

InOOH 纳米晶的控制合成及其液相光催化性能

陈 旬¹ 林平勇¹ 史喜成² 张忠良² 谢志鹏¹ 李朝晖^{*,1}

(¹福州大学光催化研究所,国家重点实验室培育基地,福州 350002)

(²防化研究院,北京 100191)

摘要:以硝酸铟作为前驱体,在蒸馏水和乙二胺的混合溶剂中制备出了 InOOH 纳米晶,详细地考察了反应溶剂及温度对终产物的影响。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)对样品的晶相结构、光吸收性质及其形貌进行了详细的表征。考察了样品在紫外光下及可见光下对液相中的染料罗丹明 B(RhB)的光催化降解性能。发现 InOOH 在紫外光下可以彻底分解 RhB,而在可见光下只能使 RhB 脱色。InOOH 在紫外光和可见光下对 RhB 的分解遵循两种不同的反应机制。

关键词: InOOH 纳米晶; 光催化; 溶剂热; RhB; 反应机制

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)11-1917-05

Nanocrystalline InOOH: Control Synthesis and Photocatalytic Performance in Aqueous Phase

CHEN Xun¹ LIN Ping-Yong¹ SHI Xi-Cheng² ZHANG Zhong-Liang² XIE Zhi-Peng¹ LI Zhao-Hui^{*,1}

(¹State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis, Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(²Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191)

Abstract: Nanocrystalline InOOH photocatalyst was synthesized from In(NO₃)₃ and ethylenediamine via a solvothermal method. The obtained sample was characterized by X-ray diffraction(XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy(DRS), scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM). InOOH can degrade rhodamine B(RhB) to CO₂ and H₂O under UV irradiation, while it can only degrade RhB to de-ethylated product under visible-light irradiation. The photocatalytic degradation of RhB follows two different reaction mechanisms under UV light and visible light.

Key words: nanocrystalline InOOH; photocatalysis; solvothermal; RhB; reaction mechanism

0 引 言

半导体光催化氧化技术由于具有可利用太阳光(节能)、室温下彻底降解污染物、无二次污染(绿色)、广谱和长效等显著的特征与优势而成为一种理想的环境污染治理技术^[1,2]。光催化技术的核心是光催化

剂,然而目前普遍使用的光催化剂 TiO₂ 存在着量子效率低,可见光利用率低等缺点,使得以 TiO₂ 为基础的半导体光催化技术的应用受到了极大的限制。开发新型高量子效率的光催化剂是当前乃至今后相当长一段时期内光催化研究中的关键问题^[3-5]。

InOOH 属于正交晶系,空间群为 $P2_1nm$,其晶胞

收稿日期:2009-07-28。收修改稿日期:2009-09-08。

国家自然科学基金项目(No.20677009),973 计划(No.2007CB613306)、福建省自然科学基金(No.2009J06004, E0710009)、教育部长江学者与创新团队项目(PCSIRT0818)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaohuili@fzu.edu.cn

第一作者:陈 旬,男,49 岁,硕士,副研究员;研究方向:环境光催化材料。

参数分别为 $a=0.526$ nm, $b=0.456$ nm 和 $c=0.327$ nm, InOOH 的结构可看成为畸变的 InO_6 八面体通过共棱的方式分别沿(001)方向和(00 $\bar{1}$)方向堆砌而成的,其中 In 原子分别处于(000)和(1/2, 1/2, 1/2)的位置^[6]。在我们前期研究中,我们发现利用溶剂热合成的 InOOH 纳米晶对气相中苯的光催化降解具有很好的活性和活性稳定性^[7]。进一步研究 InOOH 对液相中污染物的光催化降解性能及其作用机理,对于拓宽其应用具有实际的意义。

本文报导我们采用溶剂热法合成的 InOOH 纳米晶,考察了溶剂及反应温度对反应终产物的影响。以液相中的染料 RhB 为目标污染物,评价了所合成的 InOOH 纳米晶在紫外和可见光下对 RhB 的光催化降解性能,并研究了其光催化机理。

1 实验部分

1.1 InOOH 的制备

称取 0.230 g 硝酸铟,加入到 23 mL 的反应釜内衬中,再加入不同比例的蒸馏水和乙二胺混合溶剂,蒸馏水和乙二胺体积比分别为 0:14, 1:6, 2:5, 3:4, 4:3, 5:2, 分别装入反应釜,分别放在 120, 150, 180 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中反应 20 h, 反应结束后,用水洗涤,离心,并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,得到催化剂。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构表征采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析。相关参数为:铜靶($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA;扫描范围为 $10^{\circ}\leq 2\theta\leq 80^{\circ}$,采用固体探测器,能量窗口范围 1.72~1.94 V,覆盖 $\text{Cu K}\alpha_1$ 波长范围。样品的晶粒大小利用 Scherrer 公式由取最强衍射峰的半峰宽求得。样品的紫外-可见漫反射光谱在 Varian Cary 500 型 UV-VIS-NIR 分光光谱仪上测定,以标准 BaSO_4 粉末为参比,测试样品为粉末,扫描范围 200~800 nm。测得的图谱由 Kubelka-Munk (KM)函数转化为 $F(R)$ 图谱。采用日本 JUL 公司的 JSM6700F 型场发射扫描电镜(SEM)表征催化剂样品的形貌。采用日本 JEM-2010 EX 型透射电镜观察催化剂样品的形貌和晶格结构,扫描加速电压为 200 kV。

1.3 光催化性能评价

1.3.1 光催化反应装置

紫外光催化反应在自制的间歇式反应装置中进行,反应器由圆柱状石英反应管($\varphi 50$ mm,有效容积 100 mL)和管外均匀分布的三支荧光紫外灯管

(Philips, 4 W, 254 nm)组成。可见光催化反应在自制的间歇式反应装置中进行,反应光源为置于双层玻璃夹套(通冷凝水)中的 500 W 卤钨灯,使用组合滤光片以保证入射光为可见光($420\text{ nm}\leq\lambda\leq 800\text{ nm}$),玻璃反应瓶的有效容积为 80 mL。在光催化反应中通过磁力搅拌来维持溶液中催化剂的悬浮状态。

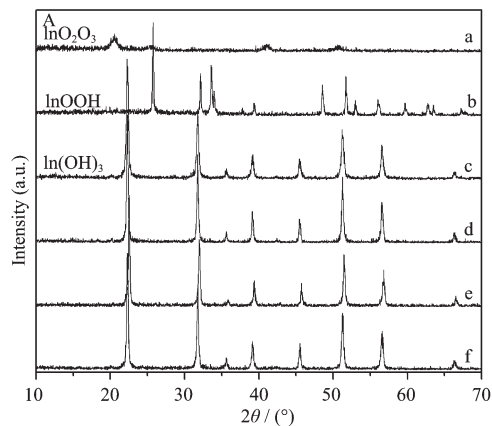
1.3.2 光催化性能评价

首先往反应器内倒入一定体积和浓度的罗丹明 B(RhB)溶液,然后加入 0.030 0 g 催化剂,磁力搅拌使之悬浮避光搅拌,使反应物在催化剂的表面建立吸附-脱附平衡。然后开启光源进行光催化反应,每隔一定时间移取 3.0 mL 反应液,经离心分离后,取上层清液进行紫外-可见光谱分析。通过监测 RhB 的最大吸收波长 554 nm 的吸光度值的变化来评价其光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 为不同溶剂体积比(水/乙二胺)中所得到的样品的 XRD 图。从图中可发现在无水条件下,所得的产物为 In_2O_3 ; 只有当水和乙二胺的体积比为 1:6 时,所得的产物才是 InOOH ; 进一步增加混合溶剂中水的比例,所合成出的样品均是 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。这些实验结果充分表明,混合溶剂中水的含量对总产物具有很大的影响。

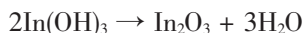
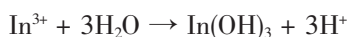


(a) 0:14; (b) 1:6; (c) 2:5; (d) 3:4; (e) 4:3; (f) 5:2

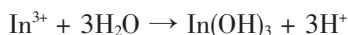
图 1 不同溶剂体积比(水/乙二胺)合成样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples with different volume ratios(water/ethylenediamine)

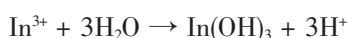
在无水的条件下,由于溶液具有强碱性,导致 $\text{In}(\text{OH})_3$ 大量脱水直接生成 In_2O_3 ;其反应过程有可能按照以下方程进行:



在少量水存在的条件下,溶液的碱性有所减弱,导致 $\text{In}(\text{OH})_3$ 部分脱水形成 InOOH 。因此,反应过程可以由以下反应方程表示^[8]:



而在足够水的条件下,由于水的大量存在,不仅使溶液的碱性大为减弱,而且也抑制了 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的脱水,导致 $\text{In}(\text{OH})_3$ 不发生脱水。因此,反应过程可以由以下方程来表示。



此外,我们也研究了反应温度对反应产物的影响,图 2 为不同温度条件下所合成的样品的 XRD 图。我们发现,在 120 °C 条件下所合成出的产物是 $\text{In}(\text{OH})_3$,在 150 °C 条件下所合成出的产物是 $\text{In}(\text{OH})_3$ 和 InOOH 的混合物,而在 180 °C 条件下所合成出的产物才是纯相的 InOOH 。由此可看出随着温度的升高,样品的晶相逐渐由 $\text{In}(\text{OH})_3$ 向 InOOH 转化,表明在 InOOH 的形成过程中温度起了重要的作用,这是由于 $\text{In}(\text{OH})_3$ 和 InOOH 之间存在着相平衡,升高温度有利于 $\text{In}(\text{OH})_3$ 向 InOOH 的相转变^[9]。

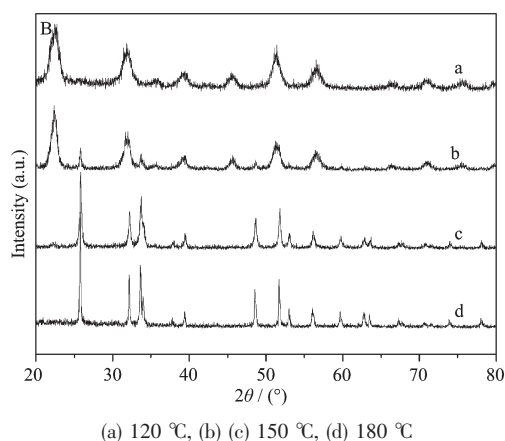


图 2 不同温度下合成样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples with different synthesis temperature

综上所述,通过控制混合溶剂使水和乙二胺的比例为 1:6,并在 180 °C 下进行反应,可以合成出结晶度较好的纯 InOOH 样品(下文提到的 InOOH ,如未特别加以说明,均特指该条件下合成的样品)。从 InOOH 样品的 XRD 图(图 3)中我们可以看出它的衍射峰与 PDF 标准卡(PDF No.71-2283)相一致,说明得到了纯的正交晶系的 InOOH 。其中 XRD 图上位

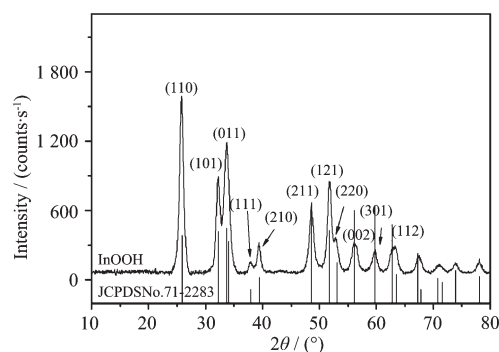


图 3 180 °C, 20 h, 溶剂体积比($V_{\text{水}}:V_{\text{乙二胺}}=1:6$)条件下制备的 InOOH 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of InOOH prepared at 180 °C for 20 h with Water/ethylene volume ratio of 1:6

于 25.8°、32.2°、34.1°、38°、39.5°、48.7°、51.8°、53.1°、56.2°、59.8°、62.9° 的衍射峰分别对应于 InOOH 的 (110)、(101)、(011)、(111)、(210)、(211)、(121)、(220)、(002)、(301)、(112) 晶面,其衍射峰强而尖锐,表明该溶剂热条件下结晶较好。

2.2 光吸收性能和形貌

InOOH 的紫外可见漫反射谱图见图 4,从图中我们可以得出其吸收边在 333 nm 左右,由此可以计算出其光催化禁带宽度为 3.7 eV,这个值与 Zhu^[10]所报道的值相近,表明 InOOH 是一种宽带隙半导体。可能具有较强的氧化还原能力,这有利于光催化降解有机污染物。

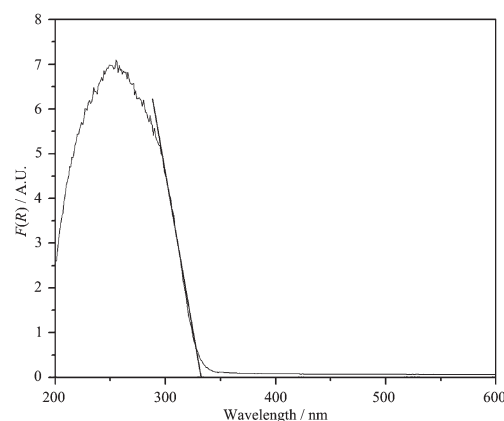


图 4 InOOH 的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of InOOH sample

图 5a 和图 5b 的样品的扫描电镜和透射电镜图中可以看出,所得到的样品是纳米小颗粒,其粒度大约为 20 nm 左右,这比由 XRD 图根据 Scherrer 方程的计算值(11 nm)略大。插图中的衍射条纹分别对应于 InOOH 的(110)面和(101)面。

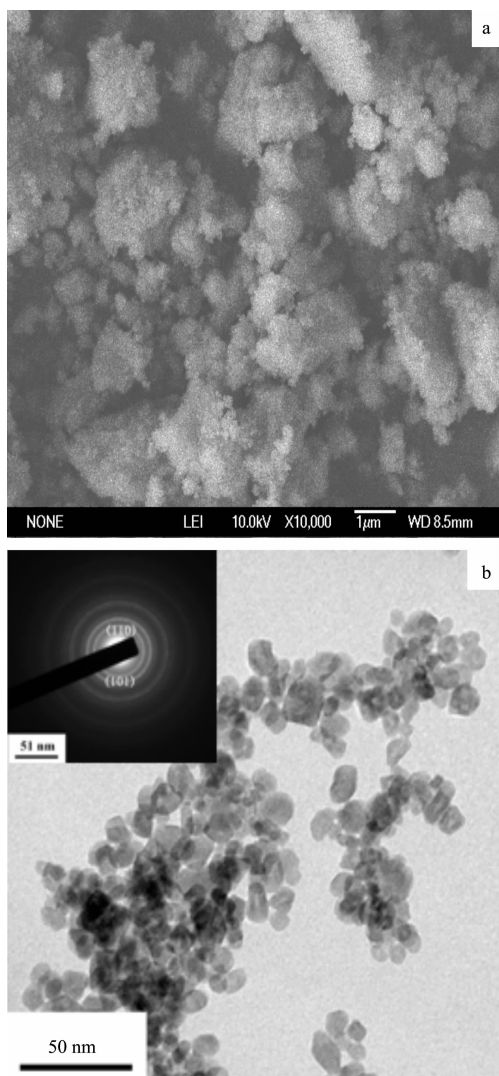


图 5 (a) 样品的 SEM 图; (b) 样品的 TEM 图, 插图为电子衍射图

Fig.5 (a) SEM image of InOOH; (b) TEM image of InOOH, the inset is electron diffraction pattern

2.3 光催化性能评价

2.3.1 紫外光下降解 RhB

图 6~7 是 InOOH 在紫外光下降解 RhB 的活性图。从图 6 可以看出, 在没有催化剂存在的条件下, 经过 30 min 后, 溶液中的 RhB 的浓度降低到初始浓度的 90%, 而在 InOOH 存在的条件下, 经过 30 min 后, 溶液中 RhB 的浓度降为 0。从图 7 中我们可以看到, 降解过程中 RhB 在 554 nm 处的吸收峰未向短波方向移动(蓝移), 而只是随光照时间的推移而减弱最后达到无色, 同时, 对应于苯环的一些吸收峰的强度也逐渐减弱, 说明 RhB 中的苯环结构已被破坏。这些结果表明, 在紫外光照下, InOOH 对 RhB 降解不存在着逐步脱乙基的过程, 而是一个直接打断 RhB 的

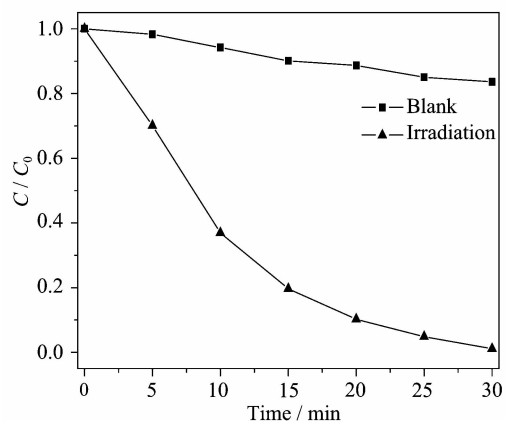


图 6 InOOH 紫外光降解 RhB 活性图

Fig.6 Temporal changes of RhB concentration as monitored by the UV-Vis absorption spectra at 554 nm on InOOH

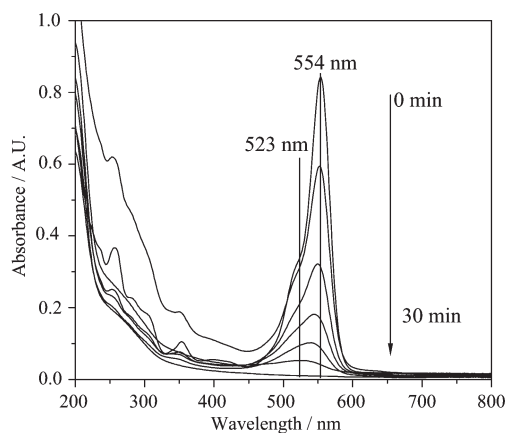


图 7 InOOH 紫外光降解 RhB 的紫外吸收光谱图

Fig.7 Temporal absorption spectral patterns of RhB during the photocatalytic degradation process on InOOH

苯环结构并逐步矿化生成 CO_2 的过程。

2.3.2 可见光降解 RhB

图 8~9 是 InOOH 在可见光下降解 RhB 的活性图。从图 8 中可以看出, 在没有 InOOH 存在的情况下, RhB 在可见光下并不发生自降解。而在 InOOH 存在的情况下, RhB 的浓度不断降低, 经过 6 h 后, 95% 的 RhB 发生了转变。而从图 9 来看, 溶液的吸收峰的最大值逐渐向短波方向移动, 从原来的 554 nm 逐步移到 498 nm, 而其它的峰的强度并没有降低, 这说明了 InOOH 在可见光下对 RhB 的降解过程只是一个依次脱乙基的过程^[11,12], 在脱完 4 个乙基后, 也即从 RhB 变为 Rh 后, 反应就停止了, InOOH 在可见光下是无法使 RhB 彻底矿化的。

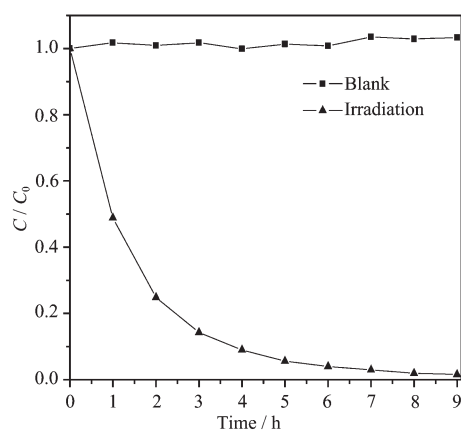


图 8 InOOH 可见光降解 RhB 活性图

Fig.8 Temporal changes of RhB concentration as monitored by the UV-vis absorption spectra at 554 nm on InOOH

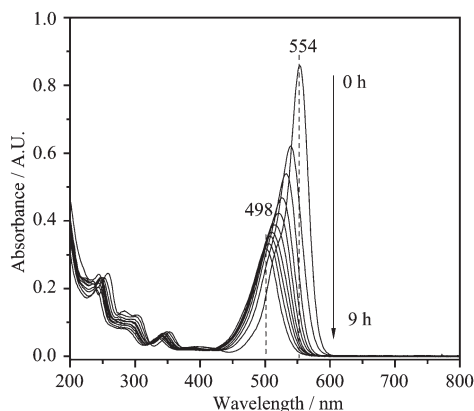


图 9 InOOH 可见降解 RhB 的紫外吸收光谱图

Fig.9 Temporal absorption spectral patterns of RhB during the photosensitized degradation process on InOOH

2.3.3 反应机制

基于前面的分析,我们可以推测出 InOOH 在不同光照条件下降解 RhB 的反应机制。如图 10 所示:在可见光条件下,RhB 被激发形成 RhB^* ,RhB 上的电子转移到 InOOH 的导带上,导致了染料 RhB 的脱色^[11]。生成 $\text{HOO}\cdot$,并最终形成 $\cdot\text{OH}$,所生成的羟基自由基又进一步与 RhB^{*+} 反应,使其逐步脱乙基^[13]。在紫外光条件下,InOOH 受激发生成了电子空穴对,导带上的光生电子会与催化剂表面吸附的氧或水结合生成强氧化物种 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,而价带上的空穴也会氧化表面吸附的水生成 $\cdot\text{OH}$,在这些大量强氧化物种的作用下,RhB 的载色体直接被破坏,最终被彻底矿化成 CO_2 和 H_2O 。这说明了 InOOH 在不同光照条件下降解 RhB 拥有两种不同的反应机制:

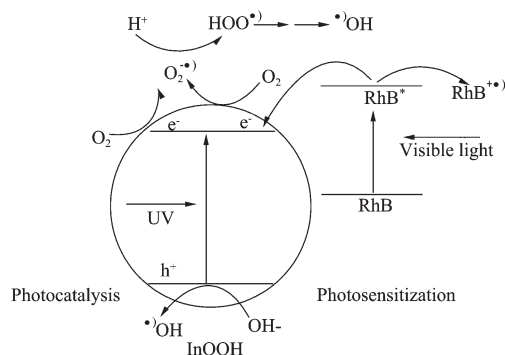


图 10 InOOH 光敏化和光催化降解 RhB 的机理图

Fig.10 Mechanism for photosensitized and photocatalytic degradation of RhB over InOOH

光催化和光敏化。

3 结 论

以硝酸铟为前驱体,在蒸馏水和乙二胺的混合溶剂中制备出了 InOOH 纳米晶,所制备的 InOOH 在紫外光下可以彻底分解 RhB,而在可见光下只能使 RhB 脱色。InOOH 在紫外光和可见光下对 RhB 的降解遵循两种不同的反应机制。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*(1):69~96
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2000**,*1*:1~21
- [3] Fu H B, Zhang L W, Zhu Y F, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,*66*:100~110
- [4] WANG Yong-Qiang(王永强), YU Xiu-Juan(于秀娟), SUN De-Zhi(孙德智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,*22*(4):771~774
- [6] Lehmann M S, Larsen F K, Poulsen F R, et al. *Acta Chem. Scand.*, **1973**,*42*:1~27
- [7] Li Z H, Xie Z P, Fu X Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,*111*: 18348~18352
- [8] Yu D P, Yu S H, Zhang S Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*:497~501
- [9] Roy R, Shafer M W. *J. Phys. Chem.*, **1954**,*58*:372~375
- [10] Zhu H L, Yao K H, Yang D R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:20676~20679
- [11] Watanabe T, Takirawa T, Honda K. *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*:1845~1851
- [12] Chen C, Zhao W, Zhao J C. *Chem. Eur. J.*, **2004**,*10*:1956~1965
- [13] Wu T X, Liu G M, Zhao J C. *J. Phys. Chem.*, **1998**,*102*: 5845~5851