

BiVO₄ 修饰多孔陶瓷的制备及光催化性能的研究



胡江浦, 何超, 杜琳艳, 张雅欣, 马晓雨, 林双龙*

石家庄学化工学院, 环境催化及清洁技术研究创新中心, 石家庄市低碳能源材料重点实验室, 河北石家庄 050035

摘要: 本文利用水热法合成了 BiVO₄ 单体, 并通过聚乙烯醇将其修饰到有机泡沫浸渍法制备的多孔陶瓷载体上, 得到 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂, 利用 XRD、SEM 等仪器对该催化剂的组成及形貌进行表征。结果表明, 该实验所制备的催化剂修饰效果优良, 具有较低的禁带宽度, 对太阳光的利用率有一定程度的提高。并且该催化剂具有较高的气孔率和比表面积, 对液体浸润性良好, 可以有效地与液体中的污染物接触, 提高了降解效率。通过使用该催化剂对亚甲基蓝 (MB) 溶液的降解来分析催化剂的光催化活性。数据表明, 当 BiVO₄ 的负载量为 20% 时, BiVO₄/多孔陶瓷在可见光下 2.5 h 内对亚甲基蓝溶液的降解效率高达 80.83%。循环实验证明 BiVO₄/多孔陶瓷具有良好的光催化性能稳定性, 这得益于多孔陶瓷载体高效的回收作用。因此本研究对光催化技术的高效应用具有极大的研究意义。

关键词: BiVO₄; 多孔陶瓷; 光催化降解; 水热法; 有机泡沫浸渍法

DOI: 10.57237/j.mater.2024.03.001

Preparation of BiVO₄ Modified Porous Ceramics and Study on Photocatalytic Performance

Hu Jiangpu, He Chao, Du Linyan, Zhang Yaxin, Ma Xiaoyu, Lin Shuanglong*

Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

Abstract: In this paper, BiVO₄ monomer was synthesized by hydrothermal method, and modified by polyvinyl alcohol to a porous ceramic carrier prepared by organic foam impregnation method to obtain a BiVO₄/porous ceramic composite photocatalyst, and the composition and morphology of the catalyst were characterized by XRD, SEM and other instruments. The results show that the catalyst prepared in this experiment has excellent modification effect, has a low band gap, and improves the utilization rate of sunlight to a certain extent. In addition, the catalyst has high porosity and specific surface area, good wettability to liquid, and can effectively contact with pollutants in liquid, which improves the degradation efficiency. The photocatalytic activity of the catalyst was analyzed by the degradation of methylene blue (MB) solution by using this catalyst. The data showed that when the loading of BiVO₄ was 20%, the degradation efficiency of BiVO₄/porous ceramics for methylene blue solution within 2.5 h under visible light was as high as 80.83%.

基金项目: 河北省自然科学基金青年基金 (B2021106003); 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZC2021249);
石家庄市县域特色产业提升项目 (232160312A).

*通信作者: 林双龙, linshuanglong15@126.com

收稿日期: 2024-03-27; 接受日期: 2024-04-30; 在线出版日期: 2024-05-23

<http://www.materialsrd.com>

Cycling experiments show that BiVO₄/porous ceramics have good photocatalytic performance stability, which is due to the efficient recovery of porous ceramic carriers. Therefore, this study is of great significance for the efficient application of photocatalytic technology.

Keywords: BiVO₄; Porous Ceramics; Photocatalytic Degradation; Hydrothermal Method; Organic Foam Impregnation Method

1 引言

在科学技术不断进步与发展的今天, 环境污染问题也伴随着世界经济快速发展而加剧, 工业废水中所含苯环基, 偶氮基以及其他基团的染料使人们增加了患上癌症的风险。残留在废水中的大量染料, 在浓度较低时随意排放到水体中会造成水体透光率下降, 最终会对水体生态系统造成损害, 因此对其污染的治理势在必行。

光催化技术通常采用 H₂O₂ 或者光敏化半导体作为催化剂, 当紫外线高能辐射时电子由价带向导带跃迁, 价带内形成空穴而启动氧化反应。该方法脱色染料废水效率高[5]。

铋系半导体光催化剂由于具有特殊的电子结构, 优异的可见光吸收能力以及对有机物降解能力强等特点而受到研究者的广泛关注。钒酸铋由于带隙窄, 光化学稳定性好, 氧化还原能力强, 无毒、成本低廉等优势在可见光光催化研究领域得到了日益广泛地应用[8]。本文通过水热法制备钒酸铋单体。但由于钒酸铋单体为固体粉末状, 用于净水不便于回收, 造成了较大的资源浪费。而多孔结构陶瓷因其体积密度小、耐高温、强度高、比表面积大、通透性优异、抗侵蚀性能好、具有优良的稳定性不易与其他物质反应等优点[7], 因此我们选择将钒酸铋单体负载到多孔陶瓷中, 形成 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂。

我们预先对单一催化剂 BiVO₄ 和多孔氧化铝陶瓷分析研究, 提出了 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂的制备及光催化性能研究的课题。本文利用有机泡沫浸渍法制备多孔陶瓷, 该方法所制多孔结构陶瓷具有孔隙率大、比表面积高、热膨胀系数低、尺寸稳定性好、耐高温、力学性能优良、工艺过程易控制、易操作、生产成本低等特点[1]。我们用聚乙烯醇黏附法在多孔氧化铝陶瓷中负载 BiVO₄, 单一催化剂 BiVO₄ 的复合能让光生电子和空穴实现有效地分离, 同时由于陶瓷的多孔结构, 可以有效吸附溶液中的亚甲基蓝的同时

大大提高了催化剂的回收率[15]。为了进一步提高复合光催化剂的降解性能, 通过改变 BiVO₄ 和多孔氧化铝陶瓷的复合比来寻找最佳负载量, 对中国矿产资源充分开发利用以及解决能源、环境问题具有重要意义, 值得我们深入研究。

2 实验内容

2.1 材料的制备及表征

2.1.1 BiVO₄ 的制备及表征

采用水热合成法制备 BiVO₄ 粉末, 具体合成工艺过程描述如下:

以摩尔比 2:1 称量 24.25g Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 11.7g NH₄VO₃。将 Bi(NO₃)₃·5H₂O 加入到 50 mL 蒸馏水中, 用磁力搅拌机搅拌至完全溶解。称取 8g NaOH 溶解于 100 mL 蒸馏水中, 完全溶解后, 在通风橱内缓慢倒入 NH₄VO₃ 中。将两者在磁力搅拌机的搅拌下进行混合。将混合后的溶液加入到 200 mL 高温高压反应釜内衬中, 密封后放入烘箱, 在反应温度为 180 °C 条件下反应 24h。24h 后从烘箱中取出高温高压反应釜, 冷却至室温后打开反应釜, 将反应釜中的液体缓慢倒出, 静置分层后用蒸馏水将沉淀洗涤出多余的杂质, 再用无水乙醇洗涤干净, 洗涤过程反复数次。洗净后放到烘箱中, 在温度为 180 °C 的条件下反应 4 h, 制备出 BiVO₄ 粉体[5]。

对制备出的 BiVO₄ 粉体进行 X 射线衍射分析, 扫描范围为 10 °~80 °; 并将得到的 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片进行比对[6]; 扫描电子显微镜分析微观形貌; 紫外-可见漫反射 (UV-vis) 分析其禁带宽度[4], 扫描范围为 300nm~800nm, 扫描速度为 1nm/s; 光催化活性分析。

2.1.2 多孔氧化铝陶瓷的制备及表征

采用有机泡沫浸渍法制备多孔陶瓷, 具体制备工

艺过程描述如下:

分别称取 7 g 氧化铝, 1.5 g 硅灰石, 1.5 g 沸石粉为主要原料, 称取 0.67 g 二氧化硅和 0.33 g 氧化钼作为添加剂, 最后称取 0.3 g PVB 作为胶粘剂。将其全部混合后加入一定量蒸馏水, 在磁力搅拌机上搅拌 4 小时。对聚氨酯海绵预处理, 去除表面吸附的杂质, 使其亲水性得到增强, 这样可以使浆料均匀地包裹泡沫。用超声波对聚氨酯海绵依次进行水洗, 酸洗, 碱洗, 蒸馏水洗。(水洗尘土, 酸洗有机物, 碱洗油污, 蒸馏水洗去酸碱。)将预处理的聚氨酯海绵进行浸渍操作, 使其充分吸收陶瓷浆料, 控制好浸入到有机泡沫中陶瓷浆料的数量, 采用二次挤压挂浆的方法排除多余料浆, 制成坯体后放入烘箱, 在反应温度为 100 °C 条件下反应 3 h。将制好的坯体在高温箱式炉内烧结, 制备出多孔氧化铝陶瓷[10]。

对制备出的多孔陶瓷样品进行 X 射线衍射分析, 扫描范围为 10 °~80 °; 扫描电子显微镜分析微观形貌; 比表面积数据分析[13]。

2.1.3 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂的制备

量取 46.5 mL 蒸馏水, 称取 3.5 g 的聚乙烯醇置于小烧杯中在磁力搅拌机上加热到 95 °C, 使其充分溶解, 制得 7wt% 的聚乙烯醇溶液。称取按照修饰比例算出的 BiVO₄ 和多孔氧化铝陶瓷的质量, 将陶瓷浸渍于聚乙烯醇溶液中, 对其进行抽真空处理, 除去多余的聚乙烯醇溶液, 使得陶瓷具有一定的粘性, 将称取的 BiVO₄ 制成乙醇悬浮液, 超声震荡后将陶瓷浸渍其中并抽真空, 使陶瓷被其完全填充。放到烘箱中, 在 80 °C 的条件下干燥 4 h, 制备出 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂[3]。

通过改变 BiVO₄ 的修饰量, 制备出不同修饰量 (10%、15%、20%、25%、30%) 的 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂。

对制备出的 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂进行 X 射线衍射分析; 扫描电子显微镜分析微观形貌; 比表面积数据分析; 紫外-可见漫反射 (UV-vis) 分析; 接触角测量; 光催化活性分析。

2.2 活性测试

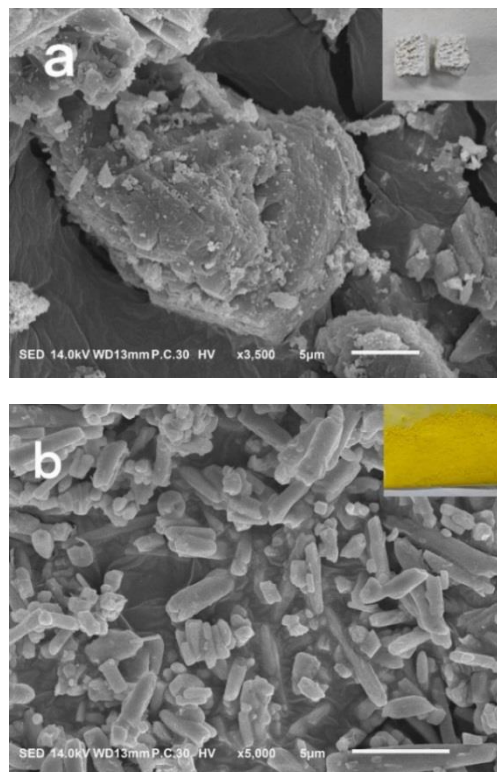
将 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂进行降解亚甲基蓝溶液 (MB) 实验[14], 进而可知 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂的最佳修饰量, 详细方法如下:

称取一定量的催化剂于试管中, 并向试管中加入 50ml 的 0.01 g/L 的 MB 溶液, 先进行暗反应 30min, 而后打开氙灯并加入滤波片过滤可见光以外的光, 每隔 30min 取样一次, 离心后用胶头滴管吸取上清液, 2h 后反应结束。使用紫外-可见分光光度计进行光谱扫描, 根据测得的吸光度计算出降解率, 做出数据图。所有催化剂的活性测试步骤与此一致。

3 光催化复合材料表征分析

3.1 SEM 分析

如图 1 所示, (a) 为多孔氧化铝陶瓷单体的 SEM 图像, 从图像中可以清晰地看到陶瓷具有块状特征, 形状近似一致, 出现了团聚现象, 分散性较好, 没有明显的形貌缺陷。(b) 为 BiVO₄ 单体, 样品呈分散性排列的棍状结构, 大小不一, 形状较为规则。(c) 和 (d) 是合成的 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂, BiVO₄ 呈长条棍状形貌, 分散在块状的多孔陶瓷内部, 紧密贴合, 具有较大的接触面积, 使得 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂的光生电子-空穴能够更加有效地分离。通过 (b) 和 (c)、(d) 的对比我们可以看出, 有较多的 BiVO₄ 负载于陶瓷上, 并且 BiVO₄ 单体最初的形貌并没有改变, 说明 BiVO₄ 具有较好的稳定性, 不易受外界影响[2]。



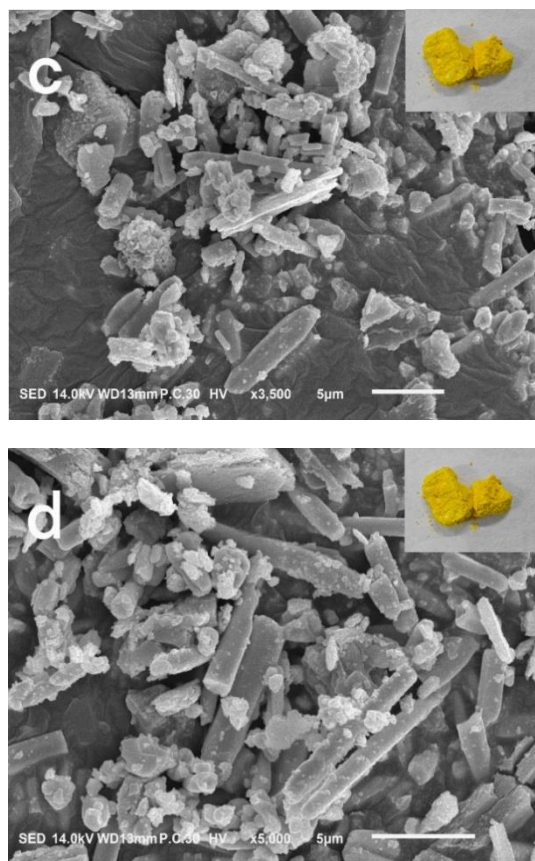


图 1 样品电镜图

Figure 1 Sample electron microscopy

3.2 XRD 分析

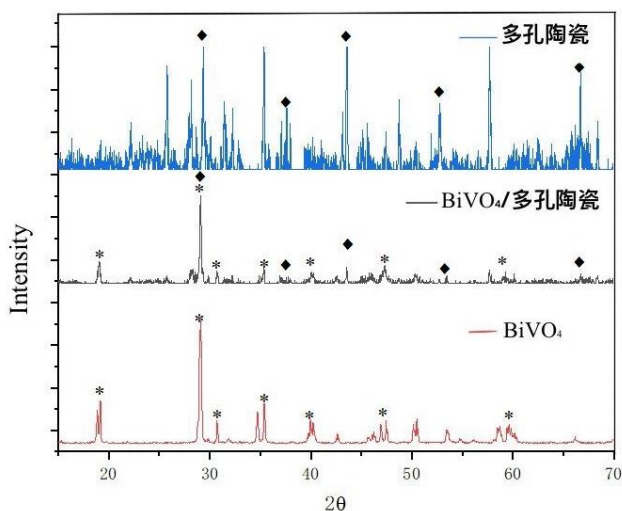


图 2 样品 XRD 衍射峰谱图

Figure 2 Sample XRD diffraction peak spectra

图 2 为所制得三个样品的 XRD 衍射峰谱图, 由图 2 可知, 通过对比制备的 BiVO₄ 样品和标准 PDF 卡

片 (PDF#75-1866) 可以发现, 在 2θ 角为 18° 、 29° 、 30° 、 35° 、 39° 、 47° 、 59° 处出现衍射峰, 这些均为单斜晶系 BiVO₄ 的特征峰, 并且谱图峰形尖锐, BiVO₄ 样品结晶度较高[9]。在 2θ 角为 32° 、 37° 、 44° 、 53° 等位置处为多孔氧化铝陶瓷的特征峰, 将以上两种样品的 XRD 衍射峰谱图与 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂进行比较, 发现吻合程度较高, 且前两者的特征峰均在 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂的衍射峰谱图有所体现, 说明负载效果良好。

3.3 紫外-可见漫反射谱图

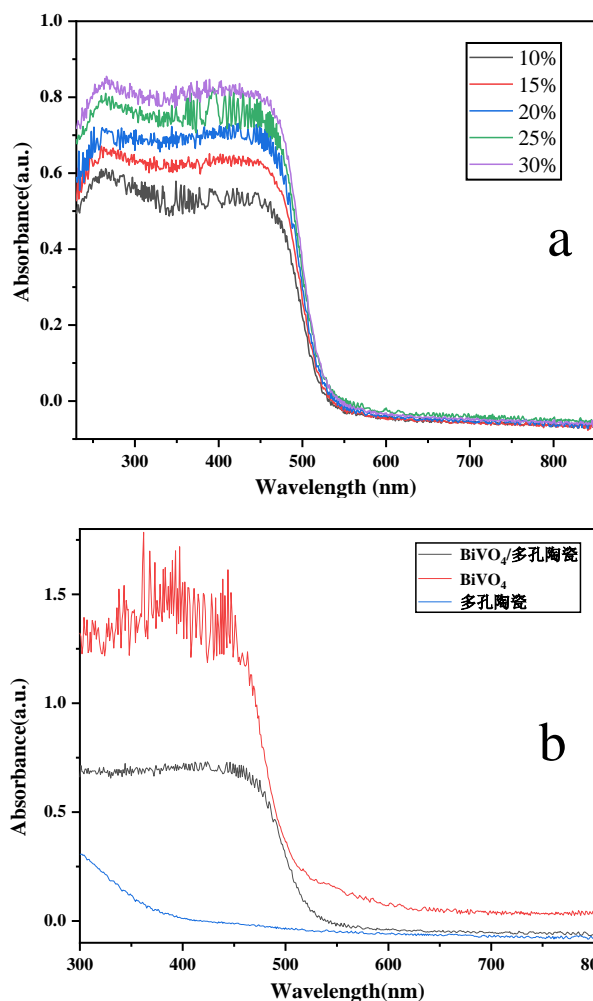


图 3 紫外—可见漫反射图

Figure 3 UV—visible diffuse reflection pattern

图 3 是所制得样品的紫外-可见漫反射图, 图 a 为不同掺杂比例的 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂, 通过该图我们可以看出所制备出的试样在紫外区间至 560 nm 左右范围内对光都具有不同的吸收能力; 图 b 为

BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂、BiVO₄ 单体、多孔陶瓷单体三者，BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂相较于陶瓷单体，在全波段的光线中占据了更多可见光波段，为可见光响应型光催化剂。

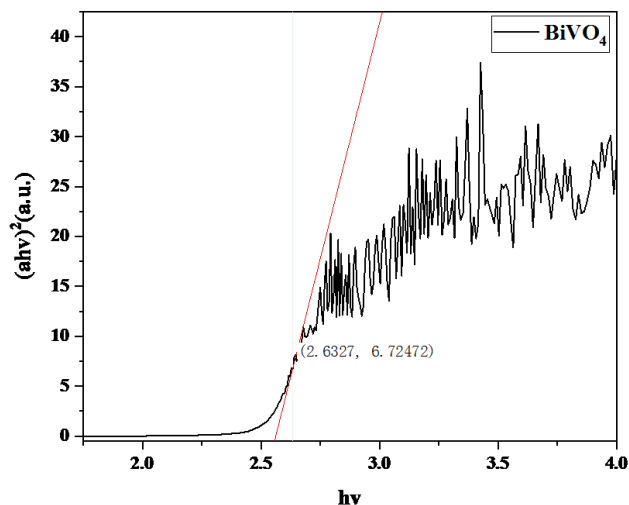


图 4 BiVO₄ 的禁带宽度

Figure 4 The bandgap width of BiVO₄

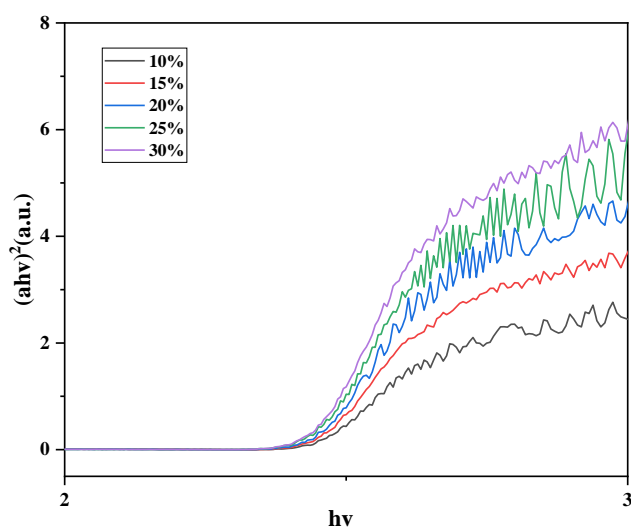


图 5 不同负载量 BiVO₄/多孔陶瓷

Figure 5 BiVO₄/porous ceramics with different loads

通过以下公式 $(\alpha h\nu)^{1/m} = B(h\nu - E_g)$ 对图谱进行数据分析。可以算出钒酸铋单体的禁带宽度是 2.63eV。10%~30%负载量 BiVO₄/多孔陶瓷的禁带宽度分别为 2.43eV、2.41eV、2.38eV、2.42eV、2.39eV，禁带宽度的降低可以有效加大对太阳光的利用率，提高材料的光催化性能[8]。

3.4 多孔陶瓷气孔率

该试验用阿基米德排水法检测多孔陶瓷载体气孔率，通过以下公式计算得到样品的气孔率

$$p = \frac{m_3 - m_0}{m_3 + m_1 - m_0} * 100\%$$

本实验中所测得陶瓷的气孔率为 67.89%，BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂的气孔率为 27.81%。由此可知制备的多孔陶瓷有较多的孔隙，并且 BiVO₄ 有效的负载到多孔陶瓷内部以至气孔率降低，但负载后仍具有一定的空隙，可以有效地与目标降解物进行接触，大大提高反应效率。

3.5 BiVO₄接触角检测

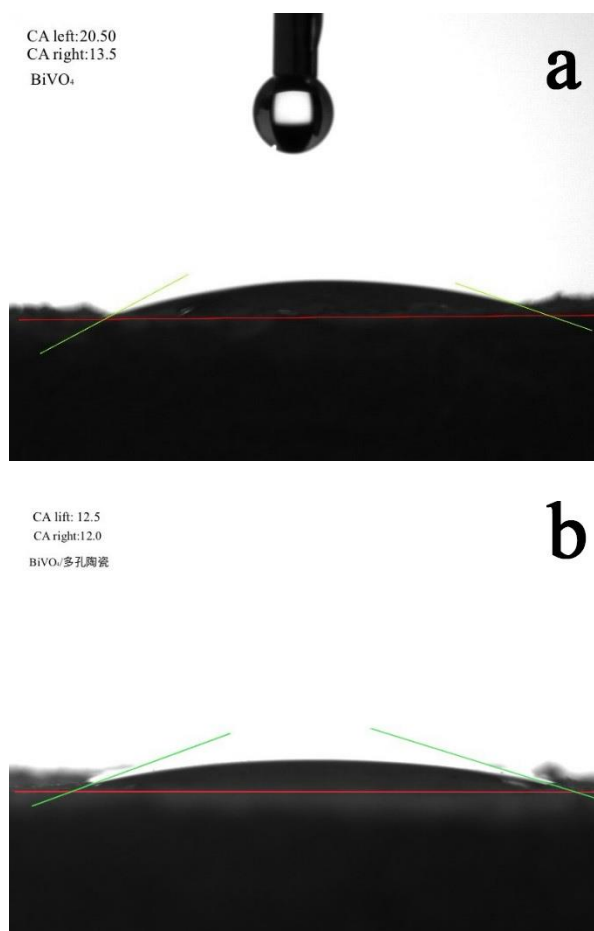


图 6 BiVO₄ 和 BiVO₄/多孔陶瓷接触角

Figure 6 BiVO₄ and BiVO₄/porous ceramic contact angle

由图 6 中 a 可知：水滴在钒酸铋表面呈椭圆状，经过接触角测量仪测得其平均接触角为 17.00°，由图

b 可知: BiVO₄/多孔陶瓷光催化材料的平均接触角为 12.25°, 二者均呈现为亲水性, 且复合物的亲水性有明显的提高[11]。由此可知 BiVO₄/多孔陶瓷光催化对水溶液有较好的亲和能力, 有利于在污水中与有机物污染物进行反应[12]。

3.6 BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂比表面积

比表面积是指单位质量固体总的表面积, 使用的仪器型号为 ASAP2020。本实验中以 N₂ 为吸附气体对多孔陶瓷粉体和 BiVO₄/多孔陶瓷复合材料进行比表面积的测定, 最终通过计算机直接得出测试的结果, 二者分别是 8.7572m³/g 和 9.5811m³/g。

由此可知, 通过 BiVO₄ 修饰过的多孔陶瓷比表面积有一定程度的提高, 有效增强了催化剂的表面活性和催化能力, 同时增强了多孔陶瓷的吸附能力。

3.7 光催化活性分析

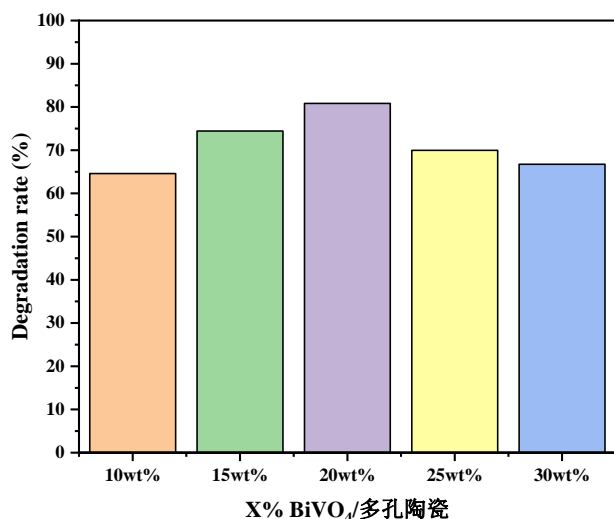


图 7 不同修饰量光催化降解 MB 的对照实验

Figure 7 Controlled experiments on photocatalytic degradation of MB by different modifications

如图 7 所示, 为不同修饰量下 BiVO₄/多孔陶瓷催化剂的降解对照试验, 是以亚甲基蓝 (MB) 作为目标降解物, 用氙灯光源模拟太阳光。通过这个实验数据的对比可以明显观察到 BiVO₄/多孔陶瓷中 BiVO₄ 与多孔陶瓷的最佳修饰比。BiVO₄ 对多孔陶瓷的修饰量分别为 10%、15%、20%、25%、30%。由此得出, 随着 BiVO₄ 与多孔陶瓷修饰比的提高, BiVO₄/多孔陶瓷

对亚甲基蓝的降解效率会呈现出先提高后下降的趋势, 出现此情况是因为 BiVO₄ 的修饰使 BiVO₄/多孔陶瓷中形成更多的光生电子和空穴。但当 BiVO₄ 修饰量超过 20% 时, 每次离心时都会发现有一定量的 BiVO₄ 固体沉淀, 并且质量随修饰量的提高而增加, 由此得出高修饰量的样品 BiVO₄ 与多孔陶瓷结合不够紧密, 导致搅拌过程中部分 BiVO₄ 从多孔陶瓷内部脱落, 从而使 BiVO₄/多孔陶瓷光催化降解效率变弱。由以上数据可知, 20 wt.%BiVO₄/多孔陶瓷复合光催化剂对亚甲基蓝的降解率最高。

3.8 光催化回收率分析

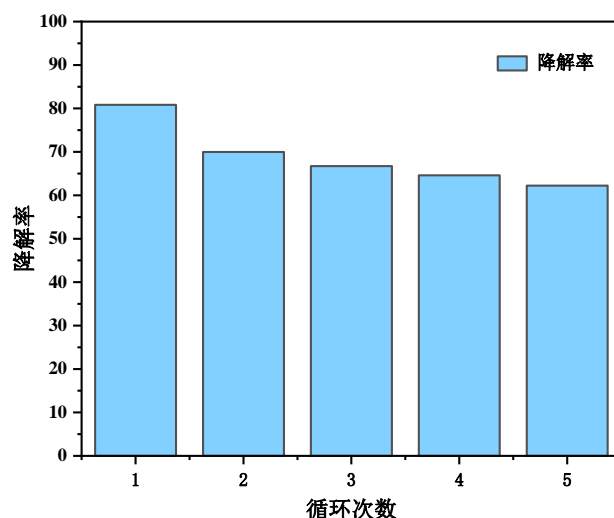


图 8 BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂降解图

Figure 8 BiVO₄/porous ceramic photocatalyst degradation map

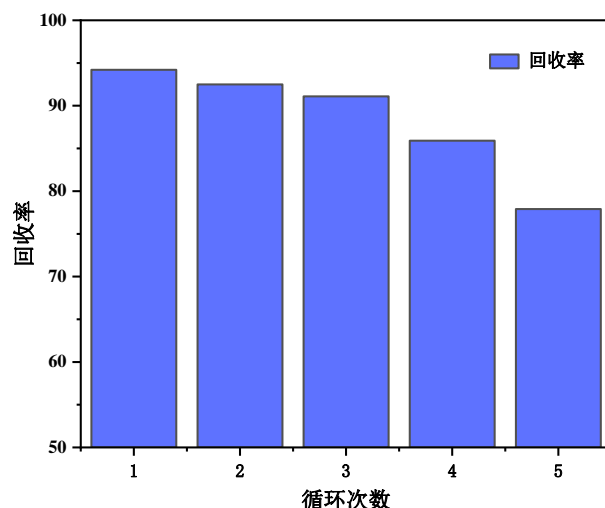


图 9 BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂回收图

Figure 9 BiVO₄/porous ceramic photocatalyst recovery diagram

图 8 和图 9 为 20%BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂在光照条件下降解 MB 的稳定性测试结果图。本实验重复使用了 5 次 20% BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂,五次试验后的剩余率分别为 94.2%、92.5%、91.1%、85.9%、77.9%。循环使用 20% BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂 5 次后,其降解亚甲基蓝溶液的能力没有显著降低,但因为复合光催化剂在循环使用的洗涤,干燥等步骤中质量可能会减少,所以质量稍微下降是正常现象。其稳定性性能优良。

4 结论

本实验通过使用水热法合成了 BiVO₄,利用有机泡沫浸渍法制备出了多孔氧化铝陶瓷,将二者通过聚乙烯醇进行复合。当 BiVO₄ 对多孔氧化铝陶瓷的负载量是 20%时为最佳,即 20%BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂在可见光下 2.5 h 内对 MB 的降解效率最高,与 BiVO₄ 光催化剂单体在可见光条件下对 MB 的降解率相比有所降低。BiVO₄/多孔陶瓷光催化剂效率的降低是由于陶瓷在搅拌过程中与磁子发生碰撞,导致部分物质溶于溶液,以至于降解率有所降低。BiVO₄ 附着在多孔氧化铝陶瓷内部,附着的表面积较大,光生载流子更容易在的多孔陶瓷负载 BiVO₄ 光催化界面处进行传导,让光生电子和空穴实现了有效地分离。通过重复降解实验,催化剂质量没有过于明显下降,体现了多孔陶瓷负载 BiVO₄ 光催化稳定性良好。所以得出结论:多孔陶瓷负载 BiVO₄ 光催化是个很有发展前景的复合光催化剂,它稳定性良好和光催化效率卓越的优势,使它在治理污染物等领域具有很大的潜力,进而能够缓解因能源短缺给世界造成的压力。

参考文献

- [1] 吴成. 多孔陶瓷负载 N 掺杂 TiO₂ 的设计制备及光催化性能研究 [D]. 哈尔滨理工大学 2021.
- [2] 陈若愚, 黑大千, 汪瑜凡等. 有机泡沫浸渍法制备多孔结构陶瓷研究现状 [J]. 耐火材料, 2018, 52(06): 475-480.
- [3] 蔡东宝. 自清洁涂层制备工艺的研究与应用 [D]. 西安建筑科技大学, 2018.
- [4] 刘秀萍. 钒酸铋光催化剂的制备、表征及其作用机理研究 [D]. 福建师范大学, 2009.
- [5] 张进. 水热法制备钒酸铋及可见光催化降解亚甲基蓝溶液研究 [J]. 广东化工, 2012, 39(17): 34-35.
- [6] 孟岩. 微波水热法制备钒酸铋粉体工艺及光催化性能研究 [D]. 陕西科技大学, 2013.
- [7] 康永, 张庆. 有机泡沫浸渍法氧化铝多孔陶瓷制备研究 [J]. 佛山陶瓷, 2016, 26(11): 45-49.
- [8] 韩笑. 铋系可见光催化剂的制备及降解有机废水性能研究 [D]. 河南师范大学, 2017.
- [9] 张世杰, 张培. 铋系光催化剂的制备及应用研究 [J]. 山东化工, 2017.
- [10] 韩亚苓, 李伟, 张金等. 有机泡沫浸渍法制备多孔陶瓷 [J]. 沈阳工业大学学报, 2008(01): 64-68.
- [11] 黄宇, 刘燕, 张静, 等. 光催化薄膜的亲水性及其应用 [J]. 地球环境学报, 2018, 9(05): 415-433.
- [12] 方敏, 董如林, 陈智栋, 等. TiO₂ 薄膜的亲水性及光催化自清洁效果 [J]. 常州大学学报(自然科学版), 2012, 24(02): 11-16.
- [13] 吴冬晨. SiC 泡沫陶瓷表面负载共掺杂纳米 TiO₂ 包覆层性能的研究 [D]. 苏州大学, 2014.
- [14] 宋一卿. 铋系光催化材料的合成及其光催化性能研究 [D]. 河南师范大学, 2018.
- [15] 樊英鸽. 污水处理用陶瓷基生物活性复合材料的研究 [D]. 陕西科技大学, 2013.

作者简介

胡江浦

1987 年生, 研究方向为功能陶瓷材料改性研究.

E-mail: hjiangpu321@126.com

林双龙

1988 年生, 讲师. 研究方向为功能陶瓷材料改性研究.

E-mail: linshuanglong15@126.com