

可见光光催化剂 AgNbO_3 : 柠檬酸络合法制备及其性能

毕进红* 陈炳钦 车建刚 刘明华

(福州大学环境与资源学院环境科学与工程系, 福州 350108)

摘要: 以草酸铌铵和硝酸银为反应物, 采用柠檬酸络合法成功的制备了钙钛矿型化合物 AgNbO_3 可见光光催化剂, 并运用 X 射线衍射、紫外-可见漫反射、扫描电镜、透射电镜和 X 射线光电子能谱等手段对催化剂进行了表征。同时以可见光为照射光源, 以有机染料亚甲基蓝为模拟探针, 考察其光催化性质。结果表明 800 °C 所制备的样品具有最佳的光催化性能, 其主要降解途径是以脱甲基的形式进行的, 与固相法合成的样品相比, 柠檬酸络合法所制备的样品具有较好的光催化性能。

关键词: 柠檬酸络合法; AgNbO_3 ; 可见光; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2010)10-1952-07

Visible-Light-Driven Photocatalyst AgNbO_3 : Citrate Complex Process Preparation and Photocatalytic Property

BI Jin-Hong* CHEN Bing-Qin CHE Jian-Gang LIU Ming-Hua

(Department of Environmental Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, 350108, China)

Abstract: AgNbO_3 particles with a perovskite-type structure were successfully synthesized via a citrate complex method from $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ and AgNO_3 . The obtained samples were characterized by XRD, DRS, SEM, TEM and XPS. The photocatalytic activity was tested by the decomposition of organic dye methylene blue under visible light irradiation. The results showed that the sample prepared at 800 °C exhibited the best photocatalytic activity. And the decomposition of methylene blue is via a demethylation process. Compared to the sample prepared by the solid-state reaction, the sample prepared by citrate complex method displayed a higher photocatalytic activity.

Key words: citrate complex method; AgNbO_3 ; visible light; photocatalysis; methylene blue

环境污染是当今社会面临的主要问题, 如何有效地解决环境污染问题引起世界各国的广泛关注。在各种环境净化方法中, 半导体光催化氧化技术作为一种新型的环境净化技术已经越来越为人们所关注^[1-2]。然而, 普遍使用的 TiO_2 基光催化剂存在量子效率低和太阳能利用率低的弊端^[3-4]。因此, 开发新型高效的光催化剂和拓宽光催化剂的响应范围成为目前环境光催化领域的研究热点。

钙钛矿型复合氧化物(ABO_3)是一种具有独特物理性质和化学性质的新型无机非金属材料, A 位一

般是稀土或碱土元素离子, B 位为过渡元素离子, A 位和 B 位皆可被半径相近的其他金属离子部分取代而保持其晶体结构基本不变, 且 A 和 B 离子分别和阴离子氧形成 12 和 6 配位的多面体结构, 其中 BO_6 八面体形成共顶点的骨架结构, 中心位置被 A 离子所占有。该类氧化物因其独特的光、热、电、磁性能而在超导体、电极材料、电磁材料、催化剂等领域具有广泛的用途^[5-7]。近年来的研究显示钙钛矿型复合氧化物在光催化方面也具有潜在的应用价值。例如 SrTiO_3 ^[8-10], NaTaO_3 ^[11-12], YFeO_3 ^[13-14] 等均被报道具有

收稿日期: 2011-04-18。收修改稿日期: 2011-07-10。

国家自然科学基金(No.21003022)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: phoenixbjh@yahoo.com.cn

较好的光催化性能。

AgNbO_3 作为典型的钙钛矿型化合物,曾被报道可见光照射下可光解水产氧^[15],目前为止 AgNbO_3 的合成方法仅限于高温固相合成法,然而该方法由于是在高温条件下煅烧,导致所制备的产物粒径大,比表面积小^[16],而采用柠檬酸络合法,水热法,溶剂热法,溶胶-凝胶法等软化学方法可以克服这一缺陷。其中柠檬酸络合法是采用柠檬酸作为络合剂,首先与溶液中的金属离子络合形成金属配合物,而后聚合形成胶^[17]。该方法使得金属离子分散在聚合物的网状结构里,从而减少在热解过程中粒子的团聚作用^[18]。基于这一优势,柠檬酸络合法已经被用来合成了多种化合物,例如金属离子掺杂的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[19]、 BaMoO_4 ^[18]、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ^[20]、 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ^[21]等。

本工作采用柠檬酸络合法制备钙钛矿型 AgNbO_3 催化剂,以亚甲基蓝为降解对象,考察催化剂的光催化活性,探讨了煅烧温度对 AgNbO_3 光催化剂的结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 柠檬酸络合法制备 AgNbO_3

实验所用试剂均为分析纯。称取 1.024 3 g 硝酸银(国药集团化学试剂有限公司)溶于水和乙二醇(广东西陇化工厂)的混合溶液,加入 3.475 5 g 柠檬酸(国药集团化学试剂有限公司),溶解后加入 2.695 8 g 草酸铌铵(德国,H.C. STRACK),用浓硝酸(广东西陇化工厂)调节其 pH 值至 1,在恒温磁力搅拌器上搅拌约 1 h,搅拌使之混合均匀,在 80 °C 的恒温条件下加热成凝胶。

将样品放于恒温干燥箱中在 90 °C 左右烘干得干凝胶,然后在 350 °C 的条件下煅烧 2 h,使硝酸盐和有机物分解,取出后在玛瑙研钵中研细,将所得到的前驱体粉末分为 4 等份,分别在 500,600,700 和 800 °C 的条件下煅烧 3 h,得灰黄色产物,分别记作 S1,S2,S3 和 S4。

1.1.2 固相合成法制备 AgNbO_3

为了比较不同方法所制备样品的性质,也同时利用了固相合成法合成了 AgNbO_3 ,具体步骤:将 1.024 3 g 硝酸银和 0.801 4 g 五氧化二铌粉末(德国,H.C. STRACK)充分研磨,混合均匀,压片,于空气气氛中 877 °C 焙烧 5 h 后,自然冷却到室温,得到 AgNbO_3 。该样品记作 S5。

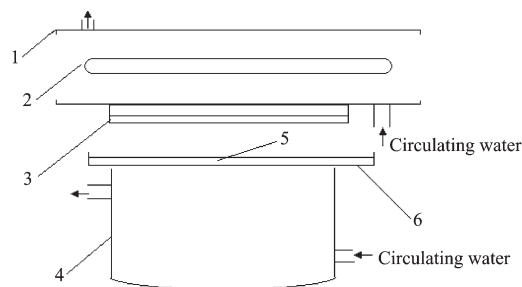
1.2 催化剂的表征

样品的晶相结构采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪分析。铜靶($\text{Cu } K\alpha, \lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压 40 kV、电流 40 mA。样品的平均晶粒大小利用 Scherrer 公式由衍射峰的半峰宽求得。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。样品的傅立叶红外光谱是在 Nicolet NEXUS 670 型红外光谱仪上测定的。采用 KBr 压片法,将粉末样品与 KBr 按照一定比例在红外灯下混合研磨至均匀,在压力 10 MPa 成型,制成透明的薄片。扫描 32 次,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。样品的 X 射线光电子能谱(XPS)测试在 ESCALB MK-II 型 X 射线光电子能谱上进行,激发源为经单色化处理后 Mg 靶 K 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。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

可见光光催化反应在自制的间歇式反应装置中进行,如图 1 所示。反应光源为置于双层玻璃夹套(通冷凝水)中的 300 W 卤钨灯,使用组合滤光片和饱和的醋酸铜溶液滤掉紫外光和波长大于 580 nm 的光(透过谱如图 2 所示),以保证入射光为可见光($420\ \text{nm} < \lambda < 580\ \text{nm}$),玻璃反应瓶的有效容积为 80 mL。通过磁力搅拌来维持溶液中催化剂的悬浮状态。



1: cylindrical pyrex vessel; 2: tungsten halogen lamp; 3: cutoff filter; 4: reactor; 5: saturated cupric acetate solution; 6: petri dish

图 1 可见光反应装置示意图

Fig.1 Schematic reactor for visible light photocatalytic degradation

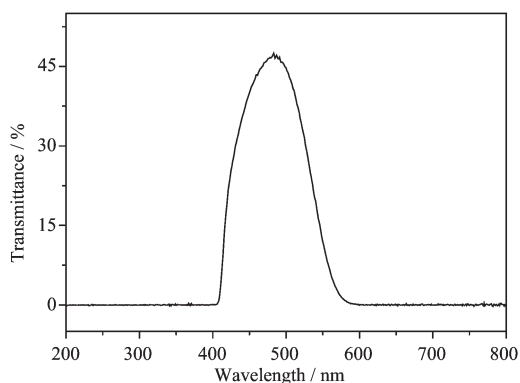


图 2 滤光片和饱和醋酸铜组合滤光的透射谱图

Fig.2 Transmittance of the combined light filters

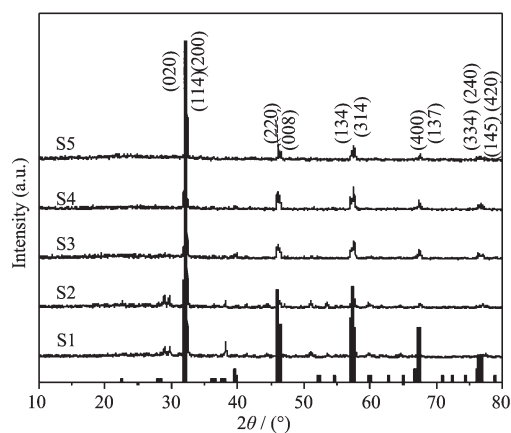
1.3.2 光催化性能评价

首先往反应器内倒入 80 mL 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝模拟污染物溶液, 然后加入 80 mg 催化剂, 磁力搅拌使之悬浮避光搅拌, 使反应物在催化剂的表面建立吸附-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 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。扫描范围为 200~800 nm, 亚甲基蓝含量检测选择在可见光区的特征吸收峰 664 nm 处。吸光度和浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律, 根据样品吸光度值的变化求得降解率 $D_e = (C_0 - C)/C_0$, 其中 C_0 和 C 分别为样品的初始光度值和降解后的吸光度值, 随着反应时间的不同, 依上式可得出催化剂对亚甲基蓝的降解情况和降解率。

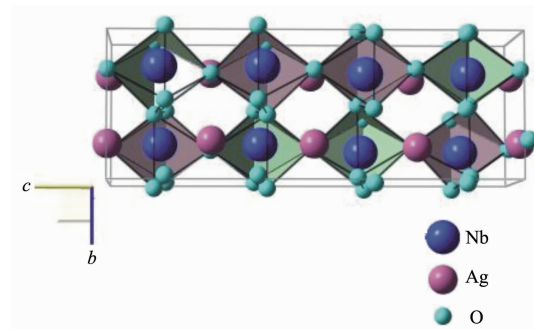
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析与晶相结构

不同温度煅烧所得产物的 XRD 图如图 3 所示。当煅烧温度为 500 °C 时, 所得产物(S1)主要晶相为 AgNbO_3 , 带有稍许不纯物质, 随着反应的进行 AgNbO_3 的衍射峰愈来愈强, 当温度升高到 700 °C 时, 杂质峰消失(S3), 进一步提高温度到 800 °C (S4), AgNbO_3 衍射峰更强并愈加尖锐, 通过与标准图对照, 未发现其它杂相衍射峰, 表明在 700~800 °C 合成温度范围内均能合成高纯度的正交晶相的 AgNbO_3 (PDF No. 52-0405), 其中 XRD 图上位于 31.9° 、 32.2° 、 32.2° 、 45.9° 、 46.4° 、 57.0° 、 57.4° 、 67.4° 、 67.4° 、 76.3° 、 76.3° 、 76.3° 和 76.5° 的衍射峰分别对应于 AgNbO_3 的 (020)、(200)、(114)、(220)、(008)、(134)、(314)、(400)、(137)、(240)、(334)、(145) 和 (420) 晶面, 其衍射峰强而尖锐, 表明该溶剂热条件下结晶较好。比

图 3 不同条件下制备的 AgNbO_3 样品的 X 射线衍射图Fig.3 XRD patterns for AgNbO_3 obtained at different synthesis conditions

较固相合成法所制备的样品, 柠檬酸法所制备的样品的衍射峰强度更强, 显示其更好的结晶度。通过 Scherrer 公式来计算所合成的 S3、S4 和 S5 样品的平均晶粒大小为 42、45 和 59 nm。 AgNbO_3 的晶体结构示意图如图 4 所示。正交晶系的 AgNbO_3 具有钙钛矿层状结构, 主要由共顶点的 NbO_6 八面体和 AgO_2 多面体组成, 两多面体均发生畸变, 这种畸变结构有利于光生载流子的分离, 因而其可能具有较好的光催化性能^[22-26]。

图 4 AgNbO_3 的晶体结构示意图Fig.4 Schematic crystal structure for AgNbO_3

2.2 光吸收性能和形貌分析

图 5 是采用柠檬酸法在不同的温度下煅烧后所制备的 AgNbO_3 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱。由图可知所有纯相样品在可见光区都有明显的吸收边, 且陡而直, 表明该吸收带是由带系跃迁引起的而不是样品中存在的杂质能级的跃迁导致的。纯相 AgNbO_3 样品(S3 和 S4)的吸收边大概在 450 nm, 按照公式: $E_g = 1240/\lambda$, 可估算出柠檬酸法所制备样品的禁带宽度约为 2.8 eV, 与文献报道基本一致^[15]。图

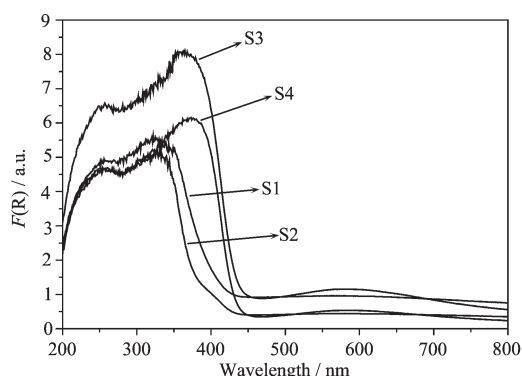


图 5 柠檬酸络合法所制备出来的 AgNbO_3 样品的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra for the AgNbO_3 samples prepared by citrate complex method

6 所示为固相合成法和柠檬酸络合法所制备样品的紫外-可见吸收光谱,两者具有相近的吸收带边。

图 7 为柠檬酸络合法所制备样品(S4)的扫描电镜图、透射电镜图和高分辨透射电镜图。扫描电镜图(图 7a)显示了柠檬酸络合法合成的正交晶系的 AgNbO_3 表面分布着大量的孔洞,孔径大约为 $0.5 \mu\text{m}$ 。孔是在烧结过程中快速排出气体形成的。图 7b

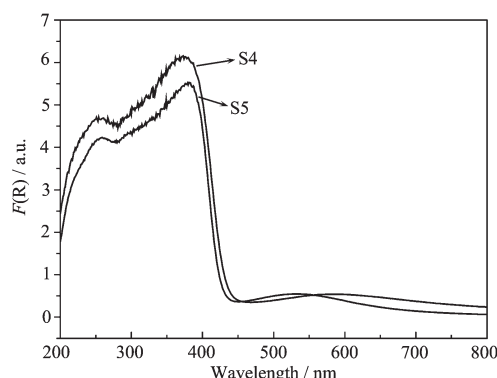


图 6 固相合成法和柠檬酸络合法所制备出来的 AgNbO_3 样品的紫外可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra the AgNbO_3 prepared by solid state method and citrate complex method

的低分辨透射电镜表明所合成的 AgNbO_3 样品平均大小为 40 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。高分辨透射电镜(图 7c)给出清晰的晶格条纹,从图中测量得的晶面间距为 0.20 nm ,与正交晶系的 AgNbO_3 的 (220)晶面相吻合。

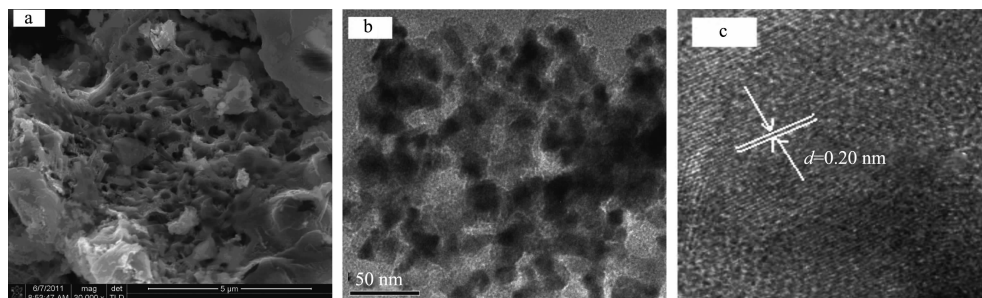


图 7 AgNbO_3 样品的扫描电镜图、透射电镜图和高分辨透射电镜图

Fig.7 SEM, TEM and HRTEM images for the AgNbO_3 sample

2.3 XPS 能谱分析

对柠檬酸络合法所制备的样品进行 XPS 能谱

分析的结果见图 8。图 a~c 分别是银、铌和氧元素的 XPS 能谱图。图 a 是 Ag 元素的 XPS 高分辨谱图,从

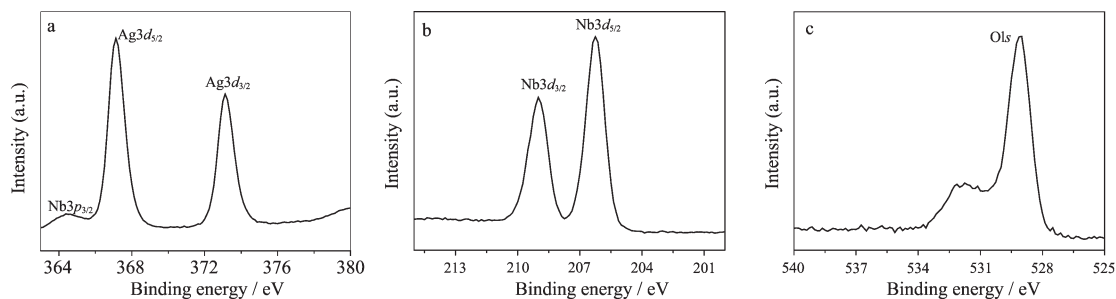


图 8 柠檬酸法制备的 AgNbO_3 样品的 XPS 高分辨能谱图

Fig.8 XPS spectra for AgNbO_3 sample

图中可以看出,Ag 元素含有 2 个不同能量位置的光电子峰,分别为 367.1 和 373.1 eV,两峰的结合能相差 0.6 eV,与 Ag_2O 中 Ag 元素的光电子峰位置吻合,可以认为铌酸银中的 Ag 原子为 +1 价^[27]。而 $\text{Nb}3d_{5/2}$ 的结合能为 206.24 eV,对应于五价态的 Nb^[28]。铌酸银中 O 元素的 XPS 高分辨能谱图中 $\text{O}1s$ 可拟合成 2 个峰分别对应于晶格氧和羟基氧。

2.4 光催化性能评价

以亚甲基蓝为模拟污染物评价了所制备样品的光催化性能,结果如图 9 所示。由图可知,不加光催化剂,仅在可见光照射下($\lambda > 420 \text{ nm}$),亚甲基蓝无自降解现象。在催化剂存在的情况下,进行光照,亚甲基蓝溶液开始快速降解,从中可知,不同条件下得到的样品均可以有效的降解亚甲基蓝,但是活性不同,柠檬酸络合法所制备的样品随着煅烧温度的升高,其活性增大,以纯相的 S3 和 S4 活性较高,肯定了 AgNbO_3 的光催化作用。经过 4 h 的可见光照射,S4 (800 °C)对亚甲基蓝的降解率约为 60%,比较固相法所合成的样品,活性提高了 20%。这主要是由于固相法所制备的样品体缺陷较多,有利于光生电子和空穴的复合,因而活性较差;同样是纯相的 S3 和 S4 的活性比较表明 S4 具有更佳的光催化降解罗丹明 B 的活性,从 XRD 表征结果可以看出样品 S4 的衍射峰更强,其体缺陷更少,有利于光生电子和空穴的分离,因而 S4 具有更佳的光催化性能;与 N 掺杂的 TiO_2 光催化剂相比,可见光照射下 AgNbO_3 具有更好的光催化性能。图 10 是 S4 样品在光催化降解亚

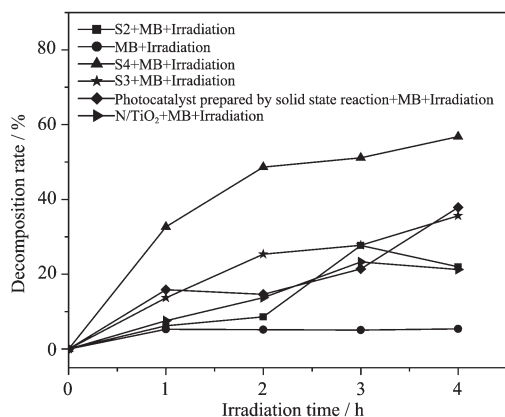


图 9 不同条件下制备的 AgNbO_3 样品和 N 掺杂 TiO_2 可见光下降解亚甲基蓝

Fig.9 Photocatalytic activity for methylene blue of AgNbO_3 prepared under different preparation conditions and N doped TiO_2 under visible light irradiation

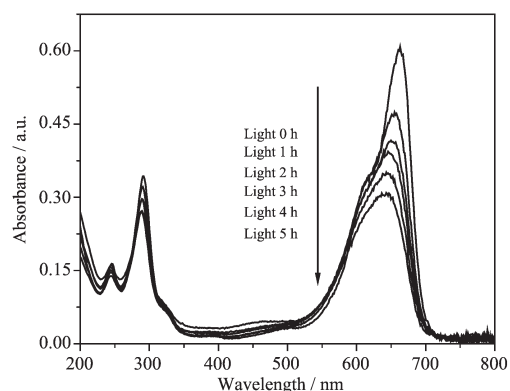
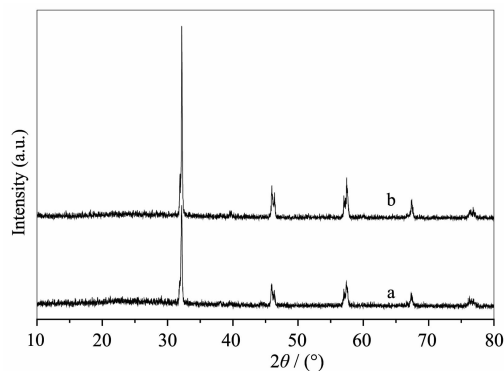


图 10 以样品 S4 为催化剂时亚甲基蓝溶液的光吸收光谱随光照时间的变化

Fig.10 Absorption spectra for a solution of MB in the presence of sample S4 upon exposure to visible light

甲基蓝过程中溶液的紫外-可见吸收光谱的变化情况。图中亚甲基蓝对应的 664 nm 吸收峰随着光照时间的增加而蓝移且发生宽化,活性氧物种攻击亚甲基蓝的 $\text{CH}_3\text{-N}$ 基团,使其发生脱甲基化过程,导致其最大吸收峰蓝移。随着光催化反应的进行,亚甲基蓝的特征吸收峰(664 nm)逐渐减弱,而形成了亚甲基蓝的脱甲基化产物的混合物,同时在波长为 256 nm 处并未出现特征吸收峰,表明亚甲基蓝的降解是光催化氧化过程,并且是以脱甲基过程为主要步骤,并不是由于亚甲基蓝的还原产物 leuco-MB 的生成导致的脱色反应^[29]。

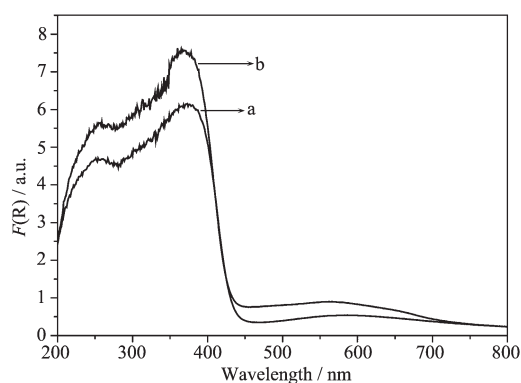
为了证实该活性确实是真正的光催化降解实验,我们对活性测定后的 S4 样品进行了一系列的表征包括 X 射线衍射,紫外可见吸收光谱,红外光谱,结果分别如图 11、图 12 和图 13 所示,从 X 射线衍射和紫外漫反射光谱的表征结果看,反应前后催化



(a) before activity test; (b) after activity test

图 11 光催化活性测试前后的样品 XRD 图比较

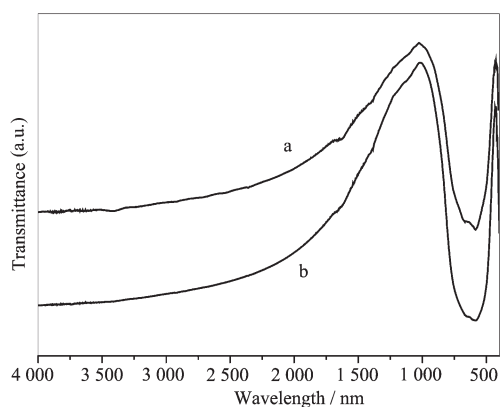
Fig.11 XRD patterns for the sample



(a) before activity test; (b) after activity test

图 12 光催化活性测试前后的样品的紫外可见漫反射光谱图

Fig.12 UV-Vis diffuse reflectance for the samples



(a) before activity test; (b) after activity test

图 13 光催化活性测试前后的样品的红外光谱图

Fig.13 FTIR spectra for the samples

剂的晶相结构和光吸收性质并没有发生改变,表明亚甲基蓝的降解并不是由于亚甲基蓝与催化剂反应所致。分别对光催化反应前后的催化剂样品进行红外光谱对比分析(图 13),光谱图中并没有出现亚甲基蓝的吸收峰,表明催化剂上没有吸附染料,可以排除是由于光催化剂表面吸附染料而脱色的可能。综上所述, AgNbO_3 对亚甲基蓝的降解确实是光催化作用。

3 结 论

以草酸铌铵和硝酸银为反应物,采用柠檬酸法成功的制备了钙钛矿型化合物 AgNbO_3 可见光光催化剂,与固相合成法相比,柠檬酸络合法能够在较低的煅烧温度和时间内得到结晶度较好的样品,所制备的样品对可见光有较好的响应性能,禁带宽度约为 2.8 eV。在光催化降解亚甲基蓝的实验中,800 °C

所制备的样品具有最佳的光催化性能,由于具有较好的结晶度,柠檬酸法制备的样品的光催化性能优于固相合成法所制备的样品。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:69-96
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, **2000**, **1**:1-21
- [3] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**:341-357
- [4] Zhao J C, Chen C C, Ma W H. *Top. Catal.*, **2005**, **35**:269-278
- [5] Zhang W F, Tang J W, Ye J H. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **418**:174-178
- [6] Wang D F, Ye J H, Kako T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:15824-15830
- [7] Bilic' A, Julian D Gale. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:2842-2851
- [8] Konta R, Ishii T, Kato H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 8992-8995
- [9] Irie H, Maruyama Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:1847-1852
- [10] Wang D F, Ye J H, Kako T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:15824-15830
- [11] Kato H, Kudo A. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **295**(5/6):487-492
- [12] Kato H, Asakura K, Kudo A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125** (10):3082-3089
- [13] Wu L, Yu J C, Zhang L Z, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:3666-3674
- [14] CHEN Xun(陈旬), LIANG Shi-Jing(梁诗景), BI Jin-Hong(毕进红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**:1922-1927
- [15] Kato H, Kobayashi H, Kudo A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 12441-12447
- [16] James A S, Cristian C, Adriana C. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:477-510
- [17] Pechini M P. U S Patent, 3330697. **1967**.
- [18] Ryu J H, Yoon J W, Shim K B. *J. Alloys Compd.*, **2006**, **413**:144-149
- [19] Hwang D W, Kim H G, Lee J S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:2093-2102
- [20] Vasseur S, Pollert E. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **302**:315-320
- [21] Bi J H, Wu L, Fu X Z, et al. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:155-158
- [22] Yashima M, Matsuyama S, Sano R, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**:1643-1645
- [23] Sato J, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:6061-6063

- [24]Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**,**148**:85-89
- [25]Kadowaki H, Sato J, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:22995- 23000
- [26]Sato J, Kobayshi H, Ikarashi K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:4369-4375
- [27]Weaver J F, Hofflund G B. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**:8519-8524
- [28]Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Division, **1992**:110-111
- [29]Park H, Choi W. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:11667-11674