

HNdNb₂O₇ / (Pt, TiO₂) 的制备和光催化性能的研究

徐莉, 林建明¹⁾, 吴季怀, 黄妙良, 李静

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 利用层间插入反应, 合成 HNdNb₂O₇ / (Pt, TiO₂) 层状光催化纳米复合材料. 采用 X 射线衍射、紫外-可见光漫反射、比表面积测定分析等分析手段对所制备的材料进行了表征. 通过光照分解水, 考察了所制备的材料的光催化性能, 结果表明所制备的 HNdNb₂O₇ / (Pt, TiO₂) 纳米复合材料具有较高的光催化分解水效率并且其光催化活性稳定.

关键词: 层状纳米复合材料; 层间插入; 光催化; 光照分解水

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

环境污染和能源短缺是人类社会 21 世纪所面临的严重问题. 世界所拥有的一次能源: 石油, 天然气和煤炭都很有限, 而我国的一次能源储量还不及世界的平均水平. 其次, 我国城市污染尤为严重, 在世界空气污染严重的 50 个城市中, 我国占了 31 个^[1]. 要解决能源和环境污染问题, 必须寻找一条新的洁净能源系统. H₂ 在新能源系统中作用十分重要, 目前, H₂ 主要是通过天然气等化石燃料重整得到, 仍有一定的 CO₂ 排放. 获得 H₂ 的理想办法是利用太阳能等自然能源从水中制取, 因此光催化水分解制氢被认为是解决能源和环境问题的理想办法. 自 1972 年 Fujishima 教授等报道用 TiO₂ 作为光电极进行光照分解水产生氢气^[2] 以来, 人们开始关注对光触媒的研究. 起初发展缓慢, 没有发现转换效率较高的光催化剂. 直到最近几年, Kudo 等相继发现了几种光催化性能较好的光催化剂, 光催化材料方面的研究有了很大的进展. 虽然目前光催化技术还远不能达到实际应用的要求, 但从长远发展来看, 这是一个重要的课题.

水分解制氢实际上是把自然光能转化成化学能, 化学反应方程式为: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ 当半导体材料受到能量高于其禁带宽度的光辐射时, 半导体可产生光生电子和空穴. 空穴具有很强的氧化性, 可夺取半导体表面吸附的有机物或溶剂中的电子, 使原本不吸收光而无法被光子直接氧化的物质, 通

过光催化剂被氧化; 光生电子具有很强的还原性, 能使半导体表面的电子受体被还原. 水在这种电子-空穴对的作用下发生电离, 生成 H₂ 和 O₂. 但迁移到半导体体内和表面的电子和空穴又会发生复合反应. 如果把半导体插入到层状物的层间, 制成以层状物为基体, 半导体为客体的层状纳米复合材料, 则会增加电子或空穴被电解质捕获的机会, 减少电子与空穴再结合的机会.^[3~7] 此类层状纳米复合材料已有很多的研究和报道: HTaWO₆ / (TiO₂, Pt), HTaWO₆ / (Pt, Fe₂O₃)^[8]; H₂Ti₄O₉ / (TiO₂, Pt), H₄Nb₆O₁₇ / (TiO₂, Pt)^[9]; HCa₂Nb₃O₁₀ / (Pt, TiO₂)^[10]; H_{1-x}Ca_{2-x}La_xNb₃O₁₀ / (Cd_{0.8}Zn_{0.2}S)^[11] HNbWO₆ / MO^[12] 等.

我们利用层状金属氧化物来负载纳米半导体制得 HNdNb₂O₇ / (Pt, TiO₂) 纳米复合材料, 并对该材料的结构和光催化性能进行了表征和测试. 结果表明该材料具有较高的、稳定的光催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

K₂CO₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅, 均为 AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 氯铂酸铵, 光谱纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 正己胺, 99%, Fluka Chemie GmbH; 异丙氧醇钛, ≥98%, Sigma Aldrich Chemie GmbH; 无水乙醇, AR, 广东西陇化

收稿日期: 2006-03-04; 修回日期: 2006-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金 863 项目 (No. 50082003, No. 50372022), 福建省自然科学基金项目 (No. E0210023, 2006J0439).

作者简介: 徐莉, 女, 1980 年生, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, jmlin@hqu.edu.cn.

工厂; 盐酸, AR, 广西西陇化工厂.

马弗炉: SX2-10-13, 上海实验电炉厂; 磁力搅拌器: RET CV, 德国 IKA 公司; 电热恒温鼓风干燥箱: ZBY149-83, 上海跃进医疗器械厂; X 射线衍射仪: D8-Advance 型, 德国 BRUKER 公司, Cu 靶, $K\alpha$ (波长为 0.15405 nm), 40 kV, 40 mA; 带积分球的 Shimadzu 分光光度计: UV-3100 型, 日本岛津公司; 气体吸附脱附仪 (比表面和孔径分布测定仪): NOVA 4200e 型, 美国 Quantachrome 公司.

1.2 HNdNb₂O₇/ (Pt, TiO₂) 的制备

(1) HNdNb₂O₇ 的制备. 将 K₂CO₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅, 按摩尔比 1: 1: 2 在玛瑙研钵充分研磨后, 于 1 150 °C 下固相反应 24 h 得到 KNdNb₂O₇, 再用 1 mol/L 的盐酸在 60 °C 下交换 KNdNb₂O₇, 每天换酸一次, 4 d 后产物经充分水洗至 pH = 7, 并将其于室温下干燥, 即得到 HNdNb₂O₇.

(2) HNdNb₂O₇/ Pt 的制备. 将 3 g HNdNb₂O₇ 加入到 500 mL 0.6 mM/L 的氯铂酸铵溶液中, 室温搅拌 4 d, 分离水洗后于 60 °C 下, 用 500 W 的高压汞灯辐照 6 h 后离心, 于 110 °C 烘干, 得 HNdNb₂O₇/ Pt.

(3) HNdNb₂O₇/ *n*-C₆H₁₅N 的制备. 将 3 g HNdNb₂O₇ 加入 100 mL 50% (V/V) 正己胺乙醇溶液中, 70 °C 下回流 3 d, 经乙醇洗涤后于室温下风干, 得到正己胺柱撑的层状铌钽酸 HNdNb₂O₇/ *n*-C₆H₁₅N.

(4) HNdNb₂O₇/ TiO₂ 的制备. TiO₂ 溶胶通过按 TiO₂/ HCl 摩尔比为 1: 4 的比例将 Ti[(CH₃)₂CHO]₄ 逐滴滴加到 1 mol/L 的盐酸溶液中, 室温搅拌 3 h 后, HNdNb₂O₇/ *n*-C₆H₁₅N 按其于 TiO₂ 的摩尔比为 1: 20 的比例加入到所制得的 TiO₂ 酸性溶胶中继续搅拌 8 h, 然后抽滤水洗, 并将水洗后的样品分散在水中, 于水浴温度 60 °C 下, 用 500 W 的高压汞灯辐照 12 h, 将层间的正己胺彻底分解. 产物经水洗后 110 °C 下烘干, 得到 HNdNb₂O₇/ TiO₂.

(5) HNdNb₂O₇/ (Pt, TiO₂) 的制备. 将 3 g HNdNb₂O₇/ Pt 加入 100 mL 50% (V/V) 正己胺乙醇溶液中, 70 °C 下回流 3 d, 经乙醇洗涤后于室温下风干, 得到正己胺柱撑的层状铌钽酸 HNdNb₂O₇/ Pt / *n*-C₆H₁₅N. 再将 HNdNb₂O₇/ Pt / *n*-C₆H₁₅N 按其于 TiO₂ 的摩尔比为 1: 20 的比例加入到所制得的 TiO₂ 溶胶中继续搅拌 8 h, 然后抽滤水洗, 并将水洗后的样品分散在水中, 于水浴温度 60 °C 下, 用 500 W 的高压汞灯辐照 12 h, 将层间的正己胺彻底分

解. 产物经水洗后 110 °C 下烘干, 得到 HNdNb₂O₇/ (Pt, TiO₂).

1.3 样品的表征与光催化活性评价

用粉末 X-射线衍射仪测定样品的晶体结构和层间距; 用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 测定样品的漫反射谱由此确定样品的能隙; 气体吸附脱附仪 (比表面和孔径分布测定仪) 测定样品的比表面积等. 准确地定量光催化剂的光解水活性是光催化实验研究的一个重要问题. 本实验采用一套日本定制的光反应系统, 以甲醇作为空穴清除剂, 在 100 W 紫外灯照射下光分解水, 测定产生的气体的压强, 利用理想气体状态方程求出产生的气体的体积.

2 实验结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

由谱线 (a) 中 KNdNb₂O₇ 的 (002) 面特征峰, 可

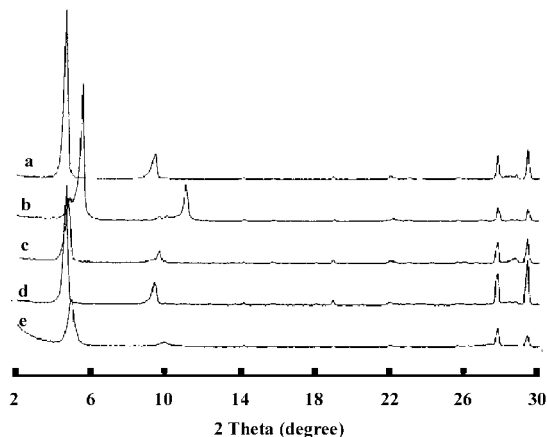


图 1 样品的 X 衍射图谱

Fig. 1. XRD patterns of the samples

- (a) KNdNb₂O₇, (b) HNdNb₂O₇,
(c) HNdNb₂O₇/ TiO₂,
(d) HNdNb₂O₇/ Pt,
(e) HNdNb₂O₇/ (Pt, TiO₂)

得 KNdNb₂O₇ 的层间距为: 1.88 nm ($2\theta = 4.688^\circ$). 钾离子的直径为 0.32 nm, 则 NdNb₂O₁₀⁻ 的层板间距为 1.56 nm. 谱线 (b) HNdNb₂O₇ 的层间距为 1.58 nm ($2\theta = 5.575^\circ$). 谱线 (c) 中没有出现 TiO₂ ($2\theta = 25.464^\circ$) 的特征衍射峰, 说明 TiO₂ 没有吸附在基体的表面, HNdNb₂O₇/ TiO₂ 的层间距为 1.86 nm ($2\theta = 5.575^\circ$). 谱线 (d)、(e) 均未没有出现 Pt、TiO₂ 的特征衍射峰, 且层间距分别为 1.93 nm ($2\theta = 4.582^\circ$), 1.76 nm ($2\theta = 5.013^\circ$), 表明 Pt、

TiO_2 是插入到 HNdNb_2O_7 的层间而并非附着于其表面. 层间距的变化是由于 Pt 和 TiO_2 的插入而引起的, 由于 NdNb_2O_7 层板的间距为 1.56 nm, 可见层间柱子 Pt 和 $(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 的高度都小于 0.5 nm, Pt 和 TiO_2 是以纳米的形式插入的.

2.2 样品的能隙

图 2 为各样品的 UV-Vis 漫反射光谱. 样品的

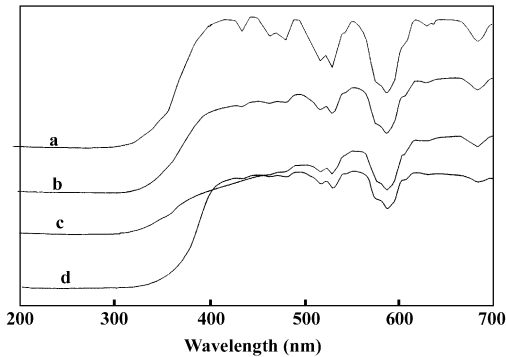


图 2 样品的漫反射光谱

Fig. 2 Diffuse reflectance spectra of the samples

- (a) HNdNb_2O_7 , (b) $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$,
- (c) $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$,
- (d) $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$

能隙 $\Delta E(\text{eV})$ 可由光谱曲线的拐点 $\lambda(\text{nm})$ 来确定: $\Delta E = 1240 / \lambda$. HNdNb_2O_7 、 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 、 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$ 、 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 的光谱曲线的拐点分别为: 367.95 nm、376.90 nm、484.38 nm、389.94 nm. 由此可以确定 HNdNb_2O_7 的能隙为 3.37 eV; $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 的能隙为 3.29 eV; $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$ 的能隙为 2.56 eV; $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 的能隙为 3.18 eV. 四种样品均在光波长为 571 nm 处有一较强的吸收峰, HNdNb_2O_7 基体本身对此波段的可见光有一定地吸收.

Pt 的插入, 使 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$ 拐点相应地向可见光偏移, 能隙也相应地有所减少. $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 、 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 的漫反射光谱曲线, 并没有明显的 TiO_2 峰值变化, 可能是因为 UV-Vis 漫反射无法测到插入到层间的 TiO_2 ; 也可能是因为 TiO_2 的插入量很少. 各样品的能隙值比较参看表 1 中带隙能一栏.

2.3 样品的构成与比表面积

表 1 可以看出 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 、 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$ 、 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 比表面积相对于 HNdNb_2O_7 有了很大的提高, 分别提高为基体的 4.71

表 1 样品的带隙能、层间距、比表面积

Table 1 Band gap energy, gallery heights and specific surface area of the samples

Samples	Band gap energy (eV)	Gallery heights (nm)	Specific surface area (m^2g^{-1})
HNdNb_2O_7	3.37	1.58	7.68
$\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$	3.29	1.86	36.17
$\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$	2.56	1.93	36.26
$\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$	3.18	1.76	49.85

倍、4.72 倍、6.49 倍. 可以进一步地说明 Pt, TiO_2 是以柱状的形式插入到 HNdNb_2O_7 的层间, 增加了样品的比表面积.

2.4 样品的催化性质

以甲醇作为空穴清除剂, 在 100 W 紫外灯 ($\lambda > 290\text{nm}$) 照射下光分解水, 以产生的氢气的量来评价样品的光催化活性. 称取 1.0 g 的 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 层状纳米复合光催化剂置于光催化反应器中, 加入 500 mL 10% 体积比的甲醇的水溶液, 在 60 °C 的水浴中, 以自来水作为冷却水进行反应. 产生的气体的量由气压计来测量, 并按理想气体状态方程求出生成的气体的体积. 图 3 给出的是样品累计产气量随时间的变化关系. 从图中可以看出产气量随时间几乎是线性增长的, 然而 6 h 后产气量明显减少. 可见 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 只在一定

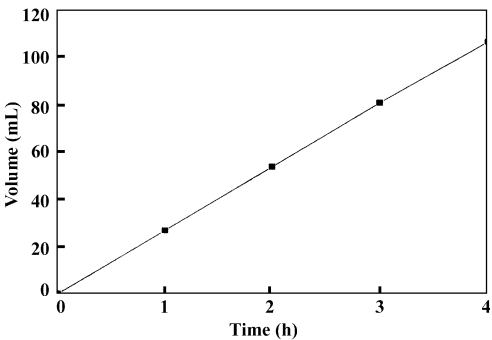


图 3 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 分解水产生氢气的量随时间变化的关系

Fig. 3 Cumulative amounts of hydrogen gas from 500 mL of 10% methanol solution containing 1 g $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ at 60 °C exposed to irradiation from a 100 W high pressure mercury lamp ($\lambda > 290\text{nm}$)

时间内具有较好的稳定的光催化活性。

图 4 分别是 1 g HNdNb_2O_7 , $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$,

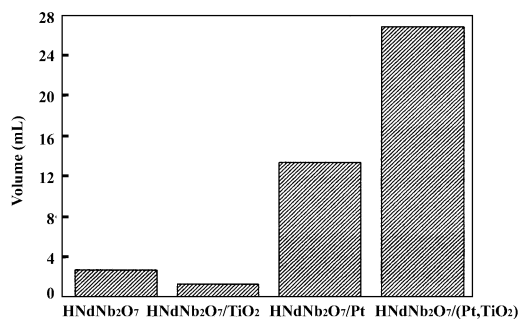


图 4 各样品的氢气产率 ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 4 Cumulative amounts of hydrogen gas from 500 mL of 10% methanol solution containing 1 g HNdNb_2O_7 , $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$, $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$, $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ at 60 °C exposed to irradiation from a 100 W high pressure mercury lamp ($\lambda > 290 \text{ nm}$)

$\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$, $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 在 100 W 的高压汞灯照射 1 h 的产氢率的对照图。从图可以看出 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{Pt}$, $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 的分解水的效果比单独的 HNdNb_2O_7 要好, 这很符合相关文献的报道。 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 的分解水效果反而下降, 作者认为, 所制备的 TiO_2 可能是以无定型态存在。 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 是整个 HNdNb_2O_7 体系中分解水效果最好的。这主要是因为 Pt 的费米能级低于 TiO_2 的费米能级, 他们接触后, 电子就从 TiO_2 的表面向 Pt 扩散, 使 Pt 带负电, 而 TiO_2 带正电, 结果 Pt 为负极, TiO_2 为正极, 构成一个短路的光化学电池, 使光催化反应顺利进行, 从而提高了分解水的效率。

3 结 论

3.1 实验利用固相合成 KNdNb_2O_7 , 酸化得到 HNdNb_2O_7 ; 通过正己胺层间柱撑, 氯铂酸铵、 TiO_2

酸性溶胶层间插入和紫外光分解等反应, 成功地制备了 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 层状光催化纳米复合材料。

3.2 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 的层板高度小于 0.5 nm, 表明 Pt, TiO_2 是以纳米颗粒插入到 HNdNb_2O_7 的层间的。

3.3 $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ 具有较好、稳定的光催化性能, 且其光催化效果优于 HNdNb_2O_7 分别插入 Pt 和 TiO_2 的光催化效果。

参考文献:

- [1] Fu Ming (付 明). *Mater. Rev.* (材料导报) [J], 2003, **17**(2): 32 ~ 34
- [2] Fujishima A, Honda K. *Nature* [J], 1972, **238**: 37
- [3] Sato T, Yamamoto Y, Fujishiro Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* [J], 1996, **92**: 5 089
- [4] Wu Ji-huai, Uchida S, Fujishiro Y, et al. *Photochem. Photobiol A* [J], 1999, **128**: 129
- [5] Yang He (杨 合), Xue Xiang-xin (薛向欣), et al. *J. Mater. Metal.* (材料与冶金学报) [J], 2003, **2**(1): 16 ~ 20
- [6] Kudo A, Hiji S. *Chem. Lett.* [J], 1999, 1 103 ~ 1 104
- [7] Machida M, Yabunaka J-I, Kijima T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* [J], 1999, 1 939 ~ 1 940
- [8] Wu Jihuai, Satoshi U, Yoshinobu F, et al. *Intern. J. Inorg. Mater* [J], 1999, **1**: 253 ~ 258
- [9] Uchida S, Yamamoto Y, Fujishiro Y, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* [J], 1997, **93**(17): 3 229 ~ 3 234
- [10] Tsugio Sato, Yasuhiko Fukugami. *Solid State Ionics* [J], 2001, **141 ~ 142**: 397 ~ 405
- [11] Yasuhiko Fukugami, Tsugio Sato. *J. Alloys Compounds* [J], 2000, **312**: 111 ~ 116
- [12] Wu Ji-huai, Yu Shu, Li Yu, et al. *J. Mater. Sci.* [J], 2001, **36**: 3 055 ~ 3 059

Synthesis And Photocatalytic Properties Of $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$

XU Li, LIN Jian-ming, WU Ji-huai, HUANG Miao-liang, LI Jing

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ was fabricated by successive intercalation reactions. The samples were identified by X-ray diffraction, UV-3100 ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer, surface area analysis etc. The photocatalytic activities of the prepared layered nanocomposites were investigated by water splitting with UV-light irradiation. The result indicates that $\text{HNdNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ has not only excellent photocatalytic activities, but also its photocatalytic activities are stable.

Key words: Layered nanocomposite; Intercalation reaction; Photocatalysis; Water split