

钒酸铋的选择性合成及其光催化性能研究

李 杰¹ 逢显娟² 宋晨飞²

(1.河南科技大学医学院,洛阳 471023;2.河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471023)

摘 要 采用微波水热法,以硝酸铋和偏钒酸铵为原料,通过控制反应温度实现了对钒酸铋(BiVO_4)晶体结构的调控,选择性制备出四方锆石结构 BiVO_4 (z-t) 和单斜白钨矿结构 BiVO_4 (s-m)。对样品进行了 X 射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射等表征分析,并以亚甲基蓝(MB)的降解考察了样品的可见光催化性能。结果表明,反应温度对 BiVO_4 的晶体结构和形貌均有较大影响, BiVO_4 (s-m) 表现出较高的可见光催化活性,可见光照射 5h, MB 的降解率为 90%。

关键词 钒酸铋,微波水热,选择性合成,光催化

Selective synthesis of bismuth vandate with different crystalline phases and their photocatalytic activity

Li Jie¹ Pang Xianjuan² Song Chenfei²

(1. Medical College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023;
2. School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract Using bismuth nitrate and ammonium metavanadate as raw materials, the visible-light-driven photocatalyst bismuth vanadate (BiVO_4) were synthesized via a microwave hydrothermal method. BiVO_4 (z-t) and BiVO_4 (s-m) were selective synthesized by controlling the temperature of reaction solution under microwave hydrothermal process. The as-synthesized samples were characterized by X-ray powder diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy. The photocatalytic activity was investigated using methylene blue as the target degradation material. The results showed that the reaction temperature had a great influence on the crystal form and morphology of BiVO_4 photocatalyst, and the BiVO_4 (s-m) showed higher photocatalytic activity than that of BiVO_4 (z-t), and the degradation rate of MB was 90% under visible light irradiation for 5 h.

Key words bismuth vanadate, microwave hydrothermal process, selective synthesis, photocatalysis

近年来,光催化技术因在环境污染治理、能源再生方面的优势而备受关注。常用的光催化剂二氧化钛(TiO_2)因具有良好的稳定性、高催化活性、价廉无毒等优点而受到重视。然而 TiO_2 的带隙较宽(约 3.2 eV),只能利用占太阳光总量 4% 的紫外光,对可见光的利用率很低,这一缺陷在很大程度上限制了其应用^[1]。因此,开发新型、高效的可见光催化材料已成为光催化研究领域的一个重要研究方向。

研究者发现诸多含铋元素的复合氧化物具有可见光催化活性,如钨酸铋^[2-3]、钼酸铋^[4-5]、钒酸铋^[6-7] (BiVO_4)、卤氧化铋^[8]、铋酸钙^[9]等,在众多含铋元

素的光催化剂中, BiVO_4 因优异的可见光催化活性,同时具有无毒、化学稳定性好、太阳能利用率高等优点成为关注的焦点。 BiVO_4 主要有 3 种晶体结构,即四方锆石结构 BiVO_4 (z-t),单斜白钨矿结构 BiVO_4 (s-m) 和单斜四方结构 BiVO_4 (s-t),晶体结构的差异使得 BiVO_4 具有不完全相同的性质和用途^[10-11]。目前,不同晶体结构 BiVO_4 的制备和转化的方法已有一些报道。高善民等^[12]采用液相沉淀法,通过控制沉淀条件和选择不同的起始原料,制备出 BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m)。Kudo 等^[13]和 Tokunaga 等^[14]分别通过调控原料比例和改变反应

基金项目:国家自然科学基金项目(1404504);河南省基础与前沿研究计划项目(162300410054)

作者简介:李杰(1982-),男,实验师,主要研究方向为光催化半导体材料。

时间,合成了 $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 。Zhang 等^[15]利用水热法,许杰等^[16]采用低温沉淀-高温退火方法,合成了 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 。采用这些方法虽然合成了不同晶体结构的 BiVO_4 ,但存在产物的粒径大、制备时间长、温度高等缺点。因此,有必要开发一种简单、快捷的制备方法选择性地合成不同晶体结构的 BiVO_4 。

微波水热法是合成无机纳米材料的一种新技术,除了具有传统水热法的优点外,还具有加热速度快、加热均匀、无滞后效应等特点,在短时间内即可制备出纯相且晶粒完整的粉体,节省了时间和能源^[17-18]。孟岩等^[19]采用微波水热法制备了 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$,研究了 pH 与 BiVO_4 结构与形貌的关系,但未考虑反应温度对 BiVO_4 的影响。陶靖鹏等^[20]采用微波水热-高温煅烧的方法制备 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$,步骤繁琐、耗时。为此,本研究通过调控微波水热反应温度,合成了不同晶体结构的 BiVO_4 ,并利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)等手段对样品进行了表征分析,同时以亚甲基蓝(MB)为降解物来评价不同温度下制备的 BiVO_4 的可见光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

五水硝酸铋,国药集团化学试剂有限公司;偏钒酸铵,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),广东西陇化工厂;MB,上海试剂三厂。所有试剂均为分析纯。

X 射线粉末衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国 Bruker;UV-Vis-NIR 分光光度计(Cary 500 型),美国 Varian 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM6700F 型),日本 JUL 公司;微波仪(Ethos TC 型),意大利 Milestone Inc;电子天平(Sartorius AG 型),德国 Sartorius 公司;高速离心机(5415D 型),德国 Eppendorf 公司;全自动物理化学吸附仪(ASAP2020 型),美国 Micromeritics 公司。

1.2 BiVO_4 的制备

分别称取 5mmol 硝酸铋和偏钒酸铵置于 100mL 烧杯中,各加 35mL 去离子水搅拌;然后将偏钒酸铵水溶液滴加于硝酸铋溶液中,得黄色前驱液,继续搅拌 30min,用 2mol/L NaOH 调节前驱液 pH 为 9。将前驱液移至 100mL 微波反应器中,在 140,160,180℃微波水热反应 4h,自然冷却至室温,离心处理,然后用去离子水和无水乙醇洗涤 3

次,80℃真空干燥,得到产物 BiVO_4 。

1.3 光催化实验

以 1×10^{-5} mol/L 的 MB 为模拟污染物,在 100mL 反应器中加入 80mL 的 MB 溶液和 80mg 催化剂样品,磁力搅拌使之悬浮。采用 500W 金属卤钨灯作为可见光源,用 400nm 滤光片和饱和醋酸铜溶液滤掉紫外光和波长大于 580nm 的光,在 $400 < \text{波长} \lambda < 580\text{nm}$ 的可见光下进行光催化降解实验。光催化降解过程中,先避光搅拌 3h,使反应物在催化剂表面建立吸附-脱附平衡,然后开启光源进行光催化反应,每隔 1h 取样,以 10000r/min 转速离心分离后在 UV-Vis-NIR 分光光度计上检测 MB 溶液的吸光度。MB 降解率按式(1)计算:

$$\eta = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 MB 的降解率,%; A_0 为 MB 溶液的初始吸光度; A_i 为第 i 次取样时 MB 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同水热温度下合成的 BiVO_4 样品 XRD 谱图见图 1。由图可知:当微波水热温度为 140℃时,样品的衍射峰与四方锆石结构 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ (JCPDS No. 14-0133) 的衍射数据相吻合,所得样品为纯相 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$,样品的衍射峰尖锐且强度很高,表明所合成的 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 结晶性很好,纯度很高;当水热温度提高到 160℃,所得样品是 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的混合相,与水热温度 140℃制备的样品相比, $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 的衍射峰强度变弱, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 衍射峰出现,说明提高微波水热温度,有助于 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 向 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的转变;当微波水热温度提高到 180℃时, $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 的衍射峰完全消失,所有衍射峰均归属于 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$,与标准 XRD 卡片(JCPDS No. 14-0688) 的衍射数据相吻合。由上述结果可知,通过改变微波水热温度可以选择性地合成不同晶体结构的 BiVO_4 。

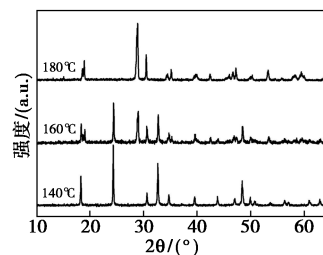


图 1 不同温度下 BiVO_4 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 表征

图2(a)、2(b)分别为 BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 的 SEM 图。从图可以看出: BiVO_4 (z-t) 为不规则球状, 表面粗糙, 表面负载许多大小不一的颗粒; BiVO_4 (s-m) 为表面光滑致密的多面体, 其晶粒大小基本相同。

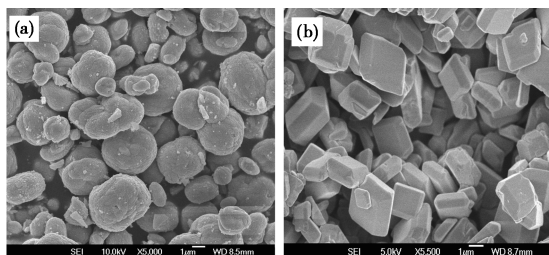


图2 BiVO_4 可见光催化剂的 SEM 图

[(a) BiVO_4 (z-t); (b) BiVO_4 (s-m)]

2.3 UV-Vis DRS 表征

UV-Vis DRS 通常用来揭示半导体催化剂的可见光吸收特性, 并反映半导体催化剂的电子结构特征。图3是不同温度下制备的 BiVO_4 样品的 UV-Vis DRS 谱图。由图可知, BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 在可见光区和紫外区各有一个明显的吸收峰, 在可见光区有一条很陡的吸收边, 说明 BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 在可见光区的吸收光谱带是由带隙跃迁引起的, 而不是由杂质能级跃迁引起的^[21]。从图中还可以看出, BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 的吸收边存在着明显差异, 由切线法可知四方相、混合相以及单斜相 BiVO_4 的吸收边波长分别为 430, 510, 530 nm。根据公式 $E = 1240/\lambda$ (E 为禁带宽度, eV; λ 为吸收边波长, nm) 估算四方相、混合相以及单斜相的带隙分别为 2.88, 2.43, 2.34 eV。随着温度的升高, BiVO_4 带隙逐渐变窄, 说明样品对可见光的吸收能力逐渐增强, 这有利于价带上的电子被光激发到导带上, 从而产生更多的电子-空穴对, 有助于提高样品的光催化活性。

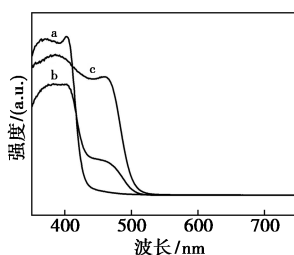


图3 不同温度下 BiVO_4 样品的 UV-Vis DRS 谱图

(a: 140°C, b: 160°C, c: 180°C)

2.4 光催化活性

图4(a)为 MB 在 BiVO_4 (s-t) 光催化剂作用下

的光谱变化, 随着光照时间的延长, MB 在 664 nm 处最大吸收峰的强度也逐渐变弱, 颜色也由深蓝色逐渐变浅, 直至淡蓝、无色。说明在光催化剂作用下, MB 分子内的强生色基团遭到破坏。在光催化降解过程中, MB 的最大吸收峰有所蓝移, 原因为 MB 分子在降解时存在脱甲基的过程^[22]。由图4(b)的暗反应和空白对照实验可知, 在只有催化剂(暗反应)或者光照(空白对照)的情况下 MB 不会降解。同时还可以看出在同等条件下, BiVO_4 (z-t) 对 MB 的降解率为 20%, 而 BiVO_4 (s-m) 的降解率为 90%。晶体结构和比表面积是影响光催化性能的两个重要因素。样品的 BET 测试结果表明, BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 的比表面积分别为 1.83, 2.02 m^2/g , 无显著差别, 因此比表面积不是 BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 光催化活性差异的主要原因。从二者的结构来看, BiVO_4 (z-t) 中有一种 V—O 键, 键长为 0.172 nm; 有两种 Bi—O 键, 键长分别为 0.245, 0.250 nm。而在 BiVO_4 (s-m) 中有两种 V—O 键, 键长分别为 0.169, 0.177 nm, 4 种 Bi—O 键键长分别为 0.235, 0.237, 0.252, 0.263 nm。对比两种晶体结构的键长可以发现, BiVO_4 (s-m) 中的 Bi—O 多面体畸变程度要高于 BiVO_4 (z-t) 中的 Bi—O 多面体, 可能是这种畸变促进了光生电子和空穴对的产生与分离, 使得 BiVO_4 (s-m) 表现出较高的可见光催化活性^[23]。

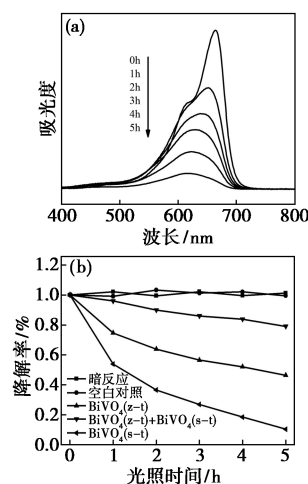


图4 不同 BiVO_4 样品可见光催化降解 MB 的活性图

[(a) MB 在 BiVO_4 (s-m) 光催化剂作用下的光谱变化;

(b) 不同样品降解 MB 的活性图]

3 结论

(1) 采用微波水热法成功制备出 BiVO_4 , 微波水热温度对 BiVO_4 的晶体结构、形貌以及光催化性

能都有较大影响。

(2)微波水热反应温度为 140℃ 时,合成的 BiVO_4 为四方锆石结构,其形貌为不规则球形;微波水热温度提高到 180℃ 时, BiVO_4 为单斜白钨矿结构,形貌为多面体。通过调控微波水热温度可以选择性地合成不同晶体结构的 BiVO_4 。

(3)晶体结构的不同致使 BiVO_4 表现出不同的可见光催化活性。与 BiVO_4 (z-t) 相比, BiVO_4 (s-m) 由于 Bi—O 多面体畸变程度高,有利于光生电子-空穴对的产生与分离,显示了较高的可见光催化活性。

参考文献

- [1] 孙彬,赵敏南,邵长旺,等.一维纳米 TiO_2 形貌调控及光催化应用研究进展[J].化工新型材料,2013,41(11):177-180.
- [2] Li C M, Chen G, Sun J X, et al. A Novel mesoporous single-crystal-like Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity for pollutants degradation and oxygen production[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(46): 25716-25724.
- [3] Huang H W, Cao R R, Yu S X, et al. Single-unit-cell layer established Bi_2WO_6 3D hierarchical architectures; efficient adsorption, photocatalysis and dye-sensitized photoelectrochemical performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 526-573.
- [4] Bai J W, Li Y, Liu J D, et al. 3D Bi_2MoO_6 hollow mesoporous nanostructures with high photodegradation for tetracycline [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 240: 91-95.
- [5] Yang Z X, Shen M, Dai K, et al. Controllable synthesis of Bi_2MoO_6 nanosheets and their facet-dependent visible-light-driven photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 505-514.
- [6] Tan H L, Amal R, Ng Y H. Exploring the different roles of particle size in photoelectrochemical and photocatalytic water oxidation on BiVO_4 [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 28607-28614.
- [7] Xi G C, Ye J H. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties [J]. Chemical Communication, 2010, 46: 1893-1895.
- [8] Chang X F, Chang J, Feng J, et al. BiOX (X=Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO_3 as the Bi source: characterization and catalytic performance [J]. Catalysis Communication, 2010, 11(5): 460-464.
- [9] Tang J W, Zou Z G, Ye J H, et al. Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi_2O_4 under visible-light irradiation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43: 4463-4466.
- [10] 杨宗志.新型无机黄色染料-铋黄[J].化工新型材料,1996,8: 23-25.
- [11] 负丽敏,杨占旭,单爽,等.不同形貌钒酸铋的制备及光催化性能研究[J].化工新型材料,2017,45(2):165-167.
- [12] 高善民,乔青安,赵培培,等.沉淀法制备不同形貌和结构的纳米 BiVO_4 [J].无机化学学报,2007,23(7):1153-1157.
- [13] Kudo A, Omori K, Kato H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(49): 11459-11467.
- [14] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(12): 4624-4628.
- [15] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO_4 with different crystalline phase [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103: 162-167.
- [16] 许杰,郝辰春,王文忠.晶相、形貌和尺寸可控的 BiVO_4 微球控制合成[J].化工新型材料,2016,44(4):137-139.
- [17] Meng L Y, Wang B, Ma M G, et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of function nanomaterials [J]. Materials Today, 2016, 1-2: 63-83.
- [18] Wu L, Bi J H, Li Z H, et al. Rapid preparation of Bi_2WO_6 photocatalyst with nanosheet morphology via microwave-assisted solvothermal synthesis [J]. Catalysis Today, 2008, 131: 15-20.
- [19] 孟岩,黄剑锋,费杰,等.pH 值对微波水热合成 BiVO_4 微晶形貌及光学性能的影响[J].硅酸盐学报,2013,41(5):720-724.
- [20] 陶靖鹏,张寒冰,覃岳隆,等.微波水热制备 BiVO_4 及其可见光催化降解茜素红 S [J].水处理技术,2015,14(11):39-42.
- [21] Kudo A, Tsuji I, Kato H. $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ solid solution photocatalyst for H_2 evolution from aqueous solutions under visible light irradiation [J]. Chemical Communication, 2002, 8(17): 1958-1959.
- [22] Zhang T Y, Oyama T, Aoshima A, et al. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO_2 dispersions under UV irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 140: 163-172.
- [23] Dong S Y, Yu C F, Li Y K, et al. Controlled synthesis of T-shaped BiVO_4 and enhanced visible light responsive photocatalytic activity [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 211: 176-183.

收稿日期:2017-11-01

修稿日期:2018-04-25