍还原法制得相应负载贵金属的 TiO_2 . 利用 XRD、UV-VIS-DRS 和 N_2 吸附等方法表征了催化剂的结构和织构, 同时考察了反应气氛、Pt 负载量、贵金属种类、葡萄糖投加量等对葡萄糖重整产氢的影响, 比较了不同分子量碳水化合物在 Pt/TiO_2 上光催化重整产氢的效率. 结果表明, 贵金属修饰对 TiO_2 的晶相、比表面积的影响并不大, 但能大大提高 TiO_2 对糖类的产氢活性. 当负载 Pt 的质量分数为 1% 时, 样品对葡萄糖的光催化产氢活性最大; 当负载等量贵金属且质量分数均为 1% 时, 重整葡萄糖产氢的活性由高到低的顺序为: Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 , Au/TiO_2 , Rh/TiO_2 , Ag/TiO_2 , Ru/TiO_2 , 其中 Pt/TiO_2 与 Pd/TiO_2 、 Ag/TiO_2 与 Ru/TiO_2 的活性相近. 另外发现, O_2 对葡萄糖光催化重整产氢有抑制作用, 而 N_2 气氛对重整产氢有促进作用. 多糖重整反应研究表明, Pt/TiO_2 对某些糖类有良好的光催化重整产氢活性, 但产氢速率却随着多糖聚合度的增加逐渐降低. 葡萄糖投加量实验表明, 葡萄糖初始浓度对产氢反应速率的影响符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式.

关键词: 光催化; 碳水化合物; 制氢

中图分类号: 0643 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)08-1044-05

Hydrogen Production from Carbohydrate by Photocatalytic Reforming

FU Xianliang, WANG Xuxu, ZHANG Zizhong, SU Huihuang, LONG Jinlin, FU Xianzhi

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Nano- TiO_2 and noble metals-supported TiO_2 are prepared by a sol-gel method and an impregnation-reduction technique, respectively. The structures and textures of the as-synthesized catalysts are characterized by XRD, UV-VIS-DRS spectroscopy, and N_2 adsorption. The influences of the reactive atmospheres, the loaded amounts of Pt, the type of loaded metals, and the initial concentration of glucose on the glucose reforming into hydrogen are investigated. The photocatalytic hydrogen evolution activities of Pt/TiO_2 for different carbohydrates are also compared. The results show that loading of noble metals can remarkably enhance the activity of TiO_2 for the hydrogen evolution from an aqueous solution of glucose, although no noticeable changes in the crystal phase and BET surface area of TiO_2 are observed. Pt/TiO_2 shows the highest activity when mass fraction of Pt reaches 1%. In the case of 1% mass fraction of noble metal, the hydrogen evolution of glucose decreases in the order Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 , Au/TiO_2 , Rh/TiO_2 , Ag/TiO_2 , Ru/TiO_2 . The O_2 ambience inhibits the hydrogen evolution, while N_2 is favorable for the formation of hydrogen. All the carbohydrates show good hydrogen production, but the evolution rate decreases as the polymerization degree increases. The effect of the initial concentration of glucose on the reaction rate follows the kinetic model of Langmuir-Hinshelwood.

Keywords: photocatalysis; carbohydrate; hydrogen production

由于化石燃料储量不断减少以及大量使用化石燃料导致环境污染,致使氢能源成为极具吸引力的替代能源^[1],因而从可再生资源并通过绿色途径获取氢能,成为近年来全世界关注的焦点^[2]. 利用光催化分解水产氢被认为是最理想的选择,但是该过程效率低^[3-4],常需要以牺牲甲醇、乙醇、硫化物等为代价^[5],而用光催化重整代替高温裂解重整^[6-8]、超临界转化^[9-10]和微生物发酵^[11-12]等技术来重整生物质产氢也是一种可行的途径. 一些探索表明,同时负载 RuO₂ 和 Pt 的 TiO₂ 可光催化重整碳水化合物和其他生物质、有机质释放氢气^[13-17],但相关研究报道却很少,因为其中有许多问题有待深入探讨. 本文制备了系列贵金属修饰的 TiO₂ 催化剂,系统研究和比较了各种反应条件对糖类物质光催化重整产氢的影响,并对糖类在 Pt/TiO₂ 上的光催化分解产氢的机理进行了探讨.

1 实验

1.1 催化剂制备及表征

TiO₂ 用改进溶胶-凝胶法制备^[18]. 钛溶胶经 60 °C 烘干得到 TiO₂ 干凝胶,然后经 300 °C 焙烧 3 h 和研磨得到 TiO₂ 样品. 负载贵金属 Pt、Ru、Au、Pd、Rh 和 Ag 的 TiO₂ 样品采用盐溶液浸渍-还原法制备,即 TiO₂ 粉末经贵金属盐溶液浸渍并在 120 °C 下烘干后,再经研磨、NaBH₄ 溶液还原、烘干、洗涤和 120 °C 烘干等过程制得负载贵金属的 TiO₂. 贵金属前驱物分别为 H₂PtCl₆、RuCl₃、HAuCl₄、PdCl₂、RhCl₃ 和 AgNO₃ 溶液,还原剂 NaBH₄ 溶液的浓度为 0.1 mol/L,所制样品中贵金属负载量(质量分数)均为 1% (理论值).

催化剂的晶相结构用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析测定(Cu 靶 K α 射线,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA),晶粒大小由 Scherrer 公式用最强衍射峰的半峰宽来估算. 样品的漫反射吸收光谱(DRS)用 Varian Carry 500 UV-VIS-NIR 分光光谱仪测定,采用小积分球固体粉末漫反射附件,并以标准 BaSO₄ 为参比. 催化剂的 BET 比表面积用 Micromeritics ASAP 2020 型全自动物理吸附仪通过 N₂ 吸附法测定.

1.2 光催化反应

反应装置由内置式光反应器和与之相连的密闭玻璃循环体构成. 内置式光反应器为 250 mL 圆柱形带夹套玻璃杯,杯中心内置 125 W 高压汞灯,夹套中通入冷凝水以控制反应溶液温度. 反应液的体

积为 200 mL,糖和光催化剂按比例投放,反应液通过磁力搅拌器均匀搅拌. 反应前,用机械泵对密闭循环体进行真空处理并充入高纯 N₂,此过程重复 3 次以保证循环体内没有 O₂. 实验时,先开启搅拌器和气体循环泵并保持 30 min,再打开高压汞灯进行反应,整个过程将反应液温度控制在 30 °C. 在反应期间,借助六通阀用气相色谱对气相产物进行在线取样、分析(检测器为 TCD,载气为 N₂,色谱柱为 TDX-01).

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构

不同贵金属修饰 TiO₂ 以及不同 Pt 负载量的 TiO₂ 样品(Pt/TiO₂) 的 XRD 图谱如图 1、图 2 所示,相应的紫外漫反射吸收光谱如图 3、图 4 所示. 表 1 列出了样品的 BET 比表面积和晶粒尺寸. 结果表明,300 °C 下煅烧后的 TiO₂ 样品主要为锐钛矿相结晶(含有少量的板钛矿),晶粒大大约为 7 nm (由 Scherrer 公式计算),BET 比表面积为 166.3 m²/g,紫外可见漫反射吸收带边波长约为

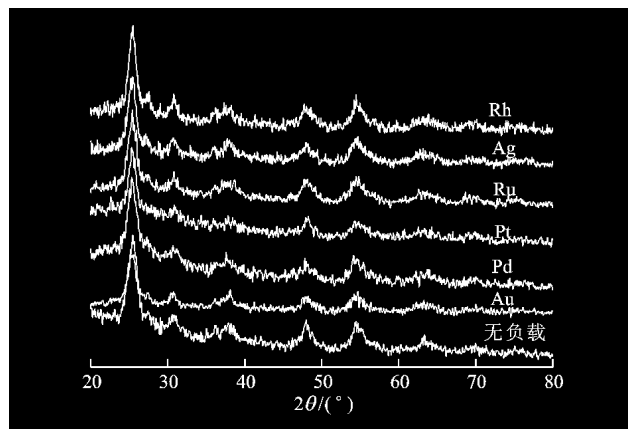


图1 不同贵金属负载 TiO₂ 的 XRD 图谱

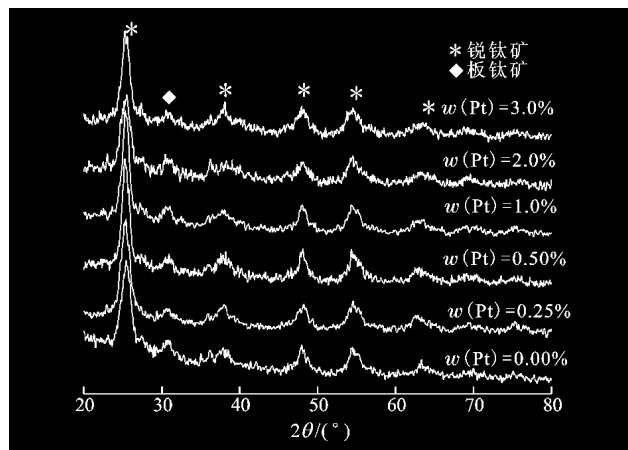
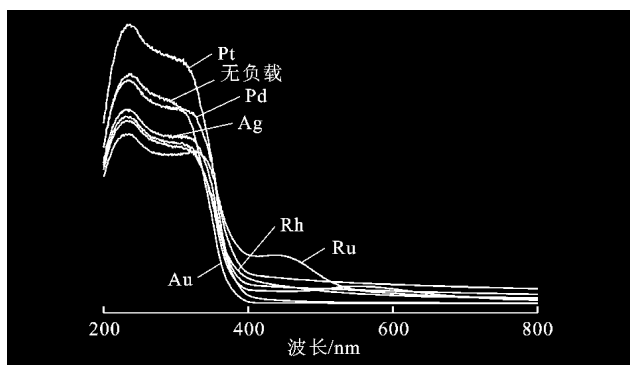
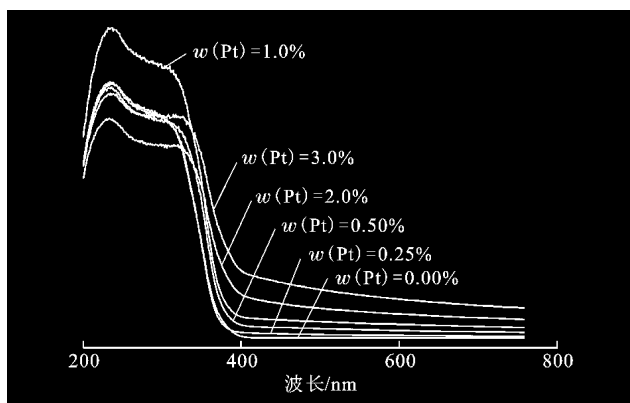


图2 不同 Pt 负载量 TiO₂ 的 XRD 图谱

图3 不同贵金属负载 TiO₂ 的 DRS 图谱图4 不同 Pt 负载 TiO₂ 的 DRS 图谱表1 贵金属负载 TiO₂ 的 BET 比表面积及晶粒尺寸

结构参数	TiO ₂						
	无负载	Pt	Pd	Au	Ag	Rh	Ru
A_{BET}	166	157	169	167	156	153	172
D_A/nm	7	8	8	8	8	9	7

注: A_{BET} 表示 BET 比表面积; D_A 表示锐钛矿相晶粒尺寸。

380 nm(对应于 3.26 eV 的禁带带宽)。经贵金属表面修饰后,催化剂晶相、晶粒尺寸及 BET 比表面积的变化不太显著,但催化剂的紫外吸收带边波长变为长波波长,由于贵金属负载量比较低,所以在 XRD 图谱中未发现贵金属衍射峰。

2.2 反应气氛对葡萄糖产氢的影响

光催化分解水效率不高的原因之一是生成的 H₂ 和 O₂ 在催化剂上容易发生逆反应^[19]。为此,本文考察了气氛对 Pt/TiO₂ 光催化重整葡萄糖产氢的影响。如图 5 所示,在空气气氛中,葡萄糖的产氢速率和产氢量明显低于在 N₂ 气氛中的情况,而在 O₂ 气氛下,产氢量在反应 6 h 后开始下降。这可能与氢、氧在 Pt 表面反应生成水有关,另外, O₂ 还有可能与 H⁺ 竞争 Pt 上的电子而被还原成 O₂⁻^[20]。因此, N₂ 气氛有利于产氢,而 O₂ 气氛会抑制氢的释放。

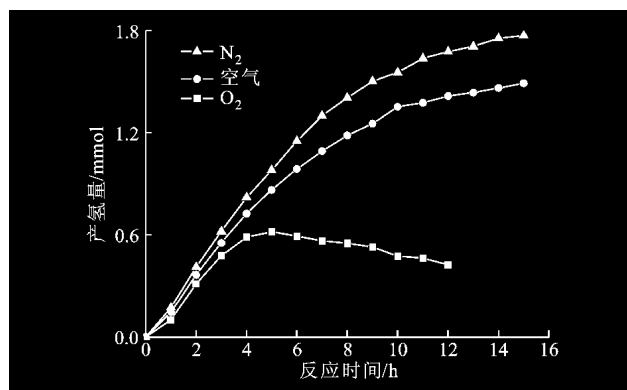


图5 反应气氛对产氢量的影响

2.3 贵金属负载对葡萄糖产氢的影响

Pt/TiO₂ 和 TiO₂ 光催化重整葡萄糖的产氢量随时间的变化如图 6 所示。可以看出,经 Pt 修饰, Pt/TiO₂ 的活性显著高于纯 TiO₂ 的活性,且 Pt 的最佳负载量(质量分数)为 1%,此时的产氢速率比单纯 TiO₂ 高 22 倍,即使是负载 0.25% 的 Pt 也能明显改善 TiO₂ 的活性。当 Pt 的负载量过高时,催化剂的活性显著下降,其原因有二:一是过多的 Pt 会遮挡 TiO₂ 对光的吸收;二是过多的 Pt 会成为光生电子和空穴的复合中心,从而导致光量子效率下降^[21]。其他贵金属对催化剂活性的影响如图 7 所示。可以看出,用贵金属修饰都能提高 TiO₂ 的活性,但提高幅度有所不同,其活性顺序由高到低依次为: Pt/TiO₂、Pd/TiO₂、Au/TiO₂、Rh/TiO₂、Ag/TiO₂、Ru/TiO₂, 其中 Pt/TiO₂ 与 Pd/TiO₂、Ag/TiO₂ 与 Ru/TiO₂ 的活性相近,这与 Al-Mazroai 等人在光催化重整甲醇产氢实验得到的规律很类似^[22]。贵金属修饰能提高 TiO₂ 光催化活性的原因被认为是,贵金属可在表面形成 Schottky 势垒,促使电子从功函数较低的半导体流向功函数较高的贵金属,这有利于光生电子与空穴分离。贵金属的功函数越大,就越有利于电子迁移,贵金属的功函数顺序为: Pt (5.65 eV) > Pd (5.55 eV) > Au (5.1 eV) > Rh (4.98 eV) > Ru (4.71 eV) > Ag (4.64 eV) > TiO₂ (3.87 eV)^[23-25], 这个结果与光催化活性顺序几乎相同。

2.4 葡萄糖初始浓度对产氢速率的影响

在其他条件相同的情况下,本文考察了葡萄糖初始浓度 c_{gluc} 对产氢速率的影响。图 8 给出了用 0.05 g 的 Pt/TiO₂ (Pt 负载量为 1%) 作催化剂时,在各种葡萄糖初始浓度下,产氢量随反应时间的变化。可以看出,前 4 h 的产氢量随反应时间呈线性增加。图 9 给出了产氢速率随葡萄糖初始浓度的变化。

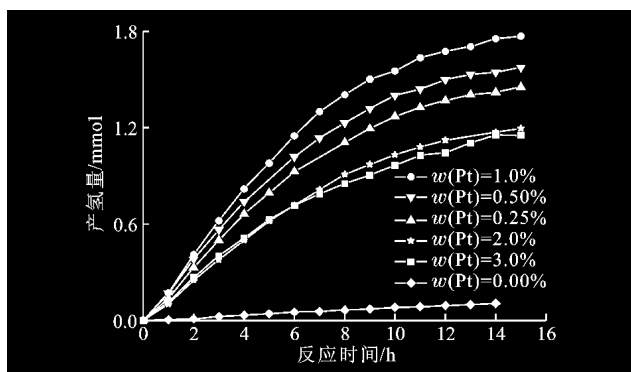
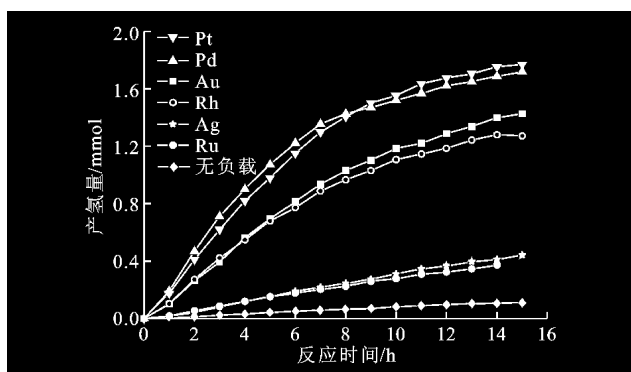
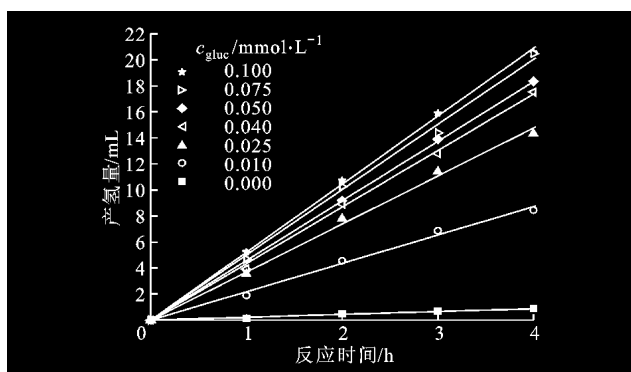
图6 不同Pt负载量对TiO₂光催化葡萄糖产氢的影响图7 在TiO₂上负载不同贵金属(负载量为1%)时的葡萄糖产氢活性比较

图8 葡萄糖初始浓度对产氢活性的影响

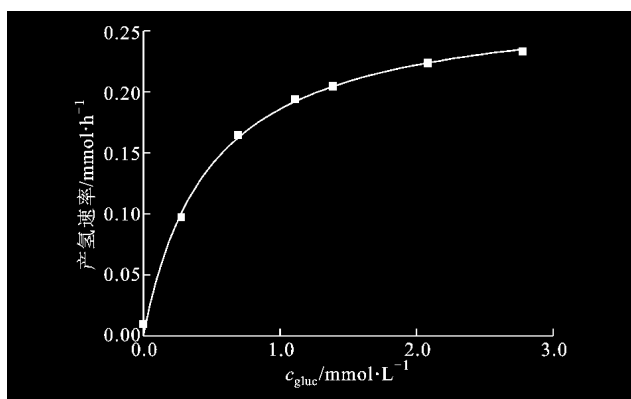
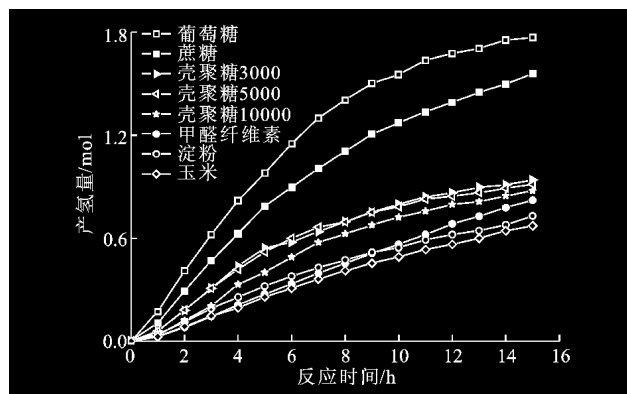


图9 葡萄糖初始浓度对产氢速率的影响情况,其相关性符合Langmuir-Hinshelwood关系式,由此估计出的葡萄糖在Pt/TiO₂上的吸附常数和H₂的生成速率分别为2.06 L/mmol和0.276 mmol/h.

2.5 不同碳水化合物的光催化重整产氢性能

蔗糖、淀粉、甲基纤维素、壳聚糖、玉米粉等生物质的光催化重整产氢性能如图10所示.从中可以看出,这些生物质与葡萄糖一样,都能被光催化分解并释放氢气,但产氢速率随着分子质量的增大逐渐减小.多糖是葡萄糖残基通过 β -1-4糖苷键连接而成的,其产氢速率随糖的分子质量的增大而减小,这可能与糖分子越大而与催化剂的有效接触面越小有关.

图10 在TiO₂上负载1%Pt时不同生物质的产氢活性

3 结 论

(1)负载贵金属可以显著提高TiO₂对碳水化合物重整产氢的效率,Pt的最佳负载量为1%.

(2)反应气氛严重影响产氢效率,N₂气氛有利于产氢,O₂气氛对产氢有抑制作用.

(3)贵金属均可改善TiO₂光催化重整葡萄糖的产氢活性,活性顺序为Pt/TiO₂、Pd/TiO₂、Au/TiO₂、Rh/TiO₂、Ag/TiO₂、Ru/TiO₂.

(4)葡萄糖、蔗糖、淀粉、甲基纤维素、壳聚糖、玉米粉等生物质通过光催化可重整产氢,但产氢速率随着聚合度的增加而降低.

参考文献:

- [1] JACOBSEN H. Heterogeneous chemistry: catalysts for hydrogen production from biomass [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2004, 43(15): 1912-1914.
- [2] NI Meng, SUMATHY K, LEUNG D Y C. Water electrolysis: a bridge between renewable resources and hydrogen [J]. Proceedings of the International Hydrogen Energy Forum, 2004, 1(25/28): 475-480.
- [3] SHANGGUAN Wenfeng. Progress in research of hydrogen production from water on photocatalysts with solar energy [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemis-

- try, 2001, 17(5):619-626.
- [4] 靳治良, 吕功煊. 光催化分解水制氢研究进展 [J]. 分子催化, 2004, 18(4):310-320.
JIN Zhiliang, LU Gongxuan. Study progress on the photocatalytic production of hydrogen from water splitting [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2004, 18(4):310-320.
- [5] GALINSKA A, WALENDZIEWSKI J. Photocatalytic water splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial reagents [J]. Energy Fuels, 2005, 19(3):1143-1147.
- [6] WANG Dingneng, CZERNIK S, CHORNET E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils [J]. Energy Fuels, 1998, 12(1):19-24.
- [7] MARQUEVICH M, CZERNIK S, CHORNET E, et al. Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil [J]. Energy Fuels, 1999, 13(6):1160-1166.
- [8] COURSON C, UDRON L, SWIERCZYNSKI D, et al. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: tests for dry reforming of methane [J]. Catalysis Today, 2002, 76(1):75-86.
- [9] WATANABE M, INOMATA H, ARAI K. Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water [J]. Biomass Bioenergy, 2002, 22(5):405-410.
- [10] ANTAL M J, ALLEN S G, SCHULMAN D, et al. Biomass gasification in supercritical water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11):4040-4053.
- [11] DEMIRBAS A F. Producing hydrogen from biomass via non-conventional processes [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2004, 22(4):231-239.
- [12] CLAASSEN P A M, van LIER J B, CONTRERAS A M L, et al. Utilization of biomass for the supply of energy carriers [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 52(6):741-755.
- [13] KAWAI T, SAKATA T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process [J]. Nature, 1980, 286(5772):474-476.
- [14] KAWAI M, KAWAI T, TAMARU K. Production of hydrogen and hydrocarbon from cellulose and water [J]. Chemistry Letters, 1981, 10(8):1185-1188.
- [15] KAWAI T, SAKATA T. Photocatalytic hydrogen-production from water by the decomposition of poly-vinylchloride, protein, algae, dead insects, and excrement [J]. Chemistry Letters, 1981, 10(8):81-84.
- [16] SAKATA T, KAWAI T. Hydrogen-production from biomass and water by photocatalytic processes [J]. New Journal of Chemistry, 1981, 5(5/6):279-281.
- [17] 李越湘, 谢艳招, 彭绍琴, 等. 以葡萄糖和蔗糖为电子给体在 Pt/TiO₂ 上光催化制氢 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(1):156-158.
LI Yuexiang, XIE Yanzhao, PENG Shaoqin, et al. Photocatalytic hydrogen generation using glucose and sucrose as electron donors over Pt/TiO₂ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(1):156-158.
- [18] FU Xianzhi, ZELTNER W A, YANG Qing, et al. Catalytic hydrolysis of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on sol-gel-derived titania unmodified and modified with H₂SO₄ [J]. Journal of Catalysis, 1997, 168(2):482-490.
- [19] KATO H, ASAKURA K, KUDO A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(10):3082-3089.
- [20] STJOHN M R, FURGALA A J, SAMMELLS A F. Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized *n*-TiO₂ powder [J]. Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(5):801-805.
- [21] COURBON H, HERRMANN J M, PICHAT P. Effect of platinum deposits on oxygen-adsorption and oxygen isotope exchange over variously pretreated ultraviolet-illuminated powder TiO₂ [J]. Journal of Physical Chemistry, 1984, 88(22):5210-5214.
- [22] AL-MAZROAI L S, BOWKER M, DAVIES P, et al. The photocatalytic reforming of methanol [J]. Catalysis Today, 2007, 122(1/2):46-50.
- [23] 鄂磊, 徐明霞. 贵金属修饰型 TiO₂ 的催化活性及 Fermi 能级对其光催化性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(12):1538-1541.
E Lei, XU Mingxia. Photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst modified with noble metal and effect of Fermi level on its photocatalytic properties [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(12):1538-1541.
- [24] EASTMAN D E. Photoelectric work functions of transition, rare-earth, and noble metals [J]. Physical Review: B, 1970, 2(1):1-2.
- [25] MICHAELSON H B. Work function of elements and its periodicity [J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48(11):4729-4733.