

文章编号: 1000-324X(2007)05-0922-05

M(M= Mg, Ca, Sr, Ba, Ni)Nb₂O₆ 的光催化性能的研究

安惠中, 王 聪, 王天民, 郝维昌

(北京航空航天大学 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100083)

摘 要: 应用固相烧结法制备了半导体光催化材料 MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, SrNb₂O₆, BaNb₂O₆, NiNb₂O₆ 粉体. 利用 XRD、UV-Vis 漫反射谱、扫描电镜对上述粉体晶体结构、光谱性质和形貌进行了分析. 在紫外光下对其降解罗丹明 B(RhB) 的光催化性能进行了评估. 结果表明, 碱土金属 Sr、Ba 对 NiNb₂O₆ 中 Ni 的取代能很好地提高铌酸盐的光催化效果, 在 10h 紫外光照射下能分别将 RhB 的浓度降解到原来的 21% 和 37%.

关 键 词: 铌酸盐; 光催化; 降解罗丹明 B; 碱土金属

中图分类号: TN383 **文献标识码:** A

Photocatalytic Activity of M(M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni)Nb₂O₆

AN Hui-Zhong, WANG Cong, WANG Tian-Min, HAO Wei-Chang

(Center of Condensed Matter and Materials Physics, School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Powder samples, NiNb₂O₆, MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, SrNb₂O₆, BaNb₂O₆, were prepared by solid state reaction. Crystal structure, optical and powder morphology of the samples were analyzed by XRD, UV-Vis diffuse reflectance spectra and SEM. The photocatalytic properties were investigated by degrading rhodamine B under UV irradiation. The substitution of alkaline-earth metals for Ni improves the photocatalytic activity of MNb₂O₆. After UV irradiation for 10h, the concentrations of RhB/SrNb₂O₆ suspension and RhB/BaNb₂O₆ suspension are degraded to 21% and 37%, respectively.

Key words: niobate; photocatalysis; rhodamine B degradation; alkaline-earth metals

1 引言

半导体光催化氧化是一种新兴的废水处理技术. 它利用半导体作为光催化剂实现光能的转化和利用. 半导体被一定能量的光激发后产生光生载流子—电子-空穴对, 它们能与溶液中的有机物发生氧化还原反应从而将污染物降解甚至矿化^[1]. 半导体光催化氧化具有直接利用太阳能, 强氧化能力和不造成二次污染等突出的优点, 从而成为废水处理研究的热点之一^[2-12].

2003 年两位华人科学家叶金花 (Jinhua Ye) 和邹志刚 (Zhigang Zou) 在氢能源杂志上报道了 NiM₂O₆(M=Nb, Ta) 在紫外光和可见光照射下分解水产生 H₂ 的工作^[13]. NiNb₂O₆ 为钶铁矿结构,

正交晶系, 空间群为 Pbcn, 带隙 2.2eV, 在可见光和紫外光下有较好的分解纯水制备 H₂ 的能力, 但却不能将 O²⁻ 氧化为 O₂. 这说明 NiNb₂O₆ 的催化氧化能力并不强. 因为过渡金属 Ni 在 NiNb₂O₆ 中为二价, 采用二价的碱土金属元素容易实现对 Ni 的取代. 而且通过碱土金属替代可以调制 MNb₂O₆ 电子结构, 使其价带顶可以比 O₂/H₂O 电极电位低, 相应的氧化能力比 NiNb₂O₆ 高, 这样就有可能获得高性能的光催化材料. 本工作探讨了碱土金属元素取代 Ni 得到的 MNb₂O₆ 的光催化性质. 实验结果表明, SrNb₂O₆ 在紫外光下的催化性能相对较好.

收稿日期: 2006-09-18, 收到修改稿日期: 2006-11-22

基金项目: 北大工程院研究基金 (204031); 国家自然科学基金 (50471004); 新世纪优秀人才支持计划

作者简介: 安惠中 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: an_huizhong@163.com. 通讯联系人: 王天民, 教授. E-mail: cmpc@163.com

2 实验

2.1 样品的制备

将分析纯的碱式碳酸镁、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 及按照文献 [14] 制备的 NiO 分别与分析纯的 Nb_2O_5 按摩尔比 1:1 混合后研磨均匀, 由固相反应法制备得到 $MgNb_2O_6$ 、 $CaNb_2O_6$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 、 $NiNb_2O_6$ 粉体 (反应温度 $1150^\circ C$, 反应时间 24h)。

2.2 材料的表征

样品的晶体结构分析通过日本理学公司的 D/max 2200 pc 型自动 X 射线衍射仪 (Rigaku-Japan, D/max 2200pc Automatic X-ray Diffractometer) 进行测试, 衍射源为 Cu 靶 ($Cu K\alpha$, $\lambda=0.15406nm$)。粉末的紫外-可见漫反射谱在配有积分球的 Cintra-10e 型紫外-可见分光光度计上进行, 以 $BaSO_4$ 为参照样品。形貌分析通过 S-3500N(HITACHI) 扫描电镜进行观察。

2.3 光催化性能测试

通过对罗丹明 B(RhB) 染料水溶液的降解率定量地衡量 MNb_2O_6 粉体的光催化活性。实验中首先检验无光条件下样品对染料分子的吸附情况。将 20mL 2mg/L 的 RhB 与 0.1g MNb_2O_6 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni$) 样品混合, 超声分散 10 min 后于暗处静置 24h。然后将样品离心分离, 取上层清液在染料的最大吸收波长处 (RhB 为 553nm) 测其光吸收率以确定染料在粉体上的吸附导致的浓度降低。再将以上各样品与作为参照样品的 RhB (用量及浓度同上) 置于 Philips 公司的 8W 紫外光灯 (波长 253.7nm) 下照射, 光源到溶液表面的距离为 65mm, 每隔一定时间取一次样品, 按上述步骤测其光吸收率。光吸收率的测量在上海精密科学仪器有限公司生产的 722N 型可见分光光度计上进行。根据光吸收率确定 RhB 被降解的量。染料的降解效果由相对浓度 $(C_i/C_0) \times 100\%$ 表示。

3 结果和讨论

3.1 材料表征

图 1 为 MNb_2O_6 粉末的 XRD 分析。所制备的 $NiNb_2O_6$ 、 $MgNb_2O_6$ 、 $CaNb_2O_6$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 均为单一相, 其中 $NiNb_2O_6$ 、 $MgNb_2O_6$ 、 $CaNb_2O_6$ 为正交结构, $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 属于单斜晶系。这说明随着 Mg, Ca, Sr, Ba 原子序数的增大, 离子半径增大, 导致晶体结构产生较大改变。

图 2 为 MNb_2O_6 的紫外-可见漫反射谱。通过

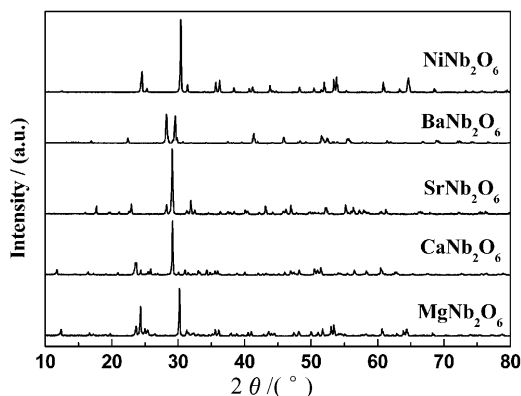


图 1 MNb_2O_6 粉末的 XRD 图谱 ($M=Ni, Mg, Ca, Sr, Ba$)

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of the MNb_2O_6 ($M=Ni, Mg, Ca, Sr, Ba$)

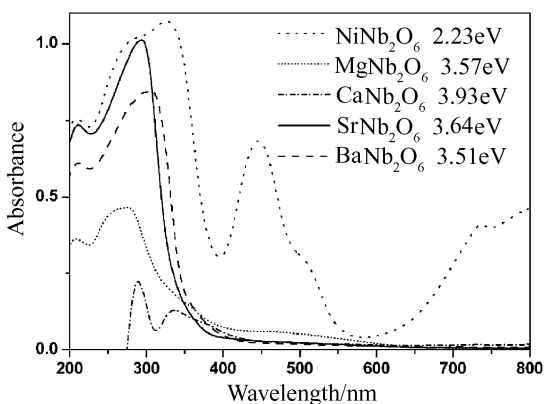


图 2 MNb_2O_6 的紫外-可见漫反射谱 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni$)

Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of MNb_2O_6 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni$)

对光吸收边阈值的计算得到 $NiNb_2O_6$ 、 $MgNb_2O_6$ 、 $CaNb_2O_6$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 粉体的带隙分别为 2.23、3.57、3.93、3.64、3.51eV。由图可见, $NiNb_2O_6$ 在可见光范围内 ($\lambda > 420nm$) 有明显吸收, 而碱土金属替代 Ni 的粉体只在紫外光区有吸收。与其吸收光谱相符合, $NiNb_2O_6$ 为黄色, 其他粉末均为白色。 $NiNb_2O_6$ 虽然被报道 [13] 在可见光照射下能分解水产生 H_2 , 但是对 $NiNb_2O_6$ 在可见光下降解 RhB (48h) 的试验发现 RhB 在反应前后浓度没有变化, 说明它在可见光下对此种染料没有光降解的效果。

3.2 材料形貌表征

图 3 为 MNb_2O_6 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni$) 的 SEM 照片。由图可见, $MgNb_2O_6$ 、 $CaNb_2O_6$ 、 $NiNb_2O_6$ 的颗粒尺寸约为 $1\mu m$, 颗粒形状较规则, 并多为球状, 因此颗粒之间堆积较致密; $SrNb_2O_6$ 和 $BaNb_2O_6$ 的颗粒更为粗大, 约为 $3\sim 5\mu m$, 形状极不规则, 因

此结构疏松, 存在很多孔洞.

3.3 光催化实验

RhB 在各粉末样品上的吸附量是通过测定标准 RhB 溶液浓度与 RhB/MNb₂O₆ 悬浮体系滤液浓度之差得到的, 如表 1 所示. 由表可见, 加入 MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, NiNb₂O₆ 的 RhB 溶液在暗处静置 24h 后与标准 RhB 的浓度基本没有差别, 表明这些样品粉末对染料分子几乎没有吸附. 而 SrNb₂O₆, BaNb₂O₆ 对 RhB 有一定量吸附, 分别使 RhB 浓度降低到 96.5% 和 97.5%. 结合图 3 的形貌可以看出, 虽然 SrNb₂O₆ 和 BaNb₂O₆ 的粒径较大, 比表面积较小, 但是由于形状不规则, 颗粒堆垛过程中形成许多空隙, 孔隙率较大, 表面疏松, 有利于吸附-脱附过程的发生. 而粒径较小的 MgNb₂O₆,

CaNb₂O₆, NiNb₂O₆ 虽然有较大的比表面积, 但是堆垛紧密, 只有外部颗粒能吸附染料分子, 有效表面积较小, 因此吸附较差.

图 4 为 MNb₂O₆ (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni) 样品在紫外光照射下对 RhB 溶液的降解曲线. “STD of RhB” 为标准 RhB 溶液 (2mg/L) 在紫外光照射下的对比试验. 由图可见, MNb₂O₆ (M=Ni, Mg, Ca, Sr, Ba) 对 RhB 的降解都为零级反应. RhB 在紫外光照射下本身会发生较弱的降解, 试验表明, 8W 紫外光照 10h 使其浓度降为 88.5%. 而紫外光下 MgNb₂O₆ 对 RhB 的降解速率比 RhB 的自降解速率还小, 即 MgNb₂O₆ 降解 RhB 的反应速率常数 $k=1.11\text{h}^{-1}$ 小于 RhB 的自降解速率常数 $k=1.13\text{h}^{-1}$, 因此 MgNb₂O₆ 具有抑制 RhB 降解的作用. 正交结

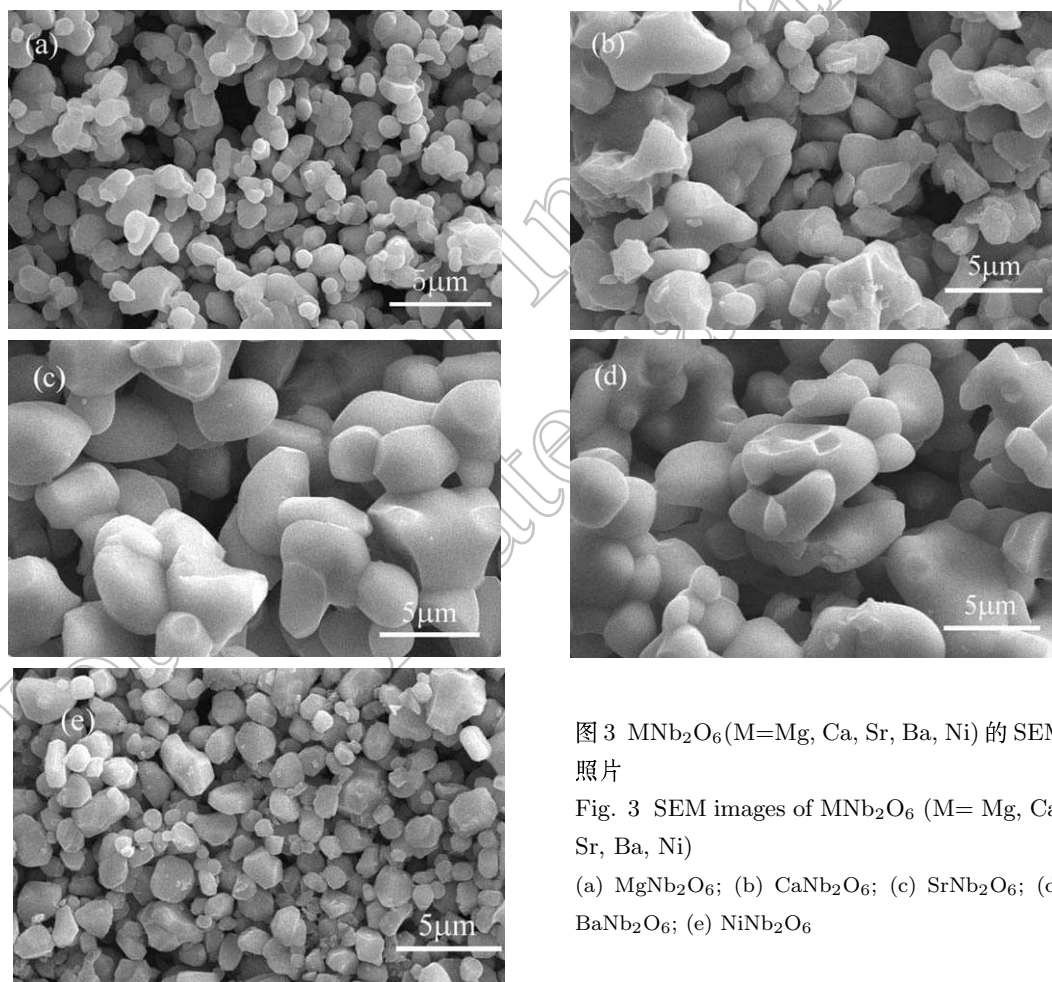


图 3 MNb₂O₆ (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ni) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of MNb₂O₆ (M= Mg, Ca, Sr, Ba, Ni)

(a) MgNb₂O₆; (b) CaNb₂O₆; (c) SrNb₂O₆; (d) BaNb₂O₆; (e) NiNb₂O₆

表 1 无光照情况下静置 24h 染料的相对浓度

Table 1 Relative concentrations of samples without UV irradiation for 24h

	NiNb ₂ O ₆	MgNb ₂ O ₆	CaNb ₂ O ₆	SrNb ₂ O ₆	BaNb ₂ O ₆
Relative concentration/%	100	100	100	96.5	97.5

构的 $NiNb_2O_6$ 和 $CaNb_2O_6$ 的光催化效果基本相同, 在光照 10h 后体系浓度分别降为 67% 和 63.5%, 反应速率常数均为 $k=3.61h^{-1}$. 单斜晶系的 $BaNb_2O_6$ 和 $SrNb_2O_6$ 的光催化效果比 $NiNb_2O_6$ 和 $CaNb_2O_6$ 的效果好, 光照 10h 后染料浓度分别降为 37% 和 21%, 反应速率常数分别为 $k=6.17h^{-1}$ 和 $k=7.40h^{-1}$.

结合材料的漫反射谱可以解释这种现象. 由图 2 可见, $SrNb_2O_6$ 和 $BaNb_2O_6$ 在紫外光区的吸收比 $MgNb_2O_6$ 和 $CaNb_2O_6$ 强, 即将紫外光转化为化学能的能力强, 因此光催化效果较好. 虽然 $NiNb_2O_6$ 在紫外光区有很强的吸收, 但由于其在可见光区也有吸收, 能带窄, 所以被激发的电子的氧化能力弱, 对染料的降解效果就差. 在铌酸盐 MNb_xO_y 中, 能带的构成具有一定的规律^[15,16], 一般以 Nb 的 4d 轨道为导带 (以标准氢电极为标准 (pH=0), 导带为 $-0.7eV$); 而价带的构成有三种方式: (1) 价带由 O 的 2p 轨道与金属的 s 轨道杂化构成, 如在 $InNbO_4$ 中价带是由 O 的 2p 轨道与 In 的 5s 轨道杂化构成; (2) 价带由 M 金属的 s 轨道构成, 如在 $BiNbO_4$ 中由于 O 的 2p 轨道比 Bi 的 $6s^2$ 轨道低, 因此价带由 Bi 的 $6s^2$ 轨道构成; (3) 价带由 O 的 2p 轨道构成, 如 $Sr_2Nb_2O_7$. 因此本试验所研究的五种铌酸盐的导带底也同样应为 Nb 的 4d 轨道, 带隙的不同是由于价带不同导致的. 由碱土金属替代 Ni 的铌酸盐虽然带隙较宽无法利用可见光, 但是价带顶比 O_2/H_2O (以标准氢电极为标准 (pH=0), 氧化还原电位为 $+1.23eV$) 低很多, 相应地氧化性比 $NiNb_2O_6$ 好得多. 但是材料的光催化性能不仅受能带结构的影响, 而且受其他因素如材料的形貌, 电子结构, 表面结构等的共同影响, 因此并不是价带越低催化效果就一定越好, 如 $CaNb_2O_6$ 的带隙为 $3.93eV$, 是这五种铌酸盐中最大的, 但是光催化效果只与 $NiNb_2O_6$ 接近.

另外, 吸附对光催化效果也有很大影响. 由图 4 和表 1 对照可以看出, 吸附染料较差的 $MgNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$ 的光催化性能也较差, 吸附较强的 $SrNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ 的光催化性能也相应较好. Zhao 等^[17] 也曾经报道过发生在催化剂表面的光催化反应, 证明只有被吸附的物质才能被降解. 在染料溶液中, 光催化剂颗粒表面首先与染料分子

接触, 将一定量的染料分子吸附在其活性中心, 并达到一定的吸附平衡. 在紫外光照射下, 光催化剂表面的部分电子发生跃迁, 产生的空穴将吸附在颗粒表面的染料分子氧化, 而被激发的电子被半导体表面吸附的 O_2 捕获, 形成超氧自由基 $O_2^{\bullet-}$, 进而形成 H_2O_2 和羟基自由基 $\bullet OH$. 而 $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 和羟基自由基 $\bullet OH$ 都具有很强的氧化性, 能将染料分子破坏甚至完全矿化. 若颗粒对染料的吸附能力很弱, 那么即使在光照下颗粒表面产生了光生空穴和电子, 它们也没有机会与染料分子接触, 从而降低降解有机物的效率.

3.4 催化剂用量的影响

表 2 是不同质量催化剂对相同用量 RhB(20mL \times 2mg/L) 降解相同时间 (10h) 后体系的相对浓度. 由表 2 可知, 加入相同质量的五种材料, 光催化效果都是 $SrNb_2O_6$ 最好, $BaNb_2O_6$ 次之, 并都明显好于其他三种材料. 对上述五种材料, 随着催化剂用量的增加, 光催化效果先是逐渐增强, 当加入量达到 0.2g 后效果达到饱和, 继续增加用量光催化效果也不再增强. 这是因为在催化剂用量较少时, 染料分子的量远超过催化剂颗粒能够吸附的量, 随着催化剂用量的增加, 染料分子能与颗粒充分接触, 光催化效果明显加强. 当催化剂的加入达到一定量后, 由于颗粒的堆垛, 只有固液界面的颗粒有机会与染料分子接触, 内部颗粒的活性中心没有得到利用, 因此光催化效果达到饱和.

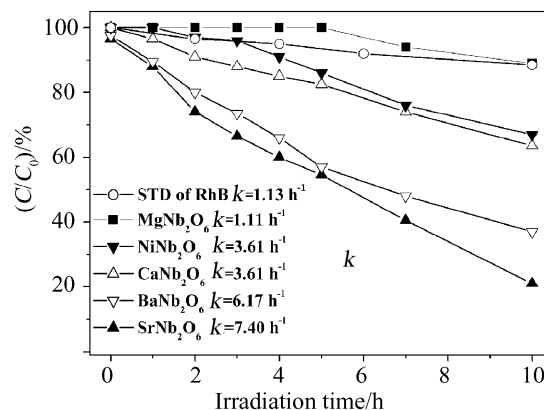


图 4 0.1g 样品对 RhB(20mL \times 2mg/L) 的降解速率曲线
Fig. 4 Degradation velocity contrast curves of different kinds of powders(0.1g powder degrading 20mL \times 2mg/L RhB)

表 2 不同质量的催化剂对 RhB 的降解效果的比较 (时间: 10h)

Table 2 Effects of photocatalysts amount on degradation of RhB (10h)

Quantity/g	MgNb ₂ O ₆ /%	CaNb ₂ O ₆ /%	SrNb ₂ O ₆ /%	BaNb ₂ O ₆ /%	NiNb ₂ O ₆ /%
0.02	91	90	61	51	68
0.10	89	63.5	21	37	67
0.15	72	56	15	28.5	62
0.2	66	51	8	24	60
0.5	64	50	7	22	60

4 结论

应用固相烧结法制备了半导体光催化材料 NiNb₂O₆, MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, SrNb₂O₆, BaNb₂O₆ 粉体. 利用 XRD 对其粉体晶体结构进行了分析. 利用 UV-Vis 漫反射谱对其光谱性质进行了研究, 经计算 NiNb₂O₆, MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, SrNb₂O₆, BaNb₂O₆ 粉体的带隙分别为 2.23、3.57、3.93、3.64、3.51eV. 在紫外光下各样品降解 RhB 的光催化实验研究表明, 碱土金属 Sr、Ba 对 NiNb₂O₆ 中 Ni 的取代能很好地提高铌酸盐的光催化效果, 在 10h 紫外光照射下能分别将 RhB 的浓度降解到原来的 21% 和 37%. 随着催化剂用量的增加, 光催化效果先是明显增强, 然后在加入量达到 0.2g 后达到饱和.

参考文献

- [1] 高 谦, 等. 纳米氧化钛光催化材料及应用, 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] Chen Chuncheng, Zhao Wei, Lei Pengxiang, et al. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**: 1956–1965.
- [3] Zhao Wei, Ma Wanhong, Chen Chuncheng, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 4782–4783.
- [4] Wang Cun, Wang Xinming, Xu Bo-Qing, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **168**: 47–52.
- [5] Zhang Junying, Pan Feng, Hao Weichang, et al. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**: 5778–5780.
- [6] 赵秀峰, 孟宪锋, 张志红, 等 (ZHAO Xiu-Feng, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2004, **19** (1): 140–146.
- [7] 侯亚奇, 张 弓, 庄大明, 等 (HOU Ya-Qi, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2004, **19** (5): 1074–1079.
- [8] Luan Jingfei, Zou Zhigang, Lu Minghui, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **273**: 241–247.
- [9] Fu Hongbo, Pan Chengshi, Yao Wenqing, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 22432–22439.
- [10] Tang Junwang, Zou Zhigang, Ye Jinhua. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: 4463–4466.
- [11] Tang Junwang, Ye Jinhua. *Chemical Physics Letters*, 2005, **410**: 104–107.
- [12] Tang Junwang, Zou Zhigang, Yin Jiang, et al. *Chemical Physics Letters*, 2003, **382**: 175–179.
- [13] Ye Jinhua, Zou Zhigang, Matsushita Akiyuki. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**: 651–655.
- [14] 郭广生, 等. 北京化工大学学报, 2004, **31** (3): 74–76.
- [15] Zou Zhigang, Arakawa Hironori. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **158**: 145–162.
- [16] Zou Zhigang, Ye Jinhua, Arakawa Hironori. *Chemical Physics Letters*, 2000, **332**: 271–277.
- [17] Li Jing, Ma Wanhong, Huang Yingping, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48**: 17–24.