

## 硅藻土原位生长 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 纳米棒及表面 $\text{Cr(VI)}$ 吸附转化行为研究

杜玉成<sup>1</sup>, 王学凯<sup>1</sup>, 侯瑞琴<sup>2</sup>, 吴俊书<sup>1</sup>, 张时豪<sup>1</sup>, 祁超<sup>1</sup>

(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 北京特种工程设计研究院, 北京 100028)

**摘 要:** 以活化铌酸为铌源, 草酸铵为沉积剂, 十二烷基苯磺酸钠为模板剂, 采用水热法在硅藻土表面原位生长  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒。采用 SEM、TEM、XRD、BET、FT-IR 和 XPS 等分析方法对样品进行表征, 反应 14 h 后,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒长度为 500~700 nm, 直径为 25~35 nm; 硅藻土原位生长  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒样品比表面积为 157  $\text{m}^2/\text{g}$ 。研究了样品对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附与光还原行为, 可见光条件下对  $\text{Cr(VI)}$  吸附量可达 220  $\text{mg/g}$ ; 紫外光条件下, 可将表面吸附的  $\text{Cr(VI)}$  转变为  $\text{Cr(III)}$ , 样品经过 5 次循环使用后, 对  $\text{Cr(VI)}$  (100  $\text{mg/L}$ ) 降解率仍能保持在 93% 左右。样品可对重金属污染废水中  $\text{Cr(VI)}$  进行吸附与毒性降解一体化去除。

**关 键 词:** 硅藻土; 氧化铌纳米棒;  $\text{Cr(VI)}$ ; 吸附; 毒性降解

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## *In-situ* Growth of $\text{Nb}_2\text{O}_5$ Nanorods on Diatomite and Highly Effective Removal of $\text{Cr(VI)}$

DU Yu-Cheng<sup>1</sup>, WANG Xue-Kai<sup>1</sup>, HOU Rui-Qin<sup>2</sup>, WU Jun-Shu<sup>1</sup>, ZHANG Shi-Hao<sup>1</sup>, QI Chao<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Advanced Functional Materials of Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Special Engineering Design & Research Institute, Beijing 100028, China)

**Abstract:**  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorods decorated diatomite were synthesized *via* a hydrothermal method by using niobic acid, ammonium oxalate and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS). The as-prepared samples were characterized by SEM, TEM, XRD, BET, and FT-IR techniques. The  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorod was obtained with length of 500~700 nm and diameter of 25~35 nm. BET test showed that specific surface area of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorods decorated diatomite reached 157  $\text{m}^2/\text{g}$  which show a high adsorbance tendency. Under visible light irradiation, the adsorption capacity for  $\text{Cr(VI)}$  could be 220  $\text{mg/g}$ . With the assistance of UV-light photoreduction, the maximum removal capacity for  $\text{Cr(VI)}$  could be 340  $\text{mg/g}$ , and the absorbed  $\text{Cr(VI)}$  was transformed to  $\text{Cr(III)}$ . After photodegradation for five times, the degradation rate of  $\text{Cr(VI)}$  (100  $\text{mg/L}$ ) were still at about 93%.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorods/diatomite could adsorb  $\text{Cr(VI)}$  from sewage effectively and in the meantime accomplish the toxicity degradation, showing a promising treatment of  $\text{Cr(VI)}$  containing waste water.

**Key words:** diatomite;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorod;  $\text{Cr(VI)}$ ; adsorption; toxicity degradation

收稿日期: 2017-06-21; 收到修改稿日期: 2017-09-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0310804); 北京市自然科学基金(2172011)

Project of the National Science and Technology of China (2017YFB0310804); The Beijing Natural Science Foundation (2172011)

作者简介: 杜玉成(1963-), 男, 博士, 副教授. E-mail: ychengdu@bjut.edu.cn

铬是被公认毒性最大的重金属污染物之一<sup>[1]</sup>。铬在水体中常以铬酸根阴离子存在(如:  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 等)<sup>[2]</sup>, 工业治理非常困难。含铬废水处理以吸附法应用最多<sup>[3-7]</sup>, 其中吸附剂的吸附效能非常关键。在含 Cr 重金属污染治理过程中, Cr 的毒性降解同样极为重要。Cr 离子化学价态与毒性关联性分析表明, Cr(III)难以被吸收(吸收率为 0.1~0.2%), 毒性远低于 Cr(VI)<sup>[8]</sup>, 因此促使 Cr(VI)向 Cr(III)的转变已成为 Cr 污染治理的研究热点<sup>[1,9-10]</sup>。

硅藻土是一种具有天然多孔结构的无机矿物材料, 小孔孔径为 20~50 nm, 大孔孔径为 100~300 nm。它的主要化学成份为非晶态  $\text{SiO}_2$ , 硅氧四面体相互桥连的网状结构中配位缺陷和氧桥缺陷众多, 表面硅羟基丰富, 吸附重金属离子具有天然结构优势<sup>[11]</sup>。但硅藻原土比表面积较小(25~30  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 吸附容量受限, 对水体中重金属酸根阴离子去除率较低。纳米结构材料可显著提高比表面积和化学活性<sup>[12]</sup>, 但纳米吸附剂易团聚、固液分离困难、容易造成流失(浪费)和二次污染。氧化铌具有多种晶体结构(六方晶系、正交晶系、单斜晶系), 在紫外光照射下表现出良好的催化还原能力, 是较为理想的 Cr(VI) 毒性降解材料<sup>[13-14]</sup>。在硅藻盘上负载纳米结构氧化铌, 在保持氧化铌本征化学活性的同时, 又赋予其天然硅藻土矿物高比表面积、高密度不饱和以及悬键和多类别表面功能基团等, 吸附的同时还可解决 Cr(VI) 向 Cr(III)的还原问题, 从而彻底解决 Cr 离子毒性的后续污染。目前硅藻土沉积氧化铌用于 Cr(VI)吸附与毒性降解方面尚未见报导。本工作采用水热法, 在硅藻土上生长  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒, 并研究其表面 Cr(VI)吸附转化行为。

## 1 实验方法

### 1.1 制备方法

称取一定量的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末, 加入氢氟酸溶解, 再加入氨水沉淀制备铌酸粉体, 待用。称取 0.3 g 铌酸粉体, 放入容积为 25 mL 聚乙烯反应釜中, 再加入 0.6 g 草酸铵, 0.1 g SDBS、0.5 g 硅藻土和适量去离子水, 搅拌 40 min, 待均匀溶解后, 置于 160℃烘箱中恒温加热 8、10、12、14 h, 然后冷却、过滤、清洗、干燥, 制得样品, 分别记为 NS-1、NS-2、NS-3 和 NS-4。

### 1.2 样品分析

采用 Hitachi570 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌; 采用 Hitachi H-9000NAR 型透射电镜(TEM)及高分辨透射电镜(HRTEM)微观形貌和晶格

结构; 采用 ASAP2020 比表面积测试仪测试样品比表面积和孔径分布; 采用 D/MAX-II 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶,  $\text{K}\alpha 1$  辐射)表征样品晶体结构; 采用 Petkin-Elmer1730 红外光谱仪(FT-IR, 测量范围 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ )观察样品红外光谱(FT-IR), 采用 VG CLAM 4 MCD Analyzer 测试仪(Mg、 $\text{K}\alpha$ )测定 X 光电子能谱(XPS)。

### 1.3 吸附实验

在 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 已知浓度的 Cr(VI)标准溶液, 用稀盐酸和 NaOH 溶液调节 pH, 在避光条件下加入 0.1 g 实验样品, 在水浴搅拌(搅拌棒为聚四氟乙烯塑料)10~30 min, 用 0.22  $\mu\text{m}$  针头过滤器过滤, 取滤液, 采用 ICP-AES 测定溶液中 Cr(VI) 的浓度。

按公式(1)和公式(2)计算去除率和吸附量。

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

式中  $E$  为去除率;  $Q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $C_0$  为初始浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $C_e$  为平衡浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$  为溶液体积,  $\text{L}$ ;  $m$  为吸附剂质量,  $\text{g}$ 。

### 1.4 Cr(VI)光还原实验

在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 浓度为 100  $\text{mg/L}$  的 Cr(VI)标准溶液, 加入 0.1 g 实验样品、0.05 g 草酸, 在 500 W 高压汞灯紫外光的照射下搅拌若干时间, 分别测试上清液的紫外吸收光谱和铬离子浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌分析

由图 1(A)可知, 硅藻土为具有多孔结构的圆盘藻, 孔道均匀有序, 藻盘表面光滑。反应时间 8 h 的样品 NS-1 表面均匀附着一层类似花状结构的纳米颗粒; 进一步延长反应时间, 样品 NS-2 可以清晰看到硅藻土表面生长有花状结构氧化铌。由图 1(D)可知反应 12 h 样品中硅藻盘上氧化铌产物呈现纳米棒结构, 纳米棒长度为 100~150 nm, 直径为 10~20 nm; 反应 14 h 的样品纳米棒继续长大, 长度为 500~700 nm, 直径为 25~35 nm(图 1(E)~(F))。因此, 氧化铌在硅藻土表面沉积生长过程中, 随着反应时间的延长, 由前期花片状结构向纳米棒状结构转化。

图 2(A)~(B)为样品 NS-4 的 TEM 和 HRTEM 照片, 可以清晰看到硅藻土边缘部位生长的纳米棒状结构氧化铌。图 2(B)的 HRTEM 中晶面间距为 0.394 nm, 与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  标准卡片(JCPDS 27-1003)的(001)晶面间

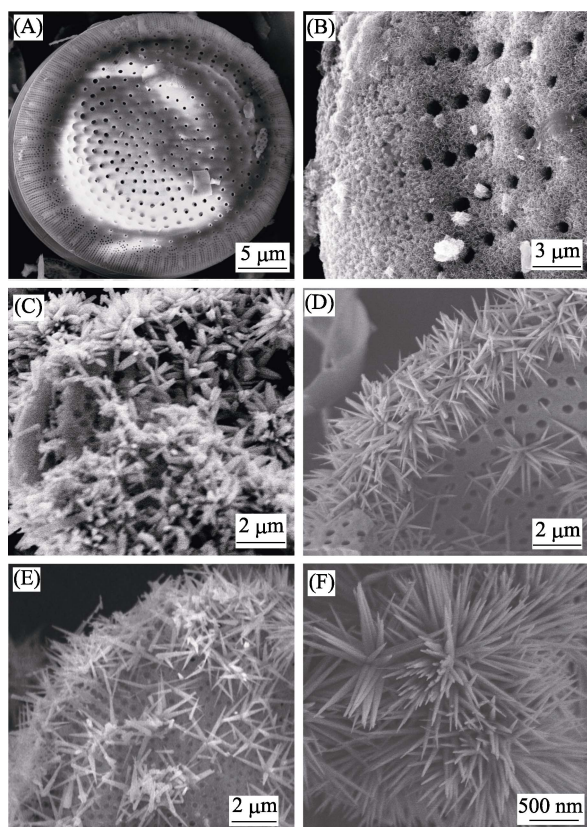


图1 硅藻土 (A), NS-1 (B), NS-2 (C), NS-3 (D)和 NS-4 (E)~(F)样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (A) the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /diatomite samples, (B) NS-1, (C) NS-2, (D) NS-3 and (E)-(F) NS-4

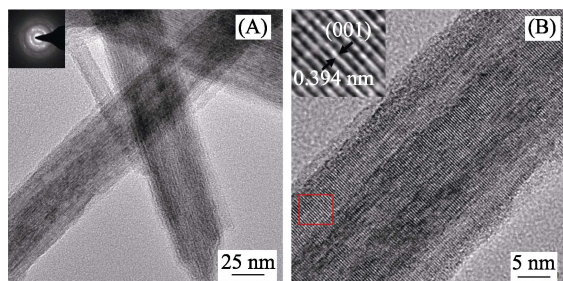


图2 样品 NS-4 的(A) TEM 和(B) HRTEM 照片, 图(A)中插图 为 SAED 衍射花样

Fig. 2 (A) TEM image and (B) high resolution TEM images. Insert in (A) is the multiple electron diffraction rings in the SAED patterns of NS-4 sample

距相符合, 其 SAED 衍射图案呈环状, 表明  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒为多晶结构。

## 2.2 样品 XRD 分析

图3 为不同反应时间所得样品与原硅藻土样品的 XRD 图谱。由图3 可知, 硅藻土为非晶态物质, 其中(101)晶面衍射峰来自硅藻土中的石英杂质。不同反应时间得到的样品仍保持硅藻土非晶态衍射峰特征, 但各样品同时存在晶体衍射峰。反应 8、10 h 样品的 XRD 衍射峰与六方晶系的  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (JCPDS-0137) 特征衍射峰吻合, 表明硅藻土上生长

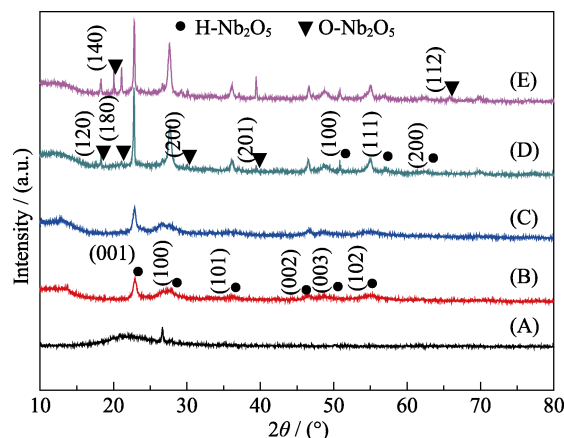


图3 硅藻土(A), 样品 NS-1 (B), NS-2 (C), NS-3 (D)和 NS-4 (E)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of diatomite (A), samples NS-1 (B), NS-2 (C), NS-3 (D), and NS-4(E)

了较纯的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  晶体, 且在  $2\theta=24.3^\circ$ ,  $27.1^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $56.5^\circ$  出现的肩峰, 对应晶面分别为(001)、(100)、(101)、(002)和(102)。随着反应时间的延长, 样品 D 出现新的衍射峰, 对比正交相  $\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  标准卡片(JCPDS27-1003), 晶面指数(120)、(180)、(200)和(201)与对应的衍射峰完全一致, 表明产物除  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  晶相以外, 还出现了正交相  $\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  晶体结构, 且进一步增加反应时间,  $\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  晶体结构特征更加明显(如样品(E)所示)。

## 2.3 硅藻土藻盘上 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 纳米棒沉积生长机理

市售的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末经氢氟酸溶解和氨水沉淀等系列活化步骤以后, 得到无定形相的铌酸, 化学反应活性显著提高。在设计反应体系中, 铌酸与草酸铵反应, 在水溶液中生成水溶性的草酸铌, 反应液相体系变成澄清的溶液, 使整个反应体系具备了在硅藻土表面异相成核、结晶生长的化学条件。硅藻土表面由于硅原子数目的不确定性, 导致网络中存在配位缺陷和氧桥缺陷等<sup>[15]</sup>。其表面  $\text{Si-O-}$  “悬空键”易结合 H 而形成  $\text{Si-OH}$  (表面硅羟基)。在水热条件下, 水溶性的草酸铌发生分解反应,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  得以再结晶, 而微纳米尺度的五氧化二铌结构中存在大量的氧缺陷<sup>[14]</sup>, 其晶体表面能够与带有硅羟基的硅藻土在静电引力作用下相互作用, 从而促进  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末在硅藻盘表面的异相成核生长<sup>[16]</sup>。反应初期以六方晶系的  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  为主, 对照 PDF 标准卡片, 其晶胞参数为  $a=b=0.3607\text{ nm}$ ,  $c=0.3925\text{ nm}$ 。由晶胞参数可知, 晶体定向生长的趋势不明显, 易于形成球形貌, 但在表面活性剂 SDBS 的结构导向作用下<sup>[17]</sup>, 生成花片状结构  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  晶体, 但结晶度不高。随着反应时间的延长,  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  晶体向热力学更加稳定的  $\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  晶体相发生晶相转变<sup>[18]</sup>, 此



时其晶胞参数为  $a=0.6180\text{ nm}$ ,  $b=2.9312\text{ nm}$ ,  $c=0.3936\text{ nm}$ 。依据晶体生长理论和能量最低原理,平衡状态下晶体生长基元将优先沉积于晶体表面能相对较低的晶面<sup>[19]</sup>,  $b$  轴远大于  $a$  轴和  $c$  轴, 结构各向异性较大, 易于取向生长, 晶体定向生长的趋势非常强, 最终沿垂直于晶带轴 $[101]$ 方向生长成纳米棒。而  $a$  轴的晶胞参数又大于  $c$  轴近两倍, 容易形成不对称的定向生长, 但由于添加的 SDBS 结构导向剂<sup>[17]</sup>, 进一步抵消了晶体生长过程的不对称性趋势, 最终生成了纳米棒状结构。

## 2.4 样品 $\text{N}_2$ 吸脱附分析

图 4 分别为硅藻土、样品 NS-2 和样品 NS-4 的氮气吸-脱附曲线, 插图为样品孔径分布曲线。由图 4 曲线 a 可知, 硅藻原土样品氮气吸-脱附曲线介于 IV 型和 III 型之间, 为不均匀孔径的多孔材料<sup>[20]</sup>, 在小孔范围内其孔径存在多个峰值, 表明其孔结构的不均匀性, 这与样品的 SEM 照片相吻合(如图 1(A)所示), 并存在典型非均匀孔的  $\text{H}_3$  迟滞环。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  沉积硅藻土 NS-2、NS-4 样品均为 IV 型吸附等温线, 表明  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  沉积硅藻土样品 NS-2、NS-4 存在介孔材料特征<sup>[20]</sup>。在相对压力为 0.4~1.0 范围内, NS-2、NS-4 样品出现  $\text{H}_4$  型滞留回环, 这可归因于它们狭缝状孔道结构存在毛细凝结的单层吸附情况。由孔径分布曲线可知, 孔道结构分布比较均匀, 孔径分别为 3 nm 和 5 nm。由于硅藻土为不均匀孔径的多孔材料, 表面沉积生长氧化铌后, 硅藻土中大孔相对减少, 即随着水热反应时间的延长, 样品的孔道结构由不均匀孔向均匀孔方向转化, 这与此时生成的氧化铌纳米棒的逐渐长大相关。即硅藻土上生成纳米结构氧化铌使硅藻土原来的多孔性受到影响, 这与氧化铌在硅藻土表面发生附着、晶体成核、晶

型转变并逐渐长大的 SEM 照片形貌相吻合。硅藻土、样品 NS-2、样品 NS-4 的比表面积分别为 28、117、157  $\text{g/m}^2$ , 即硅藻土表面沉积氧化铌后, 其比表面积显著增加。

## 2.5 Cr(VI) 吸附及光还原转化性能研究

### 2.5.1 样品对 Cr(VI) 吸附性能

图 5(A)为 25℃ 黑暗避光条件下, 溶液 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响。其中, 样品 NS-4 用量为 40 mg, 吸附时间为 30 min, Cr(VI) 溶液体积为 100 mL, 初始浓度均为 100 mg/L, 用盐酸调节 pH。由图 5(A)可知, 溶液 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响明显。当 pH 在 2.0~4.0 之间时, 吸附剂对 Cr(VI) 的去除率呈上升趋势; 当 pH=3 时, 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附率为 100%; 当 pH 在 4.0 和 12.0 时, 对 Cr(VI) 去除率影响较低; 当 pH=8 时, 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附率为 99.8%。吸附剂对 Cr(VI) 的最大吸附率存在两个最高点, 当  $2 < \text{pH} < 4$  时, 经过  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  修饰改性后的硅藻土表面带正电荷, 与溶液中  $\text{HCrO}_4^-$  离子通过静电吸引作用产生吸附, 虽然此时溶液中  $\text{H}^+$  离子浓度较高, 存在  $\text{H}^+$  离子与吸附剂对 Cr(VI) 酸根阴离子的竞争吸附, 但此时吸附剂对 Cr(VI) 酸根阴离子的静电吸附比竞争吸附占优势, pH 越低, 铌氧化物质子化程度越高, 与阴离子的相互作用愈强; 当 pH 低于 2 时,  $\text{H}^+$  浓度急剧增加, 增强了与 Cr(VI) 酸根阴离子的竞争吸附, 使得吸附剂与 Cr(VI) 的静电吸附去除率下降。当  $\text{pH} > 9$  时, 溶液中的  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与  $\text{OH}^-$  存在竞争吸附, 使得吸附剂对 Cr(VI) 的吸附去除率降低。后面实验控制溶液的 pH 为 7~8。

图 5(B)为样品 NS-4 分别在可见光和紫外光照射条件下, 以吸附平衡时最大吸附量( $q_e$ )对平衡吸附浓度( $C_e$ )作图, 所绘制吸附等温线(各初始浓度条件下的最大吸附量)。其中, Cr(VI) 初始浓度为 20~1 000 mg/L、体积为 40 mL、pH=5、吸附剂用量为 20 mg。硅藻土吸附实验条件为可见光(对比实验), 均采用 ICP-AES 检测总铬离子浓度。由图 5(B)可以看出, 硅藻土对 Cr(VI) 的吸附在较低浓度时已经接近饱和, 表现为一条直线, 最大吸附量为 30 mg/g。而经氧化铌纳米结构修饰的硅藻土样品 NS-4 无论在可见光还是紫外光照射条件下, 对初始浓度的 Cr(VI) 均表现出良好的吸附性能, 且同一初始浓度, 紫外光照射条件下吸附性能要明显高于可见光条件, 但对 Cr(VI) 的吸附趋势相同: 在初始浓度较低时,  $q_e$  增加较快, 当 Cr(VI) 浓度较高时,  $q_e$  增加缓慢, 并逐渐趋于平衡。原因在于紫外光照射条件下, 样品对 Cr(VI) 有较好的还原性能, Cr(VI) 离子价态转化, 可

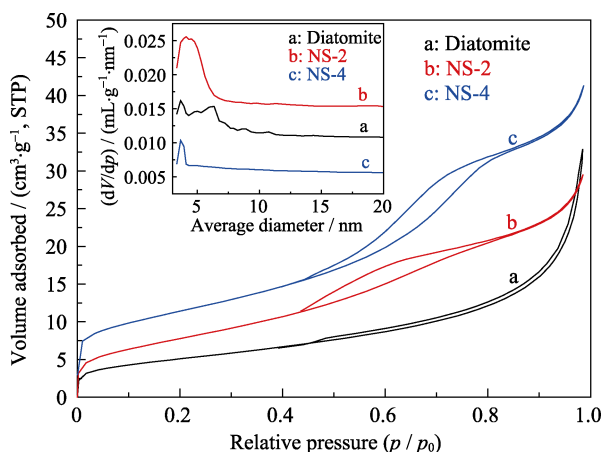


图 4 硅藻土、样品 NS-2 和 NS-4 氮气吸-脱附曲线(插图为样品孔径分布曲线)

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of NS-2 and NS-4 samples with insert showing the pore-size distributions

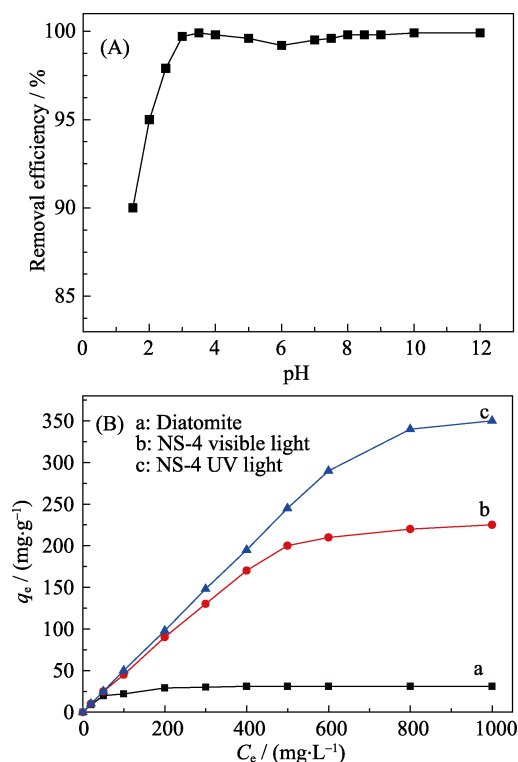


图5 (A)溶液pH对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附性能影响和(B)可见光及紫外光条件下初始浓度对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附性能影响

Fig. 5 (A) Effect of the solution pH on the efficiency of  $\text{Cr}(\text{VI})$  adsorption, and (B) effect of the initial  $\text{Cr}(\text{VI})$  concentrations on the efficiency of  $\text{Cr}(\text{VI})$  adsorption under UV and visible light irradiation

促进样品对  $\text{Cr}(\text{VI})$  吸附去除能力。样品在可见光和紫外光照射条件下, 对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附量分别为 220、340  $\text{mg/g}$ , 表明样品对  $\text{Cr}(\text{VI})$  具有极强的吸附去除能力。

### 2.5.2 样品在不同光照条件下对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原性能影响

图 6(A) 为实验温度为  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ , 样品 NS-4 用量为 40  $\text{mg}$ , 并加入 0.05  $\text{g}$  草酸,  $\text{Cr}(\text{VI})$  溶液体积为 100  $\text{mL}$ , 浓度为 100  $\text{mg/L}$ , 在不同紫外光照射时间下紫外吸收光谱图, 从中可以看出, 经过紫外光照射 50  $\text{min}$  后, 样品对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除率达到 95%。

图 6(B) 为在 250  $\text{mL}$  锥形瓶中, 加入 100  $\text{mL}$  浓度为 100  $\text{mg/L}$  的  $\text{Cr}(\text{VI})$  标准溶液, 采用 40  $\text{mg}$  NS-4 样品在  $25^\circ\text{C}$  条件下, 水域恒温搅拌 60  $\text{min}$  后  $\text{Cr}(\text{VI})$  降解率图。其它条件如下: a 为加入草酸后紫外光照射搅拌; b 为加入草酸后可见光搅拌; c 为不加草酸紫外光照射搅拌; d 为加入草酸不加样品紫外光照射  $\text{Cr}(\text{VI})$  标准溶液搅拌(空白实验)。由图 6(B) 可以看出, 在加入草酸及紫外光的照射下, 样品对  $\text{Cr}(\text{VI})$  表现出了优良的光还原性能, 50  $\text{min}$  后对  $\text{Cr}(\text{VI})$  降解率达到 96% 以上。这既反映样品在可见光下的

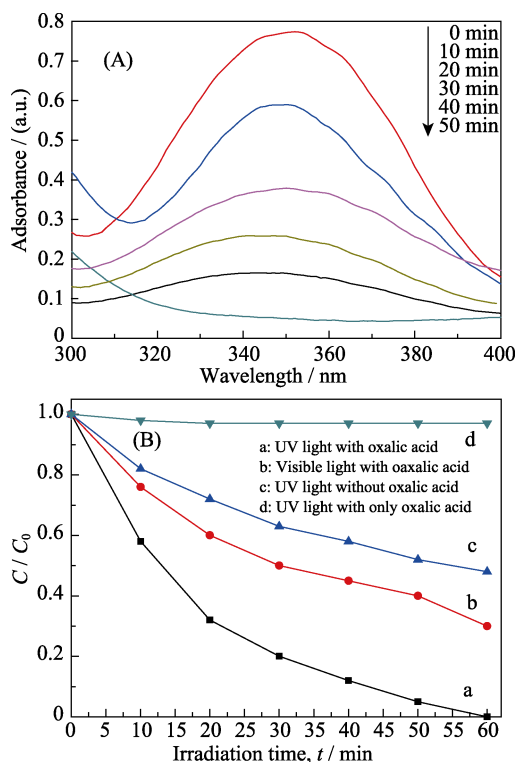


图6 (A)样品 NS-4 对  $\text{Cr}(\text{VI})$  不同降解时间紫外吸收光谱图和(B)不同条件下  $\text{Cr}(\text{VI})$  的光降解效率随时间变化图

Fig. 6 (A) Time-dependent ultraviolet-visible (UV) absorption spectrum of the  $\text{Cr}(\text{VI})$  reduction by the sample NS-4 and (B) the time-dependent photoreduction rate under different conditions

光还原能力明显低于紫外光, 这可能因为样品对紫外光的吸收范围较短而导致的, 又反映了草酸在  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒/硅藻土对  $\text{Cr}(\text{VI})$  光还原反应中起到了明显的促进作用, 提高了光降解的效率; 空白实验条件下  $\text{Cr}(\text{VI})$  浓度变化甚微,  $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除率仅为 3%。表明草酸只是样品对  $\text{Cr}(\text{VI})$  光还原反应中的促进剂, 其本身对  $\text{Cr}(\text{VI})$  离子并无还原和吸附去除能力。表明样品 NS-4 在紫外光照射下, 对  $\text{Cr}(\text{VI})$  离子有极强的光还原性能, 即具有很强的  $\text{Cr}(\text{VI})$  价态转化能力。

### 2.5.3 样品光还原稳定性

为考察样品光还原稳定性, 进行了循环降解实验。如图 7 所示, 经过 5 次循环反应后, 样品的光还原性能没有明显降低, 到第 5 次实验后样品对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的降解率仍能保持在 93% 左右, 表明样品具有很好的重复利用率。

## 2.6 样品对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附和转化行为机理分析

### 2.6.1 样品吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 前后 FT-IR 分析

图 8 分别为硅藻原土、NS-4 样品吸附前、NS-4 样品在紫外光照射条件下吸附  $\text{Cr}(\text{VI})$  后的红外光谱图。由图 8 可知, 波数在  $3430$  和  $1637\text{ cm}^{-1}$  处宽而强的吸收峰分别来自于吸附水中的  $\text{O}-\text{H}$  伸缩震动

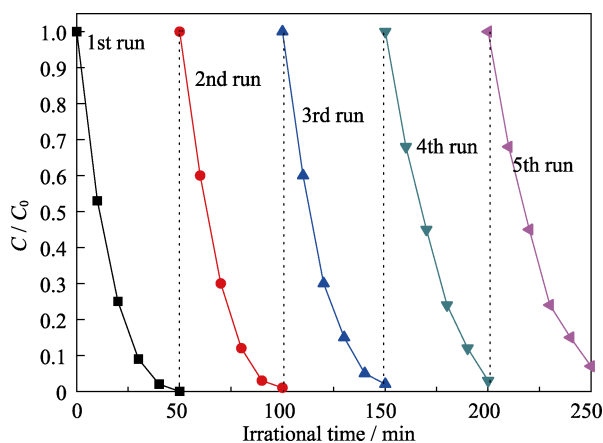


图 7 在 pH=7 时, NS-4 样品光还原 Cr(VI) 的稳定性  
Fig. 7 Stability of NS-4 sample for Cr(VI) photodegradation at pH=7

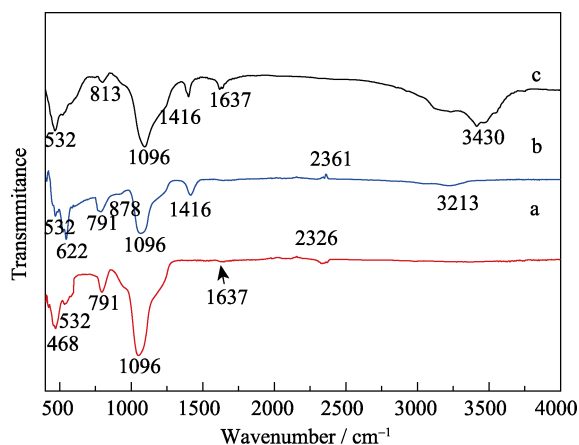


图 8 硅藻土(a)和 NS-4 样品吸附 Cr(VI) 前(b)、后(c)的红外光谱图  
Fig. 8 FT-IR spectra of (a) raw diatomite and NS-4 sample (b) before and (c) after Cr(VI) adsorption

和扭曲震动<sup>[21]</sup>。在 468 和 1096  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰来自于硅藻土本身 Si-O-Si 键的不对称伸缩震动模式<sup>[22-23]</sup>。532 和 791  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 归因于 Si-O-Al(由硅藻原土中粘土的杂质成份引起)。NS-4 样品存在 622、878 和 1416  $\text{cm}^{-1}$  三个新吸收峰, 其中 1416  $\text{cm}^{-1}$  是由 Nb-OH 中 -OH 的面内变形振动形成, 532、622 和 878  $\text{cm}^{-1}$  归因于 Nb-O-Nb 键的伸缩振动和弯曲振动<sup>[23]</sup>。样品吸附 Cr(VI) 后, 出现 813  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 归因于 Cr-O 伸缩震动引起<sup>[24]</sup>。表明 NS-4 样品对 Cr(VI) 具有有效吸附。

## 2.6.2 样品吸附 Cr(VI) 前后 XPS 分析

图 9 分别为 NS-4 样品吸附前、NS-4 样品在紫外光照射条件下吸附 Cr(VI) 的 XPS 图谱。从图 9(A) 和 (B) 中可以看出样品有明显 Nb 的特征峰, 并且 Nb 的 3d 轨道 XPS 谱图同样表明硅藻土表面有 Nb 的氧化物。图 9(A) 中, NS-4 样品吸附后, 出现有 Cr 的 2p 轨道特征峰, 分别在 579.5 和 588.7 eV 位置, 表明

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/硅藻土样品对 Cr(VI) 进行了有效吸附。图 9(C) 为 NS-4 样品吸附前、NS-4 样品在紫外光照射条件下吸附 Cr(VI) 的 XPS 测试中 O1s 轨道 XPS 能谱, 分别存在 530.4 和 532.1 eV 两个峰, 归因于晶格氧、表面氧原子、Nb-O 键、羟基中氧原子以及吸附水。其中在吸附 Cr(VI) 前, 表面吸附氧(-OH) 的峰值强度明显高于晶格氧(Nb-O), 说明在吸附剂样品表面存在大量的羟基基团; 但吸附后吸附剂表面的吸附氧(-OH) 强度减弱, 晶格氧(Nb-O) 峰值强度增加, 说明吸附 Cr(VI) 后, 部分吸附氧转变为晶格氧, 表明 H-O 键被 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 所取代。图 9(D) 为样品吸附及光还原 Cr(VI) 前后 Cr 的 2p 轨道能谱, 可以看出, 在样品表面 Cr 出现了 3 个特征峰, 分别在 576.8、581.8、586.8 eV 位置, 而在 576.8 和 586.8 eV 出现的两个较强的峰对应的 Cr 的价态均为 Cr(III), 581.8 eV 位置对应为 Cr(VI), 说明在吸附和光还原后, 在样品表面 Cr 主要以 Cr(III) 的形式存在, 存在将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的过程。

## 2.6.3 样品对 Cr(VI) 光还原机理分析

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米棒/硅藻土样品对 Cr(VI) 的吸附和光还原过程分为如下三个步骤: (1) 样品对 Cr(VI) 吸附的过程; (2) 光照激发样品并在其表面产生电子和空穴, 然后与表面吸附的 Cr(VI) 发生氧化还原反应; (3) Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 后从样品表面解吸附。光催化反应主要发生在半导体光催化剂的表面, 材料对 Cr(VI) 离子的吸附能力将对半导体光催化的反应速度产生重要影响。有研究表明半导体光催化剂表面反应速率会随着半导体光催化剂表面吸附的目标污染物的增多而加快, 被吸附的污染物与光生空穴或电子之间直接发生氧化还原反应。而硅藻土在负载纳米结构 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 表面依旧保持有大量规则有序的孔道结构, 并在硅藻土表面生长有纳米结构 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 使得材料表面存在大量活性羟基基团及不饱和键, 这些不饱和键具有强烈的吸附作用, 大量的羟基基团又为与 Cr(VI) 阴离子基团的离子交换提供了可能, 并且经过纳米棒结构 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 化学修饰后的硅藻土比表面积大大增加(157  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 远远大于原硅藻土的比表面积(硅藻土比表面积为 20~40  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 大比表面积可以提供大量活性吸附位点。因此, 经过纳米结构 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 化学修饰后的硅藻土能够大大增加硅藻土的吸附性能, 并对后续促进光还原 Cr(VI) 的效率有重要作用。在紫外光的照射下, 样品表面价带(VB) 束缚的电子(e<sup>-</sup>)受到激发而跃迁至导带(CB), 并在价带(VB) 上产生相应带正电的空穴(h<sup>+</sup>), 从而形成了电子/空穴对。在该体系中, 光电子的转移与激发态金属离子络合体的失活存在着竞争关系, 该关系取决于铬离子与电子施主之间相互作用的强度。据



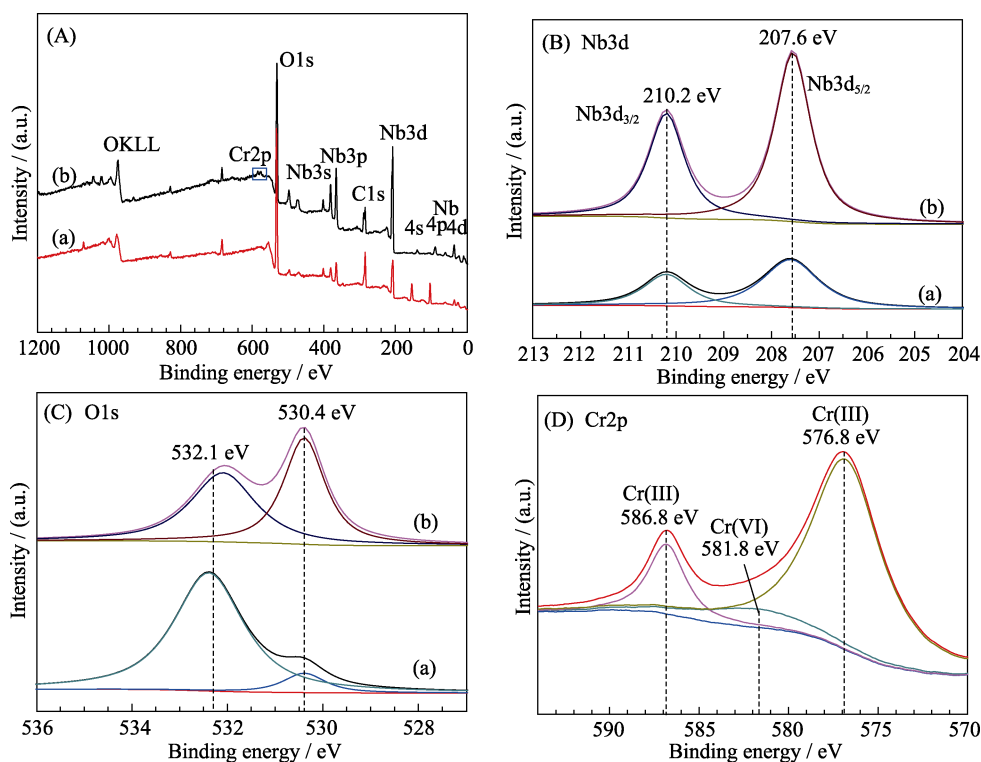


图9 NS-4 样品吸附前(a)、NS-4 样品在紫外光照条件下吸附后(b)的(A)XPS 全谱图, (B)Nb3d 轨道谱图, (C)O1s 轨道谱图和(D) Cr 2p 轨道谱图

Fig. 9 (A) Full-scan XPS spectra, (B) Nb3d XPS spectra, and (C) O 1s XPS spectra of NS-4 (a) before and (b) after the photocatalytic reduction of Cr(VI), and (D) Cr2p XPS spectrum of NS-4 sample after the photocatalytic reduction of Cr(VI)

文献报道<sup>[14]</sup>, 在 Nb-草酸络合体内, 电荷转移的方式往往采用配体向金属离子中心转移的模式。而在样品表面存在有大量被吸附的  $\text{Cr(VI)}$  离子,  $\text{Cr(VI)}$  作为一种强氧化剂, 大量消耗样品表面光激发的电子, 并被还原成  $\text{Cr(III)}$ ; 而草酸作为一种有机酸, 也大量消耗了样品价带上光激发产生的空穴, 有效地抑制了电子和空穴的再复合, 从而促进了光还原的效率。因此, 硅藻土负载  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒, 不仅改变了硅藻土表面的电荷性质、增加了硅藻土的比表面积、提供更多的活性羟基基团及活性吸附位点, 使改性硅藻土与水体中  $\text{Cr(VI)}$  酸根阴离子的吸附作用力增强、碰撞几率增加、离子交换能力增强, 提高了改性硅藻土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附性能; 而且在草酸和吸附性能的协助下, 样品对  $\text{Cr(VI)}$  的光还原性能也得到了极大的提高。

### 3 结论

1) 以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  为铌源制备铌酸前驱体粉末, 以草酸铵为沉积剂、以 SDBS 为模板剂, 采用水热法(温度为  $160^\circ\text{C}$ 、反应时间 14 h)在硅藻土藻盘上沉积制备了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纳米棒。

2) 硅藻盘中氧化铌纳米棒定向生长趋势明显,

延长反应时间, 氧化铌纳米棒逐渐长大, 反应时间 14 h, 纳米棒长度为 500~700 nm, 直径为 25~35 nm; 呈单晶形态, 比表面积为  $157 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3) 样品对  $\text{Cr(VI)}$  具有优异的吸附去除能力, 最大吸附量为  $220 \text{ mg/g}$ ; 在紫外光照射条件下, 对  $\text{Cr(VI)}$  表现出优异光致还原性能, 当初始浓度为  $40 \text{ mg/L}$ 、反应 60 min 时, 样品对  $\text{Cr(VI)}$  毒性降解率可达 95%。

4) 研究发现 Cr 离子价态转化由  $\text{Cr(VI)}$  转化成  $\text{Cr(III)}$ , 可明显提高对 Cr 离子吸附能力, 样品最大吸附量可达  $340 \text{ mg/g}$ 。

### 参考文献:

- [1] METIN G, DUYGU V, AYSE M. Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **160**(2/3): 318–323.
- [2] JIANG BO, XIN SHUAI-SHUAI, GAO LI, *et al.* Dramatically enhanced aerobic  $\text{Cr(VI)}$  reduction with scrap zero-valent aluminum induced by oxalate. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **308**: 588–596.
- [3] HANS R, SENANAYAKE G, DHARMASIRI L C S, *et al.* A preliminary batch study of sorption kinetics of  $\text{Cr(VI)}$  ions from aqueous solutions by a magnetic ion exchange (MIEX®) resin and determination of film/pore diffusivity. *Hydrometallurgy*, 2016, **164**: 208–218.
- [4] FU XIAO-FEI, YANG HAN-PEI, LU GUANG-HUA, *et al.* Improved performance of surface functionalized  $\text{TiO}_2$ /activated car-

- bon for adsorption-photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **39**: 362–370.
- [5] DINDA D, KUMAR S S. Sulfuric acid doped poly diaminopyridine/graphene composite to remove high concentration of toxic Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **291**: 93–101.
- [6] GUAN XIAO-HONG, DU JUAN-SHAN, MENG XIAO-GUANG, *et al.* Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215–216**(10): 1–16.
- [7] LI HUI, LI WEI, ZHANG YAN-JUN, *et al.* Chrysanthemum-like  $\alpha$ -FeOOH microspheres produced by a simple green method and their outstanding ability in heavy metal ion removal. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 7878–7881.
- [8] MISHRA S, BHARAGAVA R N. Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. *Journal of Environmental Science & Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 2016, **34**(1): 1–32.
- [9] YAO HUA, GUO LAN, JIANG BING-HUA, *et al.* Oxidative stress and chromium(VI) carcinogenesis. *Journal of Environmental Pathology Toxicology & Oncology Official Organ of the International Society for Environmental Toxicology & Cancer*, 2008, **27**(2): 77–88.
- [10] WISE S S, HOLMES A L, SR J P W. Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells. *Mutation Research/genetic Toxicology & Environmental Mutagenesis*, 2006, **610**(1/2): 2–7.
- [11] MYROSLAV SPRYNSKY. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *Hazard. Mater.*, 2010, **181**: 700–707.
- [12] LI CONG-JU, LI YONG-JIAN, WANG JIAO-NA, *et al.* PA6@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)-removal performance. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **220**: 294–301.
- [13] LOPES O F, PARIS E C, RIBERIRO C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: a mechanistic study. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, **144**(2): 800–808.
- [14] ZHAO YUN, ELEY CLIVE, HU JING-PING, *et al.* Shape-dependent acidity and photocatalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystals with an active TT (001) surface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**(16): 3846–3849.
- [15] GAO BAO-JIAO, JIANG PENG-FEI, AN FU-QIANG, *et al.* Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. *Applied Surface Science*, 2005, **250**(1–4): 273–279.
- [16] ONOZATO T, KATASE T, YAMAMOTO A, *et al.* Optoelectronic properties of valence-state-controlled amorphous niobium oxide. *Journal of Physics Condensed Matter An Institute of Physics Journal*, 2016, **28**(25): 1–8.
- [17] HUO QI-SHENG, MARGOLESE DAVID I, CIESLA U LRIKE, *et al.* Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of Materials*, 1994, **6**(8): 1176–1191.
- [18] YAN CHENG-LIN, XUE DONG-FENG. Formation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotube arrays through phase transformation. *Advanced Materials*, 2010, **20**(5): 1055–1058.
- [19] DU YU-CHENG, YAN JING, MENG QI, *et al.* Fabrication and excellent conductive performance of antimony-doped tin oxide-coated diatomite with porous structure. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, **133**(2/3): 907–912.
- [20] SHENG GUO-DONG, WANG SUO-WEI, HU JUN, *et al.* Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **339**(1/2/3): 159–166.
- [21] KHRAISHEH M A, AL-GHOUTI M A, ALLEN S J, *et al.* Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*, 2005, **39**(5): 922–932.
- [22] HADJAR H, HAMDI B, JABER M, *et al.* Elaboration and characterization of new mesoporous materials from diatomite and charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **107**(3): 219–226.
- [23] CHENG YUE-HONG, JIANG HENG, GONG HONG, *et al.* Synthesis and characterization of niobic acid. *Industrial Catalysis*, 2011, **19**(1): 50–52.
- [24] JULIEN C M, MASSOT M. Spectroscopic studies of the structural transitions in positive electrodes for lithium batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**(17): 4226–4235.