

试验研究

CuO/BiVO₄ 催化剂制备及其可见光降解甲苯效果研究

童玲方¹, 陈群华², 沈永高³, 许旭敏¹

(1. 浙江省台州市环境保护局路桥分局, 浙江 台州 318050; 2. 浙江国辐环保科技中心, 杭州 310012; 3. 浙江省杭州市余杭区环境保护局, 浙江 余杭 311100)

摘要: 采用水热法和浸渍法制备复合催化剂 CuO/BiVO₄。利用紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis-DRS) 和电化学测试手段对样品进行表征。UV-Vis-DRS 表征表明, CuO 的负载几乎不改变 BiVO₄ 的可见光吸收范围; 线性扫描伏安法 (LSV) 和塔菲尔 (Tafel) 电化学表征说明复合催化剂中异质结的形成促进了光生电子-空穴的分离, 提高了催化剂的光催化活性。通过考察 CuO 负载对该样品在可见光下光催化矿化甲苯效果的影响, 结果显示 Cu 含量为 4.0 wt% 时 BiVO₄ 矿化甲苯效果最佳, 光催化降解 308 mg/m³ 的甲苯 6 h 后, 最高矿化率由纯 BiVO₄ 的 4.1% 提高到 19.5%。

关键词: CuO/BiVO₄; 负载; 可见光; 甲苯; 矿化

中图分类号: TQ241.i+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2014)04-0038-04

PREPARATION OF CUO/BIVO4 PHOTOCATALYST AND ITS APPLICATION FOR VISIBLE-LIGHT-INDUCED PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TOLUENE

TONG Ling-fang¹, CHEN Qun-hua², SHEN Yong-gao³, XU Xu-min¹

(1. Zhejiang province Taizhou City Environmental Protection Bureau Luqiao branch, Taizhou, 318050; 2. Zhejiang Gongshang University, College of environmental science and technology, Hangzhou 310012)

Abstract: CuO/BiVO₄ coupled semiconductor was prepared by hydrothermal method and impregnation method. The samples were characterized by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) and electrochemical technology. UV-Vis-DRS characterization revealed that loading CuO on BiVO₄ almost did not change the absorption range. Linear sweep voltammetry (LSV) and Tafel characterization revealed that the formation of heterojunction induced the separation of electron and hole, which improved the photocatalytic activity of the samples. Photocatalytic mineralization of toluene using BiVO₄ was investigated for different CuO loadings. The results showed that BiVO₄ loaded with 4.0 wt% of Cu exhibited optimal visible-light photocatalytic mineralization ability. After 6 h, the mineralization of toluene at initial concentration of 308 mg/m³ was enhanced from 4.1% with pure BiVO₄ to 19.5%.

Keywords: CuO/BiVO₄; Loading; Visible Light; Toluene; Mineralization

近年来,光催化技术因反应条件温和、二次污染小等特点,被广泛应用于去除气相中的有毒污染物^[1-3]。其中,TiO₂ 催化剂应用最为广泛,但其吸收光谱范围较窄,仅能利用 5%左右的太阳光^[4]。因此,开发具有可见光响应的光催化剂成为克服光催化技术瓶颈的方法之一。

BiVO₄ 是一种具有发展潜力的光催化剂^[5-7],在波长为 400~700 nm 的可见光照射下,可激发产生具有强还原氧化能力的电子-空穴对,但 BiVO₄ 的导带电位为 0 V^[8],存在电子和空穴易复合的缺陷,大大降低光催化效率。许多研究者采用金属或金属氧化物对 BiVO₄ 进行改性,以改善 BiVO₄ 的光催化活性。Long 等^[9]采用浸渍法制备的 Co₃O₄/BiVO₄ 复合催化剂对苯酚的可见光催化活性显著提高。Liu 等^[10]制备了 Mo-BiVO₄ 和 Ag-BiVO₄,发现两者可见光降解甲基蓝的活性均高于纯 BiVO₄。

本文采用水热法和浸渍法制备复合催化剂 CuO/BiVO₄,通过 UV-Vis-DRS、LSV 和 Tafel 对其进行了表征,并考察了 CuO 负载对 BiVO₄ 可见光降解甲苯的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用水热法制备 BiVO₄。称取 5.0 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O 加入到 25.0 mL 的 HNO₃ 溶液(4.0 mol/L)中配制成 A 液;将 5.0 mmol NH₄VO₃ 加入到 25.0 mL 的 NaOH 溶液(4.0 mol/L)中配制成 B 液。分别搅拌若干分钟待固体完全溶解后,将 B 液缓缓滴入搅拌下的 A 液中。在混合溶液中滴加 NaOH 溶液(4.0 mol/L)调节 pH 至 6.5~7.0,搅拌反应半小时后,在 190℃下水热 12 h,而后过滤得到鲜艳的黄色沉淀物,用蒸馏水冲洗若干次,将沉淀物即 BiVO₄ 固体在 80℃干燥若干小时,充分研磨待用。

采用浸渍法制备 CuO/BiVO₄。将 Cu(NO₃)₂·H₂O 和 BiVO₄ 按一定比例(以 Cu 计,质量分数分别为 1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0%) 在去离子水中混合,于 95℃水浴锅中连续搅拌直至蒸干,将蒸干的粉体于 300℃下煅烧 4 h,得到不同 Cu 含量的 CuO/BiVO₄。

1.2 催化剂的表征

采用紫外可见分光光度计(普析通用 TU-1901,中国),IS19-1 型积分球,以 BaSO₄ 为标

白板,测定样品的紫外可见吸收强度(波长范围为 400~700 nm)。采用电化学工作站(CHI650D,中国),应用线性扫描伏安法(LSV)和塔菲尔曲线(Tafel)两种电化学手段分析催化剂可见光电化学响应特性。LSV 测试和 Tafel 测试均采用 0.01 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液和无水乙醇混合的电解液。电解液需通入 15 min 氩气以除去溶液中的氧气。

1.3 实验方法及评价指标

采用 150 W 氙灯为可见光源,利用红外和紫外滤光片获得可见光(400~700 nm),以气相甲苯为模型污染物,在静态反应器中进行活性评价。称取 0.1 g 催化剂粉末于表面皿上,滴无水乙醇数滴,搅拌成浆液状,均匀布满整个表面皿,60℃下烘干。将表面皿置于容积为 1.5 L 的反应器内,用石英盖盖好并密封,通标准空气 30 min 以排除反应器内的二氧化碳,并密封反应器进样口和取样口。抽取浓度为 308 mg/m³ 左右的饱和甲苯蒸汽于反应器内,无光照条件下静置 1 h 后进行可见光催化降解实验。每 30 min 取样测定甲苯和 CO₂ 的浓度,采用双通道的气相色谱仪(GC9790,中国)在线分析。测定 CO₂ 浓度的通道一配有氢离子化检测器 FID 和含镍催化剂的甲烷转化炉,采用 Porepak-Q 填充柱(2 m×3 mm)。测定甲苯浓度的通道二配有氢离子化检测器 FID,采用 ATOV-225 型毛细管色谱柱(50 m×0.32 mm×1.0 μ)。检测条件均为:载气氮气流速 30 mL/min,助燃气空气流速 300 mL/min,燃气氢气流速 30 mL/min,色谱柱箱温度 70℃,热导温度 300℃,柱样器温度 200℃,检测器温度 200℃,辅助 I 温度 180℃。甲苯的降解效果以矿化率为评价指标:

$$M = \frac{c_1}{c_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为甲苯的矿化率,%; c_1 、 c_2 分别为 CO₂ 的测定浓度和理论浓度,mg/m³。

其中:

$$c_2 = \frac{7 \times \eta \times c_0}{100} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为甲苯的降解率,%; c_0 、 c_t 分别为甲苯的初始浓度和 t 时刻的浓度,mg/m³。

2 结果与分析

2.1 UV-Vis-DRS 表征分析

图1为Cu含量分别为0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%和5.0%的CuO/BiVO₄催化剂的UV-Vis-DRS紫外可见吸收光谱,显示了测试样品的光吸阈值(λ)。据 $E_g=1240/\lambda$,可计算出其禁带宽度 E_g ,测试样品的光吸阈值和禁带宽度见表1。

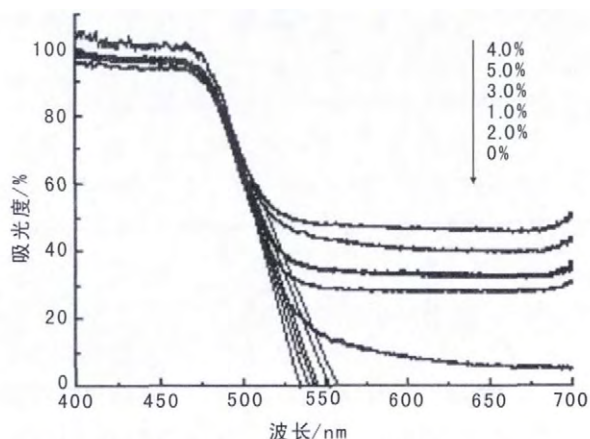


图1 不同Cu含量的CuO/BiVO₄催化剂的UV-Vis-DRS曲线

表1 不同Cu含量的CuO/BiVO₄催化剂的光吸阈值和禁带宽度

样品/%	光吸阈值(λ)/nm	禁带宽度(E_g)/eV
0	535	2.32
1.0	545	2.28
2.0	539	2.30
3.0	543	2.28
4.0	558	2.23
5.0	553	2.24

由表1可知,未负载CuO的BiVO₄催化剂的禁带宽度 E_g 为2.32 eV,与文献报道的2.4 eV相近^[11]。负载CuO后的BiVO₄在可见光区域内的光吸阈值比BiVO₄略有增加,禁带宽度比BiVO₄略有减少。虽然当Cu含量为4.0%时,BiVO₄具有最大的光吸阈值和最小的禁带宽度,但相对纯BiVO₄而言,光吸阈值和禁带宽度的变化不大。这说明较纯BiVO₄而言,CuO/BiVO₄无明显的吸收边红移现象,这一现象与Yu等^[12]的研究结果一致。

2.2 LSV 表征分析

图2为纯BiVO₄和4.0% CuO/BiVO₄的可见光电流密度与电位曲线。影响外电力电流的因素主要是光催化剂的有效数量和电子空穴的复合率。由图2可知,纯BiVO₄可见光电流密度近似为零;4.0% CuO/BiVO₄在外加电压为从-0.1 V增大到0.21 V的过程中,可见光电流密度持续增加,最高

达3.3 μA/cm²。但当外加电压继续增加时,光电流密度反而下降,这说明CuO/BiVO₄复合催化剂具有异质结构,光生电子-空穴在空间电荷层形成的内电场的作用下分离,而随着外加电压的增大,

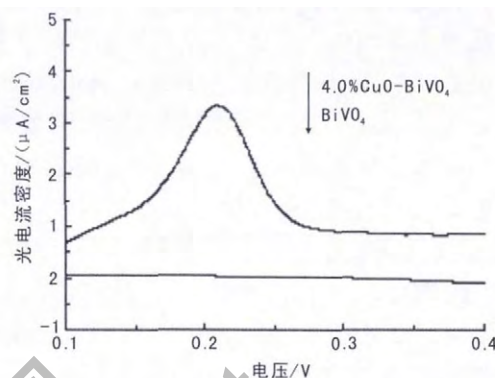


图2 BiVO₄和4.0% CuO/BiVO₄在可见光下的电流密度-电位曲线

空间电荷层变薄,促使内电场减弱,使得电子-空穴复合率增加从而产生的光电流变小。

2.3 Tafel 表征分析

图3为纯BiVO₄和Cu含量不同的CuO/BiVO₄的塔菲尔(Tafel)曲线。塔菲尔曲线显示了样品在可见光下的电流密度,腐蚀电流(J_{corr})由阳极极化曲线与阴极极化曲线线性部分延长线的交点确定。腐蚀电流(J_{corr})和阳极斜率越大表明光电流密度越大,对应的反应活性和光电催化性能越好^[13]。纯BiVO₄和CuO/BiVO₄的腐蚀电流密度见表2,CuO/BiVO₄可见光下的腐蚀电流有所增加,说明复合

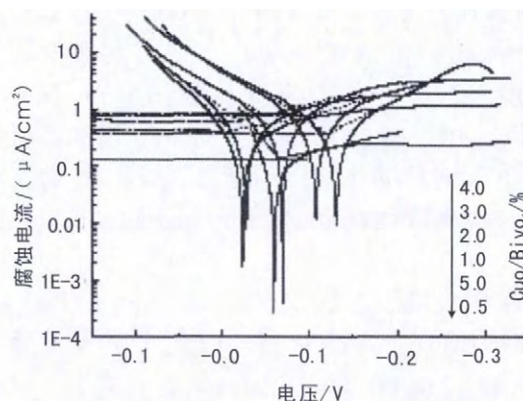


图3 不同Cu含量的CuO/BiVO₄催化剂的塔菲尔曲线(Tafel)

表2 不同Cu含量的CuO/BiVO₄催化剂的腐蚀电流

Cu 含量/%	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$J_{corr}/(\mu A/cm^2)$	0.1573	0.4217	0.6237	0.7413	0.7962	0.3793

CuO 可提高 BiVO₄ 可见光催化降解活性, 其中以 4.0% CuO/BiVO₄ 的可见光性能为最佳, 腐蚀电流达 0.7962 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 此时对应的阳极斜率为 2.886。

2.4 可见光催化活性及机理分析

图 4 为不同 Cu 含量的 CuO/BiVO₄ 复合催化剂光催化降解甲苯过程中相应的 CO₂ 浓度随时间变化的曲线, 甲苯的初始浓度为 308 mg/m^3 。在 6 h 的可见光催化降解甲苯过程中, CuO/BiVO₄ 产生的 CO₂ 浓度明显高于纯 BiVO₄。其中 4.0% CuO/BiVO₄ 催化剂产生的 CO₂ 浓度最高, 6 h 后 CO₂ 浓

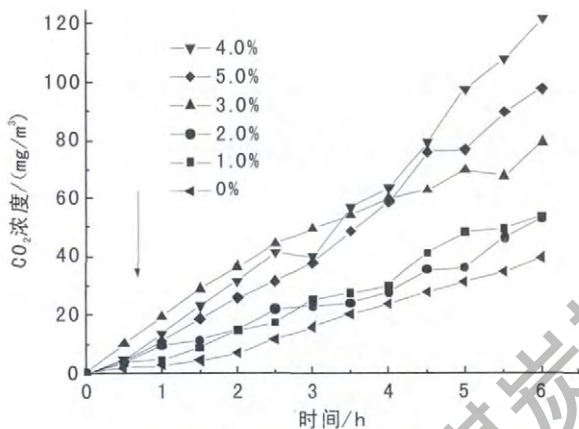


图4 不同Cu含量的CuO/BiVO₄催化剂对CO₂浓度的影响

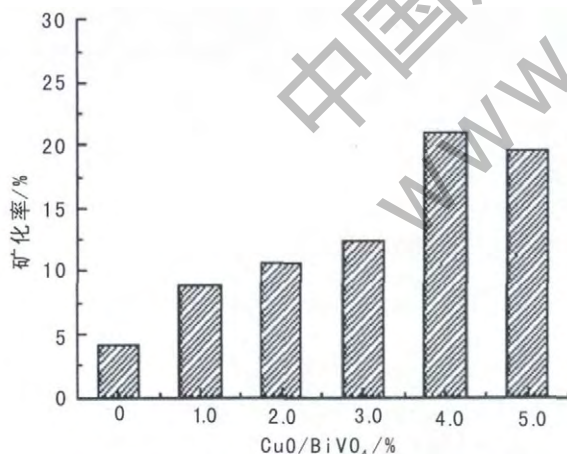


图5 不同Cu含量的CuO/BiVO₄催化剂对甲苯可见光催化矿化的影响

度高达 121.4 mg/m^3 , 是纯 BiVO₄ 产生的 CO₂ 浓度的 3 倍。图 5 是不同 Cu 含量的 CuO/BiVO₄ 光催化降解甲苯 6 h 后的矿化率。在可见光照射 6 h 后, CuO/BiVO₄ 的矿化效果明显优于纯 BiVO₄, 且同样以 4.0% CuO/BiVO₄ 复合催化剂为最佳, 最高矿化率由纯 BiVO₄ 的 4.1% 提高到 19.5%。

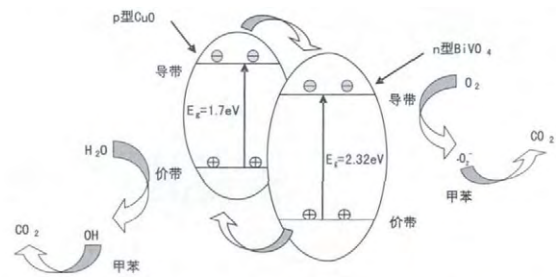


图6 异质结催化剂CuO/BiVO₄可见光催化氧化机理示意图

图 6 为 CuO/BiVO₄ 在可见光下发生光催化反应机理图, p 型 CuO 和 n 型 BiVO₄ 可以形成 p-n 型异质结结构, p 型 CuO 的 $E_g=1.7 \text{ eV}$, n 型 BiVO₄ 的 $E_g=2.32 \text{ eV}$, 均可被可见光激发产生相应的光生电子和空穴, 由于 CuO 的导带位置高于 BiVO₄, 因此这两种半导体接触后, 光生电子会从 CuO 跃迁到 BiVO₄, 而空穴则从 BiVO₄ 跃迁到 CuO。同时光生电子/空穴的转移能力在内电势的驱动下, 促使电子和空穴的分离, 提高光催化活性和矿化效果。留在 CuO 价带上的空穴与空气中的 H₂O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 与甲苯发生氧化反应; 而 BiVO₄ 导带上的电子将空气中的 O₂ 还原成具有强氧化能力的 $\cdot\text{O}_2^-$, 进一步氧化降解甲苯。最终甲苯被氧化成 CO₂ 和 H₂O。

3 结论

(1) UV-Vis-DRS 表征结果说明, BiVO₄ 在负载 CuO 后吸收边仅出现微弱的红移现象, BiVO₄ 的可见光吸收范围几乎不变。

(2) LSV 和 Tafel 电化学表征结果表明, CuO 的负载与 BiVO₄ 生成异质结结构, 促进光生电子-空穴的分离, 提高了 BiVO₄ 的光催化活性。

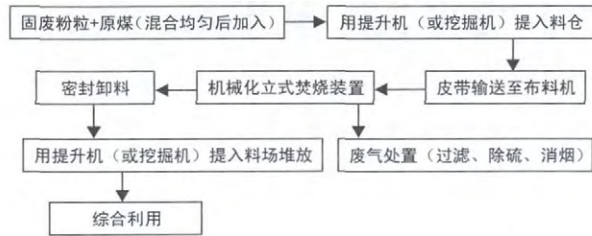
(3) 4.0% CuO/BiVO₄ 催化剂的光催化活性为最佳。可见光催化降解初始浓度为 308 mg/m^3 左右的甲苯, 反应 6 h 后, 其最高矿化率由纯 BiVO₄ 的 4.1% 提高到 19.5%。

(4) 异质结催化剂 CuO/BiVO₄ 光催化氧化甲苯的机理主要有 3 个步骤: 一是 CuO/BiVO₄ 催化剂在可见光照射下, 激发产生电子和空穴; 二是 CuO 导带上的电子转移至 BiVO₄, 被氧气氧化成 $\cdot\text{O}_2^-$, 并进一步氧化分解甲苯; 三是 BiVO₄ 的空穴转移到 CuO 的价带, 与 H₂O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 与甲苯发生氧化反应。

(下转第 37 页)

混合后进入成球系统形成颗粒物,最后进入水泥厂窑炉进行焚烧,出渣作为水泥厂生产水泥的辅料使用。烧结制水泥工艺路线如下:

3.4 技术经济分析评价



3.4.1 经济效益分析,见表3。

处理 1 m^3 污泥需要的药剂费用约 7 520 元,

表3 药剂费用清单

项目	用量/(kg/t)	单价/(元/kg)	单位费用/(元/t)
氢氧化钠	50	3.20	160.00
乙醇	450	7.60	3420.00
过硫酸钾	46	15.71	722.66
催化剂	0.56	46.30	25.93
活性炭	100	9.2	920.00
固化剂	100	3.50	350.00
氧化还原体系/助剂	45	16.50	742.50
微量硫醇除臭剂	120	9.80	1176.00
合计			7517.09

(上接第 41 页)

参考文献

- [1]Jiang Y, Amal R. Selective synthesis of TiO_2 -based nanoparticles with highly active surface sites for gas-phase photocatalytic oxidation[J]. Applied Catalysis B:Environmental. 2013,138 (17): 260-267.
- [2]Korologos C A, Nikolaki M D, Zerva C N, et al. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO_2 -based catalysts [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2012, 244(0): 24-31.
- [3]Park J, Seo Y, Kim H, et al. Photodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene by fluidized bed gaseous reactor with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts [J]. Korean Journal of Chemical Engineering. 2011, 28(8): 1693-1697.
- [4]Chen X, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials[J]. Journal of the American Chemical Society. 2008, 130 (15): 5018-5019.
- [5]Dunkle S S, Helmich R J, Suslick K S. BiVO_4 as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. The Journal of Physical Chemistry C. 2009, 113(28): 11980-11983.
- [6]Liang Y, Tsubota T, Mooij L P, et al. Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO_4 photoanodes [J]. The Journal of

与委托危废资质单位处理相比,费用有了较大幅度降低,同时污泥还可废物利用,变废为宝,有一定的经济效益。

3.4.2 综合效益分析

根治污染,变废为宝,达标治理,资源化利用,符合国家产业政策和建设生态气田的开发战略。

4 结论

将污泥先进行除臭、固化等预处理,降低了污染性和危害性,然后送水泥厂窑炉焚烧,出渣作为水泥的添加辅料制成水泥,工艺技术、经济上可行,能从根本上解决固废污染问题,并能使废物得到综合利用,为解决气田采气污泥处理提供了一条资源化利用途径,长远来看具有较好的经济效益、社会效益、环境效益。

参考文献

- [1]赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2]王爱军. 油田污泥无害化及资源化处理技术探讨[J]. 化工环保, 2011, 31(5): 427-431.
- [3]Physical Chemistry C. 2011, 115(35): 17594-17598.
- [7]Ng Y H, Iwase A, Kudo A, et al. Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO_4 photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. J.Phys.Chem.Lett. 2010, 1 (17): 2607-2612.
- [8]索静,柳丽芬,杨凤林. 负载型 Cu-BiVO_4 复合光催化剂的制备及可见光降解气相甲苯[J]. 催化学报. 2009, 30(4): 323-327.
- [9]Long M, Cai W, Cai J, et al. Efficient photocatalytic degradation of phenol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation [J]. The Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110 (41): 20211-20216.
- [10]Liu K, Chang Z, Li W, et al. Preparation, characterization of Mo, Ag-loaded BiVO_4 and comparison of their degradation of methylene blue[J]. Sci. China Chem. 2012, 55(9): 1770-1775.
- [11]Yu J, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO_4 [J]. Advanced Functional Materials. 2006, 16(16): 2163-2169.
- [12]Zhou X, Yu J, Zhang Y, et al. Enhancement in the photo-to-current efficiency by fabrication of CNT- BiVO_4 composites [J]. Rare Metals. 2011, 30(1): 199-202.
- [13]Zhao W, Wang Y, Yang Y, et al. Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO_4 heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2012, 115: 90-99.