

[Article]

[www.whxb.pku.edu.cn](http://www.whxb.pku.edu.cn)

## 可见光响应光催化剂 $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ 及其固溶体的电子结构

田蒙奎<sup>1,2,3</sup> 蒋丽<sup>1</sup> 上官文峰<sup>1,\*</sup> 王世杰<sup>2</sup> 欧阳自远<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>上海交通大学机械与动力工程学院燃烧与环境技术研究中心, 上海 200030;

<sup>2</sup>中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; <sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 基于密度泛函理论(DFT), 采用平面波赝势(PWP)以及广义梯度近似(GGA)方法, 对可见光响应的光催化剂 $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ 及其固溶体进行电子结构的第一性原理计算. 结果表明, 光催化剂 $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 和 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ 的导带分别主要由Ta 5d和Nb 4d组成, 处于高能级的电子未占据态的Ce 4f与其有很明显的重迭, 但由于其高度局域特性, 不能很好地参与光生电子在导带中的传导, 从而对光催化活性的贡献很小; 而其价带则由O 2p与Ta 5d (Nb 4d)的杂化轨道组成, 同时电子占据态的Ce 4f对价带也有一定的贡献, 各个电子轨道对能带结构的贡献决定了该系列可见光响应光催化剂的物理化学和光催化特性. 固溶体系列中随着Nb含量的增加, 其吸收光谱依次红移, 带隙变窄, 导带底变低, 光生电子的还原能力降低. 在固溶体 $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$ ( $x=2, 5, 8$ )中, 由于Ce 4f轨道对价带顶的贡献相对较小, 固溶体的价带顶低于 $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ 的价带顶, 光生空穴的氧化能力相对较强. 该系列光催化剂的电子结构分析结果与光催化水分解的活性实验结果有很好的 consistency.

**关键词:** 可见光响应; 光催化剂;  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ ;  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ ; 密度泛函理论; 电子结构; 第一性原理  
**中图分类号:** O641

## Electronic Structures of the Visible-light Driven Photocatalysts $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ , $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ and Their Solid Solution Compounds

TIAN Meng-Kui<sup>1,2,3</sup> JIANG Li<sup>1</sup> SHANGGUAN Wen-Feng<sup>1,\*</sup>  
WANG Shi-Jie<sup>2</sup> OUYANG Zi-Yuan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Geochemistry Institute of Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China; <sup>3</sup>Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

**Abstract:** First principle calculation was carried out to study the electronic structures of photocatalysts  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ ,  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ , and their solid solution compounds, which were all capable of responding to visible light, based on density functional theory (DFT) within plane-wave pseudopotential (PWP) and generalized gradient approximation (GGA) method. The calculation results indicated that conduction bands of  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  and  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  were mainly attributable to the Ta 5d and Nb 4d orbitals, respectively. Although the unoccupied Ce 4f orbitals had overlapped at the bottom of the conduction band, they were less effective in transferring electrons and photocatalytic activities for their high localized nature, while their valence bands were composed of hybridization with the bonding of O 2p+Ta 5d (or Nb 4d) and occupied Ce 4f orbitals. The contribution of these orbitals to the energy bands affected the electronic structure of photocatalysts and gave rise to their differences in light absorption and photocatalytic activities. As for the solid solutions compounds of  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=2, 5, 8$ ), their band gaps decreased with an increase of the  $x$  value resulting in a corresponding lower reducing ability to evolve  $H_2$ . The valence band edges in solid solution compounds were lower than that of  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  and  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  for the little contribution from occupied Ce 4f. This

Received: October 25, 2006; Revised: November 3, 2006; Published on Web: March 2, 2007.

\*Corresponding author. Email: shangguan@sjtu.edu.cn; Fax: +8621-64075359.

国家 973 重大基础研究项目(2003CB214500)资助

consequently led to the higher oxidize ability. The results of the analysis of electronic structures were in good accordance with their experimental photocatalytic activities for water decomposition.

**Key Words:** Visible-light driven; Photocatalyst;  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ ;  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ ; Density functional theory; Electronic structure; First principle

半导体光催化剂的电子结构是决定其光催化分解水活性的重要因素. 对于孤立的原子来说, 电子结构呈分立的能级, 而在半导体光催化剂等晶体物质中, 原子电子能级由于相互之间的交互关联作用形成了连续的能带结构. 能带结构决定了半导体光催化剂对光的吸收特性以及光生电子空穴的化学电位, 从而决定了其是否具备光催化氧化还原分解  $H_2O$  的能力. 在分析光催化剂的电子结构方面, 利用第一性原理计算方法已经成为一种重要的理论分析手段. 第一性原理是在量子力学的基础上, 仅仅通过基本的物理参数(普朗克常数  $h$ , 光速  $c$ , 电子质量  $m$ , 电子电荷  $q$  以及原子序数  $Z$ ), 对固体物质中  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  个数量级的多电子体系的量子波动方程——薛定谔方程的求解, 获得波函数的本征值和本征能量的一种方法. 处于基态的本征能量决定了体系的光学性能, 电磁性能等<sup>[1]</sup>. 在求解过程中, 引入了各种数学和物理的近似, 最基本的近似是“非相对论近似”、“绝热近似”(由于原子核质量比电子大得多, 而把原子核当成静止的点处理)和“单电子轨道近似”(多电子体系简化为单电子的组合并且用一个独立函数来描述一个独立电子的运动). 在此基础上开发了一系列的软件包, 如 Abinit, CPMD, CASTEP, DFTGWA, WIEN2K(97), FHI98md, Gussin, VAST, CASSAR. 其中在半导体光催化剂方面应用比较广泛的主要是基于密度泛函理论(DFT)的 WIEN2K(97)<sup>[2-5]</sup> 以及 CASTEP<sup>[6-8]</sup>.

本课题组在前期的工作中研制了可见光响应的半导体光催化剂  $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$  ( $M=Ta, Nb$ ), 该系列光催化剂在可见光( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )有良好的、稳定的光解水制氢制氧活性, 并且助催化剂( $Pt, RuO_2, NiO(NiO_x)$ ), 对其光催化活性有显著的促进作用<sup>[9]</sup>. 在本文中, 利用 Materials Studio 中的 CASTEP 模块, 采用广义梯度近似(GGA)以及平面波赝势(PWP)方法, 平面波赝势对各个原子采取的价电子分别是  $O 2s^2 2p^4$ ,  $Ce 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ,  $K 3s^2 3p^6 4s^1$ ,  $Ta 5d^3 6s^2$  以及  $Nb 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$ , 平面波截断能为  $330 \text{ eV}$ , 第一布里渊区按  $2 \times 2 \times 5$  分格, 总能收敛精度为  $0.2000 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , 对

该系列可见光响应的半导体光催化剂  $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$  ( $M=Ta, Nb$ )及其固溶体系列  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=0-10$ )中的  $x=5$  进行第一性原理计算, 得到其有关能带结构和态密度等电子结构信息, 并且结合实验带隙以及光催化活性讨论了电子结构与光催化活性之间的关系.

## 1 晶体结构参数

通常说来, 由于  $Ta^{5+}$  离子半径( $0.068 \text{ nm}$ )和  $Nb^{5+}$  离子半径( $0.069 \text{ nm}$ )非常接近以及其他物理性质的相似性, 钽酸盐和铌酸盐常常构成结构一致的同系物. 具有钨青铜结构的  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  是属于同一晶系的同系物, 其晶系为四方晶系, 空间群为  $P4/mbm(n=127)$ , 只是晶胞参数有细微变化( $M=Ta$  时,  $a=1.2515 \text{ nm}$ ,  $c=0.3888 \text{ nm}$ ;  $M=Nb$  时,  $a=1.2537 \text{ nm}$ ,  $c=0.38976 \text{ nm}$ ). 由文献[10]提供的晶胞各原子坐标参数建立 3D 模型如图 1 所示. 在该结构中,  $MO_6$  ( $M=Ta, Nb$ )形成的八面体以共顶的形式连接,  $Ce$

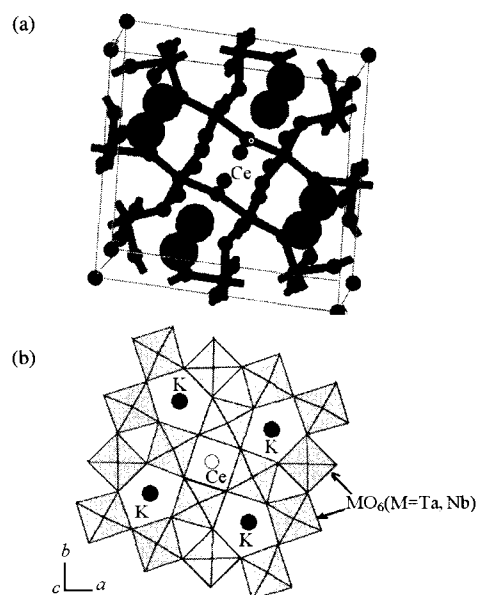


图 1  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  结构示意图

Fig.1 The schematic structure of  $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$  ( $M=Ta, Nb$ )

(a) for the 3D model and (b) for the projected scheme on [001] direction

原子在  $\text{MO}_6$  形成的四面环中, 而 K 原子则在  $\text{MO}_6$  形成的五面环中, 沿 [001] 方向堆砌, 从而形成具有隧道状的结构. 对于固溶体  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=5$ ) 的晶胞结构则是在  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  单胞中, 选取一半的 Ta 原子用 Nb 原子代替.

## 2 第一性原理计算结果及分析

在 CASTEP 模块中, 通过自洽迭代 SCF 运算, 得到如图 2 的  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ 、 $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  以及图 3 的  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=5$ ) 的态密度图. 从图 2、图 3 可以直观地看出, 半导体  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  (对应于固溶体  $x=0$  时) 的带隙为 1.62 eV;  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (对应于固溶体  $x=10$  时) 的带隙为 1.13 eV, 而  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=5$ ) 的理论带隙为 2.22 eV. 它们的实验带隙可以由其 UV-Vis 吸收光谱的吸收边导出. 它们的 UV-Vis 吸收光谱如图 4 所示. 随着固溶体中 Nb 含量的增加, 其吸收边向长波方向移动, 即红移.  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  的吸收边,  $x$  为 0、2、5、8、10 时, 依次为 540、590、640、670、690 nm; 对应的实验带隙分别为 2.29、2.10、1.94、

1.85、1.79 eV. 吸收边的变化与其粉末样品的外观颜色变化一致, 从  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  的金黄色, 依次过渡到浅黄色, 浅黄褐色, 褐色. 对于  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  和  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的理论带隙相对于实验值来说偏小是 DFT 计算的一个普遍特性<sup>[11]</sup>, 而对于固溶体  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=5$ ) 的理论带隙为 2.22 eV, 高于实验带隙 1.94 eV (相对于其 640 nm 的吸收边), 这可能是由于 Nb 原子晶格代替部分 Ta 原子后的晶格畸变以及 Ta 5d 与 Nb 4d 电子之间存在排斥力. 值得注意的是, 在吸收光谱中一同测试了  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  与  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的成品粉末以摩尔比为 1:1 的物理混合的样品. 吸收光谱测试发现在 520 nm 和 650 nm 处, 该物理混合物样品有两个明显的吸收台阶, 分别在  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  与  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的吸收边附近. 而固溶体系列的吸收边没有台阶, 表现出的一种带间跃迁吸收特性. 结合它们的一致 XRD 图谱, 从而进一步证实了部分 Nb 代替 Ta 形成了单晶的固溶体化合物  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=0-10$ ).

从各元素价电子轨道的分态密度图可以看出,

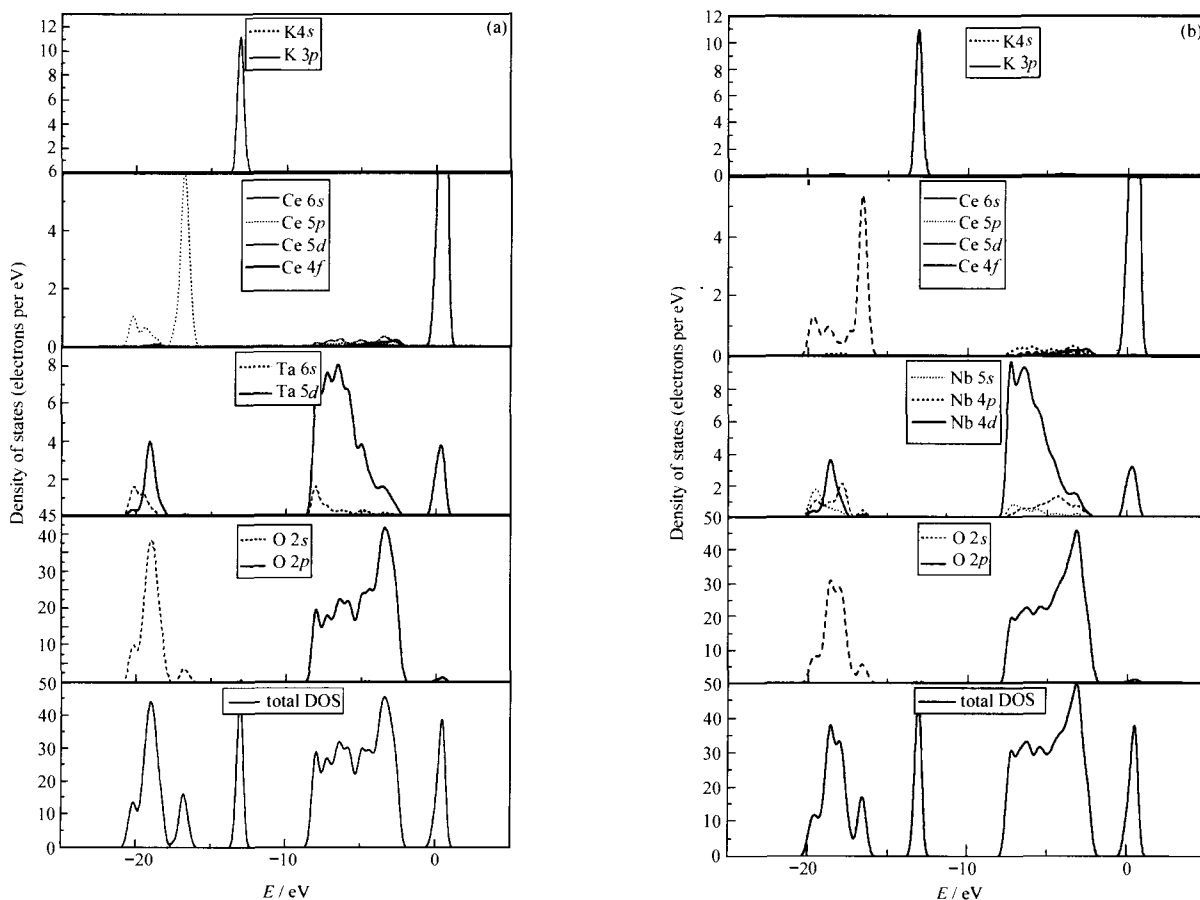
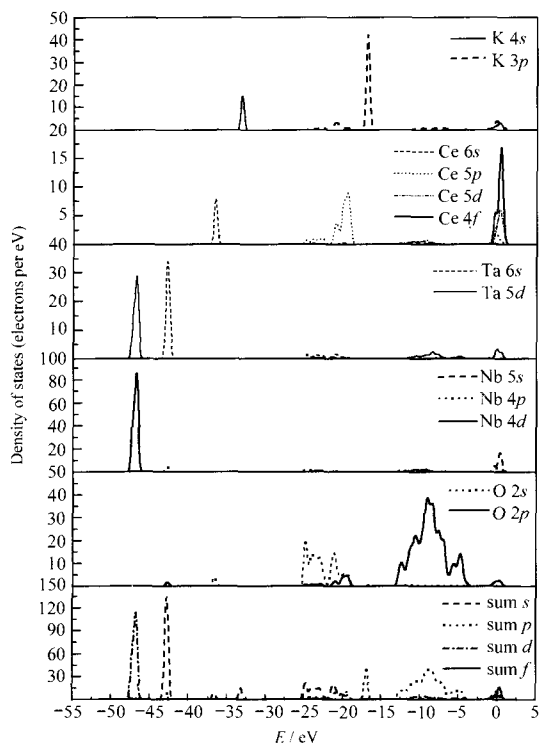


图 2 (a)  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  和 (b)  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的各原子轨道分态密度图

Fig.2 Partial density of states (DOS) for  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  (a) and  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (b)

图3 固溶体  $K_4Ce_2Ta_5Nb_5O_{30}$  的分态密度图Fig.3 Partial density of states for  $K_4Ce_2Ta_5Nb_5O_{30}$ 

$K_4Ce_2Ta_{10-x}O_{30}$ 和 $K_4Ce_2Nb_{10-x}O_{30}$ 的导带位置由电子轨道 Ce 4f, Ta 5d (Nb 4d) 以及少量的 O 2p 组成, 而从 -10 eV 到价带顶则依次由 O 2p, Ta 6s, Ta 5d (Nb 5s, Nb 4p, Nb 4d), Ce 6s, Ce 5d 以及在顶部的 Ce 4f 构成. 两者的能带结构以及态密度很相似.

通常说来, 对于中心原子具有  $d^0$  或者  $d^{10}$  电子结构氧化物半导体光催化剂的能带结构是, 导带由金属阳离子空轨道组成( $d$ 区的由其空的 $d$ 轨道组成,

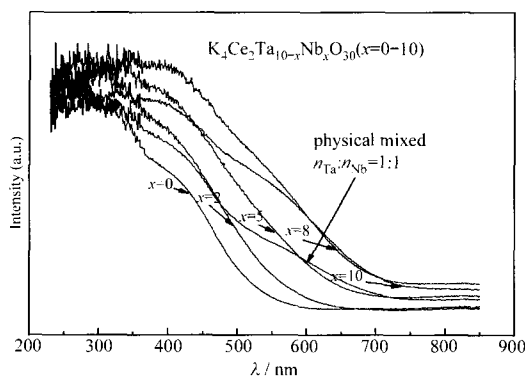
图4  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=0-10$ ) 系列化合物的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of solid solution compounds  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=0-10$ ) derived from measurement on TU-1901 and transferring reflectivity spectra to absorbance intensity by Kubelka-Munk method

$p$ 区的由其最外价电子层 $sp$ 杂化组成), 价带由 O 2p 轨道组成. 对于典型的具有  $d^0$  电子构型的光催化剂  $TiO_2$  来说, 其导带主要由 Ti 3d 组成, 价带由 O 2p 组成. 具有  $d^{10}$  电子构型的  $Zn_2GeO_4$ 、 $M_2Sb_2O_7$ 、 $MIn_2O_4$  和  $M_2SnO_4$  ( $M=Ca, Sr$ ) 等<sup>[11]</sup>, 其价带仍然是 O 2p 轨道, 而导带则是 Ge, Sb 等具有  $d^{10}$  电子构型的外层  $sp$  的杂化, 而不是充满电子的  $d$  轨道. 至于钽酸盐和铌酸盐, 通常其导带和价带分别由 Ta 5d 或者 Nb 4d 与 O 2p 组成. Kudo<sup>[12]</sup>报道的钽酸盐和铌酸盐  $Sr_2M_2O_7$  ( $M=Ta, Nb$ ), 其导带分别由 Ta 5d 和 Nb 4d 构成, 两者的价带则都为 O 2p. 经对每个能级的电位的定量分析可知, 在该钽酸盐中由 Ta 5d 组成的导带最低点的电极电位为 -1.6 V (*vs* NHE), 铌酸盐中的 Nb 4d 组成的导带底的电极电位则为 -0.9 V (*vs* NHE), 而 O 2p 组成的价带最高点的电极电位通常都为 +3.0 V (*vs* NHE). 因此可以推断,  $Sr_2Ta_2O_7$  的带隙为 4.6 eV,  $Sr_2Nb_2O_7$  的为 3.9 eV, 两者都只能响应紫外光. 然而, 氧化物半导体材料的能带结构随着晶体结构(配位和  $MO_6$  的连接方式)的不同而改变. 含有两种八面体的钽酸盐和铌酸盐  $InMO_4$  ( $M=Ta, Nb$ ), 价带则受到两种八面体  $InO_6$  和  $NbO_6$  ( $TaO_6$ ) 的影响, 带隙分别为 2.6 eV 和 2.5 eV<sup>[13]</sup>. 其他的能响应可见光的钽酸盐和铌酸盐, 如  $BiMO_4$ ,  $AgMO_3$ ,  $NiM_2O_6$  ( $M=Ta, Nb$ ), 它们对可见光响应特性源于 Bi 6s, Ag 4d 以及 Ni 4s 等与 O 2p 的杂化, 形成了负于(或者高于)通常 O 2p 形成的价带, 带隙变窄, 从而响应可见光<sup>[14]</sup>.

稀土元素影响半导体氧化物的能带结构, 其 4f 轨道可能影响  $MO_6$  的能级也可直接形成新的能级<sup>[15]</sup>. 对于部分占据电子的 4f 轨道, 在库仑相互作用下分离为占据电子的低能部分和未占据电子的高能部分. 在可见光响应的半导体光催化剂  $Ln_2Ti_2S_2O_5$  系列中, Ishikawa 等<sup>[17]</sup>认为稀土元素随着核电荷数的增加, 4f 电子也增加及 4f 轨道的能量变低; 他们根据稀土元素 4f 电子轨道能量的不同, 把镧系元素分为两部分, 对于 4f 能量比较高的轻稀土 Pr, Nd 和 Sm, 认为它们的 4f 电子轨道都局域在导带底和价带顶, 还认为虽然在导带底的未占据电子的 4f 轨道能接受可见光激发的光生电子, 但由于其高度局域以及与其他轨道很少的重迭, 其对光生电子迁移到表面参与光催化还原  $H_2O$  的影响相对很小. 然而对重稀土元素 Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er 来说, 其占据电子的低能态的 4f 就与 O 2p 和 S 3p 杂化形成了价带, 同时未占据电子的 Ln 4f 与 S 3p 以及 Ti 3d 杂化形

成了导带. Machida 等<sup>[16,17]</sup>研究了具有层状钙钛矿结构的钽酸盐  $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 的光催化活性与电子结构之间的关系, 研究表明镧系元素对其电子结构和光催化分解水有显著影响. 进一步研究发现未占据电子和占据电子的  $4f$  轨道不是完全定域的, 而是和  $\text{O } 2p$ 、 $\text{Ta } 5d$  有杂化, 这说明镧系元素不仅影响半导体氧化物的价带, 也影响其导带. 该系列中的  $\text{Ln } 4f$  与其他轨道的关系以及对能带结构的影响与前述体系  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的能量观点相矛盾. 同时 Zou 等<sup>[18]</sup> 认为在光催化剂  $\text{Bi}_2\text{RNbO}_7$  ( $\text{R}=\text{Y}$ , 稀土) 中,  $\text{Ln } 4f \rightarrow \text{Nb } 4d$  轨道的跃迁占据主导. 在  $\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 系列催化剂中, 当  $\text{Ln}=\text{Ce}$  时, 其  $4f$  轨道不仅分离为占据电子的低能态和未占据电子的高能态, 并且其占据电子的低能态进入带隙形成新的能级, 从而其带隙相对于其他  $\text{LnTaO}_4$  最小<sup>[19]</sup>. 可见同一系列稀土元素在不同的化合物中, 其对导带以及价带的影响以及光吸收特性都不一样, 随着元素组成以及晶体结构的不同而变化. 同时稀土元素中的价电子轨道, 特别是部分占据电子的  $\text{Ln } 4f$  电子轨道与其他原子价电子轨道的相互作用以及对能带结构, 光催化活性的影响由其在具体化合物中的能级以及态密度分布而定.

从前面的分析可知,  $\text{Ce } 4f$  轨道与其他电子轨道之间的关系(杂化、重迭、局域)以及对能带结构的影响主要取决于其能级以及态密度的分布. 由  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ 、 $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的态密度分布图(图2)中可以看出, 处于低能态的  $\text{Ce } 4f$  由于能量很低, 低到了  $\text{O } 2p$  和  $\text{Ta } 5d$  杂化轨道的能量位置. 同时态密度的分布不是很尖锐, 可以认为其参与了  $\text{Ta } 5d$  ( $\text{Nb } 4d$ ) 和  $\text{O } 2p$  之间的杂化从而形成价带. 而处于高能级的未占据电子的  $\text{Ce } 4f$  轨道, 由于其 DOS 的很明显的尖锐分布, 可认为其具有高度局域性, 因此认为其独立分布在导带底的位置, 没有形成与  $\text{Ta } 5d$  ( $\text{Nb } 4d$ ) 的杂化轨道, 从而认为导带还是主要由  $\text{Ta } 5d$  ( $\text{Nb } 4d$ ) 贡献. 就我们的理解, 虽说部分占据电子的  $\text{Ce } 4f$  电子轨道分布在导带底和价带顶, 但是由于其在导带底处的高度局域特性导致了其对光生电荷的传导和光催化的贡献很小, 换句话说就是即使未占据电子的  $\text{Ce } 4f$  电子轨道接受可见光激发的光生电子, 电子也不能有效地在其中迁移到表面参与光催化的  $\text{H}_2\text{O}$  还原反应. 另一方面, 正是由于  $\text{Ta } 5d$  ( $\text{Nb } 4d$ )、 $\text{O } 2p$  以及  $\text{Ce } 4f$  之间的杂化形成价带, 形成了高于通常由  $\text{O } 2p$  组成的价带, 使得该系列光催化剂对可见光有响

应.

对于  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  和  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  形成的互溶固溶体  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=0-10$ ) 系列化合物电子结构的分析, 以  $x=5$ , 即  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_5\text{Nb}_5\text{O}_{30}$  为代表, 来考察形成固溶体与  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  和  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (即对应于  $x=0, 10$ ) 之间电子结构和光催化活性的异同. 由前面所述的第一性原理计算得出其态密度如图 3 所示. 从分态密度的分布情况可知: 从  $-55 \text{ eV}$  到价带附近位置依次是  $\text{Nb } 4d$ ,  $\text{Ta } 5d_{6s}$ ,  $\text{Ce } 6s$ ,  $\text{K } 4s$ ,  $\text{O } 2s$ ,  $\text{Ce } 5p$ , 而价带由  $\text{O } 2p$ ,  $\text{Nb } 4d$ ,  $\text{Ta } 5d$  组成, 导带位置则是  $\text{Ce } 4f$ ,  $\text{Ce } 5p_{5d}$ ,  $\text{Ta } 5d$ ,  $\text{Nb } 4p_{4d}$  和小部分的  $\text{O } 2p$  电子轨道. 值得注意的是  $\text{Ta } 5d$  和  $\text{Nb } 4d$  由于  $\text{TaO}_6$  和  $\text{NbO}_6$  八面体晶体场劈裂分离为三部分: 处于远离价带位置低能区非键部分, 处于价带位置的成键部分以及导带位置的反键部分. 其非键部分可从其态密度的高度局域推知.  $\text{Ta}-\text{O}$  和  $\text{Nb}-\text{O}$  之间的成键和反键对该系列固溶体的光物理特性有重要影响. 对于  $\text{Ce } 4f$  轨道的归属以及其对该系列光催化剂的能带结构影响则主要依据其态密度的分布以及能级. 由前面的分析可知,  $\text{Ce}$  的  $4f$  电子轨道分离为占据电子的低能态和未占据电子的高能态. 由于处于高能态的未占据电子的态密度的高度局域性, 虽然其处于导带位置, 其对光生电子的迁移贡献很小, 对光催化活性影响很小, 可认为其不贡献于导带的组成. 在固溶体  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_5\text{Nb}_5\text{O}_{30}$  中, 其  $\text{Ce } 4f$  电子轨道的分布在导带位置也是高度局域, 从而同样认为其未贡献于导带组成, 对光催化活性的影响很小. 同时由于  $\text{Ce } 5p_{5d}$  以及  $\text{Nb } 4p$  部分贡献于导带, 扩展了导带宽度, 有利于电子在导带的迁移.

### 3 基于电子结构的光催化活性机理讨论

由固溶体化合物  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10-x}\text{Nb}_x\text{O}_{30}$  ( $x=0-10$ ) 的能带结构的分析以及其吸收光谱图, 可以建立该系列光催化剂的能带结构的带边示意图(图5)所示. 图 5 中列出了它们的导带底和价带顶的位置, 相对于标准氢电极电位  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E^0=0 \text{ V}$ ). 由于该系列光催化剂能在可见光下于电子供体和受体溶液中实现光催化氧化还原  $\text{H}_2\text{O}$  产生  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ , 说明该系列光催化剂的导带底高于还原  $\text{H}_2\text{O}$  的电极电位  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E^0=0 \text{ V}$ ), 同时价带顶在低于氧化  $\text{H}_2\text{O}$  的电极电位 ( $E^1=1.23 \text{ V}$  (vs NHE)), 并且带隙随着固溶体中  $x$  的增加而减小, 对应的导带底降低. 同时形成的固溶体的价带顶位置要比  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$  和  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  低一些, 这是由

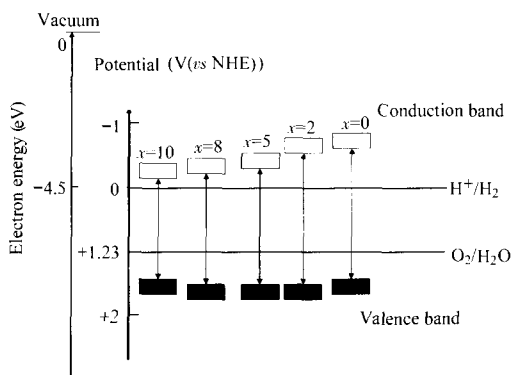


图5  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=0-10$ )系列化合物的带边位置示意图

Fig.5 Schematic diagram for the band structures for  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=0-10$ )

于处于低能级的占据电子的 Ce 4f 电子轨道对固溶体相的贡献低于对  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  和  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  相, 分别对应于  $x=0$  和 10 的情况. 对于该系列固溶体化合物能带结构的合理性可以从其光催化活性得以验证. 该系列固溶体化合物的光催化活性以及其理论, 实验带隙的关系如表 1 所示. 在电子供体  $Na_2SO_3$  溶液中, 于可见光下 ( $\lambda > 420$  nm) 的产氢活性随着固溶体中 Nb 含量的增加, 其产氢活性降低. 这与其能带结构图中的随着固溶体中 Nb 含量的增加, 带隙变窄, 导带底变低, 由此导致光生电子的还原能力降低的趋势一致. 对于在  $x=10$  的情况下的一点反弹可以认为是它的有效吸收光子对光催化活性的贡献相对于导带底的还原能力对光催化活性的影响占据了主导.

该系列固溶体光催化氧化  $H_2O$  产生  $O_2$  的活性方面, 可以明显看出  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  和  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  形成的单相固溶体  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=2, 5, 8$ ) 比对应

表 1  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  的光解水制氢制氧活性  
Table 1 Photocatalytic activities for water decomposition on  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$

$K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$	$H_2$ evolution activity <sup>a</sup> ( $\mu\text{mol}$ )	$O_2$ evolution activity <sup>b</sup> ( $\mu\text{mol}$ )	Band gap energy (eV)	BET surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$x=0$	13.7	8.9	2.29	1.67
$x=2$	2.2	20.2	2.10	1.54
$x=5$	3.5	16.7	1.94	1.71
$x=8$	2.1	22.1	1.85	1.33
$x=10$	4.0	6.9	1.79	2.66

0.2 g powder sample dispersed into 100 mL sacrificial solution; light source: 300 W Xe lamp equipped with  $\lambda > 420$  nm cutoff filter for 4 h;

a) in solution of  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2SO_3$  as electron donor;

b) in solution of  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} AgNO_3$  as electron acceptor

于  $x=0$  时和  $x=10$  时高, 并且认为该差异来源于其能带结构方面的差异, 而不是 BET 比表面积的差异. 当  $x=2, 5, 8$  时, 固溶体  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  价带顶低于  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  和  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  相 (分别对应于  $x=0$  和  $x=10$  的情况), 从而其光生空穴的光催化氧化  $H_2O$  的能力强于  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  和  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  相, 因此可以得到固溶体相的产氧活性较高的实验结果.

## 4 结论

基于 DFT 和 PWP 法, 对可见光响应的光催化剂  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$  以及其固溶体化合物  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=5$ ) 的电子结构作了第一性原理计算, 其理论带隙分别为 1.62、1.13 以及 2.22 eV. 对于  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$ 、 $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ , 它们的导带主要由 Ta 5d(Nb 4d) 组成, 处于高能级的电子未占据态的 Ce 4f 与其有很明显的重迭, 但由于其高度局域特性, 不能很好地参与光生电子在导带的传导, 从而其对光催化活性的贡献很小. 而价带则由 O 2p 与 Ta 5d(Nb 4d) 的杂化轨道组成, 同时电子占据态的 Ce 4f 对价带也有一定的贡献. 两者光催化活性方面的差异主要来自于其能带结构方面的差异. 正是由于占据电子的 Ce 4f 以及 Ta 5d(Nb 4d) 与 O 2p 轨道之间的杂化, 使该系列的光催化剂能响应可见光. 对于它们的固溶体系列的能带结构分析得知固溶体系列中随着 Nb 含量的增加, 其吸收光谱依次红移, 带隙变窄, 导带底变低, 光生电子的还原能力降低; 同时固溶体  $K_4Ce_2Ta_{10-x}Nb_xO_{30}$  ( $x=2, 5, 8$ ) 的价带顶由于 Ce 4f 轨道的很小贡献而低于  $K_4Ce_2Ta_{10}O_{30}$  和  $K_4Ce_2Nb_{10}O_{30}$ , 光生空穴的氧化能力相对较强. 该系列光催化剂的电子结构分析与光催化活性有很好的一致性. 光催化剂电子结构的第一性原理计算和研究, 对可见光响应的复合氧化物的制备和其催化反应机理的研究具有一定指导意义.

## References

- Hafner, J. *Acta Material*, **2000**, *48*(1): 71
- Schwarz, K.; Blaha, P.; Madsen, G. K. H. *Comput. Phys. Commun.*, **2002**, *147*(1-2): 71
- Schwarz, K.; Blaha, P. *Comput. Mater. Science*, **2003**, *28*(2): 259
- Schwarz, K. *J. Solid State Chem.*, **2003**, *176*(2): 319
- Kim, H. G.; Hwang, D. W.; Lee, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(29): 8912
- Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *J. Phys. -Condensed Mater.*, **2002**, *14*(11): 2717

- 7 Ishikawa, A.; Takata, T.; Matsumura, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(8): 2637
- 8 Ishikawa, A.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(45): 13547
- 9 Tian, M. K.; Shangguan, W. F.; Yuan, J.; Jiang, L.; Chen, M. X.; Shi, J. W.; Ouyang, Z. Y.; Wang, S. *J. Appl. Catal. A: General*, **2006**, **309**: 76
- 10 Brik, F.; Enjalbert, R.; Roucau, C.; Galy, J. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **122**: 7
- 11 Sato, T.; Masaki, K.; Sato, K. I.; Fujishiro, Y.; Okuwaki, A. *J. Chem. Tech. Biotech.*, **1996**, **67**(4): 339
- 12 Kudo, A. *J. Cera. Soc. Japan*, **2001**, **109**(6): S81
- 13 Ye, J.; Zou, Z.; Arakawa, H.; Oshikiri, M.; Shimoda, M.; Matsushita, A.; Shishido, T. *J. Photochem. Photobio. A -Chem.*, **2002**, **148**(1-3): 79
- 14 Zou, Z.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobio. A -Chem.*, **2003**, **158**: 145
- 15 Xu, Y.; Schoonen, A. A. M. *Am. Mineralogist*, **2000**, **85**: 543
- 16 Machida, M.; Yabunaka, J.; Kijima, T. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(3): 812
- 17 Machida, M.; Yabunaka, J.; Kijima, T.; Matsushima, S.; Arai, M. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, **3**(6): 545
- 18 Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(3): 517
- 19 Machida, M.; Murakami, S.; Kijima, T.; Matsushima, S.; Arai, M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(16): 3289

## 第十一届全国青年催化学术会议 (第一轮通知)

能源资源与技术是影响中国未来经济可持续发展、能源安全保障、和谐社会建设的基础。如何立足国内资源,提高能源利用效率,加大新能源与可再生能源开发力度,保障我国经济社会发展所需的能源需求成为青年科技工作者面临的最大挑战。催化技术事关能源资源转化与利用的方方面面,又是新能源与可再生能源开发的关键,更是改善传统能源产品质量,提高能源利用效率的主要方式,因此,确定本届会议的主题为“能源挑战与催化机遇”。这一能源战略,为青年催化工作者提供了一个广阔而又富有挑战性的机遇。

经中国化学会催化委员会批准,第十一届全国青年催化学术会议将于2007年8月在我国帆船之都,美丽的海滨城市青岛召开,会议由中国石油大学和重质油国家重点实验室承办,中国石化齐鲁石化研究院,中国石油大庆石化研究院,中国石化洛阳石化工程公司研究院协办。此次会议将为广大青年催化工作者提供一个了解我国能源战略,认识催化与能源现状,全面展示近两年来我国青年催化工作者在催化科学与技术领域基础和应用研究方面的最新进展及成果,深入探讨能源催化领域所面临的机遇,挑战及未来发展方向。会议组委会热忱邀请全国广大青年催化工作者以及海外华人青年,留学生,相关企事业单位踊跃投稿并莅临本届盛会!本届大会还将为广大青年催化工作者提供一个会前学校(Pre-Conference School),邀请国内外催化,能源与材料学家专题介绍最新的应用基础研究进展。

**征文范围:**传统能源(石油,煤,天然气)与新催化;新能源(生物燃料,燃料电池,可再生能源)与催化;新型储能材料与储能新技术;新催化材料与新型催化剂及其制备技术;生物,环境,纳米技术与催化;催化,吸附及其表面相关基础研究;光催化,电催化和生物催化;新型催化反应与工程。

**征文要求:**论文符合主题范围,且未在国内外学术期刊上正式发表;论文详细摘要以A4纸不超过2页为宜,要求格式请参照《分子催化》论文要求。来稿经审阅录用后将在《分子催化》以专辑形式发表。

本次会议采用网上投稿 (<http://nycc.upc.edu.cn>),请您投稿时,首先注册,然后按照上面的征文专题序号,分别进入投稿区间。投稿时也请注明希望为“口头报告”或“墙报”,会议组织者在安排口头报告和墙报时将考虑投稿者的意见。会议同时接受电子邮件和邮递稿件。论文截止日期:2007年6月30日。

联系人:阎子峰,刘欣梅,乔柯

联系地址:山东省东营市北二路271号中国石油大学化学化工学院

电话:0546-8391527;8398085; 传真:0546-8391971

Email: [zfyancat@hdpu.edu.cn](mailto:zfyancat@hdpu.edu.cn); [lxmei@hdpu.edu.cn](mailto:lxmei@hdpu.edu.cn); [qiaoke@hdpu.edu.cn](mailto:qiaoke@hdpu.edu.cn)

中国石油大学  
第十一届全国青年催化会议组委会