

石墨相氮化碳复合及氢化改性提升 BiVO₄ 光催化性能的研究

蒋力栋 陈 达* 秦来顺 梁俊辉

(中国计量大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要 通过水热法简单合成了可见光响应光催化剂 BiVO₄, 再采用一步煅烧法制备了 BiVO₄/g-C₃N₄, 最后在 20MPa 纯氢气气氛下以 200℃ 处理 4h 获得氢化 BiVO₄ 样品(H-BiVO₄/g-C₃N₄), 通过 X 射线衍射、透射电镜等手段证实成功合成 BiVO₄/g-C₃N₄ 复合光催化剂, 并在氢化样品表面发现无序层; 固体漫反射光谱说明改性后的样品对可见光吸收增强; 可见光下光催化降解亚甲基蓝, 发现改性后的样品降解效率提升; 通过光电化学测试, 明确 g-C₃N₄ 复合与氢化改性提升 BiVO₄ 光催化活性的原因主要是光生载流子分离传输效率的提升。

关键词 钋酸铋, 石墨相氮化碳, 氢化处理, 光催化剂, 降解亚甲基蓝

中图分类号 TB32

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2020)07-0210-05

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.048

Photocatalytic activity of BiVO₄ enhanced by g-C₃N₄ coupling and hydrogenation treatment

Jiang Lidong Chen Da Qin Laishun Liang Junhui

(School of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018)

Abstract The visible light-responsive BiVO₄ photocatalyst was synthesized through a simple hydrothermal process, and BiVO₄/g-C₃N₄ was then prepared by one-step calcination method. The hydrogenated BiVO₄/g-C₃N₄ (H-BiVO₄/g-C₃N₄) sample was finally obtained by treating BiVO₄/g-C₃N₄ powder at 200℃ for 4h in a 20MPa hydrogen atmosphere. The successful synthesis of BiVO₄/g-C₃N₄ composite photocatalysts were determined by XRD, FESEM and TEM measurements, and the disordered layer on the surface of the hydrogenated sample was observed. The DRS result showed that the visible light absorption of the modified sample was enhanced. The photocatalytic results showed that the degradation efficiency of the modified sample exhibited significantly improved to methylene blue under visible light in comparison with the pristine BiVO₄ sample. The photoelectrochemical test confirmed that the improved photocatalytic activity of the H-BiVO₄/g-C₃N₄ sample could be ascribed to the increased separation and transfer efficiencies of photogenerated carriers induced by the coupling of g-C₃N₄ and hydrogenation treatment.

Key words BiVO₄, g-C₃N₄, hydrogenation treatment, photocatalyst, degradation of methylene blue

我国印染业规模庞大, 染料废水排量高, 如何高效低碳地处理染料废水成为印染业绿色发展的关键之一^[1]。亚甲基蓝是一种自然降解缓慢的染料, 一般需要经过物理吸附^[2-3]、化学反应^[4]或电解^[5]等手段处理才可排放。半导体光催化技术在环境治理领域一直是研究热点, 该技术是利用半导体特殊的能带结构, 将太阳能转化为化学能, 主要应用于 CO₂ 还原^[6]、分解水制氢/氧^[7-8]、有机/无机污染物降解^[9-10]等方面。

BiVO₄ (简称 BVO) 是一种廉价的半导体材料常见的单斜白钨矿, 其禁带宽度仅 2.4eV, 能对可见

光产生响应, 且物理化学性质稳定, 不溶于水, 无毒无害, 在光催化废水处理领域极具潜力^[11]。BVO 的吸附性较差, 光生载流子的迁移路径长, 实际光催化活性低于理论, 通过离子掺杂^[12-13]、半导体复合^[14-16]、表面敏化^[17]等改性手段可有效地提升 BVO 的光催化活性。Li 等^[18]使用模板法制备了 g-C₃N₄/BVO 的 Z 型异质结, 在 60min 可见光照射下对亚甲基蓝降解率达 95%, 超过纯 BVO 的 50%。氢化是近年来新兴的半导体改性手段, 通过在高温高压的氢气氛围中对半导体材料进行处理, 使其表面产生氧空位、异价金属离子等点缺陷, 构造出无序

作者简介: 蒋力栋(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化材料。

联系人: 陈达, 教授, 主要研究方向为能源材料。

层包覆结晶核的核-壳结构来提升光催化活性。Chen 等^[19] 在 2011 年首次在纯氢气氛 (2MPa, 200℃) 中对 TiO₂ 进行 5d 的氢化, 制备的黑色 TiO₂ 在可见光下降解亚甲基蓝的效率是普通 TiO₂ 的 7 倍。目前, 氢化处理在 BVO 改性中应用尚少。

本研究拟采用水热法制备 BVO 纳米颗粒, 再通过一步煅烧法合成 BVO/g-C₃N₄, 在此基础上采用氢化处理手段来获得氢化 BVO(H-BVO) 与氢化 BVO/g-C₃N₄ (H-BVO/g-C₃N₄), 最后通过可见光下降解亚甲基蓝来评估样品的光催化活性, 并用光电化学分析初步探究 g-C₃N₄ 复合与氢化改性提高光催化活性的原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水硝酸铋 (Bi(NO₃)₃ · 5H₂O)、偏钒酸铵 (NH₄VO₃)、氨水、硝酸、氢氧化钠、十二烷基苯磺酸钠 (C₁₈H₂₉NaO₃S, 化学纯)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、N-甲基吡咯烷酮、无水硫酸钠、亚甲基蓝, 除非特别说明, 所有试剂均为分析纯。

电化学工作站 (CHI660E 型), 上海辰华仪器有限公司; X 射线衍射仪 (XRD, D2 型), 德国 Bruker 公司; 紫外-可见分光光度计 (TU1900 型), 北京普析通用仪器有限责任公司; 透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 型), 日本电子株式会社; 紫外-可见分光光度计 (DRS, UV3600 型), 日本岛津公司; 马弗炉 (SX3-1.5-10 型), 杭州卓驰仪器有限公司; 台式高速离心机 (TG-16WS 型), 湖南湘仪实验仪器开发有限公司; 氙灯 (CEL-HXF300 型), 北京中教金源科技有限公司。

1.2 样品的制备

将 4.90g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 溶解于 4mol/L 硝酸中, 将 1.16g NH₄VO₃ 溶解于 2mol/L 氢氧化钠溶液中, 之后分别加入 0.5g 十二烷基苯磺酸钠, 搅拌 30min 后混合上述溶液, 使用氨水调节 pH 至 7, 再剧烈搅拌 30min, 转移至反应釜后置入马弗炉, 以 200℃ 水热处理 75min, 自然冷却后取出悬浊液离心 (9000r/min, 10min) 收集沉淀, 同时用去离子水与乙醇清洗, 最后将沉淀转移至烘箱 100℃ 烘干获得 BiVO₄ (BVO)。

取 1.0g 尿素添加到 10mL 去离子水中, 在油浴设备中搅拌至完全溶解, 再加入 1.0g BVO, 在 60℃ 下搅拌至完全蒸干, 收集固体转移至马弗炉中以 10℃/min 升温, 550℃ 煅烧 60min 获得 BVO/g-

C₃N₄。

采用自制的氢化装置对 BVO 与 BVO/g-C₃N₄ 进行氢化改性。将少量 BVO 或 BVO/g-C₃N₄ 装入氢化反应内胆中, 抽真空后加热至 200℃, 再通入 2MPa 纯氢气并保持 4h, 待其自然冷却后取出样品, 即得到 H-BVO 或 H-BVO/g-C₃N₄。

1.3 测试与表征

利用 XRD 表征样品的晶相结构, TEM 表征样品形貌与结构, DRS 表征样品的光谱吸收特性。

三电极法测试光电化学 (PEC) 性能, 光电流响应在可见光 (λ ≥ 420nm) 交替 20s 开闭的条件下测试, 光源为带有截止滤光片的 300W 氙灯, 氙灯距工作电极 20cm; 可见光下, 在 0.01Hz ~ 100KHz 范围内施加 5mV 偏压的交流电进行电化学阻抗谱测量; Mott-Schottky 谱图则是在暗态条件下频率为 1000Hz 时测试。

旋涂法制备电极: 取 0.2g 样品添加到 2mL 4% (wt, 质量分数, 下同) PVDF 溶液 (溶剂为 N-甲基吡咯烷酮) 中搅拌至均匀; 用胶头滴管取少量悬浮液滴到清洗并干燥的 F 掺杂 SnO₂ (FTO, 有效面积 1.0cm × 2.0cm) 玻璃上, 用匀胶机以 500r/min 的速度处理 15s, 2000r/min 处理 30s, 之后重复滴加 3 次, 置入烘箱以 60℃ 干燥过夜获得样品电极。

1.4 光催化活性评估

通过降解亚甲基蓝 (MB) 评估样品的光催化活性。称量 0.25g 样品加至盛有 100mL 10mg/L MB 溶液的烧杯中, 在暗态下磁力搅拌 30min, 取第一个样 (标记为 0), 之后在氙灯 (光照下进行光催化降解, 每间隔 5min 取一个样, 最后通过离心获得上清液, 使用紫外-可见分光光度计进行吸光度测试。根据式 (1) 计算降解率 (η, %)。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C₀ 与 A₀ 分别为光催化降解染料溶液的初始浓度与初始吸光度; C 与 A 分别为降解进行一段时间后的染料浓度与吸光度。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为 BVO、H-BVO、BVO/g-C₃N₄ 及 H-BVO/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图。由图可知, BVO、H-BVO、BVO/g-C₃N₄ 与 H-BVO/g-C₃N₄ 的三强峰一致, 与单斜白钨矿 BVO 匹配 (JCPDS no. 14-0688), 无明显杂质衍射峰, 说明通过水热法成功制

备了单斜白钨矿晶型 BVO, 且氢化改性不改变样品的晶相结构。此外, 图中并未观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰, 这是因为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是聚合半导体^[20], 衍射峰相对晶体较弱, 且尿素煅烧生成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产量低^[21]。

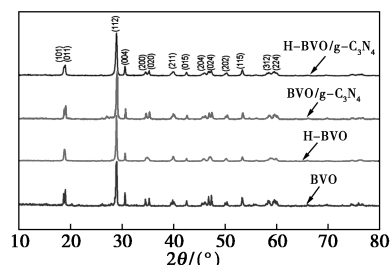


图 1 BVO、H-BVO、BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图

图 2 为 BVO、H-BVO、BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图。由图可见, BVO 与 H-BVO 均为颗粒状, 尺寸在 100~500nm 之间; BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有片状薄层, 该物质可能是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片; 从对应的高分辨透射电镜

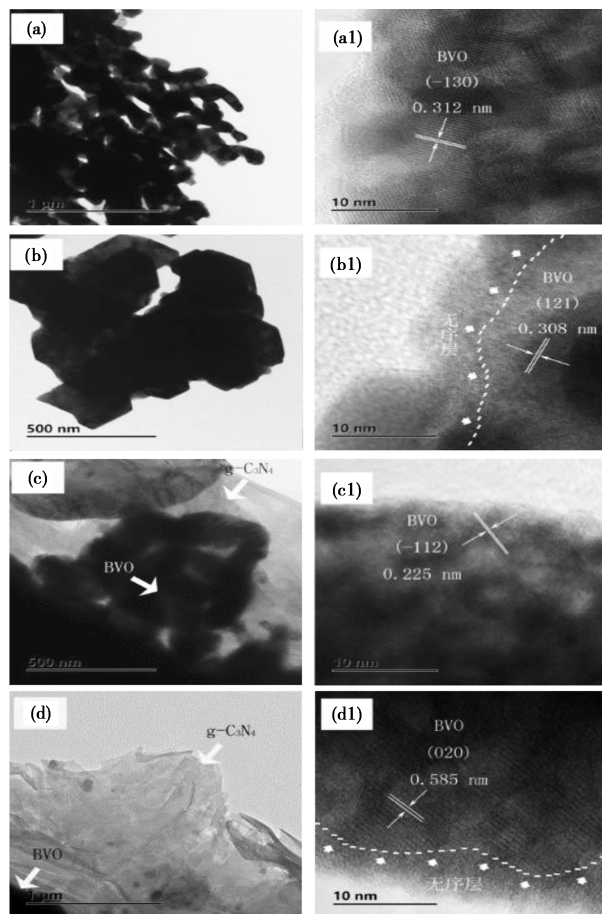


图 2 BVO(a)、H-BVO(b)、BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (c) 和 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (d) 的 TEM 图
[图(a1)、图(b1)、图(c1)和图(d1)为相应的 HRTEM]

(HRTEM)图可见, 图中颜色较深部分可以观察到清晰的晶格条纹, 经分析确定为 BVO 的晶格条纹。深色部分边缘有片状薄层物质, 未观察到其晶格条纹, 说明其为非晶体, 结合文献[22]中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 HRTEM 图, 确定该物质为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。此外, 对比图(a)、(c)与(e)、(g), 氢化后的样品表面存在厚度为 3~5nm 的无序层, 这与文献[19]报道一致, 说明成功制备了 BVO 氢化样品。

图 3 为 BVO、H-BVO、BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 DRS 图和对应的经典 Tauc 图。由图 3(a)可知, 氢化改性与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合均能提高样品对可见光的吸收能力, 而插图中样品颜色变深与测试结果相符。此外, 样品吸收边发生红移, 这种现象归结于样品中的氧空位^[23-24]与构成的异质结^[25]。由图 3(b)可见^[26-27], 通过切线斜率计算样品的表观禁带宽度, 得到 BVO 禁带宽度为 2.48eV, H-BVO 为 2.39eV, BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为 2.27eV, 而最小的 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 仅 2.21eV, 说明氢化改性与复合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 均可减小样品的表观禁带宽度, 这在图 3(a)中体现为吸收边红移。

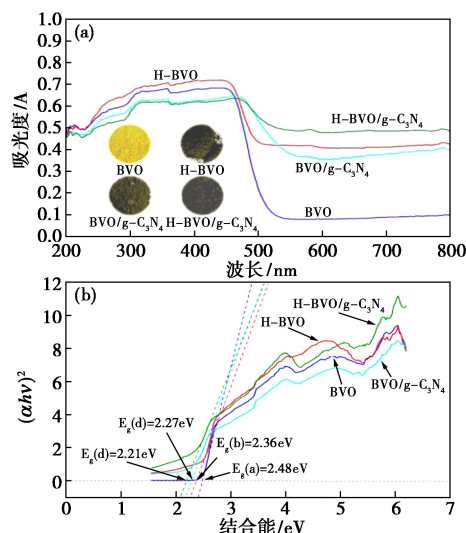


图 3 BVO、H-BVO、BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 DRS 谱图(a, 插图为样品实物)及对应的经典 Tauc 图(b)

2.2 光催化活性评估

在可见光下, 降解时间对 BVO、H-BVO、BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 降解 MB 效率的影响见图 4(a)。由图可见, 在可见光照射 30min 后, BVO 对 MB 的降解率为 78%, 高于文献[28]报道, 而 H-BVO 为 97%, BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为 91%, H-BVO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为 98%, 可见氢化与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合对 MB 降解

效率都有提升。

根据 Langmuire Hinshelwood 模型^[29]线性拟合的一阶动力学曲线见图 4(b)。由图可见,BVO、H-BVO、BVO/g-C₃N₄ 和 H-BVO/g-C₃N₄ 的光催化降解速率常数分别为 0.051min⁻¹、0.119min⁻¹、0.081min⁻¹ 和 0.126min⁻¹, H-BVO/g-C₃N₄ 具有更好的光催化性能。

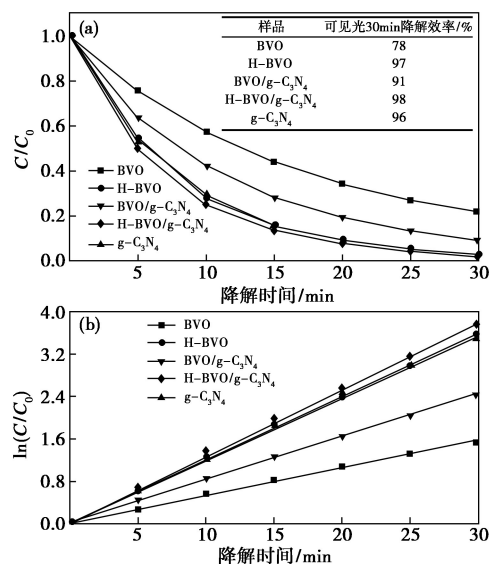


图4 在可见光下,降解时间对 BVO、H-BVO、BVO/g-C₃N₄ 和 H-BVO/g-C₃N₄ 降解 MB 效率的影响(a,插图为各样品的降解效率表)及相应的一阶动力学拟合曲线图(b)

据文献报道^[30],表面氧空位在空气中的稳定性较差,因此对氢化样品进行循环稳定性测试,结果见图 5。由图可见,在 4 次循环后,氢化样品的降解率均降低 5% 左右,其中 H-BVO/g-C₃N₄ 要略好于 H-BVO。

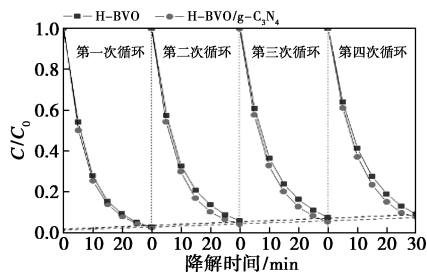


图5 H-BVO 与 H-BVO/g-C₃N₄ 的循环稳定性变化趋势图

2.3 光电化学性能分析

图 6(a)为 BVO、H-BVO、BVO/g-C₃N₄ 与 H-BVO/g-C₃N₄ 的光电流响应图。由图可见,所有样品都有光电流信号,证明有可见光响应特性。对比发现,氢化及 g-C₃N₄ 复合后光电流强度均增强,一

方面是它们的可见光吸收能力增强,另一方面是氢化产生的表面氧空位可以形成电子捕获陷阱^[31],从而促进了光生载流子的分离与传输,而 g-C₃N₄ 复合则构成异质结^[32],其内建电场可促进光生载流子分离与传输,但是改性后的样品都存在较快的光电流衰减,推测与氢化过程产生的氧空位不稳定及 g-C₃N₄ 脱落相关。

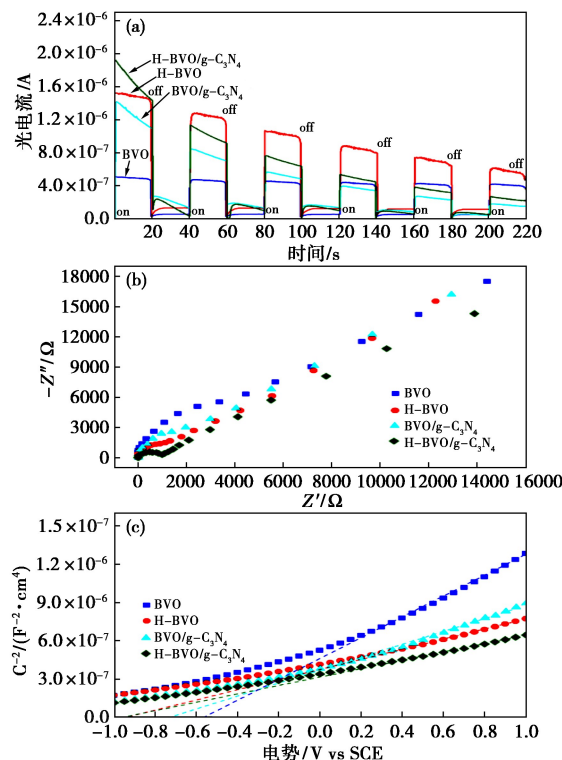


图6 BVO、H-BVO、BVO/g-C₃N₄ 与 H-BVO/g-C₃N₄ 的光电流响应图(a)、EIS 谱图(b)和莫特-肖特基图(c)

图 6(b)为四者的电化学阻抗(EIS)谱图。由图可见,圆弧曲率半径排列为 H-BVO/g-C₃N₄ < H-BVO < BVO/g-C₃N₄ < BVO,即 H-BVO/g-C₃N₄ 具有最小的电荷转移阻抗(R_{ct})^[33],而 BVO 的电荷转移阻抗最大。

图 6(c)为四者的莫特-肖特基谱图。由图可见,四者的 Mott-Schottky 曲线都具有正斜率,表明样品均为 n 型半导体,氢化过程与 g-C₃N₄ 复合均不改变样品的半导体特性。半导体的载流子密度可以根据式(1)^[34]由莫特-肖特基曲线的切线斜率进行估算。

$$N_d = \left(\frac{2}{e_0 \epsilon \epsilon_0} \right) \left[\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} \right]^{-1} \quad (2)$$

式中, N_d 为载流子浓度,cm⁻³; e_0 为元电荷; ϵ 为介电常数,对于 BVO,约为 68GHz^[35]; ϵ_0 为真空

介电常数; V 为施加在电极上的偏压, V 。

计算得各样品的载流子密度如下: BVO 为 $2.55 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、H-BVO 为 $5.48 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、BVO/g-C₃N₄ 为 $4.24 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、H-BVO/g-C₃N₄ 为 $6.62 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。证实氢化处理与 g-C₃N₄ 复合均可提高载流子密度,且氢化效果更好,结果与光电流响应一致。

3 结论

(1)通过水热法可制备出颗粒尺寸较小的单斜白钨矿 BVO,采用一步煅烧法可构造 BVO/g-C₃N₄ 异质结,增强对可见光的吸收,促进光生载流子分离与传输,使可见光照射下 30min 亚甲基蓝降解率由 78% 提升至 91%。

(2)在 200℃,2MPa 的纯氢气气氛中处理 4h 可得到 H-BVO 及 H-BVO/g-C₃N₄,形成表面氧空位等缺陷可促进光生载流子的分离与传输,同时氢化产生的缺陷也能减小禁带宽度和增强可见光吸收性能,在可见光照射 30min 条件下 MB 降解率分别由 BVO 的 78% 提升至 H-BVO 的 97%,以及 BVO/g-C₃N₄ 的 91% 提升至 H-BVO/g-C₃N₄ 的 98%。

参考文献

- [1] 黄耿华.印染需加快自身转型升级[J].中国纺织,2012(3):14-15.
- [2] 林青雯,赵琪,高梦凡,等.Fe₃O₄/纤维素纳米复合材料的制备及其对亚甲基蓝的吸附[J].环境工程学报,2016,10(11):6451-6456.
- [3] 梁波,关杰.吸附法处理亚甲基蓝研究[J].工业用水与废水,2015,45(1):6-11.
- [4] 王九思,韩相恩,赵红花.絮凝沉淀—Fenton 氧化法处理印染废水[J].兰州交通大学学报,2001,20(6):68-71.
- [5] 潘洁,沈聪,李琴,等.微波协同铁屑内电解处理亚甲基蓝染料废水[J].应用化工,2006,35(9):656-658.
- [6] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(39):7372-7408.
- [7] Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(23):7176-7178.
- [8] Ran J R, Zhang J, Yu J G, et al. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22):7787-7812.
- [9] Amilcar M, Renato D, Jaime G, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis for reducing pollution[J]. Environmental Science and Engineering, 2017, 10: 159-192.
- [10] Lu S S, Li J, Duan F, et al. One-step preparation of Bi₄O₅Br_xI_{2-x} solid solution with superior photocatalytic performance for organic pollutants degradation under visible light[J]. Applied Surface Science, 2019, 475:577-586.
- [11] 李阳.钒酸铋基复合光催化材料的制备及光催化性能研究[D].广东:华南理工大学,2018.
- [12] Subramanyam P, Vinodkumar T, Nepak D, et al. Mo-doped BiVO₄@ reduced graphene oxide composite as an efficient photoanode for photoelectrochemical water splitting[J]. Catalysis Today, 2019, 325:73-80.
- [13] Wang M, Liu Q, Che Y S, et al. Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO₄ synthesized via a sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 548:70-76.
- [14] Zhou F Q, Fan J C, Xu Q J, et al. BiVO₄ nanowires decorated with CdS nanoparticles as Z-scheme photocatalyst with enhanced H₂ generation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201:77-83.
- [15] Li S, Pan J Q, Li H L, et al. The transparent SnO/ZnO quantum dots/SnO₂ p-n junction towards the enhancement of photovoltaic conversion[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366:305-312.
- [16] Wang Y Q, Lu N, Luo M, et al. Enhancement mechanism of fiddlehead-shaped TiO₂-BiVO₄ type II heterojunction in SPEC towards RhB degradation and detoxification[J]. Applied Surface Science, 2019, 463:234-243.
- [17] 陈海峰,潘国祥,徐敏虹.酞菁钴敏化 BiVO₄ 光催化剂的超声化学法制备与光催化性能[C].重庆:第七届中国功能材料及其应用学术会议,2010.
- [18] Li C J, Wang S P, Wang T, et al. Monoclinic porous BiVO₄ networks decorated by discrete g-C₃N₄ nano-islands with tunable coverage for highly efficient photocatalysis[J]. Small, 2014, 10(14):2783-2790.
- [19] Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331:746-750.
- [20] Wang Y, Wang X C, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51(1):68-89.
- [21] Dong F, Wu L W, Sun Y J, et al. Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(39):15171-15174.
- [22] Dong F, Wang Z Y, Sun Y J, et al. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 401:70-79.
- [23] Sathyaseelan B, Manikandan E, Sivakumar K, et al. Enhanced visible photoluminescent and structural properties of ZnO/KIT-6 nanoporous materials for white light emitting diode (w-LED) application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 651:479-482.