

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201304012

www.whxb.pku.edu.cn

Zr/Ti 摩尔比对锆钛复合氧化物在可见光下光催化性能的影响

黄海凤¹ 贾建明¹ 卢晗锋^{2*} 张宏华¹ 潘烈群³

(¹浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014; ²浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 催化反应工程研究所, 杭州 310014; ³富阳市环境保护监测站, 浙江 富阳 311400)

摘要: 通过分步沉积法制备了不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钛(SZT)复合氧化物催化剂, 以 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱等表征手段考察不同 Zr/Ti 摩尔比下 SZT 催化剂的结构形态, 以可见光下光催化降解亚甲基蓝为模型反应考察样品的光催化活性. 结果表明: Zr/Ti 摩尔比 < 1 时 SZT 催化剂发生 Zr⁴⁺ 与 Ti⁴⁺ 同质替换, 引起晶格缺陷, 光催化活性小幅提高; Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 时 SZT 催化剂产生 SrZrO₃/Ti_nO_{2n-1} (n=4, 9) 的新晶相, Ti_nO_{2n-1} (n=4, 9) 的存在有利于光生电子-空穴的传导与分离, 可大幅提高催化剂光催化活性. 其中, SZT-5/5 表现出最高的光催化活性, 其一级反应速率常数达到 0.2133 min⁻¹, 是同等光照条件下纯 SrTiO₃ 样品(0.0158 min⁻¹)的 13.5 倍.

关键词: 可见光; 锆钛复合氧化物; Zr/Ti 摩尔比; 光催化降解; 亚甲基蓝

中图分类号: O644; O649

Effect of Designed Zr/Ti Molar Ratio on the Photocatalytic Activity of Sr-Zr-Ti Mixed Oxide Catalysts under Visible Light

HUANG Hai-Feng¹ JIA Jian-Ming¹ LU Han-Feng^{2*} ZHANG Hong-Hua¹ PAN Lie-Qun³

(¹College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China;

²Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China; ³Environmental Monitoring Station of Fuyang City,

Fuyang 311400, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: A series of Sr-Zr-Ti (SZT) mixed oxide catalysts were prepared by a fractional-precipitation method. These photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and ultraviolet visible (UV-Vis) diffuse reflectance absorption spectra. Photocatalytic degradation of methylene blue was investigated to determine the photoactivity of the catalyst. It was shown that with a Zr/Ti ratio < 1, the SZT mixed oxide catalysts showed improved photocatalytic activity. This was attributed to lattice defects creating active photocatalytic sites because of Zr⁴⁺ doping. For Zr/Ti ratios ≥ 1, the catalysts showed markedly improved photocatalytic activity because of new crystalline phases of SrZrO₃ and Ti_nO_{2n-1} (n=4, 9) that facilitated splitting and conduction for electron/hole. Typical SZT samples (Zr/Ti=4) showed the highest photocatalytic activity, with first-order reaction rate constant 13.5 times that of a SrTiO₃ sample.

Key Words: Visible light; Sr-Zr-Ti mixed oxide; Zr/Ti molar ratio; Photocatalytic degradation; Methylene blue

Received: November 20, 2012; Revised: April 1, 2013; Published on Web: April 1, 2013.

*Corresponding author. Email: luhf@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320767.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21107096).

国家自然科学基金(21107096)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

半导体材料多相光催化技术是近年来的研究热点,¹其中,ABO₃钙钛矿型复合氧化物因其在磁性、电导性、催化降解染料废水等方面的优异性能受到了国内外学者的广泛关注。²⁻⁴ SrTiO₃钙钛矿是一种最具应用前景的光催化材料,在分解水制氢、^{5,6}光降解有机污染物^{7,8}等方面均有良好表现。但SrTiO₃禁带宽度为3.2 eV左右,⁹在紫外光下才能激发光生电子,其应用受到了很大的限制。于是对SrTiO₃进行改性,拓宽其光响应范围,提高量子效率成为光催化研究工作者追求的目标。目前主流的改性方法集中于离子掺杂¹⁰⁻¹³与贵金属沉积,^{14,15}而多种氧化物复合改性ABO₃钙钛矿却鲜有报道。另一方面,TiO₂研究领域通过多种氧化物复合改性均取得了较大的成功。¹⁶⁻¹⁸

本课题组¹⁹前期考察了SrTiO₃的制备方法,发现分步沉积法得到的SrTiO₃催化剂活性最高。为了进一步探索有效的可见光催化剂,论文设计以分步沉积法制备不同Zr/Ti摩尔比的锆钨钛(SZT)复合氧化物催化剂。用XRD、SEM、TEM、UV-Vis对这些催化剂的结构形态进行了表征,讨论了不同Zr/Ti摩尔比对其可见光下的光催化性能影响。

2 实验部分

2.1 试剂

钛酸四丁酯(分析纯98%),上海美兴化工股份有限公司;硝酸锆(分析纯99.5%),上海恒信化学试剂有限公司;五水硝酸锆(分析纯99.8%),国药集团化学试剂有限公司;氨水(分析纯25%),杭州长征化学试剂有限公司;亚硝酸钠(分析纯99%),上海振欣试剂厂;指示剂亚甲基蓝(指示剂82%),浙江温州市东升化工试剂厂;无水乙醇(分析纯99.7%);上海海逸科贸有限公司。

2.2 催化剂制备

取一定量钛酸四丁酯分散于乙醇中,并滴加氨水使pH值约为8,得到乳白色混合液,将混合液抽滤后得到凝胶状白色沉淀;称取一定量的五水硝酸锆溶于水中,与适量的硝酸锆配成的溶液混合,再与抽滤后的凝胶状白色沉淀混合,磁力搅拌,旋转蒸干,后放入110 °C干燥箱干燥17 h,研磨后放置马弗炉中分段焙烧,400 °C焙烧4 h,700 °C焙烧4 h,高温焙烧下得到完善的晶型。在定量加入硝酸锆条件下,根据钛酸四丁酯和硝酸锆的不同摩尔比,分

别得到样品SZT-X,记为SZT-2/8、SZT-3/7、SZT-4/6、SZT-5/5、SZT-8/2。

2.3 催化剂表征

XRD表征采用ARL SCINTAG XTRA X射线衍射仪分析样品的物相,Ni滤波,使用Cu靶K_α辐射,工作电压为45 kV,工作电流为40 mA,扫描范围2θ=10°-80°。BET (Brunauer-Emmett-Teller)表征采用Micromeritics ASAP 2010C型吸附仪测定,样品测定前经250 °C脱气处理4 h。SEM表征采用PHILIPS公司生产的Philips XL-30扫描电子显微镜及能谱仪测定,扫描前进行喷金处理。TEM表征采用荷兰FEI公司生产TecnaiG2 F30高分辨透射电子显微镜及能谱分析仪测定,测定前进行超声分散样品处理。UV-Vis表征采用日本SHIMADZU公司生产的Spec TM-BWS003光谱仪测试,以BaSO₄为参比。

2.4 光催化降解实验

光催化降解反应在自制的圆柱形耐热石英反应器中进行,为排除外界光源的干扰,光催化反应在暗箱中进行。反应器中心为镉灯(400 W),置于2 mol·L⁻¹的亚硝酸钠溶液中。亚硝酸钠溶液将光源散发出的400 nm以下的光阻隔,得到可见光。夹层通循环水控制反应温度,反应保持在25 °C,采用亚甲基蓝作为降解对象。将500 mL浓度为10 mol·L⁻¹的亚甲基蓝水溶液注入自制的套层玻璃反应器中,催化剂用量为2.0 g·L⁻¹。在磁力搅拌下,先暗吸附20 min,后打开镉灯(400 W),光稳定10 min后,开始记录光照反应时间,每隔一定的时间取样,用紫外-可见分光光度计(岛津UV-2660)在650 nm处测其吸光度的变化,由此计算亚甲基蓝的脱色率。

暗箱吸附实验在相同反应器中进行,无光条件,反应40 min,每隔5 min取样。用紫外-可见分光光度计在650 nm处测其吸光度的变化,由此计算亚甲基蓝的脱色率。

3 结果与讨论

3.1 SZT可见光光催化活性分析

图1为不同Zr/Ti摩尔比的锆钨钛(SZT)复合氧化物催化剂的暗箱吸附实验结果。我们定义A₀和A分别为0和t时染料溶液的吸光度,以D=(1-A/A₀)×100%表示t时刻锆钨钛催化剂对染料溶液亚甲基蓝的降解效果。结果显示,催化剂吸附对于亚甲基蓝的降解最终效果均在5%以下。且样品暗箱吸附20 min之后,催化剂对于亚甲基蓝基本不再吸附降解。

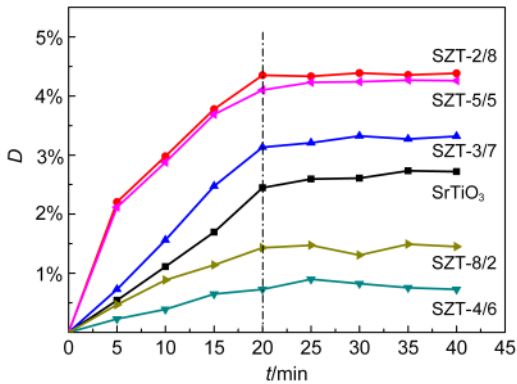


图1 不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钛催化剂(SZT-X)对亚甲基蓝的暗箱吸附作用

Fig.1 Adsorption of methylene blue in black box by Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios

X: Zr/Ti molar ratio; $D=(1-A/A_0) \times 100\%$; D: degradation, A_0, A : absorbance at initial time and t

实验结果排除了“暗箱吸附 20 min, 光照稳定 10 min 后开始计数的光催化反应”中吸附作用的影响. 我们定义可见光下 SZT-X 催化剂催化降解亚甲基蓝的能力表示催化剂活性大小. 图 2 与图 3 为可见光照射下 SZT-X 催化剂催化降解亚甲基蓝的活性数据比较. 速率常数(k)计算采用一级动力学方程式:^{20,21}

$$\ln(A_0/A) = kt$$

结果显示, 当 Zr/Ti 摩尔比 < 1 时, 样品的一级反应速率常数在同一个数量级上, 活性优于纯 SrTiO₃ 但提高幅度不大; 当 Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 时, 样品的一级反应速率常数与纯 SrTiO₃ 样品相比, 提高了几个数量级, 其中, SZT-5/5 催化剂表现出最高的光催化活性, 其一级反应速率常数是 SZT-8/2 的 1.8 倍, 达到 0.2133

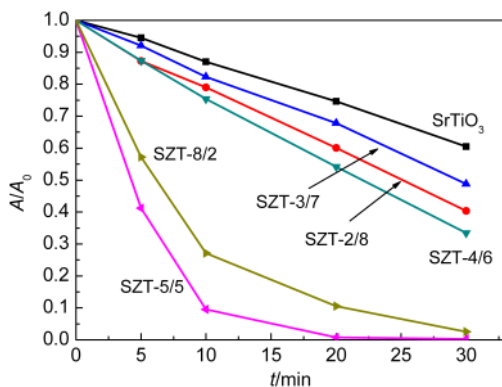


图2 可见光下不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钛催化剂(SZT-X)对亚甲基蓝的降解作用

Fig.2 Decolorization ratio of methylene blue on visible light by Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios

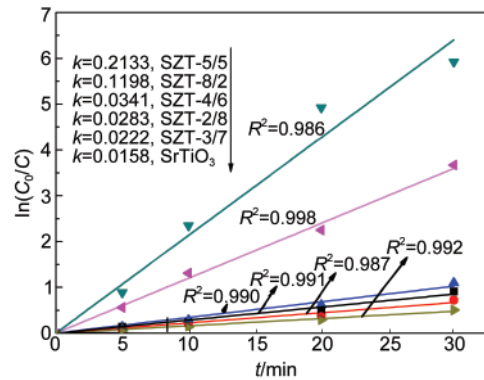


图3 可见光下不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钛催化剂(SZT-X)降解亚甲基蓝的一级反应速率

Fig.3 First-order reaction rates of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios for the photodegradation of methylene blue on visible light

min⁻¹, 是同等光照条件下纯 SrTiO₃ 样品 (0.0158 min⁻¹) 的 13.5 倍. 说明不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钛 (SZT) 复合氧化物催化剂能不同程度地提高 SrTiO₃ 样品的光催化活性, 从光催化降解实验结果看, Zr 的最佳掺入量为 $n(\text{Zr}):n(\text{Ti})=1:1$. 光催化活性的比较结果为 SZT-5/5 > SZT-8/2 > SZT-4/6 > SZT-2/8 > SZT-3/7 > 纯 SrTiO₃.

3.2 XRD 表征分析

图 4(a) 为 SZT-X 催化剂的 XRD 表征. 由图可知, Zr/Ti 摩尔比 < 1 时, SrTiO₃ 结晶度急剧下降, Sr₂TiO₄ 与 SrTiO₃ 晶相比逐步增大. 而当 Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 时, SZT-X 催化剂出现了新的晶相 SrZrO₃ 与 TiO₂.

图 4(b) 为 Zr/Ti 摩尔比 < 1 时 SZT-X 催化剂的特征峰 XRD 图谱 (2θ 范围为 30.8°–33.5°). 发现在 Zr/Ti 摩尔比 < 1 条件下, 随着 Zr 含量的增多, SZT-X 催化剂的 SrTiO₃ 的晶相逐步被 Sr₂TiO₄ 取代, 左侧 Sr₂TiO₄ 特征峰逐渐向右偏移. 根据现代晶体学理论,^{22,23} 当杂质和基质的离子半径和电负性相接近时, 形成杂质替位的几率较大, 晶相图谱表现为同一方向微弱的移动, 晶格间距膨胀或缩小. 已知 Zr 的离子半径与元素的相对电负性都和 Ti 比较接近: Ti 的有效离子半径为 0.0605,²⁴ 配位数为 6, 电负性 (鲍林标度) 为 1.54; Zr 的有效离子半径为 0.072, 配位数为 6, 电负性 (鲍林标度) 为 1.33.

表 1 为 Zr/Ti 摩尔比 < 1 条件下的 SZT-X 催化剂的物理性质参数, 由表可知, 在 Zr/Ti 摩尔比 < 1 条件下, 样品的晶格参数随 Zr/Ti 摩尔比的增大而有微小变大, 晶格间距也稍变大. 这表明 Zr/Ti 摩尔比 < 1 条件下, SZT-X 催化剂的 Ti⁴⁺ 与 Zr⁴⁺ 在高温条件下发生

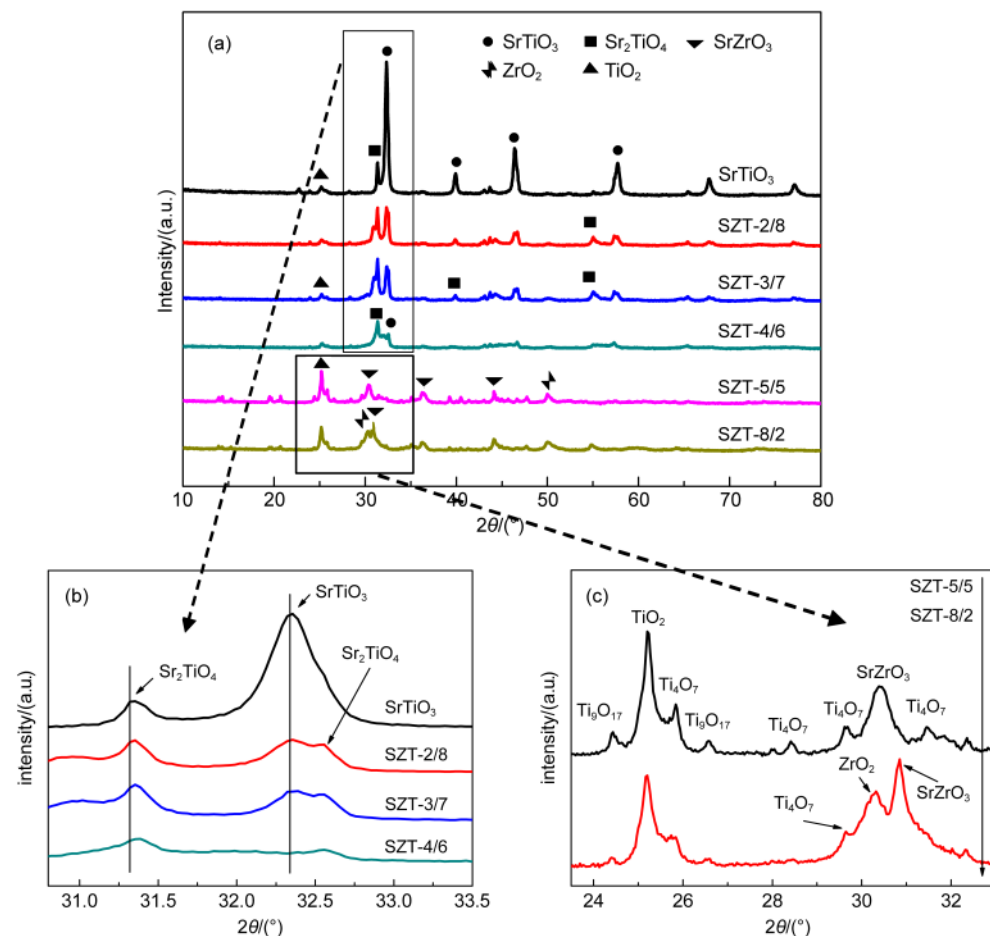


图4 不同Zr/Ti摩尔比的锶钇钛催化剂(SZT-X)的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios

了同质取代,由于 Zr^{4+} 的有效离子半径大于 Ti^{4+} ,会影响周围 O^{2-} 的排布情况,产生晶格缺陷.而半导体晶格缺陷的产生将降低SZT-X催化剂的化学稳定性,提高其光催化活性.

图4(c)为Zr/Ti摩尔比 ≥ 1 时SZT-X催化剂的特征峰XRD图谱(2θ 范围为 22.5° – 33°).由图可知,SZT-5/5中 Sr_2TiO_4 与 $SrTiO_3$ 晶相完全消失,出现了以 $SrZrO_3$ 与 TiO_2 、亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$)为特征峰的晶相结构.而SZT-8/2催化剂在 $2\theta=30.297^\circ$ 处形成了 ZrO_2 晶相,特征峰 $SrZrO_3$ 相比SZT-5/5样品向

右移动了 0.025° .值得注意的是,在 $2\theta=25.21^\circ$ (TiO_2 特征峰)处附近,出现了大量的亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$)晶相(Ti_4O_7 与 Ti_9O_{17}).亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$)晶相是一系列缺氧钛氧化物的统称,一方面具有 TiO_2 的一些优良特性,比如优异的抗氧化性、²⁵良好的抗电化学腐蚀性²⁶等特点,另一方面还具有无磁性、高电导率、^{27,28}光学性能独特²⁹等优点.特别是Magnéli相亚氧化钛 Ti_4O_7 具有类金属的高导电性,禁带宽度仅为零点几电子伏特.^{30,31}

图5为各种半导体化合物能带结构对应关系,³²由图可知在可见光区域, $SrZrO_3$ 的价带电子能发生跃迁产生光生电子和空穴.结合XRD图谱分析,亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$)晶相的存在促使催化剂样品SZT-5/5与SZT-8/2形成了低于 Ti^{4+} 的空穴捕获中心.光催化过程中,分步沉积法制备的具有“核壳”结构的样品受光照射产生的电子很快转移到亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$),有效降低了电子与空穴的复合几率.在Zr/Ti摩尔比 ≥ 1 条件下,光催化活性得到了几个数量级的提高.图6为SZT-X($X \geq 1$)催化剂光

表1 Zr/Ti摩尔比小于1时锶钇钛催化剂(SZT-X)的晶粒尺寸与晶胞参数(a)

Table 1 Crystal size and lattice parameter (a) of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with Zr/Ti molar ratio <1

Catalyst	Crystallite size/nm	a/nm
SrTiO ₃	50.02	3.903
SZT-2/8	51.52	3.913
SZT-3/7	51.58	3.916
SZT-4/6	52.00	4.030

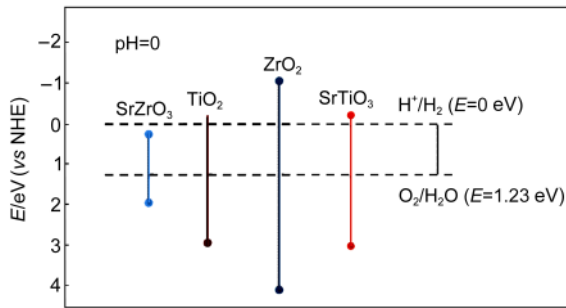


图5 在 pH=0 时各种半导体化合物能带结构对应关系
Fig.5 Band structure of different semiconductor compound with pH=0

降解亚甲基蓝的反应模型示意图。

在图 4(c) 中, SZT-8/2 特征峰相比 SZT-5/5 出现了 ZrO_2 晶相, 根据图 5 可知, ZrO_2 的禁带宽度为 5.5 eV, 较高的带隙能阻碍了光生电子和空穴的传输, 提高了其复合几率; 另一方面, 随着 Zr 掺入量得进一步增大, 亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$) 晶相 (Ti_4O_7 与 Ti_9O_{17}) 的结晶度都有一定程度的下降。所以在 Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 的条件下, 能较大提高 $SrTiO_3$ 样品的光催化活性, 但 Zr 含量过量时, 样品的光催化活性下降。

3.3 透射电镜表征分析

图 7 为 SZT-X 催化剂的 TEM 表征结果。结果表明, 不同 Zr/Ti 摩尔比的 SZT-X 催化剂均显示出良好的晶体结构, 晶格间距与 XRD 计算数值相吻合。当 Zr/Ti 摩尔比 < 1 时, 晶格间距随着 Zr 掺入量的增多而逐渐增大。其中, SZT-2/8 催化剂样品存在点缺陷; SZT-3/7 和 SZT-4/6 催化剂样品存在线缺陷。²³ 该结果与图 4(b) XRD 分析相吻合, 进一步解释了少量 Zr 掺入的 SZT-X 光催化剂活性提高的原因。随 Zr/Ti 摩尔比的进一步增大, 晶格间距发生了突变。通过

SZT-5/5 的 EDX 表征, 发现其样品表面的 Sr 与 Zr 的含量明显高于 Ti 含量。对比文献报道, 我们认为此时 SZT-5/5 催化剂出现了新的晶相 $SrZrO_3$ 与 TiO_2 及一系列缺氧钛氧化物。随着 Zr 掺入量的不断增加, 当 $X=8/2$, 可以看到 $SrZrO_3$ 逐渐转变为 ZrO_2 。这一结果与图 4(c) XRD 分析结果一致。

3.4 扫描电镜与 BET 表征分析

图 8 为 SZT-X 催化剂的 SEM 表征结果。结果显示, 不同 Zr/Ti 摩尔比的样品颗粒大小和表面形貌具有明显差异。比较 $SrTiO_3$ 催化剂, 当 Zr/Ti 摩尔比 < 1 时, 样品的颗粒较为明显, 呈现两种颗粒形貌, 即细小颗粒 (约 30 nm) 和较大颗粒 (约 90 nm), 这可能与样品同时具有 $SrTiO_3$ 与 Sr_2TiO_4 两种晶相的结构特征有关。随着 Zr 含量的增多, 样品颗粒团聚现象明显, 样品颗粒尺寸增大, 符合样品 BET 表征结果与 XRD 谢乐公式计算结果, 见表 2。随着 Zr/Ti 摩尔比的进一步增大, 样品形貌发生了明显的变化, 颗粒呈现块状。其中 SZT-5/5 的样品整体性最好, 样品表面像被包裹了一层致密的薄膜, 对比文献发现, 样品表面可能是 $SrZrO_3$,³³ Zr 含量进一步增大, 可以看出表面薄膜已消失, 暴露出一定的立方结构物质。

一般来说, 光催化剂具有较小的晶粒及较大的比表面积, 对光催化反应有利。而从 BET 表征结果看出 SZT-2/8 具有最大的比表面积, 我们推测较大的比表面积具有更多的活性点位, 并最终导致光催化活性 $SZT-2/8 > SZT-3/7$ 。

3.5 紫外漫反射光谱 UV-VIS 分析

图 9 为 SZT-X 催化剂的紫外-可见漫反射光谱。结果显示, 当 Zr/Ti 摩尔比 < 1 时, 样品的光吸收带发生了明显的红移, 随着 Zr/Ti 摩尔比的增大, 其对可

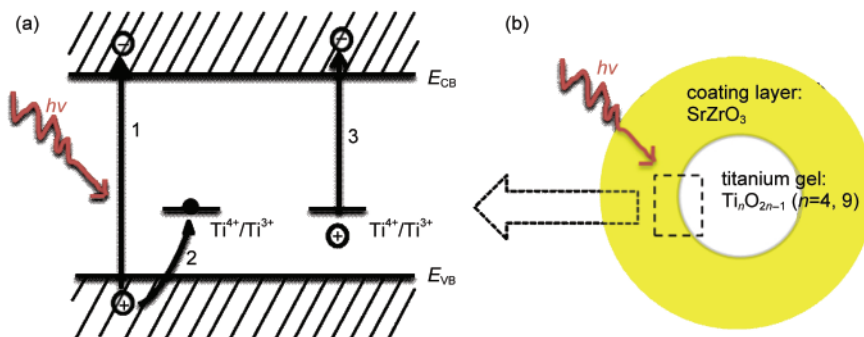


图6 锶钨钛催化剂(SZT-X) ($X \geq 1$) 催化剂光降解亚甲基蓝反应模型示意图

Fig.6 Possible model of photocatalytic degradation of methylene blue of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts SZT-X ($X \geq 1$)

- (a) visible light response of SZT photocatalyst, (1) intrinsic excitation of $SrZrO_3$; (2) Photo-generated carriers were captured by Ti^{4+}/Ti^{3+} centre; (3) photoelectron excitation from Ti^{4+}/Ti^{3+} centre to conduction band of $SrZrO_3$. (b) core-shell structure of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT) which were prepared by fractional-precipitation method

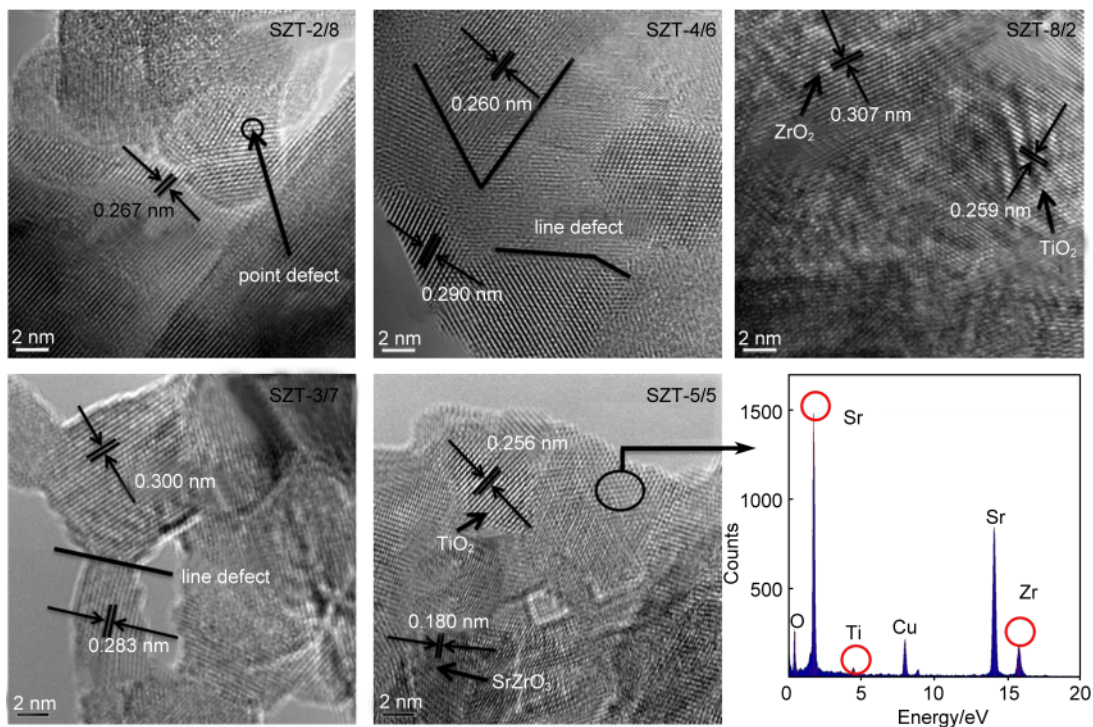


图7 不同Zr/Ti摩尔比的锶钇钛催化剂(SZT-X)的TEM图像

Fig.7 TEM images of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios

见光的吸收强度不断增强, 其中 SZT-4/6 在可见光区域具有最高的吸收强度. 结合 XRD 与 TEM 表征结果, Zr 的同质取代有利于提高样品对可见光的吸收强度. 所以在 Zr/Ti 摩尔比 < 1 条件下, 样品光催化活性应随着 Zr/Ti 摩尔比的增大而增强. 但由于样品比表面积 $SZT-2/8 > SZT-3/7$, 造成了 SZT-2/8 催化剂

单位面积活性点位的数目大于催化剂 SZT-3/7, 所以导致光催化活性催化剂 $SZT-2/8 > SZT-3/7$; 而虽然比表面积催化剂 $SZT-4/6 > SZT-3/7$, 但由于 SZT-4/6 的可见光吸收强度远大于 SZT-3/7, 同样造成单位面积活性点位数目催化剂 $SZT-4/6 > SZT-3/7$, 所以光催化活性催化剂 $SZT-4/6 > SZT-2/8 > SZT-3/7$.

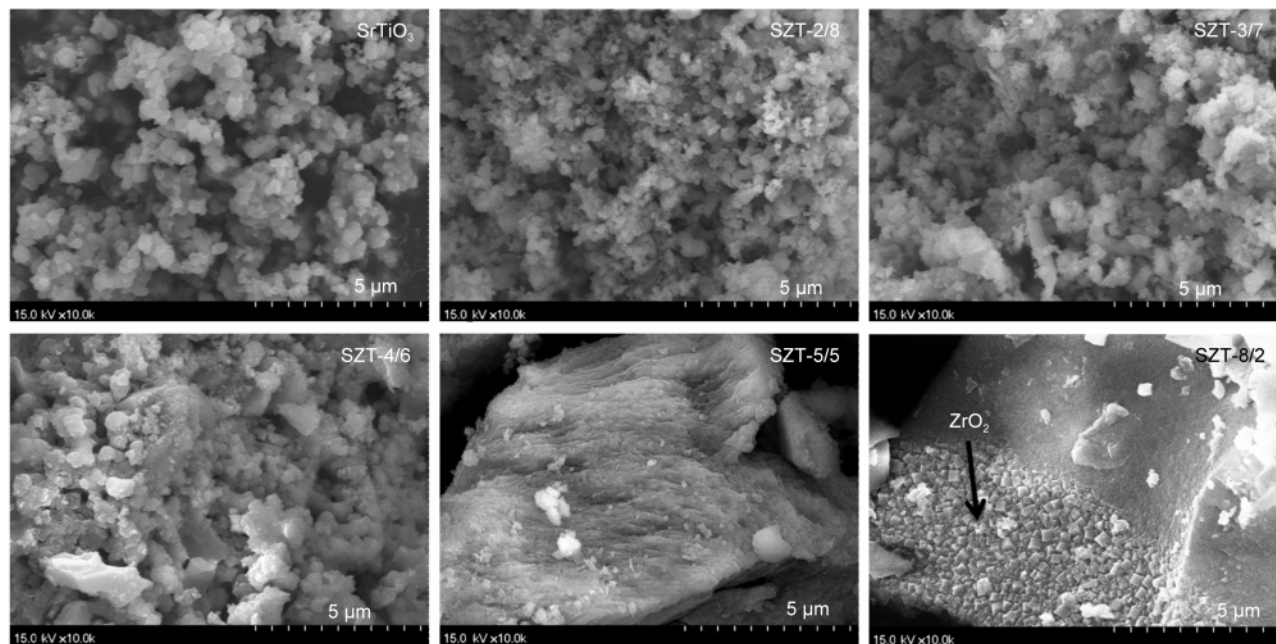


图8 不同Zr/Ti摩尔比的锶钇钛催化剂(SZT-X)的SEM图像

Fig.8 SEM images of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios

表2 样品晶粒大小(d)及比表面积
Table 2 Crystallite size (d) and surface area of samples

Sample	BET surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	d/nm
SrTiO ₃	4.0	24.4
SZT-2/8	11.5	48.3
SZT-3/7	9.3	50.2
SZT-4/6	1.5	62.8
SZT-5/5	10.1	22.3
SZT-8/2	3.1	55.3

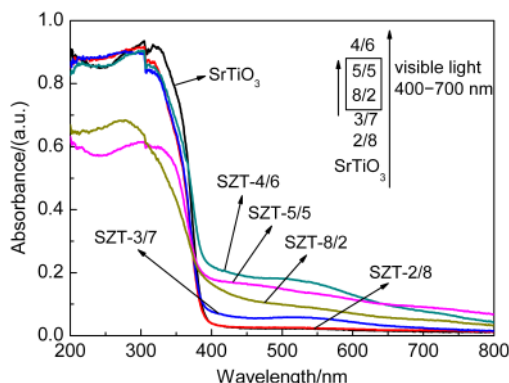


图9 不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钽钛催化剂(SZT-X)的紫外可见漫反射光谱

Fig.9 UV-Vis diffuse reflection spectra of Sr-Zr-Ti mixed oxide catalysts (SZT-X) with different Zr/Ti molar ratios

当 Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 时, SZT 产生 SrZrO₃/Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$) 的新晶相, 不同的晶相结构对可见光的吸收强度不同, 但图9结果显示其吸收强度同样增强, 且在紫外光区域的吸收值发生了突降, 结合图5分析, 可知在新的混合催化晶相中, SrZrO₃的减少不利于样品对可见光的吸收. 所以 Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 时, 光催化活性 SZT-5/5 优于 SZT-8/2.

因此, 催化剂活性不仅取决于催化剂的比表面积以及光响应范围, 更取决于催化剂的晶相结构, 能否有效促进电子与空穴的分离.

4 结论

通过分步沉积法制备了不同 Zr/Ti 摩尔比的锆钽钛(SZT)复合氧化物催化剂. 对催化剂的表征及催化活性研究显示, Zr/Ti 摩尔比 < 1 时催化剂出现类质同象, 催化剂产生晶格缺陷且光催化活性得到小幅提高; 当 Zr/Ti 摩尔比 ≥ 1 时, 催化剂会产生以 SrZrO₃、TiO₂ 和 Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$) 为主的新晶相. Ti_nO_{2n-1} ($n=4, 9$) 晶相易形成低于 Ti⁴⁺ 的空穴捕获中心, 有效降低了电子与空穴的复合几率, 并大幅提高催化剂的可见光光催化活性. 其中, SZT-5/5 表现出最高的光催化活性, 其一级反应速率常数达到 0.2133 min⁻¹, 是同

等光照条件下 SrTiO₃ 样品(0.0158 min⁻¹) 的 13.5 倍.

References

- (1) Yan, X. R.; Li, X. H.; Huo, M. L.; Guo, W. W.; Gong, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2001**, *17*, 23. [颜秀如, 李晓红, 霍明亮, 郭伟巍, 巩永进. 物理化学学报, **2001**, *17*, 23.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20010105
- (2) Kurokawa, H.; Yang, L. M.; Jacobson, C. P.; Jacobson, C. P.; De Jonghe, L. C.; Visco, S. J. *Power Sources* **2007**, *164* (2), 510. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.048
- (3) Huang, H. F.; Tang, W.; Chen, Y. F.; Chen, B. F. *J. Mol. Catal.* **2005**, *19* (5), 351. [黄海凤, 唐伟, 陈银飞, 陈碧芬. 分子催化, **2005**, *19* (5), 351.]
- (4) Lee, M. S.; Meyer, J. U. *Sensors and Actuators B, Chemical* **2000**, *68* (1-3), 293. doi: 10.1016/S0925-4005(00)00447-0
- (5) Luo, W. J.; Li, Z. S.; Jiang, X. J.; Yu, T.; Liu, L. F.; Chen, X. Y.; Ye, J. H.; Zou, Z. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6717. doi: 10.1039/b803996h
- (6) Puangpetch, T.; Sreethawong, T.; Chavadej, S. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 6532.
- (7) Wang, D.; Kako, T.; Ye, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3785. doi: 10.1021/jp807393a
- (8) Chen, L.; Zhang, S. C.; Wang, L. Q.; Xue, D. F.; Yin, S. J. *Crystal Growth* **2009**, *311*, 746.
- (9) Ryoko, K.; Tatsuya, I.; Hideki, K.; Akihiko, K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8992. doi: 10.1021/jp049556p
- (10) Onishi, T. *J. Top Catal.* **2010**, *53*, 566. doi: 10.1007/s11244-010-9488-6
- (11) Galinetto, P.; Casiraghi, A.; Mozzati, M. C.; Azzoni, C. B.; Norton, D.; Boatner, L. A. *Ferroelectrics* **2008**, *368* (1), 120. doi: 10.1080/00150190802368248
- (12) Hua, N. P.; Wu, Z. Y.; Du, Y. K.; Zou, Z. G.; Yang, P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, *21* (10), 1085. [华南平, 吴遵义, 杜玉扣, 邹志刚, 杨平. 物理化学学报, **2005**, *21* (10), 1085.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20051004
- (13) Lu, H. F.; Zhou, Y.; Xu, B. Q.; Chen, Y. F.; Liu, H. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24* (3), 459. [卢晗锋, 周璞, 徐柏庆, 陈银飞, 刘化章. 物理化学学报, **2008**, *24* (3), 459.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080319
- (14) Puangpetch, T.; Sreethawong, T.; Chavadej, S. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 6531. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.015
- (15) Wei, W.; Dai, Y.; Guo, M.; Zhu, Y. Z.; Huang, B. B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10917.
- (16) Yang, J.; Li, D.; Wang, X. J. *Solid State Chem.* **2002**, *165* (1), 193. doi: 10.1006/jssc.2001.9526
- (17) Tanaka, T.; Teramura Kentaro, Y. T. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2002**, *148* (1-3), 277. doi: 10.1016/S1010-6030(02)00054-0
- (18) Kataoka, S.; Tompkins, D. T.; Zeltner, W. A. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2002**, *148* (1-3), 323. doi: 10.1016/

- S1010-6030(02)00059-X
- (19) Pan, L. Q.; Lu, H. F.; Huang, H. F. *Rare Earths* **2011**, *3* (29), 284. [潘烈群, 卢晗锋, 黄海凤. 中国稀土学报, **2011**, *3* (29), 284.]
- (20) Yu, C. L.; Fan, C. F.; Yu, J. M. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46* (1), 145.
- (21) Tennakone, K.; Ileperuma, O. A.; Bandara, J. M. S.; Kiridena, W. C. B. *Semicond. Sci. Technol.* **1992**, *7* (3), 424. doi: 10.1088/0268-1242/7/3B/109
- (22) Wei, G. P.; Jiang, C. H.; Zhen, W.; Jin, D. R. *Crystal Structure and Defects*, 1st ed.; Code of Practice for Design and Construction: Beijing, 2010; pp 5, 64–120. [魏光普, 姜传海, 甄伟, 金灯仁. 晶体结构与缺陷, 第一版. 北京: 中国水利水电出版社; 2010: 5, 64–120.]
- (23) Chen, J. Z. *Modern Crystal Chemistry*, 1st ed.; Science and Technology Press: Beijing, 2010; pp 140–160. [陈敬中. 现代晶体化学, 第一版. 北京: 科学技术出版社, 2010: 140–60.]
- (24) Xu, Y. L. *Basic of Oxide and Compound Semiconductor*, 1st ed.; Xidian University Press: Xi'an, 1991. [徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础, 第一版. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991.]
- (25) Han, W. Q.; Wang, X. L. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *2* (12), 3709.
- (26) Walsh, F. C.; Wills, R. G. A. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6342. doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.011
- (27) Chen, G. Y.; Simon, R. B.; Thomas, E. M. *The Electrochemical Society* **2002**, *149* (8), A1092.
- (28) Lakkis, S.; Schlenker, C.; Chakraverty, B. K.; Buder, R.; Marezio, M. *Physical Review B* **1976**, *14* (4), 1429.
- (29) Masayuki, W.; Wakana, U.; Tetsusuke, H. *Luminescence* **2007**, *122–123*, 393.
- (30) Leandro, L.; Giuseppe, M. *Physical Review B* **2009**, *79*, 245133. doi: 10.1103/PhysRevB.79.245133
- (31) Eyert, V.; Schwingenschl, U.; Eckern, U. *Chemical Physics Letters* **2004**, *390*, 151. doi: 10.1016/j.cplett.2004.04.015
- (32) Xu, Y.; Schoonen, M. A. A. *American Mineralogist* **2000**, *85*, 543.
- (33) Liu, S. W.; Lu, M. K.; Song, C. F.; Wang, S. F.; Gu, F.; Cheng, X. F.; Xu, D.; Yuan, D. R. *J. Functional Materials* **2004**, *35* (2), 233. [刘素文, 吕孟凯, 宋春风, 王淑芬, 顾锋, 程秀凤, 许东, 袁多荣. 功能材料, **2004**, *35* (2), 233.]