

分类号：
学号：20212007075

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



铋基复合氧化物光催化转化塑料的研究

学位申请人	贾婷婷
指导教师	王传义 教授 鲁建江 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	环境光催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年6月

分类号：
学号：20212007075

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



铋基复合氧化物光催化转化塑料的研究

学位申请人	贾婷婷
指导教师	王传义 教授 鲁建江 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	环境光催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年6月

**Study on Photocatalytic Conversion of Plastics by
Bismuth-based Composite Oxides**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

Jia Ting-ting

(Environmental Photocatalysis)

Dissertation Supervisor: Prof. Wang Chuan-yi and Prof. Lu Jian-jiang

June, 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：贾婷婷

时间：2024年5月19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：贾婷婷

时间：2024年5月19日

导师签名：王付义

时间：2024年5月19日

摘要

随着全球人口的增长和消费水平的提高，塑料制品的需求不断增加的同时也产生了大量的塑料废弃物，导致了严重的环境和生态危机，由其产生的微塑料对人体健康也有严重的危害，因此需要采取有效的措施对塑料废弃物及微塑料进行处理。光催化作为一种绿色环保的高级氧化技术，目前已被用于微塑料的降解及塑料的光催化转化。

本文以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 光催化剂为研究对象，将其用于对低密度聚乙烯微塑料的降解，探究其机理。然后采用构建异质结的方法对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 改性，将其用于聚乳酸塑料的光催化转化过程，并对于该过程中的反应机理进行深入探究，主要工作内容如下：

(1) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 光催化降解低密度聚乙烯微塑料的研究

本研究采用水热法制备了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) 纳米花光催化剂用于光催化降解低密度聚乙烯微塑料 (LDPE MPs)，探讨了在 300 W 氙灯作用下，BTO 纳米花作为催化剂光催化降解 LDPE MPs 的效果。通过水热法合成的 BTO 显示出独特的层状钙钛矿结构，通过促进光生电子和空穴的分离来增强光催化活性。LDPE MPs 在 6 小时内失重 38.27%，在更短的时间内优于已报道的光催化剂。通过一系列分析技术，研究了 LDPE MPs 的结构、形态和化学变化，通过活性物种检测和捕获实验，证明了活性物种如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 在降解过程中的关键作用。各种降解副产物的鉴定表明，LDPE MPs 转化为酯类和芳香族化合物等小分子物质，然后被 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 进一步氧化为 CO_2 和 H_2O ，显著提高了 LDPE MPs 的可降解性。最终，本研究不仅揭示了光催化降解机制，而且突出了 BTO 纳米花催化剂在减少微塑料污染方面的潜力，对未来环境净化技术的发展具有促进作用。

(2) $\text{CdS}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 光催化转化聚乳酸塑料的研究

本研究通过水热法成功制备了 30% $\text{CdS}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Z 型异质结光催化剂用于光催化转化聚乳酸 (PLA) 塑料，使其转化为高附加价值的丙酮酸的同时产生氢气。首先对催化剂进行一系列的表征证明其构成了 Z 型异质结，其中 BTO 是电子供体，CdS 是电子受体，二者紧密结合实现了有效的电荷分离和转移，增强了光催化性能。然后对光催化转化 PLA 的性能进行分析，发现丙酮酸和 H_2 的生成速率分别为 1.17 和 2.36 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。由循环稳定实验发现丙酮酸和 H_2 的产生量在 50 h 内仍可分别达到初次循环的 86%和 72%。丙酮酸的生成通过 ^1H NMR 技术测定。采用电子顺磁共振技术发现 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{C}$ 自由基起主要作用；采用同位素标记的质谱技术分析了 H_2 的生成路径。结合以上分析，最终揭示了光催化转化经预处理后的 PLA 的两步单电子氧化机理。该机理表明 LA 氧化是由 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 的活化和 $\alpha\text{-OH}$ 的酮基化引发的。该研究为异质结光催化剂的设计提供了思路，并强调了将光催化析氢和光催化转化 LA 生成高附加价值的丙酮酸耦合，缓解能源危机的同时有助于将废弃塑料进行资源化转化的重要意义。

关键词： $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ；光催化降解；光催化转化；塑料；异质结

Abstract

With the growth of global population and the improvement of consumption level, the increasing demand for plastic products has also produced a large number of plastic waste, resulting in a serious environmental and ecological crisis, and the microplastics produced by it have serious harm to human health, so it is necessary to take effective measures to deal with plastic waste and microplastics. As a green and environmentally friendly advanced oxidation technology, photocatalysis has been used in the degradation of microplastics and photocatalytic conversion of plastics.

In this thesis, the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ photocatalyst was used for the degradation of low-density polyethylene microplastics to investigate the mechanism. Then the method of constructing heterojunction was used to modify $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, which was used in the photocatalytic conversion process of PLA plastics, and the reaction mechanism in the process was explored in depth, and the main work was as follows:

(1) Study on photocatalytic degradation of low-density polyethylene microplastics by $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

In this study, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) nanoflower photocatalysts were prepared for the photocatalytic degradation of low-density polyethylene microplastics (LDPE MPs) by a hydrothermal method, and the effect of BTO nanoflowers as catalysts for the photocatalytic degradation of LDPE MPs was explored under a 300 W xenon lamp. The BTO synthesized by hydrothermal method showed a unique layered chalcogenide structure, which enhanced the photocatalytic activity by promoting the separation of photogenerated electrons and holes. The LDPE MPs lost 38.27% of its weight in 6 h, which was superior to reported photocatalysts in a much shorter period of time. The structural, morphological and chemical changes of LDPE MPs were investigated by a series of analytical techniques, and the key role of reactive oxygen species such as $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ in the degradation process was demonstrated by reactive species detection and trapping experiments. The identification of various degradation by-products showed that LDPE MPs were converted into small molecules such as esters and aromatic compounds, which were then further oxidized to CO_2 and H_2O by $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$, significantly improving the degradability of LDPE MPs. Ultimately, this study not only reveals the photocatalytic degradation mechanism, but also highlights the potential of BTO nanoflower catalysts in reducing microplastic pollution, which can contribute to the development of future environmental purification technologies.

(2) Study on photocatalytic conversion of poly(lactic acid) plastics with $\text{CdS}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

In this study, a 30% CdS/BTO Z-scheme heterojunction photocatalyst was successfully prepared by a hydrothermal method for the photocatalytic conversion of poly(lactic acid) (PLA) plastics into high-value-added pyruvic acid while generating hydrogen gas. A series of characterization of the catalysts first demonstrated that they constitute a Z-scheme heterojunction, in which BTO was the electron donor

and CdS was the electron acceptor, and the close association of the two achieves effective charge separation and transfer and enhances the photocatalytic performance. The performance of photocatalytic conversion of PLA was then analyzed, and the production rates of pyruvate and H₂ were found to be 1.17 and 2.36 mmol g⁻¹ h⁻¹, respectively. It was found that the production of pyruvate and H₂ could reach 86% and 72% of the initial cycle, respectively, within 50 h. The generation of pyruvate was determined by ¹H NMR technique. The electron paramagnetic resonance technique was used to find that •OH and •C radicals play a major role; the pathway of H₂ production was analyzed by isotope-labelled mass spectrometry. Combined with these analyses, a two-step single-electron oxidation mechanism for photocatalytic conversion of pretreated PLA was finally revealed. The mechanism suggests that the LA oxidation is triggered by the activation of the α-C(sp³)-H, followed by the ketonization of α-OH. This study provides ideas for the design of heterojunction photocatalysts and highlights the importance of coupling photocatalytic hydrogen precipitation and photocatalytic conversion of LA to generate high value-added pyruvic acid, which can alleviate the energy crisis while contributing to the resourceful conversion of waste plastics.

Key words: Bi₄Ti₃O₁₂; Photocatalytic degradation; Photocatalytic conversion; Plastics; Heterojunction

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 光催化降解微塑料的研究概况.....	2
1.3 光催化转化废弃塑料的研究概况.....	3
1.4 光催化技术研究进展.....	4
1.4.1 光催化技术概述.....	4
1.4.2 光催化剂的改性方法.....	4
1.4.3 铋基复合氧化物概述.....	5
1.5 本论文研究内容及研究意义.....	6
1.5.1 研究内容.....	6
1.5.2 研究意义.....	7
第 2 章 实验部分.....	8
2.1 实验试剂和仪器.....	8
2.1.1 实验试剂.....	8
2.1.2 实验仪器.....	9
2.2 材料表征方法.....	10
2.2.1 X 射线粉末衍射测试.....	10
2.2.2 扫描电子显微镜测试.....	10
2.2.3 透射电子显微镜测试.....	10
2.2.4 比表面积和孔径分析.....	10
2.2.5 紫外-可见漫反射光谱测试.....	10
2.2.6 X 射线光电子能谱测试.....	10
2.2.7 傅里叶变换红外光谱测试.....	11
2.2.8 拉曼光谱测试.....	11
2.2.9 光电化学测试.....	11
2.2.10 稳态/瞬态荧光光谱测试.....	11
2.2.11 总有机碳分析.....	11
2.2.12 高效液相色谱测试.....	11
2.2.13 气相色谱测试.....	12

2.2.14 核磁共振波谱测试	12
2.2.15 气质联用分析	12
2.2.16 电子顺磁共振测试	12
2.2.17 紫外光电子能谱测试	13
第 3 章 Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ 光催化降解低密度聚乙烯微塑料的研究	14
3.1 引言	14
3.2 实验部分	15
3.2.1 Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ 光催化剂的制备	15
3.2.2 微塑料的光催化降解实验	15
3.3 Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ 光催化剂的表征分析	16
3.3.1 晶体结构和形貌表征	16
3.3.2 化学组分和光学性质分析	19
3.3.3 光电化学性能测试	21
3.4 微塑料降解过程中的变化分析	21
3.4.1 重量损失及 TOC 变化	22
3.4.2 FTIR 分析	22
3.4.3 XRD 分析	23
3.4.4 XPS 分析	24
3.4.5 SEM 分析	26
3.4.6 中间产物分析	28
3.5 微塑料降解机理分析	30
3.5.1 活性物种分析	30
3.5.2 降解机理分析	31
3.6 小结	33
第 4 章 CdS/Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ 光催化转化聚乳酸塑料的研究	34
4.1 引言	34
4.2 实验部分	35
4.2.1 CdS/Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ 复合材料的制备	35
4.2.2 光催化转化聚乳酸塑料的实验	36
4.3 催化剂的表征分析	36
4.3.1 结构和形貌表征	36
4.3.2 化学组分分析	40
4.3.3 光学性质分析	42
4.3.4 光电化学分析	44

4.4 光催化转化聚乳酸性能测试及机理分析	46
4.4.1 性能分析	46
4.4.2 机理分析	49
4.5 小结	51
第 5 章 结论与展望	52
5.1 结论	52
5.2 展望	53
参考文献	54
致谢	66
作者简介	67

第1章 绪论

1.1 引言

自1907年酚醛树脂首次合成以来,许多化石燃料衍生的塑料由于其成本低、稳定性高、可加工性等特点,已被广泛应用于人类生产和生活的各个领域^[1,2]。从1950年到2015年,世界上产生了超过6万吨废弃塑料,并且年产量还将继续以4%的速度增长^[3,4]。塑料垃圾的产生造成了严重的环境污染问题,例如,土壤中的塑料废物会影响作物对水分和营养物质的吸收,并导致作物产量的降低^[5-7]。绝大部分的塑料短时间内无法有效降解,可能需要数百年时间才能实现完全降解。因此,长期暴露于自然环境下的塑料垃圾在外部物理和化学作用下可以分解成更难处理的微纳米塑料,参与生态循环,从而最终进入人体,损害人类健康^[8]。因此,塑料污染成为全球关注的环境热点问题,迫切需要进行有效的处理。

废弃塑料处理的主要传统方法是填埋、焚烧和二次再利用。塑料填埋是一种简单、低成本的技术,但这种方法需要占用大量的土地,会改变土壤的健康程度,从而影响土地的可持续利用^[9]。焚烧塑料虽然可以产生电能和热能,但是会产生有毒的化合物如二氧化氮,SO₂和二噁英。二次回收是指将废塑料机械加工成与原来原料不同的产品,与填埋和焚烧相比,该方法有利于废塑料的管理和资源利用^[10]。然而,目前的二次回收技术主要是通过粉碎的方式,将废塑料转化为低质量的高分子原料。因此,二次回收被称为“下循环”,所产生的二次塑料最终仍会进入垃圾填埋或焚烧的阶段^[11]。并且以上三种处理过程中,无法避免产生对人体危害更大的微塑料,从而加重环境污染。

微塑料是指直径小于5 mm的塑料^[12]。在各种环境中广泛存在,包括海洋、河流、土壤,甚至是偏远的极地地区^[13-17]。在人体组织中已经发现了微塑料存在的证据,这强调了从环境中去除微塑料的迫切性,尤其是对人类和环境健康至关重要的水源中将其去除^[18-21]。

但是与大型废弃塑料的处理方式相比,微塑料的收集及回收的方案难以实现,因此需要在特定的环境条件下对其进行降解处理,使其转化成对环境危害小的物质,以期实现生态修复。总的来说,目前对废塑料及产生的微塑料的处理是不可持续的,故需要发现更加经济循环的技术来解决以上两个问题。

光催化作为一种高级氧化技术,具有良好的降解效率和可持续发展的潜力,被广泛用于去除各种有机污染物,如水中的染料和抗生素等^[22]。已有研究表明光催化技术可以用于微塑料的降解及废弃塑料的转化升级利用^[23]。

1.2 光催化降解微塑料的研究概况

微塑料的自然光降解被认为是一个缓慢的过程，降解速率低、效率差，尤其是水环境中低辐射和低温度的条件极大制约了微塑料的自然降解。而相比于生物降解、电芬顿、热芬顿等化学-催化降解技术，光催化技术具有明显的优点，如作用条件温和、能耗小等^[24-26]。微塑料作为一类独特的有机污染物，其分子量要比其它有机污染物高得多，降解更具有挑战性。

光催化降解微塑的原理基于半导体理论，如图 1-1 所示，在光催化降解微塑料过程中，光诱导催化剂生成光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+)，并与表面含氧物质反应产生活性氧 (ROS)，从而破坏、歧化、交联聚合物化学键，使微塑料转化为有用的产品，甚至完全矿化^[27]。

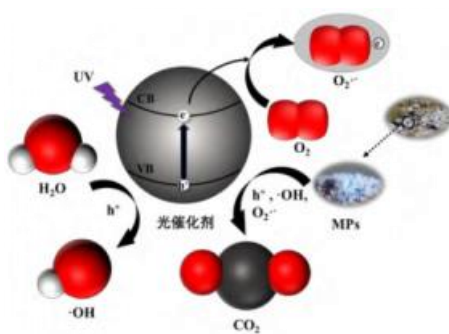


图 1-1 MPs光催化原理示意图

Fig. 1-1 Schematic diagram of MPs photocatalysis

目前，常用来降解微塑料的半导体光催化剂有两种，分别是二氧化钛 (TiO_2) 和氧化锌 (ZnO)。早期，Horikoshi 等在紫外线和太阳光照射条件下评价了 TiO_2 水悬浮液中聚氯乙烯微塑料的光催化降解性能，发现混合聚氯乙烯薄膜比聚氯乙烯颗粒或薄膜在 TiO_2 颗粒分散中更容易分解，这可能是由于 TiO_2 与聚氯乙烯基体密切接触所造成的^[28]。Tarazona 等人利用 C, N 掺杂 TiO_2 催化剂，研究了高密度聚乙烯 (HDPE) 微塑料在波长为 428 nm 的可见光范围内的降解行为，并探究了温度和 pH 对其降解行为的影响^[29]。所有实验都是通过在水中加入 HDPE 和光催化剂，并放置在一个装有 LED 灯的可见光发光的封闭反应室中，在 0°C 和 $\text{pH}=3$ 的条件下，质量损失率在 50 h 内达到最大值约 72%。Llorente 等提出了在可见光下使用介孔 N- TiO_2 涂层光催化降解 HDPE 和 LDPE 微塑料的研究方案，结果表明，MPs 的尺寸和形状影响了光催化效率，尺寸较小的 MPs 降解率高于薄膜形的 MPs^[30]。Zhou 等人制备了 Z 型 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{N-TiO}_2$ 催化剂降解纤维基聚对苯二甲酸乙二醇酯微塑料 (PET-FMPs)，发现 PET-FMPs 在碱性介质中的水解导致了约 10.23 ± 1.91 wt.% 的高降解效率^[31]。He 等人使用 TiO_x/ZnO 催化剂对聚乙烯微粒和聚酯

微纤维进行了光催化降解,发现塑料的形态影响降解速率,并且需要使用电子清除剂来维持催化剂长时间的反应^[32]。

除了以上两种传统型催化剂外,目前有关新型光催化剂降解微塑料的研究也逐步展开,为降解微塑料提供了更多的功能材料。Jiang 等人在室温下制备了一种新型的富含羟基的超薄 BiOCl 纳米片催化剂,用于研究光催化剂表面羟基对聚乙烯微塑料降解的影响,发现其表面羟基可以有效促进羟基自由基的产生,从而吸附 HDPE 微球,氧化 MPs 表面的 C,导致质量在 5 h 后损失了 5.38%^[33]。Villa 等制备了 Bi₂WO₆ 这种类似于层状钙钛矿的微型装置用于降解纤维类的一次性婴儿湿巾,经过 50 h 的光照后会产生活性物质对该类纤维微塑料进行降解^[34]。

由以上分析可知光催化技术对于微塑料的降解是有一定效果的,故深入开发绿色环保高效的光催化降解技术对解决微塑料污染问题有着重要的意义。

1.3 光催化转化废弃塑料的研究概况

近年来,废弃塑料的转化升级利用已经成为一种生产燃料或有价值化学品的方式,有效减少了环境污染^[35]。催化转化升级利用的主要方法有热催化、电催化和光催化。热催化是通过热解、气化和水热处理来完成的,它们在高温和压力下进行,以打破化学键,产生更高价值的产品,如燃料 H₂ 和甲烷,以及化学品,如乙烯和对苯二甲酸^[36,37]。然而,在热催化过程中使用昂贵的催化剂和大量的能源投入被认为是经济和环境运行的主要障碍,特别是在减少化石燃料利用的情况下^[38,39]。除了密集的能量需求外,热催化还存在产生许多副产品的缺点。与热催化相比,光催化和电催化由于可以在环境条件下利用阳光或可再生能源产生的电能实现塑料的升级利用,故二者更具有可持续性。此外,光催化和电催化可以更精准地激活和分裂化学键,从而保留其它聚合物官能团,从而提高产物选择性。但是由于电催化需要额外提供电能,不如光催化技术更加绿色环保,因而在此总结了近年来光催化转化塑料的研究概况。

首先,使用预处理的废弃塑料作为原料的光催化技术能够将塑料转化为有价值的化学品,并在温和条件下通过还原水来生产 H₂ 燃料^[40-42]。换句话说,光催化转化的方法很好地将塑料氧化与来自半导体光催化剂上的水分解析氢反应结合在一起。例如,Reisner 等人构建了用磷化镍混合光催化剂修饰的氮化碳纳米片,并成功实现了将预处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚乳酸 (PLA) 在基础介质中转化为 H₂ 燃料和一系列商品化学品^[43]。Qiu 的研究小组证明了利用 MoS₂/CdS 复合催化剂将 PLA 和 PET 高效转化为化学品的同时还具有良好的产氢活性,在 PLA 和 PET 水解产物 (10 M KOH) 中, H₂ 活性为 $6.68 \pm 0.10 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 和 $3.90 \pm 0.07 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^[44]。

另外,大多数塑料来源于石油基碳氢化合物,因此,光催化技术可以将废弃塑料转化为化学单体,既减少环境污染,又减轻对化石燃料的需求。甲酸是一种常见的化学品,用于消毒剂和防腐剂及燃料电池中。Li 等人报道了一种 VPOM/CNNS Z 型结构催化剂,该催化剂由 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (VPOM) 和 $g-C_3N_4$ 纳米片 (CNNS) 通过静电相互作用组成,在可见光条件下光催化降解塑料 (PP、PE、PVC) 生成甲酸,其中性能最佳的 VPOM/CNNS-15 催化剂对 PE 的转化率为 $24.66 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ [45]。乙酸也是一种常用的化学产品。Xie 等人在模拟自然环境条件下,通过两步法将 PE、PP、PVC 转化为乙酸,该方法涉及 C-C 键的断裂和光诱导 C-C 的偶联,为塑料的升级利用提供了新的途径[46]。

1.4 光催化技术研究进展

1.4.1 光催化技术概述

自 1972 年 Fujishima A 和 Honda K 首次利用 TiO_2 光催化水分解制氢以来,光催化技术逐渐发展成为一个比较完整的多学科研究体系,并迅速应用于能源环境等领域[47, 48]。光催化反应的先决条件是存在具有高氧化还原能力的光催化剂,这种催化剂是指在光照下,自身结构不发生改变,可促进化学反应进行的物质[49]。光催化反应原理是当半导体吸收能量大于或等于其带隙的光照时,价带中的电子获得能量跃迁到导带中形成光生电子和空穴,电子和空穴迁移到半导体表面,与表面吸附的物质发生氧化或还原反应[50]。

1.4.2 光催化剂的改性方法

(1) 元素掺杂

元素掺杂是一种通过引入金属或者非金属离子来提高光催化性能的方法,可以改善半导体的能带结构,拓宽半导体的光响应范围,从而产生更多的载流子;元素掺杂还可以造成离子缺陷,提高电子-空穴的分离能力,从而提高光催化性能[51]。Zhong 等人发现,Co 掺杂铋铁氧体 (Co-BFO) 催化剂由于 Co 离子取代 Fe 原子使价带位置升高,而导带位置保持不变,从而使禁带宽度变窄,而且 Co 元素掺杂到 BFO 中会引起主晶格中的结构缺陷,增加表面氧空位,有利于光催化反应的进行,使其在可见光下就可以对左氧氟沙星实现良好的降解效果[52]。

(2) 缺陷工程

在晶体材料中引入缺陷可以显著改变材料的电子结构,促进表面电荷分离[53]。空位是光催化材料中比较常见的点缺陷,尤其是金属氧化物光催化剂的氧空位已被广泛报道,包括 TiO_2 , ZnO , WO_3 , $BiOCl$ 等[54-57]。一方面,氧空位的形成有利于催化剂表面吸附 O_2 ,从而有助于被捕获的电子还原 O_2 形成超氧自由基[58]。另一方面,具有典型缺陷状

态的表面氧空位可俘获电子或空穴，抑制光生载流子复合，促进光生载流子向吸附反应物转移^[57]。Xin 等人通过构建具有氧空位的 Bi/BiOBr 纳米花催化剂用于在可见光下光催化去除 NO，显著提升了光催化去除效率，使其由 26% 提高到 63%^[59]。

(3) 构建异质结

构建异质结体系也是提升催化剂光催化性能的一种重要方法。由于费米能级电位存在差异，当两种半导体催化剂复合在一起后，费米能级会相向移动，最终稳定在同一位置，同时在材料的两相界面处会出现光生电子和空穴的互相迁移，形成正、负电荷空间薄层^[60]。当光催化剂吸收光子的能量会发生电子跃迁，在内建电场的协助下，电子和空穴快速地分离，从而提升光催化活性^[53, 61]。Zhao 等人通过两步水热法在 Bi₄Ti₃O₁₂ 纳米片的表面上沉积碳量子点，得到的 CDs/Bi₄Ti₃O₁₂ 复合材料对罗丹明 B 有着良好的降解效果^[62]。Al-Keisy 等人利用铁电材料中极化吸附相互作用，在黑暗的室温条件下将 BiOI 成功沉积到 Bi₄Ti₃O₁₂ 纳米片的特定表面上，增加了可见光吸收能力，使活性反应位点增多，从而增强了对亚甲蓝和甲基橙的光催化降解活性^[63]。

1.4.3 铋基复合氧化物概述

自光催化技术被发现以来就受到众多研究人员的广泛关注，其中 TiO₂ 作为代表性的光催化材料，其带隙约为 3.2 eV，只能对紫外光产生光学响应，所以为了提高光利用效率，应该探索其他新型半导体光催化剂^[64]。铋基复合氧化物作为一类新兴的可见光驱动光催化剂，由于其独特的电子结构及其在环境污染物降解和水裂解方面的优异性能，引起了广泛的关注。研究人员发现，与只含 O 2p 轨道的二氧化钛的价带相比，铋基复合氧化物的价带同时由 Bi 6s 和 O 2p 的杂化轨道组成，分散良好的 Bi 6s 轨道的畸变有利于提高光诱导载流子的迁移率，并减小其带隙宽度^[65]。目前报道的氧化铋、卤氧化铋、钨酸铋、钒酸铋、钼酸铋以及钛酸铋等 Bi 系光催化剂在可见光下具有较好的催化作用^[66]。

卤氧化铋 BiOX (X = Cl、Br、I) 由于其独特的结构以及优异的理化性能和光学性能，已被证实具有优异的光催化活性^[67]。随着原子序数的增加，从 BiOCl (~3.2 eV) 到 BiOI (~1.7 eV) 的带隙变窄，属于紫外光和可见光的响应范围，其中 BiOCl 具有宽带隙，在紫外光活化条件下通常具有良好的光催化活性，而 BiOI 的带隙最窄，虽然在可见光和近红外光下都能被激活，但往往光催化活性差，电子空穴对复合率高^[68, 69]。相对而言，具有合适带隙的 BiOBr 作为可见光响应催化剂引起了人们越来越多的关注，并在太阳能转换中得到了广泛的应用^[36]。如 Kong 等人调节 BiOBr 前驱体反应溶液的 pH 为 6，在 160 °C 下溶剂热合成了禁带宽度为 2.81 eV 的 BiOBr 纳米片，在可见光下能够催化还原 CO₂^[70]。Yan 等人制备了 Z 型 CaTiO₃@BiOBr 复合光催化剂，通过 Z 型电子转移机制进行有效的电荷分离，大大提高了罗丹明 B 降解的光催化活性^[71]。

钛酸铋是由氧化铋和二氧化钛复合而成的具有多种晶相结构的一系列化合物（如 Sillenite型 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 、 Aurivillius型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和焦绿石型 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ），具有良好的光电化学性能，作为一类新型光催化剂引起了研究人员的兴趣^[72-74]。Aurivillius型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是一种窄带隙半导体，它的价带由Bi 6s轨道和O 2p轨道杂交形成，两者之间强相互作用力降低了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的对称性，使其有更高的电子流动性，有助于光生载流子的分离并迁移到光催化剂的表面^[75]。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 结构特殊，除了研究其铁电，压电和电解转换性质，研究者也在致力探究其在光催化领域上应用^[76]。如Li等采用水热合成法将N掺杂到 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中，制备了具有斜方晶系钙钛矿结构的N- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，通过降解甲基橙评价其光催化活性，实验结果表明，N- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对甲基橙的降解率达97%^[77]。GAO等先将 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片与g- C_3N_4 复合，而后将Au纳米粒子夹在二者之间，制备了异质结2D/0D/2D g- C_3N_4 @Au@ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，其中Au纳米粒子起导电桥的作用，可促进g- C_3N_4 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 之间的电荷转移，从而显著提升了该复合催化剂在模拟太阳光照射条件下的光催化分解性能^[78]。

1.5 本论文研究内容及研究意义

1.5.1 研究内容

本文基于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 催化剂，采用光催化技术对低密度聚乙烯微塑料进行降解及对聚乳酸塑料进行转化升级利用，具体研究内容如下：

（1）采用水热法制备了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 光催化剂，通过一系列表征手段分析了催化剂的结构和微观形貌，并在全光谱范围下对纯水中低密度聚乙烯微塑料进行光催化降解。通过X射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)分析了降解前和降解后微塑料的化学结构和元素组成。通过扫描电镜(SEM)对降解后的微塑料形貌进行表征，并通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)对降解中间体进行了分析。最后通过电子顺磁共振(EPR)技术和自由基猝灭实验确定了降解过程中涉及的活性物种，明确了光催化降解微塑料转化路径。

（2）采用水热法制备了一系列CdS/ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 复合光催化剂，通过测试其在特定条件下对于经预处理后的聚乳酸塑料的光催化转化性能确定了催化剂的最佳复合比例，然后对催化剂进行结构和形貌表征及光电化学测试，证实了异质结的成功制备；通过分析元素结合能变化及能带结构确定复合光催化剂为典型的Z型异质结。然后通过高效液相色谱(HPLC)和核磁共振(NMR)技术确定聚乳酸的转化产物，最后通过EPR和MS揭示了光催化转化经预处理后聚乳酸塑料的机理。