

分类号：
学号：20212007084

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



BiVO_4 复合光催化剂的制备及对罗丹明降解机制的研究

学位申请人	宋亚龙
指导教师	鲁建江 教授 李敏 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	环境化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年5月

分类号：
学 号：20212007084

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



BiVO_4 复合光催化剂的制备及对罗丹明降解机制的研究

学 位 申 请 人	宋亚龙
指 导 教 师	鲁建江 教授 李敏 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学 科 、 专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	环境化工
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024 年 5 月

**Preparation of BiVO₄ composite photocatalyst and study on the
degradation mechanism of Rhodamine**

A Dissertation Submitted to
Shihezi University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Engineering

By

Song Ya-long
(Chemical Engineering and Technology)

Dissertation Supervisor: Prof. Lu Jian-jiang

May, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名： 宋亚龙 时间：2024年5月18日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名： 宋亚龙 时间：2024年5月18日

导师签名： 鲁建江 时间：2024年5月18日

摘要

随着印染行业的不断发展以及化学染剂的广泛使用，产生了大量的废水，严重地影响了水生环境。尤其是印染废水中的主成分罗丹明，具有致癌性以及诱变性，严重危害人体健康。而光催化氧化作为将污染物降解为无害产物的主要技术，绿色环保且无二次危害，在工业，涂料以及石化等领域皆有应用。但是高效的可见光吸收以及空穴电子对分离问题，阻碍了其进一步发展，因此寻求一种对光响应敏感的半导体材料显得尤为重要。由于 BiVO_4 具有相容性好、有利于活性氧的形成等特点，被认为是一种极好的载体，在有机物的光催化降解过程中备受关注。但是纯的 BiVO_4 材料稳定性差，容易失活，导致光催化性能不理想。基于此，本研究针对钒酸铋 (BiVO_4) 稳定性以及催化活性差的问题，采用水热自组装法制备了 3 种具有氧空位的肖特基结的 BiVO_4 复合光催化剂并用于印染废水水体中罗丹明 (RhB) 的光催化降解。主要研究内容和结论如下：

(1) La/BiVO_4 降解罗丹明性能的研究。采用水热自组装法成功的制备出含 O 缺陷的肖特基催化剂 (La/BiVO_4)。相比于纯的 BiVO_4 ， La/BiVO_4 氧缺陷以及肖特基结的形成有效的抑制了电子-空穴的结合率，提高了可见光的利用率。降解实验结果表明，水热温度以及 pH 均会对催化剂性能产生影响，且水热温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ，pH 为 1， LaCl_3 的添加量为 0.6 mmol 的条件下，材料的光催化性能最好，对 10 mg/L 的 RhB 溶液的降解效率达到了 94.9% 。在共存离子和 HA 环境下，水体中的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 对于 RhB 的光催化降解产生了抑制作用，而 H^+ 、 Cl^- 以及 HA 促进了 RhB 的光降解。自由基捕获实验表明光催化降解过程中起作用的主要活性物种是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ，EPR 测试也说明了这一点。PL 瞬态电流以及电阻抗 (EIS) 测试也表明该复合材料具有较好的光响应能力以及较小的电子转移阻力。第一性原理计算 (DFT) 表明 La/BiVO_4 复合材料结构稳定，具有较强的吸附能力以及较小的功函数。五次循环后， La/BiVO_4 无失活现象，仍然具有较好的光催化效率，说明该催化剂具有较好的稳定性。拓展实验结果也表明该催化剂具有较好的光降解能力，可应用于其他污染物的降解。

(2) La/Dy/BiVO_4 降解罗丹明性能的研究。本章通过水热自组装法引入 Dy，制备了一种含 O 缺陷的三元肖特基催化剂 (La/Dy/BiVO_4)，并在可见光下降解 RhB。单因素探究结果表明， $\text{pH}=1$ ， $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ ，引入 $0.21\text{ mmol Dy}_2\text{O}_3$ 时制备的材料对 10 mg/L 的 RhB 的降解效率达到了 96.2% 。在共存离子和 HA 环境下，水体中的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 促进了污染物降解，而 PO_4^{3-} 和 HA 却抑制了降解，说明 PO_4^{3-} 和 HA 抑制了活性物种的生成。PL 瞬态电流以及 EIS 测试也表明该复合材料具有较好的光响应能力以及较小的电子转移阻力。相比于 La/BiVO_4 ，该材料的比表面积更大，具有更多的活性位点，对于 RhB 的降解性能更强。DFT 计算也表明形成的 La/Dy/BiVO_4 复合材料结构更稳定，具有较强的吸附能力以及较小的功函数。五次循环后， La/Dy/BiVO_4 无失活现象，仍然具有较好的光催化效率，结合自由基捕获实验以及 EPR 测试，对该体系的光降解机制进行阐述并构建降解模型。

(3) La/Dy/Yb/BiVO₄降解罗丹明性能的研究。为了进一步提高光催化剂的活性，在之前的基础上成功的制备出了四元肖特基催化剂 (La/Dy/Yb/BiVO₄)，当水热温度为 120 °C，pH 为 1，YbCl₃ 的添加量为 0.21 mmol 时制备的光催化剂性能最好，对 10 mg/L 的 RhB 溶液的降解率可达 97.2%。Bet 测试结果表明，该复合材料的比表面积均大于对照组。在共存离子和 HA 环境下，水体中的 SO₄²⁻和 Cl⁻对于 La/Dy/Yb/BiVO₄体系光催化降解具有促进作用。而 PO₄³⁻和 HA 的加入抑制了 La/Dy/Yb/BiVO₄体系的光催化降解。自由基捕获实验和 EPR 测试结果表明光催化降解过程中的主要活性物种是·OH 和·O₂⁻。PL 瞬态电流以及 EIS 测试表明该复合材料具有较好的光响应能力以及较小的电子转移阻力。DFT 计算表明 La/Dy/Yb/BiVO₄复合材料结构稳定，具有较强的吸附能力以及较小的功函数。稳定性实验表明，五次循环后，La/Dy/Yb/BiVO₄无失活现象，仍然具有较好的光催化效率。拓展实验结果表明，该催化剂具有普适性，可拓应用于其他污染物降解体系。

本研究通过水热自组装法制备了含有氧缺陷的肖特基结催化剂，解决了宽波长的可见光吸收和高效的光热转化问题，也揭示了优化单原子的配位环境对光催化反应中选择性生产羟基自由基和超氧自由基的重要作用，为环境修复中特定的反应性物种转换提供了一种合理的精确调控策略。

关键词：罗丹明；钒酸铋；复合光催化剂；DFT 理论计算；降解机理

Abstract

With the continuous development of the printing and dyeing industry and the widespread use of chemical dyes, a large amount of wastewater has been produced, which has seriously affected the aquatic environment. In particular, the main component rhodamine in printing and dyeing wastewater has carcinogenicity and mutagenicity, which seriously endangers human health. Photocatalytic oxidation, as the main technology to degrade pollutants into harmless products, is environmentally friendly and has no secondary hazards. It has applications in industry, coatings, petrochemical and other fields. However, the efficient visible light absorption and the separation of hole-electron pairs hinder its further development. Therefore, it is particularly important to seek a semiconductor material sensitive to light response. BiVO_4 is considered to be an excellent carrier due to its good compatibility and conducive to the formation of reactive oxygen species. It has attracted much attention in the photocatalytic degradation of organic matter. However, pure BiVO_4 materials have poor stability, easy deactivation, and no catalytic a-site. Cations will preferentially occupy the natural surface, resulting in unsatisfactory photocatalytic performance. Based on this, aiming at the problem of poor stability and catalytic activity of bismuth vanadate (BiVO_4), three kinds of BiVO_4 composite photocatalysts with Schottky junctions with oxygen vacancies were prepared by hydrothermal self-assembly method and used for photocatalytic degradation of Rhodamine (RhB) in printing and dyeing wastewater. The main research contents and conclusions are as follows :

(1) Study on the degradation of RhB by La/BiVO_4 . In this chapter, the schottky catalyst (La/BiVO_4) containing O defects was successfully prepared by hydrothermal self-assembly method. Compared with pure BiVO_4 , the formation of La/BiVO_4 oxygen defects and Schottky junctions effectively suppressed the electron-hole binding rate and improved the utilization of visible light. The results of photocatalytic degradation experiments showed that the hydrothermal temperature and pH affected the performance of the catalyst. When the hydrothermal temperature was 120 °C, the pH was 1, and the addition amount of LaCl_3 was 0.6 mmol, the photocatalytic performance of the material was the best. The degradation efficiency of 10 mg/L RhB solution reached 94.9 %. In the presence of coexisting ions and HA, HCO_3^- , Ca^{2+} and SO_4^{2-} in the water inhibited the photocatalytic degradation of RhB, while H^+ , Cl^- and HA promoted the photodegradation of RhB. Free radical capture experiments showed that the main active species in the photocatalytic degradation process were OH and O_2^- , and EPR tests also showed this. The PL transient current and electrical impedance (EIS) tests also showed that the composite material had better light response ability and smaller electron transfer resistance. DFT calculations showed that the La/BiVO_4 composite had a stable structure, strong adsorption capacity and a small work function. After five cycles, La/BiVO_4 had no deactivation and

still had good photocatalytic efficiency, indicating that the catalyst had good stability. The extended experimental results also showed that the catalyst had good photodegradation ability and could be applied to other pollutant treatment systems.

(2) Study on the degradation of RhB by La/Dy/BiVO₄. Based on the chapter of (1), a ternary Schottky catalyst (La/Dy/BiVO₄) containing O defects was prepared by hydrothermal self-assembly method to introduce Dy, and was used to degrade RhB under visible light. The results of single factor investigation showed that the degradation efficiency of 10 mg/L RhB reached 96.2 % when pH = 1, T = 120 °C, and 0.21 mmol Dy₂O₃ was introduced. In the presence of coexisting ions and HA, SO₄²⁻ and Cl⁻ in the water promoted the degradation of pollutants, while PO₄³⁻ and HA inhibited the degradation, indicating that PO₄³⁻ and HA inhibited the formation of active species. PL transient current and EIS tests also showed that the composite had better light response ability and smaller electron transfer resistance. Compared with La/BiVO₄, the material had a larger specific surface area, more active sites, and stronger degradation performance for RhB. DFT calculations also showed that the formed La/Dy/BiVO₄ composite structure was more stable, with stronger adsorption capacity and smaller work function. After five cycles, La/Dy/BiVO₄ had no deactivation and still had good photocatalytic efficiency. Combined with free radical capture experiment and EPR test, the photodegradation mechanism of the system was described and the degradation model was constructed.

(3) Degradation of RhB by La/Dy/Yb/BiVO₄. In order to further improve the activity of the photocatalyst, this chapter successfully prepared a quaternary Schottky catalyst (La/Dy/Yb/BiVO₄) on the basis of the previous chapter. When the hydrothermal temperature was 120 °C, the pH was 1, and the amount of YbCl₃ added was 0.21 mmol, the prepared photocatalyst had the best performance, and the degradation rate of 10 mg / L RhB solution reached 97.2 %. The Bet test results showed that the specific surface area of the composites was larger than that of the control group. In the presence of coexisting ions and HA, SO₄²⁻ and Cl⁻ in the water promoted the photocatalytic degradation of La/Dy/Yb/BiVO₄ system. The addition of PO₄³⁻ and HA inhibited the photocatalytic degradation of La/Dy/Yb/BiVO₄ system. The results of free radical capture experiments and EPR tests showed that the main active species in the photocatalytic degradation process were ·OH and ·O₂⁻. The PL transient current and EIS tests showed that the composite material had better light response ability and smaller electron transfer resistance. DFT calculations showed that La/Dy/Yb/BiVO₄ composites had stable structure, strong adsorption capacity and small work function. Stability experiments showed that La/Dy/Yb/BiVO₄ had no deactivation after five cycles, and still had good photocatalytic efficiency. The expanded experimental results showed that the catalyst was universal and could be extended to other pollutant degradation systems.

In this study, Schottky junction catalysts with oxygen defects were prepared by hydrothermal self-assembly method, which solved the problems of wide-wavelength visible light absorption and efficient photothermal conversion. It also revealed the important role of optimizing the coordination environment of

single atoms in the selective production of hydroxyl radicals and superoxide radicals in photocatalytic reactions, and provided a reasonable and accurate regulation strategy for the conversion of specific reactive species in environmental remediation.

Key words: rhodamine; bismuth vanadate; composite photocatalyst; DFT theoretical calculation; degradation mechanism

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 印染废水的特点.....	2
1.3 印染废水处理的研究现状.....	3
1.3.1 吸附法.....	3
1.3.2 膜分离法.....	3
1.3.3 生物法.....	4
1.3.4 化学法.....	5
1.4 半导体光催化材料的研究进展.....	7
1.5 钒酸铋复合材料的研究现状.....	7
1.6 研究目的及意义.....	8
1.7 研究内容.....	9
第 2 章 材料制备和实验方法.....	11
2.1 实验试剂及设备.....	11
2.1.1 实验试剂.....	11
2.1.2 实验仪器与设备.....	11
2.2 材料制备方法.....	12
2.2.1 La/BiVO ₄ 的制备方法.....	12
2.2.2 La/Dy/BiVO ₄ 的制备方法.....	12
2.2.3 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 的制备方法.....	13
2.3 材料表征方法.....	14
2.4 性能测试.....	14
2.4.1 罗丹明标准溶液的配制.....	14
2.4.2 罗丹明降解效果的检测方法.....	15
2.4.3 光催化降解实验.....	15
2.4.4 水体共存离子和腐殖酸影响.....	15
2.4.5 自由基捕获实验.....	15
2.4.6 循环稳定实验.....	15

2.4.7 扩展实验.....	16
2.4.8 液质检测条件.....	16
2.4.9 DFT 计算.....	16
第 3 章 La/BiVO ₄ 对罗丹明去除性能及机理的研究.....	17
3.1 前言.....	17
3.2 La/BiVO ₄ 的结构形貌及比表面积分析.....	17
3.2.1 结构与形貌表征.....	17
3.2.2 X 射线衍射仪 (XRD).....	18
3.2.3 X 射线光电子能谱仪 (XPS).....	18
3.2.4 紫外-可见光吸收光谱.....	20
3.2.5 比表面积 (BET).....	21
3.2.6 傅里叶红外光谱仪和荧光光谱仪.....	21
3.2.7 瞬态电流和电阻抗分析.....	22
3.3 La/BiVO ₄ 体系光催化降解性能研究.....	23
3.3.1 LaCl ₃ 添加量的影响.....	23
3.3.2 La/BiVO ₄ 制备温度和 pH 的影响.....	23
3.3.3 罗丹明初始浓度和初始 pH 的影响.....	24
3.3.4 催化剂投加量以及水体共存离子和腐殖酸的影响.....	24
3.3.5 La/BiVO ₄ 的循环稳定性和拓展实验.....	25
3.3.6 DFT 计算.....	26
3.4 La/BiVO ₄ 体系光催化降解机理.....	27
3.4.1 活性物种探究.....	27
3.4.2 光催化降解机理.....	28
3.5 罗丹明降解路径.....	29
3.6 罗丹明降解中间产物毒性分析.....	30
3.7 本章小结.....	31
第 4 章 La/Dy/BiVO ₄ 对罗丹明去除性能及机理的研究.....	33
4.1 前言.....	33
4.2 La/Dy/BiVO ₄ 的结构形貌及比表面积分析.....	33
4.2.1 结构与形貌表征.....	33
4.2.2 X 射线衍射仪 (XRD).....	34
4.2.3 紫外-可见光吸收光谱 (UV-vis).....	34
4.2.4 比表面积.....	35
4.3 La/Dy/BiVO ₄ 体系光催化降解性能研究.....	36

4.3.1 Dy ₂ O ₃ 添加量对 La/Dy/BiVO ₄ 性能的影响	36
4.3.2 La/Dy/BiVO ₄ 制备温度和 pH 的影响	37
4.3.3 罗丹明初始浓度和初始 pH 的影响	37
4.3.4 水体共存离子以及腐殖酸的影响	38
4.3.5 La/Dy/BiVO ₄ 的循环稳定性和拓展实验	39
4.4 La/Dy/BiVO ₄ 体系光催化降解机理	39
4.4.1 活性物种探究	39
4.4.2 光生载流子的分离效率	41
4.4.3 DFT 计算	41
4.4.4 光催化降解机理	42
4.5 本章小结	43
第 5 章 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 对罗丹明去除性能及机理的研究	45
5.1 前言	45
5.2 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 的结构形貌及比表面积分析	45
5.2.1 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 的结构与形貌表征	45
5.2.2 X 射线衍射仪 (XRD)	46
5.2.3 紫外-可见光吸收光谱 (UV-vis)	47
5.2.4 比表面积	47
5.3 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 体系光催化降解性能研究	47
5.3.1 YbCl ₃ 添加量对 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 性能的影响	47
5.3.2 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 制备温度和 pH 的影响	48
5.3.3 罗丹明初始浓度和初始 pH 的影响	50
5.3.4 水体共存离子和腐殖酸的影响	50
5.3.5 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 的循环稳定性和拓展实验	50
5.4 La/Dy/Yb/BiVO ₄ 体系光催化降解机理	51
5.4.1 活性物种探究	51
5.4.2 光生载流子的分离效率	52
5.4.3 DFT 计算	53
5.4.4 光催化降解机理	54
5.5 本章小结	55
第 6 章 结论与展望	56
6.1 结论	56
6.2 展望	57
参考文献	58

致 谢.....	71
作 者 简 介.....	72

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

随着印染行业不断增加的用水量和化学染剂的广泛使用，产生了大量的印染废水影响了水生环境^[1]。另外，含有有害污染物的印染废水处理不当导致水体中持久性有机污染物浓度不断增加进而引发各种疾病，如溃疡、呼吸系统疾病、皮肤病以及肝脏等功能受损，严重的影响了人类健康^[2]。然而，污水处理厂的现有设备并不能完全处理人们日益增长的废水排放，这也导致废水中的各种污染物积累，进而产生更强的毒性^[3]。我国近几年的废水排放情况见下表 1-1。

表 1-1 我国近几年的废水排放量

Table 1-1 The wastewater discharge in recent years of china

年份	化学需氧量排放量 (万吨)	氨氮排放量 (万吨)	总氮排放量 (万吨)	总磷排放量 (万吨)	其他污染物排放量 (/吨)
2022	2595.8	82.0	317.2	34.6	1557.6
2021	2531.0	86.8	316.7	33.8	2217.5
2020	2564.8	98.4	322.3	33.7	3734.0
2019	567.1	46.3	117.6	5.9	6293.0
2018	584.2	49.4	120.2	6.4	7157.7
2017	608.9	50.9	120.3	7.0	7639.3
2016	658.1	56.8	123.6	9.0	11599.4

从表 1-1 可知，我国的废水排放情况在逐年增长，尤其是化学需氧量的排放，相比于 2021 年，2022 年更是增加了近 65 万吨。但值得注意的是近年来，我国其他污染物的排放量在逐渐减少，表明我国废水治理的有效性。据统计，我国作为纺织和染色的第二大国家，该行业产生的废水就占世界废水的 20 %。且印染废水具有数量庞大，成分复杂，变化性较高，治理困难以及经济负荷较重等缺点，严重的阻碍了其在生产过程中的进一步回收利用^[4]。印染废水进入自然水体后也会迅速提高水体的色度，导致光的透过率低，水中的植物和藻类因无法接触到充足的阳光，使得光合作用减弱，水中的动物由于缺氧窒息而死，从而导致厌氧微生物大量繁殖，破坏了水体平衡^[5]。此外，印染废水进入自然水体后，会使水体富营养化。并且染料工艺中的添加剂和副反应产物中都会有一些具有生物毒性的物质，如卤化物、苯胺酚、氨基物、硝基物、重金属等，具有三致

(致突变、致癌、致畸)作用^[6],这类具有生物毒性的物质难以自然降解,其进入自然水体后会存在很长一段时间,并且通过食物链,最终富集在人体中,严重危害人类健康^[7]。2022 年废水排放类型显示,印染行业的废水排放量占有较大的比重,具体数据如下图:



图 1-1 2022 年各工业行业化学需氧量排放情况



图 1-2 2022 年各工业行业氨氮排放情况

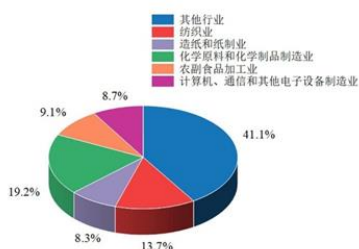


图 1-3 2022 年各工业行业总氮排放情况



图 1-4 2022 年各工业行业总磷排放情况

从图中可以明显的看到,纺织业的化学需氧量、氨氮、总氮、总磷的排放量分别达到了 16.7%, 9.2%, 13.7% 和 9.1%。因此,实现对印染废水的有效去除和循环再利用,不仅可为水资源安全提供保障,也对环境保护,维持生态环境的平衡具有重要的意义。

1.2 印染废水的特点

近年来,印染废水主要来自于化工、制药与印染行业^[8]。据统计,我国的印染行业每年会产生 21.5 亿升废水,且这些废水难降解,色度高,成分复杂以及水质中的有些有机物极不稳定,最主要的是它的排放量大,严重的阻碍了人们对印染废水的循环再利用^[9]。而且印染废水的来源广泛,首先从化纤用水、纺纱浆料用水、化学染剂用水、洗染用水、丝光用水以及最后的梳理用水。根据报道,每生产 1 吨的印花纺织品就会有上百吨的水消耗,其中更是超过 80% 的废水排放^[10]。此外,废水处理的成本也在不断的增高,因此定量了解化工园区污水处理的综合成本对于促进可持续水资源管理至关重要。Yizheng Lyu 等人核算了淡水取水、污水处理设施的建设成本和污泥处理成本^[11],结果表明,废水处理成本在逐渐上升,淡水取水和厂内处理成本更是达到总成本的 52% 和 33%。综合考虑,印染废水不仅难降解,成本高,还具有以下特点:

(1) 成分复杂^[12]。印染废水中含有如苯、萘、葱、醌等官能团以及各种金属离子,