# p区金属氧化物 $Ga_2O_3$ 和 $Sb_2O_3$ 光催化降解盐酸四环素性能差异

毛婧芸<sup>1</sup> 黄毅玮<sup>2</sup> 黄祝泉<sup>1</sup> 刘欣萍<sup>1</sup> 薛 珲<sup>\*,1</sup> 肖荔人<sup>\*,3</sup> (<sup>1</sup>福建师范大学环境科学与工程学院,福州 350007) (<sup>2</sup>福建师范大学生命科学学院,福州 350007) (<sup>3</sup>福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

**摘要:**对沉淀法合成的p区金属氧化物Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>紫外光光催化降解盐酸四环素的性能进行了研究,讨论了制备条件对光 催化性能的影响。最佳制备条件下得到的Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品光催化性能存在巨大差异,通过X射线粉末衍射、傅里 叶红外光谱、N<sub>2</sub>吸附--脱附测试、荧光光谱、拉曼光谱、电化学分析及活性物种捕获实验等对样品进行分析,研究二者光催化降 解盐酸四环素的机理,揭示影响光催化性能差异的本质因素。结果表明,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光催化性能差异主要归结于二者不同 的电子和晶体结构、表面所含羟基数量及光催化降解机理。

关键词: p 区金属;氧化镓;氧化锑;光催化;盐酸四环素 中图分类号: 0643.36; 0614.37<sup>+</sup>1; 0614.53<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)03-0509-07 DOI:10.11862/CJIC.2021.063

# Different Photocatalytic Performances for Tetracycline Hydrochloride Degradation of *p*-Block Metal Oxides Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

MAO Jing-Yun<sup>1</sup> HUANG Yi-Wei<sup>2</sup> HUANG Zhu-Quan<sup>1</sup> LIU Xin-Ping<sup>1</sup> XUE Hun<sup>\*,1</sup> XIAO Li-Ren<sup>\*,3</sup>

(<sup>1</sup>College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)
(<sup>2</sup>College of Life and Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)
(<sup>3</sup>College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

**Abstract:** The UV light photocatalytic performances of *p*-block metal oxides  $Ga_2O_3$  and  $Sb_2O_3$  synthesized by a precipitation method for the degradation of tetracycline hydrochloride were explored. The effects of synthesis conditions on the photocatalytic activity were discussed. The  $Ga_2O_3$ -900 and  $Sb_2O_3$ -500 samples prepared under optimal conditions exhibited a remarkable photocatalytic activity difference, which were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy,  $N_2$  adsorption-desorption tests, fluorescence spectrum, Raman spectrum, electrochemical analysis and trapping experiment of active species. The photocatalytic degradation mechanisms of tetracycline hydrochloride over the photocatalysts were proposed and the essential factors influencing the difference of photocatalytic performance were revealed. The results show that the different photocatalytic activities observed for  $Ga_2O_3$  and  $Sb_2O_3$  can be attributed to their different electronic and crystal structures, the amount of hydroxyl group in the surface and the photocatalytic degradation mechanisms.

Keywords: p-block metal; Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

收稿日期:2020-09-29。收修改稿日期:2020-12-28。

国家自然科学基金(No.21875037,51502036)和国家重点研发计划(No.2016YFB0302303,2019YFC1908203)资助。

\*通信联系人。E-mail:xuehun@fjnu.edu.cn,xlr1966@126.com

# 0 引 言

盐酸四环素(TC)作为一种四环素类广谱抗生素,被广泛应用于治疗人体疾病及预防畜禽、水产品的细菌性病害,其在世界范围的大量使用致使其在环境中积累<sup>[1]</sup>。TC具有较明显的致突变、致畸作用,在环境中积累会对生态环境和人体健康造成严重的危害<sup>[24]</sup>。半导体光催化氧化技术由于可以利用太阳光驱动反应、反应条件温和、稳定性高及无二次污染等优势而成为一种理想的环境污染治理技术<sup>[5-6]</sup>。近年来利用不同光催化技术去除水体环境中TC的研究相继被报道<sup>[3-4,7-9]</sup>。光催化应用研究关键在于光催化剂,因此,开发新型高效的光催化材料是当前乃至今后相当长一段时期内光催化研究中的一个关键问题。

p区金属(In、Sn、Sb、Ge和Ga)的氧化物和复合氧 化物因其具有独特的晶体结构和电子结构而成为 一类潜在的高效光催化剂,并日益受到研究者的关  $注^{[10]}$ 。 $M_2O_3(M=In \ Ga \ Sb)^{[11-13]} \ GeO_2^{[14]} \ ZnM_2O_4(M=In \ Ga \ Sb)^{[11-13]} \ GeO_2^{[14]} \ ZnM_2O_4(M=In \ Sb)^{[11-13]} \ Sb)^{[11-13]} \ Sb)^{[11-13]}$ In、Sn、Sb、Ge、Ga)<sup>[10,15-17]</sup>、CaM2O6(M=Sb、Bi)<sup>[18-19]</sup>等半导 体材料具有优异的光催化降解有机污染物或分解 水的性能,但是这些材料的光催化性能存在巨大的 差异。氧化物Ga,O,具有多种晶相结构,其中最稳 定的是β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,属单斜晶系<sup>[20]</sup>,可以有效地降解有 机污染物如苯酚、TC、甲基橙(MO)、罗丹明B(RhB)和 全氟辛酸(PFOA)等[21-24]。Sb2O3具有立方晶型和斜方 晶型结构,其中立方晶型Sb<sub>2</sub>O3更为稳定[13],已报道 其可作为光催化剂应用于降解甲基橙,但在TC降解 方面的应用还未见报道。这2种中心离子不同的氧 化物Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>都可以用沉淀法来合成,因此我 们尝试利用相同的沉淀法合成Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将合 成方法对光催化性能的影响排除在外,讨论了合成 条件对其在紫外光下光催化降解TC的性能差异,研 究其光催化降解TC的机理,揭示影响二者光催化性 能的决定因素,这对于设计具有优异性能的p区金 属氧化物和复合氧化物光催化剂具有重要意义。

## 1 实验部分

## 1.1 光催化剂的制备

利用沉淀法合成 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[12-13]</sup>。将 2.0 g 商 品化 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 20 mL浓硝酸置于 100 mL 微波反应釜 中,在 180 ℃下反应 1 h 获得 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,将溶液 用去离子水定容至 100 mL,在剧烈搅拌下,将质量 分数 5% 的氨水逐滴加入 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中,调节其 pH值到 8 左右,沉淀经去离子水洗涤、过滤后,于 80 ℃下烘干,然后在 500、700、900、1 000 和 1 100 ℃ 的空气中煅烧 5 h得到 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,标记为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T(T为煅 烧温度值)。取 2.0 g SbCl<sub>3</sub>溶于 100 mL 盐酸溶液(质 量分数约为 15%),在剧烈搅拌下将 250 mL 去离子 水逐滴加入混合溶液中,沉淀经洗涤、过滤,于 80 ℃ 烘干,然后在 450、500 和 550 ℃的高纯氮中煅烧 5 h, 得到 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,标记为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T(T为煅烧温度值)。

## 1.2 光催化剂的表征

采用 Bruker D8 advance X 射线衍射仪(XRD)对 样品进行物相分析,使用Cu靶(Cu Kα, λ=0.154 06 nm),管电流和电压分别为40 mA和40 kV,扫描范围 为10°~80°,扫描速度12(°)·min<sup>-1</sup>。通过JSM6700F 型场发射扫描电镜(SEM)测试催化剂的形貌,扫描加 速电压为5 kV。采用日本 JEM-2010EX 型透射电镜 (TEM)观察催化剂的形貌和晶格结构,扫描加速电 压为200 kV。采用 BELSORP-mini 型氮气等温吸 附-脱附仪测量样品的 N,吸附-脱附性能,利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算比表面积。 以BaSO<sub>4</sub>标准样品作为参比,采用美国 Agilen 的 Cary系列紫外可见漫反射光谱仪获得样品的紫外 可见漫反射光谱。使用上海辰华CHI650E电化学 工作站进行电化学测试,电解质溶液为0.2 mol·L<sup>-1</sup> Na,SO₄溶液,参比电极为Ag/AgCl电极,辅助电极为 Pt片电极,工作电极为涂覆样品的FTO导电玻璃电 极。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)是使用 Nicolet iS10型红外光谱仪测定的。通过XploRA PLUS型拉 曼光谱仪获得样品的拉曼(Raman)光谱,光谱分辨率 为0.6 cm<sup>-1</sup>, 激发波长为532 nm。使用 RF-5301pc 型 分光光度计测得样品的荧光发射光谱激发波长为  $360 \text{ nm}_{\odot}$ 

#### 1.3 光催化活性评价

第3期

# 2 结果与讨论

## 2.1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XRD表征和光催化性能

图 1a 是在不同温度煅烧制得的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T样品的 XRD 图,从图中可以看出,在 500 ℃煅烧获得的样品 为α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,当煅烧温度为 700~1 100 ℃时制得的样 品为β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。随着煅烧温度的升高,样品衍射峰的 强度随之增强,说明煅烧温度越高,样品的结晶度 越好。图 1b 为不同温度煅烧制得的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T样品在 紫外光下降解 TC 的活性图。如图所示,随着煅烧温 度的升高,TC 的降解率呈现先上升后下降的趋势, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品光催化降解 TC 的性能最佳:紫外光 照30 min, TC的降解率达到了99.0%。

图 2a 是在不同温度煅烧制得的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*T*样品的 XRD图。当煅烧温度为 450 ℃时,样品在 28.5°处出 现了一个不属于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰,说明得到的不是纯 相的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而当煅烧温度为 500 和 550 ℃时,样品 均为纯相的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-550 样品光催 化降解 TC 的活性图如图 2b 所示。和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-550 样品 相比,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品光催化性能更佳,在紫外光光 照 180 min 的条件下,对 TC 的降解率为 80.6%,但其 光催化降解 TC 性能与 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品相比,存在着 较大的差异。







图 2 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T的 XRD 图 (a)与光催化降解 TC 活性 (b) Fig.2 XRD patterns (a) and photocatalytic activity for TC degradation (b) of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T

## 2.2 形貌与BET分析

图 3a 和 3b 为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品的 SEM 图。从图 中可以观察到样品形貌是长为 1.5~3.0 μm 和宽为 300~400 nm 的橄榄球形, 而橄榄球是由平均厚度为 35 nm 的纳米片堆叠而成, 且均匀分布着平均孔径 为 12 nm 的介孔。图 3c 和 3d 为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品的 TEM 图, 可以进一步验证样品具有分级多孔结构, 该结构有利于催化剂与有机污染物相互作用,从而 提高光催化性能。图 3e为Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900样品的高分辨 TEM(HRTEM)图,从图中可以观察到清晰的晶格衍 射条纹,其间距为0.28 nm,对应于β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的(002)晶 面<sup>[21]</sup>。图 3f和 3g分别为Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的SEM和 TEM图,从图中可以看出样品由平均粒径为70 nm 的纳米颗粒组成。图 3h为Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的HR- TEM图,从图中可以观察到间距为0.32 nm的晶格 衍射条纹,对应于立方晶型Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的(222)晶面<sup>[25]</sup>。

 $Ga_2O_3$ -900和Sb\_2O\_3-500样品的N\_2吸附--脱附等 温曲线如图4所示,二者的等温吸附--脱附曲线均属 于N型等温曲线,存在H<sub>3</sub>型滞后环,说明均具有多 孔结构。Ga\_2O\_3-900和Sb\_2O\_3-500样品的比表面积分 别为16和8m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。利用BJH(Barret-Joyner-Halenda) 模型得到2个样品的孔径分布图(图4插图)。由图 中可见, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900样品存在分布在13 nm左右的介 孔, 而 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的孔径分布较宽, 这些孔可能 是颗粒之间堆积造成的。一般认为比表面积越大, 催化剂单位面积上的活性位点越多, 光催化活性越 强, 虽然 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900样品的比表面积仅为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品的 2 倍, 但是其光催化性能远远优于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品的, 说明比表面积并不是影响二者光催化性能 的主要因素。



图 3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900的SEM图 (a、b)、TEM图 (c、d)和HRTEM图 (e); Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的SEM图 (f)、 TEM图 (g)和HRTEM图 (h)

Fig.3 SEM (a, b), TEM (c, d) and HRTEM (e) images of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 sample; SEM (f), TEM (g) and HRTEM (h) images of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 sample





#### 2.3 电子结构分析

图 5 为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品的紫外可见 漫反射(UV-Vis DRS)谱图。如图 5 所示, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品在紫外光范围内均有很强的光吸 收,二者的吸收边分别位于 263 与 295 nm, 对应的禁 带宽度分别为 4.66 和 4.0 eV<sup>[12-13]</sup>。已报道 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 为n型半导体,其平带电势为-1.23 V,导带底( $E_{CB}$ )为 1.01 V,价带顶( $E_{VB}$ )为3.65 V<sup>[12]</sup>。为了比较二者电子 结构的差异,我们进一步对Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品进行了电 化学分析。图 6为Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的Mott-Schottky曲 线,曲线的斜率为正,说明其为n型半导体。由图确 定其平带电势为-0.25 V(vs Ag/AgCl),从而推算其导 带底( $E_{CB}$ )为-0.03 V(vs NHE),根据禁带宽度计算出 价带顶( $E_{VB}$ )为3.97 V(vs NHE)<sup>[26]</sup>。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -500样品的价带顶分别位于3.65和3.97 V(vs NHE), 比·OH/H<sub>2</sub>O(2.27 eV(vs NHE))或·OH/OH<sup>-</sup>(1.99 eV (vs NHE))<sup>[27]</sup>的氧化还原电势更高,说明Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品都具备和表面水分子发生反应生 成·OH 的能力。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900样品的导带底位于 -1.01 V(vs NHE),比O<sub>2</sub>/·O<sub>2</sub><sup>-</sup>(-0.28 eV(vs NHE))的 氧化还原电势低,说明其具备和水中溶解氧反应 生成超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)的能力,而Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的 导带底位于-0.03 V(vs NHE),比O<sub>2</sub>/·O<sub>2</sub><sup>-</sup>(-0.28 eV (vs NHE))的氧化还原电势高,说明其不能与水中 溶解氧反应生成·O<sub>7</sub><sup>-</sup>。



图 5 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500的UV-Vis DRS 谱图 Fig.5 UV-Vis DRS spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500



Fig.6 Mott-Schottky plots of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500

## 2.4 荧光光谱分析

图 7 是 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品的荧光发射 谱图。从图中可以看出, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样 品均在 388 nm 处产生最强发射峰, 但是 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品的荧光强度比 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品高得多, 说明 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900样品具有更好的光生载流子的分离效 果<sup>[28]</sup>。样品光生载流子的分离效率越高,其光催化 性能越好,这与2个样品光催化降解TC的活性数据 是相符的。



图 7 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500的荧光发射谱图 Fig.7 Photoluminescence emission spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500

#### 2.5 红外光谱分析

图 8 为 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品的红外谱图。 从图中可以看出, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品在 660、461 cm<sup>-1</sup> 附 近出现对应 Ga—O 的伸缩振动的吸收峰<sup>[29]</sup>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品在 744、954 cm<sup>-1</sup> 附近出现 Sb—O 的伸缩振 动的吸收峰<sup>[30-31]</sup>。同时, 2 种样品在 3 400 和 1 600 cm<sup>-1</sup> 附近都有明显的吸收峰, 分别对应于 O—H 的伸 缩振动和水分子 H—O—H 键的弯曲振动<sup>[29]</sup>, 而 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 在 3 400 和 1 600 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰更强, 说明 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 样品表面的羟基数量更多<sup>[21,32]</sup>。在光 催化过程中, 表面羟基不仅可以与空穴(h<sup>+</sup>)形成具有



图 8 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500的FT-IR谱图 Fig.8 FT-IR spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500

报

强氧化性的·OH,而且还可能成为有机物的吸附中 心,从而改变反应物的吸附形态并影响反应物分子 的催化反应,因此2个样品表面的羟基数量差异可 能是影响二者光催化性能差异的原因之一。

# 2.6 拉曼光谱分析

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的拉曼谱图如图9 所示。从图中可以观察到Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900在147、169、 202、347、417、474、653、767 cm<sup>-1</sup>存在多个振动峰<sup>[33]</sup>。 在Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的拉曼谱图中,可以观察到在193、 256、375、453、717 cm<sup>-1</sup>存在多个振动峰,与文献报 道的结果相符<sup>[34,35]</sup>。这2个样品的峰宽相似,说明二 者内部缺陷情况相似<sup>[36]</sup>,其内部缺陷并不是引起二 者光催化活性差异的因素。



图 9 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500的拉曼谱图 Fig.9 Raman spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900 and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500

#### 2.7 光催化机理研究

根据我们之前的研究发现,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900在光催化降解TC的过程中,·OH、h<sup>+</sup>和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>均参与了反应,但主要活性物种是·O<sub>2</sub><sup>-[12]</sup>。为了探索Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500的光催化机理的差异,使用异丙醇(IPA)作为·OH 捕获剂,草酸铵(AO)作为h<sup>+</sup>捕获剂<sup>[37]</sup>,苯醌(BQ)作为·O<sub>2</sub><sup>-</sup>捕获剂<sup>[38]</sup>,研究Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品在光照下降解TC的活性物种,结果如图10所示。从图中可以看出,当存在IPA和AO时,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品光催化活性都有了明显的降低;而加入BQ后,其光催化活性没有变化,表明Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500在光催化降解TC时,·OH和h<sup>+</sup>为主要活性物种,而·O<sub>2</sub><sup>-</sup>没有参与反应的原因是Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品的导带底比O<sub>2</sub>/·O<sub>2</sub><sup>-</sup>氧化还原电势高,无法和水中的溶解氧反应生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>。



- 图 10 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 样品光催化降解 TC 过程活性物种 捕获实验
- Fig.10 Trapping experiment of active species over  ${\rm Sb_2O_3}\mathchar`-500$  during photocatalytic degradation of TC

#### 2.8 晶体结构对光催化性能的影响

光催化剂的活性与晶体结构中畸变的四面体 或八面体单元密切相关。图11为Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶 体结构图。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中存在GaO<sub>4</sub>四面体和GaO<sub>6</sub>八面 体,其偶极矩分别为0.7D和2.2D<sup>[39]</sup>。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体内部 同时存在2种畸变的多面体,形成了2种局域内场。 根据文献报道,2种内场的同时存在可能具有协同 效应,进一步促进光生电子-空穴分离,从而促进光 催化反应进行<sup>[40]</sup>。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仅存在一种SbO<sub>4</sub>四面体,其 偶极矩为1.32D。因此我们推测二者晶体结构的不 同导致它们光生电子和空穴分离效率的差异,其结 果与荧光发射光谱分析结果相符。所以Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体结构差异是影响其光催化活性的原因 之一。





# 3 结 论

使用沉淀法合成了 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品,在最佳 条件下合成的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-900样品光催化降解 TC 的性能 远远高于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500样品,这是由二者的电子结构、 晶体结构、表面所含羟基数量存在差异以及光催化降解TC的机理不同所引起的。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光催化降解TC是通过·OH、h<sup>+</sup>和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>共同实现的,其中·O<sub>2</sub><sup>-</sup>是主要活性物种;而Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在光催化降解TC的过程中,仅h<sup>+</sup>和·OH参加了反应。

#### 参考文献:

- [1] Shi Z, Zhang Y, Shen X F, Duoerkun G, Zhu B, Zhang L S, Li M Q, Chen Z G. Chem. Eng. J., 2020,386:124010
- [2] Cui C, Guo R H, Xiao H Y, Ren E, Song Q S, Xiang C, Lai X X, Lan J W, Jiang S X. Appl. Surf. Sci., 2020,505:144595
- [3] Deng F, Zhao L, Luo X, Dionysiou D D. Chem. Eng. J., 2018,333:423 -433
- [4] Feng Q Q, Zhou J B, Zhang Y. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2019, 30(21):19108-19118
- [5] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, Juan J C. Water Res., 2016,88:428-448
- [6] Fu J W, Yu J G, Jiang C J, Cheng B. Adv. Energy Mater., 2018,8(3): 1701503
- [7] Dong H J, Xiao M Y, Li J M, Hu W, Sun X, Liu Y C, Zhang P F, Che G B, Liu C B. J. Photochem. Photobiol. A, 2020,392:112369
- [8] Wu Y, Li X M, Yang Q, Wang D B, Yao F B, Cao J, Chen Z, Huang X D, Yang Y, Li X P. *Chem. Eng. J.*, **2020.390**:124519
- [9] Solehudin M, Sirimahachai U, Ali G A M, Chong K F, Wongnawa S. Adv. Powder Technol., 2020.31(5):1891-1902
- [10]Xue H, Liao S X, Chen Y L, Qian Q R, Liu X P, Chen Q H. Chin. J. Struc. Chem., 2019,38(5):837-847
- [11]Li B X, Xie Y, Jing M, Rong G X, Tang Y C, Zhang G Z. Langmuir, 2006,22(22):9380-9385
- [12]Zeng L X, Wang J Q, Qian Q R, Chen Q H, Liu X P, Luo Y J, Xue H, Li Z H. Catal. Sci. Technol., 2020,10(10):3315-3323
- [13]朱兰瑾, 薛珲, 肖荔人, 陈庆华. 无机化学学报, 2012, 28(10):2165-2169
- ZHU L J, XUE H, XIAO L R, CHEN Q H. Chinese J. Inorg. Chem., 2012,28(10):2165-2169
- [14]Seal M, Bose N, Mukherjee S. Mater. Res. Express, 2018,5(6):65007
- [15]Zerarga F, Bouhernadou A, Khenata R, Bin-Omran S. Solid State Sci., 2011,13(8):1638-1648
- [16]Núñez J, Fresno F, Collado L, Jana P, Coronado J M, Serrano D P, O'Shea V A D. Appl. Catal. B, 2016,191:106-115
- [17]Liu Y Y, Wang Z Y, Huang B B, Dai Y, Qin X Y, Zhang X Y. Curr. Org. Chem., 2014,18(5):620-628
- [18]Zhang M, Chen L M, Yao S Y, Long Y M, Li W F, Wang Z S. Catal. Commun., 2014,48:29-32

- [19]Huang Z Y, Wang Y, Jung D. Bull. Korean Chem. Soc., 2018,39(9): 1025-1029
- [20]Pearton S J, Yang J C, Cary P H, Ren F, Kim J, Tadjer M J, Mastro M A. Appl. Phys. Rev., 2018,5:011301
- [21]Li X F, Zhen X Z, Meng S G, Xian J J, Shao Y, Fu X Z, Li D Z. Environ. Sci. Technol., 2013,47(17):9911-9917
- [22]Sun H L, Zhang L Y, Yu J Y, Wang S L, Guo D Y, Li C R, Wu F M, Liu A P, Li P G, Tang W H. RSC Adv., 2020,10(19):11499-11506
- [23]Xu B T, Zhou J L, Altaee A, Ahmed M B, Johir M A, Ren J W, Li X W. Chemosphere, 2020,239:124722
- [24]Das B, Das B, Das N S, Sarkar S, Chattopadhyay K K. Microporous Mesoporous Mater., 2019,288:109600
- [25]Collins S E, Baltanús M A, Bonivardi A L. Appl. Catal. A, 2005,295 (2):126-133
- [26]Gelderman K, Lee L, Donne S W. J. Chem. Educ., 2007,84(4):685-688
- [27]Fujishima A, Zhang X T. C. R. Chim., 2006,9(5/6):750-760
- [28]Dadigala R, Gangapuram B R, Bandi R, Dasari Ay, Guttena V. Acta Metall. Sin., 2016,29(1):17-27
- [29]Pang M L, Shen W Y, Lin J. J. Appl. Phys., 2005,97(3):033511
- [30]朱广军,张琳,罗军,冯晓苗,杨绪杰,汪信,陆路德.无机化学学报,2004,20(12):1497-1501
  - ZHU G J, ZHANG L, LUO J, FENG X M, YANG X J, WANG X, LU L D. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2004.20**(12):1497-1501
- [31]Kaviyarasu K, Sajan D, Devarajan P A. Appl. Nanosci., 2013,3(6):529 -533
- [32]Jaramillo-Quintero O A, Benítez-Cruz M, García-Ocampo J L, Cano A, Rincón M E. J. Alloys Compd., 2019,807:151647
- [33]Kumar S, Sarau G, Tessarek C, Bashouti M Y, Haehnel A, Christiansen S, Singh R. J. Phys. D: Appl. Phys., 2014,47(43):435101
- [34]Geng A H, Cao L H, Ma Y M, Cui Q L, Wan C M. Chin. Phys. Lett., 2016,33(9):112-115
- [35]Cebriano T, Mendez B, Piqueras J. CrystEngComm, 2016, 18(14): 2541-2545
- [36]Shu G, Dai B, Ralchenko V G, Khomich A A, Ashkinazi E E, Bolshakov A P, Bokova-Sirosh S N, Liu K, Zhao J W, Han J C, Zhu J Q. J. Cryst. Growth, 2017,463:19-26
- [37]Kominami H, Furusho A, Murakami S, Inoue H, Kera Y, Ohtani B. Catal. Lett., 2001,76(1/2):31-34
- [38]Kou J H, Li Z S, Guo Y, Gao J, Yang M, Zou Z G. J. Mol. Catal. A, 2010,325(1/2):48-54
- [39]Hou Y D, Wu L, Wang X C, Ding Z X, Li Z H, Fu X Z. J. Catal., 2007,250(1):12-18
- [40]Sato J, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y. J. Phys. Chem. B, 2003,107 (31):7965-7969