

制备方法对 AgInO_2 结构及光催化性能的影响

郑华荣 陈永娟 董 辉 李朝晖*

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘要: 以离子交换法和“氟化异丙烯膜袋”水热法分别制备了 AgInO_2 , 利用 XRD、低温氮吸附-脱附、SEM、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis diffuse reflection spectroscopy, DRS)和 XPS 对不同方法所得到的 AgInO_2 进行了表征; 以罗丹明 B(RhB)和甲基橙(MO)为目标物, 在可见光下考察了 2 种催化剂的光催化性能。结果表明, 利用“氟化异丙烯膜袋”水热法制备的样品由于具有更好的结晶度, 且在可见光区有更强的吸收, 从而表现出了更好的可见光光催化活性(3 h 降解 RhB 达 94%。7 h 降解 MO 达 83%)。

关键词: 离子交换法; “氟化异丙烯膜袋”水热法; AgInO_2 ; 光催化

中图分类号: O643.36; TQ426.6; O614.122; O614.37*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0468-05

Effect of Preparation Method on Structure and Photocatalytic Performance of AgInO_2

ZHENG Hua-Rong CHEN Yong-Juan DONG Hui LI Zhao-Hui*

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: AgInO_2 were prepared via ion exchange method and fluoro(ethylene-propylene) (FEP) facile hydrothermal method, respectively. The as-obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 -Adsorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity of the as-prepared catalysts was studied using dyes Rhodamine B (RhB) and Methyl Orange (MO) as the target degradation material under visible-light irradiation. The results indicate that the sample prepared by FEP hydrothermal method shows higher crystallinity and stronger absorption in visible light region, thus higher photocatalytic activity (94% of RhB was degraded in 3 h and 83% of MO was degraded in 7 h, respectively).

Key words: ion exchange method; FEP hydrothermal method; AgInO_2 ; photocatalysis

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 TiO_2 存在着量子效率低, 可见光利用率低等缺点, 使得以 TiO_2 为基础的半导体光催化技术的应用受到了极大的限制。开发新型可见光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。

具有铜铁矿结构的氧化物 AgMO_2 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 是一类典型的透明半导体, 可作为光电装置的透明电极及智能窗片等^[3]。在前期研究工作中, 我们发现这类化合物具有较好的可见光光催化活性, 且在一系列化合物中 AgInO_2 具有最好的光催化活性^[4]。由于氧化银在温度高于 300 °C 时会发生分解, 因此很难用传统高温固相的方法来合成具有铜铁矿结构的氧化物 AgMO_2 。目前在合成 AgMO_2 中已见报道的有离子交换法^[5], 氧化助熔剂法^[6], 高温水热法^[7]和氟

收稿日期: 2010-10-08。收修改稿日期: 2010-10-28。

国家自然科学基金(No.20977016)、福建省自然科学基金(No.2009J06004)、教育部长江学者与创新团队项目(No.PCSIRT0818)、福建省纳米材料重点实验室(No.NM10-01)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaohuili@fzu.edu.cn

化异丙烯膜袋水热法^[8-10]。在这些合成方法中,离子交换法和氟化异丙烯膜袋水热法最具优越性,因为它们具有反应条件温和、产物易得等优点。由于半导体光催化剂的性能与其颗粒的大小、形貌及结晶度等结构和物化性质有密切关系^[11],而不同合成方法将对产物的结构和物化性质造成影响,因此研究不同制备方法对 AgInO_2 在结构与光催化性能上的差异,将是非常有意义的。本工作我们以离子交换法和氟化异丙烯膜袋水热法分别制备了 AgInO_2 (分别表示为 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$),并且比较了不同制备方法所得到 AgInO_2 在形貌、结构及光催化性能上的差异。

1 实验部分

1.1 主要原料

氧化铟,高纯,韶关凯迪技术开发有限公司; AgNO_3 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; Ag_2O ,分析纯,上海试剂一厂;罗丹明 B(RhB),分析纯,天津福晨化学试剂厂;甲基橙(MO),分析纯,广东西陇化工厂。

1.2 催化剂制备

离子交换法制备 AgInO_2 ^[11]:将 8 mmol Na_2CO_3 和 8 mmol In_2O_3 研磨后,在无水乙醇中超声混合,将乙醇蒸去后研磨,压片,然后在通氧气的条件下 850 $^\circ\text{C}$ 加热 12 h 得到 NaInO_2 。将得到的 NaInO_2 与 AgNO_3 和 KNO_3 以 1:1.5:1.5(物质的量之比)的比例研磨,接着在 250 $^\circ\text{C}$ 加热 48 h,然后用去离子水将残留的硝酸盐除去,随后放入冰箱中冷冻,最后在氧气气氛中 500 $^\circ\text{C}$ 下加热 12 h 得到 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 。

“氟化异丙烯膜袋”水热法制备 AgInO_2 ^[7-9]:将 Ag_2O (1.3 mmol), In_2O_3 (1.3 mmol) 和 0.10 g $\text{NaOH}(\text{s})$ 加入到氟化异丙醇薄膜袋中密封,将密封好的小袋子放入到 100 mL 的高压反应釜,填充 50 mL 的水,先 150 $^\circ\text{C}$ 保温 5 h,使水进入氟化异丙醇薄膜袋中,再升温到 200 $^\circ\text{C}$ 保温 60 h,然后自然冷却到室温。沉淀经去离子水洗涤、离心,于 80 $^\circ\text{C}$ 烘干,得到 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 。

1.3 催化剂表征

样品的晶相结构采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪分析。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。催化剂表面积测定 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上进行。采用液氮温度(77 K)下 N_2 吸附法测定比表面积。采用日本 JUL 公司 JSM6700F 型场发射扫描电镜(SEM)表征催化剂样品的表面形态和粒径大小,扫描加速电压 5~30 kV,样品室真空度优于 2.7×10^{-5} Pa。固体粉末样品在装有小积分球的 Varian Cary 500 Scan 型 UV-Vis-NIR 分光光度计上测定样品的漫反射光谱,以 BaSO_4 为参比,扫描范围 200~800 nm。样品的 X 射线光电子能谱(XPS)测试在 ESCALB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪上进行,激发源为经单色化处理后 Mg 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,能量为 1486.6 eV。分析过程中功率为 300 W。采用 C1s 结合能 284.6 eV 为参考值。

1.4 光催化实验

实验步骤为:首先向反应器内注入 80 mL 的 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB(或 MO)溶液,然后加入 80 mg 催化剂粉体,磁力搅拌使之悬浮。避光搅拌,使 RhB(或 MO)在催化剂的表面达到吸附/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 4.0 mL 反应液,经离心分离后,取上清液进行紫外-可见光谱分析。根据样品 554(或 464) nm 处吸光值来确定降解过程中 RhB(或 MO)浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 晶型结构和比表面积

图 1 为 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的 XRD 图。从图中可以看出,2 种催化剂都表现为 AgInO_2 的 3R($R3m$)晶型,但是 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 样品的 XRD 衍射峰更窄且尖锐,而 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的 XRD 衍射峰较宽化。

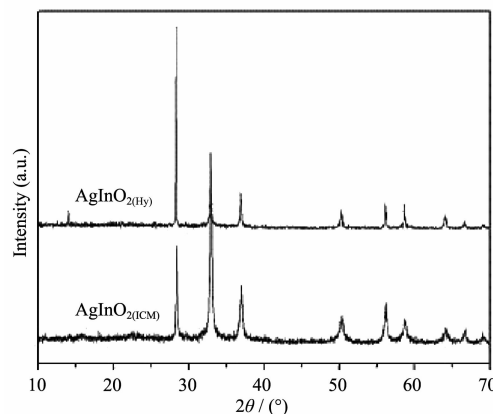


图1 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的 XRD
Fig.1 XRD patterns of the $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ samples

这说明 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 具有更高的结晶度, 而 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 则具有更小的晶粒尺寸。通过 Scherrer 公式可计算出 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 两者晶粒大小分别为 66.2 和 30.7 nm。经过氮气的低温吸附法测定得到 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 的比表面积分别为 1 和 $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从上面的数据看出, 通过“氟化异丙烯膜袋”水热法制备出的 AgInO_2 比表面积较小, 但是结晶度很高。

2.2 形貌

催化剂的颗粒尺寸及其分布、催化剂颗粒表面特征是影响其性能的重要因素, 它会直接影响催化剂的光催化活性。为了进一步探明样品的颗粒尺寸及形貌特征, 采用 SEM 对不同方法制备的 AgInO_2 形貌进行了表征, 结果如图 2 所示。由图可见, 2 种制备方法得到的样品形貌具有很大的差异性。离子交换法所合成出的样品(图 2a), 表现为大小不均一的盘状结构, 并且周围团聚了一些小粒子。而“氟化异丙烯膜袋”水热法得到的样品(图 2b)为比较均匀的相互叠错在一块的六边形盘状结构, 晶面棱角分明。

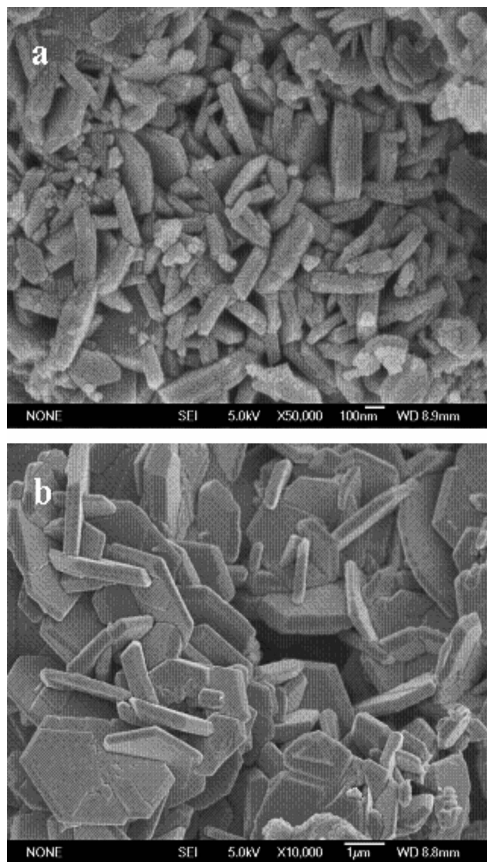


图 2 (a) $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 和(b) $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 样品的 SEM 图
Fig.2 (a)SEM images of the $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ and (b) $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ samples

2.3 光吸收性能

图 3 为 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的紫外-可见漫反射光谱的测试结果。由图可知, 两样品在 600 nm 左右有明显的吸收带边, 说明 AgInO_2 是一种窄带隙半导体。根据 $(F(R)h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 作图, 由其截距可以估算出 2 个样品的禁带宽度大约为 2.0 eV。通过比较 2 种方法制备样品的 DRS 图发现, 相对于 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$, $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 在可见光区具有更强的吸收, 不同的光吸收强度可能导致不同光催化活性。

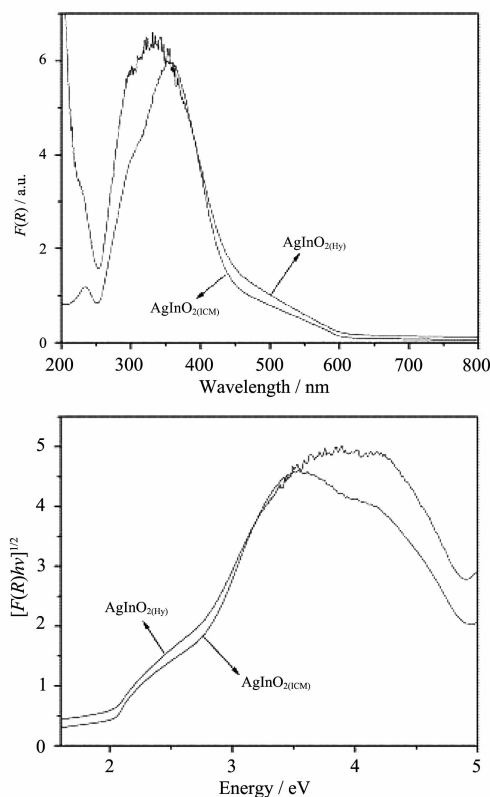


图 3 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of the $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ and $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ samples

2.4 X 射线光电子能谱

为了分析 2 个样品的表面态信息, 我们对其进行了 XPS 的表征。图 4 是 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的 XPS 谱图。通过比较两种方法制备样品的 XPS 能谱可以看出, $\text{Ag}3d$ (图 4a)和 $\text{In}3d$ (图 4b)峰的位置没有发生改变。通过对 $\text{O}1s$ 谱图(图 4c)进行的分峰, 可以看出 O 元素有 2 个不同能量位置的光电子峰, 分别为 529.8 和 531.6 eV 对应于晶格氧和表面羟基氧^[12]。通过对 $\text{AgInO}_{2(\text{Hy})}$ 和 $\text{AgInO}_{2(\text{ICM})}$ 样品的晶格氧和羟基氧的峰面积可以估算得出, 两者所含的吸附氧

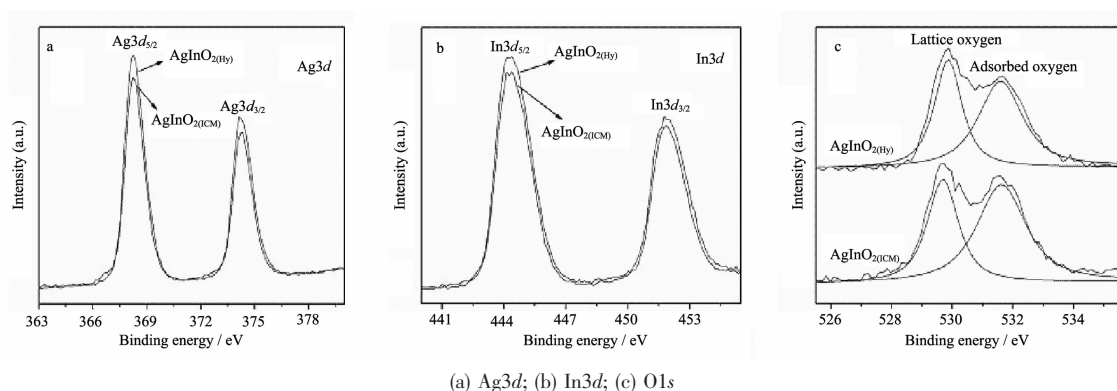


图4 $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 样品的 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectra of $\text{AgInO}_{2(2H)}$ and $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ samples

的量都很高,且相差不大。

2.5 可见光光催化性能

由前面 DRS 的表征结果可以知道 AgInO_2 在可见光区有明显的吸收,为了比较不同方法制备的 AgInO_2 的光催化性能,我们在可见光下($\lambda > 420 \text{ nm}$),以罗丹明 B 和甲基橙为降解目标物,考察了二者的光催化活性。图 5 为 $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 在可见光下降解罗丹明 B(RhB)的活性图。从图中可以看出,两种方法制备的样品在光催化活性上显示出了比较大的差异性。光照 3 h 后, $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 的降解率分别为 94% 和 40%。相同的结果也表现在降解甲基橙上(如图 6),光照 7 h 后, $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 的降解率分别为 83% 和 20%。

从以上结果可以知道, $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 与 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 相比显示出了较高的可见光光催化活性。一般认为,在

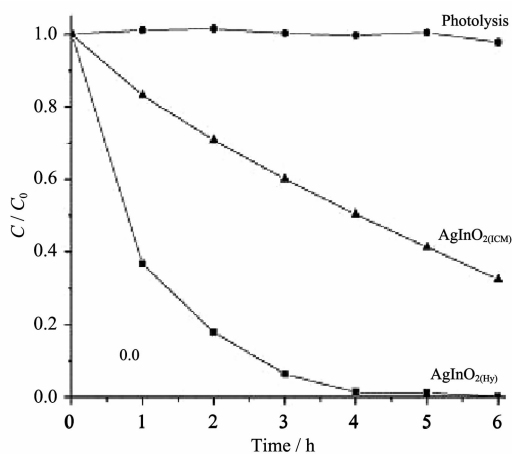


图5 $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 样品可见光下降解罗丹明 B 的活性图

Fig.5 RhB concentration as a function of time monitored by UV-Vis absorption spectra at 554 nm on $\text{AgInO}_{2(2H)}$ and $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ samples

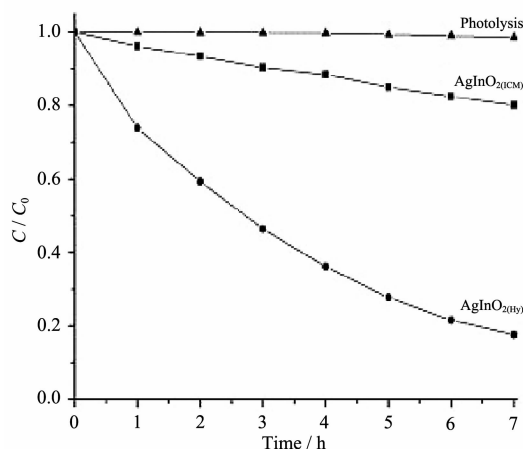


图6 $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 样品可见光下对甲基橙的活性图

Fig.6 MO concentration as a function of time monitored by UV-Vis absorption spectra at 464 nm on $\text{AgInO}_{2(2H)}$ and $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ samples

光催化过程中,催化剂表面的羟基起相当重要的作用^[13]。这是因为表面羟基可以捕获光生空穴生成具有强活性的羟基自由基,进而氧化吸附在催化剂表面的有机污染物。但是由 XPS 的表征结果可知, $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 样品表面羟基的量相差不大,因此, $\text{AgInO}_{2(2H)}$ 和 $\text{AgInO}_{2(2ICM)}$ 活性的差别不是由于羟基的量不同引起的。综合 XRD、SEM、DRS 的表征结果可知,氟化异丙烯膜袋水热法制备的样品结晶度和在可见光区的吸收强度都要优于离子交换法制备的样品。光催化活性与半导体中电荷分离、电荷迁移过程密切相关^[14],这是由于光生空穴和光生电子都是极为活泼的化学物种,很容易和晶体中的缺陷相互作用而猝灭,氟化异丙烯膜袋水热法制备的样品正是由于其本身较高的结晶度,使光生电子和光生空穴的复合几率降低,从而提高了其可见光催化

活性。

3 结 论

利用离子交换法和氟化异丙烯膜袋水热法制备了 AgInO₂ 纳米晶, 通过 XRD、SEM、DRS、XPS 的表征结果可知, 氟化异丙烯膜袋水热法制备的样品具有更好的结晶度和在可见光区有更强的吸收, 使光生电子和光生空穴的复合几率降低, 从而提高了其可见光催化活性。

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] Clayton J E, Cann D P, Ashmore N. *Thin Solid Films*, **2002**, **411**(1):140-146
- [4] Dong H, Li Z, Xu X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, **89**:551-556
- [5] Otabe T, Ueda K, Kudoh A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**:1036-1038
- [6] Oswald H, Kuhn P, Reller A. *Solid State Ionics*, **1989**,32-33: 528-536
- [7] Sato T, Sue K, Tsumatori H, et al. *J. Supercrit. Fluids*, **2008**, **46**:2173-2177
- [8] Shahriari D Y, Barnabe A, Mason T O, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:5734-5735
- [9] Shahriari D Y, Erdman N, Haug U T M, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**,**64**:1437-1441
- [10] Sheets W C, Mugnier E, Barnabe A, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:7-20
- [11] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**(4):1025-1102
- [12] Hirakawa T, Nosaka Y. *Langmuir*, **2002**,**18**:3247-3254
- [13] Yang Q J, Xie C, Xu Z L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109** (12):5554-5560
- [14] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**: 1197-1198