

稀土掺杂钒酸镧微球的制备及其光催化降解抗生素

王晓丽¹ 张琳萍^{*,1} 周培文¹ 钟毅^{1,2} 徐红² 隋晓锋¹

冯雪凌¹ 陈支泽¹ 王碧佳¹ 毛志平^{1,2}

(¹ 生态纺织教育部重点实验室, 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

(² 鲁泰纺织股份有限公司, 淄博 255100)

摘要: 采用水热法合成稀土元素(Er^{3+} , Y^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+})掺杂的钒酸镧(LaVO_4)。结果表明, 2%(n/n)Yb 掺杂的 LaVO_4 (LaVO_4 :2%-Yb)光催化效果最佳, 500 W 氙灯照射($\lambda > 400 \text{ nm}$)5 h 后, 磺胺甲恶唑($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的最大降解率可达到 99%。与 m- LaVO_4 微球相比, LaVO_4 :2%-Yb 降解磺胺甲恶唑的催化效果明显提升。光催化性能的提升可归因于稀土元素离子的引入拓宽了催化剂的可见光吸收范围, 降低了光生电子与空穴的复合率。

关键词: 稀土掺杂; LaVO_4 ; 光催化剂; 抗生素

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)05-0812-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.108

Preparation and Photocatalytic Degradation Property of Antibiotics of Rare Earth Doped Microspherical LaVO_4 Photocatalysts

WANG Xiao-Li¹ ZHANG Lin-Ping^{*,1} ZHOU Pei-Wen¹ ZHONG Yi^{1,2} XU Hong²
SUI Xiao-Feng¹ FENG Xue-Ling¹ CHEN Zhi-Ze¹ WANG Bi-Jia¹ MAO Zhi-Ping^{1,2}

(¹Key Lab of Science and Technology of Eco-textile, Ministry of Education, College of Chemistry,
Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(²Lu Thai Textile Co., Ltd., Zibo, Shandong 255000, China)

Abstract: The rare earth elements (Er^{3+} , Y^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+}) doped lanthanum vanadate (LaVO_4) were synthesized by hydrothermal method. The results showed that the photocatalytic effect of 2%-ytterbium (Yb) rare earth doped LaVO_4 (LaVO_4 :2%-Yb) was the best. After 5 hours of visible light irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$), the maximum degradation rate of sulfamethoxazole (SMX) ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) was 99%, compared with m- LaVO_4 microspheres. The catalytic effect of LaVO_4 :2%-Yb was significantly improved. The improvement of photocatalytic performance can be attributed to the introduction of rare earth element ions, which enhances the absorption of visible light by the catalyst, and reduces the recombination rate of photogenerated electrons and holes.

Keywords: rare earth doping; LaVO_4 ; photocatalyst; antibiotic

0 引 言

抗生素是一种具有杀灭或抑制细菌生长的药物, 小剂量情况下能抑制病原微生物的生长和存活,

而对宿主不会产生严重毒性。近年来, 抗生素的生产和应用得到了很大发展, 在一定程度上保证了人们的健康。然而, 大量抗生素的使用以及错误的排放方式, 造成了水体的严重污染^[1-2]。磺胺甲恶唑(SMX)是

收稿日期: 2018-10-24。收修改稿日期: 2019-03-05。

国家自然科学基金(No.21872025)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhang_lp@dhu.edu.cn

一种被大量使用的抗生素^[3],Schaidner 等在美国饮用水中检测到 SMX 的浓度高达 $113 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]。检测到的地表水中 SMX 的浓度范围为 $7.9 \sim 1\,900 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5-6],地下水中浓度范围为 $38 \sim 450 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7-8]。人们长期饮用含有抗生素的饮用水后,抗生素会在体内不断积累,当积累量达到一定浓度后,就会对人体产生毒害作用,给身体健康带来极大的危害^[9-10]。因此,如何有效去除环境中残留的抗生素,尤其是去除水相中残留的抗生素,引起了人们的广泛关注^[11]。

目前,水体中抗生素药物的去除方法主要有物理法、化学法与生物法相结合的方法^[12],这些方法由于受到种种限制而达不到完全高效去除的目的。光催化技术是一种绿色、高效的降解有机污染物的有效方法^[13-15]。但是,光催化剂存在一定的问题,例如,光生电子-空穴复合率高,光响应的波段较窄。离子掺杂是一种有效改善光催化效率的方法。报道指出,稀土元素掺杂的方法能够有效的降低光催化剂的光生电子-空穴复合率,且能在一定程度上提高光催化剂的比表面积,有利于光催化效率的提升。Li 等利用水热法制备的多种 Ln_1/Ln_2 ($\text{Ln}_1/\text{Ln}_2=\text{Tb}/\text{Eu}, \text{Dy}/\text{Sm}, \text{Er}/\text{Nd}$) 共掺杂的钼酸铋光催化剂对比于纯 Bi_2MoO_6 显示出很高的光催化活性,其中 Dy/Sm 掺杂的 Bi_2MoO_6 可以在 5 h 内降解 98.5% 的罗丹明 B 和 79.1% 的苯酚^[16]。Zhang 等采用浸渍法制备了 Gd 掺杂 TiO_2 光催化剂材料,在紫外光照射下对罗丹明 B 和 4-氯酚的降解实验表明,Gd 掺杂 TiO_2 的光催化活性要高于未掺杂的 TiO_2 ^[17]。Zhang 等采用溶剂热法把稀土元素 Yb 引入 BiOI 中,并通过罗丹明 B 的降解得知掺杂 2%Yb 的催化剂有着最好的光催化效果^[18]。Joanna 等研究了 Er、Yb 等稀土离子掺杂二氧化钛的光催化效果,结果表明 Yb^{3+} 加入到反应介质中,在 3 h 内可以降解 89% 的苯酚^[19]。 LaVO_4 光催化剂氧化具有性质稳定、无毒、无二次污染等优点,可以用于染料^[20]、甲苯^[21]、酚类^[22]等有机物的降解,但对于光催化降解抗生素的应用研究较少。然而,钒酸镧在光催化过程中形成的电子空穴对有较高的复合率,这导致了光催化反应中低量子产率和低催化效率,因此可采用稀土离子掺杂的方式改进钒酸镧光催化剂的催化效果。

基于此,采用水热合成法制备了几种不同稀土元素掺杂的 LaVO_4 光催化剂 ($\text{LaVO}_4:2\%-\text{Er}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Y}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Pr}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Yb}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Ce}$),并对产物的形貌、结构、催化降解抗生素 SMX 进行

了分析研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸铒 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸镱 $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸钇 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸镨 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3]$ 、偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 、乙二醇四乙酸二钠(EDTA-2Na)和乙醇均来自国药集团。磺胺甲基异恶唑(SMX)来自 Sigma 公司。实验所用水均为超纯水。上述所有试剂使用之前不需进一步处理。

1.2 光催化剂的制备

1.0 mmol 的 EDTA-2Na 加入到 40 mL 的去离子水中搅拌至澄清透明,2.0 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与稀土硝酸盐(其他稀土元素与 La^{3+} 的物质的量之比为 2%) 和 2.0 mmol NH_4VO_3 在磁力搅拌下加入到上述溶液中,待溶液搅拌至澄清透明,继续磁力搅拌 30 min,转移至 50 mL 聚四氟乙烯内胆中,将内胆放入不锈钢罐子中,之后放入气氛炉中以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 180°C ,反应 12 h 后冷却至室温,沉淀经过水洗 3 次,乙醇洗 2 次,转移至烘箱 80°C 烘干。制备的样品分别命名为 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Er}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Yb}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Y}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Ce}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\%-\text{Pr}$ 。

1.3 光催化剂的表征

晶体结构采用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku Ltd., Japan) 表征, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\,06 \text{ nm}$, 加速电压为 40 kV, 加速电流 20 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$, 采集步速率为 0.5 s。样品形貌的获取采用扫描电镜 (SEM, TM-1000, HITACHI, Japan), 放大倍率为 20~10 000, 加速电压为 15 kV, 利用紫外可见漫反射来表征产物的光学性能 (UV-Vis, DRS Lambda 35, PerkinElmer)。样品表面元素状态采用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB-250, Thermo) 分析。元素含量测试采用电感耦合等离子体发射仪 (ICP, Prodigy, Leeman) 分析。电子空穴复合率采用荧光光谱分析仪 (PL, FS5, Edinburgh) 表征。利用紫外-可见分光光度计 (UV-767, 上海精密科学仪器有限公司) 测试 SMX 的降解率。

1.4 光催化降解抗生素 SMX

使用 500 W 氙灯 (波长范围 290~800 nm)(上海比朗仪器有限公司) 在室温条件下对样品进行光催化降解, 且光源外罩 400 nm 的滤光片以除去紫外光部分。0.030 g 光催化剂分散在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SMX

溶液(50 mL)中。在开启光源之前,在黑暗条件下磁力搅拌 60 min,以达到底物与光催化剂之间的吸附-脱附平衡。之后,开启氙灯光源,在光催化降解过程中,每隔 1 h 取出 5 mL 的溶液,然后进行离心分离去除光催化剂。离心后的上清液利用紫外分光光度计跟踪抗生素浓度变化,选择 266 nm 的吸收波长来测量 SMX 的吸光度,并计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示了水热反应所得产物的 XRD 图。所有的衍射峰均与标准卡片 PDF No.50-0367 中的衍射峰一致,且没有发现其他的杂质衍射峰,表明样品为单斜独居石型 $\text{LaVO}_4(\text{m-LaVO}_4)^{[23]}$ 。图 1 显示掺杂稀土元素(Er^{3+} 、 Y^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ce^{3+})后,并没有出现额外的衍射峰,这表明 m-LaVO_4 中引入稀土离子后晶体结构并没有变化。引入稀土元素掺杂后的 m-LaVO_4 的 XRD 峰相较于没有稀土元素掺杂的 m-LaVO_4 ,其部分峰位发生位移且结晶度有所下降,这可能是由于稀土元素离子的掺入,取代了催化剂晶体中 La^{3+} 的位置,引起 m-LaVO_4 晶格变形,结晶度下降。

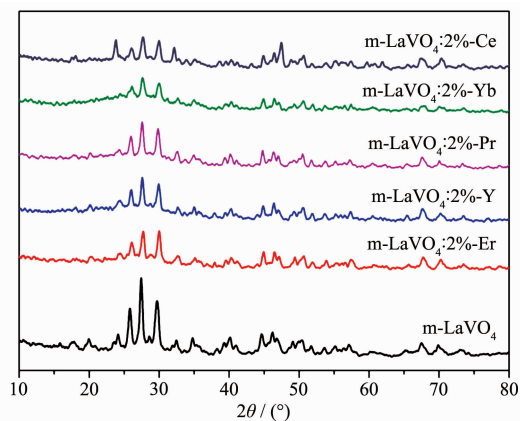


图 1 m-LaVO_4 、 LaVO_4 :2%-Er、 LaVO_4 :2%-Yb、 LaVO_4 :2%-Y、 LaVO_4 :2%-Ce 和 LaVO_4 :2%-Pr 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of m-LaVO_4 , LaVO_4 :2%-Er, LaVO_4 :2%-Yb, LaVO_4 :2%-Y, LaVO_4 :2%-Ce, and LaVO_4 :2%-Pr

2.2 LaVO_4 :2%-Yb 的 XPS 分析

图 2 是经水热反应后 LaVO_4 :2%-Yb 的 XPS 全扫描图谱。由图 2 可见样品中含有 La、V、O、Yb 元素。在掺杂后的 XPS 图谱中检测出位于 189 eV 附近的 Yb 的微弱特征峰,说明样品表面 Yb 的含量极低,而经电感耦合等离子体发射光谱仪分析测得

LaVO_4 :2%-Yb 中 Yb 的含量为 2.14%(n/n),证明了 Yb 的成功掺杂。

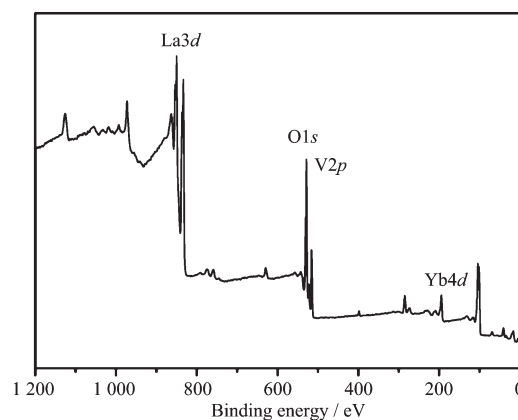


图 2 LaVO_4 :2%-Yb 的 XPS 图谱

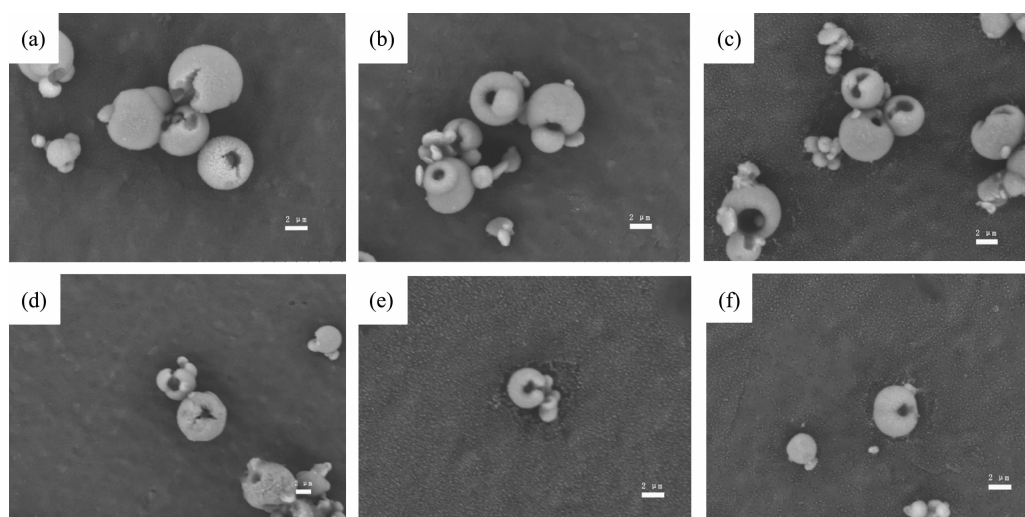
Fig.2 XPS spectrum of LaVO_4 :2%-Yb

2.3 SEM 分析

利用扫描电子显微镜观察样品的形貌和微观结构,如图 3 所示。图 3(a)中纯 m-LaVO_4 光催化剂的 SEM 图表明未引入掺杂稀土元素离子的 m-LaVO_4 为直径 2~8 μm 的中空微球,稀土元素引入后,微球并无明显变化,都保持了纯 m-LaVO_4 的中空微球形(图 3(b~f))。与此同时,可以看到微球上有 1 个直径约为 1 μm 的中空区域,这可能是在前驱体在水热反应釜中,随着反应的进行而水解,首先形成由微小晶粒组成的实心微球,而钒酸镧微球内部的晶粒相较于外表面上的微晶具有更高的表面能,更容易溶解,因此随着反应的进行,微球就慢慢形成中空区域^[24]。

2.4 紫外可见漫反射分析

利用紫外可见漫反射光谱来深入的研究钒酸镧的光学性能。由图 4(a)可知,纯 m-LaVO_4 在紫外可见光区 350~550 nm 表现出较强光吸收, Yb^{3+} 、 Y^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂使 m-LaVO_4 光催化剂的光吸收强度也有所提高。而 Pr^{3+} 、 Ce^{3+} 的掺杂反而使 m-LaVO_4 的光吸收强度下降,这可能与稀土元素掺杂的位置及所引起的晶格变形有关。图 4(b)表明 m-LaVO_4 与 LaVO_4 :2%-Er、 LaVO_4 :2%-Y、 LaVO_4 :2%-Pr、 LaVO_4 :2%-Yb、 LaVO_4 :2%-Ce 几种不同光催化剂材料的禁带宽度分别为 2.28、2.35、2.33、2.36、2.25 和 2.38 eV。 Yb^{3+} 掺杂后提高了 LaVO_4 光量子效率,改变了电子与 m-LaVO_4 基体之间的电荷转移,导致局域能级形成氧缺陷进而缩小带隙,禁带宽度变窄^[25];然而其他稀土元素掺杂 LaVO_4 掺杂后,会引起晶体电子态分布改变,进而影响价带(VB)与导带(CB)位置,使 LaVO_4 价带下移,导



(a) Pure m-LaVO₄; (b) LaVO₄:2%-Er; (c) LaVO₄:2%-Y; (d) LaVO₄:2%-Pr; (e) LaVO₄:2%-Yb; (f) LaVO₄:2%-Ce

图3 样品的SEM图

Fig.3 SEM images of samples

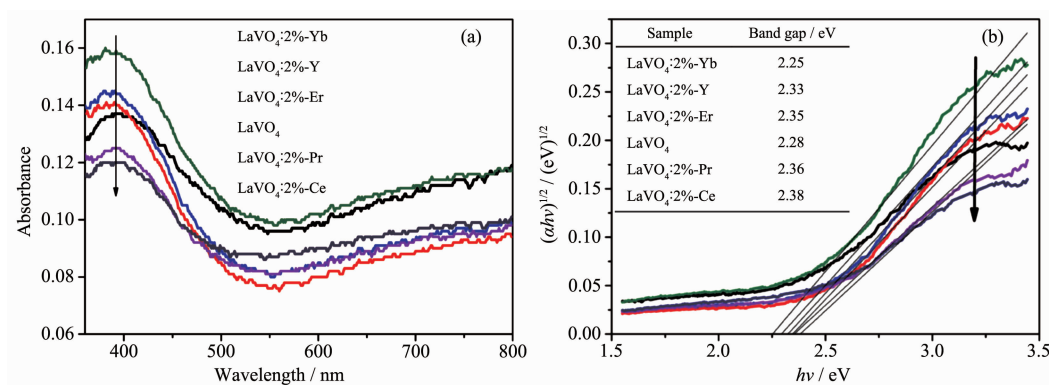


图4 (a) m-LaVO₄、LaVO₄:2%-Er、LaVO₄:2%-Y、LaVO₄:2%-Pr、LaVO₄:2%-Yb、LaVO₄:2%-Ce 的紫外可见漫反射吸收光谱; (b) 禁带宽度的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ 曲线图

Fig.4 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy of pure m-LaVO₄, LaVO₄:2%-Er, LaVO₄:2%-Y, LaVO₄:2%-Pr, LaVO₄:2%-Yb and LaVO₄:2%-Ce; (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ curves of band gap

带上移,导致禁带宽度变宽,出现蓝移现象。

2.5 荧光光谱分析

光致发光光谱是一种检测半导体中光生电子分离效率的有效方法,光致发光是由于半导体中光生电子空穴对的复合。光催化剂经过光照后,产生电子空穴对,半导体吸收光子激发后的光生电子空穴对的复合导致光致发光。荧光强度越低表示电子空穴对复合的概率越小。图5显示了光催化剂在激发波长 221 nm 下的光致发光光谱,与纯 m-LaVO₄ 相比,添加稀土元素离子 Yb³⁺、Er³⁺和 Y³⁺的复合光催化剂材料的荧光强度在 400~600 nm 范围内显著降低,表明稀土元素离子的加入促进了光生电子空穴的分离,降低了电子空穴的复合,从而促进光催化剂催化材料性能的提高^[25],其中掺杂 Yb³⁺的效果最明显。然

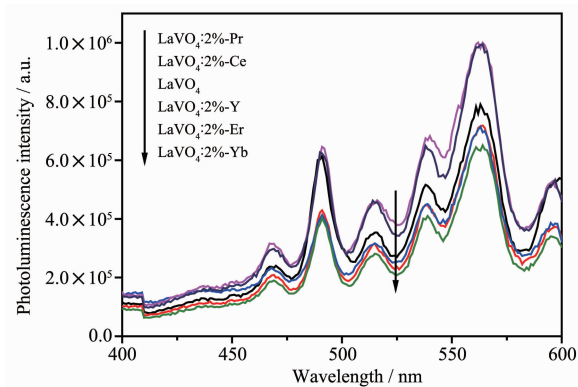


图5 m-LaVO₄、LaVO₄:2%-Er、LaVO₄:2%-Y、LaVO₄:2%-Pr、LaVO₄:2%-Yb 和 LaVO₄:2%-Ce 的荧光光谱

Fig.5 PL spectra of the pure m-LaVO₄, LaVO₄:2%-Er, LaVO₄:2%-Y, LaVO₄:2%-Pr, LaVO₄:2%-Yb and LaVO₄:2%-Ce

而 Ce 具有+3、+4 价态, Pr 具有+3、+4、+5 可变价态, 由于稀土元素的 4*f* 轨道处于全空、半充满或全充满时最为稳定, 当 LaVO_4 掺杂 Pr^{3+} 或 Ce^{3+} 时, 4*f* 轨道容易失去电子而成为 Ce^{4+} 或 Pr^{5+} , 可使这 2 种稀土离子的电子结构保持 4*f* 轨道处于全空的稳定状态, 因此掺杂的 Pr^{3+} 或 Ce^{3+} 离子有可能成为空穴捕捉的不可逆陷阱, 形成电子与空穴的复合中心, 造成了荧光增强。

2.6 光催化活性

在光催化实验之前, 研究了光催化剂对抗生素的吸附性能(图 6(a)), 图中 C_0 为暗反应前 SMX 的初始浓度, C 为反应时间为 t 时 SMX 的浓度。在无光催化剂的条件下, 抗生素溶液在可见光照射 5 h 后, 抗生素浓度仅降低 20%, 表明 SMX 的分子结构稳定, 可见光照射不能完全降解抗生素 SMX。在催化实验开始前, 需要在黑暗条件下了解催化剂对抗生

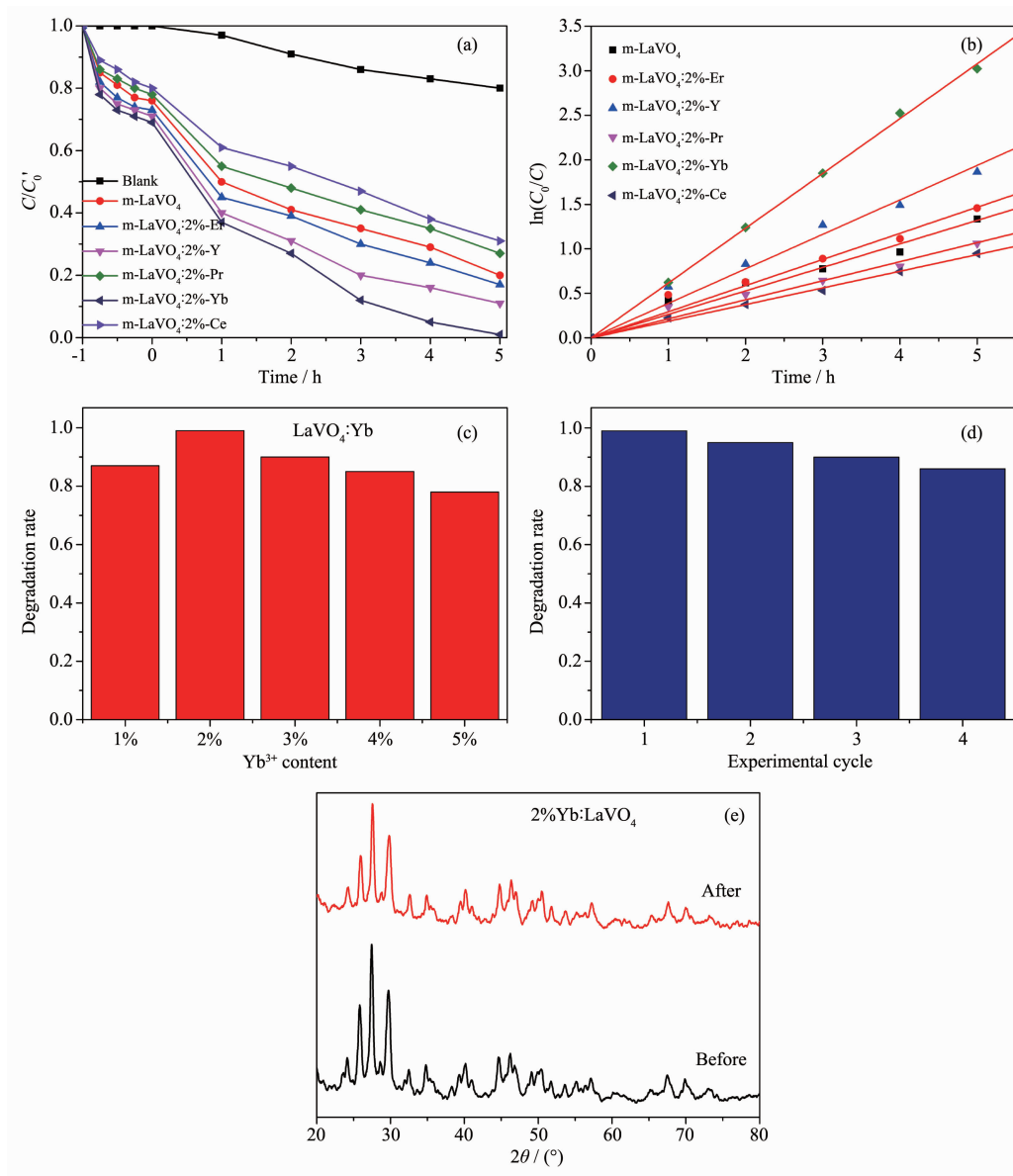


图 6 纯 m-LaVO_4 、 $\text{LaVO}_4:2\text{-Er}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\text{-Y}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\text{-Pr}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\text{-Yb}$ 、 $\text{LaVO}_4:2\text{-Ce}$ 样品的(a) 光催化降解 SMX 图和 (b) 光催化降解 SMX 降解动力学曲线; (c) 不同掺杂比例的 $\text{LaVO}_4:\text{Yb}$ 降解 SMX 的效果图; (d) $\text{LaVO}_4:2\text{-Yb}$ 微球光催化降解 SMX 的循环实验; (e) 循环降解前后 $\text{LaVO}_4:2\text{-Yb}$ 的 XRD 图

Fig.6 (a) Photocatalytic degradation of SMX and (b) degradation kinetics curves of the SMX with pure m-LaVO_4 , $\text{LaVO}_4:2\text{-Er}$, $\text{LaVO}_4:2\text{-Y}$, $\text{LaVO}_4:2\text{-Pr}$, $\text{LaVO}_4:2\text{-Yb}$ and $\text{LaVO}_4:2\text{-Ce}$ samples; (c) Degradation of the SMX with different doping ratios of $\text{LaVO}_4:\text{Yb}$; (d) Cycling runs for the degradation of SMX with $\text{LaVO}_4:2\text{-Yb}$; (e) XRD patterns of $\text{LaVO}_4:2\text{-Yb}$ before and after cycle experiments

素的吸附情况。结果表明, 光催化剂在 1 h 内对 SMX 的最大吸附量达到 31%。

暗吸附后开启氙灯光源, 降解效果显示在图 6(a)中, 经过 5 h 光照后纯 $m\text{-LaVO}_4$ 降解抗生素 SMX 的效率可以达到 80%, $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Er}$ 、 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Y}$ 、 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Pr}$ 、 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 、 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Ce}$ 对抗生素 SMX 的降解率分别达到 83%、89%、73%、99%、69% (图 6(a))。图 6(b)表明光催化反应遵循假一级反应, $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 微球降解 SMX 的速率常数 0.7996 h^{-1} 远远超过其他样品, 图中 C_0 为暗反应后 SMX 的初始浓度。结果发现, Yb^{3+} 、 Y^{3+} 及 Er^{3+} 引入到 $m\text{-LaVO}_4$ 光催化剂材料中后, 明显提高了光催化剂降解抗生素 SMX 的效率, 但 Pr^{3+} 、 Ce^{3+} 的引入并没有提高光催化剂 $m\text{-LaVO}_4$ 的光催化活性, 反而降低了降解率, 这是因为 Yb^{3+} 、 Y^{3+} 及 Er^{3+} 的引入增加了对光的吸收范围, 降低了电子空穴复合率, 提高了光催化效果, 而引入 Pr^{3+} 、 Ce^{3+} 后光催化剂 $m\text{-LaVO}_4$ 对于可见光的吸收有所下降, 荧光强度也较于其他掺杂离子引入后有明显增强, 电子空穴复合率大, 从而降低了光催化性能。

因 Yb^{3+} 掺杂 LaVO_4 光催化性能最好, 故进一步研究了不同掺杂比例的 $\text{LaVO}_4\text{:Yb}$ 降解 SMX 的效果, 氙灯照射 5 h 后的降解结果如图 6(c)所示, $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 降解效果最好, 这也与文献报道一致^[18]。

催化剂的重复使用性和稳定性, 是良好催化剂的重要特征。在每次使用相同的催化剂进行光催化降解后, 将催化剂离心、洗涤并干燥, 用于下一轮光催化循环。图 6(d)显示了光催化循环降解抗生素 SMX 的活性, 催化剂循环 4 次降解率仍能达到

86%, 这表明制备出的催化剂具有良好的循环性。图 6(e)为 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 光催化剂降解前后的 XRD 图, 从图中可以看出, 降解后样品使用前后的 XRD 图与刚制备出的光催化剂材料并没有明显的变化, 证明 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 在抗生素光催化降解中具有良好的稳定性。

2.7 2%-Yb:LaVO₄ 光催化机理

通过自由基和空穴捕获实验来研究光催化剂 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 的光催化机理。叔丁醇($t\text{-BuOH}$)、三乙醇胺(TEOA)和苯醌(BQ)可分别用作 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂, 捕获剂的浓度均为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 没有添加任何捕获剂的光催化反应用作为对照实验。图 7(a)表明, 与没有捕获剂的 SMX 降解实验相比, 叔丁醇对 SMX 的降解作用没有显著影响, 表明活性成分 $\cdot\text{OH}$ 较少。 $\cdot\text{OH}$ 主要由 $\cdot\text{O}_2^-$ 与氢离子、空穴与水作用产生, 其中较多的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和空穴与吸附在光催化剂表面的 SMX 直接反应, 部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 和空穴分别与氢离子和水产生 $\cdot\text{OH}$ 。加入 TEOA 和苯醌(BQ)后, 光催化效率显著降低, 表明在光催化反应过程中起重要作用的活性自由基为 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

图 7(b)为 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 光催化剂对 SMX 降解的机理图。在可见光的照射下, 在 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 光催化剂表面产生光生电子与空穴。处于导带(-0.06 eV)的光生电子与吸附在催化剂表面的氧分子反应, 产生 $\cdot\text{O}_2^-$ ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -0.046\text{ eV}$)。部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 可以与氢离子反应, 产生少量 $\cdot\text{OH}$ ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = 2.27\text{ eV}$)。 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以降解 SMX。价带($+2.19\text{ eV}$)的空穴可直接氧化吸附在催化剂表面的 SMX^[26]。

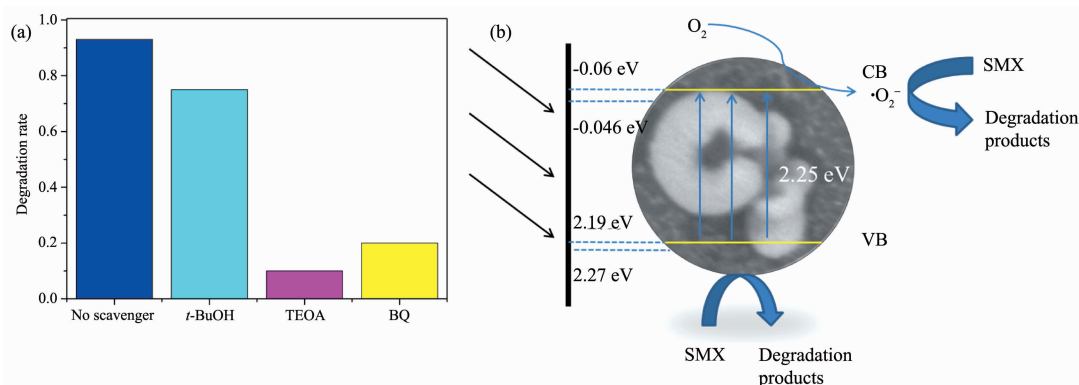


图7 (a) 不同捕捉剂对 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 光催化降解 SMX 的光催化活性的影响; (b) 可见光下 $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ 光催化降解 SMX 的机理图

Fig.7 (a) Degradation rates of SMX with different scavengers with $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$; (b) Degradation mechanism of SMX with $\text{LaVO}_4\text{:}2\%\text{-Yb}$ under visible light irradiation

3 结 论

采用水热法成功合成了 m-LaVO₄ 及稀土元素离子掺杂的 m-LaVO₄。实验结果表明,制备的产物为中空微球,Yb³⁺、Y³⁺及 Er³⁺的引入使得 m-LaVO₄ 的禁带宽度明显降低,且相较于纯 m-LaVO₄,掺杂 Yb³⁺、Y³⁺及 Er³⁺后 m-LaVO₄ 光催化剂具有较低的荧光强度,表明电子空穴复合率较低,其中 Yb³⁺掺杂后光催化效果最好。可见光照射 5 h 后,LaVO₄:2%-Yb 光催化对 SMX 最大降解率达到 99%,循环降解 4 次后降解率依旧可以达到 86%,说明制备出的光催化剂拥有良好可循环性及稳定性。光催化机理研究表明,h⁺和·O₂是抗生素降解的活性物种。综上所述,稀土元素离子掺杂的 m-LaVO₄ 可以有效降解环境中难降解的抗生素 SMX,而环境中依旧存在的许多无法用其降解的有机污染物还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Miller J H, Novak J T, Knocke W P, et al. *Front. Microbiol.*, **2016**,**7**(18):263(11 Pages)
- [2] Burch T R, Sadowsky M J, Lapara T M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2015**,**100**(3):1437-1444
- [3] Ding J, Dai Z, Qin F, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**205**:281-291
- [4] Schaidler L A, Rudel R A, Ackerman J M, et al. *Sci. Total Environ.*, **2014**,**468**:384-393
- [5] Choi K, Kim Y, Park J, et al. *Sci. Total Environ.*, **2008**,**405**(1):120-128
- [6] Conley J M, Symes Steven J, Kindelberger Scott A, et al. *J. Chromatogr. A*, **2008**,**1185**(2):206-215
- [7] Loos R, Locoro G, Comero S, et al. *Water Res.*, **2010**,**44**(14):4115-4126
- [8] Godfrey E, Woessner W W, Benotti M J. *Ground Water*, **2010**,**45**(3):263-271
- [9] Li D, Zeng S, He M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**,**50**(6):3193-3201
- [10] Zhu Y, Johnson Timothy A, Su J Q, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2013**,**110**(9):3435-3440
- [11] Focazio M J, Kolpin Dana W, Barnes Kimberlee K, et al. *Sci. Total Environ.*, **2008**,**402**(2/3):201-216
- [12] Yu X N, Gao X, Lu Z Y, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(34):14807-14813
- [13] Pi Y N, Li X Y, Xia Q B, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**337**:351-371
- [14] Chen Y Z, Zhang R, Jiao L. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**362**:1-23
- [15] Ramireddy B, Hun C C, Jooho M, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**239**:178-186
- [16] Li H D, Li W J, Wang F Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**217**:378-387
- [17] Zhang J, Wu W C, Yan S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**344**:249-256
- [18] Zhang L P, Ma Z Q, Xu H, et al. *Solid State Sci.*, **2018**,**75**:45-52
- [19] Reszcyńska J, Grzyb T, Sobczak J W, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**163**:40-49
- [20] Sivakumar V, Suresh R, Giribabu K, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2017**,**28**(5):1-6
- [21] Zou X J, Li X Y, Zhao Q D, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**383**(1):13-18
- [22] Li Y, Yang J, Zheng S H, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(16):19091-19096
- [23] Sivakumar V, Suresh R, Giribabu K, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2016**,**28**(5):4014-4019
- [24] Yang H G, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(11):3492-3495
- [25] Kumar S G, Rao K. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(5):3306-3351
- [26] Ma J F, Liu S Y, Qi G N. *Mater. Res. Bull.*, **2017**,**95**:146-151