

科研与开发

聚合物前驱体法制备光催化剂 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 及其光催化性能的研究

陈 龙, 叶红齐, 唐新德

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 采用柠檬酸为金属配位剂、水为溶剂、乙二醇为酯化剂, 通过聚合物前驱体法(PC) 制备了光催化剂 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体。研究了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 晶相的形成过程, 并对光催化剂的表面形貌、比表面积和光吸收性能进行了分析。以可见光下亚甲基蓝的光催化降解为模型反应, 考察了光催化剂的催化性能。结果表明, 在 700°C 下煅烧 1 h 即可制备具有正斜方晶型的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 。相对于传统固相反应法(SSR), 聚合物前驱体法制备的光催化剂粒径小, 比表面积大, 光吸收性能有所增强。光催化实验表明, 聚合物前驱体法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 对亚甲基蓝的降解率为 95.8%, 明显优于固相法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (降解率为 46.7%)。实验还研究了催化剂用量和催化时间对降解效率的影响。

关键词: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$; 聚合物前驱体法; 光催化; 降解; 亚甲基蓝

中图分类号: 0643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0040-04

Synthesis of photocatalyst $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ by the polymerized complex method and study of its photocatalytic activity

CHEN Long, YE Hong-qi, TANG Xin-de

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Photocatalyst $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ powders are synthesized by the polymerized complex (PC) method with $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ as raw materials, citric acid as chelating agent, water as solvent and ethylene alcohol as etherification agent. The evolution of $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ crystal phase is investigated. The surface morphology, specific surface area and optical characteristics are also analyzed. The photocatalytic activity of the photocatalyst is evaluated with methylene blue as simulated compound under the visible light irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$). The results show that the pure orthorhombic $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ is obtained by calcined at 700°C for 1 hour. The photocatalyst prepared by the polymerized complex method exhibits smaller particle size, bigger specific surface area and better optical characteristics than samples synthesized by the solid-state reaction (SSR) method. The degradation rate of methylene blue by $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (PC) is up to 95.8%, which is much higher than that of $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ synthesized by solid-state reaction method. The effects of the photocatalyst concentration and the illumination time on the degradation rate are also discussed.

Key words: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$; polymerized complex method; photocatalysis; degradation; methylene blue

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 作为一种新型可见光光催化剂, 已经运用传统高温固相反应法制得, 并利用甲基橙的光降解实验研究了其光催化活性^[1]。但传统固相反应法合成粉体时煅烧温度高、时间长, 导致催化剂颗粒异常大, 比表面积急剧下降, 且催化剂组分均匀性差, 这些都将严重影响催化剂的催化性能。因此, 采用各种湿化学方法, 如溶胶-凝胶法、化学溶液沉积法、有机凝胶法低温合成 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体成为新的有效途径。其中, 聚合物前驱体法^[2] 具有如下优点: 不需要复杂的反应试剂和特殊的反应条件, 成本低, 设备简单; 合成温度低; 可在水溶液中制备前驱体溶胶, 解决了溶胶-凝胶法中金属醇盐水解的问题; 可

以达到分子水平的均匀混合, 能准确控制化学计量比。目前该方法被广泛运用制备了各种粉体和薄膜^[3-4], 但尚未见用该方法合成 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的报道。笔者运用聚合物前驱体法, 利用柠檬酸为金属配位剂以及 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 为原料合成了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 纳米粉体, 研究了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的结构及形成过程, 并以亚甲基蓝为催化反应的染料模型评价了其在可见光照射下的光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、柠檬酸(CA)、

收稿日期: 2010-06-21

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(200805330032)

作者简介: 陈龙(1984-), 男, 硕士生; 叶红齐(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料和粉体改性材料的研究, 通讯联系人, cclcl0927@163.com。

乙二醇(EG)、乙二胺、硝酸,均为分析纯。

1.2 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 纳米粉体的制备

称取 0.004 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀硝酸中,加入一定量的柠檬酸,磁力搅拌以形成透明溶液;称取 0.004 mol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶入其中,60℃ 搅拌 1 h 后,用乙二胺调节 $\text{pH} = 7 \sim 8$,加入一定量的乙二醇,在 80℃ 搅拌 2 h 后形成了红棕色的透明湿凝胶。在凝胶的形成过程中没有任何沉淀产生,柠檬酸与金属离子的摩尔比为 3:1,柠檬酸和乙二醇的摩尔比为 1:2。在 140℃ 下对溶胶进行干燥得到固体前驱体后,将该前驱体在 700℃ 下煅烧即可得到纳米 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体。同时作为对照,运用传统固相反应法制备了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体^[1]。

1.3 分析与测试

采用日本理学 D/Max 2500 全自动转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂样品的晶相结构;采用北京 Purkinje 公司 Tu-1901 紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱;采用日本 JEOL 电子公司 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观察样品显微形貌;采用美国 Micromeritics Instrument 公司 ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪分析样品的比表面积(BET)。

1.4 光催化降解亚甲基蓝实验

配制质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL,加入一定量 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$,于暗室中搅拌 30 min,使固液界面达到吸附平衡(此时测得的吸光度值为起始值)。磁力搅拌使催化剂保持均匀悬浮态,以一个输出功率为 10 W 的氙灯作光源(采用顶式照射方式,光源输出面与液面垂直距离为 15 cm,其间放置滤光片滤掉 $\lambda < 400 \text{ nm}$ 的紫外光)进行反应。光照后每隔 1 h 取样约 5 mL,离心(6 000 r/min)5 min 后取上清液,用 752S 型紫外-可见分光光度计测量

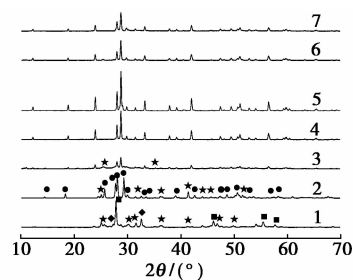
亚甲基蓝在 664 nm 处吸光度,根据式(1)计算降解率:

$$\text{降解率} = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 A_0 为光照前溶液的初始吸光度; A 为光照时间为 t 时溶液的吸光度。以上实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析



1—PC,350℃,4 h;2—PC,500℃,4 h;3—PC,600℃,4 h;
4—PC,700℃,4 h;5—PC,800℃,4 h;6—SSR,800℃,20 h;
7—PC,700℃,1 h

图1 前驱体凝胶经不同温度煅烧后的 XRD 谱图

为了研究 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的形成过程,图 1 列出了制得的前驱体在不同温度煅烧 4 h 后得到的催化剂粉末样品及固相法制备催化剂粉末的 XRD 谱图。由图 1 可知, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉末不是直接形成的:350℃ 时,产物以 SrCO_3 、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 混合物的形式存在,此时产物的颜色为黄色;在 500℃ 时,产物主要以 SrBi_2O_4 的形式存在,同时能够检测到 SrCO_3 相;当温度为 600℃, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 晶相开始形成,但仍有少量杂质;当温度上升为 700℃ 时,便形成了灰白色的单一 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 晶相,没有任何杂质存在。由图 1 可知, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 各衍射峰对应的 2θ 值与 JCPDS 卡中 81-0516 号正斜方晶型 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的 2θ 值完全一致,

(上接第 39 页)

- [2] 陈国辉. 中国苯乙烯供需分析及技术进展[J]. 石油规划设计, 2004, 15(6): 9-12.
- [3] 于成烈. 裂解汽油中苯乙烯的抽提回收[J]. 石油化工技术经济, 1992, 8(2): 22-25.
- [4] 王基铭, 袁晴棠. 石油化工技术进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 156.
- [5] 李福民, 金特赖 J. C. 用萃取蒸馏法由裂解汽油中回收苯乙烯: 中国, 1225081A[P]. 1999-08-04.
- [6] Lee F M, Gentry J C, Wytcherley R W. Recovery of styrene from pyrolysis gasoline by extractive distillation: US, 5849982[P]. 1998-12-15.

- [7] 王杰. 化工百科全书[M]. 第 1 卷. 北京: 化学工业出版社, 1990: 479.
- [8] 李涛. 从裂解汽油中分离回收苯乙烯技术评述[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 492-495.
- [9] 田龙胜, 赵明, 唐文成, 等. 从烃类混合物中萃取精馏分离苯乙烯的复合溶剂及方法: 中国, 200710304479. 8[P]. 2007-12-28.
- [10] 陈会, 田龙胜, 蒯雷. 从烃类混合物中萃取精馏分离苯乙烯的溶剂: 中国, 200810225608. 9[P]. 2008-10-31.
- [11] 田龙胜, 赵明, 唐文成. 从烃类混合物中萃取精馏分离苯乙烯的方法: 中国, 200810246518. 8[P]. 2008-12-25.
- [12] 钱伯章. 中国石油和化学工业“十五”报告[M]. 北京: 航空工业出版社, 2006: 117. ■

因此实验中获得的是单一纯净的正斜方晶型 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 晶相。同时,该 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的形成过程与之前文献所报道的一致^[5]。随着温度的继续升高, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 衍射峰的强度增大,峰宽变窄,说明催化剂的结晶度越来越好。但温度上升至 900°C 及以上时,催化剂粉末开始不规则地熔化,这与文献的报道一致^[6-7]。运用固相反应法在 800°C 煅烧 20 h 也制得了纯净的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉末,但是 XRD 的衍射峰强度不如聚合物前驱体方法强烈,说明固相法合成的催化剂粉末的结晶度不如聚合物前驱体法,而高结晶度是提高催化剂催化活性的一个重要方面。同时,图 1 还给出了前驱体在 700°C 煅烧 1 h 的 XRD 图,由图 1 可知,运用聚合物前驱体方法在较低的温度 (700°C)、短时间 (1 h) 内便可制得纯净的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 催化剂粉末。

2.2 Sr-Bi 凝胶的热重分析

图 2 为 Sr-Bi 前驱体凝胶的热重分析 (TG-DTG) 曲线。从图 2 可以看出,凝胶的热分解过程包括 3 个阶段:在 $50 \sim 180^\circ\text{C}$ 约有 70% 的质量损失,这是由于凝胶中吸附水的蒸发和易挥发成分 (如 NH_3) 的挥发造成的,对应 DTG 曲线上出现了第 1 个极大失重速率;随着温度升高,在 $210 \sim 410^\circ\text{C}$ 大约有 13% 的质量损失,这是由于在凝胶煅烧过程中有机物的挥发和 NH_4NO_3 的分解造成的,对应 DTG 曲线 210°C 处出现第 2 个极大失重速率;在 $410 \sim 480^\circ\text{C}$ 约有 10% 的失重,对应的 DTG 曲线在 430°C 有一个极大失重速率,归属于凝胶前驱体中柠檬酸的分解以及各种分解产物的氧化燃烧。此后,样品加热到 900°C 未见有明显失重现象。

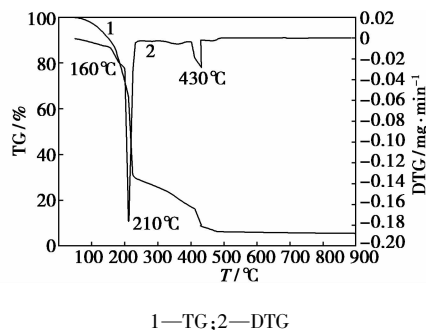


图 2 光催化剂的 TG-DTG 曲线

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

固相反应法和聚合物前驱体法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 样品的紫外-可见漫反射光谱如图 3 所示。由图 3 可知,所制得的样品在 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 的可见光区有明显的吸收作用。相对固相反应法,聚合物前驱体

方法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 在可见光区的吸收强度要稍稍增强,吸收带出现了一定的红移 (从约 420 nm 到约 470 nm),这都有利于在可见光区的光催化反应。其原因可能是固相反应法煅烧温度高、煅烧时间长,导致催化剂的结晶度增加,晶粒增大,对光的吸收带边有所减小。根据公式 $\lambda_g = 1240/E_g$ 计算能隙,可得固相反应法和聚合物前驱体法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的能隙分别为 2.95 eV 和 2.63 eV 。

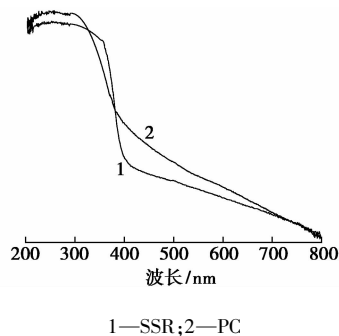


图 3 不同方法合成的催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱

2.4 SEM 和 BET 比表面积分析

图 4 所示分别为固相反应法和聚合物前驱体法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的 SEM 照片形貌。由图 4 可以看出,固相反应法因为反应温度高、煅烧时间长,制备的催化剂样品团聚结块现象明显,粒径分布不均匀。而聚合物前驱体法由于煅烧时间急剧减少,合成的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 颗粒粒径小 (700 nm 左右)、粒径分布单一,只出现了轻微的团聚现象。另外,由聚合物前驱体法得到的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 催化剂的比表面积为 $6.550 \text{ m}^2/\text{g}$,是固相法合成的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 催化剂比表面积 ($0.446 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 14.7 倍。增大催化剂的比表面积,是提高其光催化活性的一个重要途径。因此可以预测,相对于固相反应法,聚合物前驱体法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的催化活性将有明显的提高。

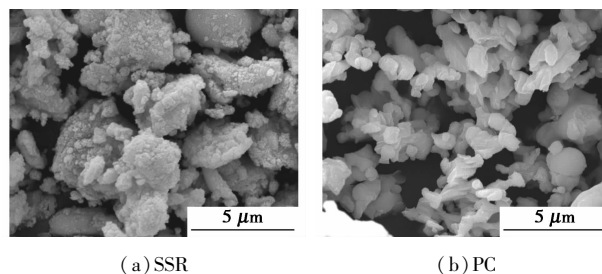


图 4 不同方法合成的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 样品的 SEM 照片

2.5 亚甲基蓝的光催化降解效果

取质量浓度 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL ,加入 0.1 g 光催化剂,在可见光下进行光催化降解

实验,结果如图5所示。由图5可知,在不添加任何光催化剂时,亚甲基蓝降解效果不明显。光照4 h后,由固相反应法制得 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 降解率为46.7%,而经聚合物前驱体法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 降解率达到95.8%。其原因是:相对于固相反应法,聚合物前驱体法制得催化剂颗粒粒径小,致使比表面积急剧增加,大大地提高了催化剂的降解效率,这与前面的SEM和BET比表面积分析结果一致。

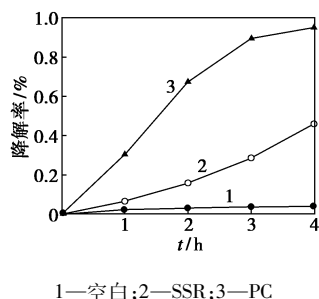


图5 不同方法合成的光催化剂的降解率

图6给出了光催化剂用量对亚甲基蓝降解率的影响。由图6可见,光照4 h后,光催化剂加入量为0.05 g/50 mL时,亚甲基蓝的降解率仅为52.4%。随着催化剂用量的增加,亚甲基蓝的降解率呈上升趋势,加入量为0.10 g/50 mL和0.15 g/50 mL降解率分别达到95.8%和98.9%,这是因为光催化剂加入量的增加会提高光子的利用率、增加活性物质的数量,从而提高了降解率;但当光催化剂加入量为0.20 g/50 mL,降解率增加趋势不明显。这可能是由于加入量过大,光催化剂颗粒屏蔽了一部分光的射入,影响溶液内部的光催化剂颗粒对光的吸收,

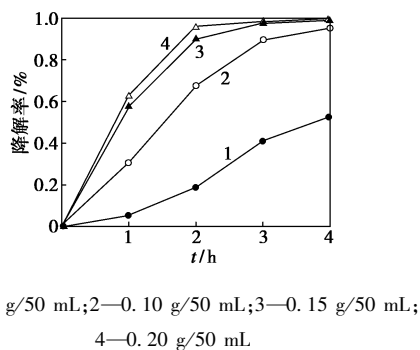


图6 光催化剂用量对亚甲基蓝降解率的影响

光催化剂颗粒对光的散射也会增强,使得光的利用率下降。综合考虑,光催化剂最适加入量应为0.15 g/50 mL。另外,由图6还可知光催化的最佳光照时间为3 h。

3 结语

①以聚合物前驱体法在700℃下煅烧1 h即合成纯相的正斜方晶型 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 催化剂。相比固相反应法,该方法合成的催化剂结晶度好,颗粒粒径小(700 nm)且分布均匀,比表面积大(6.550 m^2/g),光吸收性能优越。②可见光催化降解亚甲基蓝实验表明,聚合物前驱体法得到的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 催化剂具有较高的光催化活性,质量浓度为10 mg/L的亚甲基蓝溶液中光催化剂加入量为0.10 g/50 mL、光催化降解4 h时,亚甲基蓝溶液降解率达到95.8%,明显优于固相法制备的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (降解率为46.7%)。

参考文献

- [1] Shan Z C, Xia Y J, Yang Y X, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ [J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 75 - 77.
- [2] Pechini M P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor: US, 3330697 [P]. 1967 - 07 - 11.
- [3] Zuo R Z, Fang X S, Ye C. Phase structures and electrical properties of new lead-free ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(9): 92 - 94.
- [4] Lee E J H, Pons F M, Leite E R, *et al.* Preparation and properties of ferroelectric BaTiO_3 thin films produced by the polymeric precursor method [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19: 1457 - 1459.
- [5] Garcia-Jaca J, Arriortua M I, Rojo T. Preparation of bismuth mixed oxides by thermal decomposition of metallo-organic precursors [J]. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(6): 877 - 886.
- [6] Conflant P, Drache M, Wignacourt J P, *et al.* High temperature X-ray diffraction: An essential tool for phase diagram investigation. evidence of its role in the system Bi_2O_3 - SrO [J]. *Materials Research Bulletin*, 1991, 26(11): 1219 - 1226.
- [7] Vstavskaya E Y, Zuev A Y, Cherepanov V A, *et al.* The Bi_2O_3 - SrO phase diagram [J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, 15(6): 573 - 576. ■

《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于1980年,为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近30年的发展,《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响,一直入编《中文核心期刊要目总览》。2009年,《现代化工》入编《2009—2010年中国科学引文数据库核心期刊》。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统(<http://sdb.csdl.ac.cn>),点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部