水热法合成钒酸铋及其光催化性能

高利苹,邱伟伟,陈玉萍
(滁州学院 材料与化学工程学院,安徽 滁州 239000)

摘　　要:采用水热法合成钒酸铋,并利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对合成样品进行结构及形貌表征,探究了不同 pH 合成条件对材料结构及形貌的影响. 结果表明:当反应 pH 为 9 时,产物为单斜白钨矿型的 $BiVO_4$ 小颗粒;随着反应 pH 值的下降,产物晶型发生改变,pH 为 2 时,产物中出现了四方锆石晶型;产物形貌由小颗粒向多面体转变,最终转变为片状 $BiVO_4$. 以 10 mg/L 的罗丹明 B 为目标物,研究所制得样品在可见光下的光催化性能. 结果表明,pH 为 9 条件下合成的 $BiVO_4$ 小颗粒在催化反应 90 min 内对罗丹明 B 降解率可达到 40%,为进一步提高 $BiVO_4$ 的降解性能提供一定的实验基础.

关　键　词:$BiVO_4$;pH;光催化降解;罗丹明 B
中图分类号:X703.1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1673 - 1670(2021)05 - 0043 - 05

0　引言

环境污染问题一直以来就是人们最为关心的问题之一. 由于社会快速发展,产生了许多有机污染物,所以研究如何有效降解有机污染物已成为人们急需解决的问题. 早期,TiO_2、ZnO 和 $SrTiO_3$ 等被认为是降解有机污染物的有效的光催化剂,但大的带隙和相对稳定性问题限制了它们在可见光区域的应用[1-2]. 因此,寻找能够在可见光下有效降解有机物的催化剂材料已然成为众多科研工作者的研究方向.

钒酸铋($BiVO_4$)是一种典型的三元半导体氧化物材料,具有良好的化学稳定性,直接能带约为 2.4 eV,具有较好的可见光响应活性与催化性能[3-5]. $BiVO_4$ 材料具有 3 种主要晶型:单斜晶系白钨矿结构、四方相锆英石结构和四方晶系白钨矿结构[6-8]. 其中,单斜晶系 $BiVO_4$ 被广泛报道具有良好的光催化性能[9-10]. 郭佳等[11]用水热法在不同 pH 反应液体系中制备得到了不同形貌的 $BiVO_4$,发现在反应液 pH 为 2、4 和 6 时均可得到高纯度单斜相 $BiVO_4$,且均具有较高的结晶度和光催化活性. 李川等[12]制备的片状单斜相 $BiVO_4$ 相较于混合相(单斜相和四方相)$BiVO_4$ 具有较好的亚甲基蓝光降解效果. 众多研究发现催化剂材料形貌对其性能也有一定的影响,其原因为形貌的改变可影响催化剂的比表面积及暴露晶面,进而改变其光催化性能. Fan 等[13]通过简单调节表面活性剂的加入量,水热合成了一系列不同形貌的 $BiVO_4$,其中花状 $BiVO_4$ 降解亚甲基蓝效果最佳. 于欣鑫等[14]采用水热法,改变表面活性剂和溶剂制备了 3 种不同形貌的 $BiVO_4$,其中药片状 $BiVO_4$ 在全光谱和可见光 3 h 下的降解率分别为 100% 和 63%,具备较好的光催化性能.

笔者通过改变反应溶液的 pH,对 $BiVO_4$ 进行结构和形貌调整,研究其在可见光下对罗丹明 B 的光催化降解性能.

1　实验部分

1.1　样品的制备

实验试剂:硝酸、罗丹明 B、氨水、五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)、十二烷基苯磺酸钠,所有试剂均为分析纯,未进行进一步提纯. 实验过程所用去离子水为自制超纯水.

采用水热法制备 $BiVO_4$. 具体步骤为:称取 1.224 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于 50 mL 浓度为 2 mol/L HNO_3,加入 0.3 g 十二烷基苯磺酸钠(SDBS),超声波震荡 10 min 后置于磁力搅拌器中搅拌得到 A 溶液. 称取 0.314 g NH_4VO_3 溶于 50

收稿日期:2021 - 08 - 09
基金项目:安徽省大学生创新创业训练项目(2020CXXL107)
作者简介:高利苹(1987—　),女,河南省卫辉市人,理学博士,滁州学院材料与化学工程学院讲师,主要从事纳米无机功能材料研究.

mL 浓度为 2 mol/L 的氨水中,超声震荡 30 min 得到 B 溶液. 在磁力搅拌下将 B 溶液逐滴加到 A 溶液中,形成淡黄色悬浊液,用一定浓度的氨水将溶液 pH 值调节至 9,形成黄色的悬浊液. 将悬浊液陈化 1 h 后弃去部分上层清液,然后将其转移至 100 mL 的高压反应釜中,于 160 ℃下反应 12 h 得到黄色沉淀,用去离子水和无水乙醇交叉洗涤 3 次,然后将离心洗涤产物置于 80 ℃烘箱中干燥 12 h,从而得到最终产物 $BiVO_4$,记作 $BiVO_4$(a). 具体流程如图 1 所示. 其他条件不变,调节 pH 为 7 和 2,记作 $BiVO_4$(b)和 $BiVO_4$(c).

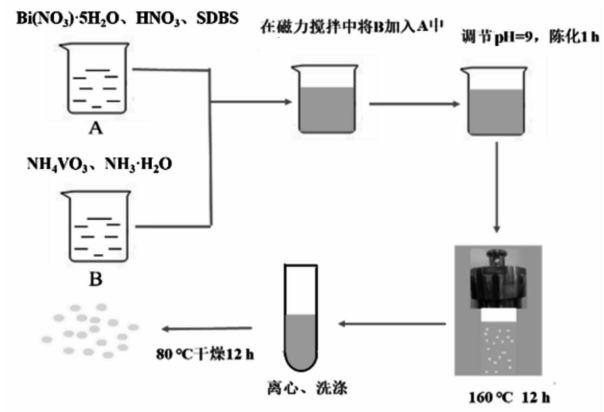


图 1 $BiVO_4$ 纳米材料合成示意图

1.2 样品表征

采用德国 Bruker 的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对样品进行物相表征. 扫描步长为 0.03 °/s,记录 2θ 从 10°到 70°的数据. 钨灯丝扫描电子显微镜(HITACHI SU-1500)观测样品的形貌. 吸光度采用 Varian Cary100 Scan 型分光光度计进行测定.

1.3 光催化测试

$BiVO_4$ 材料的光催化性能以 10 mg/L 罗丹明 B 的褪色加以考查. 采用的仪器为南京胥江机电厂的 XPA-7 型光化学反应仪,以 300 W 的氙灯为光源,用来模拟太阳光的照射. 在光照前,将反应体系在黑暗中搅拌 30 min,完成暗吸附,建立吸附-解吸平衡. 在光照过程中,每隔 15 min 取出 4 mL 悬浮液进行离心,用紫外-可见分光光度计在波长 554 nm 处对罗丹明 B 上清液进行吸光度测试,计算降解率.

2 结果与讨论

2.1 样品结构与形貌分析

图 2 为 $BiVO_4$(a)的 XRD 图谱. 由图可知,其衍射峰 2θ 为 18.669°,18.988°,28.822°,39.782°,53.31°和 58.53°,分别对应晶面(110),(011),(−121),(−141),(310)和(321),所有衍射峰的位置与标准图谱(PDF#14-0688)相符,无任何杂质峰出现,所得产品为纯的单斜白钨矿型 $BiVO_4$. 尖锐的衍射峰表明该 $BiVO_4$ 纳米材料结晶性较好.

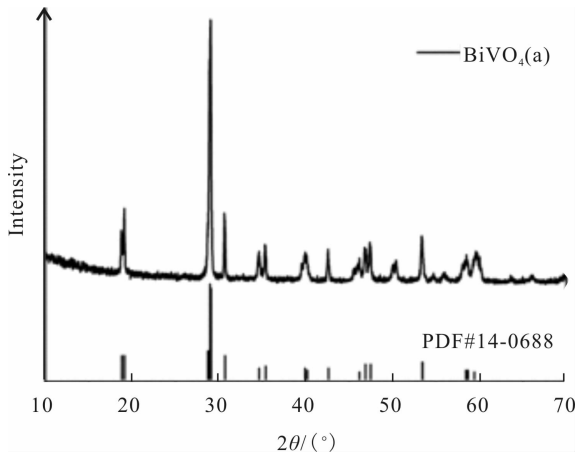
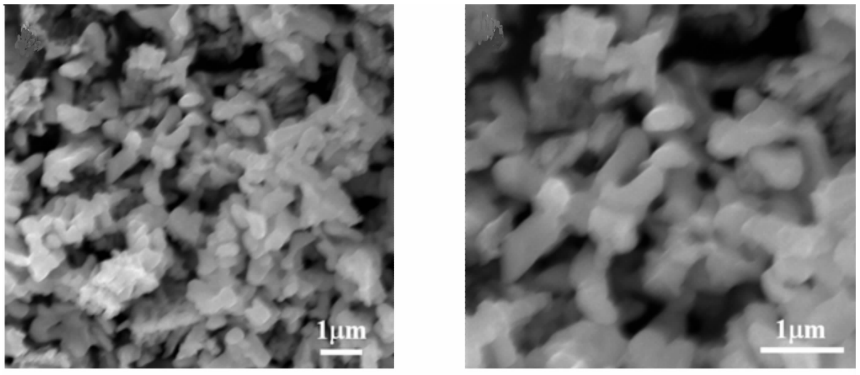


图 2 $BiVO_4$(a)的 XRD 图谱

图 3 为 $BiVO_4$(a)的 SEM 图谱. 由图 3(a)可知,合成的样品为小颗粒状,分散性较好,大小相对较均匀,尺寸不超过 1 μm. 由图 3(b)可清晰看出,这些不规则小颗粒中存在少量尺寸较小的棒状及片状 $BiVO_4$.



(a)低倍 (b)高倍

图 3 $BiVO_4$(a)的 SEM 图谱

据文献报道[12,15],反应溶液的 pH 对其结构有着显著的影响,且酸性过强不利于单斜相 $BiVO_4$ 的生成. 图 4 为改变 pH 获得产物 $BiVO_4$(b)和 $BiVO_4$(c)的 XRD 图谱,由图可以看出,$BiVO_4$(b)的衍射峰与标准图谱 PDF#14-0688 相符,为单斜白钨矿型,且与 $BiVO_4$(a) 同属一种晶型. $BiVO_4$(c)为单斜白钨矿型和四方锆石型的混合相. 由此可以说明 pH 的改变对产物晶型改变确实存在一定的影响.

反应溶液 pH 改变对 $BiVO_4$ 形貌同样具有一定的影响. 文献[12]指出 pH 的改变会导致晶体界面张力的改变,进而影响晶体表面 H^+ 的浓度,导致各晶面上的表面自由能有明显差异. 在晶体生长过程中,表面自由能高的晶面上晶体生长速度较快,表面自由能低的晶面上晶体生长速度较慢,因此改变 pH 会得到不同形貌的 $BiVO_4$. 图 5 为改变 pH 获得样品的 SEM 图. 由图 5(a)可知,pH 为 7 时制备的样品其结构为八面体和其他多面体的混合体,具有很明显的棱角,棱长超过了 1 μm. 降低溶液的 pH 为 2(图 5(b)),合成的样品大部分呈现单独的片状,长度约为 1 μm.

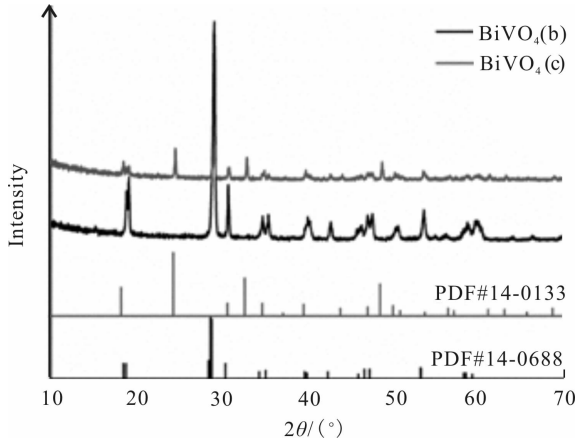
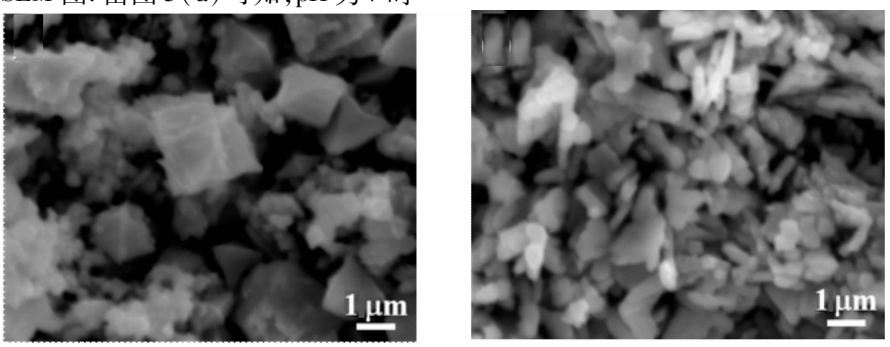


图 4　不同 pH 值下样品的 XRD 图谱



(a) pH=7　　(b) pH=2

图 5　不同 pH 条件下 $BiVO_4$ 样品的 SEM 图谱

2.2　光催化性能测试分析

利用罗丹明 B 对不同 pH 条件下制备的$BiVO_4$的可见光催化性能进行测试. 由图 6 可知,不同 pH 条件下制备的 $BiVO_4$ 的可见光催化性能存在显著差异. 在相同的反应体系中光照 90 min 后,pH 为 9 时制备的 $BiVO_4$ 对罗丹明 B 催化降解效果最好,降解率可达 40%,而 pH 为 2 和 7 时合成的 $BiVO_4$ 对罗丹明 B 的催化降解率不到 23%. 单斜相 $BiVO_4$具有较低的带隙能,通常情况下单斜相 $BiVO_4$的光催化活性比四方相高. 结合 XRD 分析可知,pH 为 2 时制备的 $BiVO_4$ 主要为四方相和单斜相的混合相,由于四方相带隙能较高,因此整体催化效率不高;pH 为 7 时虽为纯单斜相 $BiVO_4$,但其形貌为不规则的多面体,与罗丹明 B 反应液接触面积小,因而催化效率也不高;pH 为 9 时合成的样品为纯单斜相 $BiVO_4$,其形貌较均匀,尺寸较小,与反应液接触面积较大,因此其催化效率较高.

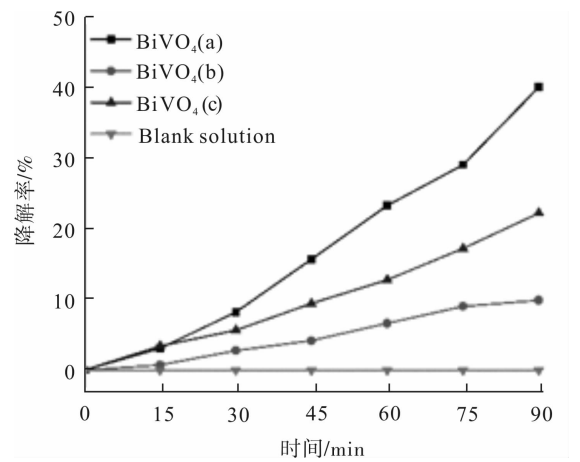


图 6　罗丹明 B 溶液在不同条件下的光催化降解曲线

表 1 为文献中报道的 $BiVO_4$ 基催化剂对罗丹明 B 的降解率. 通过对比可发现,水热法制备的 $BiVO_4$ 颗粒与 $MnO_2/BiVO_4$[16]、哑铃状 $0.3Ba^+$:$BiVO_4$[17]、长方体状 $BiVO_4$[18]、药片状 $BiVO_4$[14]相比,具有较高的降解率. 对比研究发现,对 $BiVO_4$

掺杂其他金属离子或金属氧化物后,材料对罗丹明 B 降解率的提升有着良好的作用. 因此在光催化剂材料中掺杂其他的金属或者金属氧化物来提高降解性能是一个很重要的研究方向.

表 1 不同 $BiVO_4$ 基催化剂对罗丹明 B 溶液降解性能的对比

不同 $BiVO_4$ 基材料	催化剂含量/mg	罗丹明 B 浓度/(mg/L)	反应时间/min	降解率/%	参考文献
$MnO_2/BiVO_4$	30	10	90	26.39	[16]
哑铃状 $0.3Ba^+$: $BiVO_4$	20	10	120	30	[17]
哑铃状 $BiVO_4$	20	10	120	10	[17]
长方体状 $BiVO_4$	–	10	140	24	[18]
药片状 $BiVO_4$	–	10	90	~30	[14]
$BiVO_4$ 颗粒	30	10	90	40	本文

2.3 光催化机理分析

图 7 为 $BiVO_4$ 光催化降解罗丹明 B 的机理. 罗丹明 B 溶液试管内加入一定量 $BiVO_4$ 催化剂,在可见光照射下进行催化降解. 太阳光具有一定的能量,当照射在半导体粒子上的能量大于其能带隙时,价带中的电子会被激发跃迁到导带上,而在价带上留下空穴,从而形成电子-空穴对. 这种光生空穴具有较强的氧化电位:一方面,可直接氧化罗丹明 B 分子;另一方面,光生空穴会氧化 H_2O 形成 ·OH, ·OH 进一步与有机物反应,使罗丹明 B 分解脱色. $BiVO_4$ 中存在的电子可以吸附 O_2 生成 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 和罗丹明 B 进一步反应,最终使其转变为 CO_2 和 H_2O[19-20].

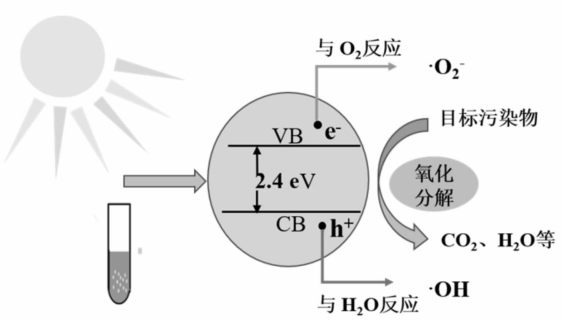


图 7 光催化降解罗丹明 B 的机理

3 结论

采用水热法制备 $BiVO_4$ 催化剂材料,通过改变反应 pH 调整产物的晶型和形貌. 当 pH 为 9 和 7 时产物均为纯的单斜白钨矿型,而当 pH 降为 2 时,产物为单斜白钨矿型与四方锆石型的混合相. 随着 pH 值变小,产物形貌由小颗粒向多面体转变,最终转变为片状 $BiVO_4$. 可见光催化降解实验结果表明:在 pH 为 9 的条件下所制得的 $BiVO_4$ 90 min 催化反应罗丹明 B 降解率可达 40%,远高于 pH 为 7 和 2 时产物的降解率. $BiVO_4$ 作为可见光响应的半导体催化剂,将在太阳光降解有机污染物领域得到广泛的应用.

参考文献:

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69 – 96.

[2] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6503 – 6570.

[3] YUN L M, YANG Z X, YU Z B, et al. Synthesis of four-angle star-like CoAl-MMO/$BiVO_4$ P-N heterojunction and its application in photocatalytic desulfurization [J]. RSC Advances, 2017, 7(41): 25455 – 25460.

[4] WU J, DUAN F, ZHENG Y, et al. Synthesis of Bi_2WO_6 nanoplate-built hierarchical nest-like structures with visible-light-induced photocatalytic activity [J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2007, 111(34): 12866 – 12871.

[5] AGUILERA-RUIZ E, GARCÍA-PÉREZ U M, DE LA GARZA-GALVÁN M, et al. Efficiency of $Cu_2O/BiVO_4$ particles prepared with a new soft procedure on the degradation of dyes under visible-light irradiation [J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 361 – 367.

[6] 李佳怡,王冠龙,孔宇,等. CQDs-多孔 $BiVO_4$ 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 大连工业大学学报, 2019, 38(5): 349 – 353.

[7] WANG Y J, WANG Q S, ZHAN X Y, et al. Visible light driven type Ⅱ heterostructuresandtheirenhanced photocatalysis properties: A review [J]. Nanoscale, 2013, 5(18):

8326 – 8339.

[8] LI H B, LIU G C, DUAN X C. Monoclinic $BiVO_4$ with regular morphologies: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 9 – 13.

[9] HU Y, FAN J, PU C C, et al. Facile synthesis of double cone-shaped $Ag_4V_2O_7/BiVO_4$ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity for environmental purification[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 337: 172 – 183.

[10] SUN S M, WANG W Z. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application [J]. RSC Advances, 2014, 4: 47136 – 47152.

[11] 郭佳,朱毅,张渊明,等. 不同结构形貌 $BiVO_4$ 的水热制备及可见光催化性能[J]. 无机材料学报, 2012, 27(1): 26 – 32.

[12] 李川,沈楠,李泽超,等. pH 对 $BiVO_4$ 结构及其可见光催化活性的影响[J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(3): 40 – 44.

[13] FAN H M, WANG D J, WANG L L, et al. Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of $BiVO_4$ with different morphologies: An efficient visible-light photocatalyst [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (17): 7758 – 7762.

[14] 于欣鑫,张秀芳,李志鹏. 不同形貌 $BiVO_4$ 光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 大连工业大学学报, 2020, 39(3): 188 – 192.

[15] 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.

[16] 刘景景. 二氧化锰/钒酸铋复合光催化剂的制备及性能[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(4): 644 – 651.

[17] 邵艳秋,王丽杰,郑友进,等. Ba^{2+} 掺杂 $BiVO_4$ 光催化降解罗丹明 B 的性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 211 – 214.

[18] 沈钱莉,娄正松. 钒酸铋的水热合成及光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. 江苏理工学院学报, 2017, 23(6): 35 – 39.

[19] 黎素,张博,谢春生,等. Bi-FeC_2O_4 复合催化剂活化过硫酸盐降解罗丹明 B[J]. 环境科学学报, 2021, 41(7): 2796 – 2805.

[20] 李厚芬,薛帅,曹雅洁,等. 类单晶纳米片状 WO_3 的制备及其光催化性能[J]. 中国环境科学, 2021, 41(4): 1615 – 1623.

(责任编辑:王彦江)

Hydrothermal Synthesis of $BiVO_4$ and Its Photocatalytic Performance Research

GAO Liping, QIU Weiwei, CHEN Yuping

(School of Material and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou, Anhui 239000, China)

Abstract: Bismuth vanadate powders were prepared by hydrothermal method. The structure and morphology of the synthesized samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The effects of different pH on the structure and morphology of the materials were investigated. The results show that: when the reaction pH is 9, the product is $BiVO_4$ small particles with monoclinic scheelite crystal. With the decrease of pH, the crystal of the product changes. When pH is 2, tetragonal zircon crystal appears in the product. The morphology of the product changes from small particles to polyhedron, and finally into flake $BiVO_4$. Taking 10 mg/L Rhodamine B as the target, the photocatalytic performance of the prepared samples under visible light was studied. The results indicate that the degradation rate of Rhodamine B by $BiVO_4$ particles synthesized at pH 9 can reach 40% in 90 minutes catalytic reaction, which provides some experimental basis for improving the degradation performance of $BiVO_4$.

Key words: $BiVO_4$; pH; photocatalytic degradation; Rhodamine B