

BiVO₄-TiO₂ 光催化剂的超声辅助合成及其可见光性能

钱震¹, 童熙², 安国芳², 黄琼², 李一岑¹, 李楠旺^{1*}

(1. 江苏省环保集团南通有限公司, 江苏 南通 226000; 2. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究实验室, 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044)

摘要: 光催化氧化技术已被广泛应用于气态污染物催化降解, 被普遍认为是一种高效降解室内低浓度甲醛污染的治理技术。TiO₂ 是应用最广泛的一种光催化剂, 具有强氧化能力、低成本、无毒等优点, 但存在仅能被紫外光激发的缺点; BiVO₄ 具有适宜的带隙和多样化的晶体结构, 可提升催化剂的可见光反应活性。引入 4 种表面活性剂构建 BiVO₄/TiO₂ 异质结结构, 研究考察表面活性剂种类、掺入量及混合方法等对 BiVO₄-TiO₂ 可见光催化氧化甲醛性能的影响, 应用 XRD、BET、PL、UV-Vis、XPS 等分析表征技术对催化剂微观结构及性能进行表征分析。研究结果表明, 以 NaOH 为表面活性剂, 采用超声辅助混合所制的 BiVO₄-TiO₂ 催化剂性能最佳, 其 48 h 甲醛去除率高达 97.1%, 且稳定性良好, 这均归结于高比表面积、丰富的孔径分布以及 BiVO₄ 与 TiO₂ 间所形成异质结结构, 提升光生载流子的分离, 降低光生电子和空穴的复合速率。

关键词: 光催化氧化; 异质结催化剂; 甲醛; 二氧化钛; 钒酸铋

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.008

由于经济的快速发展, 人们对室内装修装饰日益关注, 而室内环境中众多木制家具和装饰材料都会释放多种挥发性有机化合物 (VOCs), 如甲醛^[1]、苯^[2]、丙酮^[3]等。其中甲醛是一种具有强烈刺激性气味的无色气体^[4]。目前, 已成熟的去除室内甲醛的方法有物理法^[5]、化学法、生物法、催化氧化法^[6-7]等。物理法主要包括吸附、吸收法和通风法, 但均无法彻底消除污染物; 化学法主要指利用消醛剂等物质化学反应将甲醛分解为其他无污染的反应产物^[8], 但消醛剂可能会与室内家具等发生化学反应, 产生二次污染; 生物法包括生物降解法和植物净化法, 但存在反应慢, 生物降解法操作难度大^[9]等缺点; 催化氧化法包括热催化氧化、常温催化氧化法和光催化氧化法^[10], 是目前室内低浓度甲醛去除的研究热点^[11-12]。其中, 光催化氧化技术具有反应条件温和, 操作简单, 无需添加化学试剂, 无二次污染, 降解彻底等优点, 因而被广泛应用于降解气态污染物^[13], 被认为是未来解决环境污染的主流绿色清洁技术^[14]。

TiO₂ 是一种应用最为广泛的光催化剂, 但仅能被紫外光所激发, 存在效率低等缺点, 影响 TiO₂ 光催化反应活性的因素有: 晶粒大小、晶型结构、晶格及表面缺陷等^[15]。研究人员围绕 TiO₂ 可见光催化性能的提升进行了大量且深入的研究, 如贵金属沉积、掺杂、半导体复合以及金属配合物和染料光敏化等方法均实现了 TiO₂ 的可见光效应^[16-20]。在半导体材料中, 铋系氧化物形貌易控且有着窄带隙和光响应好的特点, 因而被高度关注^[21]。铋系氧化物可通过制备条件的优化实现形貌调控, 改变其带隙, 进一步提升材料的光化学反应活性^[22], 且铋系氧化物与 TiO₂ 复合所形成的复合氧化物具有较单组分材料更优的氧化性能, 这归因于两者间的协同作用^[23-25]。Wang 等^[26] 研究发现铋系氧化物的异质结结构可有效提升光生电子的分离效率和光催化活性, 如 TiO₂/ZnO/Bi₂O₃, BiOCl_xBr_{1-x}/石墨烯氧化物。Qian 等^[27] 通过煅烧硝酸铋和钛酸四丁酯的混合物研制了介孔材料 Bi₄Ti₃O₁₂, 并将片状铋系氧化物形

收稿日期: 2024-07-16; 修回日期: 2024-09-23.

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20201389, BK20190786, BK20170954); 国家自然科学基金资助项目 (21501097, 51902166); 江苏省高等学校“青蓝工程”和江苏省高等学校重点学科建设项目 (PAPD)(Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.BK20201389, BK20190786, BK20170954); National Natural Science Foundation of China (No.21501097, 51902166); The Qing Lan Project of the Jiangsu Higher Education Institutions and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions(PAPD)).

作者简介: 钱震 (1976-), 男, 学士, 高级工程师, 主要从事环境治理和研究, E-mail: 78369782@qq.com(Qian Zhen(1976-), male, bachelor, mainly engaged in the research of environmental governance and research, E-mail: 78369782@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: 425856097@qq.com.

成中空结构,其光催化降解有机染料 RhB 的效果是块状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 效果的 2 倍。 BiVO_4 以其适宜的带隙、多样化的晶体结构、良好的离子导电性、高化学稳定性和无毒等优点备受关注, BiVO_4 禁带宽度约为 2.3~2.4 eV, 主要有 4 种晶体结构, 其中单斜白钨矿的光催化活性最佳, 易被可见光激活产生电子和空穴^[28], 其优异的光催化性能与晶体结构、粒子形态、多孔结构、微观结构密切相关^[29], 然而电子与空穴的快速复合阻碍了 BiVO_4 光催化性能的进一步提升。

为此, 引入 4 种表面活性剂处理的 BiVO_4 与水热法所制的 TiO_2 进行混合, 以构建异质结来探究 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 混合材料的可见光响应能力以及光生载流子的分离效率, 探究表面活性剂种类、制备方法以及测试方式等对 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 可见光催化氧化甲醛的影响, 并应用 XRD、BET、PL、UV-Vis、XPS 等分析表征技术对催化剂进行微观结构与性能分析, 研究光催化剂微观结构及物理化学性能与氧化活性间的内在规律, 为高效降解甲醛的可见光响应型 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 混合光催化材料的开发和应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

TiO_2 的制备: 取 9.9 mL 乙酸加入到 25.3 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌混合 30 min; 缓慢滴加 21.3 mL 钛酸四丁酯至上述溶液中, 边滴边搅拌至形成黄色透明溶液, 将其转移至聚四氟乙烯内胆的反应釜中进行 110 °C、48 h 陈化。所得样品经无水乙醇和去离子水各离心洗涤 2 次, 经 80 °C 烘干并研磨成粉末, 经 450 °C 焙烧 4.5 h, 制得 TiO_2 催化剂。

BiVO_4 的制备: 实验中引入 4 种表面活性剂, 分别为氢氧化钠 (NaOH)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 具体实验步骤如下: 将 4.85 g 五水硝酸铋和 1.17 g 偏钒酸铵分别溶解于 100 mL 蒸馏水, 再添加 1.6 g NaOH 或 9.6 g 柠檬酸或 10 g PVP 或 1.82 g CTAB, 溶液在室温下混合搅拌形成沉淀物, 并转移至具有聚四氟乙烯内胆的反应釜中 180 °C 下水热 12 h, 自然冷却后倒出上层液体, 多次用无水乙醇和去离子水离心洗涤, 经 80 °C 干燥, 分别制得 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})$ 、 $\text{BiVO}_4(\text{CA})$ 、 $\text{BiVO}_4(\text{PVP})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{CTAB})$ 。

BiVO_4 与 TiO_2 的混合: 实验将上述两种所制粉末未经水热混合、物理混合、超声辅助物理混合或溶剂混合方式以形成 BiVO_4 与 TiO_2 复合催化剂。所述水热混合是将 BiVO_4 粉末投加至钛酸四丁酯所形成的黄色透明溶液中, 具体步骤与 TiO_2 制备方法相同, 并经水热陈化、洗涤、干燥和焙烧制得, 记为 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂。所述物理混合、超声辅助物理混合或溶剂混合均是将两种粉末直接机械搅拌混合或超声辅助搅拌混合或投加环己烷搅拌混合并常挥发或加热所制而成, 记为 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂。

1.2 性能评价

催化剂性能评价于边长为 60 cm 的密封正立方体玻璃反应器中进行, 其上部开 $\Phi 20$ cm 孔以便装填催化剂, 并使用 $\Phi 25$ cm 玻璃盖板封盖, 其四周填充凡士林进行密封。通过甲醛溶液挥发形式确保反应器内甲醛初始浓度控制在 (1.05 ± 0.05) $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内, 并将装有 0.4 g 催化剂粉末的培养皿 ($\Phi 60$ mm) 置于光源 (36 W LED 等) 下方, 每隔 12 h 使用甲醛测试仪 (PPM-400ST) 测量反应器内气态 HCHO 浓度, 每次测定 3 次取平均值。

1.3 催化剂表征

为探究催化剂微观结构、材料的物相组成和晶型结构采用 X 射线衍射仪 (XRD-6100) 进行分析; 材料的比表面积、孔体积和孔径分布通过静态氮吸附仪测试的氮气吸脱附曲线和孔径分布图获得; 采用紫外-可见吸收光谱仪 (UV-2550PC) 进行 UV-Vis 分析测试, 研究催化材料的化学组成、内部结构和光学带隙等信息; 室温下利用稳态/瞬态荧光光谱仪 (日立 F7000 型) 获得催化剂的光致发光光谱 PL 分析; 运用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250Xi) 分析材料表面的元素组成、化学状态及元素种类分析。

1.4 数据处理

$\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 混合催化剂光催化氧化甲醛降解率 X 按公式 $X=[1-(C_0-C_t-\Delta C)/C_0]\times 100\%$ 计算, 式中 C_t 表示每 12 h 后反应器内气态甲醛的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$), C_0 表示反应器内初始甲醛浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$), ΔC 表示空白实验中初始甲醛浓度与每 12 h 测量值之差。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 XRD 与 BET 分析

实验所制 TiO_2 、 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})$ 以及引入 4 种表

面活性剂所制的 BiVO₄-TiO₂ 和 BiVO₄/TiO₂ 催化剂 XRD 谱图如图 1(a) 所示. 由图可知, 在 2θ 为 19.3°、29.3°、34.5°、35.2° 和 39.5° 的衍射峰归因于单斜相白钨矿结构 BiVO₄(PDF#75-1866) 的 (011)、(121)、(200)、(002) 和 (211) 晶面^[30], 锐钛矿 TiO₂(PDF#21-1272) 的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面与 2θ 为 25.3°、37.8°、48.1°、53.9° 和 55.1° 处特征峰相匹配, 表明所制样品均以单斜相 BiVO₄ 和锐钛矿型 TiO₂ 形式存在. 对于引入 4 种表面活性剂所制的 BiVO₄-TiO₂, 其催化剂主要以锐钛矿型 TiO₂ 形式存在, 这可能与其低的 BiVO₄ 掺入量 (10%, 质量分数) 有关,

而其中 BiVO₄(PVP)-TiO₂ 和 BiVO₄(CTAB)-TiO₂ 中发现有单斜相 BiVO₄, 尤其 BiVO₄(PVP)-TiO₂, 可能与大分子 PVP 和 CTAB 的掺入致使 BiVO₄ 粒径增大有关. 对于 BiVO₄/TiO₂, 谱图显示出狭窄且尖锐的 BiVO₄ 衍射峰, 其晶体结构以单斜相 BiVO₄ 形式存在, 而锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰较弱, 表明在 TiO₂ 制备过程中掺入 BiVO₄ 粉末抑制了 TiO₂ 晶体的形成和生长, 致使其氧化活性明显低于 BiVO₄-TiO₂ 催化剂. 结果表明, 引入 4 种表面活性剂所制的 BiVO₄-TiO₂ 和 BiVO₄/TiO₂ 均实现了 BiVO₄ 和 TiO₂ 的成功混合, 但晶体存在的主要形式及尺寸不一.

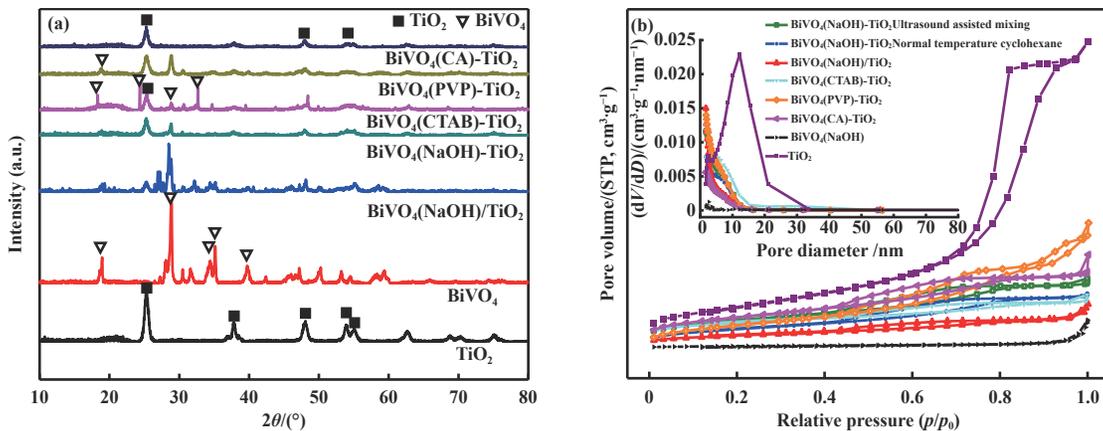


图 1 催化剂 XRD 图谱 (a) 与吸附等温线及孔径分布图 (b)

Fig.1 (a) XRD patterns and (b) distribution diagrams of the adsorption isotherm and pore size of catalysts

催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线如图 1(b) 所示. 研究发现, 所制样品均属于 IV 型氮吸附-脱附等温线, 均属于介孔材料, 在相对压力 0.4~1.0 范围内, 等温线呈现出明显的 H3 型吸附和解吸滞后环^[31]. 所述样品的 BET 比表面积、孔隙体积、孔径如表 1 所示. 研究发现, 经水热法所制 TiO₂ 比表面积高达 95.3 m²·g⁻¹, 而水热法所制 BiVO₄ (NaOH) 比表面积仅为 3.42 m²·g⁻¹, 其比表面积与孔体积成正比, 与孔径成反比, 而将 TiO₂ 与引入 4 种表面活性剂所制的 BiVO₄ 相混合所形成的样品, 其比表面积均有不同程度的降低, 其中样品 BiVO₄ (CA)-TiO₂ 和 BiVO₄(NaOH)-TiO₂ 比表面积分别为 69.5 和 60.6 m²·g⁻¹, 是 BiVO₄(NaOH)/TiO₂(27.4 m²·g⁻¹) 的 2 倍以上, 而比表面积与光催化氧化活性变化呈正相关, 但不是唯一因素. 经环己烷处理混合所制的 BiVO₄(NaOH)-TiO₂ 比表面积和孔体积均较超声辅助混合低, 而孔径有所增大, 这不利于催化剂对气态甲醛的吸附^[32].

表 1 催化剂的比表面积 (S_{BET})、孔体积 (V_{pore}) 及平均孔径 (D_{pore})

Table 1 Specific surface area (S_{BET}), pore volume (V_{pore}) and average pore size (D_{pore}) of catalysts

Sample	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{pore} / (cm ³ ·g ⁻¹)	D _{pore} / nm
BiVO ₄ (NaOH)-TiO ₂ ^a	60.60	0.059	4.30
BiVO ₄ (NaOH)-TiO ₂ ^b	43.00	0.047	4.58
BiVO ₄ (NaOH)/TiO ₂	27.40	0.038	5.83
BiVO ₄ (CTAB)-TiO ₂	53.80	0.041	3.83
BiVO ₄ (PVP)-TiO ₂	54.30	0.103	6.91
BiVO ₄ (CA)-TiO ₂	69.50	0.065	4.38
BiVO ₄ (NaOH)	3.42	0.020	22.76
TiO ₂	95.30	0.290	9.54

a. Ultrasound assisted mixing; b. Normal temperature cyclohexane.

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2(a-d) 依次为经物理混合而成的 BiVO₄ (NaOH)-TiO₂、BiVO₄(CTAB)-TiO₂、BiVO₄(PVP)-TiO₂

和 $\text{BiVO}_4(\text{CA})\text{-TiO}_2$ 催化剂的 SEM 图. 由图 2(a) 显示, $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 具有明显的块状结构, 颗粒尺寸大小不一, 表面较为光滑, 主要为水热法所制 TiO_2 结构. 而经物理混合所制的 $\text{BiVO}_4(\text{CTAB})\text{-TiO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4(\text{PVP})\text{-TiO}_2$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{CA})\text{-TiO}_2$ 催化剂, 其 TiO_2 颗粒物表面或散落处均发现有大量细小颗粒物, 此颗粒物为 BiVO_4 , 尤其 $\text{BiVO}_4(\text{PVP})\text{-TiO}_2$ 催化剂, 显现出米粒状结构, 且结构松散. 图 3 为经超声辅助混合和以环己烷为溶剂常温条件下混合所制

的 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 催化剂 TEM 图. 由图 3(a) 可知, 超声辅助混合所制 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 催化剂中 BiVO_4 分散地覆盖或镶嵌在 TiO_2 表面, 能与 TiO_2 充分接触, 且颗粒小于 10 nm. 图 3(b) 显示以环己烷为溶剂常温条件下混合所制的 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 中 BiVO_4 易团聚, 与 TiO_2 的光滑表面衔接, 两者呈现分离状态. 且研究发现, 晶格条纹间距为 0.358 和 0.312 nm, 分别对应锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面和单斜相 $\text{BiVO}_4(121)$ 晶面, 这与 XRD 分析结果一致.

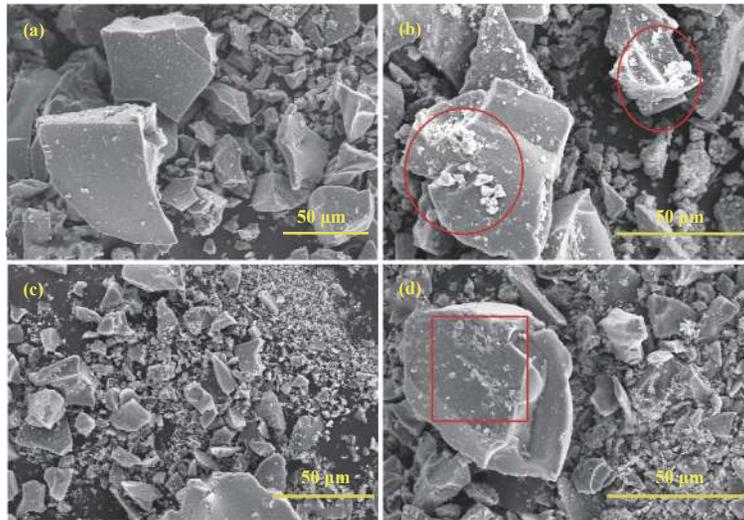


图 2 (a) $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$, (b) $\text{BiVO}_4(\text{CTAB})\text{-TiO}_2$, (c) $\text{BiVO}_4(\text{PVP})\text{-TiO}_2$ 和 (d) $\text{BiVO}_4(\text{CA})\text{-TiO}_2$ SEM 图
Fig.2 SEM images of (a) $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$, (b) $\text{BiVO}_4(\text{CTAB})\text{-TiO}_2$, (c) $\text{BiVO}_4(\text{PVP})\text{-TiO}_2$ and (d) $\text{BiVO}_4(\text{CA})\text{-TiO}_2$

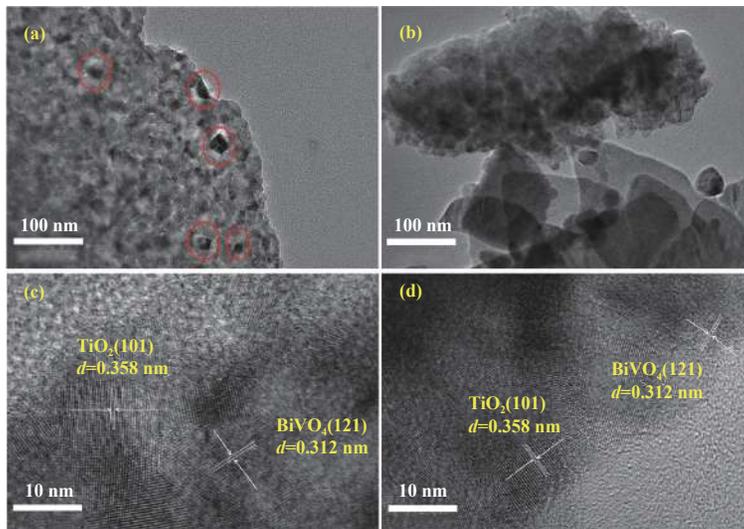


图 3 TEM 图 (a, c) $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ (超声物理混合); (b, d) $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ (常温环己烷)
Fig.3 TEM images (a, c) $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ (Ultrasound assisted mixing);
(b, d) $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ (Normal temperature cyclohexane)

2.1.3 PL 分析

所制催化剂在光催化过程中电子结构和光生载

流子的分离、迁移和重组程度可通过光致发光光谱 (PL) 获得, 如图 4 所示. 研究表明, 样品 BiVO_4 表现

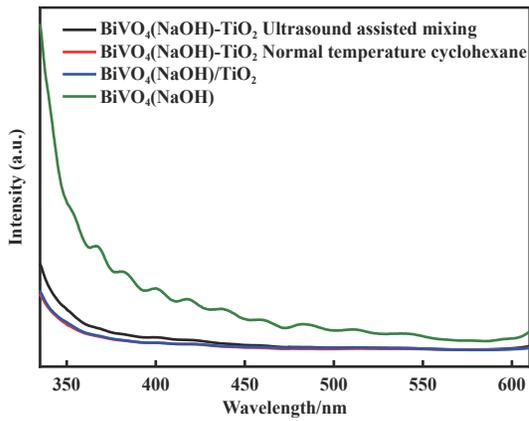


图 4 催化剂 PL 光谱

Fig.4 PL spectra of catalysts

出最高的 PL 强度, 表明 BiVO₄ 产生的自由电子与空穴的复合率极高, 这不利于催化剂光催化氧化活性的发挥^[33], 而采用超声辅助和常温环己烷添加混合所制 BiVO₄(NaOH)-TiO₂ 以及 BiVO₄(NaOH)/TiO₂ 均显示出更低的 PL 光谱强度, 表明 BiVO₄

在可见光范围内所产生的光生载流子转移至 TiO₂ 表面, 从而降低光生载流子和空穴的复合速率^[34], BiVO₄ 与 TiO₂ 间形成异质结构。

2.1.4 XPS、EPR 分析

为分析采用超声辅助混合和常温环己烷添加混合催化剂中化学元素组成及元素状态差异, 研究采用 XPS 进行了分析, 如图 5 所示. 由图可知, 两种光催化剂样品均含有 O、Bi、V 和 Ti 元素^[35], 无实质性差异. 图 5(a) 为 O 1s 能谱图, 特征峰位于 529.8 和 533.4 eV 归属于晶格氧, 而位于 531.9 eV 特征峰对应于表面吸附氧. 结果表明, 采用超声辅助混合所制 BiVO₄(NaOH)-TiO₂ 光催化剂中晶格氧含量相对增加, 其表面吸附氧含量低于常温环己烷添加混合所制样品^[36]. 图 5(b) 为 Bi 4f 能谱图, 研究发现位于 159.5 和 164.8 eV 特征峰分别归属于 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 两峰间的结合能差值约为 5.3 eV, 表明 Bi 在两种催化剂中的价态均为+3. 图 5(c) 为 Ti 2p 的 XPS 能谱图, 特征峰分别位于 458.7 和 464.4 eV 归属于

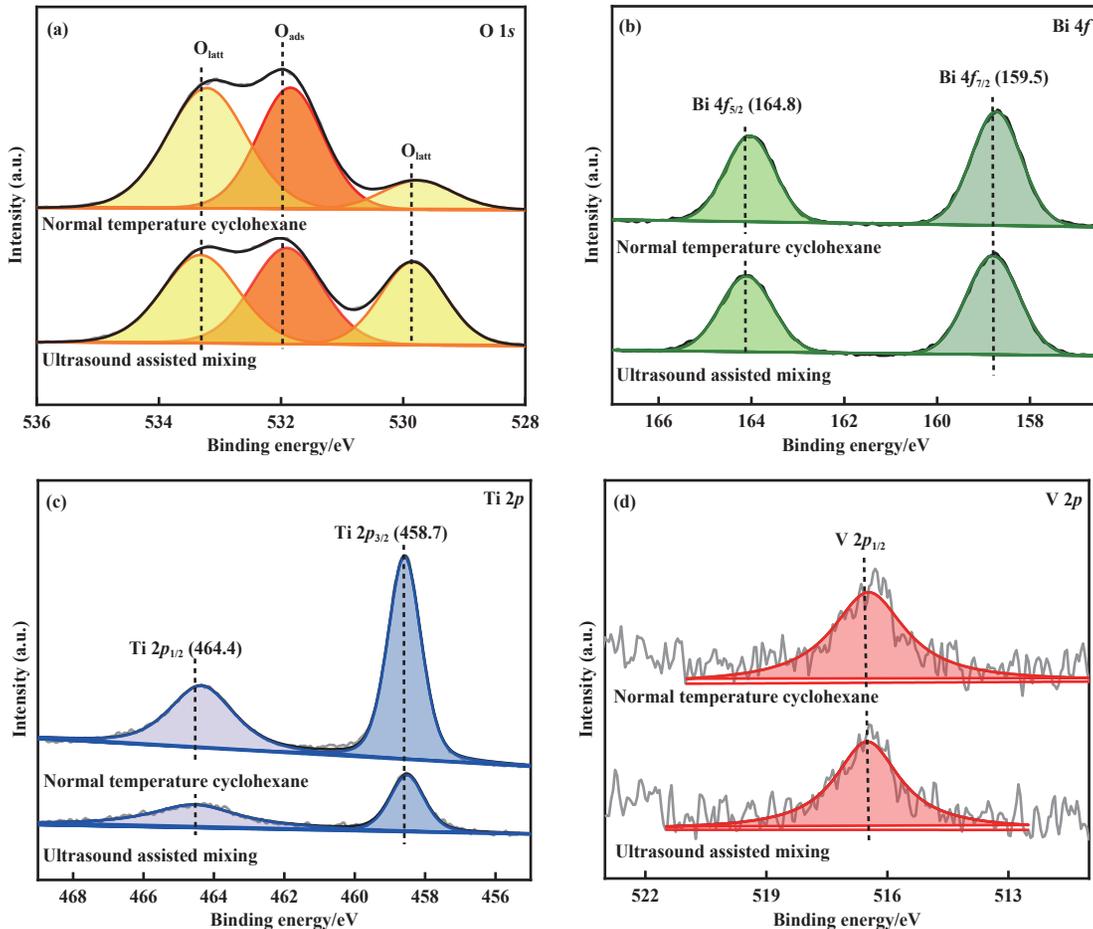


图 5 催化剂 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectrum of catalysts

Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$, 与 TiO_2 中 Ti^{4+} 相匹配. 由图 5(d) 可知, 位于 517.1 eV 处特征峰归属于单斜相 BiVO_4 中 V^{5+} 诱导的 V $2p_{3/2}$, 证实了 V 的价态为 +5. 上述结果表明, 两种混合方式除晶格氧和表面氧含量发生轻微变化外, 无实质性差异. 为阐明 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 超声物理混合光催化剂降解甲醛途径和机理, 实验研究了参与光催化氧化反应的活性物种, 如羟

基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 等, 其结果如图 6 所示. EPR 分析同时确认了 BiVO_4 和 TiO_2 上均有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在, 且随着 BiVO_4 和 TiO_2 超声物理混合, 其 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 信号增强, 而 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{O}_2^-$ 信号减弱, 表明 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$, 其次是 $\cdot\text{O}_2^-$, 大量 $\cdot\text{OH}$ 的存在提升了催化剂的光催化氧化活性.

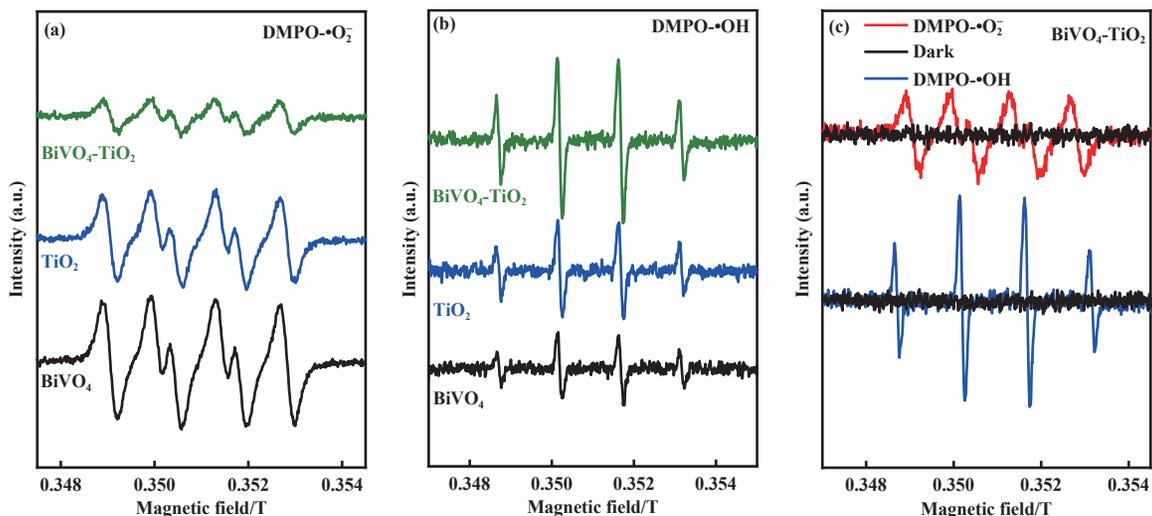


图 6 催化剂 EPR 谱图

Fig.6 EPR spectra of catalysts

2.2 催化剂性能

表面活性剂对 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂氧化性能的影响如图 7(a) 所示. 由图可知, 纯 TiO_2 和 BiVO_4 均显示出较差的氧化性能, 其中 BiVO_4 最差, 其 48 h 甲醛去除率仅为 22.1%, 而以 NaOH 为表面活性剂所制 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 性能最佳, 其去除效果在 48 h 甲醛浓度由 $1.069 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至 $0.125 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 甲醛去除率达 88.3%, 明显优于 TiO_2 , 其中 $\text{BiVO}_4(\text{PVP})\text{-TiO}_2$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{CTAB})\text{-TiO}_2$ 光催化氧化性能较差, 甲醛去除率低于 35%, 这可能与大分子 PVP 和 CTAB 促进了 BiVO_4 晶体的生长, 粒径增大, 比表面积降低有关. 上述实验表明, 经机械物理混合所制的 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 是一种可行的高效去除甲醛光催化剂.

为研究考察 BiVO_4 掺入量对 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 催化剂氧化性能影响, 研究将 BiVO_4 掺入量 (质量分数) 设置在 5%~50% 间, 且经物理搅拌混合而成, 其甲醛氧化活性如图 7(b) 所示. 研究发现, 催化剂氧化活性随着 BiVO_4 掺入量的增加先增加后降低, 其中 BiVO_4 掺入量 (质量分数) 为 10% 时最

佳, 其次是 20% 和 30% 掺入量 (质量分数), 而 5%、40% 和 50% 掺入量 (质量分数) 所制催化剂其氧化甲醛活性大幅降低, 这可能与过高 BiVO_4 掺入量导致光生电子和空穴的复合几率提高有关, BiVO_4 可作为光生电子和空穴的复合中心, 而过低的掺入量导致催化剂可见光响应降低, 这均不利于催化剂氧化性能的提升. 因而, 适当比例的 BiVO_4 掺入量可有效促进催化剂对可见光的吸收、形成异质结结构以及光生电子的分离, 实现对甲醛的高效催化氧化.

实验研究考察了混合方法对 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂氧化性能的影响, 如图 7(c) 所示. 研究发现, 采用超声辅助混合或添加环己烷并加热所制 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂的氧化甲醛活性优于经物理搅拌混合而成催化剂, 其中超声辅助混合所制催化剂性能最佳, 其 48 h 甲醛浓度由 1.050 降低至 $0.030 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 远低于室内甲醛国家标准 ($0.08 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$), 甲醛去除率高达 97.1%, 而采用添加环己烷并自然挥发混合所制催化剂性能较差, 这可能归咎于未充分挥发的环己烷占据活性位点致使催化剂吸附甲醛性能降低. 研究表明, 采用复合方式所制的 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 明显劣

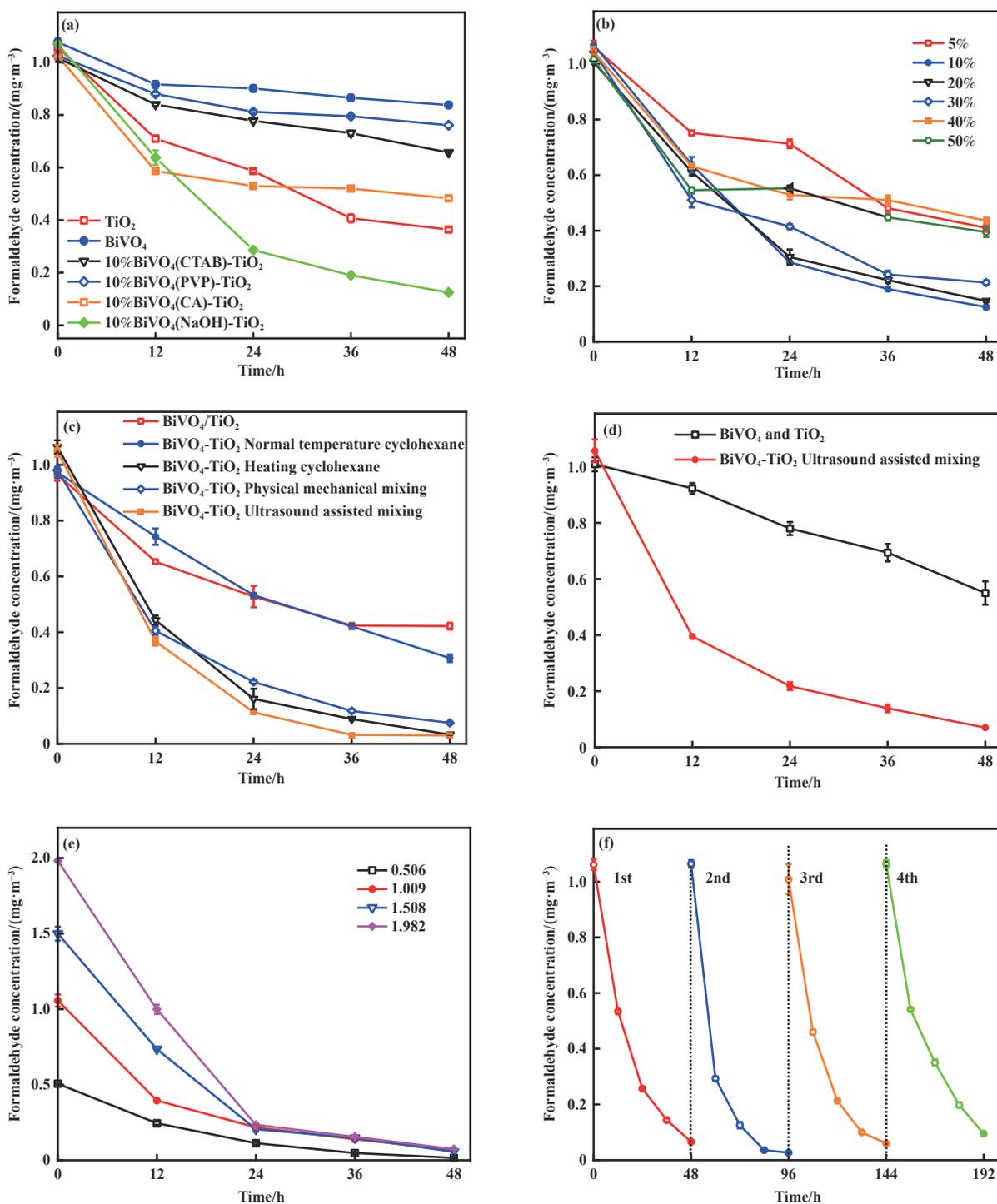


图 7 表面活性剂 (a)、BiVO₄ 掺入量 (b)、混合方式 (c)、测试方式 (d)、甲醛初始浓度 (e) 对催化剂氧化性能的影响;
(f) BiVO₄-TiO₂ 催化剂稳定性实验

Fig.7 Effects of the surfactant (a), BiVO₄ incorporation (b), mixed method (c), test method (d) and HCHO initial concentration (e) on the oxidation performance of BiVO₄-TiO₂ catalysts; (f) Stability results of the BiVO₄-TiO₂ catalyst

于采用混合方式所制 BiVO₄-TiO₂, 这归咎于复合方式所制的 BiVO₄/TiO₂ 中 BiVO₄ 抑制了 TiO₂ 晶体的生长致使比表面积降低以及 BiVO₄ 被包裹于 TiO₂ 内部, 无法充分发挥其可见光吸收能力. 综上所述,

采用超声辅助混合所制催化剂性能最佳, 且方法简便实用、安全可靠、无二次污染.

上述实验结果表明, 采用超声辅助混合所制 BiVO₄-TiO₂ 催化剂具有良好的催化氧化活性, 为验

证结果可靠性,实验将 0.04 g BiVO_4 粉末分别置于两个同等直径的培养皿,并同时置于反应器内进行测试,并与经超声辅助混合所制 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂 (0.4 g) 相比较,其结果如图 7(d-e) 所示. 研究发现,将 BiVO_4 和 TiO_2 分开,其反应器内甲醛浓度由 1.009 降低至 $0.550 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,去除率仅为 45.5%,明显劣于经超声辅助混合所制 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂,表明 BiVO_4 与 TiO_2 间发生协同作用,形成了异质结结构,产生协同作用,提升了光生电子和空穴的分离,进而显著提升其氧化性能. 实验同时考察了其甲醛浓度对催化剂氧化性能的影响. 研究发现,当甲醛浓度提升至 1.508 和 $1.982 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,经超声辅助混合所制催化剂 48 h 可将甲醛降低至 0.056 和 $0.073 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,甲醛去除率均为 96.3%;当甲醛浓度降低至 $0.506 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,经超声辅助混合所制催化剂 48 h 可将甲醛降低至 $0.016 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,甲醛去除率达 96.8%,催化剂在不同甲醛初始浓度条件下均展示出优异的氧化性能. 图 7(f) 为经超声辅助混合所制 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂稳定性测试. 由图可知,催化剂经 4 次稳定性测试,其氧化活性有所降低,但整体展示极高的甲醛去除率,无显著活性降低现象,甲醛去除率分别为 93.8%、97.5%、94.1% 和 91.1%,始终保持在 90% 以上甲醛催化转化率.

2.3 催化氧化反应机理分析

催化剂性能测试表明,超声辅助混合所制的 $\text{BiVO}_4(\text{NaOH})\text{-TiO}_2$ 展示出最佳的甲醛降解效率,为阐明其高效降解的原因,实验探讨了其可见光催化氧化机理,如图 8 所示. 研究发现, TiO_2 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.27 和 2.89 eV ,单斜相 BiVO_4 分别为 -1.03 和 1.2 eV , BiVO_4 的带隙比 TiO_2 更窄,且导带

边缘比 TiO_2 更负,当催化剂经可见光照射时, TiO_2 和 BiVO_4 的价带电子分别被激发并转移到其传导带,且 BiVO_4 导带中光生电子由于导带位较高,迅速转移到 TiO_2 导带中,并与吸附的 O_2 结合生成 $\cdot\text{O}_2^-$. 同时, TiO_2 价带中空穴转移到 BiVO_4 的价带,与吸附的 H_2O 结合生成 $\cdot\text{OH}$,与吸附态甲醛结合形成二氧亚甲基 (DOM) 中间物种,进一步氧化为甲醛盐,最终氧化分解为 CO_2 和 H_2O ,其中 $\cdot\text{OH}$ 被证实为主要活性物质^[37-43]. 良好的锐钛矿型 TiO_2 与 BiVO_4 能级匹配,形成异质结结构,降低光生电子和空穴复合速率,提升了催化剂催化氧化效率.

3 结论

通过 4 种表面活性剂改性处理的 BiVO_4 与 TiO_2 混合制得一系列催化剂用于可见光催化氧化气态甲醛,重点探究了表面活性剂种类、 BiVO_4 掺入量以及混合方式对 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂催化氧化性能的影响. 研究发现,经超声辅助混合所制的 $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ 具有最佳的氧化甲醛性能,48 h 内甲醛去除率高达 97.1%,甲醛浓度降低至 $0.030 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,明显优于 TiO_2 、 BiVO_4 、 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 及其它混合方式所制催化剂,且稳定性良好. 超声辅助混合所制催化剂良好的催化氧化性能归咎于 BiVO_4 均匀分散在 TiO_2 中,形成异质结结构,增强了催化剂对可见光的吸收,降低光生电荷和空穴复合速率,且较高的比表面积、增加的晶格氧含量以及更多的 $\cdot\text{OH}$ 的形成均有利于催化剂氧化性能的发挥,具有潜在的应用前景. 同时,该催化剂制备方法简便可靠、实用性强、无二次污染、且性能优异,为异质结类光催化剂制备和性能提升提供参考.

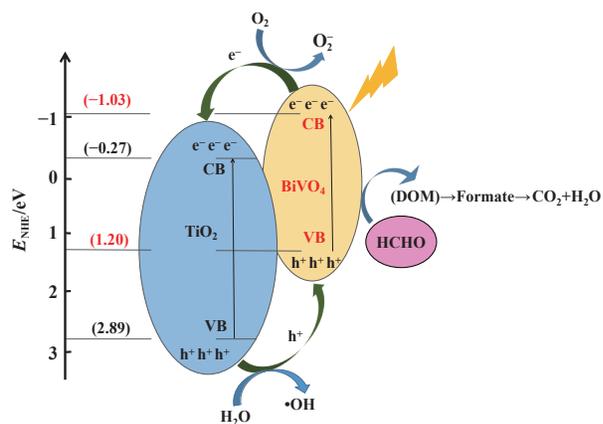


图 8 催化剂催化氧化反应机理图

Fig.8 Possible mechanism diagram of catalysts

参考文献:

- [1] Liu F, Rong S P, Zhang P Y, *et al.* One-step synthesis of nanocarbon-decorated MnO_2 with superior activity for indoor formaldehyde removal at room temperature[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **235**: 158-167.
- [2] Binas V, Stefanopoulos V, Kiriakidis G, *et al.* Photocatalytic oxidation of gaseous benzene, toluene and xylene under UV and visible irradiation over Mn-doped TiO_2 nanoparticles[J]. *J Materiomics*, 2019, **5**(1): 56-65.
- [3] Li, J Y, Dong X A, Zhang G, *et al.* Probing ring-opening pathways for efficient photocatalytic toluene decomposition[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(7): 3366-3374.

- [4] Salthammer T. Formaldehyde in the ambient atmosphere: From an indoor pollutant to an outdoor pollutant[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, **52**(12): 3320–3327.
- [5] Lee K J, Shiratori N, Lee G H, *et al.* Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent[J]. *Carbon*, 2010, **48**(15): 4248–4255.
- [6] Han Z Y, Wang C, Zou X H, *et al.* Diatomite-supported birnessite-type MnO₂ catalytic oxidation of formaldehyde: Preparation, performance and mechanism[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **502**: 144201–144201.
- [7] Wang Y Y, Ye J W, Jiang C J, *et al.* Hierarchical NiMn₂O₄/rGO composite nanosheets decorated with Pt for low-temperature formaldehyde oxidation[J]. *Environ Sci-Nano*, 2019, **7**(1): 198–209.
- [8] Huang Q, Xu L R, Xiao Y, *et al.* Application of MnCeO_x supported on palygorskite and Al(OH)₃ for HCHO oxidation: Catalytic performance and stability[J]. *J Rare Earth*, 2022, **40**(12): 1860–1869.
- [9] Zuo H M, Zhang H, Zhang X X, *et al.* Removal of formaldehyde from overactivated-carbon-fiber-loaded biological enzyme[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, **130**(4): 2619–2623.
- [10] Hou Sen(侯森). Discussion on the harm and control measures of formaldehyde in indoor environment(室内环境甲醛的危害及控制措施探讨)[J]. *Keji Feng(科技风)*, 2019(32): 226.
- [11] Jiang Hao-zhi(江浩芝), Zhao Wan-jun(赵婉君). The harm of indoor formaldehyde and its pollution(室内甲醛的危害及其污染现状)[J]. *Guangdong Chem Ind(广东化工)*, 2016, **43**(11): 189–189.
- [12] Liang Xue-song(梁雪松), Yin Ming-jie(殷明杰), Liu Xiao-qi(刘晓秋), *et al.* Research progress of formaldehyde pollution in indoor air(室内空气甲醛污染相关问题研究进展)[J]. *Chinese J Public Health Manag(中国公共卫生管理)*, 2019, **35**(3): 343–348.
- [13] Jiang K, Zhang J, Wan Y F, *et al.* Effect of amination of titanium dioxide in the TiO₂/rGO composite on the efficient photocatalytic removal of gaseous formaldehyde at room temperature[J]. *Opt Mater*, 2021, **114**: 110913.
- [14] Sahrin N T, Nawaz R, Chong F K, *et al.* Current perspectives of anodized TiO₂ nanotubes towards photodegradation of formaldehyde: A short review[J]. *Environ Technol Innov*, 2021, **22**: 101418.
- [15] Zhang G X, Sun Z M, Duan Y W, *et al.* Synthesis of nano-TiO₂/diatomite composite and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **412**: 105–112.
- [16] Li J, Zhang M, Li Q Y, *et al.* Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **391**: 184–193.
- [17] Li J P, Ren D J, Wu Z X, *et al.* Flame retardant and visible light-activated Fe-doped TiO₂ thin films anchored to wood surfaces for the photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, **530**: 78–87.
- [18] Liu S H, Lin W X. Heterostructured graphitic carbon nitride/titanium dioxide for enhanced photodegradation of low-concentration formaldehyde under visible light[J]. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2019, **378**: 66–73.
- [19] Liu Shan-hu(刘山虎), Xu Qing-feng(许庆峰), Xin Rui-min(邢瑞敏), *et al.* Advances in photocatalytic of indoor formaldehyde based on the photocatalyst TiO₂(二氧化钛光催化技术应用于室内甲醛降解的研究进展)[J]. *Chem Res(化学研究)*, 2016, **27**(4): 502–513.
- [20] Zhang Hao(张浩), Zhao Jiang-pin(赵江平). Photocatalytic degradation of formaldehyde by doped TiO₂ under simulated visible lamp(模拟可见光下掺杂 TiO₂ 对甲醛溶液光催化降解)[J]. *Chinese J Environ Eng(环境工程学报)*, 2010, **4**(10): 2259–2262.
- [21] Dutta V, Sharma S, Raizada P, *et al.* Recent progress on bismuth-based Z-scheme semiconductor photocatalysts for energy and environmental applications[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, **8**(6): 104505.
- [22] Zong L B, Cui P Z, Qin F Y, *et al.* Heterostructured bismuth vanadate multi-shell hollow spheres with high visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Mater Res Bull*, 2017, **86**: 44–50.
- [23] Pei C C, Leung W W F. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide and *o*-xylene by TiO₂/ZnO/Bi₂O₃ nanofibers: Optimization, kinetic modeling and mechanisms[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, **174**: 515–525.
- [24] Gui Ming-sheng(桂明生), Wang Peng-fei(王鹏飞), Yuan Dong(袁东), *et al.* Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite catalyst (Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型催化剂的制备及其可见光催化性能)[J]. *Chinese J Inorg Chem(无机化学学报)*, 2013, **29**(10): 2057–2064.
- [25] Suo Jing(索静), Liu Li-fen(柳丽芬), Yang Feng-lin(杨

- 凤林). Preparation of supported Cu-BiVO₄ photocatalyst and its application in oxidative remove of toluene in air(负载型 Cu-BiVO₄ 复合光催化剂的制备及可见光降解气相甲苯)[J]. *Chinese J Catal* (催化学报), 2009, **30**(4): 323–327.
- [26] Wang J Z, Li H L, Yan X R, *et al.* Synergistic enhancement of the visible-light photocatalytic activity of hierarchical 3D BiOCl₂/Br_{1-x}/graphene oxide heterojunctions for formaldehyde degradation at room temperature[J]. *J Alloys Compd*, 2019, **795**: 120–133.
- [27] Qian K, Jiang Z F, Shi H, *et al.* Constructing mesoporous Bi₄Ti₃O₁₂ with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Mater Lett*, 2016, **183**: 303–306.
- [28] Zhang J H, Li Y B, Wang L, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(4): 2305–2313.
- [29] Lee Y H, Dai Y M, Fu J Y, *et al.* A series of bismuth-oxychloride/bismuth-oxyiodide/graphene-oxide nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity and mechanism[J]. *Mol Catal*, 2017, **432**: 196–209.
- [30] Zhang C C, Han P F, Lu X P, *et al.* Preparation and photocatalytic activity characterization of activated carbon fiber-BiVO₄ composites[J]. *RSC Adv*, 2018, **8**(43): 24665–24672.
- [31] Wang X Q, Wang F, Chen B, *et al.* Promotion of phenol photodecomposition and the corresponding decomposition mechanism over g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **453**: 320–329.
- [32] Yin W Z, Wang W Z, Zhou L, *et al.* CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **173**(1): 194–199.
- [33] Tan H L, Wen X M, Amal R, *et al.* BiVO₄ {010} and {110} relative exposure extent: Governing factor of surface charge population and photocatalytic activity[J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, **7**(7): 1400–1405.
- [34] Tan N, Huang H W, He Y, *et al.* Mediator-free direct Z-scheme photocatalytic system: BiVO₄/g-C₃N₄ organic-inorganic hybrid photocatalyst with highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *Dalton Trans*, 2015, **44**(9): 4297–4307.
- [35] Sun J J, Li X Y, Zhao Q D, *et al.* Quantum-sized BiVO₄ modified TiO₂ microflower composite heterostructures: Efficient production of hydroxyl radicals towards visible light-driven degradation of gaseous toluene[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(43): 21655–21663.
- [36] Guan Z C, Wang H P, Wang X, *et al.* Fabrication of heterostructured β -Bi₂O₃-TiO₂ nanotube array composite film for photoelectrochemical cathodic protection applications[J]. *Corros Sci*, 2018, **136**: 60–69.
- [37] Chen Han-yang(陈寒阳), Li Rui-zhen(李瑞桢), Chen Yu(陈宇), *et al.* Preparation of BiOCl/BiPO₄ photocatalyst composite and its properties study(BiOCl/BiPO₄ 复合光催化剂的制备及其性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 130–140.
- [38] Sun Yue-yin(孙月吟). Study on the photocatalytic formaldehyde oxidation properties of bismuth-based oxide-doped titanium oxide composite materials(铋基氧化物掺杂氧化钛复合材料光催化氧化甲醛性能研究)[D]. Nanjing(南京): Nanjing University of Information Science & Technology(南京信息工程大学), 2023.
- [39] Zhang Xia(张霞), Yao Dan-ni(婁丹妮), Zhang Hao-yu(张灏昱), *et al.* Construction of TiO₂@C/g-C₃N₄ and its photocatalytic degradation performance of tetracycline (TiO₂@C/g-C₃N₄ 的制备及其光催化降解四环素)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2024, **38**(4): 342–351.
- [40] Wang Xiao-xiao(王潇潇), Guo Shi-long(郭世龙), Niu Zi-Yan(牛紫嫣), *et al.* Preparation of LaCoO₃ perovskite catalyst and its photocatalytic degradation of acid fuchsin and basic fuchsin(LaCoO₃ 钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解酸性品红和碱性品红的研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2024, **38**(1): 71–80.
- [41] Peng Jiang-wei(彭江伟), Jiang Zhuo-ting(江卓婷), Jiang Kui-bing(姜奎兵), *et al.* Preparation of Z-scheme g-C₃N₄/Bi/BiOBr heterojunction photocatalyst and its visible light degradation of formaldehyde gas(Z-机制 g-C₃N₄/Bi/BiOBr 异质结光催化剂制备及其可见光降解甲醛气体研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(1): 53–62.
- [42] Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C₃N₄(K/Cl 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(6): 561–570.
- [43] Li Jing(李静), Li Quan-sheng(李全胜). Synthesis and properties of two-dimensional composite photocatalyst (二维复合光催化剂的合成及其性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2024, **38**(2): 99–103.

BiVO₄-TiO₂ Synthesized by Ultrasound Assisted Mixing for Photocatalytic Oxidation under Visible Light

QIAN Zhen¹, TONG Xi², AN Guo-fang², HUANG Qiong², LI Yi-cen¹, LI Nan-wang^{1*}

(1. Jiangsu Environmental Protection Group Nantong Co., Ltd., Nantong 226000, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technologies, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environmental Monitoring & Pollution Control, School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Photocatalytic oxidation technology is widely used for the catalytic degradation of gaseous pollutants and recognized as an effective treatment technology for low concentration indoor formaldehyde pollution. TiO₂, which has strong oxidation capacity, low cost and non-toxic advantages, is the most widely used photocatalyst but can only be excited by ultraviolet light. BiVO₄ has a suitable band gap energy and diversified crystal structure, which can improve the reactivity of the catalyst in visible light. In this study, four kinds of surfactants were introduced to BiVO₄ and TiO₂ for constructing the heterojunction structure, and the effects of surfactant type, incorporation, and mixing method on the formaldehyde oxidation of BiVO₄-TiO₂ were investigated. XRD, BET, PL, UV-Vis and XPS techniques were used to analyze the microstructure and performance of the catalyst. The results showed that the BiVO₄-TiO₂ catalyst prepared with NaOH as a surfactant exhibited the best performance. The 48 h formaldehyde removal rate reached 97.1%, indicating good stability. This was attributed to its high specific surface area, rich pore size distribution and heterojunction structure formed between BiVO₄ and TiO₂ that improved carrier separation efficiency while reducing electron-hole recombination rates.

Key words: photocatalytic oxidation; heterojunction catalysts; formaldehyde; TiO₂; BiVO₄