

Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维的制备及光催化性能

成 婧, 王宇婷, 邢 岩, Muhammad Shahid, 潘 伟

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用静电纺丝法制备了不同 Ag 负载含量的 Ag/BiVO₄ 纳米纤维复合材料, 并对其相结构, 形貌, 可见光催化性能进行了表征。结果表明, Ag 的引入能够很大程度提高复合材料的光催化效率, 10%Ag 负载的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维能够在可见光辐照 20 min 内将罗丹明 B 完全降解。这种异质结构有利于光生电子空穴对的分离, 提高光生载流子寿命, 是 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维光催化性能显著提高的原因。

关键词: 钒酸铋; 异质结; 静电纺丝; 可见光催化

中图分类号: TQ343

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-356-05

环境污染和能源短缺是人类可持续发展所面临的重要问题。21 世纪以来, 工业化的发展伴随着大量工业废水废气的排放, 严重污染了我们生活的环境。环境污染的治理亟不可待。基于半导体材料的光催化剂通过光催化反应治理污水受到了人们的普遍关注, 类似于光合作用, 光催化反应将太阳光能转化为化学能, 具有成本低廉, 适用面广, 绿色环保等优点^[1]。

目前得到广泛研究的半导体光催化剂有 TiO₂、ZnO 等^[2], 然而, 由于这些半导体材料具有较宽的带隙 (TiO₂ 3.2 eV, ZnO 3.4 eV), 其光催化反应需要在紫外光条件下进行, 但是紫外光只占太阳光能的不到 4%, 使其应用受到了限制。近年来研究人员致力于开发非 TiO₂ 基, 具有本征可见光响应的半导体光催化剂, 比如钒酸铋 BiVO₄^[3], 钨酸铋 Bi₂WO₆^[4], 铌酸银 AgNbO₃^[5] 等等。就钒酸铋而言, Bi 的 6s, V 的 3d, 以及 O 的 2p 共同组成一个连续的价带, 使得其带隙降低到可见光范围^[6]。钒酸铋存在有三种相结构: 立方锆石相 (t-z), 立方白钨矿 (s-t) 和单斜白钨矿 (s-m)。其光催化性能受其晶体结构的影响很大, 单斜相的钒酸铋的光催化效率要显著高于其他两相^[7]。本课题组之前的研究表明^[8], 当在单斜相钒酸铋中加入一些立方白钨矿的钒酸铋, 形成相结结构时, 其光催化效率有了显著提高。通常, 光催化效率主要受比表面积, 表面载流子传输速率和电子空穴复合速率的影响。当形成相结时, 有助于光生电子和空穴的分离, 提高光催化效率。进一步的, 作者通过形成 Ag 和钒酸铋的

异质结结构, 期望能进一步提高光生电子空穴对的寿命, 来获得更高的光催化效率。

钒酸铋的制备方法有水热法^[9], 共沉淀法^[10], 微波烧结法^[11], 固相合成法^[12], 模板法^[13] 等。然而, 通过这些方法制备的钒酸铋通常晶粒尺寸较大, 比表面较小, 光催化效率不高。近年来, 电纺丝法制备的一维纳米材料被认为非常适合用作催化剂材料^[14,15]。电纺丝方法也是一种低成本大量生产一维纳米纤维材料的方法, 有利于工业应用。

综上, 本实验通过电纺丝的方法, 制备得到 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维。对复合纳米纤维的形貌、相结构以及光催化性能进行表征, 研究复合纳米纤维的光催化效率提高的原因, 对光催化反应机理进行讨论。

1 实 验

本实验纺丝溶液中高分子选择 PVP ($M_w=1300000$, Alfa Co.), 溶剂为无水乙醇和去离子水, Bi(NO₃)₃·5H₂O, NH₄VO₃ 作为铋源和钒源, AgNO₃ 作为银源来制备前驱体溶液。将 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在硝酸溶液中, 加入柠檬酸螯合剂, 溶解后在溶液中缓慢加入氨水, 直到溶液中出现白色沉淀并重新溶解, 得到溶液 a; 将一定比例柠檬酸与偏钒酸铵溶解于去离子水中得到溶液 b。将溶液 a 与 b 混合并加入 PVP 和无水乙醇得到 BiVO₄ 的前驱体溶液, 原料比例如下 Bi(NO₃)₃·5H₂O/PVP/无水乙醇/H₂O = 1/2.5/8/10, 偏钒酸铵和硝酸铋的浓度为 0.103 mol/L。银的负载通过加

收稿日期: 2017-07-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 成 婧, 女, 1990 年生, 博士, 清华大学材料科学与工程学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: chengjing12@mails.tsinghua.edu.cn

入硝酸银来实现, 银的原子分数设定在 0~12.5% 之间。

为防止不锈钢针头和 AgNO₃ 发生置换反应, 采用塑料毛细管作为针头, 在毛细管中插入 Ag 线连接高压发生器, 引入电荷, 所加电压为 20 kV, 接收距离为 20 cm, 接收电极为铝箔。纺丝后得到纤维无纺布, 避光保存在氧化铝坩埚中。将无纺布在 450 °C 下煅烧 1 h, 得到 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维。

以染料罗丹明 B (RhB) 在可见光下的降解来评估 BiVO₄ 和 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维的光催化活性。光源采用的是 300 W 的氙灯, 用 400 nm 的截止片去掉紫外光的成分, 750 nm 的滤光片滤掉红外成分, 得到波长在 400~750 nm 的可见光, 用数字功率能量计 (PM121D, Thorlabs Inc.) 测得照射在一定体积溶液上的入射光的功率为 (100±10) mW/mL。罗丹明 B 溶液的浓度为 2.5×10⁻⁵ mol/L, 纳米纤维以 1 g/L 的负载量加入在 10 mL 的 RhB 溶液中, 之后将混合溶液在暗处搅拌 2 h, 使 RhB 达到溶解吸附平衡。将混合溶液进行光照, 每隔 10 min 取上层清液测试其紫外可见吸收光谱, 得到 RhB 溶液在 554 nm 处的吸光度。

复合纳米纤维的形貌通过扫描电子显微镜 (SEM, JEOL) 表征, 相结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, D/max-2550) 表征。对复合纳米纤维的成分利用能谱 (EDS) 表征。

2 结果与讨论

图 1a 是在铝箔上收集到的 BiVO₄/AgNO₃/PVP 纤

维无纺布的扫描电镜照片, 纤维表面光滑, 细长连续, 将不含银的纤维于 450 °C 煅烧 1 h 后, 其形貌如图 1b 所示, 煅烧后, 纤维表面变得粗糙, 纤维直径有了显著减小。不同银含量 (2.5%, 5%, 7.5%, 10%) 的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维的纤维形貌如图 1c~1f 所示。同图 1b 中不负载银的纳米纤维相比, 负载银后的纳米纤维表面变得更加粗糙, 且随着银含量的增加, 纳米纤维趋向于烧结在一起。纤维直径在 100~200 nm。10% 银含量的纳米纤维中, 能明显看到粘连在一起的纤维。

复合纤维的相结构如图 2 所示。这里热处理温度选取的是 450 °C, 保温时间 1 h, 之前研究表明^[8], 此热处理温度下钒酸铋纳米纤维具有最高的光催化效率, 故热处理温度选择为 450 °C, 0% 银含量的钒酸铋纤维为单斜白钨矿和四方白钨矿的两相混合物, 钒酸铋单斜白钨矿和四方白钨矿衍射峰的区别为, 在 15° 的一个小峰, 以及 18.5°, 35° 和 46° 峰的分裂 (JCPDS no.75-2481,75-2480)^[16]。可以看出, 随着银含量的增加, 钒酸铋的相结构由两相混合向单斜白钨矿转变, 银的复合有利于钒酸铋形成单斜相。另外, 随着银含量的增加, Ag 的衍射峰逐渐增强 (JCPDS no.04-0783), 而 BiVO₄ 主峰位置较复合之前向右略微有所偏移, 这可能是由于 Ag 在钒酸铋界面处引入了缺陷造成的^[17]。基于 XRD 图谱, 还能通过谢乐公式 $L=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 来对钒酸铋晶粒的平均尺寸进行计算, 其中 θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰的半高宽, L 为晶粒平均尺寸。计算得到的 0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%

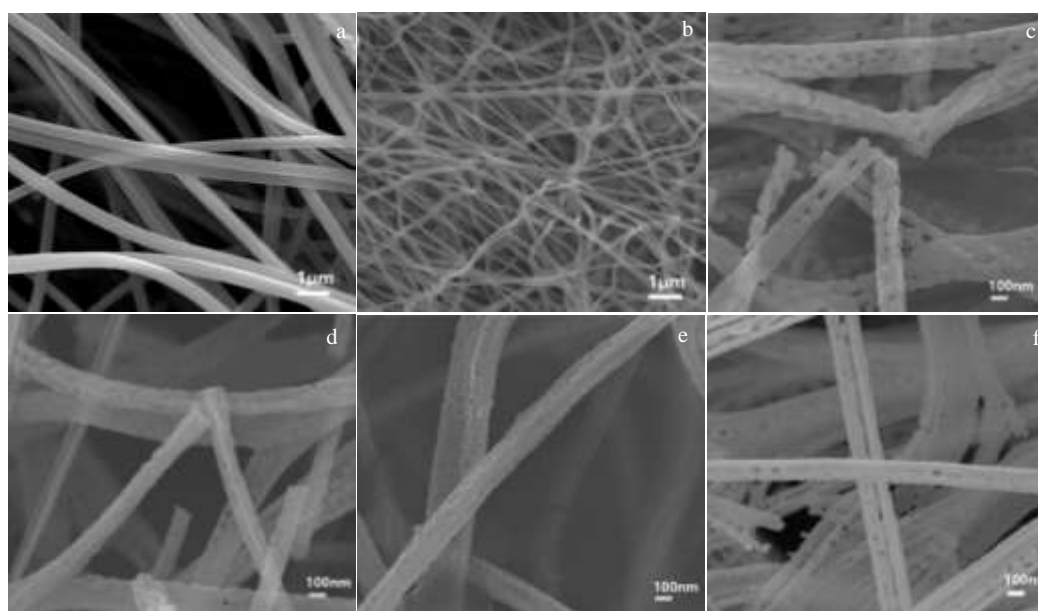


图 1 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维煅烧前后的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Ag/BiVO₄ composite nanofibers before (a) and after calcination (b~f) with different Ag contents: (b) 0%, (c) 2.5%, (d) 5.0%, (e) 7.5%, and (f) 10.0%

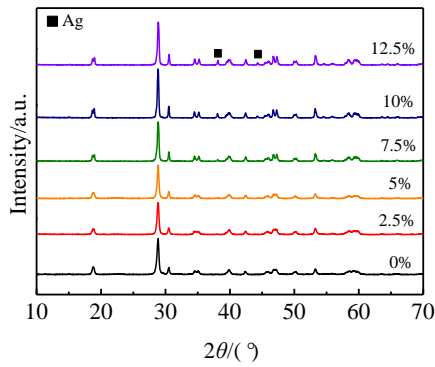


图 2 不同银含量的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Ag/BiVO₄ composite nanofibers with different Ag contents

和 12.5% 银含量的钒酸铋平均晶粒尺寸分别为 26.4, 27.2, 28.9, 32.0, 34.5 和 35.0 nm。随着银含量的增加, 晶粒的平均尺寸有所增加。这是由于银复合后, 界面处的缺陷和晶格扭曲为钒酸铋的生长提供了原子输运的快速通道, 故而晶粒尺寸变大, 结晶变好^[18]。

从 XRD 图谱上可以看到, 作者成功制备了不同银含量的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维。为了直观观察金属银单质在复合纳米纤维中的形态, 对复合纳米纤维进行了能谱 (EDS) 分析, 结果如图 3 所示。为了让样品导电进行 SEM 的观察, 对样品进行了喷铂处理, 这是能谱中铂的来源。对纳米纤维表面一些大的颗粒

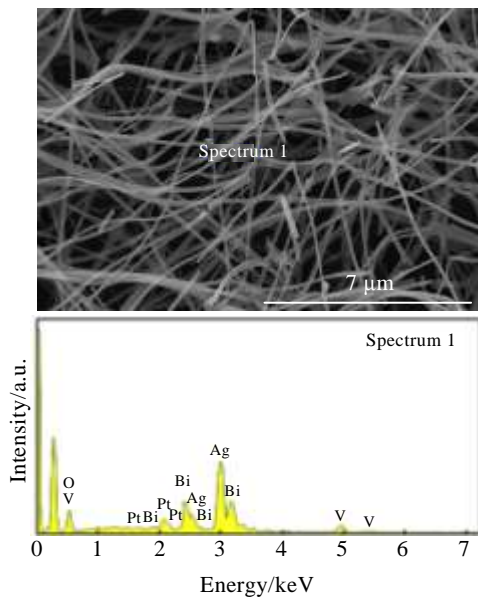


图 3 纳米纤维能谱分析
Fig.3 EDS analysis of the prepared nanofibers

的能谱分析表明, 这些大的颗粒是金属银。可以看出 Ag 并没有均匀分布在钒酸铋纳米纤维的表面, 而是趋向于聚集成较大的银颗粒附着在纳米纤维表面, 金属银颗粒的粒径在 200 nm 左右。

以罗丹明在可见光下 ($\lambda = 400 \sim 750 \text{ nm}$) 的降解来评估 BiVO₄ 和 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维的光催化活性。实验的具体过程在实验部分已有介绍, 这里不再赘述。罗丹明 B 浓度随时间的变化如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 银的负载可以显著提高钒酸铋的光催化活性, 其中, 10% 的样品性能最好, 罗丹明 B 在 20 min 光照后完全降解。RhB 降解的反应动力学满足^[19]:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

其中, k 为反应速率常数, t 为反应时间, C 与 C_0 为 RhB 在反应时间 t 时的浓度以及初始浓度。对降解曲线进行拟合可知, 当银负载量为 10% 时, 反应速率常数最高, 为 0.1817 min^{-1} , 是纯钒酸铋纳米纤维的 3.5 倍。纳米纤维的表观量子效率可以由下式表示^[20]:

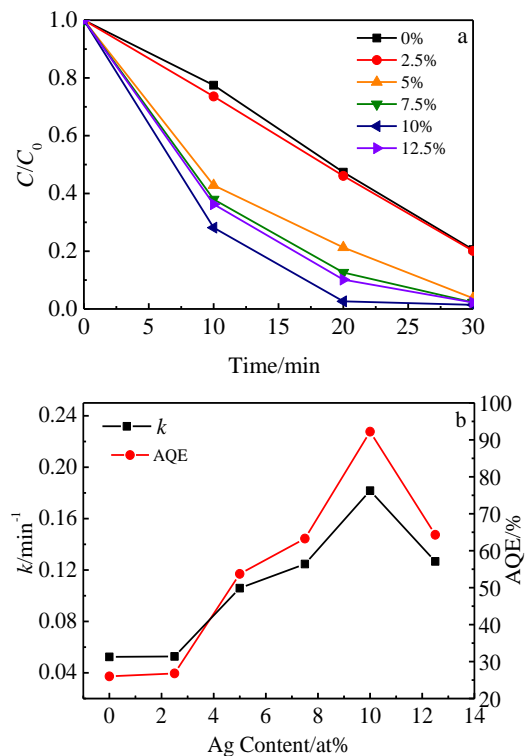


图 4 不同 Ag 负载量的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维的 RhB 光降解图谱以及 Ag 负载量对降解速率常数以及表观量子效率的影响

Fig.4 Photodegradation of RhB by Ag/BiVO₄ composite nanofibers (a) and rate constant and AQE of nanofibers of Ag/BiVO₄ composite with different Ag contents (b)

$$AQE = \frac{d[x]/dt}{d[h\nu]_{inc}/dt} = \frac{kC_0}{TOP} \quad (2)$$

其中, $d[x]/dt$ 为反应物浓度的初始变化率, 这里为 kC_0 , $d[h\nu]_{inc}/dt$ 为照射在样品上的光功率 TOP, 由此计算出制备得到的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维的表观量子效率如图 4b 所示, 当银负载量为 10% 时, 复合纤维的表观量子效率高达 92%。从 Ag/BiVO₄ 复合物的能带结构入手, 来解释其光催化效率显著提高的催化剂机理, 如图 5 所示。

当能量大于 BiVO₄ 带宽 (2.5 eV) 的光对样品进行照射时, 电子 (e) 将从 BiVO₄ 的价带 VB 激发到导带 CB, 在 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维中, 由于银的负载, 在空间电荷区弯曲能带的作用下, 电子从钽酸铋表面迅速迁移到 Ag 颗粒上, 这样, 光生电子和空穴对能迅速分离, 从而延长了光生电子空穴对的寿命。这些光生电子迁移到样品表面后, 会和表面吸附的 O₂ 反应, 生成氧活性物种 O₂⁻, 另一方面, 光生空穴则与吸附在催化剂表面的水或羟基反应生成强氧化性的活性物质羟基自由基 (•OH)。这些活性基团都能将有机物氧化, 进而降解罗丹明 B。所以 Ag 的负载能显著提高钽酸铋纳米纤维的可见光催化效率, 然而, 当 Ag 的负载量继续增加, 增加到 12.5% 时, 样品的光催化活性反而降低, 这可能是由下面两个原因造成: 其一, 从 SEM 照片中可以看出, 随着 Ag 含量的增加, 纤维之间趋向于粘连在一起, 从 XRD 图谱中可以看出, 随着 Ag 含量的增加, 晶粒尺寸有所增加, 两者均会造成样品比面积的减小, 降低光催化效率; 其二, 由于 Ag 在钽酸铋表面趋向于聚集成大颗粒, 当进一步增加 Ag 含量时, Ag 难以保持均匀分散的纳米粒子状态, 而是趋于以相互接合成纳米簇的形态复合在纳

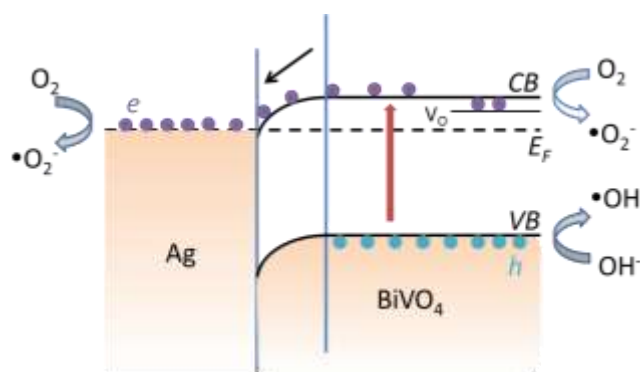


图 5 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维能带结构示意图

Fig.5 Schematic illustration of the band structure related photocatalytic mechanism for Ag/BiVO₄ composite nanofibers

米纤维中, 这样, 光催化反应的活性位点其实并没有因为银的进一步增加而增加。

3 结 论

1) 通过电纺丝的方法, 制备得到了 Ag 负载的 Ag/BiVO₄ 复合纳米纤维, 复合纳米纤维的光催化效率较纯 BiVO₄ 纳米纤维有了显著提高, 10% 银负载量的纳米纤维具有最好的光催化性能, 能够在 20 min 中可见光照下将 RhB 完全降解, 其反应速率常数为 0.1817 min⁻¹, 表观量子效率达到 92%。

2) 进一步分析催化机理, 银的复合有助于光生电子空穴对的分离, 延长光生载流子的寿命, 进而提高光催化效率。

参考文献 References

- [1] Ohtani B. *Chem Lett* [J], 2008, 37(3): 216
- [2] Li H, Zhang W, Pan W. *J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(10): 3184
- [3] Kudo A, Omori K, Kato H. *J Am Chem Soc*[J], 1999, 121(49): 11459
- [4] Shang M, Wang W, Ren J *et al. J Mater Chem*[J], 2009, 19(34): 6213
- [5] Kato H, Kobayashi H, Kudo A. *J Phys Chem B*[J], 2002, 106(48): 12 441
- [6] Kudo A, Kato H, Tsuji I. *Chem Lett*[J], 2004, 33(12): 1534
- [7] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A *et al. Appl Catal B*[J], 2003, 46(3): 573
- [8] Cheng J, Feng J, Pan W. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(18): 9638
- [9] Yu J, Kudo A. *Adv Funct Mater*[J], 2006, 16(16): 2163
- [10] Yu J, Zhang Y, Kudo A. *J Solid State Chem*[J], 2009, 182(2): 223
- [11] Zhang H, Liu J, Wang H *et al. J Nanopart Res*[J], 2008, 10(5): 767
- [12] Gotić M, Musić S, Ivanda M *et al. J Mol Struct*[J], 2005, 744: 535
- [13] Liu Y, Dai H, Deng J *et al. Nanoscale*[J], 2012, 4(7): 2317
- [14] Wu H, Pan W, Lin D *et al. J Adv Ceram*[J], 2012, 1(1): 2
- [15] Lin D, Wu H, Zhang R *et al. Chem Mater*[J], 2009, 21(15): 3479
- [16] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A *et al. Appl Catal B: Environ*[J], 2003, 46(3): 573
- [17] Bergman D, Imry Y. *Phys Rev Lett*[J], 1977, 39(19): 1222
- [18] Wu K, Wang C, Chen D. *Nanotechnology*[J], 2007, 18(30): 305 604

[19] Wan Q, Wang T, Zhao J. *Appl Phys Lett*[J], 2005, 87(8): 0831
105

[20] Wachs I, Phivilay S, Roberts C. *ACS Catal*[J], 2013, 3(11):
2606

Synthesis and Photocatalytic Performance of Ag/BiVO₄ Composite Nanofiber

Cheng Jing, Wang Yuting, Xing Yan, Muhammad Shahid, Pan Wei

(State Key Laboratory of Advance Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A series of Ag loaded Ag/BiVO₄ composite nanofibers were synthesized through electrospinning and heat treatment process. The phase structure, morphology and photocatalytic performance were tested. The result shows that Ag loading can significantly enhance the photocatalytic activity. RhB can be completely degraded in 20 min under visible light irradiation of 10% Ag loading. The heterostructure promotes the charge separation as well as the lifetime of the photo generated electron and holes, resulting in the enhancement of the photocatalytic activity.

Key words: BiVO₄; heterostructure; electrospinning; photocatalyst

Corresponding author: Pan Wei, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772858, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn