

文章编号: 1001-3555(2011)01-0078-06

# 水热预处理合成 $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$ 及其光解水性能研究

于晓琳, 陈 威, 李曹龙, 刘 恢, 袁 坚, 上官文峰\*

(上海交通大学 燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240)

**摘 要:** 采用水热反应预处理法制备了  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  光催化剂, 考察了预处理条件及焙烧温度对光催化活性的影响. 利用 XRD、SEM、UV-vis 和 BET 等测试手段对样品的晶相组成、表面形貌、光吸收性能和比表面积等物理性质进行了表征. 结果表明: 预处理后可在温和条件下合成  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  (BYV) 固溶体, 当水热预处理条件为  $\text{pH} = 1$ , 焙烧温度为  $800^\circ\text{C}$  时制备材料活性最高, 共负载  $\text{Pt-Cr}_2\text{O}_3$  助催化剂后具有完全分解水性能, 生成氢气和氧气的量分别为  $80.5 \mu\text{mol/h}$  和  $43.8 \mu\text{mol/h}$ .

**关键词:** 光催化; 水热法; 固溶体; 光解水

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

自 1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现光照  $\text{TiO}_2$  电极可以生成氢气和氧气这一现象以来, 随着人们对半导体多相光催化反应方面的研究不断深入, 人们普遍认为利用光催化获取清洁的氢能源是解决环境污染和能源危机最有希望的方式之一.

根据半导体能带理论, 光催化分解水生成氢气和氧气需要材料的价带和导带同时满足氧化水和还原水的要求.  $\text{BiVO}_4$  是近年来研究较多的一种能够响应可见光的半导体光催化材料, 它具有较高的响应可见光催化分解水和降解有机污染物的能力<sup>[2-4]</sup>. 但由于  $\text{BiVO}_4$  的导带位置低于氢的还原电位, 无法达到还原水产生氢气的目的, 限制了其在光解水制氢方面的应用. 最近的研究表明<sup>[5-8]</sup>, 固溶体法是一种能有效调节材料价带和导带的材料制备方法, 它与掺杂的光催化剂相比具有如下优点: ①固溶体可以通过组成的改变来连续调节能带的宽度; ②固溶体是通过禁带跃迁来吸收可见光, 因此相对于掺杂物质的施主能级而言, 能吸收更多的可见光; ③光生电子在固溶体的连续能级上较掺杂物质的离散施主能级上能更顺利的跃迁.

近年来, 作者所在研究组通过高温固相法向  $\text{BiVO}_4$  中引入 Ga、La 元素, 分别制备了 BGV ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_4$ ) 和 BLV ( $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ ) 固溶体, 实现了对  $\text{BiVO}_4$  的价带和导带的有效调节<sup>[9,10]</sup>; 通过将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  置于马弗炉中高温焙烧, 制备了 BYV ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ ) 固溶体光催化剂<sup>[11]</sup>. 我们也注意到, 利用此种方法合成固溶体需要在高温条件下进行 ( $900^\circ\text{C}$ ), 且需要进行长时间恒温焙烧处理 (在  $800^\circ\text{C}$  和  $900^\circ\text{C}$  分别恒温 12 h), 能量消耗较大, 晶体结构难以控制, 很难使催化剂性能进一步提高. 由于水热反应温度较低, 条件温和可控<sup>[12]</sup>, 因此本文通过水热预处理并在较短的焙烧时间内合成了光催化剂  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  固溶体, 并考察了负载 Pt 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  助催化剂后 BYV 的光催化分解水性能.

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

分别取去离子水 16 mL 和无水乙醇 48 mL 置于烧杯中搅拌均匀, 按摩尔比 1:1:2 依次加入  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (国药集团上海有限公司提供) 持续搅拌 5 h 直至形成奶黄色悬浊液. 然后将悬浊液转移到带有聚四氟乙烯内衬 (80 mL) 的不锈钢反应釜中, 于  $140^\circ\text{C}$  进行水热反应 12 h. 反应完成后冷却到室温, 产物进行减压抽滤, 并用无水乙醇和去离子水清洗数次除去杂质. 将沉淀置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 4 h, 干燥产物经研磨后置于马弗炉中焙烧 6 h 得到目标产物  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$ , 记作 BYV. 通过加入硝酸和氨水调节水热反应母液的 pH 值, 在  $\text{pH} = 1$  的条件下改变焙烧温

收稿日期: 2010-12-14; 修回日期: 2010-12-24.

基金项目: 国家自然科学基金(20973110)和国家重点基础研究发展计划(2009CB220000)资助.

作者简介: 于晓琳(1986-), 女, 硕士研究生.

\* 通讯联系人: E-mail: shangguan@sjtu.edu.cn.

度, 分别制备得到系列 BYV.

## 1.2 催化剂的表征

样品的晶体结构采用日本理学公司 D/max-2200/PC 型衍射仪测定. 测试条件为  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 管压 40 kV, 管流 20 mA, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ . 样品的形貌采用日本 JEOL 公司 JSM-7401F 型扫描电子显微镜观测. 采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测定紫外可见漫反射光谱, 以  $\text{BaSO}_4$  为参比标准白板, 采用 Kubelka-Munk 方法把漫反射率转化为吸收率. 采用美国 Quanta Chrome 公司 NOVA 1000 型气体吸附仪测定液氮 (77 K) 温度下的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线, 用 BET 方程计算比表面积.

## 1.3 助催化剂的负载

采用浸渍法对催化剂样品进行共负载 1% Pt 和 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  助催化剂. 取一定量的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  催化剂样品加入氯铂酸 (0.0075 g/mL) 和硝酸铬 (0.0146 g/mL), 经超声分散后静置数小时. 待溶剂蒸发完全后,  $350^\circ\text{C}$  热处理 1 h, 得到的样品进行光解水测试.

## 1.4 光催化性能测试

光解水性能测试在自制的真空顶部照射派克斯玻璃反应器中进行, 将 0.2 g 样品和 80 mL 高纯水加入到密闭反应器中, 利用气泵将反应器抽真空, 采用北京畅拓科技有限公司 PLS-SXE3000 型氙灯 (300 W) 作为模拟太阳光源连续照射, 磁力搅拌保持样品在溶液中的分散性, 并将反应器置于水浴中冷却保持室温. 产生的气体由上海欧华仪器分析厂 GC-9160 型气相色谱分析仪 (TCD 检测器, Ar 载气, 5A 分子筛) 定量测出.

# 2 结果与讨论

## 2.1 不同酸碱性能对 BYV 光催化活性的影响

水热反应的 pH 值对于产物的物理化学性能具有较大影响, 并可进一步影响到终产物的光催化活性. 图 1 为不同 pH 值条件下水热合成中间产物的 XRD 图谱. 由图像可以看出, 在强酸性、弱酸和中性条件下, 水热产物均存在四方相的  $\text{BiVO}_4$  和四方相的  $\text{YVO}_4$ , 表明水热预处理并未使二者完全固溶. 然而, 水热预处理过程中金属离子间的相互作用, 有利于进一步热处理时固溶体的形成.

图 2 是用场发射扫描电镜拍摄的水热反应产物的形貌. pH = 1 时产物的形貌如图像 (a, b) 所示,

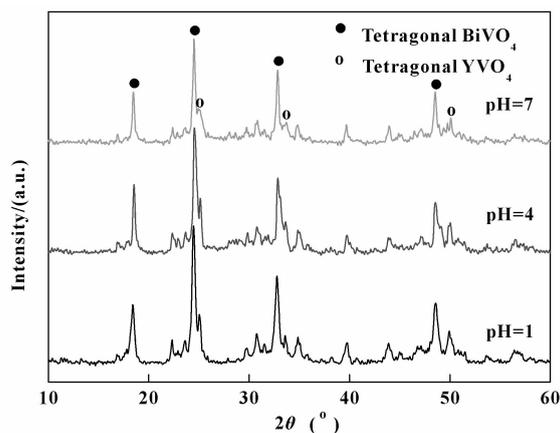


图 1 不同 pH 值下水热反应后产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for products of hydrothermal reaction under different pH value

此时产物呈现核桃状小球, 颗粒形状规则, 颗粒尺寸较大, 粒径  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  不等, 呈层状堆积, 这是由于  $\text{BiVO}_4$  在强酸性条件下遇酸卷曲形成的<sup>[12]</sup>. pH = 4 时产物的形貌如图像 (c, d) 所示, 此时产物呈现了管(片)状结构. pH = 7 时产物颗粒明显变小, 形成长约 100 nm 的棱形小颗粒 (e, f).

将水热产物进行热处理,  $800^\circ\text{C}$  焙烧 6 h, 产物即为单一的四方晶系, 没有出现  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{YVO}_4$  的衍射峰 (图 3 所示), 说明形成了固溶体 BYV, 这与固相法 (24 h,  $800 \sim 900^\circ\text{C}$ ) 相比, 反应时间大大缩短<sup>[11]</sup>, 这是因为水热预处理过程中离子间的相互作用使得中间产物在焙烧时更容易固溶. 表 1 结果表明, 不同的酸性条件对产物的比表面积影响较小, 而对其活性影响较大. 许多研究表明, 比表面积对光催化活性的贡献较小, 并且未必是正向的, 较高的比表面积往往有助于载流子在催化剂表面的复合, 因而活性下降<sup>[12]</sup>. 本结果显示在 pH = 1 的合成条件下光催化活性较好, 推测这是由于强酸性条件下更有利于  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  等均匀分散和融合<sup>[13]</sup>, 所形成的终产物晶体缺陷较少所致.

表 1 不同 pH 值下 BYV 的表面积及产氢活性

Table 1 BET and amounts of  $\text{H}_2$  produced for BYV under different pH value.

pH Value	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Amount of $\text{H}_2$ per hour ( $\mu\text{mol}/\text{h}$ )
pH = 1	0.85	80.5
pH = 4	1.58	13.6
pH = 7	1.10	54.5

(Reaction conditions: cat.: 0.2 g, 300W Xe light  $\lambda > 300 \text{ nm}$ , pure water 80 mL, co-catalyst (1% Pt + 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ))

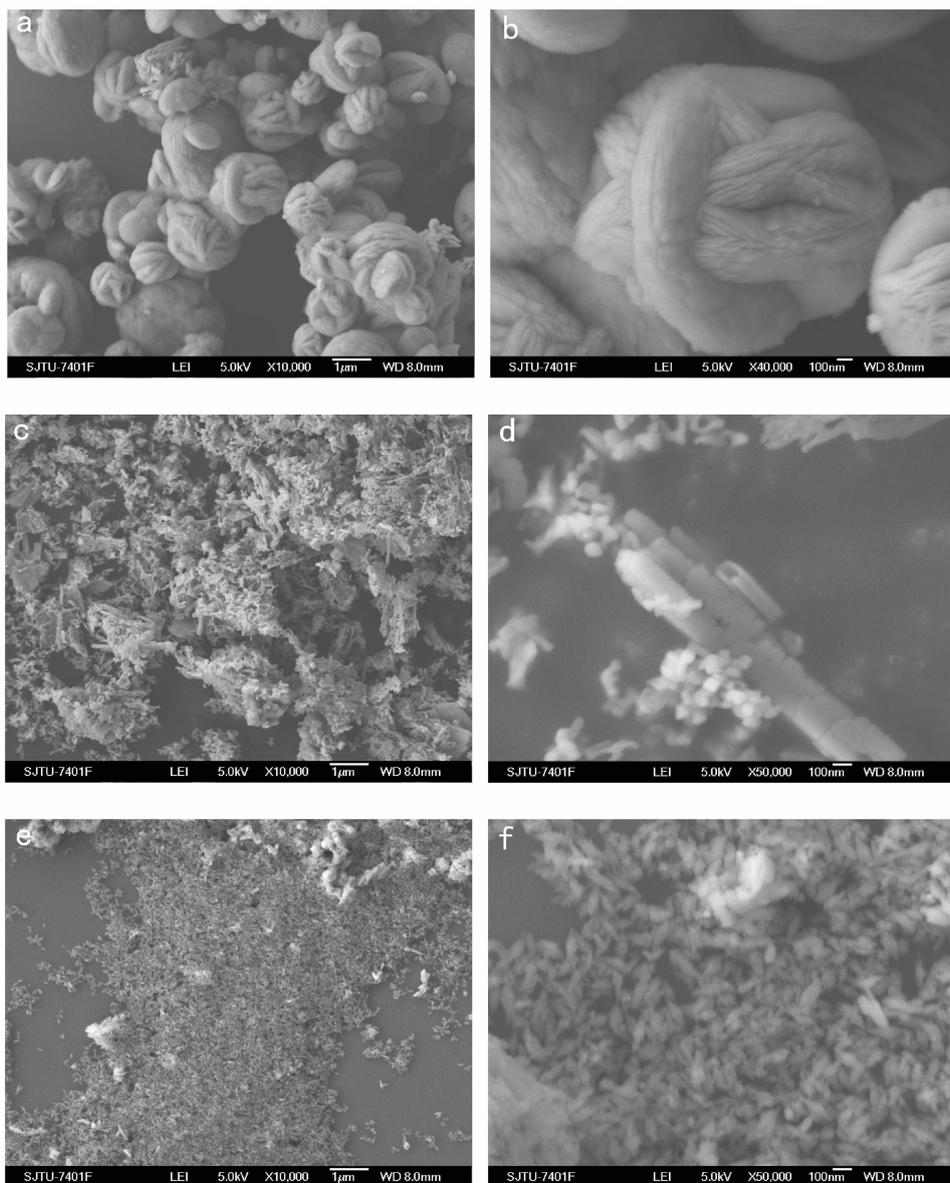


图2 不同 pH 值下水热产物的 SEM 图

Fig. 2 SEM images for products of hydrothermal reaction under different pH value

(a, b) pH=1; (c, d) pH=4; (e, f) pH=7

## 2.2 不同焙烧温度对 BYV 光催化活性的影响

一般来说,焙烧温度是影响催化活性的重要因素,本研究考察了在水热反应 pH=1,焙烧温度分别为未焙烧、600 °C、700 °C、800 °C 和 900 °C 样品的光催化分解纯水性能,平均每小时氢气产量如图 4 所示.可以看出,温度低于 800 °C 时,随着焙烧温度的升高,光催化活性逐渐升高,800 °C 活性达到最好,平均每小时产氢量为 80.5  $\mu\text{mol}$ ,随着温度进一步升高,900 °C 时样品的活性大幅度下降,表明催化剂的光催化活性受焙烧温度影响较大.

从 BET 测试结果(图 4)可以发现,水热合成的试样经 600 °C 焙烧后比表面积明显下降,这是由于焙烧引起失水及孔收缩造成的;继续升温其比表面积变化趋于缓慢,同时伴随着结晶度提高.升温至 800 °C 以上比表面积又呈现出较明显的下降,出现了高温烧结,造成的微孔的收缩和颗粒长大.

图 5 为 pH=1 水热反应产物不同焙烧温度样品的 XRD 图谱,其中 Raw 表示水热反应后未经焙烧具有四方晶相的中间产物,结晶度较差,光催化活性较低;600 °C 焙烧的样品晶型变成了单斜相,

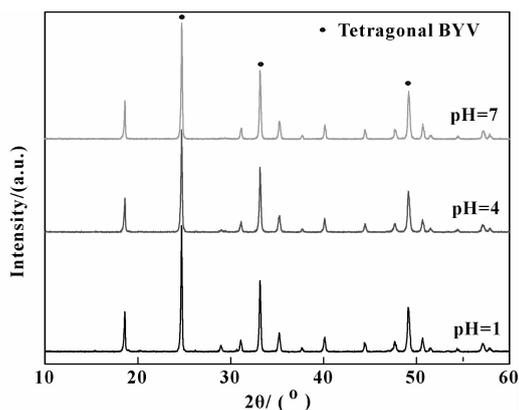


图 3 不同 pH 值下固溶体的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns for final products of hydrothermal reaction under different pH value

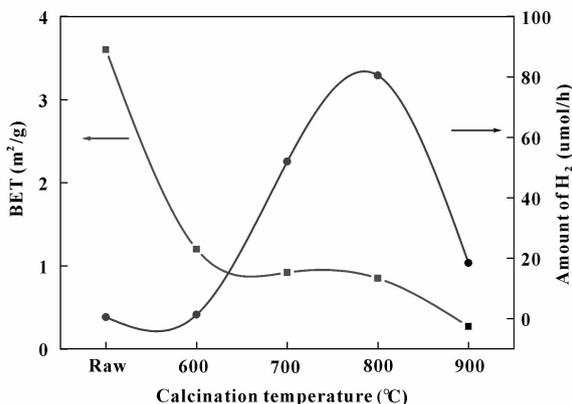


图 4 不同焙烧温度 BYV 比表面积及产氢活性

Fig. 4 BET and amounts of H<sub>2</sub> produced for BYV under different temperature.

(Reaction conditions: cat. : 0.2 g, 300W Xe light  $\lambda > 300$  nm, pure water 80 mL, co-catalyst (1% Pt + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))

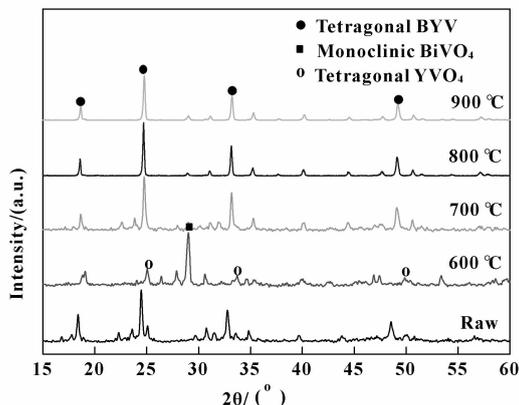


图 5 不同焙烧温度下 BYV 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns for BYV under different temperature

YVO<sub>4</sub>的特征峰并未消除,说明 600 °C 焙烧会导致 BiVO<sub>4</sub>晶型的转变,但无法促进固溶体的形成,光

催化活性基本没有改变也说明了这一点. 700 °C 焙烧的样品晶型再次发生变化,为单一的四方晶系的衍射峰,说明此时完全形成了目标产物 BYV 固溶体,产氢活性与 600 °C 样品相比有了明显提高,表明固溶体的形成极大地提高了催化剂的产氢性能.随着温度的继续升高,衍射峰越来越尖锐,结晶度提高,制氢活性增强,这是因为高的结晶度可以减少材料表面缺陷,抑制光生载流子的复合<sup>[14-15]</sup>.然而 900 °C 焙烧样品的产氢活性大幅度下降,这是由于焙烧温度过高使样品发生烧结,进而导致样品比表面积过低,造成活性位的不足.

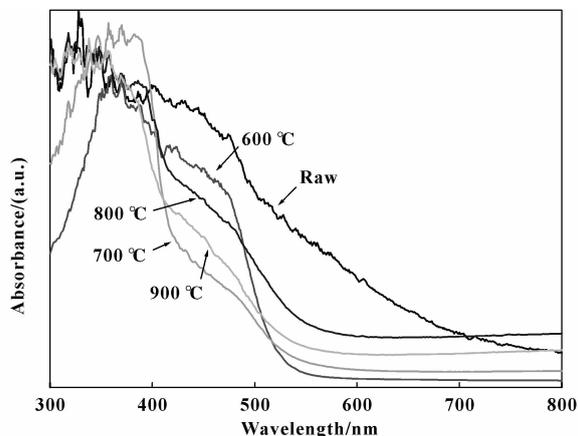


图 6 不同焙烧温度 BYV 的紫外可见吸收曲线

Fig. 6 UV-vis absorbance spectra for BYV under different temperature

图 6 是经过 Kubelka-Munk 变换后 BYV 的紫外-可见漫反射光谱. 由图可以看出,600 °C 焙烧的样品与 700、800、900 °C 焙烧样品的吸收边有明显不同,这是因为随着温度的升高,样品的晶体结构由单斜晶系转变为四方晶系,晶型的改变导致吸收边的不同.对于 700、800、900 °C 焙烧得到的纯四方晶相的 BYV,由图像可看出 BYV 存在两个吸收边,分别在约 415 nm 和 500 nm. 有研究报道<sup>[11]</sup> BYV 固溶体包含两种吸收光的体制,第一种吸收光的电子跃迁是由 O 2p 所组成的价带向导带的跃迁,波长小于 415 nm 时, BYV 主要以这种吸收机制为主,这次的跃迁直接导致光催化分解水反应的发生;第二种吸收光的电子跃迁是由 Bi 6s 所组成的价带向导带的跃迁,此次的跃迁虽有利于材料对光的吸收,但因与水的氧化还原电位不匹配而对分解水制氢没有贡献.

为考察样品完全分解水性能,对样品进行了同

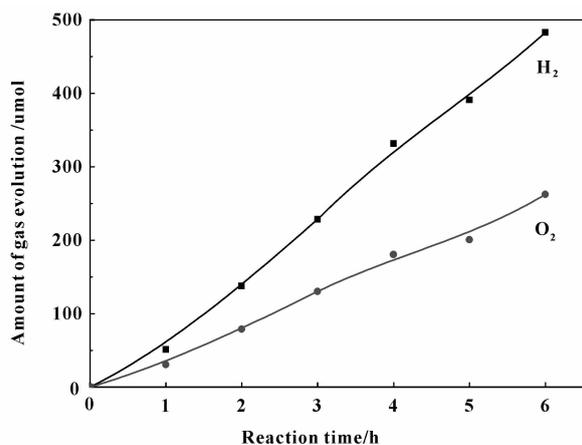


图 7 800 °C 焙烧 BYV 的产氢产氧活性

Fig. 7 Amounts of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> produced for BYV under 800 °C

(Reaction conditions: cat.: 0.2 g, 300W Xe light  
λ > 300 nm co-catalyst wt 1% Pt + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

时产氢和产氧的测试(图 7 所示),可见样品能稳定地产氢产氧,氢氧量每小时分别为 80.5 μmol 和 43.8 μmol,摩尔比接近于 2:1。可以认为,负载了 Pt-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 BYV 具有完全分解纯水的的功能。

### 3 结 论

采用水热预处理法在较温和条件下合成了四方晶系的固溶体光催化剂 Bi<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>VO<sub>4</sub>, 通过改变预处理条件达到调节产物性能的目的。实验表明水热预处理的 pH 值及预处理后焙烧温度对产物的性能有较大影响:当预处理 pH = 1,焙烧温度为 800 °C 时活性最好,负载 Pt-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后的 BYV 具有完全分解水能力,每小时产生氢氧量分别为 80.5 μmol 和 43.8 μmol,摩尔比为 1.84,接近水分解的理论比 2:1。

#### 参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature* [J], 1972, **238**(5358): 37-38

- [2] Ren L, Jin L, Wang J B, *et al.* *Nanotech.* [J], 2009, **20**(40): 115 603-115 611
- [3] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**(49): 11 459-11 467
- [4] a. Dunkle S, Helmich R, Suslick K. *J. Phys. Chem. C* [J], 2009, **113**(28): 11 980-11 983  
b. Zhang Ai-ping (张爱平), Zhang Jin-zhi (张进治). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2010, **24**(1): 51-56
- [5] Wu Shao-liang (吴韶亮), Gao Xiao (高 晓), Liu Xin-mei (刘欣梅), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(4): 338-343
- [6] Maeda K, Takata T, Hara M, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**(23): 8 286-8 287
- [7] Kudo A. *Int. J. Hydrogen Energy* [J], 2007, **32**(14): 2 673-2 678
- [8] Liu H, Yuan J, ShangGuan W F. *J. Phys. Chem. C* [J], 2008, **112**(23): 8 521-8 523
- [9] Wang Qi-Zhao (王其召), Jiang Li (蒋 丽), Liu Hui (刘 恢), *et al.* *Acta Phys. Chim. Sin.* (China) (物理化学学报) [J], 2009, **25**(8): 1 703-1 707
- [10] Wang Qi-Zhao (王其召), Liu Hui (刘 恢), Yuan Jian (袁 坚), *et al.* *Chin. J. Catal.* (China) (催化学报) [J], 2009, **30**(6): 565-569
- [11] Liu Hui (刘 恢). *Doctoral dissertation of Shanghai Jiao Tong University* (上海交通大学博士论文) (D). 2008
- [12] Kato A, Asakura K, Kudo A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(10): 3 082-3 089
- [13] Zhang Ai-Ping (张爱平), Zhang Jin-Zhi (张进治). *Acta Phys. Sin.* (China) (物理学报) [J], 2009, **58**(4): 2 236-2 344
- [14] Maeda K, Teramura K, Takata T, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**(43): 20 504-20 510
- [15] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2002, **106**(35): 9 048-9 053

## Photocatalytic Water Splitting on $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$ Solid Solution Oxide Prepared by Hydrothermal Pretreatment

YU Xiao-Lin, CHEN Wei, LI Cao-Long, LIU Hui, YUAN Jian, SHANGGUAN Wen-Feng  
(*Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

**Abstract:**  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  solid solution was prepared by a hydrothermal pretreatment method. The crystal structure, morphology, photo absorption property and surface area of the synthesized sample were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-vis spectroscopy and  $\text{N}_2$  absorption, respectively. The results show that  $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  (BYV) solid solution could be synthesized under gentle conditions after hydrothermal pretreatment. Prepared BYV was found to be capable of overall water splitting when loaded with  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . BYV synthesized under precursor  $\text{pH} = 1.0$  and calcined at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h, exhibited the highest photocatalytic activity. The amounts of hydrogen and oxygen produced were about  $80.5\text{ }\mu\text{mol}/\text{h}$  and  $43.8\text{ }\mu\text{mol}/\text{h}$ , respectively.

**Key words:** photocatalyst; hydrothermal traction; solid solution; water splitting