

铟锡氧化物纳米网的微波法制备及其光催化特性研究

刘兴芝* 司 伟 丁 超 臧树良

(辽宁大学化学科学与工程学院, 稀散元素化学研究所, 沈阳 110036)

关键词: 微波辐射 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网 超声波
分类号: O611.4 O614.37*2 O614.43*2

稀散金属铟主要富集于硫化矿物中, 少量存于锡石矿中, 提取不易^[1]。铟广泛作为液晶显示用的透明导电膜 $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)$, 近年来, 随着电子工业的快速发展, 铟锡氧化物纳米材料的研究成为人们关注的热点^[2]。纳米 ITO 可用作隐身材料、太阳能电极材料和收集器等, 具有优异的性能和十分诱人的研究前景。Kim 等^[3]以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 用共沉淀法合成了立方结构的纳米 ITO 粉。但目前使用微波辐射制备铟锡氧化物网状纳米粉体尚未见文献报道。

本文以光谱纯金属铟、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、尿素为原料, 在超声波作用下, 采用化学液相沉淀法制备了前体物, 对其进行微波辐射得到 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网, 研究其光催化及发光特性。该方法操作简便, 工艺简单, 具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

金属铟(葫芦岛锌厂, 光谱纯), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (上海化学试剂采购供应站, A.R.), 尿素(北京市化学试剂厂, A.R.), 酸性元青(天津化工采购供应站加工厂, A.R.)。KQ2200B 型超声波清洗器, 40 kHz(昆山市超声仪器有限公司); LG 微波炉, 700 W, 2450 MHz; 紫外灯 40 W; 800 型离心沉淀器, 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (上海手术器械十厂)。

1.2 样品的制备

将金属溶于稀盐酸制成 InCl_3 溶液, 取 90 mL、

0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 InCl_3 溶液, 与 90 mL、0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SnCl_4 溶液同置于 500 mL 三颈烧瓶中, 加入 120 mL、3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的尿素溶液作为沉淀剂, 加入约 1 mL、2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 9.0。在超声波作用下, 逐渐升温至回流 3 h 后停止。离心, 蒸馏水洗至滤液无 Cl⁻后, 用无水乙醇洗涤 2~3 次, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h, 得到前体物。前体物在微波炉内高火辐射分解 30 min 得到样品。

1.3 样品表征

采用 DPS-8150 型热分析仪对前体物进行差热-热重分析, 空气气氛, 由室温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 进行测定, 升温速率为 10.0 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 管压 30 kV, 管流 20 mA, 扫描速率 0.03 $^{\circ} \cdot \text{s}^{-1}$ 。扫描范围 2θ : 20 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 。采用 WYX-402B 型原子吸收分光光度计对纳米 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 进行纯度分析。采用 JEM-100SX 型透射电子显微镜(TEM)观察粉体的形貌及颗粒大小。以 F-7230 分光光度计测定样品降解染料后的吸光度值, HITACHI U-3400 型紫外光谱仪测定染料降解前后的吸光度变化, HITACHI F-3010 型荧光光谱仪测定样品的荧光强度。

1.4 光催化实验

1.4.1 最佳固液比选择

配制 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性黑染料溶液(呈蓝黑色), 取 100 mL 置于自制反应器中, 加入不同质量样品, 使溶液中样品浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为 100、200、

收稿日期: 2004-04-12。收修改稿日期: 2004-06-24。

辽宁省教育厅自然科学基金资助项目(No.202102017)。

*通讯联系人。E-mail: LXZH46@hotmail.com

第一作者: 刘兴芝, 女, 57 岁, 教授, 研究方向: 稀散元素化学与纳米材料。

300、400、500,以未添加样品的酸性黑染料溶液作为空白对照。将各溶液超声分散 10 min 后使其充分吸附,然后用 40 W 紫外灯照射(照射距离 5 cm,照射面积 490 cm²,溶液深度 1 cm,反应温度 30 ℃)。pH 为 5.0,每隔 10 min 取样,离心分离除尽样品后,测定波长在 620 nm 处的吸光度值,作脱色效率-时间图。

脱色效率=[(初始吸光度-最终吸光度)/初始吸光度]×100%。

1.4.2 最佳 pH 值的确定

固定样品浓度为 400 mg·L⁻¹,其他条件及操作同 1.4.1,测定不同 pH(1.5,3,5,6.7,7) 条件下,波长在 620 nm 处降解过程的吸光度变化,作脱色效率-时间图。

1.5 荧光光谱研究

取实验制备的样品 5.3 mg 配制成 pH=1.4 的盐酸水溶液 50 mL,激发波长 280.0 nm,测定荧光强度。与 1.2 相同条件制备纳米 In₂O₃,取 3.3 mg 测定荧光强度与样品进行比较。

2 结果与讨论

2.1 微波辐射作用的影响

介质在微波场中的升温速率为 $(T-T_0)/t=0.566 \times 10^{-10} \cdot \varepsilon_{\text{eff}}'' \cdot f \cdot E^2 / \rho \cdot C_p^{[4]}$,其中 E 为电场强度, $\varepsilon_{\text{eff}}''$ 是表征介质损耗的物理参量。本实验中,使用 2450 MHz 微波辐射,前体物分子中存在大量 OH⁻基团及水分,具有正的 $d\varepsilon_{\text{eff}}''/dT$,能够迅速吸收电磁波的能量,通过分子偶极作用以每秒数十亿次的高速旋转产生热效应,促进体系继续升温,直至前体物完全分解为样品。由前体物的差热-热重分析可知,300 ℃时前体物即分解完全。而本实验中,高火辐射 30 min 后,温度经估测可达到 350 ℃以上。高愈尊等^[5]使用马弗炉 600 ℃分解前体物 1 h,得到纳米 ITO 粉末。马弗炉一般功率为 4 kW 左右(参见沈阳市工业电炉厂生产的箱式电阻炉),我们使用的微波炉功率为 700 W,因此通过对比可明显看出,微波辐射分解前体物具有高效、省时、节能等特点。

2.2 样品形貌分析

对所得样品进行 XRD 物相分析,见图 1。由图可知, d 值在 3.984 (012),2.817 (104),2.590 (006),1.993 (024),1.626 (214)有衍射峰,峰位置及峰强度与 JCPDS 卡片 21-406 In₂O₃ 基本一致,斜方晶系; d 值

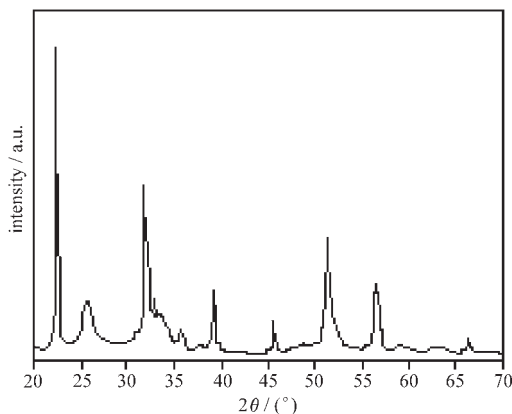


图 1 In₂O₃·SnO₂ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of In₂O₃·SnO₂

在 3.354(110),2.624(101),1.782(211)有衍射峰,峰位置及峰强度与 JCPDS 卡片 41-1445 SnO₂ 基本一致,四方晶系。表明样品为 In₂O₃·SnO₂ 复合粉体,其中 $m(\text{In}_2\text{O}_3):m(\text{SnO}_2)=90.1:9.9$ 。

样品的 TEM 检测见图 2。结果表明,样品 In₂O₃·SnO₂ 为纳米网状结构,其中孔径最大为 80 nm,最小为 10 nm,平均孔径为 40 nm,其结点为球形颗粒,平均粒径 35 nm。

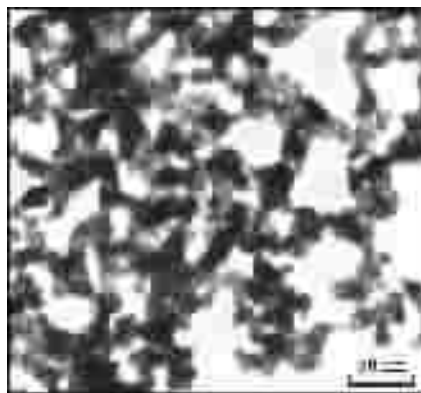


图 2 In₂O₃·SnO₂ 的 TEM 图

Fig.2 TEM photograph of In₂O₃·SnO₂

2.3 光催化性能

未添加 In₂O₃·SnO₂ 纳米网粉体的空白样中,紫外光照射 60 min 仍未见酸性黑褪色,脱色效率为 0,以本实验制备的 In₂O₃·SnO₂ 纳米网粉体作为光催化剂后,样品浓度对其光降解酸性黑染料能力的影响见图 3。由图可见,紫外光照射 10 min 后,浓度为 400 mg·L⁻¹ 样品对酸性黑的脱色效率达到 85.4%,光降解能力最强。而紫外光照射 40 min 后,除了浓度为 100 mg·L⁻¹ 的样品以外(需要 60 min),各浓度

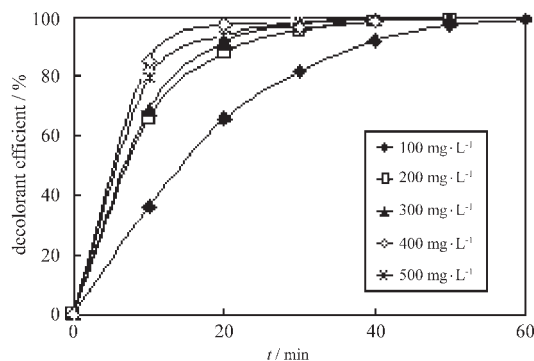


图 3 样品浓度对其光降解能力的影响

Fig.3 Effect of the concentration on the photo-degradation ability of sample

样品对酸性黑的脱色效率基本一致, 浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 样品的脱色效率为 98.5%, 因此同等条件下, 样品浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 光降解能力最佳。

固定样品浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品 pH 值对其光降解酸性黑染料能力的影响见图 4。由图可见, 紫外光照射 10 min 后, pH=1.5 时, 样品对酸性黑的脱色效率达到 92.4%, 光降解能力最强。而紫外光照射 40 min 后, 各 pH 值样品对酸性黑的脱色效率基本一致, 但 pH=1.5 样品的脱色效率最高, 为 99.5%, 因此同等条件下, 样品 pH 值为 1.5 时, 光降解能力最佳。

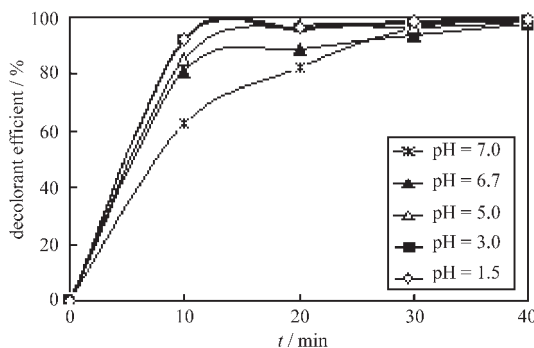


图 4 样品 pH 值对其光降解能力的影响

Fig.4 Effect of the pH on the photo-degradation ability of sample

由此可见, $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网对于酸性黑染料最佳光降解条件为: 样品浓度 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 1.5。在该条件下紫外光照 40 min 后, 对酸性黑的脱色效率即达到 99.5%。为了研究这一光催化特性, 改变锡的掺杂量至零, 考察相同条件下制备的单一纳米 In_2O_3 在最佳光降解条件下的性能, 结果见图 5。由图可知, 紫外光照 10 min 后, 单一纳米 In_2O_3 对

酸性黑的脱色效率仅为 58.7%, 40 min 后脱色效率为 97.4%, 因此复合粉体 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网具有优异的光催化特性。酸性黑染料经 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网降解前后的紫外光谱见图 6, 由图可知, 降解后酸性黑在波长 620 nm 处的最大吸收已消失。

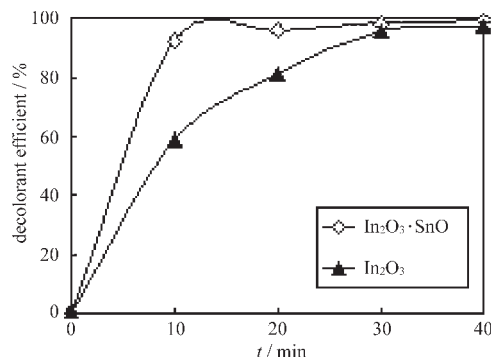
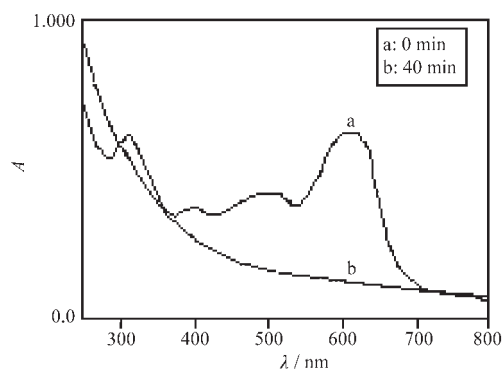


图 5 光催化能力比较

Fig.5 Comparing of photo-degradation ability

图 6 酸性黑染料经 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 降解前后的紫外光谱Fig.6 UV absorption spectra of time using $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$

2.4 荧光光谱分析

实验制备的 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网溶解在盐酸水溶液后的荧光光谱见图 7(a)。由图可知, 该样品在紫外 (280 nm) 及可见 (562 nm) 光区均有发光性, 在 280 nm

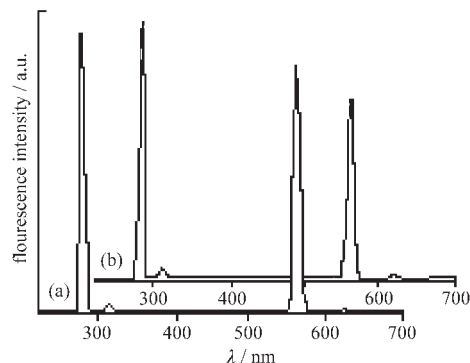


图 7 样品的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (a) and In_2O_3 (b)

处荧光强度为 604.7, 在 562 nm 处呈现绿色发光, 荧光强度为 531.2。为了研究这一特性, 考察了相同实验条件下制备的纳米 In_2O_3 溶解在盐酸水溶液后的荧光光谱, 见图 7(b)。发现二者的荧光颜色几乎完全相同, 纳米 In_2O_3 在紫外(280 nm)及可见(562 nm)光区均有发光性, 在 280 nm 处荧光强度为 425.4, 在 562 nm 处呈现绿色发光, 荧光强度为 302.6, 其强度稍有不同, 应为样品浓度不同导致。由于 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网中 $w(\text{In}_2\text{O}_3) > 90\%$, 因此说明其荧光性质取决于纳米 In_2O_3 , 具体的发光机理尚待深入研究。

3 结 论

(1) 采用化学液相共沉淀法, 以高纯铟、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、尿素为原料, 制备了 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网, 网中孔径平均大小为 40 nm, 其结点为球形颗粒, 平均粒径 35 nm。

(2) 对样品进行了 X 射线衍射光谱研究, $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 复合粉体主要为单一氧化物的混合物, 其中, In_2O_3 为斜方晶系, SnO_2 为四方晶系。

(3) $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 纳米网可在较短时间内高效率

降解酸性黑染料, 其性能比单一纳米 In_2O_3 优异。该样品具有荧光性, 荧光颜色主要取决于纳米 In_2O_3 。

(4) 微波辐射高效、省时、节能, 用于纳米材料的合成具有传统加热方式不可比拟的优点。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Ling-Zhi(周令治), ZOU Jia-Yan(邹家炎) *Handbook of Scattered Metals*(稀散金属手册), Changsha: Zhongnan Industry University Press, **1993**, p358.
- [2] Kim S. H., Kim K. D., Kim H. T. *Hwahak Konghak*, **2002**, **40**(4), 411.
- [3] Kim B. C., Kim J. J., Chang S. H. *Mat. Res. Soc.*, **2000**, (581), 27.
- [4] JIN Qin-Han(金钦汉), DAI Shu-Shan(戴树珊), HUANG Ka-Ma(黄卡玛) *Microwave Chemistry*(微波化学), Beijing: Science Press, **1999**, p13.
- [5] GAO Yu-Zun(高愈尊), LI Yong-Hong(李永洪), ZHANG Tai-Song(张泰宋) *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **1998**, **8**(2), 278.

Nanonets $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$: Preparation with Microwave Method and Photocatalytic Performance

LIU Xing-Zhi* SI Wei DING Chao ZANG Shu-Liang

(Rare and Scattering Elements Institute, Chemical Science and Technology Institute of Liaoning University, Shenyang 110036)

By using ultrasonic and chemical liquid coprecipitation, the precursor was prepared with high purity In, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and urea. The $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ nanonets were obtained from precursor by heating in microwave oven. The powders were characterized by XRD, TEM. The analyzed results show the sample is $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$, and In_2O_3 is rhombohedral system while SnO_2 is tetragonal system. The sample is in spherical grain shape, with average granularity of 35 nm, and the mesh diameter of 10~80 nm. The sample was with fluorescence and good photocatalytic performance for degradation of organic dyestuff.

Keywords: microwave radiation $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ nanonets ultrasonic