NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$异质结光催化剂还原水中硝酸盐性能研究

刘 霞,姬咏琪,李旭明,王世凤,田 成,石会龙*
(山东石油化工学院化学工程学院,山东 东营 257100)

摘要:以水热法结合溶剂热法制备了 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 异质结光催化剂。在紫外光照射下,以硝酸盐脱除率 $R(NO_3^-)$ 和氮气选择性 $S(N_2)$ 为评价指标,考察了催化剂组成、空穴捕获剂种类、空穴捕获剂添加量和杂质阴离子种类等因素对 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 异质结光催化剂硝酸盐脱除性能的影响。结果表明,向 $BiVO_4$ 中添加 NH_2-MIL-101(Fe)制备得到的异质结光催化剂在紫外光照射下可以高效地将硝酸盐污染物还原为无毒无害的氮气,硝酸盐脱除率可以达到93.9%,氮气选择性可以达到90.16%;0.06-MBiVO 光催化剂化学性质稳定、可重复利用性良好。

关键词:硝酸盐脱除;光催化;$BiVO_4$;NH_2-MIL-101(Fe);氮气选择性
中图分类号:O643.36 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)07-0195-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.037

Study on performance of NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ heterojunction photocatalyst in reducing nitrates in water

*LIU Xia, JI Yong-qi, LI Xu-ming, WANG Shi-feng, TIAN Cheng, SHI Hui-long**
(School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Petroleum and Chemical Technology, Dongying 257100, China)

Abstract: NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ heterojunction photocatalyst is prepared through hydrothermal method combined with solvothermal method.The effects of catalyst composition, the type and concentration of hole scavenger, and the types of anion impurities on nitrates removal performance of NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ under UV irradiation are investigated by using the removal rate of nitrates and the selectivity of nitrogen as evaluation indexes.Experimental results show that the heterojunction photocatalyst prepared by adding NH_2-MIL-101(Fe) into $BiVO_4$ can efficiently reduce nitrates into non-toxic and harmless N_2 under UV irradiation.The removal rate of nitrates can reach 93.9% and the selectivity of nitrogen is as high as 90.16% in 90 min.The 0.06-MBiVO photocatalyst has stable chemical properties and great reusability, presenting high industrial application potential.

Key words: nitrates removal; photocatalysis; $BiVO_4$; NH_2-MIL-101(Fe); selectivity of nitrogen

随着农业化肥大规模使用及生活污水大量排放,硝酸盐已经成为水体中最常见的污染物之一[1]。水体中硝酸盐浓度过高不仅会引起水体富营养化,危害当地生态环境;还会增加人类患高血压和癌症等疾病的风险,对人类身体健康带来了严重威胁[2-3]。因此,世界卫生组织规定饮用水中硝酸盐质量浓度不应超过50 mg/L[4]。目前,水体中硝酸盐污染物的主要治理工艺包括膜分离法、生物反硝化法、化学还原法等,但这些传统工艺普遍存在成本高、效率低或易产生二次污染物等缺点[5]。因此,开发一种更加清洁、高效的硝酸盐脱除工艺具有重要意义。

光催化技术脱除水体中硝酸盐污染物具有应用灵活、设备投资小、可以把硝酸盐转化为无毒无害的氮气等优点[6],但目前大多数光催化剂普遍存在光生载流子易复合、光能利用率较低等缺点,因此开发更加高效的光催化剂一直是光催化技术应用于硝酸盐污染治理的关键[7]。$BiVO_4$(E_g = 2.4 eV, CB = 0.34, VB = 2.74)是一种典型的n型半导体材料,具有无毒、带隙窄、抗光腐蚀和抗化学腐蚀等优点[8-9],但纯 $BiVO_4$ 光催化剂同样存在光生电子空穴易复合、光能利用率低的问题。金属有机骨架化合物(MOFs)是由无机金属中心与有机配体通过自组装相互连接形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料,具有高孔隙率、大比表面积和良好化学稳定性等特点,可以提供丰富的反应位点,其通过配

收稿日期:2022-01-27;**修回日期**:2022-05-09
基金项目:中国石油大学胜利学院大学生创新创业训练计划项目(2021030)
作者简介:刘霞(1990-),女,硕士,助教,主要从事微量检测分析及催化剂开发研究,liuxia900711@163.com;石会龙(1989-),男,硕士,讲师,主要从事催化剂开发与应用研究,通讯联系人,shihuilong@slcupc.edu.cn。

体-金属电荷转移(LMCT)作用可以促进电荷分离[10],在光催化方面显示出巨大的前景。

笔者在分析水体中硝酸盐氮理化性质和转化反应基础上,针对性制备了带隙结构合理、化学性质稳定的 $BiVO_4$ 和 MOFs 材料 NH_2-MIL-101(Fe),并进一步构建形成了 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 异质结光催化剂;并探究了 NH_2-MIL-101(Fe)添加量、空穴捕获剂种类、空穴捕获剂添加量、杂质阴离子种类等因素对光催化还原硝酸盐效果的影响;最终制备得到了一种新型 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 异质结光催化剂,将硝酸盐高效还原为无毒无害的氮气,实现了废水中硝酸盐污染物的绿色处理。

1 光催化剂制备及测试

1.1 光催化剂制备

1.1.1 NH_2-MIL-101(Fe)制备

取 5.96 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在 72 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺中;取 2.98 mmol 2-氨基对苯二甲酸加入到上述溶液中,室温下超声 20 min 至固体完全溶解;将混合液转移至 120 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,110℃下保持 20 h;冷却至室温,离心得到固体产物,并分别用 *N*,*N*-二甲基甲酰胺和无水乙醇彻底清洗 3 次,以除去未反应原料;最后,将所得固体在真空烘箱中 80℃下干燥 12 h,即得到 NH_2-MIL-101(Fe)[11-12]。

1.1.2 $BiVO_4$ 和 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 的制备

取 5.0 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于 20 mL 2.0 mol/L 的 HNO_3 溶液中,然后加入 0.1 g 羧甲基纤维素钠作为模板剂,将混合物标记为溶液 A;将 5.0 mmol NH_4VO_3 溶解在 20 mL 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液中,并将混合物标记为溶液 B;随后,将溶液 B 逐滴添加到溶液 A 中,并用 2.0 mol/L NaOH 溶液将混合液 pH 调节至 6.0;分别将 0、0.1、0.2、0.3 g 上述制备 NH_2-MIL-101(Fe)加入混合液中,搅拌 30 min 后,在 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中 180℃下反应 24 h;反应物冷却到室温后,离心得到固体产物,并分别用去离子水和无水乙醇彻底清洗 3 次,以除去未反应原材料;最后,所得固体在烘箱中于 80℃干燥 10 h;所得催化剂分别标记为 $BiVO_4$、0.03-MBiVO、0.06-MBiVO 和 0.09-MBiVO[13-14],其中,数字表示 NH_2-MIL-101(Fe)与 $BiVO_4$ 的质量比。

1.2 实验流程

实验过程中,在磁搅拌光化学反应器中测试光催化剂的硝酸盐还原性能。光化学反应器为双层水冷石英套杯。以固定在液面上方 12 cm 处的 250 W 高压汞灯(主波长约 365 nm)为光源。实验前将 100 mL 硝酸钾溶液(7.15 mmol/L)、0.1 g 光催化剂和一定浓度的空穴捕获剂加入反应器,暗环境中搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡,每隔 15 min 用注射器取 2 mL 样品,用 0.20 μm 醋酸纤维素膜过滤后,采用分光光度计法测定样品中的 NO_3^-、NO_2^- 和 NH_4^+ 浓度,因光催化还原硝酸盐产物主要为 NO_2^-、NH_4^+ 和 N_2,其他含氮产物很少[15-16]。因此,硝酸盐脱除率 $R(NO_3^-)$ 和氮气选择性 $S(N_2)$ 计算式分别为[17-18]:

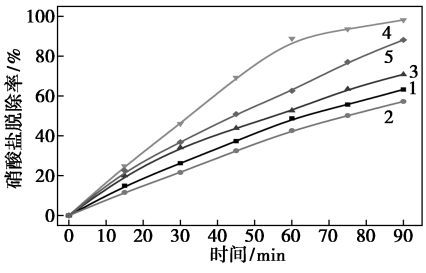
$$R(NO_3^-) = \{[C_0(NO_3^-) - C_t(NO_3^-)]/C_0(NO_3^-)\} \times 100\% \quad (1)$$

$$S(N_2) = \{[C_0(NO_3^-) - C_t(NO_3^-) - C_t(NO_2^-) - C_t(NH_4^+)]/[C_0(NO_3^-) - C_t(NO_3^-)]\} \times 100\% \quad (2)$$

2 实验结果与讨论

2.1 NH_2-MIL-101(Fe)添加量对硝酸盐脱除效果的影响

光催化技术核心是更加经济、高效光催化剂的开发,在光催化还原硝酸盐过程中,光催化剂组成对于硝酸盐脱除效果具有重要影响。分别以 $BiVO_4$、0.03-MBiVO、0.06-MBiVO、0.09-MBiVO 或 NH_2-MIL-101(Fe)为光催化剂进行光催化还原硝酸盐实验,探究复合光催化剂中 NH_2-MIL-101(Fe)对硝酸盐脱除效果的影响,结果见图 1、表 1。



1—$BiVO_4$;2—NH_2-MIL-101(Fe);3—0.03-MBiVO;4—0.06-MBiVO;5—0.09-MBiVO

图 1 催化剂种类对硝酸盐脱除率的影响

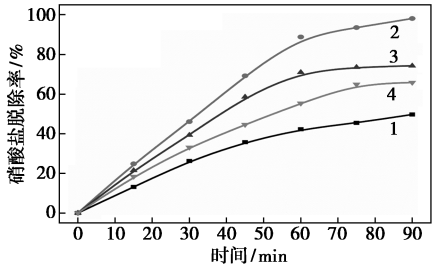
表 1 催化剂种类对氮气选择性的影响

催化剂种类	$S(N_2)$/%
$BiVO_4$	41.15
NH_2-MIL-101(Fe)	52.99
0.03-MBiVO	73.32
0.06-MBiVO	86.04
0.09-MBiVO	83.37

由图 1、表 1 中可以看出，与纯 $BiVO_4$ 和纯 NH_2-MIL-101(Fe) 相比，NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 复合光催化剂具有更高的硝酸盐脱除率和氮气选择性；且随 NH_2-MIL-101(Fe) 质量分数的增大，复合光催化剂对硝酸盐的脱除效果先升高后降低；0.06-MBiVO 具有最高的硝酸盐脱除率和氮气选择性。其主要原因是：在 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 复合光催化剂中，NH_2-MIL-101(Fe) 一方面可以与 $BiVO_4$ 形成异质结，降低光生电子和光生空穴的复合率[19]；另一方面，NH_2-MIL-101(Fe) 具有大比表面积和丰富的不饱和金属位点，可以为硝酸盐光催化还原过程提供充足的反应活性位点，有利于光生载流子的快速转移[20]。因此，复合光催化剂中 NH_2-MIL-101(Fe) 质量分数对于硝酸盐脱除效果具有重要影响，其质量分数过低无法形成有效异质结，过高则会因 NH_2-MIL-101(Fe) 有机配体的光降解造成催化剂损失。综合考虑，确定 0.06-MBiVO 为光催化还原硝酸盐合适的光催化剂。

2.2　空穴捕获剂种类对硝酸盐脱除效果的影响

光催化基本原理是利用半导体在光照下产生光生电子和光生空穴，进而利用光生电子的还原性和光生空穴的氧化性脱除污染物。但大多数光催化剂产生的光生电子和光生空穴极易复合，导致光催化过程中光能利用效率普遍较低。目前，在光催化过程中添加捕获剂是减少光生电子和光生空穴复合的有效方法，在光催化脱除硝酸盐污染物过程中，光生电子的还原性具有重要作用，因此筛选合适的空穴捕获剂对于提高光催化技术治理水体硝酸盐污染的效率具有重要意义。以 0.06-MBiVO 为光催化剂，分别使用 HCOOH、CH_3OH 或 $H_2C_2O_4$ 作为空穴捕获剂进行光催化还原硝酸盐实验，考察空穴捕获剂种类对硝酸盐脱除效果的影响，结果如图 2、表 2 所示。



1—无空穴捕获剂；2—100 mmol/L HCOOH；
3—100 mmol/L CH_3OH；4—100 mmol/L $H_2C_2O_4$

图 2　空穴捕获剂种类对硝酸盐脱除率的影响

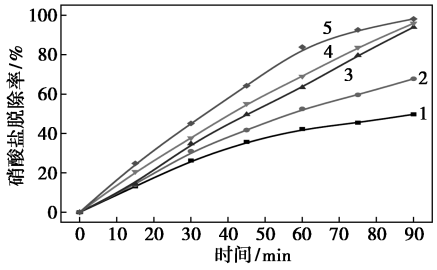
表 2　空穴捕获剂种类对氮气选择性的影响

空穴捕获剂种类	$S(N_2)$/%
无空穴捕获剂	29.94
100 mmol/L HCOOH	86.04
100 mmol/L CH_3OH	36.71
100 mmol/L $H_2C_2O_4$	55.19

由图 2、表 2 中可以看出，与无空穴捕获剂时相比，添加 HCOOH、CH_3OH 或 $H_2C_2O_4$ 空穴捕获剂条件下，0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐的效率显著提高；相比于 CH_3OH 和 $H_2C_2O_4$，以 HCOOH 作为空穴捕获剂，可以获得更高的硝酸盐脱除率和氮气选择性。其主要原因是：一方面，HCOOH 作为一种小分子羧酸，有利于提供更多 H^+，光生电子可以与 H^+ 反应生成 H_2，而 H_2 作为一种还原剂可以还原硝酸盐为 N_2[21]；另一方面，HCOOH 可以被光生空穴氧化生成二氧化碳阴离子自由基($\cdot CO_2^-$)，$\cdot CO_2^-$ 具有强还原性[$E^\theta(CO_2/\cdot CO_2^-) = -1.81$ V]，也可以直接将硝酸盐还原成 N_2[22]。综合考虑，确定 HCOOH 为 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐合适的空穴捕获剂。

2.3　捕获剂浓度对硝酸盐脱除效果的影响

捕获剂浓度对光催化过程同样具有重要影响。一方面，捕获剂浓度过小，其无法起到降低光生载流子复合率的作用；捕获剂浓度过大，则会导致二次污染物的产生，同时会提高污染物治理的经济成本。以 0.06-MBiVO 为光催化剂、HCOOH 为空穴捕获剂，分别在 HCOOH 浓度为 0、25、50、75、100 mmol/L 条件下进行光催化还原硝酸盐实验，考察空穴捕获剂浓度对硝酸盐脱除效果的影响，结果如图 3、表 3 所示。



1—0 mmol/L HCOOH；2—25 mmol/L HCOOH；
3—50 mmol/L HCOOH；4—75 mmol/L HCOOH；
5—100 mmol/L HCOOH

图 3　空穴捕获剂浓度对硝酸盐脱除率的影响

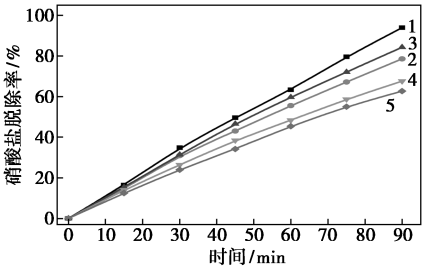
表 3 空穴捕获剂添加量对氮气选择性的影响

HCOOH 浓度/(mmol·L^{-1})	$S(N_2)$/%
0	29.94
25	79.18
50	90.16
75	87.53
100	86.04

由图 3、表 3 中可以看出,随着 HCOOH 浓度的增大,硝酸盐脱除率一直提高;而由表 3 中可以看出,随 HCOOH 浓度的增大,氮气选择性呈先升高后降低的趋势。其主要原因是:一方面,高浓度的 HCOOH 会在溶液体系内提供更多的 H^+和·CO_2^-,有利于硝酸盐的持续快速脱除[23];另一方面,高浓度 HCOOH 提供的过多 H^+,会导致硝酸盐更容易被转化为 NH_4^+,使得光催化还原硝酸盐过程中的氮气选择性降低[24]。考虑到 NH_4^+ 在水体中也是一种污染物,应尽可能将硝酸盐转化为无毒无害的氮气,同时避免 HCOOH 添加过多带来的环境污染和成本提高,确定 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐合适的 HCOOH 浓度为 50 mmol/L,此时硝酸盐脱除率为 93.9%,氮气选择性可以达到 90.16%,硝酸盐污染物综合脱除效果较好,且空穴捕获剂添加量较低,具有更好的经济和环境效益。

2.4 杂质阴离子对硝酸盐脱除效果的影响

水体中通常含有种类较多的杂质离子,常见水中八大离子指水中含量较多的钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、碳酸根离子(CO_3^{2-})、碳酸氢根离子(HCO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})和氯离子(Cl^-)。其中杂质阴离子对于水体净化处理影响较大。分别通过向水体中加入 50 mg/L 的 CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^-进行 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐实验,以考察杂质阴离子对硝酸盐脱除效果的影响,结果如图 4、表 4 所示。



1—无杂质离子;2—50 mg/L SO_4^{2-};3—50 mg/L Cl^-;
4—50 mg/L HCO_3^-;5—50 mg/L CO_3^{2-}

图 4 杂质阴离子对硝酸盐脱除率的影响

表 4 杂质阴离子对氮气选择性的影响

杂质阴离子种类	$S(N_2)$/%
无杂质离子	90.16
50 mg/L SO_4^{2-}	89.85
50 mg/L Cl^-	88.31
50 mg/L HCO_3^-	88.77
50 mg/L CO_3^{2-}	89.23

由图 4、表 4 中可以看出,与无杂质离子时相比,CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^- 4 种杂质阴离子的存在均会导致 0.06-MBiVO 光催化剂对硝酸盐的脱除率降低,但对氮气选择性的影响基本可以忽略不计。原因是 CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^- 4 种杂质阴离子与 NO_3^- 在 0.06-MBiVO 光催化剂表面会存在竞争吸附,造成 0.06-MBiVO 光催化剂对硝酸盐的脱除率出现一定程度的降低[25];而 CO_3^{2-}、HCO_3^- 除竞争吸附的影响外,还会与水体中的 H^+反应,造成 H^+浓度降低,进一步影响了 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐过程[26]。而 CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^- 4 种杂质阴离子的存在并不会改变 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐的反应路径和产物,所以对氮气选择性影响较小。由于硝酸盐脱除率的降低可以通过适当延长反应时间弥补,所以,0.06-MBiVO 光催化剂在 CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^-等杂质阴离子存在条件下,仍具有良好的硝酸盐污染物脱除效果。

2.5 催化剂稳定性研究

光催化技术要实现硝酸盐污染物的工业化治理应用,要求光催化剂必须具备良好的化学稳定性和重复利用性,因为光催化剂的重复利用是降低光催化技术治理硝酸盐污染物成本的关键因素;同时光催化剂的重复回收利用,可以有效避免光催化剂带来的潜在环境风险。以 0.06-MBiVO 为光催化剂、50 mmol/L 的 HCOOH 为空穴捕获剂进行光催化脱除硝酸盐污染物实验,并在每次实验后回收固体催化剂,然后对回收催化剂进行去离子水和无水乙醇清洗,并在 80℃烘箱中干燥处理 10 h,最终利用回收光催化剂进行光催化脱除硝酸盐污染物实验,以考察 0.06-MBiVO 光催化剂的化学稳定性和可重复利用性,结果如表 5 所示。

表 5 光催化剂循环利用实验

循环次数	$R(NO_3^-)$/%	$S(N_2)$/%
1	94.48	91.13
2	94.12	89.91

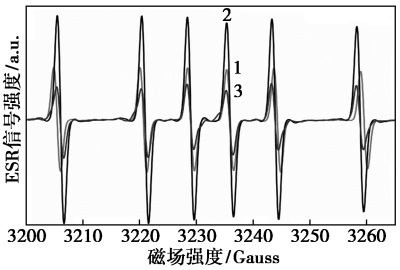
续表

循环次数	$R(NO_3^-)$/%	$S(N_2)$/%
3	93.35	89.50
4	92.50	88.85
5	91.56	88.07

由表 5 中可以看出，经多次重复再生使用后，0.06-MBiVO 光催化剂的硝酸盐脱除率和氮气选择性均略有降低，但没有明显的下降，表明 0.06-MBiVO 光催化剂具备良好的化学稳定性和可重复利用性，在光催化治理硝酸盐污染物的工业化应用中具有良好的应用潜力。

2.6　·CO_2^-自由基捕获及硝酸盐还原机理

HCOOH 能够成为光催化还原硝酸盐过程更好的空穴捕获剂，一方面是因为其可以消耗掉光催化过程中的光生电子，降低光生载流子复合率；另一方面是因为 HCOOH 能够被光生空穴等氧化为·CO_2^-自由基，而强还原性·CO_2^-自由基可以直接还原硝酸盐为 N_2，极大地促进了光催化脱除硝酸盐污染物的效果[27]。为了充分证明·CO_2^-自由基的生成，并探究 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐机理，利用电子自传共振(ESR)进行·CO_2^-自由基捕获实验。因·CO_2^-自由基在溶液体系中寿命太短、难以捕获，因此在 ESR 测试期间加入了 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)，以捕获·CO_2^-自由基，形成稳定、易表征的 DMPO-·CO_2^-中间体[28]，·CO_2^-自由基的 ESR 光谱如图 5 所示。



1—UV/HCOOH；2—UV/0.06-MBiVO/HCOOH；
3—UV/NO_3^-/0.06-MBiVO/HCOOH

图 5　·CO_2^-自由基的 ESR 光谱

由图 5 中可以看出，在·CO_2^-自由基的 ESR 光谱中，3 个体系(UV/HCOOH、UV/0.06-MBiVO/HCOOH、UV/NO_3^-/0.06-MBiVO/HCOOH)均可以检测到明显的·CO_2^-自由基六重峰信号，说明 3 个体系在紫外光照射下均产生了·CO_2^-自由基[29]；UV/0.06-MBiVO/HCOOH 体系与 UV/HCOOH 体系相比，产生了更多的·CO_2^-自由基，表明 0.06-MBiVO 光催化剂的存在可以促进·CO_2^-自由基的产生；而 UV/NO_3^-/0.06-MBiVO/HCOOH 体系与 UV/0.06-MBiVO/HCOOH 体系相比，·CO_2^-自由基浓度降低，表明·CO_2^-自由基参与了硝酸盐的脱除反应，证明·CO_2^-自由基的还原作用。

基于以上硝酸盐脱除实验数据和表征结果，提出了 0.06-MBiVO 光催化还原硝酸盐的可能反应路径：①在紫外光照射下，0.06-MBiVO 光催化剂产生光生电子和空穴，光生空穴被空穴捕获剂消耗，而光生电子将硝酸盐还原为 NO_2^-、NH_4^+ 和 N_2；②在紫外光照射下，0.06-MBiVO 光催化剂产生光生电子和空穴，光生空穴氧化 HCOOH 产生强还原性·CO_2^-自由基，·CO_2^-自由基将硝酸盐还原为 NO_2^-、NH_4^+ 和 N_2；③在紫外光照射下，0.06-MBiVO 光催化剂产生光生电子和空穴，光生电子与溶液中的 H^+反应产生 H_2，H_2 进一步还原硝酸盐为 NO_2^-、NH_4^+ 和 N_2。以上 3 条光催化还原硝酸盐的反应路径同时存在，且以前两者为主。

3　结论

(1)向 $BiVO_4$ 中添加 NH_2-MIL-101(Fe)形成 NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 异质结光催化剂，可以有效降低光生电子和光生空穴复合率，提高光催化脱除硝酸盐污染物的效率。

(2)相比于 CH_3OH 和 $H_2C_2O_4$，HCOOH 是更优的空穴捕获剂，其浓度为 50 mmol/L 时，0.06-MBiVO 光催化剂具有良好的硝酸盐脱除效果；在 90 min 紫外光照射后，硝酸盐脱除率为 93.9%，氮气选择性可以达到 90.16%。

(3)CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^-杂质阴离子存在条件下，0.06-MBiVO 光催化剂硝酸盐脱除效果仍旧良好；其具备良好的化学稳定性和重复利用性，在光催化治理硝酸盐污染物的工业化应用中具有良好的应用潜力。

(4)NH_2-MIL-101(Fe)/$BiVO_4$ 光催化还原硝酸盐为 N_2 过程中，光生电子和·CO_2^-自由基起主要作用。

参考文献

[1] 王霞玲.纳米零价铁及其改性双金属 Pd/Fe 材料在硝酸盐还原中的研究[D].重庆：重庆工商大学，2021.

[2] 向欣.CdS/Bi_2S_3/Bi_2MoO_6 光催化膜耦合芽孢杆菌协同降解亚硝酸盐[D].南宁：广西大学，2021.

[3] 钟宛真.二氧化钛及二氧化钛/二氧化硅复合材料光催化还原水中硝酸盐氮的研究[D].泰安:山东农业大学,2021.
[4] 翁明媚.功能化 SnO_2 空心纳米球的制备及其去除水中硝酸盐研究[D].哈尔滨:黑龙江大学,2021.
[5] 易志刚,江滔,成英,等.UV 光源波长对 TiO_2 光催化还原硝酸盐行为的影响[J].乐山师范学院学报,2020,35(8):27-32.
[6] 林超,吴磊,郑天怡,等.Ag-TiO_2 光催化还原水体中硝酸盐同步氧化有机物的试验[J].净水技术,2020,39(7):52-58.
[7] 叶龙.Cu-TiO_2/SiO_2 制备及其光催化还原水中硝酸盐氮的研究[J].广州化工,2019,47(14):54-56.
[8] 刘欣,李文涛,李家科.水热法原位合成 β-$AgVO_3$/$BiVO_4$ 复合光催化剂及其催化性能[J].陶瓷学报,2021,42(5):762-766.
[9] Umair Muhammad,左轶,李克艳,等.Au/rGO/$BiVO_4$ 光催化降解有机污染物[J].现代化工,2021,41(S1):120-125.
[10] 刘宁,景楚文,黄文远.仪器分析综合实验:MoS_2/MIL-101(Fe)的制备、表征及其光催化降解布洛芬的研究[J].化学教育(中英文),2019,40(18):39-43.
[11] 崔凯飞.NH_2-MIL-101(Fe)对草甘膦的吸附机理及其复合物的光催化性能研究[D].郑州:郑州大学,2019.
[12] 赵璠云,徐婕,苏丽鳗,刘俊劭,胡家朋,刘瑞来.$BiVO_4$/GO 复合光催化剂的制备及催化性能研究[J].水处理技术,2021,47(10):62-65.
[13] 许洋,蒲生彦,季雯雯,等.Ag/Ag_2O/g-C_3N_4/$BiVO_4$ 复合光催化体系降解盐酸四环素机理研究[J].环境科学研究,2021,34(12):2841-2849.
[14] 李胜男.掺杂 $LiNbO_3$ 催化剂的制备及其光催化还原硝酸盐的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2019.
[15] Yasser A Shaban, Amr A El Maradny, Radwan Kh. Al Farawati. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry,2016,328:114-121.
[16] 倪结文,李子富,周晓琴,等.用 Cu-TiO_2 光催化还原水中硝酸盐氮的研究[J].金属世界,2018,(6):25-29.
[17] 陈帅,房宁,唐亮.光催化法还原水中硝酸盐氮研究进展[J].环境与发展,2018,30(9):105-106.
[18] 王依滴.磷酸铋系列光催化剂的合成及其在水中亚硝酸盐光催化转化中的应用[D].沈阳:辽宁大学,2017.
[19] Appunni Sowmya, Sankaran Meenakshi. Photocatalytic reduction of nitrate over Ag-TiO_2 in the presence of oxalic acid[J]. Journal of Water Process Engineering,2015,8:e23-e30.
[20] 张永勇,贾瑛,侯立安,李明.灰色关联法优化 TiO_2-GO-Ce 光催化还原硝酸盐废水研究[J].高校化学工程学报,2016,30(5):1222-1228.
[21] Wang Rong, Yue Mufei, Cong Rihong, *et al*. Photocatalytic reduction of nitrate over chalcopyrite $CuFe_{0.7}Cr_{0.3}S_2$ with high N_2 selectivity[J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,651(C):731-736.
[22] 胡海峰.TiO_2 光催化还原水中硝酸盐的实验研究[D].合肥:安徽建筑大学,2016.
[23] 缪应纯,王刚,刘树云,等.Cu/TiO_2 光催化还原硝酸根[J].曲靖师范学院学报,2013,32(6):31-35.
[24] Krisana Kobwittaya, Sanya Sirivithayapakorn. Photocatalytic reduction of nitrate over TiO_2 and Ag-modified TiO_2[J]. Journal of Saudi Chemical Society,2014,18(4):291-298.
[25] 赵英花.TiO_2/Fe^0 光催化还原水中硝酸盐的研究[D].西安:陕西师范大学,2013.
[26] 王萌.TiO_2 光催化还原水中硝酸盐研究[D].大庆:东北石油大学,2012.
[27] 唐静.金属修饰二氧化钛光催化还原硝酸盐性能研究[D].杭州:浙江大学,2012.
[28] Kobwittaya K, Sirivithayapakorn S. Photocatalytic reduction of nitrate over Fe-modified TiO_2[J]. APCBEE Procedia,2014,10:321-325.
[29] 杨婷.纳米 TiO_2 光催化去除水中含氧酸盐的试验研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2013.■

巴斯夫扩大其在中国的正极活性材料产能

巴斯夫杉杉电池材料有限公司(巴斯夫持股 51%,杉杉股份持股 49%,以下简称巴斯夫杉杉)正在扩大其在湖南长沙和宁夏石嘴山基地的电池材料产能,以满足当地和全球快速增长的电动汽车(EV)市场需求。扩建项目将使巴斯夫杉杉的正极活性材料(CAM)的年产能提高至 10 万 t。

巴斯夫杉杉新生产线的设计具有高度灵活性,可用于制造先进的正极活性材料产品组合,满足客户的多样化需求,包括多晶和单晶的高镍和超高镍镍钴锰(NCM)氧化物以及富锰(Mn-rich)镍钴锰产品,其中富锰产品已实现吨级规模生产。

巴斯夫催化剂业务部总裁彼德·舒马赫博士(Dr. Peter Schuhmacher)表示:“与其他三元正极材料相比,我们的富锰产品在成本效益方面可实现较好的平衡,并为客户提供更优的低金属成本保障,这主要是因为与最近价格大幅上涨和波动的钴或镍相比,锰是资源最丰富的金属。”

结合巴斯夫杉杉广博的生产运营经验与巴斯夫的化学工艺设计专知,新生产线采用了创新的能源回收技术,包括废气、废热和氧气回收。这些技术将首次被应用于电池行业。

首批扩产后新生产线将于 2022 年第四季度开始运行。

(李天宇)