

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.01.024

上转光剂掺杂钨酸铋复合物的制备及其 光催化降解罗丹明 B 的研究

郭玉玮, 郝玉刚, 杨小雪, 刘海霞, 丁永萍

(包头师范学院化学学院, 包头 014030)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了上转光剂 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 然后采用超声分散法将制备的 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 与 Bi_2WO_6 复合得到光催化剂 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物, 利用 X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对催化剂进行了表征. 在(发出可见光的)三基色灯照射下, 对罗丹明 B 的降解效果进行了一系列研究, 如 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的煅烧温度, 煅烧时间以及用量, 光照强度, 光照时间对罗丹明 B 降解率的影响. 同时也考察了 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化降解不同染料以及不同染料浓度的催化活性, 并与单一的 Bi_2WO_6 的催化活性进行了对比. 实验结果表明, 催化剂的量为 1.00 g/L, 染料的初始浓度为 10.00 mg/L, 煅烧温度为 350 °C, 煅烧时间为 120 min 时, 对罗丹明 B 染料的降解效果最佳.

关键词: 钨酸铋; 上转光剂; 罗丹明 B; 催化活性; 降解率

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2019)01-0135-07

Synthesis and photocatalytic activity of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ compound

GUO Yu-Wei, HAO Yu-Gang, YANG Xiao-Xue, LIU Hai-Xia, DING Yong-Ping

(Department of Chemistry, Baotou Normal College, Baotou 014030, China)

Abstract: In this paper, we used the sol-gel method to prepare the $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Then $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Bi_2WO_6 were composited to make photocatalyst the $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ compound by using ultrasonic dispersion method, which were characterized by XRD and SEM. In the (visible light) three color light irradiation. A series of studies on the degradation effect of Rhodamine B were carried out, such as roasting temperature, roasting time of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ and the amount of catalyst, light intensity, light time on the degradation rate of Rhodamine B. In addition, the catalytic activities of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ degradation with different dyes and different dye concentrations were investigated and compared with that of the single Bi_2WO_6 . The experimental results demonstrate that the best degradation efficiency of Rhodamine B dye can be obtained at the amount of catalyst 1.00 g/L, the initial concentration of the dye 10.00 mg/L, the roast temperature of 350 °C and roasting time of 120 min.

Keywords: Bismuth tungstate; Up-conversion luminescence agent; Rhodamine B; Catalytic activity; Degradation rate

收稿日期: 2017-06-28

基金项目: 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZC16239); 大学生创新创业训练计划项目(201610127004); 包头师范学院阴山学者培养计划项目

作者简介: 郭玉玮(1981-), 男, 内蒙古包头人, 博士, 讲师, 从事无机催化材料的研究.

通讯作者: 丁永萍. E-mail: 444823901@qq.com

1 引言

随着现代工业的快速发展,生态环境破坏日益严重.众所周知,印染工业是工业废水的排放大户之一,其排放的有机废水中含有很多难以降解的有毒污染物.该污染物大部分以芳烃及杂环化合物为母体,并且带有显色基团以及极性基团.染料废水具有组分复杂、浓度高、色度深等特点^[1].因此,染料废水处理难度很大.染料废水中含有的罗丹明 B (Rhodamine B) 具有较高的难降解性和易累积等特点,对人类健康和生态系统构成了严重的威胁.

罗丹明 B 又称玫瑰红 B,俗称花粉红,是人工合成的一种具有鲜桃红色的染料.经老鼠试验发现,罗丹明 B 会引致皮下组织生肉瘤,被怀疑是致癌物质.罗丹明 B 在溶液中有强烈的荧光,因此,常用作实验室中细胞荧光染色剂、有色玻璃、特色烟花爆竹等行业.此外,罗丹明 B 曾被用作食品添加剂,但后经实验证明其具有致癌作用^[2],现在已禁止其用作食品染色.由于罗丹明 B 难生物降解,大量使用会对水环境造成很多危害,因此对含有罗丹明 B 废水的降解处理便显得十分重要.有效地治理有机废水,减少环境污染,保护人类的生存环境,是一项长期且有待解决的重要问题^[3].

到目前为止,经过长期努力已经建成很多降解方法.常用的方法有物理法、化学法、生物法等,最常用的是化学法.近年来,光催化技术的研究发展十分迅速,光催化氧化法具有无毒、安全、稳定性好、催化活性高、见效快、能耗低及可重复使用等优点,可以为环境保护事业可持续发展做出很大贡献^[4,5].1972年,Fujishima 和 Honda 首次在 Nature 杂志上发表的关于 TiO₂ 电极分解水的论文,标志着多相光催化剂新时代的开始.自那时候起,来自化学、物理、材料领域的学者从各个不同的角度探讨多相光催化过程的原理以及提高光催化效率的途径.

罗丹明 B 是印染废水中具有代表性的一种碱性染料,常被作为光催化降解中的模拟反应物. Bi₂WO₆ 具有优良的光催化效应,且对人体无毒,是一种优良的催化剂,但是,单一的 Bi₂WO₆ 对罗丹明 B 染料的降解效果并不高.因此,本文采用溶胶-凝胶法制备了上转换光剂 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂,然后采用超声分散法将制备的 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ 与 Bi₂WO₆ 复合得到光催化剂 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/Bi₂WO₆ 复合物,并以罗丹明 B 染料为模拟染料,研究在可见光

照射下的光催化降解行为.结果表明,在 Bi₂WO₆ 中加入上转换发光材料 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ 后,其催化活性大幅度增加,且它的掺杂量为 2.0% 时对染料废水的降解效果最好.这为治理印染废水提供了依据^[6].

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

紫外可见分光光度计 7230G(上海精密科学仪器有限公司,中国);超声波清洗器 KQ-100E(昆山市超声仪器有限公司,中国);紫外-可见光谱仪(Cary 50 VARIAN 公司,美国);X-射线衍射仪(RINT-2500,日本理学株式会社,日本);扫描电镜(JSM-6510 LV,日本电子株式会社,日本);氧化铪(Er₂O₃,分析纯,上海跃龙化工厂,中国);氧化钇(Y₂O₃,分析纯,上海跃龙化工厂,中国).

2.2 药品的制备

2.2.1 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ 的制备 通过溶胶-凝胶法制备:将适量的 Er₂O₃ 和 Y₂O₃ 粉末溶解在浓硝酸(65%)中,置于磁力搅拌器搅拌并加热,直至溶液呈无色透明.按比例称取 Al(NO₃)₃·9H₂O,将其溶解在蒸馏水中,用玻璃棒搅拌并慢慢加入到稀土离子溶液中.柠檬酸作为螯合剂和助溶剂,将柠檬酸和稀土离子按摩尔比 3:1 称取,再用蒸馏水溶解,在 50~60 °C 加热搅拌,直到溶液呈粘稠状时停止.将粘稠状溶液放入烘箱中升温至 80 °C 并在此温度下加热 36 h,得到溶胶,然后在 1100 °C 煅烧 2 h,冷却至室温后,得到 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ 粉末.

2.2.2 Bi₂WO₆ 的制备 用电子天平分别称量 3.5 g Na₂WO₄·2H₂O 和 3.5 g Bi(NO₃)₃·5H₂O,将二者溶解混合.配制 KOH 溶液,然后以每秒一滴的速度往上述溶液逐滴加入 KOH 溶液,直至溶液的 pH = 11.将该混合溶液置于磁力搅拌器上加热搅拌,并在 70 °C 下磁力搅拌器 1 h,冷却至室温后,过滤,并分别用蒸馏水和乙醇各洗 3 次.最后放到烘箱里干燥,可以得到 Bi₂WO₆ 催化剂.

2.2.3 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/Bi₂WO₆ 的制备 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/Bi₂WO₆ 通过超声分散法制备:分别称取不同量的纯 Bi₂WO₆ 和 Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ 装入 100 mL 烧杯中;在烧杯中加入乙醇(95%),放入超声波清洗器,超声分散 30 min;取出烧杯放到电热干燥箱内加热干燥;将得到的干燥药品研磨至粉末状;将其放在马弗炉中在 250、350、450、550 °C 下煅烧,同

时在 350 °C 时控制不同的保温时间(30, 60, 90, 120 min), 得到具有不同程度催化活性的 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂. 作为对照实验, 纯 Bi_2WO_6 也在相同条件下进行制备和处理.

2.2.4 实验方法 检测降解罗丹明 B 过程的紫外—可见光谱是在 554 nm 下进行的. 取罗丹明 B (10 mg/L) 的溶液 50 mL 于 150 mL 锥形瓶中, 加入 0.05 g 的催化剂, 避光搅拌 30 min, 使解析和吸附达到平衡后, 将锥形瓶放在三基色灯下照射, 进行光催化降解反应 3 h, 每隔 30 min 取样 5 mL, 取得的样品在离心机中以 2000 转的速度离心 15 min 后用可见分光光度计检测. 降解率计算公式如下:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

其中 A_0 为避光 30 min 的吸光度, A_t 为光照一定时间后的吸光度.

3 实验结果与讨论

3.1 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XRD 分析

图 1(a~c) 分别是所制备的上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、铽铝石榴石 Bi_2WO_6 和上转化荧光复合材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XRD 衍射图谱. 从图 1(a) 可以看出, 在 2θ 值为 27.91°、29.87°、33.52°、36.82°、41.23°、46.72°、52.95°、55.28°、57.53°、61.87° 和 72.11° 处的衍射峰分别对应于上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 (321)、(400)、(420)、(422)、(521)、(532)、(444)、(640)、(642)、(800) 和 (842) 晶面, 其属于立方晶系, 空间群为 Ia3d. 而铽铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的特征衍射峰的位置为 27.77° (321)、29.74° (400)、33.32° (420)、36.62° (422)、41.15° (521)、46.60° (532)、52.78° (444)、55.11° (640)、57.38° (642)、61.77° (800) 和 72.02° (842). 显然, 所合成的上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 衍射图谱与铽铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的标准卡 33-0040 衍射图谱非常相似, 其也属于立方晶系, 空间群为 Ia3d^[7]. 与铽铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相比, 上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的特征衍射峰略微向右偏移, 说明 Er^{3+} 成功地进入了 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的晶格内, 并且部分取代了 Y^{3+} , 使其晶格间距减小, 致使衍射峰略微向右偏移. 从图 1(b) 可以看出, 在 2θ 值为 27.85°、32.21°、46.22° 和 54.78° 处的衍射峰分别对应于 Bi_2WO_6 的 (131)、(060)、(202) 和 (133) 晶面, 其空

间群为 Pbca, 与正交晶系 Bi_2WO_6 的标准卡 39-0256 的特征衍射峰一致. 图 1(c) 是上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 在时煅烧 120 min 制得的 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物. 从图中可以看出, 在 2θ 值为 27.94° 和 32.42° 处存在 Bi_2WO_6 的特征衍射峰, 分别对应于 Bi_2WO_6 的 (131) 和 (060) 晶面; 在 2θ 值为 29.84°、33.56°、36.87°、41.32°、46.76°、52.94°、55.27°、57.56° 和 72.18° 处存在上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的特征衍射峰, 分别对应于上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 (400)、(420)、(422)、(521)、(532)、(444)、(640)、(642) 和 (842) 晶面. 说明 Bi_2WO_6 和上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 很好的复合在一起, 形成了上转化荧光复合材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.

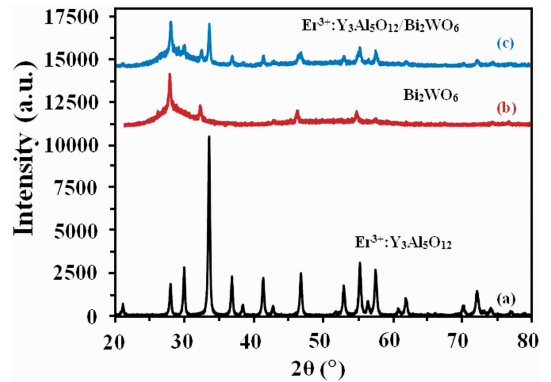


图 1 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a), Bi_2WO_6 (b) 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (c) 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD of $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a), Bi_2WO_6 (b) and $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (c)

3.2 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 SEM 分析

图 2(a) 所示为上转化荧光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 SEM 形貌图. 从图中可以看出 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的形貌主要为不规则外形的板状, 其表面光滑, 长度为 8~44 μm , 宽度为 6~16 μm , 厚度约为 1.5 μm . 此外, 在板状颗粒的表面还有很多细小的颗粒. 图 2(b) 是 Bi_2WO_6 的 SEM 形貌图, 从图中可以看出 Bi_2WO_6 的形貌主要为不规则的颗粒. 图 2(c) 是 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的 SEM 形貌图, 从图中可以看出, 复合后样品的形貌基本保持着前驱体 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 Bi_2WO_6 的形貌, 也是不规则的颗粒, 其长度为 8~18 μm , 主要为前驱体 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 此外还有很多微小的颗粒存在, 主要是 Bi_2WO_6 .

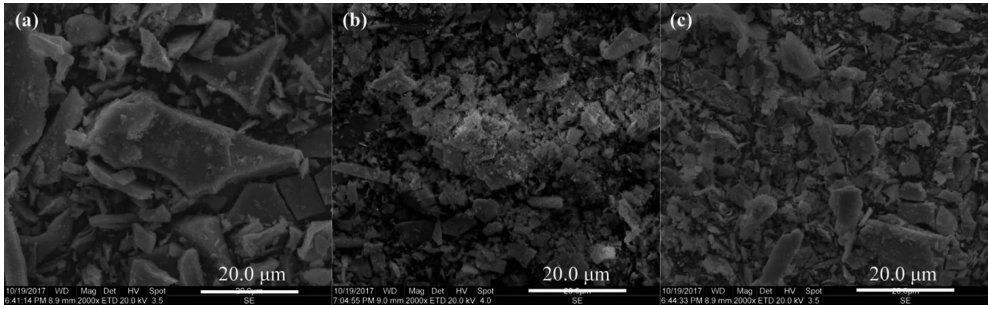


图 2 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a), Bi_2WO_6 (b) 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (c) 的 SEM 图谱
Fig. 2 SEM of $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a), Bi_2WO_6 and $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (c)

3.3 煅烧温度对降解罗丹明 B 的影响

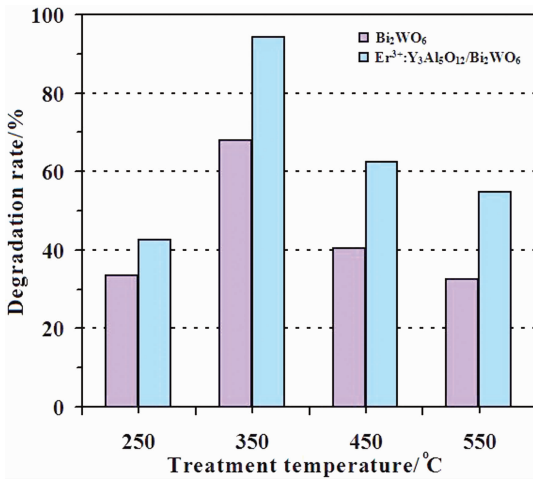


图 3 煅烧温度对降解罗丹明 B 的影响
Fig. 3 Effect of combustion temperature on degradation of Rhodamine B

分别称取 0.05 g 不同煅烧温度下 (250、350、450、550 °C) 的 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂放入锥形瓶中, 并加入 50 mL 的罗丹明 B 溶液, 将其放在恒温磁力搅拌器上避光搅拌 30 min, 各取出 10 mL 用离心机离心 3 次, 静置 5 min 测其吸光度; 光照搅拌 3.0 h 后, 再分别取样离心, 测其吸光度. 图 3 为煅烧温度对降解罗丹明 B 的影响. 从图 3 可以看出, 温度为 350 °C 时, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 都表现出最好的催化性能. 并且 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的催化效果始终优于单一 Bi_2WO_6 的催化效果, 可以证明加入 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 可以有效的提高 Bi_2WO_6 的催化性能. 随着煅烧温度的升高, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 的催化活性呈先递增后递减的趋势. 我们可以看出 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 经过 250 °C 煅烧后, 其催化活性较低, 是因为温度较低时, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 Bi_2WO_6 没有很好的结合在一起, 没有很好的形

成 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物. 但是经过 350 °C 煅烧以后, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 显示出了较高的催化活性, 光照后, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 Bi_2WO_6 对罗丹明 B 的降解率分别约为 95% 和 70%. 当焙烧温度进一步升高时, 由于大量的 Bi_2WO_6 发生团聚现象, 所以, 会降低 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的催化活性, 使降解率减小^[8]. 因此, 适宜的煅烧温度对实验来说是必要的.

3.4 煅烧时间对降解罗丹明 B 的影响

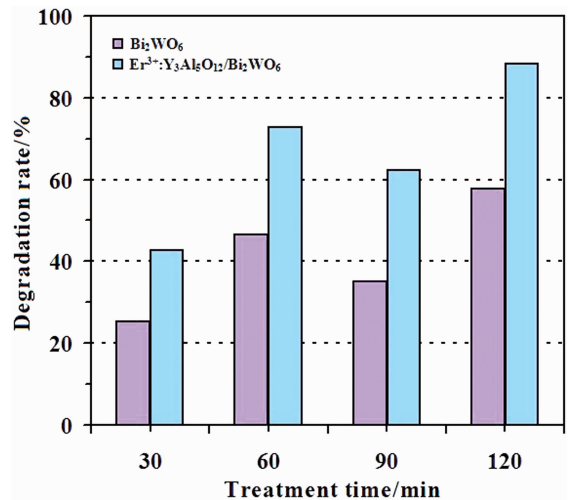


图 4 煅烧时间对降解罗丹明 B 的影响
Fig. 4 Effect of combustion time on degradation of Rhodamine B

在最佳温度 350 °C 下, 将 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物放入马弗炉中分别煅烧 30、60、90 和 120 min, 然后对不同煅烧时间的 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的催化活性进行了研究. 图 4 为煅烧时间对降解罗丹明 B 的影响. 从图 4 可以看出, 时间为 120 min 时 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 都表现出最好的催化性能, 并且 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的催化效果始终优于单一 Bi_2WO_6 的催化效果, 可

以证明加入 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 可以有效的提高纯 Bi_2WO_6 的降解率. 随着煅烧时间的延长, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 的降解率呈现先递增后递减再递增的趋势, 可以看出, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 经过 120 min 的煅烧后显示了较高的光催化活性, 光照后 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 Bi_2WO_6 对罗丹明 B 的降解率分别约为 90% 和 60%. 因此, 适宜的煅烧时间对实验来说是必要的.

3.5 催化剂的用量对降解罗丹明 B 的影响

图 5 为催化剂的用量对降解罗丹明 B 的影响, 从图 5 可以看出, 当未加入催化剂时, 罗丹明 B 的降解率很低, 当加入催化剂时, 其降解率迅速提高, 当加入的催化剂用量为 1.00 g/L 时催化效果达到最佳, 当加入催化剂进一步增加时, 催化剂对罗丹明 B 的降解率反而降低. 这是因为加入较少的催化剂时, 不能有效的利用太阳光中的紫外光的能量, 从而使降解率较低, 但是, 随着催化剂的浓度增加, 增加了催化总面积, 从而使催化效率提高, 当催化剂的浓度达到 1.00 g/L 时, 催化剂达到饱和, 当继续增加催化剂的用量时, 由于已达到饱和, 从而使催化剂粒子间产生了相互屏蔽, 不能有效的利用太阳光的能量, 影响催化效率, 降低了降解率^[9]. 因此, 适宜的催化剂用量不仅可以提高催化效率, 也可以避免浪费, 节约成本.

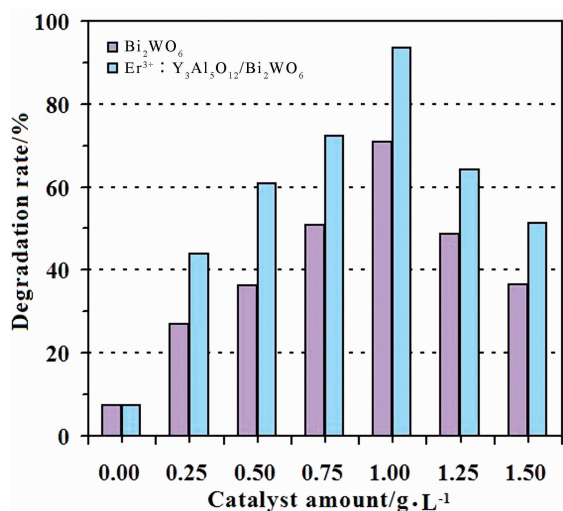


图 5 催化剂的用量对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 5 Effect of catalyst amount on degradation of Rhodamine B

3.6 光照时间对降解罗丹明 B 的影响

分别称取在马弗炉中煅烧 350 °C, 120 min 的 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物各

0.08 g 放入锥形瓶中, 加入 80 mL 的罗丹明 B 溶液并放在恒温磁力搅拌器上避光搅拌 30 min, 然后在光照下, 考察不同照射时间 (30、60、90、120、180、210 min) 下, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 Bi_2WO_6 催化降解染料的情况. 如图 6 所示, 随着光照时间的延长, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 的降解率也呈现出递增的趋势, 当光照时间为 210 min 时, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 降解率分别约为 85% 和 65%, 而且 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的降解率在同一时间下始终都高于单一 Bi_2WO_6 的降解率. 我们可以将这一现象解释为: 由于 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 具有将可见光转换为紫外光的性质, 进而为 Bi_2WO_6 提供更多的紫外光去进行光催化降解反应^[10]. 因此, 当 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 存在时能够明显提高 Bi_2WO_6 光催化降解罗丹明 B 的活性.

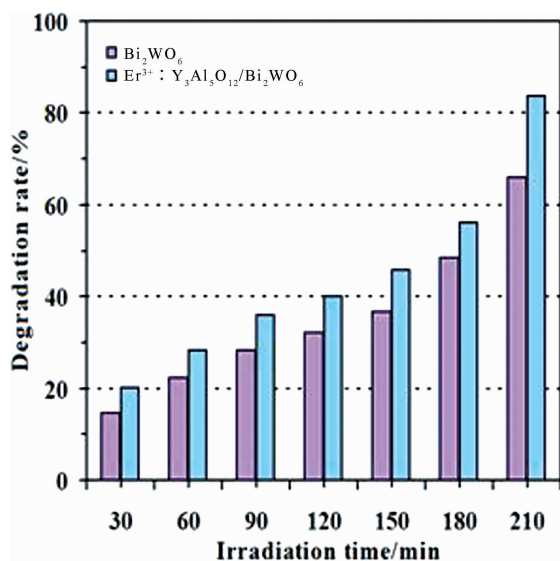


图 6 光照时间对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 6 Effect of illumination time on degradation of Rhodamine B

3.7 光照强度对降解罗丹明 B 的影响

分别在 0.10、1.00 和 10.00 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光强度下研究了罗丹明 B 的降解情况. 从图 7 可以看出, 光照强度对光催化影响很大, 随着光照强度的增加, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 的降解率明显都在增加. 这是因为光照强度与光照面积决定了入射光光子的数量, 从而增加了光生电子—空穴的产生, 随着灯的功率的增加, 上转换发光剂获得的能量升高, 其转化的紫外光强度增大^[11], 因此对罗丹明 B 的降解效果增加. 从图 7 也可以看出, 当光照强度达到 10.00 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

时, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的降解率约为 90%, 降解率达到最大, 实验结果表明光照强度越大, 则降解效果越好。

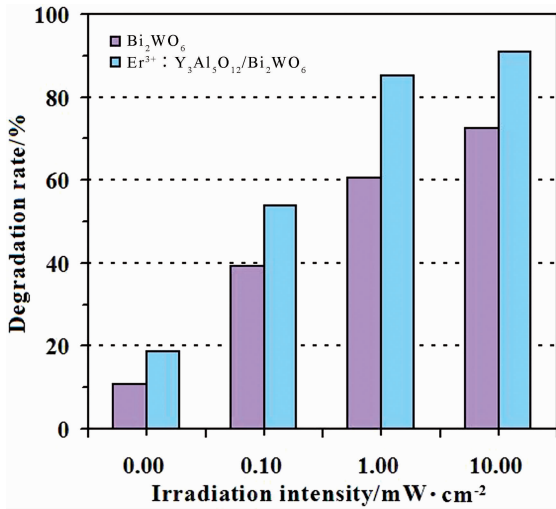


图 7 光照强度对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 7 Effect of light intensity on degradation of Rhodamine B

3.8 染料初始浓度对降解罗丹明 B 的影响

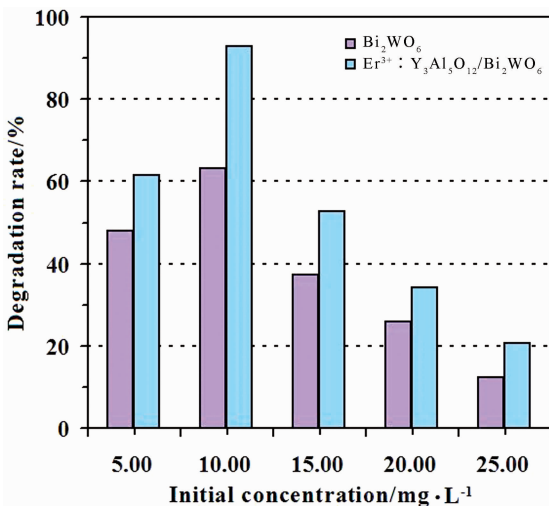


图 8 染料浓度对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 8 Effect of dye concentration on degradation of Rhodamine B

分别配制不同浓度的罗丹明 B 溶液, 各取 50 mL 于锥形瓶中, 分别加入 Bi_2WO_6 和 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物, 对两种催化剂的催化活性进行研究。图 8 为染料初始浓度对降解罗丹明 B 的影响, 从图 8 可以看出, 随着染料溶液初始浓度的增大, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 对罗丹明 B 的降解率均先上升后下降, 当染料初始浓度达到 10 mg/L 时降解率达到最大, 分别约为 90% 和 60%。这是由于随着罗丹明 B 的

初始浓度的升高, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物表面会吸附的有机物质将会增加, 因此, 吸附氢氧根离子的活性位点将会减少, 而生成的 $\cdot\text{OH}$ 也随之减少, 而且浓度高的初始浓度导致溶液颜色加深, 导致紫外光被染料分子吸收而不被催化剂颗粒吸收, 阻碍了光子到达催化剂表面^[12]。因此, 适宜的染料浓度对实验来说是必要的。

3.9 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物催化降解其它染料的研究

分别配制 10 mg/L 的甲基紫溶液、甲基橙溶液、次甲基蓝溶液、孔雀石绿溶液、罗丹明 B 溶液, 各取 50 mL 于锥形瓶中, 分别加入 0.05 g、350 °C 煅烧 120 min 的 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物, 对 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的催化活性进行研究。为了对比, Bi_2WO_6 经过了同样的处理。图 9 为不同染色剂对催化活性的影响, 光照 3.0 h 后, 所有的染料在一定程度上都得到了降解, 从图中可以明显地看出, 孔雀石绿溶液的降解率最大而甲基橙溶液最低, 在照射 180 min 后, 降解率分别约为 99% 和 60%。这是因为当染料分子离子化后, 不同的分子带不同的电荷^[12]。所以, 在 Bi_2WO_6 粒子和染料离子之间会发生静电吸引或静电排斥作用, 因此, 导致了 Bi_2WO_6 粒子对不同染料有不同的吸附率, 也就导致了不同的染料有不同的降解率。同时这些有机染料具有不同的结构和性质, 降解程度也有一定的差别。

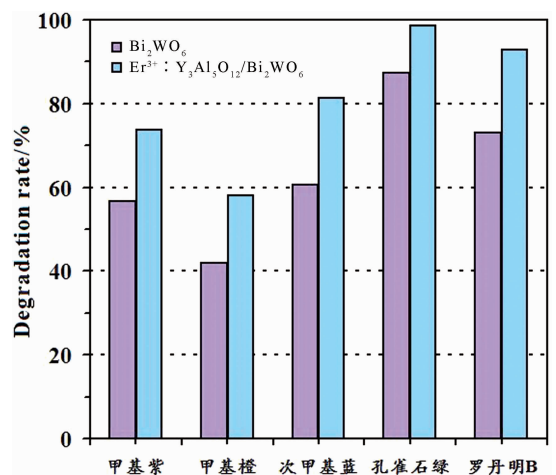


图 9 光催化降解其它有机染料的影响

Fig. 9 Other photocatalytic degradation of organic dyes

4 结论

本文采用溶胶-凝胶法制备了上转光剂 Er^{3+}

: $Y_3Al_5O_{12}$, 然后采用超声分散法将制备的 Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}$ 与 Bi_2WO_6 复合得到光催化剂 Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/Bi_2WO_6$ 复合物, 考查了 Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/Bi_2WO_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 对罗丹明 B 的光催化降解性能, 并考察了 Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}$ 的煅烧温度、煅烧时间以及用量、光照强度、光照时间、染料初始浓度等因素对罗丹明 B 降解率的影响. 进一步考查了 Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/Bi_2WO_6$ 复合物和 Bi_2WO_6 对不同染料的催化性能. 在本实验中, 最佳处理温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 最佳处理时间为 120 min , 染料的最佳初始浓度为 10.00 mg/L , 催化剂的最佳用量为 1.00 g/L . 经过 3.0 h 的光照以后, Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/Bi_2WO_6$ 复合物降解率明显高于单一的 Bi_2WO_6 , 说明适量的 Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}$ 的加入能够明显提高 Bi_2WO_6 的催化效果.

参考文献:

[1] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20: 14.

[2] 陈艳美, 于森. 罗丹明 B 染色食品对人体的危害与检测[J]. 科学之友, 2011, 9: 153.

[3] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation [J]. Catal Lett, 2004, 92: 53.

[4] 崔玉民, 范少华. 污水处理中光催化技术的研究现

状及其发展趋势 [J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23: 85.

[5] 丁永萍, 谷中明, 郭玉玮, 等. Fe_2O_3/TiO_2 和 CeO_2/TiO_2 复合物的制备及苋菜红降解性能的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 331.

[6] 赵先辉. 可见光下 Bi_2WO_6 光催化降解亚甲基蓝研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2007.

[7] Zhou Y, Wei S N, Li S Y, *et al.* Sol-gel synthesis of Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/TiO_2-Ta_2O_5/MoO_2$ composite membrane for visible-light driving photocatalytic hydrogen generation [J]. Int J Hydrogen Energ, 2017, 42: 16362.

[8] 丁永萍, 刘文芳, 程春萍, 等. Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/ZnS$ 复合物的制备及其光催化活性 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2015, 39: 259.

[9] 郭玉玮, 刘文芳, 丁永萍. Ag_3PO_4/ZnO 复合物的制备及其降解甲基橙的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1329.

[10] 栾晓宇. Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}$ 对半导体及复合物光催化活性影响的研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2011.

[11] 丁永萍, 刘文芳, 郭玉玮. Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/ZnO$ 复合物的制备及其光催化性能的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 141.

[12] 王君, 张冠, 赵刚, 等. 上转光剂掺杂新型纳米 TiO_2 催化剂的制备及利用可见光降解结晶紫染料的研究 [J]. 太阳能学报, 2007, 28: 207.

引用本文格式:

中 文: 郭玉玮, 郝玉刚, 陈丽娟, 等. 上转光剂掺杂钨酸铋复合物的制备及其光催化降解罗丹明 B 的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 135.

英 文: Guo Y W, Hao Y G, Chen L J, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of Er^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}/Bi_2WO_6$ compound [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 135.