

BiVO₄纳米星水热制备及电化学法能带结构测定

盛喜乐¹, 方娟华¹, 李小龙²

¹安徽理工大学力学与光电物理学院, 安徽 淮南

²安徽理工大学电气与信息工程学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2022年7月26日; 录用日期: 2022年8月6日; 发布日期: 2022年8月17日

摘要

采用水热法制备了BiVO₄纳米星, 并对晶体结构、形貌和光电化学性能进行了表征。结果显示制备的BiVO₄纳米星结晶性良好、形貌规则、尺寸均一, 具有良好的光降解性能和光电流响应, 可得到光电流密度值约为0.5 μA/cm²。采用电化学莫特-肖特基法测量了其平带电位为0.27 V vs. NHE, 并定量计算了导带位置为0.25 V vs. NHE, 结合光学吸收谱确定了价带位置为2.66 V vs. NHE, 最后给出了BiVO₄纳米星的能级结构图。

关键词

钒酸铋, 光电响应, 平带电位, 能带结构

The Hydrothermal Preparation and Electrochemical Energy Band Determination of BiVO₄ Nano-Star

Xile Sheng¹, Juanhua Fang¹, Xiaolong Li²

¹School of Mechanics and Photoelectric Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²School of Electrical and Information Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jul. 26th, 2022; accepted: Aug. 6th, 2022; published: Aug. 17th, 2022

Abstract

BiVO₄ nano-stars were prepared through a hydrothermal method, the crystal structure, morphol-

ogy and optical electrochemical property were characterized. The results show that BiVO₄ nano-stars own good crystallinity, regular morphology, uniform size, as well as the good photodegradation ability and photocurrent response, and the photocurrent density of about 0.5 μA/cm². The flat band potential was measured as 0.27 V vs. NHE by electrochemical Mott-Schottky method, and the conduction band position was calculated as 0.25 V vs. NHE, and the valence band position was determined as 2.66 V vs. NHE combined with optical absorption spectrum. Finally, the energy level structure diagram of BiVO₄ nanostar was given.

Keywords

BiVO₄, Photoelectrical Response, Flat-Band Potential, Energy Band Structure

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钒酸铋(BiVO₄)是一种新型可见光响应的半导体光电材料, 具有较窄的禁带宽度(2.4 eV)、化学稳定性好、无毒性等优点, 近年来被广泛应用于半导体光催化、半导体发光材料、光电探测器等研究[1]。但是块体 BiVO₄ 材料的反应动力学过程较慢、体内复合严重, 限制了其光电化学性能。为了克服这种限制, 通过不同的制备方法将 BiVO₄ 纳米化, 形成纳米线、纳米花、纳米片等, 可以有效提高其光电活性[2]。近期, 具有纳米星形结构的 BiVO₄ 光催化材料由于制备简单、比表面积大、具有高光催化活性、可扩展性强等, 被广泛报道应用于环境污染物降解和零偏压光解水反应等[3]。除此以外, 还有研究报道了基于 BiVO₄ 纳米星材料的纳米电动机, 可实现光照下运动、捕获和光降解有机物[4]。而在深入研究 BiVO₄ 纳米星材料、器件的光催化微观机理时, 需要对其能带结构进行测定, 以进一步分析光催化反应的热力学过程、电荷转移路径、化学反应活性物种等。本文采用水热法制备了 BiVO₄ 纳米星材料, 并用电化学平带电位法结合光学吸收谱测定了其能带结构。

2. 实验部分

2.1. 实验方法

采用水热法制备了钒酸铋纳米星材料, 制备方法如下: 将 120 mg 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O (CAS:177733-57-2, 阿拉丁)和 200 mg 的 Na₃VO₄·12H₂O (CAS:13721-39-6, 阿拉丁)溶解于 80 mL 去离子水中。在超声充分溶解混合以后, 将混合溶液转移到 100 mL 容积的聚四氟乙烯内衬的反应釜中。放入烘箱中 160℃温度下加热 8 小时。反应结束后, 将黄色沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 然后离心收集。再放入真空干燥箱中 60℃下干燥 10 小时获得黄色粉末即为 BiVO₄ 纳米星。

2.2. 测试和表征方法

BiVO₄ 纳米星的晶体结构采用 X 射线衍射(XRD, Smartlab SE)表征, 微观形貌由扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6700F)表征, 光学吸收谱由紫外可见分光光度计(Shimadzu UV-2600)测得。光降解罗丹明 B (CAS:81-88-9, 阿拉丁)采用氙灯光源, 在 60 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中加入 20 mg 的 BiVO₄ 纳米星材料, 每间隔 8 min 取 2 mL 溶液离心后测试其光吸收强度, 并计算浓度变化 C/C₀ 值, 其中

C_0 为初始光吸收强度。电化学瞬态光响应性能、阻抗、平带电位采用电化学工作站(CHI 650E)由三电极法测得,将 BiVO_4 纳米星粉末混入杜邦膜水溶液中并滴涂于导电玻璃(FTO)上,待干燥后用绝缘胶水封装成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的窗口作为工作电极,用金属铂片作对电极, Ag/AgCl (3.5 M KCl)作为参比电极,电解液为 0.5 M Na_2SO_4 溶液(pH = 6) (CAS:7757-82-6,阿拉丁)。所有电位都采用如下公式统一到标准氢电极(NHE)电位: $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.197 \text{ V}$ 。瞬态光响应曲线和阻抗谱测试时未加偏压,阻抗谱频率范围为 0.1 Hz 到 10 kHz,平带电位采用电化学莫特-肖特基法测得。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构与形貌分析

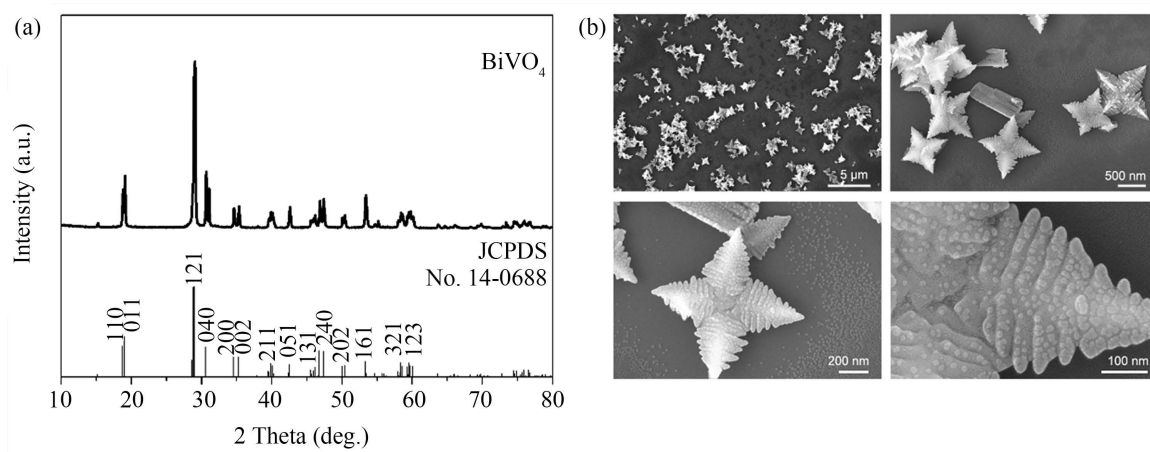


Figure 1. (a) XRD pattern and (b) SEM image of BiVO_4 nanostar

图 1. BiVO_4 纳米星的(a) XRD 图谱和(b) SEM 图像

图 1(a)所示为 BiVO_4 纳米星的 XRD 图谱,可以看到与单斜 BiVO_4 (JCPDS No. 14-0688)标准谱吻合较好。 2θ 角度为 18.66° , 18.99° , 28.95° , 30.55° , 34.99° , 35.22° , 40.04° , 42.46° , 46.71° , 50.31° , 53.24° , 58.53° 和 59.26° 分别对应 BiVO_4 的(1 1 0) (0 1 1) (1 2 1) (0 4 0) (2 0 0) (0 0 2) (2 1 1) (0 5 1) (2 4 0) (2 0 2) (1 6 1) (3 2 1) 和 (1 2 3) 晶面。图 1(b)给出了制备的 BiVO_4 纳米星的微观形貌图。可以看到, BiVO_4 晶体为规则的四角星形,每一个角都是由树枝状晶体组成。每一个 BiVO_4 纳米星尺寸约为 800 nm,较小的晶体尺寸以及晶体中树枝状结构可以有效增大 BiVO_4 的比表面积,加快与反应物接触面积和物质交换速度。

3.2. 光降解和光电化学性能分析

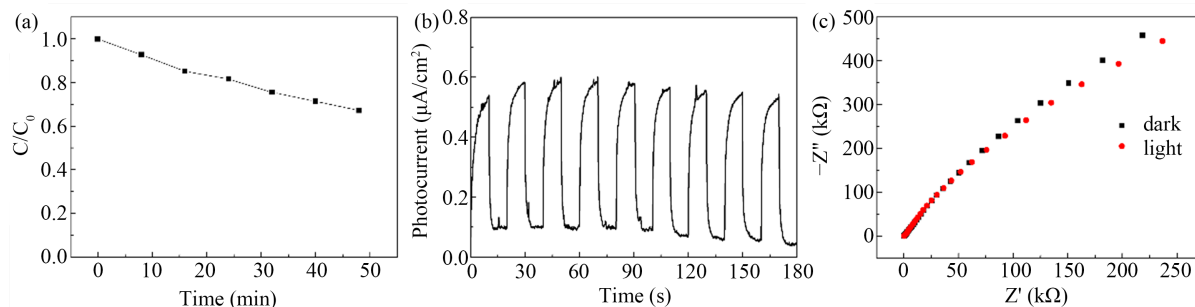


Figure 2. (a) Photodegradation curve, (b) Transient photocurrent spectrum and (c) Impedance spectrum of BiVO_4 nanostars

图 2. BiVO_4 纳米星的(a) 光降解曲线, (b) 瞬态光电流谱和(c) 阻抗谱

图 2(a)为 BiVO_4 纳米星材料降解罗丹明 B 性能曲线。可以看到, 在光照下随着时间增大, 罗丹明浓度逐渐降低, 在 48 min 时罗丹明浓度降为初始值的 64%, 说明 BiVO_4 纳米星具有较好的有机物光降解能力。图 2(b)是 BiVO_4 纳米星光电极的瞬态电流响应曲线, 测试时光源为模拟太阳光源, 且没有施加电压。随着光照的施加和移除, 光电流出现瞬间增大和降低, 反映了 BiVO_4 纳米星光电极较好的光电响应能力。由光电流最高值和最低值之差, 可得到光电流密度值约为 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。图 2(c)是 BiVO_4 纳米星光电极的阻抗谱, 可以看到在光照下该电极的阻抗显著降低。

3.3. 光学吸收性能分析

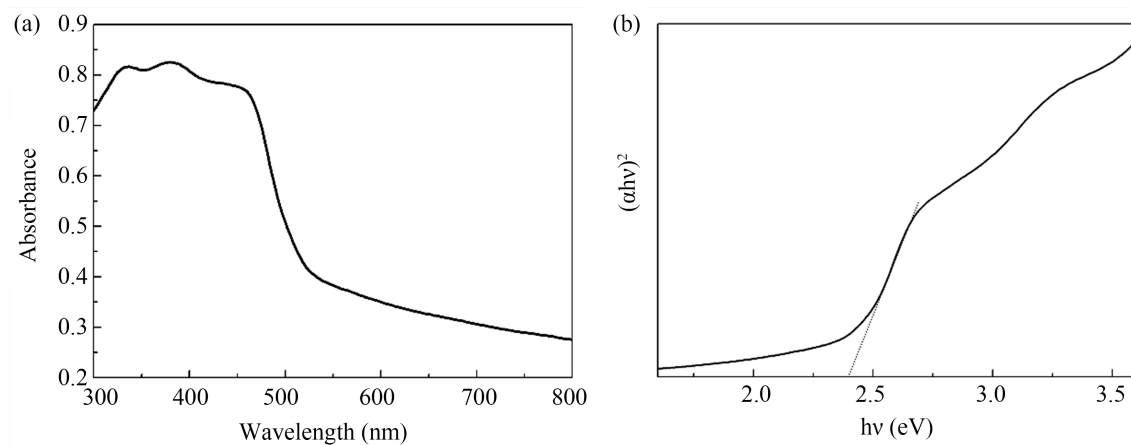


Figure 3. Optical absorption spectra of BiVO_4 nanostars

图 3. BiVO_4 纳米星的光学吸收谱

图 3(a)所示为 BiVO_4 纳米星的光学吸收谱。可以看到, BiVO_4 纳米星具有较弱的可见光吸收度, 吸收边位于 520 nm 附近, 在 480 nm 以下具有较强的光吸收能力。为了获得 BiVO_4 纳米星材料的禁带宽度值, 图 3(b)给出了换后的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 图, 其中 α 为吸收值, $h\nu$ 为激发光的能量。根据图中辅助线交点可得 BiVO_4 纳米星材料的禁带宽度为 2.41 eV。

3.4. 平带电位及能带结构分析

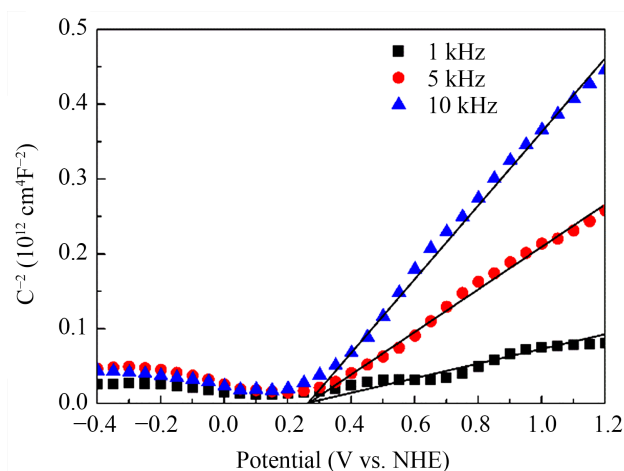


Figure 4. Mott-Schottky curves of BiVO_4 nanostars at different frequencies

图 4. BiVO_4 纳米星在不同频率下的莫特 - 肖特基曲线

BiVO_4 纳米星的平带电位由电化学莫特 - 肖特基测试获得。将光电极置入电解质溶液中, 由于半导体与电解质载流子浓度显著不同, 形成的单边突变结电容 C 可由莫特 - 肖特基公式表示如下[5]:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) [V - V_{fb}] \quad (1)$$

公式中的 e 是单位电子电量, ϵ 是相对介电常数(BiVO_4 为 35 [6]), ϵ_0 是真空介电常数, N_D 是载流子浓度(室温强电离条件下 n 型半导体载流子浓度约等于施主杂质浓度), V 是施加的电压, V_{fb} 是平带电位(即使半导体费米能级拉平到与电解质保持一致所需要的电压) [7]。由图 4 可以看到, 曲线斜率为负值, 说明 BiVO_4 纳米星为 n 型半导体。在不同频率下, 莫特 - 肖特基曲线全部相交于一点, 该点即为平带电位 V_{fb} , 由图可得该值为 0.27 V vs. NHE。由于在标准氢电极下, 平带电位与半导体费米能级 E_F 相同, 因此制备的 BiVO_4 纳米星费米能级 E_F 为 0.27 V vs. NHE。

在室温强电离区下, n 型半导体的导带能级 E_C 与 E_F 关系可由下式表示[8]:

$$E_C = E_F + k_B T \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (2)$$

其中 N_D 是载流子浓度, 可由公式(1)计算得到, 而 N_C 是导带有效状态密度, 可表示为[8]:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3)$$

其中 m^* 是导带电子的有效质量(BiVO_4 的 $m^* = 2.05m_0$ [9])。由公式(1)可计算得到载流子浓度 N_D 为 $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 由公式(3)可得 N_C 为 $7.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 带入公式(2)可得 E_C 为 0.25 V vs. NHE。最后结合光学吸收谱所得禁带宽度 E_g :

$$E_g = E_V - E_C \quad (4)$$

可得 BiVO_4 纳米星价带边位置 E_V 值为 2.66 V vs. NHE。最终可得能级图如图 5 所示。

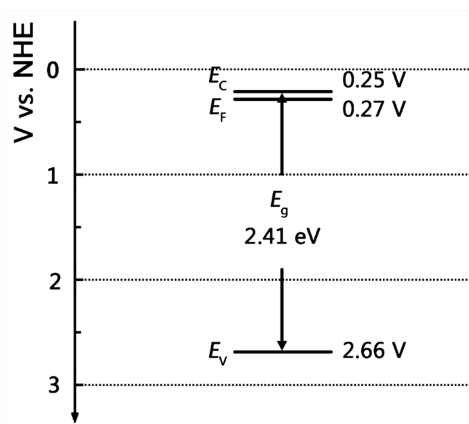


Figure 5. Energy level structure diagram of BiVO_4 nanostar
图 5. BiVO_4 纳米星的能级结构图

4. 总结

本文采用水热法制备了 BiVO_4 纳米星半导体材料, 表征结果显示其结晶性良好、形貌规则、尺寸均一, 性能测试展示了良好的光降解性能和光电流响应。采用电化学莫特 - 肖特基法测量了其平带电位,

并计算了导带位置, 结合光学吸收谱确定了其价带位置, 最后给出了 BiVO_4 纳米星的能级结构图。

致 谢

本论文受到大学生创新创业训练计划项目(202110361100)和安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2020A0330)资助。作者向指导教师郑灵程老师致以诚挚的谢意!

参考文献

- [1] 刘景景, 赵伟. 稀土改性钒酸铋光催化材料的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2021(11): 2081-2095.
- [2] 陈锦森, 刘咏鸽, 陆建兵. 光催化剂钒酸铋 BiVO_4 研究进展[J]. 生物化工, 2020(6): 143-146.
- [3] Hu, J.D., Chen, C., Zheng, Y., Zhang, G.P., Guo, C.X. and Li, C.M. (2020) Spatially Separating Redox Centers on Z-Scheme $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiVO}_4$ Hierarchical Heterostructure for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Small*, **16**, 2002988. <https://doi.org/10.1002/sml.202002988>
- [4] Villa, K., Novotný, F., Zelenka, J., Browne, M.P., Ruml, T. and Pumera, M. (2019) Visible-Light-Driven Single-Component BiVO_4 Micromotors with the Autonomous Ability for Capturing Microorganisms. *ACS Nano*, **13**, 8135-8145. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b03184>
- [5] Cardon, F. and Gomes, W.P. (1978) On the Determination of the Flat-Band Potential of a Semiconductor in Contact with a Metal or an Electrolyte from the Mott-Schottky Plot. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **11**, L63-L67. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/11/4/003>
- [6] Sarkar, S. and Chattopadhyay, K.K. (2012) Size-Dependent Optical and Dielectric Properties of BiVO_4 Nanocrystals. *Physica E*, **44**, 1742-1746. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2011.11.019>
- [7] 崔晓莉. 半导体电极的平带电位[J]. 化学通报, 2017(12): 1160-1175.
- [8] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2016: 66-74.
- [9] Sarker, H.P., Rao, P.M. and Huda, M.N. (2019) Niobium Doping in BiVO_4 : Interplay between Effective Mass, Stability, and Pressure. *ChemPhysChem*, **20**, 773-784. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800792>