文章编号: 1004-0609(2007)04-0642-07

K₂La₂Ti₃O₁₀的制备和光催化产氢性能

杨亚辉,陈启元,尹周澜,李 洁

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要:通过聚合-配合方法和溶胶-凝胶方法,制备了具有层状钙钛矿结构复合氧化物 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化剂, 采用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)、扫描电镜(SEM)等手段进行表征;以 Γ为电子给体,比较 了制备方法对 K₂La₂Ti₃O₁₀分解水产氢活性的影响。研究结果表明,溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀比聚合-配合 法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化产氢活性要高出 1 倍左右,且制备条件友好,所得 K₂La₂Ti₃O₁₀ 具有较好的单相性; 获得了以 Γ为电子给体,溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 分解水的最佳实验条件:产氢的最佳 pH 值为 11.5, RuO₂ 的负载量为 0.2%~0.3%。

关键词:溶胶→凝胶法;光催化活性;氢气中图分类号:O 643.32文献标识码:A

Preparation and photocatalytic activity of K₂La₂Ti₃O₁₀

YANG Ya-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, LI Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: An ion-exchangeable layered perovskite type oxide, $K_2La_2Ti_3O_{10}$, was prepared by polymerized complex method and sol-gel method and characterized by XRD, DRS and SEM, et al. The influence of preparation method on the photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for hydrogen production was studied while Γ was used as electron donor. The optimum condition for water splitting was investigated when $K_2La_2Ti_3O_{10}$ prepared by sol-gel method was used as photocatalyst. The results show that, the sol-gel method has superiority compared with the polymerized complex method. When $K_2La_2Ti_3O_{10}$ prepared by sol-gel method is used as photocatalyst for water splitting, the hydrogen production rate is twice of that prepared by polymerized complex. The preparation condition is kind and it is easy to get single phase $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst with sol-gel method. When $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst with sol-gel method. When $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst with sol-gel method was used as photocatalyst with Γ as electron donor, the optimum water splitting condition is obtained as follows: pH value is 11.5, the amount of loading RuO₂ on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst is 0.2%-0.3%.

Key words: sol-gel method; photocatalytic activity; hydrogen

1972年 Honda^[1]等通过 TiO₂ 光电转换将水分解为 氢气,推动了光催化的发展。近几年来,利用半导体 催化剂光解水制取氢气成为能源再生和存储的理想途 径,采用光分解水制取氢气的研究^[2-8]引起人们极大的 兴趣。由于光催化材料的数量仍然有限,其催化活性 偏低,因此,在利用半导体催化剂分解水制取氢气的 研究过程中,制备新型高活性催化剂并拓展其对可见 光的响应一直是人们的研究热点。层状钙钛矿结构的 K₂La₂Ti₃O₁₀具有较好的光催化分解水的活性,现有的 制备方法主要有聚合-配合法和高温固相法^[9-15],而聚 合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀在紫外光辐射下分解纯 水的产氢速率明显比高温固相法的高。K₂La₂Ti₃O₁₀是

基金项目: 国家"863"计划资助项目(2002AA327140)

收稿日期: 2006-09-06; 修订日期: 2006-12-19

通讯作者:杨亚辉,博士,讲师;电话: 0731-8877364; E-mail: yangyh@mail.csu.edu.cn

以 Ti 为主体的催化材料,有望通过其他软化学方法(如 溶胶-凝胶法)优化制备条件,稳定材料性能,进一步 克服高温固相法合成的催化材料实验重现性差、性能 不稳定等不足。在此,本文作者通过聚合-络合方法 和溶胶-凝胶方法制备具有层状钙钛矿结构的复合氧 化物 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂,并采用 TG-DTA、XRD、 DRS 和 SEM 等分析手段对催化剂进行表征,以 Γ为 电子给体^[16-17],比较制备方法对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 分解水产 氢活性的影响,研究溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化分解水产氢的实验条件。

1 实验

1.1 仪器与试剂

采用日本理学 D/max2250 全自动转靶 X 射线衍射 分析仪对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂进行 XRD 分析;采用美 国 Perkin-Elmer 公司 Lambda900 紫外-可见-近红外分 光光度计(带 Labsphere 积分球,BaSO₄ 为参比标准白 板)对催化剂进行 DRS(漫反射光谱)分析;采用日本 JEOL.LTD 电子公司 JSM—5600LV 扫描电镜对催化剂 进行 SEM 分析;采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司 ASAP2020 比表面积孔径测定仪对催 化剂进行 BET 分析;采用瑞士梅特勒-托力多公司 TGA/SDTA851 热重差热同步分析仪进行 TG-DTA 分 析;采用 SP-2305 型气相色谱仪进行气相产物分析。

实验中使用的主要试剂有: 钛酸丁酯 C₁₆H₃₆O₄Ti (化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产); 硝酸钾 KNO₃(分析纯,河南焦作市化工三厂生产); 异丙醇 (CH₃)₂CHOH(分析纯,仙桃市第一化工厂生产); La(NO₃)₃·nH₂O(分析纯,上海国药集团化学试剂有限 公司生产); KI(分析纯,焦作碱业集团化学试剂厂生 产); KOH(分析纯,湖南师范大学化学试剂厂生产); 柠檬酸(C₆H₈O₇.H₂O)(分析纯,上海山浦化工有限公司 生产); 乙二醇(CH₂OH)₂(分析纯,衡阳有机试剂厂生 产); CH₃OH(分析纯,湖南师范大学化学试剂厂生产); 碳酸钾 K₂CO₃(分析纯,江苏常熟化工厂生产); RuCl₃·xH₂O(分析纯,上海化学试剂一厂生产)。

1.2 K₂La₂Ti₃O₁₀制备与表征

1.2.1 聚合-配合法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀

将钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti) 40 mmol 溶解在 16 mol CH₃OH 和 0.8 mol 乙二醇(CH₂OH)₂混合液中,在搅拌 状态下加入柠檬酸(C₆H₈O₇.H₂O) 0.2 mol,溶解至透明 后加入 53.4 mmol K₂CO₃,搅拌到 K₂CO₃完全溶解。

然后加入 26.6 mmol La(NO₃)₃·nH₂O,在 50 ℃搅拌几 分钟得到透明溶液。将所得溶液加热至 130 ℃,加速 其聚合,除去过量的 CH₃OH、(CH₂OH)₂和 H₂O。在 加热过程中溶液粘度逐渐变大,最终得到褐色凝胶。 将凝胶在 500 ℃烧结 5 h 得到前驱体。将前驱体充分 研磨,再在一定温度的空气中烧结 4 h,冷却、研磨, 即可得到 K₂La₂Ti₃O₁₀ 粉末材料^[11]。

在本实验研究中,对所制备的催化剂负载一定量的 RuO₂^[18-19]。称取 K₂La₂Ti₃O₁₀ 粉体,加入到一定量的 RuCl₃ 溶液中,在磁力搅拌器上加热搅拌至水分完 全挥发,然后充分研磨得到微细粉末,再在 500 ℃的 空气气氛中烧结 5 h,即得到 RuO₂ 负载的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂,用于光催化分解水的实验。

光催化反应装置示意图见图 1。



图1 光催化反应装置示意图

Fig.1 Device for photocatalytic water splitting: 1—Magnetic stirrer; 2—Magnetic bar; 3—250 W high-pressure Hg lamp; 4—Gas-closed inner irradiation cell; 5—Cooling jacket; 6—Water channel; 7—Gas collector

1.2.2 溶胶-凝胶法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀

称取 0.02 mol 硝酸镧和 0.04 mol 硝酸钾溶于 22 mL 蒸馏水中得到 A 液;称取钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti) 0.03 mol 溶于 80 mL 异丙醇中得到 B 液。在剧烈搅拌 下将 A 液逐滴加到 B 液中,继续搅拌 5~10 min,在 空气中静置 3~4 h 使其老化析出水和异丙醇,置于红 外灯下烘干、充分研磨,再在一定温度的空气气氛中 烧结 4 h 后冷却研磨,即得 K₂La₂Ti₃O₁₀ 粉末^[20-21]。按 照同样的负载方法对溶液-凝胶法制备的 K₂LaTi₃O₁₀ 粉末进行 RuO₂ 负载,然后进行光分解水催化活性的 研究。

1.3 光催化分解水实验

将 250 W 高压汞灯(发射光波长为 300~400 nm, 光照强度为 15 000 µW /cm²,平均光照度为 750 000 lx) 置入自制的约 600 mL 光反应装置中。反应前将 600 mL 的蒸馏水煮沸 30 min 以除去反应体系中的氧气, 待其冷却至室温后加入反应装置中,再加入一定量的 K₂La₂Ti₃O₁₀催化剂和一定量的 KI,调节溶液 pH 值。 在反应过程中采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮。产 生的气体用气相色谱分析,产生气体的体积通过排水 集气法收集和测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的催化活性

图 2 所示为聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱 体在 25~1 000 ℃的空气气氛下烧结的 TG-DTA 曲线。 在 300℃以前的质量损失应归因于水分的失去和有机 物的挥发,在 300~700 ℃质量损失归因于前驱体中有 机物的分解。在 DTA 曲线上可以看到 2 个明显的放热 峰,分别在 580 ℃和 700 ℃附近,可能是由前驱体中 有机物的燃烧引起。图 3 所示为 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体在 不同温度烧结后的 XRD 谱。可以看出,在 700 ℃左 右开始有 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶体的衍射峰出现。但在图 2 中 没有看到明显的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶体生成的放热峰,该峰 可能被前驱体中有机物燃烧的放热峰所掩盖。在 750~1 000 ℃之间仍有质量损失现象发生,特别在 950 ℃以上较为明显,说明 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶体生成以 后,K元素在高温下可能产生挥发。

图 3 所示为聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱 体 在 不 同 温 度 烧 结 后 的 XRD 谱 。 可 以 看 出, K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体为无定型物质,其 XRD 衍射峰低



图2 聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体的 DTA-TG 曲 线

Fig.2 TG-DTA curves of $K_2LaTi_3O_{10}$ precursor prepared by polymerized complex method



图 3 聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体在不同温度 烧结后的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ precursor prepared by polymerized complex method and calcined at different temperatures

而宽;在 700 ℃烧结时,非晶相完全消失形成 KLa₂Ti₃O_{9.5}晶体,但是没有K₂La₂Ti₃O₁₀特征峰出现; 在 800 ℃时,K₂La₂Ti₃O₁₀的特征峰仍然不很明显, 此时烧结产物为KLa₂Ti₃O_{9.5}和K₂La₂Ti₃O₁₀的混合相; 在 900 ℃以上烧结时,KLa₂Ti₃O_{9.5}完全消失生成完整 的K₂La₂Ti₃O₁₀晶体。而且在 900 ℃以上烧结时, K₂La₂Ti₃O₁₀的衍射峰基本相同,只是随着烧结温度的 升高,衍射峰的强度有所降低,可能是晶体生成以后 K⁺的挥发造成的。

图 4 所示为经不同温度烧结后,聚合-配合法制 备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 光催化产氢量与反应时间的关系。从 表 1 和图 4 都可以看出,在 950 ℃烧结后,聚合-配 合法制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 具有最佳的光催化产氢活性, 12 h 的产氢量为 890 μ mol·L⁻¹。

从表 1 可以看到,随着烧结温度的升高,催化剂的颗粒有增大的趋势,经 950 ℃烧结制备的K₂La₂Ti₃O₁₀具有较强的光催化分解水产氢活性。

2.2 溶胶-凝胶法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀的催化活性

图 5 所示为溶胶-凝胶法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体 在 25~1 000 ℃空气气氛下烧结的 TG-DTA 曲线。可 见:在 300 ℃以前的质量损失应归因于水分的失去和 异丙醇的挥发,在 300~450 ℃之间的质量损失归因于 醇的分解和分解产物的挥发;在 450~500 ℃有 1 个较 大的质量损失,是 KNO₃ 的分解和挥发引起的;在 500 ℃后的质量损失应该归因于 La(NO₃)₃ 的逐步分 解 ; 在

650 ℃和 900 ℃附近的放热峰对应于 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶



图4 在不同温度烧结后聚合-配合法制备的K₂La₂Ti₃O₁₀光催化产氢量与反应时间的关系

Fig.4 Relationship between hydrogen content and reaction time of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst prepared by polymerized complex method and calcined at different temperatures

表1 聚合-配合法制备的K₂La₂Ti₃O₁₀催化剂的产氢速率和 BET 比表面积

Table 1 The rate of hydrogen evolution and BET specific area of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst prepared by polymerized complex method

Photocatalyst	BET specific area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Content of hydrogen evolution/(μ mol·L ⁻¹)
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ (at 900 ℃)	2.59	758
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ (at 950 ℃)	2.42	890
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ (at 1 000 ℃)	2.02	610



图5 溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体的 DTA-TG 曲 线



sol-gel method

体生成的放热峰,在900 ℃以上仍有质量损失现象发 生。

图 6 所示为溶胶-凝胶法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体 在不同温度烧结后的 XRD 谱。可以看出,在 800 ℃ 烧结后,生成的晶体不完整,此时所形成的产物为 K₂La₂Ti₃O₁₀ 和 La₂TiO₅ 的混合相;在 900℃生成完整 的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 晶体;当温度继续升高时,XRD 谱基 本一致。对比图 3 和图 6 可以看出,聚合-配合法制 备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 随着烧结温度的升高出现衍射峰减 弱的现象,但溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 无类似 现象,而且粉末具有较好的单相性。

图 7 所示为在不同温度烧结后,溶胶-凝胶法制 备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化产氢量与反应时间的关系。可 以看出,溶胶-凝胶法制备的前驱体在 950 ℃烧结得



图 6 溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 前驱体在不同温度烧结后的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ precursor prepared by sol-gel method calcined at different temperatures



图7 在不同温度烧结溶胶-凝胶法制备的K₂La₂Ti₃O₁₀光催 化产氢量与反应时间的关系

Fig.7 Relationship between hydrogen content and reaction time of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalyst prepared by sol-gel method

and calcined at different temperatures

到的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 具有最佳的光催化产氢活性, 12 h 的 产氢量为 1 853 µmol·L⁻¹, 而在 900 和 1 000 ℃烧结得 到的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 具有相近的产氢活性。

但从表 2 可以看到, 1 000 ℃烧结得到的 K₂La₂Ti₃O₁₀具有最小的表面积,说明光催化活性的差 异不是比表面积的差异所致,这一点与聚合-配合法 所得产物的活性不同。因此,在 950 ℃烧结后 K₂La₂Ti₃O₁₀具有最佳的催化活性,这可能是因为所得 K₂La₂Ti₃O₁₀结晶完整,颗粒之间界面光滑,避免了光 生电子复合。

表 2 溶胶−凝胶法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀ 催化剂产氢速率和催化 剂的 BET 比表面积

 Table 2
 Rate of hydrogen evolution and BET specific area

 prepared by sol-gel method
 \$\$

Photocatalyst	BET specific area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Content of hydrogen evolution/(μ mol·L ⁻¹)
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ (at 900 ℃)	4.03	1 583
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ (at 950 ℃)	2.79	1 853
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ (at 1 000 °C)	2.31	1 616

2.3 溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性的比较

不同的制备方法会影响催化剂粒径和分布的均匀 性,因而影响光催化活性。一方面,制备方法不同, 原料的来源和性质不同,催化剂的形成过程也不同, 粒径和均匀性存在差异,粒子的表面性能就有所不同。 采用聚合-配合法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀的过程中,柠檬酸 稍过量,可以保证金属离子有足够的配合剂。但同时 金属配合物具有稳定的五元环和六元环,因此,金属 离子释放较慢,与溶胶-凝胶法制备 K₂La₂Ti₃O₁₀ 相比, 其离子间反应充分性不够。特别是由前驱体转为产品 的过程中,后者使得产品结晶完整,具有较高的结晶 度。

由表 1 和表 2 可以看出,溶胶-凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 与聚合-配合法制备的相比,前者的光催 化产氢活性提高了1倍左右。

图 8 所示为溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 DRS 比较结果。可见,在 350 nm 以下 的紫外区,2 种方法制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 吸光性能基本 相同,但在 380~450 nm 的区域内,溶胶凝胶法制备 的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的吸光性能要比聚合-配合法制备的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的吸光性能要比聚合-配合法制备的



从图9所示的扫描电镜照片可以看出,溶胶-凝

图 8 在 950 ℃烧结后溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的 DRS 比较图

Fig.8 Diffuse reflection spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalysts prepared by sol-gel method and polymerized complex method and calcined at 950 °C



图 9 溶胶-凝胶法和聚合-配合法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的 SEM 比较图

Fig.9 SEM photographs of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ photocatalysts prepared by sol-gel method (a) and polymerized complex

method (b) and calcined at 950 °C

胶法制备的K₂La₂Ti₃O₁₀(图9(a))催化剂颗粒清晰可辩,结晶完整,而聚合-配合法制备的K₂La₂Ti₃O₁₀(图9(b))催化剂结晶度较低。

2.4 光解水反应体系 pH 值对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性 的影响

在碱性环境中(pH>9), K₂La₂Ti₃O₁₀催化剂受到光 照产生光生电子和空穴,水溶液中的 H⁺得到光生电子 产生氢气,同时 Γ被光生空穴氧化为 IO_3^- ,其反应式 如下 $^{[16-17]}$:

 $hv(K_2La_2Ti_3O_{10}) \rightarrow 6e^- + 6h^+$ (1)

 $6H_2O + 6e \rightarrow 3H_2 + 6OH^-$ (2)

 $I^{+}+6h^{+}+6OH^{-} \rightarrow IO_{3}^{-}+3H_{2}O$ (3)

可见,反应溶液 pH 对催化剂的产氢活性有较大 影响,为此,研究了溶液 pH 值对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化 产氢活性的影响。

此外, IO_3^- 经光照可以发生歧化反应重新生成 Γ , 电子给体 Γ 得到恢复。

$$hv(2 \operatorname{IO}_3^-) \rightarrow 2\overline{\Gamma} + 3O_2$$
 (4)

图 10 所示为反应溶液 pH 值对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催 化活性的影响。可以看出,以 Γ为电子给体时, K₂La₂Ti₃O₁₀分解水的产氢活性受 pH 值影响较大,合 适的溶液酸碱环境有利于 K₂La₂Ti₃O₁₀ 分解水产生氢 气。从以 Γ为电子给体光催化分解水的机理可知,溶 液 pH 值过小,不利于 Γ转化为 IO₃,电子给体不能 有效地消耗光生空穴(h⁺),从而分离光生电荷。溶液 pH 值过大,将抑制水的电离,并有可能降低 K₂La₂Ti₃O₁₀光生电子的还原能力。因此,以 Γ为电子





Fig.10 Influence of pH value on K₂La₂Ti₃O₁₀ photocatalytic

reactivity of K₂La₂Ti₃O₁₀ for hydrogen production

给体时, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 分解水的产氢的最佳 pH 值为 11.5。

2.5 RuO₂的负载量对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性的 影响

将 K₂La₂Ti₃O₁₀ 表面负载一定量的贵金属氧化物 RuO₂ 进行实验,RuO₂ 在减小光生电荷由催化剂内部 向表面转移过程中的同时,还可以降低 H₂在催化剂表 面的过电势。贵金属负载后的半导体催化剂可以起到 微光伏电池作用,使分解水产氧和产氢的半反应分别 在贵金属和半导体催化剂表面进行,提高 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化分解水的活性^[18-19]。

在本实验中,确定负载量分别为 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%和 0.6%, 考察负载量对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性的影响,实验结果如图 11 所示。可以看出, RuO₂ 负载量对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的光催化活性有较大的影 响, RuO₂ 的负载量为 0.2%~0.3%时可以取得较好的光 催化产氢效果。



图 11 RuO₂的负载量对 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化活性的影响 **Fig.11** Influence of amount of loaded RuO₂ on photocatalytic reactivity of K₂La₂Ti₃O₁₀ for hydrogen production

3 结论

 采用聚合-配合方法制备了 K₂La₂Ti₃O₁₀,对不 同烧结温度下所制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀进行检测及表征。
 通过光催化活性表征可知,在 950 ℃烧结得到的 K₂La₂Ti₃O₁₀具有较高的光催化分解水产氢活性。

2) 采用溶胶-凝胶方法制备了 K₂La₂Ti₃O₁₀,对不同烧结温度下所制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀进行检测及表征。 通过光催化活性表征可知,于 950 ℃烧结得到的 K₂La₂Ti₃O₁₀较高的光催化分解水产氢活性。采用溶胶 -凝胶法制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 比采用聚合-配合制备的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 光催化产氢活性要高1倍左右,制备条件 友好,且获得的 K₂La₂Ti₃O₁₀ 具有较好的单相性。

3) 以 Γ为电子给体, K₂La₂Ti₃O₁₀分解水产氢的最 佳 pH 值为 11.5; 以 Γ为电子给体,且 RuO₂的负载量 为 0.2%~0.3%时 K₂La₂Ti₃O₁₀具有较好的光催化产氢效 果。

REFERENCES

- Honda K, Fujishima A. Eectrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972(238): 37–38.
- [2] Karakitson K E, Verykios X E. Effect of altervalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(6): 1184–1189.
- [3] Sayama K, Arakawa H. Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO₂ catalyst[J]. Journal of Chemical Society: Faraday Transactions, 1997, 93(8): 1647–1654.
- [4] Bamwenda G R, Uesigi T, Abe Y, et al. The photocatalytic oxidation of water to O_2 over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 205(1/2): 117–128.
- [5] Bamwenda G R, Arakawa H. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O_2 in the presence of Ce_{aq}^{4+} and Fe_{aq}^{3+} species[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 161(1/2): 105–113.
- [6] Abe R, Sayama K, Arakawa H. Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Pt loaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 371(3/4): 360–364.
- [7] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature, 2001, 414(6864): 625–627.
- [8] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H, et al. Photophysical and photocatalytic properties of InMO₄(M=Nb⁵⁺,Ta⁵⁺) under visible light irradition[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(7/8): 1185–1193.
- [9] Takata T, Shinohara K, Tanaka A, et al. A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 106(1/3): 45–49.
- [10] Thaminimulla C T K, Takata T, Hara M, et al. Effect of chromium addition for photocatalytic overall water splitting on Ni-K₂La₂Ti₃O₁₀[J]. Journal of Catalysis, 2000, 196(2): 362–365.
- [11] Ikeda S, Hara M, Kondo J N, et al. Preparation of $K_2La_2Ti_3O_{10}$

by polymerized complex method and photocatalytic decomposition of water[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(1): 72–77.

[12] 张莉莉,杨 娟,张维光,等. 硬脂酸法制备超细 K₂La₂Ti₃O₁₀及其酸交换性质研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(11): 1217-1221.
ZHANG Li-li, YANG Juan, ZHANG Wei-guang, et al.

Preparation of ultrafine K₂La₂Ti₃O₁₀ by stearic acid method and study on its acid-exchanging property[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(11): 1217–1221.

- $\begin{array}{ll} \mbox{[13]} & \mbox{Tai Y W, Chen J S, Yang C C, et al. Preparation of nano-gold on} \\ & \mbox{$K_2La_2Ti_3O_{10}$ for producing hydrogen from photo-catalytic water} \\ & \mbox{$splitting[J]. Catalyst Today, 2004, 97(2/3): 95-101.} \end{array}$
- [14] Tong Z W, Zhang G Z, Takagi S, et al. Preparation and characterization of transparent thin film of the layered perovskite, K₂La₂Ti₃O₁₀, intercalated with an ionic porphyrin[J]. Chemistry Letters, 2005, 34(5): 632–633.
- [15] CUI Wen-quan, LIU Li, FENG Liang-rong, et al. Preparation of Pt/K₂La₂Ti₃O₁₀ and its photo-catalytic activity for hydrogen evolution from methanol water solution[J]. Science in China: Series B Chemistry, 2006, 49(2): 162–168.
- [16] Abe R, Sayama K, Domen K, et al. A new type of water splitting system composed of two different TiO₂ photocatalysts (anatase, rutile) and a IO₃⁻/Γ shuttle redox mediator[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 344(3/4): 339–344.
- [17] Abe R, Sayama K, Arakawa H. Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Pt loaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 371(3/4): 360–364.
- [18] 岳林海,徐铸德. 半导体的表面修饰与其光电化学应用[J]. 化 学通报, 1998, 9: 28-31.
 YUE Lin-hai, XU Zhu-de. Surfacial modification of semiconductor and its applications in photo electrochemistry[J]. Chemical Letters, 1998, 9: 28-31.
- [19] Amy L L, LU Guang-quan, John T Y. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735–758.
- [20] 陈贞亮,王政存,申承民,等. 溶胶-凝胶法制备纳米钛酸锶
 [J]. 功能材料, 1999, 30(6): 633-635.
 CHEN Zhen-liang, WAN Zheng-cun, SHEN Cheng-min, et al. Preparation of nanocrystalline strontium titanate by the sol-gel process[J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(6): 633-635.
- [21] 李 坤,陈王丽华,蔡忠龙,等. 钛酸锶钡溶胶制备研究[J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12(1): 1-4.
 LI Kun, Chan W L H, Choy C L, et al. Preparation and properties of (Sr_{0.12}Ba_{0.18})TiO₃ solution[J]. Journal of Jiangsu Institute of Petrochemaical Technology, 2000, 12(1): 1-4.

(编辑 陈灿华)