C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的制备及其光催化产氢性能

戴珂^{①②}, 张帅^①, 宋帅帅^①, 彭天右^{①*}

① 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

② 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

*通讯作者, E-mail: typeng@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-02; 接受日期: 2016-03-29; 网络版发表日期: 2016-04-19

国家自然科学基金(编号: 21573166, 21271146, 20973128, 20871096)和湖北省创新群体(编号: 2014CFA007)项目资助

摘要 采用表面功能化的 C₆₀ 和 Ti(SO₄)₂ 为起始原料水热制备了 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料. 在水热反应过程中功能化 C₆₀ 分子在原位生长的锐钛矿 TiO₂ 纳米粒子表面通过 Ti-O-C 化学键连作用形成表面配合物, 并能抑制 TiO₂ 晶粒的长大. 合成的 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料具有比单纯的 TiO₂ 更宽的光谱响应范围、更优的光催化产氢性能和化学稳定性, 其在 350~550 nm 波长范围内均具有光催化产氢活性, 且在 420 和 475 nm 处的产氢表观量子产率分别为 4.2% 和 8.3%. C₆₀-TiO₂ 复合材料的可见光催化产氢性能可能归结于其表面配合物的配体-金属电荷转移 (LMCT) 敏化作用机制.

关键词 纳米复合材料, 富勒烯, 电荷转移配合物, 可见光响应, 光催化产氢

1 引言

自 1990 年实现 C₆₀ 的常量制备以来^[1], C₆₀ 及富勒烯化合物的相关研究引起了诸多学科领域研究人员的极大兴趣. C₆₀ 独特的共轭离域 π -电子结构决定了其缺电子性, 在与其他物质结合时能便利地调控其电化学、荧光及电子传输等性能, 从而可制造能实现完成特定任务的“分子机器”^[2]. 近年来, C₆₀ 在光催化领域的应用也引起了人们的广泛关注^[3~11].

Zhu 课题组^[3,4]研究发现, C₆₀ 能显著地增强 ZnO 和 Bi₂WO₆ 等半导体材料对有机污染物的光催化降解效率. Krishna 等^[5]采用羟基化的 C₆₀ 修饰纳米 TiO₂ 获得了提高的光降解效率. 类似地, [6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯 (PCBM) 修饰的 TiO₂ 也具有增强的光降解性能^[6].

上述复合材料中缺电子性的 C₆₀ 主要作为电子受体, 促进光照下半导体自激发所产生的载流子在界面间的转移, 从而抑制载流子复合和提高对有机污染物的光降解效率^[6~9].

目前, C₆₀-半导体纳米复合材料在光催化领域的应用主要是有机污染物的降解, 而光催化产氢性能的相关研究并不多见^[10,11]. 最近, Lian 等^[10]制备了 C₆₀ 修饰的 CdS 量子点敏化介孔 TiO₂, 发现 C₆₀ 团簇能嵌入 TiO₂ 的介孔结构中形成保护层分布在 CdS 量子点和 TiO₂ 表面, 从而获得了增强的产氢活性. 与上述光降解应用类似^[6~9], 该体系中 C₆₀ 作为电子受体, 光生电子能快速转移到 C₆₀ 簇层, 利于电荷分离, 进而提高半导体自激发的光催化产氢效率, 而对半导体的光谱响应范围没有实质性的拓展. 但是, 有报

引用格式: 戴珂, 张帅, 宋帅帅, 彭天右. C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的制备及其光催化产氢性能. 中国科学: 化学, 2016, 46: 478–486
Dai K, Zhang S, Song SS, Peng TY. Preparation of C₆₀-TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production performance. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 478–486, doi: 10.1360/N032015-00243

道认为, 在一定的条件下 C_{60} 也可作为电子供体, 将其最高占据轨道(HOMO)上的电子直接注入到 TiO_2 的导带^[11,12]. 例如, Park 等^[11]报道了表面羟基化的 $C_{60}(C_{60}(OH)_x)$ 与 TiO_2 的复合材料具有可见光催化产氢活性, 并认为 $C_{60}(OH)_x$ 在 TiO_2 颗粒表面形成的配合物在可见光照下能将 C_{60} 的 HOMO 上的电子直接注入到 TiO_2 的导带. 也就是说, $C_{60}(OH)_x$ 与 TiO_2 形成的表面配合物经由配体-金属电荷转移(LMCT)敏化作用机制实现上述可见光催化产氢^[13]. 类似地, Kamat 等^[12]采用漫反射激光闪光光解技术检测到了 C_{60} 的三重激发态及其氧化产物, 并认为经由双光子激发可实现光生电子由 C_{60} 三重激发态向 TiO_2 的转移.

与通常的染料敏化半导体产氢过程(染料吸收光子将 HOMO 上的电子激发到最低未占据轨道(LUMO)后注入半导体的导带)不同的是, LMCT 敏化过程中电子直接从表面吸附剂的基态激发到 TiO_2 的导带(而非吸附剂的激发态). 此时, 吸附剂不一定吸收可见光, 而只需具有合适的 HOMO 能级^[13]. 此外, 上述 $C_{60}(OH)_x$ - TiO_2 复合物的产氢性能仅略高于 C_{60} - TiO_2 复合物, 这可能与其制备方法(水溶液中混合)并不能使 $C_{60}(OH)_x$ 与 TiO_2 间形成紧密的化学键连有关^[11]. 鉴于水热反应过程有利于 TiO_2 与碳纳米结构材料如多壁碳纳米管(MWCNTs)表面形成更紧密的键连作用^[14], 我们采用表面功能化的 C_{60} 和 $Ti(SO_4)_2$ 为起始原料水热制备了 C_{60} - TiO_2 纳米复合材料, 考察了 C_{60} 的复合对 TiO_2 晶相、形貌和光吸收等性能的影响, 并探讨了 C_{60} - TiO_2 纳米复合材料在可见光及氙灯全光谱照射条件下的光催化产氢性能及其反应机理.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硫酸钛($Ti(SO_4)_2$) (化学纯, 上海化学试剂厂, 中国), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯, 上海三浦科技有限公司, 中国), 硝酸(分析纯, 信阳市化学试剂厂, 中国), C_{60} (纯度>99.9%)由武汉大学张勋高老师提供.

以 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker, 德国)测定样品的晶相组成. 在 FTIR-8201PC 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet, 美国)上

测试红外光谱. 在 RM1000 型拉曼光谱仪(Raman, Renishaw, 英国)上测定拉曼光谱, 用波长 514.5 nm 的氩离子激光器作为光源, 输出功率 0.48 mW. 在 Cary-5000 型紫外-可见-近红外分光光度计(Varian, 美国)上测定紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS), 用 $BaSO_4$ 作参比. 在 JSM-7400F 型场发射扫描电镜(日本电子, 日本)、LaB6 JSM-2010 (HT)-FEF 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 日本电子, 日本)上检测样品的形貌和微观结构. 在 STA449C 型热分析仪(Netzsch, 德国)上进行差热-热重分析(DTA-TG), 升温范围为 20~1000 °C, 升温速率为 20 °C/min. 在 XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪(Kratos, 英国)上测定 X 射线光电子能谱(XPS).

2.2 实验方法

材料制备: 首先将 C_{60} 加入 10 wt% 的稀硝酸煮沸, 离心分离, 80 °C 烘干备用. 然后采用我们此前报道的水热合成法制备复合材料^[15]. 将表面功能化的 C_{60} 加入 20 wt% 的 $Ti(SO_4)_2$ 溶液中, 搅拌均匀后, 按 $Ti(SO_4)_2$:CTAB: H_2O 摩尔比为 1:0.12:100 加入 CTAB 溶液, 调节溶液的 pH 为 0.20, 然后 100 °C 水热处理 72 h. 将离心分离获得的固体加入到 NaCl 的水-乙醇溶液中进行离子交换处理后, 离心分离、洗涤、干燥, 400 °C 热处理(升温速率 2 °C/min, 保温时间 3 h)即获得 C_{60} - TiO_2 纳米复合材料. 取上述产物(0.500 g)加入到含 200 mL 水和 30 mL 甲醇的氯铂酸溶液中, 持续搅拌下 500 W 高压汞灯光照 5 h 后, 离心分离, 醇洗, 80 °C 干燥即获得 Pt 负载的复合材料.

光催化产氢实验: 取光催化剂(40 mg)置于光反应器中, 加入 15 mL 的三乙醇胺(TEOA)和 85 mL 去离子水, 超声处理 15 min 后, 预抽真空. 该悬浮体系在连续搅拌和 300 W 氙灯(北京泊菲莱公司, 中国)光源下光照不同时间后, 用气相色谱(GC, SP-6800A, TCD 检测器, 5 Å 分子筛柱, 氩气作载气)测定光催化体系的产氢量. 可见光催化实验采用 Kenko L-42 (日本)滤光片获得 $\lambda > 420$ nm 的可见光.

为检验纳米复合材料的稳定性, 将经过第 1 轮 5 h 光化学反应的复合材料离心分离, 洗涤, 70 °C 烘干. 然后将该回收的材料用于第 2、3 轮相同条件下的光化学反应实验. 表观量子产率(AQY)实验在相同条件下进行, 所不同的是, 采用窄带通滤光片获得波长分别为 365、380、435、450、475、500、420、520 和

550 nm 的单色光照射 1 h, 测定体系的产氢量, 相应的 AQY 值采用式(1)计算^[16].

$$\text{AQY}(\%) = \frac{2 \times \text{evolved H}_2 \text{ molecule number}}{\text{incident photon number}} \times 100 \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 晶相与微结构分析

图 1 为 C₆₀、TiO₂ 及不同复合量的 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的 XRD 图. 由图可见, 单纯的 TiO₂ 在 $2\theta=25.5^\circ$ 、 37.9° 、 48.2° 、 54.2° 、 55.3° 和 62.8° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿相的(101)、(004)、(200)、(105)、(201)和(204)晶面的特征峰(JCPDS, No. 21-1272)^[15]. 即使 C₆₀ 的复合量增加到 12 wt%, 复合材料中的 TiO₂ 依然具有较高的晶化程度, 但随着 C₆₀ 复合量的提高锐钛矿的相应特征衍射峰呈现不同程度的减弱和宽化趋势, 这表明复合材料中的锐钛矿 TiO₂ 的晶化程度略有降低. 根据谢乐公式采用最强的衍射峰的半高宽可计算得到复合材料中 TiO₂ 的平均晶粒尺寸. 由表 S1 (补充材料)可见, 在未添加功能化 C₆₀ 的条件下水热制备的锐钛矿产物的平均晶粒尺寸(18.1 nm)远大于复合材料中锐钛矿 TiO₂ 的平均晶粒尺寸, 且随着 C₆₀ 复合量的提高, 复合材料中 TiO₂ 的平均晶粒尺寸呈下降趋势. 其原因可能在于尺寸较小的 C₆₀ 干扰了水热反应体系的自组装过程^[15], 从而对 TiO₂ 的形成和晶化有一定的抑制作用. 此外, 12 wt% C₆₀-TiO₂ 复合材料的 XRD 图中也未观察到

图 1 C₆₀、TiO₂ 及不同 C₆₀ 复合量的 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的 XRD 图

C₆₀ 的特征衍射峰, 说明 C₆₀ 在复合材料中可能是以分子状态而不是晶体状态存在的. 这种 C₆₀ 在复合材料中的良好分散性有利于提高材料的光催化活性^[17].

图 2 为 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图. 由图 2(a, b)可见, 复合材料中 TiO₂ 纳米颗粒的粒径相对较均一, 分布范围为 20~75 nm, 但粒子间存在团聚现象. 图 2(c)和(d)分别为 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 复合材料的 HRTEM 图和相应的能量色散谱(EDX). HRTEM 图中清晰的晶格条纹说明复合材料中锐钛矿 TiO₂ 纳米颗粒的结晶性良好(图 2(c)). 此外, 在具有清晰衍射条纹的纳米颗粒表面包裹着一个覆盖层. EDX 谱的分析结果表明, 该覆盖层中含大量的 C 元素(图 2(d)). 在晶化 TiO₂ 纳米颗粒表面的这一覆盖层中的大量 C 元素不太可能来源于污染碳或残余物, 很可能源于覆盖在 TiO₂ 纳米颗粒表面的 C₆₀ 团簇, 但因 C₆₀ 的半径较小(约 0.71 nm)^[4], 不能从 HRTEM 图中直接观察到.

3.2 光谱及组分分析

图 3(a)和(b)分别是 C₆₀、TiO₂ 和 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的 IR 和 Raman 谱图. 由图 3(a)可见, C₆₀ 在 1429、1182、575 和 527 cm⁻¹ 处有 4 个较强的特征 IR 吸收峰^[18], 而 C₆₀-TiO₂ 的上述吸收峰并不明

图 2 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的 SEM (a)、TEM (b)、HRTEM (c) 及其 EDX 谱图(d)

显, 也说明 C_{60} 在复合材料中分散性较好. 由图 3(b) 可见, 在 391 、 510 和 629 cm^{-1} 处的 Raman 峰可分别归属于锐钛矿 TiO_2 的 B_{1g} 、 $A_{1g}+B_{2g}$ 和 E_g 振动模^[19]. 与单纯的 TiO_2 相比, 复合材料的 E_g 模对应的 Raman 峰强度有所降低, 并呈现蓝移和展宽, 说明 C_{60} 的复合能有效地抑制锐钛矿晶粒的生长, 并致使 TiO_2 产生晶格缺陷和表面氧空位^[20]. 因为 Raman 峰的蓝移和展宽是由于晶体粒径变小时, 表面原子缺少相邻原子而处于相对松弛状态, 相应的振动频率变低, 导致振动的散射信号明显所引起的^[21]. 该现象与 XRD 的分析结果认为、 C_{60} 复合能抑制 TiO_2 晶粒的生长是一致的.

C_{60} 和 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 在 1462 和 1568 cm^{-1} 处均出现的 Raman 峰分别对应 C_{60} 的 A_g 和 H_g 振动模^[22], 但 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 在 1462 cm^{-1} 处的 Raman 峰有所红移和展宽 (图 3(b)). A_g (1462 cm^{-1}) 这种五边形收缩模对应于 C_{60} 上载流子的传输, 通常电子向 C_{60} 的传输会使得该峰红移^[3], 这说明 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 中有部分电子从 TiO_2 转移至 C_{60} , 暗示 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 中 C_{60} 与 TiO_2 之间具有较紧密的联结, 有利于电子的传输. 另外, 复合材料的上述

C_{60} 的 Raman 峰强度有所增加, 这可能是因为复合材料中 C_{60} 簇的粒径有所增加所致.

XPS 的分析结果表明, 单纯的 TiO_2 表面主要含 Ti 和 O 元素 (图 S1, 支持信息), 同时含极少量的 C 元素, 其可能来自 TiO_2 纳米颗粒表面吸附的 CO_2 或碳残余^[23]; 而 $1.0\text{ wt\%}$ Pt 负载的 $6.0\text{ wt\%}$ $C_{60}\text{-TiO}_2$ 中除含 Ti 和 O 元素, 还含较多的 C 元素. 采用灵敏度因子法^[24] 对各元素成分进行半定量分析可知, 其 Ti:O:C 原子比为 $1:2.48:2.75$. 如此大量的 C 元素不太可能来源于污染或残余碳, 且上述 EDX 结果也显示, TiO_2 纳米颗粒表面存在 C 覆盖层. 因此认为, 这些 C 元素主要来自复合材料中 TiO_2 纳米颗粒表面的 C_{60} 覆盖层. $C_{60}\text{-TiO}_2$ 的制备过程中经过了多次洗涤, 且测定的 Ti:O 原子比小于 $1:2$, 因此可以推断功能化的 C_{60} 表面带有大量的含氧基团, 并很可能通过这些基团与 TiO_2 形成 Ti-O-C 键连. 图 S1 所示的 XPS 谱并未观察到明显的 Pt 结合能峰, 但 $1.0\text{ wt\%}$ Pt 负载的 $6.0\text{ wt\%}$ $C_{60}\text{-TiO}_2$ 复合材料的高分辨 XPS 谱 (图 S2) 检测到了 Pt 4f 的一对双峰, 证明此样品中存在 Pt. 此外, DTA-TG 分析结果表明, $1.5\text{ wt\%}$ 、 $3.0\text{ wt\%}$ 、 $6.0\text{ wt\%}$ 和 $12\text{ wt\%}$ $C_{60}\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 区间的失重率分别为 $2.7\text{ wt\%}$ 、 $3.2\text{ wt\%}$ 、 $6.3\text{ wt\%}$ 和 $10.7\text{ wt\%}$, 这部分重量损失由 C_{60} 的热分解引起, 对应于 DTA 曲线在 500°C 处出现的放热峰 (图 S3). 由此可见, 除 $1.5\text{ wt\%}$ $C_{60}\text{-TiO}_2$ 外, 其他复合材料中 C_{60} 的含量与按投料比计算得出的理论含量相近. 此外, 复合材料在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 区间的重量损失很小 (约 $0.3\text{ wt\%}$), 此时样品中主要成分是 TiO_2 , 且从其 DTA 曲线中均未观察到 TiO_2 由锐钛矿向金红石转变的放热峰^[25], 说明复合材料中的 TiO_2 具有较高的热稳定性.

图 4 为 TiO_2 和各种复合量的 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 复合材料的紫外-可见漫反射吸收光谱 (DRS). 由图可见, 单纯的 TiO_2 在大于 400 nm 的波长范围内几乎没有吸收, 而复合 $1.5\text{ wt\%}$ 的 C_{60} 后, 其在可见光区的吸光能力明显增强, 且随着 C_{60} 复合量的提高而逐渐增强. $C_{60}\text{-TiO}_2$ 复合材料在可见光区较好的吸光性能, 可能源于两方面的原因: (1) C_{60} 自身的光吸收; (2) 水热反应制得的 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 存在着较强的结合作用. 上述光吸收性能为 $C_{60}\text{-TiO}_2$ 复合材料的可见光催化活性提供了可能.

图 3 C_{60} 、 TiO_2 和 $6.0\text{ wt\%}$ $C_{60}\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料的 IR (a) 和 Raman 谱图 (b)

图4 TiO₂ 及不同复合量的 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的 DRS 谱图

3.3 光催化产氢性能分析

初步实验结果表明, 未加入光催化剂(或光催化剂未负载 Pt)、未加入牺牲试剂(TEOA)以及未光照的条件下, 光催化悬浮体系均不能产氢。此外, 在可见光($\lambda > 420$ nm)和氙灯全光谱照射条件下的 Pt 负载的 C₆₀、TiO₂ 和 6.0 wt% C₆₀+TiO₂ (物理混合)的产氢实验结果表明(图 5), TiO₂ 在全光谱照射下的产氢效率为 292 $\mu\text{mol/h}$, 而可见光照下并不产氢, 这与 TiO₂ 具有较宽的带隙, 只吸收紫外光有关^[26]。C₆₀ 在可见光或全光谱照射下均不能产氢, 这可能与自身的物理性质有关(C₆₀能带位置与产氢电势不匹配)^[12,27,28]。此外, 6.0 wt% C₆₀+TiO₂ 也未见可见光催化产氢。

作为一种窄带隙半导体, C₆₀ 单重激发态的还原电势 $E(^1\text{C}_{60}^*/\text{C}_{60}^+)$ 为 0.1 V vs NHE ($E_s=1.5$ eV)^[27], 高于 TiO₂ 的导带能级, 因此 C₆₀ 的光生电子并不能注入 TiO₂ 的导带。据报道, C₆₀ 三重激发态的还原电势 $E(^3\text{C}_{60}^*/\text{C}_{60}^+)$ 低于 TiO₂ 的导带能级^[28], 双光子激发条件下(激光照射), C₆₀+TiO₂、C₆₀ 的激发电子可注入 TiO₂ 的导带^[12]。本体系中物理混合物(C₆₀+TiO₂)并不具备可见光催化产氢活性, 暗示氙灯照射条件下并不能实现上述双光子激发。此外, 因 C₆₀ 未经功能化处理, C₆₀+TiO₂ 混合物中 C₆₀ 和 TiO₂ 间没有紧密的联结, C₆₀ 激发态电子不能有效地注入到 TiO₂ 的导带; 且未经功能化处理的 C₆₀ 较易团聚成簇, 导致 C₆₀ 与 TiO₂ 间的接触面积减少, 也不利于光生电子的注入。因而, 全光谱照射下 C₆₀+TiO₂ 混合物的产氢效率低于单纯 TiO₂ 的产氢效率, 而可见光照下无明显的产氢活性。

Park 等^[11]的研究表明, 表面含羟基的 C₆₀ 能在 TiO₂ 表面形成表面配合物, 在可见光激发下 C₆₀ 的

HOMO 上的电子能直接注入到 TiO₂ 的导带, 从而表现出可见光催化产氢活性, 这即是前述的表面配合物的 LMCT 敏化作用机制^[13]。本实验条件下, Pt 负载的混合物(功能化 C₆₀+TiO₂)也具有一定的可见光催化产氢效率(5.1 $\mu\text{mol/h}$)。其原因在于功能化 C₆₀+TiO₂ 混合物中 C₆₀ 与 TiO₂ 之间存在键合作用, 利于可见光照下 C₆₀ 的光激发电子向 TiO₂ 导带的转移, 因而具备一定的可见光催化产氢活性^[11]。

与功能化 C₆₀+TiO₂ 混合物相比, 水热制备的 1.5 wt% C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料即具有更高的可见光产氢活性(图 5)。这是因为 C₆₀ 大小约为 0.71 nm, 水热反应过程中易于分散覆盖在 TiO₂ 纳米颗粒的表面, 导致复合材料中 C₆₀ 和 TiO₂ 间具有更紧密和广泛的键连作用。因此, 即便是复合量较低的条件下 C₆₀ 就能吸收可见光, 并将光激发电子有效地注入到 TiO₂ 的导带, 从而实现更有效的可见光催化产氢。这说明 C₆₀ 和 TiO₂ 间的紧密联结对于复合材料的可见光活性至关重要。这与此前报道的 MWCNTs 和 TiO₂ 间联结的紧密程度对光催化性能有较大影响是一致的^[14,29]。

随着 C₆₀ 复合量的提高, C₆₀-TiO₂ 的可见光催化产氢性能也逐步提高。其中, 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 表现出了最佳的可见光催化产氢效率(22.2 $\mu\text{mol/h}$)。此外, 与单纯的 TiO₂ 在全光谱照射下的产氢效率(331 $\mu\text{mol/h}$)相比, 纳米复合材料也表现出更优异的产氢活性, 且仍然是 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 具有最佳的产氢效率(555 $\mu\text{mol/h}$)。这说明 C₆₀ 的复合不仅能通过 LMCT 敏化作用机制拓展 TiO₂ 的光谱吸收范围, 而且能增强其紫外光照下的光催化活性。

图5 C₆₀、TiO₂ 和各种含 C₆₀ 与 TiO₂ 的光催化材料的产氢效率。反应条件: 1 wt% Pt 负载、15 vol% TEOA 溶液(100 mL)、催化剂(40 mg)、300 W 氙灯光源

3.4 光催化产氢稳定性分析

在以 TEOA 为牺牲试剂的条件下, 考察了 1.0 wt% Pt 负载 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料的可见光催化产氢性能的稳定性. 由图 6 可见, 随着光照时间的延长, 复合材料的产氢量稳步增加. 经 5 h 光照后, 复合材料的可见光催化产氢量达到 273 μmol . 此外, 在相同的光反应条件下, 回收利用的纳米复合材料在第 2 和第 3 轮光催化反应中, 均表现出了比第 1 轮使用时更高的可见光催化活性. 3 轮光催化产氢实验的平均可见光催化产氢效率分别为 54.6、123 和 114 $\mu\text{mol/h}$. 上述结果表明, C₆₀-TiO₂ 复合材料具有很高的化学稳定性和光催化产氢稳定性. 此外, 与第 1 轮的平均值相比, 第 2、3 轮的平均产氢效率有明显的提高. 这表明, C₆₀-TiO₂ 复合材料可能需要一个活化过程才能达到最佳的光催化产氢效果.

为进一步研究该材料的稳定性及其活化过程, 检测了光照前后 1.0 wt% Pt 负载的 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 复合材料的 XPS 谱(图 S4). 由图可见, 在 284.6 和 285.6 eV 处的 C 1s 峰分别对应于 C-O 和 C=C 键^[30]. 对比图 S4(a, b)中 C=C 和 C-O 键的 XPS 峰强比例可知, 光照后复合材料中 C-O 键对应的峰强有所增加, 说明光照后复合材料中 C₆₀ 与 TiO₂ 间的联结更加紧密, 这一结果与 Kamat 等^[12]的报道一致. 该研究发现, 可见光照下在光生电子从 C₆₀ 向 TiO₂ 传输的过程中会产生一种环氧化物 C₆₀O $\cdots$ O, 而该环氧化物将使 C₆₀ 与 TiO₂ 间具有更紧密的联结, 进而利于光生电子在 C₆₀-TiO₂ 中的传输. 此外, 光照前 Ti 2p 的结合能为 459.0 (Ti 2p_{3/2})和 464.8 (Ti 2p_{1/2}) eV, 光照后 Ti 2p 的结合能为 457.7 (Ti 2p_{3/2})和 463.5 (Ti 2p_{1/2}) eV, 均降低了 1.3 eV (图 S5), 说明 TiO₂ 外围电子云密度变大^[31]. 上述结果在一定程度上可证实可见光照后 C₆₀ 与 TiO₂ 间形成了更紧密的联结. 这种光照所致的 C₆₀-TiO₂ 复合材料组分间的更紧密联结可进一步活化 C₆₀-TiO₂ 复合材料, 促进复合材料组分间的电荷转移, 从而导致第 2、3 轮的产氢效率有明显提高.

3.5 光催化产氢量子产率及其机理探讨

图 7(a)为 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 复合材料分别在 350、365、380、420、435、450、475、500、520 和 550 nm 波长光照下的光催化活性. 由图可见, 在 350~550 nm 宽波长范围的光照下, 尽管效率有所不同, 6.0 wt%

图 6 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 复合材料的可见光催化产氢的长效稳定性. 反应条件: 1.0 wt% Pt 负载、15 vol% TEOA 溶液(100 mL)、催化剂(40 mg)、 $\lambda > 420$ nm 光照

C₆₀-TiO₂ 均具有光催化产氢性能, 说明 C₆₀-TiO₂ 为一种宽光谱响应的光催化材料. 通过式(1)^[16]计算, 可以得出在各波长的光照射下复合材料光催化产氢的 AQY 值. 由图 7(b)可见, 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 在紫外光照下的 AQY 在 3.0%~3.3%之间, 但在可见光区具有更高的 AQY 值. 其中, 在 420 和 475 nm 处呈现 AQY 峰值(分别为 4.2%和 8.3%). 由图 4 可见, 尽管 C₆₀-TiO₂ 复合材料在可见光区具有光吸收能力, 但其在 420 和 475 nm 处未见明显的吸收带. 这表明 C₆₀ 的引入虽然可增大复合材料在 400~700 nm 范围内的光吸收能力, 但是只有在吸收特定波长范围的光时才有可能发生更有效的电荷分离, 从而获得更高的量子效率. Park 等^[11]采用 INDO 算法计算了两种羟基化 C₆₀ 与 TiO₂ 的配位模型: 模型一中 C₆₀ 表面的羟基基团在同一位置; 而模型二中 C₆₀ 表面的羟基均匀分散在 C₆₀ 的表面并彼此远离. 计算结果表明, 模型一和模型二这两种配合物的吸收峰分别为 395/452 和 408/463 nm. 本体系中复合材料在 420 和 475 nm 处具有 AQY 峰值的实验结果一定程度上可证实模型二可能为更接近实际的 C₆₀ 与 TiO₂ 配位模型.

目前, 半导体敏化方法主要有两种: 一种是通过物理或化学作用将有机染料负载到 TiO₂ 表面, 这些染料吸收可见光被激发, 激发态电子注入到 TiO₂ 的导带, 这种方法在光催化产氢及染料敏化太阳能电池(DSSC)中均有广泛应用^[32,33]; 另一种则是基于吸附剂在半导体表面形成表面配合物的 LMCT 敏化机制. 光照时半导体表面的吸附剂分子电子被直接激发到半导体的导带, 从而实现半导体的光敏化^[13],

图 7 6.0 wt% C₆₀-TiO₂ 复合材料在不同波长光照下的产氢效率(a)及其 AQY 值(b). 反应条件: 1 wt% Pt 负载、15 vol% TEOA 溶液(100 mL)、催化剂(40 mg)

如 [Fe(CN)₆]⁴⁻/TiO₂^[34]、羟基联苯/TiO₂^[35]等. 此外, Grandcolas 等^[36]报道认为, 固体 C₆₀ 是带隙为 1.6~1.9 eV 的半导体, 且其 HOMO 和 LUMO 位置与 TiO₂ 纳米管(TiNTs)的导带和价带较匹配, 因此可见光激发下 C₆₀ 配合物的光生电子可直接注入到 TiNTs 的导带, 促进光生载流子的有效分离, 导致 C₆₀-TiNTs 复合材料的可见光催化活性提高, 并认为这种光敏作用机制具有可见光吸收和将其光生电子注入 TiNTs 的双重作用.

根据上述实验结果认为, 本体系中 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料应属于 LMCT 敏化方式, 为此推测了其光催化产氢反应的相关机理(图 8). 与 MWCNTs-TiO₂ 的水热合成类似^[14], 水热反应过程中 Ti 原子与功能化 C₆₀ 之间形成氧桥键或羟桥键, 最终导致 C₆₀ 与 TiO₂ 间以 C-O-Ti 键合方式形成紧密的联结, C₆₀ 在 TiO₂ 纳米颗粒表面形成表面配合物. 氙灯全光谱照射条件下, C₆₀-TiO₂ 复合材料中 TiO₂ 的价带电子被紫外光激发到其导带, 而其表面配合物中 C₆₀ 的 HOMO

图 8 C₆₀-TiO₂ 复合材料的光催化反应机理的推测图(网络版彩图)

上电子被可见光激发经由 LMCT 敏化作用机制迅速注入到 TiO₂ 的导带. 上述注入到 TiO₂ 导带上的光生电子在其表面负载 Pt 的协助下实现光催化产氢. 与此同时, TEOA 提供电子给 C₆₀ 的 HOMO 轨道和(或)TiO₂ 价带上的空穴而被氧化, 从而完成电子传输的循环过程.

此外, C₆₀-TiO₂ 复合材料的活化过程很有可能是由于在光照的初期阶段光生电子从 C₆₀ 向 TiO₂ 传输的过程中形成了类似于 Kamat 等^[12]报道的环氧化物 C₆₀O...O. 这个过程对产氢性能没有贡献, 但形成的环氧化物可进一步促进 C₆₀ 与 TiO₂ 间形成更紧密的联结, 有利于其表面配合物中 C₆₀ 的 HOMO 上电子被可见光激发经由 LMCT 敏化作用机制迅速注入到 TiO₂ 的导带, 从而提高 C₆₀-TiO₂ 复合材料的产氢活性. 需要说明的是, 上述机理尚需更直接的光生载流子传输等方面证据的支持, 相关研究正在进行中. 此外, 与紫外光照下易发生光降解的常规染料敏化半导体^[32]相比, C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料在可见光和紫外光下均具有较高的化学稳定性和较好的光催化活性. 这为探索高效、稳定和宽光谱响应的光催化材料提供了一条新的途径.

4 结论

采用表面功能化的 C₆₀ 和 Ti(SO₄)₂ 为起始原料水热制备了 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料. 在可见光和氙灯全光谱照射条件下, 合成的 C₆₀-TiO₂ 纳米复合材料具有比单纯的 TiO₂ 更宽的光谱响应范围、更优的光催化产氢性能和化学稳定性. 该复合材料中 C₆₀ 与 TiO₂ 间以 C-O-Ti 键键合的方式形成表面配合物, C₆₀ 的 HOMO 上的电子可经由配体-金属电荷转移敏化作用机制被激发, 并直接注入到 TiO₂ 的导带, 从而实现可见光催化产氢, 其在 420 和 475 nm 处的表观量子

产率分别为4.2%和8.3%。C₆₀-TiO₂纳米复合材料突破了宽带隙半导体只吸收紫外光而常规敏化半导体的有机染料易光降解等难题,为探索高效、稳定和宽光谱响应的光催化材料提高了一条新的途径。

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据,作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- Kratschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. *Nature*, 1990, 347: 354–358
- Zhu AE, Li F, Wang GW. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7535–7570
- Fu HB, Xu TG, Zhu SB, Zhu YF. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8064–8069
- Zhu SB, Xu TG, Fu HB, Zhao JC, Zhu YF. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6234–6239
- Krishna V, Noguchi N, Koopman B, Moudgil B. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 304: 166–171
- Liu CB, Cong Y, Sun HY, Che GB, Zhang JS. *CrystEngComm*, 2014, 16: 5275–5279
- Li G, Jiang B, Li X, Lian Z, Xiao S, Zhu J, Zhang D, Li H. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 7190–7197
- Dai K, Yao Y, Liu H, Mohamed I, Chen H, Huang Q. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, 374/375: 111–117
- Yu J, Ma T, Liu G, Cheng B. *Dalton Trans*, 2011, 40: 6635–6644
- Lian ZC, Xu PP, Wang WC, Zhang DQ, Xiao SN, Li X, Li GS. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 4533–4540
- Park Y, Singh NJ, Kim KS, Tachikawa T, Majima T, Choi W. *Chem Eur J*, 2009, 15: 10843–10850
- Kamat PV, Gevaert M, Vinodgopal K. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 4422–4427
- Zhang G, Kim G, Choi W. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 954–966
- Dai K, Peng TY, Ke DN, Wei BQ. *Nanotechnology*, 2009, 20: 125603
- Peng TY, Zhao D, Dai K, Shi W, Hirao K. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 4947–4952
- Hisatomi T, Kubota J, Domen K. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7520–7535
- Apostolopoulou V, Vakros J, Kordulis C, Lycourghiotis A. *Colloid Surface A*, 2009, 349: 189–194
- Siu GG, Yulong L, Shishen X, Jingmei X, Tiankai L, Linge X. *Thin Solid Films*, 1996, 274: 147–149
- Mao Y, Wong SS. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8217–8226
- Fang J, Bi XZ, Si DJ, Jiang ZQ, Huang WX. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 8952–8961
- Trentler TJ, Denler TE, Bertone JF, Agrawal A, Colvin VL. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1613–1614
- Niu ZQ, Fang Y. *Vib Spectrosc*, 2007, 43: 415–419
- Suriye K, Praserttham P, Jongsomjit B. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 6599–6604
- Gillet JN, Meunier M. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 8733–8737
- Lee BY, Park SH, Kang MS, Lee SC, Choung SJ. *Appl Catal A*, 2003, 253: 371–380
- Ma Y, Wang XL, Jia YS, Chen XB, Han HX, Li C. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987–10043
- Kamat PV, Barazzouk S, Thomas KG, Hotchandani S. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 4014–4017
- Arbogast JW, Foote CS, Kao M. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 2277–2279
- An GM, Ma WH, Sun ZY, Liu ZM, Han BX, Miao SD, Miao ZJ, Ding KL. *Carbon*, 2007, 45: 1795–1801
- Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R, Delpeux S, Beguin F, Bonnamy S. *Carbon*, 2004, 42: 1147–1151
- Chen LC, Ho YC, Guo WS, Huang CM, Pan TC. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 3884–3891
- Zhang XH, Yu LJ, Zhuang CS, Peng TY, Li RJ, Li XG. *ACS Catal*, 2014, 4: 162–170
- Xu JL, Li K, Wu SF, Shi WY, Peng TY. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7453–7462
- Yang M, Thompson DW, Meyer GJ. *Inorg Chem*, 2002, 41: 1254–1262
- Tachikawa T, Tojo S, Fujitsuka M, Majima T. *Langmuir*, 2004, 20: 2753–2759
- Grandcolas M, Ye JH, Miyazawa K. *Ceram Int*, 2014, 40: 1297–1302

Preparation of C₆₀-TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production performance

Ke Dai^{1,2}, Shuai Zhang¹, Shuaishuai Song¹, Tianyou Peng^{1*}

¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

² College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

*Corresponding author (email: typeng@whu.edu.cn)

Abstract: C₆₀-TiO₂ nanocomposite was fabricated *via* a hydrothermal process by using surface functionalized C₆₀ and Ti(SO₄)₂ as starting materials. The additional functionalized C₆₀ molecules can form surface complexes on the *in situ* grown anatase TiO₂ nanoparticles through the Ti–O–C chemical bonding, and retarded the growth and the crystal phase transformation of TiO₂ grains during the hydrothermal reaction process. The resultant C₆₀-TiO₂ nanocomposite exhibited wider spectral responsive range, better photocatalytic H₂ production activity and chemical stability compared with TiO₂ alone, and has photocatalytic activity for H₂ production in the wavelength range of 350–550 nm with an apparent quantum yield of 4.2% and 8.3% at 420 and 475 nm monochromatic light irradiation, respectively. The visible-light-responsive activity for H₂ production over the present C₆₀-TiO₂ nanocomposite can be ascribed to the ligand-metal charge transfer sensitization mechanism of the surface complexes formed between the functionalized C₆₀ molecules and TiO₂ nanoparticles.

Keywords: nanocomposite, fullerene, charge transfer complex, visible light response, photocatalytic hydrogen production

doi: 10.1360/N032015-00243