

# 微波溶剂热法制备 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 及其在光催化氧化除 $\text{As}(\text{III})$ 中的应用

田勤奋, 谢伟臻, 曹 圳, 刘美珍, 庄建东\*

(福建农林大学材料工程学院, 福建 福州 350002)

**摘要:**通过微波溶剂热法合成宽禁带  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米光催化剂, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)、氮气吸脱附仪、紫外-可见漫反射仪(UV-Vis DRS)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、电子顺磁共振谱仪(ESR)等技术系统表征了不同制备条件对样品物相和微观形貌、比表面积和孔结构、光吸收性能和光催化活性物种等结构和性质的影响。同时, 比较了  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米颗粒在光催化氧化  $\text{As}(\text{III})$  中的性能差异。结果表明, 在紫外光照射下, 微波溶剂热法制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米颗粒具有良好的  $\text{As}(\text{III})$  的光催化氧化能力(40 min 可达 99.1%), 相比于  $\text{TiO}_2$  光催化剂(84.5%)有很大提高。此外, 通过对  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米光催化剂氧化去除  $\text{As}(\text{III})$  光催化机理的初步探索发现, 超氧自由基( $\text{O}_2\cdot^-$ )和空穴( $\text{h}_{\text{vb}}^+$ )是此过程中起主要作用的中间反应活性物种。

**关键词:**  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ; 微波溶剂热法; 光催化;  $\text{As}(\text{III})$  氧化

**中图分类号:** TB321; O643

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)04-0116-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.026

## Synthesis of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ by microwave solvothermal route and its photocatalytic performance for $\text{As}(\text{III})$ removal

TIAN Qin-fen, XIE Wei-zhen, CAO Zhen, LIU Mei-zhen, ZHUANG Jian-dong\*

(College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:**  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanocrystallines are synthesized via a microwave solvothermal method. The as-synthesized  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  samples are characterized by X-ray diffraction (XRD),  $\text{N}_2$  sorption-desorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), transmission electron microscopy (TEM), electron spin resonance (ESR), X-ray photoelectron spectra (XPS) and electrochemistry technology. It is found that under ultraviolet light irradiation,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  sample prepared by microwave solvothermal method exhibits a higher photocatalytic activity (achieving 99.1% in 40 min) than that of the  $\text{TiO}_2$  sample (achieving 84.5% in 40 min) in the oxidation of arsenate ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )<sup>3-</sup>. Moreover, the active species ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) and cavity ( $\text{h}_{\text{vb}}^+$ ) are recognized as the primary active species responsible for  $\text{As}(\text{III})$  oxidation. A possible mechanism for the photo-oxidation of  $\text{As}(\text{III})$  over  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  is also proposed.

**Key words:**  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ; microwave solvothermal method; photocatalysis;  $\text{As}(\text{III})$  oxidation

砷(As)是一种原生质毒物,含砷化合物是一种广泛存在于水体中的污染物<sup>[1-2]</sup>,常见的砷化物有砷酸、亚砷酸、砷胆碱和砷脂类化合物等,而价态以  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  2 种价态为主。与  $\text{As}(\text{V})$  相比,  $\text{As}(\text{III})$  毒性更高(为  $\text{As}(\text{V})$  的 10 余倍),且更难利用共沉淀法去除<sup>[3-5]</sup>。因此,关于  $\text{As}(\text{III})$  高效氧化成  $\text{As}(\text{V})$  并进一步实现吸附去除的研究日益受到重视<sup>[6-7]</sup>。现已报道的氧化  $\text{As}(\text{III})$  的方法有  $\text{MnO}_2$  法<sup>[8]</sup>、UV/ $\text{Fe}^{3+}$  法<sup>[9]</sup> 和  $\text{O}_2/\text{O}_3$  法<sup>[10]</sup> 等。

半导体光催化氧化技术因条件温和、有深度氧化能力、适用范围广以及环境友好等特点,在氧化  $\text{As}(\text{III})$  领域受到广泛的关注<sup>[11-15]</sup>。早期的研究<sup>[11,16-17]</sup> 主要考察了  $\text{TiO}_2$  对  $\text{As}(\text{III})$  的氧化性能和

相关反应机理,从原理上证明了光催化氧化技术在氧化  $\text{As}(\text{III})$  中的可行性,然而在光催化氧化活性物种和机理上仍存在争议。另一方面,  $\text{TiO}_2$  的量子效率低、对  $\text{As}$  吸附差等问题也制约了其在光催化除砷技术中的实际应用。镓酸锌( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , ZGO)是一种宽禁带(禁带宽度为 4.6 eV)的后过渡金属半导体。从电子结构上看,其价带上的空穴具有很强的氧化能力,而其导带由 p 区金属的 s 和 p 轨道杂化而成,具有高度的弥散性,这样的电子结构有利于光生载流子的迁移,减少光生电子和空穴的复合,因此曾作为一种降解苯的高效催化剂被报道<sup>[18-22]</sup>。另外,纳米材料的颗粒尺度和形貌结构对其理化性能有显著影响。针对传统溶剂法制备时间长、粒子均

收稿日期:2018-07-24;修回日期:2019-02-12

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21303244);福建省自然科学基金(2016J01207);福建省中青年骨干教师教育教学资助项目(JAT170514)

作者简介:田勤奋(1986-),女,硕士,实验师,研究方向为纳米光催化材料,tianqinfen@163.com;庄建东(1984-),男,博士,副教授,主要从事无机纳米功能材料及其应用研究,通讯联系人,jdhuang113@163.com。

匀性差等不足,微波溶剂热技术以其快速高效、能耗低、加热均匀和易控制等优点而备受科研人员关注<sup>[23]</sup>。为此,笔者利用微波溶剂热技术获得形状和尺寸较为细小均匀的 ZGO 纳米晶,并探讨了制备条件对纳米材料晶相的影响。对 ZGO 在光催化氧化  $\text{As}(\text{III})$  过程中的性能进行评价,并传统光催化剂  $\text{TiO}_2$  进行对比。实验结果表明,利用微波溶剂热法能够在较低温度(140℃以上)和短时间(1 h)得到纯相 ZGO 纳米晶,制备效率大大提高。此外,还对 ZGO 光催化氧化  $\text{As}(\text{III})$  的机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

九水合硝酸镓( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Alfa Aesar 生产;六水硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );乙二醇;商品化  $\text{TiO}_2$ (P25, Degussa);三价砷溶液,中国重金属研究院生产;去离子水,自制。

美国 CEM 全自动微波合成系统(Explorer 48);德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD);美国麦克公司生产的 ASAP2020 型比表面及孔隙度分析仪;美国 Varian 公司生产的 Cary500 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS);JEM2010 型透射电镜(TEM);美国 Thermo-Fisher 公司生产的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS);德国 Bruker 公司生产的 Model A300 型电子顺磁共振谱仪(ESR);北京普析仪器通用有限公司生产的 PF6 型原子荧光分光光度计(AFS)。

### 1.2 催化剂制备

准确称取 0.005 mol 的  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和 0.01 mol 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,放入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中(有效容积 100 mL),加入 70 mL 乙二醇,搅拌 0.5 h。将反应器密封后放入微波反应器内,分别在 140、160℃和 180℃恒温 1 h 后自然冷却至室温,离心/乙醇洗/离心 3~5 遍,60℃烘干,得到白色粉末状  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  样品,分别标记为 ZGO-140、ZGO-160 和 ZGO-180。

### 1.3 光催化性能评价

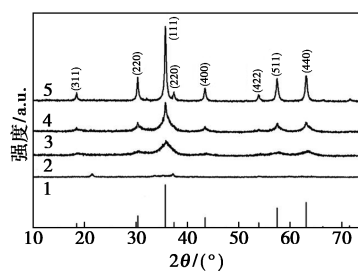
光催化反应在自制的间歇式反应装置中进行,反应光源是主发射波长为 254 nm 紫外灯(4 W \* 3, 飞利浦)。在石英玻璃反应瓶中加入 80 mL  $\text{NaAsO}_2$  溶液(2.0 mg/L),持续搅拌下加入 80 mg  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ,待暗吸附平衡 1 h 后开启紫外光源进行光催化反应。每隔一定时间取 3 mL 反应液,经离心分离后,适量稀释,用 PF6 非散射原子荧光分光光度检测

$\text{As}(\text{III})$  浓度。由于所用 PF6 原子荧光分光光度计只能定量分析  $\text{As}(\text{III})$ ,而不能直接定量分析光催化氧化  $\text{As}(\text{III})$  生成的  $\text{As}(\text{V})$ ,故需要将上清液分为 2 份:1 份用 2%~3% HCl 稀释,直接测  $\text{As}(\text{III})$  的浓度,即  $\text{As}(\text{III})$  的浓度;另 1 份间接测溶液中总砷的浓度,用含 1% 硫脲和抗坏血酸的盐酸溶液进行稀释(在光催化过程中,大部分  $\text{As}(\text{III})$  会氧化生成  $\text{As}(\text{V})$ ,将其重新还原为  $\text{As}(\text{III})$ ),作为总砷浓度(total As)。通过上述方法可获得  $\text{As}(\text{III})$  的氧化率和总砷的去除率,进而评价 ZGO 光催化剂的氧化-除砷性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 与 BET 结果分析

反应 1 h 时,不同微波溶剂热温度下合成样品的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—JCPDS No. 38-1240;2—120℃;3—140℃;4—160℃;5—180℃

图 1 不同温度下合成样品的 XRD 谱图

由图 1 可以看出,利用微波溶剂热法在 120℃条件下合成的样品结晶性较差,且主要成分为  $\text{GaOOH}$ ,无法得到  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米晶。进一步提升微波溶剂热温度至 140℃时,ZGO-140 样品的 XRD 谱在 18.4、30.3、35.7、57.3°和 63.1°处出现一系列宽化的衍射峰,分别对应于纯相  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的(311)、(220)、(111)、(511)和(440)特征峰(JCPDS No. 38-1240)。选择样品衍射谱中的(111)晶面,利用 Scherrer 公式并由衍射峰半峰宽可以求得该样品的平均晶粒大小约为 12 nm。随着溶剂热温度的进一步提升, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  样品的特征峰位置没有发生位移,而衍射峰强度得到显著增强,表明 160℃及 180℃溶剂热条件下均能得到同一晶型的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ,且所制得的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  晶粒的结晶度随着温度的升高而明显提升。因此要获得结晶度较好的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  颗粒,微波溶剂热的反应温度需控制在 140℃以上。

不同温度下微波溶剂热法制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的晶粒尺寸、比表面积和孔径分布等相关数

据如表 1 所示。

表 1 微波溶剂热法制备 ZGO 样品和 TiO<sub>2</sub> 的相关数据

样品	晶粒尺寸/ nm	禁带宽度/ eV	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/ nm
ZGO-140	12	4.5	145.4	5.84
ZGO-160	16	4.3	76.6	9.35
ZGO-180	23	4.2	51.9	16.42
TiO <sub>2</sub>	21	3.0	54.0	—

从表 1 中可以看出,当溶剂热温度从 140℃ 升至 180℃ 时,制得的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的晶粒尺寸增大了约 1 倍,而 BET 比表面积则出现相反的变化趋势,由原来的 145.4 m<sup>2</sup>/g 减小至 51.9 m<sup>2</sup>/g。这是由于随着温度的升高,ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒变大而导致的比表面下降。3 个 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的孔道尺寸随着颗粒的增大则呈现出明显增大的趋势。

## 2.2 TEM 结果分析

催化剂的光催化活性与催化剂的颗粒尺寸及其分布、催化剂颗粒表面特征密切相关。为了进一步探明样品的晶粒尺寸和形貌,选取了微波溶剂热合成的 ZGO-140 和 ZGO-180 进行透射电镜(TEM)分析,结果如图 2 所示。

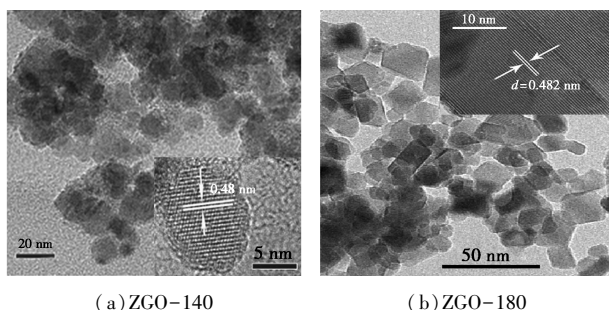


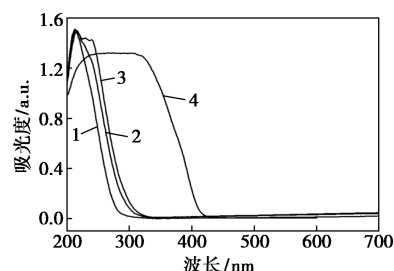
图 2 ZGO-140 和 ZGO-180 的 TEM、HRTEM 谱图

从图 2 中可以看出,ZGO-140 样品的平均粒径大约在 10~20 nm 之间,而 ZGO-180 样品的平均粒径较 ZGO-140 要大(约 30 nm),与上述 XRD 的计算结果相符。而在 HRTEM 照片(内插图)中也可发现,ZGO-140 和 ZGO-180 纳米晶体衍射条纹清晰可见,晶面间距约为 0.48 nm,可对应于立方相 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(111)晶面,这也进一步佐证了所合成的样品是 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体。

## 2.3 光吸收性能分析

不同温度下合成 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的紫外-可见漫反射图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,不同合成温度得到的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品吸收峰均在紫外区,这与他们在外观上呈白色相符。而随着反应温度的升

高,所制得的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结晶度更高,晶粒变大,导致吸收带边向长波长方向发生红移。



1—ZGO-140;2—ZGO-160;3—ZGO-180;4—TiO<sub>2</sub>

图 3 不同反应温度 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的紫外-可见漫反射谱图

按照公式:

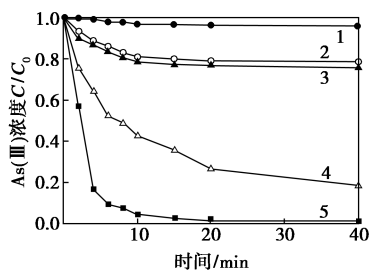
$$E_g = 1240/\lambda$$

其中: $E_g$  为半导体的带隙; $\lambda$  为半导体吸收带边波长。可估算出 ZGO-140、ZGO-160 和 ZGO-180 样品的禁带宽度分别为 4.5、4.3、4.2 eV,与文献[23]中报道的 4.4 eV 相近,且远大于商品化 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度(约 3.0 eV),充分表明微波溶剂热法合成的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种宽带隙的半导体材料。

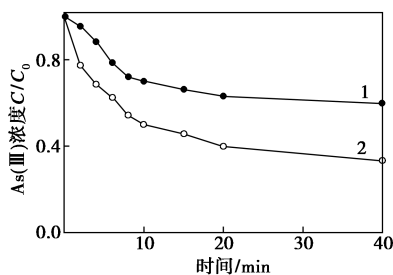
## 2.4 光催化氧化除砷活性分析

为了进一步考察 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的光催化氧化 As(Ⅲ)的活性和机理,对 ZGO 样品和 TiO<sub>2</sub> 的光催化除砷性能进行对比研究。由于 ZGO-180 样品的比表面积与商品化 TiO<sub>2</sub> 相当,有利于除砷性能的对比,因此,选取 ZGO-180 样品作为典型样品进行光催化性能分析。ZGO-180 样品和 TiO<sub>2</sub> 对 As(Ⅲ)溶液的光催化氧化活性如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,仅在紫外光( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )照射下含砷溶液中的 As(Ⅲ)浓度变化并不明显,表明 As(Ⅲ)能够在紫外光照射下较为稳定存在。当加入催化剂后,ZGO-180 和 TiO<sub>2</sub> 2 种材料在无光照条件下对 As(Ⅲ)均表现出一定的吸附能力,其中 ZGO-180 吸附能力更佳,表明 ZGO-180 较 TiO<sub>2</sub> 具有更强的 As(Ⅲ)选择性吸附能力。待吸附平衡后开启紫外灯进行照射,溶液中 As(Ⅲ)浓度出现急剧下降,表明 2 种光催化剂都可有效将 As(Ⅲ)氧化成 As(V)。其中,TiO<sub>2</sub> 在 40 min 的光催化反应后对 As(Ⅲ)的氧化率达 84.5%。与 TiO<sub>2</sub> 相比,ZGO-180 样品对 As(Ⅲ)的氧化率有明显的提升,在 40 min 反应后对 As(Ⅲ)的氧化可达 99.1%。由图 4(b)可以看出,经过 40 min 的反应,ZGO-180 样品对总砷的去除率达到 66.69%,远高于 TiO<sub>2</sub> 的 40.2%。显然,ZGO-180 样品不仅对 As(Ⅲ)具有更

强的氧化能力,同时对含  $\text{As}$  化学物种具有更高的吸附能力,是一种高效的光催化除砷材料。



1—无催化剂且 254 nm 紫外光照;2— $\text{TiO}_2$  暗吸附;  
3—ZGO-180 暗吸附;4— $\text{TiO}_2$  光催化;5—ZGO-180 光催化  
(a) 不同实验条件下含砷溶液中  $\text{As}(\text{III})$  的浓度变化



1— $\text{TiO}_2$ ;2—ZGO-180  
(b) 紫外光照条件下总砷含量的变化

图 4 ZGO-180 样品和  $\text{TiO}_2$  对  $\text{As}(\text{III})$  溶液的光催化氧化活性

## 2.5 光催化氧化除砷机理分析

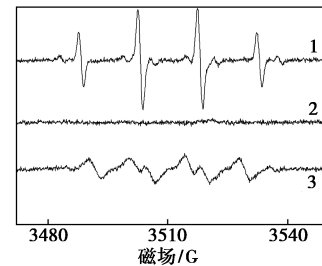
为了进一步考察 ZGO 催化剂的光催化氧化除  $\text{As}(\text{III})$  机理,以 DMPO 为探针,利用原位电子顺磁共振仪 (ESR) 对光催化过程中的活性氧物种进行分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 254 nm 紫外光照射 3 min 后,ZGO-DMPO- $\text{H}_2\text{O}$  体系有一组四重峰产生,该四重峰可归属于 ZGO-DMPO- $\cdot\text{OH}$  加合物的 ESR 特征信号峰,表明体系中有  $\cdot\text{OH}$  自由基存在<sup>[24]</sup>。而利用甲醇(空穴捕获剂)替代  $\text{H}_2\text{O}$  溶液后,在 ZGO-DMPO- $\text{CH}_3\text{OH}$  体系中出现了一组归属于 ZGO-DMPO- $\text{O}_2\cdot^-$  的高强度六重谱峰。该 ESR 结果说明  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  在光照过程中能产生丰富的中间反应活性物种。为了进一步从能带角度讨论自由基的生成机理,采用 Butler 估算方法计算位于零电点时 ZGO-180 的导带位置<sup>[25]</sup>,具体方程如下:

$$E_{\text{CB}} = X - E_c - 0.5E_g$$

式中: $X$  为半导体电负性的绝对值; $E_c$  是氢原子表面电子的自由能( $\sim 4.5 \text{ eV}$ ); $E_g$  为半导体的带隙。

经计算 ZGO-180 的导带和价带位置分别为  $-1.17 \text{ eV}$  和  $3.03 \text{ eV}$  (vs NHE),其价带位置

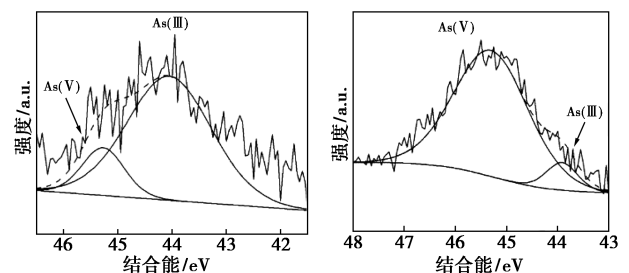
( $3.03 \text{ eV}$ ) 比  $\text{TiO}_2$  的价带位置( $2.91 \text{ eV}$ ) 更正,而导带位置( $-1.17 \text{ eV}$ ) 也比  $\text{TiO}_2$  的导带位置( $-0.29 \text{ eV}$ ) 更负,因此光生电子和空穴可能会拥有更强的氧化还原能力把表面化学吸附的羟基( $-\text{OH}$ ) 和  $\text{O}_2$  氧化还原成强氧化性的中间反应活性物种  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2\cdot^-$ 。



1—水中 DMPO- $\cdot\text{OH}$ ;2—暗态条件下;3—甲醇中 DMPO- $\text{O}_2\cdot^-$

图 5 ZGO-180 样品在水和甲醇体系中生成 DMPO- $\text{O}_2\cdot^-$  和 DMPO- $\cdot\text{OH}$  的 ESR 谱

这些强氧化性的中间反应活性物种可为  $\text{As}(\text{III})$  的氧化提供条件,但  $\text{As}(\text{III})$  处于中间价态,可发生氧化还原反应。为了证明  $\text{As}(\text{III})$  确实被氧化成  $\text{As}(\text{V})$ ,对光催化氧化  $\text{As}(\text{III})$  后的 ZGO-180 样品进行回收,并利用 XPS 分析其表面吸附的  $\text{As}$  物种的价态,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,光催化反应前后 ZGO 样品表面都出现了  $\text{As}3d$  特征宽峰,表明其对  $\text{As}$  物种有较好的吸附能力。通过拟合可得到 2 个分别对应于  $44.6 \text{ eV}$  处的  $\text{As}(\text{III})$  峰和  $45.6 \text{ eV}$  处的  $\text{As}(\text{V})$  峰<sup>[26]</sup>。由图 6(a) 可以看出,暗吸附后 ZGO 表面吸附的  $\text{As}$  物种主要为  $\text{As}(\text{III})$ ,同时也含有少量的  $\text{As}(\text{V})$ ,这是由于测试制样过程中光照引起的部分氧化。而由图 6(b) 可以看出,催化剂表面吸附的 2 种  $\text{As}$  物种的 XPS 信号强度发生明显转变,说明  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  在紫外光照射下可将  $\text{As}(\text{III})$  氧化为  $\text{As}(\text{V})$ 。此外,从  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  光电子能谱峰的峰面积大小可知,ZGO 催化剂对  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  都具有较好的吸附能力。

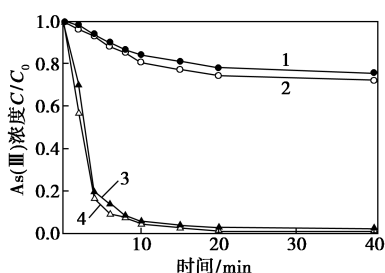


(a) 光催化反应前

(b) 光催化反应后

图 6 光催化反应前后 ZGO-180 光催化剂表面吸附的  $\text{As}$  物种的 XPS 谱图

As(III) 光催化氧化矿化通过 2 个途径完成:一是光生空穴( $h^+$ )直接对污染物进行氧化;二是羟基自由基( $\cdot OH$ )或超氧自由基( $O_2\cdot^-$ )等中间活性氧化物种的间接氧化。为了进一步阐明 ZGO 光催化氧化 As(III) 的途径,利用湮灭剂对 As(III) 光催化氧化过程中的具体反应活性物种进行分析。大量研究表明,草酸铵可作为空穴( $h_{vb}^+$ )的湮灭剂,苯醌常作为超氧自由基的湮灭剂<sup>[27]</sup>,而异丙醇则是一种有效的羟基自由基( $\cdot OH$ )的湮灭剂。加入湮灭剂后的 As(III) 氧化率如图 7 所示。



1—草酸铵;2—苯醌;3—异丙醇;4—未加入湮灭剂

图 7 ZGO-180 在加入不同湮灭剂后的光催化氧化 As(III) 的活性曲线图

由图 7 可以看出,加入空穴捕获剂草酸铵和超氧自由基湮灭剂苯醌后,催化剂对 As(III) 的氧化速率明显降低;而加入异丙醇后,As(III) 的浓度曲线与未加湮灭剂时的曲线基本相似。表明异丙醇的加入并没有影响 As(III) 的氧化率。由此可以推断,在 ZGO 光催化氧化 As(III) 过程中,光生空穴( $h_{vb}^+$ )和由光生电子产生的  $O_2\cdot^-$  是起主要作用的反应活性物种,而羟基自由基( $\cdot OH$ )在此过程并不产生主要作用。因此结合先前的 ESR 实验结果,在紫外光光催化反应条件下,ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化氧化 As(III) 主要通过空穴和超氧自由基氧化起作用,而其光催化氧化 As(III) 的可能机理如图 8 所示。

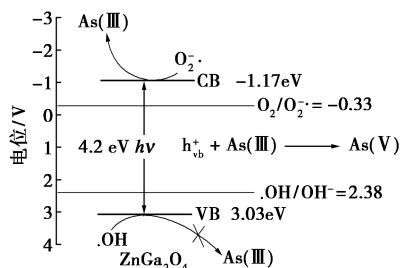


图 8 ZGO-180 光催化氧化 As(III) 的机理图

### 3 结论

以乙二醇为溶剂,Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·

6H<sub>2</sub>O 为原料,采用微波溶剂热技术可在 140℃ 以上温度成功制备出 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶。同时,考察了 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶在光催化氧化 As(III) 过程中的光催化活性及相关机理。光催化活性结果表明,ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶与传统 TiO<sub>2</sub> 光催化剂相比具有更好的光催化氧化活性和吸附能力,40 min 内对 As(III) 的氧化能力达到 99.1%,对含砷物种的吸附率达 66.7%。而对 As(III) 的光催化氧化机理进行分析发现,在 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶光催化氧化 As(III) 的反应过程中,光生空穴( $h_{vb}^+$ )和超氧自由基( $O_2\cdot^-$ )是主要起作用的中间反应活性物种。

### 参考文献

- [1] Amini M, Abbaspour M, Berg K C, *et al.* Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 3669-3675.
- [2] 赵雅萍,王军锋,陈甫华.载铁(III)-配位体交换棉纤维素吸附剂对饮用水中砷(V)和氟联合去除的研究[J].高等学校化学学报, 2003, 24(4): 643-647.
- [3] Borho M, Wilderer P. Optimized removal of arsenate(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step[J]. Water Science & Technology, 1996, 34: 25-31.
- [4] Lee H, Choi W. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO<sub>2</sub> suspension: Kinetics and mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 3872-3878.
- [5] Kim Y, Kim C, Choi I, *et al.* Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 924-931.
- [6] Oscarson D W, Huang P M, Defosse C. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments[J]. Nature, 1981, 291: 50-51.
- [7] U.S. Environmental Protection Agency. Arsenic in drinking water[J]. Washington, DC., 2000.
- [8] Driehaus W, Seith R, Jekel M. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment[J]. Water Research, 1995, 29: 297-305.
- [9] Emmett M T, Khoe G H. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions[J]. Water Research, 2001, 35: 649-656.
- [10] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen[J]. Science of the Total Environment, 2000, 247: 71-79.
- [11] Bissen M, Vieillard-Baron M M, Schindelin A J, *et al.* TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples[J]. Chemosphere, 2001, 44: 751-757.
- [12] Dutta P K, Pehkonen S, Sharma V K, *et al.* Photocatalytic oxidation of arsenic(III): Evidence of hydroxyl radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 1827-1834.
- [13] Fostier A H, Pereira M, Rath S, *et al.* Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> immobilized in PET bottles[J]. Chemosphere, 2008, 72: 319-324.

(下转第 122 页)

用前在 350℃ 管式炉中通入氢气还原 4 h<sup>[3]</sup>。

## 1.2 催化剂的表征

利用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪对样品的微观物相结构进行表征。样品的比表面积、孔径及孔径测定在 Micromeritics ASAP2405 型多功能吸附仪上进行,吸附温度为 -196℃,吸附介质为高纯氮,相对压力  $p/p_0$  在 0~0.995 之间,样品的比表面积用 BET 法计算。利用日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜表征催化剂的表面形貌及活性相形貌,最高加速电压 200 kV,样品最大倾角 40°。

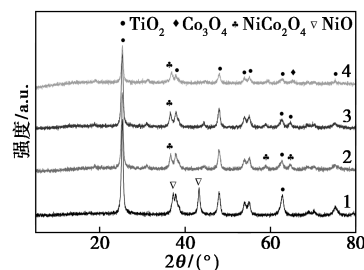
## 2 结果与讨论

5% Ni-15% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 5% Ni-15% Co/TiO<sub>2</sub> 2 种催化剂中糠醛可以完全转化,环戊酮和环戊醇的总选择性可分别达到 46.3% 和 53.6%,其余催化剂中,糠醛的转化率不足 90%,环戊酮和环戊醇的总选择性也偏低。因此后面考察催化剂中金属负载量的实验均以 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 为载体。同时,当 Co 和 Ni 的比例一定时,TiO<sub>2</sub> 载体催化剂比 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂的催化性能更好,得到的环戊酮和环戊醇的总选择性更高,因此在之后的表征中,均选用 Ni-Co/TiO<sub>2</sub> 型催化剂进行实验。

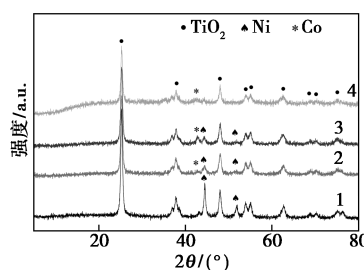
## 2.1 催化剂的表征

### 2.1.1 催化剂的 XRD 表征

催化剂还原前后的 XRD 图见图 1。



(a) 还原前



(b) 还原后

1—20% Ni-TiO<sub>2</sub>; 2—10% Ni-10% Co-TiO<sub>2</sub>;  
3—碱性 10% Ni-10% Co-TiO<sub>2</sub>; 4—20% Co-TiO<sub>2</sub>

图 1 催化剂的 XRD 图

(上接第 120 页)

- [14] Xu T, Cai Y, O'Shea K E. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO<sub>2</sub> suspensions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 5471-5477.
- [15] López-Muñoz M J, Revilla A, Alcalde G. Brookite TiO<sub>2</sub>-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions [J]. *Catalysis Today*, 2015, 240: 138-145.
- [16] Yang H, Lin W Y, Rajeshwar K. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 1999, 123(1-3): 137-143.
- [17] Ryu J, Choi W. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and multiactivity test for water treatment application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 42(1): 294-300.
- [18] Byun H J, Kim J U, Yang H. Blue, green, and red emission from undoped and doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloidal nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(49): 495602.
- [19] Zou L, Xiang X, Wei M, et al. Single-crystalline ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phosphor via a single-source inorganic precursor route [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(4): 1361-1369.
- [20] Bae S Y, Lee J, Jung H, et al. Helical structure of single-crystalline ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(31): 10802-10803.

- [21] Dutta D P, Ghildiyal R, Tyagi A K. Luminescent properties of doped zinc aluminate and zinc gallate white light emitting nanophosphors prepared via sonochemical method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(39): 16954-16961.
- [22] Yuan Y, Huang J, Tu W, et al. Synthesis of uniform ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 616(9): 461-467.
- [23] Liu F W, Hsu C H, Chen F S, et al. Microwave-assisted solvothermal preparation and photoluminescence properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1577-1584.
- [24] Liu G, Zhao J, Hidaka H. ESR spin-trapping detection of radical intermediates in the TiO<sub>2</sub>-assisted photo-oxidation of sulforhodamine B under visible irradiation [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2000, 133(1): 83-88.
- [25] Butler M A, Ginley D S. Temperature dependence of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces [J]. *Nature*, 1978, 273(5663): 524-525.
- [26] Nesbitt H, Canning G, Bancroft G. XPS study of reductive dissolution of 7 A-birnessite by H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, with constraints on reaction mechanism [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2097-2110.
- [27] Ye L, Chen J, Tian L, et al. BiOI thin film via chemical vapor transport: Photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130-131: 1-7. ■