

$\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 可见光催化去除 4BS 染料实验研究

陈 亚 陈建林* 姚三丽 周 懿 许岳泰

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用预超声-水热法合成可见光催化剂 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 。考察了在可见光催化条件下, 催化剂的用量、污染物初始浓度、溶液 pH 值等因素对偶氮染料直接耐酸大红 4BS 去除效果的影响。结果表明, 4BS 溶液初始浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、原始 pH 值 6.90 条件下, 催化剂的最佳投加量为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照 60min 后, 4BS 去除率达到 92.7%; 在实验浓度 $20\text{--}100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 催化剂投加量为 $2.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照 210min 后染料去除量最大可达到约 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液在弱酸或弱碱性条件下脱色较为稳定, 在强酸或强碱性条件下脱色较快, 效果明显; 催化剂重复使用前后结构和成分稳定, 但光催化活性有所下降。

关键词 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$, 预超声-水热合成, 光催化, 4BS

染料行业是我国工业废水排污大户, 由于染料分子中存在芳香族化合物, 化学稳定性高, 难以生物降解, 传统的生化处理方法效率不高, 而半导体光催化技术作为一种新型的环境污染物削减技术, 在偶氮染料废水处理上已引起广泛关注^[1]。在新型的光催化剂中, 含铋可见光催化剂由于具有较高的可见光催化活性, 越来越受到研究学者的关注。研究表明, Bi 元素的 $6s$ 轨道能和 $O2p$ 轨道杂交, 使催化剂的价带电位升高, 减小禁带宽度, 从而提高催化剂的可见光催化活性^[2-3]。

本文采用预超声-水热法合成可见光催化剂 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$, 目标污染物为偶氮染料直接耐酸大红 4BS 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$, 相对分子质量为 790.69, 研究了催化剂的用量、污染物初始浓度、溶液 pH 值等因素对可见光催化脱色效果的影响, 从而证明预超声-水热合成的催化剂 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 具有良好的可见光催化活性, 以期在可见光催化技术在处理难降解染料废水中的推广应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 催化剂的制备及表征

分别称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体, 溶于去离子水中, 室温磁力搅拌 30min, 将烧杯置于超声波发生器中均化后, 移入聚四氟乙烯反应釜中, 置于不锈钢水热反应釜中, 密封后放入烘箱中水热反应, 从烘箱中取出反应釜冷却至室温, 过滤得到淡黄色沉淀, 用蒸馏水反复洗涤, 80°C 恒温干燥后用玛瑙研钵研细后备用。

采用 X'TRA 型旋转阳极 X 射线仪 (瑞士 ARL 公司) 测定合成的 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 固体粉末的晶型和平均粒径; 用 XL30ESEM 扫描电镜 (PHILIPS 公司) 观察其外观形貌; 用 UV-2401PC 型紫外-可见扫描仪 (SHIMADZU 公司) 测定其紫外-可见漫反射光谱; 用 Micromeritics ASAP2020 测定仪测定催化剂 BET 比表面积。

1.2 光催化去除 4BS 染料实验

在自制的夹套式光催化反应器 (容积 500ml 的烧杯状容器, 玻璃材质带夹层, 可通冷却水) 中加入一定体积的 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4BS 溶液和一定量的催化剂, 避光磁力搅拌 30min 后光照, 通冷却水, 日光色镉灯主波长为 560nm, 功率 400W, 光源和液面的垂直距离约为 15cm。隔一定时间取 5ml 样品, 用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤除去里面悬浮的催化剂颗粒, 以 UV-VIS 分光光度计于 504nm 处测定样品的吸光度值。根据浓度 (C)-吸光度 (A) 曲线确定样品浓度, 计算染料浓度去除率。

2009 年 4 月 3 日收稿。

* 通讯联系人, E-mail: j5cher@nju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成

参照本实验组姚三丽的专利(申请号 200810023411.7, 专利名称《一种可见光催化剂 Bi_2MoO_6 的合成方法》)采用预超声-水热合成法(UHT)合成 Bi_2MoO_6 催化剂粉末. 催化剂粉末呈无规则的颗粒状, 分散比较均匀, 约为 80—150nm, 部分颗粒结集在一起, 形成大颗粒. Bi_2MoO_6 催化剂平均粒径为 31.4nm, 吸收边带达到 480nm 左右, 能隙禁带宽为 2.77eV.

2.2 催化剂投加量的影响

取染料的初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 在溶液原始 pH 6.90 的条件下, 光照 150min 后, 在光催化阶段, 催化剂的投加量对 4BS 染料溶液脱色效果的影响如图 1 所示. 在不投加催化剂时, 染料去除率不明显, 当仅投加 $0.5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 Bi_2MoO_6 催化剂, 光催化 150min 后染料去除率便达到 65.5%, 并随催化剂的增多逐步上升. 催化剂投加量为 $2.0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 30min 后染料去除率已达到 83.5%, 60min 后达到 92.7%. 在催化剂投加量大于 $2.0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 后, 染料去除率上升趋势不明显. 因此, 催化剂最佳投加量为 $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. 这可能是因屏蔽效应, 即在到达最佳的投加量之后, 催化剂的增加, 会阻碍光在水体中的照射^[4], 反而使光降解作用减弱. 在光催化剂 $\text{Bi}_4\text{T}_2\text{O}_7$ ^[4], TiO_2 , ^[5-6] $\text{Bi}_4\text{T}_3\text{O}_{12}$ ^[7] 和 $\text{Bi}_2\text{TiO}_{20}$ ^[8] 的研究中发现了同样的现象.

不同催化剂投加量下, 4BS 在暗吸附和光催化阶段去除比重不同, 如图 2 所示. 当催化剂投加量增加时, 暗吸附所占的脱色比重在上升, 但在投加量达到 $2.0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 后, 随着投加量的增加开始下降. 这说明了催化剂的投加量对暗吸附及光催化均有较大的影响.

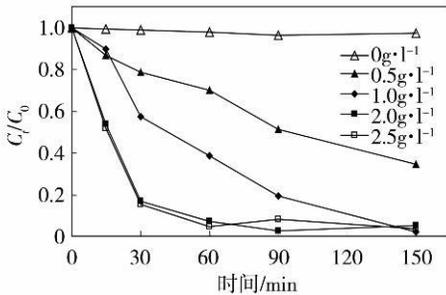


图 1 不同催化剂投加量下 4BS 的去除曲线

Fig 1 The influence of catalyst dosage on 4BS removal

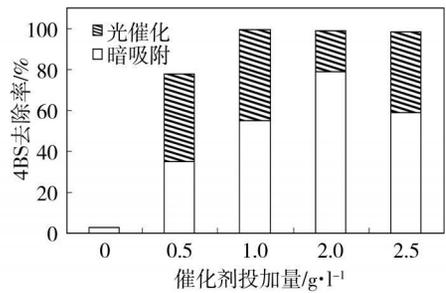


图 2 不同催化剂投加量对 4BS 去除率的影响

Fig 2 The influence of catalyst dosage on 4BS removal rate

2.3 染料溶液初始浓度的影响

改变 4BS 染料的初始浓度, Bi_2MoO_6 催化剂的投加量为 $2.0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 在溶液原始 pH 值条件下进行光催化脱色, 4BS 去除曲线如图 3 所示. 可以看出, 催化剂投加量为 $2.0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 光催化 210min 后染料去除量可达到约 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

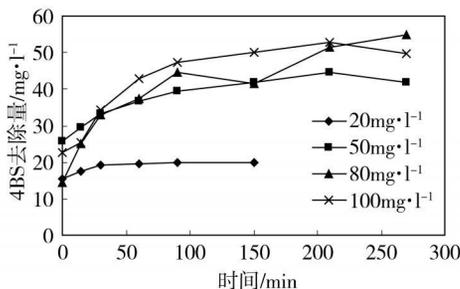


图 3 不同染料初始浓度下 4BS 的去除曲线

Fig 3 4BS removal under different initial concentrations

2.4 染料溶液 pH 值的影响

染料 4BS 的初始浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 调节溶液 pH 值分别为 2.04、4.02、6.90、7.74、8.1、10.11 和 11.01, $B_{12}M_{12}O_6$ 催化剂的投加量为 $0.5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 在光催化阶段染料去除率如图 4 所示. 溶液初始 pH 在 4.02—8.10 之间时, $B_{12}M_{12}O_6$ 催化剂在光催化下对 4BS 染料去除率变化不大, 脱色效果较为稳定, 光照 150min 后的去除率在 55.6%—66.1% 之间. 在强酸 2.04 或强碱性 11.01 的条件下, 色度迅速降低, 4BS 染料在催化剂表面的吸附增强, 30min 的暗吸附后, 红色基本退去, 去除率已分别达到 88.7% 和 60.8%, 如图 5 所示. 光催化条件下, $B_{12}M_{12}O_6$ 催化剂对 4BS 染料的脱色在弱酸或弱碱性条件下较为稳定, 在强酸或强碱性条件下脱色较快, 效果明显.

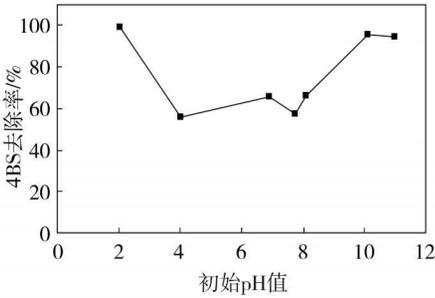


图 4 pH 值对 4BS 去除率的影响

Fig 4 The influence of pH value of mixture on 4BS removal

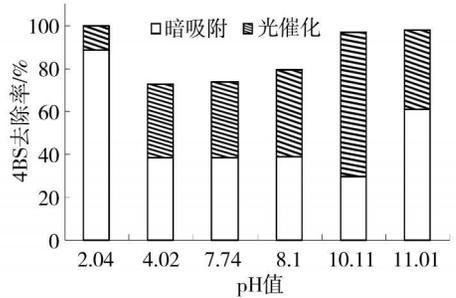


图 5 pH 值对 4BS 在暗吸附和光催化阶段去除效果的影响

Fig 5 The influence of pH value of mixture on 4BS removal during dark adsorption and photodegradation

2.5 催化剂对染料的暗吸附

通过暗吸附实验研究了光照对染料溶液脱色的影响. 取 100ml 的 4BS 溶液, 在原始溶液 pH 值条件下, 投加 $B_{12}M_{12}O_6$ 催化剂, 投加量为 $1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 将反应器置于暗箱中避光, 磁力搅拌, 每隔一定时间取样, 同时进行光催化对比实验, 结果如图 6 所示. 结果表明, 在暗吸附实验中染料颜色并未完全褪去, 暗吸附 240min 后, 去除率达到 83.9%. 合成的 $B_{12}M_{12}O_6$ 催化剂对 4BS 染料的吸附作用较强, 这主要是由于水热合成的催化剂有较大的比表面积, 本实验使用的催化剂 BET 比表面积为 $10.4\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

实验中可以看到, 催化剂的吸附并不能使溶液完全脱色, 而在经过 30min 的暗反应和 210min 光照后, 去除率达到 97.5%, 这也证明了光照在染料溶液脱色过程中确实发挥了作用.

2.6 催化剂的重复使用

在一次光催化实验之后, 通过微孔过滤回收溶液中的催化剂, 不必用蒸馏水洗涤直接晾干, 回收, 作为下一次使用. 实验条件: 染料浓度 $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 原始 pH 值, 催化剂投加量 $2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 光照时间前 3 次为 4h, 第 4、5 次为 6h. 光催化剂在对 4BS 溶液进行 5 次脱色反应后, 光催化活性有所下降, 对 4BS 染料去除率降低为 74.6%. 导致催化剂活性降低的主要原因可能是催化剂多次使用后, 使得催化剂表面吸附过多的染料, 从而降低了催化剂的有效面积. 使用前后的 XRD 表征如图 7 所示, 使用后催化剂 XRD 特征峰没有改变, 只是峰强要小, 证明催化剂在造构上具有稳定性.

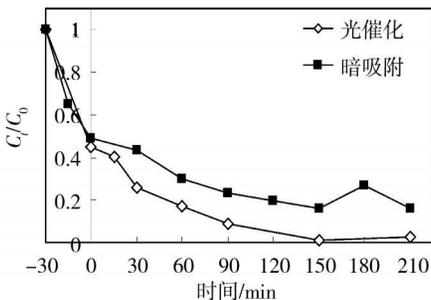


图 6 暗吸附和光催化条件下 $B_{12}M_{12}O_6$ 对 4BS 的去除效果对比

Fig 6 The contrast of 4BS removal induced by $B_{12}M_{12}O_6$ under dark adsorption and photodegradation

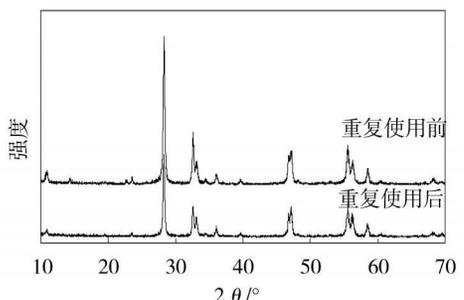


图 7 $B_{12}M_{12}O_6$ 催化剂重复使用 5 次前后的 XRD 图谱

Fig 7 XRD patterns of $B_{12}M_{12}O_6$, without use and after use of five times

重复实验研究说明了 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 催化剂的光催化活性和催化剂结构的稳定性, 催化剂并没有在催化氧化过程中发生光腐蚀现象, 而某些掺杂性的 TiO_2 , WO_3 和 ZnO 会产生该类问题^[9-10]. 这说明 $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 催化剂具有实际应用的潜力, 具有很好的开发价值.

3 结论

$\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 催化剂对 4BS 有较好的脱色效果. 初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4BS 染料溶液, 原始 pH 6.90 条件下, 催化剂的最佳投加量为 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 光照 60min 后, 4BS 去除率可以达到 92.7%; 在实验浓度 20—100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 催化剂投加量为 $2.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 光催化 210min 后染料去除量最大可达到约 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 染料溶液在弱酸或弱碱性条件下脱色较为稳定, 在强酸或强碱性条件下脱色较快, 效果明显. $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ 催化剂重复使用前后结构和成分稳定, 但光催化活性有所下降, 使用 5 次后, 对 4BS 染料去除率降低为 74.6%.

参 考 文 献

- [1] 齐普荣, 王光辉, 光降解偶氮染料的研究进展 [J] . 染料与染色, 2007, 44 (2) : 1—4
- [2] Akihiko Kudo. Development of Photocatalyst Materials for Water Splitting [J] . *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006, 31 (2) : 197—202
- [3] Bi Jinhong, Wu Ling, Li Jie et al., Simple Solvothermal Routes to Synthesize Nanocrystalline $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ Photocatalysts with Different Morphologies [J] . *Acta Materialia*, 2007, 55 (14) : 4699—4705
- [4] Yao W F, Wang H, Xu X H et al., Photocatalytic Property of Bismuth Titanate $\text{Bi}_2\text{T}_2\text{O}_7$ [J] . *Applied Catalysis A: General*, 2004, 259 (1) : 29—33
- [5] Grzechulska J, Monowski A W., Photocatalytic Decomposition of Azo-dye Acid Black 1 in Water over Modified Titanium Dioxide [J] . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36 (1) : 45—51
- [6] Shan A I Q, Aradaji S, Sahar R, Sahar A., Photocatalytic Degradation of Methylene Orange as a Model Compound [J] . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148 (1—3) : 161—168
- [7] Yao W F, Wang H, Xu X H et al., Synthesis and Photocatalytic Property of Bismuth Titanate $\text{Bi}_4\text{T}_3\text{O}_{12}$ [J] . *Materials Letters*, 2003, 57 (13—14) : 1899—1902
- [8] Yao W F, Wang H, Xu X H et al., Photocatalytic Property of Bismuth Titanate $\text{Bi}_2\text{T}_2\text{O}_7$ Crystals [J] . *Applied Catalysis A: General*, 2003, 243 (1) : 185—190
- [9] Bae E., Choi W., Highly Enhanced Photo-reductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal TiO_2 under Visible Light [J] . *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (1) : 147—152
- [10] 汪军, 王毓芳, 徐伯兴, ZnO 光催化降解苯酚的试验研究 [J] . 污染防治技术, 1999, 12 (2) : 98—100

4BS REMOVAL INDUCED BY $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION

CHEN Ya CHEN Jian-lin YAO San-li ZHOU Yi XU Yue-tai

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

Visible-light-driven $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ photocatalyst was prepared by hydrothermal process with previously ultrasonic treatment. The effects of photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ catalyst were evaluated by the decoloration of aqueous 4BS dye at room temperature under visible light irradiation. When the concentration of the aqueous 4BS dye was $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at the initial pH 6.90, the best dosage of $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ catalyst was $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the removal rate was 92.7% after 60min. The structure and composition of $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$ catalyst was stable after use of five times, but photocatalytic activity declined.

Keywords $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_6$, hydrothermal synthesis with previously ultrasonic treatment, photocatalysis, 4BS.