



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202007109

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

钟欣, 阮韬, 白壑平, 等. 铜掺杂钒酸铋光催化降解橙黄 II 废水及其机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 857-866.

ZHONG Xin, RUAN Tao, BAI Heping, et al. Preparation and photocatalytic properties of Cu-BiVO<sub>4</sub> catalyst for the degradation of orange II under visible light[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 857-866.

## 铜掺杂钒酸铋光催化降解橙黄 II 废水及其机理

钟欣<sup>1,2,\*</sup>, 阮韬<sup>1</sup>, 白壑平<sup>1,2</sup>, 黄伟<sup>1</sup>, 周彬学<sup>1</sup>

1. 北京师范大学珠海分校不动产学院, 珠海 519000

2. 北京师范大学珠海校区未来教育学院, 珠海 519000

第一作者: 钟欣(1986—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 水污染处理。E-mail: zhongxin@bnu.edu.cn

\*通信作者

**摘要** 针对大多数半导体可见光催化剂光生载流子容易复合、光催化活性受限制的问题, 制备了 Cu 元素掺杂 BiVO<sub>4</sub> 可见光催化剂, 对 BiVO<sub>4</sub> 结构进行修饰以提高其光催化活性。通过 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM), 透射电子显微镜 (TEM), X 射线能谱 (XPS) 和紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis) 对其进行了表征, 对 Cu 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 光催化剂的光催化活性和稳定性进行了检测。结果表明, 制备的样品纯度较高, Cu 掺杂后并未改变 BiVO<sub>4</sub> 的晶体结构, 部分 Bi<sup>3+</sup> 离子被 Cu<sup>2+</sup> 取代, 从而提高了 BiVO<sub>4</sub> 的可见光催化活性。Cu 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 催化剂能够在可见 LED 光照射下, 活化过一硫酸盐 (PMS) 进行光催化降解染料橙黄 II。当催化剂投加量为 0.5 g·L<sup>-1</sup>、过一硫酸盐投加量为 0.6 mmol·L<sup>-1</sup>, 反应 60 min 后, Cu 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 催化剂对橙黄 II 的降解率最高。经过 Cu 掺杂后, 光生电子和空穴的分离效率有所提高, 增强了 BiVO<sub>4</sub> 的光催化活性。Cu-BiVO<sub>4</sub> 光催化剂经 5 次重复使用后, 对橙黄 II 的降解效率仍然可以达到 78.3% 以上, 其展现出优异的催化稳定性。

**关键词** Cu-BiVO<sub>4</sub>; 光催化剂; 可见光; 橙黄 II

随着化工、印染、纺织、造纸等行业的迅速发展, 人类所面临的水污染环境水污染问题愈发突出, 亟待得到妥善处理。其中染料废水含有难以生物降解的有机大分子, 使用常规水处理技术无法彻底将其从水中去除, 因此需要找到处理效率高且经济成本合理的处理方式<sup>[1-3]</sup>。采用基于硫酸根自由基的高级氧化水处理技术可以有效去除难生物降解污染物, 过硫酸盐过氧键可以断裂产生硫酸根自由基 (SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>), 其氧化还原电位与羟基自由基近似, 且具有选择性更强、在溶液中存在时间更长、pH 范围广泛的优点<sup>[4-6]</sup>。在非均相硫酸根自由基体系中引入可见光, 通过光生电子与空穴的迁移作用, 能够加速产生一系列活性自由基, 从而提高氧化效率, 更快的将有机污染物矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。刘杨等<sup>[7]</sup>研究了可见光下 TiO<sub>2</sub> 催化过硫酸盐降解罗丹明 B, 在 30 min 中内降解率达到 100%。张塞等<sup>[8]</sup>研究了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光下活化过二硫酸盐 (PS) 对双酚 A 的光降解活性, RGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂在 40 min 内能够完全去除溶液中的 BPA。目前, 协同可见光催化过硫酸盐体系增强光催化材料的效能, 以及研究复合体系协同降解机理的研究仍然较为缺乏, 需要继续开展深入的理

收稿日期: 2020-07-17; 录用日期: 2020-10-16

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才基金项目-青年项目 (201912017QX); 广东省普通高校创新人才基金项目 (2020KTSX177), 大学生创新创业项目-省级项目 (S202013177014); 北京师范大学珠海分校环境科学与工程专业虚拟仿真实验教学-质量工程项目 (201832); 广东省“十三五”规划高校青年教师高等教育课题-普通项目 (19GYB060)

论研究。

在半导体光催化材料中,  $\text{BiVO}_4$  以其独特的价带结构, 展现出良好的光催化性能以及光生电子与空穴迁移性能。但是, 单独的  $\text{BiVO}_4$  材料的光催化效率较低, 电子和空穴无法有效分离<sup>[9-11]</sup>。因此, 需要对  $\text{BiVO}_4$  进行修饰, 以增强光降解效率。通过在  $\text{BiVO}_4$  结构中引入铜元素, 可影响  $\text{BiVO}_4$  的能带结构, 提高电荷载流子的分离效率, 完成对光生电子空穴的转移、分离及复合的控制, 从而增强光催化效率<sup>[12-14]</sup>。

本研究针对可见光助过硫酸盐体系存在的问题, 以 LED 灯为可见光光源, 进行了光催化降解实验。LED 灯具有使用寿命长, 高效节能且绿色环保的优点。依据  $\text{BiVO}_4$  分子结构特点, 将 Cu 掺杂到  $\text{BiVO}_4$  中, 制备 Cu 元素掺杂  $\text{BiVO}_4$  光催化剂, 研究了 Cu- $\text{BiVO}_4$  光催化剂应用于可见光助过硫酸盐体系的强化与协同作用, 以及催化剂投加量、PMS 浓度、pH 等影响因素的作用, 并探讨了可见光助 Cu- $\text{BiVO}_4$  活化 PMS 技术对橙黄 II 的协同降解作用机制。

## 1 实验材料及方法

实验材料:  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  橙黄 II 水溶液(北京源叶生物集团有限公司), 五水硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 过一硫酸钾 ( $\text{KHSO}_5$ , AR, 天津市大茂化学试剂厂)、硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AR, 天津市大茂化学试剂厂)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、草酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、对苯醌(BQ)、叔丁醇(TBA)、甲醇(MeOH)等均为分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂, 实验用水为超纯水(上海和泰仪器有限公司)。

### 1.1 催化剂 Cu- $\text{BiVO}_4$ 的制备

以摩尔比例 1:1 混合五水硝酸铋和偏钒酸铵溶液。溶液 A:  $1.0 \text{ mmol} (\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  与  $0.1 \text{ g}$  SDBS 溶解于  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸溶液中<sup>[15]</sup>。溶液 B:  $1.0 \text{ mmol} \text{NH}_4\text{VO}_3$  溶解于去离子水中。然后将 B 溶液缓慢与 A 溶液相溶, 持续搅拌 2 h 后转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 随后反应釜加热至  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 18 h, 反应结束后自然冷却至室温, 交替使用乙醇和去离子水洗涤, 离心后在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h, 研磨得到淡灰色粉末产物。将掺杂比例为 0、1%、3% 和 5% 的催化剂记为  $\text{BiVO}_4$ 、1Cu- $\text{BiVO}_4$ 、3Cu- $\text{BiVO}_4$  和 5Cu- $\text{BiVO}_4$ 。

### 1.2 光催化反应

以 30 W LED 灯为光源, 在可见光照条件下对 Cu- $\text{BiVO}_4$  催化 PMS 降解橙黄 II 的催化活性进行了研究。分别用  $\text{BiVO}_4$  和 Cu- $\text{BiVO}_4$  对含有  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的橙黄 II 溶液进行催化降解。在光照之前, 将催化剂投加入橙黄 II 溶液中在暗环境下搅拌吸附 1 h, 建立吸附-解吸平衡。在光照开始后, 加入一定浓度的 PMS, 每隔 10 min 取样, 用紫外-可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)分析橙黄 II 的浓度, 并且运用液相色谱(Agilent 1100 LC/MSD)在有干扰的情况下测定橙黄 II 浓度, 液相色谱为 C18 柱 ( $1.7 \mu\text{m}$ ,  $50 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ ), 检测器波长设定为 485 nm, 柱温为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 每次进样量  $20 \mu\text{L}$ , 流动相为乙腈与乙酸铵 (30:70) 的混合物, 流速是  $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 Elementar vario 检测在降解过程中总有机碳(TOC)的变化。在波长为 485 nm 处测定反应前后对橙黄 II 的吸光度, 根据式 (1) 计算橙黄 II 的降解率。

$$D = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $D$  为橙黄 II 降解率;  $C$  为  $t$  时刻橙黄 II 的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_0$  为橙黄 II 的初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 样品的表征

用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE, Bruker) 测试样品的 XRD 谱; 用场发射扫描电子显微镜 (SU8220, Hitach, 日本) 和场发射透射电子显微镜 (Talos F200S, FEI, 捷克) 测试样品的形貌; 用紫

外-可见漫反射分光光度计 (Solid Spec-3 700 型, 日本岛津公司) 测试样品的 UV-Vis DRS 光谱; 用 X-射线光电子能谱 (Escalab 250Xi, Thermo, Fisher) 测试样品的 XPS 图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为  $\text{BiVO}_4$ ,  $1\text{Cu-BiVO}_4$ ,  $3\text{Cu-BiVO}_4$  和  $5\text{Cu-BiVO}_4$  的 XRD 图谱。由图 1 可以看出, 制备的  $\text{BiVO}_4$  样品的衍射峰位置与标准图谱 JCPDS 卡片 14-0688 一致, 在  $2\theta$  为  $18.7^\circ$  和  $28.6^\circ$  处出现的强衍射峰与 (011) 和 (112) 晶面位置相对应, 这说明制备未掺杂的  $\text{BiVO}_4$  样品为单斜相<sup>[16-18]</sup>。在引入 Cu 元素后, 衍射峰位置  $18.7^\circ$ 、 $28.6^\circ$ 、 $30.5^\circ$ 、 $34.81^\circ$ 、 $47.1^\circ$  分别归属于四方相, 对应于 (101)、(200)、(211)、(220)、(312) 晶面。在 Cu 掺杂样品的衍射峰中未观察到 CuO 的衍射峰, 表明 Cu 掺杂在  $\text{BiVO}_4$  晶体中呈现出高度分散, 不以晶体存在。这说明 Cu 的掺杂对于其晶体结构和物相均无明显影响, 表明有 Cu 成功掺杂入  $\text{BiVO}_4$  晶体结构中。此外, 样品特征峰向高角度移动, 这是由于铜离子半径 (0.075 nm) 小于  $\text{Bi}^{3+}$  离子半径 (0.103 nm), 容易取代  $\text{BiVO}_4$  晶格中  $\text{Bi}^{3+}$  离子, 从而引起衍射峰向高角度偏移。

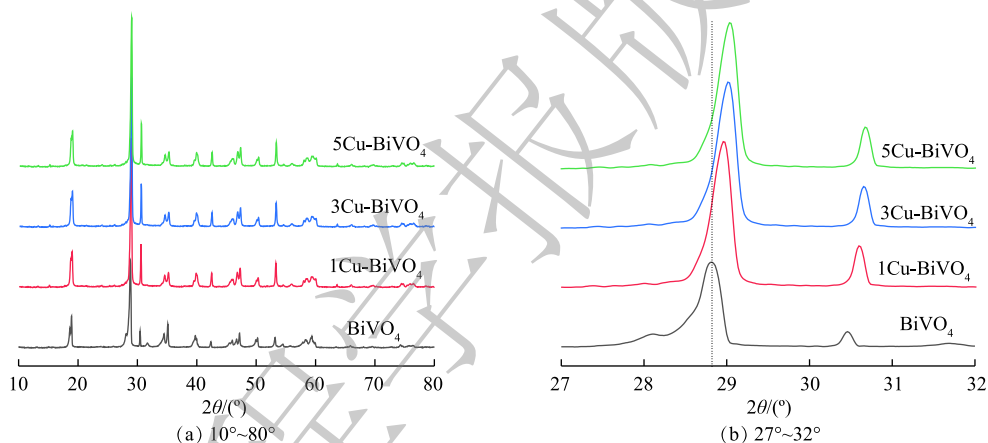


图 1  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{Cu-BiVO}_4$  系列催化剂 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Cu-BiVO}_4$  catalysts

采用 Debye-Scherrer 方程计算  $\text{BiVO}_4$  和  $5\text{Cu-BiVO}_4$  样品的晶粒尺寸, 分别为 97.6 nm 和 70.7 nm, 掺杂后的晶粒尺寸减小, 这表明掺杂对与  $\text{BiVO}_4$  晶粒生长有抑制作用。同时晶粒尺寸的减少有利于提高  $\text{Cu-BiVO}_4$  光催化剂的催化活性, 有利于光生电子和光生空穴的迁移, 降低电子与空穴的复合。

### 2.2 SEM 分析和 TEM 分析

图 2 为  $\text{BiVO}_4$  和  $5\text{Cu-BiVO}_4$  纳米材料的 SEM 图片。由图 2 可以看出, 单个颗粒呈现哑铃状, 掺杂 Cu 离子后  $\text{BiVO}_4$  的形貌没有发生明显变化, 这说明 Cu 的掺杂对  $\text{BiVO}_4$  形貌的影响不大。纳米粒子轮廓清晰, 形貌规整, 表明纳米粒子的结晶性能良好。纳米粒子大小约为 60~65 nm, 大小分布均匀, 与 XRD 表征结果相吻合。

图 3 为  $5\text{Cu-BiVO}_4$  纳米材料的 TEM 图片。由图 3 可以看出, 铜掺杂后样品为球形纳米颗粒。从图 3(f) 中可以看出有高度分散的 Cu 均

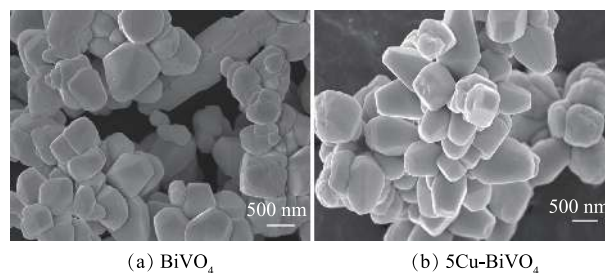


图 2  $\text{BiVO}_4$  与  $5\text{Cu-BiVO}_4$  微观形貌 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of  $\text{BiVO}_4$  and  $5\text{Cu-BiVO}_4$

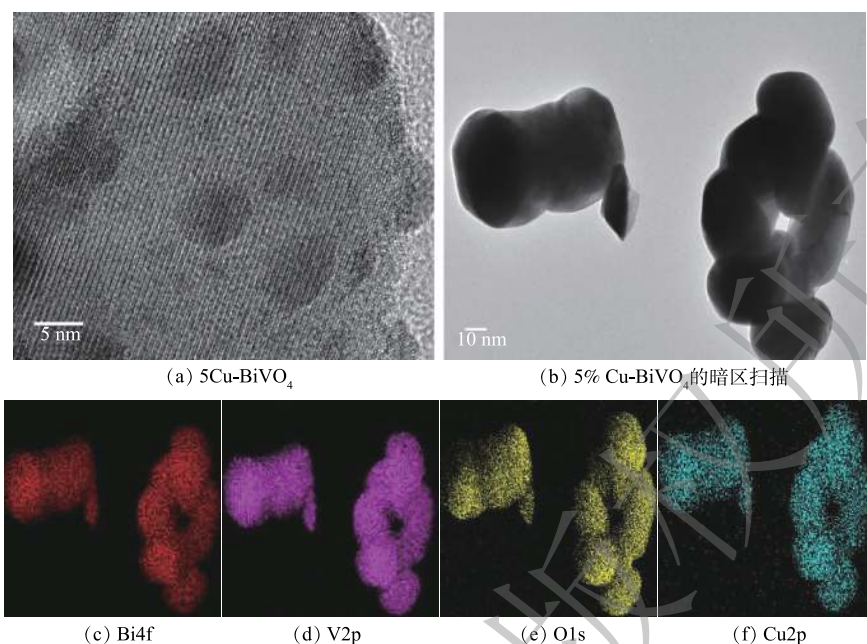


图3 5Cu-BiVO<sub>4</sub> 微观形貌 TEM 图像和 mapping 扫描

Fig. 3 TEM images and mapping scanning of 5Cu-BiVO<sub>4</sub>

均匀分布在纳米颗粒上,证实 Cu 成功掺杂到主体结构中, Cu-BiVO<sub>4</sub> 的尺寸大小约为 57 nm。

### 2.3 XPS 分析与 UV-vis 吸收光谱

为研究纳米材料的化学组成和价态变化,对 Cu 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 光催化剂进行 XPS 表征。图 4 为

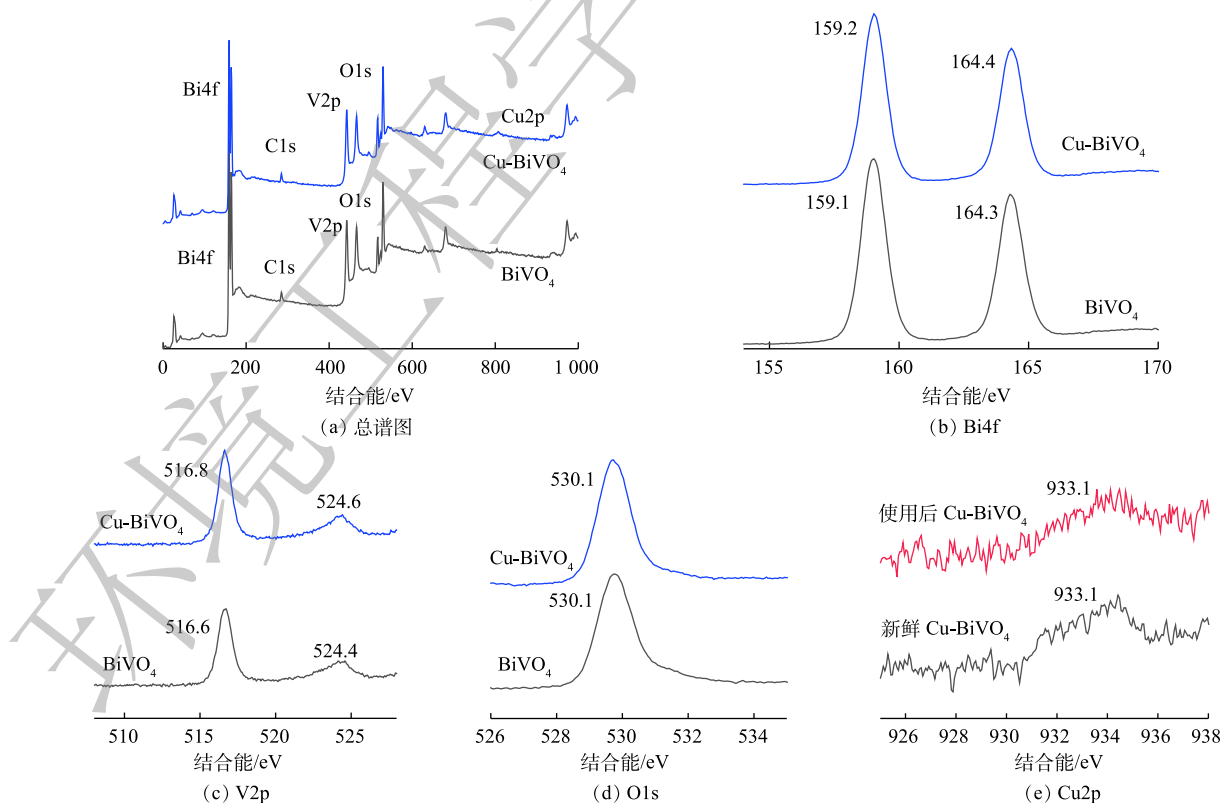


图4 BiVO<sub>4</sub> 和 5Cu-BiVO<sub>4</sub> 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of BiVO<sub>4</sub> and 5Cu-BiVO<sub>4</sub>



$\text{BiVO}_4$  和  $5\text{Cu-BiVO}_4$  纳米材料的 XPS 图谱。由图 4(a) 可见, 样品中含有 Cu、Bi、V 和 O 元素,  $\text{Bi}4f_{7/2}$  和  $\text{Bi}4f_{5/2}$  的结合能分别为 159.2 eV 和 164.4 eV, 与纯  $\text{BiVO}_4$  相比, 其结合能向高能态方向移动 0.1 eV。  $\text{V}2p_{1/2}$  和  $\text{V}2p_{3/2}$  的结合能分别是 516.8 eV 和 524.6 eV, 与纯  $\text{BiVO}_4$  相比, 其结合能向高能态方向移动 0.2 eV, 这是由于铜离子掺杂到  $\text{BiVO}_4$  结构中, 产生一定的晶格畸变, 导致结合能发生移动<sup>[19-21]</sup>。  $\text{O}1s$  的特征峰分别为 530.1 eV 和 531.2 eV, 分别对应样品中的晶格氧和表面吸附态氧。结合能位于 933.1 eV 处的特征峰对应  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , 归属于  $\text{Cu-BiVO}_4$  中的 Cu 离子。XPS 的表征结果进一步证实了铜离子掺杂入  $\text{BiVO}_4$  的主体结构。

图 5 为纯  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{Cu-BiVO}_4$  样品的 UV-vis 光谱图。由图 5 可知, 单独  $\text{BiVO}_4$  吸收在 540 nm, 而 Cu 掺杂  $\text{BiVO}_4$  在可见光区有较强的吸收。在 530~800 nm 的可见光区, Cu 掺杂  $\text{BiVO}_4$  的光吸收能力较单独  $\text{BiVO}_4$  有明显增强, 这有利于光催化反应的进行。计算得出  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{Cu-BiVO}_4$  的禁带宽度  $E_g$  分别计算为 2.28 eV 和 2.17 eV。

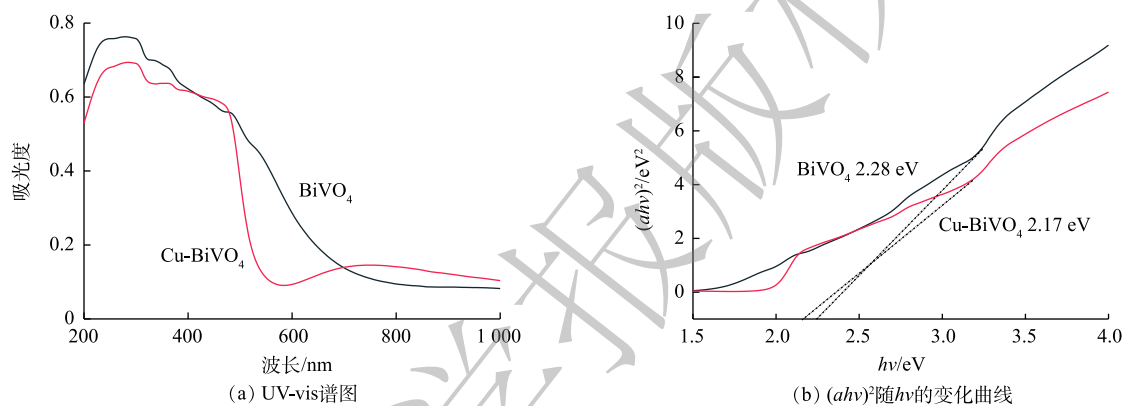


图 5  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{Cu-BiVO}_4$  系列催化剂 UV-vis 图谱

Fig. 5 UV-vis spectra of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Cu-BiVO}_4$  catalyst

#### 2.4 PMS 协同 $\text{Cu-BiVO}_4$ 的可见光性能测试

前期的预实验结果表明, 单独光照体系、单独 PMS 体系和催化剂吸附体系对于橙黄 II 几乎没有降解作用。如图 6 所示, 在催化剂投加量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 投加量为  $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在可见光与 PMS 体系中, 橙黄 II 的降解率为 11.9%。这是由于光照条件下 PMS 可以被催化裂解产生高活性硫酸根自由基从而降解橙黄 II。在可见光与催化剂体系中, 橙黄 II 降解率接近 37.2%。这说明催化剂对橙黄 II 的降解作用是在光照条件下进行, 产生一系列活性自由基从而降解橙黄 II, 单独催化剂的吸附作用有限。在有可见光照射的条件下, 非均相  $5\text{Cu-BiVO}_4/\text{PMS}$  体系中橙黄 II 的降解率为 84.38%。这说明可见光的引入对非均相过硫酸盐体系有良好的促进协同作用。

将不同质量分数的 Cu 掺杂的一系列  $\text{Cu-BiVO}_4$  催化剂中, 经比较发现, 单独  $\text{BiVO}_4$  降解橙黄 II 的效率最低。随着 Cu 掺杂量的增加, 对橙黄 II 的降解率逐步增加, 这是由于 Cu 元素掺杂入  $\text{BiVO}_4$  结构中构成活性位点, 掺杂

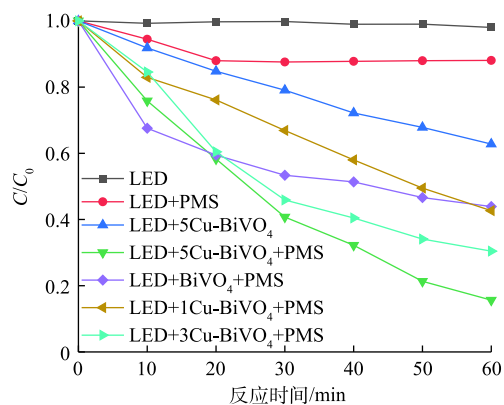


图 6  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{Cu-BiVO}_4$  系列催化剂降解橙黄 II

Fig. 6 Orange II degradation by  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Cu-BiVO}_4$  catalysts

Cu元素增加,活性位点增加,能够产生的活性自由基数量增加,橙黄II的降解率随之上升<sup>[22-24]</sup>。在各个催化剂中催化活性对比中,单独BiVO<sub>4</sub>对橙黄II的降解率最低。

将20 mg·L<sup>-1</sup>的橙黄II溶液调节pH分别为3、5、7、9、11,测定pH变化对橙黄II的影响如图7(a)所示。由图7(a)可以看出,在酸性条件下,橙黄II的降解率偏低,随着pH的升高,橙黄II的降解率逐步升高。这是由于在酸性条件下,橙黄II和H<sup>+</sup>在催化剂表面存在竞争吸附,H<sup>+</sup>浓度过高,使得催化剂表面活性位点被H<sup>+</sup>占据,橙黄II的降解率偏低;而在碱性条件下,PMS能够水解反应生成羟基自由基,参与到降解过程中<sup>[25-27]</sup>。由此可见,在后续实验过程中,出于经济的考虑橙黄II溶液未调节pH进行反应。

在橙黄II的初始浓度为20 mg·L<sup>-1</sup>,Cu-BiVO<sub>4</sub>的投加量分别为0.1、0.3、0.5和0.8 g·L<sup>-1</sup>,PMS投加量为0.6 mM时,考察Cu-BiVO<sub>4</sub>投加量对橙黄II降解率的影响,结果如图7(b)所示。由图7(b)可知,当Cu-BiVO<sub>4</sub>投加量为0.8 g·L<sup>-1</sup>时,橙黄II的降解率最大为89.7%。随着Cu-BiVO<sub>4</sub>投加量的增加,橙黄II的降解率先增大后逐渐减小。这是由于投加量较小时,催化剂的活性反应位点不足,产生的活性自由基有限。而当催化剂投加量增大至一定程度后,过多的催化剂会产生聚集,导致反应体系中催化剂的活性反应位点减少,造成光能利用率下降,降解效率随之下降。

在橙黄II的初始浓度为20 mg·L<sup>-1</sup>,5Cu-BiVO<sub>4</sub>的投加量为0.5 g·L<sup>-1</sup>时,PMS的投加量分别为0.2、0.4、0.6和1.0 mmol·L<sup>-1</sup>时,考察PMS投加量对橙黄II降解率的影响,结果如图7(c)所示。由图7(c)可知,当PMS投加量为0.6 mmol·L<sup>-1</sup>时,橙黄II的降解率最佳。随着PMS投加量的增加,橙黄II的降解率先增大后逐渐减小。在PMS浓度较低时能产生的硫酸根自由基有限,导致橙黄II降解率不高;当PMS浓度过高时,由于PMS与硫酸根自由基存在竞争反应,导致自由基数量减少,导致其降解率降低。

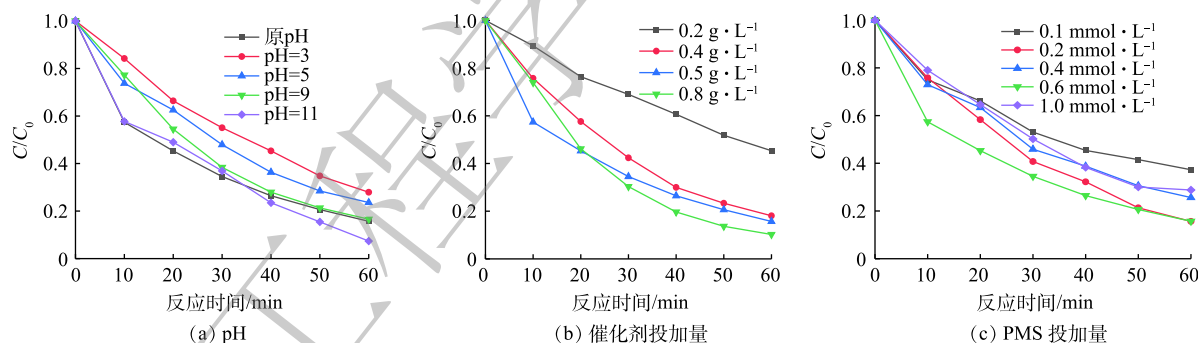


图7 5Cu-BiVO<sub>4</sub>催化剂降解橙黄II影响因素

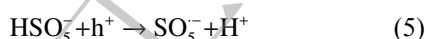
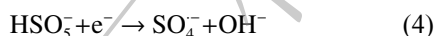
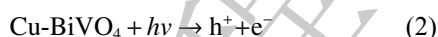
Fig. 7 Effect conditions of Orange II degradation by 5Cu-BiVO<sub>4</sub> catalyst

同时,可见光助Cu/BiVO<sub>4</sub>/PMS降解橙黄II的过程中,30 min和60 min后降解橙黄II的总有机碳TOC降解率分别为15.43%和42.79%,对应的橙黄II降解率为59.24%和84.38%。这是由于投加的PMS(0.6 mmol·L<sup>-1</sup>)的剂量低于理论PMS投加量(2.56 mmol·L<sup>-1</sup>),橙黄II能够被部分矿化降解。光催化剂的稳定性和重复使用性能也是值得考量的重要参数之一。通过进行催化剂平行实验,在数次催化反应结束之后,对使用的5Cu-BiVO<sub>4</sub>催化剂进行回收、洗涤、干燥之后,混合均匀进行下一次循环实验,排除因无法完全回收材料带来的影响,以评价催化剂的重复利用特性,结果如图8所示。由图8可知,催化剂对橙黄II的降解率随着重复使用次数的增加有所降低。这是由于催化剂无法做到完全回收,催化剂上的活性位点被部分覆盖无法继续反应。但是,5Cu-BiVO<sub>4</sub>在重复使用5次之后降解率依然高达78.3%,铜离子析出小于0.2 mg·L<sup>-1</sup>。这说明Cu掺杂BiVO<sub>4</sub>是一种催化性能和稳定性良好的光催化剂。

## 2.5 Cu-BiVO<sub>4</sub> 光催化反应机理

在可见光助 Cu-BiVO<sub>4</sub>/PMS 反应体系中分别加入叔丁醇、甲醇、对苯醌和草酸铵, 以捕获反应体系中产生的羟基自由基, 羟基自由基和硫酸根自由基, 超氧自由基和光生空穴, 以确认橙黄 II 降解过程中可能存在的自由基, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 加入自由基捕获剂后, 橙黄 II 的光催化降解率降低, 在光照 60 min 后, 橙黄 II 的降解率分别 9.5%(对苯醌)、25.4%(草酸铵)、68.3%(甲醇) 和 70.7%(叔丁醇)。以上结果表明, 在整个橙黄 II 光催化降解体系中, 4 种活性自由基均有产生并参与到橙黄 II 的氧化降解反应过程。羟基自由基和硫酸根自由基在降解橙黄 II 的过程的贡献远远低于光生空穴和超氧自由基<sup>[28-33]</sup>。

根据 Cu-BiVO<sub>4</sub> 的结构特性和实验结构, 可以得出光助 Cu-BiVO<sub>4</sub>/PMS 体系的催化机理, 如图 10 所示。在可见 LED 光照射下, 催化剂价带上的电子可以被激发从而转移到导带上, 在 Cu-BiVO<sub>4</sub> 催化剂表面产生光生电子和光生空穴。其次, 掺杂 Cu 离子增强了 BiVO<sub>4</sub> 对可见光的响应范围, 从而提高了其光催化活性, 同时也能够提供 Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> 转换的活性反应位点<sup>[34-36]</sup>。



光生电子和空穴能够与催化剂表面的溶解氧和水发生反应, 从而生成一系列活性自由基, 其可参与后续的光催化反应。此外, 由于 Cu<sup>+</sup> 的存在能够活化 PMS, 在催化剂表面与 PMS 反应产生硫酸根自由基和羟基自由基, 最终, 橙黄 II 被大量产生的自由基降解, 最终矿化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

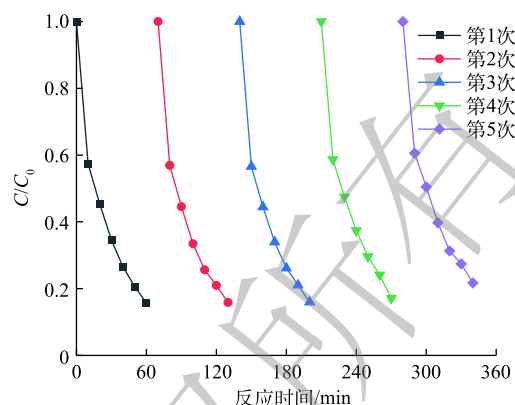


图 8 5Cu-BiVO<sub>4</sub> 催化剂循环实验

Fig. 8 Cycle degradation curves for 5Cu-BiVO<sub>4</sub> catalyst

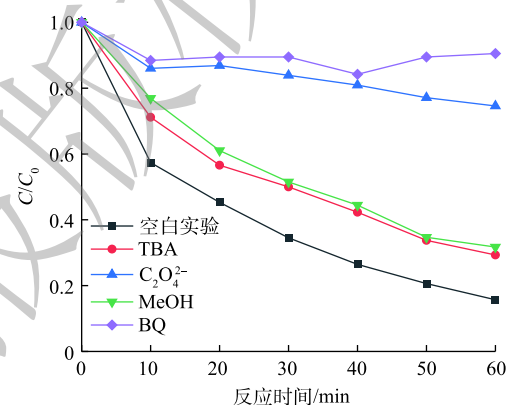


图 9 自由基抑制剂对橙黄 II 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of radical scavengers on the degradation of orange II

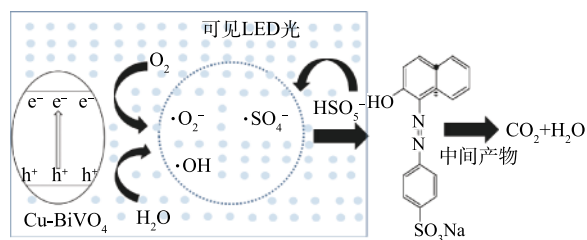


图 10 Cu-BiVO<sub>4</sub> 催化降解橙黄 II 反应机理示意图

Fig. 10 Reaction mechanism of orange II on the surface of Cu-BiVO<sub>4</sub> catalyst

### 3 结论

1) 通过一步水热合成法成功制备了催化剂 Cu-BiVO<sub>4</sub>, 并将其应用至可见光助 Cu-BiVO<sub>4</sub>/PMS 体系中降解橙黄 II。在可见光照射条件下, 非均相 Cu-BiVO<sub>4</sub>/PMS 体系的光催化降解效果显著优于暗反应条件下, 反应 60 min 后橙黄 II 的光催化降解率约为 84.38%。

2) Cu-BiVO<sub>4</sub> 在铜掺杂量为 5%、投加量为 0.5 g·L<sup>-1</sup>、PMS 浓度为 0.6 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 对 20 mg·L<sup>-1</sup> 橙黄 II 的催化降解率达到最高; 其被重复利用 5 次后, 对橙黄 II 催化降解率依然高达 78.3%, 且铜离子的析出小于 0.2 mg·L<sup>-1</sup>, 这说明催化剂稳定性能良好。

3) 将铜离子掺杂入 BiVO<sub>4</sub> 结构中, 能够有效的去除目标污染物。这说明 Cu-BiVO<sub>4</sub> 是一种催化性能和重复利用性能良好的光催化材料。

4) 在 Cu 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 体系中, 体系中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、·OH 和 ·O<sub>2</sub> 和光生空穴实现橙黄 II 的氧化降解。

### 参考文献

- [1] 县涛, 邸丽景, 马俊, 等. 纳米 BiVO<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料光催化降解性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 756-763.
- [2] 邵艳秋, 王丽杰, 郑友进, 等. Ba<sup>2+</sup> 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 光催化降解罗丹明 B 的性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 211-214.
- [3] 张博, 张太亮, 谢晋, 等. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@MMT 复合催化剂的制备及其可见光催化降解罗丹明 B[J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2647-2651.
- [4] 刘馨钰, 张永丽, 张怡, 等. 铁酸铋可见光催化过一硫酸盐去除金橙 II[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(5): 887-893.
- [5] 张明明, 李静, 龚焱, 等. 铁酸锰纳米球修饰石墨相氮化碳光催化活化过一硫酸盐去除双酚 A[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 9-19.
- [6] 王霖, 董正玉, 吴丽颖, 等. 纳米铁酸铜催化剂活化过一硫酸盐降解苯胺废水[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(3): 334-338.
- [7] 刘杨, 郭洪光, 李伟, 等. 可见光下 TiO<sub>2</sub> 协同过硫酸盐光催化降解罗丹明[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2019, 38(1): 34-38.
- [8] 张塞, 邹英桐, 陈中山, 等. 可见光驱动 RGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 活化过硫酸盐降解水中双酚 A[J]. 无机材料学报, 2020, 35(3): 329-336.
- [9] OMRANI N, ALIREZA N E. A comprehensive study on the enhanced photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 389: 112223.
- [10] LE S, LI W, WANG Y, et al. Carbon dots sensitized 2D-2D heterojunction of BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> for visible light photocatalytic removal towards the broad-spectrum antibiotics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 376: 1-11.
- [11] GUO R, YAN A, XU J, et al. Effects of morphology on the visible-light-driven photocatalytic and bactericidal properties of BiVO<sub>4</sub>/CdS heterojunctions: A discussion on photocatalysis mechanism[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817: 153246.
- [12] GAO L, LONG X, WEI S, et al. Facile growth of AgVO<sub>3</sub> nanoparticles on Mo-doped BiVO<sub>4</sub> film for enhanced photoelectrochemical water oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 378: 122193.
- [13] BACHA A U R, NABI I, CHENG H, et al. Photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disruptor bisphenol A with significantly activated peroxydisulfate by Co-BiVO<sub>4</sub> photoanode[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124482.
- [14] FANG W, TAO R, JIN Z, et al. Sandwich-type cobalt-polyoxometalate as an effective hole extraction layer for enhancing BiVO<sub>4</sub>-based photoelectrochemical oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 140-147.
- [15] ZHONG X, ZHANG K X, WU D, et al. Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin by Fe-doped BiOCl nanosheets



- under LED light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123148.
- [16] SAMSUDIN M F R, BASHIRI R, MOHAMED N M, et al. Tailoring the morphological structure of BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced photoelectrochemical solar hydrogen production from natural lake water[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144417.
- [17] DONG S, LEE G J, ZHOU R, et al. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction composites for photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117202.
- [18] YANG Y, ZHANG W, LIU R, et al. Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgBr-RGO composite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 190: 278-287.
- [19] SANCHEZ O A, RODRIGUEZ J L, BARRERA-ANDRADE J M, et al. High performance of Ag/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 600: 117625.
- [20] NAING H H, WANG K, LI Y, et al. Sepiolite supported BiVO<sub>4</sub> nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants: Insight into the interface effect towards separation of photogenerated charges[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137825.
- [21] LI Y, LIAO D, LI T, et al. Plasmonic Z-scheme Pt-Au/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: Synergistic effect of crystal-facet engineering and selective loading of Pt-Au cocatalyst for improved photocatalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 570: 232-241.
- [22] REGMI C, KSHETRI Y K, PANDEY R P, et al. Visible-light-driven S and W co-doped dendritic BiVO<sub>4</sub> for efficient photocatalytic degradation of naproxen and its mechanistic analysis[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 453: 149-160.
- [23] CHEN R, WANG W, JIANG D, et al. Hydrothermal synthesis of Nd<sup>3+</sup>-doped heterojunction ms/tz-BiVO<sub>4</sub> and its enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 117: 28-35.
- [24] ULLAH H, TAHIR A A, MALLICK T K. Structural and electronic properties of oxygen defective and Se-doped p-type BiVO<sub>4</sub> (001) thin film for the applications of photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 895-903.
- [25] 潘柏岳, 陈龙, 黄韬博, 等. 核壳结构 KNbO<sub>3</sub>@Co(OH)<sub>2</sub>的制备及其活化过一硫酸盐降解帕珠沙星的研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2025-2036.
- [26] HUANG C, WANG Y, GONG M, et al. α-MnO<sub>2</sub>/palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of rhodamine B[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115877.
- [27] LIAO Z, ZHU J, JAWAD A, et al. Degradation of phenol using peroxymonosulfate activated by a high efficiency and stable CoMgAl-LDH catalyst[J]. *Materials*, 2019, 12(6): 968.
- [28] QI C, LIU X, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [29] LIN X, MA Y, WAN J, et al. Co<sub>0.59</sub>Fe<sub>0.41</sub>P nanocubes derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of diethyl phthalate by activation of peroxymonosulfate[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 589: 117307.
- [30] SOLIS R R, RIVAS F J, CHAVEZ A M, et al. Peroxymonosulfate/solar radiation process for the removal of aqueous microcontaminants. Kinetic modeling, influence of variables and matrix constituents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123118.

- [31] LIU F, ZHOU H, PAN Z, et al. Degradation of sulfamethoxazole by cobalt-nickel powder composite catalyst coupled with peroxymonosulfate: Performance, degradation pathways and mechanistic consideration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123322.
- [32] SUN Q T, XU B D, YANG J, et al. Layered oxides supported Co-Fe bimetal catalyst for carbamazepine degradation via the catalytic activation of peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125899.
- [33] CHEN F, WU X L, YANG L, et al. Efficient degradation and mineralization of antibiotics via heterogeneous activation of peroxymonosulfate by using graphene supported single-atom Cu catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124904.
- [34] WANG Y, LIU C, ZHANG Y, et al. Sulfate radical-based photo-Fenton reaction derived by  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and its composites with  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  under visible light irradiation: Catalyst fabrication, performance and reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 264-273.
- [35] MA Q, ZHANG H, ZHANG X, et al. Synthesis of magnetic  $\text{CuO/MnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 848-860.
- [36] GAO X, WANG Z, FU F, et al. Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of Cu-doped  $\text{BiVO}_4$  prepared via the hydrothermal method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 35: 197-206.

(责任编辑: 曲娜)

## Preparation and photocatalytic properties of $\text{Cu-BiVO}_4$ catalyst for the degradation of orange II under visible light

ZHONG Xin<sup>1,2,\*</sup>, RUAN Tao<sup>1</sup>, BAI Heping<sup>1,2</sup>, HUANG Wei<sup>1</sup>, ZHOU Binxue<sup>1</sup>

1. Real State College, Beijing Normal University, Zhuhai, Zhuhai 519000, China

2. College of Education for the Future, Beijing Normal University at Zhuhai, Zhuhai 519000, China

\*Corresponding author, E-mail: zhongxin@bnu.edu.cn

**Abstract** Aiming at the problems of easy recombination of photocarriers and restriction of catalytic activity of most semiconductor visible light catalysts,  $\text{Cu-BiVO}_4$  was successfully prepared through one-step hydro-thermal method by doping copper into the structure of  $\text{BiVO}_4$  for its activity enhancement.  $\text{Cu-BiVO}_4$  was characterized by XRD, SEM, TEM, XPS and UV-vis Method. The photocatalytic activity and stability of Cu doped  $\text{BiVO}_4$  catalyst were detected. The results showed that the prepared  $\text{Cu-BiVO}_4$  was high purity, Cu doping didn't change the crystal structure of  $\text{BiVO}_4$ , some  $\text{Bi}^{3+}$  ions were substituted by  $\text{Cu}^{2+}$  ions, then the visible light catalytic activity of  $\text{BiVO}_4$  increased. Under the irradiation of visible LED light,  $\text{Cu-BiVO}_4$  could activate peroxymonosulfate (PMS) and photocatalytic degrade orange II. The results revealed that the highest degradation efficiency of orange II occurred at  $\text{Cu-BiVO}_4$  dosage of  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS concentration of  $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  and 60 min oxidation. The catalytic performance of  $\text{Cu-BiVO}_4$  was better than that of pure  $\text{BiVO}_4$ . And the degradation efficiency of orange II could still maintain over 78.3% after  $\text{Cu-BiVO}_4$  recycled for five times, which indicated a good stability of  $\text{Cu-BiVO}_4$ . By the introduce of copper element into the structure of  $\text{BiVO}_4$ , the separation efficiency of photo generated electrons and holes increased, which enhanced the catalytic activity of  $\text{BiVO}_4$ , made  $\text{Cu-BiVO}_4$  an effective photocatalytic catalyst with good catalytic and reusable properties.

**Keywords**  $\text{Cu-BiVO}_4$ ; photocatalysis; visible light; orange II