

γ -Al₂O₃ 的氧空位缺陷构建及紫外-可见分光光度法在其性能检测中的应用



马晓雨¹, 崔宇菲¹, 林双龙¹, 王妍¹, 王镜堪^{2,*}

¹石家庄学院化工学院, 石家庄市低碳能源材料重点实验室, 环境催化及清洁技术研究创新中心, 河北石家庄 050035

²石家庄科佳建筑工程技术有限公司, 河北石家庄 050035

摘要: 本文利用水热法制备 γ -Al₂O₃ 的前驱体 AlOOH (拟薄水铝), 与三聚氰胺进一步混合, 在空气氛围下, 用一步热解法煅烧成氧缺陷型 γ -Al₂O₃ (OV- γ -Al₂O₃), 通过 SEM、XRD 等一系列表征手段对样品进行了形貌和结构的表征。采用紫外-可见分光光度法对催化剂降解亚甲基蓝的效率进行了测定。通过控制三聚氰胺 (CM)、g-C₃N₄ (CN) 分别负载 γ -Al₂O₃ 前驱体煅烧后的退火速度, 探究三聚氰胺受热分解的产物是生成 g-C₃N₄ 还是作用于 γ -Al₂O₃ 生成氧空位。结果表明: 当退火速度为 5°C/min 时起生成 g-C₃N₄ 的作用, 当退火速度为 1°C/min 时生成的 g-C₃N₄ 分解起构建载体氧空位的作用。掺杂比为 1.2:1 时的 OV- γ -Al₂O₃ 总降解效果最好可达 89%, 是普通 Al₂O₃ 的 2.8 倍, 比 γ -Al₂O₃ 高 1 倍。通过进行 5 次循环实验与降解不同浓度的 MB 溶液, 并对数据进行分析讨论, 证明了 OV- γ -Al₂O₃ 的稳定性并且为处理实际污水提供理论基础及研究思路。在最后结合各类表征与测试结果预测了 OV- γ -Al₂O₃ 的在降解过程中的主要活性物种为·OH。

关键词: 三聚氰胺; OV- γ -Al₂O₃; 紫外-可见分光光度法; 亚甲基蓝; 降解

DOI: 10.57237/j.mater.2024.05.001

Construction of Oxygen Vacancy Defects of γ -Al₂O₃ and Application of UV-Vis Spectrophotometry in Its Performance Detection

Ma Xiaoyu¹, Cui Yufei¹, Lin Shuanglong¹, Wang Yan¹, Wang Jingkan^{2,*}

¹Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

²Shijiazhuang Ke Jia Architectural Engineering Technology co., ltd, Shijiazhuang 050035, China

Abstract: In this paper, the precursor of γ -Al₂O₃ was prepared by hydrothermal method, AlOOH (pseudo-thin aluminium water), further mixed with melamine, calcined into oxygen-deficient γ -Al₂O₃ (OV- γ -Al₂O₃) by one-step pyrolysis method in an air atmosphere, and the morphology and structure of the samples were characterized by a series of characterization methods such as SEM and XRD. Ultraviolet-Vis spectrophotometry was used to determine the degradation efficiency of the catalyst to methylene blue. By controlling the annealing rate of melamine (CM) and g-

基金项目: 石家庄学院 2024 年大学生创新创业训练计划项目 (SCXM0062).

*通信作者: 王镜堪, 790812436@qq.com

收稿日期: 2024-07-14; 接受日期: 2024-08-28; 在线出版日期: 2024-09-09

<http://www.materialsrd.com>

$\text{C}_3\text{N}_4(\text{CN})$ after calcination of γ - Al_2O_3 precursors, the products of melamine thermal decomposition were investigated to form g- C_3N_4 or oxygen vacancies formed by γ - Al_2O_3 . The results show that when the annealing rate is $5^\circ\text{C}/\text{min}$, g- C_3N_4 is formed, and when the annealing rate is $1^\circ\text{C}/\text{min}$, g- C_3N_4 decomposes to construct the oxygen vacancy of the carrier. When the doping ratio is 1.2:1, the total degradation effect of OV- γ - Al_2O_3 can reach 89%, which is 2.8 times that of ordinary Al_2O_3 and 1 times higher than that of γ - Al_2O_3 . The stability of OV- γ - Al_2O_3 was proved by five cycle experiments and the degradation of different concentrations of MB solution, and the data were analyzed and discussed, in order to provide a theoretical basis and research ideas for the treatment of actual sewage. Finally, combined with various characterization and test results, the main active species of OV- γ - Al_2O_3 in the degradation process were predicted $\cdot\text{OH}$.

Keywords: Melamine; OV- γ - Al_2O_3 ; UV-Vis Spectrophotometry; Methylene Blue; Degradation

1 引言

随着工业生产的迅速崛起发展以及国家排放污水的标准不断提高。因工业而产生废水中污染物的种类与数量也在迅速增加,所带来的环境污染也日益积累。其中,可见光催化课题因其节约能源、绿色环保等的优点更适合于工业废水的处理,具有很大的发展潜力。现今工业有机污水的处理方法包括吹脱法、混凝法、萃取法、稀释法、浓缩法、超声降解法、化学氧化法、化学水解法、生物处理法等[1]。其中,属于化学氧化法的半导体光催化技术因其绿色节能、安全性高等优点逐渐被人们重视起来。

但是随着全球环境与能源问题的不断恶化,一些传统的光催化材料已经不能满足高效与环保的需求。而 TiO_2 等长禁带宽度半导体光催化材料在太阳光区的光响应范围有局限性,并且这种材料对身体有害,实现工业化需要考虑的因素有很多。 γ - Al_2O_3 作为活性氧化铝的一种,不仅具有一定光谱带宽自身能作为光催化剂使用,而且因其比表面积大,吸附性能好等优点是工业上常用的催化剂载体[2, 3]。

纳米氧化铝光催化剂是一种应用于光催化反应中的材料,具有高表面积和光催化活性。纳米 Al_2O_3 具备普通氧化铝高硬度、高抗氧化性等许多优良的特性,在有机和无机领域都有着重要应用,它通常用于水处理、空气净化和有机废水降解等领域。工业上制备纳米 Al_2O_3 的方法分为气相法、液相法和固相法[4, 5]。

液相制备法反应条件易控,而且这些方法可以通过控制反应条件和原料比例来制备具有不同形貌和性质的纳米氧化铝,根据其晶相不同分为 8 种以上的纳

米 Al_2O_3 类型, χ 、 β 、 η 和 γ 型有催化活性的氧化铝; κ 、 δ 、 θ 和 α 型无催化活性氧化铝; β - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 因其特殊的纳米尺寸还具备吸附能力强的特点,被用作催化剂和催化剂载体[6]。固相法和气相法对设备要求较高,生产中有一定的局限性。

γ - Al_2O_3 作为活性氧化铝的一种,不仅具有一定光谱带宽自身能作为光催化剂使用,而且因其比表面积大,吸附性能好等优点是工业上常用的催化剂载体[7]。李江将分步热裂解负载改为一步热裂解负载的方法制备出了 $\text{Fe-N-C@Al}_2\text{O}_3$ 。铁氧化物前驱体与 Al_2O_3 进行负载热裂解后的产物 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, 再与三聚氰胺进行热裂解,为分步负载方法;铁氧化物与 Al_2O_3 与三聚氰胺混合均匀后进行煅烧为一步热裂解负载的方法。结果显示一步热裂解后的产物能显著减少三者前驱体之间的相互影响,生成的产物用于催化制烃的产率更高,达到 92% [8]。Etienne Girel 等用山梨糖醇分子作为碳沉积分子对 γ - Al_2O_3 行吸附热解循环处理,即高温 200°C 水热处理 10 小时,用最少的碳沉积用量保护了最大面积的催化剂,以免 γ - Al_2O_3 产生变化产生氢氧化物引起自身性质发生变化,影响自身催化剂载体改性功能[9]。

氧空位是作为一种具有较低的形成能的阴离子缺陷调控机制,可有效地调节光催化反应的速率和选择性。在催化反应过程中,氧空位在反应过程中形成的多活性电子区域,不仅可以用于反应物的蓄积,还可以作用于底物分子之间有效碰撞概率加大等反应前处理,从而促进光催化剂光生电子-空穴分离与电子转移,从而极大地影响光催化过程[10, 11]。

氧空位型金属氧化物在光催化中的应用：光催化过程中产生的 $\cdot\text{O}^{2-}$ 、 $\cdot\text{O}^-$ 等活性氧物种能对有机污染物的降解和温室气体的吸附方面起显著作用；光催化剂中氧空位的引入还会扩大催化剂的光的吸收范围，且减少了光生载流子的扩散距离，有助于提升其产生数量。从而大幅提升其性能。

2020 年，马帅在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烧结过程中加入 Ca，制备出 Al_2O_3 氧空位形成能和扩散能均显著降低的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料，通过构建晶界模型以及测定晶格能计算出氧空位 (VO) 在扩散时的晶格能在最接近 Ca 的位置 (O2-O3) 处降低的最为明显，为 1.84eV 。这表明产生 VO 的原因是二者共价键键能不同，有 Ca 掺杂的 VO 键能更弱，更易发生电子转移，这说明外部调控掺杂原子是可以有效调控 Al_2O_3 材料的氧空位 [12]。

2022 年，王玉娟用热缩聚反应制备出 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S 型异质结多孔纳米光催化材料，并通过 XRD、SEM、EDX 等方法对样品进行表征。实验显示，三聚氰胺蒸发产生的氨气、氮气、氰化物等还原性物质能影响 WO_3 的表面原子排列，形成缺陷。通过 DFT 计算探究异质结光催化动力学发现 WO_3 缺陷的构筑会改变价带和导电轨道的电子结构，减小禁带宽度，并使费米能级的位置提升 [13]。

本研究采用水热法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的前驱体 AlOOH (拟薄水铝)，与三聚氰胺 (CM) 进一步混合，在空气氛围下，用一步热解法煅烧成 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，通过降解亚甲基蓝 (MB) 溶液对催化剂的光催化性能进行研究。通过控制三聚氰胺、 $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{CN})$ 分别负载 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱体煅烧后的退火速度，探究三聚氰胺受热分解的产物是生成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 还是作用于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成氧空位；通过制备不同三聚氰胺和拟薄水铝掺杂比例煅烧后的 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，降解 MB 溶液探究最佳掺杂量；将 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用于降解多种稀释后的真实工业污水探究其处理真实污水的能力；通过测试最佳掺杂量 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的循环试验探究该催化剂在降解能力上的稳定性；通过测试催化剂在不同条件下的降解对照试验进一步证明 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的光催化性能。通过进行 5 次循环实验与降解不同浓度的 MB 溶液，证明 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的稳定性。最后结合各类表征与测试结果预测了 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的在降解过程中的主要活性物种与作用机理。

2 实验内容

2.1 催化剂制备

(1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备：将 $9.38\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (375 g , 25mmol) 溶解于 50 mL 去离子水中，配置成溶液 A；将 3 g 尿素 (CONH_2) (60.06 g , 0.120mol) 加入 15 mL 去离子水中，于 50°C 条件下超声 10 min ，配置成溶液 B。随后将 B 逐滴加入 A 中，搅拌 15 min 后将所得溶液转移至 200 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中，在恒温干燥箱中保持 140°C 反应 10 h 。反应结束后，将底部沉淀用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤至少 3 遍后，在恒温干燥箱 80°C 中烘干 3 h ，得 $\gamma\text{-AlOOH}$ 。将其转移至马弗炉，在退火温度为 5°C/min 下于 550°C 空气氛围中煅烧 2 h 得到纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备：适量三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) 放置于坩埚中，转移至马弗炉中，在退火温度为 5°C/min 下于 550°C 空气氛围中煅烧 2 h 得到淡黄色粉末。

(3) $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备方法探究

方法 A：将 CM 与 $\gamma\text{-AlOOH}$ 按摩尔掺杂比为 $1.6:1$ 、 $1.2:1$ 、 $0.8:1$ 、 $0.4:1$ 、 $0.2:1$ 投料，在 80°C 水浴锅中搅拌 4 h 后转移至马弗炉中，分别将其退火速度在 1°C/min 和 5°C/min 下于 550°C 空气氛围中煅烧 2 h ，分别得到五种不同比例的煅烧产物 A (1°C/min) 和 B (5°C/min)。

方法 B： $7.39\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (375 g , 25mmol) 溶解于 50 mL 去离子水中，加入不同克重的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。搅拌溶解形成溶液 A；将 2.36 g 尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (60.06 g , 0.120 mol) 加入 15 mL 去离子水中，超声 10 min 尿素溶解完全，配置成溶液 B，将 B 逐滴加入 A 中，持续搅拌 15 min 。将所得溶液转移至 200 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中，在恒温干燥箱中保持 140°C 反应 10 h 。反应结束后，将底部沉淀用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤至少 3 遍后，在恒温干燥箱 80°C 中烘干 3 h ，干燥后转移至马弗炉中，将其在退火温度为 5°C/min 下于 550°C 空气氛围中煅烧 2 h 得到五种不同比例的煅烧产物 C。

2.2 材料的表征

光催化材料采用 X-射线衍射仪测定样品的物质组

成及晶相结构;采用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌;通过紫外可见分光光度计(带积分球)对该光催化材料粉末的光吸收性能进行分析。

2.3 材料的光催化性能

采用紫外-可见分光光度法进行性能测试。利用 10 mg/L 浓度亚甲基蓝溶液(MB)作为实验模拟废水,按 4 g/L 的方式放料于烧杯中,取 0.4 g 催化剂于 250 ml 烧杯中,加入 100 ml MB 溶液。先在无光照条件下磁力搅拌 30 min 进行暗反应,暗反应结束后取 10 ml 反应后溶液于离心管中作为对照组。而后打开卤钨灯并加入滤波片过滤可见光以外的光,继续进行光反应并搅拌,每隔 15 min 取 4 ml 反应液,光反应 2 h。将所得液体转移至离心机中,8000 r/s 进行高速离心 5 min 后取上层清液,使用紫外分光光度计进行光谱扫描,测其吸光度并计算降解率。

$$\text{Degradation rate} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

3 光催化复合材料表征分析

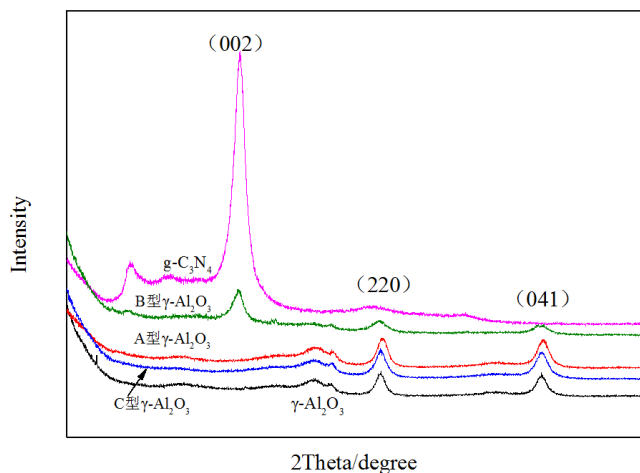


图 1 A、B、C 型 γ - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD

图 1 是制备出来的 A、B、C 型 γ - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图谱。对下图分析可得,制备出的 A、C 型 γ - Al_2O_3 样品与制备出的 γ - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 标准卡片 PDF#46-1131 的特征衍射峰基本符合,没有其他多余的杂质峰出现,说明液相沉积法可以制备出较为纯净的 γ - Al_2O_3 催化剂。

同时 A、C 型 γ - Al_2O_3 的制备也比较成功,出现对应晶面的衍射峰,且均无杂峰。说明将 CM 与 CN 掺

入分别于 AlOOH 处掺杂修饰后,并没有影响终产物的种类,对比 A 型 γ - Al_2O_3 与 γ - Al_2O_3 的特征峰,发现 A 型 γ - Al_2O_3 在对应晶面为 (220)、(041) 处的 2 θ 角度数为 46.25°、67.37°,可以观察到 A 型 γ - Al_2O_3 的特征峰发生了明显的右偏移, A 型 γ - Al_2O_3 为 OV- γ - Al_2O_3 。C 型 γ - Al_2O_3 并没有另外出现明显的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 单体特征峰,且没有明显氧缺陷特征变化,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在高温空气氛围下不稳定会分解,且分解产物不会起构建载体氧空位的作用。A 型和 C 型 γ - Al_2O_3 的某些特征峰变得更加尖锐,强度变强,说明引入碳源或氮源后煅烧会使 γ - Al_2O_3 的结晶度增强。

通过对比 A、B 型 γ - Al_2O_3 的特征峰,发现 A 型没有明显的 (002) 晶面 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰,说明在可以证明 A 型 γ - Al_2O_3 不是 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。而 B 型 γ - Al_2O_3 出现明显的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 单体特征峰,且没有明显氧缺陷特征变化,属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 非均相异质结材料。结果说明当退火速度为 5°C/min 时 CM 起生成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的作用,当退火速度为 1°C/min 时 CM 生成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分解,CM 起构建载体氧空位的作用。

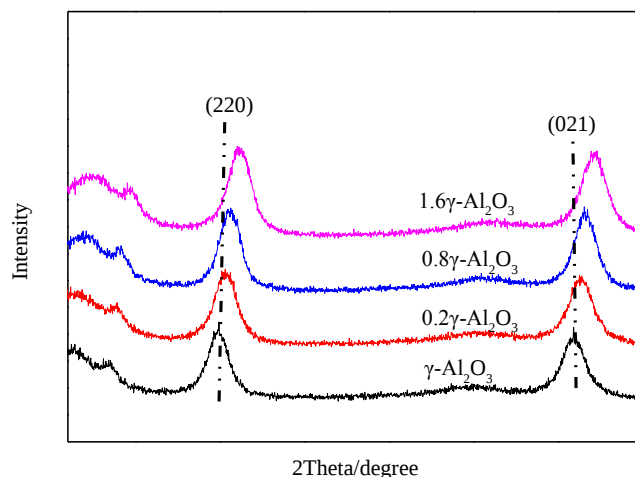


图 2 不同 CM 掺杂比例 A 型 γ - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 的 XRD 图

图 2 分别是 1.6、0.8、0.2 CM 掺杂比例的 A 型 γ - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 的 XRD 图谱。由图可知,不同掺杂量的 A 型 γ - Al_2O_3 特征衍射峰的晶面是一致的,与标准卡 PDF#46-1131 基本吻合。样品有明显晶体缺陷且随掺杂比例呈正迁移的趋势,衍射峰变得尖锐,说明其结晶度变高。原因可能为 AlOOH 煅烧失水碳化过程中,晶格 O 元素被 CM 的 N 元素部分取代,且在 CM 分解产生的低氧氛围下 γ - Al_2O_3 的晶格氧更易流失使得氧空位的电子密度增加。

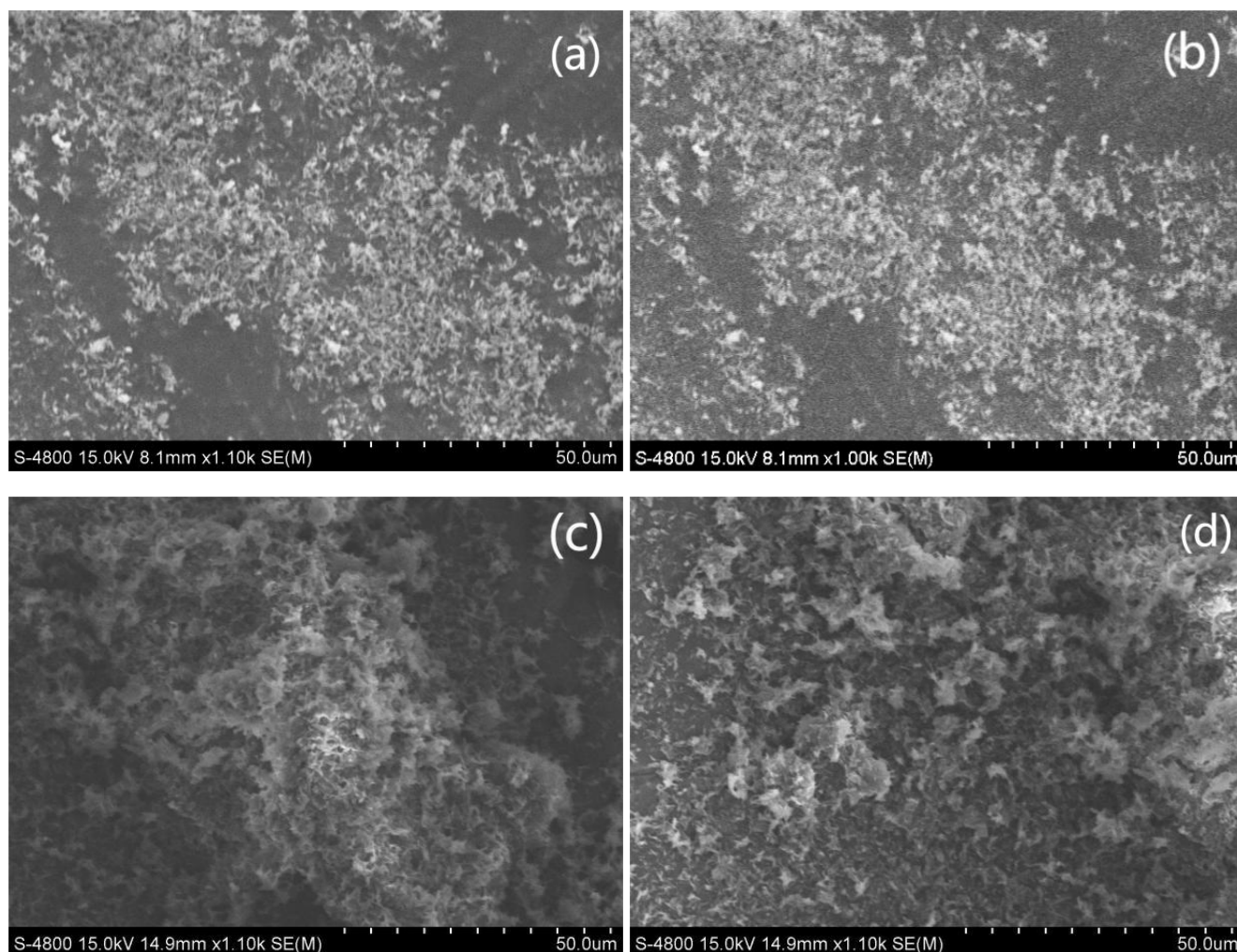


图3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM. (a) (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) (d) OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

两种 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 SEM 图如图 3 所示。图(a)、(b)可以看到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的片层结构形状不规则，表面粗糙不光滑，且存在一定的团聚现象，说明分散性不是很好。从图(c)、(d)可以看到 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶度高、晶面分散均匀、排列紧密，呈网片状结构。图(a)、(b)、(c)、(d)很好的证明了 SEM 形貌结果与 XRD 变锋锐的衍射峰结果相符合，结晶度高的 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应时具有更大的比表面积，从而提供更多催化位点，提高催化剂的催化效率。

图 4 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的紫外-可见漫反射分析图，图中可以看到两种物质在 230 nm-850 nm 波长范围处对于光的吸收能力有所不同，其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的光吸收能力最弱，而 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的光吸收能力得到了明显的增强，提高约了三倍，在 400 nm 处开始明显增加，在 280 nm 处达到了顶峰，证明经三聚氰胺修饰过的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的光响应能力得到了提升。

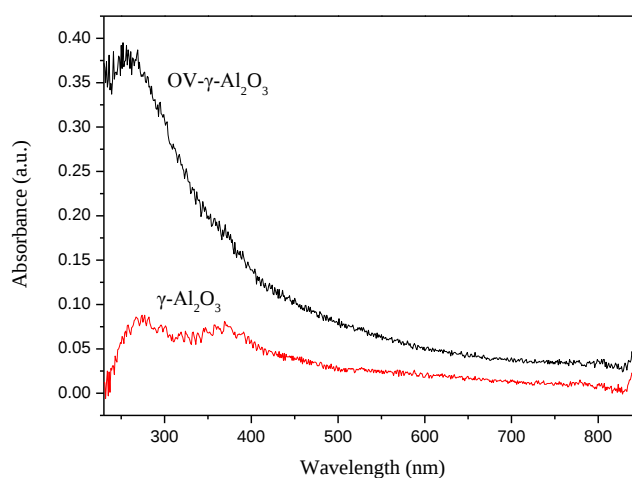


图4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的紫外-可见漫反射分析

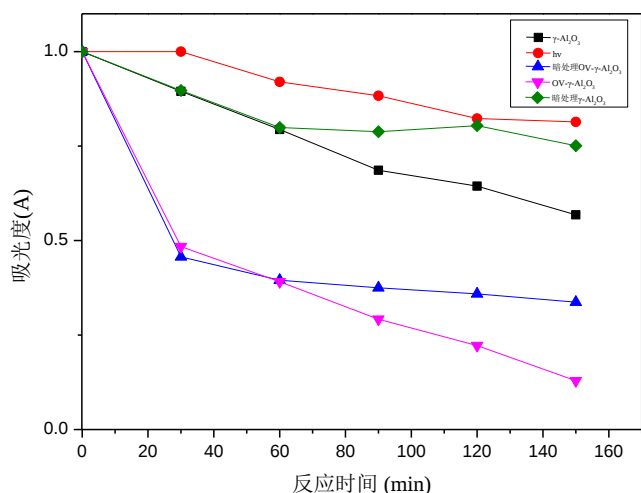


图5 不同光照条件下光催化降解 MB 的对照实验

图 5 为在不同的条件下进行的降解对照实验结果。由图可知, 制备的 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂都对 MB 溶液有降解效果, 其中包括暗反应过程中以吸附为主的降解功能和光反应过程中以光催化为主的降解功能。通过对比在可见光条件下 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的降解速率曲线和暗反应下的 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的降解速率曲线, 发现 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂相比于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附功能得到了大幅度的提升, 达到了 63%, 最终降解率为 84%。原因可能是氧空位能提供更多的活性位点, 有利于吸附气象氧分子和有机物分子, 产生更多的活性氧降解 MB 溶液使 MB 溶液吸附降解效果得到提高。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为工业上常用的载体类光催化材料, 可以复合光催化性能更好的材料来提升其光催化效果, 所以 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 只有在光照条件下才可以发挥最大价值。

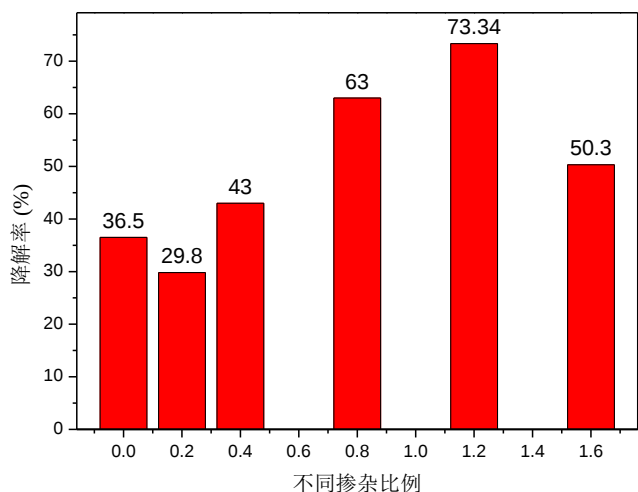
图6 不同掺杂比例下 A 型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化降解 MB 的对照实验

图 6 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂中不同 CM 掺杂量的降解速率图, 掺杂比例分别为 0.2、0.4、0.8、1.2、1.6。为了探究 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂中 CM 的最佳掺杂量, 大致确定了 AlOOH 中范围为 1.2-1.6 比例的 CM 掺杂量构造的 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体降解效果最好, 最高可以达到 89%, 其中光催化降解率为 73.34%。从图中数据走势我们能够看到随着 CM 掺杂量不断增加, OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂的光催化降解效率呈现正态分布趋势, 吸附降解效果呈现显著的上升趋势。

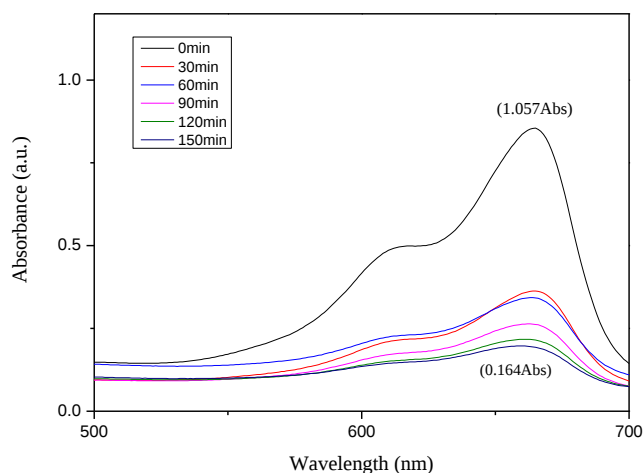
图7 1.6 掺杂比 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解 MB 的光谱扫描图

图 7 为 1.6 掺杂比 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解 MB 溶液的光谱扫描图, 图中可以看出 MB 的最大吸收波长 (λ_{max}) 于 664nm 处, 但随着反应的进行, MB 的 λ_{max} 出现明显的右偏移, 故一般吸光度定量测定方法不太准确, 可以采用光谱扫描的方法来检索其峰值。由图可以看出在暗反应 30 min 结束后降解率最高, 原因可能为反应初期 MB 浓度高, 促进 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附降解; 随着光反应的进行, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的光催化降解功能开始发挥作用, 催化剂产生的活性自由基在 60-90 min 处积累达到顶峰, 故此时的光降解率最高, 但暗反应结束时的 MB 浓度已经达到 0.33 Abs, 浓度较低, 影响反应效率, 120min 处几乎达到了反应终点, 最后的 MB 的吸光度为 0.164 Abs, 整体降解率达到 84%。故可以得出结论: 1.6 掺杂比 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料有优良的催化性能。

对 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行 MB 溶液循环降解实验, 如图 8 是 OV- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂循环使用五次后降解 MB 溶液的光催化降解率图, 分别为 74.3%、64.2%、55.6%、52.3%、49%。如图所示, 第五次的降解率比第一次的降解率相比下降了 24%。根据实验数据的分析, OV- $\gamma\text{-}$

Al_2O_3 具有良好的降解稳定性。这是因为每次循环结束后回收过程中催化剂有损耗；同时， $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会起吸附作用，且在每次回收后处理时难以保证除去吸附物质；且在第 3 次循环开始出现蓝紫色 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 团聚板结现象，影响粉体分散性使之不能完全利用可见光和氧气分子从而影响处理效果，可适当提高搅拌速度使粉体分散。以上三种原因造成每次回收之后，催化剂的降解作用都会降低的问题。 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由白色变为蓝色可以在一定程度上验证光催化反应-空穴原理：当光电子和空穴在催化剂颗粒表面会与溶剂中的物质或者与其表面粘附的物质进行氧化还原反应，从而产生具有强氧化能力的自由基并达到降解有机物的效果。

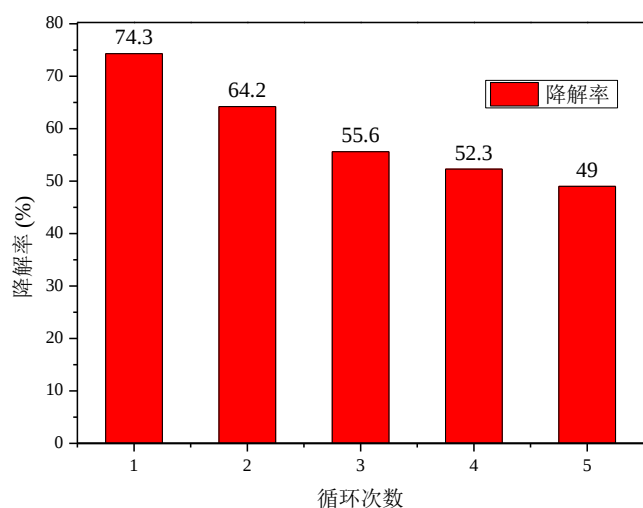


图 8 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化循环降解实验

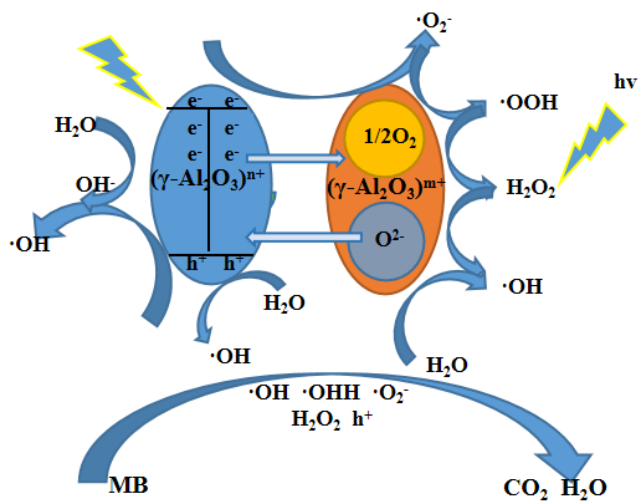


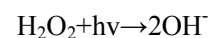
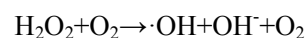
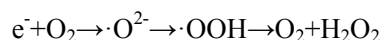
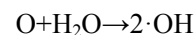
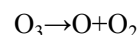
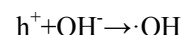
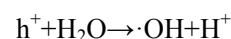
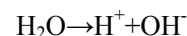
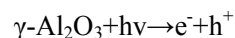
图 9 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光催化降解机理

结合各类表征及文献资料推测 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应机理如图 9 所示。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在光催化反应过程中， H_2O 能

在电子-空穴中氧化为 $\cdot\text{OH}$ ，并且在此过程中它能利用电子的传递与 O_2 生成 H_2O_2 。在此过程中，产生的各种活性自由基不停地与有机物分子进行氧化还原反应，将其降解为 CO_2 和 H_2O 。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在水中自由基激发剂及促进剂的作用下，产生更多的活性自由基 $\cdot\text{OH}$ ；在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中，Al 因与 O 电负性不同，所以 MB 被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因失去氧而产生正的氧空位还原，而被氧化后的催化剂重新接触 O_2 补充氧缺陷[14]。在此过程中加速了 O_2 的利用， e^- 与 O_2 的转移与产生，促进了起主要降解作用的活性自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产生[15]。

综上所述， $\cdot\text{OH}$ 是 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解 MB 过程中的起主要作用的活性自由基，其次， H^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OOH}$ 等具有氧化性的活性自由基使与 MB 的反应速度接近于传质扩散速度，增加了降解作用。



4 结论

本文利用一步煅烧法制备成功了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和不同掺杂比例的 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，通过 SEM、XRD 等对样品进行了表征，采用紫外-可见分光光度法对降解性能进行了测试，探究了不同方法处理后制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的光催化性能。结果表明：当退火速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 CM 分解起构建载体氧空位的作用， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分解对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧空位的构造不起作用。掺杂比为 1.2:1 时的 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 总降解效果最好可达 89%。通过进行 5 次循环降解 MB 溶液实验，证明 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有稳定性。最后推测 $\text{OV-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的在降解过程中主要为 $\cdot\text{OH}$ 起作用。工业污水的特点为有机污染物多为杂环类化合物、多环芳烃以及有机氰化物，化学结构稳定，生物降解困难。此实验可为工业污水降解材料制备与工艺研究

提供借鉴参考价值, 未来可作为载体制备性能更加优良的复合光催化剂在实际污染治理发挥重要作用。

参考文献

- [1] 王嘉, 李福伟. 氮掺杂碳包覆金属催化剂的制备及其在多相催化反应中的应用 [J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(12): 1587-1602.
- [2] 李桂水, 胡旭敏, 程丽君, 郝亮. 表面活性剂修饰碳酸氧铋的制备及光催化性能 [J]. 应用化学, 2018, 35(06): 692-699.
- [3] Song Jia, Yunfei Ma, et al. Simultaneous Morphology and Band Structure Manipulation of BiOBr by Te Doping for Enhanced Photocatalytic Oxygen Evolution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(51): 59444-59453.
- [4] 吴彩红, 郑国源, 王吉林, 等. 高分散纳米薄水铝石和纳米氧化铝的制备及其对甲基橙的吸附性能 [J]. 无机化学学报, 2019, 35(03): 449-458.
- [5] 国运之. 纳米氧化铝的制备工艺研究进展 [J]. 中国粉体工业, 2021(04): 5-7.
- [6] 覃秀凤. 浅谈纳米氧化铝的分类及制备方法 [J]. 广西职业技术学院学报, 2010, 03(02): 12-15.
- [7] SH Lai, YB Chen, Li N. et al. Novel g- C_3N_4 wrapped γ - Al_2O_3 microspheres heterojunction for efficient photocatalytic application under visible light irradiation [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29(02): 4509-4516.
- [8] Jiang Li, Chemoselective Hydrodeoxygenation of Carboxylic Acids to Hydrocarbons over Nitrogen-Doped Carbon-Alumina Hybrid Supported Iron Catalysts [J]. ACS Catalysis, 2019, 09(02): 1564-1577.
- [9] Etienne Girel, Selective carbon deposition on γ - alumina acid sites: towards the design of catalyst supports with improved hydrothermal stability in aqueous media [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(11): 13558-13567.
- [10] 蒋清民, 智红梅, 杨梅, 董德胜, 陈金身. 纳米氧化铝的制备及应用进展 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2014, 34(03): 77-82.
- [11] 何永超, 李飞, 颜炳君, 何新华, 浦娟娟, 宁珠凯, 程伶俐, 焦正. 基于 MOF 模板法合成 Ce 掺杂 Co_3O_4 富氧空位纳米花及其气敏性能 [J]. 上海大学学报 (自然科学版), 2022, 28(01): 19-30.
- [12] 马帅, 李拥华, 高裕博. Ca 对氧化铝晶界处氧空位扩散的活化机理[J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2020, 26(04): 562-569.
- [13] Yuxian Wang, Xiao Li, et al. Roles of Catalyst Structure and Gas Surface Reaction in the Generation of Hydroxyl Radicals for Photocatalytic Oxidation [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(05): 2770-2780.
- [14] Ikhlaq, A. et al. Solar Photo-Catalytic ozonation on γ -alumina for the removal of dyes in wastewater [J]. International. Journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18(07): 1967-1974.
- [15] 甄开集. 催化作用基础 [M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 2016.