

• 研究论文 •

## Cr 或 V 掺杂的 HMS 在甲酸溶液中的光催化产氢性能研究

师进文 郭烈锦\*

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室 西安 710049)

**摘要** 以过渡金属离子 M (M 代表 Cr 或 V) 掺杂为改性手段, 通过改变掺杂量, 合成了一系列分子筛光催化剂 M(x)-HMS (x 代表 M/Si 投料摩尔比). 用 X 射线荧光光谱(XRF)、低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见吸收漫反射光谱(UV-vis)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 X 射线能量散射谱(EDXS)对 M(x)-HMS 进行了表征和分析. 以高压汞灯为光源, 以甲酸分解产氢为探针反应, 研究了 M(x)-HMS 的光催化性能, 发现 Cr(x)-HMS 和 V(x)-HMS 的产氢速率随组成变化呈双峰规律(均在 x=0.01 和 0.05 时出现两个极大值), 并从光催化剂的组成和结构角度给予了解释.

**关键词** 介孔分子筛; HMS; 光催化; 甲酸; 产氢

## Photocatalytic Performance of HMS Doped with Chromium or Vanadium for Hydrogen Production in Aqueous Formic Acid Solution

SHI, Jin-Wen GUO, Lie-Jin\*

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

**Abstract** A series of transition metal doped photocatalysts, denoted as M(x)-HMS (here, M represents Cr or V, x represents the molar ratio of M/Si in the feed reagents and HMS represents hexagonal mesoporous silica molecular sieves), were synthesized by adjusting the value of x. The HMS materials were characterized and analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, X-ray diffraction patterns (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-vis), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). The photocatalytic activity was investigated using high pressure mercury lamp as the light source and the decomposition of formic acid to produce hydrogen as probe-reaction. Interestingly, the rate of hydrogen production for both Cr(x)-HMS and V(x)-HMS shows bimodal character which coincidentally corresponds to the x value of 0.01 and 0.05, and it was interpreted in terms of the components and structures of M(x)-HMS.

**Keywords** mesoporous molecular sieve; HMS; photocatalysis; formic acid; hydrogen production

环境污染和能源短缺已经成为当前影响人们生活 and 危及人类生存的主要问题. 光催化作为解决这一问题的有力途径, 在污染物降解<sup>[1]</sup>和太阳能制氢领域<sup>[2,3]</sup>得到了广泛的应用和深入的研究. 分子筛(硅基和非硅基)因其独特的孔道结构和物理化学性质<sup>[4]</sup>, 在光催化中具有广阔的应用前景<sup>[5,6]</sup>.

硅基介孔分子筛 HMS (hexagonal mesoporous silica

molecular sieves)是优良的光催化剂载体. 它基于中性模板路线合成, 反应条件温和易实现<sup>[7]</sup>; 而厚孔壁(1.7~3.0 nm)和硅羟基的高聚合度保证了 HMS 较高的热稳定性(约 800 °C)和水热稳定性<sup>[8]</sup>; 同时, 它所具有的高比表面积(~1000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)有利于活性相的分散, 而且蠕虫状孔道结构<sup>[9]</sup>有利于客体分子在孔道中的吸附和扩散. 但是分子筛可透过大部分紫外及可见光<sup>[10]</sup>, 本身没有

\* E-mail: lj-guo@mail.xjtu.edu.cn

Received August 22, 2006; revised September 29, 2006; accepted October 24, 2006.

国家重点基础研究发展规划(No. 2003CB214500)和国家自然科学基金(No. 50521604)资助项目.

光催化活性, 必须通过改性才能使其具有光响应而作为光催化剂. 目前, HMS 的光催化应用研究主要集中于污染物降解方面<sup>[11-13]</sup>, 尚未见有关用于制氢的报道.

因此, 本文以过渡金属离子 M 掺杂改性的 HMS 为光催化剂, 以甲酸光催化分解产氢为探针反应, 实现了污染物(甲酸)降解和太阳能制氢的耦合, 同时研究了光催化剂的性能随 M 掺杂量变化的规律, 并分析了其机理.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

元素分析在德国 Bruker 公司的 S4 PIONEER X 射线荧光光谱仪上进行, 硼酸压片. 低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线在美国 BECKMAN Coulter 公司的 SA3100 plus 比表面仪上以 N<sub>2</sub> 为吸附质在液 N<sub>2</sub> 温度(77 K)下测定, 样品测试前于 300 °C 脱气 60 min, 比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller (BET) 方法计算. X 射线衍射谱采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪检测 (Cu K $\alpha$  线, 40 kV, 40 mA,  $\lambda=0.154056$  nm). 紫外-可见漫反射光谱分析在日本 HITACHI U4100 型分光光度计上进行, 波长扫描范围为 240~800 nm. 样品的微观结构和组成成分采用日本 JEOL 公司的 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜和配备的 X 射线能量散射谱仪分析 (300 kV), 将超声分散于乙醇中的样品浸渍沉积在涂有 C 膜的 Cu 网上进行测试. 气体成分检测在北京北分瑞利集团的 SP-2100 气相色谱仪 (C18 柱, N<sub>2</sub> 作载气, TCD 检测器) 上进行.

正硅酸乙酯和无水乙醇(西安化学试剂厂), 十六胺(进口分装), 异丙醇(汕头市光华化学厂), 浓盐酸(汕头市西陇化工厂), 硝酸铬(Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 西安三浦精细化工厂), 硫酸氧钒(北京化学厂), 甲酸(西安化玻站化学厂). 所用试剂均为分析纯, 未经处理直接使用.

### 1.2 光催化剂的合成

改进文献[14]的合成方法, 在 32.4 mL 去离子水、1.0 mL (1 mol·L<sup>-1</sup>) 盐酸和 15.0 g 无水乙醇的混合溶液中加入所需量的硝酸铬或硫酸氧钒溶液(均为 1.0 mol·L<sup>-1</sup>), 混合均匀后加入装有 3.26 g 十六胺的三口烧瓶中, 45 °C 水浴下搅拌 30 min. 然后, 将 3.0 g 异丙醇和 10.4 g 正硅酸乙酯的混合溶液缓慢滴入, 45 °C 水浴下持续搅拌 18 h. 所得产物经离心、洗涤数次, 得固体粉末于 100 °C 烘箱中鼓风干燥 10 h, 之后转移至马弗炉中, 空气气氛下从室温升温(升温速率为 2 °C·min<sup>-1</sup>)至 550 °C 后恒温焙烧 10 h, 得样品 M(x)-HMS.

### 1.3 光催化产氢性能评价

催化剂光催化产氢实验在内置式石英反应器中进行<sup>[15-17]</sup>, 300 W 准直高压汞灯(Changzhou Yuyu Co., UV-300)作为光源, 用冷却水控制体系温度为(23±0.2) °C. 0.2 g 光催化剂在磁力搅拌下, 分散于装有 300 mL 甲酸-水溶液(V:V=1:4)的反应器中, 反应前通 N<sub>2</sub> 15 min 以排除反应器内空气. 生成气体的体积用排水集气法测量, 氢气含量通过气相色谱测定, 产氢速率( $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )以 3 h 内平均速率表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

#### 2.1.1 元素分析(XRF)

元素分析结果如表 1 所示, x 值与对应样品的 M/Si 摩尔比(y)基本一致, 说明 M 几乎全部固定于分子筛中; 而仅有 V(0.07)-HMS 偏差较远, 其原因可能是 V 的大量掺杂破坏了 HMS 硅基骨架的形成, 离心、洗涤过程中 Si 的流失使 V 的相对含量升高. 实验发现, 随着掺杂量的增加, Cr(x)-HMS 的颜色由黄变绿, 说明 Cr 含量低时倾向于形成 Cr<sup>6+</sup>, 而含量高时倾向于形成 Cr<sup>3+</sup><sup>[18]</sup>. V(x)-HMS 焙烧后取出置于空气中颜色由白变黄, 原因是吸附了空气中的水分而使孔道表面的 V 由四配位变为六配位<sup>[19]</sup>. 随着掺杂量的增加, Cr(x)-HMS 的颜色渐

表 1 M(x)-HMS 的组成和结构参数  
Table 1 Components and structural parameters of M(x)-HMS

Sample	HMS	Cr(x)-HMS				V(x)-HMS			
$x^a$	0.000	0.010	0.030	0.050	0.070	0.010	0.030	0.050	0.070
$y^b$	0.000	0.009	0.029	0.041	0.065	0.014	0.039	0.068	0.176
$S_{\text{BET}}^c/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	802	874	692	653	647	851	712	678	555
$V_p^d/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.705	1.425	0.349	0.122	0.122	1.035	0.423	0.339	0.324
$W_d^d/\text{nm}$	3.3	3.6	3.3	— <sup>e</sup>	—	3.6	3.2	—	—
$d_{100}^f/\text{nm}$	4.8	4.9	4.8	—	—	5.0	4.9	—	—

<sup>a</sup> x: molar ratio of M/Si in the feed reagent; <sup>b</sup> y: molar ratio of M/Si in the sample; <sup>c</sup>  $S_{\text{BET}}$ : BET specific surface area; <sup>d</sup>  $V_p$ : mesopore volume and  $W_d$ : mesopore size, both of which were calculated from adsorption branch of N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms by the BJH method; <sup>e</sup> dashes indicate that the variables could not be calculated because of collapse of the HMS materials' framework; <sup>f</sup>  $d_{100}$ : (100) interplanar spacing derived from low-angle XRD data.

渐与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  靠近, 而  $\text{V}(x)\text{-HMS}$ (吸水后)的颜色渐渐与  $\text{V}_2\text{O}_5$  靠近, 均有形成氧化物的趋势.

### 2.1.2 低温 $\text{N}_2$ 吸附-脱附

图 1 是  $\text{Cr}(x)\text{-HMS}$  光催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线. 所示曲线 [ $\text{V}(x)\text{-HMS}$  的结果与之相似, 未给出] 均属于 IUPAC 所分类的 IV 型吸附平衡等温线, 在  $p/p_0=0.4$  左右出现突跃, 发生毛细管凝聚, 这说明实验成功地合成了介孔骨架结构材料<sup>[20]</sup>. 与纯硅 HMS (图 1a) 相比, 掺杂少量 M (图 1b,  $x=0.01$ ) 时, 突跃仍较陡说明分子筛保持了纯硅 HMS 具有的规整的孔道结构和均一的孔尺寸; 而突跃相对右移反映了毛细管凝聚压力的升高, 原因是分子筛的骨架 Si 被半径更大的 M 取代导致骨架膨胀<sup>[11]</sup>和孔径增大; 分子筛比表面积和孔容也相应增加 (表 1). 随着掺杂量的增加 (图 1c, 1d), 曲线的突跃减弱, 说明分子筛的孔尺寸变得不均一, 骨架逐渐塌陷<sup>[21]</sup>, 比表面积和孔容也相应减小. 由图中曲线还可看出, 迟滞环随掺杂量的增加由 H1 型向 H4 型转变, 这表明分子筛相应地从柱状孔向狭缝形孔转变<sup>[20]</sup>, 这也是分子筛孔结构随 M 掺杂量增加而逐渐被破坏的反映.

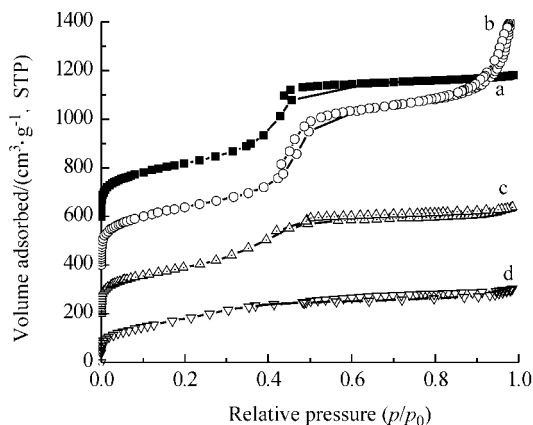


图 1  $\text{Cr}(x)\text{-HMS}$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线

Figure 1  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of  $\text{Cr}(x)\text{-HMS}$

The isotherms for (a) HMS, (b)  $\text{Cr}(0.01)\text{-HMS}$ , (c)  $\text{Cr}(0.03)\text{-HMS}$  and (d)  $\text{Cr}(0.05)\text{-HMS}$  are shifted upward by 400, 300, 200, 100 and 0  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  STP, respectively

### 2.1.3 XRD

光催化剂的小角 XRD 谱图如图 2, 在  $2\theta=2^\circ$  左右均出现 HMS 分子筛特有的单衍射峰<sup>[22]</sup>, 对应于其 (100) 面, 这表明 HMS 具有短程的六角形对称的结构<sup>[7]</sup>. 掺杂少量 M (图 2b, 2b',  $x=0.01$ ) 的样品, 衍射峰的峰强和峰形均保持了纯硅 HMS 的特性, 说明分子筛仍具有完整的骨架结构; 而峰位向低衍射角移动, 反映了 (100) 面间距的增大 (表 1), 这再次证实了 M 对 HMS 骨架 Si 的晶格取代导致 HMS 骨架膨胀的解释. 随着掺杂量的增大 (图 2c, 2c', 2d, 2d'), 衍射峰变弱同时宽化, 并向高衍射角移

动, 也再次说明分子筛骨架结构因遭到破坏而塌陷. 这与低温  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线随 M 掺杂量变化的规律完全一致.

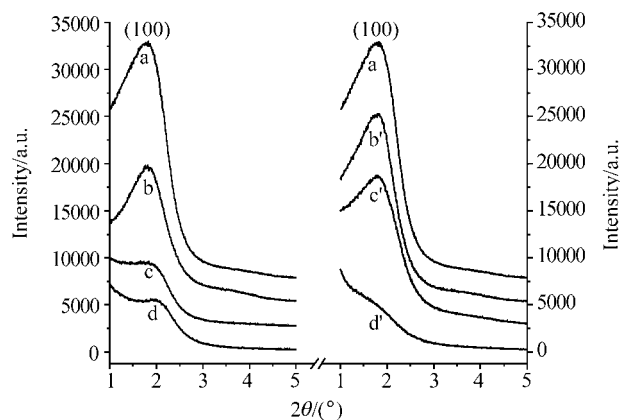


图 2  $\text{M}(x)\text{-HMS}$  的小角 XRD 谱图

Figure 2 Low-angle powder XRD patterns of  $\text{M}(x)\text{-HMS}$

(a) HMS; (b)  $\text{Cr}(0.01)\text{-HMS}$ , (b')  $\text{V}(0.01)\text{-HMS}$ ; (c)  $\text{Cr}(0.03)\text{-HMS}$ , (c')  $\text{V}(0.03)\text{-HMS}$ ; (d)  $\text{Cr}(0.05)\text{-HMS}$ , (d')  $\text{V}(0.05)\text{-HMS}$

样品的广角 XRD 谱图 (见图 3) 中, 所有样品在  $2\theta=23^\circ$  左右均出现 HMS 分子筛的无定形孔壁 ( $\text{SiO}_2$ ) 的宽衍射峰 (●).  $\text{Cr}(0.01)\text{-HMS}$  (图 3b) 谱图中没有出现金属氧化物的衍射峰, 表明掺杂量较少时 Cr 高度分散于分子筛中. 随着掺杂量的增加 (图 3c, 3d, 3e),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS No. 01-070-3765) 衍射峰 (■) 出现并渐渐增强, 同时峰形变锐, 说明分子筛中形成了团聚的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 且含量逐渐增多, 粒径也逐渐增加.  $\text{V}(x)\text{-HMS}$  的广角 XRD 谱图随掺杂量变化规律与  $\text{Cr}(x)\text{-HMS}$  相似, 在  $\text{V}(0.07)\text{-HMS}$  谱图 (插图) 中出现了  $\text{V}_2\text{O}_5$  的衍射峰 (▼). 以上结论也证实了对前述元素分析中样品颜色变化的解释.

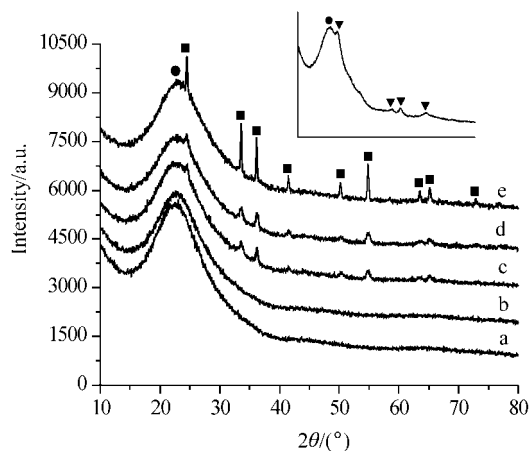


图 3  $\text{Cr}(x)\text{-HMS}$  的广角 XRD 谱图 (插图:  $\text{V}(0.07)\text{-HMS}$ )

Figure 3 Wide-angle powder XRD patterns of  $\text{Cr}(x)\text{-HMS}$  (Inset:  $\text{V}(0.07)\text{-HMS}$ )

(a) HMS; (b)  $\text{Cr}(0.01)\text{-HMS}$ ; (c)  $\text{Cr}(0.03)\text{-HMS}$ ; (d)  $\text{Cr}(0.05)\text{-HMS}$ ; (e)  $\text{Cr}(0.07)\text{-HMS}$

## 2.1.4 UV-vis

样品的 UV-vis 光谱中, 纯硅 HMS (图 4a) 在测试范围内几乎没有光吸收<sup>[10]</sup>. 除纯硅 HMS 和 Cr(0.01)-HMS (图 4b) 在 600 nm 未出现吸收峰外, 其它的 Cr(x)-HMS (图 4c, 4d, 4e) 在 280, 350, 465 和 600 nm 左右均出现吸收峰. 而 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收峰位于 380, 465, 600 nm, 故 465 和 600 nm 吸收峰归属于 Cr<sup>3+</sup>. 280 和 350 nm 峰代表四配位 Cr<sup>6+</sup> 的 O<sup>2-</sup>-Cr<sup>6+</sup> 的电荷转移跃迁(LMCT)吸收<sup>[23]</sup>. 随着 Cr 掺杂量的增加各个吸收峰均增强, 465 和 600 nm 处更为明显, 说明分子筛中 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 含量均增加而 Cr<sup>3+</sup> 的量增加得更快, 这与广角 XRD 谱图中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的出现规律一致. V(x)-HMS (图 4b', 4c', 4d', 4e') 在 400~500 nm 出现明显的宽化吸收峰, 这归属于吸收两分子水而变成六配位的 V<sup>5+</sup> 的吸收<sup>[19]</sup>. 从谱图中还可以看出, 随着掺杂量的增加, V(x)-HMS 的吸收曲线渐渐与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 靠近, 这也反映了在 V(x)-HMS 中形成氧化物的趋势, 在广角 XRD 谱图中出现的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 衍射峰证实了这一结论.

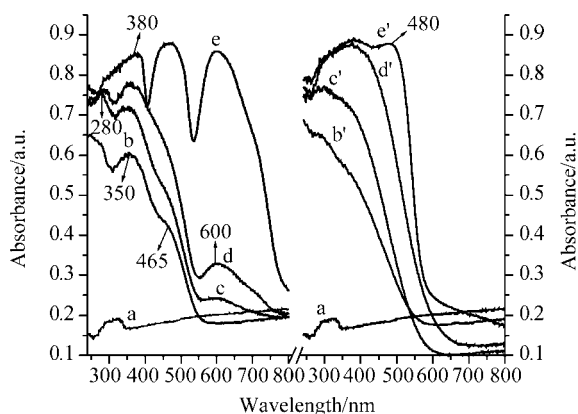


图 4 M(x)-HMS 的紫外-可见吸收光谱图

Figure 4 UV-vis spectra of M(x)-HMS

(a) HMS; (b) Cr(0.01)-HMS, (b') V(0.01)-HMS; (c) Cr(0.04)-HMS, (c') V(0.04)-HMS; (d) Cr(0.07)-HMS, (d') V(0.07)-HMS; (e) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Xi'an Chemical Co.), (e') V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tianjin Medical Co.). None of the samples were pretreated (dried or dehydrated) before test

## 2.1.5 HRTEM 和 EDXS

Cr(x)-HMS 的 HRTEM 图[V(x)-HMS 的结果与之类似, 未给出]表明, 少量的 Cr 掺杂合成的 Cr(0.01)-HMS (图 5a) 保持了纯硅 HMS 所具有的蠕虫状孔道结构<sup>[9]</sup>. 而 Cr 掺杂量的增加破坏了 HMS 介孔硅基骨架的形成, 孔道塌陷, 因此 Cr(0.05)-HMS (图 5c) 呈现出更加无序的孔道结构, 图示孔道(明区)与孔壁(暗区)的明暗对比减弱. 这与低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附和小角 XRD 的分析结果一致. 在低倍放大的电镜下发现, Cr(0.05)-HMS (图 5d) 中存在大量的晶体状黑色颗粒. 用 EDXS (图 5e) 对该

颗粒进行成分分析可知, 除了 Cu 网、C 膜和 HMS 无定形的硅基骨架产生的 Cu, C 和 Si, O 峰外, 还存在很强的 Cr 峰, Cr 含量(0.456)远远大于投料比(0.050)和样品的元素分析结果值(0.041, 表 1); 同时, 该颗粒的电子衍射图像(图 5d 插图)中出现了衍射亮斑. 结合广角 XRD 和 UV-vis 分析可知, 该颗粒为在分子筛骨架外团聚生长的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体. 然而对 Cr(0.01)-HMS 的不同区域分析均表明, EDXS 不出现 Cr 峰(图 5b)且电子衍射图像中没有晶体信号(图 5a 插图), 这是因为掺杂的少量 Cr 在分子筛骨架中以高度分散的形式存在.

以上各种表征和分析表明, 对于 M(x)-HMS, 在低掺杂量时 M 高度分散于分子筛骨架中, 而高掺杂量时分散于分子筛骨架的过渡金属离子 M 与负载于分子筛表面的半导体金属氧化物同时存在, 结构示意图如图 6 所示. 而 M(x)-HMS 光催化活性随组成变化的规律正是其结构变化的反映.

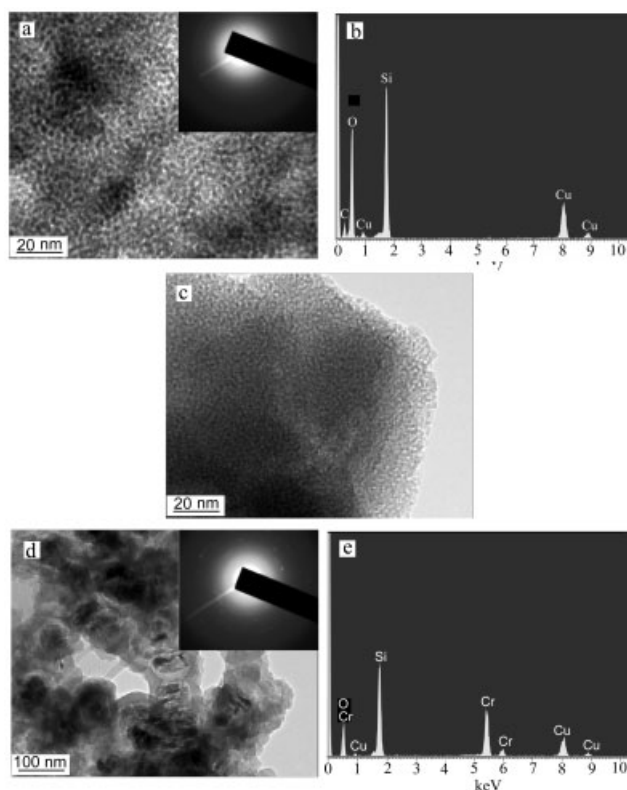


图 5 Cr(0.01)-HMS 和 Cr(0.05)-HMS 的 HRTEM 图和 EDXS 图

Figure 5 HRTEM images and EDXS of Cr(0.01)-HMS and Cr(0.05)-HMS

(a) High magnification HRTEM image of Cr(0.01)-HMS, electron diffraction pattern (inset) and (b) EDXS obtained from a general area of the sample; (c) high magnification HRTEM image of Cr(0.05)-HMS; (d) low magnification HRTEM image of Cr(0.05)-HMS containing particles of a darker contrast, electron diffraction pattern (inset) and (e) EDXS obtained from a dark particle of the image area

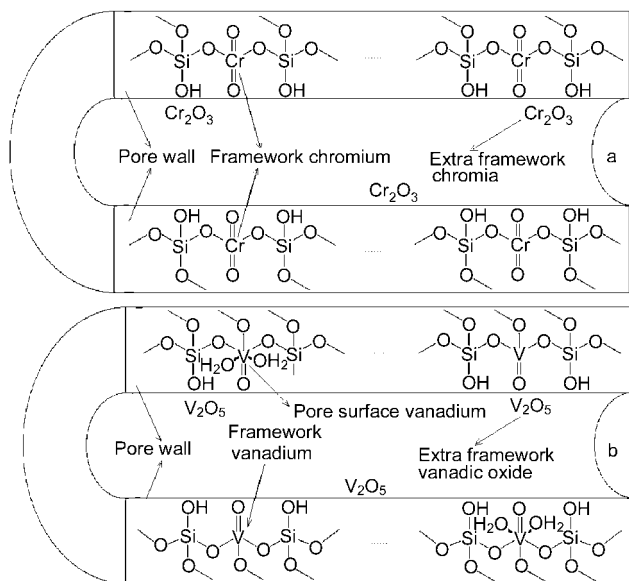


图 6 M(x)-HMS 的结构示意图(剖面)

Figure 6 Schematic diagrams of M(x)-HMS (section plane)

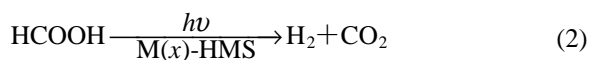
(a) Cr(x)-HMS; (b) V(x)-HMS. Extra framework metal oxides as shown do not exist with low amount of doping

## 2.2 产氢性能研究

对照实验表明: 无光催化剂和光照时没有氢气生成, 而无光催化剂但有光照时则有少量的氢气生成(见图 7c,  $11.6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 这说明甲酸本身能因光分解生成氢气<sup>[24]</sup>; 不加入甲酸无氢气生成, 说明所合成的光催化剂不能分解纯水产氢. 如图 7 所示, Cr(x)-HMS 与 V(x)-HMS 的产氢速率曲线随组成变化均呈双峰规律, 两个极大值对应的  $x$  值均为 0.01 和 0.05. 其中, Cr(x)-HMS 在  $x=0.01$  时产氢速率最大( $61.5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 而 V(x)-HMS 在  $x=0.05$  时产氢速率最大( $40.1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 对应的转化数(TON)由 Eq. (1)计算:

$$\text{TON} = \frac{(\text{molar quantity of H}_2 \text{ evolved by M}(x)\text{-HMS}) \times 2}{\text{molar quantity of M}} = \frac{(\text{total molar quantity of evolved H}_2) \times 2}{\text{molar quantity of M}} - \frac{\text{molar quantity of H}_2 \text{ evolved by photolysis of HCOOH} \times 2}{\text{molar quantity of M}} \quad (1)$$

经过 3 h 反应, Cr(0.01)-HMS 和 V(0.05)-HMS 的转化数分别为 6.42 和 1.41 ( $>1$ ), 证明该反应是光催化过程而非光腐蚀过程, 光催化反应可用 Eq. (2)表示<sup>[25]</sup>:



我们对光催化活性最高的 V(0.05)-HMS 进行了 21 h 连续产氢实验, 结果如图 8 所示. 无光照条件下没有氢

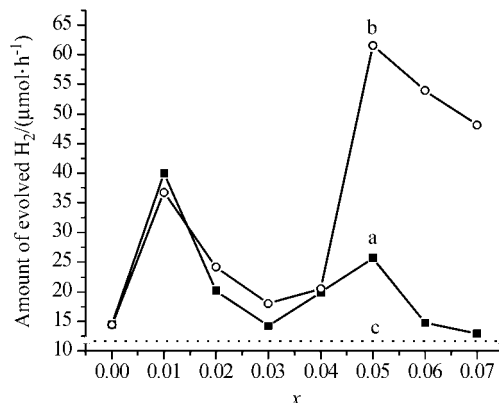


图 7 M(x)-HMS 光催化产氢速率与过渡金属掺杂量(x)的关系曲线

Figure 7 Dependence of H<sub>2</sub> production rate on the amount of doping (x) for M(x)-HMS photocatalysts

(a) Cr(x)-HMS; (b) V(x)-HMS; (c) Amount of H<sub>2</sub> produced by photolysis of formic acid without photocatalyst

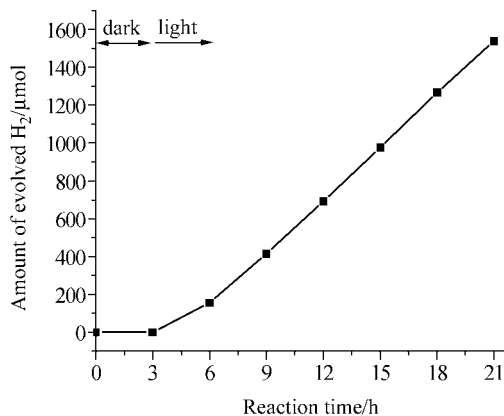
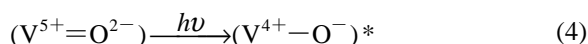
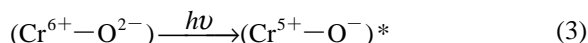


图 8 V(0.05)-HMS 的光催化产氢活性随时间变化曲线

Figure 8 Time course of photocatalytic activity of H<sub>2</sub> production for V(0.05)-HMS photocatalyst

气生成; 在光催化反应开始(开灯后)的前 6 h 内产氢速率有所增加, 之后趋于稳定, 说明光催化剂在该反应体系下具有较高的稳定性.

因 HMS 本身几乎不吸收紫外及可见光<sup>[10]</sup>, 故无光催化活性. 当掺杂量很少( $x=0.01$ )时, M 在原子水平上高度分散于分子筛骨架中. 此时分子筛被紫外线甚至可见光激发, 产生配体到金属的电荷-转移激发态(LMCT). 这种激发态涉及到一个电子从  $\text{O}^{2-}$  转移到  $\text{M}^{n+}$ , 形式上与半导体中的电子-空穴对相似,  $\text{M}^{(n-1)+}$  和  $\text{O}^-$  分别相当于半导体中的光生电子和光生空穴<sup>[26]</sup>. 对于 Cr 或 V 掺杂的 HMS, 分别表示如下<sup>[11,13]</sup>:



少量的M掺杂( $x=0.01$ )后,分子筛仍具有均一规整的孔道,而且比表面积和孔径还有所增加.因此,光催化剂的反应活性点很多而且处于高分散的定域状态<sup>[26]</sup>,反应物(水,甲酸)和产物( $H_2$ ,  $CO_2$ 等)在分子筛孔道中的扩散也很快,从而保证了较高的光催化反应效率,产氢速率出现第一个极值.随着掺杂量的增多,M影响了分子筛骨架的形成,孔道逐渐塌陷,比表面积减小.分子筛的反应活性点相应减少,孔道内的扩散也受到限制,光催化反应的效率随之下降.掺杂量进一步增多( $x=0.05$ ),M在分子筛表面开始形成过渡金属氧化物半导体光催化剂(据文献<sup>[27]</sup>, $Cr_2O_3$ 和 $V_2O_5$ 带隙分别为3.5和2.8 eV),此时半导体光催化与过渡金属离子的配体到金属的电荷-转移激发光催化协同作用,形成了类似于复合半导体的光催化过程,产氢速率出现第二个极值.继续增加掺杂量,则导致分子筛孔道完全塌陷,M聚集成大量的半导体氧化物颗粒,附着于分子筛上或者包裹于分子筛中,光催化反应活性点很少,分子筛的光催化作用几乎完全丧失,产氢速率随之降低.

### 3 结论

合成了过渡金属离子M掺杂的介孔硅基分子筛光催化剂HMS.随着掺杂量的增加,M除了以高度分散的形式存在于分子筛骨架中外,还在骨架外逐渐形成过渡金属氧化物,分子筛孔道随之塌陷.光催化剂分解甲酸产氢的活性随组成的变化呈双峰规律,均在 $x=0.01$ 和0.05时出现两个极大值.通过各种表征手段可知,光催化剂的结构随M掺杂量的变化经历了一个优化-破坏-优化-破坏的过程,这与其光催化性能完全一致.这一结论对分子筛的进一步改性和光催化应用有指导作用.首先,可以在分子筛合成过程中向其骨架中掺杂少量的过渡金属离子;然后,通过后处理方法在其孔道中封装半导体纳米颗粒光催化剂.通过以上两个合成步骤的分离,可以得到具有完整骨架结构的改性分子筛.这样,以期在分子筛的骨架过渡金属离子光催化反应和半导体光催化反应协同作用下,进一步提高光催化活性.

### References

- Kohtani, S.; Koshiko, M.; Kudo, A.; Tokumura, K.; Ishigaki, Y.; Toriba, A.; Hayakawa, K.; Nakagaki, R. *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 573.
- Tsuji, I.; Kato, H.; Kudo, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3565.
- Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *Nature (London, U. K.)* **2006**, *440*, 295.
- Hashimoto, S. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 19.
- Guan, G.; Kida, T.; Kusakabe, K.; Kimura, K.; Fang, X.; Ma, T.; Abe, E.; Yoshida, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 319.
- Jing, D.; Zhang, Y.; Guo, L. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 74.
- Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science (Washington, DC, U. S.)* **1995**, *267*, 865.
- Zhang, W.; Fröba, M.; Wang, J.; Tanev, P. T.; Wong, J.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9164.
- Pauly, T. R.; Liu, Y.; Pinnavaia, T. J.; Billinge, S. J. L.; Rieker, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8835.
- Vasenkov, S.; Frei, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4539.
- Zhang, S. G.; Ariyuki, M.; Mishima, H.; Higashimoto, S.; Yamashita, H.; Anpo, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 621.
- Zhang, J.; Minagawa, M.; Matsuoka, M.; Yamashita, H.; Anpo, M. *Catal. Lett.* **2000**, *66*, 241.
- Yamashita, H.; Yoshizawa, K.; Ariyuki, M.; Higashimoto, S.; Cheb, M.; Anpo, M. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2001**, 435.
- Tanev, P. T.; Chlba, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature (London, U. K.)* **1994**, *368*, 321.
- Liu, Y.; Guo, L.; Yan, W.; Liu, H. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1300.
- Yang, H.; Guo, L.; Yan, W.; Liu, H. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1305.
- Xing, C.; Zhang, Y.; Yan, W.; Guo, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 2018.
- Yue, H.-Y.; Hua, W.-M.; Tang, Y.; Yue, Y.-H.; Gao, Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 1101 (in Chinese). (乐洪咏, 华伟明, 唐颐, 乐英红, 高滋, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 1101.)
- Selvam, P.; Dapurkar, S. E. *Appl. Catal., A* **2004**, *276*, 257.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068.
- Yang, W.-S.; Fang, D.-Y.; Xiang, H.-W.; Li, Y.-W. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 157 (in Chinese). (杨文书, 房鼎业, 相宏伟, 李永旺, 化学学报, **2005**, *63*, 157.)
- Sun, B.; Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *Appl. Catal., B* **2005**, *57*, 139.
- Thøgersen, J.; Jensen, S. K.; Christiansen, O.; Keiding, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7483.
- Li, Y.; Lu, G.; Li, S. *Chemosphere* **2003**, *52*, 843.
- Matsuoka, M.; Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *3*, 225.
- Xu, Y.; Schoonen, M. A. A. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543.