

文章编号: 1000-5013(2008)02-0256-04

铬掺杂钙铌酸的制备及其光催化性能

谢艳梅, 吴季怀, 林建明, 黄妙良, 黄昀昉

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 通过高温固相反应制备铬掺杂的钙铌酸钾系列样品, 并用离子交换反应制备出对应的铬掺杂钙铌酸样品. 采用 X-射线衍射、紫外-可见漫反射光谱、扫描电镜等方法, 对所制得的样品进行表征. 在甲醇为电子给体, Pt 为助催化剂的情况下, 研究铬掺杂的钙铌酸系列催化剂, 在波长大于 290 nm 紫外光辐射下分解水产氢的光催化活性. 结果表明, 适量的掺杂铬可有效地提高钙铌酸的光催化分解水的活性. 最后, 讨论引起催化剂活性差异的可能原因.

关键词: $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$; 光催化; 掺杂; 氢气; 铬

中图分类号: O 643.36

文献标识码: A

1972 年, Fujishima 等^[1]发现 TiO_2 单晶光催化分解水, 此后, 半导体多相光催化反应的研究取得一定成果^[2-4]. 利用半导体光催化剂光解水制取氢气的研究, 已取得了一定的进展, 但迄今为止, 光催化材料的种类仍然有限, 其催化活性偏低. 因此, 在利用半导体催化剂分解水制取氢气的研究进展中, 制备新型高活性催化剂并拓展其对可见光的响应, 一直是人们的研究热点. 由于半导体结构上的微小变化会对其物理性质造成很大影响^[5], 不少研究者采用掺杂的方式改变半导体的微观结构. 他们发现, 某些金属离子掺杂能提高半导体光催化剂的催化活性^[6-9]. 具有层状钙钛矿结构的 N 型半导体 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 在紫外光辐照下能分解水产生氢气^[7], 改变其组成和结构有可能改变其吸光性能和催化活性. 本文选择了能够提高某些半导体光催化活性的铬^[10-11]对 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 进行掺杂, 通过高温固相反应制备了铌酸盐 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 及铬掺杂的 $\text{K}_{1+2x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{10}$ 样品, 并通过质子交换反应制得对应的 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 及 $\text{H}_{1+2x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{10}$ 系列.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

用粉末 X-射线衍射仪 (Bruker D8 Advance, 40 kV, 30 mA, Cu/K α) 测定样品的晶体结构和层间距. 用 Shimadzu UV-3100 型紫外/可见分光光度计测定样品的漫反射光谱. 用 S-3500 型扫描电镜表征样品形貌. 实验中使用的主要原料试剂有 K_2CO_3 , CaCO_3 (分析纯, 西陇化工厂); Cr_2O_3 (分析纯), Nb_2O_5 (4N) 及氯铂酸铵 (光谱纯) (中国医药(集团)上海化学试剂公司).

1.2 样品的制备

采用传统的高温固相反应, 制备铌酸盐 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 及铬掺杂的 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{K}_{1+2x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{10}$) 系列. 原料为 K_2CO_3 , Nb_2O_5 , CaCO_3 , Cr_2O_3 , 铬对 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 的掺杂量 $x = 0, 0.0125, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$. 将原料按化学计量比混合(K_2CO_3 的质量分数为 5%~10%, 以补偿碱金属盐的高温挥发), 在玛瑙研钵中研磨均匀, 置于刚玉坩埚中加热至 1150 °C 后恒温焙烧 24 h. 取出再次研磨均匀, 即可得到铬掺杂的钙铌酸钾系列(记为 $\text{K}_{1+2x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{10}$). 将 10 g 的所得产物置于 500 mL 的

收稿日期: 2007-06-12

作者简介: 谢艳梅(1982-), 女; 通讯作者: 吴季怀(1958-), 男, 教授, 主要从事新型材料和太阳能电池的研究. E-mail: jhwu@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572030, 50372022)

1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中, 40 ℃下搅拌 96 h 后进行离子交换, 每天换酸一次. 产物水洗至中性并干燥, 可得铬掺杂的钙铌酸系列(记为 H_{1+2x}Ca₂Nb_{3-x}Cr_xO₁₀). 取 3 g 制备的样品置于一定浓度的氯铂酸铵溶液中, 室温搅拌 3 d, 分离水洗后在搅拌状态下以 100 W 高压汞灯光照 6 h, 110 ℃烘干, 所得样品记为 H_{1+2x}Ca₂Nb_{3-x}Cr_xO₁₀/ Pt.

1.3 光催化活性评价

光催化反应在容量为 750 mL, 内部装有 100 W 汞灯的 Pyrex 玻璃反应容器中进行(反应室和汞灯之间有 Pyrex 玻璃夹套, 可过滤掉由汞灯发出的波长小于 290 nm 的紫外光), 通过控制夹套中水的温度, 控制反应体系的温度. 分别称取 1 g 所制得的光催化剂置于光反应器中, 再往反应器中加入体积分数为 10% 的甲醇水溶液 500 mL, 于 60 ℃水浴中进行反应. 测定溶液在不同时间内光辐照时产生的气体量, 来评定催化剂的活性.

2 结果与讨论

2.1 样品分析

图 1(a), (b) 分别是离子交换前、后的样品粉末 X-射线衍射(XRD) 图谱. 由图 1 可见, 在实验的掺杂浓度范围内, 各个样品的 XRD 衍射峰的峰形基本一致, 仅有微小移动. 这表明铬掺杂的钙铌酸系列样

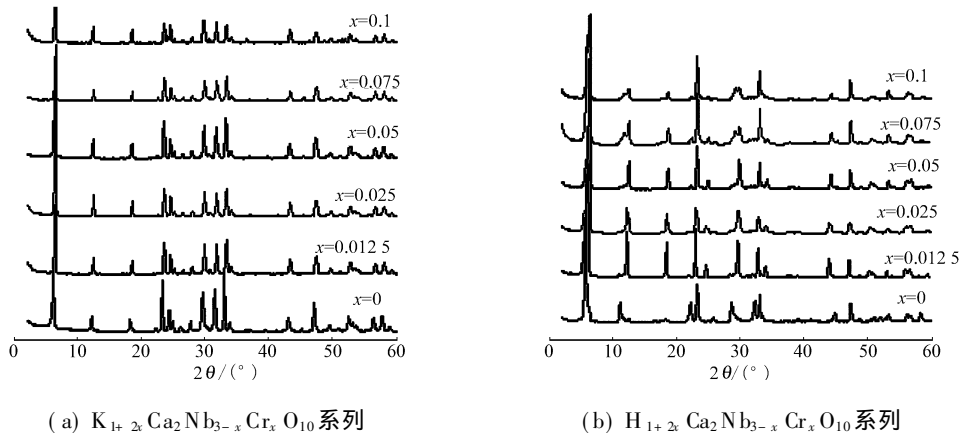


图 1 样品的 X-射线衍射图谱

Fig.1 The X-ray diffraction patterns of samples

品具有相同的晶型, 铬的掺杂并没有改变钙铌酸的基本晶体结构. 样品的层间距可由样品的主峰(001) 面所对应的 2θ 角度来确定. 根据布拉格方程, 可得铬掺杂量 x 为 0, 0. 0125, 0. 025, 0. 050, 0. 075, 0. 10 的时, 其层间距分别为 1. 497, 1. 401, 1. 401, 1. 424, 1. 401, 1. 401 nm, 铬掺杂后钙铌酸钾的层间距均变小. 图 1(b) 是离子交换后样品的 XRD 图谱, 变化规律与图 1(a) 相似, 但层间距比未进行离子交换的均略微增大.

Cr³⁺ 的半径为 62 pm, 它与 Nb⁵⁺ 的半径 69 pm 非常接近, 可以取代部分 Nb⁵⁺ 在钙铌酸晶格中的位置得到不同的化合物 K_{1+2x}Ca₂Nb_{3-x}Cr_xO₁₀. 从图 1(a) 不难发现, 铬掺杂后的钙铌酸样品没有对应于 Cr₂O₃ 相的衍射峰出现, 但部分峰位发生较小的移动, 且层间距变小. 这很可能是由于掺杂的 Cr³⁺ 进入了钙铌酸的晶格, 取代了部分 Nb⁵⁺ 在晶格中的位置, 引起钙铌酸晶格畸变, 因而造成衍射峰位置的变化. 图 2 是样品的扫描电子显微镜(SEM) 照片. 从图 2 可以看出, 铬掺杂(x = 0. 05) 后的 KCa₂Nb₃O₁₀ 与 KCa₂Nb₃O₁₀ 形貌基本相同.

图 3 为样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS). 样品的能隙 ΔE(eV) 可由光谱曲线的拐点 λ (nm) 来确定: ΔE= 1 240/λ 未掺杂铬的 HCa₂Nb₃O₁₀ 的能隙约为 3. 4 eV, 铬掺入后的 HCa₂Nb₃O₁₀ 出现多个拐点, 且在可见光区出现了拐点. 氧化铬对 HCa₂Nb₃O₁₀ 进行掺杂得到 H_{1+2x}Ca₂Nb_{3-x}Cr_xO₁₀, Cr³⁺ 的 d³ 组态在 AO₆ 八面体场中裂分为不同的能级 t_{2g} 和 e_g 两组轨道. 两组轨道可以与 O 的 2p 轨道构成新的能级, 相当于在钙铌酸的价带和导带之间增加 2 个受主能级^[12]. 价带电子可以分级跃迁, 且每一级跃迁所跨越的能级均小于未掺杂的 HCa₂Nb₃O₁₀ 的能隙. 整体效果相当于减小了 HCa₂Nb₃O₁₀ 的能

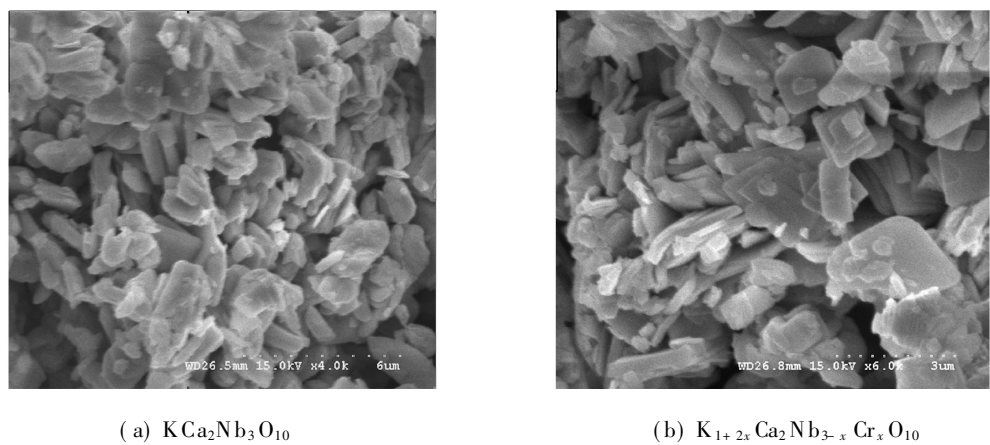


图 2 样品的扫描电子显微镜图

Fig. 2 The scanning electron microscope of samples

隙,拓展了 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 对可见光的响应,从而可提高钙铌酸的光催化活性.这正是我们所期望的.

2.2 催化剂的光催化产氢活性

Pt 负载下催化剂光催化产氢量(V)与反应时间的关系,如图 4 所示.在本实验中,采用文[13]报道的贵金属 Pt 负载的目的是,在 Pt 和催化剂的界面上形成 Schottky 能垒,加快光生电子从催化剂内部向表面的迁移,有效地阻止光生电子和空穴的复合.同时,降低氢气在催化剂表面生成的超电势,有利于氢气的生成.由图 4 可见,随着铬掺杂量的增加,样品的产氢速率逐渐增大.当铬的掺杂量 x 达到 0.025 时,产氢速率最大,平均约为 $186\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$,比未掺杂时($116\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$)提高了近 60%,即催化剂的活性提高了近 60%.此后,随着铬掺杂量的增加,产氢速率变小.当铬掺杂量 x 为 0.1 时,催化产氢量已远低于未掺杂铬的钙铌酸.

由于原子价不同的阳离子 Cr^{3+} 的部分取代进入了 Nb^{5+} 晶格结点位置,因而导致了晶体杂质缺陷的生成.微量的晶体杂质缺陷随机分布,可能提高了光生空穴-电子对的分离效率,实际相当于增加了光催化反应活性中心,提高了光催化效率.当铬掺杂量过大时,较多晶体杂质缺陷可能缔合或聚集成有序的缺陷簇,使光生电子和孔穴更易于复合,从而导致光催化活性下降^[14].

3 结束语

本实验通过高温固相反应和离子交换反应,制备掺铬的钙铌酸系列.由于铬的掺杂,导致钙铌酸能隙的减小,扩大了钙铌酸的光响应范围.实验表明,在甲醇为给电子体,铂为助催化剂的条件下,当铬掺杂量 x 为 0.025 时,铬掺杂的钙铌酸的光催化分解水的产氢速率,比未掺杂的提高了 60%,但掺铬的浓度过高时,会降低其光催化活性.

参考文献:

[1] FJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.

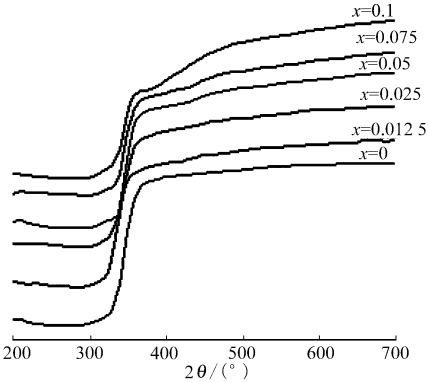


图 3 样品的紫外可见漫反射光谱

Fig. 3 The UV-Vis-DRS of samples

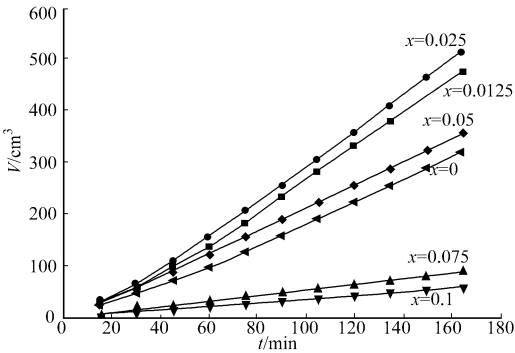


图 4 光催化产氢量与反应时间的关系

Fig. 4 Photocatalytic hydrogen formation quantity versus reaction time

- [2] THAMINIMULLA C T K, TAKATA T, HARA M, et al. Effect of chromium addition for photocatalytic overall water splitting on $\text{N}^{+}\text{K}_2\text{La}_2\text{T}_{13}\text{O}_{10}$ [J]. Journal of Catalysis, 2000, 196: 362-365.
- [3] WU Ji-huai, UCHIDA S, FUJISHIRO Y, et al. Synthesis and photocatalytic properties of $\text{H}\text{NbWO}_6/\text{TiO}_2$ and of $\text{H}\text{NbWO}_6/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 128(11): 129-133.
- [4] YANAGISAWA M, UCHIDA S, SATO T. Synthesis and photochemical properties of Cu^{2+} doped layered hydrogen titanate[J]. International Journal of Inorganic Materials, 2000(2): 339-346.
- [5] HWANG D W, KIM H G, KIM J. Photocatalytic water splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites[J]. Journal of Catalysis, 2000, 193: 40-48.
- [6] KUDO A, KATO H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO_3 photocatalysts for efficient water splitting[J]. Chemical Physics Letters, 2000(331): 373-377.
- [7] SATO T, FUKUGAMI Y. Synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 and Pt pillared $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ doped with various rare earth ions[J]. Solid State Ionics, 2001(141-142): 397-405.
- [8] ZOU Zhi-gang, YE Jin-hua, SAYAMA K, et al. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, $\text{BiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [J]. Chemical Physics Letters, 2001(343): 303-308.
- [9] ZOU Zhi-gang, YE Jin-hua, KAZUHIRO S, HIRONORI A, et al. Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible light irradiation with M-doped InTaO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni and Cu) photocatalysts[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148: 65-69.
- [10] 陈建华, 王晓林, 龚竹青, 等. Cr^{3+} 掺杂对 TiO_2 薄膜光催化活性的影响[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 606-610.
- [11] 杨亚辉, 陈启元, 尹周澜, 等. Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 掺杂对 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 光催化活性的影响[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 647-650.
- [12] 傅希贤, 杨秋华, 桑丽霞. 钙钛矿型 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 的光催化活性研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(2): 283-286.
- [13] ZOU Zhi-gang, YE Jin-hua, SAYAMA K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature, 2001, 414: 625-627.
- [14] 傅希贤, 桑丽霞, 白树林, 等. $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 的光催化性能及正电子湮没研究[J]. 化学物理学报, 2000, 13(4): 503-507.

Synthesis and Photochemical Properties of Cr-Doped $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

XIE Yan-mei, WU Ji-huai, LIN Jian-ming,
HUANG Miao-liang, HUANG Yun-fang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The photocatalysts series $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr^{3+} were prepared by conventional solid-state reactions followed by an ion-exchange reaction. The samples were characterized by powder X-ray diffraction, UV-Vis is diffusive reflectance spectrum and scanning electron microscope. The photocatalytic activities of $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr^{3+} are investigated with methanol as electron donor and Pt as promoter catalyst under irradiation of UV light with wavelength more than 290 nm. The results show that the doping of Cr^{3+} improves the photocatalytic activity of $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, the difference of photocatalytic activity among them is also discussed.

Keywords: $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$; chromium; photocatalysis; doping; hydrogen

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)