

可见光响应的 BiVO₄/TiO₂ 纳米复合光催化剂

嵇天浩, 杨芳, 周娇艳, 杜海燕, 孙家跃

北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048

摘要 通过水热法制备了两种新型纳米复合材料 BiVO₄/TiO₂, 并对其晶体结构、形貌尺寸及光催化活性进行了测试。X 射线粉末衍射测试结果表明, 这两种复合材料均是由单斜相 BiVO₄ 和锐钛矿型 TiO₂ 构成; 扫描电镜和透射电镜测试结果表明, 两种样品均为 BiVO₄ 纳米颗粒负载于 TiO₂ 纳米线上; 通过测试紫外可见吸收光谱可观察到 BiVO₄/TiO₂ 的吸收边相对于纯 TiO₂ 明显发生了红移; 在相同实验条件下, 对亚甲基蓝的可见光催化降解实验结果表明, 由含 Bi³⁺ 钛酸盐纳米线制备的 BiVO₄/TiO₂ 的光催化活性远高于纯 BiVO₄ 和 TiO₂ 半导体材料。

关键词 纳米复合物; BiVO₄/TiO₂; 光催化剂; 可见光响应; 水热合成

中图分类号: O482 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)07-1944-04

引言

二氧化钛(TiO₂)是一种非常重要的半导体材料,它具有化学性质稳定、耐化学和光化学腐蚀以及无毒等特性,因而,在可见光催化、污水处理及空气净化等方面有着很大的潜在应用价值^[1-4]。然而,二氧化钛仍存在诸多缺陷,如,禁带宽度较宽(3.2 eV 左右),仅能吸收太阳光谱中紫外光部分,因而太阳能利用率低,限制了其实际的应用。有研究发现,将禁带宽度小于 TiO₂ 的半导体与 TiO₂ 复合是拓宽物质吸收边的一种有效方法^[5]。例如, Kudo 等对 CdS/TiO₂ 复合光催化剂的研究表明: CdS 使 TiO₂ 的激发波长扩展到了可见光区,改善了光催化活性^[6]。另外, TiO₂-SnO₂^[7] 或 TiO₂-WO₃^[8] 等氧化物半导体间的复合研究也启示我们,寻找适当的窄带半导体与 TiO₂ 纳米线复合能得到高效的复合型光催化剂。BiVO₄ 是一种性能优越的窄带半导体,具有一定的耐酸碱性和化学稳定性。这种材料具有单斜晶系的白钨矿型晶体,其禁带宽度为 2.4 eV,在可见光(> 420 nm)下,可催化分解水^[9, 10]及降解有机污染物^[11]。然而,纯 BiVO₄ 的吸附能力差且电子-空穴对较难分离,所以,纯 BiVO₄ 的催化活性不高。若将 BiVO₄ 与 TiO₂ 复合,将可能获得较好的可见光催化材料。

本文使用具有层状结构的钛酸盐纳米线,通过水热法合成了两种新型的 BiVO₄/TiO₂ 纳米复合物,并对其物质结构、形貌以及光催化性能进行了研究。结果表明,这两种半

导体经过适当复合后所形成的纳米复合材料不仅拓宽了 TiO₂ 的光吸收范围,而且其可见光光催化活性也非常高,可望在污水处理、空气净化或光解水等方面发挥作用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

使用试剂有: 偏钛酸(CP), 氢氧化钠(AR), 硝酸铋(AR), 偏钒酸铵(AR), 硝酸(2.0 mol·L⁻¹), 氨水(28%~34%)。测试仪器有: D/max2200 PC 型 X 射线衍射仪; JEOL-JSM 5800 型带有能谱仪的扫描电子显微镜; HITACHI H8000 型透射电子显微镜; GBC UV-Vis cintra 10e 型紫外可见吸收光谱仪。

1.2 BiVO₄/TiO₂ 纳米复合材料的制备

1.2.1 钛酸盐纳米线的制备

称 0.4 g 偏钛酸(H₂TiO₃) 细粉, 与 30 mL 10 mol·L⁻¹ NaOH 溶液混合, 于 180 °C 反应 34 h, 自然冷却后制得白色沉淀物, 过滤, 用 1 mol·L⁻¹ 硫酸溶液和去离子水洗涂至中性, 得到具有层状结构的前驱体钛酸盐纳米线(简称 NTO)^[12, 13]。

1.2.2 BiVO₄/TiO₂ 纳米复合物的制备

第一种纳米复合物的制备: 首先, 将硝酸铋和偏钒酸铵按摩尔比 Bi: V = 1: 1 分别溶于 2.0 mol·L⁻¹ 硝酸中, 混合得黄色溶液。用氨水将溶液的 pH 值调至 10, 再加入 0.6 g NTO, 在搅拌 30 min 后放入反应釜中, 于 180 °C 反应 48 h,

收稿日期: 2009-08-01, 修订日期: 2009-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20473007)和(973 计划)项目(2006CB932605)资助

作者简介: 嵇天浩, 1966 年生, 北京工商大学化学与环境工程学院教授, e-mail: jitianhao@th.btbu.edu.cn

得到负载有钒酸铋的钛酸盐纳米线复合物(BiVO_4/NTO)。然后,将 BiVO_4/NTO 用去离子水离心洗涤至中性,于 160°C 进一步水热处理 15 h ,制得 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料(简称BTO1)。为了对比,我们也合成了另一个样品BTO,除了用氨水将溶液的pH值调至2替代调至10以外,其他制备条件和过程皆与BTO1的相同。

第二种纳米复合物的制备:首先,将一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于丙三醇中,加入等体积的去离子水,搅拌均匀,得到无色透明溶液。将这种溶液按一定的Bi/Ti摩尔比与NTO纳米线混合,放入反应釜中,于 120°C 反应 35 h ,即获得含Bi的NTO纳米线。然后,产物在过滤洗涤后按V与Bi的摩尔比为1:1的比例与 10 mL NaVO_3 水溶液混合,于 160°C 反应 30 h ,自然冷却后过滤,用去离子水洗至中性,再于 160°C 反应 18 h 获得 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料(BTO2)。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相分析

图1是纯 TiO_2 纳米线、单斜相 BiVO_4 、BTO1和BTO2纳米复合材料的XRD图谱。从这4个样品的图谱对比来看,纳米复合物BTO1的衍射峰是由非常明显的单斜相 BiVO_4 谱峰(JCPDS No. 14-0688)和较弱的锐钛矿型 TiO_2 谱峰构成;而复合物BTO2衍射峰则是由非常明显的锐钛矿型 TiO_2 谱峰(JCPDS No. 21-1272)和较弱的单斜相 BiVO_4 谱峰构成,原因可能是由于BTO1复合物中 BiVO_4 所占的含量较多,但BTO2的制备过程与BTO1不同,其 BiVO_4 所占的含量很少,所以谱峰不强,但可以看出 TiO_2 结晶很好。

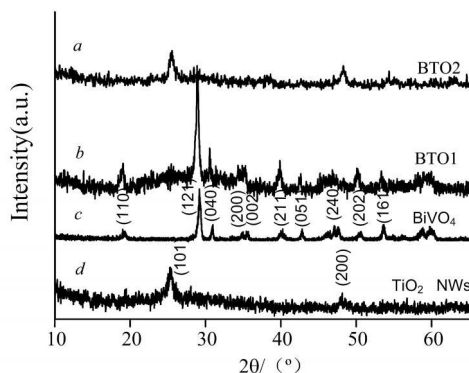


Fig 1 XRD patterns of the BTO2 a, BTO1 b, BiVO_4 c and TiO_2 nanowires d

2.2 样品形貌分析

在本实验制备BTO1的过程中,反应体系的溶液pH值对合成产物的影响比较大。当反应体系的溶液pH 2时, BiVO_4 很难生长在 TiO_2 纳米线上[图2(a)];而当溶液pH 10时, BiVO_4 晶粒能够很好地负载在 TiO_2 纳米线上形成糖葫芦状复合物BTO1[图2(b)],其插图中的EDX测试结果证实,在BTO1中含有Bi, V, Ti和O 4种元素,进一步支持了上面的XRD测试结果。BTO1的TEM和HRTEM照片[图

2(c)和(d)]表明,负载在 TiO_2 纳米线上的 BiVO_4 是由 BiVO_4 纳米粒子团聚而成,团聚体尺寸处于亚微米级,它们复合在平均直径在 100 nm 的单根 TiO_2 纳米线上。由HRTEM照片可以更清楚地看出团聚体中 BiVO_4 纳米粒子大小在 8 nm 左右,具有清晰条纹相,计算最相邻晶面间距约为 0.30 nm ,对应相邻两个(121)晶面的面间距,表明结晶良好。

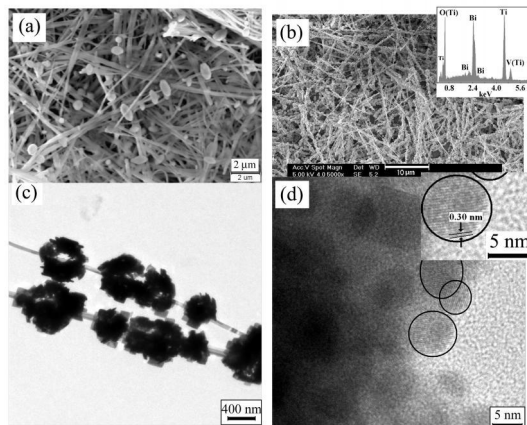


Fig 2 SEM images of the BTO2 (a) and BTO1 (b) as well as TEM (c) and HRTEM (d) images of the BTO1

图3是BTO2纳米复合材料的TEM(a和c)、EDX(b)和HRTEM(d)照片。由图3(a)可观察到,在BTO2中的 TiO_2 纳米线表面上存在许多颗粒,对颗粒及周边很小范围内的EDX测试结果证实,在BTO2中含有Au, Bi, V, Ti和O等元素,其中Au是由蒸镀的导电金膜产生的,而由Bi, V和O元素的存在可推断部分表面颗粒可能是 BiVO_4 纳米粒子,另一部分颗粒则是由 TiO_2 纳米线的粗糙表面造成的。由更高倍的TEM照片[图3(c)]可知,存在在 TiO_2 纳米线表面的粒径在 30 nm 左右的颗粒并非球形,且由HRTEM照片[图3(d)]中的条纹相证实颗粒为单晶粒子,结晶度高。进一步计算条纹相中的最相邻晶面间距为 0.46 nm ,与单斜相 BiVO_4 晶体的(110)晶面 d 值相符合,因此可直接证实所测

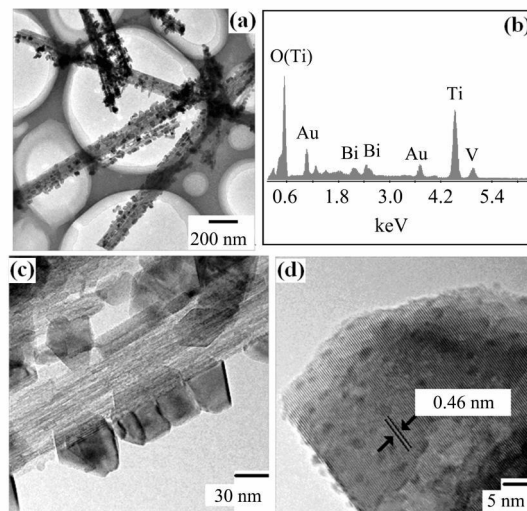


Fig 3 TEM (a) and (c), EDX (b) and HRTEM (d) images of the BTO2

颗粒是单斜相 BiVO_4 纳米粒子。

2.3 紫外-可见吸收光谱

图 4 是 BiVO_4 (a), BTO1 (b), BTO2 (c) 和 TiO_2 纳米线 (d) 的紫外-可见吸收光谱, 测试波长范围在 150~800 nm 间。通过对比图中的四条谱线可以看出, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料不仅在波长 300~400 nm 间的紫外光区有明显吸收, 更重要的是, 复合材料的吸收边相对于纯 TiO_2 纳米线均发生了明显红移, 且样品 BTO1 在 400~550 nm 区域的吸收强度明显高于纯 TiO_2 的吸收强度, 而 BTO2 的吸收强度不仅高于纯 TiO_2 的, 而且吸收范围也扩展至 700 nm, 吸收范围的增宽可能与在 BTO2 中有部分 Bi^{3+} 掺杂在 TiO_2 晶格中有关, 因为我们在制备 BTO2 过程中使用了含 Bi^{3+} 溶液与具有层状结构的钛酸盐纳米线混合, 并在反应釜中进行热处理, 钛酸盐层中的阳离子 Na^+ 或 H^+ 就会与 Bi^{3+} 发生部分离子交换, 在由钛酸盐转变成 TiO_2 之后, 除了一部分 Bi^{3+} 与 VO_3^- 反应生成 BiVO_4 以外, 另一部分 Bi^{3+} 就掺杂在 TiO_2 纳米线的晶格中。在我们的文章中已经证实, 过渡金属离子如 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 等很容易与钛酸盐纳米线中的 Na^+ 或 H^+ 发生离子交换, 在转变成 TiO_2 之后, 若没有反应物与这些金属离子发生反应, 他们就掺杂在 TiO_2 晶格之中^[12, 14]。 BTO1 的吸收谱在 450 nm 附近有一个突起, 对比 BiVO_4 的吸收谱线 a 可知, 此突起是由负载在 TiO_2 纳米线上的大量 BiVO_4 团聚颗粒引起的, 但是在 BTO2 的吸收谱线 c 上并没有观察到, 这一方面可能是与在 BTO2 中的 BiVO_4 纳米粒子含量不多有关, 另一方面可能是因为负载在 TiO_2 纳米线上的单个单晶 BiVO_4 纳米粒子与少量 Bi^{3+} 掺杂的 TiO_2 有很强的耦合作用。

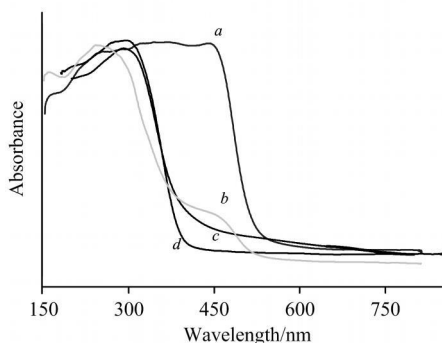


Fig 4 UV-Vis absorption spectra of BiVO_4 (a), BTO1 (b), BTO2 (c) and TiO_2 nanowires (d)

2.4 可见光催化活性

可见光催化反应是在自制的反应器中进行的。加入的亚甲基蓝溶液 (浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 100 mL 和 0.05 g 催化剂混合, 电动搅拌以构成悬浮体系, 通过滤光片滤去照射光源 (钨灯, 300 W) 中 420 nm 以下的光波, 以确保反应体

系是在可见光下进行光催化反应。光照前, 混合液先在黑暗中搅拌 30 min (吸脱附平衡), 再在可见光照射下进行光催化反应, 光照一定时间间隔后, 取 6 mL 悬浊液, 离心后取上层清液在波长为 650 nm 下测定亚甲基蓝的吸光度值变化 (如图 5 所示)。从此图可以看出, 样品 BTO1 纳米线的光催化活性 (图 5c) 比商用的 P25 (图 5a) 要好, 略优于纯 TiO_2 纳米线 (图 5b), 但不如纯 BiVO_4 (图 5d) 的活性。然而, 复合物 BTO2 的光催化性能最好 (图 5e), 在反应 170 min 后, 能够使亚甲基蓝的浓度降低了近 90%, 这说明在 BTO2 纳米线中, 窄带半导体 BiVO_4 纳米粒子与宽带半导体 TiO_2 复合后, 能够较好地改善 TiO_2 在可见光的光催化活性, 由前面的紫外-可见吸收光谱分析, 在 BiVO_4 与 Bi^{3+} 掺杂 TiO_2 间发生了强的耦合作用, 使得 BiVO_4 上的电子在可见光照射下有效传递到 TiO_2 上。很明显, 在 BTO1 中几乎没有发生这样的电子传递, 这与 BTO2 的制备过程有关。在制备过程中, 由于首先将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液与层状的 NTO 混合, Bi^{3+} 可能掺杂在最终的 TiO_2 纳米线中, 有新的亚能级产生, 有利于电子从 BiVO_4 中转移到 TiO_2 上, 因而, 也就提高了可见光的光催化活性。

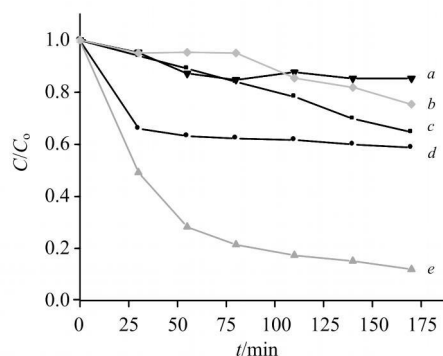


Fig 5 Visible photodegradation of methylene blue solution under the catalysis of the P25 a, TiO_2 nanowires b, BTO1 c, pure BiVO_4 d and BTO2 e

3 结论

(1) 在碱性条件下, 我们制得了形貌似糖葫芦形的负载有单斜相 BiVO_4 纳米粒子团聚体的 TiO_2 复合纳米半导体材料 (BTO1), 其中, BiVO_4 团聚体是由粒径在 8 nm 左右的 BiVO_4 纳米粒子聚集而成;

(2) 在用含 Bi^{3+} 溶液与层状钛酸盐纳米线进行水热离子交换后, 再进一步在 NaVO_3 水溶液中水热处理制得负载有单斜相单晶 BiVO_4 纳米粒子的锐钛矿型 TiO_2 纳米线 (BTO2);

(3) 样品 BTO2 对亚甲基蓝水溶液的可见光催化活性远高于商用 P25、纯的单斜相 BiVO_4 和锐钛矿型 TiO_2 纳米线。

参 考 文 献

- [1] Zhang Q H, Gao L, Guo J. Appl. Catal. B: Envir., 2000, 26: 207.
- [2] LIU Hong yan, GAO Lian(刘红艳, 高 濂). J. Inorg. Mater. (无机材料学报), 2005, 20(2): 470.
- [3] Tryba B, Morawski A W, Inagaki M. Appl. Catal. B: Envir., 2003, 41: 427.
- [4] LI Hai long, LU O W tr lin, TIAN Wei ru, et al(李海龙, 罗武林, 田文宇, 等) Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(6): 1623.
- [5] XIA Chang sheng, WU Guang ming, SHEN Jun, et al(夏长生, 吴广明, 沈 军, 等). J. Mater. Sci. Eng. (材料科学与工程学报), 2004, 22(2): 184.
- [6] Kohtani S, Kudo A, Sakata T. Chem. Phys. Lett., 1993, 206: 166.
- [7] SHI Li yi, LI Chur zhong, GU Hong chen, et al(施利毅, 李春忠, 古宏晨, 等). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 2000, 13: 336.
- [8] CHENG Ying zhi, ZHANG Yu an ming, TANG Yu(成英之, 张渊明, 唐 渝). Chin. J. Catal. (催化学报), 2001, 22: 203.
- [9] Yu J Q, Kudo A. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 2163.
- [10] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Chem. Mater., 2001, 13: 4624.
- [11] Kohtani S, Makino S, Kudo A, et al. Chem. Lett., 2002, 31: 660.
- [12] Zhang H Y, Ji T H, Liu Y F, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 8604.
- [13] Xie J, Zhang H Y, Ji T H, et al. Solid State Commun., 2008, 147: 226.
- [14] ZHANG Hong ye, Ji Tian hao, LI Ling long, et al(张宏晔, 嵇天浩, 李玲龙, 等). Acta Physico Chimica Sinica(物理化学学报), 2008, 24: 607.

Visible Light Responding BiVO₄/TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst

Ji Tian hao, YANG Fang, ZHOU Jiao yan, DU Hai yan, SUN Jia yue

College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

Abstract The two kinds of new nanocomposites BiVO₄/TiO₂ nanowires were synthesized by hydrothermal process. Their crystal structure, morphology and photocatalytic activities for degradation of methylene blue solution were characterized using various measurement techniques. The XRD results indicate that they are made up of monoclinic BiVO₄ and anatase TiO₂ phases. The SEM, TEM and HRTEM images show that the two samples include BiVO₄ nanoparticles supported onto TiO₂ nanowires. The UV-Vis absorption spectra reveal that the absorption edges of the samples exhibit red shift in comparison with that of the pure TiO₂ nanowires. The measurement results for the visible light photodegradation of methylene blue show that the nanocomposite sample prepared from the layered titanate nanowires with Bi³⁺ has the highest photocatalytic activity.

Keywords Nanocomposite; BiVO₄/TiO₂; Photocatalyst; Visible responding; Hydrothermal synthesis

(Received Aug. 1, 2009; accepted Nov. 6, 2009)