$SmVO_4$ 纳米粒子的制备及其可见光催化活性研究

付孝锦 李子黎 由耀辉 康富彦 李 琴 刘 勇 郑小刚

(内江师范学院化学化工学院,内江 641100)

摘 要 以硝酸钐[$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]和钒酸钠(Na_3VO_4)为原料,采用直接沉淀法在三乙醇胺-丙三醇-乙醇混合有机溶剂体系中制备钒酸钐($SmVO_4$)纳米粒子,考察其对罗丹明 B 的可见光催化降解活性,并对其进行表征。研究结果表明:浓度均为 0.05mol/L 的 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 Na_3VO_4 溶液在三乙醇胺、丙三醇和乙醇体积配合比为 1∶1∶3的溶液体系中反应 3.0h 获得分散性好、平均粒径约 100nm、比表面积 103.4m^2/g 的 $SmVO_4$ 纳米粒子,$SmVO_4$ 纳米粒子对罗丹明 B 的降解率达到 58.7%,具有较好的光催化活性。

关键词 $SmVO_4$ 纳米粒子,有机溶剂,罗丹明 B,光催化活性

Synthesis of $SmVO_4$ nanoparticle with the visible-light driven photocatalytic activity

Fu Xiaojin Li Zili You Yaohui Kang Fuyan Li Qin Liu Yong Zheng Xiaogang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100)

Abstract $SmVO_4$ nanoparticles were obtained via a direct deposition route in triethanolamine-glycerol-ethanolmixed mixed organic solvent, in which $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and Na_3VO_4 were used as raw materials. The as-prepared $SmVO_4$ was performed for the photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation. The physical and chemical properties of as-obtained sample were also characterized. Results suggested that $SmVO_4$ sample with well-dispersion, a uniform particle size of 100nm, and a specific surface area of 103.4m^2/g was successfully synthesized under the optimum conditions. The optimum experimental conditions were: volume ratio of triethanolamine, glycerol, and ethanol in above mixed solvent, 1∶1∶3; $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ concentration, 0.05mol/L; Na_3VO_4 concentration, 0.05mol/L; reaction time 3h. The degradation rate of rhodamine B by $SmVO_4$ nanoparticles was 58.7%, which proved that the photocatalytic activity of $SmVO_4$ nanoparticles was good.

Key words $SmVO_4$ nanoparticle, organic solvent, rhodamine B, photocatalytic activity

以石墨相氮化碳(g-C_3N_4)和二氧化钛(TiO_2)为基质材料的光催化剂已广泛应用于可见光条件下有机物光降解、光分解水制氢、光催化合成有机物和碳氢燃料等领域[1-4]。然而,这些催化剂存在光生电子-空穴对复合率高、可见光吸收能力弱和光腐蚀严重等缺点[5-7]。除了对上述催化剂的掺杂改性外,研发和制备新型的光催化剂是提高可见光能量利用的研究热点。

近年来,稀土钒酸盐作为一类潜在的可见光催化剂备受光关注,尤其是以钒酸钐($SmVO_4$)为代表的镧系钒酸盐[8-9]。由于以稀土钒酸盐为基质的材料具有较高的紫外吸收截面,能够将吸收的能量有效传递给激活剂离子使其跃迁,从而有助于更好捕获可见光区的能量[10-12]。研究发现,稀土钒酸盐的微观形貌和晶体结构是影响其发光性能和使用寿命的主要因素[13]。固相合成法[14-15]、沉淀法[16]和微波法[17]是获得结晶性好、发光性能强的稀土材料的主要方法,但其制备的材料团聚严重和使用寿命短,很难满足微电子发光元器件的使用要求。水热法[18]、微乳液法[19]和溶胶-凝胶法[20]是合成纳米钒酸盐材料的主要方法,但这些方法存在产量低和制备成本高等缺点,不适宜大规模工业化生产应用。制备具有生产成本低廉、单分散性好、产率高和结晶性好的纳米稀土材料是研究热点。以改进沉淀法制备 $SmVO_4$ 纳米粒子的研究尚未见报道。

本研究以硝酸钐[$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]和钒酸钠

基金项目:国家自然科学基金(21506103);四川省科技厅重大科技支撑计划(2015GZ0170)

作者简介:付孝锦(1976-),男,博士,副教授,主要从事光催化研究。

(Na_3VO_4)为原料，在三乙醇胺-丙三醇-乙醇的混合有机溶剂体系中直接沉淀合成 $SmVO_4$ 纳米粒子，对其进行表征，并考察其对罗丹明 B 的可见光催化降解活性。

1 实验部分

1.1 试剂

Na_3VO_4、$Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$、三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$)、丙三醇($C_3H_8O_3$)、乙醇(C_2H_6O)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、罗丹明 B，均为分析纯，国药集团化学制剂有限公司；去离子水，实验室自制。

1.2 仪器

恒温油水浴锅(XMTE-7000 型)，上海申顺生物科技有限公司；蠕动泵(BT300-2J 型)，兰格恒流泵有限公司；高速离心机(CR22G 型)，日本日立公司；真空干燥箱(DZF-6090 型)，上海一恒科学仪器有限公司；氙气灯(CEL-HXF300 型，300W)，北京中教金源科技有限公司；八位光化学反应仪(BL-GHX-V 型)，上海比朗仪器有限公司；X-射线衍射仪(XRD，XRD-6000 型)，日本岛津公司；气体分析仪(N_2-adsorption，NOVA 2200e 型)，美国康塔公司；扫描电子显微镜(SEM，S-4800 型)，日本日立公司；能谱分析仪(EDS，JSM-5600LV 型)，日本 JEOL 公司；紫外-分光光度计(UV-Vis，TU-1810SPC 型)，北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 样品的制备

分别称取 5mmol Na_3VO_4、5mmol $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 和 5g 表面活性剂 PVP，将 Na_3VO_4 和 $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 配置成浓度均为 0.10mol/L 的 Na_3VO_4 溶液和 $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 溶液备用。称取的 PVP 溶于盛有 100mL 丙三醇、100mL 三乙醇胺和 300mL 乙醇的烧杯中，采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型，上海申顺生物科技有限公司)在水浴温度 80℃ 条件下，搅拌形成均匀溶液。然后，将已配制的 Na_3VO_4 溶液和 $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 溶液采用蠕动泵(BT300-2J 型，兰格恒流泵有限公司)恒速加入到上述混合溶剂体系中，并不断搅拌，3h 内完成反应。最后，将所得的悬浮液采用高速离心机(CR22G 型，日本日立公司)经 10000r/min 进行分离，采用水和乙醇洗涤 4 次，采用真空干燥箱(DZF-6090 型，上海一恒科学仪器有限公司)80℃ 干燥处理 12h 后，即制得乳白色产品 $SmVO_4$ 纳米粒子。

1.4 样品的测试

采用 X-射线衍射仪(XRD，XRD-6000 型，日本岛津公司)测定样品的相组分。采用气体分析仪(N_2-adsorption，NOVA 2200e 型，美国康塔公司)测定样品的表面孔道结构。采用扫描电子显微镜(SEM，S-4800 型，日本日立公司)分析样品的形貌。采用能谱分析仪(EDS，JSM-5600LV 型，日本 JEOL 公司)分析样品的元素成分和元素电子结构。采用紫外-分光光度计(UV-Vis，TU-1810SPC 型，北京普析通用仪器有限责任公司)测定罗丹明 B 的浓度。

1.5 光催化活性评价

称取 0.02g 制得的 $SmVO_4$ 样品加至盛有 20mL 浓度 20mg/L 罗丹明 B 溶液的石英管，置于八位光化学反应仪(BL-GHX-V 型，上海比朗仪器有限公司)中，在暗室中搅拌 2.0h 确保催化剂达到吸附平衡，然后采用氙气灯(CEL-HXF300 型，300W，北京中教金源科技有限公司)照射进行光催化降解反应，每隔 20min 取出 1 支石英管采用高速离心机(CR22G 型，日本日立公司)进行离心处理，并采用孔径 0.22μm 的滤膜过滤处理。采用紫外-分光光度计(UV-Vis，TU-1810SPC 型，北京普析通用仪器有限责任公司)测定各个反应阶段的罗丹明 B 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

反应时间不同 $SmVO_4$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出，在不同反应时间直接沉淀制得的 $SmVO_4$ 的特征峰位置与 $SmVO_4$ 标准图谱(JCPDS No.17—0876)的峰位置吻合，在 $2\theta=18.5°$、24.2°、31.1°、33.3°、35.0°、39.8°、48.7°、56.8°、61.4°、69.2°和 72.7°处衍射峰分别归属于 $SmVO_4$ 的(101)、(200)、(211)、(112)、(220)、(301)、(312)、(332)、(224)和(512)面的特征峰[17]，随着反应时间增加，$SmVO_4$ 的特征峰强度增大，这意味着 $SmVO_4$ 的结晶度越好和晶体粒径越大；在反应时间小于 3h 条件下，特征峰宽化现象归因于 $SmVO_4$ 的粒径小和结晶程度低，这种晶体结构缺陷会影响 $SmVO_4$ 的发光性能和催化活性[18]，与反应时间 3h 相比，反应时间 4h 制得的 $SmVO_4$ 的 XRD 特征峰强度减弱和宽化，这可能是由于大量 $SmVO_4$ 纳米粒子聚集长大导致。

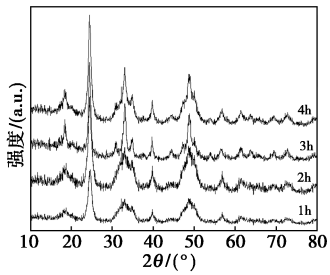

图 1　反应时间不同 $SmVO_4$ 的 XRD 谱图

2.2　物性参数分析

$Sm(NO)_3$ 不同浓度制得的 $SmVO_4$ 的物性参数见表 1。从表 1 可知，$SmVO_4$ 的比表面积和孔径随着 $Sm(NO)_3$ 浓度增大而减小，在 $Sm(NO)_3$ 浓度为 0.10mol/L 制得的 $SmVO_4$ 的比表面积为 103.4m^2/g，孔径为 2.83nm，孔容为 0.047cm^3/g。这是由于反应体系中 Sm^{3+} 和 VO_4^{3-} 离子浓度越大，越有利于形成更多的纳米粒子，这些纳米晶粒在表面活性剂的作用下快速成核和定向形成规则形貌的纳米颗粒，但同时表面能较大的纳米粒子会聚集成团聚体[16]。研究结果表明：VO_4^{3-}：Sm^{3+} 的浓度配合比为 1∶1较适宜。

表 1　$Sm(NO)_3$ 不同浓度制得的 $SmVO_4$ 的物性参数

$Sm(NO)_3$ 浓度/($mol\cdot L^{-1}$)	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	孔径/nm	孔容/($cm^3\cdot g^{-1}$)
0.05	112.47	2.24	0.044
0.10	103.4	2.83	0.047
0.15	95.8	4.53	0.043
0.20	74.3	5.56	0.031

2.3　SEM 分析

在 VO_4^{3-}：Sm^{3+} 的浓度配合比为 1∶1，三乙醇胺∶丙三醇∶乙醇的体积配合比为1∶1∶3，表面活性剂 PVP 的用量为 5.0g，$Sm(NO_3)_3$ 浓度为 0.10mol/L，反应时间 3.0h 条件下，制得的 $SmVO_4$ 的 SEM 图见图 2。从图可以看出，$SmVO_4$ 纳米粒子近球形，分散性好，粒径均匀，粒径约 100nm。这种纳米颗粒是由粒径小于 10nm 的 $SmVO_4$ 晶粒在表面活性剂 PVP 的作用下定向组装而成。

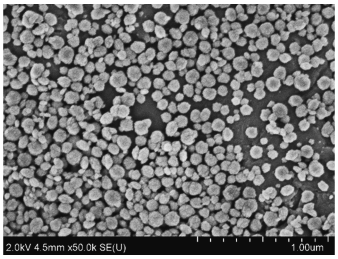

图 2　$SmVO_4$ 的 SEM 图

2.4　EDS 分析

$SmVO_4$ 的 EDS 谱图见图 3。从图可以看出，$SmVO_4$ 中存在钐(Sm)、钒(V)和氧(O)等元素，含量分别为 53.8%(wt，质量分数，下同)、24.9%和 17.7%。这意味该体系能够合成出 $SmVO_4$ 粒子。

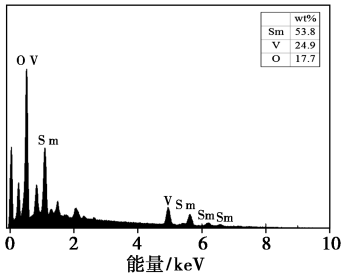

图 3　$SmVO_4$ 的 EDX 谱图

2.5　光催化活性分析

在罗丹明 B 浓度为 20mg/L 条件下，$SmVO_4$ 对罗丹明 B 的降解率曲线见图 4。从图可以看出，随着光催化时间的延长，$SmVO_4$ 对罗丹明 B 的降解率呈逐渐增长态势，在降解时间为 160min，罗丹明 B 浓度为 20mg/L 条件下，$SmVO_4$ 对罗丹明 B 的降解率最高达到 58.7%。由此说明，$SmVO_4$ 对罗丹明 B 具有较好的光催化活性。其原因主要是：(1)$SmVO_4$ 的比表面积大有利于对罗丹明 B 分子吸附；(2)纳米尺度的 $SmVO_4$ 样品具有更强的表面等离子体谐振效应，从而提高了 $SmVO_4$ 粒子对光电子能的吸收和促进罗丹明 B 分子的断键分解；(3)$SmVO_4$ 纳米粒子具有更好的光生电子-空穴对的分离能力，提高了 $SmVO_4$ 的可见光催化活性[11]。

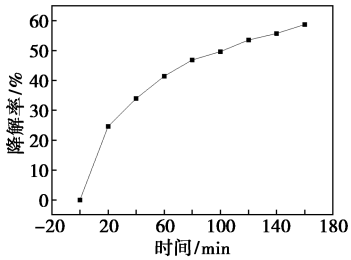

图 4　$SmVO_4$ 对罗丹明 B 的降解率曲线图

3　结论

以 $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 和 Na_3VO_4 为原料，采用直接沉淀法在三乙醇胺-丙三醇-乙醇混合有机溶剂体系中直接沉淀成功制得 $SmVO_4$ 纳米粒子。在 VO_4^{3-}：Sm^{3+} 的浓度配合比为 1∶1，三乙醇胺∶丙三

醇:乙醇的体积配合比为1:1:3,表面活性剂 PVP 的用量为 5.0g,$Sm(NO_3)_3$ 浓度为 0.10mol/L,反应时间为 3.0h 条件下,制得的 $SmVO_4$ 纳米粒子分散性好,粒径均匀,平均粒径为 100nm,比表面积为 103.4m^2/g,对罗丹明 B 的降解率达到 58.7%,具有很好的可见光催化活性。该制备方法有望用于大规模制备其他钒酸盐纳米发光材料。

参考文献

[1] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? [J]. Chem Rev, 2016, 116: 7159-7329.

[2] 楚增勇,原博,颜廷楠,等.$g-C_3N_4$ 光催化的研究进展[J].无机材料学报,2014,29(8):785-794.

[3] 崔玉民,张文保,苗慧,等.$g-C_3N_4/TiO_2$ 复合光催化剂的制备及其性能的研究[J].应用化学,2014,43(8):1396-1407.

[4] Ong W J, Tan L L, Chai S P, et al. Facet-dependent photocatalytic properties of TiO_2-based composites for energy conversion and environmental remediation [J]. Chem Sus Chem, 2014, 7: 690-719.

[5] 郭雅容,陈志鸿,刘琼,等.石墨相氮化碳光催化研究进展[J].化工进展,2016,35(7):2063-2070.

[6] 汪滨,张广心,郑水林,等.Ce 掺杂纳米 TiO_2/硅藻土复合材料的光催化性能[J].硅酸盐学报,2016,44(8):1192-1199.

[7] Durgakumari V, Subrahmanyam M, Subba R K V, et al. An easy and efficient use of TiO_2 supported HZSM-5 and TiO_2 + HZSM-5 zeolite combinate in the photo degradation of aqueous phenol and *p*-chlorophenol[J]. Appl Catal A Gen, 2002, 234: 155-165.

[8] Zhang H, Lv X, Li Y, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2003, 4(1): 380-386.

[9] Mahapatra S, Madras G, Guru R T N, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of lanthanide (Ce, Pr and Nd) orthovanadates[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 1013-1017.

[10] Selvan Pk, Gedanken A, Anikumur P, et al. Synthesis and characterization of rare earth orthovanadate nanorods/nanocrystals/nanospindles by a facil sonochemical method and their catalytic properties[J]. Clust Sci, 2009, 147: 291-305.

[11] Li Tingting, Zhao Leihong, He Yiming, et al. Synthesis of $g-C_3N_4/SmVO_4$ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation [J]. Appl Catal B-Environ, 2013, 129: 255-263.

[12] Tian Y, Chang B, Yang Z, et al. Graphitic carbon nitride-$BiVO_4$ heterojunctions: simple hydrothermal synthesis and high photocatalytic performances [J]. Rsc Advances, 2013(8): 4187-4193.

[13] Dong L, He Y, Lin H, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of graphene doped $SmVO_4$ photocatalyst[J]. Materials Letters, 2014, 122(5): 17-20.

[14] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K, et al. Novel red phosphors for solid state lighting: the system $Bi_xLn_{1-x}VO_4:Eu^{3+}/Sm^{3+}$ (Ln = Y, Gd)[J]. Solid State Commun, 2004, 131(1): 65-69.

[15] Li K T, Chi Z H. Selective oxidation of hydrogen sulfide on rare orthovanadate and magnesium vanadates[J]. Appl Catal (A) General, 2001, 206: 197-203.

[16] 张萍,王焕英,许保恩,等.化学沉淀法制备 $BiVO_4$ 及其表征[J].人工晶体学报,2008,37(3):716-720.

[17] Nguyen T D, Dinh C T, Do T O. Monodisperse samarium and cerium orthovanadate nanocrystals and metal oxidation states on the nanocrystal surface [J]. Langmuir, 2009, 25(18): 11142-11148.

[18] Su X Q, Yan B. In situ chemical co-precipitation synthesis of YVO_4:RE(RE = Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}) phosphors by assembling hybrid precursors [J]. J Non-Cryst Solids, 2005, 351: 3542-3546.

[19] Sun L, Zhang Y, Zhang J, et al. Fabrication of size controllable YVO_4 nanoparticles via micromulsion-mediated synthetic process[J]. Solid State Comm, 2002, 124: 35-38.

[20] Yu M, Lin J, Wang Z, et al. Fabrication, Patterning, andoptical properties of nanocrystalline $YVO_4:a$ (A = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}) phosphor films via Sol-Gel soft lithography[J]. Chem Mater, 2002, 14(5): 2224-2231.

收稿日期:2017-08-14
修稿日期:2018-09-22

(上接第 80 页)

[10] 徐平.导电聚合物及其纳米复合材料的制备和性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

[11] 姜静静.导电聚苯胺/钡铁氧体复合材料的制备及吸波性能[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.

[12] Mali A, Ataie A. Structural characterization of nano-crystalline $BaFe_{12}O_{19}$ powders synthesized by sol-gel combustion route[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(9): 1065-1070.

[13] Yu H F, Liu P C. Effects of pH and calcination temperatures on the formation of citrate-derived hexagonal barium ferrite particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416(1): 222-227.

[14] 李元勋.M 型钡铁氧体及其复合材料的应用基础研究[D].成都:电子科技大学,2008.

[15] 牟国洪.空心微球/钡铁氧体轻质复合粉末的制备和吸波性能研究[D].上海:上海交通大学,2008.

[16] Tang X, Yang Y. Surface modification of M-Ba-ferrite powders by polyaniline: towards improving microwave electromagnetic response[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(23): 9381-9385.

收稿日期:2017-07-18
修稿日期:2017-09-11