

Ba²⁺ 掺杂 BiVO₄ 光催化降解罗丹明 B 的性能研究

邵艳秋¹ 王丽杰^{1,2*} 郑友进² 于 平^{1,2} 王星月^{1,2}

(1.牡丹江师范学院化学化工学院,牡丹江 157011;
2.黑龙江省新炭-基功能与超硬材料重点实验室,牡丹江 157011)

摘 要 利用半导体光催化剂解决环境污染问题是当今世界的研究热点。利用水热法制备了不同 Ba²⁺ 掺杂量的 BiVO₄ 光催化剂,并利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(EDS)表征手段研究其结构及形貌特征,同时通过降解罗丹明 B(RhB)评价其光催化活性。结果表明:制备的 BiVO₄ 具有哑铃状形貌,为单斜白钨矿结构。Ba²⁺ 可能取代了晶胞中 Bi³⁺ 的位置,不仅导致 BiVO₄ 晶体结构的变化,而且提高了 BiVO₄ 的光催化活性,最佳掺杂量样品 0.1 Ba²⁺:BiVO₄ 在模拟太阳光的照射下 2h 的降解效率可达 31%,为进一步提高 BiVO₄ 的光催化活性提供了实验基础。

关键词 钒酸铋,掺杂,光催化降解,罗丹明 B

Study on photocatalytic degradation of Rh B by Ba²⁺ doped BiVO₄

Shao Yanqiu¹ Wang Lijie^{1,2} Zheng Youjin² Yu Ping^{1,2} Wang Xingyue^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Mudanjiang Normal University,
Mudanjiang 157011;2.Heilongjiang Province Key Laboratory of New Carbon-Base Functional and
Superhard Material,Mudanjiang 157011)

Abstract The use of semiconductor photocatalysts to solve environmental pollution problems is a hot research topic in the world today. BiVO₄ photocatalysts with different Ba²⁺ doping amount were prepared by hydrothermal method, and their physical and chemical properties were studied by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). At the same time, its photocatalytic activity was evaluated by degradation of Rh B. The results shown that the prepared BiVO₄ had a dumbbell-like morphology and was a monoclinic scheelite structure. Ba²⁺ may replace the position of Bi³⁺ in the unit cell, which not only led to the change of BiVO₄ crystal structure, but also improved the photocatalytic activity of BiVO₄. The optimum doping amount of 0.1 Ba²⁺:BiVO₄ can be degraded by 31% under simulated illumination for 2 hours. Further improving the photocatalytic activity of BiVO₄ provided an experimental basis.

Key words BiVO₄, doping, photocatalytic degradation, Rh B

能源短缺和环境污染已成为当今世界最棘手的问题。如何解决环境污染问题已经成为目前研究的重点和难点^[1]。利用清洁能源太阳能,以半导体为载体进行光催化降解是解决环境污染的有效手段。作为半导体家族的重要一员,钒酸铋由于无毒、稳定性强、合适的能带结构(2.4eV),在光催化领域具有很大的应用前景^[2]。但由于 BiVO₄ 具有光生电子-空穴对难分离、易复合等缺点,导致其光催化效率

低,因此常需对其进行改性,如离子掺杂、构建异质结构、表面形貌修饰等方法来提高其光催化活性^[3-5]。

离子掺杂是通过金属或非金属离子的掺杂,影响 BiVO₄ 的能带结构,降低光生电荷载流子传输的阻力,从而提高电荷载流子的分离效率来提高 BiVO₄ 的光催化活性。例如 Ge 等^[6] 掺杂的 Pd 以氧化钯的形式存在,提高了复合样品的光催化能力,在光照 15h 后可以完全降解甲基橙。其中 PdO 粒

基金项目:牡丹江师范学院科研项目(JG2017001);牡丹江师范学院研究生科技创新项目(kjcx2018-26mdjnu);黑龙江省教育厅科研备案项目(1352MSYYB006)

作者简介:邵艳秋(1969-),女,博士,教授,主要从事多相催化材料的研究。

联系人:王丽杰,女,硕士研究生,主要从事金属氧化物光催化降解有机污染物的研究。

子起到电子陷阱的作用,通过增强光生电子-空穴对的分离,进而提高光催化活性。Chen 教授则发现 W 的掺杂能激活周围的 V 原子成为活性位点,形成活性表面态,降低表面电荷传输的阻力,从而提高了表面电荷传输效率^[7]。Wang 等^[8]利用基于 BiVO_4 和 WO_3 的 Z 方案光催化原理设计了 BiVO_4 - WO_3 光阳极。利用金属 W 作为电子介质,极大地提高了 BiVO_4 的光电化学性能。同时,在 BiVO_4 表面涂覆 WO_3 可以抑制 BiVO_4 中 V 元素向电解液中的释放,并限制其腐蚀,从而提高光电化学稳定性。为提高单斜白钨矿 BiVO_4 对染料降解的光催化活性,Shan 等^[9]采用溶胶-凝胶法合成了异质核(BiVO_4)/壳($\text{BiVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$)样品。当 Eu^{3+} 被掺杂时,样品的能带吸收边缘移动到更长的波长,这增加了可见光的吸收特性和每个形式的光催化活性。

本研究通过水热法将 Ba^{2+} 掺杂在 BiVO_4 中,通过掺杂不同量的 Ba^{2+} ,探索 Ba^{2+} 掺杂对 BiVO_4 的形貌、结构及光催化活性的影响,为进一步提高 BiVO_4 的光催化活性提供实验研究基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸,西陇化工股份有限公司;罗丹明 B, Sigma 公司;五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、偏钒酸钠(NaVO_3)、硝酸钡、乙醇,国药集团化学试剂有限公司;所有试剂均为分析纯,没有进一步提纯。

氙灯(PL-XQ500 型),常州仪器科技有限公司;新世纪紫外-可见分光光度计(T6 型),北京谱析通用仪器有限公司;纯水机(Master-S15UVF 型),上海和泰仪器有限公司;台式高速离心机(HT16MM 型),湖南赫西仪器装备有限公司;烘箱(DHG-9023A 型),上海一恒科学仪器有限公司;水浴锅(HH-M2 型),上海赫田科学仪器有限公司;马弗炉(SGM-012/15A 型),洛阳西格玛炉业有限公司;分析天平(SQP 型),塞多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 的制备

以五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和偏钒酸钠(NaVO_3)为铋源和钒源,摩尔比为 1:1。溶液 A: 0.001mol $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 5mL 去离子水和 0.3mL 浓硝酸(65% HNO_3)。溶液 B: 0.001mol NaVO_3 溶于 5mL 去离子水中。然后,将 B 液缓慢倒入到 A 液中,并不断搅拌 1min

后,再加入 9.7mL 去离子水搅拌 1min,水浴反应 3h,用乙醇-去离子水反复洗涤沉淀 2 遍,在 80℃ 下干燥,制得 BiVO_4 粉末。最后将制备的 BiVO_4 粉末在 500℃ 下煅烧 30min 后得到 BiVO_4 光催化剂。将掺杂质量分数 10%、30%、50% 的 Ba^{2+} 分别标记为 0.1 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 、0.3 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 和 0.5 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 。

1.3 光催化反应

以 300W 氙灯为光源,通过对 BiVO_4 在模拟太阳光(AM1.5G)照射下降解罗丹明 B 的光催化活性进行了研究。分别用 BiVO_4 和 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 对浓度为 10mg/L 的罗丹明 B 溶液进行光催化降解实验。光照前,将反应体系在黑暗中搅拌 30min,建立吸附-解吸平衡。在光照过程中,每隔 30min 取出 1mL 悬浮液,离心,用紫外-可见分光光度计分析罗丹明 B 上清液的浓度。在波长为 554nm 处测定反应前后对罗丹明 B 溶液的吸光率,计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 BiVO_4 、0.1 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 、0.3 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 和 0.5 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 的 XRD 谱图。

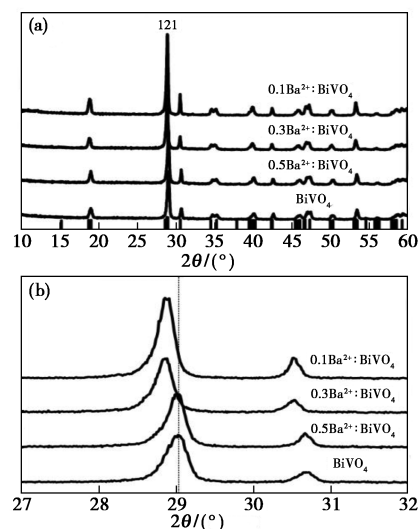


图 1 BiVO_4 、0.1 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 、0.3 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 和 0.5 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 的 XRD 谱图

[(a)峰值在 10~60°;(b)峰值在 27~32°]

由图可见, BiVO_4 属于单斜白钨矿,符合 PDF 卡片:14-0688。0.1 $\text{Ba}^{2+}:\text{BiVO}_4$ 的 XRD 谱图中 2θ 在 27° 和 32° 处的移动,分别对应于 (121) 和 (040) 平面。由于 Ba^{2+} 的引入,这些峰向左移动,这表明复合物中 Ba^{2+} 掺杂剂的增加导致其局部晶体结构发

生了微小变化,Ba²⁺成功引入到BiVO₄晶体结构中。

2.2 SEM分析

图2为BiVO₄、0.1 Ba²⁺:BiVO₄、0.3 Ba²⁺:BiVO₄和0.5 Ba²⁺:BiVO₄的SEM图。

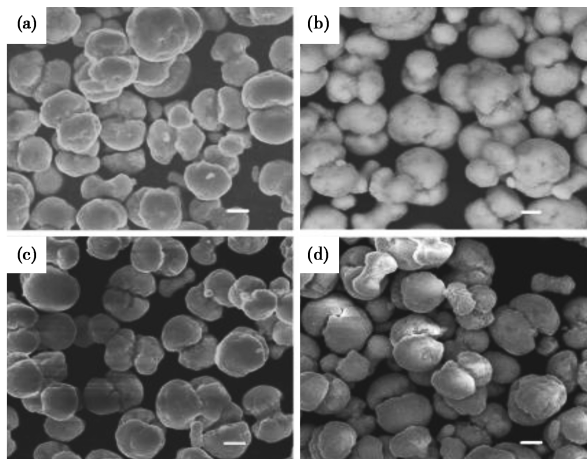


图2 BiVO₄(a)、0.1 Ba²⁺:BiVO₄(b)、0.3 Ba²⁺:BiVO₄(c)和0.5 Ba²⁺:BiVO₄(d)的SEM图

由图可见,BiVO₄为哑铃状,BiVO₄大小在6μm左右。掺杂Ba²⁺后BiVO₄的形貌基本上没有发生明显的变化,依然为哑铃状,这说明Ba²⁺的掺杂对BiVO₄形貌的影响非常小。

2.3 EDS分析

图3为0.1 Ba²⁺:BiVO₄的EDS谱图。

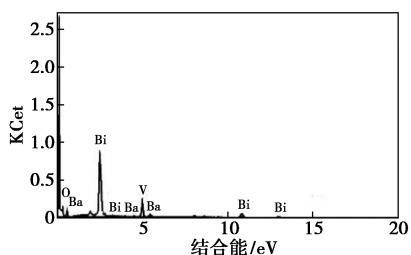


图3 0.1 Ba²⁺:BiVO₄的EDS谱图

由图可见,0.1 Ba²⁺:BiVO₄中含有Bi、V、O和Ba这4种元素,并且通过EDS能谱分析软件拟合计算得出,0.1 Ba²⁺:BiVO₄粉体中Ba²⁺的掺入质量为0.64%。当掺杂量Bi:Ba的比例为1:0.1时,实际上Ba²⁺的原子百分比占0.28%。

2.4 Ba²⁺:BiVO₄的光降解活性分析

在可见光照射下使用Ba²⁺:BiVO₄催化剂样品对罗丹明B进行降解实验,催化剂投入量为0.02g,罗丹明B浓度为10mg/mL(20mL),降解时间为0~2h,每隔30min取样分析,结果见图4。

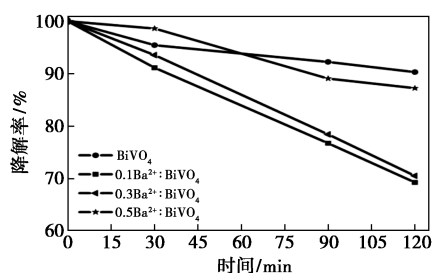


图4 时间对BiVO₄、0.1 Ba²⁺:BiVO₄、0.3 Ba²⁺:BiVO₄和0.5 Ba²⁺:BiVO₄降解罗丹明B的影响

由图可见,2h后,BiVO₄、0.1 Ba²⁺:BiVO₄、0.3 Ba²⁺:BiVO₄和0.5 Ba²⁺:BiVO₄对罗丹明B的降解量分别达到了10%、31%、30%和13%。掺杂Ba²⁺的BiVO₄降解效率是单纯BiVO₄的3倍左右。随着Ba²⁺掺杂量的逐渐增加,罗丹明B的降解量逐渐降低。这说明少量Ba²⁺的掺杂有利于降解率的提高,但是Ba²⁺大量掺杂导致其降解效率降低,这可能是由于少量Ba²⁺的引入,增加了BiVO₄电子-空穴对的分离效率;当Ba²⁺掺杂量逐渐增加后,反而成为电子和空穴的复合中心,增加了电子-空穴对的复合,因此光催化活性降低。

3 结论

利用水热法制备微米级哑铃状BiVO₄,并成功地把金属Ba²⁺掺杂在所制备的BiVO₄上。对制备的样品进行XRD、SEM及EDS分析,使用罗丹明B对其光催化性能进行测试。结果发现:

(1)SEM表明Ba²⁺掺杂前后BiVO₄样品的大小并无明显变化,说明Ba²⁺的引入不会影响BiVO₄的大小和形貌。XRD表明制备的BiVO₄以及掺杂Ba²⁺的BiVO₄均为单斜白钨矿。EDS则进一步证明Ba²⁺成功地掺杂在BiVO₄中。

(2)光催化降解实验结果表明,其中0.1 Ba²⁺:BiVO₄在可见光区降解率达到31%,是单纯BiVO₄的3倍左右。这可能是由于Ba²⁺的引入,增加了BiVO₄电子-空穴对的分离效率。这一结果为BiVO₄光催化活性的进一步提高提供了实验基础。

参考文献

- [1] Hisatomi T, Domen K. Sunlight-driven water splitting and carbon dioxide reduction by heterogeneous semiconductor systems as key processes in artificial photosynthesis[J]. Faraday Discuss, 2016, 198: 11-35.
- [2] Cai P, Zhou S M, Ma D K, et al. Fe₂O₃-modified porous Bi-

- VO₄ nanoplates with enhanced photocatalytic activity[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(2): 183-193.
- [3] Lamers M, Li W J, Favaro M, et al. Enhanced carrier transport and bandgap reduction in sulfur-modified BiVO₄ photoanodes [J]. Chem Mater, 2018, 30: 8630.
- [4] Wang Y, Tan G Q, Liu T, et al. Photocatalytic properties of the g-C₃N₄/ {010} facets BiVO₄ interface Z-scheme photocatalysts induced by BiVO₄ surface heterojunction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 37-49.
- [5] Yang J, Peng Y, Chen S, et al. Controllable synthesis of BiVO₄ with a homojunction of (110) and (040) crystal facets for photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 085501.
- [6] Ge L. Novel Pd/BiVO₄ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107(2-3): 465-470.
- [7] Zhao X, Hu J, Chen S, et al. An investigation on the role of W doping in BiVO₄ photoanodes used for solar water splitting [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20: 13637.
- [8] Wang R, Xie T, Zhang T, et al. Fabrication of FTO-BiVO₄-W-WO₃ photoanode for improving photoelectrode of inorganic and organometallic polymers and materials [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 27(6): 1750-1759.
- [9] Shan L, Ding J, Sun W, et al. Core-shell heterostructured BiVO₄/BiVO₄:Eu³⁺ with improved photocatalytic activity [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017, 27(6): 1750-1759.
- 收稿日期: 2019-07-17
修稿日期: 2019-09-17

=====

(上接第 207 页)

- [19] Pinho L, Mosquera M. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: influence of particle size and loading [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134-135: 205-221.
- [20] 葛金龙, 秦英月, 邵燕芳, 等. SiO₂/TiO₂ 复合材料的制备、表征及光催化罗丹明 B 的研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 106-108, 111.
- [21] Chen C, Xu W, Charpentier P. SiO₂ encapsulated TiO₂ nanotubes and nanofibers for self-cleaning polyurethane coatings [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 348: 226-237.
- [22] 刘潘, 郭晓宁, 南昊, 等. 炉渣制光催化剂催化降解罗丹明 B 的机理 [J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1075-1079.
- [23] Wu T, Lu G, Zhao J. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions [J]. Phys Chem B, 1998, 102(15): 5845-5851.
- [24] 李博, 仙鸽, 向延涛, 等. 低温制备二氧化钛纳米晶及其光催化性能研究 [J]. 化学与黏合, 2015, 37(6): 436-436, 457.
- [25] Rodríguez E, Márquez G, Tena M, et al. Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: the case of ofloxacin [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 178: 44-53.
- 收稿日期: 2018-09-24
修稿日期: 2018-12-04

=====

(上接第 210 页)

- [4] 付三玲, 蔡淑珍, 张晓军, 等. 水热法制备 ZnO 晶体及纳米材料研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1016-1021.
- [5] 田会娟, 郭强强, 郝斌, 等. 表面活性剂对纳米氧化锌形貌和发光性能的影响 [J]. 材料导报, 2016, 30(4): 69-72.
- [6] 刘伶俐, 汪杨. 表面活性剂对纳米材料形貌及尺寸控制的影响 [J]. 长春师范大学学报, 2014, 33(12): 62-64, 81.
- [7] 武立立. 氧化锌基纳米结构的制备表征及光电性质 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [8] 邢瑞敏, 朱金花, 刘清伟, 等. 表面活性剂种类对纳米氧化锌形貌的影响 [J]. 化学研究, 2012, 23(5): 57-60.
- [9] 余花娃, 王晶, 夏蔡娟, 等. CTAB 辅助水热合成花状氧化锌及其光催化性能 [J]. 纺织高校基础科学学报, 2017, 30(4): 541-546.
- [10] 王冰, 唐立丹, 刘哲, 等. 表面活性剂对 ZnO 纳米棒阵列生长的影响 [J]. 太阳能学报, 2013, 34(4): 610-614.
- [11] Pauporte T, Rathousky J. Growth mechanism and photocatalytic properties for dye degradation of hydrophobic mesoporous ZnO/SDS films prepared by electrodeposition [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2009, 117(1): 380-385.
- [12] 李飞, 李珍, 靳富江, 等. 表面活性剂对 ZnO 纳米晶形貌的影响 [J]. 功能材料, 2007, 38(Z): 63-67.
- 收稿日期: 2018-10-15