

摘 要

光催化氧化技术处理印染废水是一个具有价值的研究课题,它具有高效、节能、无二次污染等优点,因而引起了广大学者的广泛关注。光催化技术的核心是光催化剂的合成及应用,而制备高效廉价的光催化剂则成为广大科研工作者的中心任务。

本文通过高温固相法,以 Bi_2O_3 、 TiO_2 及 Nb_2O_5 为原料,在高温下进行煅烧,合成了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (简称 BTN) 样品,并使用粉晶 X 射线衍射(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了表征。XRD 及 SEM 分析表明,在 800°C 煅烧 2h 时可合成纯度较高的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体,该化合物为 Aurivillius 结构(铋层状结构),属于斜方晶系,空间群为 Pccn (56)。同时,进行了掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品的制备。分析结果表明,掺杂并没有改变物质的结构。

以 4BS 染料溶液模拟印染废水,研究煅烧温度、时间、染料初始浓度及催化剂的投加量对光催化剂活性的影响。同时,研究了不同染料及入射光波长对光催化剂活性的影响。结果表明,在 800°C 煅烧 2h 条件下,合成的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品对 4BS 染料有良好的降解效果,2h 后的降解率达到 92.8%;同时, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品在其它染料及在荧光灯下均有良好的降解效果;掺杂 0.2%(质量比)的 La_2O_3 可以较好的提高 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化活性,而过量掺杂会降低其光催化活性。

最后,通过红外光谱及紫外-可见光谱分析,探讨了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对 4BS 染料的降解机理。结果表明, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对 4BS 染料的降解并不是吸附而是通过光催化降解完成的,4BS 染料中的偶氮结构和稠环结构在光催化剂作用下大部分被彻底破坏分解。此外,本文对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 光催化作用机理进行了探讨,同时对 Aurivillius 结构及掺杂 La_2O_3 对提高光催化活性的作用也进行了分析。

关键词: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, 4BS, 光催化氧化, 掺杂氧化镧

Abstract

Photocatalytic oxidation technology is one of important methods used for dye effluent treatment, which has a lot of advantages, such as high efficiency, energy saving, no second contamination and so on. The synthesis and application of photocatalyst is the key of photocatalytic oxidation technology, and the researchers have been searching new photocatalysts with high-activity and low costs.

In this work, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTN) was synthesized by solid-state reaction. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscopy (SEM), and so on. The single-phase $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ sample was synthesized successfully at lower temperature (800°C) for 2h. The compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ assumed an orthorhombic Aurivillius structure with space group Pccn (56). The La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ was characterized as well and the doping agent did not change the structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$.

The photocatalytic activities of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ samples prepared were evaluated by the photodegradation of azo dye 4BS on these catalysts. The effects of some experimental conditions (such as synthetic temperature, catalyst dosage, initial concentration of 4BS solution) on photocatalytic reactions were studied. It can be found that the sample $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, which was prepared at 800°C for 2h, showed the highest photocatalytic activity and the degradation rate of 4BS on it was 92.8% after 120 min under UV irradiation when the initial 4BS concentration was 30 mg/L. The as-prepared samples also showed high photocatalytic activity in the photodegradation of acid red G and methyl orange. The La-doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ was studied as well. Experimental results indicated that La-doping could enhance the photocatalytic activity of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. But the photocatalytic activity of the catalyst $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ decreases with increasing the content of La in it.

Finally, the mechanisms on the photocatalytic degradation of 4BS by catalysts were analyzed by infrared analysis (IR) and ultraviolet-visible light analysis (UV-Vis). The degradation of azo dye 4BS on the catalyst $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ did not owe to the adsorption action, but the photocatalytic oxidation under the UV irradiation. Most of the azo and condensed nucleus structure of 4BS dye could be destroyed by

photocatalysis. The role of Aurivillius structure and La-doping on enhancing the photocatalytic activity were also analyzed.

Key word: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, 4BS, photocatalytic oxidation, La_2O_3 dopant

独 创 性 声 明

本人声明，所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名： 涂海溪 日期 2006.12.11

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生签名： 涂海溪 日期： 2006.12.11

导师签名： 张高科 日期： 2006.12.11

第1章 绪论

1.1 印染废水水质特征

印染废水是指棉、毛、化纤等纺织产品在预处理、染色、印花和整理过程中所排放的废水。它主要包括预处理阶段(如烧毛、退浆、煮练、漂白、丝光)排放的退浆、煮练、漂白、丝光废水；染色阶段排放的染色废水；印花阶段排放的印花废水和皂洗废水；整理阶段排放的整理废水。印染废水的水质随着纺织纤维加工形态、加工方法、加工工序不同而有所差异，又因使用的染料、助剂、生产时间、流行季节等关系而使印染废水显得格外不稳定及复杂。印染废水中除含有大量的浆料和助剂外，还含有各种有毒污染物，如苯环、胺基、偶氮等基团的苯胺、硝基苯、邻苯二甲酸类等。这些物质难以生物降解，而且多为致癌物质，严重危及人的身体健康。印染废水水质见下表 1-1。

表 1-1 印染废水水质表

Table1-1 The quality of printing and dyeing waste water				
工艺过程	污染物情况	水质情况	水量	特点
褪浆废水	浆料分解物、纤维屑、酶	用 PVA 浆料: BOD/COD 约为 0.1 用改性淀粉: BOD ₅ /COD 为 0.5~0.8, 淡黄色	占总水量 15%	
煮炼废水	Na ₂ CO ₃ 、NaOH、表面活性剂	BOD、COD 均达过 kmg/L, 深褐色, PH: 10~14	占总水量 26%	
染色废水	各种染料和助剂、硫化物	色度: 50-400 倍, 难降解; COD: 150-1000mg/L; BOD: 30-300mg/L	占总水量 50%-60%	水质变化大
印花废水	尿素、活性染料、磷酸钠、表面活性剂	[NH ₄ -N]高, PO ₄ ³⁻ 含量高	占总水量 5%	

纺织印染行业是我国用水多、污水排放量大的工业部门之一，据资料统计：我国日排放印染废水量为 3000~4000kt, 占总工业废水的 35%^[1]。如此大量的废水如果不经处理或处理未达标排放的话，不仅直接危害人们的身体健康，而且严重破坏水体、土壤及生态。同时，印染废水因其水量大、水质波动大、污染

物组分复杂且含量高,色度、化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)均较高等特点,一直是国内外难处理的工业废水之一,其处理技术得到了国内外水处理工作者的充分重视和广泛研究。

随着现代科技的发展,印染行业使用的材料(包括各种纤维、染料和助剂)品种日益增多,有的以化学原料代替原有的天然原料,使印染废水处理的难度大大增加,具体表现在这种废水的可生化性很差,采用传统工艺处理 COD 和色度很难达到排放标准,而新型的印染废水处理技术的开发为解决这种废水处理问题提供了可能。

1.2 印染废水处理工艺现状及进展

印染废水水量大、成分复杂、变化大,是废水处理的难题之一。近年来,随着人们生活水平的提高,纺织品的产量和质量有了大幅度的提高。由于化学纤维织物的发展、仿真丝技术的兴起和印染后整理技术的进步,PVA 浆料、人造丝碱解物(主要是邻苯二甲酸类物质)、新型助剂等难生化降解的有机物大量进入印染废水,其 COD 浓度从几百上升到 2000~3000,使原有的生物处理系统 COD 降解率从 70%下降到 50%左右,甚至更低。所有这一切都导致了印染废水的治理越来越难,印染废水对环境的污染越来越严重^[2]。因此,开发经济有效的印染废水处理技术已成为当今环保行业重要的课题。目前对于印染废水的处理,主要是使用物理、化学和生物方法,或者是它们之间的两种或三种联合使用。

1.2.1 物理处理法

1.2.1.1 吸附法

在物理处理法中应用最多的是吸附法。这种方法是指利用多孔性的固体物质,使废水中的一种或多种物质被吸附在固体表面而除去污染物的方法。吸附剂包括可再生吸附剂如活性炭、离子交换树脂或纤维和不可再生吸附剂如各种天然矿物(膨润土、硅藻土)、工业废料(粉煤灰)及天然废料(锯木屑)。由于吸附剂对染料有选择性,因此选择使用高效率低成本的吸附材料是该方法的研究重点,也是国内外学者一直研究的课题。目前在印染废水处理中使用的吸附剂主要有以下几种:(1)天然矿物,它的晶格置换面可以产生静电吸附,表面络合等专性吸附以及离子交换吸附的综合作用,用于印染废水处理降解率大于 90%;

(2)蔗糖、甲壳素、蛋白质等废弃的天然高分子物质,经过适当的化学改性后,它们可用于印染废水的脱色;(3)水解蛋白质,它是一种两性蛋白质,可由鸡毛、鸭毛、蹄趾等蛋白或蚕丝脱胶废水中的丝胶经水解后得到。水解蛋白质不仅自身具有较好的染料吸附能力,而且可以通过化学改性来提高蛋白质对离子染料或非离子染料的吸附能力。另外工业废料(如煤渣、粉煤灰等)、天然废料(如木炭、木屑等)、植物秸秆(如玉米棒等)均对印染废水具有一定的吸附作用,关键问题在于如何将它们改性与活化,以提高脱色效果,这也将是吸附法研究的一个方向。

1.2.1.2 过滤法

过滤法常用作印染废水治理的预处理阶段,主要除去污水中颗粒悬浮物,为后序处理工序做准备。近年来有文献报道的新型过滤技术主要有^[3]:(1)磁分离技术,它是近年来发展的一种新型的水处理过滤技术,该法是将水体中微量粒子磁化后再分离。在国外,高梯度磁分离技术(HGMS)已从实验室走向应用。HGMS一般采用过滤一反冲洗工作方式,主要用于分离 $<50\mu\text{m}$ 铁磁性物质,其过滤快,占地少。(2)超滤技术,它是近年来发展的另一种新型的水处理技术。它是利用一定的流体压力为推动力和孔径 $2\sim 20\text{nm}$ 的半透膜实现高分子和低分子的分离。超滤过程的本质是一种筛滤的过程,膜表面的孔隙大小是主要的控制因素。

此外,在印染废水处理中常用的物理处理工艺还有沉淀法、气浮法及萃取法等^[4,5],它们一般单独或者联用于印染废水的预处理阶段,或者对特殊水质进行处理。

1.2.2 化学处理法

1.2.2.1 化学混凝法

絮凝法是向废水中添加一定的化学物质,通过物理或化学的作用,使原先溶于废水中或呈细微状态,不易沉降、过滤的污染物,集结成较大颗粒以便分离的方法。化学混凝法是印染废水处理常用而有效的方法,其常用的混凝剂包括以下几种类型:无机低分子混凝剂,如硫酸铝、氯化铝、硫酸铁、氯化铁等;无机高分子型混凝剂,如聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸(PFS);有机高分子型混

凝剂,如聚丙烯酰胺(PAM)、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMA);微生物混凝剂等。混凝剂选择适当,可使印染废水大幅脱色,COD和BOD₅值大幅降低,提高被处理后废水的可生化性。因此混凝法在各种实际工程设计中为首选组合技术手段,在高浓度印染废水处理中广泛应用。在印染废水处理中经常选用的絮凝剂主要包括铝盐和铁盐两大系列。苏玉萍等^[6]将聚合氯化铝(PAC)用于上海第一丝绸印染厂印染废水的处理,当PAC投量为700~900mg/L,PH值控制在5.4~6.6时,降解率可达93%,且PAC较其它絮凝剂产生的矾花大,沉降速度快;卢俊瑞等^[7]报道了PAC处理溴氨酸活性染料生产废水的情况,当PAC的投加量为2g/L时,降解率和COD降解率均在90%以上。聚铁盐絮凝剂方面:王汉道^[8]等人报道了自制的一种高聚合度无机高分子聚合硫酸铁絮凝剂,用它对印染废水进行处理,废水的降解率高达98%以上,COD降解率达75%以上。有机絮凝剂方面:许鹏举等^[9]报道了聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMA)联合PAM对活性染料废水的处理情况;尹华等^[10]报道的淀粉改性阳离子絮凝剂对印染废水的浊度、色度的降解率均在90%以上;方桂珍等^[11]报道了木质素季胺盐絮凝剂对丁酸染料废水脱色效率高达90%。微生物絮凝剂方面:李智良等^[12]用*Pa.alcaligenes* 8724菌株产生的絮凝剂,在实验室对纸浆黑液和氯霉素等色素较深的废水进行脱色处理,降解率分别达95%和98%以上。

混凝法的主要优点是工程投资少,处理量大,对疏水性染料脱色效率很高。缺点是随着水质变化需改变投料条件,对亲水性染料的脱色效果差,COD降解率低。此外,该法还生成大量的泥渣,且脱水困难。如何高效使用混凝剂和有效的混凝脱色工艺,是混凝法的关键。对于混凝剂的改性或重新构建及对染料分子做某些“修饰”后再混凝处理将是混凝法发展的方向。

1.2.2.2 电化学法

电化学法是处理印染废水的另一种有效的处理方法。其实质是废水处理中的电解质在直流电的作用下发生电化学反应的过程。废水中的污染物在阳极被氧化,在阴极被还原,或者与电极反应产物作用,转化为无害成分被分离除去。电化学法处理废水的化学药品用量少、后处理简单、占地面积小、管理方便,利用直流电电解产生胶溶离子膜,吸附并沉淀染料分子、离子,适用于阴、阳离子染料。但电化学法同时存在着能耗大、成本高和析氧析氢副反应等缺点。近年来,随着电化学和电力工业的发展以及许多新型高析氧析氢过电位电极的

发明, 电化学法又重新引起人们的重视。L-Daniliuc^[13]报道用电絮凝法处理进入色度为 8 万倍、COD 为 5000mg/L 的印染废水时, 其 COD 降解率为 40%, 降解率为 80%, 且该法可提高废水的可生化性。李长海^[14]选择圆桶型铁板作电极, 采用导电电凝聚法新工艺处理长春市印染厂含有活性 K4G、活性 K2GN、活性蓝 KNR 等染料的印染废水, pH=8.2 时降解率为 96%, COD 降解率为 90%, 耗电 0.425kW·h/m³。李然等^[15]用自行开发的筒形电极进行染料溶液和工厂印染废水的电化学脱色实验, 处理中最佳 pH 值为 7~9, 处理后降解率达 97% 以上。

1.2.2.3 氧化法

氧化法是使染料分子中发色基团的不饱和双键被氧化断开, 形成分子量较小的有机物或无机物, 从而使染料失去发色能力的一种印染废水处理方法。该方法可以使水中的有机物质迅速被氧化而得到降解, 并最终氧化分解为 CO₂ 和 H₂O, 使有机污水的 COD 值大大降低, 对水中高稳定性、难降解的有机污染物尤为有效, 已经逐渐成为水处理技术研究的热点。目前研究的高级氧化技术包括 Fenton 法及类 Fenton 法、O₃ 氧化法、湿式氧化技术、超临界水氧化法、纳米光催化氧化法、电化学催化降解法及超声降解法等。

Fenton 法就是以铁盐(Fe²⁺、Fe³⁺均可)为催化剂, 在 H₂O₂ 存在下对有机物进行氧化降解。随着人们对 Fenton 法研究的深入, 近年来又把紫外光(UV)、草酸盐等引入 Fenton 法中, 使 Fenton 法的氧化能力大大增强, 称之为类 Fenton 法。郁志勇^[16]等用 UV+Fenton 法对氯酚混合液进行了处理, 在 1h 内 TOC 降解率达到 83.2%。Piglatello^[17]使用 Fenton 法降解除草剂, 可完全降解酸性溶液中的 2,4-D 和 2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-T), 当用带有少量紫外线的可见光照射时降解作用明显增强, 降解时间缩短, H₂O₂ 使用量也大为减少。Fenton 类氧化技术设备简单、反应条件温和、操作方便且处理效果好, 但存在处理费用高、工艺条件复杂且只适用于低浓度、少量废水的处理等缺点, 使得该法尚难被推广应用。

臭氧长期以来就被认为是一种有效的氧化剂和消毒剂, 臭氧氧化技术也已问世多年。采用臭氧氧化处理有机废水反应速度快, 无二次污染, 但是单纯使用臭氧氧化法处理废水存在 O₃ 利用率低、氧化能力不足及 O₃ 含量低等问题。为此, 近年来发展了提高氧化效率的相关组合技术, 其中 O₃/H₂O₂ 法、O₃/UV 法、O₃/活性炭法等组合方式较为有效, 不仅可以提高氧化速率, 处理高浓度废

水, 而且能够氧化单独作用时难以氧化降解的有机物。于秀娟等人^[18]利用臭氧—生物活性炭工艺去除水中的有机微污染物取得了较好的效果; Jun-ichiro Hayashi 等^[19]的研究表明, 使用 O_3/UV 体系对有机物的降解能力比单独臭氧氧化能力增强了 10 倍以上, 可以使有机氯化物的降解率达 98%, 几乎可使芳香化合物完全矿化。

湿式氧化, 又称湿式燃烧, 是处理高浓度有机废水的一种行之有效的方法。其基本原理是在高温高压的条件下通入空气, 使废水中的有机污染物被氧化。这其中又分为湿式空气氧化和湿式空气催化氧化两类。湿式空气氧化技术是在高温(125~320℃)高压(0.5~20Mpa)条件下通入空气, 使废水中的高分子有机化合物直接氧化降解为无机物或小分子有机物。Joglekar^[20]将此方法处理含苯酚的废水, COD 可去除 90%以上, 对酚类分子结构破坏率接近 100%。湿式空气催化氧化法是在传统的湿式氧化处理工艺中加入适宜的催化剂, 使氧化反应能在更温和的条件下和更短的时间内完成, 其使用的催化剂一般为金属盐、单一氧化物和复合氧化物。张秋波^[21]以 $Cu(NO_3)_2$ 为催化剂进行湿式氧化处理煤气化废水(COD 为 22928mg/L, 酚质量浓度 7866mg/L)时, 经适当的处理时间, 酚、氰、硫的降解率接近 100%, COD 降解率达 65%~90%, 且对多环芳烃类有机物具有明显的降解作用。

超临界水氧化技术(SCWO)是 80 年代中期由美国学者 Modell 提出的一种能够彻底破坏有机物结构的新型氧化技术。其原理是利用超临界水作为介质来氧化分解有机物^[22], 它同样是以水为液相主体, 以空气中的氧为氧化剂, 于高温高压下反应。在超临界状态下水成为非极性有机物和氧的良好溶剂, 这样有机物的氧化反应就可以在富氧的均一相中进行, 不受相间转移的限制而且废水中所含的有机物被氧气分解成水、二氧化碳等简单无害的小分子化合物。同时较高的温度也使反应速度加快, 甚至几秒内就能完成对大部分有机物的破坏。戴航^[23]等对超临界水氧化法处理造纸废水进行了初步研究, 发现在温度为 440℃, 系统压力大于 32.3MPa, 过氧化氢的浓度为 2.4%时, 可使处理过废水的 TOC 降解率接近 100%。超临界水氧化是一个很有应用前景的技术, 但是它也存在反应器易腐蚀、盐沉积易堵塞等不足, 特别是堵塞问题, 所以含有大量盐分的废水是不可用这种技术处理的。

光催化氧化技术是在光化学氧化技术的基础上发展起来的, 它(非均相)是以 n 型半导体作催化剂的氧化过程。当催化剂受到紫外光照射时, 表面的价带

电子(e^-)就会被激发到导带,同时在价带产生空穴(h^+),形成电子空穴对($h^+ - e^-$)。这些电子和空穴迁移到粒子表面后,由于空穴有很强的氧化能力,使水在半导体表面形成氧化能力极强的羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot OH$ 再与水中有机污染物发生氧化反应,最终生成 CO_2 、 H_2O 及无机盐等物质,从而使有机物降解。关于光催化氧化技术的原理及应用在下面的章节将有详细的介绍。

超声波氧化技术^[24]降解水中有机物是一个物理—化学过程,它主要是利用声空化理论、自由基理论,通过频率超过 20 kHz 的声波在水中的正负半周期幅值与液体空化核的内外压差的不同,使得液体产生空化气泡,这些空化气泡吸收声场能量并在极短的时间内崩溃释放能量,使液体内有机物受自由基氧化、热解、机械剪切、絮凝作用等而被降解。目前,超声波的研究大部分停留在处理单一物质,而超声波氧化技术与其它氧化法的组合则是当前的研究热点。李志建等^[25]利用超声波结合厌氧生化法处理碱法草浆黑液发现超声波的引入比单一的厌氧法处理 COD 降解率提高 94%,而且使得污泥活性增强且活性期前移,大大提高了反应器容积负荷率,为进一步微生物降解创造了有利条件。

1.2.3 印染废水的生物处理法

生物法是利用微生物酶来氧化或还原染料分子,破坏其不饱和键及发色基团,从而达到处理目的的一种印染废水处理办法。尽管印染废水的可生化性差,含有有毒有害物质,但其中含有大量可溶性能被生物氧化的物质,仍可以通过优势菌种的选育,在适宜的环境中降解印染废水。所以目前国内外对印染工业废水的处理仍以生物法为主。生化法包括好氧法和厌氧法。我国处理印染废水的方法主要是好氧法,它主要分为活性污泥法、氧化沟法、生物塘法、接触氧化法、曝气法等。我国生物法中以表面活性污泥法和接触氧化法占多数,此外,鼓风曝气活性污泥法、射流曝气活性污泥法、生物法等也有应用,生物流化床尚处于试验性应用阶段。随着纺织工业新产品新技术的开发,印染废水中不溶性染料、活性染料和化学浆料的数量和种类的不断增长,COD 值升高,且 BOD_5/COD 值下降,导致了印染废水可生物降解性下降。印染废水的水质发生了很大的变化,传统的生化工艺已不适应目前的需要,许多新的厌氧—好氧工艺处理印染废水屡有报道,选育和培养各种优良脱色菌株或菌群则是生物法一个重要的发展方向。近年来国内外有不少高降解活性的菌种经培育后应用于印染废水的报道^[26,27]。闵一钿^[28]等人选育出了 ZE-1 号印染废水脱色菌群,对印染废水脱色有

明显效果,尤其是对难降解的活性红脱色更佳。中国科学院微生物研究所分离出的 5 种高效细菌对酸性红 B₂GL、酸性媒介棕 RH、媒介蓝 B 和媒介黄 GG 等染料具有脱色降解能力,在细菌挂膜接种兼性厌氧、好氧氧化系统中处理模拟染色废水脱色效果良好,降解率达到 85%以上。国外已经进入了利用诱变育种、原生质体融合、基因工程等技术,组建了有多个质粒的高效染料脱色工程菌的研究^[29]。生物法的缺点在于:微生物对营养物质、PH 值、温度等条件有一定的要求,难以适应印染废水水质波动大、染料种类多、毒性高的特点,同时还存在占地面积大、管理复杂、对色度和 COD 降解率低等缺点。要很好地应用生物法,必须根据实际情况,进行进一步的研究。

1.3 光催化氧化技术

半导体光催化反应能在常温下利用光能氧化分解有机物,是治理各种有机污染物的重要方法。它着眼于彻底矿化降解废水中的有机物,是一种环境友好型绿色水处理技术。1972 年 Fujishima 和 Honda^[30]发现受光照射的 TiO₂ 微粒上可使水持续地发生氧化还原反应,这个发现拉开了半导体光催化氧化技术的研究序幕。1976 年 John et al.报道,在近紫外光的照射下,曝气 TiO₂ 水浊液,浓度约为 50μg/L 的多氯联苯经半小时的光反应脱氯。这使半导体材料用于催化光解污染物取得突破性进展。随后,半导体光催化技术以其强氧化性和能利用太阳光等特点受到各国研究者的极大关注,被证明是极有发展前途的水处理工艺。

1.3.1 光催化反应机理

当半导体光催化剂(如 TiO₂ 等)受到能量大于禁带宽度的光照射时,其价带上的电子(e⁻)受到激发,跃过禁带进入导带,在价带留下带正电的空穴(h⁺)。光生空穴具有强氧化性,光生电子具有强还原性,二者可形成氧化还原体系。在电场作用下,溶液中半导体的电子与空穴分离并迁移到粒子表面的不同位置。光产生的空穴获得电子能力很强,可夺取半导体颗粒表面的有机物或溶剂中的电子,使原来不吸收入射光的物质被活化氧化,而电子接受体则可以通过接受表面上的电子而被还原。水溶液中光催化氧化反应在半导体表面上失去电子的主要是水分子,水分子经活化后生成氧化能力极强的羟基自由基·OH,羟基自由基是水中存在的氧化剂中反应活最强的氧化剂,对作用物几乎无选择性,可以氧

化包括难以生物降解的各种有机物质,并使之矿化^[31]。研究证明,有机物在光催化体中的反应属于自由基反应。

1.3.2 光催化反应的影响因素

1.3.2.1 催化剂性能

不同的催化剂,其光催化性能是不同的,这是由其表面特征所决定的。催化剂粒子越小,溶液中分散的单位质量粒子数目就越多,光吸附效率就高;光吸收不易饱和,体系的比表面大,反应面积就大,也有助于有机物的预吸附,反应速率和效率就大;粒径越小,电子与空穴的简单复合几率就小,光催化活性也就越好。其它如孔隙率、平均孔径、表面电荷、退火预处理、纯度等都是影响光催化活性的因素。此外,有些催化剂还存在某些特殊的功能或者对某一类物质有特别显著的处理效果。例如,常用的半导体催化剂有 TiO_2 、 CdS 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 WO_3 等。在这些半导体催化剂中, Fe_2O_3 不仅具有很强的氧化性,而且还具有絮凝作用,能使降解中间产物絮凝沉降; TiO_2 具有较高催化能力和较好的化学稳定性,是最常用的一种光催化剂,它存在两种晶型:锐钛矿型和金红石型。与金红石型相比,锐钛矿型 TiO_2 的比表面积大、吸附 O_2 的能力高、光生电子-空穴对的简单复合发生较慢^[32],因此锐钛矿型 TiO_2 催化性能高于金红石型。

1.3.2.2 光源的性质

光源的选择将会影响到光催化体系的稳定性、可控性等。光催化所用辐照光为紫外光或近紫外光部分,人工光源多为光强度大且波长可调的汞灯和氙灯,其使用便捷;而太阳光谱中的近紫外光足以将催化剂激活,常用作最经济的光催化反应的能源。光强对催化氧化降解速率的影响程度则与光强的大小有关。当光强增加时,照射到催化剂表面的光量子数也增多,因而促使更多的半导体电子被激发产生高能电子-空穴对,从而提高印染废水处理工艺中的降解率和 COD_{Cr} 降解率。有研究表明,在低光强下,降解速率与光强成线性关系;中等强度的光强下,降解速率与光强的平方根存在线性关系;当光强大于 $6 \times 10^{-5} \text{E} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,增大光强几乎不影响降解速率。

1.3.2.3 反应物浓度的影响

反应物浓度对降解速率的影响类似于光强的影响。当反应物浓度很低时,降解速率与浓度成正比;当反应物浓度增加到某一程度时,随着反应物浓度的增加,吸附量也不断增大。但由于受透光性的影响,随反应物浓度的升高,吸附逐渐趋于饱和,当浓度达到一定值以后,反应速率反而会下降。

1.3.2.4 温度和溶液 pH 值的影响

光催化氧化处理废水中,氧化还原反应大多伴随着放热或吸热效应,因而光催化反应也受到温度的影响。但是一般来说,光催化反应对温度的变化不敏感,即温度对光催化反应影响不明显。溶液的 pH 值将影响半导体催化剂的价带空穴和导带电子转移,从而影响降解的速率。但无论在低或高 pH 值时,光催化氧化的较高速率都可能出现,且 pH 的变化对不同反应物降解的影响是不同的。

1.3.3 光催化活性提高的途径

近年来,半导体光催化技术在环境治理以及光照分解水制氢等方面的应用得到了极为广泛的研究,但还存在两个固有缺陷限制了它的实际应用:(1)大多数光催化剂的带隙较宽,只能被紫外光激发;(2)催化剂被光激发产生的电子与空穴非常容易复合,导致其光量子效率极低,极大地影响催化剂的光催化活性。因此,如何提高光催化剂的催化效率成为当前光催化研究领域的一个热点。就目前情况来看,光催化性能的提高途径主要有以下几个方面:

1.3.3.1 颗粒微细纳米化

催化剂粒子越小,溶液中分散的单位质量粒子数目就越多,光吸附效率就越高;粒径越小,光生电子-空穴从体内到表面的传输距离越短,相应的,它们被复合的几率也大大降低,光催化活性也就越好。但是普通粉末半导体光催化剂由于其颗粒尺寸较大,故量子效率不高。20 世纪 90 年代兴起的纳米材料研究表明纳米状态的催化剂在光学性能、催化性能等方面发生了显著的变化。在纳米状态下,催化剂粒径足够小,将产生一些特性如表面效应、隧道效应、电荷转移加速效应、激子效应和量子尺寸效应等,都会对光催化反应产生极为重要的影响。余锡宾等^[33]研究了锐钛矿型纳米 TiO_2 以及金红石型纳米 TiO_2 的

光吸收性能,发现锐钛矿型 TiO_2 超微粒子在紫外光区具有较强的光吸收性能。同时, TiO_2 超微粒子的拉曼光谱研究表明,量子尺寸效应出现的粒径范围约小于 20nm。

1.3.3.2 过渡金属掺杂和非金属掺杂

金属离子的掺入可能在半导体晶格中引入缺陷位置或改变结晶度等,掺杂后形成的杂质能级可以成为光生载流体的捕获阱,延长载流子的寿命。从而改变了光催化剂的催化活性。半导体中掺杂不同的金属离子,引起的变化是不一样的。Choi 等^[34]研究呢 21 种金属离子对 TiO_2 光催化活性的影响,表明 Fe^{3+} , Mo^{5+} , Re^{5+} , Ru^{3+} , V^{4+} , Rh^{3+} 能够提高其光催化活性,其中 Fe^{3+} 的效果最好;具有闭壳层电子构型的金属离子如 Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{2+} , Nb^{5+} , Sn^{4+} 等对催化性影响甚微。此外,掺杂浓度存在最佳值,大于或者小于这个只,催化剂的性能都将受到影响。非金属掺杂 TiO_2 则主要有 N, S, C, P 及卤族元素等。

1.3.3.3 半导体复合

复合半导体,即是以浸渍法或混合溶胶法等制备的二元或多元复合半导体。在二元复合半导体中,两种半导体之间的能级差别能使电荷有效分离,其激发波长延伸到了更大的范围,可达到可见光区。同时半导体复合后,可使电子和空穴得到有效分离,延长载流子的寿命。复合半导体有以下优点:(1)通过改变粒子的大小,可调节半导体的带隙和光谱吸收范围;(2)半导体微粒的光吸收呈带边型,有利于太阳能的有效采集;(3)通过粒子的表面改性可增加其光稳定性。付贤智等^[35]采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 复合体,对乙烯的光催化降解研究表明,复合体降解效率显著高于单一的 TiO_2 。

1.3.3.4 贵金属沉积

在催化剂的表面沉积适量的贵金属有两个作用:有利于光生电子和空穴的有效分离以及降低还原反应(质子的还原、溶解氧的还原)的超电压,从而大大提高催化剂的活性。在目前的研究中,常见的沉积贵金属有 Pt、Nb、Ag、Au、Pd 和 W 等。其中研究最普遍的是 Pt/ TiO_2 体系,还有 Ru/ TiO_2 、Rh/ TiO_2 等。沉积贵金属可改善光催化剂活性,但贵金属的沉积量存在一个最佳范围,并不是越多越好。席北斗等^[36]报道了 Pt 修饰的 TiO_2 光催化降解五氯苯酚的研究,结

果表明：加 Pt 修饰的 TiO_2 催化活性(光照 1.5h, COD 降解率达 70%, PCP-Na 降解率达 92.0%)远高于未修饰的 TiO_2 (光照 1.5h, COD 降解率达 51%, PCP-Na 降解率达 87.5%)。

1.3.3.5 增强催化剂表面的酸性

这是提高光催化效率的新途径^[37]。以 TiO_2 为例, 只有锐钛型的 TiO_2 才具有光催化活性, 将 TiO_2 进行超强酸化, 得到的 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 能够在活化过程中抑制 TiO_2 向低光催化活性的金红石型转变, 增加了锐钛型 TiO_2 含量, 并且 SO_4^{2-} 的修饰使 TiO_2 表面氧缺陷位增加, 对氧的吸附能力增加, 有效的降低了 $e^- - h^+$ 的复合。

1.4 光催化技术的发展趋势

由于光催化氧化法可利用光生强氧化剂将水中的烃、卤代有机物、羧酸、表面活性剂、染料含氮有机物等难降解的有机物, 以及氯离子、金属离子等无机物均有很好的去除效果, 一般经过持续反应可达到完全无机化。所以光催化氧化技术作为一种高级氧化技术, 与生物法和其它高级化学氧化法相比, 具有以下显著优势:

(1) 光激发空穴产生的 $\cdot\text{OH}$ 是强氧化自由基, 可以在较短的时间内分解水中包括难降解有机物在内的大多数有机物, 它还具有将水中微量有机物分解的作用, 因此是一种具有普遍实用性的高效处理技术。

(2) 半导体光催化剂具有高稳定性、耐光腐蚀、无毒的特点, 并且在处理过程中不产生二次污染, 从物质循环的角度看, 有机污染物能被彻底的无机化, 是一种洁净的处理技术。

(3) 对环境要求低, 对 pH 值、温度等没有特别要求。

尽管光催化技术在光催化降解有机污染物方面具有许多十分明显的优点, 但在实际应用过程中还存在一些关键问题, 使其无法实现工业化, 这主要表现在以下几个方面:

(1) 由于光催化反应是基于体系对光能量的吸收, 因此要求被处理体系具有良好的透光性。当废水污染物浓度较高、颜色较深时将影响透光性进而影响处理效果。

(2) 太阳能利用率低, 由于目前研究的光催化剂均带隙较宽, 只能吸收紫外光或太阳光中紫外线部分, 对太阳光的利用率较低; 若只利用太阳光中的紫外线部分, 往往难以达到预期的处理效果。

(3) 制备光催化剂的成本较高, 不利于其大规模应用, 且分散于多相系统的催化剂回收较困难。

(4) 由于光催化降解有机污染物过程的复杂性以及现有测试方法的局限性, 使得光催化过程的反应机理到目前尚不清楚, 在一定程度上限制了光催化技术的工业化应用。

围绕以上这些关键问题开展探索研究, 不仅可望在光催化基础理论方面获得较大的突破, 而且有利于促进光催化技术真正在环境保护、光催化合成、功能材料等领域得到广泛应用。在基础研究方面, 光催化技术要解决的问题是提高检测水平, 加强对催化剂反应机理的研究, 为光催化氧化技术的工业化应用打下坚实的理论基础; 在应用研究方面, 光催化研究的核心是寻找性能优良的光催化剂, 这种催化剂不仅要求廉价易得, 且要有良好的对污水的处理效果及高的太阳光利用率, 这将是光催化剂能否工业化应用的关键, 也是科研工作者研究的重中之重。此外, 将光催化氧化技术与其它工艺联用以及大型光催化反应器的设计开发也是该工艺的重点。

1.5 铋系光催化剂研究进展

光催化氧化技术是近年来研究的一个热点领域, 而光催化剂则是该技术的关键所在。目前开发新型半导体光催化剂, 使其能被可见光激活, 且具有高的光催化活性是光催化剂研究的一个热点领域。铋系光催化剂因其在可见光 ($\lambda=420$) 下具有良好的光催化性能而被广泛关注和深入研究, 并取得了一系列重大科研成果。目前研究的铋系光催化剂大致可以分为以下三类:

1.5.1 氧化铋催化剂

Bi_2O_3 粉末样品同 TiO_2 类似, 为具有能带结构的半导体颗粒。悬浮在污水中的 Bi_2O_3 粉末, 当受到能量等于或大于其带隙的光照射时, 会产生导带电子和价带空穴, 它们及继而与 H_2O 和 O_2 等反应产生的高反应活性的自由基, 具有很强的还原性和氧化性, 可与催化剂颗粒表面吸附的有机物发生氧化还原反

应, 导致其降解。但是目前单独利用 Bi_2O_3 作为催化剂的研究成果报道较少, 这主要是由于单独使用 Bi_2O_3 催化效果不是很理想。王俊珍等^[38]采用 Bi_2O_3 为催化剂, 以活性红紫 X-2R 和弱酸性蓝 2BR 两种染料原液为目标污染物, 在光照条件下, 发现染料溶液的可见和紫外区的吸收峰都已消失, 这表明染料分子确实已发生了降解, 光催化反应不仅破坏了其共轭发色体系, 而且破坏了整个分子结构。说明 Bi_2O_3 具有较好的光催化性能。

1.5.2 钛酸铋系催化剂

Bi_2O_3 和 TiO_2 复合可形成具有多种晶相结构的复合氧化物, 通称为钛酸铋化合物。在它们的结构中均存在 TiO_6 八面体或 TiO_4 四面体, 而与之相连接的 BiO_n 多面体中存在因拥有 $6s^2$ 孤对电子对而具有立体活性的 Bi^{3+} 离子。它们的这一奇特的晶体结构和电子结构以及可见光范围内的良好催化效果使得科研工作者对它们发生极大兴趣, 成为近几年的一个研究热点, 且不断有研究成果见诸报道。W. Feng Yao 等^[39, 40] 利用化学方法制备了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末样品, 并以 10 ppm 甲基橙溶液作为目标污染物, 在紫外光的照射下, 这两种粉末样品分别在 1.5h 和 4h 处取得了良好的降解效果。此外他们还进行了 Ba 掺杂的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 方面的研究, 结果表明掺杂 0.5% 的 Ba^{2+} 能显著提高 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的光催化活性。

1.5.3 复合型铋系光催化剂

多元复合金属氧化物因其晶体结构和电子结构的多样性, 有可能同时具备响应可见光激发的能带结构和高的光生载流子移动性, 被作为潜在的高效光催化材料得到了广泛研究。目前在光催化分解水的研究中已发现一系列包含 TiO_6 、 NbO_6 或 TaO_6 八面体单元的多元金属氧化物具有较高的光催化活性, 其中一部分能被可见光激发且光量子效率远高于 TiO_2 。Bi 与一些金属组成的复合氧化物就是这其中的代表, 它们能被可见光激发且具有良好的光催化性能。但由于物质的晶体结构和电子结构的多样性以及实验条件的多样性, 这一类的物质还没有被充分研究和开发, 还有待于科研工作者的不断深入探索。Chuan Zhang^[41] 及 Jiaguo Yu^[42] 等分别利用水热法合成了 Bi_2WO_6 粉末样品, 通过 XRD、SEM 及 UV-Vis 分析表明该粉末样品在可见光下具有良好的吸收。其中, Jiaguo Yu 等以甲醛为目标污染物, 在可见光 ($\lambda > 420$) 照射下反应 20 小时, 甲醛的降解率高达 68.8

%。这表明 Bi_2WO_6 在可见光下具有良好的光催化性能。Junwang Tang等^[43]合成了可见光催化剂 CaBi_2O_4 利用其处理乙醛，在可见光($\lambda=440$)照射下，2h后处理率即可达到80%；将其用来处理亚甲蓝溶液，在可见光($\lambda=420$)照射下，处理效果要远好于 TiO_2 。

总之，铋系光催化剂，特别是钛酸铋系列化合物以及铋和其他金属形成的复合化合物，有可能具有良好的光催化效果，目前已有的研究成果充分证明了这一点。而且必定还有更多的具有良好光催化性能的铋系化合物等待着我们去探索和研究。

1.6 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 光催化剂研究进展

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTN) 属于 Aurivillius^[44]层状钙钛矿物质的一种。它是由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿结构 $[\text{Bi}(\text{TiNb})\text{O}_7]^{2-}$ 层相间隔而成，见图 1-1。B 位原子是由(TiNb)和氧形成 BO_6 八面体结构，Ti 和 Nb 处于氧八面体的中心，A 位的 Bi 离子处于八面体的空隙中。两个 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 离子层沿着 c 轴方向夹着钙钛矿结构 $[\text{Bi}(\text{TiNb})\text{O}_7]^{2-}$ 层，形成层状结构。

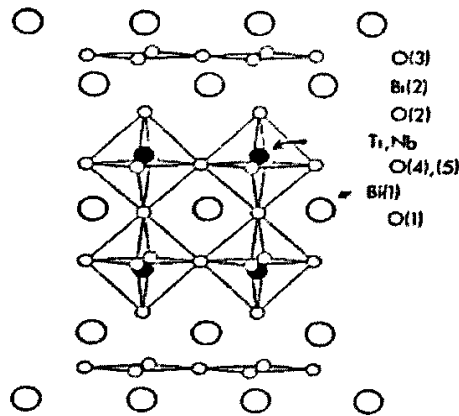


图 1-1 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的分子结构

Figure 1-1 The molecular structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

在以往的研究中， $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 由于低介电常数、高电阻率、低烧结温度等性

能常被用作压电材料；此外由于其疲劳特性好，漏电流小，居里温度较高，也常用作铁电材料。而将其作为光催化剂应用于工业废水处理则鲜有报道。从 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的结构可以看出，其分子中具有 BO_6 八面体结构。而根据已有的研究表明，含有 BO_6 八面体结构的物质往往具有较高的光催化活性。通过探索实验，我们已经证实 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 具有良好的光催化性能。同时，由于 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 本身属于 Aurivillius 结构的特点，决定了它很容易被掺杂改性，可以进一步提高其催化活性。因此进一步研究 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化性能是很有意义的。

1.7 研究的目的、意义及内容

近年来，污染问题越来越引起人们的重视，政府和各行业部门都采取了更加严格的控制标准和措施。虽然已有不少污染处理方法应用于实际生产中，但由于其本身的局限性，对于一些有毒、难降解的生化废水污水仍缺乏行之有效的技术方法。随着科技的不断进步，一些新的水污染治理技术开始显露出其独特效果，光催化氧化就是其中一个典型的代表。光催化氧化法是一种新型的水污染治理技术，利用光照射半导体催化剂，在水中产生氧化能力很强的羟基自由基氧化水中污染物，使其经过一系列中间过程，最终生成 CO_2 和其它无机离子。这种技术对难降解的人工合成有机物都有较高的处理效果，是一种具有开发潜力的水污染处理技术，受到各国学者的极大关注。

催化剂的制备和选择是影响光催化氧化技术处理效果的关键。目前所研究的催化剂多为过渡金属半导体化合物，如 TiO_2 、 ZnO_2 、 CdS 和 WO_3 等。但是它们都有一些共同的缺点，即带隙能较高，光激发波长为低于 385 nm 的近紫外光，可见光的利用率低，且光激发产生的电子与空穴非常容易复合，导致其光量子效率极低，极大的影响催化剂的光催化活性。

本课题正是基于上述前提下，致力于新型催化剂的研究。据以往的研究经验，具有 BO_6 八面体结构的多元金属氧化物具有较高的光催化活性，其中一部分能被可见光激发且光量子效率远高于 TiO_2 。 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的分子中具有 BO_6 八面体结构，因此它有可能具有良好的光催化性能且已经被探索实验所证实。本课题就是在这个前提下，研究 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的合成条件及其光催化活性。本课题采用高温固相法合成 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品，利用 X 射线衍射和扫描电镜对其结构及晶体形态进行表征和分析；详细研究了不同煅烧温度、煅烧时间下

所制备的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化性能；探讨了药剂投加量、染料初始浓度对光催化剂的影响；研究了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对不同染料的光催化性能；分析了不同过渡金属掺杂及掺杂量对光催化剂催化性能的影响；通过对化合物的结构特征进行分析，结合红外光谱、紫外-可见光谱扫描分析，对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化活性及光催化降解直接耐酸大红 4BS(简称 4BS)溶液的机理进行了探讨，并对 Aurivillius 结构及掺杂 La_2O_3 在提高催化剂活性方面的作用进行了分析。

第 2 章 催化剂的合成及其表征

2.1 试验部分

2.1.1 试验仪器及试剂

- 1) DRZ-4-16 型马弗炉, 天津市科学器材设备厂。
- 2) UV751GD 紫外/可见分光光度计, 上海分析仪器总厂。
- 3) AL-204 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司。
- 4) 玛瑙研钵。
- 5) D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪, 日本理学。
- 6) JSM-5610LV 扫描电镜, 日本电子。
- 7) 氧化铋, 分析纯 A.R., 上海恒信化学试剂有限公司。
- 8) 五氧化二铌, 高纯试剂 (>99.0%), 国药集团化学试剂公司。
- 9) 二氧化钛, 化学纯, 中国医药公司天津分公司。
- 10) 氧化镧, 高纯试剂 (>99.99%), 中国医药(集团)上海化学试剂公司。

2.1.2 样品的制备

2.1.2.1 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的制备

按所计算的化学计量比, 称取一定量的 Bi_2O_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 粉末样品, 于玛瑙研钵中充分研磨半小时左右, 置于刚玉坩埚中, 放入马弗炉在一定温度下煅烧一定时间, 然后将样品在炉内冷却至室温后取出, 所得样品再放入玛瑙研钵中, 研磨均匀备用。

2.1.2.2 掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品制备

按所计算的化学计量比, 称取一定量的 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 及 La_2O_3 粉末样品, 按上述制备过程进行合成, La_2O_3 的量根据所要求的掺杂浓度的不同而有所差别。

2.1.3 样品的分析及表征

2.1.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)

分析目的：分析样品的组成及晶体结构

测试条件：CuK α ($\lambda = 0.1540558\text{nm}$)；步长 0.02° ；管压 20kV；管流 60mA；扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ （日本理学）

2.1.3.2 扫描电镜 (SEM)

分析目的：观察颗粒形态及结晶度

仪器型号：JSM-5610LV 扫描电镜（日本电子）

2.2 结果与讨论

2.2.1 粉晶 X-射线衍射分析

2.2.1.1 Bi₃TiNbO₉ 粉末样品的 XRD 分析

对样品进行 XRD 分析，根据样品衍射线的位置、数目和相对强度，可以确定样品的成分及其相对含量。对于固相法而言，煅烧温度和时间是合成样品的两个最关键影响因素。我们在不同的温度和时间下进行了样品的合成实验，其 XRD 如图 2-1~2-6：

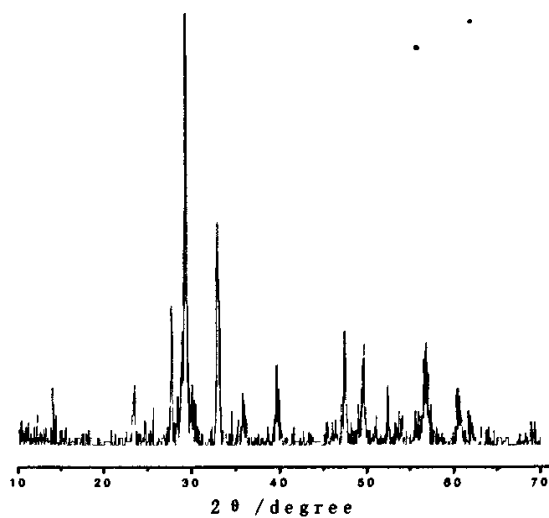


图 2-1 700°C 煅烧 2 小时的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-1 XRD pattern of the compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 700°C for 2h

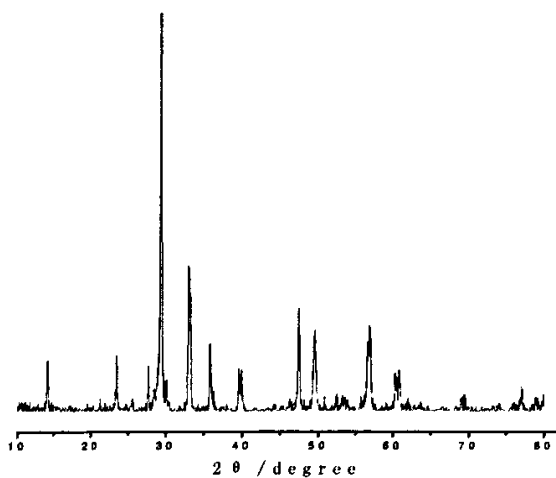


图 2-2 800°C 煅烧 2 小时的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-2 XRD pattern of the compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800°C for 2h

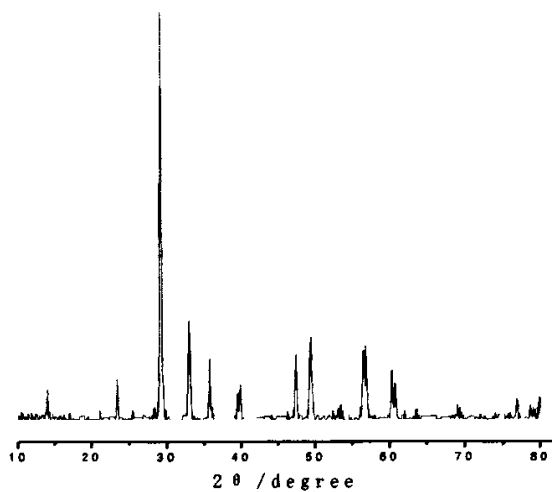


图 2-3 900°C煅烧 2 小时的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-3 XRD pattern of the compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 900°C for 2h

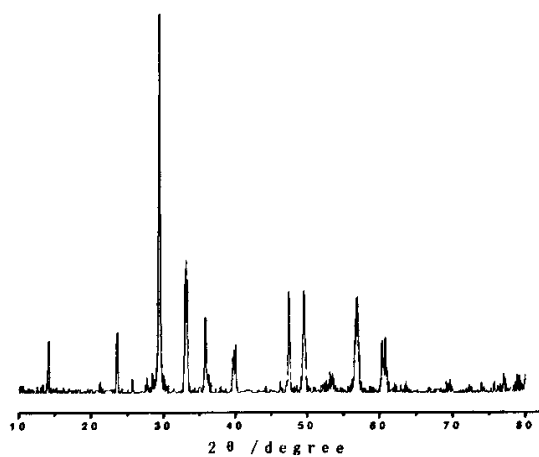


图 2-4 800°C煅烧 3 小时的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-4 XRD pattern of the compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800°C for 3h

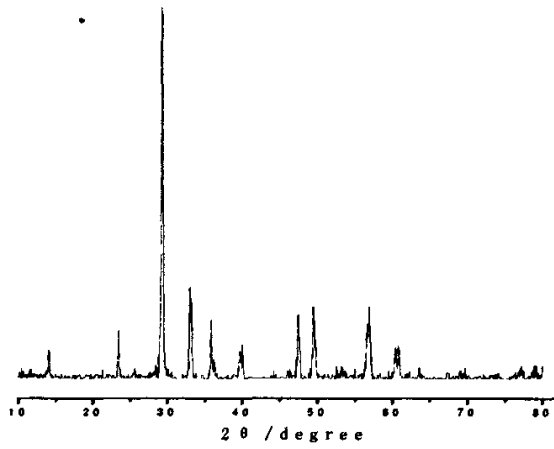


图 2-5 800℃煅烧 4 小时的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-5 XRD pattern of the compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800℃ for 4h

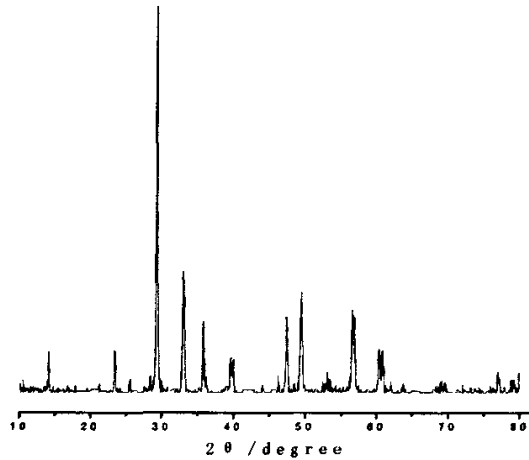


图 2-6 800℃煅烧 5 小时的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-6 XRD pattern of the compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800℃ for 5h

根据不同温度及时间下合成的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图 (图 2-1~2-6), 对照 JCPDF 卡 39-0233 分析可知, 在 700℃煅烧 2h 的条件下, 生成的衍射峰主要是

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的峰, 这表明生成的物质主要是 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, 但是其中含有少量杂峰。经过分析表明, 杂峰来自氧化物 Bi_2O_3 , 这应该是混合反应物中的 Bi_2O_3 还没有反应完全的缘故。在 800°C 煅烧两小时时, 所生成物质的衍射峰与 JCPDF 卡 39-0233 所给出的斜方相 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 完全吻合, 表明此时已经生成单一的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 相。该化合物属于斜方晶系, 空间群为 $\text{Pccn}(56)$, 晶胞参数为 $a=5.398 \text{ \AA}$, $b=5.441 \text{ \AA}$, $c=25.13 \text{ \AA}$ 。当在 900°C 煅烧两小时时, 衍射峰与 800°C 时完全相同, 但峰形变窄而且尖锐, 强度变高。同时, 在煅烧温度相同的条件下, 随着煅烧时间的延长, 物质的衍射峰也逐渐变尖锐, 衍射峰强度有所增强。

结晶完整的晶体, 晶粒较大, 内部质点的排列比较规则, 衍射线强而且尖锐对称; 结晶度差的晶体, 往往是衍射峰形宽阔而散, 而且结晶度越差, 衍射能力越弱, 衍射峰越宽。因此, 从上面的 XRD 分析可知, 生成的物质随着煅烧温度的提高和煅烧时间的延长, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的结晶度提高, 晶粒发育变好, 晶粒变大。

2.2.1.2 掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的 XRD 分析

为了考察不同 La_2O_3 掺杂量对合成 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的影响, 我们在 800°C 煅烧两小时条件下, 制备了不同掺杂氧化镧量的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品, 对其进行 XRD 分析, 如图 2-7~2-9 所示:

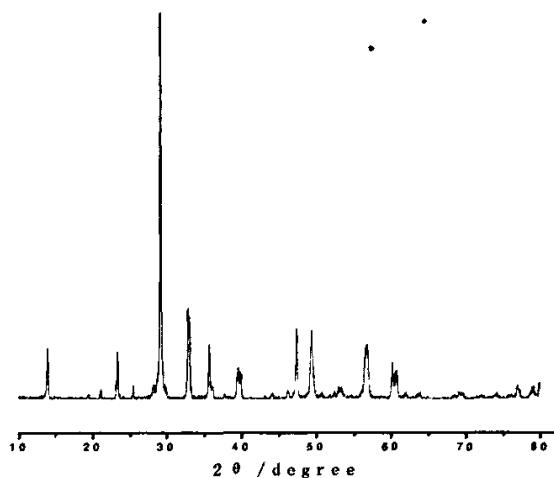


图 2-7 800℃煅烧 2 小时掺杂 0.1% La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图
Figure 2-7 XRD pattern of the 0.1% La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800℃ for 2h

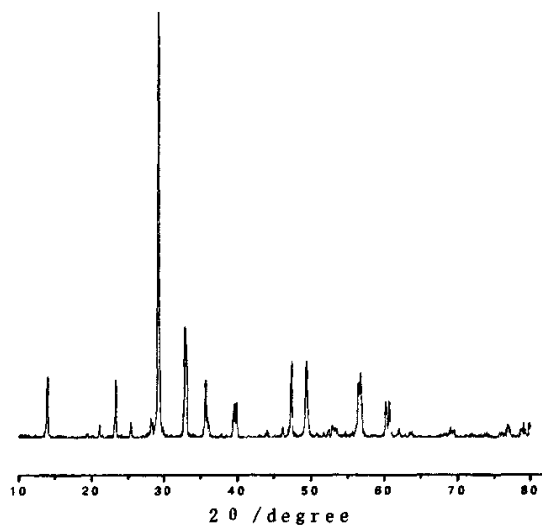


图 2-8 800℃煅烧 2 小时掺杂 0.2% La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图
Figure 2-8 XRD pattern of the 0.2% La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800℃ for 2h

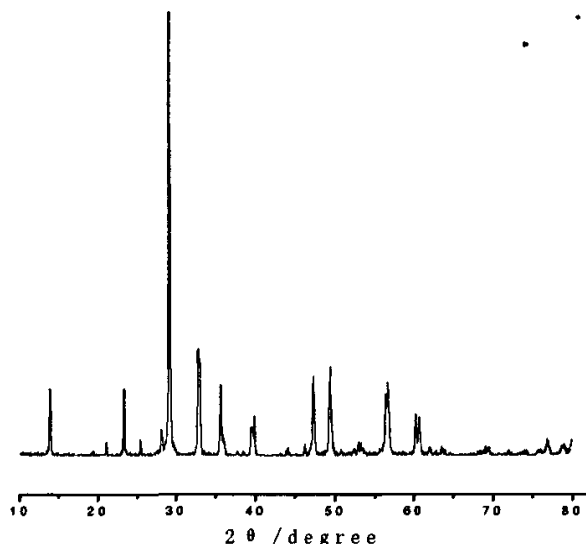


图 2-9 800℃煅烧 2 小时掺杂 0.3% La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 XRD 图

Figure 2-9 XRD pattern of the 0.3% La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800℃ for 2h

从图 2-7~2-9 可以看出, 在 800℃煅烧 2 小时的条件下, 掺杂不同量的 La_2O_3 , $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的衍射峰并没有发生较大的变化。也就是说, La_2O_3 的掺杂并没有改变 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的结构。此外, 从图中可以看出, 随着 La_2O_3 掺杂量的增大, 衍射峰强度有所增加, 表明晶体内部结晶度变好, 可见掺杂 La_2O_3 在一定程度上能够促进 La_2O_3 晶体的生长。

2.2.2 扫描电镜分析

颗粒的尺寸、结晶度及其分布是影响光催化剂活性的重要因素, 我们可以借助扫描电镜来进行观察。扫描电镜能够将物质以数千或几万倍的放大, 这样我们可以清楚的看到晶体的微观结构, 例如晶体结晶情况、晶体颗粒大小及其分布。根据这些, 我们可以优化合成条件, 取得理想的光催化效果。为清晰的观察 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及其掺杂粉末样品的微观形貌, 我们对样品进行了 SEM 分析。

2.2.2.1 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 分析

图 2-10 及 2-11 给出不同煅烧温度和时间下的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品的 SEM 图片:

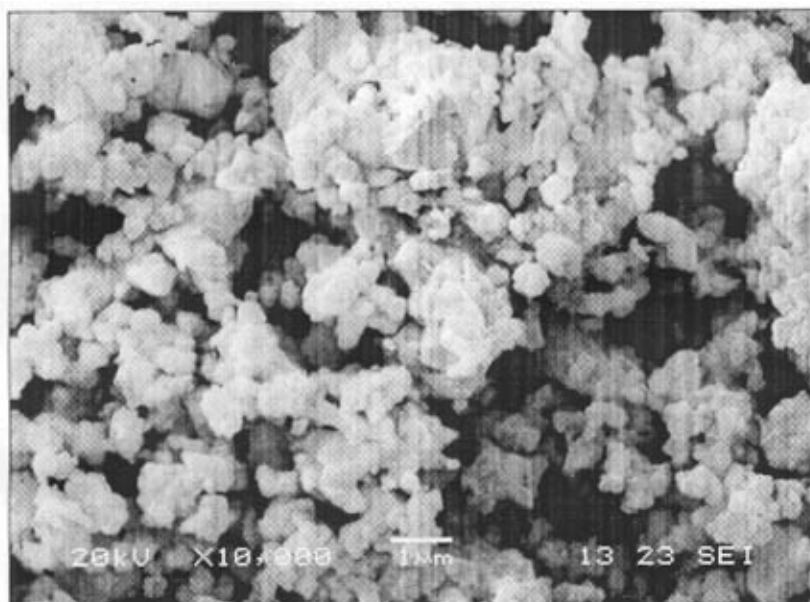


图 2-10 700°C煅烧 2h 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 照片
Figure 2-10 SEM picture of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 700°C for 2h

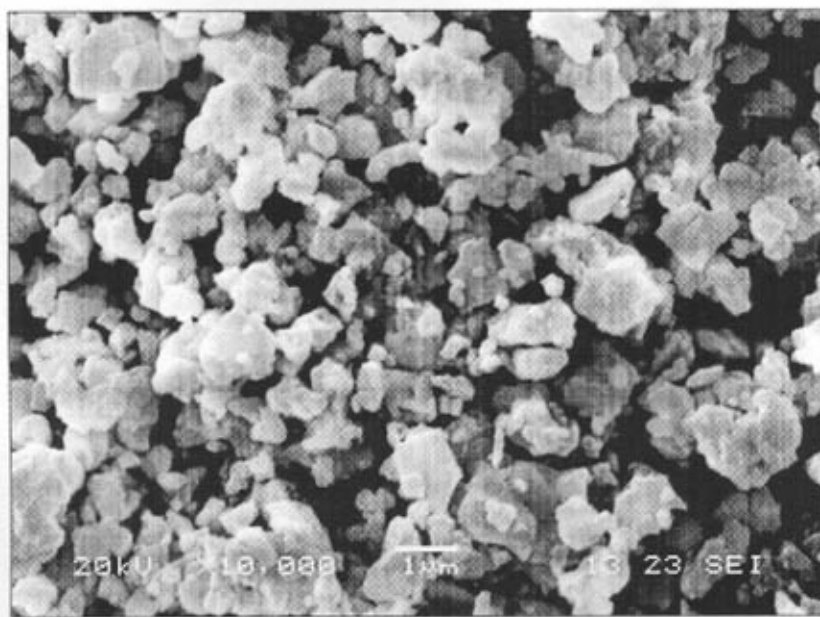


图 2-11 800°C煅烧 2h 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 照片
Figure 2-11 SEM picture of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800°C for 2h

图 2-10 及 2-11 分别是高温固相法在 700℃ 及 800℃ 煅烧 2 小时制备的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的放大 10000 倍的 SEM 照片。从图中可以看出, 煅烧 700℃ 两小时制备的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体结晶成团状, 结晶较差, 颗粒较小; 随着煅烧温度的升高, 到 800℃ 时合成的晶体结晶状况要好于 700℃, 其颗粒较大且紧密。这些结果都与 2.2.1 中 XRD 分析结果是一致的。

2.2.2.2 掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 分析

为了研究 La_2O_3 掺杂对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 形貌的影响, 图 2-12~2-14 给出掺杂不同量的 La_2O_3 制备的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品的 SEM 图:

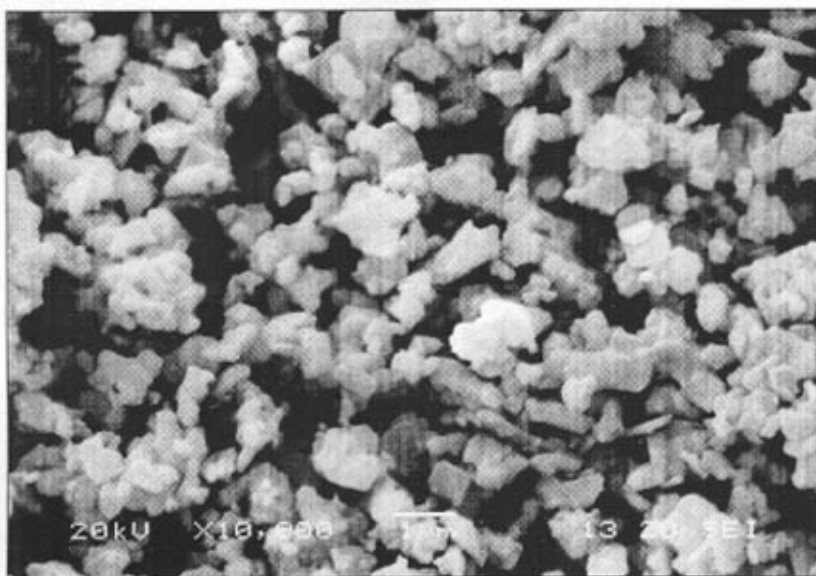


图 2-12 800℃ 煅烧 2h 时掺杂 0.1% La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 照片

Figure 2-12 SEM picture of the 0.1% La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800℃ for 2h

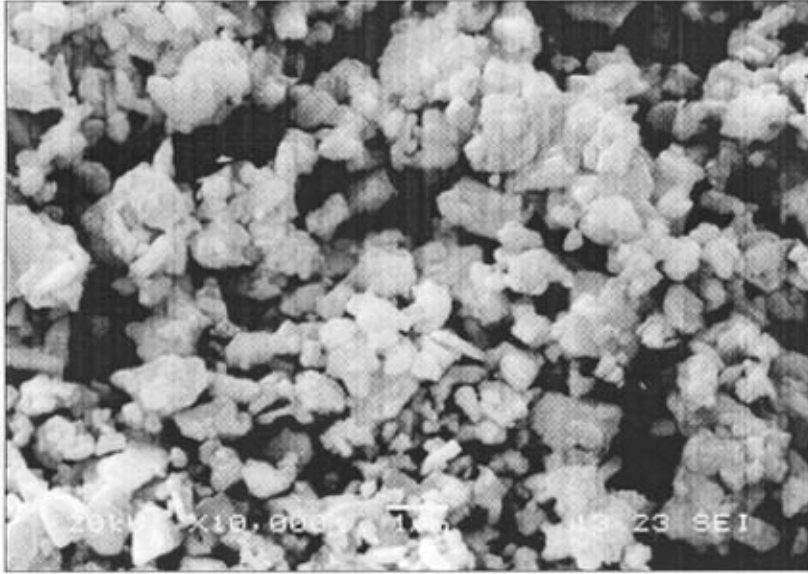


图 2-13 $800^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 时掺杂 0.2% La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 照片

Figure 2-13 SEM picture of the 0.2% La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800°C for 2h

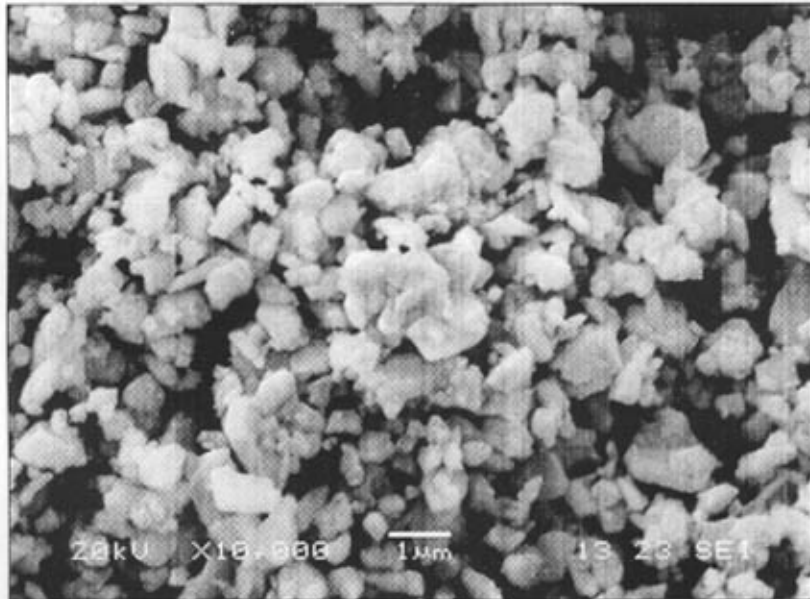


图 2-14 800°C 下煅烧 2 小时掺杂 0.3% La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 照片

Figure 2-14 SEM picture of the 0.3% La_2O_3 -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ at 800°C for 2h

将 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 图(图 2-10、2-11)与掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 SEM 图(图 2-12~2-14)对比可以看出, 掺杂 La_2O_3 对晶体的形貌基本没有影响, 表明掺杂没有改变 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的晶体结构。但是随着掺杂量的递增, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的颗粒变得稍清晰。这说明掺杂 La_2O_3 有利于 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体的发育, 使其结晶度有一定程度的提高。这与 2.2.1.2 分析是一致的。

2.3 小结

利用高温固相法合成了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品, 利用 XRD 及 SEM 分析了样品的结构及形貌, 所得结论如下:

(1) 煅烧温度及时间对晶体生成有重要影响, 700°C 时煅烧 2 小时 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品已经基本生成。随着温度的升高及时间的延长, 物质的衍射峰变尖锐变强, 到 800°C 煅烧 2 小时时, 生成的物质全部是 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体, 其衍射峰与 JCPDF 卡片 39-0233 完全吻合。进一步提高温度和延长煅烧时间会促进晶体生长, 使晶体颗粒变大, 结晶度变好, 分散均匀。

(2) 掺杂 La_2O_3 并没有改变 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的物质结构和形貌, 但是随着掺杂量的增加, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的颗粒略有变大, 这表明掺杂在一定程度上促进了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体的生长, 其结晶度有所提高。

总之, 利用高温固相法在 800°C 煅烧 2 小时即可合成高纯度的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 。但是值得注意的是, 所合成的物质摆脱不了固相法的固有缺陷, 即原料难以混合均匀、反应温度高、反应不易完全进行, 所以生成的物质颗粒较大, 分散不均匀。从光催化角度来说, 这是不利于提高光催化活性的。本实验先后利用硝酸盐及硫酸盐来替换氧化物进行合成, 但效果不明显。因此, 建议后续研究可以利用软化学方法进行物质合成, 以期合成纳米级物质, 提高其催化性能。

第3章 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺镧的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 降解 4BS 的试验研究

3.1 实验部分

3.1.1 实验仪器及试剂

- 1) DRZ-4-16 型马弗炉, 天津市科学器材设备厂;
- 2) UV751GD 紫外/可见分光光度计, 上海分析仪器总厂;
- 3) AL-204 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司;
- 4) 20W 高硼紫外灯, $\lambda=253.7\text{nm}$;
- 5) Hg97-A 型电热恒温磁力搅拌器, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;
- 6) TDL800-2B 台式离心沉淀机, 上海安亭科学仪器厂;
- 7) AL-204 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司;
- 8) UV-B 型紫外辐照计, 北京师范大学光电仪器厂;
- 9) UV-2100 紫外可见光谱仪, 日本;
- 10) 玛瑙研钵;
- 11) 一次蒸馏水;
- 12) 氧化铋, 分析纯 A. R., 上海恒信化学试剂有限公司;
- 13) 五氧化二铌, 高纯试剂 (>99.0%), 国药集团化学试剂公司;
- 14) 二氧化钛, 化学纯, 中国医药公司天津分公司;
- 15) 氧化镧, 高纯试剂 (>99.99%), 中国医药(集团)上海化学试剂公司;
- 16) 直接耐酸大红(4BS)、酸性红 G、甲基橙, 工业级, 市售。

3.1.2 实验方法

在 300ml 的烧杯中加入 150ml 一定浓度的 4BS 溶液模拟染料废水, 称取一定量的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 或掺杂氧化镧后的粉末倒入杯中, 放入自制的反应器, 然后加入磁转子, 开启 20W 紫外杀菌灯(主波长为 253.7nm, 光强为 $0.745\text{mW}/\text{cm}^2$), 利用磁力搅拌器进行搅拌, 每隔 20min 取样, 所取试样经离心机高速离心分离 30min, 取其上清液, 在染料最大吸收峰波长下测其吸光度, 以评价催化剂的降解效果。降解时间一般为 120 分钟。

3.1.3 分析方法

(1) 采用 UV-2100 紫外可见光谱仪在 190—700nm 的波长范围内对 4BS 染料进行扫描，得出 4BS 溶液的最大吸收波长。

(2) 使用 UV751-GD 型分光光度计在染料最大吸收波长处测得所取样品吸光度值，通过该吸光度值进而分析滤液中染料的浓度。

3.2 结果与讨论

3.2.1 染料测试波长的确定

配制浓度依次为 20mg/L、30mg/L、40mg/L 的 4BS 标准溶液，用紫外-可见光谱仪在 190~700nm 范围内对 4BS 染料溶液进行全程扫描（见图 3-1），发现其在 208nm、256nm、337nm 和 500nm 处有吸收峰。其中 500nm 处的吸收峰峰形较宽，波长变化对读取的吸光度值影响较小，同时，该峰位于可见光区，所以可以直接通过观测颜色的深浅来判断溶液浓度的变化。因此，选取 $\lambda = 500\text{nm}$ 作为染料的最大吸收波长，在此波长下进行吸光度测试，进而计算其降解率。

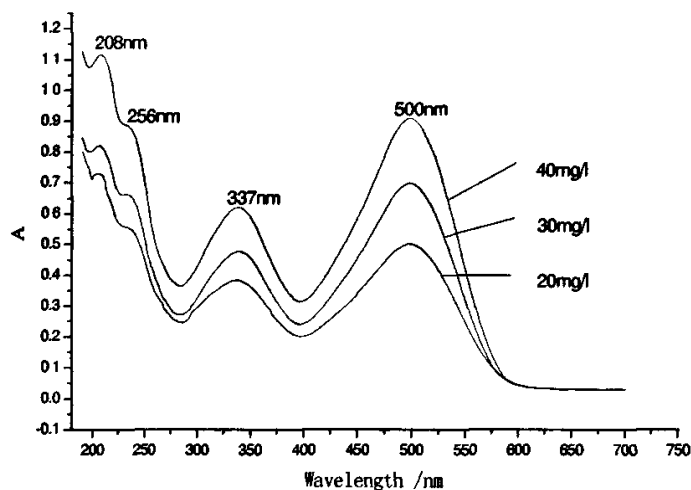


图 3-1 4BS 的紫外—可见吸收光谱

Figure 3-1 UV-Vis absorption spectrum of 4BS solution

3.2.2 标准曲线的绘制

配制浓度分别为 5、10、20、30 和 40mg/L 的 4BS 溶液，于波长为 500nm 处，用 10mm 石英比色皿测定样品吸光值(A)，测得的吸光值(A)与 4BS 溶液浓度的关系如图 3-2 所示：

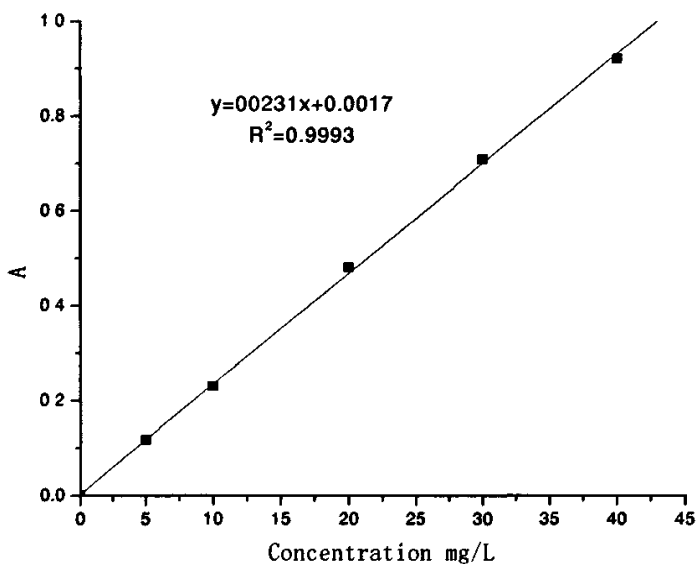


图 3-2 4BS 溶液标准曲线.
Figure 3-2 Standard curve of 4BS solution.

实验结果说明，溶液浓度 C 与吸光度 A 表现出很好的线性关系(相关系数 $R = 0.9993$)，所得曲线拟合得标准曲线方程为：

$$Y = 0.0231X + 0.0017 \quad \text{式(3-1)}$$

式中，Y 为吸光值，X 为 4BS 溶液的质量浓度 (mg/L)。由式(3-1)可见染料溶液的吸光度和其浓度成线性关系。接下来测出吸光度 A 均可通过上式计算出染料溶液的质量浓度 (mg/L)。同时，由于式中 0.0017 对吸光度值影响较小，为了计算方便，式(3-1)可变为下式 (3-2)：

$$Y \approx 0.0231X \quad \text{式(3-2)}$$

根据上面的关系式，我们可以得出降解率(D%)的计算公式：

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad \text{式(3-3)}$$

式中： A_0 ：表示 4BS 溶液初始吸光度；

A_t ：表示 4BS 溶液在 t 时间的吸光度。

3.2.3 反应条件实验

为了确定催化反应条件(如光照，曝气、搅拌等)对 4BS 溶液脱色的影响，我们进行了不同的反应条件实验。实验中所用催化剂为 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($800^\circ\text{C} \times 2\text{h}$)，用量为 450mg，4BS 溶液浓度为 30mg/L，用量为 150ml。在不同反应条件下，每隔一定时间取样，降解 120 分钟，将所取试样离心半个小时后，取其上清液，在 500nm 处测定溶液吸光度，结果如表 3-1 及图 3-3：

表 3-1 反应条件实验

编号	曝气	搅拌	紫外光	催化剂
A		√	√	
B		√		√
C	√	√	√	√
D		√	√	√

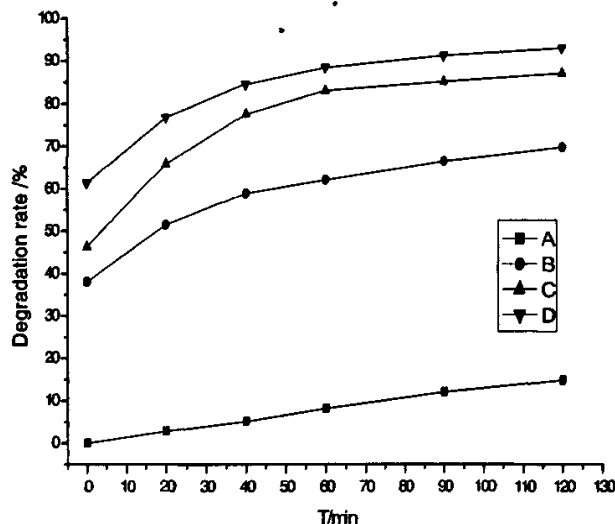


图 3-3 反应条件实验

Figure 3-3 Experiments under different reaction conditions

从图 3-3 中曲线 A 可以看出, 4BS 染料在紫外光灯的作用下有部分分解了, 但是 4BS 是一种阴离子直接染料, 在溶液中的稳定性好, 所以只有约 15% 的降解率, 这应该是 4BS 染料直接吸收紫外光的能量而发生光解造成的。而从图 B 可以看出, 在无光源仅有搅拌及催化剂的条件下, 4BS 有一定程度的脱色, 这应该是染料被吸附的结果, 关于吸附原理将在下面的章节中进行讨论。从图 3-3 中还可看出, 有无曝气条件对光催化剂的催化效果有较大的影响, 没有曝气的条件下效果最好, 而在曝气的条件下反而降低了脱色的效果(D>C)。这可能有几方面的原因, 首先, 曝气有可能影响催化剂对 4BS 染料的吸附, 而催化剂对有机物的吸附无疑是可以促进光催化效率的^[45]; 其次, 可能是由于曝气管置于溶液中, 影响了搅拌的效果, 进而影响光催化作用的进行。所以根据以上条件实验, 后续的研究选择在搅拌和紫外光灯照射的条件(实验条件 D)下进行。同时需要指出的是, 在实验方法中指定的 0min 试样是在催化剂分散均匀后取的样品, 一般是催化剂加入并搅拌 5min 后所取得的试样。由于通过搅拌来达到催化剂的分散均匀, 所以, 在分散的过程中, 催化剂会使 4BS 溶液发生吸附及降解

而脱色。

3.2.4 反应物光催化实验

本文是以 Bi_2O_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 为原料，通过高温固相法合成 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的。为了考察它们对光催化的影响，本次实验将分别以以上三种物质为催化剂，在搅拌和紫外光照的条件下降解 4BS 染料溶液，分析其降解结果。其中催化剂的投加量为 450mg，4BS 溶液浓度为 30mg/L，用量为 150ml。每隔一定时间取样，离心 30min 后，取上层清液，于 500nm 处测定吸光度。试验结果如图 3-4 所示：

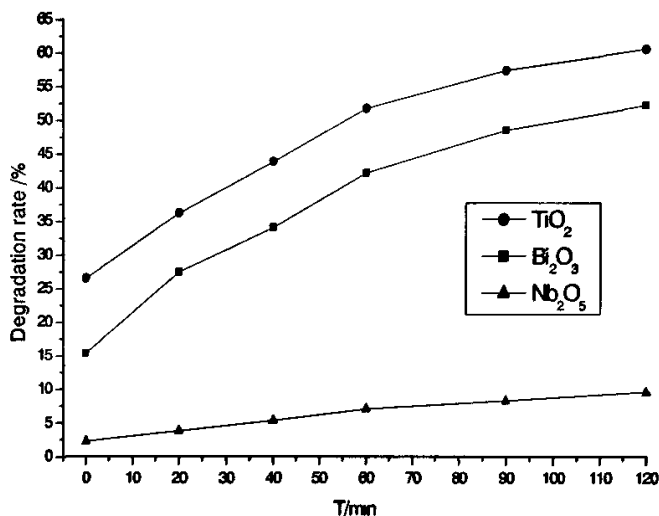


图 3-4 原料的光催化实验

Figure 3-4 Photocatalysis experiments on raw materials

从图 3-4 可以看出， Bi_2O_3 及 TiO_2 对 4BS 具有一定的降解作用，而 Nb_2O_5 对染料则基本没有降解。这是因为投加的 Bi_2O_3 及 TiO_2 对 4BS 具有较强的吸附作用，且 Bi_2O_3 及 TiO_2 在紫外光下均有一定的吸收，因此对染料有一定的降解作用。而 Nb_2O_5 则在紫外光下几乎没有吸收，对染料也基本没有降解。

3.2.5 煅烧温度对催化剂性能的影响

将称量及研磨好的生料分别在 700℃、800℃、900℃下焙烧两小时，并在炉内自然冷却至室温。然后将合成的样品充分研磨细，进行光催化降解实验，对其光催化活性进行评价，4BS 溶液的浓度为 30mg/L，用量为 150ml，催化剂投加量为 3g/L。其结果如图 3-5 所示：

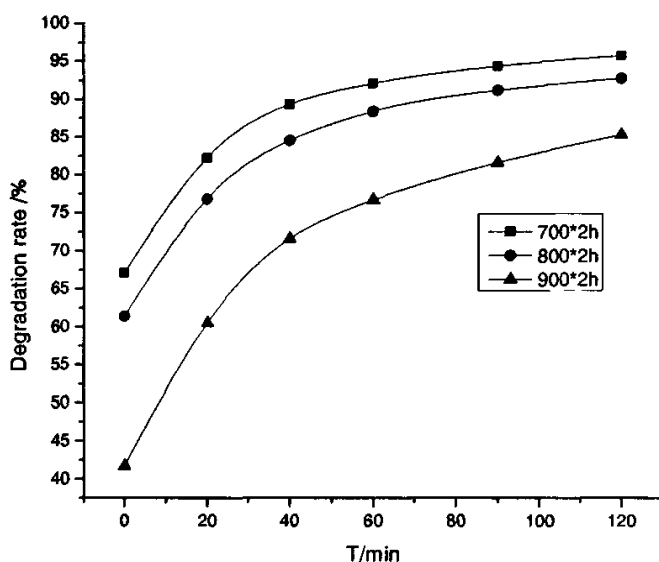


图 3-5 煅烧温度对催化剂活性的影响

Figure 3-5 The effects of the calcined temperature on the photocatalytic activity

从图 3-5 可以看出，煅烧温度对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 光催化剂的催化性能有较大的影响。在相同的煅烧时间（2 小时）内，随着煅烧温度的提高，催化剂光催化活性下降。我们知道，随着晶粒粒径的减小，分立能级增大，其吸收光的波长变短，光生电子比宏观晶体具有更负的电位，相应的表现出更强的还原性；而光生空穴具有更正的电位，故表现出更强的氧化性^[46,47]，由于氧化和还原能力增强，催化剂光催化活性也因此提高。另一方面，颗粒小的物料比颗粒大的物料具有更多的表面能，因此催化剂表面积越大，吸附量就越大，活性就越高。因此我们需要制备的催化剂必须是结晶度较低、颗粒较小物质。根据前文的 XRD、SEM

和降解试验分析可知, 虽然 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 在 700°C 煅烧 2h 时的光催化活性最高, 但由于本课题所研究的是 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化性能, 含有的杂质 Bi_2O_3 将给后续的分析研究带来不便。因此, 本论文中 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的最佳合成温度选定为 800°C , 此时催化剂为单一的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体, 且具有较好的光催化性能。接下来的实验将在此基础上合成催化剂样品。

3.2.6 煅烧时间对催化剂性能的影响

将合成原料称量及研磨好, 在 800°C 下分别焙烧 2h、3h、4h, 样品均在炉内自然冷却至室温取出, 并充分研磨细, 然后进行光催化降解实验, 评价其光催化活性。4BS 溶液的浓度为 30mg/L , 用量为 150ml , 催化剂投加量为 450mg , 结果如图 3-6 所示:

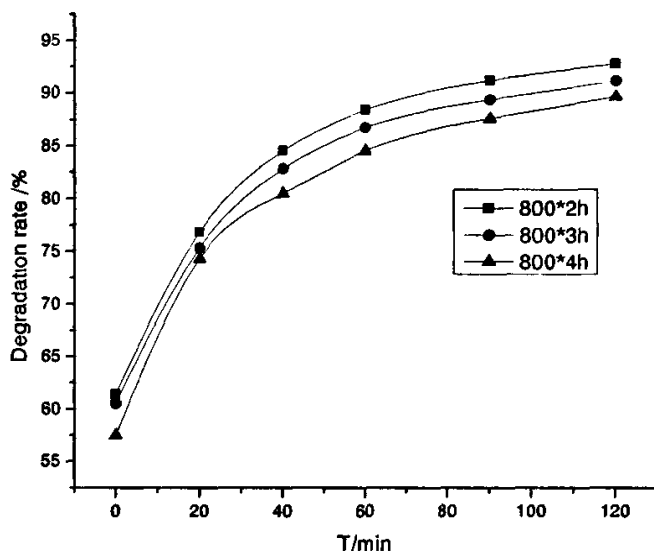


图 3-6 煅烧时间对催化剂活性的影响

Figure 3-6 The effects of the calcined time on the photocatalytic activity

从图 3-6 中可以看出, 煅烧时间对催化剂的活性也有较大的影响, 随着煅烧时间的延长, 催化剂的活性逐渐下降。一般来说, 随着煅烧时间的延长, 反应物的化学反应及结晶时间也就变长, 晶体发育变好, 晶粒长大, 分散渐趋于均匀。根据 3.2.5 节的分析可知, 这是不利于光催化活性的。因此, 经分析催化

剂 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体的最佳合成条件应该是在 800°C 煅烧两小时。以后的合成条件都将在此基础之上进行。

3.2.7 染料初始浓度对光催化剂性能的影响

染料初始浓度不同,会对催化剂的催化效果产生一定的影响。为了确定它们之间的关系,我们利用不同浓度的 4BS 溶液进行光催化实验。分别配制浓度为 20mg/L 、 30mg/L 、 40mg/L 的 4BS 溶液,各取 150ml ,投加 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化剂 450mg ,在相同的条件下进行降解实验。其结果如图 3-7 所示:

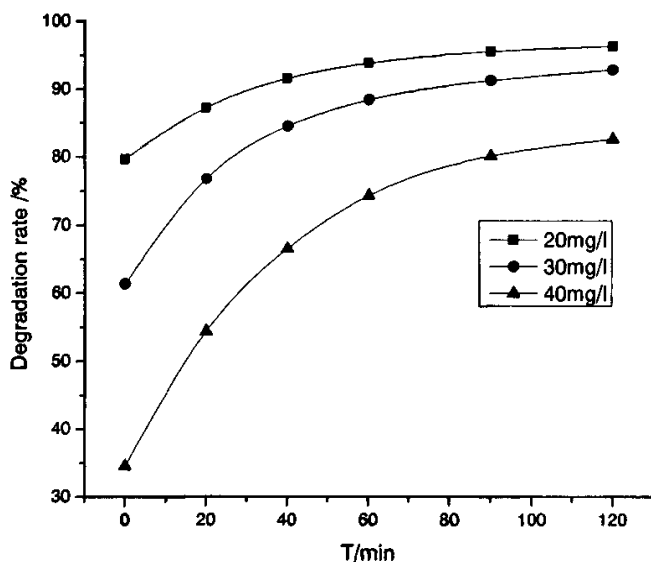


图 3-7 染料不同初始浓度对催化剂活性的影响

Figure 3-7 The effects of the initial dye concentrations on the photocatalytic activity

从图 3-7 中可以看出,随着染料浓度的升高,处理效果下降。尤其是处理高浓度的染料溶液时,降解效果下降非常明显。这可能是由于过多的染料分子阻碍了对紫外光的透过和吸收,从而导致降解率下降。一般来说,光催化氧化法适合处理低浓度难降解的有机废水,当废水浓度过高时,混浊的溶液不利于紫外光的透过,也就会影响到光催化反应的进行,进而影响降解率。因此,高浓度的染料废水需要降解更长的时间。而染料浓度过低,虽然降解较快,但易于

造成光催化剂的浪费。因此，结合本实验的实际情况，接下来的试验中将采用 30mg/L 作为降解浓度进行降解试验。

3.2.8 催化剂投加量与降解率的关系

为研究光催化剂投加量对染料溶液降解率的影响，我们进行了不同的投加量实验。各取 150ml 4BS 溶液，分别投加 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品 2.0 g/L、3.0 g/L、4.0 g/L，在相同的条件下进行光催化降解实验，实验结果如图 3-8 所示：

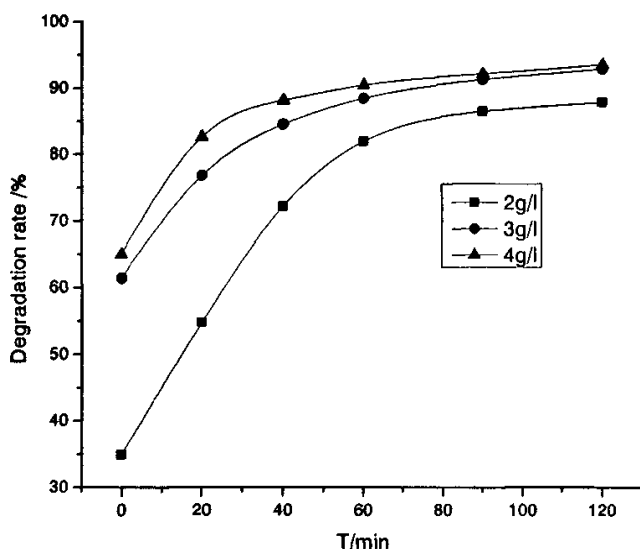


图 3-8 催化剂投加量对 4BS 降解率的影响

Figure 3-8 The effects of the dosages of the catalyst on the degradation rate of 4BS

由图 3-8 可以看出，4BS 降解率随着催化剂投加量的增大而提高。当催化剂投加量为 3g/L 时，2h 后的处理率为 92.8%；当加大投加量到 4g/L，2h 后的处理率升高到 93.5%，但是相对于投加量的增加幅度，处理率上升极其缓慢。可见，光催化剂存在一个最佳的投加量，为了提高处理效果而盲目的增大投加量，既难达到预期处理效果，又容易造成催化剂的浪费，这是不经济因而也是不可取的。因此，结合本实验的实际情况，接下来的降解试验将以 3g/L 的投加量为准。

3.2.9 催化剂对不同染料的催化性能

在以上的实验中，我们以 4BS 染料溶液模拟染料废水，对催化剂光催化性能进行了评价，并且表现出较好的去除效果。但是染料废水种类很多，对于其他的染料废水，我们所合成的催化剂是否也有良好的催化效果呢？带着这个疑问，我们分别选用了酸性红 G 和甲基橙这两种典型难降解染料，对催化剂对其它染料废水的处理能力进行了初探性研究。

分别配制浓度为 30mg/L 的酸性红 G，以及 5mg/L 的甲基橙溶液。利用在 800℃下煅烧 2 小时合成的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品，在搅拌和紫外光照的条件下，处理上述染料溶液。定时取样，经离心分离，取上清液，用分光光度计测其吸光度(酸性红 G 在 505nm，甲基橙在 462nm)，通过公式 (3-3) 计算降解率 D。结果如图 3-9 所示：

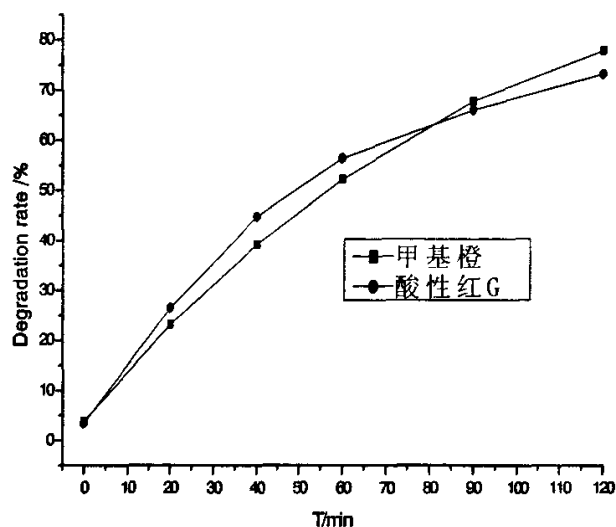


图 3-9 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对甲基橙及酸性红 G 的降解率

Figure 3-9 The degradation rate of methyl orange and acid red G over $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

从图 3-9 可以看出，合成的催化剂对酸性红 G 溶液和甲基橙溶液都有较高的去除能力，2h 后降解率分别达到 73% 及 77%。从染料的结构分析其中原因，

酸性红 G 与甲基橙均是具有单偶氮结构的染料(见图 3-10)。所以,通过对以上两种染料处理结果可以认为: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对偶氮结构的染料有较好的处理效果。

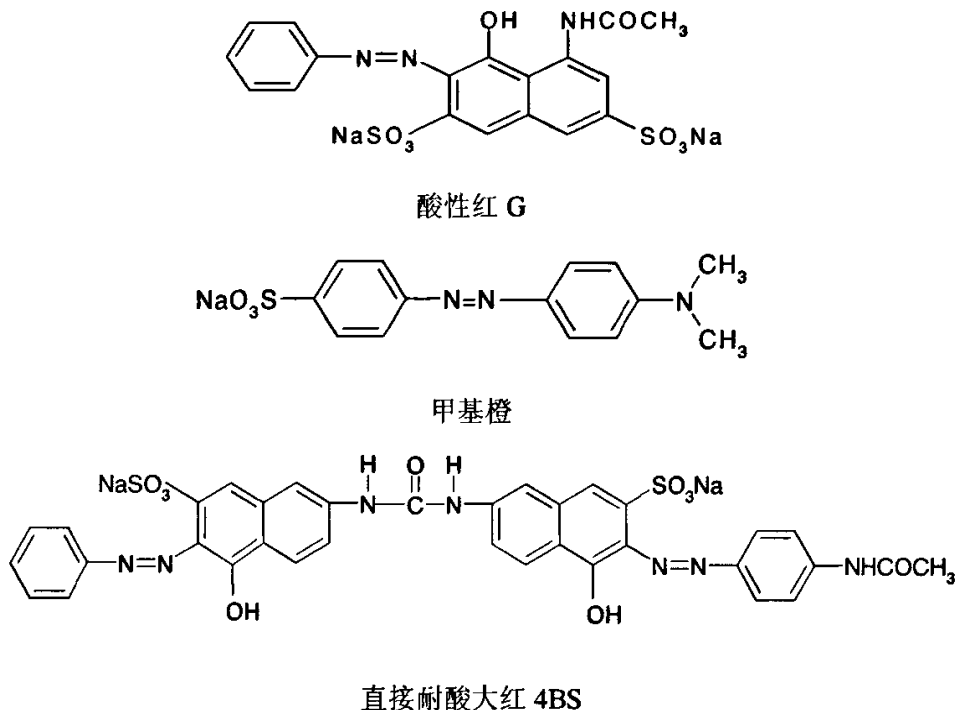


图 3-10 三种偶氮染料的结构图

Figure 3-10 The molecular structures of three azo dyes.

3.2.10 掺杂对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化性能的影响

3.2.10.1 不同离子掺杂对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化性能的影响

金属离子掺杂技术是提高催化剂活性的一种有效手段。合适的金属离子掺杂后的催化剂,可以成为光生载流体的捕获阱,延长载流子的寿命,可以更有效的捕获电子或者空穴,加速了电子-空穴对的形成,从而提高光催化剂的催化活性。但是由于各金属离子具有不同的结构,它进入催化剂后的作用方式也是各不相同的,因此掺杂不同的金属离子,对催化剂性能的影响是不一样的。

本实验首先选用 La_2O_3 、 CuSO_4 、 BaCO_3 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 这四种常用的金属离子进行掺杂,并通过降解 4BS 染料溶液,考察其降解率来评价掺杂效果。4BS 染

料溶液浓度为 30mg/L, 用量为 150mg, 催化剂的掺杂量均为 0.5% (质量比), 用量为 450mg。结果如图 3-11 所示:

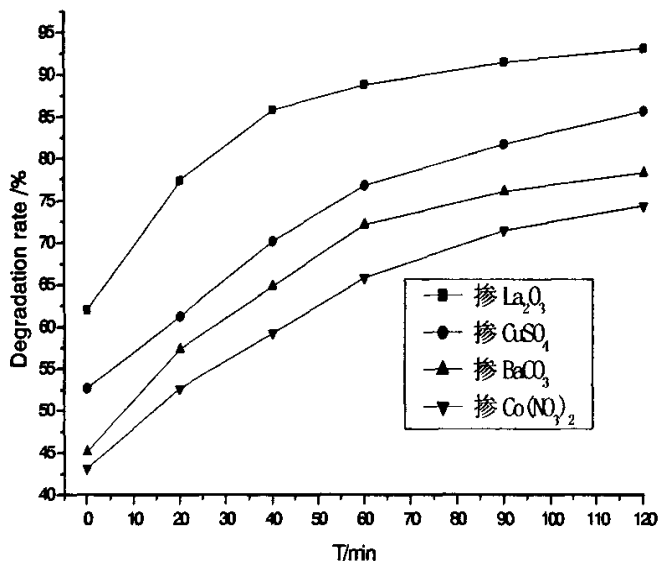


图 3-11 不同掺杂物质对催化剂活性的影响

Figure 3-11 The effects of the dopants on the photocatalytic activity

从图 3-11 中可以看出, 不同物质掺杂后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 表现出了不同的催化活性。从实验结果来看, 掺杂镧的样品表现了较其它物质更好的光催化活性, 且从已有的研究来看, 稀土元素是常用的对含铋化合物的掺杂元素, 因此后续研究将围绕镧来展开。至于镧元素在掺杂中所起的作用将在后续章节中进行分析讨论。

3.2.10.2 掺杂不同量的 La_2O_3 对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化性能的影响

掺杂稀土元素是提高催化性能的有效方法之一。稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构、大的原子磁矩、很强的自旋-轨道耦合、多变的配位数和晶体结构。可以作为电子俘获剂, 降低电子-空穴对的复合几率。而且稀土离子的基态和激发态的能量较接近, 在可见光区能吸收部分可见光, 使 f 电子从基态跃

迁到激发态，因此，它们是一些高新技术材料中不可替代的关键元素^[48]。

通过 3.2.10.1 可知，掺杂 La_2O_3 后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品光催化较其它物质效果好。根据研究资料显示，所有的物质掺杂均存在一个最佳掺杂量的问题，掺杂量过大或过少，均不能达到最佳的效果。因此我们有必要对 La_2O_3 的掺杂量进行进一步的研究。将按不同要求(掺杂量按质量比分别为：0.1%、0.2%、0.3%)准确称量并研磨煅烧，合成后的样品用来降解 4BS 溶液，考察其光催化活性。结果如图 3-12 所示：

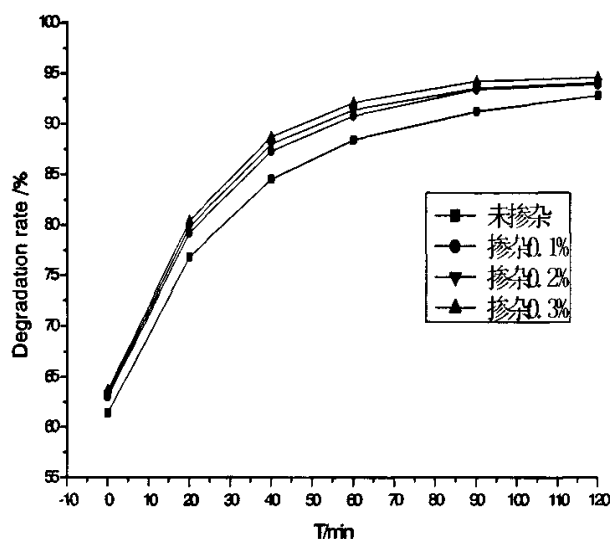


图 3-12 不同掺杂浓度对催化剂性能的影响

Figure 3-12 The effects of the concentration of the dopant on the photocatalytic activity

从图 3-12 中可以看出，掺杂 La_2O_3 后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品均比未掺杂的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化性能要好，可见掺杂确实可以提高 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的光催化能力。同时，不同的掺杂量对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品催化性能的影响也是不同的，掺杂 0.2% 的 La_2O_3 后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品，在 1 小时内对 4BS 降解率可达到 92.1%，其它的掺杂量均达不到这一效果。因此我们可以断定 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的最佳掺 La_2O_3 量为 0.2% (质量比)。另外，掺杂后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品在最初对 4BS

染料的吸附也有所加强,关于这些现象将在第四章讨论 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品光催化降解机理时给与解释。

3.2.11 La_2O_3 掺杂前后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 在荧光灯下的光催化性能

为进一步考察掺杂 La_2O_3 后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品的光催化性能,我们在荧光灯 ($\lambda=365\text{nm}$) 下,利用光催化剂降解 4BS 染料溶液,结果如图 3-13 所示:

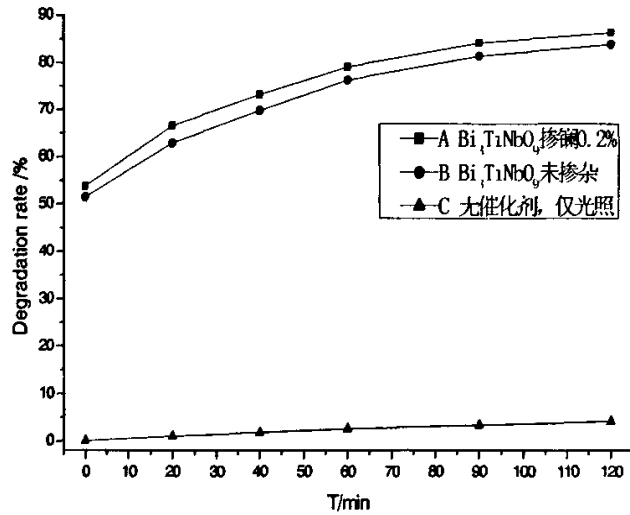


图 3-13 催化剂在荧光灯下的光催化活性

Figure 3-13 The photocatalytic activities of catalyzers under UV(365nm) irradiation

从图 3-13 中,我们可以看出,在没有催化剂仅仅有荧光灯的照射下,4BS 溶液基本不会降解。未掺杂 La_2O_3 的条件下, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体依然对 4BS 溶液有较好的催化效果,2h 后的降解率达到了 83%; 掺杂镧后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品催化性能有一定程度的提高,最终降解率达到了 86.3%。我们知道,荧光灯的发射波长为 365nm,入射波长的增大表明入射光的能量降低,对催化剂的激发能量也就降低了,因此,催化剂对染料的降解效果比在紫外灯照射时有所降低。总之, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺杂镧的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品在荧光灯照射下,依然有

较强的吸收,这表明 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对紫外光的响应波段较宽,具有较强的适应性。

3.3 小结

本章利用 4BS 染料溶液模拟难降解废水,在紫外灯照射及磁力搅拌的条件下,进行光催化降解实验。研究了染料溶液的吸收波长及光催化反应的最佳进行条件;探讨了催化剂的最佳煅烧温度及煅烧时间;催化剂投加量及有机物初始浓度对催化剂性能的影响;催化剂对不同性质的染料的催化性能。并在此基础上进行了过渡金属掺杂的研究,找出了最佳掺杂物质及其掺杂量。现将其小结如下:

(1) 4BS 染料溶液在 500nm 处有较强的吸收,此处吸收峰形较宽且位于可见光区,因此可以选此处作为染料的最大吸收波长,利用分光光度计对降解溶液的上清液进行吸光度测试,进而计算其降解率。

(2) 在不同的实验条件下进行光催化降解实验,结果显示在紫外灯照射及磁力搅拌条件下可以达到最佳的降解效果。

(3) 煅烧温度及煅烧时间对催化剂活性具有决定性的影响。煅烧温度过低、煅烧时间过短,都会造成催化剂样品合成不纯的情况,给我们的实验分析带来了不便;而煅烧温度过高或者时间过长,则晶体发育过度,晶粒过大,比表面积过小,样品的光催化性能也较差。因此,800℃下煅烧 2 小时是最适宜的样品合成温度和时间。

(4) 染料的初始浓度对催化剂的催化效果有较大的影响。染料初始浓度越低,降解越迅速,降解效果也越好;随着染料浓度的升高,降解变得缓慢,这意味着需要更长的催化降解时间。

(5) 催化剂的投加量对降解率也有影响。更大的投加量将会有更快更好的处理效果。但是,从实验过程来看,当投加量为 3g/L 时,再加大催化剂的投加,降解率提高不是很明显,这从经济的角度来说是不可取的。

(6) 利用制得的催化剂样品降解两种染料酸性红 G 和甲基橙,均取得了较好的降解效果。这表明所制得的催化剂对偶氮染料废水具有较广泛的适用性。

(7) 合适的离子掺杂可以较好的提高催化剂的催化活性,同时掺杂也存在一个最佳量,过多或过少的掺杂量都达不到最佳的降解效果。本实验中,掺杂 0.2% (质量比) 的 La_2O_3 可以较大幅度的提高 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化性能。

(8) 在荧光灯 (365nm) 下的降解实验证明, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 均有较好的光催化活性。这表明所合成的催化剂具有较宽的紫外光响应范围。

总之, 合成的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对 4BS 染料溶液有较好的降解效果, 通过实验, 探讨了催化剂的最佳使用条件及影响其催化性能的一些因素, 得出了一些有益的结论, 为今后的催化剂合成及应用作了一些有益的铺垫。但是, 影响催化剂性能的因素是多方面的, 且因催化剂应用于多种染料废水而带来的复杂性, 许多重要的因素, 诸如 pH 值、入射光强、搅拌速度等, 没有一一加以研究。这些还有待我们今后作进一步的探讨。

第 4 章 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺镧的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 降解

4BS 机理研究

上面的实验研究表明, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺杂镧的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对 4BS 染料溶液有良好的处理效果, 接下来我们将对其降解机理进行初步的探讨。

4.1 实验部分

4.1.1 实验仪器及试剂

- 1) 4BS 染料, 染料厂工业用染料;
- 2) AL-204 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司。
- 3) DRZ-4-16 型马弗炉, 天津市科学器材设备厂。
- 4) 20W 紫外杀菌灯, 波长 253.7nm;
- 5) TDL800-2B 台式离心沉淀机, 上海安亭科学仪器厂。
- 6) UV751GD 紫外/可见反光光度计, 上海分析仪器总厂;
- 7) UV-1601 紫外-可见光谱仪, 日本 Shimadzu Corporation;
- 8) 傅立叶变换红外光谱仪, 美国, NICOLET 公司。

4.1.2 实验部分

在 500ml 的烧杯中加入 150ml 的 4BS 溶液 (30mg/L), 并加入 450mg $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品粉末, 放入自制的反应器中, 打开磁搅拌机搅拌使之悬浮, 分散均匀, 取样定为 0min 样品。打开 20w 紫外杀菌灯, 每隔一定时间取样, 离心分离后, 取上清液进行实验分析。

4.1.3 分析方法

采用紫外-可见分光光度计于 190nm~700nm 波长范围内, 对降解前后 4BS 溶液进行紫外-可见光谱扫描; 采用傅立叶变换红外光谱仪做光催化降解前后催化剂 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末的红外光谱测试。

4.2 结果及讨论

4.2.1 紫外-可见光谱分析

直接耐酸大红 4BS（又称直接红 B、4BS）是一种阴离子直接染料。它具有双偶氮平面型结构，易溶于水，水溶液呈亮红色，难以生物降解。其分子结构式见上节中图 3-10。其 UV 图谱如图 4-1 所示：

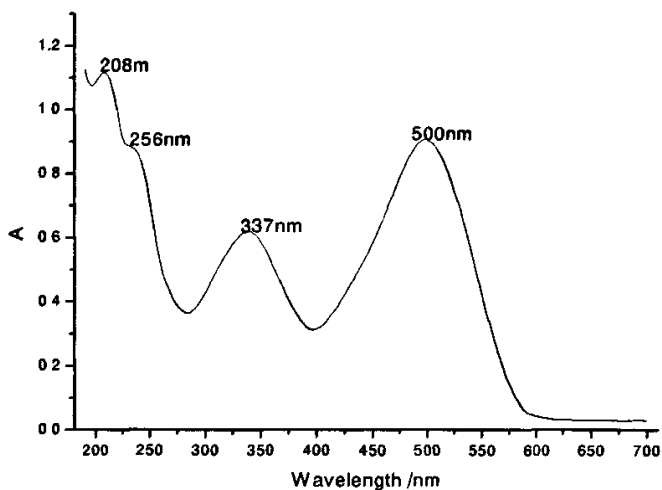


图 4-1 4BS 溶液的 UV 谱图

Figure 4-1 The UV-Vis spectra of 4BS solution

染料分子的发色体中不饱和共轭链的一端与含有供电子基团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$)、或与吸收电子(如 $-\text{NO}_2$)的基团相连，另一端与电性相反的基团相连。化合物分子吸收了一定波长的光量子的能量后，发生极化并产生偶极矩，使价电子在不同能级间跃迁而形成不同的颜色^[49]。一般来说，染料分子结构中共轭链越长，颜色越深；苯环增加，颜色加深；分子量增加，特别是共轭双键数增加，颜色加深。一般来讲，带有水溶性基团(如 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COONa}$)的染料分子水溶性好，含有强供电基的染料容易发生光氧化，含有强吸电基的染料倾向于光还原褪色。

从 4BS 染料的分子结构及其 UV 图谱（图 3-10 及图 4-1）可以看出，它含

有两个苯环、两个萘环、两个-N=N-键、两个-SO₃Na 基团、一个双偶氮结构和一个-NHCOCH₃ 基团。由于其共轭链较长，共轭双键多且苯环较多，故 4BS 染料溶液具有很深的色度。从 4BS 溶液的 UV 图谱可以看出，它在 208nm、256nm、337nm 及 500nm 处分别出现吸收峰，其中 500nm 处的吸收峰与分子中的强生色基团双偶氮结构，以及由整个染料分子形成的大共轭体系有关；芳烃或多环芳烃与一些生色基团相互作用的拓展吸收峰显示在 337nm 处，也即是萘环及其附属基团所形成；208nm 及 256nm 处的吸收峰应属于苯环的本征吸收。

将 30mg/L 的 4BS 溶液在紫外光下降解，分别于 0、20、40、60、90 及 120min 时取样，离心分离后取其上清液，在 190~700nm 范围内进行扫描。其扫描图谱见图 4-2 所示：

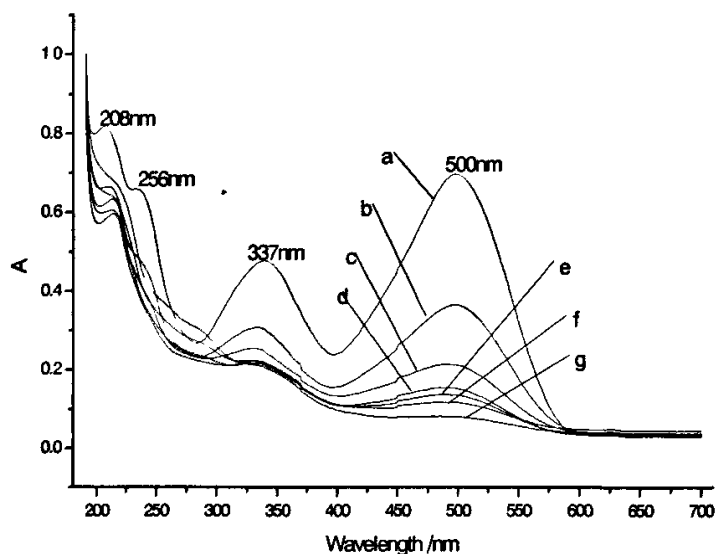


图 4-2 30mg/L 4BS 原液(a)和降解不同时间 (b:0min; c:20min; d:40min; e:60min; f:90min; g:120min) 的染料溶液 UV 谱图

Figure 4-2 UV-Vis spectra of 4BS (a) about 30mg/L and degradation dye solution for different time

(b:0min; c:20min; d:40min; e:60min; f:90min; g:120min)

从图 4-2 可以看出, 光催化反应开始以后, 500nm 处的特征吸收峰迅速减弱, 反应 2h 后该峰基本消失不见, 与前面所述降解曲线变化趋势完全一致。说明这个阶段分子内强生色基团双偶氮结构确实遭到攻击, 大的共轭体系被破坏, 双偶氮结构被分解, 因而溶液色度迅速降低。337nm 处的吸收峰也是随着光催化降解的进行而逐渐减弱, 在降解初期其峰宽变大, 这说明在脱色初期, 芳烃或多环芳烃的环结构还没有被完全破坏, 并可能生成了不同的芳环化合物。随着反应的进行, 到 120min 时, 337nm 处的吸收峰最终变得平滑, 说明其中的稠环结构被分解。208nm 及 256nm 处对应的苯环吸收峰也有较大程度的减弱, 但是还不能判断苯环是否被完全破坏, 这有赖于进一步提高检测水平。值得注意的是, 光催化降解完成后, 在 190nm 处形成了上翘的曲线, 比 4BS 原液具有更强的吸光值, 这可能是在小于 190nm 处形成了新的吸收峰, 但是由于检测水平的限制, 目前还不能一一加以验证。

4.2.2 红外光谱分析

用红外光谱对降解前后的催化剂及 4BS 染料进行分析, 以判断染料是否是因催化剂的表面吸附而发生了脱色。

将降解 4BS 染料溶液后的催化剂过滤, 烘干, 研磨, 得到降解 4BS 之后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化剂。将 4BS 染料和降解 4BS 前后的催化剂进行红外光谱测试, 然后进行分析。红外光谱见图 4-3:

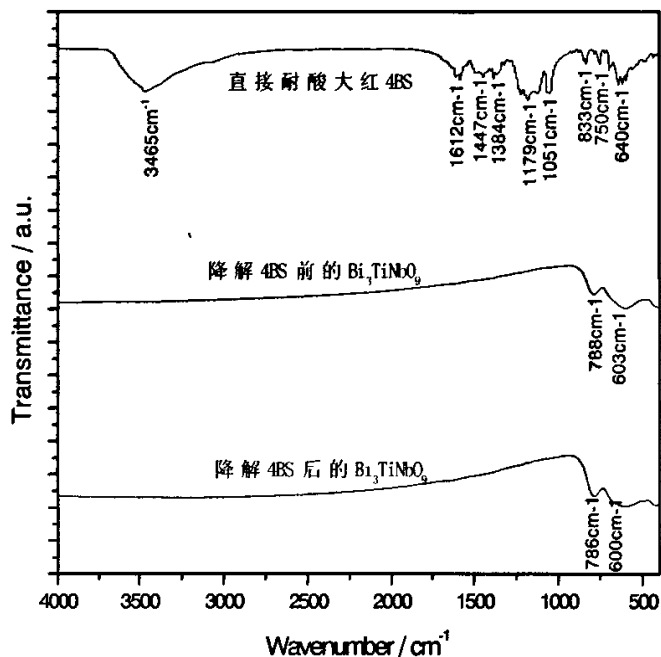


图 4-3 4BS 和降解 4BS 前后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 红外光谱图.

Figure 4-3 Infrared spectra of 4BS and $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ before and after the photocatalytic reaction.

按照光谱与分子结构的特征可将整个红外光谱大致分为两个区域^[50], 即官能团区 ($4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, 又称基团频率区、特征频率区) 和指纹区 ($1300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)。具体来说, 红外光谱图一般可分为:

$3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$, 为含氢化学键的伸缩振动区。如醇、酚的 O-H、N-H 的振动峰在 $3700 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, 不饱和烃的 C-H 在 $3200 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 。因为 H 质量轻, 振动发生在该高频区, 氢键会使其振动波数下降。

$2500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, 为三重键区。一般三重键强, 键力常数大。例如炔烃的 C≡C 键即在此范围中。

$2000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, 为双键振动区, 苯环取代基团振动波数在 $2000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$,

醛、酮、酸、酰胺等的 $C=O$ 键在 $1800-1700\text{cm}^{-1}$ 附近有强的吸收峰, $C=C$ 和苯环的骨架振动在 $1700-1600\text{cm}^{-1}$, 羧酸根则在 $1420\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰。

$1300-500\text{cm}^{-1}$, 为单键的伸缩振动和弯曲振动区。在此区域无特征基团的吸收频率, 但却是很有用的指纹区。相似的分子结构略有改变也会在此区域显示出差异。

从图 4-3 可以看出, 对于 4BS 染料来说, 位于 3465cm^{-1} 处的吸收峰为 $O-H$ 的伸缩振动峰, 苯环振动峰则出现在 1600cm^{-1} 附近, 1179cm^{-1} 及 1051cm^{-1} 则为磺酸钠 ($-SO_3Na$) 的变形振动峰。从降解 4BS 前后的 Bi_3TiNbO_9 的红外光谱可以看出, 降解后的光谱没有出现新的振动峰及峰位移现象, 因此可以判断染料的脱色并不是因为吸附所导致的。

4.2.3 光催化机理初步分析

4.2.3.1 光催化的一般过程

通过紫外可见光谱分析及红外光谱分析可以看出, 4BS 染料溶液并不是由于吸附而是在紫外光及 Bi_3TiNbO_9 的作用下被光催化降解了。下面我们将就其催化机理进行分析。

自 1972 年日本的 Fujishima 和 Honda 发现氧化钛单晶电极光解水生成氢气以来, 光催化氧化技术引起了人们广泛的兴趣, 而 1976 年 John.H.Carry 将光催化技术应用于多氯联苯的脱氯, 并取得了良好的效果, 至此开创了将光催化氧化技术应用于难降解有机污染物的先河。30 多年来, 众多的科研工作者对光催化氧化机理进行了深入细致的研究, 取得了令人瞩目的成就。但是由于光催化过程本身的复杂性及牵涉的广泛性, 关于光催化的具体过程并没有达成统一的认识及完整的理论体系, 还有待我们进一步的努力。下面我们将就关于光催化机理所取得的一致认识进行探讨。

根据定义, 半导体粒子含有能带结构, 通常情况下是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成, 它们之间由禁带分开。当用能量等于或大于禁带宽度的光照射半导体时, 其价带上的电子被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴。与金属不同的是, 半导体粒子的能带间缺少连续区域, 因而电子-空穴对的寿命较长。在半导体水悬浮液中, 在电场的作用下电子与空穴分离并迁移到粒子表面的不同位置, 从而参与加速氧化还原反应, 还

原和氧化吸附在表面上的物质。光致空穴有很强的得电子能力，可夺取半导体颗粒表面有机物或溶剂中的电子，使原本不吸收光的物质被活化氧化，而电子受体则可以通过接受表面上的电子而被还原^[51]。迁移到表面的光致电子和空穴既能参与加速光催化反应，同时也存在着电子与空穴复合的可能性，如果没有适当的电子和空穴俘获剂，储备的能量在几个毫微秒之内就会通过复合而消耗掉。而如果选用适当的俘获剂或表面空位来俘获电子或空穴，复合就会受到抑制，随即的氧化还原反应就会发生。因此电子结构、吸光特性、电荷迁移、载流子寿命及载流子复合速率的最佳组合对于提高催化活性是至关重要的。现以 TiO_2 为例，将其光催化机理简要介绍如图 4-4 所示^[52]：

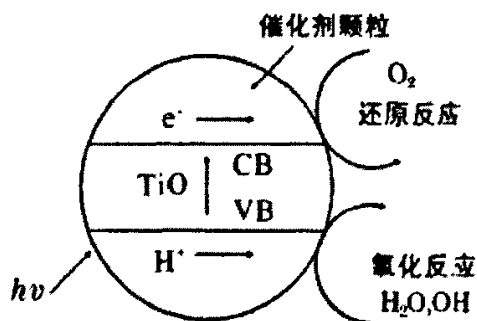
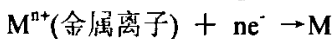
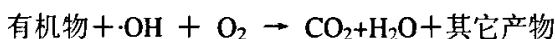
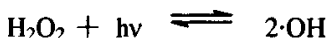
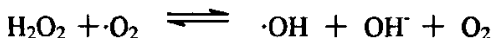
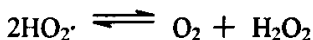
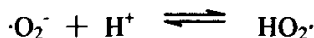
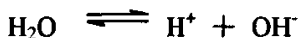
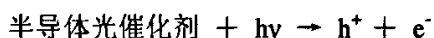


图 4-4 TiO_2 的光催化机理

Figure 4-4 The Photocatalytic mechanism of TiO_2

一般来说，半导体的光催化作用机理可归纳为如下几个步骤^[53]：



式中 e^- 和 h^+ 分别代表晶体表面的电子和空穴。催化剂表面的吸附氧或是溶液中的溶解氧都可以通过捕获电子来抑制光催化剂上电子和空穴的复合, 提高反应效率。它们同时也是氧化剂, 可以氧化已经羟基化的反应物, 也是表面羟基自由基的另一个来源^[54]。超氧负离子($\cdot O_2^-$)是高度活性的, 它可以与有机分子或吸附的中间产物反应, 或在质子化作用以后, 经一系列反应形成 H_2O_2 直至 $\cdot OH$ 。载流子的俘获阻止(抑制)了 e^- 与 h^+ 的简单复合, 同时产生了光催化氧化过程中的许多活性中间体(自由基离子), 特别是 $\cdot OH$ 。 $\cdot OH$ 自由基具有 402.8MJ/mol 反应能, 可破坏有机物中的 C—C、C—H、C—N、C—O、N—H 键, 对光催化氧化起决定作用。但氧化过程中 $\cdot OH$ 的决定性作用并不完全排除 h^+ 直接氧化有机物的可能性。Schili 等认为, 约 65% 的酚是被 $\cdot OH$ 氧化的, 剩余的则被空穴 h^+ 直接氧化^[55]。因此很多时候, 光催化降解被认为是 $\cdot OH$ 和 h^+ 这两种氧化方式共同作用的结果, 例如甲酸和糠醇^[56,57]。

4.2.3.2 光催化与吸附作用

光催化氧化理论的一个重要问题是有机物的氧化发生在光催化剂表面, 还是体相溶液中。对于这个问题, 众多学者都对此进行了积极的、有意义的探索。结果发现, 在对有机物的光催化氧化过程中, 这两种可能性是并存的^[58]。在一个具体的体系中, 两种反应位置的比例取决于有机物(包括降解的中间产物)在催化剂表面吸附能力的强弱及有关影响因素(如 pH、温度等)。但值得注意的是, 正如前文所述, 由于光致空穴和电子的复合在极短的时间内就可以发生, 所以只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂表面时, 界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性。事实上, 羟基和水分子在氧化物表面的吸附可以俘获光致空穴, 形成表面键合的羟基自由基, 有机物的吸附也可直接或间接地成为 h^+ 和 e^- 的俘获剂, 使催化降解作用迅速高效。

在本实验中, 当 Bi_3TiNbO_9 粉末样品分散进入染料溶液以后, 在 0min 时染料的色度即有较大程度的降低, 催化剂呈红色, 这应该是染料被吸附的结果。随着催化反应的进行, 催化剂的红色逐渐消失直至正常, 这表明最初吸附于催化剂表面的染料最终被催化降解。关于 Bi_3TiNbO_9 对 4BS 的吸附, 可能主要有以下两个方面的原因: 首先, 由于 4BS 为阴离子染料, 其表面带负电荷, 而 Bi_3TiNbO_9 中的 Bi^{3+} 离子均匀分布于层间, 因此它对带负电荷的 4BS 染料具有很强的吸引作用。进行 La_2O_3 掺杂后的 Bi_3TiNbO_9 由于 La^{3+} 的进入, 使物质的层间

距变大,更有利于染料分子的进入,且由于 La^{3+} 可与 Lewis 基质结合而吸附有机物,因此掺杂后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 表现出更强的吸附性能。其次,根据文献报道^[59],染料结构中的羟基与羧基和吸附有很大的关系,有机物含的羟基和羧基越多越容易被吸附。4BS 染料结构中(图 3-10)含有两个羟基,因此它 also 容易被催化剂所吸附。

总之,尽管有机物的光催化氧化反应并不要求一定发生在催化剂表面,即并不要求有机物一定在光催化剂表面吸附,但强烈吸附的有机物无疑将具有较大的反应势,也必将具有较高的光催化氧化速率,因而光催化与吸附是分不开的。有时候,吸附作用对光催化效率甚至具有决定作用。

4.2.3.3 光催化中的光解作用

在光催化氧化过程中,光除了激活光催化剂外,有机污染物不可避免地存在不同程度的光解作用,特别是当有机物对紫外区的光有强烈的吸收时。光催化氧化过程中的光解作用包括直接光解和间接光解两类。前者是有机物直接吸收光能而进行的分解反应,如分子重排、离解反应、取代反应等等,从而使有机物发生分解;后者指有机物与吸收光能的分子发生反应,这也就是光催化机理。

光解作用的意义并不仅限于对有机物的直接分解氧化作用,因为它通常不能使有机物完全分解。更为重要的是,吸收光能后处于激发状态的有机物可能比基态的有机物更容易被光催化氧化。这样光解作用就成为光催化氧化的一个重要辅助手段。

4.2.4 Aurivillius 结构及 La_2O_3 在光催化反应中的作用

光催化反应是以光作能源,以催化剂作“媒介”的化学反应过程。即光通过催化剂将其能量传递给水或者其它反应物,在把光能转变成化学能的同时促进水的分解、有机物的合成或有机物的降解。Aurivillius 结构是由一维的钙钛矿层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层有规则地相负交替排列而成,其化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 此处 A 为适合于 12 配位的 +1、+2、+3、+4 价离子或由它们组成的复合离子, B 为适合于八面体配位的离子或由它们组成的复合离子, m 为一整数,对应钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 内的八面体层数,其值可为 1~5。Aurivillius 结构的层间距一般在纳米量级,可以认为是一种二维的纳米材料,因

而是一种潜在的纳米光催化剂材料。

最初研究表明, 在含铋层状氧化物系统中, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层不能承担任何量的 Bi 替换, 因此, 所有可能的替换将对类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 或所谓的 ABO_3 中一位的 A 位或 B 位进行。而 Castro 等人用同 Bi^{3+} 一样具有外层孤对电子的离子, 如 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Pb^{2+} 等置换铋氧层中的铋并获得了成功。其中, 离子半径与 Bi^{3+} 接近的 Pb^{2+} 可以完全的置换铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 中的铋^[60,61]。从这些研究中我们可以明确一点, 那就是 Aurivillius 结构具有很强的可塑性, 我们可以根据不同的需要对它进行改性修饰, 使它某一方面的功能得到加强和提高。这是 Aurivillius 结构的一个突出的优点。

稀土元素镧是常用的掺杂物质。在本文的实验中, 掺杂镧的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 表现出了比未掺杂样品更好的催化活性。根据 Aurivillius 结构及 La_2O_3 的特点, 如果掺杂是发生在铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, 那么将会引起较大的晶格畸变, 致使晶体结构发生较大的变化, 而若是只进行 A 位或者 B 位的取代, 或者是 La_2O_3 均匀分布在晶体的层间, 这种方式引起的晶体结构变化较小, 往往只是引起 XRD 衍射峰轻微的位移, 在分析中难以体现出来^[62]。根据前文所述, 经过 XRD 分析表明, 镧的掺杂几乎没有引起晶体结构的变化, 这表明在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层没有发生取代过程, 而只可能发生在 A 位、B 位或者晶体的层间。

若是 La_2O_3 进入的是 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的晶体层间或者进行 A 位取代, 由于 La^{3+} 的离子半径为 0.115nm, 大于 Bi^{3+} 的 0.103nm, 所以 La^{3+} 进入 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶格后会引起较小程度的晶格膨胀, 使晶胞体积增大, 产生轻微的晶格畸变和应变能。在晶格的畸变中会导致晶格的禁带宽度发生变化。有的地方就会因畸变使带隙变窄, 使其光响应范围向可见光方向红移^[63]。同时为了弥补晶格畸变的应变力, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶格表层的氧原子容易逃离晶格, 起到空穴捕获作用, 从而表现出更好的光催化活性。若是 La_2O_3 进入 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体中进行 B 位取代, 由于 +3 价的镧比 +4 价的钛及 +5 价的铌化合价要低, 若 La^{3+} 与 Ti^{4+} 及 Nb^{5+} 发生置换, 将引起电荷的不平衡, 为了平衡电荷, 更多的 OH^- 被吸收到其表面, 而这些表面附着 OH^- 的能够接受光生空穴。这样就降低了光生空穴和电子重新复合的几率, 提高了光生电子和空穴的分离, 从而表现出更好的光催化活性。同时, 由于镧系元素的特殊结构, 镧系元素的 f 轨道可与 Lewis 基质(酸、胺、醛类、醇类和硫醇类等)功能团的交互作用, La^{3+} 可与 Lewis 基质结合。因此, 通过 La^{3+} 掺杂的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 可将有机污染物吸附在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 半导体表面, 从而提高

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化活性。由此可见, 无论是 La_2O_3 以何种方式对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 进行掺杂改性, 都将有助于提高样品的光催化性能。

当掺杂过多的镧时, 由于 La_2O_3 浓度过大, 当进入层间或取代的镧达到饱和后, 过量的镧就以氧化物的形式沉积在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶粒的表面, 降低了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末的有效比表面积。同时由于 La_2O_3 的带隙能较大, 在紫外-可见光照射下, 不会引起光催化反应。因此过多的 La_2O_3 掺杂反而使 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品光催化活性降低。

4.3 小节

本章通过红外光谱分析及紫外-可见光谱分析表明, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品对 4BS 染料溶液的降解过程是一个光催化降解的过程。同时还研究了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品对 4BS 染料溶液的降解过程, 推测了其可能的降解机理。对 Aurivillius 结构及 La_2O_3 掺杂在光催化反应中的作用也进行了分析, 得出如下结论:

(1) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品对 4BS 染料溶液的降解过程是一个吸附和光催化降解的过程, 其中光催化降解起主要作用, 吸附促进了光催化降解过程。

(2) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品在紫光灯照射下能降解 4BS 染料溶液, 使其完全脱色, 将其中的偶氮结构和稠环结构彻底破坏分解, 至于苯环结构有可能被破坏分解。

(3) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 化合物的 Aurivillius 结构使它极易被修饰改性, 为我们通过掺杂提高 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体的光催化性能提供了可能。

(4) La_2O_3 有多种方式进入 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体对其进行掺杂, 无论哪种方式的掺杂都将提高催化剂的催化性能。

第5章 结论与建议

本文通过高温固相法,合成了高纯度 Aurivillius 结构的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品,并用 XRD、SEM 对粉末样品进行了表征;以直接耐酸大红 4BS 染料溶液为降解对象,分析了光催化降解的最佳进行条件;考察了合成的温度、时间、染料初始浓度、催化剂的投加量对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品催化性能的影响;以另外两种染料溶液酸性红 G 及甲基橙为降解对象,考察了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品对不同结构和性质的染料的降解性能;利用 La_2O_3 对催化剂进行了掺杂改性,并考察了掺杂对催化剂的影响;通过红外光谱分析及紫外-可见光谱分析,对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品及掺杂 La_2O_3 后的粉末样品降解染料溶液的机理进行了初步探索。现就本文得出的结论总结如下:

(1) 利用固相法在 800°C 煅烧 2 小时合成了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 粉末样品,经过 XRD 分析表明,合成的粉末样品与 JCPDS 卡片 39-0233 完全吻合,表明此时已经合成了单一的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体。提高温度和延长煅烧时间,均有利于晶体的发育。掺杂 La_2O_3 对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体没有影响,晶体的结构没有发生变化。

(2) 通过 SEM 分析表明,合成的晶体结晶形态明显。随着温度的提高和时间的延长,晶体的晶粒变大。掺杂 La_2O_3 对提高 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体结晶度有一定的作用,但是作用不明显。

(3) 在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 降解 4BS 染料溶液的实验中,最佳反应条件是磁力搅拌子的搅拌和紫外光照。在只有紫外光照的条件下,4BS 染料溶液几乎不发生降解,说明染料的脱色最主要是光催化剂降解的结果。

(4) 通过降解实验可以看出,煅烧温度和时间对催化剂的催化性能有极大的影响。对于本论文来说,理想的合成条件是 800°C 煅烧 2h,随着温度的升高和时间的延长,催化剂的光催化性能降低。

(5) 利用 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 降解不同浓度的 4BS 染料溶液表明,浓度小于 30mg/l 时均可以达到理想的降解效果,2h 后的降解率均达到 90% 以上。随着染料浓度的升高,降解率呈下降趋势。

(6) 随着催化剂 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 投加量的增加,染料的降解率逐渐升高。当投加量为 3g/L 时,再加大投加量,其降解率增幅减缓。这表明 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化剂的投加存在一个最佳量,仅仅依靠增加投加量来提高降解率是不可取的。

(7) 利用 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 降解其它两种不同的染料酸性红 G 和甲基橙, 均取得了较理想的降解效果, 这表明 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对偶氮染料溶液的降解具有较广泛的适用性。

(8) 掺杂 La_2O_3 对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 降解性能有较大的提高, 同时不同的掺杂量对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的催化性能影响是不同的, 实验证明掺杂 0.2% (质量比) 的 La_2O_3 可以最大程度的提高催化剂的催化活性。

(9) 利用荧光灯进行光催化降解实验, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 及掺杂后的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 在荧光灯下 (365nm) 也取得了较理想的降解效果, 表明样品具有较宽的紫外光响应范围。

(10) 利用紫外-可见光谱分析, 表明 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 可以将 4BS 染料溶液完全脱色, 将其中的双偶氮结构发色基团及稠环结构彻底破坏分解。

(11) 通过红外光谱分析可以看出, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 对 4BS 染料的降解过程是光催化降解的结果而不是吸附。

(12) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体的 Aurivillius 结构是一种典型的含铋层状结构, 它具有很强的可塑性, 可以根据需要进行掺杂改性, 提高其光催化性能。

(13) La_2O_3 对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 晶体的掺杂改性可以有多种形式, 无论它是通过何种作用, 都是有利于提高催化剂的催化活性的。

本次实验采用高温固相法合成样品, 由于煅烧温度较高, 所合成的物质颗粒较大, 比表面积较小, 如果采用其它合成方法 (如水热法、柠檬酸法等), 有望获得更细小的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 样品 (如纳米级), 其催化性能必将得到进一步的提高, 这还有待进一步的研究。在过渡金属掺杂方面, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 属于 Aurivillius 结构, 可以很容易进行改性修饰。由于时间的关系, 本实验只进行了 Cu、Ba、Co 及 La 进行了掺杂, 如果换成其它元素掺杂改性, 可能进一步提高 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的催化性能, 这也有待今后进一步研究。在对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化性能的影响方面, 本次实验只考察了其中的一部分因素, 还有其它一些很重要的因素, 诸如溶液 pH 值、入射光强度、搅拌速度等没有加以考察, 存在一定的局限性。在研究 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 催化机理方面, 由于掺杂 La_2O_3 的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 存在多种可能的形式, 我们只能一一加以分析, 但不能加以验证其主要的形式, 这也需要今后继续研究探索。

总之, 通过本次实验, 合成了一种新型光催化剂 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, 对它进行了 La_2O_3 掺杂改性, 并将它应用于降解 4BS 溶液的研究, 得出了一些实用性的结

论，这些结论无论是对印染废水的处理，还是对新型催化剂的开发应用都有着较好的指导和借鉴意义。

参考文献

- [1] 侯文俊, 余健. 印染废水处理技术的研究新进展[J]. 化工环保, 2004, 24: 105~107.
- [2] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 14~18.
- [3] 张宇峰, 滕洁, 张雪英等. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(4): 23~27.
- [4] 傅炎初, 吴树森, 王世容. 用离子浮选法处理印染废水中的活性染料的研究[J]. 印染, 1992, 2(18): 11~17.
- [5] 张宏伟, 杨芳, 季民等. 气浮过滤处理印染废水[J]. 城市环境与生态, 2001.1(6): 1~3.
- [6] 苏玉萍, 奚旦立. 活性染料印染废水混凝脱色研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(2): 88~90.
- [7] 卢俊瑞. 溴氨酸活性染料生产废水治理[J]. 工业水处理, 1999, 19(3): 20~21.
- [8] 干汉道, 李崇林, 沙育定等. 自制聚合硫酸铁处理高色度印染废水的实验研究[J]. 广东轻工职业技术学院学报, 2004, 3(1): 9~11.
- [9] 许鹏举, 岳钦艳, 张艳娜等. PDMDAAC 改性高炉渣处理印染废水的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(5): 57~59.
- [10] 尹华, 彭辉, 刘慧璇等. 淀粉改性阳离子絮凝剂的制备及其絮凝性能研究[J]. 环境科学与技术, 2000, 1: 13~15.
- [11] 方柱珍, 何伟华, 宋湛谦. 阳离子絮凝剂木质素季胺盐的合成与脱色性能研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(2): 37~41.
- [12] 李智良, 张木兰. 微生物絮凝剂产生菌的筛选及相关废水絮凝效果试验[J]. 微生物学报, 1997, 3(1): 67~70.
- [13] Daniliuc L. Performance and Economic Aspects of the Treatment of Effluents by Electro-Flocculation Using the Dequaflux Process. Tribune del Ean (in French), 1995, 48(576): 37~39
- [14] 李长海. 导流电凝聚法脱除印染废水色度的研究[J]. 化工环保, 1999, 19(5): 264.
- [15] 李然, 唐淑娟, 刘柱英. 印染废水电化学脱色研究[J]. 印染, 2004(14): 27~29.
- [16] 郁志勇, 王文华等. 紫外光作用下氯酚矿化程度比较[J]. 环境化学, 1998, 17(5): 490~493.
- [17] Piglatello J J. Dark and Photoassisted Fe^{2+} Catalyzed degradation of Chlorophenoxyc Herbicides by Hydrogen Peroxide. Environ. Sci. Technology, 1992, 26(12): 944.
- [18] 丁秀娟, 张熙林, 王宝贞等. 臭氧—生物活性炭工艺去除水中有机微污染物[J]. 环境污

染与防治, 2000, 22(4): 1~3.

[19] Jun-ichiro Hayashi. Decomposition of volatile organochlorines by Ozone and utilization efficiency of ozone with ultraviolet in a bubblecolumn. Wat. Res., 1993, 27:1091~1097.

[20] H S Joglekar, S D Samant, J B Joshi. Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols. Water Research, 1991, 25(2): 135~145.

[21] 张秋波. 煤加压气化废水的催化湿式氧化处理[J]. 环境科学报, 1988, 8(1): 98~105.

[22] 赵国方, 赵宏斌. 有机废液湿式氧化处理的现状与进展[J]. 江苏化工, 2000, 28(5):23~25.

[23] 戴航. 超临界水氧化法处理造纸废水的初步研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(8): 23~26.

[24] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社, 2002, 330: 169~210.

[25] 李志建. 超声波-厌氧生化法处理碱法草浆黑液的研究[J]. 环境科学技术, 2000, 89(5): 42~44.

[26] 鲁玉龙. 厌氧-好氧工艺处理印染废水技术的现状及发展[J]. 污染防治技术, 1998, 11(1): 12~14.

[27] 戚新. 气浮-厌氧-好氧工艺处理高浓度印染废水[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(1): 16~19.

[28] 闵一钰. ZE-1 号印染废水脱色菌群的选育及适用条件研究[J]. 环境污染与防治, 1992, 14(6): 14~16.

[29] 朱怀兰. 生物难降解有机污染物微生物处理技术的进展[J]. 上海环境学, 1997, 16(3): 10~12.

[30] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 1972, 238(5358):37~38.

[31] 魏宏斌. 光催化氧化法的影响因素和发展趋势[J]. 上海环境科学, 1995, 14(3): 6~8.

[32] KATOK. Crystal Structures of TiO₂ Thin Coatings Prepared from the Alkoxide Solution via the Dip-Coating Technique Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid. Journal of Materials Science, 1994, 29:5911~5915.

[33] 余锡宾, 王柱华, 罗衍庆等. TiO₂ 超微粒子的量子尺寸效应与光吸收特性[J]. 催化学报, 1999, 20(6): 613~618.

[34] Choi W, Termin A, Hoffman M R. The role of metallic dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photocatalytic charge Recombination dynamics. J Phys Chem, 1994, 98(51), 13669~13679.

[35] 付贤智, 丁正新, 苏文悦等. 二氧化钛基固体超强酸的结构及其光催化氧化性能[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 322~324.

- [36] 席北斗,孔欣,刘纯新等.加铂修饰型催化剂光催化氧化五氯酚[J].环境化学,2001,20(1): 27~30.
- [37] 付贤智,李口振.提高多相光催化氧化过程效率的新途径[J].福州大学学报(自然科学版),2002,29(6): 104~114.
- [38] 王俊珍,付希贤,杨秋华等. Bi_2O_3 对染料的光催化降解性能[J].应用化学,2002,5(5): 483~485.
- [39] Wei F. Yao, Hong Wang, Xiao H. Xu, et al. Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Materials Letters, 2003, (57): 1899~1902.
- [40] W. Feng Yao, Hong Wang, X. Hong Xu, et al. Characterization and photocatalytic properties of Ba doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 202: 305~311.
- [41] Chuan Zhang, Yongfa Zhu. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. Chem. Mater, 2005, 17: 3537~3545.
- [42] Jianguo Yu, Jianfeng Xiong, Bei Cheng, et al. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 1968~1972.
- [43] JunWang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye. Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi_2O_4 under visible-light irradiation. Angew. Chem. int. Ed. 2004, 43: 4463~4466.
- [44] Aurivillius, B., Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices I Arkiv Kemi, 1949, 1, 463.
- [45] 魏宏斌,徐迪民等.光催化氧化水中有机污染物机理探讨[J].同济大学学报,1997,25(5): 553~558.
- [46] 孙奉玉,吴鸣,李文钊等.二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J].催化学报,1998,19(3): 229~233.
- [47] 刘冬妮,陈健波,郑铭.半导体光催化氧化技术的研究进展[J].江苏大学学报,2003,24(3): 40~44.
- [48] 岑继文,李新军,何明兴等.镧在 TiO_2 薄膜中的非均匀掺杂对光催化性能的影响[J].中国稀土学报,2005,23(6): 668~673.
- [49] 张继荣,陈玲,夏四清.光催化氧化在染料废水脱色技术中的研究进展[J].贵州环保科技,2003,9(4): 21~27.
- [50] 孟令芝,龚淑玲,何永炳.有机波谱分析[M].武汉:武汉大学出版社,2003,214~233.
- [51] Gratzel, M. Heterogeneous Photochemical Electron Transfer; CR Press; Boca Raton, FL, 1989
- [52] 张建博,费学宁.光催化技术降解污水中有机污染物的研究进展[J].市政公用建设,

2006, 2: 56~58.

[53] 黄进, 王斌. 光催化氧化降解水中有机污染物技术综述[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(5): 30~34.

[54] 郭建平, 刘祖武等. 纳米 TiO_2 光催化氧化机理及研究进展[J]. 天津化工, 2003, 17(4): 1~3.

[55] Richard C, Lemaire J. Analytical and kinetic study of the phototransformation of furfuryl alcohol in aqueous ZnO suspensions. JPPAC, 1990, 55: 127~134.

[56] Matthews R W. Purification of water with near-U.V. illuminated suspensions of titanium dioxide. wat Res, 1990, 24(5): 653~660.

[57] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. J Catal, 1990, 122: 178~192.

[58] Trillas M, Peral J, Domenech X. Photo-oxidation of phenoxyacetic acid by TiO_2 -illuminated catalyst. Appl Catal B, 1993, 3(1): 45~53.

[59] 杜建华. 氧氢氧化铁对偶氮染料的吸附及光催化降解研究[D]:[硕士论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.

[60] P.Millan, A.Castro and J. B. Torrance. The first doping of lead²⁺ into the bismuth oxide layers of the Aurivillius oxides. Mat. Res. Bull, 1993, 28: 117~122.

[61] A.Castro, P.Millan, M.J.Marinez-Lope and J.B.Torrance. Substitutions for Bi^{3+} into $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers of the Aurivillius $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ oxides. Solid State Tonics 1993, 65: 897~901.

[62] Li F B, Li X Z, Hou M F, Cheah K W, Choy W C H. Appl Cata A, 2005, 285(1/2):181.

[63] 卢维奇, 赵黎明, 刘弋璐等. 镧或铈掺杂 TiO_2 可见光催化剂及其对甲基橙的降解活性[J]. 稀土, 2006, 27(1): 30~32.

致 谢（一）

本论文的研究工作由国家自然科学基金项目(50472017)以及教育部新世纪优秀人才计划(NCET05-0662)资助, 在此深表感谢。

This paper was supported by National Natural Science Foundation of China (50472017) and Program for New Century Excellent Talents in University (NCET05-0662) .

致 谢（二）

本论文的完成应归功于我的导师张高科教授，感谢您这几年来的悉心指导和大力支持。论文中的每一点成绩和进步都与您的指导密不可分。从课题的选定乃至论文的最终定稿，张老师都倾注了大量的心血和汗水，在此致意深深的谢意。您严谨的治学态度、活跃的学术思想、渊博的学术造诣、对科学事物敏锐的洞察力、对学生强烈的责任心以及朴素的生活作风深深感染着我，影响着我。在此，谨向恩师致以崇高的敬意和衷心的感谢。

在论文进行期间，很多老师都给予了很多帮助，对我的论文帮助很大，在此表示诚挚的谢意。此外要真诚感谢贺方升、邹曦、张伟方、李忆秋、王郡婷及于新意等同学，在实验及论文完成过程中他们给予了我热情帮助和大力支持。此外，我要深深感谢我的父母，他们为我的学业做出了巨大的物质和精神的牺牲。我将在以后的学习和工作中更加努力，不辜负他们对我的期望。

涂海滨
2006 年 11 月

附录（一）

硕士在读期间发表论文情况：

- [1] 龙一飞，侯棋棕，涂海滨. 聚合氯化铝铁在纺织印染废水处理中的应用[J]. 工业安全与环保，2005，31(10)：21～22.
- [2] 涂海滨，张高科. 铋系光催化剂研究进展[J]. 天津化工，2006，20(5)：11～13.