

## 新型半导体可见光催化剂纳米锰酸钇

王仕发<sup>1,2</sup>, 杨 华<sup>1,2,\*</sup>, 县 涛<sup>1,2</sup><sup>1</sup>兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃兰州 730050<sup>2</sup>兰州理工大学理学院, 甘肃兰州 730050

**摘要:** 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备了锰酸钇 (YMnO<sub>3</sub>) 纳米颗粒, 并运用 X 射线衍射、扫描电镜和紫外可见漫反射光谱对样品进行了表征. 结果表明, 制得的 YMnO<sub>3</sub> 纳米晶主要为六方钙钛矿结构, 兼有少许的正交钙钛矿结构, 且颗粒粒度均匀、形貌规整、呈类球形, 平均颗粒尺寸约为 45 nm. 另外, 测得 YMnO<sub>3</sub> 纳米颗粒的光学带隙值为 1.31 eV. 以一种典型的偶氮染料甲基红为目标降解物, 考察了 YMnO<sub>3</sub> 纳米颗粒的光催化活性. 结果表明, 在紫外光和可见光辐照下纳米颗粒均表现出了良好的光催化活性.

**关键词:** 聚丙烯酰胺凝胶法; 锰酸钇; 纳米颗粒; 甲基红; 光催化活性

**中图分类号:** O643/X7      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-01-28. 接受日期: 2011-03-14.

\*联系人. 电话: (0931)2973783; 传真: (0931)2976040; 电子信箱: hyang@lut.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (50962009); 教育部科学技术研究重点项目 (209130); 甘肃省自然科学基金 (1010RJZA041); 兰州理工大学优秀青年基金 (Q200902).

## A Novel Visible-Light-Driven Semiconductor Photocatalyst: Nano-yttrium Manganite

WANG Shifa, YANG Hua\*, XIAN Tao

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China<sup>2</sup>School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China

**Abstract:** Yttrium manganite (YMnO<sub>3</sub>) nanoparticles were prepared by a polyacrylamide gel technique. X-ray diffraction analysis indicates that the as-synthesized YMnO<sub>3</sub> nanocrystallites crystallize majorly into a hexagonal perovskite structure and minorly into an orthorhombic perovskite structure without the presence of any other impurities. Scanning electron microscope observation shows that the prepared YMnO<sub>3</sub> nanoparticles are regularly spherical in shape and highly uniform in size with an average diameter of about 45 nm. Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy was used to investigate the light-absorbing properties of YMnO<sub>3</sub> nanoparticles, and the value of the optical bandgap energy is obtained to be 1.31 eV. The photocatalytic activity of YMnO<sub>3</sub> nanoparticles was investigated by the degradation of methyl red. The experimental results reveal that the nano-YMnO<sub>3</sub> exhibits a pronounced photocatalytic activity for methyl red decomposition under ultraviolet and visible light irradiation.

**Key words:** polyacrylamide gel technique; yttrium manganite; nanoparticles; methyl red; photocatalytic activity

Received 28 January 2011. Accepted 14 March 2011.

\*Corresponding author. Tel: +86-931-2973783; Fax: +86-931-2976040; E-mail: hyang@lut.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (50962009), the Key Project of the Chinese Ministry of Education (209130), the Natural Science Foundation of Gansu Province (1010RJZA041), and the Excellent Young Scholars Foundation of Lanzhou University of Technology (Q200902).

钙钛矿型锰酸钇 (YMnO<sub>3</sub>) 是一种重要的多功能材料, 近年来引起人们极大的研究兴趣. YMnO<sub>3</sub> 不但具有单一的铁电性和反铁磁性, 而且铁电有序

和反铁磁有序之间还存在耦合作用, 产生出新的磁电效应<sup>[1~3]</sup>; 另外, 它只有单一的极化轴<sup>[4]</sup>, 不含 Pb 和 Bi 等易挥发性元素. 因此, YMnO<sub>3</sub> 在非挥发性随

机存取记忆体、磁电传感器、铁电栅极场效应晶体管<sup>[5-8]</sup>等方面具有重要的应用前景。同时,  $\text{YMnO}_3$  还是一种窄带隙半导体<sup>[9]</sup>, 具有高的催化活性, 可有效催化氧化 CO 及各种有机物<sup>[10-12]</sup>。

半导体光催化技术是当前备受关注的一种绿色技术, 在利用太阳能降解有机污染物和分解水制氢方面具有广泛的应用前景<sup>[13,14]</sup>。  $\text{TiO}_2$  是研究最为广泛的一种半导体光催化剂<sup>[15-18]</sup>, 具有催化效率高、稳定、无二次污染等优点, 但因其带隙较宽 (~3.2 eV), 只有在  $\lambda < 390 \text{ nm}$  的紫外光照射下才具有光催化活性, 太阳能的利用率较低。因此, 开发研究新的可见光催化剂对提高太阳能的利用率具有重要意义。  $\text{YMnO}_3$  的带隙相对较小, 适于吸收可见光, 是潜在的可见光催化材料。

材料的物化性质与它们的形貌、维度、尺寸及缺陷等紧密相关, 尤其是在纳米尺度下, 光催化剂能够表现出增强的光催化活性<sup>[14]</sup>。制备纳米材料的方法很多, 其中, 聚丙烯酰胺凝胶法具有工艺简单、操作方便、可重复性好、易于生产等优点, 且制备出的颗粒纯度高、粒度均匀细小、颗粒形貌规整、呈类球形, 是制备各种氧化物纳米颗粒的重要方法<sup>[19-21]</sup>。本文采用聚丙烯酰胺凝胶法制备了  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒, 并在紫外光和可见光辐照下, 考察了其光催化降解甲基红的活性。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{YMnO}_3$ 样品的制备

按 Y:Mn 的摩尔比  $n(\text{Y}):n(\text{Mn}) = 1:1$  称取适量的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 缓慢溶解在 1.6 mol/L 的稀硝酸溶液中, 待溶液完全澄清后, 加入与金属阳离子摩尔比为 1.5:1 的乙二胺四乙酸 (EDTA) 作为络合剂, 使之与阳离子发生络合反应。待 EDTA 完全溶解后, 依次加入适量的葡萄糖 (约 20 g/100 ml)、丙烯酰胺和双丙烯酰胺单体。丙烯酰胺与双丙烯酰胺的摩尔比为 5:1, 且二者的总摩尔含量为金属阳离子的 9 倍。上述各步均需磁力搅拌, 以使添加物充分溶解。待溶液混合均匀、澄清后, 用氨水调节其  $\text{pH} \approx 2$ 。最后将所得的混合溶液加热至 90 °C 使之发生热聚合反应, 数分钟后, 溶液缓慢成胶, 转变为凝胶体。将获得的凝胶置入恒温干燥箱中, 于 120 °C 干燥 24 h, 形成干凝胶。将干凝胶用研

钵研碎成细粉, 然后置入管式炉 (GSL-1300X) 中在 800 °C 焙烧 10 h, 即制得  $\text{YMnO}_3$  样品。

### 1.2 $\text{YMnO}_3$ 样品的表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 advanced 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相进行分析,  $\text{Cu K}\alpha$  靶射线 ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ); 采用日本 JEOL 的 JSM-6701F 型场致发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品颗粒形貌; 利用配置积分球的紫外可见分光光度计测试分析样品的光吸收特性。

### 1.3 $\text{YMnO}_3$ 样品光催化活性的评价

以一种典型的偶氮染料甲基红为目标降解物, 考察  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的光催化活性。将甲基红溶于无水乙醇中, 加蒸馏水稀释, 配制成一定浓度的甲基红溶液, 其中, 乙醇的最终浓度为 20%。将  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒加入到甲基红溶液中, 于暗室中超声处理 15 min, 以使颗粒均匀分散, 然后采用 20 W 的低压汞灯 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) 或 20 W 的三基色荧光灯 (主要波长  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ) 照射, 进行甲基红的降解脱色实验。在光照过程中, 持续施予磁力搅拌, 以防止  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒团聚。光催化后的甲基红溶液用高密滤纸过滤, 去除催化剂颗粒, 然后用分光光度计测试甲基红的浓度 (测试波长  $\lambda = 576 \text{ nm}$ )。甲基红降解率  $D = (c_0 - c_t)/c_0 \times 100\%$ , 其中,  $c_0$  和  $c_t$  分别为光照前和光照一段时间  $t$  后甲基红的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

图 1 是制得  $\text{YMnO}_3$  样品的 XRD 谱。可以看出, 样品上几乎所有的衍射峰都可归属于  $\text{YMnO}_3$  六

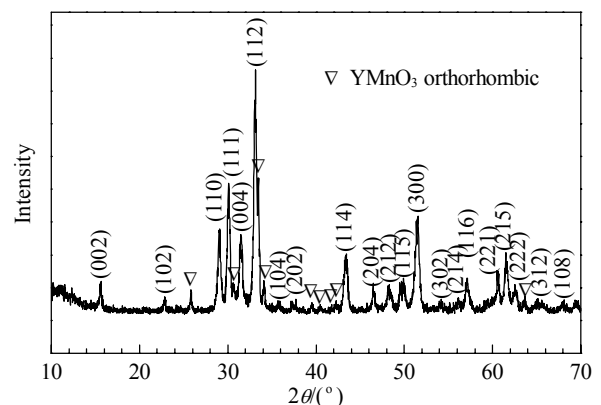


图 1  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的 XRD 谱

Fig. 1. XRD pattern of  $\text{YMnO}_3$  nanoparticles.

方相<sup>[22]</sup>, 其余的少数几个弱衍射峰可归属于  $\text{YMnO}_3$  正交相<sup>[23]</sup>, 没有出现  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及各种锰氧化物 (如  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  或  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) 等其它非钙钛矿杂质相的衍射峰. 根据 XRD 数据, 利用关系式  $\sin^2\theta = (\lambda^2/4)[4/3a^2 \cdot (h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2]$ , 求得  $\text{YMnO}_3$  六方相的点阵常数为:  $a = 0.6155 \text{ nm}$ ,  $c = 1.1343 \text{ nm}$ .

## 2.2 SEM 结果

图 2 是  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的 SEM 照片. 可以看出, 颗粒尺寸分布均匀, 形貌规整, 近似呈球形, 颗粒间无粘连现象. 图 3 是  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的粒度统计分布 (统计的颗粒数为 50), 可以看出, 颗粒粒度主要分布在 40~50 nm 之间, 平均粒径为 45 nm 左右. 与传统的溶胶-凝胶法相比, 在丙烯酸胺聚合凝胶法制备过程中, 由于丙烯酸胺聚合形成的网络结构对溶液加以限制, 在一定程度上阻止了粒子在溶液中的大量移动和聚集<sup>[19]</sup>, 因此更利于制备出均匀、分散的  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒. 另外, 在前驱体溶液中添加适量的葡萄糖, 在凝胶体干燥过程中, 葡萄糖因其碳化温度较低 (~105 °C) 而率先发生碳化, 形成碳

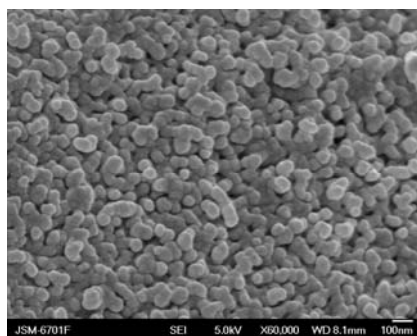


图 2  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的 SEM 照片

Fig. 2. SEM micrograph of  $\text{YMnO}_3$  nanoparticles.

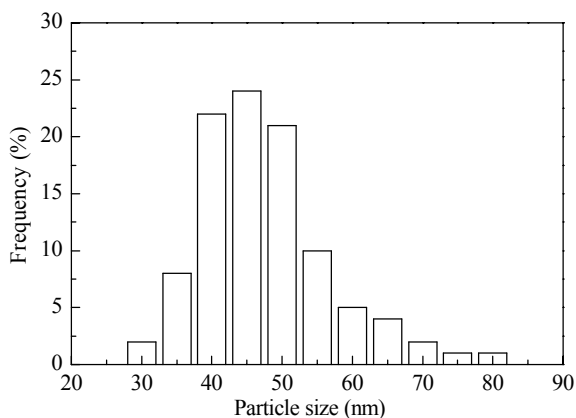


图 3  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的粒度分布

Fig. 3. Particle size distribution of  $\text{YMnO}_3$  nanoparticles.

质骨架, 从而有效抑制了凝胶体的塌缩, 为获得高质量  $\text{YMnO}_3$  纳米粉体提供了有力保证.

## 2.3 紫外-可见光光谱结果

根据 Kubelka-Munk (K-M) 理论<sup>[24]</sup>, 将实验测得的漫反射光谱转化为相应的吸收光谱, 结果如图 4(a) 所示. 由图可见,  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的截止吸收波长约为 950 nm, 表明该氧化物半导体能够有效吸收较宽波长范围的入射光, 其中包括可见光谱 (390~780 nm). 图 4(b) 是根据 Tauc 法则<sup>[25]</sup>获得的  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  关系曲线, 其中,  $\alpha$  为 K-M 吸收系数,  $h\nu$  为入射光子的能量. 将 Tauc 曲线的线性部分外延至与横坐标轴相交, 其交点的横坐标即为  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的光学带隙  $E_g$ , 其值约为 1.31 eV.

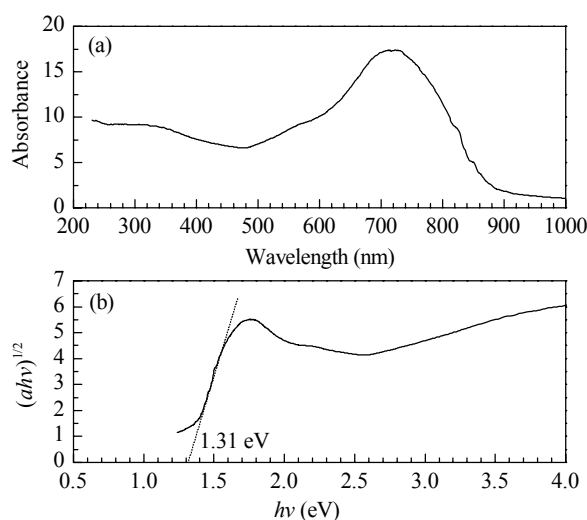


图 4  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的紫外-可见光吸收光谱和  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  与  $h\nu$  的关系曲线

Fig. 4. Ultraviolet-visible absorption spectrum of  $\text{YMnO}_3$  nanoparticles transformed from its corresponding diffuse reflectance spectrum according to the K-M theory (a) and Tauc plot of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  (b).

## 2.4 $\text{YMnO}_3$ 纳米颗粒的光催化性能

分别在紫外光和可见光辐照下, 考察了  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒光催化降解甲基红 (MR) 的反应性能, MR 降解率随时间的变化关系见图 5, 其中, MR 的初始浓度为 15 mg/L,  $\text{YMnO}_3$  用量为 1.2 g/L. 由图可见, 未加  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒时, 经紫外光辐照 6 h, MR 降解率不足 4%; 经可见光辐照 10 h, 其降解率约为 8%. 随着  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的加入, MR 降解率显著提高, 在紫外光下辐照 6 h 和在可见光下辐照 10 h 后, MR 降解率分别达到 62% 和 45%. 另外, 在暗室放置 6 h 后,  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒对 MR 的吸附约为

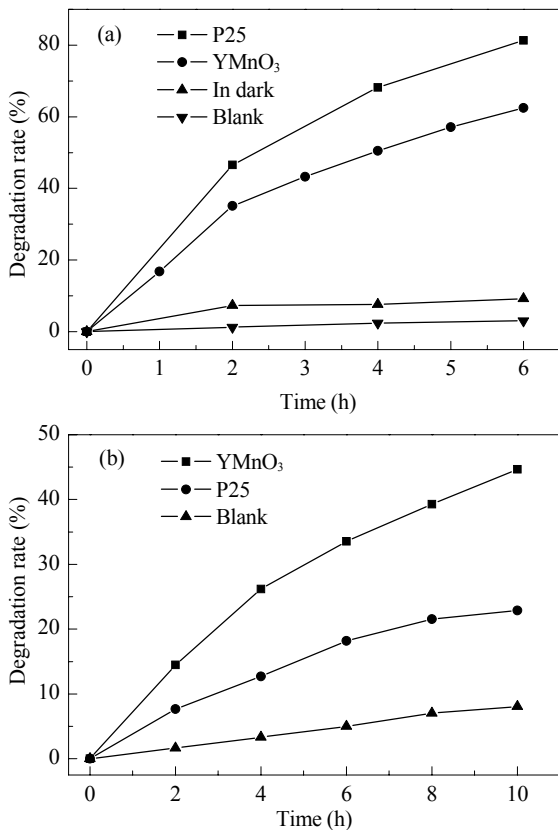


图5 在紫外光和可见光光照下  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒及 P25 对 MR 的光催化降解率随时间的变化关系

Fig. 5. Photocatalytic degradation rate of methyl red (MR) as a function of time on the  $\text{YMnO}_3$  nanoparticles and P25 ( $\text{TiO}_2$ ). (a) Under ultraviolet irradiation; (b) Under visible-light irradiation.

9%, 其值远小于光照条件下 MR 的降解率, 可见,  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒表现出了明显的光催化活性。可以看出, 尽管在紫外光光照下  $\text{YMnO}_3$  的光催化性能不如 P25 ( $\text{TiO}_2$ ), 但其可见光催化性能明显优于后者。

$\text{YMnO}_3$  的禁带宽度较窄 (~1.31 eV), 可有效吸收较宽波长范围的入射光 (< 950 nm), 产生电子 ( $e^-$ )-空穴 ( $h^+$ ) 对。光生  $h^+$  与  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  反应生成具有强氧化能力的羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ ; 同时, 光生  $e^-$  也可能与  $\text{O}_2$  和  $\text{H}^+$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ 。尽管部分  $\cdot\text{OH}$  被乙醇分子捕获<sup>[26]</sup>, 但其仍是氧化分解 MR 的主要氧化剂。此外, 光生  $h^+$  也可能直接氧化分解 MR。我们将通过实验和理论进一步研究  $\text{YMnO}_3$  详细光催化机理。

图 6 是  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒的用量对 MR 降解率的影响, 其中, MR 初始浓度为 15 mg/L, 紫外光和可见光光照时间分别为 6 和 10 h。当催化剂浓度较低时, 吸收光子的几率小, 产生的光生电子-空穴对少, 催化活性中心的数量相应就少, 而且有机物分子不

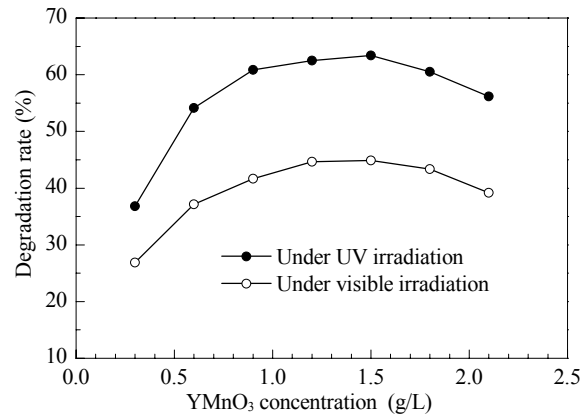


图6 催化剂的用量对 MR 降解率的影响

Fig. 6. Influence of catalyst amount on MR degradation.

能充分吸附到催化剂表面, 因此光催化降解效果较差。随着催化剂浓度的增加, 光子的利用率增加, 反应中产生的催化活性中心数量增多, 因而 MR 降解率增加。当催化剂浓度增加到一定值时, 光催化效果达到最佳, 此时继续增加催化剂浓度, 催化剂颗粒对入射光的散射作用开始变得突出, 光子的利用率反而下降, 使得降解率呈现下降趋势。可见,  $\text{YMnO}_3$  光催化剂适宜的用量为 1.5 g/L 左右。

### 3 结论

采用聚丙烯酰胺凝胶法制备了  $\text{YMnO}_3$  纳米颗粒, 主要为六方钙钛矿结构, 兼有少许的正交钙钛矿结构, 且颗粒近似呈球形, 粒度分布均匀, 平均粒径约为 45 nm, 其光学带隙为 1.31 eV。光催化实验表明, 在紫外光和可见光辐照下,  $\text{YMnO}_3$  样品对甲基红具有良好的光催化降解作用。这为拓展  $\text{YMnO}_3$  的应用具有重要意义。

### 参 考 文 献

- 1 Katsufuji T, Mori S, Masaki M, Moritomo Y, Yamamoto N, Takagi H. *Phys Rev B*, 2001, **64**: 104419
- 2 Fiebig M, Lottermoser T, Fröhlich D, Goltsev A V, Pisarev R V. *Nature*, 2002, **419**: 818
- 3 Lee S, Pirogov A, Han J H, Park J G, Hoshikawa A, Kamiyama T. *Phys Rev B*, 2005, **71**: 180413
- 4 Kim S H, Lee S H, Kim T H, Zyung T, Jeong Y H, Jang M S. *Cryst Res Technol*, 2000, **35**: 19
- 5 Fujimura N, Azuma S, Aoki N, Yoshimura T, Ito T. *J Appl Phys*, 1996, **80**: 7084
- 6 Fujimura N, Ishida T, Yoshimura T, Ito T. *Appl Phys Lett*, 1996, **69**: 1011
- 7 Choi K J, Shin W C, Yoon S G. *Thin Solid Films*, 2001,

- 384: 146
- 8 Ito D, Fujimura N, Yoshimura T, Ito T. *J Appl Phys*, 2003, **93**: 5563
- 9 Kalashnikova A M, Pisarev R V. *JETP Lett*, 2003, **78**: 143
- 10 Pirogova G N, Korosteleva R I, Panich N M, Lagutina T A, Voronin Y V. *Russ Chem Bull*, 1994, **43**: 551
- 11 Poplawski K, Lichtenberger J, Keil F J, Schnitzlein K, Amiridis M D. *Catal Today*, 2000, **62**: 329
- 12 Levasseur B, Kaliaguine S. *J Solid State Chem*, 2008, **181**: 2953
- 13 Mills A, Davies R H, Worsley D. *Chem Soc Rev*, 1993, **22**: 417
- 14 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahemann D W. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69
- 15 丁玉兰, 柏扬, 李伟, 陈闪山, 朱育丹, 朱银华, 杨祝红, 陆小华. 催化学报 (Ding Y L, Bai Y, Li W, Chen Sh Sh, Zhu Y D, Zhu Y H, Yang Zh H, Lu X H. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1271
- 16 郭鹏, 刘春燕, 高敏, 王祥生, 郭洪臣. 催化学报 (Guo P, Liu Ch Y, Gao M, Wang X Sh, Guo H Ch. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 573
- 17 陈艳敏, 钟晶, 陈锋, 张金龙. 催化学报 (Chen Y M, Zhong J, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 120
- 18 陈闪山, 朱银华, 李伟, 刘维佳, 李力成, 杨祝红, 刘畅, 姚文俊, 陆小华, 冯新. 催化学报 (Chen Sh Sh, Zhu Y H, Li W, Liu W J, Li L Ch, Yang Zh H, Liu Ch, Yao W J, Lu X H, Feng X. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 605
- 19 县涛, 杨华, 沈希, 冯有才, 张海民, 冯旺军. 无机材料学报 (Xian T, Yang H, Shen X, Feng Y C, Zhang H M, Feng W J. *J Inorg Mater*), 2010, **25**: 251
- 20 王仕发, 杨华, 县涛, 姜金龙, 魏智强, 冯有才, 李瑞山, 冯旺军. 硅酸盐学报 (Wang Sh F, Yang H, Xian T, Jiang J L, Wei Zh Q, Feng Y C, Li R Sh, Feng W J. *J Chin Ceram Soc*), 2010, **38**: 2303
- 21 县涛, 杨华, 戴剑锋, 魏智强, 马金元, 冯旺军. 催化学报 (Xian T, Yang H, Dai J F, Wei Zh Q, Ma J Y, Feng W J. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 618
- 22 Yakel H L, Bertaut E F, Forrat E F, Koehler W C. *Acta Crystallogr*, 1963, **16**: 957
- 23 Waintal A, Chenavas J. *C R Acad Sc Paris*, 1967, **264**: 168
- 24 Kubelka P, Munk F. *Z Tech Phys*, 1931, **12**: 593
- 25 Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. *Phys Stat Sol*, 1966, **15**: 627
- 26 Hu M Q, Xu Y M. *Chemosphere*, 2004, **54**: 431