

CdS 插层的 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 复合物的制备及其光催化制氢活性

崔文权 刘艳飞 刘 利 齐跃丽 樊丽华 胡金山 梁英华*

(河北联合大学化学工程学院, 唐山 063009)

摘要: 以 Nb_2O_5 , K_2CO_3 和 CuO 为原料经高温固相反应合成 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 催化剂, 并通过层间离子交换反应, 胺插入反应以及硫化反应制备 CdS 插层 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 复合催化剂($K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}/CdS$)。利用 X 射线衍射(XRD), X 射线光电子能谱(XPS), 场发射扫描电镜(SEM), X 射线能谱仪(EDX), 紫外-可见漫反射(UV-Vis), 分子荧光光谱(PL)等技术对催化剂进行表征。考察了催化剂的可见光催化制氢活性。结果表明, Cu 离子掺杂进入 $K_4Nb_6O_{17}$ 晶格中, CdS 位于 $K_4Nb_6O_{17}$ 层间。CdS 插层 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 催化剂的最大吸收光波长约为 550 nm。催化剂制氢活性有明显提高, 紫外光和可见光下 3 h 产氢量分别达到 $279.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $7.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。最后讨论了复合催化剂光生电荷转移机理。

关键词: $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$; CdS; 插层; 光催化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1453-08

CdS-intercalated $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ Composite: Synthesis and Photocatalytic Activity for Hydrogen Production

CUI Wen-Quan LIU Yan-Fei LIU Li QI Yue-Li FAN Li-Hua HU Jin-Shan LIANG Ying-Hua*

(College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063009, China)

Abstract: Cu doped $K_4Nb_6O_{17}$ was obtained by a solid reaction with a mixture of Nb_2O_5 , K_2CO_3 and CuO . The CdS intercalated Cu doped $K_4Nb_6O_{17}$ composites (designed as $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}/CdS$) were synthesized via direct cation exchange, alkylamines intercalation and sulfurization process. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance (UV-Vis), photoluminescence measurement (PL). The photocatalytic properties of these catalysts for hydrogen production were also investigated. The results reveal that Cu ions enter the crystal lattice of $K_4Nb_6O_{17}$, and the CdS is located in the interlayer of $K_4Nb_6O_{17}$. The maximum absorption wavelength of CdS intercalated Cu doped $K_4Nb_6O_{17}$ composites is about 550 nm. The compound photocatalysts exhibit high activities for photocatalytic hydrogen production under both UV light and visible light irradiation, and the amounts of hydrogen produced are $279.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ and $7.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ after 3 hours of irradiation, respectively. The mechanism for separation of the photo-generated electrons and holes at the compound photocatalysts are discussed.

Key words: $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$; CdS; intercalation; photocatalysis

0 引 言

半导体光催化分解水制氢是将半导体微粒漂浮

在水中, 在光照条件下将水分解成氢与氧。这个过程将太阳能转化为化学能, 具有环保, 经济等优点, 受到越来越多的关注^[1-4], 制备高活性的光催化剂是提

收稿日期: 2012-01-20。收修改稿日期: 2012-04-01。

国家自然科学基金(No.50972037, 51172063)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liangyh64@yahoo.com.cn

高光催化制氢效率的关键问题。层状半导体光催化剂本身具有氢生成活性中心,无需负载 Pt 等贵金属就能使水分解成 H_2 和 O_2 , 是研究比较多的一类光催化剂,常见的有 $K_4Nb_6O_{17}$ ^[5], $K_2Ti_4O_9$ ^[6], $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ^[7] 等。 $K_4Nb_6O_{17}$ 是 NbO_6 八面体单元经桥氧连接构成的二维层状化合物。然而, $K_4Nb_6O_{17}$ 禁带宽度约为 3.2 eV^[8], 同大多数层状化合物一样,无法吸收利用可见光。

离子掺杂和窄禁带分子插层是两种改变光催化剂禁带宽度,提高其可见光利用率的重要方法^[9-12]。有学者将 Cu 离子掺入 $K_4Nb_6O_{17}$ 晶格中,相当于在 $K_4Nb_6O_{17}$ 的导带与价带之间插入新的导带能级,形成新的活性中心,改变 $K_4Nb_6O_{17}$ 能带结构,减小其禁带宽度,拓展了 $K_4Nb_6O_{17}$ 对可将光的响应^[13]。同时有研究表明, Cu 的掺杂量也对光催化活性有重要影响^[14-15]。将 CdS 插层 $K_4Nb_6O_{17}$, 利用窄禁带 CdS 的敏化作用提高铌酸钾的可见光响应范围,并抑制光生电子空穴复合,促进光催化制氢活性^[16-17]。Shangguan 等^[18]曾尝试将离子掺杂和插层复合两种方法有机结合起来,制备了 CdS/ $K_2Ti_{3.9}Nb_{0.1}O_9$ 复合催化剂,研究发现离子掺杂和插层复合可发挥协同作用,共同促进光生载流子分离,进一步提高催化剂光催化活性。

我们曾报道了 CdS 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 的催化剂的制备及光催化活性^[17]。但是据我们所知,有关离子掺杂和插层复合共同作用改性 $K_4Nb_6O_{17}$ 还未见报道。因此,为了进一步提高插层复合催化剂的光催化性能,作为我们系列研究的一部分,本工作将离子掺杂和插层复合结合起来,制备了 CdS 插层的 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 复合催化剂,并对其结构及光催化制氢活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Nb_2O_5 , 4N 级, 国药集团化学试剂有限公司; K_2CO_3 , 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂; CuO , 分析纯, 北京化工厂; 正丁胺, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 乙酸镉, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; TiO_2 , Degussa P-25。

1.2 Cu 掺杂 $K_4Nb_6O_{17}$ 催化剂制备

采用高温固相法制备 Cu 掺杂 $K_4Nb_6O_{17}$ 催化剂^[9], 具体如下: 按物质的量之比 3:2 称取 Nb_2O_5 , K_2CO_3 (K_2CO_3 另过量 10% 以补偿碱金属的高温挥发损失), 另外按物质的量比 $n_{Cu}:n_{Nb}$ 为 0、0.01、0.025、

0.05、0.075、0.1 分别称取 CuO 与 Nb_2O_5 、 K_2CO_3 并研磨混匀, 1 000 °C 下高温固相反应 2 h, 冷却至室温后取出, 研磨至粉状, 产物记为 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ ($x=0, 0.06, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6$)。

1.3 CdS 插层 Cu 掺杂 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合催化剂的制备

将制得的 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 于 1 mol·L⁻¹ 盐酸中进行 H 离子交换反应, 室温下水浴加热 72 h。产物离心分离后 60 °C 干燥 10 h, 记为 $H_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 。将 $H_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 在 50% 体积百分比的正丁胺水溶液中反应, 使正丁胺层间柱撑 $H_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$, 产物经分离干燥。记为 $(C_4H_9NH_3)_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 。 $(C_4H_9NH_3)_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}$ 在 0.4 mol·L⁻¹ $Cd(CH_3COO)_2$ 溶液中 70 °C 水浴加热 5 h, 进行离子交换反应, 产物离心分离后使用去离子水仔细洗涤, 直至洗涤液 pH 值为 7, 以去除产物表面的 Pb^{2+} 。产物干燥后通入 H_2S 气体硫化, 得到最终产物 CdS 插层 Cu 掺杂 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合催化剂, 产物记为 $K_4Nb_{6-x}Cu_xO_{17}/CdS$ 。

为了做对比, 实验制备了 CdS 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 催化剂, 方法同上, 记为 $K_4Nb_6O_{17}/CdS$ 。

1.4 结构及性能表征

催化剂的物相采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析, 辐射源 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 18\ nm$), 工作电压 40 kV、电流 100 mA, 石墨单色器, 扫描范围 4°~90°; 采用 XSAM800 型 X 射线电子能谱仪 (XPS) 分析催化剂的表面元素及价态; 使用 s-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察样品的整体形貌; 利用 Noran7 型 X 射线能谱仪 (EDS) 分析样品的元素组成; 采用 ZEX Primus II 型全自动扫描型 X 射线能谱仪 (XRF) 测定材料主要元素含量, 元素检测范围 0.000 1%~100%; 采用 UV1901 型紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis) 表征催化剂光吸收特性, $BaSO_4$ 作参比物, 扫描波长范围 250~700 nm; 使用 F7000 型分子荧光光谱仪 (PL) 对催化剂进行荧光光谱分析, 激发波长为 250 nm。

1.5 光催化制氢活性

光催化反应在内置光源的光化学反应器中进行, 反应室与光源之间为石英夹套, 通入循环冷却水吸收光源产生的热量以保持反应温度 25 °C。称取 0.5 g 催化剂, 与 250 mL 0.1 mol·L⁻¹ Na_2S , 0.5 mol·L⁻¹ Na_2SO_3 , 1 mol·L⁻¹ KOH 水溶液在反应室内充分混合, 在 300 W 汞灯 (紫外光) 和 500 W 氙灯 (可见光, 夹套内通入 1 mol·L⁻¹ $NaNO_2$ 溶液作为冷却介质并过滤掉氙灯产生的少量紫外光) 照射下反应。产生

的氢气引入到气相色谱(FULI 9790)进行在线分析,载气为氩气,柱温 80 ℃,5A 分子筛色谱柱,热导检测器温度 80 ℃,热导检测器桥电流为 75 mA。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

制备不同 Cu^{2+} 掺杂的 $\text{K}_4\text{Nb}_{6-x}\text{Cu}_x\text{O}_{17}$ 催化剂, $x=0.06, 0.15, 0.3, 0.45$ 和 0.6 。利用 XRD 表征产物的结构,分析结果如图 1 所示。制备的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 衍射图与 PDF(PDF No. 31-1064)标准卡片对比一致,属于正交晶型。掺杂后样品的 XRD 图与 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 本体较为相似, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 主体的晶型结构并未改变,且图中没有出现 CuO (Cu 离子以 CuO 的形式与 Nb_2O_5 , 无水 K_2CO_3 混合高温固相反应制备掺杂催化剂) 的衍射峰,说明 Cu 离子替代 Nb^{5+} 进入了 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 晶格结点中^[13]。然而与 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 本体相比,掺杂后样品的 (140) 和 (032) 晶面衍射峰基本消失,原因是 Cu 离子的价态小于 Nb^{5+} , 替代 Nb^{5+} 进入 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 晶格后,为

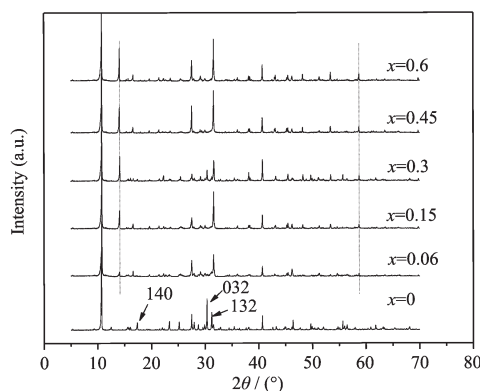


图 1 不同 Cu 掺杂量催化剂 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for photocatalysts with different doping contents of Cu ion

保持了电中性,会产生氧空位,形成缺陷固溶体,这会导致 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 晶格发生一定程度的扭曲与畸变^[20]。从图中可以发现,掺杂后样品在 14.1° 和 58.7° 出现了归属于 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF No.53-0708) 的衍射峰,且衍射峰强度均随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加而变大, (132) 晶面衍射峰的强度也有增大,说明 Cu 的掺杂促进了 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF No.31-1064) 晶型向 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF No.53-0708) 晶型转变^[21]。

利用 XPS 测定了光催化剂表面元素的化学状态,图 2(A,B,C) 分别显示了元素 $\text{Nb}3d$, $\text{O}1s$ 以及 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱图。如图(A)所示, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 本体的 $\text{Nb}3d_{5/2}$ 和 $\text{Nb}3d_{3/2}$ 轨道电子结合能分别为 206.3 eV, 208.9 eV, 而掺杂后 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 的 $\text{Nb}3d_{5/2}$ 和 $\text{Nb}3d_{3/2}$ 的结合能分别为 206.5, 209.2 eV, 结合能分别增加了 0.2 和 0.3 eV。图(B)显示了氧元素结合能变化情况,催化剂掺杂前后都存在吸附氧、羟基氧和晶格氧 3 种状态。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 本体的晶格氧 $\text{O}1s$ 结合能为 529.6 eV, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 晶格氧结合能 $\text{O}1s$ 为 529.8 eV, 增加了 0.2 eV。结合图(A)的分析不难发现, Cu 离子掺杂后催化剂的 $\text{Nb}3d$ 和晶格氧 $\text{O}1s$ 电子轨道结合能都有提高。原因是 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 催化剂中 Cu 离子与 $\text{O}1s$ 发生杂化,形成了 Nb-O-Cu-O 键^[22], 但 Cu 的电负性比 Nb 大, 使与 Cu 结合的 O 原子周围的电子密度减小,屏蔽效应减小,晶格氧 $\text{O}1s$ 的电子结合能增加;同时,与氧原子结合的 Nb 原子电子密度也因此降低,屏蔽效应降低, $\text{Nb}3d$ 电子结合能升高。由此也证实了 Cu 离子成功掺杂进入 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 晶格之中,这与 XRD 表征分析结果一致。图(C)显示了 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 中 Cu 离子的 XPS 图谱。在 954.6 eV, 934.8 eV 分别出现了 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 轨道峰,且样品在高结合能方向出现特征的卫星峰,

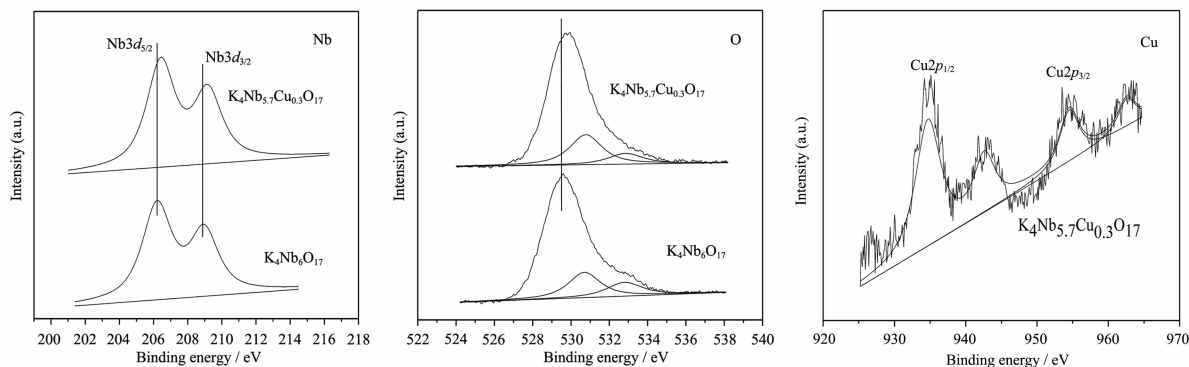


图 2 催化剂掺杂前后 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectrum of pre-doped and doped catalysts

说明 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 催化剂中的铜均以 Cu^{2+} 存在^[23-24]。

对不同 Cu 掺杂量催化剂 $\text{K}_4\text{Nb}_{6-x}\text{Cu}_x\text{O}_{17}$ 在可见光下进行光催化制氢活性测试,以确定最佳掺杂量。结果如图 3 所示,未掺杂催化剂在可见光下没有产氢活性,Cu 掺杂促进催化剂可见光催化活性,这是由于 Cu 离子掺杂使 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 导带与价带之间引入新的导带能级,减小 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 禁带宽度,拓展 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 对可见光的响应^[13]。产氢量随着掺杂量的增加先增大后减小,当 $x=0.3$ 时即催化剂 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 光催化活性最高,其 3 h 累计产氢量为 $3.23 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

以 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 为本体材料,制备了 CdS 插层

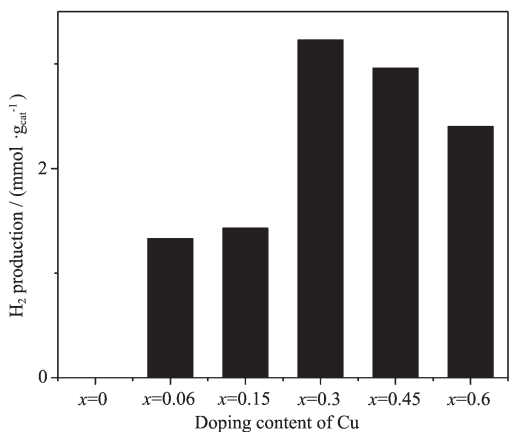


图 3 不同 Cu 掺杂量催化剂可见光下光催化产氢量

Fig.3 H₂ production of catalysts with different doping contents of Cu iron under visible light

的 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 催化剂($\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$)。图 4 是制备 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 复合催化剂过程中各阶段产物的 XRD 图。如图所示, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 特征峰(040)位于 10.78° 。氢离子交换后,合成 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$,其特征峰(040)右移至 10.96° ,这是由于 H^+ 半径小于 K^+ ,当 H^+ 取代 K^+ 进入 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 层间,层间距会相应地减小。这说明 H^+ 成功置换 K^+ 进入 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 层间。 $\text{H}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 在 9.24° 出现一个

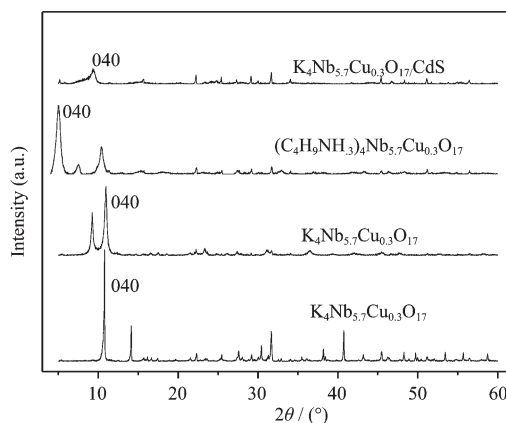
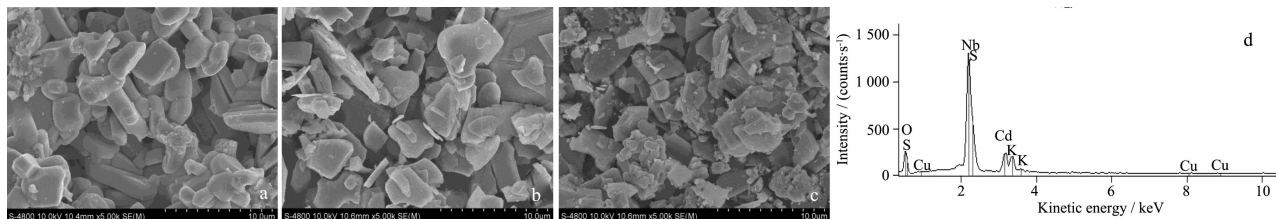


图 4 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 制备过程各阶段产物的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns for the products at each stage in synthesizing $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$

新的衍射峰,可能是由于酸交换反应过程中,层间进入 H_2O 分子的缘故。正丁胺柱撑后,如图,特征峰(040)左移至 5° 附近,层间距也相应增大,同理证明了正丁胺成功柱撑于 $\text{H}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 层间。由于 CdS 分子半径小于 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$,与 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 相比, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 衍射峰(040)右移至 9.44° ,层间距减小,但仍大于 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 和 $\text{H}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 的层间距。以上事实证实了 CdS 成功插入 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 层间。

图 5 是催化剂的 SEM 图。a 图表明,制备的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 微粒大小在几个微米的级别。从 b 图不难发现掺杂后催化剂的大小形貌并没有发生很大变化,这与 XRD 分析的结果一致。c 图插层复合催化剂 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 的 SEM 图。如图所示,与 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 相比, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 微粒有所变小,形成很多小的碎片,这可能和在插层过程中酸交换反应导致层间结构破坏,发生剥离现象有关^[25]。d 图是 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 的 X 射线能谱图,图中出现了 O,S,Cu,Nb,Cd,K 元素的峰,其中 Cu



a: $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$; b: $\text{K}_4\text{Nb}_{6-0.29}\text{Cu}_{0.29}\text{O}_{17}$; c: $\text{K}_4\text{Nb}_{6-0.29}\text{Cu}_{0.29}\text{O}_{17}/\text{CdS}$; d: corresponding EDS spectrum

图 5 催化剂 SEM 图

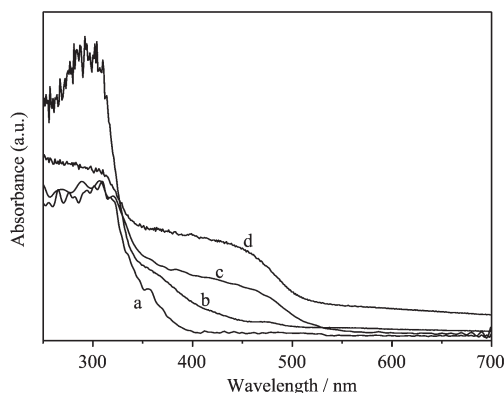
Fig.5 SEM images of photocatalysts

归属于掺入 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$ 晶格中的 Cu 元素, Cd, S 来自于复合催化剂层间的 CdS, EDS 表征结果证明了掺杂插层复合物中各元素的存在。为了进一步定量研究, 利用全自动 X 射线荧光技术(XRF)分析了 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$ 中主要元素的含量, 结果表明实际掺杂的 $n_{Cu}:n_{Nb}$ 比约为 0.03:1, 而理论值为 0.05:1, 这可能和少量 CuO 没有进入催化剂晶格而造成损失有关, 而插层的 $n_{Cu}:n_{Nb}$ 的物质的量的比约为 0.26:1。

对催化剂进行紫外-可见漫反射表征。如图 6, $K_4Nb_6O_{17}$ 对 320 nm 附近波长的紫外光有较强的吸收度, 而吸收带边在 400 nm, 通过普朗克公式计算, 其禁带宽度约为 3.1 eV。而掺杂后催化剂 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$ (曲线 b)的光吸收带边右移至 500 nm 左右, 说明掺杂 Cu^{2+} 拓展了 $K_4Nb_6O_{17}$ 对可见光的响应。杨亚辉等^[13]认为 Cu 的 3d 电子轨道与 O 的 2p 轨道构成新的能级, 相当于在 $K_4Nb_6O_{17}$ 的价带和导带之间增加了受主能级, 价带电子可以分级跃迁, 且每一级跃迁所跨越的能级均小于未掺杂的 $K_4Nb_6O_{17}$ 的能隙, 因此相当于减小 $K_4Nb_6O_{17}$ 的能隙, 使 $K_4Nb_6O_{17}$ 可利用可见光。 $K_4Nb_6O_{17}/CdS$ (曲线 c)的吸收边界在 500 至 550 nm 之间, 这是复合物中 CdS 吸收可见光造成的, 这也从侧面证实了 CdS 插层的成功。

$K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$ (曲线 d) 的光吸收带边与 $K_4Nb_6O_{17}/CdS$ 相比并没有发生明显变化, 说明 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$ 的禁带宽度主要是由 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$ 层间的 CdS 分子决定的。

分子荧光光谱是由电子-空穴对复合所引起的发射光谱, 能反映出样品对载流子迁移率和捕获率

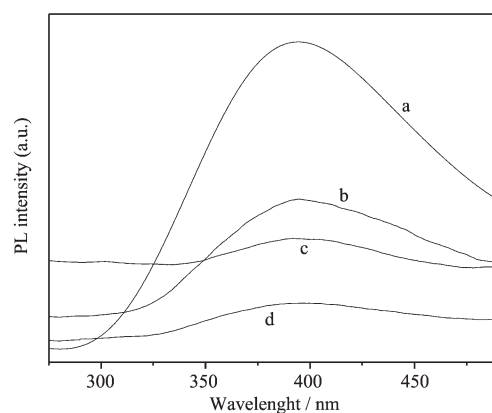


a: $K_4Nb_6O_{17}$; b: $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$; c: $K_4Nb_6O_{17}/CdS$; d: $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$

图 6 催化剂紫外-可见漫反射光谱图

Fig.6 UV-Vis diffuse absorption spectra of photocatalysts

的影响^[26]。图 7 是掺杂插层前后催化剂荧光光谱图, 如图所示, 在 250 nm 入射光激发下, 4 种催化剂的最大荧光发射均出现在 390 nm 附近。曲线 a 是 $K_4Nb_6O_{17}$ 本体的分子荧光光谱, 其荧光发射是 4 种催化剂里最强的。掺杂后催化剂 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$ (曲线 b) 的荧光发射强度与 $K_4Nb_6O_{17}$ 本体相比明显减弱, 一方面是由于 $K_4Nb_6O_{17}$ 掺杂 Cu^{2+} 后形成缺位固溶体, 生成氧空位, 这些氧空位可以捕获光激发电子, 从而有效抑制了光生电子空穴的复合^[27-28]; 另一方面掺杂的 Cu^{2+} 能够捕获光生电子而形成 Cu^+ 。 Cu^{2+} 的外层电子结构为 $3d^94s^0$, 捕获 1 个光生电子而生成外层电子层结构为 $3d^{10}4s^0$ 的 Cu^+ ^[21]。曲线 c 是 $K_4Nb_6O_{17}/CdS$ 的分子荧光光谱, 其荧光发射强度进一步减弱, 小于 $K_4Nb_6O_{17}$ 和 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$ 。这表明 CdS 进入 $K_4Nb_6O_{17}$ 层间后, 其能带与 $K_4Nb_6O_{17}$ 的能带发生耦合, 当 $K_4Nb_6O_{17}$ 主体在入射光激发下, 产生光生电子和空穴, 价带上的空穴会向 CdS 的价带上转移, 从而有效抑制了光生电子空穴的复合, 进而使 $K_4Nb_6O_{17}/CdS$ 的荧光发射强度变弱^[12,17]。 $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$ 的分子荧光发射是 4 种催化剂里最弱的, 说明掺杂和插层复合发挥了协同作用, 在晶格缺陷捕获光激发电子和空穴的同时, $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$ 价带上的光生空穴向 CdS 价带上转移, 共同促进了光生电子空穴的分离。



a: $K_4Nb_6O_{17}$; b: $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}$; c: $K_4Nb_6O_{17}/CdS$; d: $K_4Nb_{5.7}Cu_{0.3}O_{17}/CdS$

图 7 催化剂分子荧光光谱图($\lambda_{ex}=250$ nm)

Fig.7 Fluorescence spectra of photocatalysts($\lambda_{ex}=250$ nm)

2.2 光催化活性

在 250 在 250 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 水溶液中考察了不同催化剂的产氢活性光催化反应产氢率。如图 8(A), 紫外光下 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 产氢量为 $57.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。而 $K_4Nb_6O_{17}$ 催

剂产氢量为 $86.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 高于 TiO_2 , 这说明层状化合物的特殊层间二维结构有利于光催化活性的提高。 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 产氢量为 $96.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 高于 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 。Cu 的掺杂造成 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 大量氧空位, 这些氧空位可以捕获光激发电子, 从而抑制了光生电子空穴的复合^[26-27]; 同时掺杂的 Cu^{2+} 在 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 导带与价带中形成新的导带能级, 能够捕获光激发电子而形成 Cu^+ , 促进光生电子空穴的分离^[13], 这与分子荧光光谱的分析是一致的。而抑制光生电子空穴的复合是提高催化剂活性的重要因素^[29-30], 因此, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 产氢活性要高于 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 的 3 h 累计产氢量为 $256.95 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 远高于 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 本体, 这说明 CdS 插入 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, 与主体形成异质结, 有效抑制了光生电子空穴对的复合, 极大提高了催化剂光催化活性。 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 的活性是 5 种催化剂里最高的, 3 h 累计产氢量为 $279.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 说明掺杂和插层复合发挥了协同作用, 共同促进光生电子空穴的分离, 提高光催化剂

光催化活性。

利用 500 W 氙灯考察了催化剂在可见光下的光催化分解水产氢活性。如图 8(B) 所示, 根据催化剂紫外-可见漫反射结果分析可知, TiO_2 (P25) 和 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的禁带宽度较宽, 无法吸收利用可见光。而 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 由于 Cu^{2+} 的掺杂, 在 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的价带和导带之间增加了新的能级, 减小了 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的禁带宽度。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 层间的 CdS 可吸收利用可见光, 然后 CdS 导带上的电子转移至 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 导带上, 光敏化 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[12,17]。故 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 在模拟太阳光下没有光催化活性, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 3 种复合催化剂均可以吸收利用可见光, 累计产氢量分别为 $3.23 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, $5.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, $7.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 这与它们的在紫外光下的产氢活性高低顺序是一致的。这也证实离子掺杂和插层复合可以发挥协同作用, 共同促进光催化活性的提高。Shangguan 等^[18]等研究 CdS 插层的 $\text{K}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_9$ 复合催化剂时, 也发现了类似的协同作用。

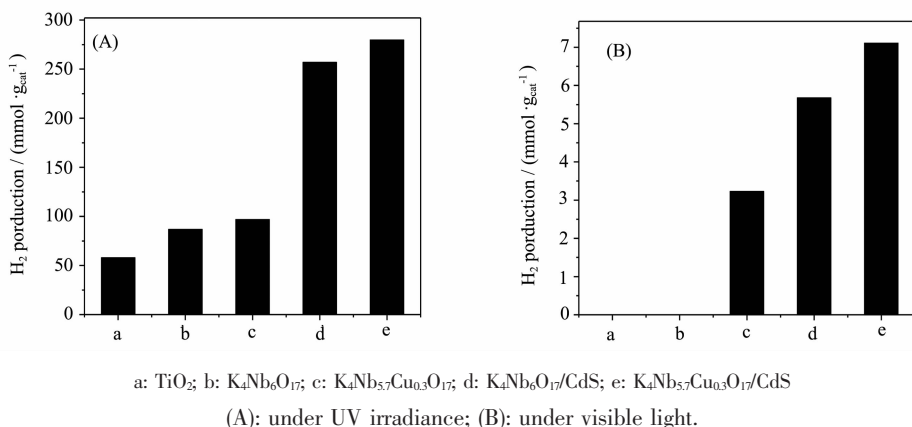


图 8 各催化剂产氢量对比

Fig.8 H₂ production of different photocatalysts

2.3 机理分析

掺杂后插层催化剂光催化活性之所以提高与抑制光生空穴-电子对的复合有密切关系。我们从光激发产生电子空穴跃迁转移的角度讨论 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}/\text{CdS}$ 光催化机理。紫外光与模拟太阳光下光催化机理相同, 均为两者吸收入射光能量, 激发出光生空穴-电子对, 在催化剂的不同价带和导带上跃迁而抑制光生空穴-电子对的复合, 而提高光催化活性。而光催化活性的提高说明掺杂后再插层这种方法制备的催化剂具有更高的光生空穴-电子对转移效率, 更好的实现了两者的有效分离, 提高

了光催化活性。

如图 9 (A), 在紫外光照射下, CdS 和 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 受激发产生光生电子和空穴, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 的光生电子有两条跃迁途径。途径一是从价带(O 的 2p 轨道)(VB)跃迁至导带(Nb 的 4d 轨道)(CB)^[17]; 由于 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 晶格中的 Cu 的 3d 轨道可与 O 的 2p 轨道构成新的能级, 故途径二是光生电子从价带跃迁至 Cu 的 3d 轨道, 留下价带上带正电荷的空穴^[14,31]。同时, 由于 CdS 的导带电位比 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 更负, CdS 导带上的光生电子会向电势更高的 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 导带上转移; 而

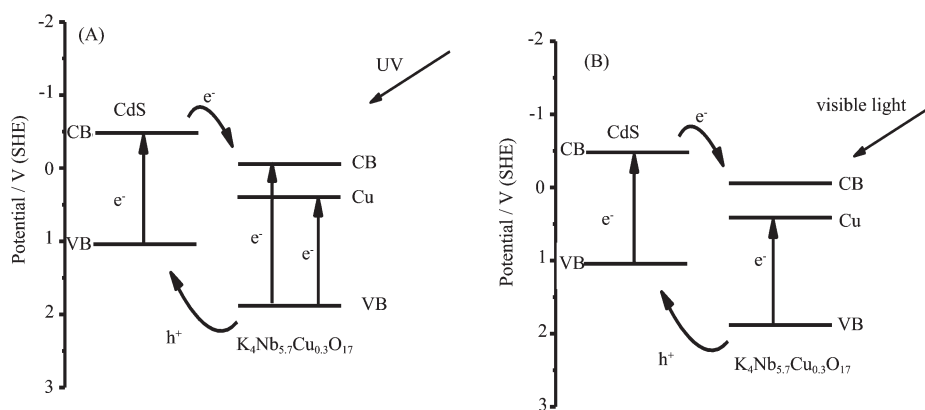


图 9 催化剂光激发电子空穴转移图

Fig.9 Electron and positive hole transition under irradiation

$\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 价带位置比 CdS 更正, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 价带上带正电荷的光生空穴会向电势更低的 CdS 价带上转移^[12,17,22,27]。这样, 光生电子和空穴分别聚集在 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 的导带和 CdS 的价带上, 抑制了光生电子和空穴的复合几率, 提高了光催化活性。而在可见光激发下, 如图 9(B), CdS 和 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 同样受激发产生光生电子和空穴, 与紫外光照射情况不同的是, $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$ 的光生电子从价带只能跃迁到 Cu 的 3d 电子轨道。

3 结 论

通过固相法合成 Cu^{2+} 掺杂的催化剂 $\text{K}_4\text{Nb}_{5.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{17}$, 通过 Cu^{2+} 掺杂可有效拓展 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 对可将光的响应。利用层间离子交换反应, 胺插入反应以及硫化反应成功制备 CdS 插层 Cu 掺杂的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 复合型光催化剂, 离子掺杂和插层复合两种改性方法可发挥协同作用, 共同促进催化剂光催化活性进一步提高, 紫外光和可见光下的 3 h 累计产氢量分别为 $279.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $7.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Chiarello G L, Ferri D, Selli E. *J. Catal.*, **2011**, **280**(2):168-177
- [2] Zhang L M, Shuo D, Nie Y F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(8):2706-2713
- [3] Sasaki Y, Iwase A, Kato H, et al. *J. Catal.*, **2008**, **259**(1):133-137
- [4] Niu M T, Huang F, Cui L F, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(2): 681-688
- [5] Maeda K, Eguchi M, Mallouk T E, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(21):6770-6778

- [6] Allen M R, Thibert A, Sabio E M, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(3):1220-1228
- [7] CUI Wen-Quan(崔文权), LIANG Ying-Hua(梁英华), LIU Li(刘利), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2010**, **68**(3):211-216
- [8] Nakato T, Edakubo H, Shimomura T. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, **123**(1/2/3):280-288
- [9] Xue W L, Zhang G W, Xu X F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **167**:397-402
- [10] Peng Y P, Lo S L, Ou H H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **183**:754-758
- [11] Qu W W, Chen F, Zhao B, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, **71**(1):35-41
- [12] LIANG Ying-Hua(梁英华), LI Li-Ye(李立业), CUI Wen-Quan(崔文权). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(11):1313-1320
- [13] YANG Ya-Hui(杨亚辉), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2005**, **19**(5):117-119
- [14] Zhang J, Yu J G, Zhang Y M, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**(11):4774-4779
- [15] Yu J G, Ran J R. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**:1364-1371
- [16] Tawkaew S, Fujishiro Y, Yin S, et al. *Colloids Surf. A*, **2001**, **179**(2/3):139-144
- [17] Cui W Q, Liu Y F, Liu Li, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, **417-418**:111-118
- [18] Shangguan W F, Yoshida A. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **2011**, **69**:189-194
- [19] Zhuravlev V D, Reznitskikh O G, Yu A V, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, **184**(10):2785-2789
- [20] Du J L, Kong X C, Wang K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**(19):10377-10380
- [21] XIN Bo-Fu(辛柏福), JING Li-Qiang(井立强), FU Hong-

- Gang(付宏刚), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, **25**(6):1076-1080
- [22] Pian X T, Lin B Z, Chen Y L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:6531-6539
- [23] Okamoto Y, Fukino K, Imanaka T, et al. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**(19):37403747
- [24] Garbassi F, Petrini G. *J. Catal.*, **1984**, **90**(1):106-112
- [25] Bizeto M A, Constantino V R L. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**(12):1811-1820
- [26] Chen H W, Young K, Kuo Y L. *Water Res.*, **2007**, **41**:2067-2078
- [27] Wang J A, Limas-Ballesteros R. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(40):9692-9698
- [28] Zhao Y, Zhou M, Li Z, et al. *J. Lumin.*, **2011**, **131**(9):1900-1903
- [29] Yan J H, Zhang L, Yang H H, et al. *Sol. Energy*, **2009**, **83**(9):1534-1539
- [30] Xu H, Liu C T, Li H M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**(37):9157-9163
- [31] Zhang J, Liu S W, Yu J G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:14655-14662