

中文摘要

钒酸铋是一种禁带宽度较窄 (2.3~2.4eV) 的可见光响应的光催化材料。但钒酸铋也存在一定的缺陷: 1、钒酸铋催化剂产生的光生电子和空穴的复合几率大; 2、光降解速率较慢; 3、钒酸铋催化剂对可见光的利用率较低。针对上述问题, 本文进行了如下研究:

(1) 分别采用溶胶-凝胶法和水热合成法成功地制备出纯 BiVO_4 催化剂及 CQDs/ BiVO_4 复合催化剂。纯 BiVO_4 催化剂最佳煅烧温度为 500°C ; CQDs/ BiVO_4 催化剂最佳制备条件为: 煅烧温度 150°C , 碳铋比 1.5, 反应时间 12h。利用浸渍法制备出 Cu-BiVO_4 催化剂及 CQDs/ Cu-BiVO_4 复合催化剂。 Cu-BiVO_4 催化剂的最佳煅烧温度为 350°C ; CQDs/ Cu-BiVO_4 复合催化剂的最佳制备条件为: 煅烧温度 120°C , 碳铋比 1.5, 反应时间 12h。

(2) 利用 XRD、SEM 和紫外可见漫反射等方法对催化剂的结构进行了表征, 并利用卤钨灯模拟太阳光, 对催化剂的光催化活性进行了测试。测试结果表明: 碳掺杂能有效地提高钒酸铋的光催化活性, 使钒酸铋对太阳光的吸收边带发生红移, 也使得铁酸铋的禁带宽度变窄。在最佳制备条件下制备的 CQDs/ BiVO_4 复合催化剂的禁带宽度约为 1.98eV。

(3) 以甲基橙溶液为处理对象进行了光催化降解实验, 探讨了 CQDs/ BiVO_4 催化剂处理甲基橙溶液的主要影响因素和最佳反应条件。主要影响因素为甲基橙溶液的初始 pH 值、催化剂的投加量和溶液的初始浓度。CQDs/ BiVO_4 复合催化剂催化降解甲基橙溶液的最佳处理条件为: 甲基橙溶液初始 pH 值为 7, 催化剂的投加量为 2.5 g/L, 甲基橙溶液的初始浓度 10 mg/L。在最佳处理条件下, 光催化反应 75 分钟, 用在最佳制备条件下制备的 CQDs/ BiVO_4 催化剂处理甲基橙溶液, 甲基橙溶液的颜色去除率为 98.16%。

(4) 以亚甲基蓝溶液为处理对象进行光催化降解实验, 探讨了 CQDs/ Cu-BiVO_4 催化剂处理亚甲基蓝溶液的主要影响因素和最佳反应条件。主要影响因素为亚甲基蓝溶液的初始 pH 值、催化剂的投加量和溶液的初始浓度。CQDs/ Cu-BiVO_4 复合催化剂催化降解亚甲基蓝溶液的最佳处理条件为: 亚甲基蓝溶液初始 pH 值为 7, 催化剂的投加量为 2.5 g/L, 亚甲基蓝溶液的初始浓度 10 mg/L。在最佳处理条件下, 光催化反应 75 分钟, 用在最佳制备条件下制备的 CQDs/ Cu-BiVO_4 催化剂处理亚甲基蓝溶液, 亚甲基蓝溶液的颜色去除率为 99.56%。

关键词: 钒酸铋; 碳量子点; 光催化; 水热法; 碳掺杂

ABSTRACT

Bismuth vanadate is a relatively narrow band width (2.3 ~2.4 eV) and is close to the center of the solar spectrum (2.6 eV), which is an ideal photocatalytic material for visible light response. However, bismuth vanadate also has some defects: 1. Bismuth vanadate catalyst has a higher composite probability of photoelectric and void. 2. The degradation rate of light is slower; 3. Bismuth vanadate catalyst has low utilization rate of visible light. For the above problems, the following research is carried out in this paper:

(1) The pure BiVO_4 catalyst CQDs/ BiVO_4 composite catalyst was successfully prepared by sol-gel method and hydrothermal method respectively. Best BiVO_4 catalyst calcination temperature is 500 °C. Best CQDs/ BiVO_4 catalyst preparation conditions: calcination temperature is 150°C, carbon bismuth ratio 1.5, the reaction time of 12 h. Cu- BiVO_4 catalyst prepared by impregnation method, Cu- BiVO_4 best catalyst calcination temperature is 350°C. The hydrothermal CQDs/Cu- BiVO_4 best compound catalyst preparation conditions for the calcination temperature is 120°C, carbon bismuth ratio 1.5, the reaction time of 12 h.

(2) The structure of the catalyst was characterized by XRD, SEM and UV-vis diffuse reflectance, and the photocatalytic activity of the catalyst was tested by using the halogen lamp to simulate the sunlight. The results show that carbon doping can effectively increase the photocatalytic activity of bismuth vanadate, shift the absorption band of bismuth vanadate to sunlight, and narrow the band gap of bismuth ferrite. , The CQDs/ BiVO_4 composite catalyst prepared under the best preparation conditions has a band gap of about 1.98 eV.

(3) The degradation of methyl orange solution as the target degradation of photocatalytic experiments to explore CQDs/ BiVO_4 catalyst processing methyl orange solution of the main factors and the best reaction conditions. The main influencing factors are the initial pH value of methyl orange solution, the dosage of catalyst and the initial concentration of solution. The optimal reaction conditions of methyl orange solution catalyzed by CQDs/ BiVO_4 composite catalyst were as follows: the initial pH value of methyl orange solution was 7, the dosage of catalyst was 2.5 g / L and the initial concentration of methyl orange solution was 10 mg/L. Under optimum reaction conditions, the methyl orange solution was treated with CQDs/ BiVO_4 catalyst prepared under the optimal conditions for 75 minutes under photocatalytic conditions. The color removal rate of methyl orange solution was 98.16%.

(4) The photocatalytic degradation experiments with methylene blue solution as the target degradant were carried out to investigate the main influencing factors and the optimum reaction conditions for the treatment of methylene blue solution with CQDs/Cu- BiVO_4 catalyst. The main influencing factors are the initial pH value of

methylene blue solution, the dosage of catalyst and the initial concentration of solution. The optimum reaction conditions for the catalytic methylene blue solution of CQDs/Cu-BiVO₄ composite catalyst were as follows: the initial pH value of methylene blue solution was 7, the dosage of catalyst was 2.5 g/L and the initial concentration of methylene blue solution was 10 mg/L. Under optimum reaction conditions, the photocatalytic activity of methylene blue solution treated with CQDs/Cu-BiVO₄ catalyst prepared under optimal conditions for 75 minutes, the methylene blue solution has a colorimetric removal rate of 99.56%.

Key Words: Bismuth vanadate, CQDs, Photocatalytic, Hydrothermal, C-doped

目 录

1. 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 染料废水的来源、特点及其危害.....	2
1.2.1 染料废水的来源.....	2
1.2.2 染料废水的特点.....	2
1.2.3 染料废水的危害.....	3
1.3 染料废水的处理方法.....	3
1.4 光催化.....	4
1.4.1 半导体光催化的机理.....	4
1.4.2 影响半导体光催化反应的因素.....	5
1.4.3 半导体催化技术存在的问题.....	6
1.4.4 提高半导体光催化活性的方法.....	7
1.5 钒酸铋的光催化原理.....	9
1.6 碳量子点.....	10
1.6.1 碳量子点简介.....	10
1.6.2 碳量子点的基本性质.....	11
1.6.3 碳量子点的制备方法.....	12
1.7 本文研究的内容及意义.....	13
1.7.1 研究内容和方法.....	13
1.7.2 本文研究创新性.....	13
2. 实验试剂及仪器.....	1
2.2 亚甲基蓝染料溶液.....	18
2.2.1 亚甲基蓝染料的性质.....	18
2.2.2 亚甲基蓝染料废水的配制.....	18
2.3 甲基橙染料溶液.....	20
2.3.1 甲基橙染料的性质.....	20
2.3.2 甲基橙染料废水的配制.....	20
2.4 样品结构表征和性能测试方法.....	21
2.4.1 XRD 分析.....	21
2.4.2 SEM 分析.....	22
2.4.3 紫外-可见漫反射吸收光谱分析.....	22
2.5 光催化性能的测试.....	23
2.6 染料色度去除率的测定.....	23
2.6.1 亚甲基蓝染料色度去除率的测定.....	23
2.6.2 甲基橙染料色度去除率的测定.....	24
3. CQDs/BiVO ₄ 复合光催化剂的制备及性能影响的研究.....	25
3.1 BiVO ₄ 催化剂的制备及性能.....	25
3.1.1 BiVO ₄ 催化剂的制备.....	25
3.1.2 制备温度对 BiVO ₄ 晶体结构及催化性能的影响.....	25

3.2	CQDs 的制备	28
3.3	CQDs/BiVO ₄ 催化剂的制备及最佳制备条件的选择	28
3.3.1	CQDs/BiVO ₄ 复合催化剂的制备	28
3.4	CQDs/BiVO ₄ 最佳制备条件探究	31
3.4.1	反应时间对 CQDs/BiVO ₄ 催化剂的制备影响	31
3.4.2	制备温度对 CQDs/BiVO ₄ 复合催化剂的结构及性能的影响	33
3.5	CQDs/BiVO ₄ 催化剂光催化处理甲基橙溶液各因素的影响研究	41
3.5.1	CQDs/BiVO ₄ 投加量对甲基橙溶液的色度去除率的影响	41
3.5.2	甲基橙溶液初始浓度对其色度去除率影响	42
3.5.3	甲基橙溶液初始 pH 值对其色度去除率影响	44
3.6	催化剂的重复利用	46
3.7	本章小结	47
4.	CQDs/Cu-BiVO ₄ 复合光催化剂的制备及性能影响的研究	47
4.1	Cu-BiVO ₄ 催化剂的制备及性能	48
4.1.1	Cu-BiVO ₄ 催化剂的制备	48
4.1.2	Cu-BVO 催化剂表征结果与分析	48
4.2	CQDs/Cu-BVO 催化剂的制备	51
4.3	CQDs/Cu-BiVO ₄ 最佳制备条件探究	51
4.3.1	反应温度对 CQDs/Cu-BiVO ₄ 催化剂的制备影响	51
4.3.2	反应时间对 CQDs/Cu-BiVO ₄ 催化剂的制备影响	53
4.3.3	碳铋比对 CQDs/Cu-BiVO ₄ 催化剂制备的影响	56
4.4	CQDs/Cu-BVO 催化剂的光催化性能的影响因素	59
4.4.1	CQDs/Cu-BiVO ₄ 投加量对亚甲基蓝溶液的色度去除率的影响	59
4.4.2	亚甲基蓝溶液初始浓度对其色度去除率影响	60
4.4.3	亚甲基蓝溶液初始 pH 值对其色度去除率影响	61
4.5	催化剂的重复利用	62
4.6	本章小结	63
5.	结论	65
5.1	结论	65
5.2	展望	66
	参考文献	66
	攻读硕士学位期间发表学术论文情况	70
	致 谢	71
	作者简介	72

1. 绪论

1.1 研究背景

水是生命起源，是生物最宝贵的资源，是人类和一切生物得以生存和发展的基础。随着工业化进程的不断加快，水污染问题已经成为全社会关注的热点问题。我国虽水资源总量达 28000 亿立方米，但由于人口基数大，人均实际可利用水资源只有 900 立方米，且分布极不均衡。全国每年缺水为 500 亿立方米。2010 年，北京人均水资源降至 107 立方米，同期巴黎为 490 立方米。北方资源性缺水程度加剧，而南方水质型缺水现象突出，地下水污染状况严重，珠三角等区域内主要城市地下水中普遍监测出有毒微量有机物污染指标。因此，对水污染治理研究日益重要。

印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点，属难处理的工业废水。其成分包括各种纤维材料、浆料、染料、化学助剂、表面活性剂和各种整理剂等。而染料作为其中最主要的污染物种类繁多(见表 1)，危害严重。我国染料年产量达 1.5×10^5 t，其中 50% 以上是偶氮染料，而偶氮染料能使生物致畸、致癌、致突变等，其初步降解后的产物多为联苯胺等。一些致癌的芳香类化合物，毒性都较大，如酚类能影响水中各种生物的生长和繁殖，苯对人的神经和血管系统有明显的毒害作用。

表 1.1 染料的分类

Tab. 1.1 The classification of the dye

分类方式	种类
按化学结构分类	偶氮染料、亚硝基染料、蒽醌染料、酞菁染料、醌系染料、芳香烃染料等
按应用分类	酸性染料、直接染料、碱性染料、活性染料、分散染料等

未经处理的染料排放入自然水体后，一方面由于染料影响光的透射，从而影响水生植物的光合作用，使水生植物死亡，进而造成水体中食物链的中断以及水体缺氧，使整个水体生态系统崩溃；另一方面染料尤其是偶氮类染料属于三致(致癌、致畸、致突变)物质，对水体中的动物有直接杀伤作用，经过食物链富集进入人体后可引发人类恶性肿瘤，导致膀胱癌、输尿管癌、肾盂癌等恶

性疾病。

但是，随着经济的增长以及人们对物质文化追求的日益增加，纺织产业、染整行业的规模不断的扩大，染料废水污染日趋加剧，染料废水污染治理的工作十分严峻。如何提高染料废水的处理效果实现达标排放已经成为科研工作者研究的重点和保持经济健康可持续发展中的当务之急。

1.2 染料废水的来源、特点及其危害

1.2.1 染料废水的来源

染料废水的主要来源包括：（1）原料和产品在生产、包装、运输、堆放过程中由于一部分物料流经水冲刷形成的废水；（2）反应不完全剩余的原料形成的废水。由于反应条件和原料纯度的影响，任何反应都有一定的转化率，一般反应的转化率只能达到 70%-80%，而由残余浓度较低的原料形成的废料常常以废水形式排出；（3）副反应产生的废水。染料生产过程中，主反应进行的同时经常伴随着一些副反应的发生，产生副产物，这些副产物一般可以回收利用，但是如果副产物成份复杂，难于分离或者分离成本过高，就会直接以废物的形式随废水排放；（4）设备冷却水、物料清洗水以及地面和设备冲洗水等。

1.2.2 染料废水的特点

目前，世界上的染料有 2000 多个品种，年产量 200 多万吨。染料生产投入的原料大部分是芳烃化合物和杂环化合物，副反应多，产品收率低，因而使生产过程中所排放的废水组分复杂，物质繁多。且由于染料生产具有品种多、批量小、流程长、变化多的特点，染料生产过程中的磺化、硝化、重氮化、还原、氧化以及酸析(或盐析)等工序中均有大量的废水产生，造成染料废水中常含有氯化钠、硫代硫酸钠、苛性钠和碳酸钠等无机成分、重金属（如镉）、多种染料及其中间体（如剧毒物质联苯胺、吡啶、硫酸二甲酯等），另外还有氰、芳香族硝基化合物及其它胺类等。因而，染料废水由于染料产品不同，其废水量和水质也往往不同，对其有效治理带来了许多困难。尤其是废水中含有很多难生化降解的多环芳烃物质，这些物质含有多个苯环，分子量大，且带有难降解的-Cl、-NH₂、-NO₂、-SO₃等基团。染料废水集中表现出有以下主要特点^[1]：

（1）染料生产以水为溶剂，需要分离、精制等工序，用水量很大，导致废水排放量也很大，而且一般是间歇排放，水质水量随时间的变化幅度大。

（2）我国染料生产企业一般多为小型企业或乡镇企业，企业分布相当分散，生产规模小、工艺落后、设备陈旧、产品产率低，造成废水中的污染物含量居高不下。

（3）染料物质及其中间体分子大部分含有极性基团，如卤代物、硝基物、氨基物、苯胺、酚类等，另外还含有氯化钠、硫酸钠、硫化物等一些无机盐，

导致染料易溶于水。因此，染料废水中污染物浓度高，毒性大，一般 COD 可达 1000-73000mg/L；BOD/COD 值有的低于 0.09，且含有许多对微生物有毒有害的有机污染物，可生化性极低。

(4) 含有大量的 NaCl, Na₂SO₄ 等各种无机盐和 Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Cd、S、Pb 等重金属离子，以及 N、P、S 等非金属元素的化合物。

(5) 染料废水组分复杂，物质繁多，且随着染料工业的发展，染料的品种越来越多，并朝着抗光解、抗氧化、抗生物降解的方向发展，使得废水成分越来越复杂，越来越难以用一般的方法进行处理。

(6) 染料废水中以染料中间体废水最难处理。染料中间体主要为苯环及多环的芳经类有机物，在反应合成过程中，易生成多种副产物，有些副产物至今还未能建立有效的分析方法，给废水处理和综合利用带来了困难。

(7) 某些染料废水色度较高。染料废水的色度一般均在几千倍甚至数万倍以上。有颜色的废水，本身就表明水体中含有特定的污染物质，从感官上使人产生不愉快和厌恶的心理；另外，染料废水的色度可以阻挡光线对水体的穿透，从而影响水生生物的生长。

因此，染料废水具有“高浓度、高色度、难降解、多变化”等特点，成为难处理的工业废水之一。人们已先后开发了混凝、吸附、化学氧化、辐射、湿式氧化、生物化学法等染料废水处理技术^[2]，但这些方法中，大多数难以满足当前各用户对其技术经济的要求。因而，研发染料废水新型高效处理技术一直是环境科技工作者攻关的重点。

1.2.3 染料废水的危害

染料废水含大量的有机污染物，排入水体将消耗溶解氧，破坏水环境生态平衡，危及鱼类和其他水生生物的生存；沉于水底的有机污染物，会因厌氧分解而产生硫化氢等有害气体，恶化环境；废水的色度大，严重影响受纳水体的外观；有色水体还会影响日光的透射，不利于水生生物的生长；碱性的染料废水会使土地盐碱化；染料废水中的硫酸盐在土壤的还原条件下可转化为硫化物，产生硫化氢等^[3]。

1.3 染料废水的处理方法

目前国内外对于染料废水的处理方法主要有物理化学法、生物法、化学法以及一些优化组合工艺等（其工艺特征如表 2 所示^[4]）。

表 1.2 染料废水处理工艺的特征及其分类

Tab. 1.2 Characteristics and classification of dye waste water treatment process

处理 方法	主要技术	技术优点	技术缺点
化学 方法	混凝法；化学氧化法；电解法	对 COD 去除效果好；对疏水性染料的脱色率高	对亲水性染料的脱色率低；处理成本高；泥渣难处理
物理 方法	吸附脱色；混凝沉淀；离子交换；光催化；高压脉冲电解	处理效果显著	处理费用高；适用范围窄；易产生大量难处理污泥导致二次污染
生物 处理技术	厌氧法；好氧法；好氧-厌氧法；膜生物反应法	处理费用低；二次型污染物排放少；工艺稳定；对有机物去除效率高	菌体不稳定

1.4 光催化

1.4.1 半导体光催化的机理

光催化氧化法在废水治理领域的应用，开始于上世纪 80 年代后期。光催化氧化法常用 H_2O_2 做氧化剂，用半导体（如 TiO_2 ， ZnS ， WO_3 ， SnO_2 等）作催化剂，在紫外线高能辐射下，发生氧化反应。Fujishima 和 Honda^[5] 于 1972 年发表了关于 TiO_2 电解水的论文，实质上就是利用了光催化氧化法^[1]。光催化氧化法在常温常压下即可进行，氧化能力强，速度快，对染料废水的脱色率高，成为染料废水处理研究的新方向。

光催化是指在有光参与的条件下，发生在催化剂与表面吸附物之间的多相光化学反应。光催化反应实际上包含了两种反应：一种为光反应，即光与催化剂之间的反应；另一种为催化反应，即在催化剂表面发生的化学反应。许多半导体之所以能够作为催化剂，被应用于光催化反应，与其自身的性质和结构密切相关。半导体是指电导率介于金属（电导率约为 $10^4 \sim 10^6 s/cm$ ）和电介质（电导率小于 $1 \sim 10 s/cm$ ）之间的物质。对于半导体在内的晶体，其中的电子既不同于真空中的自由电子也不同于孤立原子中的电子，真空中的电子具有连续的能

量状态，即可取任何大小的能量，而原子中的电子是处于所谓的分离的能级状态。晶体中的电子是处于不同的能带，能带是由许多不同的能级组成的，电子处于能带的能级上，在能带与能带之间存在着禁带，电子的能量不能在这个能量范围内取值。固体导电需要可以移动的自由电子，自由电子所在的能带，就叫做“导带”，固体价键上的不可自由移动的电子（价电子）所在的能带叫做“价带”，导带的最低能级与价带最高能级的能量差，就是“禁带宽度”(E_g)。价电子变成自由电子，需要吸收大于禁带宽度的能量，从价带跃迁到导带。用作光催化的半导体大多为金属氧化物和硫化物，具有较大的禁带宽度，也被称为宽禁带半导体，例如 TiO_2 ，在 $\text{pH}=1$ 时，禁带宽度为 3.2eV 。

半导体作为催化剂进行光催化氧化反应。首先，在光反应部分，当半导体受到光子能量大于或等于禁带宽度的光照射时，半导体中的价电子就会从价带被激发到导带上，成为可以自由移动的电子(e^-)，同时，价带上会产生空穴(h^+)。在催化反应部分，由于半导体导价能带间存在禁带，光生电子和空穴在复合前有足够长的寿命（皮秒级别），这使得它们可迁移到催化剂表面并与吸附在那里的分子（ OH^- 、 O_2 、有机物等）发生能量和电荷交换产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、过氧化氢(H_2O_2)、氧负离子(O_2^-)等活性物质。这些基团通过与污染物之间的官能团进行加成、取代、电子转移等等，使污染物部分或全部分解。另外，研究表明光生电子和空穴也有可能直接与反应基质直接作用，光激发生成的电子空穴对中，绝大部分的光生电子会跃迁回能量较低的价带，并重新与空穴结合，只有很小一部分光生电子的能量较大（有效光生电子仅占光生电子总量的 4%），处于导带中较高的能级，能够迁移到催化剂表面，发生后续反应。

这里 e^- 和 h^+ 分别代表电子和空穴，他们与水和水中溶氧反应，生成 O_2^- 以及反应活性很高的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$ 。其中 $\cdot\text{OH}$ 的反应能力足以破坏反应物中的 C—N、C—O、C—C、C—H、N—H 等，对光催化中的氧化反应起到重要作用。同时，氧化作用也可以直接发生在反应物与催化剂之间，通过价带空穴的转移完成，空穴、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 、 H_2O_2 和 O_2 本身在光催化反应中均有至关重要的作用，但其具体机理还需要更多的研究。

1.4.2 影响半导体光催化反应的因素

对于多相光催化反应，催化剂的种类、晶体结构、粒径、比表面积、反应过程中的温度， pH 都会对催化反应产生影响。下面着重介绍一下晶体结构、粒径大小、以及表面态对光催化反应的影响。

(1) 晶体结构

以为 TiO_2 例：有三种类型的结构：锐钛矿、金红石和板钛矿。其中锐钛矿是催化活性最高的一种晶型，而金红石和板钛矿则几乎没有催化活性。研究表明，锐钛矿能够表现出较高的催化活性有以下几个原因：锐钛矿的禁带宽度大于金红石的禁带宽度（锐钛矿：3.2eV，金红石：3.0eV），使得光生电子和空穴复合变困难；锐钛矿表面吸附 H_2O ， O_2 以及 $\cdot\text{OH}$ 的能力较强，可有更多的光生电子从催化剂导带跃迁到表面物的轨道上，从而产生更多的催化反应所需的活性物质；锐钛矿自身的结构使得在结晶过程中锐钛矿能够保持较小的粒径，因而产生较大的表面积，有利于催化反应的进行。有一些文献^[7]也认为单一的锐钛矿或金红石的光催化活性均较差，而其混晶却有更好的催化活性。这有可能是由于混晶的结构更有利于电子空穴的有效分离，延长了分离时间，减少了复合几率。

(2) 粒径大小

催化剂粒径大小是影响光催化活性的重要因素。粒径的减小可以导致禁带宽度的变化，使得粒子吸收边带蓝移；同时，当粒子的粒径小于电子-空穴对复合前的迁移距离时，光生电子更易达到催化剂表面，并跃迁到表面吸附的等分子轨道上，形成催化反应的活性物质从而大大提高有效光生电子量。

(3) 表面态

催化剂的表面态与光生电子空穴的分离有着重要联系，表面态包括表面羟基、氧空缺等等。表面羟基接受光生电子后成为氧化性极强的氢氧自由基，而表面氧空位的增加则会增大氧气的吸附。这些都有利于催化剂表面的光生电子的利用，以及后续的氧化反应的进行。表面缺陷形成的电子、空穴陷阱也会延长电子空穴对的分离时间，同时，表面缺陷也会直接影响催化剂表面的轨道变化，使得禁带宽度改变。

1.4.3 半导体催化技术存在的问题

(1) 粉末分散

提高光催化活性的手段之一是减小催化剂的粒径。目前，已经有很多方法可以制备纳米级的催化剂颗粒。通常情况下，纳米级催化剂的一个重要应用就是将纳米级的催化剂与涂料混合，形成一种催化涂料，然而当粒度过小时，由于界面能较大，颗粒不会均匀分布在体系中而是迅速团聚，而比表面积的减小会减少有效活性物质的产量，使得催化效率下降。如何能够在涂料中得到高分散的小粒径催化剂是当前急需解决的一个问题。

(2) 太阳能利用

在催化工业中如何能够充分地利用太阳能作为光源是及其重要的一个研究课题。在太阳能光谱中，波长位于 200~400nm 之间的紫外光有着很高的能量，能够激发多种催化剂中的电子，但是紫外光在光谱中的能量占有率仅仅为 3%~5%，仅利用这部分光进行催化反应，反应效率太低；同时，由于紫外光的光波较短，在水中的穿透力十分有限，当工业废水中含有较多杂质使得其较为浑浊时，紫外光几乎不能穿过废水到达催化剂表面，就使得紫外光催化的效率进一步下降。而波长位于 400~600nm 之间的可见光则占了太阳光总能量的 40%~50%，如果能够应用这一部分能量作为光催化过程的光源，那么光催化的效率将大大提高。如何开发新型催化剂，使其在可见光范围内也有着较强的光催化活性，是今后光催化技术的研究重点之一。

(3) 生产工业化

工业化应用成本较高主要体现在以下几个方面：催化剂原料成本较高；粉末式催化剂不易回收，易造成二次污染；催化剂稳定性较差，寿命较短。这些因素使得光催化剂在大规模工业应用上受到限制。开发低成本、高稳定性、可回收的光催化剂是目前研究的重要课题。

1.4.4 提高半导体光催化活性的方法

可以基于以下几种途径来提高催化剂的催化活性：降低禁带宽度，使激发光电子所需的最小光量子的波长变大，最大程度的利用太阳能；增加光生电子空穴对的数量，抑制电子空穴对的复合，增加有效光生电子数量；增加催化剂与反应物的反应位点，提高反应效率；提高催化剂的稳定性和可回收性，使其可以重复利用。下面重点介绍一下几种提高催化剂催化活性的方法和原理。

(1) 离子掺杂

金属离子在半导体中的掺杂，会在半导体晶格中引入缺陷，有可能改变离子的杂化轨道，改变导带和价带的位置，进而影响半导体禁带宽度；同时，掺杂也有可能改变晶体的结晶度；缺陷和非晶部分可能成为电子捕获的陷阱，进而延长载流子寿命。但值得注意的是，金属的掺杂也有可能加速载流子和空穴的结合速度。通过各种过渡金属离子(如 V、Pb、Co、Fe 等)对 Bi_2O_3 进行掺杂改性^[8-10]能增加 Bi_2O_3 对可见光的吸收性能，改善光生电子-空穴的分离能力，从而提高 Bi_2O_3 的光催化性能。

非金属离子掺杂是提高半导体光催化剂活性的另一种离子掺杂形式。掺杂非金属离子能使半导体材料晶格中出现氧空位，形成含有非金属离子的畸变晶

格氧空位，从而减小半导体的禁带宽度，对太阳光的吸收边带发生红移。

(2) 贵金属沉积

贵金属修饰半导体催化剂，通过改变体系中的电子分布，影响半导体的表面性质，进而改善其光催化活性。由于金属和半导体具有不同的费米(Fermi)能级，当两种材料连接在一起时，电子就会不断地从半导体向沉积金属迁移，一直到两者的 Fermi 能级相等为止^[11~13]。在两者接触之后形成的空间电荷层中，金属表面将获得多余的负电荷，半导体表面上负电荷完全消失，从而大大提高光生电子输运到吸附氧的速率；另外，半导体的能带将弯向表面生成损耗层，在金属-半导体界面上形成能俘获电子的浅势阱—肖特基(Schottky)能垒，进一步抑制光生电子和空穴的复合。

戈磊^[14,15]分别以 H_2PtCl_6 和 PdCl_2 为 Pt 源和 Pd 源，采用水热技术结合浸渍法合成了 Pt/ BiVO_4 和 Pd/ BiVO_4 ，在可见光下对染料甲基橙的降解均显示出较高的光催化活性。Wang 等^[16]利用光还原的方法将贵金属 Ag 沉积到球形 Bi_2WO_6 纳米结构的表面，Ag 颗粒的尺寸为 10~15 nm，较为均匀，通过对 Ag 沉积后样品的光催化性能进行测试，发现样品的光催化性能得到显著提高，随着 Ag 沉积量的不同光催化性能发生变化，沉积量为 0.5%Ag 的样品光催化性能最佳。其原因在于适量 Ag 的存在可有效提高光生电子-空穴的分离，抑制其再结合，从而提高 Bi_2WO_6 的光催化性能。

(3) 半导体复合

利用半导体的复合来提高光催化剂的催化活性是一种有效的途径，这种方法通过增强系统的电荷分离效率，扩展催化剂的光谱响应范围来实现催化活性的提高。复合的半导体禁带宽度小，导带电势高于催化剂本身的导带电势，这样有利于光生电子和空穴的转移，延长光生空穴的存活寿命，提高其光催化活性；此外，窄带隙半导体的复合可以拓宽半导体光催化剂的光谱响应范围，提高太阳能利用率。Xiao 等^[17]利用 Co_3O_4 和 Bi_2WO_6 进行复合，形成了 p-n 异质结构，从而抑制了光生电子-空穴的复合，提高了 Bi_2WO_6 在可见光下降解 MB 的能力。Chai 等^[18]制备了一种新的异质结型可见光催化剂 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，其光催化降解异丙醇和 1, 4-对苯二酸性能比纯的 BiOCl 和 Bi_2O_3 性能优越，其中光催化降解异丙醇产生 CO_2 的量是 P_{25} 的 5.7 倍。其高效的光催化性能主要是由于 Bi_2O_3 作为敏化剂吸收可见光， BiOCl 作为主催化剂，当可见光照射时，由于 Bi_2O_3 价带位置比 BiOCl 价带位置低， BiOCl 价带电子转移到 Bi_2O_3 价带上，因此 BiOCl 价带上产生空穴，发生光催化氧化反应使有机污染物完全降解

矿化。

(4) 半导体的光敏化

半导体的光敏化是指利用物理或者化学方法使得污染物分子能够稳定吸附在半导体表面上，从而使得半导体的激发波长扩展到可见光范围。这一过程是通过以下途径实现的：首先污染物分子被激发到单重态或是三重态，电子位于能量较高的激发态上；而后激发态的污染物分子荧光衰变，电子能量减小移动到半导体的导带上，半导体导带上的电子将 H_2O 、 O_2 等转变为氧化活性物质完成后续的催化氧化过程。

(5) 形貌结构调控

材料的形貌结构和性能之间有很紧密的联系，材料本身的大小、形状和维度是决定材料区域反应活性与各向同性或异性的关键因素之一^[19,20]。

王文中课题组^[21]利用 VO_3^- 浓度调节，低温下得到了等级制纳米结构的 Bi_2O_3 。他们认为等级制结构 Bi_2O_3 的形成经过 Ostwald 熟化过程和自组装过程，对得到的 Bi_2O_3 可见光光催化性能进行测定，发现具有等级制结构的 Bi_2O_3 光催化性能要比商业 Bi_2O_3 高 6~10 倍。Wang 等^[22]利用静电纺丝的方法合成了 Bi_2O_3 纳米纤维，并研究了不同煅烧温度下 Bi_2O_3 的光催化性能，发现 500 °C 煅烧下得到的 β 相 Bi_2O_3 光催化性能最佳。

1.5 钒酸铋的光催化原理

BiVO_4 是一种淡黄色的粉体，具有无毒、色泽明亮及对环境友好等优良性能。上世纪八十年代，国外某些公司(如美国的 DES、PLAINESCO)在研究、开拓其新的应用领域时，研究成功了铋基新型黄色颜料，用于取代铅、铬等颜料，可从根本上解决在生产和使用颜料时的毒害，使人们的健康得到了保障。故早期的研究多集中于无机颜料，替代一直有争议的含铅、铬等有毒元素的颜料，受到人们的重视^[23]。近二三十年来，随着科学的进一步发展， BiVO_4 特殊的物理和光学性能引起了研究者的广泛兴趣，逐渐被运用到可见光光催化研究领域，人们利用它可见光下所具有的光催化活性，降解有机污染物，以达到治理环境污染的目的。钒酸铋具有多种晶体形态，其中得到很好确定和表征的同质异构体有三种不同的晶型：①单斜晶；②四方晶，系硅酸锆石型晶体；③四方晶，系白钨矿型晶体。这三种晶体皆可在实验室中制备，其中从②到①的相转变温度为 670-770K，①和③的相转变温度为 528K^[24]。其晶相之间的相互转换关系已被广泛地研究探讨^[25-27]。为了方便表达，四方锆石型 BiVO_4 简写为 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ ，单斜白钨矿型 BiVO_4 简写为 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ ，四方白钨矿型简写为 $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 。虽

然 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的晶体结构比较接近, 然而两者的光催化活性却有着很大的区别。这是因为 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的禁带宽度分别为 2.9eV 和 2.4eV, 前者主要在紫外光区($300 < \lambda < 380\text{nm}$)有吸收带, 后者除在紫外光区有吸收带外, 在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)亦有明显的吸收带, 这是由于 $6s^2$ 轨道上 Bi^{3+} 的孤对电子致使 Bi 的部分形变所造成的。 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 紫外光区的吸收主要是借助于电子从 0^2p 轨道跃迁到 v_3 轨道, 而可见光区的吸收则是借助于电子从 Bi 6s 轨道或者 Bi 6s 和 0^2p 的杂化轨道跃迁到 v_3 轨道 $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 。因此斜晶钒酸铋光催化活性最强, 应用价值最高^[28], 如何控制生成单一的单斜晶钒酸铋有着重要的意义。

1.6 碳量子点

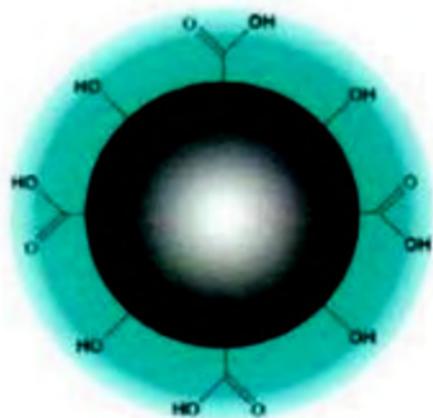
1.6.1 碳量子点简介

量子点(quantum dot, QD)在 20 世纪 80 年代早期由物理学家发现, 通常人们还称之为半导体纳米微晶体, 其主要是由尺寸在 1-10 nm 的 II-VI 族或 III-V 族元素组成, 它是一种溶于水的、稳定性高的纳米晶体。半导体材料量子点又被称为半导体纳米颗粒或纳米晶^[29]。量子点是由一定数量的原子构成的三维团簇, 它的三个维度的尺寸都属于纳米级。量子点具有类似于原子的能级分立结构的电子能量状态, 所以人们也将其称为“人造原子”。

量子点的应用主要体现在生物学领域, 研究者将其作为生物荧光探针加以利用。相对于传统的荧光探针, 量子点探针的发光具有连续分布, 同时其激发光谱比较宽的优点, 因此, 即使是在单一波长的光的激发作用下, 不同尺寸的纳米晶体也能发出不同颜色的光, 而且光化学稳定性高, 不易分解^[30]。

与其他的纳米材料一样, 量子点的独特性质是源于其具有几点特殊性: (1) 当纳米粒子尺寸下降到某一值时, 纳米半导体带隙变宽的量子尺寸效应^[31]; (2) 粒径尺寸变小, 表面的原子数目将会增加, 表面能变大的表面与界面效应^[32]; (3) 颗粒粒径变小后, 表面上单位面积自由能增加的小尺寸效应^[33]; (4) 当粒径尺寸达到纳米级时, 能够使铁磁性变为软磁性或顺磁性的量子隧道效应。纳米材料的这些特性使其反应活性或催化活性等有明显提高^[34]。

碳量子点是一种新型的碳纳米材料, 2004 年 XU X., Ray R^[35]等在美国化学协会(JACS)上首次报道了碳量子点。碳量子点是一种以碳为骨架结构的纳米材料, 是具有一定分散性的类球形纳米颗粒, 尺寸小于 $10 \text{ nm}^{[37]}$, 结构如图 1。

图 1.1 碳量子点结构示意图^[37]Fig. 1.1 Carbon quantum dot structure schematic^[37]

1.6.2 碳量子点的基本性质

①碳量子点的结构性质^[37]

碳量子点具有不同于传统的量子点的一些特点，例如：它的光稳定性高，生物分子相容性好，没有光闪烁现象及激发波长依赖性等。碳量子点的制备过程容易操作，成本较低；另外，碳量子点具有 pH 值依赖性，并且粒径和分子量都比较小，能够激发产生上转换荧光^[38,39]。下面对其性质进行详细介绍。

碳具有 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化等多种电子轨道，这使得它具有很多不同结构性质的同素异形体。碳的同素异形体包括人们熟知的金刚石、石墨以及近来研究的热点物质富勒烯、碳纳米管、石墨烯等^[40]。

通常情况下，碳量子点由含有羧基的无定形碳组成或由 sp^2 杂化石墨碳组成。Tian 等人^[35]以天然气灰为碳源合成的碳量子点由 sp^3 杂化或 sp^2 杂化碳组成。Sun 等^[36]以石墨为碳源合成的碳量子点存在 1590 cm^{-1} 处的 G 峰和 1370 cm^{-1} 处的 D 峰，由 sp^2 石墨碳和 sp^3 缺陷碳组成。Zhou 等人^[37]利用电化学方法合成的荧光碳纳米颗粒具有 sp^2 杂化结构和无定形碳的结构特征，晶面间距与石墨的 (002)晶面的晶面间距相当。

②碳量子点的光学性质

文献中报道的碳量子点的紫外-可见光吸收光谱中，吸收峰大多出现在吸收曲线的 350 nm 、 280 nm 和 220 nm 附近，它们分别对应着有机生色团 $C=C-C=O$ 和 $C=O$ 的三个吸收峰的波长。由此可以看出，碳量子点在紫外光区具有很强的吸收

峰，且碳量子点也可以吸收某些可见光区的光波。

1.6.3 碳量子点的制备方法

目前CQDs的合成方法已趋于成熟，宏观体系下的合成方法主要可以归纳为自上而下(top-down)与自下而上(bottom-up)两大类(如图1)。

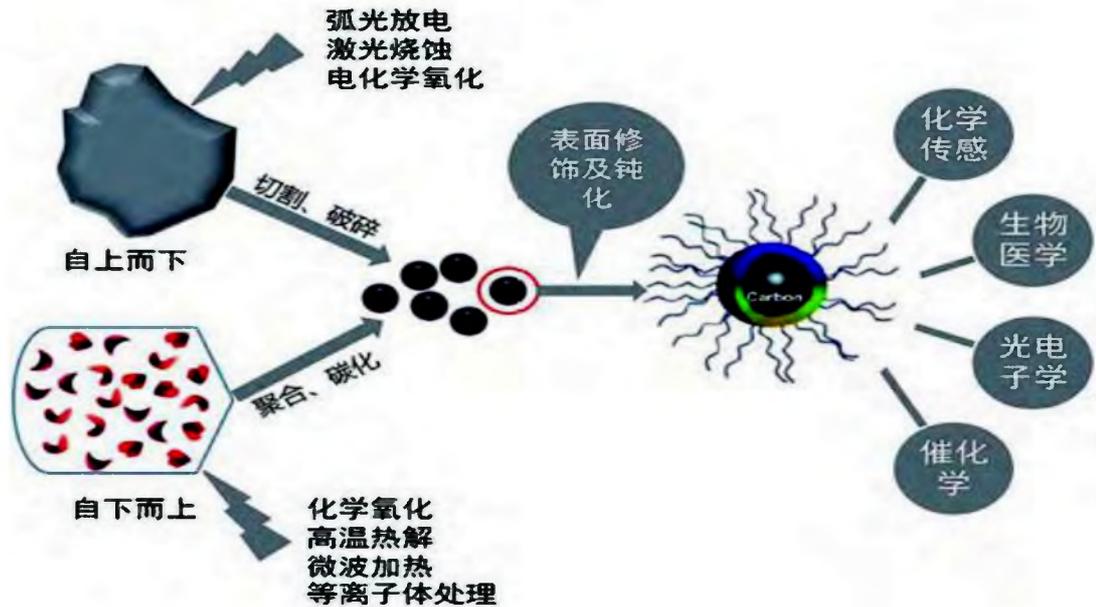


图1.2 CQDs的合成方法与应用

Fig. 1.2 Synthesis method and application of CQDs

自上而下法利用弧光放电、激光烧蚀、电化学氧化等手段处理尺寸较大的碳基材料，如石墨烯、碳纳米管、活性炭、蜡烛燃烧灰等，从而剥离出小尺寸的CQDs；自下而上合成法则利用化学氧化、热分解、微波加热等手段使小尺寸的碳前躯体，如有机聚合物、生物分子、农副产品等，通过聚合碳化过程直接制备出表面含有各种官能团的CQDs。初步合成的CQDs的荧光量子产率往往较低，性质单一，需要进行进一步的表面修饰、元素掺杂与钝化等处理，才能获得高荧光量子产率且具有实际应用价值的CQDs。表3中分析总结了目前合成CQDs的常用方法及其优点与缺点。

表1.3 不同CQDs的合成方法及优缺点比较

Tab. 1.3 Comparison of synthetic methods of CQDs

合成方法	原料	反应条件	优点	缺点	文献	
自上	弧光放电	碳靶	弧光放电	—	碳源利用率低、量子产率低、尺寸控制困难、杂质多	41

而	激光烧蚀	碳靶	高温水蒸气环境	快速、高效	碳源利用率低、量子产率低、尺寸控制困难,需后期表面修饰	42-44
下	电化学法	石墨棒	电解池	可控、产物稳定、操作简单	碳源利用率低	45、46
自	化学氧化法	活性炭、蜡烛灰、有机物	强氧化剂、加热、回流	碳源选择范围广、碳利用率高	反应条件苛刻,反应剧烈、操作复杂、尺寸控制困难	47-58
下	热分解	有机物	高温水热、溶剂热	碳源利用率高、可大量制备、环境友好	尺寸控制困难	47, 48, 59-63
而	微波加热	有机物	微波加热	高、高效、可大量制备、环境友好	尺寸控制困难、产生杂质较多、后期处理复杂	64-71
上						

1.7 本文研究的内容及意义

1.7.1 研究内容和方法

本文利用水热法制备CQDs/BVO (BiVO₄的简写)和CQDs/Cu-BVO复合催化剂。分别以甲基橙、亚甲基蓝染料溶液为目标降解物,考察了制备的催化剂的光催化性能。具体内容如下:

(1) 用溶胶-凝胶法制备出纯相的钒酸铋催化剂,利用水热法制备CQDs/BVO。然后在此基础上制备不同反应温度、不同反应时间、不同C/Bi比的CQDs/BVO催化剂。探讨催化剂的最佳制备条件、光催化处理的最优条件和催化剂的回收利用。

(2) 用浸渍法制备出纯相的Cu-BiVO₄催化剂,利用水热法制备出CQDs/Cu-BiVO₄。然后在此基础上制备不同反应温度、不同反应时间、不同C/Bi比的CQDs/Cu-BiVO₄复合催化剂。探讨催化剂的最佳制备条件、光催化处理的最优条件和催化剂的回收利用。

(3) 分别以甲基橙和亚甲基蓝为目标降解物,利用CQDs/BiVO₄和CQDs/Cu-BiVO₄催化剂,对配制的甲基橙和亚甲基蓝染料溶液进行处理,并通过改变染料溶液的初始浓度、pH及催化剂的用量等因素,探讨其最佳的光催化处理条件。

1.7.2 本文研究创新性

(1) 本文通过碳量子点分别对钒酸铋和铜掺杂钒酸铋进行改性,以达到提高光催化活性的目的,增强对可见光的响应强度和扩大催化剂对太阳光的响应范围。

(2) 研究反应条件对制备的CQDs/BiVO₄和CQDs/Cu-BiVO₄催化剂的结构和性能的影响。

2. 实验试剂及仪器

实验所用主要药品有偏钒酸铵、硝酸铋、一水柠檬酸 ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)、硝酸 (HNO_3)、氨水 (NH_4OH)、乙二醇、硝酸铜等, 试剂均为分析纯。其性质、规格见表 2.1。

表 2.1 实验试剂列表

Tab. 2.1 List of experimental reagents

药品名称	分子式	规格	生产厂家
偏钒酸铵	NH_4VO_3	AR	沈阳市新化试剂厂
硝酸铋	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	AR	沈阳市新化试剂厂
一水柠檬酸	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	AR	沈阳市华东试剂厂
硝酸	HNO_3	AR	沈阳市新化试剂厂
氨水	NH_4OH	AR	沈阳市东兴试剂厂
硼酸	H_3BO_3	AR	沈阳市华东试剂厂
甲基橙	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	AR	沈阳市东兴试剂厂
乙二醇	$(CH_2OH)_2$	AR	沈阳市华东试剂厂
硝酸铜	$Cu(NO_3)_2$	AR	沈阳市新化试剂厂
亚甲基蓝	$C_{16}H_{18}C_1N_3S$	AR	沈阳市东兴试剂厂

实验用仪器见表 2.2

表 2.2 实验仪器列表

Tab. 2.2 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
台式离心机	TGL-160G	上海安亭科学仪器厂
pH 计	pHS-25 型	上海雷磁仪器厂
实验搅拌器	SC958	湖北省潜江市美宇仪器有限公司
电热干燥箱	202-1 型	黄骅市航天仪器厂
电子天平	ES120-4	沈阳龙腾电子称量仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV-2100	北京瑞利分析仪器厂

XRD 仪	Xpert X 型	荷兰 Philips 公司
扫描电镜	SSX-550 型	日本岛津制造所
精密节能电炉	GWL-1200XB	洛阳国炬实验电炉厂
数显恒温水浴锅	HH-4	国华电器有限公司
紫外可见漫反射仪	ZF-I 型	上海顾村光电仪器厂
真空干燥箱	DZF-6020	北京林茂科技有限公司

2.1 亚甲基蓝染料溶液

2.1.1 亚甲基蓝染料的性质

亚甲基蓝 (methylene blue 化学式: $C_{16}H_{18}N_3S$, 分子量: 319.86) 是一种芳香环化合物, 常被用作化学指示剂、染料、生物染色剂和药物等。亚甲基蓝为金红色闪金光或闪古铜色光的粉状物, 溶于水、酒精、氯仿, 不溶于乙醚。其溶液呈蓝色, 遇浓硫酸呈黄光绿色, 稀释后呈蓝色; 亚甲基蓝的水溶液中加入氢氧化钠溶液后呈紫色或出现暗紫色沉淀。亚甲基蓝能与大多数无机盐反应生成复盐, 其水溶液 pH 值大于 7, 低毒, 可用于麻、蚕丝织物、纸张的染色和木、竹等的着色。

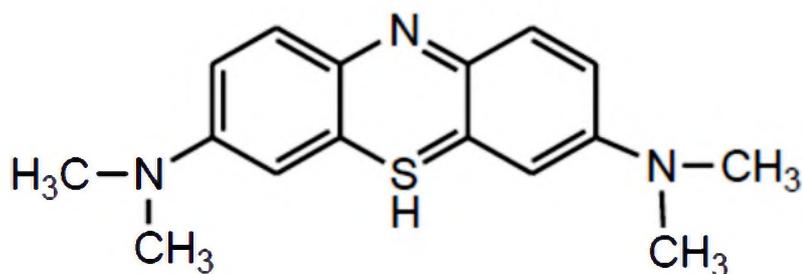


图 2.1 亚甲基蓝的结构

Fig 2.1 Methylene blue structure

2.1.2 亚甲基蓝染料溶液的配制

染料废水的成分复杂, 不容易研究。本文利用单一染料作为处理对象, 因其成分单一, 便于优化催化剂对其处理的单因素实验的研究和光催化反应动力学的研究。本实验利用亚甲基蓝和甲基橙作为实验研究对象。

准确称量 2.0g 亚甲基蓝，用去离子水溶解并定容到 2000mL 容量瓶中，配成 1g/L 的亚甲基蓝溶液备用；取一定量的 1g/L 的亚甲基蓝溶液分别稀释成 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L 的溶液，然后利用紫外-可见分光光度计扫描不同浓度的亚甲基蓝溶液，得出亚甲基蓝溶液的最大吸收波长为 664nm。利用紫外-可见分光光度计在 664nm 波长下分别对 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L 的亚甲基蓝溶液的吸光度进行测定，然后绘制吸光度-浓度标准曲线图如下：

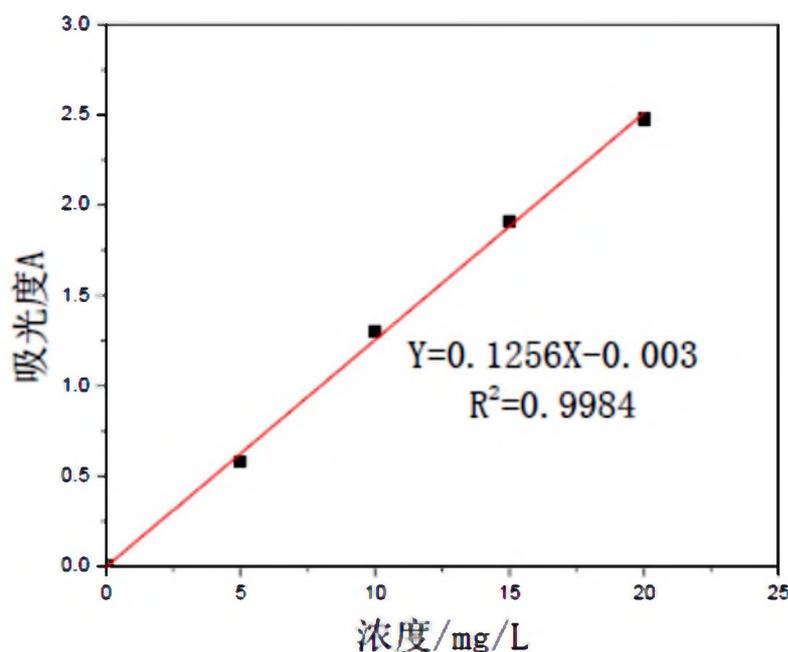


图 2.2 亚甲基蓝的标准曲线

Fig. 2.2 Methylene blue standard curve

从图 2.2 可知亚甲基蓝浓度在 0~20mg/L 的范围内，亚甲基蓝的浓度与吸光度呈线性关系。因此测定亚甲基蓝溶液的吸光度就能通过公式：

$$Y = 0.1256X - 0.003 \quad (2.1)$$

式中：Y-溶液的吸光度；

X-溶液的浓度。

计算出亚甲基蓝溶液的浓度。

2.2 甲基橙染料溶液

2.2.1 甲基橙染料的性质

甲基橙（化学式： $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ ，分子量：327.33），常被用作化学指示剂、染料、生物染色剂和药物等，溶于水、酒精、氯仿，不溶于乙醚，其溶液橙黄色。甲基橙能与大多数无机盐反应生成复盐，其水溶液 pH 值大于 7，低毒，可用于麻、蚕丝织物、纸张的染色。

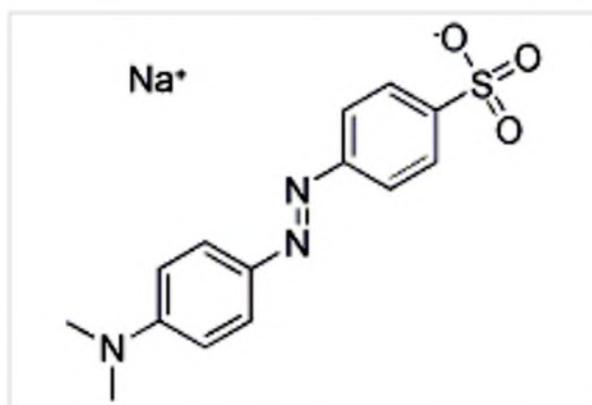


图 2.3 甲基橙的结构

Fig. 2.3 The structure of the methyl orange

2.2.2 甲基橙染料废水的配制

准确称量 2.0g 甲基橙，用去离子水溶解并定容到 2000mL 容量瓶中，配成 1g/L 的甲基橙液备用。取一定量的 1g/L 的甲基橙溶液分别稀释成 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L 的溶液，然后利用紫外-可见分光光度计扫描不同浓度的亚甲基蓝溶液，得出甲基橙溶液的最大吸收波长为 463nm。利用紫外-可见分光光度计在 463nm 波长下分别对 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L 的甲基橙溶液的吸光度进行测定，然后绘制吸光度-浓度标准曲线图如下：

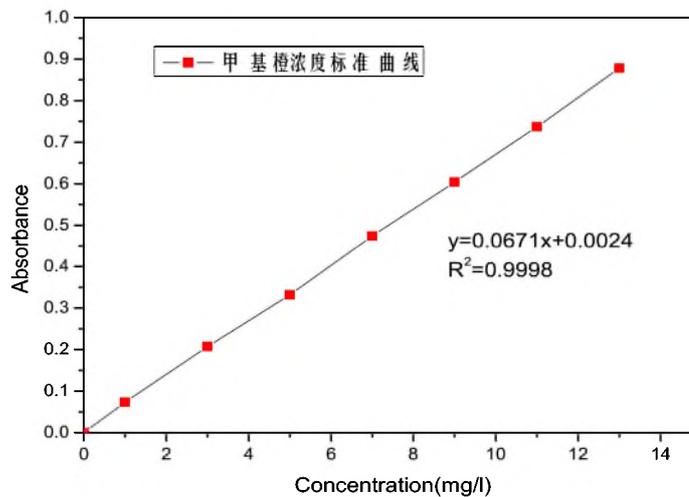


图 2.4 甲基橙的标准曲线

Fig. 2.4 The standard curve of the methyl orange

从图 2.4 可知甲基橙浓度在 0~13mg/L 的范围内, 甲基橙的浓度与吸光度呈线性关系, 因此测定甲基橙溶液的吸光度就能通过公式:

$$Y = 0.0671x + 0.0024 \quad (2.2)$$

式中: Y-溶液的吸光度;

X-溶液的浓度。

计算出甲基橙溶液的浓度。

2.3 样品结构表征和性能测试方法

2.3.1 XRD 分析

X射线衍射相分析 (phase analysis of xray diffraction, XRD) 是一种利用样品对X射线的衍射效应, 从而对样品结构进行定性和定量分析的技术。通过分析XRD谱图, 利用相关软件使XRD谱图与标准谱卡进行匹配, 通过对比可分析催化剂的成分、晶型和结构等; 根据衍射峰的强度和半峰宽分析催化剂的结晶度和晶粒尺寸等。分析条件: 扫描电压40KV, 扫描电流40mA, 扫描速度20°/min, 铜靶K α 射线 ($\lambda=0.15$) 为辐射源, 扫描范围20°~80°。本实验利用XRD 分析催化剂的晶型、纯度、结晶度

和颗粒尺寸的计算。

催化剂的平均晶粒尺寸 (d) 通过德拜谢乐公式:

$$d = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (2.3)$$

近似求得。

式中, k 为晶粒的形状因子, 取 0.9; λ 为 $Cu K\alpha$ 射线波长 (0.15418nm); θ 为衍射角; β 半峰宽^[72]。

2.3.2 SEM 分析

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 是利用细聚焦电子束在样品表面扫描时激发出来的各种物理信号来调制成像, 用以观察催化剂表面形貌的重要工具。利用扫描电镜能观察粉末样品的表面形貌、颗粒尺寸及团聚现象等

2.3.3 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

紫外-可见漫反射光谱可以测定样品对紫外-可见光的吸收。紫外-可见漫反射光谱是由于分子中的某些基团吸收紫外可见光而产生的吸收光谱。吸收光的能量与物质的结构有关, 因此可以利用紫外-可见漫反射光谱分析样品的结构。紫外-可见漫反射光谱在半导体中的应用主要是计算催化剂的吸收边带, 吸收系数等。当波长与催化剂的禁带宽度相对应时, 其吸光度会发生变化。带隙和半导体的吸收系数之间的关系如下:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

式中: α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为吸收光子的频率, A 为常数, E_g 为半导体的带隙。 n 为系数, 可以取 2 或 1/2。 n 取 2 为半导体的间接禁带宽度, n 取 1/2 为半导体的直接禁带宽度。

2.4 光催化性能测试

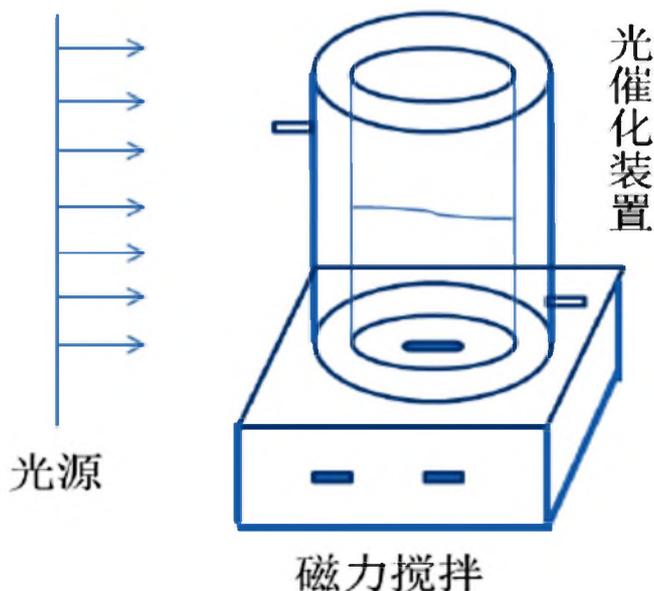


图 2.5 光催化反应装置

Fig. 2.5 Photocatalytic reaction device

如图 2.5 所示，以亚甲基蓝和甲基橙染料溶液作为研究对象，用 150 W 卤钨灯作为光源，在自制的光催化反应装置中进行反应。

实验步骤：称取 0.5 g 的催化剂样品分散至 200 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝染料溶液中，得到悬浊液。光催化反应开始不开光源，将悬浊液置于磁力搅拌器上使得光源距离悬浊液为 15cm，打开磁力搅拌器搅拌 30 min，使体系达到吸附平衡，然后打开光源进行光照和磁力搅拌。反应过程中每隔 30 min 取样一次，并用离心机离心分离后，取上清液用紫外可见分光光度计在波长为 664 nm 处测量亚甲基蓝染料溶液的吸光度。

2.5 染料色度去除率的测定

2.5.1 亚甲基蓝染料色度去除率的测定

利用紫外-可见分光光度计在 664nm 处测定亚甲基蓝溶液的吸光度，并利用标准曲线换算成相应吸光度下的亚甲基蓝溶液的浓度 c 。然后计算去除率。计算公式为：

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2.5)$$

式中： η 为亚甲基蓝的色度去除率； c_0 为亚甲基蓝原溶液浓度； c_t 为光催化反应进行到 t 时刻时亚甲基蓝溶液的浓度。

2.5.2 甲基橙染料色度去除率的测定

利用紫外-可见分光光度计在 463nm 处测定甲基橙溶液的吸光度，并利用标准曲线换算成相应吸光度下的甲基橙溶液的浓度 c 。然后计算去除率。计算公式为：

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2.6)$$

式中： η 为甲基橙的色度去除率； c_0 为甲基橙原溶液浓度； c_t 为光催化反应进行到 t 时刻时甲基橙溶液的浓度。

3. CQDs/BiVO₄复合光催化剂的制备及性能影响的研究

3.1 BiVO₄催化剂的制备及性能

3.1.1 BiVO₄催化剂的制备

本实验制备纯 BiVO₄ 粉末时采用柠檬酸络合溶胶-凝胶法：将 0.01mol Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 50ml 稀硝酸中，再将 0.02mol 一水柠檬酸溶于 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶液中，形成溶液 A。在 80℃加热搅拌条件下，将 0.01mol NH₄VO₃ 溶于 50ml 蒸馏水中，再将 0.02mol 一水柠檬酸溶于 NH₄VO₃ 溶液中，形成溶液 B。将 A 溶液加入到 B 溶液中形成溶液 C，在 80℃条件下加热搅拌，并且向其中加入氨水，将溶液的 pH 控制在 6.5 之间，直到形成深蓝色溶胶，然后将其前躯体于 80℃的烘箱中烘干，最后于马弗炉中煅烧 5h，考察煅烧温度对催化剂性能影响，煅烧温度控制为 400℃、500℃、600℃。待自然冷却取出，用玛瑙研钵研磨后得到纯 BiVO₄ 光催化剂。

3.1.2 制备温度对 BiVO₄晶体结构及催化性能的影响

(1) XRD 的表征结果与分析

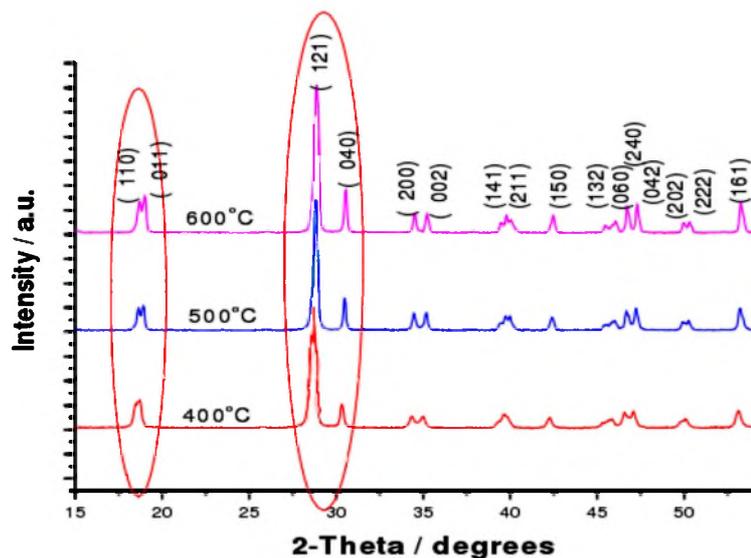


图 3.1 不同煅烧温度下制备的 BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3.1 XRD spectrogram of BiVO₄ catalyst prepared from different calcining temperatures

图 3.1 为不同煅烧温度下纯 BiVO₄ 的 XRD 图谱。从图 3.1 中可以看出, 在 400°C、500°C、600°C 温度煅烧所制备的样品均为单斜白钨矿结构 BiVO₄, 与标准单斜白钨矿型 BiVO₄(JSPDFileno.75-1866)相一致, 没有发现其他晶型 BiVO₄ 的特征衍射峰, 说明煅烧温度的改变并没有影响 BiVO₄ 的晶型。由图 3-1 中(110)和(011)晶面发现, 当煅烧温度为 400°C 时, 特征峰没有呈现明显的尖峰, 说明温度过低导致样品未能形成良好的结晶。随着煅烧温度的升高, 样品结晶度不断提高, 当煅烧温度为 500°C 时, 样品形成良好的结晶, 继续升高温度, 则特征峰更加明锐。当煅烧温度大于 500°C 时, 以晶面(121)计算 500°C、600°C 煅烧温度下的晶体粒径分别: 49.83 和 44.63nm, 晶体粒径有变小的趋势, 这与图 3-1 中晶面(121)显示的向大角度方向移动情况相符。说明可能是由于较高的煅烧温度有利于 BiVO₄ 的结晶, 使其晶粒尺寸减小, 同时也可能存在样品晶体发生崩塌的情况。因此, 当煅烧温度为 500°C 时, 制备的 BiVO₄ 样品较好。

(2) SEM 表征结果与分析

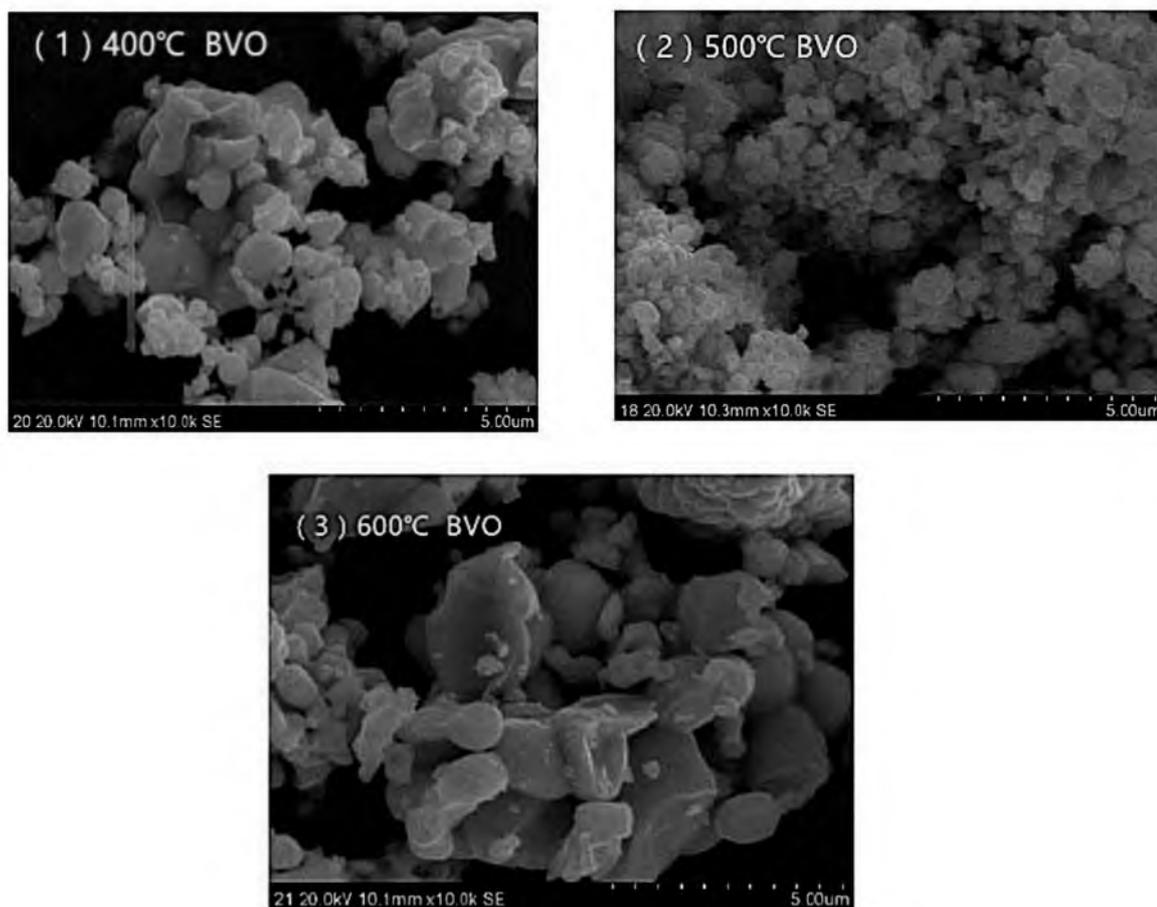


图 3.2 不同煅烧温度制备的 BiVO₄ 催化剂的 SEM 图

Fig. 3.2 SEM diagram of BiVO₄ catalyst prepared by different calcining temperature

由图 3.2 (1) 看出, 当煅烧温度为 400℃时, 样品颗粒大小不均, 团聚现象严重, 说明较低的煅烧温度下 BiVO_4 还未形成稳定的形貌特征, 这可能与低温下不能形成良好的结晶有关。当煅烧温度为 500℃时, 由图 3-2 (2) 可见, 样品呈均一的颗粒状, 与其他温度下煅烧的样品相比较为分散。但由图 3-2 (3) 显示, 继续升高煅烧温度, 样品出现板结、团聚的现象。说明煅烧温度的高低对样品的形貌影响较大, 温度过高或过低均无法形成良好的结晶。另外, 当温度为 500℃时, BiVO_4 的比表面积最大, 为 $2.09\text{m}^2/\text{g}$ 。因此, 煅烧温度为 500℃是制备 BiVO_4 的最佳煅烧温度。

(3) 光催化实验结果

为了考察不同煅烧温度下所制备的 BiVO_4 催化剂的光催化性能, 进行如下实验: 称取 0.5g 不同煅烧温度下制备的 BiVO_4 催化剂, 分别加入到 200 mL 浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液中, 先避光磁力搅拌 30min, 以建立吸附平衡及暗态反应平衡, 磁力搅拌使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态。然后打开光源进行光催化反应, 在实验过程中不断磁力搅拌, 每隔 10min 取样一次, 静置片刻, 取上层清液在紫外-可见分光光度计上测其吸光度($\lambda_{\text{max}}=467\text{nm}$), 并利用公式 (2.6) 计算甲基橙染料溶液的色度去除率 D%。

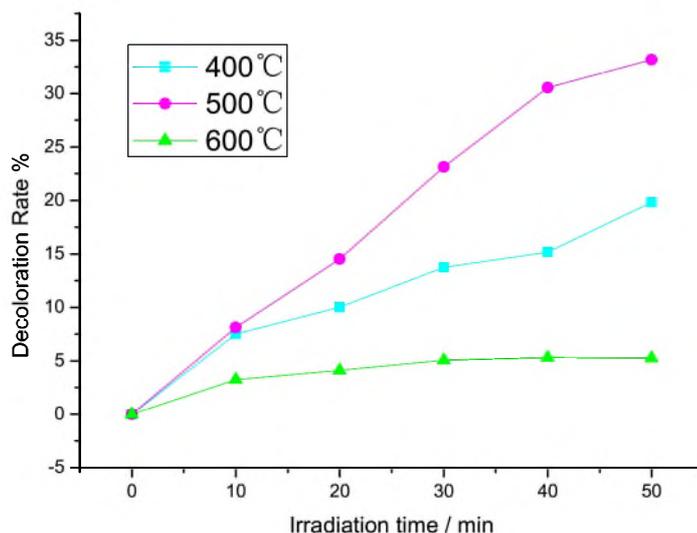


图 3.3 BiVO_4 复合催化剂对甲基橙溶液的光催化脱色率曲线

Fig. 3.3 The photocatalytic decolorization rate curve of BiVO_4 composite catalyst for methyl orange solution

图 3.3 为在可见光照射下, 在 400℃、500℃、600℃不同煅烧温度下制备的纯 BiVO_4 的光催化活性曲线。由图可知, 当温度为 400~500℃时, 随着煅烧温度的升高, 所制备的 BiVO_4 对甲基橙的脱色率也不断提高, 当煅烧温度达到

500℃时，所制备的 BiVO₄ 对甲基橙的脱色率达到 33%。继续升高煅烧温度催化活性反而下降，当煅烧温度升高至 600℃时，所制备的 BiVO₄ 对甲基橙的脱色率仅为 5%。这可能是由于当煅烧温度低于 500℃时，样品未形成稳定的结晶，虽有光催化效果，但脱色率较低；当温度高于 500℃时，由于煅烧温度过高会导致 BiVO₄ 大面积板结，使其比表面积骤降，因此在煅烧温度为 600℃时所制备的 BiVO₄ 对甲基橙的脱色率下降。

3.2 CQDs 的制备

实验中以乙二醇作为碳源，利用水热法制备碳量子点。首先取25mL乙二醇加入到50mL聚四氟乙烯反应釜内衬中，然后放入不锈钢釜体中，将反应釜加热到200℃，再保温5h，自然冷却，得到悬浮液。将悬浮液倒入离心管中，以12000转/分钟的转速进行离心，除去多余产物，取出上层清液。上层清液就是实验中需要的含有碳量子点的悬浮液。

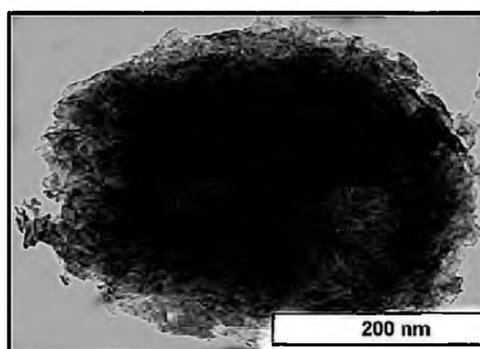


图 3.4 CQDs 高倍透射电镜图

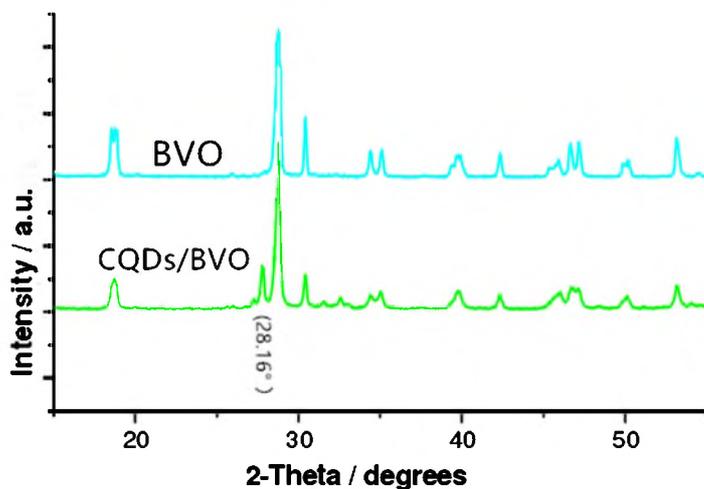
Fig. 3.4 CQDs high power transmission electron micrograph

3.3 CQDs/BiVO₄ 催化剂的制备及最佳制备条件的选择

3.3.1 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂的制备

分别将0.5gBiVO₄、10mlCQDs溶液和20mL水加入到50mL烧杯中得到混合液，然后该混合液经磁力搅拌2.5h使碳量子点和钒酸铋颗粒充分碰撞、接触和复合，最后将其移入反应釜中，将反应釜加热到150℃，反应12h，自然冷却至室温。将样品取出，分别用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤3次，在80℃下干燥，即可得 CQDs/BiVO₄ 样品。

(1) XRD 表征结果与分析

图 3.5 CQDs/BiVO₄ 和 BiVO₄ 的 XRD 谱图Fig. 3.5 CQDs/BiVO₄ and BiVO₄ XRD spectra

由图 3.5 可知, 制备的 BiVO₄ 衍射峰依次出现在 2θ 值为 19.01° , 28.9° 及 30.52° 处, 位置与 BiVO₄(JSPDfile no.75-1866) 标准卡片上的峰完全一致, 而且图中没有其它衍射峰出现, 说明没有其它杂质的存在, 表明所制备的是 BiVO₄。CQDs/BiVO₄ 和 BiVO₄ 的图谱基本吻合, 但在 28.16° 处有一尖锐的峰, 为碳点的特征衍射峰, 表明 CQDs 与 BiVO₄ 发生了复合。

(2) 光催化实验结果

为了考察 BiVO₄ 催化剂和 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂的光催化性能, 进行如下实验: 分别称取 0.5g BiVO₄ 催化剂和 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂, 分别加入到 200mL 浓度为 10mg/L 甲基橙溶液中, 进行光催化反应。光催化反应 60min 后, 测定溶液的吸光度, 利用公式计算甲基橙染料溶液的色度去除率。结果如图 3.6 (a)、(b) 所示:

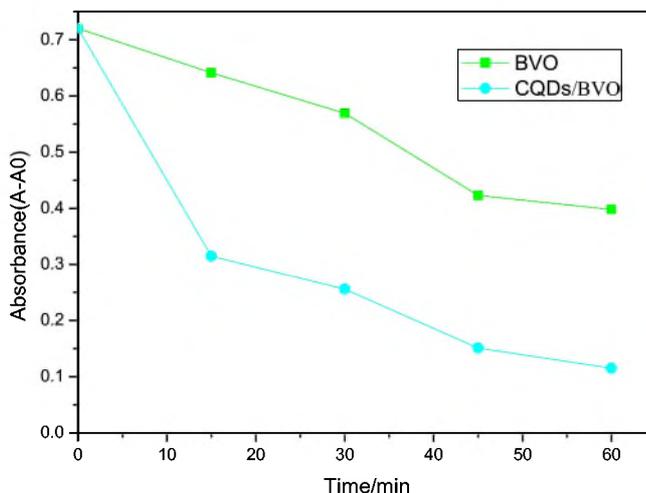


图 3.6 (a) BiVO₄ 及 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂对甲基橙溶液的光催化脱色率曲线

Fig. 3.6(a) The absorbance curve of methyl orange solution under BiVO₄ and CQDs/BiVO₄ composite catalysts changed with time

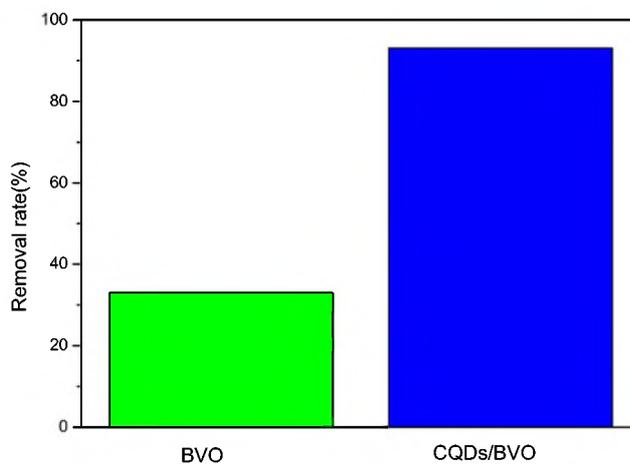


图 3.6 (b) 不同催化剂对甲基橙溶液色度去除率柱状图

Fig. 3.6 (b) the color removal rate of methyl orange solution of different catalysts

由图 3.6 可知, 随着时间的变化, BiVO₄ 催化剂光催化作用下的甲基橙溶液的脱色率变化不大, 其色度最大去除率仅为 33.05%; 而 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂光催化作用下的甲基橙溶液的脱色率随着时间的变化非常明显, 在反应 60min 后, 其色度去除率达到 93.1%。由此可见 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂的光催化性能明显优于 BiVO₄ 单一催化剂。

3.4 CQDs/BiVO₄最佳制备条件探究

3.4.1 反应时间对 CQDs/BiVO₄ 催化剂的制备影响

(1) XRD 表征结果及分析

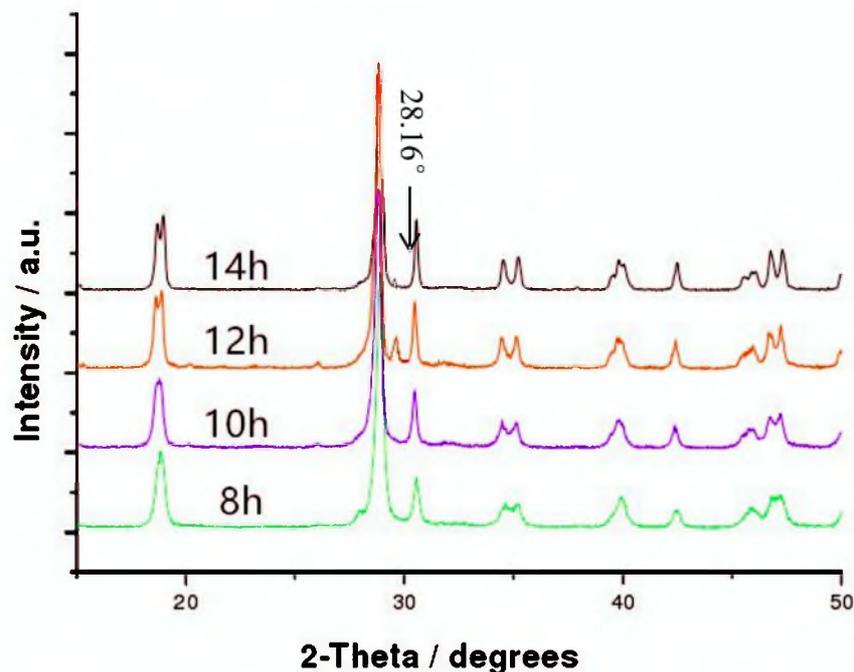


图 3.7 不同反应时间制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 图

Fig. 3.7 XRD diagram of CQDs/BiVO₄ catalyst prepared by different reaction time

从图 3-7 中可以看出, CQDs 负载后 C 的掺杂并没有改变 BiVO₄ 的晶型, 均为单斜白钨矿型, 与标准 PDF 卡片(JCPDS cards No.75-1866)一致。相比纯样品, CQDs 负载后无其他杂质相生成。C 掺杂后 BiVO₄ 的特征峰向左稍移, 这是由于 C 的引入导致晶格发生了畸变, 在制备反应时间为 12h 时, 在 $2\theta=28.16^\circ$ 处有一明显 C 特征峰, 表明复合状况良好。

从图 3.7 可知: 反应时间为 8h 时制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中, 衍射峰强度较弱, 晶格发育不完全; 反应时间为 10h 时制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中, 衍射峰强度较弱, 半峰宽宽度较大; 反应时间为 12h 时制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中衍射峰强度强, 晶格发育良好, 半峰宽宽度较小; 反应时间为 14h 时制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中其衍射峰强度极弱, 晶格发育不完全。

通过对 XRD 谱图的对比可知: 当反应时间为 12h 时衍射峰强度最强, 表明其纯度高, 晶格发育良好。因此认为反应时间为 12h 时制备的 CQDs/BiVO₄

催化剂的结构较好。

(2) SEM 表征结果及分析

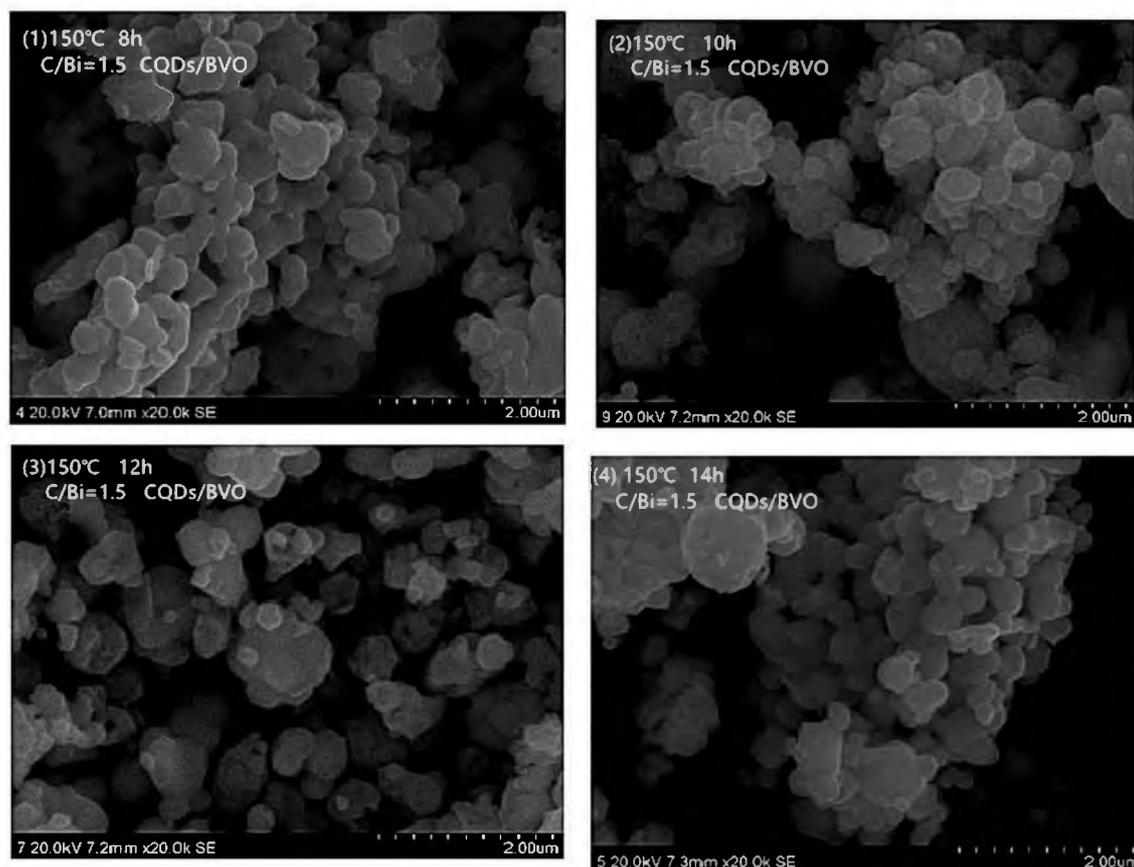


图 3.8 不同反应时间制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 SEM 图

Fig. 3.8 SEM diagram of CQDs/BiVO₄ catalyst prepared by different reaction times

图 3.8 中 (1)、(2)、(3) 和 (4) 表示 C/Bi=1.5, 反应温度为 150°C 时, 反应时间分别为 8h, 10h, 12h 和 14h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 SEM 图。从图中可知: 当反应温度为 150°C 时, 反应时间 8h 时制备 CQDs/BiVO₄ 催化剂的表面形貌为絮状, 彼此相连, 出现团聚现象, 分散性较差; 反应温度为 150°C 时, 反应时间为 10h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的表面形貌为不规则颗粒状, 颗粒尺寸较大, 团聚现象严重, 分散性差; 反应温度为 150°C 时, 反应时间为 12h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的表面形貌为小球状, 无团聚现象, 分散性较好; 反应温度为 150°C 时, 反应时间为 14h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的表面形貌为颗粒状, 颗粒间紧密贴合, 团聚现象严重, 分散性差。

随着反应时间的增加, 催化剂的颗粒尺寸逐渐变小, 当反应时间为 12h 时, 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的形貌相对比较规整, 结合 XRD 谱图, 可以认为反应时间为 12h 制备的催化剂的晶格发育良好。

(3) 光催化实验结果

为了考察不同反应时间制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的光催化性能, 进行如下实验: 称取 0.5g CQDs/BiVO₄ 催化剂, 分别加入到 200 mL 浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液中, 进行光催化反应。光催化反应 75 min 后, 在 463nm 处测定溶液的吸光度, 利用公式 (2.6) 计算甲基橙染料溶液的色度去除率。

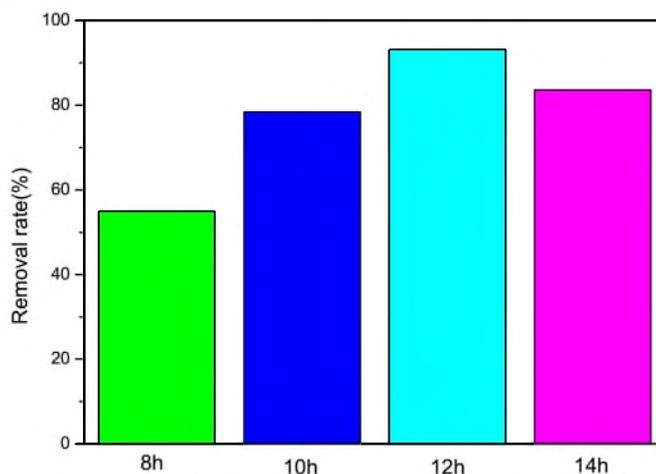


图 3.9 不同反应时间下制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂对甲基橙溶液的去除率柱状图

Fig 3.9 The removal rate histogram of CQDs/BiVO₄ catalyst prepared at different reaction times

图 3.9 分别为反应时间为 8h、10h、12h 和 14h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂对甲基橙溶液的去除率柱状图, 从图 3.9 可知: 反应时间为 8h、10h、12h 和 14h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂对甲基橙溶液的色度去除率分别为 54.92%、78.42%、98.65% 和 83.69%。

从光催化反应结果可知, 反应时间为 12h 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的光催化活性最高。

3.4.2 制备温度对 CQDs/BiVO₄ 复合催化剂的结构及性能的影响

(1) XRD 表征结果与分析

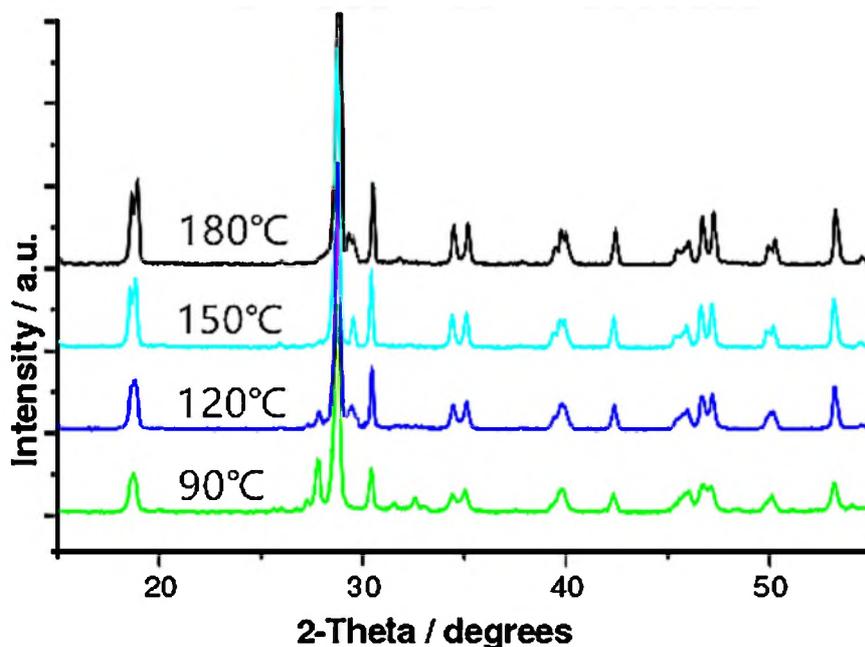


图 3.10 不同反应温度制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 图

Fig. 3.10 XRD of CQDs/BiVO₄ catalyst prepared by different reaction temperature

图 3.10 分别为反应温度在 90℃, 120℃, 150℃和 180℃时, 碳铋比为 1.0, 反应时间为 12h 时制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图。由图可知: 当反应温度为 90℃时, 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中有很弱的铁碳的衍射峰和钒酸铋的衍射峰, 证明 CQDs 与 BiVO₄ 晶格在 90℃时已经开始形成, 但晶格发育很不完全; 当反应温度为 120℃时, 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中有碳和钒酸铋的衍射峰, 衍射峰强度较弱, 晶格发育不完全; 当反应温度为 150℃时, 制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的 XRD 谱图中含有碳衍射峰 (28.16°) 和单斜相钒酸铋衍射峰, 其衍射峰与 BiVO₄ 的标准衍射谱 (JCPDS cards No. 75-1866) 相吻合并且衍射峰强度较强, 晶格发育良好; 当反应温度为 180℃时, 图中有碳和钒酸铋的衍射峰, 但衍射峰强度减弱。

通过 XRD 图对比得出: 在 150℃温度下煅烧制备的 CQDs/BiVO₄ 催化剂 XRD 图中衍射峰强较强, 晶格发育良好。因此认为在 150℃温度下煅烧得到的 CQDs/BiVO₄ 催化剂的晶型结构最好。

(2) SEM 表征结果与分析

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/618021073110006036>