

水热法制备 Cu 掺杂可见光催化剂 BiVO₄ 及其光催化性能研究

陈 渊^{1,2}, 周科朝¹, 黄苏萍¹, 李志友¹, 刘国聪^{2,3}

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 玉林师范学院 新材料研发和化学生物传感技术所, 玉林 537000; 3. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O、NH₄VO₃、Cu(NO₃)₂·3H₂O 为原料, 采用水热法合成了 Cu-BiVO₄ 光催化剂, 并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外漫反射(UV-Vis)等测试手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 提高前驱液 pH 值, 可得到单斜晶系白钨矿型 Cu-BiVO₄ 光催化剂, BiVO₄ 的晶型结构并未随着 Cu 掺入量的增加而改变. 光催化剂中的 Cu 元素以 CuO 和 Cu₂O 的形式存在. Cu 的引入使可见光吸收带发生红移, 吸收强度明显提高. 可见光催化降解亚甲基蓝溶液的结果表明, Cu 掺杂有利于提高 BiVO₄ 的活性. 其中 pH 值为 5.0、Cu 掺入量为 1.0wt% 的 BiVO₄ 具有最好的光催化效果, 可见光照射 60 min 后, 对初始浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液的最高降解率由纯 BiVO₄ 的 57.4% 提高到 97.8%. 并对 Cu 掺入后光催化活性提高的机理进行了分析.

关 键 词: 水热法; Cu-BiVO₄; 光催化; 亚甲基蓝; 制备
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Photocatalytic Activity of Cu-doped BiVO₄ Photocatalysts Fabricated by Hydrothermal Method

CHEN Yuan^{1,2}, ZHOU Ke-Chao¹, HUANG Su-Ping¹, LI Zhi-You¹, LIU Guo-Cong^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Advanced Materials & Chembiosensing Technology, Yulin Normal University, Yulin 537000, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cu-BiVO₄ photocatalysts were prepared by hydrothermal method using Bi(NO₃)₃·5H₂O, NH₄VO₃ and Cu(NO₃)₂·3H₂O as raw materials. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis diffusion reflectance spectra (UV-Vis). The results show that highly crystalline monoclinic scheelite structure of Cu-BiVO₄ is obtained by increasing the pH value, and the crystal structures of BiVO₄ are no change with the increasing of Cu dopant. XPS results reveal that the doped Cu species exists in the form of CuO and Cu₂O. The Cu-BiVO₄ catalyst has a significant red-shift in the absorption band in the visible region, and the absorption intensity increases greatly for the composite catalyst compared with pure BiVO₄. The Cu-BiVO₄ photocatalysts enhance the photocatalytic activities for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. When pH value is 5.0 and Cu dopant is 1.0wt%, the photocatalytic activities reach the maximum. After visible light irradiation for 60 min, the removal rate of MB by Cu-BiVO₄(1.0wt% Cu) at 10 mg/L initial concentration increases to 97.8% while the removal rate of MB by pure BiVO₄ is only 54.7%. The mechanism of enhanced photocatalytic activity is also discussed.

收稿日期: 2011-01-11; 收到修改稿日期: 2011-03-12

基金项目: 广西科学研究和开发项目(2010GXNSFB013018); 广西高校优秀人才资助项目(2009G033); 广西教育厅科研项目(200911LX368); 玉林师范学院重点科研项目(2010YJZD13; 2011YJD14)
Technology Research and Exploitation of Guangxi Province (2010GXNSFB013018); Excellent Talents in Guangxi High Education (G2009033); Programs of Education Bureau of Guangxi Province (200911LX368); Key Foundation of Yulin Normal University (2010YJZD13; 2011YJD14)

作者简介: 陈 渊(1971-), 女, 硕士, 副教授. E-mail: chenyan197191@163.com

通讯作者: 黄苏萍, 副教授. E-mail: huangsp1@mail.csu.edu.cn

Key words: hydrothermal method; Cu-BiVO₄; photocatalytic; methylene blue; preparation

BiVO₄ 的响应光波长范围可达 500 nm 以上, 可有效利用可见光进行催化分解水和有机物, 是一种受到广泛关注的新型可见光催化剂^[1-4]. 相关研究发现, BiVO₄ 的光催化性能与其晶型密切相关^[5-6]. 目前已知 BiVO₄ 的晶型有单斜晶系变形白钨矿型、四方晶系白钨矿型、四方晶系硅酸锆型三种, 其中单斜白钨矿 BiVO₄ 的能带隙较窄(2.4 eV)具有较高的可见光催化活性^[5]. 但是, 由于光生电子-空穴对的再复合导致纯单斜相 BiVO₄ 的光电子产率较低, 在可见光下降解有机物的能力还有待提高. 因此, 修饰 BiVO₄ 减少电子-空穴对的复合几率, 提高其光催化效率仍然是大家关注的焦点. 贵金属的掺杂是一种较好的改性方法, 其对光催化剂表面光生电子和空穴的复合影响显著^[7-10]. 而过渡族金属元素也是良好的助剂, 在 BiVO₄ 基光催化体系中引入适量的过渡族金属元素也能有效改善光生空穴和电子的分离效率^[11-15]. 但这些方法需要先制备纯 BiVO₄ 基体, 然后采用浸渍法将金属离子负载到 BiVO₄ 上, 步骤复杂, 且需要高温煅烧. Zhou 等^[16]利用水热-络合法制备了 Co-BiVO₄ 光催化剂, 掺入的 Co 以 CoO、Co₃O₄、Co₂O₃ 三种形式存在, 有利于光生电子和空穴对的迁移, 催化剂活性提高, 在可见光下照射 10 mg/L 甲基蓝溶液 1 h, 降解率可达 85%. Zhang 等^[17]采用水热法制备了 Ag/BiVO₄ 光催化剂, 该法可通过调节前驱液的比例控制 Ag 的掺入量, 有效减少了电子-空穴对的复合, 明显提高了对甲基橙溶液的降解效率. 上述研究为过渡族金属离子掺杂 BiVO₄ 光催化剂的水热法制备奠定了一定的基础, 但尚缺乏溶液 pH 值对掺杂效果影响的系统研究, 且用水热法一步合成 Cu 掺杂 BiVO₄ 光催化剂的研究鲜见报道.

本工作采用水热法制备 Cu 掺杂 BiVO₄ 光催化剂, 着重考察溶液 pH 值、不同 Cu 掺杂量对光催化剂结构性能的影响. 并通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外漫反射(UV-Vis)、扫描电镜(SEM)等分析方法对催化剂进行表征分析; 通过光降解亚甲基蓝溶液考察催化活性, 并探讨 Cu 掺杂增强 BiVO₄ 光催化活性的机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O), 偏钒酸铵(NH₄VO₃),

硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O), 亚甲基蓝, 无水乙醇等, 均为分析纯试剂.

1.2 样品制备

称取 10 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O(4.8507 g)溶于 5 mL 的浓 HNO₃ 中并加水稀释至 20 mL(4 mol/L), 磁力搅拌 10 min 得溶液 A; 然后称取 10 mmol(1.1698 g) NH₄VO₃ 溶于 20 mL 4 mol/L NaOH 溶液中, 用玻棒搅拌均匀得溶液 B; 再将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中并继续搅拌 30 min, 得到黄色混合液. 在搅拌中分别加入 0.62 g(5.0wt%, Cu-BiVO₄)Cu(NO₃)₂·3H₂O 到黄色混合液中, 并滴加 2 mol/L NaOH 调节混合溶液的 pH 值为 5.0, 继续磁力搅拌 30 min 后将混合物转移到有 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中密封, 控制混合溶液体积为 80 mL, 并于 180℃ 下反应 24 h, 待反应釜自然冷却后, 除去上层液体, 真空抽滤并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 在 80℃ 下真空干燥 12 h 即可得到样品.

1.3 样品表征和测试

样品的晶型和组成采用日本理学 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行分析, 工作电压 40 kV, Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154178$ nm), 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$; 由 Quanta250 型扫描电镜(SEM)观测样品的晶粒尺寸和形貌; 样品的元素存在形态采用 VG MultiLab2000 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定, 工作条件: 单色 Al K α , 功率 300 W, 能量分析器固定透能为 25 eV; 日本岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外吸收谱(BaSO₄ 作为标准参比样品).

1.4 可见光催化活性评价

用 400W 日光镝灯作为可见光光源, 以亚甲基蓝作为降解对象, 在自制带有循环冷却水的玻璃反应器中考察 BiVO₄ 样品的可见光光催化活性, 具体步骤为: 取 0.2 g 的 Cu-BiVO₄ 样品分散至 100 mL 浓度为 10 mg/L 亚甲基蓝水溶液(不调节溶液 pH)中, 得到悬浊液. 在光催化反应进行之前, 将此悬浊液置于暗箱中搅拌 30 min, 使体系达到吸附/解吸附平衡. 然后将悬浊液放到距离光源 11 cm 处光照, 磁力搅拌, 反应时间为 120 min. 每隔 30 min 用滴管取上层溶液 5 mL, 在转速为 3000 r/min 下离心 10~20 min, 取上清液用 UV-2550 紫外分光光度计在波长为 664 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值对 Cu-BiVO₄ 光催化剂结构、形貌的影响

图1是在Cu掺入量为5.0wt%,不同pH值下制备的Cu-BiVO₄光催化剂的X射线衍射图谱.从图1可以看出,当溶液pH值为3.0时得到的产物既有单斜晶系白钨矿结构(JCPDS 14-0668)的Cu-BiVO₄,也有四方晶系硅酸铈结构(JCPDS 14-0133)的混合晶相.当pH值为5.0~11.0时,所有样品的衍射峰与单斜晶系白钨矿结构BiVO₄的标准卡一一对应,没有发现任何不纯物相的存在,说明样品的纯度较高.随着溶液pH值的增大,BiVO₄的XRD衍射峰的强度有所减弱,说明样品的晶化度越来越低.在较低的pH值下(pH=3.0),Bi(NO₃)₃与H₂O反应生成的中间产物BiONO₃不易生成,从而造成产物中既有四方晶系硅酸铈结构的BiVO₄,也有单斜晶系白钨矿结构的组分.随着pH值的升高,BiONO₃的生成变得相对容易,BiVO₄的生成也随之增加,从而制得纯相单斜BiVO₄^[18].这些结果说明简单的水热法在弱酸性至碱性条件下均可制备出纯的单斜晶系白钨矿型的Cu-BiVO₄光催化剂.

图2为不同pH值下所得Cu-BiVO₄的SEM照片,图中显示溶液pH值对产物的形貌和尺寸都有较大的影响.当pH值为3.0时可观察到尺寸不同的球状样品,当pH值为5.0~11.0时,样品为不规则的碎块状,在碱性条件下还生成部分粉末状物质.随着pH值的增大,粉末状成分增多,颗粒尺寸变小,可见水热反应体系的pH对前驱体的影响至关重要.

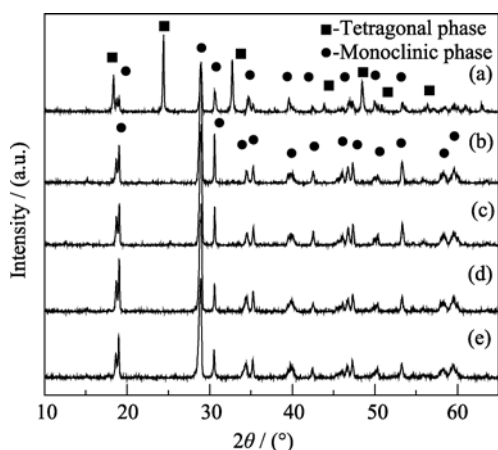


图1 不同pH值下制得的Cu-BiVO₄(5.0wt% Cu)的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Cu-BiVO₄ samples prepared under different pH values

(a) pH=3.0; (b) pH=5.0; (c) pH=7.0; (d) pH=9.0; (e) pH=11.0

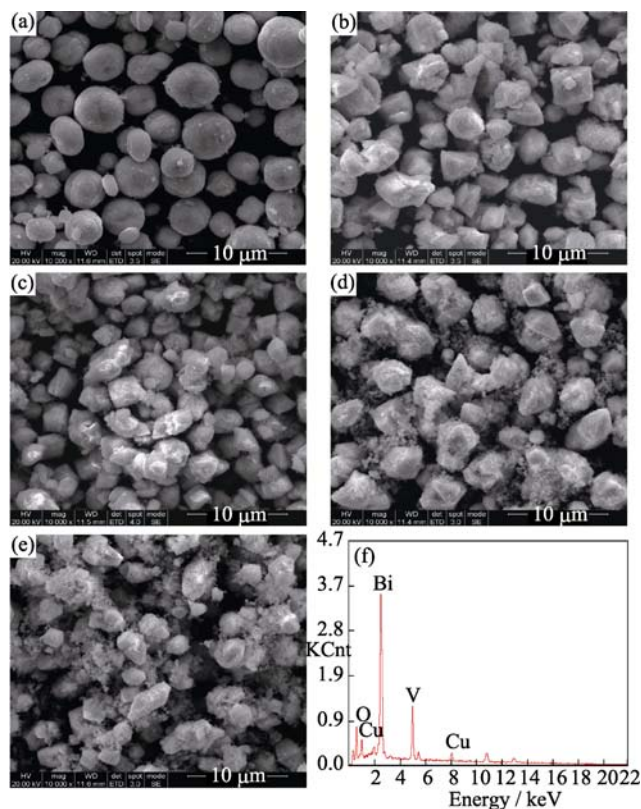


图2 不同pH下制得的Cu-BiVO₄(5.0wt% Cu)的SEM照片和EDS图谱

Fig. 2 SEM images and EDS spectrum of Cu-BiVO₄ samples prepared under different pH values

(a) pH=3.0; (b) pH=5.0; (c) pH=7.0; (d) pH=9.0; (e) pH=11.0; (f) EDS pattern of the Cu-BiVO₄ according to (c)

一般而言,水热法制备晶体包含一个从稀溶液中沉淀出固相物质的过程,这个过程基本由粒子的成核、聚集和再结晶生长构成.对于BiVO₄晶体来说,前驱体溶液的pH值,主要通过改变晶面的吸附能力以及晶体的生长速度,进而改变Cu-BiVO₄的形貌.

图2(f)为pH值为5.0下制备的样品的选区电子能谱(EDS).由EDS数据可知,样品中含有Bi、V、O、Cu四种元素,通过能谱分析软件拟合计算得出,Cu-BiVO₄粉体中Cu的掺入量为3.3wt%.样品的XRD谱图未检测到Cu元素或其氧化物衍射峰的存在,可能是由于Cu含量较低.

2.2 不同Cu掺杂量对Cu-BiVO₄光催化剂结构、形貌的影响

pH值为5.0、Cu掺入量为0、1.0wt%、3.0wt%、5.0wt%样品的XRD图谱如图3所示.从图3可以看出,不同Cu掺杂比例光催化剂的主衍射峰与纯BiVO₄的衍射峰位置一致,与BiVO₄的标准(JCPDS 14-0668)卡片相匹配,说明Cu的掺杂并没有改变BiVO₄的晶型结构,也说明在水热法下成功制得了晶化的Cu-BiVO₄光催化剂.

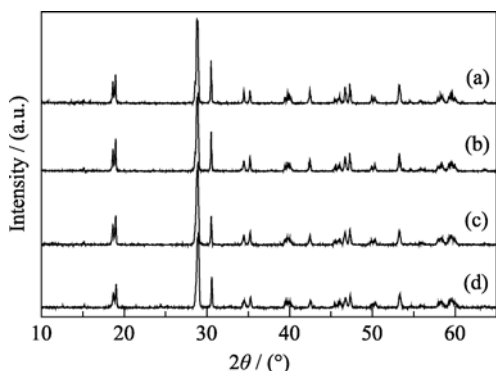


图 3 不同 Cu 掺入量 Cu-BiVO₄ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of of Cu-BiVO₄ samples doped with different Cu amounts

(a) Pure BiVO₄; (b) 1.0wt%; (c) 3.0wt%; (d) 5.0wt%

不同 Cu 掺入量 Cu-BiVO₄ 光催化剂的 SEM 照片如图 4 所示. 图 4(a)所示为 pH 值为 5.0 下制备的纯 BiVO₄ 样品, 由图可见, 未掺杂时的 BiVO₄ 样品大多数是尺寸较小的无规则形貌颗粒, 表面光滑. 图 4(b)~(d)所示为在 pH 值为 5.0 下, Cu 掺入量分别为 1.0wt%、3.0wt%、5.0wt% 时制备的 Cu-BiVO₄ 样品的 SEM 形貌. 由图可见, Cu-BiVO₄ 样品形貌与纯 BiVO₄ 样品不同, 颗粒尺寸增大, 表面粗糙并伴随少量的粉末, 且随着 Cu 掺入量的增加, 粉末状物质也增加, 表明样品对有机物的吸附能力增加. 一般来说, 样品的吸附能力增加, 会增加可见光的催化活性, 可有效抑制光生电子空穴对的复合^[1,19].

2.3 Cu-BiVO₄ 光催化剂元素形态分析

为了确定 BiVO₄ 光催化剂中元素的化学结合价态, 对 pH 值为 5.0、Cu 掺入量为 5.0wt% 的 BiVO₄

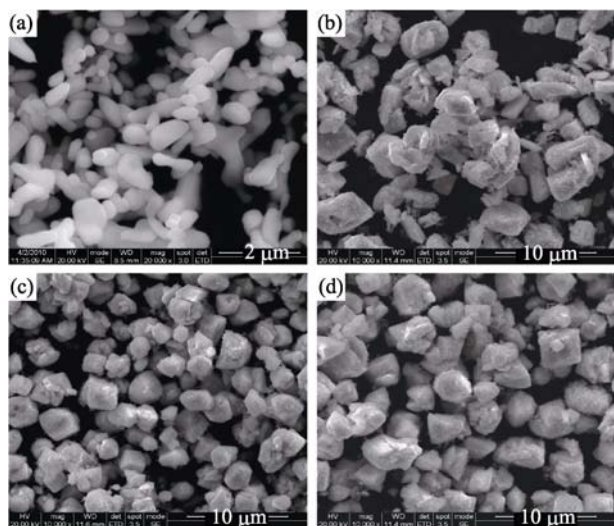


图 4 不同掺 Cu 量 Cu-BiVO₄ 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Cu-BiVO₄ samples doped with different Cu amounts

(a) Pure BiVO₄; (b) 1.0wt%; (c) 3.0wt%; (d) 5.0wt%

样品进行 XPS 分析, 如图 5 所示. 图 5(a)为 Cu-BiVO₄ 样品的宽程扫描谱, 从图中可以看出, 样品表面主要存在 Bi、O、V、Cu、C 等元素, 其中 C 元素来自仪器本身和环境的干扰. 图 5(b)为 Bi 元素的高分辨谱图, 从图中可以看出 Bi4f 的光电子峰是由两个肩峰组成, 其结合能分别为 159 和 164 eV, 这与晶格结构中 Bi³⁺的结合能一致. 图 5(c)中 V2p 轨道的光电子峰结合能为 516 eV, 对应着 BiVO₄ 中的 V⁵⁺. 图 5(d)中位于 529.6 eV 的峰代表表面羟基或缺陷氧化物键中的氧, 催化剂表面的羟基是影响光催化活性的关键因素, 羟基含量增多, 有利于 ·OH 自由基的生成, 有利于量子化效率的提高, 从而使催化剂的催化活性得到有效提高^[20]. 图 5(e)为 5.0wt% Cu-BiVO₄ 中 Cu2p 的 XPS 高分辨谱. 结合能为 933 和 953 eV 的一对峰分别对应于 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}. 通过对结合能 925~940 eV 的峰进行拟合发现 Cu-BiVO₄ 中 Cu 元素有两种化学状态, 图中结合能为 933.6 eV 处出现的 Cu2p_{3/2} 峰与图中出现的一个“shake-up”峰是与 O 相联的 Cu 的特征 XPS 峰, 说明 Cu-BiVO₄ 样品中一部分 Cu 元素以 Cu²⁺ 存在且与 O 原子相联, 即以 CuO 形式存在. 结合能为 932.0 eV 处出现的 Cu2p_{3/2} 峰是与 O 相连的 Cu⁺ 的特征 XPS 峰, 说明 Cu-BiVO₄ 样品中的另一部分 Cu 元素以 Cu⁺ 形式存在且与 O 原子相联, 即以 Cu₂O 形式存在^[21].

2.4 不同 Cu 掺入量 Cu-BiVO₄ 的光吸收性能分析

图 6 为不同掺入 Cu 含量的 Cu-BiVO₄ 粉体的紫外-可见漫反射(UV-Vis)光谱图. 由图 6(a)可知, BiVO₄ 样品在 400~500 nm 的可见光区有明显的吸收, 即 BiVO₄ 本身具有一定的可见光吸收性能, 而在高于 500 nm 时其吸光度明显变弱, 说明纯 BiVO₄ 的吸收带边在 500 nm 附近. 掺 Cu 后的紫外漫反射谱图在可见光区的吸收明显增强, 吸收边发生了红移, 这可能是由于 Cu 离子的 d 轨道电子跃迁至 BiVO₄ 的导带上所致. 所有的吸收曲线均呈典型的阶梯特征, 这主要是由于 BiVO₄ 能带中电子受到光激发, 由价带跃迁到导带造成的. BiVO₄ 半导体材料的光吸收边遵循:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中 a 为光吸收系数, ν 为光频率, h 为普朗克常数, A 为常数, E_g 为能带隙. 依据上述公式做光吸收系数 $(ah\nu)^2$ 对能量 $(h\nu)$ 变化关系图, 可以获得样品的直接禁带宽度. 根据图 6(b)所示的光吸收系数 $(ah\nu)^2$ 对能量 $(h\nu)$ 变化关系图, 可以估算出未经掺杂的 BiVO₄

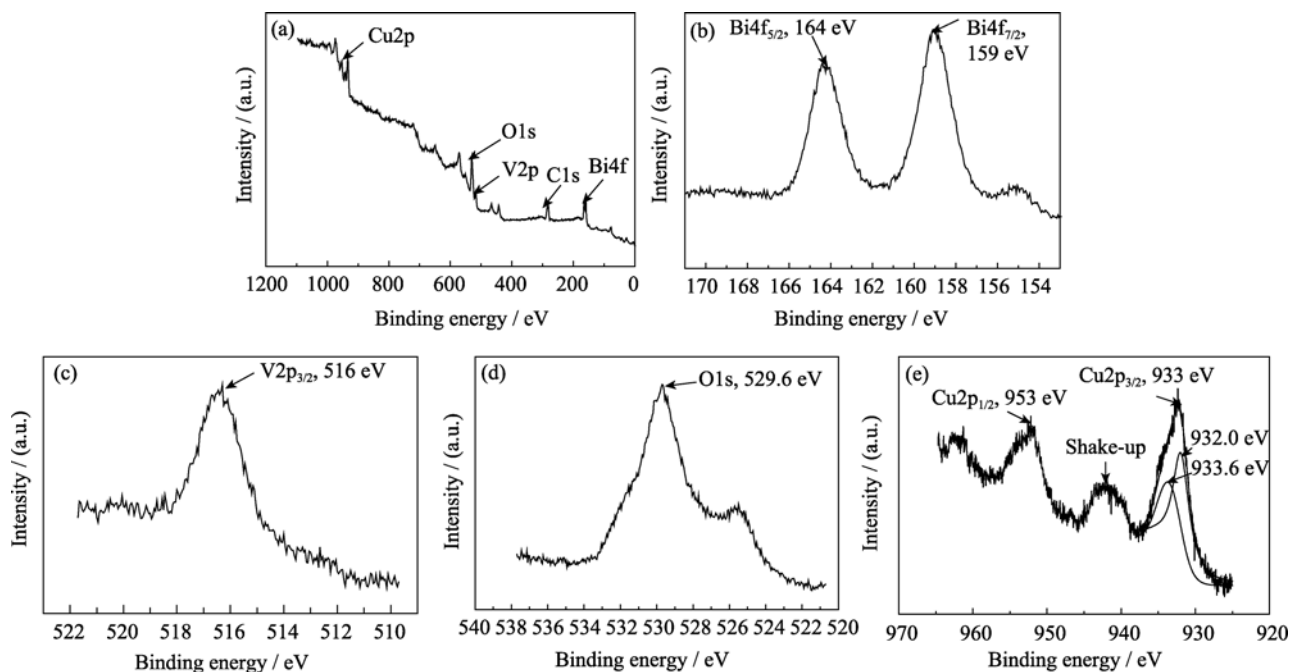


图 5 Cu-BiVO₄(5.0wt% Cu)的 XPS 图谱
Fig. 5 XPS spectra of Cu-BiVO₄ (5.0wt% Cu)
(a) Survey spectrum; (b) Bi4f; (c) V2p; (d) O1s; (e) Cu2p

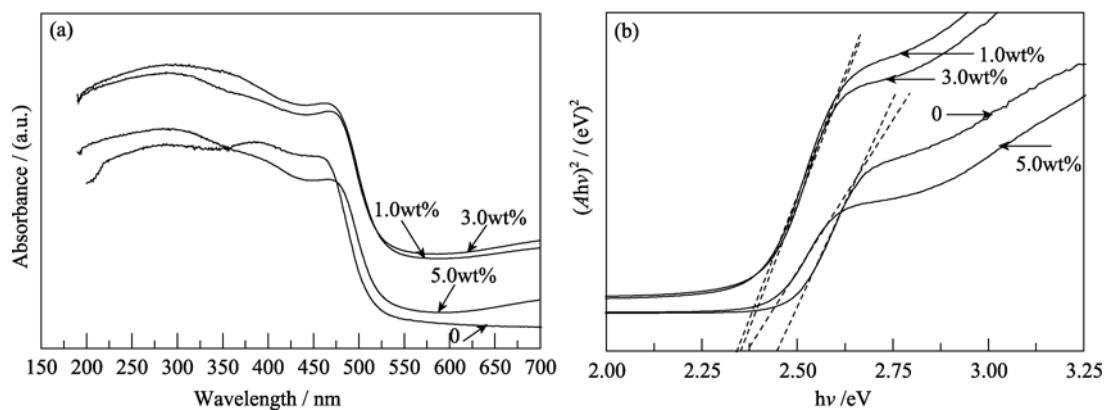


图 6 (a)不同 Cu 掺入量 Cu-BiVO₄ 的紫外吸收光谱, (b) Cu-BiVO₄ 光催化剂的禁带宽度
Fig. 6 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of Cu-BiVO₄ samples doped with different Cu amounts, (b) band gap of photocatalysts

粉体的直接禁带宽度计算值为 2.46 eV, Cu 掺入量为 1.0wt%、3.0wt%、5.0wt% 的 Cu-BiVO₄ 的直接禁带宽度分别为 2.34、2.35、2.37 eV. 由计算结果可知, 未经掺杂的 BiVO₄ 的直接禁带宽度比单斜晶系白钨矿结构 BiVO₄ 带隙(2.4 eV)要大, 这可能是纳米材料的量子尺寸效应所导致的. 但是 Cu 掺杂对 BiVO₄ 粉体光吸收性能的影响超过量子尺寸效应, Cu 掺杂的 BiVO₄ 粉体的直接禁带宽度均比单斜晶系白钨矿结构 BiVO₄ 带隙小, 且随着 Cu 掺入量增加, BiVO₄ 粉体的直接禁带宽度逐渐增大. Cu 掺杂使得 BiVO₄ 光吸收边产生红移, 减小了 BiVO₄ 的禁带宽度. 这可以提高 BiVO₄ 对可见光的吸收, 改善

其光催化活性.

2.5 Cu-BiVO₄ 光催化性能研究

纯 BiVO₄ 及不同 Cu 掺入量的 Cu-BiVO₄ 光催化降解亚甲基蓝(MB)的活性效果如图 7 所示. 从图中可以看出, 通过可见光照亚甲基蓝原液发现, 60 min 时降解率为 5.9%左右, 表明亚甲基蓝的自身光降解作用很小. 在 BiVO₄ 晶体作用下, 可见光照 30 min 后亚甲基蓝的降解率为 45.9%, 光照 60 min 可达到 57.4%, 说明单斜结构的 BiVO₄ 具有一定的可见光活性. 而掺入 Cu 后, BiVO₄ 的光催化活性得到了明显的提高. Cu 掺入量的不同, 活性提高的程度也不同. 当 Cu 掺入量为 1.0wt%时, 光催化效果

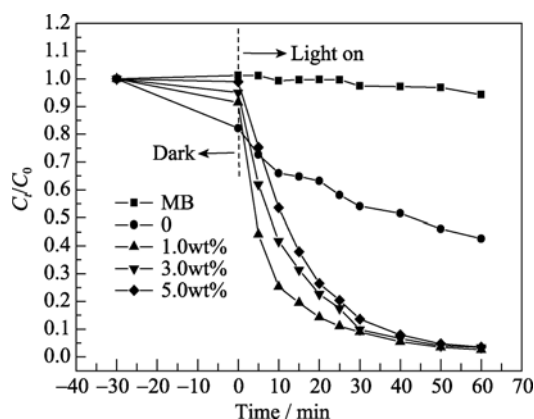


图7 Cu掺入量对Cu-BiVO₄催化剂降解MB的影响

Fig. 7 Effects of Cu dopants in the Cu/BiVO₄ on MB degradation efficiency

最高. 可见光照 10 min 时, 亚甲基蓝的降解率达到 91.0%, 光照 60 min 可达到 97.8%. 与纯 BiVO₄ 相比, 降解率提高了 40.4%. 但当 Cu 掺入量继续增加时, 催化剂的光催化活性又呈逐步降低趋势.

在金属离子掺杂的半导体光催化剂中, 杂质金属离子作为电子的有效受体, 可捕获从价带激发到导带的光生电子, 促进 BiVO₄ 微粒光生电子与空穴的有效分离, 提高 BiVO₄ 的光催化活性. 在本试验, BiVO₄ 中掺入的 Cu 以 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 两种形式共存, 据相关文献报道^[22-24], Cu²⁺ 具有未充满的核外电子排布(3d⁹), Cu²⁺ 俘获电子后更容易释放电子, 从而避免成为电子和空穴的复合中心. 且 Cu²⁺/Cu⁺ 具有较低的还原电势, 可以作为电子俘获剂捕捉光生电子, 抑制电子和空穴的复合. 因此, 掺杂的 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 作为电子俘获中心, 在俘获 BiVO₄ 的光生电子后, 又将俘获的电子转移给催化剂表面吸附的电子受体, 从而抑制了电子和空穴的复合, 提高了 BiVO₄ 的光催化效率. 此外, Cu 掺杂使得 BiVO₄ 光吸收边产生

红移, 减小 BiVO₄ 的禁带宽度, 也改善 BiVO₄ 的光催化活性. 但是, Cu 离子不仅可以作为光生电子和空穴的俘获中心, 也可以成为光生电子和空穴的复合中心. 当 Cu 离子掺入浓度过高时, Cu 离子又成为光生电子和空穴的复合中心, 导致电子和空穴复合几率增加, BiVO₄ 的光催化活降低^[25]. 因此, 最佳的 Cu 掺入量为 1.0wt%.

图 8 是亚甲基蓝溶液在光催化剂作用下随反应时间变化的吸收光谱图. 从图 8(a) 中可以看出, 在仅有 BiVO₄ 催化剂的作用下, 随着光照时间的增加, 溶液中亚甲基蓝的褪色较为缓慢, 亚甲基蓝的最大吸收波长发生略微偏移. 掺入 Cu 后, 随着可见光降解时间的增加, 亚甲基蓝溶液的吸光度强度不断下降, 最大吸收峰值明显降低, 说明亚甲基蓝溶液的浓度不断减小, 且亚甲基蓝的最大吸收波长发生了明显的偏移, 最大吸收峰逐步从 664 nm 偏移到 600 nm 左右, 如图 8(b) 所示. 亚甲基蓝吸收波长的蓝移可能是由于在可见光照射下, 亚甲基蓝发生了脱甲基反应, 形成了天青 B、天青 A、天青 C 所致^[26]. 这一现象与舒火明等^[27]研究 ZnO 掺杂 AgNbO₃ 光催化剂的结果一致.

3 结论

采用水热法合成了 Cu-BiVO₄ 光催化剂, 制备方法简单方便. 在弱酸性至碱性条件下均可制备出纯的单斜晶系白钨矿型的 Cu-BiVO₄ 光催化剂, 不同 Cu 掺入量并未改变 BiVO₄ 的晶型结构. XPS 结果说明, Cu 以 CuO 和 Cu₂O 的形式存在于光催化材料中. UV-Vis 分析说明 Cu 的掺杂有助于提高催化剂在可见光区的吸收强度, 吸收带发生红移. Cu 掺杂 BiVO₄ 对亚甲基蓝染料的光降解性能受到 Cu 掺入

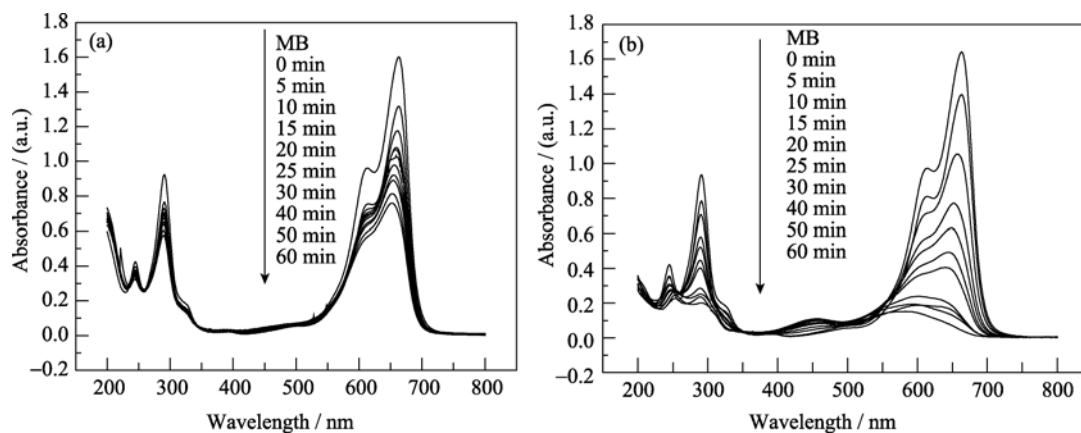


图8 可见光下MB 吸收光谱的变化

Fig. 8 Absorbance changes of MB under visible-light irradiation
(a) Pure BiVO₄ as photocatalyst; (b) Cu-BiVO₄(5.0wt%) as photocatalyst

量的影响。Cu 掺入量为 1.0wt% 的 BiVO₄ 具有最好的光催化效果, 可见光照射 60 min 亚甲基蓝的降解率可达到 97.8%, 比纯 BiVO₄ 的降解率提高了 40.4%。这是由于掺杂的 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 作为电子俘获中心, 抑制了 BiVO₄ 光生电子和空穴的复合, 从而提高了复合催化剂的光催化活性。

参考文献:

- [1] Yu J, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(16): 2163–2169.
- [2] Kohtani S, Hiro J, Yamamoto N, *et al.* Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-nalkylphenols under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 2005, **6**(3): 185–189.
- [3] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, *et al.* A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO₄ photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **252**(1/2): 120–124.
- [4] Wang F, Shao M, Cheng L, *et al.* The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(8): 1687–1691.
- [5] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A, *et al.* Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**(3): 573–586.
- [6] Kudo A, Omori K, Kato H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(49): 11459–11467.
- [7] GE Lei. Preparation and characterization of novel visible light sensitive Pt/BiVO₄ photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 449–453.
- [8] Ge L. Synthesis and characterization of novel visible-light-driven Pd/BiVO₄ composite photocatalysts. *Materials Letters*, 2008, **62**(6/7): 926–928.
- [9] Sayama K, Nomura A, Arai T, *et al.* Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(23): 11352–11360.
- [10] Zhang X, Zhang Y, Quan X, *et al.* Preparation of Ag doped BiVO₄ film and its enhanced photoelectrocatalytic (PEC) ability of phenol degradation under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1/2): 911–914.
- [11] Guillo M, Foulletier J, Dessemond L, *et al.* Electrical properties of dense Me-doped bismuth vanadate (Me = Cu, Co)PO₂-dependent conductivity determined by impedance spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(13): 2331–2344.
- [12] Xu H, Li H, Wu C, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded BiVO₄. *Materials Science and Engineering B*, 2008, **147**(1): 52–56.
- [13] Xu H, Li H, Wu C, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded BiVO₄. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(1/2): 877–884.
- [14] Long M C, Cai W M, Cai J, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. *Phys. Chem. B*, 2006, **110**(41): 20211–20216.
- [15] Jiang H, Endo H, Natori H, *et al.* Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO₄ composite under visible-light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(3): 700–706.
- [16] Zhou B, Zhao X, Liu H J, *et al.* Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO₄ (Co-BiVO₄) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**(1/2): 214–221.
- [17] Zhang A P, Zhang J J. Synthesis and characterization of Ag/BiVO₄ composite photocatalyst. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(10): 3224–3227.
- [18] 张爱平, 张进治(ZHANG Ai-Ping, *et al.*). 水热法制备不同形貌和结构的 BiVO₄ 粉末. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 2009, **58**(4): 2336–2343.
- [19] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Bahnmann, environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [20] 常琳, 刘晶冰, 王金淑, 等(CHANG Lin, *et al.*). 可见光响应的铁掺杂 TiO₂ 中空微球的制备及其光催化性能. *无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2010, **26**(5): 744–748.
- [21] Kundakovic L J, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Applied Catalysis A General*, 1998, **171**(1): 13–29.
- [22] Slamet, Nasution H W, Pumama E, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catalysis Communications*, 2005, **6**(5): 313–319.
- [23] Wu S X, Ma Z, Qin Y N, *et al.* XPS study of copper doping TiO₂ photocatalyst. *Acta Physico-Chimica Sin.*, 2003, **19**(10): 967–969.
- [24] Colón G, Maicu M, Hidalgo M C, *et al.* Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **67**(1/2): 41–51.
- [25] 索静, 柳丽芬, 杨凤林(SUO Jing, *et al.*). 负载型 Cu-BiVO₄ 复合光催化剂的制备及可见光降解气相甲苯. *催化学报(Chinese Journal of Catalysis)*, 2009, **30**(4): 323–327.
- [26] Zhang T, Oyama T, Aoshima A, *et al.* Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, **140**(2): 163–172.
- [27] SHU Huo-Ming, XIE Ji-Min, XU Hui, *et al.* Characterization and photocatalytic activity of ZnO/AgNO₃. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(9): 935–941.