

低含量 Pr³⁺掺杂 WO₃ 的制备及其光催化分解水析氧活性

杜俊平, 李 洁, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用低温固相反应法制备低含量 Pr³⁺(0.05%, 质量分数)掺杂的 WO₃ 催化材料, 采用 XRD、XPS 和 DRS 对样品进行表征和分析, 考察催化剂在电子接受体 Fe³⁺溶液体系下的光催化分解水制氧活性。结果表明, 0.05% Pr³⁺ 掺杂可以使 WO₃ 样品的光谱响应范围向可见光区拓展。XPS 分析表明, Pr³⁺掺杂可以导致催化剂样品表面氧缺位增加。在可见光辐射下光催化分解水制氧的实验中, 0.05% Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的光催化析氧速率高达 196.64 μmol/(L·h), 是未掺杂 WO₃ 的 2 倍。

关键词: 镨; 三氧化钨; 光催化; 分解水

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Preparation and photocatalytic activity for O₂ evolution of low content Pr³⁺ doped WO₃

DU Jun-ping, LI Jie, CHEN Qi-yuan

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

Abstract: Low content Pr³⁺(0.05%, mass fraction) doped WO₃ samples were prepared by solid state reaction at low temperature and characterized by XRD, XPS and DRS. The photocatalytic activity for oxygen evolution was investigated. The results show that 0.05% Pr³⁺ dopant can make the optic response range of WO₃ catalysts expand to the visual light obviously. The analytical results of XPS indicate that Pr³⁺-doping can result in the increase of the density of surface oxygen vacancies of catalysts. In the experiment of water splitting to oxygen at the visible radiation, the rate for oxygen evolution of 0.05% Pr³⁺ doped WO₃ is up to 196.64 μmol/(L·h), which is two times of that of pure WO₃.

Key words: praseodymium; tungsten trioxide; photocatalytic; water splitting

近年来随着半导体光催化研究的快速发展, WO₃ 作为光解水催化材料引人注目。Gratian 等^[1]初步研究了三氧化钨在可见光诱导下的析氧情况; GAO 等^[2]研究了烧结气氛对 WO₃ 光解水催化活性的影响, 发现通过化学位控制可显著提高 WO₃ 光催化活性的稳定性; Sayama 等^[3]研究了 WO₃ 在 Fe³⁺/Fe²⁺组成的氧化还原系统中的光催化性能, 发现 WO₃ 可实现 H₂O 的完全光解; Bamwenda 等^[4]研究了类似的 WO₃-Ce⁴⁺/Ce³⁺ 系统, 依靠 WO₃ 的作用, 同样可实现分步析氧析氢反应的耦合, 促进 H₂O 光解为 H₂ 和 O₂。英国著名的

TandmCell 光解水系统也采用 WO₃ 作为产氧催化剂。尽管 WO₃ 的光催化分解水析氧引起了人们极大的兴趣, 但到目前为止, 可见光辐射下其光解水产氧速率没有超过 80 μmol/(L·h)。因此, 如何提高 WO₃ 的光解水催化性能成为光催化领域的研究热点之一。

大量研究表明, 掺杂是提高 WO₃ 光催化活性的有效手段^[5-8]。稀土元素具有特殊的 f 电子层结构, 易产生多电子组态, 其氧化物具有多晶型、强吸附选择性、热稳定性好和电子型导电性等特点, 在光学、电子学以及催化剂领域有着广泛的应用^[9]。LIU 等^[5]研究表

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA327140); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET.05.0691)

收稿日期: 2007-02-01; 修订日期: 2007-05-18

通讯作者: 陈启元, 教授; 电话: 0731-8876211; E-mail: cqy@mail.csu.edu.cn

明, Tb^{3+} 离子的掺杂能够使 WO_3 的光吸收频率范围扩大, 在可见光区的吸收强度增大, 从而获得较高的可见光利用率和光催化降解罗丹明 B 的效率。ZOU 等^[8] 认为稀土离子的掺杂能够提高 WO_3 光催化降解甲醛的性能, 掺杂离子的种类和用量强烈地影响催化剂表面或晶格中光生 e^-/h^+ 的复合几率和界面电荷转移效率。然而, 关于稀土离子掺杂在 WO_3 光催化分解水析氧方面的研究目前尚未见文献报道。

本文作者采用低温固相法制备了低含量 Pr^{3+} (0.05%, 质量分数) 掺杂 WO_3 超细粉体材料, 并利用 XRD, XPS 和 DRS 对样品进行表征, 通过与未掺杂 WO_3 样品的对比, 考察掺杂 Pr^{3+} 对 WO_3 粒子性质以及光催化分解水析氧活性的影响。

1 实验

1.1 掺杂 Pr^{3+} 的 WO_3 超细粉体的制备

实验所用的超细 WO_3 是利用固相法自制, 其制备过程详见参考文献 [10]。按照质量分数 [以 $w(Pr^{3+})/w(WO_3) \times 100\%$ 计算] 为 0.05% 的比例, 将一定量的 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 加入到有机溶剂和水的混合溶液中, 再加入 1.0 g WO_3 , 于玛瑙研钵中研磨 30 min 后在 200 W 红外灯下缓慢烘干获得前驱体。将前驱体于 600 °C 焙烧 4 h, 制得 Pr^{3+} 掺杂的 WO_3 超细粉体光催化剂。

1.2 样品表征方法

采用日本理学 D/max2250 全自动转靶 X 射线衍射仪检测样品的晶型, 测试条件为: 工作电压 40 kV, 工作电流 300 mA, Cu 靶 K_α 辐射 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 石墨单色器。采用英国 Kratos 公司 XSAM800 电子能谱仪测定样品的表面组成, 其分析条件: 激发源为 Mg K_α , 能量为 1 253.6 eV, 16 mA, 12 kV, 分析器模式为 FRR 中分辨, 分析室真空度优于 5×10^{-7} Pa, 以沾污碳 $C_{1s} 284.7\ \text{eV}$ 为能量参考。采用北京普析通用 TU-1901 紫外可见分光光度计 (带 IS19-1 积分球, $BaSO_4$ 为参比标准白板) 对样品进行紫外可见漫反射光谱 (DRS) 分析; 采用 SP-2305 型气相色谱仪 (热导池检测器、氦气为载气、固定相为 0.5 nm 的分子筛) 检测光催化反应气相产物成分。

1.3 样品的光催化活性评价

反应装置采用自制的内置光源中空夹套式石英反应器 (约 560 mL)。光源是主频为 500 nm 的 250 W 氙

灯 (平均光照强度为 150000 lx)。反应前将 560 mL 的蒸馏水煮沸 30 min 以尽量除去反应体系中的空气, 待其冷却至室温后加入到反应装置中, 同时加入 2.0 g 的催化剂样品, 控制反应的 pH 为 2.0, 电子接受体 Fe^{3+} 的浓度为 16.0 mmol/L。采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮, 利用外部的循环水控制反应体系温度在室温, 产生的气体通过气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 Pr^{3+} 的 WO_3 样品的晶体结构

图 1 所示为不同样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 样品均为单斜晶型, 没有观察到与 Pr^{3+} 相关的物相的特征衍射峰, 这可能是由于其含量较低, 受仪器精度所限未能检出。根据 Scherrer 公式, 纯样品主晶相的晶粒平均粒径为 40 nm, Pr^{3+} 掺杂样品主晶相的晶粒平均粒径为 42 nm。可见, 低含量 Pr^{3+} 掺杂导致 WO_3 粒子的粒径增大。根据晶格畸变率 ε 的计算公式^[11]: $\varepsilon = \Delta d/d = \beta/4 \tan \theta$ (β 为主要 XRD 衍射峰的半高宽), 可估算掺杂样品的晶格畸变。计算表明, Pr^{3+} 掺杂 WO_3 的晶格畸变率约为 0.2%。可见, 掺杂导致样品的晶格发生一定的畸变, 畸变不仅能引入缺陷, 而且会导致表面氧空位增加^[16]。分析认为, W^{6+} 和 Pr^{3+} 的离子半径分别为 62 和 101.3 pm, 由于 Pr^{3+} 的离子半径明显大于 W^{6+} 的, 所以 Pr^{3+} 可能很难取代 W 进入 WO_3 晶格, Pr^{3+} 可能以氧化物小团簇的形态均匀地弥散在 WO_3 微晶隙间。

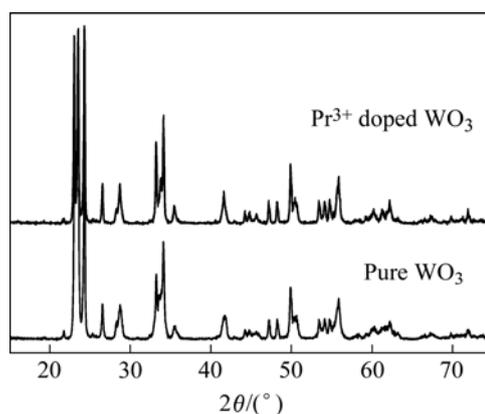


图 1 纯 WO_3 和 Pr^{3+} 掺杂的 WO_3 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of pure WO_3 and Pr^{3+} doped WO_3 samples

2.2 掺杂样品表面性质的 XPS 谱分析

纯 WO_3 和 0.05% Pr^{3+} 掺杂 WO_3 超细粉体的 XPS 全谱分析如图 2 所示。由图可见, 两种粒子表面主要

含有 W 和 O 两种元素, W4f 的电子结合能是 36.27 eV, O1s 的电子结合能是 530.25 eV, 可以确定 W 元素主要以 W⁶⁺(WO₃)形式存在, O 元素主要以 O²⁻形式存在。复合粉体的 XPS 谱中没有检测出粒子表面 Pr³⁺ 在 930 eV 附近的特征峰, 说明在样品表面 Pr³⁺ 的含量极低, 说明掺杂的 Pr³⁺ 可能以氧化物小团簇的形态高

度弥散于 WO₃ 微晶隙间而不是表面, 与 XRD 的分析结果相吻合, JIANG 等^[17]在研究低量 Yb³⁺掺杂 TiO₂ 体系时也有过类似的看法。

对样品表面钨物种的 W4f 进行拟合处理(见图 3)的结果表明, 样品表面的钨物种以 W⁶⁺和 W⁵⁺两种形态存在。在纯 WO₃ 催化剂样品表面 35.42 eV 和 37.42 eV 分别对应于 W⁶⁺的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 94.26%; 34.50 eV 和 36.50 eV 分别对应于 W⁵⁺的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 5.74%。在 Pr³⁺掺杂 WO₃ 催化剂样品表面 35.42 eV 和 37.42 eV 分别对应于 W⁶⁺的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 87.38%; 34.50 eV 和 36.50 eV 分别对应于 W⁵⁺的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 12.62%。由上述结果可知, Pr³⁺掺杂导致 WO₃ 催化剂样品表面 W⁵⁺含量略有增加。这可能是掺杂离子容易在 WO₃ 晶格表面发生氧化还原反应, 然后通过扩散产生氧空位, 从而使氧空位的含量增加, 导致 W⁵⁺的含量增加。HUANG 等^[12]对 TiO₂/Nd₂O₃ 复合体系研究时, 曾提出过类似的观点。

O 元素的 XPS 谱(见图 4)是不对称的, 说明粒子表面的氧物种不是由单一的晶格氧组成(530.30 eV),

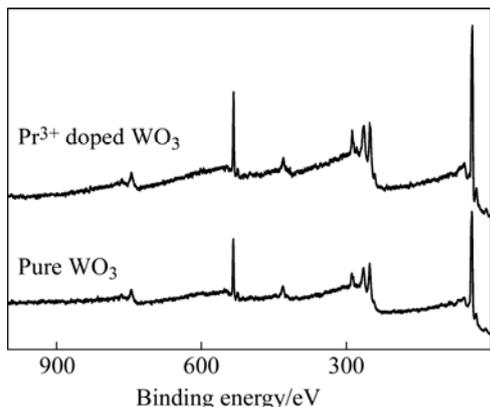


图 2 纯 WO₃ 和 Pr³⁺掺杂的 WO₃ 样品的 XPS 谱
Fig.2 XPS spectra of pure WO₃ and Pr³⁺ doped WO₃ samples

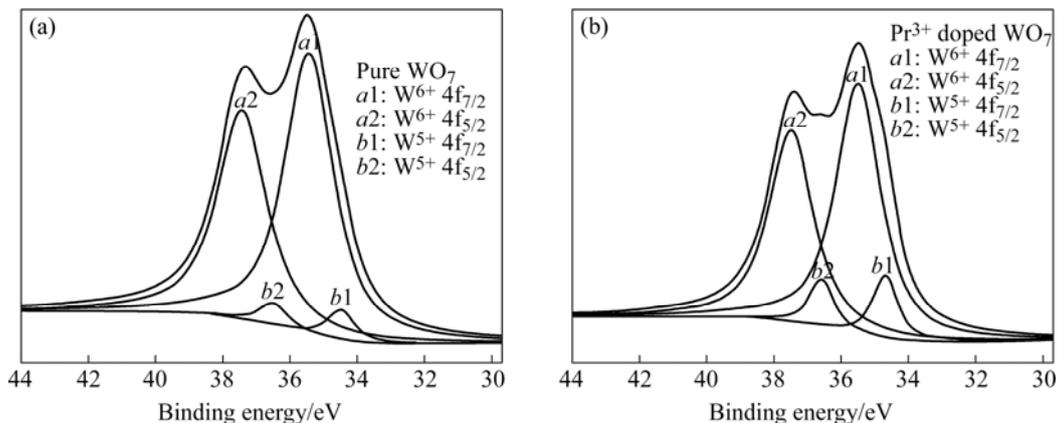


图 3 纯 WO₃ 和 Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品 W4f 的 XPS 谱
Fig.3 XPS spectra of W4f region for surface of pure WO₃ and Pr³⁺ doped WO₃: (a) Pure WO₃; (b) Pr³⁺ doped WO₃

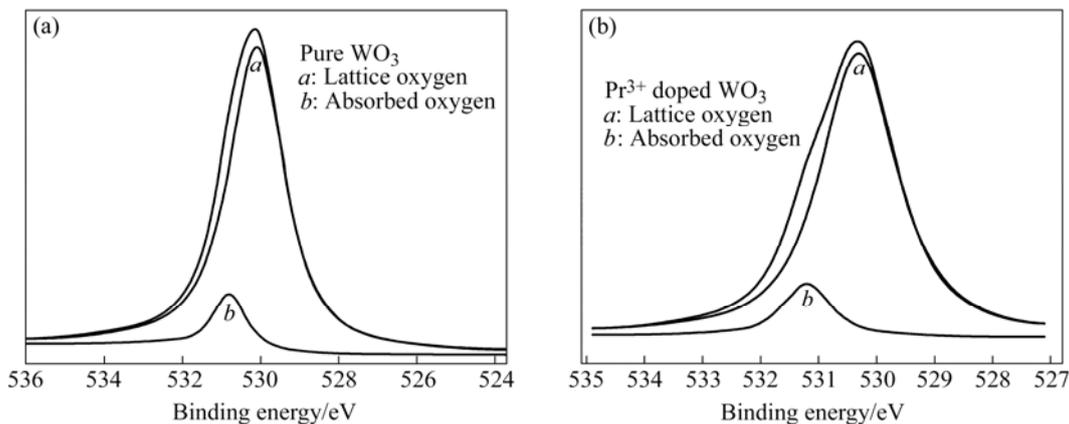


图 4 纯 WO₃ 和 Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品 O1s 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of O1s region for surface of pure WO_3 and Pr^{3+} doped WO_3 : (a) Pure WO_3 ; (b) Pr^{3+} doped WO_3

至少还应含有吸附氧(531.20 eV)。为此, 对样品表面氧物种的 O1s 峰进行拟合处理(见图 4), 拟合结果列于表 1。结果表明, 样品表面的氧物种以晶格氧和吸附氧两种形态存在, Pr³⁺掺杂导致 WO₃ 催化剂样品表面吸附氧含量增加, 晶格氧含量减少, 即氧缺位增加, 与 W4f 的分析结果相一致。另外, 由于氧缺位带正电荷, 所以多的氧缺位含量可以相应地减少自由电子的含量; 同时, 表面氧缺位含量的增加可以提高电子与表面吸附物质的氧化反应, 即增加了界面电子的迁移速率, 可以使 Pr³⁺掺杂 WO₃ 催化剂表面产生更多的 ·OH 和 ·O₂, 大大提高了催化剂样品的光催化活性^[13]。故这种复合型 Pr³⁺/WO₃ 催化剂既有利于抑制电子-空穴复合过程, 同时由于内部 Pr³⁺离子的存在, 使其更加容易被可见光激发。

表 1 不同样品表面氧物种的 XPS 谱拟合结果

Table 1 Curve fitting results of XPS spectra for oxygen species on surface of different samples

Sample	$E_b/E_v(x(O)/\%)$	
	O1s (Lattice oxygen)	O1s(Adsorbed oxygen)
Pure WO ₃	530.3(94.30)	531.2(5.70)
Pr ³⁺ doped WO ₃	530.3(90.73)	531.2(9.27)

2.3 掺杂样品的 UV-Vis 漫反射光谱性质

图 5 所示为 600 °C 焙烧的 Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)。由图可知, 在 200~380 nm 的紫外区内, Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的反射率明显高于纯 WO₃ 的, 即纯 WO₃ 对紫外光的响应优于 Pr³⁺掺杂 WO₃。在 380~700 nm 的可见光范围内, Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的反射率明显小于纯 WO₃ 的, 反射率的减小意味着对可见光吸收的加强, 即 Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的吸光性能明显得以改善。这可能部分是 Pr₂O₃ 的价带能级位于 WO₃ 的价带与导带能级之间, 掺杂使样品形成了掺杂能级, 光生电子和空穴可以经过这些掺杂能级发生跃迁^[14], 从而使激发电子所需的能量变小。此外, 掺杂使体系的氧缺位增加, 而氧缺位具有束缚电子的能力, 这些被正电中心氧缺位束缚的电子很容易被激发到导带, 进而改变样品的吸光性能。因而在 380~700 nm 范围内, 掺杂催化剂的光吸收性能可望增强。

2.4 光催化活性

纯 WO₃ 和 0.05% Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的可见光光催化析氧活性如图 6 所示。由图 6 可知, Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品在可见光辐射下光催化分解水析氧速率为 196.64

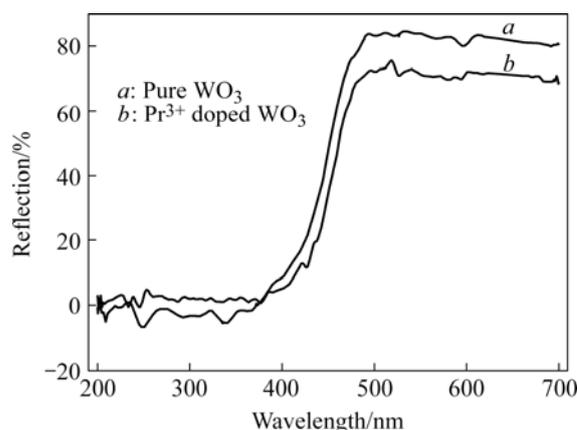


图 5 纯 WO₃ 和 Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图
Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of pure WO₃ and Pr³⁺ doped WO₃

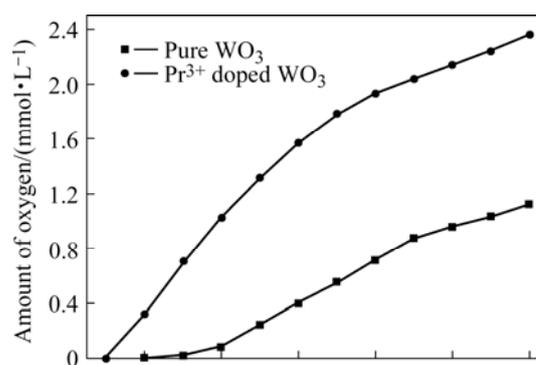


图 6 纯 WO₃ 和 Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品光催化分解水制氧活性
Fig.6 Photocatalytic activity of pure WO₃ and Pr³⁺ doped WO₃ for water splitting to oxygen

μmol/(L·h), 明显高于纯 WO₃ 的 96.7 μmol/(L·h), 光催化活性显著提高。

一般认为, 光催化活性是由催化剂的吸收光的能力、电荷分离和向底物转移的效率共同决定的^[15], WO₃ 吸收光的能力越强, 光催化反应的活性也就越高。因此, Pr³⁺掺杂 WO₃ 样品对可见光吸收能力的增强, 将有利于提高体系的光催化活性。同时, Pr³⁺掺杂导致催化剂表面的晶格氧含量减少, 表面氧缺陷的含量增加。缺陷能够成为电子-空穴的陷阱从而延长其寿命, 提高量子化效率, 导致光催化活性提高。

3 结论

1) Pr³⁺掺杂进入 WO₃ 微晶隙间没有引起其晶型的变化, 掺杂前后样品都为单斜晶型。但掺杂导致 WO₃ 样品的晶格发生了一定程度的畸变, Pr³⁺可能是以氧

化物小团簇的形态高度弥散于 WO_3 微晶隙间。

2) Pr^{3+} 掺杂导致 WO_3 样品表面晶格氧的含量减少, 即氧缺位增加; Pr^{3+} 掺杂能够拓展 WO_3 样品对可见光的响应范围, 提高其光催化活性。

3) 在可见光辐射下, Pr^{3+} 掺杂 WO_3 样品光解水产氧速率高达 $196.64 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 是纯 WO_3 的 2 倍。

REFERENCES

- [1] Gratian R B, Hironori A. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders[J]. Applied Catalysis A, 2001, 210: 181-191.
- [2] 高友良, 陈启元, 尹周澜, 周建良, 李洁. O_2/Ar 气氛中仲钨酸铵热分解制备的 WO_3 光催化分解水析氧活性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 904-908.
GAO You-liang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHOU Jian-liang, LI Jie. Photocatalytic activity for O_2 evolution of WO_3 prepared through pyrolysis of ammonium paratungstate under O_2/Ar atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 904-908.
- [3] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, Okabe K, Abe Y, Arakawa H. Photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 by a two step photoexcitation reaction using a WO_3 suspension catalyst and an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system[J]. Chem Phys Lett, 1997, 277: 387-391.
- [4] Bamwenda G R, Arakawa H. The photoinduced evolution of O_2 and H_2 from a WO_3 aqueous suspension in the presence of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 70: 1-13.
- [5] 刘华俊, 彭天右, 肖江蓉, 赵德, 彭正合. Tb^{3+} 掺杂纳米 WO_3 的制备及其光催化性能[J]. 武汉大学学报(理工版), 2005, 51(4): 397-401.
LIU Hua-jun, PENG Tian-you, XIAO Jiang-rong, ZHAO De, PENG Zheng-he. Preparation and photocatalytic activity of nanoscale Tb^{3+} -doped WO_3 [J]. Wuhan University Journal(Natural Science Edition), 2005, 51(4): 397-401.
- [6] Wang H Y, Xu P, Wang T M. Doping of Nb_2O_5 in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO_3 films[J]. The Solid Films, 2001, 388: 68-72.
- [7] Taylor C E, Noceti R P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol[J]. Catalysis Today, 2000, 55: 259-267.
- [8] 邹丽霞, 钟秦, 刘庆成. 微孔纳米三氧化钨的制备表征及掺稀土后光催化活性研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 602-607.
ZOU Li-xia, ZHONG Qin, LIU Qing-cheng. Preparation and characterization of microporous nano-tungsten oxide and its photocatalytic activity after doping rare earth[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(5): 602-607.
- [9] 高远, 徐安武, 祝静艳, 刘汉钦. RE/TiO_2 用 NO_2^- 光催化氧化的研究[J]. 催化学报, 2001, 22(1): 53.
GAO Yuan, XU An-wu, ZHU Jing-yan, LIU Han-qin. Study on photocatalytic oxidation of nitrite over RE/TiO_2 photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22(1): 53.
- [10] 魏少红, 牛新书, 蒋凯. WO_3 纳米材料的 NO_2 气敏特性[J]. 传感器技术, 2002, 21(11): 11-13.
WEI Shao-hong, NIU Xin-shu, JIANG Kai. Gas sensitivity to NO_2 of WO_3 nanosized material[J]. Journal of Transducer Technology, 2002, 21(11): 11-13.
- [11] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 林光明, 张进修. 纳米 TiO_2 粉晶的 XRD 研究[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 498-450.
YIN Li-song, ZHOU Qi-fa, TANG Xin-gui, LIN Guang-min, ZHANG Jin-xiu. The XRD study of nanometer TiO_2 powders[J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(5): 498-450.
- [12] 黄翠英, 由万胜, 党利琴, 雷志斌, 孙振刚, 张澜萃. 钕掺杂对纳米 TiO_2 光催化分解水制氢活性的影响[J]. 催化学报, 2006, 27(3): 203-209.
HUANG Cui-ying, YOU Wan-sheng, DANG Li-qin, LEI Zhi-bin, SUN Zhen-gang, ZHANG Lan-cui. Effect of Nd^{3+} doping on photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles for water decomposition to hydrogen[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(3): 203-209.
- [13] Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. Progress In Solid Chemistry, 2004, 32: 33-37.
- [14] Long M C, Cai W M, Wang Z P, Liu G Z. Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO_2 [J]. Chem Phys Lett, 2006, 420: 71-76.
- [15] 张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备纳米 TiO_2 - ZnO 复合催化剂及其对苯酚降解的光催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(11): 831-834.
ZHANG Jing-chang, LI Qing, CAO Wei-liang. Preparation of nanosized TiO_2 - ZnO composite catalyst and its photocatalytic performance for degradation of phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(11): 831-834.
- [16] 井立强, 张新, 屈宜春, 孙志华, 李姝丹, 蒋保江, 付宏刚, 孙家钟. 掺杂镧的 TiO_2 纳米粒子的光致发光及其光催化性能[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(6): 746-750.
JING Li-qiang, ZHANG xin, QU Yi-chun, SUN Zhi-hua, LI Shu-dan, JANG Bao-jiang, SUN Jia-zhong. Photoluminescence of lanthanum-doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(6): 746-750.
- [17] 姜洪泉, 王鹏, 钱恒泽. 低量 Yb^{3+} 掺杂的 TiO_2 复合纳米粉体的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 145-150.
JIANG Hong-quan, WANG Peng, XIAN Heng-ze. Preparation and photocatalytic activities of low amount Yb^{3+} -doped TiO_2 composite nano-powders[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(2): 145-150.

(编辑 何学锋)