



新型光催化剂 TaON 的制备及可见光下制氢研究

Study of Preparation of New Photocatalyst TaON and Splitting Water into H₂ under Visible Light

魏金枝/WEI Jin-zhi¹, 孙晓君/SUN Xiao-jun^{1,2}, 薛滨泰/XUE Bin-tai¹, 张 艳/ZHANG Yan¹,
白 刚/BAI Gang¹

1. 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040
2. 哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001

1. School of Chemistry & Environment Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, China
2. School of Chemistry Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

[摘要] 以 Ta₂O₅ 为原料,经高温气固相氮化反应制备了新型光催化剂 TaON,利用 XRD、XPS、UV-VIS 测试技术对样品进行表征,确定了其最佳制备条件。UV-VIS 测试表明,新型光催化剂 TaON 的光谱响应范围拓展到了可见光区,具有可见光响应性能。另外,在模拟太阳光(氙灯 ≥ 420 nm)照射下,在含有电子给体甲醇的水溶液中研究了 TaON 催化光解水制氢反应,考察了该催化剂表面贵金属的沉积量、电子给体含量、反应时间等因素对催化活性的影响。结果表明:在本实验条件下,当 Ru 负载量为 0.4 wt%,电子给体含量为 30%,反应时间为 4 h 时,TaON 表现出较高的光催化活性,产氢速率最大为 0.21 mmol/h。

[关键词] 氮氧化钽;可见光;光催化活性

[中图分类号] TQ134,O47

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)06-0038-04

收稿日期: 2006-01-04

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11511050)

作者简介: 魏金枝,女,哈尔滨理工大学化学与环境工程学院,副教授,主要研究方向为催化剂的制备与性能研究;

E-mail: wjz0451@yahoo.com.cn

沙,大量有害物质源源不断地流入库区,直接污染了水质。②库区网箱养鱼过多过滥导致水质富营养化。

在上述原因中,网箱养鱼造成的污染是最主要的。一般,投放过量后剩余的鱼食,2/3 残留在水中,消耗大量溶解氧,最终沉降到库底,并消耗底泥中的溶解氧,使底泥向水体释放锰的情况加剧。1 号管实验测试数据证明了此结论。

由于锰是地壳中富集度第三的金属,所以水库水体中的锰并不一定是由上游排放的。由白合的水质指标可看出,尽管上游的铁含量有些超标,但是锰含量是正常的。由 2 号管的实验测试数据可看出,底泥在缺氧的情况下会向水体释放锰,网箱养鱼加剧了溶解氧的降低,亦即加剧了锰的释放。

2.5 解决方案

保定市委、市政府于 2003 年开始,集中全力对西大洋水库进行了综合治理,在全市组织开展了大规模的“吃爱心鱼、喝放心水”活动。销售“爱心鱼”1 000 多万 kg,2003 年 8 月 1 日前取缔了全部 23 508 个网箱养鱼,实现了鱼清、网清、库清,彻底解决了网箱养鱼污染水源的问题,这样既维护了水库渔民的利益,又使百姓喝上了放心水。保定市环境保护监测站提供的监测结果显示,2003 年 9 月,西大洋水库水质所有监测项目已全部达到国家二

类水标准。

3 结论

通过对西大洋水库底泥锰释放特性进行试验研究及结果分析,得到了以下结论。

- 1) 溶解氧的大量消耗可引起水体中锰含量的增加。
- 2) 自然条件下随着溶解氧的降低,底泥会向水中释放锰,但一般不会超过饮用水标准。
- 3) 有机物的增加,加剧了溶解氧的消耗,在厌氧条件下锰的释放会加强,如网箱养鱼带来的负面效应。
- 4) 底泥附近的溶解氧受到气候、温度变化的影响,造成底泥对锰的释放程度不同,即春、秋浓度低,夏季高。

参考文献 (References)

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 国家环境保护总局.GB 11906-89 水质锰的测定[S].北京:国家环境保护总局,1989.

(责任编辑 李向荣)



Abstract: A new kind of photocatalyst, TaON, was prepared by nitridation of solid phase, Ta₂O₅, at high temperature. The prepared samples were characterized by XRD, XPS and UV-VIS. The best preparation condition was determined. The UV-VIS analysis proved that the response area of the sample was shifted to the visible light area. And it has shown the function of response to the visible light. In addition, the investigation that water was split into H₂ by photocatalytic reaction with TaON as photocatalyst and methanol as electron donors under the irradiation of xenon lamp ($\lambda \geq 420$ nm) was made. The influence of factors such as the amount of loading noble metal on the surface of the photocatalyst, the ratio of electron donors to water in the solution and the time of reaction to the photocatalytic activity was also investigated in the paper. The results demonstrated that TaON showed high photocatalytic activity in the experiment condition that the loading amount of Ru was 0.4 wt%, the ratio of electron donors to water in the solution was 30%, the time of reaction was 4 h and the rate of hydrogen evolution was 0.21 mmol/h.

Key Words: TaON; visible-light; photocatalytic activity

Document Code: A

CLC Numbers: TQ134, O47

Article ID: 1000-7857(2006)06-0038-04

能源危机和环境污染是当今科技领域的两大主题。石油、天然气、煤炭、铀等“地壳能源”的大量开发和利用,在促进全球经济迅猛发展的同时,引起了严重的环境污染,而且由于存储量有限,能源危机问题已毫不客气地摆在地球人的面前。因此,探索未来的洁净能源已引起了世界范围内的关注。氢能作为二次能源,具有清洁、高效、安全、可贮存、可运输等诸多优点,受到各国的高度重视^[1]。目前,直接利用太阳能光解水是制氢的重要途径之一。

自 1972 年日本东京大学教授 Fujishima 和 Honda 等^[2]发现 TiO₂ 单晶电极可以实现光催化分解水以来,半导体光催化反应一直是光催化领域一个极其重要的研究课题。目前,光催化领域研究较多的为 TiO₂ 和 ZnO 等宽禁带半导体材料。TiO₂ 由于其带隙能量较大 ($E_g=3.2$ eV),故其只能在紫外光区显现出光化学活性,而在太阳光谱中紫外光 ($\lambda < 400$ nm) 所占份额不到 5%,而波长为 400~750 nm 的可见光占 43%。因此,为了更有效地利用太阳光,研究并开发出在可见光下具有高效光催化活性的催化剂不仅具有重要的理论意义,而且具有极佳的应用价值。

目前,对可用于可见光下的光催化剂的研究尚处于起步阶段,多数研究都是以 TiO₂ 为主体,采用各种修饰改性的方法使 TiO₂ 带隙变小,使其光响应区域红移,从而在可见光照射下即可显现出光化学活性。对 TiO₂ 修饰改性常用的方法有离子掺杂、与窄带隙的半导体金属氧化物复合及染料光敏化等^[3]。但是,由上述方法修饰改性后制得的 TiO₂ 光催化剂的光响应区域向可见光区域红移得不明显,且光量子效率及产氢率均不高。因此有必要合成一种新材料,其本身既具有可见光响应特性,同时又具有较好的光催化活性。

日本东京工业大学原亨弘和堂免一成等人在分析了光催化剂光解水及现有的氧化物系光催化剂的能带结构及作用机制后认为,金属-氮键合的化合物,如氮氧化物、氮化物作为可见光催化剂是可能的^[4-6]。

本研究所进行的一些探索性研究表明, TaON 的带隙较小,为 2.5 eV,具有可见光响应的能力(吸收峰为 500 nm);同时, TaON 的导电电位比标准氢电极电位稍负,为 -0.3 V,而其价带电位比氧电极电位稍正,为 +2.2 V,故能够满足水分解的氧化还原反应要求^[7],所以 TaON 可以在含有电子给体(甲醇等)的水溶液中,在可见光的照射下光解水制氢。

1 实验

1.1 实验仪器及实验药品

实验仪器: DWT-702 可控硅自控高温反应炉、石英管反应器、ModeXD1000-3 氙灯和 GC-112 气相色谱仪。

实验药品: 五氧化二钽(纯度 > 99.99%), 购自天津市光复精细化工研究所; 甲醇(分析纯), 购自山东禹王实业有限公司禹城化工厂; 三氯化钽(化学纯), 购自沈阳市金科试剂厂。

1.2 新型光催化剂 TaON 的制备

催化剂的制备采用高温气固相反应。为使反应气体均匀混合,将 NH₃、N₂ 及水通入小型鼓泡器,然后连续地注入装有 Ta₂O₅ 的石英固定床反应器。

反应条件: 反应温度为 850 °C; 氨气流量为 50~100 ml/min; 反应时间为 5~15 h。

1.3 新型光催化剂 TaON 的表征

催化剂样品的 X-射线衍射分析是在日本理学 Rigaku D/MAX-rA 转靶 X 射线衍射仪上进行的, Cu 靶 ($\lambda=0.154$ 18 nm); X 光电子能谱分析采用英国 VG ESCALAB MK II 能谱仪, X 射线源采用 AlK_α ($h\nu=1$ 486.6 eV) 射线; 紫外可见 (UV-VIS) 漫反射光谱分析所用仪器为 TASCOC-V560。

1.4 TaON 可见光下光解水制氢反应

本实验采用素有“人造小太阳”之称的脉冲短弧氙灯作为模拟光源,带有一滤光器,使其照射波长 $\lambda \geq 420$ nm。将一定比例的水、甲醇和催化剂加入到一个 100 ml 的锥形瓶中,用氮气驱除反应体系中的氧,反应中通过电磁搅拌保持催化剂悬浮状态。

1.5 光解水制氢反应产物分析

采用上海分析仪器总厂 112 型气相色谱仪进行 H₂ 在线分析, 13X 分子筛色谱柱, 热导池检测器, 检测温度 50 °C, 载气为 N₂, 流速为 30 ml/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件对催化剂结构组成的影响

2.1.1 X-射线衍射 (XRD) 分析

为考察催化剂制备条件对催化剂结构的影响,对不同反应时间、不同氨气流量下制得的催化剂进行 XRD 分析。查阅文献可知,当 $2\theta=22.9^\circ$ 、 28.3° 、 29.138° 、 36.7° 时,分别对应 β -Ta₂O₅ 斜方晶的 (001)、(1110)、(200)、(111) 晶面的衍射峰; $2\theta=24.867^\circ$ 、 25.419° 、 28.8° 、 32.692° 、 35.148° 、 35.706° 、 36.673° 时,分别对应 β -TaON 单方晶的 (011)、($\bar{1}10$)、($\bar{1}11$)、(111)、(002)、(020)、(200)

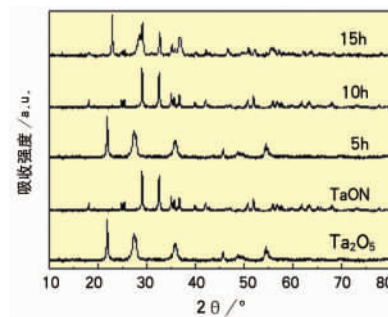


图 1 反应时间不同制得样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Ta₂O₅, TaON and samples prepared under different reaction time

晶面的衍射峰^[8]。图 1 为反应温度为 850 ℃,氨气流量为 100 ml/min,反应时间为 5 h、10 h、15 h 条件下制得样品的 XRD 图。由图 1 可见,反应时间为 5 h,所制样品的衍射峰与 Ta₂O₅ 的衍射峰一致,所以该样品的主要成分为 Ta₂O₅;反应时间为 10 h,所制样品主要为 TaON;反应时间为 15 h,所制样品中含有 Ta₃N₅。

图 2 为反应温度为 850 ℃,反应时间为 10 h,氨气流量分别为 50 ml/min、80 ml/min、100 ml/min 条件下所制得样品的 XRD 图。由图 2 可见,氨气流量为 50 ml/min,所制样品主要为 Ta₂O₅;氨气流量为 80 ml/min,所制样品中含有 TaON 和 Ta₂O₅;氨气流量为 100 ml/min,所制样品主要为 TaON。由此可得:最佳反应时间为 10 h,最佳氨气流量为 100 ml/min。

2.1.2 X-射线光电子能谱(XPS)分析

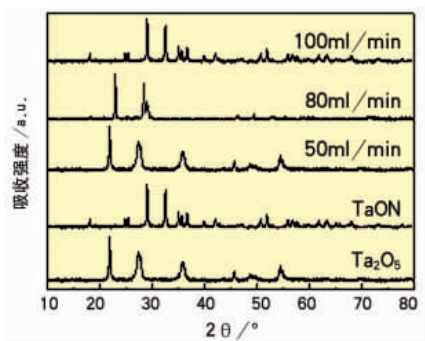


图 2 氨气流量不同制得样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Ta₂O₅, TaON and samples prepared under different NH₃ flow rate

为了确定所制得催化剂样品中各元素的组成,对在反应温度为 850 ℃、氨气流量 100 ml/min、反应时间为 10 h 条件下所制样品进行 XPS 分析,见图 3。分析结果表明:Ta 主要以 Ta⁵⁺形式存在,N 主要以 N³⁺形式存在,O 主要以 O²⁻形式存在,该样品的组成为 TaO_{1.3}N_{0.7},表明制成的 TaON 是非化学计量的,存在缺陷,可作为捕获载流子的陷阱,从而有助于抑制光生电子和空穴的复合,提高光量子利用效率。

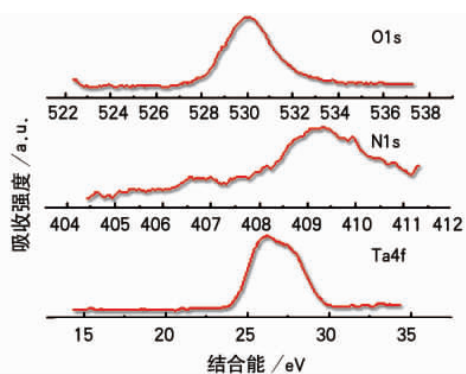


图 3 催化剂样品的 XPS 图

Fig. 3 XPS spectra of catalyst sample

2.1.3 紫外可见(UV-VIS)漫反射光谱分析

为了考察所制得催化剂的光谱响应范围,选取了在反应温度为 850 ℃、反应时间为 10 h、氨气流量为 100 ml/min 条件下制得的样品进行了 UV-VIS 漫反射光谱测试,测试结果如图 4 所示。

由 UV-VIS 光谱曲线可以看出,Ta₂O₅ 仅在 <350 nm 时有吸收,而所制样品 TaON 的光谱相应范围可拓宽至 500 nm,证明

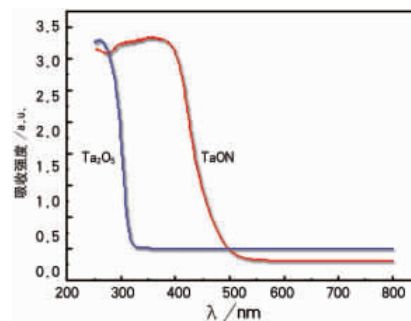


图 4 Ta₂O₅ 和样品 TaON 的 UV-VIS 光谱图

Fig. 4 UV-VIS spectra of TaON and Ta₂O₅

TaON 具有可见光响应能力。半导体的光吸收阈值 λ_g 与带隙 E_g 有关,其数值关系式为: $\lambda_g = 1240/E_g$ 。通过计算可得,TaON 的带隙能为 $E_g = 2.5$ eV。

2.2 可见光下 TaON 光解水制氢性能

2.2.1 表面贵金属沉积量对产氢速率的影响

在 100 ml 甲醇水溶液(甲醇体积分数为 30%)加入 0.2 g 催化剂、一定量 RuCl₃·3H₂O,密闭抽真空,在氙灯的照射下,进行光还原反应,然后进行光催化水解反应,实验结果见图 5。由图 5 可知,Ru 的负载量对光催化反应的产氢率影响较显著,当 Ru 的负载量较低时,产氢率较低,随着负载量的增大,其产氢率也随之增大。当负载量达到 0.4 wt % 时,产氢率达到最大,其值为 0.21 mmol/h。当负载量继续增大时,产氢率反而下降。这是因为当 Ru 的负载量过大时,光催化剂表面过多地被金属粒子覆盖,导致催化剂受光辐照的有效面积减少,使光激发产生的电子、空穴数目减少,最终导致催化剂的光催化活性下降。

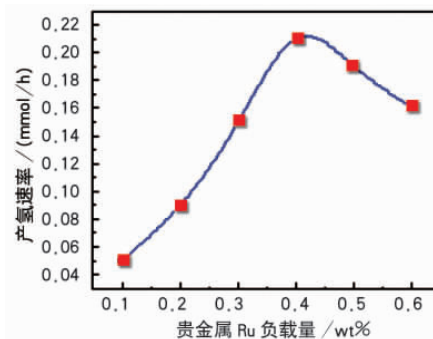


图 5 贵金属负载量对产氢速率的影响

Fig. 5 Effect of amount of noble metal on the rate of hydrogen evolution

2.2.2 甲醇体积分数对产氢速率的影响

在 100 ml 的锥形瓶中按一定比例加入甲醇和去离子水(甲醇与水的体积比分别为:10:90、20:80、30:70、40:60、50:50),氮气吹扫 30 min,然后加入 0.2 g 催化剂(Ru 负载量为 0.4 wt%),密闭抽真空,在氙灯的照射下反应,4 h 后取样进行气相色谱分析,得到甲醇体积分数与产氢速率的关系如图 6 所示。

由图 6 可知,当甲醇体积分数小于 30% 时,随着甲醇体积分数的增大,氢气产率也随之增大,之后当甲醇体积分数继续增大时,其产氢速率反而减小。这是因为在催化剂表面发生的光催化反应是自由基的反应^[9]。当甲醇的体积分数较低时,吸附在催化剂表面上的甲醇分子较少,抑制光生电子和空穴复合的作用不明显,所以产氢量较低;当甲醇的体积分数升高时,产氢速率也会随

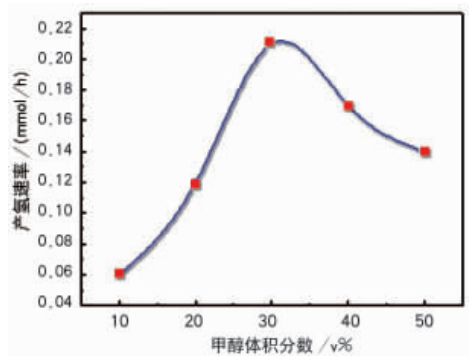


图6 甲醇体积分数对产氢速率的影响

Fig. 6 Effect of methanol content on the rate of hydrogen evolution

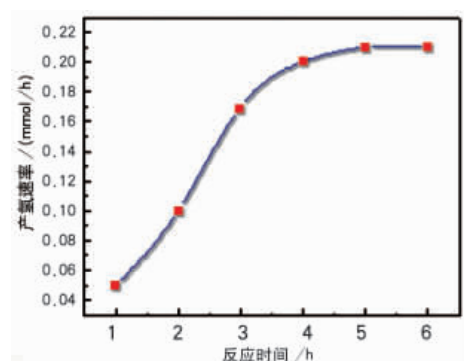


图7 反应时间对产氢速率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on the rate of hydrogen evolution

之增大,但其淬灭自由基的作用也会随之加大,所以产氢速率会降低。另外当甲醇体积分数达到一定值后,生成的自由基的复合也会加剧,从而导致产氢速率的降低^[10]。

2.2.3 反应时间对产氢速率的影响

当甲醇与水的体积比为 30:70、Ru 负载量为 0.4 wt% 条件下进行光解水制氢,得到反应时间与产氢速率的关系如图 7 所示。由图 7 可知,当反应 1 h 后可检测到氢,随着反应时间的延长,产氢速率也随之增大,但当反应 4 h 后,产氢速率趋于平缓,可见该反应是一个逐渐活化的过程。

3 结论

经过实验、分析研究可得到如下结论。

- 1) 高温气固相反应制得了新型可见光响应光催化剂,经 XRD 及 XPS 测试分析表明,其化学组成为 TaO_{1.3}N_{0.7}。
- 2) UV-VIS 测试分析表明,新型光催化剂 TaON 的光谱相应范围可拓宽至 500 nm,证明 TaON 具有可见光响应能力。
- 3) 催化剂表面贵金属的沉积对产氢速率有较明显的影响,当 Ru 的沉积量为 0.4wt % 时,产氢速率最大,为 0.21 mmol/h。
- 4) 溶液中电子给体甲醇的体积分数对所制得的 TaO_{1.3}N_{0.7} 光解水制氢反应有较大影响,在本实验条件下,当甲醇与去离子水的体积比为 30:70 时,新型光催化剂的产氢率最高,为 0.21 mmol/h。

参考文献 (References)

- [1] 王艳辉,吴迪镛,迟建.氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势[J].化工进展,2001(1):6-8.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electro chemical photolysis of water-ata semiconductor electrode[J]. Nature, 1972(238): 37-39.
- [3] 陈崧哲,张彭义,祝万鹏,等.可见光响应光催化剂研究进展[J].化工进展,2004(16): 613-619.
- [4] DAISUKE YAMMASITA, TSUYOSHI TAKATA, MICHIKAZU HARA, et al. Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting [J]. Solid State Ionics, 2004 (172): 591-595.
- [5] HARA M, HITOKI G, TAKATA T, et al. TaON and Ta₃N₅ as new visible light driven photocatalysts [J]. Catal Today, 2003, 78 (1-4): 555-560.
- [6] HARA M, TAKATA T, KONDO J N, et al. Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation//Li C. The 3rd Asia2 Pacific Congress on Catalysis[C]. Dalian :Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003: 578-579.
- [7] 上官文峰.太阳能光解水制氢的研究进展[J].无机化学学报,2001,17 (5): 619-626.
- [8] KERLAU M, MERDRIGNAC-CONANEC O. Synthesis of crystallized TaON and Ta₃N₅ by nitridation of Ta₂O₅ thin films grown by pulsed laser deposition [J]. Solid State Sciences, 2004 (6): 101-107.
- [9] 唐玉朝,胡春,王怡中.TiO₂ 光催化反应机理及动力学研究进展[J].化学进展,2002, 14(3): 192-195.
- [10] 崔文权,冯良荣,徐成华.纳米 Pt/TiO₂ 催化剂上气相 CH₃OH 光催化分解制氢反应的研究[J].化学学报, 2005, 63(3): 203-209.

(责任编辑 李向荣)

· 举报信箱 ·



E-mail: hjy@cast.org.cn

学术不端行为举报

举报一:
中国政法大学经济法专业原硕士生沈凤君于 2004 年 5 月完成的硕士学位论文《知识产权制度与技

术创新相互作用机制研究》的绝大部分章节内容,与中南大学科学技术哲学专业原硕士生易显飞于 2002 年完成的硕士学位论文《技术创新与知识产权制度相互作用机制研究》完全相同。

举报二:

安徽省绩溪县环境保护局高和平发表在 2001 年第 3 期《安徽教育学院学报》第 53 页至 54 页上的论文《一种适合基层单位使用的超氧阴离子检测法》的核心内容,与安徽医科大学临床药理研究所姚有余、周爱武、李常玉发表在 1999 年第 2 期《安徽医科大学学报》第 137 页至 139 页上的论文《一种适合基层单位使用的超氧阴离子检测法》完全相同。

(本刊编辑部)