

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.10.2016021704

程禄, 孙静, 申婷婷, 等. $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光-Fenton 复合催化剂的制备与催化性能[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2156-2161

CHENG Lu, SUN Jing, SHEN Tingting, et al. Preparation of $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ and its catalytic property in a photo-Fenton-like process for the degradation of methylene blue[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(10): 2156-2161

$\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光-Fenton 复合催化剂的制备与催化性能

程 禄^{1,2} 孙 静² 申婷婷² 王西奎^{1,2*}

(1. 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 济南, 250353; 2. 齐鲁工业大学环境科学与工程学院, 济南, 250353)

摘 要 采用一步水热法制备了 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光-Fenton 复合催化剂, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外可见漫反射(UV-Vis)对样品进行了表征, 并以氙灯为照射光源, 亚甲基蓝为目标污染物, 对该催化剂的催化活性进行了评价. 结果表明, 与纯 FeVO_4 和纯 BiVO_4 比较, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光吸收峰明显向可见光区扩展, 光催化活性显著提高. 同时作为类 Fenton 固相催化剂也显现出较高的催化活性, 在氙灯照射和 H_2O_2 下, 亚甲基蓝在 pH 3—9 范围内均可降解, 在 pH 3.0 时, 反应 40 min 降解率达到 90% 以上.

关键词 光催化剂, Fenton 反应, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$, 亚甲基蓝.

Preparation of $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ and its catalytic property in a photo-Fenton-like process for the degradation of methylene blue

CHENG Lu^{1,2} SUN Jing² SHEN Tingting² WANG Xikui^{1,2*}

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan, 250353, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan, 250353, China)

Abstract: A novel $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ composite photocatalyst was successfully synthesized by a facile hydrothermal method. The physical and chemical properties of as-prepared samples were characterized by X-ray diffractions (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-Vis diffused reflection spectroscopy (UV-Vis). The catalytic activity of the prepared $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ composite photocatalyst was evaluated using methylene blue as the target pollutant. The results indicated that under visible light irradiation the photocatalytic activity of $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ was much higher than BiVO_4 or FeVO_4 alone. A higher catalytic activity of the sample was also observed in the photo-Fenton-like process. More than 90% of methylene blue was degraded in the presence of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ under the irradiation of a 500 W xenon lamp at pH 3.0.

Keywords: photocatalyst, fenton process, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$, methylene blue.

染料废水因其污染物浓度高、色度深、毒性大、可生化性差等成为常见的难治理污水之一, 也因此染料废水的处理一直深受研究者关注. 近年来高级氧化技术(AOPs)被大量地应用于染料废水的处理中^[1-2]. Fenton 氧化由于其氧化能力强、反应速度快、操作简单等优点受到国内外学者的重视^[3-4], 较之于传统的均相 Fenton 氧化法, 非均相类芬顿采用固体催化剂催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 进而氧化降解有机

2016 年 2 月 17 日收稿 (Received: February 17, 2016).

* 通讯联系人, E-mail: xk_wang@qilu.edu.cn

Corresponding author, E-mail: xk_wang@qilu.edu.cn

物,避免了均相芬顿反应投加铁离子带来的二次污染问题^[5-7].光催化降解,特别是可见光驱动的光降解是近年广受重视的 AOPs^[8-10],利用 Fenton 氧化和光催化降解协同降解染料等有机污染物,可以充分发挥二者优势,有事半功倍之效.

利用光催化-芬顿氧化协同降解有机污染物,关键是高效催化剂的开发.矾酸盐是效率较高的可见光降解催化剂^[11-13],并且可以通过掺杂或包覆过渡金属提高其催化性能. Gu 等在 BiVO₄ 表面包覆一定量的 CeO_x,可显著改善其光催化性能^[14];Long 等合成了 Co₃O₄/BiVO₄ 复合催化剂,其禁带宽度显著降低,光催化性能明显提高^[15].

本研究利用水热法合成了 FeVO₄/BiVO₄ 复合催化剂,研究表明该催化剂既具有较高的可见光催化性能,又具有良好的 Fenton 氧化催化性能.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

X640 型扫描电子显微镜(Hitach, 日本);D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(BRUKER-AXS, 德国);AXIS ULTRA DLD 型 X 射线能谱仪(Kratos, 日本);Hitach 2600 紫外-可见吸收光谱仪(Hitach, 日本).

光反应装置为 BL-GHX-V 型光催化仪(西安德派生物科技有限公司),可见光光源为 500 W 氙灯,氙灯置于圆柱形双层石英冷凝阱中.

实验所用试剂 H₂O₂、Bi(NO₃)₃·5H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、NH₄VO₃ 等均为分析纯试剂,实验用水为超纯水.

1.2 制备方法

将 1.940 g(4.0 mmol)的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 1.616 g(4.0 mmol)的 Fe(NO₃)₃·9H₂O(Bi:Fe=1:1)加入到 160 mL 的 2 mol·L⁻¹的硝酸溶液中,搅拌至样品完全溶解.在搅拌下加入 8.0 mmol 的 NH₄VO₃.在室温下继续搅拌 30 min,用氨水调节 pH 值至 2.0,继续搅拌 2 h.然后将搅拌均匀的溶液平均转移到 4 个 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 220 °C 下加热 24 h,冷却到室温.将反应釜中的沉淀物用无水乙醇和去离子水各洗 3 次,冷冻干燥 24 h.

1.3 样品表征

利用扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的形貌和结构,采用 X 射线衍射仪分析样品晶相(Cu Kα 线,40 kV,100 mA,λ=0.15418 nm,扫描范围 10—80°),利用 X 射线能谱仪分析样品表面元素组成,采用紫外-可见吸收光谱仪分析样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS).

1.4 催化性能

反应在 BL-GHX-V 型光催化仪中进行.将 200 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹的亚甲基蓝模拟废水加入反应器中,以稀盐酸或 NaOH 溶液调节溶液酸度至所需 pH 值,加入一定量的 FeVO₄/BiVO₄ 催化剂和 H₂O₂,在氙灯(500 W)照射下进行光-Fenton 降解反应.

反应过程中每隔 5 min 吸取 5 mL 反应液,经高速离心分离后,取上清液在 356 nm 波长处测定亚甲基蓝残留浓度,并按下式计算降解率:

$$R(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

其中,C₀为溶液初始浓度,C_t为 t 时刻溶液浓度,R 为降解率.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 FeVO₄/BiVO₄ 催化剂的表征

图 1 为所制备催化剂样品的 X 射线衍射图.其中合成的纯 BiVO₄ 样品在 28.8°、30.5°、35.2°、39.8° 和 42.5° 出现明显的衍射峰,分别对应(112)、(004)、(020)、(211)和(015)晶面,与 BiVO₄ 的单斜相标准卡片(JCPDS No.14-0688)特征峰相吻合,说明所制备的 BiVO₄ 为单斜相.合成的纯 FeVO₄ 样品特征峰与 FeVO₄ 三斜晶相标准卡片(JCPDS No.71-1592)相一致,说明所制备的 FeVO₄ 为三斜相^[16].制备的

$\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 样品表现出 BiVO_4 和 FeVO_4 晶体相的特征衍射峰,并与文献数据一致^[17],表明通过水热法成功制备出 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂。

图2为 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂的扫描电镜照片,可以清楚地看出其中包含了圆盘状 BiVO_4 晶体和针状 FeVO_4 晶体,与文献报道一致^[17]。

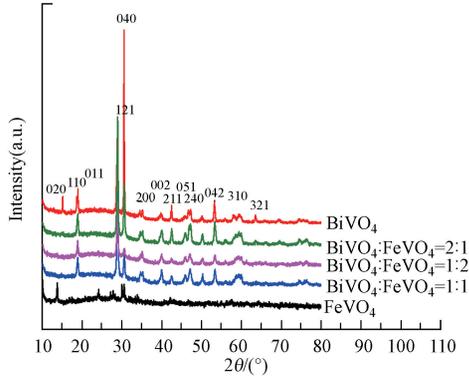


图1 合成样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared samples

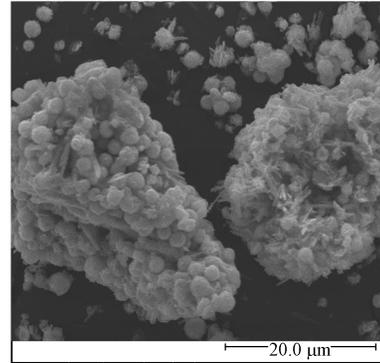


图2 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂的SEM

Fig.2 SEM image of the composite photocatalyst $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$

为进一步研究所合成的复合催化剂的组成,利用光电子能谱研究了 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 样品的元素组成(图3).XPS分析表明所合成的复合催化剂主要是由V、O、Bi、Fe等4种元素组成,图3a在524.45 eV和517.02 eV处出现两个峰,对应V的 $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$;图3b中O1s峰值位于531.8 eV和532.5 eV的两个峰,表明样品中存在两种不同的O元素,前者为 O^{2-} 离子,后者是OH中的 $\text{O}^{[14]}$;图3c中159.45 eV和164.68 eV处的峰分别为 $\text{Bi}4\text{F}_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4\text{F}_{5/2}$;Fe2p的光谱是由两个主峰和许多次峰组成的,主峰分别位于725.05 eV和711.5 eV处(图3d).上述XPS分析表明所合成的复合催化剂为 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ ^[17]。

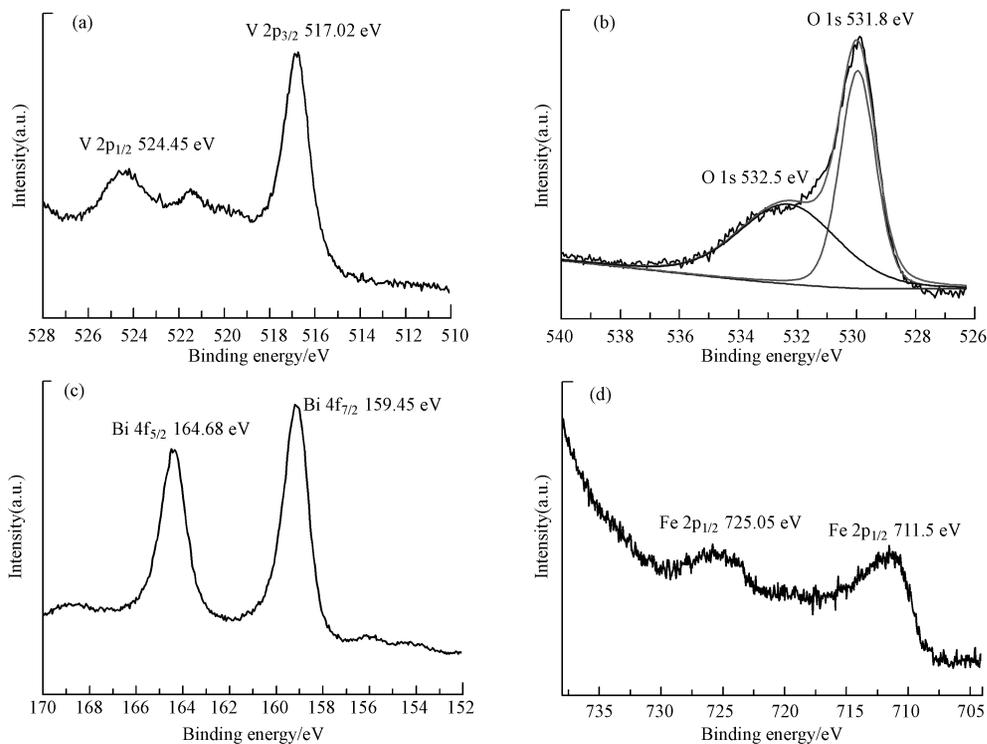


图3 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光电子能谱:(a) V 2p, (b) O 1s, (c) Bi 4f, (d) Fe 2p

Fig.3 XPS analysis of $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ composite photocatalyst: (a) V 2p, (b) O 1s, (c) Bi 4f and (d) Fe 2p

光催化剂的光响应范围对其光催化活性有重要影响.图4是纯 BiVO_4 、 FeVO_4 和 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合

催化剂样品的紫外-可见漫反射吸收光谱.从图 4 可以看出,与纯 BiVO_4 和纯 FeVO_4 相比, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂的吸收峰明显向可见光区扩展,对 500—800 nm 范围内的可见光的吸收能力显著增强.这表明 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结构具有较低的能隙(禁带宽度约为 1.85 eV),在光照时光子更易于在 FeVO_4 和 BiVO_4 界面处被俘获,因此可以有效增加光电子-空穴对^[17],提高光催化活性.

2.2 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 催化性能

2.2.1 光催化性能

图 5 是纯 BiVO_4 、纯 FeVO_4 和 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 在照射下对亚甲基蓝的光降解曲线.亚甲基蓝初始浓度 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 值 3.0,氙灯功率 500 W,催化剂用量 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.使用纯 BiVO_4 和 FeVO_4 为催化剂,反应 60 min 甲基蓝的降解率分别为 19%和 25%,而使用相同量的 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂,甲基蓝的降解率提高到 69%,说明 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂对亚甲基蓝的光催化降解率比单纯的 BiVO_4 或 FeVO_4 高得多.这是由于 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结构的界面效应显著提高了催化剂对可见光的吸收能力,有效增加光电子-空穴对,提高了光催化活性.

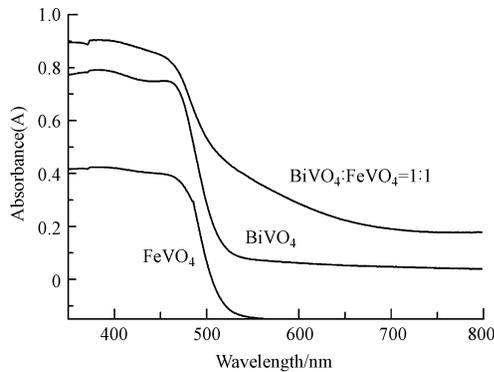


图 4 BiVO_4 、 FeVO_4 和 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 样品的 UV-Vis 光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of the pure BiVO_4 , FeVO_4 and $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$

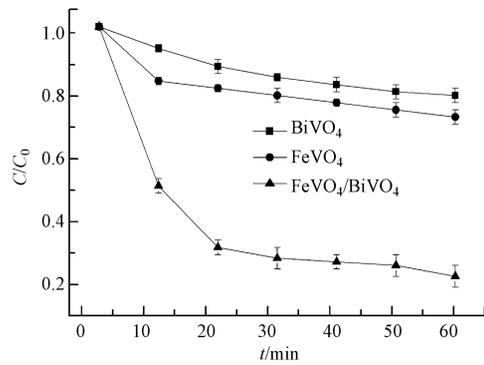


图 5 亚甲基蓝在纯 BiVO_4 、纯 FeVO_4 和 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 催化下的光催化降解比较

Fig.5 Comparison of the degradation ratio of methylene blue using the pure BiVO_4 , pure FeVO_4 , and $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ composite under xenon lamp irradiation

2.2.2 光-Fenton 催化性能

$\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 不仅具有良好的光催化性能,同时也可以作为 Fenton 氧化的固相催化剂,与 H_2O_2 等氧化剂构成类 Fenton 体系,氧化降解有机污染物.因此, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 可以作为光-Fenton 催化剂,同时催化污染物的光降解和 Fenton 氧化.图 6 为亚甲基蓝的 Fenton 氧化、光催化降解和光-Fenton 催化降解曲线.亚甲基蓝初始浓度 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 值 3.0,氙灯功率 500 W, H_2O_2 浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂用量 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.可以看出, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 既可以催化亚甲基蓝的 Fenton 氧化反应,又可以催化亚甲基蓝的光降解.当二者同时进行光-Fenton 催化降解时,亚甲基蓝的降解率显著提升,反应 40 min,降解率达到 91%.

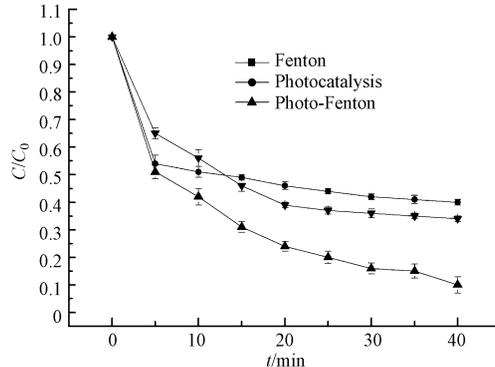


图 6 亚甲基蓝的 Fenton 氧化、光催化降解和光-Fenton 降解比较

Fig.6 Comparison of the degradation ratio of methylene blue in the Fenton process, photocatalysis, and photo-Fenton-like process

图7为溶液酸度对亚甲基蓝光-Fenton降解的影响.反应条件:染料初始浓度 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氙灯功率 500 W , H_2O_2 浓度 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.由图7可见,溶液酸度对亚甲基蓝降解率虽然有较大影响,但在 pH 3—9 范围内,亚甲基蓝均能够得以降解,降解率达 66%—91%,这也反映了异相 Fenton 氧化可以扩大酸度范围的特点.

为进一步考察催化剂的活性,考察了催化剂投加量对亚甲基蓝降解率的影响,反应条件:染料初始浓度 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氙灯功率 500 W , 溶液 pH 值 3.0, H_2O_2 浓度 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.结果如图8所示.随着催化剂用量增加,溶液中催化活性中心增加,亚甲基蓝降解率也逐步提高,但当催化剂浓度大于 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,进一步增加催化剂浓度,染料的降解率提高幅度不再明显.这可能是由于在反应过程中催化剂处于悬浮态,催化剂浓度过高,粒子间的相互遮蔽严重,过多粒子产生光散射,导致有效光照强度减弱,从而降低了催化剂对光源的利用率.因此催化剂用量 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 即可.

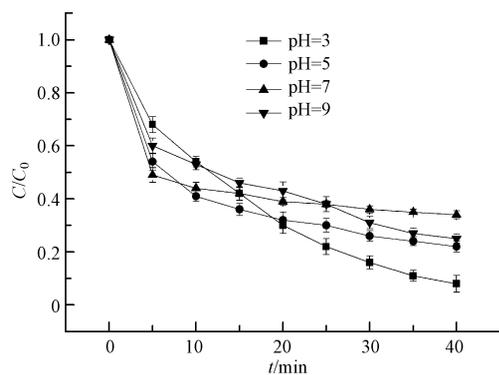


图7 溶液 pH 对亚甲基蓝降解效率的影响

Fig.7 Effect of initial solution pH on the degradation efficiency of methylene blue

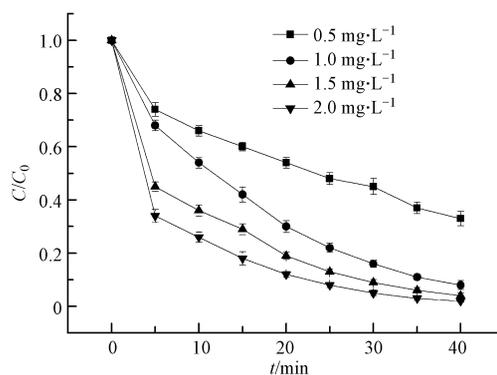


图8 催化剂用量对亚甲基蓝降解效率的影响

Fig.8 Effect of the catalyst loading on the degradation efficiency of methylene blue

3 结论 (Conclusion)

本文采用一步水热法制备了 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光-Fenton 复合催化剂,通过 XRD、SEM、XPS、DRS 对样品进行了特征,并研究了其催化性能.结果表明,与纯 FeVO_4 和纯 BiVO_4 比较, $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 光催化活性显著提高,同时作为类 Fenton 固相催化剂也显现出较高的催化活性.

以 $\text{FeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 为催化剂,研究了亚甲基蓝的光-Fenton 降解,结果表明在 500 W 氙灯照射和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 存在下,亚甲基蓝在 pH 3—9 范围内均可降解,在 pH 3.0 时,反应 40 min 降解率达到 90% 以上.

参考文献 (References)

- [1] 李海燕, 龚丹, 曾庆福. TiO_2 光催化降解染料中氮元素的矿化过程分析[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 1846-1850.
LI H Y, GONG D, ZENG Q F. Mineralization process of nitrogen atoms in dyes by TiO_2 photocatalysis [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(10): 1846-1850 (in Chinese).
- [2] WANG X K, WEI Y C, WANG C, et al. Ultrasonic degradation of reactive brilliant red K-2BP in water with CCl_4 enhancement: Performance optimization and degradation mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 81: 69-76.
- [3] 欧晓霞, 张凤杰, 王崇, 等. 芬顿氧化法处理水中酸性品红的研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(7): 1453-1456.
OU X Y, ZHANG F J, WANG C, et al. Oxidation of acid magenta in aqueous solution by Fenton reagent [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(7): 1453-1456 (in Chinese).
- [4] SUN J H, SUN S P, WANG G L, et al. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process [J]. Dyes and Pigments, 2007, 74: 647-652.
- [5] 范春贞, 李彩亭, 路培, 等. 类芬顿试剂液相氧化法脱硝的实验研究 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(6): 988-993.
FAN C Z, LI C T, LU P, et al. Experimental research of purification NO -containing gas by aqueous oxidation with Fenton-like agent [J]. China Environmental Science, 2012, 32(6): 988-993 (in Chinese).

- [6] 邓曹林,王京刚,王颖,等.石墨烯改性 Al-MCM-41 介孔分子筛负载铁芬顿催化剂降解苯酚[J]. 环境化学, 2015,34(6): 1185-1192.
DENG C L, WANG J G, et al. Fenton catalytic degradation of phenol by using iron-loaded grapheme modified mesoporous Al-MCM-41 catalyst[J]. Environmental Chemistry, 2015,34(6): 1185-1192(in Chinese).
- [7] RACHEA M L, GARCIA A R, ZEAA H R, et al. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation[J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2014,146:192-200.
- [8] 郑禾,钟近艺,韩世同,等. $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化复合材料对芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚的降解性能[J]. 环境化学, 2014,33(6):999-1002.
ZHENG H, ZHONG J Y, HAN S T, et al. Photocatalytic degradation of sulfei mustard mimicking agent on $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ [J]. Environmental Chemistry, 2014,33(6):999-1002 (in Chinese).
- [9] 张晓媛,白雪,黄欣,等.二氧化钛/石墨烯复合光催化剂的制备及其对水中双酚 A 的降解[J]. 环境化学, 2015,34(6): 1177-1184.
ZHANG X Y, BAI X, HUANG X, et al. Synthesis of TiO_2 -graphene nanocomposite for photocatalytic degradation of bisphenol-A [J]. Environmental Chemistry, 2015,34(6):1177-1184 (in Chinese).
- [10] WANG X K, WANG C, JIANG W Q, et al. Sonochemical synthesis and characterization of Cl-doped TiO_2 and its application in the photodegradation of phthalate ester under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189-190:288-294.
- [11] 饶志,顾彦,黄春迎,等. FeVO_4 可见光光催化降解有毒有机污染物[J]. 环境化学,2013,32(4):564-571.
RAO Z, GU Y, HUANG C Y, et al. Photodegradation of toxic organic pollutants by FeVO_4 under visible light irradiation [J]. Environmental Chemistry, 2013,32(4):564-571 (in Chinese).
- [12] 张中杰,关卫省,孙绍芳,等. Pt/BiVO_4 光催化剂的制备及其光催化降解性能[J]. 环境化学, 2014,33(6):1003-1009.
ZHANG Z J, GUAN W S, et al. Preparation of Pt/BiVO_4 and its photocatalytic activity for the degradation of tetracycline [J]. Environmental Chemistry, 2014,33(6):1003-1009 (in Chinese).
- [13] GUO J, ZHU Y, ZHANG Y M, et al. Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic properties of BiVO_4 with different structures and Morphologies[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012,27(1):26-32.
- [14] GU S, LI W J, WANG, F Z, et al. Synthesis of buckhorn-like BiVO_4 with a shell of CeO_x nanodots: Effect of heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015,170-171:186-194.
- [15] LONG M C, CAI W M, 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]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110:20211-20216.
- [16] YANG W, TAN G Q, HUANG J. Enhanced magnetic property and photocatalytic activity of UV-light responsive N-doped $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeVO}_4$ heterojunction[J]. Ceramics International, 2015,41:1495-1503.
- [17] LI J H, ZHAO W, GUO Y et al. Facile synthesis and high activity of novel $\text{BiVO}_4/\text{FeVO}_4$ heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole[J]. Applied Surface Science, 2015,351:270-279.