

“双碳”背景下的综合设计实验 ——以 PbCrO_4 催化甲基蓝的光降解速率常数测定为例

刘弈畅*, 安丽, 曲丹, 孙再成*

北京工业大学化学与生命科学学院, 北京 100124

摘要: 光催化技术具有绿色、清洁的特点, 在“双碳”背景下受到了广泛关注。而目前的本科教学中缺乏相关实验, 导致学生对“光催化”及“低碳化学”等科学前沿知之甚少。本实验聚焦光催化有机物降解, 在模拟太阳光照条件下, 测定 PbCrO_4 对甲基蓝的降解速率。实验涉及无机化学、物理化学、仪器分析等内容, 向学生传递“绿色化学”和“双碳目标”思政理念的同时, 锻炼了学生的综合素质及实验技巧。

关键词: 双碳战略; 光催化; 污染物降解; 铬酸铅; 甲基蓝

中图分类号: G64; O6

A Comprehensive Design Experiment in the Context of Carbon Peaking and Carbon Neutrality: Determination of Photodegradation Rate Constant of Methylene Blue Catalyzed by PbCrO_4

Yichang Liu*, Li An, Dan Qu, Zaicheng Sun*

College of Chemistry and Life Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China.

Abstract: Photocatalysis has emerged as a pivotal technology for achieving carbon neutrality and peaking carbon emissions, garnering significant attention in recent years. However, the current undergraduate curriculum lacks adequate theoretical and experimental components related to photocatalysis, resulting in limited student awareness of photochemistry and low-carbon strategies. This study presents a comprehensive experiment aimed at determining the rate constant for the photocatalytic degradation of methylene blue using PbCrO_4 as the photocatalyst. The experiment integrates concepts from inorganic chemistry, physical chemistry, and instrumental analysis, thereby enhancing students' experimental skills and overall competencies. Furthermore, this project aims to instill the principles of “green chemistry” and the “dual-carbon goals” within the student body.

Key Words: Carbon peaking and carbon neutrality; Photocatalysis; Pollutant degradation; Lead chromate; Methylene blue

1 引言

为积极应对全球气候变化, 我国提出“双碳”战略: 力争在2030年前实现碳达峰, 2060年前实现碳中和目标^[1]。“双碳”战略涉及多个领域, 其中发展清洁、可再生能源逐步替代化石能源实现能源转型, 是一个极具前景的研究方向。为实现碳达峰目标, 我国提出2030年非化石能源占一次能源消费比重需达到25%^[2]。太阳能具有清洁、安全且储量极大的特点, 是最为理想的一次能量之

收稿: 2024-07-24; 录用: 2024-10-14; 网络发表: 2024-12-24

*通讯作者, Emails: yichangliu@bjut.edu.cn (刘弈畅); sunzc@bjut.edu.cn (孙再成)

基金资助: 基金资助: 国家自然科学基金(22301013, 22272003)

一^[3]。目前,发展高效的太阳能利用技术已成为国际上的研究热点。然而,对于化学专业的本科生,目前仍缺乏相应的专业或实验课程,导致他们对于光催化原理知之甚少,一定程度上限制了他们对于能源转型战略的深入理解。因此,在国家快速发展低碳化学的大背景下,迫切需要为化学专业本科生设立相关课程,以增强他们在能源转型领域的理论基础与实践能力。

随着印染行业的高速发展,我国染料废水排放量急剧增加^[4]。2020年,中国约有1.6亿立方米的染料废水排放进入水环境,严重影响生态平衡^[5]。同时,染料废水具有有机物含量高、成分复杂、生物毒性大、难于生化降解等特点,为水处理带来挑战^[6]。近年来,随着光催化技术的快速发展,通过光催化氧化降解水体污染物为水净化提供了一条绿色路线,其核心技术是催化剂的设计^[7,8]。理想的光催化剂应具有良好的可见光吸收、高稳定性、易于制备和成本低等特点^[9,10]。

基于此,我们面向化学专业本科三年级学生设计了“PbCrO₄催化甲基蓝的光降解速率常数测定”实验。该实验包括:光催化基本原理介绍、沉淀法制备PbCrO₄光催化剂、催化剂的结构及光化学性质表征、光催化甲基蓝降解。开展实验之前,我们为学生准备了相关文献及课程讲义,让学生熟悉实验流程掌握要点,并且鼓励学生利用数据库查阅相关文献,以加深理论知识。催化剂制备实验中,学生首先通过沉淀、抽滤、洗涤、干燥制备PbCrO₄,练习无机化学基本操作。随后,我们为学生介绍X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)的原理及使用方法,并让学生亲自动手操作。随后,以学生制备的PbCrO₄为光催化剂进行甲基蓝染料的降解实验,并通过数据处理,利用Origin作图求出反应速率常数。最后,学生总结实验数据,通过分组汇报的形式对实验结果进行讨论。本实验可灵活地将无机化学、物理化学、仪器分析化学等基础课程知识与光催化污染物降解的科学前沿知识相结合,令学生熟悉基础操作的同时,加深对科学前沿、“双碳”战略的理解,激发学生的科研热情,引导学生积极加入科研团队,从事“业余”科研活动。本实验为大学三年级本科生综合实验课程设计,实验总时长约8课时,汇报总时长约2课时。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 半导体光催化系统降解有机污染物机制

如图1所示,水相降解反应中,主要涉及水(或有机物)和光生空穴(h⁺)以及氧气(或有机物)和光生电子的单电子转移反应,产生相应自由基中间体。生成的高活性超氧自由基(O₂^{•-})与羟基自由基(•OH)可通过氧化还原反应,实现对有机污染的降解。同时,有机污染物分子也可直接被氧化(或还原)产生自由基阳离子(或自由基阴离子),进一步分解以实现降解。目前半导体光催化剂可以用于降解如甲醛、芳香族化合物、多卤化的衍生物和杂芳族化合物等有机污染物^[11]。

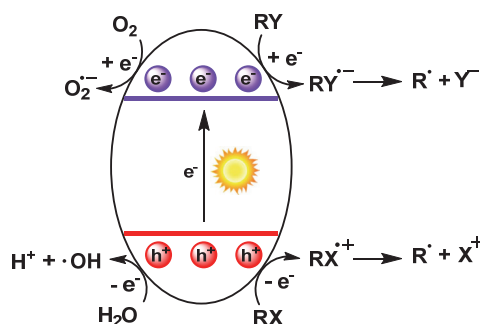
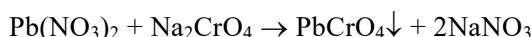


图1 光催化污染物降解机制

2.1.2 沉淀法制备铬酸铅

铬酸铅(PbCrO₄)是一种黄色固体,其溶度积(K_{sp})为 2.8×10^{-13} ,难溶于水。本实验中可通过将

Pb(NO₃)₂和Na₂CrO₄的水溶液在室温下混合，通过沉淀反应得到PbCrO₄。



2.1.3 计算反应速率常数

根据预实验结果，确定了PbCrO₄催化的甲基蓝(MB)降解反应为一级反应。记甲基蓝初始浓度为 c_0 ， t 时刻的浓度为 c ，则：

根据动力学方程：

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

分离变量后积分：

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t -k dt \quad (2)$$

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (3)$$

对式3两边同时取对数：

$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (4)$$

因此若以 $-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$ 对时间 t 作图，其斜率为反应速率常数 k 。

2.2 实验试剂

本实验所需试剂如表1所示。

表1 实验试剂

名称	规格	生产厂家
硝酸铅	AR	北京益利精细化学品有限公司
铬酸钠	AR	北京益利精细化学品有限公司
甲基蓝	AR	北京迈瑞达科技有限公司
无水乙醇	AR, > 95%	安徽泽升科技有限公司
硫酸钡	AR	安徽泽升科技有限公司

2.3 实验仪器

本实验所需仪器如表2所示(常见仪器，如容量瓶、烧杯、磁子等未列出)。

表2 实验仪器

名称	型号	生产厂家
移液器	Eppendorf Research® plus	Eppendorf (德国)
分析天平	ME104E	METTLER TOLEDO (瑞士)
磁力搅拌器	MS-H-Pro ⁺	大龙兴创实验仪器股份公司
氙灯	PLS-SME300E H1	北京泊菲莱科技有限公司
紫外-可见吸收光谱仪	F-7000	HITACHI (日本)
X射线衍射仪	D8 ADVANCE	Bruker (德国)
玛瑙研钵	玛瑙研钵Φ 80 mm	上海精密仪器仪表有限公司
烘箱	DHG-9070A	北京中科博达仪器科技有限公司
纯水机	ulup®-i	四川优普超纯科技有限公司

2.4 实验步骤与现象

2.4.1 PbCrO_4 催化剂制备

2.4.1.1 实验步骤

- 在分析天平中依次称量13.25 g (40 mmol) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与6.479 g (40 mmol) Na_2CrO_4 。
- 分别溶解于100 mL去离子水中。
- 在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中放入一粒磁子，在磁力搅拌下，缓慢加入100 mL Na_2CrO_4 溶液，并继续搅拌30 min。
- 通过抽滤将固液分离，并使用200 mL去离子水与200 mL无水乙醇依次洗涤固体。
- 在60 °C的烘箱中干燥1 h即可获得 PbCrO_4 催化剂。

2.4.1.2 实验现象

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液为澄清无色液体， Na_2CrO_4 水溶液为澄清黄色液体(图2)。混合后，会快速生成黄色沉淀。经过抽滤、洗涤、干燥后，可得到黄色粉末状固体 PbCrO_4 。



图2 沉淀法制备 PbCrO_4

2.4.2 PbCrO_4 催化剂的表征

2.4.2.1 电镜表征

此部分数据由指导教师提前测得。如图3所示，通过电镜表征，可以观察到制备的 PbCrO_4 呈纳米棒结构，同时可以观察到不同晶面对应的晶格条纹。

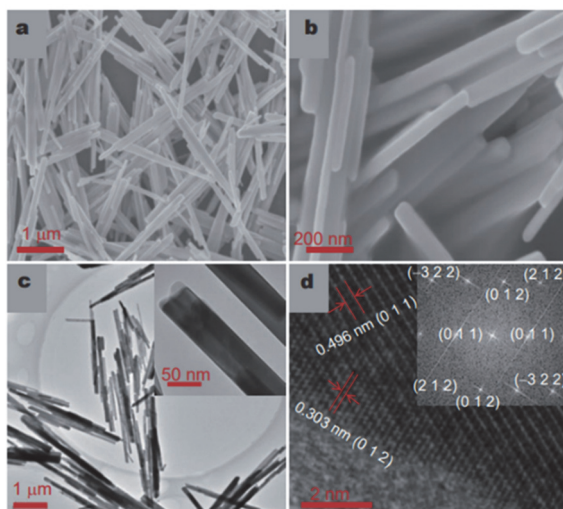


图3 PbCrO_4 纳米棒电镜图

2.4.2.2 紫外-可见漫反射光谱实验步骤

- 使用BaSO₄制备标准白板。
- 使用固体光谱测试模块，进行紫外-可见光谱测试，获得背景信号。
- 在标准白板中间挖出一个凹槽。称取100 mg制备好的PbCrO₄催化剂，放在凹槽中，并压平，再次进行测试。测试软件可以自动扣除背景，得到PbCrO₄的紫外-可见吸收光谱。如信号强度过高(或过低)，可相应减小(或增加)狭缝宽度，一般常设置成5 nm。

2.4.2.3 紫外-可见漫反射光谱实验现象

通过测试，PbCrO₄在200–550 nm范围内具有强吸收，覆盖了紫外至绿光波段(图4)。

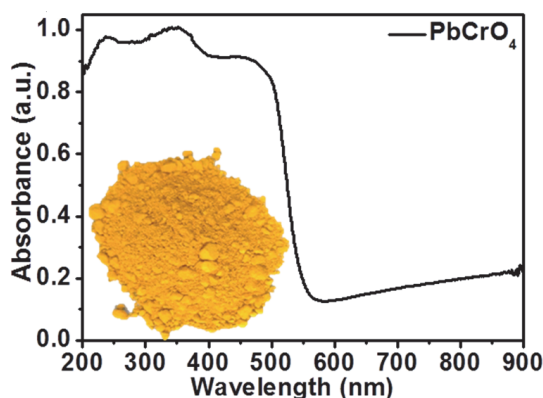


图4 紫外-可见漫反射光谱

2.4.2.4 X射线衍射分析实验步骤

- 使用玛瑙研钵将制备好的PbCrO₄催化剂充分研磨。
- 将样品粉末尽可能均匀地洒入载样玻璃片的凹槽中，再用另一块玻璃片沿着载样玻璃片刮平样品粉末。
- 随后，将载样玻璃片放入仪器载样台，并将载样台升至最高固定，关闭舱门。
- 在测试软件上设定起始角度为15°结束角度为50°，扫描速度为0.5 s/步，点击开始，进行测试。

2.4.2.5 X射线衍射分析实验现象

通过测试，可以获得PbCrO₄在15°–50°的衍射谱图。通过与标准卡片的对比，可以清晰的看到PbCrO₄的(200)、(120)、(012)晶面产生的衍射信号(图5)。

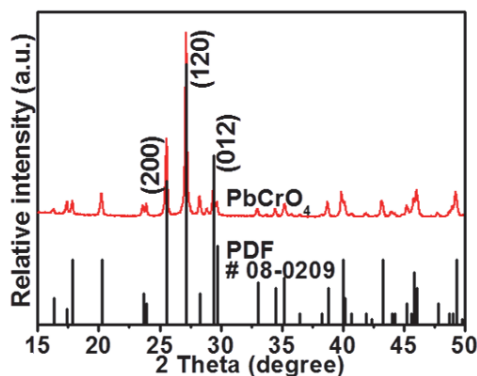


图5 PbCrO₄的XRD测试结果及标准卡片数据

2.4.3 甲基蓝标准曲线的绘制

甲基蓝结构式如图6所示。通过紫外-可见光谱仪可测得其可见光吸收范围，如图7所示。以上数据可供学生参考。

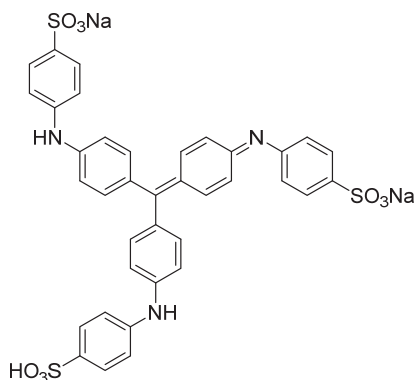


图6 甲基蓝结构式

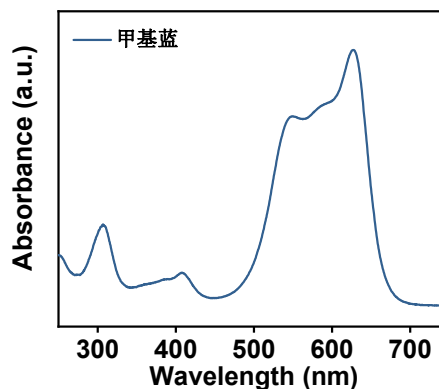


图7 甲基蓝酸溶液的紫外-可见吸收光谱

- 分别称取10、20、30、40、50 mg的甲基蓝，依次放入5个100 mL烧杯中。
- 加入少量去离子水搅拌溶解后分别转移至5个1 L容量瓶中，各加入7.5 μL 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，使用去离子水稀释至刻度线，摇匀，得到浓度分别为10、20、30、40、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基蓝系列酸溶液(图8)。

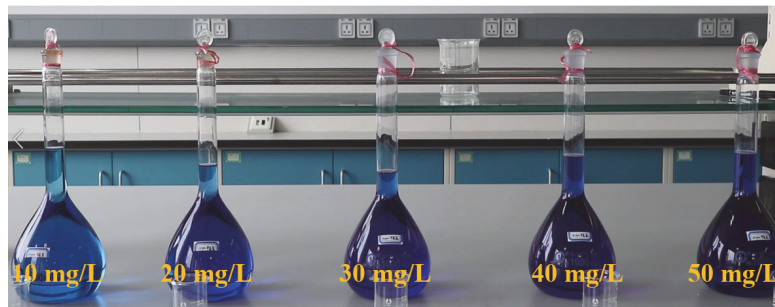


图8 不同浓度的甲基蓝酸溶液

- 将浓度分别为10、20、30、40、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基蓝系列酸溶液用滴管转移至比色皿中。
- 换用液体光谱测试模块，使用紫外-可见光谱仪在601 nm处分别测试其吸光度。
- 绘制出吸光度与浓度的标准曲线(如图9所示)。

2.4.4 PbCrO_4 光催化降解甲基蓝酸溶液

- 称取50 mg PbCrO_4 纳米棒于光催化反应器中，加入100 mL 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基蓝酸溶液，使用磁力搅拌使催化剂充分分散。
- 使用带长针的注射器取初始溶液4 mL，使用微孔滤膜过滤，以去离子水为参比，测试601 nm处的吸光度。
- 打开光催化反应器的冷凝水循环后，开启氙灯，同时开始计时(图10)。
- 每隔3 min取样一次，每次4 mL，总计5次。
- 使用微孔滤膜过滤，转入比色皿中，在同样的条件下测得各清液的吸光度。
- 重复上述实验过程，依次测得对20、30、40、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度甲基蓝的降解数据。

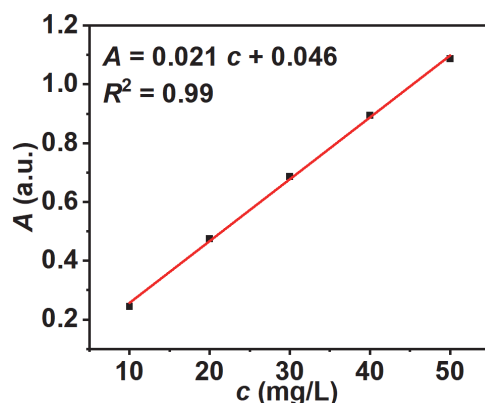


图9 甲基蓝标准曲线



图10 光催化反应装置

(g) 根据标准曲线计算各个时间点的甲基蓝浓度。以横坐标为时间(min)，纵坐标为 (c/c_0) ，绘制不同初始浓度下的降解曲线(图11)。

2.4.5 计算降解速率

使用 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下甲基蓝的降解数据，以 $-\ln(c/c_0)$ 对时间 t 作图，进行线性拟合，斜率即为当前浓度下的反应速率常数， $k = 0.098 \text{ min}^{-1}$ (图12)。

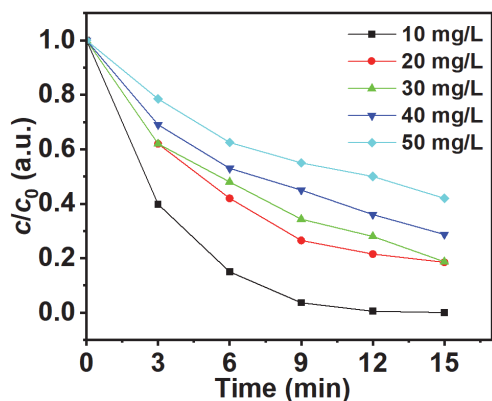


图11 不同浓度下的降解曲线

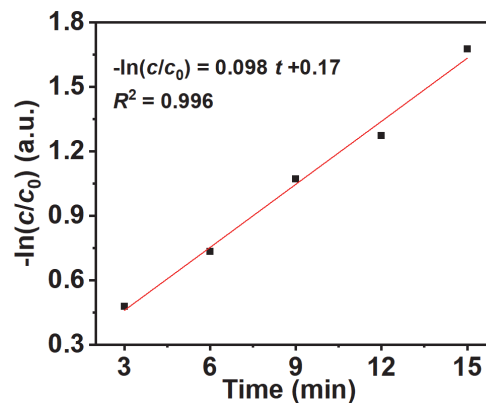


图12 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下的反应速率常数计算

3 思考题

- (1) 本实验中测定甲基蓝的降解速率常数时常常存在误差,请分析哪些因素可能会影响实验结果?
- (2) 制备催化剂时哪些因素会影响其催化性能?
- (3) 对于其他级数的化学反应,如何求得反应速率常数?

4 教学实践

本实验为综合设计实验,为具有一定有机化学、无机化学、分析化学实验课程基础的大三年级本科生开设。实验过程2人一组,相互配合进行。实验前老师会为学生发放课程讲义以及相关文献,鼓励学生利用数据库自行查阅文献收集资料。实验课的第一课时,老师会针对实验内容和关键点统一进行讲解,答疑。实验总时长约8课时。实验后,以小组形式组织汇报,学生从“研究背景、实验方法、实验结果、实验现象、实验结论、思考讨论”等进行总结、汇报,总时长约2课时。

实验注意事项:

1) 本实验使用的硝酸铅与铬酸钠均具有毒性,教师应在实验前告知学生,并发放对应的化学品安全技术说明书(MSDS)材料。实验过程中要穿着实验服、佩戴手套、防护眼镜。实验结束后按照无机废液、无机固废、有机废液进行分类,倒入废液桶中进行回收。

2) 本实验使用的XRD设备具有一定辐射,学生应佩戴好辐射剂量计,操作时按照操作规程进行。

目前本课程已经成功开设两年,学生反响良好。本论文中的数据、照片均选自部分小组本科生真实实验结果。

5 结语

本实验利用沉淀法合成 PbCrO_4 纳米棒,将其用于光催化甲基蓝降解实验中。该综合实验涉及X射线衍射分析、紫外-可见光谱等仪器分析方法,以及沉淀反应、抽滤、干燥、光催化反应等无机实验操作。实验后,学生需使用Origin软件进行线性拟合、作图,并制作PPT对实验原理、操作、数据、以及误差进行分析、汇报。

本课程涉及无机化学、分析化学、物理化学等多学科内容,可加深本科生对基础理论知识的理解,令学生建立起各课程知识点间的联系。同时,通过讲解“双碳”战略与光催化原理,令学生了解科学前沿发展;通过将科学研究与实际应用场景相结合,让学生感受到实验室研究与实际生活需求的紧密联系,向学生传递“绿色化学”和“双碳目标”思政理念,激发学生对于科研的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 中共中央 国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见. [2024-12-23]. http://www.gov.cn/zhengce/2021-10/24/content_5644613.htm
- [2] 国务院关于印发2030年前碳达峰行动方案的通知. [2024-12-23]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202110/t20211026_957879.shtml
- [3] Huang, C.; Li, X.-B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11530.
- [4] Lin, J.; Ye, W.; Xie, M.; Seo, D.; Luo, J.; Wan, Y.; Bruggen, B. *Nat. Rev. Earth. Environ.* **2023**, *4*, 785.
- [5] 秦彬, 谷晋川, 殷萍, 张瑜. *化工环保*, **2021**, *41* (1), 9.
- [6] 丁绍兰, 李郑坤, 王睿. *水资源保护*, **2010**, *26* (3), 73.
- [7] Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4206.
- [8] Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234.
- [9] Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *Nature* **2006**, *440*, 295.
- [10] Tada, H.; Kiyonaga, T.; Naya, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1849.
- [11] 靳彦岭, 任鹏刚, 王佳一, 耿家慧, 陈争艳, 任芳, 孙振锋. *功能材料*, **2023**, *54* (7), 7050.