

博士学位论文

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂的制备与光催化
分解水活性研究

作者姓名： 杨亚辉
学科专业： 冶金物理化学
学院(系、所)： 化学化工学院
指导教师： 陈启元 教授

中 南 大 学
2006 年 11 月

分类号 VDC_____

密级_____

博士学位论文

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂的制备与光催化分解水活性研究 The Preparations of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Catalyst and the Study of its photocatalytic Activity for Water Splitting

作者姓名： 杨亚辉
学科专业： 冶金物理化学
学院(系、所)： 化学化工学院
指导教师： 陈启元 教授

论文答辩日期 2006 年 11 月 29 日 答辩委员会主席 李新海 教授

中 南 大 学
2006 年 11 月

摘 要

氢能是一种新的可再生能源，普遍被认为是一种无污染的绿色能源。利用太阳能通过光电转换，将 H_2O 催化分解制取氢气，可望使廉价制氢气技术成为现实，具有广泛的应用前景。本论文较为详细地综述了光催化分解水获取氢气领域包括光催化材料的种类、光催化反应体系的建立以及利用可见光来实现水的分解等方面的研究进展，围绕研究和开发高效光催化材料以及拓展其对可见光的响应开展了如下工作：

1，分别通过聚合-配合方法和溶胶-凝胶方法，制备了具有层状钙钛矿结构复合氧化物 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂，采用 X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱 (DRS)、扫描电镜 (SEM)、光电子能谱 (XPS) 等手段进行表征；以 I^- 为电子给体，比较了制备方法对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢活性的影响，提出了溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的新技术。实验结果表明，溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 比聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢活性要高出一倍左右，获得的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的单相性；获得了以 I^- 为电子给体，溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的最佳实验条件： $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢的最佳 pH 值为 11.5，以 I^- 为电子给体 RuO_2 的负载量为 0.2-0.3%(Wt) 时 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可以取得较好的光催化产氢效果，紫外光催化分解水产氢速率为 $57\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，可见光催化分解水产氢速率为 $16.5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2，研究了烧结气氛对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢活性的影响。分别在空气、Ar 和 H_2 中通过溶胶-凝胶方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂，以 I^- 为电子给体在紫外和可见光的辐射下比较了光催化分解水活性的差异。研究表明，在 Ar 和 H_2 中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂具有较高的分解水产氢活性。紫外光辐射下在 Ar、 H_2 和空气中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化分解水产氢速率分别为 127.5 、 81.3 和 $57\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ；可见光辐射下在 Ar、 H_2 和空气中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化分解水产氢速率分别为 40.2 、 30.2 和 $16.5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

3，将不同的第四周期过渡金属以不同的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行改性，分别通过紫外和可见光来评价改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水产氢活性。研究表明，Cr, Zn, V 的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性，尤其以 Cr 的改性效果最为显著，同时使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

的光吸收红移,具有一定的可见光催化分解水产氢活性。Cr, Zn, V 改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性都存在一个最佳的掺杂浓度。(1) Cr 的最佳掺杂浓度为 2.0%, 紫外光催化分解水产氢速率为 $1500\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 可见光催化分解水产氢速率为 $83.6\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; (2) Zn 的最佳掺杂浓度 1.5%, 紫外光催化分解水产氢速率为 $131.9\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 可见光催化分解水产氢速率为 $57.8\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; (3) V 的最佳掺杂浓度为 1~1.5%, 紫外光催化分解水产氢速率为 $100\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 可见光催化分解水产氢速率为 $44\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。本研究得到的以 I^- 为电子中继体, Cr, Zn, V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光催化分解水的产氢速率均超过文献或者专利报道的可见分解水的产氢速率。

4, 首次将不同的硼族元素以不同的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行改性, 分别通过紫外光和可见光来评价改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化产氢活性。研究结果发现, 不同硼族元素改性的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂具有较好的可见光响应, 硼族元素提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光解水的产氢活性都存在一个最佳的掺杂浓度。(1) B 的掺杂浓度为 1.0% 时, 紫外光催化分解水产氢速率为 $151.7\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, B 的掺杂浓度为 2.0% 时, 可见光催化分解水的产氢速率为 $85.2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; (2) Al 的最佳的掺杂浓度为 2.0%。紫外光催化分解水产氢速率为 $138\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 可见光催化分解水的产氢速率为 $78.1\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。(3) Ga 的掺杂浓度为 3.0% 时, 紫外光催化分解水产氢速率达到 $192.4\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, Ga 的掺杂浓度为 1.5% 时, 可见光催化分解水的产氢速率为 $97.3\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。(4) In 的最佳掺杂浓度为 1.0%~2.0%, 紫外光催化分解水产氢速率为 $115\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右, 可见光催化分解水的产氢速率为 $48\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右。本研究得到的以 I^- 为电子中继体, 硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光催化分解水的产氢速率均超过文献或者专利报道的可见光分解水的产氢速率。

5, 根据过渡金属元素和硼族元素掺杂改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 结构表征结果, 构建合适的量子化学理论计算模型, 基于 DFT 水平, 采用第一性原理, 计算了过渡金属元素和硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 半导体催化剂能带结构和态密度的影响, 从电子结构的变化揭示了掺杂引起的光催化活性差异的原因。计算表明, (1) Cr 和 V 掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带, 在原来的价带和导带之间出现新的能级, 因此容易激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生光生电荷参与光催化反应, 并且激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 所需光子的能量减小, 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外和可见光催化分解水的产氢活性得到提高。Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动,

总效果是减小了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙，有利于低频光子的激发而使催化活性提高；（2）B 掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带，掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的能级。Al, Ga, In 掺杂降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙 (E_g)。因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 有利于低频光子的激发而使催化活性提高。

关键词：能源，氢气，光催化材料，第一性原理计算

ABSTRACT

Hydrogen energy, as a secondary energy source, is an ideal green energy because of its nonpollution and renewability. The hydrogen production by water photocatalytic splitting using photocatalysts has been known as an economic and clean technology and a promising process for solar conversion and storage. The development of highly photoresponsible catalysts is the core of water photo splitting. The progress in research of photocatalytic water splitting for hydrogen production was reviewed involving photocatalysts species, photoreaction system and effective visible light harvest for water photolysis. This paper focuses on the research such as preparation and modification of efficient photocatalysts sensitive to visible light. Conclusions were made as follows:

An ion-exchangeable layered perovskite type oxide, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, was prepared by polymerized complex method and sol-gel method and characterized by XRD, DRS, SEM and XPS, et al. The influence of preparation method on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production was studied while I^- was used as electron donor. It was found that the sol-gel method showed a superiority compared with the polymerized complex method. When $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ prepared by sol-gel method was used as photocatalyst for water splitting, the hydrogen production rate was twice than that prepared by polymerized complex. The preparation condition was temperate. It was easy to get single phase $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst with sol-gel method. The optimum water splitting conditions was obtained when $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ was used as photocatalyst and I^- as electron donor as follows: pH 11.5 and the amount of loading RuO_2 on the $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst was 0.2-0.3% (Wt). The hydrogen production rate was $57\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under ultraviolet radiation and was $16.5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light radiation.

The influence of calcination atmosphere on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production was investigated. The photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ prepared under air, Ar and H_2 atmosphere was

compared under ultraviolet and visible light radiation with I^- as electron donor. The results showed that $K_2La_2Ti_3O_{10}$ had higher photocatalytic activity for hydrogen production prepared under Ar and H_2 atmosphere than that prepared under air atmosphere. The hydrogen production rates under ultraviolet irradiation were 127.5, 81.3 and $57\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectively when $K_2La_2Ti_3O_{10}$ was prepared under Ar, H_2 and air atmosphere as photocatalyst. The hydrogen production rates under visible light irradiation were 40.2, 30.2 and $16.5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectively when $K_2La_2Ti_3O_{10}$ was prepared under Ar, H_2 and air atmosphere as photocatalyst.

The fourth periodic transition metals were firstly used to modify the wide band gap $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst to improve the photocatalytic activity and visible light responses of $K_2La_2Ti_3O_{10}$. Effects of doping elements and doping concentrations on the photocatalytic activity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light and visible light irradiation were investigated. The results showed that $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Cr, Zn and V exhibited higher photocatalytic reactivity of hydrogen production. $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Cr exhibited highest photocatalytic reactivity of hydrogen production. Owing to the red shift of light absorption when doped with Cr, Zn and V, doping $K_2La_2Ti_3O_{10}$ showed photocatalytic activity under visible light irradiation. The optimum doping concentration of Cr, Zn and V was found when $K_2La_2Ti_3O_{10}$ as photocatalyst and I^- as electron donor. (1) The optimum doping concentration of Cr was 2.0%. The hydrogen production rate was $1500\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under ultraviolet irradiation and $83.6\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light irradiation. (2) The optimum doping concentration of Zn was 1.5%. The hydrogen production rate was $131.9\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under ultraviolet irradiation and $57.8\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light irradiation. (3) The optimum doping concentration of V was 1~1.5%. The hydrogen production rate was $100\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under ultraviolet irradiation and $44\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light irradiation. The hydrogen production rate under visible light irradiation was higher than that reported in the literatures and patents when I^- was used as electron donor.

The boron family elements were used to modify the wide band gap $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst to improve the photocatalytic activity and visible light responses of $K_2La_2Ti_3O_{10}$. Effects of doping elements and doping

concentrations on the photocatalytic activity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet and visible light irradiation were investigated. Owing to the red shift of light absorption when doped with boron family elements, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ showed photocatalytic activity under visible light irradiation. The optimum doping concentration of boron family elements was found when $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ as photocatalyst and I^- as electron donor. (1) The concentration of B was 1.0%, the hydrogen production rate was $151.7 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ under ultraviolet irradiation. The concentration of B was 2.0%, the hydrogen production rate was $83.6 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ visible light irradiation. (2) The optimum concentration of Al was 2.0%. The hydrogen production rate was $138 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ UNDER ultraviolet irradiation and $78.1 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ under visible light irradiation. (3) The concentration of Ga was 3.0%, the hydrogen production rate was $192.4 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ under ultraviolet irradiation. The concentration of Ga was 1.5%, the hydrogen production rate was $97.3 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ under visible light irradiation. (4) The optimum concentration of In was 1.0%~2.0%. The hydrogen production rate was $115 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ or so under ultraviolet irradiation and $48 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ or so under visible light irradiation. The hydrogen production rate under visible light irradiation was higher than that reported in the literatures and patents when I^- was used as electron donor.

Base on the crystal characterization of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst, the electronic structures of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with the fourth periodic transition metals and the boron family elements have been analyzed by the first principles calculations with the density functional theory. The the calculations results reveals the photo responses in the visible region and improvement of photocatalytic activity. (1) The fermi energy level of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ moved to the conduction bands when doped with Cr and V and new levels occurred between the conduction and valence bands. The E_g of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ was reduced and photoproduced electrons and holes were easily excited with lower energy compare with the undoped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. The top of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ valence bands doped with Zn moved towards higher energy and conduction bands bottom moved towards lower energy, the E_g of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ was reduced and photoproduced electrons and holes were easily excited with lower energy compare with the undoped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. (2) The fermi energy level of

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ moved to the conduction bands when doped with B and new levels occurred between the conduction and valence bands. The top of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ valence bands doped with Al, Ga, In moved towards higher energy and conduction bands bottom moved towards lower energy, the E_g of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ was reduced and photoproduced electrons and holes were easily excited with lower energy compare with the undoped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Key Word: Energy, Hydrogen, Photocatalytic Materials, the First Principles Calculation

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第一章 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 光催化分解水的原理	1
1.3 金属(复合)氧化物光催化剂	3
1.4 半导体复合型光催化剂	7
1.5 Z 型光催化反应体系	10
1.6 新型可见光催化剂的研究	11
1.7 半导体材料电子结构的第一性原理研究现状	14
1.8 光催化分解水的应用前景及我国应对措施	17
1.9 本文选题意义以及主要研究内容	18
第二章 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化剂的制备和表征	21
2.1 引言	21
2.2 实验原理	21
2.2.1 聚合-配合法原理	21
2.2.2 溶胶-凝胶法原理	21
2.2.3 I^- 为电子给体光催化分解水的机理	22
2.2.4 催化剂负载的作用	22
2.3 仪器与试剂	23
2.4 光催化分解水实验	24
2.5 催化剂的表征	25
2.6 聚合-配合法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 及其催化活性研究	26
2.6.1 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 制备与表征	26
2.6.2 光催化活性研究	27
2.7 溶胶-凝胶法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 及其催化活性研究	28
2.7.1 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 制备与表征	28
2.7.2 光催化活性研究	30
2.8 溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的比较	31
2.9 光解水反应体系 pH 值对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的影响	32
2.10 RuO_2 的负载量对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性影响研究	33
2.11 烧结气氛对溶胶-凝胶法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的影响	34
2.12 本章结论	39
第三章 过渡金属元素掺杂对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化性能的影响	40
3.1 引言	40
3.2 实验部分	41
3.2.1 仪器与试剂	41
3.2.2 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂的制备	43
3.2.3 催化剂的表征	44
3.2.4 光催化分解水实验	44
3.3 结果与讨论	45
3.3.1 0.5% (mol) 过渡金属离子掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 紫外光催化活性讨论	45

3.3.2	不同的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论	51
3.4	本章结论	63
第四章	硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化性能的影响	64
4.1	引言	64
4.2	实验部分	65
4.2.1	仪器与试剂	65
4.2.2	掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂的制备	65
4.2.3	催化剂的表征	66
4.2.4	光催化分解水的实验	66
4.3	结果与讨论	66
4.3.1	B 掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论	67
4.3.2	Al 的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论	69
4.3.3	Ga 的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论	72
4.3.4	In 的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论	74
4.3.5	硼族元素掺杂 (1.0%mol) $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论	77
4.4	本章结论	83
第五章	过渡金属和硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的量子化学计算	85
5.1	引言	85
5.2	第一原理的计算方法	85
5.2.1	晶体轨道的密度泛函理论	85
5.2.2	局域密度近似和广义梯度近似	86
5.2.3	赝势法	87
5.2.4	固体能带的基本理论	88
5.2.5	计算机自洽计算能带的过程	88
5.2.6	物理量的含义	89
5.3	V, Cr, Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体结构的密度泛函理论计算	90
5.3.1	理论模型与计算方法	90
5.3.2	计算结果与讨论	91
5.4	硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体结构的密度泛函理论计算	97
5.5	本章结论	101
第六章	结 论	103
参考文献		106
致 谢		120
攻读博士学位论文期间的研究成果		121

第一章 文献综述

1.1 引言

煤、石油等天然能源将面临枯竭的危险。同时,化石能源燃烧引起的环境污染和温室效应,促使人们不得不寻找新的能源。所有能源中,氢气作为唯一无污染可再生的能源,无疑是继石油、煤和天然气等非再生能源以后的新一代广泛被采用的能源。有专家预测,未来将形成“氢气”经济——围绕以氢气为日常生活燃料形成的经济。目前,应用电解或物理、化学的方法,世界产氢量为 2100 万吨,由于价格昂贵,绝大部分氢气被用做化学原料,只有小部分用做火箭或机车的驱动燃料,但氢气开发用做发动机燃料、发电燃料、电池燃料的趋势却日趋增长。美国联合商业情报公司报告,目前全球氢气燃料电池市场的规模虽然还不小,但在不断扩大的投资和营销活动推动下,这一市场将从 1999 年的 4000 万美元左右增加到 2010 年的 100 亿美元,即 10 年扩大 250 倍。2001 年 11 月和 2002 年 6 月美国能源部分别发布了《A National Vision of America's Transition to A Hydrogen Economy》和《National Hydrogen Energy Roadmap》,明确指出美国将向氢经济过渡。近年来,我国也启动了氢能应用计划,如燃料电池、电动汽车等等。氢经济形成的关键是获得廉价的氢能源。制约氢气成为新一代能源的根本原因一方面是由于价格昂贵,另一方面是运输和储存困难。所有制备氢气的方法中唯有利用太阳能光催化分解 H_2O 制氢技术可望获得价格低廉的氢气,同时能够就地生产,减少氢气运输和分配系统的硬件设施投资,为建立庞大的氢能源市场提供技术储备,为解决日益严峻的燃烧污染和能源紧缺问题提供一个有效对策。

1.2 光催化分解水的原理

利用太阳能光催化分解 H_2O 制氢技术的关键是获得使 H_2O 快速分解的高催化活性催化材料。分解 H_2O 制氢气虽然存在着一定热分解阻力,但在光能作用下,从热力学理论角度考虑,分解 1 个水分子仅需提供 1.23eV 的能量,对应~1000nm 红外光。实际上 1000nm 红外光不能光解水制氢气,说明太阳能光解水制氢反应过程中存在较大的动力学阻力,可以通过特定催化剂来克服这种阻力实现水的光催化分解(如图 1-1 所示)。

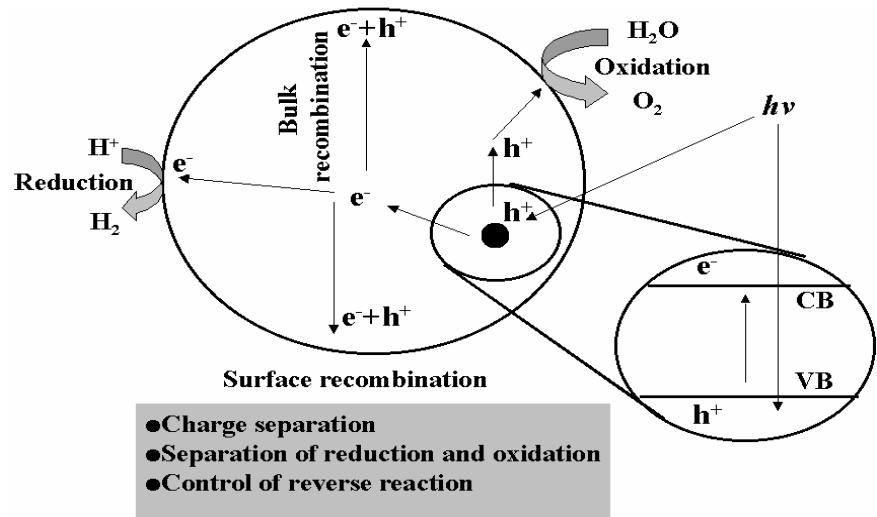


图 1-1 光催化分解水的反应机理

Fig.1-1 Mechanism of photocatalytic water splitting

光催化剂受到能量等于或大于其能隙的光辐射后分别产生具有一定的还原能力和氧化能力的电子与空穴， H_2O 分子所电离的 H^+ 与 OH^- 分别与电子和空穴反应生成 H_2 和 O_2 。但是，并非所有能被光激发产生电子和空穴的催化剂都能实现水的分解，催化剂的光生电子还原电势必须负于 H^+ 还原为 H_2 的电势，光生空穴的氧化电势必须正于 OH^- 氧化为 O_2 的电势(如图1-2^[1]所示)。

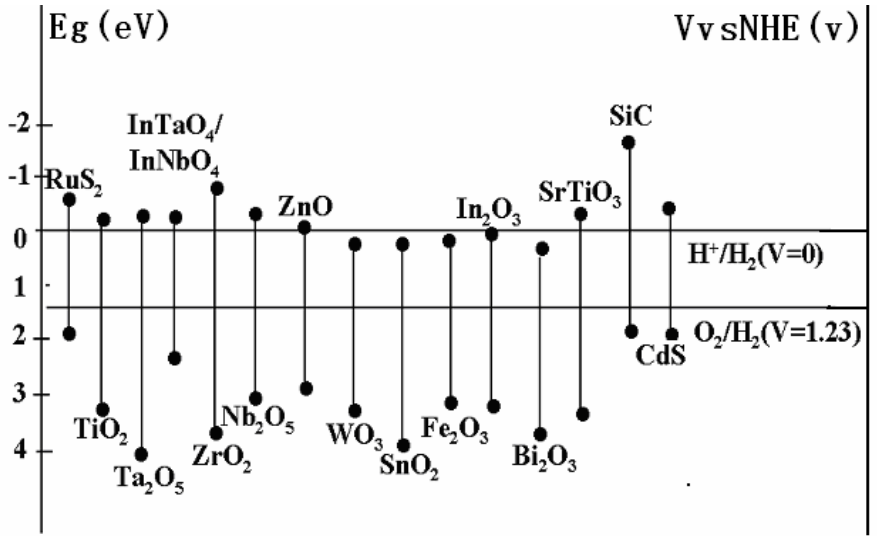


图 1-2 某些催化剂的能级与水分解电位的对应关系 (pH=0) ^[1]

Fig.1-2 Energy level of various photocatalysts and relevant redox couples from photocatalytic water splitting into H_2 and O_2

理论上，催化剂能隙大于1.23eV，并且光激电子和空穴的还原和氧化电势与水的分解电位匹配即可水的光催化分解。由于存在过电势，合适的光催化剂能隙应为 1.8eV。迄今的研究表明能满足上述能隙要求的催化剂容易发生光溶解或光

腐蚀（如 CdS 等），并且光量子效率低，而能隙偏大的催化剂只对紫外光有响应，太阳能的利用率低。因此研究开发新型催化剂，提高光分解水的效率，并将催化剂对太阳光的响应拓展到 500nm 的可见区（太阳光的主要成分），成为国内外研究的热点和关键。

1.3 金属(复合)氧化物光催化剂

1972 年日本科学家 K.Honda 和 Fujishima^[2] 等通过 Pt-TiO₂ 电极对光电转换将水分解为氢气，推动了光催化发展。该模式发展为 TiO₂ 表面负载 Pt 分解水的非均相催化体系，成为分解水光催化体系的典型代表。通过 TiO₂ 光电转换催化分解水制取氢气的研究取得了较大的进展^[2-12]。M.Avudaitai 等^[3] 采用水热法合成了 Ti_{1-x}Sn_xO₂ (0 < x < 1)，以次磷酸盐为电子给体能够在可见光辐射下产生 H₂，原因是催化剂中空穴复合中心 O[•] 成为 O₂^{2•}，形成了过氧化钛，拓展了对可见光的响应。K.E.Karakitson^[4] 等人对 TiO₂ 进行过渡金属离子掺杂，掺入比 Ti⁴⁺ 高价的离子 (W⁶⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺) 能提高 TiO₂ 的费米能级，平带电势变负，提高了 TiO₂ 的催化活性，掺入比 Ti⁴⁺ 低价的离子 (In³⁺, Zn²⁺, Li⁺) 则降低了 TiO₂ 的费米能级，TiO₂ 催化活性降低。T.Takawa^[5] 等人对 TiO₂ 进行 Cl 和 Br 同时掺杂，在 Na₂CO₃ 的水溶液中研究了分解水的活性。Cl 和 Br 同时掺杂能够拓展 TiO₂ 的可见光响应，提高催化分解水的活性。K.Sayama 和 H.Arakawa^[6] 发现高浓度碳酸根离子对 Pt-TiO₂ 分解水催化活性有显著影响。碳酸根离子能够抑制 Pt 上存在的快速逆反应 (H₂ 和 O₂ 生成 H₂O)，同时，TiO₂ 表面的碳酸根离子有助于 O₂ 的脱附，因而提高了分解水氢气和氧气的产生速率。S.G.Lee^[7] 等人认为 NiO 对 TiO₂ 的负载可以取得和 Pt 负载同样的催化效果。溶胶-凝胶法合成的 B₂O₃/TiO₂ 二元氧化物^[8-9]，改善了单一催化剂活性的不足，并且 B₂O₃/TiO₂ 易于水合，提高了 TiO₂ 的亲水性，抑制了逆反应的发生，能够实现水的化学计量比分解，同样 Na₂CO₃^[6] 的加入有助于催化活性的提高。也有研究工作表明^[10] RuO₂ (0.07 和 0.007wt%) 掺杂的 TiO₂，以 FeCl₃ 为电子受体，在可见光辐射下能够分解水产生氧气。Shu Yin 和 Jihuai Wu^[11] 讨论了合成条件对 TiO₂ 催化活性的影响，发现通过甲醇溶剂热反应获得的 TiO₂ 具有最佳活性。

继 TiO₂ 后，其它过渡金属（复合）氧化物^[12-13] 得到了广泛的研究。ZrO₂^[14] 具有较宽的能隙和较负的平带电势，即使不负载贵金属也能分解水产生氢气和氧气，加入碳酸根或碳酸氢根离子后加快生成速率。NiO-SrTiO₃^[15] 具有较高的光催化活性，能够实现水的完全分解。G.R.Bamwenda^[16-18] 等人比较了 CeO₂, WO₃, TiO₂ 催化活性的大小，以 Fe³⁺, Ce⁴⁺ 为电子受体在紫外光辐射下能够氧化水产生氧气的催化活性高低顺序为 TiO₂ (金红石型) > TiO₂ (锐钛矿型) > WO₃ > CeO₂ > TiO₂ (无定性)，研究发现 Fe³⁺ 是比 Ce⁴⁺ 更好的电子受体。同时研究结果表明 TiO₂

(金红石型)表面负载 Sn 后可以提高表面的羟基数量,抑制光生电荷的复合而提高催化活性,产氧速率还与电子受体的浓度和溶液 pH 有关。最近, K.Gurunathan^[19]还研究了 Pd^{2+} , Ru^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{4+} 等过渡金属离子掺杂的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 在以甲基紫罗兰为电子给体时分解水的活性,由于过渡金属离子的掺入在 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 中形成肖脱基势垒有利于光生电荷的有效分离,并且掺入的金属起到了微阴极作用,同样能够加速光生电荷的转移,起到提高 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化分解水催化活性的目的。同时,也有采用 TiO_2 , ZrO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO , Cu_2O , RuO_2 , IrO_2 等过渡金属氧化物通过机械力^[19-24]分解水的研究报道。

作为层状复合金属氧化物的代表, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[25-28]的研究引人注目。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 具有两种不同的层空间(层 I 和层 II)交错形成二维结构(如图 1-3 所示),负载的助催化剂 NiO 经过氧化还原处理后超细的 Ni 粒子(5Å)大部分进入层 I,少数沉积在催化剂表面。这样,紫外光辐射下光生电子在层 I 还原 H_2O 产生氢气,光生空穴在层 II 氧化 H_2O 产生氧气,这种层状结构有利于逆反应的抑制,减少光生电荷的复合,提高了光分解水的效率。K.H.Chung 和 D.C.Park^[29]研究了 Cs, Pt, Ru, Ir, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Al 等金属负载对 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 光催化活性的影响, Cs 由于电离能很低,光激条件下很容易产生电子, Pt 负载的活性次之。其它金属(NiO 除外)负载的催化剂活性很低或几乎没有催化活性。类似结构的催化剂 $\text{A}_4\text{Ta}_x\text{Nb}_{6-x}\text{O}_{17}$ (A=K, Rb; x=2, 3, 4, 6)^[30]也有报道。

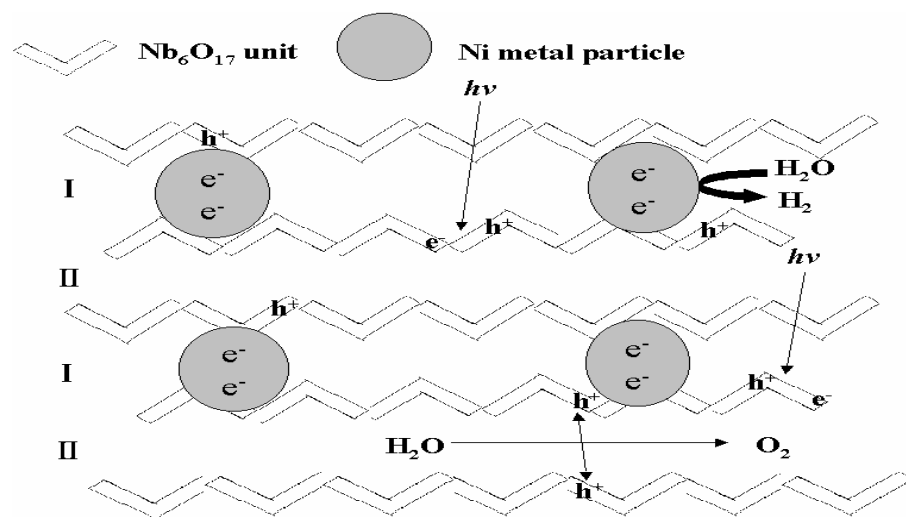


图1-3 在NiO- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 上的光解水反应机理示意图

Fig.1-3 Reaction mechanism of photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 on NiO- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

近些年来,具有钙钛矿结构复合氧化物得到广泛研究。典型钙钛矿结构的 CaTiO_3 ^[31]在紫外光辐射下能够分解 KOH 水溶液产生氢气和氧气,并首次用电化学方法测定了 CaTiO_3 的平带电势,为表征材料的催化活性提供了一个有效的检

测手段。通过高温固相反应合成层状钙钛矿结构的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[32], 在紫外辐射下同样能够分解 KOH 水溶液产生氢气和氧气, 与 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[25-28]不同的是, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 只有一种层空间, 负载的 Ni 位于催化剂表面, 光激电子从层间向表面移动, 光激空穴则在层间氧化水产生氧气, 这种结构同样有利于催化活性的改善。 $\text{Cr}^{[33]}$ 的掺入能减少 Ni 表面 O_2 的吸附, 抑制逆反应的发生, 有助于催化活性的进一步提高。通过配合法合成的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[34]比表面积由高温固相法所得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[32-33]的 $5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $54\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 在 KOH 水溶液中紫外辐射下分解水产氢的速率成倍增加。类似通过配合法合成的 KTiNbO_5 (比表面积为 $23\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[35], 负载 NiO 后紫外光辐射分解纯水的产氢速率与传统的高温固相法 (比表面积为 $3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 相比提高了 10 倍, 达到 $27\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这就为制备高活性的催化材料提供了很好的思路。

具有层状钙钛矿结构的 $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ^[36], 特别是质子化形式的 $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 以 CH_3OH 和 AgNO_3 为电子给体与受体, 在可见光下能够分解水产生氢气和氧气, 由于 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 能够通过离子交换进入 $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 的层间位置, 采用 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 负载 Pt 时 Pt 粒子处于层间位置, 而采用 H_2PtCl_4 负载的 Pt 位于催化剂表面, 前者更有利于分离光生电荷, 催化效果要好。

由 Ta 的 5d 轨道形成的较负的导带能级使得很多碱金属钽酸盐 ATaO_3 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)^[37-39], 碱土金属钽酸盐 ATa_2O_6 ($\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[37-39], 多孔柱状的 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ^[37-39]等成为很好的分解水催化剂。在 ATaO_3 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)中以 NiO 负载的 NaTaO_3 催化活性最佳。在各种晶型的 ATa_2O_6 ($\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)中, 正交晶型的 BaTa_2O_6 活性最佳, 并且添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 及负载 Ni 能够改善催化活性。A.Kudo 和 H.Kato^[38,40]还研究了镧系元素(La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)掺杂对 NaTaO_3 光催化活性的影响, 掺杂可以减小 NaTaO_3 的粒径, 增大比表面积, 抑制失活的发生。在紫外光辐射下 1mol%La 掺杂的 NaTaO_3 的催化活性最好, 分解纯水的产氢和产氧速率分别为 5.9 和 $2.9\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

M.Machida 和 J.Yabunaka^[41-42]通过对层状结构钽酸盐 $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Sm)催化活性的研究, 分析了镧系元素的 4f 电子对能带结构的影响。La 的空 4f 轨道位于导带的底端, 部分充满的 4f 轨道向价带移动 (如 Pr), 随着 f 电子数的增加, Nd 和 Sm 的 4f 轨道落入由 O2p 轨道形成的价带区。La, Pr, Nd 和 Sm 的 4f 轨道与 O2p 轨道和 Ta5d 轨道进行杂化, Ln-O-Ta 的杂化程度影响催化剂导带与价带的位置和态密度的分布, 从而影响催化活性的高低。

Shangguan Wengfeng 和 A.Yoshida^[43]等研究了层状的 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $(\text{K}, \text{H})_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, KTiNbO_5 , KTiTaO_5 , $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 隧道状的 $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $(\text{K}, \text{H})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)^[44]等的光催化活性。发现隧道状结构的复合氧化物的催

化活性优于层状结构的复合氧化物,这是由于畸变的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中, Ti 原子偏离围绕它的六个 O 原子的重心位置产生偶极矩,能够有效分离光生电荷,负载的 Ru 与其更能强烈作用加速光生电荷的迁移速度,因而与其它层状钛酸盐相比具有最佳光催化活性,能够催化分解水产生化学计量比的 H_2 和 O_2 ,尤以 $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 分解水产氢速率最高。碱金属钛酸盐 $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, n=2, 3, 4, 6$)^[45]光催化活性以 $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$ 顺序增高 ($n=6$),对 $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 而言, n 增大,催化活性提高。具有矩形隧道结构的 $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)所含三种 $[\text{TiO}_6]$ 八面体产生的偶极矩之和以 $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$ 顺序增大,与三者的光催化活性大小一致。

D.W.Hwang 和 H.G.Kim^[46]等研究了系列层状钙钛矿催化剂 $\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3m-2}$ ($m=4, 5$; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$; $\text{B}=\text{Ni}, \text{Ti}$)及施主掺杂对光催化分解水活性的影响。与一般过渡金属离子掺杂本体催化材料不同的是,施主掺杂的层状钙钛矿催化剂在层间产生较窄的电荷耗尽层并出现混合能级,有利于光生电荷的分离和水的化学计量比光分解。

H.Kato 和 A.Kudo^[47]的研究结果表明,层状钙钛矿结构的 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ 在负载 NiO (Ni) 时,紫外光辐射下具有分解水的催化活性,能够产生化学计量比的 H_2 和 O_2 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 的产氢和产氧速率分别为 1000 和 $500\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 产氢和产氧速率分别为 217 和 $97\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当 x 由 0 增大时,催化剂的光活性降低,但能隙减小,例外的是,当 x 为 25%时,则可以获得活性较高的催化材料。研究的结果表明, $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ 的催化活性决定于导带能级以及光生电子和空穴的非放射性跃迁(光生电荷失活)的几率,非放射性跃迁几率大,参与反应的光生电荷减少,催化活性降低;能隙较大,则导带较负,光生电子的还原能力较强,催化活性较大。J.M.Sohn 和 S.I.Woo^[48]还研究了 Ni/NiO 负载条件对层状钙钛矿型催化剂 $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ 紫外光分解纯水催化活性的影响。发现负载条件为 $200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 时可以获得最佳催化效果,产氢速率为 $212\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

表 1-1 比较了上述复合氧化物光催化分解水的活性,这些催化材料具有较好的稳定性,以 CH_3OH 为电子给体的副产物有 CO , CO_2 等。

表 1-1 各种复合氧化物光催化分解水活性比较

Table1-1 Photocatalytic activity of various composite metal oxides
for water splitting

Photocatalysts	Electron donor/acceptor	Light source	Activity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$		Ref.No.
			H_2	O_2	
$\text{NiO}/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	Pure water	450W Hg lamp	73	36	25,26,27,28
Pt/CaTiO_3	NaOH aqueous	500W Hg lamp	22	10	31
$\text{NiO}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	KOH aqueous	450W Hg lamp	444	221	22,32,33,34

NiO/KTiNbO ₅	Pure water	450W Hg lamp	27	9	35
Pt/HPb ₂ Nb ₃ O ₁₀	CH ₃ OH	500W Xe lamp	15	/	22,36
NiO/K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	Pure water	400W Hg lamp	368	188	22,38
NiO/LiTaO ₃	Pure water	400W Hg lamp	98	52	37,38,39
NiO/NaTaO ₃	Pure water	400W Hg lamp	2180	1100	22,37,38,39
NiO/KTaO ₃	Pure water	400W Hg lamp	7.4	2.9	22,37,38,39
NiO/(Ca,Sr)Ta ₂ O ₆	Pure water	400W Hg lamp	72/960	32/490	22,37,38
NiO/BaTa ₂ O ₆	Pure water	400W Hg lamp	629	303	22,37,38
NiO/Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Pure water	400W Hg lamp	1000	480	22,37,38,47
Rb(La,Pr)Ta ₂ O ₇	Pure water	400W Hg lamp	1.2/0.9	0.6/0.1	41,42
Rb(Nd,Sm)Ta ₂ O ₇	Pure water	400W Hg lamp	47/10.6	25.3/5.7	41,42
Pt/Na ₂ Ti ₄ O ₉	Pure water	150W Hg lamp	317	/	43,44
Pt/(K,H) ₂ Ti ₆ O ₁₃	Pure water	150W Hg lamp	1326	/	43
RuO ₂ /Ba ₂ Ti ₄ O ₉	Pure water	150W Hg lamp	1424	/	43
Pt/(Ca,Sr) ₂ Nb ₂ O ₇	Pure water	450W Hg lamp	101/402	/	46

1.4 半导体复合型光催化剂

半导体催化材料的光生电子和空穴很容易复合，导致光催化活性的降低。为了获得高活性的催化材料，必须抑制光生电子和空穴的复合，加速电子和空穴的迁移，从而促使光催化分解水反应的进行。在上述有关研究工作的评述中，有很多对本体光催化剂进行结构和组成的修饰及外加添加剂来抑制光生电荷复合的研究成果。半导体复合是提高光催化效率的有效手段，通过半导体的复合可以提高系统的电荷分离效果，拓展光谱响应的范围。从本质上看，半导体的复合可以看成是一种颗粒对另外一种颗粒的修饰，其修饰方法包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。所报道的复合体系以 CdS/TiO₂ 体系研究得最普遍和深入。可见光不能够激发 TiO₂，但可以激发 CdS，光生电子迁移到 TiO₂ 的导带上，光生空穴仍然留在 CdS 价带中，这种电子迁移有利于光生电荷的分离，从而提高复合材料的光催化活性。

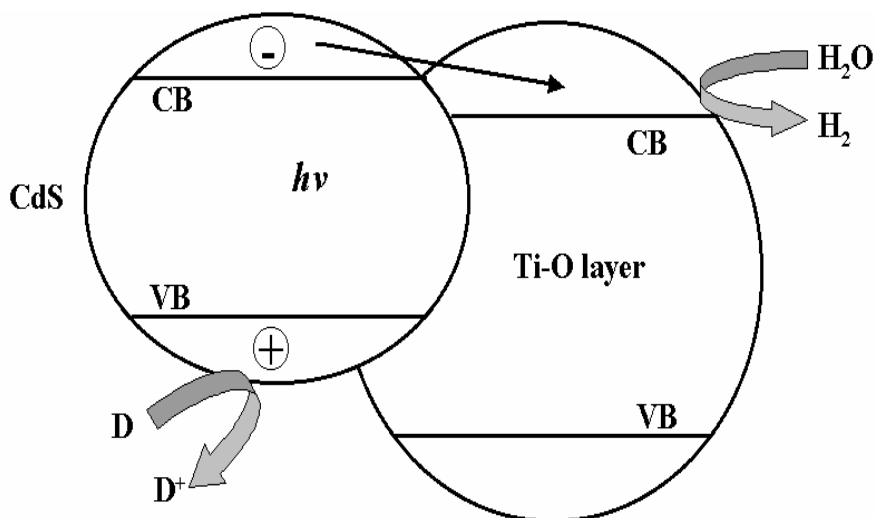
图1-4 层间插入CdS复合物光催化反应的电子迁移模型^[49]

Fig.1-4 the Model of electron transport in the CdS-intercalated compounds

A.Koca 和 M.Sahin^[50]通过共沉淀法制备了 CdS/ZnS/n-Si(2/1/1.4-1.6%)复合半导体催化剂,在 Na_2S 和 Na_2SO_3 溶液中可以提高产氢速率,半导体的复合抑制了光生电子和空穴的复合,同时电子给体 Na_2S 和 Na_2SO_3 的存在有利于光生电荷的分离。 n-Si 的加入使得有更多的价带电子激发到 CdS 表面参与光催化反应,也有助于 CdS/ZnS/n-Si 吸收更多的光子,三种催化剂的可见光辐射下的产氢速率分别为 CdS ($2.8\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), CdS/ZnS(2/1)($15.6\text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), CdS/ZnS/n-Si(2/1/1.4-1.6%)($35.5\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。H.Fujii 和 M.Ohtaki^[51-52]等采用凝胶法将 CdS 包覆在 TiO_2 基体中克服了 CdS 的光溶解的缺陷和 TiO_2 对可见光没有响应的不足,加速光生电荷的分离,改善了两者的光催化活性。T.Ohno 和 F.Tanigawa^[53]将 WO_3 涂覆在 TiO_2 表面可以克服 WO_3 光氧化水(Fe^{3+} 为电子受体)速率随氧化产物 Fe^{2+} 的增加而减小的不足,原因是 TiO_2 表面可以选择性地吸附 Fe^{3+} 参与光反应,同时半导体的复合可以加速光生电荷的分离。

近年来半导体与光惰性物质的复合(将光活性半导体负载在光惰性基体中)以提高材料的催化活性也得到研究,为研究开发新型高活性催化材料提供了思路。A.S.K.Sinha 和 N.Sahu^[54]等采用凝胶法将 CdS 通过化学反应负载在 Al_2O_3 基体上改善了 CdS 催化活性。S.V.Tambwekar 等^[55-56]研究了复合半导体(CdS-ZnS)- TiO_2 (1:1:1)负载在 MgO , CaO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 以及 Li_2O , Cs_2O 和 K_2O 掺杂的 MgO 和 CaO 基体上,以 $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ 为电子给体的催化活性。由于催化剂在基体上的均匀分布,增大了材料的比表面积,改善了催化活性。K.Sayama^[57]等人将 RuS_2 负载在 SiO_2 或 TiO_2 基体中增大了材料的比表面积(负载在 TiO_2 基体中还有利于光生电子向基体转移,抑制光生电荷的复合),提高了以 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 AgNO_3 为电子给体和受体的紫外和可见光辐射分解水催化活性。T.Kida^[58]通

过反胶束方法合成了纳米复合材料 $\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$, 通过 CdS 光生空穴向光惰性的 LaMnO_3 转移提高了光催化活性。

将 CdS , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 等催化剂通过逐步插层引入具有层状结构的钙钛矿催化剂或多孔光惰性物质的层间, 合成具有层间结构的复合催化材料, 这种层间复合提高了催化材料的比表面积, 插层半导体与层间结合更为紧密, 有利于光生电子的快速迁移, 减少与空穴复合的几率。层间复合催化材料与单一的催化剂相比, 吸光性能介于两者之间, 而光催化活性高于前两者。

通过水热合成将 ZrO_2 ^[59] 掺入中孔硅酸盐分子筛 MCM-41, 与单一的 ZrO_2 相比, 在紫外光辐射下产氢速率提高了 2.5 倍。Shangguan Wenfeng 和 A.Yoshida^[60] 采用离子交换和硫化处理合成了 CdS 插层的钛酸盐复合物 $\text{CdS}/\text{KTiNbO}_5$, $\text{CdS}/\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{CdS}/\text{K}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_9$ 并以 Na_2S 为电子给体对比了催化活性的差异。从实验的结果可以看出, CdS 插层的复合物同单一的 CdS 或钛酸盐或 CdS 与钛酸盐的混合物相比光催化活性提高, 吸光性能介于两者之间。其原因是由于插层后 CdS 纳米粒子与 $[\text{TiO}_6]$ 八面体形成微联接点, 光生电荷得到有效分离, 同时, 层间复合提高了催化剂的比表面积, 也有助于催化活性的提高。 Nb 部分取代 Ti 后降低了催化剂的层间电子云密度, 有利于光生电子的快速迁移, 获得更高的催化活性。

T.Sato 和 Y.Fukugami^[61] 通过逐步插层合成了 TiO_2 (0.5-2.9wt%) 和 Pt (0.04-0.19wt%) 插层的复合物 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{Pt}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, x=0-0.75$) 和 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$, 尽管单一 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 不能催化水的分解, 插层后的复合物在紫外光的辐射下能够分解水产生氢气和氧气, 催化活性高低顺序为 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{Pt} > \text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/(\text{Pt}, \text{TiO}_2) > \text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{TiO}_2$, Pt 插层的复合物的催化活性高低顺序为 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{Pt} > \text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{Pt} > \text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{Pt}$ 。层状复合物分解水的活性得到改善。T.Sato 和 Y.Fukugami^[62-63] 通过离子交换和硫化处理获得了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 插层的 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 的复合物, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的插入使得 $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 的层空间加大, 提高了光催化活性。也有光惰性物质 SiO_2 插层于 $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$)^[64], SiO_2 ^[67] 和 Al_2O_3 ^[67] 插层于 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, 并对层状催化剂 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[64] 进行片层的剥离和重新堆积, 达到改善光催化活性的报道。Y.Fujishiro^[65-66] 等人通过逐步插层将 CdS/ZnS , Fe_2O_3 , $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 等引入 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 以及蒙脱石、水滑石层间。 CdS/ZnS , Fe_2O_3 , $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 插层 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的复合物光催化活性优于蒙脱石、水滑石插层物。Yin Shu 和 D.Maeda^[68-69] 合成了层状纳米复合材料 $\text{HTaWO}_6/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$, 层间高度为 0.3-0.5nm。催化剂的吸光性能和催化活性均得到改善, 在 400-600nm 可见区有较好的吸收。

表 1-2 比较了上述半导体复合型催化剂光催化分解水的活性, 这些催化材料具有较好的稳定性, 以 $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaSO}_3$ 为电子给体的副产物有 NaSO_4 , S 等。

表 1-2 各种半导体复合型催化剂光催化分解水活性比较

Table1-2 Photocatalytic activity of various composite semiconductor catalysts for water splitting

Photocatalysts	Electron donor/acceptor	Light source	Activity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$		Ref. No.
			H_2	O_2	
$\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$	$\text{Na}_2\text{S}/\text{NaSO}_3$	300W Xe lamp	40	/	58
$\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$	Pure water	400W Hg lamp	22	/	59
$\text{CdS}/\text{KTiNbO}_5, \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Na_2S	300W Xe lamp	3700/3800	/	60
$\text{H}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$	Pure water	450W Hg lamp	80	40	61
$\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	NaSO_3	100W Hg lamp	40-240	/	62,63
$(\text{CdS}/\text{ZnS})/\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}, \text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Na_2S	100W Hg lamp	660/1680	/	65
$\text{CdS}/\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}, \text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Na_2S	100W Hg lamp	220/560	/	66

1.5 Z 型光催化反应体系

K.Sayama^[70-71]等人采用 $\text{RuO}_2\text{-WO}_3$ 为催化剂, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为电子中继体, 可见光辐射 ($<460\text{nm}$) 下氧化水为 O_2 , Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 。紫外光 ($<280\text{nm}$) 辐射下, Fe^{2+} 与 H^+ 发生光化学反应生成 H_2 , H_2 和 O_2 的体积比为 2/1。在这种模拟光合作用的 Z~过程中, 电子中继体可以循环使用。

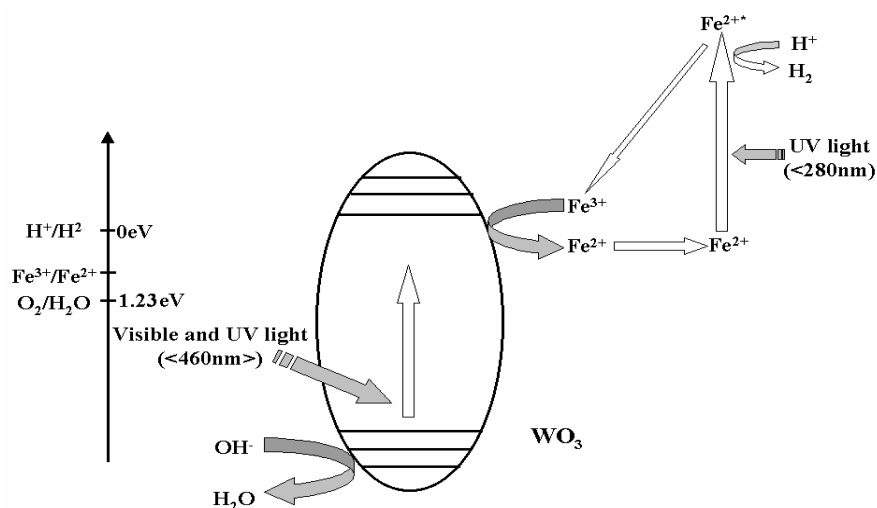


图 1-5 以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为电子中继体的光反应机理

Fig.1-5 Speculated reaction mechanism using $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox mediator

I^-/IO_3^- 作为电子中继体, 采用 Pt-TiO_2 (锐钛矿型) 和 Pt-TiO_2 (金红石型) ^[72-73]

为催化剂在紫外光辐射下实现了水的化学计量分解, H_2 和 O_2 的产生速率分别为 120 和 $60\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。采用 $\text{Pt-SrTiO}_3(\text{Cr-Ta}1\text{mol}\%\text{掺杂})$ 和 Pt-WO_3 为催化剂^[74-75]则在 420nm 的可见光下实现了水的化学计量分解, H_2 和 O_2 的产生速率分别为 1.6 和 $0.8\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 电子中继体同样可以循环使用。所以, 由两个不同的原初光反应 PS I 和 PS II 组成的模拟光合作用 Z 过程能使光催化分解水产氢和光催化分解水产氧两个半反应体系耦合, 提高对光的吸收和光电转换效率, 实现电子中继体的循环使用, 建立水的完全光催化分解模型。

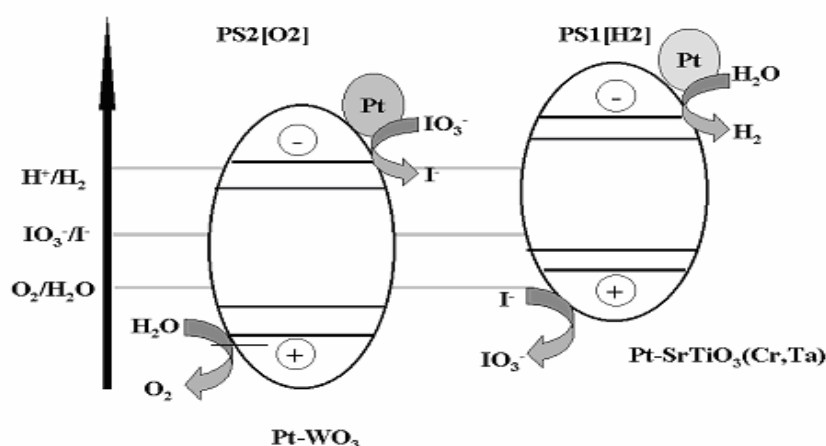


图 1-6 以 I^-/IO_3^- 为电子中继体的光反应机理

Fig.1-6 Speculated reaction mechanism using I^-/IO_3^- redox mediator

1.6 新型可见光催化剂的研究

利用太阳能进行光催化分解水是光催化研究的最终目标。太阳所释放的能量为 $3.8 \times 10^{26} \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ 。尽管所到达地球表面的能量仅为其中的二十二亿分之一, 但一年中的总量达到 $5.5 \times 10^{26} \text{J}$, 为现在全人类一年所消费能源总和的一万倍^[40]。太阳能的低密度以及不稳定性限制了它的应用, 特别是将其转换为电能的直接利用。大多数催化剂仅能吸收紫外光, 而紫外线在太阳光中只占3%左右, 太阳光最大的辐射波长在 500nm 附近。因此, 研究和开发在 500nm 波长处具有较高光催化活性的催化材料, 成为研究的热点和关键。Zou Zhigang与合作者及其他一些研究者突破以往对催化材料进行复合、掺杂、敏化^[76-84]等拓展催化材料对可见光响应的思路, 在研究和开发新型可见光催化材料方面取得了一系列成果, 主要表现在新型催化材料的可见光响应, 及克服传统可见光催化剂, 如 CdS , CdSe 等的光腐蚀导致催化剂的不稳定性方面, 得到了一系列具有稳定可见光催化活性的催化材料。

Zhigang Zou^[85-92]等人通过高温固相反应合成的 $\text{InMO}_4(\text{M}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})$

催化剂对可见光有较好的响应。 $\text{InMO}_4(\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})$ 为单斜的黑钨矿结构,而 InVO_4 属于正交晶系。由于三种催化剂中所含八面体的不同,因而由 $[\text{VO}_4]$ 中 V 的 3d 轨道、 $[\text{NbO}_4]$ 中 Nb 的 4d 轨道和 $[\text{TaO}_4]$ 中 Ta 的 5d 轨道所决定的催化剂的导带能级不同,相应的能隙也不一样。 $\text{InMO}_4(\text{M}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})$ 的能隙分别为 1.9, 2.5 和 2.6eV,能够实现纯水的可见光分解产生氢气。负载 NiO 为助催化剂的条件下,催化活性明显提高,产氢速率分别为 5.0, 3.5, 4.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。随后,该作者用过渡金属离子 Mn, Fe, Co, Ni, Cu 对 InTaO_4 进行掺杂 (20mol%), 分别在紫外及可见光辐射下以 CH_3OH 和 AgNO_3 为电子给体和受体研究了 $\text{In}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{TaO}_4(\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})$ 分解水的催化活性。在紫外光辐射下 Mn, Co, Ni 掺杂后催化活性提高,而 Cu, Fe 掺杂后活性降低。在可见光辐射下 Cu, Fe 掺杂催化剂不能分解水, Ni 掺杂使活性提高,但 Mn, Co 掺杂则降低活性。原因可能是 Ni 的 3d 轨道在 InTaO_4 中形成了新的能级, $\text{In}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TaO}_4$ 的吸光波段红移,能够吸收更多的光子,有利于催化活性的提高。高温固相反应制备的烧绿石结构催化剂 $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7(\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+})$ ^[93-96], 分别以 CH_3OH 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 为电子给体和电子受体,在紫外光辐射下能够分解水产生氢气和氧气, Fe^{3+} 取代 In^{3+} 后 $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ 与 $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ 相比晶胞参数减小,光吸收向可见区移动,最大吸收由 420nm 延伸到 550nm,催化活性提高。在没有 Pt 负载的情况下, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7(\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+})$ 还能分解纯水产生氢气,但没有氧气产生,并且光催化活性高于 TiO_2 的催化活性。

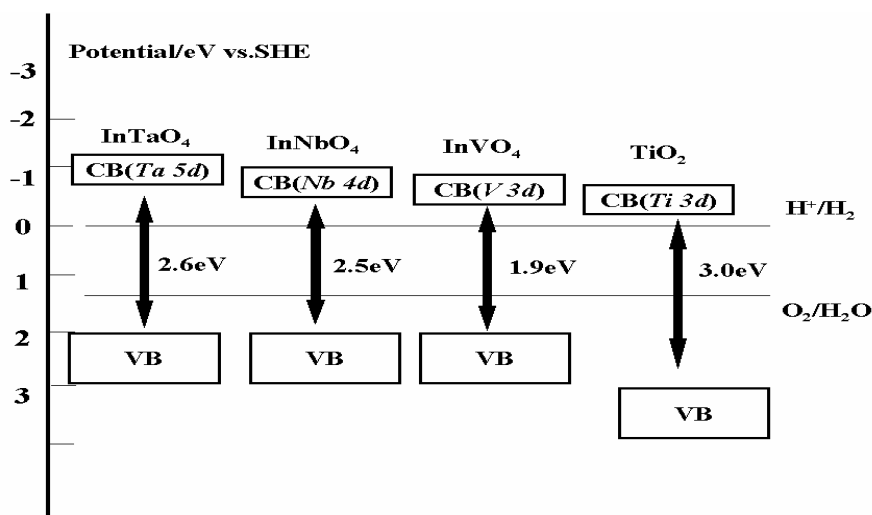


图1-7 InTaO_4 , InNbO_4 , InVO_4 和 TiO_2 的能带结构示意图

Fig.1-7 Suggested band structures of InTaO_4 , InNbO_4 , InVO_4 and TiO_2

钙钛矿结构的催化剂 $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3(\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ ^[97], 负载 Pt 和 NiO 后在可见光下具有分解纯水和甲醇水溶液的催化活性。由于 Co^{2+} 的 3d 轨道和 $\text{O}2\text{p}$ 轨道杂化, 催化剂的价带由 $\text{O}2\text{p}$ 轨道和 Co^{2+} 的 3d 轨道形成, $\text{Nb}^{5+}4\text{d}$ 轨道形成

导带,减小了催化剂的能隙。三者催化活性的差异源于 Ca, Sr, Ba 离子半径的不同,晶格常数不同,相应的能隙也不一样。 $\text{NiO-MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 可见光催化分解纯水的产氢速率分别为 0.86, 0.86 和 $1.37\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。 $\text{BiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 1$)^[98]在紫外辐射下同样具有分解纯水及甲醇水溶液的催化活性。当 $x=0.2$, 0.8 和 1.0 时, $\text{BiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ 为正交晶型,能隙较小,催化活性好于 $x=0$ 和 0.5 的三斜晶系。最近, Zhigang Zou^[99]等人制备了可见光催化剂 NiM_2O_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) 和 MCrO_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$)^[100-101], NiNb_2O_6 为铌铁矿结构的正交晶型, NiTa_2O_6 属于三金红石结构的四方晶型,能隙分别为 2.2 和 2.3eV。 NiNb_2O_6 和 NiTa_2O_6 在可见光辐射下分解纯水的产氢速率为 0.18 和 $0.19\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 在紫外光辐射下以甲醇为电子给体分解水产氢速率为 0.20 和 $0.24\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。而尖晶石型催化材料 MCrO_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 的可见光响应是由 Cr 的 d-d 电子跃迁贡献的结果。上述催化材料均具有很好的可见光辐射的稳定性。

Y.Bessekhouad 和 M.Trari^[102-103]制备的尖晶石型的 AMn_2O_4 ($\text{A}=\text{Cu}$ 和 Zn) 催化剂以 Na_2S 为电子给体在可见光辐射下具有较高的光催化活性和较好的光稳定性。与 CdS 等窄带催化剂不同的是,尽管 AMn_2O_4 ($\text{A}=\text{Cu}$ 和 Zn) 的能隙小(分别为 1.40 和 1.23eV),但具有很好的抗光腐蚀性能,成为注目的新型可见光催化材料。M.Hara 和 G.Hitoki^[104-105]开发的新型催化剂 TaON 和 Ta_3N_5 的价带由 N2p 轨道形成,这两种催化剂具有较小的能隙(分别为 2.5 和 2.1eV)和较好的抗腐蚀性能,在 500-600nm 的可见区仍有较好的光响应。以 CH_3OH 及 AgNO_3 为电子给体和受体, TaON 在可见光下分解水产氢与产氧速率为 6 和 $40\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, Ta_3N_5 则为 3 和 $80\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

J.Sato^[106]等人制备了中心离子为 d^{10} 电子构型的催化剂 AlnO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$), 其价带由 O2p 轨道形成,导带由 In5s+5p 杂化轨道和 Li2s+2p 或 Na3s+3p 轨道共同形成。在紫外光辐射下 NaInO_2 分解水的产氢速率为 $0.9\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, LiInO_2 催化活性很小。 RuO_2 负载的 MIn_2O_4 ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[107], Sr_2SnO_4 ^[107], NaSbO_3 ^[107] 在可见光辐射下可以催化分解纯水产生 H_2 和 O_2 。 MIn_2O_4 (Ca, Sr) 光催化分解水 H_2 和 O_2 生成速率分别为 13 和 $5\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 及 3 和 $1.5\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。活性差异来源于催化剂分子中八面体畸变程度的不同,光生电荷的产生和分离的速率不同。 Sr_2SnO_4 和 NaSbO_3 光催化分解水 H_2 和 O_2 生成速率分别为 4 和 $2\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 及 12 和 $4\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在 d^{10} 电子构型的离子所形成的催化剂中, d 轨道属于深能级轨道,在光激条件下与 d^0 电子构型的离子形成的催化剂分子一样,对电子从 O2p 轨道跃迁到导带形成电子空穴对没有显著影响。类似的还有铈酸盐 $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)^[108], CaSb_2O_6 ^[108] 等,这些材料同样具有较好的光稳定性。

A.Ishikawa 和 T.Takata^[109-110]等人制备了含硫层状钙钛矿催化材料 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$, O 的 2p 轨道和 S 的 3p 轨道组成价带而减小了能隙,使材料具有可

见光辐射下分解水的活性。以 CH_3OH 或 Na_2S 与 Na_2SO_3 及 AgNO_3 为电子给体和受体, H_2 和 O_2 的产生速率分别为 7.5 或 $20\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $10\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。尽管为含硫光催化材料, 但它克服了 CdS , CdSe 的光腐蚀性而表现了较好的光稳定性。

表 1-3 比较了各种可见光催化剂光催化分解水的活性, 这些催化材料稳定性好, 以 CH_3OH 为电子给体的副产物有 CO , CO_2 等, 以 AgNO_3 为电子给体的副产物有 Ag 。

表 1-3 各种可见光催化剂分解水活性比较

Table1-3 Photocatalytic activity of various visible-light driven catalysts for water splitting

Photocatalysts	Electron donor/acceptor	Light source	Activity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$		Ref.	No.
			H_2	O_2		
$\text{NiO}/\text{InTaO}_4$	Pure water	300W Xe lamp	16.6	8.3	85,87,88,90	
$\text{NiO}/\text{InNbO}_4$	Pure water	300W Xe lamp	3.5	/	86,87,88,92	
NiO/InVO_4	Pure water	300W Xe lamp	3.2	/	87,89,92	
$\text{Pt}/\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	400W Hg lamp	600	102	92,93,96	
$\text{Pt}/\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	400W Hg lamp	180	7	92,93,94,96	
$\text{Pt}/\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	400W Hg lamp	300	10	92,94, 96	
$\text{Pt}/\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	400W Hg lamp	710	25	92,94,96	
Pt/BiNbO_4	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{pure water}$	400W Hg lamp	180/8	/	92,96,98	
Pt/BiTaO_4	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{pure water}$	400W Hg lamp	90/4	/	92,98,96	
$\text{Ni}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$	Pure water	300W Xe lamp	0.18/0.19	/	99	
$\text{Pt}/(\text{Sr},\text{Ba})\text{CrO}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{AgNO}_3$	300W Xe lamp	0.09/0.67	19.5/16.2	100,101	
CuMnO_2	$\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	500W Halogen lamp	2.3-2.48	/	103	
TaON	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{AgNO}_3$	300W Xe lamp	6	40	104,105	
Ta_3N_5	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{AgNO}_3$	300W Xe lamp	3	80	104,105	
$\text{RuO}_2/\text{NaInO}_2$	Pure water	200W Xe lamp	0.9	0.3	106	
$\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Pure water	200W Hg-Xe lamp	4.5	1	108	
$\text{RuO}_2/\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Pure water	200W Hg-Xe lamp	5.8	2	108	

1.7 半导体材料电子结构的第一性原理研究现状

第一性原理 (First-Principles) 计算 (即从头算) 只采用 5 个基本物理常数: m_0 , e , h , c , k_B 而不依赖任何经验参数即可合理预测微观体系的状态和性质。第一性原理计算方法有半经验方法不可比拟的优势, 因为它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数, 而不需要其它的可调 (经验的或拟合的) 参数, 就可以应用量子力学计算出该微观体系的总能量、电子结构等物理性质。一方面, 第一

性原理计算是进行真实实验的补充,通过计算可以使被模拟体系的特征和性质更加接近真实的情况。另一方面,与真实的实验相比,第一性原理计算还能够更快地设计出符合要求的实验。功能强大的计算机和日臻完善的算法,使得量子化学计算在原子层次上的模拟发展到一个新的阶段。第一性原理计算,特别是基于密度泛函理论的第一性原理计算同分子动力学结合,在材料设计、合成、模拟计算和评价等方面有许多突破性的进展,已经成为计算材料科学的重要基础和核心技术。

孙立忠等^[111]采用基于第一性原理 FLAPW 方法的 WIEN2K 软件,对 CdTe 和 HgTe 体系的能带结构和态密度等进行了计算,并且对比了分别基于局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA)的结果。段鹤等^[112]采用基于第一性原理全电子势线性缀加平面波方法(FPLAPW),计算了闪锌矿结构半导体材料 ZnTe 和 CdTe 的能带结构。结合闪锌矿对称化合物的有效质量近似理论,对第一性原理的计算结果进行拟合后,得到了 ZnTe 和 CdTe 在带隙附近的电子结构。计算的结果表明,两者的填充带特征相似,表明其性质的可比性强;相当阳离子最外层的 d 电子性质较活跃,与 Te 的 5s 电子态发生杂化,将其作为价电子处理是合理的;具有类 p 态特征的 VBM 和具有类 s 态特征的 CBM 均位于布里渊区中心 Γ 点,从理论上表明 ZnTe 和 CdTe 是直接带隙半导体。黄美纯^[113]以 DFT-LDA 理论为基础,采用第一性原理混合基赝势方法,设计并得到了硅基半导体光电子材料 Se/Si₁₀/O/Si₁₀/Se, Se/Si₁₀/S/Si₁₀/Se, Se/Si₁₀/Se/Si₁₀/Se。唐春红等^[114]采用第一性原理全势线性缀加平面波方法(FPLAPW)计算了铁电材料 PbTi₃O₁₀(PTO)的顺电相、铁电相的电子结构。计算结果表明,PTO 的顺电相是直接带隙,铁电相是间接带隙,对顺电相和铁电相起主要作用的是钛的 3d 态和氧的 2p 态,其大小分别为 1.741eV 和 1.877eV。PTO 由顺电相到铁电相时,有部分电荷从 O 转移到 Pb 和 Ti,于是在 O 与 Pb 和 Ti 之间有更强的杂化,降低了原子间的短程排斥力,有利于铁电相的稳定。王渊旭等^[115-117]采用基于第一性原理 FLAPW 方法的 WIEN97 软件,计算了铁电固溶体 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 的态密度、能带结构及 (100) 平面的电子密度;通过态密度和能带结构的分析,发现 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 中钛原子的 d 电子与氧原子的 p 电子间存在强烈的轨道杂化,这种杂化对锆钛酸铅的铁电性有着重要的作用;计算了 NaTaO₃ 态密度、能带结构及 (110) 平面的电子密度,计算的结果表明,NaTaO₃ 晶体中存在两种电子的相互作用,一是钽原子和氧原子之间存在共价相互作用,另一种是钠(Na)和氧化钽(TaO₃)基团之间的离子相互作用,并且 Ta 原子的 d 电子和 O 原子的 p 电子之间存在强烈的轨道杂化;他们还计算了 KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 铁电相和顺电相的态密度和能带结构,计算的结果表明, Ta 原子的 d 电子和 O 原子的 p 电子以及 Nb 原子的 d 电子和 O 原子的 p 电子之间存在强烈的轨道杂化,这种轨道杂化对

$\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 铁电性的稳定起重要作用。张富春等^[118-119]采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了 Ga, Al, In 掺杂 ZnO 体系的电子结构, 分析了掺杂对氧化锌晶体的结构、能带、电子态密度和差分电荷分布的影响。计算的结果表明, 在导带底引入了大量由掺杂原子贡献的导电载流子, 明显提高了体系的电导率, 同时, 光学带隙展宽, 并且向低能方向漂移; 他们还计算了不同 Ga 掺杂浓度对 ZnO 电子能带结构、态密度等性能的影响。Fang C.M.等^[120]基于从头算计算了 $\text{Sn}_{1/3}\text{NbS}_2$ (定域球形波方法) 和 $\text{Pb}_{1/3}\text{TaS}_2$ (扩展球形波方法) 的能带结构和态密度。Zhukov V.等^[121]基于从头算自洽场方法 (LMTO-ASA) 计算了 γ - Ln_2S_3 (Ln=La, Ce, Pr, 和 Nd) 的能带结构和态密度。Tanaka N.等^[122]采用基于第一性原理 FLAPW 方法计算了 Li_2CuO_2 非磁性态和反铁磁性态的能带结构和态密度。计算结果表明, Cu-3d 电子和 O-2p 电子之间存在强烈的轨道杂化。Shoren H.等^[123]采用基于第一性原理 FLAPW 方法计算了磁性半导体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{X}$ (X=Te, Se, S; x=1, 0.5, 0.25) (非磁性态、铁磁性态和反铁磁性态三种类型) 的电子结构。Rushchanskii K.Z.等^[124]人采用从头算平面波赝势方法计算了 FeGa_2S_4 和 NiGa_2S_4 的能带结构, 使用了两种赝势模式来计算能带结构, 其一只有 s 和 p 电子; 其二过渡金属原子的 d 电子。Oku M.等^[125]人采用从头算平面波超软赝势方法计算了钙钛矿型 YBRh_3 的电子结构。Umebayashi T.等^[126]采用从头算 FLAPW 方法计算了 Cr, Nb 掺杂金红石型 TiO_2 的电子结构。计算的结果表明, Cr, Nb 掺杂 TiO_2 的能级由 Ti 和掺杂元素的 t_{2g} 电子决定。他们还计算了 3d 过渡金属 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 掺杂 TiO_2 的电子结构。计算的结果表明, 由于 3d 过渡金属元素 t_{2g} 电子态的影响, 掺杂在 TiO_2 带隙中形成占据能级, 并且随着原子序数的增大, 形成的定域能级向低能方向移动。V, Cr, Mn, Fe 掺杂 TiO_2 时, 由掺杂元素 t_{2g} 电子形成的定域能级位于带隙中间; Co 掺杂 TiO_2 的定域能级位于价带顶, 而 Ni 掺杂 TiO_2 则形成离域能级, 成为价带的一部分。Matsushima S.等^[128]采用基于第一性原理 FLAPW 方法计算了黑钨矿型 InTaO_4 以及 N 掺杂 InTaO_4 的能带结构和态密度。计算的结果表明, InTaO_4 为间接带隙半导体材料, 理论带隙为 3.7eV, 价带主要由 O2p 轨道组成, 其中 In4d5s5p 和 Ta5d 轨道与 O2p 轨道存在少量杂化, 对价带形成有一定贡献; 导带主要由 Ta5d 轨道组成, In4d5s5p 和 O2p 的轨道贡献较少。对于 N 掺杂 InTaO_4 , 在价带顶形成了 N 的 2p 的轨道形成的新能级, 因而带隙减小约 0.3eV。Guo X.G.等^[129]采用基于密度泛函理论的第一性原理原子球形逼近方法 (LMTO-ASA) 计算了 Nb 掺杂对 SrTiO_3 电子结构的影响。当 $x \geq 0.125$ 时, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 的费米能级向导带底移动并表现出金属导体性质。Harima H.等^[130]采用基于第一性原理 FLAPW 方法计算了 LaRh_3B_2 的能带结构和费米面。Chen D.G.等^[131]采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{KZn}_4\text{B}_3\text{O}_9$ 的能带结构的态密度。

在本研究论文中, 作者通过第一性原理首次计算论文中使用的本体化合物 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构和态密度, 并试图通过部分过渡金属和硼族元素的掺杂引起的能带结构和态密度的变化, 揭示掺杂引起光催化活性改变的原因, 为研究和开发具有较高活性的光催化材料提供理论依据。

1.8 光催化分解水的应用前景及我国应对措施

能源作为国民经济的基础, 对于社会、经济发展和提高人民生活质量都极为重要。在高速增长的经济环境下, 我国能源工业面临经济增长与环境保护的双重压力。从能源长期发展战略高度来审视, 我国必须寻求一条可持续发展的能源道路。新能源和可再生能源对环境不产生或很少产生污染, 既是近期急需的补充能源, 又是未来能源结构的基础。作为二次能源的氢能正是一种在常规能源危机的出现、在开发新的二次能源的同时人们期待的新的二次能源, 利用太阳能将 H_2O 催化分解制取氢气, 可望使廉价制氢气技术成为现实, 具有广泛的应用前景。

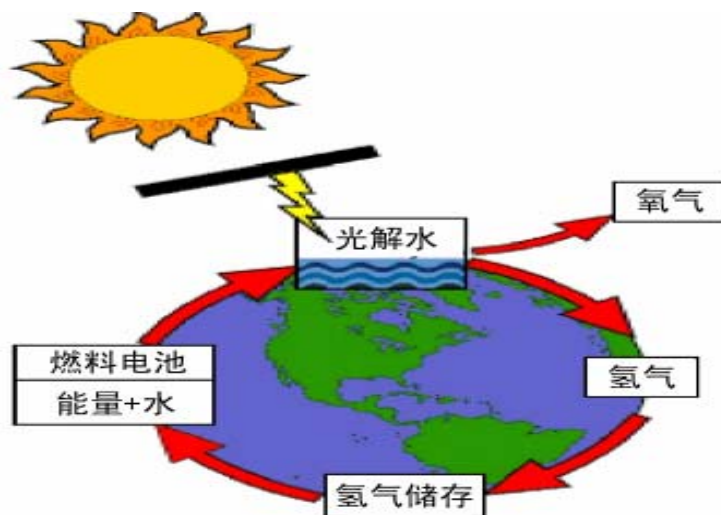


图 1-8 “太阳能-水-氢能源” 循环示意图

Fig.1-8 Schematic energy cycle of solar energy-water-hydrogen

我国是钨、钼、钛的主要资源国和主要生产国, 光解水用 W, Mo, Ti 为基体的光催化材料开发研究的成功, 不仅使我国在国际上抢占太阳能-氢气能量转化的技术制高点, 同时将为我国高附加值 W, Mo, Ti 化工产品的开发, W, Mo, Ti 光催化材料新兴产业的形成提供技术基础, 其在材料和能源领域潜在的经济效益和社会意义将不可估量。

可喜的是, 国家近年来在基础研究计划(如“973”项目)、高技术研究发展计划(“863”项目)和国家电动汽车重大专项中, 资助了一批氢能研究开发与制氢应用示范课题, 且在一些关键技术上取得了显著进展, 体现了我国对氢能开发基础研究和应用研究的重视。我国光解水制氢的研究重点应集中在以下 4 个方

面：(1) 重视和加强光催化分解水制氢的基础理论研究。人们已经获得了一些关于光解水催化材料的信息，但是对于光催化分解水的催化反应机理、激发态光催化材料结构与性能的关系、材料组成和晶体结构对光催化性能影响的规律等基础性问题还不十分清楚。目前光解水催化材料的研制多采用尝试法，缺乏可靠的理论依据，难于达到预期目标。(2) 加强新型高效可见光催化材料的研究和开发，设计和开发新型高效光解水催化剂，通过复合掺杂或插层等手段组装成复合催化材料，使催化材料达到光催化性质、光电转化性质、光敏性质的协同作用，以提高光解水的效率和对可见光的响应，是今后开发高效可见光催化材料的研究方向。(3) 建立光催化分解水循环反应体系。简单体系在实际研究难以实现的情况下，找到具有特定氧化-还原性质的电子中继体(如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对^[70-71]， I^-/IO_3^- ^[72-73]离子对)，使可见光辐射的光催化分解水产氢和产氧两个反应系统分离，分别实现光分催化解水产氢(电子中继体被氧化)和光催化分解水产氧(电子中继体被还原)。再将分离的两个反应系统进行耦合，实现电子中继体的循环使用和无电子中继体净消耗的可见光催化分解水过程，奠定光催化分解水制氢气实用化的基础，这样才有可能真正实现廉价制氢的目标。(4) 重视光催化分解水制氢设备的研制。要实现可实用化的有电子中继体辅助而无电子中继体净消耗的完全光催化分解水制氢循环反应系统，有必要设计实用化的光催化分解水制氢装置(图 1-9 所示)，实现光催化分解水产氢和产氧两个反应系统的分离，再通过特定的电子中继体把分离的两个系统进行耦合，以构成完整的光解水制氢循环反应系统。这是实现光催化分解水实用化必须解决的问题。

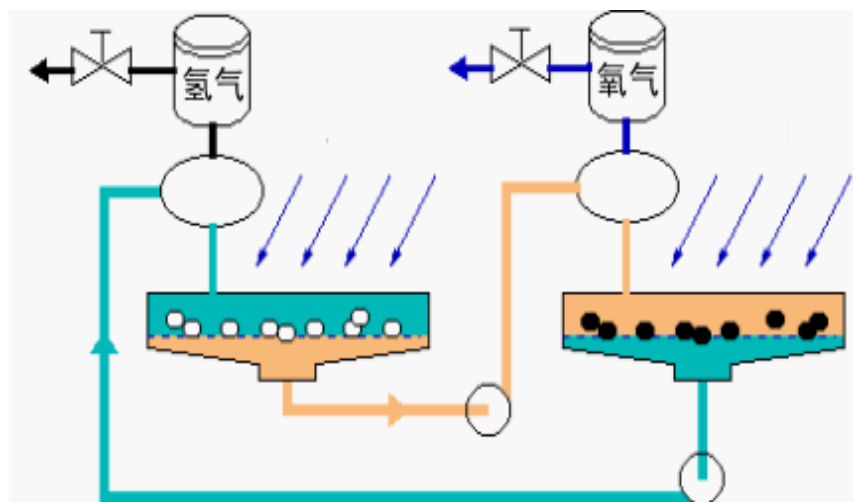


图 1-9 实用化的光解水制氢装置示意图

Fig.1-9 Practical device of photocatalytic water splitting for hydrogen production

1.9 本文选题意义以及主要研究内容

综上所述，半导体光催化分解水制氢的研究是一项挑战性的工作，国内外的

研究主要集中在以下几个方面:

第一, 关于半导体光催化材料制备方法。绝大部分光催化材料是通过高温固相反应方法获得的 (SrTiO_3 ^[15], CeO_2 , WO_3 ^[16-18], $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^[19], $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[25-28], $\text{A}_4\text{Ta}_x\text{Nb}_{6-x}\text{O}_{17}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}; x=2, 3, 4, 6$)^[30], CaTiO_3 ^[31], $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[32], $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ^[36], ATaO_3 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)^[37-39], ATa_2O_6 ($\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[37-39], $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ^[37-39], $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Sm)^[41-42], $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $(\text{K}, \text{H})_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, KTiNbO_5 , KTiTaO_5 , $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $(\text{K}, \text{H})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)^[43-44], $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, n=2, 3, 4, 6$)^[45], $\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3m-2}$ ($m=4, 5; \text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}; \text{B}=\text{Ni}, \text{Ti}$)^[46], $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ^[47], $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ^[48], InMO_4 ($\text{M}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$)^[85-92], $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}$)^[93-96], $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[97], NiM_2O_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$), AMn_2O_4 ($\text{A}=\text{Cu}$ 和 Zn)^[102-103], MCrO_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$)^[100-101], TaON , Ta_3N_5 ^[104-105], AlInO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$)^[106], MIn_2O_4 ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[107], Sr_2SnO_4 ^[107], NaSbO_3 ^[107], $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)^[108], CaSb_2O_6 ^[108], $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ^[109-110])。高温固相反应存在条件难以控制、合成材料光催化性能不稳定的不足, 给研究工作带来极大不便。因此研究者还采用其它制备方法来合成光催化材料, 如溶胶-凝胶制备方法(主要用于 TiO_2 ^[2-12]的合成)、共沉淀方法(主要合成 $\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{n-Si}(2/1/1.4-1.6\%)$, $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[54], $(\text{CdS}-\text{ZnS})-\text{TiO}_2(1:1:1)$ ^[55-56]等硫化物为基体的催化材料)、反胶束方法(合成纳米复合材料 $\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$ ^[58])、水热法(ZrO_2 掺入中孔硅酸盐分子筛 MCM-41 ^[59])、聚合-配合法($\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[34], KTiNbO_5 ^[35])等。

第二, 关于催化材料的种类。从上面的综述可以看到, 用于光分解水的催化材料主要有 TiO_2 、硫化物以及它们的插层复合材料, 多铌(钛、钽)酸盐, 多锡(钼、锑)酸盐, 多锰(铬)酸盐等。

第三, 关于光催化反应体系的建立, 主要有(1) Z 型光催化反应体系, 采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ^[70-71]和 I^-/IO_3^- ^[72-75]为电子中继体, 在这种反应体系中通过产氢和产氧反应实现电子给体的循环使用, 具有实用化的前景。(2) 以次磷酸盐、 $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaSO}_3$ 、EDTA、甲基紫罗兰、甲醇等为电子中继体, 在这种反应体系中, 电子中继体被氧化进行不可逆消耗, 增加了光催化分解水的成本。(3) 不外加电子中继体, 实现水的完全分解, 产生氢氧混合气, 但需要复杂的 H_2 和 O_2 分离后处理。同时由于光还原产氧反应和光氧化反应产氢同时在半导体催化材料颗粒上进行, 电子空穴复合速度快, 光催化分解水的反应速率难以提高。第四, 关于催化材料向可见光响应的拓展。最近合成用于水的可见光分解的催化材料主要有 $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 NiM_2O_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)和 MCrO_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$)^[100-101]、

AMn_2O_4 ($\text{A}=\text{Cu}$ 和 Zn) InMO_4 ($\text{M}=\text{V}^{5+}$, Nb^{5+} , Ta^{5+}) 等, 但它们分解水的产氢速率不超过 $5\text{-}10\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。

因此, 选用具有较高光催化活性的催化材料, 以及建立实用化的光催化分解水循环反应体系, 是光催化分解水研究领域的热点。在可见光催化材料难以取得较高光催化分解水活性的情况下, 选用紫外光响应的催化材料, 通过掺杂、复合等修饰改性手段来改善可见光催化活性, 仍为一种比较理想的途径。并且, 通过这些实验研究, 有可能为研究开发新的高效可见光催化材料提供思路。

近些年来, 具有钙钛矿层状结构复合氧化物得到广泛研究, 并且具有较高的紫外光催化分解水的产氢活性。通过高温固相反应或者聚合-配合法合成层状钙钛矿结构的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 在紫外辐射下能够分解 KOH 水溶液产生氢气和氧气, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 只有一种层空间, 光生电子与光生空穴相比具有较大的扩展长度^[32], 在负载 (贵) 金属的情况下, 光生电子容易从层间向负载表面的 (贵) 金属移动, 光生空穴则在层间氧化水产生氧气, 这种结构有利于催化活性的改善。 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 是以 Ti 为主体的催化材料, 有望通过其它软化学的方法 (如溶胶-凝胶法) 来优化制备条件, 稳定材料的性能, 克服高温固相法合成的催化材料实验重现性差的不足。采用 I^-IO_3^- 作为电子中继体, 可以在光催化分解水的过程中循环使用, 使光催化分解水产氢和光催化分解水产氧两个半反应体系耦合, 提高对光的吸收和光电转换效率, 实现了电子中继体的循环使用, 建立水的完全光催化分解实用化模型。基于以上思路, 本论文工作主要集中在以下几个方面:

1, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 通过光催化分解水的实验与现有制备方法 (高温固相法和聚合-配合法) 进行比较, 提出 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的制备技术; 找出 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的最佳实验条件。

2, 通过掺杂的方法, 将不同的过渡金属以不同的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行改性, 以达到改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水的活性, 分别通过紫外光和可见光来评价改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化产氢活性, 寻找掺杂的规律性。

3, 将不同的硼族元素以不同的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行改性, 分别通过紫外光和可见光来评价改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化产氢活性, 总结出规律性的结果。

4, 根据过渡金属元素和硼族元素掺杂改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水的实验结论和表征结果, 构建合适的量子化学理论计算模型, 基于 DFT 水平, 采用从头算法计算过渡金属元素和硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 半导体催化剂能带结构和态密度的影响, 从能带结构和态密度的变化分析掺杂引起的光催化活性差异的原因。

第二章 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化剂的制备和表征

2.1 引言

通过高温固相反应合成层状钙钛矿结构的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ^[32], 在紫外辐射下同样能够分解 KOH 水溶液产生氢气和氧气, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 只有一种层空间, 光激电子从层间向表面移动, 光激空穴则在层间氧化水产生氧气, 这种结构同样有利于催化活性的改善。通过聚合-配合法合成的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ^[34]比表面积大于通过高温固相法所得 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的比表面积, 在 KOH 水溶液中紫外辐射下分解水产氢的速率成倍增加。通过配合法合成的 $KTiNbO_5$ ^[35], 紫外光辐射分解纯水的产氢速率与传统的高温固相法相比提高了 10 倍。 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 是以 Ti 为主体的催化材料, 有望通过其它软化学的方法(如溶胶-凝胶法)来优化制备条件, 稳定材料的性能, 进一步克服高温固相法合成的催化材料实验重现性差、性能不稳定等不足。

2.2 实验原理

2.2.1 聚合-配合法原理

在聚合-配合法^[34-35,132-133]中, 将配合剂如柠檬酸与金属离子通过两个羧基和一个羟基形成两个螯合环(五、六圆环)结构, 其中一个羧基与乙二醇的一个羟基发生了酯化反应, 另一个羧基又与配合剂发生反应, 如此反复发生酯化和脱水, 分子链变长, 粘度增大, 流动性变弱, 将水包裹在内形成聚合物树脂。由于在此过程中, 配合剂过量较多, 镧和钾离子被聚合物的网络结构包裹, 经过脱炭化和煅烧, 可以生成复合氧化物。

2.2.2 溶胶-凝胶法原理

在溶胶-凝胶方法^[134-136]中, 金属醇盐如钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)可与醇类、羰基化合物、水等亲核试剂反应, 可以生成线型或体型缩合产物, 但影响金属醇盐水解的因素非常复杂。例如钛酸丁酯水解反应比缩合反应快得多, 因此所得产物是一种沉淀而不是凝胶。在这种情况下, 可通过加入螯合剂如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、异丙醇等, 以降低水解反应速度。钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)首先与螯合剂反应, 制得相应的金属烷基螯合物, 其配位反应如下(以 LH 表示螯合剂):



螯合剂取代部分 RO-基使水解活性较高的 RO-基减少, 而螯合剂对水解的稳定性较高, 有利于形成凝胶。将凝胶干燥得到干凝胶后进行烧结得到复合氧化物。

2.2.3 I^- 为电子给体光催化分解水的机理

在碱性环境中 ($pH > 9$), 催化剂光照产生光生电子和空穴, 水溶液中的 H^+ 得到光生电子产生氢气, 同时 I^- 被光生空穴氧化为 IO_3^- 。反应式^[72-73]如下:



另外, IO_3^- 经光照可以发生歧化反应重新生成 I^- , 电子给体 I^- 得到恢复。



两个半反应 (产氢和产氧) 构成完整意义上的分解水的光催化反应, 在反应中没有电子中继体的消耗, 可以形成一个循环。

2.2.4 催化剂负载的作用

通常半导体表面负载一定量的贵金属如 Pt, Ag, Pd, RuO_2 , Au 等对改善光催化反应效率和选择性特别是有气体产生的情况下很有效^[137]。Amy^[138]等应用 Schottky 势垒解释了负载贵金属对半导体光电化学性质的影响。

图 2-1 为 Schottky 势垒示意图。贵金属和半导体有不同的费米能级, 贵金属的功函 (Φ_m) 比半导体的功函 (Φ_s) 要高。当贵金属负载在半导体的表面时, 光生电子从半导体迁移到贵金属, 直至两者的费米能级相同, 从而形成了一个空间电荷层。贵金属的表面获得了过量的负电荷, 同时半导体显示出过多的正电荷。这样贵金属和半导体表面形成的势差为 Schottky 势垒 (Φ_b): $\Phi_b = \Phi_m - E_x$ 。 E_x 为电子亲和能, 为半导体的导带边缘能级和真空面之间的势垒之差。Schottky 势垒将有效的阻止光电化学过程中光生电荷的复合。

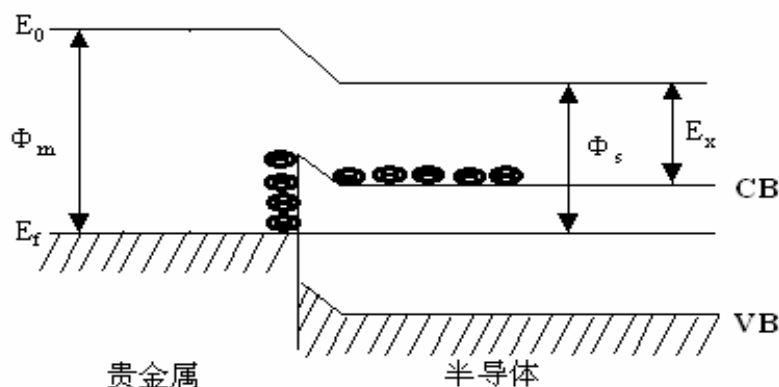


图 2-1 Schottky 势垒示意图

Fig.2-1 The schemic of Schottky barrier between noble metal and semiconductor

图 2-2 为负载贵金属的半导体在 Schottky 势垒下电子捕获示意图, 当半导体被光激发后导带电子迁移到贵金属表面被捕获, 而半导体表面上的光生空穴被自由分散, 从而使得光生电荷的复合被抑制, 但过量的贵金属负载反而会加速电子空穴的复合。贵金属提高半导体光催化活性的另一原因是自身的催化活性, 实际上贵金属通过改变电子的分布而改变了半导体的光催化性质。当半导体和贵金属接触时电子不断从半导体向沉积在表面的贵金属转移, 直到两者的费米能级相同, 半导体中电子浓度的降低将导致羟基浓度的增加, 这反过来又影响了在半导体表面的光催化过程。

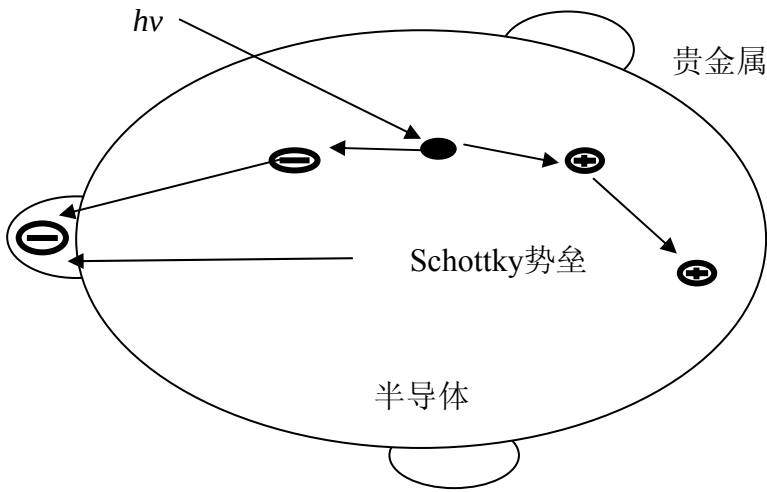


图 2-2 负载贵金属的半导体在 Schottky 势垒下电子捕获示意图

Fig.2-2 Semiconductor loaded with noble metal as photocatalyst particles at Schottky barrier

因此, 光催化剂表面负载一定量的贵金属有利于光生电荷的分离和转移, 减小光生电荷在由催化剂内部向表面转移过程中的复合, 常见的贵金属有 Pt、 RuO_2 和过渡金属氧化物 NiO 等。

2.3 仪器与试剂

实验中所用的主要试剂和主要仪器见表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 主要试剂一览表

Table2-1 Main reagents used in the experiment

名称	规格	生产厂家
钛酸丁酯	化学纯	上海凌峰化学试剂有限公司
硝酸钾	分析纯	河南焦作市化工三厂
异丙醇	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司

碘化钾	分析纯	焦作碱业集团化学试剂厂
氢氧化钾	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
柠檬酸	分析纯	上海山浦化工有限公司
乙二醇	分析纯	衡阳有机试剂厂
甲醇	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
碳酸钾	分析纯	江苏常熟化学试剂厂
RuCl_3	分析纯	国药集团上海化学试剂公司

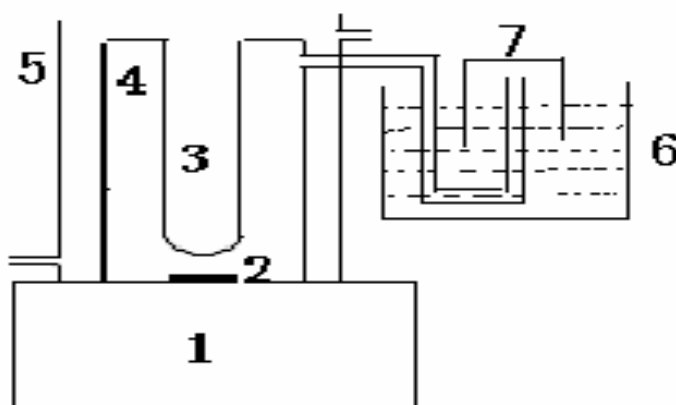
表 2-2 主要仪器一览表

Table2-2 Main instruments used in the experiment

名称	规格	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
红外灯干燥箱	US701 型	上海吴淞五金设备厂
电子天平	PB-203N	Mettler-Toledo Group
箱式电阻炉	SX2-2.5-12	长沙实验电炉厂
光催化反应器	自行设计	长沙河西玻璃厂
电磁搅拌器	79-1 型	浙江省金坛市恒丰仪器厂
高压汞灯	250W	长沙科星光源电器厂
氙灯	250W	常州玉宇电光器件厂
全自动转靶 X 射线衍射分析仪	D/max2250	日本进口
紫外-可见-近红外分光光度计	Lambda900	美国 Perkin-Elmer 公司
Scanning Electron Microscope	JSM-5600LV	日本 JEOL.LTD 电子公司
Surface Area and Porosity Analyzer	ASAP2020	Micromeritics Instrument Corporation
气相色谱仪	SP-2305	上海天普分析仪器有限公司
热重差热同步分析仪	TGA/SDTA851	瑞士.梅特勒-托力多公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
酸度计	PHS-10B	萧山市分析仪器厂

2.4 光催化分解水实验

将 250W 高压汞灯（发射光波长为 300nm~400nm、平均光照强度为 15, 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，平均光照度为 75, 000lx）置入自制的约 600ml 的光反应装置中（示意图如图 2-3 所示）。反应前将 600ml 的蒸馏水煮沸 30min 以除去反应体系中的氧气，待其冷却至室温后加入到反应装置中，再加入一定量的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂和一定量的 KI，调节溶液 pH 值。反应过程中采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮，产生的气体用气相色谱分析，产生气体的体积通过排水集气法收集和测定。



(1 磁力搅拌器; 2 磁力搅拌子; 3 250W 高压汞灯 (或者氙灯); 4 光反应器; 5 冷却水套; 6 水槽; 7 集气瓶)

图 2-3 光催化反应装置示意图

Fig.2-3 The device for photocatalytic water splitting

2.5 催化剂的表征

采用日本理学 D/max2250 全自动转靶 X 射线衍射分析仪进行 XRD 分析, 确定催化剂的结构;

采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda900 紫外-可见-近红外分光光度计 (带 Labsphere 积分球, BaSO_4 为参比标准白板) 进行 DRS (漫反射光谱) 分析, 测定催化剂的吸光性能;

采用日本 JEOL.LTD 电子公司 JSM—5600LV Scanning Electron Microscope 进行 SEM (扫描电镜) 分析, 了解催化剂的表面形貌;

采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司 ASAP2020 Surface Area and Porosity Analyzer 进行 BET 分析, 测定比表面积;

采用瑞士梅特勒-托力多公司 TGA/SDTA851 热重差热同步分析仪进行 TG-DTA 分析;

采用英国 Kratos 公司 XSAM800 电子能谱仪进行光电子能谱测定。激发源: $\text{MgK}\alpha$, 1253.6eV, 16mA $\times$ 12kV, 分析器模式: FRR 中分辨, 分析室真空优于 $5\times 10^{-7}\text{Pa}$, 以沾污碳 $\text{C1s}=284.7\text{eV}$ 为能量参考;

采用 SP-2305 型气相色谱仪 (热导池检测器、氩气为载气、固定相为 5Å 的分子筛) 进行气相产物分析。

2.6 聚合-配合法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及其催化活性研究

2.6.1 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 制备与表征 [34]

将钛酸丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 40mmol 溶解在 16mol CH_3OH 和 0.8mol 乙二醇 (CH_2OH)₂ 中, 在搅拌状态下加入柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)0.2mol, 溶解至透明后加入 53.4mmol K_2CO_3 , 搅拌到 K_2CO_3 完全溶解。然后加入 26.6mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{nH}_2\text{O}$, 在 50℃下搅拌几分钟得到透明溶液。然后在 130℃下加热, 加速其聚合; 除去过量的 CH_3OH 、(CH_2OH)₂ 和 H_2O 。在加热过程中溶液粘度逐渐变大, 最终得到褐色凝胶。将凝胶在 500℃下烧结 5 小时得到前驱体。将前驱体充分研磨后再在一定温度下空气中烧结 4 小时后冷却研磨即可得到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉末材料。

在本实验研究中, 对所制备的催化剂负载一定量的 RuO_2 (0.5%Wt)。称取 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉体, 加入到一定量的 RuCl_3 溶液中, 在磁力搅拌器上加热至水分完全挥发, 然后充分研磨得到细小粉末, 再在 500℃温度条件下空气气氛中烧结 5 小时, 即得到 RuO_2 负载的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂, 用于光催化分解水的实验。

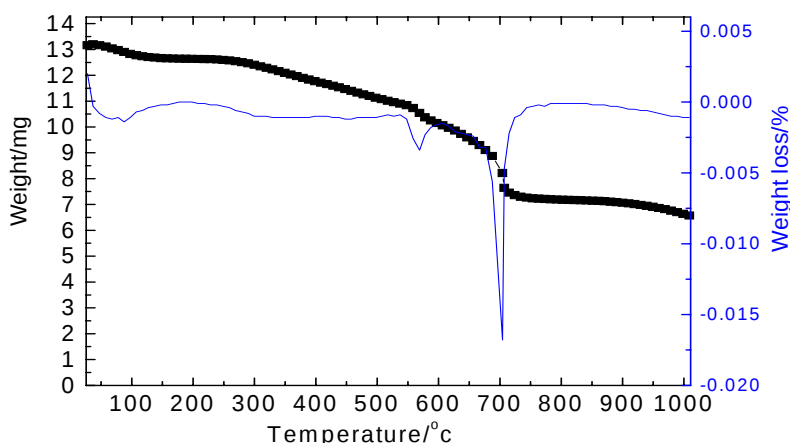


图 2-4 聚合-配合法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体的 DTA-TG 曲线
(试样重量为 10mg, 升温速率为 5℃/min)

Fig.2-4 TG-DTA curves of the precursor prepared by the polymerized complex method

图 2-4 为聚合-配合法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体在 25-1000℃范围内空气气氛下烧结的 TG-DTA 曲线。在 300℃以前的失重应为水分的失去和有机物的挥发, 在 300℃和 700℃之间的失重为前驱体中有机物的分解。在 DTA 曲线上可以看到两个明显的放热峰, 分别在 580℃和 700℃附近, 可能是由前驱体中有机物的燃烧引起。由图 2-5 所示的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体在不同温度处理后的 XRD 谱图可以

看出, 在 700°C 左右开始有 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的晶体生成。但在图 2-5 中没有看到明显的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体生成的放热峰, 可能被前驱体中有机物燃烧的放热峰所掩盖。 750°C 到 1000°C 之间仍有失重现象发生, 特别在 950°C 以上较为明显, 说明 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的晶体生成以后可能存在高温条件下 K 元素的挥发。

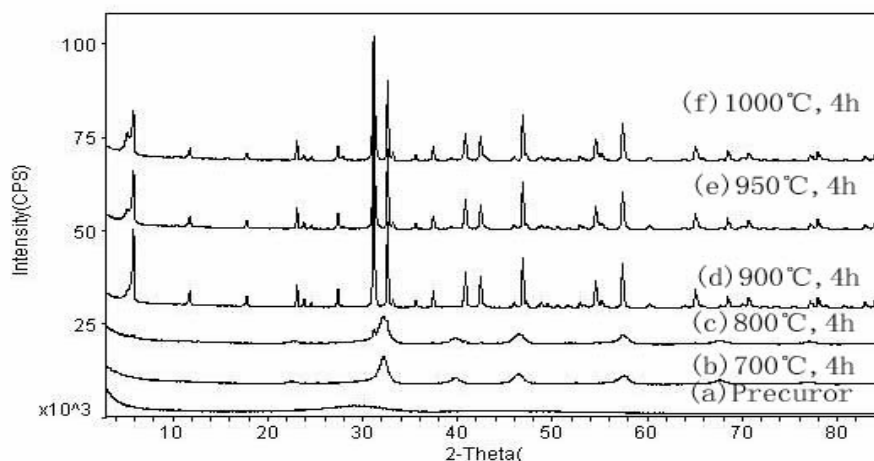


图 2-5 聚合-配合法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 前驱体在不同温度煅烧后的 XRD 谱图

Fig.2-5 XRD patterns of the precursor prepared by the polymerized complex method calcinated at different temperature

图 2-5 为聚合-配合法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 前驱体在不同温度处理后的 XRD 谱图, 从图中可以看出, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 前驱体为无定型物质, 其 XRD 衍射峰低而宽; 700°C 非晶相完全消失形成的是 $KL a_2Ti_3O_{9.5}$ 晶体, 但是仍然没有 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 特征峰出现, 800°C 时 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的特征峰仍然不是很明显。从衍射图上可以知此时为 $KL a_2Ti_3O_{9.5}$ 和 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的混合相, 在 900°C 以上生成完整的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体, $KL a_2Ti_3O_{9.5}$ 完全消失。而且 900°C 以上 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的衍射峰基本相同, 只是随着温度的升高, 衍射峰的强度有所降低, 可能是由于晶体生成以后 K 离子的挥发造成的。

2.6.2 光催化活性研究

图 2-6 为聚合-配合法 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化产氢量与反应时间的关系, 从表 2-3 和图 2-6 都可以看出, 聚合-配合法制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 在 950°C 烧结而成的具有最佳的光催化产氢活性, 12hr 的产氢量为 $890\mu\text{mol.l}^{-1}$ 。

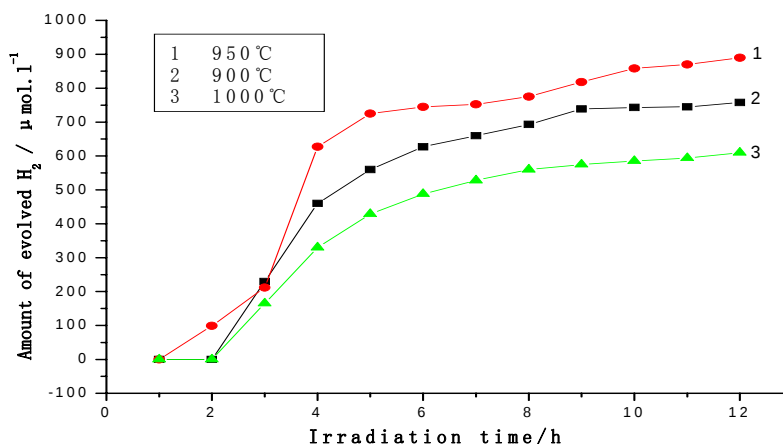


图 2-6 聚合-配合法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 在不同煅烧温度下光催化产氢量与反应时间的关系

Fig.2-6 Time course of hydrogen evolution over the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst prepared by the polymerized complex method at different temperature

从表 2-3 不同温度下制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的表面积与产氢速率的关系, 可以看到, 随着烧结温度的升高, 催化剂的颗粒有增大的趋势。在 950 °C 温度条件下制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 具有较好的光催化分解水产氢活性。

表 2-3 聚合-配合法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂产氢速率和催化剂的 BET 性质

Table2-3 The rate of hydrogen evolution and BET specific area of the photocatalyst prepared by the polymerized complex method

Photocatalysts	BET Specific area/m ² .g ⁻¹	Amount of hydrogen evolution /μmol.l ⁻¹
900 °C-- $K_2La_2Ti_3O_{10}$	2.59	758
950 °C-- $K_2La_2Ti_3O_{10}$	2.42	890
1000 °C-- $K_2La_2Ti_3O_{10}$	2.02	610

2.7 溶胶-凝胶法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 及其催化活性研究

2.7.1 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 制备与表征

称取 0.02mol 硝酸镧和 0.04mol 硝酸钾溶于 22ml 蒸馏水中得到 A 液; 称取钛酸丁酯 ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) 0.03mol 溶于 80ml 异丙醇中得到 B 液。在剧烈搅拌下将 A 液逐滴加到 B 液中, 继续搅拌 5-10min, 在空气中静置 3-4 小时使其老化析出水和异丙醇后, 再置于红外灯下烘干、充分研磨后再在一定温度下在空气气氛中烧结 4 小时后冷却研磨即可得到 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 粉末材料。按照 2.6.1 节所示的方法

进行 RuO_2 的负载和 2.4 节所示进行光分解水催化活性的研究。

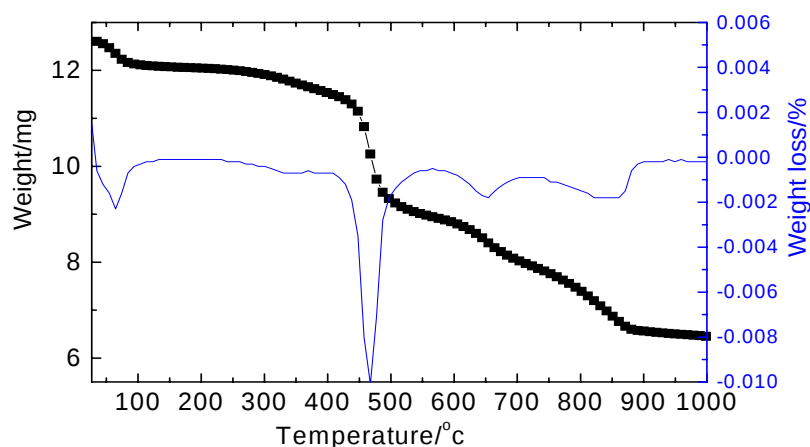


图 2-7 溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体的 DTA-TG 曲线
(试样重量为 10mg, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig.2-7 TG-DTA curves of the precursor prepared by the sol-gel method

图 2-7 是溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 干凝胶在 $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ 范围内空气气氛下烧结的 TG-DTA 曲线。在 300°C 以前的失重应为水分的失去和异丙醇的挥发, 在 300°C 和 450°C 之间的失重为醇的分解和分解产物的挥发。在 450 和 500°C 之间有一个较大的失重是由于 KNO_3 的分解和挥发引起的。在 500°C 后的失重应该是 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的逐步分解。 650°C 和 900°C 附近的放热峰对应于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体生成的放热峰, 900°C 以上仍有失重现象发生。

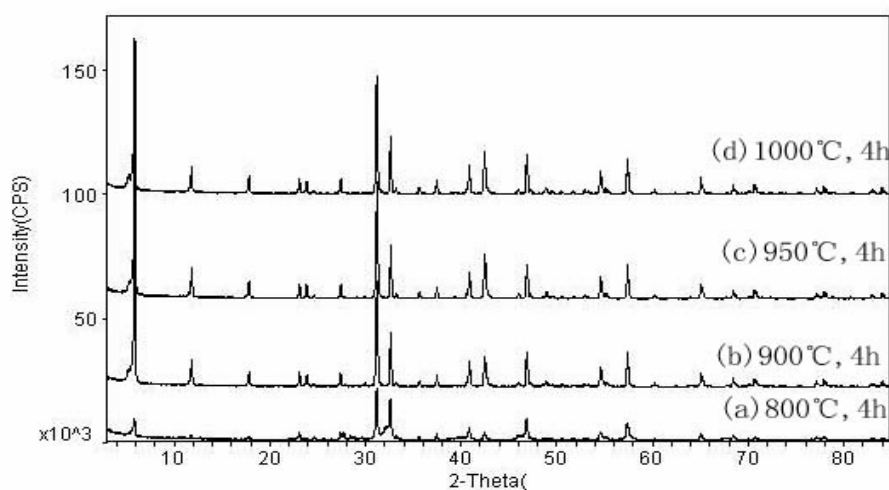


图 2-8 溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体在不同温度煅烧后的 XRD 谱图

Fig.2-8 XRD patterns of the precursor prepared by the sol-gel method
calcinated at different temperature

图 2-8 为溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 干凝胶在不同温度处理后的 XRD 谱图, 从图中可以看出, 800°C 生成的晶体不完整, 此时所形成的是 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 和 La_2TiO_5 的混合相, 在 900°C 时生成完整 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体, 当温度继续升高后, XRD 图谱基本一致。从对比图 2-5 和 2-8 可以看出, 凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 没有出现配合法合成的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 随着烧结温度的升高出现衍射峰减弱的现象, 并且凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 粉末具有较好的单相性。

2.7.2 光催化活性研究

图 2-9 为溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢量与反应时间的关系, 从图中可以看出, 溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在 950°C 烧结而成的具有最佳的光催化产氢活性, 12hr 的产氢量为 $1853\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 而在 900 和 1000°C 温度下制备的催化剂具有接近的产氢活性。

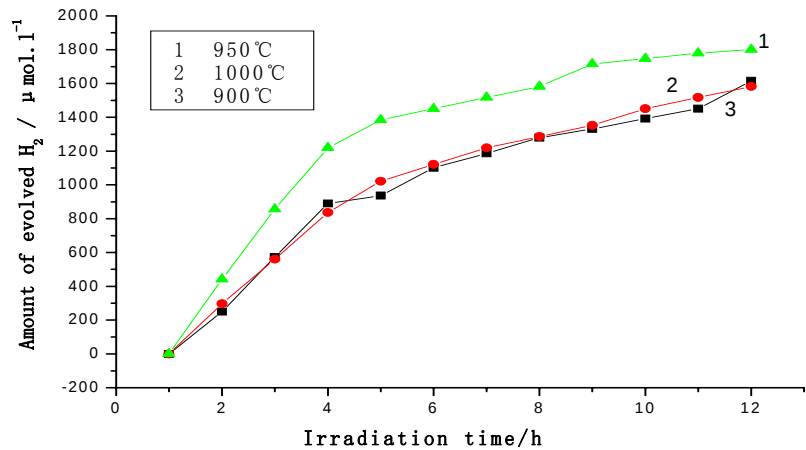


图 2-9 溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在不同煅烧温度下光催化产氢量与反应时间的关系

Fig.2-9 Time course of hydrogen evolution over the $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst prepared by the the sol-gel method

但从表 2-4 中催化剂的表面积可以看到, 1000°C 烧结而成的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有最小的表面积, 说明它们光催化活性的差异不是来自比表面积的差异, 这一点与聚合-配合法不同。因此, 溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在有最佳的催化活性可能源于结晶完整, 形成的颗粒之间界面光滑, 避免了光生电子复合。

表 2-4 溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂产氢速率和催化剂的 BET 性质

Table2-4 The rate of hydrogen evolution and BET specific area prepared by the sol-gel method

Photocatalysts	BET Specific area/m ² ·g ⁻¹	Amount of hydrogen evolution /μmol.l ⁻¹
900°C-- $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	4.03	1583
950°C-- $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2.79	1853
1000°C-- $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2.31	1616

2.8 溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的比较

不同的制备方法会影响催化剂粒径和分布的均匀性，也就影响了光催化活性。一方面，制备方法不同，原料的来源和性质不同，催化剂的形成过程也不同，粒径和均匀性存在差异，粒子的表面性能就有所不同。聚合-配合法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 过程中，柠檬酸稍有过量，可以保证金属离子有足够的配合剂。但同时金属配合物具有稳定的五元环和六元环，所以金属离子释放较慢，与溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相比离子间反应充分性不够。特别是由前驱体转为产品过程中，后者使得产品结晶完整^[139]，具有较好的结晶度。

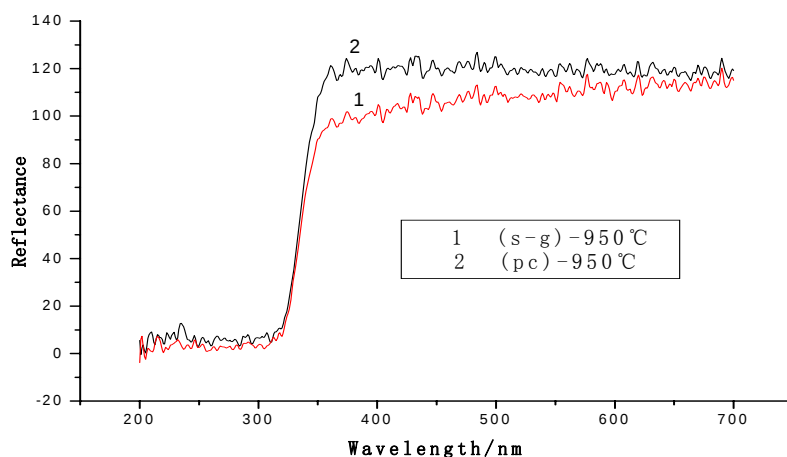


图 2-10 溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ DRS 比较图

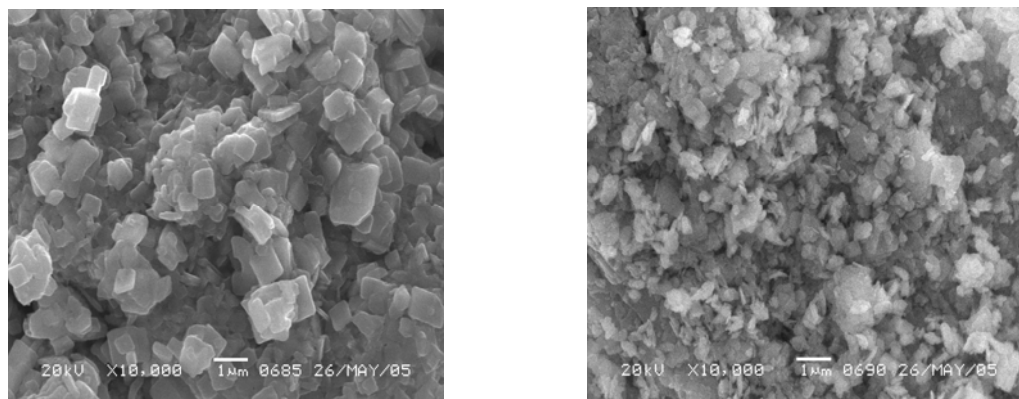
Fig.2-10 Diffuse reflection spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts prepared by the the sol-gel method and the polymerized complex method at 950°C

由表 2-3 聚合-配合法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂产氢速率和催化剂的 BET 性质以及表 2-4 溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂产氢速率和催化剂的 BET 性质可以看出，采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 比采用配合法制备的催化剂光催化产氢活性提高了接近一倍。

图 2-10 为溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 DRS 比较图。由图可知采用溶胶凝胶法制备和聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在 350nm 以下的紫外区吸光性能基本一致，但在 380-450nm 之间用溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

的吸光性能略好于聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 。

从扫描电镜照片可以看出, 溶胶凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (图 2-11-1) 催化剂颗粒清晰可辨, 结晶完整, 而配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (图 2-11-2) 催化剂结晶度差。



(1)溶胶-凝胶法 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

(2)聚合-配合法 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

图 2-11 溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ SEM 比较图

Fig.2-11 SEM photographs of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts prepared by the the sol-gel method and the polymerized complex method at 950°C

2.9 光解水反应体系 pH 值对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

在碱性环境中 ($\text{pH} > 9$), $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂受到光照产生光生电子和空穴, 水溶液中的 H^+ 得到光生电子产生氢气, 同时 I^- 被光生空穴氧化为 IO_3^- (反应式见 2.2.4 节中 I^- 为电子给体光催化分解水的机理)。可见, 反应溶液 pH 对催化剂的产氢活性有较大影响, 为此, 研究了溶液 pH 值对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢活性的影响。

从图 2-12 反应溶液 pH 值对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出, 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢活性受 pH 值影响较大, 合适的溶液酸碱环境有利于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产生氢气。从 2.2.4 节中 I^- 为电子给体光催化分解水的机理可知, 溶液 pH 值过小, 不利于 I^- 转化为 IO_3^- , 电子给体不能有效的消耗光生空穴 (h^+) 从而分离光生电荷。溶液 pH 值过大, 将抑制水的电离, 并有可能降低 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光生电子的还原能力。因此, 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢的最佳 pH 值为 11.5。

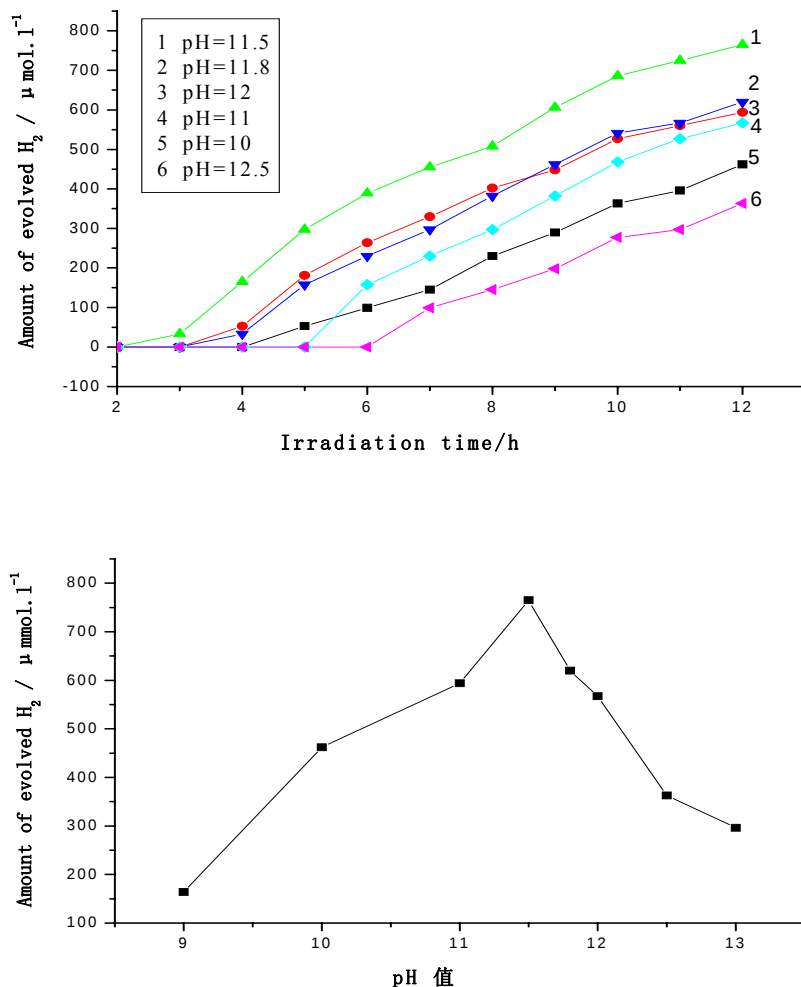
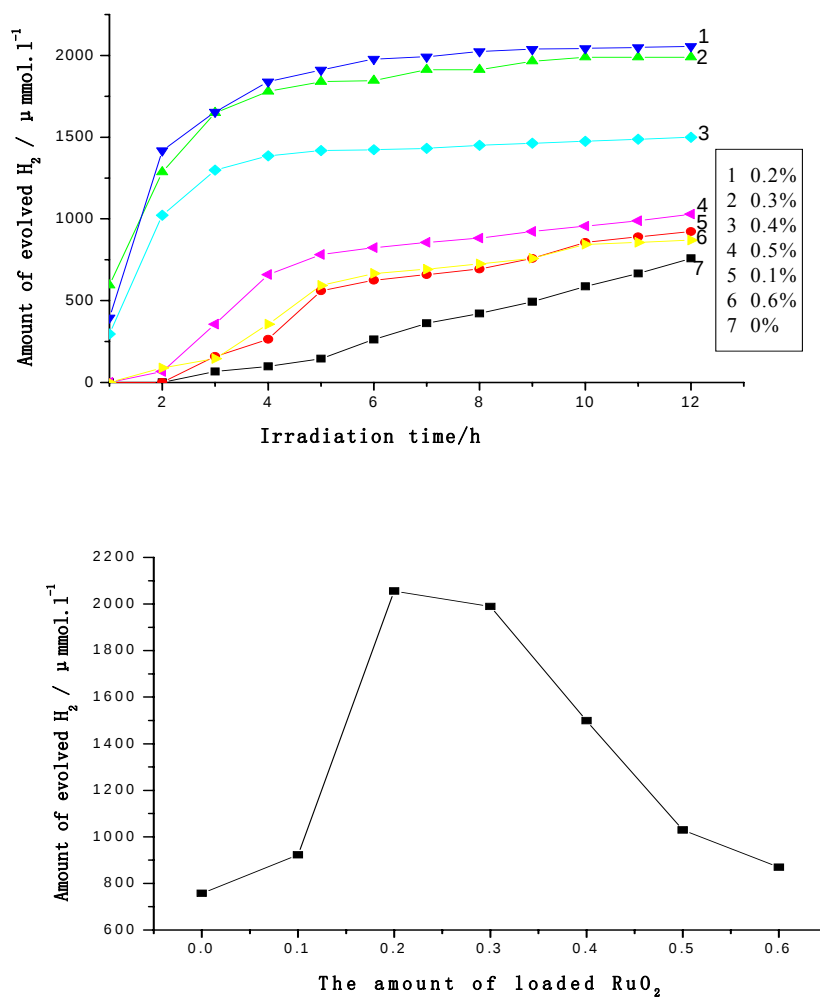


图 2-12 反应溶液 pH 值对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.2-12 Dependence of pH value on photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production

2.10 RuO_2 的负载量对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性影响研究

在本实验中将 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 表面负载一定量的贵金属氧化物 RuO_2 进行实验，如上所述， RuO_2 减小光生电荷在由催化剂内部向表面转移过程中复合的同时还可以降低 H_2 在催化剂表面的过电势。贵金属负载后的半导体催化剂起到微光伏电池作用，使分解水产氧和产氢的半反应分别在贵金属和半导体催化剂表面进行，提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化分解水的活性^[140]。

图 2-13 RuO_2 的负载量对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性影响研究Fig.2-13 Dependence of the amount of loaded RuO_2 on photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

在本实验中, 确定负载量分别为 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%, 来考察对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响。实验结果如图 2-13 所示。可以看出, RuO_2 负载量对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性有较大的影响。在 RuO_2 的负载量为 0.2-0.3% 时可以取得较好的光催化产氢效果。

2.11 烧结气氛对溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

为了研究溶胶-凝胶方法合成 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 过程中烧结气氛对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水催化活性的影响, 分别在空气、Ar 和 H_2 气氛中制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂, 在紫外和可见光辐射下研究了分解水的产氢活性, 实验结果见表 2-5 和图 2-14、2-15。Ar 气氛中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂在紫外光和可见光的辐射下均有较高的产氢活性。

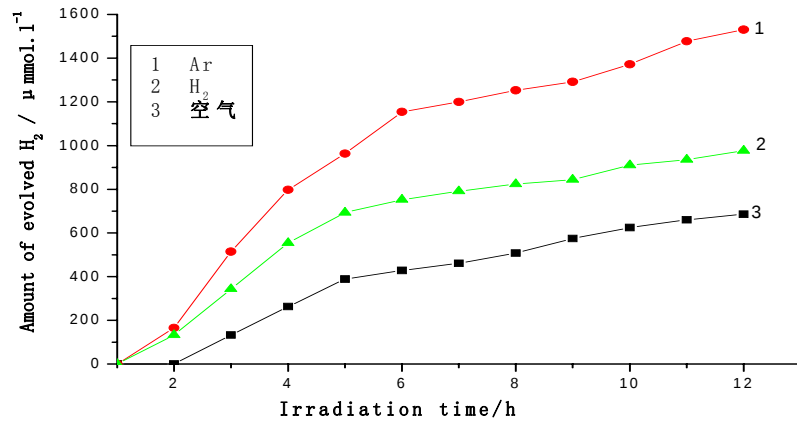


图 2-14 紫外光辐射下烧结气氛对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性影响

Fig.2-14 Dependence of calcination atmosphere on photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

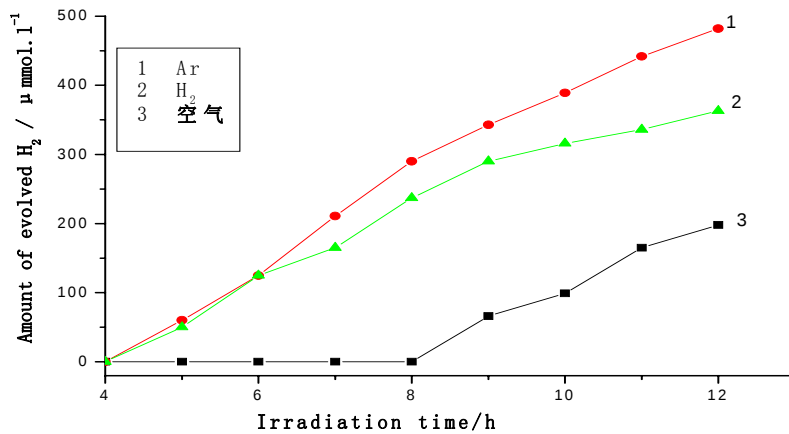


图 2-15 可见光辐射下烧结气氛对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性影响

Fig.2-15 Dependence of calcination atmosphere on photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

表 2-5 烧结气氛对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化产氢活性的影响

Table2-5 Dependence of calcination atmosphere on photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$)	air	Ar	H_2
ultraviolet light radiation	57	127.5	81.3
visible light radiation	16.5	40.2	30.2

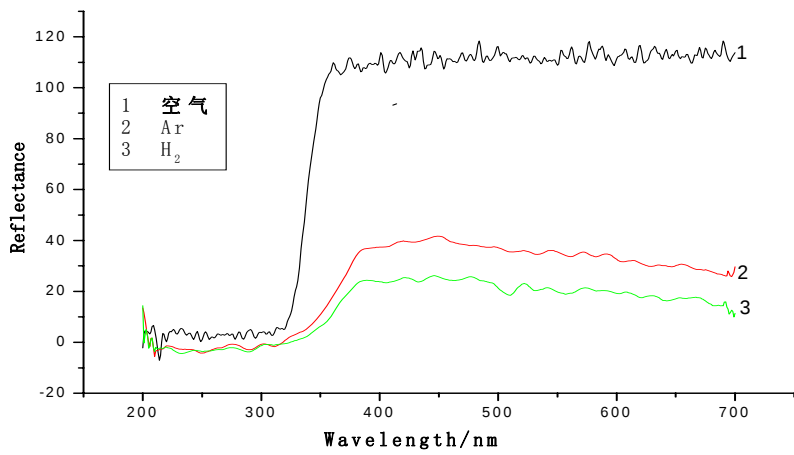
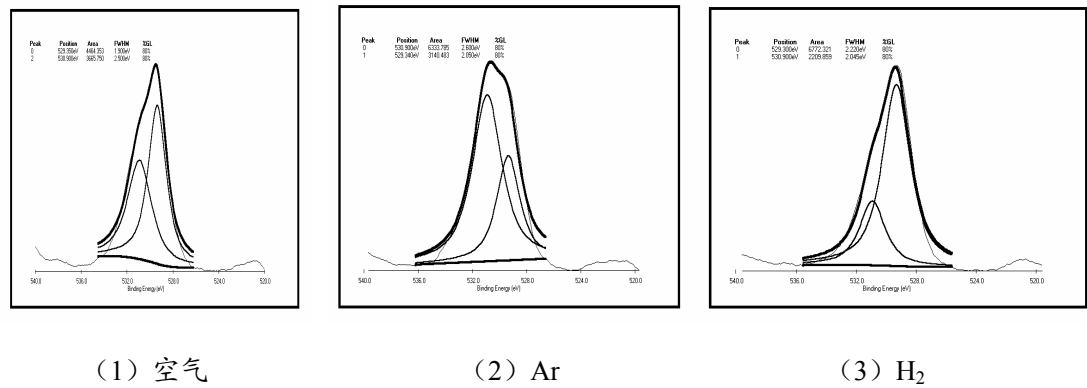


图 2-16 烧结气氛对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂吸光性能的影响

Fig.2-16 Dependence of calcination atmosphere on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst

在过渡金属（复合）氧化物中，由于 $[TiO_6]$ 八面体结构中存在一定氧缺陷，二价氧离子(O^{2-})并不能完全描述固态中氧的状态，必须考虑氧的缺陷，而氧缺陷能够改善氧的化学性能和迁移性能，这一点直接或间接地影响氧化物的催化活性。因此我们利用 XPS 的 $O1s$ 分峰谱来考察催化剂表面的活性氧种。根据 XPS 的方法原理及相应仪器的 XPS 手册，可以对元素的价态和相对含量进行分析。分析表明，在不同烧结气氛中所制备的催化剂的 O 至少有两种结合状态，即随着结合能增加依次为晶格氧(1)和吸附氧(2)（如图 2-17 不同烧结气氛下 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 $O1s$ -XPS 谱图和表 2-6 所示），而 Ti 均是以+4 价存在（如图 2-18 不同烧结气氛下 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 $Ti2p$ -XPS 谱图和表 2-7 所示）。



(1) 空气

(2) Ar

(3) H_2

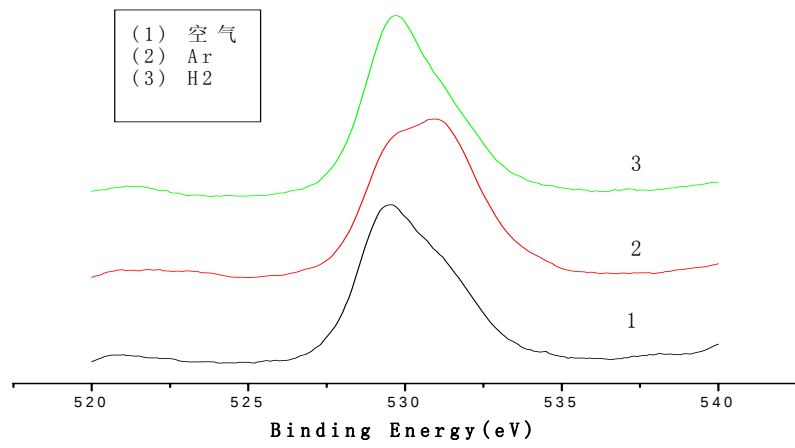
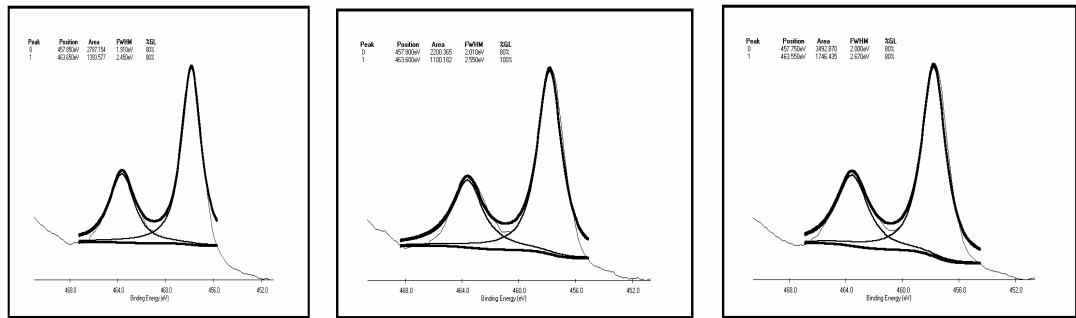


图 2-17 不同烧结气氛下 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 O1s-XPS 谱图

Fig.2-17 O1s-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ prepared under different calcination atmosphere



(1) 空气

(2) Ar

(3) H₂

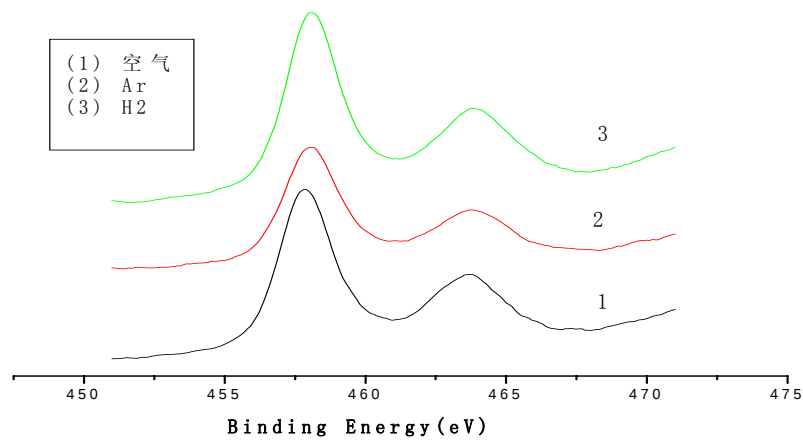


图 2-18 不同烧结气氛下 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 Ti2p-XPS 谱图

Fig.2-18 Ti2p-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ prepared under different calcination atmosphere

表 2-6 不同烧结气氛下 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 O1s-XPS 谱的影响

Table2-6 O1s-XPS spectra under different calcination atmosphere

calcination atmosphere	air	Ar	H ₂
Ratio(%) of lattice oxygen-- α (529.3eV)	55	33.1	75.4
Ratio(%) adsorption oxygen-- β (530.9eV)	45	66.9	24.6

表 2-7 不同气氛控制下 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 Ti2p-XPS 谱的影响

Table2-7 Ti2p-XPS spectra under different calcination atmosphere

calcination atmosphere	air	Ar	H ₂
Ratio(%) of Ti-2p1/2 (457.8eV)	66.7	66.7	66.7
Ratio(%) of Ti-2p3/2 (463.6eV)	33.3	33.3	33.3

在Ar气氛中制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 氧空位密度较高(如表2-6所示, 吸附氧为66.9%, 与氧空位密度较高有关), 金属空位密度较低^[140]。钙钛矿型复合氧化物中的氧空位是由氧的迁移产生的, 它可以作为电子的陷阱而捕俘电子, 并作为氧的吸附中心而提高催化剂表面的吸附氧量^[141]。因为形成的氧空位本身可弱化Ti-O键而使表面的吸附氧量增加, 且被氧空位捕俘的电子成为准自由电子可进一步增大对氧的吸附能力。在还原性气氛中处理金属氧化物时, 常发生下列反应^[142]。



O_o^* 为正常格点上的 O^{2-} , $V_o\cdot$ 、 V_o'' 是金属氧化物中的氧空位, 属正电中心, 被正电中心氧空位束缚的电子, 很容易被激发到导带, 因而氧空位起施主的作用, 它们的能级ED在禁带中处于导带底EC附近。金属空位为负电中心, 因其与空穴的作用比较弱而容易激发到价带, 在半导体中起到受主中心的作用^[142, 143]。它们的能级ED在禁带中处于价带顶EV附近。



氧空位和金属空位分别提供的施主能级和受主能级分别位于导带底和价带顶附近, 价带电子可以分步跃迁, 与空气气氛中的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 相比降低了能隙 E_g (从图2-17烧结气氛对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂吸光性能的影响可以看出, 氢气和氩气气氛中制备的催化剂样品在400—500nm的可见光区吸收得到加强), 有利于光的吸收和光生电荷的分离, 因而光催化活性较高。而在H₂气氛中制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化剂具有较小的氧空位密度(如表2-6所示, 吸附氧为24.6%), 这应该与H₂还原了部分Ti物种有关。Ti⁴⁺还原为Ti³⁺后(可能是还原后Ti³⁺含量低,

通过XPS没有检测到 Ti^{4+} 还原物种的存在), 在半导体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 中为了维持电中性, 将产生金属空位来补偿正电荷, 不利于吸附氧含量的增加^[144], 因而检测的吸附氧含量较低。由于金属空位的存在同样降低了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 能隙 E_g (图2-16所示), 有利于光的吸收和光生电荷的分离, 与空气气氛中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相比仍然具有较高的可见光催化活性。

2.12 本章结论

1, 通过聚合-配合方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 对不同温度下所制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行检测及表征。通过光催化活性表征可知在 950°C 下烧结的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较高的光催化分解水产氢活性。

2, 通过溶胶-凝胶方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 对不同温度下所制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行检测及表征。通过光催化活性表征可知在 950°C 下烧结的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较高的光催化分解水产氢活性。溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 比聚合-配合制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢活性要高出一倍左右, 获得的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的单相性。

3, 研究了以 I^- 为电子给体, 溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢的实验条件: 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢的最佳 pH 值为 11.5; 以 I^- 为电子给体 RuO_2 的负载量为 0.2-0.3%(Wt)时, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可以取得较好的光催化产氢效果。

4, 分别在空气、Ar 和 H_2 中通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂, 以 I^- 为电子给体在紫外和可见光的辐射下比较了光催化分解水活性的差异。研究的结果表明, 在 Ar 和 H_2 中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的活性较高, 在可见光辐射下的产氢速率分别达到 40.2 和 $30.2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 与在空气中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率 ($16.5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 相比分别提高 143.6%和 83%。

第三章 过渡金属元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化性能的影响

3.1 引言

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 半导体催化剂光催化的本质是充当氧化还原反应的电子传递体, 它的主要特征是电子跃迁, 对半导体光催化剂而言, 主要有三种方式的电子跃迁, 第一种方式是半导体吸收一个能量与其带隙 (E_g) 相等或者超过其带隙的光子时, 光生电子将从充满的价带跃迁到空导带, 而在价带留下空穴, 在这种方式中光子能量消耗在建立电子空穴对, 成为半导体的本征吸收; 另两种方式是电子从充满的价带向受主能级的跃迁, 以及电子从施主能级向导带的跃迁, 这两种方式称为杂质吸收, 光子能量消耗在光生电荷从杂质中心的主要能级向激发能级的跃迁中或杂质中心产生光生电荷的电离中^[145]。激发态的光生电子和空穴有以下几种失活途径^[146, 147]: 1, 光生电子和空穴的重新复合; 2, 被亚稳态的表面捕获; 3, 迁移到颗粒表面与吸附在半导体颗粒表面或分布在其双电层内的电子给体或受体发生氧化还原反应。价带空穴是一种强氧化剂 ($+1.0 \sim +3.0 \text{V vs. NHE}$), 导带电子是强还原剂 ($+0.5 \sim -1.5 \text{V vs. NHE}$), 大多数有机物或者无机物能被光生电子和空穴直接或者间接氧化或还原。

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 半导体是一种宽能隙的半导体光催化材料, 带隙约为 3.7eV , 只能吸收紫外光, 太阳能的利用率很低。通过有机染料敏化宽带隙的半导体催化剂可以拓展对可见光的响应, 利用可见光来降解有机废物。但敏化剂和有机废物之间存在吸附竞争, 敏化剂本身也可能发生光降解。利用能隙较窄的硫化物如 CdS 、 CdSe 等半导体, 虽然提高了光响应效果, 但在光照下很不稳定, 容易发生光腐蚀现象。同时, 光生电荷的重新复合影响光催化效率。

一些过渡金属离子的掺杂可以提高宽能隙半导体催化剂的光催化效率, 拓展对可见光的响应。从半导体电子学观点来看, 过渡金属离子掺杂有以下几个作用^[148]: 1, 形成捕获中心。价态高于被掺杂元素价态的金属离子掺入可以捕获电子, 价态低于被掺杂元素价态的过渡金属离子可以捕获空穴, 从而抑制光生电荷的复合; 2, 形成掺杂能级, 使得能量较小的光子能够激发掺杂能级上捕获的电子和空穴, 提高对可见光的利用率; 3, 可以导致载流子空间运动的扩展长度增大, 从而延长电子和空穴的寿命, 同样起到抑制光生电荷复合的作用; 4, 掺杂可以造成晶格缺陷, 有利于形成更多的反应活性位。

Avudaithai M. 等^[3]采用水热法合成了 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), 以次磷酸盐为电子给体能够在可见光辐射下产生 H_2 , 原因是催化剂中空穴复合中心 $\text{O}^\cdot$ 成为 O_2^{2-} , 形成了过氧化钛, 拓展了对可见光的响应。Karakitson K.E. ^[4]等人对 TiO_2

进行过渡金属离子掺杂, 掺入比 Ti^{4+} 高价的离子 (W^{6+} , Ta^{5+} , Nb^{5+}) 能提高 TiO_2 的费米能级, 平带电势变负, 提高了 TiO_2 的催化活性, 掺入比 Ti^{4+} 低价的离子 (In^{3+} , Zn^{2+} , Li^+) 则降低了 TiO_2 的费米能级, TiO_2 催化活性降低。K.Gurunathan^[19] 研究了 Pd^{2+} , Ru^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等过渡金属离子掺杂的 $\gamma-Bi_2O_3$ 在以甲基紫罗兰为电子给体时分解水的活性, 由于过渡金属离子的掺入在 $\gamma-Bi_2O_3$ 中形成肖脱基势垒有利于光生电荷的有效分离, 并且掺入的金属起到了微阴极作用, 同样能够加速光生电荷的转移, 起到提高 $\gamma-Bi_2O_3$ 光催化分解水催化活性的目的。

Zou Zhigang^[85-92] 等人以过渡金属离子 Mn, Fe, Co, Ni, Cu 对 $InTaO_4$ 进行掺杂 (20mol%), 分别在紫外及可见光辐射下以 CH_3OH 和 $AgNO_3$ 为电子给体和受体研究了 $In_{0.8}M_{0.2}TaO_4$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 分解水的催化活性。在紫外光辐射下 Mn, Co, Ni 掺杂后催化活性提高, 而 Cu, Fe 掺杂后活性降低。在可见光辐射下 Cu, Fe 掺杂催化剂不能分解水。Ni 掺杂使活性提高, 但 Mn, Co 掺杂则降低活性。原因可能是 Ni 的 3d 轨道在 $InTaO_4$ 中形成了新的能级, $In_{0.8}Ni_{0.2}TaO_4$ 的吸光波段红移, 能够吸收更多的光子, 有利于催化活性的提高。高温固相反应制备的烧绿石结构催化剂 Bi_2MNbO_7 (M= Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+})^[93-96], 分别以 CH_3OH 和 $Ce(SO_4)_2$ 为电子给体和电子受体, 在紫外光辐射下能够分解水产生氢气和氧气, Fe^{3+} 取代 In^{3+} 后 Bi_2FeNbO_7 与 Bi_2InNbO_7 相比晶胞参数减小, 光吸收向可见区移动, 最大吸收由 420nm 延伸到 550nm, 催化活性提高。在没有 Pt 负载的情况下, Bi_2MNbO_7 (M= Fe^{3+} , In^{3+}) 还能分解纯水产生氢气, 但没有氧气产生, 并且光催化活性高于 TiO_2 的催化活性。

到目前为止, 人们对半导体复合、贵金属沉积等改善催化剂活性的机理认识^[149] 基本达成一致。通过利用过渡金属离子掺杂改性来拓展宽能隙半导体的可见光响应并提高光催化活性已经有一些文献报道, 而关于掺杂改性的机理却众说纷纭, 甚至出现矛盾的结果。在本章研究中, 试图通过掺杂的方法, 将不同的第四周期过渡金属以不同的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 进行改性, 以达到改善和提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化分解水的活性, 分别通过紫外光和可见光来评价改性后 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化产氢活性, 分析了光催化分解水活性的变化情况, 得到了一些规律性的结果。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器与试剂

实验中所用到的主要试剂和主要仪器见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 主要试剂一览表

Table 3-1 Main reagents used in the experiment

名称	规格	生产厂家
钛酸丁酯	化学纯	上海凌峰化学试剂有限公司
硝酸钾	分析纯	河南焦作市化工三厂
异丙醇	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
碘化钾	分析纯	焦作碱业集团化学试剂厂
氢氧化钾	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
$RuCl_3$	分析纯	国药集团上海化学试剂公司
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	分析纯	国药集团上海化学试剂公司
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	上海兴塔化工厂
NH_4VO_3	分析纯	天津市化学试剂厂
$Mn(NO_3)_2$	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心

表 3-2 主要仪器一览表

Table3-2 Main instruments used in the experiment

名称	规格	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
红外灯干燥箱	US701 型	上海吴淞五金设备厂
电子天平	PB-203N	Mettler-Toledo Group
箱式电阻炉	SX2-2.5-12	长沙实验电炉厂
光催化反应器	自行设计	长沙河西玻璃厂
电磁搅拌器	79-1 型	浙江省金坛市恒丰仪器厂
高压汞灯	250W	长沙科星光源电器厂
氙灯	250W	常州玉宇电光器件厂
酸度计	PHS-10B	萧山市分析仪器厂
氙灯	250W	江苏武进市玉宇电光器件有限公司
全自动转靶 X 射线衍射分析仪	D/max2250	日本进口
紫外-可见-近红外分光光度计	Lambda900	美国 Perkin-Elmer 公司
Scanning Electron Microscope	JSM-5600LV	日本 JEOL.LTD 电子公司
Surface Area and Porosity Analyzer	ASAP2020	Micromeritics Instrument Corporation
气相色谱仪	SP-2305	上海天普分析仪器有限公司

电子能谱仪

XSAM800

英国 Kratos 公司

3.2.2 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂的制备

3.2.2.1 第四周期过渡金属掺杂 (0.5%mol) $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的制备

以 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NH_4VO_3 , $Mn(NO_3)_2$ 等作为过渡金属离子掺杂的前驱物, 按一定的过渡金属离子与 Ti 的摩尔比 (0.5%) 称取相应的硝酸盐与 0.02mol 硝酸镧和 0.04mol 硝酸钾溶于 22ml 蒸馏水中得到 A 液; 称取钛酸丁酯 ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) 0.03mol 溶于 80ml 异丙醇中得到 B 液。在剧烈搅拌下将 A 液逐滴加到 B 液中, 继续搅拌 5-10min, 在空气中静置 3-4 小时使其老化析出水和异丙醇后, 再置于红外灯下烘干、充分研磨后再在一定温度下在空气气氛中烧结 4 小时后冷却研磨即可得到掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 粉末。

表 3-3 0.5% (mol) 过渡金属离子掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 原料配比Table3-3 The proportional reagents used in doped $K_2La_2Ti_3O_{10}$ with transition metals

Precursor	$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	KNO_3	$Ti(OC_4H_9)_4$	$Mn(NO_3)_2$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
mol	0.02	0.04	0.03	0.00015	0.00015
Mass(g)	8.6586	4.0440	10.1597	0.0350	0.060
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	NH_4VO_3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015
0.04365	0.03624	0.04351	0.0606	0.01754	0.0446

3.2.2.2 Cr, Zn, V 不同浓度掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的制备

以 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NH_4VO_3 作为过渡金属离子掺杂的前驱物, 按一定的过渡金属离子与 Ti 的摩尔比 (0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、) 称取相应的硝酸盐, 按 3.2.2.1 同样的作法制备 Cr, Zn, V 不同浓度掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂。

表 3-4 不同的过渡金属元素掺杂浓度改性 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的原料配比Table3-4 The proportional reagents used in doped $K_2La_2Ti_3O_{10}$ with different transition metals concentration

Precursor	$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	KNO_3	$Ti(OC_4H_9)_4$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	NH_4VO_3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
0.5%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	10.1597(g)	0.0600(g)	0.01754(g)	0.0446(g)

1.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	10.1087(g)	0.1200(g)	0.0350(g)	0.0892(g)
1.5%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	10.0576(g)	0.1800(g)	0.05262(g)	0.1339(g)
2.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	10.0066(g)	0.2400(g)	0.0700(g)	0.1785(g)
2.5%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	9.9555(g)	0.3000(g)	0.0877(g)	0.2230(g)

3.2.3 催化剂的表征

与 2.5 催化剂的表征相同。

3.2.4 光催化分解水实验

3.2.4.1 紫外光催化分解水实验

将 250W 高压汞灯（发射光波长约为 300nm~400nm、光照强度为 15,000 μ W/cm²，平均光照度为 750,000lx）置入自制的约 600ml 的光反应装置中。反应前将 600ml 的蒸馏水煮沸 30min 以除去反应体系中的氧气，待其冷却至室温后加入到反应装置中，再加入一定量的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂和一定量的 KI，调节溶液 pH 值。反应过程中采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮。产生的气体用气相色谱分析，产生气体的体积通过排水集气法收集和测定。

3.2.4.2 可见光催化分解水实验

将 3.2.4.1 中 250W 高压汞灯改换为 250W 的氙灯（平均光照度为 150,000 lx），特征谱线如图 3-1 所示，与太阳光特征谱线基本一致，重复 3.2.4.1 的作法，进行改性催化剂可见光催化分解水活性的评价。

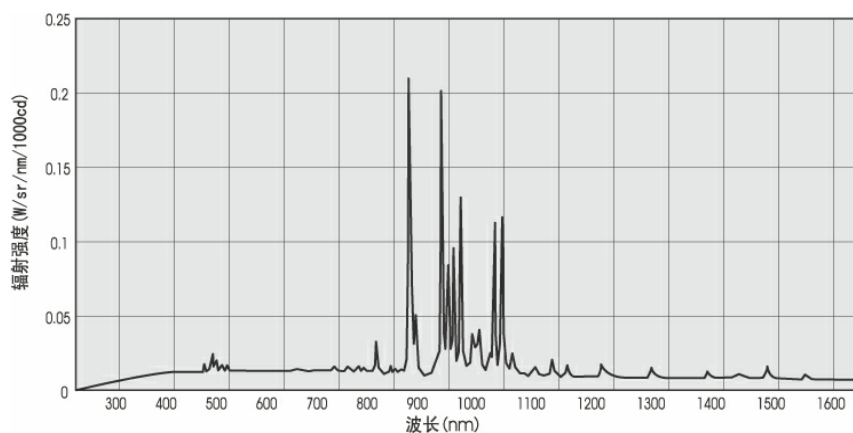


图 3-1 250W 氙灯的特征谱线图

Fig.2-4 The characteristic spectrum of 250W xenon lamp

3.3 结果与讨论

3.3.1 0.5% (mol) 过渡金属离子掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光催化活性讨论

图 3-2 为 0.5% (mol) 过渡金属离子掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响。第四周期过渡金属 Cr, Co, Cu, Ni, Fe, Zn, V, Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂在光催化活性的表征中, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 没有光催化分解水产氢活性。因此, 图 3-2 为 Cr, Zn, V 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响。从实验结果来看, Cr, Zn, V 的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性, 尤其 Cr 的改性效果最为显著。Cr 并没有成为光生电荷的捕获阱而降低 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性^[150-151]。相反, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 掺杂则使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 失去了光催化分解水的活性。

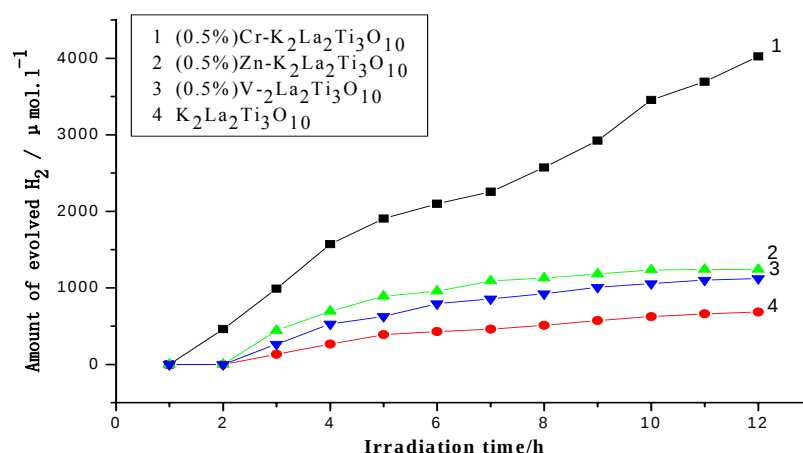
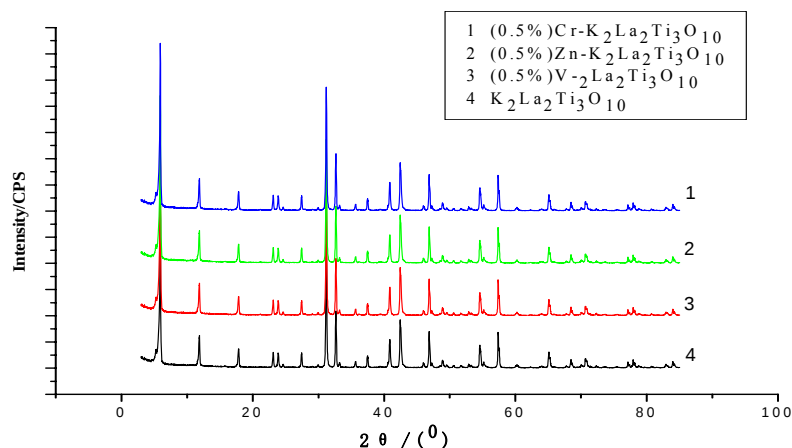
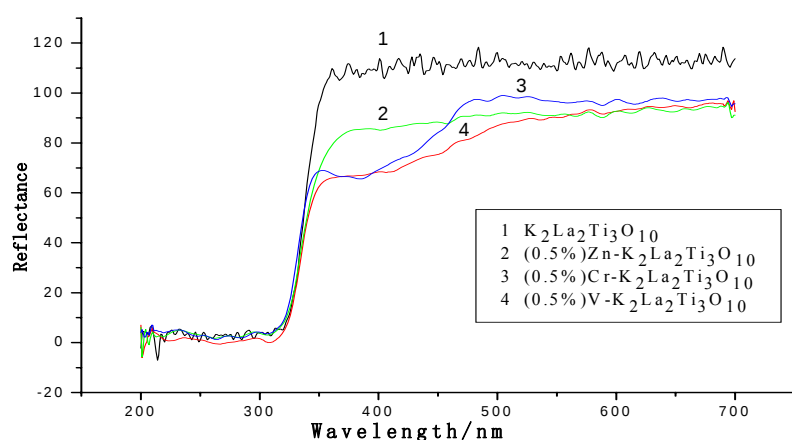


图 3-2 0.5% (mol) 过渡金属离子掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光光催化活性的影响

Fig.3-2 Influence of transition metal dopant(0.5%mol) on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

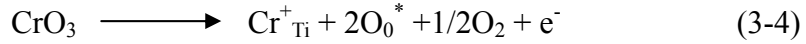
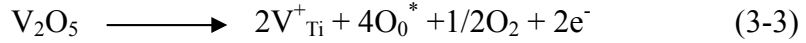
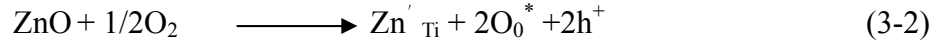
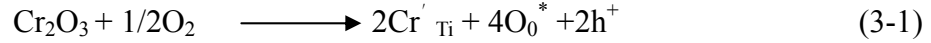
图 3-3 0.5% (mol) Cr, Zn, V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图Fig.3-3 XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst doped with 0.5%(mol)Cr,Zn,V

从图 3-4 掺杂改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 DRS 谱图可以看出, 三种掺杂元素的引入均使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸收波长向长波移动 (发生红移), 其中 Cr 和 V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在 400nm 附近出现新的光吸收峰, 一定程度上改善了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光吸收性能。

图 3-4 0.5% (mol) Cr, Zn, V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 DRS 图Fig.3-4 Diffuse reflection spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalysts doped with 0.5%(mol)Cr, Zn, V

Cr, Zn, V 的离子半径分别为 0.064nm, 0.074nm 和 0.059nm^[152], 与 Ti 的离子半径 (0.068nm) 比较接近, 且均为 d 轨道具有未充满的可变价离子。从化学观点来看, 过渡金属离子的掺杂可能在半导体晶格中引入缺陷或者改变结晶度等, 从而影响光生电子和空穴的复合。或成为光生电荷的陷阱而延长其寿命, 或成为光生电荷的复合中心而加快其复合。当 Cr^{3+} , Zn^{2+} , V^{5+} 离子作为掺杂组分

进入 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体时, 容易取代晶格位置上的 Ti^{4+} 离子而发生缺陷生成反应^[153-155]:



式中 Zn'_{Ti} 、 V^+_{Ti} 、 Cr'_{Ti} 为取代 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶格 Ti^{4+} 的 Cr^{3+} , Zn^{2+} , V^{5+} , O_0^* 为正常格点上的 O^{2-} 。从式 (3-3) 可以看出, V^{5+} 的掺杂将增加 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 半导体导带中电子的浓度, 光生电子浓度的增大可以加快界面电子传递速度, 降低 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 半导体的功函, 一定程度上提高了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的费米能级^[4], 增强了光生电子的还原能力, 有利于光催化反应的进行。同时电子浓度的增加还可以减小 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能隙, 有利于低频光子的激发, 因此, V 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂表现了一定的可见光催化分解水的活性。可以看到, Cr、Zn 掺杂将增加 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 半导体价带中空穴的浓度, 光生空穴浓度的增大成为光生电子的陷阱, 降低其导带电子的浓度, 使 n 型光响应减弱, 甚至出现 p-n 响应的反转, 增加 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 半导体的功函, 一定程度上降低了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的费米能级, 不利于光催化反应的进行, 甚至使掺杂半导体 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 失去光催化活性, 但实验研究的结果表明, Cr, Zn 掺杂与其它第四周期过渡金属离子 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 的掺入使 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 失去了光催化活性 (掺杂后空穴浓度的增大将降低电子的浓度, 并使 n 型光响应减弱, 甚至出现 n-p 响应的反转, 光催化活性下降甚至消失) 不同, 两者掺杂增加了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化分解水的活性, 尤其 Cr 的掺入效果明显, 这应该与两种掺杂元素特殊的电子构型以及掺杂后它们存在的价态有关。

从图 3-5 所示的 V 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 V2p-XPS 能谱和图 3-7 所示的 Zn 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 Zn2p-XPS 能谱可以看出, V, Zn 掺杂后存在的价态和掺杂前 V, Zn 的价态一致。而从图 3-5 所示的 Cr 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 Cr2p-XPS 能谱图和表 3-5 所示 Cr 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 Cr 的不同存在状态可以看到, Cr 主要以 (VI) 价态存在^[156-157], 含量为 70.11%, 而其它两种存在价态为 Cr (III) 和 Cr (IV), 含量分别为 8.75% 和 21.14%。

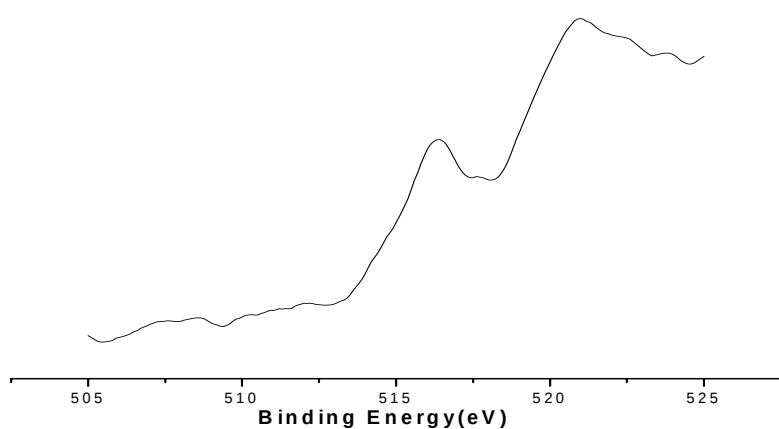


图 3-5 V 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 V2p-XPS 图

Fig.3-5 V2p-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with V

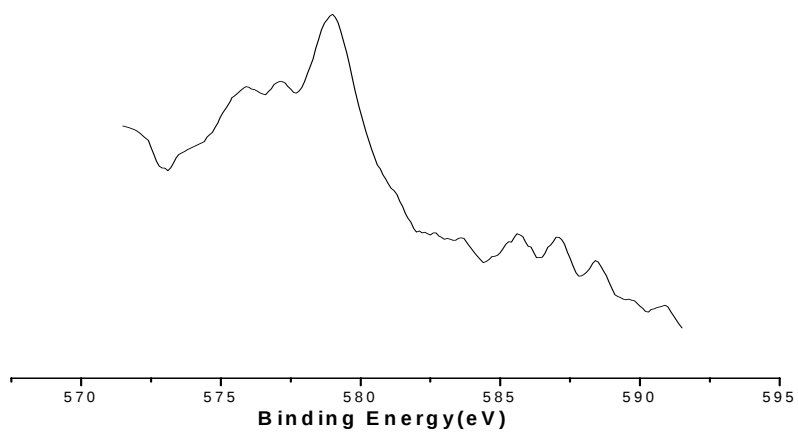
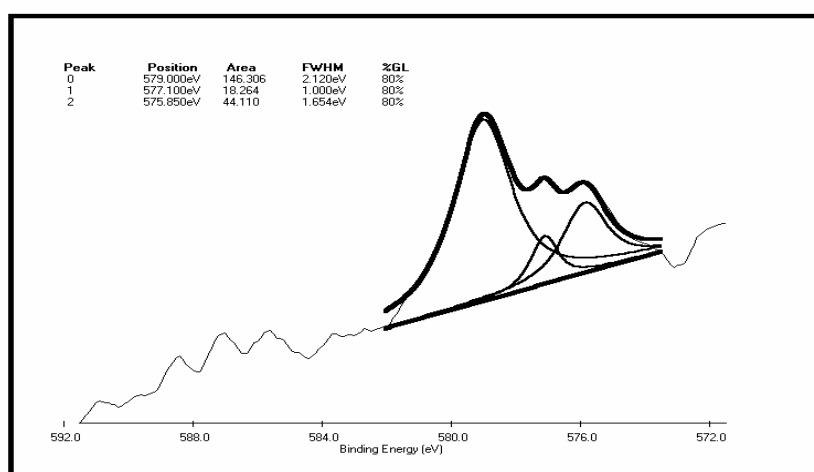


图 3-6 Cr 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 Cr2p-XPS 图

Fig.3-6 Cr2p-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Cr

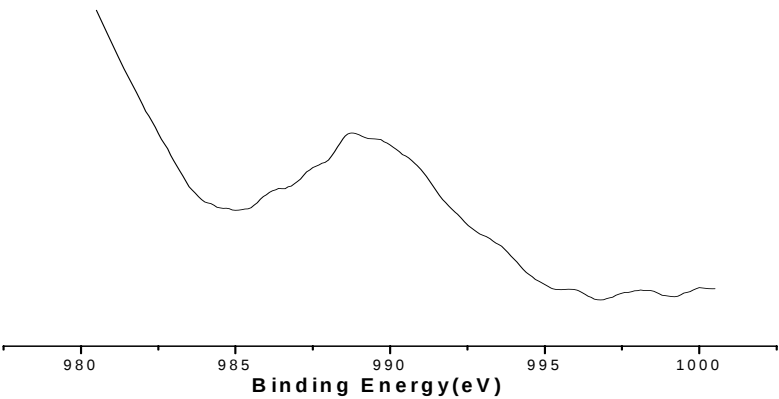


图 3-7 Zn 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 Zn2p-XPS 图

Fig.3-7 Zn2p-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Zn

表 3-5 Cr 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 Cr 的不同存在价态

Table3-5 The valence of Cr in the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Cr

Cr 2p _{2/3} (eV)	579.00	577.10	575.85
Valence	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (IV)
Ratio(%)	70.11	8.75	21.14

因此，按照式（3-4）的表述，Cr的掺杂仍将增加 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 半导体导带中电子的浓度，有利于光催化反应的进行。另外， Cr^{3+} ， Cr^{4+} ， Zn^{2+} 的3d电子组态在 AO_6 （A=Zn，Cr）八面体场中裂分为不同的能级 t_{2g} 和 e_g 两组轨道， Cr^{3+} 的d电子构型为 $t_{2g}^3e_g^0$ ， Cr^{4+} 的d电子构型为 $t_{2g}^2e_g^0$ ， Zn^{2+} 的d电子构型为 $t_{2g}^6e_g^4$ 。 t_{2g} 和 e_g 两组轨道可以与O的2p轨道构成新的能级，相当于在 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的价带和导带之间增加两个受主能级^[146]，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 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能隙，整体效果相当于减小了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能隙，拓展了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 对可见光的响应。

Cr^{3+} 离子掺杂情况下，激发电子有三种跃迁途径（如图3-8所示^[101]）：一是从O的2p电子轨道到Ti的3d电子轨道的跃迁，二是O的2p电子轨道到掺杂元素 t_{2g} 电子轨道的跃迁，三是O的2p电子轨道到掺杂元素 e_g 电子轨道的跃迁，另外还有从Cr的 t_{2g} 电子轨道到 e_g 电子轨道的跃迁（即自身d-d跃迁）。由于 Cr^{3+} 的 e_g 电子轨道为空轨道， t_{2g} 半充满状态，因此，激发电子从O的2p电子轨道到 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 的d电子轨道的跃迁更易发生，因此Cr掺杂的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化活性最好。 Zn^{2+} 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 时， Zn^{2+} 的 t_{2g} 和 e_g 轨道均处于全充满状态，比较稳定，不容易和电子结合， Zn^{2+} 掺杂提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的原因应该与能隙的改变有关。

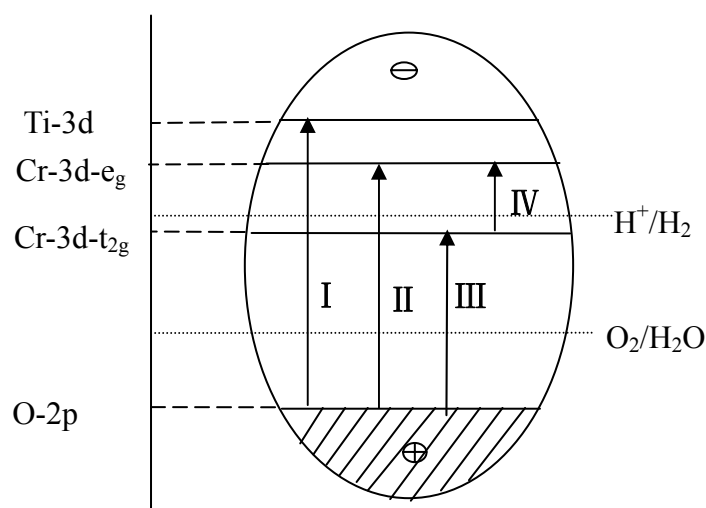
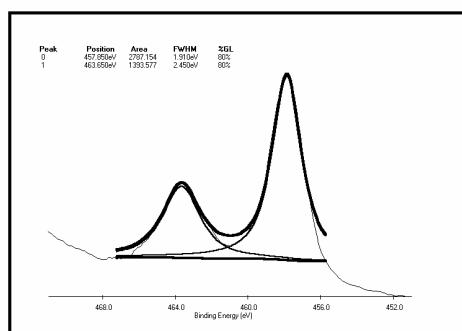


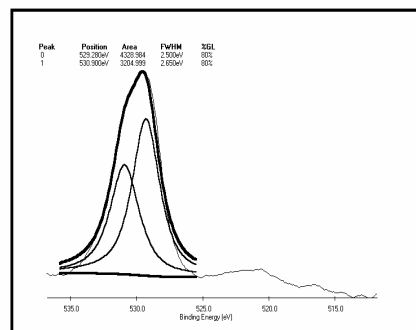
图 3-8 Cr 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中光生电子分级跃迁示意图

Fig.3-8 Schematic illustration of the electronic band structure of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Cr

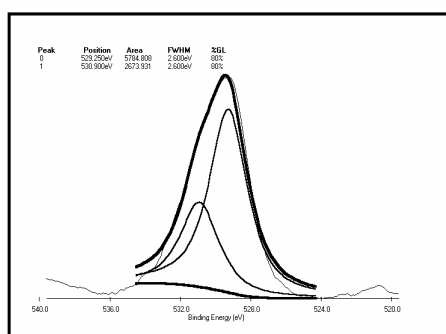
V, Cr, Zn 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 引起能带结构和态密度的变化（对半导体材料而言，它们的变化必将引起光催化活性的变化）将在第五章进行讨论。



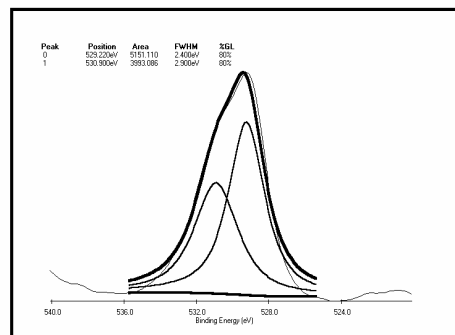
(1) $K_2La_2Ti_3O_{10}$ O1s-XPS



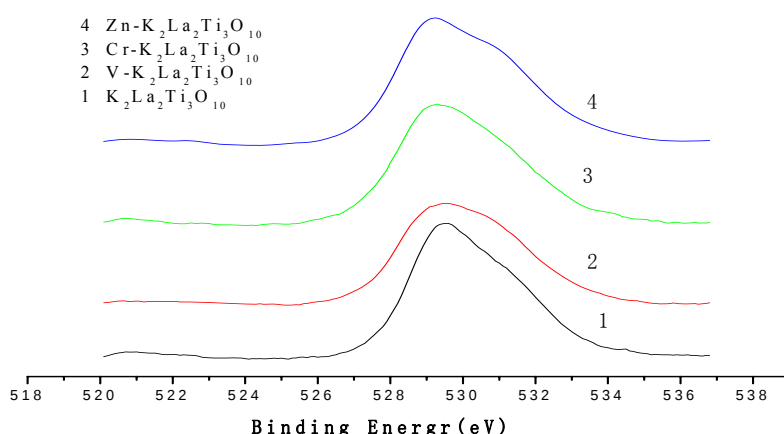
(2) V- $K_2La_2Ti_3O_{10}$ O1s-XPS



(3) Cr- $K_2La_2Ti_3O_{10}$ O1s-XPS



(4) Zn- $K_2La_2Ti_3O_{10}$ O1s-XPS

图 3-9 V, Cr, Zn 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中 O 1s-XPS 谱图Fig.3-9 O 1s-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with V, Cr, Zn表 3-6 V, Cr, Zn 掺杂对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 O 1s-XPS 谱的影响Table3-6 O 1s-XPS spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with V, Cr, Zn

Dopant		V	Cr	Zn
Ratio(%) of lattice oxygen-- α (529.3eV)	55	42.6	31.6	43.7
Ratio(%) adsorption oxygen-- β (530.9eV)	45	57.4	68.4	56.3

三种掺杂元素引起的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂表面氧种的变化也在一定程度上验证了上述实验事实。从图3-8所示V, Cr, Zn掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中O 1s-XPS能谱和表3-6所示V, Cr, Zn掺杂对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的O 1s-XPS谱的影响看出, 没有掺杂时吸附氧 β (530.9eV) 的比例为45%, 而V, Cr, Zn掺杂后吸附氧 β (530.9eV) 的比例分别增加到57.4%, 68.4%和56.3%, 说明掺杂引起了晶格氧的减少(式3-3和3-4), 氧空位密度增加, 而吸附氧含量增加, 氧空位作为正电中心, 其束缚的电子容易被激发到导带, 起到施主能级的作用, 同时氧空位是活性物种, 可以有效阻止光生电荷的复合而加快光催化活性^[141-143], 有利于光催化活性的改善和提高。

从上述实验结果看出, 催化剂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 掺杂不同的金属离子, 引起的变化是不一样的, 它们不仅可能加强 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化活性, 还可能使其吸收范围拓展到可见光区域。然而只有特定的金属离子 (Cr, Zn, V) 有利于提高光催化活性, 而其它金属离子 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 的掺杂反而是有害的。

3.3.2 不同的掺杂浓度改性 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性讨论

从 3.3.1 的实验研究中, 可以看出在过渡金属离子掺杂改性时, Cr, Zn, V 的掺入能够改善和提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化活性, 尤其 Cr 的改性效果最为显著。

而 Mn, Fe, Co, Ni, Cu 的掺入则使 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 失去了光催化活性。根据现有文献报道,对半导体催化剂进行掺杂改性时,掺杂元素浓度太高或太低均不利于光催化活性的提高和改善^[158]。为了使光生电荷达到最佳的分离效果,可以用下式表示掺杂离子浓度对光生电荷复合的直接影响^[149, 159]。

$$W=(2 \varepsilon \varepsilon_0 V_s / e N_d) \quad (3-5)$$

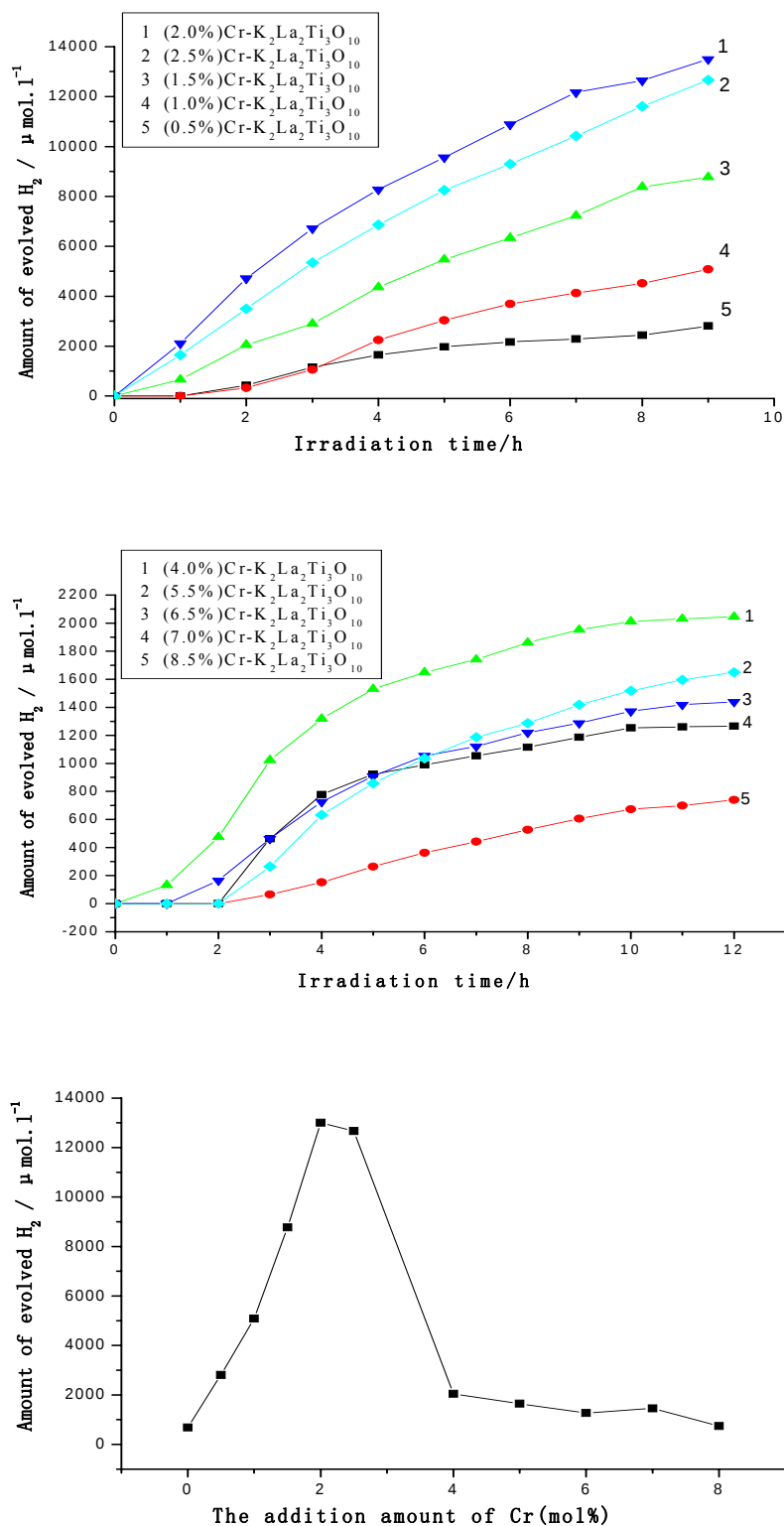
式中: W 为空间电荷层的厚度, ε 为半导体静态介电常数, ε_0 为真空静态介电常数, V_s 为表面电势, e 为电子的电荷, N_d 为掺杂离子的数量。当空间电荷层^[137, 138]的厚度 W 接近光线穿透固体的深度时,所有吸收光子而产生的光生电荷将被有效分离。另外,还可以从光生电荷越过势垒而复合来说明掺杂离子浓度的影响,光生电荷的复合速率取决于分离光生电子和空穴的距离 R , 即: $K_{\text{复合}} \propto \exp(-2R/\alpha_0)$ 。式中 R 为分离光生电荷的距离, α_0 为俘获载流子的类氢波动方程半径(即捕获子波函数)。因此,当掺杂离子浓度小于最佳浓度时,半导体催化剂中没有足够俘获载流子的陷阱;而当掺杂离子浓度大于最佳浓度时,由于掺杂离子数量的增加,陷阱之间的平均距离 R 降低,从而 $K_{\text{复合}}$ 随掺杂离子浓度增加成指数增长,出现掺杂金属离子对光生载流子的过度捕获再加上自淬灭失活等负面因素,反而降低了半导体的光催化活性。

从宏观^[145]角度来看,由于光生载流子和表面羟基、水、吸附氧以及 I^- 的反应均发生在掺杂半导体的表面,直接的或者间接的有掺杂离子的参与,因此掺杂离子只有位于表面或接近表面的时候,才能够使催化剂表面创造浅捕获阱,从而顺利接受半导体催化剂内部的浅捕获载流子,促使界面反应有效进行,因此掺杂离子浓度不能太低。另一方面,为了降低半导体体相内光生载流子在扩散过程中被过多捕获乃至复合失活,体相内杂质的浓度不能太高。

为此,对 Cr, Zn, V 掺杂改性 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的掺杂浓度进行了实验研究。

3.3.2.1 Cr 掺杂浓度改性 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性讨论

图 3-10 为紫外光辐射下 Cr 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的影响。从图 3-10 可以看出,Cr 的掺杂改善和提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化活性有一个最佳的掺杂浓度,为 2.0-2.5%(mol)。这时,以 I^- 为电子给体 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 分解水的产氢活性达到最佳效果,产氢速率达到 $1500\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,为 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 26 倍。

图 3-10 紫外光辐射下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.3-10 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

从图 3-11 不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 3-7 不同的

Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出, Cr 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变, 但晶格参数存在一定的变化, Cr 应该掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中。由于 Cr 的离子半径与 Ti 的离子半径接近, 晶格参数的增大程度较小。 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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, 超过 4.0% 后光催化分解水的活性急速降低, 此时, Cr 成为光生电子的捕获阱, 反而降低了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化产氢活性。

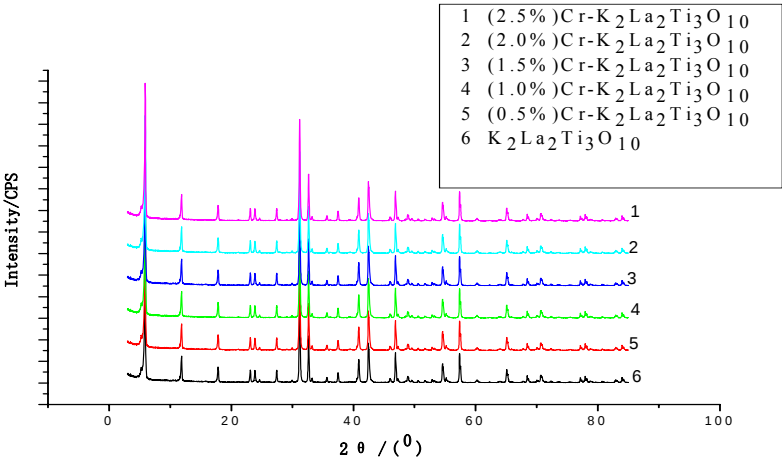


图 3-11 不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.3-11 Influence of Cr-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

表 3-7 不同的 Cr 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table3-7 Influence of Cr-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

Cr-dopant concentration		0	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.87488	3.8748	3.87521	3.8752	3.8754
	c	29.78414	29.77767	29.78372	29.78443	29.78444	29.79682

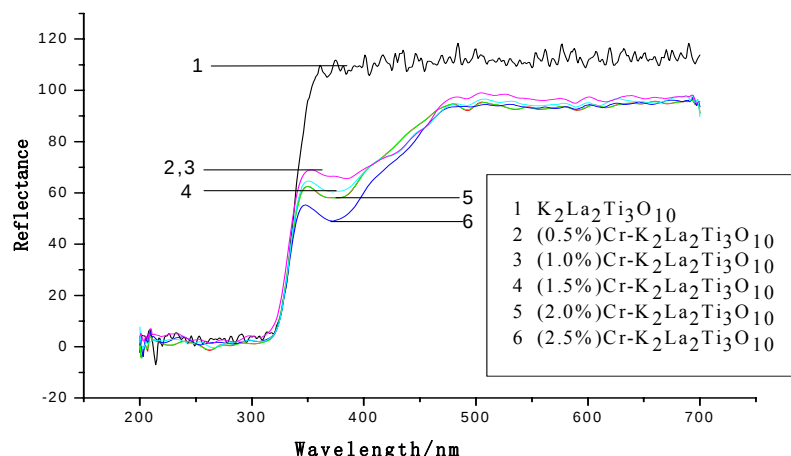
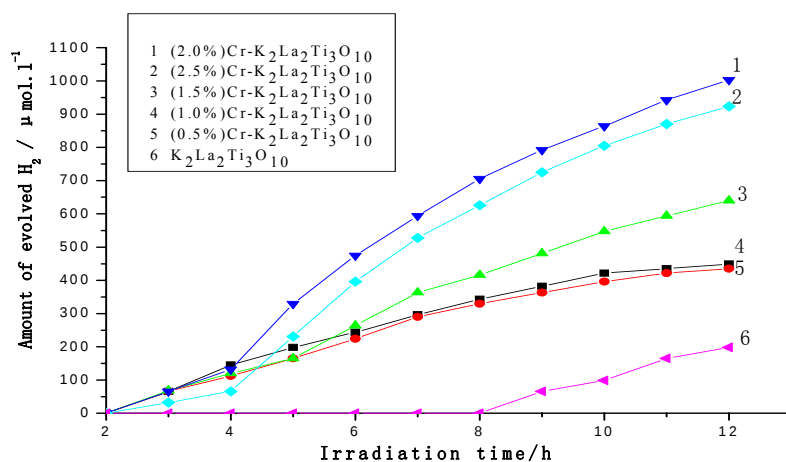
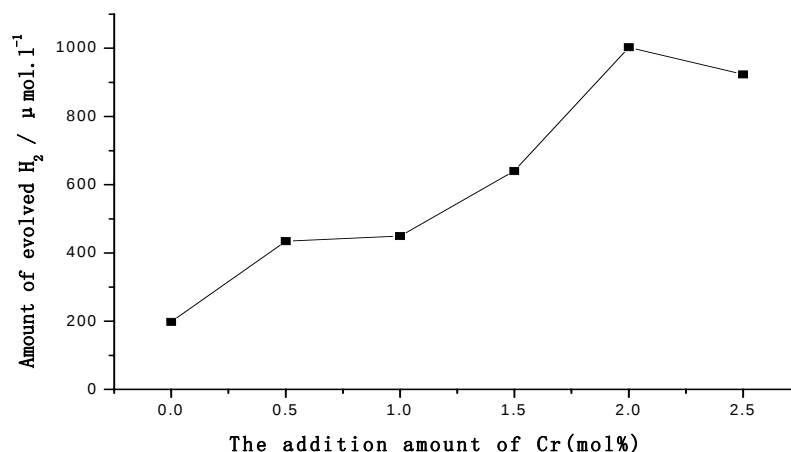


图 3-11 Cr 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响

Fig.3-11 Dependence of Cr dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst

从图 3-11 所示 Cr 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响看出, Cr 的掺入在 400nm 附近形成了新的光吸收峰, 对 400nm 的光吸收呈增加趋势。为此, 本实验研究了不同 Cr 掺杂浓度改性后 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的可见光分解水的产氢活性, 如图 3-12 所示。从图中看到, 可见光辐射下 Cr 掺杂浓度改性后 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 分解水产氢的活性与掺杂浓度的关系同紫外光辐射下产氢活性与掺杂浓度的关系基本相同, 从中可以看出, Cr 的掺杂使 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化分解水的产氢活性得到提高, 并且能够在可见光辐射下分解水产生氢气。Cr 掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化产氢活性的影响列于表 3-8。从表 3-8 可以看出, Cr 的掺杂浓度为 2.0% 时, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的紫外光辐射和可见光辐射下产氢速率分别为 1500 和 $83.6\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

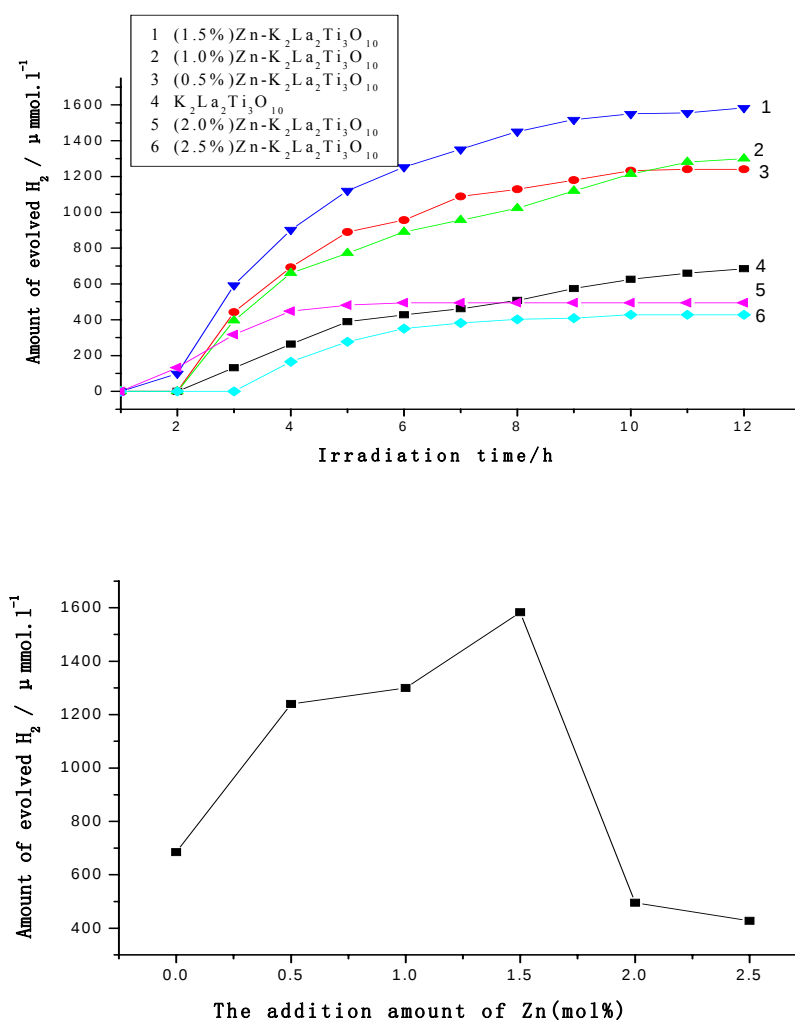


图 3-12 可见光辐射下 Cr 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.3-12 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation表 3-8 Cr 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Table3-8 Dependence of Cr-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

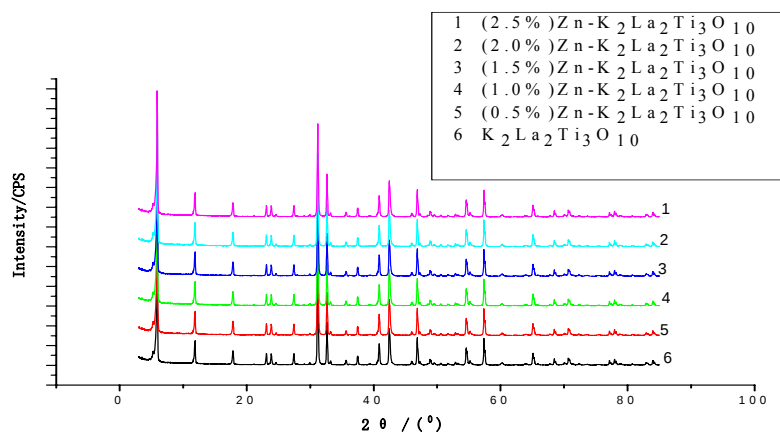
Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$)	0	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%
Ultraviolet light radiation	57	335.4	564.3	974.8	1500	1407
Visible light radiation	16.5	36.3	37.4	53.3	83.6	76.7

3.3.2.2 Zn 掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

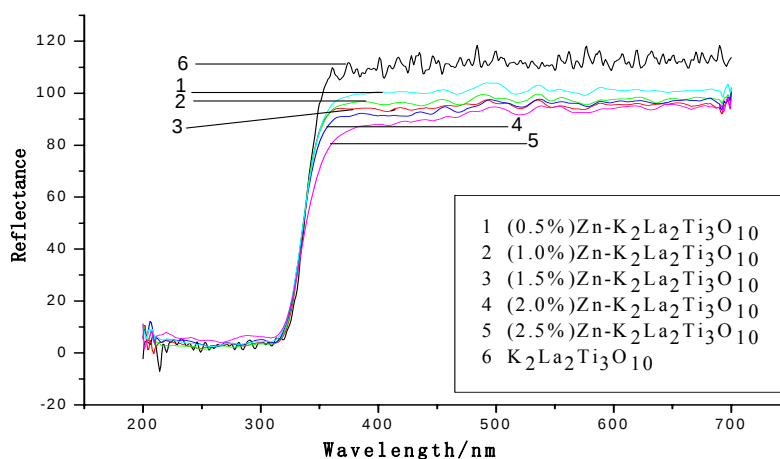
从图 3-13 紫外光辐射下 Zn 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出, Zn 的掺杂改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的活性有一个最佳的掺杂浓度, 为 1.5%(mol)。这时, 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢活性达到最好的效果, 产氢速率达到 $132\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了 131%。

图 3-13 紫外光辐射下 Zn 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.3-13 Dependence of Zn-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

从图 3-14 不同的 Zn 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 3-9 不同的 Zn 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出, Zn 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变, 但晶格参数有不同程度的增大 (c 值明显增大), Zn 应该掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中。

图 3-14 不同的 Zn 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图Fig.3-14 Influence of Zn-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst表 3-9 不同的 Zn 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化Table3-9 Influence of Zn-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

Zn-dopant concentration		0	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.86412	3.86438	3.86552	3.86519	3.86574
	c	29.78414	29.80125	29.81346	29.82349	29.83013	29.83996

图 3-15 Zn 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响Fig.3-15 Dependence of Zn dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

从图 3-14 所示 Zn 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响可以看到, Zn 的掺入改善了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸光性能, 但没有象 Cr 掺杂一样在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸收光谱中形成新的吸收峰。Zn 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢活性的影响列于表 3-10。从表 3-10 可以看出, 1.5%(mol)的 Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光辐射下产氢速率达到 $57.8\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 249%。

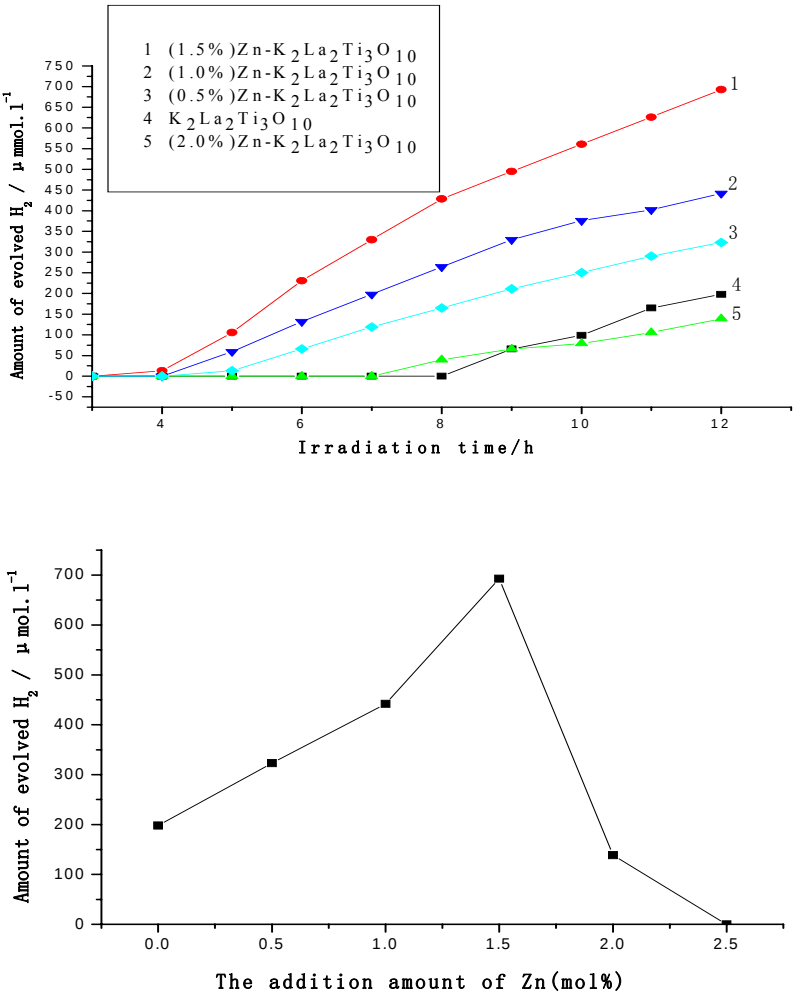


图 3-16 可见光辐射下 Zn 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.3-16 Dependence of Zn-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

表 3-10 Zn 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Table3-10 Dependence of Zn-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	0	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%
Ultraviolet light radiation	57	103.3	108.3	131.9	41.2	35.6
Visible light radiation	16.5	26.9	36.8	57.8	11.6	0

3.3.2.3 V 掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

从图 3-17 所示 V 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出, V 的掺杂改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性与 Cr, Zn 掺杂类似, 同样有一个最佳的掺杂浓度, 为 1.0~1.5%(mol), 这时, 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢活性达到最好的效果, 产氢速率达到约 $100\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了约 78%。而掺杂浓度为 0.5%、1.0%和 2.0%时, 它们之间分解水的产氢活性相差不大, 但掺杂浓度达到 2.5%时, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性降低。

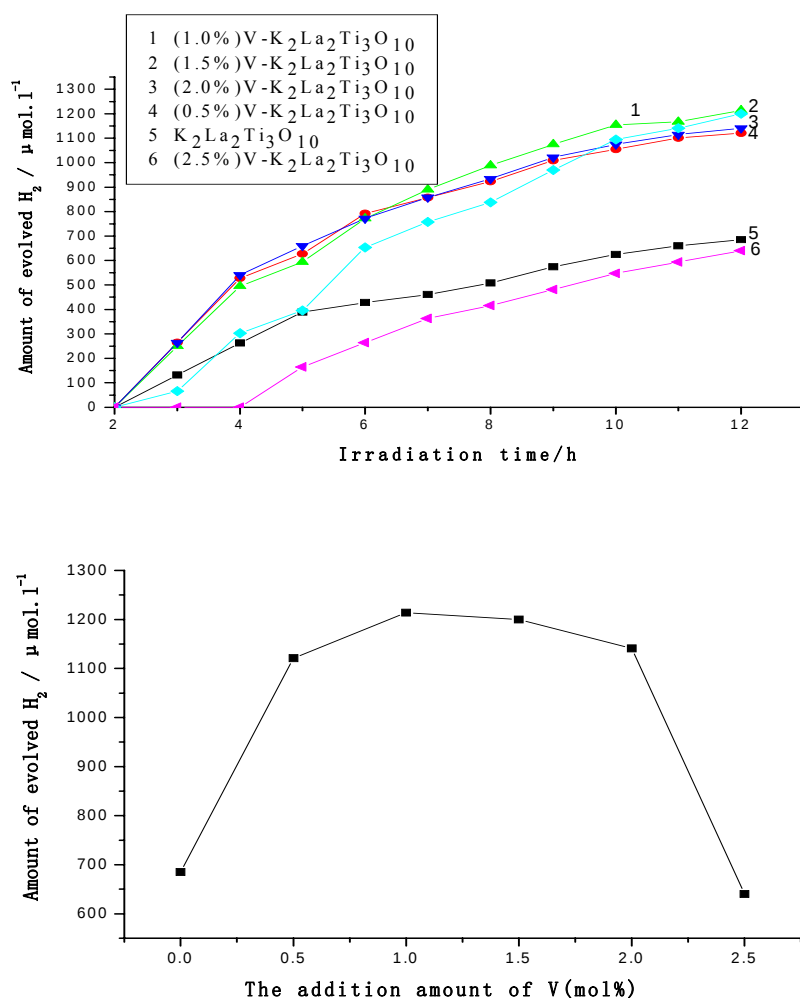


图 3-17 紫外光辐射下 V 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.3-17 Dependence of V-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

从图 3-18 不同的 V 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 3-11 不同的 V 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出，V 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变，但晶格参数呈减小趋势，这应该与 V 较小的离子半径有关。

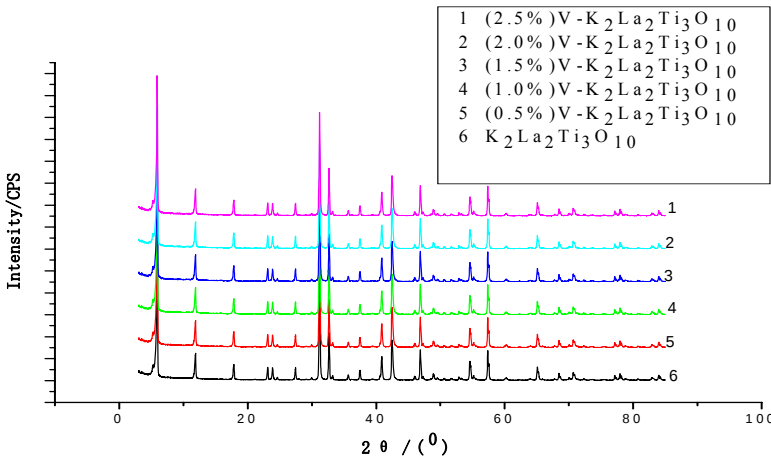


图 3-18 不同的 V 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.3-18 Influence of V-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

表 3-11 不同的 V 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table3-11 Influence of V-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

V-dopant concentration		0	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.87522	3.8728	3.87283	3.87506	3.87526
	c	29.78414	29.77352	29.7274	29.70018	29.68241	29.69043

从图 3-14 所示 V 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光吸收性能的影响可以看到，V 的掺入改善了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸光性能。V 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢活性的影响列于表 3-12。从表 3-12 可以看出，在可见光辐射下光催化分解水的产氢速度由 $16.5\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$ 提高到最佳掺杂浓度（1.5%）时的 $44\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 166%。。

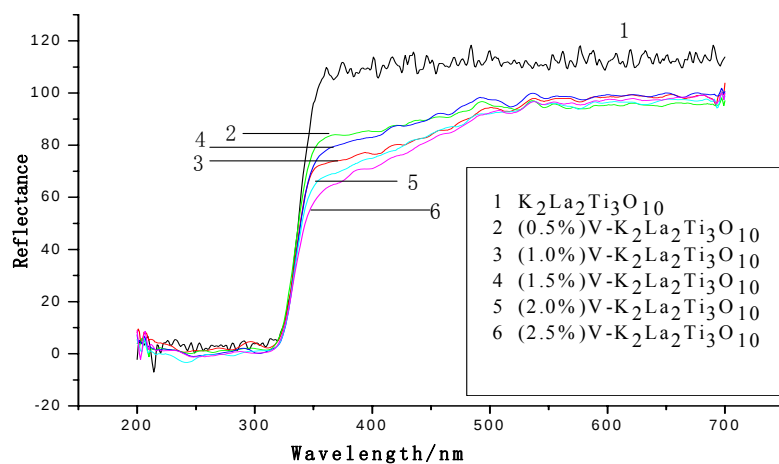


图 3-19 V 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响

Fig.3-19 Dependence of V-dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst

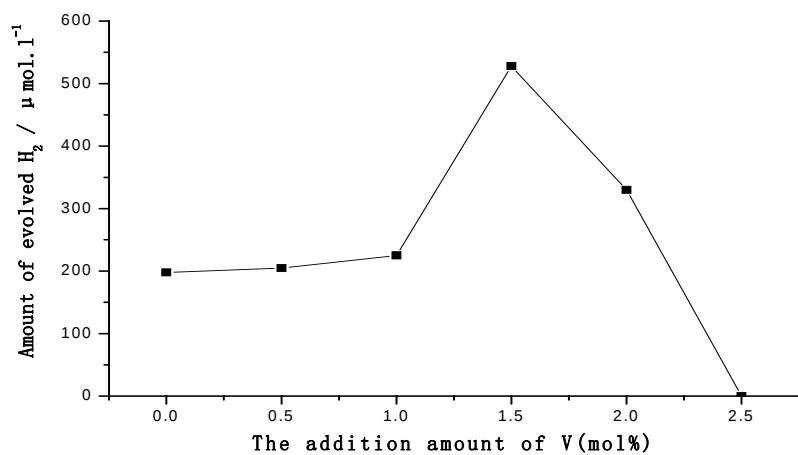
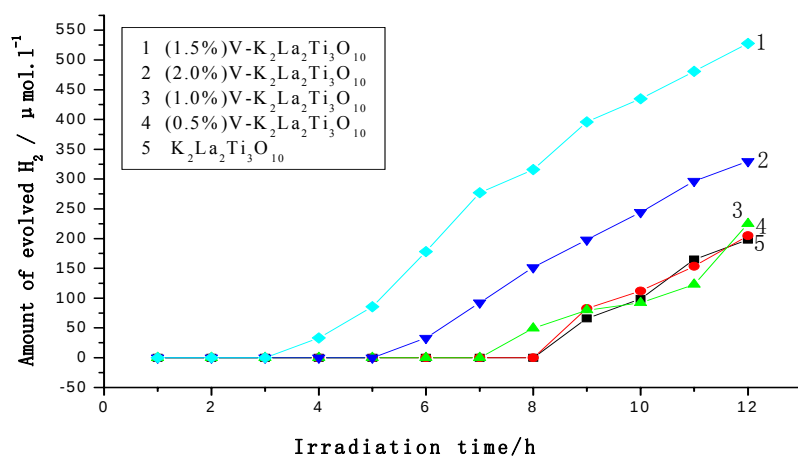


图 3-20 可见光辐射下 V 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.3-20 Dependence of V-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation表 3-12 V 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Table3-12 Dependence of V-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	0	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%
Ultraviolet light radiation	57	93.4	101.1	100	95.1	53.3
Visible light radiation	16.5	17.1	18.8	44	27.5	0

3.4 本章结论

通过第四周期过渡金属元素对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂掺杂改性后光催化分解水的实验研究, 得到如下结论:

1, Cr, Zn, V 的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性, 尤其 Cr 的改性效果最为显著, 并且可使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光吸收范围拓展到可见光区域, 具有一定的可见光催化分解水产氢活性。

2, Cr, Zn, V 改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性都存在一个最佳的掺杂浓度。

(1)Cr 的最佳掺杂浓度为 2.0%, 此时, 紫外光辐射产氢速率为 $1500\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 26 倍; 可见光催化分解水的产氢速度为 $83.6\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 5 倍;

(2) Zn 的最佳掺杂浓度 1.5%, 此时紫外光辐射产氢速率为 $131.9\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 132%; 可见光催化分解水的产氢速率为 $57.8\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 249%;

(3) V 的最佳掺杂浓度为 1~1.5%, 此时, 紫外光辐射产氢速率为 $100\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高约 78%; 可见光催化分解水的产氢速率为 $44\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 166%。

3, 本研究得到的以 Γ 为电子中继体, Cr, Zn, V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光催化分解水的产氢速率均超过文献或者专利报道的可见分解水的产氢速率。

第四章 硼族元素掺杂对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化性能的影响

4.1 引言

二十多年的研究已经表明（包括本文第三章的研究结果），过渡金属氧化物或过渡金属元素掺杂，能够有效的减小半导体催化材料的能隙，实现可见光的激发。实际上，这些过渡金属元素，都是在半导体晶格中增加良好的电子空穴复合点位，只有在一定的比较狭窄的掺杂浓度范围内，才能够起到在不降低紫外光催化活性的前提下，提高可见光催化活性。在大多数情况下，掺杂浓度很难控制，在掺杂浓度过高或者过低时，光生电荷在分离捕获迁移和扩散到表面过程中，几乎大部分被这些点位作用复合了。这时，人们试图采用非金属掺杂来提高半导体的可见光催化活性^[160-162]，他们报道了采用非金属 N 取代少量 TiO_2 晶格氧，这些掺入的 N 原子能够产生可见光敏化活性，形成了 N 的 2p 态和 O 的 2p 态的混合态，使得 TiO_2 的带隙变窄，对可见光的响应增强。N 掺杂的 TiO_2 对亚甲基蓝和气态乙醛的光吸附和光降解活性显著提高。

作为主族元素的一类特殊元素——硼族元素，也有用于掺杂改性宽能隙半导体的报道，但还没有深入系统地研究。如溶胶-凝胶法合成的 B_2O_3/TiO_2 二元氧化物^[8-9]，改善了单一催化剂活性的不足，并且 B_2O_3/TiO_2 易于水合，提高了 TiO_2 的亲水性，抑制了水分解逆反应的发生，能够实现水的化学计量比分解。高温固相反应制备的烧绿石结构催化剂 Bi_2MNbO_7 ($M=Fe^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}$)^[93-96]，分别以 CH_3OH 和 $Ce(SO_4)_2$ 为电子给体和电子受体，在紫外光辐射下能够分解水产生氢气和氧气， Fe^{3+} 取代 In^{3+} 后 Bi_2FeNbO_7 与 Bi_2InNbO_7 相比晶胞参数减小，光吸收向可见区移动，最大吸收由 420nm 延伸到 550nm，催化活性提高； Bi_2MNbO_7 ($M=In^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}$) 的光催化活性随着 In^{3+} (0.092nm), Ga^{3+} (0.062nm), Al^{3+} (0.057nm) 离子半径的减小而增大，其原因是离子半径的减小，相应半导体的晶胞参数减小，光吸收向短波方向移动，导带能级负移而分解水的能力增强。在没有 Pt 负载的情况下， Bi_2MNbO_7 ($M=Fe^{3+}, In^{3+}$) 还能分解纯水产生氢气，但没有氧气产生，并且光催化活性高于 TiO_2 的催化活性。

在本论文探索性研究中，通过计算硼族元素掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构和态密度，发现硼族元素掺杂降低了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能隙 (E_g)。（详细结果见第五章）。因此，将不同的硼族元素以不同的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 进行改性，有可能达到改善和提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 可见光催化分解水活性的目的。论文分别通过紫外光和可见光来评价改性后 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化产氢活性，得到了一些规律性的结果。

4.2 实验部分

4.2.1 仪器与试剂

实验中所用到的主要试剂见表 4-1。

表 4-1 主要试剂一览表

Table4-1 Main reagents used in the experiment

名称	规格	生产厂家
钛酸丁酯	化学纯	上海凌峰化学试剂有限公司
硝酸钾	分析纯	河南焦作市化工三厂
异丙醇	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
碘化钾	分析纯	焦作碱业集团化学试剂厂
氢氧化钾	分析纯	湖南师范大学化学试剂厂
$RuCl_3$	分析纯	国药集团上海化学试剂公司
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
$In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$	分析纯	上海试剂一厂
$Ga(NO_3)_3$	分析纯	国药集团上海化学试剂公司
H_3BO_3	分析纯	河南化学试剂厂

实验中所用到的主要仪器同 3.2.1。

4.2.2 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂的制备

4.2.2.1 硼族元素掺杂（1.0%mol） $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的制备

以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ， $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ ， H_3BO_3 ， $Ga(NO_3)_3$ 等作为硼族元素掺杂的前驱物，按一定的硼族元素与 Ti 的摩尔比（0.5%）称取相应的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ， $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ ， H_3BO_3 与 0.02mol 硝酸镧和 0.04mol 硝酸钾溶于 22ml 蒸馏水中得到 A 液；称取钛酸丁酯（ $C_{16}H_{36}O_4Ti$ ）0.03mol 溶于 80ml 异丙醇中得到 B 液。在剧烈搅拌下将 A 液逐滴加到 B 液中，继续搅拌 5-10min，在空气中静置 3-4 小时使其老化析出水 and 异丙醇后，再置于红外灯下烘干、充分研磨后再在一定温度下在空气气氛中烧结 4 小时后冷却研磨即可得到 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 粉末材料。

表 4-2 1.0%（mol）硼族元素掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 原料配比

Table4-2 The proportional reagents used in doped $K_2La_2Ti_3O_{10}$
with boron families

Precursor	$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	KNO_3	$Ti(OC_4H_9)_4$	H_3BO_3	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Ga(NO_3)_3$	$In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$
mol	0.02	0.04	0.03	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
Mass(g)	8.6586	4.0440	10.1597	0.01856	0.1114	0.0767	0.1145

4.2.2.2 硼族元素不同浓度掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的制备

以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$, H_3BO_3 , $Ga(NO_3)_3$ 作为硼族元素掺杂的前驱物,按一定的硼族元素与 Ti 的摩尔比(1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%)称取相应的硝酸盐,按 4.2.2.1 同样的作法制备硼族元素不同的掺杂浓度改性的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂。

表 4-3 不同的硼族元素掺杂浓度改性 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的原料配比

Table4-3 The proportional reagents used in doped $K_2La_2Ti_3O_{10}$ with different boron families concentration

Precursor	$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	KNO_3	$Ti(OC_4H_9)_4$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$	H_3BO_3	$Ga(NO_3)_3$
1.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	10.1087(g)	0.1114(g)	0.1145(g)	0.01856(g)	0.0767(g)
2.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	10.0066(g)	0.2229(g)	0.2291(g)	0.03713(g)	0.1534(g)
3.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	9.9044(g)	0.3344(g)	0.3437(g)	0.05569(g)	0.2301(g)
4.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	9.8023(g)	0.4458(g)	0.4583(g)	0.07426(g)	0.3068(g)
5.0%(mol)	8.6586(g)	4.0440(g)	9.7003(g)	0.5573(g)	0.5729(g)	0.09282(g)	0.3835(g)

4.2.3 催化剂的表征

与 2.5 催化剂结构和物理性质的表征相同。

4.2.4 光催化分解水的实验

反应装置及光催化活性的评价与 3.2.4 相同。

4.3 结果与讨论

从 3.3.2 的实验研究中,对半导体催化剂进行掺杂改性时,掺杂元素浓度太高或太低均不利于光催化活性的提高和改善。为了使光生电荷达到最佳的分离效

果, 达到最好的改善 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水的目的, 我们对硼族元素掺杂改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的掺杂浓度进行了实验研究, 分别在紫外光和可见光辐射下评价了光催化产氢效果。

4.3.1 B 掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

从图 4-1 和图 4-2 所示 B 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出, B 的掺杂改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的活性有一个最佳的掺杂浓度, 为 1.0%(mol)。这时, 以 I 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的产氢活性达到最好的效果, 产氢速率达到 $151.7\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了 166%。在可见光辐射下, 2.0%(mol)B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 达到最好的光催化效果, 产氢速率为 $85.2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

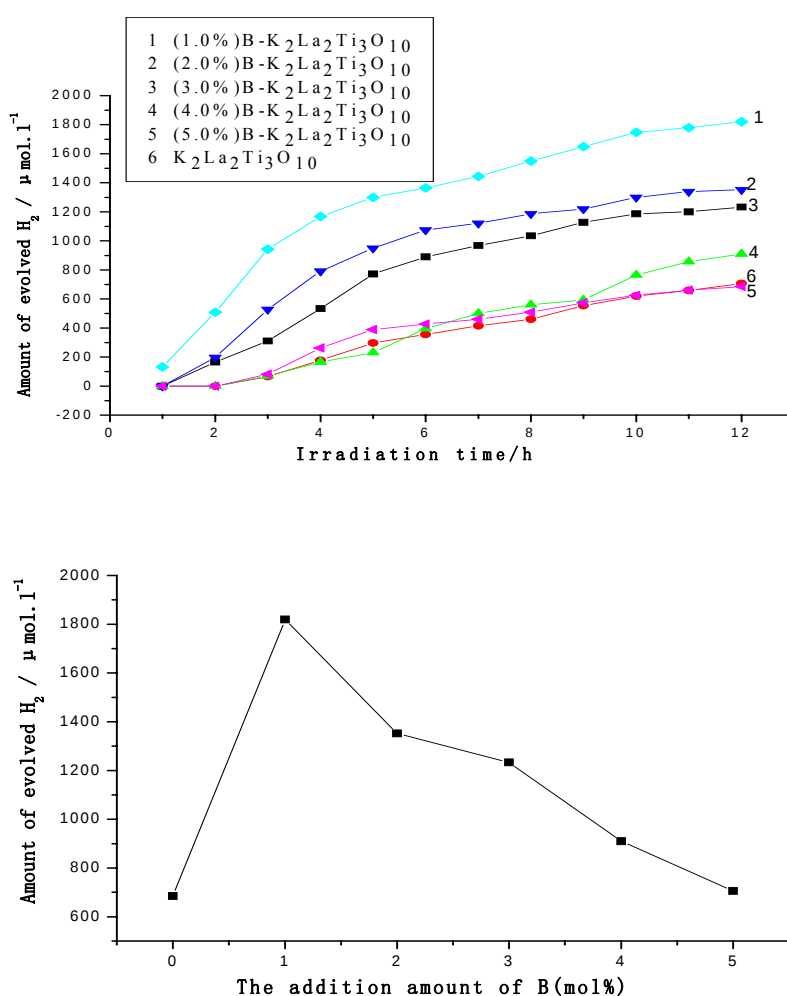
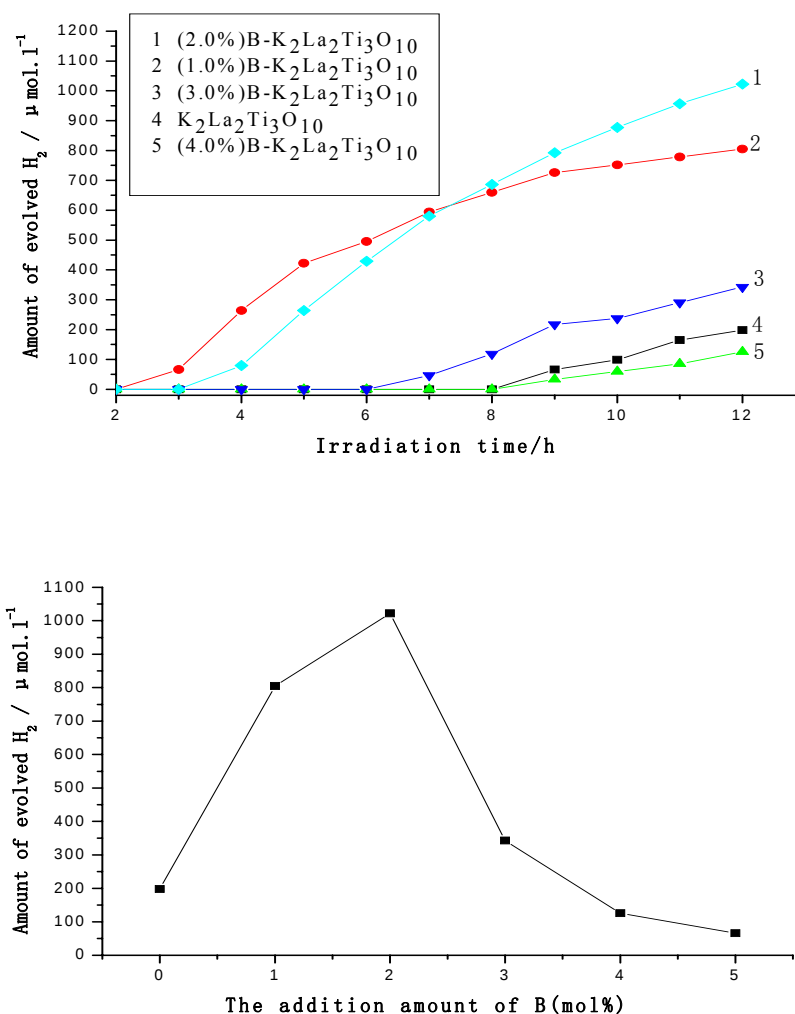
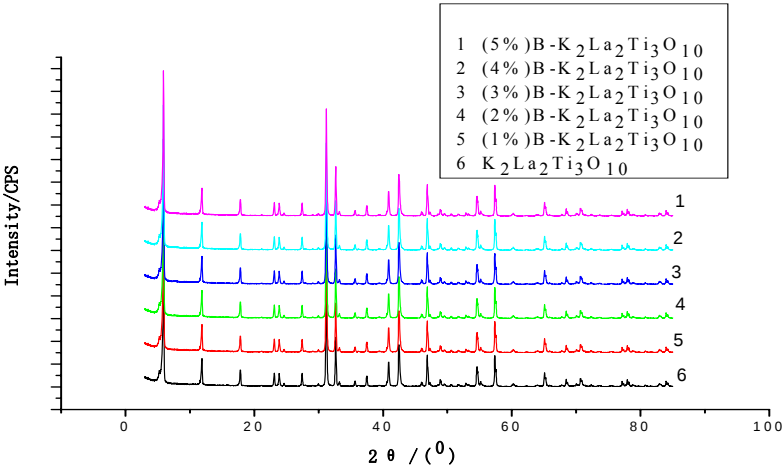


图 4-1 紫外光辐射下 B 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.4-1 Dependence of B-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

图 4-2 可见光辐射下 B 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.4-2 Dependence of B-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

从图 4-3 不同的 B 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 4-4 不同的 B 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出, B 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变, 但晶格参数随 B 的掺杂浓度增加而增大, B 应该掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中, B 的离子半径与 Ti 的离子半径相差很大, B 不太可能以取代方式进入晶格中, 从 B 掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出, B 可能以填隙形式进入晶格的, 并且 B 进入晶格后引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格畸变较大。



4-3 不同的 B 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.4-3 Influence of B-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

表 4-4 不同的 B 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table4-4 Influence of B-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

B-dopant concentration		0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.87347	3.87401	3.87504	3.87521	3.87452
	c	29.78414	29.79155	29.79717	29.79887	29.80031	29.8106

4. 3. 2 Al 的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

从图 4-4 和 4-5 所示 Al 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出，Al 的掺杂改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的活性有一个最佳的掺杂浓度，为 2.0%(mol)。这时，以 I⁻为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光辐射下分解水的产氢活性达到最好的效果，产氢速率达到 $138\mu\text{mol}.\text{l}^{-1}\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了 142%。可见光辐射下产氢速率达到 $78.1\mu\text{mol}.\text{l}^{-1}\text{h}^{-1}$ ，为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 4.7 倍。

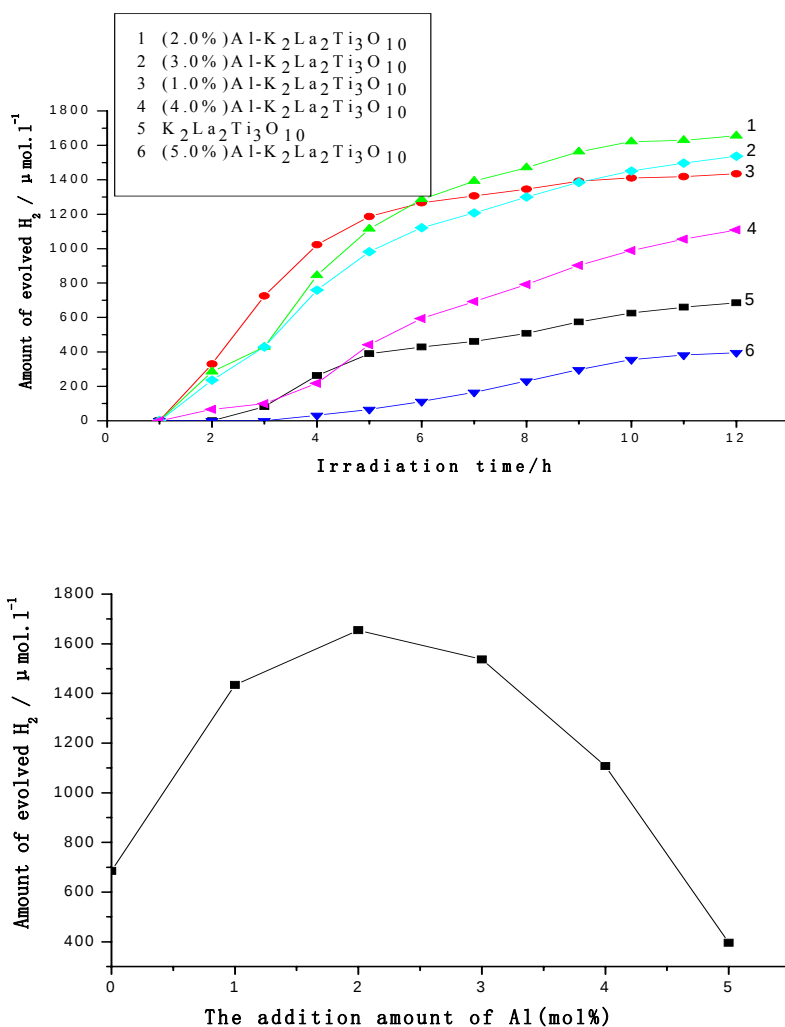
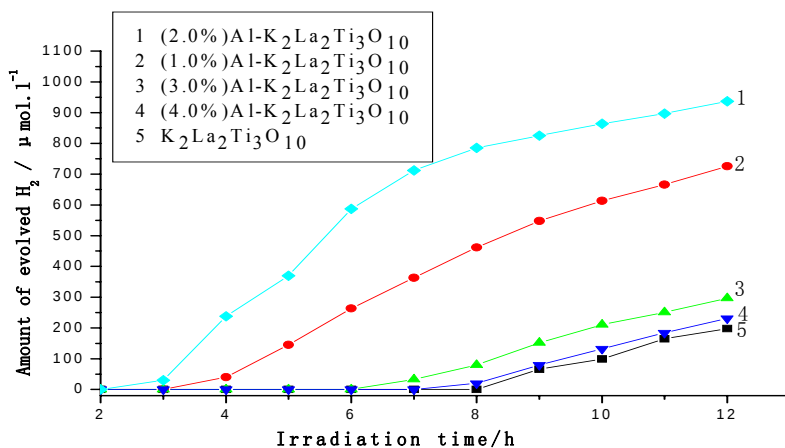


图 4-4 紫外光辐射下 Al 掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.4-4 Dependence of Al-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production under u-ltraviolet light radiation



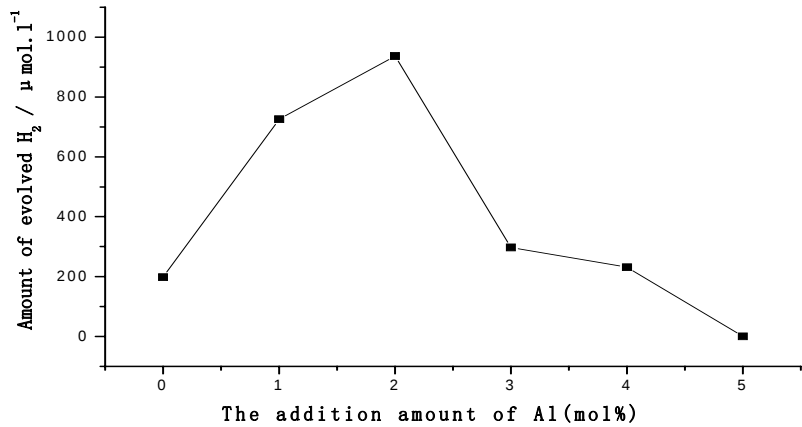


图 4-5 可见光辐射下 Al 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.4-5 Dependence of Al-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

从图 4-6 不同的 Al 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 4-6 不同的 Al 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出, Al 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变, 但晶格参数随 Al 的掺杂浓度增加而减小, Al 可能以取代方式掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中, 并且引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 较大的晶格畸变和收缩, 表现为衍射峰变宽并向高角度方向移动。

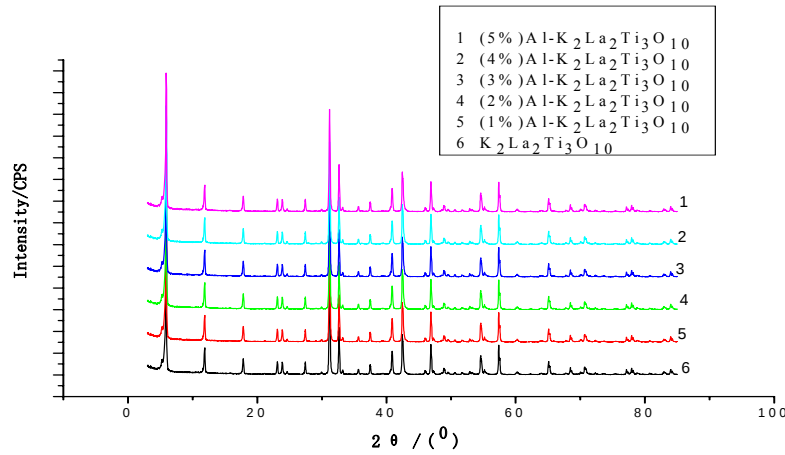


图 4-6 不同的 Al 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.4-6 Influence of Al-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

4-5 不同的 Al 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table4-5 Influence of Al-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

Al-dopant concentration		0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.87433	3.87441	3.87417	3.87397	3.87285
	c	29.78414	29.75367	29.72871	29.71264	29.71494	29.7206

4.3.3 Ga 的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

从图 4-7 不同的 Ga 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 4-6 不同的 Ga 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出，Ga 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变，但晶格参数随 Ga 的掺杂浓度增加而减小，Ga 可能以取代方式掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中，并且引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 较大的晶格畸变和收缩表现为衍射峰变宽并向高角度方向移动。

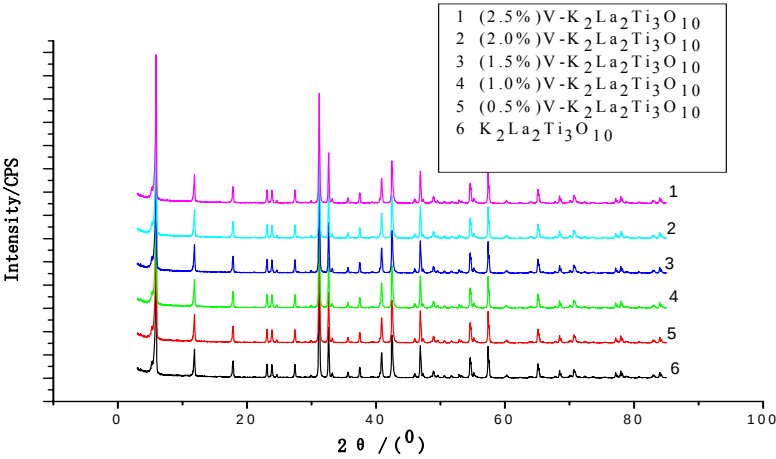


图 4-7 不同 Ga 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.4-7 Influence of Ga-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

表 4-6 不同的 Ga 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table4-6 Influence of Ga-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

Ga-dopant concentration		0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.87458	3.86991	3.87477	3.87053	3.87504
	c	29.78414	29.72361	29.70895	29.68732	29.66349	29.6839

从图 4-8 和 4-9 所示 Ga 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出，Ga 的掺杂改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的活性有一个最佳的掺杂

浓度, 为 2.0%(mol)。这时, 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光辐射下分解水的产氢活性达到最好的效果, 产氢速率达到 $192.4\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了 237%。可见光辐射下产氢速率达到 $97.3\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 为未 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 5.9 倍。

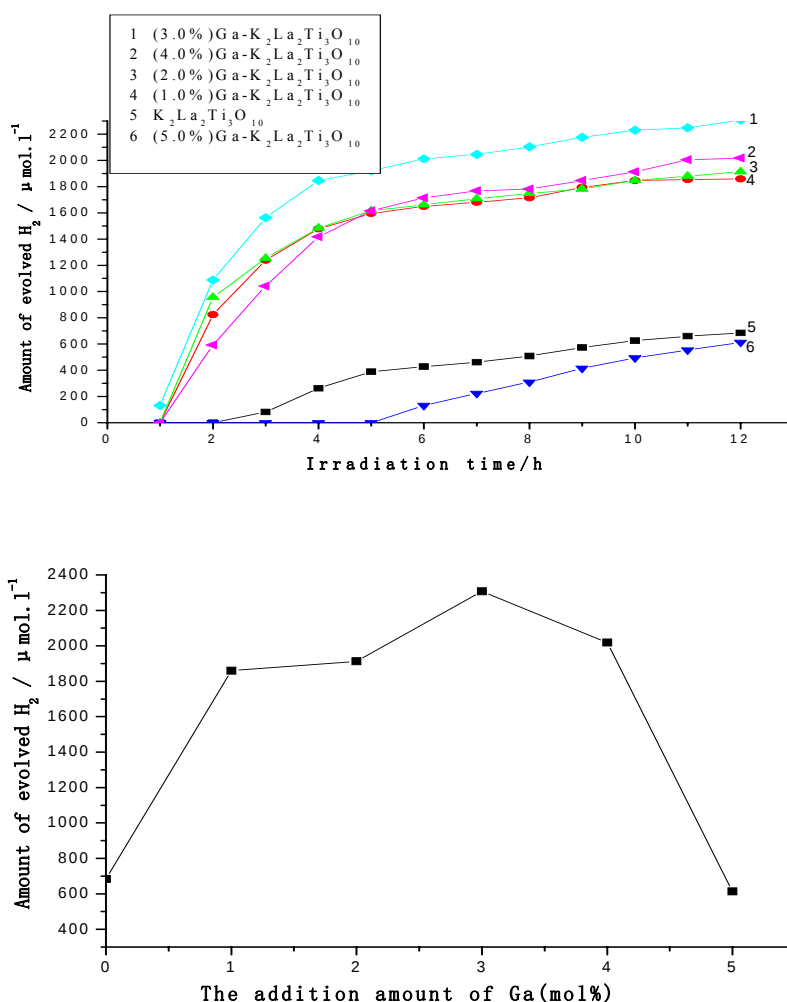


图 4-8 紫外光辐射下 Ga 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.4-8 Dependence of Ga-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation

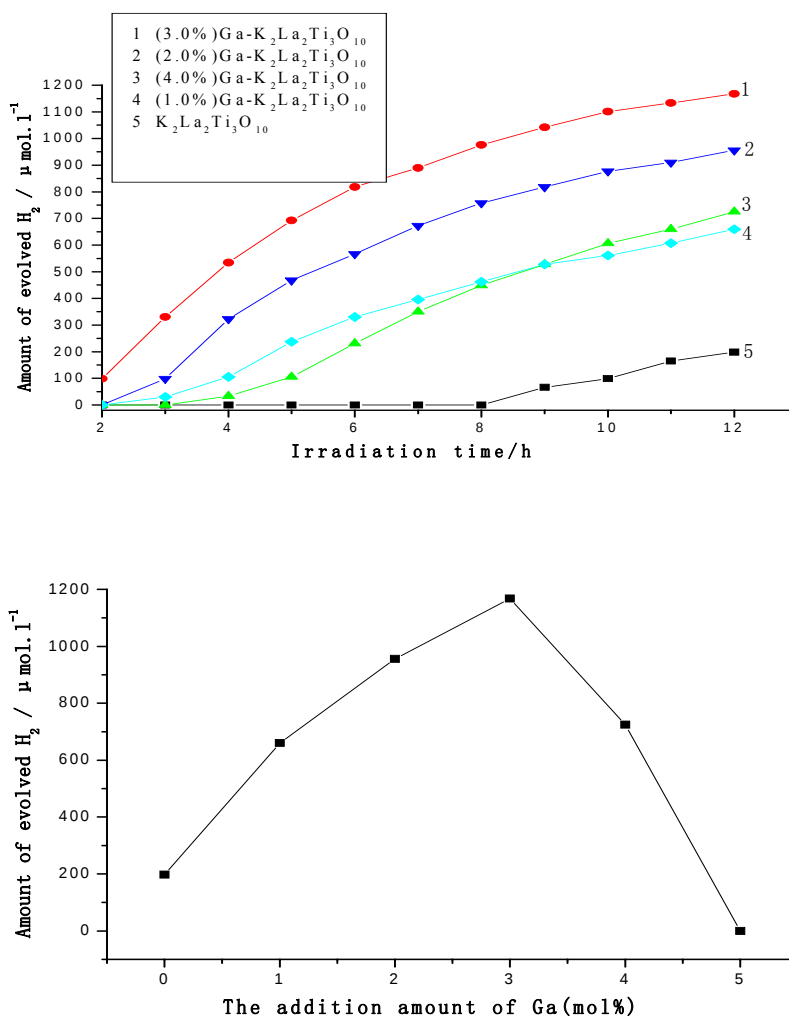


图 4-9 可见光辐射下 Ga 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.4-9 Dependence of Ga-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

4.3.4 In 的掺杂浓度改性 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

从图 4-10 所示 In 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图和表 4-7 所示 In 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化可以看出, In 的掺入没有引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型改变, 但由于 In 的离子半径较大, 存在较大的晶格膨胀 (c 值变化较大)。

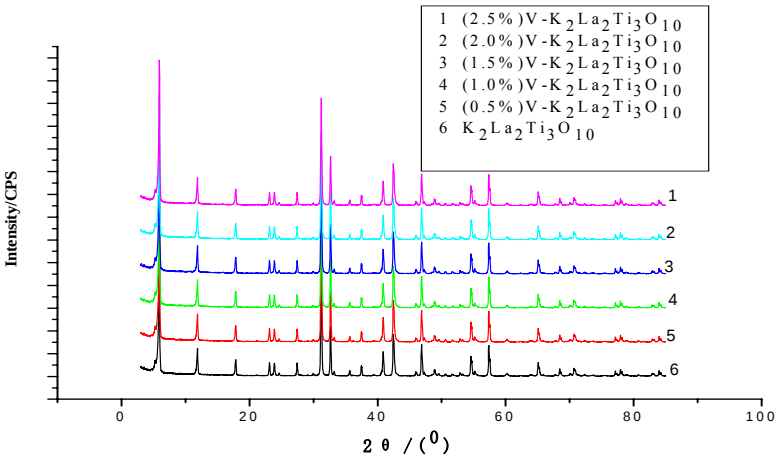


图 4-10 不同的 In 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.4-10 Influence of In-dopant concentration on the XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

表 4-7 不同的 In 掺杂浓度改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化

Table4-7 Influence of In-dopant concentration on the lattice parameter of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst

In-dopant concentration		0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Lattice parameter	a,b	3.87104	3.89498	3.89093	3.88125	3.87488	3.87247
	c	29.78414	29.79261	29.79495	29.79788	29.80134	29.82494

从图 4-11 和图 4-12 所示 In 的掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响可以看出，In 的掺杂改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的活性有一个最佳的掺杂浓度，为 1.0%和 2.0%(mol)。这时，以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光辐射下分解水的产氢活性达到最好的效果，产氢速率分别达到 119.2 和 112.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了约 100%。可见光辐射下产氢速率达到 50.0 和 46.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 3 倍左右。

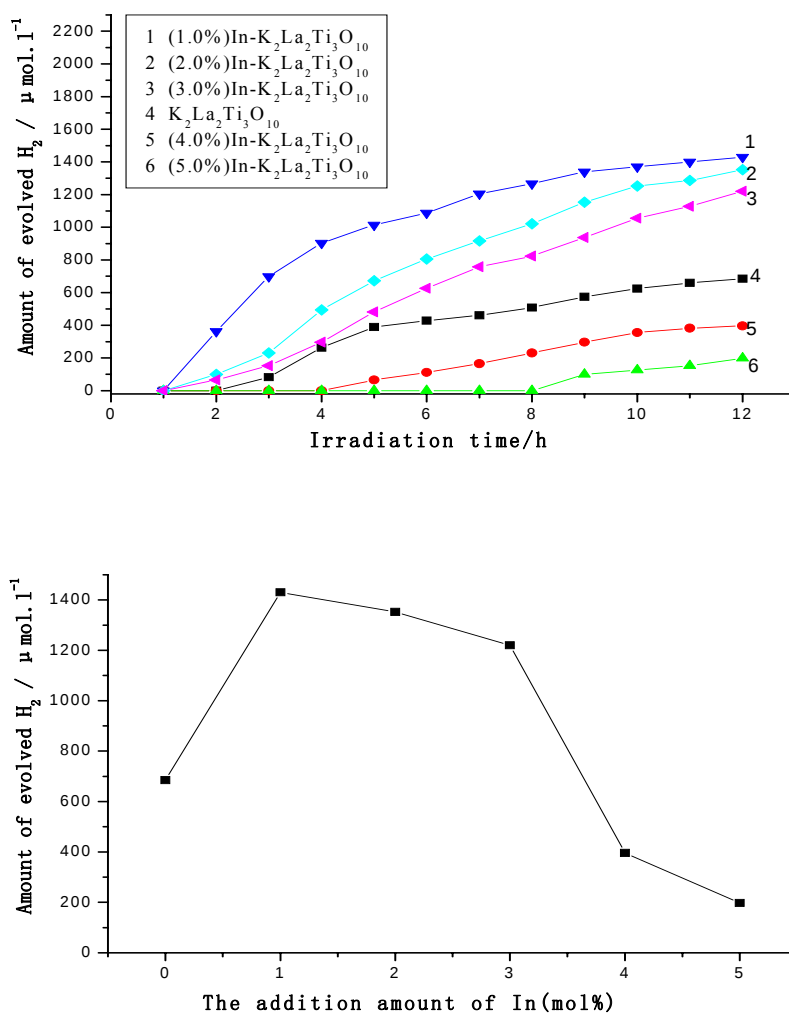
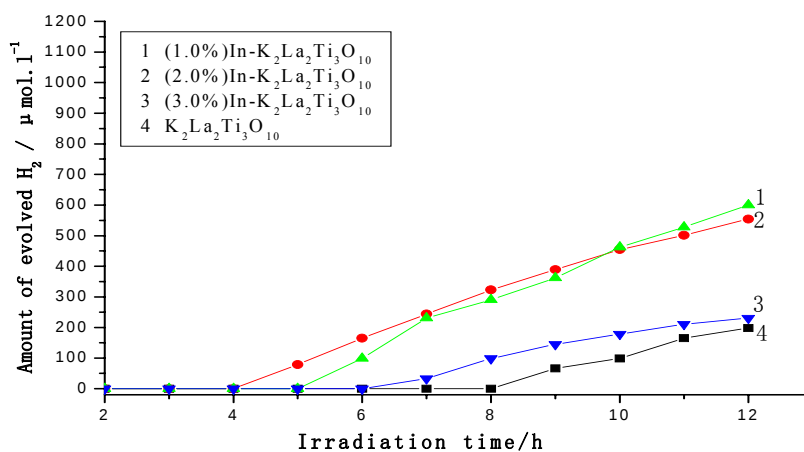
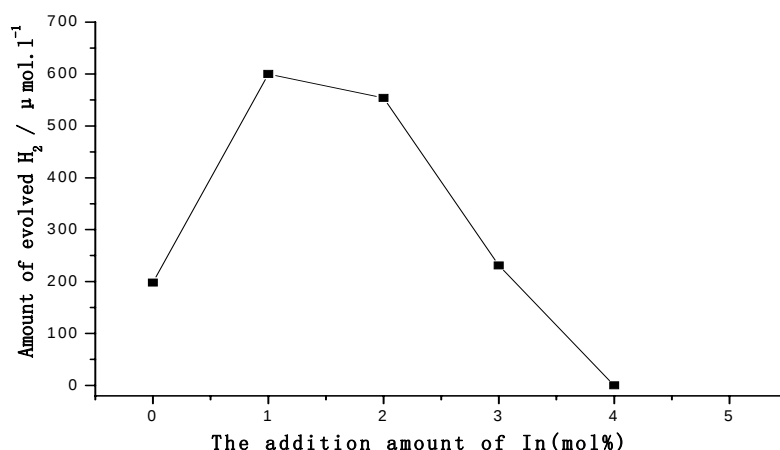


图 4-11 紫外光辐射下 In 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Fig.4-11 Dependence of In-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under ultraviolet light radiation



图 4-12 可见光辐射下 In 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Fig.4-12 Dependence of In-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production under visible light radiation

4.3.5 硼族元素掺杂 (1.0%mol) $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性讨论

图 4-13 给出了紫外光辐射下 1.0% (mol) B, Al, Ga, In 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响效果图, 从实验结果来看, B, Al, Ga, In 的掺入均起到改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性的作用, 未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢速率为 $57\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$, 而 B, Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢速率提高到 151.7, 119.6, 155.0 和 $119.2\mu\text{mol.l}^{-1}\text{h}^{-1}$, 分别提高了 166%, 110%, 172%和 109%。

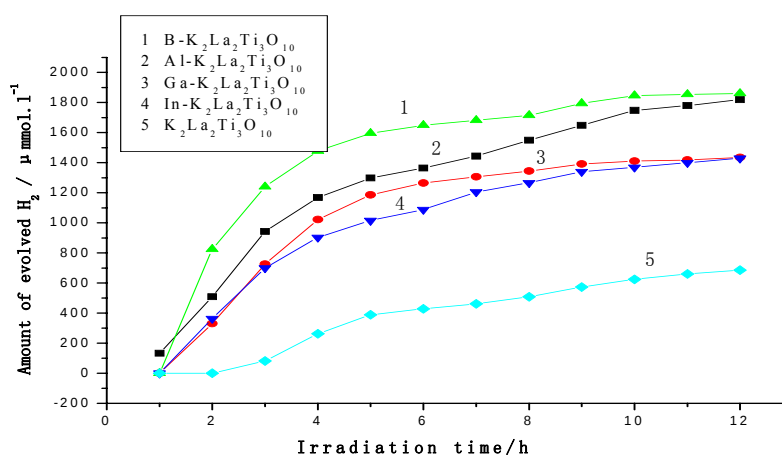
图 4-13 1.0% (mol) B, Al, Ga, In 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 紫外光催化活性的影响Fig.4-13 Influence of boron families dopant(1.0%mol) on the $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst for hydrogen production

图 4-14 为 B, Al, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 谱图, 掺杂离子的引入并没有改变 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶体结构, B, Al, Ga, In 的离子半径分别为 0.020nm, 0.050nm, 0.062nm 和 0.081nm^[152], 与 Ti 的离子半径 (0.068nm) 相比, Al, Ga, In 比较接近, 有可能掺入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格中。而 B 则相差较大。B 取代 Ti 进入 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格的可能性相对较小。从 B 掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格参数变化 (表 4-4) 可以看出, B 可能以填隙形式进入晶格的, 并且 B 进入晶格后引起 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格畸变较大。

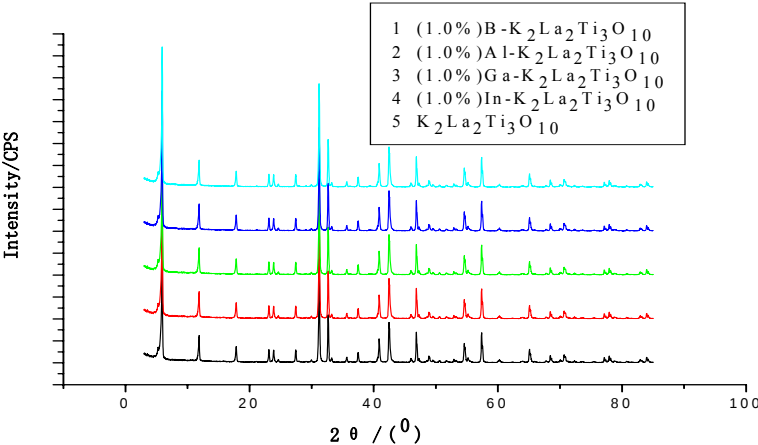


图 4-14 1.0% (mol) B, Al, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 XRD 图

Fig.4-14 XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst doped with 1.0%(mol) B, Al, Ga, In

从表 4-8, 表 4-9, 表 4-10 和表 4-11 硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光分解水的产氢速率来看, 虽然硼族元素掺杂引起的紫外光催化产氢活性没有过渡金属 (特别是 Cr) 掺杂引起的效果明显 (见表 3-8, 3-10 和 3-12), 但它们引起的可见光催化活性则都比较显著。在 1.0% (mol) B, Al, Ga, In 掺杂的情况下, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光分解水的产氢速率为 67.0, 60.5, 55.0, 50.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 分别提高了 300%, 267%, 233%和 200%。在这种掺杂浓度的情况下, 它们改变和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光催化产氢活性的程度基本一致。

表 4-8 B 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响

Table4-8 Dependence of B-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Ultraviolet light radiation	57	151.7	112.7	102.7	75.8	58.8

Visible light radiation	16.5	67.0	85.2	28.6	10.4	0
-------------------------	------	------	------	------	------	---

表 4-9 Al 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Table4-9 Dependence of Al-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Ultraviolet light radiation	57	119.6	137.9	128.1	92.3	33.0
Visible light radiation	16.5	60.5	78.1	24.8	19.3	0

表 4-10 Ga 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Table4-10 Dependence of Ga-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Ultraviolet light radiation	57	155	159.4	192.4	168.2	51.1
Visible light radiation	16.5	55	79.7	97.3	60.5	0

表 4-11 In 掺杂浓度对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性的影响Table4-11 Dependence of In-dopant concentration on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for hydrogen production

Rate of hydrogen evolution ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	0	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
Ultraviolet light radiation	57	119.2	112.7	101.7	33.0	16.5
Visible light radiation	16.5	50.0	46.2	19.3	0	0

因此,我们认为,硼族元素掺杂提高和改善 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化分解水活性应该与硼族元素的特殊性质有关。

在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格中,与晶格界面 O 相连的硼族元素三价离子 X^{3+} ($\text{X}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)^[163],其未被占据的 2p 轨道与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的价带(可以近似认为是 O^{2-} 的 2p 轨道重迭而成)几乎重迭,未能在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 禁带区形成杂质能级,因而在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂中掺杂 X^{3+} 后,其吸收带边不发生明显变化,从图 4-15, 4-16, 4-17, 4-18 硼族元素掺杂改性后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 DRS 谱图可以看出,四种掺杂元素的引入没有在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的吸收波长上产生新的吸收峰,这一点与过渡金属元素掺杂不同,后者在 400nm 附近产生了新的光吸收峰(见图 3-4 所示 0.5% (mol) Cr, Zn, V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 DRS 谱图),尤其是 Cr 和 V 掺杂在

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 中产生明显的吸收峰。

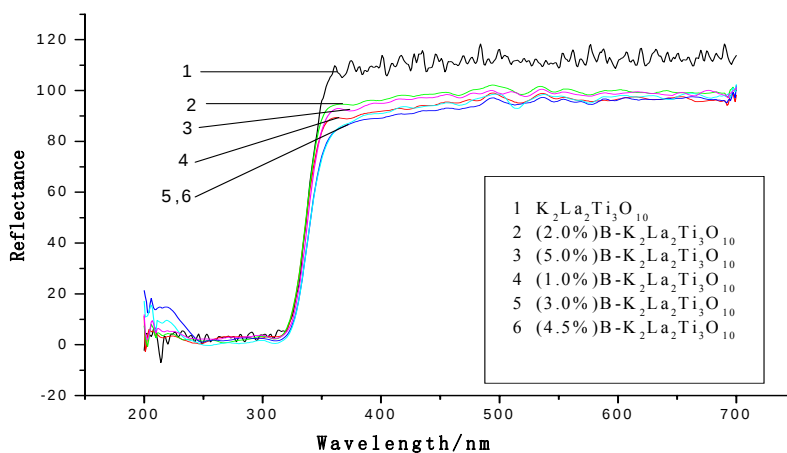


图 4-15 B 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响

Fig.4-15 Dependence of B dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst

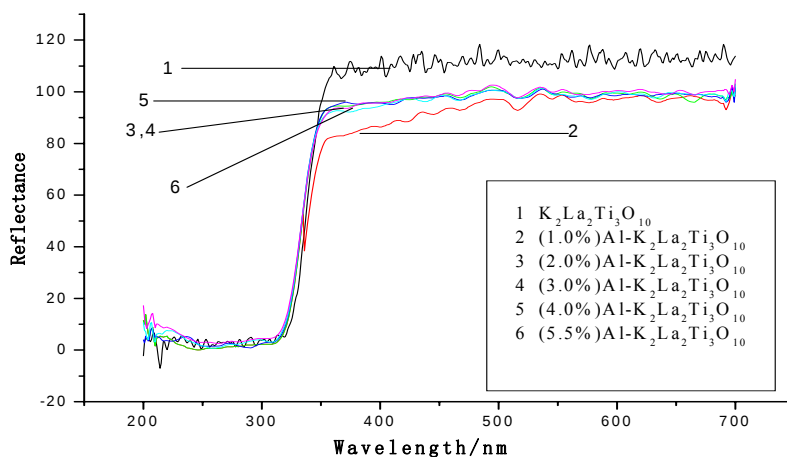
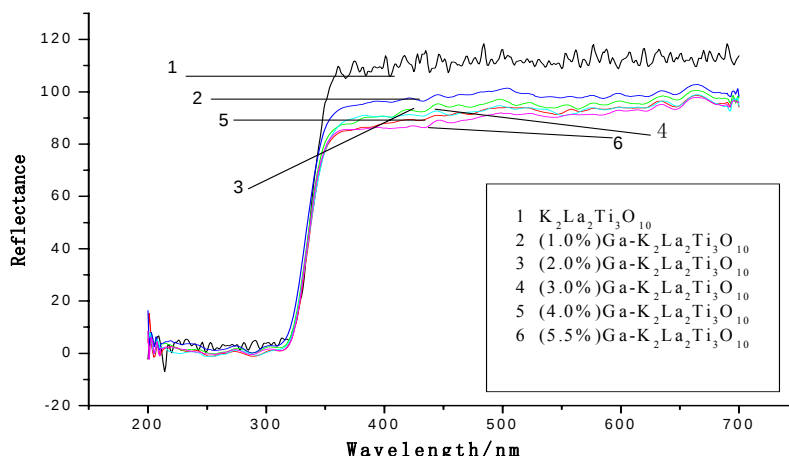
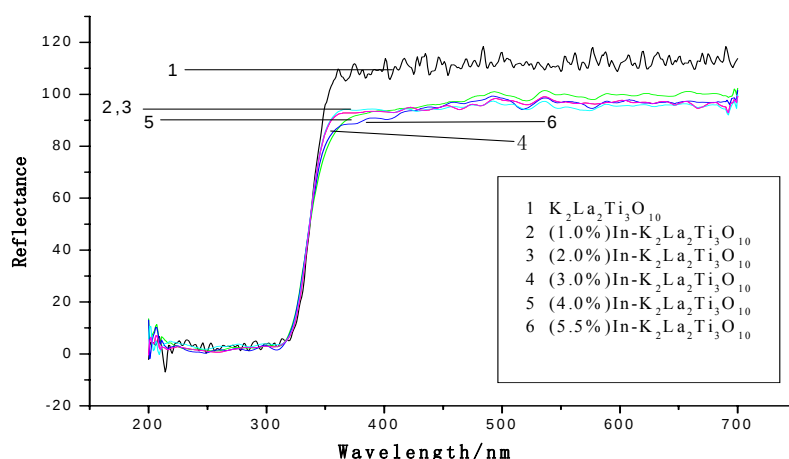


图 4-16 Al 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响

Fig.4-16 Dependence of Al-dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst

图 4-17 Ga 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响Fig.4-17 Dependence of Ga dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst图 4-18 In 的掺杂浓度对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光吸收性能的影响Fig.4-18 Dependence of In dopant concentration on the diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst

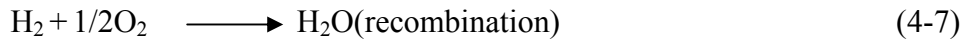
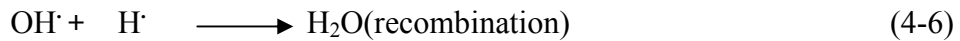
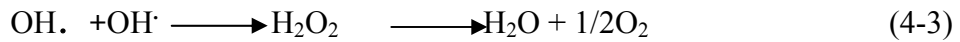
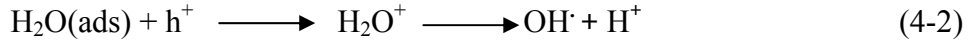
硼族元素的显著特征是它们的缺电子性，即价电子数少于价轨道数。加入到 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂后会产生一些特殊的性质，其中表面酸性的变化很明显^[149, 164-171]，而羟基化半导体表面与酸性有较大的关系，事实上，复合氧化物比单个组成氧化物表现出更高的酸性，当二组分氧化物复合在一起时，由于不同的元素的配位及其电负性的不同，在催化剂中形成了新的酸位。由于取代或填隙引起过剩负电荷时，半导体吸引质子而形成Bronst酸位。而当引起过剩正电荷时，则形成Lewis酸位。因此表面酸性实际上是由于催化剂表面形成具有强吸附能力的表

面羟基基团所致，表面酸性的提高不仅可以在表面形成更好的吸附位（文献[8-9]认为 B_2O_3/TiO_2 复合体易于水合，从而提高了 TiO_2 的亲水性，抑制了水分解逆反应的发生，能够实现水的化学计量比分解），而且可在表面形成较强的羟基团，这些羟基团作为空穴的捕获位，阻止了电子空穴对的复合、提高光量子效率而引起光催化活性的改变。同时，由于光催化剂表面的Lewis酸性的增强，使光催化剂表面对I亲合力增强，使之更易受到光生空穴的进攻，这可能也是硼族元素掺杂提高光催化剂活性的重要原因之一。因此，硼族元素掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂上可能具有丰富的表面羟基而有利于获得高反应活性。

由于掺杂后 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂酸性位的增加，表面羟基密度增大，吸附的 OH^- 数量增多， OH^- 能够捕获光生空穴转化为 $OH^\cdot$ 。通常人们认为 $OH^\cdot$ 是光催化反应的主要活性物质。Ishibashi和Fuishima^[172]等通过测定反应过程中 $OH^\cdot$ 和电子（空穴）的量子产率来推测它们在反应中所起的作用，结果发现 $OH^\cdot$ 的产率为 7×10^{-5} ，空穴的产率为 517×10^{-2} ，而一般的光催化反应其量子效率在 $\sim 10^{-2}$ 这一数量级，因此认为电子（空穴）是光催化反应的主要物质，这个数据同样说明，光生电子和空穴的复合是它们淬灭的主要方式。在金属氧化物的水悬浮溶液中，摇摆不定的羟基或者水分子对光生空穴起表面捕获作用，形成吸附在催化剂表面上的羟基自由基^[173]。



羟基自由基参与光催化分解水的反应可以用以下方程式表示^[174-175]：



许多研究者认为，催化剂表面自由基和表面捕获的空穴的作用是化学等价的，即增加了反应活性中心，光催化分解水的活性得到提高。在反应体系中，光催化剂表面吸附的羟基团增多，易于与光生空穴相结合，作为空穴捕获位，因此在光催化反应过程中表面增加的羟基对光生电荷的分离和光催化反应活性的提高起到重要作用。硼族元素掺杂的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ，尽管掺杂结果表明没有在 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化剂形成新的吸收峰（即没有在禁带中形成杂质能级），但它们特殊的缺电子性质导致表面酸性的改变和光激发下羟基自由基的形成，并且在低频

辐射下羟基自由基也容易形成从而有助于可见光催化分解水反应的进行,因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外光和可见光催化活性都得到提高。

实验中发现, X^{3+} ($\text{X}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 掺杂浓度过高将导致光催化剂活性的降低,我们认为这可能是因为掺杂元素 X^{3+} 对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格氧 2p 能带和 2s 带的空穴密度的影响存在差异造成的。与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格界面 O 相连的 X^{3+} 离子虽然增大了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格氧 2p 能带和 2s 能带的空穴密度,但由于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 本身的共价性,晶格氧的 2p 能带并非是完全占据的,即 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格中氧的 2p 和 2s 能带的电子占据率本身就存在着差异,致使 X^{3+} 离子对晶格氧 2p 能带和 2s 能带空穴密度增大的幅度与 X^{3+} 的掺杂浓度并不同步。当 X^{3+} 离子在光催化剂中的含量过大或过小时,都可能会使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶格氧 2p 能带成为光生电子的主要俘获阱,使过多的光生空穴和光生电子在 2p 能带被简单复合, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂的光量子效率降低,导致光催化剂活性下降。这样也就可以理解在实验中 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性随 X^{3+} 掺杂浓度变化的趋势。

4.4 本章结论

通过硼族元素对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂掺杂改性后光催化分解水的实验研究,得到如下结论:

1, 硼族元素的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性,尽管紫外光辐射下提高光催化分解水的产氢速率不如过渡金属元素(特别是 Cr)掺杂明显,但硼族元素的掺杂使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的可见光催化分解水产氢活性。

2, 硼族元素提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性都存在一个最佳的掺杂浓度。

(1) B 的掺杂浓度为 1.0% 时,紫外光催化分解水的产氢速率为 $151.7\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 166%; B 的掺杂浓度为 2.0% 时,可见光催化分解水的产氢速率为 $85.2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 5.2 倍;

(2) Al 的最佳的掺杂浓度为 2.0%。紫外光辐射下分解水的产氢速率达到 $138\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了 142%;可见光辐射下产氢速率达到 $78.1\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 4.7 倍。

(3) Ga 的掺杂浓度为 3.0% 时,紫外光辐射下分解水的产氢速率达到 $192.4\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 237%; Ga 的掺杂浓度为 1.5% 时,可见光催化分解水的产氢速率为 $97.3\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

产氢速率的 5.9 倍。

(4) In 的最佳掺杂浓度为 1.0%~2.0%，紫外光辐射下分解水的产氢速率达到 119.2 和 112.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高约 100%；可见光催化分解水的产氢速率达到 50.0 和 46.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 3 倍左右。

3，本研究得到的以 I⁻为电子中继体，硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光催化分解水的产氢速率均超过文献或者专利报道的可见分解水的产氢速率。

第五章 过渡金属和硼族元素掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的量子化学计算

5.1 引言

有关 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 及其过渡金属和硼族元素掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的量子化学理论计算的研究还没有文献报道。本文采用第一性原理的计算方法，从理论上计算了过渡金属和硼族元素掺杂情况下， $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化材料的能带结构和态密度的变化，为进一步研究掺杂对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化剂光催化活性的影响提供理论依据。

5.2 第一原理的计算方法

本章理论计算工作采用 Materials Studio3.2 软件中的 Castep 软件包完成。Castep 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序：利用总能量平面波赝势方法，采用赝势替代粒子势，电子波函数用平面波基组展开，电子和电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似（LDA）或者广义梯度近似（GGA）进行校正，它是目前较为准确的用于材料电子结构计算的理论方法。下面介绍晶体轨道的密度泛函函数的理论与方法以及固体能带的计算等。

5.2.1 晶体轨道的密度泛函理论

DFT 中，单电子运动的薛定谔方程可以表示为（原子单位）^[176-179]：

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\vec{r} - \vec{R}_q|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (5-1)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i \Phi_i(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad (5-2)$$

其中， ∇^2 为 Laplace 算符， Z_q 为核电荷， $\Phi_i(\vec{r})$ 表示单电子波函数， n_i 表示本征态的电子占据数， $\rho(\vec{r})$ 表示多电子密度。（1）式中第一项代表体系中有效电子动能；第二项代表原子核对电子的吸引能，其具体形式是采用规范保持赝势（norm-conserving pseudopotential）表达；第三项是电子之间的库仑能；第四项是交换和相关能，其具体形式可由局域密度近似（LDA）和广义梯度近似（GGA）

等表示。

在模拟过程中, 采用周期性边界条件, 单电子轨道波函数满足 Bloch 定理, 采用平面波基组展开为:

$$\Phi_i^k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_g C_i^k(g) e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (5-3)$$

上式中, $\vec{g}$ 是原胞的倒格矢, $\vec{k}$ 是第一 Brillouin 区的波矢, C_i^k 是单电子轨道波函数的 Fourier 级数。

5.2.2 局域密度近似和广义梯度近似

密度泛函理论整个框架中只有一个未知部分, 即交换关联势 $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ 的形式, 实际应用时通过拟合已经被系统精确求解的结果, 将交换关联势以参数化的形式表示出来。显然密度泛函计算结果的精度, 取决于交换关联势质量的好坏。局域密度近似(LDA, Local Density Approximation)是实用中最简单有效的近似。最早由Slater在1951年提出并应用, 甚至早于密度泛函理论^[180]。这种近似假定空间某点的交换关联能, 只与该点的电荷密度有关, 且等于同密度的均匀电子气的交换关联能。

目前具体计算中最常用的交换关联的局域密度近似是根据D.M.Ceperley和B.L.Alder用Monte-Carlo方法计算均匀电子气的结果^[181]:

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \quad (5-4)$$

$$\epsilon_c^{LDA}(r_s) = \begin{cases} \epsilon_x^{LDA}(r_s) = -0.9164/r_s \\ -0.2846/(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s)(r_s \geq 1) \\ -0.0960+0.0622\ln r_s -0.0232r_s +0.0040r_s \ln r_s (r_s \geq 1) \end{cases} \quad (5-5)$$

LDA近似在大多数的材料计算中显示了巨大的成功。经验表明, LDA计算原子游离能、分子解离能误差在10%~20%; 对分子键长、晶体结构可准确到1%左右。但是, 对于与均匀电子气或者空间缓慢变化的电子气相差太远的系统, LDA不适用。

广义梯度近似(GGA, Generalized Gradient Approximation), 较LDA更精确地考虑计入某处附近的电荷密度对交换关联能的影响, 比如考虑到密度的一级梯度对交换关联能的贡献, $E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int dr f_{xc}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|)$ (5-6)

可以取交换能为修正的Becke泛函形式^[182] ($x=|\nabla\rho|/\rho^{4/3}$, β 是常数 (5-7))

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \beta \int d\rho \rho^{4/3} \cdot \left| \frac{(1 - 0.55 \exp[-1.65x^2])x^2 - 2.40 \times 10^{-4} x^4}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x + 1.08 \times 10^{-6} x^4} \right| \quad (5-8)$$

这种近似是半局域化的,一般地,它比LDA给出更精确的能量和结构,对开放的系统更为适用。目前常用的有Becke^[183], Perdew-Wang 91形式^[184]等。若更进一步,还可以考虑到密度高阶梯度的近似,这称为Meta-GGA或者Post-GGA,甚至考虑到非局域的交流关联作用,如Vander Waals^[185]作用。这两方面虽有研究,但仍未找到一个足够精确又简单的形式。

5.2.3 赝势法

原子核周围的所有电子中,基本上仅有价电子具有化学活性。相邻原子的存在和作用对芯电子状态影响不大。这样,对一个由许多原子组成的固体,坐标空间根据波函数的不同特点可分成两部分(假设存在某个截断距离 r_c): (1) r_c 以内的核区域,所谓的芯区。波函数由紧束缚的芯电子波函数组成,对周围其它原子是否存在不敏感,即与近邻原子的波函数相互作用很小; (2) r_c 以外的电子波函数(称为价电子波函数)承担周围其它原子的作用而变化明显。因此,从考虑原子之间相互作用(如固体的结合)的角度来看,可以将电子的波函数改变一下,在 r_c 以外的价电子波函数仍然保留为真实波函数的形状,而在 r_c 以内的波函数代之以空间变化平缓的形状,这样得到的电子波函数称为赝波函数。为了使得赝波函数成为原子的一个本征态,原子势(包括核对价电子的库仑势和芯电子的存在对价电子的等效排斥势)需要同步改变成某种有效势,这就是赝势^[179,186,187]。相应的“赝势+赝波函数”系统统称为赝原子。赝原子用于描述真实原子自身性质时是不正确的,但是它对原子-原子之间相互作用的描述是近似正确的。近似程度的好坏,取决于截断距离 r_c 的大小。 r_c 越大,赝波函数越平缓,与真实波函数的差别越大,近似带来的误差越大;反之, r_c 越小,与真实波函数相等的部分就越多,近似引入的误差就越小。

赝原子概念的引入有一个计算量方面的好处,即电子波函数振荡最激烈的部分(r_c 以内的部分)被代之以变化大为平缓的部分。从平面波展开赝波函数的角度看,这意味着平面波截断能量可以大为减小,即振荡最激烈的部分数目和总的计算量也大为减少。计算量的具体大小受截断半径 r_c 选择方式的影响, r_c 越小,赝波函数振荡部分计入得越多,需要的平面波展开基底就越多,计算量也将增大,因此高的精度与少的计算量两者总是矛盾的。与LAPW, LMTO等精度最高的第一性原理计算方法比较,平面波赝势法是计算量较少的方法,适用于计算精度要求不高,同时原胞较复杂而计算量严重增加的体系。

5.2.4 固体能带的基本理论

对体积为 V , N 个带正电荷 Ze 的离子实, 相应的有 NZ 个价电子。如果电子和离子实的位置矢量分别为 $\vec{r}_i$ 和 $\vec{R}_n$ 来表示, 体系的哈密顿量为^[176,179]:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (5-9)$$

哈密顿量中的第 1, 2 项分别是 NZ 个电子的动能和库仑相互作用, 第 3, 4 项是 N 个离子实的动能和库仑作用, 最后一项是电子和离子实之间的库仑相互作用能。描写体系运动的薛定谔方程为:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5-10)$$

其中 $\vec{r}$ 代表 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$; $\vec{R}$ 代表 $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ 。这是一个 N 的量级为 $10^{29}/m^3$ 的 $NZ+N$ 体问题, 无法直接求解。必须要做一个假设和近似。经过采取近似的方法, 将多体问题转化为单体问题。晶体中单电子的电势为

$$V(\vec{r}) = v_e(\vec{r}) - \sum_{R_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \quad (5-11)$$

同时考虑晶体的平移对称性, 即 $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, 而得到单电子的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi = \epsilon \Psi \quad (5-12)$$

方程的本征函数为布洛赫波函数 (Bloch wave function) 的形式, 并使单电子能谱呈能带结构 (energy band structure)。

5.2.5 计算机自洽计算能带的过程

从理论上得到材料的能带结构, 以及相关的费米面、能态密度和电子云的分布, 需要大量的数值计算。这方面的进步既依赖物理和数学理论方法的发展, 也很强地依赖于计算机技术的革新。目前的计算机计算材料能带技术, 从材料的结构出发, 不借助于任何经验和实验的导出量, 可以对材料能带结构进行第一性原理计算。

计算能带的出发点是单电子的薛定谔方程, 要采取自洽的计算方法。首先根据晶体的结构, 以及价电子的电荷分布, 确定初始的单电子势, 解单电子薛定谔

方程, 求出 ϵ_{nk} 和 $\Psi_{nk}(\vec{r})$, 从电子的填充情况, 计算出电子密度 $n(r) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$, 从而得到改进的单电子势, 再进行计算, 直到 $n+1$ 次计算得到的 $n_{n+1}(r)$ 和单电子势 $V_{n+1}(\vec{r})$ 与第 n 次的 $n_n(r)$ 和 $V_n(\vec{r})$, 在所要求的精度范围内相等为止, 流程如图所示^[188]。

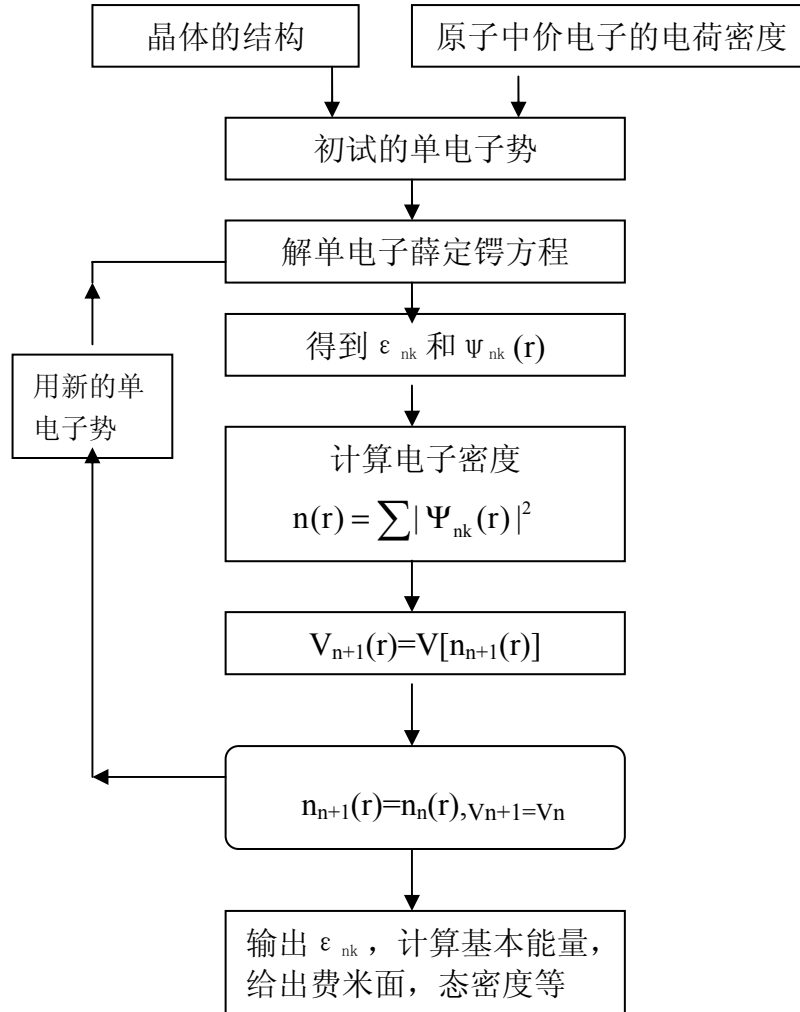


图 5-1 能带结构计算自洽迭代过程示意图

Fig.5-1 The self-consistent iterative procedure of band energy calculations

5.2.6 物理量的含义

5.2.6.1 能带结构

固体物理学中, 通常把能带、禁带宽度以及电子填充能带的情况, 统称为能带结构。能带是与许多彼此相隔非常近的能级在一定能量间隔内密集分布所组成的带。晶体中, 电子填充情况遵从能量最低和泡利不相容原理。电子所容许具有的能级带, 成为容许带; 反之, 不可能为电子所具有的一定能量范围, 也就是相

邻容许带之间的间隙，则成为禁带。对于容许带来说，完全被电子占满的能带成为满带，完全没有电子填入的能带称为空带，能量最高的满带称为价带，而能量最低的空带称为导带。能量最高的价带成为价带顶，能带最低的导带成为导带底，分别用 E_v 和 E_c 表示它们的能量。禁带宽度，也叫能隙 (E_g) 就是价带顶与导带底之间的能量间隔，即： $E_g=E_v-E_c$ 。

5.2.6.2 态密度

态密度 (DOS) 描述在一定能量范围内的能带数目。DOS 定义为：

$$N_{(e)} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta Z}{\Delta E} \quad (5-13)$$

态密度函数是对固体内部电子运动状态的最基本性质的描述，它是单位能量间隔允许的状态，体现了电子状态在不同能量范围内的分布情况。从态密度图上，可以看出电子在价带和导带的分布情况，体现带隙宽度。根据固体物理知识，可以用下列公式计算态密度 $N(Z)$ ：

$$N(Z) = \sum_i -\frac{n_i}{(2\pi\sigma)^{0.5}} \exp\left[-\frac{(E-E_i)^2}{2\pi\sigma^2}\right] \quad (5-14)$$

n_i 是每个分子轨道上分布的电子数， E_i 是各个分子轨道的能级， σ 是原子轨道组合成分子轨道的优化参数。

5.3 V, Cr, Zn 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体结构的密度泛函理论计算

5.3.1 理论模型与计算方法

理想的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体结构属于六方体心结构，为 $I4/mmm$ 空间群，对称性 $C4v$ ，晶格常数 $x=y=0.38769nm$ ， $z=29.824nm$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。晶胞由 $[TiO_6]$ 八面体堆积而成，计算所用的超晶胞如图 5-2 所示。一个超晶胞中包括 27 个 $[TiO_6]$ 八面体。文中计算使用的晶格常数为理论值，计算中选用基于局域密度近似 (LDA) 交换关联近似的超软赝势 (ultrasoft)，平面波截断能量 E_{out} 为 300eV。

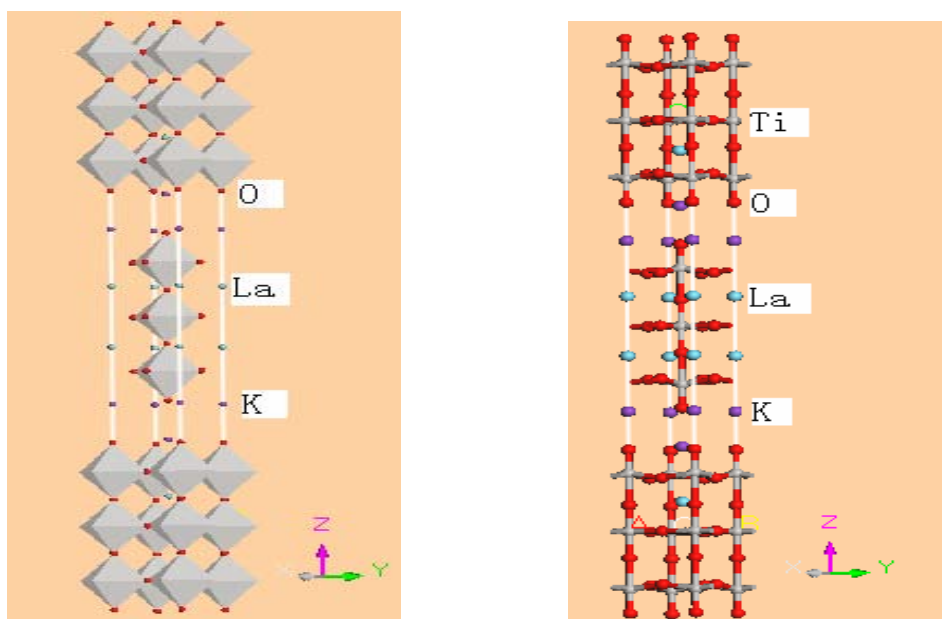


图 5-2 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体超晶胞示意图

Fig.5-2 The supercell model of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ crystal considered in the present work

5.3.2 计算结果与讨论

5.3.2.1 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 晶体体相计算结果与讨论

为了便于分析 V, Cr, Zn 掺杂对 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 电子结构的影响, 首先计算了 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构、总态密度和分波态密度。计算结果如图 5-3 和 5-4 所示。

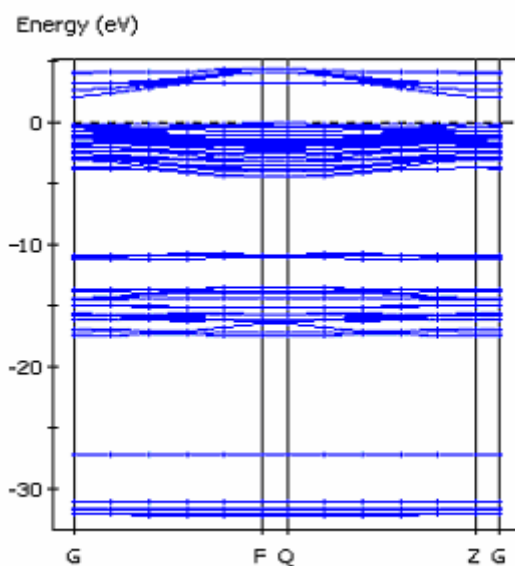
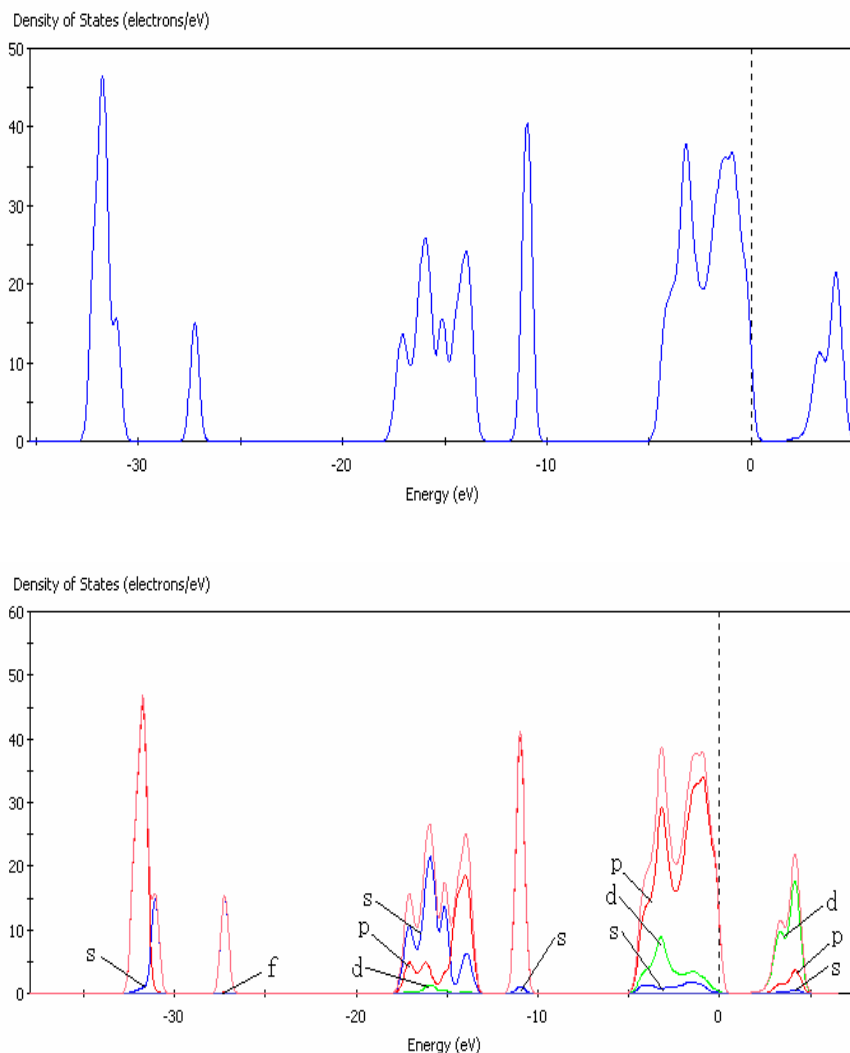


图 5-3 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-3 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ perfect crystal

图 5-4 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的总态密度和分波态密度图Fig.5-4 The total and projected DOS of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ perfect crystal

从上图可以看出, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 体相的能带结构由价带和导带两部分组成。显然, 导带由 Ti 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道杂化而成, 主要是 Ti 的 3d 电子轨道的贡献, 而 O 的 2s 电子轨道贡献很小。由于 Ti 的 3d 电子轨道在八面体场中发生裂分, 形成 Ti 的 e_g 电子轨道和 Ti 的 t_{2g} 电子轨道, 相应的导带裂分高导带和低导带, 前者由 Ti 的 e_g 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道杂化而成, 后者由 Ti 的 t_{2g} 轨道与 O 的 2p 电子电子轨道杂化而成。在 -5eV~0eV 的价带部分由 O 的 2p 电子轨道和 Ti 的 3d 电子轨道杂化形成, 主要是 O 的 2p 电子轨道的贡献, O 的 2s 电子轨道贡献很小。对于主要由 O 的 2s 电子轨道贡献形成的在 -10eV 以下的价带部分, 由于与 -5eV~0eV 的价带与导带之间的相互作用较弱, 在本章中就不作讨论。从图 5-3 的能带结构图可以看出, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 为间接带隙半导体, 导带底位于 Brillouin 区的 G 点, 价带顶位于 Brillouin 区的 Q 点, 带隙为 2.1eV,

与实验值 (3.5eV) 相比偏小, 这主要是因为局域密度近似 (LDA) 都存在能隙 (E_g) 偏低的普遍性问题, 但并不影响对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 体相和掺杂态的电子结构的理论分析。

5.3.2.2 V, Cr, Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体计算结果与讨论

在与 5.3.2.1 相同的计算条件下, 分别计算了 V, Cr, Zn 掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 电子结构的影响, 计算结果如图 5-5, 5-6, 5-7 和 5-8 所示。取代原子的位置由第三章所测到的掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体的点阵常数进行推定, 由于变化较大的点阵常数为 z 值, 而且取代层间三个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中的 Ti 空间位阻较小, 因此作出这种取代推定比较合理, 如图 5-5 所示。

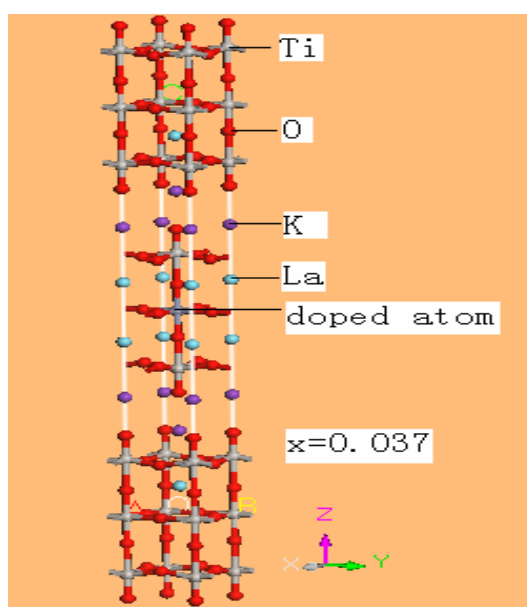


图 5-5 V, Cr, Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体超晶胞示意图

Fig.5-5 The supercell model of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with V, Cr, Zn

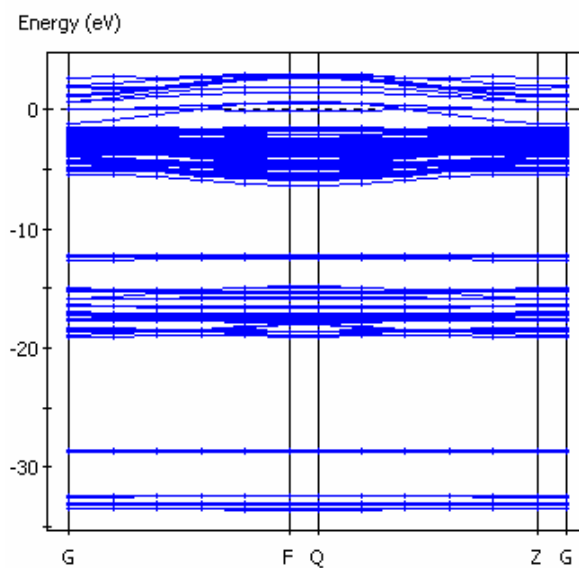


图 5-6 Cr 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-6 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Cr

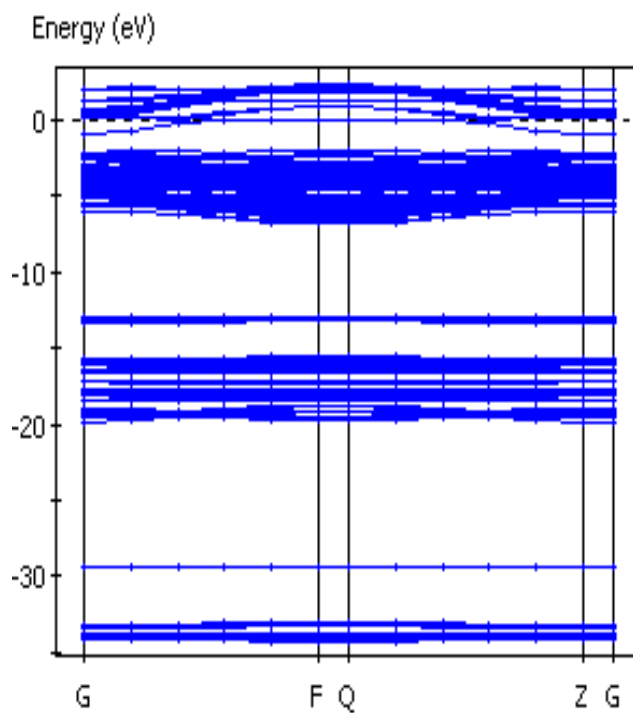


图 5-7 V 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-7 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with V

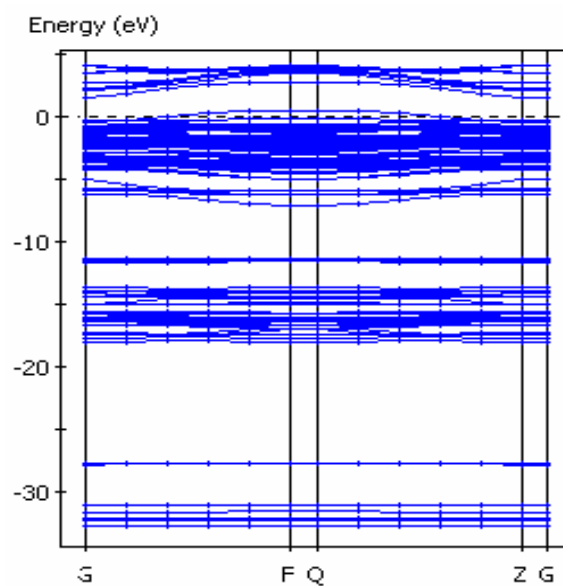
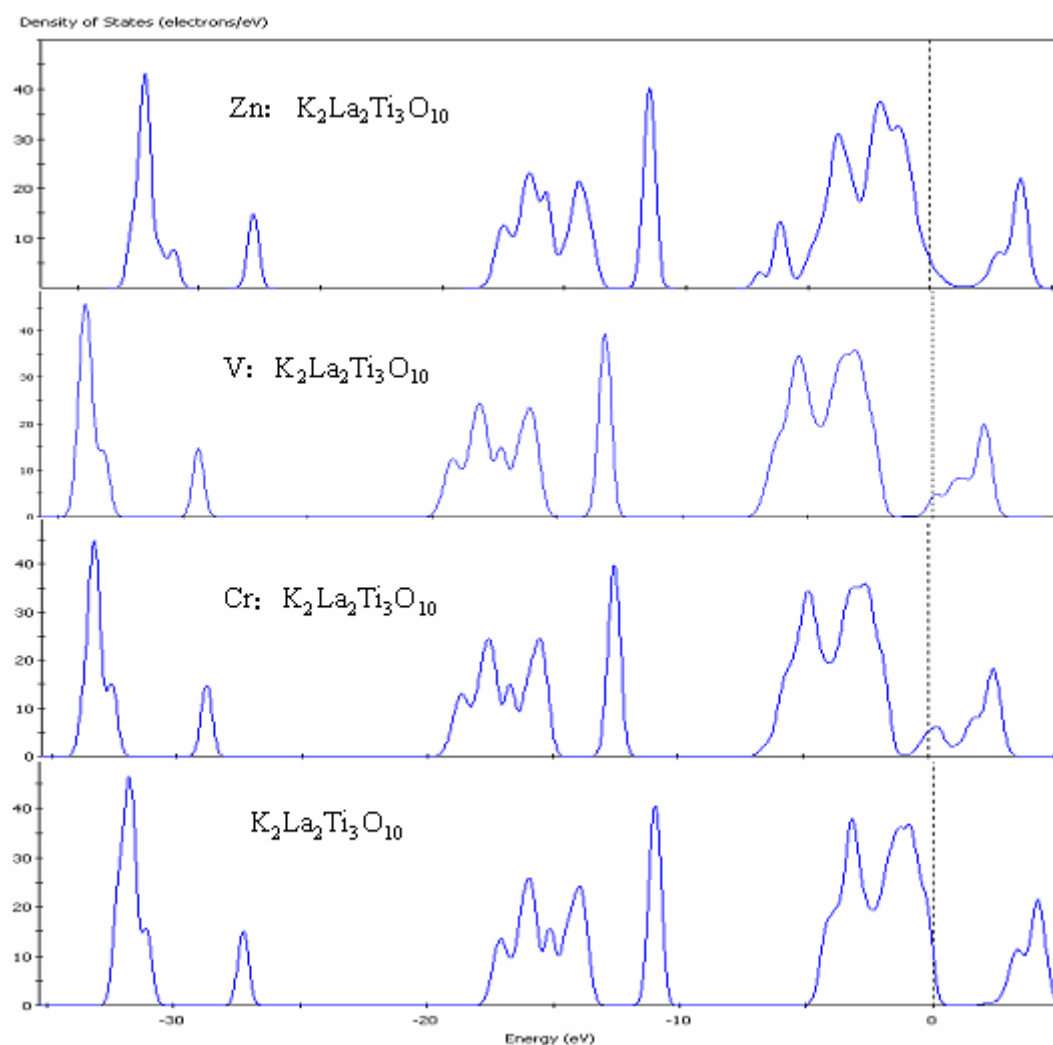
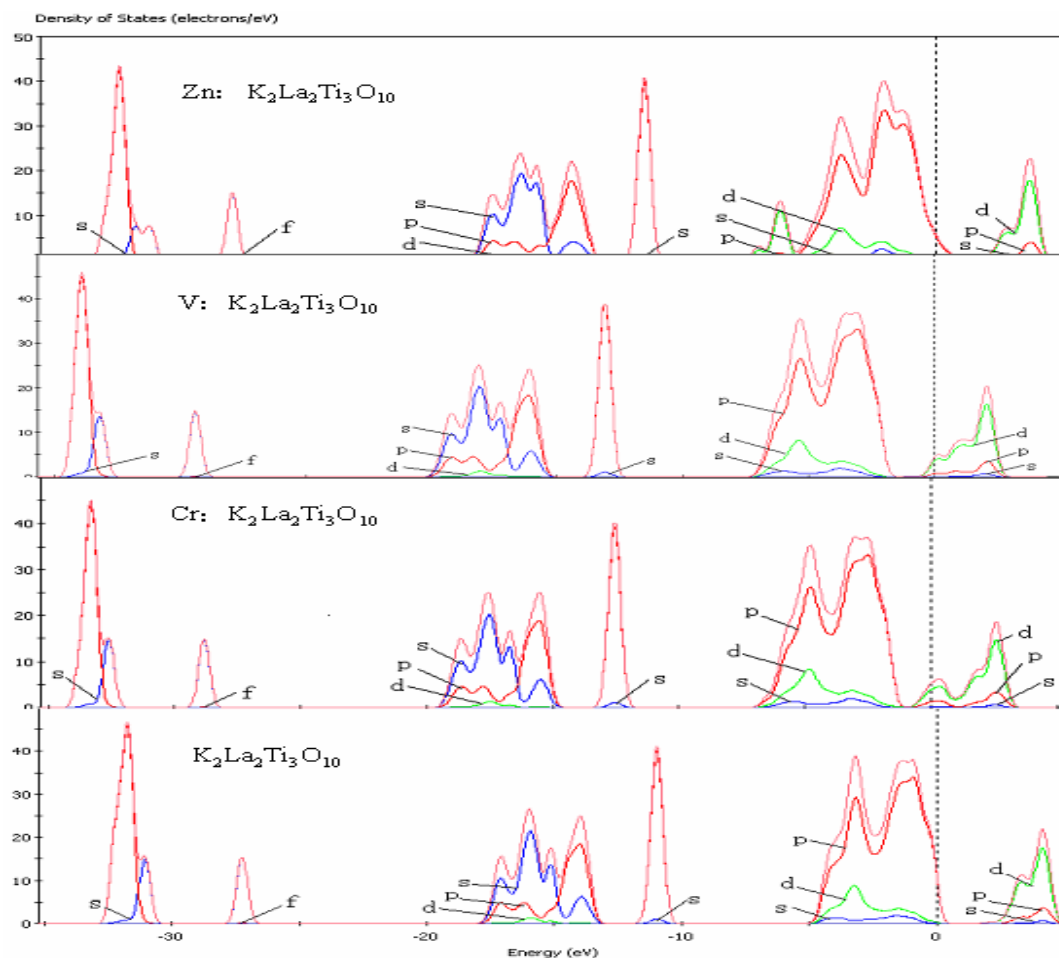


图 5-8 Zn 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-8 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Zn



图 5-9 V, Cr, Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的总态密度和分波态密度图Fig.5-9 The total and projected DOS of the $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with V, Cr, Zn

从图 5-6 和 5-7 所示的 Cr 和 V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图看出, Cr 和 V 掺杂后 Ti 的 3d 电子轨道、O 的 2p 电子轨道以及掺杂元素 Cr 和 V 的 3d 电子轨道发生杂化, 使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带。在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。从图 5-9 所示总态密度和分波态密度图可以看出, 这两个定域能级主要是 Cr 和 V 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道杂化形成的, O 的 2p 电子轨道贡献很小。由于掺杂量较小, Cr 和 V 掺杂形成的新的能级没有出现类似 Ti 的 3d 电子轨道形成的导带能级裂分现象。Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 与 Cr 和 V 掺杂情况不同, 费米能级仍在价带顶附近, 但价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 两者决定的能隙约为 1.1eV, 这显然是掺杂 Zn 原子贡献的结果。

由于 Cr 和 V 掺杂使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带 (即在一定程度上提高了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级), 并且在原来的价带和导带之间出现新的定域能级, 使得更容易激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生光生电荷参与光催化反应, 并且激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 所需光子的能量减小, 因此, 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外和可见光

催化分解水的产氢活性得到提高。 Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 与 Cr 和 V 掺杂情况不同, 费米能级仍在价带顶附近, 但价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 总的效果是减小了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙, 同样有利于低频光子的激发而使催化活性提高。从第三章图 3-4 所示 0.5% (mol) Cr , Zn , V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 DRS 图可以看到, Cr 和 V 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在 400nm 附近出现新的光吸收峰, 为掺杂元素 d 电子跃迁的结果。而 Zn^{2+} 的 d 电子轨道处于全充满状态, 比较稳定, 不容易跃迁, 但 Zn 的 2p 电子轨道与 $\text{O}2\text{p}$ 电子轨道、d 电子轨道与 Ti 的 d 的电子轨道发生杂化, 使得掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙减小, 光吸收发生红移, 从而改变了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化活性。计算的结果验证了第三章的实验研究结果 (Cr , Zn , V 的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性)。

5.4 硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体结构的密度泛函理论计算

在与 5.3.2.1 相同的计算条件下, 分别计算了硼族元素掺杂对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 能带结构和态密度的影响, 计算结果如图 5-11, 5-12, 5-13, 5-14 和 5-15 所示。 Al , Ga , In 取代原子的位置由第四章所测到的掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体的点阵常数进行推定, 由于变化较大的点阵常数为 z 值, 而且取代层间三个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中的 Ti 空间位阻较小, 因此作出这种取代推定比较合理, 如图 5-5 所示。由于 B 的原子半径与 Ti 的原子半径相比较小, 取代的可能性不大, 依据第四章所测到的 B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体的点阵常数和空间位阻因素, 对 B 原子掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行填隙推定, 如图 5-10 所示。

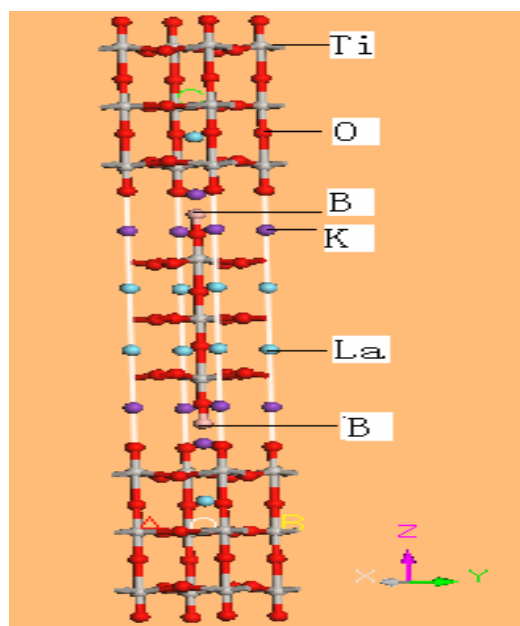


图 5-10 B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 晶体超晶胞示意图

Fig.5-10 The supercell model of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with B

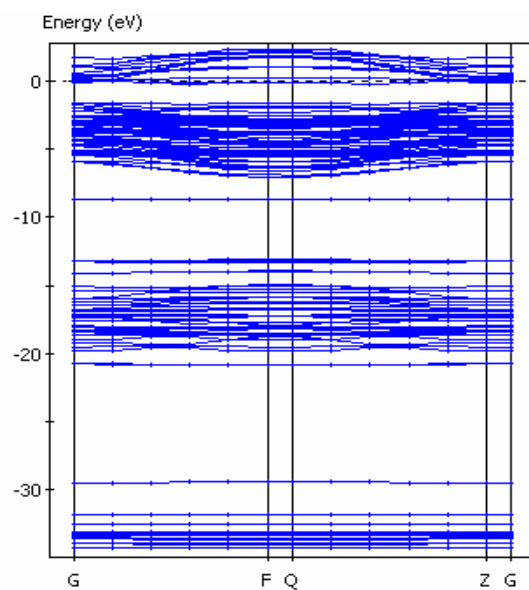


图 5-11 B 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-11 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with B

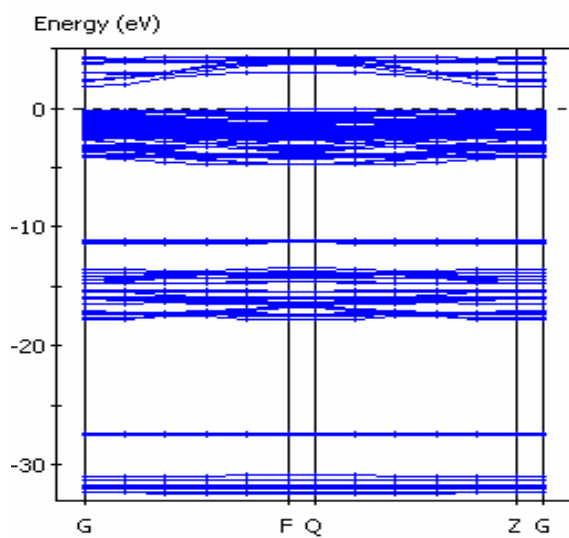


图 5-12 Al 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-12 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Al

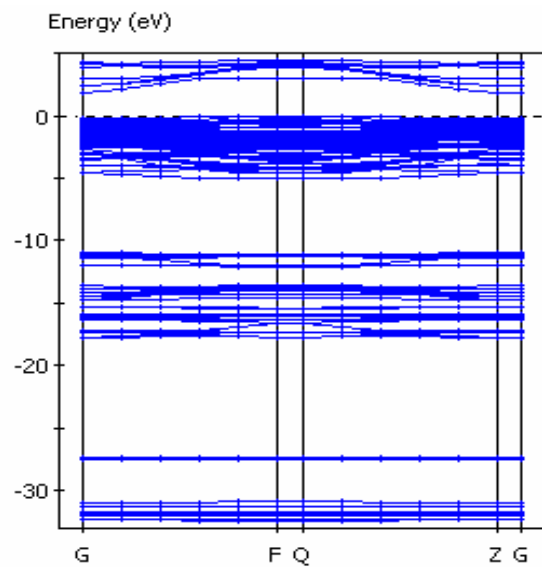


图 5-13 Ga 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-13 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with Ga

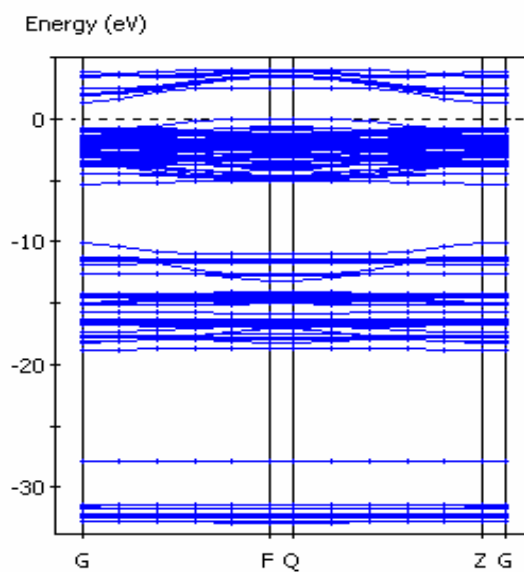


图 5-14 In 掺杂 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的能带结构图

Fig.5-14 The calculated band structure of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with In

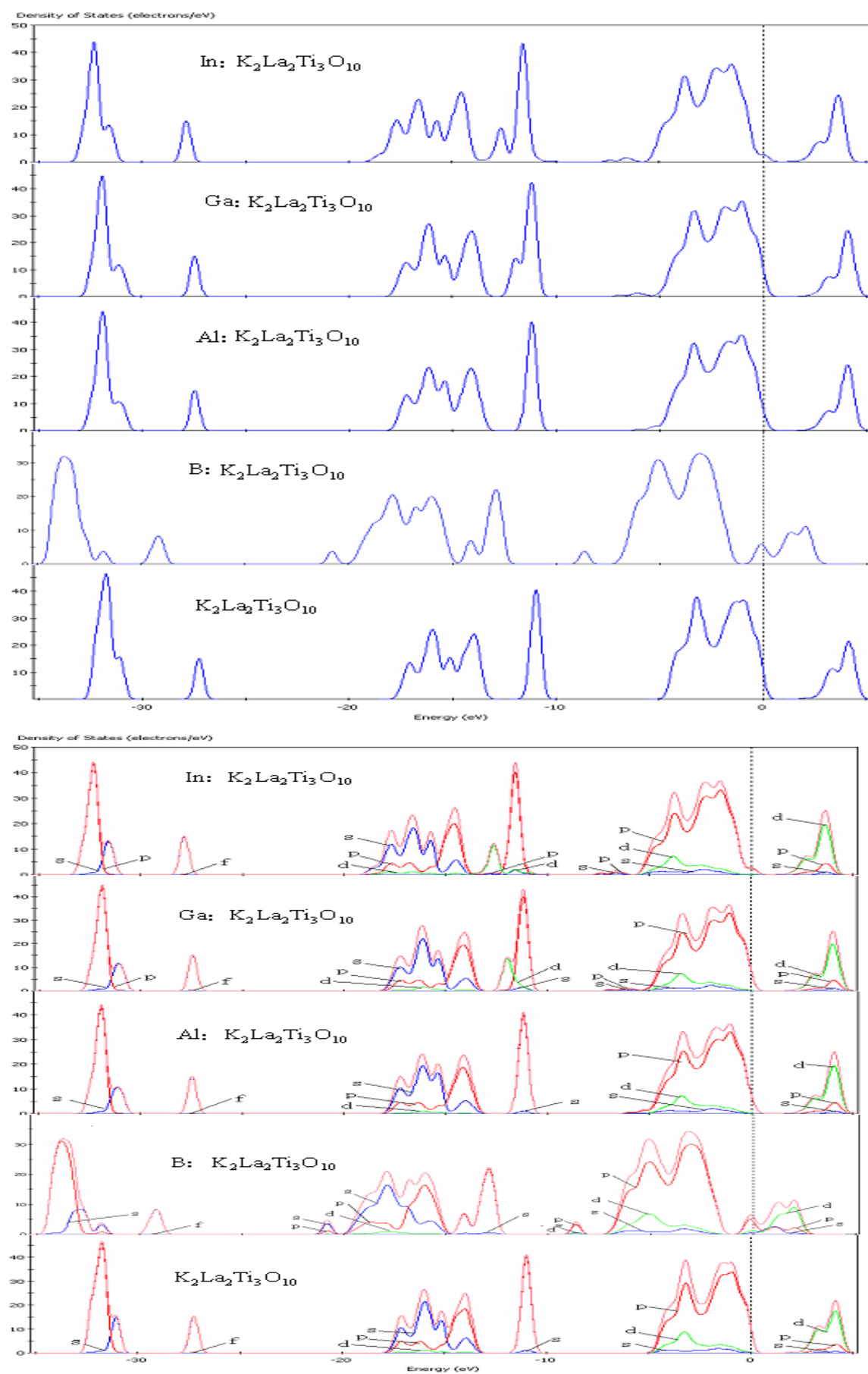


图 5-15 B,Al,Ga,In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的总态密度和分波态密度图Fig.5-15 The total and projected DOS of the $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with B,Al,Ga,In

从图 5-11 所示的 B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图和图 5-15 所示的 B, Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的总态密度和分波态密度图可以看出, B 掺杂后 Ti 的 3d 电子轨道、O 的 2p 电子轨道以及掺杂元素 B 的 2p 电子轨道发生杂化, 使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带, 掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级, 这是 B 的 2p 电子轨道与 Ti 的 3d 电子轨道杂化的结果。从图 5-12~5-14 所示的 Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构图和图 5-15 所示的 B, Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的总态密度和分波态密度图可以看出, 掺杂后的费米能级仍在价带顶附近, 但价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 这显然是掺杂硼族原子 (Al, Ga, In) 贡献的结果。掺杂硼族原子的 p 电子轨道与 Ti 的 3d 电子轨道杂化展宽了导带。硼族原子的 p 电子轨道与 O 的 2p 电子轨道共有化运动加剧, 展宽了价带部分。展宽价带的结果还使得在 O 的 p 电子轨道占主导的 -7eV 处出现了两条宽约 2eV 的由掺杂硼族原子的 s 和 p 电子轨道贡献的能带。价带和导带展宽的结果是降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙 (E_g)。Al、Ga、In 掺杂后 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙分别为 1.80eV、1.85eV 和 1.3eV。

由于 B 掺杂使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带, 掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。而 Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的价带顶向高能方向移动, 价带底向低能方向移动, 降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙 (E_g)。因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 有利于低频光子的激发而使催化活性提高, 这与硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂具有较好的可见光催化产氢活性的实验结果有一致性。计算的结果验证了第四章的实验研究结果 (硼族元素掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性)。

5.5 本章结论

采用第一性原理的计算方法, 计算了过渡金属和硼族元素掺杂情况下, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化材料的电子结构和能带结构的变化, 得到如下结论:

1, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 体相的能带结构由价带和导带两部分组成。导带由 Ti 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道杂化而成, 主要是 Ti 的 3d 电子轨道的贡献, 价带由 O 的 2p 电子轨道和 Ti 的 3d 电子轨道杂化形成, 主要是 O 的 2p 电子轨道的贡献。导带裂分为高导带和低导带, 带隙为 2.1eV。

2, Cr 和 V 掺杂后 Ti 的 d 电子轨道、O 的 p 电子轨道以及掺杂元素 Cr 和 V 的 d 电子轨道发生杂化, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带, 在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。因此容易激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生光生电荷参与光

催化反应，并且激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 所需光子的能量减小，掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外和可见光催化分解水的产氢活性得到提高。Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 价带顶向高能方向移动，价带底向低能方向移动，总效果是减小了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙，同样有利于低频光子的激发而使催化活性提高。计算结果与实验结果吻合。

3, B 掺杂后 Ti 的 d 电子轨道、O 的 p 电子轨道以及掺杂元素 B 的 p 电子轨道发生杂化，使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带，掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 后掺杂元素的 p 电子轨道与 Ti 的 d 电子轨道杂化展宽了导带。掺杂元素 p 电子轨道与 O 的 p 电子轨道共有化运动加剧，展宽了价带部分，降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙 (E_g)。因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 有利于低频光子的激发而使催化活性提高，这与硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂具有较好的可见光催化产氢活性的实验结果相吻合。

第六章 结 论

制备具有较高光催化活性的催化材料,以及建立实用化的光催化分解水循环反应体系,是光催化分解水研究领域的热点。在可见光催化材料难以取得较高光催化分解水活性的情况下,选用紫外光响应的催化材料,通过掺杂、复合等修饰改性手段来改善可见光催化活性,仍为一种比较理想的途径。并且,通过这些实验研究,有可能为研究开发新的高效可见光催化材料提供思路。论文选用 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 作为催化剂,在优化制备方法、采用第四周期过渡金属以及硼族元素掺杂来提高光催化活性、拓展对可见光的响应等方面开展工作,得到如下结论:

1, 通过聚合-配合方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 对不同温度下所制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行检测及表征。通过光催化活性表征可知在 950°C 下烧结的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较高的光催化分解水产氢活性。

2, 通过溶胶-凝胶方法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 对不同温度下所制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 进行检测及表征。通过光催化活性表征可知, 在 950°C 烧结的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较高的光催化分解水产氢活性。溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 比聚合-配合法制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化产氢活性要高出一倍左右, 获得的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的单相性。研究了以 I^- 为电子给体、溶胶-凝胶法制备 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢的实验条件: 以 I^- 为电子给体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水产氢的最佳 pH 值为 11.5; 以 I^- 为电子给体、 RuO_2 负载量为 0.2-0.3%(Wt)时 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可以取得较好的光催化产氢效果。

3, 分别在空气、Ar 和 H_2 中通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂, 以 I^- 为电子给体在紫外和可见光的辐射下比较了光催化分解水活性的差异。研究的结果表明, 在 Ar 和 H_2 中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 分解水的活性较高, 在可见光辐射下的产氢速率分别达到 40.2 和 $30.2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 与在空气中制备的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率 ($16.5\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 相比分别提高 143.6%和 83%。

4, Cr, Zn, V 的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性, 尤其 Cr 的改性效果最为显著, 并且可使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光吸收范围拓展到可见光区域, 具有一定的可见光催化分解水产氢活性。相反, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 的掺入则使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 失去了光催化活性。Cr, Zn, V 改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性都存在一个最佳的掺杂浓度。

(1)Cr 的最佳掺杂浓度为 2.0%, 此时, 紫外光辐射产氢速率为 $1500\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 26 倍; 可见光催化分解水的产氢速度为

83.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 5 倍；

(2) Zn 的最佳掺杂浓度 1.5%，此时紫外光辐射产氢速率为 131.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 132%；可见光催化分解水的产氢速率为 57.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 249%。

(3) V 的最佳掺杂浓度为 1~1.5%，此时，紫外光辐射产氢速率为 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高约 78%；可见光催化分解水的产氢速率为 44 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 166%。

5, Cr 和 V 掺杂使 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带并且在原来的价带和导带之间出现新的定域能级，使得容易激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生光生电荷参与光催化反应，并且激发掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 所需光子的能量减小，因此，掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的紫外和可见光催化分解水的产氢活性得到提高。Zn 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 费米能级仍在价带顶附近，但价带顶向高能方向移动，价带底向低能方向移动，总的效果是减小了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙，有利于低频光子的激发而使催化活性提高。

6, 硼族元素的掺入能够改善和提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性，尽管紫外光辐射下提高光催化分解水的产氢速率不如过渡金属元素（特别是 Cr）掺杂明显，但硼族元素的掺杂使得 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有较好的可见光催化分解水产氢活性。硼族元素提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水的产氢活性都存在一个最佳的掺杂浓度。

(1) B 的掺杂浓度为 1.0% 时，紫外光催化分解水的产氢速率为 151.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 166%；B 的掺杂浓度为 2.0% 时，可见光催化分解水的产氢速率为 85.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率的 5.2 倍；

(2) Al 的最佳的掺杂浓度为 2.0%。紫外光辐射下分解水的产氢速率达到 138 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高了 142%；可见光辐射下产氢速率达到 78.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 4.7 倍。

(3) Ga 的掺杂浓度为 3.0% 时，紫外光辐射下分解水的产氢速率达到 192.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高 237%；Ga 的掺杂浓度为 1.5% 时，可见光催化分解水的产氢速率为 97.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 5.9 倍；

(4) In 的最佳掺杂浓度（1.0%~2.0%），紫外光辐射下分解水的产氢速率达到 119.2 和 112.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 掺杂改性前产氢速率提高约 100%；

可见光催化分解水的产氢速率达到 50.0 和 $46.2\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为未掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产氢速率的 3 倍左右。

7, B 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的费米能级进入导带，掺杂后在原来的价带和导带之间出现新的定域能级。Al, Ga, In 掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的价带顶向高能方向移动，价带底向低能方向移动，降低了掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的能隙 (E_g)。因此硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 有利于低频光子的激发而使催化活性提高。

8, 本研究得到的以 I^- 为电子中继体，过渡金属元素 Cr, Zn, V 掺杂以及硼族元素掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光催化分解水的产氢速率均超过文献或者专利报道的可见分解水的产氢速率。

参考文献

- [1] Mills A., Hunte S.L., A overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 108(1): 1-35
- [2] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, 238: 37-38
- [3] Avudaitai M., Kutty T.R.N., Sacrificial photolysis of water on $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ultrafine powders, *Materials Research Bulletin*, 1989, 24(9): 1163-1170
- [4] Karakitson K.E., Verykios X.E., Effect of alervalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage, *the Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(6): 1184-1189
- [5] Luo H.M., Takata T., Lee Y., et al, Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine, *Chemistry of Materials*, 2004, 16(5): 846-849
- [6] Sayama K., Arakawa H., Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt- TiO_2 catalyst, *the Journal of Chemical Society: Faraday Transactions*, 1997, 93(8): 1647-1654
- [7] Lee S.G., Lee S., Lee H.I., Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN^- as a hole scavenger, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 207(1-2): 173-181
- [8] Moon S.C., Mametsuka H., Suzuki E., et al, Characterization of titanium-boron binary oxides and their photocatalytic activity for stoichiometric decomposition of water, *Catalysis Today*, 1998, 45(1-4): 79-84
- [9] Moon S.C., Mametsuka H., Tabata S., et al, Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO_2 and B/ TiO_2 , *Catalysis Today*, 2000, 58(2): 125-132
- [10] Ohno T., Tanigawa F., Fujihara K., et al, Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 127(1-3): 107-110
- [11] Yin S., Wu J.H., Aki M., et al, Photocatalytic hydrogen evolution with fibrous titania prepared by the solvothermal reactions of protonic layered tetratitanate ($\text{H}_4\text{Ti}_4\text{O}_9$), *the International Journal of Inorganic Materials*, 2000, 2(4): 325-331
- [12] Ashokkumar M., An overview on semiconductor particulate system for photoproduction of hydrogen, *International Journal of Hydrogen*

Energy,1998,23(6):427-438

[13]Takawa T.,Tanaka A.,Hara M.,et al,Recent progress of photocatalysts for overall water splitting,Catalyst Today,1998,44(1-4):17-26

[14]Sayama K.,Arakawa H.,Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic of carbon dioxide over ZrO_2 catalyst,the Journal of Physical Chemistry,1993,97(3):531-533

[15]Domen K.,Natio S.,Soma M.,Study of photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 over NiO-SrTiO_3 catalyst,the Journal of Physical Chemistry,1982,86:3657-3661

[16]Bamwenda G.R.,Uesigi T.,Abe Y.,et al,The photocatalytic oxidation of water to O_2 over pure CeO_2 , WO_3 ,and TiO_2 using Fe^{3+} and Ce^{4+} as electron acceptors,Applied Catalysis A:General,2001,205(1-2):117-128

[17]Bamwenda G.R.,Arakawa H.,Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O_2 in the presence of $\text{Ce}_{\text{aq}}^{4+}$ and $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ species,Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2000,161(1-2):105-113

[18]Bamwenda G.R.,Arakawa H.,The photoinduced evolution of O_2 and H_2 from a WO_3 aqueous suspension in the presence of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$,Solar Energy Materials and Cells,2001,70(1):1-14

[19]Gurunathan K., Photocatalytic hydrogen production using transition metal ions-doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ semiconductor particles,International Journal of Hydrogen Energy,2004,29(9):933-940

[20]Domen K.,Ikeda S.,Takata T.,et al,Mechano-catalytic overall water-splitting into hydrogen and oxygen on some metal oxides Applied Energy,2000,67(1):159-179

[21]Hara M.,Hasei H.,Yashima M.,et al,Mechano-catalytic overall water splitting (II) nafion-deposited Cu_2O ,Applied Catalysis A:General,2000,190(1):35-42

[22]Domen K.,Kondo J.N.,Hara M.,et al,Photo-and mechano-catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen on heterogeneous catalysts,Bulletin Chemistry Society of the Japan,2000,73(6):1307-1331

[23]Hara M.,Komoda M.,Hasei H.,et al,Study of mechano-catalysts for overall water splitting,the Journal of Physical Chemistry,2000,104(4):780-785

[24]Takata T.,Ikeda S.,Tanaka A.,et al,Mechano-catalytic overall water splitting on some oxides(II),Applied Catalysis A:General,2000,200(1):255-262

[25]Kudo A.,Sayama K.,Tanaka A.,et al,Nickel-loaded $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ photocatalyst in the decomposition of H_2O into H_2 and O_2 :structure and reaction mechanism,Journal of Catalysis,1989,120:337-353

- [26] Sayama K., Tanaka A., Domen K., et al, Photocatalytic decomposition of water over platinum-intercalated $K_4Nb_6O_{17}$, the Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(3): 1345-1348
- [27] Ikeda S., Tanaka A., Shinohara K., Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded $K_4Nb_6O_{17}$, Microporous Materials, 1997, 9(5-6): 253-258
- [28] Sayama K., Yase K., Arakawa H., et al, Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 114(2): 125-135
- [29] Chung K.H., Park D.C., Photocatalytic decomposition of water over cesium-loaded potassium niobate photocatalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, 129(1): 53-58
- [30] Sayama K., Arakawa H., Domen K., Photocatalytic water splitting on nickel intercalated $A_4Ta_xNb_{6-x}O_{17}$ ($A=K, Rb$), Catalysis Today, 1996, 28(1-2): 175-182
- [31] Mizoguchi H., Uedo K., Orita M., Decomposition of water by a $CaTiO_3$ photocatalyst under UV light irradiation, Materials Research Bulletin, 2002, 37(15): 2401-2406
- [32] Takata T., Shinohara K., Tanaka A., et al, A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 106(1-3): 45-49
- [33] Thaminimulla C.T.K., Takata T., Hara M., et al, Effect of chromium addition for photocatalytic overall water splitting on $Ni-K_2La_2Ti_3O_{10}$, Journal of Catalysis, 2000, 196(2): 362-365
- [34] Ikeda S., Hara M., Kondo J.N., et al, Preparation of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ by polymerized complex method and photocatalytic decomposition of water, Chemistry of Materials, 1998, 10(1): 72-77
- [35] Takahashi H., Kakihana M., Yamashita Y., et al, Synthesis of NiO-loaded $KTiNbO_5$ photocatalysts by a novel polymerizable complex method, Journal of Alloys and Compounds, 1999, 285(1-2): 77-81
- [36] Yoshimura J., Ebina Y., Kondo J., et al, Visible light induced photocatalytic behavior of a layered perovskite type niobate, $RbPb_2Nb_3O_{10}$, the Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(9): 1970-1973
- [37] Kato H., Kudo A., New tantalate photocatalysts for water decomposition into H_2 and O_2 , Chemical Physics Letters, 1998, 295(5-6): 487-492

- [38]Kato H.,Kudo A.,Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over various tantalate photocatalysts,Catalysis Today,2003,78(1-4):561-569
- [39]Kato H.,Kudo A.,Water splitting into H_2 and O_2 on alkali tantalate photocatalysts $ATaO_3$ ($A=Li,Na,K$),the Journal of Physical Chemistry:B,2001,105(19):4285-4292
- [40]Kudo A.,Kato H.,Effect of lanthanide-doping into $NaTaO_3$ photocatalysts for efficient water splitting,Chemical Physics Letters,2000,331(5-6):373-377
- [41]Machida M.,Yabunaka J.,Kijima T.,et al,Synthesis and photocatalytic property of layered perovskite tantalates, $RbLnTa_2O_7$ ($Ln=La,Pr,Nd$,and Sm),Chemistry of Materials,2000,12(3):812-817
- [42]Machida M.,Yabunaka J.,Kijima T.,et al,Electronic structure of layered tantalates photocatalysts, $RbLnTa_2O_7$ ($Ln=La,Pr,Nd$,and Sm),International Journal of Inorganic Materials,2001,3(6):545-550
- [43]Shangguan W.F.,Yoshida A.,Influence of catalyst structure and modification on the photocatalytic production of hydrogen from water on mixed metal oxides,International Journal of Hydrogen Energy,1999,24(5):425-431
- [44]Ogura S.,Kohno M.,Sato K.,Photocatalytic activity for water decomposition of RuO_2 -combined $M_2Ti_6O_{13}$ ($M=Na,K,Rb,Cs$),Applied Surface Science,1997,121/122(2):521-524
- [45]Inoue Y.,Kubokawa T.,Sato K.,Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with Ru in the decomposition of water,the Journal of Physical Chemistry, 1991,95(10):4059-4063
- [46]Hwang D.W.,Kim H.G.,Kim J.,et al,Photocatalytic water splitting over highly donor doped(110) layered perovskite,Journal of Catalysis,2000,193(1):40-48
- [47]Kato H.,Kudo A.,Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ solid solution,Journal of Photochemistry Photobiology A:Chemistry,2001,145(1):129-133
- [48]Sohn J.M.,Woo S.I.,The effect of reoxidation time during the preparation of Ni-loaded $CsLa_2Ti_2NbO_{10}$ on the photocatalytic hydrogen production in water decomposition reaction,Applied Catalysis A:2003,249(2):375-384
- [49]Shangguan W.F.,Progress in research of hydrogen production from water on photocatalysts with solar energy,Chinese Journal of Inorganic Chemistry,2002, 17(5):619-626
- [50]Koca A.,Sahin M.,Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution,International Journal of Hydrogen Energy,2002,27(4):363-367
- [51]Fujii H.,Ohtaki M.,Eguchi K.,et al,Photocatalytic activities of CdS crystallites

- embedded in TiO_2 gel as a stable semiconducting matrix, *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(13):1086-1088
- [52] Fujii H., Ohtaki M., Eguchi K., et al, Preparation and photocatalytic activities of a semiconductor composite of CdS embedded in a TiO_2 gel as a stable oxide semiconducting matrix, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 129(1):61-68
- [53] Ohno T., Tanigawa F., Fujihara K., et al, Photocatalytic oxidation of water on TiO_2 -coated WO_3 particles by visible light using iron(III) ions as electron acceptor, *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 1998, 118(1):41-44
- [54] Sinha A.S.K., Sahu N., Arora M.K., et al, Preparation of egg-shell type Al_2O_3 -supported CdS photocatalysts for reduction of H_2O to H_2 , *Catalysis Today*, 2001, 69(1-4):297-305
- [55] Tambwekar S.V., Subrahmanyam M., Enhanced photocatalytic H_2 production over CdS-ZnS supported on super basic oxides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23(9):741-744
- [56] Tambwekar S.V., Venugopal D., Subrahmanyam M., H_2 production of (CdS-ZnS)- TiO_2 supported photocatalytic system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24(10):957-963
- [57] Hara K., Sayama K., Arakawa H., Photocatalytic hydrogen and oxygen formation over SiO_2 -supported RuS_2 in the presence of sacrificial donor and acceptor, *Applied Catalysis A: General*, 1999, 189(1):127-137
- [58] Kida T., Guan G.Q., Yoshida A., $\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$ nanocomposite: a new photocatalyst for hydrogen production from water under visible light irradiation, *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(5):563-567
- [59] Liu S.H., Wang H.P., Photocatalytic generation of hydrogen on Zr-MCM-41, *International Journal of Hydrogen Energy*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(9):859-862
- [60] Shangguan W.F., Yoshida A., Synthesis and photocatalytic properties of CdS-intercalated metal oxides, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 69(2):189-194
- [61] Sato T., Fukugami Y., Synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 and Pt pillared $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ doped with various rare earth ions, *Solid State Ionics*, 2001, 141-142:397-405
- [62] Sato T., Fukugami Y., Yin S., Photochemical properties of nanoparticles of semiconductors fabricated utilizing nanospaces of layered compounds, *Scripta Materialia*, 2001, 44(8-9):1905-1910

- [63]Fukugami Y.,Sato T.,Synthesis and photochemical properties of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ pillared $\text{H}_{1-x}\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$,Journal of Alloys and Compounds,2000,312 (1-2):111-116
- [64]Domen K.,Ebina Y.,Ikeda S.,Layered niobium oxides—pillaring and exfoliation,Catalysis Today,1996,28(1-2):167-174
- [65]Fujishiro Y.,Uchida S.,Sato T.,Synthesis and photochemical properties of semiconductor pillared layered compounds,International Journal of Inorganic Materials,1999,1(1):67-72
- [66]Tawkaew S.,Fujishinobu Y.,Yin S.,et al,Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation,Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2001,179(2-3):139-144
- [67]Machida M.,Xu W.D.,Taniguchi H.,et al,Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Mn},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni},\text{Cu}$),Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2000, 155(1-2):131-142
- [68]Yin S.,Maeda D.,Ishitsuka M.,et al,Synthesis of $\text{HTaWO}_6/(\text{Pt},\text{TiO}_2)$ nanocomposite with high photocatalytic activities for hydrogen evolution and monoxide destruction,Solid State Ionics,2002,151(1-4):377-383
- [69]Huang J.H.,Yu L.,Huang M.L.,et al,Synthesis and property of HTaWO_6/Pt layered nanocomposite photocatalyst,Chinese Journal of Catalysis,2001,22(2):209-211
- [70]Sayama K.,Yoshida R.,Kusama H.,et al,Photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step photoexcitation reaction using a WO_3 suspension catalyst and an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system,Chemical Physics Letters,1997,277 (4):387-391
- [71]Bamwenda G.R.,Sayama K.,Arakawa H.,The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a $\text{WO}_3\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ aqueous suspension,Journal of Photochemistry Photobiology A:Chemistry,1999,122 (3):175-183
- [72]Abe R.,Sayama K.,Domen K.,et al,A new type of water splitting system composed of two different TiO_2 photocatalysts(anatase,rutile)and a IO_3^-/I^- shuttle redox mediator,Chemical Physics Letters,2001,344(3-4):339-344
- [73]Abe R., Sayama K.,Arakawa H.,Significant effect of iodide addition on water splitting into H_2 and O_2 over Pt loaded TiO_2 photocatalyst: suppression of backward reaction,Chemical Physics Letters,2003,371(3-4):360-364

- [74] Sayama K., Mukasa K., Abe R., et al, Stoichiometric water splitting into H_2 and O_2 using a mixture of two different photocatalysts and an IO_3^-/I^- shuttle redox mediator under visible light irradiation, *Chemical Communications*, 2001: 2416-2417
- [75] Sayama K., Mukasa K., Abe R., et al, A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis, *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148 (1-3): 71-77
- [76] Kim Y., Salim S., Huq M.J., et al, Visible light photolysis of hydrogen iodide using sensitized layered semiconductor particle, *the Journal of America Chemistry Society*, 1991, 113(25): 9561-9563
- [77] Chen T.T., Fitch R.M., Visible light-induced hydrogen formation from water by various 1,1 prime-dialkyl-4,4 prime-bipyridinium salts (viologens), *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, 63(3): 271-277
- [78] Saupe G.B., Mallouk T.E., Visible light photolysis of hydrogen iodide using sensitized layered metal oxide semiconductors: the role of surface chemical modification in controlling back electron transfer reactions, *the Journal of Physical Chemistry: B*, 1997, 101(14): 2508-2513
- [79] Kim Y., Atherton S.J., Brigham E.S., Sensitized layered metal oxide semiconductor particles for photochemical hydrogen evolution from nonsacrificial electron donors, *the Journal of Physical Chemistry: B*, 1993, 97(45): 11802-11810
- [80] Abe R., Sayama K., Arakawa H., Significant influence of solvent on hydrogen production from aqueous I_3^-/I^- redox solution using dye-sensitized Pt/TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation, *Chemical Physics Letters*, 2003, 379(3): 230-235
- [81] Kawai T., Sakata T., Grätzel M., Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes, *Nature*, 1980, 286: 474-479
- [82] Regan B.O., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, 1991, 353(6346): 737-739
- [83] Dhanalakshmi K.B., Latha S., Anandan S., et al, Dye sensitized hydrogen evolution from water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(7): 669-674
- [84] Dutta P.K., Vaidyalinam A.S., Zeolite-supported ruthenium oxide catalysts for photochemical reduction of water to hydrogen, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 62(1): 107-120
- [85] Zou Z.G., Ye J.H., Sayama K., et al, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature*, 2001, 414(6864):

625-627

- [86]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,et al,Structural properties of InNbO_4 and InTaO_4 :correlation with photocatalytic and photophysical properties,Chemical Physics Letters,2000,332(3):271-277
- [87]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,et al,Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts $\text{InMO}_4(\text{M}=\text{V}^{5+},\text{Nb}^{5+},\text{Ta}^{5+})$,Journal of Photochemistry Photobiology A:Chemistry,2002,148(1):79-83
- [88]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,et al,Photophysical and photocatalytic properties of $\text{InMO}_4(\text{M}=\text{Nb}^{5+},\text{Ta}^{5+})$ under visible light irradiation,Materials Research Bulletin,2001,36(7-8):1185-1193
- [89]Ye J.H.,Zou Z.G.,Oshikiri M.,et al,A novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO_4 active under visible irradiation,Chemical Physics Letters,2002,356(3):221-226
- [90]Zou Z.G.,Ye J.H.,Sayama K.,et al,Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible irradiation with M-doped $\text{InTaO}_4(\text{M}=\text{Mn},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni}$ and $\text{Cu})$ photocatalysts,Journal of Photochemistry Photobiology A:Chemistry,2002,148(1):65-69
- [91]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,et al,Photocatalytic water splitting into H_2 and/or O_2 under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst,International Journal of Hydrogen Energy,2003,28(6):663-669
- [92]Zou Z.G.,Arakawa H.,Direct water splitting into H_2 and O_2 under visible irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts,Journal of Photochemistry Photobiology A:Chemistry,2003,158(2-3):145-162
- [93]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,et al,Substitution effects of In^{3+} by Fe^{3+} on the photocatalytic and structural properties of $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ photocatalysts,Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2002,168(1-2):289-297
- [94]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,Substitution effects of In^{3+} by Al^{3+} and Ga^{3+} on the photocatalytic and structural properties of $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ photocatalysts,Chemistry of Materials,2001,13(5):1765-1769
- [95]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7(\text{M}=\text{Al}^{3+},\text{Ga}^{3+}$ and $\text{In}^{3+})$,Chemical Physics Letters,2001,333(1-2):57-62
- [96]Zou Z.G.,Ye J.H.,Arakawa H.,Photocatalytic water splitting into H_2 and/or O_2 under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst,International Journal of Hydrogen Energy,2003,28(6):663-669

- [97]Yin J.,Zou Z.G.,Ye J.H.,A novel series of the new visible-light-driven photocatalysts $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) with special electronic structures, the Journal of Physical Chemistry: B, 2003, 107(21):4936-4941
- [98]Zou Z.G.,Ye J.H.,Sayama K.,et al, Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, $\text{BiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), Chemical Physics Letters, 2001, 343(3):303- 308
- [99]Zou Z.G.,Ye J.H.,Matsushita A.,A novel series of water splitting photocatalysts NiM_2O_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) active under visible light, International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(6):651-655
- [100]Yin J,Zou Z.G.,Ye J.H.,Photophysical and photocatalytic properties of new photocatalysts MCrO_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$), Chemical Physics Letters, 2003, 378(1-2):24-28
- [101]Wang D.F.,Zou Z.G.,Ye J.H.,A new spinel-type photocatalyst BaCrO_4 for H_2 evolution under UV and visible light irradiation, Chemical Physics Letters, 2003, 373(1-2):191-196
- [102]Bessekhouad Y.,Trari M.,Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn_2O_4 ($\text{A}=\text{Cu}$ and Zn), International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(4):357-362
- [103]Bessekhouad Y.,Trari M.,Doumerc J P, CuMn_2O_4 , a novel hydrogen photoevolution catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(1):43-48
- [104]Hara M.,Hitoki G.,Takata T.,TaON and Ta_3N_5 as new visible light driven photocatalyst, Catalysis Today, 2003, 78(1-4):555-560
- [105]Hara M.,Takata T.,Kondo J.N.,et al, Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation, Catalysis Today, 2004, 90(3-4):313-317
- [106]Sato J.,Kobayashi H.,Saito N.,et al, Photocatalytic activities for water decomposition of RuO_2 -loaded AlInO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$) with d^{10} configuration, Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2003, 158(2-3):139-144
- [107]Sato J.,Saito N.,Nishiyama H.,et al, New photocatalyst group for water decomposition of RuO_2 -loaded p-block metal (In, Sn and Sb) oxides with d^{10} configuration, the Journal of Physical Chemistry: B, 2001, 105(26):6061-6063
- [108]Sato J.,Saito N.,Nishiyama H.,et al, Photocatalytic water decomposition by RuO_2 -loaded antimonates, $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$), CaSb_2O_6 and NaSbO_3 , with d^{10} configuration, Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2002, 148(1):85-89
- [109]Ishikawa A.,Takata T.,Kondo J.N.,et al, Oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation

- (λ [less-than or equal to] 650nm),the Journal of America Chemistry Society,2002,124(45):13547-13553
- [110]Ishikawa A.,Yamada Y.,Takata T.,et al,Novel Synthesis and Photocatalytic Activity of Oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$,Chemistry of Materials,2003,15(23):4442-4446
- [111]孙立忠,陈效双,郭旭光等,CdTe 和 HgTe 能带结构的第一性原理计算,红外与毫米波学报,2004,23(4):271-275
- [112]段鹤,孙立忠,陈效双等,闪锌矿结构 CdTe 和 ZnTe 能带结构和有效质量的第一性原理计算,物理学报,2005,54(11):5293-5300
- [113]黄美纯,硅基半导体光电子材料的第一性原理设计,厦门大学学报,2005,44(6):874-883
- [114]唐春红,李立本,袁从领,钛酸铅铁电体电子能带结构的第一性原理研究,南京师范大学学报(自然科学版),2005,28(3):38-42
- [115]王渊旭,王春雷,钟维烈等, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 电子结构的理论研究,压电与声光,2005,27(5):544-546
- [116]崔春玲,王渊旭, NaTaO_3 电子结构的第一性原理研究,山东师范大学学报(自然科学版),2003,18(1):43-45
- [117]王渊旭,赵明磊,王春雷, $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 电子结构的第一性原理研究,化学学报,2003,61(9):1500-1502
- [118]张富春,邓周虎,阎军锋等,Ga, Al, In 掺杂 ZnO 电子结构的第一性原理计算,电子元件与材料,2005,24(8):4-10
- [119]张富春,邓周虎,阎军锋等,Ga 掺杂 ZnO 电子结构的密度泛函计算,功能材料,2005,36(8):1268-1272
- [120]Fang C.M.,Wiegers G.A.,Meetsma A.,et al,Crystal structure and band structure calculations of $\text{Pb}_{1/3}\text{TaS}_2$ and $\text{Sn}_{1/3}\text{NbS}_2$,Physica B,1996,226(4):259-267
- [121]Zhukov V.,Mauricot R.,Gressier P.,et al,Band electronic structure study of some doped and undoped γ - Ln_2S_3 (Ln=La,Ce,Pr,and Nd) rare earth sulfides through LMTO-TB calculations,Journal of Solid State Chemistry,1997,128(2):197-204
- [122]Tanaka N.,Suzuki M.,Motizuki K.,Electronic band structure of Li_2CuO_2 ,Journal of Magnetism and Magnetic Materials,1999,196-197:667-668
- [123]Shoren H.,Ikemoto F.,Yoshida K.,et al,First principles electronic band calculation of (Zn,Cr)Te,(Zn,Cr)Se and (Zn,Cr)S,Physica E,2001,10(1-3):242-246
- [124]Rushchanskii K.Z.,Haeuseler H.,Bercha D.,Band structure calculation on the layered compounds FeGa_2S_4 and NiGa_2S_4 ,Journal of Physics and Chemistry of Solids,2002,63(11):2019-2028

- [125] Oku M., Shishido T., Wagatsuma K., et al, Electronic structure of perovskite-type YBRh_3 : X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio band calculations, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 349(1-2): 206-210
- [126] Umebayashi T., Yamaki T., Sumita T., et al, UV-ray photoelectron and ab initio band calculation studies on electronic structures of Cr- or Nb-ion implanted titanium dioxide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 206: 264-267
- [127] Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., et al, Analysis of electronic structure of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63(10): 1909-1920
- [128] Matsushima S., Obata K., Nakamura H., et al, First-principle energy band calculation for undoped and N-doped InTaO_4 with layered wolframite-type structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, 64(12): 2417-2421
- [129] Guo X.G., Chen X.S., Sun L.Z., et al, Electronic band structure of Nb doped SrTiO_3 from first principles calculation, *Physics Letters A*, 2003, 317(5-6): 501-506
- [130] Harima H., Takegahara K., Band structure calculation and Fermi surfaces for LaRh_3B_2 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272-276: 475-476
- [131] Chen D.G., Cheng W.D., Wu D.S., et al, Syntheses, band structures and optical properties of $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{KZn}_4\text{B}_3\text{O}_9$, *Solid State Sciences*, 2005, 7(2): 179-188
- [132] 刘继进, 陈宗璋, 何莉萍等, 聚合络合法制备钙稳定氧化锆, *硅酸盐学报*, 2002, 30 (2) : 251-253
- [133] 冯胜雷, 梁辉, 王科伟等, Pechini法制备 LiCoO_2 机理的研究, *无机材料学报*, 2005, 20 (4) : 976-980
- [134] 黄剑锋编写, 溶胶-凝胶原理与技术, 北京: 化学工业出版社, 2005年
- [135] 陈贞亮, 王政存, 申承民等, 溶胶-凝胶法制备纳米钛酸锶, *功能材料*, 1999, 30 (6): 633-635
- [136] 李坤, 陈王丽华, 蔡忠龙等, 钛酸锶钡溶胶制备研究, *江苏石油化工学院学报*, 2000, 12 (1): 1-4
- [137] 岳林海, 徐铸德, 半导体的表面修饰与其光电化学应用, *化学通报*, 1998, 9: 28-31
- [138] Amy L.L., Guangquan Lu; John T. Y., Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758
- [139] 桑丽霞, 傅希贤, 白树林等, 制备方法对 LaFeO_3 及掺杂 LaFeO_3 光催化活性的影响, *化学工业与工程*, 2000, 17 (6) : 336-340
- [140] Pena M. A., Fierro J.L.G., Chemical Structures and performance of perovskite oxides, *Chemical Reviews*, 2001, 101(7): 1981-2017
- [141] 桑丽霞, 钟顺和, 傅希贤, LaBO_3 (B=Fe, Co) 中氧的迁移与光催化反应活性,

2003, 24 (2) : 320-323

[142]徐毓龙, 氧化物与化合物半导体基础, 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991: 49-50

[143]傅希贤, 杨秋华, 桑丽霞, 钙钛矿型 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 的光催化活性研究, 高等学校化学学报, 2002, 23 (2) : 283-286

[144]Wu N.L., Lee M.S., Pon Z.J., et al, Effect of calcination atmosphere on TiO_2 photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163(1-2):277-280

[145]张金龙, 陈锋, 何斌编著, 光催化, 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 66-84

[146]王传义, 刘春艳, 沈涛, 半导体光催化剂的表面修饰, 高等学校化学学报, 1998, 19 (12): 2013-2019

[147]Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., et al, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 1995, 95(1):69-96

[148]Choi W., Termin A., Hoffmann M.R., Role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(51):13669-13679

[149]张彭义, 金刚, 蒋展鹏, 半导体光催化剂及其改性技术进展, 环境科学进展, 1997, 5 (3) : 1-9

[150]Pichat P., Herrmann V.H., Disdier J., et al, Modification of the TiO_2 Electron density by ion doping or metal deposit and consequences for photoassisted reactions, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1984, 319-326

[151]Wilke K., Breuer H.D., The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 121(1):49-53

[152]J.A.迪安编写, 尚久方, 操时杰, 辛无名等译, 兰氏化学手册, 北京: 科学出版社, 1991: 3-117~123

[153]王艳芹, 张莉, 程虎民等, 掺杂过渡金属离子的 TiO_2 复合纳米粒子光催化剂--罗丹明 B 的光催化降解, 高等化学学报, 2000, 21 (6): 958-960

[154]陆诚, 杨平, 杜玉扣等, $\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{5+}/\text{TiO}_2$ 复合纳米微粒光催化性能的研究, 化学研究与应用, 2002, 14 (3): 265-268

[155]苏勉曾编著, 固体化学导论, 北京: 北京大学出版社, 1987: 99-171

[156]王建祺, 吴文辉, 冯大明编写, 电子能谱学 (XPS/XAES/UPS) 引论, 北京: 国防工业出版社, 1992: 513-559

[157]吴刚主编, 材料结构表征及应用, 北京: 化学工业出版社, 2002: 347-393

[158]Dvoranová D., Brezová V., Mazúr M., et al, Investigations of metal-doped titanium dioxide

- photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37(2):91-105
- [159] Gautron J., Marucco J. F., Lemasson P., Reduction and doping of semiconducting rutile (TiO_2), *Materials Research Bulletin*, 1981, 16(5):575-580
- [160] Sato S., Asahi R., Morikawa T., et al, Photocatalysts sensitive to visible light, *Science*, 2002, 295(5555):626-627
- [161] Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., et al, Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 2001, 40(6):561-563
- [162] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., et al, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 2001, 293(5528):269-271
- [163] 赵秀峰, 张志红, 孟宪锋等, B 掺杂 TiO_2/AC 光催化剂的制备及活性, 分子催化, 2003, 17 (4) : 292-296
- [164] Masakazu A., Takafumi K., Sukeya K., et al, Photocatalysis on Ti-Al binary metal oxides: enhancement of the photocatalytic activity of TiO_2 species, *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(2):438-440
- [165] Wentworth W.E., Chen P.J., Photocatalytic reaction of 2-propanol over WO_3/SiO_2 using high flux radiation, *Solar Energy*, 1994, 52(3):253-263
- [166] Munoz-Paez A., Malet P., X-ray absorption spectroscopy (XAS) study of the semiconductor-insulator interface in TiO_2 -based photocatalysts, *Applied Surface Science*, 1992, 56-58:873-880
- [167] 清山哲朗, (黄敏明译) 金属氧化物及其催化作用, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991: 50
- [168] 刘秀珍, 施利毅, 华彬, 二氧化钛形态结构及其光催化活性的研究进展, 上海环境科学, 2000, 19 (9): 414-417
- [169] 陈军, 纳米 TiO_2 光催化剂的制备、改性及其应用研究, 博士学位论文, 长沙: 中南大学, 2002
- [170] Poznyak S.K., Golubev A.N., Kulak A.I., Correlation between surface properties and photocatalytic and photoelectrochemical activity of In_2O_3 nanocrystalline films and powders, *Surface Science*, 2000, 454-456:396-401
- [171] Cui H., Dwight K., Wold A., Surface acidity and photocatalytic activity of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ photocatalysts, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 115:187-191
- [172] Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., et al, Quantum yields of active oxidative species formed on TiO_2 photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 134(1):139-142
- [173] Shannon R.D., Phase transformation studies in TiO_2 supporting different defect

- mechanisms in vacuum and hydrogen-reduced rutile, *Journal of Applied Physics*, 1964, 35(11):341-416
- [174]孙晓君, 蔡伟民, 井立强等, 二氧化钛半导体光催化技术研究进展, 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33 (4): 534-541
- [175]Wang Junhu, Zou Zhigang, Ye Jinhua, Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{M}(\text{M}=\text{In}, \text{Ga} \text{ and } \text{Fe})\text{TaO}_7$ photocatalysts, *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 2005, 66(2-4):349-355
- [176]A.A.莱文编著, 徐晓白翻译, 固体量子化学, 北京: 科学出版社, 1982: 5-47
- [177]徐光宪, 黎乐民, 王德民编著, 量子化学基本原理和从头算法, 北京: 科学出版社, 1985: 82-104
- [178]Towler M., Causà M., Zupan A., Density functional theory in periodic system using local Gaussian basis sets, *Computer Physics Communications*, 1996, 98:181-205
- [179]赵成大编著, 固体量子化学。北京: 高等教育出版社, 2003: 128-142
- [180]Slater J.C., A simplification of the hartree-fock method, *Physical Reviews*, 1951, 81(3):385-390
- [181]Perdew T.P., Zunger A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many electron systems, *Physical Reviews B*, 1981, 23 (10):5048-5079
- [182]Becke A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Reviews A*, 1988, 38:3098-3100
- [183]Langreth C., Perdew J.P., Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, *Physical Reviews B*, 1980, 21(12):5469-5493
- [184]Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 1996, 77(18):3865-3868
- [185]Kohn W., Meir, Y., Makarov D.E., Van der waals energies in density functional theory, *Physical Review Letters*, 1998, 80(19):4153-4156
- [186]熊志华, 孙振辉, 雷敏生, 基于密度泛函理论的第一性原理赝势法, 江西科学, 2005, 23 (1): 1-4
- [187]Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M., Pseudopotentials that work: from H to Pu, *Physical Reviews B*, 1982, 26:4199-4228
- [188]柴永泉, 固体能带的计算方法, 廊坊师范学院学报, 2002, 18 (4): 41-42

致 谢

本论文得到了导师陈启元教授的精心指导。陈老师在本人的学习、实验研究以及论文撰写过程中付出了辛勤的劳动。陈老师严谨的治学态度和强烈的责任心深深铭记在我的心中，陈老师和师母对我在工作上的关心、为人处事方面的言传身教使我终身难忘。在我的论文完成的时候，向陈老师及师母表示诚挚的感谢。

在实验研究过程和论文撰写过程中，除了导师陈老师的悉心指导外，张平民老师、尹周澜老师和李洁老师对我实验研究的开展和论文的完成与定稿给予了许许多多的关心、指导和帮助，他们不仅教会我怎样开展研究工作，更教会我如何将做人和治学相结合；论文的量子化学工作得到长沙理工大学肖忠良老师的帮助；论文工作还得到邢志军、张艾民、官可湘、胡久刚等的帮助，对他们表示由衷的感谢。

在我攻读博士学位几年的学习和生活中，得到了冶金及应用物理化学研究所全体老师和同学的关心，在此一并致谢。

我还要感谢以黄可龙院长、冷帜明书记为代表的化学化工学院党政领导对我的学习和工作以及对我家人的关心，他们给予了我及家人坚强的动力。

本项目的研究经费得到了科技部高技术研究发展计划（“863”计划）（2002AA327140）和湖南省自然科学基金项目（02JJY2021）的资助，特此致谢。

杨亚辉

2006 年 11 月于中南大学

攻读博士学位论文期间的研究成果

已经发表及完成论文的题录

1. 陈启元、杨亚辉、尹周澜、李洁, Study on the Photocatalytic activity of KNbO_3 (A=Li, Na, K), Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2004, 14 (4): 798-801 (SCI, EI 收录)
2. 杨亚辉、陈启元、尹周澜、李洁, Fe^{3+} , Cr^{3+} 掺杂对 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 光催化活性的影响, 中国稀土学报, 2004, 22 (5): 441-445
3. 杨亚辉、陈启元、尹周澜、李洁, 光催化分解水研究进展, 化学进展, 2005, 17 (4): 631-642 (SCI 收录)
4. 杨亚辉、陈启元、尹周澜、李洁, Ni, Co, Mn, Cu 掺杂对 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 光催化活性的影响, 材料导报, 2005, 19 (5): 117-119
5. 尹周澜, 邢志军, 杨亚辉, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 光催化分解水产氢活性的研究, 功能材料, 2006, 37 (9): 1445-1447
6. 陈启元、杨亚辉、尹周澜、李洁, 实用化光解水制氢技术前景分析, 中国科学院 2005 年技术预见报告, 北京: 科学出版社, 2005: 379-387
7. 杨亚辉, 陈启元, 尹周澜, 李洁, The influence of calcination atmosphere on the photocatalytic reactivity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for water splitting, Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 录用待发表
8. 杨亚辉, 陈启元, 尹周澜, 李洁, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂的制备及分解水活性研究, 中国有色金属学报, 录用待发表

参加的研究项目和获得的奖励

1. 科技部“863”项目: 光解水用多金属氧酸盐催化材料的设计与制备技术 (2002AA327140), 本论文研究工作构成该项目的主要成果。该项目 2005 年 9 月通过“863”计划新材料技术领域专家组验收, 2006 年 3 月被评为优秀“863”项目。
2. 湖南省自然科学基金项目: 光解水用钙钛矿复合氧化物的设计与制备 (02JJY2021)。
3. 2002-2003 年度被评为中南大学“优秀博士研究生”。