

DOI:10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2018.2.12

钒酸锌纳米材料光催化性能研究

顾媛媛^{1,2}, 郑友进^{1*}, 左桂鸿¹

(1.牡丹江师范学院, 黑龙江 牡丹江 157011; 2.黑龙江幼儿师范高等专科学校, 黑龙江 牡丹江 157010)

摘要: 不同温度条件下,对掺杂表面活性剂 CTAB 和 PVP 的钒酸锌纳米材料光催化性能进行研究,旨在开发出催化效率高、造价较为低廉和催化能力稳定的新的催化剂。

关键词: 钒酸锌; 纳米材料; 光催化性; 温度; CTAB; PVP

中图分类号: O 469 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1374(2018)02-0172-05

Study on photocatalytic properties of zinc vanadate nanomaterials

GU Yuanyuan^{1,2}, ZHENG Youjin^{1*}, ZUO Guihong¹

(1.Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157011, China;

2.Heilongjiang Preschool Teachers College, Mudanjiang 157010, China)

Abstract: The photocatalytic properties of zinc vanadate nanomaterials doped with surface active agent CTAB and PVP are studied under different temperature conditions to develop a new catalyst with efficient and stable catalytic activity at low cost.

Key words: zinc vanadate; nanophase materials; photocatalysis; temperature; CTAB; PVP.

0 引言

在客观世界中,许多现象都是由多种因素综合影响的结果,例如环境污染、产品质量等诸多具体现象^[1]。随着科学技术水平的快速发展,环境污染问题日趋严重,很多不易被降解的新型有机物所造成的污染已成棘手问题。1995 年至今,我国对于光催化的研究^[2]飞速增长,起初,光催化技术只用于有毒金属等污染物的处理^[3],但是目前研究者利用光催化技术解决水体污染问题受到了重视^[4],利用光催化氧化能降解所有废水中的有

机物,将水体中的有机污染物彻底氧化分解为无毒无害的小分子。这对于友好环境的治理和新型清洁能源的发掘都有着重要的意义。因此,高活性光催化剂的制备是光催化技术被广泛应用的前提条件。文中对钒酸锌纳米材料光催化性能进行研究,旨在开发出催化效率高、造价较为低廉和催化能力稳定的新的催化剂,以达到充分利用太阳能进行光催化技术的目的。

1 光催化测试原理

光催化实验是在光化学反应仪中进行^[5],实

收稿日期: 2018-02-20

基金项目: 国家级培育项目(GP201605); 黑龙江省重点创新预研项目(SY2014007)

作者简介: 顾媛媛(1982—),女,汉族,辽宁沈阳人,牡丹江师范学院硕士研究生,黑龙江幼儿师范高等专科学校讲师,主要从事物理学方向研究,E-mail:guyuanyuanyuan001@163.com. * 通讯作者: 郑友进(1974—),男,汉族,黑龙江牡丹江人,牡丹江师范学院教授,博士,主要从事物理学方向研究,E-mail:449192143@qq.com.

验中需一边搅拌一边光照。并且每间隔 1 h 取实验样品 5 mL,经离心机高速离心后,取上层清样,用紫外可见分光光度计测定其吸光度以及染料溶液相应波长的吸光度,计算光照过程中降解率^[6]如下:

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中: D ——降解率;

A_0 ——染料溶液初始吸光度(染料溶液吸附平衡后的吸光度);

A ——光照反应 t 时间后的吸光度;

C_0 ——染料溶液初始浓度(染料溶液吸附平衡后的浓度);

C_t ——光照反应 t 时间后的浓度。

即 A 越小, t 越小,降解率越大;降解率越大,样品的光催化活性越好^[7]。

2 样品制备方法

光催化实验是在光化学反应仪中进行,同时采用 500 W 的氙灯为实验光源,选择模拟污染物亚甲基蓝溶液作为降解对象^[8]。

首先,配置 10 mg/L 亚甲基蓝溶液;然后,取焦钒酸锌 50 mg 或钒酸锌粉末 50 mg 加入 50 mL 已配好的亚甲基蓝溶液进行降解实验。实验过程中在避光处用磁力搅拌器搅拌,同时反应 1 h,目的是为达到吸附平衡。打开氙灯,每隔 1 h 用移液管取样一次,用离心机 10 000 r/min 高速离心分离。取上层清液,通过紫外可见分光光度计测试溶液的吸光度以及吸收光谱。

实验配置了不同浓度 2、4、6、8、10 mg/L 的亚甲基蓝标准样。紫外可见分光光度计测定不同浓度亚甲基蓝溶液的特征吸收峰 $\lambda = 664$ nm 的相应吸光度,对数据进行线性拟合,求出浓度与吸光度换算关系式^[7]。对不同催化剂测试结果进行计算,得到样品的光催化性能,画 C/C_0 与时间 t 变化曲线,形象分析焦钒酸锌或钒酸锌的降解情况。

3 焦钒酸锌光催化性能分析

焦钒酸锌光催化效果受生成物合成条件中温度影响很大,在 120 °C 与 160 °C 条件下,焦钒酸锌的光催化效果很好,几乎将模拟污染物亚甲基蓝溶液全部降解,而且时间很快,1 h 后几乎结束,可见表面活性剂添加情况没能影响焦钒酸锌催化效果,如图 1 所示。

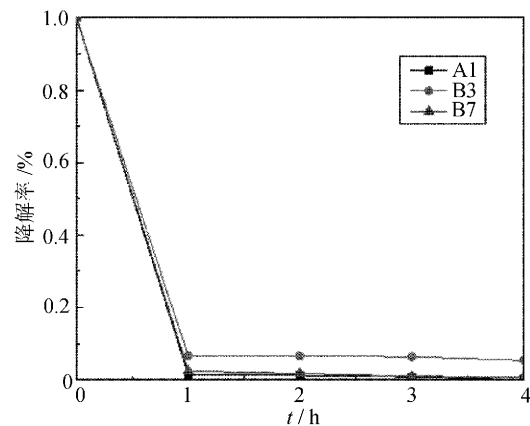
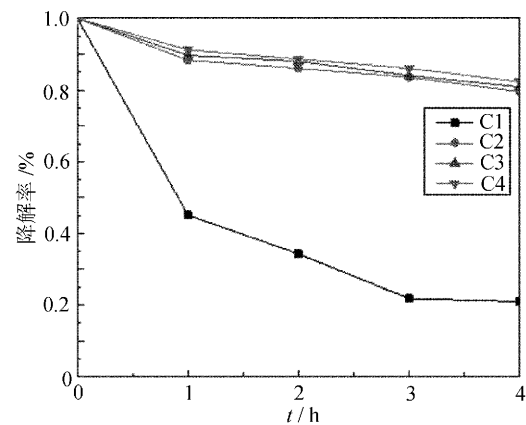


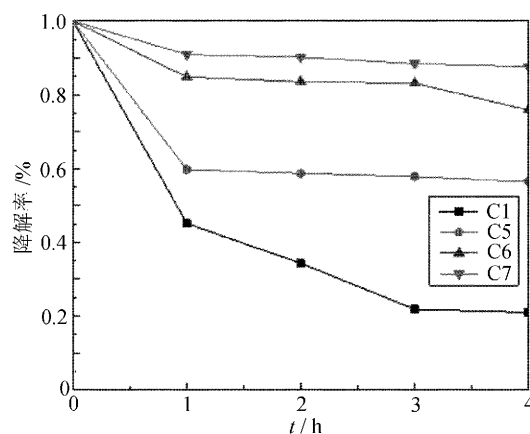
图 1 120 °C 与 160 °C 制备的焦钒酸锌光催化降解曲线

图中:A1 为 120 °C 无表面活性剂;B3 为 160 °C 加入 0.2 g PVP;B7 为 160 °C 加入 0.3 g CTAB。

但在 200 °C 条件下,制备的样品催化效果迅速变差,如图 2 所示。



(a) 200 °C 添加 PVP 制备焦钒酸锌催化降解曲线



(b) 200 °C 添加 CTAB 制备焦钒酸锌催化降解曲线

图 2 200 °C 制备的焦钒酸锌光催化降解曲线

图中:C1 为无表面活性剂;C2 为加入 0.1 g PVP;C3 为加入 0.2 g PVP;C4 为加入 0.3 g

PVC; C5 为加入 0.1 g CTAB; C6 为加入 0.2 g CTAB; C7 为加入 0.3 g CTAB。

4 钒酸锌光催化性能分析

4.1 添加表面活性剂 PVP 制备钒酸锌光催化性能

添加不同 PVP 制备的钒酸锌光催化降解曲线如图 3 所示。

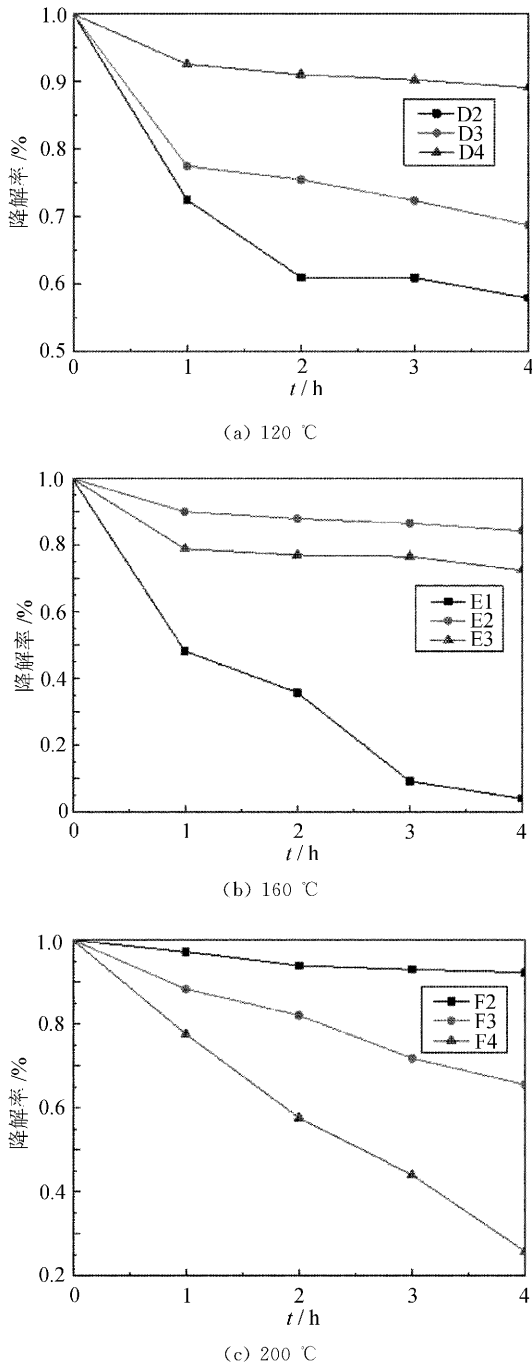


图 3 添加不同 PVP 制备的钒酸锌光催化降解曲线

在 120 °C 条件下,添加不同含量 PVP 制备的钒酸锌光催化降解曲线见图 3(a)。D2 样品是添

加了 0.1 g PVP 后制备的钒酸锌,其光催化效果较好,所得的降解率接近 52%;而 D4 是添加了 0.3 g PVP 后制备的钒酸锌样品,其光降解效果较差,降解率接近 10%。虽然 D2、D3 样品生成物都为 ZnV_2O_6 和 $Zn_2V_2O_7$ 的混合物,从表面分析推测催化效果主要受添加剂影响,添加 PVP 量多所制备的生成物表面光滑,催化效果差;但从结构考虑 D2 样品生成物为 ZnV_2O_6 和 $Zn_2V_2O_7$ (PDF24-1483)混合物,D3 样品生成物为 ZnV_2O_6 和 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473)混合物,推测由于 $Zn_2V_2O_7$ 结构不同而导致催化能力不同,需进一步验证。D4 样品催化效果最差,降解率接近 10%,可是 SEM 图发现与 D3 样品相差不多,通过 XRD 分析, D4 生成了单一的 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473),推测这种钒酸锌光催化效果差。

在 160 °C 条件下,添加不同含量 PVP 制备的钒酸锌光催化降解曲线见图 3(b)。发现 E2(添加了 0.2 g PVP 后制备的钒酸锌样品)光催化效果最好,降解率接近 95%,SEM 图为块状分层结构,从图中形貌无法准确说明其催化效果好的原因,但对所取样品进行成分分析,发现样品的产物是由 ZnV_2O_6 和 $Zn_2V_2O_7$ 混合物组成,但这里的 $Zn_2V_2O_7$ (PDF24-1483) 与 D 中 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473)的 XRD 图谱不同,由此进一步推测生成物结构不同导致催化效果不同。E3 为单一的 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473),催化效果差。E3(添加了 0.3 g PVP 后制备的钒酸锌)样品为 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473) 与 $Zn_3(VO_4)_2$ 混合物,所以其光催化效果有所提高。

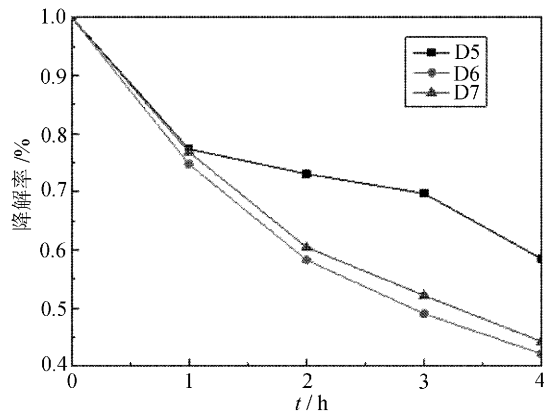
在 200 °C 条件下,添加不同含量 PVP 制备的钒酸锌光催化降解曲线见图 3(c)。虽然添加不同含量 PVP,但是所制备的生成物经 XRD 测试,其结构分析全部为 $Zn_3(VO_4)_2$ (PDF19-1469),即成分相同。又经过光催化实验发现,随着 PVP 添加量的逐渐增加,钒酸锌的光催化性能逐渐增强,当样品是 F4(添加了 0.3 g PVP 后制备的钒酸锌)时,其光催化效果最好,降解率接近 85%。因此,在结构相同的情况下,观察 SEM 图,发现随着 PVP 添加量的增加,生成物的分散性好,尺度小,故推测本组光催化效果是由 PVP 添加量的多少来决定的。

以上分析比较可推出如下结论:添加表面活性剂 PVP 制备钒酸锌的光催化性能为 $Zn_2V_2O_7$ (PDF24-1483)催化性能优于 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-

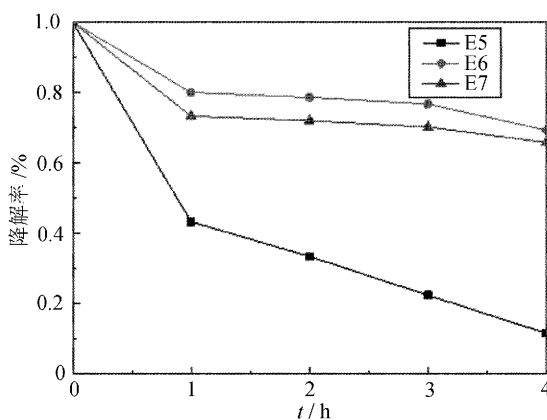
1473), $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ (PDF19-1469) 催化性能优于 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473)。

4.2 添加表面活性剂 CTAB 制备钒酸锌光催化性能

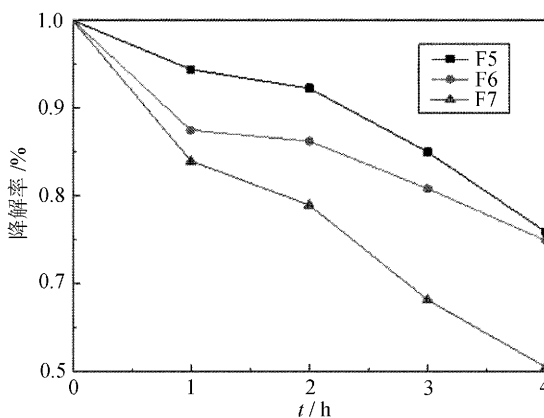
添加不同含量 CTAB 制备的钒酸锌光催化降解曲线如图 4 所示。



(a) 120 °C



(b) 160 °C



(c) 200 °C

图4 添加不同 CTAB 制备的钒酸锌光催化降解曲线

在 120 °C 条件下,添加不同含量 CTAB 制备的钒酸锌光催化降解曲线见图 4(a)。对样品

D5、D6、D7 进行光催化实验,实验进行 1 h 后,三者的光催化效果差不多。但随着时间推移,样品 D6、D7 对亚甲基蓝降解程度比样品 D5 快。通过 SEM 图也能看出 D6、D7 样品相貌规则,大小较为均匀,故推测其催化效果好。同时 XRD 图谱分析发现,D6、D7 样品中除了含有 ZnV_2O_6 ,还有 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF 25-103) 另外一种结构的 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 。初步推断此种结构的 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF 25-103) 光催化效果好于另一种结构的 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473)。

在 160 °C 条件下,添加不同含量 CTAB 制备的钒酸锌光催化降解曲线见图 4(b)。样品 E5 (添加了 0.3 g CTAB 后制备的钒酸锌) 的光催化效果最好,从其结构上分析,生成物为 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF24-1483),之前的分析中推测这种结构样品的光催化活性好,这里再次被证明了这种结构的 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF24-1483) 样品的光催化活性好,降解率接近 90%。E6、E7 样品结构为单一的 ZnV_2O_6 ,其光催化活性主要由样品的表面形貌决定,CTAB 含量越多,样品的结构分散效果好,其催化性能越优异。

在 200 °C 条件下,添加不同含量 CTAB 制备的钒酸锌光催化降解曲线见图 4(c)。F7 样品 (添加了 0.3 g CTAB 后制备的钒酸锌) 光催化效果在这组中较好,降解率接近 65%。通过 SEM 图发现,样品个头尺度小,形貌区域较一致且分散性好。经成分分析鉴定,F5、F6 样品是 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473)、F7 样品为 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF 25-103),虽然反应中都生成了 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$,但两者的形貌结构不同,因此催化效果也不同。这再一次推断出此种结构的 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF 25-103) 光催化效果好于另一种结构的 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473)。而对于相同成分的 F5、F6 样品 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473) 而言,催化性能由样品形貌结构分散效果决定。总之,相同温度条件下,表面活性剂 CTAB 的添加量越多,生成物的结构形貌分散效果越好,催化性能越优异。

综合以上分析,可以得出如下结论:添加表面活性剂 CTAB 制备钒酸锌的光催化性能为 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF24-1483) 催化性能优于 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473), $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ (PDF19-1469) 催化性能优于 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF19-1473)。

5 结 语

无论添加哪一种表面活性剂来制备钒酸锌,

所得生成物的光催化性能都是 $Zn_2V_2O_7$ (PDF24-1483) 催化性能优于 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473), $Zn_3(VO_4)_2$ (PDF19-1469) 催化性能优于 $Zn_2V_2O_7$ (PDF19-1473)。

参考文献:

- [1] 隋文斌. 模糊数学法在水环境质量综合评价中的应用[J]. 长春工业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(4): 56-59.
- [2] 李二军, 陈浪, 章强, 等. 铋系半导体光催化材料[J]. 化学进展, 2010, 12: 32-39.
- [3] 仲鑫, 孙剑, 刘守新. 可见光响应 Pt 沉积 La_2O_3/TiO_2 制备及其对甲苯的光热催化去除[J]. 无机材料学报, 2011(11): 66-71.
- [4] Hulong Wang, Yan Li, Li Pang, et al. Preparation and application of thermosensitive poly(NIPAM-co-MAH- β -CD)/(TiO₂-MWCNTs) composites for photocatalytic degradation of dinitro butyl pHenol (DNBP) under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013(9): 43-48.
- [5] 白雪. 钒酸铋光催化材料材料的制备与性能调控[D]. 北京: 北京工业大学, 2012: 11-15.
- [6] 全玉莲, 纪献兵, 康春莉. 镧掺杂磷酸铋光催化降解亚甲基蓝的动力学研究[J]. 化学试剂, 2016, 38: 18-23.
- [7] 贾延琳, 郑友进. 钒酸铋微纳米材料的制备与光催化性能研究[D]. 牡丹江: 牡丹江师范学院, 2016: 67-71.
- [8] 周建伟, 黄建新, 李洁, 等. 纳米 BiVO₄ 的制备表征及光催化性能研究[J]. 化学试剂, 2009(3): 22-28.