

一步法合成高效三元 Z 型 $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 光催化剂

刘珊珊¹ 马菁华² 左桂福^{1*} 宗培肖¹ 王笑敏¹ 熊 丹¹

(1. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山 063210;

2. 华北理工大学化学工程学院, 唐山 063210)

摘 要 采用一锅水热法制得三元 Z 型溴化银 (AgBr)/银 (Ag)/钒酸铋 (BiVO_4) 即 ($\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$) 光催化剂, 并对制得的样品的相组成、微观形貌和光催化活性进行了表征。通过可见光照射条件下对罗丹明 B 的降解来评价 $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 的光催化活性。结果表明: $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 呈圆形或不规则的多面体形状, 与纯 BiVO_4 相比, $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 复合材料表现出较高的光催化活性, 在硝酸银含量为 8%, 反应温度为 90℃, 反应时间为 12h 条件下, 制得的 $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 光催化剂的光催化活性最高, 对罗丹明 B 的降解率达到 89.8%。这种增强的光催化活性是由于从纯 Ag 转移 BiVO_4 可见光下导带电子, 然后迅速转移到 AgBr 的价带, 而光生空穴在溴化银价带, 抑制光生电子和空穴的复合, 导致 $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 光催化剂具有较好的光催化活性。

关键词 钒酸铋, 光催化性能, 罗丹明 B

Synthesis of efficient ternary $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ Z-scheme photocatalyst by one pot

Liu Shanshan¹ Ma Jinghua² Zuo Guifu¹ Zong Peixiao¹ Wang Xiaomin¹ Xiong Dan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Key Laboratory of Inorganic Nonmetals In Hebei Province, Tangshan 063210;

2. College of Chemical Engineering, North University of Science and Technology, Tangshan 063210)

Abstract An efficient ternary silver bromide (AgBr)/silver (Ag)/bismuth vanadate (BiVO_4) ($\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$) photocatalysts with different amounts of Ag and AgBr were obtained by one pot hydrothermal method. The phase composition, micro-morphology and photocatalytic activity of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis absorption spectra (UV-Vis), respectively. UV-Vis was used to assess its degradation of rhodamine B (RhB) aqueous solution under visible-light irradiation. It was confirmed that $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ was successfully synthesized by XRD, and the photocatalysts was round or irregular polyhedron shape by SEM. Compared with the pure BiVO_4 , $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ exhibited higher photocatalytic activity. The results indicated that the $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ (8%) showed the highest RhB degradation rate, reaching up to 89.8%. Such enhanced photocatalytic activity was due to the fact that electron from the conduction band of BiVO_4 transferred to pure Ag under visible light, then quickly transferred to the valence band of AgBr , whereas photogenerated holes in the valence band of AgBr . This inhibited the recombination of photogenerated electrons and holes.

Key words BiVO_4 , photocatalysis, rhodamine B

光催化是一种有前途的光催化技术, 因其在环境修复和能源生产方面的潜在应用而受到广泛关注。它是基于可见光下半导体激发光生电子和空穴促进发生氧化还原反应^[1]。作为一个有前途的可见光响应的半导体光催化剂, 钒酸铋 (BiVO_4) 引起了

科研人员极大的研究兴趣。在过去的几十年, BiVO_4 已被广泛应用于许多领域, 如气体传感器^[2]、正温系热敏电阻^[3]、二氧化碳还原^[4-5]和可充电锂电池的固体电解质阴极材料等。单斜晶系白钨矿的 BiVO_4 具有窄的带隙 2.4 eV, 是一种重要的可

基金项目: 国家自然科学基金 (51502075, 21703065); 华北理工大学杰出青年基金项目 (JP201604)

作者简介: 刘珊珊 (1992-), 女, 硕士, 主要从事功能复合材料的研究。

联系人: 左桂福 (1982-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能材料。

见光催化剂,被广泛应用于氧气和有机污染物的光催化降解^[6-7]。近年来,由于在可见光照射条件下,BiVO₄ 有较强的光催化性能,能降解水中的污染物^[8-9],但是纯 BiVO₄ 在可见光照射条件下,光催化降解效率低,这是由于短寿命和光生电子与空穴复合率高,限制了其在实际中的应用。为了提高光催化降解效率,通过添加贵金属,如银(Ag)、金(Au)和铂(Pt)等来促进光生载流子的分离^[10-11]。Ag⁺在 BiVO₄ 光催化剂的表面通过离子交换和原位法逐渐转化为纯 Ag,影响 BiVO₄ 矩阵的活性位点,从而阻碍了光催化反应的活性^[12-13]。本研究采用一锅法合成高效的三元溴化银(AgBr)/Ag/BiVO₄ (AgBr/Ag/BiVO₄)光催化剂。电子从 BiVO₄ 导带转移到纯 Ag 上,然后迅速转移到 AgBr 的价带,这对 BiVO₄ 的活性位点没有影响矩阵。

银/溴化银(Ag/AgBr, X=Cl, Br, I)复合材料被证明在可见光照射下是非常有效和稳定的光催化剂^[14-15]。在这项研究中,BiVO₄ 的形态是通过添加表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)来控制的,这也为 AgBr 的原位形成提供溴源。在可见光照射条件下,通过降解罗丹明 B(RhB)来研究 AgBr/Ag/BiVO₄ 的光催化活性。结果与我们所了解到的催化系统类似^[16-17],电子从 BiVO₄ 导带首先转移到单质 Ag,然后与溴化银价带中的空穴重组。电子积累的 AgBr 导带将参与 O₂ 还原。同时,在 BiVO₄ 价带上的空穴直接降解 RhB。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸银(分析纯),天津天感化学技术有限公司;硝酸铋、偏钒酸铵、罗丹明 B、无水乙醇、CTAB,均为分析纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 仪器

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;水热反应釜(KH-200mL 型),上海凌科实业发展有限公司;氙气灯(CEL-HXF500 型,500W),北京中教金源科技有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型),上海精宏实验设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT100 型),日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型),德国布鲁克公司;紫

外-可见分光光度计(UV-Vis, 1240 型),日本岛津公司;机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型),德国艾卡公司;离心机(LD4-8 型),北京京立离心机有限公司。

1.3 AgBr/Ag/BiVO₄ 的制备

(1)称取 0.351g 偏钒酸铵溶于 30mL 蒸馏水中(加热溶解),冷却至室温,得溶液 A。

(2)称取溶解有 1.093g CTAB 的水溶液 60mL 加到溶液 A 中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌 30min,得溶液 B。

(3)称取 1.455g 硝酸铋加入到 30mL 蒸馏水中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌至白色悬浊液,而后边搅拌边滴加溶液 B,搅拌均匀后得溶液 C,然后加入适量的硝酸银,再继续搅拌 2h,待硝酸银完全溶解后加入到水热反应釜(KH-200mL 型,上海凌科实业发展有限公司)中,将反应釜放入电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型,上海精宏实验设备有限公司)分别于 70~170℃,反应 4~24h。

(4)反应完成后,将反应釜冷却至常温,将所得样品分别用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤 3 次,最后将制备的物质采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃干燥 12h,结束后采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)研磨装袋。根据上面的方法,采用硝酸银用量分别占 BiVO₄ 用量的 2%(摩尔百分比,下同)、5%、8%、11%、15%制备了一系列不同配合比的 AgBr/Ag/BiVO₄ 纳米复合材料,制得的样品记为 x-AgBr/Ag/BiVO₄ (x=2%、5%、8%、11%、15%)。

1.4 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品的晶相组成进行测试,衍射波长 $\lambda=0.15406\text{nm}$,衍射角范围 10~60°。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型,德国布鲁克公司)对样品进行红外表征,测试波数范围 400~4000cm⁻¹。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT100 型,日本电子株式会社)对样品的微观结构进行测试。

光催化效率测试。采用氙气灯(CEL-HXF500 型,500W,北京中教金源科技有限公司)照射条件下,以罗丹明 B 为目标降解物,通过对罗丹明 B 脱色检测复合物的光催化效率。称取罗丹明 B 水悬浮液(50mL、5mg/L)和 200mg AgBr/Ag/BiVO₄

复合物分别放置在石英管中。在光照前,将悬浮液在黑暗中,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5型,德国艾卡公司)搅拌30min,以实现催化剂和染料之间的吸附-解吸平衡。每隔30min取该悬液4mL,采用离心机(LD4-8型,北京京立离心机有限公司)离心6min,8000r/min,取上清液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1600型,日本岛津公司)测定其吸光度,波长设定为554nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

AgBr/Ag/BiVO₄的XRD谱图见图1。从图可以看出,BiVO₄是单斜相白钨矿型(PDF48-0744),表明通过水热法制得的AgBr/Ag/BiVO₄具有较高的纯度,在38.1°和44.3°处的衍射峰是立方相Ag的衍射峰(PDF04-0783),这与Wang等^[18]的研究结果相似,在30.9°和44.3°处的衍射峰属于AgBr的衍射峰(PDF06-0438),分别对应(200)和(220)晶面。研究结果表明,随着硝酸银用量的增加,AgBr衍射峰的相对强度越强^[19]。这是由于良好的结晶度和银含量增加所致,表明成功制得复合光催化剂。

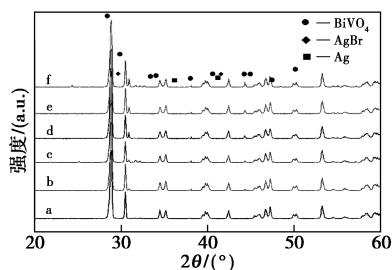


图1 AgBr/Ag/BiVO₄的XRD谱图

(a:0% Ag/BiVO₄;b:2% Ag/BiVO₄;c:5% Ag/BiVO₄;
d:8% Ag/BiVO₄;e:11% Ag/BiVO₄;f:15% Ag/BiVO₄)

2.2 SEM 分析

8% AgBr/Ag/BiVO₄的SEM图见图2。从图可以看出,硝酸银用量占BiVO₄用量为8%,制得的8% AgBr/Ag/BiVO₄是圆形的或不规则的多面体形状,表面比较光滑,分散比较均匀。

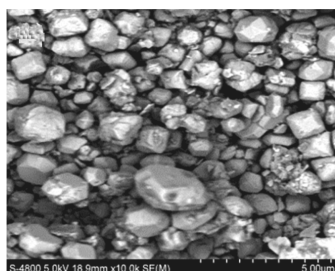


图2 8% AgBr/Ag/BiVO₄的SEM图

2.3 AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B的光催化降解性能分析

2.3.1 硝酸银用量对光催化降解率的影响

硝酸银用量不同的AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率的影响见图3。从图可以看出,随着硝酸银用量的增加,AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B的光催化降解率呈增大态势,在硝酸银用量为8%制得的8% AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B的降解率最高达到74.8%,其原因是银的存在使电子和空穴有效分离,提高了降解能力,但在硝酸银用量超过8%条件下,对BiVO₄表面的过度银覆盖降低其光利用率,因此光催化降解率明显下降。

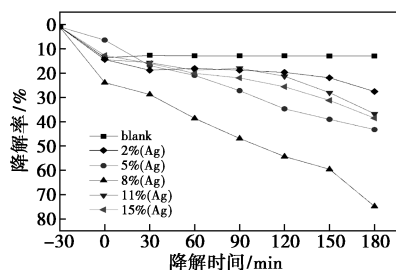


图3 硝酸银用量不同的AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率的影响

2.3.2 反应时间对光催化降解率的影响

反应时间不同AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率的影响见图4。从图可以看出,8% AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率随着反应时间的增加而呈增大态势,在反应时间为12h条件下,达到最高值88.9%,随着反应时间继续增加条件下,8% AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率呈下降态势。

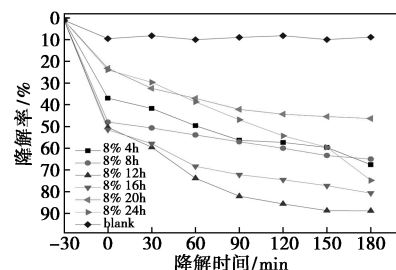


图4 反应时间不同AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率的影响

2.3.3 反应温度对光催化降解率的影响

反应温度不同AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B光催化降解率的影响见图5。从图可以看出,在不同温度条件下,制得的8% AgBr/Ag/BiVO₄对罗丹明B的光催化率随反应温度的增加而呈增长态势,

在反应温度为 90℃ 条件下, 8% AgBr/Ag/BiVO₄ 对罗丹明 B 的光催化率最高达到 89.8%, 在反应温度 >90℃ 条件下, 8% AgBr/Ag/BiVO₄ 对罗丹明 B 的光催化降解率呈下降态势。

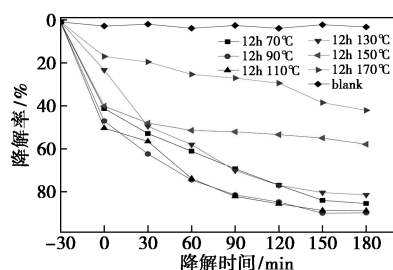


图 5 反应温度不同 AgBr/Ag/BiVO₄ 对罗丹明 B 光催化降解率的影响

2.3.4 光催化机理分析

在可见光照射条件下, AgBr/Ag/BiVO₄ 光催化剂具有 Z 型光催化机制, AgBr 和 BiVO₄ 分别有 2.6 eV 和 2.4 eV 带隙^[7,20]。一般来说,在可见光照射条件下, BiVO₄ 的光生电子和空穴会迅速重组,极大地阻碍了它在光催化方面的进一步应用^[21]。本研究制得的 AgBr/Ag/BiVO₄ 三元异质结构具有 Z 型机制,有效促进了光生电子和空穴的分离,金属银在降解罗丹明 B 中起重要的作用。可见光照射 AgBr/Ag/BiVO₄ 光催化剂的 Z 型光催化机理见图 6。从图可以看出,制得的 AgBr/Ag/BiVO₄ 在可见光照射条件下,电子从 BiVO₄ 的导带转移到银,然后迅速转移到 AgBr 的价带,与溴化银价带空穴是重新复合,因此在 AgBr 导带电子的积累导致更多的负电位,同时位于 BiVO₄ 价带的空穴可以直接降解罗丹明 B。

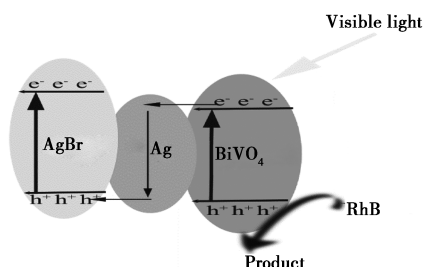


图 6 可见光照射 AgBr/Ag/BiVO₄ 光催化剂的 Z 型光催化机理

3 结论

采用一锅水热法成功合成了一系列不同银含量的 AgBr/Ag/BiVO₄ 光催化剂。银含量、反应时间和反应温度是制备 AgBr/Ag/BiVO₄ 光催化剂的重

要参数。制得的 AgBr/Ag/BiVO₄ SEM 为圆形或不规则的多面体形状,由单斜相 BiVO₄、立方相 Ag 和立方相 AgBr 组成,在硝酸银含量为 8%,反应温度为 90℃,反应时间为 12h 条件下制得的 AgBr/Ag/BiVO₄ 光催化剂的光催化活性最高,对罗丹明 B 的降解率达到 89.8%,具有较好的降解性能。

参考文献

- [1] He R, Cao S, Zhou P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(7): 989-1007.
- [2] Sun Y, Wu C, Long R, et al. Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature[J]. Chemical Communications, 2009, 30(30): 4542-4544.
- [3] 冯德圣. 钒酸铋基半导体功能材料的制备与性能研究[D]. 淮南市: 安徽理工大学, 2015.
- [4] 毛劲, 柴波, 曾鹏, 等. BiVO₄ 可见光光催化还原 CO₂ 的性能研究[C]. 武汉: 中国太阳能学会、中国化学会, 2012.
- [5] Navalón S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, et al. Photocatalytic CO₂ reduction using non-titanium metal oxides and sulfides[J]. Chemsuschem, 2013, 6(4): 562-577.
- [6] Min Z, Hao B W, Jian B, et al. Ordered macroporous BiVO₄ architectures with controllable dual porosity for efficient solar water splitting[J]. Angewandte Chemie, 2013, 52(33): 8579-8583.
- [7] Jo W J, Jang J W, Kong K J, et al. Phosphate doping into monoclinic BiVO₄ for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(13): 3147-3151.
- [8] Li J, Cui M, Guo Z, et al. Preparation of p-n junction BiVO₄/Ag₂O heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2015, 151: 75-78.
- [9] Xi Z, Ai Z, Jia F, et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄, with different crystalline phases[J]. Materials Chemistry & Physics, 2007, 103(1): 162-167.
- [10] Warwick M E A, Binions R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(10): 3275-3292.
- [11] Zhang B, Li J, Chong R, et al. Selective oxidation of sulfides on Pt/BiVO₄ photocatalyst under visible light irradiation using water as the oxygen source and dioxygen as the electron acceptor[J]. Journal of Catalysis, 2015, 332: 95-100.
- [12] Guo J F, Ma B, Yin A, et al. Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag-AgI/Fe₃O₄@SiO₂, magnetic nanoparticle under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 101(3/4): 580-586.

(下转第 180 页)