

太阳能光催化分解水制氢研究进展

陈喜蓉,董新法,林维明

(华南理工大学化工与能源学院,广东 广州 510640)

摘要:利用太阳能分解水制备氢气是一种将太阳能转换成氢能的有效方式。介绍了太阳能光催化分解水制氢的原理,综述了近年来国内外太阳能分解水制氢催化剂的研究进展,介绍了贵金属负载、离子掺杂以及复合半导体等技术对催化剂进行修饰和改性处理的技术及其影响,并展望了未来太阳能光催化分解水制氢催化剂的发展方向。

关键词:太阳能;水分解;制氢;光催化剂

中图分类号:TK91

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)12-0025-05

Research progress in hydrogen production from water on photocatalysts with solar energy

CHEN Xi-rong, DONG Xin-fa, LIN Wei-ming

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydrogen production from water decomposition on photocatalysts with solar energy is an efficient way to transform solar energy to hydrogen energy. In this paper, the principle of water decomposition on photocatalysts is presented, the recent progress in photocatalysts for water decomposition under visible light irradiation is also summarized, and the photocatalyst modification techniques including noble metal loading, ion doping and composite semiconductor to enhance H₂ production are reviewed. Finally, the development direction of photocatalysts for hydrogen production from water decomposition under visible light in the future is predicted.

Key words: solar energy; water decomposition; hydrogen production; photocatalysts

氢气以其具有清洁、高效,高热值、环境友好的特点,成为 21 世纪最有前途的新能源。虽然氢能距离广泛应用还有较长时间,但对其的研究和开发对于解决人类可持续发展中所面临的能源问题具有重要意义。将太阳能转化为氢能可以形成一种良性循环的能源体系。科学家已经描绘出了一种理想的氢能体系:利用太阳能分解水,再通过燃料电池将产生的 H₂ 和 O₂ 进行电化学反应,产生电能;产物水又可作为太阳能制氢的原料。整个体系实现了完美的循环,而且对环境没有任何污染。1972 年,日本学者 Fujishima 等^[1]报道了利用 TiO₂ 单晶作为光电极,紫外光照射下光催化分解水产生氢气,开创了光解水制氢研究的历史。近年来,由于能源和环境问题日益突出,光催化分解水制氢的研究备受关注,日本、美国、德国、瑞士、中国等已高度重视并启动光催化分解水制氢的研究,重点是具有应用前景的可见光催化分解水制氢的研究,并取得了相当大的进展。

1 光催化分解水制氢原理

半导体材料在受到能量相当于或高于催化剂半导体的禁带宽度的光辐照时,晶体内的电子受激从

价带跃迁到导带,在导带和价带分别形成自由电子和空穴,水在这种电子-空穴对的作用下发生电离,生成 H₂ 和 O₂。

光解水过程的效率与受光激发而产生的自由电子和空穴对的多少、自由电子-空穴对的分离、存活寿命、再结合及逆反应的抑制等因素有关。必须指出的是,并不是所有的半导体材料都能作为光解水的催化剂。要作为光解水的催化剂,必须满足一定的条件:首先,禁带宽度要大于水的电解电压(理论值 1.23 eV);其次,要满足电化学方面的要求,即半导体价带的位置应比 O₂/H₂O 的电位偏正,而导带的位置应比 H₂/H₂O 的电位偏负。

2 光催化材料的研究进展

2.1 金属氧化物/硫化物半导体光催化材料

光催化材料要廉价易得,效率高,最好能充分利用太阳光中所有波段的能量。一般的光催化材料为金属氧化物和金属硫化物,如 CdS、TiO₂、ZnO 和 Fe₂O₃ 等被广泛用于水解制氢研究^[2-5]。CdS 的禁带宽度接近 2.4 eV,它在可见光照射下显示很高的产氢活性,但 CdS 在光照过程中因发生光腐蚀而不

稳定。TiO₂ 无臭、无毒、化学稳定性好,但它的禁带宽度较大(3.2 eV),只能利用太阳光中的紫外光部分,太阳能利用率不高。但是通过非金属掺杂以调节半导体禁带宽度,从而使催化剂的吸收边延伸到可见光区。Bonamali 等^[4]研究了 ZnO 半导体光催化剂,实验证明,其光催化活性可与 TiO₂ 相媲美。Besekhouada 等^[5]制备了颗粒均匀且具有良好黏附性的 Bi₂S₃ 多晶膜,其禁带宽度为 1.28 eV,与太阳光谱极其匹配,在 Bi₂S₃ 表面负载 Pt 后其光催化活性提高 25%。

2.2 无机层状化合物半导体光催化材料

离子交换层状铌酸盐 A₄Nb₆O₁₇ (A = K、Rb) 是由 NbO₆ 八面体单元经氧桥连接构成的二维层状结构材料,其独特的结构是交替出现的层状空间,这种由 NbO₆ 构成的层间带负电荷,由于电荷的平衡需要,带正电荷的阳离子(K⁺、Na⁺、Li⁺) 出现在层与层间。K₄Nb₆O₁₇ 结构上交替出现 2 种不同的层空间,即层间 I 和层间 II。层间 I 中 K⁺ 可被 Li⁺、Na⁺ 和一些多价阳离子所替代;而层间 II 中的 K⁺ 仅可被 Li⁺、Na⁺ 等 1 价阳离子交换。在光催化反应中,反应物分子容易进入 K₄Nb₆O₁₇ 的层状空间。无负载的 K₄Nb₆O₁₇ 在紫外光照射下能使纯水发生水解。当在 K₄Nb₆O₁₇ 上负载 0.1% (质量分数) Ni 后(禁带宽度为 3.3 eV),光催化活性显著增强,分解水的最高量子效率达到 5% (330 nm),远高于 Ni-SrTiO₃ 体系分解水的最高量子效率(在 1% 左右)。具有类似结构的 Rb₄Nb₆O₁₇ 负载 Ni 后,在紫外光照射下分解水的量子效率为 10% (330 nm)^[6]。

分子通式为 A[M_{n-1}Nb_nO_{3n+1}] (A = K、Rb、Cs; M = Ca、Sr、Na、Pb 等, n = 2 ~ 4) 的钙钛矿型铌酸盐光催化剂由带负电荷的钙钛复合氧化物层和带正电的层间金属离子组成,禁带宽度为 3.2 ~ 3.5 eV。该类催化剂交换质子和负载 Pt 后,能显著提高光解水制氢的效率,是一种活性较高的光催化分解水催化剂。

分子通式为 A_{2-x}La₂Ti_{3-x}Nb_xO₁₀ (A = K、R、Cs; x = 0、0.5、1.0) 的层状钙钛矿光催化剂能自发水合,较好地分解水制得氢气和氧气。这类光催化剂的禁带宽度是 3.4 ~ 3.5 eV,由层间碱金属阳离子和带负电荷的二维层状氧化物组成,经 Ni 修饰的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 在负载的镍粒上能产生氢气,而氧气则在层间产生。Rb₂La₂Ti₃O₁₀ 是具有钙钛矿结构的层状光催化剂,禁带宽度在 3.4 ~ 3.5 eV,负载的 Ni 并不能进入层间,而是在光催化剂粒子的表面,光照该催化体系时,水还原放出 H₂ 的反应发生在光催化剂外表面层的镍粒子上,而 O₂ 在层间析出, Ni (质量分数 4%) - Rb₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化分解水的量子效率高达 30% (330 nm)^[7]。

层状钛酸盐光催化剂(如 K₂TiO₉) 的主体结构由 TiO₆ 八面体所组成,4 个 TiO₆ 八面体组成一个单元,单元与单元之间通过共角相连,形成主体带负电的层状结构。层间分布着反应活性较高的 K⁺,可对层间的纳米级反应空间进行修饰。BaTiO₉ 是一种具有五边形隧道结构的光催化剂。

具有三金红石型结构的层状光催化剂 LiMWO₆ (M = Nb 或 Ta) 是一类新型的层状化合物。当该类材料被质子化后,邻近层板间会发生相对滑移,从而导致层板间距变宽,且质子化后具有较强的 B 酸性,有机碱分子可进入层间,有利于其层间的修饰。Wang 等^[8]分别运用分步插层、层间共沉淀和水热等方法成功对该类材料进行层间修饰,所制得的各种层状复合材料均有较高的光催化活性,其中 TiO₂/Pt/HTaWO₆ 层状光催化复合材料悬浮在 10% (体积分数) 甲醇溶液中,经 400 W 汞灯照射 5 h,可释放 1 100 cm³ 的氢气,若用可见光照射,可释放 70 cm³ 以上的氢气。

Kato 等^[9]研究发现,钽酸盐光催化剂具有较高的分解水产氢的活性。研究表明,ATaO₃ (A = Li、Na 和 K) 具有钙钛矿结构, SrTa₂O₆ 为层状钙钛矿结构,

(上接第 24 页)

- [13] Asahi Chemical Corporation. Catalyst for manufacture of carboxylate ester, consists of complex oxide containing zirconium, silicon, aluminum and magnesium as support: JP, 2003305366[P]. 2003 - 10 - 28.
- [14] Mitsubishi Rayon Corporation. Manufacture of carboxylate ester, involves reacting aldehyde with alcohol in presence of molecular oxygen and catalyst comprising palladium carried on spherical support: JP, 2001233828 [P]. 2001 - 08 - 28.
- [15] Mitsui Chemicals Inc. Manufacture of carboxylate: JP, 2000154164[P].

2000 - 06 - 06.

- [16] 日本触媒株式会社. 用于制造羧酸酯的催化剂以及制备羧酸酯的方法: 中国, 1516619[P]. 2004 - 07 - 28.
- [17] Japan Synthetic Rubber Co Ltd. Selective carboxylic ester preparation in high yield by reacting aldehyde with alcohol in presence of oxygen using platinum-based catalyst: JP, 57048937[P]. 1982 - 03 - 20.
- [18] Asahi Chemical Corporation. Manufacture of carboxylate e. g. methyl methacrylate, involves reacting aldehyde and alcohol in presence of molecular oxygen and ruthenium catalyst: JP, 2001220367[P]. 2001 - 08 - 14. ■

$K_3Ta_3Si_2O_{13}$ 为柱状结构, $K_2InTa_5O_{16}$ 为四方钨铜结构。这些碱金属和碱土金属钽酸盐光催化剂即使不担载助催化剂仍有很高的活性,多数催化剂担载 NiO 后活性成倍或成数量级地提高,经 La 掺杂后进一步提高了其光催化分解水的活性,NiO(质量分数 0.2%)/ $NaTaO_3/La$ (摩尔分数 2%)体系光催化分解水产生氢气速率达 $19.8 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$,量子效率达 56%。

Ishihara 等^[10]报道了醇盐法和固相反应法制备的 $K_2Ta_2O_6$ 和 $KTaO_3$,禁带宽度分别为 4.5 eV 和 3.4 eV。 $KTaO_3$ 具有典型的层状钙钛矿结构,而 $K_2Ta_2O_6$ 具有由 3 个 TaO_6 八面体组成的立方体结构。光催化分解水的氢气生成速率关系为: $KTaO_3$ [固相反应法, $2.0 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$] < $KTaO_3$ [醇盐法, $3.6 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$] < $K_2Ta_2O_6$ [$33.1 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$]。

Kim 等^[11]制备了一系列具有新型钙钛矿结构的光催化剂,在 450 W 氙灯照射下分解水制得氢气和氧气。 $PbTiO_3$ 的禁带宽度为 2.98 eV,光催化产氢率为 $45.3 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$; $PbBi_4Ti_4O_{15}$ 的禁带宽度为 2.98 eV,光催化产氢率为 $37.3 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$; $PbBi_2Nb_2O_9$ 的禁带宽度为 2.88 eV,光催化产氢率为 $10.7 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

3 光催化剂的修饰和改性

目前,光催化分解水制氢还存在一些问题,如可见光利用率低、催化剂易发生光腐蚀、能量转化效率低、易发生逆反应等。Hideki 等^[12]报道了一系列宽禁带的光催化剂,其在紫外光照射下能高效分解水并按化学计量产生 H_2 和 O_2 ,但由于其不能有效地利用太阳能而大大降低了其实用价值。研究人员试图通过掺杂、担载贵金属及金属氧化物复合半导体、减少了导体粒子大小等方式来抑制电子-空穴的再结合,并通过添加电子给体或受体及高浓度的碳酸根离子等来抑制逆反应。

3.1 贵金属负载

将适量的贵金属负载在半导体表面后,光照产生的电子和空穴分别定域在贵金属和半导体光催化剂上并发生分离,然后电子和空穴各自在不同的位置发生氧化-还原反应。由于贵金属负载后的电荷分离抑制了电子和空穴的复合,从而大大提高了光催化剂的光催化活性和选择性。这类贵金属主要包括第Ⅷ族的 Pt、Ag、Au、Ru、Pd、Rh 等,其中负载 Pt 的研究报道最多,其次为 Pd、Ag、Au、Ru 等,其中 Pt/ TiO_2 或 Au/ TiO_2 已在光催化方面得到广泛研究。

Sathish 等^[13]利用沉淀法制备了纳米级 CdS(粒径 6 ~ 12 nm),在纳米 CdS 粒子上负载贵金属(Pt、Pd、Rh、Ru),发现负载贵金属后显著提高了氢气的生成率,其中负载有 0.1 g Pt 的 CdS 粒子的产氢率高达 $600 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。Sreethawong 等^[14]用一步溶胶-凝胶法在 TiO_2 上负载 Pt,其中负载 0.6% (质量分数) Pt 的 TiO_2 (比表面积为 $89 \text{ m}^2/\text{g}$) 的产氢率为 $1400 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。Porob 等^[15]等用熔融合成法将 2% (质量分数) La 掺杂到钙钛矿型 $NaTaO_3$ 中,在 400 W 氙灯照射下,实验所得光催化产氢率介于 $535 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 和 $1115 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 之间,是同等条件下普通固相方法掺杂所得的 La- $NaTaO_3$ 的产氢率的 2 倍。

许云波等^[16]采用化学共沉淀法制备了共掺杂 Cu、In 的 ZnSeS 半导体光催化剂,并对催化剂的光分解水产氢性能进行了评价,结果表明,在 ZnSeS 中分别掺杂摩尔分数为 2% 的 Cu、In 时,其光吸收性能最好,最大吸收边红移至 700 nm;紫外光照射下该催化剂光分解水产氢的量子效率达到 4.83%;催化剂具有良好的热稳定性和光学稳定性,反应 100 h 其产氢性能没有衰减。

3.2 离子掺杂

通过对仅具有紫外光催化活性的光催化剂掺杂过渡金属离子,可使其在可见光照射下发生光催化反应。在过渡金属掺杂中,过渡金属离子主要通过和半导体光催化剂中的光生载流子的作用影响其光催化活性与动力学过程,有效抑制了电子-空穴的再结合,从而有利于光催化反应的进行。研究发现,在 TiO_2 中掺杂 Fe^{3+} 可以在 400 ~ 550 nm 形成明显的吸收峰,从而拓宽 TiO_2 对太阳光可见光部分的光谱响应范围。其他过渡金属元素如 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 V^{4+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{3+} 等的掺杂同样也在可见光区域形成有效的吸收^[17-19]。Takata 等^[17]比较了掺杂和未掺杂过渡金属离子的 CdS 在可见光作用下的产氢效率。实验发现,掺杂了过渡金属后,CdS 在可见光的作用下产氢效率大大提高,其中掺杂了 Cr^{3+} 的 CdS 可见光产氢效率最高。Peng 等^[18]在 TiO_2 中掺杂 Be^{2+} ,实验表明,Bi 与 Ti 原子比为 1.25% 时的 TiO_2 具有最高的活性,其活性比纯态 TiO_2 增加 75%,氢气的生成速率为 $55 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。Yang 等^[19]用溶胶-凝胶法在 TiO_2 微粒上掺杂 Mo^{6+} ,结果表明, TiO_2 中 Mo^{6+} 的掺杂扩展了吸收边界,Mo 与 Ti 原子比为 1% 时的 TiO_2 的活性是纯 TiO_2 活性的 2 倍,其禁带宽度

为 3.35 eV, 低于 TiO_2 的禁带宽度 (3.42 eV)。Ishii 等^[20]在 SrTiO_3 中共掺杂金属铬离子和钽离子制备 $\text{Cr}/\text{Ta}-\text{SrTiO}_3$ 催化剂, 可见光作用下其在醇水溶液中具有光催化活性。随着铬离子掺杂量的增加, $\text{Cr}-\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{Cr}/\text{Ta}-\text{SrTiO}_3$ 的活性也增加。可见光照射下 ($\lambda > 440 \text{ nm}$), 4% (摩尔分数) 铬和 4% (摩尔分数) 钽共掺杂的 $\text{Cr}/\text{Ta}-\text{SrTiO}_3$ 光催化活性最大, 氢气生成速率为 $70 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

非金属离子掺杂同样可提高可见光作用下氢气的生成速率。Daisuke 等^[21]在 Ta_2O_5 和 $\text{M}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 中掺氮合成了窄带隙光催化剂 TaON (禁带宽度 2.5 eV) 和 MTaO_2N (禁带宽度 2.0 ~ 2.5 eV)。 MTaO_2N 在可见光照射下产氢率为 $15 \sim 20 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 而负载 0.05% (质量分数) 贵金属 Ru 的 Ru/TaON 催化剂的产氢率为 $120 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。Luo 等^[22]以 TiCl_4 为钛源, 采用水热合成法合成了 Br 和 Cl 共同掺杂的 TiO_2 。紫外-可见光谱表明, Br 和 Cl 的共同掺杂能够使带隙变窄, 吸收边向较低能量方向移动, 从而提高水分解为氢气和氧气的的能力, 且含有 70% 锐钛矿和 30% 金红石的 Br 和 Cl 共同掺杂的 TiO_2 混晶具有比 TiO_2 更高的光催化分解水的活性。

阴离子取代和阳离子掺杂并用的修饰方法也可有效地提高可见光催化剂的活性。杨鸿辉等^[23]以 TiCl_4 为原料, 用溶胶-凝胶法制备了纳米氮掺杂的二氧化钛光催化剂 ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$), 并利用化学还原法在纳米 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的表面负载了铂。X 射线衍射 (XRD) 结果表明, $\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂为锐钛矿型结构, 紫外-可见漫反射光谱显示该催化剂的能隙与纯 TiO_2 的不同, 但与 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的相同。实验结果表明, Pt 的负载可以明显提高光催化剂的产氢活性, 并且催化剂的产氢活性与 Pt 的质量分数之间呈现双峰现象, 当 Pt 的质量分数为 0.05% 和 0.35% 时, 产氢活性分别达到极大值。

Lei 等^[24]用水热法合成了硫代 $\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 和锌掺杂硫代 $\text{Zn}/\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 。实验表明, $\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 的光吸收波长从 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的 240 nm 扩展到 570 nm, 可见光照射下产氢率为 $6 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。掺杂锌后光催化活性增强, 当 S 与 In 原子比为 2, $\text{Zn}/\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 中 Zn 与 In 原子比为 0.2 时, 光催化剂的产氢率为 $119 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 是 $\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 的 25 倍, 量子产率为 0.32%; 当 $\text{Zn}/\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 中 Zn 与 In 原子比为 0.5 时, 产氢率为 $223 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 是 $\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_2$ 的 48 倍, 量子产率为 0.59%。Liu 等^[25]采用溶胶-凝胶法

合成了半导体光催化剂 YTao_4 , 通过高温氮化技术, 可以使 YTao_4 晶格中的部分 O 原子被 N 原子取代, 而得到新的光催化剂 $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$, 该催化剂能够在甲醇和 AgNO_3 的水溶液中实现水的还原和氧化反应, 分别放出 H_2 和 O_2 。当催化剂负载 0.15% (质量分数) Pt 后, 产氢速率为 $37 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$; 负载 0.25% (质量分数) Ru 后, 产氢速率增加到 $170 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$; 当 0.15% (质量分数) Pt 和 0.25% (质量分数) Ru 同时负载在 $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ 上时, 产氢速率达到最大值 $833 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

3.3 复合半导体

复合具有不同能带结构的半导体, 利用窄带隙的半导体敏化宽带隙的半导体, 对以宽带隙半导体作为催化剂的光化学反应具有重要意义。在二元复合半导体中, 2 种半导体之间的能级差可使光生载流子从一种半导体的能级注入到另一种半导体的能级, 导致了有效、长期的电荷分离。不同金属离子的配位及电荷性不同而产生过剩电荷, 也会增加半导体俘获质子或电子的能力, 从而提高光催化剂的活性。研究较多的复合半导体有氧化物敏化 TiO_2 体系和硫化物敏化 TiO_2 体系。例如 CdS/TiO_2 复合半导体, CdS 的禁带宽度比 TiO_2 的带隙窄, 能够吸收可见光的能量, CdS/ TiO_2 的皮秒瞬态吸收光谱在 550 ~ 570 nm 出现宽带, 而纯 TiO_2 没有这个宽带。由于 CdS 的导带位置比 TiO_2 的高约 0.5 eV, 这使光生电子容易注入到 TiO_2 的导带上, 产生有效的电荷分离, 提高了光催化剂的量子效率。

Xing 等^[26]在 723 K 下和 N_2 气氛中, 利用共沉淀法制备了一系列 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x = 0 \sim 0.92$) 光催化剂, 其禁带宽度被认为在 2.20 ~ 3.12 eV。实验结果表明, $\text{Cd}_{0.62}\text{Zn}_{0.16}\text{S}$ 具有最高的氢转换率, 紫外光照射下反应 300 min 产氢率高达 $163\ 200 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 量子效率为 2.17%; 可见光照射下反应 180 min 产氢率高达 $19\ 773 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 量子效率为 0.60%。Liu 等^[27]的研究表明, 可见光照射下半导体复合光催化 $\text{Pt}-\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-\text{WO}_3$ 的最大吸收波长红移到 750 nm。可见光照射下 $\text{Pd}-\text{TiO}_{1.72}\text{N}_{0.28}-\text{WO}_3$ 催化剂的产氢率为 $603 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 比 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的高 56.7%, 量子效率为 0.24%。

对无机层状材料进行层间插入形成纳米复合材料, 可显著提高材料的光谱利用率和光解水特性。袁坚等^[28]以高温固相反应法合成了层状结构半导体金属化合物 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, 并通过相应的层间离子交换、胺插入反应和硫化处理, 制备了层间 CdS/ ZnS 插

入的 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米复合材料。紫外-可见吸收光谱表明, $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 和 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 的光吸收阈值在 530 nm 左右, 禁带宽度为 2.30 eV, 产氢率分别为 $340 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 和 $370 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 层间插入使得 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 禁带宽度(约 3.3 eV)变窄, 扩展了材料的太阳光谱利用率。

4 展望

太阳能光谱中紫外光仅占 5%, 而可见光占 43%, 利用太阳能可见光分解水制氢具有广阔的应用前景。光催化剂是决定光催化过程能否实际应用的关键因素之一, 目前虽然在可见光半导体光催化剂的研究方面已取得较大的进展, 但离实际应用还有相当大的差距。为进一步提高光解水催化剂的光催化活性, 利用一种或多种金属和非金属共同掺杂半导体, 以及在二元甚至多元复合半导体表面上负载贵金属或稀土元素提高光催化活性将成为未来研究的重点。而优化制备条件, 改变光催化材料的制备方法, 也将提高半导体光催化剂的催化活性。此外, 能量转换效率低也是现阶段存在于可见光化的半导体光催化剂中的一个普遍问题。利用层间复合技术, 如果在层状化合物层间引入合适的客体, 即导带和价带能级不同的第 2 种半导体材料, 可有效地实现光生电子和空穴的分离, 从而能极大地提高量子效率。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Li Y, Lu G, Li S. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO_2 [J]. *Appl Catal A*, 2001, 214: 179 - 185.
- [3] Nguyen T V, Kim K J, Yang O B. Photocatalytic water decomposition for hydrogen production over silico-tungstic acid-silica photocatalyst[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2005, 173: 56 - 63.
- [4] Bonamali P, Maheshwar S. Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process[J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 76: 82 - 87.
- [5] Bessekhouda Y, Mohammed M, Trari M. Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi_2S_3 catalyst[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 73: 339 - 350.
- [6] Takata T, Akira T, Hara M. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting[J]. *Catalysis Today*, 1998, 44: 17 - 26.
- [7] Thaminimulla C T K, Takata T, Hara M, *et al.* Effect of chromium addition for photocatalytic overall water splitting on $\text{Ni-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [J]. *J Catal*, 2000, 196: 362 - 365.
- [8] Wang L L, Wu J H, Huang M L, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of layered intercalated materials $\text{HTaWO}_6/(\text{Pt}, \text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S})$ [J]. *Scripta Mater*, 2004, 50: 465 - 469.
- [9] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over Lanthanum-doped NaTaO_3 photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3082 - 3089.
- [10] Ishihara T, Baik N S, Ono N, *et al.* Effects of crystal structure on photolysis of H_2O on K-Ta mixed oxide[J]. *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2004, 167: 149 - 157.
- [11] Kim H G, Becker O S, Jang J S. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 1214 - 1218.
- [12] Hideki K, Akihiko K. Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over various tantalate photocatalysts[J]. *Catal Today*, 2002, 2865: 1 - 9.
- [13] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P. Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting[J]. *J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 891 - 898.
- [14] Sreethawong T, Yoshikawa S. Cu-doped TiO_2 systems with improved photocatalytic activity[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 786 - 796.
- [15] Porob D G, Maggard P A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 1727 - 1732.
- [16] 许云波, 延卫, 樊娜, 等. Cu-In-ZnSeS 催化剂的制备及其光解水制氢性能的研究[J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39(9): 971 - 973.
- [17] Takata T, Ikeda S, Tanaka A, *et al.* Mechano-catalytic overall water splitting on some oxides (II)[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, 200: 255 - 262.
- [18] Peng S Q, Li Y X, Jiang F Y, *et al.* Effect of Be^{2+} doping TiO_2 on its photocatalytic activity[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 398: 235 - 239.
- [19] Yang Y, Li X J, Chen J T. Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO_2 [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2004, 163: 517 - 522.
- [20] Ishii T, Kato H, Kudo A. H_2 evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO_3 photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation[J]. *J Photochem Photobiol A: Chemical*, 2004, 163: 181 - 186.
- [21] Daisuke Y, Tsuyoshi T, Michikazu H. Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 172: 591 - 595.
- [22] Luo H, Takata T, Lee Y, *et al.* Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(5): 846 - 850.
- [23] 杨鸿辉, 延卫, 张耀君, 等. $\text{PtTiO}_2-x\text{N}_x$ 光催化剂的制备及其产氢活性研究[J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39(5): 514 - 516.
- [24] Lei Z B, Ma G J, Liu M Y. Sulfur-substituted and zinc-doped $\text{In}(\text{OH})_3$: A new class of catalyst for photocatalytic H_2 production from water under visible light illumination[J]. *J Catal*, 2006, 237: 322 - 329.
- [25] Liu M Y, You W S, Lei Z B, *et al.* Water reduction and oxidation on $\text{Pt-Ru}/\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ catalyst under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 2004, 4(19): 2192 - 2193.
- [26] Xing C J, Zhang Y J, Yan W, *et al.* Band structure-controlled solid solution of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ photocatalyst for hydrogen production by water splitting[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31(4): 2018 - 2024.
- [27] Liu Y L, Guo L J, Yan W, *et al.* A composite visible-light photocatalyst for hydrogen production[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1300 - 1304.
- [28] 袁坚, 陈凯, 陈明. 层间插入 CDSZNS 的 $\text{K}_4\text{NB}_6\text{O}_{17}$ 的制备及其光解水制氢研究[J]. *太阳能学报*, 2005, 26(6): 811 - 813. ■