



# 板钛矿 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结光催化 $\text{CO}_2$ 还原的 综合性化学实验设计与教学实践

程 刚<sup>1</sup>, 陈章静<sup>1</sup>, 熊金艳<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 武汉 430205; 2. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 武汉 430200)

**摘要:** 设计了板钛矿  $\text{TiO}_2(\text{B-TiO}_2)/\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料在光催化  $\text{CO}_2$  还原应用方面的综合性实验。分别合成了板钛矿  $\text{TiO}_2(\text{B-TiO}_2)$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  及其  $\text{B-TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  复合材料。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)对材料的组成、结构和光学性质进行分析, 通过气相色谱法对复合材料光催化  $\text{CO}_2$  还原性能进行了定性定量分析, 并且研究了  $\text{B-TiO}_2$  与  $\text{Cu}_2\text{O}$  界面 p-n 异质结的形成对光催化  $\text{CO}_2$  还原活性的促进作用。该综合性实验课与科学前沿紧密及社会生活紧密结合, 激发了学生对实验探索的兴趣, 锻炼了学生的文献调研和动手实践能力, 可作为大学本科应用化学三年级的综合实验教学内容, 为毕业论文的教学工作开展奠定了基础。

**关键词:** 综合性化学实验; 光催化  $\text{CO}_2$  还原;  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  p-n 异质结; 实验教学

中图分类号: O6-339

文献标志码: A

DOI: [10.12179/1672-4550.20230148](https://doi.org/10.12179/1672-4550.20230148)

## Comprehensive Chemical Experiment Design and Teaching Practice of Photocatalytic $\text{CO}_2$ Reduction with Brookite $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ Heterojunction

CHENG Gang<sup>1</sup>, CHEN Zhangjing<sup>1</sup>, XIONG Jinyan<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

**Abstract:** A comprehensive experiment for the photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction of brookite  $\text{TiO}_2$  ( $\text{B-TiO}_2$ ) has been designed. The pristine brookite  $\text{TiO}_2$  ( $\text{B-TiO}_2$ ),  $\text{Cu}_2\text{O}$  and their composites  $\text{B-TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  have been synthesized. The structure, morphology, and optic absorption properties of the material have been analyzed by X-ray diffractometer (XRD), UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS), and scanning electron microscope (SEM), and the qualitative and quantitative analysis of the  $\text{CO}_2$  reduction performance has been carried out by gas chromatography. The promotion effect of the formation of p-n heterojunction on the  $\text{CO}_2$  reduction has also been discussed. This comprehensive experiment has exercised students' literature research and hands-on practical ability. Meanwhile, it is helpful for students to understand the frontier of photocatalysis issue and stimulate students' interest in learning. It is of great help to students' innovative thinking, rigorous scientific research attitude, and ability to analyze and solve problems. This experiment can be used as a comprehensive experimental teaching content for undergraduate students of grade three in the applied chemistry class, which lays a foundation for the teaching of graduation thesis.

**Key words:** comprehensive chemical experiment; photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction;  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  p-n junction; experimental teaching

实验教学已成为化学教学中不可缺少的重要组成部分, 能激发学生主动学习和探索化学的欲望和兴趣<sup>[1]</sup>。综合性实验将基础性化学的理论知识融合各种实验技能和方法, 并以“学生为中心”的教学模式培养学生的综合性实验能力<sup>[2-3]</sup>。本文将“光催化材料的合成及其催化活性评价实验”纳入大四综合性化学实验课, 涉及物理化学课程

中化学动力学、热力学等理论知识在催化应用中的实际研究, 要求学生综合应用无机化学、仪器分析以及电化学等多方面的专业知识。这种综合性化学实验揭示了各个学科之间以及化学与社会生活间的相互联系, 充分体现了将理论知识运用于教学实践, 以“学生为主体, 教师为主导”的教育理念<sup>[4-5]</sup>。

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2024-04-04

基金项目: 湖北省教育厅重点项目 (D20151504)。

作者简介: 程刚(1984-), 男, 博士, 副教授, 主要从事光催化领域方面的研究。E-mail: [gchenglab@163.com](mailto:gchenglab@163.com)

近年来, 环境问题和能源短缺已成为世界两大问题<sup>[6-7]</sup>, 降低空气中  $\text{CO}_2$  的含量以及开发新能源技术是当今社会的迫切需求<sup>[8]</sup>。光催化  $\text{CO}_2$  还原技术是模拟植物的光合作用将  $\text{CO}_2$  还原为人类所需要的能源物质( $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  等), 为解决这一问题提供了有效途径, 同时响应了党的二十大报告中提出的“双碳”目标。 $\text{TiO}_2$  因其无毒、廉价、化学稳定性好等优点被广泛应用于光催化, 然而因其禁带宽度较宽, 导致其对光的吸收范围小, 以及单一材料存在光生载流子易复合等缺点, 严重地影响了光催化  $\text{CO}_2$  还原的活性<sup>[9-10]</sup>。基于以上背景, 如何克服  $\text{TiO}_2$  自身存在的缺点, 通过什么手段来解决该问题是本文实验教学的主要内容。

本文实验教学通过“碳中和背景→提出问题→材料设计与合成→催化性能优化→分析与总结”的全过程培养学生综合实验能力。以“板钛矿  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  p-n 异质结的制备及光催化  $\text{CO}_2$  还原活性评价”的综合性实验为例, 通过简单的化学还原法合成板钛矿  $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  p-n 异质结复合材料,

不仅可以提高对光的利用率, 而且可以促进光生电子和空穴的分离和转移, 进而提高光催化  $\text{CO}_2$  还原性能。此外, 该实验方法简单, 原料廉价易得, 安全性高, 易于学生上手操作。应用化学专业的学生不仅可掌握无机功能材料的制备与表界面调控、仪器表征的原理和使用方法, 以及物质的定性定量研究方法, 还可以让学生了解科学前沿知识, 认识到化学在解决能源与环境问题中的作用, 锻炼学生分析问题和解决问题的能力, 为后续学习和完成毕业论文以及参加“大学生创新创业竞赛”等实践环节奠定良好的基础<sup>[11-13]</sup>。所以, 本文实验适用于应用化学专业大三本科生的综合实验教学。

## 1 实验内容设计依据与主要思路

### 1.1 实验内容设计依据

光催化  $\text{CO}_2$  还原包含 3 个主要步骤<sup>[14-15]</sup>:

1) 在光的激发下, 当光子能量大于半导体禁带宽度时, 半导体材料产生光生电子和空穴, 如图 1(a)所示;

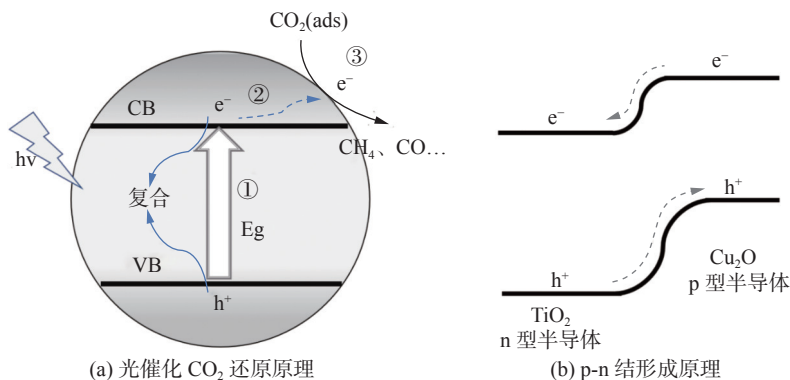


图 1 异质结光催化原理

2) 光生电子从价带跃迁到导带位置;

3) 导带的光生电子与催化剂表面吸附的  $\text{CO}_2$  发生还原反应。根据化学热力学, 要求导带位置的电势必须更负于将  $\text{CO}_2$  还原为其他能源物质的氧化还原电势,  $\text{TiO}_2$  具有合适的导带位置。此外, 就动力学而言, 光生电子和空穴的转移和分离以及  $\text{CO}_2$  的吸附与活化是极其重要的条件, 然而, 单一材料  $\text{TiO}_2$  的光生电子和空穴容易复合, 不利于光催化  $\text{CO}_2$  还原反应的进行。

$\text{TiO}_2$  是一种自由电子浓度远大于空穴浓度的半导体, 被称为 n 型半导体;  $\text{Cu}_2\text{O}$  是一种空穴浓度远大于自由电子浓度的半导体, 被称为 p 型半

导体。如图 1(b)所示, 当 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  与 p 型半导体  $\text{Cu}_2\text{O}$  结合形成复合材料时, 在 n 型导体与 p 型半导体的接触界面, n 型半导体和 p 型半导体间会产生载流子(自由电子和空穴)浓度差, 载流子的移动形成内建电场, 当电子和空穴扩散达到平衡时, p-n 结形成, 从而使得空穴由 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  迁移至 p 型半导体  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 而电子则从 p 型半导体  $\text{Cu}_2\text{O}$  转移至 n 型半导体  $\text{TiO}_2$ , 从而抑制了单一材料  $\text{TiO}_2$  光生电子和空穴的复合, 导带上有更多的电子来还原  $\text{CO}_2$ , 并且  $\text{Cu}_2\text{O}$  的禁带宽度窄, 可提高光的利用率, 进而共同提高光催化  $\text{CO}_2$  还原活性<sup>[16]</sup>。

## 1.2 实验设计主要思路

B- $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料制备及其活性评价实验的总体设计思路图如图2所示。首先,教师给出本次实验的主题,学生通过文献调研,小组讨论确定实验题目为“板钛矿  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  p-n 异质结的制备及光催化  $\text{CO}_2$  还原活性评价”,并给

出实验设计方案,经过老师指导,确认实验方案。然后,学生分小组进行材料合成,通过XRD等表征手段确认组成成分,进一步对材料进行活性测试,确定板钛矿  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Cu}_2\text{O}$  的最佳比例。最后分析活性提升原因,验证 p-n 异质结的作用。

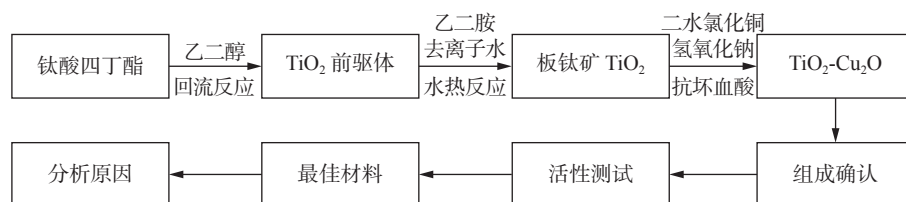


图2 实验总体设计思路图

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与试剂

试剂: 钛酸四丁酯(TBT)、乙二胺、二水合氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、乙二醇(EG)、抗坏血酸、NaOH均为分析纯试剂,没有经过再次纯化;去离子水自制。

仪器: 电子天平、电热鼓风干燥箱、磁力搅拌器、聚四氟乙烯内衬反应釜、超声波清洗机、X射线粉末衍射仪(Ultima IV、Cu  $K\alpha$  激发光源)、扫描电子显微镜(JSM 2100)、紫外-可见漫反射光谱仪(Shimadzu UV-2550)、电化学工作站(CHI 760E)、光反应装置(由300 W 氙灯、石英反应器等组成)和气相色谱仪。

### 2.2 材料制备

#### 1) 板钛矿 $\text{TiO}_2$ 的制备

将5 mL 钛酸四丁酯加入到含有180 mL 乙二醇的圆底烧瓶中,120  $^{\circ}\text{C}$  冷凝回流1 h,离心洗涤干燥得到乙醇酸钛前驱体;然后称取0.5 g 乙醇酸钛前驱体置于100 mL 烧杯中,向其中再加入35 mL 去离子水和35 mL 乙二胺,超声混合均匀后,将均一溶液转移到100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜,180  $^{\circ}\text{C}$  反应12 h,水热反应结束冷却到室温后,用去离子水离心洗涤5次,无水乙醇洗涤1次;最后在60  $^{\circ}\text{C}$  干燥12 h得到板钛矿  $\text{TiO}_2$ 。

#### 2) 板钛矿 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的制备

称取0.0425 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  置于烧杯中,加入50 mL 乙二醇和所制备的板钛矿  $\text{TiO}_2$ ,超声混合均匀;用磁力搅拌器进行搅拌,在搅拌的状态

下滴加7.5 mL 2 mol/L 的NaOH溶液,计时搅拌0.5 h;然后向其中滴加0.5 mmol 抗坏血酸(0.0881 g溶于5 mL 去离子水中),再继续搅拌1 h;最后离心水洗4次,无水乙醇洗涤1次,60  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥12 h,收集样品得到板钛矿  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料。其中, $\text{Cu}_2\text{O}$  的制备方法与其相同,即在不加入板钛矿  $\text{TiO}_2$  的条件下,最终得到的材料为  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

### 2.3 材料表征

采用X射线衍射仪(Ultima IV)分析样品的晶相和结构特征,采用Cu  $K\alpha$  辐射,X射线管的工作电压和电流分别为40 kV和40 mA,扫描角度( $2\theta$ )为10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ ,扫描速率为10 $^{\circ}$ /min。采用扫描电子显微镜(JSM 2100)分析样品的形貌和元素组成,加速电压为200 kV。采用紫外-可见漫反射光谱仪(Shimadzu UV-2550)研究光吸收性能,电化学工作站(CHI 760E)是三电极系统,其中Pt丝作为对电极,Hg/HgCl<sub>2</sub>作为参比电极,所制备的样品作为工作电极。

### 2.4 光催化实验

光催化  $\text{CO}_2$  还原性能测试在200 mL 石英反应器中进行,300 W 氙灯作为光源用来模拟太阳光,整个光催化反应过程保持温度在25  $^{\circ}\text{C}$  和常压下进行。取50 mg 所制备的催化剂溶于1 mL 去离子水中并均匀分散在一个直径为3.5 cm 的玻璃培养皿上。向反应器中倒入10 mL 去离子水,然后将玻璃培养皿转移至反应器内,通入半小时高纯  $\text{CO}_2$  气体后,将反应器密封,打开300 W 氙灯,每隔1 h 用注射器抽取1 mL 反应器内气体注入气相色谱仪(GC-7900,CEAULIGHT Beijing)配备火焰电离检测器(flame ionization detection, FID)的

端口, 利用气相色谱仪检测  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  等出峰信号, 进而计算出  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  的速率。

### 2.5 气相色谱分析法

在整个光催化过程中, 采用气相色谱外标法对光催化  $\text{CO}_2$  还原气相产物进行定性和定量分析, 选择甲烷为内标物, 选择 FID 检测器, 以氢气在空气中燃烧为能源,  $\text{N}_2$  为载气。 $\text{CH}_4$  的保留时间为 1.2~1.3 min,  $\text{CO}$  的保留时间为 3.0~4.0 min, 如图 3 所示。

由于  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  两种气体在 FID 检测器上

的响应不同, 定量分析首先需要做出标准曲线。取  $\text{CH}_4$  标准气体进行定量进样, 在色谱图上记录出峰面积。取 0、0.002、0.004、0.008、0.02、0.04  $\mu\text{mol}$  标准气体按顺序依次进样, 每个体积进样 3 次, 然后取平均值。以物质的量为横坐标, 峰面积  $S$  为纵坐标绘制标准曲线, 如图 3(a) 所示, 对应的方程为:  $S(\text{CH}_4) = 2 \times 10^6 n - 1875.3$ ,  $R^2 = 0.999$ 。同样方法得到  $\text{CO}$  峰面积与体积的关系曲线, 如图 3(b) 所示, 对应的方程为:  $S(\text{CO}) = 2 \times 10^6 n - 630.5$ ,  $R^2 = 0.9947$ 。

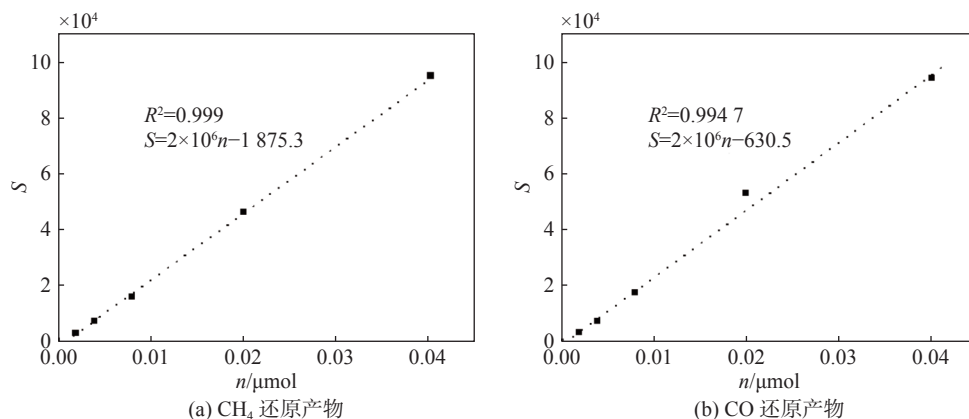


图 3 还原产物的峰面积与物质的量的标准曲线图

## 3 实验结果与分析

### 3.1 X 射线衍射表征

本文制备样品的 XRD 谱图如图 4 所示。所制备的两个单一材料在 XRD 谱图与标准 PDF 卡片 JCPDS 15-875 和 JCPDS 5-667 的峰位置一致, 对

应正交晶型板钛矿  $\text{TiO}_2$  和立方晶相  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 且峰形尖锐, 说明已成功制备出了板钛矿  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  单一材料, 并且结晶性好。板钛矿  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料主要以板钛矿  $\text{TiO}_2$  的特征峰为主, 可能是因为复合材料中以板钛矿  $\text{TiO}_2$  含量为主。

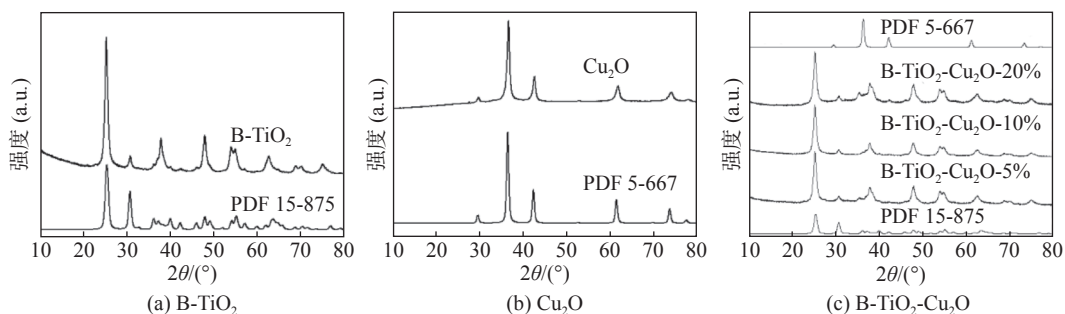


图 4 XRD 谱图

### 3.2 紫外-可见漫反射光谱

如图 5(a) 所示,  $\text{B-TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光学性质被表征通过 UV-Vis 漫反射光谱。可以看出, 单一的  $\text{B-TiO}_2$  收峰在 390 nm 左右处, 当  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载在  $\text{B-TiO}_2$  的表面上, 吸收峰明显向可见光移动, 并且随着

$\text{Cu}_2\text{O}$  量的增加,  $\text{B-TiO}_2$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  的吸收强度也随之增大。进一步证实了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的负载可以提高  $\text{B-TiO}_2$  对光的利用率。同时, 如图 5(b) 和图 5(c) 的  $T_{\text{auc}}$  图所示, 基于 Kubelka-Munk 函数, 可计算出  $\text{B-TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的带隙分别为 3.10 eV 和 2.15 eV<sup>[17]</sup>。

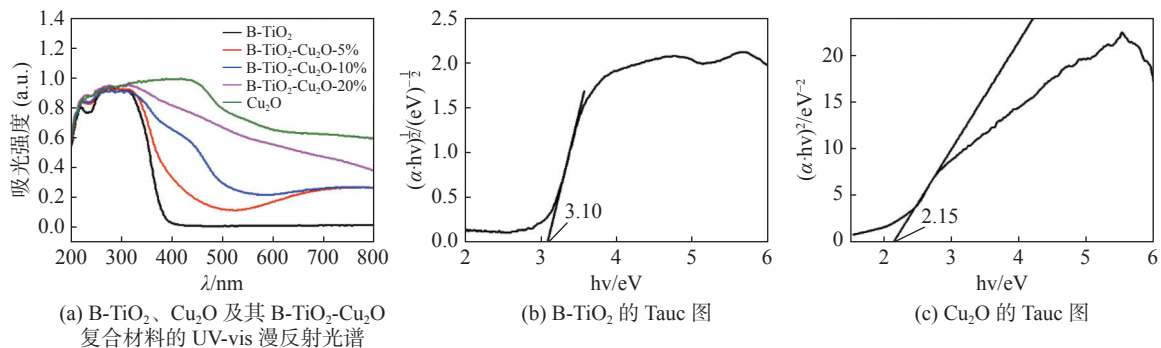


图5 光谱图和 Tauc 图

### 3.3 光催化性能测试

光催化 CO<sub>2</sub> 还原的整个实验在密封气相下进行, 其性能测试通过气相色谱仪在 FID 检测器下检测。在光照 4 h 后, 由图 6 可发现纯的板钛矿 TiO<sub>2</sub> 具有很低的 CH<sub>4</sub> 产生率, 为 0.7 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 可能是因为板钛矿 TiO<sub>2</sub> 带隙较宽, 对光的利用率低; 而 Cu<sub>2</sub>O 几乎没有活性则可能与光生电子和空穴快速复合有关。然而, 在 Cu<sub>2</sub>O 颗粒负载在板钛矿 TiO<sub>2</sub> 上后, B-TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O-10% 的 CH<sub>4</sub> 产生率达到最高, 为 4.1 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 是单一板钛矿 TiO<sub>2</sub> 的 5.8 倍, 比 Cu<sub>2</sub>O 高达 45 倍, 并且有少量 CO 产生<sup>[18]</sup>。

### 3.4 扫描电子显微镜表征

如图 7 所示, 展现了 Cu<sub>2</sub>O 样品、板钛矿 TiO<sub>2</sub> 和板钛矿 TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 样品的扫描电子显微镜图。从图中可以看出, Cu<sub>2</sub>O 呈现直径约 40~50 nm 的纳米颗粒, 表面光滑, 颗粒分散均匀。板钛矿 TiO<sub>2</sub> 呈现一维纳米棒结构, 其表面还均匀分布着微小的菱形纳米颗粒。图 7(a)~图 7(f) 是板钛

矿 TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 复合材料的 SEM 图和对应的元素分布图, 可以观察到 Ti、O 元素分布形状相似, 分布非常均匀, 表明 TiO<sub>2</sub> 基材料已经成功形成。同时, 还检测到 Cu 元素, 并在 TiO<sub>2</sub> 纳米片表面均匀分布。这说明 Cu<sub>2</sub>O 均匀地负载在板钛矿 TiO<sub>2</sub> 上, 并且保持了原有板钛矿 TiO<sub>2</sub> 的形貌。

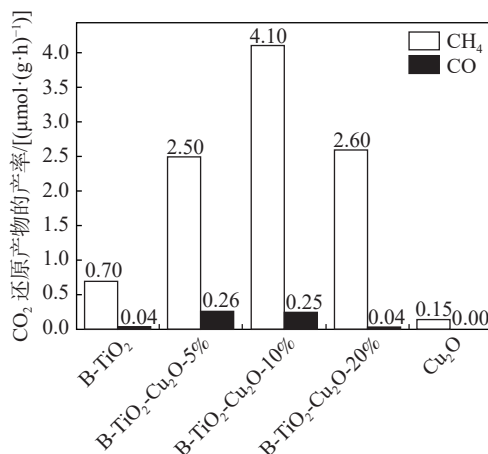


图6 B-TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 及 B-TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 复合材料光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性图

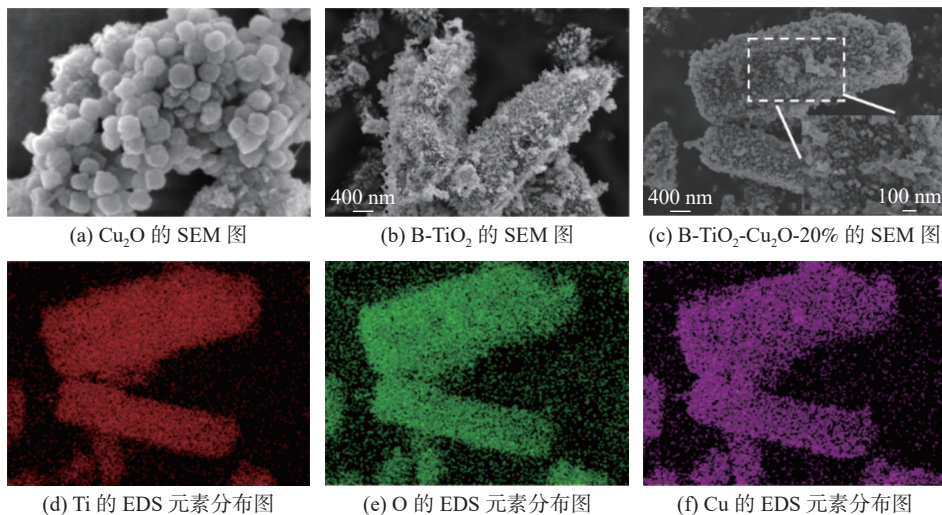


图7 SEM 和 EDS 图

### 3.5 电化学分析

单一的 B-TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 以及 B-TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 的莫特肖特基曲线如图 8 所示。图中显示 B-TiO<sub>2</sub> 的斜率是正值，而 Cu<sub>2</sub>O 斜率为负值，说明 B-TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 分别为 n 型半导体和 p 型半导体。在 B-TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 复合材料中，可以观察到一种倒“V”型曲线，很明显，这是 p-n 异质结的典型特征。同时，B-TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的价带位置根据经验方程  $E_{VB}=X-E^e+0.5 E_g$  得出<sup>[18]</sup>，其中  $X$  为半导体的绝对电负性，B-TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 分别约为 5.85 eV 和

5.32 eV， $E^e$  为相对于氢气自由电子能量，约为 4.5 eV， $E_g$  为半导体带隙宽度。因此，可以计算出 B-TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的价带位置为 2.90 eV 和 1.32 eV。由  $E_{CB}=E_{VB}-E_g$  可得出 B-TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的导带位置分别为 -0.2 eV 和 -0.83 eV。如图 8(d) 所示，当 B-TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 界面相互接触时，伴随着 p-n 异质结的形成。在光照下，电子会从 Cu<sub>2</sub>O 转移至 B-TiO<sub>2</sub>，而空穴则会从 B-TiO<sub>2</sub> 转移至 Cu<sub>2</sub>O，从而促进了光生电子和空穴的有效分离，进一步提升了光催化还原 CO<sub>2</sub> 的性能。

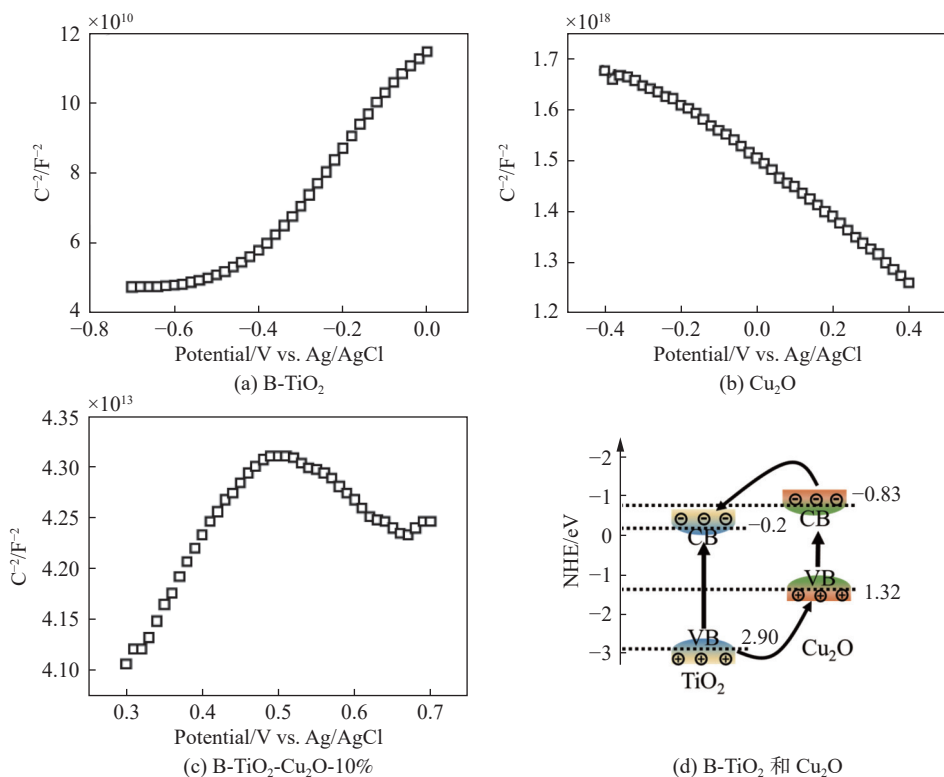


图 8 Mott-Schottky 与能带结构图

## 4 教学要求与设计

### 4.1 实验目的

- 1) 了解碳中和背景下光催化技术及其 CO<sub>2</sub> 光还原的原理；
- 2) 了解板钛矿 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的物理化学性质；
- 3) 了解 p-n 异质结的形成过程、电化学表征及其界面电荷转移情况；
- 4) 熟悉外文文献的查阅方法，并结合中文文献进行系统学习；
- 5) 掌握溶剂热、化学沉淀法在无机合成化学中的应用；
- 6) 熟练运用外标法进行定性定量检测并分析

数据。

### 4.2 教学目的

- 1) 通过小组查阅并总结中、英文文献，提高团队协作和总结分析能力；
- 2) 通过合成实验以及气相色谱仪等大型分析仪器的使用，提高学生实验动手操作能力；
- 3) 通过对数据进行处理，锻炼学生软件绘图以及数据分析能力；
- 4) 通过小组 PPT 展示，锻炼学生语言组织和表达能力，提高发现问题、解决问题的能力。

### 4.3 教学手段

- 1) 实验室内课堂讲解，结合 PPT 展示实验理论知识及注意事项；

2) 实验室外现场观摩或动手操作大型仪器,特别是在学院测试中心进行材料测试,如 XRD、SEM、DRS 等;

3) 用 Origin 绘图进行现场演示,并组织学生以小组为单位进行数据处理,撰写实验报告并在实验室探究;

4) 通过小组 PPT 汇报形式分析实验数据、讨论实验结果、并分享综合实验心得体会。

#### 4.4 实验安排

根据实验教学设计,本文实验安排流程图如图 9 所示。

##### 1) 发布课前任务

将授课班级进行实验小组分配(每组 4~5 人),提前 2~3 周给出实验内容和教学课件,学生进行预习。让学生自行查阅实验课题相关文献并进行讨论,通过文献总结和查阅资料了解光催化原理,熟悉材料合成和表征方法,设计研究方案。

##### 2) 实验方案审核

在开始实验前 2 天,将实验方案提交给实验教学老师审核,老师查看方案是否可行并给出指导意见,与学生进行讨论互动后,确定实验方案。

##### 3) 课堂教学

讲解实验目的、实验原理及背景、实验基本操作以及仪器使用。对本次实验课题“板钛矿 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O p-n 异质结的制备及光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性评价”提出引导性的关键问题,如光催化 CO<sub>2</sub> 还原的原理是什么?板钛矿 TiO<sub>2</sub> 的合成方法

有哪些?负载 Cu<sub>2</sub>O 有哪些可行的实验方法?p-n 异质结的形成有什么优点?使用气相色谱的注意事项等。

##### 4) 实验安全教育

实验开始前必须进行安全教育,强调包括实验室水电安全、化学试剂使用安全(如强酸、强碱腐蚀性药品等)以及实验操作规范(如高温高压水热反应、气体钢瓶的固定和操作、气象色谱使用等)等。在实验过程中,老师必须在岗巡查、提醒和指导。

##### 5) 实验课时安排

该综合性实验可安排 32 学时的时间完成:理论知识的介绍以及熟悉仪器操作 2 学时,板钛矿 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的制备 6 学时, B-TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合材料的合成和性能测试寻找最优条件 16 学时,结构和性能的表征 6 学时,问题讨论和展望 2 学时。

##### 6) 实验结果处理和实验报告

每组学生完成实验后,利用 Origin 软件绘制标准曲线图、测试活性图以及各种表征结果,并且分析数据。讨论实验过程中存在的问题,遇到的难点以及改进方法等,认真完成实验报告。

##### 7) 实验总结

实验结束后,各个小组将实验设计思路、实验方案、注意事项以及实验过程中存在的疑难点进行 PPT 展示,不同小组学生之间进行交流与提问。教师认真批改小组报告,对实验过程中容易出错或者忽视的地方以及数据处理和分析等部分进行讲解和指导。

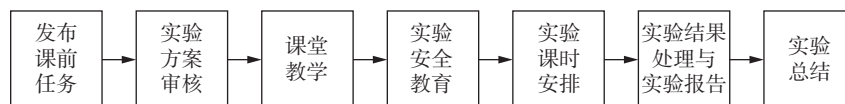


图 9 实验安排流程图

## 5 实验开展情况

本文实验采取开放性教学模式,锻炼了学生调研、查阅和总结文献的能力,提高了学生分析问题和解决问题的能力以及调动了学生参与实验的积极性。

1) 学生主动向高年级同学以及研究生同学了解文献查阅及下载工具,明确了中文文献可以通过学校图书馆官网中的知网、万方数据库等查找,英文文献通过 web of science 进行查找。

2) 通过在学院测试中心与相关实验老师预约仪器,并通过老师演示及学生自己动手操作,如 X 射线衍射仪、紫外-可见漫反射光谱仪等,增强了学生对大型仪器的了解和动手操作能力,但是对于如扫描电子显微镜则需要花课余大量时间上操作才能进行独立开展实验。

3) 气相色谱仪的操作及掌握定性定量分析光催化 CO<sub>2</sub> 还原产物,是学生在整个实验课程中的难点,其中有一部分学生需要更长时间练习,如气相色谱仪进样时要快、准和稳,甚至有些学生

由于紧张或手法不稳出现将进样注射器针头折断的情况。

4) 在对数据处理和分析过程中, 尽管老师建议采用 Origin 软件处理, 但是有部分学生采用 Excel 进行处理, 在该方面, 不限制处理数据的方式, 但是要求作图美观, 表达准确。

5) 部分学生在大一和大二学习期间进入相关老师的科研工作室, 从事光催化方面的实验研究, 该部分同学对该综合实验的理解和工作开展相对比较容易, 并且能够独立思考, 并对光催化材料在不同领域的应用和机理能够进行比较分析, 有利于教学的开展。

## 6 结束语

本文综合性实验开设对象为大学本科三年级应用化学专业的学生, 采用了简单无机合成化学方法制备了 B-TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O p-n 异质结, 并对其性能进行测试评价。该实验可以使学生掌握材料的合成方法和表征手段, 学习大型仪器的基本原理和基本操作, 以及熟练处理数据和分析数据, 做到了理论与实践相结合, 并且培养了学生对无机化学、仪器分析、物理化学等学科知识综合应用的能力。同时, 通过光催化 CO<sub>2</sub> 还原实验探究让学生了解了科研前沿, 深刻认识到化学与生活息息相关, 激发了学生学习兴趣, 提高了学生创新能力, 培养了学生分析问题和解决问题的能力。

## 参考文献

- [1] 雷洪, 霍冀川, 张廷, 等. 新工科背景下“化学综合设计实验”课程改革[J]. 大学化学, 2021, 36(5): 195-198.
- [2] 何涛, 王立博, 王海花, 等. 纳米二氧化钛光催化剂的制备、活性评价及活性与缺陷关系的综合实验设计[J]. 化学教育(中英文), 2017, 38(18): 44-47.
- [3] 徐瑛, 余火根, 貂艳平, 等. 可见光催化剂 Ag/Ag<sub>2</sub>O 制备及其对染料脱色降解[J]. 化学教育(中英文), 2016, 37(22): 26-29.
- [4] 彭传云, 张少文, 尹国杰, 等. 以应用为导向的“材料制备与吸附性能”创新综合实验设计[J]. 大学化学, 2022, 37(2): 238-243.
- [5] 高薛琴, 吴永才. 基于 Parsel 理念的初中化学教学实践与反思: 以“二氧化碳的性质和用途”为例[J]. 化学教育(中英文), 2022, 43(13): 66-71.
- [6] 朱永法, 姚文清, 宗瑞隆. 光催化: 环境净化与绿色能源应用探索[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [7] 刘芳, 赵小莹, 王雪尧, 等. 1D/2D Cl-TCN/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的制备及光催化性能研究实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2022, 41(5): 1-7.
- [8] 袁丽秋. 解决能源问题的新途径: 光解水制氢的研究[J]. 化学教育, 2006, 27(5): 8-10.
- [9] 廖添, 宋亨, 杨定乔, 等. Fe, Cr 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米球增强光催化制氢[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2017, 49(5): 31-37.
- [10] 王有和, 陈洁, 丁金娜. 中空 ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 半导体异质结的制备及其光催化性能[J]. 实验室研究与探索, 2022, 41(2): 13-16.
- [11] 段中余, 任铁真, 杨洋. 应用化学综合创新实验: 铜纳米粒子催化硝基化合物还原反应的设计[J]. 化学教育(中英文), 2021, 42(2): 55-60.
- [12] 匙玉华, 杨广武, 郭文跃. Ag/AgBr 光催化性能研究实验设计[J]. 实验技术与管理, 2018, 35(7): 79-82.
- [13] 黄强, 王毓德, 胡剑巧, 等. 生物炭负载 ZnO 光催化剂的合成及其催化降解有机染料实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2020, 39(8): 18-21.
- [14] 蓝奔月, 史海峰. 光催化 CO<sub>2</sub> 转化为碳氢燃料体系的综述[J]. 物理化学学报, 2014, 30(12): 2177-2192.
- [15] 吴聪萍, 周勇, 邹志刚. 光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究现状和发展前景[J]. 催化学报, 2011, 32(10): 1565-1572.
- [16] 邱明艳, 张天永, 李彬, 等. 异质结纳米光催化材料研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 48-51.
- [17] 杨修洁, 胡若娜, 张鹏, 等. Fe, Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化分解水制氢综合性实验设计[J]. 实验技术与管理, 2019, 36(5): 42-46.
- [18] 郭宇璇, 朱瑶, 王楠, 等. 钨酸镁催化超声降解金橙 II 研究[J]. 当代化工, 2021, 50(6): 1328-1332.

编辑 张俊