



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105817256 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201610321627.6

(22)申请日 2016.05.16

(71)申请人 景德镇陶瓷大学

地址 333001 江西省景德镇市珠山区陶阳
南路景德镇陶瓷大学

(72)发明人 赵学国 王艳香 黄丽群

(74)专利代理机构 广州广信知识产权代理有限
公司 44261

代理人 李玉峰

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006.01)

C01B 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,所述氧化钛催化剂粉体材料的组成为:二氧化钛98.00~99.88wt%、三氧化钨0.1~1wt%、碳0.01~1wt%、氮0.01~1wt%。此外,还公开了上述太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂的制备方法。本发明光催化剂为W-N-C三元共掺杂TiO₂光催化剂材料,不但可以减小TiO₂禁带宽度,而且可有效促进光生电子的迁移,提高TiO₂量子效率,具有可见光响应、高效稳定的优异性能,能够有效提高并保证光解水制氢活性和制氢效率。本发明工艺简单,便于操作,有利于推广和应用,从而有助于促进光解水制氢技术的发展。

1. 一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,其特征在於所述氧化钛催化剂粉体材料的组成为:二氧化钛98.00~99.88wt%、三氧化钨0.1~1wt%、碳0.01~1wt%、氮0.01~1wt%。

2. 根据权利要求1所述的太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,其特征在於:所述掺杂的三氧化钨、碳、氮均位於氧化钛粉体颗粒表面;所述碳、氮均以间隙形式掺入氧化钛晶格中,所述三氧化钨以置换形式掺入氧化钛中。

3. 根据权利要求1所述的太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,其特征在於:所述氧化钛为锐钛矿相,其粉体颗粒呈球形,粒度为10~20nm。

4. 权利要求1-3之一所述太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂的制备方法,其特征在於包括以下步骤:

(1) 将0.05mol钛源加入10ml冰水溶液中,搅拌下加入12~15ml浓氨水溶液,形成沉淀,真空过滤、洗涤后,得到富含氮的钛酸 $Ti(OH)_4$;

(2) 向所述钛酸 $Ti(OH)_4$ 中加入三氧化钨掺杂源、碳掺杂源,所述三氧化钨掺杂源、碳掺杂源的用量分别为钛酸 $Ti(OH)_4$ 的0.1~1wt%、0.01~1wt%,然后加入纯水,经超声分散而形成悬浊液;

(3) 将所述悬浊液移入马弗炉内焙烧至400~450℃,保温1~2h,即得到W-N-C共掺氧化钛催化剂粉体材料。

5. 根据权利要求4所述的太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂的制备方法,其特征在於:所述钛源为四氯化钛、钛酸丁酯或异丙醇钛。

6. 根据权利要求4所述的太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂的制备方法,其特征在於:所述三氧化钨掺杂源为钨酸钠、钨酸铵或仲钨酸铵。

7. 根据权利要求4所述的太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂的制备方法,其特征在於:所述碳掺杂源为二氰二胺或葡萄糖。

一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化材料技术领域,尤其涉及一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 二氧化钛(TiO_2)作为重要的新能源和环境保护材料,可应用于光催化、太阳能发电、太阳能集热等领域。然而, TiO_2 在太阳能利用方面面临巨大的挑战,主要原因在于其光吸收范围窄($\sim 5\%$ 的紫外光)、电子-空穴对的分离效率低等。为提高对可见光的利用率,研制新型高效可见光响应的光解水制氢用 TiO_2 催化剂材料具有重要意义。

[0003] 目前,现有技术采用了多种方法发展 TiO_2 光解水制氢技术,如半导体复合、有机染料敏化和离子掺杂等。尽管前两种方法均可提高 TiO_2 可见光响应范围及其光解水制氢活性,但是其采用的窄带隙半导体和有机染料等存在着易氧化、使用寿命短、不稳定等缺陷。通过离子掺杂在 TiO_2 禁带中产生杂质能级,使得宽禁带 TiO_2 半导体具有可见光活性,但是过渡金属离子或非金属离子单掺杂,分别在 TiO_2 导带下方或价带上方形成不连续的杂质能级,由于较高的电子空穴复合率,其光化学活性依然很低。为此,寻找高效稳定、环境友好的可见光响应的光解水制氢 TiO_2 催化剂已成为当前研究的重要前沿方向。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种高效稳定的太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,以有效提高并保证光解水制氢活性和制氢效率,从而促进光解水制氢技术的发展。本发明的另一目的在于提供上述氧化钛催化剂的制备方法。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现:

[0006] 本发明提供了一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,所述氧化钛催化剂粉体材料的组成为:二氧化钛98.00~99.88wt%、三氧化钨0.1~1wt%、碳0.01~1wt%、氮0.01~1wt%。本发明为W-N-C三元共掺杂 TiO_2 光催化剂粉体材料,具有可见光响应、高效稳定的优异性能。

[0007] 上述方案中,本发明所述掺杂的三氧化钨、碳、氮均位于氧化钛粉体颗粒表面;所述碳、氮均以间隙形式掺入氧化钛晶格中,所述三氧化钨以置换形式掺入氧化钛中。本发明所述氧化钛为锐钛矿相,其粉体颗粒呈球形,粒度为10~20nm。

[0008] 本发明的另一目的通过以下技术方案予以实现:

[0009] 本发明提供的上述太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1)将0.05mol钛源加入10ml冰水溶液中,搅拌下加入12~15ml浓氨水溶液,形成沉淀,真空过滤、洗涤后,得到富含氨的钛酸 $\text{Ti}(\text{OH})_4$;

[0011] (2)向所述钛酸 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 中加入三氧化钨掺杂源、碳掺杂源,所述三氧化钨掺杂源、碳掺杂源的用量分别为钛酸 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的0.1~1wt%、0.01~1wt%,然后加入纯水,经超声分

散而形成悬浊液；

[0012] (3)将所述悬浊液移入马弗炉内焙烧至400~450℃,保温1~2h,即得到W-N-C共掺氧化钛催化剂粉体材料。

[0013] 进一步地,本发明制备方法所述钛源为四氯化钛、钛酸丁酯或异丙醇钛。所述三氧化钨掺杂源为钨酸钠、钨酸铵或仲钨酸铵。所述碳掺杂源为二氰二胺或葡萄糖。

[0014] 本发明具有以下有益效果:

[0015] 本发明光催化剂为W-N-C三元共掺杂TiO₂光催化剂材料。当N-C二元共掺杂TiO₂时,C掺杂能有效促进N杂质能级与TiO₂价带本征能级的交叠(价带上移),同时N-C共掺可在TiO₂导带下方形成连续的杂质态,能有效促进电子的迁移;由于WO₃与TiO₂能级结构相似,且钨杂质能级位于TiO₂导带下方,通过W-N-C三元共掺杂,不但可以减小TiO₂禁带宽度(2.4eV),而且可有效促进光生电子的迁移,提高TiO₂量子效率,具有可见光响应、高效稳定的优异性能,在400mW/cm²可见光照射下其光解水产氢速率达到10~12mmol g⁻¹h⁻¹。此外,本发明工艺简单,便于操作,有利于推广和应用。

附图说明

[0016] 下面将结合实施例和附图对本发明作进一步的详细描述:

[0017] 图1是本发明实施例所制得氧化钛催化剂粉体材料的X-射线晶体衍射图;

[0018] 图2是本发明实施例所制得氧化钛催化剂粉体材料的扫描电镜图;

[0019] 图3是图2相应的微区能谱图;

[0020] 图4是本发明实施例所制得氧化钛催化剂粉体材料的透射电镜图;

[0021] 图5是图4相应的微区能谱图;

[0022] 图6是本发明实施例所制得氧化钛催化剂粉体材料和现有技术商用P25粉紫外可见吸收光谱对照图(W-N-C codoped TiO₂:本发明实施例氧化钛催化剂粉体;undoped TiO₂:现有技术商用P25粉);

[0023] 图7是本发明实施例所制得氧化钛催化剂粉体材料的X射线光电子能谱图。

具体实施方式

[0024] 实施例一:

[0025] 本实施例一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,其步骤如下:

[0026] (1)将9.5克(0.05mol)TiCl₄滴入10ml冰水溶液中,搅拌下加入15ml浓氨水溶液(含氨25~28%),形成沉淀,真空过滤、反复洗涤后,得到富含氨的钛酸Ti(OH)₄;

[0027] (2)向上述钛酸Ti(OH)₄沉淀中加入0.0165克钨酸钠、0.05克二氰二胺,然后加100ml纯水,经超声分散10min而形成悬浊液;

[0028] (3)将上述悬浊液移入马弗炉内焙烧至400℃,保温1h,即得到氧化钛催化剂粉体材料。

[0029] 本实施例制得的氧化钛催化剂粉体材料的组成为:二氧化钛99.53wt%、三氧化钨0.4wt%、碳0.03wt%、氮0.04wt%。

[0030] 实施例二:

[0031] 本实施例一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,其步骤如下:

[0032] (1)将9.5克(0.05mol)TiCl₄滴入10ml冰水溶液中,搅拌下加入12ml浓氨水溶液(含氨25~28%),形成沉淀,真空过滤、反复洗涤后,得到富含氨的钛酸Ti(OH)₄;

[0033] (2)向上述钛酸Ti(OH)₄沉淀中加入0.016克钨酸铵及0.04克二氰二胺,然后加入100ml纯水,经超声分散10min而形成悬浊液;

[0034] (3)将上述悬浊液移入马弗炉内焙烧至400℃,保温1h,即得到氧化钛催化剂粉体材料。

[0035] 本实施例制得的氧化钛催化剂粉体材料的组成为:二氧化钛99.55wt%、三氧化钨0.4wt%、碳0.02wt%、氮0.03wt%。

[0036] 实施例三:

[0037] 本实施例一种太阳能光解水制氢用氧化钛催化剂,其步骤如下:

[0038] (1)将9.5克(0.05mol)TiCl₄滴入10ml冰水溶液中,搅拌下加入15ml浓氨水溶液(含氨25~28%),形成沉淀,真空过滤、反复洗涤后,得到富含氨的钛酸Ti(OH)₄;

[0039] (2)向上述钛酸Ti(OH)₄沉淀中加入0.02克钨酸铵及0.04克葡萄糖,然后加入100ml纯水,经超声分散10min而形成悬浊液;

[0040] (3)将上述悬浊液移入马弗炉内焙烧至450℃,保温1h,即得到氧化钛催化剂粉体材料。

[0041] 本实施例制得的氧化钛催化剂粉体材料的组成为:二氧化钛99.45wt%、三氧化钨0.5wt%、碳0.02wt%、氮0.03wt%。

[0042] 本发明实施例制备得到的氧化钛催化剂粉体材料,如图1所示,其晶相为锐钛矿相,不含有其它杂相;由10~20nm左右近球形颗粒组成(见图2、图4),由其相应的微区能谱图(图3、图5)可见,所掺杂元素均位于TiO₂颗粒表面。

[0043] 本发明实施例氧化钛催化剂粉体材料,如图6所示,在TiO₂粉体表面掺入少量W-N-C后对400~600nm可见光均产生较为强烈的吸收现象。如图7所示,TiO₂粉体表面含有少量W⁶⁺、N³⁻、C⁴⁺,W4f_{5/2}峰位于37.4eV,但其W4f_{7/2}峰消失(位于35.4eV,见图7c),说明W⁶⁺置换了Ti⁴⁺;N1s峰位于400eV,对应于间隙N掺杂(见图7a);C1s峰位于286.3eV、288.9eV(见图7b),分别对应于C-O和O-C=O键,说明碳以碳酸盐的形式对TiO₂进行改性,属于间隙碳;位于529.193eV、531.9eV的O1s峰,分别对应于Ti-O-Ti和O-C=O键,进一步说明碳与氧原子间形成了化学键(见图7d)。

[0044] 本发明实施例氧化钛催化剂光解水产氢速率的测定:

[0045] 将0.1g催化剂(负载0.5%重量比纳米铂)加入100ml 20vol%甲醇水溶液中超声分散15min,通氩气10~30min后,在搅拌状态下使用250W氙灯照射(光密度约为400mW/cm²,照射截面积为28cm²),每照射1h后取样,以色谱分析并计算光解水产氢速率。测定结果如表1所示。

[0046] 表1本发明实施例氧化钛催化剂光解水产氢速率

[0047]

实施例	光解水产氢速率(mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
实施例一	10
实施例二	11
实施例三	12

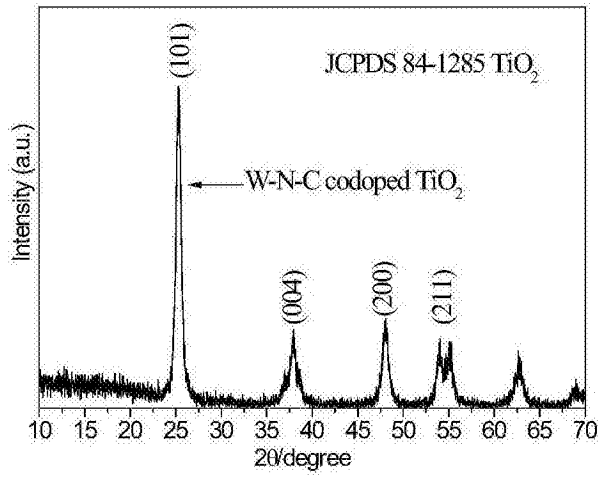


图1

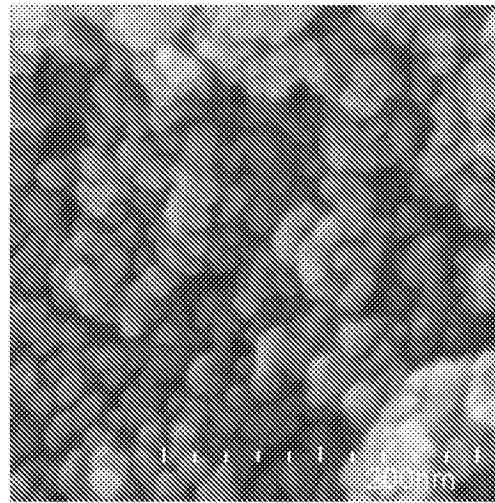


图2

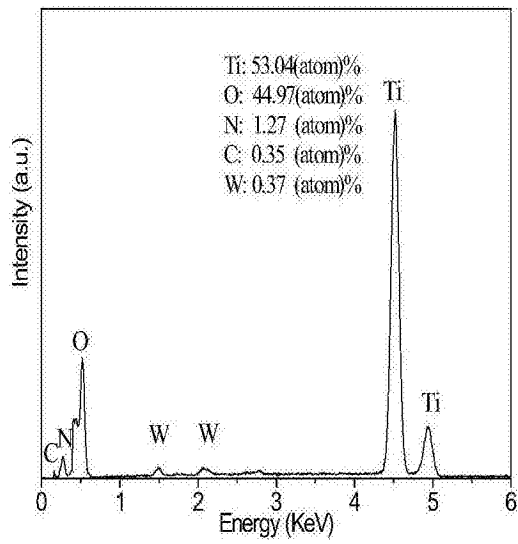


图3

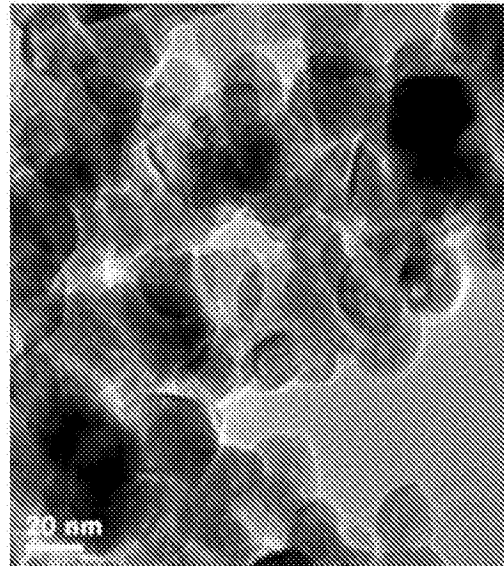


图4

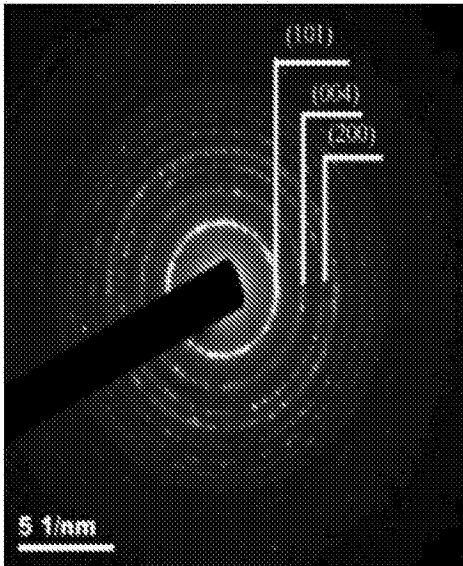


图5

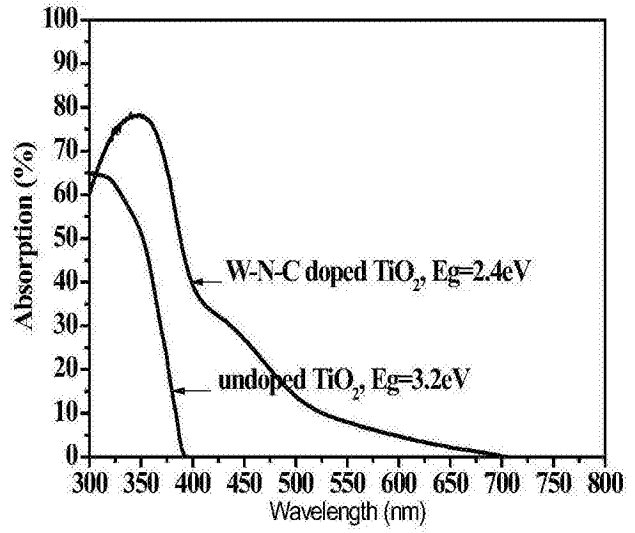


图6

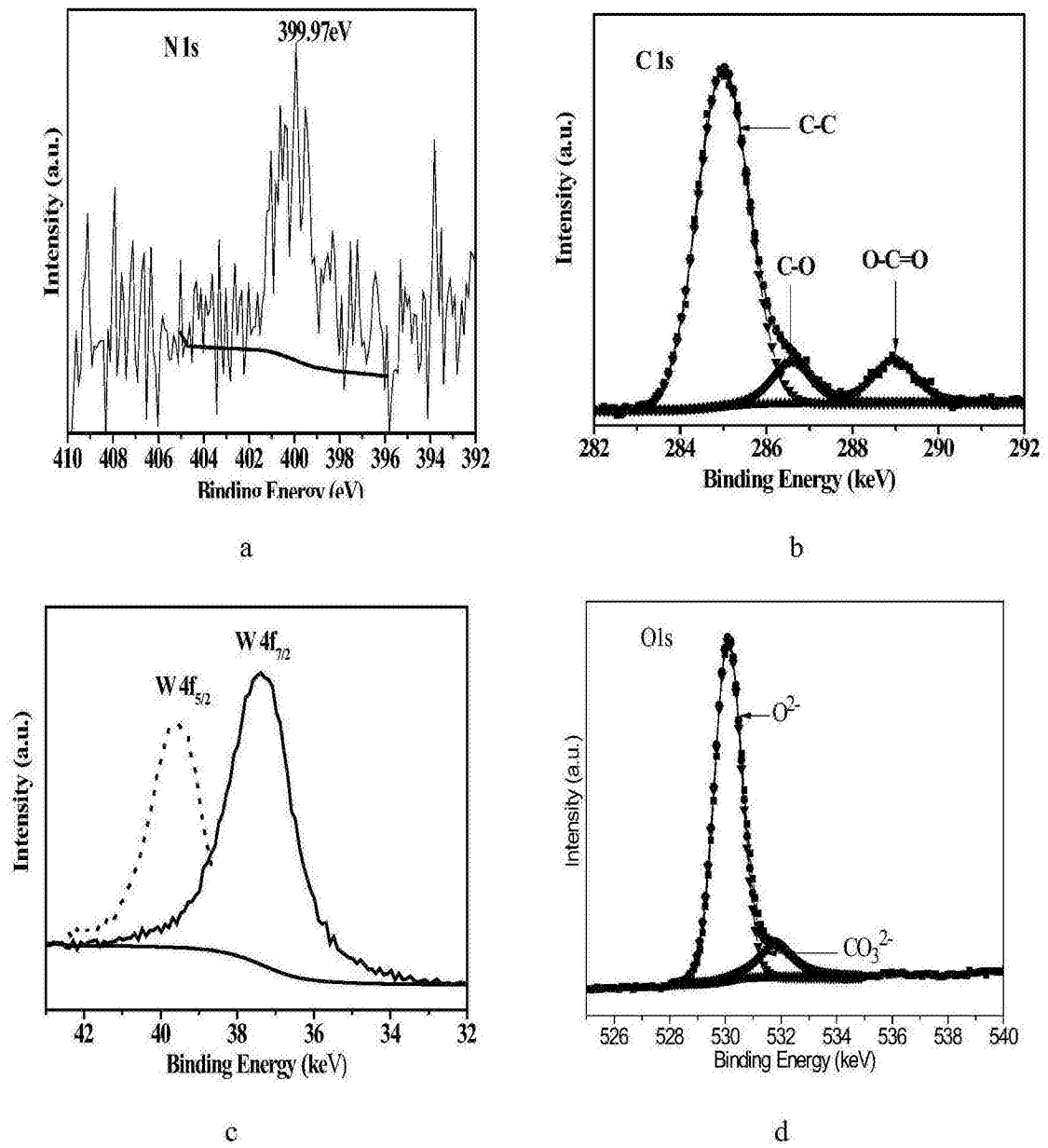


图7