

可控形貌 BiVO_4 的合成及其光催化性能研究

吕 瑞 胡颖媛 张小超 王雅文 王韵芳 李双志*

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘 要 通过在溶剂热法过程中使用不同的溶剂合成了一系列具有不同形貌的 $m\text{-BiVO}_4$ 光催化剂。采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱分析(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)对合成样品进行表征分析,并考察不同形貌光催化剂的活性大小。结果表明:不同溶剂不仅可以影响合成的 $m\text{-BiVO}_4$ 的形貌,而且对 $m\text{-BiVO}_4$ 沿(010)晶面的生长也具有重要的作用。其中,以乙二醇为溶剂时得到的 $m\text{-BiVO}_4$ 在可见光下降解亚甲基蓝(MB)时具有最好的光催化活性。其反应速率的提高归功于有效的光致载流子的分离和对 MB 吸附量的增加。

关键词 BiVO_4 , 形貌, 光催化, 水热法

Facile synthesis of BiVO_4 with tunable morphology for high photocatalytic performance

Lv Rui Hu Yingyuan Zhang Xiaochao Wang Yawen Wang Yunfang Li Shuangzhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract A series of $m\text{-BiVO}_4$ photocatalyst with different morphology were prepared by solvothermal method using different solvents. X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectra (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) were applied to characterize the composition, morphology and optical property of as-prepared samples. Results indicated that different solvents had a great influence on the crystal growth of $m\text{-BiVO}_4$ along (010) facets, as well as the morphology of samples, which further affected their photocatalytic performance. The as-obtained BiVO_4 using ethylene glycol as solvent showed the best degradation efficiency for the removal of MB under visible light irradiation. The enhanced photocatalytic performance could be ascribed to the enhanced adsorption capability for MB and improved separation of photo-generated electron-hole pairs.

Key words BiVO_4 , morphology, photocatalysis, solvothermal method

近年来,化石燃料过度消耗造成的能源短缺和环境污染问题日益困扰着人类的生活和健康^[1-2]。越来越多的研究人员开始投身于新型能源的制备和环境污染的治理。在所有可用的技术中,半导体光催化技术因其反应条件温和,分解彻底,能利用可再生的太阳光为能源而在现有的技术中脱颖而出^[3]。在这项技术中,制备高活性的光催化剂一直是研究人员孜孜以求的目标,因为具有可见光响应的光催化剂可以拓宽其对太阳光谱的响应范围,提高对太阳光的利用率^[4]。在过去的十几年中,铋基半导体作为可取代传统光催化剂 TiO_2 的新型光催化剂而逐渐被研究者广泛关注,如 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br},$

I)^[5-7]、 Bi_2WO_6 ^[8]、 BiPO_4 ^[9]、 BiVO_4 ^[10] 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[11] 等。其中,单斜晶状钒酸铋($m\text{-BiVO}_4$)是一种可利用可见光的具有合适导带和价带位置的窄带系铋基光催化剂,其多被应用于染料的制备^[12]。在其被用于光降解有机物时, $m\text{-BiVO}_4$ 低的光致载流子分离率、弱的导电性和吸收能力极大限制了其在环境保护和光能转化中的应用。

利用元素掺杂和建立匹配带隙的异质结结构是有效提高 $m\text{-BiVO}_4$ 光催化活性的途径^[13-14]。而通过合理设计和改变形貌制备暴露(010)晶面的 $m\text{-BiVO}_4$ 也能显著地提高 $m\text{-BiVO}_4$ 活性^[15-16]。因此,本研究通过在溶剂热法制备过程中使用不同的

基金项目:国家自然科学基金(21206105 和 21506144);山西省青年科技研究基金(201402-1019-3)

作者简介:吕瑞(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为无机化学。

联系人:李双志,高级工程师,硕士研究生导师。

溶剂(去离子水、乙醇和乙二醇)制备出了具有3种不同形貌的 $m\text{-BiVO}_4$ 光催化剂。考察了不同形貌 $m\text{-BiVO}_4$ 光催化剂的光催化活性大小,以期为实现可控制备高活性 $m\text{-BiVO}_4$ 光催化剂提供支持。

1 实验部分

1.1 样品的制备

首先,在15mL去离子水、乙醇和乙二醇溶剂中分别分散0.1mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,搅拌30min,再各加入0.1mmol NH_4VO_3 ,再搅拌30min。然后滴加2.5mL 25%(质量分数)氨水溶液。配制的前驱体溶液在磁力搅拌器上搅拌2h,然后转移至20mL高压反应釜中在180℃下加热12h。制备所得的样品离心分离后,用去离子水和无水乙醇各清洗3次,放入烘箱,在60℃下干燥5h。最终所得样品标记为 $\text{BiVO}_4\text{-1}$ (去离子水)、 $\text{BiVO}_4\text{-2}$ (乙醇)和 $\text{BiVO}_4\text{-3}$ (乙二醇)。

1.2 样品的表征

采用X射线衍射仪(XRD, DX2700B型)对样品结构进行测试,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Magna-IR 170型,美国尼高力仪器公司)对样品结构进行测试;通过场发射扫描电镜(SEM, S4800型,日本日立公司)对样品形貌进行测试;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS, Lambda 35型,PerkinElmer公司)对样品进行吸光性能测试,以 BaSO_4 作为参比,扫描范围为 $200 \sim 800\text{nm}$;通过荧光光谱仪(PL, OmniPL-LF325型,北京卓立汉光仪器有限公司)对样品进行光生载流子复合能力测试。

1.3 光催化活性测试

不同形貌 BiVO_4 样品的光催化活性通过在可见光下降解亚甲基蓝(MB)染料来评估。光源选用350W的氙灯,通过插入420nm的滤光片过滤掉波长小于420nm的光。在降解过程中,30mg BiVO_4 样品被分散在50mL 10mg/L MB溶液中。在避光处吸附30min达到催化剂和MB溶液的吸附-解析平衡。开灯后,每间隔一定时间从降解液中取3mL分散液,离心分离掉 BiVO_4 颗粒。分离后的上层清液通过紫外-可见分光光度计测试吸光度,并计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 FT-IR 分析

样品 BiVO_4 晶体的XRD谱图和FT-IR谱图

见图1。由图1(a)可知,所有样品的结晶性良好,并匹配单斜晶状 BiVO_4 的标准卡 JCPDS No. 14-0688。 $2\theta = 18.99^\circ, 28.92^\circ, 34.61^\circ, 39.84^\circ, 42.52^\circ, 46.81^\circ, 47.41^\circ, 50.29^\circ$ 和 59.57° 的位置分别对应于(011)、(121)、(200)、(211)、(051)、(240)、(042)、(202)和(123)面,并且没有杂质峰的存在^[17-18]。另外,值得注意的是,(121)面和(040)面的强度 $I_{(121)}/I_{(040)}$ 大小顺序为 $\text{BiVO}_4\text{-1} < \text{BiVO}_4\text{-2} < \text{BiVO}_4\text{-3}$,表明不同溶液合成的样品在促使其沿(010)晶面上生长上具有显著差异。

由图1(b)可知,对于 $m\text{-BiVO}_4$ 来说, 742cm^{-1} 处的峰是由于 $\nu_3(\text{VO}_4)$ 不对称振荡产生, 842cm^{-1} 处的峰是由于 $\nu_1(\text{VO}_4)$ 的对称振荡产生^[19]。这些结果证明了合成的样品确实为 $m\text{-BiVO}_4$ 。

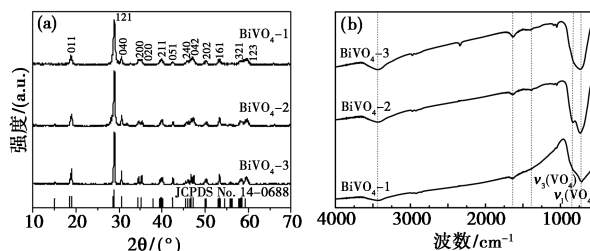


图1 BiVO_4 的XRD谱图(a)和FT-IR谱图(b)

2.2 SEM 分析

图2为 $\text{BiVO}_4\text{-1}$ 、 $\text{BiVO}_4\text{-2}$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-3}$ 的SEM图。由图可知, $\text{BiVO}_4\text{-1}$ 为不规则的微米颗粒,表面光滑,尺寸为 $3 \sim 10\mu\text{m}$ 不等; $\text{BiVO}_4\text{-2}$ 为纳米颗粒粒子,其直径范围为 $100 \sim 300\text{nm}$; $\text{BiVO}_4\text{-3}$ 为微米棒状结构,长度约为 $1\mu\text{m}$,直径约为 200nm 。 $\text{BiVO}_4\text{-2}$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-3}$ 的表面相对 $\text{BiVO}_4\text{-1}$ 而言更加粗糙,这样的特征有利于对有机物的吸收。

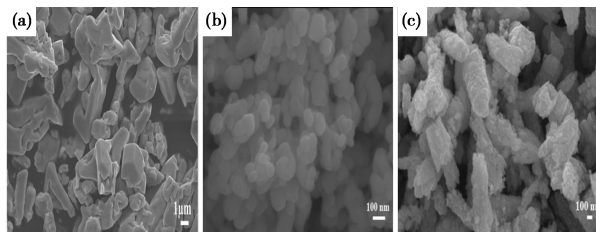


图2 $\text{BiVO}_4\text{-1}$ (a)、 $\text{BiVO}_4\text{-2}$ (b)和 $\text{BiVO}_4\text{-3}$ (c)的SEM图

2.3 UV-Vis DRS 分析

图3为 $\text{BiVO}_4\text{-1}$ 、 $\text{BiVO}_4\text{-2}$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-3}$ 的UV-Vis DRS谱图。从图3(a)可知,所有样品在可见光区具有很好的可见光吸收能力。通过公式 $E_g = 1240/\lambda$ 计算所得 $\text{BiVO}_4\text{-1}$ 、 $\text{BiVO}_4\text{-2}$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-3}$ 的带隙能分别为2.15、2.20和2.25eV^[20]。这些结果

证明所得的样品都能在可将光($\lambda > 420\text{nm}$)下被激发。

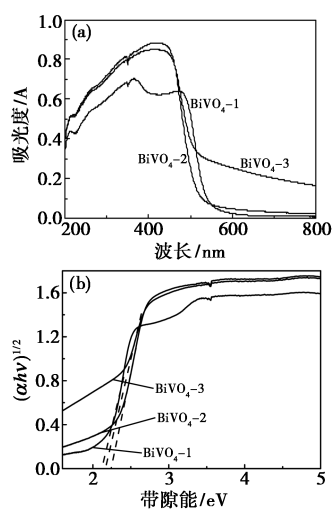


图3 样品的 UV-Vis DRS 谱图
[(a)吸光范围和强度;(b)带隙能]

2.4 光催化活性分析

BiVO_4 样品的光催化活性是通过在可见光下降解 MB 来评价,结果见图 4(a),其拟合曲线见图 4(b)。由图 4(a)可知, BiVO_4 -1、 BiVO_4 -2 和 BiVO_4 -3 对 MB 的降解率分别为 40.97%、61.54% 和 88.76%。并且 BiVO_4 -3 对 MB 表现出更强的吸附性能。由图 4(b)可知, BiVO_4 -1、 BiVO_4 -2 和 BiVO_4 -3 的反应速率常数 k 分别为 0.01233min^{-1} 、 0.02005min^{-1} 和 0.04955min^{-1} ,因此 BiVO_4 -3 的活性为 BiVO_4 -1 的 4.02 倍。

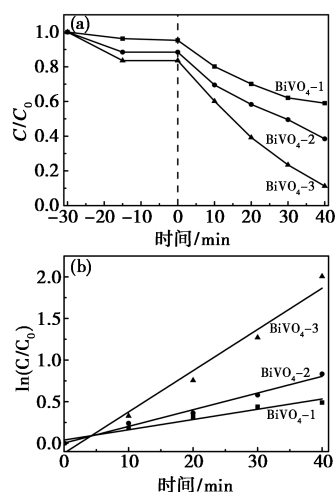


图4 BiVO_4 样品的光催化活性变化图(a)和降解速率拟合图(b)

2.5 光电流测试和荧光光谱分析

图 5(a)为 BiVO_4 样品的瞬态光电流测试图。由图可知, BiVO_4 -3 相对于 BiVO_4 -1 和 BiVO_4 -2 表

现出最强的光电流强度,表明 BiVO_4 -3 具有最好的光生电子-空穴对分离能力。样品在 312nm 激光激发下的 PL 谱图见图 5(b),可用于分析样品的光致载流子的复合能力,PL 谱图峰值越低表明光生载流子的复合率越低^[21]。由图可知,光致载流子的分离能力大小顺序为 BiVO_4 -1 < BiVO_4 -2 < BiVO_4 -3。证明不同样品的光催化活性与其光生电子-空穴对的分离能力具有很大关系。

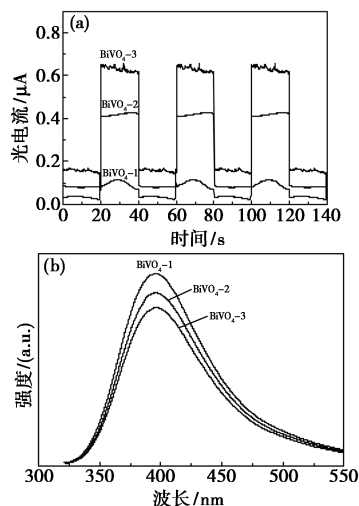


图5 BiVO_4 样品的瞬态光电流测试图(a)和 PL 谱图(b)

3 结论

通过在溶剂热法制备 BiVO_4 过程中使用不同溶剂合成了具有不同形貌的 BiVO_4 样品,这些不同形貌的 BiVO_4 活性具有明显差异。其中,以乙二醇作为溶剂的 BiVO_4 -3 样品表现出最好的光催化活性,其活性为以水为溶剂的 BiVO_4 -1 样品的 4.02 倍(反应速率常数: k_3/k_1),这归功于其对 MB 增加的吸附能力和光生载流子分离能力。

参考文献

- [1] 曾凡刚,王玮,吴燕红,等.化石燃料燃烧产物对大气环境质量的影响及研究现状[J].中央民族大学学报:自然科学版,2001,10(2):113-120.
- [2] 刘志逊,刘珍奇,黄文辉.中国化石燃料环境污染治理重点及措施[J].资源·产业,2005,7(5):49-52.
- [3] 韩金霞,崔玉民.无机光催化技术研究进展[J].化学试剂,2004,26(2):76-80.
- [4] Yu L H, Zhang X Y, Li G W, et al. Highly efficient $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOCl}$ photocatalyst based on heterojunction with enhanced dye-sensitization under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 301-309.
- [5] Li K, Liang Y J, Yang J, et al. Controllable synthesis of {001} facet dependent foursquare BiOCl nanosheets: a high efficien-

cy photocatalyst for degradation of methyl orange[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 238-249.

- [6] Hu Y Y, Li R, Fan C M, et al. One-step synthesis of porous BiOBr film and Bi nanopowder simultaneously from Bi plate via electrochemical method[J]. Materials Letters, 2015, 161: 41-44.
- [7] Qin X Y, Cheng H F, Wang W J, et al. Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation [J]. Materials Letters, 2013, 100(6): 285-288.
- [8] Yang Z Y, Huang L, Xie Y Y, et al. Controllable synthesis of Bi₂WO₆ nanoplate self-assembled hierarchical erythrocyte microspheres via a one-pot hydrothermal reaction with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2017, 403: 326-334.
- [9] Zhu Y Y, Ling Q, Liu Y F, et al. Photocatalytic performance of BiPO₄ nanorods adjusted via defects [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 204-211.
- [10] Kumari S, Li X, Wu F, et al. Design of a provably secure biometrics-based multi-cloud-server authentication scheme [J]. Future Generation Computer Systems, 2017, 68: 320-330.
- [11] Umar A, Ahmad R, Kumar R, et al. Bi₂O₂CO₃ nanoplates: fabrication and characterization of highly sensitive and selective cholesterol biosensor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 683: 433-438.
- [12] Zhao G S, Liu W, Dong M, et al. Synthesis of monoclinic sheet-like BiVO₄ with preferentially exposed (040) facets as a new yellow-green pigment [J]. Dyes and Pigments, 2016, 134: 91-98.
- [13] Wang Y, Liu F Y, Hua Y J, et al. Microwave synthesis and photocatalytic activity of Tb³⁺ doped BiVO₄ microcrystals [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 483: 307-313.

- [14] Zhou D H, Zhu Z J, Liu B J. Solvothermal synthesis and characterization of a novel reduced graphene oxide (RGO)/BiVO₄/SiO₂ nanocomposites [J]. Materials Letters, 2016, 185: 32-35.
- [15] Zhao G S, Liu W, Li J Y, et al. Facile synthesis of hierarchically structured BiVO₄, oriented along (010) facets with different morphologies and their photocatalytic properties [J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 531-539.
- [16] Li R, Gao X Y, Fan C M, et al. A facile approach for the tunable fabrication of BiOBr photocatalysts with high activity and stability [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 1075-1082.
- [17] Wang M, Guo P Y, Chai T Y, et al. Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄, prepared via ethylene glycol solvothermal method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 8-14.
- [18] Chen F, Yang Q, Li X M, et al. Hierarchical assembly of graphene-bridged Ag₃PO₄/Ag/BiVO₄, (040) Z-scheme photocatalyst: an efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced visible-light photoactivity towards tetracycline degradation under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 330-342.
- [19] Cao J, Zhou C C, Lin H L, et al. Surface modification of *m*-BiVO₄, with wide band-gap semiconductor BiOCl to largely improve the visible light induced photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11): 263-269.
- [20] Lv D D, Zhang D F, Pu X P, et al. One-pot combustion synthesis of BiVO₄/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic properties [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 174: 97-103.
- [21] Zhao J, Yan J H, Jia H J, et al. BiVO₄/g-C₃N₄, composite visible-light photocatalyst for effective elimination of aqueous organic pollutants [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 424: 162-170.

收稿日期: 2017-03-02

(上接第 136 页)

- [3] Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide [J]. Appl Catal B: Environ, 1997, 14(1-2): 55-68.
- [4] Wang K, Jehng J, Hsieh Y. The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase [J]. J Hazard Mater, 2002, B90: 63-75.
- [5] Sauer M L, Ollis D F. Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air [J]. J Catal, 1996, 158(2): 570-582.

- [6] Kang S, Jin-Tae K, Yun J, et al. Spectrum response of the vacuum-deposited SiO₂/TiO₂ multilayer film with improved photo-catalytic activity [J]. Journal of Materials Science Letters, 2011, 20(20): 2137-2140.
- [7] 郭子斌, 赵宏生, 胡红坡. SiO₂/TiO₂ 复合薄膜光催化性能的研究 [J]. 材料工程, 2008, 36(12): 38-40.
- [8] 董如林, 刘淑赞, 陈智栋, 等. TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的制备及其自清洁性能 [J]. 化工进展, 2013, 32(3): 645-651.

收稿日期: 2016-12-13

修稿日期: 2017-03-08

(上接第 139 页)

参考文献

- [1] Yildiz I, Deniz E, Raymo F M. Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(7): 1859-1867.
- [2] 余光勤, 袁泽利, 杨洁, 等. 铜(II)和水合肼双功能螺吡喃探针的合成及应用 [J]. 分析化学, 2016, 44(10): 1495-1503.
- [3] Anastasiadis S H. Development of functional polymer surfaces with controlled wettability [J]. Langmuir, 2013, 29(30): 9277-

9290.

- [4] 郑美玲, 谢鑫, 苏伶俐, 等. 双光子辐照下的螺吡喃聚合物薄膜偏振全息光栅记录研究 [J]. 光子学报, 2015, 44(2): 1-5.
- [5] Lee Corissa K, Davis Douglas A, White Scott R, et al. Force-induced redistribution of a chemical equilibrium [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 16107-16111.
- [6] 王希峰, 田进涛. 含羟基螺吡喃化合物的合成及其光谱性能研究 [J]. 科技视界, 2015(22): 9-10.

收稿日期: 2016-12-01

修稿日期: 2018-03-07