

基于光催化复合半导体材料的光解水产氢能力的研究

Study on hydrogen production capacity

of photocatalytic composite semiconductor materials

全瑞雪 (朔州职业技术学院, 山西 朔州 036000)

Tong Ruixue (Shuozhou vocational and technical college, Shanxi Shuozhou 036000)

摘要: 为了响应国家新能源改革, 达到保护环境使现有资源可持续利用的目的。本文通过阅读文献, 采用微波萃取法对硫化镉 (CdS) 的相关复合材料进行制备, 作为一种新的半导体光解水产氢催化剂。并通过绘制实验复合物的能量谱图得出了该催化剂的元素组成。最后通过对四种不同实验产物的紫外-可见光谱吸收图进行分析。得出的结果是, 硫化镉-碲复合物 (CdS-Te) 催化材料的异构体在可见光谱的吸收方面有很大优势。它的吸收范围包括了 200-1800nm 波长之间的可见光, 是一种非常优秀光解水产氢催化剂。

关键词: 光催化; 水解氢; 清洁能源; 环保材料

Abstract: in order to respond to the national new energy reform, achieve the purpose of protecting the environment and making sustainable use of existing resources. In this paper, cadmium sulfide (CDS) composites were prepared by microwave extraction method as a new semiconductor photocatalyst for hydrogen production. The elemental composition of the catalyst was obtained by plotting the energy spectrum of the experimental complex. Finally, the UV Vis spectra of four different experimental products were analyzed. The results show that the isomers of CDs te have great advantages in the absorption of visible spectrum. Its absorption range includes the visible light between 200-1800nm, and it is an excellent catalyst for hydrogen production.

Key words: photocatalysis; Hydrolysis hydrogen; Clean energy; Environmental protection materials

0 引言

自工业革命以来, 人类科技迅猛发展, 极大破坏了人与自然的平衡。人类作为一个种族的强大突破了自然规律的限制。截止至 2020 年 7 月, 全世界 230 多个国家人口总数已经超过 75 亿。其中中国以 14 亿位居世界第一。这样可怕的数据预示着地球已不堪重负。以人类现有科技来看, 全世界人民赖以生存的能源, 大部分依靠于化石能源。海量的人口每天生存需要耗费大量的能源。化石能源作为不可再生能源, 已经被人们预见了未来的即将耗尽。除此之外, 大量的化石能源燃烧造成大气污染, 环境污染。使世界环境遭到严重破坏。当下各个国家都在积极探索新的可再生能源和清洁能源来对现有工业发展进行支持, 这一任务已迫在眉睫。太阳能资源丰富, 储量大, 清洁可靠, 可再生。我们地球上储存着丰富的水资源。因此, 有关光催化水产氢作为一种新能源的研究, 受到了全世界相关领域学者的关注^[1, 2]。基于这一背景。本文提出了一种新的光催化复合材料的制备方法, 并对其催化性能做出了研究。

1 CdS 光催化剂制备方法

清洁能源的使用和研究是当今时代一个相当重要的课题。天然气作为世界目前投入使用最多的清洁能源, 其储量也在逐渐下降。也许会在下一个 50 年里就被消

耗殆尽^[3]。而每克氢气燃烧产生的热能高达 18.4kJ, 是同等质量下石油的三倍^[4]。而且氢气燃烧之后的产物只有水。在 Fujishima 和 Honda 的实验研究中发现了光照 TiO₂ 电极可以产生氢气^[5]。这一里程碑式的发现, 为氢气作为一种可再生能源的打开了一扇新的大门, 吸引了更多学者进入这个领域进行研究。本文的研究是基于大量阅读文献的基础上, 以硫化镉 (CdS) 作为核心, 制备一种新型的光解氢催化剂。

1.1 光催化剂制备

本文研究采用 CdS 作为光催化剂, 通过不同手段提高半导体材料的光催化制氢活性。其中包括使 CdS 负载一些助催化剂, 或者将 CdS 作为固溶体催化剂等方法。增强光催化剂的水产氢性能。那么首先, 我们要了解一下 CdS 的制备方法。如公式 (1) 所示:



之前人们用来制备 CdS 的方法是, 使用 Cd²⁺ 溶液和 S²⁻ 溶液沉淀产生。后来经过实验发现这种方法制备的 CdS 催化剂经过光照, 稳定性不高。因此许多人提供了新的制备方法, 如电化学引诱法, 离子交换法等。

1.2 实验部分

1.2.1 实验准备

本次实验需要用到的试剂包括二乙基二硫代氨基甲

酸镉 (CED), 二乙基二硫代氨基甲酸镉 (TECD), 乙二醇 (浓度大于9.8%), 无水乙醇。其中 CED 提供镉元素, TECD 提供碲元素, 乙二醇和乙醇作为还原剂和溶剂。

本次实验要用到的实验仪器包括, 扫描电子显微镜 (SEM) 透射电子显微镜 (TEM), 粉末 X-射线衍射仪。X 射线光电子能谱仪, 紫外-可见分光光度计, 气相色谱仪等, 纯水-超纯水联用系统, 常压微波合成仪, 日光模拟器, 截至滤光片, 气相色谱仪等。

1.2.2 实验过程

实验具体流程如图 1 所示。

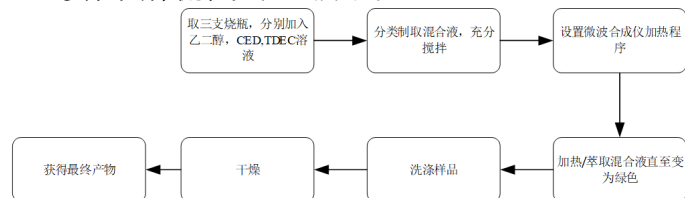


图 1 制备流程

其中对萃取液的分类要依据不同的溶液比例。其中烧杯一中 CED 和 TECD 的溶液质量比例应为 1/5, 烧杯二中溶液 CED 与 TECD 的比例应为 3/5, 烧杯三中二者的质量比例应为 1。其中 CED 的质量都为 0.069mol。TECD 的质量则分别为 0.024, 0.073 和 0.122mol。乙二醇的含量为 50mL。加热过程要按照规定程序进行设置。溶液在微波仪中要进行两段加热, 微波仪的温度分别为 90 和 160℃。加热时间为各 5min。得到最终产物之前要冷却 3min 再进行洗涤。洗涤之后我们将混合物取出, 进行干燥处理。经过一天时间之后, 就可以获得最终产物。

1.2.3 产品组成及表征分析

使用准备的仪器对 CdS 混合物的纯度和物理表征进行观察。绘制元素能量谱图, 并分析其中的元素组成。最后检验其光催化分解水产氢的活性。并绘制光谱吸收图, 使实验结果得到直观的呈现。

2 实验结果分析与讨论

2.1 所得样品成分分析

如图 1 所示, 我们绘制出了合成样品的能谱图。

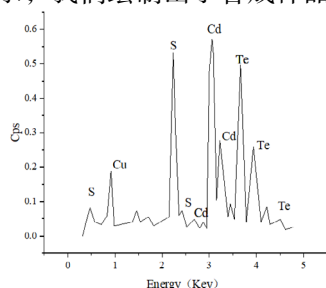


图 1 所得样品能谱图

从能谱图中可以很明显的看出各种元素的分布情况和成分组成。其中含有的金属元素包括镉 (Cd), 铜 (Cu), 非金属元素包括硫 (S) 和碲 (Te)。参考这些元素组成, 我们可以推断各自的元素来源。Cu 元素应该来源于我们实验过程中用到的铜网样品架。其他三种元素来自于我们的实验试剂。

2.2 光催化性能分析

我们分析一个半导体材料的催化性能时, 通常需要参考样品对不同波长光谱的响应情况进行分析。因此, 我们绘制了如图 2 所示的紫外-可见吸收光谱图。

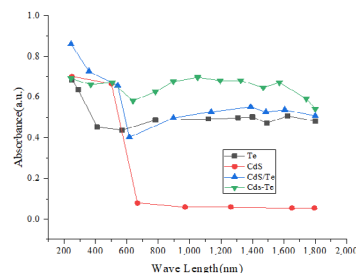


图 2 紫外-可见吸收光谱图

从图中可以看到, 在对于 200-480nm 的可见光吸收中, 我们实验合成的 CdS 吸收效果很好。而 Te 对可见光吸收的在 500-1800nm 波长之间表现非常稳定, 且高于 CdS。CdS-Te 的异质结构和 CdS/Te 混合物在可见光谱吸收方面都表现出色。相比于单独的 CdS 和 Te 他们的可见光谱的可吸收波长范围都更大。在各自范围里, CdS-Te 异质结构在很长一段波长中对可见光谱的吸收都明显比二者的混合物好很多。因此, 我们可以得到的结论是, 本文合成的 CdS-Te 复合材料在水解氢过程中, 作为催化剂的效果要强于 CdS 和 Te 以及它们的混合物。

3 总结与反思

本次研究使用 CED (二乙基二硫代氨基甲酸镉) 作为镉元素来源, 使用 TECD (二乙基二硫代氨基甲酸碲) 作为碲元素来源, 使用乙二醇 (浓度大于 9.8%) 作为实验溶剂和还原剂, 通过微波法快速合成了 CdS-Te 光催化材料。经过实验分析, 该材料的异构体在可见光谱吸收方面具有明显优势, 适合作为水解氢的光解催化剂。但由于本次实验准备材料和资金限制。只粗浅的了解了其物理表征和光学性质, 对于其不同浓度下的水解氢催化效果和其他影响因素并未过多涉及。只从理论层面分析水解氢催化效果优秀的结论, 并未通过实验进行验证。因此其实际效果如何, 还有待验证。这是本次研究的局限。

参考文献:

- [1] 程良良, 肖逸帆, 王奕, 丁婷婷, 肖新颜. 微球状 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}/\text{BiOI}$ 复合光催化剂的制备及性能 [J]. 青岛科技大学学报 (自然科学版), 2021, 42(02): 51-57.
- [2] 王乐, 樊国栋, 王露平, 伍凡. BiOBr/CdS 复合光催化剂的制备及光催化性能 [J]. 西安科技大学学报, 2021, 41(02): 331-339.
- [3] 王陈煜, 程琳, 徐琳, 谢子杰, 刘云海. $\text{MnO}_2@\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及其光催化还原 U(VI) 的性能试验研究 [J]. 湿法冶金, 2021, 40(02): 148-154.
- [4] 本刊讯. 加快清洁能源开发利用 [J]. 中国工程咨询, 2021(04): 109.
- [5] 董晓珠, 曾雄丰, 等. $\beta\text{-FeOOH}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的制备及光催化性能 [J/OL]. 复合材料学报, 2021, 414(002): 1-7.