

《能源材料》实验指导书

太阳能光解水制氢实验



上海交通大学机械与动力工程学院

基础实验与创新实践教学中心

2022年11月

(一) 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 催化剂实验

一、实验目的

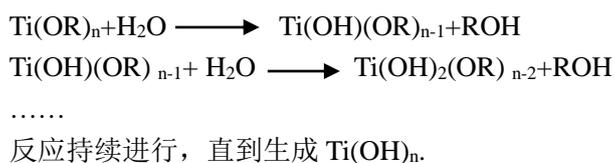
- 1、掌握溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 的原理；
- 2、按照给定实验条件制备出纳米 TiO₂ 催化剂。

二、实验原理

溶胶凝胶法 (Sol-Gel 法) 是制备纳米粉体的一种重要方法, 是指将金属醇盐或者无机盐通过水解形成溶胶, 经陈化形成凝胶后再通过干燥、高温煅烧, 得到一定晶型的纳米材料的制备方法。溶胶陈化过程中胶体粒子缓慢聚合, 形成三维空间网络结构, 当金属-氧桥-聚合物达到一定宏观尺寸时, 溶胶失去流动性即形成凝胶。溶胶-凝胶法制备获得的材料结构和形态依赖于水解与缩聚反应的相对反应程度。而溶剂的选择、溶液的 pH 值、加水量的多少都会影响醇盐水解缩聚物的结构; 陈化温度、陈化时间也会改变晶粒的生长状态; 煅烧温度和煅烧时长最终影响所获得粉体的晶粒大小和晶型结构。因此, 为获得高性能的纳米材料需要选择合适的合成方法和制备条件。

本实验采用钛酸正丁酯为前驱物, 无水乙醇 (C₂H₅OH) 为溶剂, 冰醋酸(CH₃COOH)为螯合剂通过溶胶凝胶法制备 TiO₂ 纳米粒子。钛酸正丁酯通过水解和缩聚反应形成透明溶胶后, 通过加入适量的去离子水使其转变成凝胶, 将凝胶置于烘箱干燥后, 经高温煅烧得到纳米 TiO₂ 粉体。实验中通过调节不同的合成条件可获得不同纳米 TiO₂ 粉体。其中:

(1) 钛酸四丁酯的分步水解过程:



(2) 缩聚反应过程:



三、材料及设备仪器

1. 化学试剂:

钛酸丁酯 (分析纯)、无水乙醇 (分析纯)、冰醋酸 (分析纯)、盐酸 (分析纯)、蒸馏水。

2. 仪器设备及材料:

烧杯，搅拌子，量筒，滴管，移液枪，PH 试纸，磁力搅拌器、恒温水浴，恒温干燥箱，研钵，坩埚，马弗炉。

四、实验步骤

1、用量筒量取 35ml 无水乙醇倒入干燥烧杯，加入搅拌子，放置到磁力搅拌器上。打开磁力搅拌器，调节合适的搅拌速度。然后量取 10mL 钛酸丁酯，缓慢滴入到无水乙醇中，用磁力搅拌器强力搅拌 10min 混合均匀，形成黄色澄清溶液 A。

2、另取干燥烧杯，量取 35mL 无水乙醇，加入 4mL 冰醋酸和 10mL 蒸馏水，剧烈搅拌，然后滴入 2-3 滴盐酸，调节 pH 值，使溶液 $\text{PH}<3$ ，得到溶液 B。

3、室温剧烈搅拌下用滴管将溶液 A 缓慢滴入溶液 B 中（约 5min 内滴加完毕），滴加完毕后，得到浅黄色溶液。同时将水浴搅拌器升温至 50°C 。

4、将上述溶液分成两份，分别在室温以及 50°C 水浴中搅拌加热，注意观察两个烧杯中溶液变化情况并思考为什么存在差异。（其中一个烧杯中约 10min 后得到白色凝胶，即倾斜烧瓶凝胶不流动）

5、调节恒温干燥箱工作温度 80°C 。将上述凝胶放进烘箱烘干约 24h 后可得黄色干凝胶。

6、将干凝胶取出用研钵研磨后得到淡黄色粉末并用药匙将上述黄色粉体转移到坩埚中。设置马弗炉升温程序，将坩埚放到高温马弗炉 750°C 煅烧 2 小时。

7、煅烧完成后待炉温降到合适温度，取出样品，经研磨获得所需纳米 TiO_2 粉末。

五、思考题

- 1.冰醋酸在溶胶凝胶制备方法中的作用。
- 2.实验中使用的烧杯等器皿为什么必须保持干燥？

附录：

(1) 烘箱控温设置方法：按最左边键开始设置温度，按←键调节位数，按↑↓键调节温度。

(2) 马弗炉控温程序设置方法：

以煅烧温度为 700°C ，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为例，首先按左边第二个键，此时示数应为 T01-室温或 0，按最左边键后开始设置升温时间 C01 即控制升温速率，按←键调节位数，按↑↓键调节大小，设置为 70min 即升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 后，按最左边键后设置目标温度 T02，设置步骤同上，设置为 700°C 后，按最左边键后设置煅烧时间 C02 为 120min，按最左边键后设置结束命令，数值设为-121，左边两个键同时按下即为退出设置。

程序设置完毕后，长按“run”键，按下绿色按钮“start”后马弗炉开始工作。

(二) TiO₂ 光催化产氢性能测试实验

一、实验目的

1. 了解光催化产氢测试系统的基本构造及工作原理；
2. 掌握光催化反应器产氢测试过程的基本步骤；
3. 掌握气相色谱数据转换产氢量的基本步骤。

二、实验原理

为了研究光催化材料的光催化活性，需要在光源辐照条件下对光催化制氢性能进行定量测试。对于粉末悬浮体系，采用真空系统连接光催化反应器与气相色谱，通过气相色谱的峰信号来定量检测光催化反应器内的气体种类及含量，进而判断催化材料的光催化性能。

1. 光催化反应器的结构设计和原理

本实验中使用的的光催化反应器如图 1 所示，其主体由两个玻璃圆柱连结而成。反应器左侧玻璃圆柱有一进料口；右侧玻璃圆柱上方通过一个双向玻璃阀（阀 1）与真空系统和气相色谱仪连接，可以对反应器进行抽真空操作以及对光催化反应所产生的气体进行检测。

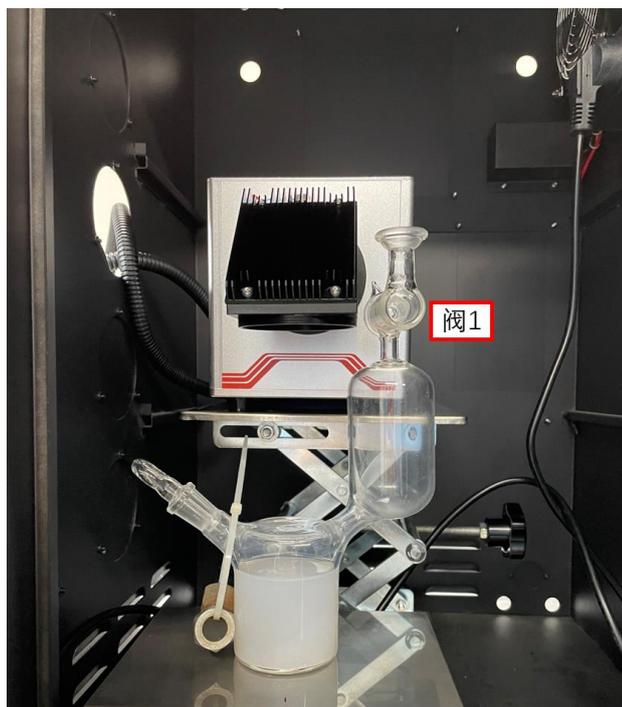


图 1 反应器实物图

左侧圆柱体用于盛放光催化悬浮体系溶液，右侧圆柱体用于贮存光催化反应产生的气体，同时具有避免左侧溶液因抽真空而溅射进入真空系统。涂覆有真空油脂的玻璃塞和玻璃双向阀用于保证高真空度下反应器的气密性。

2. 真空系统的结构设计和原理

真空系统主要由三部分玻璃管路构成，如图 2 所示。第一部分（框 1）为抽气冷凝子系统，左侧玻璃口连接机械真空泵。竖直连接的细长玻璃口与冷凝管组成气体冷凝部分。第二部分（框 2）为真空度检测子系统，连接电子真空计实时监测真空体系的真空度。第三部分（框 3）为气体进样子系统，系统下端与光催化反应器连接，右侧与气相色谱的定量环连接。当真空系统处于高真空度状态，利用真空系统与反应器的压力差将反应器内气体吸入定量环中，用于后续气相色谱的检测。

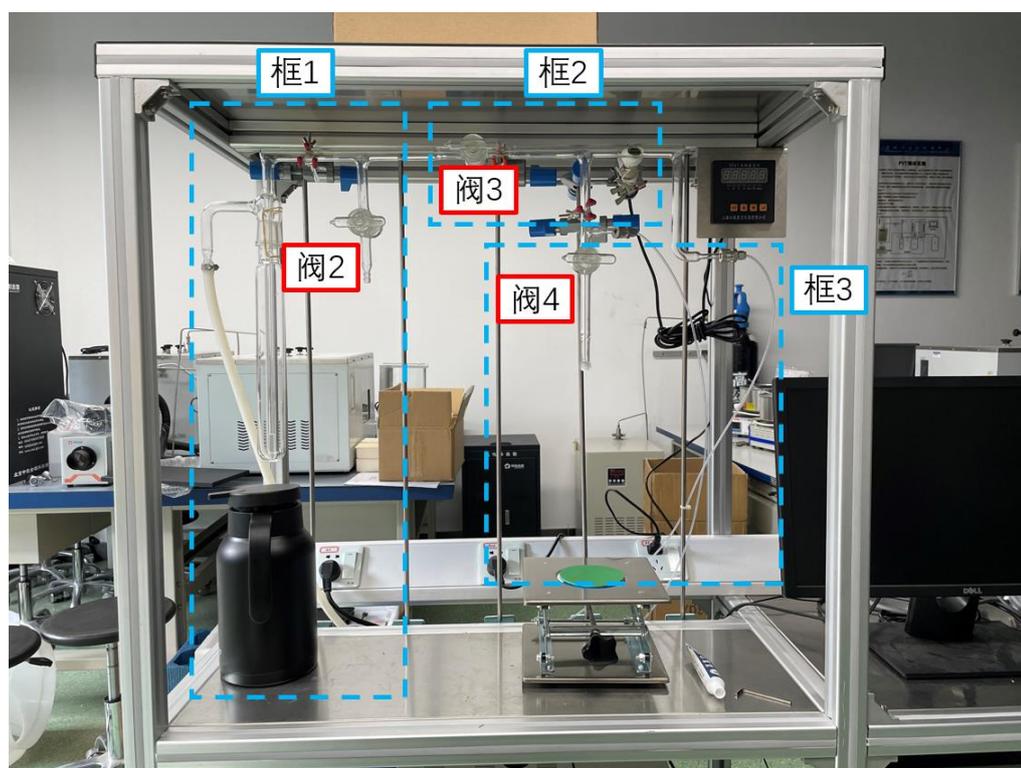


图 2 测试台架（真空系统）实物图

3. 气相色谱的结构设计和原理

气相色谱仪器主要由进样系统、分离系统和检测系统三部分组成。

进样系统包括定量环、多通阀（四通阀）和加热舱。通过四通阀将色谱载气（氩气）携带定量环内的混合气体进入分离系统。

分离系统的核心是色谱柱，其针对不同种类气体在柱内填料的吸脱附性能差异将各组分气体依次分离。吸脱附速率快的气体会先于吸脱附速率慢的气体离开色谱柱，从而起到对混合气体组分分离检测的功能。

检测系统一般分为热导率检测和氢焰离子化检测。热导率检测器是根据一定温度下气体

的热导率与气体浓度成近线性函数关系的原理来定量检测某组分气体的浓度含量。本实验的气相色谱仪采用热导率检测器，根据热导率不同，实验中可能存在的氢气、氧气和氮气将在色谱图谱上依次检出信号峰，计算不同气体的信号峰面积，利用通过标准气体标定后得到的换算系数，可定量得到所测气体的体积。

三、仪器设备及测试仪表

气相色谱仪、电子分析天平、300W 氙灯光源、超声波清洗装置、磁力搅拌器、液氮罐、保温瓶、机械真空泵、电子真空计、防护墨镜、1000 μ L 和 5mL 移液枪。

四、实验步骤

1、实验准备：

(1) 将称量纸卷出漏斗状插于反应器左侧进样口，利用电子天平称取 0.1g 光催化剂粉末，顺着漏斗状称量纸倒入反应器中。

(2) 用量筒量取 80mL 纯水，顺着漏斗状称量纸倒入反应器中。

(3) 利用移液枪量取一定量的氯铂酸溶液沿着漏斗状称量纸注入反应器。(按 0.1g 光催化剂上负载 0.5wt%Pt 量)

(4) 通过涂覆真空油脂的玻璃塞和玻璃双向阀分别保持左侧进料口和右侧出气口的气密性。

(5) 连接反应器与真空系统。

(6) 打开气相色谱载气，打开气相色谱电源，打开采集软件，控制色谱进行程序升温。待色谱进样器、柱炉和检测器温度分别升温至设定值后，输入桥流为 60mA，待色谱信号基线稳定后方可进行测试。

2、光催化反应器抽真空

(1) 检查冷凝管内积水排出且冷凝管连接正常且稳定，关闭阀 2 和阀 3，打开机械真空泵对玻璃真空系统抽真空。

(2) 佩戴防护手套后倒取一定的液氮于保温瓶中（液氮量约为 1/3~1/2 瓶内体积，切忌超过 2/3 瓶内体积以防液氮沸腾溅出），将装有液氮的保温瓶置于升降台上，逐渐升高台面使得冷凝管下端 3~5cm 部分浸没至液氮中。

(3) 打开阀 3，抽取真空检测区段的真空度至合适值。

(4) 打开阀 4，抽取进样区段的真空度至合适值。

(5) 缓慢打开阀 1，同时观察电子真空计示数和反应器内液面变化。待阀完全打开后，抽取反应器真空度至合适值。然后依次关闭阀 1、阀 4、阀 3。关闭真空泵之后迅速打开阀 2。

(6) 调节升降台，缓慢地取下盛有液氮的保温瓶。

3、催化剂表面光沉积负载 0.5wt%Pt

(1) 将前述已达高真空度的反应器转移至光源箱内，保证左侧含悬浮颗粒溶液处于光源反射器正下方。

(2) 光照 15 分钟完成光沉积负载 0.5wt%Pt。依据光学原理，辐照光强与辐照距离成二次反比关系，因而应保持光源灯头在反应器接受光辐照过程中与反应器左侧瓶顶的距离始终不变。

4、催化剂产氢性能测试

(1) 打开反应器右侧的玻璃双向阀对光沉积后的反应器释放真空，并连接至真空系统。

(2) 参照步骤 2 (1) ~ (6) 对反应器再次进行抽真空操作。

(3) 将高真空度的反应器转移至光源箱内，保证左侧含悬浮颗粒溶液处于光源反射器正下方进行光照并开始计时。30 分钟后停止光照，将高真空度的反应器从光源箱内取出并与真空系统连接。(切记千万不要转动玻璃双向阀 1)

(4) 参照步骤 2 (1) ~ (4) 对真空系统进行抽真空至合适真空度。

(5) 关闭阀 3，快速打开玻璃反应器上的阀 1，转动色谱进样阀为 Inject，按下色谱仪面板测试键，当色谱软件检测基线（红线）出现，则说明完成气体进样。

(6) 待检测基线出现 1 分钟左右，关闭色谱进样阀。气相色谱会依次检测出氢气、氧气和氮气的信号响应峰并记录出峰时间和峰面积，完成 TiO₂ 催化剂在纯水条件下的光催化产氢性能测试。

(7) 关闭阀 4，取下反应器。打开反应器左侧进样口，用移液枪量取一定量的牺牲剂溶液注入反应器。

(8) 将反应器连接到真空系统，重复步骤 2 (1) ~ (6)。

(9) 重复步骤 4 (3) ~ (6)，完成有牺牲剂存在条件下 TiO₂ 光催化产氢性能测试。

实验注意事项:

- ① 在移动盛有液氮的保温瓶时务必佩戴防护手套，当心液氮的飞溅。
- ② 所有的玻璃阀均涂覆有真空油脂易于转动，转动玻璃阀时应一手托住玻璃管路或连接部位，另一手转动阀门。切忌过度用力转动玻璃阀导致玻璃断裂。

- ③ 抽取反应器真空度的过程中应注意避免瓶内溶液飞溅甚至倒吸入真空体系内。
- ④ 打开光催化箱时需佩戴防护墨镜，切忌对光源直视。
- ⑤ 注意台架上各电源开关的说明，保护玻璃台架。

五、实验数据计算与整理

	气体浓度 (μmol)			色谱信号峰面积 ($\text{mV}\cdot\text{s}$)		
	H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	N_2
标准气体	N_{H}	N_{O}	N_{N}	S_{H}	S_{O}	S_{N}
测试气体	N_{H}^*	N_{O}^*	N_{N}^*	S_{H}^*	S_{O}^*	S_{N}^*

已知预实验测试的标准气体中 H_2 、 O_2 、 N_2 的摩尔浓度以及对应的色谱信号峰面积，且气体摩尔数与信号峰面积呈线性相关。请利用已知的标准气体标定数据计算产氢 (H_2) 摩尔数值。

六、思考题

1. 在对真空系统进行真空抽取操作过程中，简述冷凝管的作用以及加入液氮的原因。
2. 请简述在光沉积和光照测试阶段前，对反应器抽取真空的主要原因。
3. 在气体进样步骤前，对整个真空体系抽取真空的目的是什么？如果采取常压进样，可能会对实验结果产生怎样的影响？

（三）电化学阻抗谱测试

一、实验目的

- 1.掌握测定电化学阻抗谱的基本原理和测试方法；
- 2.了解测定阻抗的意义和应用；
- 3.掌握电化学工作站的使用方法。

二、实验原理

电化学阻抗谱（Electrochemical Impedance Spectroscopy,简称 EIS）：给电化学系统施加一个频率不同的小振幅的交流电势波，测量交流电势与电流信号的比值（此比值即为系统的阻抗）随正弦波频率 ω 的变化，或者是阻抗的相位角 Φ 随 ω 的变化。进而分析电极过程动力学、双电层和扩散等，研究电极材料、固体电解质、导电高分子以及腐蚀防护等机理。将电化学系统看做是一个等效电路，这个等效电路是由电阻（R）、电容（C）和电感（L）等基本元件按串并联等不同方式组合而成的。通过 EIS，可以测定等效电路的构成以及各元件的大小，利用这些元件的电化学含义，来分析电化学系统的结构和电极过程的性质等。给黑箱（电化学系统）输入一个扰动函数 X，它就会输出一个响应信号 Y。用来描述扰动信号和响应信号之间关系的函数，称为传输函数。若系统内部结构是线性的稳定结构，则输出信号就是扰动信号的线性函数。

如果 X 是角频率为 ω 的正弦波电流信号，则 Y 即为角频率也是 ω 的正弦电势信号。此时 Y/X 既称为系统的阻抗，用 Z 表示。如果 X 是角频率是 ω 的正弦波电势信号，则 Y 即为角频率也是 ω 的正弦电流信号。此时 Y/X 既称为系统的导纳，用 Y 表示。阻抗和导纳统称为阻纳，用 G 表示。阻抗和导纳互为倒数关系， $Z=1/Y$ 。二者关系与电阻和电导相似。

三、实验设备和材料

电化学工作站、工作电极、电极、参比电极、烧杯、 Na_2SO_4 溶液，光电化学池

四、实验步骤

1.制备电极片：

（1）取出一片新 FTO 玻璃片，揭开表面薄膜，放置在清洗架上，将清洗架放置在烧杯中，用去离子水没过玻璃片，放置在超声机中清洗 3min，取出清洗架将水倒掉，加入无水乙醇没过清洗架，超声清洗 3min 后拿出，将玻璃片置于滤纸上等待乙醇蒸发后（取玻璃片

时不要碰到玻璃片正面),用万能表测量电阻(量程选择 60Ω),示数约为 20Ω 的为正面,使正面朝上。

(2)称量 20mg 待测样品,倒在研磨钵中,滴加5滴配置好的乙基纤维素溶液,用研磨棒研磨至没有颗粒。

(3)将真空泵、旋涂机打开,将片子放置于旋涂机中间,在操作面板上打开泵的开关(可轻轻触碰玻璃片侧面确认是否固定),用药匙将研磨钵中的样品刮下,均匀涂在玻璃片上,关上旋涂机的盖子,按照预先设置好的参数,点击开始旋涂。

(4)旋涂结束后,将玻璃片取出(注意不要碰到玻璃片正面),放在坩埚中,置于炉子内煅烧,设置煅烧温度为 400°C ,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,煅烧时间为 2h 。

2.电化学测试

(1)将烧好的玻璃片取出,用电极夹夹住,放入反应器中。

(2)将对电极、参比电极(Ag/AgCl)放入反应器中(参比电极一定要取下保护头并收好!),注意用橡胶圈固定住电极。

(3)将配制好的硫酸钠溶液倒入反应器中,拧紧反应器,调整各个电极位置使得电解质溶液没过电极底端,但是不要高过玻璃片与电极夹的连接处。

(4)将反应器与工作站1连接,绿色连接工作电极,红色连接对电极,蓝色连接参比电极。

(5)打开桌面“DHMultiElec”软件,点击新实验。

(6)选择控制电位EIS。

(7)将上方改为独立模式,点击开始。

(8)选择“能源材料 data”,命名文件后开始测试。

(9)实验结束后,点击导出数据,选择储存格式。

(10)开灯照射光电极,重复步骤(7)-(9)。

(11)将电极取出,参比电极的保护头装好,将电解质溶液倒入废液桶。

五、实验结果及数据分析

1.实验测得数据绘制阻抗图如下:

2.解析光照对电化学阻抗谱影响的原因: