

自生长燃烧法合成纳米铁酸钇固溶体光催化剂

陈 旬 梁诗景 毕进红 高 剑 吴 棱*

(福州大学光催化研究所国家重点实验室培育基地,福州 350002)

摘要:以硝酸铁和硝酸钇作为前驱体,甘氨酸为燃料用自生长燃烧法合成了可见光光催化剂 YFeO_3 及其固溶体。样品通过 X 射线粉末衍射(XRD)、 N_2 吸附、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)等表征了其晶相结构、BET 比表面积和形貌。结果表明掺杂一定量的金属能有效地提高自生长燃烧法合成的 YFeO_3 的纯度,所合成的样品晶粒大小约为 55 nm。与 YFeO_3 相比其固溶体吸收边红移。光催化降解亚甲基蓝(MB)和罗丹明 B(RhB)结果表明 YFeO_3 及其固溶体均具有活性,Bi 修饰的 YFeO_3 表现出最高的光催化活性,而且对于不同染料的降解程度不同。

关键词:自生长燃烧法;铁酸钇固溶体;光催化;正交结构

中图分类号:O643.32;O614.81+1;O614.23+2

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2009)11-1922-06

Self-propagating Combustion Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Iron Oxide Solid Solution Photocatalysts

CHEN Xun LIANG Shi-Jing BI Jin-Hong GAO Jian WU Ling*

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

Abstract: YFeO_3 and its solid solutions responding to visible light were prepared by a self-propagating combustion method using yttrium nitrate and iron nitrate as precursors and glycine as a fuel. The crystalline phase structures, BET surface areas, and morphologies of as-prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction(XRD), N_2 -sorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the purity of YFeO_3 samples prepared *via* self-propagating combustion method can be effectively enhanced by metal-doping. The average crystalline size of as-synthesized samples is 55 nm. Compared with YFeO_3 , the absorption edge of the solid solution samples are red shifted. The YFeO_3 and its solid solutions exhibit noticeable photocatalytic activities for the degradation of methylene blue(MB) and rhodamine B(RhB). And Bi-doped YFeO_3 shows the best performance. Moreover, the YFeO_3 solid solutions show different activities for the degradation of different dyes.

Key words: self-propagating combustion method; YFeO_3 solid solution; photocatalysis; orthorhombic structure

具有钙钛矿结构的稀土金属铁酸盐(如 YFeO_3)由于其独特的物理化学性质而被广泛应用于燃料电池^[1],气敏材料^[2],磁性材料^[3]和催化剂^[4]等。传统的 LnFeO_3 (Ln 为稀土金属)主要是通过高温固相法合

成^[5],其样品颗粒度大,比表面积小,且难以合成出纯相。为了提高材料的性能,一个有效的途径是合成纳米尺寸的材料。因此一些研究者发展了几种软化学的合成途径,如沉淀法^[6],热分解过程^[7],溶剂热^[8]

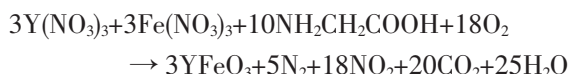
收稿日期:2009-07-28。收修改稿日期:2009-09-15。

国家自然科学基金项目(No.20571015, 20777011)、973 项目(No.2007CB613306, 2008CB617507)、教育部长江学者与创新团队项目(No.PCSIRT0818)资助。

*通讯联系人。E-mail:wuling@fzu.edu.cn, Tel:(0591)83779362

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。

以及微波辅助合成^[9]等方法。但这些方法存在着过程复杂,能耗高,时间长,不易控制等缺点。自生长燃烧法是一种简单、快速、经济,具有一定的选择性合成的方法。Wu 等^[10]证实了用自生长燃烧法可以选择性合成六方晶系和正交晶系的 YFeO_3 纳米晶:



但所合成的正交晶系样品都存在着未反应的 Y_2O_3 的衍射峰。

光催化技术由于其在环境和能源方面的独特性质,引起了人们的广泛关注。传统的 TiO_2 为代表的光催化剂仅能利用紫外光^[11,12]导致其应用受到限制,因此开发可见光响应的光催化剂成为了研究的热点^[13-15]。 YFeO_3 对光和热的稳定性很好,作为一种新型的可见光光催化剂^[9,10],具有一定的潜在应用前景,但是其光生电子难以还原氧分子,因此光催化氧化性能并不显著。根据晶体场理论,若用其他金属部分取代钇或铁,可能可以明显提高其光催化性能^[16]。本工作通过 Sr, Pb, Bi 等金属对自生长燃烧法合成的 YFeO_3 样品进行修饰,制备出纯相的 YFeO_3 固溶体,颗粒大小约为 50 nm,且与 YFeO_3 相比其固溶体吸收边红移。以亚甲基蓝(MB)和罗丹明 B(RhB)为目标污染物进行光催化性能评价,表明固溶体样品具有更高的光催化活性,而且以 $\text{Bi}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3$ 活性最高。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

YFeO_3 固溶体的制备:称取一定量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和甘氨酸于蒸发皿中,按不同的物质的量的比加入一定量不同的金属硝酸盐再加 20 mL 去离子水搅拌 40 min 后,搅拌加热蒸发,随着水分蒸发,溶液变成粘稠状,然后瞬间燃烧成蓬松状粉末,即得到 YFeO_3 固溶体样品。 YFeO_3 样品的合成方法参照文献^[10]。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析。采用铜靶 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),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 $\text{Cu K}\alpha$ 波长范围。样品的晶粒大小利用 Scherrer 公式由最强衍射峰的半峰宽求得。采用液氮温度下 N_2 吸附法在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上测定催化

的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积。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 350~800 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

光催化反应的光照系统是一个 300 W 卤钨灯放在耐热玻璃管中,再用有循环水的套管(耐热玻璃)冷却灯。两片滤波片被放置在耐热玻璃套管外面来完全过滤掉所有波长小于 420 nm 和大于 800 nm 的光,确保只有可见光照射。反应池通有冷凝水。实验中反应所吸收的是波长范围为 400~800 nm 的可见光。当以 MB 为目标污染物时,用饱和的醋酸铜溶液替代其中一片滤光片置于反应器前来吸收波长大于 580 nm 的光,使反应吸收的光波长范围为 400~580 nm,避免 MB 的自敏化。

1.3.2 光催化性能评价

往反应器内加入 80 mL 的 $1 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 模拟目标污染物溶液(RhB 或 MB),然后加入 80 mg 催化剂,避光、快速磁力搅拌约 2 h 后,使反应物在催化剂表面建立吸附-脱附平衡。再加入 0.5 mL 30% H_2O_2 溶液,然后开灯进行光催化反应,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 MB(或 RhB)的最大吸收波长 664 nm(或 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 晶体结构和比表面积

图 1 为 YFeO_3 及其固溶体的 XRD 图。从图 1a 中可见 YFeO_3 及其固溶体的衍射峰和正交晶系 YFeO_3 (PDF 39-1489) 相匹配,其中 26.0° 、 31.9° 、 33.1° 、 33.9° 、 47.3° 、 47.8° 、 48.9° 、 59.9° 、 60.2° 、 60.4° 和 69.5° 的衍射峰分别对应于 YFeO_3 的 (111)、(200)、(121)、(002)、(202)、(040)、(212)、(042)、(123)、(232) 和 (242) 各个晶面,其衍射峰强而尖锐,表明样品的结晶较好。而 2θ 值 29.3° 的峰应归属于立方体心 Y_2O_3 。对比各个样品的 XRD 衍射图,表明掺杂一定量的金

属元素并不会破坏 YFeO_3 的正交晶系结构。而且所合成的 YFeO_3 固溶体上的 Y_2O_3 的衍射峰基本消失, 说明了在掺杂金属的作用下, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可能可与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 完全反应生成 YFeO_3 固溶体。图 1b 表明掺杂一定量的金属后衍射峰均有轻微的向小角方向位移说明确实是形成了固溶体。通过 Scherrer 公式来计算所合成的样品平均晶粒大小为

55 nm, 结果列于表 1。 YFeO_3 的晶体结构示意图如图 2 所示。正交晶系的 YFeO_3 具有钙钛矿层状结构, 主要有 FeO_6 正八面体与畸变的 YO_6 七面体通过共顶点和共边交替组成。样品的 BET 比表面积列于表 1 中, 自生长燃烧合成的样品的比表面积仅为 $1 \sim 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是燃烧时瞬间的高温^[17]导致了样品的颗粒度增大, 比表面积较小。

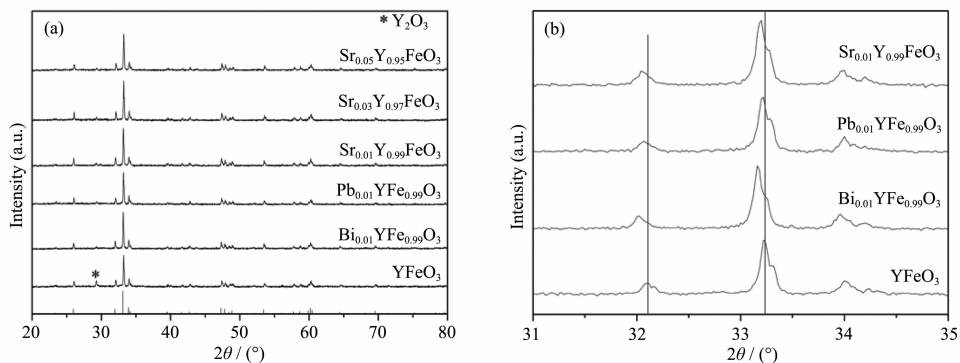


图 1 YFeO_3 及其固溶体样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the YFeO_3 and its solid solution samples

表 1 YFeO_3 及其固溶体样品的相结构、平均晶粒大小、BET 比表面积和紫外可见吸收边

Table 1 Phase structure, average crystalline size, BET specific surface area of the YFeO_3 and its solid solution samples, and UV-Vis absorption edge

Samples	Phase structure	Average crystalline size / nm	S_{BET} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	UV-Vis absorption edge / nm
YFeO_3	Orthorhombic	53.1	2	540
$\text{Bi}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3$	Orthorhombic	57.3	1	538
$\text{Pb}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3$	Orthorhombic	55.3	2	550
$\text{Sr}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{FeO}_3$	Orthorhombic	54.2	2	554
$\text{Sr}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{FeO}_3$	Orthorhombic	55.5	1	625
$\text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{FeO}_3$	Orthorhombic	56.8	1	600

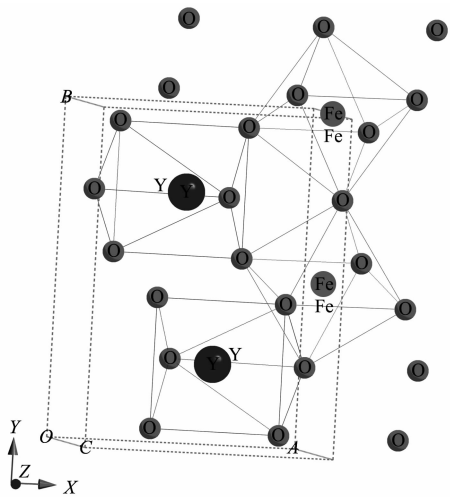


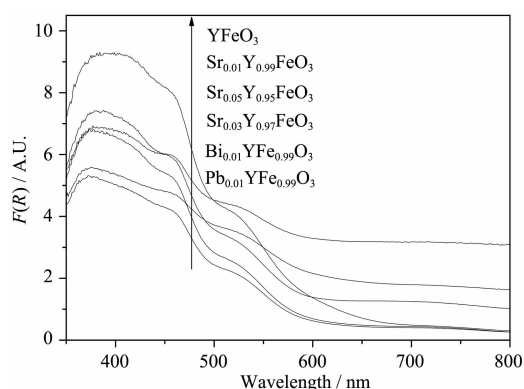
图 2 YFeO_3 的晶体结构示意图

Fig.2 Schematic crystal structure of orthorhombic YFeO_3

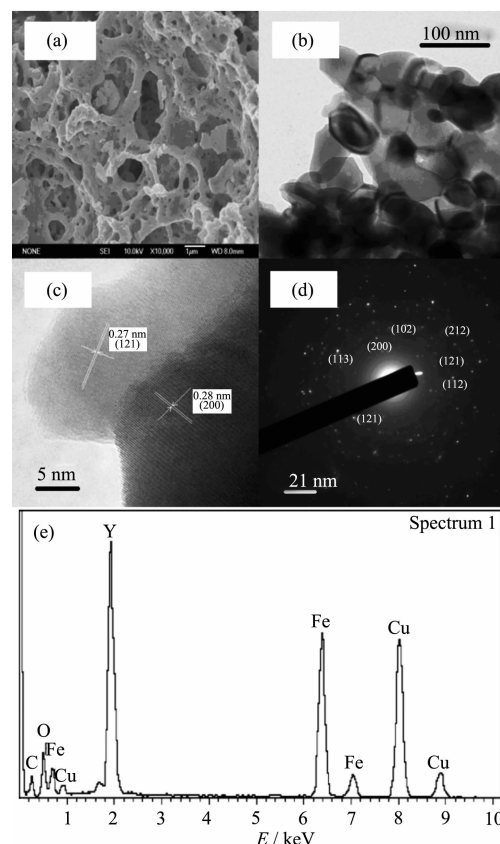
2.2 光吸收性能、形貌和晶格结构

自生长燃烧法合成的 YFeO_3 及其固溶体样品的紫外-可见漫反射图谱如图 3 所示。所合成的样品在可见光区具有强吸收。在吸收光谱最陡的位置作一切线, 切线在长波方向与波长轴的交点, 即为吸收带边界的起始点^[9], 所制备的样品的吸收边约为 550 nm。从图中可见, 掺杂了不同的金属后吸收边都有不同程度的红移, 这表示掺杂后 YFeO_3 扩大了可见光的吸收区域。而且掺杂不同量的金属后其吸收边红移程度不同, 掺杂量越多红移的程度越大。

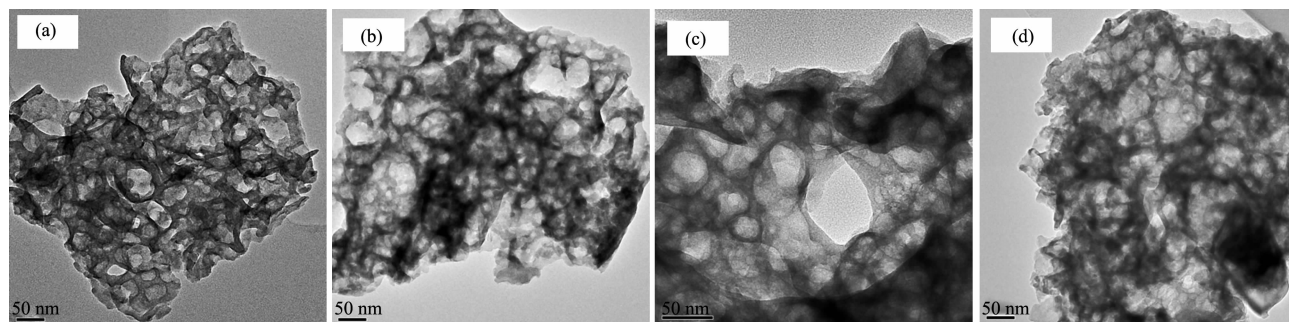
图 4 为典型的 YFeO_3 样品的扫描电镜图、透射电镜图、高分辨透射电镜图、选区电子衍射图和 EDX 能谱分析结果。扫描电镜图(图 4a)显示了自生长燃烧法合成的正交晶系的 YFeO_3 是海绵状的, 孔

图 3 YFeO_3 及其固溶体样品的紫外-可见漫反射图谱Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance of the YFeO_3 and its solid solution samples

径大约为 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的多孔的聚集体。孔是在燃烧过程中快速排出气体形成的。图 4b 的低分辨透射电镜表明所合成的 YFeO_3 样品平均大小为 $55\ \text{nm}$ 的颗粒,这与 XRD 结果相符,说明了所得样品的颗粒基本上由单一的晶粒组成,晶粒间的团聚少。高分辨透射电镜(图 4c)给出清晰的晶格条纹,从图中测量得的晶面间距为 $0.27\ \text{nm}$ 和 $0.28\ \text{nm}$,分别与正交晶系的 YFeO_3 的(121)和(200)晶面相吻合。选区电子衍射图(图 4d)说明用自生长燃烧法合成的 YFeO_3 具有多晶结构而且其上的同心圆对应的晶面与标准谱图上面的晶面相吻合。样品的 EDX 谱分析(图 4e)显示 YFeO_3 样品中含有 C、O、Fe、Cu 和 Y,其中 C 和 Cu 元素是由碳膜和铜网导入的,因此本实验中用自生长燃烧法合成的样品中没有其他的杂质元素。而掺杂 Sr、Pb、Bi 后 YFeO_3 的形貌并没有明显变化说明

图 4 YFeO_3 样品的扫描电镜图、透射电镜图、高分辨透射电镜图、选区电子衍射图以及 EDX 能谱分析Fig.4 SEM, TEM, HRTEM images, SAED pattern, and EDX spectrum of the YFeO_3 sample

虽然掺杂后形成了固溶体但并不会改变自生长燃烧法合成的 YFeO_3 的形貌(图 5)。

图 5 YFeO_3 及其固溶体样品的透射电镜图Fig.5 TEM images of the YFeO_3 and its solid solution samples

2.3 光催化性能评价

图 6 为自生长燃烧法合成的 YFeO_3 及其固溶体样品的光催化降解亚甲基蓝和罗丹明 B 的活性图。在加入 H_2O_2 作为 $\cdot\text{OH}$ 的诱导剂下, YFeO_3 固溶体样品表现更高的光催化活性,从图 6A 中可以发

现掺杂一定量 Bi 的活性最高, Pb 次之, Sr 最差,但都具有一定的光催化活性,这可能是由于掺杂的 Bi^{3+} 的价态与 Fe^{3+} 相同更易于取代 Fe,未破坏晶胞电荷平衡,即掺杂 Bi 后仅增加晶格畸变,产生更大的偶极距形成局部内场促进光生载流子的分离。而

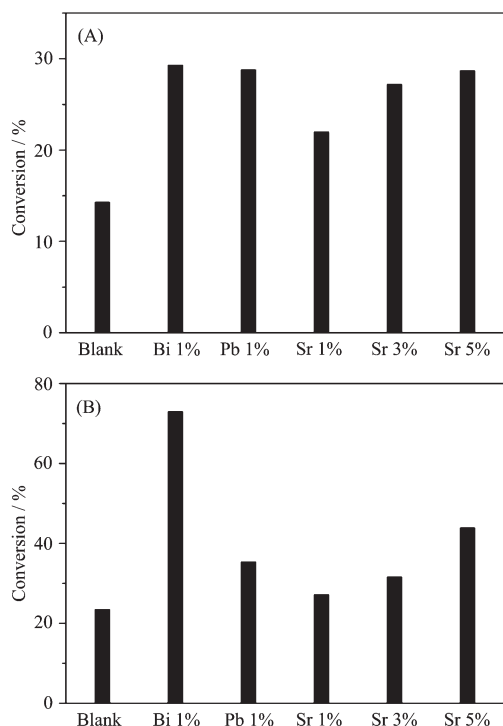


图 6 在 H_2O_2 存在下, YFeO_3 及其固溶体光催化降解 6 h 后亚甲基蓝(A)和罗丹明 B(B)的转化率

Fig.6 Conversion rates of MB (A) and RhB (B) after 6 h in present of H_2O_2

Pb^{2+} 虽然也可能可以取代 Fe 但其需要额外的电荷平衡,产生更多的缺陷点,过多的缺陷成为光生电子-空穴新复合中心,使其活性较低^[18]。而且样品的紫外-可见光吸收边 $\text{Bi}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3 < \text{Pb}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3 < \text{Sr}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{FeO}_3$, 因此 $\text{Bi}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3$ 的光生电子具有更强的还原性更易使 H_2O_2 解离,光生空穴与 H_2O 反应形成更多的 $\cdot\text{OH}$ 导致的。对于掺杂 Sr 不同量,表现出了不同的光催化活性,这可能是因为 YFeO_3 晶格中离子点缺陷的存在如氧空位会影响其光催化活性,掺杂了 Sr 后可能部分 Sr 取代了 Y 的位置局部晶格畸变,产生了更多的点缺陷(氧空位),提高了其光催化活性^[19]。在光催化降解 RhB 中光催化活性顺序为 $\text{Bi}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3 > \text{Pb}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3 > \text{Sr}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{FeO}_3, \text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{FeO}_3 > \text{Sr}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{FeO}_3 > \text{Sr}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{FeO}_3$ 这与降解 MB 的活性顺序一致,经 6 h 的光照后,降解率依次为 72%、35%、27%、44%和 31.6%。其原因可能也可以归结为不同固溶体间的导带位置不同导致的光生电子还原性差异引起的活性差异。而且在可见光照射下光催化降解 MB 和 RhB 表明合成的 YFeO_3 固溶体样品对不同染料的降解程度不同。综上所述,所制备的 YFeO_3 及其固溶体都表现出了一定的光催化活性,且与

YFeO_3 相比较,固溶体样品的活性有一定的提高。 $\text{Bi}_{0.01}\text{YFe}_{0.99}\text{O}_3$ 的禁带宽度最宽,活性也最好,光照 6 h 后 RhB 的转化率达到 72%。

3 结 论

通过掺杂一定量的金属能有效的提高自生长燃烧法合成 YFeO_3 的纯度。所合成的固溶体样品吸收边红移拓宽了可见光区的光吸收区。在光催化性能评价中, YFeO_3 及其固溶体均表现出一定的光催化活性,而且 Bi 修饰的 YFeO_3 表现出更好的光催化活性。对比光催化降解 MB 和 RhB 实验,表明 YFeO_3 及其固溶体对不同染料的降解程度不同。

参考文献:

- [1] Minh N Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*:563~588
- [2] (a)Matsuura Y, Matsushima S, Sakamoto M, et al. *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*:767~769.
(b)Traversa E, Villanti S, Gusmano G, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, *82*:2442~2450
- [3] (a)Rearick T M, Catchen G L, Adams M. *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*:224~238
(b)Georgiev D G, Krezhov K A, Nietz V V. *Solid State Commun.*, **1995**, *96*:535~537
- [4] (a)Sharon M, Prasad B M. *Electrochim. Acta*, **1985**, *19*:331~334
(b)McGarty J G, Wise H. *Catal. Today*, **1990**, *8*:231~248
- [5] Sztaniszlav A, Sterk E, Fetter L, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1984**, *41*:75~78
- [6] (a)Nakayama S J. *Mater. Sci.*, **2001**, *36*:5643~5648
(b)Pandya N, Kulkarni P G, Parsania P H. *Mater. Res. Bull.*, **1990**, *25*:1073~1077
- [7] Todorovsky D S, Todorovska R V, Groudeva-Zotova St. *Mater. Lett.*, **2002**, *55*:41~45
- [8] Inoue M, Nishikawa T, Nakamura T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*:2157~2160
- [9] Lü X M, Xie J M, Lin J M, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, *138*:289~292
- [10]Wu L, Yu J C, Li S K, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*:3666~3674
- [11]XUE Bin(薛 斌), LIU Run(刘 润), XU Zhu-De(徐铸德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(1):1~6
- [12]ZHAO Jing-Xian(赵静贤), LI Qiao-Ling(李巧玲), ZHANG Cun-Rui(张存瑞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(5):875~879
- [13]REN Ling(任 凌), YANG Fa-Da(杨发达), ZHANG Yuan-

- Ming(张渊明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):541~546
- [14]WANG Yong-Qiang(王永强), YU Xiu-Juan(于秀娟), YANG Hong-Fen(杨红芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4):771~774
- [15]LIU Jing-Bing(刘晶冰), ZHANG Hui-Ming(张慧明), WANG Hao(汪浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(5):777~780
- [16]YANG Qiu-Hua(杨秋华), FU Xi-Xian(傅希贤), WANG Jun-Zhen(王俊珍). *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2000**,**17**:585~588
- [17]Tao Y, Zhao G, Zhang W, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1997**,**32**: 501~506
- [18]DONG Shu-Hua(董抒华), LIU Jun-Cheng(刘俊成), XU Ke-Jing(许珂敬). *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2008**,**37**:1140~1143

中国化学会第 27 届学术年会

主题:创新型社会与化学的责任

2010 年 6 月 20~23 日

福建省厦门市·厦门大学

主办单位:中国化学会·承办单位:厦门大学

协办单位:中国科学院福建物质结构研究所

会议负责人

主席:白春礼

执行主席:朱崇实

执行副主席:孙世刚

秘书长:姚建年、黄培强、杨振忠

会议设置及交流内容

分会:

1 分会:绿色化学

2 分会:环境化学

3 分会:化学生物学

4 分会:纳米化学

5 分会:应用化学

6 分会:有机化学

7 分会:聚合物科学中的理论、模拟和计算研究

8 分会:现代无机化学的现状和发展趋势

9 分会:分析化学

10 分会:电化学与能源化学

11 分会:催化化学

12 分会:光化学

13 分会:胶体与界面化学

14 分会:理论化学方法和应用

15 分会:化学信息学与化学计量学

16 分会:超分子组装与软物质

17 分会:化学教育

18 分会:化学研究中的新仪器、新方法

论坛: 1.化学的创新与发展论坛;2.海峡两岸化学论坛;3.中日青年化学家论坛

展览:新技术、新产品与新仪器成果展

会议第一轮通知详见:<http://www.ccs.ac.cn>

中国化学会联系人:唐 惠

通讯地址:北京 2709 信箱转中国化学会;邮编:100190;

电话:010-62625584;传真:010-62568157;电子信箱:maria@iccas.ac.cn