

B 位掺杂 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ 的制备及其光催化活性*

牛新书, 茹祥莉, 陈晓丽, 魏平涛, 王雪丽

(河南师范大学 化学与环境科学学院 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘 要: 用柠檬酸络合法制备了钙钛矿型 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 复合氧化物, 通过 XRD, TEM 等手段对所生成纳米晶的物相结构、微观形貌、颗粒大小等进行了表征. 结果表明, 所合成的颗粒为钙钛矿型纳米晶, 球形. 通过其对活性艳红 X-3B 降解对其光催化活性进行了研究, 实验结果表明在 B 位掺杂 Sr^{2+} 后使 GdCoO_3 的光催化活性明显提高, 当 $x = 0.06$ 时, 即 $\text{GdCo}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{O}_3$ 的光催化活性最佳.

关 键 词: 柠檬酸络合法; $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$; 光催化活性; 活性艳红 X-3B

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

保护环境, 可持续发展已成为世界人民的共识, 染料废水污染是最难处理的污水之一, 因而光催化处理染料废水已越来越多地受到人们的重视^[1]. 钙钛矿型结构 (ABO_3) 材料由于其组成和结构的易调变性, 使其性质与功能呈现出奇异的多样性, 在高科技材料的发展应用中越来越具有重要的意义^[2]. 近年来人们对钙钛矿复合氧化物的结构、磁性和电导性进行了大量的研究^[3-4], 但对其光催化活性的研究却少见报道. Ishii 和 Ahuja 等^[5-6]报道了 SrTiO_3 对水的光催化分解; Machida 等^[7]研究了层状钽酸盐 $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 的电子结构和光催化性能的关系; 康振晋等^[8]研究了 A 位掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3.6}$ 的光催化活性; 赵秀峰等研究了 B 位掺杂 TiO_2/AC 的光催化活性^[9], 葛秀涛等研究了 B 位掺杂 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 和 $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 的气敏性能^[10-11]. 本文采用柠檬酸络合法合成了 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 系列化合物, 研究了 B 位掺杂 Sr^{2+} 对 GdCoO_3 的光催化活性的影响, 并初步探讨了原因. 结果表明, 在 B 位掺杂 Sr^{2+} 极大的提高了 GdCoO_3 的光催化活性, 其中 $\text{GdCo}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{O}_3$ 的效果最佳.

1 实 验

1.1 仪器与试剂

主要试剂: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂);

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (北京二环试剂厂); HNO_3 (信阳市化学试剂厂); Gd_2O_3 (上海跃龙化工厂); $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (郑州联邦化工有限公司); 柠檬酸 (天津市化学试剂三厂); 活性艳红 X-3B (商品染料); 均为分析纯.

主要仪器: 透射电子显微镜 (TEM JEM-100XS); X-射线粉末衍射 (XRD Bruker D&Advance); 南京斯东柯 SGH-1 型多功能光化学反应仪; 厦门分析仪器厂 722 型光栅分光光度计; T6 紫外可见分光光度计; FT-IR 1730 傅立叶变换红外光谱仪.

1.2 样品的制备

准确称取一定质量 Gd_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将 Gd_2O_3 用 1:1 的硝酸溶解, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水溶解. 按目标产物的化学式计量比取适量的金属盐溶液混合均匀, 以 $(\text{Gd}^{3+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Co}^{2+})$: 柠檬酸的摩尔比为 1:2 的比例向混合溶液中加入浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸, 再加几滴乙二醇 (抑制颗粒之间的团聚), 超声震荡 30 min, 然后搅拌使之混合均匀成溶胶, 在 80°C 的恒温水浴中加热成凝胶. 将样品放于恒温干燥箱中在 103°C 左右烘干得干凝胶, 取出后在玛瑙研钵中研碎. 由于柠檬酸于 300°C 燃烧而硝酸盐于 400°C 左右发生分解反应, 所以首先于马弗炉中以低升温速率升至 500°C 预处理 4 h, 使有机物及硝酸盐完全分解, 再于 900°C 煅烧 4 h, 然后使样品随炉体

收稿日期: 2008-04-30; 修回日期: 2008-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20571025); 河南省自然科学基金资助项目 (0424270073)

作者简介: 牛新书 (1954-), 男, 教授, 硕士生导师. E-mail: nxs009@163.com

冷却至室温后研磨即得产物。

将制得的纳米粉体加到无水乙醇中, 超声震荡 5 h, 用于 TEM 的观察。

1.3 光催化性能的测定

材料光催化性能的测定是以活性艳红 X-3B 的光催化降解为模型反应, 在南京斯东柯 SGH-1 型多功能光化学反应仪中进行的。该光化学反应仪为三层同心圆筒形玻璃容器, 中间为 300 W 高压汞灯 (上海亚明灯泡厂生产, 主波长为 365 nm), 灯外为石英冷阱, 内通冷却水, 石英冷阱与玻璃外套间为反应液。实验时, 分别将 200 mg 的样品分别加入到 250 mL 40 mg · L⁻¹ 的活性艳红 X-3B 溶液中, 超声震荡 15 min 后转移到光催化反应仪中, 开启磁力搅拌器, 搅拌 10 min 使催化剂与活性艳红达到吸附-脱附平衡, 取样 (即 A₀), 然后打开高压汞灯, 待光源稳定后, 每隔 10 min 取样一次 (即 A_i), 样品经 4000 r/min 离心分离 15min, 取上层清液, 在 722 型光栅分光光度计上于活性艳红最大吸收波长 511 nm 处测其吸光度。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(η): $\eta = (C_0 - C) / C_0 = (A_0 - A) / A_0$ 。其中 C₀ 为溶液的初始浓度, C 为光照降解后溶液的浓度; A₀、A 分别为处理前后染料溶液在最大吸收峰处的吸光度值。在相同的实验条件下, 对 TiO₂ 粉末的光催化

性能进行了测试, 并在不加催化剂情况做空白实验加以对照。

光催化反应结束后将反应体系过滤, 在室温下干燥催化剂, 对干燥的降解前后的催化剂分别做红外光谱分析, 并对脱色后的滤液作紫外光谱分析, 判断染料是否被催化剂吸附和是否被完全降解为无机小分子。

2 结果和讨论

2.1 样品的物相与形貌分析

图 1 为样品 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ (X = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) 的 XRD 图。从图中可以看出, 其 XRD 图均与标准谱图相一致, 没有看到额外的衍射峰, 表明 Sr²⁺ 离子已进入 Co 位, 且没有引起明显的第二相出现, 样品具有很好的单相性。通过对 XRD 数据进行分析, 样品 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ (X = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) 均属于正交晶系, 空间群为 pbnm, 为钙钛矿型复合氧化物。在钙钛矿结构中, B 位离子位于八面体的中心, 非三价离子 Sr²⁺ 掺杂取代 Co³⁺ 离子所造成局域电荷的不平衡, 将导致氧空位的产生, 在容差因子^[12] 允许的范围内, 因此掺杂取代前后钙钛矿结构类型仍未改变。通过 Deby-Scherrer 计算粒径, 与透射电子镜所观察的结果相一致。

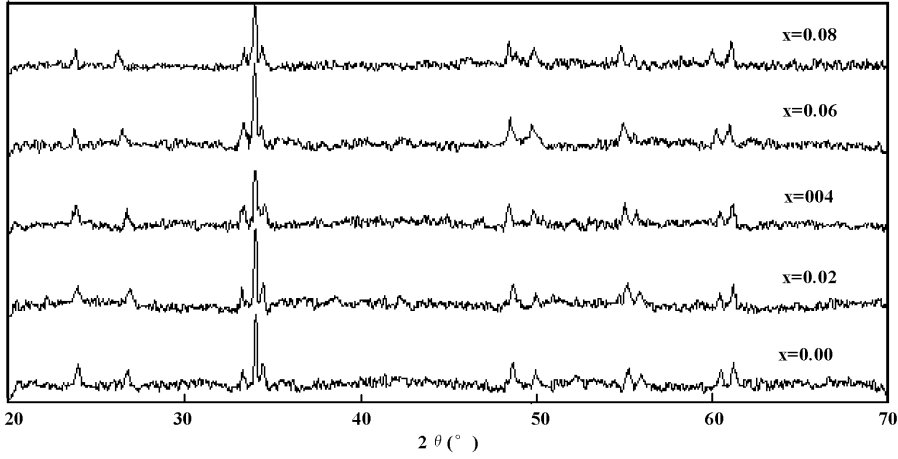


图 1 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$

图 2 给出了 GdCoO_3 和 $\text{GdCo}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{O}_3$ 透射电镜的照片, 由图可以看出, 所合成的颗粒为球形, 粒径均匀, 按比例计算可知, GdCoO_3 的粒径在 35 ~ 50 nm, 团聚较少; $\text{GdCo}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{O}_3$ 的粒径在 50 ~ 70 nm, 有一定的团聚现象。

2.2 材料光催化活性的研究

图 3 给出了光照为 85 min 时, 不同的掺杂量 x 与活性艳红的降解率 De 的关系曲线, 从图可以看出, 无催化剂存在, 虽经光照, 染料分子几乎不分解, 表明活性艳红原溶液对光非常稳定; GdCoO_3 具

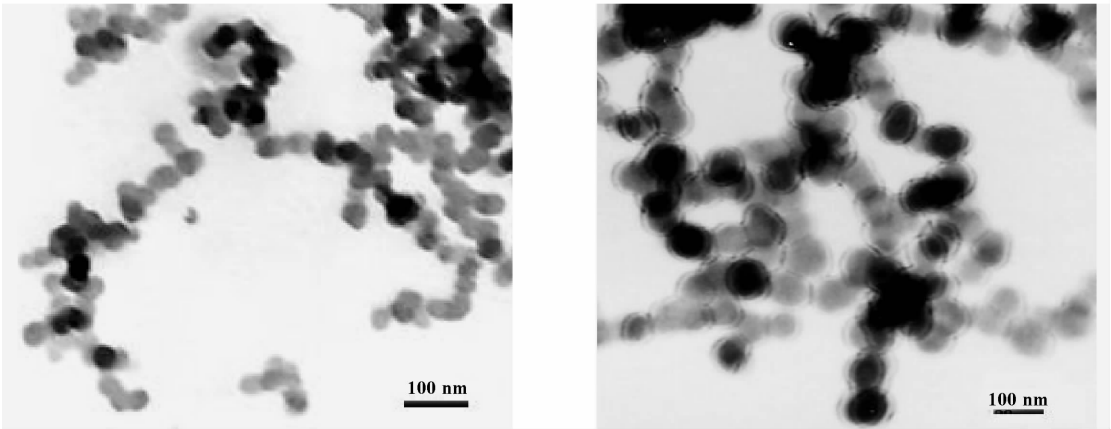


图 2 GdCoO₃ 和 GdCo_{0.94}Sr_{0.06}O₃ 的 TEM 照片 (× 50000)

Fig. 2 TEM photographs of GdCo₃ and GdCo_{0.94}Sr_{0.06}O₃ (× 50000)

有一定的光催化活性, 微量 B 位掺杂后, 可使染料脱色率明显提高, 当掺杂比例为 $x = 0.06$ 即 Gd-Co_{0.94}Sr_{0.06}O₃ 时光催化活性最高, 仅光照 85 min, 就使活性艳红水溶液的脱色率达到 87.8% . 而在相同的实验条件下, TiO₂ 的脱色率为 79.3% . 开始 25 min 内, 由于光催化剂表面的吸附作用, 脱色率增长的特别快, 以后, 光照时间越长脱色率越高.

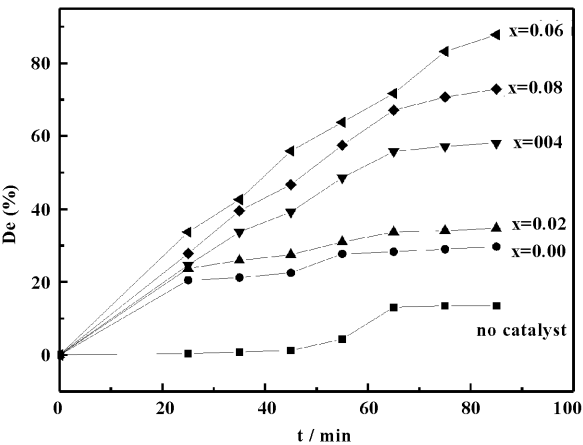


图 3 不同 x 值 GdCo_{1-x}Sr_xO₃ 对活性艳红溶液的脱色率 De 与光照时间的关系

Fig. 3 The decolorizing ratio of the Reactive Brilliant Red X-3B versus irradiation time using photocatalyst GdCo_{1-x}Sr_xO₃ with different x value

在 GdCoO₃ 复合氧化物中, 氧的 2p 轨道构成价带, 由于 Co 原子处于八面体中心, 其五条简并的 d 轨道分裂为 t_{2g} 和 e_g 两组轨道, 构成导带, 导带与价带之间的禁带宽度为 E_g , 当催化剂受到能量大于其能隙 (E_g) 的光照射后会产生电子-空穴对, 并与吸附在催化剂表面的染料分子发生氧化还原反应,

将其降解为无机小分子^[13].

由图 3 可知, GdCoO₃ 光催化活性明显低于 Gd-Co_{1-x}Sr_xO₃, 这是由于 Co^{3+} 在八面体场分裂和库仑相互作用是近似相等的, 其结果 Co^{3+} 具有低自旋的 $t_{2g}^6e_g^0$ 和高自旋的 $t_{2g}^4e_g^2$, 而在室温时, Co^{3+} 以低自旋为主, 处于充满状态和全空状态, 能量较低, 即 Co^{3+} 较稳定, 因而催化活性较差. 当掺杂 Sr^{2+} 进入 GdCoO₃ 晶格中 Co^{3+} 的位置时, 由于 Sr^{2+} 较 Co^{3+} 少一个正电荷, 会产生 Sr_{Co}' 的负电中心, 为保持体系的电中性, 这些负电中心要由正电荷来补偿, 通常由产生的带正电荷的氧空位 ($V_o^{\cdot\cdot}$) 予以补偿, 也可以通过 Co^{3+} 价态变化, 即产生 Co^{4+} ($Co_{Co}^{\cdot\cdot}$) 与同时产生的晶格缺陷 (Sr_{Co}') 进行平衡, 或者二者兼而有之^[14]. 氧空位作为正电中心, 其束缚的电子易被激发到导带, 因而氧空位起施主能级的作用. 晶格缺陷为负电中心, 因其与空穴的作用较弱而容易激发至价带, 在晶体中起受主中心的作用^[15]. 提供的施主能级与受主能级分别位于禁带中导带底和价带顶附近, 犹如在价带与导带间插入一块跳板 (即受主能级), 价带电子可分级跃迁, 且每一级跃迁所跨越的能级均小于未掺杂的 E_g 值, 因而整体效果相当于降低了 GdCoO₃ 的 E_g 值, 亦即扩大了 GdCoO₃ 的光响应范围, 提高了 GdCoO₃ 的光催化活性. 当 Sr 掺杂量为 6% 时, 达到最佳掺杂浓度, 光催化活性最高. 当掺杂浓度小于最佳浓度时, 半导体中捕获载流子的陷阱数目不足, 光催化活性中心较少; 当掺杂浓度大于最佳浓度时, 陷阱数目增多, 陷阱之间的平均距离减少, 电子空穴越过势垒而重新复合的几率增大, 光催化活性得不到有效的提高.

2.3 FT-IR 和 UV-Vis 分析

对光催化剂样品催化前和催化脱色后进行红外光谱对比分析, 光谱图中并没有出现染料活性艳红的波峰, 可以排除催化剂完全是因吸附染料而脱色的可能. 对光催化脱色完全后的染料溶液做紫外可见分光光度分析, 未见染料活性艳红的峰, 也无其他峰出现, 说明染料确实发生了光催化降解, 降解为无机小分子.

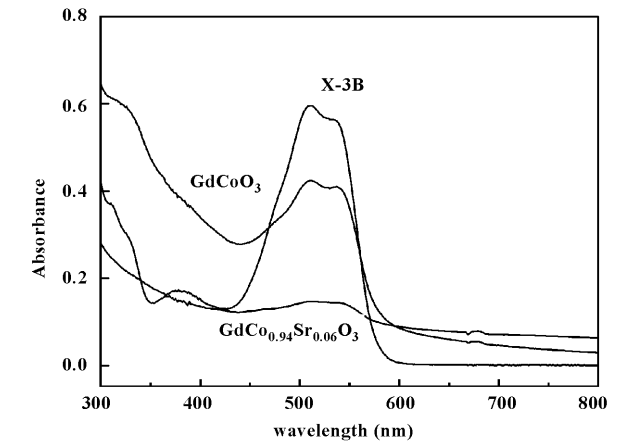


图4 活性艳红 X-3B 的紫外可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis spectra of Reactive Brilliant Red X-3B

3 结 论

3.1 用柠檬酸络合法制备了钙钛矿型 $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$), X 射线衍射和透射电镜表明产物为钙钛矿型复合氧化物纳米粒子, 且粒径均匀.

3.2 GdCoO_3 在 B 位掺杂非三价离子 Sr^{2+} 后, 催化活性显著提高, 而其中以 $\text{GdCo}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{O}_3$ 的光催化活性最高. 掺杂造成的点缺陷以及可能产生的氧缺位, 可能是光催化活性提高的原因.

参考文献:

[1] a. Li Xia(李霞), B. Zhaorigetu(照日格图), Garidi(嘎日迪), *et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化)* [J], 2007, **21**(1): 82 ~ 84.
b. Wu Ying(吴缨), Chen Hong(陈红), Fan Chong-zheng(范崇政). *J. Mol. Catal. (China)(分子催化)* [J], 2007, **21**(2): 144 ~ 148
c. Peng Shao-hong(彭少洪), Zhong Li(钟理). *J.*

Mol. Catal. (China)(分子催化) [J], 2007, **21**(3): 245 ~ 248
d. Zhang Hui(张慧), Chen Jian-hua(陈建华), Chen Hong-bo(陈鸿博), *et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化)* [J], 2006, **20**(3): 249 ~ 254
[2] Kang Zhen-jin(康振晋), Yao Yan-hong(姚艳红), Xu Gui-hua(许桂花). *J. Mol Catal. (China)(分子催化)* [J], 2004, **18**(6): 468 ~ 471
[3] Yamazoe N, Teraora Y. *Catalysis Today* [J], 1990, **8**(2): 175 ~ 199
[4] A rima T, Tokura Y. *J. Phys. Soc. Japan* [J], 1995, **64**(7): 2 488 ~ 2 501
[5] Ishii T, Kato H, Kudo A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2004, **163**(1-2): 181 ~ 186
[6] Ahuja S , Kuttu T R N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 1996, **97**(1-2): 99 ~ 107
[7] Machida M, Yabunaka J, Kijima T, *et al. International Journal of Inorganic Materials* [J], 2001, **3**(6): 545 ~ 550
[8] Kang Zhen-jin(康振晋), Yao Yan-hong(姚艳红), Zheng Xing(郑兴). *J. Mol. Catal. (China)(分子催化)* [J], 2005, **19**(6): 473 ~ 476
[9] Zhao Xiu-feng(赵秀峰), Zhang Zhi-hong(张志红), Meng Xian-feng(孟宪锋), *et al. J. Mol Catal. (China)(分子催化)* [J], 2003, **17**(4): 292 ~ 296
[10] Ge Xiu-tao(葛秀涛), Feng Jian(冯剑), Hou Chang-ping(侯长平), *et. al. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)* [J], 2002, **17**(3): 526 ~ 530
[11] Ge X T, Liu Y F, Liu X Q. *Sens. & Actuators B* [J], 2001, **79**: 171 ~ 174
[12] Wang Z L, Kang Z C. *Founctional and Smart Materials* [M]. Plenum Press. 1998, 93 ~ 148
[13] You Dao-xin(游道新), Bao Ming-liang(鲍明亮), LI Xiao-xin(李小昕), *et al. Technology of Water Treatment (水处理技术)* [J], 1992, **18**(2): 90 ~ 95
[14] Junichiro Mizusakit, Masfumi Yoshihim, Shigeru Yamauchi, *et al. J. of Solid State Chemistry* [J], 1985, **58**: 257 ~ 266
[15] Xu Yu-long(徐毓龙). *Semiconductor Basis on Oxides and Compounds (氧化物与化合物半导体基础)* [M]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Science and Technology Press. 1991, 49 ~ 50

Synthesis of Compounds $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ Doped in B Sites and Its Photocatalytical Properties

NIU Xin-shu, RU Xiang-li, ChEN Xiao-li, WEI Ping-tao, WANG Xue-li

(*College of Chemistry & Environmental Science, He'nan Normal University, He'nan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, China*)

Abstract: A series of perovskite type compounds $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) were prepared by citrate complexing method. The structure, size and appearance of the synthesized nanoparticles were characterized by XRD, TEM. The results show that the as-prepared $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ nanoparticles are perovskite structure and spherical appearance. The photocatalytic activity of $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ nanoparticles measured by the degradation of Reactive Brilliant Red X-3B, the results show that B-site doping can notably improve the photocatalytic activity of GdCoO_3 and $\text{GdCo}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{O}_3$ was the best one.

Key words: citrate complexing method; $\text{GdCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$; photocatalytic activity; Reactive Brilliant Red X-3B