DOI:10.19789/j.1004-9398.2022.03.012
文献引用:顾修全,陈正,欧雪梅.材料光催化产氢性能评价的实验教学改革探索[J].首都师范大学学报(自然科学版),2022,43(3):68-72.
GU X Q,CHEN Z,OU X M. Experimental teaching innovates exploring of evaluation about photocatalytic H_2 production[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),2022,43(3):68-72.

材料光催化产氢性能评价的实验教学改革探索*

顾修全, 陈 正, 欧雪梅**

(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:工程教育专业认证要求学生具备解决复杂工程问题的能力,课程实验是培养学生能力的重要环节.本文以光催化产氢实验为例,从实验内容设计、材料准备、现象观察以及结果分析等方面,针对性地提出面向工程教育专业认证的材料实验课程教学改革方法.在本实验中,采用水热法一步合成半导体纳米材料$ZnIn_2S_4$,研究热处理温度对其可见光分解水产氢速率的影响.研究表明,当热处理温度为300 ℃时,$ZnIn_2S_4$有着最佳的可见光产氢性能,产氢速率达591.3 μmol/h.本实验内容紧密联系光催化科技前沿热点,涵盖课堂教学多个知识点,能够满足培养学生解决复杂工程问题的要求;有利于学生巩固基础理论知识,培养学生的创新性和科研兴趣,提升科研素养.

关键词:光催化;$ZnIn_2S_4$;水热法;热处理;氢气
中图分类号:TQ116.2;TQ426

Experimental teaching innovates exploring of evaluation about photocatalytic H_2 production*

GU Xiuquan, CHEN Zheng, OU Xuemei**

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116)

Abstract: Engineering education professional certification requires students to have the ability to solve complex engineering problems, and curriculum experiment is an important part of cultivating students' ability. In this paper, taking the photocatalytic H_2 production experiment as an example, the teaching reform method of material experiment course for engineering education professional certification is proposed from the aspects of experiment content design, material preparation, phenomenon observation and result analysis. In this experiment, semiconductor nanomaterial $ZnIn_2S_4$ was synthesized by one-step hydrothermal methods, and the effect of thermal treatment temperature on the aquatic H_2 production rate under visible light irradiation was studied. The results show that $ZnIn_2S_4$ has the best visible light H_2 production performance when the heat treatment temperature is 300 ℃, and the H_2 production rate is 591.3 μmol/h. The content of this experiment is closely related to the frontier and hot spot of photocatalysis technology, which covers a lot of knowledge in classroom teaching and meets the requirement of solving complex engineering problems. It is helpful for students to consolidate basic

收稿日期:2021-08-15
* 中国矿业大学教学研究项目(2020ZX21)
** 通信作者:oxm@cumt.edu.cn

theoretical knowledge, cultivate students' innovation and scientific research interest, and improve their scientific research literacy.

Keywords: photocatalytic; $ZnIn_2S_4$; hydrothermal; thermal treatment; H_2

CLC: TQ116.2; TQ426

0 引 言

随着人类社会的不断发展进步,对能源的需求日益增大.传统化石能源在开采和消耗的同时带来许多问题,如大量温室气体排放威胁着人类的生存和发展[1].为了实现人类社会的可持续发展,开发新能源替代传统能源势在必行.氢气有着燃烧热值高的特点,既是公认的可再生能源和清洁燃料[2-3],也是未来能源转型的理想选择.传统的氢气制备方法主要有煤气化、天然气重整和电解水等途径,然而能耗高.采用半导体光催化制氢,可利用丰富的太阳能,是一种清洁的制氢方法,备受人们关注[4-7].

自1972年日本东京大学的藤岛昭证实半导体光催化剂TiO_2具有分解水产生氢气这一特性以来,光催化产氢已经成为一种利用太阳能获取清洁燃料的方法,具有成本低、便捷等特点,吸引了全球研究人员的关注,但这种方法制备氢气的效率较低,对太阳能的转换效率不足1%.当前,研究人员已经开发了一系列高催化活性、高比表面积和可见光响应的光催化产氢材料,取得了优异的性能[8].在众多材料中,三元金属硫化物$ZnIn_2S_4$具有与可见光吸收相匹配的合适带隙,较高的光催化性能、化学稳定性、低成本和无毒等优点,受到人们的广泛关注[9-11].

中国矿业大学材料科学与工程专业一直秉承"以培养人才为中心,以社会需求为导向,以持续改进为保障"的总体思路进行教学研究和改革,2016年通过工程教育专业认证.按照相关要求,把培养学生解决复杂工程问题能力引入到课程实验内容设计中,把学生的实验学习效果作为评价教学水平的标准.传统的材料专业实验教学普遍存在着内容单一等问题,无法激发学生参与实验的热情和积极性.当前,围绕材料类本科生实验教学的改革比较热门,然而,大多数测重于先进教学手段上的创新,如采用雨课堂、慕课等新型教学手段[12-14],很少关注本科生的创新能力培养,尤其是"新工科"——新能源材料与器件专业的创新与实践能力培养.

本实验教学改革将以提高学生的创新能力为导向,以新能源材料实验课程改革为契机,通过设计出一系列贴近科技前沿的实验案例,培养学生观察、记录、分析和处理实验数据的能力,启发学生思考并研发出新结构材料与新装置.本文将以半导体材料催化分解水制氢为例,制备$ZnIn_2S_4$材料,研究热处理温度对产物产氢性能的影响,并且探究其内在机制.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

化学试剂.六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)、硫脲(CH_4N_2S)、氯化铟($InCl_3$)和盐酸(HCl,质量分数为37%)均为分析纯,购自国药化学试剂有限公司.实验用水均为去离子水.

实验仪器.场发射扫描电子显微镜,型号为SU8220,购自日本日立集团;X射线衍射仪,型号为D8 ADVANCE,购自德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计,型号为Cary 300,购自美国安捷伦公司;气相色谱仪,型号为GC-2030,购自日本岛津株式会社;真空管式炉,型号为GSL-1700X,购自日本日立集团;离心机,型号TGL 15B,购自中国上海安亭科学仪器厂.

1.2 样品合成

将0.025 mmol的$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$和0.100 mmol的CH_4N_2S溶于40 mL的去离子水中,剧烈搅拌30 min,待用;将0.050 mmol的$InCl_3$溶于20 mL、pH 2.5的稀HCl中,搅拌至完全溶解,待用;将上述2种溶液混合均匀,搅拌20 min后转移至高压反应釜中,200 ℃加热反应2 h.待自然冷却至室温后,用蒸馏水和乙醇离心洗涤5次,离心转速为5 000 r/min,相对离心力为17 000.每次离心时间1 min.60 ℃真空干燥得到$ZnIn_2S_4$样品.

将制备的$ZnIn_2S_4$粉末放置在管式炉中,通入Ar/H_2混合气体(Ar和H_2的体积比为19∶1),分别在250、300和350 ℃下热处理2 h,升温速率1 ℃/min,热处理后的样品分别记为ZIS-A-250、ZIS-A-300和ZIS-A-350,未加热处理的$ZnIn_2S_4$样品记为ZIS.

1.3 结构与形貌测试

采用扫描电子显微镜(SEM)获得所制备样品的形貌结构,采用X射线衍射仪(XRD)表征样品的

物相结构,并采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测量样品的吸光度(光吸收波长范围300 ~ 800 nm).

1.4 产氢性能测试

取10 mg光催化剂放入容积为30 mL的石英试管中,加入10 mL $Na_2S/NaSO_3$溶液(8.592 g Na_2S、3.220 g $NaSO_3$和102 mL去离子水),超声分散30 s.用橡胶塞密封试管,并用Ar气排除空气20 min.利用500 mW氙灯光源加滤光片的方式产生可见光(λ>400 nm)照射试管,同时对分散有$ZnIn_2S_4$的悬浮液持续搅拌使之产氢.每隔30 min取500 μL气体注入气相色谱仪(GC)中分析产氢速率.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

$ZnIn_2S_4$微球在热处理前后不同温度下SEM图像如图1所示.$ZnIn_2S_4$微球尺寸约为4 μm,是由大量厚度约为100 nm的单晶纳米片构成的万寿菊状球形结构,其较大的表面积有利于与水充分接触,有着较好的产氢效果.通过比较热处理前后的样品形貌可知,热处理对$ZnIn_2S_4$的形貌不会产生任何影响,样品仍然保持未处理样品的形貌特征.在实验中,通过给学生观看材料的实物照片和SEM图像,对比不同热处理温度下的样品微观结构,引导启发学生思考晶体形核机制,收到良好的教学效果,多数学生表示对光催化材料有了更直观的认识,对光催化反应活性位点也有了更深刻的理解.

2.2 物相结构

$ZnIn_2S_4$微球在热处理前后以及不同热处理温度下XRD谱如图2所示.样品在2θ角度为21.6°、27.7°、30.5°、39.8°、47.2°和52.4°位置处出现6个衍射峰,这些峰分别对应着$ZnIn_2S_4$的(006)、(102)、(104)、(108)、(110)和(116)晶面,与六方相$ZnIn_2S_4$的粉末衍射文档卡片(JCPDS No.65-2023)相匹配,表明所合成的粉末样品就是$ZnIn_2S_4$,不含其他杂质.进一步研究显示,热处理并不会显著改变$ZnIn_2S_4$衍射峰的位置和强度,这可能与热处理温度较低有关,说明样品有着较好的稳定性.同时,这也充分说明水热法能直接得到结晶品质优良的$ZnIn_2S_4$样品,热处理不会对其结晶品质有显著效果.在实验阶段,将呈现给学生一系列XRD数据,教会其如何运用Origin软件作图,以及如何运用Jade软件辨认样品的物相及各晶面所对应的峰,启发学生思考为什么样品在更高的热处理温度下衍射峰更强.多数学生对XRD表征手段在材料科学中的应用有了直观的认识,激发了学习材料现代分析技术等课程的动力.

2.3 吸收光谱

从样品的宏观形貌来看,未热处理的样品呈金黄色,300 ℃热处理后的样品则呈现出黑色,说明热处理能够显著增强$ZnIn_2S_4$材料在可见光区的吸收.

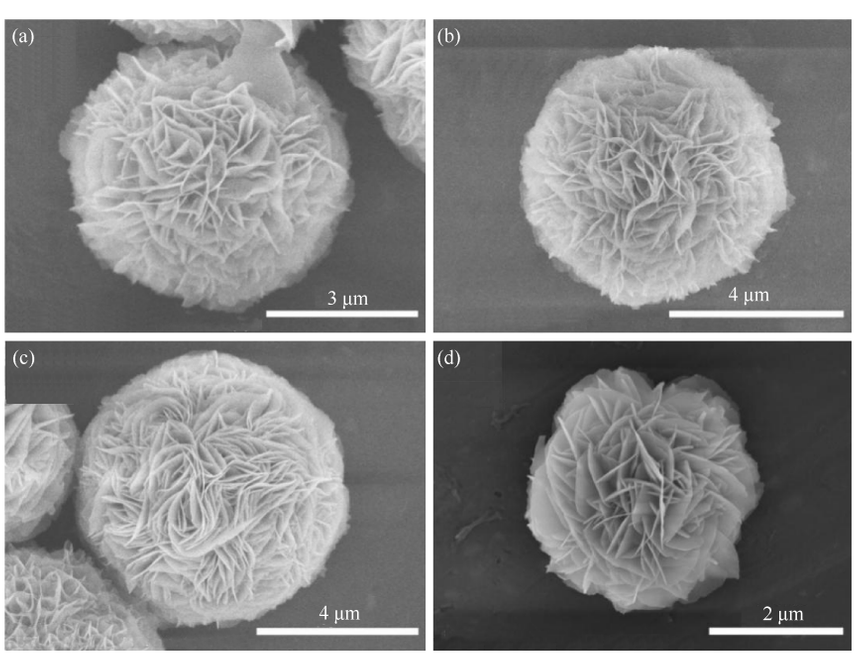
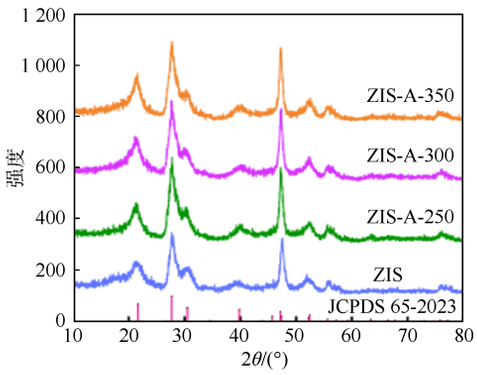


图1 不同热处理温度下$ZnIn_2S_4$微球的扫描电子显微镜图像
(a)未加热处理;(b)250 ℃;(c)300 ℃;(d)350 ℃



注:ZIS 指未加热处理的 $ZnIn_2S_4$,ZIS-A-250、ZIS-A-300 和 ZIS-A-350 分别指热处理温度为 250、300 和 350 ℃的样品.

图 2　$ZnIn_2S_4$微球在不同温度下的 X 射线衍射图谱

图 3(a)比较了 $ZnIn_2S_4$样品在热处理前后的光吸收谱.2 个样品均在 λ< 500 nm 谱段具有较强的吸收,该结果与样品的颜色变化一致.与 ZIS 相比,ZIS-A-300 样品对可见光的吸光系数明显提升,吸收带边变缓,表明样品出现了半导体的乌尔带尾态效应,这与 $ZnIn_2S_4$出现 S 空位缺陷有关.图 3(b)通过对 2 个样品的吸收光谱进行转换得到其 Tauc 曲线,从中线性拟合得到 $ZnIn_2S_4$的带隙约为 2.25 eV,ZIS-A-300 带隙约为 2.03 eV.由此可见,热处理能够使带隙变窄,从而增强可见光吸收,这也是导致 $ZnIn_2S_4$光解水制氢性能提高的一个重要原因.在实验中提供学生一系列 UV-Vis 数据,学生能够运用已经熟悉的 Origin 和 Jade 软件作图,自主辨认样品的物相及样品各晶面所对应的峰,独立思考样品的热处理温度与衍射峰强弱的关系,启发其对课堂上所学的晶体学知识加深理解.

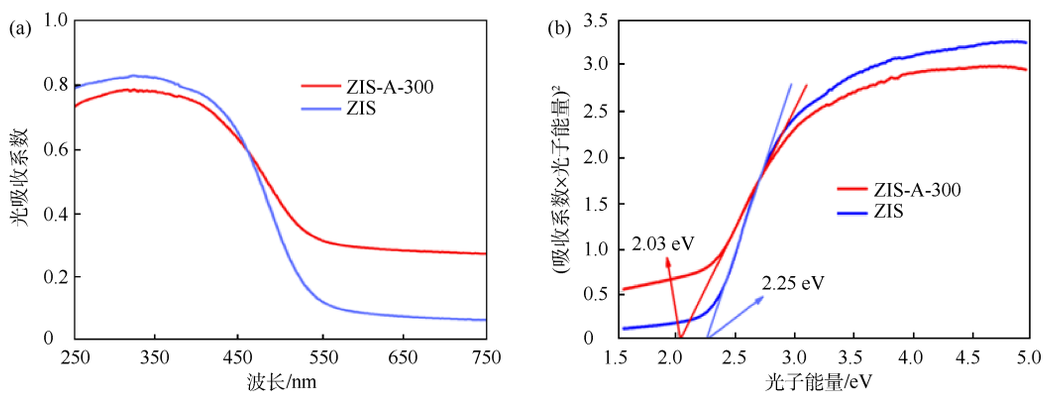


图 3　ZIS 和 ZIS-A-300 样品的吸收光谱和 Tauc 曲线

(a)紫外可见光谱;(b) Tauc 曲线

2.4　光催化产氢性能

经过不同温度热处理的 $ZnIn_2S_4$样品可见光催化产氢性能的比较见图 4.未加热处理 $ZnIn_2S_4$样品的产氢速率仅为 112.0 μmol/h,300 ℃热处理后的样品产氢速率达到 591.3 μmol/h,增大了 4.28 倍.但当热处理温度升高到 350℃时,产氢性能显著下降.因此,把热处理引起 $ZnIn_2S_4$材料光产氢性能增强的原因归结于 S 空位的大量产生.这些 S 空位能够增强材料对可见光的吸收与捕获,有利于产生大量光生载流子,对分解水产氢有贡献.但当热处理温度过高,将会在材料内部形成较高含量的复合中心,不利于光生载流子分离,会导致材料的光催化产氢性能下降.故 350 ℃热处理后的样品,其光催化产氢活性比 300 ℃热处理低.

在实验阶段,给学生现场演示如何测试材料的光催化产氢性能,并且从能带理论角度解释发生光催化产氢现象的原因,引导运用公式计算产氢速率和太阳能产氢效率,启发其思考材料光催化性能的影响因素,加深了学生对课堂上所学的半导体物理知识的理解,激发学习材料科学的兴趣.

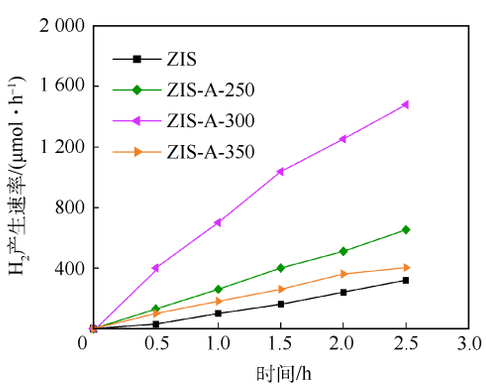


图 4　不同热处理下 $ZnIn_2S_4$样品在可见光照射下产氢速率曲线

3 结 论

本实验通过水热法合成出万寿菊状形貌的$ZnIn_2S_4$纳米颗粒材料,研究退火处理温度对该材料光催化产氢性能的影响.通过4个学期的实验教学实践,该实验科目的实践取得圆满成功,学生参与实验的热情显著提高.原因归于:把最新的学术成果引入学生的实验教学中,激发其学习积极性;帮助学生深刻理解国家"碳达峰、碳中和"政策的重大意义,加强课程思政教育;材料制备与测试手段的引入也提升了学生的知识水平.本实验内涵丰富,是新材料研究的热门与前沿领域,与新能源材料、材料物理性能等专业主干课程联系紧密,涵盖较多知识点,有利于培养学生的实践操作技能和创新能力,增强其科研兴趣.

参 考 文 献

[1] MUSCETTA M, CLARIZIA L, GARLISI C, et al. Hydrogen production upon UV-light irradiation of Cu/TiO_2 photocatalyst in the presence of alkanol-amines[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51):26701-26715.

[2] ZHANG J K, YU Z B, GAO Z, et al. Porous TiO_2 nanotubes with spatially separated platinum and CoO_x cocatalysts produced by atomic layer deposition for photocatalytic hydrogen production [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(3):816-820.

[3] RAN J R, ZHANG J, YU J G, et al. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22):7787-7812.

[4] INDRA A, ACHARJYA A, MENEZES P W, et al. Boosting visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution with an integrated nickel phosphide-carbon nitride system [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(6):1653-1657.

[5] INDRA A, MENEZES P W, SCHWARZE M, et al. Visible light driven non-sacrificial water oxidation and dye degradation with silver phosphates: multi-faceted morphology matters [J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(5):1942-1945.

[6] MENEZES P W, INDRA A, SCHWARZE M, et al. Morphology-dependent activities of silver phosphates: visible-light water oxidation and dye degradation [J]. ChemPlusChem, 2016, 81(10):1068-1074.

[7] SUN Z J, ZHENG H F, LI J S, et al. Extraordinarily efficient photocatalytic hydrogen evolution in water using semiconductor nanorods integrated with crystalline Ni_2P cocatalysts[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(9):2668-2676.

[8] WEI L, CHEN Y J, LIN Y P, et al. MoS_2 as non-noble-metal co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution over hexagonal $ZnIn_2S_4$ under visible light irradiations [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, 144:521-527.

[9] SHEN S H, ZHAO L, GUO L J. Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) -assisted hydrothermal synthesis of $ZnIn_2S_4$ as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(17):4501-4510.

[10] CHAI B, PENG T Y, ZENG P, et al. Template-free hydrothermal synthesis of $ZnIn_2S_4$ floriated microsphere as an efficient photocatalyst for H_2 production under visible-light irradiation [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13):6149-6155.

[11] LEI Z B, YOU W S, LIU M Y, et al. Photocatalytic water reduction under visible light on a novel $ZnIn_2S_4$ catalyst synthesized by hydrothermal method [J]. Chemical Communications, 2003(17):2142-2143.

[12] 马胜男,赵志伟,李强,等.材料专业实验教学手段的改革与应用[J].辽宁工业大学学报(社会科学版),2021,23(3):123-125.

[13] 徐香新.慕课背景下的材料力学实验教学改革与研究[J].中国教育技术装备,2020(22):58-60.

[14] 李艳艳,叶飞,廖成竹,等.微课和雨课堂融合的《材料科学基础实验》教学改革与实践[J].广东化工,2020,47(20):185-186.

(责任编辑:兰丽丽)