

球磨法制备 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂及处理海水养殖废水

李晨¹ 吴迪¹ 张大帅¹ 王丽丽¹ 张小朋^{*1,2}

刘建³ 张苏敏¹ 李天略¹ 史载锋^{*1} 林强¹

(¹海南省水环境污染治理与资源化重点实验室,海南师范大学化学与化工学院,海口 571127)

(²污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学环境学院,南京 210023)

(³南京林业大学化学工程学院,南京 210037)

摘要:采用机械球磨法制备 Y^{3+} 修饰 TiO_2 光催化剂,利用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等对其进行表征,在紫外光下,以亚甲基蓝(MB)为去除物来考察催化剂活性并优化球磨工艺。将最佳条件下制得的 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂负载于不同半径的塑料浮球上,分别在紫外光和模拟太阳光照射下处理海水养虾废水,通过 COD_{Cr} (chemical oxygen demand)及三维荧光观察有机物含量变化。结果表明,当 Y^{3+} 的物质的量分数为2%,球磨时间4 h,球料质量比4:1,转速为500 r·min⁻¹时,MB光催化降解反应速率常数可达0.111 3 min⁻¹,是纯 TiO_2 的4.2倍。由UV-Vis DRS、XPS、N₂吸附-脱附、XRD、SEM等表征结果显示,2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的禁带宽度降低至3.05 eV,光吸收发生红移,并产生可见光响应,表面吸附氧含量明显增加,比表面积增大到104 m²·g⁻¹。采用纯 TiO_2 及2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 为光催化剂处理养虾废水,在可见光和紫外光下 COD_{Cr} 的去除率分别为14.7%和18.8%、26.9%和37.5%。考察3种直径分别为1、2、3 cm负载 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 浮球的光催化效果,显示直径为2 cm浮球效果最佳, COD_{Cr} 去除率可达38.5%。

关键词:球磨法;稀土Y修饰;紫外光照射;可见光照射;光催化降解

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)03-0376-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.035

$\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ Photocatalysts: Preparation via Ball Milling Method and Marine Aquaculture Wastewater Treatment

LI Chen¹ WU Di¹ ZHANG Da-Shuai¹ WANG Li-Li¹ ZHANG Xiao-Peng^{*1,2}

LIU Jian³ ZHANG Su-Min¹ LI Tian-Lue¹ SHI Zai-Feng^{*1} LIN Qiang¹

(¹Key Laboratory of Water Pollution Treatment & Resource Reuse, Hainan Normal University, Haikou 571127, China)

(²State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(³College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Y^{3+} modified TiO_2 photocatalysts were prepared by ball milling method. The structures and properties of the photocatalysts were characterized by UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic activities were evaluated by the degradation of methylene blue (MB) aqueous solution under UV light, and the ball milling processes were optimized. Then $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ photocatalysts prepared at the best conditions were coated on the plastic balls with different diameters. These balls were applied to treat shrimp wastewater under UV and visible light and COD_{Cr} (chemical oxygen demand) and 3D fluorescence spectroscopy were

收稿日期:2018-09-26。收修改稿日期:2018-12-03。

海南省重点研发项目(No.ZDYF2017011),海南省重大科技计划项目(No.ZDKJ2016022,ZDKJ2016022-02),海南省自然科学基金(No.20156242,2017100,217101,20152033)和污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金(No.PCRRF17026)资助。

*通信联系人。E-mail:zaifengshi@163.com,zxp_inorganic@126.com

detected during the photocatalytic experiments. The results showed that when the molar ratio of Y^{3+} was 2%, milling time was 4 h, ball-to-powder weight ratio was 4:1 and milling rate was 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, the reaction rate constant of MB degradation can reach up to 0.111 min^{-1} which was 4.2 times as fast as pure TiO_2 . From the UV-Vis DRS, XPS, N_2 absorption-desorption, XRD, SEM results, the band gap of 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ decreased to 3.05 eV. All $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ samples showed a redshift of absorption compared to pure TiO_2 and it led to visible light absorption response. The content of surface oxygen vacancy had a significant increase and the BET specific area increased to $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pure TiO_2 and 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ were used as photocatalysts to treat shrimp wastewater, COD_{Cr} removal rates were 14.7% and 18.8% under visible light, respectively. Moreover, COD_{Cr} removal rates were 26.9% and 37.5% under UV light, respectively. The photocatalytic efficiencies of three types of plastic ball with diameters of 1, 2 and 3 cm were investigated. The results showed that the performance of 2 cm balls was best and COD_{Cr} removal rate was 38.5%.

Keywords: ball milling method; rare earth yttrium modification; UV light irradiation; visible light irradiation; photocatalytic degradation

0 引言

近年来,海南省海水养殖业迅猛发展,近海岸出现了许多高位养虾池。海水养殖过程中产生大量废水,其中包含鱼虾排泄物、残留饵料及药物,不经处理直接排放,对近海水环境造成严重污染^[1]。为有效去除水中污染物的去除、改善海洋环境,通常采用物理、化学和生物方法等^[2]。光催化技术是目前最有前途且有效的处理方法,其中 TiO_2 因具有氧化能力强、光化学稳定性高、无毒且成本低等优点而受到广泛关注^[3]。然而,能带较宽和量子效率低是 TiO_2 的 2 个固有缺点,制约了其在光催化中的实际应用^[4]。因此为了提高 TiO_2 的催化性能,人们致力于形貌调控、金属或非金属掺杂、半导体复合等方式的研究^[5]。

由于稀土元素具有丰富的能级和特殊的电子层结构 $4f^n6s^2$ 或 $4f^{n-1}6s^2$, Y^{3+} 的离子半径(0.089 3 nm)与 TiO_2 中 Ti^{4+} 的半径(0.068 0 nm)相近,外层电子轨道为 $4s^24p^6$, d 轨道和 f 轨道无电子。由于 d 轨道的作用,可在 TiO_2 价带顶上方引入一条空能带,作为电子捕获陷阱,提高光生电子空穴对的分离效率^[6]。Reszczynska 等采用溶胶凝胶法制备了一系列 $\text{Er}^{3+}/\text{TiO}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂,表征结果显示 Er 和 Yb 元素以氧化物的形式存在,掺杂离子进入 TiO_2 晶体结构中,产生氧空位和表面缺陷,光催化活性最高的样品为反应中添加了 1%(n/n) Yb^{3+} 制备的锐钛矿型 TiO_2 ,其比表面积为 $125 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均晶粒尺寸为 13 nm,在 3 h 的可见光辐射下苯酚的去除率可达 89%,对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的作用光谱分析表明 420~475 nm 范围的辐射是产生可见光

活性的原因^[7]。

以稀土金属 Y 为掺杂剂,采用机械球磨法制备了 Y^{3+} 修饰 TiO_2 光催化剂,通过 UV-Vis DRS、XPS、 N_2 吸附-脱附、XRD、SEM 等对材料进行表征,以 MB 为降解基质考察 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的催化活性,优化球磨条件。将活性最高的催化剂负载于塑料浮球表面,分别在紫外光和模拟太阳光下降解养虾废水中的有机物,为解决悬浮催化剂处理实际海水养虾废水提供了途径。

1 实验部分

1.1 试 剂

二氧化钛(>99.5% (w/w),南京天行新材料有限公司),氧化钇(湖南稀土金属材料研究院),浓盐酸(AR,西陇化工股份有限公司),浓硫酸(AR,西陇化工股份有限公司),重铬酸钾(AR,上海抚生实业有限公司),硝酸银(AR,上海抚生实业有限公司),硫酸汞(AR,上海抚生实业有限公司),养虾水(取自海口市某高位养虾池),塑料多面空心球(浮球,江西凯莱化工填料有限公司)。

1.2 仪 器

采用美国 PE 公司 Lambda 750s 紫外可见近红外分光光度计检测 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的光吸收性能,波长范围 200~800 nm。PHI5000 Versaprobe-II 多功能扫描成像光电子能谱(附加扫描俄歇电子能谱)被用来确定 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的表面元素组成,阳极采用 Al 靶,功率 50 W,电压 15 kV,通能 46.95 eV,以 C1s 284.8 eV 为内标进行校正。采用美国康塔仪器公司 ASIQC0000-2 比表面和孔径分布分析仪确定样品的

BET 比表面积, N_2 吸附-脱附等温线是在 $-195.8\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定。采用日本理学 UltimaIV X 射线粉末衍射仪确定样品的晶体结构,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\text{ }2\text{ nm}$),工作电压 40 kV ,电流 40 mA , 2θ 范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫速 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用日本电子株式会社 JSM-7100F 场发射扫描电子显微镜表征催化剂颗粒的微观形貌,工作电压 5 kV 。采用岛津 UV-2700 紫外可见分光光度计测定 MB 溶液的吸光度; 采用日本 Hitachi 公司 F-7000 荧光分光光度计测定养虾废水的三维荧光数据,激发波长范围 $200\sim 450\text{ nm}$, 发射波长范围 $200\sim 600\text{ nm}$, 狹缝宽度为 10 nm , 扫描速度为 $2\text{ 400 nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描间隔 10 min 。采用南京大学仪器厂 QM-3SP04 行星式球磨机来批量制备光催化剂, 并使用南京胥江机电厂 XPA 光化学反应仪来进行光催化实验。H1850 台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。COD_{cr} 采用 HACH (美国哈希)消解仪及分光光度仪消解测定。

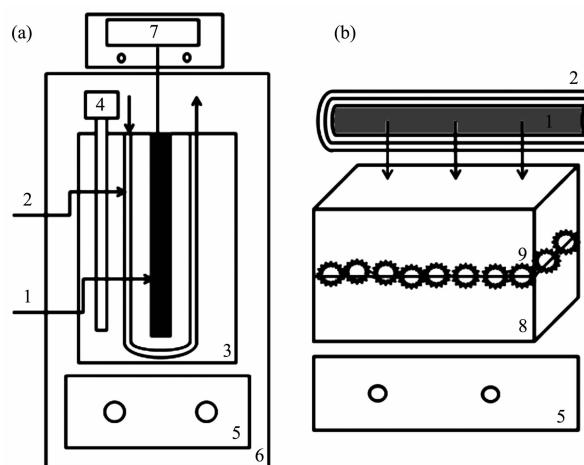
1.3 催化剂的制备

准确称量 5 g TiO_2 , 用去离子水与浓盐酸(36.0%~38.0%(w/w)) 体积比为 1:1 配置的稀盐酸逐滴加入一定量 Y_2O_3 中至其刚好完全溶解, 即得到 Y^{3+} 溶液, 两者与玛瑙球混合后加入玛瑙罐中, 加入 10 mL 去离子水, Y^{3+} 的含量为 $1\%\sim 3\%(n_{\text{Y}^3}/n_{\text{Ti}})$, 球磨时间 $1\sim 12\text{ h}$, 球料比 $1:1\sim 20:1(w/w)$, 球磨转速 $300\sim 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 球磨后得到 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂, 将浆料取出后洗涤、离心、干燥并研磨成粉。将 5 g TiO_2 在相同的条件下球磨后得到纯 TiO_2 样品。

为了解决悬浮态 TiO_2 光催化剂难以回收的问题, 实验采用浸涂胶粘法将纯 TiO_2 及 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 粉体分别负载于塑料浮球上:先将塑料浮球浸于胶黏剂中, 取出后置入 TiO_2 粉体中使塑料浮球各扇叶表面均涂覆 TiO_2 粉体, 然后放入烘箱中恒温 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 。通过水洗去除表面负载不牢固的粉体, 再于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h , 确保光催化剂牢固负载于载体上。因负载型催化剂的表面积为影响光催化效果的直接因素, 因此不考虑催化剂的负载量。

1.4 光催化实验

将 500 mL MB 溶液($25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)加入石英玻璃反应器中(图 1a), 催化剂的用量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 采用 300 W 中压汞灯作为紫外光源, 光催化反应仪的温度保持在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 来避免温度对反应的影响。光照前, 反应器中的混合物在暗箱下不断地鼓气搅拌 30 min , 使光催化剂和 MB 之间达到吸附-解吸平衡。



1: Light source, 2: Cold trap, 3: Glass reactor, 4: Air pump, 5: Magnetic stirrer, 6: Reactor, 7: Light source controller, 8: Glass sink, 9: Plastic balls

图 1 (a) 光催化反应仪示意图和(b) 光催化反应示意图

Fig.1 Schematic diagrams of photocatalytic reactor (a) and photocatalytic reaction (b)

每隔一定时间, 取出 10 mL 样品并离心, 用 UV-2700 紫外可见分光光度计测量其在 664 nm 下的吸光度来确定反应液的浓度。

采用上述光催化实验中效果最佳的 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 粉体样品悬浮于溶液中, 并将 MB 溶液改为养虾废水, 玻璃水槽代替石英反应器(图 1b), 以 300 W 氙灯模拟可见光光源, 300 W 梅灯模拟紫外光源, 测量光催化反应 4 h 内养虾废水 COD_{cr} 及三维荧光的变化。将上述催化剂均匀负载在塑料浮球上进行负载型光催化实验: 准确量取过滤后的养虾废水 750 mL 倒入玻璃槽中, 分别放入 15 个 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 或纯 TiO_2 负载后的浮球, 将光源横着放在水槽上, 在避光条件下鼓气搅拌 30 min , 使浮球表面颗粒和养殖水达到吸附-解吸平衡, 打开光源后每隔 15 min 取样进行 COD 和三维荧光的测定。

2 结果与讨论

2.1 光催化活性研究

$\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和纯 TiO_2 的光催化活性是通过在紫外光照射下 MB 溶液降解反应的表观一级反应速率来考察的, 计算公式为 $-\ln(C_t/C_0)=kt$ 。 C_0 和 C_t 分别指反应 0 和 $t\text{ min}$ 时 MB 溶液的浓度, k 为一级反应速率常数, t 为反应时间。图 2 为 Y^{3+} 含量、球磨的条件对 TiO_2 光催化活性的影响。

由图 2(a)可知, 当球磨时间为 4 h , 球料比为 4:

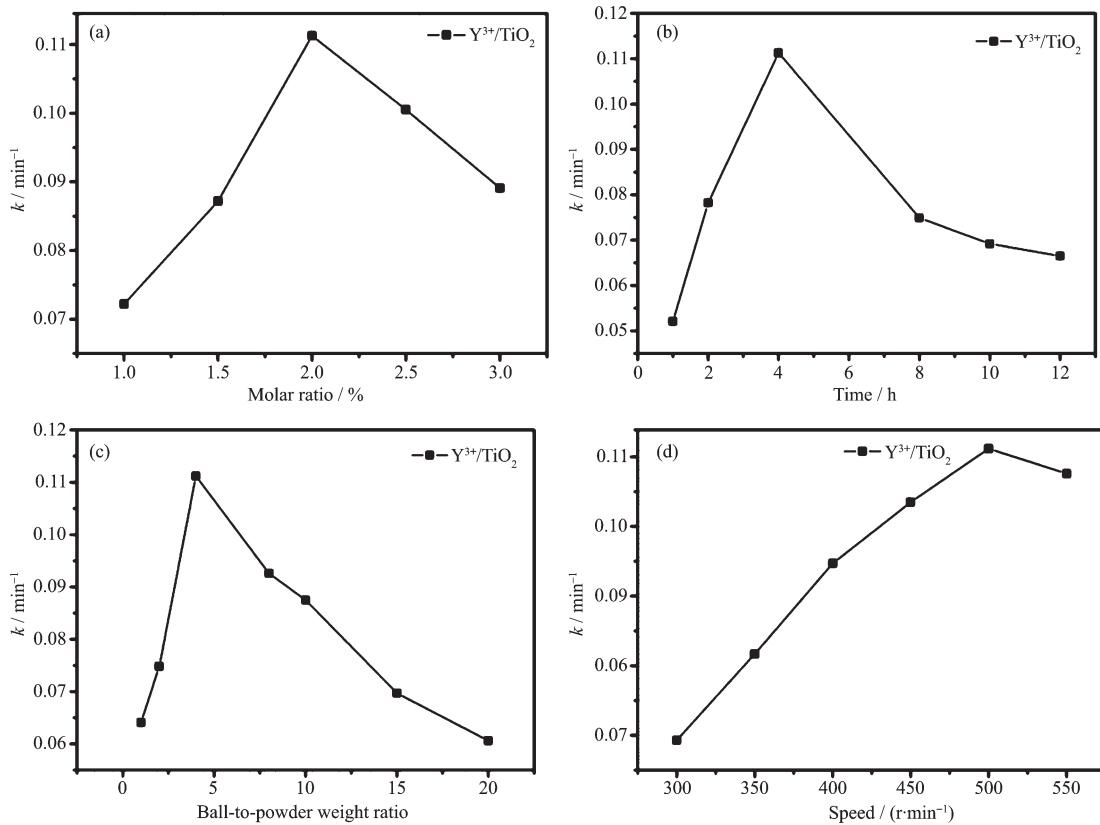


图2 Y^{3+} 的物质的量分数 (a)、球磨时间 (b)、球料比 (c) 及球磨转速 (d) 对反应速率常数 k 的影响

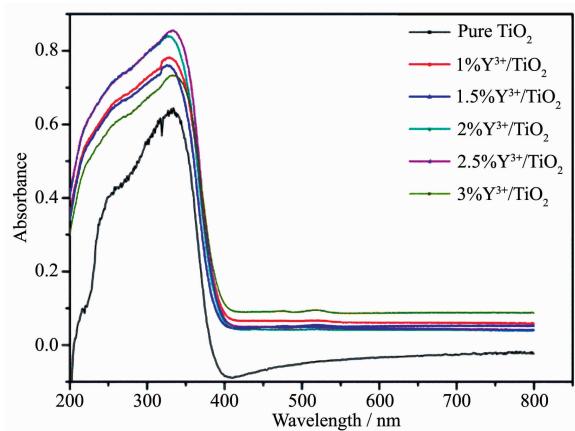
Fig.2 Effects of mole ratio of Y^{3+} (a), time (b), ball-to-power weight ratio (c) and speed (d) on reaction rate constant k

1, 转速为 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 在 Y^{3+} 掺杂量 $1\% \sim 2\%$ 的范围内, k 随着 Y^{3+} 的增加由 0.072 min^{-1} 增大到 0.111 min^{-1} , 继续增加掺杂量, k 减小到 0.089 min^{-1} , Y^{3+} 的最佳负载量为 2% , 光催化效率是纯 TiO_2 的 4.2 倍。图 2(b)中当掺杂量为 2% , 球料比为 $4:1$, 转速为 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 球磨时间从 1 h 增加到 4 h , k 从 0.052 min^{-1} 增大到 0.111 min^{-1} , 继续增加球磨时间, k 值减小到 0.066 min^{-1} 并且趋于平缓, 最佳球磨时间为 4 h , 球磨时间过长会减少 TiO_2 表面活性点^[8-9]。图 2(c)中当掺杂量为 2% , 球磨时间为 4 h , 转速为 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 球料比与 k 值的关系, 当球料比由 $1:1$ 增加到 $4:1$ 时, k 值从 0.064 min^{-1} 增加到 0.111 min^{-1} , 继续增大球料比, k 减小到 0.060 min^{-1} 。这说明球料比过大时不利于球与物料之间充分的挤压、碰撞和研磨, 一部分磨球处于“空转”状态且能量损失较大^[10]; 球料比过小时, 缓冲作用过大, 球料间作用减小^[11], 实验最佳的球料比为 $4:1$ 。图 2(d)中当掺杂量为 2% , 球磨时间为 4 h , 球料比为 $4:1$ 时, 球磨转速与 k 值的关系, 为了给磨球和粉体提供足够的能量, 转速设置为 $300 \sim 550 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,

随着转速的增加 k 从 0.069 min^{-1} 增大至 0.111 min^{-1} , 并在 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 处达到最大, 转速过高效率不一定高。最佳的球磨条件是当球磨时间为 4 h 、球料比为 $4:1$ 、球磨转速为 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 Y^{3+} 的含量为 2% 时, 光催化效率最高。

2.2 UV-Vis DRS 分析

为了探究 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和纯 TiO_2 的光学吸收性能, 采用紫外可见吸收光谱来检测优化的球磨工艺制备的 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和纯 TiO_2 样品(图 3)。纯 TiO_2 仅在紫外光部分有吸收, 对 $400 \sim 750 \text{ nm}$ 范围的光没有吸收; 在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内, 所有 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的吸收都明显增强, 在 $400 \sim 750 \text{ nm}$ 范围内, $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品对可见光产生一定的吸收。与纯 TiO_2 相比, $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的吸收整体发生红移。沿着吸收曲线作切线并延长与横轴相交, 所得吸收波长阈值, 通过简化的 Kubelka-Munk 公式 $E_g = 1/240/\lambda_g$ 计算出禁带宽度^[12]。计算得到纯 TiO_2 的禁带宽度为 3.20 eV , $2\% \text{ Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的吸收波长阈值为 406.9 nm , 禁带宽度为 3.05 eV 。由于 Y^{3+} 的价层电子排布为 $4s^24p^6$, 无 d 电子, 也无 f 电子, 球磨后可在 TiO_2 价带上方引入一

图 3 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 及纯 TiO_2 的紫外可见吸收光谱Fig.3 UV-Vis absorption spectra of $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ and pure TiO_2

条空能带,可作为电子跃迁的桥梁,价带中的电子可被能量较低的光激发后跃迁至导带,使 TiO_2 的光吸收发生红移^[13-14]。

2.3 XPS 分析

如图 4 所示,在优化后的球磨工艺下,采用 XPS 来检测 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和纯 TiO_2 样品的表面元素,

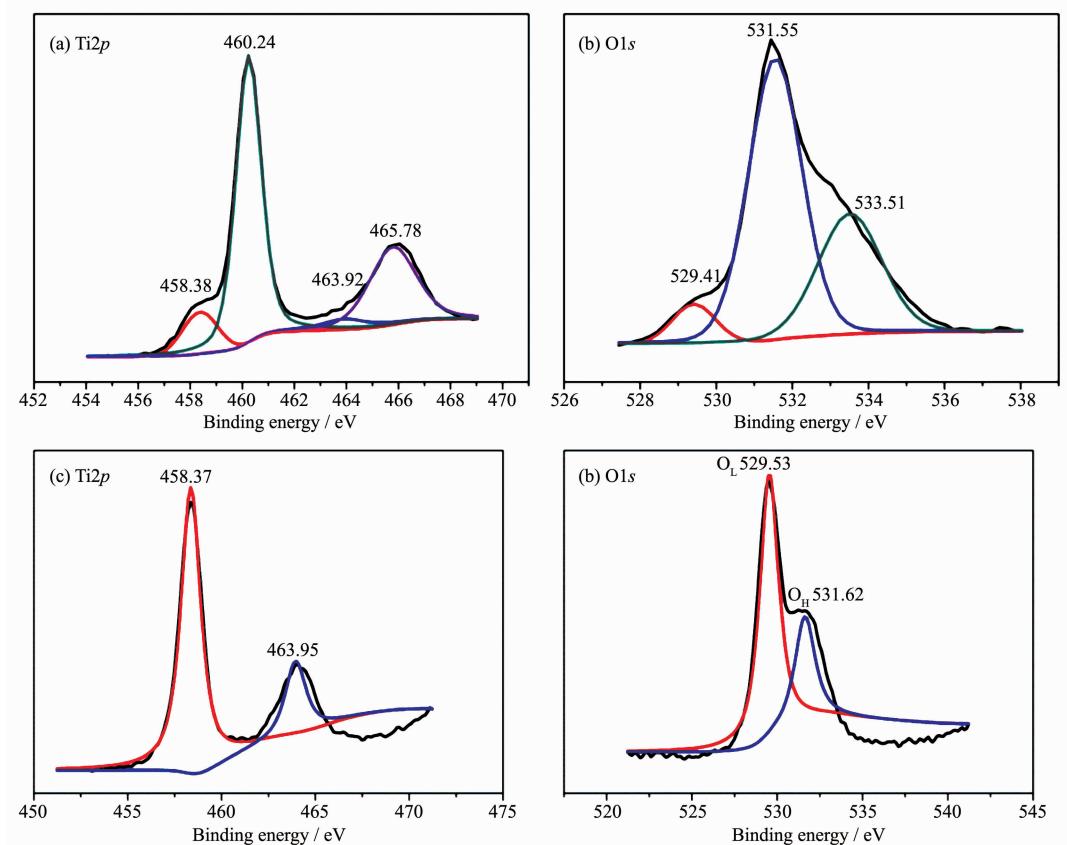


图 4 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和纯 TiO_2 的 $\text{Ti}2p$ (a, c) 和 $\text{O}1s$ (b, d) 的 XPS 图谱
Fig.4 $\text{Ti}2p$ (a, c) and $\text{O}1s$ (b, d) XPS spectra of 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ and pure TiO_2

$\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s$ 的高分辨 XPS 图谱分别记录了钛、氧元素的化学组成状态。与纯 TiO_2 相比,2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中 Ti 的结合能分别在 458.38、460.24、463.92 和 465.78 eV,4 处峰面积分别占 9.91%、56.75%、4.96% 和 28.38%, 其中 458.38 和 463.92 eV 的峰对应 Ti^{3+} 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$; 460.24 和 465.78 eV 的峰对应 Ti^{4+} 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 。这说明,由于球磨过程中 Y^{3+} 以游离态存在于 TiO_2 晶格间隙或吸附在 TiO_2 表面,造成电荷不均,引起晶格畸变,产生氧缺陷,使部分 Ti 元素价态降低^[15-16]。O 的结合能分别在 529.41、531.55 和 533.51 eV,3 处峰面积分别占 6.62%、61.88% 和 31.50%, 529.41~529.53 eV 范围内的峰为 TiO_2 的晶格氧(O^{2-}), 531.55~531.62 eV 范围内的峰表示桥接羟基氧(Ti-OH-Ti), 533.51 eV 的位置表示是末端羟基氧(Ti-OH), 表面吸附氧的分布对光催化活性起到重要作用^[17-18], 纯 TiO_2 中晶格氧(O_L)含量为 67.2%, 化学吸附氧(O_H)含量为 32.8%, 而 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的晶格氧含量下降, 吸附氧含量增加, 光催化活性明显提高^[19]。

2.4 SEM分析

图5为优化的球磨条件下所制备的纯 TiO_2 和2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 扫描电镜图。未经任何处理的原料 TiO_2 颗粒较大,排列紧密,团聚现象严重(图5a),未掺杂的纯 TiO_2 颗粒减小,但团聚明显(图5b)。与纯 TiO_2

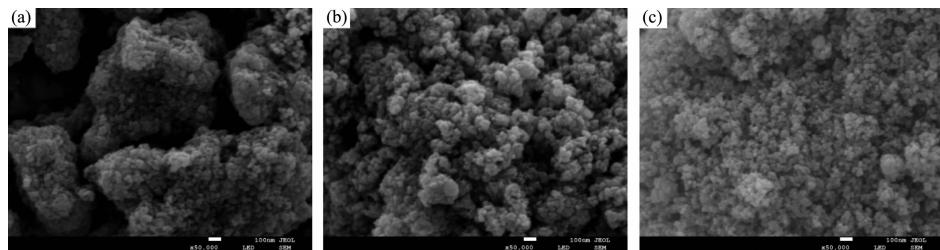


图5 原料 TiO_2 (a)、纯 TiO_2 (b)和2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ (c)样品的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of raw TiO_2 (a), pure TiO_2 (b) and 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ (c) samples

2.5 比表面积分析

如表1所示,未经球磨处理的原料 TiO_2 比表面积为 $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与球磨后的纯 TiO_2 比表面积相近。在优化的球磨条件下所制备的 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品比表面积相似,范围在 $77 \sim 104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与纯 TiO_2 相比, Y^{3+} 的修饰有利于增大 TiO_2 的比表面积。在1%~2%范围内, Y^{3+} 含量的增加可以提高 TiO_2 的比表面积,2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的比表面积最大($104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。由于 Y^{3+} 半径(0.089 3 nm)大于 Ti^{4+} 半径(0.068 nm), Y^{3+} 很难进入 TiO_2 晶格取代 Ti^{4+} ,而是存在于 TiO_2 的间隙位置,当 Y^{3+} 含量过多时,剩余的 Y^{3+} 以游离态吸附在 TiO_2 表面,造成表面电荷不均,晶格发生畸变,产生更多的表面氧缺陷,颗粒之间分散性更好,比表面积增大,类似的结论与Parnicka等报道的文献一致^[21]。较高的比表面积可以提高 TiO_2 颗粒的吸附能力,改善界面电荷的转移,对有机污染物更好的吸附性能体现了更高的光催化活性^[22]。

表1 纯 TiO_2 和 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的比表面积(S_{BET})和禁带宽度

Table 1 BET specific surface area and band gap of pure TiO_2 and $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Band gap / eV
Raw TiO_2	65	3.20
Pure TiO_2	68	3.20
1% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$	81	3.10
1.5% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$	81	3.09
2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$	104	3.05
2.5% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$	86	3.08
3% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$	77	3.10

2.6 XRD分析

图6为2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 及纯 TiO_2 的XRD图。球磨

相比,在球磨过程中添加 Y^{3+} ,可以改善其团聚现象,使得 TiO_2 颗粒分散性更好,而球磨过程属于强烈的机械碰撞,瞬间所产生的能量可以使 Y^{3+} 作用于 TiO_2 表面(图5c)^[20]。

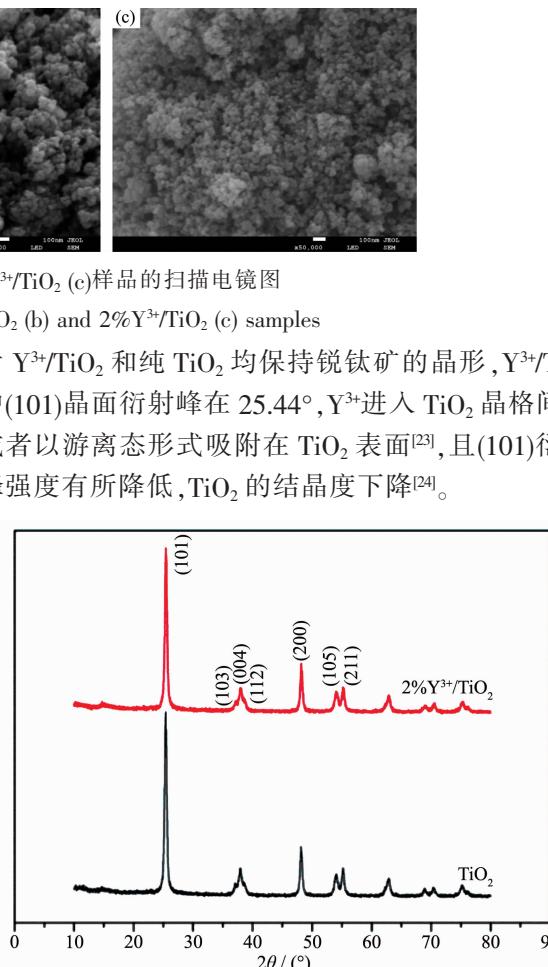


图6 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 和纯 TiO_2 样品的XRD图

Fig.6 XRD patterns of 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ and pure TiO_2 samples

2.7 光催化降解养虾水中的有机物

2.7.1 紫外光下 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 对光催化活性的影响

图7为在300 W中压汞灯照射下,悬浮式光催化与负载光催化剂的浮球对750 mL养虾废水降解过程中 COD_{Cr} 的变化情况。由图可知,反应初始养虾废水的 COD_{Cr} 值为 $1343 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,空白实验中仅提供紫外光辐射, COD_{Cr} 数值变化不大;负载纯 TiO_2 的浮球在紫外光的照射下,养虾水反应4 h的 COD_{Cr} 去除率为26.9%;负载2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的浮球在4 h内对养虾水的 COD_{Cr} 去除率为37.5%,比纯 TiO_2 的去除效果好。由于养虾废水中

机物成分复杂,反应初始阶段易氧化的有机物首先被降解,可以看到 COD_{Cr} 的数值明显降低;由于 TiO_2 光催化属于非均相催化,反应存在诱导期,养虾废水中有机物种类复杂,有很多难以被强氧化剂氧化的有机物,随着光照的进行,水中羟基自由基和超氧自由基的含量增加,难氧化、难降解的有机物被破坏后,逐渐断键转变成易氧化的有机物,因此从 45 min 开始 COD_{Cr} 曲线出现明显升高,75 min 后开始不断降低^[25]。在悬浮式反应中,纯 TiO_2 及 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 对 COD_{Cr} 的去除率分别为 27.6% 及 38.7%,这是由于催化剂与废水能够充分接触,对 COD_{Cr} 的去除率有所提升。

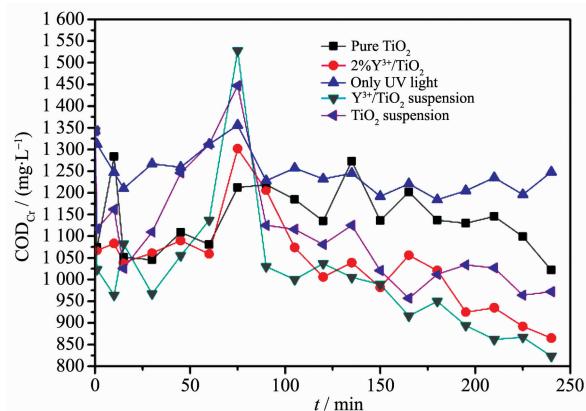


图 7 纯 TiO_2 和 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 在紫外光下对 COD_{Cr} 变化的影响

Fig.7 Effects of pure TiO_2 and 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ on COD_{Cr} changes under UV light

2.7.2 氙灯模拟太阳光下 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 对光催化活性的影响

图 8 为在 300 W 氙灯照射下,负载纯 TiO_2 及

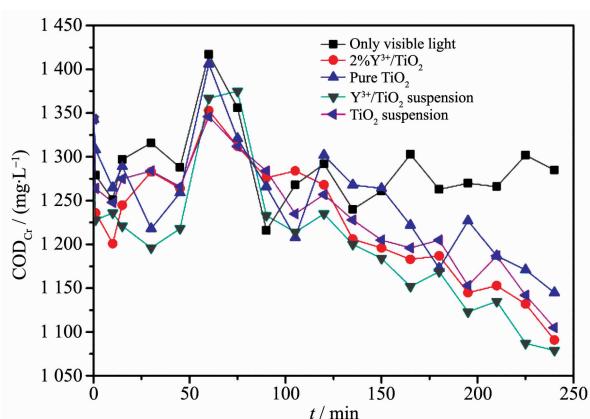


图 8 纯 TiO_2 和 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 在太阳光下对 COD_{Cr} 变化的影响

Fig.8 Effects of pure TiO_2 and 2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ on COD_{Cr} changes under visible light

2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的浮球对 750 mL 养虾废水降解过程中 COD_{Cr} 的变化情况。由图可知,仅在光照条件下养虾水的 COD_{Cr} 去除率为 4%;负载纯 TiO_2 的浮球对养虾水中 COD_{Cr} 的去除率为 14.7%,而负载 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 时 COD_{Cr} 的去除率可达 18.8%。以氙灯为光源,加入 TiO_2 作为光催化剂时, TiO_2 的吸附作用占据主导地位,将水中一些污染物质吸附降解,因此能够降低养虾水的 COD_{Cr} ,但去除率不高^[26]。而悬浮式反应对 COD_{Cr} 的去除率大于负载型反应,进一步证明了在光催化反应中催化剂的有效表面积是影响光催化效果的重要因素。

2.7.3 不同直径浮球对光催化效果的影响

实验探究了不同直径的浮球对光催化处理养虾废水的影响,由于浮球均含有 24 个扇形叶片,且叶片的两面均可负载催化剂,可通过以下公式计算

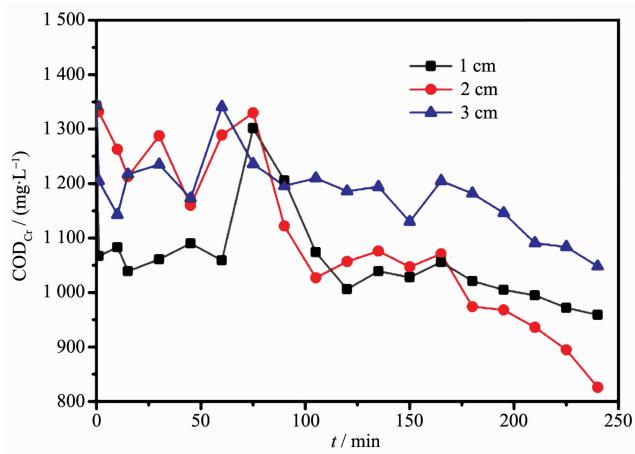


图 9 不同直径浮球对 COD_{Cr} 变化的影响及浮球实物图

Fig.9 Effects of different diameter spheres on COD_{Cr} changes and picture of spheres

其表面积:

$$S=24LR$$

其中 S 为表面积, L 为扇弧周长, R 为球半径。

浮球的直径分别为 1、2、3 cm, 总表面积分别为 3.525×10^{-2} 、 9.51×10^{-2} 、 0.12 m^2 。实验结果表明, 采用直径 2 cm 的浮球为载体时光催化效率最佳, 这是由小球浸入水中的面积所决定的。由于水槽容积固定, 直径为 1、2 cm 的浮球在磁力搅拌和鼓气的作用下能够在水中不停地转动, 直径为 3 cm 的浮球只有大约 4/5 浸没在水槽中且不能灵活旋转, 因此有效参与光催化反应的表面积较小。

2.8 三维荧光分析

对光催化前后的养殖废水进行三维荧光表征来检测有机物的变化(图 10)。结果表明: 激发波长

λ_{ex} 在 230~255 nm, 发射波长 λ_{em} 在 400~500 nm 的范围内的荧光峰(III)对应类腐殖质物质; λ_{ex} 在 200~260 nm, λ_{em} 在 300~380 nm 处的荧光峰(I, II)属于类蛋白物质^[27-28]。类腐殖质在自然界中广泛存在, 主要是动植物遗骸经过微生物作用后形成的高分子有机物, 在养虾废水中主要是由残余的饵料和未及时处理的鱼虾残骸腐败所产生^[29-30]。在 4 h 的光催化反应后, III 的荧光特征峰几乎消失而 I 的特征荧光峰逐渐增强, 说明养虾废水中难氧化、难降解的复杂有机物经过光催化被破坏, 逐渐转化为易氧化、易降解的有机产物, 与 COD_{cr} 的结果相对应, 说明 TiO_2 光催化对养虾废水中有机物起到一定的降解效果^[31-32]。

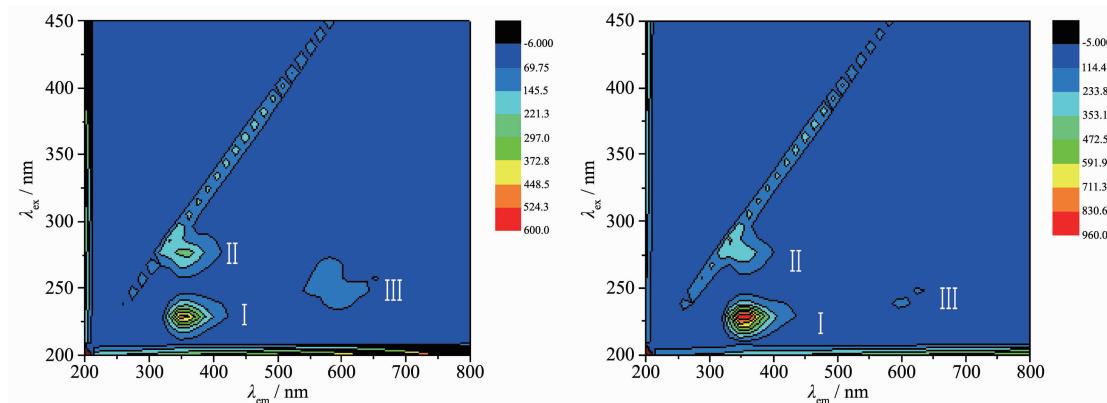


图 10 光催化处理养虾废水过程中的三维荧光光谱

Fig.10 Excitation-emission-matrix fluorescence spectra (EEM) of shrimp wastewater in photocatalytic treatment process

2.9 机理分析

图 11 为 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品的光催化机理图, 由于锐

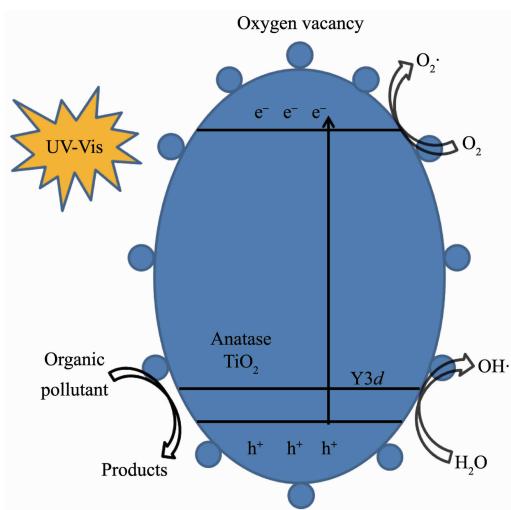


图 11 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化机理图

Fig.11 Photocatalytic mechanism diagram of $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$

钛矿型 TiO_2 本身带隙较宽, 电子跃迁发生在价带顶部的 $\text{O}2p$ 轨道和导带底部的 $\text{Ti}3d$ 轨道之间, 由于 Y^{3+} 的修饰, 在价带顶上方引入了新的能级轨道^[33]。当光能辐射在 TiO_2 表面, 价带中的电子受到激发首先跃迁至上方的这条空带中, 再吸收更高波长的光能跃迁至导带, 使 TiO_2 的光吸收发生红移^[34], Y 中 d 轨道作为电子捕获陷阱, 促进光生电子空穴对的分离效率, 光催化活性得到提高^[35]。另外, 由于半径较大的 Y^{3+} 存在于 TiO_2 的晶格间隙, 引起晶格畸变, 使得表面电荷不均^[36], $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中表面吸附氧含量大量增加, 电子可以通过这些氧缺陷迁移至表面与氧分子反应转变为超氧自由基^[37], 价带中的光生空穴可以将水分子转变为羟基自由基, 从而将难降解的复杂有机物转化成易氧化的产物^[38]。

3 结 论

(1) 采用机械球磨法制备了 Y^{3+} 修饰 TiO_2 光催

化剂，并在紫外光下，以亚甲基蓝(MB)为去除物来考察其催化剂活性。结果表明，当 Y^{3+} 的含量为2%(n/n)，球磨时间4 h，球料比4:1，转速为500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，反应速率常数可达 0.1113 min^{-1} ，是纯 TiO_2 的4.2倍。UV-Vis DRS,XPS,SEM,XRD和 N_2 吸附-脱附测试的表征结果显示，与纯 TiO_2 相比，2% $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 样品对可见光产生吸收，光吸收红移，禁带宽度降低，表面吸附氧含量明显增加，颗粒分散性更好，比表面积更大，晶型未发生变化。

(2) 将最佳条件下制得的 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂负载于不同半径的塑料浮球上，分别在紫外光和模拟太阳光照射下处理养虾废水。采用纯 TiO_2 和 $\text{Y}^{3+}/\text{TiO}_2$ 为光催化剂在模拟太阳光下对废水中 COD_{cr} 的去除率为14.7%和18.8%，而在紫外光下可以达到26.9%和37.5%。

(3) 考察3种浮球的光催化效果， COD_{cr} 结果显示直径为2 cm小球的光催化效果最好。在4 h的光催化实验中，难氧化、难降解的有机物逐渐转化为易氧化的有机物，最终被降解去除。

参考文献：

- [1] SHI Zai-Feng(史载锋), SHEN Zhong-Tao(沈仲韬), WANG Jia-Chan(王嘉禅), et al. *Membr. Sci. Technol.*(膜科学与技术), **2011**,*31*:116-119,124
- [2] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,*107*:2891-2959
- [3] WU Di(吴迪), LI Chen(李晨), JI Ri-Xin(季日鑫), et al. *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **2018**,*30*:689-695
- [4] Zhang L W, Wang Y J, Xu T G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,*331*:7-14
- [5] Hu X, Hu X J, Tang C F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,*330*:355-371
- [6] Fang J, Wang F, Qian K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,*112*:18150-18156
- [7] Reszczynska J, Grzyb T, Sobczak J W, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,*163*:40-49
- [8] Bingham S, Daoud W A. *J. Mater. Chem.*, **2011**,*21*:2041-2050
- [9] Piskunov S, Lisovski O, Begens J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,*119*:18686-18696
- [10] Parnicka P, Mazierski P, Grzyb T, et al. *J. Catal.*, **2017**,*353*:211-222
- [11] Wu D, Chen L, Kong Q S, et al. *J. Rare Earths*, **2018**,*36*:819-825
- [12] Xing J J, Wang H X, Cheng X X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**,*344*:62-70
- [13] Li J, Liu C H, Li X, et al. *Chem. Mater.*, **2016**,*28*:4467-4475
- [14] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. *Chem. Rev.*, **2014**,*114*:9919-9986
- [15] Zhang W L, Fu H B, Zhu Y F. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,*18*:2180-2189
- [16] Chang S M, Liu W S. *Appl. Catal. B*, **2014**,*156-157*:466-475
- [17] Bhethanabotla V C, Russell D R, Kuhn J N. *Appl. Catal. B*, **2017**,*202*:156-164
- [18] Zhang G Z, Zhang S Q, Wang L L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,*391*:228-235
- [19] Martin M, Leonid S, Tomá R, et al. *Catal. Today*, **2016**,*287*:59-64
- [20] Zhou X M, Liu N, Schmuki P. *ACS Catal.*, **2017**,*7*:3210-3235
- [21] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,*110*:17860-17865
- [22] Dong H R, Zeng G M, Tang L, et al. *Water Res.*, **2015**,*79*:128-146
- [23] Dorroj M, Goh B T, Sairi N A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,*439*:999-1009
- [24] Zhang J, Wu W C, Yan S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,*344*:249-256
- [25] Kong L N, Wang C H, Zheng H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,*119*:16623-16632
- [26] Yang X, Zhao H, Feng J F, et al. *J. Catal.*, **2017**,*351*:59-66
- [27] Tian W, Li L Z, Liu F, et al. *Bioresour. Technol.*, **2012**,*110*:330-337
- [28] Guo L, Lu M M, Li Q Q, et al. *Bioresour. Technol.*, **2014**,*171*:22-28
- [29] Princ D, Zeng G B, Leute R, et al. *Chem. Mater.*, **2016**,*28*(12):4223-4230
- [30] Muller M, Jimenez J, Antonini M, et al. *Waste Manage.*, **2014**,*34*:2298-2305
- [31] Zhang X, Xie Y P, Chen H X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**,*317*:43-48
- [32] Sun L M, Zhao X, Cheng X F, et al. *Langmuir*, **2012**,*28*:5882-5891
- [33] Jiang H Q, Liu Y D, Li J S, et al. *J. Rare Earths*, **2016**,*34*:604-613
- [34] Dong H, Qiang Z, Hu J, et al. *Water Res.*, **2017**,*121*:178-185
- [35] Fei J B, Li J B. *Adv. Mater.*, **2015**,*27*:314-319
- [36] Guo H F, Kemell M, HeikkilaM, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,*95*:358-364
- [37] Qiu B C, Zhu Q H, Du M M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,*129*:2728-2732
- [38] Xing M Y, Qiu B C, Du M M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,*27*:1702624