

文章编号: 1001-3555(2011)02-0147-05

# 共沉淀-气固法合成 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 催化剂及可见光制氢性能

彭绍琴, 张庆祝, 李越湘<sup>1)</sup>

(南昌大学化学系, 江西南昌 330031)

**摘要:** 用一种改进的共沉淀-气固反应法制备了  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  光催化剂. 通过紫外-可见(UV-Vis)漫反射、X射线衍射(XRD)对催化剂进行了表征. 以甲酸为电子给体, 考察了光催化剂在可见光照射下的制氢活性. 研究结果表明, 相对于传统的高温固相反应来说, 用改进的共沉淀-气固反应法制备  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 能有效地降低反应温度, 大大缩短反应时间, 催化剂在可见光下具有放氢活性.

**关键词:**  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ; 气固反应; 共沉淀; 可见光; 制氢

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

为了提高太阳能利用效率实现有效光分解水制氢, 人们尝试了利用各种不同类型的氧化物和其它类型的材料作为光催化剂<sup>[1-3]</sup>. 其中, Domen 等报道硫氧化物  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  是一种有效稳定的光催化剂<sup>[4]</sup>.  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的禁带宽度约为 1.9 eV, 在 pH = 8 时, 其导带位置比水的还原电位  $\text{H}^+/\text{H}_2$  更负, 价带位置比水的氧化电位  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  更正. 在可见光 (440 nm <  $\lambda$  < 650 nm) 照射下, 在不同的电子给体中可以分解水制取  $\text{H}_2$  或  $\text{O}_2$ . 在最初的报道中,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的制备主要是利用高温固相反应, 在 1273 K 煅烧密封在石英管中的  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的混合粉末得到的. 由于这个固相反应是在不同组分相互接触的边界上开始反应的, 反应速率很慢. 为了使反应进行完全, 一般都需要在高温下长时间进行, 所以这个反应需要在 1273 K 煅烧 14 天. 然而, 高温焙烧得到的  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  具有很大的粒径, 大大减小催化剂的比表面积 (0.6 m<sup>2</sup>/g), 从而减少催化剂表面的活性点. 实际上, 小颗粒会缩短光生电子空穴对的扩散距离, 降低电子空穴对复合, 从而提高其光催化活性. 另一种  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  制备方法是通过对  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{H}_2\text{S}$  反应制备. 因为直接硫化  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的混合粉的高温反应是很难进行完全的. 为了提高这种多组分的固相反应速率, 制备均匀前驱体是必要的. 因此, 采用合适方法制备

前驱体  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  是重要的. 最新文献报道<sup>[5]</sup>, 通过聚合-络合法可在较低温度下制备前驱体  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , 再通过  $\text{H}_2\text{S}$  硫化合成  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . 将  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  在  $\text{H}_2\text{S}$  气流中 1173 K 焙烧, 可以得到同样活性的  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 反应温度比固相法降低了 100 K, 反应时间由原来的 14 天缩短为 1 小时.

本文使用改进的共沉淀法制备前驱体, 在较低温度下 (1123 K 焙烧), 通过  $\text{H}_2\text{S}$  气固反应合成了  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . 前驱体是通过 Ti 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  络合物和  $\text{SmCl}_3$  混合溶液 NaOH 沉淀制备的. 相对上述方法, 前驱体制备条件更简单.

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验药品

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 均为分析纯;  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  为化学纯.

### 1.2 催化剂的制备

称取一定量的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  溶解于稀盐酸中, 加热蒸发多余的 HCl, 然后加水至一定体积制得  $\text{SmCl}_3$  溶液. 向此溶液中按 Ti:  $\text{H}_2\text{O}_2$  为 1: 2.5 (摩尔比) 比例加入一定体积的 6% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 然后在快速搅拌下滴加定量的  $\text{TiCl}_4$ , 溶液变成紫红色 (Ti 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成络合物), 继续搅拌 15 min, 标记为 A. 快速搅拌下, 将混合溶液 A 逐滴加入 80 °C 恒温水浴加热的 NaOH

收稿日期: 2011-01-10; 修回日期: 2011-03-08.

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20060403006); 国家重点基础研究发展规划资助项目 (2009CB220003); 国家自然科学基金 (20763006); 江西省自然科学基金 (2010JZH0096).

作者简介: 彭绍琴 (1962 - ), 女, 博士, 教授.

1) 通信联系人, E-mail: liyx@ncu.edu.cn.

溶液中,得到沉淀.将生成的沉淀用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤、过滤,60℃干燥.干燥后的沉淀研磨后得到粉末.将此粉末放入石英反应管中,管两端用石英砂填充,置于反应炉中以10℃/min的升温速度分别在不同的温度下与H<sub>2</sub>S反应一定时间,H<sub>2</sub>S气体的流量控制在10 mL/min,自然冷却至室温,研磨,得到黄褐色的产物Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.反应尾气通过NaOH溶液吸收.将沉淀干燥后的粉末放入管式炉中,在不通H<sub>2</sub>S的情况下,800℃反应5 h可以得到白色的Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### 1.3 光催化反应

反应在一个约200 mL有平面光窗口Pyrex烧瓶中进行.瓶口用硅橡胶密封,反应气相产物通过此隔膜间隙取样分析.光催化剂用量为0.0500 g,加入6 mL浓度为98%的甲酸为电子给体,同时加入84 mL H<sub>2</sub>O和1 mL 1.93 mmol/L的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液(Pt通过原位光沉积法负载在TiO<sub>2</sub>表面).通高纯氮气20 min驱除反应体系中的氧气,反应前用超声波分散光催化剂,反应在室温下进行.将Pyrex烧瓶置于磁力搅拌器上,保持悬浮状态,光源为400 W高压汞灯,光线依次通过冷凝水、420 nm滤光片分别除去红外和紫外部分,光照反应3 h.反应气相产物氢气用气相色谱仪分析,TCD检测,氮气为载气,分离柱为13X分子筛柱,外标法定量.

### 1.4 催化剂的表征

采用德国Bruker-Axs公司D8ADVANCE型多功能X射线衍射仪测定试样的XRD谱图;采用日本日立U-3310型紫外-可见漫反射仪测定试样的UV-Vis漫反射谱图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 共沉淀反应条件的控制

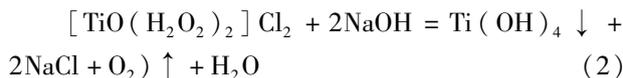
2.1.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的影响 TiCl<sub>4</sub>极易水解,在水解过程中,TiCl<sub>4</sub>中氯原子逐渐被OH<sup>-</sup>基团取代生成HCl和Ti(OH)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>(n=1,2,3,4)化合物.反应过程为:四氯化钛→钛的羟基氯化物→羟基络合物→钛氧阴离子络合物→水合TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>.

通常在pH≥2时,Ti<sup>4+</sup>就已经沉淀完全.而Sm<sup>3+</sup>完全沉淀需要pH≥6.92,因此两者达到共沉淀相当困难.因此控制它们的水解,达到分子水平的混合或直接合成是我们最初的设想.

向SmCl<sub>3</sub>溶液加入一定量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后,搅拌下加入TiCl<sub>4</sub>,生成紫红色的络合物[TiO(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[7]</sup>.

然后在搅拌下将混合溶液加入到恒温的NaOH水溶液中,保持不同的反应温度,紫红色的[TiO(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup>逐渐转变为Ti(OH)<sub>4</sub>沉淀,与此同时Sm(OH)<sub>3</sub>也沉淀出来.

反应过程可能涉及的化学反应式<sup>[8]</sup>为:



在沉淀的过程中,不断搅拌溶液,生成的Ti(OH)<sub>4</sub>和Sm(OH)<sub>3</sub>可以互相成为晶核,因此二者可以达到均匀混合,高度分散.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入量和TiCl<sub>4</sub>的比值要大于2.为保证Ti<sup>4+</sup>能全部络合,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>需要过量25%,过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不与SmCl<sub>3</sub>络合,会在反应时分解掉.

2.1.2 温度和NaOH用量的影响 温度对两种金属离子水解的影响是较大的.温度太低,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解慢,不利于形成Ti(OH)<sub>4</sub>沉淀.温度太高,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解和水解明显加快,不利于两者均匀分散.经反复实验证明,采用80℃时水解为适宜的条件.

NaOH用量太少,会导致反应沉淀不完全;NaOH用量太多,会使沉淀物难以过滤洗涤.实验中,我们选择NaOH理论用量的2倍为适宜条件.

### 2.2 试样的表征

2.2.1 试样的XRD表征结果 图1为前驱体(80℃)在硫化氢气氛下不同温度反应3 h的XRD图谱.2θ在15.40°、20.06°、33.12°、47.67°、65.72°处的衍射峰是Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(103)的特征峰,2θ =

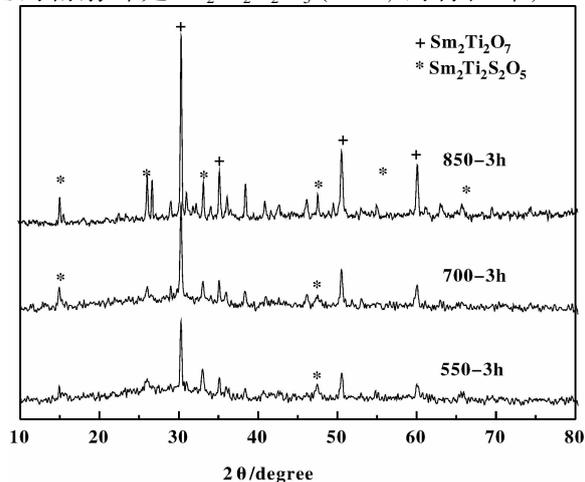


图1 前驱体在不同温度反应产物的XRD谱图  
Fig. 1 XRD patterns of reacted products of the precursors at various temperatures

30.22°、35.14°、50.51°、60.06° 处的衍射峰为  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的特征峰. 从图1看出, 550 °C 反应3 h时, 产物的结晶度差, 但是可以看出有  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  出现. 700 °C 反应得到的产物也是以  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  为主. 850 °C 得到的样品中出现  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的特征峰相对较强. 这说明温度低的时候产物的结晶效果不好, 而且产物也以  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  为主, 温度高对硫化反应是有利的. 因此, 我们选择 850 °C 作为反应温度.

图2为80 °C下制备的前驱体在850 °C硫化氢气氛下反应不同时间后样品的XRD谱图. 可以看出, 随着反应时间的延长,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  所占的比例逐渐增加. 将谱峰与粉末衍射卡 (PDF No 01-089-6871)  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的数据相对比, 确定反应10 h后的粒子显示主要为  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  相. 说明前驱体在850 °C下与硫化氢反应可以得到  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  微粒, 与传统固相法相比, 有效降低了焙烧温度和时间.

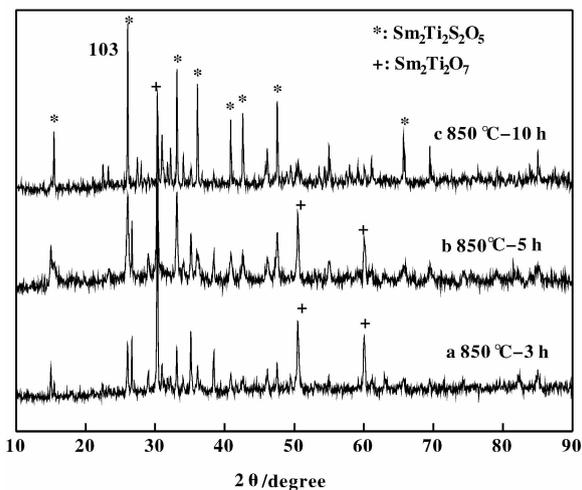


图2 850 °C时前驱体在不同时间反应产物的XRD谱图  
Fig. 2 XRD patterns of reacted products of the precursors at different reaction times at 850 °C

由谱线的半高峰宽, 利用 Scherer 公式<sup>[9]</sup>  $D = K\lambda/\beta_c \cos\theta$  计算出制备的  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  粒子的粒径约为 53 nm, 说明制备催化剂颗粒较小.

2.2.2 UV-Vis 漫反射表征结果 图3是  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的紫外可见漫反射光谱: a 为白色的  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; b 为浅黄色的产物 (850 °C - 5 h), 主要为  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的混合物; c 为黄褐色的  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C - 10 h). 可以看出,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  仅吸收紫外光, 而  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C - 5 h) 催化剂除对紫外光有响应外, 对可见光有明显的吸收,

$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C - 10 h) 纳米光催化剂的吸收红移则更明显.

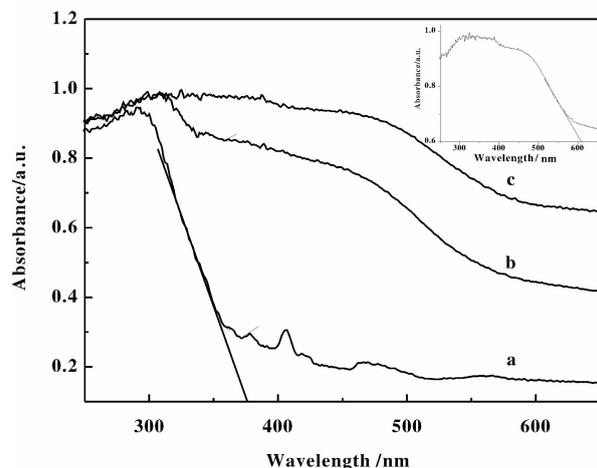


图3 试样的UV-Vis漫反射谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of samples  
a:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; b:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C for 5 h); c:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C for 10 h)

文献报道<sup>[10]</sup>, 当  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  晶格中的两个 O 原子被 S 原子取代后就得到氧硫化物  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . 由于  $S_{3p}$  轨道比  $O_{2p}$  轨道能级高, 所以  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的价带具有相对高的能级, 禁带宽度由  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的大约 3.6 eV 减小为 1.9 eV.

根据能带理论<sup>[11]</sup> 半导体吸收的光波长与其能隙 ( $E_g$ ) 成反比:

$$\lambda(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV})$$

其中  $\lambda$  为半导体可吸收的光波长;  $E_g$  为半导体能隙值.  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  在紫外区显示出较强的吸收, 在图3中做切线, 得到其吸收边位于 370nm 左右. 其带隙  $E_g$  约为 3.3 eV,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  光催化剂在可见光区具有较强的吸收性能, 其吸收边位于 620 nm 左右, 相对于  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  红移了 250 nm, 相应的带隙降至 2.0 eV. 二者的带隙  $E_g$  与文献相比较, 相差不大.

2.2.3 光催化制氢性能 图4为850 °C下反应不同时间产物的3 h的放氢活性比较. 在可见光照射下, 当以甲酸为电子给体时, 纯  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  不产生氢气; 硫化反应后的产物开始具有一定的活性. 随着硫化反应的进行,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  开始向  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  转变,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  含量逐渐增加, 样品的活性也增加. 当产物主要为  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  时, 样品的产氢活性最大, 可见光照射3 h后,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的放氢量为

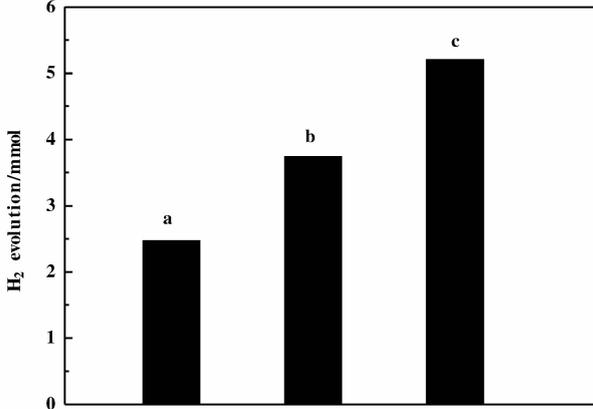
5.2  $\mu\text{mol}$ .

图4 可见光光照3 h 光催化剂的制氢活性

Fig. 4 The activity of photocatalysts for hydrogen evolution under visible light irradiation for 3 h

- a:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C for 3 h);  
 b:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C for 5h);  
 c:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (850 °C for 10 h)

### 3 结 论

用共沉淀法和气固反应法制备了  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  纳米的光催化剂. 当以  $\text{SmCl}_3$  和  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合溶液滴入 80 °C 的  $\text{NaOH}$  溶液中制备的共沉淀为前驱体时, 850 °C 与  $\text{H}_2\text{S}$  反应 10 h, 得到的产物是  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . 相对于传统的高温固相反应来说, 本实验有效地降低了反应温度和减少了反应时间.  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  光催化剂相对于  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  来说, 在可见光吸收边产生明显红移, 对可见光的吸收有很大的提高. 当以甲酸为电子给体时,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  具有一定的可见光制氢活性.

### 参考文献:

[1] a. Liu Xin (刘 兴), Li Yue-xiang (李越湘). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2010, **24**: 71 – 76

- b. Zhang Jin-ling (张金岭), Bao Xu-cheng (鲍旭晨), Dai Xiao-dong (代晓东), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2009, **23**(6): 574 – 578
- [2] a. Zhuge Fu-yu (诸葛福瑜), Jin Zhi-liang (靳治良), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 233 – 238  
 b. Zhao Feng-wei (赵凤伟), Song Han (宋寒), Shang Jing (尚静), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2009, **24**(4): 372 – 377
- [3] a. Zhang Xiao-jie (张晓杰), Cu Guo-hai (储国海), Li Shu-ben (李树本), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**, 362 – 364  
 b. Qu Yi-chun (屈宜春), Jin Li-qing (井立强), Lin Jin-sheng (林景生), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2009, **23**(4): 357 – 361
- [4] Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, *et al. J. Phys. Chem. B.* [J], 2004, **108**: 2 637 – 2 642
- [5] Ishikawa A, Yamada Y, Takata T, *et al. Chem. Mater.* [J], 2003, **15**: 4 442 – 4 446
- [6] Ma Hui-juan (马慧娟). *Titanium Metallurgy* (钛冶金学) [M], Beijing: Metallurgical Industry Press (北京冶金工业出版社), 1982
- [7] Yao Hong-wei (姚宏伟), Feng Ru-bin (冯如彬). *J. Hebei Institute. Architectural Sci. Technol* (China) (河北建筑科技学院学报) [J], 2000, **17**(1): 80 – 82
- [8] Writing Group of Inorganic Chemistry (无机化学编写组). *Inorganic Chemistry* (无机化学). [M], Beijing: People's Education Press (北京人民教育出版社), 1978
- [9] Feng Liang-rong (冯良荣), Lu Shao-jie (吕绍洁), Qiu Fa-li (邱发礼). *Acta Chim Sinica* (China) (化学学报). [J], 2002, **60**(3): 463 – 467
- [10] Ishikawa A, Takata T, Domen K, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(45): 13 547 – 13 553
- [11] Liang Hui-rong (梁慧荣), Zhang Yao-jun (张耀君), Guo Lie-jin (郭烈锦). *Acta Energiæ Solaris Sinica* (China) (太阳能学报). [J], 2006, **27**(10): 1 032 – 1 036

# Preparation of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ by a Coprecipitation-Gas Solid Reaction Method and its Performance for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation

PENG Shao-qin, ZHANG Qing-zhu, LI Yue-xiang<sup>1)</sup>

(*Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China*)

**Abstract:** The photocatalyst  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  was prepared by a modified coprecipitation-gas solid reaction method. The samples were characterized by X-ray diffraction and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The activity of the prepared photocatalyst under visible light irradiation was evaluated by photocatalytic hydrogen evolution from water using formic acid as electron donor. The results show that compared with traditional high temperature solid state reaction, the prepared method of  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  by a modified coprecipitation-gas solid reaction method can effectively reduce the reaction temperature and shorten reaction time. The prepared photocatalyst  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  had a activity for hydrogen evolution from water under visible light irradiation.

**Key words:**  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ; gas solid reaction; coprecipitation; visible light; hydrogen generation