

文章编号: 1004 - 0609(2006)12 - 2104 - 05

Ni 控制掺杂 InVO_4 薄膜的制备及其可见光催化活性^①

李新军¹, 樊俊林^{1, 2}, 郑少健¹, 王建华³

(1. 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;

3. 中船重工集团公司 第 719 研究所, 武汉 430064)

摘要: 采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备 Ni 控制掺杂的 InVO_4 可见光催化剂薄膜。通过 X 射线衍射分析、差热-热重分析确定 InVO_4 晶体结构及合成工艺; 采用 UV-vis 分光光度计测定了薄膜的光吸收特性; 利用电化学工作站研究了薄膜的光电化学特性; 并通过亚甲基蓝溶液在可见光照射下的催化降解脱色率来表征薄膜的催化活性。实验结果表明: InVO_4 的晶型转化温度约为 500 °C; InVO_4 的光吸收在可见光范围; 光电流谱显示 Ni 底层控制掺杂 InVO_4 的信号明显增强, 催化活性明显增强, 而均匀掺杂的光电流信号减弱, 催化活性降低。最后从光生载流子的分离方面初步探讨 Ni 控制掺杂对 InVO_4 催化活性的影响机理。

关键词: InVO_4 ; Ni; 光催化; 可见光; 控制掺杂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Preparation of InVO_4 thin films doped by Ni under control and its visible photocatalytic activities

LI Xin-jun¹, FAN Jun-lin^{1, 2}, ZHENG Shao-jian¹, WANG Jian-hua³

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate School; Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. No. 719 Research Institute; China Shipbuilding Industry Corporation, Wuhan 430064, China)

Abstract The thin films of InVO_4 doped by Ni under control were prepared by sol-gel method, crystal structure of InVO_4 and the synthesis process were characterized by X-ray diffractometry (XRD), differential thermal analysis associated with thermal gravimetric analysis (TGA-DTA). The absorbability of the films was studied by UV-vis spectrophotometer. The photoelectric characteristic of the films were studied by the electro-chemistry work station. And the visible photoelectric activities of the films were characterized by degradation rate of the methylene blue under visible light. The results show that the crystal transformation temperature of InVO_4 is about 500 °C. And the InVO_4 films are visible response. The visible photocatalytic activity of the InVO_4 film can be enhanced by Ni doping in the bottom layer whereas decreases by Ni uniform-doping. The photoelectric signal of the Ni bottom-doping InVO_4 film is stronger than that of the Ni uniform-doping and pure ones. The mechanism of the photocatalytic activity of InVO_4 film enhanced by Ni bottom-doping was also discussed based on the separation of photo generated carriers.

Key words: InVO_4 ; Ni; photocatalysis; visible light; doped under control

光催化在太阳能储能及环境治理方面具有潜在的应用前景^[1]。太阳能中, 紫外光线约占 4%, 可见

① 基金项目: 广东省科技计划资助项目(2005B33301005)

收稿日期: 2006 - 04 - 10; 修订日期: 2006 - 09 - 15

通讯作者: 李新军, 研究员; 电话: 020 - 87057781; E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn

光约占 43%, 目前常用的锐钛矿型二氧化钛的带隙能为 3.2 eV, 其吸收带边为 388 nm, 在利用太阳能方面受到了一定限制。为了提高二氧化钛在光催化领域对可见光的利用, 科研工作者在 TiO_2 的改性方面做了大量工作^[2-6]。然而, 寻求新型的可见光催化剂才是在较大范围内利用太阳能的有效途径之一。Zhou 等^[7]报道了可见光响应的 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 催化剂, 引起了科研人员对可见光催化剂的关注。为了提高可见光催化剂的催化活性, 近来一些科研工作者在可见光催化剂的掺杂方面也展开了研究^[8], 但这些研究主要采用固相烧结的方法来实现宏观均匀掺杂。本实验室在通过控制掺杂提高二氧化钛薄膜催化活性方面已取得了良好的效果^[9-11], 本文报道了 Ni 控制掺杂 InVO_4 薄膜的制备方法及其可见光催化活性, 并初步探讨了其可见光催化活性增强的机理。

1 实验

1.1 Ni 控制掺杂的 InVO_4 可见光催化剂制备

1.1.1 InVO_4 溶胶的制备

将金属 In 溶于稀硝酸中, 制备硝酸铟溶液, 蒸发得无水硝酸铟。称量无水硝酸铟 12.9 g 加入 75 mL 乙酰丙酮中, 在 83 °C 下回流 2 h 得溶液 A。称取 2.34 g 偏钒酸铵与 75 mL 乙酰丙酮混合, 并在 83 °C 下回流 3 h 得溶液 B, 将溶液 A、B 混合, 并加入 50 mL 乙醇, 得混合溶液 C, 然后在 83 °C 下回流 5 h, 静置冷却得稳定的 InVO_4 溶胶。

按上述方法, 在混合液 C 中加入 Ni 与 In 摩尔比为 1% 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 制得掺杂 Ni 的 InVO_4 溶胶。

1.1.2 InVO_4 薄膜、粉体的制备

将普通玻璃片在稀酸、稀碱中分别浸泡 1 d, 超声处理 15 min, 并用去离子水洗净后烘干。采用浸渍-提拉法将玻璃片在 InVO_4 -sol 溶胶中拉膜, 提拉速率为 2 mm/s。将镀膜玻璃以 2 °C/min 的升温速率在 550 °C 下烧结 1 h, 自然冷却至室温后取出, 重复 10 次, 得 InVO_4 薄膜。薄膜在自然光下呈蓝色。

采用上述方法, 按照表 1 的拉膜次序, 分别在 InVO_4 -sol 或 Ni-InVO_4 -sol 溶胶中拉膜, 制备 Ni 底层控制掺杂和均匀掺杂的 InVO_4 薄膜。

采用上述方法, 在 ITO 玻璃上制备 Ni 不同掺杂的 InVO_4 薄膜, 用于电化学测试的工作电极。

将 InVO_4 溶胶在 120 °C 的烘箱中干燥制成干

胶, 然后将干胶放置马弗炉中, 以 2 °C/min 升温速率加热, 分别在 400、500、550、600 °C 下保温 12 h, 得一系列不同温度处理的 InVO_4 粉末。

表 1 InVO_4 薄膜的 Ni 掺杂方式

Table 1 Ni doping mode of InVO_4 films

Doping mode	Dip coating cycle	
Uniform doping InVO_4 film (NN)	5 layer Ni sol	5 layer Ni sol
Bottom layer doping InVO_4 film (NI)	5 layer Ni sol	5 layer InVO_4 -sol
Pure InVO_4 film (II)	5 layer InVO_4 -sol	5 layer InVO_4 -sol

1.2 催化剂性能表征

XRD 和 TGA-DTA 分析: 由于薄膜的信号很弱, 通过 InVO_4 粉末的 X 射线衍射谱和 TGA-DTA 来表征其物相结构及其随处理温度的变化, 采用 RIGAKU 公司 D/max-III A (Cu 靶, $\lambda=0.154056$ nm) 型 X 射线衍射仪进行测试, 入射角范围为 20°~80°。TGA-DTA 分析采用岛津公司生产的 TGA-60 热重差热联用仪, 升温速率 10 °C/min, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

电化学表征: 以 InVO_4 薄膜 ITO 为工作电极、铂片为对电极、饱和甘汞电极为参比电极组成的三电极系统, 通过电化学工作站 (CHI660A, 上海辰华有限公司) 测试 InVO_4 薄膜在可见光照射下光电流的变化。外加光源为 400 W 金属卤化灯。

薄膜光学性能表征: 采用紫外-可见分光光度计 (Hitachi U-3010) 测试 InVO_4 及掺杂薄膜的光吸收特性。

薄膜可见光催化活性表征: 催化活性实验在自制的内径为 53 mm、高 180 mm 的圆筒玻璃反应器中进行。将 200 mL、10 mg/L 亚甲基蓝溶液倒入该反应器, 然后放入 4 片载有催化剂薄膜的玻璃片在反应器内壁, 先用曝气搅拌装置曝气 30 min, 接着将反应器放入恒温槽 (水温 25 °C) 中, 400 W 金属卤化灯 (上海道尔照明电器有限公司生产) 预热 30 min, 待光强稳定后置于玻璃反应器外侧约 5 cm 处。反应 6 h 后取样。采用日立 U-3010 紫外可见分光光度计在 400~750 nm 波长范围内扫描测定亚甲基蓝溶液的吸光度来测定其脱色率。

2 结果与分析

图 1 所示为不同温度处理后 InVO_4 粉末的 X 射线衍射谱和 ICDD 中 InVO_4 标准谱 (CAS Number 48-898、CAS Number 38-1135)。对比分析可知

400 °C时 InVO_4 已开始有晶形出现, 形成了少量的 InVO_4 小晶粒与无定形 InVO_4 的混合物, 晶粒包含单斜晶和斜方晶^[12]。单斜晶空间群为 P, 晶格参数: $a = 1.035 \text{ nm}$, $b = 0.938 \text{ nm}$, $c = 0.703 \text{ nm}$, 斜方晶系空间群为 Cmcm , 晶格参数: $a = 0.57531 \text{ nm}$, $b = 0.85201 \text{ nm}$, $c = 0.65781 \text{ nm}$ 。到 500 °C时晶形主要是斜方晶系, 随着处理温度的升高, InVO_4 晶形逐渐趋于完整, 其 X 射线衍射特征峰增多, 有些峰也更强更明锐, 但晶形不变。根据 Scherrer 公式 $D = K \lambda / \beta \cos \theta$ (K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒尺寸; β 为积分半高宽度; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长) 计算 400、500、550、600 °C 处理后的 InVO_4 晶粒尺寸分别为: 28.8、36.29、38.02、44.64 nm, 表明随着处理温度的升高, 晶粒随之长大。

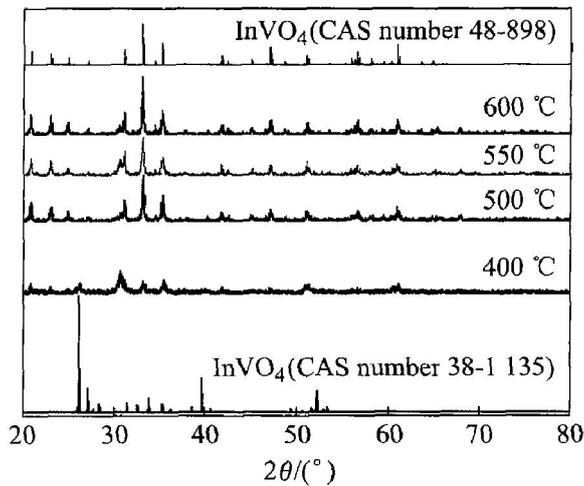


图 1 不同温度处理后 InVO_4 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of InVO_4 annealed at different temperatures

图 2 所示为 InVO_4 干胶样品的差热-热重曲线, 图中右上角为 540 °C 以后的局部放大图。从图中 TGA 曲线可知, 随着温度的升高, 样品质量不断地损失, 434 °C 后曲线斜率变大, 质量损失速率加快, 对应于样品开始由乙酰丙酮等挥发质量损失转为有机物分解质量损失, 535 °C 后样品质量开始稳定, 此时有机物分解完毕。DTA 曲线有 3 个放热峰, 分别对应于 258、385、550 °C, 第 1 个峰为游离状态的硝酸根离子的分解放热, 第 2 个峰为有机物的分解放热, 第 3 个峰为固体结晶放热。在局部放大图中也可根据热质量-温度曲线得到 InVO_4 的晶型转变温度约为 550 °C, 之所以 XRD 的晶型转变温度在 500 °C, 可能是热分析测试具有滞后性, 因此, InVO_4 的晶型转变温度约为 500 °C。

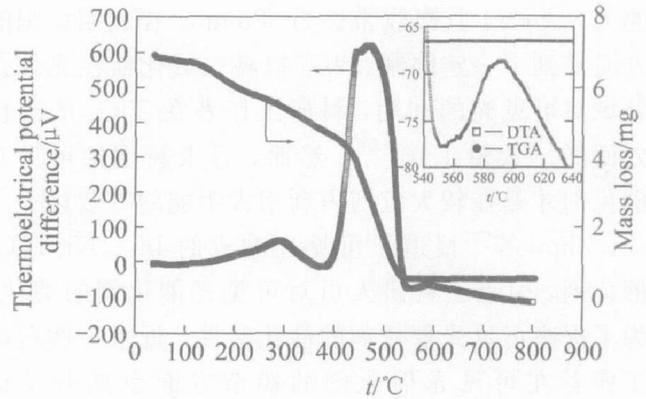


图 2 InVO_4 干胶的 DTA-TGA 曲线

Fig. 2 DTA-TGA curves of InVO_4 drying gel

InVO_4 薄膜的光吸收特性如图 3 所示。结果表明 InVO_4 薄膜对可见光有响应, 其光响应波长可达到 660 nm 左右, 与文献[13]报道的 650 nm 相接近, 可能与催化剂制备的工艺不同有关, 文献[13]中所用催化剂是固相合成、Ni 担载 InVO_4 粉末, 而本实验所用催化剂为纳米薄膜, 制备采用 sol-gel 法, 所用有机物稳定剂使 Ni 在溶胶中更加均匀分布。从图 3 还可看出, 掺杂后的 InVO_4 薄膜光吸收带边发生不同程度的“蓝移”, 但吸收带边还位于可见光范围内。由于 Ni^{2+} 半径比 In^{3+} 小, Ni 的电负性比 In 的小, 更易与 O 结合, 所以掺杂时 Ni 能够取代 In 的位置进入 InVO_4 晶格。在 InVO_4 半导体中导带主要由 V-3d 轨道组成, 价带主要由 O-2p 轨道组成, 当具有未充满 3d 轨道的 Ni^{2+} 取代具有全满 4d 轨道的 In^{3+} 时, 由 Ni^{2+} 的 3d 轨道分裂而来的 e_g 和 t_{2g} 轨道与 V-3d 轨道或者 O-2p 轨道杂化, 产生新的导带或价带^[14], 使得导带上移或价带下降, 从而增大了禁带宽度, 使薄膜的光吸收带边“蓝移”。

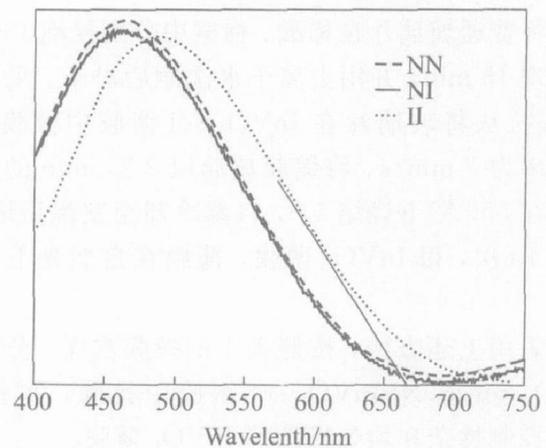


图 3 不同掺杂方式薄膜的光吸收值曲线

Fig. 3 Absorbance curves of films with different doping modes

光电流谱法是研究半导体光电化学理论的一种有效方法。半导体薄膜受光激发产生的光电流谱的信号强度可以反映入射光的强度、薄膜的内部结构及其表面特性。 InVO_4 薄膜在可见光照射下的瞬时光电流—时间曲线如图 4 所示。当光源打开的瞬间, 由于光诱导电子由价带跃迁到导带(在价带中产生一个空穴)立即产生一个阴极光电流信号, 信号的强弱反映了半导体薄膜内部电导的大小, 即半导体内自由载流子的浓度大小。由图可以看出, 底层控制掺杂使 InVO_4 薄膜半导体内自由载流子和迁移到薄膜表面的载流子明显增多, 其瞬时光电流信号也最强。而均匀掺杂则减少了 InVO_4 薄膜半导体内的自由载流子和迁移到薄膜表面的载流子。不同掺杂方式的 InVO_4 薄膜的光生电流信号强弱顺序为: $\text{NI} > \text{II} > \text{NN}$ 。

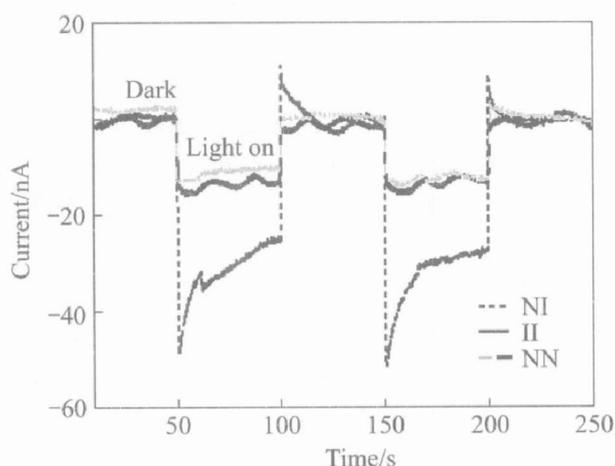


图 4 不同掺杂方式的 InVO_4 薄膜光照下的光电流

Fig. 4 Current signal of different doping mode films under visible light irradiation

不同掺杂方式制备的 InVO_4 薄膜催化剂对亚甲基蓝溶液的降解结果如图 5 所示。在可见光的照射下, 所制备的薄膜催化剂对亚甲基蓝都有降解作用。从降解效率比较可以看出, InVO_4 薄膜的降解率为 77.03%, 底部控制掺杂的降解率为 90.91%, 明显提高了 InVO_4 的催化活性, 而均匀掺杂则降低了 InVO_4 的催化活性, 其降解效率为 70.65%。降解率的顺序为: $\text{NI} > \text{II} > \text{NN}$, 与不同掺杂方式 InVO_4 薄膜的光电流谱强度变化顺序一致, 说明 InVO_4 的可见光光催化活性与半导体结构、光生自由载流子数量有密切的关系。

光催化是多相表面反应, 主要经历下面 3 个过程: 首先光诱导半导体价带电子跃迁至导带产生电子-空穴对, 其次电子-空穴在内电场的作用下分离, 并迁移至半导体表面, 最后自由载流子在半导

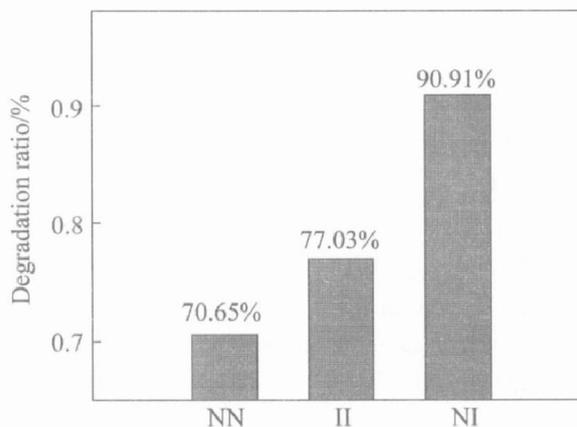


图 5 不同掺杂方式的催化剂薄膜对亚甲基蓝的降解率

Fig. 5 Degradation of methylene blue by films with different doping modes

体表面与吸附的有机物反应。由以上的过程分析可知, 影响催化剂光催化效果的主要原因是, 光激发并经过有效分离后迁移到半导体表面自由载流子的多少^[15]。通过底层控制掺杂在 InVO_4 内形成 Ni 的浓度差, 由于 Ni 对电子的捕获作用而在底层 Ni 高浓度区形成较多的电子, 表层则存在较多的空穴, 即在 InVO_4 半导体形成了内建电场, 它可以有效防止光生电子-空穴的复合, 从而提高光催化性能。而均匀掺杂则由于 Ni 在 InVO_4 内的均匀分布, Ni 杂质成为电子-空穴复合中心, 减少了到达催化剂表面的自由载流子, 所以降低了光催化剂的催化性能。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备 InVO_4 薄膜, 其对可见光具有响应信号, 可见光吸收带边达到 680 nm。通过工艺控制制备 Ni 掺杂的 InVO_4 薄膜, Ni 底部控制掺杂能够有效防止光生载流子的复合, 使 InVO_4 薄膜中光生载流子得到有效分离, InVO_4 薄膜的可见光催化活性有明显提高。

REFERENCES

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 10 - 18.
- [2] ZHU Jie-fang, DENG Zhi-gang, CHEN Feng, et al. Hydrothermal doping method for preparation of Cr^{3+} -

- TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62: 329 - 335.
- [3] LIU Bao-shun, ZHAO Xiu-jian, ZHANG Nan-zhi, et al. Photocatalytic mechanism of TiO₂-CeO₂ films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light [J]. *Surface Science*, 2005, 595: 203 - 211.
- [4] CHEN Ying-xu, WANG Kan, LOU Li-ping. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163: 281 - 287.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293: 269 - 271.
- [6] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ [J]. *Science*, 2002, 297: 2243 - 2245.
- [7] ZOU Zhigang, YE Jinhua, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J]. *Nature*, 2001, 414: 625 - 627.
- [8] ZOU Zhigang, YE Jinhua, Sayama K, et al. Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible light irradiation with M-doped InTaO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cu) photocatalysts [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148: 65 - 69.
- [9] YANG Ying, LI Xir-jun, Chen Jun-tao, et al. Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163: 517 - 522.
- [10] 徐伟, 李新军, 郑少健, 等. 锰离子控制掺杂二氧化钛薄膜光催化活性增强的机理探讨 [J]. *高等化学学报*, 2005, 26: 2297 - 2301.
- XU Wei, LI Xir-jun, ZHENG Shao-jian, et al. Mechanism for enhanced photocatalytic activity of titanium dioxide film doped by Mn under control [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26: 2297 - 2301.
- [11] 王俊刚, 李新军, 郑少健, 等. 铂非均匀掺杂二氧化钛薄膜的光催化性能 [J]. *化学学报*, 2005, 63: 592 - 596.
- WANG Jun-gang, LI Xir-jun, ZHENG Shao-jian, et al. Photocatalytic activity of TiO₂ thin film doped by Pt with different distribution [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63: 592 - 596.
- [12] 胥利先, 桑丽霞, 马重芳, 等. 介孔 InVO₄ 光催化剂的合成及其光催化分解水的性能 [J]. *催化学报*, 2006, 27(2): 100 - 102.
- XU Lixian, SANG Lixia, MA Chong-fang, et al. Preparation of mesoporous InVO₄ photocatalyst and its photocatalytic performance for water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(2): 100 - 102.
- [13] YE Jinhua, ZOU Zhigang, Oshikiri M, et al. A Novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO₄ active under visible light irradiation [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 356: 221 - 226.
- [14] WANG De-fa, ZOU Zhigang, YE Jinhua. A novel series of photocatalysts M_{2.5}VMoO₈ (M = Mg, Zn) for O₂ evolution under visible light irradiation [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93 - 95: 891 - 894.
- [15] XU Wei, LI Xir-jun, ZHENG Shao-jian, et al. Comparison of the photocatalytic activity of the TiO₂ film doped nonuniformly by Mn and Zn [J]. *Trans Non-ferrous Met Soc China*, 2005, 15(5): 1194 - 1198.

(编辑 陈爱华)