

Ag₂O-Bi₂MoO₆: 制备及光催化降解富里酸

张 月 赵雪姣 段元首 苏秀荣*

(山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安 271018)

摘要: 以钼酸铵、硝酸铋和硝酸银为原料, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为辅助活性剂, 采用水热法合成了 Ag₂O-Bi₂MoO₆ 光催化剂。用 X 射线粉末衍射、扫描电镜及紫外-可见吸收光谱等进行表征, 并对水中天然有机物富里酸进行了光催化氧化研究。结果表明: 未掺杂钼酸铋表面平滑, Ag₂O-Bi₂MoO₆ 表面有明显的小块颗粒存在, 分布集中, 且其 XRD 图出现 Ag₂O 的衍射峰。与未掺杂样品相比, 掺杂 Ag₂O 后 Bi₂MoO₆ 的可见光催化活性提高, 当掺银量为 1.5% 时活性最高。实验最佳催化剂浓度为 0.6 g·L⁻¹, 在溶液 pH 值减小、富里酸初始浓度减小时有助于富里酸的去除。富里酸降解过程符合一级反应动力学方程, 拟合方程为 $y = -0.0195x$ 。对富里酸降解产物进行发光菌生物毒性测试, 发现光催化 2 h 后降解产物比处理前毒性降低约 90%。

关键词: 钼酸铋; 富里酸; 掺杂; 光催化氧化; 动力学; 毒性测试

中图分类号: O614.532

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0939-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.108

Ag₂O Doped Bi₂MoO₆: Preparation and Photocatalytic Activity for Fulvic Acid Degradation

ZHANG Yue ZHAO Xue-Jiao DUAN Yuan-Shou SU Xiu-Rong*

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018, China)

Abstract: We use ammonium molybdate, bismuth nitrate and silver nitrate as raw materials, hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as auxiliary surfactant to synthesize photocatalyst Ag₂O-Bi₂MoO₆ via hydrothermal method. The photocatalyst was characterized by XRD, SEM and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic oxidation of fulvic acid in water was performed over the catalyst. The results show that the surface of pure bismuth molybdate is smooth while on the surface of Ag₂O-Bi₂MoO₆ there are some well-distributed small grains. The XRD pattern of Ag₂O-Bi₂MoO₆ shows diffraction peaks of Ag₂O. Compared with the pure sample, Ag₂O-Bi₂MoO₆ has much higher photocatalytic activity under visible light, and when its doping level is 1.5%, it shows the highest activity. The best catalyst concentration is 0.6 g·L⁻¹. The decrease in pH value of the solvent and initial concentration of fulvic acid will promote the removal of fulvic acid. The degradation process of fulvic acid conforms the first order kinetics, and the fitting equation is $y = -0.0195x$. A Photobacterium phosphoreum toxicity test results show that the toxicity of the 2 h photocatalytic degradation product is reduced by about 90% compared to the un-degraded fulvic acid.

Key words: bismuth molybdate; fulvic acid; doping; photocatalytic oxidation; kinetic; toxicity test

收稿日期: 2014-11-18。收修改稿日期: 2015-01-22。

博士后基金(No.76235), 泰安市科技发展规划项目(No.20113054)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xrsu@sdau.edu.cn, Tel: 0538-8241570

0 引言

腐殖质是水中一些天然大分子有机物自然降解过程中产生的黄褐色物质,它作为天然水体中有机的主要成分,在饮用水消毒过程中会生成三卤甲烷等消毒副产物(DBPs),这一危害引起人们的高度关注。腐殖质一般分为 3 个部分:腐殖酸、富里酸、吉马多美朗酸^[1]。研究已经证实腐殖质是消毒副产物的主要前驱物^[2]。根据对自来水中有机物的鉴别,水体中主要存在富里酸^[3]。

光催化降解技术是自上世纪 70 年代发展起来的一种氧化技术^[4-5]。作为处理水体有机污染物的重要手段,以其高效率、降解彻底等优点而得到广泛应用。目前应用最多的光催化剂是 Degussa 公司生产的 P-25,对大多数有机污染物都有明显的降解效果。但在实际操作中,降解完毕后 P-25 与水形成均一稳定的悬浊液而极难被去除。降解后的样品需要长时间高速离心才能作进一步的仪器分析^[6]。

近年来,钼酸盐材料作为一类新型的光催化材料,具有高表面能、多活性点、高选择性而受到人们的广泛关注。在光解水产氧、光催化降解有机污染物等方面有许多应用^[7-8]。钼酸铋是一类新型的重要的光催化剂材料,因其具有优异的可见光光催化性能,可用于环境污染物的光催化处理。此外,对半导体催化剂进行金属掺杂,可使其形成光生电子-空穴对的浅势捕获阱,导带上的光生电子和价带上的光生空穴因此能被俘获,使得光生电子和空穴能有效分离,降低了电子与空穴的复合几率,从而达到提高半导体光催化活性的目的^[9]。本工作采用水热法合成了 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化剂,目前 Bi_2MoO_6 微晶体用于降解富里酸尚未见报道。该材料易沉降,方便与反应液分离,具有可重复使用的性能^[10]。用 XRD、SEM 和 UV-Vis 等测试手段对样品进行了表征,以富里酸为目标降解物,在可见光照射下测定 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 样品的光催化降解活性。研究了影响降解的各种因素,并对矿化效果、降解动力学、催化剂作用机理、降解产物生物毒性进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (天津市苏庄化学试剂厂); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (金堆城钼业科技有限责任公司); CTAB (北京索莱宝科技有限公司); 硝酸 (莱阳市康德化工

有限公司); 硝酸银、氨水、无水乙醇和氢氧化钠均来自天津市凯通化学试剂有限公司,以上药品均为分析纯。富里酸(FA, $\geq 90\%$); 明亮发光杆菌(购自中科院南京土壤所微生物室); 用水为去离子水,实验室自制。

磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司); 电热恒温干燥箱 (天津市实验仪器厂); PHS-3CT 型酸度计 (上海康仪仪器有限公司); D8-Advance 型 X-射线粉末衍射仪 (管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$), Ni 滤波片) (Bruker 公司, 德国); TU-1901 双光束型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); QUANTA250 型台式扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司); Autosorb-1 型 N_2 物理吸附仪 (Quantachrome, 美国); 5B-1 型 COD 快速测定仪 (连华科技公司); DXY-3 型智能化生物毒性测试仪 (中科院南京土壤研究所)。

1.2 光催化材料的制备

纳米 Bi_2MoO_6 的制备:

溶液①: 称取 $1.940\ 3\ \text{g}$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $20\ \text{mL}\ 2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液中, 搅拌溶解; 溶液②: $0.353\ 1\ \text{g}$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $20\ \text{mL}$ 蒸馏水中搅拌溶解。

将②逐滴加入溶液①中, 搅拌 30 min, 滴加 CTAB, 混匀后用 5% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 值至 9 左右, 高速磁力搅拌 30 min, 停止搅拌老化 24 h。转入水热釜中, 于 $180\ ^\circ\text{C}$ 水热反应 12 h。冷却至室温后水洗 6 次, 乙醇洗 3 次, $50\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 收集样品。

$\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的制备:

将上述溶液高速搅拌 30 min 后, 加入 AgNO_3 浓度分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 和 $2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液 $20\ \text{mL}$, 再加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值到 9, 继续搅拌反应 30 min, 停止搅拌老化 24 h。转入水热釜中, 于 $180\ ^\circ\text{C}$ 水热反应 12 h。冷却至室温后洗涤、干燥, 得到 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 粉体。

1.3 分析方法

FA 的降解百分率测定: 采用紫外-可见分光光度计测定清液中 FA 浓度 (检测波长为 254 nm), FA 的降解百分率(η_1)由下列公式来计算:

$$\eta_1 = (1 - C_t / C_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 为加入光催化剂后达到吸附平衡时 FA 的浓度; C_t 为光照一定时间后 FA 的浓度。

溶液 COD 的检测:依照 HJ/T399-2007 中华人民共和国环境保护行业标准快速消解分光光度法^[12],由 COD 快速测定仪测定,COD 去除率(η_2)由下列公式来计算:

$$\eta_2 = (1 - \text{COD}_t / \text{COD}_0) \times 100\% \quad (2)$$

其中, COD_0 为加入光催化剂后达到吸附平衡时 FA 溶液的 COD 值; COD_t 为光照一定时间后 FA 溶液的 COD 值。

1.4 试验方法

1.4.1 测定在不同条件下富里酸光催化降解效果

FA 溶液初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在不同条件下降解(光源采用 500 W 氙灯, $\lambda > 420 \text{ nm}$,催化剂用量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,搅拌 30 min,达到吸附平衡),每隔一定时间取样离心,取上层清液测定 UV_{254} 和 COD。

- 只有可见光单独照射;
- 只加 Bi_2MoO_6 催化剂;
- 可见光和 Bi_2MoO_6 同时作用;
- 可见光与 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ 同时作用;

1.4.2 测定影响富里酸光催化降解的因素

a. Bi_2MoO_6 掺银量

FA 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂用量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,掺银量分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%时对光催化降解 FA 的影响,得出最佳掺银量(以下实验均采用此掺银量下的 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$)。

b. 溶液 pH 值

FA 初始浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂投加量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 值分别为 2、4、6、8 时对光催化降解 FA 的影响。

c. 富里酸初始浓度

催化剂用量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,FA 初始浓度分别为 10、20、30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对光催化降解 FA 的影响。

d. 催化剂投加量

FA 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对光催化降解 FA 的影响。

1.4.3 富里酸光催化降解的动力学研究

在 FA 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂用量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下光催化降解 FA 3 h,每隔 20 min 取样离心,上清液测定 UV_{254} 和 COD,并对 UV_{254} 数据进行拟合。

1.4.4 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的光催化作用机理研究

向反应体系加入空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂 (浓度 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI),测定 FA 的降解效率。

1.4.5 富里酸光催化降解产物进行生物毒性测试。

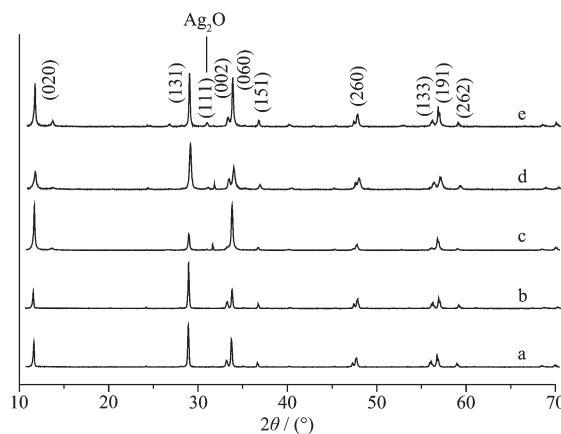
菌种培养方法及毒性测试方法:依照 GB/T 15441-1995 国家标准急性毒性的测定方法^[11]。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 样品的结构分析(XRD)

图 1 为不同 Ag_2O 掺杂量所得样品的 X-射线粉末衍射图,经与标准图谱(PDF No.76-2388)对照,所有样品的 9 个衍射峰分别对应正交晶系的(020)、(131)、(002)、(060)、(151)、(260)、(133)、(191)和(262)晶面的衍射峰,说明实验制备的各样品的物相结构均为正交晶系 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。与未掺杂钨酸铋相比,掺杂后的样品在 $2\theta=32.8^\circ$ 处出现 Ag_2O 衍射峰,对应 Ag_2O 的(111)晶面,说明 Ag_2O 成功地掺杂到了钨酸铋中。



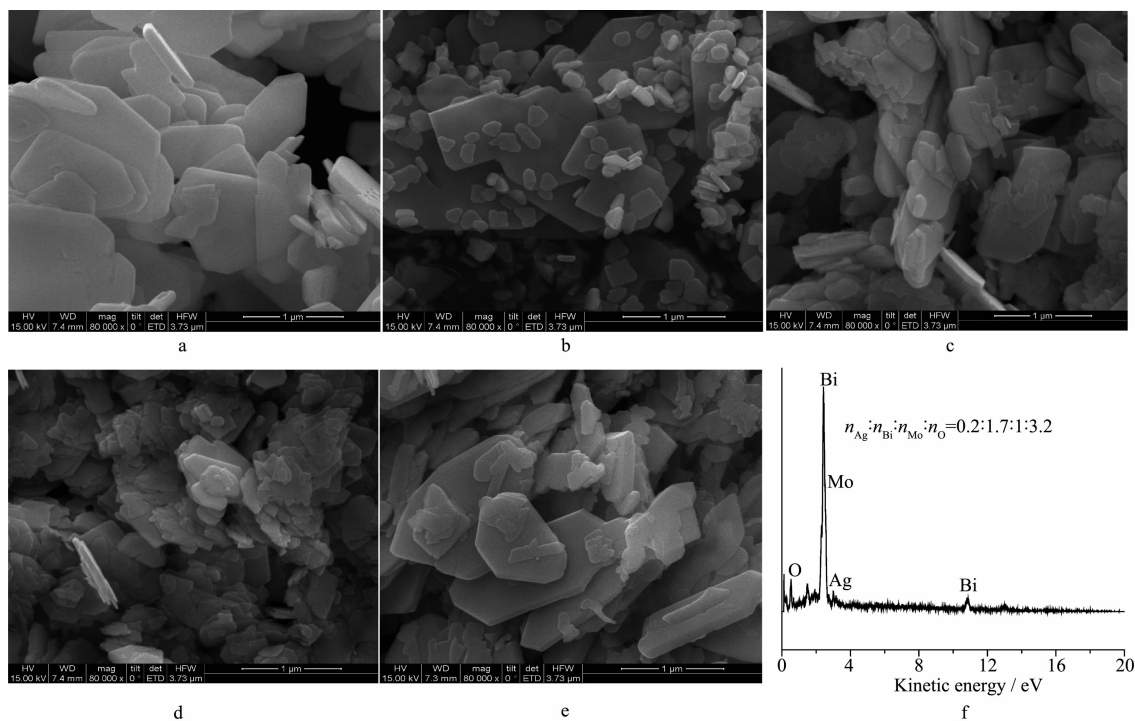
a: Pure Bi_2MoO_6 ; b: 0.5% $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$; c: 1.0% $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$; d: 1.5% $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$; e: 2.0% $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$

图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

2.1.2 样品的形貌分析(SEM)

由图 2 可知,样品均为片状结构,但表面形貌有明显差别, Bi_2MoO_6 表面平滑,没有出现颗粒状物质,而掺杂银的样品表面有明显的小块颗粒存在,颗粒大小 20~50 nm,且颗粒分布较集中。说明 Ag_2O 沉积在钨酸铋表面,生成小块颗粒。纯 Bi_2MoO_6 直径为 0.5~3 μm ,厚度为 80 nm 左右, Ag_2O 掺杂后 Bi_2MoO_6 的纳米片的尺寸和厚度下降,当掺银量为 1.5%时,样品的尺寸和厚度最小。将掺银量为 1.5%的 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ 经能量色散显微(EDS)分析,如图 2f 所示,Ag、Mo、Bi 和 O 的物质的量之比约为 0.2:1:1.7:3.2,可见图 2 中的片状结构可能为 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$,且 Ag_2O 的掺杂量为 1.5%。另外,我们对样



a: Pure Bi_2MoO_6 ; b: 0.5% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$; c: 1.0% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$; d: 1.5% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$; e: 2.0% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

图 2 样品的 SEM 图(a~e)和 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的 EDS 分析(f)

Fig.2 SEM images of samples (a~e) and EDS Pattern of $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (f)

品进行比表面积测试, 纯 Bi_2MoO_6 、0.5% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、1.0% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、1.5% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、2.0% $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的 BET 比表面积分别为 4、5、8、11、7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 呈现先增大后减小的趋势, 当掺银量为 1.5% 时, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 比表面积最大 (11 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。

2.1.3 UV-Vis 吸收

由图 3 可知, 各样品在 300~450 nm 对光均有较强的吸收, 而 Ag 元素掺杂导致 Bi_2MoO_6 吸收边发生红移, 且掺杂 Ag_2O 之后 Bi_2MoO_6 在可见光区吸收增强, 当掺银量为 1.5% 时样品在可见光区吸收最强, 可见 Ag 元素掺杂可提高 Bi_2MoO_6 的可见光催

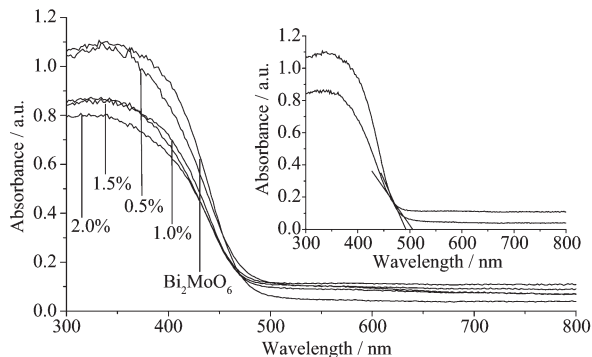


图 3 样品的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.3 UV-Vis-DRS spectra of samples

化活性。

2.2 光催化降解

2.2.1 不同条件下 FA 降解

我们研究了不同条件对于 FA 降解的影响 (光源采用 500 W 氙灯, $\lambda > 420 \text{ nm}$), 实验分为 a、b、c、d 4 组, 结果如图 4、5 所示。a 组实验是只有可见光单独照射时对 FA 降解的影响, 可见 UV_{254} 和 COD 变化都不明显; b 组实验是 Bi_2MoO_6 单独催化下对 FA 的影响, UV_{254} 和 COD 都逐渐减小, 这主要是由于开始阶段催化剂对 FA 的吸附作用; c 组实验是光与

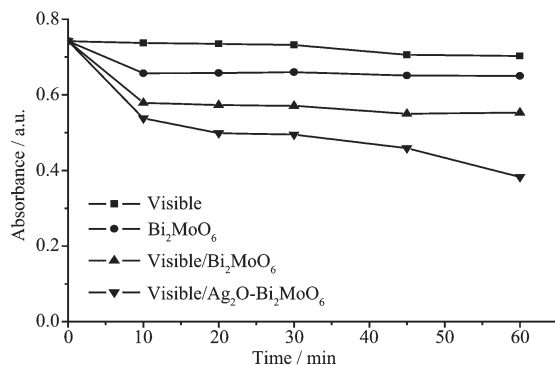


图 4 不同条件下 UV_{254} 变化情况

Fig.4 Changes of UV_{254} under different experimental conditions

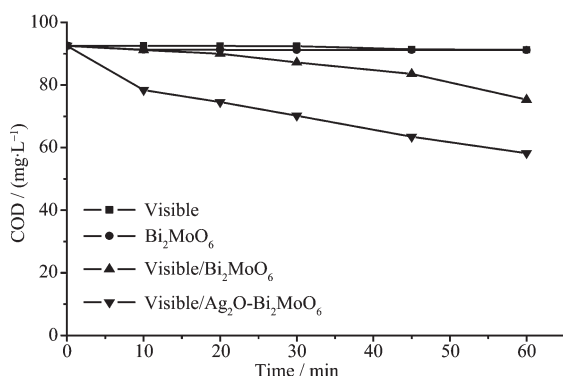


图5 不同条件下 COD 变化情况

Fig.5 Changes of COD under different experimental conditions

Bi_2MoO_6 共同存在条件下, 可见 UV_{254} 和 COD 都有一定的去除; d 组实验是光与 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 协同作用时, 可见 UV_{254} 和 COD 有明显去除。4 组实验表明, 光与催化剂共同作用下利于 FA 降解, 且 Bi_2MoO_6 掺银后提高了光催化活性。实验中 COD 去除率要低于 FA 去除率, 表明光催化降解过程中产生了小分子有机中间体(羧酸等), 因而影响了矿化效果。相关文献报道了类似的结果^[13]。

2.2.2 光催化降解影响因素

2.2.2.1 不同掺银量

当 FA 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 研究了掺银量分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时对 Bi_2MoO_6 光催化降解 FA 的影响。结果如图 6、7, 钼酸铋活性随银掺杂浓度增大先提高后降低, 当掺杂浓度为 1.5% 时, 所得的样品光催化活性最高。连续光照 1 h, FA 去除率达到 69%, COD 去除率达 55%。钼酸铋掺银后, 形成了光生电子-空穴对捕获阱, 导带上的光生电子和价带上的光生空

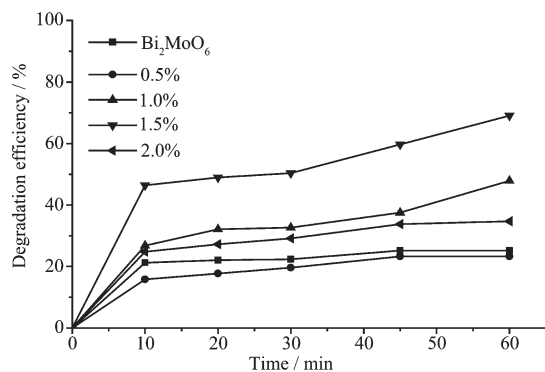


图6 掺银量对 FA 降解率影响

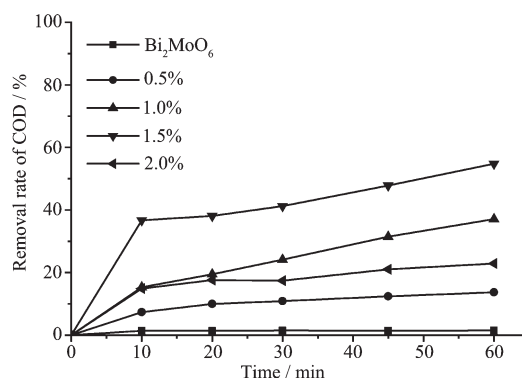
Fig.6 Effect of Ag_2O doped Bi_2MoO_6 on degradation efficiency

图7 掺银量对 COD 去除率影响

Fig.7 Effect of Ag_2O doped Bi_2MoO_6 on removal rate of COD

穴因此能被俘获, 有效分离了光生电子和空穴, 从而提高了光催化活性^[9]。后面实验均采用掺银量为 1.5% 的 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 。

2.2.2.2 反应溶液 pH 值

FA 初始浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 研究了溶液 pH 值分别为 2、4、6、8 时对 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化降解 FA 的影响, 结果如图 8、9, 从图中可以看出, 富里酸的光催化氧化速率随起始 pH 值的减小而增大。这主要是因为随着溶液 pH 值的降低, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 表面的正电荷增加, 有利

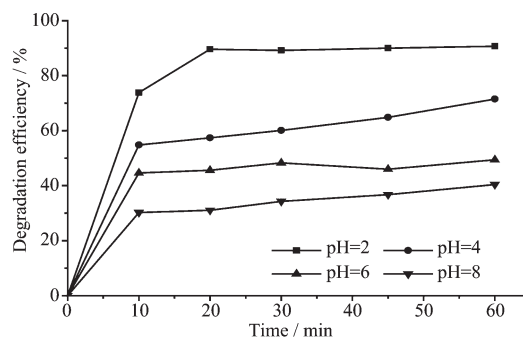


图8 pH 值对 FA 降解率的影响

Fig.8 Effect of initial pH value on degradation efficiency

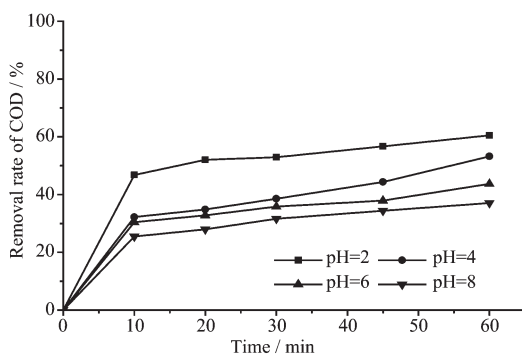


图9 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig.9 Effect of initial pH value on removal rate of COD

于富里酸在催化剂表面的吸附;另一原因是当 pH 值增大时溶液中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 增多,两者均是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,消耗自由基,因此光催化氧化速率降低^[14]。由图可知,当 pH=2 时,反应 1 h 后降解率达 91%,矿化率达 61%。

2.2.2.3 FA 溶液初始浓度

催化剂用量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, FA 初始浓度分别为 10 、 20 、 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对其降解效率的影响,结果如图 10、11。可以看出 FA 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解效率最高,反应 1 h 降解率达 92%,矿化率达 65%。随着浓度的增加降解率下降,说明此反应是一个表面反应^[15]。FA 浓度过高则会影响 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ 对光子的利用率,光催化降解效率降低。

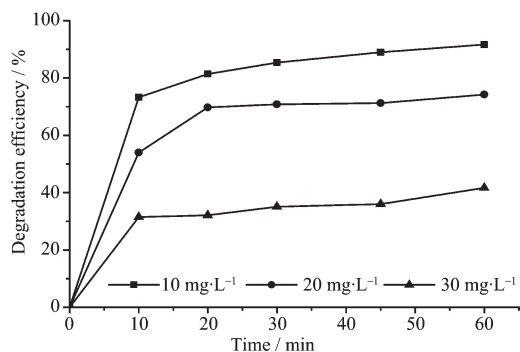


图 10 FA 初始浓度对降解率的影响

Fig.10 Effect of initial concentration of FA on degradation efficiency

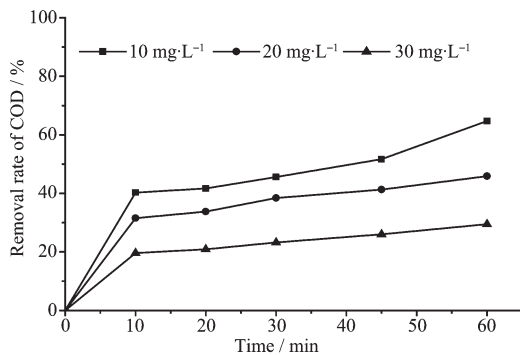


图 11 FA 初始浓度对 COD 去除率的影响

Fig.11 Effect of initial concentration of FA on removal rate of COD

2.2.2.4 催化剂投加量

FA 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂浓度分别为 0.2 、 0.4 、 0.6 、 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对光催化降解的影响,结果如图 12、13,可知,FA 在无催化剂条件下 60 min 直接光降解 4%,矿化率只有 1%,效果远低于光催化降解。从图中可以看出,催化剂加入量为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

时 FA 去除率最大,而催化剂加入量为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 COD 去除率最大,矿化效果最好。因此本实验条件下,最佳催化剂投加量为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因为催化剂用量过低时,大部分光子会穿透整个反应体系,不能充分利用可见光;而催化剂用量超过一定量后,会对光起遮蔽和散射作用,透过溶液的光强下降,降低光利用率。

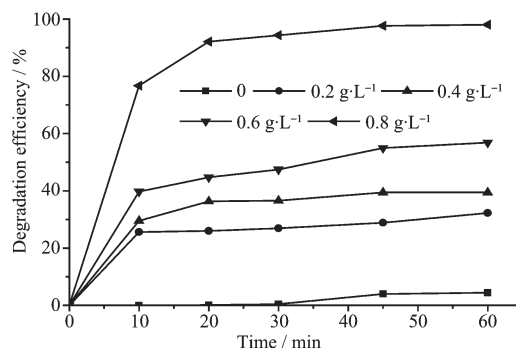


图 12 催化剂投加量对降解率的影响

Fig.12 Effect of concentration of $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ on degradation efficiency

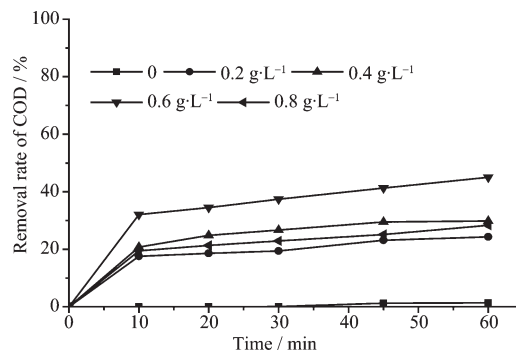


图 13 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

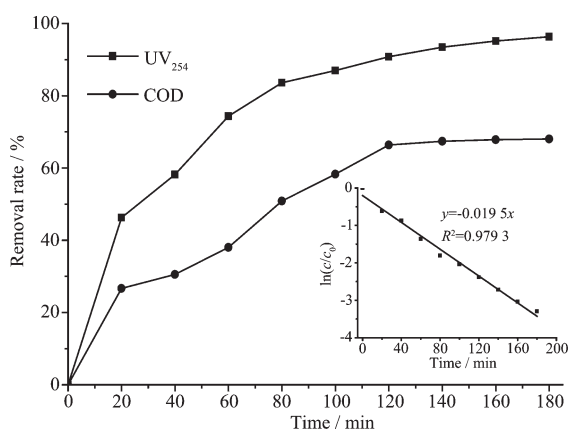
Fig.13 Effect of concentration of $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ on removal rate of COD

2.2.2.3 光催化降解富里酸的动力学研究

在 FA 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下光催化降解 FA。由图 14 可知 3 h 后 FA 降解率达到 96%, COD 去除率达到 68%, 即矿化率为 68%。完全的矿化则需要继续反应相当长的时间。对 UV_{254} 数据进行线性拟合发现其符合 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学方程^[16], 拟合曲线方程为 $\ln(c/c_0) = -0.0195t$, 判定系数 $R^2 = 0.9793$ 。反应速率常数为 0.0195 min^{-1} 。

2.2.4 纳米 $\text{Ag}_2\text{O-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的光催化作用机理

光催化降解过程中,催化剂在一定波长的光线照射下激发产生电子-空穴对,能与体系中吸附在

图 14 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化 FA 的 UV_{254} 和 COD 去除率Fig.14 COD of the photocatalytic degradation of fulvic acid over $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ under UV_{254}

半导体上的溶解氧、水分子相互作用产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等自由基^[17-18],与污染物分子发生氧化还原反应使污染物全部或接近全部矿化。

为研究空穴和 $\cdot\text{OH}$ 在 FA 的降解过程中是否是关键步骤,向反应体系中加入空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂 I^- , I^- 可与空穴和 $\cdot\text{OH}$ 迅速反应使其湮灭^[19]。向反应体系加入浓度 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KI,由图 15 可以发现富里酸的降解受到了极大的抑制。反应速率常数由 0.0195 min^{-1} 降至 0.0049 min^{-1} ,可以推断空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的作用在降解过程中占 75%,因此空穴和 $\cdot\text{OH}$ 在富里酸的降解过程中起着重要作用。

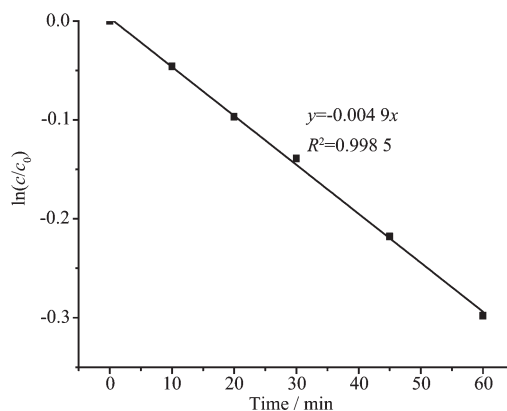


图 15 加入 KI 后 FA 光催化降解的动力学曲线

Fig.15 Kinetics curve of photocatalytic degradation of fulvic acid with KI

2.2.5 催化降解产物生物毒性测试

由于毒物浓度与发光菌体发光度呈线性负相关,因而可以通过发光度确定毒物急性生物毒性。以 3% 的 NaCl 作为空白样品 CK,分别将 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 富里酸溶液和光催化 2 h 后的上清液稀释后对发光菌作用,用生物毒性测试仪测定发光强度。设 3 次重复,求出相对发光度。结果如表 1,发现未经光催化降解的富里酸溶液稀释 1 000 倍后相对发光度为 76%,光催化 2 h 后稀释 100 倍相对发光度为 82%,即 FA 经光催化降解 2 h 后的产物比处理前毒性大约降低了 90%。

表 1 处理前后 FA 的相对发光度

Table 1 Relative luminosity (mV) before and after processing FA

	Blank	FA before processing diluted 1 000 times	Relative luminosity / %	Photocatalytic FA diluted 100 times	Relative luminosity / %
1	1 568	1 186	76	1 321	84
2	1 603	1 235	77	1 319	82
3	1 582	1 174	74	1246	79
Average	1 584	1 198	76	1 295	82

3 结 论

(1) XRD 分析和 EDS 分析表明,实验制备样品均为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$,且 Ag_2O 成功地掺杂到了钼酸铋中;SEM 照片显示, Ag_2O 掺杂导致 Bi_2MoO_6 纳米片的尺寸下降,比表面积增大;UV-Vis 分析表明, Ag_2O 掺杂使 Bi_2MoO_6 在可见光区吸收增强,提高了 Bi_2MoO_6 的可见光催化活性。

(2) 光催化活性实验表明,样品的活性与 Ag_2O

的掺杂浓度有关, Bi_2MoO_6 的活性随掺杂浓度的增加先增加后降低,实验条件下最佳掺银量为 1.5%。通过考察影响 FA 降解的各种因素得出,最佳催化剂浓度为 $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,且在溶液 pH 值减小、富里酸初始浓度减小时有助于富里酸的去除。

(3) $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 微晶体光催化降解 FA 3 h 的降解率为 96%,矿化率为 68%。反应过程中生成了中间产物,降低了矿化效果。光催化降解反应符合一级动力学方程,反应速率常数为 0.0195 min^{-1} 。

(4) 通过加入自由基清除剂发现具有强氧化性的空穴和 $\cdot\text{OH}$ 在FA的光催化降解中起主要作用。

(5) 通过发光细菌法对FA降解产物进行生物毒性测试,FA溶液经光催化处理2 h后生物毒性降低约90%。 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 作为光催化剂降解水质中天然污染物富里酸的毒性降低效果显著。

参考文献:

- [1] WANG Zhan-Sheng(王占生), LIU Wen-Jun(刘文君). *Treatment for Micro-Polluted Water*(微污染源饮用水处理). Beijing: China Architecture & Building Press, **1999**.
- [2] Casey T J, Chua K H. *J. Water SRT-Aqua*, **1997**,**46**(1):31-32
- [3] An Ding-Nian(安鼎年). *Technol. Water Treat.*(水处理技术), **1982**(1):7-11
- [4] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-38
- [5] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M, et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1976**,**16**(6):697-701
- [6] YAO Yong(姚勇), LIU Chang-Wei(刘昌伟), CHEN Gao-Feng(陈高峰), et al. *Sciencepaper Online*(中国科技论文在线), **2011**,**6**(12):941-945
- [7] Yu J Q, Kudo A. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**(11):1528-1529
- [8] Bi J, Wu L, Zhang Y, et al. *Appl. Catal B: Environ.*, **2009**,**91**(1/2):135-143
- [9] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(51):13669-13679
- [10] Shen M, Zhang Q, Chen H, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(7):2785-2791
- [11] *Water Quality-Determination of the Acute Toxicity-Luminescent Bacteria Test*(水质急性毒性的测定-发光细菌法)(GB/T 15441-1995)
- [12] *水质化学需氧量的测定-快速消解分光光度法*(*Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand-Fast Digestion-Spectrophotometric Method*)(HJ/T 399-2007)
- [13] Tamimi M, Qourzal S, Assabbane A, et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**,**5**(5):477-482
- [14] FU Jian-Feng(傅剑锋), JI Min(季民), JIN Luo-Nan(金洛楠), et al. *J. Chem. Ind. Eng.*(化工学报), **2005**,**56**(6):1010-1014
- [15] Rengaraj S, Li X, Tanner P, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**247**(1/2):36-43
- [16] Mehrab M, William A A, Murray M Y, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**,**55**(21):4885-4891
- [17] Litter M. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1999**,**23**(2/3):89-114
- [18] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2000**,**1**(1):1-21
- [19] Chen Y, Yang S, Wang K, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**,**172**(1):47-54