

“碳纳米管/SnS₂光阳极材料制备”综合性大学化学实验

王秀芳*, 赵东林, 张克华, 宋小杰

安徽建筑大学材料与化学工程学院, 合肥 230601

摘要: 在科研工作的基础上设计了一个综合性化学实验: 利用溶剂热法制备碳纳米管/SnS₂光阳极催化剂材料; 采用SEM (扫描电镜)、XRD (X射线衍射)、UV-Vis (紫外-可见吸收光谱)等技术进行表征; 运用瞬态光电流响应、电化学阻抗、线性伏安扫描等方法分析材料的分解水性能。该实验让学生掌握材料的制备、表征及应用, 培养学生的科研素养; 利用实验验证所学知识, 培养学生分析问题的能力; 结合材料的性能及应用, 培养学生能源危机及环保意识。

关键词: 碳纳米管/SnS₂; 材料制备表征; 综合性实验

中图分类号: G64; O6; TQ062

“Preparation of Carbon Nanotube/SnS₂ Photoanode Materials”: A Comprehensive University Chemistry Experiment

Xiufang Wang*, Donglin Zhao, Kehua Zhang, Xiaojie Song

School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China.

Abstract: Based on scientific research, a comprehensive chemistry experiment was designed as “Carbon nanotube/SnS₂ photoanode catalyst materials were prepared using the solvothermal method”. Characterizations of the materials were conducted using SEM (Scanning electron microscope), XRD (X-ray diffraction), UV-Vis (Ultraviolet-visible absorption spectroscopy), etc. Transient photocurrent response, electrochemical impedance and linear voltammetry scanning were used to analyze the water decomposition properties of the materials. This experiment enables students to master the preparation, characterization, and application of materials, fostering their scientific research literacy. Through hands-on experimentation, students can validate their learned knowledge, enhancing their problem-solving abilities. By understanding the properties and applications of the materials, the experiment also nurtures students' awareness of energy crises and environmental protection.

Key Words: CNTs/SnS₂; Material preparation and characterization; Comprehensive experiment

实践教学作为化学专业实验课程中不可或缺的一环, 是培养学生独立思考以及创新能力的重要途径。立足于科技前沿, 培养学生探索思维、创新能力的实践教学实验设计与理论教学相结合可以共同推进高校本科应用型学科教育的发展^[1,2]。随着时代的进步, 环境与能源问题愈发严重, 光电催化技术被视为绿色、高效、可应用的先进新型技术引起人们的广泛关注, 而性能优异的光电催化剂材料的设计与制备最为关键^[3-6]。

众多半导体材料中, IV-VI族化合物中的SnS₂因其特有的片状结构而具有较多的反应活性位点以及较快的载流子分离与迁移速率等优点, 在光催化及光电催化领域具有较大的应用前景^[7]。但纯SnS₂存在光生载流子易复合等缺点导致其催化性能差, 严重影响实际应用, 为此, 人们常采用制备

收稿: 2023-08-01; 录用: 2023-08-18; 网络发表: 2023-09-27

*通讯作者, Email: wxfrye159@sina.com

基金资助: 安徽建筑大学应用化学国家一流本科专业建设项目; 安徽建筑大学质量工程项目(2021jy26); 安徽省教育厅质量工程项目(2022jyxm287)

SnS₂基复合材料提高其催化性能^[8]。本实验设计利用碳纳米管(CNTs)优异的光学及电学特性对SnS₂进行改性,采用一步溶剂热反应法合成CNTs/SnS₂复合光阳极催化剂材料,研究其光电催化分解水性能。实验包括了复合物的合成、光阳极的制备、光电催化分解水性能测试等诸多方面,学生经过本次实验可以了解金属硫化物在光电催化领域的应用及反应机理,利于培养学生实践、科研、独立思考等能力。

1 实验目的

- (1) 熟悉半导体催化剂材料的相关知识及溶剂热合成材料的操作方法;
- (2) 了解扫描电镜图、X射线衍射光谱、紫外-可见吸收光谱、光电性能测试等分析方法;
- (3) 综合培养学生实验能力、思维能力、创新能力、能源危机及环保意识。

2 实验内容

2.1 试剂

碳纳米管(CNTs)、结晶四氯化锡(SnCl₄·H₂O)、硫代乙酰胺(TAA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等均为分析纯。

2.2 仪器

分析天平(FA1104B)、超声波清洗机(KQ-400E)、恒温数显磁力加热搅拌器(85-2)、可控温鼓风干燥箱(DHG-9070A)、台式离心机(H2-16K)、粉末X射线衍射仪(D8, 德国布鲁克)、场发射扫描电子显微镜(JSM-7500F, 日本电子)、电化学工作站(CHI760E, 上海辰华)、紫外分光光度计(SoildSpec-3700, 日本岛津)、氙灯光源系统(MC-PE300C, 北京镁瑞辰)、光电催化测试系统(MC19112802, 北京镁瑞辰)。除扫描电镜以外,所需仪器绝大多数本科类院校都能满足,扫描电镜测试部分可选做。

2.3 CNTs/SnS₂的制备

称取一定量的CNTs(0.02、0.04、0.06 g)加入到含无水乙醇(60 mL)的烧杯中,然后再称取0.7014 g的SnCl₄·5H₂O和0.6 g TAA加入到上述烧杯中超声分散30 min。将混合悬浊液转入到反应釜(100 mL)中,放入烘箱170 °C下反应10 h。冷却至室温后,用离心机收集样品,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。放入烘箱中干燥(60 °C)。所得产物记作CNTs/SnS₂-X(X表示复合物中CNTs的质量分数,分别为5%、10%、15%)。与上述制备流程类似,制备过程中不加入CNTs制备纯的SnS₂。

2.4 光阳极的制备

称取10 mg的CNTs/SnS₂复合材料加入2 mL的离心管中,分别加入无水乙醇、去离子水、全氟磺酸型树脂各0.5 mL、0.5 mL、10 μL,超声分散30 min。取一块干净的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃(1.5 cm × 1.0 cm),用移液枪移取100 μL上述混合溶液均匀的旋涂到FTO玻璃上,最后放入烘箱中干燥,即可得到光阳极材料。

2.5 光电化学性能测试

所制备的光阳极为工作电极,饱和甘汞电极、铂片电极做辅助电极和参比电极,Na₂SO₄溶液作为电解液溶液(0.5 mol·L⁻¹),设置参数测电化学阻抗谱、瞬态光电流响应曲线、线性伏安扫描曲线。

2.6 光电化学分解水性能测试

光电催化测试系统测试材料的光电催化性能,光源为300 W的氙灯。电解质为0.5 mol·L⁻¹的Na₂SO₄溶液,光阳极材料为工作电极,Pt丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。反应前将纯Ar气通入反应器,以保证整个反应在惰性气氛中进行。连接实验装置,用真空泵将实验装置内的气体抽离,形成负压实验条件。反应容器通过循环冷却系统保持在4 °C。光源垂直照射石英反应器。电化学工作站提供1.23 V vs. RHE(可逆氢电极电位)直流偏压。使用带有热导检测器和分子筛柱的气相色谱仪(Mc-SCX300P),以氩气为载气,研究光电催化分解水过程产生的气体,并用已知浓度的标准H₂-O₂-Ar混合物校准GC信号。光电催化分解水速率通过测量每隔30 min产生的H₂和O₂的来确定。

3 实验结果和讨论

3.1 样品的XRD图谱

X射线衍射粉末衍射(XRD)测试在室温下进行, 分别取烘干的样品20.0 mg制样测试, 处理所得数据并与标准卡比较。从图1可知, 所制备的 SnS_2 为菱铁矿六边形 SnS_2 (JCPDS, 编号23-0677)。复合物中CNTs的含量较低且CNTs结晶性较弱, 所以复合物中没有观察到明显的CNTs衍射峰。通过XRD的测试与表征, 学生在此过程中对X射线衍射仪的工作原理、样品制备以及测试流程有了初步的了解。学会了利用JADE软件对XRD的结果进行分析并判断物质的晶型, 锻炼了学生的动手以及独立思考的能力, 为今后的科研工作奠定了基础。

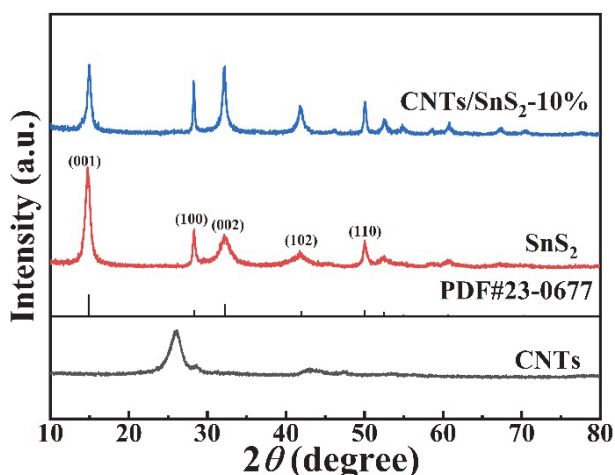


图1 CNTs、 SnS_2 和CNTs/ SnS_2 -10%的XRD谱图

3.2 形貌分析

制备的粉末样品加到适量的乙醇中, 超声分散均匀后滴加在硅基片上晾干, 做扫描电镜(SEM)测试。从图2(a)可知, CNTs为直径60 nm左右的弯曲管状结构, 表面光滑。 SnS_2 则是由纳米片组装成的花状微球(图2(b))。CNTs/ SnS_2 复合物的形貌则不同于纯的 SnS_2 , CNTs紧密包裹着 SnS_2 (图2(c)), 这对电子与空穴的分离及提高光电催化效率是有利的。学生可以直观地认识到CNTs的介入对 SnS_2 的生长产生了影响, 进而影响催化性能。

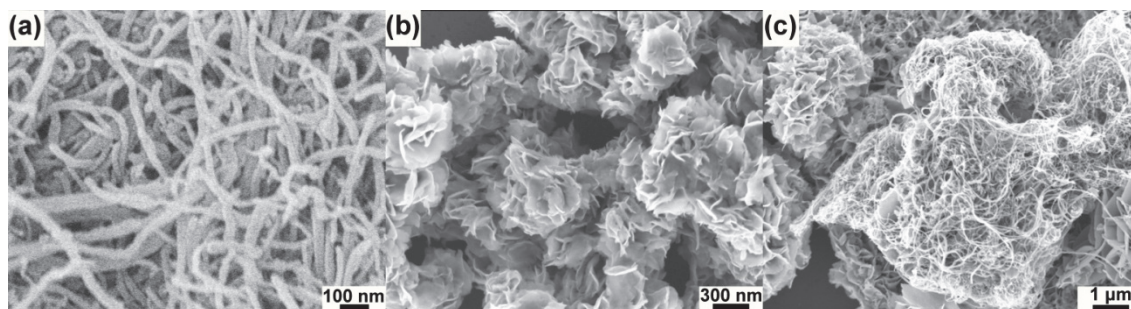


图2 样品的SEM图

(a) CNTs; (b) SnS_2 ; (c) CNTs/ SnS_2 -10%

3.3 吸光性能分析

吸光性能是影响光催化剂催化性能的重要因素之一, 因此利用紫外分光光度计研究所制备的材料对光的吸收能力。如图3所示, CNTs在紫外和可见光区均具有较强的吸收。相较于纯 SnS_2 , 经过

CNTs改性后的复合物的光吸收强度及对可见光的吸收范围得到了明显提高。测试结果加深了学生对物质吸光性能的认识，了解了吸光性能与催化性能之间的关系，激发了学生的科研热情。

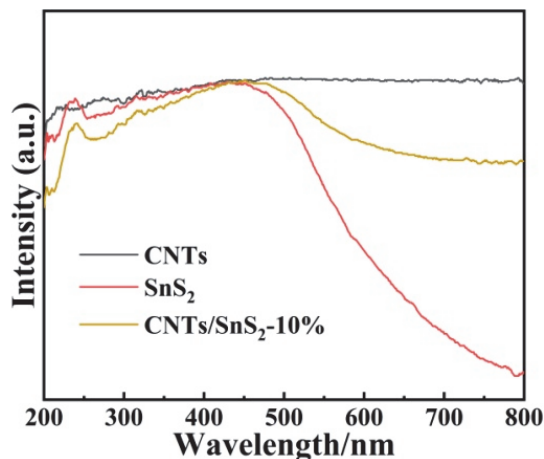


图3 紫外-可见吸收光谱

电子版为彩图，后同

3.4 光电性能分析

CNTs的引入可以调控SnS₂的催化性能，因此如何确定最佳的CNTs使用量也是本实验着重要研究的内容。不同CNTs加入量的复合物的光电流响应曲线、电化学阻抗谱、线性伏安扫描曲线如图4所示。从图中可见，随着CNTs量的增多，复合材料的电流密度逐渐增大以及电阻逐渐降低，当CNTs的质量分数为10%时，呈现最高的光电流密度以及最低的电阻。CNTs/SnS₂-10%呈现出最佳的产氢产氧性能(图4d)。通过电化学测试让学生认识到了碳材料对半导体改性的影响，在教学过程中触类旁通，发散学生思维联想其他导电材料也可以与金属硫化物进行复合，提高其光电催化性能，从而培养学生的求知欲。

4 实验过程中的注意事项

此综合实验包括CNTs/SnS₂复合材料的合成及结构表征，紫外-可见光谱、SEM及光电性能测试分析等内容，为保障实验的合理进行，实验过程中需要注意的事项如下：

(1) 反应釜的使用指导教师要进行示范和讲授，如反应釜内衬最多能盛放的液体体积、反应釜使用的温度上限等。

(2) 光电催化水分解实验教学重点。在实验之前，指导教师要充分讲解实验原理及注意事项，在实验操作过程中实时观察辅助讲解和指导。

(3) 大型仪器的操作和使用也是教学的重点、难点。指导教师及操作教师要仔细耐心地讲解XRD、光电测试的使用原理、注意事项、测试结果的数据处理方法及分析；SEM测试最好由专门的测试教师进行操作并简单讲解。

5 实验教学的组织和实施

本实验结合了无机化学、催化化学、电化学等多学科知识，综合程度高，设计的实验环节丰富，可向大三下学期或大四上学期学生开放，具体的组织和实施如下：

(1) 实验准备阶段，要求学生进行文献调研，了解光电水分解的发展现状及意义，并根据印发的讲义进行预习。指导教师做好实验耗材及仪器设备准备，并与实验课辅教师一起预做实验。

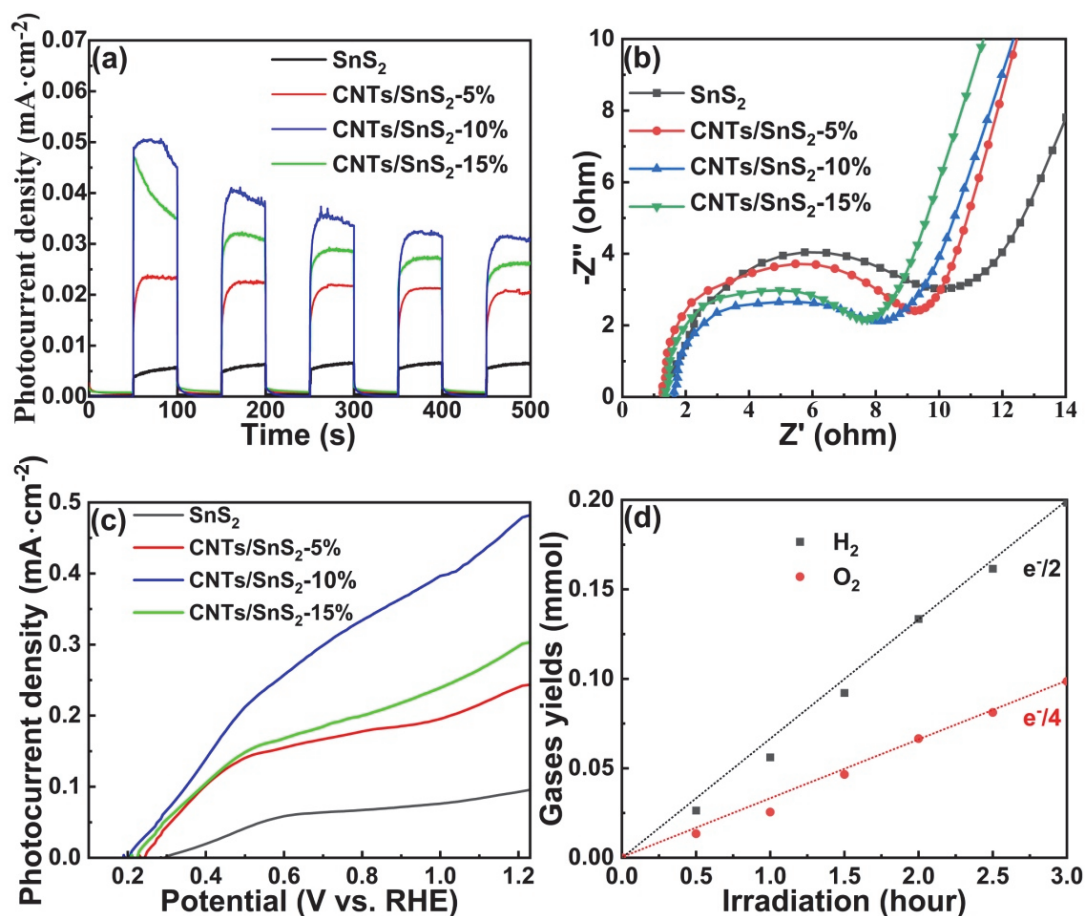


图4 (a) 光电流响应曲线; (b) 电化学阻抗光谱; (c) 线性伏安扫描曲线; (d) 光电催化分解水的氢气和氧气产量

(2) 实验进行阶段, 指导教师采用启发式等教学方法向学生详细讲解和实验有关的基础理论知识及实验操作注意事项等。具体实验过程分两个阶段: 第一阶段完成CNTs/SnS₂材料的制备, 该实验部分反应时间较长, 但操作简单, 反应安全, 可设计让学生提前把药品称量好放入反应釜, 利用夜里时间进行反应(该部分可不算入学时); 第二阶段完成材料的表征、光电极制备及光电性能测试等(该部分可10个学时), 对实验结果开展讨论分析。本综合实验步骤较多, 所以建议安排在实验教学周开展, 一些操作及实验可穿插及分工进行; 涉及的合成实验和仪器表征实验具有一定的难度, 可对学生进行分组(3-4人), 方便学生分工协作、相互探讨。

(3) 成绩考核: 实验过程中的表现(如操作、思考能力、完成实验后的总结等)和撰写的小论文等纳入考核成绩。

6 教学效果分析

通过对材料化学及应用化学专业学生开展该综合实验的实验过程与实验效果观察分析, 我们发现该综合实验有如下教学效果:

(1) 整个综合实验学生参与度很高, 充满挑战性。实验内容紧紧围绕CNTs/SnS₂材料的制备表征及光电分解水性能测试, 用所学理论知识解决实际问题, 实验内容反过来巩固学生所学知识, 激发学生多方面的能力和求知欲。

(2) 实验选用的SnS₂是光电催化领域中具有代表性、有较大应用价值的半导体光电催化剂材料, 通过用CNTs修饰SnS₂提高光电催化性能使得学生充分了解光电催化化学科技前沿。该综合实验的挑

战性充分调动了学生学习的积极性, 激发了学生探究性学习的兴趣, 教学效果较好。

(3) 实验内容中CNTs/SnS₂的制备激发学生求知欲的同时锻炼考查了学生的细心、耐心和材料制备操作技能。通过材料的性能表征使学生感受到挑战难题、从事科研工作的愉悦性, 在潜移默化中培养学生的创造力及动手能力。

(4) 教师讲授材料性能的分析, 如XRD、紫外-可见吸收、光电流及交流阻抗、光电催化水分解性能等, 将测试结果与基础理论知识结合起来, 可以激发学生的求知欲和好奇心, 进而激发他们深度学习探究的热情。学生通过亲手制备材料及操作了解大型仪器并认识现代科研手段, 消除对科研的陌生感, 增强科学研究兴趣, 树立从事科研的信心。

7 结语

该实验结合光电化学、无机化学以及催化化学基础知识, 设计了一个综合型大学化学实验。通过引导学生查阅调研文献, 制备CNTs/SnS₂光电催化剂并应用于光电催化水分解, 促使学生了解科研最新发展方向。不同量的CNTs修饰SnS₂可获得不同的光电水分解性能, 使学生深入认识结构和性能之间的关系。此实验的开设, 有利于全面提升学生的实验技能和分析问题的能力, 为后续开展科学研究打下基础。

参 考 文 献

- [1] 张旭, 孟玉兰. 实验室研究与探索, **2022**, *41* (2), 181.
- [2] 周亮, 陈立挺, 李艳强, 陈宏博. 实验室科学, **2022**, *25* (4), 37.
- [3] 聂德财, 杨继凯, 杨雪, 游海涛, 王国政. 精细化工, **2022**, *39* (1), 108.
- [4] 史潇凡, 朱剑, 白田宇, 付子萱, 张冀杰, 卜显和. 高等学校化学学报, **2022**, *43* (1), 20210613.
- [5] 史潇凡, 朱剑, 白田宇, 付子萱, 张冀杰. 高等学校化学学报, **2022**, *4* (31), 20210613.
- [6] 杨静雅, 阮彩娟, 韩妙玲, 帅文军, 余华梁. 传感世界, **2018**, *24* (7), 15.
- [7] Giri, B.; Masroor, M.; Yan, T.; Kushnir, K.; Carl, A. D.; Doiron, C.; Zhang, H. C.; Zhao, Y. Y.; McClelland, A. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (31), 1901236.
- [8] Qu, J.; Chen, D.; Li, N.; Xu, Q. F.; Li, H.; He, J. H.; Lu, J. M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *207*, 404.