

SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y 复合光催化剂的制备及模拟太阳光产氢

张 丽¹ 刘海波² 钟 明¹ 阎建辉^{*,1,2}

(¹ 湖南理工学院化学化工学院, 岳阳 414006)

(² 湖南民族职业学院, 岳阳 414006)

摘要: 采用沉淀法和固相法分别制备了 SrZrO₃ 与 SrZrO_{3-x}N_x, 并用溶胶包覆法制备了 SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y 异质结型复合光催化剂, 采用 XRD、UV-Vis 等对样品进行了表征, 表明制备的复合催化剂主要成分为钙钛矿 SrZrO₃ 和锐钛矿 TiO₂; UV-Vis 分析表明单一光催化剂通过掺氮、复合和负载贵金属后在可见光区的吸收有大幅度提高。探讨了光催化剂制备过程中氮源(六次亚甲基四胺)用量、焙烧温度、时间、气氛以及贵金属种类、负载方式对样品产氢活性影响。结果表明, 当氮源用量为 2 g、焙烧温度 450 °C、焙烧时间 1 h、焙烧气氛为空气时, SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y 在模拟太阳光下产氢量为 0.61 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹。同时比较了负载 Pt、Ru、Au、Ag 等贵金属后样品的产氢活性, 负载后活性均有提高, 依次为 Pt>Au>Ru>Ag。分别采用光还原法、化学还原法和湿法氢气还原法在样品上负载铂, 其光催化产氢活性均得到较大的提高, 其中光还原法的负载效果最佳, 当最佳负载量为 1wt%时, 产氢量为 14.1 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹。

关键词: 复合光催化剂; 贵金属沉积; 氮掺杂; 模拟太阳光; 产氢

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1657-06

Synthesis and Photocatalytic Activity of SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y Composites for H₂ Evolution under Simulated Sunlight Irradiation

ZHANG Li¹ LIU Hai-Bo² ZHONG Ming¹ YAN Jian-Hui^{*,1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang, Hunan 414006)

(²Hunan Vocational College for Nationalities, Yueyang, Hunan 414006)

Abstract: SrZrO₃ and SrZrO_{3-x}N_x were synthesized via precipitation and solid-state reaction method, respectively, and SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y heterojunction composites were then fabricated from the as-obtained SrZrO_{3-x}N_x by sol coating. The samples were characterized by XRD and UV-Vis DRS. The XRD results show that the as-synthesized composite photocatalysts are mainly composed of perovskite SrZrO₃ and anatase TiO₂. The UV-Vis DRS results indicate that the visible light absorption ability of single photocatalyst can be remarkably improved by nitrogen doping, compositing, and noble metal loading. The effects of the amount of nitrogen source (HMT), calcination temperature, calcination time, calcination atmosphere, noble metal, and loading method on the photocatalytic activity were studied. The amount of H₂ evolution under simulated sunlight irradiation is 0.61 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ using SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y under the optimized reaction condition with the nitrogen source amount of 2 g, the calcinations temperature of 450 °C, the calcination time of 1 h, and the calcination atmosphere of air. The comparison of photocatalytic activity of the catalysts loaded by Pt, Ru, Au and Ag reveals that the activity improvement is in the order: Pt>Au>Ru>Ag. The photocatalytic activity is improved greatly by all reduction methods such as photo-reduction, chemical reduction and wet hydrogen reduction, however, the photo-reduction

收稿日期: 2010-04-26。收修改稿日期: 2010-06-08。

国家自然科学基金(No.20876039); 湖南省自然科学基金(No.09JJ3023)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanjh58@163.com; 会员登记号: S060017510M。

第一作者: 张 丽, 女, 36 岁, 讲师; 研究方向: 生物化工、功能材料。

treatment results in the best activity. Under the optimal loading amount of 1wt%, the amount of H_2 evolution is $14.1 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Key words: composite photocatalyst; noble metal loading; nitrogen doping; simulated sunlight irradiation; hydrogen evolution

0 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 报道^[1]通过 TiO_2 半导体电极可以实现光解水以来,以 TiO_2 为主体的光催化剂研究受到人们的广泛关注^[2-4],然而由于单一 TiO_2 其带隙较宽,不能利用可见光,且光催化量子效率较低,成为制约它实际应用的瓶颈^[5-9]。因此,寻找一种光响应范围广、量子效率高的新型光催化剂是一项重要研究课题。其中具有异质结结构的复合光催化材料由于其特殊的能带结构和载流子输运特性,在光催化反应中能有效抑制光生载流子的复合,提高量子效率,有望成为新一代新型高效的光催化剂^[7-9]。

本文通过溶胶包覆法制备的氮双掺杂 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 异质结复合光催化剂在模拟太阳光条件下,以草酸为电子给体,分别从氮源用量、焙烧气氛、焙烧时间、贵金属负载方式及其负载种类等方面较详细考察了对光催化剂产氢活性的影响。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

(1) SrZrO_3 、 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x$ 的制备

SrZrO_3 的制备见文献^[10], $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x$ 的制备:取一定量的 SrZrO_3 ,与六次亚甲基四铵(HMT)按 1:3(质量比)混合研磨 1 h,然后将其置于坩埚中,在空气气氛中 450°C 下焙烧 1 h 后再研磨 1 h 即得产品。

(2) $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 的制备

室温下将 10 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 于剧烈搅拌下加入到 20 mL 无水乙醇中,得到均匀淡黄色透明的溶液 A;然后将 6 mL 二次蒸馏水和 30 mL 无水乙醇配成的溶液于剧烈搅拌下缓慢滴加 1.4 mL 的浓硝酸,得到溶液 B。然后将 A 缓慢逐滴加入到 B 中,充分搅拌均匀,再加入经过超声处理的 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x$ 粉末悬浮液,使复合催化剂中 TiO_2 与 SrZrO_3 质量比为 7:3,继续搅拌直至得到溶胶,再分别加入不同量经过超声处理的 HMT 粉末,直至形成凝胶为止,静置陈化,真空干燥,在不同时间下焙烧即可得样品。

(3) 贵金属负载 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 的制备

光还原法:原位光沉积法载铂参照文献^[11]进行,即将不同用量的六水氯铂酸溶液与 3 g 经过超声波分散的 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 催化剂混合,再加入一定量的甲醇溶液($\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=99:1$),控制悬浮液总体积为 600 mL,先让其在暗处搅拌预吸附 30 min,然后通入氮气,控制氮气流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,再打开光源,在电磁搅拌下以 250 W 的高压汞灯直接光照 10 h。所得沉淀用去离子水反复清洗,直至无 Cl^- 析出,然后于 373 K 下干燥 10 h,即得最终产品。

湿法氢气还原法:取 3 g 经过超声波分散的 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 催化剂 4 份,分别加入所需用量的六水氯铂酸、三氯化钨、氯金酸、氯化银溶液,分别放入 4 支三颈烧瓶中,加蒸馏水使反应混和物的体积约 100 mL。于 80°C 水浴中搅拌 30 min 后,通入 H_2 还原金属离子, H_2 流量 $330\sim 340 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应 1 h。反应混和物离心分离,所得沉淀用去离子水反复清洗,直至无 Cl^- 析出,沉淀物 373 K 下干燥,即得产品。

化学还原法:采用水合肼作为还原剂,称取 3 g $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 催化剂粉末和所需量的六水氯铂酸放入烧杯中,同时加入少量的无水乙醇超声 10 min,置于磁力搅拌下;另取少量的无水乙醇和一定量的水合肼加入分液漏斗中,混合均匀,缓慢滴加到烧杯中,在 50°C 恒温下继续搅拌 1 h,静置,所得沉淀用蒸馏水洗涤,抽滤 3 次,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 检测,不含 Cl^- ,然后于 373 K 下干燥,研磨即得产品。

1.2 光催化剂的表征

采用日本理学 Rigaku D/max 2550 VB+ 18 kW 转靶 X 射线衍射测定仪测定样品的晶态结构,工作条件为:Cu 靶($K\alpha$) $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,弯晶石墨单色器滤波,靶电压 40 kV,靶电流 300 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$,闪烁计数器记录 X 射线强度;利用 UV-Vis 漫反射光谱测定样品光的吸收性质,采用日本 100-60 型紫外可见光谱仪进行测定,扫描范围 $200\sim 700 \text{ nm}$,样品在 5 MPa 压力下成型,采用标准 BaSO_4 白板为参比。

1.3 光催化剂的产氢活性检测

光催化产氢实验在自制的三圆筒状石英光反应

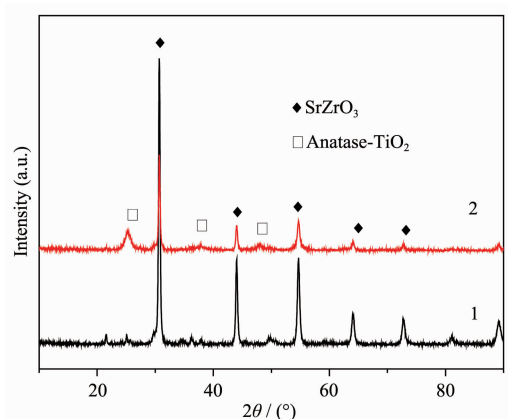
器中进行,并连接着气体收集装置,使用外循环水和内风双重冷却。内激发光源为 250W 氙灯(常州玉宇电光器件有限公司,波长范围 200~1100 nm,主波长 400~700 nm,紫外光<5%,未使用滤光片滤光)。催化剂 0.6 g 加到 600 mL 二次蒸馏水中并经超声处理,加入草酸作为牺牲剂(溶液浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),一起转移到反应器中,然后通氮气排尽反应液中的氧气,反应过程中用电磁搅拌,保持悬浮状态。产生气体的量通过测量排出液体的体积来确定,气相色谱对生成气体进行检测。检测器为 TCD,载气为氮气,分离柱为 13X 分子筛柱。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 X 射线衍射分析

图 1 为共沉淀法制备的 SrZrO_3 和溶胶包覆法制备的 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 复合催化剂的 XRD 图。从图中可知, SrZrO_3 样品较为纯净,仅含有少量的 SrCO_3 杂质; $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 复合催化剂主要由钙钛矿型 SrZrO_3 和锐钛矿型 TiO_2 组成。



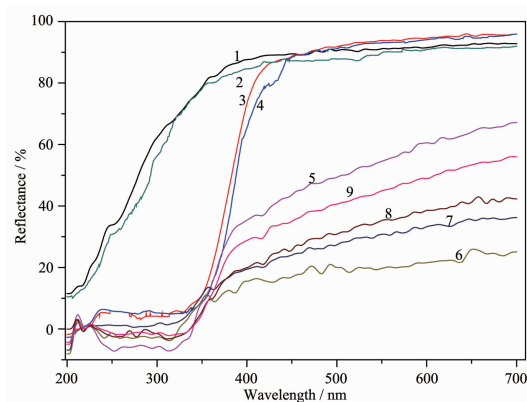
1: SrZrO_3 ; 2: $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$

图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

2.1.2 UV-Vis 漫反射光谱分析

图 2 为所得样品的 UV-Vis 漫反射光谱图,从图中可以看出,除(掺杂)锆酸锶外,其他样品在紫外光范围内的吸收强度相当,而在可见光范围内的吸收则存在明显的差异。 SrZrO_3 、 TiO_2 在 400~700 nm 可见光范围内反射率接近 100%,对可见光基本上没有吸收。两者通过氮掺杂后,在可见光区有一定吸收,但 SrZrO_3 与 TiO_2 复合并掺氮后对可见光的吸收明显增强。而负载 Pt、Au、Ru、Ag 后所得的异质结型



1: SrZrO_3 ; 2: $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x$; 3: TiO_2 ; 4: $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$; 5: $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$; 6: $\text{Pt/SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$; 7: $\text{Au/SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$; 8: $\text{Ru/SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$; 9: $\text{Ag/SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$

图 2 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples

光催化剂对可见光的吸收均进一步增强,其顺序为 $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Ru} > \text{Ag}$ 。掺杂、复合及贵金属沉积后在可见光区的吸收增强,是由于不同半导体复合后形成异质结结构有利于光催化反应中光生载流子的分离,即抑制电子和空穴复合,故利于光催化剂对可见光的吸收。另外,当非金属氮掺杂后, N^{3-} 部分取代 O^{2-} 致使起电荷补偿作用的阴离子缺陷形成,而该阴离子缺陷是有利于对可见光的吸收^[12]。UV-Vis 漫反射光谱也是一种常用的跟踪金属纳米粒子形成的方法,复合催化剂负载少量贵金属后对可见光的吸收明显增强,这主要是金属纳米粒子的等离子体吸收峰的贡献。造成等离子体吸收峰大小原因是多方面的,主要包括沉积金属粒子的大小、形状,金属粒子的表面电子密度和金属沉积介质的性能等^[12]。实验表明,氮掺杂、不同半导体的复合和贵金属的沉积都能增加对可见光的吸收。

2.2 光催化产氢活性比较

实验中光催化剂的活性是通过产氢量的多少来衡量的。从表 1 可知,在模拟太阳光激发,以草酸为电子给体的情况下,分别以 SrZrO_3 和 TiO_2 为催化剂在光照条件下仅产生少量的氢气;分别进行氮掺杂后,产氢量有所提高。采用溶胶包覆法使其复合并掺氮后所制备的 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 复合催化剂表现出较好的光催化活性,6 h 内的产氢量可达到 0.61 mmol。这一方面是由于锆酸锶与 TiO_2 复合后形成的 p-n 异质结催化剂能有效提高光催化的产氢效率。Omata 等^[14]认为复合界面所形成的 p-n 结成为催化反应中光生电子、空穴的转移通道,能促进催化剂上

表 1 不同光催化剂产氢活性的比较

Table 1 Comparison of different photocatalytic hydrogen production activities

Photocatalyst	H ₂ / mmol
SrZrO ₃	0.052
TiO ₂	0.1
TiO _{2-y} N _y	0.25
SrZrO _{3-x} N _x	0.15
SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-x} N _x -TiO _{2-y} N _y	0.61
Ru/SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-x} N _x -TiO _{2-y} N _y (H ₂ -reduction)	4.43
Au/SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-x} N _x -TiO _{2-y} N _y (H ₂ -reduction)	6.13
Pt/SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-x} N _x -TiO _{2-y} N _y (H ₂ -reduction)	7.84
Ag/SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-x} N _x -TiO _{2-y} N _y (H ₂ -reduction)	1.44

光生载流子的有效分离,减少复合,提高催化剂的光催化活性。此外,氮掺杂也有利于增强对可见光的吸收而提高光催化活性。而湿法氢还原负载贵金属 Pt 后其产氢量得到大幅度的提高,6 h 内的产氢量达到 7.84 mmol,是未负载样品的 13 倍多。这是由于负载的贵金属 Pt 和复合半导体具有不同的费米能级,贵金属 Pt 的功函数高于复合半导体的功函数,当两者结合后,电子就会不断地从复合半导体向金属 Pt 迁移,这样在两者接触形成的空间电荷层中金属 Pt 表面获得多余的负电荷,复合半导体表面上负电荷大部分消失,从而大大地加快了光生电子传递给氢离子的迁移速率,促进电子和空穴的分离。另外,复合半导体的能带将弯向表面生成损耗层,在金属 Pt-复合半导体界面上形成能俘获电子的浅势 Schottky 能垒,它能有效的充当电子陷阱阻止电子空穴的复合,因而金属 Pt 的负载能够大大地提高复合催化剂的光催化活性。

2.3 复合光催化剂产氢活性的影响因素

2.3.1 不同 HMT 用量对光催化剂产氢活性的影响

将 SrZrO₃ 与 HMT 按 1:3 质量比进行固相法掺杂,变化 TiO₂ 的掺氮量。图 3 为 HMT 不同的添加量对 450 °C 下焙烧所得的 SrZrO_{3-x}N_x-TiO_{2-y}N_y 样品在模拟太阳光下光催化分解水制氢活性比较。从图中可以看出,随着 HMT 含量变高,产氢量也逐渐变多,当用量为 2 g 时产氢效果最好。出现此现象的原因可能是氮掺杂替代部分晶格氧产生氧空缺,氧空缺随掺杂量增大而增多,氧空穴的产生有利于其光生电荷的分离,但氧空缺过多又会促进空穴和电子的重新复合,因此会存在一最佳的浓度^[15-16]。

2.3.2 焙烧时间对光催化剂产氢活性的影响

图 4 为在不同时间下焙烧所得 SrZrO_{3-x}N_x-

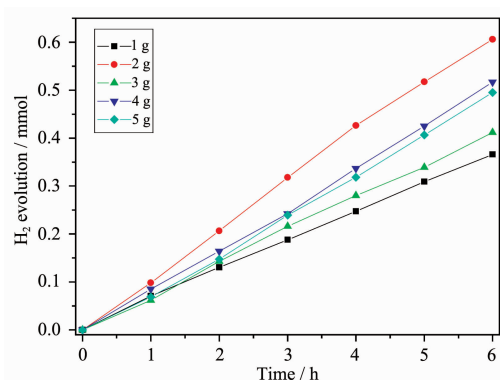


图 3 不同 HMT 含量对光催化剂产氢活性的影响

Fig.3 Influence of HMT contents on photocatalytic hydrogen production activity

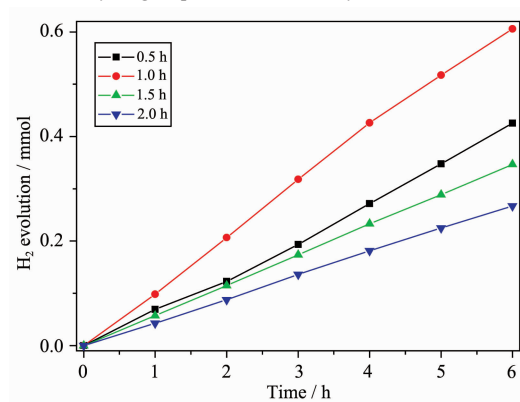


图 4 不同焙烧时间对光催化剂产氢活性的影响

Fig.4 Influence of calcination time on photocatalytic hydrogen production activity

TiO_{2-y}N_y 样品在模拟太阳光下产氢活性。从图中可以看出,随着焙烧的时间延长,光催化活性呈现出先增加后减少的趋势,当焙烧时间为 1 h 时有最佳的光催化产氢活性。这是因为焙烧时间过短,催化剂的晶型转变尚未完全,对异质结形成也不利,光催化活性不高;另外,焙烧时间过短,还可能残留少量的

有机物没完全分解,这从我们所制得的样品尚带一点黑色可以证明。随着焙烧时间的延长,催化剂晶体逐渐形成并长大,继续烧结,晶体颗粒明显增大,并出现较多的团聚,这使得催化剂参加反应的比表面积减小,反应活性点减少,因而降低光催化反应速率;另一降低光催化活性的原因可能是由于过长时间的烧结,致使复合催化剂中氮元素含量的减少,氮掺杂效果降低。

2.3.3 焙烧气氛对光催化剂产氢活性的影响

不同焙烧气氛对 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 光催化产氢活性有一定影响。图 5 为用管式电阻炉分别在大气和氮气保护条件下焙烧后光催化活性的比较。从图中可以看出,经过大气条件下焙烧的复合催化剂样品活性高于氮气保护下的活性。这说明焙烧气氛中氧气的分压是影响 TiO_2 活性的重要因素。焙烧气氛的不同,对样品晶格缺陷有一定的影响。晶格缺陷和表面羟基都有利于光催化反应的进行,缺陷密度越大,表面羟基含量越高。Heller 等^[17]认为,晶格缺陷能够提高半导体催化剂的 Fermi 能级,增加表面能量壁垒,使电子和空穴在表面的复合率降低。而在大气条件下,当温度提高到一定程度后,晶格缺陷密度便会大为减少,因此缺氧条件下焙烧的 TiO_2 将会比在大气条件下焙烧的 TiO_2 具有更高活性。这似乎与我们的实验结果正好相反。

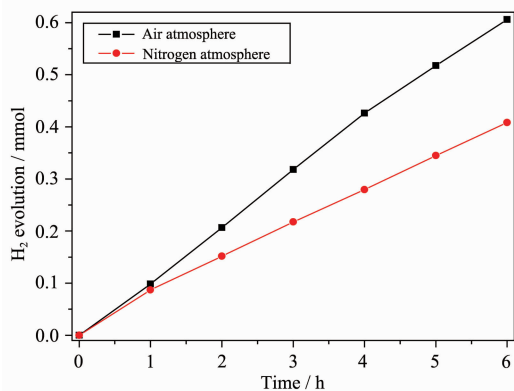


图 5 不同焙烧气氛对光催化剂产氢活性的影响

Fig.5 Influence of calcination atmosphere on photocatalytic hydrogen production activity

然而样品在氮气保护气氛下焙烧,从实验中可以看到所得样品呈现灰黑色,这说明含有较多的有机物没有被分解,而有机物杂质是不利于光催化活性的,致使光催化活性反而较大气条件下的低。

2.3.4 Pt 负载方式对光催化剂产氢活性的影响

图 6 为不同方式铂载 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 样品在

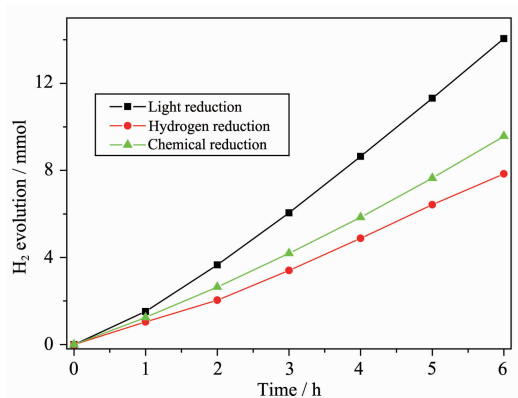


图 6 不同负载方式对光催化剂产氢活性的影响

Fig.6 Influence of loading methods on photocatalytic hydrogen production activity

模拟太阳光下光催化产氢活性。3 种不同方式负载 Pt 的含量均选用 1wt% 的最佳量^[18],由图可见,不同的沉积方法对光催化活性有较大的影响,其中以光还原法负载 Pt 的光催化产氢活性最高,而化学还原法和湿法氢气还原法的效果基本相当。这说明用不同的还原方法,金属的沉积形式和颗粒大小都会不同,以致于光催化剂表面的活性点也不同,即光催化产氢活性也不同。

2.3.5 不同贵金属负载对光催化剂产氢活性的影响

由图 7 可知,4 种不同贵金属负载的复合光催化剂以 $\text{Pt/SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 的催化活性最高,约为不负载贵金属的复合催化剂的 13 倍;载 Au 的次之,这是因为贵金属和 TiO_2 半导体具有不同的费米能级,多数情况下金属功函数高于半导体的功函数,当两者相接触时,电子从费米能级高的 TiO_2 转移到费米能级低的金属,直至二者费米能级相匹配,在两者接触形成的空间电荷层中金属表面获得过量的负

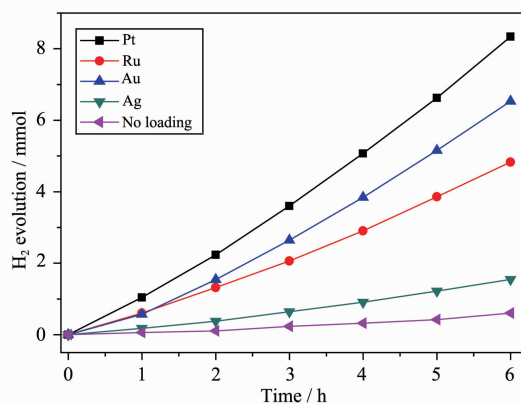


图 7 不同贵金属负载对光催化剂产氢活性的影响

Fig.7 Influence of noble metal loading on photocatalytic hydrogen production activity

电荷, 半导体表面显示出过量的正电荷而导致其能带向上弯曲形成 Schottky 能垒, 它能有效的充当电子陷阱阻止电子空穴的重新复合。因此, 载贵金属后能大大的增强复合光催化剂的活性。不同类型的贵金属沉积对光催化反应具有不同的影响程度, 有些能够明显提高光催化反应的活性, 而有时沉积同样贵金属的光催化剂却对光催化反应有抑制作用, 其机理还需要进一步研究, 可以肯定的是, 不同贵金属析出氢气的过电位是造成沉积不同金属后其光催化活性不同的主要原因。因此, 对于特定的光催化体系, 应确定适宜的沉积贵金属种类, 这对于提高催化剂光催化活性是至关重要。

3 结 论

(1) 用共沉淀法制备得较纯的钙钛矿型化合物 SrZrO_3 , $\text{SrZrO}_3\text{-TiO}_2$ 复合并掺氮后对可见光的吸收有所提高, 负载贵金属后其可见光吸收强度得到更大的提高。用 HMT 作为复合催化剂中氮掺杂 TiO_2 氮源时, HMT 用量对掺氮量有较大影响, HMT 用量为 2 g 时达样品最佳掺氮量, 产氢活性最佳。

(2) 样品焙烧温度、时间和焙烧气氛对可见光下产氢活性有较大影响, 在空气气氛下, 焙烧温度为 450 $^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间 1 h, 其光催化产氢量最大, 达 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

(3) 贵金属铂的负载方式对光催化剂在模拟太阳光下产氢活性有较大影响, 其产氢活性大小依次为: 光还原法 > 化学还原法 > 湿法氢还法。当光还原法 Pt 负载量为 1 wt% 时, 产氢量达 $2.18 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。负载不同贵金属所得的 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{N}_x\text{-TiO}_{2-y}\text{N}_y$ 复合光催化剂在模拟太阳光下产氢活性也不同, 其大小依次为: $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Ru} > \text{Ag}$ 。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [2] Wang X J, Hu Z H, Chen Y J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, **255**:3953-3958
- [3] Changlin Yu, Jimmy C Yu. *Catal. Lett.*, **2009**, **129**:462-470
- [4] Miyuki I, Yoshihumi K, Yohei Y. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**: 1943-1946
- [5] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobio. C: Photochem Rev.*, **2000**, **1**(1):1-2
- [6] Jin Z L, Zhang X J, Lu G X, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **259**(1/2):275-281
- [7] Yan J H, Yang H H, Tang Y G. *Renewable Energy*, **2009**, **34**:2399-2403
- [8] YAN Jian-Hui (阎建辉), LIU Qiang (刘 强), GUAN Lu-Xiong (关鲁雄), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2008**, **66**(8):879-884
- [9] Yan J H, Yang H H, Tang Y G, et al. *Sol. Energy*, **2009**, **83**: 1534-1539
- [10] LIU Qiang (刘 强), GUAN Lu-Xiong (关鲁雄), YAN Jian-Hui (阎建辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(2):347-352
- [11] Abe R, Sayama K, Arakawa H. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **362** (5/6):441-447
- [12] Justicia I, Ordejon P, Canto G, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **14** (19):1399-1404
- [13] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:5457-5465
- [14] Omata T, Otsuka-Yao-Matsuo S J. *Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2003**, **156**(1/2/3):243-247
- [15] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(23):5483-5490
- [16] Miyauchi M, Takashio M, Tobimatsu H. *Langmuir*, **2004**, **20** (1):232-238
- [17] Heller A. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**(23):5987-5991
- [18] YAN Jian-Hui (阎建辉), ZHU Yi-Rong (朱裔荣), TANG You-Gen (唐有根), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):791-796