

# 纳米 $\text{InVO}_4$ 的合成及其光解水制氢性能研究

胥利先, 李群伟, 桑丽霞, 孟 声, 戴洪兴, 马重芳  
(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 为提高光催化分解  $\text{H}_2\text{O}$  制  $\text{H}_2$  的效率, 采用模板剂导向自组合法合成了具有较大比表面积的纳米  $\text{InVO}_4$  光催化剂, 通过 XRD、TEM、SEM、BET、UV-Vis 等表征手段对样品的晶相组成、形貌、比表面积和吸光性进行表征. 讨论了无机源与模板剂用量比、pH 值、晶化温度、溶剂萃取和煅烧温度对样品结构的影响, 并比较了纳米  $\text{InVO}_4$  与锐钛型  $\text{TiO}_2$  的可见光响应性能. 结果表明, 通过改变无机源与模板剂的摩尔比或控制煅烧温度, 可选择性地合成不同晶型的纳米  $\text{InVO}_4$  光催化剂, 其在可见光区的吸光性能比锐钛型  $\text{TiO}_2$  有较大改进, 在紫外光激发下的光解  $\text{H}_2\text{O}$  制  $\text{H}_2$  性能与固相烧结法所得  $\text{InVO}_4$  相比有较大提高, 产  $\text{H}_2$  速率约为  $16.6 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ .

**关键词:** 纳米材料; 合成; 光催化;  $\text{H}_2\text{O}$ ; 分解;  $\text{H}_2$

**中图分类号:** O 069

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0254-0037(2007)01-0051-06

通过半导体光催化分解  $\text{H}_2\text{O}$  制  $\text{H}_2$  能将太阳能转化为化学能, 其巨大的应用前景使这一领域的研究越来越引起人们的重视. 金属掺杂  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$  ( $x = 0 \sim 0.2$ ) 以及  $\text{LaMnO}_3$  等金属氧化物可用于光解  $\text{H}_2\text{O}$  制  $\text{H}_2$ <sup>[1-5]</sup>. 但这些催化剂由于禁带宽度较大, 多数只能在紫外光激发下有效. 文献[6]报道了一类新的光催化剂  $\text{InMO}_4$  ( $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) 能在可见光激发下分解  $\text{H}_2\text{O}$  制  $\text{H}_2$ , 但该催化剂是经过高温焙烧制得的, 因而其比表面积较小 ( $< 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). 通过模板剂水热合成法可制备大比表面积介孔材料, 且研究表明, 比表面积大的  $\text{TiO}_2$  的光催化活性高于比表面积小的  $\text{TiO}_2$ <sup>[7-8]</sup>, 本文采用模板剂导向自组合法合成具有较大比表面积的纳米  $\text{InVO}_4$  光催化剂, 以提高其光催化活性. 亲水基带正电的长链季铵盐是一类应用较广的表面活性剂, 其中十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 在合成大比表面积的介孔材料时应用最为广泛<sup>[9-11]</sup>, 本文选用 CTAB 为模板剂合成了纳米  $\text{InVO}_4$  催化剂, 这个新催化剂在可见光区 ( $< 800 \text{ nm}$ ) 显示了良好的吸光性, 实验表明, 它在紫外光、可见光激发下制  $\text{H}_2$  效率均较高.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

所有试剂均为分析纯. 合成过程如下: 量取一定量的 CTAB 及适量无机源 ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 简称为 P), 在室温下, 分别溶于适量去离子水. 待 CTAB 完全溶解后, 将无机源水溶液在高速搅拌下缓慢滴加到 CTAB 水溶液中. 搅拌均匀后向上述混合溶液中缓慢滴入  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  至  $\text{pH} = 9 \sim 10$ , 出现黄色沉淀. 继续搅拌 30 min 后, 将黄色沉淀抽滤、用去离子水洗涤 3 次, 在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 4 h. 然后将其放入装有 30 mL 无水  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的高温自压釜中, 在  $180 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化 24 h, 晶化后的样品在无水  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中萃取 24 h, 最后将所得粉末在马弗炉内于  $600 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 6 h.

### 1.2 催化剂表征

通过 XRD、TEM、SEM、BET、UV-Vis 等表征手段对催化剂的晶体结构、粒径、表面形貌、比表面积及

收稿日期: 2005-11-07.

基金项目: 国家“九七三”计划资助项目(2003CB214500).

作者简介: 胥利先(1981-), 男, 山东莱芜人, 博士生.

吸光性能进行测试.

### 1.3 光催化制 H<sub>2</sub> 性能测试

在内置光源的气密性循环系统(见图1)中进行光催化制 H<sub>2</sub> 反应,采用双层循环冷却水保证反应在室温下进行.反应器为石英材质,紫外光源由 300 W 高压 Hg 灯提供,可见光光源由 300 W 的 Xe 灯提供.通过气相色谱实时分析生成气体中 H<sub>2</sub> 的摩尔量.

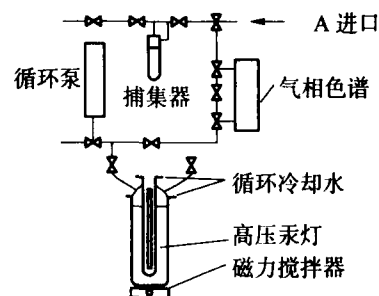


图1 光催化制 H<sub>2</sub> 循环系统

Fig.1 Schematic circulation of photocatalytic hydrogen production circulation

## 2 结果与讨论

### 2.1 无机源与模板剂摩尔比的影响

图2为无机源与模板剂在摩尔比不同的情况下,700℃煅烧时所得样品的XRD图.无机源与模板剂的摩尔比为4:1和3:1时,XRD小角度衍射峰值较低,可以推断,此时所得 InVO<sub>4</sub> 晶体的晶面间距、孔道、孔径等参数不规则,这是由模板剂浓度较低未能形成胶束造成的.随着浓度逐渐提高,CTAB分子在溶液中形成以六方相或立方相形式存在的棒状胶束,棒状胶束由紧密排列的柱状组合体构成,结构导向性好,在高温脱除后易形成规则孔道.胶束浓度过饱和后会形成层状胶束,层间可能发生相对滑动,其无序程度既可以突然改变,也可以逐步变化,In<sup>3+</sup>、V<sup>5+</sup>在环绕液束沉淀的过程中不易形成规则的孔道,这是因为摩尔比为2:1比1:1时所得 InVO<sub>4</sub> 的XRD小角度衍射峰值高.另外,通过改变无机源与模板剂的摩尔比,在相同条件下可以合成不同晶型的纳米 InVO<sub>4</sub> 催化剂, $n_p:n_{CTAB}=3:1$ 时得到单斜晶型(monoclinic) InVO<sub>4</sub>,晶格参数为: $a=1.0271\text{ nm}$ ,  $b=0.9403\text{ nm}$ ,  $c=0.7038\text{ nm}$ ,  $\beta=105.080^\circ$ ;  $n_p:n_{CTAB}=2:1$ 时得到斜方晶型(orthorhombic) InVO<sub>4</sub>,晶格参数为  $a=0.5765\text{ nm}$ ,  $b=0.8542\text{ nm}$ ,  $c=0.6592\text{ nm}$ ,  $\beta=90.0^\circ$ .这是由于CTAB胶束在 InVO<sub>4</sub> 晶粒的形成过程中起结构导向作用,CTAB的浓度不同,形成胶束的形状、大小、长度、排列等也会有所不同,导致在煅烧过程中催化剂的原子组配产生变化,从而得到不同晶型的 InVO<sub>4</sub> 晶体.

图3是700℃煅烧所得 InVO<sub>4</sub> 的UV-Vis漫反射光谱.纳米 InVO<sub>4</sub> 同锐钛型 TiO<sub>2</sub>(P25)相比,在可见光区(>420 nm)的吸光性有了明显改进.  $n_p:n_{CTAB}=3:1$ 时,所得的斜方晶型 InVO<sub>4</sub> 样品的可见光响应性能最好.

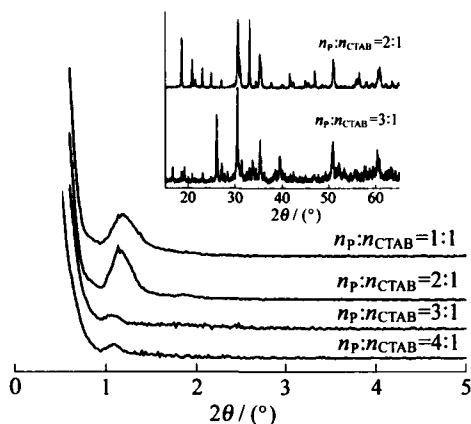


图2 不同摩尔比所得纳米 InVO<sub>4</sub> 的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of nano-InVO<sub>4</sub> synthesized by different mol ratio

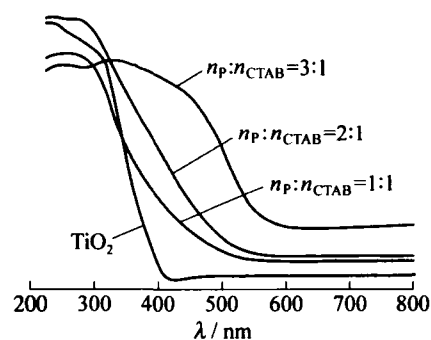


图3 不同摩尔比所得 InVO<sub>4</sub> 的 UV-Vis 漫反射光谱图  
Fig.3 Diffuse reflection spectra of nano-InVO<sub>4</sub> synthesized by different mol ratio

## 2.2 pH 值对 $\text{InVO}_4$ 晶体结构的影响

$\text{InVO}_4$  晶体结构的形成受体系 pH 值的影响情况见图 4. 由于  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  是在 CTAB 胶束周围沉淀的, 因此胶束的反应过程也是  $\text{InVO}_4$  晶粒的成核生长过程, 胶束受 pH 值影响导致  $\text{InVO}_4$  晶粒的形成也受 pH 值的影响. 体系中  $\text{OH}^-$  是作为沉淀剂加入与  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  进行反应的, pH 值较低时,  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  未能充分沉淀. 随着 pH 值升高, 反应体系中  $\text{OH}^-$  浓度升高, 导致胶粒生长加速, 促进溶胶发生快速聚沉, 易使胶体团聚, 而且反应体系中残存的物质也易被包覆在沉淀中, 影响  $\text{InVO}_4$  晶粒的纯度和粒子尺寸. pH > 12 后, 因碱性过强会导致分子链较长的模板剂断键, 从而破坏纳米  $\text{InVO}_4$  的微观结构. 实验表明, pH = 10 左右时所得纳米  $\text{InVO}_4$  晶体结构最佳. 图 5 表明, pH = 10 时所得样品的吸光性能最好, 这同图 4 中样品的晶体结构相吻合. 碱性过强和碱性太弱时所得样品的吸光性均不佳.

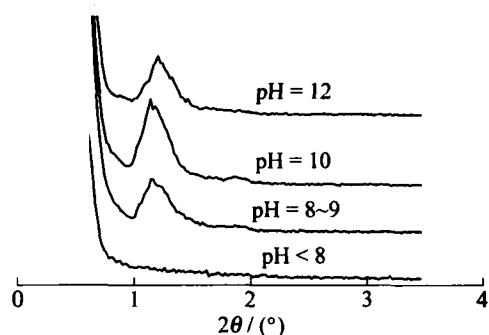


图 4 不同 pH 值下合成的纳米  $\text{InVO}_4$  的 XRD 小角度图

Fig. 4 Low angle diffraction patterns of nano- $\text{InVO}_4$  synthesized at different pH value

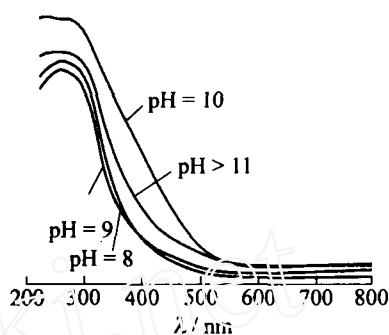


图 5 不同 pH 值下合成的纳米  $\text{InVO}_4$  的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 5 Diffuse reflection spectra of nano- $\text{InVO}_4$  synthesized at different pH value

## 2.3 晶化温度的影响

合成后的晶化(水热处理)过程相当于“重结晶”或继续合成, 能使纳米材料的晶相结构更加完美, 多数合成产物经过晶化过程后, 其有序程度及热稳定性有明显改善<sup>[12]</sup>, 尤其那些合成的产物质量较差时, 晶化过程通常非常有效. 在合成纳米  $\text{InVO}_4$  催化剂时发现, 晶化温度对催化剂样品的晶型有较大影响, 见图 6. 在合成条件和其他后处理条件相同情况下 (600 °C 煅烧), 在 180 °C 和 230 °C 晶化时得到纯单斜晶型  $\text{InVO}_4$ , 而在 200 °C 和 250 °C 晶化时得到混晶型样品, 单斜晶型和斜方晶型的比例分别为 2:9 和 2:7.

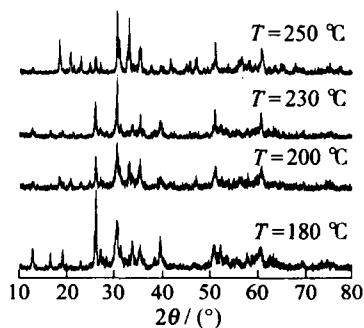


图 6 不同晶化温度下所得纳米  $\text{InVO}_4$  的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of nano- $\text{InVO}_4$  synthesized at different crystallization temperature

## 2.4 溶剂萃取对 $\text{InVO}_4$ 晶体结构的影响

在催化剂的制备过程中, 规则孔道的形成以及晶粒尺寸的控制对粒子比表面积的影响至关重要. 为充分脱除模板剂需要提高煅烧温度, 但温度升高会使纳米晶粒迅速团聚, 粒径变大. 实验结果表明, 与单纯煅烧去除模板剂相比, 使用无水  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  对催化剂进行萃取后, 可有效脱除部分模板剂, 经过萃取后, 在相对较低的温度下即可脱除剩余模板剂. 这就大大降低了高温对纳米  $\text{InVO}_4$  晶体结构的破坏. 先萃取、后煅烧所得  $\text{InVO}_4$  与单纯煅烧样品相比, XRD 谱图中衍射峰的强度和尖锐度均有较大提高.

图 7 为不同晶化温度下样品 (700 °C 煅烧) 的吸光性曲线. 200 °C 和 230 °C 时, 样品的吸光性曲线比较接近, 对可见光的光响应性能也优于 180 °C 和 250 °C. 这与不同晶化温度下样品的晶型不同有关.

## 2.5 煅烧温度的影响

### 2.5.1 煅烧温度对晶体结构的影响

图8是 $n_P:n_{CTAB}=2:1$ 时纳米 $\text{InVO}_4$ 的XRD图.由图8可见,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{InVO}_4$ 晶体仍然保持了较高的有序度.但随着煅烧温度的升高, $d$ 值从 $75\text{ nm}$ 降到了 $73\text{ nm}$ ,表明过高的温度不利于材料结构的稳定性.从XRD广角衍射曲线可以发现,改变煅烧温度可以得到不同晶型的纳米 $\text{InVO}_4$ 催化剂,在低温煅烧( $<700\text{ }^\circ\text{C}$ )得到单斜晶型 $\text{InVO}_4$ ;在高温煅烧( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ )得到斜方晶型 $\text{InVO}_4$ .

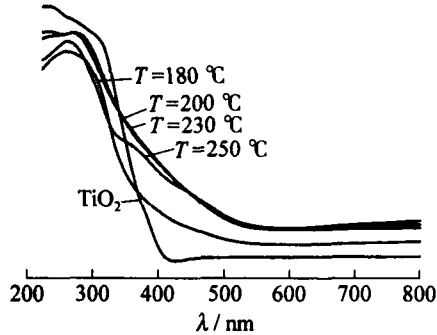


图7 不同晶化温度下纳米 $\text{InVO}_4$ 的UV-Vis光谱

Fig. 7 Diffuse reflection spectra of nano- $\text{InVO}_4$  at different crystallization temperature

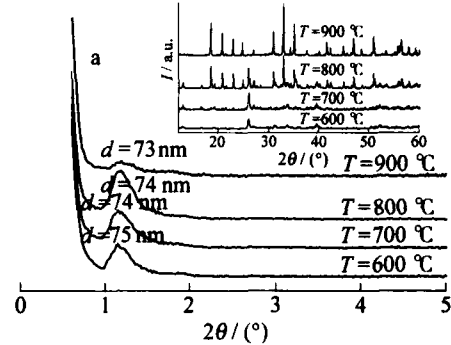


图8 不同煅烧温度下所得纳米 $\text{InVO}_4$ 的XRD图

Fig. 8 XRD patterns of nano- $\text{InVO}_4$  synthesized at different calcination temperature

### 2.5.2 煅烧温度对晶体表面形貌的影响

$\text{InVO}_4$ 的TEM照片见图9,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{InVO}_4$ 粒径分布在 $40\sim 50\text{ nm}$ ;而 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{InVO}_4$ 晶粒已有部分团聚,粒径集中在 $80\sim 90\text{ nm}$ .随着温度的升高, $\text{InVO}_4$ 的粒径逐渐增大, $\text{InVO}_4$ 的SEM照片如图10所示,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{InVO}_4$ 晶粒团聚现象已比较严重,晶粒粒径不均匀,分布在 $70\sim 100\text{ nm}$ .

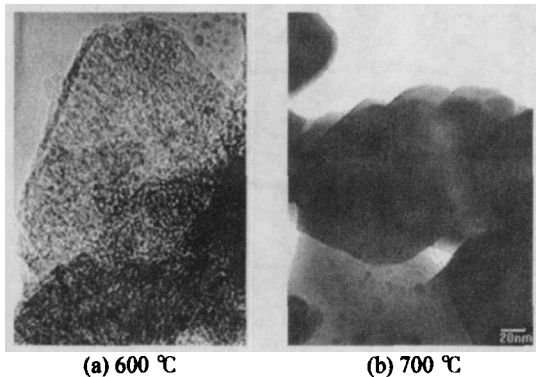


图9 不同煅烧温度下纳米 $\text{InVO}_4$ 样品的TEM照片  
Fig. 9 TEM images of nano- $\text{InVO}_4$  samples calcined at different temperature

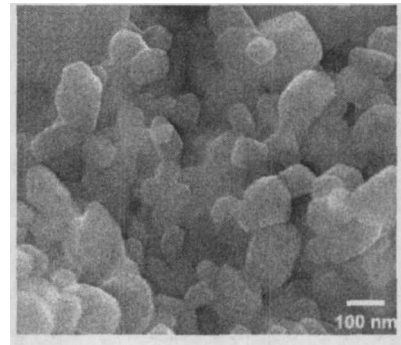


图10 纳米 $\text{InVO}_4$ 样品的SEM照片  
Fig. 10 SEM images of nano- $\text{InVO}_4$  samples

由图9可见,新制备的纳米 $\text{InVO}_4$ 样品不具备规则有序的介孔孔道,但 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所得样品显示出无序介孔结构的特征,这一结果同文献[13]合成的介孔 $\text{TiO}_2$ 的表征结果类似.同时,还发现 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所得样品具有阶梯状表面,这种独特的结构可能有利于光催化反应的进行,文献[3]在对掺杂La的 $\text{NaTaO}_3$ 催化剂光解水制 $\text{H}_2$ 进行研究时提出了类似的观点.由于几何效应的影响, $\text{H}_2\text{O}$ 还原为 $\text{H}_2$ 的多电子转移反应在阶梯状表面上比在光滑表面上更容易进行.

## 2.6 不同制备方法对样品比表面积的影响

表1是不同制备方法下, $\text{InVO}_4$ 晶粒的晶相组成和比表面积的比较,字母M和O分别代表单斜和斜

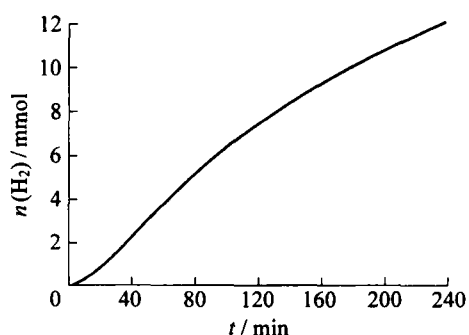
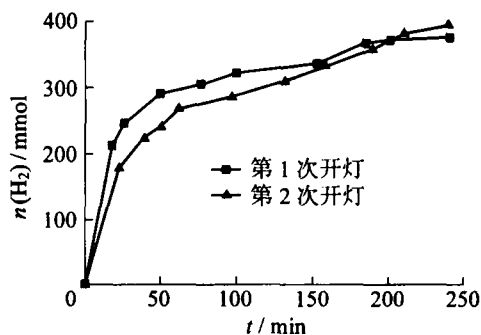
方晶相. 从表 1 看出, 200 °C 晶化所得样品的比表面积比 180 °C 晶化的要大, 这可能是由于加入  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  后得到的氢氧化物沉淀结晶性很差, 呈现非线性结构, 在 200 °C 下晶化有利于沉淀从非线性结构向线性结构的转变. 煅烧温度对晶体的比表面积有直接影响, 温度升高会导致晶粒的团聚, 从而使得样品的比表面积急剧下降. 600 °C 煅烧所得样品的比表面积超过  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比文献[6]所述固相烧结法合成的  $\text{InVO}_4$  的比表面积( $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ )提高很多.

表 1 纳米  $\text{InVO}_4$  样品的制备方法和部分物理性质Table 1 The preparation methods and part of the physical properties of nano- $\text{InVO}_4$ 

| 样品编号 | 晶化温度/°C | 煅烧温度/°C | 晶相组成    | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|------|---------|---------|---------|---|
| 1    | 200     | 600     | M       | 45.1  |
| 2    | 180     | 900     | O       | 9.3   |
| 3    | 180     | 800     | O, 少量 M | 6.9   |
| 4    | 180     | 700     | M, 少量 O | 16.1  |
| 5    | 180     | 600     | M       | 31.8  |

## 2.7 催化剂产 $\text{H}_2$ 性能研究

通过给体系加入电子给体不可逆的消耗反应产生的空穴(或  $\text{OH}\cdot$ ), 可以提高放  $\text{H}_2$  的效率. 许多光催化研究都采用加入醛、 $\text{S}^{2-}$  等牺牲剂的方法提高反应效率<sup>[14-15]</sup>. 本文采用  $0.24 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{S}$  和  $0.35 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的复合体系为牺牲剂进行紫外光激发制  $\text{H}_2$  反应, 以  $\text{CH}_3\text{OH}$  为牺牲剂进行可见光激发制  $\text{H}_2$  反应. 选择 700 °C 焙烧的样品进行光催化实验, 该样品具有独特的阶梯状表面, 比表面积较大且含有对可见光响应性能良好的斜方晶型结构, 开灯照射前系统持续搅拌 1 h 保证催化剂分散均匀. 为了排除  $\text{H}_2\text{O}$  中溶解的  $\text{O}_2$ , 用流速为  $400 \text{ ml/min}$  的 Ar 吹扫系统 30 min.  $0.18 \text{ g}$   $\text{InVO}_4$  在紫外光激发下分解  $390 \text{ ml}$   $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  混合溶液制取  $\text{H}_2$  的情况见图 11. 由图可见,  $\text{H}_2$  以约  $16.547 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$  的速率稳定放出, 比文献[16]所述固相烧结法合成的负载 NiO 的  $\text{InVO}_4$  在紫外光激发下释放  $\text{H}_2$  速率( $12 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ )提高很多. 图 12 为  $0.5 \text{ g}$  的  $\text{InVO}_4$  在可见光激发下分解  $40 \text{ ml}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  水溶液制取  $\text{H}_2$  的情况.

图 11 纳米  $\text{InVO}_4$  在紫外光激发下分解  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  混合溶液制  $\text{H}_2$  曲线Fig. 11 Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolutions from sulfide and sulfite solution using nano- $\text{InVO}_4$  under UV light irradiation图 12 纳米  $\text{InVO}_4$  在可见光激发下分解  $\text{CH}_3\text{OH}$  水溶液制  $\text{H}_2$  曲线Fig. 12 Photocatalytic performance of nano- $\text{InVO}_4$  for  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution decomposition under visible light irradiation

从图 12 看出, 在可见光激发下第 1 次开灯前 60 min,  $\text{H}_2$  以较快速率放出, 但反应 60 min 后速率变缓, 这种现象可能是由于牺牲剂  $\text{CH}_3\text{OH}$  的浓度降低引起的. 为了证实这一点, 在关闭光源并向系统中补加  $15 \text{ mL}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  并重新启动后,  $\text{H}_2$  以与第 1 次开灯几乎相同的速率放出, 这就表明催化剂并没有失去活性, 产  $\text{H}_2$  速率降低的主要原因是  $\text{CH}_3\text{OH}$  浓度的下降. 显然, 释放  $\text{H}_2$  速率的大小与牺牲剂  $\text{CH}_3\text{OH}$  的浓度有关系. 光催化反应 4 h 的平均产  $\text{H}_2$  速率约为  $195 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ . 此外, XRD 结果显示, 在光催化反应前后纳米  $\text{InVO}_4$  的晶体结构没有明显变化, 这表明催化剂在光催化反应 4 h 后并没有失去活性.

### 3 结论

1) 以脂肪胺为模板剂,在室温下通过液相合成法合成了较大比表面积的纳米复合氧化物  $\text{InVO}_4$ ,并用溶剂萃取和高温煅烧相结合的方式成功脱除了模板剂.合成时无机源与模板剂的摩尔比、pH 值、晶化温度、溶剂萃取、煅烧温度对样品的晶体结构、吸光性有影响.

2) 通过改变无机源与模板剂的摩尔比或煅烧温度可以选择性地得到单斜和斜方晶型  $\text{InVO}_4$ .

3) 纳米  $\text{InVO}_4$  催化剂与锐钛型  $\text{TiO}_2$  相比,在可见光区的吸光性能有了较大提高.700 °C 煅烧所得  $\text{InVO}_4$  样品在紫外光、可见光激发下分解水制  $\text{H}_2$  速率均较大,光催化反应 4 h 平均产  $\text{H}_2$  速率分别为 16.6 mmol/(h·g) 及 195  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ .

#### 参考文献:

- [1] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. *J Catal*, 2003, 216: 505-516.
- [2] KUDO A, OMORI K, KATO H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline  $\text{BiVO}_4$  powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11459-11467.
- [3] KUDO A, KATO H. Effect of lanthanide-doping into  $\text{NaTaO}_3$  photocatalysts for efficient water splitting[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 331: 373-377.
- [4] ZOU Z, YE J, SAYAMA K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414: 625-627.
- [5] KIDA T, GUAN G, YOSIMA A.  $\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$  nanocomposite: a new photocatalyst for hydrogen production from water under visible light irradiation[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 371: 563-567.
- [6] YE J, ZOU Z, ARAKAWA H, et al. Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts  $\text{InMO}_4$ [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2002, 148: 79-83.
- [7] DAI Q, ZHANG Z, HE N, et al. Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide and its application as a photocatalyst for the wastewater treatment[J]. *Mater Sci Eng C*, 1999(8/9): 417-423.
- [8] YU J, ZHAO J. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary  $\text{TiO}_2$  thin films by sulfuric acid treatment[J]. *Appl Catal B*, 2002, 36: 31-43.
- [9] THEO T E, LI J, LINDA F N. Synthesis and characterization of mesoporous indium tin oxide possessing an electronically conductive framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 8516-8517.
- [10] ANNA L, BERND S, MIKA L. Unusual, vesicle-like patterned, mesoscopically ordered silica[J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 813-818.
- [11] TREWVN B G, WHITMAN C M, LIN V S. Morphological control of room-temperature ionic liquid templated mesoporous silica nanoparticles for controlled release of antibacterial agents[J]. *Nano Lett*, 2004(4): 2139-2143.
- [12] HUO Q, MARGOLESE D, STUCKY G. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silicabased materials[J]. *Chem Mater*, 1996(8): 1147-1160.
- [13] WANG Y, MA C, SUN X, et al. Synthesis and characterization of mesoporous  $\text{TiO}_2$  with wormhole-like framework structure[J]. *Appl Catal A*, 2003, 246: 161-170.
- [14] CHUNG K H, PARK D C. Photocatalytic decomposition of water over cesium-loaded potassium niobate photocatalysts[J]. *J Mole Catal A*, 1998, 129: 53-59.
- [15] KOCA A, SAHIN M. Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution[J]. *Inter J Hydro Energy*, 2002, 27: 363-367.
- [16] YE J, ZOU Z, OSHIKIRI M, et al. A novel hydrogen-evolving photocatalyst  $\text{InVO}_4$  active under visible light irradiation[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 356: 221.

(下转第 66 页)

## Preparation and Experimental Study on High Temperature Molten Salt

WU Yu-ting, ZHU Jian-kun, ZHANG Li-na, MA Chong-fang

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education and Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing Education Commission, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** To meet the requirement of high temperature of solar heat transfer and thermal storage, the industrial applications of the high temperature heat transfer materials were introduced and a new kind of high temperature molten salt based on sodium chloride, potassium chloride and magnesium chloride anhydrous was prepared. Thermal properties of the molten salt had been measured by differential scanning calorimeter and the experimental results showed that it was applicable to high temperature storage. DSC analysis showed that the high temperature molten salt had preferable thermal stability and it was one kind of perfect high temperature heat transfer materials.

**Key words:** molten salt; heat transfer material; solar energy

(上接第 56 页)

## Preparation of Nanosized Photocatalyst InVO<sub>4</sub> and Its Photocatalytic Activity for Water Decomposition

XU Li-xian, LI Qun-wei, SANG Li-xia, MENG Sheng, DAI Hong-xing, MA Chong-fang

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** To improve the efficiency of photocatalytic water decomposition, nanosized photocatalyst InVO<sub>4</sub> was synthesized by template-directing self-assembling method. The crystal structures, morphologies, surface areas, and photon absorption of the synthesized InVO<sub>4</sub> were characterized by means of XRD, TEM, SEM, BET, and UV-vis techniques, respectively. The effects of precursor-to-template mol ratio, pH value, crystallization temperature, extraction, and calcination temperature have been investigated. And the abilities of visible light response of nano-InVO<sub>4</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> have been compared. Results show that nano-InVO<sub>4</sub> with different crystal structures can be selectively obtained by changing the precursor-to-template ratio in the starting materials or by changing the calcination temperature. The ability of visible light response of nano-InVO<sub>4</sub> is greatly improved than that of anatase TiO<sub>2</sub>, and it can evolve hydrogen from water in a rate of 16.6 mmol/(g·h) under UV light irradiation, which is far better than InVO<sub>4</sub> synthesized by solid-state method.

**Key words:** nanostructured materials; synthesis; photocatalysis; H<sub>2</sub>O; decomposition; H<sub>2</sub>