

SiC/BiVO₄ 复合材料光催化降解亚甲基蓝^①

杨静静¹, 韦莹莹¹, 何勇平²,
江志勇¹, 韩玉花¹, 张静¹, 杨兵¹

1. 重庆化工职业学院 环境与质量检测系, 重庆 401228;

2. 中国航油集团重庆石油有限公司, 重庆 401120

摘要: 采用化学沉淀法制备了不同配比的 SiC/BiVO₄ 复合材料, 研究了在白炽灯照射下复合材料对亚甲基蓝的光催化降解性能. 结果表明: 2:1 型 SiC/BiVO₄ 复合材料的光催化降解能力最强, 光照 60 min 时亚甲基蓝的降解率达 90%; 光降解反应速率常数为 0.023 1/min, 是纯 SiC 的 22 倍. 采用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外可见-漫反射光谱(UV-Vis DRS)表征了 SiC/BiVO₄ 复合材料的结构和形貌特征, 初步分析了亚甲基蓝的光催化降解机理.

关键词: SiC/BiVO₄ 复合材料; 光催化降解; 亚甲基蓝; 降解动力学

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2018)05-0031-06

随着印染工业的快速发展, 染料废水污染问题引起了人们的广泛关注. 目前, 染料废水的主要处理方法有吸附法、化学氧化法、超声降解法、生物降解法和光催化氧化法等^[1], 其中光催化氧化法具有能耗低、降解效率高、独特优点, 越来越受到学术界和生产企业的重视. 半导体材料能够有效催化有机分子降解, 研究表明, 在合适的半导体催化剂作用下, 几乎所有有机物都可以完全转化为 CO₂ 和 H₂O^[2]. 因此, 研发半导体催化剂是光催化氧化法处理染料废水的核心问题. 目前, 人们在紫外光下催化降解有机物研究取得了重大进展, 但是紫外光在太阳光谱中的比例低于 4%, 而可见光占 43%, 研究在可见光下光催化降解染料具有现实意义. 亚甲基蓝(MB)是一种应用广泛的有机染料, 是常被用于衡量半导体材料光催化降解能力的目标物质^[3-6].

SiC 是第三代半导体的典型代表, 其晶体结构取决于所处的物理化学环境^[7]. SiC 晶型结构有 α 型和 β 型两种, α 型为六方晶型, β 型为立方晶型. 其中, β -SiC 的禁带宽度约为 2.4 eV^[8], 能够响应可见光, 且无毒、低成本, 作为催化剂已经用于光催化分解水^[9-11]和光催化还原 CO₂ 等领域^[12]. SiC 与其他材料复合是提高其光催化能力的主要手段, 如与石墨烯复合能够提高罗丹明 B 的光催化降解效率^[13-14], SiC 与 C₃N₄ 复合能够提高甲基橙的光催化降解能力^[15].

BiVO₄ 禁带宽度为 2.4 eV, 也能响应可见光, 且具有较低的价带电位, 氧化能力较强, 它与其他材料复合被广泛应用于光催化降解领域^[16-18]. SiC 和 BiVO₄ 具有匹配的导带和价带电位, 二者复合形成异质结能够促进电子空穴分离, 可以提高光催化分解水的能力^[19], 我们发现在中性或碱性环境 SiC 纳米颗粒与 H₂O 反应会导致催化剂失活^[20]. 为此, 本研究选取微米级 SiC, 采用化学沉淀法制备 SiC/BiVO₄ 复合材料, 在白炽灯照射下, 研究不同比例的复合材料催化亚甲基蓝(MB)光降解的效率和动力学特征, 初步分析

① 收稿日期: 2017-11-26

基金项目: 重庆市教委科研项目(KJ1504401).

作者简介: 杨静静(1985-), 女, 博士, 副教授, 主要从事半导体光催化材料的研制与应用研究.

通信作者: 杨兵, 副教授.

亚甲基蓝的光催化降解机理,以期丰富光催化降解染料的研究,推动光催化在处理废水方面的应用。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与材料

SiC 粉末(4~5 μm , 陕西西科博尔有限公司), NH_4VO_3 (分析纯, 中国医药集团), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 中国医药集团), 亚甲基蓝(分析纯, 中国医药集团), 实验用水为去离子水, 100 W 白炽灯。

1.2 光催化材料的制备

1.2.1 SiC 的预处理

将 SiC 粉末在马弗炉中加热至 700 $^{\circ}\text{C}$ 以除去杂质碳, 再置于质量分数为 40% 的 HF 中浸泡 24 h, 除去其表面的氧化物, 离心清洗至 pH=7, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中烘干, 待用。

1.2.2 SiC/BiVO₄ 复合材料的制备

称取硝酸铋 0.2425 g, 加 3 mL 浓 HNO_3 溶解, 加入 7 mL 去离子水, 配制成浓度为 0.05 mol/L 的溶液, 记为溶液 A; 称取 0.0585 g NH_4VO_3 , 溶于 10 mL 热水(约 90 $^{\circ}\text{C}$)中, 配制成浓度为 0.05 mol/L 的溶液, 待溶液冷却后, 磁力搅拌 15 min, 记为溶液 B。将溶液 A 缓慢倒入溶液 B 中, 用氨水调节 pH 值至 4, 在磁力搅拌下 90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 3 h, 过滤, 用去离子水洗涤至 pH=7。将过滤洗涤后的沉淀置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1 h, 再转移至坩锅中, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 4 h, 得到 BiVO_4 。

另配制溶液 A 和溶液 B 各 3 份, 在溶液 B 中分别加入 0.15, 0.3 和 0.6 g 预先处理的 SiC, 其他操作同 BiVO_4 的制备, 由此获得质量比分别为 1:1, 1:2 和 2:1 的 SiC/BiVO₄ 复合材料。

1.3 光催化降解实验

称取 0.030 g SiC/BiVO₄ 复合材料, 在不断搅拌下, 将复合材料分散于 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液中, 置于白炽灯下照射。每隔 15 min 取样, 离心后, 取上清液, 用紫外可见分光光度计测定波长为 664 nm 时的吸光度, 获得上清液中 MB 的质量浓度。

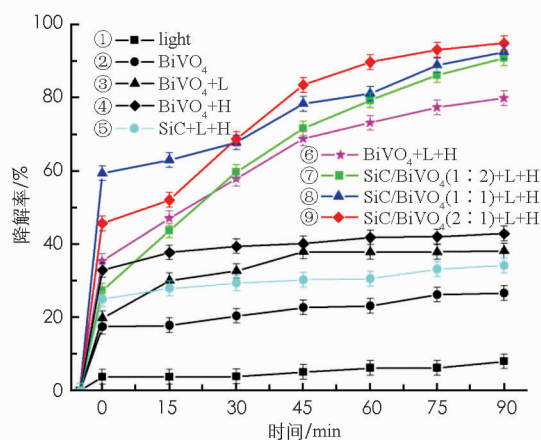
1.4 光催化材料的表征

采用场发射扫描电镜(JSM-6700F 型, 日本 JEOL 公司)观察光催化剂的微观形貌; X-射线衍射仪(X'PERT Pro 型, 荷兰 Philips 公司)观察催化剂的微观结构, 测试中以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源; 配积分球的紫外可见-漫反射光谱仪(TU-1901 型, 北京普析通用仪器公司)测定催化剂的禁带宽度。

2 结果与讨论

2.1 亚甲基蓝的光催化降解

图 1 为不同条件下亚甲基蓝的降解曲线。从图 1 可以看出, 不加光催化剂时, 白炽灯照射 90 min, MB 的降解率仅为 8% (曲线①)。在无光照条件下, 由于 BiVO_4 的吸附作用, 90 min 时 MB 质量浓度约下降 20% (曲线②); 加入双氧水, 90 min 时 H_2O_2 的氧化作用使 MB 质量浓度下降 40% (曲线④); 白炽灯照射 90 min, 不加双氧水时 BiVO_4 催化 MB 的降解率仅为 35% (曲线③); 加入双氧水降解率提高到 80% 左右 (曲线⑥), 与纯 BiVO_4 降解 140 min 时 MB 的降解率 (81.25%) 基本一致^[21], 但本研究所用的时间更短; 加入双氧水 SiC 催化 MB 的降解率为 30% (曲线⑤); 用 1:2, 1:1 和 2:1 型 SiC/BiVO₄ 复合材料时, 光照 60 min 对 MB 的降解率分别为 79%, 81% 和 90% (曲线⑦, ⑧, ⑨), 说明 SiC 与 BiVO_4 复合后, 其光催化降解性能得到显著提升, 且提高 SiC 与 BiVO_4 的复



L 表示光照, H 表示双氧水

图 1 不同条件下亚甲基蓝的降解曲线

合比有利于 MB 的光催化降解;光照 90 min 时,3 种复合材料催化 MB 的降解率均达到 90% 以上. SiC/BiVO₄ 复合材料对 MB 的光降解能力与用 BiVO₄/rGO 复合物^[22]、铁掺杂的 CdS^[21] 和碳修饰的 CaFe₂O₄ 棒状材料^[23]等材料相当.

采用一级反应动力学方程,拟合 SiC,BiVO₄ 和 SiC/BiVO₄ 复合材料光催化降解 MB 的实验数据,获得如图 2 所示的结果. 由图 2 可知,所有材料催化 MB 的降解过程均符合一级反应动力学方程. SiC,BiVO₄,1:2 型 SiC/BiVO₄,1:1 型 SiC/BiVO₄ 和 2:1 型 SiC/BiVO₄ 催化降解的速率常数分别为 0.001 3,0.019 8,0.023 1,0.019 1 和 0.028 9/min. 与 SiC 比较,复合比为 1:2,1:1 和 2:1 型的 SiC/BiVO₄ 对 MB 的光催化降解速率分别提高 17,14 和 22 倍,说明复合材料的光催化降解性能得到了显著提高.

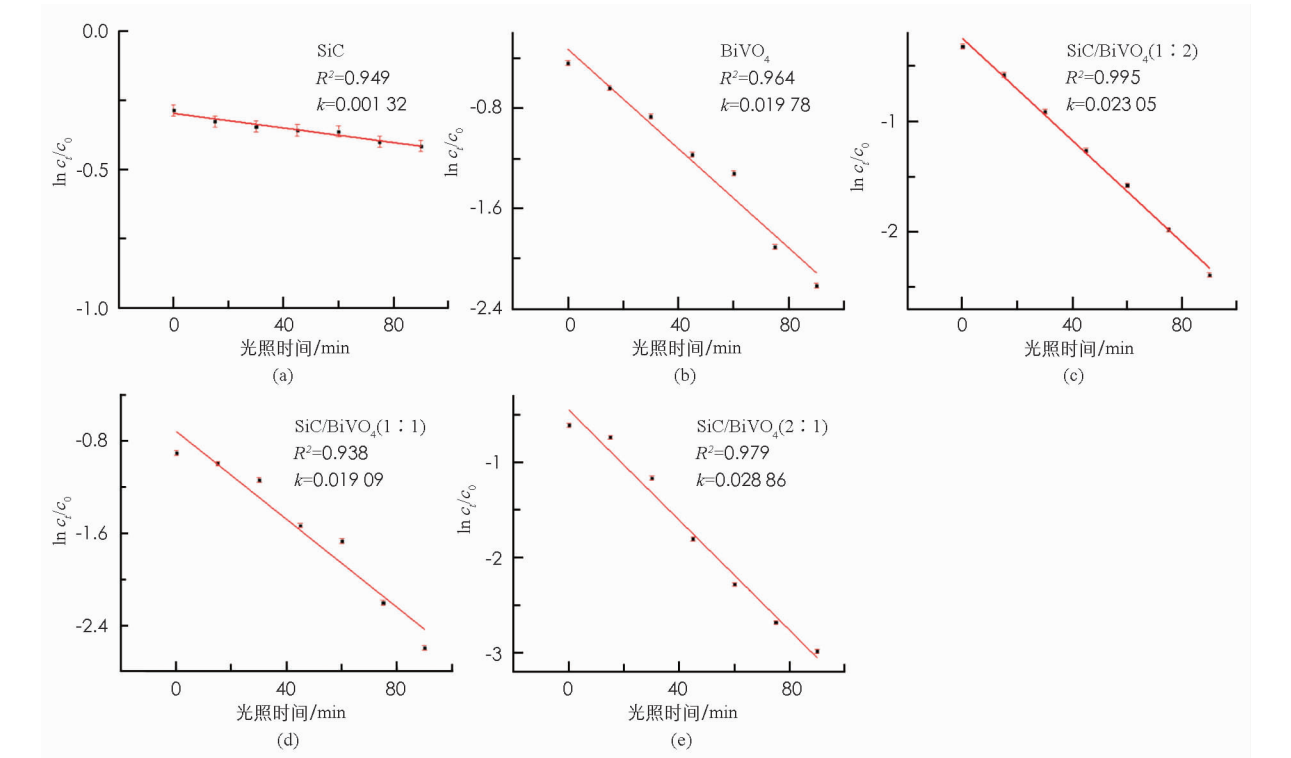


图 2 不同光催化剂降解亚甲基蓝的一级反应动力学曲线

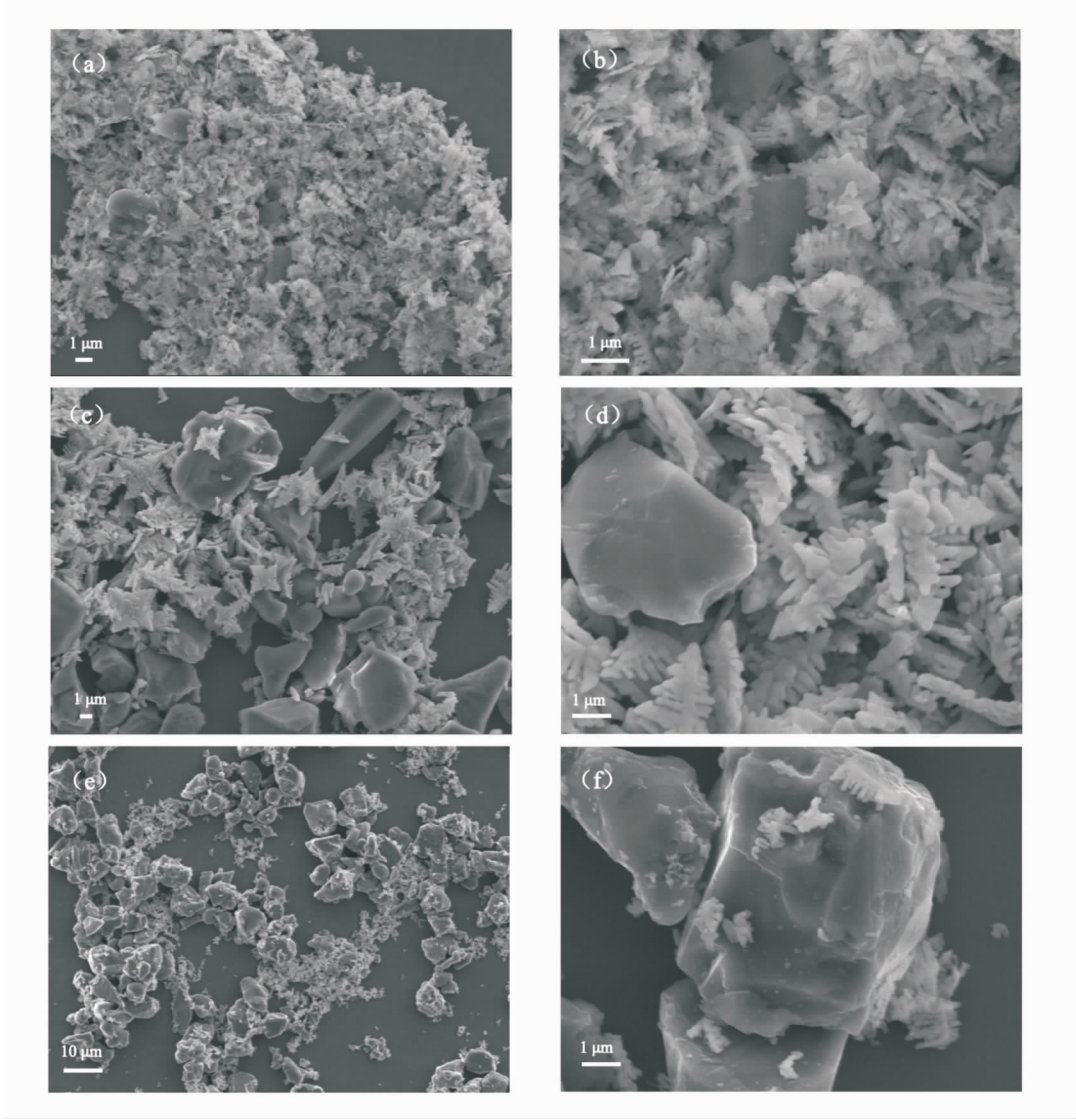
2.2 光催化材料的表征

图 3 为 3 种 SiC/BiVO₄ 复合材料的扫描电镜(SEM)图. 从图 3 看出, SiC 的粒径在 4:5 μm, BiVO₄ 团聚成鱼骨状,同时可以明显看出 SiC/BiVO₄ 复合材料中 SiC 和 BiVO₄ 的质量浓度变化(图 3a,3c 和 3e). 在 1:2 型 SiC/BiVO₄ 中, BiVO₄ 几乎完全包覆 SiC(图 3a 和 3b); 在 1:1 型 SiC/BiVO₄ 中, SiC 与 BiVO₄ 未很好地结合, 呈现相互独立的形貌(图 3c 和 3d); 在 2:1 型 SiC/BiVO₄ 中, 尽管 BiVO₄ 质量浓度较低, 却生长在 SiC 表面凹陷和边缘台阶处, 与 SiC 形成良好的接触, BiVO₄ 本身团聚形成的鱼骨状结构也比其他两个复合材料小(图 3e 和 3f).

图 4 为不同光催化材料的 X-射线衍射(XRD)图. 从图 4 看出, SiC 的晶型是 3C 立方晶型; SiC/BiVO₄ 复合材料既有 SiC 的衍射峰, 也有 BiVO₄ 的衍射峰, SiC 和 BiVO₄ 的晶型在复合过程中并未发生变化. 随着复合材料中 BiVO₄ 相对质量浓度的增加, BiVO₄ 的衍射峰强度逐渐增加, 相应地 SiC 衍射峰的相对强度逐渐减弱.

图 5 为不同光催化材料的紫外可见-漫反射光谱(UV-Vis DRS)图. 从图 5 看出, 所有光催化材料的吸收边都在可见光区. BiVO₄ 在 550~700 nm 区域几乎无吸收. 随着 SiC 比例的增加, SiC/BiVO₄ 复合材料在可见光区的吸收逐渐增强, SiC 在 550~700 nm 区域的吸收最强. SiC 的吸收边反向延长可至 540 nm(图中黑线), 对应的禁带宽度为 2.3 eV; BiVO₄ 的吸收边反向延长可至 518 nm(图中黑线), 对应的禁带宽度为 2.4 eV. SiC/BiVO₄ 复合材料的吸收边介于 SiC 和 BiVO₄ 之间, 并随着 SiC 质量浓度的增加, 呈现出靠

近 SiC 的趋势. 与 BiVO_4 相比, 2 : 1 型 SiC/BiVO_4 复合材料的吸收边发生明显红移, 从而能更好地吸收可见光, 产生更多的光生载流子.



a—b. 1 : 2 型 SiC/BiVO_4 ; c—d. 1 : 1 型 SiC/BiVO_4 ; e—f. 2 : 1 型 SiC/BiVO_4

图 3 3 种复合材料的 SEM 图

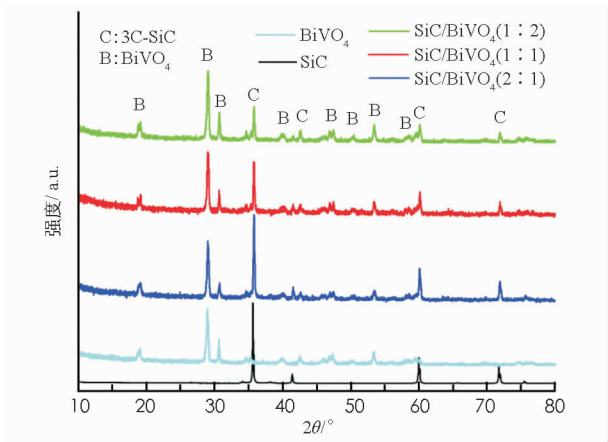


图 4 不同光催化剂的 XRD 图

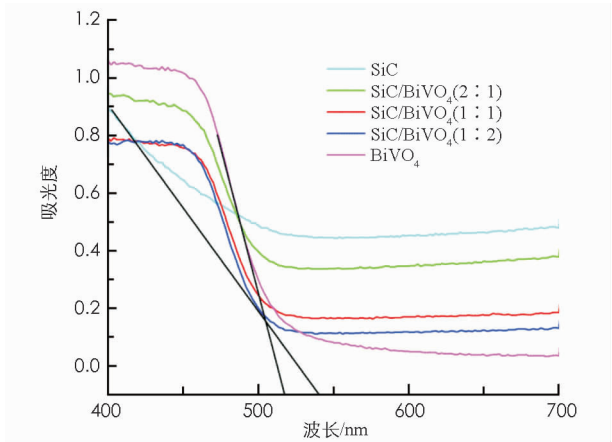


图 5 不同光催化剂的 UV-Vis DRS 图

2.3 SiC/BiVO₄ 复合材料催化降解亚甲基蓝的机理分析

基于以上表征结果,初步分析了 SiC/BiVO₄ 复合材料催化降解 MB 的机理(图 6)。在可见光照射下, SiC 和 BiVO₄ 价带上的电子都被激发到导带,由于两种半导体接触复合后形成了异质结,使得半导体表面的电子和空穴向相反方向定向移动^[24]。由于 BiVO₄ 的导电电位比 SiC 低,而 SiC 的价带电位比 BiVO₄ 高,所以电子从 SiC 向 BiVO₄ 转移,空穴由 BiVO₄ 向 SiC 转移,从而抑制表面电子和空穴的复合,延长了光生电子和空穴的寿命,进而提高光生电子和空穴的使用效率。光生电子将溶液中的溶解氧还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基,光生空穴把染料分子氧化成 $\cdot\text{MB}^+$ 自由基,两种自由基在溶液中发生反应,MB 分子被分解成 CO₂、水和一些小分子有机物。

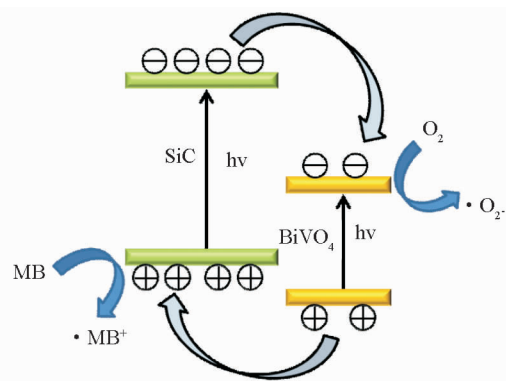


图6 SiC/BiVO₄ 复合材料光催化降解亚甲基蓝的可能机理

3 结 论

采用化学沉淀法,成功制备了 SiC/BiVO₄ 复合材料,与 SiC 比较,复合材料对亚甲基蓝的光催化降解能力得到大幅提升,其中 2:1 型 SiC/BiVO₄ 催化降解亚甲基蓝的速率常数是 SiC 的 22 倍,光照 60 min 时亚甲基蓝的降解率达到 90% 以上。复合材料中,相对质量浓度较低的 BiVO₄ 生长在 SiC 的表面凹陷和边缘台阶处,两者的良好接触形成了异质结,有利于光生电子和空穴的分离,从而提高了光催化降解能力。

参考文献:

- [1] 李海华, 孟瑞静, 赵颖, 等. 复合纳米 Pd-nZVI/GAC 材料制备及其降解亚甲基蓝研究 [J]. 水处理技术, 2016, 42(11): 18—23.
- [2] CHEN C, MA W, ZHAO J. Semiconductor-Mediated Photodegradation of Pollutants Under Visible-Light Irradiation [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4206—4219.
- [3] GANESH R S, DURGADEVI E, NAVANEETHAN M, et al. Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Rhodamine B from the Catalyst of CdS Nanowire [J]. Chemical Physics Letters, 2017, 684: 126—134.
- [4] DASSANAYAKE R S, RAJAKARUNA E, ABIDI N. Preparation of Aerochitin-TiO₂ Composite for Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(8): 45908.
- [5] 谢倩, 赵秀兰. TiO₂/AC 负载型光催化剂的制备及光催化性能的研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2011, 33(3): 63—67.
- [6] 蔡万玲, 张玉英. MoO₃ 纳米球的水热合成与光催化性能 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2011, 33(3): 45—49.
- [7] CASADY J B, JOHNSON R W. Status of Silicon Carbide (SiC) as a Wide-Bandgap Semiconductor for High-Temperature Applications: A Review [J]. Solid-State Electronics, 1996, 39(10): 1409—1422.
- [8] ARISTOV V Y. β -SiC(100) Surface: Atomic Structures and Electronic Properties [J]. Physics-Uspekhi, 2001, 44(8): 761—783.
- [9] WANG D, PENG Y, WANG Q, et al. High-Efficient Photo-Electron Transport Channel in SiC Constructed by Depositing Cocatalysts Selectively on Specific Surface Sites for Visible-Light H₂ Production [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(16): 187—189.
- [10] YANG J, ZENG X, CHEN L, et al. Photocatalytic Water Splitting to Hydrogen Production of Reduced Graphene Oxide/SiC Under Visible Light [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(8): 1—4.
- [11] PENG Y, HAN G, WANG D, et al. Improved H₂ Evolution Under Visible Light in Heterostructured SiC/CdS Photocatalyst: Effect of Lattice Match [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14409—14417.
- [12] WANG Y, ZHANG L, ZHANG X, et al. Openmouthed β -SiC Hollow-Sphere with Highly Photocatalytic Activity for Reduction of CO₂ with H₂O [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 158—167.
- [13] LU W, GUO L W, JIA Y P, et al. Significant Enhancement in Photocatalytic Activity of High Quality SiC/graphene

- Core-Shell Heterojunction with Optimal Structural Parameters [J]. RSC Advances, 2014, 4(87): 46771–46779.
- [14] ZHU K, GUO L, LIN J, et al. Graphene Covered SiC Powder as Advanced Photocatalytic Material [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(2): 192–195.
- [15] XU H, GAN Z, ZHOU W, et al. A Metal-Free 3C-SiC/g-C₃N₄ Composite with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity [J]. RSC Advances, 2017, 7(63): 40028–40033.
- [16] TIAN Y, CHANG B, YANG Z, et al. Graphitic Carbon Nitride-BiVO₄ Heterojunctions: Simple Hydrothermal Synthesis and High Photocatalytic Performances [J]. RSC Advances, 2014, 4(8): 4187–4193.
- [17] NG Y H, IWASE A, KUDO A, et al. Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(17): 2607–2612.
- [18] 李 欣, 王铁成, 屈广周, 等. 碳纳米管/钨酸铋光催化降解盐酸四环素 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2738–2742.
- [19] WANG D, GUO Z, PENG Y, et al. Visible Light Induced Photocatalytic Overall Water Splitting Over Micro-SiC Driven by the Z-Scheme System [J]. Catalysis Communications, 2015, 61: 53–56.
- [20] YANG J, YANG Y, ZENG X, et al. Mechanism of Water Splitting to Hydrogen by Silicon Carbide Nanoparticles [J]. Science of Advanced Materials, 2013, 5(2): 155–159.
- [21] 刘阳龙, 郑玉婴, 曹宁宁, 等. 水热法合成铁掺杂的硫化镉及光催化性能 [J]. 材料工程, 2017, 45(10): 12–17.
- [22] 刘乃亮, 庞 波, 理莎莎, 等. BiVO₄/rGO 的水热控制合成及其光催化性能研究 [J]. 功能材料, 2017, 48(10): 10077–10081, 10088.
- [23] LIU X, ZHANG Y, JIA Y, et al. Visible Light-Responsive Carbon-Decorated p-Type Semiconductor CaFe₂O₄ Nanorod Photocatalyst for Efficient Remediation of Organic Pollutants [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(10): 1770–1779.
- [24] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 253–278.

On Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by SiC/BiVO₄ Composite

YANG Jing-jing¹, WEI Ying-ying¹, HE Yong-ping²,
JIANG Zhi-yong¹, HAN Yu-hua¹, ZHANG Jing¹, YANG Bing¹

1. Department of Environmental and Quality Inspection, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 401228, China;

2. Chongqing Petroleum Co., Ltd., China National Aviation Fuel, Chongqing 401120, China

Abstract: This paper reports the results of the photocatalytic degradation efficiency of methylene blue under filament lamp irradiation using a composite catalyst of SiC/BiVO₄ with different mass ratios. It was found that the SiC/BiVO₄ heterostructure with the ratio of 2 : 1 exhibited the best photocatalytic degradation efficiency reaching up to 90% for 60 min irradiation, and the photo-degradation rate constant was determined to be 0.02305 min⁻¹, which is 22 times higher than that of pure SiC. Meanwhile, the good distribution of BiVO₄, strong light absorption and low carrier recombination were observed in the heterostructure by scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The results demonstrate that SiC and BiVO₄ have appropriate band-edges in forming an efficient heterojunction, which benefits for the enhanced photocatalytic degradation performance and will prove to be helpful in designing new photocatalytic systems.

Key words: SiC/BiVO₄ composite; photocatalytic degradation; methylene blue; degradation kinetics