

摘 要

催化氧化技术处理染料废水是一个具有价值的课题,该方法具有高效、节能、无二次污染等优点,引起了广大学者的关注。

钴系复合氧化物具有元素变价、离子位缺陷、结构多样性及电子结构特殊性等特点,使它们成为研究开发新材料的首选对象之一。具有钙钛矿结构的钴酸锶(SrCoO_x),既是较好的气敏材料、磁性材料,也是较好的氧离子-电子混合体,在氧化物燃料电池电极材料、氧分离膜和化学膜反应器等方面均有重要作用。但目前对钴酸锶在环境保护中的应用研究甚少。

本文分别采用化学共沉淀法和柠檬酸聚络合法合成了钴酸锶粉体,并利用 XRD、TG-DTA、SEM、TEM 等测试方法对样品进行表征;同时以酸性红 G、直接枣红和直接大红(直接染料)及亚甲基蓝为对象模拟染料废水进行催化降解实验。

采用柠檬酸聚络合法可在较低温度下(800°C)经较短时间(10h)合成了纯度较高具有氧空缺的 SrCoO_x 复合金属氧化物,通过 XRD 和 SEM 分析,确定其具有六方晶系结构,所属空间群为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$,颗粒形态相似、大小均一,堆积粒径约为 250nm 的超细粉体。XPS 分析表明,样品中没有杂质元素,其中钴主要是以 Co^{3+} 形式存在,样品表面的吸附氧(α -氧)含量(68.45%)远大于晶格氧(β -氧)的含量(31.55%)。

利用自制的催化反应器,研究了 SrCoO_x 对模拟染料废水(酸型红 G)的处理。在磁搅拌子搅拌和紫外光照共同作用下, SrCoO_x 在紫外灯的照射下 60min 以内能将酸性红 G 溶液(30mg/L)完全脱色,将其中的偶氮结构、苯环和稠环结构彻底破坏分解。

同时实验还表明,催化剂合成温度及时间、投加量、反应物的初始浓度、pH 等因素对催化降解效率都有明显的影响。采用柠檬酸聚络合法在 800°C 下煅烧 8 小时获得的样品降解能力较强。对于不同浓度酸性红 G 溶液, SrCoO_x 都有明显的处理效果。对于浓度低于 40mg/L 的溶液具有很好的处理效果,去除率超过 90%。对高浓度染料溶液(175mg/L),去除率仍可达到 58%。催化剂的最佳投加量应在 0.75mg/L 左右。

最后,通过红外光谱和紫外可见光谱分析,探讨了酸性红 G 的降解机理。酸性红 G 溶液的脱色不是因催化剂的吸附作用,而是 SrCoO_x 粉体在紫外灯照射下的催化降解作用。其中可能包括光催化氧化及机械力催化氧化等多方面的协同作用。

关键词: 钴酸锶, 柠檬酸聚络合法, $\text{P6}_3/\text{mmc}$, 催化氧化, 酸性红 G

Abstract

Catalytic oxidation technology in the treatment of dye effluent is an extremely valuable subject, which is of high efficiency, energy saving and non-second contamination.

Due to the oxidation states (II, III and IV) of cobalt, a wide range of oxygen stoichiometry, several crystalline formations, and special electron structure, cobaltite salt is the best choice in development of new function-materials. Strontium cobaltite is a promising material for fabrication of dense ceramic membranes for oxygen separation, solid electrolytes, solid oxide fuel cells and electrocatalytic reactors and so on. Strontium cobaltite, however, is hardly used in the environmental protection.

In the article, strontium cobaltite powders were synthesized by two ways, chemical co-precipitation (CCP) method and polymerized complex method based on citrate process (PC). And samples obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG-DTA), scan electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and so on. Furthermore, samples, as catalysis, were used to degrade simulation dye effluents, such as solutions of Acid Red G, Direct Bordeaux, Direct Red and Methylene Blue.

The single-phase, microcrystalline homogeneous SrCoO_x powders were synthesized successfully using a easily-controlled method (PC) at a lower temperature (800°C) for a shorter holding time (10h) in static air, compared with chemical co-precipitation technique and other methods published. The formation process, the structure and homogeneity of the obtained powders have been investigated by TG-DTA, XRD and SEM measurement. The reflections of the powders obtained were indexed on the space group $P63/mmc$ (194) with lattice parameter $a=5.486 \pm 0.006 \text{ \AA}$ and $c=4.20 \pm 0.06 \text{ \AA}$ via analysis using the Rietveld method. The average size of SrCoO_x powder by PC method at 800°C for 10h is about 250 nm. SEM exhibits SrCoO_x powders were of homogenous in distribution of the size and the shape. X-ray photoelectron spectrum (XPS) shows that, the sample don't contain else element, in which Co is present as Co^{3+} and the amount of adsorption oxide (68.45%) is more than that of crystal lattice oxide (31.55%).

On the other hand, using ultraviolet lamp as irradiator, the decomposition

experiments of water soluble dye acid red G were carried out in the suspension system of SrCoO_x . The complete discoloration of acid red G and the destruction of structure of azo, benzene ring and condensed nucleus show a good catalytic oxidation activity of the powder. Moreover, the experiment was done to study the relationships between removal rate and catalysis synthesis temperature, hold-time, usage amount, initial concentration and pH value of Acid red G solution. The conclusion is that, SrCoO_x powder by PC method at 800°C for 10h shows a good performance.

In the end of article, mechanics of Acid Red G decomposition was analyzed by infrared analysis (IR) and ultraviolet-visible light analysis (UV-Vis). In conclusion, main action is not adsorption action, but the multi-reasons cooperation action, including photocatalytic oxidation and mechano-catalytic oxidation.

Key words: SrCoO_x , Polymerized complex technique, P63/mmc, Catalysis oxidation, Acid red G

此页若属实，请申请人及导师签名。

独 创 性 声 明

本人声明，所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名： 刘颖 日期 2004年12月

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生签名： 刘颖 导师签名： 张毅 日期 2004年12月

注：请将此声明装订在论文的目录前。

第 1 章 绪 论

1.1 染料废水的来源及水质特征

随着纺织工业的迅速发展, 染料的品种和数量日益增加, 染料生产和印染废水已成为水环境的重点污染源之一。据统计, 在染料生产过程中, 每生产 1 吨染料, 要随废水损失 2% 的产品。而在印染过程中损失量更大, 为所用染料的 10% 左右^[1]。随着染料纺织工业的迅速发展, 染料的品种和数量日益增加, 印染废水已成为水系环境的重点污染源之一。

染料行业中大量使用的是有机染料, 而有机染料一般是由芳香烃类化合物经一系列化工单元操如硝化、磺化、羧化、胺化、重氮化、偶合等合成而得。所以染料废水的水质十分复杂, 其特点主要表现为^[1]:

①水量大、有机污染物含量高、色度深、pH 值变化大、水质变化剧烈, 增加了处理难度。

②各种染料废水中的 pH 值、COD_{Cr}、BOD₅、颜色等差异较大; BOD/COD 值小, 可生化性差。

③PVA 浆料和新型助剂的使用, 使难生化降解的含量大大增加。

据 1998 年 EPA (美国环境保护局) 统计的数据表明^[2], 除还原染料外, 每生产 1 吨染料约产生 1~700 吨含有毒有害有机物的废水, 还原性染料有时比例高达 8000 吨。通常偶氮型染料的化学需氧量和生物需氧量的排放量约为 80 和 25 kg/(kg 产品), 对其它染料, 排放量要略低一些。部分染料废水水质参见表 1-1。

表 1-1 部分染料废水水质情况

Table 1-1 The water-quality constituents of the dye waste water partly.

废水种类	pH 值	色度/倍	SS(mg/L)	COD(mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	BOD ₅ /COD	备注
印染厂	8.5-10	200-500	100-300	400-500	200-300	0.375-0.5	
色织厂	7-9	30-40	200-300	250-300	100-300	0.4-0.43	国内调
毛纺厂	5-7	100-200	500 左右	300-500	150-300	0.5-0.6	查资料
针织厂	9-14	<200	200-300	200-500	100-200	0.5	

1.2 染料废水的处理方法及其进展

1.2.1 物理法

物理处理中应用最多的是吸附法。目前,在物理处理中外主要采用活性炭吸附法。该法对去除水中溶解性有机物非常有效,但它不能去除水中的胶体和疏水性染料,对阳离子染料、直接染料、酸性染料、活性染料等水溶性染料具有较好的吸附性能。近年来新发展的活性炭纤维用于对废水中染料的吸附研究也取得了一定成果^[3]。利用粉煤灰的吸附脱色是电厂废物综合利用的方法之一,粉煤灰吸附后进窑制砖可消除二次污染^[4]。

膜分离技术用于印染废水处理始于 70 年代初期。1983 年 Tinghuis^[5]报道了用反渗透技术对 13 种酸性、碱性染料溶液的分离结果。1982 年中国科学院环境化学研究所与北京光华染织厂合作进行了超滤法处理还原染料废水的研究试验^[6],脱色率一般在 95%-98%,COD 去除率在 60%-90%,染料回收率大于 95%。鲍廷镛等^[7]采用反渗透技术对锦纶染色废水进行了处理,达到了排放标准。

1.2.2 化学法

化学法是指通过化学反应来处理废水的方法。主要包括化学混凝法、氧化法、电解法、超声波降解法等方法。

1.2.2.1 化学混凝法

化学混凝法是染料废水处理的常用方法,它具有投资低、设备占地少、处理容量大、脱色率高等优点。但近年来染料工业的发展使得染料的生产 and 染色工艺更复杂,生产方法繁多,染料分子更为复杂,混凝脱色难度增加。据资料表明^[8],染料废水混凝脱色效果与染料分子结构及由此形成的物理化学特性有密切的关系:(1)染料分子结构中的亲水基团如-SO₃H, -COOH 等占的比例小,染料是疏水性,如分散、还原、硫化等染料,脱色效果比较好;(2)染料分子结构中虽有较多-SO₃H 等亲水基团,但染料分子在水中缔合度

高,如直接染料和大分子活性染料,混凝脱色一般效果好;(3)染料分子量小且亲水性基团-SO₃H 等占的比例较大或染料在水中呈离子状态分散,如强酸性染料和阳离子染料,脱色效果差。

1.2.2.2 氧化法

氧化法也是染料废水处理常用方法之一,目前主要有:化学氧化法(Chemical Oxidation)、湿式氧化法(Wet-Air Oxidation)和催化氧化法(Catalytic Oxidation)。

化学氧化法,即废水中的溶解状态的无机物和有机物,通过化学反应被化学反应氧化为微毒或无毒的物质,从而达到处理的目的。通常用的氧化剂有 O₃、H₂O₂、ClO₂ 和 KMnO₄ 等。胡文容等^[9] 研究了超声强化臭氧氧化法降解偶氮染料。结果表明,与单纯的臭氧氧化相比,超声协同臭氧氧化速度快,偶氮染料分解彻底。机理主要表现在超声氧化效应产生的高能条件促使臭氧迅速分解,产生大量强氧化性自由基,偶氮染料受到这些自由基氧化而降解,溶液颜色迅速消失。

湿式氧化法,是在高温高压下,用空气或其它氧化剂将废水中的溶解的、悬浮的有机物或无机物质在水相中氧化分解,去除 COD, BOD 和 SS 的方法。可分为湿式空气氧化法和超临界水氧化法。其机理是高温、高压促进氧化剂的传质过程,由氧化能力极强的羟基自由基氧化分解有机物。

催化氧化法,是指通过催化途径产生氧化能力极强的羟基自由基,氧化降解有机物。主要有常温常压下的催化氧化法、高温高压下的湿式催化氧化法及光催化氧化法。其中光催化氧化法是利用光催化剂在光照的条件下发生氧化降解。姚清照等^[10]制备了纳米结构 TiO₂ 膜及光透电极,并以此作为工作电极和光催化剂,研究了光电催化方法对水溶液中染料的降解效果。纳米 TiO₂ 光催化氧化法^[11]降解碱性染料时,纳米 TiO₂ 的用量在(200-2000) mg/L 范围内脱色效率高。活性染料体系在纳米 TiO₂ 低用量时,脱色效率较低,随用量增大脱色率明显升高,至 1000mg/L 时达最高。不同结构的染料,其光降解难易程度不同^[12];其中芳甲烷结构 > 偶氮结构 > 蒽醌结构。光氧化法处理印染废水脱色效率较高,但设备投资和电耗还有待进一步降低。

1.2.2.3 电解法

采用石墨、钛板等作极板,以 NaCl 、 Na_2SO_4 或水中原有盐料作导电介质,对染料废水通电电解,阳极产生 O_2 或 Cl_2 ,阴极产生 H_2 。新生态氧或 NaClO 的氧化作用及 H_2 的还原作用破坏染料分子结构而脱色,此法称电解法。电解对处理含酸性染料的印染废水有较好的处理效果,脱色率为 50%-70%,但对颜色深、 COD_{Cr} 高的废水处理效果较差。对染料的电化学生物学性能研究表明,各类染料在电解处理时其 COD_{Cr} 去除率的大小顺序为:硫化染料、还原染料 > 酸性染料、活性染料 > 中性染料、直接染料 > 阳离子染料^[13]。目前这种方法正在推广应用。

近年来有研究采用了铁屑微电解法,该方法是利用铁-碳粒在电解质溶液中腐蚀形成的微电解过程及其腐蚀产物来处理废水的一种电化学技术^[14]。其特点表现为电极反应过程不耗电,而能产生氧化还原、电附聚等作用,电极反应产生的新生态 Fe^{2+} 还具有较强的絮凝作用。新型电极的采用不但消除了析氢和析氧等副反应,同时也克服了传统电化学法能耗大、成本高的缺点,具有一定的应用前景。

1.2.2.4 超声波降解法

超声波(Ultrasound)作为一种新的能量形式在化学化工领域中的应用研究获得了许多有价值的成果。祁梦兰^[15]采用声化学氧化法作预处理,可使生物难降解的染料废水可生化性 BOD_5/COD 值由 0.22-0.28 提高到 0.44-0.51。超声波对化学反应所产生的独特作用以及它的良好应用前景正越来越引人注目。

1.2.3 生物方法

1.2.3.1 常规生物处理法

生物处理法分为好氧法和厌氧法。好氧法处理效率高、速度快、比较经济,是废水处理的主要方法;厌氧法因代谢速度慢、停留时间长、容器体积

大、影响因素多、造价高等不利因素，一般用于有机污泥或浓度特高的废水处理。实践表明，传统的生物学废水处理厂并不能对纺织、印染废水中的有机染料起到有效的降解作用。但近年来，由我国中科院环境研究所自行研究开发了厌氧水解（酸化）工艺对可生化性差的染料废水有一定的作用^[16]。它是利用兼性厌氧菌在缺氧的条件下的水解酸化反应，将大分子有机物水解成可为微生物直接利用的小分子有机物（酸），从而使得废水的可生化性提高。然后转为好氧生物处理。

1.2.3.2 真菌技术

真菌技术是新近发展起来的一项创新的环境生物技术，主要是利用以黄孢原毛平革菌为代表的白腐真菌对各种有害的、难降解的、在环境中宿存的异生物质具有广谱、高效、低耗、适用性强的生物降解能力^[17]。许多白腐真菌对染料有广谱的脱色和降解能力，可能是由于其在次生代谢阶段产生的木质素过氧化酶和锰过氧化酶所致。培养条件对白腐真菌脱色及降解活性有较大的影响。Conneely 等^[18]的研究表明，白腐真菌(*Phanerochaete chrysosporium*)对一些染料废水，如酞菁染料、Remazol 绿蓝 G133、Everzol 绿蓝和 Heligon 蓝 S4 等有较好的生物吸附作用，并通过胞外酶(如锰过氧化酶)的代谢作用使染料得以脱色。

1.2.3.3 固定化微生物技术

固定化微生物技术是将可降解染料的微生物固定在载体表面,可以提高微生物的降解效率。用于固定化的微生物有单一、混合等多种方式。实验证明，混合菌能更好地发挥脱色作用。固定化脱色菌载体的发展也大大缩短了反应时间，提高了脱色率，如凹凸棒颗粒固定化柱在 6h 内可对 60 mg/L 混合染料脱色 91%，是一种具有较高实用价值的固定化技术^[19]。

1.3 钙钛矿结构催化剂的研究现状

1.3.1 晶体结构

本研究中合成的钴酸锶 (SrCoO_x) 晶体, 经分析确定其为钙钛矿结构。钙钛矿型复合氧化物是一种结构特殊的金属氧化物, 其结构通式为 ABO_3 。A 位为离子半径较大 ($>0.09\text{nm}$) 的金属离子, 通常是碱金属、碱土金属及铜系元素; B 为离子半径较小 ($>0.05\text{nm}$) 的金属离子, 通常为过渡金属元素以及 Al、Sn 等。图 1-1 为钙钛矿型复合氧化物的结构图, 在钙钛矿型结构中, B 位离子一般占据一个八面体结构中心, A 位离子和氧离子组成一个面心立方格子, O 位位于立方体各条棱的中点, A 位位于立方体的中心。通常这个结构的稳定条件是:

$$r_A > 0.90, r_B > 0.51$$

$$\text{Gold-Schmidt 条件: } 0.75 < t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) < 1.0$$

其中 r_A 、 r_B 、 r_O 分别为 A、B 离子和氧离子半径, t 为允许因子。

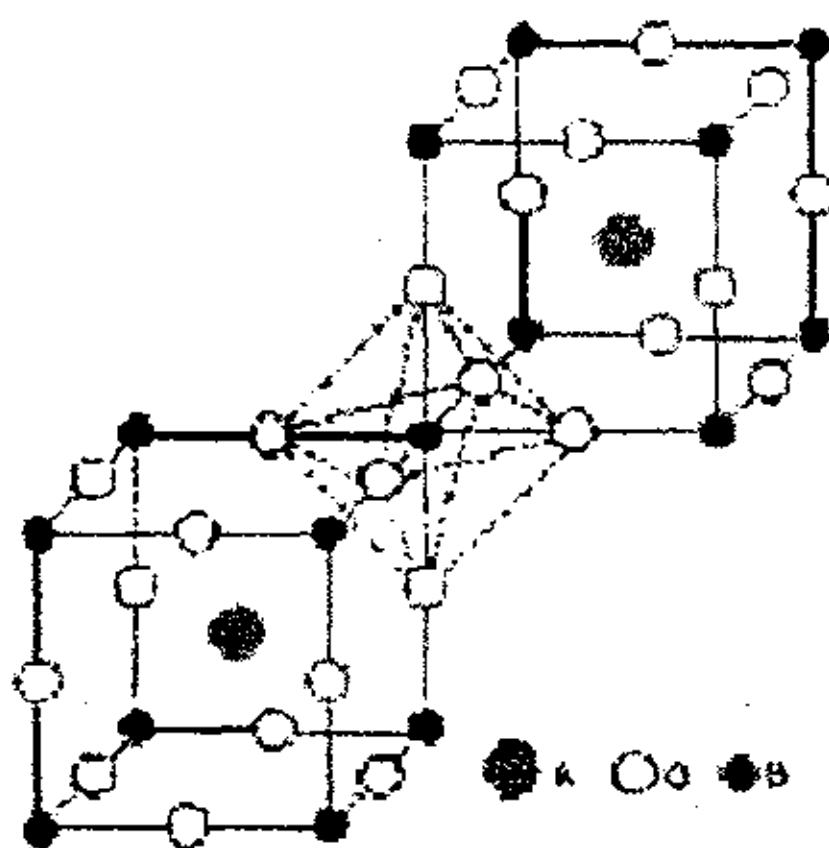


图 1-1 钙钛矿型复合氧化物结构示意图^[20]

Fig. 1-1 The structure picture of perovskite.

1.3.2 钙钛矿氧化物的制备

钙钛矿型复合氧化物作为一种极有发展前途的功能材料备受关注，它的制备方法有许多种，主要包括固相法、气相法、柠檬酸络合法、共沉淀法和水热法。

1.3.2.1 固相法

固相法也称氧化物烧结法，是制备钙钛矿粉体较常用的一种方法。该方法是将两种或两种以上的物质，按照化学计量比称量后混合，利用机械粉碎、电火花爆炸、高能球磨等方法将其研细并使之混合均匀。然后将粉末放入坩埚中，在箱式电阻炉内于所需温度下煅烧，即得产物。固相法是一种设备和工艺简单、便于工业化生产的粉体制备方法，也是目前在科研和工业化生产中采用的最主要的一种方法，但因原料较难混合均匀，反应温度高，反应不易进行完全，故生产出的粉体颗粒较大，并且分布不均匀，常常混有杂相^[21]。

1.3.2.2 气相法

气相法是以金属、金属化合物为原料，通过热源、电子束激发气化或诱导，在气相中进行化学反应，并控制产物的凝聚、生长，从而制备光催化剂。该法具有产物纯度高、粒度可控等优点，但其技术设备要求高，成本高^[21]。

1.3.2.3 柠檬酸络合法

柠檬酸法是针对某些钙钛矿的高温固相合成学要较高的温度，且不易获得单相所采用的一种方法。它是将所需金属离子的水溶液与柠檬酸混合均匀，形成络合物，经缩聚、凝胶达到分子级混合，再进行干燥，最后烧结得所需产物。该方法中，柠檬酸稍有过量，可以保持金属离子有足够的络合剂，从而保证在低温煅烧时有足够的分散度，防治聚结，以实现粒度超细化^[21]。

1.3.2.4 共沉淀法

共沉淀法是将两种或两种以上的金属盐混合溶液与共沉淀剂进行沉淀，

以制备多组分沉淀物。其特点是几个组分同时沉淀，各组分间达到分子级的均匀混合，在热处理时可加速组分间的固相反应。

该方法所得的产物具有较小的粒径，但其均匀性不如柠檬酸法。这主要是因为是在沉淀过程中，由于加料方式不同，溶液的 pH 值发生变化，并且每种沉淀组分的溶度积也不相同，开始出现沉淀物和沉淀完全时的 pH 值也不同，因此由于沉淀条件的不同，共沉淀产物的均匀性存在明显的差异^[21]。

此外，操作过程中会出现沉淀剂与沉淀组分混合不均，使得体系各处饱和度不同，容易出现称沉淀颗粒粗细不一，杂质带入较多的情况^[22]。

1.3.2.5 水热法

水热法制得的粉体结晶度高，团聚少，烧结活性高，受到人们的广泛重视。水热法是在特制的密闭反应容器（高压釜）里，采用水溶液作为反应介质，通过对反应容器加热，创造一个高温、高压反应环境，使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶。水热法制备陶瓷粉体实质上是一个前驱物在水热介质中溶解，进而成核、生长，最终形成具有一定粒度和结晶形态的晶粒的过程

水热法与溶胶-凝胶法相比，水热法产物的结晶度和纯度都有明显提高。溶胶-凝胶法反应原料价格高且有时较难得到（反应操作也较复杂）这在一定程度上限制了对产物性质和结构的深入研究。水热法由于原料价廉易得，反应温度较低及易得到纯相等特点，而在微孔晶体及亚稳相的合成中得到了广泛的应用。

1.3.3 钙钛矿氧化物在多相催化中的应用

1.3.3.1 尾气净化

目前发达国家汽车尾气净化器所用的催化剂主要是铂与钨、铑，但这些贵金属资源稀少，从可持续发展的战略观点来看，用资源丰富的贱金属氧化物代替贵金属是发展方向，所以近年来，钙钛矿型催化剂和相关氧化物引起了很大关注，除了它们相对价廉易得外，还因为它们的结构稳定和具有良好

的催化性能。徐菁利等^[23]人的实验结果表明, 钙钛矿型四元复合氧化物催化剂 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ 对 CO 和 NO_x 的氧化还原消除都具有较高的活性, 且在脉冲中毒实验中该复合氧化物仍表现出良好的抗硫毒性能。陈广新等^[24]的研究表明双取代的催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{CeO}_2\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂对 NO_x 具有相当的催化活性和较好抗水蒸气能力。

1.3.3.2 CO 的氧化

随着钙钛矿型复合氧化物 (ABO_3) 的研究, 人们发现 ABO_3 化合物具有良好的 CO 催化氧化性能和稳定性, 1971 年 Libby 提出用钙钛矿型钴酸镧代替贵金属作为汽车尾气净化催化剂, 引起了人们对 ABO_3 化合物 CO 催化氧化性能的重视, 并在此方面的研究取得了令人鼓舞得成果^[25]。刘源^[26]介绍了 A 位离子和 B 位离子取代对钙钛矿型氧化物结构及光催化性能的影响。薛屏等^[27]用浸渍法将钙钛矿型复合氧化物成功地载于多孔陶瓷载体上, 大幅度提高了它们的光催化活性。

1.3.3.3 烃的氧化

由于现在从大的热电厂到小的燃气热水器, 燃烧都不完全, 烟气中含有 CO 及未燃烧的烃类, 直接排入大气; 另外, 涂料、漆包线制造以及电子器件清洗等行业大量使用有机溶剂, 最后也排入大气, 既污染环境, 又浪费能源。于是人们采取催化燃烧方法来治理有机废气污染。适当控制催化剂的活性, 可使烃类不被完全氧化成 CO_2 和水, 而生成预期的含氧化合物。在部分氧化反应中研究较多的是氧化脱氢。如陈铜^[28]研究了掺杂钛酸盐催化剂用于乙烷氧化脱氢(ODHE)的催化行为, 发现适量的 Li^+ 取代 Ti^{4+} 后可明显改善催化剂对乙烯的选择性。

1.3.3.4 光催化分解水

氢能, 已普遍被人们认为是一种最理想的新世纪无污染的绿色能源, 同时水和阳光也被认为是一种取之不尽的物质, 利用阳光从水中获得氢的过程

是一种完全的可持续开发和利用过程。如何大规模地廉价制取 H_2 ，是人们致力研究的课题，光催化分解水是一条通过化学方法利用太阳能的新途径。

在 1976 年 Wrighton 就观察到水中悬浮有 $SrTiO_3$ 粉末时，在光照下可将水分解为 H_2 和 O_2 。后来的一些工作表明，若在 $SrTiO_3$ ^[29] 上负载少量金属镍，有助于电子迁移，使氢的产率提高剂的活性和稳定性，降低催化剂的生产成本。研究表明：催化活性强烈依赖于催化剂微粒的大小，而微粒大小则取决于制备方法。

1.4 钴酸锶的研究现状

目前，国内对钴酸锶的研究报道较少，主要集中在 $A_ySr_{1-y}CoO_x$ ($A=La, Dy$ 等) 型的合成研究上。李远强^[30]等采用化学共沉淀法在 1100°C - 1200°C 下合成了 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ ，并对其制备和结构进行了研究。魏坤^[31]等人在低温下 (700°C) 用柠檬酸法合成纳米晶稀土复合氧化物 $Dy_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ ，对其低温形成机理进行了研究。

由于钴具有多种氧化态 (Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+})，所以钴酸锶具有广泛的氧等比性^[32-33]，并且根据合成的温度不同表现出不同的晶体形态^[32-37]。由于其具有良好的电子、氧离子的传导性和好的电化学活性，被作为一种杰出的功能材料被用于合成透氧陶瓷膜、固态电极、固体氧化电池和电催化反应器等^[38-43]。

许多人对制备合成钴酸锶粉体或薄膜进行了系统研究。大多采用固相反应和标准陶瓷合成技术进行制备^[43-45]。如 Vashook 等^[43]在空气中采用固相反应技术合成钴酸锶，先将 $Sr(NO_3)_2$ 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 混合，在 700°C 下煅烧 20 小时，再在 800°C 下煅烧 20 小时，最后在 950°C 下煅烧 15 小时，其间经过多次研磨。通常的合成方法存在着不少缺点，如反应温度较高，煅烧时间较长，生成物纯度过低等等。

近年来，以半导体 TiO_2 为光催化剂的光催化法来处理染料废水的研究倍受关注，同时对钴酸盐(特别是对基于 $LaCoO_3$ 的催化剂)的光催化氧化还原活性的研究日益增多^[46-49]，但对钴酸锶($SrCoO_x$)的催化活性的研究鲜有报道。

1.5 研究的目的、意义及内容

在我国工业废水中, 印染废水占的比例较大。其中有机物含量高、成分复杂、色度深、水质变化大已成为国内外公认的难处理的工业废水之一。随着染料工业的迅速发展, 正在使用的染料已达数万种。目前应用于染料废水的处理方法很多, 但不是流程过于复杂就是处理效果不理想。

半导体光催化处理印染废水是近年来发现的新方法, 它能有效地氧化分解有机物、还原重金属离子、杀灭细菌和消除异味, 日益受到环境工作者的青睐。其中最具代表的有 TiO_2 。由于它具有高活性、安全无毒、化学性质稳定、耐化学及光腐蚀、难溶、成本低等优点, 一直为人们研究和关注。由于 TiO_2 的带隙能为 3.2eV , 在近紫外光处的光利用率高, 但在可见光和红外光范围内光利用率不尽人意。所以, 众多科研人员在致力于新型催化剂制备和现有催化剂的改良方面的研究。希望能寻求出一种催化剂能有效的利用太阳能, 能在可见光下催化降解污染物。这需要研究人员去深入研究催化剂的机理, 探索新型催化剂的开发和研制, 这也是本研究的目的和意义之所在。

本课题正是基于上述大前提下, 致力于新型催化剂的研究。有针对性地围绕着钴锶复合氧化物, 探索性地把它在其它方面已有应用的钴锶复合氧化物(如电极材料)应用到污水处理中。

根据现有资料分析^[46-49], 钴具有可变价态, 在和其它氧化物复合时, 易发生离子价态歧化, 容易引起晶格的畸变。在部分复合氧化物(如钴酸镧)中, 出现了氧空位和非化学整比性等现象。这使它产生各种奇异的功能, 已应用到微型电容器、电脑记忆元件、超导体微型固体电池及氧化分解污染物中。

本课题的目的在于探索钴酸锶的合成方法、工艺及条件, 研究催化性能, 探讨降解污染物的反应机理。具体研究内容如下:

- 1) 分别用化学共沉淀法和柠檬酸聚络合法合成 SrCoO_x , 通过测试分析和降解实验, 寻找一种较好的合成方法和合成工艺;
- 2) 对样品的 XRD 衍射图进行比较分析, 探求最佳煅烧温度和煅烧时间;
- 3) 对较理想的样品进行指标化和结构分析确定合成样品 (SrCoO_x) 的结构。

- 4) 用合成的样品降解酸性红 G，研究一些条件（如催化剂的煅烧时间，煅烧温度，催化剂用量，染料溶液的初始浓度，pH 等）对处理效果的影响；
- 5) 研究其对染料溶液（如酸性红 G，直接枣红等）的催化降解效果；
- 6) 通过红外光谱、紫外-可见光谱测试，分析降解后的酸性红 G 溶液，并对其降解酸性红 G 的机理进行初步探讨。

第 2 章 SrCoO_x 的合成、表征及合成方法的比较

2.1 引言

合成复合金属氧化物的方法有很多,一般来讲,主要有三种,即气相法,固相法和液相法^[51]。

气相法,是以金属或其化合物为原料,通过热源、电子束、激发气化或诱导,在气相中进行化学反应,并控制产物的凝聚、生长,从而制备催化剂。该法具有产物纯度高、粒度可控等优点,但其技术设备要求高。

固相法,是两种或两种以上的物质利用机械粉碎、电火花爆炸、高能球磨等方法混合后制备催化剂的一种较为常见的方法,也称氧化物烧结法。该方法设备简单、操作方便,成本较低,但固固颗粒的混合只有整体的均匀性,而无局部的均匀性,不能象两种流体那样可能达到完全的混合。

液相法中常用于合成复合金属氧化物的方法有化学共沉淀法,溶胶凝胶法,水热法等。

化学共沉淀法,在含多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后,使金属离子共同沉淀,称之为化学共沉淀法。它可分成单相共沉淀和混合物的共沉淀。其特点是:几个组分同时沉淀,各组分间达到分子级的均匀混合,在热处理时可加速组份间的固相反应。

溶胶凝胶法,是 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的新工艺,近年来许多人用此法制备纳米微粒。其基本原理是:将金属醇盐或无机盐经水解直接形成溶胶或经解凝形成溶胶,然后使溶质聚合凝胶化,再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分,最后得到无机材料。其特点有(1)化学均匀性好,由于溶胶-凝胶过程中,溶胶由溶液制得,故胶体内及胶体间化学成分均一;(2)高纯度,制备过程中无需机械混合;(3)该法可容纳不溶性组分或不沉淀组分。

许多人已经系统地研究了 SrCoO_x 粉体或薄膜的合成,但多采用固相法

和标准陶瓷合成技术进行 SrCoO_x 的制备^[43-45]。例如, Vashook 等^[43]通过固相法用 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制得 SrCoO_x 。先在 700°C 下煅烧 20 小时, 冷却后研磨, 然后在 800°C 下煅烧 20 小时, 冷却后研磨, 最后在 950°C 下煅烧 15 小时, 冷却再研磨。显然, 反应温度高, 所需时间长。

本文分别采用了化学共沉淀法和柠檬酸聚络合法制备钴锶复合金属氧化物 (SrCoO_x) 催化剂。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及仪器

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司;

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司;

草酸, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司;

无水乙醇, AR, 湖北省医药公司;

柠檬酸, A.R., 天津市河北区海晶晶系化工厂;

乙二醇, AR, 湖北省医药公司;

分析天平, 上海天平仪器厂;

WCJ-802 型控温式磁力搅拌器, 江苏泰县姜埝无线电厂;

XSTH-83 型远红外烘烤箱, 柳州探矿机械厂;

DRZ-4-16 型马弗炉, 天津市科学器材设备厂。

2.2.2 合成方法

2.2.2.1 化学共沉淀法(Chemical Co-Precipitation Method)

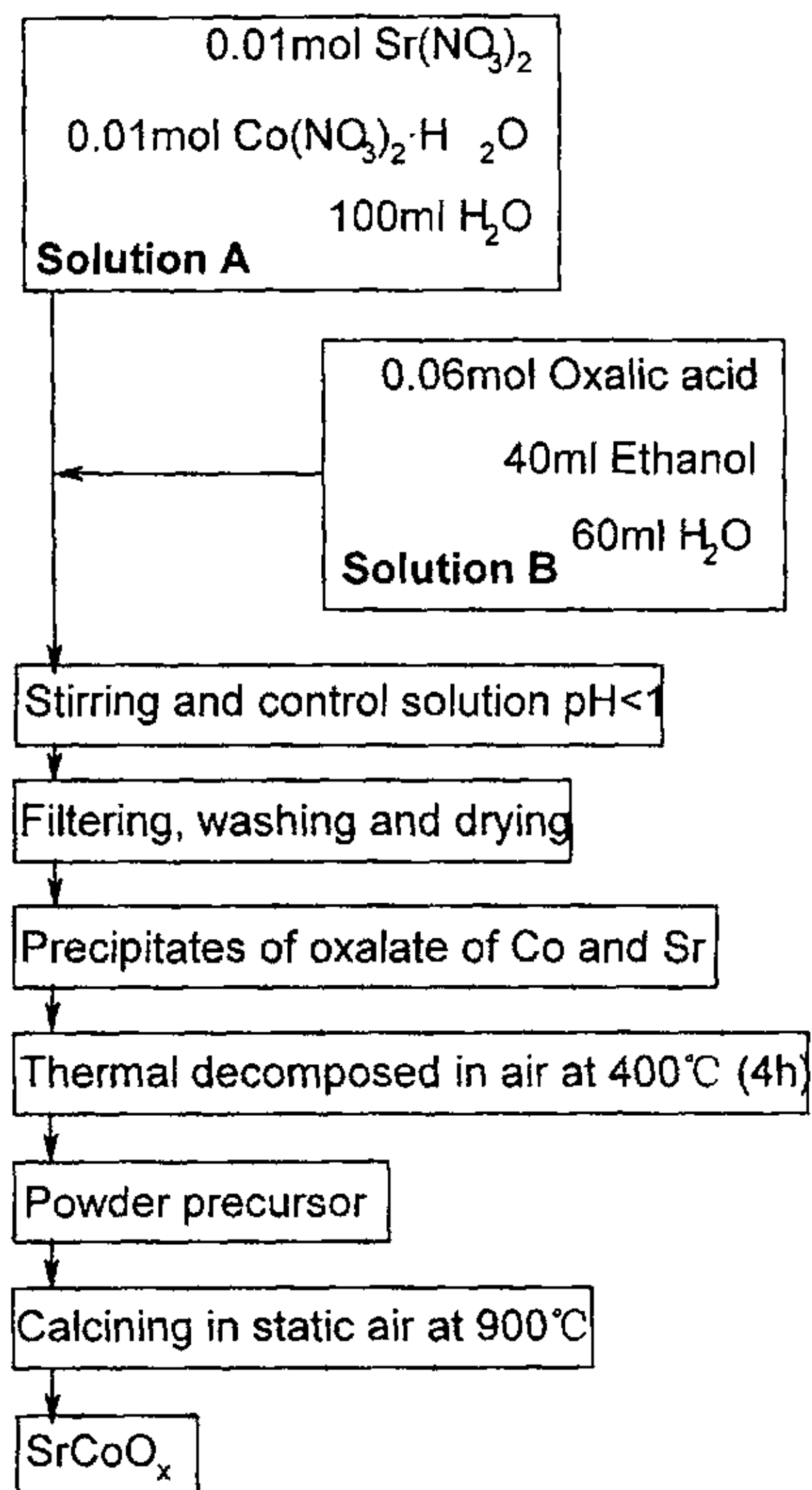


图 2-1 化学共沉淀法制备 SrCoO_x 流程图.

Fig.2-1 Flow chart for preparing SrCoO_x by the chemical co-precipitation method.

根据摩尔比，称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 各 0.01 mol。将其溶于蒸馏水水中获得溶液 A。把 0.06 mol 草酸溶解于 60 ml 蒸馏水中，再加 40 ml

无水乙醇，混合均匀获得溶液 B。将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中，不断搅拌促进反应进行。调节 pH 值，过滤，醇洗若干次后，置于烘箱中烘干，获得草酸钴和草酸锶的混合沉淀物。在 400℃ 下热解 4 小时后，研磨获得化学共沉淀法的前驱体。然后，在 900℃ 下煅烧，研磨获得 SrCoO_x 样品。该流程可详见图 2-1。

2.2.2.2 柠檬酸聚合络合法(Polymerized Complex method based on citrate process)

柠檬酸聚合络合法详见图 2-2，金属盐，柠檬酸和乙二醇间的聚合络合反应机理详见图 2-3。将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比溶于柠檬酸的水溶液中（柠檬酸：金属离子 = 3:1）。磁力搅拌约半小时促进金属离子与柠檬酸的络合反应。加入乙二醇，水浴加热并搅拌约 2 小时，加速柠檬酸盐与乙二醇间的聚脂化反应。将溶液置于蒸发皿中，在电炉上延时加热（约 100℃），蒸发多余的水份，直至生成粘性的、多泡的紫红色树脂。陈化约 12 小时后，电炉加热，无焰自燃。所得固体在 450℃ 下进一步焦化 4 小时，使其中的有机物氧化完全。经研磨获得柠檬酸聚合络合法的前驱体。然后，在不同温度（600℃-900℃）下煅烧不同时间（2-10 小时），最后再次研磨获得 SrCoO_x 样品。

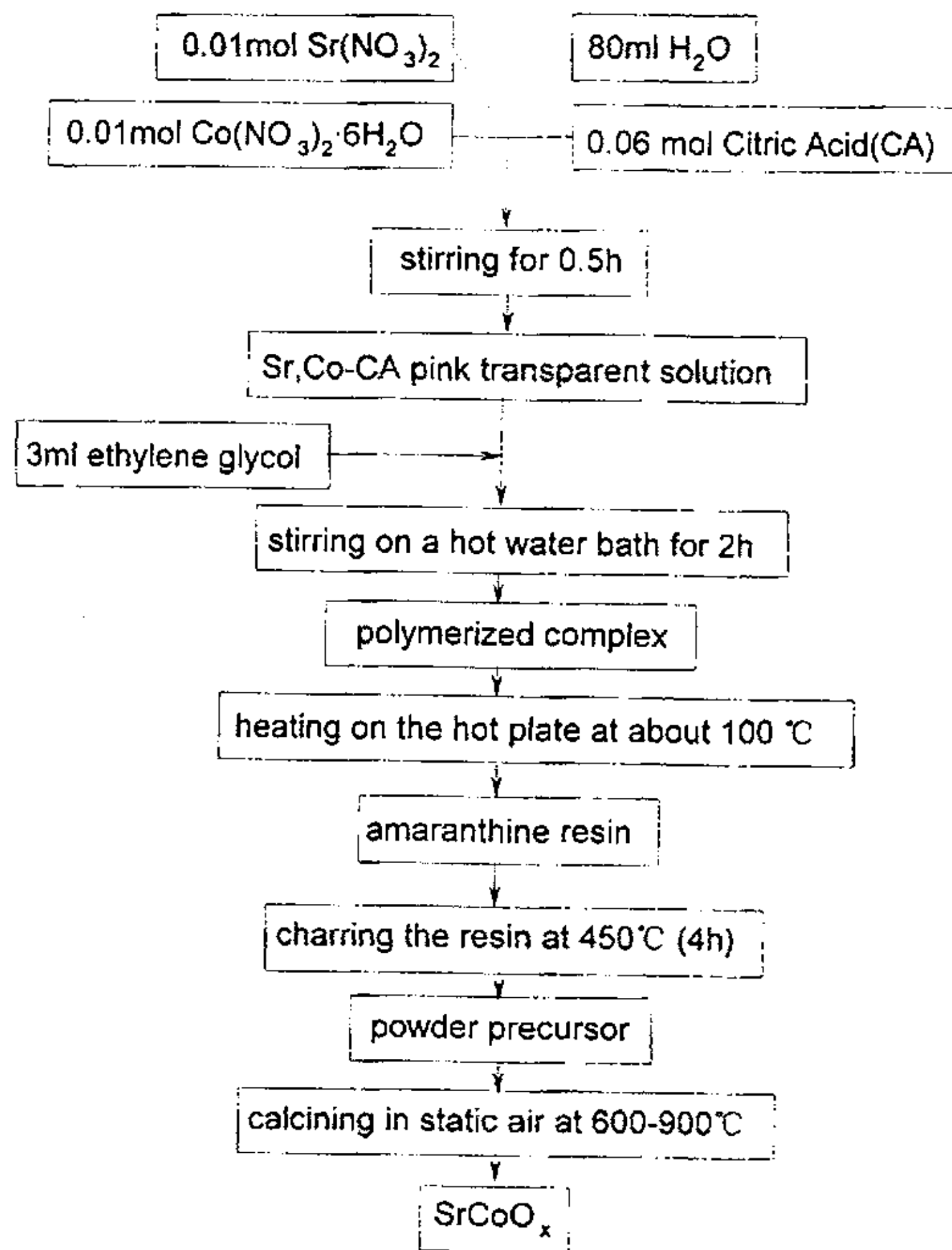


图 2-2 柠檬酸聚络合法制备 SrCoO_x 流程图.

Fig.2-2 Flow chart for preparing SrCoO_x by the Citric Acid Polymerized Complex method.

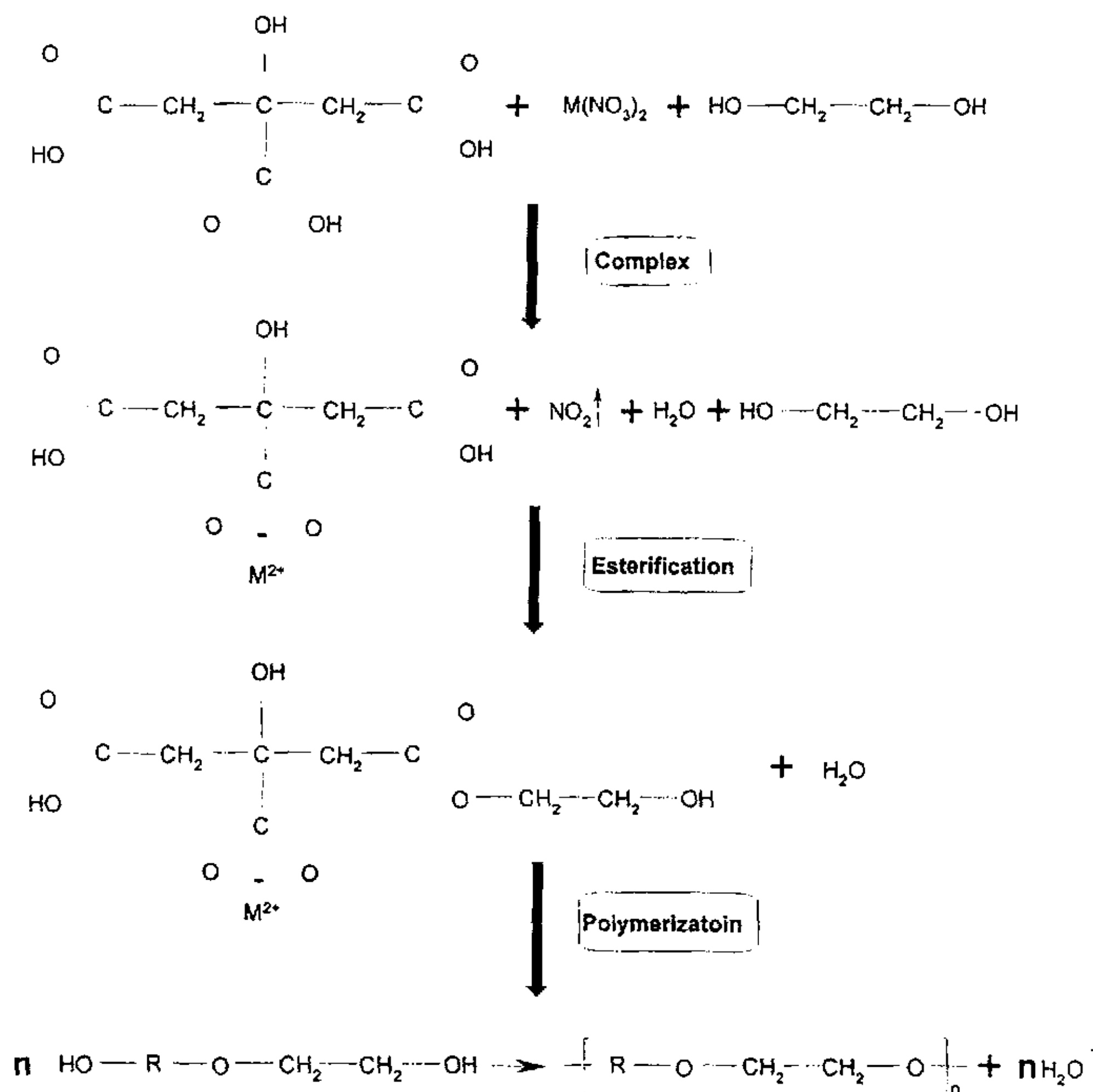


图 2-3 硝酸盐、柠檬酸和乙二醇间的聚络合反应.

Fig. 2-3 Polymerized complex reaction of metal nitrate, citric acid and ethylene glycol. (M, Sr or Co).

2.2.3 分析方法及表征

2.2.3.1 热重差热(TG-DTA)

分析目的: 分析结晶温度;

仪器型号: NETZSCH STA 449C;

测试条件: 温度范围为 30℃-980℃;

加热速率为 10℃/分钟。

2.2.3.2 X 射线粉体衍射(XRD)

分析目的：分析组成及晶体结构

仪器型号：D/MAX-RB（日本理学）

测试条件：辐射 Ni 过滤 CuK α ($\lambda=0.1540558\text{nm}$)；步长 0.02°；

管压 40kV；

管流 50mA；

扫描速度 15° /分钟；

扫描范围 2Theta=10-70°。

2.2.3.3 X 射线光电子能谱(XPS)

分析目的：分析钴酸锶中钴的化学价态及氧的组成

仪器型号：ESCALAB MK II 多功能电子能谱仪（英图，VG 公司）

2.2.3.4 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)

分析目的：物理形态及颗粒尺寸

仪器型号：JSM-5610LV 扫描电镜（日本电子）

2.3 结果与讨论

2.3.1 SrCoO_x 晶体结构分析

经过比较，在已出版的文献^[51]中的 XRD 数据与本实验中所得到的样品 (SrCoO_x) 的数据十分相似。衍射线可由六方 2H 晶格指标化，但是所查阅的文献^[32-45, 51]中没有指出 SrCoO_x 所属空间群。所以本论文进行了一定程度的研究。在晶体分析过程中，利用了些软件进行分析，如软件包 FullProf 进行 Rietveld 分析。

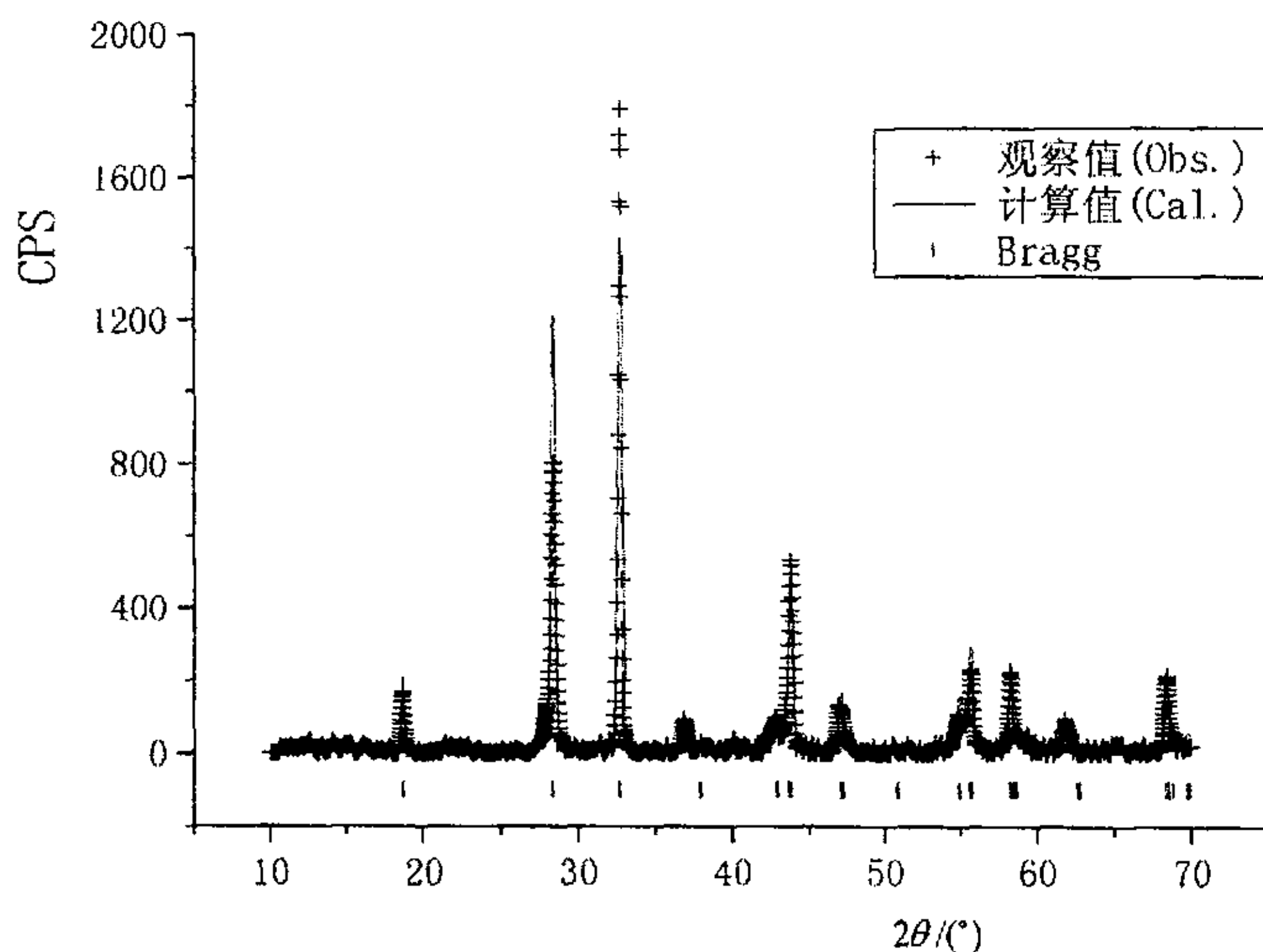


图 2-4 SrCoO_x 样品 XRD 图。| : Bragg 衍射线可能出现的位置；— : 计算值；+ : 实验观测值。

Fig. 2-4 X-ray diffraction patterns of SrCoO_x . |, the position of allowed Bragg reflections; —, calculated profile; +, experimental data.

图 2-4 是通过柠檬酸聚络合法合成的 SrCoO_x 样品的观察和拟合 X 射线粉体衍射图。晶体结构数据详见表 1。该结构是基于六方晶系，大部分衍射线能为第 194 空间群($P6_3/mmc$)指标化。晶胞参数为 $a=5.486\pm0.006\text{ \AA}$ 和 $c=4.20\pm0.06\text{ \AA}$ 。Kirchnerova 等^[51]也得到相近的晶胞参数($a=5.471\text{ \AA}$, $c=4.235\text{ \AA}$)。

表 2-1 SrCoO_x 晶体结构数据

 Table.2-1 Crystallographic data for SrCoO_x from X-ray diffraction profiles.

Atom	x	y	z	B
$a=b=5.486128 \text{ \AA}$			$c=4.201778 \text{ \AA}$	
$R_{\text{wp}}=78.1$		$R_{\text{exp}}=17.83$	$R_{\text{Bragg}}=47.51$	
Sr	0.330	0.66670	0.25	-0.80591
Co	0	0	0	6.78633
O	0	0	0.25	5.63456

然而, 在本实验中空间群 $P6_3/mmc$ 未能指标化所有的衍射线。Takeda 等(JCPDS 卡片, No. 40-1018)^[32]和 Kirchnerova 等(JCPDS 卡片, No.48-0875)^[51]也有相似的现象。具体比较图见图 2-5。在图中被标有*的衍射线无法指标化, 可能是 SrCoO_x 本身的衍射线, 也可能是样品中含有少量的 Co_3O_4 。

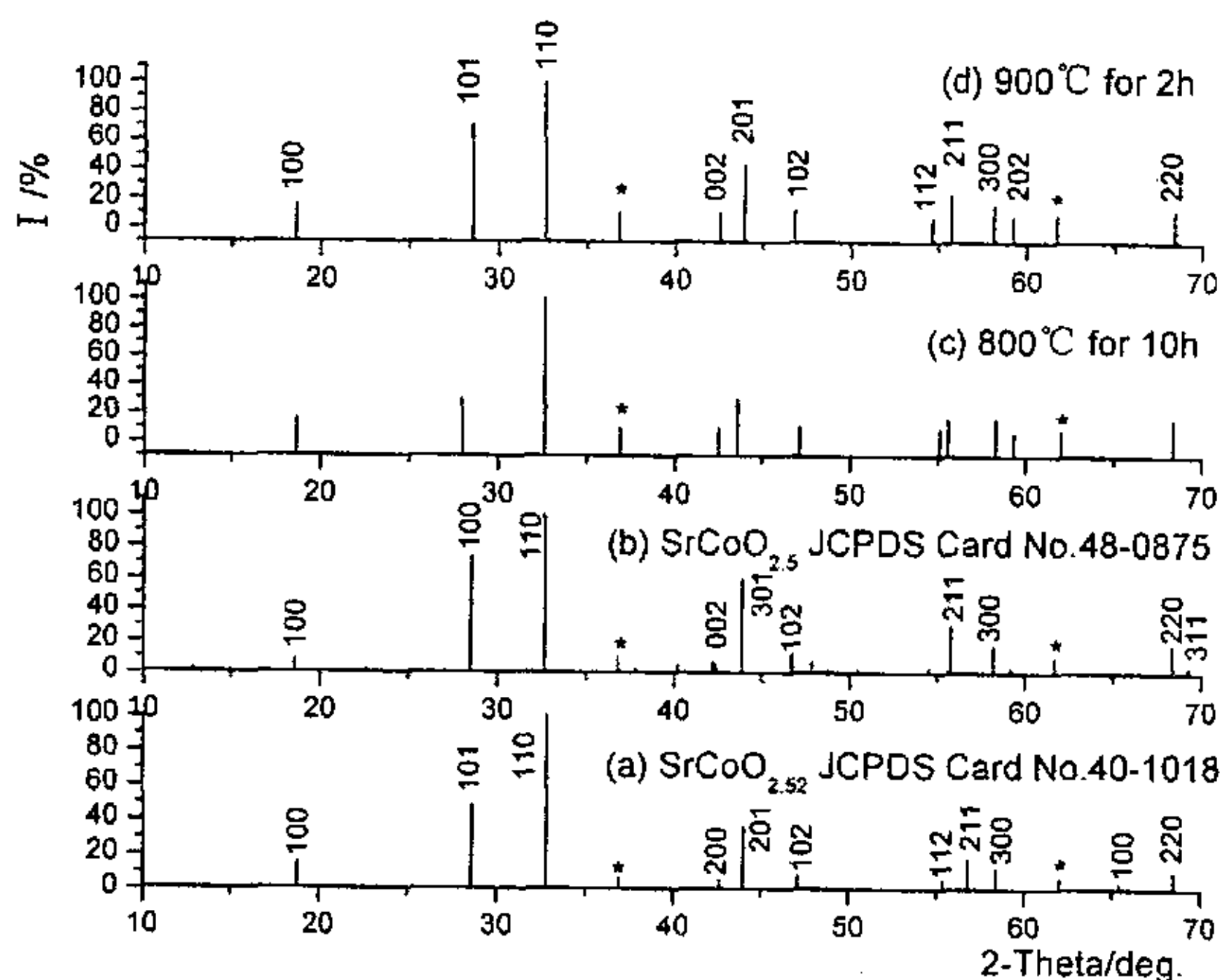


图 2-5 Takedo 等(a)、Kirchnerova 等(b)和本实验中(c 和 d)获得的 XRD 图。
Fig.2-5 The patterns of XRD obtained by Takedo et al.(a), Kirchnerova et al.(b), and in this work(c)(d); *, undefined reflection.

2.3.2 热重差热分析(TG-DTA)

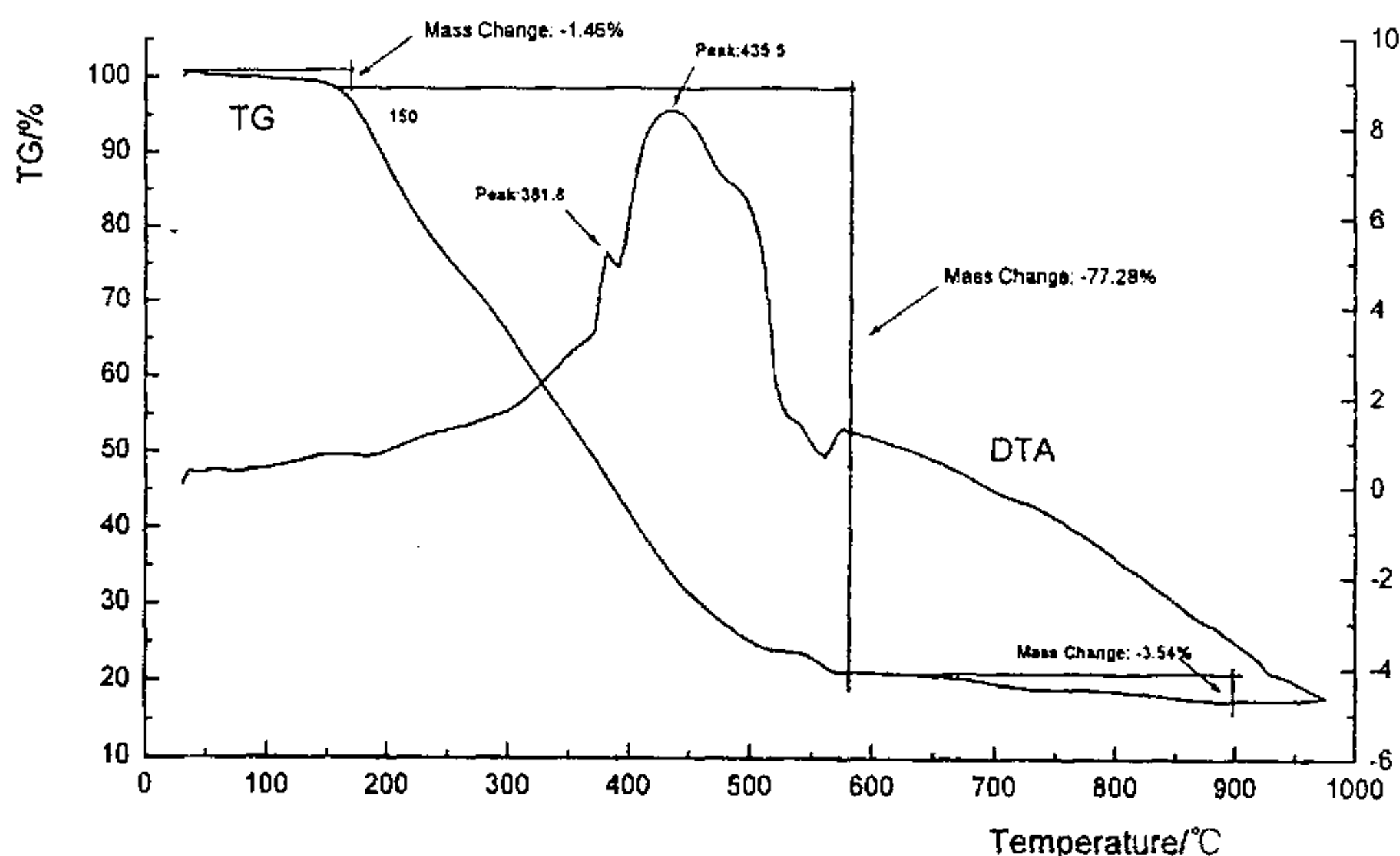
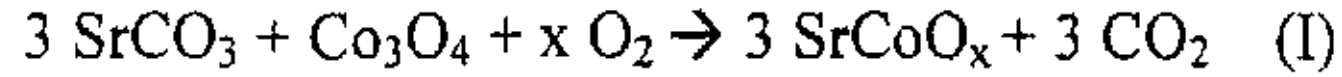


图 2-6 柠檬酸聚络合法获得的干凝胶粉末(150℃下烘 2 小时)的 TG-DTA 曲线。

Fig.2-6 TG-DTA curves of the thermal decomposed powdered polymeric resin obtained by PC method dried at 150℃ for 2h in static air.

图 2-6 是通过柠檬酸聚合络合法得到的干聚合树脂样品(在 150℃烘干 2 小时)的热重差热分析图。从 TG 曲线可知,在 30℃-150℃间,有少量的重量损耗。这可能是样品中水份蒸发引起的。在 150℃-570℃间有明显的失重现象(约为 77.28%)。这是因为样品中有机成份的热解引起了重量的显著减少。在约 570℃-650℃之间,没有明显的重量的变化,这表明有中间分解产物生成。通过后继的 XRD 分析,可确定其为 SrCoO_x 和 Co_3O_4 的混合物。最后,在 650℃-900℃间,出现了一个小的失重现象(约为 3.54%)。这似乎可以归于 SrCO_3 的分解。 SrCO_3 分解后与 Co_3O_4 反应生成 SrCoO_x 。在 950℃-980℃间,有小的增重现象,这可能是晶格中氧的含量发生了变化。

从上述的 TG 曲线分析,在 SrCoO_x 的形成过程中,存在如下反应 (I)。



根据 TG 曲线数据, 该反应前、后的重量百分含量分别为 21.26% (~650 °C) 和 17.72% (~900 °C)。通过下面的计算, 在单个 SrCoO_x 分子中的氧含量(X)的理论值为 2.71。假如获得的粉体不纯(可能含有少量的 Co_3O_4), 所以 SrCoO_x 分子中的氧含量(X)的值应小于 2.71。这与 JCPDS 提供的数据相符(参考 JCPDS 卡片 No. 48-0875 和 No. 40-1018), 氧含量值可能为 2.50 或 2.52, 要小于理想钙钛矿的氧含量值 3.0。

$$\therefore R_{\text{cal.}}(I) = \frac{3M_{\text{SrCoO}_x}}{3M_{\text{SrCO}_3} + M_{\text{Co}_3\text{O}_4}} = \frac{3 \times (146.62 + 16x)}{3 \times 147.62 + 241} = \frac{m_{\text{after}}}{m_{\text{before}}} = \frac{17.72\%}{21.26\%} = 0.8335$$

$$\therefore x = 2.71$$

由 DTA 曲线可以看出, 在 381.8 °C 和 435.5 °C 左右有放热峰, 分别对应到 TG 曲线中的主要重量损耗。这说明该热现象主要归于样品中有机成份的燃烧。在 700 °C 左右, DTA 曲线由放热转为吸热。在 700 °C-980 °C 间, 一直表现为吸热曲线。这是由于 SrCO_3 的分解是一个吸热过程。在 DTA 曲线中, 没有出现明显的 SrCoO_x 结晶时相应的放热峰。

2.3.3 煅烧温度及煅烧时间对 SrCoO_x 合成的影响

2.3.3.1 柠檬酸聚络合法(以下简称为柠檬酸法, 或称 PC)

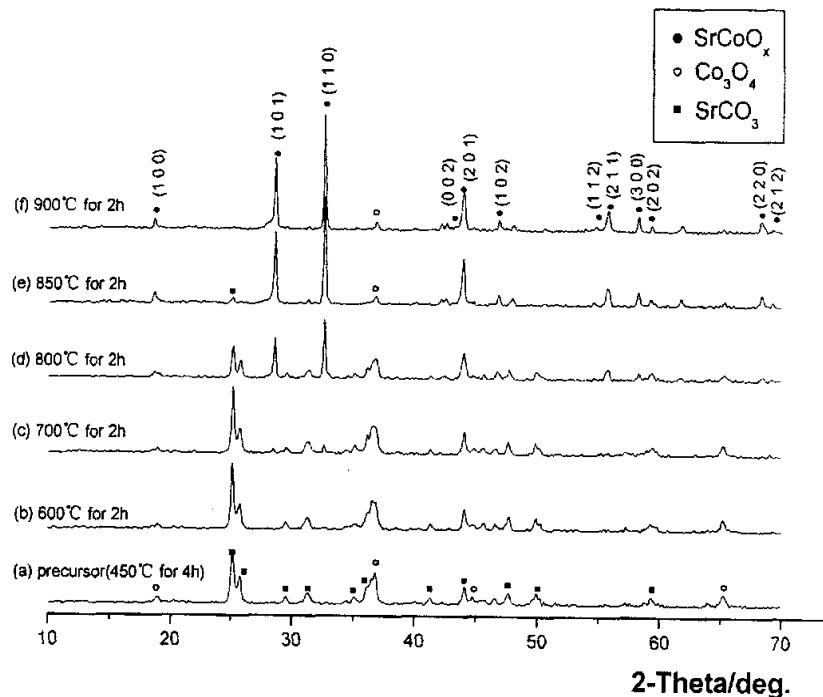


图 2-7 柠檬酸法前驱体在不同温度下煅烧 2 小时的 XRD 图。

Fig. 2-7 XRD patterns of the calcined powder by PC method at various temperatures for 2 h.

图 2-7 是用柠檬酸法获得前驱体及其在不同温度下静态空气中煅烧 2 小时的 XRD 图。由图可知, 前驱体(450°C 下煅烧 4 小时)和 600°C 的样品, 主要含有两种成份, 即 SrCO_3 和 Co_3O_4 (分别用 ■ 和 ○ 表示)。 SrCO_3 和 Co_3O_4 的 XRD 数据请分别参考 JCPDS 卡片 No. 05-0418 和 No. 78-1970。到 700°C 时,

(101)和(110)峰已经显现,说明有少量的 SrCoO_x 晶体生成。在 700°C - 900°C 之间,随温度的升高,(101)和(110)峰值越来越大,其它弱峰也渐渐形成,同时 SrCO_3 和 Co_3O_4 的衍射线强度渐渐变弱,有的已经消失。然而,在 900°C 样品中,在 Co_3O_4 的最强峰位置上仍有一小峰,这可能是 SrCoO_x 本身的衍射峰,也可能是因有少量的 Co_3O_4 存在。为了对样品的纯度进行评价,下面进行了定量分析。

假如样品中含有少量杂质, SrCoO_x 按 $\text{SrCoO}_{2.52}$ 进行计算,则在反应(I)前后的理论计算质量比

$$R_{\text{cal.}} = \frac{3M_{\text{SrCoO}_{2.52}}}{3M_{\text{SrCO}_3} + M_{\text{Co}_3\text{O}_4}} = \frac{3 \times 186.94}{3 \times 147.62 + 241} = 0.8201。$$

而实验质量比 $R_{\text{exp.}} = \frac{m_{\text{after}}}{m_{\text{before}}} = \frac{17.72\%}{21.26\%} = 0.8335$ 。假设完全反应所要 SrCO_3 和

Co_3O_4 的量为 100,则反应后生成 $\text{SrCoO}_{2.52}$ 的量 82.01。再假设实验中含有不参与反应的物质的量为 X,则有 $\frac{82.01 + X}{100 + X} = 0.8335$,解之得 $X=8.11$ 。则样品

中杂质的百分含量为 $\frac{X}{X + m_{\text{SrCoO}_{2.52}}} = \frac{8.11}{8.11 + 82.01} \times 100\% = 9.0\%$ 。即样品纯度

在 90%以上。

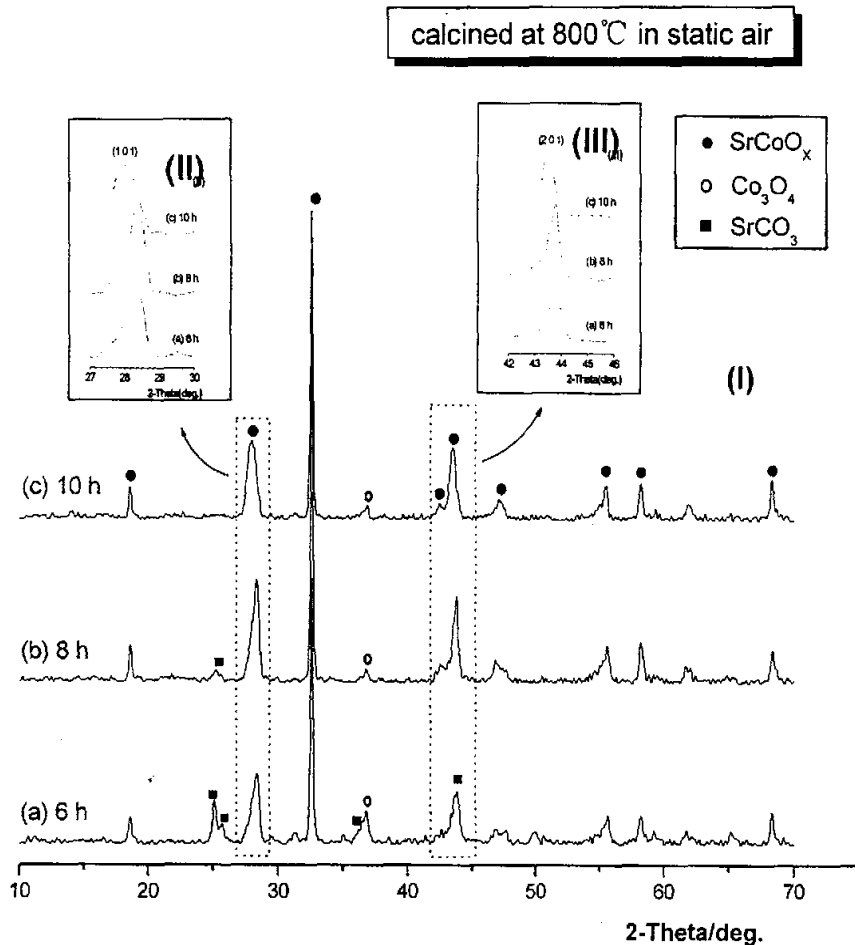


图 2-8 柠檬酸法在 800°C 煅烧不同时间获得的样品 XRD 图。

Fig. 2-8 XRD pattern of calcined powder by PC method at 800°C as a function of holding time(I). The fragments of powder diffraction patterns of SrCoO_x calcined at 800°C for various holding time(II-III).

接下来再研究煅烧持续时间对 SrCoO_x 的形成的影响。图 2-8.I 是在 800°C 下煅烧 6, 8 和 10 小时的样品 XRD 图。从图 2-8.I-(a) 可以看出, 经 6 小时

处理后, 样品中含有三种组份: SrCoO_x 、 SrCO_3 和 Co_3O_4 。但是, 随着煅烧持续时间的增加, SrCO_3 和 Co_3O_4 两相渐渐减少, SrCoO_x 相的量渐渐增多。到 10 小时后, SrCO_3 的相已经消失。因此, 可以认为: 在热处理温度为 800°C 的静态空气中, 经 10 小时热处理可以得到较单一的 SrCoO_x 相。

图 2-8.II 和 III 是放大后图 2-8.I 的一部分, 分别是在 2θ 角为 27° - 30° 和 42° - 46° 。根据谢乐公式 (Scherrer)^[52], 晶体尺寸可以由 XRD 衍射线的峰宽进行计算。谢乐公式的表达式为: $D_{hkl} = k \lambda / B \cos \theta$, 其中 D_{hkl} 为在 (hkl) 晶面方向的长度, k 为形状因素, B 为 (h k l) 峰的半高宽 (FWHM), λ 为 X 射线的波长。也就是说, 半高宽越大, 晶体尺寸越小。一般来讲, 随着热处理持续时间的增长, 晶体颗粒会渐渐长大^[53]。然而, 有趣的是, 本实验的结果恰恰与之相反 (见图 2-8.I), (1 0 1) 和 (2 0 1) 衍射峰的半高宽详见表 2。

从图 2-8.II-III 所示, (1 0 1) 和 (2 0 1) 衍射峰的 d 值随着热处理时间的增长而变大。通过对样品的 XRD 分析, 发现衍射峰的 d 值发生变化, 晶胞参数也会发生相应变化。XRD 分析结果详见表 2。由表可见, 这种变化呈现出明显的规律性。即随着煅烧时间的加长, 晶胞参数 (a 和 b 值) 变大, 也就是说, 晶格发生膨胀。

这些现象可能归咎于钴酸锶晶格中氧含量 (x) 的变化。氧含量增加使晶格发生膨胀, 导致了晶胞参数 (a 和 b 值) 变大, 同时导致了晶体的破裂。在 XRD 图表现为衍射峰的宽化。

表 2-2 在 800°C 下煅烧不同时间的样品的晶胞参数及半峰宽。

Table. 2-2 The cell parameters and peaks width of SrCoO_x by PC method in 800°C

$^\circ\text{C}$ for several hours.				
Sample	a	c	FWHM (1 0 1)	FWHM (2 0 1)
800°C for 6 h	5.486610 Å	4.203309 Å	0.570°	0.330°
800°C for 8 h	5.488776 Å	4.215449 Å	0.600°	0.330°
800°C for 10h	5.492016 Å	4.261598 Å	1.020°	0.570°

2.3.3.2 化学共沉淀法

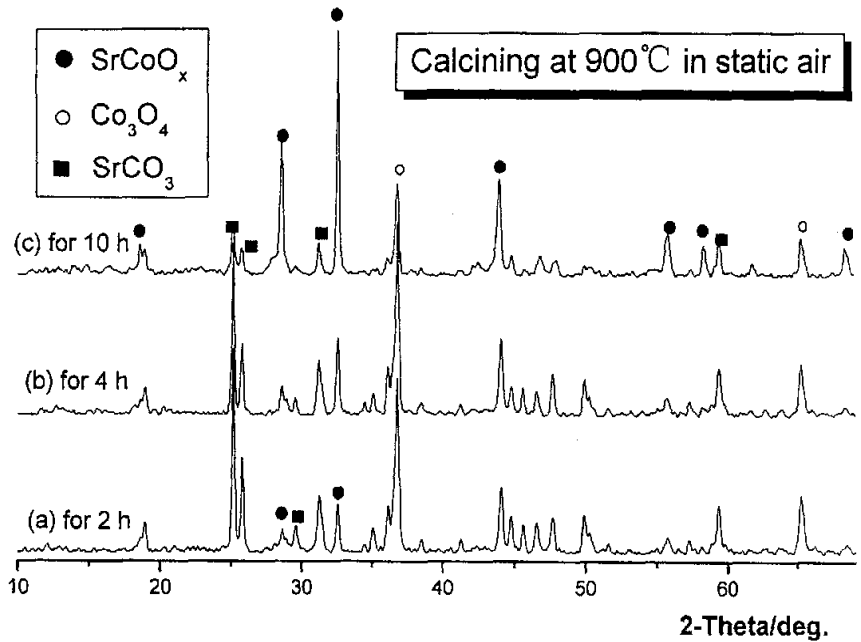


图 2-9 采用化学共沉淀法在 900 °C 下获得的样品的 XRD 图.

Fig.2-9 The XRD patterns of sample calcined at 900°C in static air by CCP method.

用化学共沉淀法(CCP)在 900°C 静态空气中制得的样品 XRD 图详见图 2-9。由图可见，经 2 小时煅烧处理的样品 SrCoO_x 含量较少，主要是 SrCO_3 和 Co_3O_4 的混合物。从此可见，如果用化学沉淀法来合成 SrCoO_x ，合成温度应不低于 900°C。为了在尽可能低的温度下获得较纯的 SrCoO_x 粉体，我们可通过增加热处理时间来达到增加其含量的目的。经过 10 小时热处理后， SrCoO_x 的含量有明显的增加，但仍有部分 SrCO_3 和 Co_3O_4 存在。可见，要想让 SrCO_3 或 Co_3O_4 相消失，热处理的时间仍要加长，或者在更高的温度下煅烧。

综上所述,采用柠檬酸聚合络合法(CAPC)可在较低温度下合成含量较高的 SrCoO_x 样品。

2.3.3.3 电镜分析(SEM, TEM)

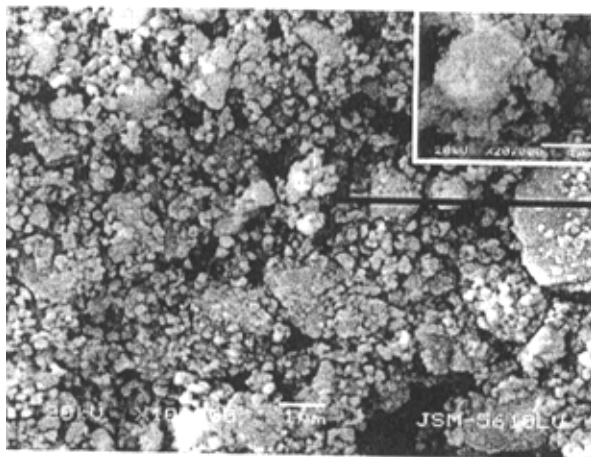


图 2-10 采用化学共沉法在 900℃ 煅烧 10 小时的样品的扫描电镜图.

Fig. 2-10 SEM micrograph of the SrCoO_x by CCP method calcined at 900℃ for 10h in static air.

图 2-10 是化学沉淀法前驱体在 900℃ 下煅烧 10 小时获得的样品的扫描电镜图。从中可清楚的观察到,样品中至少含有两种形态不同的物相,颗粒尺寸相差较大。一种粒径较小(约 100-300nm);另一种粒径较大(超过 1μm),有清晰的边界。小颗粒将大颗粒包围着,两种颗粒混合相对较为均匀。

图 2-11 是柠檬酸聚合络合法前驱体在 800℃ 下煅烧 10 小时的扫描电镜图。其颗粒尺寸大小均匀,表观形态相似,颗粒分布均匀,团聚现象不明显,但可观察到样品中有轻度烧结现象。颗粒粒径分布详见图 2-12。统计结果表明,样品的平均粒径约为 250nm。图 2-13 是在 800℃ 下煅烧 10 小时得到的样品的 40000 倍的透射电镜照片。

由上述观察分析,可知柠檬酸聚合络合法合成的样品物理外观上(尺寸及形态)要优于化学共沉淀法。

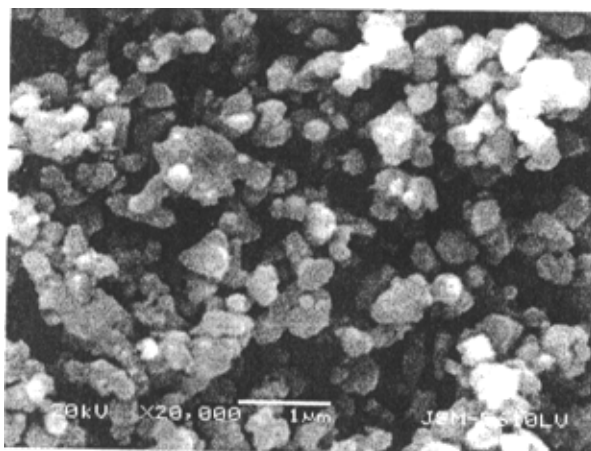


图 2-11. 采用柠檬酸法在 800℃下煅烧 10h 获得的 SrCoO_x 样品扫描电镜照片
Fig. 2-11. SEM micrograph of the SrCoO_x by PC method calcined at 800℃ for 10h in static air.

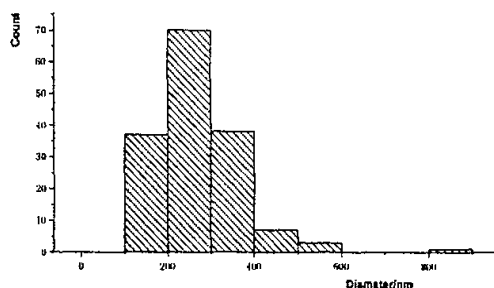


图 2-12 采用柠檬酸法在 800℃煅烧 10 小时获得样品的粒径分布图.
Fig. 2-12 The diameter distribution of SrCoO_x particle obtained by PC method calcined at 800℃ for 10h in static air.

为了进一步了解温度对样品的物理形态的影响,我们对在 900℃下煅烧 2 小时的样品进行扫描电镜分析(见图 2-14)。可见,样品中的微粒已有一定程

度的烧化,已失去了清楚边界。颗粒间有明显的烧结现象,并有大片的连结。所以,虽然在 900 下可以获得 SrCoO_x 样品,但是由于颗粒间有明显的烧结,表面积将大大减少。在后继的催化降解酸性红 G 的实验中,发现 900℃ 的亲水性明显下降。



图 2-13 采用柠檬酸法在 800℃ 下煅烧 10h 获得的 SrCoO_x 样品透射电镜照片

Fig.2-13 The TEM micrograph of SrCoO_x by PC method calcined at 800℃ for 10 in static air.

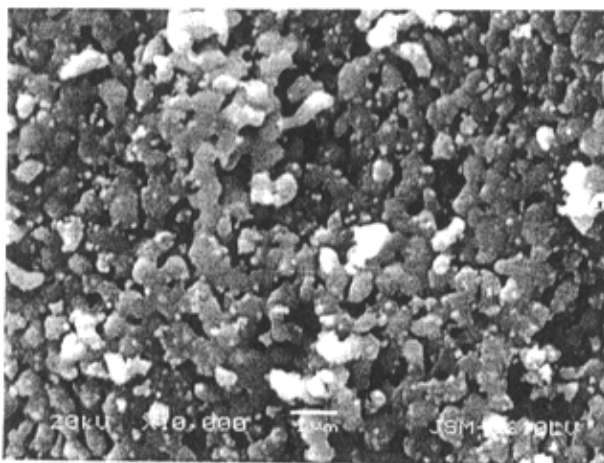


图 2-14 采用柠檬酸法在 900℃ 煅烧 2 小时得到的样品的扫描电镜图.

Fig.2-14 SEM micrograph of SrCoO_x by PC method calcined at 900℃ for 2h in static air.

综上所述，SrCoO_x的合成最终选择在 800℃下长时间的煅烧，以求获得含量较高、尺寸大小均匀，表观形态相似、表面积较大的样品。

2.3.4 X 射线光电子能谱分析(XPS)

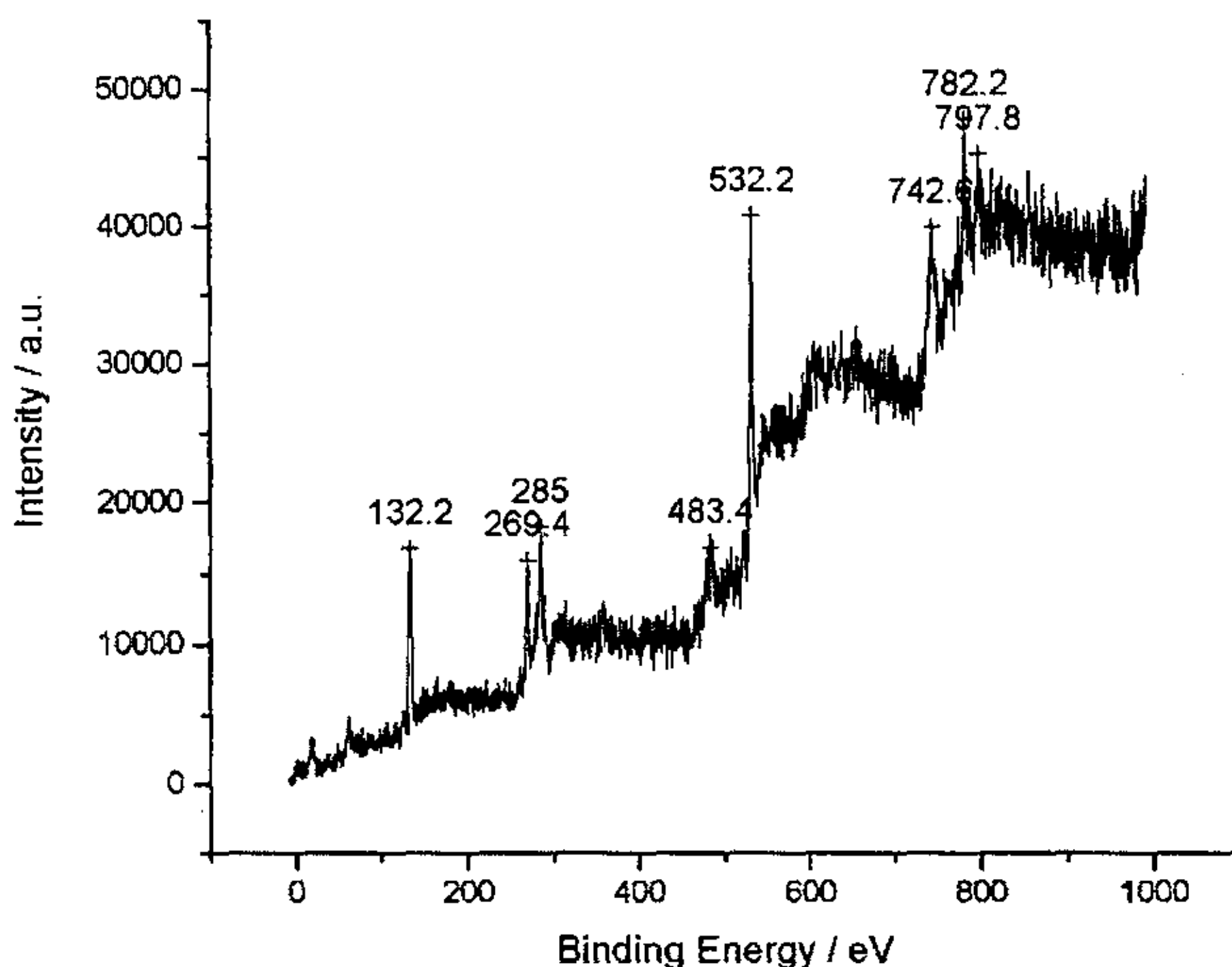


图 2-15 用柠檬酸聚络合法合成样品的 XPS 全扫描谱图

Fig.2-15 The XPS spectrum of the sample by PC method calcined at 800℃ for 10h.

X 射线光电子能谱(XPS)测试的目的是确定样品中的钴和氧的化学状态。在该项测试中,采用了外标法进行修正。外标法,即用 XPS 分析的样品在制备过程中很容易受外来碳氢化合物的污染。当样品送入谱仪室时,还会进一步受到样品室中残留的扩散泵油污染。这种污染物中的碳可用于校正荷电之目的,一般取其 C1s 结合能为 284.8eV。这种方法的主要问题是文献中所报道的 C1s 结合能值不一致,其范围从 281.6-285.2eV,所以最好的办法是使用时在自己谱仪上测得的 C1s 结合能值^[54]。在本测试中,可以清楚地观察到 C1s 结合能的存在,所以采用外标法进行修正。所用谱仪的 C1s 结合能为 284.60 eV。图 2-15 为用柠檬酸聚络法在 800℃的静态空气中煅烧 10 小时获得的样品的 XPS 全扫描谱图。标出图中峰的结合能位置,参对标准图谱^[54]可以查出

各峰对应的元素, 详见表 2-3。可见, 样品中除标定用的 C 元素以外, 未发现其它杂质元素。由于全扫描图的精度不高, 仅能用于鉴定存在的元素。

表 2-3. 样品中各元素及其结合能对照表。

Table 2-3. Binding energy of atoms in the sample.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
B.E.(eV)	132.2	269.4	285	483.4	531	743	781	797.8
Atom	Sr3d_3(2)	Sr3p_3(11)	Cl s	Co(A)	O1s	O(A)	Co2p_3(15)	Co2p_1(15)

说明: 括号内的 A 表示这一结合能值是该元素俄歇电子峰的位置; 括号内的数字是自旋轨道耦合双重线的间距量值。

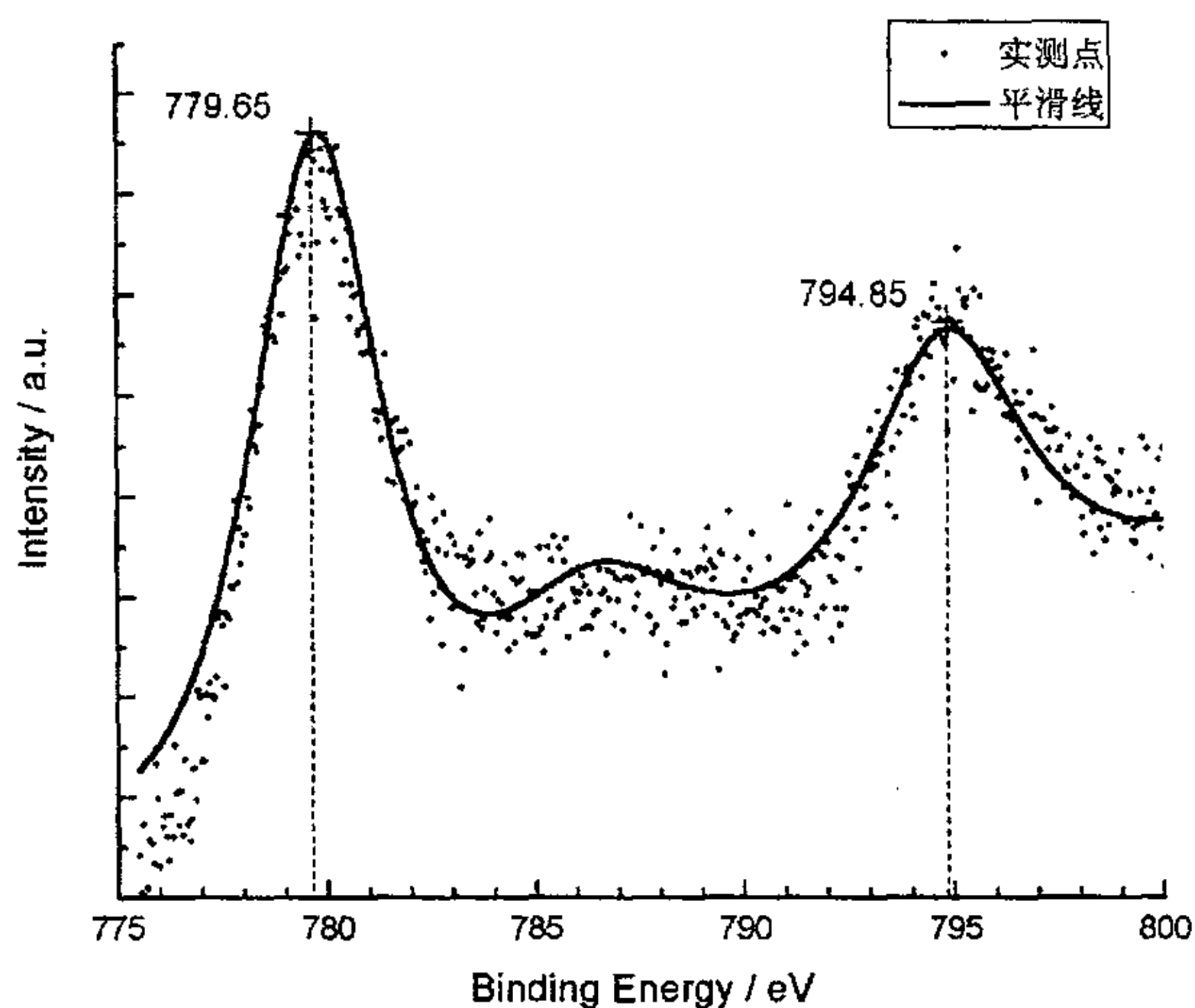


图 2-16 样品的 Co 2p 的 XPS 图

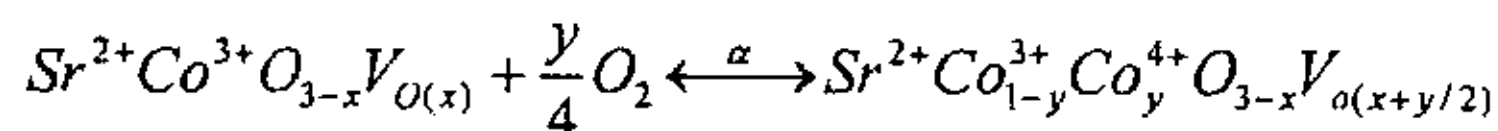
Fig.2-16 XPS spectrum of the Co 2p of the sample.

在了解样品组成的基础上, 为了对钴(Co)的价态及氧(O)的组成进行分析, 必须进一步对其做窄扫描。图 2-16 是样品的 Co 2p 的 XPS 图。LaCoO₃。

中 Co^{3+} 的 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 之结合能值为 779.6eV, 其 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 与 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 之 BE 值差为 15.3eV^[55]。我们的实验结果为 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 之结合能值约为 779.65eV, $\text{Co } 2p_{1/2}$ 与 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 的结合能值之差约为 15.2eV, 此值能较好地与文献值相符。在 785-790eV 之间的实测数据噪声较大。从点的分布上看, 似乎有个较弱的 $\text{Co } 2p_{1/2}$ Shake-up 伴峰。该伴峰为二价钴特有的伴峰。由于 $\text{Co } 2p$ 电子光电离后, 处于不稳定激发态。对于二价钴, 由于其价电子结构特点, 这种在 $2p$ 主峰高结合能(5 到 6.8eV)处有一很强的 Shake-up 伴峰, 这是二价钴和三价钴、金属钴的重要差别, 也是二价钴的重要结构指纹。可以从 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 有没有 Shake-up 伴峰判断二价钴的存在^[56]。因此, 样品中的钴主要是以 Co^{3+} 形式存在, 同时含有少量的二价钴。

Sr 的价态比较单一, 通常表现为 2+ 价。在钙钛矿 ABO_3 中通常的形式有 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 和 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 。SrCoO_x 和后者的形式相近, 但不完全相同。由于 Co 具有多种价态, Co^{2+} 、 Co^{3+} 和 Co^{4+} 。SrCoO_x 中的这三种价态的钴都可能含有。因此, SrCoO_x 可表示为 $\text{SrCo}_x^{2+}\text{Co}_y^{3+}\text{Co}_{1-x-y}^{4+}\text{O}_{3-(x+y/2)}$ 。在上述对 $\text{Co } 2p$ 的 XPS 分析可知 Co 呈 3+, 即样品中 Co^{2+} 和 Co^{4+} 含量相近, 综合起来呈 3+ 价。由于 Sr 是呈 2+, 为了保持电荷平衡, 样品(SrCoO_x)中的氧含量约为 2.5, 这与差热分析结果相一致。所以也可表示为 $\text{SrCo}_x^{2+}\text{Co}_{1-2x}^{3+}\text{Co}_x^{4+}\text{O}_{2.5}$ 。

氧化反应中氧在催化剂表面上的存在状态对反应机理和反应产物的分布起着决定性的作用。清山哲郎等从一系列钙钛矿催化剂的 TPD 和 XPS 的研究中得出结论: 在钙钛矿催化剂中存在着两种活性氧种: α -氧和 β -氧。他们称 α -氧为吸收氧或吸附氧, 它与化合物中氧空位有关; 称 β -氧为晶格氧, 和金属离子的氧化还原性质有关。于涛等人的工作表明, α -氧和钙钛石的缺陷结构(氧缺位)有着密切的联系, 可看作是吸附在氧空位上的一种活性氧种。SrCoO_x 中氧空位的形成与 B 位 Co 的价态变化有关系。它的形成过程可用缺陷方程式来表示, 如下:



这就从实验上解释了这一体系的上述平衡中化学吸附氧以及吸收氧的本质。由反应式可见, α -氧量和生成 Co^{4+} 有关。

氧化反应中氧在催化剂表面上的存在状态对反应机理和反应产物的分布

起着决定性的作用。因此，下面对样品表面的氧进行 X 射线光电谱图分析。

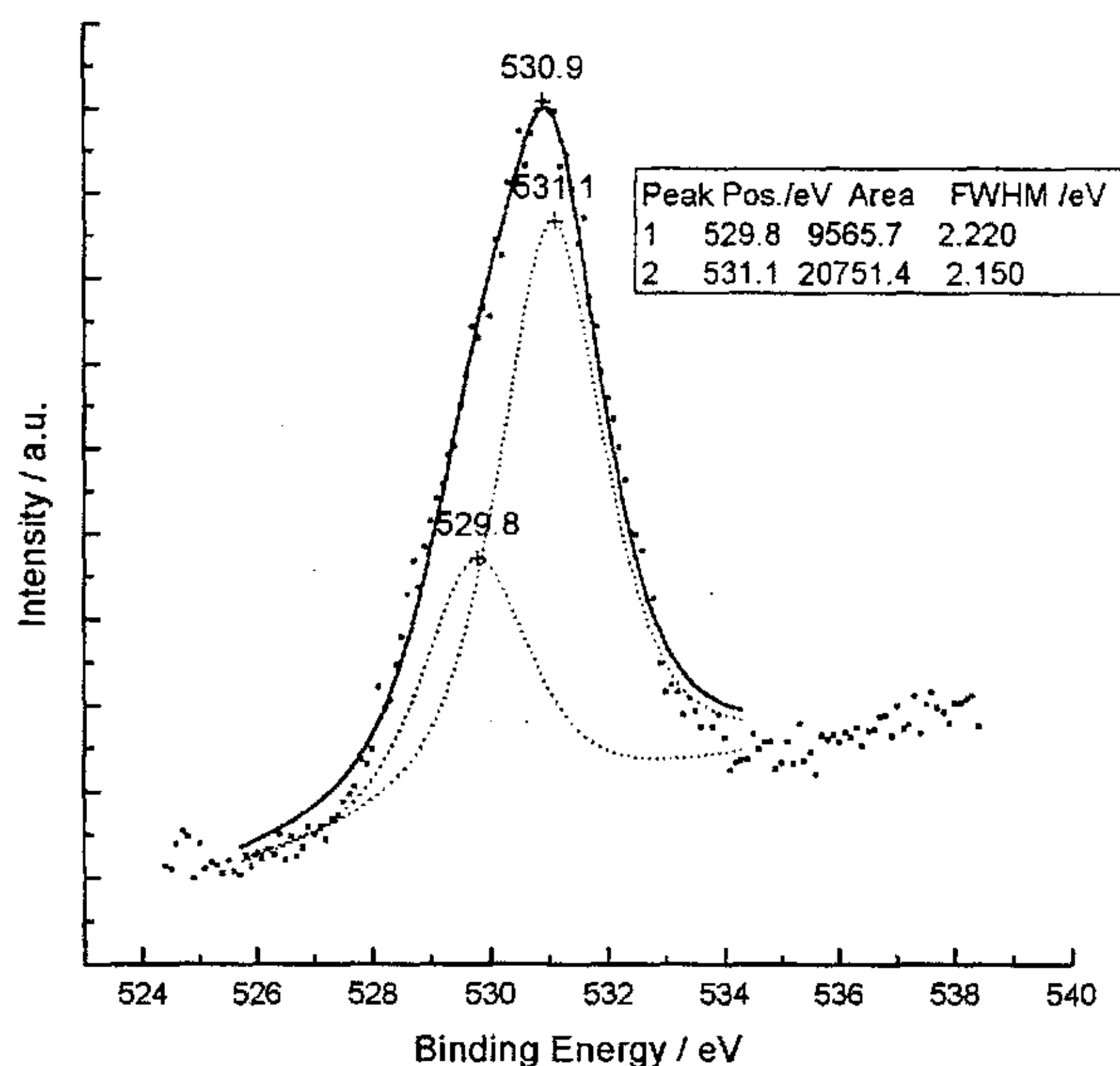


图 2-17. 样品的 O 1s 的 XPS 图

Fig.2-17. XPS spectrum of the O1s of the sample.

图 2-17 为样品的 O1s 的 X 射线光电谱图。通过拟合，发现实测值是由两种 O1s 组成的。从谱图可知， SrCoO_x 表面具有两类氧种，其结合能 (Binding Energy) 在 527.5eV 至 530.0eV 之间的峰对应晶格氧(β -氧)，结合能在 530.0eV 至 531.5eV 之间的峰为化学吸附氧(α -氧)的 XPS 峰^[57]。进一步对 XPS 谱图的 O1s 谱进行解析，根据拟合数据可知，表面的吸附氧(α -氧)含量(68.45%)远大于晶格氧(β -氧)的含量(31.55%)。该结果与郝茂荣等对 LaCoO_{3-x} 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ 的研究结果相近^[58]。

2.4 小结

本部分采用了两种方法来合成钴酸锶粉体样品,并通过 XRD、TG-DTA、SEM、TEM 及 XPS 测度对合成的样品进行分析,得出如下结论:

1) 合成的 SrCoO_x 样品结构是基于六方晶系,大部分 XRD 衍射线能为第 194 空间群($P6_3/mmc$)指标化。晶胞参数为 $a=5.486\pm0.006\text{ \AA}$ 和 $c=4.20\pm0.06\text{ \AA}$ 。

2) 通过 TG-DTA 和 XPS 分析,并对比 JCPDF 标准卡片, SrCoO_x 中 x 值小于 2.71,约为 2.5。

3) 柠檬酸聚络合法可在较低的温度下、较短的时间合成较纯的 SrCoO_x 样品。采用柠檬酸聚络合法在空气中合成较纯 SrCoO_x 粉体的最低条件是在 800°C 下煅烧 8 小时;而采用化学共沉淀法的合成的温度要高于 900°C ,且时间超过 10 小时。

4) 从形态来看,和化学共沉淀相比,柠檬酸聚络合法获得的样品,其颗粒尺寸大小更为均匀,表观形态更加相似,颗粒分布更加均匀,平均粒径约为 250nm (化学共沉淀法合成样品部分超过 $1\mu\text{m}$)。

5) 从 XPS 分析来看,样品中没有杂质元素;其中钴主要是以 Co^{3+} 形式存在,同时含有少量的二价钴;样品中含有两种氧,表面的吸附氧(α -氧)含量(68.45%)远大于晶格氧(β -氧)的含量(31.55%)。

第 3 章 SrCoO_x 降解有机染料的研究

3.1 实验部分

3.1.1 实验药品及主要仪器

酸性红 G、直接枣红和直接火红，染料厂工业用染料；
分析天平，上海天平仪器厂；
WCJ-802 型控温式磁力搅拌器，江苏泰县姜埕无线电厂；
800 型离心沉淀器，上海手术器械厂；
20W 紫外杀菌灯，波长 253.7nm；
UV-160 紫外可见光谱仪，日本 Shimadzu Corporation；
UV751GD 紫外/可见分光光度计，上海分析仪器总厂；
XSTH-83 型远红外烘烤箱，柳州探矿机械厂；

3.1.2 实验方法

先用酸性染料（酸性红 G）模拟染料废水，进行降解条件和影响因素的研究。然后，再研究 SrCoO_x 样品对其它染料的去除效果。

在 500ml 的烧杯中加入 200ml 酸性红 G 溶液，将若干 SrCoO_x 粉末倒入其中，加入磁转子，开动磁搅拌机，搅拌溶液使催化剂分散悬浮。催化剂分散均匀后取样，即为 0min 时的试样。打开 20w 紫外杀菌灯，每隔 20min 取样，离心后取上清液测其吸光度。

3.1.3 分析方法

用日本 Shimadzu Corporation 生产的 UV-160 紫外可见光谱仪于波长在 190~800nm 范围内做酸性红 G 降解前后的紫外-可见光吸收光谱。确定在可

见光区最大吸收峰的位置后,在该波长处用紫外/可见分光光度计测定酸性红 G 溶液在催化降解过程中的吸光度。按公式 3-1 进行脱色率(D%)的计算。

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (3-1)$$

式中: D: 表示脱色率, %;

C_0 : 表示酸性红的初始浓度, mg/L;

C_t : 表示酸性红 G 溶液在 t 时间时的浓度, mg/L。

3.2 结果与讨论

3.2.1 酸性红 G 最大吸收波长的选取

配制不同浓度(10mg/L、30mg/L 和 50mg/L)的酸性红 G 溶液,用紫外-可见光谱仪在紫外和可见光区域(190~800nm)对酸性红 G 溶液进行全程扫描,发现酸性红 G 溶液在 215nm、332nm 和 505nm 处有吸收峰,并随浓度变化明显(见图 3-1)。215nm 峰最强,但处于紫外区不便直接观察,而且由于峰形尖锐,用分光光度计测量时误差较大(仪器波长如有微小波动,读取的吸光度有值有明显变化)。而 505nm 峰峰形较宽,波长变化对读取的吸光度值影响较小,同时,该峰位于可见光区,溶液吸收了蓝绿光而呈红色,所以可以直接观测红色的深浅来判断溶液浓度的变化。332nm 峰强较小,随浓度变化不如前二者明显。因此,选取 $\lambda = 505\text{nm}$ 作为最大吸收波长,用分光光度计测定酸性红 G 溶液在降解过程中的吸光度。

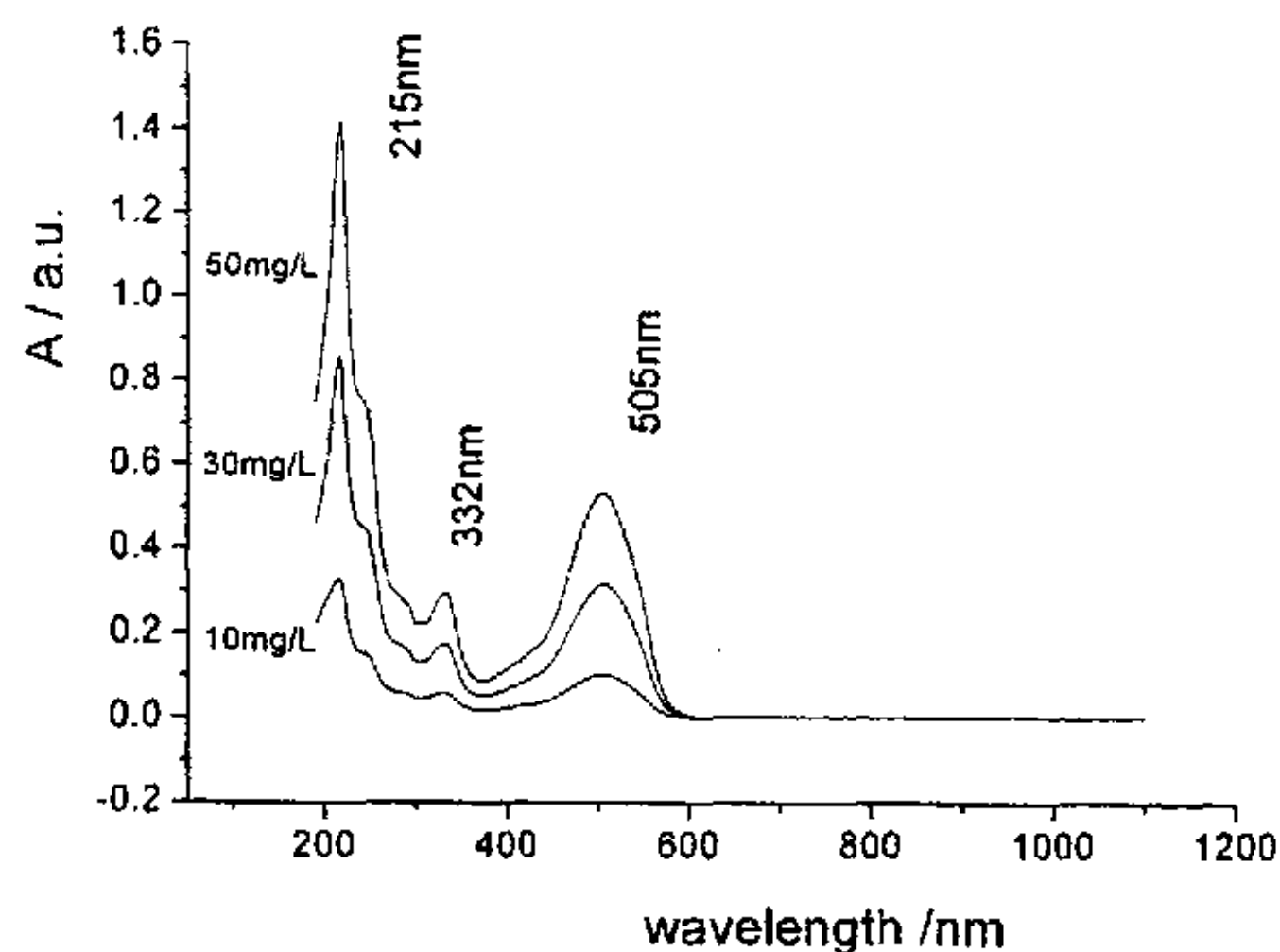


图 3-1. 不同浓度的酸性红 G 溶液的 UV-Vis 谱图.

Fig. 3-1. UV-Vis spectra of acid red G solution at different concentrations.

3.2.2 酸性红 G 溶液标准曲线的绘制

配制浓度分别为 1、2、4、6、8、10、15、20、25、30、50、75 和 100mg/L 的酸性红 G 溶液, 于波长为 505nm 用 10mm 石英比色皿测定样品吸光值(A), 测得的吸光值(A)与酸性红 G 溶液浓度的关系如图 3-2 所示。

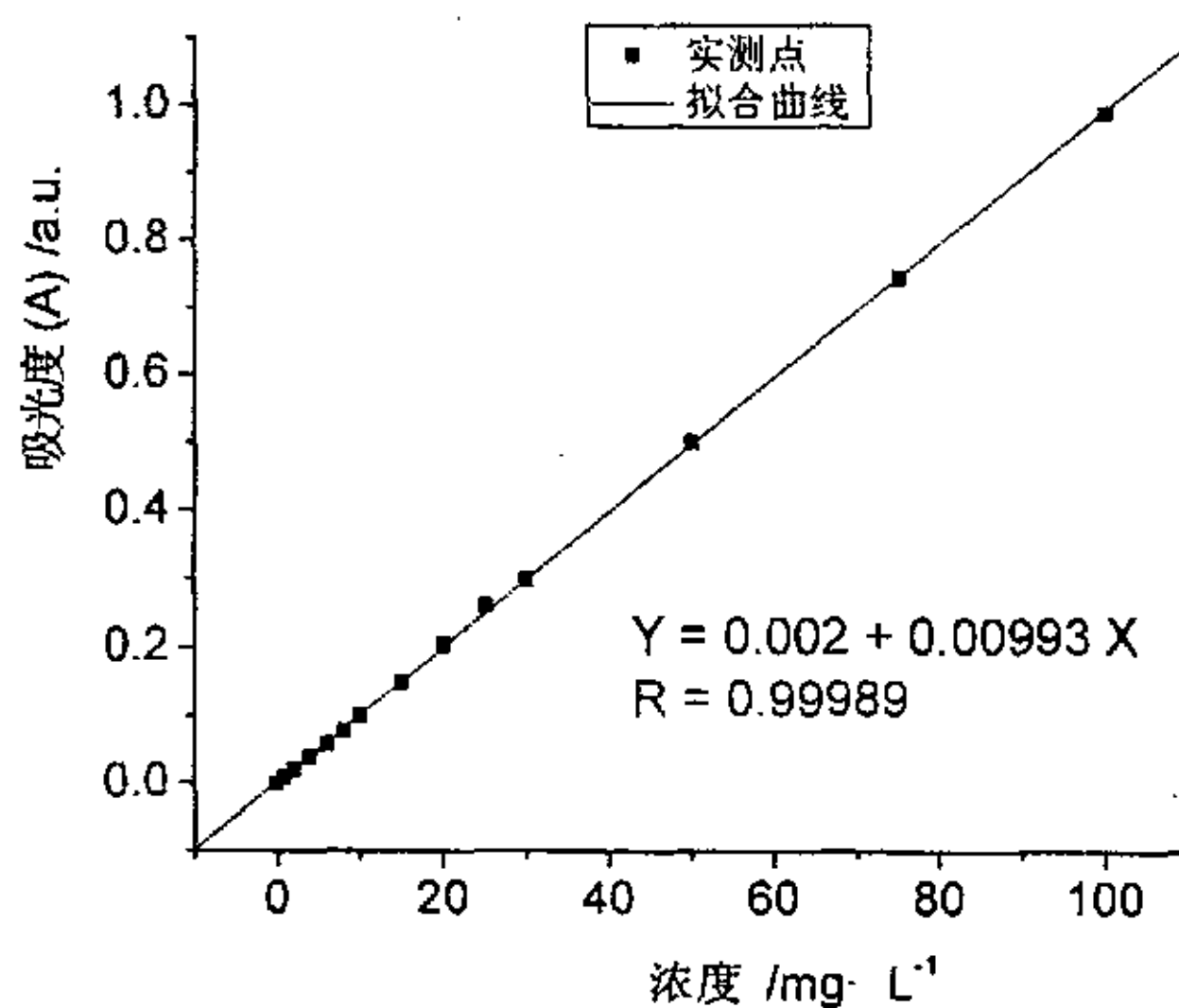


图 3-2. 酸性红 G 溶液标准曲线.

Fig.3-2. Standard curve of acid red G solution.

实验结果说明, 溶液浓度 C 与吸光度 A 有很好的线性关系(相关系数 $R=0.99989$), 所得曲线拟合得标准曲线方程为:

$$Y = 0.002 + 0.00993 X \quad (3-2)$$

式中, Y 为吸光值, X 为酸性红 G 溶液的质量浓度 (mg/L)。可见酸性红 G 溶液的吸光度和其浓度成线性关系。下文中测出吸光度 A 均可通过公式 3-2 计算出酸性红 G 溶液的质量浓度 (mg/L)。同时, 在计算脱色率($D\%$)时, 公式 3-1 可变为公式 3-3 进行计算。

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (3-3)$$

式中: A_0 : 表示酸性红溶液初始吸光度;

A_t : 表示酸性红 G 溶液在 t 时间的吸光度。

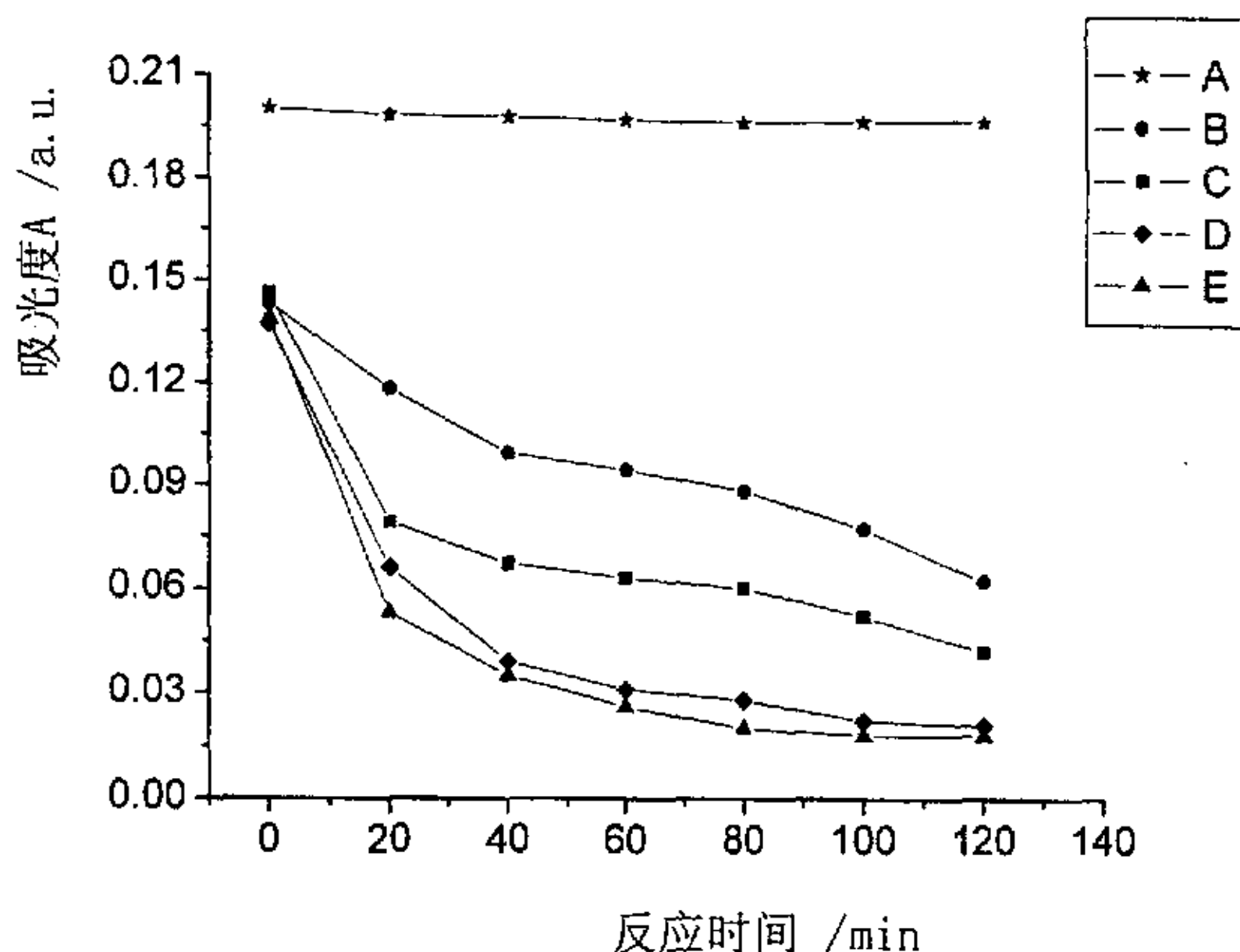
3.2.3 催化反应条件实验

为了了解反应条件(如光照, 曝气、搅拌等)对酸性红 G 脱色的影响, 进行了不同反应条件实验。实验编号见表 3-1, 结果见图 3-3。

表 3-1. 反应条件实验列表

Table 3-1. List of experiments with different reaction conditions.

编号	曝气	搅拌	紫外光	催化剂
A			√	
B	√		√	√
C	√	√	√	√
D		√		√
E		√	√	√



注：其它条件如下：温度：10-13℃；酸性红 G 浓度：20mg/L；投加量：1g/L；催化剂：SrCoOx(柠檬酸聚合络合法，850℃，3h)。

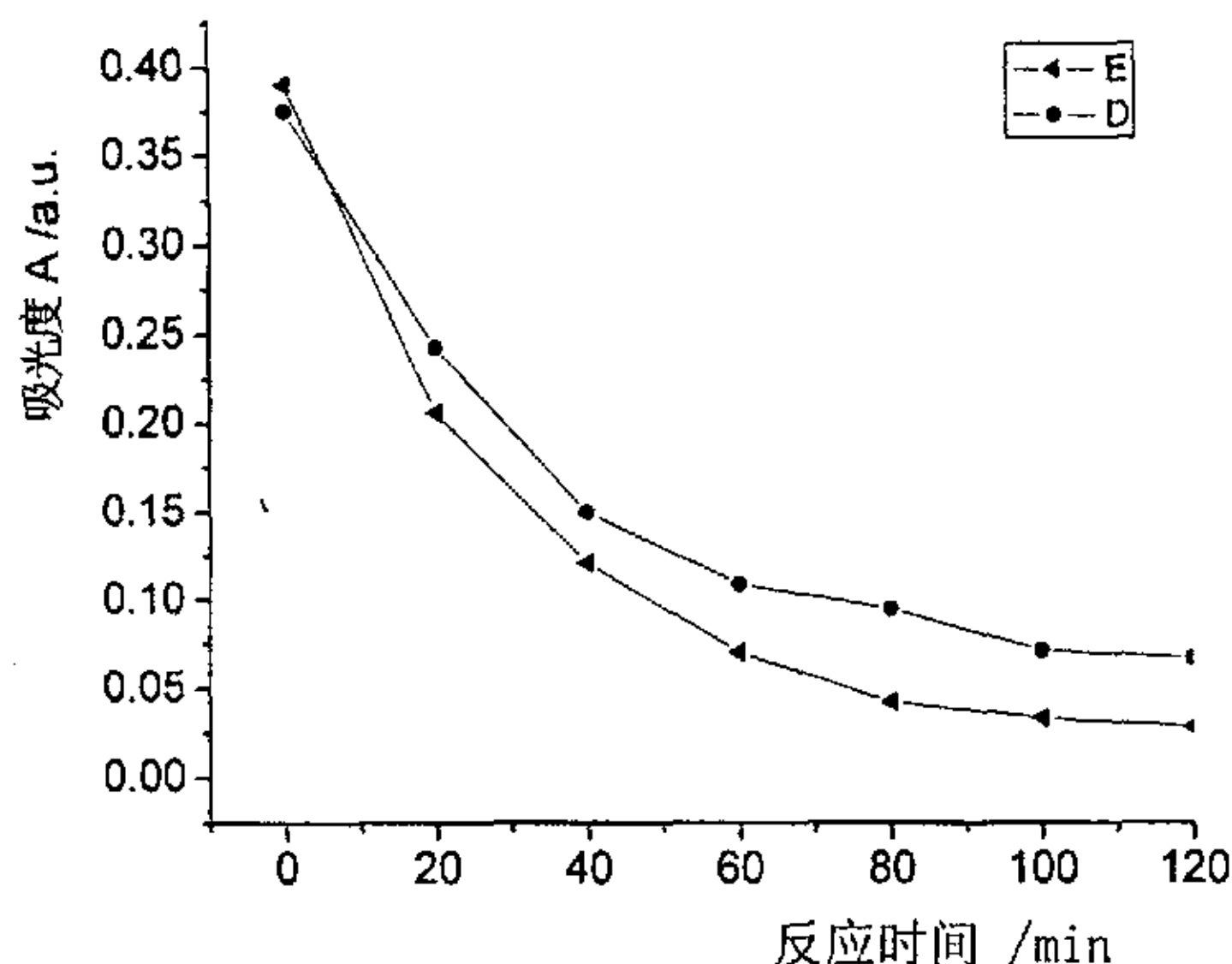
图 3-3 反应条件实验(酸性红 G 浓度：20mg/L)。

Fig. 3-3 Reaction condition experiments with 20mg/L acid red G solution.

图 3-3 A 可以看出，酸性红 G 在紫外光灯的作用下有部分分解了，但是酸性红 G 是一种酸性染料，稳定性好，所以只有约 5% 的酸性红脱色。在有催化剂的条件下，酸性红的脱色程度有显著提高。在曝气的条件下，效果中等(图 3-3, B 和 C)。在搅拌不曝气的条件下，效果较好(图 3-3, D 和 E)。在搅拌的条件下，曝气反而降低了脱色的效果(E>C)。可能是由于曝气管置于溶液中，影响了搅拌的效果。在没有紫外光灯的作用下，仅搅拌也能达到好的脱色效果(图 3-3, D)，其中机理详见 4.2.3.2 机械力催化氧化。在搅拌条件下，紫外光灯的作用能促进酸性红 G 的脱色，但差别不很明显。在此需要指出的是，在实验方法中指定的 0min 试样是在催化剂分散均匀后取的样品，由于通过搅拌来达到催化剂的分散均匀，所以在分散的过程中催化剂会使酸性红 G 溶液发生脱色，导致同一浓度的酸性红 G 溶液的 0min 试样的吸光度值不同。

魏宏斌^[59]等在其研究中指出在催化氧化过程中，光除了激活光催化剂

外, 有机污染物不可避免的存在不同程度的光解作用, 特别是在有机物对紫外光有强烈吸收的情况下。为了区分是光激活了催化剂产生自由基氧化酸性红 G 进行的脱色, 还是光直接作用于酸性红 G 进行的脱色, 需要进一步的分析。下面是对浓度为 50mg/L 的酸性红 G 溶液进行在有无紫光灯作用下进行分析(见图 3-4)。可见在搅拌条件下, 紫光灯的作用对酸性红 G 溶液的脱色有促进作用, 去除率从 87.9%增加到 95.0%。因此, 后继的研究选择在搅拌和紫外光灯照射的条件(实验条件 E)下进行。



注: 其它条件如下: 温度: 10-13℃; 酸性红 G 浓度: 50mg/L; 投加量: 1g/L; 催化剂: SrCoO_x(柠檬酸聚合络合法, 850℃, 3h)。

图 3-4 反应条件实验(酸性红 G 浓度: 50mg/L)。

Fig. 3-4 Reaction condition experiments with 50mg/L acid red G solution.

3.2.4 合成方法对催化剂活性的影响

在的合成过程中, 采用了两种方法, 即柠檬酸聚络合法和化学共沉淀法。现将两种方法合成的 SrCoO_x (详见 2.3.3 分析) 进行催化活性的比较。用柠檬酸聚合络合法的合成条件为在 850℃ 的温度下煅烧 3 小时; 化学共沉淀法的是在 900℃ 的温度下煅烧 10 小时。分别用不同方法合成的催化剂, 在紫外光照和磁力搅拌的作用下, 按 1g/L 的投加量, 在室温下(约为 19℃), 处理 75mg/L

的酸性红 G 溶液。结果见图 3-5。

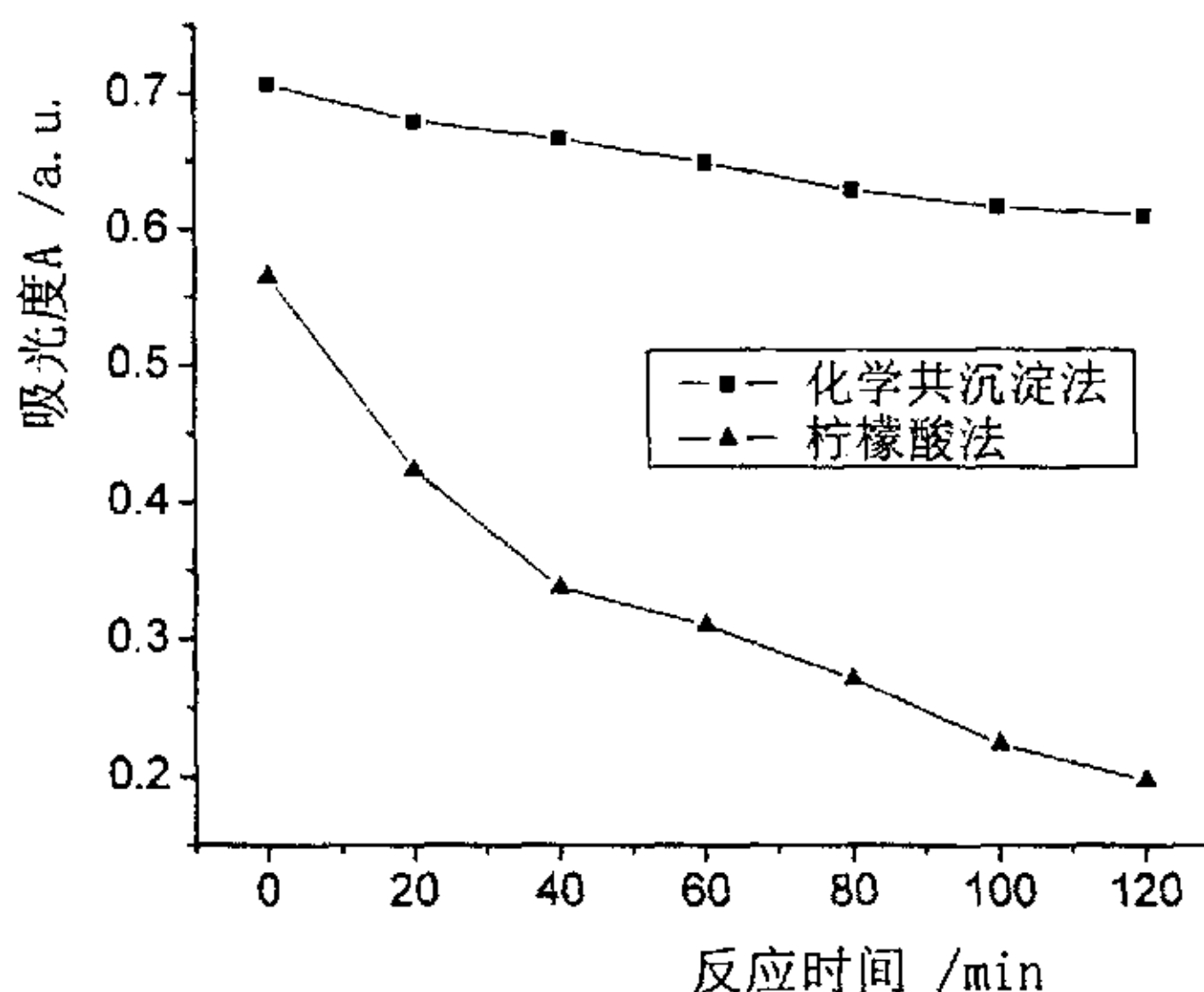


图 3-5. 合成方法对催化剂活性的影响

Fig. 3-5. The effect of synthesis methods on the catalysis activity of SrCoO_x .

图 3-5 表明, 柠檬酸聚络合法合成的 SrCoO_x 的催化活性要大大高于化学共沉淀法合成的 SrCoO_x 的活性。从 2.2.4.4 中的电镜分析可以看出, 用柠檬酸法合成的 SrCoO_x 颗粒大小更加均匀, 样品物理外观上(尺寸及形态)要优于化学共沉淀法。在催化剂搅拌分散均过程中 (即 0min 样品), 柠檬酸法合成的 SrCoO_x 对酸性红 G 的去除率已达到 25.56%, 要高于化学共沉淀法合成的 SrCoO_x 120min 的去除率(17.33%)。这可能是由于柠檬酸法合成的催化剂具有较大的比表面积和强的吸附能力。

制备方法的不同对颗粒的影响比较大。这是因为原料的来源和性质不同, 产品颗粒的形成过程也不同, 最终表面性能就有所差异。本文采用的化学共沉淀法的沉淀过程是不平衡的。因为由外部向溶液中加入沉淀剂会造成沉淀剂的局部不均匀, 致使沉淀不能在整个溶液中均匀出现。如果能控制溶液中沉淀剂浓度使之缓慢增加, 则可以使沉淀处于平衡状态, 使沉淀可以在整个溶液中均匀出现, 达到两种沉淀物在微观上均匀混合。使得在高温处理时晶核数目多且生长速度快。这样才能形成较细的、活性较大的颗粒。与此相反,

在混合不均匀时,晶粒数较少,晶粒长大速度也较慢,成为完全的结晶,因而形成的晶粒较粗,活性较小。

综上所述,研究的重点主要是集中在采用柠檬酸聚络合法合成样品的研究上。

3.2.5 煅烧温度对催化剂活性的影响

将柠檬酸法获得的前驱体分别在 600~900℃ 温度下进行煅烧处理。然后,在室温下(当时温度是 19~23℃),在紫外光照和磁搅拌作用下降解 50mg/L 的酸怀红 G 溶液,投加量为 1g/L。实验结果见图 3-6 和图 3-7。

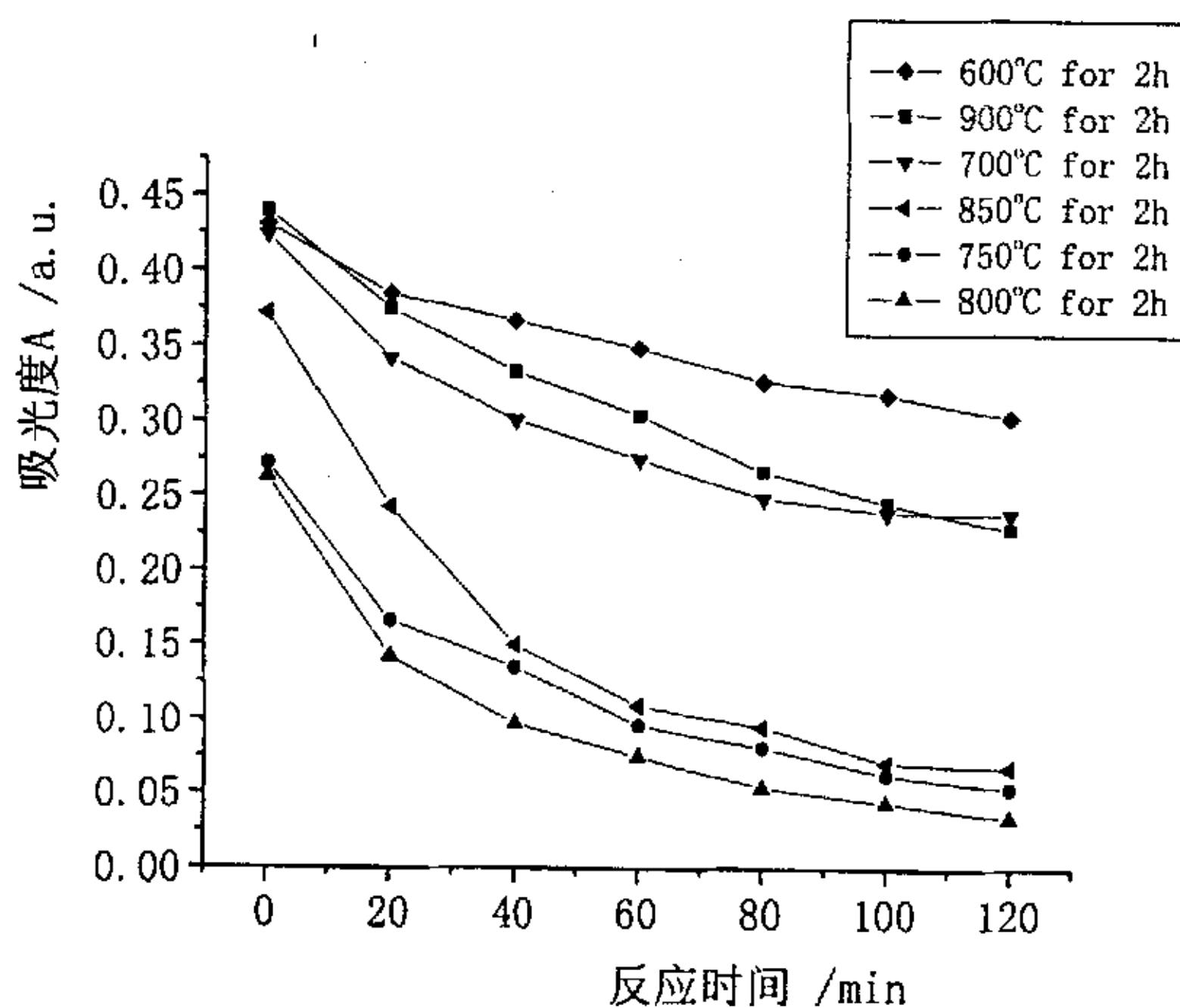


图 3-6. 煅烧温度对催化剂活性的影响.

Fig. 3-6. The effect of calcination temperature on the catalysis activity of SrCoO_x .

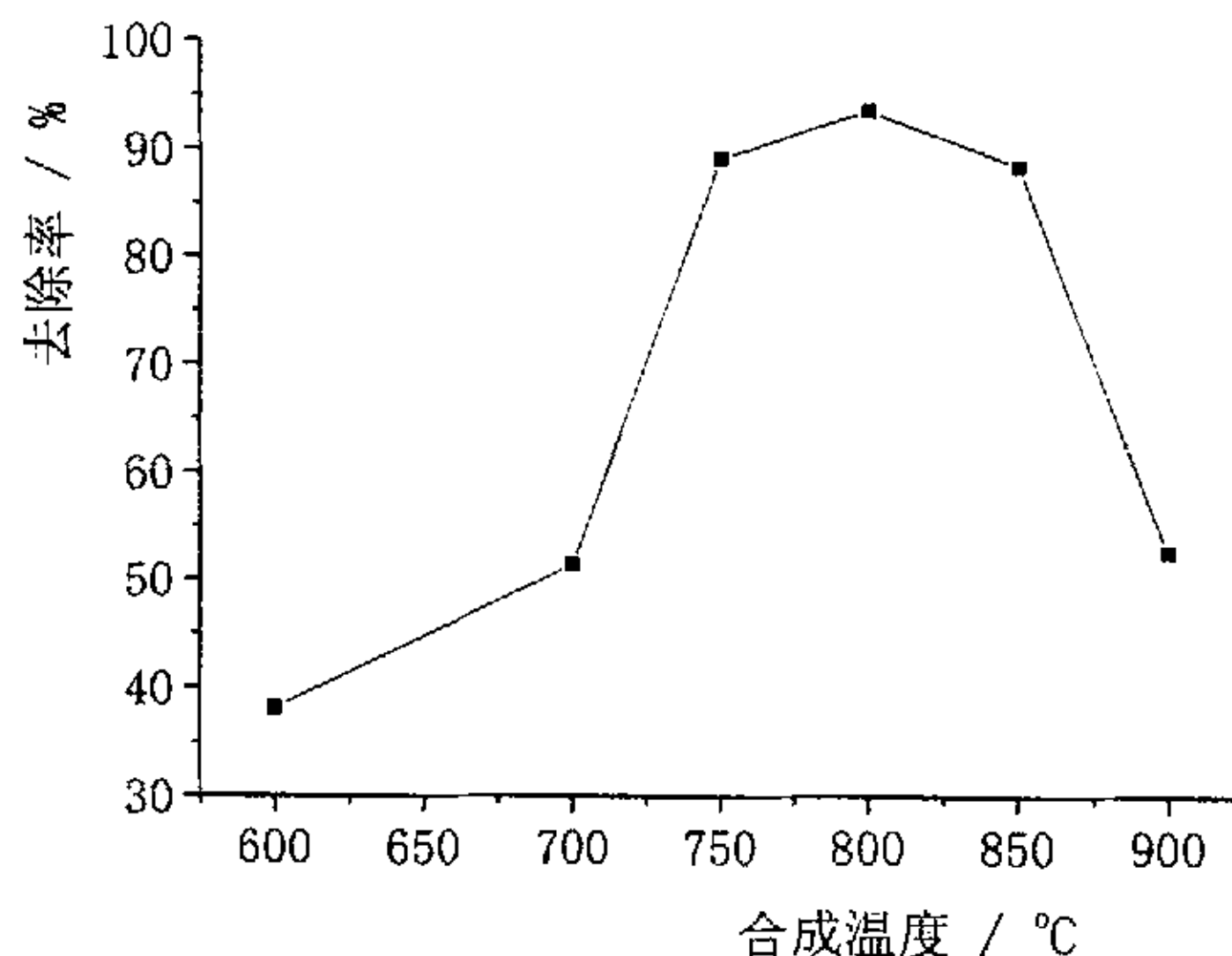


图 3-7. 煅烧温度和酸性红 G (50mg/L) 去除率的关系.

Fig.3-7. The function of calcination temperature on removal rate of acid red G (50mg/l).

从图 3-6 和图 3-7 可以发现, 合成温度小于 800°C 时, 随着合成温度的升高, 催化效果增强。这是由于催化剂在 700°C 左右开始生成, 随着合成温度的升高, SrCoO_x 的含量增多, 催化效果增强。600°C 生成的样品有一定程度的催化性能是由于样品中含有的 Co_3O_4 (参见 2.3.3 煅烧温度及煅烧时间对 SrCoO_x 合成的影响) 具有一定催化性能。关于 Co_3O_4 的催化活性有待进一步的研究。加当超过 800°C 时, 催化剂的活性降低。在实验过程中, 可以观察到, 900°C 下获得的样品中疏水物较多, 有部分样品浮在溶液表面, 难以分散到溶液中去, 使得处理效果明显下降。从扫描电镜图来看 (见 2.3.3.3), 900°C 时样品有明显的大面积烧结现象, 而且和 800°C 煅烧 10 小时的样品相比, 颗粒明显要大些, 而催化剂的颗粒大小和分布对其催化活性有影响。一方面, 颗粒小的物料比颗粒大的物料具有更高的表面能, 具有更大的表面活性, 表面能的降低必将导致吸附效果的降低。然而, 吸附是降解的前奏, 降解是吸附的后继。另一方面, 就光催化方面而言, 提高光催化剂活性的关键之一是抑制电子和空穴的复合。当颗粒较小时, 光生空穴和电子迁移到表面的距离

短, 因而迁移过程中, 空穴和电子被捕获和复合的几率减小, 同时电子和空穴迁移距离短, 还可加快光催化反应的速度。颗粒小, 电荷分离效果好, 光生电子或空穴的聚集的几率增大, 这样光生空穴正电荷和光生电子负电荷的绝对值均增大, 因而其氧化和还原能力增强, 光催化活性也因此提高。

图 3-7 表明, 在 700-900℃之间存在着峰值, 极大值应在 800℃左右。而且, 从图 3-6 可以看出 800℃获得的样品对酸性红 G 溶液的去除速度明显快于其它样品。因此, 将 800℃作为催化剂(SrCoO_x)的制备的最佳煅烧温度, 在此温度下进一步研究煅烧时间和催化活性的关系。

3.2.6 煅烧时间对催化剂活性的影响

通过柠檬酸法得到的前驱体在 800℃下分别煅烧 2、6、8 和 10 小时。然后, 在室温下(当时温度为 21~25℃), 在紫外光照和磁搅拌作用下, 用获得的样品降解 50mg/L 的酸性红 G 溶液, 投加量为 1g/L。实验结果见图 3-8。

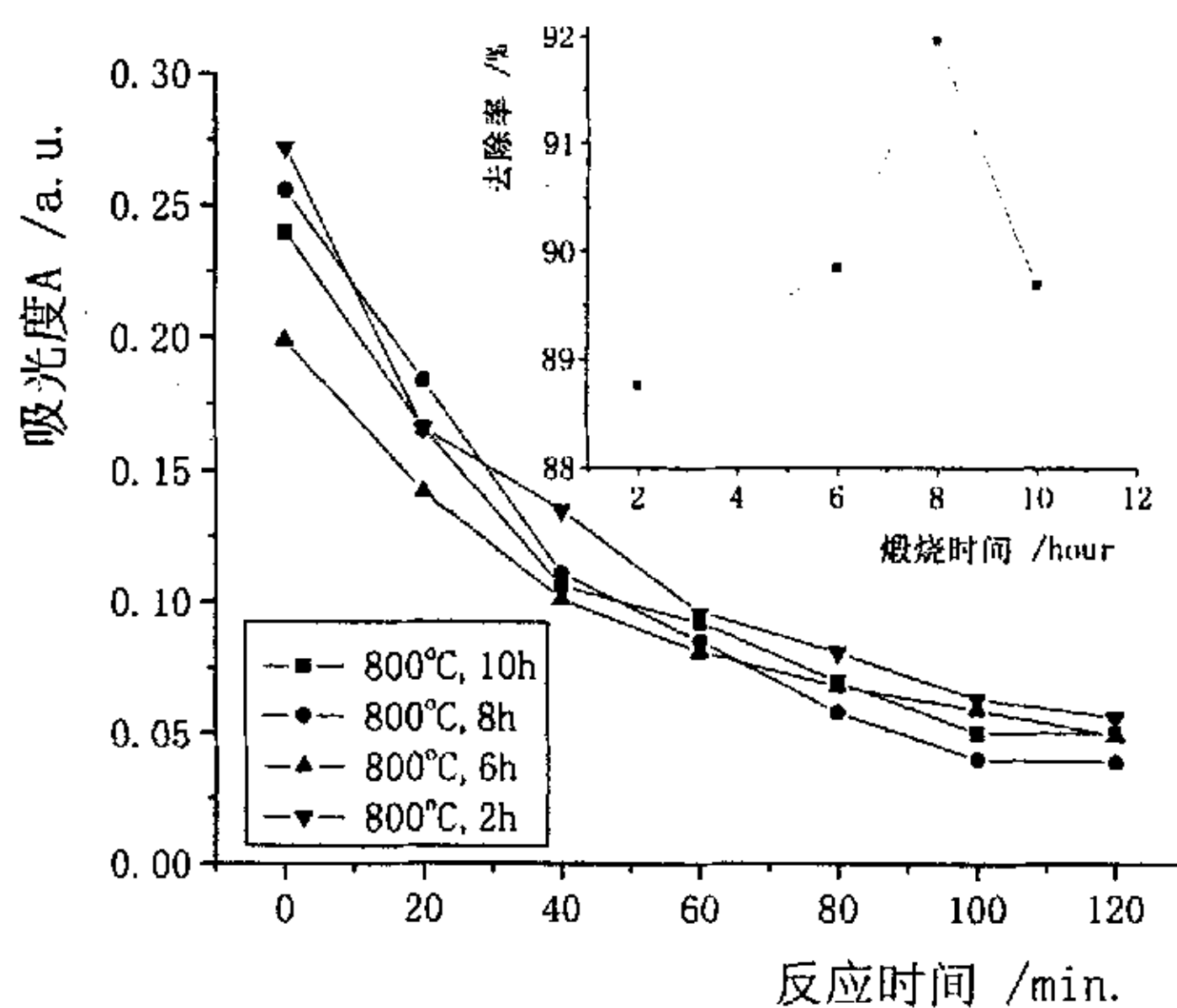


图 3-8. 煅烧时间对样品催化活性的影响.

Fig. 3-8. The effect of calcination time on the catalysis activity of samples.

图 3-8 表明, 800 下煅烧 2~10 小时获得的样品都具有较好的催化性能, 对 50mg/L 的酸性红 G 溶液的去除率都能达到 88% 以上。随着煅烧时间的增加, 催化效果有所提高。在 8 小时达到极大值点, 然后降低。明显在 800℃ 下热处理存在着最佳的煅烧时间, 即为 8 小时。

3.2.7 催化剂对不同初始浓度的酸性红 G 溶液的处理能力研究

分别配制 20mg/L、30mg/L、50 mg/L、75 mg/L、100 mg/L 和 175 mg/L 的酸性红 G 溶液, 在搅拌和紫外光照的作用下, 用在 850℃ 下煅烧 2 小时的样品进行降解实验。测得溶液吸光度与反应时间的关系见图 3-9。按公式(3-3) 计算去除率(D), 结果见图 3-10。

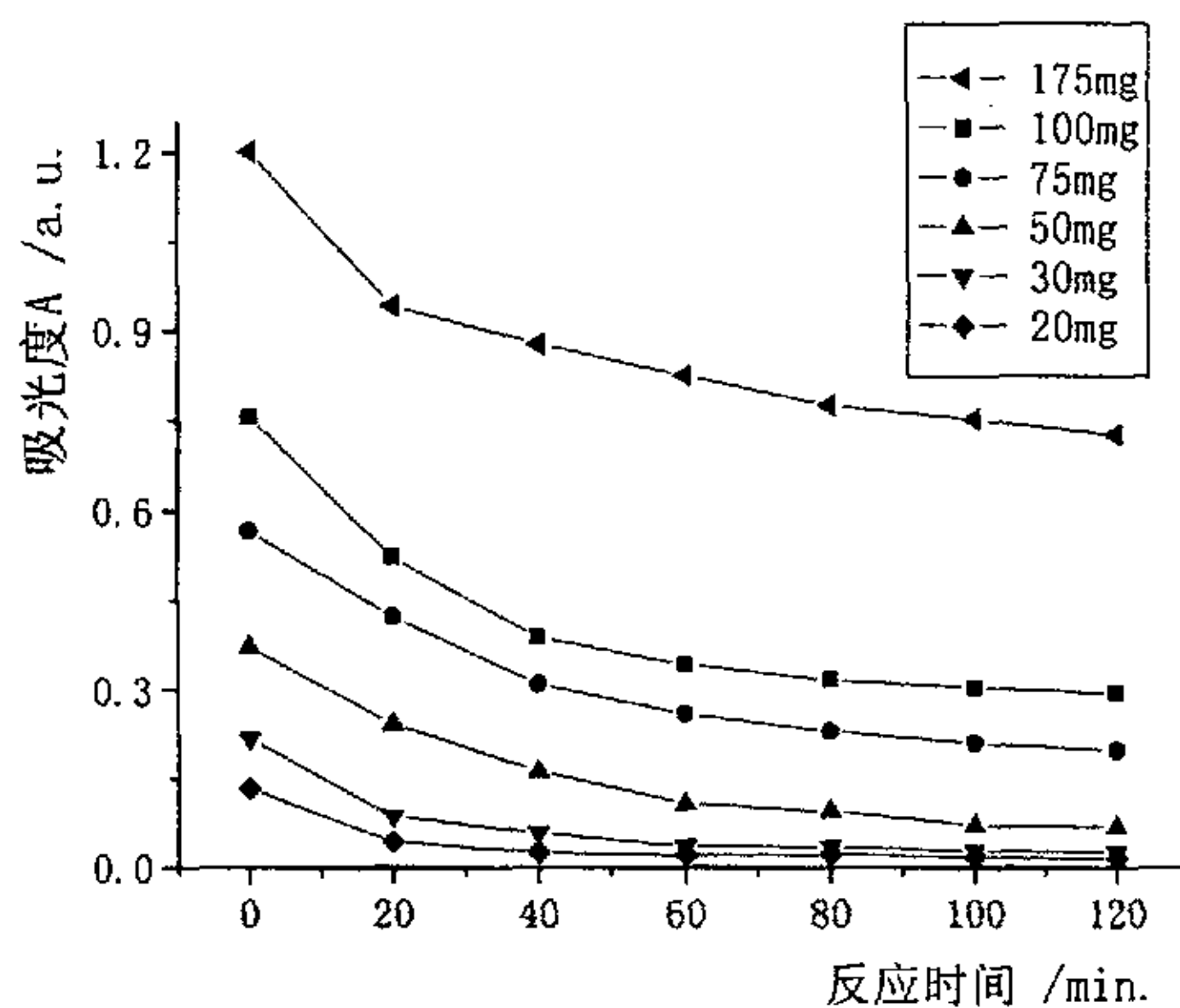


图 3-9. 酸性红 G 初始浓度与溶液吸光度的关系.

Fig.3-9. The function of the starting concentration of acid red G on absorbency.

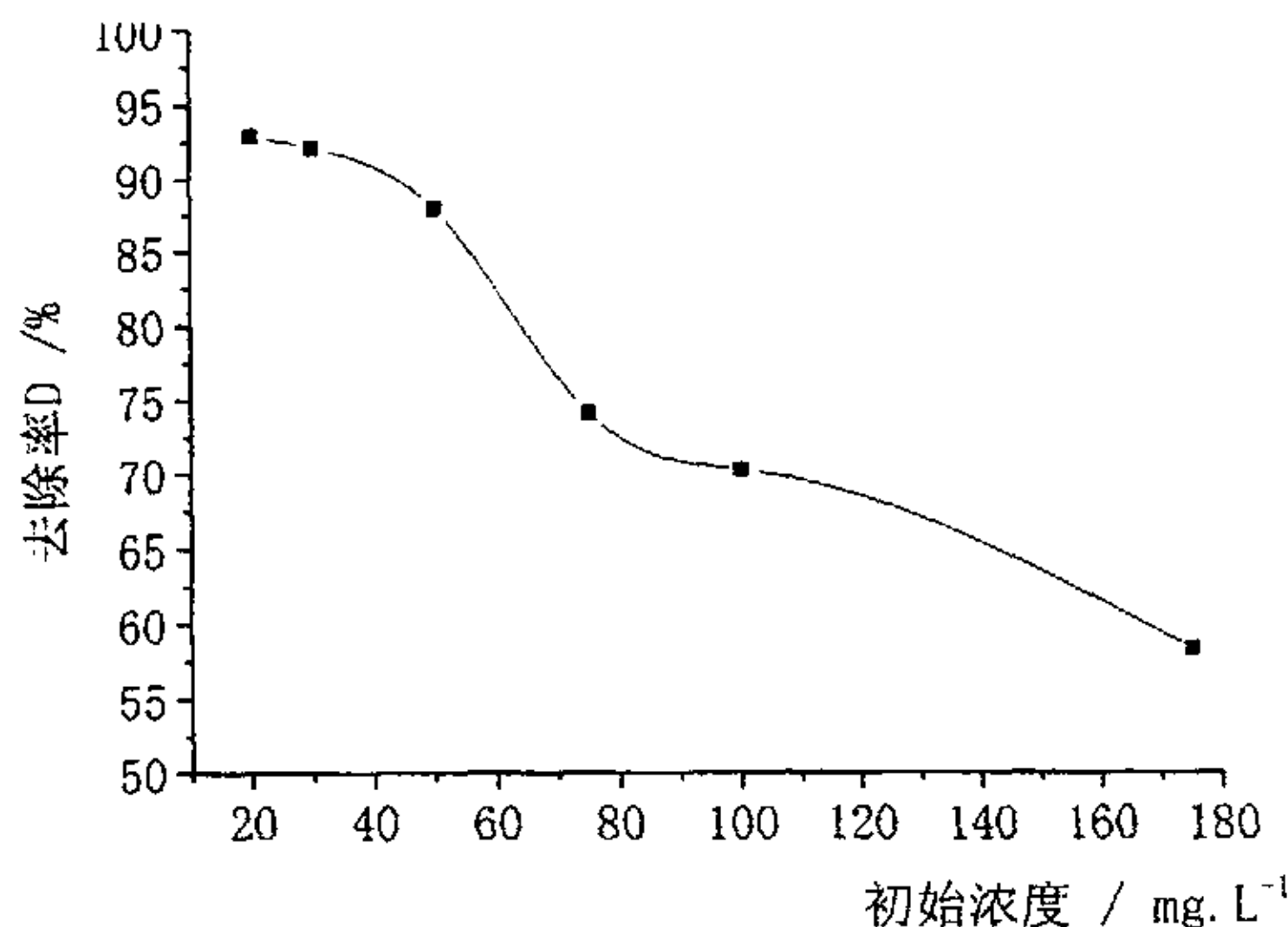


图 3-10. 不同初始浓度的酸生红 G 和去除率的关系.

Fig. 3-10. The removal rate of acid red G at different starting concentration.

从图 3-10 可以看出, 总体上, 随着酸性红 G 溶液浓度的增加, 其脱色率下降。对高浓度的酸性红 G 溶液(175mg/L)仍具备一定的处理能力(58.3%)。但从曲线的变化过程来看, 在初始浓度小于 40mg/L 时, 去除率随浓度变化不明显, 能保证具有高的去除率(>90%); 在 40~80mg/L 范围内, 去除率随浓度增大迅速减小; 在 80~180mg/L 范围内, 去除率随浓度增大仍是渐渐减小, 但减小的速度有所缓和, 去除率约在 70~58%之间。其中原由较为复杂, 部分是由于染料浓度增大后, 其溶液的色度增加, 透光率下降, 从而影响了催化剂的光催化效果。

总之, 催化剂(SrCoO_x)处理能力随着酸性红 G 溶液初始浓度的而减小, 对于浓度小于 40mg/L 的溶液具有较好的处理效果。对高浓度的酸性红 G 仍有明显处理效果。

3.2.8 催化剂投加量和脱色率的关系

分别取 50mg、100 mg、150 mg、200 mg 和 300 mg 的 SrCoO_x 样品(850℃, 2h), 在搅拌和紫外光照作用下, 降解 200ml 酸性红 G 溶液(50mg/L)。2 小时

后取样，经离心固液分离后，取上清液测定吸光度，按公式 3-3 进行计算，结果见图 3-11。

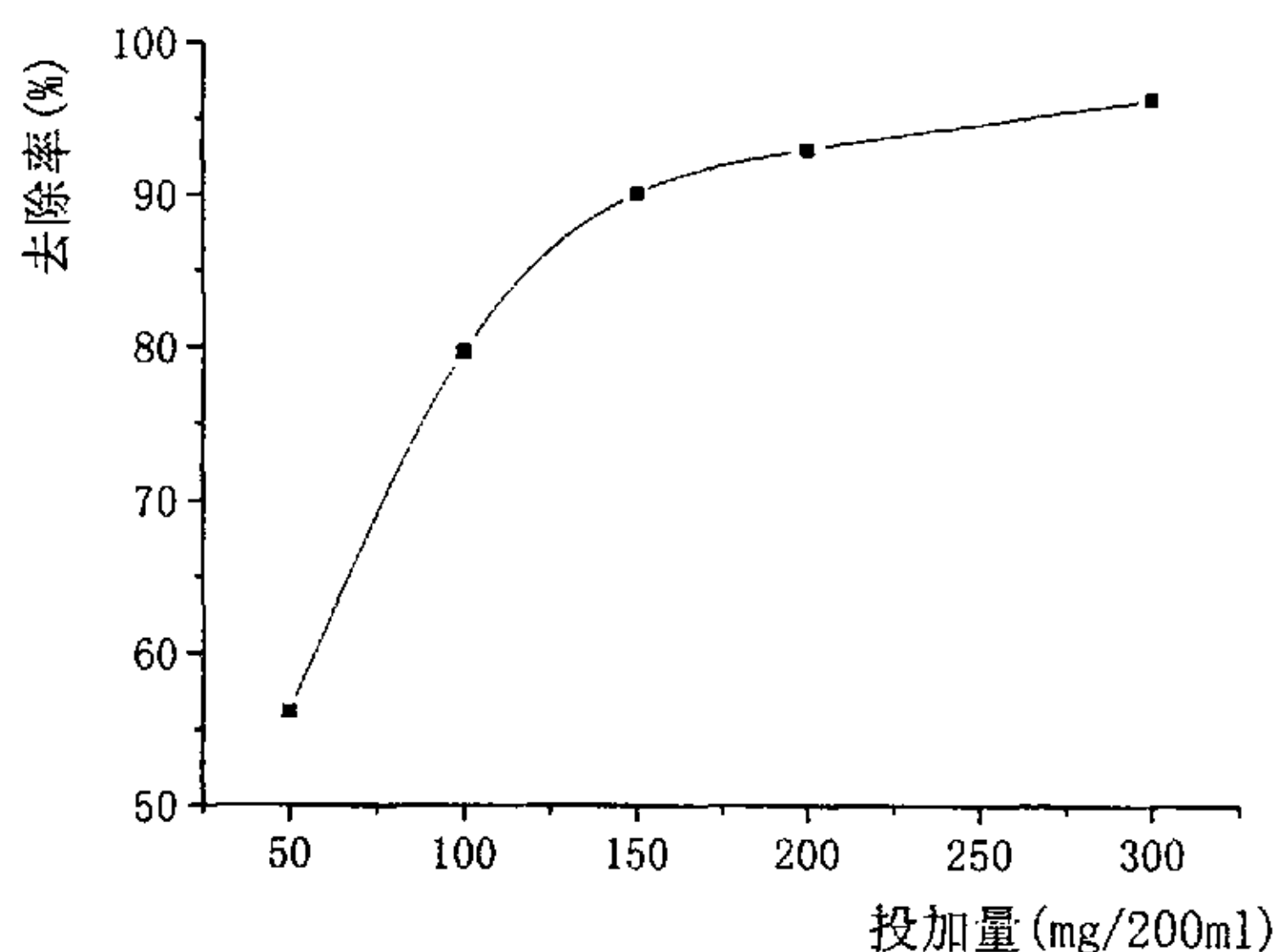


图 3-11. 投加量和酸性红 G 去除率的关系.

Fig.3-11. The function of usage quantity on removal rate of acid red G.

从图 3-11 观察可知：随着催化剂用量的增加，酸性红 G 溶液的去除率相应增加。当投加量达到 150mg/200ml 时，去除率达到 90%以上。投加量进一步加大，从处理效果上看，去除率不断提高，但不是很明显。然而从经济上看，这是不可取的。从处理效果和经济上综合考虑，必定存在一个最佳投加量。最佳投加量应在曲线拐点处，在本次实验中，约为 150mg/200ml(即 0.75mg/L)。

3.2.9 初始 pH 值对去除率的影响

为了了解 SrCoO_x 样品对酸性废水和碱性废水的处理效果，本实验以 50mg/L 的酸性红 G 溶液模拟废水，用不同浓度的 HCl 和氨水调节 pH 值。由于调节 pH 值，溶液浓度略有改变，实际溶液浓度约为 45~50mg/L。所以，

采用去除率(D%)来评价和分析较为合理。

将 SrCoO_x 样品(850°C , 2h), 在搅拌和紫外光照作用下, 投加量为 1g/L , 降解 pH 分别为 1、3、5、7、11 的酸性红 G 溶液。结果见图 3-12。

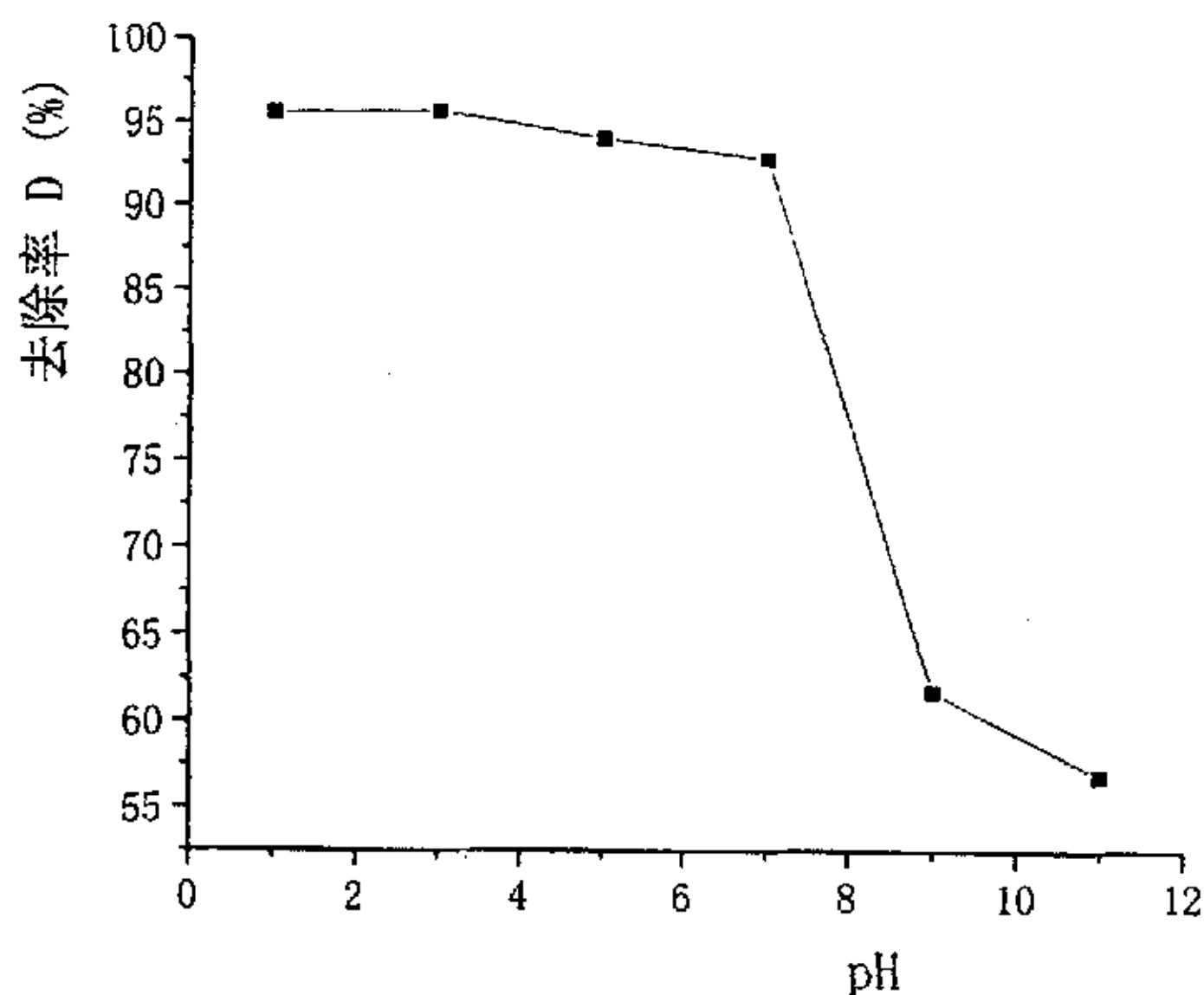


图 3-12. 初始 pH 值对酸性红 G(50mg/L)去除率的影响.

Fig.3-12. The effect of initial pH value on the removal rate of acid red G (about 50mg/L).

从图 3-12 可以看出, SrCoO_x 在酸性和近中性条件下, 对酸性红 G 溶液具有较高的去除率, 达到 90% 以上。随着 pH 值的减小, 去除率不断升高。在 pH 值为 7~9 之间, 去除率迅速下降到 50~60%。可见, H^+ 的存在有利于 SrCoO_x 对酸性红的处理, 并且 H^+ 浓度的增加促进了对酸性红的去除。溶液初始 pH 对催化降解动力学的影响比较复杂。可能是 pH 值的变化将引起溶液中界面电荷性质的改变, 因而影响酸性红基质在催化剂表面上的吸附行为。

3.2.10 催化剂对其它染料溶液的处理性能研究

以酸性红 G 溶液模拟染料废水, 在以上部分进行了各种分析, 并且表现出好的去除效果。但是染料废水种类很多, 至于其它的染料的处理有待系统的细致的研究。在此, 仅选用了直接枣红和直接大红(直接染料), 以及亚甲基蓝进行初探性研究催化剂对其它染料废水的处理能力。

分别配制浓度为 30mg/L 的直接枣红和直接大红溶液, 以及 4mg/L 的亚甲基蓝溶液。用在 850℃ 下合成的 SrCoO_x 样品在搅拌和紫外光照的作用下, 处理上述染料溶液。每隔 30min 取样, 经离心分离取上清液, 用分光光度计测其吸光度(直接红在 519nm, 亚甲基蓝在 650nm^[60]), 通过公式 (3-3) 计算去除率 D。结果见图 3-13。

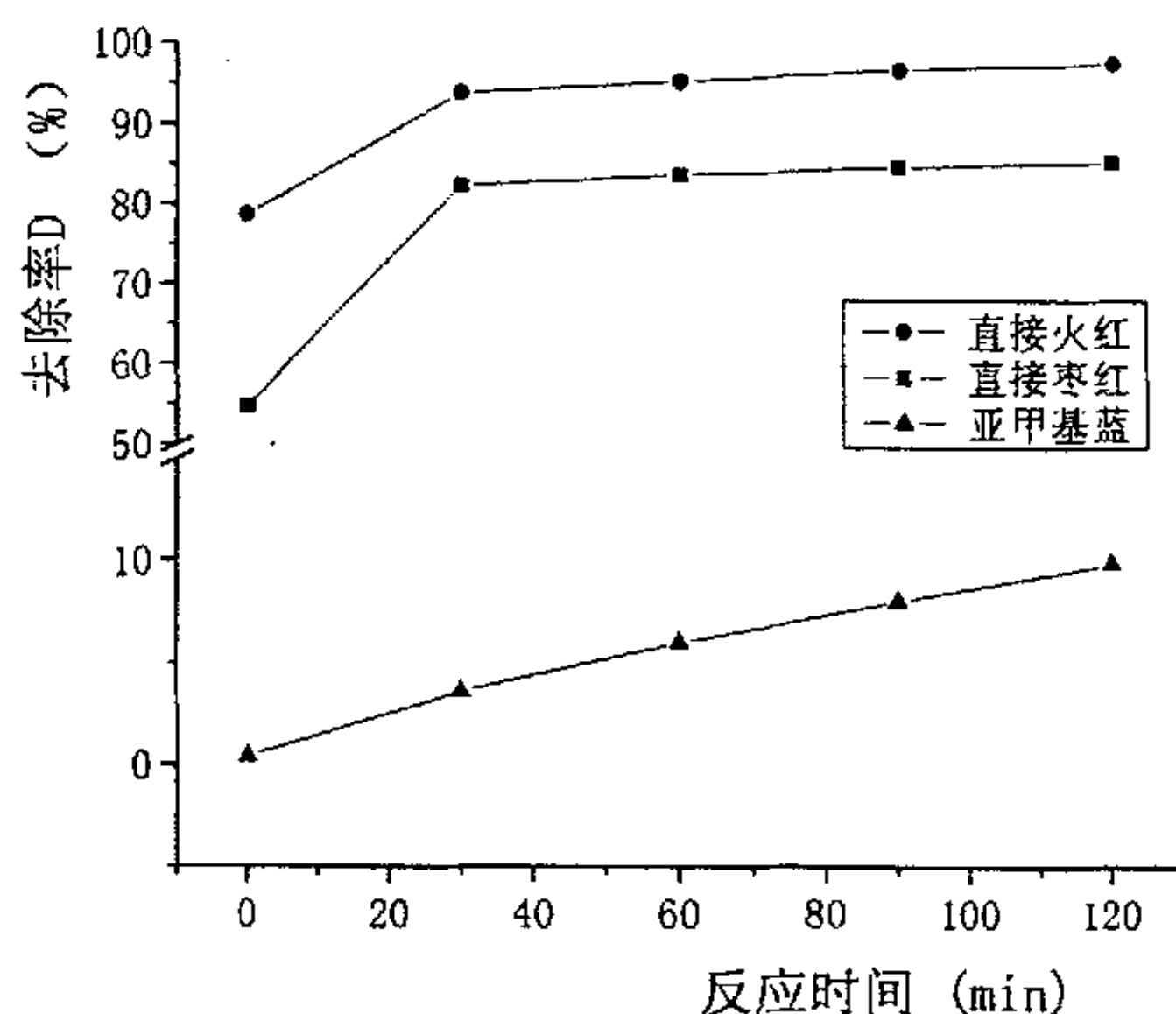


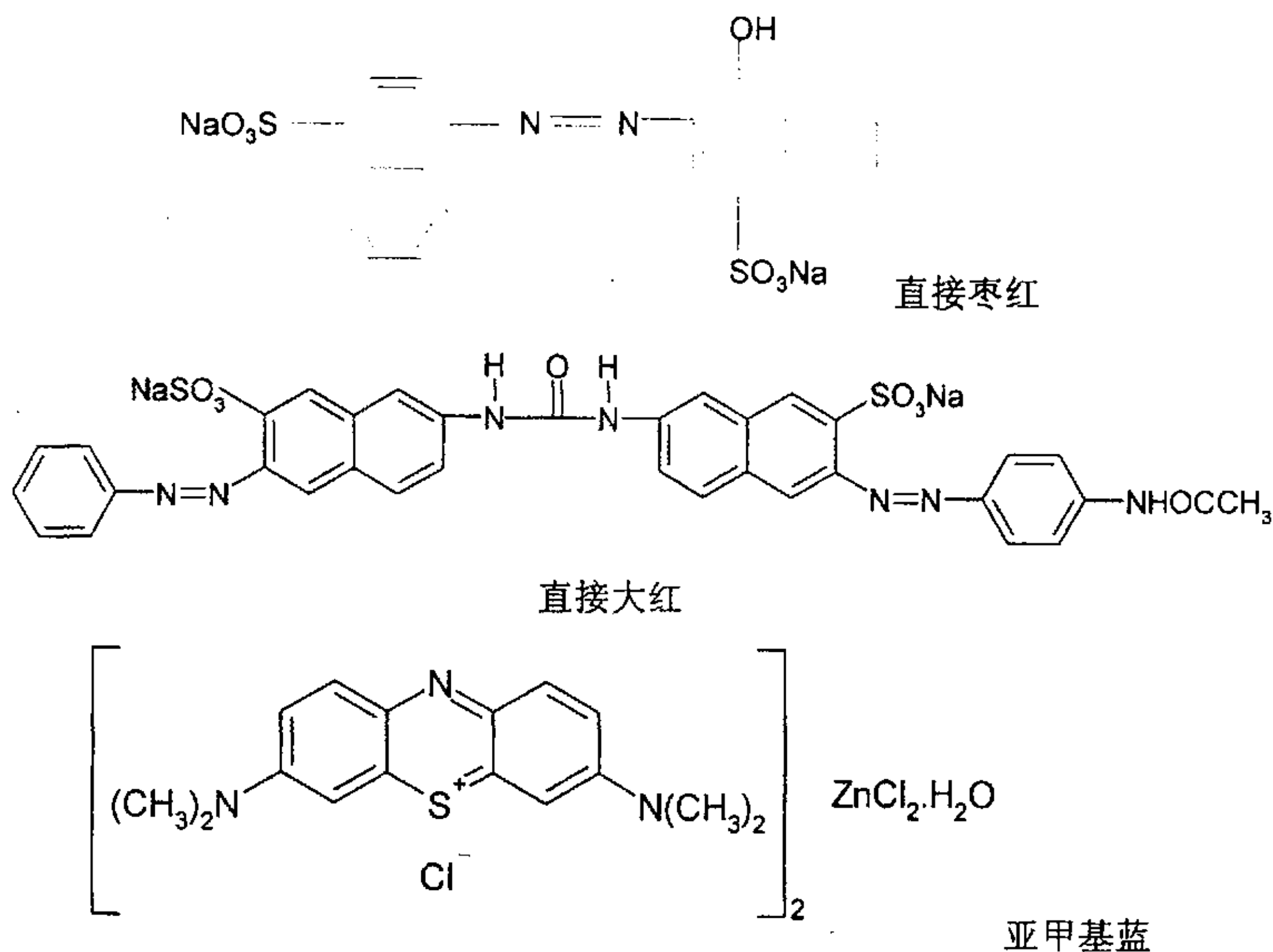
图 3-13. 催化剂对其它三种染料废水的去除率.

Fig.3-13. The removal rate of other three dye solutions.

从图 3-13 可以看出合成的催化剂 SrCoO_x 对直接大红溶液和直接枣红溶液都有较高的去除能力, 30min 的去除率分别达到了 93%和 82%以上, 但是对亚甲基蓝的处理效果不佳, 仅有 10.3%。在研究初始 pH 值对去除率的影

响(见 3.2.9)时, 我们发现在酸性条件下, SrCoO_x 具有较高的处理能力。为了进一步了解 SrCoO_x 在酸性条件下对亚甲基蓝的处理效果, 将 4mg/L 的亚甲基蓝溶液由初始的 $\text{pH}=6$, 经 HCl 调节至 $\text{pH}=2$, 在其它条件不变的情况下进行降解实验, 测定处理后溶液的吸光度, 并计算出去除率为 85.01% 。可见用 SrCoO_x 处理亚甲基蓝溶液需要在酸性较强的环境中进行。

从染料的结构分析其中原因, 酸性红具有单偶氮结构的酸性染料, 同样直接枣红是具是双偶氮结构的直接染料, 然而亚甲基蓝的结构中不含有偶氮结构(见图 3-14)。所以, 对以上几种染料的不同的处理效果可能认为: SrCoO_x 对偶氮结构的染料在正常 pH 值下(不调节 pH 值)具有较好的处理效果。



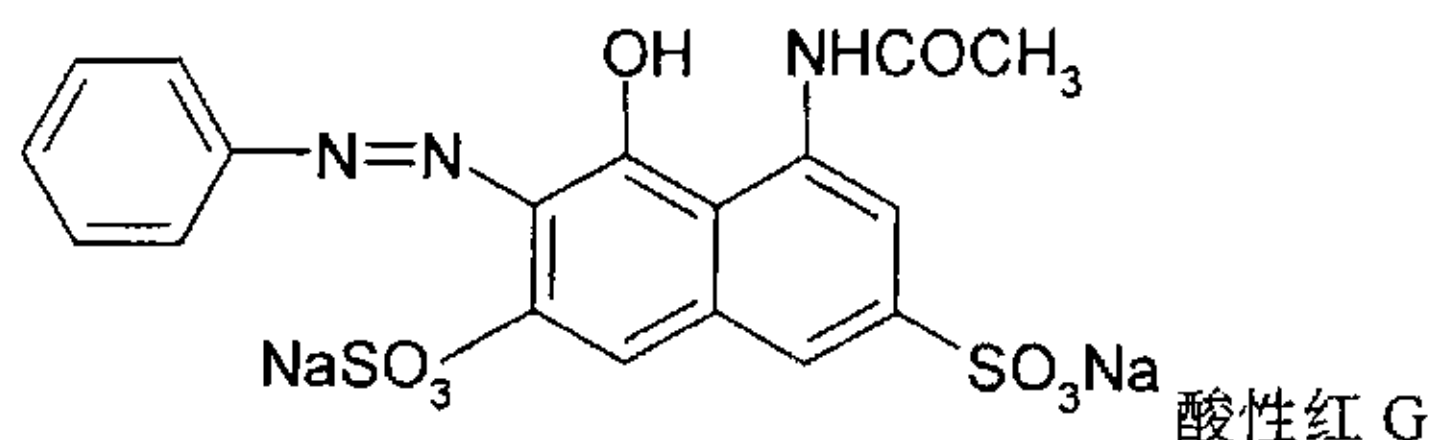


图 3-14 染料结构图

Fig. 3-14 The struction patten of some dyes.

3.3 小结

本章在实验的基础上考察了反应条件、合成方法、煅烧温度、煅烧时间、有机物初始浓度、催化剂用量和初始溶液 pH 值对 SrCoO_x 的催化反应活性的影响，并研究了对其它染料的处理效果，包括直接红和亚甲基蓝。实验结论小结如下：

- (1) SrCoO_x 降解酸性红 G 溶液的最佳反应条件为：磁搅拌子搅拌和紫外光照。
- (2) 在处理酸性染料——酸性红 G 溶液时，采用柠檬酸法合成的 SrCoO_x 样品要比化学共沉淀法合成的样品具有较好的去除效果。
- (3) 煅烧温度及煅烧时间对催化剂活性的影响，集中表现为样品中 SrCoO_x 的生成量及其物理表观(颗粒大小、均匀性、亲水性等)。从实验结果来看，具有最佳催化活性的催化剂是在 800°C 下煅烧 8 小时获得的样品，其中成份以 SrCoO_x 为主，可能含有极少数量的 Co_3O_4 。
- (4) 在处理不同浓度染料溶液方面， SrCoO_x 具有较广的适应性。总体上讲，随着溶液浓度的增加，去除率下降。对于浓度低于 40mg/L 的溶液具有很好的处理效果，去除率超过 90%。对高浓度染料溶液(175mg/L)，去除率仍可达到 58%。
- (5) 在催化剂的使用量方面，随着用量的加大，去除率不断升高。当使用量低于 0.75g/L 时，去除率随投加量变化明显，当大于 0.75mg/L 时去除率变化渐渐变小。从经济和处理效果综合考虑，最佳的投加量应在 0.75mg/L 左

右。

(6) 该催化剂受酸碱度的影响较为明显。在酸性和中性条件下，具有较好的处理效果；在碱性条件下，去除率明显降低，只有 50~60%。

(7) 该催化剂对具有偶氮结构的有机染料具有较多的去除效果。对于亚甲基蓝不具有偶氮结构的染料只有在酸性条件下，才有较好的去除率，约 85%。

本实验仅考察了影响该催化剂的一部分因素，或多或少存在一定的局限性。对搅拌速度、光照波长及强度等其它因素，及各因素间的相互影响还有待进一步的研究。本实验只涉及了酸性染料和直接染料，以及亚甲基蓝，对处理其它染料废水(如碱性染料，活性染料、阳离子染料、分散染料等)，仍有待进一步的研究。

第 4 章 SrCoO_x 催化降解酸性红 G 机理初探

通过上面的研究分析, SrCoO_x 能有效的使酸性染料酸性红 G 脱色(分解)。在本章节将对酸性红 G 的分解程度或者说是脱色过程进行初探性分析。

4.1 实验部分

4.1.1 实验药品及主要仪器

酸性红 G, 染料厂工业用染料;
分析天平, 上海天平仪器厂;
RX 系列箱式电炉, 江苏武汉电炉厂丁山电炉分厂;
20W 紫外杀菌灯, 波长 253.7nm;
800 型离心沉淀器, 上海手术器械厂;
XSTH-83 型远红外烘烤箱, 柳州探矿机械厂;
UV751GD 紫外/可见反光光度计, 上海分析仪器总厂;
UV-1601 紫外-可见光谱仪, 日本 Shimadzu Corporation;
傅立叶变换红外光谱仪, 美国, NICOLET 公司。

4.1.2 实验方法

在 500ml 的烧杯中加入 200ml 酸性红 G 溶液(30mg/L), 加入 200mg 样品(SrCoO_x)粉末, 磁搅拌机搅拌使之悬浮, 分散均匀取样定为 0min 样品。打开 20w 紫外杀菌灯, 每隔 20min 取样, 离心分离后取上清液, 分别为 20min、40min 和 60min。

4.1.3 分析方法

用傅立叶变换红外光谱仪做酸性红 G 和光催化降解前后催化剂

(SrCoO_x) 粉末的红外光谱测试。用紫外可见光谱仪在 190~800nm 范围进行扫描测定溶液吸光度 (A)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 红外光谱分析

用红外光谱对催化前后的催化剂及酸性红 G 进行分析, 以判断是否是因催化剂的表面吸附了酸性红 G 而发生了脱色。

将降解酸性红 G 后, 催化剂用蒸馏水洗涤 2 次, 烘干, 研磨, 得到降解酸性红之后的 SrCoO_x 。将酸性红 G 和降解酸性红之前 (后) 的 SrCoO_x 进行红外光谱测试, 见图 4-1。

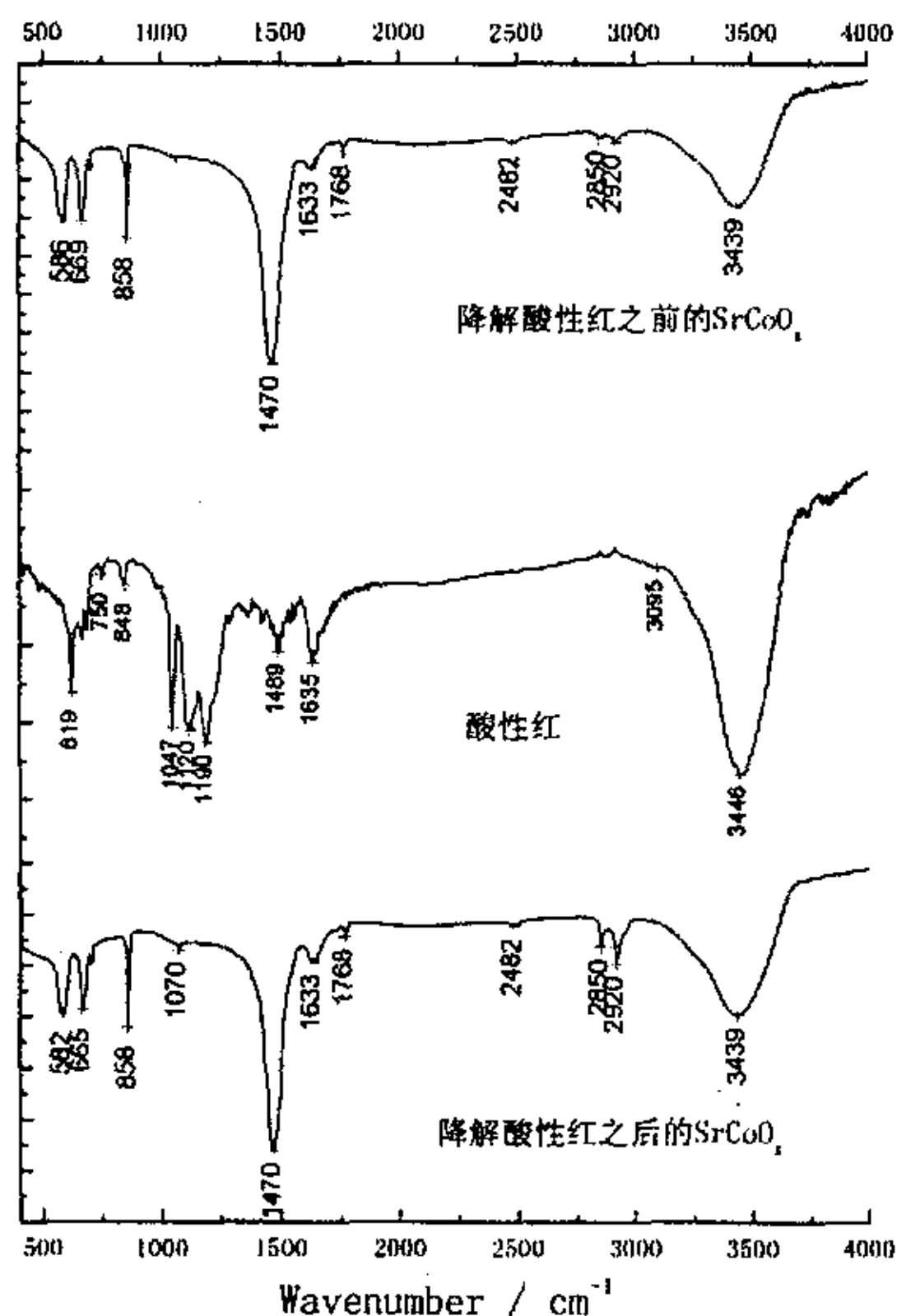


图 4-1. 酸性红 G 和降解酸性红之前 (后) 的 SrCoO_x 红外光谱图.

Fig.4-1 Infrared spectrum of acid red B and SrCoO_x before and after the reaction of acid red degradation.

从图 4-1 可以看出, 降解酸性红 G 前后催化剂的红外光谱图基本没有变化, 红外振动峰没有增加。酸性红 G 的结构式见图 4-2, 酸性红 G 最明显的振动峰 (3447cm^{-1}) 对应酰胺 ($-\text{NHCOCH}_3$) 中的 N-H 伸缩振动峰 ($\nu_{\text{N-H}} 3500 \sim 3400\text{cm}^{-1}$)^[61], 该峰与催化剂的 3439cm^{-1} 峰相近, 区分较为困难。酸性红 G 中的 1047cm^{-1} 和 1191cm^{-1} 峰为磺酸钠 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) 的变形振动峰

($\nu_{\text{a}(\text{SO}_2)} 1260 \sim 1151\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}(\text{SO}_2)} 1080 \sim 1010\text{cm}^{-1}$)。降解前后的 SrCoO_x 在 $1300 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间较为平缓, 没有振动峰出现。从此可以推知, 在降解后的催化剂上, 没有观察到附着在催化剂表面的酸性红 G, 或者说可能有但附着量极少。

因此, 可以排除酸性红 G 溶液是因催化剂吸附而脱色的可能。

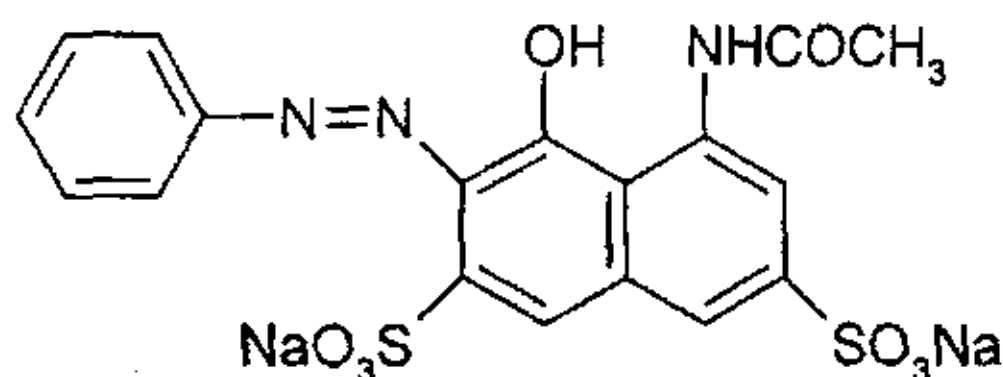


图 4-2. 酸性红 G 结构式.

Fig 4-2. The structure of acid red G.

4.2.2 紫外可见光谱分析

选用在较低温度下 800°C 煅烧 10h 获得的 SrCoO_x 样品进行光催化降解染料溶液 (酸性红 G) 实验, 结果见图 4-3。

酸性红 G 是一种具有很好的光稳定性的酸性偶氮染料, 在紫外光照射下基本不退色。图 4-3 表明, 随着光催化时间的增长, 染料溶液的 4 个吸收峰渐渐减小, 60min (图 4-3.e) 时已经消失。505nm 峰的消失说明酸性红 G 中的最大共轭体系 (偶氮结构) 完全被破坏; 如果存在稠环芳烃及其衍生物, 在 300nm 以上会出现高强度吸收^[62]。331nm 峰的平滑说明其中的稠环结构被分解。215nm 和 245nm 的峰分别对应的是苯的 E 和 B 吸收带^[62], 到 60min

时,吸光度曲线已经基本平滑。同时可观察到曲红的左端有上翘的趋势,说明在小于 190nm 的真空紫外区可能有吸收峰存在。应归咎为已分解的饱和烷烃 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 或是非共轭烯 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的最大吸收波长^[62]。至于苯环结构,可能被完全分解,也可能是部分分解,其吸收峰强度较小被小分子的高强度吸收峰掩盖。

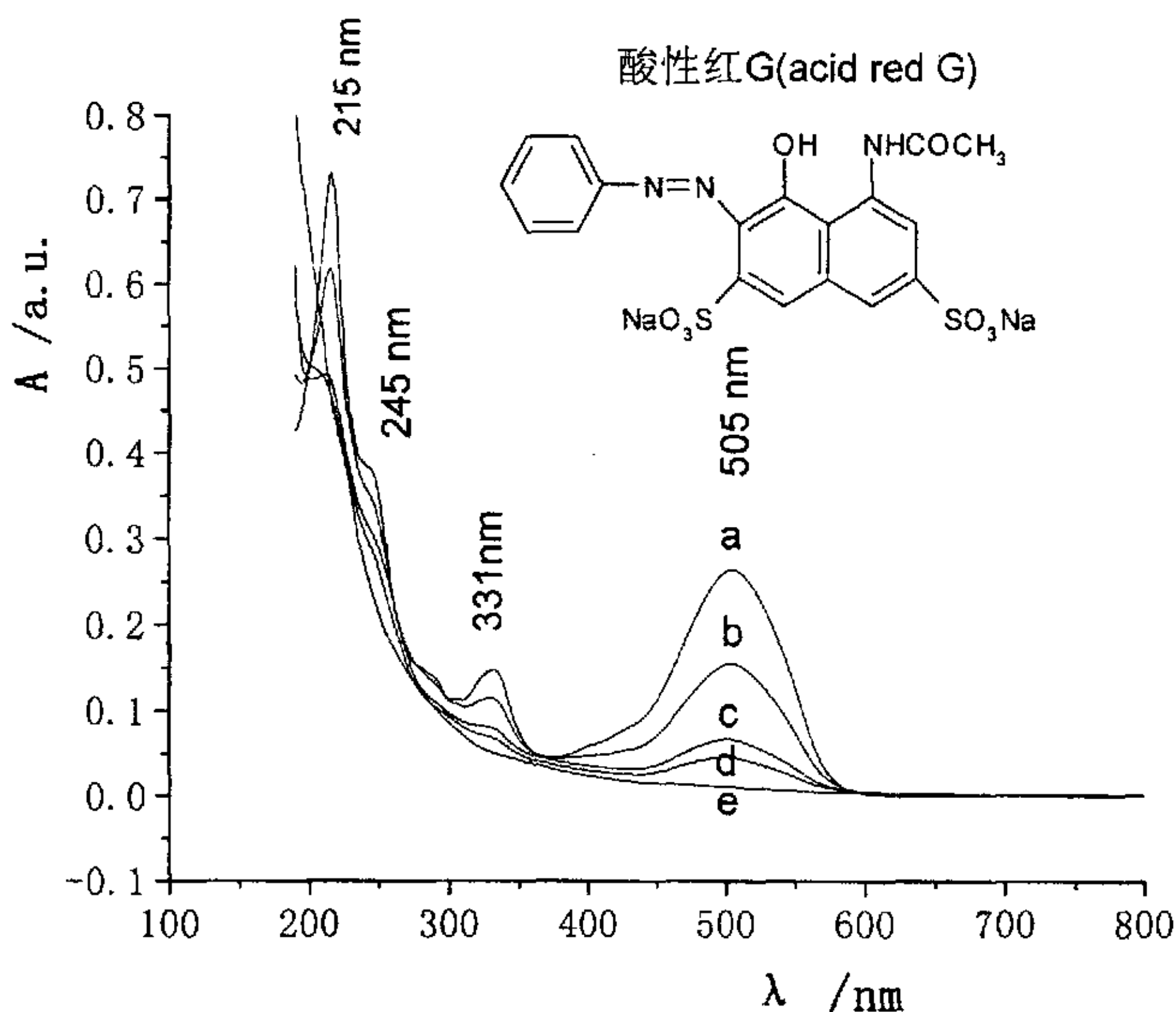


图 4-3. 30mg/L 酸性红 G 原液(a)和降解不同时间的染料溶液 UV 谱图(b:0min; c:20min; d:40min; e:60min)。

Fig.4-3. UV spectra of acid red G (a) of 30mg/L and degradation dyes solution for different time (b-e).

此外,值得注意的是,在催化剂 SrCoO_x 搅拌分散的极短过程(约 1min)

中, 在没有光照的情况下, 酸性红 G 已经有部分分解 (见图 4-3.b)。和图 4-3.a 比较, 215nm、245nm、331nm 和 505nm 处的峰都有所下降, 并且左端开始有上翘的趋势, 说明存在强氧化物质将酸性红 G 快速分解成小分子。通过前面 XPS 分析 (见 2.3.4), 发现其中吸附氧占总氧量高达 68% 左右, 我们认为可能是 SrCoO_x 表面的吸附氧释放到溶液中变化具有强氧化性的活性氧的结果。其中机理还有待进一步的深入研究分析。

4.2.3 催化机理初步分析

通过紫外可见光谱分析, 酸性红 G 在 SrCoO_x 的作用下分解脱色了。在 4.2.1 的红外光谱分析, 说明染料溶液的脱色并非 SrCoO_x 吸附所致。而是溶液中悬浮的 SrCoO_x 粉体在某种或某些机理作用下催化降解了有机染料 (酸性红 G)。下面就催化机理进行分析。

4.2.3.1 光催化氧化

在第三章中的条件实验 (实验 D 和 E) 中, 在同样条件下, 紫外光照可促进催化剂降解有机物。这说明在有机物的降解过程中光催化起了一定的作用。

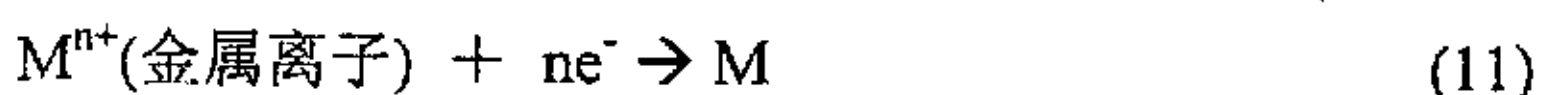
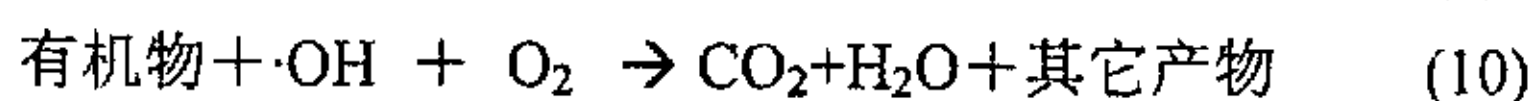
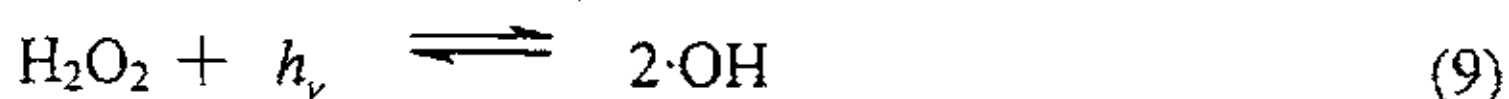
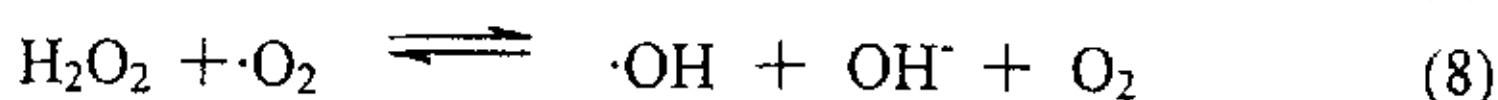
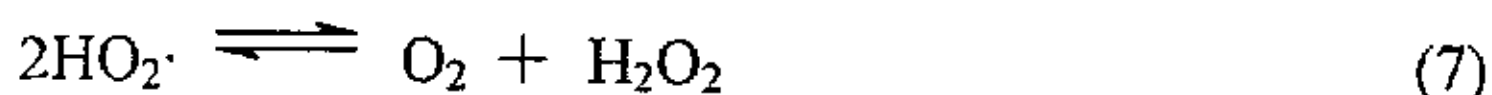
光催化剂从 1972 年发展到今天, 众多研究工作者对其光催化氧化机理进行了深入的研究。普遍认识, 半导体能带结构常是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成, 它们之间的区域称为禁带。半导体的禁带宽度一般为数个电子伏特 (0.2~3.5), 是一个不连续的区域。半导体的光催化特性就是由它的特殊能带结构所决定的。当用光子能量大于或等于禁带宽度的光照射半导体材料时, 处于价带的电子就会被激发, 越过禁带而进入导带, 同时在价带上形成相应的空穴 (h^+), 从而在半导体表面产生了具有高度活性的电子-空穴对。

电子表现为还原性, 空穴则体现为氧化性。半导体光催化氧化主要依赖于高度活性的空穴, 因为在光催化的过程中, 空穴具有极强的获取电子的能力, 能将水中的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成具有强氧化性的 $\text{OH}^\cdot$ 自由基, 活泼的

羟基自由基能将许多难降解的有机物氧化成为 CO_2 和 H_2O 等无机物^[63]。同时,其本身也可将吸附在半导体表面的有机物直接氧化分解。向半导体水系中曝氧,可加快有机物的降解速率,因为当溶液中存在 O_2 时,光生电子会与 O_2 作用生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,并进而与 H^+ 作用生成 H_2O_2 ,最终生成 $\text{OH}^{\cdot}$,氧化降解有机物。此外,半导体表面产生的高活性电子具有很强的还原能力,故也可利用它来还原取出环境中的某些特定污染物,如重金属离子 Cu^{2+} 。

由于光生空穴和电子极易发生复合,电子与空穴的复合几率越小,光催化活性越高,故抑制电子-空穴对的复合是提高半导体光催化活性的一个重要的方面。

半导体的光催化作用机理归纳如下:



催化剂表面的吸附氧或是溶液中的溶解氧都可以通过捕获电子来抑制光催化剂上电子和空穴的复合,提高反应效率。它们同时也是氧化剂,可以氧化已羟基化的反应物,也是表面羟基自由基的另一个来源^[64]。

对钙钛矿型 ABO_3 复合氧化物,从催化角度看,A 离子为非活性组分,B 离子为活性组分^[65]。根据王俊珍等人^[66]对钙钛矿型 LaCoO_3 的光催化活性的研究,认为 SrCoO_x 的光催化活性主要与 Co(III) 的电子结构有关。钴为第一过渡系中原子序数较大的元素(相对于 Ti、V、Cr、Mn、Fe),其核电荷必然较大,而 Co(III) 离子的半径与其它过渡金属离子的半径相比相差不大,所

以 Co(III) 的核电荷对其外层 3d 电子的吸引较大, 因而使得 Co(III) 的 3d 电子能态较稳定, 能级较低。另处, 在 SrCoO_x 中, Co(III) 处于氧八面体结构的中心, 5 条简并的 3d 轨道在八面体场中可以分裂为能量较高的 e_g 和能量较低的 t_{2g} 轨道。已经证实, LaCoO_3 中的 Co(III) 既有低自旋的 t_{2g}^6 , 又具有高自旋的 $t_{2g}^4 e_g^2$ 电子构型。在室温下, Co(III) 以低自旋态为主, 约占 80%^[67]。

在复合氧化物 ABO_3 中, 一般氧的 2p 轨道构成导带。对大部分氧化物和复合氧化物, 氧的 2p 轨道的能级相差不大。在 SrCoO_x 中, 由于作为导带的 Co(III) 的 3d 能级较低, 从而使 SrCoO_x 的价带与导带的能隙变小。因此, 在光照射时, 即可以激发 SrCoO_x 的电子跃迁产生电子-空穴对, 进而发生氧化还原反应, 显示其具有的光催化性能。

4.2.3.2 机械力催化氧化

在第 3 章中的条件实验中, 有一现象令人疑惑, 在搅拌条件下, SrCoO_x 可以在无光照的情况 (实验 D) 下使酸性红 G 脱色, 去除率达到 87.9%, 比在紫外光和搅拌共同作用下 (实验 E, 去除率为 95%) 的去除率略低。这说明酸性红 G 的脱色不仅仅是光催化降解的作用, 其中应有其它机理协同作用。

在紫外可见光谱分析 (见 4.2.2) 中, 曾提到 SrCoO_x 粉体表面的吸附氧释放出活性氧氧化酸性红 G。具体来讲, SrCoO_x 经搅拌子搅拌而分散 (或是破碎), 可能会释放出氧来。

在金属氧化物中, 金属原子和氧原子是按一定的化学等比组成的离子晶体, 没有导电性。释放出的氧是存在于 SrCoO_x 晶体表面或内部过量的氧, 即是前文在 XPS 分析中提到的表面的吸附氧 (α -氧), 其含量占总氧量高达 68.45%。 SrCoO_x 粉体经过搅拌子与玻璃底壁之间的磨擦, 碎裂成一些碎片 (这需要 SEM 图的进一步证实)。释放出来的吸附氧进入溶液, 氧化其中的有机物 (酸性红)。这个过程, 只有存在于降解初期。将催化剂加入溶液搅拌分散过程中, SrCoO_x 中的吸附氧迅速释入到溶液中, 氧化分解了其中的有机物。所以, 分散后取的 0min 样品的吸光度要比原液的吸光度小 25-30%。至于吸附氧的释放是个缓释过程还是个瞬间变化, 还有待进一步的观察研究。但是在一定量的催化剂 (200mg) 中吸附氧 (或者说释放出具有氧化作用的

物质, 如果不是吸附氧的话) 的量是一定, 它能氧化的有机物的量也应是一定的。通过下面实验分析, 发现同样的催化剂, 用相同的量降解同一种有机染料, 但结果氧化有机物的量却不一样。

对不同浓度的酸性红 G 溶液加入相同的催化剂 (SrCoO_x), 在无光照的条件下搅拌 60min 后取样, 离心取上清液, 在 505nm 波长测定其吸光度, 用公式 (3.3) 计算去除量, 结果见表 4-1。

表 4-1. 对不同浓度的酸性红 G 溶液在搅拌无光照的条件下经催化剂处理 60min 的溶液吸光度

Table 4-1. The absorbance of the different-concentration acid red G solutions after degraded for 60min by SrCoO_x . (stirring without irradiation)

溶液浓度	175mg/L	100mg/L	75mg/L	50mg/L	30mg/L
原液吸光度	1.745	0.997	0.749	0.502	0.301
60min 吸光度	0.827	0.344	0.310	0.109	0.036
去除量	0.918mg/L	0.563mg/L	0.439mg/L	0.393mg/L	0.265mg/L

从表 4-1 可以看出, 去除量与溶液初始溶液浓度有关, 浓度越大去除量越大。本文认为, 其中的原因可归为 Kazumari Domen 教授提出的机械力催化氧化 (Mechano-catalysis)^[68]。这次焦点再次集中在催化剂表面上, 如果说催化降解是发生催化剂表面, 则溶液浓度梯度是传质的动力。浓度越大, 则溶液与催化剂表面的浓度差越大, 酸性红 G 传递的速度越快, 催化降解速度越快。

机械力催化氧化理论至今仍在探索阶段。这一现象最初是 Ikeda^[69]在 1998 年初发现的^[70]。将金属氧化物 (P 型半导体) 粉体, 如 Co_3O_4 , Cu_2O , Fe_3O_4 等, 加入到蒸馏水中, 用搅拌子 (表面为聚四氟乙烯) 搅拌, 并与容器底壁 (硼硅酸玻璃) 摩擦, 有等化学计量的 H_2 和 O_2 同时生成, 其反应器与图 4-4 相似。用磁搅拌子紧贴玻璃底层, 旋转搅拌, 磨擦容器底面。反应器中各部分的关系见图 4-5。

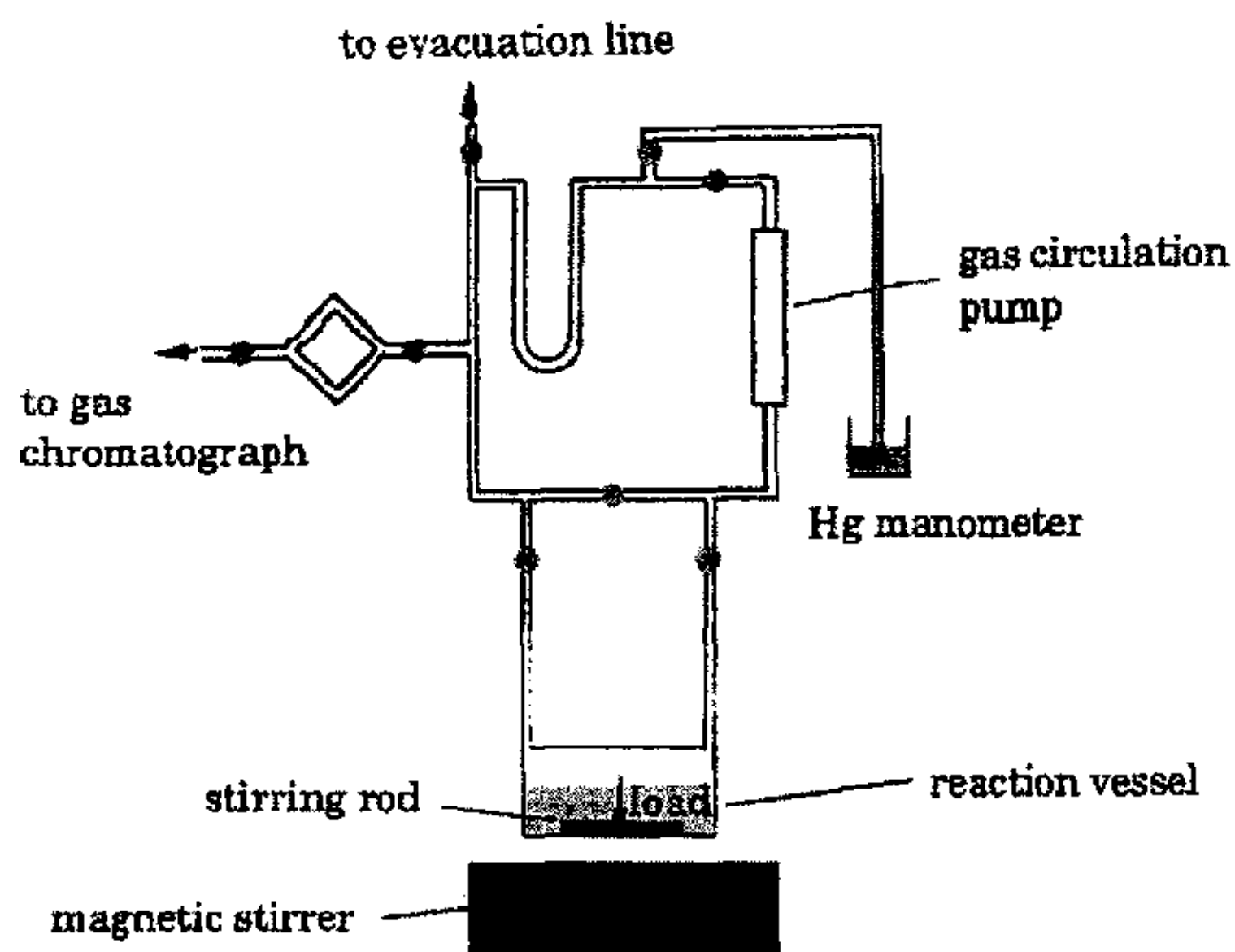


图 4-4. 机械力搅拌反应器图示.

Fig. 4-4. The illustration of the apparatus for mechano-catalytic reaction.

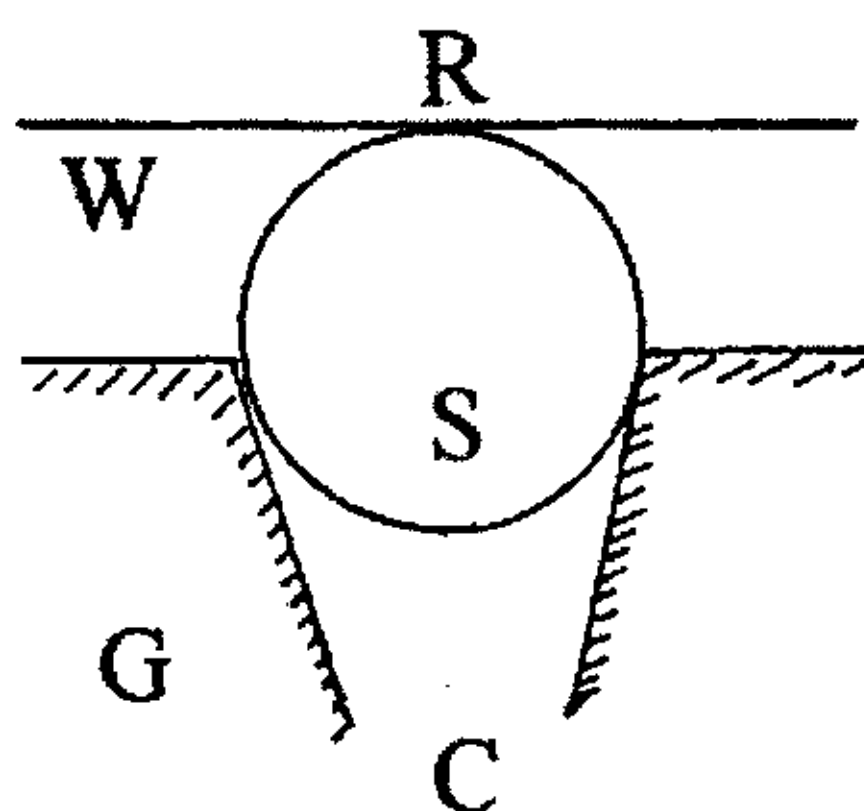


图 4-5. 嵌在玻璃细缝中的半导体和搅拌子 (R) 相接触。(W: 水; G: 玻璃底壁; C: 细缝)

Fig. 4-5. S-particle trapped by a crevice gets touched by R. R: stirring rod; W: water (slurry); G: glass bottom; C: crevice.

磨擦产生的电荷从 R (搅拌子) 转移到 G (玻璃底壁) 表面的微缝处。

在微缝处形成高密度的悬空键,从而在 G 和 R 之间形成了微型的空间电容器。催化剂填补在电容器中间。T.Ohat^[70]称之为“磨擦电容器 (frictional electric condenser)”,缩写为“FEC”。在 FEC 中,电荷的转移详见图 4-6。该图是用于解释分解水的,如果水中含有有机物,则有如下反应:

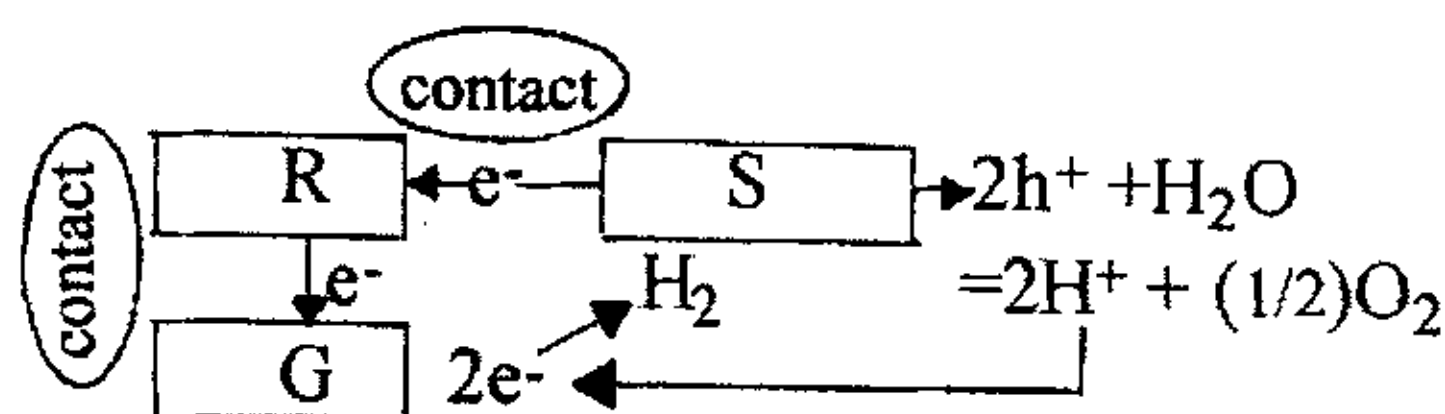
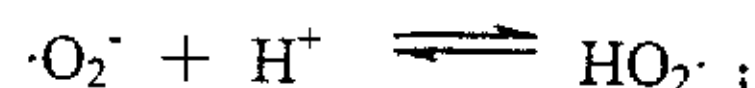
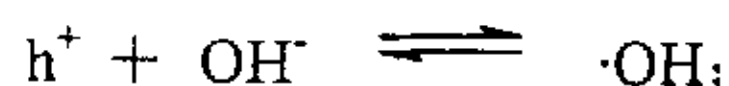


图 4-6. 在 FEC 循环中电荷转移理论图

Fig. 4-6. Conceptual frame work; charge transfer diagram in FEC-circuit; R: stirring rod; S: semiconductor particle; G: surface of the glass bottom..

其中氧化有机物的过程如下:

- 1) 微型磨擦电容器的形成;
- 2) 电子 (空穴) 从催化剂 (搅拌子) 转移到搅拌子 (催化剂);
- 3) 负电子漂移导电到玻璃表面, 被溶解氧吸附;
- 4) 掘进激发的正电子进入水中, 形成羟基自由基, 氧化有机物;
- 5) 有机物分解, 电荷循环完成。

由于实验条件的原因 (缺反应器等), 无法证实 $SrCoO_x$ 粉体能够机械力催化分解水。但它与本实验观察到的现象较为吻合。

- 1) 催化反应可在无光照的条件下进行;
- 2) 反应速度与底物浓度有关 (详见后继的动力学分析);
- 3) 催化反应具持续性。

4.2.4 酸性红 G 脱色历程

本文主要以染料酸性红 G 为降解对象，其结构为偶氮型（见图 4-2）。其分子中含有 $-N=N-$ 发色基团和 $-SO_3Na$ 、 $-OH$ 等助色基团。

Spadaro 等研究了 $OH^\cdot$ 对有 C^{14} 标记的偶氮型染料的氧化。用 HPLC 和 GC/MS 检测降解过程中间产物及其最终产物。提出了 $OH^\cdot$ 氧化偶氮型染料的反应历程。苯二氮烯极不稳定，能被 $OH^\cdot$ 或 O_2 夺到一个电子形成苯二氮烯自由基；苯二氮烯自由基则均裂成苯自由基和氮气，苯自由基从 $HO_2^\cdot$ 吸取 H 形成苯。由于 O_2 与苯自由基反应十分缓慢，因此苯自由基不可能被 O_2 清除；而苯自由基则能进一步与 $OH^\cdot$ 及 O_2 反应，最终导致苯环破裂，降解到小分子^[20]。

根据上述分析，酸性红 G 降解历程可能如图 4-6 所示。

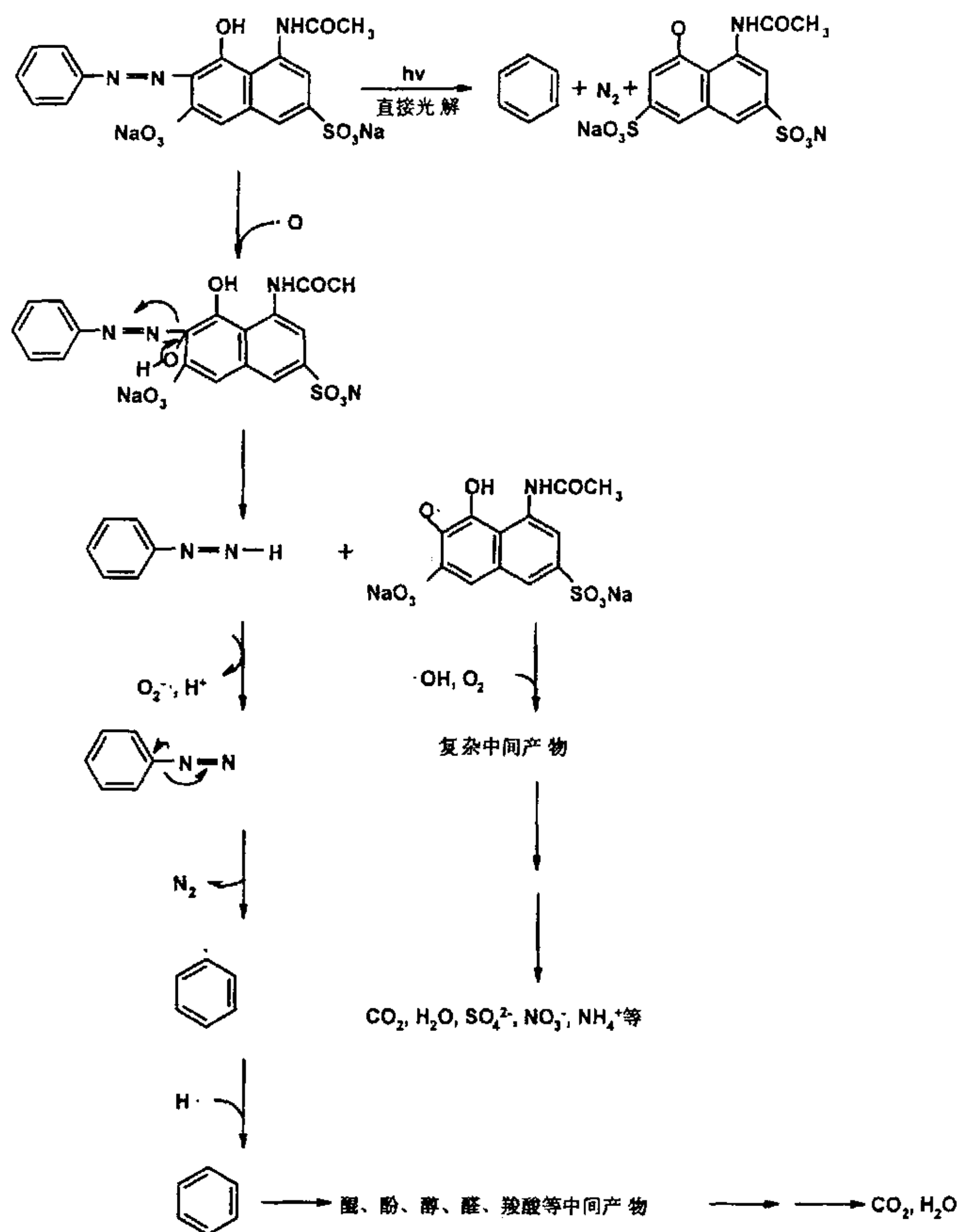


图 4-6. 偶氮型染料（酸性红 G）催化降解历程

Fig.6-9. The catalytic degrading course of azobenzene dye (acid red G)

4.3 小结

本部分通过红外光谱和紫外可见光谱分析对 SrCoO_x 降解酸性红 G 的机理进行了研究，结论如下：

1) 酸性红 G 溶液的脱色不是因催化剂的吸附作用，而是 SrCoO_x 粉体在紫光灯照射下的催化降解作用。其中光催化氧化及机械力催化氧化等多方面的协同作用。

2) SrCoO_x (800℃下煅烧 10h) 在紫光灯的照射下 60min 以内能将酸性红 G 溶液 (30mg/L) 完全脱色，将其中的偶氮结构、苯环和稠环结构彻底破坏分解。

第 5 章 结论与建议

本文分别采用化学共沉淀法和柠檬酸聚络合法合成了钴酸锶粉体,并利用 XRD、TG-DTA、SEM、TEM 对样品进行测度表征;同时以酸性红 G、直接枣红和直接大红(直接染料)及亚甲基蓝为对象进行催化降解,分别考察了催化剂的合成条件、投加量、染料浓度、pH 值等因素对催化降解反应的影响;最后,通过红外光谱、紫外可见光谱分析,对 SrCoO_x 催化降解酸性红 G 的机理进行了初步探索。本文主要结论如下:

1) 合成的钴酸锶样品分子式为 SrCoO_x , 结构是基于六方晶系, 大部分 XRD 衍射线能为第 194 空间群($\text{P6}_3/\text{mmc}$)指标化, 晶胞参数为 $a=5.486\pm0.006 \text{ \AA}$ 和 $c=4.20\pm0.06 \text{ \AA}$ 。通过 TG-DTA 和 XPS 分析, 并对比 JCPDF 标准卡片, SrCoO_x 中 x 值小于 2.71, 可能约为 2.5。

2) 柠檬酸聚络合法可在较低的温度下、较短的时间合成较纯的 SrCoO_x 样品。采用柠檬酸聚络合法在空气中合成较纯 SrCoO_x 粉体的最低条件是, 在 800°C 下煅烧 8 小时; 而采用化学共沉淀法的合成的温度要高于 900°C , 时间超过 10 小时。从形态来看, 和化学共沉淀相比, 柠檬酸聚络合法获得的样品, 其颗粒尺寸大小更为均匀, 表面形态更加相似, 颗粒分布更加均匀, 平均粒径约为 250nm (化学共沉淀法合成样品部分超过 $1\mu\text{m}$)。

3) 从 XPS 分析来看, 样品中没有杂质元素; 其中钴主要是以 Co^{3+} 形式存在, 同时含有少量的二价钴; 样品中含有两种氧, 表面的吸附氧(α -氧)含量(68.45%)远大于晶格氧(β -氧)的含量(31.55%)。

4) SrCoO_x 降解酸性红 G 溶液的最佳反应条件为: 磁搅拌子搅拌和紫外光照共同作用。 SrCoO_x (800°C 下煅烧 10h) 在紫外灯的照射下 60min 以内能将酸性红 G 溶液 (30mg/L) 完全脱色, 将其中的偶氮结构、苯环和稠环结构彻底破坏分解。

5) 在处理酸性红 G 溶液时, 采用柠檬酸聚络合法获得的 SrCoO_x 样品要比化学共沉淀法合成的样品具有较好的去除效果。

6) 煅烧温度及煅烧时间对催化剂活性的影响, 集中表现为样品中 SrCoO_x

的生成量及其物理外观(颗粒大小、均匀性、亲水性等)。从实验结果来看,具有最佳催化活性的催化剂是在 800℃下煅烧 8 小时获得的样品,其中成份以 SrCoO_x 为主,可能含有极少数量的 Co_3O_4 。

7) 在处理不同浓度染料溶液方面, SrCoO_x 具有较广的适应性。总体上讲,随着溶液浓度的增加,去除率下降。对于浓度低于 40mg/L 的溶液具有很好的处理效果,去除率超过 90%。对高浓度染料溶液(175mg/L),去除率仍可达到 58%。

8) 在催化剂的使用量方面,随着用量的加大,去除率不断升高。当使用量低于 0.75g/L 时,去除率随投加量变化明显,当大于 0.75mg/L 时去除率变化渐渐变小。从经济和处理效果综合考虑,最佳的投加量应在 0.75mg/L 左右。

9) 该催化剂受酸碱度的影响较为明显。在酸性和中性条件下,具有较好的处理效果;在碱性条件下,去除率明显降低,只有 50~60%。

10) 该催化剂对具有偶氮结构的有机染料具有较多的去除效果。对于亚甲基蓝不具有偶氮结构的染料只有在酸性条件下,才有较好的去除率,约 85%。

11) 酸性红 G 溶液的脱色不是因催化剂的吸附作用,而是 SrCoO_x 粉体在紫光灯照射下的催化降解作用。其中光催化氧化及机械力催化氧化等多方面的协同作用。

本实验在催化剂合成方面,要想进一步降低合成温度获得更细小颗粒,可考虑避免中间产物 SrCO_3 的生成,采用其它的合成途径(如气相法)。假如能合成更细小的 SrCoO_x 样品(如纳米级),其催化性能必将进一步提高,这有待进一步的深入研究。在对钴酸锶催化性能的影响方面,仅考察了影响该催化剂的一部分因素,或多或少存在一定的局限性。对搅拌速度、光照波长及强度等其它因素,及各因素间的相互影响还有待进一步的研究。本实验只涉及了酸性染料和直接染料,以及亚甲基蓝,对处理其它染料废水(如碱性染料,活性染料、阳离子染料、分散染料等),仍有待进一步的研究。在对钴酸锶催化降解机理的探讨方面,由于实验条件原因,没能做在钴酸锶机械力搅拌分解水的实验,锗其降解机理部分地归功于机械力催化氧化始终只是假设,没能证实,实为一大遗憾。

总之，本文所涉及的研究无论是对各种染料废水的处理，还是对将新型催化剂(SrCoO_x)应用到其它方面（如汽车尾气处理）都有着很好的指导意义。

参考文献

- [1] 杨锦宗. 染料分析与剖析. 北京: 化工出版社, 1982. 708~709
- [2] EPA. Pollution Prevention Abatement Handbook. 1998. 298
- [3] 曾汉民, 符若文, 陈宝丽. 活性炭纤维对亚甲基兰的固液吸附动力学. 水处理技术, 1987, 13 (3): 152~159
- [4] 阎存仙, 罗曼. 粉煤灰吸附去处活性艳蓝 XBR. 上海交通大学学报, 1998. 32 (9): 126~129
- [5] Ting Hui Liu, Matsuurat, Sourirajon S. Effect of Membrane Material Sand Average Pore Sizes on Reverse Osmosis Separation of Dyes. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1983. 22: 77~85
- [6] 裴振琦, 韩式荆. 用聚砜超滤膜从染色废水中回收染料. 环境科学, 1985. 4 (2): 1~4
- [7] 鲍廷镛, 方孟伟. 反渗透法处理锦纶染色废水. 水处理技术, 1981. 7 (4): 19~211
- [8] 卢建杭. 印染废水混凝脱色与染料结构及混凝剂种类间的关系. 工业水处理, 1999, 7
- [9] 胡文容, 钱梦, 高廷耀. 超声强化臭氧氧化偶氮染料的脱色效能. 中国给水排水, 1999. 15 (11): 1~4
- [10] 姚清照, 刘正宝. 光电催化降解染料废水. 工业水处理, 1999. 19 (6): 15~17
- [11] 王文保, 岳永德. 纳米 TiO_2 光催化降解水溶性染料溶液的研究. 农村生态环境, 1999. 15 (3): 58~60
- [12] 王文保, 李学德. 活性染料废水的半导体光催化降解研究. 安徽化工, 1997. 3: 17~21
- [13] 贾金平, 杨骥, 廖军. 活性炭纤维电极法处理染料废水的探讨. 上海环境科学, 1997. 16(4): 19~23.
- [14] 韩洪军, 铁屑-碳粒法处理工业废水. 环境保护, 1991. 1: 17~18
- [15] 祁梦兰. 声化学氧化-SBR 法处理染料废水. 河北轻化工学院学报, 1997. 18(1): 76~80
- [16] 王凯军, 贾立敏. 城市污水生物处理新技术开发与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [17] Barclay J. S., Farquhar G. F., Legge R. L. Biodegradation and sorption of polyaromatic hydrocarbons by phanerochaete chrysosporium. Appl. Microbiol Biotechnol., 1995. 42: 958~963
- [18] Conneely A., Smyth W. F., McMullan G. Study of the white-rot fungal degradation of selected phthalocyanine dyes by capillary electrophoresis and liquid chromatography. Analytica Chimica Acta, 2002. 451 (2): 259~270

- [19] 梁沈平, 王菊思, 姜兆春. 固定化微生物柱对染料废水的脱色试验. 环境科学, 1998.19 (5): 10 ~14
- [20] 杨秋华. 纳米钙钛矿型 ABO_3 复合氧化物的光催化氧化还原活性:[博士学位论文]. 天津: 天津大学工业催化, 2002
- [21] 潘覆让. 固体催化剂的设计与制备. 天津:南开大学出版社, 1993
- [22] 向得辉, 翁玉攀, 等. 固体催化剂. 北京:化学工业出版社, 1983
- [23] 徐菁利, 马建泰, 等. 稀土过渡金属复合氧化物催化剂用于汽车尾气净化研究. 环境化学, 2003.22(2):177~181
- [24] 陈广新,余林等. 贫燃条件下钙钛矿型催化剂上 C_3H_6 催化还原 NO_x 反应的研究. 汕头大学学报(自然科学版), 2003.18(1):24~30
- [25] 王宝辉,马春曦等. ABO_3/CaO 的 CO 催化氧化特性与烧炭动力学, 石油化工, 1997.26:220~223
- [26] 刘源,秦永宁. 钙钛矿型复合氧化物用作深度氧化催化剂. 天然气化工, 1997.22(6):47~51
- [27] 薛屏,高玉琢. 负载型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ 催化剂对 CO 氧化的催化活性. 宁夏大学学报(自然科学版), 1997.18(1):75~77
- [28] 陈铜,李文钊等. 乙烷在钛酸盐复合氧化物上的氧化脱氢锂掺杂对催化性能的影响. 催化学报, 1997.18(2):120~124
- [29] Kutty T R N. Photocatalysis. Catalysis Review, 1992.34(4): 373
- [30] 李远强, 邱泰, 何旭初, 等. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 电极材料的制备与结构研究. 电子元件与材料, 1995.14(6):48~51
- [31] 魏坤, 石燕, 彭珊珊. 纳米晶稀土复合氧化物 $\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 低温形成机理研究. 稀土, 1998.19 (5) : 33-36
- [32] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto and M. Takano, Y. Bando, Z. Anorg. Allg. Chem., 1986. 540/541: 259~270.
- [33] J. Rodriguez and J. M. Gonzales-Calbet, et al., Solid State Commun., 1987.62 (N4):231.
- [34] J.C. Grenier, S. Ghobane, G. Demaseau, M. Pouchard and P. Hagemuller, Mater. Res. Bull., 1979.14(6): 831~839.
- [35] J. Rodriguez and J.M. Gonzalez-Calbet, Mater. Res. Bull., 1986.21(4): 429~439.
- [36] H. Taguchi, M. Shimada and M. Koizumi, J. Solid State Chem., 1979. 29: 221~225.
- [37] J.C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard and P. Hagemuller, Mater. Res. Bull., 1986. 21(4): 441~449.
- [38] P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester, CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Boca Raton, FL, 1997: 481~553.

- [39] M.V. Zinkevich and V.V. Vashook, *Elektrokhimiya*, 1992.28(12): 1800~1805.
- [40] V.V. Kharton, E.N. Naumovich and V.V. Samokhval, *Solid State Ionics*, 1997. 99: 269~280.
- [41] V.N. Tikhonovich, O.M. Zharkovskaya, E.N. Naumovich, I.A. Bashmakov, V.V. Kharton and A.A. Vecher, *Solid State Ionics*, 2003. 160: 259~270.
- [42] V.V. Kharton, Li Shuangbao, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich and A.A. Tonoyan, *Materials Chemistry and Physics*, 1998. 53: 6~12.
- [43] V.V. Vashook, M.V. Zinkevich and Y.G. Zonov, *Phase relations in oxygen-deficient SrCoO_{2.5-δ}*, *Solid State Ionics*, 1999.116: 129~138.
- [44] V.V. Vashook, M.V. Zinkevich, H. Ullmann, J. Paulsen, N. Trofimenko and K. Teske, *Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of the binary strontium cobalt oxide SrCoO_x*, *Solid State Ionics*, 1997.99: 23~32.
- [45] S. Stemmer, A. Sane, N.D. Browning and T.J. Mazanee, *Characterization of Oxygen-deficient SrCoO_{3-δ} by electron energy-loss spectroscopy and Z-contrast imaging*, *Solid State Ionics*, 2000. 130: 71~80.
- [46] 杨秋华, 傅希贤. 纳米 LaMO₃ (M=Cr,Mn,Fe,Co)化合物的光催化氧化活性分析. *硅酸盐学报*. 2003.31(3):254~256.
- [47] 梁新义, 齐晓周, 刘铁岩, 等. 纳米 LaCoO₃ 的声化学制备及结构和催化燃烧活性. *燃烧科学与技术*, 2003.9(5):409~412.
- [48] 傅希贤, 杨秋华, 王英. CO₃²⁻在纳米 LaCoO₃ 悬浮体系中的光催化还原. *硅酸盐学报*. 2002.30(6):792~794.
- [49] 康振晋, 孙尚梅, 许桂花. 新型光催化剂掺锆钴酸镧的研究. *延边大学学报(自然科学版)*, 2001.27(1): 76~78.
- [50] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构, 北京: 科学出版社, 2001. 112~145.
- [51] J. Kirchnerova and D.B. Hibbert, *Structures and properties of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} prepared by freeze drying*, *J. Mater. Sci.*, 1993.28: 5800~5808.
- [52] *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol.III, 1985.
- [53] P. Vaqueiro, M.P. Crosnier-Lopez and M.A. López-Quintela, *J. Solid State Chemistry*, 1996.126: 161~168.
- [54] 刘世宏, X 射线光电子能谱分析, 北京: 科学出版社, 1988.P86
- [55] Tabata K, Matsumoto I, et al., *J Mater Sci*, 1987.22 :3037
- [56] 胡刚, 何龙. 用 X-射线光电子能谱定性和定量分析钴的化学状态. *分析化学*, 2001.29: 1431~1433

- [57] 郑红, 汤鸿霄, 王怡中. 有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展. 环境科学进展, 1996.4: 3-4
- [58] 郝茂荣, 刘源, 等. 钙钛矿型 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 纳米粒子的 XPS 表征. 燃料化学学报, 1999(4):27-29
- [59] 魏宏斌, 徐迪民等. 光催化氧化水中有机污染物机理探讨. 同济大学学报, 1997.25(5): 553~558
- [60] Takahisa Omata, Shinya Otsuka-Yao-Matsuo. Photocatalytic behavior of titanium oxide-perovskite type $\text{Sr}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)_3$ composite particles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003.156: 243~248
- [61] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.214~233
- [62] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.276~277
- [63] 王凯雄. 水化学. 北京: 化学工业出版社, 2001.38~39
- [64] 郭建平, 刘祖武, 等. 纳米 TiO_2 光催化氧化机理及研究进展. 天津化工, 2003.17(4):1~3
- [65] Burtor J J, Gorten R L. 林西平译. 新型催化材料, 北京: 石油工业出版社, 1984
- [66] 王俊珍, 傅希贤, 杨秋华, 等. 钙钛矿型 LaCoO_3 的光催化活性. 应用化学, 1999.16 (3): 97~99
- [67] Thornton C T, Orchard A F. J Phys C: Solid State Phys, 1976,9:1991 和 Veal B W, Lam D J. J Appl Phys, 1978.49(3):1461
- [68] Kazumari D, Shigeru I, Tsuyoshi T, et al., Mechano-catalytic overall water-splitting into hydrogen and oxygen on some metal oxides. Applied Energy, 2000.67:159~179
- [69] Ikeda S, Takata T, Kondo T, et al., Mechano-catalytic water-splitting. Chem Commun, 1998: 2185~2186
- [70] Tokio Ohta. On the theory of mechano-catalytic water-splitting system. Hydrogen Energy, 2000. 25: 911~917

致 谢

本论文的完成应归功于我敬爱的导师张高科教授，感谢您这几年来的悉心指导和大力支持。论文中的每一点成绩和进步都与您的指导密不可分。您严谨的治学态度、活跃的学术思想、渊博的学术造诣、对科学事物敏锐的洞察力、对学生强烈的责任心以及朴素的生活作风深深感染着我，影响着我。从您那我知道了该如何做学问，也知道了该如何做人。在此，谨向恩师致以崇高的敬意和衷心的感谢。谢谢您！

在论文进行期间，得到龚文琪教授和赵青南教授的指点，以及阳霞、胡波、贾缓缓、贺方升、谢鹏等同学朋友的热情帮助。在此深表感谢。谢谢你们！

谨以此文，献给我的家人，特别是我的爱人魏艳平。你们是我后盾，是我前进的动力。

我还要感谢在坐的各位评委及论文的评阅人，让您们费心了。

最后，我要把我的感谢献给那些关心过我帮助过我的人。谢谢你们！

刘 颖

2004 年 11 月