

富硼比金属硼酸盐 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 用于 光催化降解罗丹明 B 的研究

李园园¹ 伍美军¹ 王 锴¹ 杨起美¹ 杨顶峰^{2*}

(1.重庆第二师范学院生物与化学工程学院,重庆 400067;2.重庆理工大学化学化工学院,重庆 400054)

摘 要 采用硼酸熔融法制备富硼比金属硼酸盐 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$,并将其用于紫外光降解染料废水罗丹明 B (RhB)的研究,通过多晶 X 射线衍射表征样品的结构。紫外-可见漫反射测试获得其光学带隙宽度约为 4.0 eV;光催化降解 RhB 实验表明, $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 在 3 h 内对 RhB 的降解率高达 65%,且降解机制符合一级动力学模型;循环光催化测试揭示,该富硼比硼酸盐具有较高的催化稳定性。

关键词 富硼比光催化剂, $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$,光催化性能,罗丹明 B,硼酸熔融法

Preparation of boron-rich $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ and its photo-catalytic degradation of organic dye RhB

Li Yuanyuan¹ Wu Meijun¹ Wang Kai¹ Yang Qimei¹ Yang Dingfeng²

(1.College of Biological and Chemical Engineering,Chongqing University of Education,Chongqing 400067;2.College of Chemistry and Chemical Engineering,Chongqing University of Technology,Chongqing 400054)

Abstract The synthesis of boron-rich compound $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ via boric acid flux method and its photocatalytic application of degrading the organic pollutant rhodamine (RhB) under UV light irradiation were reported.The structure was characterized by the powder X ray diffraction.The optic band gap 4.0 eV was obtained by using diffuse reflectance spectroscopy.With the photo-catalyst $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$,more than 65% RhB was degraded under the UV light irradiation with 3 hours,and the dynamic reaction of degradation could be evaluated by the pseudo-first-order reaction model.Further,cycling photocatalytic experiment revealed that $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ embraced relatively stable performance.This study offered a significant guidance to discover novel boron-rich photo-catalysts with excellent performance.

Key words boron-rich photo-catalyst, $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$,photocatalytic performance,rhodamine B,boric acid flux method

近年来,光催化技术作为降解有机污染物的一种新兴污水处理技术,由于降解速率快、高效等优点,受到人们的广泛关注。其中半导体光催化技术已成为解决能源短缺和环境污染问题的有效方法之一^[1-2]。自从 1967 年 Honda-Fujishima 发现二氧化钛的光电催化效应以来,寻找新型高效的半导体光催化剂成为光催化领域中的重要研究方向^[3]。从原理上讲,半导体光催化反应的效率与以下 3 个因素密切相关^[4]:因素一,光的吸收范围、导带和价带边

的氧化还原电势大小;因素二,光生载流子迁移到表面催化反应活性位点的速率;因素三,界面上的异相催化效率。大量研究发现,对于因素一,半导体的带隙宽度决定了材料对光频率的响应范围,而价带和导带的氧化还原电位决定了氧化和还原催化反应的热力学可能性^[5]。对于因素二,在大多数情况下,由于光激发的电子-空穴对可以在光激发后的数皮秒内复合,所以光催化反应的总体效率严重地受到载流子分离能力的影响^[6]。为了减少电子-空穴对的

基金项目:重庆市委基金(基础研究与前沿探索)(cstc2018jcyjAX0827)资助项目;重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201801603;重庆第二师范学院博士启动基金(2017BSRC001);重庆理工大学博士启动基金(0115180633)

作者简介:李园园(1985-),女,博士研究生,主要从事无机材料的设计与合成、光催化方向的研究。

联系人:杨顶峰(1984-),男,博士研究生,主要从事无机材料的合成与计算,以及光、电催化方向的研究。

复合,提高光量子效率,目前已经发展了多种方法,如光催化剂负载^[7]、等离子体共振效应^[8]、晶面工程^[9]和构筑异质结^[10]等。尽管人们试图通过各种方法来提高光催化效率,但结果仍不尽人意。寻找新型的高效催化剂成为目前最重要的工作之一。

金属硼酸盐由于具有丰富的结构类型,为高效光催化剂提供了重要的来源。一方面,金属硼酸盐是优良的新型光学材料;另一方面,考虑到硼采用 sp^2 杂化时,硼中的空 p 轨道可以作为电子接受体,有利于电子-空穴对的分离^[11]。最近, InBO_3 ^[12]、 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ ^[13]、 $\text{Na}_3\text{VO}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ ^[14] 和 $\text{K}_3\text{ZnB}_5\text{O}_{10}$ ^[15] 等金属硼酸盐材料已被证明是降解环境污染物卤代苯酚的有效光催化剂。然而,在这些已被发现的硼酸盐光催化剂中,硼与金属的比例较低,富硼比金属硼酸盐光催化剂研究较少。因此,探索新型高效的富硼比金属硼酸盐光催化剂具有重要的意义。

本研究利用硼酸熔融法合成了具有层状晶体结构的富硼比金属硼酸盐 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$,以有机染料罗丹明 B(RhB)为模拟污染物对象,对其进行光催化活性测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR),天津大茂化学试剂厂; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (AR),重庆博艺化学试剂有限公司; H_3BO_3 (AR),重庆博艺化学试剂有限公司。

125W 高压汞灯电源(工作电压:115V,工作电流:12A,型号:GGZ125,电源电压:AC220V),上海季光特种照明电器厂;紫外分光光度计(UV-Vis,岛津 UV-2550),苏州岛津仪器制造;X 射线衍射仪(XRD,岛津 XRD-6000),日本岛津。

1.2 实验过程

采用两步法合成 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$:将 0.5949g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (2mmol) 和 6.3g 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (50mmol) 混合放入 40mL 聚四氟乙烯内衬中,在 180℃ 下加热 2d;冷却后,用蒸馏水洗涤;然后,将得到的产物 ZnC_2O_4 与 3.0915g 的 H_3BO_3 (50mmol) 充分混合,并放入 40mL 聚四氟乙烯内衬中,在 220℃ 下进一步加热 3d;将得到的最终产物 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 用温水(60℃)洗涤,并在 70℃ 下干燥过夜,待用。

1.3 材料 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的表征

采用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对光催化剂 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的粉末进行 XRD 表征。采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射(40kV 和 40Ma),设置 0.01° 的扫描步长

和 0.1°/s 的扫描速度。

在室温下,以 BaSO_4 为标准的样品,在岛津 UV-3150 型分光光度计上测试 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 在 200~800nm 范围内的紫外-可见漫反射数据。

1.4 光催化性能评价

取 100mL RhB 溶液(10mg/L, pH=10)置于 200mL 烧杯中,加入 100mg 光催化剂 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 粉末。首先进行暗反应 60min,使其达到吸附平衡。接着开启光源进行光催化降解反应;每隔 30min 取 5mL 上清液,离心分离后,在 RhB 最大吸收波长($\lambda=554\text{nm}$)处测其吸光度,以溶液的降解率来评价光催化剂的活性,见式(1)。

$$C/C_0 = A/A_0 \quad (1)$$

式中, C 为反应一定时间的浓度, mol/L; C_0 为初始浓度, mol/L; A 为光照后吸光度; A_0 为初始溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与 XRD 物相分析

图 1 为 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的晶体结构图,由图可见, Zn 原子采用 ZnO_6 八面体配位方式,而 B 原子为 BO_3 三角形或 BO_4 四面体。 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的晶体结构呈现二维层状结构且由两个基本结构基团组成: $[\text{B}_3\text{O}_8]$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 。对于 $[\text{B}_3\text{O}_8]$ 基团,它们通过共用 O 原子相互连接,形成具有 8 元环状的平面,其中 Zn 原子位于该平面上。相邻层间的 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 基团以氢键连接构建整个三维晶体结构。

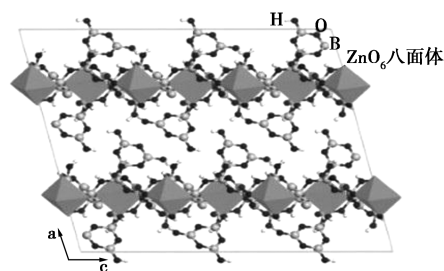


图 1 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的晶体结构图

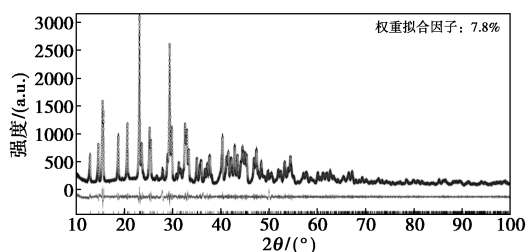


图 2 Rietveld 方法粉末 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 XRD 精修谱图

图2为本实验所制备的粉末 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 XRD 精修谱图, Rietveld 精修结果表明, 所制备的样品为纯相, 且其晶格参数分别为 $a = 11.552\text{\AA}$, $b = 8.571\text{\AA}$, $c = 8.675\text{\AA}$, $\beta = 102.75^\circ$, 这与先前报道的实验结果一致^[16]。

2.2 光吸收带隙(E_{g})及带边位置(E_{cb})计算

催化剂的光响应范围是光催化剂活性的一个重要因素, 因此确定半导体的 E_{g} 至关重要。 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 UV-Vis 谱图如图3所示, 根据公式(2)可计算 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的半导体光吸收带隙能(E_{g})。

$$E_{\text{g}} = 1240/\lambda \quad (2)$$

式中, E_{g} 为材料的光吸收带隙能, eV; λ 为材料的吸收边波长, nm。

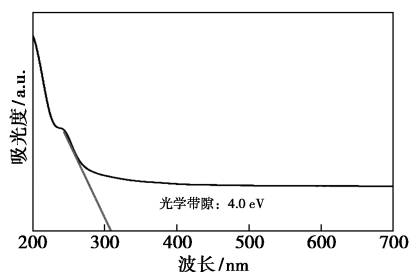


图3 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 UV-Vis 谱图

由公式(2)可以获得 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的半导体 E_{g} 为 4.0 eV, 表明其可能为具有紫外光响应的光催化材料。

半导体的 E_{vb} 和 E_{cb} 决定了其催化氧化还原反应的热力学可能性。根据经验公式(3)和(4)^[17] 可得到 E_{vb} 和 E_{cb} 。

$$E_{\text{vb}} = X - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (3)$$

$$E_{\text{cb}} = E_{\text{vb}} - E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中, X 代表半导体的绝对电负性, eV, 可以通过组成原子绝对电负性的几何平均值来求解; E_{e} 为自由电子的能量, $E_{\text{e}} \approx 4.5\text{eV}$ 。

最终, 可以算出 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 E_{vb} 和 E_{cb} 分别为 3.889 eV 和 -0.111 eV。

2.3 光催化活性评价及氧化降解机制分析

$\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的光催化性能通过降解有机染料 RhB 来评价, 测试结果见图4、图5和图6。如图4所示, $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 催化剂在 180 min 内对 RhB 进行光催化降解反应, 结果表明, 光降解率可以达到 65%。这也可从图5紫外-可见漫反射吸收谱看出, 由图可见, 随着紫外光辐照时间的增加, RhB 的最大吸收峰在逐渐减少。图6为 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 光催化剂降解 RhB 的动力学机制曲线, 从图中可以清楚

地得出该降解反应满足一级动力学行为, 且可以使用方程式(5)获得其表观反应速率常数(k)^[18-19]。

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (5)$$

式中, C_0 为平衡吸附后溶液初始浓度, mol/L; C 为每段光照时间降解后的溶液浓度, mol/L; t 为光照时间, min; k 为表观反应速率常数, min^{-1} 。

根据上述公式, 将 $\ln C_0/C$ 与光照时间做线性拟合, 得到 k 为 0.00543min^{-1} , R^2 为 0.92。

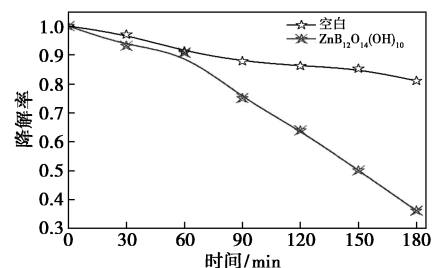


图4 紫外光照下 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 降解 RhB 的曲线图

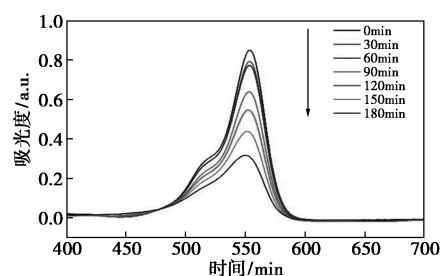


图5 紫外光-可见光吸收对 RhB 光催化降解影响

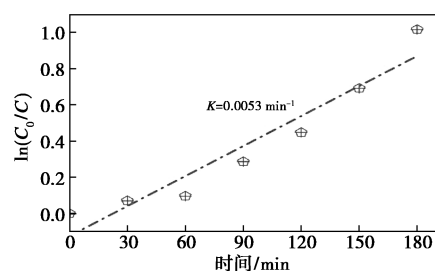


图6 光催化降解 RhB 的一阶动力学曲线

通常情况下, 涉及到半导体光催化氧化降解污染物机制的活性物种有 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ ^[20-21]。当 E_{vb} 大于 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ (+2.4 eV) 的氧化电势时, 光激发空穴可以氧化 H_2O 形成强氧化活性物种 $\cdot\text{OH}$, 这种 $\cdot\text{OH}$ 可以氧化降解有机污染物分子, 从而实现环境净化。另外, 当 E_{cb} 的电势小于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 时, 光激发电子可以还原 O_2 形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。如图7所示, 半导体 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 E_{vb} 和 E_{cb} 分别是 3.998 eV、-0.111 eV。当光照时, 价带上的空穴将 H_2O 大量氧化为 $\cdot\text{OH}$, 而导带上电子不能将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。由此推测, 半导体 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 降解

染料 RhB 的主要氧化物种是 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 。一方面通过强氧化自由基 $\cdot\text{OH}$ 的氧化,另外一方面是通过空穴的直接氧化,从而实现染料 RhB 的有效降解。

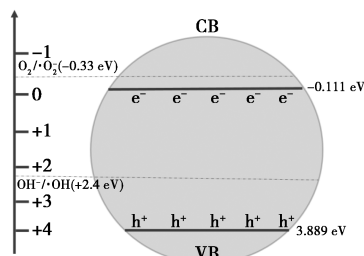


图 7 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 光催化剂在紫外光照射下的光催化降解有机染料 RhB 机理图

2.4 催化剂的循环反应研究

图 8 为 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的催化循环实验结果,由图可见,催化剂循环使用 2 次后,仍然保持着较高的光催化活性。图 9 为光催化前后 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 XRD 对比图,由图可见,光催化循环两次之后的 XRD 谱图与最初制备样品的 XRD 谱图一致,表明半导体光催化剂 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 具有较高的稳定性。

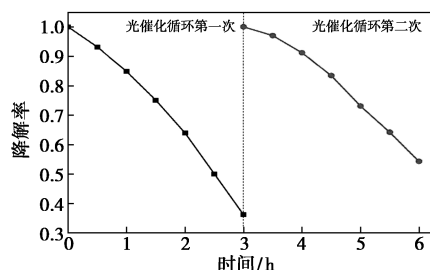


图 8 紫外光辐照下 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 降解 RhB 的循环实验图

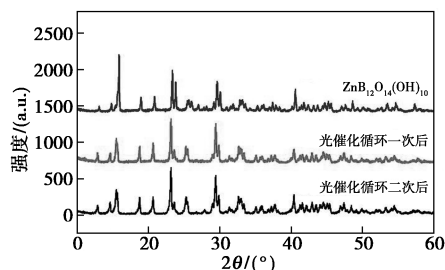


图 9 循环光催化反应前后 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 XRD 谱图

3 结论

本研究以硼酸熔融法制备了光催化剂富硼比硼酸盐 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$, 讨论了该催化剂在紫外光下降解 RhB 的效果。实验表明,富硼比硼酸盐

$\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 在光照下对 RhB 溶液有良好的降解效果。通过计算 $\text{ZnB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}$ 的 E_{vb} 和 E_{cb} , 并对其光催化氧化机制分析,推断出空穴 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 可能是光催化降解反应中的主要活性物种。本研究为开发和设计高效、稳定的富硼比硼酸盐半导体光催化剂提供了重要的实验指导。

参考文献

- [1] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. Semiconductor-mediated photo-degradation of pollutants under visible light irradiation[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39: 4206-4219.
- [2] 张圆正, 谢利利, 周怡静, 等. 二维 Z 型光催化材料及其在环境净化和太阳能转化中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28(10): 1528-1540.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38 (1972).
- [4] Yang J H, Wang D, Han H X, et al. Roles of co-catalysts in photo-catalysis and photo-electro-catalysis[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(8): 1900-1909.
- [5] Zhuang H L, Hennig R G. Theoretical perspective of photocatalytic properties of single layer SnS_2 [J]. Phys Rev B, 2013, 88(11): 115314-115318.
- [6] Zhang X, Zhao X D, Wu D H, et al. MnPS_3 monolayer: a promising 2D visible light photo-hydrolytic catalyst with high carrier mobility[J]. Adv Sci, 2016, 3: 1600062-1600066.
- [7] Xie H, Yue M F, Ma B, et al. $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$: a bulk borate material capable of photocatalytic H_2 evolution from pure water[J]. Catal Commun, 2016, 84: 112-115.
- [8] Hou W B, Cronin S B. A review of surface plasmon resonance enhanced photo-catalysis[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(13): 1612-1619.
- [9] Li R G, Zhang F X, Wang D G, et al. Spatial separation of photo-generated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO_4 [J]. Nature Communication, 2013, 4: 1432-1438.
- [10] Zhou P, Yu J G, Jaroniec M. All solid state z scheme photocatalytic systems[J]. Adv Sci, 2014, 26: 4920-4935.
- [11] Gao W L, Jing Y, Yang J, et al. Open-framework gallium borate with boric and metaboric acid molecules inside structural channels showing photo-catalysis to water splitting[J]. Inorg Chem, 2014, 53(5): 2364-2366.
- [12] Yang Y, Song K, Yue M F, et al. $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$): solvothermal syntheses, morphology and performance on photocatalytic water reduction[J]. Eur J Inorg Chem, 2017, 2017: 63-68.
- [13] Fan X Y, Zang L, Zhang M, et al. A bulk boron-based photocatalyst for efficient dechlorination: $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ [J]. Chem Mater, 2014, 26(10): 3169-3174.

(下转第 97 页)