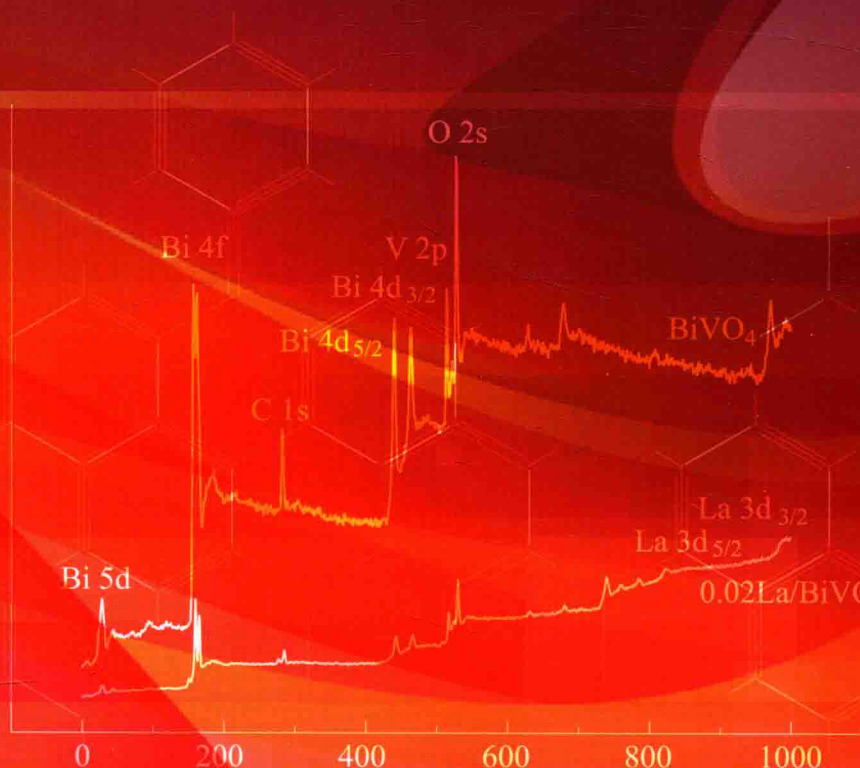


钒酸铋光催化剂 及其应用

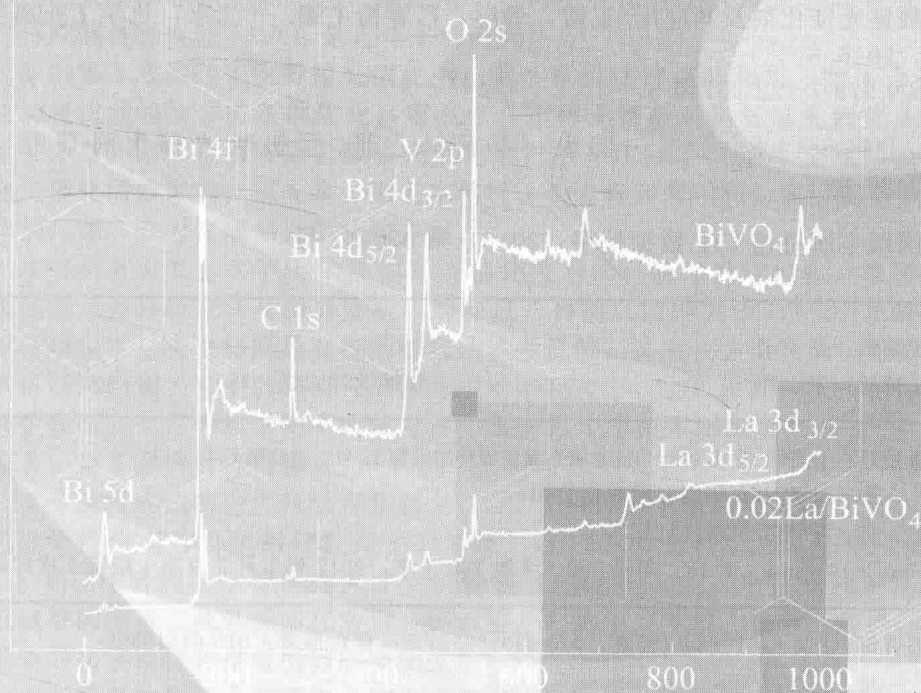
王 敏 朱 彤 吕春梅 编著



化学工业出版社

钒酸铋光催化剂 及其应用

王 敏 朱 彤 吕春梅 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

该书首先阐述了钒酸铋光催化剂的催化原理及制备技术,柠檬酸和乙二醇络合溶胶-凝胶法制备钒酸铋的合成条件优化;随后对稀土掺杂钒酸铋、非金属掺杂钒酸铋光催化剂、非金属/金属共掺杂改性钒酸铋的结构、催化活性等进行论述,最后对农业秸秆为模板制备钒酸铋光催化剂技术及钒酸铋光催化剂的应用等进行介绍。

可供从事光催化剂研究和应用的各类技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

钒酸铋光催化剂及其应用/王敏,朱彤,吕春梅主编. —北京:化学工业出版社, 2016.6

ISBN 978-7-122-26740-5

I. ①钒… II. ①王…②朱…③吕… III. ①钒酸-光催化剂-研究 IV. ①TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 070923 号

责任编辑:赵卫娟

责任校对:宋 玮

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张9¼ 字数190千字 2017年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究



前言

随着化石能源的大量开采及其有限的储量,太阳能已成为未来能源的主导性选择。采用光催化法可以有效利用太阳能并在温和条件下实现光催化降解有机染料的过程,而光催化剂是实现该过程的核心所在。常用的 TiO_2 催化剂的带隙较宽,只能吸收太阳光能中仅占 3%~4% 的紫外线部分,对太阳光能的利用率很低,开展可见光响应型光催化材料的研究具有重要意义。钒酸铋 (BiVO_4) 是一种具有可见光活性的新型半导体光催化剂,常被用于在可见光诱导下分解水和降解有机污染物,研究制备高性能 BiVO_4 是近年来的研究热点。

本书第 1 章阐述了钒酸铋光催化剂;第 2 章讲述柠檬酸和乙二醇络合溶胶-凝胶法制备钒酸铋的合成条件优化;第 3 章介绍稀土掺杂对钒酸铋光催化活性的影响;第 4 章介绍非金属掺杂钒酸铋光催化剂;第 5 章阐述非金属-金属共掺杂对钒酸铋光催化活性影响;第 6 章介绍玉米秸秆、小麦秆和水稻秆为模板制备钒酸铋光催化剂;第 7 章为钒酸铋光催化剂应用。

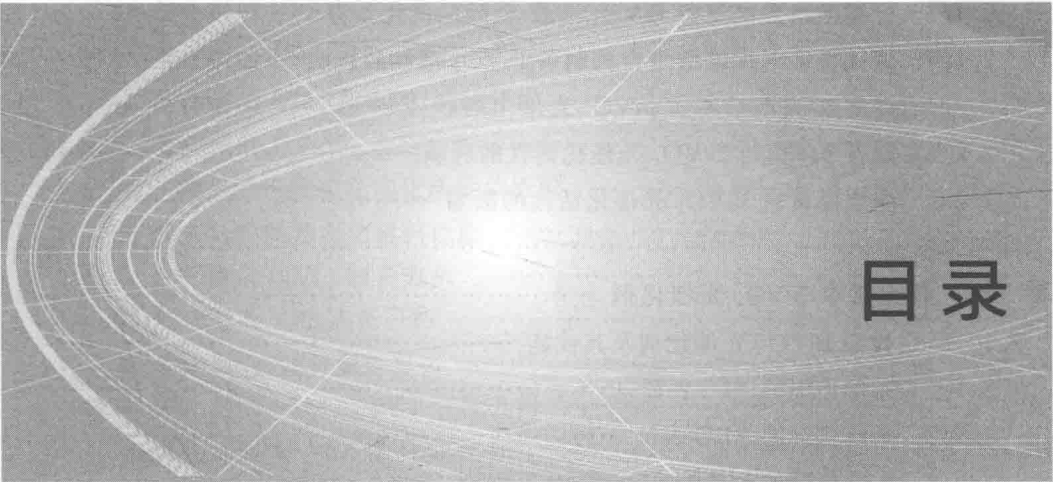
本书是著者根据多年从事 BiVO_4 光催化技术的科研和教学经验,参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成。目前,国内关于 BiVO_4 光催化方面的专著较少见,本著作既具有较高的理论参考价值,又有较为广泛的应用价值,它既供科研部门相关专业的科研人员作为学术研究参考,也可供高等院校相关专业的本科生和研究生作为教学用书或参考书。本书第 1 章由朱彤编著,第 2~6 章由王敏编著,第 7 章由吕春梅编著。

本专著得到国家自然科学基金(21207093)、中华环境保护基金会“格平绿色助学行动-辽宁环境科研教育 123 工程”(CEPF2012-123-2-2、CEPF2013-123-2-11)和辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2014023)项目共同资助,在此致以诚挚的谢意。此外感谢郑浩岩、杨长秀、车寅生、牛超、董多、刘琼等同学对本专著的文字校核和排版所做的辛勤工作!

由于著者的学识水平所限,书中难免有不足之处,还望读者给予批评指正!

编著者

2016 年 6 月于东北大学



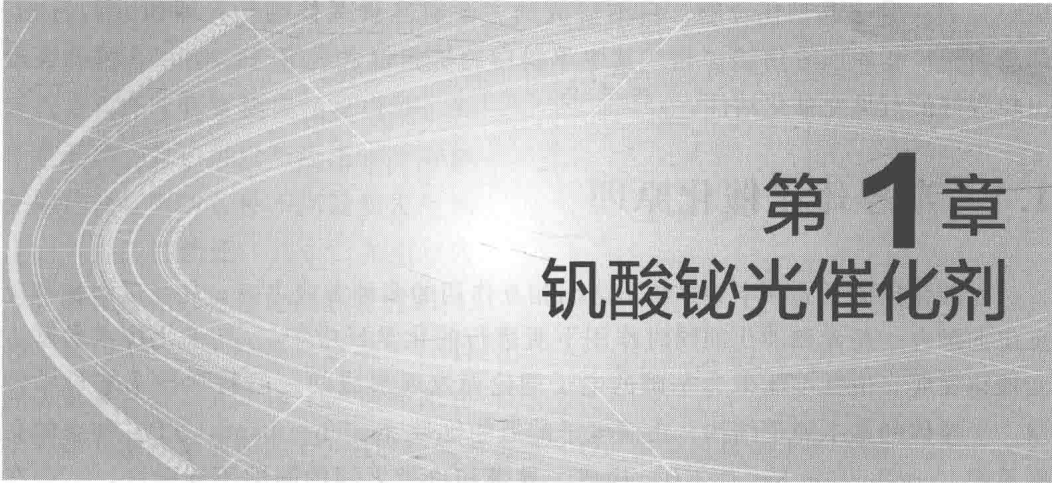
目录

第 1 章 钒酸铋光催化剂	1
1.1 半导体光催化原理	2
1.2 光催化技术的应用	2
1.2.1 水污染治理	3
1.2.2 空气污染治理	4
1.2.3 抗菌杀毒	5
1.2.4 太阳能电池	6
1.3 钒酸铋光催化剂	6
1.3.1 BiVO_4 的研究历史	6
1.3.2 BiVO_4 的晶相结构及光催化原理	7
1.3.3 影响 BiVO_4 光催化的主要因素	9
1.4 钒酸铋光催化材料制备方法	11
1.4.1 固态反应法	11
1.4.2 共沉淀法	11
1.4.3 化学浴沉积法	13
1.4.4 有机金属分解法	13
1.4.5 水热法	13
1.4.6 溶胶-凝胶法	14
1.4.7 微波合成法	15
1.4.8 其他制备方法	15
参考文献	16
第 2 章 柠檬酸络合溶胶-凝胶法和乙二醇溶胶-凝胶法制备 BiVO_4 的合成条件	22
2.1 柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备 BiVO_4 光催化剂	22

2.1.1	柠檬酸络合法制备 BiVO_4 溶胶-凝胶的优化条件	22
2.1.2	煅烧温度对柠檬酸络合法制备 BiVO_4 活性的影响	24
2.2	乙二醇溶胶-凝胶法制备 BiVO_4 光催化剂	28
2.2.1	制备 pH 值对 BiVO_4 光催化活性的影响	29
2.2.2	煅烧温度对 BiVO_4 光催化活性的影响	33
	参考文献	35
第3章	稀土掺杂 BiVO_4 光催化剂	37
3.1	Eu^{3+} 掺杂 BiVO_4 光催化剂及其性能	38
3.1.1	光催化剂的 XPS 表征	38
3.1.2	光催化剂的 XRD 表征	41
3.1.3	光催化剂的 SEM、EDS 和 BET 表征	41
3.1.4	光催化剂的 UV-Vis 表征	41
3.1.5	Eu^{3+} 掺杂量对 BiVO_4 光催化活性的影响	43
3.2	La^{3+} 掺杂 BiVO_4 光催化剂及其性能	44
3.2.1	光催化剂的 XPS 分析	44
3.2.2	光催化剂的 XRD 分析	47
3.2.3	光催化剂的 SEM 及 BET 分析	48
3.2.4	光催化剂的 UV-Vis 分析	48
3.2.5	La^{3+} 掺杂量对 BiVO_4 光催化活性的影响	49
	参考文献	50
第4章	非金属掺杂钒酸铋	53
4.1	B 掺杂钒酸铋光催化材料性能	55
4.1.1	B 掺杂钒酸铋元素组成及价态分析	55
4.1.2	掺杂 B 对钒酸铋物相组成和结构的影响	57
4.1.3	掺杂 B 对钒酸铋光吸收性能的影响	58
4.1.4	掺杂 B 对钒酸铋光催化性能的影响	59
4.2	N 掺杂钒酸铋光催化材料	60
4.2.1	N 掺杂 BiVO_4 制备方法	60
4.2.2	N 掺杂钒酸铋元素组成及价态分析	60
4.2.3	N 对钒酸铋物相组成和结构的影响	61
4.2.4	N 掺杂对钒酸铋光吸收性能的影响	63
4.2.5	N 掺杂对钒酸铋光催化性能的影响	64
4.3	F 掺杂钒酸铋光催化材料性能	66
4.3.1	F 掺杂 BiVO_4 制备方法	66

4.3.2	催化剂的 XPS 表征分析	67
4.3.3	催化剂的 XRD 表征分析	67
4.3.4	催化剂的 SEM 和 BET 表征分析	68
4.3.5	催化剂的 UV-Vis 表征分析	70
4.3.6	F 掺杂对钒酸铋光催化活性的影响	70
4.4	N-F 掺杂钒酸铋光催化材料性能	72
4.4.1	N-F 掺杂 BiVO_4 制备方法	72
4.4.2	催化剂的 XPS 表征分析	74
4.4.3	催化剂的 XRD 表征分析	75
4.4.4	催化剂的 SEM 和 BET 表征分析	77
4.4.5	催化剂的 UV-Vis 表征分析	78
4.4.6	N-F 掺杂对钒酸铋光催化活性的影响	79
	参考文献	80
第 5 章	非金属-金属共掺杂改性钒酸铋	83
5.1	B 与 Er^{3+} 共掺杂钒酸铋	84
5.1.1	样品的 XRD 分析	84
5.1.2	样品的 SEM 和 BET 分析	85
5.1.3	样品 UV-Vis 吸收光谱分析	85
5.1.4	光催化活性分析	87
5.1.5	B-Er 共掺杂 BiVO_4 光催化剂对金橙二号、罗丹明 B、亚甲基蓝 三种有机物的光催化降解条件	90
5.2	B 与 La^{3+} 共掺杂钒酸铋	94
5.2.1	B 与 La^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 XPS 分析	94
5.2.2	B 与 La^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 XRD 分析	97
5.2.3	B 与 La^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 SEM 和 BET 分析	98
5.2.4	B 与 La^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 UV-Vis 分析	98
5.2.5	B 与 La^{3+} 共掺杂对 BiVO_4 光催化活性的影响	100
5.3	B 与 Eu^{3+} 共掺杂钒酸铋	101
5.3.1	B 与 Eu^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 XPS 分析	101
5.3.2	B 与 Eu^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 XRD 分析	104
5.3.3	B 与 Eu^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 SEM 和 BET 分析	104
5.3.4	B 与 Eu^{3+} 共掺杂 BiVO_4 的 UV-Vis 分析	105
5.3.5	B 与 Eu^{3+} 共掺杂对 BiVO_4 光催化活性的影响	106
	参考文献	108
第 6 章	农业秸秆为模板制备钒酸铋光催化剂	112
6.1	以玉米秸秆为模板制备 BiVO_4	113

6.1.1	催化剂的制备	113
6.1.2	催化剂的 XRD 分析	113
6.1.3	催化剂的 SEM 分析	114
6.1.4	催化剂的 FT-IR 分析	115
6.1.5	催化剂的 UV-Vis 分析	116
6.1.6	催化剂的光催化性能	117
6.2	以小麦秆为模板制备 BiVO_4	119
6.2.1	催化剂的 XRD 分析	119
6.2.2	催化剂的 SEM 分析	120
6.2.3	催化剂的 XPS 分析	120
6.2.4	催化剂的 FT-IR 分析	123
6.2.5	催化剂的 UV-Vis 分析	123
6.2.6	催化剂的光催化性能	124
6.3	以水稻秆为模板制备 BiVO_4	126
6.3.1	催化剂的 XRD 分析	126
6.3.2	催化剂的 SEM 分析	127
6.3.3	催化剂的 XPS 分析	128
6.3.4	催化剂的 FT-IR 分析	129
6.3.5	催化剂的 UV-Vis 分析	130
6.3.6	催化剂的光催化性能	131
参考文献		132
第 7 章 钒酸铋光催化剂的应用		135
7.1	钒酸铋光催化剂在污水处理中的应用	135
7.1.1	印染废水	135
7.1.2	抗生素废水	136
7.1.3	糖蜜酒精废水	137
7.1.4	中药制药废水	138
7.1.5	处理无机污染物废水	139
7.1.6	杀灭水体中的微生物	140
7.2	钒酸铋光催化剂在大气污染中的应用	141
7.2.1	光催化还原 CO_2 气体	141
7.2.2	光催化氧化挥发性有机化合物 (VOCs)	141
7.2.3	光催化净化 NO_x	142
参考文献		143



第 1 章

钒酸铋光催化剂

随着社会和经济不断地发展,伴随而来的不仅是人类物质生活质量的提高,同时也带来了严重的环境污染问题。其中大气环境污染、水体环境污染和土壤环境污染已成为威胁人类发展不可忽视的问题,而产生这些污染的污染物多以有机物为主。环境中存在的大量有机污染物影响着人类健康和动、植物的正常生长发育,干扰或破坏生态平衡。其中不少有机污染物是“三致”(致畸、致突变、致癌)物质;有些有机污染物在环境中会发生化学反应,转化成对环境和人类更有害的二次污染物;有些有机污染物在环境和生物体内能逐渐积累起来,部分还能通过食物链富集。在有机污染物中,以持久性污染物(POPs)的危害最大,它可以通过多种环境介质(大气、水、生物体等)长距离迁移并长期存在于环境中,具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,一般情况下极难降解。因此,寻找一种有效治理有机物污染的方法具有深刻意义。

近年来,半导体光催化材料在降解有机污染物、杀菌灭毒以及能源开发等方面都表现出优异的成果^[1~4]。其中 TiO_2 以其无毒、成本低廉和光催化活性高等优点而成为该领域的佼佼者。但因其禁带宽度较大 ($E_g = 3.2\text{eV}$), 仅能响应波长范围在紫外光区域,对太阳能利用率极低,使得在能源短缺的当下, TiO_2 的应用受到了限制。为此,人们开始研究和开发能对可见光响应的新型光催化半导体材料来代替 TiO_2 , 目前研究较多的可见光催化材料主要有 Ag_3VO_4 ^[5]、 FeVO_4 ^[6]、 InVO_4 ^[7] 和 BiVO_4 ^[8] 等。其中, BiVO_4 作为一种性能优良的新环保型半导体可见光催化剂,因具有无毒、高稳定性、价格低廉和太阳光利用率高,响应波长范围在可见光区域(500nm 以上)等优点而备受青睐^[8~15]。 BiVO_4 属于窄带隙半导体,其价带是由 Bi 的 6s 和 O 的 2p 轨道杂化而成,因而价带位置较深。并且这种杂化结构使得 BiVO_4 的价带较为分散,有利于光生空穴在价带上的迁移^[16~18]。另外,

BiVO_4 是一种多晶型化合物, 目前研究的主要有三种晶体结构, 即四方锆石相、单斜白钨矿相和四方白钨矿相, 其中单斜白钨矿相带系最窄 (2.4eV), 因此表现出较好的可见光催化活性^[19~20]。

1.1 半导体光催化原理

光催化反应是光和半导体物质之间相互作用的多种方式之一, 是光反应和催化反应的融合, 是光和催化剂同时作用下所进行的化学反应^[21]。光催化技术是基于光催化反应, 根据以能带为基础的电子理论而发展形成的一门科学技术和科学领域。半导体的基本能带结构: 由满电子的低能价带 (valence band, VB) 和空的高能导带 (conduction band, CB) 构成, 导带和价带之间的间隙不连续区, 不存在电子, 电子激发后也不会在此处停留, 称为禁带, 禁带上下边缘的能量差称为禁带宽或带隙 (E_g)^[22,23]。当能量等于或大于禁带宽度 (E_g) 的光照射时, 半导体价带上的电子可被激发跃迁到导带, 同时在价带产生相应的空穴, 这样就在半导体内形成了电子 (e)-空穴 (h) 对。由于半导体能带的不连续性, 电子和空穴的寿命较长, 在电场的作用下, 电子与空穴发生分离, 迁移到粒子表面的不同位置。它们能够在电场的作用下或通过扩散运动与吸附在半导体催化剂粒子表面上的物质发生氧化或还原反应, 或者被表面晶格缺陷捕获, 也可能直接复合。光生空穴具有强氧化性, 能够同吸附在催化剂粒子表面的 OH^- 或 H_2O 发生作用生成 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 是一种活性更高的氧化物, 能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化, 通常认为是光催化反应体系的主要活性氧化物种。光生电子也能够与 O_2 发生作用形成 $\text{HO}_2\cdot$ 和 O^{2-} 等活性氧类, 这些活性氧自由基也能参与氧化还原反应, 从而将有机污染物降解。光催化的基本原理: 当半导体受到大于禁带宽度能量的光子照射后, 电子从价带跃迁到导带, 产生电子-空穴对, 电子具有还原性, 空穴具有氧化性^[24]。电子和空穴 (载流子) 被光激发产生后, 经历多个变化途径, 主要存在复合和运输/俘获两个相互竞争的过程^[21]。具体过程如图 1-1 所示: 步骤 A、B 为复合过程, 对光催化反应无效; 步骤 C、D 为输运/俘获过程及光激发载流子与在半导体表面的氧化剂和还原剂分别发生还原和氧化过程而引起的光催化反应。半导体内产生的电子-空穴对存在分离/被俘获与复合的竞争, 电子与空穴复合的概率越小, 光催化活性越高。

1.2 光催化技术的应用

半导体光催化技术作为一种高级氧化技术在环境污染治理方面展现出了优越的

应用前景。半导体光催化剂是利用电子和空穴极强的氧化还原能力，除了其自身与反应物直接接触反应外，光生电子和空穴还可以与吸附在半导体光催化剂表面的各种不同物质发生反应而产生活性物质。其中，光生空穴与吸附在半导体光催化剂表面的 H_2O 和 OH^- 反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ；在溶氧条件下，光生电子还原吸附在半导体光催化剂表面的 O_2 生成超氧自由基 $\cdot\text{O}$ ，主要过程如下^[25,26]：

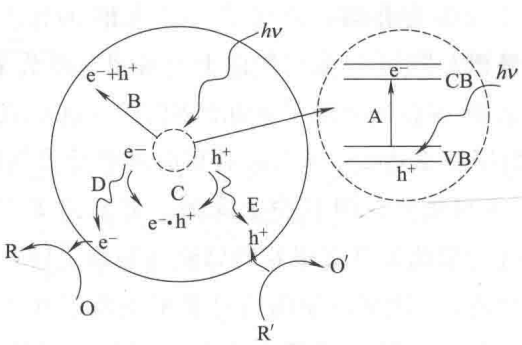
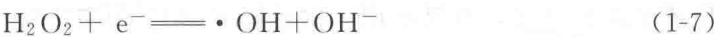
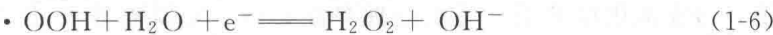
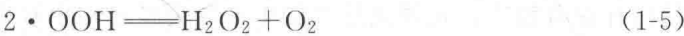


图 1-1 半导体光催化原理图



1.2.1 水污染治理

目前，在污水处理中较为常见的方法有三种：混凝沉淀法、吸附法以及生物接触氧化法。混凝沉淀法是在混凝剂的作用下，使废水中的胶体和细微悬浮物凝聚成絮凝体，然后予以分离除去的水处理法。它既可以降低原水的浊度、色度等水质的感官指标，又可以去除多种有毒有害污染物，是污水治理的常用方法。吸附法主要用来去除水中的微量污染物或是从高浓度的废水中吸附某些物质达到资源回收和治理的目的。但这两种方法都只是让污染物发生转移，并没有将污染物彻底去除。而生物接触氧化法则是一种具有活性污泥特点的生物膜法，是去除废水中污染物的有效方法之一，但由于大多数难降解有机污染物具有生物稳定性，因此生物接触氧化法也很难实现对这些污染物的彻底去除。

随着研究的不断深入，光催化技术作为一种新型环境污染治理技术正被逐步应用到污水治理中，尤其是对难降解的有机废水的治理，可以对诸如染料废水、农药废水、含油废水、卤代芳烃、多环芳烃及表面活性剂等几乎无选择地彻底分解^[27~32]。俞丹青等^[33]采用固载 TiO_2 光催化氧化处理氨氮废水，当反应温度为 35°C 时，去除率可达 70%。邓玲娟等^[34]在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵

(CTAB) 存在时, 合成了 ZnS 光催化剂, 对偶氮类染料 (如甲基橙、酸性嫩黄、酸性橙) 降解率达 88% 以上, 对甲基红光催化降解率达 59.63%。罗红霞等^[35] 采用溶胶-凝胶法合成了多孔结构的 LaVO_4 光催化剂, 可见光照射 6h 后, 对罗丹明 B 的降解率达 65.45%, 而在加入电子受体或调解初始液 pH 为酸性后, 可见光照射 2h 可将罗丹明 B 完全降解。邢新艳等^[36] 采用水热-溶胶浸渍法制备的 Ti-FAC 复合光催化剂具有很好的软磁性和稳定性, 在循环使用过程中可用外加磁场进行固液分离, 6 次循环使用后对亚甲基蓝仍保持较高的降解能力。崔旭梅^[37] 等制备的 Sm 掺杂的 TiO_2 薄膜在太阳光照射下对乐果农药废水表现出良好的光催化活性。董俊明^[38] 提出了一种新型镀在锌片上的 $\text{TiO}_2/\text{GeO}_2$ 复合膜, 其对甲胺磷农药废水的 COD 降解率达 85% 以上, 对氨氮化物和总磷的降解率可达 96.2% 以上, 色度降解率达 86% 以上。陈渊等^[39] 以 H_2O_2 为助氧剂, 通过简单的水热法制备的 BiVO_4 光催化剂对糖蜜酒精废水具有极强的脱色效果和 COD 去除率。在可见光下照射 180min, 脱色率为 88.6%, COD 去除率为 25.84%, 而在添加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后其脱色率和 COD 去除率提高到 90.9% 和 91.26%。基于大量文献报道, 我们有理由相信, 光催化技术对于彻底去除废水中有机物具有很高的研究与应用价值, 将光催化技术用于污水处理势在必行。安风霞等^[40] 处理直接耐酸大红 4BS, 降解率达 98.9%, 重复使用 5 次后降解率达 80.8% 以上。林茹^[41] 研究了 BiVO_4 对活性翠蓝 4GL 的降解效果, 发现在 24h 内能改变活性翠蓝 4GL 的分子结构, 使之不能保持水中的溶解状态而发生团聚和沉降。

1.2.2 空气污染治理

挥发性有机污染物是造成空气污染的主要因素之一, 而对于人们身体健康造成危害最普遍、最直接的来源就是室内装修的装饰材料 (如涂料、溶剂、消毒剂以及空气清新剂)。很多家庭尤其是新居装修, 室内甲醛、苯系物 (如甲苯和二甲苯) 等有机污染物均超标。这些挥发性有机物通过呼吸道、消化道和皮肤进入到人体后对人体造成严重的危害, 其中甲醛具有强烈的致癌、促癌以及致突变的作用, 甲苯、二甲苯、乙苯等苯系物会对人体中枢神经系统及血液系统构成毒害作用。目前, 最常用的方法是通过物理吸附、化学喷剂以及栽培植物等方法来达到去除污染物的目的。物理吸附法如活性炭, 虽然安全, 处理效果显著, 但是并不能将有机污染物彻底去除。化学喷剂可以针对污染源从根源上消除污染, 但是容易造成二次污染。栽培植物虽安全无副作用, 但处理能力较低, 仅能起到辅助作用。因此, 开发一种既可以污染物从根源上彻底瓦解, 又不会造成二次污染且处理能力强的方法, 对空气污染治理具有深刻的意义。

光催化技术的出现不仅被广泛推广到污水治理方面,在大气污染物控制上也具有很大的潜质。董帆等^[42]研制的 N 掺杂 TiO_2 纳米晶催化剂,在可见光照射下基本上可将甲苯完全降解。孙剑等^[43]制备的 La 掺杂 TiO_2 膜,可诱发 TiO_2 的可见光活性,60min 内即可完全去除 $6110.18\text{mg}/\text{m}^3$ 的气相甲苯。苏理成等^[44]以泡沫镍为载体,低温水热合成的 N 掺杂 TiO_2 粉末在可见光下照射 2h 后,对 $1\text{L}/\text{min}$ 流量的甲醛去除率为 21%。Zhang^[45]等采用 TiO_2 催化剂可将氮氧化物直接光解为无害的氮气和氧气。

室内有害气体主要来源是室内装饰材料及家具,它们能挥发出甲醛、苯等具有挥发性的有机化合物,长期被人体吸收就会产生一系列的安全隐患。目前,去除室内空气污染物的方法主要有物理吸附法、化学中和法、空气负离子法等。但以上方法存在吸附饱和、制造复杂、成本高且不能再生使用等缺陷,不利于可持续发展。而光催化法因其可重复利用,成本低,对有机污染物分解彻底而得到广泛的应用研究。可见光催化剂 BiVO_4 通过光催化作用可将吸附于家具电器等物品表面的有害物质氧化分解,从而降低这些物质在空气中的浓度。索静等^[46]制备的 Cu-BiVO_4 复合光催化剂在可见光条件下照射 5h 后对甲苯的降解率达到 90%。

1.2.3 抗菌杀毒

光催化剂抗菌杀毒的原理是光生电子与催化剂表面吸附的 O_2 作用生成 $\cdot\text{O}_2$,光生空穴与催化剂表面吸附的 OH^- 或 H_2O 作用生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 直接与细菌的细胞壁、细胞膜或细胞反应,阻止成膜物质的传输,阻断其呼吸系统和电子传输系统,从而有效地杀灭细菌^[47]。Matsunaga 等^[48]研制的 Pt/TiO_2 光催化剂在紫外光照射下能够将微生物杀灭。Sun 等^[49]利用液相沉积法,成功地在陶瓷基体上制备了 Ag-TiO_2 薄膜,研究显示, Ag-TiO_2 薄膜对 *Saureus* 和 *Ecoli* 菌有较高的抗菌活性。Kasuga 等^[50]制备的 Ag 负载 TiO_2 可显著提高 TiO_2 的杀菌效果。 BiVO_4 在可见光下即可被激发,产生的空穴具有很强的氧化能力,能在短时间内直接破坏微生物的细胞壁和细胞膜,使细胞内部的内容物流出,破坏细菌的增殖能力而使微生物死亡,从而达到抑菌的目的。谢宝平^[51]将大肠杆菌加入到单斜 BiVO_4 光催化剂稀释液中,可见光照射 60min,大肠杆菌存活率下降了 81%,照射 90min 后,大肠杆菌全部被杀灭。

半导体光催化剂与以往的抗菌剂相比,具有氧化能力更强、稳定性更高、可重复利用性强以及灭菌范围广等优点。因此,光催化技术已被广泛应用于医疗、餐饮以及家居等环境,并表现出优越前景。

1.2.4 太阳能电池

随着工业生产的不断发展,能源日益枯竭是目前全球面临的一个严峻考验。因此,另辟蹊径寻求新型能源已成为必然的趋势。太阳能作为一种取之不尽用之不竭的绿色能源,已经成为解决能源问题的一条重要途径,其中染料敏化太阳能电池应运而生。染料敏化太阳能电池主要分为三部分:工作电极、电解液以及对电极。其工作原理是入射光照射到工作电极上,激发工作电极上的染料生成光生电子,电子注入半导体光催化材料的导带,富集于导电层,再通过外电路流向对电极,形成电流。激发态的染料分子通过电解液中的电子重新回到基态。自从1991年M. Grtzel教授的研究小组对以染料敏化二氧化钛纳米薄膜为光阳极的太阳能电池做出了技术上的突破以来,染料敏化太阳能电池掀起了一次能源开发的浪潮。并且染料敏化太阳能电池以其原材料丰富、成本低、工艺技术相对简单等优点,在大规模工业化生产中具有较大的优势,同时所有原材料和生产工艺都是无毒、无污染的,部分材料还可以得到充分的回收,对保护人类环境具有重要的意义。

1.3 钼酸铋光催化剂

1.3.1 BiVO_4 的研究历史

BiVO_4 不溶于水和弱碱,仅能溶于强碱和强酸介质。但经过表面稳定化处理后也可以耐强酸和强碱,同时它具有优异的耐有机溶剂的性能。因此,钼酸铋具备了作为颜料最基本的性能。1976年,Fujishima^[52]制备出了单斜相 BiVO_4 亮樱草黄,使其成为优良的无机黄色颜料,来代替一直就有争议的含铅、铬等有毒颜料,使人们的健康得到了保障。2004年德国Bruchsaler Farbenfabrik公司正式向市场推出了一种钼酸铋颜料“Bruchfasol Yellow AL40”,主要用于高性能涂料,塑料和油墨产品。它具有鲜亮的绿相黄色调,具有高的着色力,高的光泽和良好的遮盖力。和其它无机黄色颜料相比,它的颜色性质与福黄和铬酸铅相类似,与铁黄和辛酸镍相比钼酸铋具有很高的色浓度。无论是它的饱和色还是浅色调,钼酸铋都具有最好的耐候性,如果不进行稳定化处理,钼酸铋颜料在很强的太阳光照射下会有可逆的变色反应(对光反应变色)发生。进行稳定化处理后,这种现象就会大大降低甚至消失。无论是深色调还是浅色调,钼酸铋颜料具有非常好的耐光性,而其饱和色调的耐候性也极好,在这方面它是远远优于铬酸铅的。它的饱和色调在耐降解性方面可以和最好的有机颜料相比,而且这种颜料的分散性很好,远远优于有机颜料。

BiVO_4 颜料不仅性能优良,而且还是一种安全环保的颜料。这种颜料符合食品及药品中对塑料着色剂的要求,它们可以以典型的商业浓度用于食品和其它材料和物品的塑料包装中。在经口和吸入该颜料的动物实验中没有发现毒性反应, BiVO_4 的密度比较大,所以不易形成灰尘而造成空气污染;不溶于水,因而很容易通过机械的方法从废水中除去,而且即使水中有少量残留,也不会对鱼、水藻等造成伤害。

近年来, BiVO_4 逐渐被运用到可见光催化,特别是光降解水方面,成为新型的可见光降解水材料而引起人们的广泛兴趣,通过在 BiVO_4 上负载 Ag^+ , 光解水的效率得到了提高^[53,54]。与四方相结构相比,单斜相 BiVO_4 具有更好的光催化性能,因为四方相 BiVO_4 仅有紫外光催化性质,而单斜相结构不仅有紫外光催化性能还有可见光催化性能。近年来,许多研究者将 BiVO_4 应用于降解有机污染物,以达到治理环境污染的目的。Kohtani 等^[55] 比较了 BiVO_4 和 TiO_2 在太阳光作用下降解壬基酚,实验结果表明: BiVO_4 对壬基酚的降解作用强于 TiO_2 ,说明 BiVO_4 在太阳光照射下能够高效地降解烷基酚类有机物。在此基础上,他们还详细研究了 BiVO_4 在太阳光照射下对一系列烷基苯酚(壬基、辛基、庚基、戊基、丁基、丙基和乙基酚)的降解效果^[56],发现对烷基苯酚的降解速率随着烷基链的增长而变大,而降解壬基酚的反应时间比降解苯酚缩短了 8 倍,并用 GC-MS 分析了壬基酚降解过程中中间体产生和最终产物的形成,从机理上分析了壬基酚降解的过程。

1.3.2 BiVO_4 的晶相结构及光催化原理

BiVO_4 按结构主要分为三种晶型:四方锆石型、单斜白钨矿型以及四方白钨矿型。将这三种晶型的 BiVO_4 分别简称为 BiVO_4 (z-t)、 BiVO_4 (s-m) 和 BiVO_4 (s-t)。在这三种晶型中,以 BiVO_4 (s-m) 的活性最高,虽然 BiVO_4 (z-t) 的晶体结构与其较为接近,但是二者的光催化活性相差悬殊。其主要原因是 BiVO_4 (z-t) 的禁带宽度为 2.9eV,响应范围主要在紫外光区域 ($300\text{nm} < \lambda < 380\text{nm}$);而 BiVO_4 (s-m) 的禁带宽度仅为 2.4eV,响应范围可延伸至可见光区域 ($\lambda > 420\text{nm}$)。相关报道显示, BiVO_4 (s-m) 中每个 Bi 与 6 个 O 相连构成了 BiO_6 八面体,每个 V 与 4 个 O 构成了 VO_4 四面体, BiO_6 八面体之间通过边交替相邻且不与 VO_4 直接相连,而 Bi 周围围绕着 8 个 VO_4 四面体并与之以 O 相连,形成了具有一定层间距的结构,这种结构对 BiVO_4 的带隙起着决定性作用。Bi 的 6s 轨道上存在孤电子,紫外光吸收是基于电子从 O 2p 轨道跃迁至 V 3p;可见光的吸收是电子从 Bi 6s 轨道或是 Bi 6s 与 O 2p 的杂化轨道跃迁至 V3 轨道,这种杂化轨道形成

了 BiVO_4 的价带，会使 BiVO_4 的价带更为分散，便于光生载流子在价带上的迁移，使得吸收边红移。

BiVO_4 由于有较小的禁带宽度 (2.4eV)，可以直接吸收可见光而受到了广泛的关注。如图 1-2， BiVO_4 主要由层状 Bi-V-O 单元平行于 c 轴方向堆积而成，类似于 Bi_2O_3 和 V_2O_5 二元构造物^[57]。 Bi 原子周围是扭曲的氧八面体， V 位于一个扭曲的四面体中心， O1 分别连接一个 Bi 原子和一个 V 原子，而 O2 连接两个 Bi 原子和单个 V 原子。原子之间的这种化学计量比说明 Bi ($5\text{d}^{10}6\text{s}^2$)、 V (3d^0) 和 O (2p^6) 的化合价分别为 $+3$ 、 $+5$ 和 -2 。从价电子密度态图可见 (图 1-3)，价带的主体部分由分布在 $0\sim-5\text{eV}$ 范围内 O 2p 轨道构成， V 的 d 轨道中并没有电子，所以在价带的构成中其主要和 O 2p 轨道在 -3.5eV 附近产生杂化轨道，而 Bi 6p 轨道也只是和 O 2p 轨道杂化。另外在 -9.5eV 处的 Bi 6s 轨道作为价带的一个组成部分^[58~60]，与 O 2p 轨道产生反键，使 Bi 6s 态向价带顶端移动。因为离散的 O 2p 轨道不利于氧化作用，所以在阴离子-阳离子之间的反键作用更有利于空穴的形成与流动，从而利于光催化过程中氧化反应的进行。 BiVO_4 的导带主要由 V 3d 、 O 2p 和 Bi 6p 轨道杂化而成，这种电子构型带来两个明显的优势：①降低了半导体的禁带宽度，可以使催化剂在可见光下被激发；②增加了价带宽度，从而有利于光生空穴的移动，减少光生电子-空穴的复合^[61]，从而更有利于材料的光催化过程。

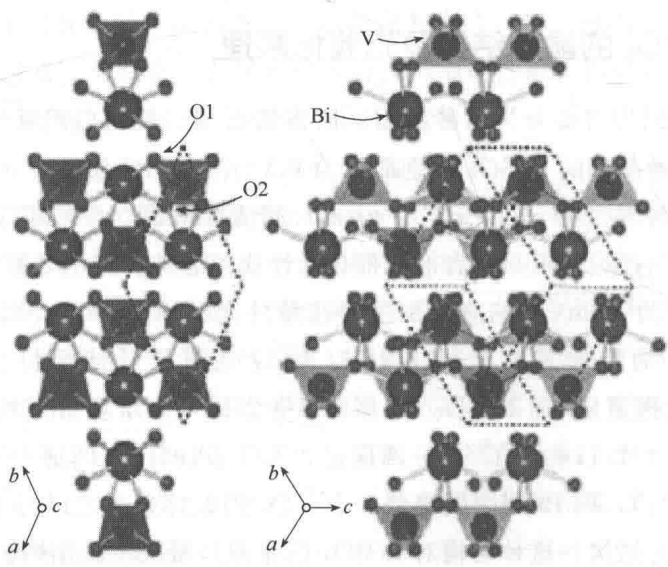


图 1-2 BiVO_4 晶体结构示意图

大圆球— Bi ，小圆球— O ，四面体— V

包括单斜白钨矿结构 BiVO_4 、四方白钨矿结构 BiVO_4 和四方锆石结构 BiVO_4 ，其禁带宽度分别为 2.4eV、2.4eV 和 2.9eV。实验研究发现，当温度维持在 528K 时，单斜白钨矿和四方白钨矿可以相互转化，而当温度在 670~770K 之间时，四方锆石结构会不可逆地转化为单斜白钨矿结构。其转化过程如图 1-4 所示。

因为不同结构的 BiVO_4 具有不同光催化性能，对 BiVO_4 相转变及相应光催化性质方面的研究已经很多。单斜 BiVO_4 可以在可见光激发下从 AgNO_3 水溶液中制备 O_2 ，但四方锆石结构 BiVO_4 光催化性能较差，说明单斜白钨矿结构和四方锆石结构的 BiVO_4 在光物理和光催化性能方面存在一定差异。

1.3.3 影响 BiVO_4 光催化的主要因素

(1) 晶体结构 用作光催化的 BiVO_4 主要有 BiVO_4 (z-t) 和 BiVO_4 (s-m) 两种晶型，其中 BiVO_4 (s-m) 的催化活性较高。 BiVO_4 (z-t) 颗粒禁带宽度为 2.9eV，在紫外光区有吸收；而 BiVO_4 (s-m) 颗粒禁带宽度为 2.4eV，在可见光区有吸收。

(2) 催化剂的用量 在一定范围内，随着催化剂用量的增加，光催化降解速率会增加。光催化剂用量少时，活性位点少而且容易被有机污染物占满，吸附脱附平

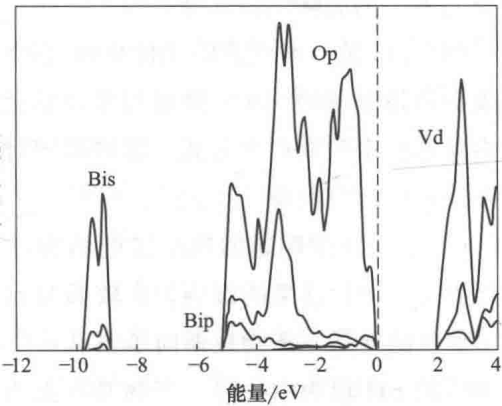


图 1-3 离子投射价带电子密度态

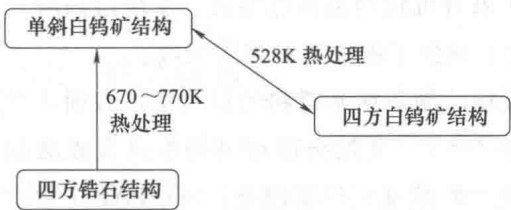


图 1-4 BiVO_4 的相变

衡效率不高，催化剂光利用率低，因而催化活性不高；增加光催化剂用量时，催化剂活性位点增多，光利用率增大，催化活性迅速提高。但是，继续增加催化剂用量，光催化降解速率反而下降。这是因为粉体催化剂用量过多，会降低光的透过率，同时光散

射增大，底部反应体系不能很好地采光，反而使光的总利用率下降。此外，催化剂用量过高， BiVO_4 容易团聚，降低了 BiVO_4 与光和降解对象的接触面积。这些都