

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2020.01.002

水热-煅烧法制备 BiNbO_4 及其光催化性能研究

赵洁, 吴飞, 张晓龙, 宋强, 冯亚伟

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 本文提出一种水热-煅烧法合成 BiNbO_4 的新方法。以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NbCl_5 为原料, 用水热法 ($\text{pH}=9$, 220°C , 24 h) 制得前驱体 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, 再将其于 800°C 煅烧 3 h 制得 $\alpha\text{-BiNbO}_4$, 于 1040°C 煅烧 3 h 制得 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 。通过 XRD, UV-vis DRS, TG-DTA, SEM 和 BET 等技术对样品进行表征和分析, 探讨了水热温度和煅烧温度对 BiNbO_4 催化剂晶型结构的影响。以沙拉沙星为降解模型比较了 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 和 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的光催化性能, 发现 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 的光催化性能优于 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的光催化性能。研究了 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化降解沙拉沙星的条件及性能。结果表明, 在 250 W 氙灯 180 min 的照射下, 催化剂用量为 2.0 g/L, 沙拉沙星浓度为 10 mg/L, 溶液 pH 值为 3.0 时, 沙拉沙星的降解率可达 97.37%。 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 在各条件下降解沙拉沙星过程均符合一级动力学模型。

关键词: 光催化; BiNbO_4 ; 水热-煅烧法; 降解; 沙拉沙星

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2020)01-0010-07

Preparation of BiNbO_4 by hydrothermal-calcination method and its photocatalytic performance

ZHAO Jie, WU Fei, ZHANG Xiaolong, SONG Qiang, FENG Yawei

(School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NbCl_5 as raw materials, $\alpha\text{-BiNbO}_4$ and $\beta\text{-BiNbO}_4$ are synthesized by the hydrothermal-calcination method. The samples are characterized and analyzed by XRD, UV-vis DRS, TG-DTA, SEM and BET techniques. The effect of hydrothermal temperature and calcination temperature of BiNbO_4 on crystal structure is discussed; antibiotic sarafloxacin is selected as the degradation target; photocatalytic performances of $\alpha\text{-BiNbO}_4$ and $\beta\text{-BiNbO}_4$ are compared; the effects of $\alpha\text{-BiNbO}_4$ dosage, sarafloxacin concentration and pH value on the photocatalytic performances are studied. The results show that the degradation rate of sarafloxacin reaches 97.37% under 250 W Xenon irradiation within 180 minutes, while the amount of catalyst is 2.0 g/L, the concentration of sarafloxacin 10 mg/L, and solution pH value 3.0. The degradation process is fitted to the first kinetic model under different conditions.

Key words: photocatalysis; BiNbO_4 ; hydrothermal-calcination; degradation; sarafloxacin

近年来, 抗生素已被广泛应用于医疗、农业以及公共卫生等领域, 但在长期使用抗生素过程中, 抗生素会对生态环境造成严重污染。沙拉沙星作为新的喹诺酮类动物专用抗生素, 主要用于治疗和防治细菌感染性疾病。在实际使用过程中, 由于沙拉沙星具有良好的稳定性, 难以被传统方法降解而污染水体^[1]。目前, 对喹诺酮类抗生素处理的工艺主要包括吸附、微滤以及光催化技术^[2]。基于半导体材料

的光催化技术已被证实是一种有效解决环境污染问题的方法, 该技术的核心是选择合适的半导体材料从而使环境中的有机污染物氧化分解, 最终降解为小分子物质、 CO_2 和水^[3]。含有 (Bi^{3+} , In^{3+} , Nb^{5+} , Ga^{3+}) 的阳离子氧化物是最有前途的候选物, 特别是含 Bi 和 Nb 的化合物, 如 BiNbO_4 、 Bi_3NbO_7 和 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 等^[4-5]。其中, BiNbO_4 是一种新型的宽禁带半导体材料, 具有良好的微波介电性能和光催化

收稿日期: 2019-08-28; 网络出版日期: 2020-04-24

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1294.N.20200423.1855.008.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21706207)

第一作者: 赵洁, 女, 博士, 副教授, 研究方向为环境催化材料。E-mail: zhaojie_1999@xaut.edu.cn

性能^[6]。

铌酸铋(BiNbO₄)的合成方法主要有传统固相法^[7],共沉淀法^[8]和溶胶凝胶法^[9]。传统的固相法具有产量大、制备工艺简单等优点,但所需温度较高,且高温下合成的产物颗粒大,影响其催化性能,使该方法的应用受到限制。Radha^[8]曾以五氧化二铌、硝酸铋和氧化铋为起始原料,采用共沉淀法成功合成了 BiNbO₄ 材料,低温下反应不够完全,XRD 图显示几种氧化物共同存在。尽管共沉淀法具有条件可控、方法简单、成本低且分散均匀等优点,但制备出的样品纯度低,直接影响了催化效率。Devesa 等^[9]用硝酸铋和五氯化铌为原料,用溶胶凝胶法制备了 BiNbO₄ 材料。虽然该方法可以实现分子水平上的均匀混合,但其烧结度差,不利于晶体生长的控制。研究表明,水热合成法可以使产物纯度高,分散性好、粒度易控制。迄今为止,鲜有关于 BiNbO₄ 水热法合成的报道。根据文献报道^[10], α -BiNbO₄ 的成相温度在 900 °C 以上,而 β -BiNbO₄ 的成相温度在 1 040 °C 以上,故可以用水热法合成 BiNbO₄ 前驱体 Bi₅Nb₃O₁₅,煅烧法使其转化为期望的晶相。基于此,本文开发出一种水热-煅烧新方法制备 BiNbO₄ 光催化材料。

本文以 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 和 NbCl₅ 为起始原料,研究了 BiNbO₄ 的水热-煅烧法合成条件,探讨了水热温度和煅烧温度对 BiNbO₄ 催化剂晶型结构的影响,以喹诺酮类抗生素沙拉沙星为降解模型,对比了 α -BiNbO₄ 和 β -BiNbO₄ 的光催化性能,讨论了催化剂的用量、药物的浓度和 pH 值对 α -BiNbO₄ 光催化性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

Bi(NO₃)₃ · 5H₂O(分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司),NbCl₅(分析纯,Alfa Aesar 公司),氨水(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),盐酸沙拉沙星标准品(纯度 97.2%,Sigma Aldrich 公司),实验用水均为去离子水。

1.2 BiNbO₄ 的制备

将 2 mmol Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 和 2 mmol NbCl₅ 分别溶于 20 mL 无水乙醇中,然后将两溶液混合,用 NH₃ · H₂O 调节 pH 至 9。将混合溶液抽滤,得到白色沉淀,将白色沉淀分散于去离子水中,并用 NH₃ · H₂O 调节 pH 至 9,即得反应前驱体溶液。将反应前驱体溶液,置于水热反应釜中,在不同水热

温度下反应 24 h,即得 BiNbO₄ 中间相 Bi₅Nb₃O₁₅。最后将 BiNbO₄ 中间相置于马弗炉中,以 10 °C/min 的升温速率,不同温度下煅烧 3 h,待冷却至室温后,即得 BiNbO₄ 样品。

1.3 BiNbO₄ 的表征

采用 XRD-7000s 型 X 射线衍射仪(日本岛津)对样品进行晶型结构分析,管电压 40 kV,管电流 30 mA,Cu K α 靶,扫描范围 2θ 为 10°~60°,扫描速度为 10°/min;采用 TESCAN VEGA 3SBH 型扫描电镜对样品进行了形貌分析;以 BaSO₄ 为参比,采用 UV-3600 型紫外可见分光光度计(日本岛津)测定了样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS),采用 DTG-60AH 型差热-热重分析仪(日本岛津),在空气中以 10 °C/min 的升温速率对样品进行分析;采用 UV-2102 型紫外分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)测定沙拉沙星溶液的吸光度。

1.4 BiNbO₄ 的光催化性能研究

光催化反应器由光源(250 W 氙灯)、恒温循环器和气泵等组成。光催化实验时,向试管中加入 50 mL 一定浓度的沙拉沙星溶液和一定量的光催化剂,将通气管插入试管底部,通气暗吸附 30 min 后,启动光源,每隔 30 min 取一次样,高速离心后取上层清液,用紫外-可见分光光度计在 277 nm 处测定溶液的吸光度。根据吸光度和浓度的关系,计算降解率,评价其催化性能

$$D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

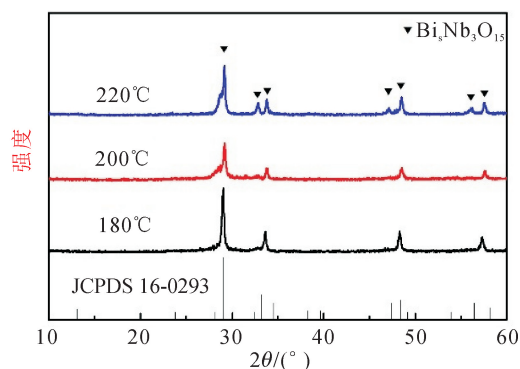
式中: D 为降解率, c_0 为沙拉沙星溶液的初始浓度, c_t 为降解 t 时刻沙拉沙星溶液的浓度。

2 结果与讨论

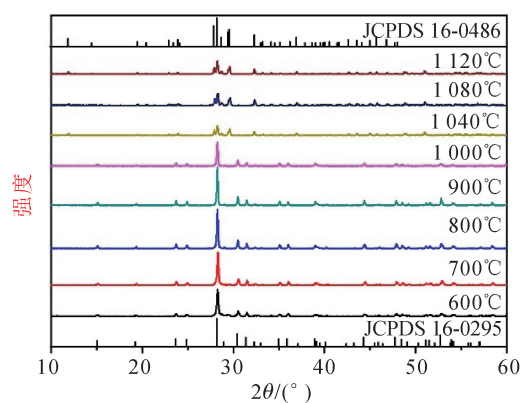
2.1 XRD 分析

图 1(a)是在不同水热温度条件下合成前驱体样品的 XRD 谱图。在合成 BiNbO₄ 的过程中,Bi₅Nb₃O₁₅ 作为反应的中间相存在,对 BiNbO₄ 的制备有着非常重要的影响。由图 1(a)中可以看出,当水热温度为 200 °C 时,前驱体样品的 XRD 谱图与 Bi₅Nb₃O₁₅ 标准卡片 JCPDS 16-0293 的特征峰基本吻合,但是只有少量特征衍射峰,峰形较宽且强度不高,说明此时前驱体的晶型发育不是很完整,结晶度不高,低温不利于 Bi₅Nb₃O₁₅ 的晶化。随着水热反应温度的升高,可以看到特征峰逐渐增多,峰形更加尖锐,强度更高。当水热温度升至 220 °C 时,前驱体的 XRD 谱图与标准卡片 JCPDS 16-0293 完全吻合,衍射峰强度最高且无杂峰,说明样品晶型发育完

整,结晶度高。因此该水热反应温度条件选择为 220 °C。



(a) 不同水热温度条件下合成样品的XRD图



(b) 不同煅烧温度条件下合成样品的XRD图

图1 合成样品的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of synthesized samples

图1(b)是在 220 °C, 24 h 条件下水热合成的前驱体在不同温度下煅烧得到 BiNbO₄ 的 XRD 谱图。

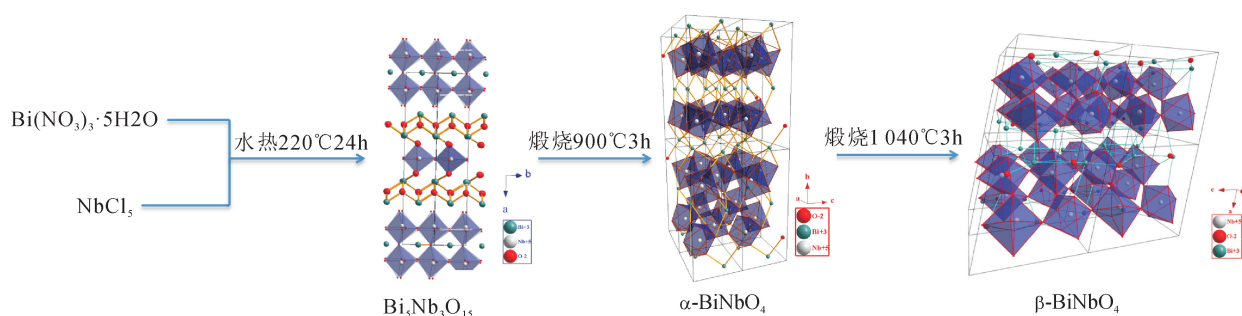


图2 BiNbO₄合成过程的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesizing bismuth niobate

2.2 UV-vis DRS 分析

图3为 α -BiNbO₄ 和 β -BiNbO₄ 样品的 UV-vis DRS 图。由图3可知,样品均在 200~400 nm 之间具有较强的吸收,同时在 400~500 nm 之间也有明显吸收,吸收边分别在 346 nm 和 397 nm,与文献报道一致^[13]。根据半导体带隙与紫外-可见光吸收系数的关系:

从图中可以发现,当温度低于 800 °C 时,BiNbO₄ 特征峰随着煅烧温度的升高而增强。而当煅烧温度为 800 °C 时,样品衍射峰与标准卡片 JCPDS 16-0295 的特征峰完全一致,证明样品为正交相 α -BiNbO₄。煅烧温度从 1 000 °C 上升至 1 040 °C,正交相 α -BiNbO₄ 迅速发生相变,逐渐转化为三斜相 β -BiNbO₄。当煅烧温度大于 1 040 °C 时,样品衍射峰与标准卡片 JCPDS 16-0486 的特征峰吻合,证明样品为三斜相 β -BiNbO₄。XRD 测试结果说明,水热反应后的前驱体在不同高温条件下煅烧,发生相变,得到了不同晶型的 BiNbO₄ 样品。

图2为 BiNbO₄ 合成示意图。由图2可见,以硝酸铋和五氯化铌为起始原料,经过水热反应,首先合成了具有正交相晶体结构的 Bi₅Nb₃O₁₅,经过进一步高温煅烧,依次转变为以铌为中心原子和氧形成八面体构型,在 α -BiNbO₄ 中形成了单层铌氧八面体与单层铋原子相互叠加的结构,而在 β -BiNbO₄ 中,铌氧八面体由单层变为双层。由文献报道可知^[11], BiNbO₄ 晶体结构中八面体的 Nb-O 键几乎不受压力的影响,而 Bi-O 键容易受到相变的影响。因此,在实验过程中,中间相 Bi₅Nb₃O₁₅ 在 800 °C 条件下煅烧,由于高温高压 Bi-O 键被压缩而 Nb-O 八面体几乎不受影响生成 α -BiNbO₄,当煅烧温度升至 1 040 °C 时压力继续升高,Bi-O 键再次被压缩,导致单层正交相 α -BiNbO₄ 会转化为双层的三斜相 β -BiNbO₄ 结构。据文献报道^[12],三斜相 β -BiNbO₄ 的晶体结构不能转化为正交相 α -BiNbO₄ 晶体结构。

$$\alpha h\nu = K (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中: $h\nu$ 为光子的能量, α 为吸收系数, K 为材料的特征常数, E_g 为禁带宽度。根据式(2)作出 α -BiNbO₄ 及 β -BiNbO₄ 样品的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线,根据曲线的切线与横轴的交点,即可得到禁带宽度。从图3可得, α -BiNbO₄ 样品的禁带宽度为 3.71 eV, β -BiNbO₄ 样品的禁带宽度为 3.21 eV。

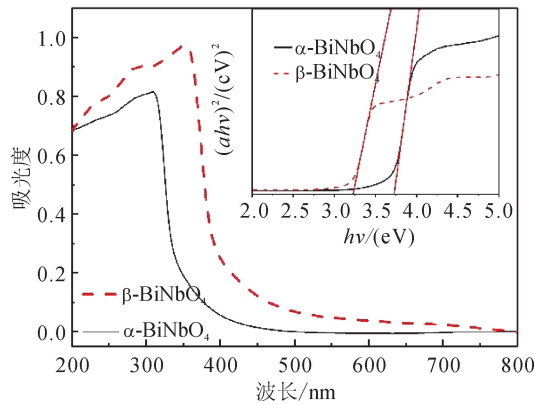


图3 α -BiNbO₄ 和 β -BiNbO₄ 样品的 UV-vis DRS 图及 $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线(内插图)
Fig. 3 UV-vis DRS spectra of α -BiNbO₄, β -BiNbO₄ samples and $(ah\nu)^2-h\nu$ plot (insert)

2.3 TG-DTA 分析

图4是BiNbO₄前驱体在空气氛围下,升温速率为10℃/min时测得的TG-DTA曲线。由图4可知,TG曲线在温度小于440℃温度范围内,有一明显的质量损失过程,这可能是由于前驱体中吸附水的损失所形成的。从DTA曲线可以发现,在1032℃、1117℃和1220℃有3个吸热峰,根据文献报道^[14],三斜相 β -BiNbO₄的成相温度为1040℃,结合XRD分析可知,1032℃处的吸热峰为正交相 α -BiNbO₄向三斜相 β -BiNbO₄的转化过程。而1220℃处的强烈吸热峰可能是由于 β -BiNbO₄的分解熔化过程。

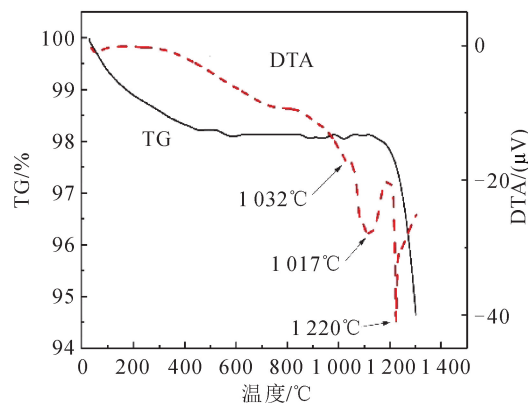
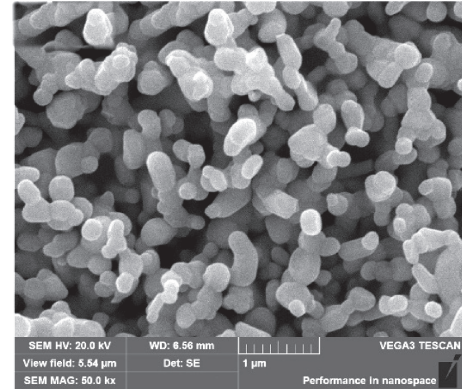


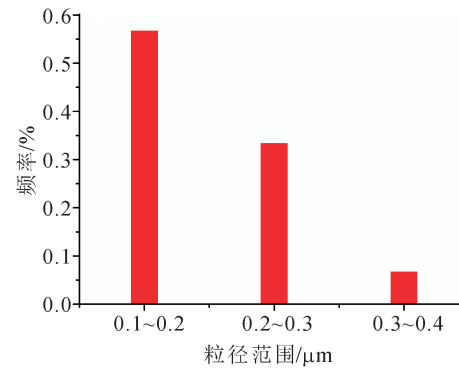
图4 BiNbO₄前驱体的TG-DTA曲线
Fig. 4 TG-DTA curves for precursors of BiNbO₄

2.4 SEM 分析

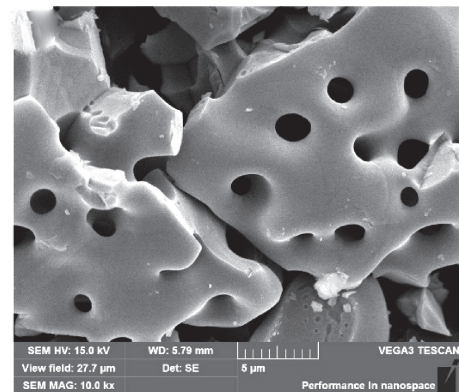
图5为本实验所制备的 α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄样品SEM图及根据Nano Measurer 1.2软件测得的颗粒尺寸分布柱状图。见图5(a), α -BiNbO₄样品为不均匀纳米球状颗粒,颗粒表面较为光滑,并存在一定的团聚现象。图5(b)为 α -BiNbO₄颗粒尺寸分布图。由图5(b)可知, α -BiNbO₄颗粒尺寸在0.1至0.4 μm之间,计算所得平均粒径为0.2 μm。



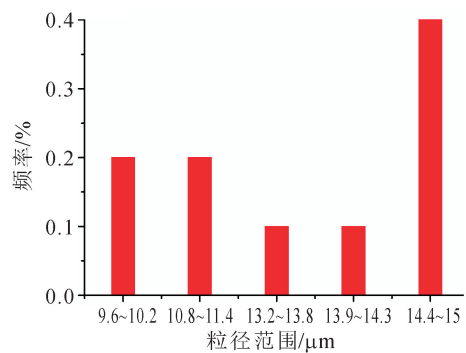
(a) α -BiNbO₄样品的SEM图



(b) α -BiNbO₄样品的粒径分布图



(c) β -BiNbO₄样品的SEM图



(d) β -BiNbO₄样品的粒径分布图

图5 合成样品的SEM图和粒径分布图
Fig. 5 SEM images of synthesized sample and corresponding size distributions

图5(c)为 β -BiNbO₄样品的SEM图。由图5

(c)可见,在1040℃条件下制备得到的 β -BiNbO₄样品呈现不规则块状,具有蜂窝状多孔结构。这可能是因为高温煅烧需要经历晶粒形成和晶粒生长两个过程,在温度升高的过程中晶粒尺寸逐渐变大。由图5(d)可知, β -BiNbO₄样品的晶粒尺寸在9.6至15 μm 之间,平均尺寸为12.8 μm ,平均厚度为3.0 μm 。

2.5 BET分析

比表面积值是光催化材料一个非常重要的物理参数,光催化材料比表面积的大小会影响催化剂的催化活性。图6(a)为 α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄样品的N₂吸附-脱附等温曲线,由实验结果可知, α -BiNbO₄样品的比表面积为30.92 m²/g, β -BiNbO₄样品的比表面积为2.71 m²/g, α -BiNbO₄样品的比表面积远大于 β -BiNbO₄样品。

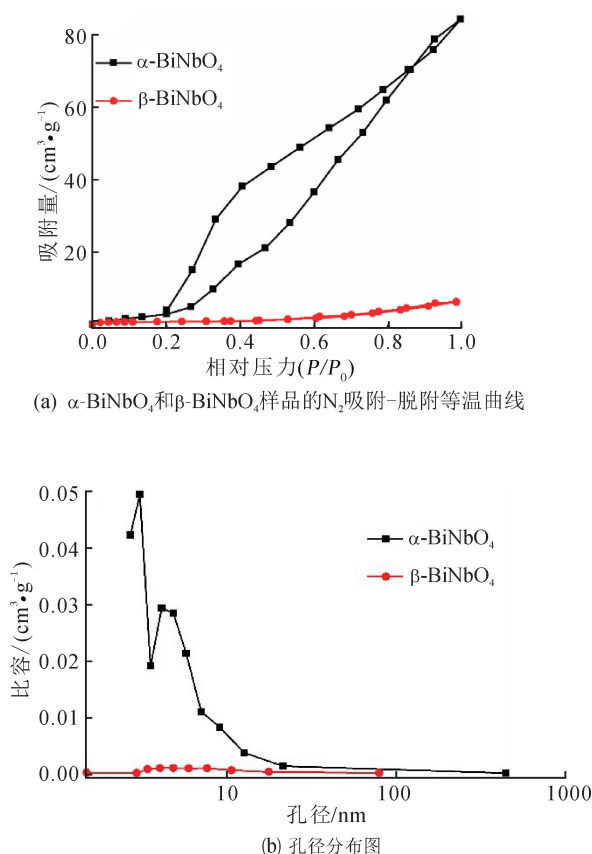


图6 合成样品的N₂吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherm curves of synthesized samples and corresponding pore size distribution curves

由文献报道可知^[15],采用柠檬酸盐法合成出铌酸铋样品,比表面积为2.5 m²/g,而本研究所开发的水热-煅烧法对样品的比表面积控制具有明显优势。图6(b)为 α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄样品的孔径分布曲线,由图可知,两样品的孔径分布范围较宽,

α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄样品的平均孔径为16.96 nm和14.29 nm,因此该材料属于微孔材料。

2.6 α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄光催化性能比较

由于煅烧温度不同,BiNbO₄存在低温正交相 α -BiNbO₄和高温三斜相 β -BiNbO₄两种晶型,所以进行二者的光催化性能比较对实际应用很有必要。见图7,在氙灯下等量 α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄对10 mg/L沙拉沙星的降解率分别为87.13%和57.76%,且均符合一级动力学拟合,其降解速率常数分别为0.010 5 min⁻¹和0.006 8 min⁻¹。显而易见, α -BiNbO₄的光催化性能优于 β -BiNbO₄的光催化性能,这可能与 α -BiNbO₄的比表面积远大于 β -BiNbO₄的比表面积有关。除此之外,在 α -BiNbO₄晶体结构中,单层NbO₆八面体与铋原子交替排列,其晶格间隙大,电子云密度大,易于电子-空穴对的分离。而 β -BiNbO₄晶体则是由双层NbO₆八面体与铋原子交替排列,排列紧密,束缚了有效电子,影响了光催化反应过程中的电子转移。结合SEM分析结果,具有不规则球状形貌的 α -BiNbO₄样品,由于其晶粒尺寸相对较小,更有利于与目标降解物接触。因此,在本实验条件下, α -BiNbO₄体现出了更高的催化活性。后续将对 α -BiNbO₄进行进一步研究。

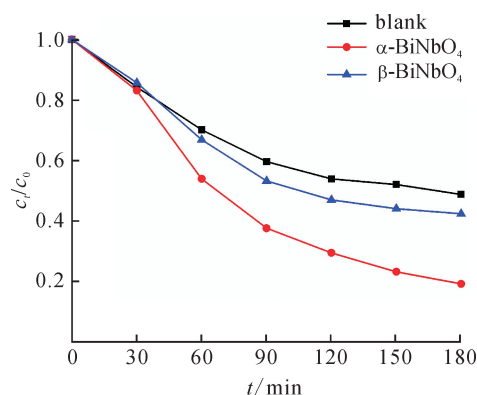


图7 α -BiNbO₄和 β -BiNbO₄的光催化性能比较

Fig. 7 Comparison of photocatalytic activities between α -BiNbO₄ and β -BiNbO₄

2.7 α -BiNbO₄光催化降解沙拉沙星的条件及性能

催化剂用量对 α -BiNbO₄光催化性能的影响见图8,由图8可知 α -BiNbO₄光催化剂的用量从0.5 g/L增加到2.5 g/L,沙拉沙星降解率随着光催化剂浓度的增大而提高。当光催化剂用量为2.0 g/L时,沙拉沙星降解率达到最大,根据拟合数据得知 $\ln(c_0/c_t) = 0.029 31t$, R^2 为0.949 5。继续增加光催化剂用量,并没有明显提高沙拉沙星降解率,这可能是因为当光催化剂用量增加,一部分入射光线被反射,无法进入溶液内部,光催化剂无法得到光子而阻碍光催化反应。所以本实验光催化剂的最佳用量为2.0 g/L。

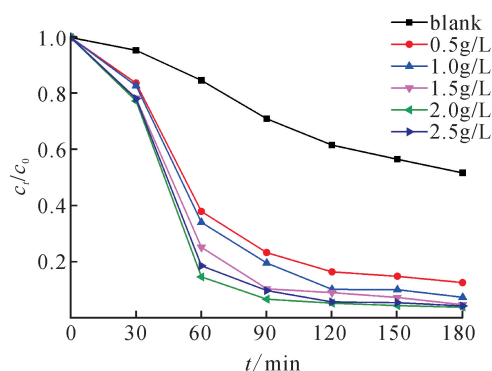


图8 催化剂用量对沙拉沙星降解的影响
Fig. 8 Effect of catalyst dosage on sarafloxacin degradation

不同沙拉沙星溶液的初始浓度对 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化性能的影响见图9。由图9可知,在前90 min内10 mg/L的沙拉沙星降解速率最快,拟合的一级动力学方程为 $\ln(c_0/c_t) = 0.03251t$, R^2 为0.9277。继续增加沙拉沙星浓度,催化效率不再提高,这可能是因为一定量 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化剂所能提供的反应活性位点有限,随着沙拉沙星浓度的提高,过量分子之间产生了相互竞争^[16],导致降解速率降低。因此选择10 mg/L为沙拉沙星的初始浓度。

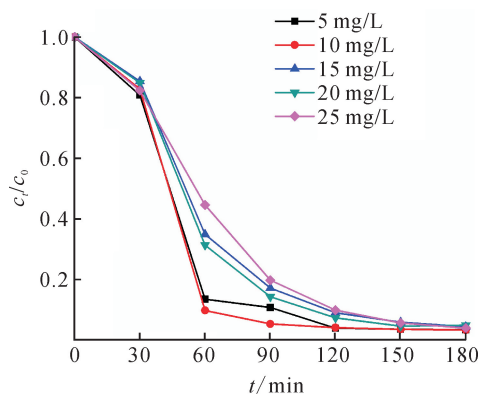


图9 沙拉沙星浓度对 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化性能的影响及
Fig. 9 Effect of sarafloxacin concentration on photocatalytic performance of $\alpha\text{-BiNbO}_4$

一般认为,pH 值对催化剂的光催化性能有很

大影响,图10为沙拉沙星溶液 pH 值对 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化性能的影响。显而易见,催化剂在酸性条件下,光催化性能明显优于碱性条件下的光催化性能。pH=3 时,沙拉沙星的降解速率最大,90 min 内即可达到最大降解,且拟合一级动力学方程为 $\ln(c_0/c_t) = 0.02963t$, R^2 为0.9496。一般在酸性条件下,光催化剂表面因富集 H^+ ,可以消耗 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 在光催化反应过程中产生的光生电子,抑制电子空穴复合,有利于羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 通过一系列氧化反应将沙拉沙星降解。

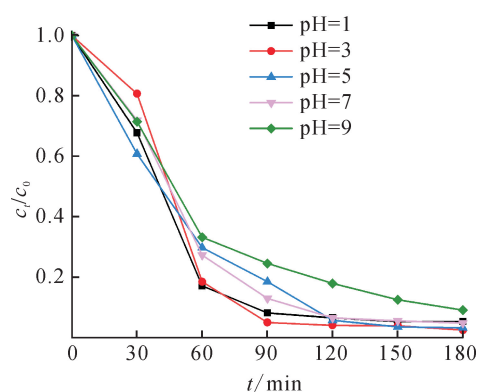


图10 pH 值对 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化性能的影响
Fig. 10 Effect of pH value on photocatalytic performance of $\alpha\text{-BiNbO}_4$

上述研究可知,本文所合成出的 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 光催化剂具有较好的光催化性能,与其它材料的催化性能对比见表1。由表1可知, BiNbO_4 ^[6] 光催化剂材料在紫外光区降解甲基橙可以达到94.0%。除此之外, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiNbO}_4$ ^[17], $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiNbO}_4$ ^[18] 和10 wt% Ag/BiNbO_4 ^[19] 等 BiNbO_4 复合型光催化材料降解罗丹明B分别有94.4%、98.8%和84.0%的去除率, $\text{CQDs}/\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ^[20] 复合材料降解沙拉沙星有89.0%的降解率。本文中使用的 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 合成过程简单,不需与其它材料复合,在最佳降解条件下可以达到较高水平的降解率。

表1 不同催化材料的降解性能
Tab. 1 Performance of different catalysts

降解条件	CQDs/ $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	$\text{g-C}_3\text{N}_4$ / BiNbO_4	Ag_3PO_4 / BiNbO_4	10 wt% Ag/ BiNbO_4	BiNbO_4	$\alpha\text{-BiNbO}_4$
降解底物	沙拉沙星	罗丹明 B	罗丹明 B	罗丹明 B	甲基橙	沙拉沙星
降解时间/min	180	60	30	240	28	180
光源	氙灯 (250W)	氙灯 (300W)	氙灯 (350W)	LED 灯 (48W)	紫外高压汞灯 (300W)	氙灯 (250W)
降解率/%	89.0	94.4	98.8	84.0	94.0	97.4

3 结 论

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NbCl_5 为起始原料,在前驱体溶液 pH 为 9, 水热温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 水热时间 24 h, 可制备出 BiNbO_4 中间相 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, 对此中间相进行进一步煅烧, 当煅烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 生成正交相 $\alpha\text{-BiNbO}_4$, 继续升高煅烧温度到 $1\ 040\text{ }^\circ\text{C}$, 生成三斜相 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 。本研究采用水热-煅烧法可成功制备出正交相 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 和三斜相 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 。 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 禁带宽度为 3.71 eV , 比表面积为 $30.92\text{ m}^2/\text{g}$, $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的禁带宽度为 3.21 eV , 比表面积为 $2.71\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 和 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 对沙拉沙星的降解对比试验, 可知 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 的光催化性能优于 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的光催化性能。以 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 为光催化剂, 在氙灯 (250 W) 照射下降解沙拉沙星, 当催化剂用量 2.0 g/L , 沙拉沙星溶液浓度 10 mg/L , 溶液 pH 为 3, 降解时间 180 min 后, 降解率可达到 97.37% , 且各条件下降解沙拉沙星的反应均符合一级动力学模型。

参考文献:

- [1] YEGANEH M, BADIEIAN BAGHSIYAH F. Exploring the sensitivity of nanodiamond to sarafloxacin: a DFT approach[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124: 235-241.
- [2] GE Linke, HALSALL C, CHEN Changer, et al. Exploring the aquatic photodegradation of two ionisable fluoroquinolone antibiotics-gatifloxacin and balofloxacin: degradation kinetics, photo by products and risk to the aquatic environment[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 633: 1192-1197.
- [3] 段芳, 张琴, 魏取福, 等. 铋系半导体光催化剂的光催化性能调控[J]. *化学进展*, 2014, 26(1): 30-40.
DUAN Fang, ZHANG Qin, WEI Qufu, et al. Control of photocatalytic property of bismuth-based semiconductor photocatalysts[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(1): 30-40.
- [4] ZHU Xiangqi, ZHANG Jinlong, CHEN Feng. Hydrothermal synthesis of nanostructures $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(11): 1350-1355.
- [5] ALMEIDA C G, ARAUJO R B, YOSHIMURA R G, et al. Photocatalytic hydrogen production with visible light over Mo and Cr-doped $\text{BiNb}(\text{Ta})\text{O}_4$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(3): 1220-1227.
- [6] 邢精成, 卞建江, 王小军, 等. BiNbO_4 的光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(4): 565-568, 572.
- XING Jingcheng, BIAN Jianjiang, WANG Xiaojun, et al. Photocatalytic activity of bismuth niobate BiNbO_4 powders[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(4): 565-568, 572.
- [7] 杨帆, 姚秉华, 张亭. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的制备及其光催化性能研究[J]. *西安理工大学学报*, 2018, 34(4): 422-427.
YANG Fan, YAO Binghua, ZHANG Ting. Preparation and photocatalytic property of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanofibers [J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2018, 34(4): 422-427.
- [8] RADHA R, GUPTA U N, SAMUEL V. et al. A co-precipitation technique to prepare BiNbO_4 powders [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(6): 1565-1567.
- [9] DEVESA S, GRAÇA M P, COSTA L C. Structural, morphological and dielectric properties of BiNbO_4 ceramics prepared by the sol-gel method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 78: 128-133.
- [10] SUBRAMANIAN M A, CALABRESE J C. Crystal structure of the low temperature form of bismuth niobium oxide [$\alpha\text{-BiNbO}_4$] [J]. *Materials Research Bulletin*, 1993, 28(6): 523-529.
- [11] LIU Yinjuan, XU Chao, HE Duanwei, et al. Exploring the phase transition of BiNbO_4 : a high pressure x-ray diffraction study[J]. *Solid State Communications*, 2017, 265: 15-18.
- [12] XU Chao, HE Duanwei, LIU Chunmei, et al. High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2013, 156: 21-24.
- [13] LITIMEIN F, KHENATA R, GUPTA S K, et al. Structural, electronic, and optical properties of orthorhombic and triclinic BiNbO_4 determined via DFT calculations[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49: 7809-7818.
- [14] ZHUK N A, KRZHIZHANOVSKAYA M G, BE-LYY V A, et al. High-temperature crystal chemistry of α -, β -, and $\gamma\text{-BiNbO}_4$ polymorphs [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(2): 1518-1526.
- [15] ZHAI Haifa, LI Aidong, KONG Jizhou, et al. Preparation and visible-light photocatalytic properties of BiNbO_4 and BiTaO_4 by a citrate method[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 202: 6-14.
- [16] MOUSSAVI G, MASHAYEKH-SALEHI A, YAGHMAEIAN K, et al. The catalytic destruction of antibiotic tetracycline by sulfur-doped manganese oxide (S-MgO) nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 131-138.

- 学版), 2011, 43(4): 551-556.
- YANG Liu, YANG Qian, YAN Haiyan, et al. Field study on thermal comfort of rural houses in winter in the Guanzhong region, Shaanxi province [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2011, 43(4): 551-556.
- [20] 桑国臣, 陈得勇, 韩艳, 等. 双热扰下节能墙体对室内热环境的动态影响[J]. 太阳能学报, 2017, 38(1): 164-171.
- SANG Guochen, CHEN Deyong, HAN Yan, et al. Influence of energy-saving wall on indoor thermal environment under the condition of bilateral thermal disturbance [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2017, 38(1): 164-171.
- [21] 邵腾. 东北严寒地区乡村民居节能优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- SHAO Teng. The energy-saving optimization for rural house in northeast severe cold regions [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [22] 李金平, 王磊, 黄娟娟, 等. 太阳能地板采暖与散热器采暖室内热环境试验研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39(7): 1849-1855.
- LI Jinping, WANG Lei, HUANG Juanjuan, et al. Comparative research on indoor thermal environment of solar floor heating and radiator heating [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2018, 39(7): 1849-1855.
- [23] 刘加平. 建筑物理[M]. 第四版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [24] 中国建筑科学研究院有限公司. 严寒和寒冷地区居住建筑节能设计标准: JGJ26-2018 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2018.
- (责任编辑 周 蓓)

(上接第16页)

- [17] HAO Jiaqi, WANG Qiufeng, ZHAO Zhenbo. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/BiNbO₄ composite materials with visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 335: 94-101.
- [18] LI Nan, MIAO Shengchao, ZHENG Xiaoni, et al. Construction of Ag₃PO₄/BiNbO₄ heterojunction photocatalysts with high activity for Rhodamine B removal under simulated sunlight irradiation [J]. Ceramics International, 2019, 45(18A): 24260-24268.
- [19] LEBEDEV A, ANARIBA F, LI Xu, et al. Ag/Ag₂O/BiNbO₄ structure for simultaneous photocatalytic degradation of mixed cationic and anionic dyes [J]. Solar Energy, 2019, 178: 257-267.
- [20] ZHAO Jie, HE Qiang, ZHANG Xiaolong, et al. Fabrication of CQDs/Bi₅Nb₃O₁₅ nanocomposites for photocatalytic degradation of veterinary pharmaceutical sarafloxacin [J]. Catalysis Today, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.006>.
- (责任编辑 王绪迪)