

文章编号: 1000-324X(2006)05-1263-05

层状 K-Fe-Ti 金属氧化物制备及光催化性能研究

李群伟¹, 桑丽霞¹, 胥利先¹, 马重芳¹, 孙继红²

(1. 北京工业大学传热强化与过程节能教育部重点实验室及传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100022; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院化工化学系, 北京 100022)

摘要: 以 KNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 为原料, 通过固相反应, 制备出一种新型的光催化材料 K-Fe-Ti 层状金属氧化物, 通过 XRD、SEM 以及 TEM 等分析表征, 考察了不同配比, 不同反应温度对产物结构和晶型的影响, 发现配比为 $\text{K}:\text{Fe}:\text{Ti}=0.4:0.5:1.3$ (摩尔比) 在 1000°C 反应温度下合成的催化剂结晶度和纯度都是最高的. 并初探了这种新型层状金属氧化物在紫外光照射下的光催化制氢反应性能, 产氢速率达到 $338.4\mu\text{mol/h}$, 表明具有较高的光催化活性, 同时表现出显著的可见光吸收特性, 是一种具有潜在应用前景的新型光催化材料.

关键词: 层状金属氧化物; 固相反应; 光催化

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

1 引言

自 1972 年日本 Fujishima 和 Honda^[1] 发现 TiO_2 单晶光催化电解水以来, 纳米半导体多相光催化反应方面的研究得到了广泛深入的开展. TiO_2 作为代表性的光催化材料, 它优良的光催化特性已被许多研究证实^[2~10]. 但 TiO_2 本身还存在一些不足, 如: 半导体载流子的复合率高、量子效率低、半导体光吸收波长窄(主要在紫外区). 最近, 人们试图利用光敏掺杂等方法提高 TiO_2 的可见光利用率及光催化效率^[11~14], 但成效并不显著^[15]. 因此, 寻找新型可见光高效率的光催化材料是该领域研究的热点之一. 本文介绍了以 KNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 为原料, 通过高温固相合成方法制备出一种具有层状结构的新型光催化剂, 同时考察了这种催化剂的制氢性能.

2 实验

2.1 试剂

KNO_3 (分析纯), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), TiO_2 (分析纯).

2.2 催化剂制备

以 KNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 为原料按照不同的配比称量、混合, 在研钵中充分研磨, 然后在 420°C 下焙烧 3h, 再经充分研磨后在设定温度下进行固相反应 12h 得到产物.

收稿日期: 2005-09-19, 收到修改稿日期: 2005-12-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (203CB214500); 宁夏自然科学基金 (ZD02)

作者简介: 李群伟 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 孙继红. E-mail: jhsun@bujt.edu.cn

2.3 表征方法

X 射线衍射 (XRD) 用德国 BRUKER/AXS 公司生产的 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 管压 35kV, 管流: 35mA). 采用 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜观察晶体的形貌. 采用日本 JEOL-2010 型投射电子显微镜观察晶体内部结构. 采用日本岛津 UV-vis2450 型分光光度计分析样品的吸光性能.

2.4 光催化分解水产氢活性评价

光催化分解水产氢实验在内置式石英玻璃光催化反应器中进行, 300W 直管型 (GGZ 型) 紫外线高压汞灯 (上海亚明飞亚照明电器有限公司, 主波长为 365nm) 为内置光源. 催化剂用量 0.21g, 纯水 330mL, 甲醇 50mL, 磁力搅拌. 整个反应体系温度用冷却循环水控制体系温度为 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 开灯反应前通高纯氮气对整个体系吹扫 30min 以排除水中的溶解氧, 排水集气法收集产生的气体. 用 HP4890 气相色谱仪检测收集气体的组分与含量. 同时在其他条件相同的前提下, 不加入催化剂开灯和加入催化剂不开灯时进行对照实验.

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为不同配比样品在 900°C 下进行固相反应所得到的 XRD 小角衍射图谱. 由图发现

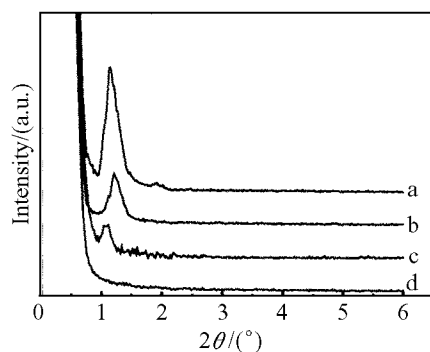


图 1 不同配比样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples with different mol ratios

a. K:Fe:Ti=0.4:0.5:1.3; b. K:Fe:Ti=1.2:0.5:1.3; c. K:Fe:Ti=0.8:0.5:1.3; d. K:Fe:Ti=0.2:0.5:1.3

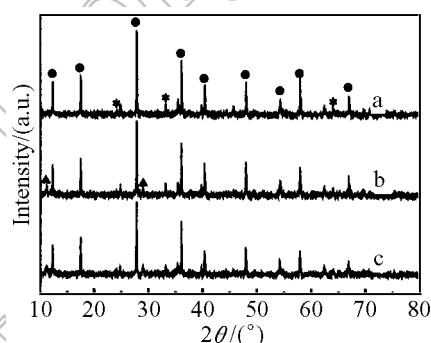


图 2 不同温度的 XRD 大角衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples calcined at different temperatures

a. 1000°C ; b. 900°C ; c. 800°C

$2\theta=1.16^\circ$ 附近出现一个较强的衍射峰, 说明其具有高度有序的介观结构^[16], 同时实验结果表明在所有配比分析试验中, K 量的改变对其衍射峰值的强度影响较大, 峰值最高的配比是 K:Fe:Ti=0.4:0.5:1.3, 说明其层间有序度最高, 所以最佳原料配比拟定为 K:Fe:Ti=0.4:0.5:1.3. 并且根据 XRD 小角衍射图谱还计算出了不同原料配比的层间距^[17], 图 1 中 a、b、c、d 的层间距分别为 8.7、8.2、9.4、0nm. 图 2 是配比为 K:Fe:Ti=0.4:0.5:1.3 的样品在不同反应温度下产物的 XRD 衍射图谱. 由图可以看出随着反应温度的升高, 产物所有衍射峰的强度都得到提高, 说明其结晶度得到提高, 而且反应温度在 1000°C 时产物的成分趋于单一, 主要以四角层状 $\text{K}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ 复合金属氧化物存在 (图 2 中 ● 所示), 只有少量六角 Fe_2O_3 (图 2 中 * 所示) 杂相, 而在反应温度 800 和 900°C 下产物中成分比较复杂, 除了六角 Fe_2O_3 杂相

外还有 $\text{K}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{O}_4$ (图 2 中 ▲ 所示) 的复合金属氧化物杂相 [18].

3.2 SEM 和 TEM 分析

图 3、4 是配比为 $\text{K}:\text{Fe}:\text{Ti}=0.4:0.5:1.3$ 的样品在不同反应温度下反应产物的 SEM 照片, 由图 3 可以看到, 经过 900°C 的高温反应, 产物结构主要以片状和块状堆积而成, 结晶度低, 其组成也比较复杂, 与上述 XRD 分析结果相一致 (如图 2b). 由图 4 可以看到, 随着反应温度升高到 1000°C , 产物主要是由规则的棒状结构堆积而成, 成分比较单一, 并且在每个棒状结构上可以看到细细的条纹, 通过图 5 的 TEM 照片可以证实这些条纹就是层间结构 [19].

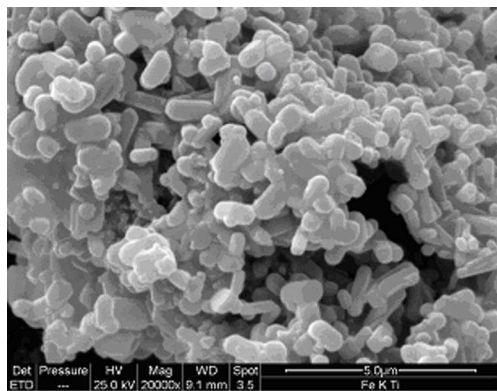


图 3 900°C 反应产物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM picture of the sample calcined at 900°C

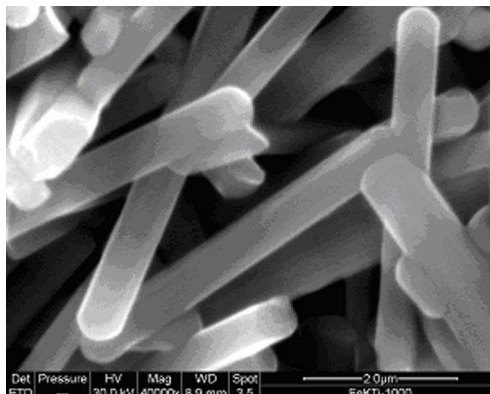


图 4 1000°C 反应产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of the sample calcined at 1000°C

由图 5 可以清楚的看到这段棒状晶体呈现出明显的层状结构, 这证实了 SEM 照片的推测. 通过 TEM 照片还计算出层间距在 9nm 左右.

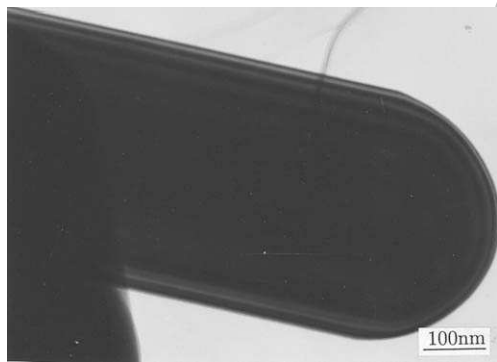


图 5 棒状晶体的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photograph of the clubbed crystal

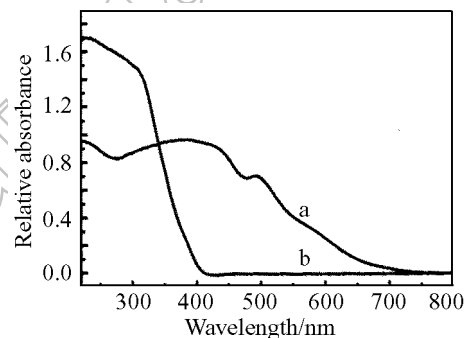


图 6 紫外吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

a. K-Te-Ti metal oxide; b. P25 TiO_2

3.3 紫外吸收光谱分析

图 6 为催化剂的紫外可见漫反射光谱图, 图中 450 和 500nm 的跃迁归属于催化剂中八面体配位 Fe^{3+} 的吸收. 由图 6 还可知, 相对商用 TiO_2 (P25) 的吸收带边, 所制催化剂的吸收范围明显扩展到可见光区 ($400\sim 700\text{nm}$), 预示了其可见光应用的前景.

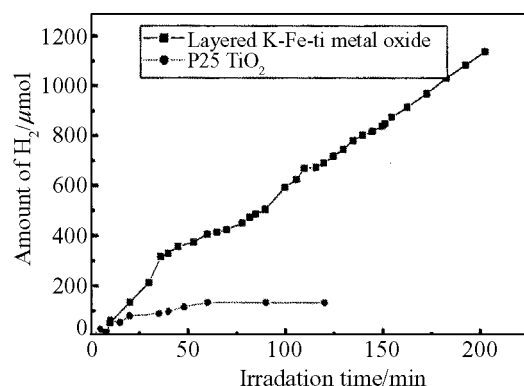


图7 紫外光照射下光催化分解水产氢量图谱

Fig. 7 Photocatalytic H₂ evolutions from pure H₂O under UV light irradiation

Catalyst amount: 0.21g; Pure H₂O: 330mL, CH₃OH: 50mL

4 结论

研究了K-Fe-Ti层状金属氧化物的制备条件和光催化性能,发现配比为K:Fe:Ti=0.4:0.5:1.3(摩尔比)在1000°C反应后的样品结晶度和纯度均最高,并具有一定的层状结构,相对TiO₂(P25)其具有显著的可见光的吸收特性,在紫外光照射下可以使水分解放出氢气,表明是一种具有潜在应用前景的新型光催化材料。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**: 37-38.
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 735-758.
- [3] Avudaitalai M, Kutty T R N. *Materials Research Bulletin*, 1989, **24**: 1163-1170.
- [4] Karakitson K E, Verykios X E. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**: 1184-1189.
- [5] Luo H M, Takata T, Lee Y, et al. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**: 846-849.
- [6] Sayama K, Arakawa H. *Journal of Chemical Society*, 1997, **93** (8): 1647-1654.
- [7] Ashokkumar M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, **23** (6): 427-438.
- [8] Moon S C, Mametsuka H, Suzuki E, et al. *Catalysis Today*, 1998, **45**: 74-79.
- [9] Moon S C, Mametsuka H, Tabata S, et al. *Catalysis Today*, 2000, **58**: 125-132.
- [10] Yin S, Wu J H, Aki M, et al. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**: 325-331.
- [11] Asahi R, Ohwaki T, Aoki K, et al. *Science*, 2001, **293**: 269-271.
- [12] Li X, Li F. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 2381-2387.
- [13] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. *Science*, 2002, **297**: 2243-2245.
- [14] Ohno T, Mitsui T. *Chem Lett*, 2003, **32**: 364-365.
- [15] 杨亚辉, 陈启元, 尹周澜, 等. 化学进展, 2005, **17** (4): 631-642.
- [16] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [17] O'Brien S, Keates J M, Barlow S, et al. *Chem. Mater*, 1998, **10**: 4088-4099.
- [18] Grouli D, Mercey C, Raveau B, et al. *Journal of Solid Chemistry*, 1980, **32**: 289-296.
- [19] 谢鲜梅, 姚以朝, 刘晋华. 太原工业大学学报, 1991, **22** (3): 51-55.

3.4 光催化制氢活性研究

据对照实验可知,在不开光源的条件下没有气体产生,而在体系引入紫外光后,光催化分解水的反应得以进行(图7),催化剂的产氢速率基本稳定在338.4μmol/h,而相同条件下P25的产氢速率却非常低,且稳定性不好,1h后产氢基本停止.结合图7可知,在反应过程中,由于采用的紫外线高压汞灯的主波长为365nm,足以提供能量激发产生光生电子-空穴对,反应体系中的甲醇捕获光生空穴促使载流子的分离,同时光生电子还原水产生氢气顺利进行.另外,催化剂中,层间K⁺的易交换水合作用和Fe³⁺的捕获阱作用也加速了光催化反应^[20].

[20] Tsuyoshi T, Akira T, Michikazu H, *et al.* *Catalysis Today*, 1998, **44**, 17–26.

Preparation and Photocatalytic Properties of Layered K-Fe-Ti Metal Oxide

LI Qun-Wei¹, SANG Li-Xia¹, XU Li-Xian¹, MA Chong-Fang¹, SUN Ji-Hong²

(1. Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education and Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing Education Commission, Beijing 100022, China; 2. Department of Chemistry And Chemical Engineering, Beijing University of Technology, College of Energy and Environmental Engineering, Beijing 100022, China)

Abstract: Layered K-Fe-Ti metal oxide, a new kind of photocatalyst was obtained *via* a solid-state reaction route with the mixture of KNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 . The effects of preparing parameters such as material ratio and reaction temperature etc, on the structure characteristics and crystal morphology were investigated by using XRD, SEM and TEM technology. Meanwhile, under UV light irradiation, the native photocatalyst was found to evolve H_2 from pure water. The result indicates that not only the photocatalyst prepared has high photocatalytic activity, but also its visible light absorption is notable with comparison of that by using market TiO_2 .

Key words layered metal oxide; solid-state reaction; photocatalytic