

BiVO_4 -MCM-41 复合催化剂的制备及其对 亚甲基蓝降解的光催化活性

张 妍¹, 于建强¹, 工藤昭彦², 赵修松¹

(1 青岛大学化学化工与环境学院, 山东青岛 266071; 2 东京理科大学理学部应用化学系, 日本东京 162-8601)

摘要: 将单斜白钨矿结构的 BiVO_4 固载于中孔 MCM-41 分子筛上, 制备了 BiVO_4 -MCM-41 复合催化剂, 并对催化剂进行了表征, 考察了催化剂在光催化亚甲基蓝降解反应中的催化活性. 结果表明, BiVO_4 首先在 MCM-41 分子筛上形成锆石结构或四面体白钨矿结构的结晶, 通过水热处理之后转变为单斜结构的结晶. BiVO_4 -MCM-41 催化剂不仅保持了 BiVO_4 较高的光催化活性, 而且提高了对亚甲基蓝的吸附性能, 从而提高了对亚甲基蓝降解反应的光催化活性.

关键词: 钒酸铋; MCM-41 分子筛; 复合催化剂; 光催化; 亚甲基蓝; 降解

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Preparation of BiVO_4 -MCM-41 Composite Catalyst and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue

ZHANG Yan¹, YU Jianqiang^{1*}, Akihiko KUDO², ZHAO Xiusong¹

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering and Environment, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China; 2 Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Sciences, Tokyo 162-8601, Japan)

Abstract: The BiVO_4 -MCM-41 composite catalyst was prepared by supporting BiVO_4 with monoclinic scheelite structure on the surface of MCM-41 molecular sieve. The BiVO_4 -MCM-41 samples were characterized and their photocatalytic activity for degradation of methylene blue was measured. It was found that the zircon structure or tetragonal structure of BiVO_4 was first crystallized on the surface of MCM-41 molecular sieve, and under the hydrothermal treatment, the monoclinic scheelite structure of BiVO_4 was formed from the zircon structure or tetragonal structure. The catalyst possessed a larger specific surface area and therefore improved its photocatalytic activity for degradation of methylene blue owing to the increase of adsorption performance.

Key words: bismuth vanadate; MCM-41 molecular sieve; composite catalyst; photocatalysis; methylene blue; degradation

BiVO_4 是一种稳定的半导体材料, 其禁带宽度为 2.4 eV, 非常接近于太阳光谱的中心(2.6 eV), 其吸收边可以延伸到约 520 nm, 表现颜色为橙黄色. 因此, BiVO_4 是一种理想的可见光响应的光催化材料. BiVO_4 主要有锆石和白钨矿两种结晶类型. 前者禁带较宽(2.9 eV), 仅在紫外区有响应; 后者为可见光响应的光催化剂, 有四面体和单斜两

种结构. 四面体白钨矿结构的单胞参数与单斜白钨矿结构的单胞参数稍有差别. 这种结构的微小差别导致其光催化活性有很大不同, 单斜结构的 BiVO_4 表现出远高于其四面体结构的催化活性^[1~3].

不同的合成方法均可以得到 BiVO_4 结晶^[4~6]. 对于 BiVO_4 光催化剂, 固相合成法虽然最简便, 但得到的颗粒较大, 表面缺陷较多, 而且由于高温焙烧

时部分离子挥发造成体相缺陷,因而其光催化活性不高^[7-9]。“软化学法”(即低温条件下采用均相沉淀法)合成的 BiVO_4 结晶度较高,表面缺陷较少,具有优良的接受光子使电子和空穴分离的效果,因而表现出很高的光催化活性;但该方法合成的催化剂的比表面积较小,不利于在光催化有机物分解中的应用^[3]。因此,人们探索了很多方法改善催化剂的物理或化学性质,以提高其光催化活性^[10-21]。将光催化剂负载于多孔载体上,不仅能避免光催化剂的流失,而且可提高光催化效率。本文将 BiVO_4 固载到中孔 MCM-41 分子筛上,制备成 BiVO_4 -MCM-41 复合催化剂,并对催化剂进行了表征,考察了催化剂对亚甲基蓝降解反应的催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 MCM-41 分子筛(5 g)加入到 NH_4VO_3 (0.24 mol/L)和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0.24 mol/L)的 HNO_3 溶液中,并搅拌 30 min 直到有橙黄色固体(记为 $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM41)形成。将混合液过滤、洗涤后转移到高压釜中,加入足够量的蒸馏水,然后于 140 °C 进行水热处理,得到的样品记为 $\text{BiVO}_4(\text{s})$ -MCM-41。另外,为了比较,制备了 BiVO_4 (0.7 g)-MCM-41(5 g)混合催化剂(记为 BiVO_4 -MCM-41(mix))。

1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 谱采用 Rigaku MiniFlex 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_α 射线源;小角度 XRD 谱采用 Shimadzu D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定,扫描范围 $0.5^\circ \sim 10^\circ$ 。样品的比表面积和孔径分布在 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪上测定, N_2 为吸附质,在 -196°C 下进行(样品预先在 200°C 下脱气 5 h)。样品的比表面积和孔径分布分别采用 BET 法和 BJH 法计算得到。样品的形貌分别在 JEOL JSM-6700F 型扫描电镜和 H-9000NAR 型透射电镜上观测。样品的 DR UV-Vis 谱在 JASCO Ubest V-570 型紫外-可见漫反射光谱仪上测定。

1.3 催化剂的活性评价

以亚甲基蓝的降解作为探针反应评价催化剂的活性。配制亚甲基蓝溶液(200 $\mu\text{mol/L}$, 100 ml),放入 250 ml 的烧杯中,加入 0.3 g 催化剂,搅拌使之混合均匀(纯 BiVO_4 中加入 40 $\mu\text{mol/L}$ 的亚甲基蓝)。反应混合液首先在暗反应条件下搅拌 1 h 使亚甲基蓝吸附达到平衡,然后开启光源(太阳光模拟

器,功率为 100 W),在烧杯上方 3 cm 处照射。在光照过程中亚甲基蓝逐渐被分解褪色。每隔一定时间取样测定 664 nm 处的吸收峰强度来关联剩余反应物的浓度,并以此表示催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结晶结构

图 1 为 MCM-41 和不同催化剂样品的 XRD 谱。可以看出, MCM-41 分子筛为无定形结构。在 $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41 中产生了结晶的 BiVO_4 , 属于锆石和四面体白钨矿混合结构。经过 140 °C 水热处理之后均得到单斜白钨矿结构的 BiVO_4 。这说明单斜白钨矿结构的 BiVO_4 是由锆石和四面体白钨矿的 BiVO_4 转化而来的。与水相合成法得到的 BiVO_4 相比, $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41 样品在 $2\theta \approx 19^\circ$ 和 35° 的双峰没有很清楚地分开。这表明样品(3)中只有部分单斜白钨矿结构的 BiVO_4 或者形成的 BiVO_4 微观结构扭曲较轻。

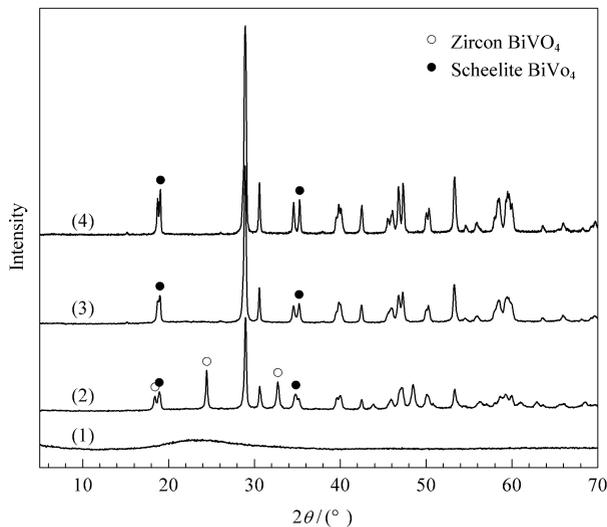


图 1 MCM-41 和不同催化剂样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of MCM-41 and different catalyst samples
(1) MCM-41, (2) $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41,
(3) $\text{BiVO}_4(\text{s})$ -MCM-41, (4) BiVO_4
(BiVO_4 -MCM-41 samples with (t) and (s) mean that the samples are tetragonal and scheelite structure, respectively.)

小角度 XRD 谱结果表明, MCM-41 分子筛具有较高的结晶度。与此对照,以 NH_4VO_3 - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的 HNO_3 混合溶液浸渍的 MCM-41 则观察不到衍射峰。这可能是由于 BiVO_4 结晶物堵塞了 MCM-41 分子筛的孔道结构,或者 BiVO_4 的存在削弱了 MCM-41 分子筛在小角区域的衍射。

2.2 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

图 2 为 MCM-41 和不同催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布. 图 2(a) 可以看出, MCM-41 的孔径分布较窄. $BiVO_4(t)$ -MCM-41 样品出现了两种不同的孔径, 且均小于纯 MCM-41 的孔径. 这表明在水热处理过程中没有破坏 MCM-41 的中孔结构, 只是由于 $BiVO_4$ 的嵌入使得孔口变窄. 经 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理 24 h 基本不改变孔径分布; 当水热处理 48 h 以上时, 由图 2(a) 可以看出部分 MCM-41 分子筛骨架发生坍塌.

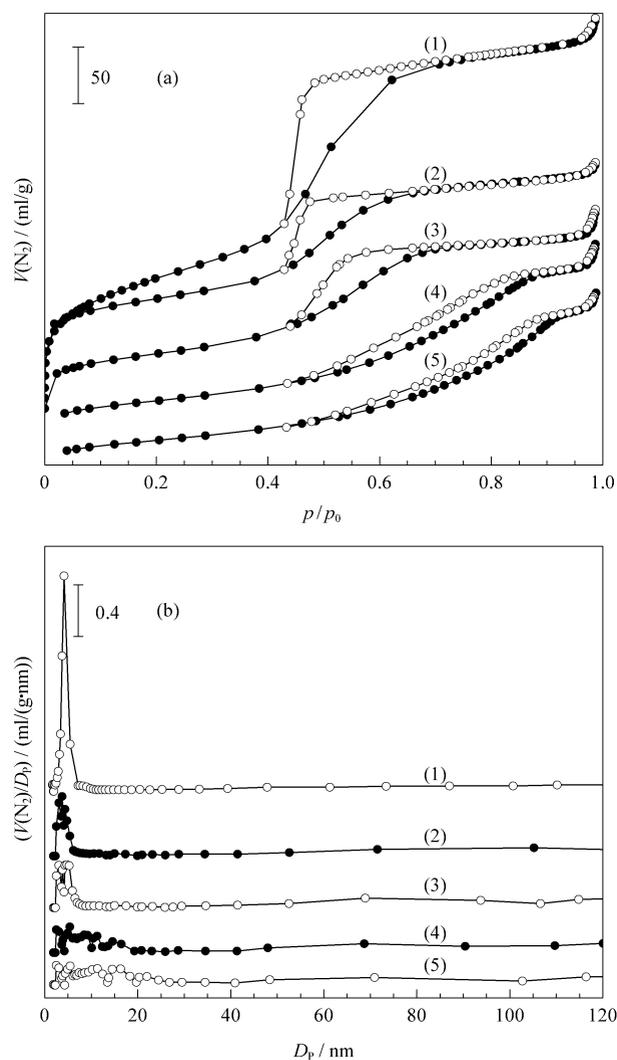


图 2 MCM-41 和不同催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MCM-41 and different catalyst samples

(a) N_2 adsorption-desorption isotherms, (b) Pore size distribution

(1) MCM-41, (2) $BiVO_4(t)$ -MCM-41,

(3) $BiVO_4(s)$ -MCM-41(24 h), (4) $BiVO_4(s)$ -MCM-41(48 h),

(5) $BiVO_4(s)$ -MCM-41(96 h)

(The time in parentheses after $BiVO_4(s)$ -MCM-41 means the hydrothermal treatment time.)

表 1 为 MCM-41 和不同催化剂样品的孔结构性质. 可以看出, 复合催化剂具有较大的比表面积; 但与 MCM-41 相比, 复合催化剂的比表面积均有所减小. 这说明复合催化剂中的 $BiVO_4$ 已进入到 MCM-41 的孔道中, 占据了表面吸附位.

表 1 MCM-41 和不同催化剂样品的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of MCM-41 and different catalyst samples

Sample	$A/(m^2/g)$	$V_p/(cm^3/g)$	D_p/nm
MCM-41	420.0	0.545	4.13
$BiVO_4$	2.5	—	—
$BiVO_4$ -MCM-41(mix)*	402.0	0.531	4.05
$BiVO_4(t)$ -MCM-41	207.0	0.278	irregular
$BiVO_4(s)$ -MCM-41	133.0	0.283	irregular

* Mechanical mixture of $BiVO_4$ (0.7 g) and MCM-41 (5 g).

2.3 催化剂的形貌

图 3 为 $BiVO_4(s)$ -MCM-41(24 h) 样品的电镜照片. 图 3(a) 中没有观察到大块的 $BiVO_4$ 颗粒. 这说明 $BiVO_4$ 是存在于 MCM-41 分子筛中而不是存在于分子筛颗粒与颗粒之间. 由图 3(b) 可以看出, MCM-41 分子筛的孔道比较细小, 表明孔道中也存在着 $BiVO_4$ 结晶. 图中也未发现较大的 $BiVO_4$ 结晶颗粒存在, 说明 $BiVO_4$ 是以纳米粒子存在于 MCM-41 表面或孔道中.

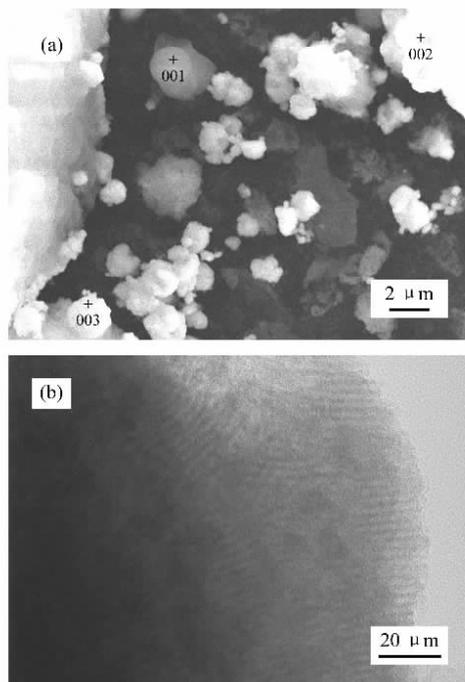


图 3 $BiVO_4(s)$ -MCM-41(24 h) 样品的电镜照片

Fig 3 Microphotographs of $BiVO_4(s)$ -MCM-41(24 h) sample

(a) SEM, (b) TEM

我们在图 3(a) 中选择了 3 处典型的区域并进行了 EDS 分析, 结果列于表 2. 可以看出, 在几个典型的区域中不存在体相的 BiVO_4 .

表 2 图 3(a) 中 3 个典型区域的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of 3 typical areas in Fig 3(a)

Element	Mole fraction (%)		
	001	002	003
Si	94.8	14.9	24.9
V	1.8	37.2	39.3
Bi	3.4	47.9	35.8

2.4 催化剂的紫外-可见漫反射光谱

图 4 为 MCM-41 和不同催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱. 可以看出, MCM-41 分子筛在紫外区有微弱的吸收, 但基本可以忽略. $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41 样品在 300~500 nm 间有一定的吸收, 主要来自四面体结构的 BiVO_4 . 经水热处理之后, 四面体结构的 BiVO_4 转变为单斜结构, 吸收边红移, 光的吸收也变得较强. 这说明单斜结构的 BiVO_4 的禁带宽度比四面体结构的窄. 与 BiVO_4 样品相比, BiVO_4 -MCM-41 样品的吸收边蓝移. 这可能是由于复合催化剂中 BiVO_4 的微观扭曲比纯 BiVO_4 要小的缘故.

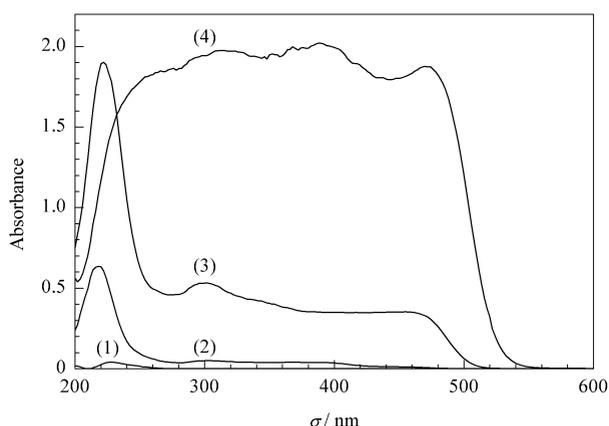


图 4 MCM-41 和不同催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig 4 DR UV-Vis spectra of MCM-41 and different catalyst samples

(1) MCM-41, (2) $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41, (3) $\text{BiVO}_4(\text{s})$ -MCM-41, (4) BiVO_4

2.5 催化剂的光催化活性

图 5 为不同催化剂对亚甲基蓝的吸附性能和光催化降解活性. 催化剂预先在无光照下吸附亚甲基蓝 1 h, 使之吸附达到饱和, 然后在光照下进行反应. 从图 5 可以看出, 尽管 BiVO_4 催化剂上亚甲基蓝的表观降解速率很高(3 h 时可达 96%), 但其对

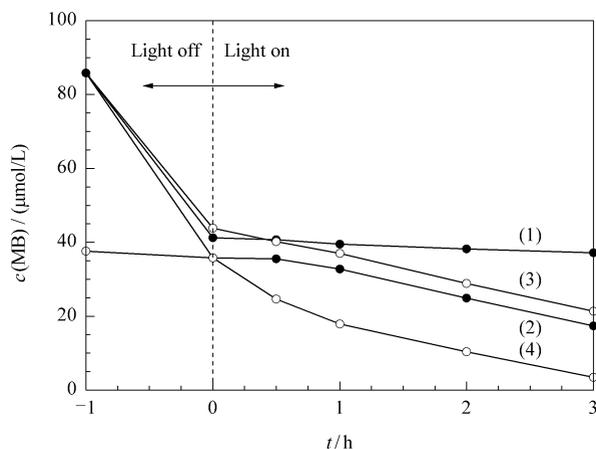


图 5 不同催化剂对亚甲基蓝的吸附性能和光催化降解活性

Fig 5 Adsorption performance and photocatalytic activity of different catalysts for degradation of methylene blue (MB)

(1) BiVO_4 -MCM-41(mix), (2) $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41, (3) $\text{BiVO}_4(\text{s})$ -MCM-41, (4) BiVO_4^*

(Reaction conditions: $V(\text{MB})=100 \text{ ml}$, $c(\text{MB})=200 \mu\text{mol/L}$

(* $c(\text{MB})=40 \mu\text{mol/L}$), $m(\text{cat})=0.3 \text{ g}$.)

亚甲基蓝的吸附速率很低(暗反应时亚甲基蓝浓度降低很少), 并且由于 BiVO_4 催化剂活性位数量较多, 每个活性位上的反应转化数并不高. BiVO_4 -MCM-41(mix) 上甲基蓝的降解速率很低. 这是由于大部分反应物吸附在 MCM-41 分子筛上, 而具有氧化性的光生空穴产生于 BiVO_4 上, 使机械混合的催化剂上的空穴很难接近反应物, 导致较低的光催化活性. $\text{BiVO}_4(\text{s})$ -MCM-41 催化剂对亚甲基蓝具有较高的吸附性能和较高的光催化活性. $\text{BiVO}_4(\text{t})$ -MCM-41 催化剂对亚甲基蓝降解的催化活性稍低, 可能是由于四面体白钨矿结构的 BiVO_4 上光生电子和空穴的速率不高的缘故.

3 结论

BiVO_4 -MCM-41 复合催化剂经水热处理后四面体结构的 BiVO_4 可以转变为单斜结构的 BiVO_4 . 这种结构的催化剂不仅增大了比表面积, 提高了对亚甲基蓝的吸附性能, 而且使亚甲基蓝更易接近催化剂的活性中心, 从而提高了亚甲基蓝的光催化降解活性.

参 考 文 献

- 1 Kudo A. *Catal Surv Asia*, 2003, 7(1): 31
- 2 Kudo A, Kato H, Tsuji I. *Chem Lett*, 2004, 33(12): 1534
- 3 Kudo A, Omori K, Kato H. *J Am Chem Soc*, 1999, 121

- (49):11459
- 4 Kohtani S, Makino S, Kudo A, Tokumura K, Ishigaki Y, Matsunaga T, Nikaido O, Hayakawa K, Nakagaki R. *Chem Lett*, 2002, **31**(7):660
- 5 Kohtani S, Koshiko M, Kudo A, Tokumura K, Ishigaki Y, Toriba A, Hayakawa K, Nakagaki R. *Appl Catal B*, 2003, **46**(3):573
- 6 Kohtani S, Hiro J, Yamamoto N, Kudo A, Tokumura K, Nakagaki R. *Catal Commun*, 2005, **6**(3):185
- 7 Roth R S, Waring J L. *Am Mineral*, 1963, **48**:1348
- 8 Sleight A W, Chen H Y, Ferretti A, Cox D E. *Mater Res Bull*, 1979, **14**(12):1571
- 9 Gotic M, Music S, Ivanda M, Soufek M, Popovic S. *J Mol Struct*, 2005, **744-747**:535
- 10 Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem Mater*, 2001, **13**(12):4624
- 11 Galembeck A, Alves O L. *Thin Solid Films*, 2000, **365**(1):90
- 12 Neves M C, Trindade T. *Thin Solid Films* 2002, **406**(1/2):93
- 13 Hirota K, Komatsu G, Yamashita M, Takemura H, Yamaguchi O. *Mater Res Bull*, 1992, **27**(7):823
- 14 Sayama K, Nomura A, Zou Z, Abe R, Abe Y, Arakawa H. *Chem Commun*, 2003, (23):2908
- 15 Liu H M, Nakamura R, Nakato Y. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(11):G856
- 16 Chen X Y, Zhang Z J, Lee S W. *J Solid State Chem*, 2008, **181**(1):166
- 17 Liu J B, Wang H, Wang S, Yan H. *Mater Sci Eng B*, 2003, **104**(1/2):36
- 18 Xie B P, Zhang H X, Cai P X, Qiu R L, Xiong Y. *Chemosphere*, 2006, **63**(6):956
- 19 Zhang X, Ai Zh H, Jia F L, Zhang L Zh. Fan X X, Zou Zh G. *Mater Chem Phys*, 2007, **103**(1), 162
- 20 Yu J Q, Kudo A. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**(16):2163
- 21 Zhou L, Wang W Z, Liu S W, Zhang L S, Xu H L, Zhu W. *J Mol Catal A*, 2006, **252**(1/2):120