

Cr 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

杨亚辉* 陈启元 尹周澜 李 洁

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备了层状钙钛矿结构的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 采用 X-射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射光谱(DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)等对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行了表征。以 I^- 为电子给体、分别在紫外和可见光辐射下研究了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水的产氢活性。采用第一性原理, 计算了 Cr 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 半导体能带结构和态密度的影响, 从电子结构的变化揭示了掺杂引起光催化活性差异的原因。结果表明, Cr 的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性; Cr 改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性存在一个最佳的掺杂浓度; 当 Cr 与 Ti 的物质的量的比为 0.02:1 时, 紫外光催化分解水产氢速率为 $1\,500\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 可见光催化分解水产氢速率为 $83.6\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 26 和 5 倍。

关键词: $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; 光催化活性; 氢气; 第一性原理

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0771-07

Photocatalytic Activity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ Doped with Cr

YANG Ya-Hui* CHEN Qi-Yuan YIN Zhou-Lan LI Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The layered perovskite type oxides, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr were prepared by sol-gel method and were characterized by XRD, UV-Vis diffused reflectance spectroscopy (DRS) and XPS. The photocatalytic activity for water splitting of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr was investigated with I^- as electron donor catalyst under ultraviolet and visible light irradiation, respectively. The electronic structure of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr was analyzed by the first principle calculation, which reveals the photo responses in the visible region and the improvement of the photocatalytic activity for hydrogen production. The optimum doping concentration of Cr was found to be 0.02:1 (Cr:Ti) when $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ was used as photocatalyst with I^- as electron donor. The hydrogen production rate was $1\,500\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under ultraviolet irradiation and $83.6\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light irradiation, which was 26 and 5 times that of undoped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst, respectively.

Key words: $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; photocatalytic activity; hydrogen; the first principles calculation

1972 年日本科学家 Fujishima^[1]等通过 TiO_2 光电转换将水分解为氢气, 推动了光催化的发展。近几年来, 利用半导体催化剂光解水制取氢气成为能源再生和存储的理想途径, 光分解水制取氢气的研究^[2-6]引起人们极大的兴趣。尽管如此, 光催化材料

的数量仍然有限, 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。在可见光催化材料难以取得较高光催化分解水活性的情况下, 选用紫外光响应的催

收稿日期: 2006-12-28。收修改稿日期: 2007-03-20。

国家“863”计划资助项目(No.2002AA327140)。

*通讯联系人。E-mail: yangyh@mail.csu.edu.cn; Tel: 0731-8877364, Fax: 0731-8879616

第一作者: 杨亚辉, 男, 32 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 材料的制备与性能。

化材料,通过掺杂、复合等修饰改性手段来改善可见光催化活性,仍为一种比较理想的途径。并且,通过这些实验研究,有可能为研究开发新的高效可见光催化材料提供思路。层状钙钛矿结构的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的紫外光催化分解水^[7-9]的活性。 Cr 掺杂^[10-13]能够改变半导体催化剂的吸光性能和能隙,具有拓展催化剂的可见光响应的潜力。本工作通过溶胶-凝胶方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$,采用X-射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射光谱(DRS)、X射线光电子能谱(XPS)等对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行了表征,并以 I^- 为电子给体研究了它们分解水产生氢气的光催化活性。根据 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 结构表征的结果,构建合适的量子化学理论计算模型,基于密度泛函理论(DFT),采用第一性原理,计算了 Cr 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 半导体催化剂能带结构和态密度的影响,从电子结构的变化揭示了掺杂引起的光催化活性差异的原因。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用日本理学D/max2250全自动转靶X射线衍射分析仪进行 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂的XRD分析,工作条件为: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$,弯晶石墨单色器,靶压40 kV,靶流300 mA,扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 85^\circ$;采用美国Perkin-Elmer公司Lambda900紫外-可见-近红外分光光度计(带Labsphere积分球, BaSO_4 为参比标准白板)进行催化剂的DRS(漫反射光谱)分析;采用英国Kratos公司XSAM800电子能谱仪进行光电子能谱测定,激发源: $\text{Mg K}\alpha$,1253.6 eV,16 mA $\times$ 12 kV,分析器模式:FRR中分辨,分析室真空优于 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$,以沾污碳 $\text{C1s}=284.7\text{ eV}$ 为能量参考;采用SP-2305型气相色谱仪进行气相产物分析,分析条件为:进样口、柱箱、检测器温度分别为80、60、120 $^\circ\text{C}$,热导池检测器,5A分子筛填充柱(长度为3 m,内径为3 mm),进样气体体积为100 μL 。

实验试剂:钛酸丁酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司),硝酸钾 KNO_3 (分析纯,河南焦作市化工三厂),异丙醇 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (分析纯,仙桃市第一化工厂), $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司), KI (分析纯,焦作碱业集团化学试剂厂), KOH (分析纯,湖南师范大学化学试剂

厂), $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海化学试剂一厂), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团上海化学试剂公司)。

1.2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的制备

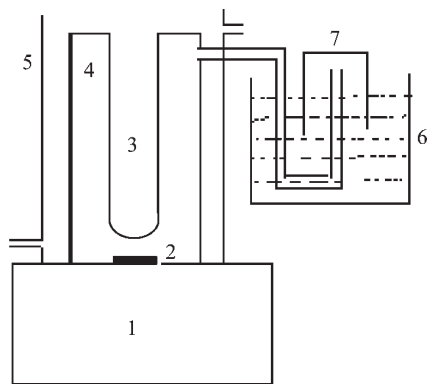
称取0.02 mol硝酸铜和0.04 mol硝酸钾溶于22 mL蒸馏水中得到A液;称取钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)0.03 mol溶于80 mL异丙醇中得到B液。在剧烈搅拌下将A液逐滴加到B液中,继续搅拌5~10 min,在空气中静置3~4 h待其老化析出水和异丙醇并分离后,再置于红外灯下烘干、充分研磨,再在950 $^\circ\text{C}$ 烧结4 h,然后冷却研磨得到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉末材料^[14,15]。

以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为 Cr 掺杂的前驱物,按0.005:1,0.01:1,0.015:1,0.02:1,0.025:1,0.04:1,0.05:1,0.06:1,0.07:1,0.08:1的 Cr 与 Ti 的物质的量的比重复上述操作,得到 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉末材料。在本工作中,对所制备的催化剂负载0.3%(wt)的 RuO_2 ^[16,17],用于光催化分解水的实验。

1.3 光催化分解水实验

1.3.1 紫外光催化分解水实验

将250 W高压汞灯(发射光波长约为300~400 nm、光照强度为15 000 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,平均光照度为750 000 lx)置入自制的约600 mL的光反应装置中(见图1)。反应前将600 mL的蒸馏水煮沸30 min以除去反应体系中的氧气,待其冷却至室温后加入到反应装置中,再加入1.0 g $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂和5.6 g KI ,调节溶液pH值为11.8。反应过程中采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮。产生的气体用气相色谱分析,产生气体的体积通过排水集气法收集和测定。



1: magnetic stirrer; 2: magnetic bar; 3: 250 W high-pressure Hg lamp or xenon lamp; 4: gas-closed inner irradiation cell; 5: cooling jacket; 6: water channel; 7: gas collector

图1 光催化反应装置示意图

Fig.1 Experimental setup for photocatalytic water splitting

1.3.2 可见光催化分解水实验

将 1.3.1 中 250 W 高压汞灯改换为 250 W 的氙灯(平均光照度为 150 000 lx,特征谱线与太阳光特征谱线基本一致),重复 1.3.1 的操作,进行改性催化剂可见光催化分解水活性的评价。

1.4 第一性原理的计算方法和理论模型

计算工作采用 Materials Studio3.2 软件中的 Castep 软件包完成。Castep 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序;利用总能量平面波赝势方法,采用赝势替代粒子势,电子波函数用平面波基组展开,电子和电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)进行校正。所有计算工作利用 Materials Studio3.2 软件在中南大学化学化工

学院量子化学计算工作站完成。

理想的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体结构属于六方体心结构,为 $I4/mmm$ 空间群,对称性 C_{4v} ,晶格常数 $x=y=0.38769\text{ nm}$, $z=2.9824\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。晶胞由 $[\text{TiO}_6]$ 八面体堆积而成,计算所用的超晶胞如图 2 所示。一个超晶胞中包括 27 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体。文中计算使用的晶格常数为理论值,计算中选用基于局域密度近似(LDA)交换关联近似的超软赝势(ultrasoft),平面波截断能量为 E_{cut} 为 300 eV。

Cr 原子的位置由测得的掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体的点阵常数进行推定,由于变化较大的点阵常数为 z 值,而且取代层间 3 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中的 Ti 空间位阻较小,因此作出这种取代推定比较合理。

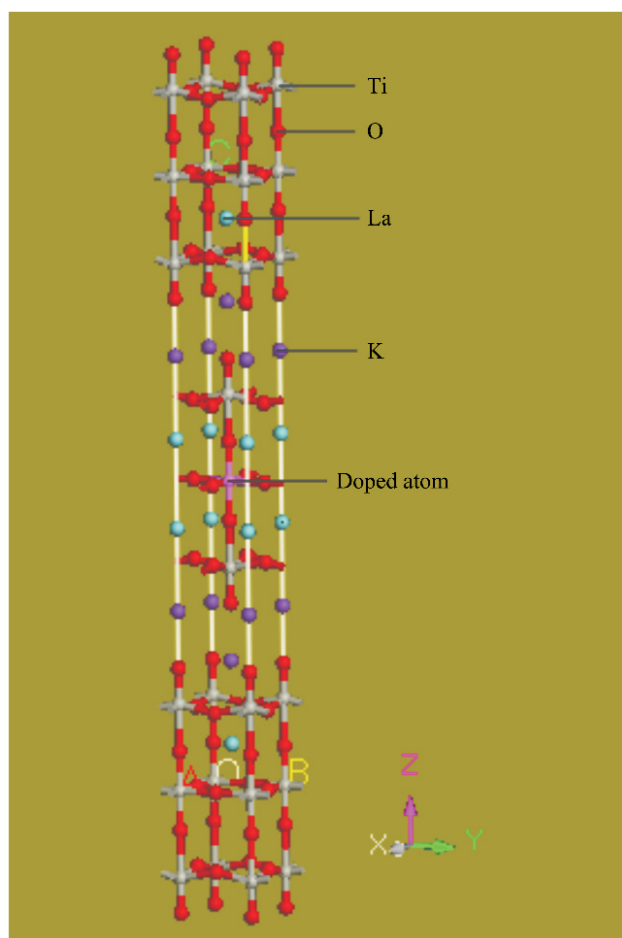
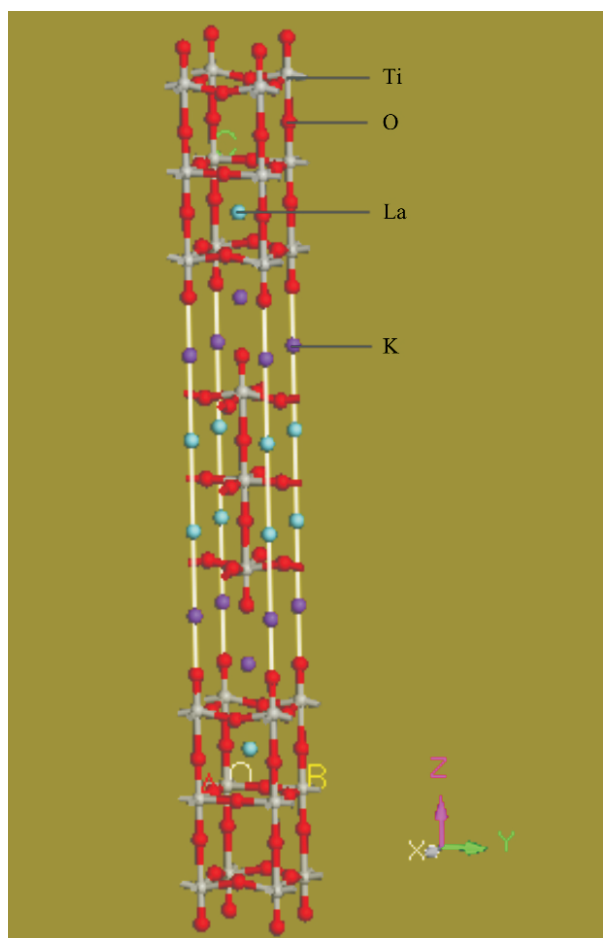


图 2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体超晶胞示意图

Fig.2 Supercell model of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr in the present work

2 结果与讨论

2.1 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的表征

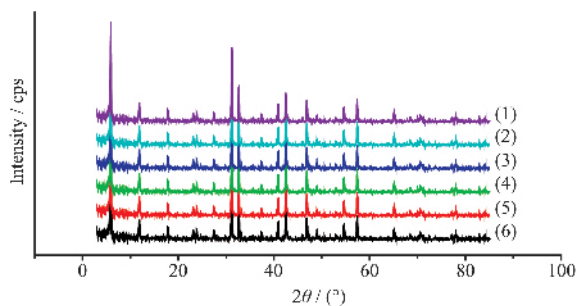
图 3 为不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

的 XRD 图,表 1 为不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化。从图 3 和表 1 可以看出,Cr 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变,但晶格参数存在一定的变化,Cr 可能掺入到

表 1 不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化Table 1 Influence of Cr-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts

Cr-dopant concentration ($n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}$)		0	0.005:1	0.01:1	0.015:1	0.02:1	0.025:1
Lattice parameter / nm	a, b	0.387 104	0.387 188	0.387 148	0.387 121	0.387 512	0.387 154
	c	2.978 414	2.977 767	2.978 372	2.978 443	2.978 444	2.979 682

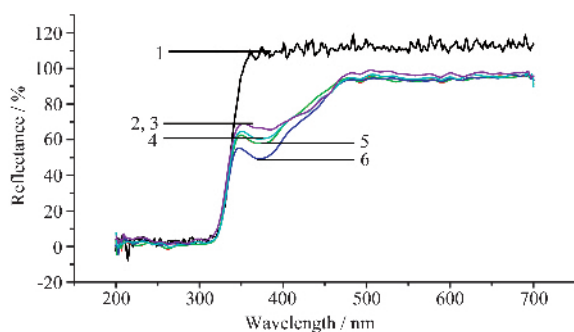
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中。由于 Cr 的离子半径与 Ti 的离子半径接近,晶格参数的增大程度较小。



(1) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.025:1$; (2) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.02:1$; (3) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.015:1$;
(4) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.01:1$; (5) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.005:1$; (6) $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

图 3 不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图Fig.3 Influence of Cr-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts

图 4 为 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响,从图中可以看到,Cr 的掺入在 400 nm 附近形成了新的光吸收峰,随掺杂浓度的增加, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 对 400 nm 的光吸收呈增加趋势。



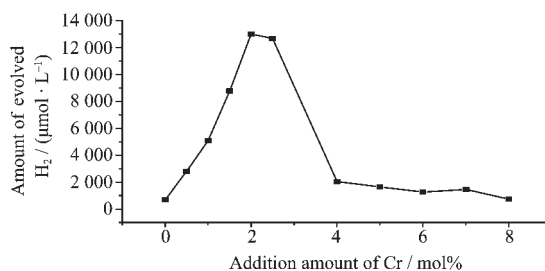
(1) $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; (2) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.005:1$; (3) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.01:1$;
(4) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.015:1$; (5) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.02:1$; (6) $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Tl}}=0.025:1$

图 4 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响Fig.4 Dependence of Cr dopant concentration on the diffused reflectance spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts

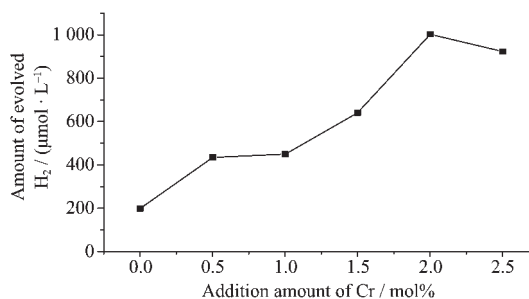
2.2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性研究

图 5 为紫外光辐射下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响。从图 5 可以看出,Cr 的掺入改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性有一个最

佳的掺杂浓度,Cr 与 Ti 的物质的量的比为 0.02:1。这时,以 I⁻为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢活性达到最佳效果,产氢速率达到 $1\,500\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 26 倍,说明 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性与 Cr 的掺杂浓度有密切的关系。一定范围内增加掺杂浓度,光催化活性达到提高,Cr 与 Ti 物质的量的比超过 0.04:1 后光催化分解水的活性急速降低,此时,Cr 可能成为光生电子的捕获阱,反而降低了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化产氢活性。

图 5 紫外光辐射下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.5 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

本实验研究了不同 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光分解水产氢活性,如图 6 所示。从图中看到,可见光辐射下 Cr 掺杂改性后

图 6 可见光辐射下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.6 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

K₂La₂Ti₃O₁₀ 分解水产氢的活性与掺杂浓度的关系同紫外光辐射下相同,Cr 的掺杂使 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化分解水的产氢活性得到提高,并且能够在可见光辐射下分解水产生氢气。Cr 与 Ti 的物质的量的比

0.02:1 时,K₂La₂Ti₃O₁₀ 的可见光辐射下产氢速率为 83.6 μmol·L⁻¹·h⁻¹。Cr 掺杂浓度对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化产氢活性的影响列于表 2。

表 2 Cr 掺杂浓度对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性的影响

Table 2 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of K₂La₂Ti₃O₁₀ for hydrogen production

Cr-dopant concentration (<i>n</i> _{Cr} : <i>n</i> _{Ti})		0	0.005:1	0.01:1	0.015:1	0.02:1	0.025:1
Rate of hydrogen evolution / (μmol·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	UV	57	335.4	564.3	974.8	1 500	1 407
	Vis	16.5	36.3	37.4	53.3	83.6	76.7

2.3 Cr 掺杂提高 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性的原因

从图 7 所示的 Cr 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 中 Cr2*p*-XPS 能谱图和表 3 所示 Cr 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 中 Cr 的不同存在状态可以看到,Cr 主要以(VI)价态存在^[18],含量为 70.11%,而其他两种存在价态为 Cr(III)和 Cr(IV),含量分别为 8.75%和 21.14%。

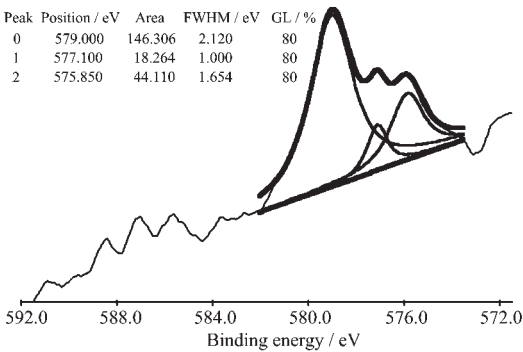


图 7 Cr 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 中 Cr2*p*-XPS 图

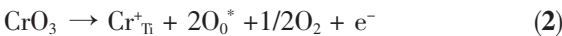
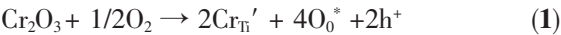
Fig.7 Cr2*p*-XPS spectra of K₂La₂Ti₃O₁₀ doped with Cr

表 3 Cr 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 中 Cr 的不同存在价态

Table 3 Valence of Cr in K₂La₂Ti₃O₁₀ doped with Cr

Cr2 <i>p</i> ₂₃ / eV	579.00	577.10	575.85
Valence	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(IV)
Ratio / %	70.11	8.75	21.14

Cr 的离子半径为 0.064 nm^[19],与 Ti 的离子半径(0.068 nm)比较接近,且均为 *d* 轨道具有未充满的可变价离子。从化学观点来看,过渡金属离子的掺杂可能在半导体晶格中引入缺陷或者改变结晶度等,从而影响光生电子和空穴的复合,或成为光生电荷的陷阱而延长其寿命,或成为光生电荷的复合中心而加快其复合。当 Cr⁶⁺ 离子作为掺杂组分进入 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶体时,容易取代晶格位置上的 Ti⁴⁺ 离子而发生缺陷生成反应^[20-22]:



式中 Cr_{Ti}⁺ 为取代 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶格 Ti⁴⁺ 的 Cr⁶⁺,O₀^{*} 为正常格点上的 O²⁻。从式(1)和(2)可以看出,Cr⁶⁺ 的掺杂将增加 K₂La₂Ti₃O₁₀ 半导体导带中电子的浓度,光生电子浓度的增大可以加快界面电子传递速度,降低 K₂La₂Ti₃O₁₀ 半导体的功函,一定程度上提高了 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的费米能级^[23],增强了光生电子的还原能力,有利于光催化反应的进行。因此,Cr 掺杂提高了 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂分解水的催化活性。同时电子浓度的增加还可以减小 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的能隙,有利于低频光子的激发,因此,Cr 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂表现了一定的可见光催化分解水的活性。

图 8 和图 9 分别为 K₂La₂Ti₃O₁₀ 及 Cr 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的能带结构和态密度图。从图中可以看出,K₂La₂Ti₃O₁₀ 的能带结构由价带和导带两部分组成。显然,导带由 Ti 的 3*d* 电子轨道和 O 的 2*p* 电子轨道杂化而成,主要是 Ti 的 3*d* 电子轨道的贡献,O 的 2*s* 电子轨道贡献很小。由于 Ti 的 3*d* 电子轨道在八面体场中发生裂分,形成 Ti 的 *e_g* 电子轨道和 Ti 的 *t_{2g}* 电子轨道,相应的导带裂分高导带和低导带,前者由 Ti 的 *e_g* 电子轨道和 O 的 2*p* 电子轨道杂化而成,后者由 Ti 的 *t_{2g}* 轨道与 O 的 2*p* 电子电子轨道杂化而成。在-5~0 eV 的价带部分由 O 的 2*p* 电子轨道和 Ti 的 3*d* 电子轨道杂化形成,主要是 O 的 2*p* 电子轨道的贡献,O 的 2*s* 电子轨道贡献很小。对于主要由 O 的 2*s* 电子轨道贡献形成的在-10 eV 以下的价带部分,由于与-5~0 eV 的价带与导带之间的相互作用较弱,在文中不作讨论。从图 8 的能带结构图可以看出,K₂La₂Ti₃O₁₀ 为间接带隙半导体,导带底位于 Brillouin 区的 G 点,价带顶位于 Brillouin 区的 Q,带隙为 2.1 eV,与实验值(3.5 eV)相比偏小,这主要是因为局域密度近似(LDA)都存在能隙(*E_g*)偏低

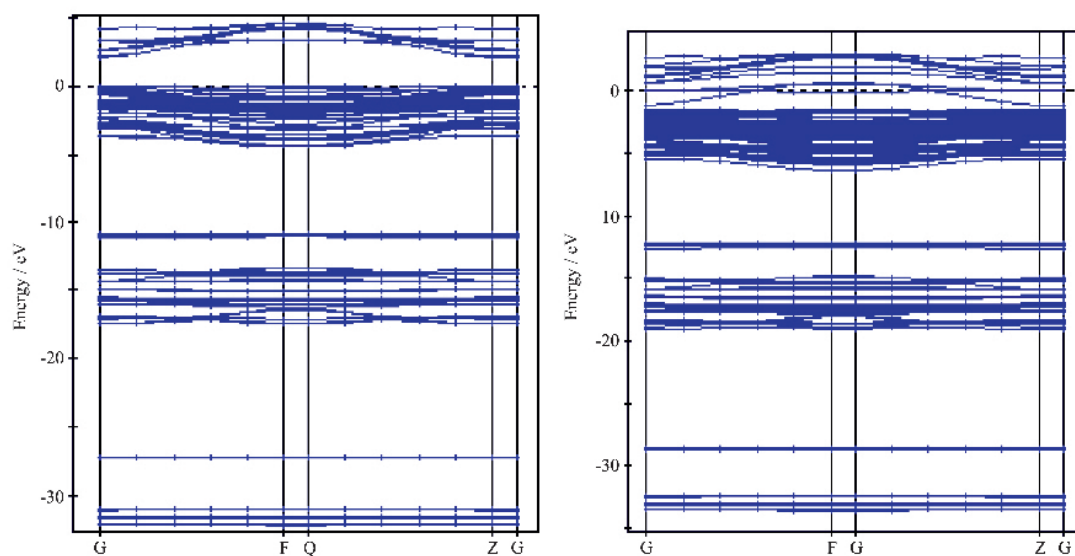


图 8 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图

Fig.8 Calculated band structure of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr

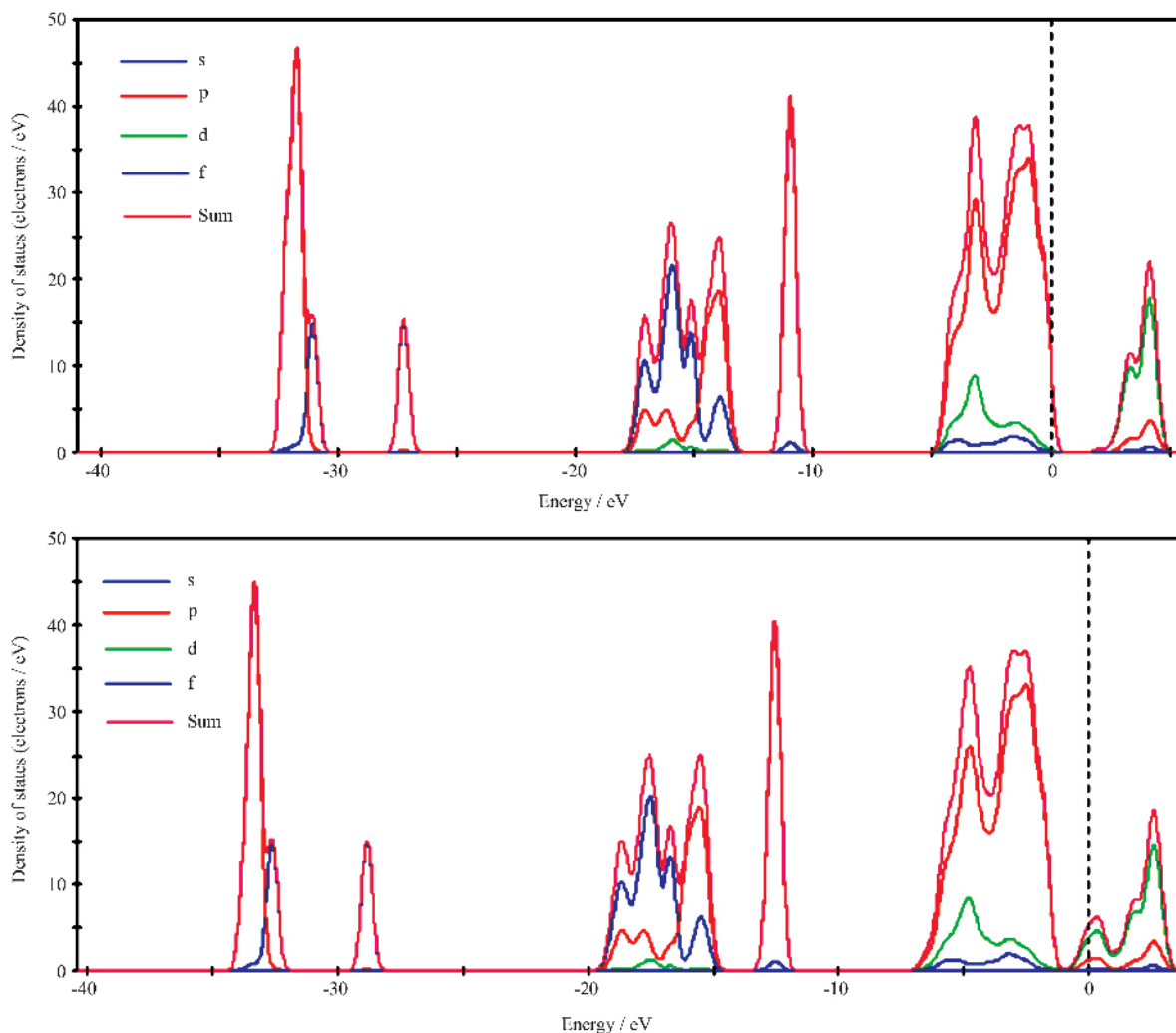


图 9 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 Cr 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的态密度图

Fig.9 Projected density of states (DOS) of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with Cr

的普遍性问题,但并不影响对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 体相和掺杂态的电子结构的理论分析。

从图8和图9所示的Cr掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构和态密度图可以看出,Cr掺杂后Ti的3d电子轨道、O的2p电子轨道以及掺杂元素Cr的3d电子轨道发生杂化,使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带。在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。从图9所示分波态密度图可以看出,这两个定域能级主要是Cr的3d电子轨道和O的2p电子轨道杂化形成的,O的2p电子轨道贡献很小。由于掺杂量较小,Cr掺杂形成的新的能级没有出现类似Ti的3d电子轨道形成的导带能级裂分现象。由于Cr掺杂使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带(即在一定程度上提高了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级),并且在原来的价带和导带之间出现新的定域能级,使得更容易激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生光生电荷参与光催化反应,并且激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 所需光子的能量减小,因此,Cr掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外和可见光催化分解水的产氢活性得到提高。

3 结 论

(1) Cr的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性;

(2) Cr改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性存在一个最佳的掺杂浓度;当Cr与Ti的物质的量的比为0.02:1时,紫外光催化分解水产氢速率为 $1500 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,可见光催化分解水产氢速率为 $83.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,分别为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的26倍和5倍。

(3) Cr掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带,在原来的价带和导带之间出现新的定域能级,因此容易激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生光生电荷参与光催化反应,并且激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 所需光子的能量减小,Cr掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外和可见光催化分解水的产氢活性得到提高。

参考文献:

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, **1972**, (238):37~38
- [2] Inoue Y, Kubokawa T, Sato K. *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, (95):4059~4063
- [3] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. *Nature*, **2001**, (414):625~627
- [4] Moon S C, Mametsuka H, Tabata S, et al. *Catalysis Today*, **2000**, (58):125~132
- [5] Shangguang W, Yoshida A. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1999**, (24):425~431
- [6] Sayama K, Yase K, Arakawa H, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1998**, (114):125~135
- [7] Takata T, Shinohara K, Tanaka A, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, **106**(1~3):45~49
- [8] Thaminimulla C T K, Takata T, Hara M, et al. *Journal of Catalysis*, **2000**, **196**(2):362~365
- [9] Ikeda S, Hara M, Kondo J N, et al. *Chemistry of Materials*, **1998**, **10**(1):72~77
- [10] Liu J W, Chen G, Li Z H, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, **179**:3704~3708
- [11] Maeda K, Teramura K, Saito N, et al. *Journal of Catalysis*, **2006**, **243**:303~308
- [12] Pan C C, Wu J C S. *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, **100**:102~107
- [13] Hwang D W, Kim H G, Jang J S, et al. *Catalysis Today*, **2004**, **93~95**:845~850
- [14] CHEN Zhen-Liang(陈贞亮), WAN Zheng-Cun(王政存), SHEN Cheng-Min(申承民), et al. *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **1999**, **30**(6):633~635
- [15] LI Kun(李 坤), CHENHUANG Li-Hua(陈王丽华), CAI Zhong-Long(蔡忠龙), et al. *Jiangsu Shiyu Huagong Xueyuan Xuebao(Journal of Jiangsu Institute of Petrochemical Technology)*, **2000**, **12**(1):1~4
- [16] WANG Chuan-Yi(王传义), LIU Chun-Yan(刘春艳), SHEN Tao(沈 涛). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese University)*, **1999**, **19**(12):2013~2019
- [17] Amy L L, Lu Guangquan, John T Y. *Chemical Reviews*, **1995**, **95**(3):735~758
- [18] WANG Jian-Qi(王建祺), WU Wen-Hui(吴文辉), FENG Da-Ming(冯大明). *The Introduction of XPS/XAES/UPS(电子能谱学引论)*. Beijing: National Defence Industry Press, **1992**. 513~559
- [19] Written by Dean J A, Translated by SHANG Jiu-Fang(尚久方), CAO Shi-Jie(操时杰), XIN Wu-Ming(辛无名). *Lang Chemical Manual Books(兰氏化学手册)*. Beijing: Science Press, **1991**. 3~117~123
- [20] WANG Yan-Qin(王 艳), ZHANG Li(张 莉), CHENG Hu-Min(程虎民), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese University)*, **2000**, **21**(6):958~960
- [21] LU Cheng(陆 诚), YANG Ping(杨 平), DU Yu-Kou(杜玉扣), et al. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemical Research and Application)*, **2002**, **14**(3):265~268
- [22] SU Mian-Zeng(苏勉曾). *The Introduction of Solid State Chemistry(固体化学导论)*. Beijing: Peking University Press, **1987**. 99~171
- [23] Karakitsou K E, Verykios X E. *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, **97**(6):1184~1189