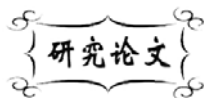


中图分类号: O644  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 01-0051-05  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.07.002



# ALaNbO<sub>7</sub> (A = Dy, Y) 材料制备及光催化活性

魏媛<sup>1</sup>, 张红松<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 河南工程学院 材料与化学学院, 郑州 450002

<sup>2</sup> 河南工程学院 机械工程学院, 郑州 451191

**摘要:** 以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原材料, 采用固相反应法制备了 ALaNbO<sub>7</sub> (A = Dy, Y) 粉体。用 X 射线衍射技术、扫描电子显微镜、EDS 电子能谱分析了粉体的相结构, 显微形貌和元素组成。用激光粒度仪和比表面积分析仪分析了粉体的颗粒粒度及表面积, 用可见光照射下亚甲基蓝的降解率分析了该粉体的光催化活性。结果表明, 本文成功合成了纯净具有单一焦绿石结构的 ALaNbO<sub>7</sub> (A = Dy, Y) 粉体, 粉体具有明显的团聚现象, 其平均颗粒度分别为 6.58 μm 和 5.32 μm, 比表面积分别为 0.982 m<sup>2</sup>/g 和 1.397 m<sup>2</sup>/g。经过 150 min 照射后, 这两种粉体对亚甲基蓝的降解率达到 96.1% 和 90.4%, 表现出良好的光催化活性。

**关键词:** A<sub>2</sub>B<sub>1</sub><sup>3+</sup>B<sub>2</sub><sup>5+</sup>O<sub>7</sub> 氧化物; 粉体; 光催化活性

## Preparation and Photocatalytical Activity of ALaNbO<sub>7</sub> (A = Dy, Y) Materials

WEI Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Hong-Song<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials and Chemistry, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450002, China

<sup>2</sup> Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China

**Abstract:** A<sub>2</sub>LaNbO<sub>7</sub> (A = Dy, Y) powders were synthesized by solid reaction method using Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as raw materials. The phase-structure, micromorphology and element-composition of the synthesized powders were analyzed by X-ray diffraction, electrical-scanning microscopy and electron energy spectroscopy, respectively. The average particle-size and specific surface area of the synthesized powders were investigated by laser particle-size analyzer and surface area analyzer, respectively. The photocatalytic activity the synthesized powders was evaluated by the degradation of methylene blue under simulated solar irradiation over the powders. Results showed that the pure A<sub>2</sub>LaNbO<sub>7</sub> (A = Dy, Y) powders with single pyrochlore structure were synthesized successfully, and the synthesized powder has a certain agglomeration. Their average particle-size are 6.58 μm and 5.32 μm and their specific surface areas are 0.982 m<sup>2</sup>/g and 1.397 m<sup>2</sup>/g, respectively. After irradiation for 150 min, the photocatalytic

收稿日期: 2017-07-12

收到修改稿日期: 2017-12-31

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划项目 (18IRTSTHN005)。

通讯作者: 魏媛 (1972 -), 女, 河南郑州人, 副教授。E-mail: weiyuan@126.com。

degradation-rate of methylene blue under simulated solar irradiation over  $\text{A}_2\text{LaNbO}_7$  ( $A = \text{Dy}, \text{Y}$ ) powders are about 96.1% and 90.4%, which show excellent photocatalytic activity.

**Keywords:**  $\text{A}_2\text{B}_1^{3+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$  oxide; Methylene blue; Photocatalytic activity

随着全球污染加剧以及能源紧缺问题的日益突出,使用成份复杂的氧化物为催化剂,在光照射下对废水中污染物进行光催化降解或光照射分解水制氢已经成为水污染治理方面的研究热点<sup>[1-4]</sup>。在众多的氧化物中,化学式为  $\text{A}_2\text{B}_1^{3+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$  ( $A$  代表三价金属元素) 的稀土氧化物合成及光催化活性研究倍受关注。

Xuan 等人<sup>[5]</sup>采用固相反应法制备了  $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$ , 研究发现该材料在可见光照射下具有良好的分解水制备氢气和氧气的光催化活性。De 等人<sup>[2,6]</sup>研究了  $\text{Nd}_2\text{InTaO}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$  光催化分解水制备氢气和氧气的催化活性。Ting 等人<sup>[7]</sup>研究了二价金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  掺杂对  $\text{A}_2\text{InNbO}_7$  价带结构的影响。Leticia 等人<sup>[8]</sup>采用固相反应和溶胶凝胶两种方法合成了  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  氧化物,并对其能带结构进行了分析。Jana 等人<sup>[9]</sup>采用 FT-IR 和 Raman 光谱技术研究了  $\text{R}_2\text{FeSbO}_7$  ( $\text{R}^{3+} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Bi}$ ) 等焦绿石氧化物的结构特征。Roperovega 等人的研究<sup>[10]</sup>表明,  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$ ) 氧化物的禁带宽度随着 B 位三价元素 (从 Fe 至 In) 的变化而逐渐增大。从这些研究可以看出,这类氧化物光催化活性的研究的确是研究热点。

在上述报道中,  $\text{A}_2\text{B}_1^{3+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$  氧化物的 B 位元素很少涉及稀土元素。为此,本文采用固相反应法制备了  $\text{ALaNbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) 氧化物,并对其光催化活性进行了初步探讨。

## 1 实验材料与方法

本文以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (广东惠州瑞尔化学试剂有限公司,纯度  $\geq 99.9\%$ )、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (广东惠州瑞尔化学试剂有限公司,纯度  $\geq 99.9\%$ )、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (广东惠州瑞尔化学试剂有限公司,纯度  $\geq 99.9\%$ ) 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (北京兴荣源科技有限公司,纯度  $\geq 99.9\%$ ) 为原料。

根据  $\text{ALaNbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) 化学式计算所需的各种氧化物并称量,称量后的各种氧化物在玛瑙研钵中充分研磨。研磨后的混合粉体置于坩埚中,先在  $1400^\circ\text{C}$  下连续两次烧结 10 h,而后再在  $1400^\circ\text{C}$  保温 20 h 以得到最终的  $\text{ALaNbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) 粉体。每次烧结后都要将粉体进行再次充分研磨。

用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert XRD MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合成粉体的相组成;用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合成粉体的显微形貌,同时用扫描电镜自带的电子能谱分析样品的元素组成;用美国 Quan Tachrome 公司的 ASIQM 0010-4 型比表面积分析仪测试粉体的比表面积;用英国 Malvern 公司的 Mastersizer 3000 型激光粒度仪分析粉体的颗粒度;用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 型紫外可见近红外分光光度计采集粉体紫外可见漫反射光谱。

在考察粉体的光催化活性时,首先称取 10 mg 亚甲基蓝并在 1 L 容量瓶中配置好对应的水溶液,而后准确量取 150 mL 亚甲基蓝溶液放入 250 mL 烧杯中,并向溶液中加入 0.15 g  $\text{La}_2\text{LaTaO}_7$  粉末样品。而后打开氙光灯源,用可见光照射亚甲基蓝溶液,每隔 30 min 取一次溶液,用紫外分光光度计测量不同照射时间后溶液中的亚甲基蓝含量,通过下式计算亚甲基蓝在可见光照射下的光降解量:

$$d = C_t / C_0 \quad (1)$$

式中,  $d$  为亚甲基蓝溶液降解率,  $C_t$  为亚甲基蓝溶液降解某个时间段后的吸光度,  $C_0$  是亚甲基蓝降解前的吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构

图 1 是固相法合成的  $A\text{LaNbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) 粉体的 XRD 图谱。由图 1 可知, 所合成的  $\text{YLaTaO}_7$  与  $\text{DyLaTaO}_7$  具有比较相似的 XRD 图谱, 这两种粉体都具有立方焦绿石型晶体结构。XRD 图谱中的  $16.32^\circ$  (111)、 $28.09^\circ$  (311)、 $37.41^\circ$  (331) 和  $44.39^\circ$  (511) 等主要超结构衍射峰的存在是焦绿石晶体结构的典型标志<sup>[10,11]</sup>。实际上,  $\text{A}_2\text{B}_1^{3+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$  型化合物也属于  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  型化合物的范畴。对于  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  型化合物, 其晶体结构也与其 A 位和 B 位离子半径比  $r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+})$  有关。对  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  型化合物进行的研究<sup>[12]</sup>表明: 当  $r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+})$  在 1.46 ~ 1.78 之间时, 该类化合物易形成焦绿石结构化合物; 当  $r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+})$  小于 1.46 时形成缺陷萤石型结构化合物; 而当  $r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+})$  大于 1.78 则形成  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  型化合物。对于  $\text{ALa NbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) 粉体, 其离子半径比可用公式 (2) 计算:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{2r(\text{Ln}^{3+})}{r(\text{La}^{3+}) + r(\text{Ta}^{3+})} \quad (1)$$

$\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  的离子半径分别是 1.015 Å、1.027 Å、1.16 Å 和 0.068 Å。由式 (2) 计算得到  $\text{YLaTaO}_7$  和  $\text{DyLaTaO}_7$  中的 A 位和 B 位离子半径比分别是 1.78 和 1.68。因此, 这两种粉体呈现焦绿石晶体结构, 这与 XRD 图谱分析结果一致。

### 2.2 显微形貌

图 2 是采用固相法合成的  $\text{YLaTaO}_7$  和  $\text{DyLaTaO}_7$  两种粉体的显微形貌。由图 2 可知, 这两种粉体的颗粒大小不均匀, 而且存在比较明显的团聚现象。从图 2 (b) 和图 2 (d) 所示的高倍照片可以看出, 这两种粉体都是由很多细小粉体团聚而成。其中,  $\text{YLaTaO}_7$  组成粉体颗粒度约在  $0.5 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$  之间, 而  $\text{DyLaTaO}_7$  组成颗粒尺寸约在  $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$  之间, 二者差别不大。

激光粒度分析仪测试表明,  $\text{DyLaTaO}_7$  和  $\text{YLaTaO}_7$  两种粉体的平均尺寸分别为  $6.58 \mu\text{m}$  和  $5.32 \mu\text{m}$ , 比表面积分别为  $0.982 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $1.397 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

两种粉体的元素组成分析结果列于表 1。可以看出, 这两种粉体的元素种类与其化学式一致, 而且各元素的原子摩尔比也与化学式基本一致。

表 1  $\text{A}_2\text{LaNbO}_7$  粉体的原子百分比  
Table 1 Atomic ratios of  $\text{A}_2\text{LaNbO}_7$  powders

Composition	Atomic ratios / at%				
	Y	Dy	La	Nb	O
$\text{Y}_2\text{LaNbO}_7$	16.8	0	8.6	7.00	67.6
$\text{Dy}_2\text{LaNbO}_7$	0	23.4	8.2	7.00	61.4

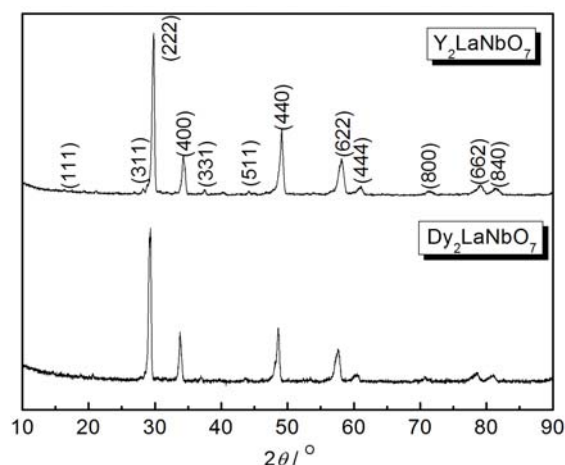


图 1  $\text{ALa NbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) 粉体的 XRD 图谱  
Figure 1 XRD patterns of  $\text{A}_2\text{LaNbO}_7$  ( $A = \text{Y}, \text{Dy}$ ) powders

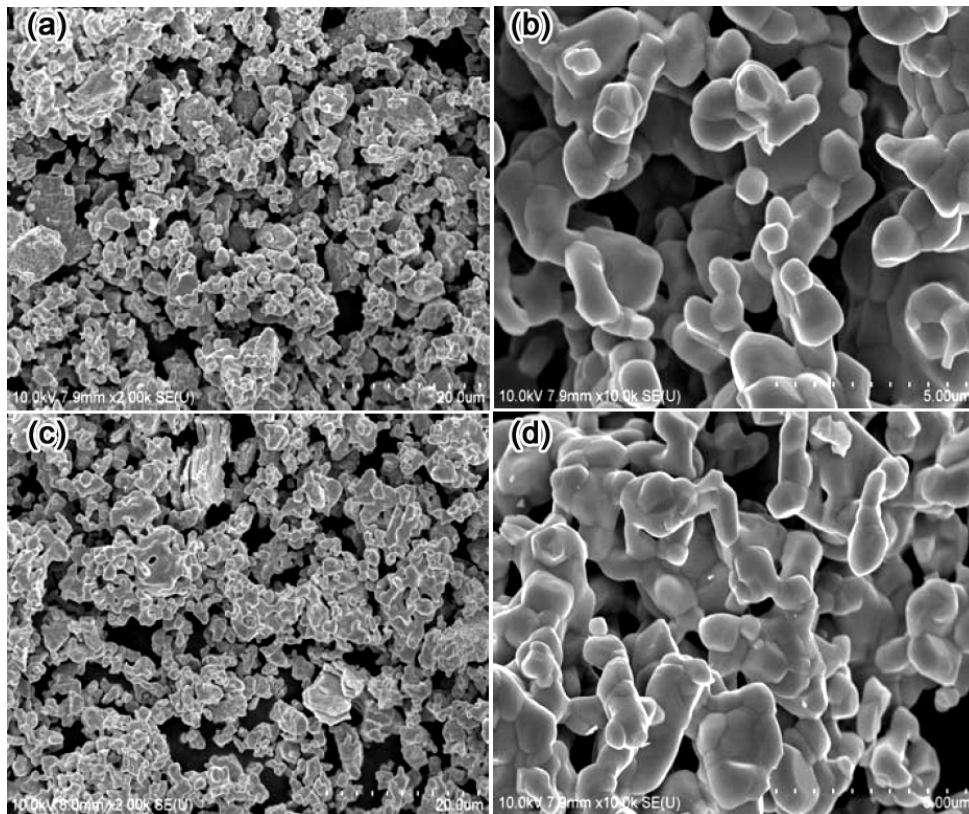


图 2  $\text{YLaTaO}_7$  (a,b) 与  $\text{DyLaTaO}_7$  (c,d) 粉体的显微形貌  
 Figure 2 Micro-morphology of  $\text{YLaTaO}_7$  (a,b) and  $\text{DyLaTaO}_7$  (c,d) powders

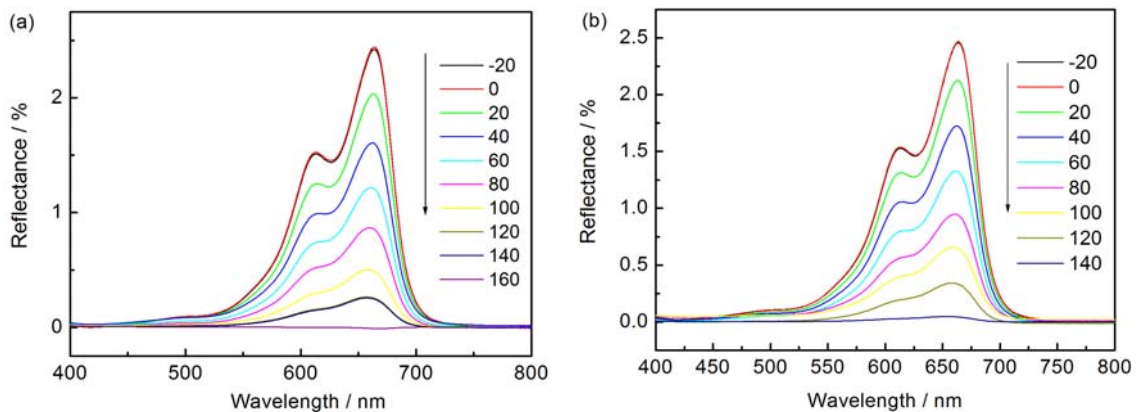


图 3 (a)  $\text{YLaTaO}_7$  和 (b)  $\text{DyLaTaO}_7$  对应甲基蓝不同照射时间后的紫外光谱  
 Figure 3 UV-Vis spectral changes of methylene blue as a function of irradiation time in the presence of (a)  $\text{YLaTaO}_7$  and (b)  $\text{DyLaTaO}_7$  powders

### 2.3 光催化活性

图 3 是  $\text{YLaTaO}_7$  和  $\text{DyLaTaO}_7$  粉体的甲基蓝溶液在太阳光照射不同时间后的紫外光谱。由图 3 可以看出, 这两种粉体对应的甲基蓝溶液紫外光谱在 664 nm 处吸光度逐渐降低, 这表明两种溶液中甲基蓝溶液浓度逐渐降低, 即溶液表现出较好的光催化活性。

图 4 是  $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  和  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$  为催化剂时甲基蓝溶液在太阳光照射不同时间后甲基蓝的降解率。由图可知, 在这两种催化剂作用下, 溶液中甲基蓝的含量直线降低, 表明甲基蓝的降解速率逐渐增大, 150 min 后,  $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  和  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$  为催化剂时甲基蓝的降解率分别是 96.1% 和 90.4%,

表现出非常明显的光催化活性。很明显， $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  为催化剂时甲基蓝的降解率略大于  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$ ，这可能与其相对较小的颗粒度或较大的比表面积有关。

### 3 结 论

以稀土氧化物和  $\text{Ta}_2\text{O}_7$  为原料，采用高温固相反应法在  $1400^\circ\text{C}$  经多次烧结成功制备了具有焦绿石型结构的  $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  和  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$  粉体。两种粉体颗粒度大小比较均匀，但存在明显的团聚现象。在可见光照射下，两种粉体对甲基蓝的降解率分别是 96.1% 和 90.4%，表现出非常明显的光催化活性。 $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  对甲基蓝的降解率略大于  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$ 。

### 参考文献

- [1] OLIVER M, BAHNEMANN DW, WARK M. Photocatalytic hydron production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate [J]. *Catalysis Today*, 2014, 225: 102–110.
- [2] DE TX, QI YH, ZHI Z, et al. Photocatalytic splitting of water over a novel visible-light-response photocatalyst  $\text{Nd}_2\text{InTaO}_7$  [J]. *Calalyst Letters*, 2009, 133: 362–369.
- [3] MAIK L, XIANG ZF, MING ZJ, et al. Review of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlore response to irradiation and pressure [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, 268: 2951–2959.
- [4] WEN SJ, JING ML, PO W, et al. A novel  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  nanophotocatalyst for visible-light-driven  $\text{H}_2$  evolution [J]. *Nano. Research*, 2012, 5 (8): 576–583.
- [5] XUAN LY, Z. H. Jie, L. Z. Hua. Photocatalytic water splitting of  $\text{La}_2\text{AlTaO}_7$  and the effect of aluminum on the electronic structure [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 536–540.
- [6] DE TX, QI YH, HUI L, et al. A novel visible-light-driven photocatalyst  $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$  for  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  evolution [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 484: 48–53.
- [7] TING V, LIU Y, WITHERS RL, et al. An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1:1 ordered  $\text{A}_2\text{InNbO}_6$  double perovskite ( $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 979–986.
- [8] MARTINEZ LMT, GOMEZ MAR, TORRES MZF, et al. Synthesis by two methods and crystal structure determination of a new pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133: 839–844.
- [9] JANA YM, HALDER P, BISWAS AA, et al. FT-IR and Raman vibrational spectroscopic studied of  $\text{R}_2\text{FeSbO}_7$  ( $\text{R}^{3+} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Bi}$ ) pyrochlores [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2016, 84: 74–82.
- [10] MAHESH SK, PRABHAKAR P, THOMAS M, et al. Photoluminescence characteristics of new stannate pyrochlore based red phosphors:  $\text{CaLaSnNbO}_7: \text{Eu}^{3+}$  [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23: 1605–1609.
- [11] TEIXEIRA Z, OTUBO L, GOVERIA RF, et al. Preparation and characterization of powders and thin films of  $\text{Bi}_2\text{AlInNbO}_7$  and  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  pyrochlore oxides [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124: 552–557.
- [12] GUO LZ, OUYANG JH, NING SK, et al. Preparation, characterization and electrical conductivity studies of  $\text{NdYb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) ceramics [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 8466–8470.

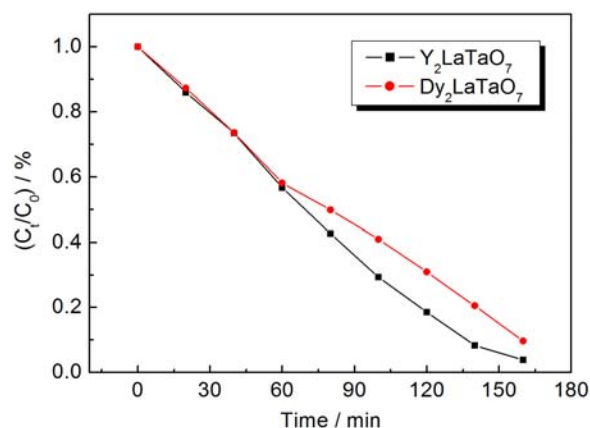


图 4  $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  和  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$  为催化剂在太阳光照射下甲基蓝溶液降解率

Figure 4 Photocatalytic degradation of methylene blue under simulated solar irradiation over  $\text{Y}_2\text{LaTaO}_7$  and  $\text{Dy}_2\text{LaTaO}_7$