

La 和 Zn 掺杂铌酸铋的光催化降解性能及其机理

许青青* 吕 亮 叶冬菊 宋锐权

(衢州学院化学与材料工程学院, 衢州 324000)

摘要: 用化学共沉淀法制备了镧和锌掺杂的铌酸铋纳米颗粒, 表征了制备样品的微观结构和光催化降解性能。结果表明制备的样品对 RhB 表现出良好的可见光催化降解活性, 且光催化效果受各种因素的影响。其中, $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 用量为 0.15 g 时, 对 pH=4、50 mL 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液的光催化效果最佳。光催化机理研究表明催化剂在可见光照射下产生的电子空穴对 RhB 的降解起主要作用。该催化剂的制备方法简单、光催化性能稳定, 5 次循环后的活性仍大于 95%。

关键词: 镧; 锌; 铌酸铋; 罗丹明 B; 光催化

中图分类号: O614.33+1; O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1205-12

DOI: 10.11862/CJIC.2017.134

Photocatalytic Degradation Activity and Mechanism of Niobate Bismuth Nanoparticles Doped with La and Zn

XU Qing-Qing* LÜ Liang YE Dong-Ju SONG Kai-Quan

(College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou, Zhejiang 324000, China)

Abstract: Niobate bismuth nanoparticles doped with La and Zn had been prepared by chemical co-precipitation method, and its structure and photocatalytic property were characterized by means of modern analytical techniques. The results illustrated that the doped BiNbO_4 samples presented an excellent photocatalytic activity on RhB in visible light irradiation, and their photocatalytic efficiency influenced by various factors, 0.15 g of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ had the best photocatalytic effect on 50 mL of RhB solution with $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 4 of pH. Especially, it had a stable photocatalytic performance and still retained the photocatalytic activity beyond 95% after five cycling test. The study on photocatalysis mechanism indicated that the electron holes play a significant role in the degradation process of RhB under visible light irradiation.

Keywords: La; Zn; niobate bismuth; Rhodamine B; photocatalysis

0 引 言

自 20 世纪 70 年代以来, 光催化技术作为新兴的环保技术在净化环境和光能转换等方面被广泛应用。光催化技术是指利用光能降解有机污染物、光催化分解水、还原重金属离子等, 是一种绿色、无污染的环境处理技术。该技术具有以下优点: (1) 以太阳光为光源引发光催化过程; (2) 光催化过程中

会产生活性氧微粒, 无需加入氧化剂; (3) 光催化剂易合成, 且循环使用效果好。因此, 近年来光催化技术及光催化材料的研究受到了科研工作者的的高度重视^[1-4]。

氧化物半导体材料具有独特的晶体结构和光学性质, 在陶瓷和光催化方面的应用引起了众多学者的兴趣。其中, BiNbO_4 由于其具有化学和电化学稳定性、光电活性、多相催化、导电和介电等特性而

收稿日期: 2017-01-02。收修改稿日期: 2017-04-09。

国家自然科学基金(No.2127116)、衢州市科技计划项目(No.2015Y001)和衢州市 115 人才工程培养人员(No.2014-2019)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xuqq33@163.com, Tel: 13735091063

备受重视^[5-11]。BiNbO₄ 是由高度扭曲[NbO₆]八面体构成,能够有效的分离光生电子和光生电子空穴,增强半导体的光催化活性。然而,BiNbO₄ 的禁带较宽,在可见光范围内的光催化活性较弱,不能充分利用太阳能。许多学者在提高 BiNbO₄ 的光催化活性方面做了积极的探索。例如,赵洁等^[12]采用共沉淀法制备 BiNbO₄ 纳米棒,该纳米棒在紫外光下能够有效地降解罗丹明 B,且降解率受到光源、催化剂浓度和溶液 pH 值的影响较大;吴大旺等^[13]制备了复合光催化剂,考察了该催化剂在紫外光照射下降解气相苯的活性,结果表明 TiO₂ 和 BiNbO₄ 复合后的催化活性明显提高;He 小组^[14]通过固相反应制备出层状催化剂 Bi₄NbO₈Br,在可见光照射 6 h,850 °C 制备的样品对罗丹明 B 的降解率达 91%;Shen 课题组^[15]用共沉淀法制备了 Ag 掺杂 Bi₃NbO₇ 纳米复合物,在可见光照射下,Ag 含量为 2% 的样品对甲基橙的降解率高达 93.6%;Zhao 及其合作者^[16]用溶胶-凝胶法制备了 Y³⁺掺杂 Bi₅Nb₃O₁₅ 光催化剂,在可见光作用下该催化剂对奥硝唑的降解率高达 90.5%,比相同条件下 P25 的效果好得多。因此,开发可见光响应的新型 BiNbO₄ 光催化剂具有重要的意义。

基于提高 BiNbO₄ 基光催化剂的可见光催化活性,本课题组通过共沉淀法制备了 La、Zn 掺杂的 BiNbO₄,并对其结构和形貌进行了表征。以罗丹明(RhB)模拟染料废水中的有机污染物,研究了样品对污染物的光催化降解活性,探究了掺杂离子的掺杂量、催化剂的用量、RhB 溶液的浓度和 pH 值、不同光源对光催化效率的影响以及催化剂的重复使用性能,并探讨了其光催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂

Bi(NO₃)₃·5H₂O、La(NO₃)₃·5H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Nb₂O₅、浓氨水、浓硝酸、氢氟酸、无水乙醇等都是分析纯试剂,购于上海国药(集团)化学试剂有限公司,使用时没有进一步提纯。

1.2 样品的制备

用共沉淀法^[17]制备 Bi_{1-x}La_xNbO₄(*x*=0.02,0.04,0.06,0.08 和 0.10)。按 1 g Bi_{1-x}La_xNbO₄ 的化学计量比准确称取一定质量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O、La(NO₃)₃·5H₂O 和 Nb₂O₅。将 Nb₂O₅ 加入到 2.5 mL 浓度为 17% 的 HF 溶液中,并转移至内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,150 °C 保温 4 h,使其完全溶解,得溶液

A。然后,将一定质量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 La(NO₃)₃·5H₂O 用 30 mL 体积比为 1:1 的乙醇-水溶剂溶解,磁力搅拌 0.5 h,得溶液 B。将 A 溶液逐滴加入到 B 溶液中,磁力搅拌 0.5 h,使其混合均匀;然后向该混合液中逐滴加入 10% 氨水,调节其 pH 值约为 9,使铋离子和铌离子沉淀完全,继续搅拌 0.5 h,静置 12 h,过滤;用蒸馏水洗涤固相物至滤液呈中性,用乙醇淋洗 3 次,将固相物 60 °C 真空干燥至恒重,700 °C 煅烧 2 h,即得 Bi_{1-x}La_xNbO₄ 粉末。

同法制备 Bi_{1-x}Zn_xNbO₄ 粉末(*x*=0.02,0.04,0.06,0.08 和 0.1)。

1.3 样品表征

用 Philips-Pw 3040/60 型 X 射线粉末衍射仪(XRD),工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围 2θ=20°~80°,Cu Kα 辐射(λ=0.154 05 nm),扫描速率 4°·min⁻¹ 分析样品的晶型结构。用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜和 JEOL-2010 型透射电子显微镜观测样品的微观形貌和粒径分布;用傅立叶红外光谱仪(FT-IR,KBr 压片),扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,记录样品处理 RhB 前后的表明吸附状况;用 TU1901 双光束紫外-可见分光光度计测试制备样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-VisDRS);用 UV-2501PC 型紫外可见分光光度计(Evolution,美国热电),测定样品降解 RhB 溶液的吸光度。

1.4 样品的光催化实验

1.4.1 RhB 的标准曲线

配制浓度(*C*)分别为 5、10、15、20、25 mg·L⁻¹ 的 RhB 标准溶液,用紫外分光光度计测定各浓度溶液在最大吸收波长处(554 nm)的吸光度值(*A*),绘制 *A*~*C* 标准曲线,用于以下实验中 RhB 的吸光度与浓度的换算。

1.4.2 光催化实验

向 50 mL RhB 溶液中加入一定量的催化剂,超声 5 min,避光搅拌 30 min,使其达到吸附平衡;然后用氙灯(波长为 420 nm,HSX-F/UV 300 W)和高压汞灯(波长为 365 nm,Philips 350 W)照射并持续搅拌 2 h,每隔一段时间取 3 mL 的溶液,离心,取出上层清液,测定其在最大吸收峰处的吸光度值。

作 *C_t*/*C₀*~*t* 曲线,其中 *C_t* 和 *C₀* 分别为 RhB 溶液在 *t* 时刻的浓度和光催化的初始浓度(mg·L⁻¹),研究样品的光催化活性,并对其进行动力学拟合,得出描述催化剂光催化活性的动力学方程。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 XRD 和 EDS

图 1 A 和 B 分别是 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_4$ 的 XRD 图。从 XRD 图可以看出 700 °C 煅烧的样品为 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 与 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的混合晶型。图中, $2\theta=23.52^\circ, 24.83^\circ, 30.27^\circ, 31.36^\circ, 35.43^\circ, 36.09^\circ, 44.47^\circ, 47.9^\circ$ 和 56.28° 处的衍射峰与 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 的 JCPD 标准卡片(No.72-7513) 基本一致, 分别对应(101)、(111)、(121)、(040)、(002)、(022)、(200)、(141)、(042)、(240)、(161)晶面; $2\theta=11.73^\circ, 32.65^\circ$ 和 37.07° 的衍射峰与 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的 JCPD 标准卡片(No.71-1518)相吻合。适量的 La 和 Zn 掺杂并没有改变 BiNbO_4 的主晶相结构。当 La 和 Zn 的掺杂量较少时, 样品以 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 为主, 随着掺杂元素含量的增加, $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 的特征衍射峰强度逐渐减弱, 当掺杂量至 0.06 时, 样品转

变为 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 相, $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 的特征峰基本消失。

$\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的 EDS 示于图 1C, 从图中获悉样品 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 中含有 Bi、La、Nb、O 四种元素, 且峰的强弱与样品中元素的含量成正比, 与理论值基本吻合, 图中较强的铜峰源于制样基底的铜网。

$\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 样品的 XPS 谱如图 2 所示。全谱图(a)表明制备的样品中存在 Bi、La、Nb 和 O 四种元素。从图 2(b~d)可以观察到, La 在 834.5 和 851.8 eV 的峰归属于 $\text{La}3d_{5/2}$ 和 $\text{La}3d_{3/2}$; Bi $4f_{7/2}$ 和 Bi $4f_{5/2}$ 的结合能分别为 158.4 和 163.5 eV; 206.2 和 208.9 eV 被指认为 Nd $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的特征峰。

2.1.2 微观形貌

图 3 为 BiNbO_4 (a)、 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ (b)、 $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{NbO}_4$ (c)、 $\text{Bi}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{NbO}_4$ (d)、 $\text{Bi}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{NbO}_4$ (e) 的 SEM 和 TEM 照片。从图 2 中发现, La 和 Zn 掺杂 BiNbO_4 样品的形貌与母体 BiNbO_4 的基本一致, 但晶粒的分散性较好, 尺寸比较均一, 可能是 La 和 Zn 的掺

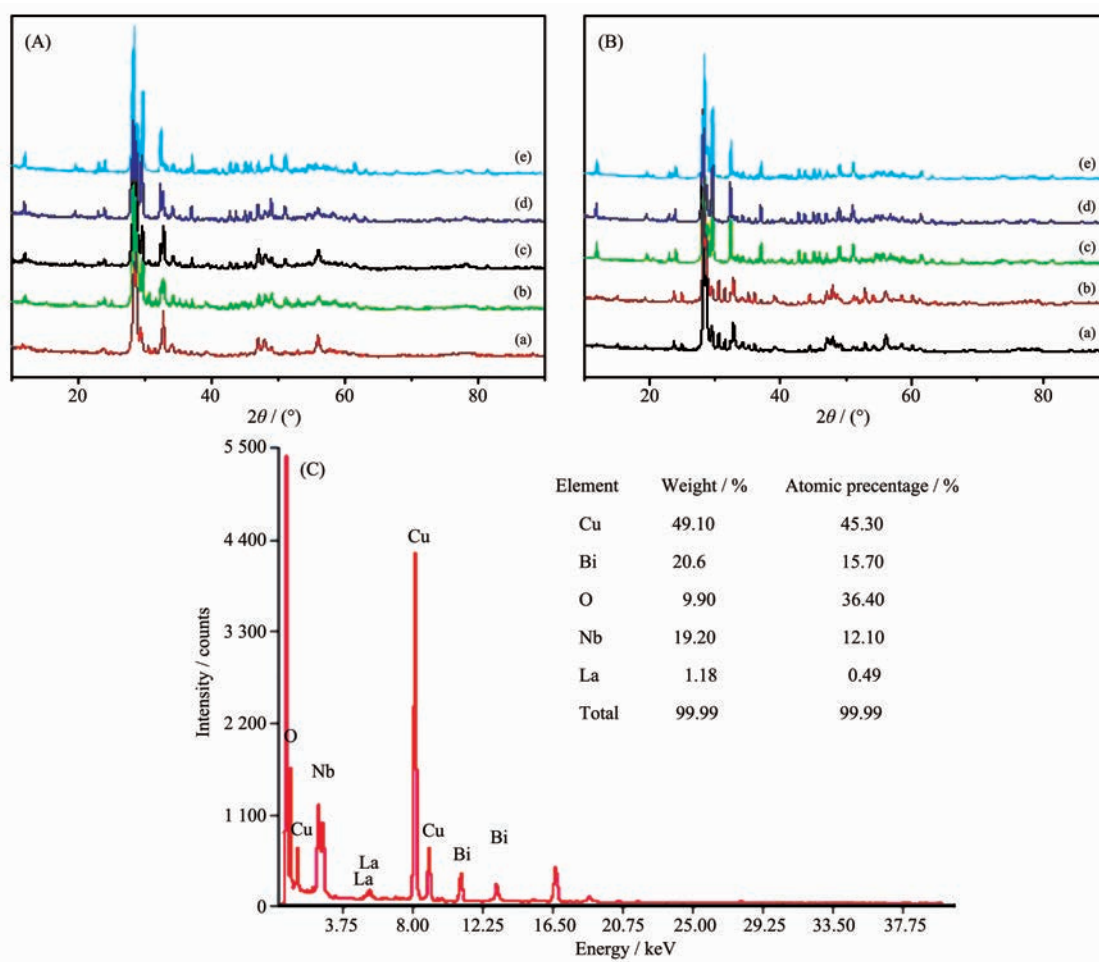
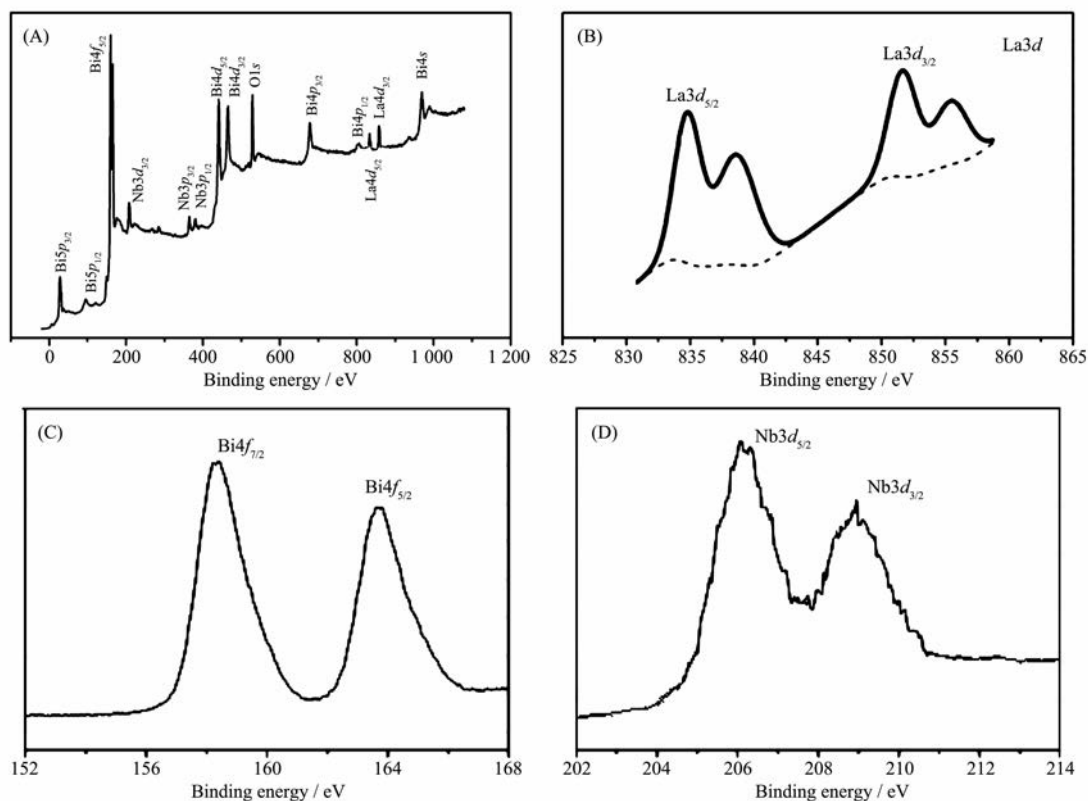


图 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ (A) 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_4$ (B) ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) 的 XRD 图; $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的 EDS (C)

Fig.1 XRD patterns of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ (A) and $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_4$ (B) ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$); EDS spectrum of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ (C)



(A) Full spectra scan, (B) La3d, (C) Bi4f and (D) Nb3d

图 2 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的 XPS 谱Fig.2 XPS survey spectra of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$

入取代了 BiNbO_4 晶格内部 Bi^{3+} 的位置, 由于 La^{3+} 的半径与 Bi^{3+} 较接近, Zn^{2+} 的半径比 Bi^{3+} 的小, 故掺杂样品的形貌和晶相结构并未发生明显变化。由 TEM 图获悉母体 BiNbO_4 近似于球形颗粒, 粒径约 70~80 nm, 有一定程度的团聚; 掺杂样品的颗粒分布较均匀, 团聚程度明显减弱, 与 SEM 的结果相吻合。

2.1.3 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)

图 4 是 BiNbO_4 和 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱(A)和 $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ 曲线(B)。由图获悉在高能量处的较强吸收是带隙, 在低能量处较弱的吸收是由于 $\text{Bi}6s$ 轨道电子跃迁所致^[18]。 BiNbO_4 的光吸收范围为 200~400 nm, 即在紫外光区有较强的响应能力, 其太阳光利用率较低; 当掺入 La^{3+} 后, BiNbO_4 的吸收波长发生了红移, 光响应范围扩展到可见光区, 提高了太阳光利用率。其可能的原因为: (1) 在 BiNbO_4 中掺入 La^{3+} 会使其晶格中被取代的晶格结点发生畸变, 从而在其晶格中引入缺陷, 使其禁带宽度 E_g 减小, 在可见光范围内有一定程度的吸收^[19]。(2) 掺杂离子会在 BiNbO_4 的带隙能级中产生杂质能级, 使得 BiNbO_4 价带上的电子在受到能量

小于其禁带宽度的光照射时也可以被激发, 产生光生电子和空穴, 拓宽 BiNbO_4 的激发光波长, 增大 BiNbO_4 的光响应范围, 从而提高太阳光的利用率^[20]。(3) 载流子可在掺杂离子和半导体的导带或价带之间发生迁移^[21]。

半导体的光催化活性与其禁带宽度密切相关, 半导体的禁带宽度越窄, 电子跃迁所需要的能量越少, 易产生光生电子和空穴, 光催化反应也就越易进行。半导体 BiNbO_4 的带隙与紫外-可见光吸收系数遵循如下方程式^[22]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

式中 α 为吸收系数; A 为常数; $h\nu$ 为光子能量(eV); E_g 为材料禁带宽度(eV)。以 $h\nu$ 为 X 轴, 以 $(\alpha h\nu)^2$ 为 Y 轴作图, 沿曲线方向做切线, 相交于 X 轴, 交点处的值为半导体的禁带宽度 E_g (图 4(B))。

根据图 4(B) 可以算出 BiNbO_4 和 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的禁带宽度(E_g) 分别为 3.02 eV 和 2.75 eV, 与文献值^[21] 较为接近。当掺入 La^{3+} 时吸收峰发生了红移, 半导体的禁带宽度变窄, 导致半导体材料能在太阳光(可见光比例较大)的照射下进行光催化反应。

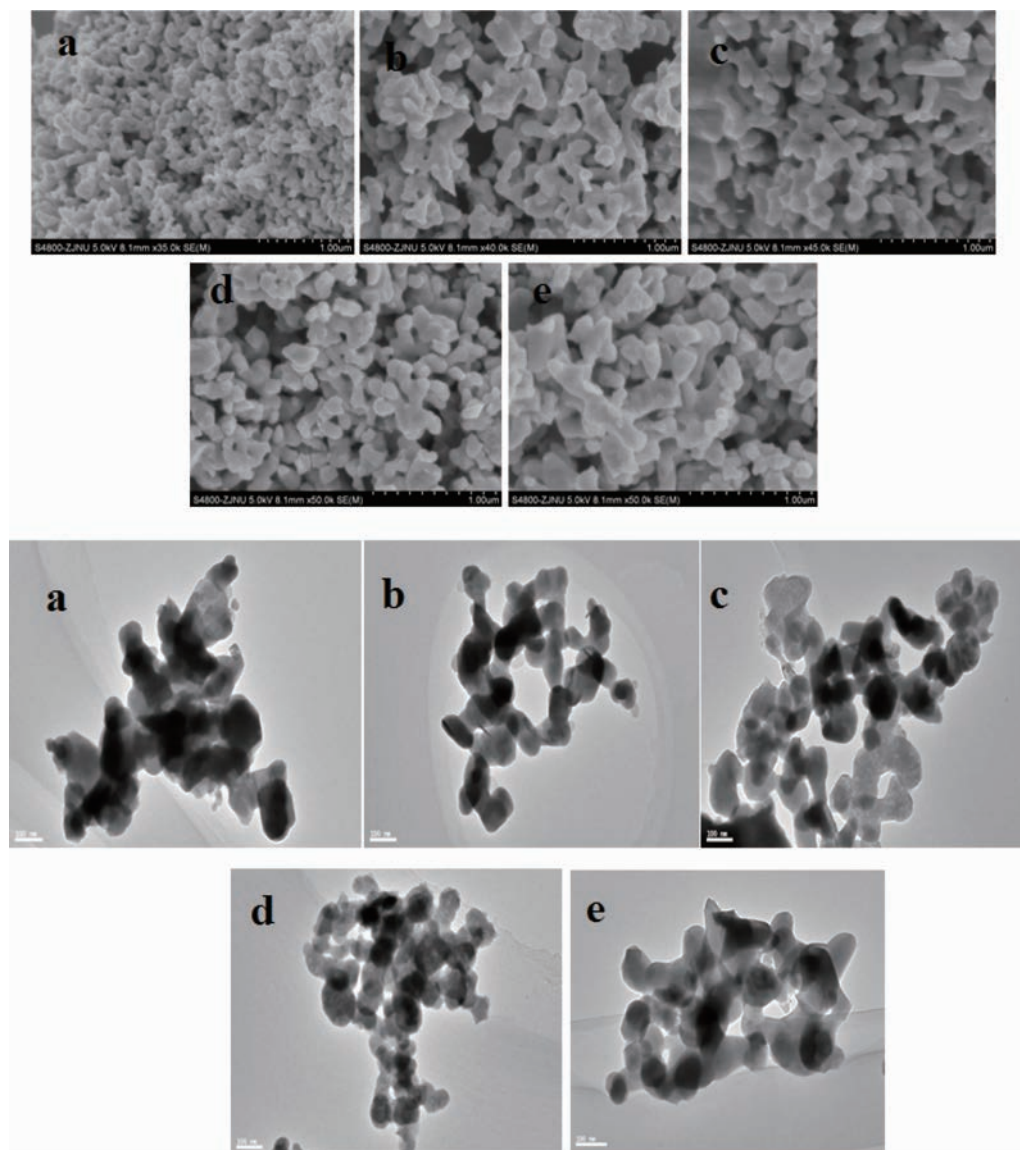


图 3 BiNbO_4 (a)、 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ (b)、 $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{NbO}_4$ (c)、 $\text{Bi}_{0.96}\text{Zn}_{0.06}\text{NbO}_4$ (d)、 $\text{Bi}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{NbO}_4$ (e) 的 SEM 和 TEM 图像
Fig.3 SEM and TEM images of BiNbO_4 (a), $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ (b), $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{NbO}_4$ (c), $\text{Bi}_{0.96}\text{Zn}_{0.06}\text{NbO}_4$ (d) and $\text{Bi}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{NbO}_4$ (e)

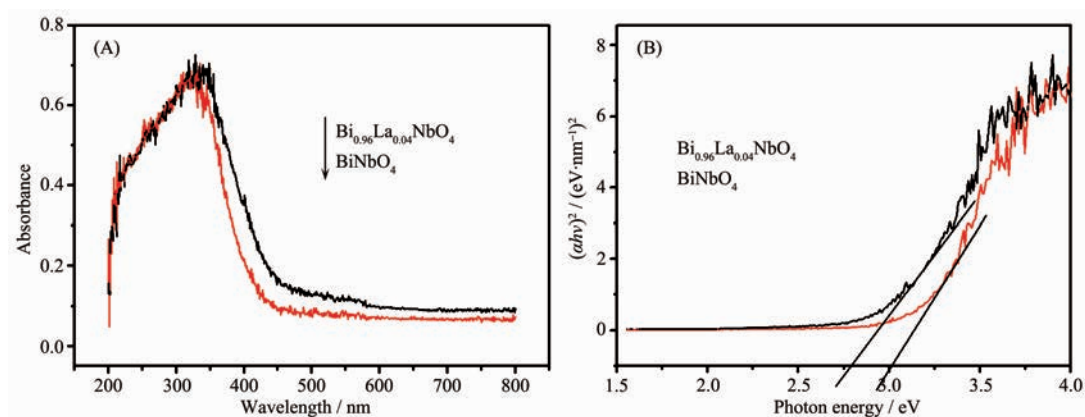


图 4 BiNbO_4 和 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的 UV-Vis 漫反射光谱 (A) 和 $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ 曲线 (B)
Fig.4 UV-Vis diffusive reflectance spectra of BiNbO_4 and $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ (A); $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ curves (B)

2.1.4 红外光谱

图 5 为 RhB (a)、 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化前 (b)、后 (c) 的红外光谱。图中 $3\ 433$ 和 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收由样品表面吸附水中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰所引起;图 2.7(a)中 RhB 在 $1\ 588$ 、 $1\ 344$ 、 $1\ 792$ 和 $819\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收因苯环上 $-\text{N}(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ 官能团中 C-N 和 C=C 以及 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 中 C-C 键的伸缩振动和苯环上 C-C 的弯曲振动所致。由图 5(b)和(c)发现, $615\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收归属于 Nb-O 键的伸缩振动;光催化反应前后 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的红外图谱相似,即反应后 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 对 RhB 的吸附量较小 ($1\ 588$ 和 $1\ 344\ \text{cm}^{-1}$ 处有微弱的吸收),光催化剂对 RhB 的降解基本完全。

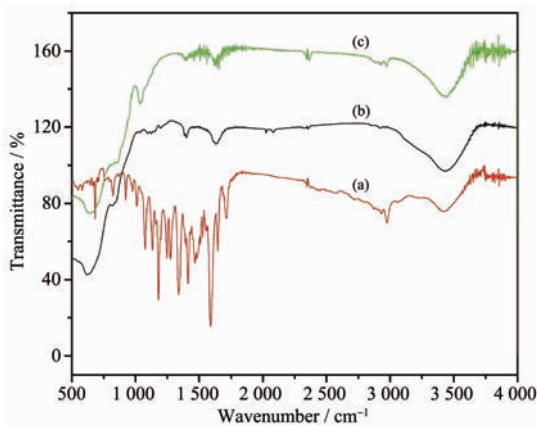


图 5 RhB (a)和 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 降解 RhB 前 (b)、后 (c) 的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of RhB (a), $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ before (b) and after (c) catalytic reaction

2.2 样品的光催化性能

2.2.1 标准曲线

图 6 为浓度为 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 的紫外-可见

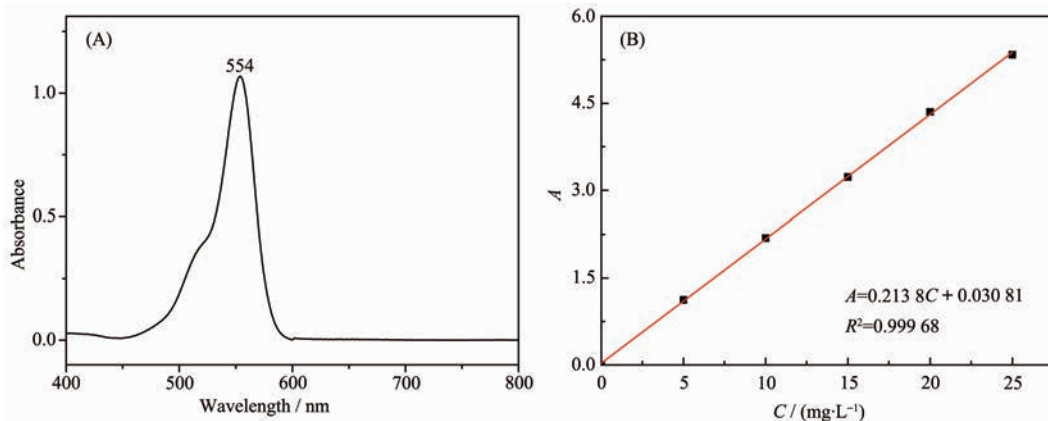


图 6 RhB 溶液的 UV-Vis 图谱和标准曲线

Fig.6 UV-Vis spectrum and standard curve of RhB solution

吸收光谱(A)和RhB 溶液的标准曲线(B)。从图中获悉 RhB 的最大吸收峰波长为 $554\ \text{nm}$ (下面的数据都在此波长下测定的)。配制浓度分别为 5 、 10 、 15 、 20 和 $25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液,测定它们的吸光度,拟合得到的标准曲线方程为:

$$A=0.213\ 8C+0.030\ 8\quad R^2=0.999\ 7\quad (1)$$

2.2.2 掺杂元素及掺杂量的影响

将 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_4$ 各 $0.15\ \text{g}$ 分别加入到 $50\ \text{mL}\ 5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中 ($\text{pH}=4$,下同),黑暗中搅拌 $0.5\ \text{h}$ 后,氙灯持续照射并搅拌 $2\ \text{h}$,结果于图 7(a)和(b)所示。从图中获悉,样品的光催化效果因掺杂元素和掺杂量的不同而异,呈现先增大后减小的变化趋势,当 La 掺杂量 $x=0.04$ 时,样品的光催化活性最佳,RhB 的降解率可达 96.7% 。其原因可能是:一方面,适量 La^{3+} 的掺杂会增加 BiNbO_4 的晶格缺陷,使其禁带宽度 E_g 减小(见图 4),增大了催化剂对可见光的吸收^[23],进而提高其光催化活性;另一方面,当 La^{3+} 的掺杂量过多时,电子和空穴易复合,从而使 BiNbO_4 的光催化活性降低^[24]。同样原因可以解释当 Zn 掺杂量 $x=0.06$ 时,样品的光催化活性最好。

假设样品光催化降解的动力学模型符合一级动力学速率方程:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt\quad (2)$$

式中 C 为 t 时刻 RhB 溶液的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 为 $t=0$ 时刻 RhB 溶液的浓度(光催化的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), t 为催化时间(min), k 为速率常数(min^{-1})。

根据(2)式,对图 7(A,B)所示样品的光催化数据进行拟合(忽略物理吸附的影响,下同),以 $\ln(C/C_0)\sim t$

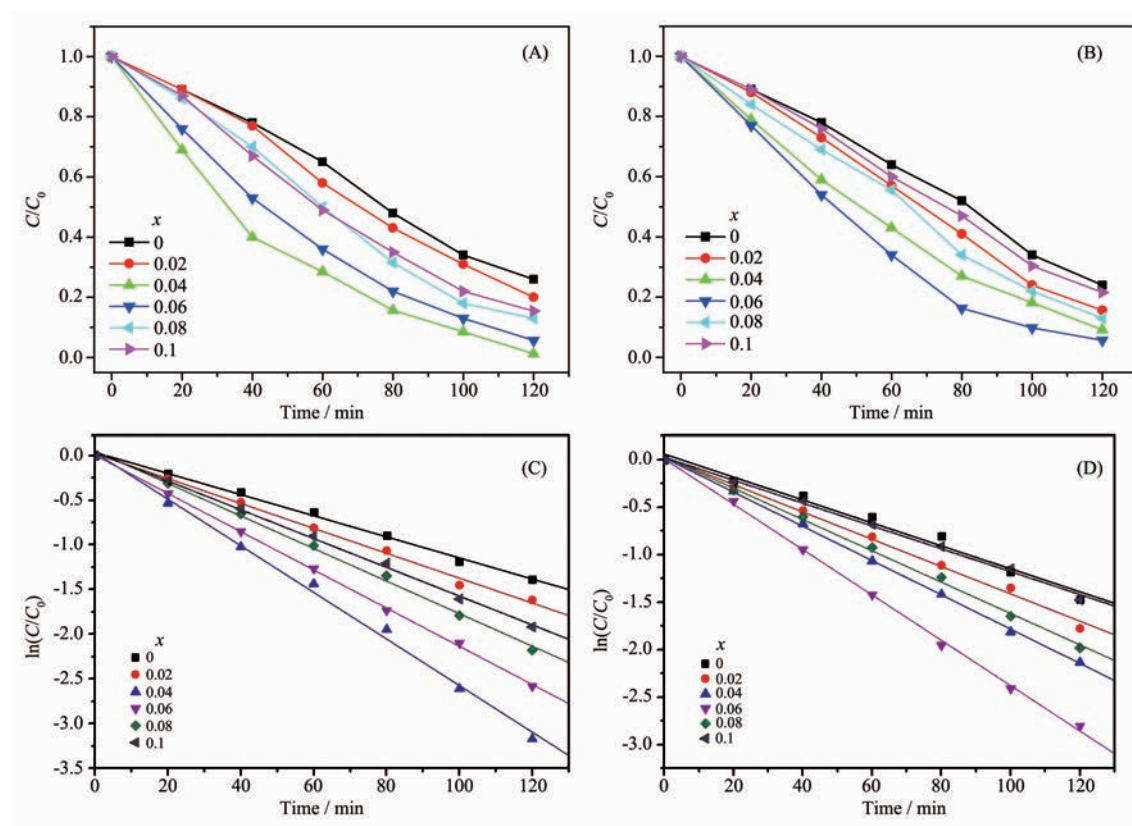


图 7 La、Zn 含量对样品光催化降解 RhB 的影响(A, B)及其光催化一级动力学拟合曲线(C, D)

Fig.7 Effect of La and Zn contents on photocatalytic degradation RhB (A, B), and their first-order kinetics fitting curves of photocatalytic degradation (C, D)

表 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ 的光催化一级动力学拟合曲线Table 1 First-order kinetics model of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$

x	Linear fitting of pseudo-first-order kinetics reaction equation	R^2	k / min^{-1}
0	$\ln(C/C_0) = -0.0112t$	0.9778	0.0112
0.02	$\ln(C/C_0) = -0.0138t$	0.9739	0.0138
0.04	$\ln(C/C_0) = -0.0256t$	0.9956	0.0256
0.06	$\ln(C/C_0) = -0.0218t$	0.9968	0.0218
0.08	$\ln(C/C_0) = -0.01732t$	0.9906	0.01732
0.1	$\ln(C/C_0) = -0.01556t$	0.9840	0.01556

表 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_4$ 的光催化一级动力学拟合曲线Table 2 First-order kinetics model of $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_4$

x	Linear fitting of pseudo-first-order kinetics reaction equation	R^2	k / min^{-1}
0	$\ln(C/C_0) = -0.0112t$	0.9778	0.0112
0.02	$\ln(C/C_0) = -0.0139t$	0.9805	0.01383
0.04	$\ln(C/C_0) = -0.01812t$	0.9953	0.01812
0.06	$\ln(C/C_0) = -0.0237t$	0.9921	0.0237
0.08	$\ln(C/C_0) = -0.0161t$	0.990	0.0161
0.1	$\ln(C/C_0) = -0.0118t$	0.9859	0.0118

作图,得到图 7(C)和(D),计算其速率常数(k)和复相关系数(R^2),结果如表 1 和表 2 所示。由表获知掺杂

样品的 k 均比母体 BiNbO_4 的大,其中 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 和 $\text{Bi}_{0.94}\text{Zn}_{0.06}\text{NbO}_4$ 的 k 最大, k 越大代表光催化

速率越大,亦即光催化活性越好,结果与实验的预期设想相吻合。

2.2.3 投料量的影响

以光催化活性最佳的样品 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 为例,研究投料量对 RhB 光催化降解速率的影响。将不同质量(0.05~0.25 g)的 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 加入到 50 mL $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中,避光搅拌 0.5 h,氙灯持续照射 2 h,结果如图 8(A)所示。由图获悉,样品的光催化降解速率随投料量的增加呈现先增大后减小的趋势,其中 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 投料量为 0.15 g 时,光催化降解 RhB 的速率达到最大;投料量继续增加,其

光催化降解速率反而减小。其原因可能是:当投料量从 0.05 g 增加到 0.15 g 时,催化剂的活性位点增多,光的利用率增加,光催化降解速率随之增大;但当催化剂的量大于 0.15 g 时,悬浮液中粒子数目增多,光的透过率降低,导致光源不能被充分利用,从而降低其光催化降解速率。

根据(2)式,对不同投料量 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的光催化降解数据进行拟合($\ln(C/C_0) \sim t$),结果如图 8(B)和表 3 所示。从表 3 可知,当 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 用量为 0.15 g 时,其 k 值最大,即光催化速率最大,与上述光催化降解实验的结果相符。

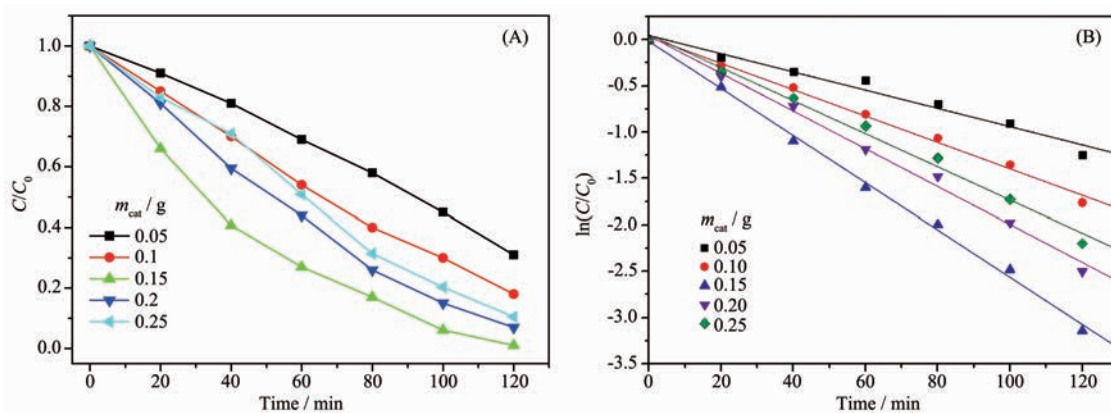


图 8 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的投料量对光催化降解 RhB 的影响 (A)及其一级动力学拟合曲线 (B)

Fig.8 Photocatalytic degradation of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ with different dosages (A) and its first-order kinetics fitting curves (B)

表 3 不同投料量 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化降解 RhB 的一级动力学拟合方程

Table 3 First-order kinetics model of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ with different dosages

Sample mass	Linear fitting of pseudo-first-order kinetics reaction equation	R^2	k / min^{-1}
0.05	$\ln(C/C_0) = -0.00956t$	0.972 0	0.009 56
0.10	$\ln(C/C_0) = -0.01393t$	0.989 0	0.013 93
0.15	$\ln(C/C_0) = -0.0256t$	0.995 6	0.025 6
0.20	$\ln(C/C_0) = -0.01975t$	0.983 2	0.019 75
0.25	$\ln(C/C_0) = -0.01725t$	0.984 3	0.017 25

2.2.4 RhB 浓度的影响

向浓度分别为 5、10 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液中各加入 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$,避光搅拌 0.5 h,氙灯持续照射并搅拌 2 h,测其吸光度值,结果于图 9(A)所示。由图 9(A)可知,浓度为 5、10 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液的降解率分别为 96.7%、63.3%、55.3%,即 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的光催化降解率随 RhB 初始浓度的增大而减小。

根据(2)式,对不同 RhB 浓度的光催化降解数据进行拟合($\ln(C/C_0) \sim t$),结果如图 9(B)和表 4 所示。从和表 4 得知,当 RhB 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其 k 值最

大,即光催化速率最大,这与上述实验结果相吻合。

2.2.5 溶液 pH 值的影响

将 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 加入到 50 mL $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中,用浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节 pH 值至 4、5、6、7、8、9,氙灯持续照射并不断搅拌 2 h,溶液的 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响如图 10(A)所示。由图可知溶液呈酸性时, $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 对 RhB 的去除率较好。其原因是:溶液显酸性时,溶液中的氢离子与吸附在催化剂表面的 O_2 发生反应,生成具有强氧化性的羟基自由基;溶液的 pH 值越小,其氢离子越多,生

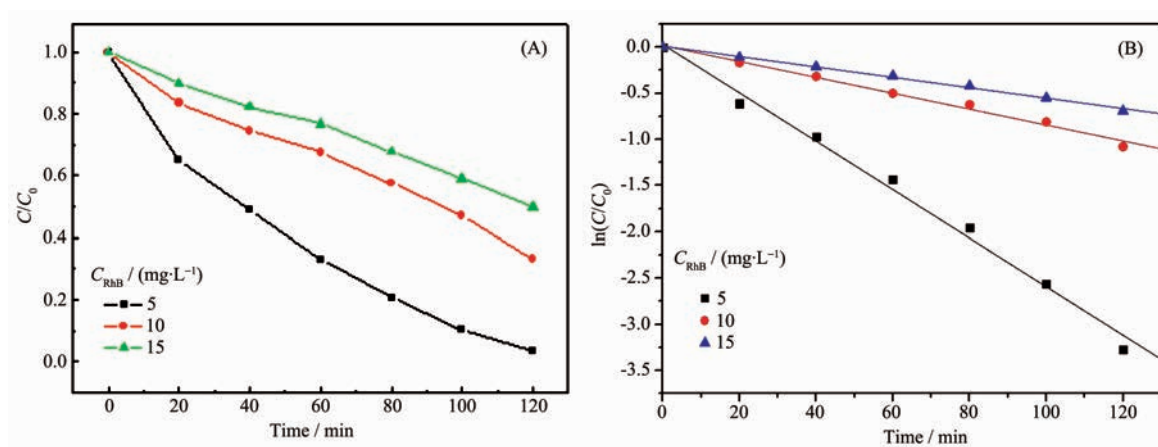
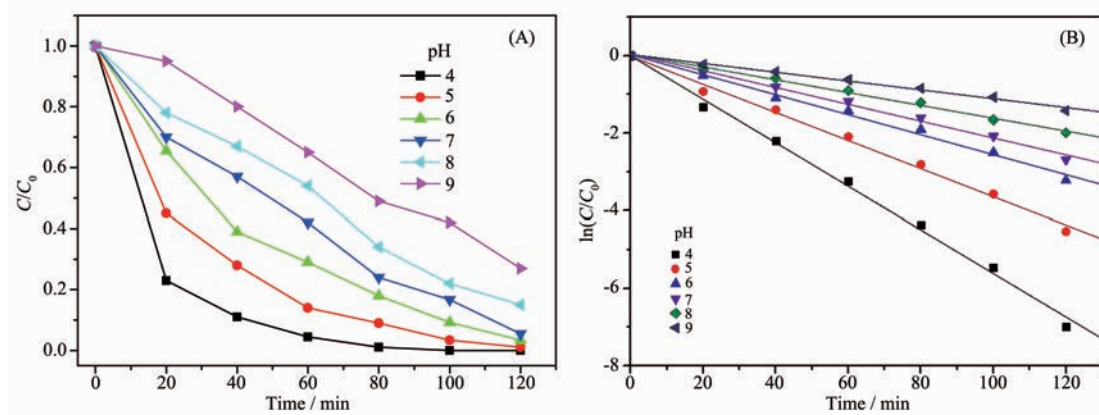
图 9 RhB 溶液的浓度对 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化性能的影响 (A) 及其一级动力学拟合曲线 (B)

Fig.9 Influence of RhB concentration on the degradation (A) and its first-order kinetics fitting curves (B)

表 4 不同 RhB 浓度的光催化降解一级动力学拟方程

Table 4 First-order kinetics model of different RhB concentration

RhB concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Linear fitting of pseudo-first-order kinetics reaction equation	R^2	k / min^{-1}
5	$\ln(C/C_0) = -0.0256t$	0.9886	0.0256
10	$\ln(C/C_0) = -0.00841t$	0.9566	0.00841
15	$\ln(C/C_0) = -0.0055t$	0.9766	0.0055

图 10 RhB 溶液 pH 值对 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化性能的影响 (A) 及一级动力学模拟曲线 (B)Fig.10 Photocatalytic degradation of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ with different pH values (a) and its first-order kinetics fitting curves (b)表 5 不同 pH 值下 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化降解 RhB 的一级动力学拟合方程Table 5 First-order kinetics model of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ with different pH values

pH	Linear fitting of pseudo-first-order kinetics reaction equation	R^2	k / min^{-1}
4	$\ln(C/C_0) = -0.05579t$	0.9813	0.05579
5	$\ln(C/C_0) = -0.03611t$	0.9836	0.03611
6	$\ln(C/C_0) = -0.0256t$	0.9956	0.0256
7	$\ln(C/C_0) = -0.02132t$	0.9672	0.02132
8	$\ln(C/C_0) = -0.01567t$	0.9703	0.01567
9	$\ln(C/C_0) = -0.01099t$	0.9817	0.01099

成的羟基自由基也越多,光催化活性就越强^[25]。

根据(2)式,对不同 pH 值条件下 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化降解数据进行拟合($\ln(C/C_0) \sim t$),结果如图 10

(B)和表 5 所示。从表 5 可知,当 RhB 溶液的 pH 值为 4 时, k 值最大,即光催化速率最大, $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 对 RhB 的去除率最好,这与上述实验结果相符。

2.2.6 光源的影响

向 50 mL 浓度分别为 5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中各加入 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$, 将其分别置于高压汞灯和氙灯下持续照射并搅拌 2 h, 结果如图 11 所示。由图获悉, 对于不同浓度(5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 RhB 溶液, 在氙灯照射下, $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 对 RhB 的降解率分别为 96.7%、63.3%和 55.3%, 远高于高压汞灯下的降解率(67%、32.4%、23.2%), 实验结果表明 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的光响应范围扩宽至可见光区, 提高了可见光的利用率, 实现了本实验的最初设想。

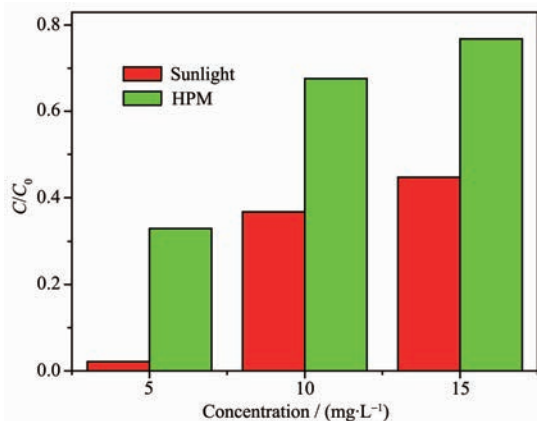


图 11 光源对 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 光催化活性的影响

Fig.11 Effect of light source on the photocatalytic activity of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$

2.2.7 直接光照、物理吸附和光催化剂对 RhB 去除率的影响

取 3 份 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液各 50 mL, 第一份加入 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$, 氙灯照射并持续搅拌 2 h; 第二份加入 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$, 避光搅拌 2 h; 第三份不添加催化剂, 直接氙灯照射并持续搅拌 2 h, 每

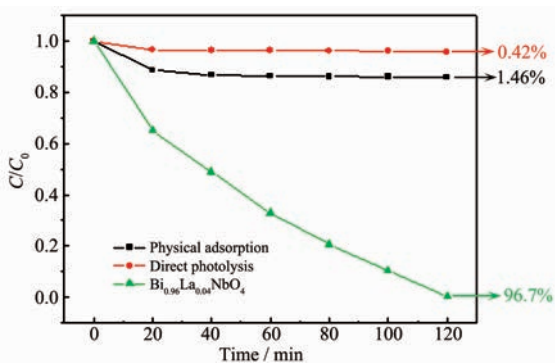


图 12 直接光照、物理吸附和光催化剂对 RhB 去除率的影响

Fig.12 Effect of directly irradiation, physical adsorption and photocatalyst on removal rate of RhB

隔 10 min 取样, 测定其吸光度, 结果于图 12 所示。

从图 12 观察到, 第三份中 RhB 的去除率仅为 0.42%, 说明仅有光的照射 RhB 几乎不发生分解; 第二份中 RhB 的去除率为 1.46%, 说明仅有少量的 RhB 被 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 吸附, 即在光催化过程中吸附不是导致 RhB 浓度降低的主要因素; 第一份中 RhB 的去除率高达 96.7%, 且 RhB 的浓度随着光照时间的增加而降低, 说明催化剂和光源是光催化反应不可或缺的两个主要因素, 并具有协同作用。

2.3 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 循环使用性能

将 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 加入到 50 mL 浓度为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中, 氙灯持续照射并搅拌 2 h, 每隔 20 min 取样并测定其吸光度, 然后将样品回收、洗涤、活化, 将活化后的样品重复进行光催化实验, 其结果如图 13 所示。由图获悉, $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 经 5 次重复使用后, 其光催化活性变化甚微, 溶液的吸光度没有明显改变, 降解率仍然高达 94%。实验说明 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 的性能较稳定, 重复使用性能良好, 具有较好的应用前景。

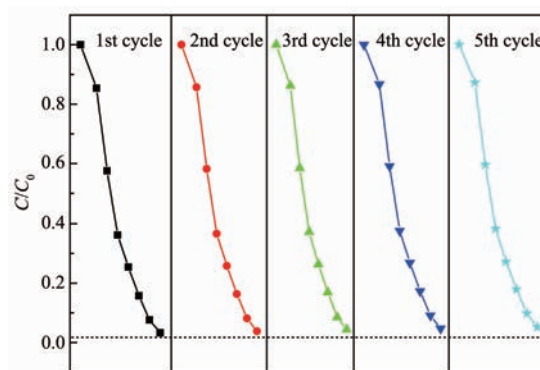


图 13 $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ 重复使用的光催化降解效果

Fig.13 Cyclic utilization of $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$ for degrading RhB

2.4 光催化降解机理

半导体光催化剂在可见光照射下, 产生光生电子和光生电子空穴, 其中空穴主要与催化表面吸附的 H_2O 和 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$; 电子主要与催化剂表面吸附的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H_2O_2 [26-27]。强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 H_2O_2 可以降解有机污染物, 杀灭对人体有害的病原体, 起到保护环境的作用。

为了进一步探索光催化反应中起主要作用的活性物种, 向 2 份 50 mL 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液中各加入 0.15 g $\text{Bi}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{NbO}_4$, 其中一份加入 1.7 mmol 空穴捕获剂(EDTA-2Na), 另一份中加入电子捕获剂

(1.7 mmol 叔丁醇)^[28-29], 氙灯照射 2 h, RhB 的降解率随时间变化如 14 所示。结果表明:加入 EDTA-2Na 和叔丁醇后, RhB 的降解率明显减小, 其中 EDTA-2Na 对 Bi_{0.96}La_{0.04}NbO₄ 的光催化活性有更强的抑制作用, 即电子空穴对 RhB 的降解起主要作用, 由此证明在光催化降解 RhB 的过程中, 起主要作用的活性物种是 $\cdot\text{OH}$ 。

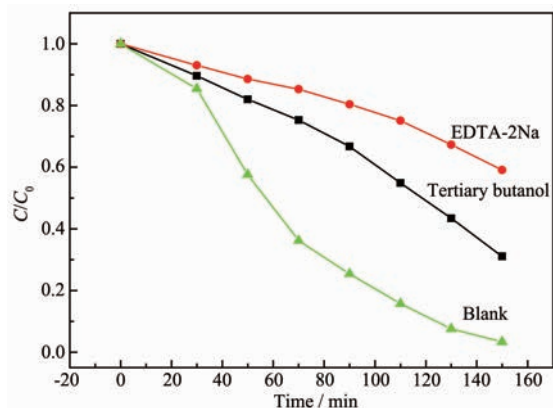
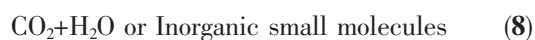
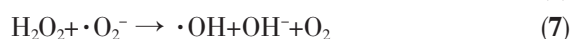


图 14 捕获剂对 Bi_{0.96}La_{0.04}NbO₄ 光催化降解 RhB 的影响

Fig.14 Degradation behavior of RhB under different trapping agents

根据实验结果, 我们给出 Bi_{0.96}La_{0.04}NbO₄ 降解 RhB 的可能机理如下:



3 结 论

用化学共沉淀法制备镧和锌掺杂的铌酸铋纳米颗粒。实验结果表明制备的样品在可见光照射下, 对 RhB 表现出优良的光催化降解活性, 其中, Bi_{0.96}La_{0.04}NbO₄ 用量为 0.15 g 时, 对 pH=4、50 mL 浓度为 5 mg·L⁻¹ RhB 溶液具有最好的可见光催化降解效果。光催化机理实验表明催化剂在可见光照射下产生的电子空穴对 RhB 的降解起主要作用。该催化剂循环使用效果较好, 光催化性能稳定, 制备方法简单, 具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Wang W L, Wu Q Y, Wang C, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**,**22**:3620-3630
- [2] Kamegawa T, Ishiguro Y, Seto H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:2323-2330
- [3] WANG Ye-Chen(王晔晨), FENG Jian-Tao(冯建涛), WANG Xi-Ya(王细雅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(9):1526-1534
- [4] QUAN Wei-Lei(全微雷), ZHANG Jin-Min(张金敏), SHEN Jun-Hai(沈俊海), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**:1626-1638
- [5] Sales A J M, Sousa D G, Rodrigues H O, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(6):6899-6905
- [6] Devesa S, Graa MP, Costa L C. *Mater. Res. Bull.*, **2016**,**78**: 128-133
- [7] Haugrud R, Norby T. *Nat. Mater.*, **2006**,**5**(3):193-196
- [8] Egami H, Katsuki T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(28): 5171-5174
- [9] Hata H, Kobayashi Y, Bojan V. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(3):794-799
- [10] Bizeto M A, Shiguihara A L, Constantino V R L. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**(17):2512-2525
- [11] Nisar J, Wang B C, Pathak B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, **99**(5):1-3
- [12] WU Da-Wang(吴大旺), LI Shuo(李硕), ZHANG Qiu-Lin(张秋林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(7):1383-1388
- [13] ZHAO Jie(赵洁), YAO Bing-Hua(姚秉华), FENG Yi-Chen(冯逸晨). *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2012**,**43**(5):569-572
- [14] He Y, Zhang Y H, Huang H W, et al. *Colloids Surf. A*, **2014**, **462**:131-136
- [15] Shen Y M, Wei Q H, Guo W J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**618**:311-317
- [16] Zhao J, Yao B H, He Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**229**-**230**:151-158
- [17] Nisar J, Wang B C, Pathak B. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**,**99**(5): 1-3
- [18] Cristiane G A, Rafael B A, Rafael G Y. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**(3):1220-1227
- [19] MAO Hai-Fang(毛海舫), TIAN Hong-Jian(田宏健), ZHOU Qing-Fu(周庆复), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **1997**,**18**(2):268-272
- [20] LIU Chen-Lin(刘成林), ZHONG Ju-Hua(钟菊花), ZHANG Zhao-Kui(张兆奎). *Spectrosc. Spectral Anal.*(光谱学与光谱分析), **2003**,**23**:154-156
- [21] Chala S, Wetchakun K, Phanichphant S, et al. *J. Alloys*

- Compd.*, **2014**,**597**:129-135
- [22]Shen Y M, Wei Q H, Guo W J. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**618**: 311-317
- [23]Zhang G K, Yang J L, Zhang S S. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **172**:986-992
- [24]LIU Guo-cong(刘国聪), JIN Zhen(金真), ZHANG Xi Bin(张喜斌), et al. *Chin. J. Nonferrous Met.*(中国有色金属学报), **2013**,**23**(3):793-800
- [25]FANG Shi-Jie(方世杰), XU Ming-Xia(徐明霞), HUANG Wei-You(黄卫友), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2001**,**29**(5):439-442.
- [26]Chen Q, He Q Q, Lv M M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**,**311**: 230-238
- [27]Shirota Y, Kageyama H. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:953-1010
- [28]Xu Q Q, Feng J T, Li L C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **641**:110-118
- [29]Liu C Y, Huang H W, Du X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**:17156-17165