



## 煤矸石/BiVO<sub>4</sub>复合光催化剂的制备及其对黄药废水的降解

唐双 张雪乔 蒋莉萍 钟晓娟 肖利 魏于凡

### Preparation of coal gangue/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst and its degradation of xanthate wastewater

TANG Shuang, ZHANG Xueqiao, JIANG Liping, ZHONG Xiaojuan, XIAO Li, WEI Yufan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230505.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 纳米BiVO<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>复合材料光催化降解性能

Photocatalytic degradation property of nano BiVO<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> composite

复合材料学报. 2019, 36(3): 756–763 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180615.001>

#### Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiOCl/煤矸石复合光催化剂的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiOCl/coal gangue composite photocatalysts

复合材料学报. 2017, 34(8): 1847–1852 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161124.001>

#### MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

#### Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/羟基磷灰石复合光催化剂的制备及对亚甲基蓝的高效降解

Preparation of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAP composite photocatalyst and its efficient degradation of methylene blue

复合材料学报. 2020, 37(6): 1418–1425 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200220.001>

#### TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合异质结构催化材料在水处理中的应用

Application of TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite heterogeneous catalytic materials in water treatment

复合材料学报. 2021, 38(9): 3044–3052 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002>

#### 可循环利用BiOBr/石墨烯水凝胶复合材料的制备及其对丁基钠黄药的降解性能

Preparation of recyclable BiOBr/graphene hydrogel composite and its photodegradation of sodium butyl xanthate

复合材料学报. 2021, 38(3): 832–842 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200703.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230505.001

# 煤矸石/BiVO<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及其对黄药废水的降解



分享本文

唐双, 张雪乔\*, 蒋莉萍, 钟晓娟, 肖利, 魏于凡

(成都信息工程大学 资源环境学院, 成都 610225)

**摘要:** 选矿废水中的黄药会严重危害环境, 钒酸铋能在可见光条件下实现黄药的降解, 但其严重的电子-空穴复合影响其实用性, 鉴于煤矸石丰富的孔隙结构及成分组成, 本文采用水热法合成了煤矸石负载型光催化剂 (CG/BiVO<sub>4</sub>), 运用 XRD、FTIR、SEM、UV-Vis DRS、PL 等手段对催化剂进行表征, 以黄药为目标污染物, 在可见光作用下考察黄药的光催化降解性能及煤矸石改性钒酸铋的作用机制。结果表明, 与纯 BiVO<sub>4</sub> 相比, 负载型 CG/BiVO<sub>4</sub> 的光催化性能显著提高, 在煤矸石负载量 20wt%, pH=7、催化剂投加量为 1.5 g/L、黄药初始浓度 C<sub>0</sub>=10 mg/L 的条件下, CG/BiVO<sub>4</sub> 在 540 min 时对黄药的降解率达到最大, 为 93%, 黄药的光降解过程符合一级动力学模型, 处理后化学需氧量浓度 C<sub>COD</sub> 为 11.47 mg/L, 符合排放标准要求。响应面分析得到的最优反应条件下的预测值与实际降解率仅相差 0.96%, 可见该模型可较好地预测 20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 对黄药废水的降解率。结合各项表征分析可知, CG 的负载可显著增加催化剂的比表面积, 提高其对可见光的响应, 改善光催化体系中电子和空穴的分离效率的同时降低光生电子-空穴对复合几率, 这是复合光催化剂性能提高的重要原因; 机制分析得知, 黄药光降解的主要自由基为 h<sup>+</sup>, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 •OH 次之, 黄药中的烷基、C=S 在自由基作用下首先发生断裂, 形成中间产物过黄药 (ROCSSO<sup>-</sup>), 随后矿化生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等小分子, 光反应 7 h, S 的转化率与黄药降解率接近, 且循环 5 次, 降解率不低于 90%, 可见该催化剂具有较好的光催化性能, 这为煤矸石在光催化领域的资源化利用奠定了理论基础。

**关键词:** 煤矸石; BiVO<sub>4</sub>; 光催化; 黄药; 可见光; 降解; 废水处理

中图分类号: TB33;TQ426;O643.3;X703

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2023)12-6703-15

## Preparation of coal gangue/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst and its degradation of xanthate wastewater

TANG Shuang, ZHANG Xueqiao\*, JIANG Liping, ZHONG Xiaojuan, XIAO Li, WEI Yufan

(School of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** Xanthate in mineral processing wastewater can do serious harm to environment. Bismuth vanadate can degrade xanthate under visible light, but its serious electron-hole complex affects its practicability, in view of the abundant pore structure and composition of coal gangue, the coal gangue supported photocatalyst (CG/BiVO<sub>4</sub>) was synthesized by hydrothermal method. The catalysts were characterized by XRD, FTIR, SEM, UV-Vis DRS, PL, the photocatalytic degradation of xanthate and the mechanism of coal gangue modified bismuth vanadate were investigated under visible light. The results showed that the photocatalytic activity of the supported CG/BiVO<sub>4</sub> is significantly higher than that of the pure BiVO<sub>4</sub>. Under the conditions of 20wt% coal gangue loading, pH=7, catalyst dosage is 1.5 g/L, initial concentration of xanthate C<sub>0</sub>=10 mg/L, the degradation rate of xanthate over CG/BiVO<sub>4</sub> reached the

收稿日期: 2023-02-02; 修回日期: 2023-04-21; 录用日期: 2023-04-23; 网络首发时间: 2023-05-06 10:46:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230505.001>

基金项目: 四川省科技计划项目 (2021YFG0267); 煤炭精细勘探与智能开发全国重点实验室开放基金资助项目 (SKLRCRSM21KF001)

Science and Technology Project of Sichuan Province (2021YFG0267); Project Supported by Open Fund of National Key Laboratory of Coal Fine Exploration and Intelligent Development (SKLRCRSM21KF001)

通信作者: 张雪乔, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环境材料与水污染防治 E-mail: [zxq@cuit.edu.cn](mailto:zxq@cuit.edu.cn)

引用格式: 唐双, 张雪乔, 蒋莉萍, 等. 煤矸石/BiVO<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及其对黄药废水的降解 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6703-6717.

TANG Shuang, ZHANG Xueqiao, JIANG Liping, et al. Preparation of coal gangue/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst and its degradation of xanthate wastewater[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6703-6717(in Chinese).

maximum at 540 min, which was 93%. The photodegradation process of xanthate complied with the first-order kinetic model. After treatment, the concentration of chemical oxygen demand  $C_{\text{COD}}$  was 11.47 mg/L, which met the emission standard. The predicted degradation rate of 20%-CG/BiVO<sub>4</sub> was only 0.96% different from the actual degradation rate, which indicated that the model could predict the degradation rate of 20%-CG/BiVO<sub>4</sub>. The results show that the loading of CG can significantly increase the specific surface area of the catalyst, improve its response to visible light, increase the separation efficiency of electrons and holes in the photocatalytic system, and decrease the recombination probability of photogenerated electrons and holes, this is an important reason for the improvement of the performance of the composite photocatalyst, the mechanism analysis showed that  $h^+$  was the main free radical in xanthate photodegradation, while  $\bullet\text{O}_2^-$  and  $\bullet\text{OH}$  were secondary, under the action of free radical, the alkyl group and C=S in the xanthate were firstly broken, and formed the intermediate product, peroxy xanthate ( $\text{ROC-SSO}^-$ ), then mineralized to form small molecules such as  $\text{SO}_4^{2-}$ . After 7 h of photoreaction, the conversion of Sulfur was close to the degradation rate of xanthate, and the degradation rate was not less than 90% after 5 cycles, it can be seen that the catalyst has good photocatalytic performance, which lays a theoretical foundation for the resource utilization of coal gangue in the photocatalytic field.

**Keywords:** coal gangue; BiVO<sub>4</sub>; photocatalysis; xanthate; visible light; degradation; wastewater

选矿废水主要含有选矿药剂和重金属离子。黄原酸盐<sup>[1]</sup>俗称黄药,化学式为  $\text{ROCS}_2\text{M}$  (R=含 1~6 个碳原子的烃基; M=Na、K),是迄今为止最常用的硫化矿和部分氧化矿浮选捕收剂,具有刺激性臭味和较强的生物毒性<sup>[2]</sup>,同时还能与某些重金属离子形成不溶于水的螯合物,容易造成重金属富集。光催化法<sup>[3]</sup>具有环境友好、无二次污染、降解效率高等优点,可将不同结构黄药降解为无毒无害的物质,例如异丙基黄原酸盐(SIPX)在  $\text{TiO}_2$ /斜发沸石复合光催化剂的作用下可完全降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[4]</sup>。SIPX 分子在  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ /斜发沸石纳米复合材料上能完全降解为  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$  等<sup>[5]</sup>。异丁基黄原酸钠(SIBX)在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2@\text{MS}$  的作用下分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[6]</sup>。

钒酸铋( $\text{BiVO}_4$ )作为一种可见光催化剂在环境治理方面受到了广泛关注<sup>[7]</sup>。单斜相的钒酸铋能够较好地吸收可见光,但纯  $\text{BiVO}_4$  光生电子-空穴对易复合<sup>[8-9]</sup>,极大限制了其光催化降解污染物的应用。李欣等<sup>[10]</sup>对钒酸铋进行改性,制备出碳纳米管(CNTs)/ $\text{BiVO}_4$  光催化剂,其对盐酸四环素的降解率相比于  $\text{BiVO}_4$  得到了显著增强,表明复合材料 CNTs/ $\text{BiVO}_4$  的光催化性能优于纯  $\text{BiVO}_4$ 。

煤矸石是采煤和洗煤过程中排放的固体废物,其主要成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  和 C<sup>[11]</sup>。煤矸石经焙烧后,结构呈疏松状态,这是由于煤矸石经高温焙烧时伴随有结构的膨胀和成分的挥发,焙烧后煤矸石中的无机矿物结晶态部分转化成无定形态。高平强等<sup>[12]</sup>采用水热法制备煤矸石负载型二氧化钛( $\text{TiO}_2/\text{CG}$ )用于含酚废

水的处理,这样能将煤矸石的吸附性能与  $\text{TiO}_2$  的光催化降解性能结合起来,只要比例合适,这样的结合可以起到相互促进的效果。目前将改性煤矸石负载在  $\text{BiVO}_4$  上用于黄药废水的研究鲜有公开报道。

本文通过水热合成法将热活化后的煤矸石(CG)与钒酸铋前驱体进行一步合成,制备出 CG/ $\text{BiVO}_4$  负载型光催化剂,以黄药废水为目标污染物,在可见光作用下考察 CG/ $\text{BiVO}_4$  对黄药的光催化降解性能,结合光催化剂的各项表征,分析探索光催化反应机制。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

聚醚 P123、偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )、硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、丁基黄原酸钾( $\text{C}_5\text{H}_9\text{KOS}_2$ )、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HCl}$ 、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )均为分析纯试剂;实验用水为去离子水。

### 1.2 样品制备

将原煤矸石于马弗炉中  $700^\circ\text{C}$  煅烧 2 h,得到热活化后煤矸石,记为 CG<sup>[13]</sup>。称取 0.34 mmol 的 P123 溶于 5 mL 浓硝酸中,加入 120 mL 乙醇混合均匀,将 10 mmol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于上述混合溶液中制得 A 溶液,称取 10 mmol 的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶于 10 mL 4 mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液中制得 B 溶液,将 A 溶液逐滴加入到 B 溶液中,混合均匀后加入质量分数分别为 5wt%、10wt%、20wt% 和 30wt% 的 CG,用 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液和 1.0 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 为 5,磁力搅拌 1 h,将混合物转移到 200 mL 高压反应釜中,在  $120^\circ\text{C}$  干燥箱中保持 12 h,待冷却至室温,用乙醇和去离子水各洗涤

3次, 80℃干燥 12 h 得到样品, 分别标记为 5%-CG/BiVO<sub>4</sub>、10%-CG/BiVO<sub>4</sub>、20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 和 30%-CG/BiVO<sub>4</sub><sup>[14-15]</sup>(表 1)。BiVO<sub>4</sub> 制备过程同 CG/BiVO<sub>4</sub>。

表 1 BiVO<sub>4</sub> 与煤矸石 (CG)/BiVO<sub>4</sub> 的命名与比表面积

Table 1 Naming and specific surface area of BiVO<sub>4</sub> and coal gangue (CG)/BiVO<sub>4</sub>

Sample	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Mass fraction of CG/wt%
BiVO <sub>4</sub>	2.5	—
5%-CG/BiVO <sub>4</sub>	7.5	5
10%-CG/BiVO <sub>4</sub>	8.0	10
20%-CG/BiVO <sub>4</sub>	8.2	20
30%-CG/BiVO <sub>4</sub>	8.7	30

### 1.3 表征手段

利用 DX-1000 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 丹东浩元仪器有限公司) 对样品的晶体结构进行分析; 用 SSA-4200 型孔隙比表面分析仪 (BET, 北京必达电子科技有限公司) 测定样品的比表面积; 用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 美国赛默飞世尔科技公司) 鉴定物质结构中所含官能团; 采用 S4800 型扫描电镜 (SEM, 美国赛默飞世尔科技公司) 观察样品的微观结构和形貌特点; 使用 UH4150 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis DRS, 岛津企业管理(中国)有限公司) 测定样品的紫外-可见光吸收光谱; 用 RF-5301PC 型分子荧光分光光度计 (岛津企业管理(中国)有限公司) 获得样品的光致发光光谱 (PL); 采用 Chi660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 获得催化剂的瞬态光电流响应图 (*I-t*) 和电化学阻抗谱图 (EIS)。

### 1.4 光催化实验

称取一定量的 BiVO<sub>4</sub>、5%-CG/BiVO<sub>4</sub>、10%-CG/BiVO<sub>4</sub>、20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 和 30%-CG/BiVO<sub>4</sub> 催化剂分别置于 50 mL 25 mg/L 的黄药溶液中, 在光反应仪中避光搅拌 120 min 达到吸附/脱附平衡后, 开启 350 W 氙灯 (使用 420 nm 截止滤光片过滤可见光), 待光强稳定后开始计时反应, 每隔 60 min 取样 5 mL, 离心分离取上清液用紫外分光光度计在 301 nm 波长处测量吸光度<sup>[16]</sup>, 计算上清液中黄药浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CG/BiVO<sub>4</sub> 材料的表征

#### 2.1.1 微观结构分析

BiVO<sub>4</sub> 与 CG/BiVO<sub>4</sub> 的比表面积见表 1。可见, CG/BiVO<sub>4</sub> 的比表面积较纯 BiVO<sub>4</sub> 均有显著增加,

且随煤矸石负载的增加而增加, 可见煤矸石的负载有利于增加光催化剂的比表面积, 这可为光催化反应提供更多的活性位点。

图 1 为 CG/BiVO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱。可见, 样品的衍射峰与 BiVO<sub>4</sub> 的标准图谱 JCPDS 卡片 14-0688 一致, 其中 2θ 为 18.7°、28.9°、30.6°、35.2° 和 53.3° 处的强衍射峰分别对应于单斜相 BiVO<sub>4</sub> 的 (110)、(121)、(040)、(002) 和 (161) 晶面, 表明煤矸石的负载并未改变 BiVO<sub>4</sub> 的物相结构, 负载型光催化剂仍为单斜相白钨矿结构<sup>[17]</sup>。随负载量增加, 各样品的衍射峰强度明显增加, 可见煤矸石的负载使得催化剂的晶型更加完整。

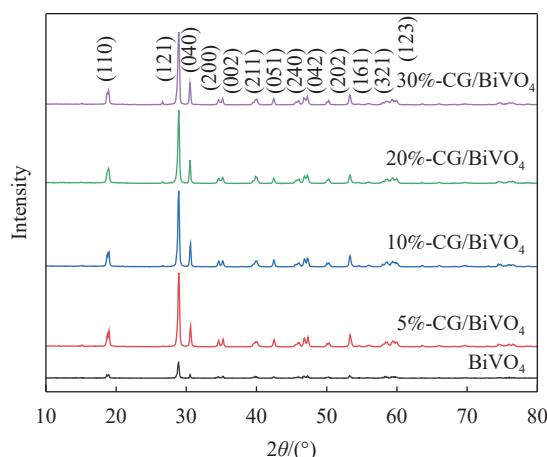


图 1 BiVO<sub>4</sub> 与 CG/BiVO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub>

有研究表明, m-BiVO<sub>4</sub> 暴露的 (040)/(121) 越大, 越有利于 (040) 晶面暴露, 而 (040) 晶面的优先暴露有助于提高其光催化活性<sup>[18]</sup>。BiVO<sub>4</sub>、5%-CG/BiVO<sub>4</sub>、10%-CG/BiVO<sub>4</sub>、20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 和 30%-CG/BiVO<sub>4</sub> 样品的 (040)/(121) 衍射峰强度比分别为 0.23、0.28、0.31、0.32 和 0.30, 显然, 随着煤矸石负载的比例增大, CG/BiVO<sub>4</sub> 样品的 (040)/(121) 呈现出先增大后减小的趋势, 表明煤矸石的适量负载有利于提高 m-BiVO<sub>4</sub> (040) 晶面的暴露, 当煤矸石负载量为 20wt% 时, (040)/(121) 最大, 说明 20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 可能具有最佳光催化活性。

CG/BiVO<sub>4</sub> 负载型光催化剂的 FTIR 图谱如图 2 所示。474 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰是由 Bi—O 的伸缩振动引起的, 734 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的 V—O 的伸缩振动<sup>[19]</sup>, 1 384 cm<sup>-1</sup> 处的峰与 —OH 的振动有关, 3 500~3 300 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰属于 O—H 的拉伸振动。CG/BiVO<sub>4</sub> 在 1 040 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰<sup>[20]</sup>, 由图可见, 随



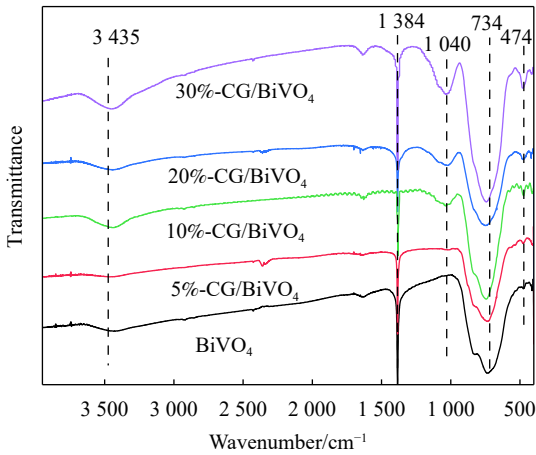


图2 BiVO<sub>4</sub>与CG/BiVO<sub>4</sub>的FTIR图谱

Fig. 2 FTIR spectra of BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub>

随着煤矸石负载的增加，Si—O—Si的伸缩振动峰强度明显增加，这主要是由于Si—O—Si含量随煤矸石负载量增加所致。BiVO<sub>4</sub>和CG/BiVO<sub>4</sub>样品的FTIR图谱较相似，表明负载煤矸石后的催化剂仍然保持BiVO<sub>4</sub>的骨架结构。

2.1.2 微观形貌及化学组成

图3为典型样品的SEM图像。由图3(a)可知，

纯BiVO<sub>4</sub>为堆积的不规则的纳米片结构，团聚明显，粒径范围约为200~500 nm。从图3(b)~3(d)可看出，CG/BiVO<sub>4</sub>微观形貌基本相似，由光滑的片状结构变为短棒状和少量不规则碎片状结构。随着煤矸石负载量的增加，CG/BiVO<sub>4</sub>中混杂的棒状结构尺寸减小但数量增多，颗粒分布更加均匀，结构更加蓬松，粒径远比纯BiVO<sub>4</sub>催化剂粒径小，显然，煤矸石的负载抑制了纳米BiVO<sub>4</sub>的团聚<sup>[21]</sup>，这可能是煤矸石负载BiVO<sub>4</sub>后比表面积增加的重要原因，然而，当煤矸石负载过量时，纳米颗粒间相互堆叠，样品的缝隙孔洞反而减少，这可能会影响材料的光催化性能。

图4为20%-CG/BiVO<sub>4</sub>不同放大倍率的SEM图像。由图4(a)~4(c)可见，20%-CG/BiVO<sub>4</sub>样品是由短棒状、片状及小颗粒堆积而成，平均尺寸在50~130 nm之间，颗粒均匀、结构蓬松<sup>[22]</sup>，煤矸石与BiVO<sub>4</sub>紧密结合在一起。由图4(d)可见，20%-CG/BiVO<sub>4</sub>光催化剂中主要含有Bi、Si、V、O和Al这5种元素，其中Bi和V原子百分比为1.03 : 1，与BiVO<sub>4</sub>理论值(1 : 1)接近。结合上述XRD、

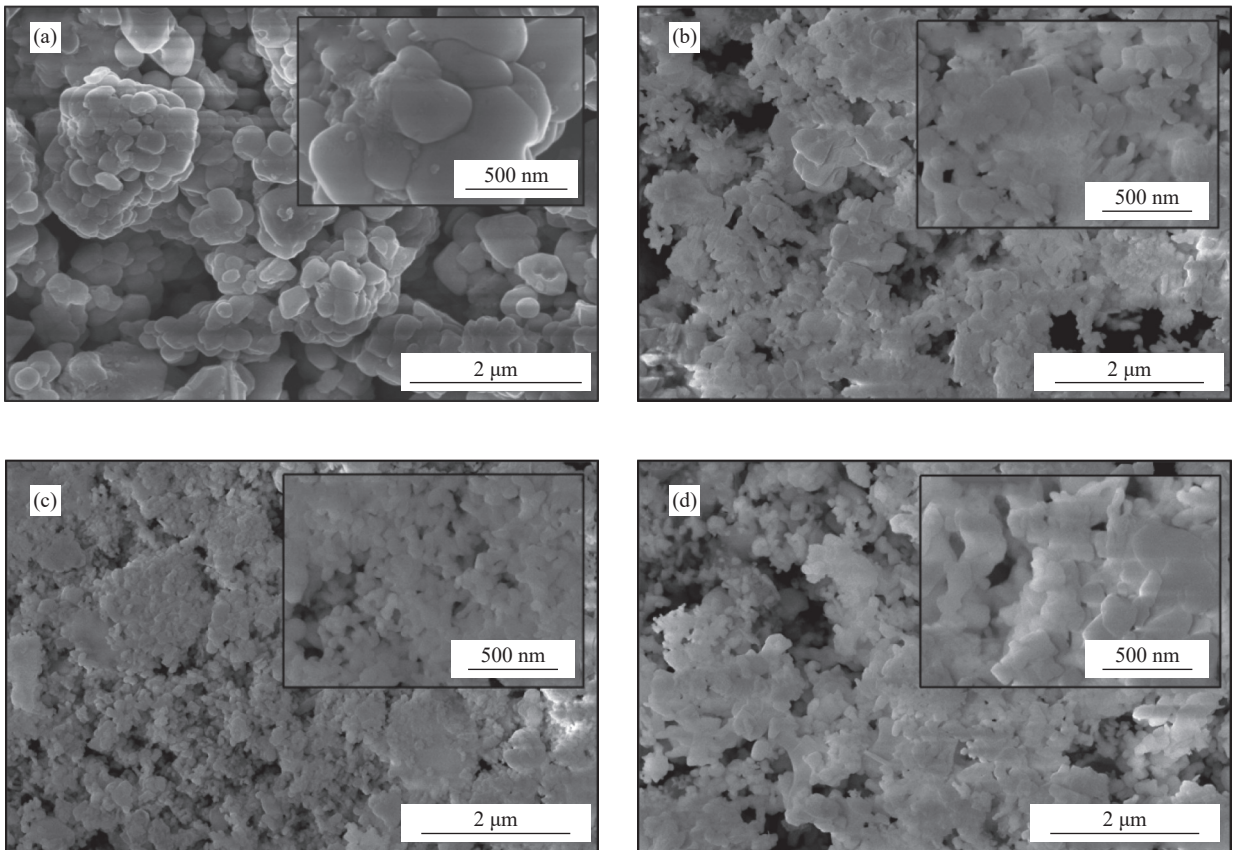
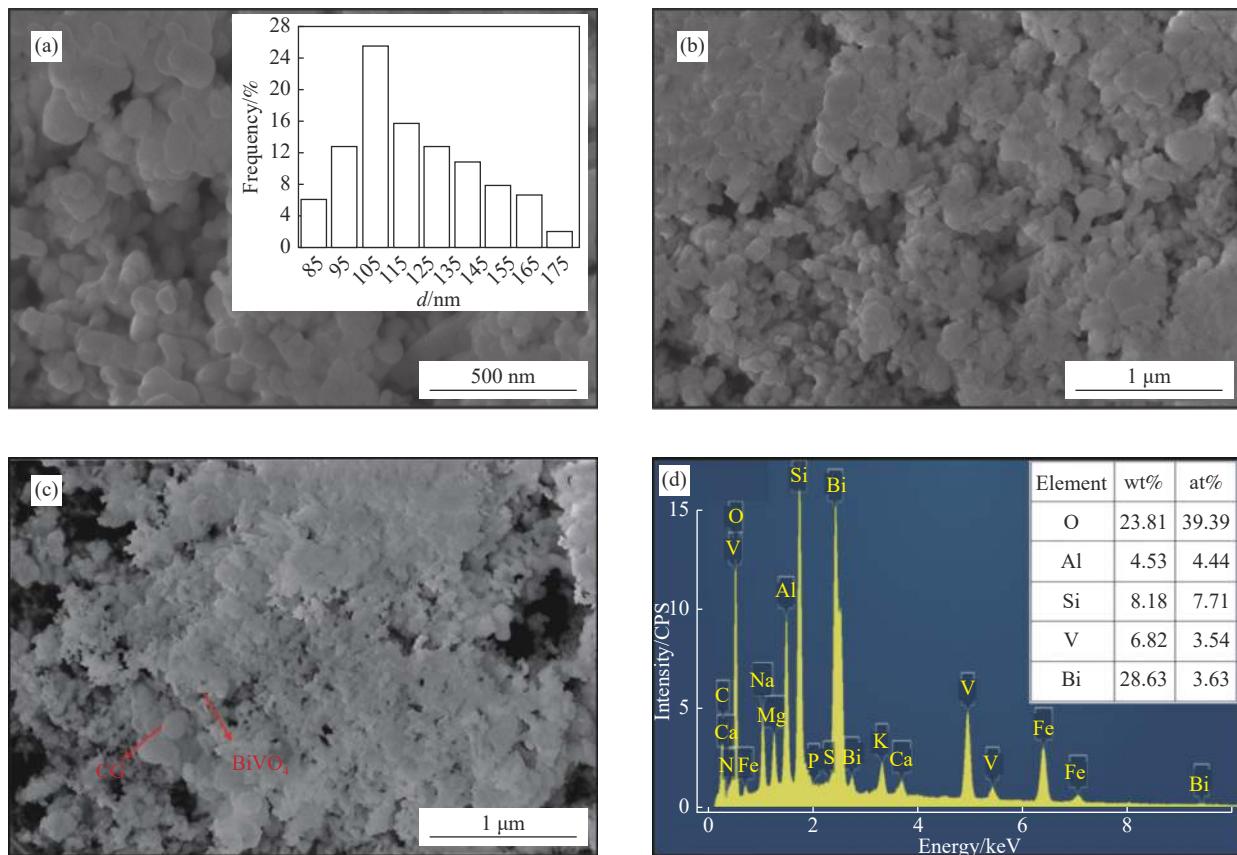


图3 BiVO<sub>4</sub>(a)、10%-CG/BiVO<sub>4</sub>(b)、20%-CG/BiVO<sub>4</sub>(c)、30%-CG/BiVO<sub>4</sub>(d)材料的SEM图像

Fig. 3 SEM images of BiVO<sub>4</sub>(a), 10%-CG/BiVO<sub>4</sub>(b), 20%-CG/BiVO<sub>4</sub>(c), 30%-CG/BiVO<sub>4</sub>(d) composite



$d$ —Particle size

图4 ((a)-(c)) 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  不同放大倍率的 SEM 图像; (d) 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  的 EDS 能谱图

Fig. 4 ((a)-(c)) SEM images of 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  at different magnification; (d) EDS mapping of 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$

FTIR 表征结果可知, 煤矸石已成功负载于  $\text{BiVO}_4$ , 且与  $\text{BiVO}_4$  形成了均一稳定的物相, 这对改善光催化性能具有十分重要的意义。

### 2.1.3 光吸收特性

各样品的 UV-Vis 吸收光谱见图 5。  $\text{BiVO}_4$  和 CG/ $\text{BiVO}_4$  在可见光区域出现明显的特征吸收峰, 说明单斜相白钨矿结构的  $\text{BiVO}_4$  具有良好的可见光催化性能<sup>[23]</sup>, CG/ $\text{BiVO}_4$  的吸收带相对于  $\text{BiVO}_4$  而言略有红移, 说明煤矸石负载后可提高产物对光的利用效率, 其中 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  对可见光的吸收性能最强, 这可能是由于表面颗粒沉积形成的腔镜效应, 使捕获的太阳光在颗粒间多次反射从而增强了光吸收<sup>[24]</sup>。然而当煤矸石负载过量时, CG/ $\text{BiVO}_4$  对可见光的响应反而降低, 这是由于此时样品的颗粒粒径较小, 过量的煤矸石容易在  $\text{BiVO}_4$  表面堆积, 样品的缝隙孔洞减少, 导致  $\text{BiVO}_4$  表面可吸收光的界面减少, 从而影响了催化剂对光的吸收。根据禁带宽度 ( $E_g$ ) 计算公式可得催化剂  $\text{BiVO}_4$ 、5%-CG/ $\text{BiVO}_4$ 、10%-CG/ $\text{BiVO}_4$ 、20%-CG/ $\text{BiVO}_4$ 、30%-CG/ $\text{BiVO}_4$  的  $E_g$  值分别为 2.49、

2.48、2.46、2.41 和 2.44 eV, 禁带宽度变化不明显, 说明煤矸石的负载对  $\text{BiVO}_4$  光吸收性能提升的帮助有限。

光催化剂的 PL 图谱如图 6 所示。 PL 荧光强度越低, 意味着光生载流子的复合率越小, 光催化活性越高<sup>[25]</sup>。可见, CG/ $\text{BiVO}_4$  的荧光强度均低于纯  $\text{BiVO}_4$ , 说明煤矸石负载后可大大抑制  $\text{BiVO}_4$  光生载流子的复合<sup>[26]</sup>, 有利于提高其光催化活性。此外, 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  的荧光强度最低, 表明 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  具有最佳的光催化性能, 与 UV-Vis DRS 分析结果一致。

### 2.1.4 电化学分析

各样品的光电性能测试结果见图 7。由图 7(a) 可知, 与纯  $\text{BiVO}_4$  相比, CG/ $\text{BiVO}_4$  催化剂的光电流密度明显增加, 表明负载煤矸石可显著提高催化剂对光的响应能力, 但随负载量增加, 光电流响应值反而降低, 可能是由于煤矸石负载量过多不利于  $\text{BiVO}_4$  对太阳光能量的吸收和利用。其中 20%-CG/ $\text{BiVO}_4$  催化剂光生电子-空穴对分离效率最高, 意味着其具有最佳的光催化性能。

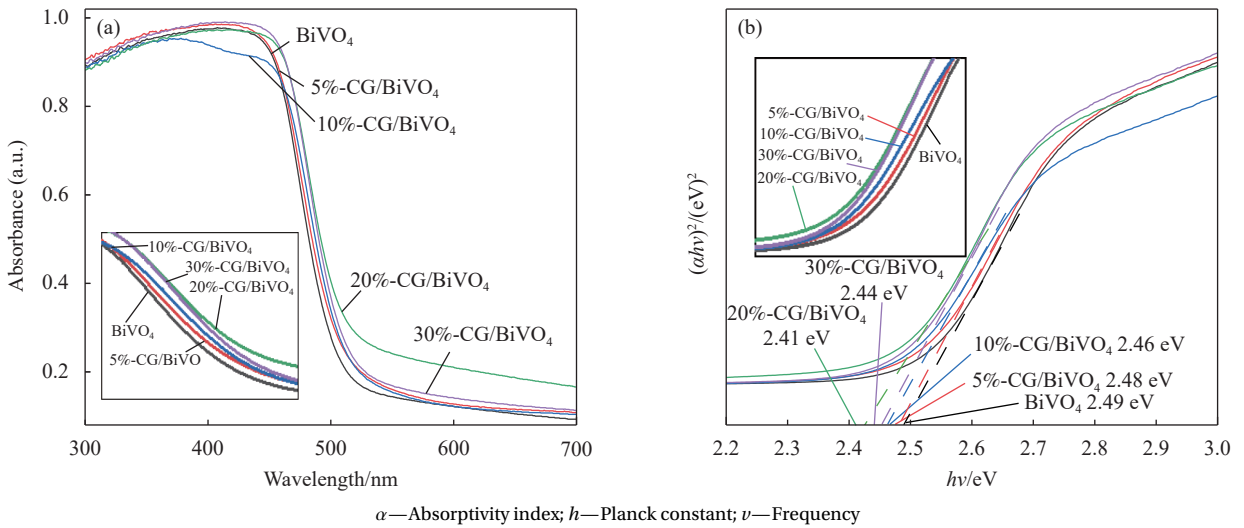


图 5 (a) BiVO<sub>4</sub> 与 CG/BiVO<sub>4</sub> 的 UV-Vis 吸收光谱图; (b) 带隙计算图

Fig. 5 (a) UV-Vis absorption spectra of BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub>; (b) Calculation diagram of band gaps

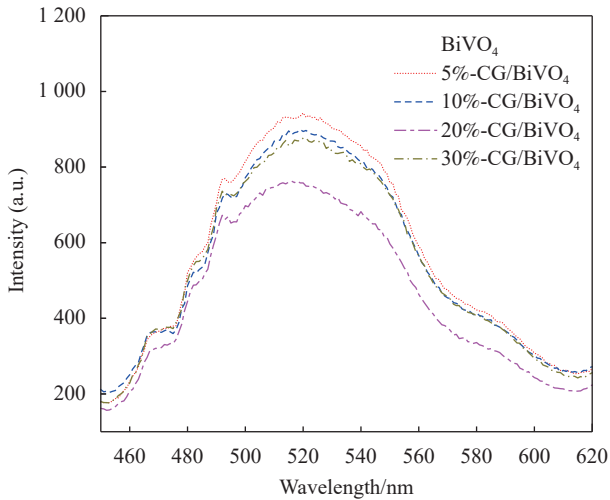


图 6 BiVO<sub>4</sub> 与 CG/BiVO<sub>4</sub> 的 PL 图谱

Fig. 6 PL spectra of BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub>

为研究 CG/BiVO<sub>4</sub> 光催化剂表面的电荷转移和复合过程, 在开路电压下, 测试了样品的交流阻抗 (EIS), 如图 7(b) 所示。圆弧半径代表了电荷转移电阻的大小, 半径越小, 电荷转移电阻越小<sup>[27]</sup>。CG/BiVO<sub>4</sub> 样品的圆弧半径均小于纯 BiVO<sub>4</sub>, 这可能是由于煤矸石中含有的类似于活性炭的物质具有良好的导电性<sup>[28]</sup>, 使催化剂电阻减小。20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 催化剂的半圆半径最小, 表明其电荷转移电阻变小, 有利于电荷转移, 可有效减小电子与空穴的复合几率, 从而提高光催化性能<sup>[29]</sup>, 这与 UV-Vis DRS 和 PL 表征分析结果一致。

## 2.2 CG/BiVO<sub>4</sub> 光催化活性分析

### 2.2.1 光催化剂的活性评价

图 8 为催化剂对黄药废水的光催化性能测试

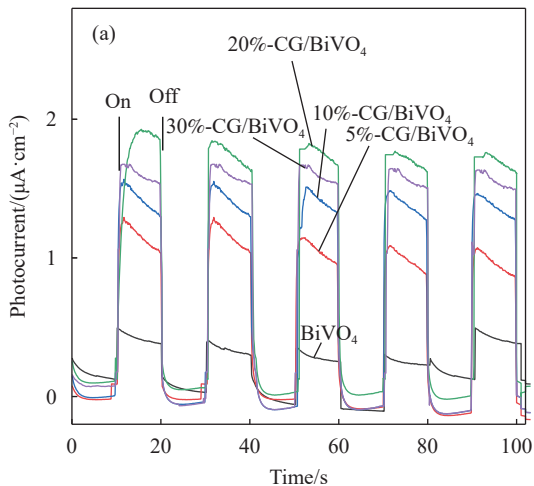


图 7 (a) BiVO<sub>4</sub> 与 CG/BiVO<sub>4</sub> 的电流-时间 (*I-t*) 曲线; (b) BiVO<sub>4</sub> 与 CG/BiVO<sub>4</sub> 的 EIS 图

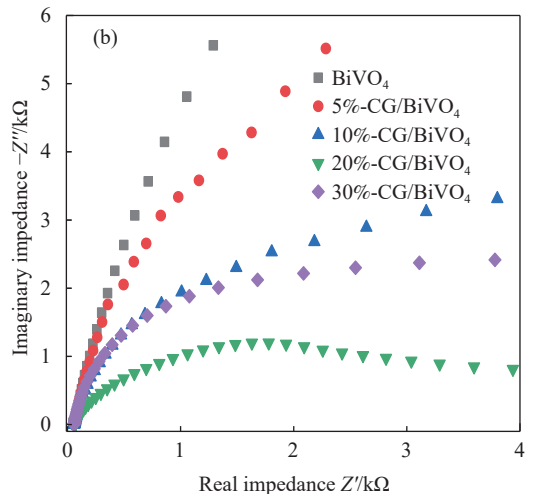
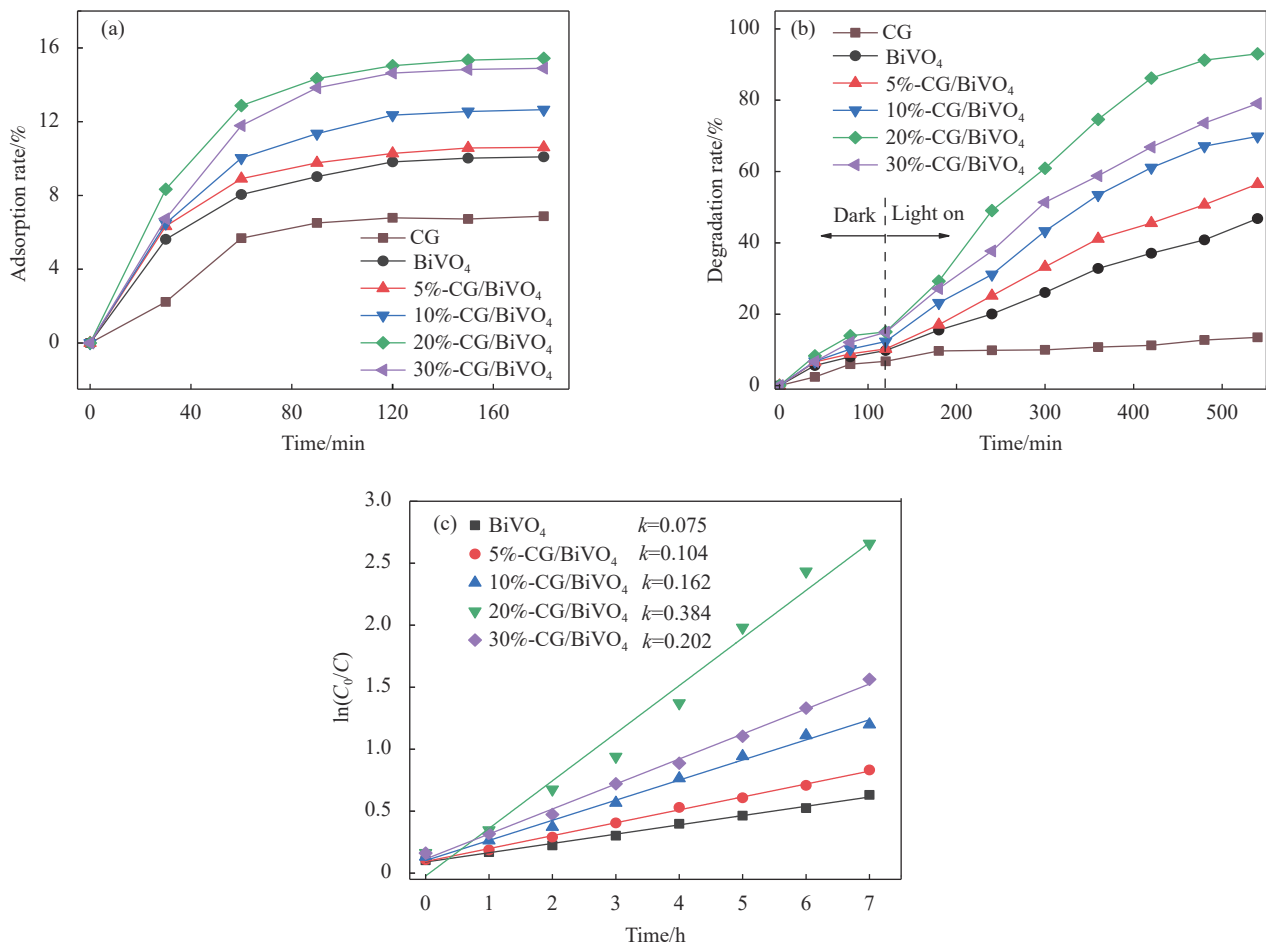


Fig. 7 (a) Photocurrent-time (*I-t*) curves of BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub>; (b) EIS diagram of BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub>





$k$ —First-order kinetics constant;  $C_0$ —Initial concentration of xanthate solution (25 mg/L);  $C$ —Xanthate concentration in solution

图8 (a) CG、BiVO<sub>4</sub>与CG/BiVO<sub>4</sub>对黄药的吸附平衡图; (b) CG、BiVO<sub>4</sub>与CG/BiVO<sub>4</sub>对黄药的降解效果图; (c)一级动力学模型

Fig. 8 (a) Adsorption equilibrium diagram of CG, BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub> composite on xanthate; (b) Degradation effect of CG, BiVO<sub>4</sub> and CG/BiVO<sub>4</sub> composite on xanthate; (c) The first-order kinetic model

结果。由图8(a)可知,6种材料120 min时对黄药吸附达到平衡,最大去除率约15%;然而在光照情况下,黄药在光催化剂的作用下,去除率显著增加,反应540 min后5%-CG/BiVO<sub>4</sub>、10%-CG/BiVO<sub>4</sub>、20%-CG/BiVO<sub>4</sub>、30%-CG/BiVO<sub>4</sub>对废水中黄药的降解率分别为56.49%、69.85%、93.00%、79.06%,可见煤矸石负载型光催化剂的光催化性能明显优于纯BiVO<sub>4</sub>,且随煤矸石负载量的增加,呈先增加后降低的变化趋势,与瞬态光电流响应*I-t*、UV-Vis DRS和PL测试规律一致。适量煤矸石的负载可提高BiVO<sub>4</sub>的光催化性能,一方面是由于煤矸石负载有利于增加催化剂的比表面积,有利于污染物的吸附;同时,另一方面煤矸石的负载,有利于改善催化剂的光电性能,加速电子-空穴对的分离,改善电子-空穴对的寿命,进而提高催化剂的光催化性能。然而,过量的煤矸石负载,又会阻碍催化剂的吸收光,导致光吸收性能下降<sup>[30]</sup>。

本实验中煤矸石最佳负载量为20wt%。采用一级动力学模型对黄药光催化降解过程进行拟合,见图8(c)。图中20%-CG/BiVO<sub>4</sub>的速率常数最大,为0.27 h<sup>-1</sup>,是BiVO<sub>4</sub>速率常数0.06 h<sup>-1</sup>的4.5倍,显然,煤矸石的负载有利于提高BiVO<sub>4</sub>对黄药的光降解性能。

在20%-CG/BiVO<sub>4</sub>的作用下,黄药废水中化学需氧量(COD)的变化曲线和去除效果如图9所示。可知,COD的去除率随着反应的进行逐渐升高,最后趋于稳定,当反应540 min时,废水中COD浓度 $C_{\text{COD}}=11.47$  mg/L,满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)<sup>[31]</sup>一级标准。

## 2.2.2 工艺条件对光催化反应的影响

### (1) 单因素实验

图10(a)展示了pH对黄药的降解影响。由图10(a)所示,黄药降解率随pH值的升高而降低,当pH值为3和5时,黄药降解率达到99%。在酸

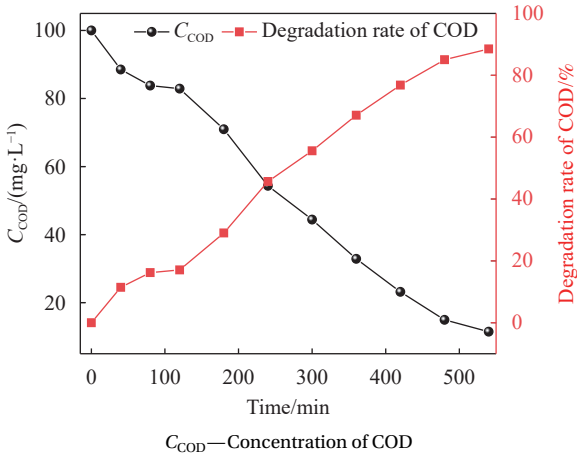
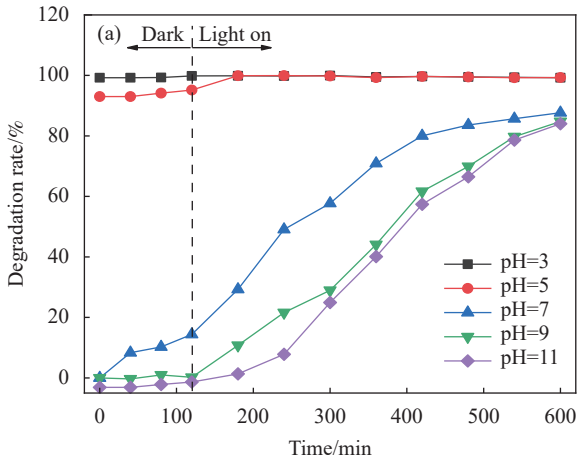


图9 20%-CG/BiVO<sub>4</sub>对化学需氧量(COD)的降解曲线

Fig. 9 Chemical oxygen demand (COD) degradation curve of 20%-CG/BiVO<sub>4</sub>

性条件下,随着pH值的降低,更多的H<sup>+</sup>会吸附在光催化剂表面上,导致催化剂表面带正电,再加上黄药是一种阴离子型捕收剂,因此更有利于其吸



附于光催化剂表面,从而提高黄药的降解率<sup>[32]</sup>,但由于黄药化学性质不稳定,在酸性条件下易分解<sup>[33]</sup>,此时黄药的降解不完全是由光催化剂作用引起的。当溶液pH值由7增加至11时,黄药的降解率逐渐降低,这是由于pH值增大时,光催化剂表面带有更多的负电位,黄药与光催化剂之间的斥力增强,导致黄药在光催化剂表面的吸附减弱<sup>[32]</sup>。

催化剂的投加量影响见图10(b),黄药降解率随催化剂投加量的增加而增加,这是由于催化剂投加量越多,光催化反应的活性位点就越多<sup>[34]</sup>。从经济角度考虑,催化剂投加量取1.5 g/L。

图10(c)为黄药初始浓度对黄药降解性能的影响实验。可知,黄药降解率随初始浓度的增加而逐渐降低,主要是由于催化剂的有效吸附位是一定的,随着黄药初始浓度的增加,暗反应达到吸附平衡后,溶液中剩下的黄药分子也越来越多,导致所需降解时间越来越长。

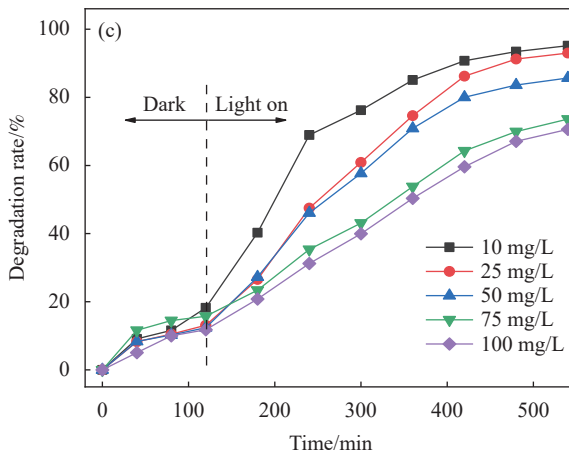
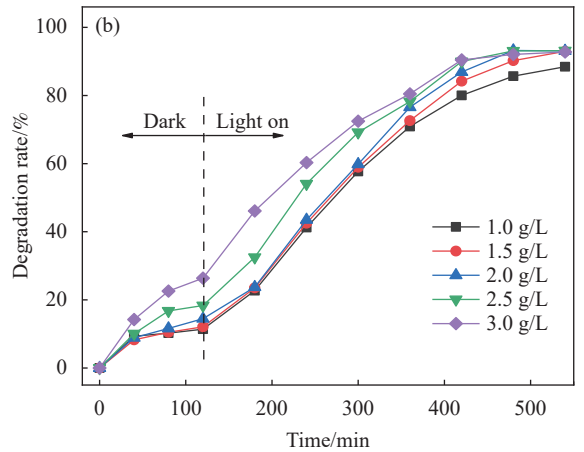


图10 (a) pH对黄药的降解影响图; (b) 催化剂投加量对黄药的降解效果影响图; (c) 初始浓度对黄药的降解效果影响图

Fig. 10 (a) pH effect diagram on degradation of xanthate; (b) Influence of catalyst dosage on the degradation of xanthate; (c) Effect of initial concentration on the degradation of xanthate

## (2) 响应面设计和统计学分析

响应面法的主要思想是用等价函数近似地获得设计变量和系统输出响应之间隐含的关系。在单因素实验基础上, 选择反应起始 pH 值、催化剂投加量、黄药初始浓度  $C_0$  这 3 个影响因素进行响应面分析, 以评价等价函数的可靠性。根据 Box-Behnken 设计方法, 确定了三因素单水平的响应设计方案, 共有 17 组试验设计方案。因素编码水平见表 2。

实验设计需要 17 次实验, 基于 Design-expert 软件求解二阶拟合模型系数, 得到降解率的响应回归模型如下 ( $Y$  表示黄药降解率,  $A$  为反应起始 pH 值,  $B$  为催化剂投加量,  $C$  为黄药初始浓度  $C_0$ ):

$$Y = 85.75 - 2.38A - 0.18B - 2.01C + 0.37AB +$$

$$1.88AC + 0.29BC + 1.7A^2 + 0.81B^2 + 0.58C^2$$

对模型进行方差分析, 分析结果见表 3。可知, 本实验选用模型具有高度显著性,  $p < 0.0001$ , 模型中单因素 A、C 对响应值的影响较显著, 模

型的失拟项不显著, 以上说明拟合的回归方程基本符合实际情况, 可以应用此模型对实验降解率进行预测。

表 2 影响 CG/BiVO<sub>4</sub> 光降解黄药的因素及水平  
Table 2 Factors and levels affecting CG/BiVO<sub>4</sub> photodegradation of xanthate

Factor	Lever		
	-1	0	+1
pH	7	9	11
Dosage of catalyst/(g·L <sup>-1</sup> )	3	3.5	4
C <sub>0</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	10	25	50

Note: C<sub>0</sub>—Xanthate initial concentration.

表 4 为优化 CG/BiVO<sub>4</sub> 光降解黄药实验中回归模型的方差分析 2。可知, 相关系数  $R^2=0.9847$ , 校正系数  $R_a^2=0.9649$ , 均大于 0.9, 表明模型拟合效果较好。变异系数 CV 是衡量样本数据变异程度的重要指标, 反映了数据的离散程度。本模型 CV 值为 0.59%, 离散程度可以接受, 表明此模型的可靠性较高。

表 3 优化 CG/BiVO<sub>4</sub> 光降解黄药实验中回归模型的方差分析 1

Table 3 Variance analysis of regression model 1 in optimizing CG/BiVO<sub>4</sub> photodegradation of xanthate

Source	SS	DF	Mean square	F value	p value prob>F	Coefficient	
Model	118.69	9	13.19	49.93	<0.0001		Significant
A	43.88	1	43.88	166.11	<0.0001	-2.38	
B	0.26	1	0.26	1.00	0.3505	-0.18	
C	32.36	1	32.36	122.52	<0.0001	-2.01	
AB	0.56	1	0.56	2.13	0.1878	0.37	
AC	14.63	1	14.63	55.37	0.0001	1.88	
BC	0.36	1	0.36	1.35	0.2830	0.29	
A <sup>2</sup>	12.23	1	12.23	46.30	0.0003	1.70	
B <sup>2</sup>	2.77	1	2.77	10.50	0.0142	0.81	
C <sup>2</sup>	1.19	1	1.19	4.49	0.0718	0.58	
Residual	1.85	7	0.26				
Lack of fit	1.30	3	0.43	3.19	0.1460		Not significant
Pure error	0.55	4	0.14				
Cor total	120.54	16					

Notes: A—Initial pH of the reaction; B—Catalyst dosage; C—Initial concentration of xanthate; SS—Sum of squares; DF—Degree of freedom.

使用 Design-expert 得到 3 个显著性影响因素关于黄药降解率交互影响的曲面图, 如图 11 所示。可以看出, 黄药降解率存在最大值, 因此使用建立好的模型进行优化, 由软件优化结果可知, pH=7.0、投加量为 3.8 g/L、 $C_0=10.1$  mg/L 时, 预测黄药降解率达到最大, 为 94.14%。为验证模型预测准确性, 在实验室模拟该最优化参数条件, 得到黄药 540 min 降解率为 95.10%, 与预测值相差 +0.96%, 可见模型预测较准确, 能够较好模拟预测实际降解情况。

表 4 优化 CG/BiVO<sub>4</sub> 光降解黄药实验中回归模型的方差分析 2

Table 4 Variance analysis of regression model 2 in optimizing CG/BiVO<sub>4</sub> photodegradation of xanthate

Project	Value	Project	Value
Std.Dev	0.51	R <sup>2</sup>	0.9847
Mean	87.49	Adj R-Squared	0.9649
CV/%	0.59	Pred R-Squared	0.8166
PRESS	22.10	Adeq precisor	23.555

Notes: Std.Dev—Standard deviation; CV—Coefficient of variation; PRESS—Predicted residual error sum of square; R<sup>2</sup>—Coefficient of determination; Adj—Adjusted multiple correlation coefficient; Pred—Predictive correlation coefficient; Adeq—Adeq precision.

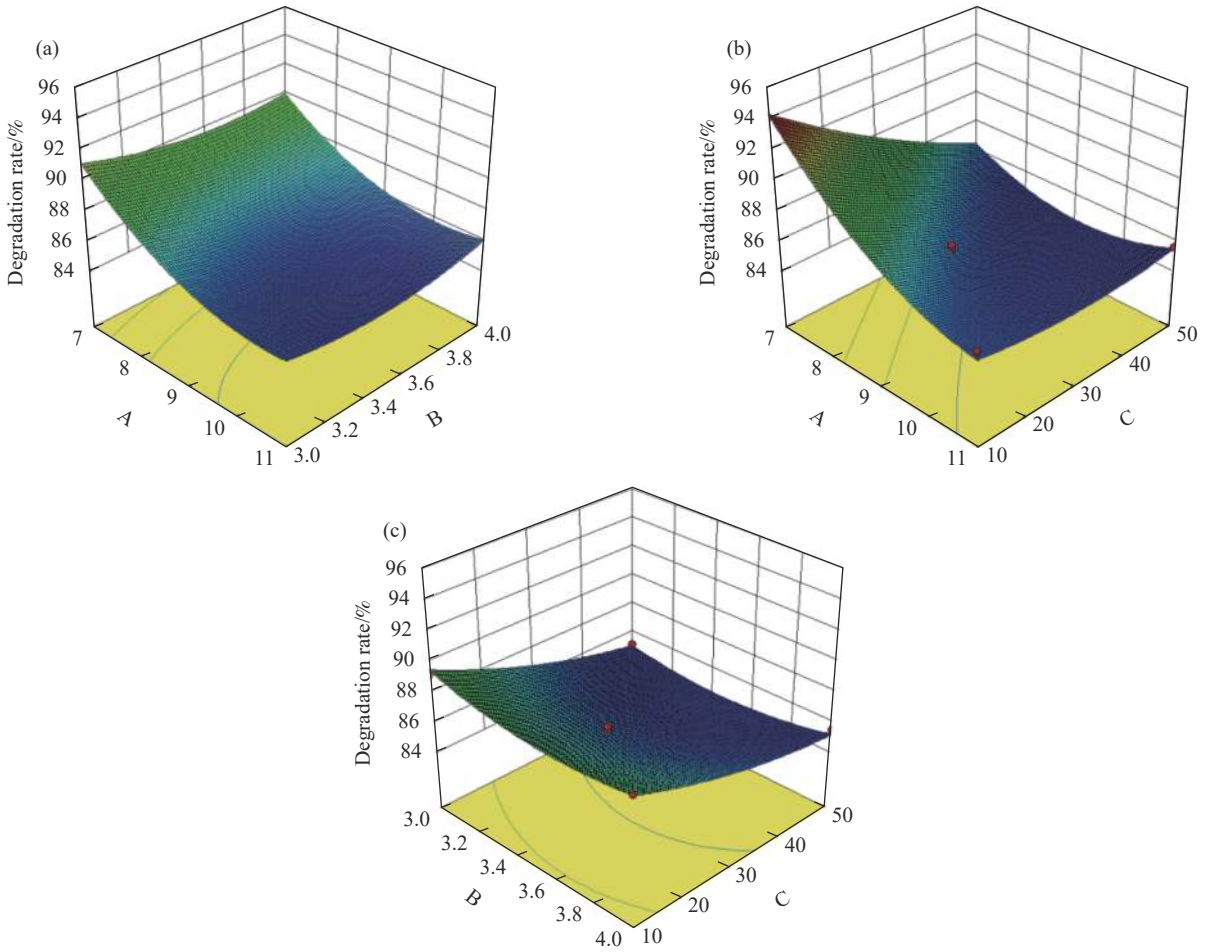


图 11 (a) 因素 A 和 B 的响应面; (b) 因素 A 和 C 的响应面; (c) 因素 B 和 C 的响应面

Fig. 11 (a) Response surface of factors A and B; (b) Contour and response surface of factors A and C; (c) Contour and response surface of factors B and C

### 2.2.3 稳定性试验

采用 20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 催化剂进行稳定性测试, 结果如图 12 所示。20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 在相同条件下可循环使用 5 次, 其对黄药的光催化降解性能无明显变化, C/C<sub>0</sub> 基本稳定在 0.09, 表明 20%-CG/BiVO<sub>4</sub>

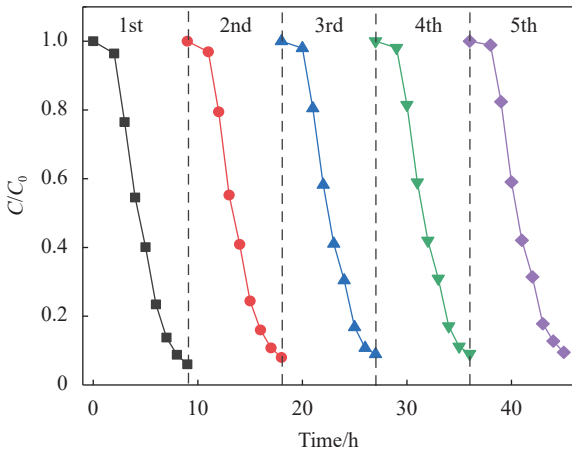


图 12 20%-CG/BiVO<sub>4</sub> 的循环反应图

Fig. 12 Cyclic reaction diagram of 20%-CG/BiVO<sub>4</sub>

循环使用 5 次后仍能保持良好的光催化活性, 稳定性较好。

### 2.3 机制分析

#### 2.3.1 中间产物分析

##### (1) 紫外光谱分析

紫外全谱扫描见图 13。在 226 nm 和 301 nm 处出现黄药的特征峰, 随光反应进行, 该峰强度逐渐减弱; 反应 3 h 时, 在 348 nm 处出现一弱吸收峰, 可能是中间产物过黄药<sup>[35]</sup>ROCSSO<sup>-</sup>的吸收峰, 并且很快消失, 全谱扫描未出现新的吸收峰, 表明黄药降解过程中有过黄药中间产物生成。

##### (2) 红外光谱分析

利用 FTIR 技术分析黄药降解过程中官能团的变化(图 14)。在 3 450 cm<sup>-1</sup> 处的强峰归属于 O—H 的拉伸振动<sup>[36]</sup>; 2 950 cm<sup>-1</sup> 和 2 930 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰分别归属于 —CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub> 的拉伸振动<sup>[37]</sup>, 随光反应进行, 两个振动峰明显减弱, 表明黄药中的丁基发生断裂; 同时在 2 440 cm<sup>-1</sup> 处出现 —SH



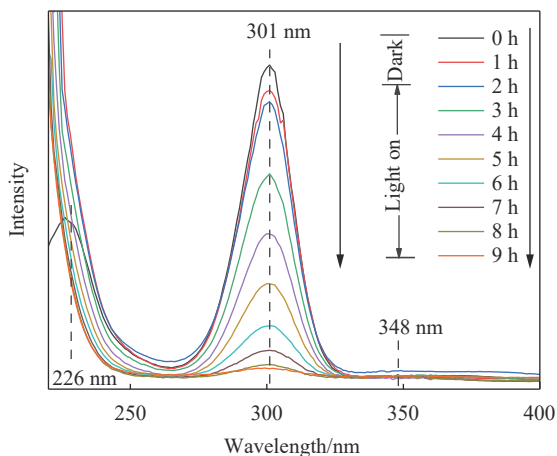


图 13 黄药的紫外全谱扫描图

Fig. 13 UV full spectra scan of xanthate

的弯曲振动吸收峰, 随反应进行该峰先增强后消失, 表明过程产物中有含—SH化合物; 此外在 1 129 cm<sup>-1</sup> 和 1 060 cm<sup>-1</sup> 出现的 C=S 的拉伸振动峰<sup>[38]</sup>, 随反应进行, 逐渐消失, 说明黄药中 C=S 断裂, 而在约 1 120 cm<sup>-1</sup> 处出现一个新的振动峰, 该峰为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[37]</sup> 的拉伸振动峰, 可推断黄药在光降解过程中, —CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub> 和 C=S 在反应 3 h 时逐渐断裂, 产生含—SH 的化合物, 随反应进行, 该含—SH 化合物逐渐光解, 矿化。

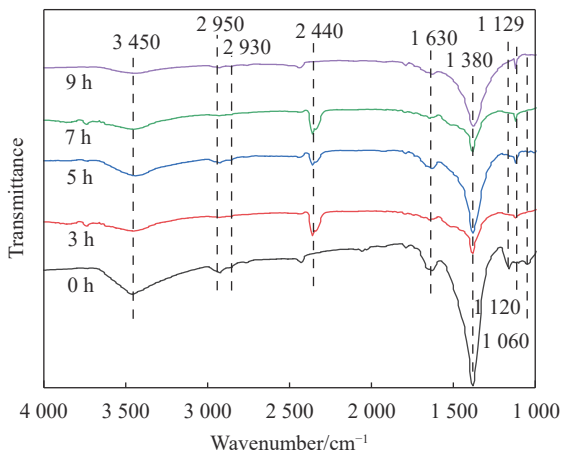


图 14 光反应过程中黄药溶液的 FTIR 图谱

Fig. 14 FTIR spectra of xanthate solution in the process of photoreaction

### 2.3.2 光催化降解产物分析

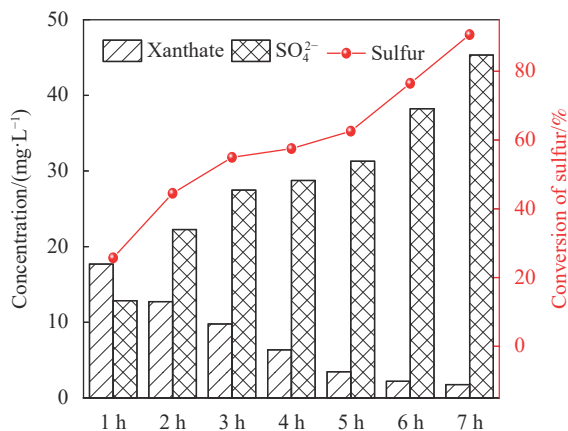
通过离子色谱分析, 得到 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 标准曲线方程  $y = 1.98x - 0.83 (R^2 = 0.9994)$ , 测试溶液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度, 结果如表 5、图 15 所示。

由图 15 可知, 随着光照时间的延长, 黄药逐步被降解, 溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度相应升高, S 的转化率也逐渐升高, 值得注意的是, 在 3~6 h 期间, S 元素的转化速率变缓, 这可能是由于黄药降解

过程中生成了少量的过黄药所致。通过 S 元素守恒计算, 光照 7 h 时, 黄药中 S 元素转化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的理论转化率为 93.00%, 实际转化率为 90.68%<sup>[39]</sup>, 试验结果与理论计算结果接近, 表明黄药中的 S 元素最终转化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

表 5 CG/BiVO<sub>4</sub> 光降解黄药过程中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度与 S 转化率  
Table 5 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration and sulfur conversion in photodegradation of xanthate by CG/BiVO<sub>4</sub>

Light time/h	Concentration of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Conversion of sulfur/%
1	12.86	25.72
2	22.25	44.50
3	27.48	54.96
4	28.75	57.50
5	31.29	62.58
6	38.24	76.48
7	45.34	90.68

图 15 反应过程中黄药、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度与 S 转化率的变化规律Fig. 15 Change rule of xanthate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration and S conversion rate during the reaction

### 2.3.3 自由基猝灭实验

NaHCO<sub>3</sub>、异丙醇 (IPA) 和对苯醌 (BQ), 可以捕获 h<sup>+</sup>、·OH 和 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 自由基。由图 16 可见, 加入 NaHCO<sub>3</sub>、IPA 和 BQ 时, 光催化降解反应受到抑制, 且加入 BQ 时, 黄药降解率下降最明显, 可见黄药降解的主要决活性基团为 h<sup>+</sup>、·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 次之。

### 2.3.4 光催化降解机制分析

基于以上测试结果, 可推断煤矸石负载型复合光催化剂对黄药的光降解机制, 如图 17 所示。在可见光照射下, CG/BiVO<sub>4</sub> 被激发产生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup>, 其中 h<sup>+</sup> 一方面直接参与黄药的降解, 另一方面, 与 H<sub>2</sub>O 作用生成 ·OH; 光生 e<sup>-</sup> 可快速转移到 CG/BiVO<sub>4</sub> 表面, 与表面吸附的 O<sub>2</sub> 发生反应生成

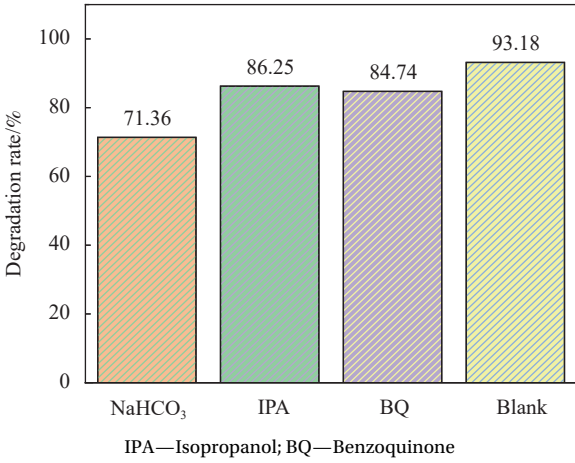
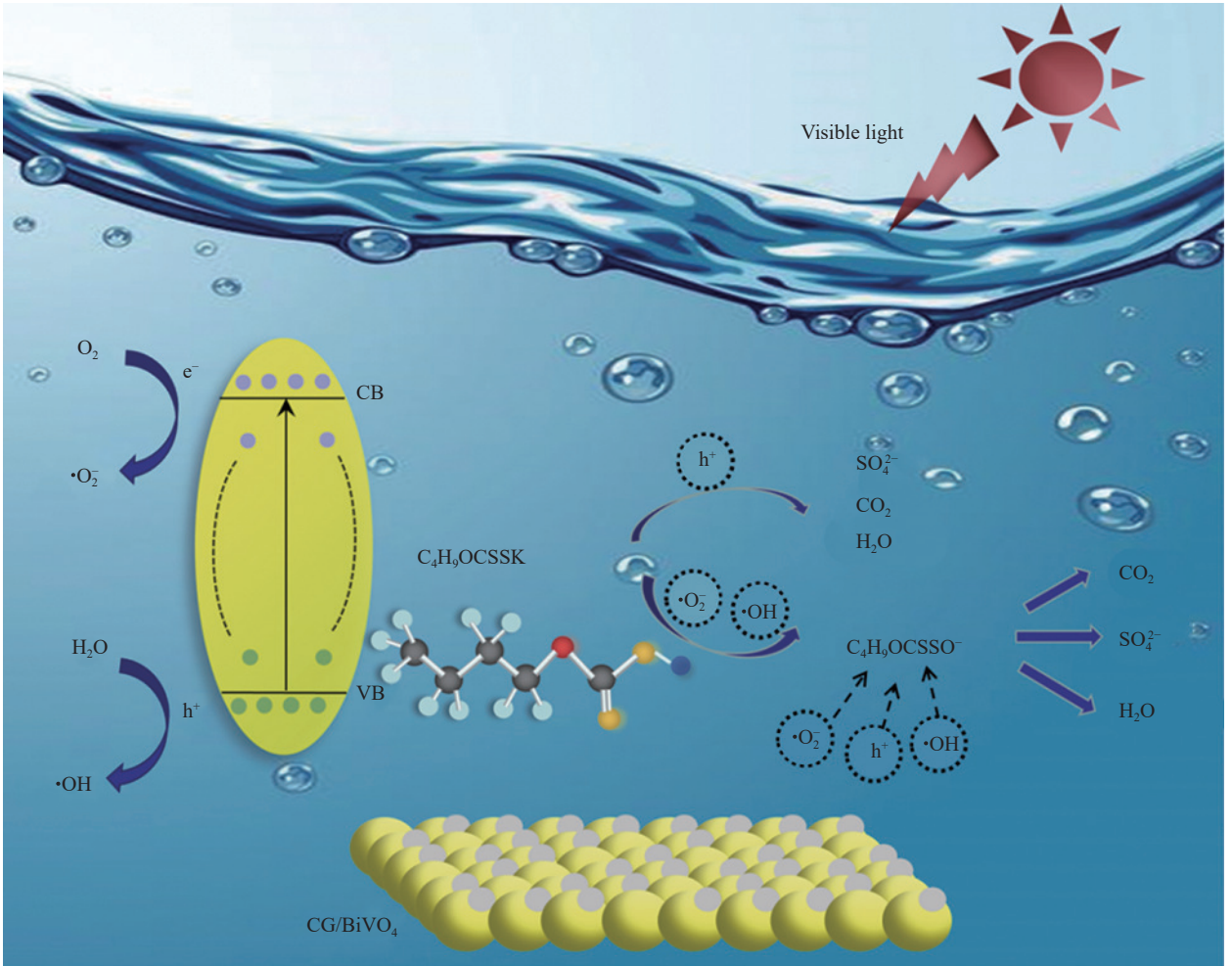
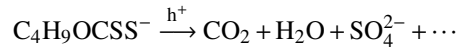
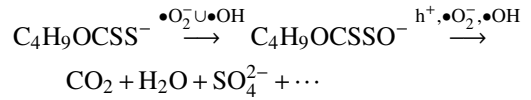
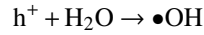
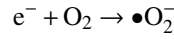
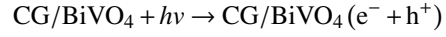


图 16 自由基猝灭剂对 CG/BiVO<sub>4</sub> 降解黄药的影响

Fig. 16 Effect of free radical quenching agent on degradation of xanthate by CG/BiVO<sub>4</sub>

•O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 生成的•O<sub>2</sub><sup>-</sup>和•OH 作为活性自由基可进一步参与黄药降解。而对于黄药来说, C=S、—CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub> 在光解过程中发生断裂, 生成少量中间产物过黄药 ROCSSO<sup>-</sup>, 随后逐渐转化生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。光降解机制为<sup>[40]</sup>



CB—Conduction band; VB—Valence band

图 17 CG/BiVO<sub>4</sub> 对黄药的光降解机制示意图

Fig. 17 Schematic diagram of photodegradation mechanism of CG/BiVO<sub>4</sub> on xanthate

### 3 结论

采用水热合成法制备煤矸石负载型煤矸石

(CG)/BiVO<sub>4</sub> 催化剂, 运用一定的表征手段研究了煤矸石掺杂的 CG/BiVO<sub>4</sub> 催化剂性能, 以黄药为

降解污染物,探索了光催化剂的光降解性能,得到以下结论:

(1)在可见光作用下,负载型光催化剂对黄药的降解性能顺序为:20%-CG/BiVO<sub>4</sub>>30%-CG/BiVO<sub>4</sub>>10%-CG/BiVO<sub>4</sub>>5%-CG/BiVO<sub>4</sub>>BiVO<sub>4</sub>。煤矸石最佳负载量为20wt%,黄药的降解过程符合一级动力学模型,经循环使用5次后,20%-CG/BiVO<sub>4</sub>对黄药的降解率保持在90%以上,具有较好的稳定性。

(2)以pH、催化剂投加量和反应初始浓度为单因子影响因素,通过Design-expert软件对20%-CG/BiVO<sub>4</sub>光催化降解黄药进行响应面分析和预测,得到最优反应条件pH=7.0、催化剂投加量为3.8g/L、黄药初始浓度C<sub>0</sub>=10.1mg/L时,预测降解率最大为94.14%,与实验室模拟最优条件下得到的降解率95.10%,相差0.96%,可见,该模型可较好地预测复合光催化剂对黄药废水的降解率。

(3)煤矸石负载BiVO<sub>4</sub>,可显著改善BiVO<sub>4</sub>的光催化性能,各项表征分析可知,煤矸石负载BiVO<sub>4</sub>后,一方面可明显增加催化剂的比表面积,有利于目标污染物在催化剂表面的吸附和光反应,同时大大提高催化剂的光响应性能;另一方面,适量煤矸石的负载,可有效改善光生电子和空穴的分离效率,同时降低光生电子-空穴对的复合几率,延长电子空穴对寿命,进而改善BiVO<sub>4</sub>的光催化性能。

(4)通过紫外光谱、红外光谱、离子色谱及自由基猝灭实验推断黄药的光降解机制:20%-CG/BiVO<sub>4</sub>在可见光激发下,产生光生电子e<sup>-</sup>和空穴h<sup>+</sup>,一部分h<sup>+</sup>直接参与黄药光降解,另一部分则将H<sub>2</sub>O氧化生成•OH,而产生的e<sup>-</sup>与催化剂表面吸附的O<sub>2</sub>反应生成•O<sub>2</sub><sup>-</sup>,黄药在活性基团h<sup>+</sup>、•O<sub>2</sub><sup>-</sup>和•OH的作用下,C=S、—CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub>逐渐断裂,转化生成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等小分子,过黄药ROCSSO<sup>-</sup>为主要的中间产物。

## 参考文献:

[1] AMROLLAHI A, MASSINAEI M, ZERAATKAR MOGHADAM A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nanoparticles[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134: 142-155.

[2] 尚锦燕. 选矿药剂中的环保问题[J]. *现代矿业*, 2020, 36(2): 212-215.

SHANG Jinyan. Discussion on environmental protection in

mineral processing reagents[J]. *Modern Mining*, 2020, 36(2): 212-215(in Chinese).

- [3] MOHAMED R M, IBRAHIM F M. Visible light photocatalytic reduction of nitrobenzene using Ag/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22: 28-33.
- [4] SHEN Y B, ZHOU P F, ZHAO S K, et al. Synthesis of high-efficient TiO<sub>2</sub>/clinoptilolite photocatalyst for complete degradation of xanthate[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 159: 106640.
- [5] ZHOU P F, SHEN Y B, ZHAO S K, et al. Hydrothermal synthesis of novel ternary hierarchical MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/clinoptilolite nanocomposites with remarkably enhanced visible light response towards xanthates[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148578.
- [6] BIAN Z Z, FENG Y L, LI H R, et al. Fabrication of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>@molecular sieve(MS) ternary composites with remarkably enhanced visible light-responded photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Environmental Research*, 2020, 190: 109984.
- [7] 梁锐,李明阳,高翔鹏,等. 选矿废水中残留黄药光催化处理及降解效率改进方式研究进展[J]. *过程工程学报*, 2022, 22(1): 1-13.
- LIANG Rui, LI Mingyang, GAO Xiangpeng, et al. Research progress on photocatalytic treatment of residual xanthate in mineral processing waste water and improvement of degradation efficiency[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(1): 1-13(in Chinese).
- [8] ZHOU L, WANG W Z, LIU S W, et al. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 252(1-2): 120-124.
- [9] GE L. Novel visible-light-driven Pt/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for efficient degradation of methyl orange[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 282(1-2): 62-66.
- [10] 李欣,王铁成,屈广周,等. 碳纳米管/钼酸铋光催化降解盐酸四环素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 2738-2742.
- LI Xin, WANG Tiecheng, QU Guangzhou, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by CNTs/BiVO<sub>4</sub> photocatalytic[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(5): 2738-2742(in Chinese).
- [11] ZHOU S X. Study on the reaction degree of calcined coal gangue powder in blended cement by selective solution method[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2009, 1(1): 634-639.
- [12] 高平强,魏建雄,陈嘉,等. TiO<sub>2</sub>/改性煤矸石复合光催化材料的制备及其去除水体中苯酚[J]. *矿产综合利用*, 2021, 42(6): 73-80.
- GAO Pingqiang, WEI Jianxiong, CHEN Jia, et al. Prepara-

- tion of  $\text{TiO}_2/\text{coal gangue}$  composite photocatalyst and its application in phenol removal from water[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021, 42(6): 73-80(in Chinese).
- [13] UMAPATHY V, MANIKANDAN A, ARUL ANTONY S, et al. Structure, morphology and opto-magnetic properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nano-photocatalyst synthesized by sol-gel method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(10): 3271-3278.
- [14] 索静, 柳丽芬, 杨凤林. 负载型Cu-BiVO<sub>4</sub>复合光催化剂的制备及可见光降解气相甲苯[J]. *催化学报*, 2009, 30(4): 323-327. SUO Jing, LIU Lifen, YANG Fenglin. Preparation of supported Cu-BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its application in oxidative removal of toluene in air[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(4): 323-327(in Chinese).
- [15] 徐晶威, 李政, 王泽普, 等. 交错能带结构掺杂钒酸铋形貌与光催化性能调控[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(7): 789-795. XU Jingwei, LI Zheng, WANG Zepu, et al. Morphology and photocatalytic performance regulation of Nd<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub> with staggered band structure[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(7): 789-795(in Chinese).
- [16] SHEN Q, ZHANG Y H, FAN Y J, et al. On-line in situ ATR-FTIR study on the adsorption behavior of heptyl xanthate on ZnO and Cu (II) activated ZnO surface[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(7): 2370-2378.
- [17] SAMSUDIN M F R, BASHIRI R, MOHAMED N M, et al. Tailoring the morphological structure of BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced photoelectrochemical solar hydrogen production from natural lake water[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144417.
- [18] CHEN Y S, LIN L Y. Novel synthesis of highly ordered BiVO<sub>4</sub> nanorod array for photoelectrochemical water oxidation using a facile solution process[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226842.
- [19] WANG Y, TAN G Q, LIU T, et al. Photocatalytic properties of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/010 facets BiVO<sub>4</sub>, interface Z-scheme photocatalysts induced by BiVO<sub>4</sub>, surface heterojunction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 234: 37-49.
- [20] 李秀玲, 邓丽霞, 黄秀枫, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>/改性煤矸石复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(4): 142-147. LI Xiuling, DENG Lixia, HUANG Xiufeng, et al. Synthesis and property of nano-TiO<sub>2</sub>/modified coal gangue composite[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(4): 142-147(in Chinese).
- [21] 刘景景, 张泽兰, 赵伟. Tb改性BiVO<sub>4</sub>/BiOCl复合光催化剂的制备及性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(4): 39-46. LIU Jingjing, ZHANG Zelan, ZHAO Wei. Synthesis and properties of Tb modified BiVO<sub>4</sub>/BiOCl composite photocatalysts[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(4): 39-46(in Chinese).
- [22] RESSNIG D, KONTIC R, PATZKE G R. Morphology control of BiVO<sub>4</sub> photocatalysts: pH optimization vs self-organization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2-3): 457-466.
- [23] 高善民, 乔青安, 赵培培, 等. 沉淀法制备不同形貌和结构的纳米BiVO<sub>4</sub>[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(7): 1153-1158. GAO Shanmin, QIAO Qing'an, ZHAO Peipei, et al. Nano-BiVO<sub>4</sub> with different morphologies and structures was prepared by precipitation method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(7): 1153-1158(in Chinese).
- [24] HONG T T, LIU Z F, ZHANG J, et al. Flower-like Cu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>ZnS<sub>5</sub> nanosheets: A novel promising photoelectrode for water splitting[J]. *Chemcatchem*, 2016, 8(7): 1288-1292.
- [25] MA D M, ZHONG J B, PENG R F, et al. Effective photoinduced charge separation and photocatalytic activity of hierarchical microsphere-like C<sub>60</sub>/BiOCl[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 249-258.
- [26] CHEN F, YANG Q, SUN J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by AgI/BiVO<sub>4</sub> heterojunction under visible-light irradiation: Mineralization efficiency and mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 32887-32900.
- [27] ZHANG S, ZHANG N, ZHAO W, et al. Green preparation of hierarchical porous C/SiO<sub>x</sub> composites from coal gangue as anodes for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 371: 115772.
- [28] LI H, ZHENG F, WANG J, et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124513.
- [29] 单爽, 杨占旭. 四角星形BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的制备及性能[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(4): 649-654. SHAN Shuang, YANG Zhanxu. Preparation and performance of four anglestar-like BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 32(4): 649-654(in Chinese).
- [30] 宋卫军, 谢好, 胡家朋, 等. BiVO<sub>4</sub>/RGO复合光催化剂的制备与光催化活性分析[J]. *武夷学院学报*, 2022, 41(12): 7-13. SONG Weijun, XIE Yu, HU Jiapeng, et al. Preparation and photocatalytic activity analysis of BiVO<sub>4</sub>/RGO composite photocatalyst[J]. *Journal of Wuyi College*, 2022, 41(12): 7-13(in Chinese).
- [31] 国家环境保护总局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Comprehensive sewage discharge standard: GB 8978—1996[S]. Beijing: China Standard Press,



- 1996(in Chinese).
- [32] 付保军, 陈建华. TiO<sub>2</sub>光催化降解黄药试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2005, 25(2): 43-47.
- FU Baojun, CHEN Jianhua. Research on the photocatalytic degradation of xanthate in TiO<sub>2</sub> suspension[J]. Mineral Protection and Utilization, 2005, 25(2): 43-47(in Chinese).
- [33] 宋小霞, 朱静, 张承屏, 等. 黄药的研制、应用和水污染处理研究进展[J]. 贵州化工, 2012, 37(3): 19-22, 25.
- SONG Xiaoxia, ZHU Jing, ZHANG Chengping, et al. Advance in research of production, application and treatment process of xanthate in dressing wastewater[J]. Guizhou Chemical Industry, 2012, 37(3): 19-22, 25(in Chinese).
- [34] WANG T, LI W W, XUD D, et al. Strong visible absorption and excellent photocatalytic performance of brown TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized using one-step low-temperature process[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(7): 1184-1195.
- [35] 刘嘉友, 聂倩倩, 俞和胜, 等. 卷心菜状Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化降解黄药废水[J]. 金属矿山, 2020, 524(2): 122-128.
- LIU Jiayu, NIE Qianqian, YU Hesheng, et al. Photocatalytic degradation of xanthate in wastewater using cabbage-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>[J]. Metal Mine, 2020, 524(2): 122-128(in Chinese).
- [36] VAHUR S, TEEARU A, PEETS P, et al. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(13): 3373-3379.
- [37] GUO Y J, CUI K X, HU M Y, et al. Fe (III) ions enhanced catalytic properties of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanowires and mechanism study for complete degradation of xanthate[J]. Chemosphere, 2017, 181: 190-196.
- [38] HAO F P, SILVESTER E, SENIOR G D. Spectroscopic characterization of ethyl xanthate oxidation products and analysis by ion interaction chromatography[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(20): 4836-4845.
- [39] 李官超, 祝瑄, 滕青, 等. TiO<sub>2</sub>@芽孢杆菌光催化性能研究[J]. 金属矿山, 2021(8): 186-195.
- LI Guanchao, ZHU Xuan, TENG Qing, et al. Study on photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>@Bacillus[J]. Metal Mine, 2021(8): 186-195(in Chinese).
- [40] 陈运双, 马瑞雪, 蒋潇宇, 等. TiO<sub>2</sub>/蒙脱土复合材料光催化降解丁基黄药性能研究[J]. 金属矿山, 2022(5): 212-220.
- CHEN Yunshuang, MA Ruixue, JIANG Xiaoyu, et al. Study on photocatalytic degradation properties of butyl xanthate by TiO<sub>2</sub>/montmorillonite composites[J]. Metal Mine, 2022(5): 212-220(in Chinese).