

钒酸铋基复合光催化剂的制备及性能研究

刘景景^{1,2}

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 四川省钒钛材料工程技术研究中心, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以硝酸铋、偏钒酸铵、氯化钾和硅藻土为原料, 采用液相沉淀法原位制备了二元 BiOCl/BiVO₄ 以及三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土光催化剂, 对复合材料进行了物相结构和光催化性能表征。结果表明, 二元 BiOCl/BiVO₄ 为单斜 BiVO₄ 和 BiOCl 混合相, 三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土为单斜 BiVO₄、BiOCl 和 SiO₂ 混合相, 升高煅烧温度能够促使 BiVO₄ 转化为 BiOCl。两种复合材料对罗丹明 B 的光降解率均比纯相 BiVO₄ 有较大幅度的提升, 样品煅烧温度为 450 °C 时性能最佳。BiOCl/BiVO₄ 在 1.5 h 时的光降解率为 99.05%, BiOCl/BiVO₄/硅藻土在 2.5 h 时的光降解率为 100%, 分别是相同条件下纯相 BiVO₄ 的 3.05 和 2.68 倍。复合材料光催化活性提高可归因于 BiOCl 与 BiVO₄ 之间形成的 p-n 异质结以及 BiOCl 特殊的层状结构, 提升了材料对罗丹明 B 的吸附性能, 有效抑制了电子-空穴对的复合, 加速了载流子的分离和传输, 在环境净化方面具有潜在的应用前景。

关键词:BiVO₄; BiOCl; 硅藻土; 复合光催化剂; 液相沉淀; 降解率

中图分类号:TF841.3,TQ426

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2024)02-0072-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Synthesis and properties of the BiVO₄ based composite photocatalysts

Liu Jingjing^{1,2}

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Sichuan Province Engineering Technology Research Center of Vanadium and Titanium Materials, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Binary BiOCl/BiVO₄ and ternary BiOCl/BiVO₄/diatomite photocatalysts were in situ prepared by liquid phase precipitation using bismuth nitrate, ammonium metadadate, potassium chloride and diatomite as raw materials, and the phase structure and photocatalytic properties of the composites were characterized. The results show that BiOCl/BiVO₄ consists of monoclinic BiVO₄ and BiOCl, and BiOCl/BiVO₄/diatomite consists of monoclinic BiVO₄, BiOCl and SiO₂. The increase of the calcination temperature can promote the conversion of BiVO₄ into BiOCl. Compared with BiVO₄, the photodegradation efficiencies of the composites are enhanced significantly, and the optimum calcination temperature is 450 °C. The photodegradation efficiencies of BiOCl/BiVO₄ at 1.5 h and BiOCl/BiVO₄/diatomite at 2.5 h are 99.05% and 100%, which is 3.05 and 2.68 times that of the BiVO₄ under the same conditions, respectively, indicating that the introduction of BiOCl or BiOCl/diatomite into BiVO₄ can effectively improve the photocatalytic activity. The enhanced photocatalytic activity of the composites can be ascribed to the p-n heterojunction formed between BiOCl and BiVO₄ and the special layered structure of BiOCl, which improve the adsorption performance for rhodamine B, effectively inhibit the electron-hole pairs recombination, and accelerate the separation and transfer of charge carriers, leading to potential application prospects in the environmental purification.

Key words: BiVO₄, BiOCl, diatomite, composite photocatalytic, liquid phase precipitation, degradation rate

收稿日期:2023-11-05

基金项目:四川省钒钛材料工程技术研究中心开放项目(2021-FTGC-YB-14)。

作者简介:刘景景, 1986 年出生, 女, 河南三门峡人, 博士, 讲师, 主要从事功能材料研究, E-mail: jingjingliu8610@163.com。

0 引言

钒酸铋(BiVO_4)因其优异的可见光响应光催化性能、良好的物理化学稳定性以及绿色廉价等优势而引起人们的广泛关注^[1-2]。 BiVO_4 的光催化活性强烈依赖于晶体结构,其主要有单斜白钨矿、四方锆石和四方白钨矿三种晶体结构^[3-4],其中单斜白钨矿 BiVO_4 表现出比其他两种四方相更高的光催化性能,这是由于单斜结构的带隙相对较窄,以及 VO_4 四面体的扭曲导致产生内部电场,有利于电子-空穴对的分离^[1,3-4]。然而纯单斜 BiVO_4 存在吸附性差、光生电子-空穴对的迁移性差以及光催化过程中的载流子复合率高等问题^[5-6],致使其光催化应用仍然受到限制。

文献[6-8]表明,半导体复合是提升 BiVO_4 光催化性能的有力措施,在各种半导体复合光催化剂中,异质结构的构建会导致光生电荷的传输方向、分离距离和复合速率发生变化,从而促使光生电荷的有效分离。 BiOCl 是一种具有层状结构的半导体,其独特的晶体结构有利于光生载流子的分离和传输,具有良好的光催化活性^[9]。然而, BiOCl 具有较宽的带隙(约3.2 eV),只能吸收紫外光,这严重限制了其对太阳光的利用^[10]。研究证明,将 BiVO_4 和 BiOCl 复合构建异质结是提升 BiVO_4 可见光催化活性的有效途径^[11-16]。然而现有文献报道的 BiOCl/BiVO_4 复合材料主要采用水热法合成,需要高压釜、高温、长的合成时间或复杂的工艺,不利于工业化生产^[17]。笔者基于液相沉淀法原位合成了二元 BiOCl/BiVO_4 以及三元 $\text{BiOCl/BiVO}_4/\text{硅藻土}$ 复合光催化剂,以罗丹明B作为模拟污染物,考察了合成材料的吸附和光催化性能,并探究了光降解机理。

1 试验部分

1.1 主要试剂

试验中用到的试剂主要有五水合硝酸铋,氯化钾,偏钒酸铵,硅藻土,罗丹明B,三乙醇胺,异丙醇,L-抗坏血酸等,均为分析纯。

1) BiVO_4 的制备

称取8.73 g五水合硝酸铋溶于30 mL硝酸溶液(1 mol/L)中,并称取2.11 g偏钒酸铵和0.80 g氢氧化钠溶于90 mL去离子水,将氢氧化钠溶液分批加入前者硝酸溶液中,搅拌30 min后,调节pH至中性,于80 ℃反应1 h,冷却抽滤,用100 mL去离

子水洗涤4次,然后置于烘箱中,在110 ℃下干燥1 h。取适量样品分别在400、450、500 ℃下煅烧,保温4 h,冷却后研细,即得 BiVO_4 催化剂样品。

2) BiOCl 的制备

以五水合硝酸铋和氯化钾作为合成 BiOCl 的主要原料,称取7.28 g五水合硝酸铋溶于60 mL乙二醇中,并称取1.12 g氯化钾溶于60 mL去离子水中。然后,将硝酸铋溶液逐步加入氯化钾溶液中,溶液中出现大量白色沉淀,在25 ℃下继续搅拌1 h后,抽滤,用100 mL去离子水洗涤4次,然后将滤饼置于烘箱中,在110 ℃下干燥1 h。取适量样品分别在400、450、500 ℃下煅烧,保温4 h,冷却即得 BiOCl 催化剂样品。

3) BiOCl/BiVO_4 二元复合光催化剂的制备

称取9.70 g五水合硝酸铋溶于80 mL乙二醇中,并称取1.17 g偏钒酸铵、0.40 g氢氧化钠、0.74 g氯化钾溶于80 mL去离子水中。将硝酸铋溶液缓慢加入后者含钒混合溶液中,产生白色和黄色沉淀。随后将溶液pH调节至中性,于80 ℃反应1 h,冷却抽滤,用100 mL去离子水洗涤4次,然后将滤饼置于烘箱中,在110 ℃下干燥1 h。取适量样品分别在400、450、500 ℃下煅烧,保温4 h,冷却研细,即得 BiOCl/BiVO_4 催化剂样品。

4) $\text{BiOCl/BiVO}_4/\text{硅藻土}$ 三元复合光催化剂的制备

称取9.70 g五水合硝酸铋溶于80 mL乙二醇中,然后加入1.46 g硅藻土(相当于三元复合材料中硅藻土质量比为20%),搅拌均匀。称取1.17 g偏钒酸铵、0.40 g氢氧化钠、0.74 g氯化钾溶于80 mL去离子水中。将后者含钒混合溶液缓慢加入前者硝酸铋混合溶液中,不断生成沉淀。随后将溶液pH调节至中性,于80 ℃反应1 h,冷却抽滤,用100 mL去离子水洗涤4次,然后将滤饼置于烘箱中,在110 ℃下干燥1 h。取适量样品分别在400、450、500 ℃下煅烧,保温4 h,冷却研细,即得 $\text{BiOCl/BiVO}_4/\text{硅藻土}$ 催化剂样品。

1.2 催化剂的表征

试验获得的样品的物相结构采用X射线衍射仪(D8, Bruker)进行分析,采用 $\text{CuK}\alpha$ 作为衍射靶($\lambda=0.150\ 56\ \text{nm}$);溶液的吸光度采用紫外-可见分光光度计(TU-1810)进行测试。

1.3 吸附和光催化性能测试

催化剂的吸附和光催化性能采用罗丹明B溶液作为模拟污染物进行评价。将0.20 g催化剂加

入 200 mL 罗丹明 B 溶液中, 分别进行 0.5 h 暗反应 (作图时用 -30~0 min 表示) 和 3 h 光照反应 (作图时用 0~180 min 表示)。每隔 0.5 h 取出 10 mL 溶液, 离心后测定上层清液的吸光度, 计算暗反应的吸附率和光降解率^[18]。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 400、450 °C 和 500 °C 煅烧温度下制备的二元 BiOCl/BiVO₄ 样品以及单一 BiVO₄、BiOCl 样品的 XRD 图谱。经与标准卡片比对可知, 单一 BiVO₄ 样品分别在 18.64°、19.02°、28.61°、28.98°、30.60°、34.58°、35.21° 等处出现了单斜 BiVO₄ 特征峰, 这表明所合成的单一 BiVO₄ 为单斜相 BiVO₄, 二元 BiOCl/BiVO₄ 样品除了在以上角度出现单斜相 BiVO₄ 的特征峰以外, 还在 12.04°、24.12°、25.87°、32.47°、33.47°、36.58°、40.94° 等处出现了 BiOCl 的特征衍射峰, 说明成功合成了纯度较高的二元 BiOCl/BiVO₄ 复合材料, 且其中的 BiVO₄ 为单斜相。

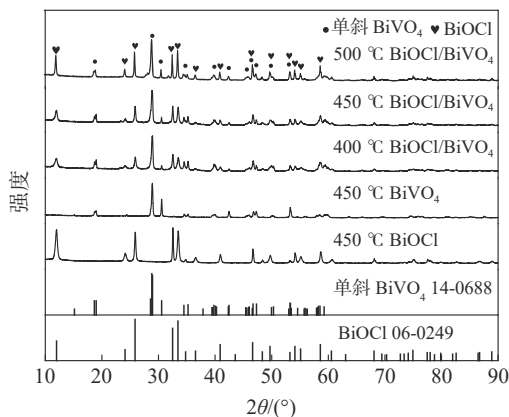


图 1 不同煅烧温度下制备的 BiOCl/BiVO₄ 复合材料以及单一 BiVO₄、BiOCl 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of the BiVO₄/BiOCl composites at different calcination temperatures and single BiVO₄ and BiOCl samples

对比不同煅烧温度下 BiOCl/BiVO₄ 样品的衍射峰可以看出, 随煅烧温度的提升, 复合材料中 BiOCl 的特征峰强度呈现出逐渐上升的趋势, 说明产物中 BiOCl 的含量逐渐上升, 这表明升高温度能够促使 BiVO₄ 转化为 BiOCl。

图 2 为 400、450、500 °C 煅烧温度下制备的三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合材料以及单一 BiVO₄、BiOCl、硅藻土样品的 XRD 图谱。经与标准卡片比对可知, 三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土样品除了具有单

斜相 BiVO₄ 以及 BiOCl 的特征衍射峰之外, 还在 26.62° 处出现了 SiO₂ 的特征峰, 这说明成功合成了纯度较高的三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合材料, 且其中的 BiVO₄ 为单斜相, 由于复合材料中硅藻土的含量较低 (理论上仅为 20%), 因此硅藻土的特征峰极其微弱。与二元 BiOCl/BiVO₄ 复合材料类似, 随煅烧温度提升, 三元复合材料中 BiOCl 的含量也呈现出上升趋势, 说明对于三元复合材料升高温度也能够促使 BiVO₄ 转化为 BiOCl。

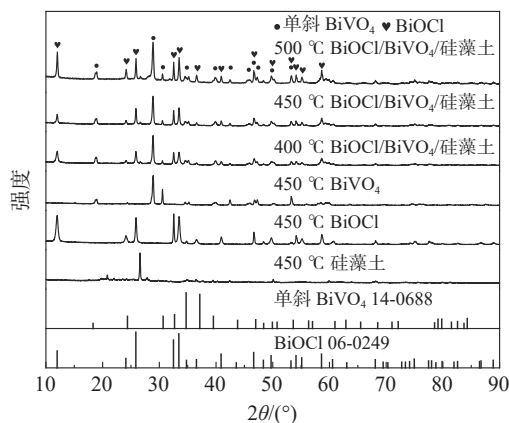


图 2 不同煅烧温度下制备的 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合材料以及单一 BiVO₄、BiOCl、硅藻土的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of the BiOCl/BiVO₄/diatomite composites at different calcination temperatures and single BiVO₄, BiOCl and diatomite samples

2.2 光催化性能

2.2.1 煅烧温度对材料光催化性能的影响

煅烧温度对材料吸附-光催化性能的影响如图 3~5 所示。从图中可以看出, 煅烧温度对催化剂的性能影响较大, 随温度升高, 样品的吸附率和光降解率总体呈现出先升高后降低的趋势, 煅烧温度为 450 °C 时性能最佳。

对于单一 BiVO₄, 不同煅烧温度下的样品对罗丹明 B 的吸附率均较低, 只有 15.84%~19.00%, 光催化反应 3 h 后其降解率也仅为 28.43%~38.11%, 光催化性能总体较差。对于二元 BiOCl/BiVO₄, 400 °C 和 450 °C 下的样品其吸附率较为接近, 分别为 47.39% 和 43.81%, 而 500 °C 下的样品吸附率只有 21.87%; 400 °C 和 450 °C 下的样品光照 1.5 h 对罗丹明 B 的降解率分别可达 97.15% 和 99.05%, 2 h 即可将罗丹明 B 降解完全, 而 500 °C 下的样品 3 h 时的降解率则为 93.82%。对于三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合材料, 400 °C 和 450 °C 下的样品对罗丹明 B 的吸附率较为接近, 分别为 32.59% 和 35.56%,

而 500 °C 下的样品吸附率只有 22.42%; 在光照下, 400 °C 和 450 °C 下的样品 2.5 h 的降解率分别为 98.89% 和 100%, 而 500 °C 下的样品 3 h 的降解率只有 87.60%。

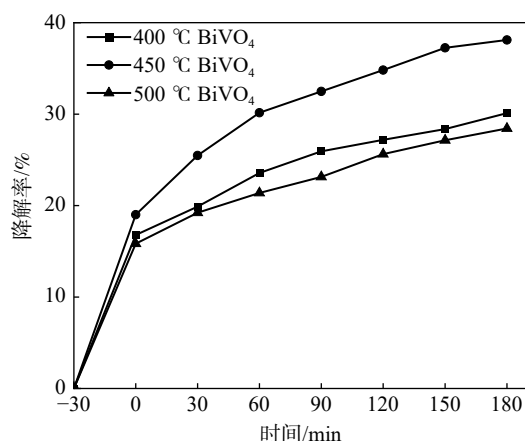


图3 不同煅烧温度下制备的 BiVO₄ 对罗丹明 B 的降解率随时间的变化

Fig. 3 The removal efficiencies of BiVO₄ at different calcination temperatures for rhodamine B over time

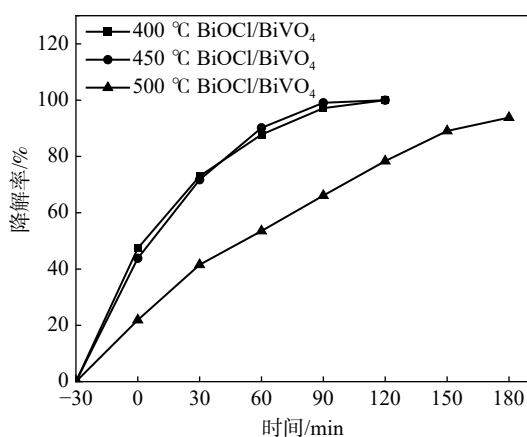


图4 不同煅烧温度下制备的 BiOCl/BiVO₄ 对罗丹明 B 的降解率随时间的变化

Fig. 4 The removal efficiencies of BiOCl/BiVO₄ at different calcination temperatures for rhodamine B over time

由以上结果可知, 两种复合材料对罗丹明 B 的吸附性和光降解率均比纯相 BiVO₄ 有较大幅度的提升, 说明在 BiVO₄ 中引入 BiOCl 或 BiOCl/硅藻土有助于提升 BiVO₄ 的可见光催化性能。这可能是由于 BiOCl 的特殊层状结构以及硅藻土提升了材料的比表面积, 从而提升了对罗丹明 B 的吸附性能, 同时 BiOCl 与 BiVO₄ 之间形成了 p-n 异质结, 加速了 BiVO₄ 内部光生电子和空穴的分离速率, 有效抑制了载流子的复合^[19-20]。煅烧温度过高会降低材料的吸附性能, 进一步影响材料的光催化性能。结合 XRD 分析结果可知, 煅烧温度会影响到二元和三元

复合材料中 BiOCl 的含量, 其含量的多少直接影响材料的吸附和光催化性能。二元复合材料的吸附性和光催化性能优于三元复合材料, 说明硅藻土的引入并没有进一步提升二元复合材料的吸附性, 这也证明了复合材料的复杂性, 同时, 由于三元复合材料中硅藻土占比 20%, 起光催化作用的 BiOCl 和 BiVO₄ 的有效含量实际上比二元 BiOCl/BiVO₄ 降低了, 因此其光催化活性有所下降。

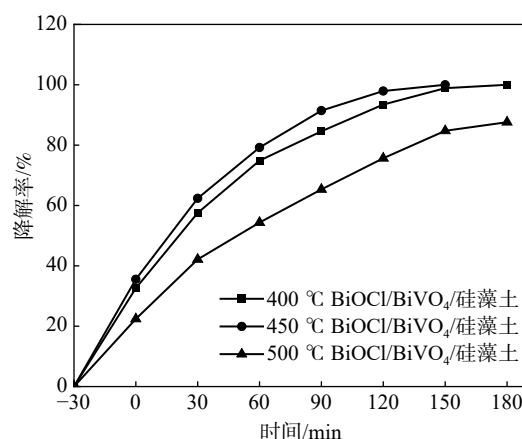


图5 不同煅烧温度下制备的 BiOCl/BiVO₄/硅藻土对罗丹明 B 的降解率随时间的变化

Fig. 5 The removal efficiencies of BiOCl/BiVO₄/diatomite at different calcination temperatures for rhodamine B over time

2.2.2 罗丹明 B 浓度对材料光催化性能的影响

以 450 °C 煅烧温度下制备的二元 BiOCl/BiVO₄、三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合材料作为催化剂, 探究罗丹明 B 浓度 (5 ~ 20 mg/L) 对复合材料吸附-光催化性能的影响, 试验结果如图 6、7 所示。由结果可知, 两种复合催化剂对罗丹明 B 的吸附率和光降解率均随着浓度的升高而降低。对于二元材料, 如图 6 所示, 对 5 mg/L 罗丹明 B 溶液的吸附率可达 48.5%, 经过 0.5 h 光照反应即可完全降解罗丹明 B; 对于 10 mg/L 罗丹明 B 溶液, 光照反应 1.5 h 也可基本降解完全; 对于 15 mg/L 罗丹明 B 溶液, 光照反应 3 h 降解率能够达到 97.86%, 进一步提高罗丹明 B 浓度, 光降解率仅能达到 79.32%。这说明二元 BiOCl/BiVO₄ 复合材料对于 5 ~ 15 mg/L 的罗丹明 B 溶液具有优异的光降解性能。

对于三元材料, 如图 7 所示, 其对 5 mg/L 罗丹明 B 溶液的吸附率接近二元材料, 可达 47.33%, 经过 1 h 光照反应可完全降解罗丹明 B; 对于 10 mg/L 罗丹明 B 溶液, 光照反应 2 h 也可基本降解完全; 但对于 15 mg/L 以上罗丹明 B 溶液, 光降

解率明显下降。这说明三元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ /硅藻土复合材料对于 5~10 mg/L 的罗丹明 B 溶液具有优异的光降解性能。

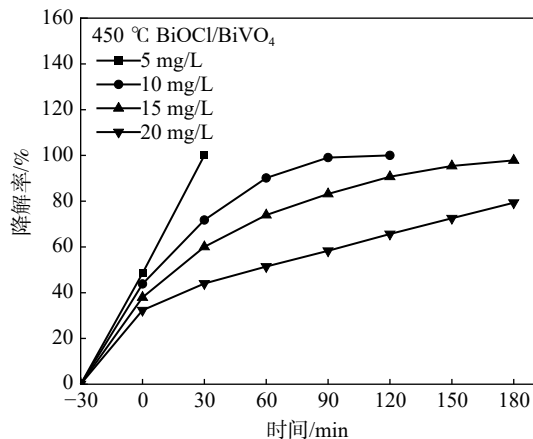


图 6 二元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 催化剂对不同浓度罗丹明 B 的降解率随时间的变化
Fig. 6 The removal efficiencies of $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ for rhodamine B with different concentrations over time

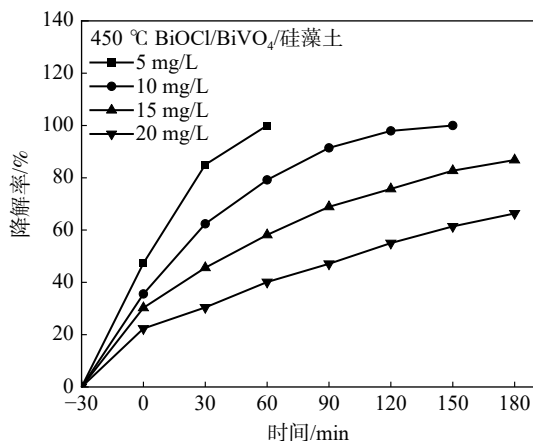


图 7 三元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ /硅藻土催化剂对不同浓度罗丹明 B 的降解率随时间的变化
Fig. 7 The removal efficiencies of $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ /diatomite for rhodamine B with different concentrations over time

2.2.3 催化剂用量对材料光催化性能的影响

以 450 °C 煅烧温度下制备的二元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 、三元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ /硅藻土复合材料作为催化剂, 200 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 作为模拟污染物, 探究催化剂用量(0.10~0.25 g)对复合材料吸附-光催化性能的影响, 试验结果如图 8、9 所示。

由结果可知, 两种复合催化剂对罗丹明 B 的吸附率和总降解率均随催化剂用量的增加而升高。对于二元材料, 如图 8 所示, 催化剂用量为 0.10 g 时吸附率为 27.54%, 当用量增加至 0.25 g 时, 吸附率可达 63.08%。高的吸附率有助于提升光催化效率,

对于 0.25 g 催化剂, 1 h 即可完全降解罗丹明 B; 催化剂用量为 0.15 g 和 0.20 g 时, 其吸附性和光催化性能接近, 光照反应 90 min 也可基本降解完全; 催化剂用量为 0.10 g 时, 3 h 对罗丹明 B 的降解率能够达到 97.85%。对于二元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 复合材料, 较佳的催化剂用量为 0.15~0.25 g。

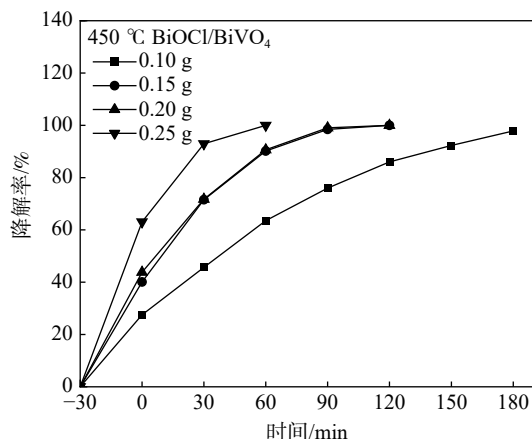


图 8 不同用量的二元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 催化剂对罗丹明 B 的降解率随时间的变化
Fig. 8 The removal efficiencies of the different dosages of $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ samples for rhodamine B over time

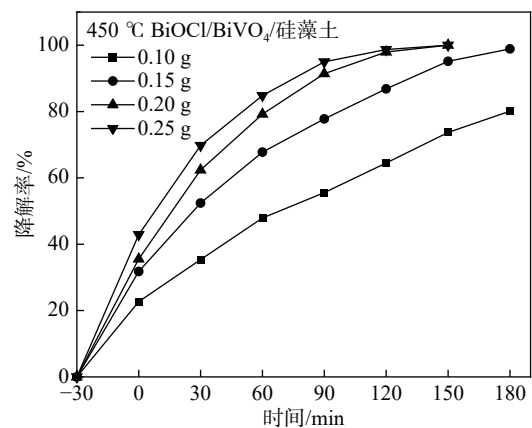


图 9 不同用量的三元 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ /硅藻土催化剂对罗丹明 B 的降解率随时间的变化
Fig. 9 The removal efficiencies of the different dosages of $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ /diatomite samples for rhodamine B over time

对于三元材料, 如图 9 所示, 催化剂用量为 0.10 g 时吸附率为 22.69%, 当用量增加至 0.25 g 时, 吸附率提升至 42.88%。对于 0.20 g 和 0.25 g 催化剂, 2 h 能够基本降解完罗丹明 B; 催化剂用量为 0.15 g 时, 则需 3 h 才可基本降解完全; 催化剂用量为 0.10 g 时, 3 h 对罗丹明 B 的降解率仅能达到 80.13%。对于三元 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ /硅藻土复合材料, 较佳的催化剂用量为 0.20~0.25 g。

2.2.4 自由基捕获试验结果及分析

为了探究复合材料光催化降解罗丹明 B 的反应机理以及检测反应过程中的主要活性物种, 以 450 °C 煅烧温度下制备的二元 BiOCl/BiVO₄、三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合材料作为催化剂, 以 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液作为模拟污染物, 分别利用三乙醇胺、异丙醇和 L-抗坏血酸作为 h⁺、·OH 和 ·O₂⁻ 的捕获剂, 试验结果如图 10、11 所示。由结果可知, 无论是二元材料还是三元材料, 当溶液中加入 L-抗坏血酸和异丙醇后, 对样品的光降解效率几乎没有影响, 基本与空白一致, 说明 ·O₂⁻ 和 ·OH 不是光解罗丹明 B 反应的活性物种。而加入三乙醇胺后, 最大降解率与吸附率相差不大, 约 5% 左右, 说明几乎没有光解作用, 表明 h⁺ 是光解罗丹明 B 反应的活性物种。三乙醇胺捕获了体系中的 h⁺, 从而使得光催化反应难以进行, 这之前报道的结果相一致^[18]。

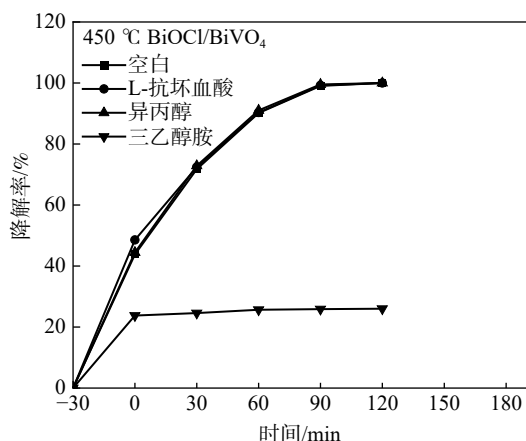


图 10 二元 BiOCl/BiVO₄ 催化剂对罗丹明 B 的自由基捕获试验结果

Fig. 10 The free radical capture experimental results of BiOCl/BiVO₄ for rhodamine B

为了进一步探究 BiOCl 在光催化反应中的作用, 以 BiOCl 作为催化剂, 在同样条件下开展了自由基捕获试验, 结果如表 1 所示。由结果可知, 在空白试验中, BiOCl 对罗丹明 B 的吸附性极强, 暗反应 30 min 对罗丹明 B 的吸附率可达 99%, 试验中催化剂由于吸附罗丹明 B 颜色由白色变为紫色; 而继续光照 30 min, 即可完全降解罗丹明 B, 从而使催化剂再次恢复白色, 说明 BiOCl 在可见光照下能够降解罗丹明 B。当溶液中加入 L-抗坏血酸和异丙醇捕获剂后, 其结果与二元和三元复合材料一样, 光降解率几乎不受影响。而加入三乙醇胺后, 暗反应吸附率陡然下降至 22.76%, 说明三乙醇胺的引入会破坏 BiOCl 对罗丹明 B 的吸附性。光照反应

60 min 对罗丹明 B 的最大去除率与吸附率基本一致, 说明几乎无光解作用, 表明 BiOCl 光解罗丹明 B 反应过程中的活性物种也是 h⁺。但是由于 BiOCl 的能隙较宽, 本身并不能吸收可见光, 其对罗丹明 B 的降解可能是由于染料敏化效应引起的^[21]。

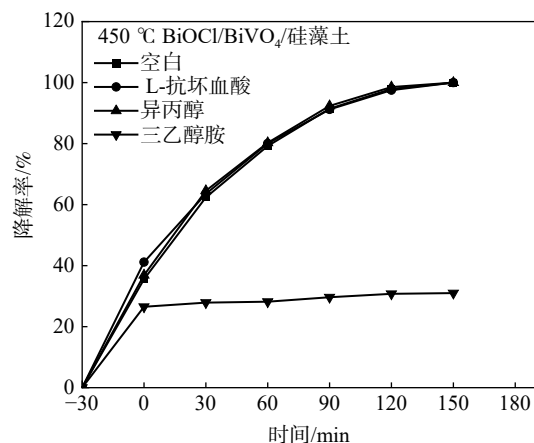


图 11 三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土催化剂对罗丹明 B 的自由基捕获试验结果

Fig. 11 The free radical capture experimental results of BiOCl/BiVO₄/diatomite for rhodamine B

表 1 BiOCl 催化剂对罗丹明 B 的自由基捕获试验结果
Table 1 The free radical capture experimental results of the BiOCl catalyst for rhodamine B

捕获剂	降解率/%		
	暗反应 30 min	光照 30 min	光照 60 min
空白	99.00	100	
L-抗坏血酸	99.72	100	
异丙醇	99.67	100	
三乙醇胺	22.76	23.74	25.85

基于以上试验结果, 复合材料对罗丹明 B 的光催化机理可能为: 在可见光照射下, BiOCl 对可见光无响应, 而 BiVO₄ 则被激发, 其价带上的电子跃迁到导带上, 在价带上形成空穴^[19]。由于 BiVO₄ 与 BiOCl 之间形成的 p-n 异质结的驱动作用, BiOCl 价带上的电子迁移到 BiVO₄ 的价带, 因此在 BiOCl 的价带上形成空穴, 从而使 BiVO₄ 内部产生的光生电子和空穴有效分离, 并借助 BiOCl 特殊的层状结构得以快速传输^[19-20]。空穴作为强氧化剂, 可将罗丹明 B 氧化成小分子。与纯相 BiVO₄ 相比, 二元和三元复合材料光催化性能提升可归因于 BiOCl 与 BiVO₄ 之间形成的 p-n 异质结以及 BiOCl 特殊的层状结构, 其提升了材料的吸附性能, 有效抑制了电子-空穴对的复合, 加速了载流子的分离和传输。

3 结论

采用简单的液相沉淀法原位制备了二元 BiOCl/BiVO₄ 以及三元 BiOCl/BiVO₄/硅藻土复合光催化剂,探究了复合材料对罗丹明 B 的吸附和光催化性能,结论如下:

1) XRD 测试结果表明, BiOCl/BiVO₄ 为单斜 BiVO₄ 和 BiOCl 混合相, BiOCl/BiVO₄/硅藻土为单斜 BiVO₄、BiOCl 和 SiO₂ 混合相。随煅烧温度的升高,复合材料中 BiOCl 的特征峰强度呈现出逐渐上升趋势,说明升高温度能够促使 BiVO₄ 转化为 BiOCl。

2) 光催化试验结果表明,与单一 BiVO₄ 相比, BiOCl/BiVO₄ 和 BiOCl/BiVO₄/硅藻土对罗丹明 B 的光降解率均有较大幅度提升,表明在 BiVO₄ 中引入 BiOCl、BiOCl/硅藻土均能有效提升其光催化

性能。样品煅烧温度为 450 °C 时性能最佳, BiOCl/BiVO₄ 在 1.5 h 对罗丹明 B 的光降解率可达 99.05%, BiOCl/BiVO₄/硅藻土在 2.5 h 对罗丹明 B 的降解率可达 100%, 分别是相同条件下纯相 BiVO₄ 的 3.05 倍和 2.68 倍。两种复合催化剂对罗丹明 B 的吸附率和光降解率均随着浓度的升高而降低,随催化剂用量的增加而升高。二元材料和三元材料分别对于 5 ~ 15 mg/L 和 5 ~ 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液具有优异的光降解性能,较佳的催化剂用量分别为 0.15 ~ 0.25 g 和 0.20 ~ 0.25 g。

3) 自由基捕获试验结果表明,空穴是二元和三元复合材料光解罗丹明 B 反应中的活性物种。两种复合材料光催化活性提高可归因于 BiOCl 与 BiVO₄ 之间形成的 p-n 异质结以及 BiOCl 特殊的层状结构,其提升了材料的吸附性能,有效抑制了电子-空穴对的复合,加速了载流子的分离和传输。

参考文献

- [1] Monfort O, Plesch Gustav. Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: A short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 19362–19379.
- [2] Li H, Cheng B, Zhang J, *et al.* Recent advances in the application of bismuth-based catalysts for degrading environmental emerging organic contaminants through photocatalysis: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 110371.
- [3] Kudo A, Omori K, Kato H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(49): 11459–11467.
- [4] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(12): 4624–4628.
- [5] Liu Jingjing, Zhang Zelan, Li Shi, *et al.* Research progress on modification of bismuth vanadate visible light photocatalytic materials[J]. Materials Reports, 2021, 35(17): 17163–17177, 17184.
(刘景景, 张泽兰, 李诗, 等. 钒酸铋可见光催化材料的改性研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17163–17177, 17184.)
- [6] Song Lingjun, Pang Youyong, Zheng Yanjun, *et al.* Design, preparation and enhanced photocatalytic activity of porous BiOCl/BiVO₄ microspheres via a coprecipitation-hydrothermal method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710: 375–382.
- [7] Tayyebbeh Soltani, Ahmad Tayyebi, Byeong Kyu Lee. BiFeO₃/BiVO₄ p-n heterojunction for efficient and stable photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible-light irradiation[J]. Catalysis Today, 2020, 340: 188–196.
- [8] Caroline H Claudino, Maria Kuznetsova, Bárbara S Rodrigues, *et al.* Facile one-pot microwave-assisted synthesis of tungsten-doped BiVO₄/WO₃ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 125: 110783.
- [9] Li Q, Wang M, He J, *et al.* In situ synthesis of core-shell like BiVO₄/BiOCl heterojunction with excellent visible-light photocatalytic activity[J]. Optical Materials, 2023, 144: 114266.
- [10] Hao Wei, Wang Jie, Xu Shengyuan, *et al.* A review of preparation and application of BiOCl as photocatalysts[J]. Materials Reports, 2023, 37(20): 52–61.
(郝玮, 王杰, 胥生元, 等. BiOCl 光催化剂的制备及应用研究综述 [J]. 材料导报, 2023, 37(20): 52–61.)

- (吴华杰. 二次开坯轧制对含硫钢硫化物形态分布的影响[C]//2021年全国炉外精炼论文集. 贵阳: 北京金属学会, 2021: 619-625.)
- [47] Shao X J, Wang X H, Ji C X, *et al.* Morphology, size and distribution of MnS inclusions in non-quenched and tempered steel during heat treatment[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, 22(5): 483-491.
- [48] Shao Xiaojing, Wang Xinhua, Wang Wanjun, *et al.* Influence of isothermal treatment on sulfides in YF45MnV steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2010, 31(10): 80-84.
(邵肖静, 王新华, 王万军, 等. 等温热处理对YF45MnV钢中硫化物的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(10): 80-84.)
- [49] Shao X J, Wang X H, Jiang M, *et al.* Effect of heat treatment conditions on shape control of large-sized elongated MnS inclusions in resulfurized free-cutting steels[J]. *ISIJ International*, 2011, 51(12): 1995-2001.
- [50] Liu Hui. The precipitation and growth behavior of MnS during solidification in resulphurised steel[D]. Shanghai: Shanghai University, 2019.
(刘辉. 含硫钢凝固过程硫化锰析出及生长行为研究[D]. 上海: 上海大学, 2019.)
- [51] Xu Weiyang. The formation and control of carbon segregation of gear steel in the bloom casting process[D]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2011.
(许伟阳. 连铸齿轮钢矩形坯碳“锭型”偏析的形成与控制[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2011.)

编辑 邓淑惠

(上接第 78 页)

- [11] Anand P, Verma A, Hong Y, *et al.* Morphological and elemental tuning of BiOCl/BiVO₄ heterostructure for uric acid electrochemical sensor and antibiotic photocatalytic degradation[J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136847.
- [12] Shan L, Liu Y, Suriyaprakash J, *et al.* Highly efficient photocatalytic activities, band alignment of BiVO₄/BiOCl {001} prepared by in situ chemical transformation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 411: 179-187.
- [13] Thirumalraj B, Jaihindh D P, Alaswad S O, *et al.* Fabricating BiOCl/BiVO₄ nanosheets wrapped in a graphene oxide heterojunction composite for detection of an antihistamine in biological samples[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113636.
- [14] Ma X, Ma Z, Liao T, *et al.* Preparation of BiVO₄/BiOCl heterojunction photocatalyst by in-situ transformation method for norfloxacin photocatalytic degradation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 68-74.
- [15] Cao J, Zhou C, Lin H, *et al.* Surface modification of m-BiVO₄ with wide band-gap semiconductor BiOCl to largely improve the visible light induced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 263-269.
- [16] Razavi Khosroshahi H, Mohammadzadeh S, Hojamberdiev M, *et al.* BiVO₄/BiOX [1](X = F, Cl, Br, I) heterojunctions for degrading organic dye under visible light[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30: 1290-1296.
- [17] Lü D, Zhang D, Pu X, *et al.* One-pot combustion synthesis of BiVO₄/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 97-103.
- [18] Liu Jingjing, Yan Yue'e. Synthesis and properties of the diatomite/BiVO₄ composite photocatalysts[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(1): 49-55.
(刘景景, 闫月娥. 硅藻土/BiVO₄ 复合光催化剂的制备及性能研究 [J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(1): 49-55.)
- [19] He Z, Shi Y, Gao C, *et al.* BiOCl/BiVO₄ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 389-398.
- [20] Yang C, Li F, Li T. A one-step ionic liquid-assisted ultrasonic method for the preparation of BiOCl/m-BiVO₄ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17: 7676-7683.
- [21] Hu Mingyue, Li Dongya, Sun Jingyu, *et al.* Preparation of BiOCl with rose-like hierarchical structure and its photocatalytic activity for RhB degradation[J]. *Environmental Protection and Chemical Industry*, 2018, 38(4): 419-424.
(胡明玥, 李东亚, 孙靖宇, 等. 玫瑰花状分级结构 BiOCl 的制备及其光降解罗丹明 B 的性能 [J]. 化工环保, 2018, 38(4): 419-424.)

编辑 邓淑惠