

Cr 掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的制备及其可见光分解水制氢活性

唐新德^{*,1} 叶红齐² 胡汉祥¹

(¹ 湖南工学院材料与化学工程系, 衡阳 421002)

(² 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用固相法制备了 Cr 掺杂的光催化剂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$, 通过 XRD、BET、UV-Vis DRS 等测试手段对催化剂的晶体结构、比表面积以及漫反射光谱进行了表征; 基于密度泛函理论, 采用 Castep 软件, 计算了 Cr 掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 前后的能带结构和态密度; 以甲醇为电子给体, 在可见光照射下研究了 Cr 掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 光催化分解水的析氢活性。结果表明, Cr 对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的适量掺杂不会改变原晶体的结构, Cr 的掺杂拓展了 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的可见光响应范围, 可有助于改善其可见光分解水的析氢活性; Cr 的掺杂量存在一个最佳值为: $n_{\text{Cr}}/(n_{\text{In}}+n_{\text{Cr}})=2\%$, 此时 Cr 掺杂的光催化剂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的催化活性最高。

关键词: $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$; Cr 掺杂; 可见光; 光解水; 氢气

中图分类号: O643.32; O614.61⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1165-06

Preparation of Cr-doped $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ and Its Photocatalytic Activity of Water-Splitting for Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation

TANG Xin-De^{*,1} YE Hong-Qi² HU Han-Xiang¹

(¹Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cr-doped $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ samples were synthesized by a solid-state reaction method. XRD, BET and UV-Vis DRS were used to characterize and analyzed the crystal structure, specific surface area and diffuse reflectance spectra, respectively. Band structure and state density of $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ and Cr-doped $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ were calculated by Castep based on density functional theory (DFT). The photocatalytic activities of Cr-doped $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ for water splitting were investigated with CH_3OH as electron donor under visible light irradiation. The results indicate that doping with Cr don't change its structure, and expand its visible-light-driven region. The photocatalytic activity of $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ for water splitting under visible light irradiation is improved in appropriate doping concentration. When the optimum doping concentration of Cr is found to be 2% [$n_{\text{Cr}}/(n_{\text{In}}+n_{\text{Cr}})$], the photocatalytic activities of Cr-doped $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ for water splitting is the highest.

Key words: $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$; Cr-doped; visible light; photocatalytic splitting of water; hydrogen

20 世纪 70 年代初, 日本东京大学 Fujishima 和 Honda^[1]利用 TiO_2 半导体作电极, 制成太阳能光电化学电池, 揭示了利用太阳能直接分解水制氢的可能性。此后很多化学家、物理学家、化学工程学家都围绕太阳能的转化和储存, 进行了广泛的研究。近

年来, 利用太阳能将水分解制氢的光催化剂, 主要集中在 d 区具有 d^0 构型的复合氧化物 (如钛酸盐 (Ti^{4+})、铌酸盐 (Nb^{5+}) 及钽酸盐 (Ta^{5+}) 等)^[2-8] 和 p 区具有 d^{10} 构型的复合氧化物 (如铟酸盐 (In^{3+})、锡酸盐 (Sn^{4+})、锑酸盐 (Sb^{5+})、锗酸盐 (Ge^{4+})、镓酸盐 (Ga^{3+}) 等)^[9-13], 而这

收稿日期: 2011-12-18。收修改稿日期: 2012-03-08。

湖南省自然科学基金(No.11JJ3020); 湖南省自然科学基金省市联合基金(No.10JJ9015)资助项目; 湖南省重点学科建设项目资助。

*通讯联系人。E-mail: txd759@sina.com, Tel: 0734-3452163

些光催化剂大多还仅在紫外光区稳定有效,而在太阳光谱中紫外光能量(400 nm 以下)不足 5%,而波长为 400~750 nm 的可见光能量却占太阳能的 43%左右。因此,研制和开发出高活性的可见光催化剂是半导体光催化分解水制氢技术发展的关键。烧绿石结构($A_2BB'O_7$)的 Sm_2InNbO_7 ^[14]的能带宽度大约为 2.75 eV,可见光吸收较弱,光催化分解水的析氢速率低。对于可见光分解水的半导体催化剂,由于氢和氧在不同金属或金属氧化物上析出时具有一定的过电位,因此最合适的能带宽度应为 2.0 eV 左右^[15]。对于能带较宽的半导体催化剂,可以选择适当的元素掺杂在半导体中,在半导体能带结构的价带与导带之间形成一个杂质能级,杂质能级为光生电子提供了一个跳板,可以利用能量较低的可见光激发电子,由价带分两步传输到导带,从而激发半导体的光吸收边红移,拓展半导体的光响应范围;Cr³⁺掺杂^[16-18]能够改变半导体催化剂的吸光性能和能带宽度,具有拓展催化剂的可见光响应的潜力。烧绿石型结构是一种开放式结构,只要满足离子半径和电中性的条件,可在 A 位、B 位和 O 位可以进行广泛的化学替代。本文将采用 Cr³⁺掺杂 Sm_2InNbO_7 中的 B 位 In³⁺,希望能够使其光吸收边红移、拓展其可见光响应范围,从而提高其可见光催化分解水的性能。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用传统高温固相法,制备方法同文献^[19]。以高纯的 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Cr_2O_3 作为起始原料,Cr 掺杂比例为 $n_{Cr}/(n_{In}+n_{Cr})=0$ 、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1。合成前 Cr_2O_3 及 In_2O_3 在 973 K、 Nb_2O_5 在 873 K、 Sm_2O_3 在 1 273 K 预热干燥,4 种原料按化学计量比在丙酮中混合磨制均匀,120℃蒸干丙酮,在 20 MPa 下把干燥后的粉体压制成圆饼,并置于氧化铝瓷舟中在管式电阻炉中 1573 K 煅烧 12 h,取出后继续研磨、煅烧,一个样品如此重复 3 次,最后一次煅烧 48 h。煅烧完成后将圆饼破碎、磨细得到样品粉末。对所制备的催化剂采用原位光还原方法负载 0.1wt% 的 Pt,用于光催化分解水的实验。

1.2 催化剂的表征

用日本理学株式会社的 D/Max 2250 X-射线衍射仪对样品进行 X-射线衍射分析来确定样品的晶体结构和物相组成,工作条件为:Cu K α , $\lambda=0.154\ 06$ nm,弯晶石墨单色器,靶压 40 kV,靶流 300 mA;步

进扫描,步距 0.02°,扫描范围 2θ 为 5°~100°。平均晶粒大小用 Scherrer 公式计算得到。比表面积在麦克公司 (Micromeritics) 生产的全自动氮吸附仪 ASAP2020 上测定。氮吸附在液氮温度下进行(77 K)分析,样品在 110℃进行真空脱气 6 h,用氮气吸附-脱附等温线分析粉体比表面积的大小。紫外可见漫反射吸收光谱在 TU-1901 型紫外可见漫反射光谱仪上采集,采集步长为 0.5 nm,采集速度为 200 nm·min⁻¹,波长范围 200~700 nm。化合物的化学组成分析在美国 Baird 公司的电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES(PS-6 型)上进行。

1.3 电子结构计算

催化剂 $Sm_2In_{1-x}Cr_xNbO_7$ 的电子结构理论计算是通过基于密度泛函理论(DFT)的 CASTEP 代码完成的。计算中价电子的波函数用平面波基组展开,截断能取为 300 eV,进行 k -point 取样的 Monkhorst-Pack 格点被选取为 5×5×5。采用 DFT 的广义梯度近似(GGA),用 PBE 函数进行交换相关势修正。采用超软 norm-conserving 赝势描述离子实与价电子之间的相互作用,各元素外层价电子排布分别为:O2s²2p⁴、In4d¹⁰5s²5p¹、Nb4s²4p⁶4d⁴5s¹、Sm4f⁶5s²5p⁶6s²、Cr3d⁵4s¹,晶胞包含($Sm_2In_{1-x}Cr_xNbO_7$)₂。计算过程是先构造晶体的结构模型,然后进行几何优化,最后计算能带结构和态密度等性质。计算所用的一个超晶胞中包括 32 个 MO₆(M=In,Nb),相应的掺杂浓度为 0.0313。

1.4 光催化析氢活性测试

光催化反应在容量为 650 mL、内部装有 250 W 高压氙灯的密闭的石英玻璃反应容器中进行。在反应器上方有风扇,通过真空泵吸走氙灯室热空气与风扇带来的冷空气形成循环可以带走氙灯产生的部分热量;反应室和氙灯之间有一个石英玻璃夹套,夹套内装有用冷却水冷却的可循环浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 NaNO₂ 溶液,它既可过滤掉由氙灯发出的波长小于 400 nm 的紫外光^[20-21],又可带走红外光产生的热量;整个石英玻璃反应器用循环冷却水冷却;这种三层循环冷却可保证光催化反应在室温下进行。反应器有一个氮气吹扫入口,氮气可以带走水中的溶解氧。析氢反应在 570 mL 甲醇溶液中进行(1 g 催化剂,70 mL 甲醇,500 mL 去离子水),催化剂在磁力搅拌下悬浮在反应溶液中。光照前,向系统中通入 N₂(500 mL·min⁻¹) 30 min 以排除水中的溶解氧。产生的气体成分用 GC-8A 型气相色谱分析

(热导池检测器,5A 分子筛填充柱,柱箱温度 70 °C),产生气体的体积通过排水集气法收集和测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 的表征

2.1.1 化学组成及相结构分析

通过高精度 ICP-AES 元素分析仪器分析,合成的 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 系列多晶样品中元素的物质的量之比与化学计量比基本一致,如 $\text{Sm}_2\text{In}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{NbO}_7$ 样品中 $n_{\text{Sm}}:n_{\text{In}}:n_{\text{Cr}}:n_{\text{Nb}}:n_{\text{O}}=1.995\ 3:0.981\ 5:0.019\ 8:6.982\ 6$ 。所合成的 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 系列多晶样品的粉末 X 射线衍射(XRD)谱图如图 1 所示,所有衍射峰均可按 $x=0$ (227) 的烧绿石

结构进行指标化,其结构属于立方晶系,空间群为 $Fd3m$ 。通过对照,得出所制样品的 XRD 谱图跟 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的 XRD 谱图相吻合,且随着 Cr 掺杂量增大, $2\theta=29.24^\circ$ 的主峰稍向高角度偏移(如图 1b 中所示)。 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 晶格常数的变化如表 1 所示,随着 Cr 掺杂量增大,晶格常数 a 有逐渐变小的趋势,这是因为 Cr^{3+} 的离子半径小于 In^{3+} 的离子半径,说明 Cr 对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的 B 位掺杂未改变原晶体的结构,只部分取代了 B 位 In。XRD 图中值得注意的一个特点是:随 Cr 掺杂浓度的增加,晶面 (222) $2\theta=29.24^\circ$ 的强度是逐渐地减少的,说明 Cr 掺杂会抑制催化剂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 晶体的生长。

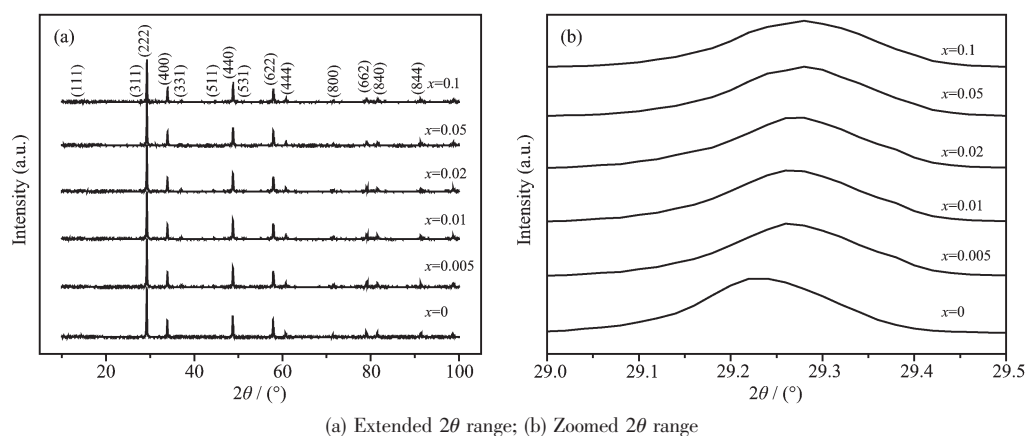


图 1 系列化合物 $\text{Sm}_2\text{Cr}_x\text{In}_{1-x}\text{NbO}_7$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Cr}_x\text{In}_{1-x}\text{NbO}_7$

表 1 $\text{Sm}_2\text{Cr}_x\text{In}_{1-x}\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of $\text{Sm}_2\text{Cr}_x\text{In}_{1-x}\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$)

x	0	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
a	10.551 6	10.551 4	10.551 2	10.550 9	10.550 1	10.548 7

2.1.2 比表面积分析及晶粒粒径

根据 Scherrer 公式(1),从 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 催化剂的 X 射线粉末衍射图谱可得出其晶粒的粒径。

$$D=(K\lambda)/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

其中, K 为常数 0.89, λ 是 X 射线的波长 0.154 06 nm, β 在这里是(222)晶面的半宽高, θ 是(222)晶面衍射角。 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0.005\sim0.10$) 催化剂的比表面积通过其 N_2 吸附-脱附曲线的测定来得到。由比表面积和晶粒粒径数据(表 2)可以看出, $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 的比表面积总体上相差不大;而随 Cr 掺杂浓度的增加,催化剂的晶粒粒径是逐渐地减少的,也说明了 Cr 掺杂会抑制催化剂

$\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 晶体的生长,与 XRD 分析一致。

表 2 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$) 的比表面积和晶粒粒径

Table 2 Crystallite size and specific surface of $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$)

Catalyst	Crystallite size / nm	BET area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$	75	0.65
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{NbO}_7$	73	0.69
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{NbO}_7$	71	0.72
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{NbO}_7$	69	0.75
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{NbO}_7$	66	0.80
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{NbO}_7$	56	0.86

2.1.3 紫外可见漫反射光谱分析

图 2 给出了 Cr 掺杂对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 紫外可见吸

收光谱的影响。从图中可以看到,Cr 的掺入使得 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的光吸收在 300 至 700 nm 都是增加的,且随掺杂浓度的增加, $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 在可见光区的光吸收呈明显增加趋势;Cr 的掺入在 470 nm (图中箭头所示)附近形成了新的光吸收峰,表明在半导体禁带内形成了一个非连续的杂质能级,这是掺杂半导体一个显著的特征^[22]。

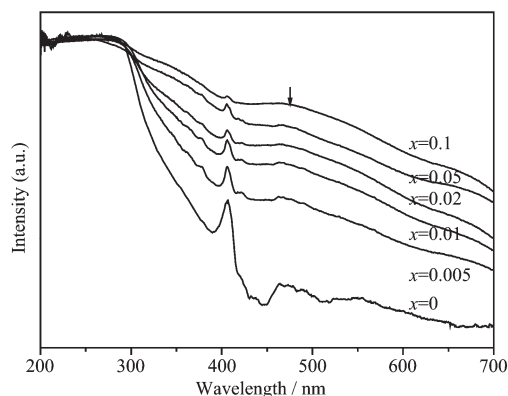


图 2 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ 的紫外可见漫反射吸收光谱

Fig.2 UV-Vis diffuse absorption spectra of $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$

2.2 电子结构计算

图 3 和图 4 分别为 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 及 Cr 掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的能带结构和态密度图。价带顶部(费米能级)在纵坐标上设定为 0。从图 3 的态密度图中可以看出,占据的带按能量增加的顺序依次是 $\text{Sm}5s$, $\text{O}2s+\text{Sm}5p$, $\text{O}2p+\text{In}5s+\text{Nb}4d$ 和 $\text{Sm}4f$ 轨道,最后的 $\text{Sm}4f$ 轨道为价带。未占据带的底部按能量增加的顺序依次是 $\text{Sm}4f$ 空轨道、 $\text{In}5s+\text{In}5p$ 和 $\text{Nb}4d$ 轨道。从图 3 的能带结构图可以看出,导带势能面的能量最低点垂直位于价带势能面的能量最高点,表明 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 是直接带隙半导体,能带宽度是 1.9 eV。这个值小于实验值 2.75 eV,这是 DFT 计算中的正常现象,因为 GGA 方法计算得到的能带宽度总小于实际值^[23],并不影响对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 体相和掺杂态的电子结构的理论分析。从图 4 的态密度图中可以看出,占据的带按能量增加的顺序依次是 $\text{Sm}5s$, $\text{O}2s+\text{Sm}5p$, $\text{O}2p+\text{In}5s+\text{Nb}5d$ 和 $\text{Sm}4f$ 轨道,最后的 $\text{Sm}4f$ 轨道为价带;未占据带的底部按能量增加的顺序依次是 $\text{Cr}3d$ 、 $\text{Sm}4f$ 空轨道、 $\text{In}5s+\text{In}5p$ 和 $\text{Nb}5d$ 轨道。从图 4 的能带结构图可以看出,导带势能面的能量最低点垂直位于价带势能面的能量最高点,表明 Cr 掺杂的 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 也是直接带隙半导体。与未掺杂的 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 比较,Cr 掺杂的 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的价

带和导带的位置几乎没有变化,但在价带(充满的 $\text{Sm}4f$ 轨道)上方出现新的定域能级。从态密度图可以看出,在不考虑电子密度在价带顶部的少量积聚情况下,这个定域能级主要是 Cr 的 3d 电子轨道形成的。由于掺杂量较小,Cr 掺杂形成的新的能级没有出现 3d 电子轨道能级裂分现象^[24]。

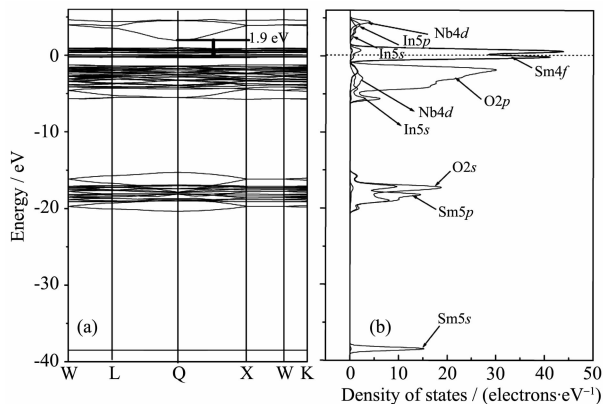


图 3 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的(a)能带结构和(b)态密度

Fig.3 (a) Band dispersion and (b) density of states for $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$

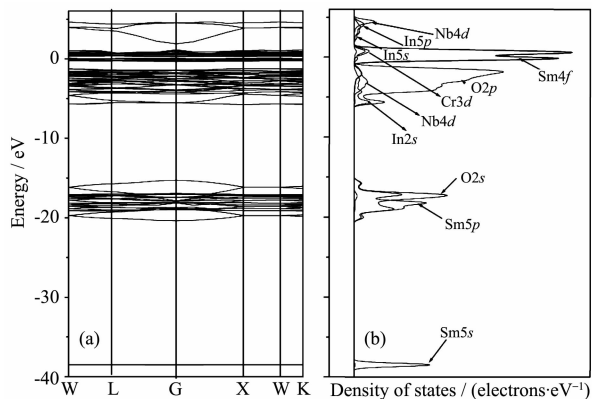


图 4 Cr 掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的(a)能带结构和(b)态密度

Fig.4 (a) Band dispersion and (b) density of states for Cr-doped $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$

2.3 催化剂 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim 0.10$) 可见光分解水制氢性能

图 5 为可见光下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 光催化析氢活性的影响(析氢速率为反应进行 8 h 的平均速率)。从图中可以看出,可见光作用下,适量的 Cr 的掺杂改善和提高了 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的光催化活性,但 Cr 的掺杂量存在一个最佳值: $n_{\text{Cr}}/(n_{\text{In}}+n_{\text{Cr}})=2\%$,此时以 CH_3OH 为电子给体, $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 分解水的析氢活性达到最佳效果,析氢速率达到 $15.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,为 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 掺杂改性前析氢速率的 3.9 倍。这些结果说明 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 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 的摩尔比浓度超过 0.05 后,光催化分解水的活性急速降低,甚至低于未掺杂的光催化活性,这是因为:一方面,影响光催化剂的催化活性的因素主要有比表面积、结晶度、晶体结构和电子结构等,根据电子结构计算(图 3 和图 4)和漫散射吸收光谱(图 2)可知,Cr3d 能级位于 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 原来的价带和导带之间,吸收波长发生红移,从而拓展了催化剂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的可见光响应,使得更易激发掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 产生光生电荷参与光催化反应,并且激发掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 所需光子的能量减小,其光催化活性会得到提高;掺杂前后晶体结构没有变化(图 1),比表面积变化不大,而结晶度随 Cr 的掺杂浓度的增加而减小(表 2),掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 光催化活性会降低;另一方面,过渡金属离子掺杂作为复合半导体的特殊形式既能阻止电子-空穴再结合,又能促进电子-空穴再结合,金属离子掺杂有一个最佳浓度范围可以从俘获 e^-/h^+ 越过势垒而复合来解释掺杂物浓度的影响,其复合速率 K 决定于分离 e^-/h^+ 的距离 R ^[25],即

$$K \propto \exp(-2R/a_0) \quad (2)$$

上式中: a_0 :俘获载流子的类氢波动方程半径; R :分离 e^-/h^+ 对的距离。当掺杂浓度小于最佳浓度时,掺杂的金属离子可以提供光生电子的浅势捕获阱,促进载流子转移和电荷有效分离,提高量子转换效率;而当大于最佳浓度时,由于随掺杂物数量的增加,陷阱之间的平均距离 R 降低,从而复合速率 K 随掺杂物浓度指数增长,此时,掺杂物可能成为光

生电子-空穴的复合中心,加速了载流子的复合,从而降低了可见光光催化性能。所以当掺杂浓度小于最佳浓度时,Cr 掺杂的 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的光催化活性的提高主要由于其可见光响应范围得到了拓展、激发掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 所需光子的能量减小及光生 e^-/h^+ 对的转移和有效分离得到加强所致;当掺杂浓度大于最佳浓度时,Cr 掺杂的 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的光催化活性的降低主要则由掺杂物成为光生电子-空穴的复合中心、结晶度降低造成的。

3 结 论

金属 Cr 掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的制备和可见光分解水的研究表明:

(1) 采用固相法合成了单相的 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_7$ ($x=0\sim0.10$); 适量 Cr 对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的 B 位掺杂未改变原晶体的结构,Cr 掺杂会抑制催化剂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 晶体的生长。

(2) Cr 的掺杂使得 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 在可见光区的光吸收呈明显增加趋势; 适量 Cr 的掺杂能够改善 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的可见光解水的析氢活性。Cr 的掺杂量存在一个最佳值: $n_{\text{Cr}}/(n_{\text{In}}+n_{\text{Cr}})=2\%$,此时,可见光催化分解甲醇水析氢速率为 $15.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,为 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 掺杂改性前析氢速率的 3.9 倍。

(3) Cr 的掺杂使得 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的价带上方出现新的定域能级,使得激发掺杂 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 所需光子的能量减小,而且适量 Cr 对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 的 B 位掺杂促进光生电子-空穴对的转移和有效分离,提高量子转换效率,从而其光催化活性得到了提高。

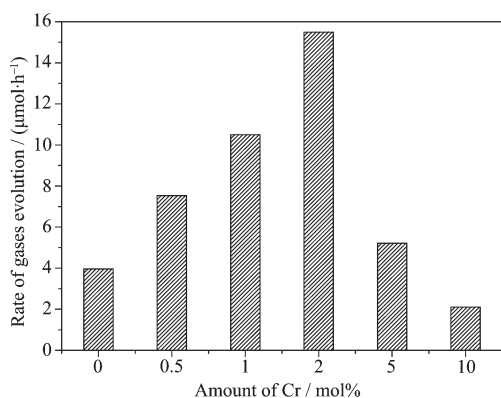


图5 可见光下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ 光催化析氢活性的影响

Fig.5 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ for hydrogen evolution under visible light radiation

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(53/54/55/56/57/58): 37-38
- [2] Domen K, Kudo A, Onishi T. *J. Catal.*, **1986**,**102**(1):92-98
- [3] Ogura S, Sato K, Inoue Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**,**2**(10):2449-2454
- [4] Kudo A, Sayama K, Tanaka A. *J. Catal.*, **1989**,**120**(2):337-352
- [5] Sayama K, Arakawa H, Domen K. *Catal. Today*, **1996**,**28**(1/2):175-182
- [6] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(3):571-575
- [7] FANG Shu-Mei(方舒玫), OU Yan(欧延), LIN Jing-Dong(林敬东), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*,

- 2007,23**(4):601-604
- [8] YANG Ya-Hui(杨亚辉), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Chinese J. Nonferr. Metal. Soc. (Zhongguo Yousejinshe Xuebao)*, **2007,17**(4):642-648
- [9] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001,105**(26):6061-6063
- [10] Sato J, Saito S, Nishiyama H, et al. *Chem. Lett.*, **2001**(9): 868-869
- [11] Sato J, Saito S, Nishiyama H, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002,148**(1/2/3):85-89
- [12] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002,106**(35):9048-9053
- [13] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003,107**(31):7965-7969
- [14] Tang X D, Ye H Q, Liu H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2009,484**:48-53
- [15] Kudo A, Kato H, Tsuji I. *Chem. Lett.*, **2004,33**(12):1534-1539
- [16] QU Xiao-Guang(曲晓光), SONG Yun-Ting(宋云婷), LIU Qing(刘青), et al. *Chinese J. Mater. Research (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2010,24**(2):144-148
- [17] Kato H, Kudo A. *J. Phys. Chem. B*, **2002,106**(19):5029-5034
- [18] Ishii T, Kato H, Kudo A. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004,163**(1/2):181-186
- [19] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H. *Solid State Commun.*, **2000,116**(5):259-263
- [20] Maeda K, Teramura K, Lu D, et al. *Nature*, **2006,440**(7082): 295-295
- [21] Maeda K, Takata T, Hara M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005,127**(23):8286-8287
- [22] Kanta R, Ishii T, Kato H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004,108**: 8992-8999
- [23] Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002,124**(45):13547-13553
- [24] YANG Ya-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
- [25] Gratzel M. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. Boca Raton: CRC Press, **1989**:115-116