

Bi 系光反应器的构建及其光降解污水性能的研究

于润泽, 程 诺, 齐跃红, 周二鹏, 林双龙*

石家庄学院化工学院, 石家庄市绿色装饰板材技术创新中心, 环境催化及清洁技术研究创新中心 河北石家庄

【摘要】本文采用水热法制备成功了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 以及不同 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂。之后为了研究样品的化学组成、外貌形态和禁带宽度, 在实验采用了 XRD、SEM 和紫外-可见漫反射等多种表征方法。以亚甲基蓝溶液为降解物, 在可见光下以 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷为催化剂进行降解实验, 研究了复合光催化的光催化性能。实验结果表明, 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂中, 当 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量为 15% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂的降解性能最好, 为 38.3%。通过五次循环实验表明, 实验中 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂比 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 粉体的稳定性好且更加易于回收。猝灭实验表明, 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 在降解过程中发挥了重要作用, 是催化剂的主要活性成分。随后, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合催化剂被用于降解溶液中的四环素, 表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合催化剂也能有效降解药物生产过程中的四环素废液。综上所述, 本研究成功制备出了一种具有高效光催化性能、良好稳定性的复合 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷光催化剂, 为解决环境中的水污染问题提供了一种有效良好的理论基础。

【关键词】碳酸氧铋; 光催化; 多孔功能陶瓷; 亚甲基蓝

【基金项目】河北省高等学校科学研究项目 (ZC2025049)、石家庄市科技计划项目 (2410709503)、2025 年大学生创新创业训练计划项目 (2SCXM0021)

【收稿日期】2024 年 11 月 25 日 **【出刊日期】**2024 年 12 月 20 日 **【DOI】**10.12208/j.ijms.20240008

Construction of Bi based photoreactors and study on the photocatalytic degradation performance of wastewater

Runze Yu, Nuo Cheng, Yuehong Qi, Erpeng Zhou, Shuanglong Lin*

School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang Green Decorative Board Technology Innovation Center, Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang, Hebei

【Abstract】In this paper, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic composite photocatalysts with different $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ modification amounts were successfully prepared by hydrothermal method. Then, in order to study the chemical composition, morphology and band gap of the sample, various characterization methods such as XRD, SEM and UV-Vis diffuse reflection were used in the experiment. The photocatalytic performance of composite photocatalysis was studied by using methylene blue solution as degradant and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramics as catalyst under visible light. The experimental results show that in the $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic composite photocatalyst, when the $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ modification amount is 15%, the degradation performance of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic composite photocatalyst is the best, which is 38.3%. The five-cycle experiment shows that the $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic composite photocatalyst has better stability and is easier to recover than $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ powder. Quenching experiments showed that hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) plays an important role in the degradation process and is the main active ingredient of the catalyst. Subsequently, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic composite catalyst was used to degrade tetracycline in solution, indicating that $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic composite catalyst can also effectively degrade tetracycline waste liquid in drug production. In summary, a

*通讯作者: 林双龙

composite $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /porous functional ceramic photocatalyst with high efficiency photocatalytic performance and good stability was successfully prepared, which provided an effective and good theoretical research basis for solving the problem of water pollution in the environment.

【Keywords】 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; Photocatalysis; Porous functional ceramic; Methylene blue solution

1 引言

因为人类活动的过度影响, 许多有害物质, 例如塑料、染料、抗生素和内分泌干扰物, 都被排入了湖泊和海洋之中, 造成了严重的污染问题^[1]。如何去有效控制和处理水污染是涉及到人类自身生命安全的重要问题, 虽然到目前为止我们掌握了一些技术, 但是大多数的水处理技术都非常耗时且耗费巨大^[2]。于是光催化作为一种可以直接利用太阳光的技术引起了人们的广泛关注。处理工业废水的方法有很多, 但化学方法中的光催化技术通常以太阳能为能源, 分解水中的污染物, 节约资源, 保护环境^[3]。

在近些年, 铋系光催化剂已被广泛应用, 碳酸氧铋因其层状结构、良好的稳定性和无毒性而被采用来去除一氧化氮和有机污染物^[4]。与其他许多光催化剂一样, 碳酸氧铋具有较窄的光吸收范围和较低的载体去除效率, 因此需要采用适当的方法来提高碳酸氧铋的光催化性能, 以便应用于基础研究和实际应用。

碳酸氧铋($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)为层状半导体化合物, 为光生电子-空穴对的有效分离提供了有利条件, 从而显著提升了其光催化性能。据大量文献报道, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化剂已被证实能够高效地分解废水中的有机物质, 其中包括苯酚、水杨酸、甲基橙、罗丹明 B 以及亚甲基蓝等。上述研究表明, 光催化材料具有广阔的应用前景。此外, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化材料具有显著的污染物含量的效果^[5]。

纳米级 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 粉末具有良好的光催化效果, 但 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米颗粒的尺寸较小, 在光催化降解污染物的过程中, 粉末颗粒在液体中的存在会导致结块现象, 从而增加了回收的难度。此外, 由于光催化剂表面存在缺陷而无法有效地去除水中微量污染物, 所以很难保证最终得到的产物是干净和无毒的。在极端情况下, 此举可能引发二次污染, 从而背离了解决污染问题的初衷。此外, 由于光催化剂本身存在一定程度的缺陷, 使得光催化降解效率降低甚至完全失效。常见的应对这些问题的措施包括但不限

于: (1) 将半导体材料与磁性材料混合, 产生具有光催化和磁性的复合材料, 以便于回收; (2) 常常使用其他材料将半导体材料负载或载入。载入常采用各种类型的玻璃制品、硅氧复合材料、金属和多孔陶瓷等装载材料。陶瓷制品因其高耐热性、耐腐蚀性、高强度、良好耐磨性和化学稳定性等优点, 是一种理想的装填材料。将纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 充填到其他材料上, 可以使纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 有良好的分散性, 提高光催化性能, 并有利于纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的回收。该催化剂在循环实验中表现出略低的光催化性能和高稳定性。多孔陶瓷的大表面积可以提高成功率, 同时有利于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的回收和再利用, 是一种可行的负载方法^[6]。

多孔功能陶瓷是指一种具有多孔结构的材料, 其内部含有大量的微孔, 能够对某些特定的物质进行过滤或吸附。这种材料通常被用于净化环境、分离气体或过滤液体等。多孔功能陶瓷的种类很多, 包括氧化铝、二氧化硅、氮化硅、氧化锆等。其中, 氧化铝是最常用的多孔功能陶瓷之一, 它具有较高的强度和热稳定性, 可以用于过滤和分离气体。二氧化硅则可以用于过滤液体, 去除杂质和污染。氮化硅则可以用于制备高硬度、耐高温的材料, 具有良好的耐腐蚀性和耐磨性。多孔功能陶瓷在许多领域都有广泛应用, 如工业废气处理、汽车尾气净化、石油开采等。此外, 多孔功能陶瓷还可以用于制备各种特种材料, 如过滤材料、磁性材料等。总而言之, 多孔功能陶瓷是一种非常重要的材料, 具有广泛的应用前景。因此本研究采用水热法将 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和多孔功能陶瓷复合制备 Bi 系光反应器, 来提高其光催化降解污水的性能, 并具有高效的回收利用价值。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

2.1.1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的制备

准确称取 2.91 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 7.2g 尿素于 100mL 的小烧杯中, 加入 60 mL 稀硝酸, 搅

拌至尿素完全溶解, 下一步在 50°C 的条件下, 用超声波处理 10 min 直至溶液澄清。之后, 将溶液转移至不锈钢水热反应釜中, 以 160°C 进行反应, 反应时间为 10 小时。在电热鼓风干燥箱工作结束后, 将其降温至室内温度, 接着对制得的溶液进行蒸馏水和乙醇的洗涤和烘干, 最后将其放入 100°C 的干燥箱中进行 3-4h 的烘干处理, 最终得 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 粉体。

2.1.2 多孔功能陶瓷的制备

在制作多孔功能陶瓷时使用的是浸渍有机泡沫的方法, 这个方法以聚氨酯海绵为模板制备多孔陶瓷载体。

实验方法如下:

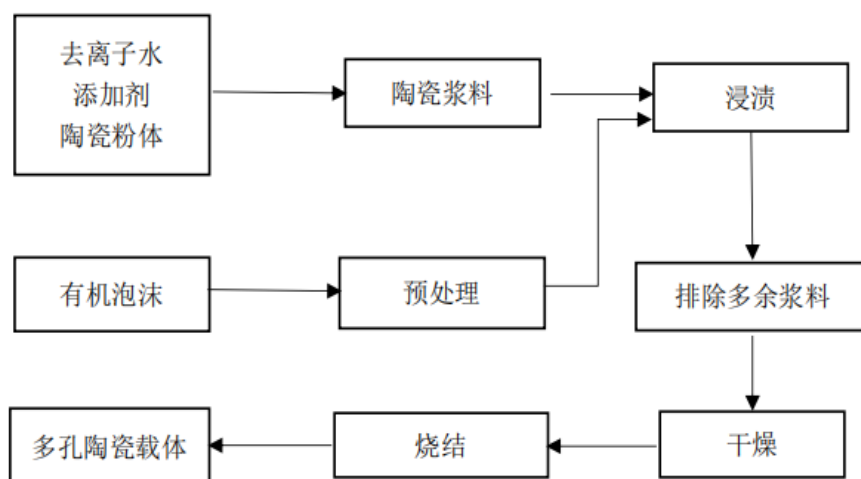


图 1 多孔功能陶瓷制备流程图

2.1.3 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷的制备

准确称取 0.24 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6g 尿素于 50mL 的小烧杯中, 加入 6 mL 稀硝酸, 搅拌至尿素完全溶解, 下一步在 50°C 的条件下, 用超声波处理 10 min 直至溶液澄清。之后, 将溶液转移至已加有 2g 多孔功能陶瓷颗粒的不锈钢水热反应釜中, 以 160°C 进行反应, 反应时间为 10 小时。在电热鼓风干燥箱工作结束后, 将其降温至室内温度, 接着对制得的溶液进行蒸馏水和乙醇的洗涤和烘干, 最后将其放入 100°C 的干燥箱中进行 3-4h 的烘干处理, 最终得 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合催化剂。

2.2 材料表征

分析样品的晶体结构时, 我们通过日本理学生产的 X 射线衍射仪对其进行了分析, 并对其晶体结构进行了分析。在研究样品的显微组织结构时,

(1) 主要组分为氧化铝、硅灰石和沸石粉, 浆料比为 4.7g : 1g : 1g。另外加入硅酸盐和氧化钼, 比例为 2g : 1g。在浆液中加入适量的蒸馏水, 蒸馏水和浆料比为 9ml : 1ml。然后加入聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 并搅拌均匀, 在磁力搅拌器上搅拌 4 小时。

(2) 选择约 1 cm^3 的聚氨酯泡沫并配置酸碱溶液, 酸碱溶液的浓度在 10%~20% 之间, 泡沫浸泡时间在 6~10 h 之间。

(3) 前处理泡沫经浸渍作业后, 通过第二次挤压挂浆去除多余料浆得到胚体, 置于烘箱中 100°C 烘干 3h。最后放入高温管式炉内烧结。

实验工艺流程如图 1 所示。

我们利用日本日立公司的 S-3000 N 型扫描电镜进行显微摄像。在计算样品的禁带宽度时, 我们利用莱森光学有限公司生产的紫外可见漫反射光谱仪进行漫反射。

2.3 性能测试

称取一定量的催化剂样品, 置于 100 mL 0.01 g/L 亚甲基蓝溶液中, 以亚甲基蓝试液为实验模拟废水, 首先将配制好的亚甲基蓝溶液进行暗反应, 搅拌 30min, 然后以 50W 金卤灯为光源, 光强 150000Lux, 距离液面 5cm 进行光反应, 每 30min 取一份混合液, 经过高速离心, 获得一种透明的溶液, 用分光光度计测量其吸收度, 计算降解速率。

3 结果与讨论

图 2 是制备出的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷及陶瓷的 XRD 图谱。对图 2 分析可得, 对照标

准卡片 PDF-#84-1752 可以确定所制备的样品分别在 2θ 为 13° 、 23.9° 、 30.3° 、 32.7° 、 42.3° 等处出现了对应 (002)、(011)、(013)、(110) 和 (114) 晶面的衍射峰, 本实验成功制备出的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 样品与标准的特征衍射峰基本相符合, 与标准卡片一致, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 样品在于是可以得出结论, 通过水热工艺成功制得了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂。同时, 陶瓷的生产也比较成功, 对照标准卡片 PDF-#73-1512 可以确定所制备的样品分别在 2θ 为 28.3° 、 55.7° 等处出现了对应 (012)、(119) 晶面的衍射峰, 制备的两个样品没有其他异质峰, 基本对应于标准图的特征衍射峰。负载修饰这两个明显的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和陶瓷特征峰后, 最终产品中出现了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂。

图 3 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷样品的 SEM 图, (a) 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 粉体的 SEM, (b) 为多孔功能陶瓷的 SEM, 其中的插图有多孔功能陶瓷的照片。图 (c) 和图 (d) 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷样品的 SEM 图, 其中的插图为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 成功负载到多孔功能陶瓷上的照片。由图 (a) 可知, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 为微米球结构, 每个球由大量的纳米片自组装而成, 其中的插图为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 成功负载到多孔功能陶瓷上的照片。由图 (b) 可知, 多孔功能陶瓷存在一定的气孔结构 (图 4 (b)), 图 (c) 和图 (d) 经观察后可得到结论, 构成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的每一个纳米片都很小, 每片都很薄。这些超薄纳米片由于具有可观的比表面积使得我们成功制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷光催化剂具有卓越的光催化性能。

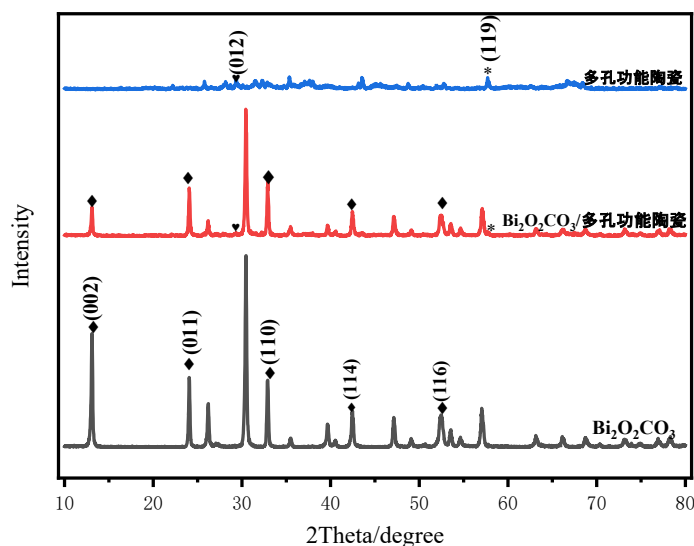


图 2 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷和多孔功能陶瓷的 XRD 图

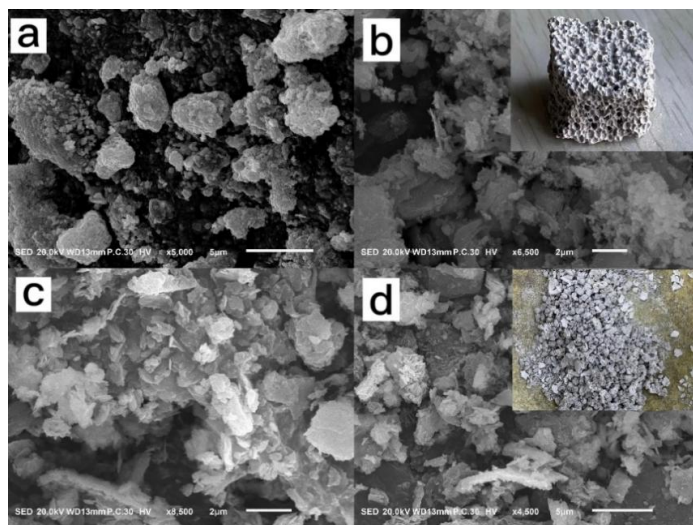


图 3 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷和多孔功能陶瓷的 SEM 图

图 4 是 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷样品在紫外可见区的漫反射谱图 (DRS)。其中 (2) 曲线为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷的谱线, (1) 曲线为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的谱线, (3) 曲线为多孔功能陶瓷的谱线。在图中显示, 两个样品都在 300 nm 左右有显著的吸收带边。这与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的禁带宽度相符, 但是相对于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷的吸收带边明显的蓝移^[7]。这表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷的禁带更宽。因此, 它的空穴-电子对具有更强的氧化还原能力, 并表现出更高的光催化性能。

表 1 是 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的投加量分别为 0.1mg、0.2mg、0.3mg、0.4mg 和 0.5mg 时, 这五种催化剂修饰量的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷在 0.5 h 到 2 h 的光催化降解率, 利用在不同的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 负载量下, 将修饰量的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷在光催化 2h 后计算得到的降解率, 得到图 5。

图 5 (a) 显示了由不同 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰组成的光催化剂的降解率, 图 5 (b) 以 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷为光催化剂, 模拟了太阳光照射下染料-亚甲基蓝溶液随着时间进行的紫外-可见吸收光谱。在图 (a) 中, 为了研究不同的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量对亚甲基蓝降

解效率的影响, 我们制备了具有 5%、10%、15%、20% 和 25 % $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰的复合催化剂。不同 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量的催化剂的降解效率分别为 16.6%、19.6%、38.3%、30.0% 和 22.8%。降解效率的提高可以归因于复合催化剂中由于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 改性量的增加而导致的光生电子和空穴的有效分离, 从而提高了亚甲基蓝的降解效率^[8]。然而, 当改性 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的量达到 15% 时, 降解效率逐渐下降。这可能是由于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的增加导致了催化材料表面的不均匀性, 增加了光电子和空穴的复合率, 以及光电子和空穴的低效分离^[9], 导致了催化剂对亚甲基蓝的降解效率下降。得出结果, 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂中, 当 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的光催化剂修饰量为 15% 时, 对亚甲基蓝降解效率达到最高。从图 (b) 可以看出, 亚甲基蓝最大吸收峰在 664 nm 处。在光催化降解过程中, 主吸收峰并未发生明显偏移, 降解液由深蓝色逐渐变为浅蓝色, 这说明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合催化剂在降解过程中直接将较大的分子降解为较小, 且随着可见光光照时间的延长, 溶液中四环素分子所对应的 664 nm 处的吸收峰强度均呈现下降趋势, 证明其具有较好的降解性能。

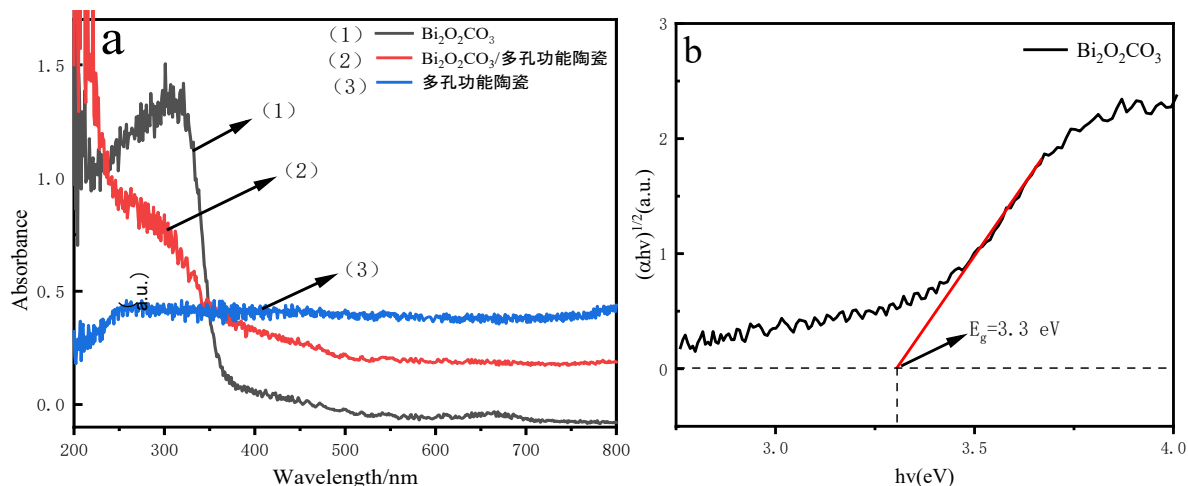


图 4 样品在紫外可见光区的 DRS 谱图及禁带宽度计算

表 1 不同 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量下的降解率

不同修饰量%						
时间/h	降解率%					
		5	10	15	20	25
0.5		4.7	6.2	15.5	6.7	5.7
1		8.3	10.4	23.1	8.2	12.9
1.5		11.5	18.7	34.1	22.8	18.8
2		16.6	19.6	38.3	30.0	22.8

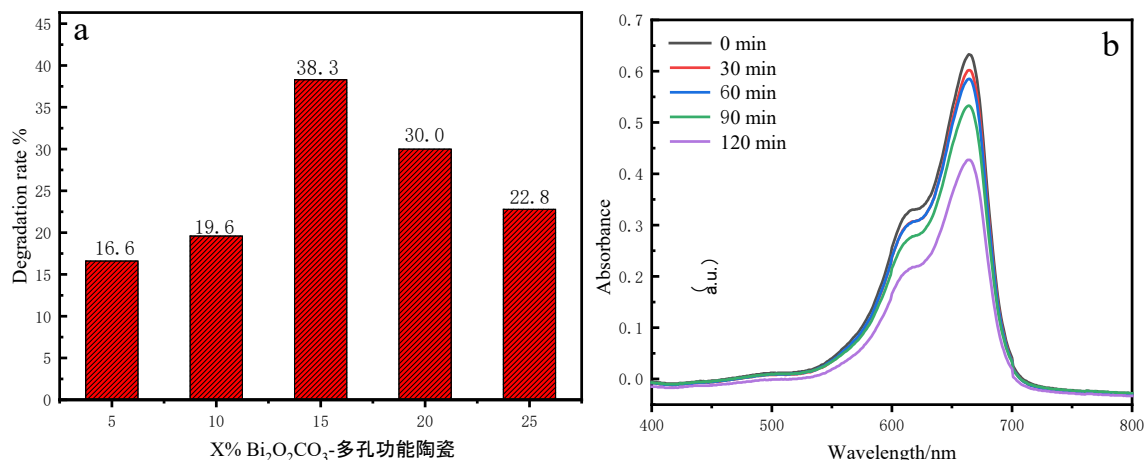
图5 不同 Bi₂O₂CO₃ 修饰量下的降解性能及 MB 光谱扫描图

图6为在不同的实验情况下进行的 Bi₂O₂CO₃ 单体催化剂和 Bi₂O₂CO₃/陶瓷复合光催化剂降解对照实验的结果。经过折线图分析得到, Bi₂O₂CO₃ 单体催化剂效率最高, 其次是 Bi₂O₂CO₃/陶瓷复合催化剂。这可能是因为以粉体形式加入的 Bi₂O₂CO₃ 光催化效果要明显优于多孔陶瓷负载 Bi₂O₂CO₃ 复合催化剂。这是因为实验中所使用的 Bi₂O₂CO₃ 是以粉末的形式加入溶液中的。在实验前, 这些粉末被进行了超声震荡, 实验过程中也持续进行了搅拌, 使得粉末能够在溶液中均匀地分散, 从而更充分地利用了光线。同时悬浊液 Bi₂O₂CO₃ 粉末和氧气接触范围广。光照条件下催化剂粉末表面生成的电子还原性很高, 与氧反应可生成超氧离子自由基, 羟基自由基及超氧酸自由基^[10]。但是多孔陶瓷基底中的 Bi₂O₂CO₃ 由于重力作用, 仅能沉入烧杯底部且与氧气接触很少。由于多孔功能陶瓷材料具有引力, Bi₂O₂CO₃ 只能沉到烧杯的底部, 与氧气的接触较少, 所以同样质量的 Bi₂O₂CO₃ 粉末分散在水溶液中的光催化效果要比多孔陶瓷基底上的 Bi₂O₂CO₃ 粉末加载在多孔陶瓷基底上的光催化效果大。

图7是 15% Bi₂O₂CO₃ 在可见光下催化降解亚甲基蓝五次的实验结果。由于本实验中制备的 Bi₂O₂CO₃ 粉体需要修饰到多孔功能陶瓷颗粒上, 方便其下一次回收利用, 其次为了测试 Bi₂O₂CO₃ 粉体是否能够多次重复使用, 我用 Bi₂O₂CO₃ 粉体进行了五次光催化循环实验。由于粉末在光催化实验中的使用过程中会有损失, 在本实验中, 在相同的条件下进行了几组光催化实验, 并在实验结束后重新使用粉末, 以确保在随后的复制实验中每一部分的粉末在亚甲

基溶液中的重量与前一个实验中的粉末的重量相同, 由图7可看出 Bi₂O₂CO₃/多孔功能陶瓷复合光催化剂五次循环的降解率分别为 38.3%、36.0%、34.9%、35.4%、37.9%, Bi₂O₂CO₃ 粉体五次循环的降解率分别为 45.3%、42.9%、41.9%、41.7%、39.2%, Bi₂O₂CO₃/多孔功能陶瓷复合催化剂在五个循环后, 该复合光催化剂的降解性能没有明显下降, 但是由于每个循环都有一定的损耗, 使其降解性能有所下降。大体上说, Bi₂O₂CO₃/多孔功能陶瓷复合光催化剂降解稳定性较好, 虽然以粉体形式加入的 Bi₂O₂CO₃ 的光催化效果要明显优于多孔陶瓷负载的 Bi₂O₂CO₃。本实验中, 通过对比 Bi₂O₂CO₃ 粉体和 Bi₂O₂CO₃/多孔功能陶瓷复合光催化剂样品的五次循环实验可以看出, 在多孔陶瓷载体上负载粉体会稍微降低光催化效果, 但易于回收并且方便进行多次重复使用^[11], 尽管粉体初始效率较高, 但复合催化剂在可回收性和稳定性方面更具优势。

猝灭实验中使用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、异丙醇 (IPA) 和抗坏血酸 (L-Ascorbic acid) 分别作为作用于空穴、羟基自由基和超氧自由基的猝灭剂进行猝灭实验, 来研究 Bi₂O₂CO₃ 光催化剂和多孔功能陶瓷复合材料在光催化降解实验中的首要活性物种。如下图8所示, 在不加入三个猝灭剂的情况下, 亚甲基蓝溶液的降解率为 38.3%, 在有抗坏血酸的情况下降解率为 15.6%, 在加入异丙醇的情况下为 31.2%, 在有 EDTA-2Na 的情况下为 16.8%。超氧自由基和空穴是参与 Bi₂O₂CO₃ 和多孔功能陶瓷复合光催化剂降解 MB 的重要活性物种之一, 而羟基自由基也影响了 MB 的降解^[12]。

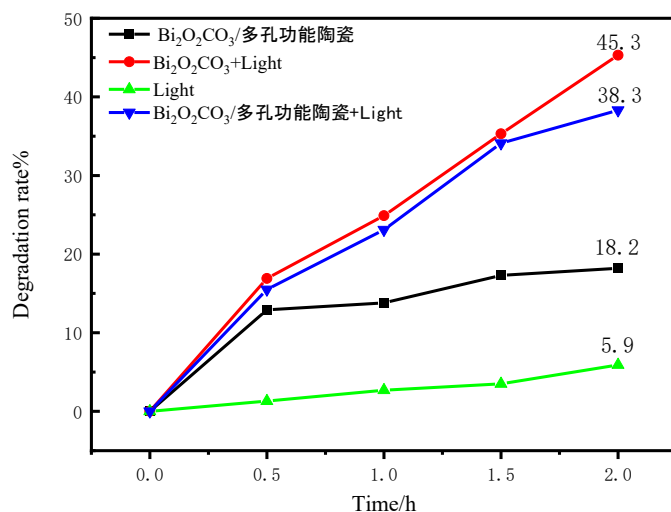


图 6 不同条件下光催化降解 MB 的对照实验

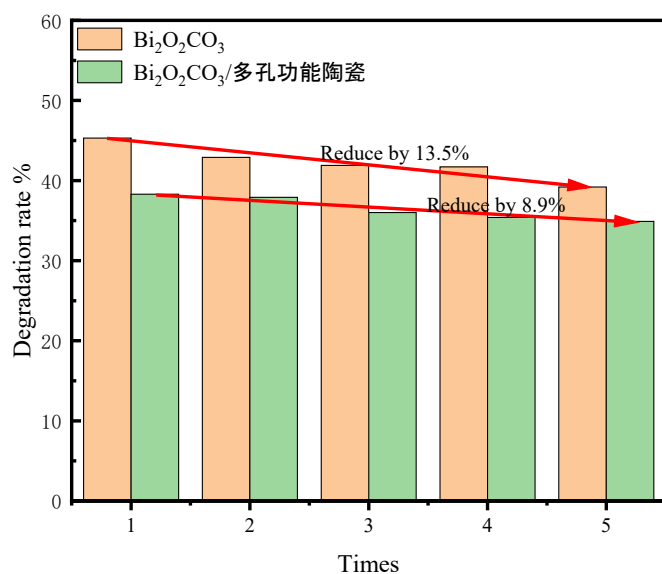
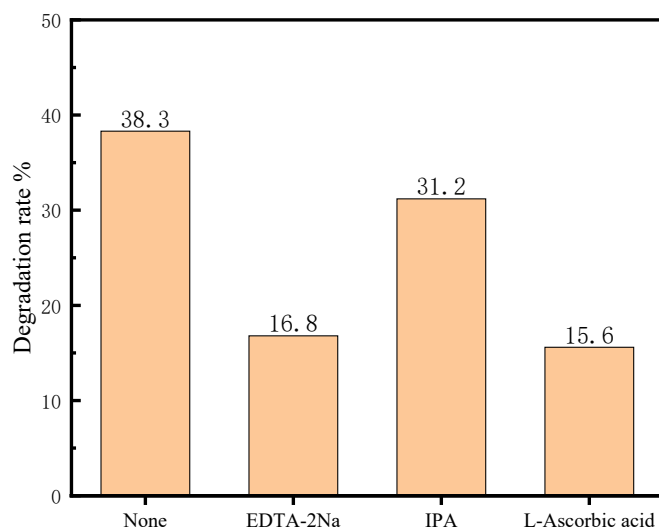
图 7 Bi₂O₂CO₃、Bi₂O₂CO₃/多孔功能陶瓷的稳定性实验图 8 可见光下, Bi₂O₂CO₃/多孔功能陶瓷复合催化剂加入不同的猝灭剂降解 MB

图 9 是在可见光条件下, 以 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷作为光催化剂, 四环素溶液为被降解物进行降解, (a) 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷被可见光照射不同的时间之后, 对四环素溶液进行扫描后, 得到的 UV-Vis 吸收光谱, b 为四环素在两个小时反应中的吸光度变化。从图 (a) 显示出, 四环素最大吸收峰在 370 nm 处。在光催化降解过程中, 主吸收峰并未发生明显偏移, 且随着可见光照射时间的延长, 溶液中四环素分子所对应的 375 nm 处的吸收峰强度均迅速下降证明具有较好的降解性能。从图 (b) 显示出, 实验中四环素溶液降解率达到了 63.2%, 证明我们制备出的样品催化剂对四环素同样有良好有效的降解作用。

根据上述实验得到的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 降解污染物的

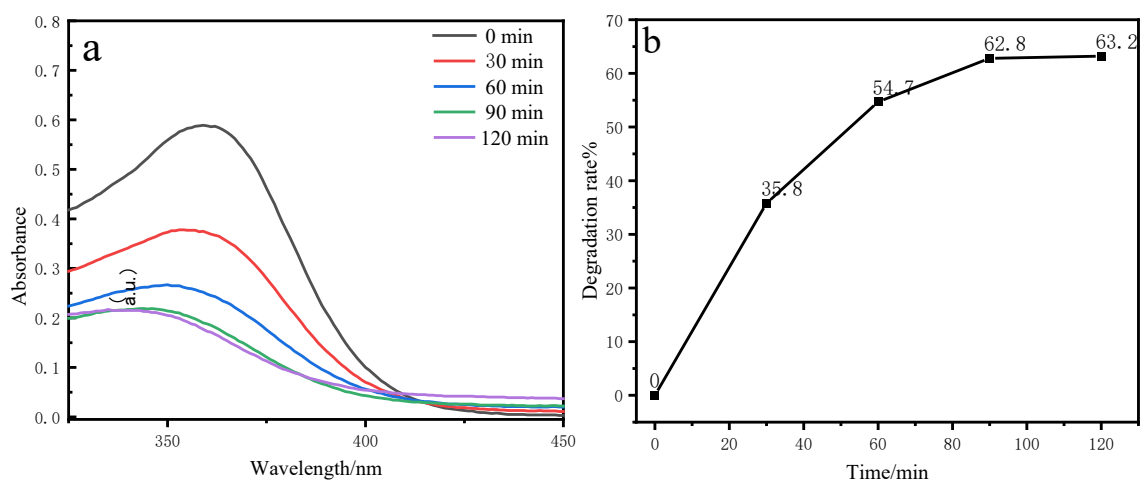


图 9 可见光下四环素的紫外可见吸收谱图

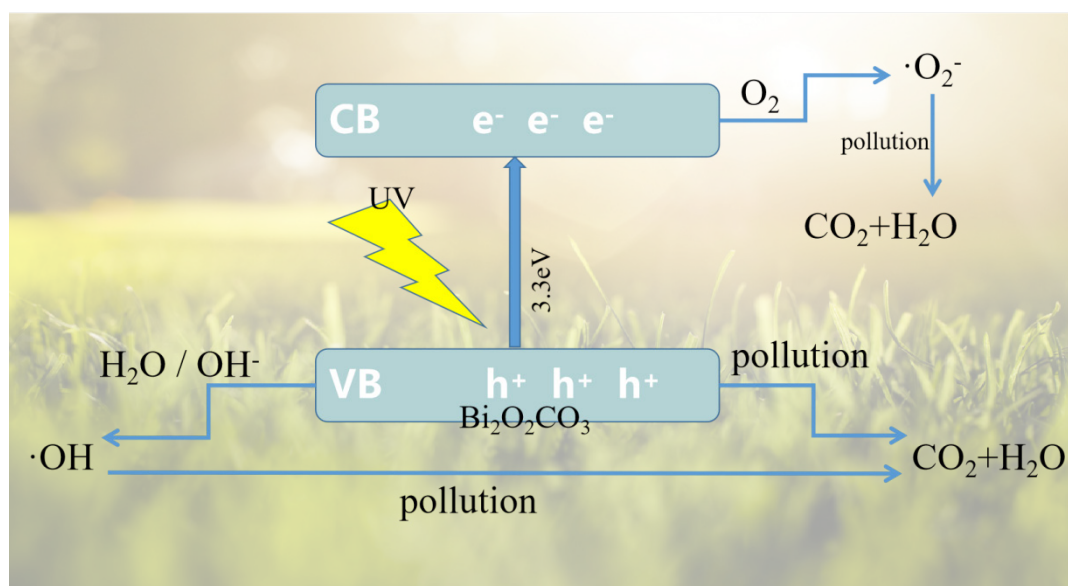


图 10 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 降解污染物的机理图

4 结论

本文采用水热法制备成功了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 以及不同 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂。之后为了研究样品的化学组成、外貌形态和禁带宽度, 在实验采用了 XRD、SEM 和紫外-可见漫反射等多种表征方法。以亚甲基蓝溶液为降解物, 在可见光下以 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷为催化剂进行降解实验, 研究了复合光催化的光催化性能。实验结果表明, 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂中, 当 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰量为 15% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂的降解性能最好, 为 38.3%。通过五次循环实验表明, 实验中 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合光催化剂比 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 粉体的稳定性好且更加易于回收。猝灭实验表明, 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 在降解过程中发挥了重要作用, 是催化剂的主要活性成分。随后, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合催化剂被用于降解溶液中的四环素, 表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷复合催化剂也能有效降解药物生产过程中的四环素废液。综上所述, 本研究成功制备出了一种具有高效光催化性能、良好稳定性的复合 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /多孔功能陶瓷光催化剂, 为解决环境中的水污染问题提供了一种有效良好的理论研究基础。

参考文献

- [1] 佟玲. 习近平生态文明思想及践行研究[D]. 东北师范大学, 2022.
- [2] 王林江, 佟建超. 离子交换树脂在废水处理中的应用[J]. 化工设计, 2022, 48(11): 67-69.
- [3] 魏鸿鹏. 取向排列的 TiO_2 纳米管的制备及光催化性能[D]. 大连理工大学, 2016.
- [4] 严磊. 铋系半导体复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 扬州大学
- [5] 李婷婷. 含铋氧化物复合光催化材料的制备及其光催化降解有机污染物[D]. 湖南大学, 2015.

- [6] 吴成. 多孔陶瓷负载 N 掺杂 TiO_2 的设计制备及光催化性能研究[D]. 哈尔滨理工大学, 2021.
- [7] Nayab Arif. Controllable Synthesis of g-C₃N₄-based Hetero-nano Catalysts and Their Photocatalytic Hydrogen Production Performance[D]. 济南大学, 2021.
- [8] 王宇宏. 铋基材料的设计及其光电/电化学性能研究[D]. 太原理工大学, 2022.
- [9] 邱娟. 铋基光催化剂结构改性及其光催化性能的研究[D]. 江南大学, 2022.
- [10] Bian X, Yang J. Preparation and Photocatalytic Reaction of Nano-TiO₂[C]. Institute of Management Science and Industrial Engineering. Proceedings of 2018 4th International Symposium on Biomedical Science, Biotechnology and Healthcare (ISBSBH 2018). Proceedings of 2018 4th International Symposium on Biomedical Science, 2018: 138-141.
- [11] 姜德彬. 硅藻土基复合材料的可控制备与有机废水处理研究[D]. 重庆大学, 2019.
- [12] 李渊. 半导体氧化物复合光催化剂降解有机废水及其应用研究[D]. 华北理工大学, 2019.
- [13] 张有光. 探寻大学专业教育之道的创新策略——以“电子信息专业导论”课程实践为例[J]. 工业和信息化教育, 2013(04): 33-37.
- [14] 张文茜, 张婧, 王海洋, 等. 选矿废水中黄药的处理方法研究进展[J]. 广东化工, 2022, 49(20): 130-132.
- [15] 师睿. 碳基复合材料的制备及水中有机污染物的催化降解性能研究[D]. 东北师范大学, 2022.
- [16] 姚霞喜. 多种纳米结构 TiO_2 和基于 Ag/AgCl 光催化剂的制备及其光催化性能研究 [D]. 南京理工大学, 2016.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS