

Er³⁺ : V_{0.01} Y_{2.99} Al₅ N_{0.01} F_{0.01} O_{11.98} /BiPO₄ /Pt 光催化剂的制备及其在降解废水中亚甲基蓝的应用

赵丽敏^{1,2*}, 靳瑞发^{1,2}, 马凤英³, 李曙光⁴

(1. 赤峰学院 化学与生命科学学院, 内蒙古 赤峰 024000;

2. 内蒙古自治区光电功能材料重点实验室, 内蒙古 赤峰 024000;

3. 阿拉善职业技术学院, 内蒙古 巴彦浩特, 750306;

4. 阿拉善盟农畜产品质量检测中心, 内蒙古 巴彦浩特, 750306)

摘要: 通过溶胶-凝胶法合成了上转换发光材料 Er³⁺ : V_{0.01} Y_{2.99} Al₅ N_{0.01} F_{0.01} O_{11.98} (Er : YAG), 然后利用水热法合成了 BiPO₄, 再利用高温煅烧法合成了 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂. 通过使用 X-射线粉末衍射仪 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM), 透射电子显微镜 (TEM), 光致发光光谱 (PL) 和上转换发射光谱对样品的组成、形貌及光学特征进行了表征. 此外, 还研究了不同甘油添加量、Er : YAG 和 BiPO₄ 的摩尔比例和复合温度及光催化剂的循环使用次数对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂活性的影响. 实验结果显示 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂具有高的光催化活性和较好的稳定性, 它可以作为一种高效的光催化剂用于污水中有机污染物的处理.

关键词: 上转换发光材料; Er³⁺ : V_{0.01} Y_{2.99} Al₅ N_{0.01} F_{0.01} O_{11.98}; BiPO₄; 光催化活性; 亚甲基蓝

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

水是人类的生命之源, 更是人类生存和发展必不可少的一种资源. 近些年, 随着印染工业的快速发展, 一些未经处理的染料废水被随意排放到了江河湖海中, 造成了水源的严重污染^[1]. 如何高效、彻底的处理染料废水成为了困扰研究者的难题. 传统的物理化学方法虽然在一定程度上能降低废水中染料的浓度, 但却不能彻底除去废水中的染料, 对水源造成了二次污染^[2].

近些年, 光催化技术由于低成本、无污染和高效率被广泛应用于废水中有机污染物的处理. 通过选择合适的光催化剂可以实现废水中有机污染物的完全矿化^[3]. 其中, BiPO₄ 作为一种新型高效的非金属含氧酸盐光催化剂受到了研究者的广泛关注^[4]. 然而, 由于 BiPO₄ 自身较宽的带隙, 使它只能吸收太阳光中的紫外光而被激发, 而紫外光只占太阳光光谱的 4% 左右. 因此, 在太阳光的照射下, BiPO₄ 的光催化效率仍然较低. 如何进一步提高 BiPO₄ 的光催化活性, 是急需解决的一个重要课题. 近些年,

黄柏标教授等^[5-7]一直致力于上转换发光材料的研究, 发展出了如 NaYF₄ : Yb³⁺, Tm³⁺, LaNbO₄ : Ln³⁺ (Ln³⁺ = Yb³⁺, Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺), NaLa (MoO₄)₂ : Dy³⁺, Li⁺ 等材料, 通过将这些上转换发光材料与半导体光催化剂进行有效复合可以明显提高光催化剂对太阳光的利用率. 此外, 王君教授等^[8]还报道了通过将上转换发光材料 Er³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ 与宽带隙半导体 TiO₂ 复合可以明显提高 TiO₂ 对太阳光的利用率. 这是由于在太阳光的照射下, 上转换发光材料 Er³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ 能将低能量的红外光 (λ_{ex} = 808 nm) 转化成高能量的紫外光 (λ_{em} = 250 ~ 420 nm) 去激发宽带隙 TiO₂ 进行光催化反应. 由于 BiPO₄ 与 TiO₂ 都属于宽带隙半导体^[9-10], 因此我们认为将上转换发光材料 Er³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ 与 BiPO₄ 复合同样可以提高 BiPO₄ 对太阳光的利用率. 此外, 为了进一步提高上转换发光材料的转光效率, 使其能够将更多的可见光转化为紫外光, 我们对上转换发光材料 Er³⁺ : Y₃Al₅O₁₂ 进行了改性, 通过向其中添加一定

收稿日期: 2020-03-17; **修回日期:** 2020-04-12.

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZY17305) (Science research project of higher education of Inner Mongolian (NJZY17305)).

作者简介: 赵丽敏 (1980-), 女, 硕士研究生, 赤峰学院副教授, 主要从事光催化材料的制备及性质研究 (Zhao Li-min (1980-), Female, Master Degree, Associate professor of Chifeng University, Engaged in the preparation and properties of photocatalytic materials).

* 通讯联系人, E-mail: zhaolimin-801118@163.com.

比例的金属元素 V 和非金属元素 N 和 F 来提高其转光效率,从而制备出了具有高的红外光转光效率的 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98} (\text{Er} : \text{YAG}) / \text{BiPO}_4$ 复合物光催化剂^[11]. 此外,由于 BiPO_4 光催化剂中的光生电子-空穴对容易复合,导致 $\text{Er} : \text{YAG} / \text{BiPO}_4$ 复合物在太阳光的照射下光催化剂效率依然不高. 为了解决 BiPO_4 光催化剂中光生电子-空穴对易复合的缺点,我们向上述复合物光催化剂中加入了助催化剂 Pt, 它可以使 BiPO_4 价带上的光生空穴和导带上的光生电子得到有效分离,从而提高了 $\text{Er} : \text{YAG} / \text{BiPO}_4 / \text{Pt}$ 复合物的光催化活性^[12].

我们通过超声分散和液体沸腾的方法制备了具有较高光催化活性的 $\text{Er} : \text{YAG} / \text{BiPO}_4 / \text{Pt}$ 复合物光催化剂. 然后利用 X-射线粉末衍射仪(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 光致发光光谱仪(PL) 和上转换发射光谱仪等手段对制备的光催化剂进行了表征. 此外,我们还研究了不同的甘油添量、 $\text{Er} : \text{YAG}$ 和 BiPO_4 的不同摩尔比例和复合温度等因素对 $\text{Er} : \text{YAG} / \text{BiPO}_4 / \text{Pt}$ 复合物光催化活性的影响. 最后,提出了 $\text{Er} : \text{YAG} / \text{BiPO}_4 / \text{Pt}$ 复合物光催化剂降解亚甲基蓝可能的机理.

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化钪(Er_2O_3 , 含量>99.999%, 包头稀土研究院); 氧化钇(Y_2O_3 , 含量>99.999%, 包头稀土研究院); 五氧化二钒(V_2O_5 , 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 浓硝酸(HNO_3 , 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氟酸(HF , 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯试剂, Pt 含量 $\geq 37.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司); 甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 磷酸钠(Na_3PO_4 , 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, MB, 分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司).

1.2 实验仪器

电子天平(FA2004B, 上海精密科学仪器有限公司); 集热式磁力搅拌器(DF-2, 金市佳美仪器有

限公司); 超声波清洗机器(SB-5200 DTN, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 高速台式离心机(上海手术器械厂); 电热鼓风干燥箱(DHG-9000, 上海一恒科学仪器有限公司); 高温箱式电阻炉(KR-1200, 洛阳科热炉业有限公司); 调温电热套(KDM, 上海精密科学仪器有限公司); X-射线粉末衍射仪(XRD, D-8A, Bruker-axs GMBH, 德国); 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6510LV, 日本电子株式会社, 日本); 透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM2100, 日本电子株式会社, 日本); 荧光分光光度计(PL, LS-55 型, Perkin-Elmer 公司, 美国); 紫外-可见分光光度计(TU-1810, 北京普析通用仪器有限责任公司).

1.3 实验方法

1.3.1 磷酸铋(BiPO_4) 的制备 将 1.4553 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 70 mL 甘油和水的混合溶液中(甘油的体积分别为 1、3、6、12 和 24 mL), 然后向混合物中加入 0.4920 g Na_3PO_4 . 磁力搅拌 60 min 后, 将得到的悬浮液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 在 160 °C 的温度下溶剂热反应 24 h. 待反应釜自然冷却后, 将得到的混合物以 8000 r/min 的速度离心 10 min, 然后用去离子水洗涤沉淀 3 次, 将洗涤后的沉淀在 80 °C 下烘干 12 h, 得到的固体粉末为 BiPO_4 ^[13].

1.3.2 上转换发光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98}$ 的制备 将 0.0981 g Er_2O_3 、0.3387 g Y_2O_3 和 0.0455 g V_2O_5 加入到适量浓硝酸中, 然后将混合物加热至 60 °C, 在磁力搅拌下使固体完全溶解, 得到墨绿色澄清溶液, 将该溶液标记为溶液 A. 另取 1.8760 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 mL 蒸馏水中, 充分搅拌使其完全溶解, 将该溶液标记为溶液 B. 随后将溶液 A 缓慢加入到溶液 B 中, 然后向混合溶液中依次加入 6.3012 g 柠檬酸、0.1201 g 尿素和 1.2 mL HF, 将得到的混合溶液在 80 °C 下持续加热至出现黄色凝胶为止. 将得到的凝胶在 80 °C 下烘干 36 h, 然后将烘干后的固体转移到瓷坩埚中, 先在 500 °C 下高温煅烧 60 min, 然后将反应温度升高至 1200 °C 并保持 120 min, 得到的固体粉末为上转换发光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98}$ ^[14].

1.3.3 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98} / \text{BiPO}_4$ 复合物的制备 将制备好的上转换发光材料 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98}$ 与 BiPO_4 按不同摩尔比例混合

($n(\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}) : n(\text{BiPO}_4) = 0/100、1/100、3/100、6/100$ 和 $12/100$), 混合物经充分研磨后加入到 50 mL 去离子水中, 然后在室温下超声分散 30 min, 再加热煮沸 30 min, 最后冷却至室温. 将得到的悬浮液以 8000 r/min 的速度离心 10 min, 然后用去离子水洗涤沉淀 3 次, 将洗涤后的沉淀在 80 °C 下烘干 12 h 得到 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}/\text{BiPO}_4$ 复合物^[15].

1.3.4 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 复合物光催化剂的制备 将制备好的 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}/\text{BiPO}_4$ 复合物加入到 40 mL 蒸馏水中, 然后向混合物中加入 2.7 mL 1 g/L 的氯铂酸溶液. 将得到的悬浮液经超声分散 30 min 后加热煮沸 30 min, 最后冷却至室温. 将得到的悬浮液以 8000 r/min 的速度离心 10 min, 然后用去离子水洗涤沉淀 3 次, 将洗涤后的沉淀在 80 °C 下烘干 12 h, 最后将得到的固体在 200 °C 下煅烧 2 h 得到 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 复合物光催化剂^[15].

1.3.5 光催化降解亚甲基蓝实验 我们首先将亚甲基蓝(MB)配制成 10.00 mg/L 的溶液, 然后分别称取 10 mg 上述制备的光催化剂并装入 50 mL 浓度为 10.00 mg/L 亚甲基蓝(MB)溶液的锥形瓶中. 在黑暗条件下磁力搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡. 然后, 用 300 W 氙灯作为模拟太阳光光源持续照射锥形瓶 120 min. 最后从锥形瓶中取出 5 mL 悬浊液, 以 8000 r/min 离心 5 min, 取离心后的上清液测定

其在 291 和 662 nm 处的 UV-vis 吸收光谱^[16]. 根据朗伯比尔定律可知: $\text{Degradation ratio} (\%) = [C_0 - C_t]/C_0 \times 100 \%$ 其中, C_0 是亚甲基蓝溶液的吸光度, C_t 是亚甲基蓝溶液经过一段时间 t 可见光照射的瞬时吸光度.

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱分析 图 1(a) 为 BiPO_4 的 XRD 图谱, 从图中可以看到, BiPO_4 的主要特征衍射峰位于 $2\theta = 15.85^\circ、21.05^\circ、26.33^\circ、29.69^\circ、31.95^\circ、43.74^\circ$ 和 48.45° 的位置, 这些特征衍射峰分别对应 BiPO_4 的 (100)、(101)、(110)、(200)、(102)、(103) 和 (212) 晶面. 通过与 BiPO_4 标准卡片 (JCPDS; 45-1370) 中的数据比对后发现, BiPO_4 样品中的特征衍射峰与标准卡片中的数据基本一致, 从而说明 BiPO_4 样品已经被成功制备^[17]. 图 1(b) 为 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}$ ($\text{Er} : \text{YAG}$) 的 XRD 图谱, 从图中可以看到 $\text{Er} : \text{YAG}$ 的主要特征衍射峰位于 $2\theta = 18.54^\circ、27.15^\circ、29.10^\circ、33.32^\circ、41.10^\circ$ 和 57.48° 的位置, 这些特征衍射峰分别对应 $\text{Er} : \text{YAG}$ 的 (211)、(321)、(400)、(420)、(521) 和 (642) 晶面. 与 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的标准卡片 (JPCDS #33-0040) 相比, $\text{Er} : \text{YAG}$ 的特征衍射峰出现了轻微的移动, 这是由于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中掺杂了 $\text{Er}、\text{V}、\text{N}、\text{F}$ 的原因, 但这并未影响 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的晶型^[18].

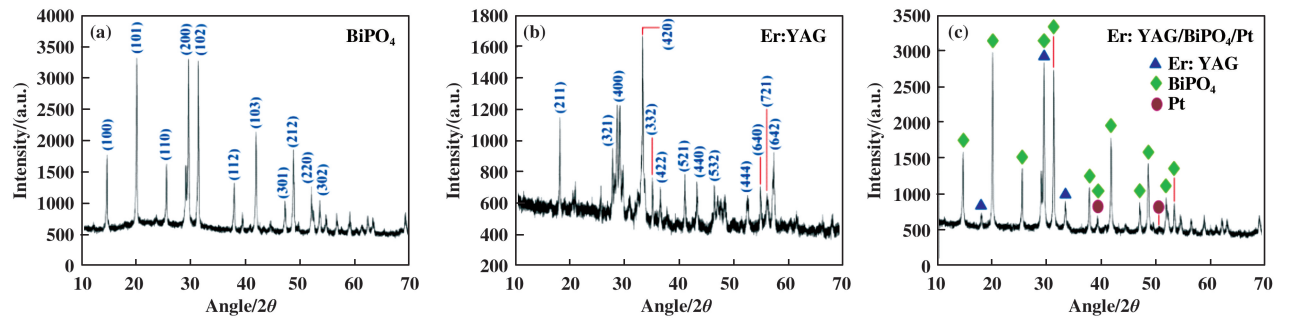


图 1 (A) BiPO_4 , (B) $\text{Er} : \text{YAG}$ 和 (C) $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of (a) BiPO_4 ; (b) $\text{Er} : \text{YAG}$ and (c) $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$

图 1(c) 为 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 的 XRD 图谱, 从图中可以同时看到 BiPO_4 和 $\text{Er} : \text{YAG}$ 的特征衍射峰. 此外, 在 $2\theta = 39.76^\circ$ 和 46.24° 的位置还可以

看到金属 Pt 的特征衍射峰, 说明金属 Pt 被很好的负载在了 BiPO_4 样品的表面. 综上所述, $\text{Er} : \text{YAG}、\text{BiPO}_4$ 和 Pt 已经被很好的复合在一起形成了 $\text{Er} :$

YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂.

2.2 已制备样品的扫描电子显微镜 (SEM) 照片分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对已制备的 Er : YAG、BiPO₄ 和 Er : YAG/BiPO₄/Pt 样品的外观形

貌和尺寸大小进行了观察. 图 2(a,d) 为上转换发光材料 Er : YAG 的 SEM 图片, 从图中可以看到它是由许多直径为 100~150 nm 的球状粒子组成的. 图 2(b,c) 为 BiPO₄ 样品的 SEM 图片, 从图中可以看到

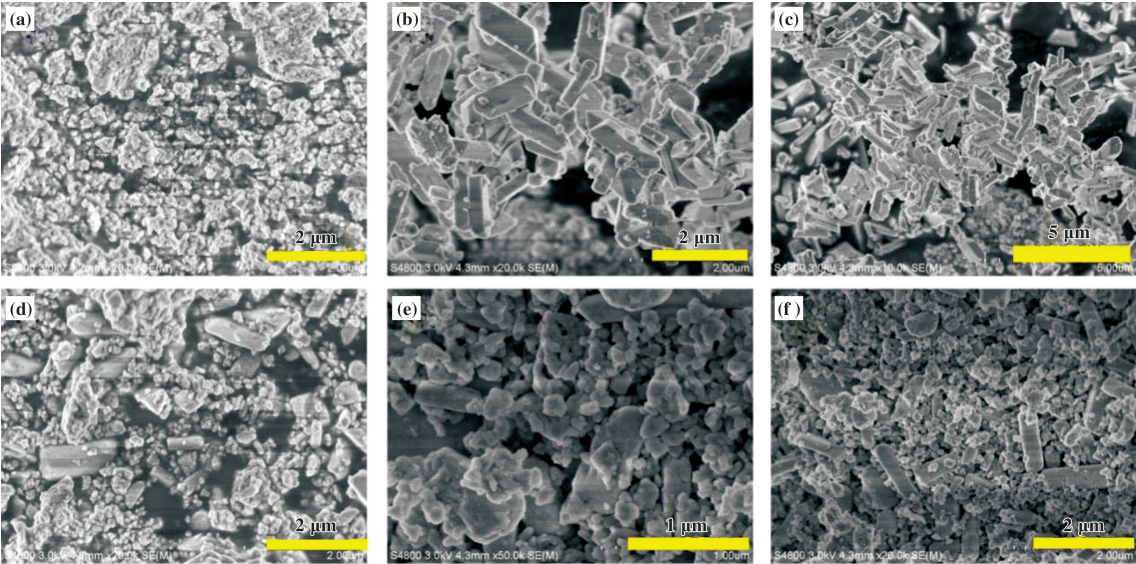


图 2 (a,d) Er : YAG; (b,c) BiPO₄ 和 (e,f) Er : YAG/BiPO₄/Pt 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of (a,d) Er : YAG; (b,c) BiPO₄ and (e,f) Er : YAG/BiPO₄/Pt

它是由许多长轴为 200~400 nm, 短轴为 100~200 nm 的棒状粒子组成的. 图 2(e,f) 为 Er : YAG/BiPO₄/Pt 样品的 SEM 图片, 从图中可以看到棒状粒子 (BiPO₄) 的表面分布着许多大小不同的球状粒子, 其中, 粒径较大的球状粒子为上转换发光材料 Er : YAG 粒子, 粒径较小的粒子为 Pt 纳米粒子, 这表明

Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物已经被成功制备.

2.3 Er : YAG/BiPO₄/Pt 样品的 TEM 照片分析

利用透射电子显微镜 (TEM) 进一步观察了 Er : YAG/BiPO₄/Pt 样品的微观结构信息. 从图 3(a) 中可以确定, 具有长轴约 200 短轴约 100 nm 的棒状粒子是 BiPO₄, 而粒径约 150 nm 的球状粒子是

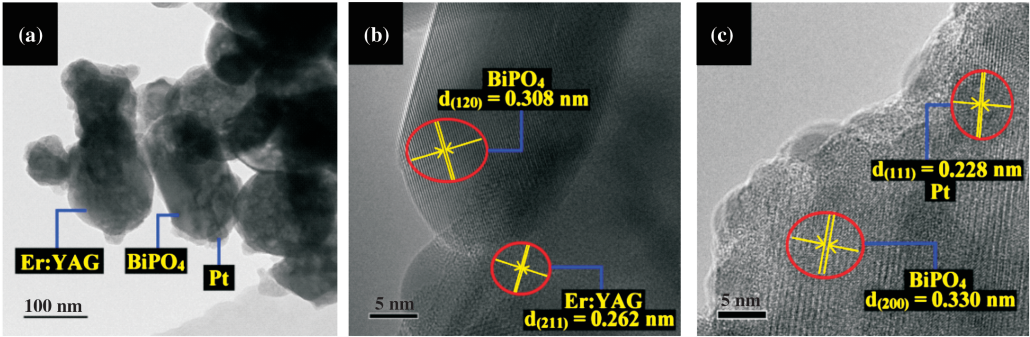


图 3 Er³⁺ : V_{0.01}Y_{2.99}Al₅N_{0.01}F_{0.01}O_{11.98}(Er : YAG)/BiPO₄/Pt 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of Er³⁺ : V_{0.01}Y_{2.99}Al₅N_{0.01}F_{0.01}O_{11.98}(Er : YAG)/BiPO₄/Pt

Er : YAG. 此外, 在棒状粒子 BiPO₄ 的表面分布着粒径约 20 nm 的球状粒子, 这些粒子应该是 Pt 纳米粒子. 从图 3(b 和 c) 进一步放大的高分辨透射电子

显微镜 (HRTEM) 照片中可以看到 Er : YAG/BiPO₄/Pt 样品的确切关系和组成. 从图 3(b) 中可以明显的看到一个晶面间距为 0.308 nm 的 d₁₂₀ 晶体

平面,它属于 BiPO₄的一个晶面.此外,还能看到另外一个平面间距为 0.262 nm 的 d₂₁₁ 晶体平面,它被鉴定为 Er : YAG 粒子的平面间距,BiPO₄和 Er : YAG 经过计算后的晶面间距与它们标准 PDF 卡片中的数据基本一致.从图 3(c)中可以看到两个晶面间距为 0.330 和 0.228 nm 的晶体平面,它们分别属于 BiPO₄和 Pt 纳米粒子的 d₂₀₀和 d₁₁₁晶体平面.根据上述粒子之间的关系,可以很好的证明 Er : YAG/BiPO₄/Pt 样品已经被成功的制备.

2.4 已制备光催化剂的光致发光光谱(PL)分析

光致发光光谱(PL)可以表明光催化剂内光生电子-空穴对的分离情况.通常情况下,PL 光谱的强度越低说明光催化剂内光生电子-空穴对的分离效率越高,表明光催化剂具有较高的光催化活性^[19].从图 4 中可以看到 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的 PL 强度低于 BiPO₄的 PL 强度,说明制备的 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂具有较高的电子-空穴对分离效率,它在光催化降解亚甲基蓝的过程中可能会显示出较高的光催化活性.

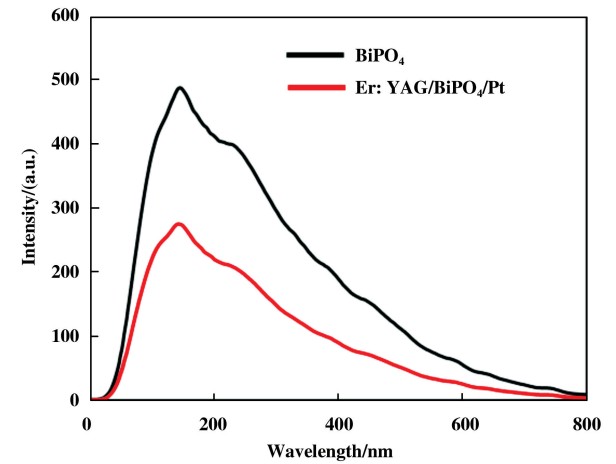


图 4 BiPO₄和 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的 PL 图谱
Fig.4 PL spectra of BiPO₄ and Er : YAG/BiPO₄/Pt

2.5 Er : YAG 的上转换发射光谱分析

上转换发光过程通常是由上转换发光材料通过连续吸收多个低能量的光子然后将其转化为一个高能量的光子,从而实现将低能量的红外光转化为高能量的紫外光的过程.图 5 展示了在 808 nm 红外二极管激光的激发下,Er : YAG 在室温下的上转换发射光谱.从图中可以看到 Er : YAG 的上转换发射光谱分别在 253, 288 和 375 nm 处出现了紫色发射带,它们分别对应 Er³⁺的⁴G_{7/2}→⁴I_{15/2}、⁴G_{7/2}→⁴I_{13/2}

和²H_{9/2}→⁴I_{15/2}转换,这表明在 808 nm 波长光的激发下,上转换发光材料 Er : YAG 可以吸收长波长的红外光并将其转变成短波长的紫外光.这些由 Er : YAG 发出了紫外光可以激发宽带隙半导体 BiPO₄发生光催化降解反应.

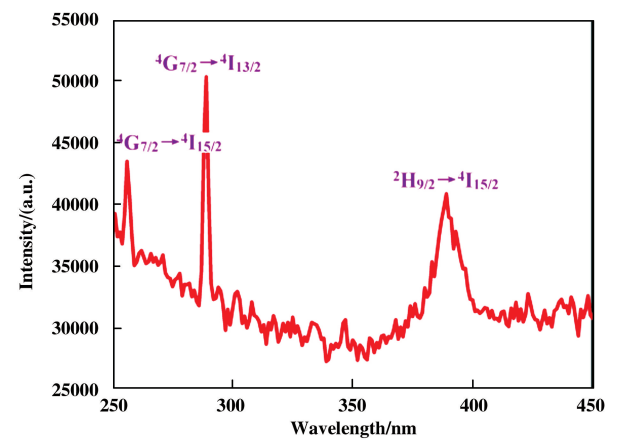


图 5 Er : YAG 的上转换发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$)
Fig.5 The upconversion emission spectrum of Er : YAG ($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$)

2.6 不同光催化剂活性的比较

图 6 显示了在太阳光照射下不同光催化剂降解亚甲基蓝的情况.通过比较亚甲基蓝的降解率,可

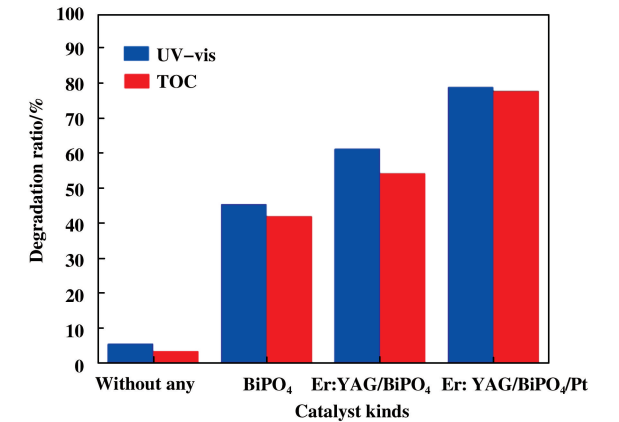


图 6 不同催化剂对光催化降解亚甲基蓝的影响
Fig.6 The Influence of different catalysts on the photocatalytic degradation of methylene blue

以确定不同光催化剂的活性顺序.从图 6 中的紫外可见吸收(UV-vis)数据中可以看到不同光催化剂对亚甲基蓝的降解率不同,它们的降解率大小依次为:Er : YAG/BiPO₄/Pt (79.12%) > Er : YAG/BiPO₄ (61.48%) > BiPO₄ (45.62%) > 无光催化剂 (5.77%).上述结果表明在太阳光的照射下,Er :

YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂对亚甲基蓝的降解效果最好. 这是由于在太阳光的照射下, 上转换发光材料 Er : YAG 能将太阳光中的红外光转化为紫外光去激发 BiPO₄ 发生光催化反应, 从而提高了 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物的光催化活性. 此外, Pt 纳米粒子作为助催化剂可以提高 BiPO₄ 光催化剂内光生电子-空穴对的分离效率, 进一步提高了 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物的光催化活性. 图 5 中的总有机碳(TOC)数据与紫外可见吸收(UV-vis)数据基本一致. 因此, 可以用紫外可见吸收光谱来确定亚甲基蓝的降解率.

2.7 不同甘油添加量对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的影响

图 7 显示了在合成 BiPO₄ 的过程中, 不同甘油添加量(1、3、6、12 和 24 mL)对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 光催化活性的影响. 从图中可以看到甘油的添加量对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的光催化活性有明显的影响. 随着甘油添加量的不断增加, 亚甲基蓝的降解率先升高随后降低, 当甘油的添加量为 6 mL 时, 亚甲基蓝的降解率最高, 说明此时 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂显示出了最高的光催化活性.

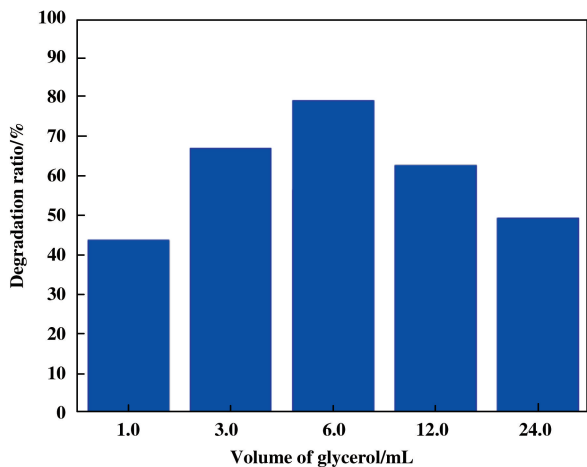


图 7 不同甘油添加量对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 光催化活性的影响

Fig.7 The influence of different glycerin addition amount on the photocatalytic activity of Er : YAG/BiPO₄/Pt

2.8 不同摩尔比例对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的影响

图 8 显示了 Er : YAG 和 BiPO₄ 的不同摩尔比例对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 光催化活性的影响. 从图中可以看到随着 Er : YAG 和 BiPO₄ 摩尔比例的不断 增加(从 0/100 增加到 6/100), 亚甲基蓝的降解率不断升高, 当 Er : YAG 和 BiPO₄ 的摩尔比例从

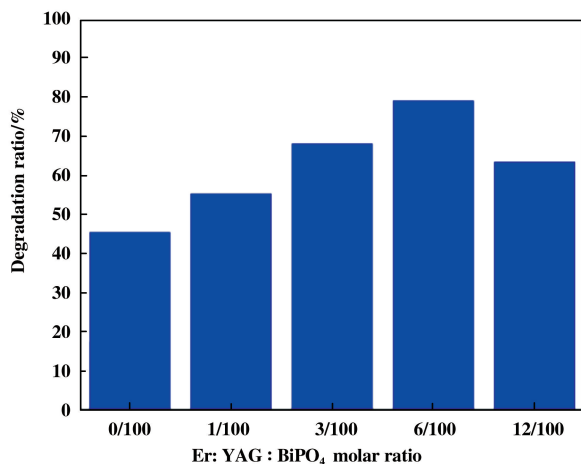


图 8 Er : YAG 和 BiPO₄ 的摩尔比例对

Er : YAG/BiPO₄/Pt 光催化活性的影响

Fig.8 The influence of Er : YAG and BiPO₄ mole ratios on the photocatalytic activity of Er : YAG/BiPO₄/Pt

6/100 继续增加到 12/100 时, 亚甲基蓝的降解率出现了下降. 这是由于适当的增加上转换发光材料 Er : YAG 的含量可以给 BiPO₄ 提供更多的紫外光使其显示出更高的光催化活性. 但由于上转换发光材料 Er : YAG 没有光催化活性, 当它在 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物中的含量过高时, 会相对减少复合物中的活性成分, 导致 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物的光催化活性出现下降. 因此, 当 Er : YAG 和 BiPO₄ 的摩尔比例为 6/100 时, Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂显示出了最高的光催化活性.

2.9 不同复合温度对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的影响

图 9 显示了 Er : YAG 和 BiPO₄ 的复合温度(100、200 和 400 ℃)对 Er : YAG/BiPO₄/Pt 光催化活性的影响. 从图中可以看到当 Er : YAG 和 BiPO₄ 的复合温度为 200 ℃, Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂显示出了最高的光催化活性. 这是由于低温(100 ℃)不利于 Er : YAG 和 BiPO₄ 的复合, 而高温(400 ℃)容易使 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂发生团聚现象, 使它的光催化活性出现下降.

2.10 Er : YAG/BiPO₄/Pt 的循环次数对其的影响

光催化剂的循环使用次数决定了其能否被用于大规模处理废水中的有机污染物^[20]. 图 10 显示了 Er : YAG/BiPO₄/Pt 经过 5 次循环使用后光催化活性没有出现明显的下降, 说明 Er : YAG/BiPO₄/Pt 复合物光催化剂具有很好的稳定性和可持续性, 它可以作为一种理想的光催化剂被用于大规模处理废

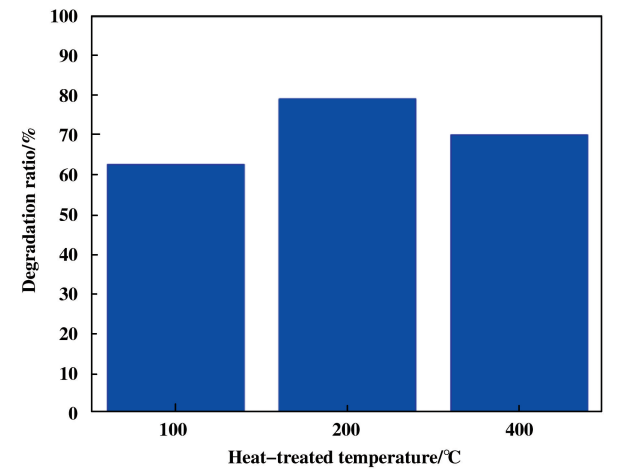


图9 $\text{Er} : \text{YAG}$ 和 BiPO_4 的不同热处理温度对 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 光催化活性的影响

Fig.9 The influence of heat-treated temperature of $\text{Er} : \text{YAG}$ and BiPO_4 on the photocatalytic activity of $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$

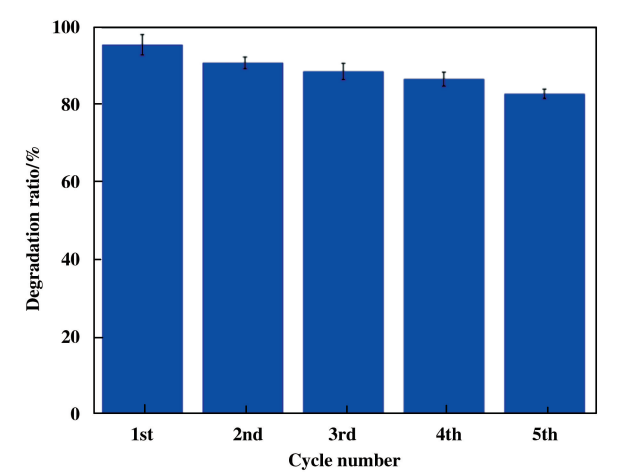


图10 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 的循环使用次数对其光催化活性的影响

Fig.10 The influence of cycle numbers on the photocatalytic activities of $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$

水中的有机污染物.

2.11 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 光催化降解甲基蓝机理

图11给出了 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 光催化降解亚甲基蓝的可能机理. 在模拟太阳光的照射下, 上转换发光材料 $\text{Er} : \text{YAG}$ 吸收太阳光中的红外光并将其转化为紫外光去激发宽带隙半导体 BiPO_4 发生光催化反应. 此时, BiPO_4 通过吸收太阳光中的紫外光和由 $\text{Er} : \text{YAG}$ 发出的紫外光被激发, 其价带上的电子被激发跃迁到相应的导带上, 从而在 BiPO_4 的价带和导带上分别产生光生空穴和光生电子. 由

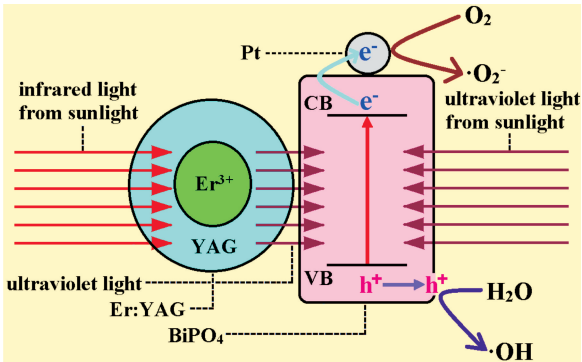


图11 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 光催化降解亚甲基蓝可能的机理

Fig.11 Possible photocatalytic degradation mechanism of methylene blue caused by $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$

于金属 Pt 纳米粒子的存在, 加快了光生电子的转移速率, 使 BiPO_4 导带上产生的光生电子快速地转移到金属 Pt 纳米粒子的表面, 从而实现了 BiPO_4 内光生电子和光生空穴的有效分离. 这些转移到金属 Pt 纳米粒子表面的光生电子具有强的还原能力, 它可以将溶液中溶解的氧气 (O_2) 还原为超氧自由基阴离子 ($\cdot\text{O}_2^-$). 此外, BiPO_4 价带上生成的光生空穴具有强的氧化能力, 它可以将溶液中的氢氧根离子 (OH^-) 氧化为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$). 由于这些生成的光生空穴、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都具有强的氧化能力, 它们能将溶液中的亚甲基蓝矿化为 H_2O 、 CO_2 及一些无机盐离子, 最终实现了亚甲基蓝的光催化降解.

3 结论

本实验采用高温煅烧法合成了 $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01}\text{Y}_{2.99}-\text{Al}_5\text{N}_{0.01}\text{F}_{0.01}\text{O}_{11.98}(\text{Er} : \text{YAG})/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 复合物光催化剂, 然后将其用于光催化降解污水中的亚甲基蓝. 实验结果显示 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 的光催化活性远高于 BiPO_4 和 $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4$ 的光催化活性. 当甘油量的添加量为 6 mL; 上转换发光材料 $\text{Er} : \text{YAG}$ 与 BiPO_4 的摩尔比例为 6/100; 煅烧温度为 200 °C 时, $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 复合物光催化剂显示出了最高的光催化活性. 此外, $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4/\text{Pt}$ 复合物光催化剂经过 5 次光催化循环实验后光催化活性没有出现明显的下降, 其光催化活性显示出了较高的稳定性和可持续性, 这将为今后大规模处理污水中的亚甲基蓝提供一种新的途径.

参考文献:

[1] Merja I, Sari K, Johan-Fredrik S. Biodegradation of poly-

- lactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 879–885.
- [2] Hakoun V, Orban P, Dassargues A, *et al.* Factors controlling spatial and temporal patterns of multiple pesticide compounds in groundwater (Hesbaye chalk aquifer, Belgium) [J]. *Environ Pollut*, 2017, **223**: 185–199.
- [3] a. Delgado N A R, Reyes L H, Mar I L G, *et al.* Synthesis by sol-gel of WO_3/TiO_2 for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide [J]. *Catal Today*, 2013, **209**: 35–40.
- b. Zhang Jun-jie (张俊杰), TURSUN Yalkunjan (亚力昆江·吐尔逊), TALIFU Dilinuer (迪丽努尔·塔力甫), *et al.* In situ synthesis of Ru doped hollow BiOBr microsphere as an efficient photocatalyst for photocatalytic CO_2 reduction and organic pollutant degradation ((Ru 掺杂 BiOBr 空心微球的原位合成及其光催化 CO_2 还原和有机污染物降解性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(1): 8–18.
- c. Tang Dan (唐丹), Yin Meng-yun (尹梦云), Song Xue-ping (宋雪平), *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) photocatalyzed degradation MO using EDTA as efficient accelerating agent (EDTA 有效促进石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 光催化降解甲基橙) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 461–470.
- d. Wang Meng (王蒙), Ma Jian-tai (马建泰), Lu Gong-xuan (吕功煊). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution (光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.
- [4] Liu D, Cai W B, Wang Y G, *et al.* Constructing a novel $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{BiPO}_4$ heterostructure with extended light response range and enhanced photocatalytic performance [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **236**: 205–211.
- [5] Huang H N, Li H L, Wang Z Y, *et al.* Efficient near-infrared photocatalyst based on $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+} @ \text{TiO}_2$ core@shell nanoparticles [J]. *Chem Eng J*, 2019, **361**: 1089–1097.
- [6] Huang H N, Zhou H F, Zhou J, *et al.* Enhanced anti-stocks luminescence in $\text{LaNbO}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) with abundant color [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**: 16777–16786.
- [7] Huang H N, Zhou J, Zhou H F, *et al.* Synthesis and luminescence properties of a novel yellow-white emitting $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2: \text{Dy}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphor [J]. *J Nano Sci Nanotechnol*, 2018, **18**: 5433–5440.
- [8] Wang J, Li R, Zhang Z, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of organic dyes over titanium dioxide coating upconversion luminescence agent under visible and sunlight irradiation [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, **334**: 227–233.
- [9] Gao X Y, Tang G B, Peng W, *et al.* Surprise in the phosphate modification of BiOCl with oxygen vacancy: In situ construction of hierarchical Z-scheme BiOCl-OV-Bi- PO_4 photocatalyst for the degradation of carbamazepine [J]. *Chem Eng J*, 2019, **360**: 1320–1329.
- [10] Ding L, Zhou H, Lou S, *et al.* Butterfly wing architecture assisted CdS/Au/ TiO_2 Z-scheme type photocatalytic water splitting [J]. *Int J Hydro Energy*, 2013, **38**: 8244–8253.
- [11] Wang J, Zhou S Y, Wang J, *et al.* Improvement of sonocatalytic activity of TiO_2 by using Yb, N and F-doped $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ for degradation of organic dyes [J]. *Ultrason Sonochem*, 2014, **21**: 84–92.
- [12] Liu Q, Chai Y, Zhang L, *et al.* Highly efficient Pt/ NaNbO_3 nanowire photocatalyst: Its morphology effect and application in water purification and H_2 production [J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2017, **205**: 505–513.
- [13] Ding K, Yu D, Wang W, *et al.* Fabrication of multiple hierarchical heterojunction $\text{Ag}@ \text{AgBr}/\text{BiPO}_4/r\text{-GO}$ with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities towards dye degradation [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **445**: 39–49.
- [14] Guo Y W, Li Y, Li S G, *et al.* Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Pt supported potassium niobate (Pt-KNbO_3) by up-conversion luminescence agent ($\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) for hydrogen evolution from aqueous methanol solution [J]. *Energy*, 2015, **82**: 72–79.
- [15] Li S G, Guo Y W, Zhang L, *et al.* Visible-light photocatalytic activity of Pt supported TiO_2 combined with up-conversion luminescence agent ($\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) for hydrogen production from aqueous methanol solution [J]. *J Power Sour*, 2014, **252**: 21–27.
- [16] Minero C, Pellizzari P, Maurino V, *et al.* Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **77**: 308–316.
- [17] Lu C Y, Guo F, Yan Q Z, *et al.* Hydrothermal synthesis of type II $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiPO}_4$ heterojunction photocatalyst with dandelion-like microflower structure for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under simulated solar light [J]. *J Alloy Compd*, 2019, **811**: 151976.
- [18] Liu Q, Chai Y, Zhang L, *et al.* Highly efficient Pt/

NaNbO_3 nanowire photocatalyst: its morphology effect and application in water purification and H_2 production [J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2017, **205**: 505–513.

- [19] Li C, Chen G, Sun J, *et al.* Doping effect of phosphate in Bi_2WO_6 and universal improved photocatalytic activity for removing various pollutants in water[J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2016, **188**: 39–47.

- [20] Ye F, Li H, Yu H, *et al.* Constructing $\text{BiVO}_4\text{-Au@CdS}$ photocatalyst with energetic charge-carrier-separation capacity derived from facet induction and Z-scheme bridge for degradation of organic pollutants[J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2018, **227**: 258–265.

The Preparation of $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98} / \text{BiPO}_4 / \text{Pt}$ Photocatalyst and Its Application in the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Wastewater

ZHAO Li-min^{1,2*}, JIN Rui-fa^{1,2}, MA Feng-ying³, LI Shu-guang⁴

(1. College of Chemistry and Life Science, Chifeng University, Chifeng 024000, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials, Chifeng 024000, China;

3. College of Alxa Vocational & Technical, Bayanhot 750306, China;

4. Alashan League Quality Inspection Center of Agricultural and Livestock Products, Bayanhot 750306, China)

Abstract: In this study, the up-conversion luminescence material $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98}$ was synthesized by the sol-gel method, and then BiPO_4 was synthesized by a solvothermal method. Finally, the $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98}$ ($\text{Er} : \text{YAG}$)/ BiPO_4 /Pt composite photocatalyst was prepared by the high-temperature calcination method. The prepared samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL) spectra and up-conversion emission spectra. In addition, the effects of different glycerin additive amount, $\text{Er} : \text{YAG}$ and BiPO_4 molar ratio and compound temperature, cycle number of photocatalyst on the photocatalytic activity of $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4$ /Pt composite photocatalyst. Experimental results show that the $\text{Er} : \text{YAG}/\text{BiPO}_4$ /Pt composite photocatalyst have high photocatalytic activity and good stability, it can be used as a high-efficient photocatalyst to treat the organic pollutants in wastewater.

Key words: up-conversion luminescence material; $\text{Er}^{3+} : \text{V}_{0.01} \text{Y}_{2.99} \text{Al}_5 \text{N}_{0.01} \text{F}_{0.01} \text{O}_{11.98}$; BiPO_4 ; photocatalytic activity; methylene blue