

Cr₂O₃-TiO₂ 负载金属光催化剂及其 光分解水产氢性能研究

邢婵娟, 延 卫, 张耀君, 郭烈锦

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 以钛酸四丁酯和重铬酸铵为原料, 采用溶胶凝胶法制备 Cr₂O₃-TiO₂ 复合型光催化剂, 并利用浸渍法在 Cr₂O₃-TiO₂ 表面分别负载 Fe、Mn、Mo 过渡金属, 制备了 Fe-Cr₂O₃-TiO₂、Mn-Cr₂O₃-TiO₂、Mo-Cr₂O₃-TiO₂ 三元复合型光催化剂. 通过 X 射线衍射(XRD)、比表面分析(BET)和紫外可见吸收光谱(UV-Vis)对催化剂进行了表征. XRD 结果表明: TiO₂ 为金红石结构; Cr₂O₃ 为绿铬矿结构. 催化剂在紫外光和可见光条件下均具有光催化分解水产氢活性, 紫外光条件下三元复合型光催化剂可以明显提高光催化产氢活性, 其中 Mo-Cr₂O₃-TiO₂ 活性最高, 而在可见光条件下, 三元复合型光催化剂产氢活性略低于 Cr₂O₃-TiO₂.

关键词: Cr₂O₃-TiO₂; 金属掺杂催化剂; 光分解水产氢

中图分类号: TQ426.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)05-0511-03

Performance of Photocatalytic Hydrogen Production by Splitting Water over Metal-Loaded Cr₂O₃-TiO₂ Catalysts

Xing Chanjuan, Yan Wei, Zhang Yaojun, Guo Liejin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A kind of Cr₂O₃-TiO₂ photocatalyst was prepared via sol-gel method based on Tetrabutyl titanate reacting with ammonium chromate, and loaded with Fe, Mn, Mo to form M-Cr₂O₃-TiO₂ catalysts. The photocatalysts were characterized by XRD, BET and UV-Vis spectra. The XRD spectrum shows that TiO₂ is in the form of rutile and Cr₂O₃ is in the structure of eskolaite. These photocatalysts can produce H₂ photocatalytically by splitting water under ultraviolet and visible light irradiation. The results of hydrogen production indicate that the metal-loaded catalysts facilitate improving the photocatalytic activity and Mo-Cr₂O₃-TiO₂ manifests the highest activity under ultraviolet light irradiation, and photocatalytic activity is slightly decreased under visible light irradiation.

Keywords: Cr₂O₃-TiO₂; metal-loaded catalysis; photocatalytic hydrogen production

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 发现 TiO₂ 单晶电极可以实现光分解水制氢以来, 光催化的研究在理论上和应用上都有了很大的进展. 用于光催化分解水产氢的光催化剂种类虽然繁多, 但大多数光催化剂仅在紫外光条件下有产氢活性, 且效率低, 在可见光条件下能催化产氢的光催化剂数目有限.

为了更好地利用太阳能, 开发在可见光条件下稳定高效产氢的光催化剂是目前研究的热点.

在较宽禁带光催化剂中掺杂过渡金属元素, 从而在禁带中形成杂质能级, 是开发有可见光活性催化剂的方法之一. 据文献^[2,3]报道: 给 TiO₂ 电极掺杂过渡金属离子后在可见光区有响应. 文献^[4]用

过渡金属氧化物对金红石 TiO_2 单晶做无机敏化处理,发现掺杂 Cr 的 TiO_2 紫外-可见光谱图明显红移.文献[5]发现 Cr^{3+} 掺杂的 TiO_2 虽然有可见光响应,但它们的光电流和光催化活性明显低于未掺杂的 TiO_2 .文献[6]将铈铬共沉积在 TiO_2 表面,发现该催化剂在可见光条件下有微弱的产氢活性.本文采用钛酸四丁酯为钛源制备复合光催化剂 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$,用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光谱、比表面分析等手段对催化剂进行表征,并制备了 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Mn-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Mo-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元复合型催化剂,以期提高催化剂在紫外-可见光条件下的光催化分解水产氢性能.

1 实验部分

1.1 试剂与表征手段

所用药品均为分析纯,使用时未经任何处理.

催化剂的比表面分析在 SA3100plus 比表面仪(贝克曼库尔特公司)上测定. XRD 分析采用日本理学公司的 RAX-10 全自动 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, 45 kV, 15 mA). 紫外-可见光谱分析在 HITACHI340 型分光光度计上进行.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的制备 将 2 mL 冰醋酸滴加入 25 mL 无水乙醇中,混合均匀.称取 12.6 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解于 60 mL 去离子水中,搅拌下将其加入到冰醋酸混合液中得溶液 A.将 25 mL 无水乙醇和 17 mL 钛酸丁酯混合得溶液 B.搅拌下将溶液 B 缓慢加入到溶液 A 中,得到黄色乳胶状液体,在室温下搅拌至大部分液体蒸干.干燥研磨后,在 800 °C 下空气气氛中煅烧 2 h,得到墨绿色粉末,记为 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

1.2.2 三元复合光催化剂的制备 取质量各为 0.1 g 的钼酸铵、硫酸铁铵、氯化锰,分别配制成 100 mL 溶液.用浸渍法制备质量分数为 0.2% 的 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$;量取 20 mL 1 g/L 硫酸铁铵溶液,加入 100 mL 去离子水,将 0.50 g 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 分散在其中,在 80 °C 下加热搅拌至蒸发干,干燥后在 400 °C 下煅烧 2 h,得到负载型的铁氧化物光催化剂,标记为 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.采用同样方法,制备了质量分数为 0.2% 的 $\text{Mn-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、质量分数为 0.2% 的 $\text{Mo-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂.

1.3 光催化分解水制氢性能评价

紫外光产氢实验在自制的内置式石英玻璃反应器中进行,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}/0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Na_2SO_3 复合体系为牺牲剂,300 W 准直高压汞灯为内置式光源,去离子水为 150 mL,催化剂量为 0.05 g,整个反应体系温度用冷却水循环泵控制为 $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$,开灯反应之前通入 N_2 20 min 排除体系中的氧气,用排水集气法收集反应得到的气体.

可见光产氢实验是用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_2 水溶液滤掉波长 $\lambda < 400 \text{ nm}$ 的紫外光,使用的去离子水为 190 mL,催化剂量为 0.05 g,其余步骤同紫外光产氢实验.

1.4 催化剂产氢量子效率计算

目前普遍采用量子效率作为衡量光催化效率的标准.量子效率是还原水生成 H_2 的那部分光子数占光源照射到反应液的总光子数的份额,计算量子效率的公式如下

$$\Phi = 2nN/n'St \quad (1)$$

式中: n 代表 t 时间内产生的 H_2 的量(mol); N 为阿伏加德罗常数; n' 是单位时间及单位面积上光源发出的光子数($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); S 是光源照射的反应液的面积(m^2).

n' 是按照下述方法进行测定的.将硫酸铁铵和草酸钾溶液以 1:2 体积比加入到光反应器中(300 mL(V_0)),用 300 W 准直高压汞灯照射 20 s.取 1 mL (V_1) 溶液于 50 mL (V_2) 棕色容量瓶中(每次取 3 个平行样),加入 10 mL 邻菲罗啉溶液,再加入 10 mL 缓冲溶液,稀释至刻度后放置于暗处 30 min.用分光光度计在波长为 510 nm 处测定其吸光度值 A_t (测不同照射时间取平均值).每秒钟汞灯产生的光子数为

$$n' = \frac{(A_t - A_0)V_2V_0N}{\epsilon l V_1 \Phi_{\text{Fe}^{2+}} t}$$

式中: A_0 为照射时间为 0 的吸光度; ϵ 为 Fe^{2+} 的摩尔吸光系数; l 为比色皿厚度; $\Phi_{\text{Fe}^{2+}} = 1.21$ (高压汞灯 $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ 的量子产率); t 为高压汞灯的照射时间.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成与表征

图 1 是 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的 X 射线衍射图谱,当 2θ 分别为 24.5° 、 36.2° 、 33.6° 、 41.5° 、 44.1° 、 54.3° 时是 Cr_2O_3 的衍射峰,表明 Cr_2O_3 以绿铬矿结构存在.当 2θ 分别为 27.4° 、 36.2° 、 39.2° 、 44.1° 、 69.8° 等时的衍射峰为金红石型 TiO_2 的特征衍射峰,说明催化剂中 TiO_2 为金红石结构.

图 2 是光催化剂紫外-可见吸收光谱,其中 I 为

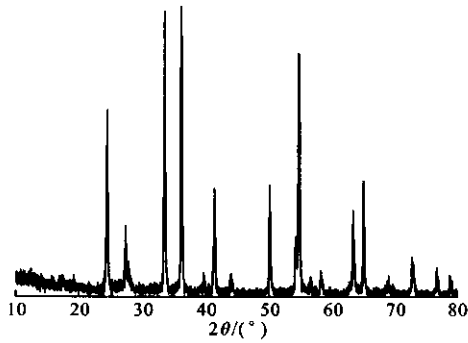


图 1 Cr₂O₃-TiO₂ 的 X 射线衍射图谱

吸收强度. 从图 2 可见,该催化剂在 350、440 和 600 nm 处出现了 3 个吸收峰,最大吸收波长达到 750 nm 左右.这说明 Cr 离子的引入可以使 TiO₂ 的吸收边延伸到可见光区,这与文献[2,3]的结果一致.从图中可以看到,三元复合型催化剂的紫外-可见吸收光谱和 Cr₂O₃-TiO₂ 的相似.

从比表面分析结果可知,Cr₂O₃-TiO₂ 的比表面积为 9.748 m²/g,而 Fe-Cr₂O₃-TiO₂、Mo-Cr₂O₃-TiO₂、Mn-Cr₂O₃-TiO₂ 的比表面积分别为 5.38、5.582、6.332 m²/g,表明 Cr₂O₃-TiO₂ 光催化剂的比表面积与三元复合型催化剂基本相同.

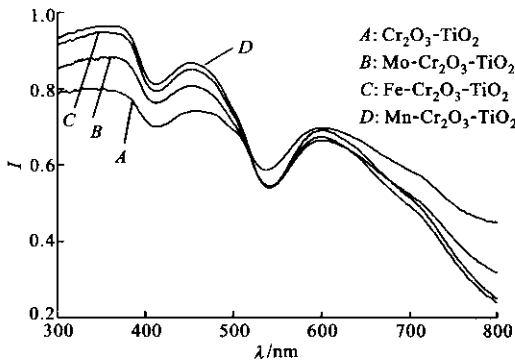


图 2 Cr₂O₃-TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱

2.2 催化剂产氢性能研究

图 3 是紫外光条件下该系列催化剂的产氢曲线.在 4 h 反应时间内,产氢速率比较稳定.未负载的 Cr₂O₃-TiO₂ 的紫外产氢活性最低,4 h 内的平均产氢速率为 7 470 μmol/(g·h).负载金属 Mo、Fe、Mn 后催化剂的产氢活性都有不同程度的提高,其中以 Mo-Cr₂O₃-TiO₂ 的紫外产氢活性最高,产氢速率为 19 311.8 μmol/(g·h).对于 Cr₂O₃-TiO₂ 催化剂,由于 Cr³⁺ 部分替代 TiO₂ 中的 Ti⁴⁺ 晶格位,同时生成 Cr⁶⁺ 或氧空位以平衡电荷,Cr⁶⁺ 和氧空位形成了光生电子和空穴的复合中心,因此催化剂光催化

产氢活性不很理想^[6].对三元复合型光催化剂而言,在负载了过渡金属氧化物后,其与催化剂主体之间形成的电位差使得光生电子和空穴得到了有效的分离,避免了其在体相内的复合,从而提高了光催化产氢活性.另外,负载的金属氧化物为产氢提供了活性位^[7],使得催化剂表面产氢的光生电子及产氧的空穴得到有效分离,进一步提高了光催化产氢活性.

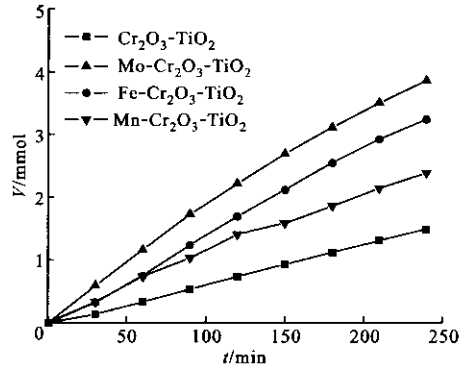


图 3 催化剂的紫外光产氢活性

众所周知,纯 TiO₂ 不具有可见光活性,而由图 4 可见本实验制备的 4 种催化剂都具有可见光光催化产氢活性.实验结果表明其产氢活性顺序为:Cr₂O₃-TiO₂>Mo-Cr₂O₃-TiO₂>Mn-Cr₂O₃-TiO₂>Fe-Cr₂O₃-TiO₂.如图 2 所示,复合催化剂均在 440 和 600 nm 处出现 2 个吸收峰.对比图 2 与图 4,发现复合催化剂的可见光产氢活性与 600 nm 处的吸收强度相一致,而该处的吸收为 8 配位 CrO₆ 八面体的 d-d 跃迁的特征吸收^[8],因此可以推测复合催化剂的可见光产氢活性来自 Cr₂O₃-TiO₂ 中的 Cr 氧化物.由于 Cr 的 3deg 电位(为 -1.6eV(SHE))远负于氢的还原电位,因此有较强的产氢活性,而在负载了金属氧化物后由于电子向金属氧化物的导带跃迁而使其还原能力减弱,因此可见光活性降低.

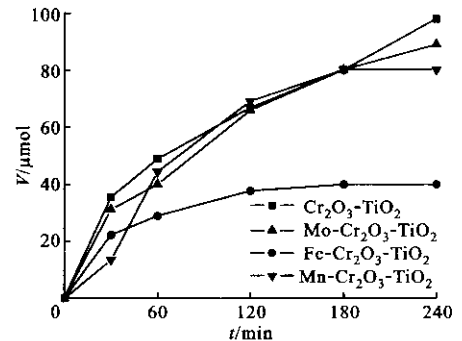


图 4 催化剂的可见光产氢活性

- J Mater Res, 1988, 3(5): 931-942.
- [3] Komai K, Minoshima K, Inoue S. Fracture and fatigue behavior of single crystal silicon microelements and nanoscopic AFM damage evaluation [J]. Microsystem Technologies, 1998, 15(1): 30-37.
- [4] 周 涛,秋穗正,贾斗南,等. 模糊数学方法在压水堆热工水力分析中的应用[J]. 西安交通大学学报, 2001,35(1): 28-32.
- [5] Ali Y M, Zhang L C. Estimation of residual stresses induced by grinding using a fuzzy logic approach [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63 (1-3): 875-880.
- [6] 俞树荣. 材料的力学性能模糊分析[J]. 甘肃工业大学学报,1999,25(2): 112-115.
- [7] Holbery J D, Eden V L, Sarikays M, et al. Experi-

- mental determination of scanning probe microscopy cantilever spring constants utilizing a nanoindentation apparatus [J]. Review of Scientific Instrument, 2000, 71(10):1-8.
- [8] 李洪兴,汪 群,段钦治,等. 工程模糊数学方法及应用[M]. 天津:天津科学技术出版社,1993. 65-70.
- [9] 黄洪钟,马启明,吴卫东. 疲劳曲线的模糊随机加权线性回归及应用[J]. 西安交通大学学报,2003,37(9): 941-944.
- [10] Kulkarni A V, Bhushan B. Nanoscale mechanical property measurements using modified atomic force microscopy [J]. Thin Solid Films, 1996, 290-291(1): 206-210.

(编辑 管咏梅)

(上接第 513 页)

依据式(1),催化剂的产氢量子效率如表 1 所示.

表 1 紫外光和可见光条件下催化剂的量子效率

催化剂	$\Phi/\%$	
	紫外光条件下	可见光条件下
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	0.52	0.094
$\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	1.18	0.004
$\text{Mo-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	1.44	0.008
$\text{Mn-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	0.86	0.076

表 1 表明:在紫外光条件下, $\text{Mo-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的量子效率最高,为 1.44%;在可见光条件下, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的量子效率最高,为 0.094%.

3 结 论

以钛酸四丁酯为钛源制备了 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂,并在此基础上制备了 $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Mn-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Mo-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元复合光催化剂. 光催化产氢实验结果表明:在紫外光条件下,三元催化剂的产氢活性高于 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Mo-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 表现出最高的产氢活性,量子效率为 1.44%;在可见光条件下,三元复合型催化剂的产氢活性略低于 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的活性, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的量子效率为 0.094%.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5 358): 37-38.
- [2] Iwasaki M, Hara M, Kawada H. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light[J]. Colloid Interface Science, 2000, 224(1): 202-204.
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science 2001,293(5 528),269-271.
- [4] 卢铁城,林理彬. 无机敏化对金红石吸收特性的影响 [J]. 材料研究学报, 2001, 15 (3):291-293.
- [5] Mackor A, Blasse G. Visible light-induced photocurrents in strontium titanate (IV)-lanthanum chromate (III) single crystalline electrodes [J]. Chem Phys Lett, 1981, 77(1): 6-8.
- [6] Ishii T, Kato H, Kudo A. Visible-light response and photocatalytic activities of TiO_2 and SrTiO_3 photocatalysts codoped with antimony and chromium [J]. J Phys Chem: B, 2002,106(1-2): 5 029-5 034.
- [7] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J]. Nature, 2001, 414 (6 864): 625-627.
- [8] Wang D, Zhou Z, Ye J. A new spinel-type photocatalysts BaCr_2O_4 for H_2 evolution under UV and visible light irradiation[J]. Chem Phys Lett, 2003,373(1-2): 191-196.

(编辑 王焕雪)