

熔盐法制备钛酸锶的光解水研究

辛 钢*, 郭 威, 马 廷 丽

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以熔盐法和固相法分别制备了5个钛酸锶光催化剂, 并采用XRD、BET、SEM等表征了制备样品的性质. 熔盐法制备的样品呈现立方体小颗粒状. 采用浸渍法, 在钛酸锶的表面负载氧化镍助催化剂, 评价了该光催化剂光解水的催化活性. 结果表明光解水催化剂钛酸锶的制备过程明显影响催化剂的反应活性. NaCl为熔盐时制备的 SrTiO_3 晶体光催化反应活性好于固相法制备的晶体, 能够有效分解纯水制备氢气和氧气.

关键词: 光催化; 制氢; 熔盐法

中图分类号: O614; O643.36 **文献标志码:** A

0 引 言

光催化分解水制氢是光催化和洁净新能源领域中极其重要的研究课题, 具有长远的战略应用前景. 自1972年Fujishima等发现 TiO_2 单晶可用于光催化分解水以来^[1], 半导体多相光催化技术得到了深入的研究和发展. 已发现的光解水催化剂主要有钛、钽、铌、镱的氧化物、氮化物和硫化物等材料^[2,3]. 其中钙钛矿结构的钛酸锶晶体具有很好的光解水催化活性, 在钛酸锶的表面, 采用浸渍法附着结合氧化镍或氧化钨助催化剂, 能够有效地提高氢气的生成速率, 实现全分解水制氢^[4~8]. 尽管该反应在紫外光的照射下完成, 不能实际应用于可见光太阳能制氢, 但研究其光反应过程, 对光催化理论的发展有重要意义. 目前, 相关的研究主要对钛酸锶表面助催化剂改性及光催化反应机理进行报道. 研究中采用的钛酸锶大多采用固态反应合成^[9], 很少有报道采用熔盐法制备, 且应用于光解水方面研究其表面形貌与反应活性的相关性的^[10].

熔盐法是较低温度合成晶体经常采用的技术之一, 与传统的固相法、溶胶凝胶法相比, 其反应时间短, 容易控制反应条件获得颗粒大小均匀、晶形完美的产物^[10~12]. 本文采用熔盐法(MSS法)

和固相法(SSR法)制备不同形貌的钛酸锶, 参照Domen等的研究报道^[7,8], 负载镍和氧化镍作为助催化剂, 研究载镍钛酸锶光分解水催化活性, 探讨钛酸锶制备方法与光解水催化活性的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂合成

(1) 固相法合成 SrTiO_3

SrCO_3 (日本关东化学株式会社, 纯度99.9%) 和 TiO_2 (日本关东化学株式会社, rutile相, 纯度>99%) 按物质的量比1:1称量、混合, 在研钵中充分研磨后, 移入氧化铝坩埚1000℃焙烧10h, 自然冷却到室温, 获得产物A: 固相法合成的 SrTiO_3 晶体.

(2) 熔盐法合成 SrTiO_3

SrCO_3 (日本关东化学株式会社, 纯度99.9%) 和 TiO_2 (日本关东化学株式会社, rutile相, 纯度>99%) 按物质的量比1:1称量、混合、研磨. 充分混合后的粉末再按 SrTiO_3 与熔盐物质的量比为1:2分别与熔盐NaCl、 Na_2CO_3 、KCl、 K_2CO_3 混合, 充分研磨后移入氧化铝坩埚900℃焙烧1h, 自然冷却到室温. 反应后的熔盐混合物用去离子水超声波清洗、离心分离数次, 直

至溶液中不含氯离子、碳酸根离子为止,120 ℃干燥脱水得到熔盐法制备的 SrTiO₃ 晶体,标记为晶体 B、C、D、E(熔盐分别为 NaCl、Na₂CO₃、KCl、K₂CO₃)。

1.2 物理性质表征

采用日本理学(RINT2500)衍射仪分析晶体的结构,用 Cu 靶 K α 线作为辐射源,管电压 40 kV,电流 40 mA。采用日立 S-4700 扫描电子显微镜观察晶体的形貌。用日本 JASCO V560 型分光光度仪测试催化剂的吸光性能,以硫酸钡板调零,扫描范围为 250~800 nm,扫描速率为 200 nm/min。采用 BelSorp-MiniII 型比表面积仪 BET 法测定试样的比表面积。

1.3 光解水活性评价

光催化分解水实验在密闭气体循环体系中进行,反应器为内置 pyrex 玻璃容器,去离子水体积为 400 mL,采用 400 W 高压汞灯内部照射反应,照射光波长大于 290 nm。采用浸渍法将质量分数为 0.1% 的 NiO 担载在 0.2 g SrTiO₃ 晶体表面,在 500 ℃焙烧制备 NiO/SrTiO₃ 光催化剂^[7],然后放入反应器,磁力搅拌,进行光催化反应,采用循环水控制反应体系温度在 20 ℃左右。反应前将系统中的空气排净后,充入压力为 4 000 Pa 氩气进行反应,生成的氢气和氧气导入 GC-8A 型岛津气相色谱仪,定量分析气体含量,评价催化剂的光反应活性。选择活性最好的产物,采用浸渍法担载质量分数为 1.5% 的助催化剂 NiO^[8],进行氢气还原,然后进一步空气焙烧氧化处理,制备光催化剂 NiO/Ni/SrTiO₃,再测试光催化反应活性。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见吸收光谱

图 1 为光催化剂 SrTiO₃ 的紫外-可见漫反射光谱图。由图可见,光吸收带均在 390 nm 以下,根据光吸收波长阈值 λ_g (nm)与能带宽度 E_g (eV)的关系式 $\lambda_g=1\,240/E_g$,由 $\lambda_g=390$ nm 可以得出催化剂的能带宽度为 3.2 eV,而水的分解能为 1.23 eV,如果该催化剂的导带高于产氢电位,禁带低于产氧电位,可实现光分解水制备氢气。

2.2 XRD 结果分析

图 2 为 SSR 法和 MSS 法合成 SrTiO₃ 的

XRD 谱图。参照 SrTiO₃ 的 XRD 标准卡片 JCPDS 84-0444,确定两种合成方法均获得了高纯度的钛酸锶,晶体都具有典型的立方相钙钛矿结构,它们的晶格常数完全相同。XRD 衍射数据表明合成的 SrTiO₃ 晶形完整,图中 $2\theta=32.40^\circ$ 、 46.47° 、 57.79° 三强峰分别对应立方结构的 110、200、211 晶面。

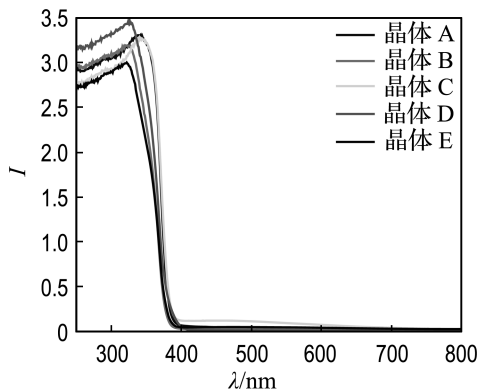


图 1 SrTiO₃ 紫外-可见漫反射光谱图
Fig. 1 UV-Vis diffuse reflectance spectra of SrTiO₃

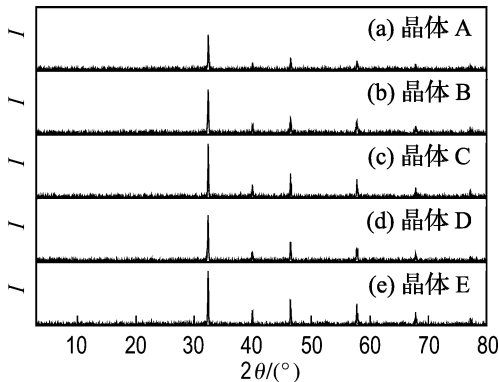


图 2 SrTiO₃ X 射线衍射谱图
Fig. 2 XRD pattern of SrTiO₃

2.3 SEM 形貌结果

图 3 为原料和产物的 SEM 形貌图。图 3(a)为原料 SrCO₃ 和 TiO₂ 研磨后的形貌照片,原料研磨后混合均匀。SrCO₃ 为长条形,颗粒尺寸均匀,长度约为 5 μm ,宽度为 0.5~1.0 μm 。TiO₂ 粒径均匀,直径约为 0.5 μm ,呈球形粉末。图 3(b)是 SSR 法产物 SrTiO₃ 的形貌,粒径均匀,存在少量颗粒粘着现象,与原料 TiO₂ 相比粒径尺寸变大,为 0.5~0.7 μm 。

图 3(c)~(f)为 MSS 法的产物,其中 KCl、

NaCl 为熔盐时, 钛酸锶晶粒的尺寸为 $0.2\sim0.4\ \mu\text{m}$, 呈规则的立方体结晶, 晶粒为团聚态. Na_2CO_3 为熔盐时, 钛酸锶晶粒的尺寸为 $0.5\sim$

$2.0\ \mu\text{m}$, 晶粒呈规则的立方体结晶分散态. K_2CO_3 为熔盐时, 钛酸锶晶粒的尺寸为 $0.2\sim1.0\ \mu\text{m}$, 晶粒呈不规则晶形的单分散态.

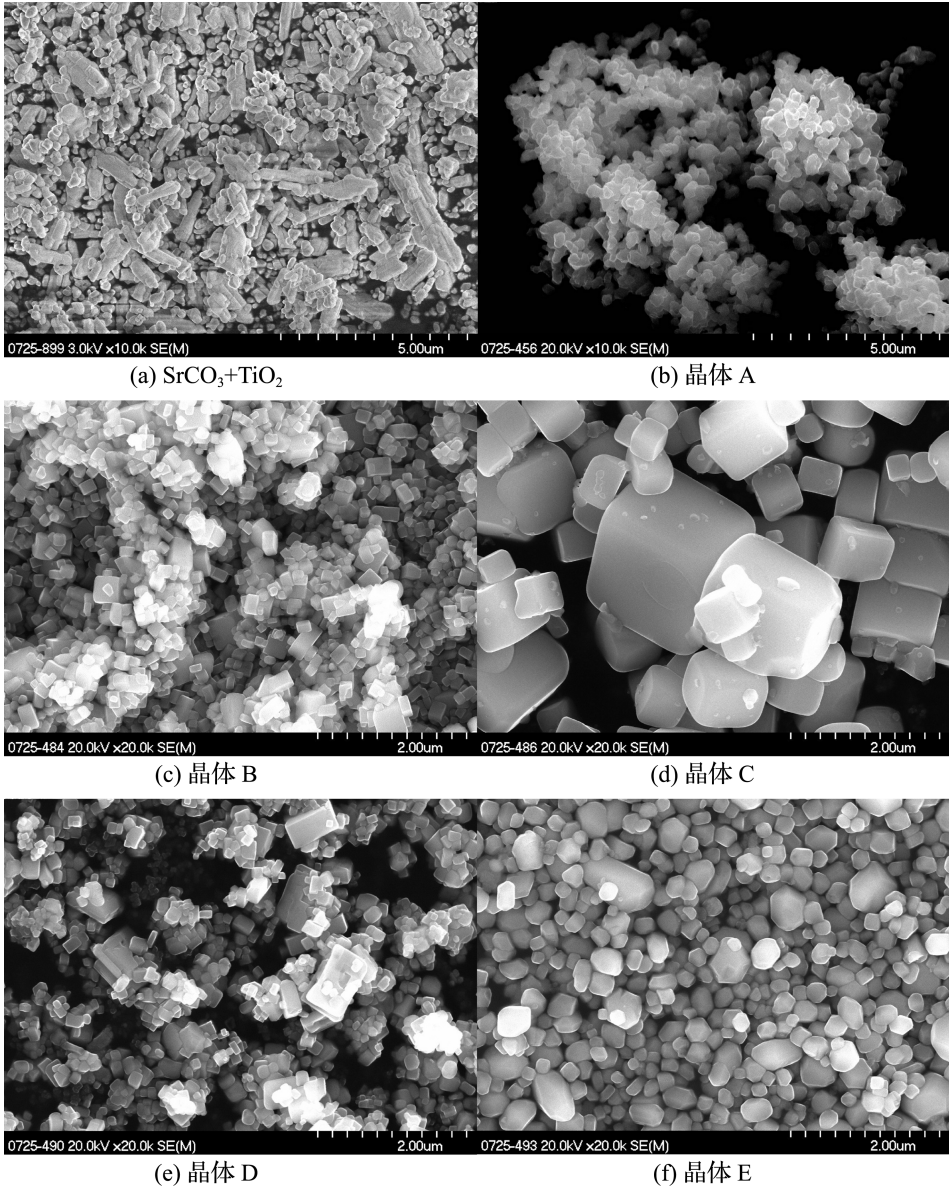


图 3 原料和制备的 SrTiO_3 扫描电镜形貌照片

Fig. 3 SEM images of the reactants and prepared SrTiO_3

2.4 SrTiO_3 光解水的反应

无 NiO 助催化剂负载的 SrTiO_3 催化剂不能光解水, 无气体产生. 因此本文按文献[7]方法负载质量分数为 0.1% 的 NiO 助催化剂, 分别测得产生氢气和氧气的速率, 比较不同熔盐制备 SrTiO_3 的催化活性. 如表 1 所示, 除 KCl 为熔盐时, 催化剂产氢活性较差, 其余熔盐法制备的催化

剂产氢性能均好于固相法制备的催化剂, NaCl 为熔盐的钛酸锶产氢活性最好, 产氢速率为 $2.1\ \mu\text{mol/h}$, 高于固相法制备钛酸锶的产氢速率 ($0.1\ \mu\text{mol/h}$). 另外, 测得钛酸锶试样的比表面积分别为 A: $0.744\ 08\ \text{m}^2/\text{g}$, B: $5.147\ 52\ \text{m}^2/\text{g}$, C: $0.987\ 52\ \text{m}^2/\text{g}$, D: $6.024\ \text{m}^2/\text{g}$, E: $4.919\ \text{m}^2/\text{g}$, 光催化的活性与产物的比表面积无明显的相关性.

表 1 固相法和熔盐法制备 SrTiO₃ 的光催化速率

Tab. 1 Photocatalytic rates of SrTiO₃ prepared by SSR process and MMS process

SrTiO ₃	制备条件	焙烧 时间/h	产氢速率/ (μmol·h ⁻¹)	产氧速率/ (μmol·h ⁻¹)
A ¹⁾	SSR	12	0.10	0
B ¹⁾	MSS/熔盐 NaCl	1	2.10	0
C ¹⁾	MSS/熔盐 Na ₂ CO ₃	1	0.65	0
D ¹⁾	MSS/熔盐 KCl	1	0.04	0
E ¹⁾	MSS/熔盐 K ₂ CO ₃	1	0.48	0
A ²⁾	SSR	12	14.3	4.5
B ²⁾	MSS/熔盐 NaCl	1	19.2	5.5
A ³⁾	SSR	12	0	0
B ³⁾	MSS/熔盐 NaCl	1	0	0

注：1)0.1%NiO/SrTiO₃ 在空气中 500℃焙烧 1 h；
2) 1.5%NiO/Ni/SrTiO₃ 在氢气氛下 500℃焙烧还原反应 1 h,然后在空气中 200℃加热氧化 1 h；
3)无助催化剂

为了比较 NaCl 为熔盐合成钛酸锶晶体和固相反应合成钛酸锶的反应活性,分别按文献[8]方法加载质量分数为 1.5%的 NiO 助催化剂,研究催化剂 NiO/Ni/SrTiO₃ 光解水的活性.结果如表 1 所示,NaCl 为熔盐制备钛酸锶的产氢速率为 19.2 μmol/h,产氧速率为 5.5 μmol/h,SSR 法制备的钛酸锶产氢速率为 14.3 μmol/h,产氧速率为 4.5 μmol/h,MSS 法合成钛酸锶的光解水活性好于 SSR 法合成的钛酸锶.

SrTiO₃ 为 n 型半导体材料,NiO 为 p 型半导体材料,两者结合形成 p-n 结能够有效地分离光生电子和空穴.催化剂在光照的条件下形成激发态电子和空穴,在晶体 SrTiO₃ 表面形成空穴,与水中氢氧根氧化反应生成氧气;而光激发的电子转移到助催化剂 NiO 的表面,与吸附在 NiO 表面的氢离子发生还原反应生成氢气. NiO 与晶体 SrTiO₃ 间无金属 Ni 存在时,光生电子迁移到催化剂表面的速率很低,与空穴很快复合,光解水反应活性很低. NiO 还原氧化后, NiO 与晶体 SrTiO₃ 间形成金属 Ni 层,与 NiO 和 SrTiO₃ 间以欧姆接触形式相结合,能有效地降低表面能垒,加速电子迁移,显著提高光解水活性^[8].但产氢与产氧速率不符合水分解的化学计量比,产氢速率

明显比产氧速率快,其详细的反应机理还不清楚,可能与 Ni 和 NiO 层厚度有关系.另外,MSS 法制备的 SrTiO₃ 晶体结晶性好,表面缺陷较少,促进光生电子和空穴快速有效分离^[13,14],因此,光催化活性好于 SSR 法制备的 SrTiO₃.

3 结 论

熔盐法在 900℃反应 1 h,能够制备单一相的高纯度 SrTiO₃ 晶体,与传统固相法相比,降低了反应温度,明显缩短了反应时间,所制备的晶体结晶度高,呈规则的立方体小颗粒,熔盐为 NaCl、KCl 时,制备的晶体颗粒尺寸为 0.2~0.4 μm,熔盐为 Na₂CO₃ 时,晶粒尺寸为 0.5~2.0 μm,熔盐为 K₂CO₃ 时,晶粒尺寸为 0.2~1.0 μm.制备的 SrTiO₃ 晶体带隙均相同,约为 3.2 eV.其中以 NaCl 为熔盐制备的 SrTiO₃ 晶体,加载 1.5%的 NiO/Ni 助催化剂,可以有效分解纯水制备氢气和氧气,产气速率分别为 19.2 和 5.5 μmol/h,其光催化反应活性明显好于 SSR 法制备的 SrTiO₃ 晶体.

参考文献：

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, **238**(5358):37-38

[2] KUDO A. Development of photocatalyst materials for water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, **31**(2):197-202

[3] MAEDA K, DOMEN K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(22):7851-7861

[4] DOMEN K, NALTO S, ONISHI T, *et al.* Study of the photocatalytic decomposition of water vapor over a NiO-SrTiO₃ catalyst [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**(18):3657-3661

[5] KUDO A, TANAKA A, DOMEN K, *et al.* The effects of the calcination temperature of SrTiO₃ powder on photocatalytic activities [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, **111**(2):296-301

[6] HWANG Dong-won, KIM Hyun-gyu, KIM Jin-do,

- et al.* Photocatalytic water splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites [J]. **Journal of Catalysis**, 2000, **193**(1):40-48
- [7] DOMEN K, NAITO S, ONISHI T, *et al.* Photocatalytic decomposition of liquid water on a NiO-SrTiO₃ catalyst [J]. **Chemical Physics Letters**, 1982, **92**(4):433-434
- [8] DOMEN K, KUDO A, ONISHI T. Mechanism of photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ [J]. **Journal of Catalysis**, 1986, **102**(1):92-98
- [9] SALVADOR P. Mediation by surface states of the electroreduction of photogenerated H₂O₂ and O₂ on n-SrTiO₃ in a photoelectrochemical cell [J]. **Surface Science**, 1983, **124**(2-3):398-406
- [10] POROB D G, MAGGARD P A. Flux syntheses of La-doped NaTaO₃ and its photocatalytic activity [J]. **Journal of Solid State Chemistry**, 2006, **179**(6):1727-1732
- [11] AKDOGAN E K, BRENNAN R E, ALLAHVERDI M, *et al.* Effects of molten salt synthesis (MSS) parameters on the morphology of Sr₃Ti₂O₇ and SrTiO₃ seed crystals [J]. **Journal of Electroceramics**, 2006, **16**(2):159-165
- [12] LIU Han-xing, SUN Xiao-qin, ZHAO Qing-lin, *et al.* The syntheses and microstructures of tabular SrTiO₃ crystal [J]. **Solid-State Electronics**, 2003, **47**(12):2295-2298
- [13] KATO H, ASAKURA K, KUDO A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2003, **125**(10):3082-3089
- [14] YOSHIOKA K, PETRYKIN V, KAKIHANA M, *et al.* The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates [J]. **Journal of Catalysis**, 2005, **232**(1):102-107

Study of SrTiO₃ prepared by molten salt synthesis process for water splitting

XIN Gang*, GUO Wei, MA Ting-li

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The five photocatalysts of SrTiO₃ were prepared by molten salt synthesis (MSS) process and solid state reaction (SSR) process. The properties of the obtained samples were characterized by X-ray diffraction, BET and scanning electron microscope. The samples obtained by the MSS process showed the cubic particles. NiO_x as a co-catalyst was coated on the surface of SrTiO₃ by an impregnated process, and the photocatalysis reactions for water splitting were evaluated with the NiO_x-SrTiO₃ catalyst. The experimental results show that the photocatalysis reactivity of SrTiO₃ is influenced obviously by the synthesis process. And the reactivity of SrTiO₃ prepared by MSS process with NaCl is better than that of SSR process. The water can be split into hydrogen and oxygen effectively.

Key words: photocatalysis; hydrogen producing; molten salt synthesis process