

新型可见光光电材料 NiNb_2O_6 的合成及其光电化学性质

张 妍 于建强* 高行龙 孙 红 郭培志 李洪亮 赵修松

(青岛大学纤维新材料与现代纺织重点实验室, 青岛大学化学化工与环境学院, 青岛 266071)

摘要: 本文报道了“软化学”法合成得到的新型光电转换材料 NiNb_2O_6 的合成及其在可见光照射下的光电化学性质。采用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及紫外-可见漫反射谱(DRS)等手段研究了合成材料的晶型结构、形貌以及光物理性质。结果表明, 该材料具有与 Nb_2O_5 完全不同的新型结构, 且具有两个明显的吸收带, 相应的禁带宽分别为 3.02 和 2.30 eV, 具有较好的可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)吸收性能。在可见光下照射下 NiNb_2O_6 薄膜光电极上观察到有光电流的产生, 表明其具有较好的光电转换性能。

关键词: 铌酸镍; 可见光; 光电转换材料; “软化学法”; 光电化学

中图分类号: O614.51⁺2; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0141-04

Preparation and Photoelectrochemical Property of a Novel Visible-light Photovoltaic Material NiNb_2O_6

ZHANG Yan YU Jian-Qiang* GAO Xing-Long SUN Hong

GUO Pei-Zhi LI Hong-Liang ZHAO Xiu-Song

(Institute of Multifunctional Materials, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: This paper reports the synthesis and photoelectrochemical property of a novel visible-light photovoltaic material NiNb_2O_6 , which was prepared by a soft-chemistry approach. The structure, morphology and photophysical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The results suggested that the structure of the material differed absolutely to that of Nb_2O_5 . Two distinctive absorption bands, corresponding to band-gap of about 3.02 and 2.03 eV respectively, were observed. Intensive photocurrent was observed over the film fabricated from the synthesized NiNb_2O_6 under the visible-light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$), showing a good photoelectrochemical property. The results indicated that NiNb_2O_6 is an excellent photovoltaic conversion material.

Key words: nicke niobate; visible-light; photovoltaic material; soft chemistry method; photoelectrochemistry

自从水在光照下的 TiO_2 电极上被光催化分解的 Honda-Fujishima 效应^[1]被发现以来, 利用半导体光电极和粉末光催化剂进行光能转换以及光催化环境净化的研究引起人们的广泛兴趣。但是由于 TiO_2 的禁带宽度较大(3.2 eV), 只能被频率较高、波

长较短约占太阳光谱的 5% 的紫外光所激发活化, 而占太阳光谱的 43% 左右的可见光却得不到有效利用。因此发展可见光响应的光催化剂是充分利用太阳光能必然途径。目前, 有两种比较有效的方法来发展可见光催化剂: 一是对性能优异的催化材料

收稿日期: 2010-06-02。收修改稿日期: 2010-09-15。

国家自然科学基金(No.20973097); 国家重大基础研究(973)计划(No.2009CB220000); 催化基础国家重点实验室开放基金(No.N-06-18)和山东省“泰山学者”科研经费资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jianqyu@qdu.edu.cn, Tel: 0532-83780378, Fax: 0532-85955529

(如 TiO_2 , SrTiO_3 等)进行改性处理,例如将其氮化、碳化以及掺杂其他原子等,在其能带结构中形成新的价带或导带,从而降低禁带宽度^[2-3];另外,探索新型的禁带宽度较低的可见光响应的光催化材料也具有重要的意义。近年来,相继研究出了一系列的可见光催化剂,如钽酸盐、铌酸盐、钒酸盐、镓酸盐、铟酸盐及复合氧化物等^[4-9]。

许多铌酸盐材料因其独特的结构及物理化学特性,在用作铁电、压电、发光材料等方面,有着广泛的用途。 MNb_2O_6 ($M=\text{Ni}, \text{Co}$) 作为铌酸盐中的一类属于钨铁矿型的正交晶系,是由 NbO_6 八面体和 MO_6 ($M=\text{Ni}, \text{Co}$) 八面体交替组成的夹心层状结构,其中, O 原子在八面体的顶点上, Nb 原子和 M 原子在八面体的中心,每层八面体是通过共边或共顶点组成,层与层之间通过共顶点结合。 NiNb_2O_6 是一种典型的钨钛矿型铌酸盐,其晶型结构有正交相和四方相两种,可以通过不同的制备方法得到^[10-11]。 NiNb_2O_6 具有可见光响应性,但对其光催化性能的研究很少^[12],对其光电转换性能的研究更未见报道。 MNb_2O_6 的合成方法也有多种,主要包括固相反应法、“软化学”方法等。在已报道的铌酸盐材料中有超过 90% 是采用高温固相法合成。但其存在着合成温度高、产物纯度不高、比表面小、催化活性较低等问题。与固相合成法比较,“软化学”合成的材料不仅合成温度大大降低,而且形成的化合物较均一,纯度高,因而被广泛使用。本文主要是通过“软化学”制备出正交相 NiNb_2O_6 , 并研究其薄膜光电极的光电转换性质。

1 实验部分

1.1 NiNb_2O_6 粉末的合成及薄膜光电极的制备

NiNb_2O_6 光催化材料的合成方法如下:首先在热水浴中,将一定量的 Nb_2O_5 (A.R. 99.5%, 九江有色金属冶炼厂) 加入到 HF (国药集团化学试剂有限公司, 40%) 中并在热水浴中搅拌 10 h 使之生成 NbF_5 , 然后向溶液中滴加氨水调节 $\text{pH}=9$ 至完全沉淀, 过滤后得沉淀 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。将该沉淀物在热水浴中溶于过量的柠檬酸溶液中, 按照物质的量比为 1:1 的比例将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 上海恒信化学试剂有限公司) 加入到上述溶液中, 经充分搅拌混合均匀。干燥后于马弗炉中 800 °C 焙烧 6 h, 即得到 NiNb_2O_6 粉末。作为比较, 按照文献^[13]使用固相法制备 NiNb_2O_6 粉末。一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与尿素按照物质的量比为 1:4 的比例置于热水浴中搅拌 10 h, 离心过

滤, 烘干后 400 °C 焙烧 1 h, 最后将所得的纳米 NiO 粉末和 Nb_2O_5 按照物质的量比为 1:1 的比例研磨混合后置于马弗炉 1 150 °C 焙烧 12 h, 得到即为 NiNb_2O_6 粉末。

薄膜光电极的制备过程为: 首先将 2 cm×2.3 cm 的 ITO 导电玻璃分别在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声洗涤 30 min, 吹干, 干燥器中保存待用。然后将上述合成的粉末光催化剂分散于少量的十六烷基苯磺酸钠、乙酰丙酮和蒸馏水中, 在玛瑙研钵中研磨后获得的胶状液, 将胶状液涂敷于 ITO 导电玻璃上, 室温干燥后于 400 °C 焙烧 1 h 制得薄膜光电极。

1.2 样品表征

采用德国 D8 Advance X 射线衍射 (XRD) 仪对粉末的晶型结构进行分析。 NiNb_2O_6 粉体和薄膜的表面形貌采用 JEOL JSM-6390LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察。紫外可见漫反射光谱 (DRS) 采用北京普析通用有限公司的带有 IS19-1 型积分球的 TU-1901 型紫外可见分光光度计分析得到。

1.3 光电化学性能测试

光电转换性能由上海辰华仪器公司的 CHI760C 电化学工作站进行测试, 采用三电极体系的化学电池, 侧面有直径为 2 cm 石英窗口允许光通过, 其他地方用锡箔包住避光。涂有 NiNb_2O_6 薄膜的 ITO 导电玻璃为工作电极, 电极使用银胶与铜导线连接, 玻璃的侧面及裸露的部分用玻璃胶密封, 光从 ITO 玻璃侧入射, 保持工作电极的面积为 4 cm^2 。Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 丝为对电极。采用的北京畅拓有限公司的 PLS-SXE300 型氙灯作为光源, 功率 300 W, 用日本 Kenko, L-42 型 420 nm 的滤波片滤去紫外光。0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液为电解质溶液, pH 值为 5.4。

2 结果与分析

2.1 NiNb_2O_6 的物相结构与形貌

图 1 为 NiNb_2O_6 粉末的 XRD 图。由图可以看出, 衍射峰与 JCPDS 卡片 320694 吻合较好, 表明所得的材料为正交晶相结构的 NiNb_2O_6 , 其晶面指数为: $a=0.5683 \text{ nm}$, $b=1.4038 \text{ nm}$, $c=0.5025 \text{ nm}$ 。没有其他 Nb_2O_5 或 NiO 结晶的杂峰出现, 这说明合成的 NiNb_2O_6 是单一晶相的化合物, 纯度较高。另外, 衍射峰强度较高, 说明所得到的样品具有较高的结晶度。

图 2 分别示出了“软化学”和固相法获得的 NiNb_2O_6 的 SEM 形貌图。从图中 a 可以看出, “软化

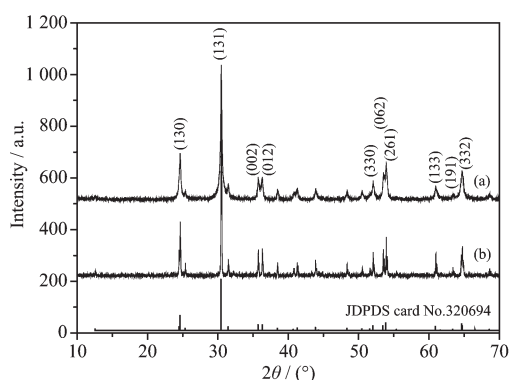


图 1 柠檬酸配位法(a)及固相法(b)合成得到的 NiNb_2O_6 样品的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of the samples synthesized by (a) citric complexation (b) solid-state reaction approaches

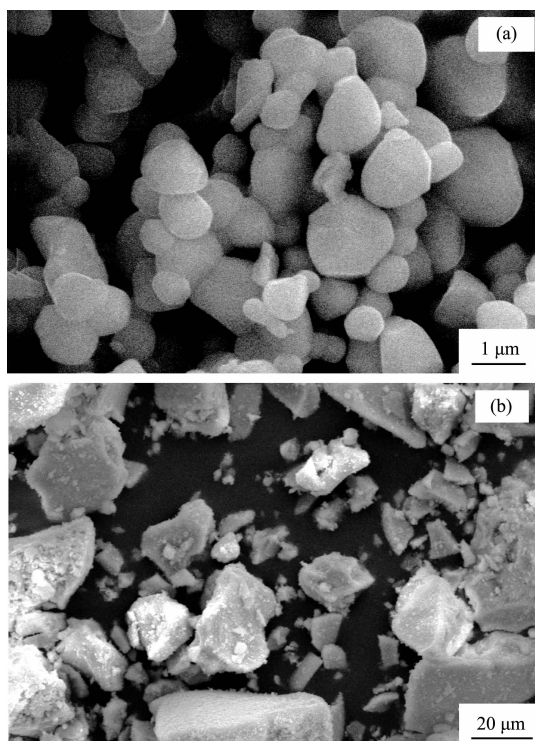


图 2 柠檬酸配位法(a)及固相法(b)制备的 NiNb_2O_6 样品的形貌图

Fig.2 Images of NiNb_2O_6 powders prepared by (a) citric complexation and (b) solid-state reaction approach

学”法所制备的 NiNb_2O_6 为微纳米颗粒,粒径在 100 nm 到几微米不等,粒径较小,粒子表面较光滑。从 b 图可以看出固相法所得到的 NiNb_2O_6 为大小不一,形状无规则的微米级颗粒,颗粒表面有一些小的颗粒。从这两种方法获得的晶体形貌可以看出,“软化学”制备的晶体形貌较好。

图 3 给出了 NiNb_2O_6 和 Nb_2O_5 的 DRS 图。由图可以看出,相对于 Nb_2O_5 , NiNb_2O_6 有较好的可见光吸收性能。其主体吸收阈值在 410 nm 附近,较 Nb_2O_5 (403 nm) 出现红移。较陡的边缘吸收是由于半导体能带间的电子跃迁而不是由于杂质或其他元素的吸收引起的^[14]。该吸收对应于 $\text{O}2p \rightarrow \text{Nb}4d$ 的电子跃迁,根据 $E_g = 1240/\lambda$ 得到该禁带宽度约为 3.02 eV。另外,在 558 nm 的可见光区有个明显的吸收峰,该峰的出现可能对应于 $\text{Ni}4s$ 与 $\text{O}2p$ 形成的 σ 成键轨道到 $\text{Nb}4d$ 的电子跃迁,相应的禁带宽度为 2.22 eV^[15]。另外,在 $\lambda > 558$ nm 后仍有光吸收,吸收峰走向与 NiO 的吸收峰相同,在 730 nm 后的吸收随着 NiO 吸收值的降低而降低但吸收仍有变大的趋势,这可能是由于 NiNb_2O_6 中微量掺杂 NiO 的吸收及其中的 Ni 元素的 $d-d$ 电子跃迁引起^[16]。

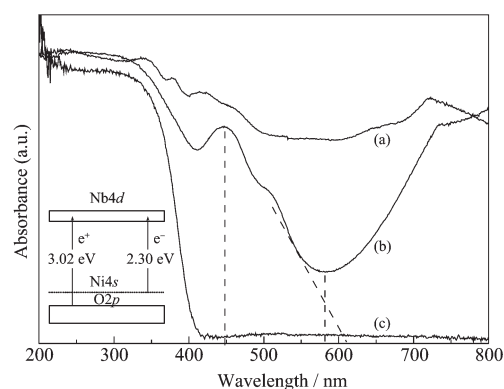


图 3 NiO 、 NiNb_2O_6 及 Nb_2O_5 的紫外可见漫反射光谱

Fig.3 Diffuse reflectance spectra of (a) NiO , (b) NiNb_2O_6 , (c) Nb_2O_5

图 4 为 NiNb_2O_6 在暗态及不同光照下的 $I-V$ 曲线,全光(a)和可见光(b)光照下的曲线与暗态曲线(c)的交点对应的电势为 NiNb_2O_6 的平带电位^[17]。由图可以看出在不同条件下 NiNb_2O_6 的 $I-V$ 曲线相交在 0.005 eV 附近,即其平带电位在 0.005 eV 附近,从而由此可知道该材料的导带只有一个。由图 3 可以知道 NiNb_2O_6 在紫外和可见光区都出现电子跃迁并且其对应的禁带宽度分别为 3.02 和 2.22 eV,由此可知前者是由于紫外光激发引起的由 $\text{O}2p \rightarrow \text{Nb}4d$ 跃迁,后者是由于可见光激发引起的由 $\text{Ni}4s$ 和 $\text{O}2p$ 杂化轨道到 $\text{Nb}4d$ 的跃迁(图 4 插入图)。由以上分析可知 Ni 元素的掺杂形成新的价带使得禁带宽度变窄,而不是由导带的降低引起的^[18]。

图 5 示出了两种方法合成的 NiNb_2O_6 薄膜光电极分别在全光(c)、(d)和可见光下(a)、(b)照射下的光

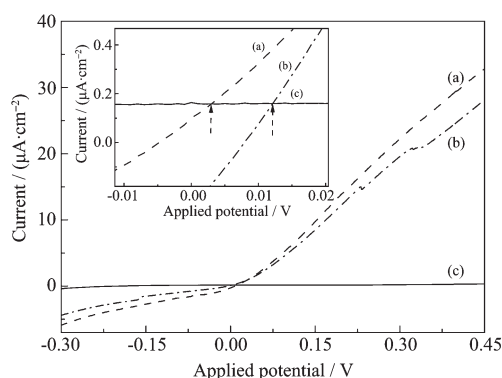


图 4 不同条件下的 NiNb_2O_6 的 I - V 曲线及 NiNb_2O_6 的电子跃迁模型

Fig.4 Current-potential curves of NiNb_2O_6 under the irradiation of (a) full arc, (b) visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$), and (c) in dark, and the proposed model for electron transition of NiNb_2O_6 (insert)

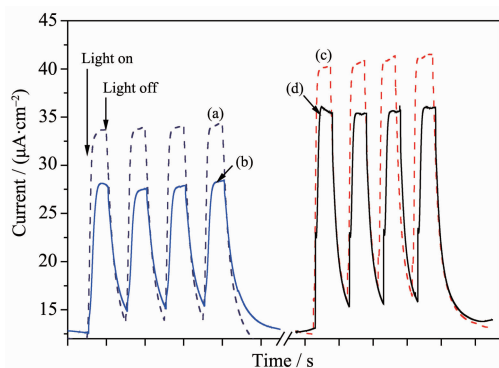


图 5 可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)(a)、(b)和模拟日光(c)、(d)光照下的软化学法(实线)和固相法(虚线)合成的 NiNb_2O_6 光电流密度图

Fig.5 Photocurrent density of NiNb_2O_6 under (a) full arc and (b) visible light ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) by chemical method (solid line) and solid state method (dash line)

电转换性能。其中虚线为固相法合成的 NiNb_2O_6 , 实线为软化学法合成的样品。由图可以看出, NiNb_2O_6 薄膜在全光和可见光照射下都有较强的光电流产生, 且光电流随入射光光子能量的增大而增大, 固相法合成样品的光电流大小在全光和可见光照射下可分别达到 42 和 $35 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而软化学法合成样品的光电流也可以达到 36 和 $28 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这说明两种方法所得到的 NiNb_2O_6 薄膜光电极都具有较高的光电转换性能。软化学法得到的薄膜电极产生的光电流较固相法稍小, 这可能是由于软化学法合成样品的结晶度低的原因, 因为软化学法合成时需要的温度较固相法低, 不利于高结晶度粒子的形成。或者可以解释为, 低温下软化学法合成样品的

缺陷较多, 而晶体中的缺陷容易造成光生电子-空穴对的复合, 不利于其向表面的传输。从 SEM 图可以看出软化学法得到的样品颗粒较固相法得到的大很多, 大块体积的材料由于光生电子-空穴对的传输距离较长, 也造成复合几率的增加。从图 5 可以看出, 在光照瞬间光电极上产生光电流的速率也较固相法慢, 这也表明了粒径较大使光生电子-空穴对的复合而传输到 ITO 玻璃上较慢。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [2] Li D, Huang H, Chen X, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**:2630-2634
- [3] Ishii T, Kato H, Kudo A. *J. Photoch. Photobio. A*, **2004**, **163**:181-186
- [4] Kato H, Kudo A. *Catal. Today*, **2003**, **78**(1/2/3/4):561-569
- [5] Zhang L, Djerdj I, Cao M, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(16):2083-2086
- [6] XU Li-Xian(胥利先), SANG Li-Xia(桑丽霞), MA Zhong-Fan(马重芳), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**, **27**(2):100-102
- [7] Gurunathan K, Baeg J, Lee S, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**(3):395-402
- [8] TIAN Meng-Kui(田蒙奎), JIANG Li(蒋丽), SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):466-472
- [9] Zou Z, Ye J, Arakawa H. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2003**, **28**(6):663-669
- [10] Samuel V, Gaikwad A, Jadhav A, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(11/12):2354-2355
- [11] Zhou Y, Lü M, Qiu Z, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, **140**(1/2):128-131
- [12] Ye J H, Zou Z G, Matsushita A. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2003**, **28**(6):651-655
- [13] AN Hui-Zhong(安惠中), WANG Cong(王聪), WANG Tian-Min(王天民), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**(5):922-926
- [14] Kudo A, Tsuji I, Kato H. *Chem. Commun.*, **2002**, **17**:1958-1959
- [15] LI Guo-Hua(李果华), LI Guo-Chang(李国昌). *Photograph. Sci. Photochem. (Guang Huaxue Yu Guang Huaxue)*, **1994**, **12**(3):207-213
- [16] Dare-Edwards M, Goodenough J, Hamnett A, et al. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **1981**, **77**:643-661
- [17] Zhao X, Wu Y, Yao W, et al. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**(11):4753-4757
- [18] Kudo A, Sekizawa M. *Chem. Commun.*, **2000**, **15**:1371-1372