

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 光催化还原水中 硝酸盐氮性能研究

刘霞, 石会龙*, 李成帅, 刘博文, 史德青
(山东石油化工学院化学工程学院, 山东 东营 257100)

摘要:采用固相反应法结合水热合成法制备了一种新型 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂,用于舰船烟气脱硝废水中硝酸盐氮污染物的治理。结果表明,相比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 , $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂具有更高的光催化性能;催化剂组成、空穴捕获剂种类、空穴捕获剂添加量等因素均对硝酸盐氮去除效果具有显著影响;当硝酸盐氮初始质量浓度为 50 mgN/L 、空穴捕获剂 HCOOH 浓度为 45 mmol/L 时,经过 120 min 紫外光照射, 0.30-CNBVO 光催化剂还原硝酸盐氮效果最佳,其硝酸盐氮去除率达到了 91.62% , N_2 选择性达到了 86.39% 。

关键词:硝酸盐氮;光催化技术; BiVO_4 ; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 异质结

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0215-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.039

Study on photocatalytic reduction of nitrates-based nitrogen in water by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$

LIU Xia, SHI Hui-long*, LI Cheng-shuai, LIU Bo-wen, SHI De-qing
(School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Petroleum and Chemical Technology, Dongying 257100, China)

Abstract: A novel $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ heterojunction catalyst is prepared via solid-state reaction method combined with hydrothermal synthesis method, and used to eliminate nitrates-based nitrogen pollutants in denitration wastewater from the treatment of ship smoke. The results show that compared with pure BiVO_4 or $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ heterojunction catalyst exhibits better photocatalytic performance. The composition of catalyst, the types of hole scavenger and the dosage of hole scavenger all have significant impact on the removal efficiency of nitrates-based nitrogen. The best reduction effect of nitrates-based nitrogen can be achieved with a removal rate of 91.62% and a nitrogen selectivity of 86.39% when the initial concentration of nitrates-based nitrogen is $50\text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$, the addition of hole scavenger HCOOH is $45\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, UV irradiates for 120 min , and 0.30-CNBVO catalyst is used.

Key words: nitrates-based nitrogen; photocatalysis technology; BiVO_4 ; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; heterojunction

舰船运输作为目前最重要的大宗商品运输方式,为经济全球化带来极大贡献同时也对全球环境造成了巨大危害^[1]。目前,《国际防止船舶造成污染公约》对舰船烟气中 NO_x 污染物的排放进行了严格限制^[2],舰船烟气脱硝处理势在必行。催化氧化脱硝技术因装置简单、适应性强等优点,在舰船烟气脱硝过程中应用逐渐增多,但其脱硝废水中含有较高浓度硝酸盐氮,直接排放不仅导致水体富营养化,还会进一步影响人类身体健康^[3]。目前,迫切需要一种高效环保的硝酸盐氮去除工艺。

水体中硝酸盐氮的传统去除方法主要有生物反硝化法、离子交换法、膜分离法、化学沉淀法等,但这些传统工艺均存在成本高、占地面积大、易造成二次污染等问题,不适用于舰船烟气脱硝废水的处

理^[4]。光催化技术可以将硝酸盐氮转化为无毒无害的氮气,具有占地面积小、适应性强、环境友好等优点^[5]。Kudo 等^[6]在 1987 年首次以 Pt/TiO_2 为光催化剂,将硝酸盐氮还原为 NH_3 ,为硝酸盐氮去除开辟了一条新途径;起初硝酸盐氮分解产物主要为 NO_2^- 或 NH_4^+ ,1999 年, Mori 等^[7]以锰钨矿为光催化剂,首次实现将硝酸盐氮还原为 50% 的 N_2 ,推动了光催化无害化脱硝酸盐氮的进程; Zhao 等^[8]制备 $\text{Mn}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,对硝酸盐氮去除取得良好效果,硝酸盐氮的去除率为 94.5% ; Zhang 等^[9]制备了 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,以 300 W 氙灯为光源, 16 h 硝酸盐氮去除率达到 40.3% ,氮气选择性为 86.3% 。随着光催化技术在硝酸盐氮污染物治理中研究应用的增多,高效光催化剂的开发仍然是光催

收稿日期: 2022-07-24; 修回日期: 2022-10-03

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。

化技术发展的关键。

BiVO_4 作为一种典型的 N 型半导体材料,具有无毒、带隙窄和化学性质稳定等优点,是最具发展前景的光催化剂材料之一^[10]。但纯 BiVO_4 由于电荷传输性能较差、导带位置偏正等原因,其在去除硝酸盐氮过程中存在两大不足:一是光生电子空穴易复合,光催化活性较差;二是氮气选择性低,易产生亚硝酸盐和氨氮,造成二次污染^[11]。而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是一种类石墨烯结构的聚合物半导体,是一种二维层状结构非金属材料,具有电荷传输能力高、化学性质稳定、无毒、易制备等优点,具有非常合适的半导体带边位置和较强的氧化还原能力^[12]。

笔者利用固相反应法结合水热合成法制备了一种新型 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂,将其应用于舰船烟气脱硝废水中硝酸盐氮污染物的脱除,并考察了催化剂组成、空穴捕获剂种类、空穴捕获剂添加量等因素对硝酸盐氮脱除效果的影响,进一步分析了硝酸盐氮降解产物、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂的稳定性及其硝酸盐氮脱除机理。

1 光催化剂的制备及测试

1.1 光催化剂的制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备^[13]: 首先将 5 g 三聚氰胺置于氧化铝坩埚内,再将其置于马弗炉内,于加热速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 下加热 2 h,冷却至室温;然后将所得黄色固体放入玛瑙研钵中充分研磨,最终所得黄色粉末即为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

BiVO_4 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 的制备^[14]: 首先将 2.45 g 五水硝酸铋溶解于 20 mL HNO_3 溶液(2 mol/L)中得溶液 A;将一定量制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (0、0.2、0.4、0.6 g)加入到溶液 A 中,并磁力搅拌 30 min;然后将 0.59 g 偏钒酸铵溶解于 20 mL NaOH 溶液(2 mol/L)中得溶液 B;磁力搅拌条件下,将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中,得到黄色悬浮液,用 2 mol/L NaOH 溶液调整 pH 为 6.0 后,把混合液放入 100 mL 水热合成釜中, 180°C 下加热 24 h。将冷却离心得到的固体用去离子水和无水乙醇各清洗 3 遍后,在 80°C 下烘干 10 h,将所得催化剂分别标记为 BiVO_4 、0.10 - CNBVO、0.20 - CNBVO、0.30 - CNBVO、0.40 - CNBVO,其中数字代表 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在复合催化剂中的质量分数。

1.2 光催化性能测试

光催化还原硝酸盐氮实验在双层光催化反应器中进行,反应温度由夹层中的循环水控制,光源由置

于液面以上 15 cm 处的 500 W 紫外灯(主波长 365 nm)提供。实验进行前,在光催化反应器中加入 100 mL KNO_3 溶液(50 mgN/L),并加入 100 mg 光催化剂和一定量所需空穴捕获剂,然后在暗箱中磁力搅拌 30 min,以达到吸附-解吸平衡,然后打开紫外灯进行光催化还原硝酸盐氮实验,每隔 20 min 取 2 mL 液体用孔径为 0.22 μm 的混合纤维素针式过滤器过滤处理后,用水质三氮测定仪(连华科技, LH-NC3M)测定硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮浓度。硝酸盐氮的分解产物主要是亚硝酸盐、氨根和氮气,所以根据含氮物质的物料平衡计算,可以得到硝酸盐氮脱除率 $R(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 和产物中的 N_2 选择性 $S(\text{N}_2)$ 为^[15-16]:

$$R(\text{NO}_3^- - \text{N}) = \frac{[C_0(\text{NO}_3^- - \text{N}) - C_t(\text{NO}_3^- - \text{N})]}{[C_0(\text{NO}_3^- - \text{N})] \times 100\%} \quad (1)$$

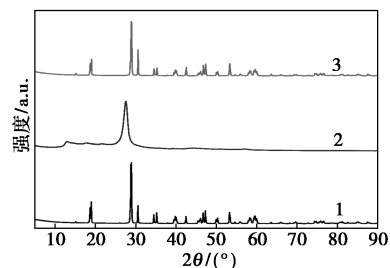
$$S(\text{N}_2) = \frac{[C_0(\text{NO}_3^- - \text{N}) - C_t(\text{NO}_3^- - \text{N}) - C_t(\text{NO}_2^- - \text{N}) - C_t(\text{NH}_4^+ - \text{N})]}{[C_0(\text{NO}_3^- - \text{N}) - C_t(\text{NO}_3^- - \text{N})] \times 100\%} \quad (2)$$

式中: $C_0(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $C_t(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $C_t(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 、 $C_t(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 分别是时间为 0 和 t 时的含氮物质浓度,所有含氮物质浓度均以 N 元素质量计算。

2 实验结果与讨论

2.1 光催化剂组成与形貌

利用 X 射线衍射仪(XRD)对所制备的光催化剂样品的组成和晶相结构进行表征,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,通过与标准卡片对比,所制备 BiVO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂样品的 XRD 谱图分别与单斜相 BiVO_4 (JCPDS: 14 - 0688) 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (JCPDS: 87-1526) 标准卡片谱图一致,且没有明显杂峰,表明成功制备得到了高纯度的单斜相 BiVO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 半导体材料。此外,0.30 - CNBVO 复合光催化剂的 XRD 谱图基本与单斜相 BiVO_4 一致,但没有出现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰,原因是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的添加量较小,且 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 被 BiVO_4 紧密包裹所致^[17]。



1— BiVO_4 ; 2— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 3—0.30 - CNBVO

图 1 光催化剂的 XRD 谱图

利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 分析所制备光催化剂样品的形貌结构和复合情况, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 单斜相 BiVO_4 是圆角矩形微米片, 表面光滑、边缘清晰, 其平均厚度为 600 nm, 平均边长为 $1.8 \mu\text{m}$; 从图 2(b) 中可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈现典型的堆叠纳米片状结构, 纳米片间及表面分布有许多不规则小颗粒, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片平均厚度为 30 nm; 由图 2(c) 中可以看出, 0.30-CNBVO 复合光催化剂呈珊瑚礁状, 表面及内部均布满了大量不规则孔道结构, 单个珊瑚枝平均直径为 50 nm。相比于单斜相 BiVO_4 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,

$g\text{-C}_3\text{N}_4$, 0.30-CNBVO 复合光催化剂粒子尺寸明显减小, 这是因为在 0.30-CNBVO 制备过程中加入的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 固体颗粒可以作为成核中心, 使成核生长过程提前, 0.30-CNBVO 晶粒缩小^[18]。由图 2(d) 中可以看出, 0.30-CNBVO 复合光催化剂的元素 Bi、V、C 和 N 在复合催化剂中分布均匀, 其中元素 Bi、V 属于单斜相 BiVO_4 , 元素 C 和 N 属于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 证明在 0.30-CNBVO 复合光催化剂中, 单斜相 BiVO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 共同存在、分布均匀, 二者形成了紧密的异质结构, 这有利于降低光生电子和空穴的复合, 提高 0.30-CNBVO 复合光催化剂的光催化活性。

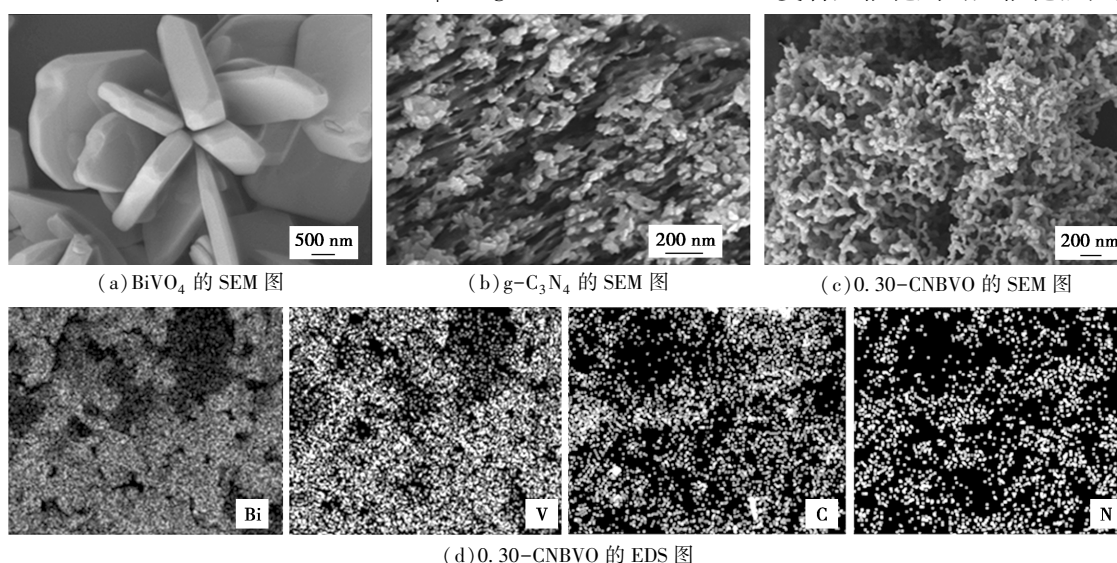
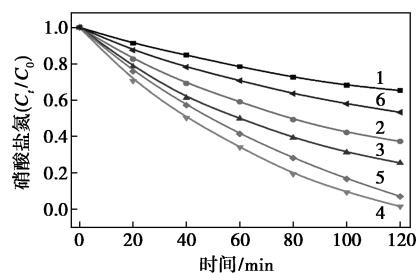


图 2 各光催化剂的 SEM 图及 EDS 图

2.2 光催化剂组成对硝酸盐脱除效果的影响

光催化技术应用于舰船烟气脱硝废水处理的关键在于更加高效经济光催化剂的开发, 为了探究光催化剂组成对硝酸盐氮脱除效果的影响。分别以 BiVO_4 、0.10-CNBVO、0.20-CNBVO、0.30-CNBVO、0.40-CNBVO 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为光催化剂, 60 mmol/L HCOOH 为空穴捕获剂, 其他条件完全相同情况下进行光催化还原硝酸盐氮实验, 结果如图 3、表 1 所示。



1— BiVO_4 ; 2—0.10-CNBVO; 3—0.20-CNBVO;
4—0.30-CNBVO; 5—0.40-CNBVO 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 3 光催化剂组成对硝酸盐氮脱除率的影响

表 1 光催化剂组成对氮气选择性的影响

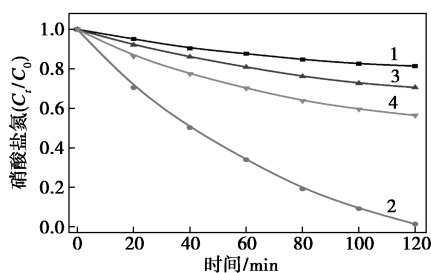
催化剂种类	$S(\text{N}_2)/\%$
BiVO_4	45.74
0.10-CNBVO	71.24
0.20-CNBVO	73.86
0.30-CNBVO	76.56
0.40-CNBVO	75.89
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	58.20

由图 3、表 1 中可以看出, 相比纯单斜相 BiVO_4 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CNBVO 系列复合光催化剂表现出更好的硝酸盐氮脱除率和氮气选择性; 其中, 0.30-CNBVO 硝酸盐氮脱除效果最佳, 其硝酸盐氮脱除率达 98.64%, 氮气选择性达 76.56%。分析原因是: 单斜相 BiVO_4 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合可以形成异质结构, 有效促进光生电子和空穴的复合, 提高其光催化效率^[19], 所以 CNBVO 系列复合光催化剂表现出更好的硝酸盐氮脱除效果; 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合光催

剂中, $g-C_3N_4$ 添加量过低或过高均不利于异质结构的形成, 所以存在一个最优的 $g-C_3N_4$ 添加量。综合考虑硝酸盐氮脱除率和氮气选择性, 确定 0.30-CNBVO 为光催化还原硝酸盐氮的最优光催化剂。

2.3 空穴捕获剂种类对硝酸盐脱除效果影响

抑制光生载流子复合的主要措施除了半导体材料复合构建异质结构外, 添加相应空穴捕获剂或电子捕获剂也具有显著作用。在光催化还原硝酸盐氮过程中, 光生电子具有重要作用, 因此, 添加空穴捕获剂、减少光生电子和空穴的复合对于提高光催化还原硝酸盐氮具有重要意义。以 0.30-CNBVO 为光催化剂, 分别以浓度均为 60 mmol/L 的 HCOOH、 CH_3OH 及 CH_3COOH 为空穴捕获剂进行光催化还原硝酸盐氮实验, 并与无空穴捕获剂条件进行对比, 探究空穴捕获剂种类对硝酸盐氮脱除效果的影响, 结果如图 4、表 2 所示。



1—无捕获剂; 2—60 mmol/L HCOOH; 3—60 mmol/L CH_3OH ;
4—60 mmol/L CH_3COOH

图 4 空穴捕获剂种类对硝酸盐氮脱除率影响

表 2 空穴捕获剂种类对氮气选择性的影响

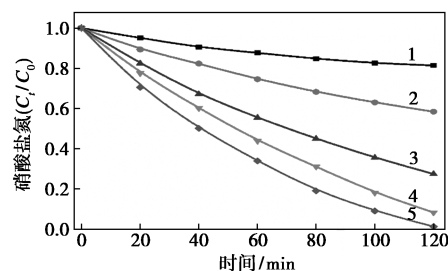
空穴捕获剂种类	$S(N_2)/\%$
无捕获剂	24.46
60 mmol/L HCOOH	76.56
60 mmol/L CH_3OH	32.76
60 mmol/L CH_3COOH	55.13

由图 4、表 2 中可以看出, 相比于无空穴捕获剂, 添加 HCOOH、 CH_3OH 及 CH_3COOH 空穴捕获剂后, 0.30-CNBVO 对硝酸盐氮的脱除率及产物中的氮气选择性均明显提高; 而在 HCOOH、 CH_3OH 及 CH_3COOH 3 种空穴捕获剂中, HCOOH 作空穴捕获剂时 0.30-CNBVO 的硝酸盐氮脱除率和氮气选择性最佳。原因是 HCOOH、 CH_3OH 及 CH_3COOH 3 种空穴捕获剂均可以有效捕获空穴, 进而降低光生电子和空穴的复合率, 提高光催化还原硝酸盐氮的效率; 此外, HCOOH 作为结构最简单的羧酸, 可以提

供充足的 H^+ , 并能够被光生空穴快速氧化形成 $\cdot CO_2$ 自由基^[20], H^+ 可以参与硝酸盐氮降解反应, 而 $\cdot CO_2$ 自由基具有很强的还原能力, 可以直接把硝酸盐氮还原为 N_2 。但相比 HCOOH、 CH_3OH 和 CH_3COOH 均无法提供充足的 H^+ , 也不能被快速氧化为 $\cdot CO_2$ 自由基。综合考虑硝酸盐氮脱除率和氮气选择性, 确定 HCOOH 为光催化还原硝酸盐氮的最佳空穴捕获剂。

2.4 空穴捕获剂浓度对硝酸盐脱除效果影响

空穴捕获剂 HCOOH 的浓度对硝酸盐氮污染物的去除效率和操作经济性具有显著影响, 一方面 HCOOH 浓度过低不利于硝酸盐氮污染物的高效去除; 另一方面 HCOOH 浓度过高则会导致硝酸盐氮污染治理过程经济性下降, 且会带来二次污染问题。以 0.30-CNBVO 为光催化剂、HCOOH 为空穴捕获剂, 分别在 HCOOH 浓度为 0、15、30、45 mmol/L 和 60 mmol/L 时进行光催化还原硝酸盐氮实验, 考察 HCOOH 浓度对硝酸盐氮污染物脱除效果的影响, 结果如图 5、表 3 所示。



1—0 mmol/L; 2—15 mmol/L; 3—30 mmol/L; 4—45 mmol/L;
5—60 mmol/L

图 5 空穴捕获剂浓度对硝酸盐氮脱除率影响

表 3 空穴捕获剂添加量对氮气选择性的影响

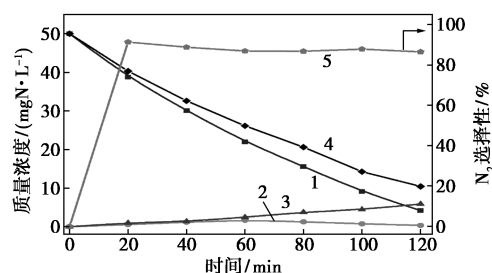
HCOOH 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	$S(N_2)/\%$	HCOOH 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	$S(N_2)/\%$
0	47.96	45	86.39
15	77.33	60	76.56
30	83.90		

由图 5、表 3 中可以得出, 随着 HCOOH 浓度的增大, 0.30-CNBVO 光催化剂对硝酸盐氮的脱除率逐渐增大, 当 HCOOH 浓度从 0 mmol/L 增加到 30 mmol/L 时, 硝酸盐氮脱除率快速增大, 但当 HCOOH 浓度从 30 mmol/L 增加到 60 mmol/L 时, 硝酸盐氮脱除率增加趋势减缓; 而随着 HCOOH 浓度的增大, 氮气选择性呈现先增大后降低的趋势, 当 HCOOH 浓度为 45 mmol/L 时, 0.30-CNBVO 光催化

剂的 N_2 选择性达到最大值 86.39%。原因是:随着 HCOOH 浓度的增大, H^+ 和 $\cdot CO_2$ 自由基产生量增大, 硝酸盐氮脱除率升高, 但随着 HCOOH 浓度的进一步增大, 硝酸盐氮的脱除速率受限于催化剂活性位数量增加幅度放缓。与此同时, 过量的 HCOOH 会导致溶液中 H^+ 浓度过高, 使得 NH_4^+ 生成量增加^[21], 造成产物中的氮气选择性下降, 而且 HCOOH 浓度过大还会造成硝酸盐氮脱除成本上升, 二次污染加重。综合考虑硝酸盐氮污染物脱除效果及操作的经济性, 确定 45 mmol/L 为光催化还原硝酸盐氮的最佳浓度, 此时 0.30-CNBVO 光催化剂对硝酸盐氮污染物的脱除率达到 91.62%, N_2 选择性达到 86.39%, 综合效果最佳。

2.5 硝酸盐氮降解产物分析

为了探究光催化还原硝酸盐氮污染物的最终降解产物, 以 0.30-CNBVO 为光催化剂、45 mmol/L 的 HCOOH 为空穴捕获剂进行硝酸盐氮脱除实验, 并利用水质三氮检测仪检测实验过程中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 及总氮的质量浓度变化和产物中氮气选择性的变化, 结果如图 6 所示。



1— NO_3^- -N 质量浓度; 2— NO_2^- -N 质量浓度;

3— NH_4^+ -N 质量浓度; 4—总氮质量浓度; 5— N_2 选择性

图 6 光催化还原硝酸盐氮产物分析

由图 6 中可以看出, 随着光照时间的增长, 硝酸盐氮和总氮质量浓度迅速降低, 氨氮质量浓度缓慢增大, 而亚硝酸盐氮质量浓度呈现先缓慢升高后逐渐降低的趋势; 产物中氮气选择性从光催化还原硝酸盐氮反应开始迅速增大, 并一直维持在较高水平。原因是: 随着光照时间的增长, 溶液中硝酸盐氮迅速下降, 主要是因为其被 0.30-CNBVO 产生的光生电子及光生空穴氧化 HCOOH 产生的 $\cdot CO_2$ 自由基还原为氮气逸散到空气中; 与此同时, 小部分硝酸盐氮也会被光生电子及 $\cdot CO_2$ 自由基还原为亚硝酸盐和氨氮^[22]; 而亚硝酸盐氮呈现先增长后降低趋势的主要原因是亚硝酸盐氮可以进一步被光生电子及 $\cdot CO_2$ 自由基还原为氮气, 但因为溶液体系中缺少强氧化

性物质, 使得氨氮无法被氧化为氮气, 所以溶液中的氨氮呈一直逐渐增大趋势^[23]。综上所述, 0.30-CNBVO 光催化还原硝酸盐氮的主要产物是 N_2 , 进一步证明了光催化技术治理硝酸盐氮污染的环保性和高效性。

2.6 光催化剂稳定性和硝酸盐氮脱除机理

良好的稳定性和可重复利用性是光催化剂工业化应用的关键。通过 5 次循环利用实验考察了 0.30-CNBVO 复合光催化剂的稳定性和可重复利用性。其中每次光催化还原硝酸盐氮实验结束后, 通过抽滤回收使用过的 0.30-CNBVO 复合光催化剂, 用去离子水和无水乙醇彻底清洗后, 置于 80℃ 干燥箱中处理 10 h, 待光催化剂冷却至室温后再进行下一次循环利用实验, 结果如表 4 所示。由表 4 中可以得出, 在 5 次循环利用实验过程中, 0.30-CNBVO 复合光催化剂对硝酸盐氮的脱除率和氮气选择性均维持在较高水平, 没有大幅度地降低, 在完成 5 次循环利用实验后, 其硝酸盐氮脱除率仍为 88.16%, N_2 选择性仍为 84.75%, 表明 0.30-CNBVO 复合光催化剂稳定性和可重复利用性良好, 具有较好的工业利用潜力。

表 4 光催化剂循环利用实验

循环次数	$R(NO_3^-)/\%$	$S(N_2)/\%$
1	91.62	86.39
2	90.43	85.24
3	89.29	85.09
4	89.05	85.01
5	88.16	84.75

基于光催化还原硝酸盐氮的实验结果, 并综合考虑单斜相 $BiVO_4$ 及 $g-C_3N_4$ 半导体材料的特性, 进一步提出了 $g-C_3N_4/BiVO_4$ 复合光催化剂脱除硝酸盐氮的反应机理。单斜相 $BiVO_4$ 与 $g-C_3N_4$ 紧密结合形成了 $g-C_3N_4/BiVO_4$ 异质结光催化剂, 在紫外光照射下, 其价带电子被激发进入导带, 因此分别在导带上产生光生电子, 在价带上产生光生空穴。光生电子和光生空穴在光催化还原硝酸盐氮过程中均有重要作用^[24-25], 因此 $g-C_3N_4/BiVO_4$ 复合光催化剂脱除硝酸盐氮主要通过 2 种途径^[26]: 光生电子具有较强的还原性, 可以直接还原硝酸盐氮为 N_2 、 NO_2^- 或 NH_4^+ , 其中 NO_2^- 作为反应中间产物可以进一步被电子还原为 N_2 或 NH_4^+ ; 光生空穴具有较强的氧化性, 首先氧化 HCOOH 产生的 $\cdot CO_2$ 自由基, $\cdot CO_2$ 自由基进一步还原硝酸盐氮为 N_2 、 NO_2^- 或

NH_4^+ , 其中 NO_2^- 作为反应中间产物可以进一步被 $\cdot\text{CO}_2$ 还原为 N_2 或 NH_4^+ 。g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂脱除硝酸盐氮的反应机理如图 7 所示。

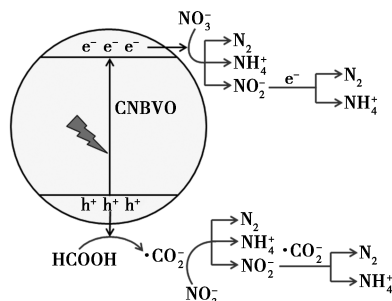


图 7 光催化还原硝酸盐氮机理

3 结论

(1) 与纯单斜相 BiVO_4 及 g- C_3N_4 相比, 通过固相反应法结合水热合成法制备的 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂具有更佳的光催化还原硝酸盐氮活性, 且 0.30-CN BVO 表现最优。

(2) 相比于 CH_3OH 和 CH_3COOH , HCOOH 是 0.30-CN BVO 光催化还原硝酸盐氮的最佳空穴捕获剂, 其最优浓度为 45 mmol/L; 最优的硝酸盐氮脱除率达到了 91.62%, N_2 选择性达到了 86.39%。

(3) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂具有良好的稳定性和可重复利用性, 其脱除硝酸盐氮主要途径是: 利用光生电子和光生空穴氧化 HCOOH 产生的 $\cdot\text{CO}_2$ 自由基还原硝酸盐氮为 N_2 、 NO_2^- 或 NH_4^+ 。

参考文献

- [1] 刘霞, 姬咏琪, 李旭明, 等. $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂还原水中硝酸盐性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 1-13.
- [2] 姜娥梅, 吴磊, 林超. Ag-TiO_2 光催化同步去除水中氨氮和总氮[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2022, 52(2): 328-334.
- [3] 王令胜. 缺位型多金属氧酸盐二氧化钛复合材料对水中硝酸盐去除的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.
- [4] 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.
- [5] 曹志奋. Co_3O_4 催化电极的制备及其电化学还原硝酸盐氮工艺研究[D]. 广州: 广州大学, 2021.
- [6] Kudo A, Domen K, Maruya K, et al. Photocatalytic reduction of NO_3^- to form NH_3 over Pt- TiO_2 [J]. Chemistry Letters, 1987, (6): 1019-1022.
- [7] Mori T, Suzuki J, Fujimoto K, et al. Photocatalytic reduction of nitrate in water on meso-porous hollandite catalyst: A new pathway on removal of nitrate in water[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, (19)(1-3): 505-510.
- [8] Zhao J, Li N, Yu R, et al. Magnetic field enhanced denitrification in nitrate and ammonia contaminated water under 3D/2D $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, (19): 530-538.
- [9] Zhang H, Liu Z, Li Y, et al. Intimately coupled $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts and in-situ cultivated biofilms enhanced nitrate reduction in water[J]. Applied Surface Science, 2020, 503: 144092.
- [10] Cao Hongyun, Wang Taotao, Li Jiaying, et al. A molecular cobaloxime cocatalyst and ultrathin FeOOH nanolayers co-modified BiVO_4 photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 69(6): 497-505.
- [11] Shankara S Kalanur, Hyungtak Seo. Work function tuned, surface Cs intercalated BiVO_4 for enhanced photoelectrochemical water splitting reactions[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68(5): 612-623.
- [12] Yang Ding, Soumyajit Maitra, Chunhua Wang, et al. Hydrophilic bifunctional B-doped g- C_3N_4 hierarchical architecture for excellent photocatalytic H_2O_2 production and photoelectrochemical water splitting[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 70(7): 236-247.
- [13] Wang Chan, Wei Bangqi, Zhu Han, et al. Engineering FeS_2 nanoparticles on tubular g- C_3N_4 for photo-Fenton treatment of paint wastewater[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(6): 3073-3077.
- [14] Yue Shuai, Chen Lu, Zhang Manke, et al. Electrostatic field enhanced photocatalytic CO_2 conversion on BiVO_4 nanowires[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 256-267.
- [15] 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.
- [16] Sara Khan. Synthesis and characterization of Z-scheme $\text{BiOBr}/\text{MIL-125(Ti)}$ composite for nitrate reduction with advance nitrogen selectivity[D]. 长春: 东北师范大学, 2021.
- [17] 查宛松, 金苏雯, 冯智梁. 铁基双金属材料去除水中硝酸盐的研究进展[J]. 当代化工研究, 2019, (17): 115-117.
- [18] 李霄. 铈酸锂基催化剂合成及光催化还原水中硝酸盐氮的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
- [19] 赵雪松. 聚苯胺/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 复合材料光催化去除水中六价铬、亚硝酸盐和溴酸盐的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [20] 祁昕, 马国强, 赵洁, 等. $\text{BiOBr}/\text{TiO}_2/\text{MIL-125(Ti)}$ 光催化还原硝酸盐的研究[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版), 2019, 13(1): 33-39.
- [21] 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.
- [22] 张志强. 纳米 Pd-Cu/XC-72R 催化剂的制备及催化还原水中硝酸盐的效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 张永勇, 贾瑛, 侯立安, 等. 灰色关联法优化 $\text{TiO}_2\text{-GO-Ce}$ 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.
- [26] 胡海峰, 唐玉朝, 凌先俊, 等. 组合光源反应条件下 Ag/TiO_2 催化还原水中硝酸盐[J]. 安徽建筑大学学报, 2015, 23(6): 63-68. ■