

## PbS 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合物的制备及其光催化制氢活性

崔文权, 刘艳飞, 胡金山, 刘 利, 梁英华

(河北联合大学 化工学院, 唐山 063009)

**摘 要:** 采用固相法合成层状半导体  $K_4Nb_6O_{17}$ , 通过层间离子交换反应、胺插入反应以及硫化反应制备了纳米 PbS 插层的  $K_4Nb_6O_{17}$  复合光催化剂(记作  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$ )。利用 X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电镜(SEM), X 射线荧光光谱仪(XRF), 紫外-可见漫反射(UV-Vis)和分子荧光光谱(PL)等技术对其进行表征。考察了催化剂在  $Na_2SO_3$  和  $Na_2S$  为牺牲剂的光催化制氢活性。结果表明, PbS 的插层拓展了  $K_4Nb_6O_{17}$  对可见光的响应, 催化制氢活性也有明显提高。在紫外光和可见光下 3 h 产氢量分别达到 123.94 和 0.66 mmol/(g cat)。最后讨论了插层复合催化剂光生电荷转移的机理。

**关 键 词:** 铌酸钾; 硫化铅; 插层; 光催化

中图分类号: TB383 文献标识码: A

## Synthesis of PbS Intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ Composite and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Production

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

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

**Abstract:** The layered compound  $K_4Nb_6O_{17}$  was prepared *via* high temperature solid reaction, and PbS intercalated  $K_4Nb_6O_{17}$  (designated as  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$ ) photocatalyst was synthesized *via* direct ion exchange, alkylamines intercalation and sulfurization procedures. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible diffuse reflection spectra (UV-Vis) and photoluminescence measurement (PL), energy dispersive X-ray detector (EDS) and X-ray fluorescence spectrometer (XRF). The photocatalytic performance of these catalysts for hydrogen production was also investigated in the presence of  $Na_2S$  and  $Na_2SO_3$  sacrificial reagents. The absorption edge of  $K_4Nb_6O_{17}$  shifted to visible light region after the intercalation of PbS.  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$  photocatalysts exhibit higher activities for photocatalytic hydrogen production under both UV light and visible light irradiation, and the amounts of hydrogen produced are 123.94 mmol/(g cat) and 0.66 mmol/(g cat) after 3 h irradiation, respectively. The mechanism of charge separation is also discussed.

**Key words:** potassium niobate; lead sulfide; intercalation; photocatalysis

近年来, 半导体光催化分解水制氢在环保, 能源等领域引起了广泛关注<sup>[1-4]</sup>。半导体光催化制氢效率的制约因素主要有两个: 一是大多数半导体光催化剂的光吸收范围在紫外光区, 无法利用可见光,

而紫外光能量仅占辐射到地面太阳能总量的 5%<sup>[5]</sup>; 二是半导体光催化剂的光生电子空穴复合率高, 量子效率低。

层状半导体是一类性能优异的光催化剂, 如

收稿日期: 2011-11-01; 收到修改稿日期: 2011-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(50972037, 51172063) National Natural Science Foundation of China (50972037, 51172063)

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

通讯作者: 梁英华, 教授. E-mail: Liangyh@yahoo.com.cn

$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ <sup>[7]</sup>、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ <sup>[8]</sup>等. 其中  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  是  $\text{NbO}_6$  八面体单元经桥氧连接构成的二维层状化合物, 禁带宽度约为  $3.2 \text{ eV}$ <sup>[9]</sup>, 同大多数层状化合物一样, 无法吸收利用可见光. 将窄禁带的半导体纳米粒子插入铌酸盐层间, 利用窄带隙半导体纳米粒子的敏化作用来提高铌酸盐的可见光响应范围. 有学者成功将纳米级  $\text{CdS}$  插入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间, 有效提高了  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  可见光下的光催化活性<sup>[10-11]</sup>.  $\text{PbS}$  也属于窄带隙半导体, 其禁带宽度只有  $0.41 \text{ eV}$ <sup>[12]</sup>, 在可见光下具有光催化活性, 并且纳米  $\text{PbS}$  具有明显的量子尺寸效应及量子限域效应<sup>[13]</sup>.  $\text{PbS}$  与其他材料组成复合催化剂时,  $\text{PbS}$  能带可与主体能带发生耦合, 有效抑制光生载流子的复合.  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$ <sup>[14]</sup>、 $\text{PbS}/\text{ZnS}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PbS}$ <sup>[16]</sup>等复合催化剂, 均具有良好的光催化活性. 相关研究多是制备表面负载催化剂或核壳结构催化剂, 关于  $\text{PbS}$  插层复合催化剂的报道还不多见. 本工作制备了  $\text{PbS}$  插层  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  复合材料, 并对其结构及光催化制氢活性进行了研究.

## 1 实验

### 1.1 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的制备

采用高温固相法制备  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ <sup>[17]</sup>, 具体如下: 以摩尔比 2.1:3.0 取无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (天津市北方天医化学试剂厂, AR) 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (国药集团化学试剂有限公司, 99.99%) 并研磨混匀,  $1000^\circ\text{C}$  下高温固相反应 2 h, 冷却到室温后取出, 研磨至粉状, 得到  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  材料.

### 1.2 $\text{PbS}$ 插层 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 复合催化剂的制备

**制备  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ :** 将制得的  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  放入 1 mol/L 盐酸中进行 K 离子与 H 离子的交换反应, 室温下水浴加热 72 h. 产物离心分离后在远红外辐射干燥箱 (上海阳光实验仪器有限公司, 766-3 型) 中  $60^\circ\text{C}$  干燥 10 h, 得到  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

**正丁胺层间柱撑  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ :** 将  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  放入 50 vol%  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  (天津市大茂化学试剂厂, AR) 水溶液中反应, 使正丁胺层间柱撑  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $60^\circ\text{C}$  下水浴加热 72 h, 产物分离干燥得到  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

**$\text{PbS}$  插层的  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ :**  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  放入 4 mol/L  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (天津市大茂化学试剂厂, AR) 溶液中离子交换反应,  $70^\circ\text{C}$  下水浴加热 5 h, 产物离心分离后使用去离子水仔细洗涤, 直到洗涤液的 pH 为 7, 以去除产物表面的  $\text{Pb}^{2+}$ . 产物干燥后通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体硫化, 得到最终产物  $\text{PbS}$  插层的  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,

记作  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$ .

同时, 为了作对比, 利用 1 mol/L 的乙酸铅溶液与 1 mol/L 硫化钠溶液室温下反应制得  $\text{PbS}$  单体; 按  $n(\text{Pb}): n(\text{Nb})=1:2$  将  $\text{PbS}$  与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  机械混合, 样品记作  $\text{PbS}-\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

### 1.3 结构与性能表征

采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 对材料进行物相分析; 使用 s-4800 型场发射扫描电镜 (日本日立公司) 观察样品的整体形貌; 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 ZEX Primus II 型全自动扫描性 X 射线荧光光谱仪 (日本理学公司) 测定材料主要元素的含量; 采用 UV1901 型紫外-可见漫反射光谱仪 (北京普析通用仪器公司) 表征催化剂的光吸收特性; 使用 F7000 型分子荧光光谱仪 (日本日立公司) 对催化剂进行荧光光谱分析.

### 1.4 光催化制氢活性

光催化反应在内置光源的光化学反应器中进行, 反应室与光源之间为石英夹套, 通入循环冷却水吸收光源产生的热量以保持反应温度  $25^\circ\text{C}$ . 称取 0.5 g 催化剂, 与 250 mL 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$ , 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1 mol/L  $\text{KOH}$  水溶液在反应室内充分混合, 分别在 300 W 汞灯 (紫外光) 和 500 W 氙灯 (可见光, 夹套内通入 1 mol/L  $\text{NaNO}_2$  溶液作为冷却介质并过滤掉氙灯产生的少量紫外线) 照射下反应. 产生的氢气引入到气相色谱仪 (FULI 9790) 进行在线分析, 载气为氩气, 柱温  $80^\circ\text{C}$ , 5A 分子筛色谱柱, 热导检测器温度  $80^\circ\text{C}$ , 热导检测器桥电流为 75 mA.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图 1 是制备  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  复合催化剂过程中各阶段产物的 XRD 图谱. 图 1(a) 为铌酸钾主体的衍射图谱, 对照 JCDPS(31-1064) 标准卡片, 可以确定所合成样品为正交晶型的  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的特征峰 (040) 出现在  $10.68^\circ$ ,  $d$  值为 0.83 nm, 减去  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4+}$  的板层厚度 0.56 nm<sup>[18]</sup>, 故  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  实际层间距为 0.27 nm.  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的 XRD 图谱如曲线 b, 衍射峰 (040) 右移至  $11.02^\circ$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间距减小为 0.24 nm, 这是由于  $\text{H}^+$  半径约为 0.032 nm,  $\text{K}^+$  半径约为 0.133 nm,  $\text{H}^+$  半径小于  $\text{K}^+$ , 当  $\text{H}^+$  取代  $\text{K}^+$  进入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间, 层间距会相应地减小,  $\text{H}^+$  成功置换  $\text{K}^+$  进入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间.  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  在  $9.34^\circ$  出现一个新的衍射峰, 可能是由于反应时间较长, 层间进入  $\text{H}_2\text{O}$  分子的缘故.

图 1(c)是 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的衍射图谱, 此时衍射峰(040)左移至  $5^\circ$ 附近, 层间距增大, 也证明了正丁胺成功柱撑于  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间. 图 1(d)是  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  复合催化剂的衍射图谱, 与 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  相比, 衍射峰(040)右移至  $7.82^\circ$ , 实际层间距减小为  $0.57\text{ nm}$ ; 同时曲线 d 在  $26.04^\circ$ 出现了  $\text{PbS}(\text{JCDPS } 65-9496)(111)$ 晶面衍射峰. 以上事实说明  $\text{PbS}$  成功插入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间. 又由于  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  实际层间距为  $0.57\text{ nm}$ , 故可确定插入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间的为纳米级  $\text{PbS}$ .

图 2 为不同催化剂的 XRD 图谱, 如图所示,  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的 XRD 图谱(曲线 c)与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  本体相比, 衍射峰的位置和强度都基本一致, 出现了归属于  $\text{PbS}$  单体的衍射峰, 这说明  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  与  $\text{PbS}$  机械混合后并没有改变  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  与  $\text{PbS}$  的晶型结构. 而  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的 XRD 图谱(曲线 d)中的衍射峰强度减弱, 部分晶面的衍射峰已经消失,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(040)$ 晶面的衍射峰位置也发生移动, 表明  $\text{PbS}$  的插层对  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的晶型结构造成一定的破坏.  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的 XRD 图谱中只出现了归属于  $\text{PbS}(111)$ 晶面的衍射峰, 这可能是由于纳米级  $\text{PbS}$  位于  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间的缘故<sup>[11,19]</sup>.

图 3 是不同催化剂的 SEM 照片. 从图 3(a,b)可以看出, 制备的  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  和  $\text{PbS}$  的微粒大小均为微米级别,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  微粒要略大于  $\text{PbS}$ . 图 3(c)是插层复合催化剂  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的 SEM 照片, 与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

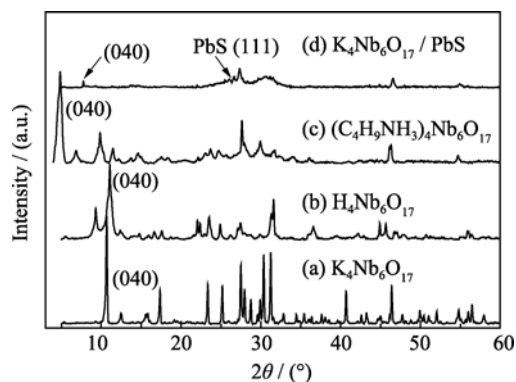


图 1  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  制备过程各阶段产物的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the products obtained at each stage for synthesizing the  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$

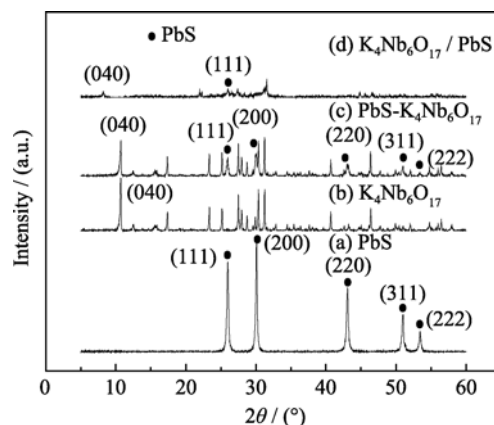


图 2 不同方法制备  $\text{PbS}$  与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  复合催化剂 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of the compound catalysts of  $\text{PbS}$  and  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  synthesized by different methods

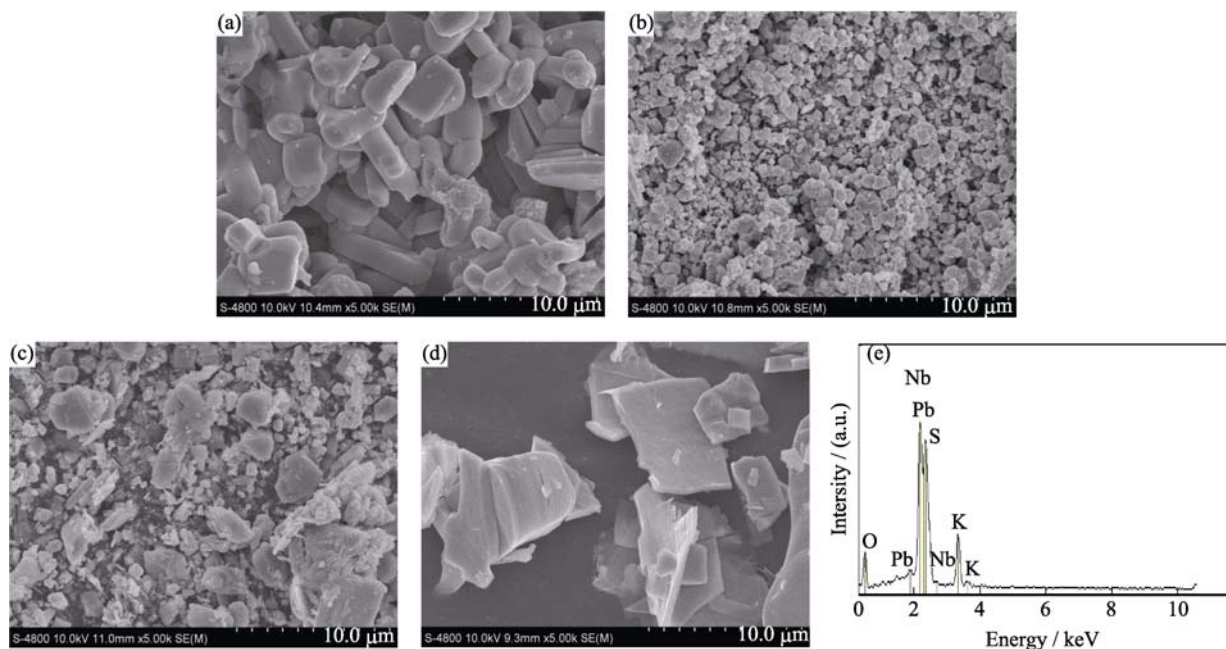


图 3 不同催化剂的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of different photocatalysts

(a)  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ; (b)  $\text{PbS}$ ; (c)  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$ ; (d)  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ; (e) corresponding EDS spectrum of (c)

相比,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  微粒大小及形貌变化不大, 表明 PbS 的插层并没有明显改变  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  主体的微晶结构. 图 3(d) 是  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的 SEM 照片, 可以看出  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  是由两种大小不同的微粒构成, 即  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  与 PbS 单体颗粒. 图 3(e) 是  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的 X 射线能谱图, 图中出现了 O、Pb、Nb、K、S 元素的峰, 其中 O、Nb、K 元素的峰来自  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , Pb、S 元素来自于 PbS. EDS 证实了插层复合催化剂所对应的元素, 并未检测出其它元素. 为了进一步定量研究, 利用 X 射线荧光技术(XRF)分析了  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  中主要元素的含量, 结果表明插层的 Pb 与 Nb 的摩尔比约为 1:2.

对催化剂进行紫外-可见漫反射表征, 如图 4 所示.  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  主要吸收紫外光, 吸收带边在 410 nm, 其禁带宽度约为 3.0 eV, 几乎无法吸收利用可见光. 铌酸钾负载 PbS( $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ) 样品在 410~850 nm 波长范围均有较强吸收, 这主要归功于 PbS 单体对可见光的吸收. PbS 的禁带宽度只有 0.41 eV, 其吸收光波长的最大值甚至远大于可见光波长, 所以  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的光吸收曲线在 410~850 nm 范围内是一条近乎平行于 X 轴的直线.  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的吸收边界较  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  本体有明显红移, 这是  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  复合物中 PbS 吸收可见光造成的, 该现象也证实 PbS 成功插层  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ; 然而  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  吸收边与  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  相比却有明显蓝移, 这可归因为量子尺寸效应使纳米级 PbS 的禁带宽度变宽<sup>[13]</sup>,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间插入了纳米级 PbS.

分子荧光光谱是由电子-空穴对复合所引起的发射光谱, 能反映出样品对载流子迁移率和捕获率的影响<sup>[20]</sup>. 如图 5 所示, 在 250 nm 入射光激发下,

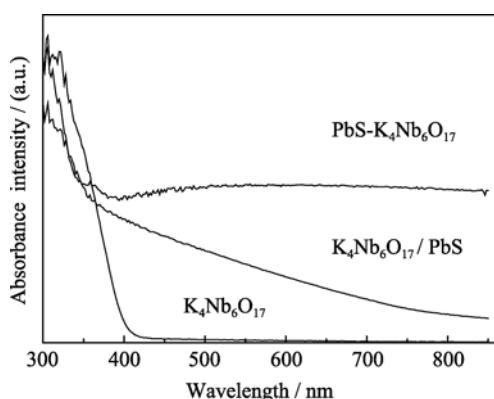


图 4  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  本体以及 PbS 与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  结合后紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse absorption spectra of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and PbS combining with  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  photocatalysts

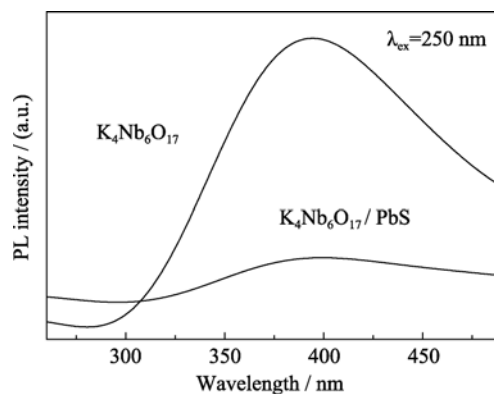


图 5  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  和  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  分子荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$

$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  本体产生了最大强度在 390 nm 附近的荧光发射. 与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  本体的荧光光谱相比,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  荧光发射的峰位并没有改变, 但荧光强度明显减弱. 这表明 PbS 进入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间后, 其能带与  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的能带发生耦合. 当  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  主体在入射光激发下, 产生光生电子和空穴, 价带上的空穴会向 PbS 的价带上转移, 从而有效抑制了光生电子空穴的复合, 进而使  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的荧光发射强度变弱<sup>[18, 21-22]</sup>.

## 2.2 光催化活性

在 250 mL 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$ , 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1 mol/L KOH 水溶液中考察了 0.5 g 催化剂在紫外光和可见光下光催化反应 3 h 的产氢量. 如图 6(A) 所示, 紫外光下各催化剂均表现出一定的活性. 机械混合样品  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的累计产氢量为 80.32 mmol/(g cat), 略低于  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  本体, 这可能是由于处于  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  表面的 PbS 颗粒遮蔽作用, 影响了  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  对紫外光的吸收<sup>[23]</sup>.  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  的产氢量达到 123.94 mmol/(g cat), 远高于其它 3 种催化剂, 这说明 PbS 插入  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  层间, 有效抑制了光生电子空穴对的复合, 极大提高了催化剂光催化活性.

催化剂样品在可见光照射下的产氢活性如图 6(B) 所示,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  可见光下没有光催化活性. PbS 单体在可见光下高于  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . 而 25℃ 下  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PbS}$  可见光照射 3 h 累计产氢量达到 0.66 mmol/(g cat), 远高于 PbS 和  $\text{PbS-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . 这首先要归功于层间 PbS 与主体的相互作用, 有效促进光生载流子的分离; 另外纳米级 PbS 本身的量子限域效应<sup>[13]</sup>, 也有助于提高其量子效率, 促进催化剂光催化活性. Tawkaew 等<sup>[11]</sup>报道了 CdS 插层  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  催化剂在 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中可见光照

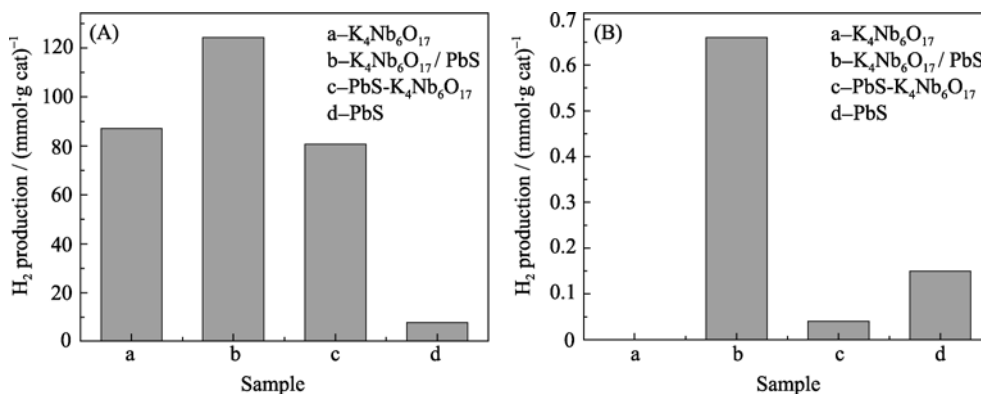


图6 紫外光(A)和可见光(B)下各催化剂产氢量对比

Fig. 6 H<sub>2</sub> production of different photocatalysts under UV irradiance (A) and visible light (B)

射 1 h, 产氢量为 0.22 mmol/(g cat). 为了比较, 在相同反应条件下测试  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$  光催化活性, 产氢量达到 0.31 mmol/(g cat), 表明 PbS 插层  $K_4Nb_6O_{17}$  复合催化剂可见光下具有较高的光催化活性.

### 2.3 机理分析

根据  $K_4Nb_6O_{17}$  和 PbS 的能带结构以及光生载流子的迁移途径<sup>[18,22]</sup>, 可推测  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$  能带模型. 如图 7(A)所示, 在紫外光照射下, PbS 和  $K_4Nb_6O_{17}$  的价带电子都可以受激发产生光生电子和空穴, 光生电子从各自的价带( $V_B$ )跃迁至导带( $C_B$ ), 留下价带上带正电荷的空穴. PbS 导带上的光生电子会向电势更高的  $K_4Nb_6O_{17}$  导带上转移, 而  $K_4Nb_6O_{17}$  价带上带正电荷的光生空穴会向电势更低的 PbS 价带上转移. 这样, 光生电子和空穴分别聚集在  $K_4Nb_6O_{17}$  的导带和 PbS 的价带上, 促进了光生电子和空穴的分离, 提高了催化剂光催化活性.

可见光照射下, 如图 7(B),  $K_4Nb_6O_{17}$  层间 PbS 的价带电子受激发产生跃迁, 价带上留下带正电荷的

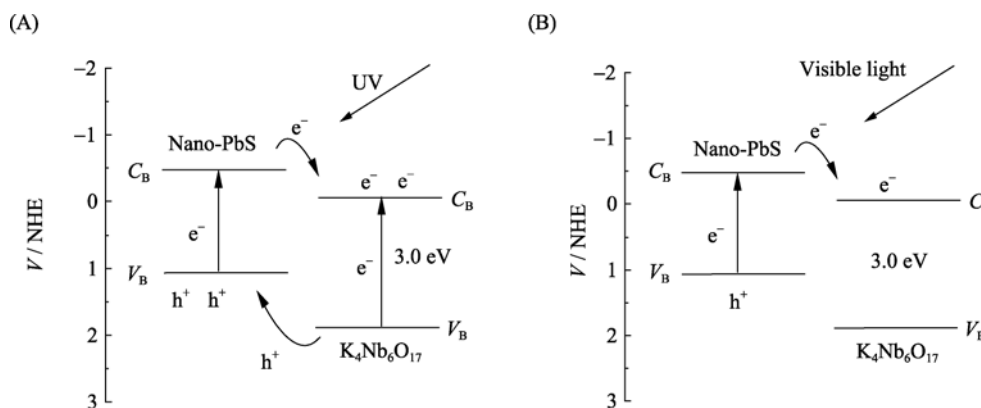
空穴  $h^+$ . 而跃迁至 PbS 导带上的电子会向电位更正的  $K_4Nb_6O_{17}$  导带上转移, 促进光生电子空穴的有效分离, PbS 对  $K_4Nb_6O_{17}$  实现光敏化作用.

### 3 结论

采用固相法合成层状半导体  $K_4Nb_6O_{17}$ , 通过层间离子交换反应、胺插入反应以及硫化反应制备了纳米 PbS 插层的  $K_4Nb_6O_{17}$  复合光催化剂. 结果表明, PbS 的插层拓展了  $K_4Nb_6O_{17}$  对可见光的响应, 提高了光催化制氢的活性. 在紫外光和可见光照射下 3 h 产氢量分别达到 123.94 mmol/(g cat) 和 0.66 mmol/(g cat). 最后提出了光生电荷转移的机理.

### 参考文献:

- [1] Chiarello G L, Ferri D, Selli E. Effect of the  $CH_3OH/H_2O$  ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified  $TiO_2$ . *J. Catal.*, 2011, **280**(2): 168–177.
- [2] Zhang L M, Shuo D, Nie Y F, et al. Photocatalytic patterning and modification of graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(8): 2706–2713.

图7 (A)紫外光和(B)可见光下  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$  光激发电子空穴转移图Fig. 7 Photogenerated electrons-holes transition spectra of  $K_4Nb_6O_{17}/PbS$  under UV irradiation (A) and under visible light (B)

- [3] Sasaki Y, Iwase A, Kato H, *et al.* The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation. *J. Catal.*, 2008, **259**(1): 133–137.
- [4] Niu M T, Huang F, Cui L F, *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of  $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  semiconductor nanoheterostructures. *ACS Nano*, 2010, **4**(2): 681–688.
- [5] Cui E T, Lu G X. Resistance difference to photocorrosion of  $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  photocatalysts with various morphologies. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2010, **26**(12): 2143–2149.
- [6] Maeda K, Eguchi M, Youngblood W J, *et al.* Niobium oxide nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(21): 6770–6778.
- [7] Allen M R, Thibert A, Sabio E M, *et al.* Evolution of physical and photocatalytic properties in the layered titanates  $\text{A}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  (A=K, H) and in nanosheets derived by chemical exfoliation. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 1220–1228.
- [8] Maeda K, Eguchi M, Youngblood W, *et al.* Calcium niobate nanosheets prepared by the polymerized complex method as catalytic materials for photochemical hydrogen evolution. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(15): 3611–3617.
- [9] Nakato T, Edakubo H, Shimomura T. Photoinduced electron transfer in nanostructured assemblies of layered semiconducting oxide and methylviologen: effect of the location of acceptor molecules. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **123**(1/2/3): 280–288.
- [10] Yuan J, Tao W G, Chen M X, *et al.* Preparation and photocatalytic water cleavage properties of CdS intercalated  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  thin films. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2004, **33**(3): 219–221.
- [11] Tawkaew S, Fujishiro Y, Yin S, *et al.* Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation. *Colloids Surf. A*, 2001, **179**(2/3): 139–144.
- [12] Thangavel S, Ganesan S, Chandramohan S, *et al.* Band gap engineering in PbS nanostructured thin films from near-infrared down to visible range by *in situ* Cd-doping. *J. Alloys Compd.*, **495**(1): 234–237.
- [13] Rossetti R, Hull R, Gibson J M, *et al.* Hybrid electronic properties between the molecular and solid state limits: lead sulfide and silver halide crystallites. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**(3): 1406–1411.
- [14] Ratanatawanate C, Xiong C R, Balkus K J, *et al.* Fabrication of PbS quantum dot doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *ACS Nano*, 2008, **2**(8): 1682–1688.
- [15] Kumar A, Jakhmola A, Chaudhary V. Synthesis and photophysics of colloidal ZnS/PbS/ZnS nanocomposites—analysis of dynamics of charge carriers. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2009, **208**: 195–202.
- [16] Wang Z H, Zhu S Y, Zhao S P, *et al.* Synthesis of core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MS}$  (M=Pb, Zn, and Hg) microspheres and their application as photocatalysts. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(24): 6893–6898.
- [17] Nakato T, Kameyama M, Wei Q M, *et al.* Structural response of organically modified layered niobate  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  to the adsorption of 2,4-dichlorophenol. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **110**(2/3): 223–231.
- [18] Uchida S, Yamamoto Y, Fujishiro Y, *et al.* Intercalation of titanium oxide in layered  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  and  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and photocatalytic water cleavage with  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$  and  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$  nanocomposites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**: 3229–3234.
- [19] Guan G Q, Kida T, Kusakabe K, *et al.* Photocatalytic activity of CdS nanoparticles incorporated in titanium silicate molecular sieves of ETS-4 and ETS-10. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005(**295**): 71–78.
- [20] Chen H W, Young K, Kuo Y L. Effect of Pt/ $\text{TiO}_2$  characteristics on temporal behavior of *o*-Cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Res.*, 2007(**41**): 2067–2078.
- [21] Wang Q Q, Lin B Z, Xu B H, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of mesoporous  $\text{SnO}_2$ -hexaniobate layered nanocomposite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010(**130**): 344–351.
- [22] Brahimi R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, *et al.* Improvement of eosin visible light degradation using PbS-sensitized  $\text{TiO}_2$ . *J. Photochem and Photobiol. A*, 2008, **194**(2/3): 173–180.
- [23] Lin H Y, Lee T H, Sie C Y. Photocatalytic hydrogen production with nickel oxide intercalated  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008(**33**): 4055–4063.