

硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢性能的影响

杨亚辉^{*,1,2} 陈启元¹ 李 洁¹ 尹周澜¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备了层状钙钛矿结构的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 采用 X-射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射光谱(DRS)等对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行表征。以 I^- 为电子给体、分别在紫外和可见光辐射下研究了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水的产氢活性; 采用第一性原理, 计算了硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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。研究表明, 硼族元素的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水产氢活性; 在 B, Al, Ga, In 与 Ti 的物质的量的比为 0.01:1 的情况下, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光催化分解水产氢速率分别为 151.7、119.6、155 和 119.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率分别提高了 166%、110%、172% 和 109%, 可见光分解水的产氢速率为 67.0、60.5、55.0 和 50.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 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 4、3.7、3.3 和 3 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(2009)02-0256-08

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

YANG Ya-Hui^{*,1,2} CHEN Qi-Yuan¹ LI Jie¹ YIN Zhou-Lan¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² College of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The layered perovskite type oxide, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with boron family elements were prepared by sol-gel method and were characterized by power X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. 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 boron family elements were investigated with I^- as electron donor 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 boron family elements has been analyzed by the first principle calculations, which reveals the photo responses in the visible region and the improvement of the photocatalytic activity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Conclusions were made that $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with boron family elements exhibited higher photocatalytic reactivity of hydrogen production. When the doping concentration of (B, Al, Ga, In):Ti was 0.01:1, the ultraviolet hydrogen production rate were 151.7, 119.6, 155 and 119.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ which were raised by 166%, 110%, 172% and 109% compared with undoped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ respectively, the visible hydrogen production rate were 67.0, 60.5, 55.0 and 50.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ which were 4, 3.7, 3.3 and 3 times those with undoped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ respectively.

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

收稿日期: 2008-09-09。收修改稿日期: 2008-11-14。

国家“863”计划项目(No.2002AA327140), 湖南省自然科学基金项目(No.08JJ3022)和湖南省科技计划项目(No.08FJ4105)资助。

*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, 34 岁, 中南大学矿业工程博士后; 研究方向: 材料的制备与性能。

0 引言

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,通过这些研究工作,有可能为研究开发新的高效可见光催化材料提供思路。具有层状钙钛矿结构的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的紫外光催化分解水^[7-11]的活性。硼族元素是主族元素的一类特殊元素,也有用于掺杂改性宽能隙半导体^[4,12-14]的报道,主要研究集中在 B 掺杂对 TiO_2 催化活性的影响,对其它硼族元素但还没有系统研究。我们通过溶胶-凝胶方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$,采用 X-射线衍射、紫外可见漫反射光谱等对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行了表征,并以 I-为电子给体^[15,16]研究了它们分解水产生氢气的光催化活性。根据硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 结构表征的结果,采用第一性原理,计算了掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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:Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$, 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 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 。

实验中使用的主要原料试剂有钛酸丁酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (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), H_3BO_3 (分析纯,河南化学试剂厂), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市博迪化工有限公司), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (分析纯,国药集团上海化学试剂公司), $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯上海试剂一厂)。

1.2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的制备

称取 0.02 mol 硝酸镧和 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 使其析出水 and 异丙醇后,再置于红外灯下烘干、充分研磨后再在 950 $^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 后冷却研磨即可得到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉末材料^[17]。

以 H_3BO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 作为硼族元素掺杂的前驱物,按 0.01:1 的 B、Al、Ga、In 与 Ti 的物质的量的比重复上述操作,得到硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉末材料。在本实验研究中,对所制备的催化剂负载 0.3%(wt)的 RuO_2 ^[18,19],用于光催化分解水的实验。

1.3 光催化分解水实验

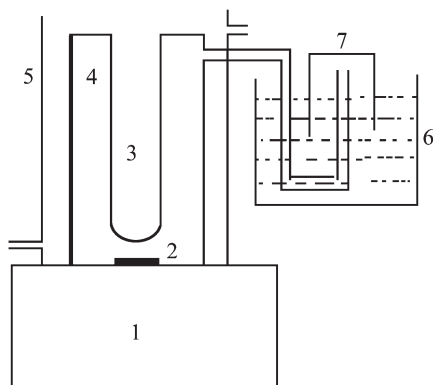
1.3.1 紫外光催化分解水实验

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 600 mL 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 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。

1.3.2 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 的作法,进行硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂可见光催化分解水活性的评价。



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

1.4 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 $14/mmm$ 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。

Al、Ga、In 取代原子的位置由测到的掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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(见表 1),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,如图 2(b)所示。由于 B 的离子半径(0.020 nm)与 Ti 的离子半径(0.068 nm)相比较小^[20],取代的可能性不大,依据 B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体的点阵常数和空间位阻因素,对 B 原子掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行填隙推定,如图 2(c)所示。

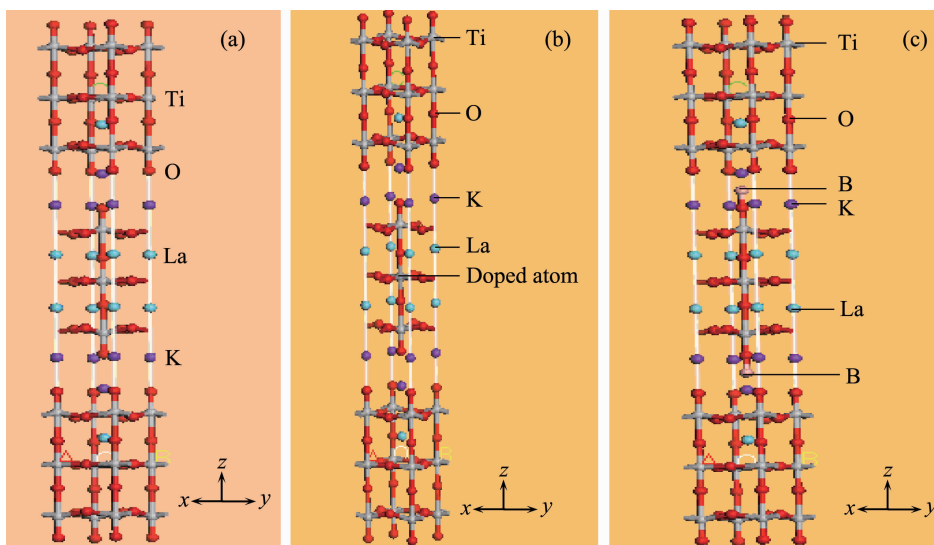


图 2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体超晶胞示意图

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 boron family elements considered in the present work

表 1 不同的硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table 1 Influence of boron family elements on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts

Dopant		No-doped	B	Al	Ga	In
Lattice parameter / nm	x, y	0.387 104	0.387 347	0.387 458	0.387 433	0.389 498
	z	2.978 414	2.979 155	2.972 361	2.975 367	2.979 261

2 结果与讨论

2.1 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的表征

图3为B、Al、Ga、In掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的XRD图。掺杂离子的引入并没有改变 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶体结构,B、Al、Ga、In的离子半径分别为0.020、0.050、0.062和0.081 nm^[20],与Ti的离子半径(0.068 nm)相比,Al、Ga、In的比较接近,掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格参数有明显的变化(见表1),Al、Ga、In有可能掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格中。而B与Ti的离子半径相差较大,B取代Ti进入 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格的可能性相对较小,从B掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化(表1)可以看出,B可能以填隙形式进入晶格的,并且B进入晶格后引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格畸变较大。

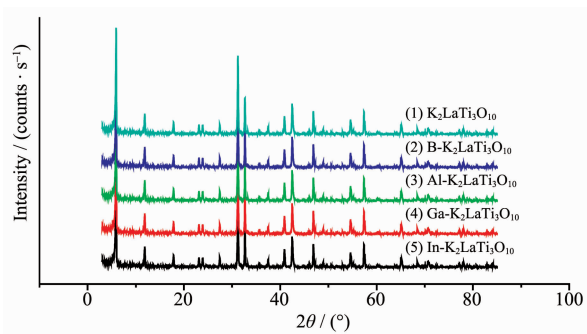
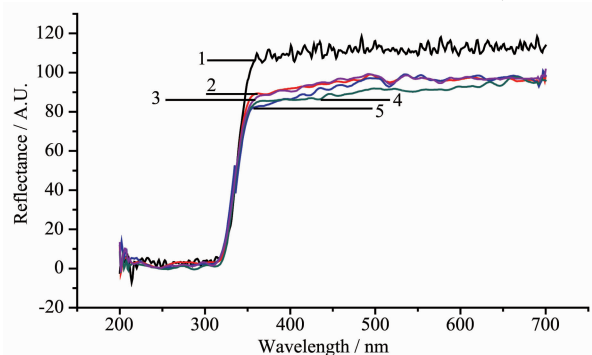


图3 硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的XRD图

Fig.3 XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst doped with boron family elements

图4为硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响,从图中可以看到,硼族元素的掺入改善了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸光性能。在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格中,与晶格界面O相连的硼族元素三价离子 X^{3+} ($\text{X}=\text{B}, \text{Al}$,



(1) $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; (2) $\text{B-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; (3) $\text{Al-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$;
(4) $\text{Ga-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; (5) $\text{In-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

图4 硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响

Fig.4 Dependence of boron family elements on the diffuse reflection spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts

Ga, In)^[21],其未被占据的2p轨道与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的价带(可以近似认为是 O^{2-} 的2p轨道重迭而成)几乎重迭,未能在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 禁带区形成杂质能级,因而在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂中掺杂 X^{3+} 后,其吸收带边不发生明显变化,4种掺杂元素的引入没有在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸收波长上产生新的吸收峰,这一点与过渡金属元素掺杂^[17]不同,后者在400 nm附近产生了新的光吸收峰。

2.2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性研究

图5为紫外光辐射下硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响。从实验结果来看,B、Al、Ga、In的掺入均起到改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性的作用,未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢速率为 $57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,而B、Al、Ga、In掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢速率提高到151.7、119.6、155.0和119.2 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,分别提高了166%、110%、172%和109%。

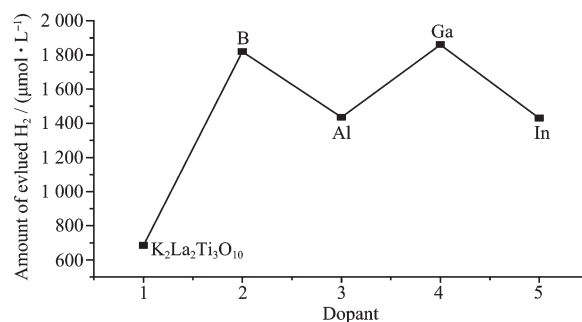


图5 紫外光辐射下硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.5 Dependence of boron family elements on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

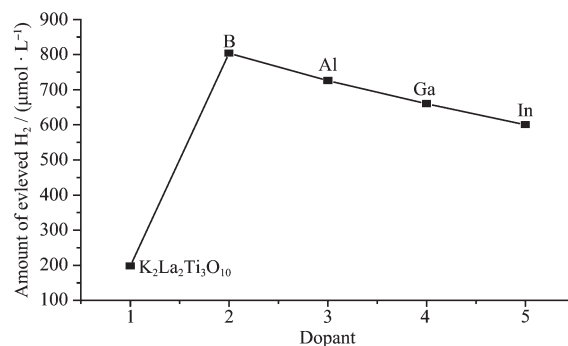


图6 可见光辐射下硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.6 Dependence of boron family elements on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

本实验还研究了硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光分解水产氢活性的影响,如图 6 所示。从图中看到,硼族元素掺杂引起的可见光催化活性则都比较明显。在给定的浓度条件下,B、Al、Ga、In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光分解水的产氢速率分别为 67.0、60.5、55.0 和 $50.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,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 4、3.7、3.3 和 3 倍。

表 2 硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Table 2 Dependence of boron family elements concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

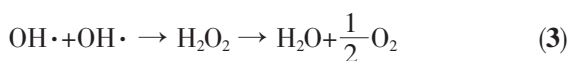
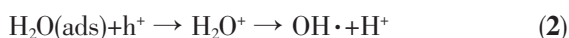
Dopant		No-doped	B	Al	Ga	In
Rate of hydrogen evolution / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	UV	57	151.7	119.6	155	119.2
	Vis	16.5	67	60.5	55	50

硼族元素的显著特征是缺电子性,即价电子数少于价轨道数。加入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂后会产生一些特殊的性质,其中催化剂表面酸性的变化很明显^[22-24],表现出更高的酸性,形成新的 Lewis 酸位。表面酸性的提高不仅可以在表面形成更好的吸附位,而且可在表面形成较强的羟基团,这些羟基团作为空穴的捕获位,阻止了电子空穴对的复合、提高光量子效率而引起光催化活性的改变。同时,由于光催化剂表面的 Lewis 酸性的增强,使光催化剂表面对 I⁻ 亲合力增强,使之更易受到光生空穴的进攻。这两个因素可能是硼族元素掺杂提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的重要原因。

由于掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂酸性位的增加,表面羟基密度增大,吸附的 OH^- 数量增多, OH^- 能够捕获光生空穴转化为 $\text{OH}\cdot$ 。通常人们认为 $\text{OH}\cdot$ 是光催化反应的主要活性物质。Ishibashi 和 Fuishima^[25] 等通过测定反应过程中 $\text{OH}\cdot$ 和电子(空穴)的量子产率来推测它们在反应中所起的作用,结果发现 $\text{OH}\cdot$ 的产率为 7×10^{-5} ,空穴的产率为 517×10^{-2} ,而一般的光催化反应其量子效率在 10^{-2} 这一数量级,因此认为电子(空穴)是光催化反应的主要物质,这个数据同样说明,光生电子和空穴的复合是它们淬灭的主要方式。在金属氧化物的水悬浮溶液中,摇摆不定的羟基或者水分子对光生空穴起表面捕获作用,形成吸附在催化剂表面上的羟基自由基^[26]。



羟基自由基参与光催化分解水的反应可以用以下方程式表示^[27,28]:



2.3 硼族元素掺杂提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的原因

从表 2 硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响来看,虽然其掺杂引起的紫外光催化产氢活性的变化不是特别明显,但引起的可见光催化活性则比较显著,硼族元素掺杂改善 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水活性应该与其特殊性质有关。



许多研究者认为,催化剂表面自由基和表面捕获的空穴的作用是化学等同的,即在光催化反应过程中表面增加的羟基易于与光生空穴相结合,加快光激羟基自由基的形成和光生电荷的分离,提高光催化分解水的活性。硼族元素掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$,尽管掺杂结果表明没有在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂形成新的吸收峰(即没有在禁带中形成杂质能级),但它们特殊的缺电子性质导致表面酸性的改变和光激下羟基自由基的形成,并且在低频辐射下羟基自由基也容易形成从而有助于可见光催化分解水反应的进行,因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外光和可见光催化活性都得到提高。

图 7 和图 8 分别为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构和态密度图。从图中可以看出, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构由价带和导带 2 部分组成。显然,导带由 Ti 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道杂化而成,主要是 Ti 的 3d 电子轨道的贡献, O 的 2s 电子轨道贡献很小。由于 Ti 的 3d 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 2p 电子轨道杂化而成,后者由 Ti 的 t_{2g} 轨道与 O 的 2p 电子电子轨道杂化而成。在 -5~0 eV 的价带部分由 O 的 2p 电子轨道和 Ti 的 3d 电子轨道杂化形成,主要是 O 的 2p 电子轨道的贡献, O 的 2s 电子轨道贡献很小。从

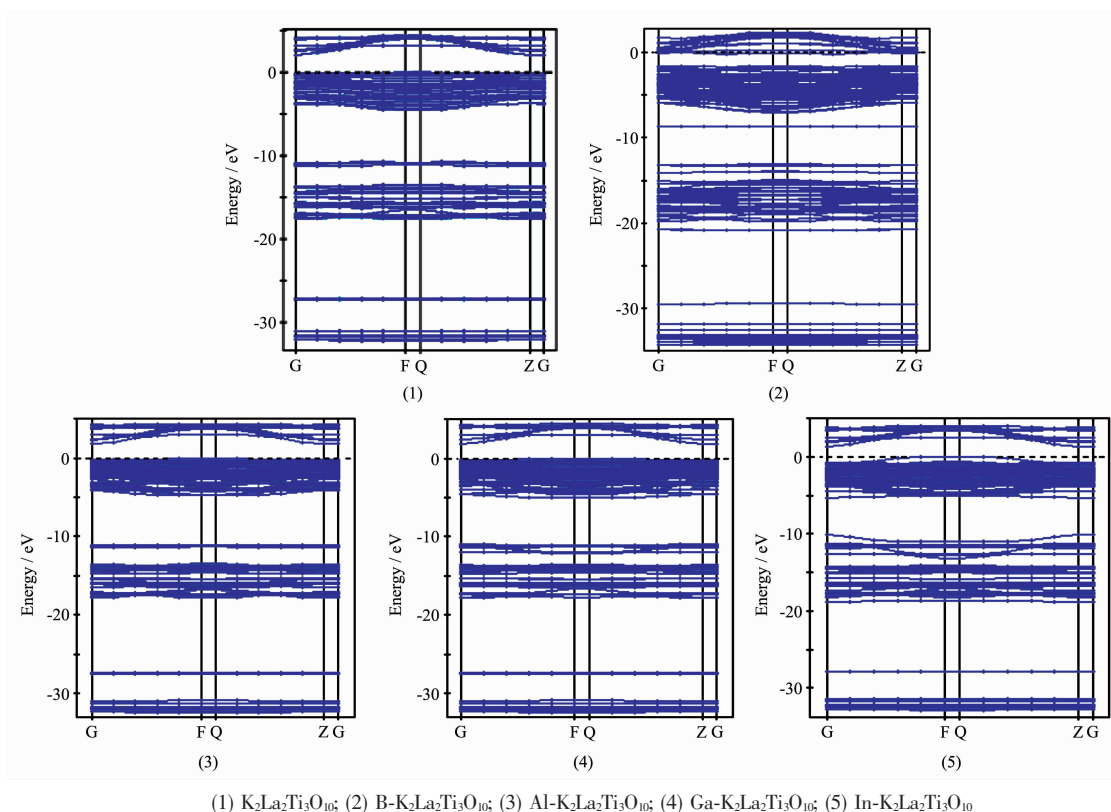
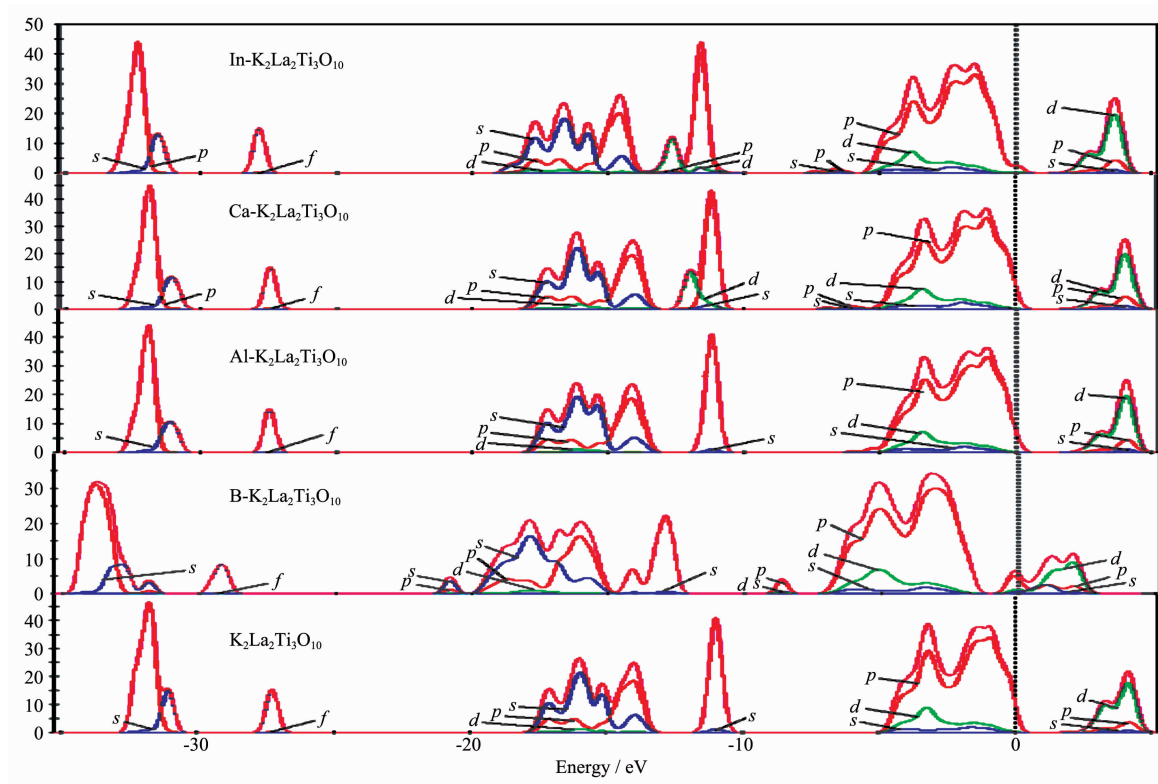
图 7 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图Fig.7 Calculated band structure of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with boron family elements图 8 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的态密度图Fig.8 Projected 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 boron family elements

图 7(1)的能带结构图可以看出, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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 点, 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 7(2)所示的 B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图和图 8 所示的硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的态密度图可以看出, B 掺杂后 Ti 的 3d 电子轨道、O 的 2p 电子轨道以及掺杂元素 B 的 2p 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, 掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级, 这是 B 的 2p 电子轨道与 Ti 的 3d 电子轨道杂化的结果。从图 7(3)、(4)、(5)所示的 Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图和图 8 所示的 Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的态密度图可以看出, 掺杂后的费米能级仍在价带顶附近, 但价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 这显然是掺杂硼族原子(Al, Ga, In)贡献的结果。掺杂硼族原子的 p 电子轨道与 Ti 的 3d 电子轨道杂化展宽了导带。硼族原子的 p 电子轨道与 O 的 2p 电子轨道共有化运动加剧, 展宽了价带部分。展宽价带的结果还使得在 O 的 p 电子轨道占主导的 -7 eV 处出现了 2 条宽约 2 eV 的由掺杂硼族原子的 s 和 p 电子轨道贡献的能带。价带和导带展宽的结果是降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙(E_g)。Al、Ga、In 掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙分别为 1.80、1.85 和 1.3 eV。

由于 B 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, 掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。而 Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙 (E_g)。因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 有利于低频光子的激发而使催化活性提高。

3 结 论

(1) 硼族元素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) 在 B、Al、Ga、In 与 Ti 的物质的量的比为 0.01:1 的情况下, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光催化分解水产氢速率分别为 151.7、119.6、155 和 119.2 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率分别提高了 166%、

110%、172%和109%, 可见光分解水的产氢速率为 67.0、60.5、55.0 和 50.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 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 4、3.7、3.3 和 3 倍。

(3) B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带, 掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。Al、Ga、In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙(E_g), 硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 有利于低频光子的激发而使催化活性提高。

参考文献:

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, **1972**, (238):37~38
- [2] Inoue Y, Kubokawa T, Sato K. *J. Phys. Chem.*, **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] Shangguan W, Yoshida A. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **1999**, (24):425~431
- [6] Sayama K, Yase K, Arakawa H, et al. *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, **1998**, (114):125~135
- [7] Ikeda S, Hara M, Kondo J N, et al. *Chem. of Mater.*, **1998**, **10**(1):72~77
- [8] ZHANG Li-Li(张莉莉), YANG Juan(杨娟), ZHANG Wei-Guang(张维光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(11):1217~1221
- [9] Tai Y W, Chen J S, Yang C C, et al. *Catalyst Today*, **2004**, **97**(2~3):95~101
- [10] Tong Z W, Zhang G Z, Takagi S, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**(5):632~633
- [11] Cui W Q, Liu L, Feng L R, et al. *Sci. in China: Series B Chem.*, **2006**, **49**(2):162~168
- [12] Moon S C, Mametsuka H, Suzuki E, et al. *Catalysis Today*, **1998**, **45**(1~4):79~84
- [13] Gombac V, De Rogatis L, Gasparotto A, et al. *Chem. Phys.*, **2007**, (339):111~123
- [14] Li Y X, Ma G F, Peng S Q, et al. *Applied Surface Science*, **2008**:1~6
- [15] Abe R, Sayama K, Domen K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **344**(3~4):339~344
- [16] Abe R, Sayama K, Arakawa H. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **371**(3~4):360~364
- [17] YANG Y-Hui(杨亚辉), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):771~777

- [18]WANG Chuan-Yi(王传义), LIU Chun-Yan(刘春艳), SHEN Tao (沈 涛). *Chem. Research in Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1998**,**19**(12):2013~2019
- [19]YANG Y-Hui(杨亚辉), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Chinese J. Nonferrous Metals(Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2007**,**17**(4):642~648
- [20]Dean J A, Transtrated by SHANG Jiu-Fang(尚久方), CAO Shi-Jie (操时杰), XIN Wu-Ming (辛无名), et al. *Lang Chemical Manual Books(兰氏化学手册)*. Beijing: Science Press, **1991**.3-117~3-123
- [21]ZHAO Xiu-Feng(赵秀峰), ZHANG Zhi-Hong(张志红), MENG Xian-Feng(孟宪锋). *J. Molecular Catalysis(Fengzi Cuihua)*, **2003**,**17**(4):292~296
- [22]ZHANG Peng-Yi(张彭义), JIN Gang(金 刚), JIANG Zhan-Peng(蒋展鹏). *Adv. in Envir. Science (Huanjing Kexue Jinzhan)*, **1997**,**5**(3):1~9
- [23]Masakazu A, Takafumi K, Sukeya K, et al. *J. of Phy. Chem.*, **1988**,**92**(2):438~440
- [24]Kiyoyama T, Transtrated by HUANG Min-Ming(黄敏明). *Metal Oxides and Their Catalytic Effects(金属氧化物及其催化作用)*. Hefei: Univ. of Sci. and Tech. of China Press, **1991**.50
- [25]Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, et al. *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, **2000**,**134**(1):139~142
- [26]Shannon R D. *J. Appl. Phy.*, **1964**,**35**(11):341~416
- [27]SUN Xiao-Jun(孙晓君), CAI Wei-Min(蔡伟民), JING Li-Qiang(井立强), et al. *J. Harbin Institute of Tech.*, **2001**,**33**(4):534~541
- [28]Wang J H, Zou Z G, Ye J H. *J. Phy. and Chem. Solids*, **2005**,**66**(2~4):349~355