

文章编号: 1001-3555(2008)06-0539-05

Eu₂Sn₂O₇ 的水热合成及其光催化活性的研究

张进治, 张爱平, 铁小匀, 崔乃毅

(北方工业大学理学院, 北京 100144)

摘要: 采用水热法制备了 Eu₂Sn₂O₇ 纳米颗粒, 并用 TEM、XRD、IR、Raman 等技术对其进行了表征. 结果表明: Eu₂Sn₂O₇ 纳米颗粒的粒径约为 75nm 左右, 且尺寸分布均匀. 以紫外光为光源, 甲基橙为目标降解物, 研究了该纳米催化剂的光催化活性, 结果显示其具有较高的催化效率. 另外, 对甲基橙催化降解后的产物进行了 UV-Vis、IR、Fluorescence 表征分析, 并初步探索了甲基橙分子在该实验条件下的光催化降解机理.

关键词: Eu₂Sn₂O₇; 光催化; 水热合成; 纳米颗粒

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

环境和能源问题是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题. 随着工业技术的飞速发展, 环境污染问题日益突出, 目前国内常用的有机物废水处理技术难以达到理想的治理效果. 大量研究表明, 光催化氧化法去除水中有机污染物具有方法简单、氧化能力极强的特点. 最近 10 年来, 以半导体材料为催化剂的光催化氧化法^[1-3] 是近年来兴起的一种现代水处理技术, 与传统方法相比, 具有高效、稳定、无二次污染以及对各类有机污染物尤其是难于生物降解的有毒污染物进行深度、彻底氧化的突出特点, 因而成为世界各国研究的热点. 目前研究较多的是 TiO₂、WO₃、ZnO 等氧化物半导体材料^[4-6], 对于 A₂B₂O₇ 型化合物^[7-9] 的研究, 特别是在众多烧绿石型结构化合物中, 稀土锡酸盐可应用于离子导体^[10, 11]、催化剂^[12, 13]、荧光发光和抗电磁辐射污染等方面, 已成为一种重要的功能材料. 近年来, 随着纳米技术的发展, 稀土锡酸盐纳米材料的制备和性能研究引起了特别的关注^[14]. 因此, 开发简单、廉价的合成工艺具有重要的意义. Li KW 等^[15] 采用添加有机中间体的方法, 在低温 180 °C 的条件下水热合成了纳米 Y₂Sn₂O₇ 粉末; Moon J 等^[16] 采用了先用共沉淀法制备出凝胶, 然后调节 pH 至 10 以上进行水热反应, 制备出了纯相的 La₂Sn₂O₇. 水热法因其能直接制得结晶良好的纳米粒子, 且可实现对纳米粒子粒径、晶型等的控制及具有纯度高的特点, 而在纳米光催化剂的制备中应用较多.

本研究就是利用水热法在 200 °C 温度下, 合成出 Eu₂Sn₂O₇ 纳米材料, 并对其结构和光催化性能进行了光谱分析研究.

1 实 验

1.1 样品的制备

按一定的化学计量比, 取硝酸铕(Eu(NO₃)₃·6H₂O) 加入到四氯化锡(SnCl₄·5H₂O) 的水溶液中, 得澄清的混合溶液; 在磁力搅拌的情况下, 加入 1mol/L 的 NaOH 溶液, 充分搅拌后, 整个溶液转入带有聚四氟乙烯衬里的 50 mL 高压釜里, 装满度约为 80%, 在 200 °C 温度下加热, 保持 24 h. 自然冷却后, 产物经水洗、离心分离, 在 90 °C 干燥后得产物.

1.2 样品的表征

采用 JEOL-JEM 2010F 型透射电镜对粉体的形貌及尺寸进行表征; 采用普析通用公司的 XD-3 型多晶 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构分析; 用美国 PE 公司的 Spectrum-GX 型傅立叶变换红外光谱仪和法国 Jobin Yvon 公司的 JY-T64000 型拉曼光谱仪与 Fluorolog-3 型荧光光谱仪进行光谱表征; 采用普析通用公司的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计对甲基橙降解后的样品进行表征.

1.3 光催化降解甲基橙实验

称取 0.1 g 光催化剂加入到 100 mL、10 mg/L 的甲基橙溶液中, 超声分散 5 min, 然后将溶液置

收稿日期: 2008-03-09; 修回日期: 2008-06-04.

基金项目: 北京市教委自然科学基金资助项目(KM200610009008).

作者简介: 张进治(1963-), 男, 副教授.

于 400 W 的高压汞灯下(中心波长 280 nm)进行光催化降解. 灯的底部距液面 20 cm, 在实验过程中不断磁力搅拌, 每隔一段时间取样一次, 离心分离除去催化剂粉末后, 取上层清液在紫外-可见分光光度计上于波长 464 nm 处测试其吸光度.

2 结果与讨论

2.1 TEM、XRD 结果

采用谢乐公式来计算产物的平均晶粒尺寸, d

$= k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, 其中, d 为晶粒的平均粒径, k 为常数(0.89), λ 为 X 射线波长(0.154178 nm), θ 为布拉格角(取图谱中最强峰的 θ 值, 即 $2\theta = 28.85^\circ$), β 为测量的半高宽的弧度数($2\theta = 28.85^\circ$ 的布拉格角对应的 β 值为 0.0019). 把以上数据代入公式得到晶粒的平均尺寸约为 75 nm. 由 TEM 图(图 1)看出粒径尺寸较均匀; 经过 XRD 标准图谱(JCPDS 13-0182)对照可得出图中各峰及相对强度都对应于烧绿石结构的立方晶系 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

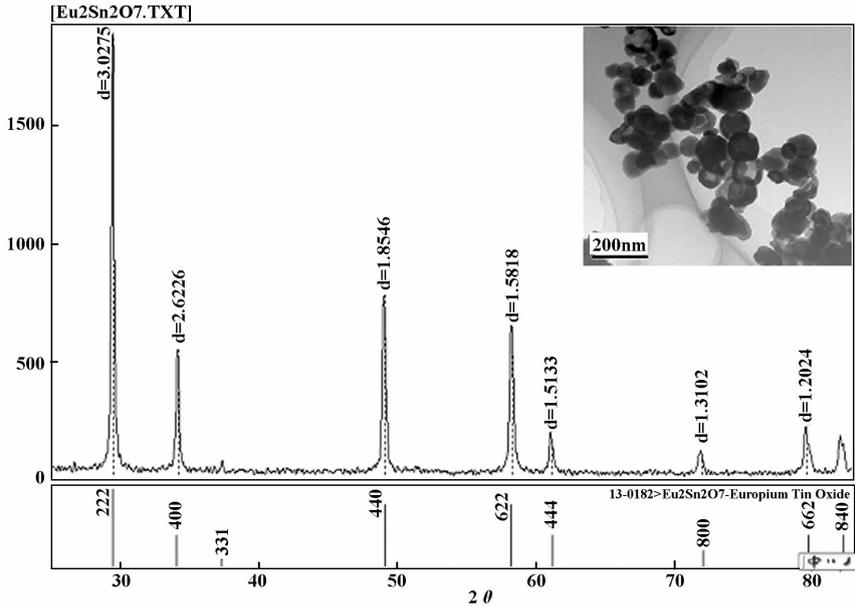


图 1 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒的 XRD 和 TEM(内置)图像

Fig. 1 XRD pattern and TEM image (inset figure) of $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

2.2 IR、Raman 结果

$\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 属于烧绿石结构, 立方相, 空间群为 $Fd\bar{3}m$. 跟钙钛矿的结构一样, SnO_6 组成八面体, 然后八面体共用所有顶点形成三维结构, 四个八面体共用顶点, 堆积成四面体, 然后 Eu 以 Eu_2O 单元的形式占据所形成四面体的中心, 所以烧绿石结构复

合氧化物的分子式又常常写成 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}$ 的形式. 由群论($Fd\bar{3}m$)知 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶胞的不可约表示为^[17]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$$

其中: $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ 是拉曼活性的; $8F_{1u}$ 是红外活性的^[18]; $2F_{1g} + 3A_{2u} + 3E_u + 4F_{2u}$ 是非活性的.

从 FT-IR 图中能看到 631cm^{-1} 的峰为 Sn-O 伸缩

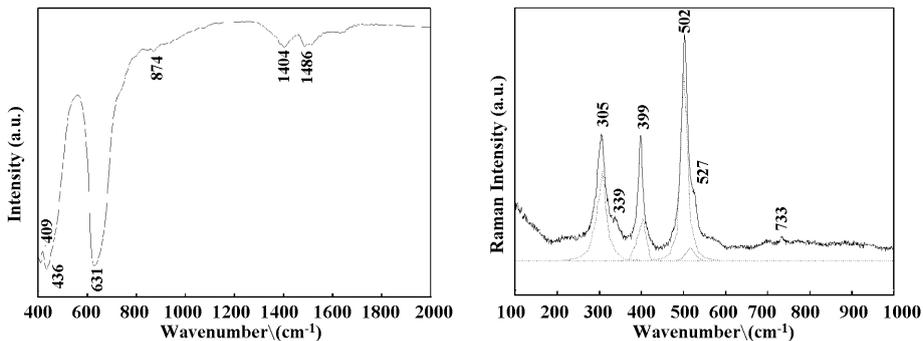


图 2 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒的 FT-IR(左)和 Raman(右, 虚线为洛伦兹拟合峰)光谱图

Fig. 2 FT-IR (left) and Raman (right, dotted lines are Lorentzian imitated peaks) spectra of $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

振动, 436cm^{-1} 的峰为 Eu-O 伸缩振动. 从 Raman 图中能看到 A_{1g} : 502cm^{-1} , E_g : 339cm^{-1} , F_{2g} : 733cm^{-1} , 527cm^{-1} , 399cm^{-1} , 305cm^{-1} . 再次证明用水热法可合成出很纯的烧绿石结构 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

2.3 光催化性能

文献[19]报道, $A_2B_2O_7$ 型氧化物的光催化性能与 B-O-B 键角有关, 对于萤石结构为 $109^\circ 28'$, 而对于烧绿石结构增加到了 $120 \sim 140^\circ$. 这种独特的结构特点有利于光生载流子的移动, 从而减少电子与空穴的复合机会. 这在某种程度上说明, 具有烧绿石结构的复合氧化物比萤石结构化合物的光催化性能更好.

由图3可看出: 经过 280 分钟的光催化(由 a 到 L: 0、10、20、50、80、110、140、170、200、230、260、280 分钟), 甲基橙溶液的浓度随着时间的增加逐渐减小, 在波长 464nm 处, 吸收强度与时间近似成线性递减关系. 由此说明具有 $A_2B_2O_7$ 型氧化物的 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 在紫外光区有较好的光催化性能.

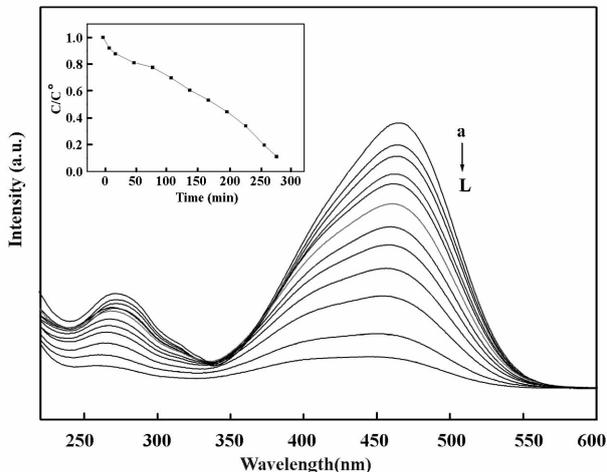


图3 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒光催化甲基橙溶液不同时间的紫外-可见吸收光谱和降解效率(内置)图

Fig. 3 UV-vis absorption and degradation efficiency (inset figure) spectra of photo catalytic degradation methyl orange aqueous species recorded for different time intervals over $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

从降解后甲基橙溶液的荧光光谱图得出, 随着时间增加(由 a 到 h 的时间: 0、10、50、110、170、230、260、280 分钟), 降解后的产物荧光强度逐渐增强, 根据溶液浓度降低其荧光强度增加的文献^[20], 图4的荧光光谱图说明甲基橙溶液的浓度随着时间的增加逐渐减小. 由以上分析再次证明 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米光催化材料在紫外区有较好的催化能力.

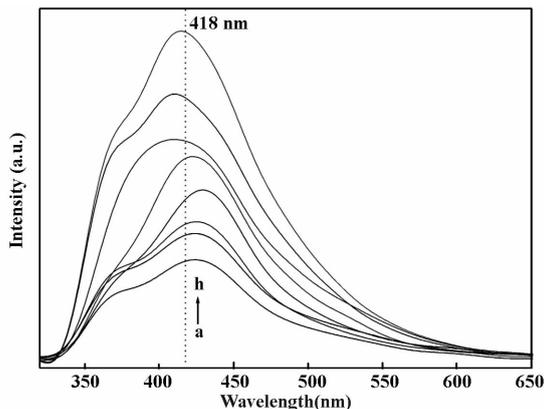


图4 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒光催化甲基橙溶液不同时间的荧光光谱图

Fig. 4 Fluorescence spectra of photo catalytic degradation methyl orange aqueous species recorded for different time intervals over $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

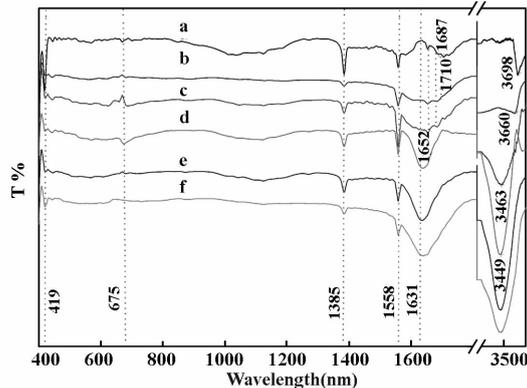


图5 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒光催化甲基橙不同时间的溶液经烘干后, 与 KBr 混合压片的 FT-IR 光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of photo catalytic degradation methyl orange production species (dried aqueous to powder and mixed with KBr, then press sample to a disk) recorded for different time intervals over $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles

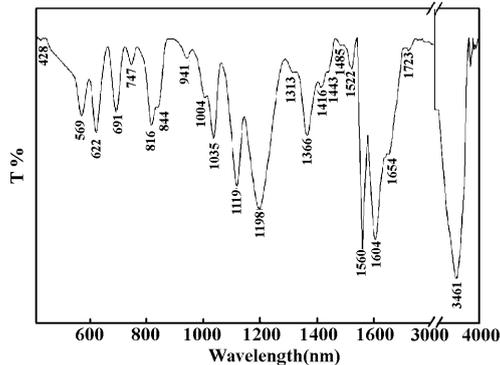


图6 甲基橙粉末 KBr 压片 FT-IR 光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of methyl orange powder (mixed with KBr, then press sample to a disk)

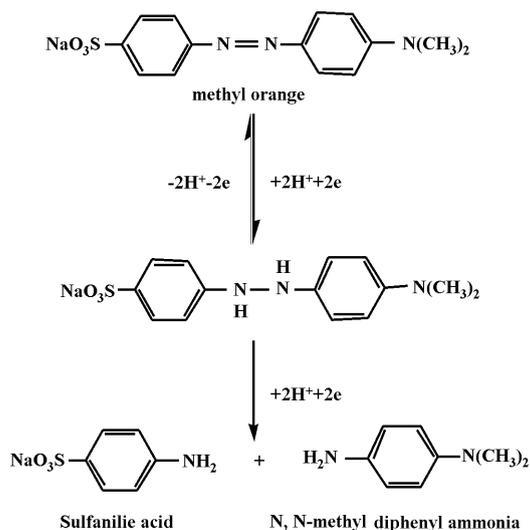
表1 甲基橙固体和催化后物质的 FT-IR 峰位 (cm^{-1}) 及归属

Table 1 FT-IR of methyl orange, the degradation species and, their assignment

methyl orange solid	Eu ₂ Sn ₂ O ₇ Catalysis different times/min						Assignment
	30	90	150	210	270	330	
3461s	3698	3660	3463	3449	3449	3449	$\nu(\text{C}-\text{H}), \delta(\text{C}-\text{H}), \nu(\text{N}-\text{H})$
1689	1687	1710					$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{C})$
1654m	1652	1652	1652	1652	1631	1631	
1604s							$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{C})$
1560s	1558	1558	1558	1558	1558	1558	$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{C})$
1522w							$\nu(\text{N}=\text{N})$
1485w							$\nu(\text{C}-\text{H})\text{Me}$
1443w							$\nu(\text{N}=\text{N}), \nu(\text{N}-\text{Ph})$
1416w							$\nu(\text{N}=\text{N})$
1366m	1385	1385	1385	1385	1385	1385	$\nu(\text{Ph}-\text{NMe}_2)$
1313w							$\nu(\text{S}-\text{C}), \delta(\text{C}-\text{N})$
1198s							$\nu_s(\text{C}-)\text{SO}_2(-\text{O}), \nu(\text{C}-\text{N})$
1119s							$\nu_s(\text{C}-)\text{SO}_2(-\text{O})$
1035m							$\nu(\text{C}-\text{N}), \delta(\text{C}-\text{C})$
1004m							$\delta(\text{C}-\text{H}), \delta(\text{C}-\text{C})$
941w							$\tau(\text{C}=\text{C})$
844m							$\nu(\text{C}-\text{N})\text{Me}$
816m							$\nu(\text{C}-\text{N}), \nu(\text{C}-\text{C})$
747w							$\tau(\text{C}-\text{H})$
691m	675	675	675	675			$\tau(\text{C}=\text{C})$
622m							$\nu(\text{S}-\text{O})$
569m							$\tau(\text{C}-\text{C})$
428w	419	419	419	419	419	419	$\tau(\text{C}=\text{C})$

Note: ν , stretch; ν_a , dissymmetry stretch; ν_s , symmetry stretch; δ , in-plane bend; τ , torsion.

甲基橙经不同时间光催化后(由 a 到 f 的时间: 10、50、110、170、230、280 分钟)的溶液经烘干, 与 KBr 混合压片的红外谱图(图 5)及其振动归属(表 1)可看出: 三个表征“N = N”伸缩振动的 1 522、1 443、1 416 cm^{-1} 峰消失了, 说明“N = N”双键被打开. 随着光催化时间的增加表征苯环上的“C = C”伸缩振动、“C = C”面内摇摆振动的 1 631 cm^{-1} 峰逐渐增强; 表征“N-H”、“C-H”伸缩振动的 3 449 cm^{-1} 峰逐渐增强, 说明甲基橙分子“N = N”打开后, 一是产物中“C-H”振动变得更加容易, 致使表征其振动的峰强度增加; 二是新生成物中-NH₂的“N-H”和“C-H”振动叠加所致. 综上分析推测其可能的降解机理如下所示:



3 结 论

采用水热合成法可制得粒径大小均匀(75 nm)、纯度很高的锡酸铈纳米颗粒;以甲基橙为探针分子,对其紫外光催化性能进行了表征,结果显示制备的锡酸铈纳米颗粒有较好的光催化效果;通过对甲基橙降解后的产物进行 FT-IR 光谱和荧光光谱分析,推测其降解机理为:甲基橙分子中“N = N”双键被打开,但苯环没有被破坏。

参考文献:

- [1] a. Teraoka Y, Torigoshi K, Yamaguchi H, *et al.* *J. Mole. Catal. A* [J], 2000, **155** (1-2): 73 ~ 80
b. Wu Ying (吴 纓), 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. Li Qiu-ye (李秋叶), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (6): 590 ~ 598
- [2] Park S, Hwang H J, Moon J. *Catal. Lett* [J], 2003, **87** (3-4): 219 ~ 223
- [3] Zahir M H, Matsuda K, Katayama S, *et al.* *Journal of the Ceramic Society of Japan* [J], 2002, **110**(11): 963 ~ 969
- [4] Li Xia (李 霞), 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
- [5] Liu Yin (柳 荫), Kong Ling-li (孔令丽), Zhong Shun-he (钟顺和). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 545 ~ 549
- [6] Liu Zi-li (刘自力), Liu Hong-mei (刘红梅). *J. Mol.*

- Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 550 ~ 555
- [7] Wuensch B J, Eberman K W, Heremans C, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2000, **129**(1-4): 111 ~ 133
- [8] Bondah-Jagalu V, Bramwell S T. *Can. J. Phys* [J], 2001, **79** (11-12): 1 381 ~ 1 385
- [9] Matsuhira K, Hinatsu Y, Tenya K, *et al.* *Journal of the Physical Society of Japan* [J], 2002, **71**(6): 1 576 ~ 1 582
- [10] Yu T H, Tuller H L. *Solid State Ionics* [J], 1996, **86-88**: 177 ~ 182
- [11] Porat O, Heremans C, Tuller H L. *Solid State Ionics* [J], 1997, **94**: 75 ~ 83.
- [12] Mims C A, Jacobson A J, Hall R B, *et al.* *J Catal* [J], 1995, **153**: 197 ~ 207
- [13] Horowitz H S, Longo J M. *J Electrochem, Soc* [J], 1983, **130**(9): 1 851 ~ 1 859
- [14] Lu Zhou-guang (卢周广). Dissertation Submitted to Central South University in Partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Engineering(中南大学硕士论文)[D], 2004.
- [15] Li K W, Wang H, Yan H. *J Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2006, **249**(1-2): 65 ~ 70
- [16] Moon J, Masanobu Awano, Kunihiro. *Am Ceram* [J], 2001, **84**(11): 2 531 ~ 2 536
- [17] Gupta H C, Sonal Brown, *et al.* *J Phys Chem Solids* [J], 2002, **63**: 535 ~ 538
- [18] Xuan Y, Liu R, Jia Y Q. *Mater. Lett.* [J], 1998, **36**: 195
- [19] Subramanian M A, Aravamudan G, Rao G V S. *Solid State Chem* [J], 1983, **15**(2): 55 ~ 143
- [20] Joseph R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition. New York: Springer, 2006, 79 ~ 90

Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities Characterization of Europium(III) Stannate

ZHANG Jin-zhi, ZHANG Ai-ping, TIE Xiao-yun, CUI Nai

(College of Sciences, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles were prepared by hydrothermal method, and characterized by TEM, XRD, IR and Raman techniques. It showed that $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ powder consisted of compact particles about 75nm in size and of irregular shape. The photocatalytic activities were also evaluated by decolorization of methyl orange under ultraviolet light. Results indicate that the photograduation rate of as-prepared $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles is quite high. In addition, UV-vis, IR, fluorescence techniques were used to characterize the degradation species of methyl orange in this experiment, and the possible degradation mechanism was deduced from the spectral analysis.

Key words: $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; photocatalytic; hydrothermal synthesis; nanoparticles