

三维纳米结构单斜相 BiVO_4 光催化材料研究进展

刘 伟^{1,2} 郑旭辰³ 王梦瑶³ 田媛媛³ 李星辰³ 赵国升^{3*}

(1.吉林师范大学,吉林省高校环境材料与污染控制重点实验室,四平 136000;

2.吉林师范大学环境科学与工程学院,四平 136000;

3.吉林师范大学化学学院,四平 136000)

摘 要 通过调控单斜相钒酸铋($m\text{BiVO}_4$)的微观结构,以便改善光生电荷特性,从而提高其光催化活性。 $m\text{BiVO}_4$ 材料的纳米结构能够加快电子迁移速率从而提高光生电荷的分离效率;特殊的形貌能够缩短光生电荷迁移路径而有利于光生电荷快速分离至表面,进而促进表面活性位点的催化反应。阐述了近年来诸如花生状、橄榄状、花状、支状和其他形状等不同形貌的三维(3D)纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 光催化材料在光催化领域的研究进展,并对这类光催化材料未来的发展趋势进行了展望。

关键词 三维,纳米结构,钒酸铋,光催化,形貌

Progress of monoclinic BiVO_4 photocatalytic material with three-dimensional nanostructure

Liu Wei^{1,2} Zheng Xuchen³ Wang Mengyao³ Tian Yuanyuan³ Li Xingchen³ Zhao Guosheng³

(1.Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control,the Education Department of Jilin Province,Jilin Normal University,Siping 136000;2.School of Environmental Science and Engineering,Jilin Normal University,Siping 136000;3.School of Chemistry,Jilin Normal University,Siping 136000)

Abstract The characteristics of photogenerated charge can be improved by regulating the microstructure of monoclinic bismuth vanadate ($m\text{BiVO}_4$), and consequently enhanced its photocatalytic activity. The nanostructure of $m\text{BiVO}_4$ material can be able to accelerate the electron migration rate as well as promoted the separation efficiency of photogenerated charge. The special morphology can shorten the migration path of photogenerated charge which was advantageous to the separation of photogenerated charge to the surface, and then facilitated the photocatalytic reaction of surface active sites. The research process of the three-dimensional (3D) nanostructured $m\text{BiVO}_4$ photocatalytic materials with different morphologies, such as peanut-like, olive-like, flower-like, dendrite, and other shapes in the field of photocatalysis were described, and looked forward to the future development of this kind of photocatalysis material.

Key words three dimension, nanostructure, bismuth vanadate, photocatalyst, morphology

1972 年, 东京大学 Fujishima 教授首次报道了 TiO_2 电极光催化分解水产 H_2 和 O_2 , 这项工作拉开了半导体光催化技术的序幕。 TiO_2 等大多数二元金属氧化物的带隙较宽仅能被紫外光所激发, 对占太阳光谱超过 45% 的可见光却无能为力, 进而造成太阳能转化成化学能的效率低。近年来, n 型半导体材料单斜相钒酸铋($m\text{BiVO}_4$)被认为是最具发展前景的可见光响应半导体光催化材料之一, 其带

隙能约为 2.4 eV, 具有优异的光吸收性能, 尤其是其导带底能级的位置约为 0 eV, 价带位置为 2.2 ~ 2.4 eV, 适合水分解和有机污染物降解^[1]。另外, 其电子和空穴的有效质量也低于其他二元金属氧化物^[2], 原则上有利于促进光生电子和空穴对的分离, 提高其光催化活性。然而, $m\text{BiVO}_4$ 的实际能量转化率远远低于理论值^[3], 这主要是由于 $m\text{BiVO}_4$ 自身存在光生电荷分离效率差的缺点, 从而导致电子

基金项目: 吉林省科技发展规划项目(20180520147JH); 吉林师范大学科研计划项目(吉师博 2017021 号); 四平市科技发展规划项目(2017094)

作者简介: 刘伟(1982-), 女, 博士, 高级实验师, 硕士生导师, 主要从事光催化研究工作。

联系人: 赵国升(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境友好材料的制备与应用研究。

的传输能力差、水氧化动力学慢、电荷迁移率低^[4]。纳米结构材料是一种内部具有纳米结构或者表面具有纳米结构的材料^[5], 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料能够加快电子迁移速率从而提高光生电荷的分离效率^[6-7], 这为改善 $m\text{BiVO}_4$ 材料的光催化活性提供了一条有效的途径。另外, 材料的形貌也是影响光生电荷分离和迁移的主要因素^[4], 文献^[8-10]介绍了具有特殊形貌(如羽状复叶、四叶报春花和手里剑等)的纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料, 该材料能够通过活性晶面和形貌的协同作用促进光生电荷的有效分离。根据纳米结构材料形貌的区别, 按照维度可将其分为零维(0D, 如球形)、一维(1D, 如纤维)、二维(2D, 如片状)和三维(3D)等^[5]。其中, 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料由于具有诸如花生状、橄榄状、花状、支状和哑铃状等多种特殊的形貌尤其引入关注, 这种具有特殊微观结构的光催化材料已经成为能源和环境等领域的研究热点。

1 花生状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 光催化材料

Chen 等^[11]以赖氨酸为表面活性剂, 采用水热法将 BiVO_4 前驱体溶液于 160°C 反应 24h, 得到的固体产物于 550°C 煅烧 3h, 制备了长度和宽度分别为 $1.5\sim 2\mu\text{m}$ 和 $500\sim 600\text{nm}$ 的中空花生状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料, 该材料增强的模拟太阳光降解结晶紫和亚甲基蓝(MB)的催化活性主要归因于中空花生状形貌以及高结晶度的纯单斜相。Ge 等^[12]以乙二醇/水混合溶剂作为溶剂, 采用溶剂热法将 BiVO_4 前驱体溶液于 100°C 反应 15h, 制备了由粒径约 8nm 的 $m\text{BiVO}_4$ 纳米颗粒构筑的带孔花生状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料。与 $m\text{BiVO}_4$ 材料与 H_2O_2 组成的体系(水热法制得)或者二氧化钛 P25 与 H_2O_2 组成的体系相比, 该材料与 H_2O_2 组成的体系具有更高的模拟太阳光降解罗丹明 B(RhB)溶液的催化性能, 起主要作用的活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 和光生空穴。Wang 等^[13]在醋酸用量 5mL、氨水浓度为 2mol/L 条件下, 采用溶剂热法将 BiVO_4 前驱体溶液于 180°C 反应 12h, 制备了长度和宽度分别约为 $3\mu\text{m}$ 和 $1.5\mu\text{m}$ 的花生状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料, 该材料增强的可见光降解 RhB 的催化活性主要归因于花生状形貌、单斜相和高结晶度。Lu 等^[14]以乙二醇/水混合溶剂作为溶剂, 采用溶剂热法将 BiVO_4 前驱体溶液于 160°C 反应 24h, 将得到的固体产物于 450°C 煅烧 3h, 制备了长度和直径

分别约为 $1\mu\text{m}$ 和 $0.6\sim 0.7\mu\text{m}$ 的花生状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料, 该材料增强的模拟太阳光降解 MB 的催化活性主要归因于结晶度高、带隙能小、比表面积大和花生状形貌。课题组还以柠檬酸钠为结构导向剂, 采用水热法将 $\text{pH}=1$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 180°C 反应 6h, 制备了长度和直径分别约为 $2\mu\text{m}$ 和 $0.5\sim 0.1\mu\text{m}$ 的花生状纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料, 在模拟太阳光照射 3h 条件下, 该材料催化 MB 的降解率超过 90%^[15]。

2 橄榄状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 光催化材料

Jiang 等^[16]以十二烷胺为结构导向剂, 在乙醇-乙二醇-水体系中将 $\text{pH}=1.5$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 100°C 加热反应 12h, 所得固体产物于 450°C 煅烧 3h, 制备了孔径为 $10\sim 60\text{nm}$ 橄榄状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料, 该材料出色的可见光降解苯酚催化活性主要归因于比表面积大、表面氧空位、多孔结构、带隙能小和橄榄状形貌。Wang 等^[17]以乙二醇/水混合溶剂作为溶剂, 采用溶剂热法将 $\text{pH}=2.05$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 180°C 反应 24h, 制备了由纳米片构筑的平均直径为 $0.5\sim 0.1\mu\text{m}$ 的橄榄状 $m\text{BiVO}_4$ 层级结构, 与未使用乙二醇制得的不规则枝状 $m\text{BiVO}_4$ 相比, 该产物可见光降解 MB 的催化活性更高, 这主要归因于比表面积大和层级结构。Sun 等^[18]在油酸-乙醇-水体系中将 BiVO_4 前驱体于 100°C 反应 6h, 设计合成的具有较大比表面积和较多暴露晶面的 $m\text{BiVO}_4$ 纳米椭球表现出优异的对可见光、痕量气体和温度的多响应性能。

3 花状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 光催化材料

Ai 等^[19]以乙二醇/水混合溶剂作为溶剂, 采用溶剂热法将 BiVO_4 前驱体于 180°C 反应 24h, 制备了由长度和厚度分别约为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 和 30nm 的纳米片构筑的花状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 微球。光催化 NO 转化结果表明, 该材料增强的光催化活性主要归因于其独特的形貌和大比表面积。Hojamberdiev 等^[20]以乙二胺(EDA)为结构导向剂, 乙二醇/水混合溶剂作为溶剂, 采用溶剂热法将 $\text{pH}=5$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 160°C 反应 24h, 制备了由暴露 {001} 晶面的纳米片构筑的花状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料。研究发现, EDA 和前驱体溶液的 pH 是影响产物最终形貌的主要因素, 该材料增强的模拟可见光降解 RhB 的催化活性主要归因于表

面结构。Qu 等^[21]以乙二醇/水混合溶剂作为溶剂,采用溶剂热法将 $\text{pH}=8$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 100°C 反应 15h,制备了由暴露 $\{040\}$ 晶面表面光滑的条形物构筑的对称花状 3D $m\text{BiVO}_4$ 超结构。光催化 NO 转化结果表明,该产物增强的光催化活性与其独特的形貌、表面结构和高结晶度有关,而与比表面积无关。

4 支状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 光催化材料

Zhao 等^[22]采用水热法将 $\text{pH}=2\sim 3$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 200°C 反应 6h,制备了均匀度良好、包含反方向分布的 4 个分支的超支化 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料,该材料增强的模拟可见光降解 RhB 的催化活性主要归因于小尺寸晶粒有利于晶体内部产生的光生电荷更有效地传输至晶体表面,以及大比表面积为光催化反应提供了丰富的活性位点,从而促进了光捕获和反应物的吸附。García Pérez 等^[23]以泊洛沙姆 F-127 为结构导向剂,采用水热法将 $\text{pH}=7$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 80°C 反应 20h,制备了由长度 $1.5\sim 2.5\mu\text{m}$ 的树干和长度 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 的树枝构筑的 3D 树枝状 $m\text{BiVO}_4$ 材料,该材料增强的模拟可见光降解 RhB 的催化活性主要归因于其特殊的形貌。Li 等^[24]采用水热法将 BiVO_4 前驱体溶液于 150°C 反应 24h,制备了平均粒径和厚度分别约为 $1.5\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 的树突状 $m\text{BiVO}_4$ 材料,该材料增强的模拟可见光降解 RhB 的催化活性主要归因于其特殊的形貌。

5 其他形状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 光催化材料

Chen 等^[25]在乙二醇-乙醇-水体系中,分别以柠檬酸和碳酸钠为结构导向剂和 pH 控制剂,采用溶剂热法将 BiVO_4 前驱体溶液于 180°C 反应 24h,随后将得到的固体于 400°C 煅烧 5h,制备了由长度 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 的固体颗粒构筑的平均直径和平均厚度分别约为 $3\mu\text{m}$ 和 $1.5\mu\text{m}$ 的表面带孔的红细胞状 $m\text{BiVO}_4$ 层级结构,该产物增强的模拟可见光降解 MB 的催化活性主要归因于形貌特殊、吸光性好、带隙窄和光生电荷分离效率高。Wu 等^[26]将铋源与钒源摩尔比为 0.4 时得到的 $\text{pH}=1.89$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 180°C 水热反应 10h,制备了由纳米颗粒构筑的厚度约为 450nm 的蛋糕状 $m\text{BiVO}_4$,该产物增强的模拟可见光降解 RhB 的催化活性主要归因

于大比表面积和特殊形貌。Suwanchawalit 等^[27]以聚乙二醇辛基苯基醚(TX100)和氨水为结构导向剂和 pH 控制剂,将共沉淀法得到的固体于 500°C 煅烧 5h,制备了由长度和直径分别为 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ 和 $80\sim 100\text{nm}$ 的纳米棒构筑的立方体状 $m\text{BiVO}_4$ 微球,微球的长度和宽度分别约为 $5\sim 8\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 。该产物增强的模拟可见光降解靛蓝的催化活性主要归因于吸光性好和表面氧空位多。Dong 等^[28]以 L-半胱氨酸为结构导向剂,采用水热法将 $\text{pH}=1$ 的 BiVO_4 前驱体溶液于 160°C 反应 24h,制备了由长度和宽度分别为 $300\sim 400\text{nm}$ 和 $200\sim 250\text{nm}$ 纳米片构筑的骨状 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料,所制材料的长度为 $2.5\sim 3\mu\text{m}$ 。研究发现,前驱体溶液的 pH 是影响产物最终形貌的主要因素,该材料增强的模拟太阳光降解氧氟沙星抗生素的催化活性主要归因于宽带隙、晶粒尺寸和骨状微观结构。

6 展望

综上所述,虽然 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料在光催化领域已经取得了一些可喜的研究成果,但是对于这种材料的认识和理解仍有待进一步深入,今后的研究主要侧重如下两个方面:(1)揭示 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料的形成机理。具有特殊微观结构的固体材料的设计和制备往往是受其形成机理的指导,只有明确了形成机理,有针对性地获得目标产物才会事半功倍。(2)阐明 3D 纳米结构 $m\text{BiVO}_4$ 材料的结构性质与光催化活性之间的构效关系。半导体光催化材料的光催化活性主要取决于其结构性质,明确结构性质中的关键因素对光催化活性的影响规律,是合理构建高效、稳定半导体光催化材料的基础,这对推进光催化技术的应用具有极其重要的意义。

参考文献

- [1] Cooper J K, Gul S, Toma F M, et al. Electronic structure of monoclinic BiVO_4 [J]. Chem Mater, 2014, 26(18): 5365-5373.
- [2] Walsh A, Yan Y, Huda M N, et al. Band edge electronic structure of BiVO_4 : elucidating the role of the Bi s and V d orbitals [J]. Chem Mater, 2009, 21(3): 547-551.
- [3] Liang Y Q, Tsubota T, Mooij L P A, et al. Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO_4 photoanodes [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(35): 17594-17598.
- [4] Huang Z F, Pan L, Zou J J, et al. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxida-

- tion; a review on recent progress[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14044-14063.
- [5] Samyn P, Barhoum A, Öhlund T, et al. Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(1): 146-184.
- [6] Kuang Y B, Jia Q X, Nishiyama H, et al. A front-illuminated nanostructured transparent BiVO₄ photoanode for >2% efficient water splitting[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(2): 1501645.
- [7] Gromboni M F, Coelho D, Mascaro L H, et al. Enhancing activity in a nanostructured BiVO₄ photoanode with a coating of microporous Al₂O₃[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 200: 133-140.
- [8] Liu W, Zhao G S, An M Z, et al. Solvothermal synthesis of nanostructured BiVO₄ with highly exposed (010) facets and enhanced sunlight-driven photocatalytic properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 357(Part A): 1053-1063.
- [9] 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]. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 531-539.
- [10] Zhao G S, Liu W, Hao Y, et al. Nanostructured shuriken-like BiVO₄ with preferentially exposed {010} facets: preparation, formation mechanism, and enhanced photocatalytic performance[J]. *Dalton T*, 2018, 47(4): 1325-1336.
- [11] Chen L, Yin S F, Huang R, et al. Hollow peanut-like m-BiVO₄: facile synthesis and solar-light-induced photocatalytic property[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(12): 4217-4222.
- [12] Ge M, Liu L, Chen W, et al. Sunlight-driven degradation of rhodamine B by peanut-shaped porous BiVO₄ nanostructures in the H₂O₂-containing system[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(3): 1038-1044.
- [13] Wang X J, Liu H L, Wan X L, et al. Additive-free solvothermal synthesis of peanut-like BiVO₄ powders with enhanced photocatalysis activity[J]. *Cryst Res Technol*, 2013, 48(12): 1066-1072.
- [14] Lu Y J, Shang H S, Guan H J, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of BiVO₄ microstructures via annealing process[J]. *Superlattice Microst*, 2015, 88: 591-599.
- [15] Lu Y J, Shang H S, Shi F J, et al. Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO₄ with different morphologies[J]. *J Phys Chem Solids*, 2015, 85: 44-50.
- [16] Jiang H Y, Dai H X, Meng X, et al. Porous olive-like BiVO₄: alcohol-hydrothermal preparation and excellent visible-light-driven photocatalytic performance for the degradation of phenol[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 105(3/4): 326-334.
- [17] Wang B, Guo L G, He T. Fabrication of an olive-like BiVO₄ hierarchical architecture with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(36): 30115-30124.
- [18] Sun Y F, Wu C Z, Long R, et al. Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature[J]. *Chem Commun*, 2009(30): 4542-4544.
- [19] Ai Z H, Lee S C. Morphology-dependent photocatalytic removal of NO by hierarchical BiVO₄ microboats and microspheres under visible light[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 280: 354-359.
- [20] Hojamberdiev M, Zhu G Q, Kadirova Z C, et al. Morphology-controlled growth of BiVO₄ crystals by hydrothermal method assisted with ethylene glycol and ethylenediamine and their photocatalytic activity[J]. *Mater Chem Phys*, 2015, 165: 188-195.
- [21] Ou M, Nie H Y, Zhong Q, et al. Controllable synthesis of 3D BiVO₄ superstructures with visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in the gas phase and mechanistic analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(43): 28809-28817.
- [22] Zhao Y, Xie Y, Zhu X, et al. Surfactant-free synthesis of hyperbranched monoclinic bismuth vanadate and its applications in photocatalysis, gas sensing, and lithium-ion batteries[J]. *Chem-Eur J*, 2008, 14(5): 1601-1606.
- [23] García Pérez U M, Martínez de la Cruz A, Sepúlveda Guzmán S, et al. Low-temperature synthesis of BiVO₄ powders by Pluronic-assisted hydrothermal method: effect of the surfactant and temperature on the morphology and structural control[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(3): 4631-4638.
- [24] Li D, Shi W D, Zheng W J. Controlled synthesis of m-BiVO₄ dendrites for enhanced photocatalytic activity[J]. *J Cryst Growth*, 2016, 448: 93-96.
- [25] Chen L, Meng D W, Wu X L, et al. Shape-controlled synthesis of novel self-assembled BiVO₄ hierarchical structures with enhanced visible light photocatalytic performances[J]. *Mater Lett*, 2016, 176: 143-146.
- [26] Wu M, Jing Q F, Feng X Y, et al. BiVO₄ microstructures with various morphologies: synthesis and characterization[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 427(Part A): 525-532.
- [27] Suwanchawalit C, Buddee S, Wongnawa S. Triton X-100 induced cuboid-like BiVO₄ microsphere with high photocatalytic performance[J]. *J Environ Sci*, 2017, 55: 257-265.
- [28] Dong L, Guo S, Zhu S Y, et al. Sunlight responsive BiVO₄ photocatalyst: effects of pH on L-cysteine-assisted hydrothermal treatment and enhanced degradation of ofloxacin[J]. *Catal Commun*, 2011, 16(1): 250-254.

收稿日期: 2018-05-11

修稿日期: 2018-07-31