

立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶的合成及光催化性能

朱兰瑾¹ 薛 琿^{*,1,2} 肖荔人¹ 陈庆华^{*,1}

(¹ 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

(² 福建省光催化重点实验室省部共建国家重点实验室培育基地(福州大学), 福州 350002)

摘要: 采用沉淀法合成了立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和电子自旋共振谱(ESR)等对样品进行了详细的表征。以紫外光光催化降解甲基橙为反应模型评价了样品的光催化性能。结果表明: 沉淀法合成的立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶颗粒小, 表现出良好的光催化性能。对立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶光催化降解甲基橙的原因进行了探讨, 并提出了降解甲基橙的反应机理。

关键词: 立方晶 Sb_2O_3 ; 纳米晶; 沉淀法; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2165-05

Preparation and Photocatalytic Performance of Cubic Sb_2O_3 Nanocrystalline

ZHU Lan-Jin¹ XUE Hun^{*,1,2} XIAO Li-Ren¹ CHEN Qing-Hua^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

(² Fujian Provincial Key Laboratory of Photocatalysis-State Key Laboratory Breeding Base, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Cubic Sb_2O_3 nanocrystalline was obtained via a precipitation method. The sample was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and electron spin resonance (ESR), etc. The photocatalytic degradation of methyl orange under UV irradiation as a model reaction was used to evaluate the photocatalytic properties of the material. The results revealed that Sb_2O_3 nanocrystalline prepared by the precipitation method exhibited small particle size and high photocatalytic activity. Factors affecting the photocatalytic activity of the as-prepared Sb_2O_3 nanocrystalline are discussed, and a possible mechanism of the photocatalytic degradation of methyl orange over the cubic Sb_2O_3 nanocrystalline is also proposed.

Key words: cubic Sb_2O_3 ; nanocrystalline; precipitation method; photocatalysis

半导体光催化氧化技术由于可以利用太阳光驱动反应、反应条件温和、稳定性高及无二次污染等优势而成为一种理想的环境污染治理技术^[1-2]。光催化研究的核心是寻找性能优良的光催化剂^[3-4]。因此, 开发新型高效的光催化材料是当前乃至今后相当长一段时期内光催化研究中的一个关键问题^[5-6]。

近年来, p 区金属锑的化合物, 如: $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$)^[7-9]、 MSb_2O_6 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Zn}$)^[10-11]、 BiSbO_4 ^[12]、 Y_2MSbO_7

($\text{M} = \text{Gd}, \text{In}$)^[13]及 M_2YbSbO_7 ($\text{M} = \text{In}, \text{Gd}$)^[14]等, 作为一类新型光催化剂, 可对有机污染物进行有效的光催化降解。对于锑氧化物, 李芳柏^[15]和曹文质^[16]等报道了一定比例 Sb_2O_3 掺杂的 TiO_2 纳米粒子, 其光催化降解亚甲基蓝和罗丹明 B 的活性均优于纯 TiO_2 ; 而丘永樑等^[17-18]研究发现 Sb_2O_3 的掺入能有效抑制 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 活性。另有报道在 Sb_2O_3 掺杂 TiO_2 催化剂作用下, 甲基橙的超声催化降解效果明

收稿日期: 2012-04-16。收修改稿日期: 2012-05-21。

福建省教育厅 B 类科技项目(No. JB11005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuehunxh@163.com, cqhuar@fjnu.edu.cn

显优于单独使用 TiO_2 的情况^[19]。然而纯相的锑氧化物做为光催化材料至今未见报道。锑氧化物 Sb_2O_3 主要用作阻燃剂、填充剂、催化剂以及光学材料等^[20-23]。 Sb_2O_3 根据生长基元不同分为斜方晶型与立方晶型,斜方晶型 Sb_2O_3 是由简单的 SbO_3E 四面体基元共角连接而成^[24];立方晶型 Sb_2O_3 基本生长基元是 SbO_{3+3}E 球状四面体,4 个 SbO_{3+3}E 球状四面体共中心成立方晶型 Sb_2O_3 的特征生长基元分子 Sb_4O_6 , Sb_4O_6 分子通过另外 6 个氧原子与相邻 Sb_4O_6 分子连接,构成整个晶体大分子^[21]。立方晶型的 Sb_2O_3 比斜方晶型的更稳定^[25-26]。

本文采用沉淀法合成了立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶,以液相中的染料甲基橙(MO)为目标污染物,评价了所合成的立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶在紫外光下对 MO 的光催化降解性能,并研究了其光催化机理。

1 实验部分

1.1 Sb_2O_3 的制备

采用沉淀法合成 Sb_2O_3 。原料 SbCl_3 为分析纯试剂。将 SbCl_3 (1 mmol, 2.281 2 g) 溶于 100 mL 盐酸溶液(浓度约为 15%),在剧烈搅拌下,将 250 mL 蒸馏水慢慢滴加到混合溶液中,得到白色沉淀,老化,沉淀经去离子水 and 无水乙醇洗涤、过滤,于 80 °C 烘干,然后研磨,在 500 °C 高纯氮中焙烧 5 h 制得立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶。

1.2 催化剂的表征

通过 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析表征催化剂的晶相结构。相关参数为:铜靶($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA。样品的晶粒大小利用 Scherrer 公式^[27]: $D=0.90\lambda/(\beta\cos\theta)$,由最强衍射峰的半峰宽求得。其中 D 为粒径(单位 nm), β 为最强衍射峰的半峰宽(弧度), θ 为相应的衍射角。样品的紫外-可见漫反射光谱通过 Varian Cary 500 Scan 型 UV-VIS-NIR 分光光谱仪测定,以标准 BaSO_4 粉末作为参比,扫描范围 200~800 nm,测得的图谱由 Kubelka-Munk(KM)函数转化为 $F(R)$ 图谱。催化剂的形貌通过 JSM6700F 型场发射扫描电镜(SEM)表征。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。样品的电子自旋共振谱在 Bruker ESP 300E 型顺磁共振仪上测定,激发源为 Nd:YAG 脉冲激光器($\lambda=266\ \text{nm}$)。工作条件:中心磁场 3 480 G,工作功率 5.05 mW,微波频率 9.79

GHz,调制频率 100 kHz,扫描宽度 100.0 G。采用自旋捕集剂 DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物)水溶液($0.053\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)捕获光照时催化剂样品表面生成的羟基自由基,将样品粉末以 $2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度均匀地分散在 DMPO 溶液中,每隔一段时间后用毛细石英管吸取微量溶液进行分析。

1.3 光催化活性评价

光催化反应在圆柱状石英反应管($\Phi\ 50\ \text{mm}$,有效容积 200 mL)内进行,管外均匀分布 4 支荧光紫外灯管(Philips, 4 W, 254 nm)。先往反应器内加入 150 mL 浓度为 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙(MO)溶液,再加入 0.015 g 催化剂,避光磁力搅拌使之悬浮,以保证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 10 min 移取 3.0 mL 反应液,离心分离后,取上层清液进行紫外-可见光谱分析。通过监测甲基橙的最大吸收波长 464 nm 的吸光度值的变化评价催化剂的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 为沉淀法合成的样品的 XRD 图。从图中可以看出所合成的样品在 13.74° 、 27.69° 、 32.08° 、 35.05° 、 46.00° 、 54.54° 、 57.18° 、 59.11° 、 64.08° 、 77.99° 和 78.55° 均出现衍射峰,对应于 Sb_2O_3 (JCPDS 标准卡 431071) 的 (111)、(222)、(400)、(311)、(440)、(622)、(444)、(551)、(731)、(911) 和 (842) 晶面的衍射峰,说明得到的样品为纯相的立方晶型 Sb_2O_3 。样品的衍射峰强而尖锐,说明样品的结晶较好。通过 Scherrer 公式由衍射峰的半峰宽求得 Sb_2O_3 样品的平均粒径约为 71 nm。从样品的扫描电镜图(图 2)和透射电镜图(图 3(a))均可以看出,样品的平均粒径约为 70 nm

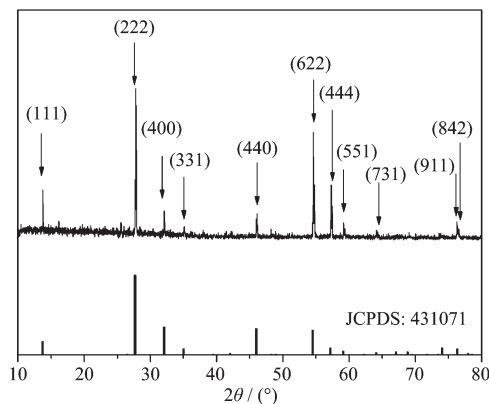


图 1 Sb_2O_3 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the Sb_2O_3 sample

(测量了 20 个粒子),与利用 Scherrer 公式求得的平均粒径相符。从高分辨透射电镜图(图 3(b))可以看到清晰的晶格衍射条纹,条纹的间距 $d=0.32\text{ nm}$,对应于立方晶型 Sb_2O_3 的(222)晶面,进一步说明所合成的样品是立方晶型 Sb_2O_3 。

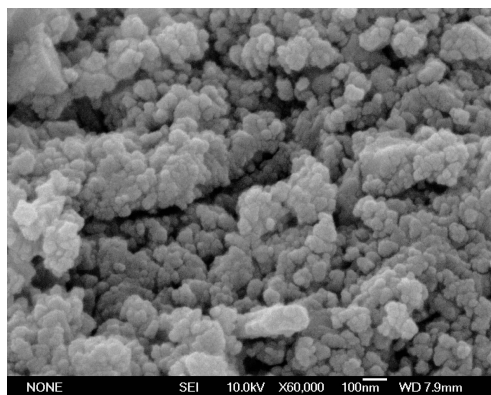


图 2 Sb_2O_3 样品的扫描电镜图
Fig.2 SEM image of the Sb_2O_3 sample

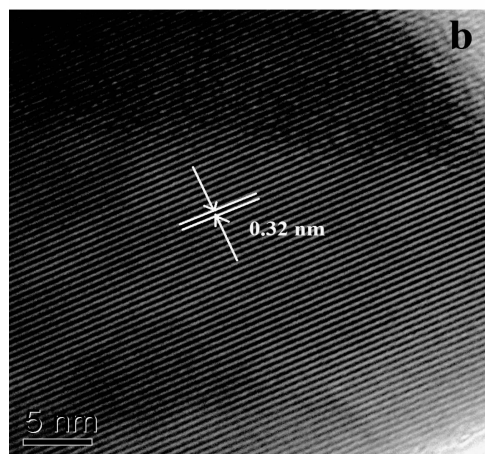
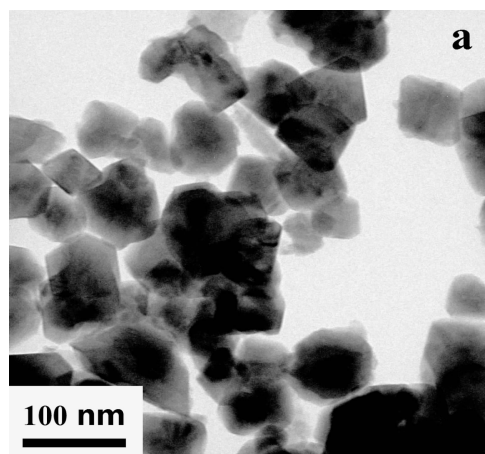


图 3 Sb_2O_3 样品的(a) 透射电镜图;(b) 高分辨透射电镜图

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of the Sb_2O_3 sample

2.2 光吸收性能

图 4 是 Sb_2O_3 样品的紫外可见漫反射光谱。由图可知, Sb_2O_3 样品在 310 nm 左右有明显的吸收带边,与文献所报道的相近^[28]。由于半导体的光吸收阈值 λ_g 与带隙 E_g 存在如下关系^[29]: $\lambda_g(\text{nm})=1240/E_g(\text{eV})$,由其截距可以估算出其禁带宽度约为 4.0 eV,说明所合成的立方晶型 Sb_2O_3 是一种宽带隙半导体,可能具有较强的氧化还原能力,这有利于光催化降解有机污染物。

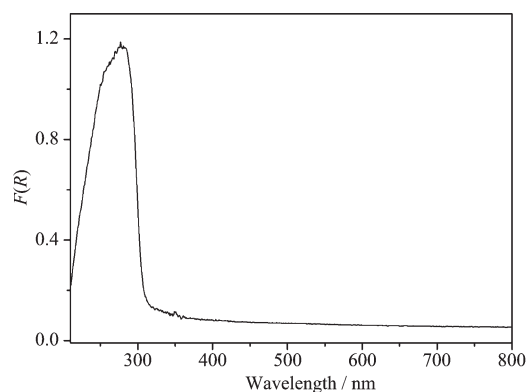


图 4 Sb_2O_3 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the Sb_2O_3 sample

2.3 光催化性能评价

图 5 为 Sb_2O_3 样品紫外光降解甲基橙的活性图。从图中可以看出,甲基橙在光照下表现得比较稳定,经过 60 min 紫外光照射仅 6.4% 的甲基橙发生降解;当存在 Sb_2O_3 时,同样条件下,对甲基橙的降解率可以达到 97.6%。合成的立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶具有良好的光催化性能,一方面由于其粒径小,光生电子和空穴的扩散速度较快,有利于光生载流子的分离,从而使其具有良好的光催化效率^[13]。另一方面,立方晶型 Sb_2O_3 作为宽带隙半导体^[30],在光照条件下所产生的光生载流子具有较强的氧化还原能力。采用 Butler 的估算方法^[31]计算 Sb_2O_3 的能带位置,位于零电点的半导体的导带位置由 $E_{CB}=X-E_c-0.5E_g$ 方程求得,其中 X 为半导体电负性的绝对值, E_c 是氢原子表面电子的自由能 ($\sim 4.5\text{ eV}$), E_g 为半导体的带隙。由此估算出 Sb_2O_3 的导带底和价带顶的位置分别为 -0.19 eV 和 3.81 eV (vs NHE)。价带顶比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ($+2.27\text{ eV}$ vs NHE) 的氧化还原势更正,光生空穴可把表面吸附的水氧化为 $\cdot\text{OH}$ ^[32]。 $\cdot\text{OH}$ 为强氧化物种,可氧化降解绝大多数有机物,因此我们认为甲基橙的光催化降解可能是通过 $\cdot\text{OH}$ 实

现的。利用 DMPO 为自旋捕获剂,采用原位 EPR 法检测在 Sb_2O_3 样品表面生成的羟基自由基(见图 6)。从图中可以看出,暗反应和不存在催化剂的光反应中,均没有出现 ESR 信号,说明在这两种反应条件下,体系均无活性物种产生。当 Sb_2O_3 -DMPO- H_2O 体系在紫外光(原位激光, $\lambda=266\text{ nm}$)照射下,产生一个强度比为 1:2:2:1 的四重峰,归属为 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物的 ESR 波谱的特征信号峰。说明光照下 Sb_2O_3 样品表面显著生成 $\cdot\text{OH}$ 。

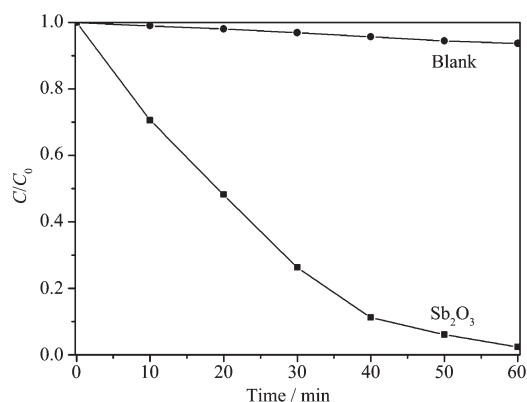


图 5 Sb_2O_3 样品降解甲基橙的光催化活性图

Fig.5 Photocatalytic activity for the degradation of MO on the Sb_2O_3 sample

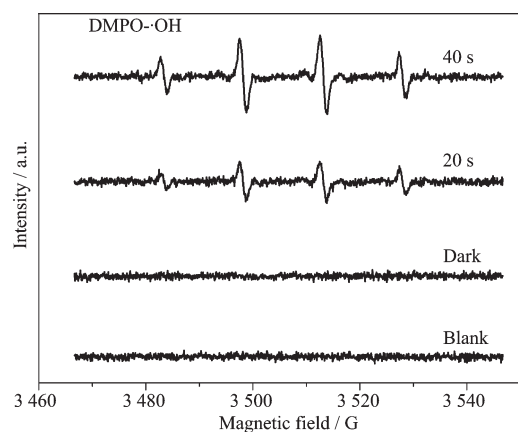


图 6 Sb_2O_3 体系在没有光照的条件下、在不同光照时间下及不存在 Sb_2O_3 的光反应条件下 DMPO 自旋捕获 $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 谱

Fig.6 ESR signals of the DMPO-trapped OH: Sb_2O_3 system without irradiation and with irradiation for 20 and 40 s respectively; without Sb_2O_3

基于前面的分析,我们推测出立方晶 Sb_2O_3 在紫外光下降解甲基橙的反应机制。如图 7 所示:在紫外光下, Sb_2O_3 受激发生成电子空穴对,导带上的光生电子与催化剂表面吸附的水结合生成强氧化物种 $\cdot\text{OH}$,在大量 $\cdot\text{OH}$ 的作用下,甲基橙的结构被

破坏,最终被彻底矿化成 CO_2 和 H_2O 。

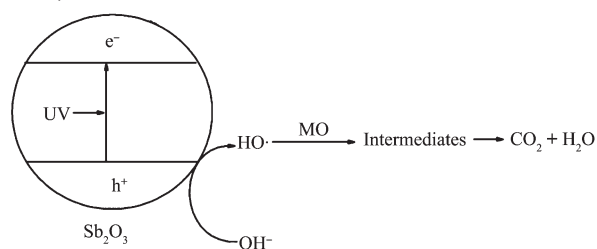


图 7 Sb_2O_3 样品光催化降解甲基橙的机理图

Fig.7 Mechanism for photocatalytic degradation of MO over the Sb_2O_3 sample

3 结论

本文利用沉淀法合成了立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶,由于其结晶度好,颗粒小,对甲基橙的光催化降解活性良好。紫外光照 60 min,立方晶型 Sb_2O_3 纳米晶对甲基橙的降解率达到 97.6%,其对甲基橙的光催化降解是通过强氧化物种 $\cdot\text{OH}$ 实现的。

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):1-21
- [3] CHEN Yan-Jie(陈彦杰), ZHU Wen-Feng(朱文凤), FANG Liang(方亮), et al. *J. Wuhan Univ. Technol.(Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2009**,**31**(19):24-26, 36
- [4] YI Hong-Kun(伊洪坤), LU Ping(卢平). *Environ. Eng. (Huanjing Gongcheng)*, **2009**,**27**:519-522
- [5] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:1765-1769
- [6] Muktha B, Priya M H, Madras G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:11442-11449
- [7] Lin X P, Huang F Q, Wang W D, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**,**313**:218-223
- [8] Xue H, Li Z H, Dong H, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2008**,**8**(12):4469-4475
- [9] Xue H, Li Z H, Wu L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:5850-5855
- [10] Zhang K L, Lin X P, Huang F Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**258**:185-190
- [11] Liu W J, Lin P Y, Jin H, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**,**349**:80-85
- [12] Lin X P, Huang F Q, Wang W D, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**,**307**:307:257-262
- [13] Luan J F, Li M, Ma K, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**,**167**:162-171

- [14]Luan J F, Wang S, Ma K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**: 9398-9407
- [15]LI Fang-Bai(李芳柏), GU Guo-Bang(古国榜), LI Xin-Jun(李新军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(1):37-42
- [16]CAO Wen-Zhi(曹文质), WU Wei(武伟), ZHANG Sheng-Yi(张胜义), et al. *Chin. Chem. Res.(Huaxue Yanjiu)*, **2008**,**19**(2):78-83
- [17]QIU Yong-Liang(丘永樑), CHEN Hong-Ling(陈洪龄), XU Nan-Ping(徐南平), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2001**,**17**(1):37-42
- [18]QIU Yong-Liang(丘永樑). *Thesis for the Masterate of Nanjing University of Technology*(南京工业大学硕士论文). **2004**.
- [19]WANG Jun(王君), HAN Jian-Tao(韩建涛), ZHANG Xiang-Dong(张向东), et al. *Chin. J. Saf. Environ.(Anquan Yu Huanjing Xuebao)*, **2004**,**4**(6):27-29
- [20]Deng Z T, Tang F Q, Chen D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:18225-18230
- [21]Song L M, Zhang S J, Wei Q W. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:764-770
- [22]Deng Z T, Chen D, Tang F Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:5325-5330
- [23]Swaminathan M, Subramanian P, Subramanyan V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**:7870-7874
- [24]Sloan J, Kirkland A I, Hutchison J L, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2002**,**35**:1054-1062
- [25]ZHENG Guo-Qu(郑国渠), TANG Hui(唐辉), YUAN Hai-Jun(袁海军), et al. *J. Zhejiang Univ. Tech.(Zhejiang Gongye Daxue Xuebao)*, **2008**,**36**(6):608-611
- [26]LI Qi-Hou(李启厚), XIAO Song-Wen(肖松文), LIU Zhi-Hong(刘志宏), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**,**21**(9):1344-1347
- [27]Tigaua N, Ciupinab V, Prodanb G, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**269**:392-400
- [28]BAO Na(包娜), YAN Hong-Yun(颜虹云), SHEN Lin(沈林), et al. *Chin. J. Synth. Chem.(Hecheng Huaxue)*, **2010**,**18**(5): 629-632
- [29]Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):49-68
- [30]Chen X, Xue H, Li Z H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(51):20393-20397
- [31]Butler M A, Ginley D S. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**,**125**: 228-232
- [32]Rengifo-Herrera J A, Pierzchaa K, Sienkiewicz A, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**88**:398-406