

研究简报

Co-SrTiO₃ 上光催化分解水制氢的性能研究

王桂赞* 王延吉 宋宝俊 许永权

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

关键词: 氧化钴 钛酸锶 光催化 氢气
 分类号: O614.41+1 O614.23+2 O614.81+2 O643

氢能在使用过程中不会给环境带来任何污染, 是未来最理想的能源。但目前的氢气生产方法能耗较高, 同时伴随着严重的环境污染, 显然不适合大规模生产能源用氢气。洁净化生产氢气方法的开发备受世人的关注, 吸引了大量的科研人员从事这方面的研究。其中以半导体氧化物为催化剂, 光催化分解水制氢被认为是最有前途的方法。经过几十年的努力, 取得了很大的进步, 先后开发出在紫外光照射下可以将蒸馏水分解为氢气和氧气的光催化剂, 如 TiO₂^[1]、SrTiO₃^[2]、Na₂Ti₆O₁₃^[3]、BaTi₄O₉^[4]、K₂La₂Ti₃O₁₀^[5]、K₄Nb₆O₁₇^[6]、ZrO₂^[7]等; 可见光照射, 电子给体如 CH₃OH 存在下可产生氢气, 电子受体如 AgNO₃ 存在下可产生氧气的光催化剂, 如 Bi₂InNbO₇^[8]、CdS、ZnS^[9]、Bi₂W₂O₉^[10]等。新近又报道可见光照射, 可以将蒸馏水分解为氢气和氧气的光催化剂 InTaO₄^[11]。现有的报道, 催化剂活性大多在 μmol/h·g cat 级上。高的几百个 μmol/h·g cat, 低的只有几个 μmol/h·g cat, 显然离工业化还有很大的距离。光催化分解水制氢是一个相当复杂的过程, 影响因素非常多。首先是催化剂的性能, 包括组成、结构、掺杂及缺陷情况、粒度、表面特性等等。其次是反应的工艺条件, 包括水质情况, 如温度、酸碱性、特殊离子的存在等。光源的情况, 如光的强度、强度的分布情况等。这需要具备多方面理论知识的科研人员长期为此付出艰辛的努力。

在众多的催化剂中, TiO₂、SrTiO₃ 因耐光化学腐蚀, 性能相对稳定, 禁带宽度较为适宜, 受到了更大

的关注。作为光催化分解水用催化剂, 单一的组分, 性能一般不是很好, 通常需要负载一定的辅助物质才能表现出较高的活性, 如 Pt、RuO₂、NiO 等。关于负载物的作用机理还没有统一的认识, 需要不断探索。我们以 SrTiO₃ 为主要研究对象, 考察了多种负载物对催化性能的影响, 最终发现, CoO、NiO 负载于 SrTiO₃ 上具有分解水制氢活性, 前者的活性更高。我们还未见有关 CoO 作为助催化剂可以提高 SrTiO₃ 活性的报道。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

钛酸丁酯中加入一定量的无水乙醇, 而后加氨水水解, 过滤后的沉淀与预先溶解好的化学计量的 Sr(NO₃)₂ 混合, 水浴蒸干, 950℃焙烧 24h 制得 SrTiO₃。分别用一定浓度的硝酸钴或硝酸镍溶液等体积浸渍 SrTiO₃, 干燥后慢速升温至 450~500℃, 再在相应温度下氢气氛还原 2h, 最后在 200℃下氧气氛氧化 1h。所得催化剂分别记为 Co-SrTiO₃-R-O、Ni-SrTiO₃-R-O。SrTiO₃ 浸渍硝酸钴后在 200℃下直接氧化分解 1h 所得催化剂记为 Co-SrTiO₃-O。

1.2 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)用荷兰 Philips 公司产的 X' Pert MPD 型 X 射线衍射仪; 扫描电镜(SEM)用荷兰 Philips 公司产的 XL30 型扫描电镜测试仪测试。

收稿日期: 2003-04-10。收修改稿日期: 2003-06-04。

国家自然科学基金资助项目(No. 20176008)。

* 通讯联系人。E-mail: WGY1964@eyou.com

第一作者: 王桂赞, 女, 39 岁, 副教授; 研究方向: 催化材料的制备及其在新能源开发中的应用。

1.3 催化剂活性测试

活性测试在一封闭的循环系统中进行。0.2g 催化剂加 600mL 去离子水, 1g Na₂CO₃, 磁力搅拌, 400W 高压汞灯外部照射下反应。反应前先抽真空, 而后用氩气置换数次以去除水中的溶解氧及二氧化碳, 而后充氩气保持在 0.05MPa 下反应一段时间。反应结束后, 充氩气至 0.1MPa 左右, 回路内气体循环, 混合均匀后送色谱分析。北京分析仪器厂生产的 SP2100 型气相色谱仪分析氢气和氧气的含量, 色谱柱内填充 60~80 目的 5A 分子筛, 氩气为载气。

2 结果与讨论

2.1 负载物氧化钴的不同处理方法对催化剂活性的影响

制得的主体催化剂经 XRD 晶相分析 (见图 1), 表明为纯净的钛酸锶。经化学分析表明, 主含量即

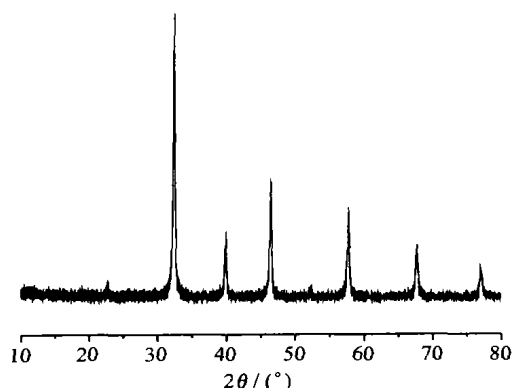
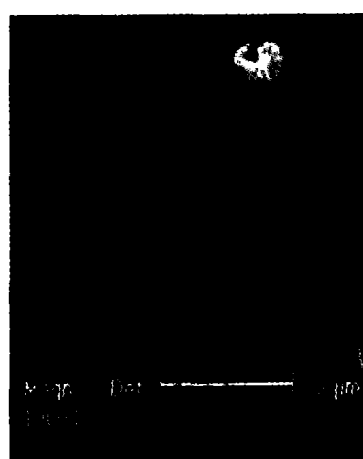
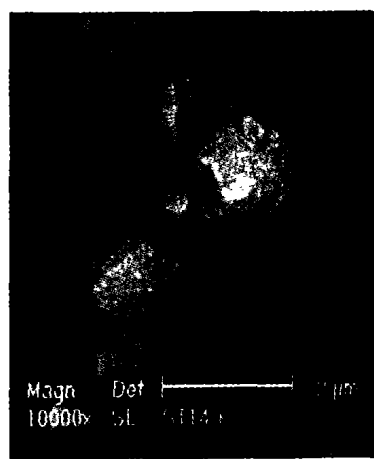


图 1 钛酸锶的 XRD 图

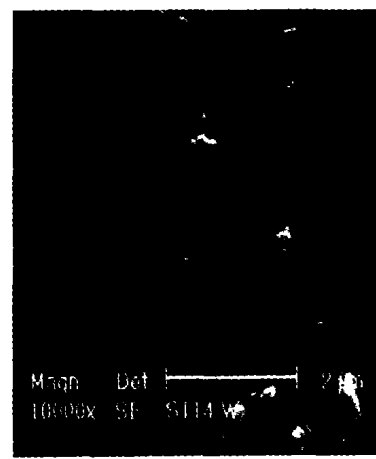
Fig. 1 XRD pattern of SrTiO₃



(1)



(2)



(3)

图 2 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs (1) SrTiO₃, (2) Co-SrTiO₃-R-O (450°C reduction, 200°C oxidation), (3) Co-SrTiO₃-O

SrO 和 TiO₂ 总质量分数大于 99.5%, 锶、钛物质的量之比约为 1:1, 纯度较高。

分别测试了 SrTiO₃、Co-SrTiO₃-R-O、Co-SrTiO₃-O 分解水产生氢气和氧气的活性, 结果见表 1。

表 1 氧化钴的负载对 SrTiO₃ 活性的影响

Table 1 Effect of Supported of Coble Oxide on the Activity of SrTiO₃ (CoO 0.1wt%)

type	activity of catalyst/(μ mol/h. g cat)	
	H ₂	O ₂
SrTiO ₃	27.0	0
Co-SrTiO ₃ -R-O	483.6	228.9
Co-SrTiO ₃ -O	74.3	12.3

由表 1 可见, Co-SrTiO₃-R-O 的活性最高。这可能有三方面的原因。(1) 图 2 为 SrTiO₃、Co-SrTiO₃-R-O、Co-SrTiO₃-O 放大 10000 倍的 SEM 图。由图可见无负载物的 SrTiO₃ 表面最光滑, Co-SrTiO₃-R-O 次之, Co-SrTiO₃-O 的表面光洁度最差 (去掉部分小颗粒的干扰)。这说明负载的氧化钴经还原, 再氧化, 与表面的结合情况较好, 覆盖情况也较好, 既均匀, 又有一定的覆盖度, 使 SrTiO₃ 有适当的表面露在外面, 以吸收光子分离出电子和空穴。在处理过程中, 硝酸钴首先分解为氧化钴, 随后在氢气氛中处理, 氧化钴被还原为金属钴。由于金属键的形成, 具有收缩作用, 形成金属簇, 分散在 SrTiO₃ 的表面。再氧化时部分金属钴被氧化, 但也基本能保持原有的分散情况, 从而使足够的 SrTiO₃ 暴露, 充分发挥作用。浸渍硝酸钴后直接分解则氧化钴在钛酸锶表面覆盖不均匀, 且覆盖度较大, SrTiO₃ 不能很好地暴露, 影响吸收光的效率。(2) 图 3 是取一定量的硝酸钴, 分别进

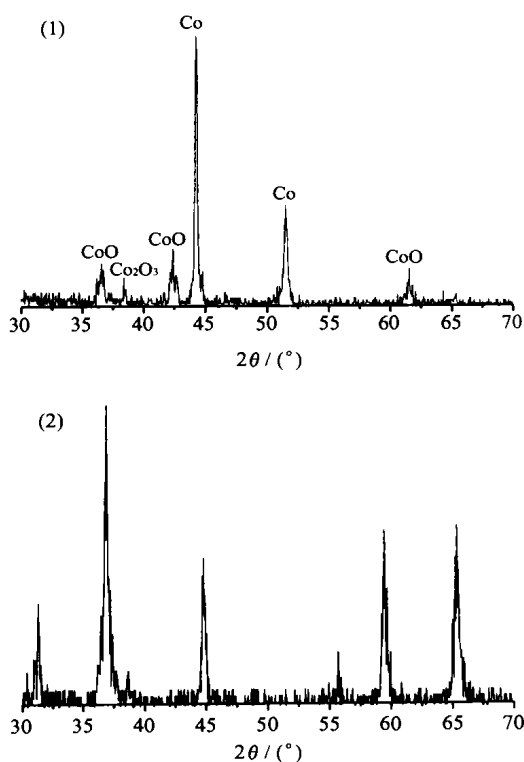


图 3 硝酸钴经不同方法处理后的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of treated cobalt nitrate

(1) reduction 2h at 450°C, and reoxidation 1h at 200°C; (2) oxidation 1h at 200°C

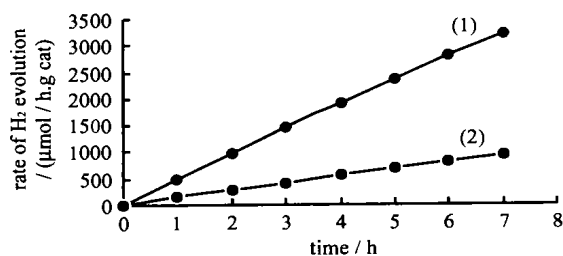
行 200°C 直接分解和先经 450°C 还原再经 200°C 氧化后的 XRD 图。由图可见, 直接分解产物主要为 Co_3O_4 , 其衍射峰位完全与 Co_3O_4 标准卡片上的衍射峰相同。先还原, 后氧化所得产品主要含有金属钴和 CoO 。浸渍在钛酸锶表面的硝酸钴经相同的处理, 产物应基本相同, 只是负载物的粒度较小, 还原后再氧化, CoO 的相对含量应更高一些, 相对于 Co_3O_4 , CoO 具有更好的助催化作用。(3) 负载硝酸钴后, 经高温还原, 低温氧化处理后, 在氧化钴与钛酸锶中间存在部分未氧化的金属钴, 金属钴具有助催化作用。

表 2 $\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ 和 $\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$ 的活性比较Table 2 Activity Comparison of $\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ and $\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$

$\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ (450°C reduction, 200°C oxidation)		$\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$ (500°C reduction, 200°C oxidation)	
amount of loaded $\text{CoO}/\text{wt}\%$	rate of H_2 evolution/ $(\mu\text{mol}/\text{h} \cdot \text{g cat})$	amount of loaded $\text{NiO}/\text{wt}\%$	rate of H_2 evolution/ $(\mu\text{mol}/\text{h} \cdot \text{g cat})$
0.05	87.3	0.05	59.1
0.1	483.6	0.1	148.8
0.2	420.2	0.2	83.7
0.3	322.4	0.3	65.5
0.5	135.0	0.5	28.5

2.2 $\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ 、 $\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$ 的活性测试及辅助催化剂作用机理的探讨

NiO 对于许多钙钛矿结构的物质如 SrTiO_3 、 KTaO_3 , 类钙钛矿物质如 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ 光催化分解水的助催化作用已被大量研究报道。而 CoO 的助催化作用还未曾见报道。在文献^[6]中作者曾研究了 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 表面负载过渡金属氧化物后的光催化活性, 包括 Cr_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 、 RuO_2 、 Rh_2O_3 等。结果表明, NiO 的活性最高。Domen^[12]曾研究了 SrTiO_3 表面负载 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 NiO 的光催化活性, 结果表明, 负载 NiO 的活性最高。我们研究了 SrTiO_3 负载氧化钴后的光催化活性, 并和 SrTiO_3 负载 NiO 的活性反复进行了比较, 结果表明, 负载氧化钴后的活性明显高于 NiO 。部分实验结果见表 2 和图 4

图 4 $\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ (1)、 $\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$ (2) 的活性Fig. 4 Activity of $\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ (0.1wt% CoO) (1) and $\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$ (0.1wt% NiO) (2)

由表 2 可见, CoO 、 NiO 在 SrTiO_3 表面均存在最佳负载量。二者的最佳负载量均在 0.1wt% 左右。由表 2 和图 4 可见, $\text{Co-SrTiO}_3\text{-R-O}$ 的活性明显高于 $\text{Ni-SrTiO}_3\text{-R-O}$ 。

SrTiO_3 是含有氧缺位的 N 型半导体材料, 表面负载含有金属缺位的 P 型半导体材料 CoO 或 NiO , 中间存在少量未氧化的金属。N 型半导体 SrTiO_3 的费米能级高于金属钴、镍, 两者接触后, 电子将由半导体移向金属。而在另一侧, 由于金属钴、镍的费米

能级高于 P 型半导体, CoO、NiO, 二者接触后, 电子由金属移向半导体, 或者讲空穴由半导体向金属转移。这样由两侧移来的电子和空穴就会在金属内部结合。即夹在中间的金属将成为电子和空穴的有效捕获阱, 可及时捕获来自 N 型半导体的电子和来自 P 型半导体的空穴, 有效地抑制半导体内光激发电子和空穴的复合, 使 P 型半导体的表面有过剩的电子, 可将吸附在其上的氢离子还原为氢气。N 型半导体表面有过剩的空穴, 可氧化吸附在其上的氢氧根离子放出氧气。要使反应得以连续进行下去, 并表现出较高的活性, 两种气体产生的速率要相当, 产生氢气和氧气的活性位要有适当的比例, 因而存在最佳负载量。负载 CoO 的活性高于 NiO 可能是由于前者的禁带宽度较窄^[13], 光响应范围较宽, 光的吸收率较高, 后者的禁带宽度较宽, 光响应范围较窄。另外, 相对于 SrTiO₃-Ni-NiO 的组合而言, SrTiO₃-Co-CoO 中的 SrTiO₃、CoO 的导带、价带水平更适宜于电子和空穴在相间的传递, 有利于半导体内电子和空穴的分离, 反应活性的提高^[14]。

3 结 论

(1) 氧化钴负载于钛酸锶表面具有分解水放出氢气和氧气的活性, 而且负载物经较高温还原, 低温氧化处理的活性高于低温直接氧化分解处理的活性。

(2) 负载物经还原再氧化处理活性较高可能有三方面的原因。首先是经过这样的处理, 氧化物在催化剂表面分散、结合的较好, 其次是经过氧化还原处理负载物主要含有金属钴和 CoO, CoO 是发挥助催化作用的主要成分。再次, 经还原再氧化处理后, 在氧化钴与钛酸锶之间存在少量未氧化的金属钴, 金属钴的存在对光催化反应有利。

(3) Co-SrTiO₃-R-O、Ni-SrTiO₃-R-O 均具有分解水放出氢气的活性, 是因为形成了较为合适的 P 型

半导体-金属-N 型半导体组合, 金属成为电子和空穴的有效捕获阱, 可捕获来自 N 型半导体的电子和来自 P 型半导体的空穴, 促使半导体内光激发电子和空穴分离, 促进反应活性提高。

(4) Co-SrTiO₃-R-O 的活性更高是由于 CoO 的禁带宽度较 NiO 的窄, 可吸收光的波长范围宽所致。

参 考 文 献

- [1] Kyriaki E. K., Xenophon E. V. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 1184.
- [2] Domen K., Kudo A., Onishi T. *J. Catal.*, **1986**, **102**, 92.
- [3] Inoue Y., Kubokawa T., Sato K. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 4059.
- [4] Ogura S., Sato K., Inoue Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**, 2449.
- [5] Ikeda S., Hara M., Kondo J. N. et al *J. Mater. Res.*, **1998**, **13**, 852.
- [6] Kuto A., Tanaka A., Domen K. et al *J. Catal.*, **1988**, **111**, 67.
- [7] Sayama K., Arakawa H. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 531.
- [8] Zou Z. G., Ye J. H., Abe R. et al *Catal. Lett.*, **2000**, **68**, 235.
- [9] Youn H. C., Baral S., Fendler J. H. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**, 6320.
- [10] Kudo A., Satoshi H. *Chem. Lett.*, **1999**, 1103.
- [11] Zou Z. G., Ye J., Arakawa H. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2003**, **28**, 663.
- [12] Domen K., Naito S., Onishi T. et al *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**, 3657.
- [13] Szotek Z., Temmerman M. *Phys. Rev. B*, **1993**, **47**, 4029.
- [14] Yu J. C., Yu J. G., Ho W. K. et al *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 3808.

Performance of Photocatalytic Decomposition of Water into Hydrogen over Co-SrTiO₃

WANG Gui-Yun* WANG Yan-Ji SONG Bao-Jun XU Yong-Quan

(College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

The activity of Co-SrTiO₃ for photocatalytic decomposition of water into hydrogen was studied, and the reason for improvement of activity of supported catalysts by first reduction in H₂ at a higher temperature and then reoxidation in oxygen at a lower temperature was analyzed. The mechanism of the photocatalysis of Co-SrTiO₃-R-O and Ni-SrTiO₃-R-O catalyst was investigated. The metal, Ni or Co deposited at the interface between the P-type semiconductor, NiO or CoO, and the N-type semiconductor, SrTiO₃, which may act as the trapped site of electron and hole from the N-type semiconductor and the P-type semiconductor respectively, suppresses the recombination of electron and hole in the bulk of semiconductor, and furthermore increase the catalytic activity of the catalyst. A higher activity of Co-SrTiO₃-R-O for water decomposition than that of Ni-SrTiO₃-R-O is mainly due to CoO having a narrower band gap and a wider range of light absorbance, compared with NiO.

Keywords: cobalt oxide strontium titanate photocatalytic hydrogen