

Co₃O₄/SrTiO₃ 光催化分解水制氢的研究

刘 旺 王德军 李铁津

(吉林大学化学系)

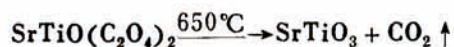
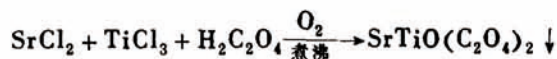
本文报道了利用掺有 Co₃O₄ 的 SrTiO₃ 多晶粉末进行光催化分解水制氢的研究结果。其中着重考察了光催化剂的预处理和反应液 OH⁻ 浓度等因素对催化活性的影响; 同时利用表面光电压谱 (SPV) 技术和 ESR 对光催化剂的表面光-伏性质、电子性质进行了研究。并注意从 SrTiO₃ 的能带结构考虑, 借助于表面态的概念, 对光催化机制进行了初步的探讨。

引 言

近年来, 利用 SrTiO₃ 进行复相光催化分解水制氢的研究工作已有报道^[1-7]。Somorjai^[1-4] 曾选用 SrTiO₃ 单晶作为光催化剂, 并试图用电子能谱技术表征表面活性位置; Lehn^[5] 和 Domen^[6,7] 则分别在 SrTiO₃ 粉末体系掺入 RhO_x 和 NiO, 均改善了 SrTiO₃ 的光催化活性, 但对这些过渡金属离子在光催化过程中的作用机制未见更多报道。我们实验室曾用掺有稀土离子的 SrTiO₃ 进行光解水还原氮合成氨, 发现某些变价的稀土离子在催化过程中起着关键作用。本工作的目的是在 SrTiO₃ 中掺入含有变价离子的氧化物 Co₃O₄, 以改善半导体的表面电子性质、促进水的光催化分解, 确实取得了较好的结果。与此同时, 我们还对光催化机制进行了初步的探讨。

实 验

实验所用的 SrTiO₃ 多晶粉末是用 TiCl₃(A. R.)、SrCl₂ · 6H₂O(A. R.) 和 H₂C₂O₄ · 2H₂O (C. P.), 按反应



合成的, 产物经 X-光粉末衍射分析得到证明。Co₃O₄/SrTiO₃ 光催化剂是将 Co₃O₄(A. R.) 与 SrTiO₃ 粉末混合并充分研磨后在马福炉中 900°C 灼烧 3 小时制得。光催化剂的预处理是将催化剂载在瓷舟内, 置于石英管式炉中, 在 H₂ 气流(还原处理)或 O₂ 气氛(氧化处理)中焙烧, 然后在相应气氛保护下冷却至室温, 进行活性实验。

活性实验是用一个圆柱形石英反应器(容积为152ml)进行的。光源为 80W 高压 Hg 灯。反应时, 将0.1g 光催化剂悬浮在盛有100ml NaOH 水溶液(水是经过 KMnO₄处理过的二次蒸馏水)的反应器中, 在不断搅拌下通入 N₂气流, 同时进行光照射。十分钟后, 封闭体系开始计时测量。反应温度用反应器外部的冷水套控制在室温。产物用 SP-2305气相色谱(5A 分子筛色谱柱, N₂载气)取样分析。H₂检测下限为 ppm 量级。

活性实验结果

活性实验表明(见下表), 在碱性介质中, Co₃O₄/SrTiO₃光催化剂具有相当可观的产 H₂活性, 产 H₂量约为纯 SrTiO₃的2.5倍。光催化剂的预处理对分解水活性有重要影响。与一些文

表 预处理条件对 H₂产量的影响

Table Influence of the pretreatment conditions on yield of H₂

光 催 化 剂 Photocatalysts	预 处 理 条 件 Pretreatment conditions	H ₂ 产 量 Yield of H ₂ /μmol/0.1g
SrTiO ₃	未 预 处 理 Not pretreated	4.4
Co ₃ O ₄ /SrTiO ₃	未 预 处 理 Not pretreated	11.6
Co ₃ O ₄ /SrTiO ₃	500°C, H ₂ 还原3小时 Prereduced by H ₂ for 3hrs at 500°C	6.6
Co ₃ O ₄ /SrTiO ₃	500°C, H ₂ 还原3小时后 250°C, O ₂ 氧化2小时 Prereduced by H ₂ for 3hrs at 500°C, then reoxidized by O ₂ for 2hrs at 250°C	10.2
Co ₃ O ₄ /SrTiO ₃	250°C, O ₂ 氧化2小时 Preoxidized by O ₂ for 2hrs at 250°C	14.2

注: (1) 掺杂量2wt%.

(2) 反应液 OH⁻浓度为 1 mol L⁻¹.

(3) 光照4小时.

Notes: (1) The amount of Co₃O₄ doped is 2wt%.

(2) The concentration of OH⁻ in solution is 1 mol L⁻¹.

(3) Irradiated for 4hrs.

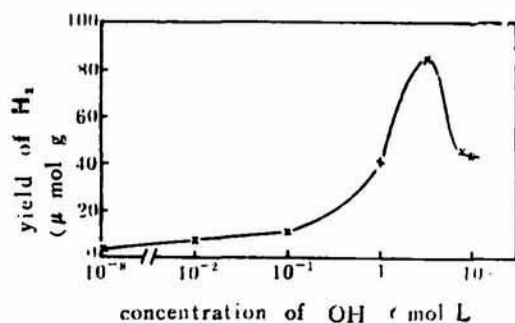


图1 OH⁻浓度对 H₂产量的影响(取样0.1g)掺 2wt%Co₃O₄, 未预处理, 光照2小时.

Fig.1 Influence of OH⁻ concentration in the solution on the yield of H₂. Co₃O₄ (2wt%)/SrTiO₃, not pretreated, irradiated for 2hrs

文献报道^[1,6]相反,还原处理后活性成倍地降低,几乎接近纯 SrTiO₃的活性,而氧化处理可明显地改善催化效果。如图 1 所示,反应液中 OH⁻浓度对 H₂的产生影响较大。在酸性介质中,几乎没有催化活性;而随 OH⁻浓度增加,活性增高;但当 OH⁻浓度大于 5mol L⁻¹时,活性又迅速降低。这些结果与 Lehn^[5]和 Domen^[7]在其它体系的研究结果相似。

我们还对该光催化剂的寿命进行了考察。结果表明,该光催化剂在 9 小时内基本上可以保持稳定的 H₂产率;9 小时以后,活性开始下降。

原则上,为了确证 H₂的产生是来自水的分解,应该考察产物 H₂/O₂比。由于实验所用色谱仪对 O₂的灵敏度较低,实验中未对 O₂作定量分析,但观察到随反应时间增加, O₂的色谱峰在不断增高。这间接地证明了在我们的实验条件下确实发生了水的分解。

机制探讨

我们首先对 Co₃O₄/SrTiO₃光催化剂进行了 X-光衍射分析,发现经过掺杂灼烧后有部分 TiO₂生成。利用 SPV 技术测试 Co₃O₄/SrTiO₃和经过同样温度灼烧过的 SrTiO₃的表面光电压谱,起峰位置与文献报道的带-带跃迁相比都有所红移(图 2)。这可能与 TiO₂的生成有关。

从表面性质来看, Scaife^[8]曾经指出,不含部分填充 d 电子的氧化物不可能同时具有小的带隙和较负的平台电势,但是通过引入含有 d 电子的过渡金属离子,有可能改善它们的带隙而保持平台电势不变。从图 2 来看, Co₃O₄的掺入并未明显地改善 SrTiO₃的吸收特性,即带隙基本上没有发生变化,只是在带-带跃迁的长波方向出现了一个很弱的边带。考虑到边带

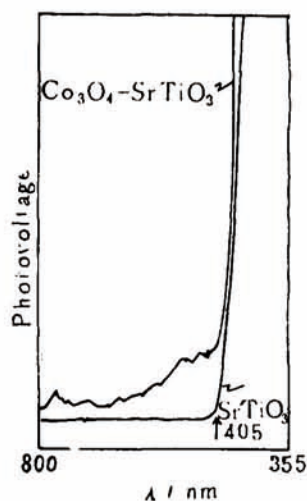


图 2 SrTiO₃和 Co₃O₄/SrTiO₃的表面光电压谱
Fig. 2 Surface photovoltage spectra of SrTiO₃ and Co₃O₄/SrTiO₃

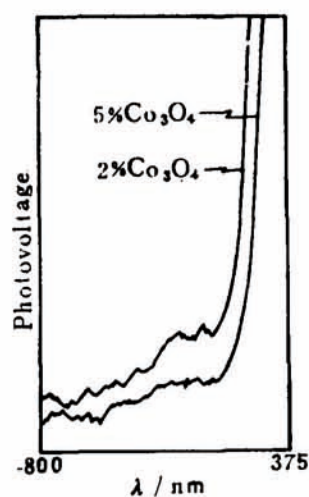


图 3 Co₃O₄/SrTiO₃的表面光电压谱
Fig. 3 Surface photovoltage spectra of Co₃O₄/SrTiO₃

是这样的弱,而且随掺杂量增加(杂质能级密度应是增加的)没有观察到边带的增强(图 3)。这就启发我们 Co₃O₄对 SrTiO₃催化活性的改善不可能是由于光催化剂吸收特性的改善引起的,更可能是因为在 SrTiO₃表面生成了在电荷分离和传递中具有特殊功能的带隙表面态所致。如果这种设想是正确的话,图 2 和图 3 中的边带就对应于表面态向 SrTiO₃导带的电子跃迁,从边带的宽度可估算,该表面态从价带顶一直伸延到 E_v + 0.6 eV。处在此能级位置的

表面态对光生空穴向表面的迁移及水的光解离是有利的^[8]。

一般说来,由掺杂引起的带隙表面态有两种可能性:一种是由于掺杂处理引入的晶格缺陷;另一种就是由掺杂离子本身生成的杂质表面态。Matsumura 的研究表明,各种过渡金属离子掺杂的 SrTiO₃ 光阳极,光电流作用光谱有很大差别^[10]。这就意味着 SrTiO₃ 掺杂引起的表面态更可能是杂质表面态。所以我们认为,Co₃O₄/SrTiO₃ 光催化剂表面存在的表面态是由钴离子产生的。考虑到钴离子的变价规律和表面态能级位置,此表面态在光催化过程中很可能是光生空穴的捕获中心。由于过渡金属离子往往对 OH⁻ 有较强的亲合力,光生空穴可借助于该表面态与吸附态的 OH⁻ 进行电荷交换产生 O₂, 因而促进了水的光解离。

我们还对预处理前后的光催化剂进行了表面光电势测量(图4),没有发现预处理前后有什么明显差别。事实上,在本实验所使用的预处理条件下,SrTiO₃ 各组份不大可能发生化学变化,更容易被氧化还原的是钴离子。ESR测试证明了这一点。如图5所示,光催化剂预处理前

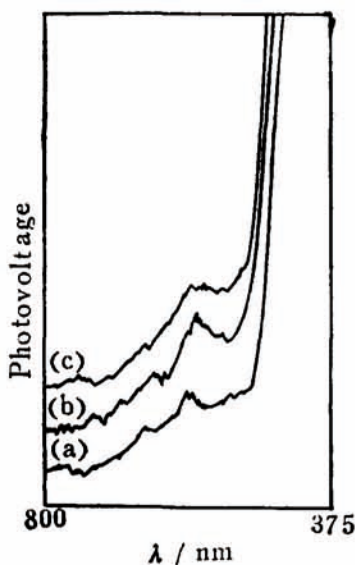


图4 Co₃O₄/SrTiO₃ 预处理前后的表面光电势谱
(a) 预处理前;
(b) 500°C, H₂ 还原处理3小时;
(c) 250°C, O₂ 氧化处理2小时。

Fig.4 Surface photovoltage spectra of Co₃O₄ /SrTiO₃ before and after pretreatment

- (a) before pretreatment,
- (b) prereduced by H₂ for 3hrs at 500°C,
- (c) preoxidized by O₂ for 2hrs at 250°C.

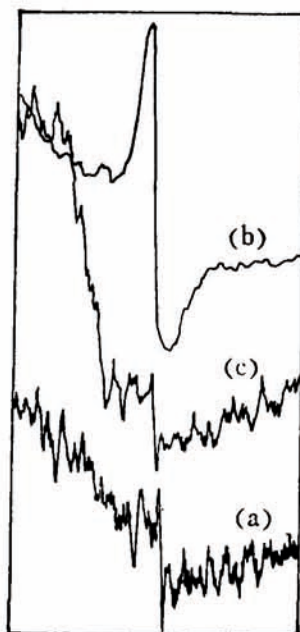


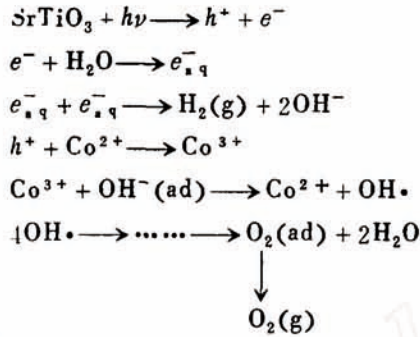
图5 Co₃O₄/SrTiO₃ 预处理前后的 ESR 谱
(a) 预处理前;
(b) 500°C, H₂ 还原处理3小时;
(c) 250°C, O₂ 氧化处理2小时。

Fig.5 ESR spectra of Co₃O₄/SrTiO₃ before and after pretreatment

- (a) before pretreatment,
- (b) prereduced by H₂ for 3hrs at 500°C,
- (c) preoxidized by O₂ for 2hrs at 250°C.

后都有顺磁信号。我们将它归之于 Co²⁺ 的存在。在光催化剂还原处理后,钴离子主要以 Co²⁺ 形式存在,顺磁信号明显增强;而氧化处理后,钴离子主要以 Co³⁺ 形式存在,使得该信号几乎消失。对照活性实验结果,说明在光催化过程中表面 Co³⁺ 离子的存在对于水的分解是重要的,而它可由 Co²⁺ 离子不断捕获光生空穴来再生。

综合上述讨论,我们对 Co₃O₄/SrTiO₃ 上水的光解离过程提出如下可能机制:



反应液 OH^- 浓度的增加, 有利于 OH^- 在 Co^{3+} 离子上的吸附, 促进了水的分解。但在浓碱溶液中, H_2 产量反而急剧降低, 其原因有待于进一步研究。

本工作曾得到肖良质、诸真家、夏重信和朱自强等同志的帮助, 在此谨致谢意!

参 考 文 献

- [1] Somorjai, G.A., "Chemistry in Two Dimensions Surfaces" p.545, Cornell University Press., Ithaca and London, 1981.
- [2] Somorjai, G.A. and Turner, J.E., *Naturwissenschaften*, 71, 575(1984)
- [3] Carr, R.G. and Somorjai, G.A., *Nature*, 290, 576(1981)
- [4] Ferrer, S. and Somorjai, G.A., *J. Phys. Chem.*, 85, 1464(1981)
- [5] Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Ziessel, R. and Hilaire, L., *Isr. J. Chem.*, 22, 168(1982)
- [6] Domen, K., Naito, S., Onishi, T., Tamaru, K. and Soma, M., *J. Phys. Chem.*, 86, 3657(1982)
- [7] Domen, K., Naito, S., Onishi, T. and Tamaru, K., *Chem. Phys. Lett.*, 92, 433(1982)
- [8] Scaife, D.E., *Solar Energy*, 25, 41(1980)
- [9] Mavroides, J.G. and Kolesar, D.F., *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 538(1978)
- [10] Matsumura, M., Hiramoto, M. and Tsubomura, H., *J. Electrochem. Soc.*, 130, 326(1983)

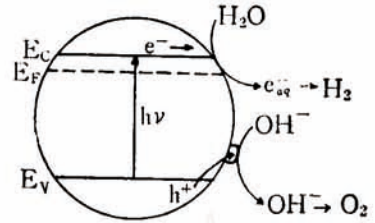


图6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ 光解水模型
Fig.6 Model for photodecomposition of water on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$

**A STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION BY
PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF
LIQUID WATER ON $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$**

Liu Wang Wang Dejun Li Tiejia
(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun*)

ABSTRACT

This paper reports the results of a study devoted to the hydrogen production from liquid water on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ powders under UV irradiation. The results indicated that the photocatalysts behave rather actively in alkali solution. A strong concentration dependence of OH^- for the rate of H_2 formation was observed. Reduction pretreatment of the photocatalysts by H_2 is unfavourable for the H_2 production, but an oxidation pretreatment by O_2 may improve remarkably the catalytic efficiency. By using SPV technique and ESR, it is found that near and above valence band of SrTiO_3 the photocatalysts have band-gap surface states, which may associate with surface cobalt ions. We believe that the surface states play a key role in the charge separation and transfer processes. Finally, a mechanism model is proposed.