

CdS-K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的制备及其光催化性能

崔文权, 齐跃丽, 刘艳飞, 刘 利, 樊丽华, 胡金山, 梁英华

(河北联合大学 化学工程学院, 唐山 063009)

摘 要: 采用硬脂酸法合成 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀, 通过微波辅助酸交换、胺柱撑、离子交换等步骤制备了 CdS 插层的 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ (记作 CdS-K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀)复合光催化剂. 利用 X 射线粉末衍射(XRD), 场发射扫描电子显微镜(SEM), X 射线能谱仪(EDX), 紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis), X 射线光电子能谱(XPS)和光致发光光谱(PL)等对产物进行表征, 考察了 CdS-K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 在紫外光及可见光下催化制氢活性. 结果表明, Pb 离子掺杂和 CdS 插层 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 拓展了催化剂的可见光吸收范围, 提高了光催化活性. 微波辅助制备的催化剂在紫外光和可见光照射 3 h 后的产氢量分别为 230.15 和 3.35 mmol/(g cat), 并对光催化机理进行了分析.

关 键 词: 微波辅助; 插层复合; K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀; CdS; 铅掺杂

中图分类号: TB383 文献标识码: A

Preparation of CdS-K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ and Its Photocatalytic Property

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

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

Abstract: K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ powder was synthesized *via* a stearic acid method. CdS-intercalated K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ composite photocatalysts were synthesized *via* ion-exchange reaction, butylamine pillaring and sulfuration processes under the assistance of the microwave irradiation (designated as CdS-K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀). The photocatalysts were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), ultraviolet-visible diffuse reflection spectra (UV-Vis), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and photoluminescence measurement (PL). The photocatalytic activities of CdS-K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ for hydrogen production were also investigated under UV and visible light irradiation. The results reveal that the Pb ions doping and CdS-intercalated K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ photocatalysts can widen the range of absorb visible light and greatly enhances the photocatalytic activity. The photocatalytic activities for hydrogen production of the CdS-intercalated K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ prepared *via* a microwave assisted procedure are 230.15 and 3.35 mmol/(g cat) under UV light and visible light irradiation, respectively, after 3 h irradiation. The mechanism photocatalysis is deduced as well.

Key words: microwave; intercalation; K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀; CdS; Pb doping

光催化制氢是解决能源匮乏和环境污染的新出路. 层状材料由于具有较高的光催化活性而得到众多研究者的关注^[1-4]. 钙钛矿型层状镧钛酸盐

K₂La₂Ti₃O₁₀的晶体结构属体心四方晶系, 层状主体结构由TiO₆八面体构成^[5]. 每个层板都有三个钙钛矿层堆集成片状结构, 层板之间由金属离子(K⁺)

收稿日期: 2012-01-15; 收到修改稿日期: 2012-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(50972037, 51172063); 河北省自然科学基金(E2012401070)

National Natural Science Foundation of China (50972037, 51172063); Natural Science Foundation of Hebei Province, China (E2012401070)

作者简介: 崔文权(1977-), 男, 博士, 副教授. E-mail: wkui@163.com

通讯作者: 梁英华, 教授. E-mail: liangyh@heuu.edu.cn

的静电力作用结合在一起,可提供较多的反应活性中心^[6].

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 属宽禁带化合物,只能吸收紫外光,因此拓展 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的可见光响应是提高其在光催化领域应用价值的重要途径^[7]. 离子掺杂和窄禁带半导体的插层是改变催化剂禁带宽度,提高可见光利用率的主要方法. 合适的金属离子如 Ta、V^[8]、Zr^[9]等掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$,可以拓展其对可见光的响应范围,有效的提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化分解水活性. 将 Fe_2O_3 ^[10]或窄禁带的 CdS ^[11]插入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的层板中间,利用 CdS 的敏化作用,也可以大大提高 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂的可见光响应范围. 本课题组曾发展了微波辅助法合成 CdS 插层复合物的制备方法^[12],大大缩短了制备时间,并提高了催化剂的光催化制氢活性. 上官文峰等^[13]曾将离子掺杂和插层复合两种改性方法结合起来,制备复合催化剂,证实了离子掺杂和插层复合可发挥协同作用,共同促进光生载流子分离,进一步提高了催化剂光催化活性. 可见,合适的改性方法对提高光催化剂的制备效率及活性具有重要意义. 本工作采用硬脂酸法合成铅掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂(记作 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$),并通过微波辅助法将 CdS 插层到层板之间,成功制备了 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 复合光催化剂,对结构进行了表征并考察了紫外和可见光下分解水制氢活性.

1 实验

1.1 实验药品及仪器

钛酸丁酯,化学纯,天津市光复精细化工研究所;氢氧化钾,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;正丁胺,分析纯,天津大茂化学试剂厂;硬脂酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硝酸镧,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸,分析纯,天津翔宇化工工贸有限责任公司;硫酸,分析纯,天津翔宇化工工贸有限责任公司;硫化钠,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;乙酸铅,分析纯,天津市大茂化学试剂厂.

微波反应器, XH-100A 型,北京祥鹄科技发展有限公司;集热式恒温磁力搅拌浴, HWCL-1, 郑州长城科工贸有限公司;高温箱式炉, JM-X14B, 洛阳佳明炉业有限公司;光化学反应仪, BL-GHX-TYPE 型,上海比朗仪器有限公司.

1.2 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 的制备

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 的制备方法与文献[14]报道的

硬脂酸法合成 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的方法类似,并稍加改进:称取 30 g 硬脂酸油浴加热熔融,称取 10 g 硝酸镧及适量掺杂离子的盐溶液加适量水溶解,将硝酸镧溶液加入到熔融的硬脂酸中,130℃搅拌蒸干水分;再称取 2.5 g 氢氧化钾加少量水溶解加入到溶有硝酸镧的硬脂酸中,搅拌 2 h,加入 14.5 g 钛酸丁酯搅拌 0.5 h,电炉加热点火燃烧除去有机物,形成 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体研磨待用;将掺杂离子与 Ti 摩尔比 $x=0.0125$ 、0.025、0.05、0.075 的乙酸铅与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 前驱体研磨均匀 1000℃焙烧 2 h,制备的产物记作 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$.

1.3 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 的制备

微波辅助法酸交换 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ ^[13]的制备:

将制备好的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 与 1 mol/L 的盐酸溶液加入到 500 mL 三口烧瓶中混合,在微波反应器中加热反应 1 h. 为防止爆沸,反应过程中每加热 2 min,停止加热 2 min. 产物离心分离,洗涤至中性后,在真空干燥箱 60℃干燥 6 h 后得到产物 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$.

胺柱撑的 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N-H}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 的制备:

采用一定浓度的正丁胺与 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 在微波反应器中反应 3 h. 反应结束后离心分离,充分洗涤后在 60℃真空干燥箱中干燥 6 h,产物即为正丁胺柱撑后的镧钛酸钾,记作 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N-H}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$.

CdS 插层 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 催化剂的制备:

将 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N-H}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 与 0.4 mol/L $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液混合,在微波反应器中反应 2 h. 反应产物洗涤干燥后置于 U 型玻璃管,通入 H_2S 硫化,即得到 CdS 插层产物,记作 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$.

1.4 结构及性能表征

催化剂的物相采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)(Cu, $\text{K}\alpha$)进行分析,仪器测试条件为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,功率为 40 kV/100 mA. 采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)表征催化剂的大小和形貌. 利用 Noran7 型 X 射线能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)分析样品的元素组成. 采用普析 UV1901 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis)表征催化剂的光吸收特性. 采用 F7000 分子荧光光谱仪(PL)测定光催化剂的荧光发射光谱. 催化剂中元素含量采用 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定.

1.5 光催化制氢活性测试

光催化反应采用内部光照法. 光源放置在反应器的内部,反应室容积为 250 mL,反应室与光源之间为石英夹套,通入冷却水以吸收光源产生的热量. 反应体系为 250 mL 0.1 mol/L Na_2S , 0.5 mol/L

Na_2SO_3 , 1 mol/L KOH 水溶液, 催化剂的投加量为 0.5 g. 光源分别为 300 W 汞灯(紫外光)和 500 W 氙灯(可见光, 夹套内通入 1 mol/L NaNO_2 溶液作为冷却介质并过滤掉氙灯产生的少量紫外线). 产生的氢气引入到气相色谱仪进行在线分析. 气相色谱(FULI 9790)以氩气为载气, 柱温 80°C , 5A 分子筛色谱柱, 热导检测器温度 80°C , 热导检测器桥电流为 75 mA.

2 结果与讨论

2.1 Pb 掺杂样品 XRD 分析

利用硬脂酸法制备不同掺杂量 Pb 的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ ($x=0.0125, 0.025, 0.05, 0.075$) 催化剂, 利用 X 射线衍射仪对系列产物进行表征, 分析结果如图 1 所示. 从图 1 可知, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在 2θ 为 5.9° 和 32.3° 左右出现明显 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的(002)晶面和(107)晶面衍射峰, 结构与 PDF 标准卡片(JCPDS 48-0982)基本一致^[15]. 离子掺杂产物

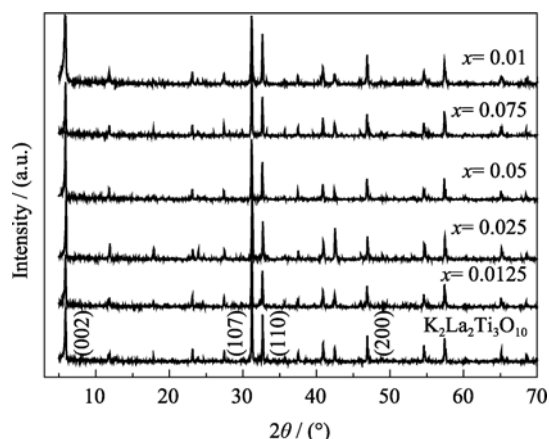


图 1 不同 Pb 掺杂量的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ with different Pb ions dopants

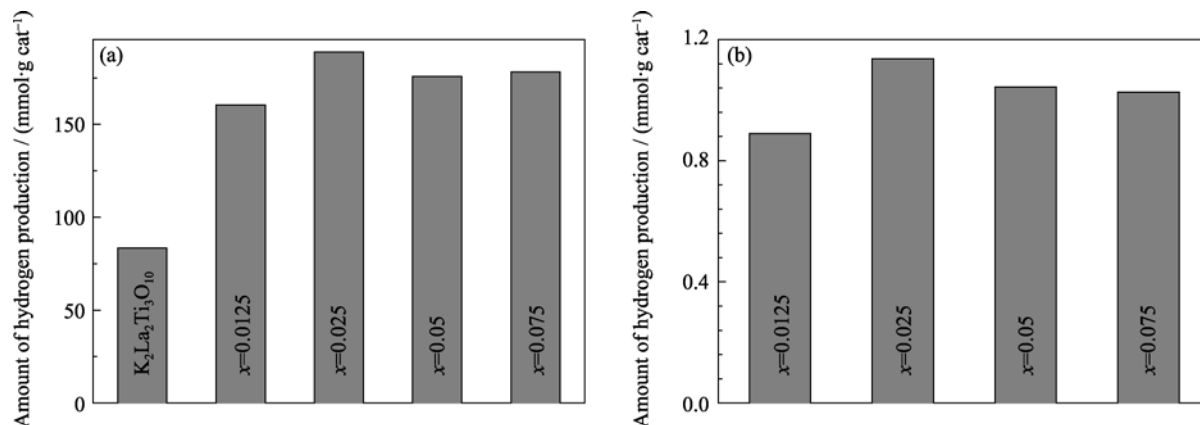


图 2 不同掺杂量 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 催化剂紫外光(a)和可见光(b)下催化活性

Fig.2 Photocatalytic activities of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ with different Pb dopants under UV light (a) and visible-light radiation (b)

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 衍射峰基本保持 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的结构, 离子掺杂的产物中 Pb^{2+} 取代部分 Ti^{4+} 进入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中, 对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的特征衍射峰影响不显著, 在 XRD 图谱中没有发现 PbO 的特征峰, 这可能是因为掺杂离子为小剂量掺杂, 能够高度分散在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型结构中, 对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶型结构基本没有影响.

2.2 Pb 掺杂样品光催化活性分析

图 2(a) 给出了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 和 Pb 离子掺杂在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ ($x=0.0125, 0.025, 0.05, 0.075$) 催化剂在紫外光下的光催化活性. 从图 2(a)可以看出, 不同掺杂量掺杂的催化剂光催化活性与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相比光催化活性均有所提高. 掺杂量过大或过小都不利于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂对光的利用. 在掺杂量为 0.025 时 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的光催化活性最高, 其 3 h 累计产氢量为 188.84 mmol/(g cat).

由图 2(b)可见, Pb 离子掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 催化剂在可见光下可以实现分解水产氢. 与紫外光下催化剂活性变化趋势相同, 最佳掺杂量为 0.025, 此掺杂量催化剂的光催化活性达到最大值, 其 3 h 累计产氢量为 1.13 mmol/(g cat). 掺杂量较小时, 在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中形成的缺陷数目有限, 不足于有效分离光生电子和空穴; 掺杂量高于 0.025 时, 光催化活性反而下降, 这是由于当掺杂量超过最佳值时, 过量的金属离子会在 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶格中形成复合中心, 加速光生电子和空穴复合, 导致催化剂的光催化产氢性能下降.

2.3 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Pb}_x\text{O}_{10}$ 样品的 XRD 分析

以 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 为本体催化剂, 采用微波辅助法, 制备了 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 插层复合物. 用 X 射线衍射仪对硬脂酸法合成的

$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 及插层 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 复合物等系列产物的晶型进行了表征. 如图 3 所示, 离子掺杂后的产物通过微波辅助法经过酸交换、胺柱撑、插层复合等步骤, 成功将 CdS 引入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 的层板之间, 对照图 3 XRD 图谱可知, CdS 插层的样品(002)、(110)和(200)晶面的特征峰强度降低, 说明插层复合过程对催化剂的晶型结构造成了一定的破坏. 尽管如此, 插层复合催化剂层状结构仍然存在, (002)晶面特征衍射峰向小角度偏移, 客体材料 CdS 进入层板中间, 扩大层板通道高度, 层间距约为 1.45 nm. 微波辅助插层方法, 缩短了制备时间, 保持了相对较好的层状结构^[13].

2.4 催化剂的 SEM 分析

采用扫描电镜(SEM)对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 及 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 等进行了分析, 如图 4 所示. 从图 4(a)可以看出, 未经掺杂的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 形貌比较规整、结晶度高, 呈片状结构, 颗粒粒径均匀, 平均尺寸大约为 600 nm 左右. 而 Pb 掺杂的催化剂依然保持片层结构, 催化剂表面较光滑, 离子掺杂对催化剂的晶体结构和表面

形貌影响不大, 如图 4(b)所示. 由图 4(c)可见, $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 依然保留本体材料的片层结构, 具有清晰的层状结构, 显示出催化剂晶型结构是一层一层的堆垛, 层隙较大. $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 催化剂还显示了撑开痕迹, CdS 插层到层板之间.

从 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 的 X 射线能谱(EDX)分析可知, 样品主要由 K、La、Ti、Pb、O、S、Cd 元素构成, 未检测出其它组分. K、La、Ti、Pb、O 元素来自于主体材料 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$, 而 S、Cd 元素来自于客体材料 CdS . 另外, 采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 催化剂中 Cd 元素的含量为 16.22 wt%. Ti 与 Pb 的比例为 147.5: 1, 接近初始化学计量比.

2.5 催化剂紫外-可见漫反射谱图分析

图 5 为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 及 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 等系列样品的紫外-可见漫反射图谱, 从图中可以看出, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 对波长小于 350 nm 的紫外光有较强的吸收特性, 其光谱的吸收边界约为 350 nm, 而对大于 350 nm 的可见光区域几乎没有吸收. 由波长与能量的关系 $E_g(\text{eV}) = hc/\lambda(\text{nm})$ 可以计算出 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的带隙宽度约为 3.50 eV. 离子掺杂 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 样品与本体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在紫外可见光下的吸收曲线基本类似, 而对可见光的响应范围有所增宽, 并且吸收强度都有一定程度增强.

$\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 材料相比, 光谱吸收有两个边界, 在 350 及 550 nm 附近, 分别对应于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 及 CdS 的吸收带, 这样进一步拓宽了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 对可见光的吸收. 而且 CdS 是以纳米量级存在于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 的层间, 窄禁带半导体 CdS 的插入提高了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 可见光吸收范围, 光生电子和空穴

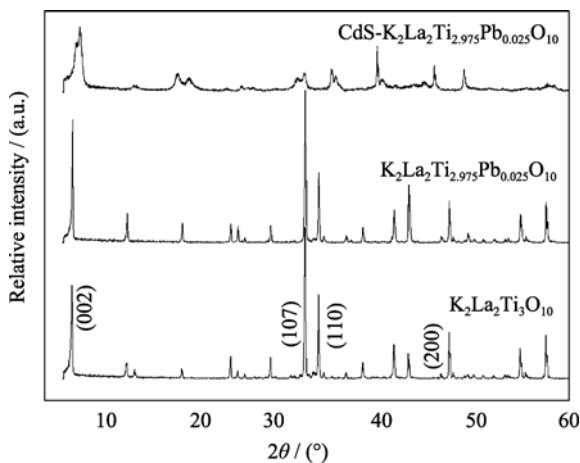


图 3 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ series catalysts

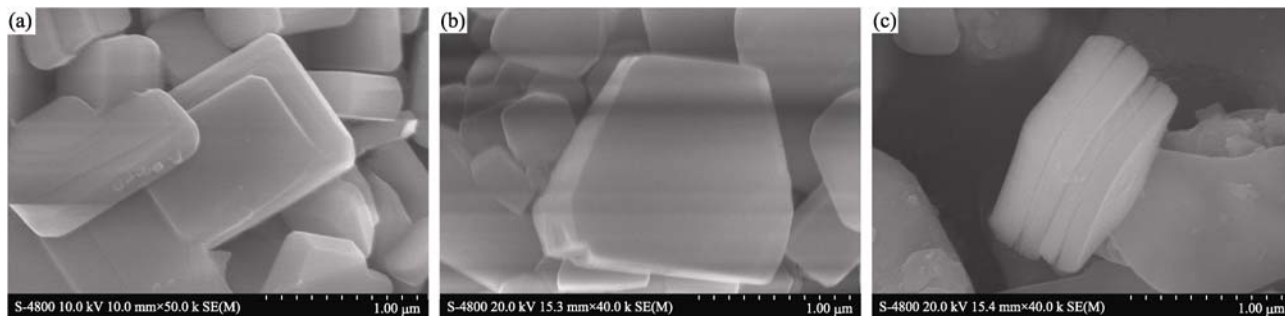


图 4 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (a)、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ (b)和 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ (c)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (a), $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ (b) and $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ (c)

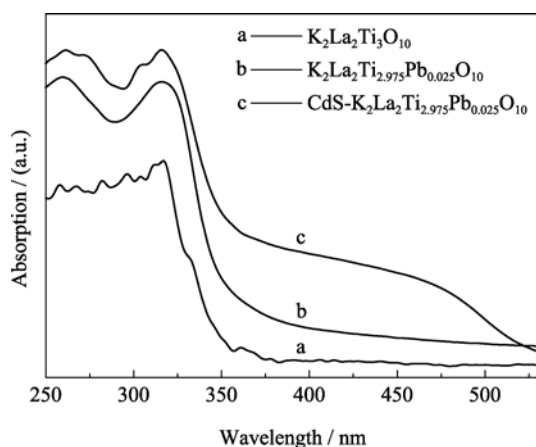


图 5 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 和 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 样品 UV-Vis 图谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ and $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$

在层间限域作用下实现分离, 有利于光催化效率的提高, 这也是插层复合催化剂在可见光下具有光催化活性的原因. $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 复合物中, 窄带隙半导体 CdS 的插层和 Pb 离子的掺杂共同作用, 改善了材料的光吸收特性, 提高了催化剂对可见光的吸收^[16].

2.6 催化剂分子荧光光谱分析

图 6 是室温下采用激发波长是 210 nm 的光作为激发波长对 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 和 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 样品进行分子荧光光谱分析光谱图. 如图 6 所示, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 在 470 nm 处出现强又宽的发光信号, 主要归因于 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的本征发射^[17], 即本体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 被激发, 光生电子从导带落回价带与空穴复合所致. 而随着 CdS 和 Pb 的加入, 复合催化剂的 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 的 PL 光谱强度大大下降. 这可能是由于掺杂时 Ti^{4+} 离子被 Pb 部分取代, 在钙钛矿型化合物晶型结构中引入新的电荷, 使钛酸镧的晶格类型发生改变, 催化剂中产生了缺陷位, 从而抑制了电子空穴的发光复合^[18]; 而 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂中 CdS 与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 层间的紧密结合, 有利于光生电子空穴对的迁移, 光生电子可以从本体迁移到插层客体上从而抑制了电子与空穴的复合. $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 样品的 PL 强度最低, 由此可推测离子掺杂和插层复合共同作用, 可进一步阻止光生电子与空穴的复合. 结合光催化活性测试可知, PL 光谱强度越低, 催化剂光催化活性越高, 这说明 PL 光谱和光催化活性之间存在一定的联系, 为催化剂的光催化制氢活性提供理论依据^[19].

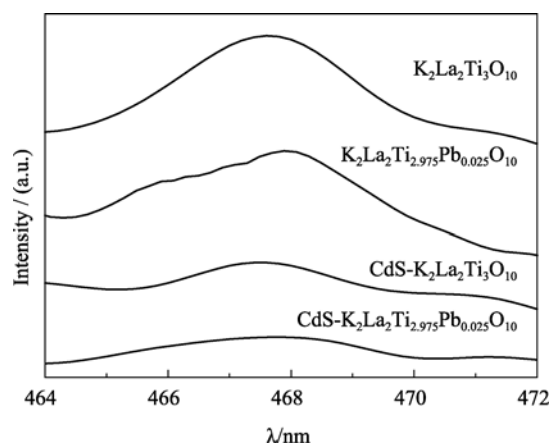


图 6 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 系列样品分子荧光光谱图

Fig. 6 Fluorescence spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ series catalysts

2.7 催化剂 XPS 分析

对 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 样品进行 XPS 分析. 图 7(a)给出了 Pb 掺杂量 $x=0.025$ 的催化剂及 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 中 Ti 元素分谱分析的分峰拟合结果. 对比 XPS 图谱可见, Ti 元素的特征峰位置发生偏移, Pb 掺杂 CdS 插层后样品与纯 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 相比特征峰向负向偏移, Pb 掺杂能够加快光生电子的迁移, 氧缺位数量增加, 化合物晶格中的电子不平衡, Ti 离子补充缺失电子, 由此可知复合催化剂 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 中 Ti 离子的化合价降低. 图 7(b)给出了氧元素的 XPS 分峰拟合结果. 氧元素在复合催化剂中不是以一种状态存在, 样品中的氧都存在三种状态: 吸附氧、羟基氧和晶格氧. 吸附氧的结合能一般为 532.3 eV, 羟基氧和晶格氧对应结合能分别为 531.1、529.3 eV. 对比纯 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 中 O 元素的 XPS 图谱分析可知, $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 催化剂中羟基氧含量增加, 空穴的捕获位数量增加, 提高了光量子效率. 铅元素的 XPS 图谱分析见图 7(c), 结合能在 137.4 和 142.3 eV 对应于 Pb 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 峰, Pb 在复合催化剂中化合价以 Pb^{2+} 的形式存在^[20].

图 7(d)、(e)为 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 催化剂中 Cd、S 元素的局部 XPS 图谱. 分峰拟合后可以得到 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 和 $\text{Cd}3d_{3/2}$ 两个轨道的分裂峰, 结合能的位置分别位于 404.42 和 411.20 eV, 两峰之间的距离与文献报道^[20-21]的 CdS 的 Cd^{2+} 的两峰之间的距离相同, S 的结合能位置为 161.9 eV, 说明 Cd、S 元素是以形成了 CdS 化合物形式存在.

2.8 光催化制氢活性

实验分别探讨了 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{m-CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 和

$\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 在紫外光照射下的光催化制氢活性. 如图 8(a)所示, 几种催化剂在紫外光下均表现出一定的活性. 总体上, $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 复合的催化剂活性要高于其它催化剂, 而 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 光催化剂活性最低, 只有 $83.51 \text{ mmol}/(\text{g cat})$. $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 催化剂活性明显高于本体材料, 分别为 221.53 和 $188.84 \text{ mmol}/(\text{g cat})$, 说明离子掺杂和插层复合改性处理都可以明显提高光催化活性, 合适的离子作为掺杂组分进入到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂的晶格中, 替代部分的 Ti 离子生成缺陷, 影响 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 催化剂的结晶度^[22]. 生成的缺陷

可以起到抑制光生电子和空穴复合的作用, 使光生电子的寿命延长, 进而提高光催化性能. $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 的活性高于其它复合光催化剂, 其 3 h 累计产氢量为 $230.15 \text{ mmol}/(\text{g cat})$, 说明铅离子掺杂和 CdS 插层与 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 之间的协同作用有助于增加光生电子空穴对的分离效率, 提高光催化产氢的活性. 这可能是因为离子掺杂和插层复合两种改性方法之间的协同作用是催化剂的微型结构更有利于抑制半导体催化剂光生电子和空穴的复合, 能够促进 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 催化剂在紫外光下光催化活性的提高. 图 8(b)为 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 、 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、

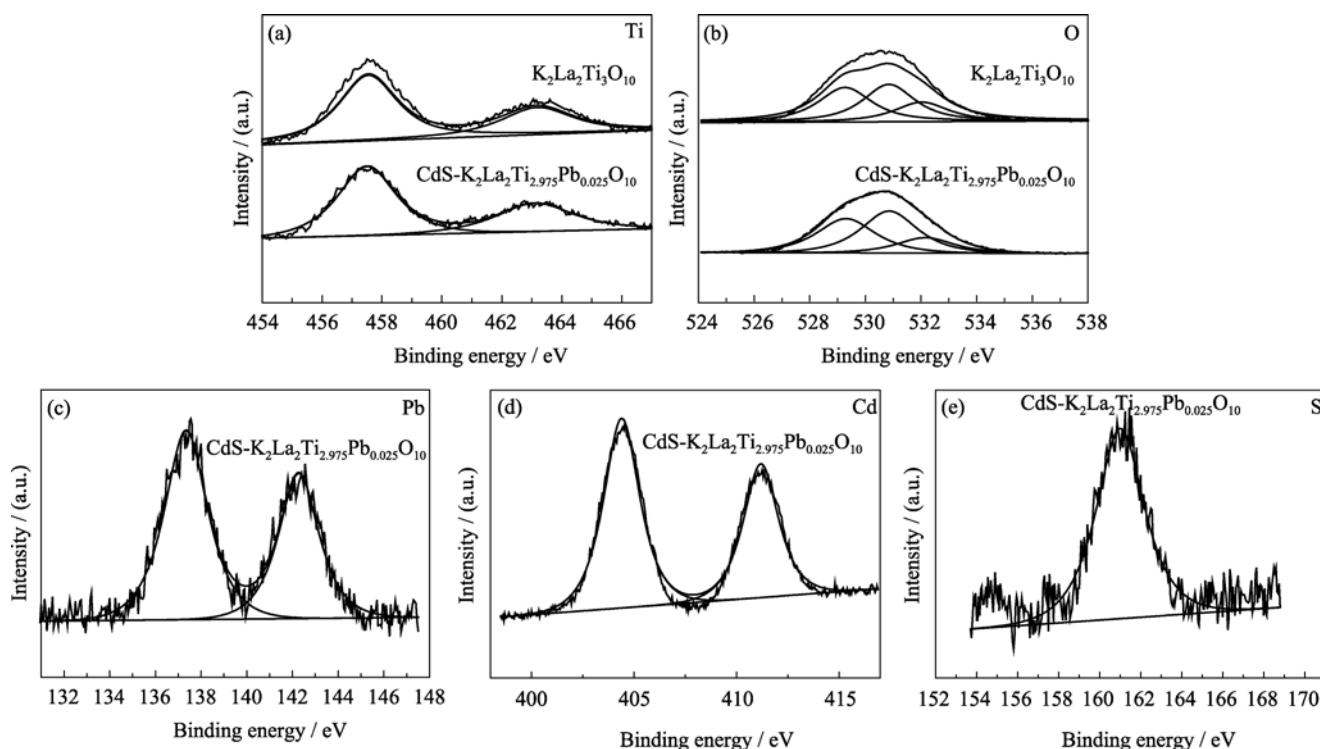


图 7 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及 $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$ 的 XPS 图谱
Fig. 7 XPS spectra of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CdS-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{2.975}\text{Pb}_{0.025}\text{O}_{10}$

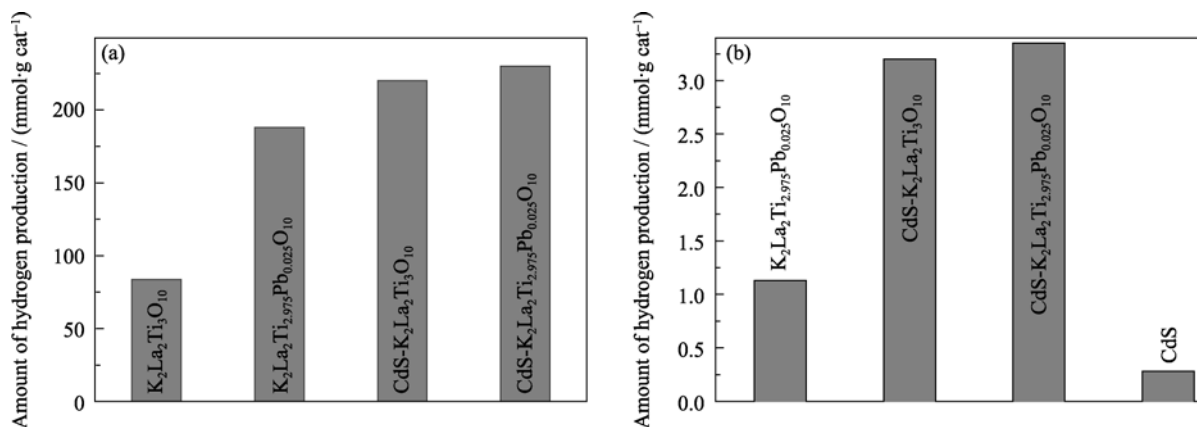


图 8 不同催化剂紫外光(a)和可见光(b)下催化活性
Fig. 8 Photocatalytic activities of different samples under UV light (a) and visible-light radiation (b)

CdS-K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀ 及 CdS 在可见光照射下光催化活性. 由于 K₂La₂Ti₃O₁₀ 带隙较宽, 对可见光没有响应, 在可见光下未显示出制氢活性. 其他样品在可见光下产氢活性的规律与在紫外光下类似: CdS-K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀ 活性最高, 达到 3.35 mmol/(g cat); K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀ 和 CdS-K₂La₂Ti₃O₁₀ 样品的产氢活性均低于 CdS-K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀ 催化剂, 分别为 3.20 mmol/(g cat) 及 1.13 mmol/(g cat). CdS 单体受光激发产生的光生电子和空穴能够很快复合, 氧化还原能力减弱, 所以 CdS 的光催化活性最低, 只有 0.28 mmol/(g cat). 由此可见, 铅离子掺杂的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 层间插入 CdS 的复合光催化剂活性有明显的提高, 这主要归因于 Pb 离子进入本体材料的晶格之间替代部分的 Ti 离子生成缺陷, 影响 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂的结晶度, 晶格中生成的缺陷可以有效分离光生电子和空穴, 使光生电子的寿命延长; 而插层客体材料 CdS 的窄带隙对可见光有较高的响应范围. 另外, CdS 光生电子会迁移到比它电势更正的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的导带(CB)上, 有效的抑制了光生电子和空穴复合, 提高了光催化活性. 上述紫外光及可见光下的活性结果说明, 无论紫外光还是可见光下, CdS-K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀ 样品由于铅离子在晶型结构中能够高度分散, 纳米量级的 CdS 分散于定向排列的层状空间, 在纳米 CdS 的纳米效应与层状有序空间的共同作用下, 实现了较高产氢活性.

2.9 CdS 插层 K₂La₂Ti₃O₁₀ 复合光催化活性机理探讨

CdS 和 K₂La₂Ti₃O₁₀ 导带价带位置符合光催化分解水的条件(>1.23 eV). CdS 和 K₂La₂Ti₃O₁₀ 导带的电极电位比标准氢电极($E_0=0$ V, pH=0)更负, 而价带电位比氧电极电位($E_{\text{NHE}} = +1.23$ V, pH=0)更正, 所以它们可以被光激发产生光生电子空穴对^[22-23]. CdS 和 K₂La₂Ti₃O₁₀ 都具有分解水的能力.

K₂La₂Ti₃O₁₀ 因其本身带隙 ≥ 3.50 eV, 属于宽禁带半导体, 只能在紫外光照射下才被激发, 对可见光没有响应^[23]. 实验证明, 离子掺杂可以扩大本体材料的光响应范围, 提高催化剂的光催化活性. 这主要是因为掺杂时 Ti⁴⁺ 离子被不同价态的离子部分取代, 使铈钛酸钾的晶格类型发生改变, 在晶型结构中形成缺陷捕获光生电子, 阻碍光生电子和空穴的迁移情况, 使光生电子和空穴在价带导带上的分布发生变化, 在可见光下具有光催化活性, 从而导致 K₂La₂Ti₃O₁₀ 能够响应可见光. 合理的离子掺杂才能够使 K₂La₂Ti₃O₁₀ 响应可见光, 吸收波长红移. 所

以适量掺杂才能最大程度的提高催化剂的光吸收能力, 强化光电反应, 提高管催化产氢能力.

插层复合制备复合催化剂, 克服层与层之间较弱的作用力, 将层板撑开, 将窄禁带半导体插入到具有层状结构 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 中, 但是材料的层状结构保持不变. 两种不同改性方法可以对催化剂产生协同作用, 离子掺杂和插层复合共同作用, 因两种材料的导带和价带能级差异, 能有效地阻止光生电子与空穴的复合, 极大地提高催化剂光催化性. 实现可见光区的光催化性能, 扩展了催化剂在可见光区的适用范围.

CdS 和 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 都可以被紫外光及可见光激发产生光生电子空穴对, 在紫外、可见光照射下, K₂La₂Ti₃O₁₀ 在掺杂离子的作用下也可以受激发生光生电子, 光生电子(e⁻)从价带(VB)跃迁到导带(CB)上, 在各自 VB 上留下空穴(h⁺). 由于 CdS 与 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 层间的紧密结合更有利于光生电子的迁移, K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的 CB 比 CdS 电势更正, CdS 的 e⁻ 会进一步向 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的 CB 上跃迁; 同样由于 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的 VB 比 CdS 电势更负, K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的 h⁺ 向 CdS 的 VB 迁移. 这样光生电子聚集在 CdS 的导带上, 空穴则集中于 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的价带上, 有效地促进了光生电子和空穴分离, 减小了光生电子和空穴的复合机率, 有效的提高了光催化活性. 插层复合制备的光催化剂, 由于纳米量级的 CdS 插入 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 的层板之间, 使光生电子和空穴有效分离, CdS 插层 K₂La₂Ti_{3-x}Pb_xO₁₀ 复合光催化剂能响应可见光, 实现 K₂La₂Ti₃O₁₀ 在可见光下的光催化活性.

3 结论

利用硬脂酸法制备了离子掺杂的 K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀ 复合催化剂, 并考察光催化产氢活性发现当掺杂量为 0.025 时, Pb 掺杂 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂具有较高的光催化活性. 通过微波辅助法插层 CdS 成功制备了 CdS-K₂La₂Ti_{2.975}Pb_{0.025}O₁₀. 通过 XRD、SEM、XPS 等表征方式分析产物的晶型结构及对光的吸收边界等, 在紫外光下光催化活性为 230.15 mmol/(g cat), 在模拟可见光下为 3.35 mmol/(g cat).

参考文献:

- [1] TIAN Meng-Kui, SHANG GUAN Wen-Feng, WANG Shi-Jie, *et al.* Visible light-driven semiconductor photocatalysts for the

- decomposition of water. *Progress In Chemistry*, 2007, **19**(5): 680–688.
- [2] CUI Wen-Quan, LIU Li, LIANG Ying-Hua. Development of visible light driven photocatalysts for water decomposition. *Chemical Production and Technology*, 2008, **15**(2): 31–34.
- [3] El-Meligi A. A. Synthesizing layered material of FePS_3 and its intercalation with pyridium. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **89**(2/3): 253–259.
- [4] YAN Jun-Ping, ZHANG Zhong-Tai, TANG Zi-Long, *et al.* Progree in photocatalysis of intercalation composition materials. *Journal of Functional Materials*, 2003, **5**(34): 482–484.
- [5] YAN Jian-Hui, ZHANG Li, ZHU Yi-Rong, *et al.* Preparation and photocatalytic hydrogen production of $\text{NiO}(\text{CoO})/\text{N-SrTiO}_3$ heterojunction complex catalyst under simulated sunlight irradiation. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 666–670.
- [6] Shigeru Ikeda, Michikazu Hara, Junko N Kondo, *et al.* Preparation of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ by polymerized complex method and photocatalytic decomposition of water. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(1): 72–73.
- [7] LIU Li, CUI Wen-Quan, LIANG Ying-Hua, *et al.* Efficiently photocatalytic hydrogen evolution over Ce-doped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ under visible light irradiation. *Acta Chimica Sinica*, 2010, **68**(3): 211–216.
- [8] WEI Yue-Ling, HUANG Yun-Fang, CHENG Hai-Ting, *et al.* Effect of tantalum substitution for titanium in layered perovskite type $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalytic property. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, **22**(1): 93–97.
- [9] ZHANG Shu-Qing, SUN Wei, Mao Zong-Qiang, *et al.* Study on preparation and photocatalytic properties of Zr-doped $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. *Journal of Functional Materials*, 2008, **39**(4): 622–625.
- [10] Wu J H, Huang Y F, Li T H, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of layered nanocomposite $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Scripta Materialia*, 2006, **54**(7): 1357–1362.
- [11] CAO Ying, BAI Xue-Feng. Progress in research of preparation of loaded nano-CdS and H_2 production by photocatalytic decomposition of water. *Imaging Science and Photochemistry*, 2009, **27**(3): 225–232.
- [12] LIANG Ying-Hua, LI Li-Ye, CUI Wen-Quan. Preparation with the aid of microwave radiation and photocatalytic properties of CdS intercalated layered $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *Acta chimica sinica*, 2011, **69**(11): 1313–1320.
- [13] Shangguan W F, Yoshida A. Synthesis and photocatalytic properties of CdS-intercalated metal oxides. *J. Sol Energy Mater. Sol. Cell*, 2011, **69**(2): 189–194.
- [14] ZHANG Li-Li, YANG Juan, ZHANG Wei-Guang, *et al.* Preparation of ultrafine $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ by stearic acid method and study on its acid-exchanging property. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, **19**(11): 1217–1220.
- [15] ZHAO Chun, ZHONG Shun-He. Structure and photo absorption property of coupled semiconductor $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(4): 965–971.
- [16] 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**(1/2/3): 45–49.
- [17] Yang Y H, Chen Q Y, Yin Z L, *et al.* Study on the photocatalytic activity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with vanadium(V). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **488**(1): 364–369.
- [18] 黄昀昉. 可见光响应的光催化 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 纳米复合材料研究. 厦门: 华侨大学博士论文, 2008.
- [19] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **157**(1): 47–53.
- [20] HAO Yan-Zhong, WANG Wei. Photoelectrochemical study of nanostructured TiO_2 composite film modified by PbS quantum dots. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **22**(11): 2070–2074.
- [21] Cai W, Li Z G, Sui J H. A facile single-source route to CdS nanorods. *Nanotechnology*, 2008, **19**(46): 1–6.
- [22] Yu Wei-Wei, ZHANG Qing-Hong, SHI Guo-Ying, *et al.* Preparation of Pt-loaded TiO_2 nanotube/nanocrystals composite photocatalysts and their photocatalytic properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 747–752.
- [23] SHI Li-Yi, Gu Hong-Chen, LI Chun-Zhong, *et al.* Preparation and properties of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ composite photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, **20**(3): 338–342.