

Cu掺杂BiVO₄催化剂的制备及其光催化性能

沈 男 沈 勇* 潘 虹 徐丽慧 李 凯 倪哲伟 倪 凯 凌杭丽

(上海工程技术大学纺织服装学院, 上海 201620)

摘要: 以Cu(NO₃)₂·3H₂O为铜源,采用水热法在180 ℃条件下制备了不同Cu掺杂量的BiVO₄光催化材料,其在可见光下具有强大的氧化还原能力。通过X射线衍射、X射线光电子能谱、扫描电子显微镜、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、电化学阻抗谱等表征手段对样品进行表征与分析,并以500 W Xe灯为模拟可见光源,罗丹明B染料(RhB)为目标污染物,进行光催化性能研究。研究结果显示,Cu掺杂改变了BiVO₄的形貌,当Cu掺杂量(质量分数)为1%时,在500~800 nm范围内可见光吸收显著,使得光催化活性达到最佳,对RhB(10 mg·L⁻¹)的降解率可达81.6%,较同条件下制备的纯BiVO₄光催化效率提高了近20%。

关键词: BiVO₄; Cu掺杂; 染料降解; 光催化

中图分类号: TQ135.3*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)10-1839-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.214

Preparation and Photocatalytic Properties of Cu-Doped BiVO₄ Catalyst

SHEN Nan SHEN Yong* PAN Hong XU Li-Hui LI Kai NI Zhe-Wei NI Kai LING Hang-Li

(College of Textile and Fashion Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: BiVO₄ photocatalytic materials with different Cu doping amounts were prepared by hydrothermal method at 180 ℃ via Cu(NO₃)₂·3H₂O as the copper source, and exhibited enhanced photocatalytic performance under visible light. The samples were characterized and analyzed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, photoluminescence spectra and electrochemical impedance spectroscopy. The photocatalytic activity of rhodamine B (RhB) dye was evaluated under the irradiation of 500 W Xe lamp to simulate the visible light. The results suggest that the Cu doping can not only alter the morphology of BiVO₄, but also influence the photocatalytic activity of BiVO₄. The visible light absorption of BiVO₄ doped with mass ratio of 1% Cu was significantly enhanced in the range of 500~800 nm. This catalyst can achieve the optimum photocatalytic activity for the degradation of RhB (10 mg·L⁻¹) with degradation rate of 81.6%, which was nearly 20% higher than that of pure BiVO₄ prepared under the same conditions.

Keywords: BiVO₄; Cu-doped; dye degradation; photocatalytic

0 引言

近年来,利用太阳能进行的半导体光催化技术被认为是解决能源短缺和环境污染的一种很有前途的方法,特别是对工业废水中有害有机物的去除^[1-4]。然而传统的光催化剂(TiO₂^[5]和ZnO^[6]等)在可

见光范围内对太阳能的吸收有限且对载流子的分离能力不足。为了解决这些问题,研究者们已经致力于开发对可见光有响应的新型光催化剂并减少光生-电子空穴对的复合率。

铋基材料(Bi₂WO₆、BiVO₄、BiOCl、BiOBr、BiOI等)由于具备出色的光催化活性、独特的分层结构以

收稿日期:2021-06-01。收修改稿日期:2021-08-07。

国家自然科学基金(No.51703123)、上海市自然科学基金(No.21ZR1426200)和上海工程技术大学研究生科研创新项目(No.20KY0905)资助。

*通信联系人。E-mail: shenyong@sues.edu.cn

及化学稳定性引起了持续的关注^[7-8]。其中, BiVO_4 因其窄的带隙(2.4 eV)和良好的结晶度, 已被证明是可见光照射下降解有机污染物的理想光催化材料。然而较差的量子产率、较低的可见光吸收效率和较高的光激发电荷复合率, 都严重抑制了其光催化效率, 限制了其实际应用。因此, 需改变其化学组成和结构以提高光生载流子的分离效率^[9-11]。解决此问题的有效方法是将金属或金属氧化物掺杂进入 BiVO_4 , 有助于在费米能级附近形成额外的能级, 在一定程度上可以提供更多的电子轨道, 进而抑制光生电子与界面空穴的复合^[12]。通常, 将 $\text{Ag}^{[13]}$ 、 $\text{Pt}^{[14]}$ 、 $\text{Au}^{[15]}$ 和 $\text{Pd}^{[16]}$ 用作电子受体, 以分离光生电子-空穴对并改善光催化活性。然而, 由于这种贵金属的成本较高, 往往将 $\text{Cu}^{[17]}$ 、 $\text{Ni}^{[18]}$ 、 $\text{Fe}^{[19]}$ 、 $\text{Co}^{[20]}$ 或 $\text{W}^{[21]}$ 等过渡金属掺杂入 BiVO_4 的晶格内, 产生电子捕获陷阱进而减少光生载流子的重组。

基于以上内容, 针对 Cu 掺杂优于其他过渡金属的优点, 如具有较高的能带边缘扩展能力、等离子特性以及较低的成本效益, 通过水热法制备了 Cu 掺杂 BiVO_4 光催化剂。研究表明, Cu 掺杂影响了 BiVO_4 的能带结构, 优化了光生载流子的迁移和分离机制, 提高了光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、偏钒酸铵 (NH_4VO_3)、冰醋酸 (CH_3COOH)、三水合硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、罗丹明 B (RhB) 等由上海国药集团提供, 均为分析纯, 未做进一步处理, 直接使用。

1.2 样品的制备

以物质的量之比 1:1 混合 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 溶液, 具体步骤如下: 将 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于醋酸和水的混合溶液(1:3, V/V)中配制成溶液 A。将 5 mmol NH_4VO_3 溶解于 60 mL 70 °C 的去离子水中配制成溶液 B。然后将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中, 持续搅拌 1 h 后加入不同量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (以理论合成 BiVO_4 质量计, Cu 掺杂的质量分数分别为 0%、0.5%、1%、2%)。搅拌一定时间后将混合溶液转入 200 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 随后将反应釜加热至 180 °C 保持 10 h, 反应结束后自然冷却至室温, 交替使用去离子水和乙醇洗涤, 离心后在 70 °C 下真空干燥 12 h, 研磨, 分别得到样品

BiVO_4 、0.5Cu- BiVO_4 、1Cu- BiVO_4 、2Cu- BiVO_4 。

1.3 样品的表征

采用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析光催化剂样品的晶体和物质组成, 测试条件: 电压 40 kV, 电流 150 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 波长为 0.154 78 nm, 扫描范围 10°~70°; 采用 X 射线光电子能谱(XPS)在 Al $K\alpha$ 激发的 Thermo Scientific ESCALAB 250XI 系统上分析元素价态; 利用 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察光催化剂样品的微观形貌, 加速电压为 15 kV; 利用积分球在紫外可见分光光度计(UV-3700)上收集漫反射光谱(DRS); 光电化学测量在 CHI 660E 电化学系统上进行, 测试条件: 在 0.8 V 下进行可见光照射下的瞬态光电流响应测试; 在开路电压下 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz 的频率范围内, 5 mV 的交流电压下, 记录了光照下的电化学阻抗谱(EIS); 采用日本岛津日立 FL-4600 荧光光谱仪测试样品的光致发光(PL)光谱。

1.4 可见光光催化活性测试

将 50 mg 催化剂分散到 50 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液中, 在暗室搅拌 30 min 以达到吸附-解析平衡, 并使用 500 W Xe 灯为模拟可见光源, 加滤光片以滤去小于 420 nm 的紫外光。辐照条件下, 每隔 30 min 取 4 mL 溶液, 将取出的悬浊液在离心机内高速离心分离, 取上层清液测定其吸光度。通过以下公式计算光催化降解率(η):

$$\eta = (1 - c/c_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中 c_0 是 RhB 溶液的初始浓度, c 是光照一定时间后的 RhB 溶液的浓度。用紫外可见分光光度计测定 RhB 溶液的浓度, 监测其在 554 nm 处的特征吸收波长。

1.5 光电化学测试

工作电极的制备: 将掺杂氟的氧化锡透明导电玻璃(FTO, 尺寸为 1 cm×1 cm)清洗干净, 分别用去离子水和无水乙醇超声 20 min (水量没过玻璃片即可), 清洗完毕后放入鼓风干燥箱 80 °C 干燥 60 min。取出 5 mg 光催化剂样品置于 500 μL 无水乙醇溶液和 20 μL Nafion 溶液(质量分数 5%)中再超声一段时间, 并用移液枪吸取少量的悬浊液, 均匀地涂覆在 FTO 玻璃的导电面上, 室温干燥后, 再转移到干燥箱中, 于 80 °C 干燥 5 h。

将 500 W 的氙灯作为辐照源, 以 30 s 为时间间隔, 参比电极和对电极分别为饱和 Ag/AgCl 电极和

铂片电极,在 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液中放置三电极,测定其瞬态光电流响应并在可见光照射下测试 EIS 谱图。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 BiVO₄、0.5Cu-BiVO₄、1Cu-BiVO₄、2Cu-BiVO₄ 的 XRD 图。从图中可以看出,未掺杂的 BiVO₄ 样品在 18.84°、28.68°、30.54°、34.47° 和 35.23° 处分别对应 BiVO₄ 的 (110)、(121)、(040)、(200) 和 (002) 晶面,与 BiVO₄ 的标准卡片(PDF No.14-0688)完全一致,表明所制备的 BiVO₄ 样品为单斜白钨矿结构(m-BiVO₄)。当掺杂量为 2% 时,XRD 图中出现了 (200)、(112) 和 (312) 晶面的特征衍射峰,这与四方晶相(t-BiVO₄)的标准卡片(PDF No.14-0133)相匹配,表明晶体结构中 Bi³⁺ 被 Cu²⁺ 取代,而不是以氧化晶粒的形式负载在其表面^[22-23]。并且在 Cu 掺杂样品中未观察到铜及其氧化物衍生物的衍射峰,可能是由于 Cu 的含量较低或者是 Cu 在 BiVO₄ 在晶体中高度分散。此外,掺杂 Cu 后,(121) 晶面对应的衍射峰发生偏移(表 1),表明 Bi³⁺ 被 Cu²⁺ 取代时不仅诱导结构扭曲,同时影响晶面间距^[17]。因此,掺杂导致 BiVO₄ 由单斜

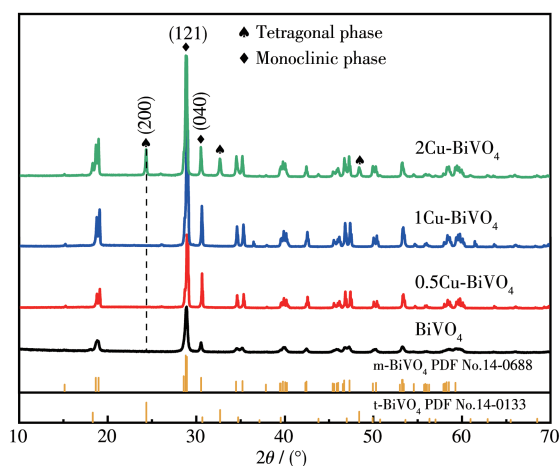


图 1 BiVO₄ 和 Cu-BiVO₄ 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of BiVO₄ and Cu-BiVO₄ catalysts

表 1 BiVO₄ 与 Cu-BiVO₄ 的晶粒尺寸

Table 1 Crystallite sizes of BiVO₄ and Cu-BiVO₄

Sample	$\beta_{(121)} / (^{\circ})$	$2\theta_{(121)} / (^{\circ})$	Crystallite size / nm
BiVO ₄	0.312	28.68	9.76
0.5Cu-BiVO ₄	0.298	28.89	25.77
1Cu-BiVO ₄	0.289	28.92	28.39
2Cu-BiVO ₄	0.271	28.99	30.66

晶相向混相转变,这一过程影响了光生载流子的产生和跃迁。但是在 0.5Cu-BiVO₄ 和 1Cu-BiVO₄ 样品的 XRD 图中未检测到四方晶相的衍射峰,原因可能是 Cu 的掺杂量过低,低于检测值。

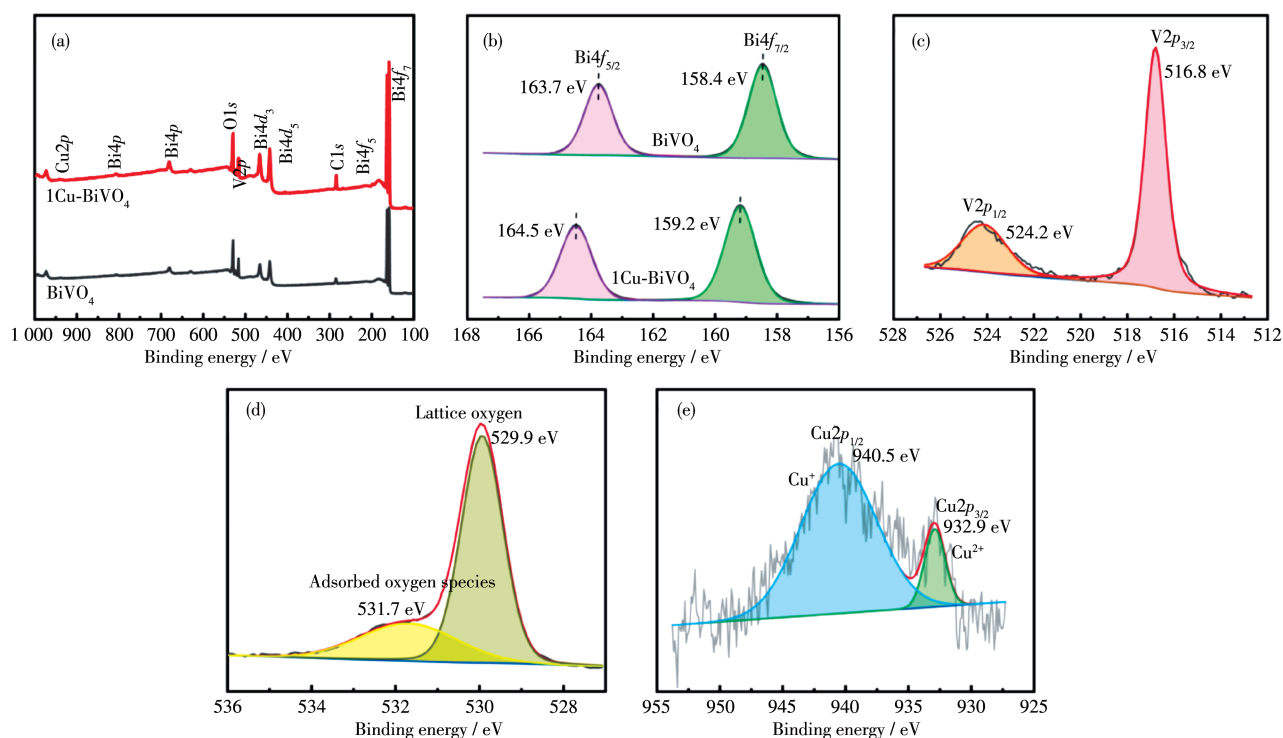
根据 Scherrer 公式计算 BiVO₄ 与不同含量 Cu 元素掺杂的 BiVO₄ 的晶粒尺寸(表 1):

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

式中, D 、 β 、 θ 分别为晶粒尺寸、衍射峰的半峰宽以及衍射角,其中 K 为 Scherrer 常数(通常为 0.89), λ 为入射 X 射线的波长(约为 0.154 06 nm)。Cu 掺杂后,晶粒尺寸随着半峰宽的变窄而增加。而这种半峰宽和(121)晶面衍射峰强度的变化可能是 Cu 在晶格内的无序分布或者是取代基之间的尺寸变化所引起的晶格畸变。

2.2 XPS 分析

为了研究所制备样品的表面组成与价态变化,对 BiVO₄ 和 1Cu-BiVO₄ 进行了 XPS 分析,如图 2 所示。图 2a 为 BiVO₄ 和 1Cu-BiVO₄ 样品的 XPS 全谱图,从中都检测到了 Bi、V、O、C 等元素的信号峰。相比于 Cu 掺杂前的 BiVO₄,1Cu-BiVO₄ 样品的全谱图中还出现 Cu 元素,但是未能在图中明显显示出来,可能是由于 Cu 的含量较低。其中 284.8 eV 的 C1s 峰可能来源于仪器中的碳信号,主要用于校准。在高分辨 XPS 窄扫谱图(图 2b)中,位于 158.4 和 163.7 eV 处的 2 处强峰分别归属于 BiVO₄ 的 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 特征自旋轨道分裂,证实了 Bi 以 Bi³⁺ 的形式存在。与纯 BiVO₄ 相比,在掺杂 Cu 元素后 Bi 的特征峰向高结合能处移动,表明了 Cu 的取代掺杂造成了 Bi 周围的电子云密度降低。图 2c 中结合能为 516.8 和 524.2 eV 处的峰分别是 V2p_{3/2} 和 V2p_{1/2} 的特征峰,表明 V 在 1Cu-BiVO₄ 样品中以 V⁵⁺ 的形式存在。对于 1%Cu 掺杂的样品,O1s 的不对称谱图可以拟合为 529.9 和 531.7 eV 处的 2 个峰(图 2d),代表氧的 2 种不同的结合状态,分别对应于晶格氧(O_L)和化学吸附氧(O_A)。此外,OH⁻ 和被吸附的水可以捕获空穴形成羟基自由基(·OH),从而能够有效地降解有机染料。图 2e 是 Cu 元素的 XPS 窄扫谱图,通过对 Cu2p 峰进行高斯拟合处理可知,结合能为 932.9 eV 处的峰是 Cu2p_{3/2} 的特征峰,该特征峰属于 Cu²⁺,而 940.5 eV 处的振动卫星峰属于 Cu⁺ 特征峰,说明了 Cu 在溶液中以 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 形式存在,XPS 的表征结果进一步证实了铜离子掺杂入了 BiVO₄ 的结构中^[24-25]。



(a) Survey, (b) Bi 4f, (c) V 2p (1Cu-BiVO₄), (d) O 1s (1Cu-BiVO₄), and (e) Cu 2p (1Cu-BiVO₄)

图2 BiVO₄和1Cu-BiVO₄的XPS谱图

Fig.2 XPS spectra of BiVO₄ and 1Cu-BiVO₄

2.3 SEM分析

图3为BiVO₄、0.5Cu-BiVO₄、1Cu-BiVO₄和2Cu-BiVO₄样品的SEM图,由图可知,未掺杂和掺杂Cu的BiVO₄样品聚集成较为不规则形状。由图3a、3b可以看出,纯BiVO₄显示出类似茧形或球形结构,颗粒平均尺寸为2 μm,是较小纳米颗粒的团聚体。但是掺杂量为0.5%、1%和2%的Cu-BiVO₄(图3c~3h)样品的形貌均发生了较大的变化,颗粒表面光滑,没有明显团聚现象,呈现出多面立体和片状,颗粒尺寸为2~3 μm。随着反应的进行,可以看出不同方向晶面的生长速率也不同,而掺杂后形貌的变化正是由于不同晶面上峰值强度的变化^[18]。

2.4 UV-Vis DRS分析

图4为单一BiVO₄和不同掺杂量的Cu-BiVO₄样品的UV-Vis DRS以及禁带宽度谱图,由图可知,所有样品的吸收边缘均位于可见光区域。由图4a可知,纯BiVO₄从紫外区到535 nm处均有明显的吸收,Cu掺杂后,样品的吸收边缘发生了明显的红移并扩展到592 nm处。这种红移主要归因于电子从Cu的d轨道跃迁到BiVO₄的导带或者价带上,有利于Cu²⁺与BiVO₄半导体价带或导带之间的电荷转移。使用

Kubelka-Munk方程^[26]计算合成样品的禁带宽度:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3)$$

式中, α 、 h 、 ν 、 A 、 E_g 分别为吸收系数、普朗克常数、入射光子的频率、比例系数以及禁带宽度,其中BiVO₄作为一种直接跃迁类的半导体,指数 $n=1$ ^[27-29]。

根据该方程,以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标,绘制 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系曲线,如图4b所示。计算表明,Cu的掺杂可使可见光区域的带隙宽度变窄,这极大地促进了光的吸收并显著增强了光生电荷的转移效率。此外,我们根据Mulliken电负性使用以下公式^[30]估算1Cu-BiVO₄样品的价带和导带边缘电势:

$$E_{VB} = X - E_0 + 0.5E_g \quad (4)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$

其中, X 是半导体电负性(BiVO₄: ~6.04 eV)^[25,31], E_g 为半导体的测量带隙能, E_0 为4.5 eV(vs NHE), E_{CB} 为导带边缘电势, E_{VB} 为价带边缘电势。计算表明,BiVO₄价带边缘的顶部位于2.745 eV,而导带边缘的顶部位于0.335 eV。Cu掺杂使得BiVO₄的价带和导带之间形成了杂质能级并导致可见光区域的带隙变窄,从而产生了电子捕获陷阱,减少了光生载流子的

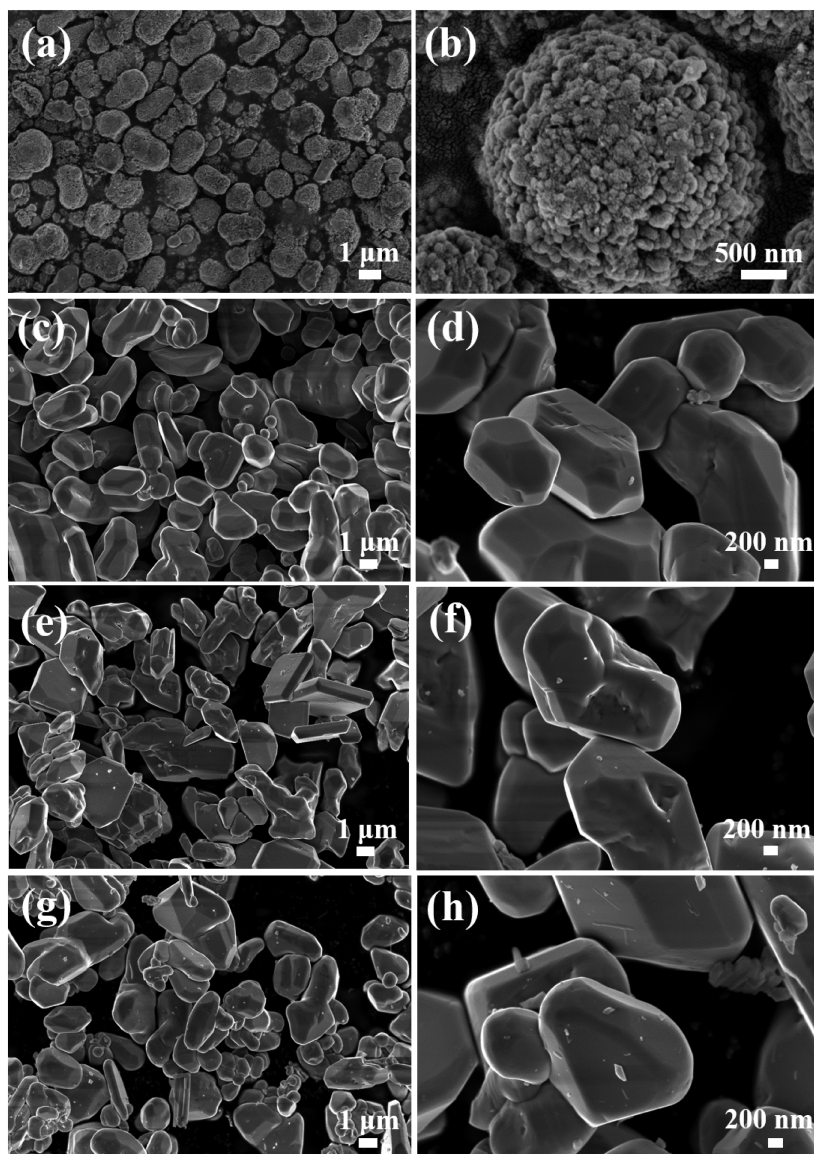


图3 (a、b) BiVO₄、(c、d) 0.5Cu-BiVO₄、(e、f) 1Cu-BiVO₄、(g、h) 2Cu-BiVO₄的SEM图

Fig.3 SEM images of (a, b) BiVO₄, (c, d) 0.5Cu-BiVO₄, (e, f) 1Cu-BiVO₄, and (g, h) 2Cu-BiVO₄

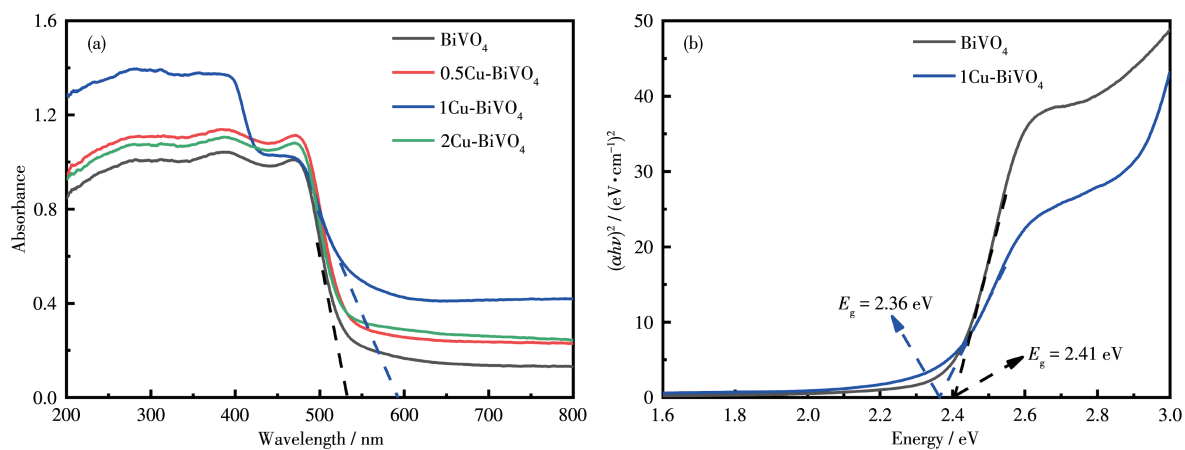


图4 BiVO₄和Cu-BiVO₄的(a) UV-Vis DRS谱图和(b) 禁带宽度

Fig.4 (a) UV-Vis DRS spectra and (b) band gaps of BiVO₄ and Cu-BiVO₄

重组。

2.5 光催化活性

图5a为在可见光照射下各催化体系中RhB的浓度随光照时间变化的曲线。可以看出Cu-BiVO₄的光催化活性高于未掺杂的BiVO₄。其中1Cu-BiVO₄对RhB的降解效果最好,在180 min内,对RhB的降解率达到81.6%,比未掺杂的BiVO₄(180 min降解率为61.6%)提高了近20%。而当掺杂过量Cu时,降解率有所下降。这是因为Cu掺杂进入BiVO₄结构中形成了活性位点,且掺杂的Cu越多,活性位点越多,能够产生较多活性自由基,但是掺杂

量过大时,容易在BiVO₄的表面形成复合中心,增加光生载流子的复合效率,导致了样品光催化活性的下降,这与前面的表征分析结果较为吻合。由图5b可知, $-\ln(c_t/c_0)$ 与 t 呈线性关系,说明RhB光降解反应遵循准一级反应动力学,其方程^[32]如下:

$$\ln(c_0/c_t) = kt \quad (6)$$

其中, c_0 为原始RhB溶液的浓度, c_t 为 t 时刻光照后RhB溶液的浓度, k 为表观准一级速率常数。从中可以看出,1Cu-BiVO₄催化降解RhB的速率常数(0.006 64 min⁻¹)为纯BiVO₄的速率常数(0.004 25 min⁻¹)的1.56倍,表现了最佳的可见光催化活性。

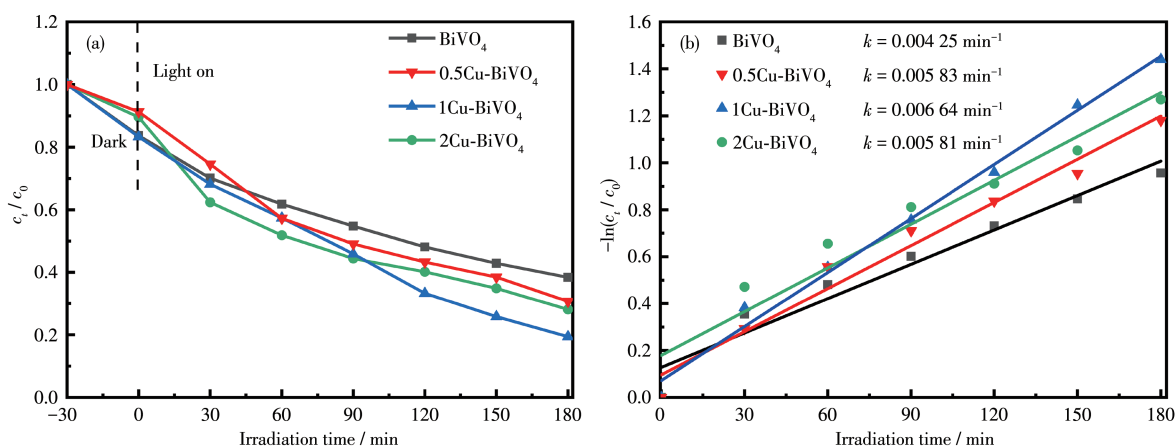


图5 在可见光照射下样品对RhB的(a)光催化降解率和(b)降解动力学

Fig.5 (a) Photocatalytic degradation rate and (b) degradation kinetics of RhB on the samples under visible light irradiation

2.6 瞬态光电流响应分析和EIS谱图分析

瞬态光电流响应测试是一种反映光生载流子产生、分离和传输的有效方法。图6a为未掺杂的BiVO₄和掺杂Cu的BiVO₄在每30 s循环中的光电流密度,表示了光电流随时间的变化趋势。单一的

BiVO₄在开灯后光电流强度较弱,推测其对光的响应和吸收较低且光生电子-空穴对容易重组。另外,还可以看出,掺杂Cu后的BiVO₄样品产生的光电流明显大于单一的BiVO₄样品,并随着Cu掺杂量的增大而增强。在可见光的照射下,1Cu-BiVO₄催

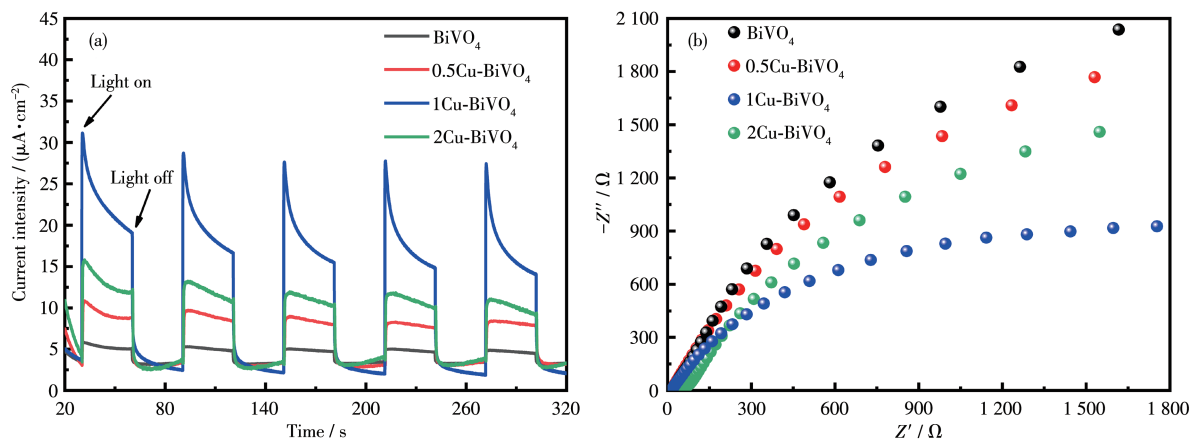


图6 (a)瞬态光电流强度和(b)在可见光照射下样品的EIS Nyquist曲线

Fig.6 (a) Transient photocurrent intensity and (b) EIS Nyquist plots of the samples under visible light irradiation

剂的光电流密度最高,约为纯BiVO₄的5倍,这与光催化降解性能一致。结果表明,掺杂后的BiVO₄具有较高的光生电子-空穴对分离效率和较低的载流子复合率。

利用EIS揭示了半导体中光生电子-空穴对的转移和分离过程。奈奎斯特曲线上的弧半径可以反映电极表面的界面电阻,半径越小,电极的电荷转移效率越高。如图6b所示,掺杂量为1%的BiVO₄具有最小的弯曲半径,表明该催化剂电极的界面电阻最小且光生载流子的迁移效率最快,抑制了电子-空穴对的重组。

2.7 PL分析

为进一步研究未掺杂和掺杂Cu的BiVO₄样品中电子-空穴对的分离机制,通常采用PL对样品进行表征。PL谱图中的发射峰强度越高,说明不参与

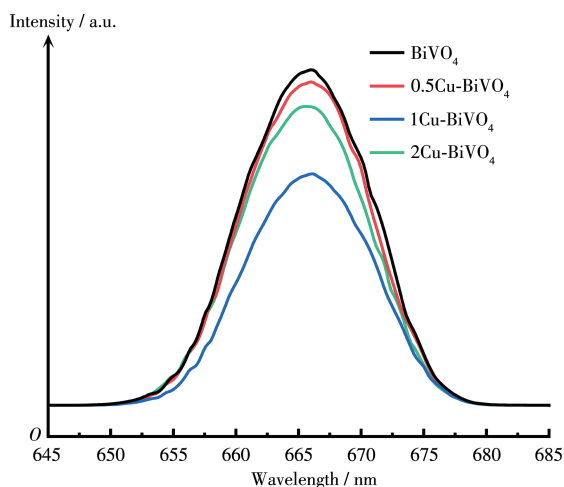


图7 样品的PL谱图($\lambda_{\text{ex}}=331\text{ nm}$)

Fig.7 PL spectra of the samples ($\lambda_{\text{ex}}=331\text{ nm}$)

氧化还原反应的光生载流子与空穴复合的几率越大,参与光催化剂氧化还原反应的光生载流子越少,光催化活性越低。如图7所示,在331 nm激发波长下,所有样品呈现出较宽的绿黄色发射带,范围为650~680 nm。整体来看,未掺杂和掺杂Cu的BiVO₄样品的最强发射峰均位于666 nm左右,Cu掺杂后没有改变催化剂的最佳激发波长的位置。此外,对比图中各样品中最强峰的荧光强度,发现1Cu-BiVO₄的发光强度最低,表明掺杂量为1%时电子-空穴对重组缓慢,导致其具有较高的光催化性能;掺杂量为0.5%时的发光峰强度较强,表明光生载流子的分离效率最低。

2.8 Cu-BiVO₄光催化反应机理

纯相BiVO₄主要有2种局限性,一是可见光的转化效率低,二是比表面积较小。为了克服BiVO₄作为一种新型的可见光响应光催化材料的固有缺陷,对BiVO₄进行了掺杂和优化。基于实验结果,提出了Cu掺杂BiVO₄的光催化机理,并描述在图8a中。在BiVO₄中掺杂Cu元素后,在导带和价带之间会形成一个杂质能级。在可见光照射下,BiVO₄的价带上的电子可以被激发并跃迁到杂质能级,然后通过二次激发转移到导带上。光诱导电子与O₂分子反应生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),然后降解RhB;光生空穴具有较强的氧化能力,不仅可以氧化H₂O/OH⁻产生 $\cdot\text{OH}$,还可以直接氧化RhB。因此,由Cu掺杂引起的杂质能级的存在促进了光生载流子的分离,并显著提高了Cu掺杂BiVO₄的光催化性能。为了进一步探讨光催化过程中的降解机理,对1Cu-BiVO₄样品进行了活性物种的捕获实验,其中以乙二胺四乙

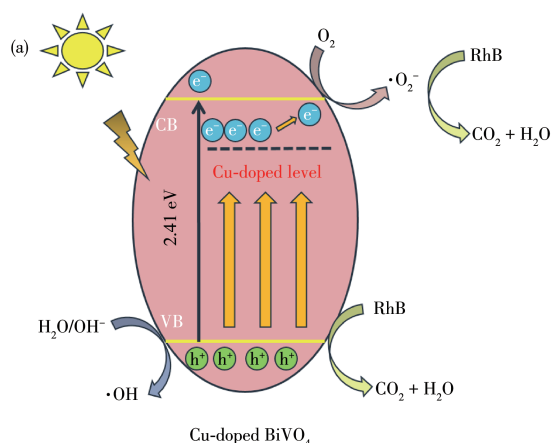
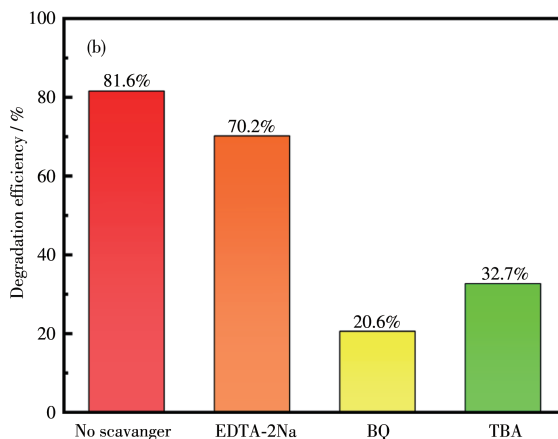


图8 (a) Cu掺杂BiVO₄在可见光下光催化降解RhB的机理示意图;(b) 活性物种的捕获实验

Fig.8 (a) Schematic diagram of photocatalytic degradation mechanism of RhB by Cu-doped BiVO₄ under visible irradiation;

(b) Trapping experiments of active species



酸二钠(EDTA-2Na)、叔丁醇(TBA)、苯醌(BQ)分别作为空穴(h^+)、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的猝灭剂。从图8b中可以看出,光催化体系中EDTA-2Na的存在对1Cu-BiVO₄几乎没有影响,说明了 h^+ 对光催化活性没有较大的影响。然而,随着TBA和BQ的加入,1Cu-BiVO₄样品的光催化降解率分别降低到32.7%和20.6%,显著抑制了光催化过程,结果表明在可见光下降解RhB过程中 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 起主要作用。

3 结 论

(1) 通过水热法,以Cu(NO₃)₂·3H₂O为铜源制备出一种可见光驱动的Cu掺杂BiVO₄的光催化剂,Cu掺杂后对样品的微观形貌有显著的影响,且随着Cu掺杂量的增加,出现了归属于四方相BiVO₄的特征衍射峰,改变了晶相结构并对晶粒尺寸有一定的影响。此外,适量的掺杂可以明显缩小BiVO₄的带隙以及拓宽可见光的响应范围。

(2) 与单一BiVO₄相比,掺杂Cu的BiVO₄在可见光下对RhB降解的光催化活性显著增强。当掺杂量为1%时,样品的光催化性能最佳,在500 W的Xe灯照射180 min下对RhB溶液的降解率达到81.6%。PL谱图证实了Cu掺杂能有效增强BiVO₄的可见光活性,提高光生载流子的分离效率,有利于改善催化剂的光催化性能。

参考文献:

- [1] Ullah S, Ferreira-Neto E P, Hazra C, Parveen R, Ribeiro S J L, Calegari M L, Serge-Correales Y E. *Appl. Catal. B*, **2019**,**243**:121-135
- [2] Wei Y, Zhang Y W, Geng W, Su H R, Long M C. *Appl. Catal. B*, **2019**,**259**:118084
- [3] Li C X, Che H N, Liu C B, Che G B, Charpentier P A, Xu W Z, Wang X Y, Liu L H. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2018**,**95**:669-681
- [4] Wu Z B, Yuan X Z, Zeng G M, Jiang L B, Zhong H, Xie Y, C, Wang H, Chen X H, Wang H. *Appl. Catal. B*, **2018**,**225**:8-21
- [5] 朱佳新,熊裕华,郭锐. 无机盐工业, **2020**,**52**(3):23-27
ZHU J X, XIONG Y H, GUO Y. *Inorganic Chemicals Industry*, **2020**,**52**(3):23-27
- [6] 陆成龙,张银凤,王汉林. 湖北理工学院学报, **2019**(6):11-14
LU C L, ZHANG Y F, WANG H L. *Journal of Hubei Polytechnic University*, **2019**(6):11-14
- [7] Zhao W, Feng Y, Huang H B, Zhou P C, Li J, Zhang L L, Dai B L, Xu J M, Zhu F X, Sheng N, Leung D Y C. *Appl. Catal. B*, **2019**,**245**:448-458
- [8] Li W, Chen J F, Guo R T, Wu J M, Zhou X S, Luo J. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2017**,**28**(21):1-13
- [9] Zhou F Q, Fan J C, Xu Q J, Min Y L. *Appl. Catal. B*, **2017**,**201**:77-83
- [10] Wu L J, Wang L, Zhu J, Sun M, Liu X H, Schmuki P, Zhang J. *J. Mater. Chem. A*, **2020**,**8**(5):2563-2570
- [11] Wang Y L, Yu D, Wang W, Gao P, Zhong S, Zhang L S, Zhao Q Q, Liu B J. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**,**239**:116562
- [12] Zhou B, Zhao X, Liu H J, Qu J H, Huang C P. *Sep. Purif. Technol.*, **2011**,**77**(3):275-282
- [13] Wang M, Han J, Lv C M, Zhang Y, You M Y, Liu T Y, Li S L, Zhu T. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**753**:465-474
- [14] Ge L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**,**282**(1/2):62-66
- [15] Zambrano-Robledo P, Vazquez-Arenas J, Romero-Ibrra I, Ostos C, Peral J. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**487**:743-754
- [16] Ge L. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**107**(2/3):465-470
- [17] Chen P. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2016**,**27**(3):2394-2403
- [18] Regmi C, Kshetri Y K, Kim T, Pandey R P, Ray S K, Lee S W. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**475**:253-265
- [19] Li H B, Zhang J, Huang G Y, Fu S H, Ma C, Wang B Y, Huang Q R, Liao H W. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2017**,**27**(4):868-875
- [20] Geng Y L, Zhang P, Li N, Sun Z H. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**651**:744-748
- [21] Shan L W, Liu H G, Wang G L. *J. Nanopart. Res.*, **2015**,**17**(4):1-11
- [22] Gu S N, Li W J, Wang F Z, Li H D, Zhou H L. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**,**6**(6):1870-1881
- [23] Merupo V I, Velumani S, Ordon K, Errien N, Szade J, Kassiba A H. *CrystEngComm*, **2015**,**17**(17):3366-3375
- [24] Liu X L, Xu L Y, Zhou G S, Liu Q, Lu Z, Song M S, Han S. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2020**,**117**:48-55
- [25] Cui J W, Wang G H, Liu W, Ke P, Tian Y, Li X, Tian Y S. *Fuel*, **2021**,**290**:120066
- [26] Che H N, Chen J B, Huang K, Hu W, Hu H, Liu X T, Che G B, Liu C B, Shi W D. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**688**:882-890
- [27] Wang Z L, Lv J L, Zhang J F, Dai K, Liang C H. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**430**(1):595-602
- [28] Jo W J, Jang J W, Kong K J, Kang H J, Kim J Y, Jun H, Parmar K P S, Lee J S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**(13):3147-3151
- [29] Xia T, Chen M, Xiao L S, Fan W Q, Mao B D, Xu D B, Guan P, Zhu J J, Shi W D. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2018**,**93**:582-589
- [30] Tang C N, Liu E Z, Wan J, Hu X Y, Fan J. *Appl. Catal. B*, **2016**,**181**:707-715
- [31] Palaniswamy V K, Ramasamy B, Manoharan K, Raman K, Sundaram R. *Chem. Phys. Lett.*, **2021**,**771**(9):138531
- [32] Wang Y L, Yu D, Wang W, Gao P, Zhang L S, Zhong S, Liu B J. *Colloids Surf. A*, **2019**,**578**:123608