

YFeO₃ 粉体的制备与可见光光催化性能

李风华, 周 爽, 岳宏瑞, 史晓国

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用溶胶凝胶法制备了不同晶型的 YFeO₃ 粉末, 通过 DTA-TG, XRD, BET, UV-Vis DRS 等技术手段对样品进行表征分析, 并且根据亚甲基蓝溶液在可见光下的分解情况研究了样品的可见光光催化性能。结果表明: 在温度从 973 K 上升到 1 073 K 的过程中, YFeO₃ 的晶型发生了变化, 从开始的六方相向正交相转变。与正交相 YFeO₃ 相比, 六方相 YFeO₃ 具有更大的比表面积、更大的吸收边、更窄的禁带宽度, 其价带位置更负, 导带位置更正, 在可见光下对于亚甲基蓝溶液的降解效果也更好。

关 键 词: 溶胶凝胶法; YFeO₃; 粉末; 可见光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: TM 277+2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)09-1253-05

Preparation and Photocatalytic Properties of Visible Light for YFeO₃ Powders

LI Feng-hua, ZHOU Shuang, YUE Hong-rui, SHI Xiao-guo

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Feng-hua, E-mail: lifh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The YFeO₃ powder of different crystallographic structures was prepared by using the sol-gel method. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis-thermogravimetric (DTA-TG) analysis, special surface area analysis (the BET method), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic activities of the samples were evaluated by using the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under visible light. The results show when the temperature increases from 973 K to 1 073 K, the crystallographic structure of the YFeO₃ power changes from hexagonal to orthorhombic phase. Compared with orthorhombic phase of the YFeO₃, the hexagonal phase presents a relatively larger specific surface area, a wider absorption edge, a narrower bandgap width, a more negative valence position, and a more positive conduction band position. Meanwhile, the performance of photocatalytic degradation of the MB is better.

Key words: sol-gel method; YFeO₃; powder; visible light catalysis; methylene blue (MB)

作为一种稀土正铁氧体 (ReFeO₃) 材料, YFeO₃ 因其出色物理性能引起了广泛关注。YFeO₃ 对光和热稳定性好, 具有较高的化学活性。相关研究表明^[1-2], YFeO₃ 是一种窄带隙半导体材料, 对可见光有较好的吸收特性, 具有良好的光催化应用前景。

近年来, YFeO₃ 的光催化性研究工作取得了一定的进展。Bulter 等^[3] 首先提出, YFeO₃ 是一种稳定的窄禁带半导体 ($E_g = 2.6$ eV) 材料, 具有

将光能转化为化学能的潜力。Wu 等^[4] 采用自蔓延燃烧法制备纳米级 YFeO₃ 晶体, 证实了其在可见光范围具有光催化活性, 最大吸收波长为 663 nm。同时其实验结果表明, 与六方相 YFeO₃ 相比, 正交相 YFeO₃ 晶粒尺寸更大, 比表面积更小。Lyu 等^[1] 通过微波辅助的方法, 制备了纳米级 YFeO₃ 晶体。其结果表明, YFeO₃ 所具有的光催化性能, 可归功于其类似钙钛矿的晶体结构。Wang 等^[5] 通过共沉淀法和柠檬酸法制备

YFeO₃, 并与 TiO₂ 复合降解气体苯, 复合物具有较窄的带隙能. 宋庆功等^[6]用平面波赝势方法研究了 YFeO₃ 的几何结构及光学性能等, 证实了 YFeO₃ 具有较好的可见光催化能力. 以往的研究中, 对于 YFeO₃ 光催化性能的预测、证实及机理解释等做了大量的工作. 但对于六方相 YFeO₃ 和正交相 YFeO₃ 光催化性能的实验对比分析较少, 甚至在二者催化性能排序上也存在分歧.

本文在上述报道基础上, 通过改进的 Pechini 溶胶-凝胶法合成 YFeO₃, 探讨了不同温度对 YFeO₃ 生成的影响, 对比分析了六方相 YFeO₃ 和正交相 YFeO₃ 在可见光下对亚甲基蓝(MB)溶液的降解情况.

1 实验材料与方法

1.1 样品的制备

实验将 Y(NO₃)₃·6H₂O 和 Fe(NO₃)·9H₂O 两种试剂按 1:1 的物质的量比例混合装入存有 100 mL 去离子水的烧杯中, 烧杯放入恒温水浴锅内, 搅拌 30 min 得到 0.2 mol/L 澄清透明的红褐色水溶液. 向溶液中缓慢加入柠檬酸(柠檬酸与金属离子的物质的量比为 2:1), 制成溶胶. 形成溶胶后, 在 95 ℃ 水浴锅中蒸干水分得到棕色凝胶, 然后使凝胶在 110 ℃ 烘箱中陈化 48 h. 将陈化后的干凝胶取出, 装入坩埚移至马弗炉中, 在 350 ℃ 下进行热处理后得到蓬松的深棕色粉末, 作为 YFeO₃ 前驱物. 以 10 ℃/min 升温速率再次升温至预设温度, 恒温 2 h, 随炉冷却至室温. 将样品取出, 研磨, 以备进一步分析使用. 其中预设温度分别为 600, 700, 750, 780, 800 ℃, 得到样品分别命名为 T-600, T-700, T-750, T-780 和 T-800.

1.2 样品的测试和表征

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对样品物相进行表征(Cu 靶, Kα 线, 电流 300 mA, 电压 40 kV, 扫描速率 3(°)/min); 采用 STA449 F3 型号 DTA-TG 分析确定样品的热稳定性; 采用 NOVA 1200e 型比表面积-孔径分析仪测定样品的比表面积; 采用 UV-2550PC 型紫外-可见光光度计对样品进行紫外-可见漫反射的光谱测定(以标准 BaSO₄ 粉末作为参比, 扫描范围为 400~800 nm).

1.3 光催化的测试

配制 5 mg/L 亚甲基蓝(MB)溶液 100 mL 作为母液, 使用紫外-可见光分光光度计测量母液

在 664 nm 处的吸光度. 将 10 mg YFeO₃ 样品加入 100 mL 母液中, 暗场中静置 20 min 使其达到吸附-脱附平衡, 随后置于 500 W 高压氙灯(可见光)下, 每隔 20 min 取样, 离心后测量上清液中 MB 的浓度, 并与初始浓度进行比较.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 BET 分析

图 1 为各个样品的 XRD 衍射图, 由图 1 可知, 温度从 600 ℃ 升高到 800 ℃, 不同的煅烧温度产生了不同结构的 YFeO₃. 结合文献^[6]可知, 当煅烧温度为 600 ℃ 时, 所得产物处于无定型状态. 温度到达 700 ℃ 时, 样品中出现六方相的 YFeO₃ (JCPDs: 48-0529). 煅烧温度增加到 750 ℃ 时, XRD 图谱中出现六方相 YFeO₃ 和正交相 YFeO₃ (JCPDs: 86-0171) 两种衍射峰. 此时, 六方相的 YFeO₃ 开始向正交相 YFeO₃ 转变. 继续升温到 780 ℃ 时, 正交相 YFeO₃ 的衍射峰变得更加明显. 当煅烧温度升高至 800 ℃ 时, 六方相的衍射峰已消失, 图谱中仅存在正交相 YFeO₃ 的衍射峰. 各个样品的相结构和比表面积如表 1 所述. 六方相 YFeO₃ 向正交相 YFeO₃ 转变的过程中, 比表面积由 23.803 m²/g 减小到 5.574 m²/g. 这一结果表明, 随温度的升高, 晶粒发生生长融合, 粉末样品的颗粒尺寸逐渐增大.

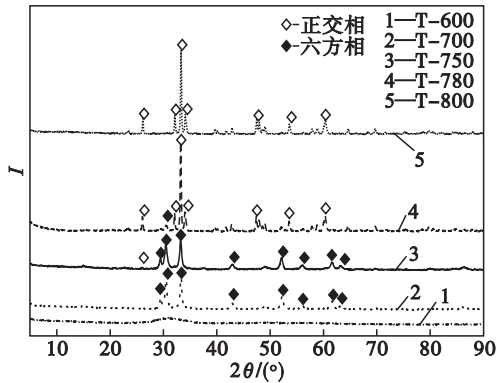


图 1 不同温度合成的 YFeO₃ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the YFeO₃ samples sintered at different temperatures

表 1 YFeO ₃ 样品的物理性质 Table 1 Physical properties of YFeO ₃ samples				
编号	温度 ℃	颜色	物相	比表面积 m ² ·g ⁻¹
T-600	600	棕色	无定型	—
T-700	700	棕色	六方相	23.803
T-750	750	浅棕色	六方相、正交相	13.461
T-800	800	米黄色	正交相	5.574

2.2 DTA – TG 分析

为了验证上述矿相分析结论,将 YFeO₃ 前驱物作 DTA – TG 分析,其图谱如图 2 所示. 从样品的热重曲线中可知,样品的质量随温度的提高而下降. 失重较为缓和,从起始温度到 180 ℃,失重 5.39%;180 ~ 750 ℃,失重 8.89%,之后质量变化较小. 在样品的差热曲线中,可标定出 101.5 ℃ 的吸热峰,对应于物理吸附的水分子以及有机小分子脱附的过程. 温度在 788 ℃ 附近时,差热曲线出现明显的放热峰,而此时热重曲线并无明显的样品失重. 这一结果表明,温度在 788 ℃ 附近发生了相变反应,结合上述 XRD 的分析结果可知,样品由六方相 YFeO₃ 向正交相 YFeO₃ 转变. 样品从介稳相向稳定相转变,释放出原有储存于晶格中的多余能量.

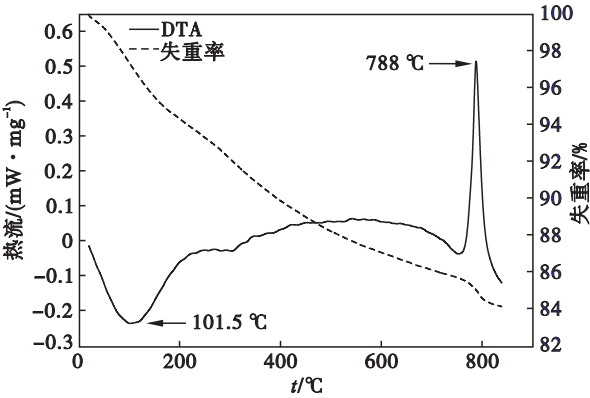


图 2 YFeO₃ 前驱物差热 – 热重曲线
Fig. 2 DTA-TG curves of the YFeO₃ precursor

2.3 YFeO₃ 的能带与光吸收

为了了解六方相 YFeO₃、正交相 YFeO₃ 及二者混晶的光吸收情况,测量了 T – 700, T – 750 和 T – 800 样品的紫外可见漫反射吸收光谱,如图 3 所示. 六方相 YFeO₃、混晶 YFeO₃、正交相 YFeO₃ 的吸收边分别在 760, 730, 670 nm 左右,对光的吸收集中在可见光区域. 同时根据式(1)推算出 3 种样品的禁带宽度如图 4 所示. 由图 4 可知,六方相 YFeO₃、混晶 YFeO₃、正交相 YFeO₃ 对应的禁带宽度分别为 1.78, 1.8, 2.0 eV. 六方相 YFeO₃ 的禁带宽度最小,受激发所需能量亦最小.

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}. \tag{1}$$

式中: a, h, ν, E_g 分别代表吸收系数、普朗克常量、光子频率、半导体带隙能量; A 为常数; n 取决于半导体的跃迁类型, YFeO₃ 的跃迁类型为间接跃迁, n 的数值取 4. 对于一个半导体而言,其价带和导带位置可依据式(2)和(3)计算^[7]:

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g; \tag{2}$$

$$E_{CB} = E_g - E_{VB}. \tag{3}$$

式中: E_{VB} 和 E_{CB} 为半导体材料的价带和导带电势; X 是半导体材料的绝对电负性,其值为各组成元素原子的绝对电负性的几何平均值; E_e 为电子的能量,在标准氢电位下该值为 4.5 eV. 经过计算,三种样品的价带位置如图 5 所示 (pH = 7). 由图 5 可知,3 种样品的导带底的电位比 $E(O_2/O_2^-)$ (–0.28 eV) 氧化还原电势更正,价带顶电位比 $E(\cdot OH/OH^-)$ (+1.99 eV) 的氧化还原电势更正. 说明制备的 YFeO₃ 样品不能将电子受体 O₂ 还原为 $\cdot O_2^-$,但能将表面吸附的羟基氧化为 $\cdot OH$. 同时,正交相的 YFeO₃ 的价带电位更正,导带电位更负,说明其氧化还原能力更强^[8].

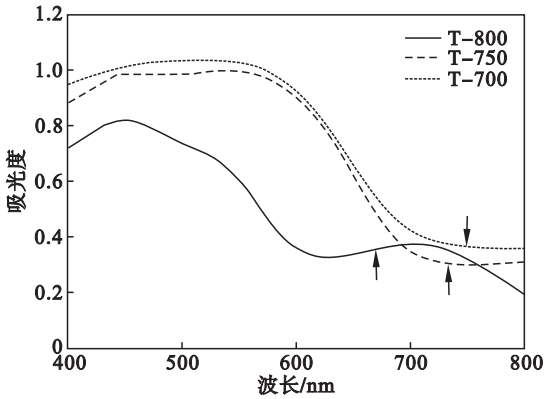


图 3 3 个 YFeO₃ 样品的漫反射吸收谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of three YFeO₃ samples

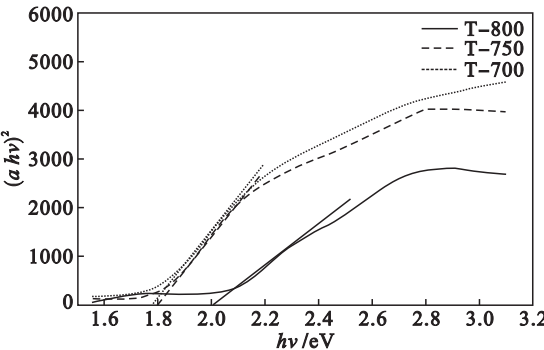


图 4 3 个 YFeO₃ 样品转化后的光能谱图
Fig. 4 Fitting curves of $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ of three YFeO₃ samples

2.4 YFeO₃ 光催化性能测试

图 6 为 MB 溶液的浓度 – 时间曲线图. 如图 6 所示,六方相 YFeO₃ 降解 MB 的活性在 3 种样品中最高,由此可以判断六方相 YFeO₃ 的催化活性高于正交相 YFeO₃ 的催化活性. 而由其价带位置可知,六方相 YFeO₃ 的氧化还原能力却弱于正

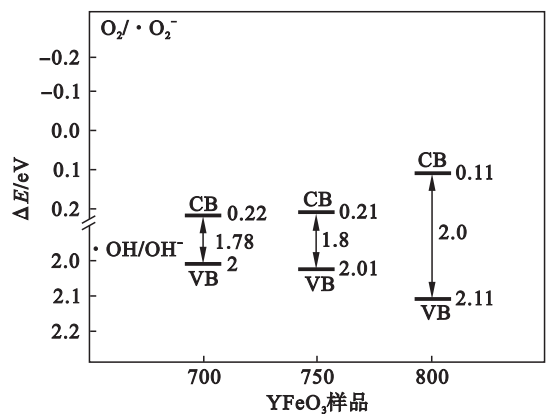


图 5 YFeO₃ 样品的能带位置

Fig. 5 Schematic of the bandgaps of the three YFeO₃ samples

交相 YFeO₃,这一结果与文献[6]相符,却与文献[1]的结果相反.原因可能是动力学因素影响了 YFeO₃ 的光催化结果.采用拟一级模型(式(4))评估样品的降解速率如图 7 所示.由图 7 可知,拟合相关系数 R^2 最小为 0.990 6,说明 MB 的降解符合一级动力学模型.六方相 YFeO₃ 具有最佳的降解速率常数约为 0.003 0.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = Kt. \tag{4}$$

式中, K 为速率常数 (min^{-1}).六方相 YFeO₃ 和正交相 YFeO₃ 均对 MB 有光催化降解效应,从价带位置分析可知,YFeO₃ 参与光催化降解 MB 的能力主要体现在光生空穴上.当置于可见光下时,YFeO₃ 中的电子从价带被激发到导带,价带上留下一个空穴,形成了电子-空穴对.空穴与 YFeO₃ 表面吸附的羟基结合成羟基自由基,这种高氧化性产物与 MB 发生氧化反应,使 MB 分解成 H₂O 和 CO₂ 等.另外,制备 YFeO₃ 的过程中,Y 和 Fe 的物质的量的比只能近似于 1.晶格内存在金属空穴,为了维持电荷平衡,要吸氧形成氧空穴.当吸氧量增加时,羟基自由基随之增加,加强了光催化作用.相对于正交相 YFeO₃,六方相 YFeO₃ 的比表面积较大,有利于提高与 MB 的接触面积,更多的 MB 分布在 YFeO₃ 表面上被羟基自由基分解;另一方面,光生电子具有强还原性,光生空穴具有强氧化性,如果没有被捕获,二者在短时间内发生复合而消耗储备的能量,六方相 YFeO₃ 的晶粒粒径较小,晶粒内的光生电子空穴对转移到粒子表面的路径更短,光生电子与空穴发生复合的几率较小.

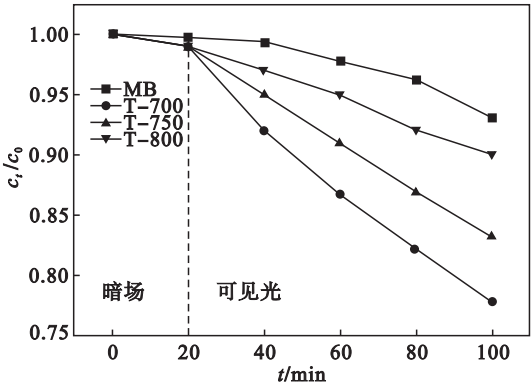


图 6 MB 的降解速率随时间变化的关系

Fig. 6 Relationship between the MB degradation rate and time

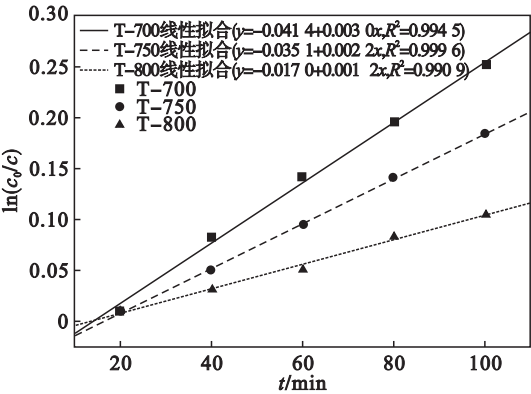


图 7 MB 在 3 种光催化剂下降解速率的动力学拟合
Fig. 7 Kinetic fitting curves of the MB degradation rate with three different photocatalysts

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶法制备的 YFeO₃,温度从 700 ℃ 升高到 800 ℃,YFeO₃ 的矿物组成从六方相变为正交相.同时,YFeO₃ 晶粒尺寸增大,比表面积减小,禁带宽度增加,导带位置增高,价带位置降低.

2) 六方相 YFeO₃ 降解 MB 的效果强于正方相 YFeO₃.80 min 内,MB 在六方相 YFeO₃ 的光催化作用下,分解率达 22%,降解速率常数为 0.003 0.在正交相 YFeO₃ 的光催化作用下,降解率达 10%,降解速率常数为 0.001 2.

参考文献:

[1] Lyu X M, Xie J M, Shu H M, et al. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and study of its photoactivity[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2007, 138(3): 289 - 292.
[2] Zhang Y, Yang J, Xu J, et al. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic YFeO₃ and their visible-light photocatalytic activities[J]. *Materials Letters*, 2012, 81(4): 1 - 4.