

不同结构形貌 BiVO_4 的水热制备及可见光催化性能

郭 佳¹, 朱 毅², 张渊明², 李明玉³, 杨 骏²

(暨南大学 1. 生态学系; 2. 化学系; 3. 环境工程系, 广州 510632)

摘 要: 采用水热法, 无需添加剂, 通过调控反应液 pH 值和反应温度制备了不同结构和形貌的 BiVO_4 可见光催化剂. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射(DRS)和低温氮吸附等手段对样品进行表征, 结果显示: 水热温度与反应液 pH 值对晶体结构有很大影响, 180°C 水热温度和酸性条件有利于单斜相的生成. 反应液 pH 值对形貌也有很大影响, 不同条件下得到了片状、立方状、棒状等不同形貌的 BiVO_4 . 同时以亚甲基蓝为降解对象, 考察了所制备 BiVO_4 的可见光催化活性. 其中, pH 值为 2, 反应液中制备的片状单斜相 BiVO_4 具有最高的光催化活性(4 h 达 92.0%). 此外, 还考察了光催化剂量、亚甲基蓝浓度和电子受体的存在对光催化过程的影响, 结果表明: 当催化剂用量为 1.0 g/L, 亚甲基蓝浓度为 10 mg/L, KBrO_3 为电子受体时光催化效果最佳.

关 键 词: 钒酸铋(BiVO_4); 水热合成; 光催化活性; 无添加剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis and Visible-light Photocatalytic Properties of BiVO_4 with Different Structures and Morphologies

GUO Jia¹, ZHU Yi², ZHANG Yuan-Ming², LI Ming-Yu³, YANG Jun²

(1. Department of Ecology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Department of Environment Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Visible-light photocatalysts BiVO_4 with different crystal structures and morphologies were prepared via a mild additive-free hydrothermal method. The as-prepared samples were well-determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and low-temperature N_2 adsorption. The results indicated that both hydrothermal temperature and pH value of reaction solution had significant influence on the formation of crystal structures. Hydrothermal temperature of 180°C and acidic condition facilitated the formation of monoclinic BiVO_4 . The pH value of reaction solution also affected the morphologies of samples remarkably, which resulted in three different types: sheet-, cube- and rod-like shapes. All the samples were applied to the photodegradation of methylene blue (MB) under visible light and sheet-like BiVO_4 obtained in pH=2 reaction solution exhibited the best photocatalytic activity (4 h, 92.0%). In addition, influence factors of this photocatalytic system were thoroughly investigated, which included photocatalyst dosage, initial concentration and the existence of electron acceptors. The optimal photocatalytic condition was as follow: the dosage of catalyst was 1.0 g/L, the initial concentration of methylene blue was 10 mg/L, and KBrO_3 was used as electron acceptor.

Key words: bismuth vanadate (BiVO_4); hydrothermal synthesis; photocatalytic activity; additive-free

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 报道 TiO_2 光解水 后, 光催化技术引起了人们的广泛关注^[1]. 然而,

收稿日期: 2011-03-24; 收到修改稿日期: 2011-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(20676050) National Natural Science Foundation of China (20676050)

作者简介: 郭 佳(1985-), 女, 硕士, 助理实验员. E-mail: panda3782006@163.com

通讯作者: 朱 毅, 讲师. E-mail: tzhury@jnu.edu.cn

大多数报道的半导体光催化剂仅对占太阳能 4% 的紫外光有响应^[2], 这大大限制了其应用. 为了解决这一问题, 人们发展了金属或非金属掺杂^[3-4]、染料敏化^[5]等方法来拓展半导体光催化剂的光谱响应范围. 但这些方法又引起了新的问题, 比如: 掺杂半导体催化剂的掺杂中心往往成为光生电子和光生空穴的复合中心, 导致光催化活性的降低^[6]. 因此目前研究热点转向开发对可见光响应的新型窄带隙半导体催化剂, 如: CaIn₂O₄^[7]、Bi₂WO₆^[8]、AgAlO₂^[9]、Bi₂MoO₆^[10]、InMO₄ (M = Nb, Ta)^[11]等.

钒酸铋(BiVO₄)是一种稳定的半导体材料, 禁带宽度相对较窄, 可作为新型可见光响应半导体催化剂用于光解水和光解有机污染物^[12]. BiVO₄ 有多种制备方法, 如: 固态反应法^[13]、共沉淀法^[14]、化学浴沉积法^[15]、有机金属分解法^[16]、水热法^[17]等. 其中, 水热法因其条件温和可控, 引起了人们的关注. 目前有很多报道通过采用水热法并加入表面活性剂或模板剂^[18-20]制备出不同形貌和结构的 BiVO₄, 但表面活性剂或模板剂的加入使其后处理复杂, 给放大生产带来了困难^[21]. 而无添加剂水热合成不同形貌和结构 BiVO₄ 的研究报道还很有限^[22-24]. 由于 BiVO₄ 的光催化性能与晶体的结构和形貌有关^[25], 因此研究 BiVO₄ 的制备条件与结构、形貌和性能之间的关系具有重要意义, 对于提高 BiVO₄ 的可见光催化性能具有重要作用.

本工作采用水热法制备 BiVO₄, 在制备过程中不加入任何添加剂, 通过控制制备条件得到不同结构和形貌的 BiVO₄. 以制备的 BiVO₄ 为催化剂用于可见光下对亚甲基蓝溶液的光催化降解, 研究制备条件与结构、形貌和性能之间的联系, 同时考察了光催化过程中的各种影响因素.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Bi(NO₃)₃·5H₂O、NH₄VO₃、HNO₃、NaOH、无水乙醇, 均为分析纯, 实验用水为蒸馏水.

样品的物相表征采用 MSAL-XRD2 型 CuK α 辐射的 X 射线衍射仪测定, 电压 36 kV, 电流 20 mA, 扫描速度为 8°/min, 步宽为 0.02°, 扫描范围 2 θ =10°~80°. SEM 采用 JEOL JSM-6330F 扫描电子显微镜测定. 紫外-可见漫反射光谱以 BaSO₄ 为空白, 采用 Shimadzu UV25 紫外-可见漫反射仪测定. 亚甲基蓝溶液的吸收光谱由 TU1801 型紫外-可见分光光度计测定. 低温氮吸附实验采用 Tristar 3000 型比表

面测定仪测定.

1.2 BiVO₄ 催化剂制备

将 5.0 mmol (2.45 g) Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在 10.0 mL 4.0 mol/L 的 HNO₃ 溶液中, 同时将 5.0 mmol (0.58 g) NH₄VO₃ 溶解在 10.0 mL 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液中, 在剧烈搅拌下将两溶液混合形成黄色澄清溶液, 并使用 2.0 mol/L 的 NaOH 调节此溶液的 pH 值. 搅拌半小时后将前驱体溶液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯不锈钢高压釜中, 并将高压釜放入烘箱中在不同温度下进行水热反应. 反应结束后冷却至室温, 打开水热釜收集所得沉淀, 用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤三次, 80℃干燥 4 h 得到产物.

1.3 光催化活性的测定

光催化实验在玻璃夹套式恒温反应器中进行, 降解对象为 100 mL 亚甲基蓝(MB)溶液. 光源为 250 W 反射镝灯, 与液面垂直距离为 15 cm, 使用 400 nm 滤光片滤去紫外光. 反应时不断磁力搅拌, 夹层通入冷凝水, 并鼓入空气以提供反应所需氧气. 暗反应 0.5 h 达到染料与催化剂间的吸附平衡, 此后间隔时间取样, 经高速离心后测定上层清液吸光度.

亚甲基蓝溶液的紫外-可见光谱在 $\lambda=664$ nm 处溶液有特征吸收峰, 在一定范围内浓度 C 和吸光度 A 成正比, 因此可用降解率 D 来衡量亚甲基蓝的光致降解率: $D=[(A_0-A)/A_0]\times 100\%$, 式中 A_0 和 A 分别为样品的初始吸光度和降解后的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 是反应液 pH 值为 4 时, 在不同温度下水热 2 h 后所得 BiVO₄ 样品的 XRD 图谱. 从图 1 中可以看出未经加热所得的样品为无定形结构. 水热温度为 160℃时, 样品具有较好的结晶度, 除了单斜相 BiVO₄ (m-BiVO₄, JCPDS 14-0688)的特征峰, 还在 24.37°、32.68°、48.50°伴有四方相 BiVO₄ (t-BiVO₄, JCPDS 14-0133)的特征峰. 当水热温度升高到 180℃时, 样品为单一的单斜相 BiVO₄, 没有其它晶相衍射峰的存在. 这是由于单斜白钨矿结构的热稳定性优于四方锆石结构^[26], 水热温度越高, 越有利于获得热稳定性高的单斜相.

图 2 是在 180℃不同 pH 值反应液中水热 2 h 后所得产物的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 在酸性条件下(反应液 pH 值为 2、4、6)得到的是单一的单斜相 BiVO₄, 且均具有较高的结晶度. 在碱性条件下, 当反应液 pH 值为 8 时出现了四方相 BiVO₄

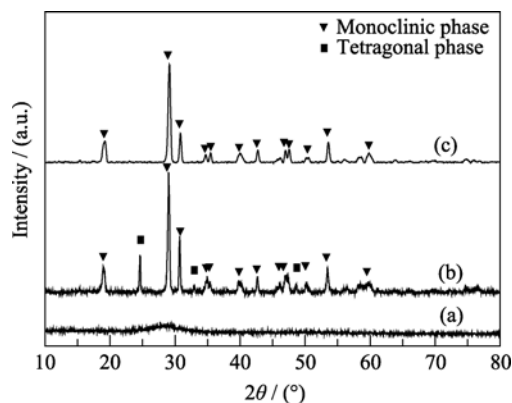


图 1 不同水热温度下制备 BiVO_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BiVO_4 obtained at different hydrothermal temperatures

(a) Room temperature, pH=4; (b) 160°C, pH=4; (c) 180°C, pH=4

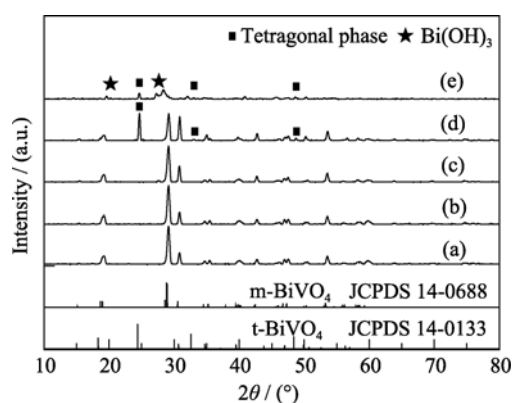


图 2 不同 pH 反应液中制备 BiVO_4 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of BiVO_4 obtained in reaction solution with different pH values

(a) pH=2, 180°C; (b) pH=4, 180°C; (c) pH=6, 180°C; (d) pH=8, 180°C; (e) pH=10, 180°C

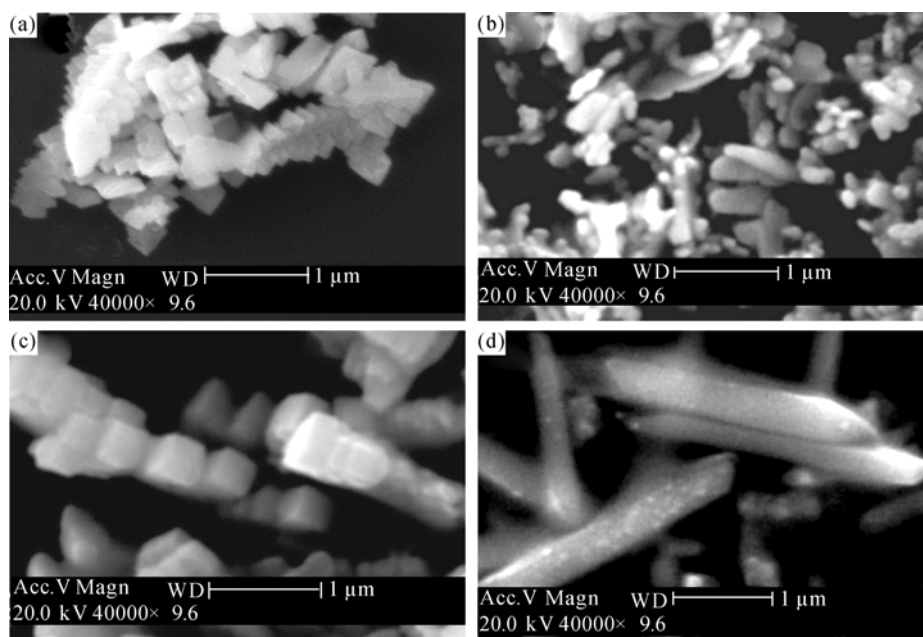


图 3 不同 pH 值反应液中制备 BiVO_4 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of BiVO_4 samples obtained in reaction solution with different pH values

(a) pH=2, 180°C; (b) pH=4, 180°C; (c) pH=6, 180°C; (d) pH=8, 180°C

特征峰. 当反应体系呈酸性时, 单斜相 BiVO_4 是热稳定相, 但随着反应液 pH 增大到弱碱性时, 在反应热力学上更倾向于形成四方相 BiVO_4 . 当碱性进一步增加到反应液 pH 值为 10 时, 单斜相 BiVO_4 峰明显减弱, 并出现了 Bi(OH)_3 的峰. 这是由于在强碱性条件下, Bi^{3+} 倾向于与 OH^- 结合形成更稳定的 Bi(OH)_3 . 通过 XRD 图谱分析可知, 反应液 pH 值会影响所制备 BiVO_4 的晶相, 酸性条件有利于高结晶度单斜相 BiVO_4 的形成, 而碱性条件下会有四方相 BiVO_4 甚至是 Bi(OH)_3 的生成.

为了考察反应液 pH 值对 BiVO_4 颗粒形貌的影响, 对所得产物进行了电镜表征. 从图 3 可以看出, 不同反应液 pH 值条件下产物的形貌有明显差异. 当反应液 pH 值为 2 时, 产物为长约 450 nm, 宽约 350 nm 的片状 BiVO_4 ; 当反应液 pH 为 4 时, 产物为长约 400 nm, 宽约 180 nm 的片状 BiVO_4 ; 当反应液 pH 值为 6 时, BiVO_4 的形貌为规则的立方体, 边长约 300 nm; 反应液 pH 值为 8 时, BiVO_4 样品主要为棒状, 长 3 μm , 宽约 380 nm.

由于在反应体系中仅调节了反应液的 pH 值, 没有添加任何模板剂或表面活性剂, 因此可以推断溶液酸碱性对 BiVO_4 的形貌有重要影响. 改变体系 pH 值可以控制反应过程中的界面张力(表面自由能), 从而调控纳米晶体生长^[27]. 根据金属氧化物的酸碱表面性质, 反应液 pH 值的改变会使沉淀表面的质子浓度发生变化, 进而导致系统界面张力的改变. 实验中, 随着反应液 pH 值的逐渐增大, H^+ 逐渐被中和,

BiVO_4 晶体表面的 H^+ 浓度不断改变, 导致在各晶面上的表面自由能差异显著. 具有较高表面自由能的晶面上晶体生长速度较快, 从而引起晶体的各向异性生长, 得到了片状、立方状、棒状等不同形貌的 BiVO_4 .

材料对光的吸收范围是影响光催化效果的关键因素之一. 图 4 是不同反应液 pH 条件下制备的 BiVO_4 及四方相 BiVO_4 的紫外-可见漫反射光谱(四方相参照文献[28]制备). 反应液 pH 值为 2、4、6 时所制备的单斜相 BiVO_4 具有相似的吸收光谱: 在可见光区有陡峭的吸收边缘(分别位于 553、526、521 nm); 在 475 nm 处有一强吸收峰, 在 400 nm 附近有一弱吸收峰. 四方相 BiVO_4 对光的吸收主要在小于 400 nm 的紫外光区域, 吸收边带在 414 nm. 反应液 pH 值为 8 时所制备的 BiVO_4 混晶的吸收光谱是单斜相和四方相光谱的叠加, 吸收边带位于 518 nm, 在可见光区域对光的吸收强度比单斜相 BiVO_4 低, 但明显强于四方相 BiVO_4 . 根据吸收边带计算^[29]出各样品的带隙能分别为 2.33 eV (pH=2)、2.36 eV (pH=4)、2.38 eV (pH=6)、2.39 eV (pH=8) 和 2.99 eV (t- BiVO_4), 与文献报道的带隙能 2.4 eV (m- BiVO_4)、2.9 eV (t- BiVO_4)^[25] 相近.

密度泛函理论对电子结构进行计算表明, 四方相 BiVO_4 对光的吸收带是由电子从 O2p 轨道(价带)向 V3d 轨道(导带)跃迁产生的, 而单斜相 BiVO_4 的吸收带是由电子从 Bi6s 和 O2p 所形成的杂化轨道(价带)向 V3d 轨道(导带)跃迁所产生^[30], 杂化轨道的形成使价带范围变宽, 带隙能变小, 因此单斜相 BiVO_4 的带隙能比四方相 BiVO_4 的带隙能小. 反应

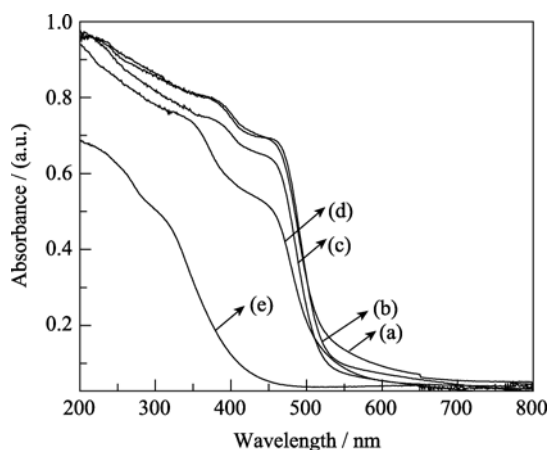


图 4 不同条件下制备 BiVO_4 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of BiVO_4 samples obtained in different conditions

(a) Hydrothermal method, pH=2, 180°C; (b) Hydrothermal method, pH=4, 180°C; (c) Hydrothermal method, pH=6, 180°C; (d) Hydrothermal method, pH=8, 180°C; (e) Co-precipitation method, t- BiVO_4

液 pH 值为 8 时所制备的 BiVO_4 由于是含有单斜相和四方相的混晶, 其带隙能比水热制备的单斜相 BiVO_4 大. 反应液 pH 值为 2、4、6 时制备的 BiVO_4 均为单斜相, 因此其表现出相似的吸收光谱. 但其带隙能仍有微小差异, 这可能是由于制备时不同的 pH 条件, 造成了 VO_4^{3-} 四面体不同的扭曲程度, 导致各样品的电子结构间存在细微差别^[24].

2.2 可见光催化降解亚甲基蓝溶液

2.2.1 BiVO_4 光催化剂对亚甲基蓝的降解作用

以 180°C、pH 值为 2 反应液下水热 2 h 制备的 BiVO_4 为催化剂, 光降解 10 mg/L 亚甲基蓝溶液, 催化剂用量为 1.0 g/L. 图 5 显示了降解过程中亚甲基蓝溶液紫外-可见吸收光谱随时间的变化. 在可见光照射下, 亚甲基蓝溶液的紫外吸收光谱强度逐渐降低. 伴随着脱甲基过程, 最大吸收峰从 664 nm 逐渐移至 613 nm, 反应结束后染液颜色基本褪去. 反应 1、3 和 4 h 时, 最大吸收峰分别在 650、625 和 613 nm 处, 说明亚甲基蓝通过 N-脱甲基过程, 分别以天青 B、天青 A 和天青 C 的形式存在^[31].

2.2.2 不同反应液 pH 条件下制备 BiVO_4 的光催化性能比较

选择浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液为模拟污染物, 催化剂用量为 1.0 g/L, 在可见光下考察不同反应液 pH 条件下制备 BiVO_4 的光催化活性, 同时进行了光空白和催化剂空白实验, 结果如图 6 所示. 光空白和催化剂空白实验 4 h 后, 光催化降解率分别仅为 3.1%和 6.9%, 说明在亚甲基蓝溶液的降解过程中, 可见光和催化剂二者必须同时存在. 用反应液 pH 值为 2、4、6 制备的单斜相 BiVO_4 为催化剂, 光照 4 h 后, 亚甲基蓝溶液能得到有效降解, 降解率

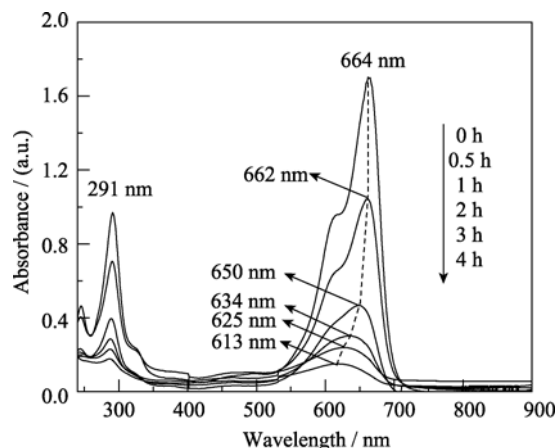


图 5 亚甲基蓝溶液紫外-可见吸收光谱随时间的变化

Fig. 5 Changes of UV-Vis spectra of MB solution with irradiation time

BiVO_4 prepared at 180°C in pH=2 reaction solution for 2 h

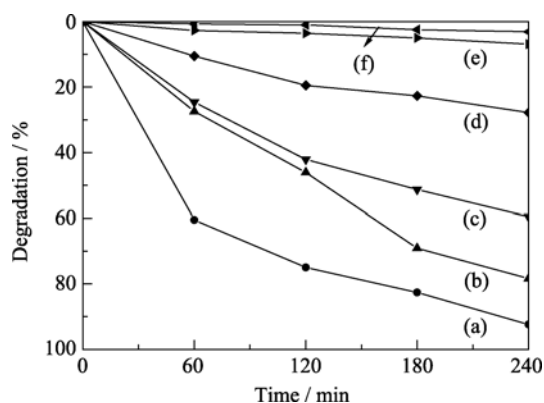


图 6 不同 pH 反应液中制备 BiVO_4 的可见光催化性能
Fig. 6 Photocatalytic activity of BiVO_4 samples obtained in reaction solution with different pH values
(a) pH=2, 180°C; (b) pH=4, 180°C; (c) pH=6, 180°C; (d) pH=8, 180°C; (e) No catalyst; (f) No light
 BiVO_4 prepared at 180°C in pH=2 reaction solution for 2 h

分别为 92.0%、78.3% 和 59.5%，而相同条件下，反应液 pH 值为 8 时制备 BiVO_4 的降解率较低，仅为 28.4%。

由于单斜相的光催化活性比四方相的光催化活性高^[25, 32]，因此，反应液 pH 值为 2、4、6 时得到的单斜相样品的降解率比反应液 pH 值为 8 时得到的混合相样品降解率更高。而单斜相样品之间降解率的差异，一方面可能是比表面积的影响，反应液 pH 值为 2、4、6 时制备的 BiVO_4 比表面积分别为 16.0、8.2、3.7 m^2/g 。另一方面可能是不同的反应液 pH 条件下所制备的样品带隙能之间存在差异。

2.2.3 催化剂用量的影响

以 180°C、pH 值为 2 反应液中水热 2 h 制备的 BiVO_4 为催化剂，固定光催化反应其它条件，考察催化剂用量分别为 0.5、1.0、1.5、2.0 g/L 时对降解亚甲基蓝溶液效果的影响。结果如图 7 所示：当

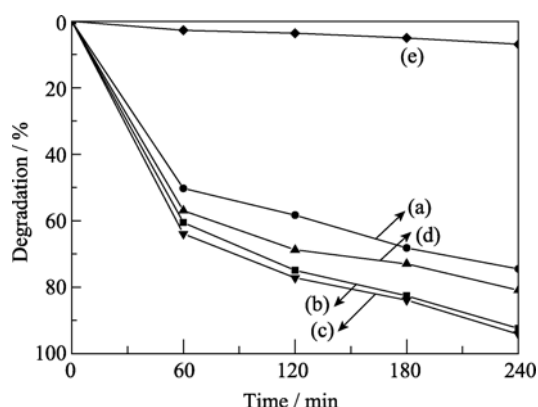


图 7 BiVO_4 用量对亚甲基蓝降解效果的影响
Fig. 7 Effect of the dosage of BiVO_4 on photocatalytic degradation of methylene blue
(a) 0.5 g/L; (b) 1.0 g/L; (c) 1.5 g/L; (d) 2.0 g/L; (e) without catalyst
 BiVO_4 prepared at 180°C in pH=2 reaction solution for 2 h

BiVO_4 用量为 1.5 g/L 时降解率最高，4 h 可达到 94.2%。催化剂用量低于 1.5 g/L 时，随着催化剂用量增加，光催化活性增强。这是由于随着催化剂用量的增加，光催化活性中心也增加。但当催化剂用量为 2 g/L 时，降解效果反而有所降低，4 h 降解率仅为 80.9%。这是由于过量的催化剂容易引起光散射，溶液浊度大，影响催化剂对光照能量的吸收，且粉体浓度高时易团聚，不利于表面活性位点对染料的吸附和对可见光的吸收，光生电子-空穴数量以及羟基自由基量降低。另外， BiVO_4 用量为 1.0 g/L 时，其降解效果和用量为 1.5 g/L 时基本相当。这是由于尽管光催化活性中心增加，但此时溶液中催化剂粉体团聚现象严重，影响了催化剂对光的吸收。在降解效果相当的情况下，为避免催化剂的浪费，以 1.0 g/L 为最佳催化剂用量。

2.2.4 染料初始浓度的影响

染料初始浓度也是影响光催化降解效率的一个重要因素。以 180°C、pH 值为 2 反应液中水热 2 h 制备的 BiVO_4 为催化剂，固定催化剂投加量为 1 g/L，考察亚甲基蓝溶液的初始浓度分别为 10、20、30 mg/L 时对光催化降解效果的影响，结果如图 8 所示。

随着初始浓度的提高，亚甲基蓝的降解率呈下降趋势。10 mg/L 亚甲基蓝溶液反应 4 h 时降解率就可达到 92.4%，而随着初始浓度提高到 20 和 30 mg/L，反应 4 h 的降解率仅为 41.1% 和 34.7%。这是由于随着初始浓度的提高，催化剂表面吸附的亚甲基蓝分子数会随之增加，从而减少了产生羟基自由基的活性点位^[33]，并且高浓度的染料色度大，影响溶液的透光率，阻碍了 BiVO_4 催化剂表面对光的吸收，导致了亚甲基蓝降解率的降低^[34]。实际应用时，宜

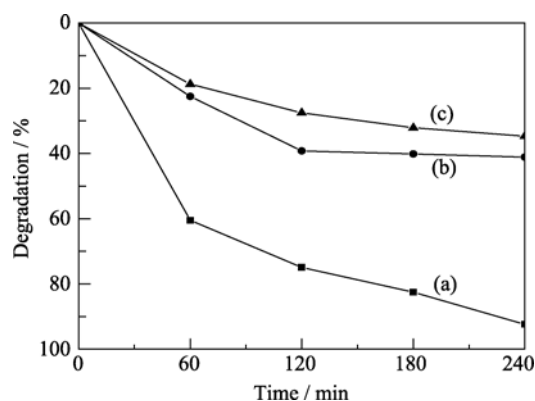


图 8 染料初始浓度对亚甲基蓝降解效果的影响
Fig. 8 Effect of the initial concentration of methylene blue on photocatalytic degradation
(a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L
 BiVO_4 prepared at 180°C in pH=2 reaction solution for 2 h

选用 10 mg/L 的亚甲基蓝作为最佳染料初始浓度。

2.2.5 电子受体对光催化效果的影响

光生空穴容易与光生电子复合, 从而导致光催化效果降低。为保证光催化反应的有效进行, 必须减少光生电子与空穴的简单复合。由于氧化剂是有效的导带电子俘获剂, 外加氧化剂作为电子受体能提高光催化降解的效果。实验考察了以卤酸盐 KClO₃、KBrO₃、KIO₃ 为电子受体对光催化反应的影响, 催化剂为 180℃、pH 值为 2 反应液中水热 2 h 制备的 BiVO₄, 结果如图 9 所示(电子受体浓度均为 0.005 mol/L)。

在光催化体系中, 仅加入电子受体而不加入 BiVO₄ 催化剂时, 亚甲基蓝的降解率很低, 分别为 4 h 11.2% (KClO₃)、0.5 h 13.4% (KBrO₃)、2 h 7.6% (KIO₃)。仅加入 BiVO₄, 对亚甲基蓝的降解率达到 92.4% 时需要 4 h (图 6a)。而加入卤酸盐后, 降解速度有不同程度的提高, 以 KBrO₃ 作用最为明显, 仅 0.5 h 亚甲基蓝降解率即可达到 98.1%。这是由于一方面溴酸钾具有良好的接受电子能力($\text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{BrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$), 可以抑制光生电子和空穴的复合。另一方面, BrO_3^- 接受电子虽然不直接产生光催化的主要活性氧成分·OH, 但是它可以产生其它的氧化物质, 如 BrO_2^- 、HBrO。这些氧化物质与 BrO_3^- 一起直接作为氧化剂参与有机物降解过程, 使得降解速率加快。

图 10 比较了光催化体系中加入 KBrO₃ 后对亚甲基蓝紫外-可见吸收光谱的影响。结果表明, KBrO₃ 不仅加速了亚甲基蓝的降解, 而且对其降解也更彻底。与不加 KBrO₃ 仅以 BiVO₄ 降解 4 h 后的光谱比较, 加入 KBrO₃ 仅半小时, 亚甲基蓝溶液的最大吸收峰的强度更低, 且最大吸收峰的位置进一步蓝移, 说明亚甲基蓝的脱甲基过程进行得更为彻底, 不仅在天青 C 的基础上进一步脱甲基变为硫荃

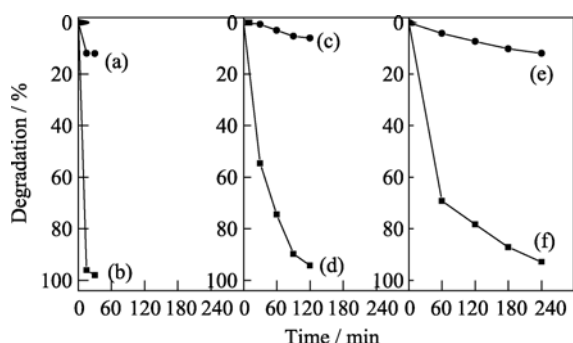


图 9 不同电子受体对亚甲基蓝降解效果的影响

Fig. 9 Effect of different electron acceptors on photocatalytic degradation of methylene blue

(a) KBrO₃; (b) BiVO₄+KBrO₃; (c) KIO₃; (d) BiVO₄+KIO₃; (e) KClO₃; (f) BiVO₄+KClO₃

BiVO₄ prepared at 180℃ in pH=2 reaction solution for 2 h

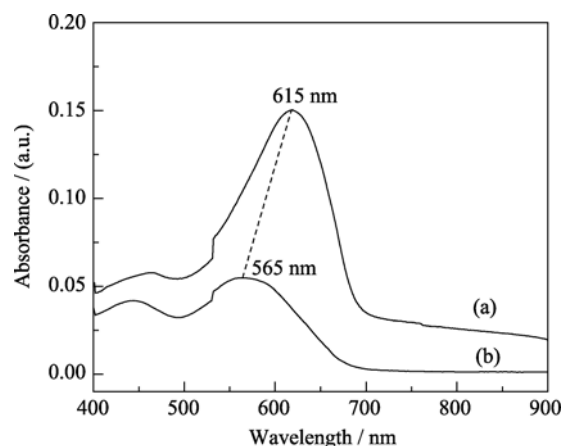


图 10 KBrO₃ 对亚甲基蓝溶液紫外-可见吸收光谱的影响

Fig. 10 Effect of KBrO₃ on UV-Vis spectra of MB solution
(a) BiVO₄, 4 h; (b) BiVO₄+KBrO₃, 0.5 h

(最大吸收波长 602.5 nm), 而且其主体吩噻嗪结构也可能被进一步破坏^[32]。

3 结论

用水热法在无添加剂条件下制备了不同结构和形貌的 BiVO₄。水热温度与反应液 pH 值对产物有很大影响。180℃ 的水热温度和酸性条件有利于单斜相 BiVO₄ 的生成, 不同反应液 pH 条件下得到不同形貌的 BiVO₄。

所制备的 BiVO₄ 在可见光照射下可有效光催化降解亚甲基蓝溶液。180℃、pH 值为 2 反应液中水热 2 h 制备的 BiVO₄ 具有最好的催化效果。在光催化反应体系中, 催化剂用量为 1.0 g/L, 染液初始浓度为 10 mg/L, 电子受体为 KBrO₃ 时光催化降解的效果最好。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.
- [2] Yu J, Yu H, Cheng B, *et al.* The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(50): 13871-13879.
- [3] BAI Yuan, SUN Hong-Qi, JIN Wan-Qin. Effects of pH values on the physicochemical properties and photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(2): 387-392.
- [4] 柳丽芬, 董晓艳, 杨凤林, 等(LIU Li-Feng, Ag/TiO₂ 光催化还原硝酸氮. 无机化学学报(Chinese J. Inorg Chem), 2008, **24**(2): 211-217.
- [5] Takanabe K, Kamata K, Wang X, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution on dye-sensitized mesoporous carbon nitride photocata-

- lyst with magnesium phthalocyanine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**(40): 13020–13025.
- [6] Khan R, Kim T. Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **163**(2/3): 1179–1184.
- [7] Chang W K, Rao K K, Kuo H C, *et al.* A novel core-shell like composite In₂O₃@CaIn₂O₄ for efficient degradation of Methylene Blue by visible light. *Appl. Catal. A Gen.*, 2007, **321**(1): 1–6.
- [8] Zhang C, Zhu Y. Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13): 3537–3545.
- [9] Ouyang S, Zhang H, Li D, *et al.* Electronic structure and photocatalytic characterization of a novel photocatalyst AgAlO₂. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(24): 11677–11682.
- [10] Zhang L, Xu T, Zhao X, *et al.* Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. *Appl. Catal. B*, 2010, **98**(3/4): 138–146.
- [11] Zou Z, Ye J, Sayama K, *et al.* Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 2001, **414** (6864): 625–627.
- [12] GE Lei, ZHANG Xian-Hua. Synthesis of novel visible light driven BiVO₄ Photocatalysts *via* microemulsion process and its photocatalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(3): 453–456.
- [13] Sleight A W, Chen H Y, Ferretti A, *et al.* Crystal growth and structure of bismuth vanadate (BiVO₄). *Mater. Res. Bull.*, 1979, **14**(12): 1571–1581.
- [14] Long M, Cai W, Kisch H. Visible light induced photoelectrochemical properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(2): 548–554.
- [15] Neves M C, Lehocky M, Soares R, *et al.* Chemical bath deposition of cerium doped BiVO₄. *Dyes Pigments*, 2003, **59**(2): 181–184.
- [16] Zhang X, Quan X, Chen S, *et al.* Effect of Si doping on photoelectrocatalytic decomposition of phenol of BiVO₄ film under visible light. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**(1/2/3): 914–917.
- [17] Zhang L, Chen D, Jiao X. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(6): 2668–2673.
- [18] Sun S, Wang W, Zhou L, *et al.* Efficient methylene blue removal over hydrothermally synthesized starlike BiVO₄. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**(4): 1735–1739.
- [19] Yin W, Wang W, Zhou L, *et al.* CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **173**(1/2/3): 194–199.
- [20] Zheng Y, Wu J, Duan F, *et al.* Gemini surfactant directed preparation and photocatalysis of m-BiVO₄ hierarchical frameworks. *Chem. Lett.*, 2007, **36**(4): 520–521.
- [21] Zhou L, Wang W, Xu H. Controllable synthesis of three-dimensional well-defined BiVO₄ mesocrystals *via* a facile additive-free aqueous strategy. *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**(2): 728–733.
- [22] Guo Y, Yang X, Ma F, *et al.* Additive-free controllable fabrication of bismuth vanadates and their photocatalytic activity toward dye degradation. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(7): 2215–2222.
- [23] Zhang A, Zhang J. Hydrothermal processing for obtaining of BiVO₄ nanoparticles. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(22): 1939–1942.
- [24] Yu J, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(16): 2163–2169.
- [25] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(12): 4624–4628.
- [26] Bierlein J, Sleight A. Ferroelasticity in bismuth vanadate (BiVO₄). *Solid State Commun.*, 1975, **16**(1): 69–70.
- [27] Fan W, Song X, Bu Y, *et al.* Selected-control hydrothermal synthesis and formation mechanism of monazite- and zircon-type LaVO₄ nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(46): 23247–23254.
- [28] Bhattacharya A K, Mallick K K, Hartridge A. Phase transition in BiVO₄. *Mater. Lett.*, 1997, **30**(1): 7–13.
- [29] Zhou L, Wang W, Liu S, *et al.* A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO₄ photocatalyst. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **252**(1/2): 120–124.
- [30] Oshikiri M, Boero M, Ye J, *et al.* Electronic structures of promising photocatalysts InMO₄ (M=V, Nb, Ta) and BiVO₄ for water decomposition in the visible wavelength region. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(15): 7313–7318.
- [31] Zhang T, Oyama T, Aoshima A, *et al.* Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *J. Photoch. Photobio. A*, 2001, **140**(2): 163–172.
- [32] Zhang A, Zhang J, Cui N, *et al.* Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **304**(1/2): 28–32.
- [33] 姜承志, 苏会东, 卢旭东. 混晶纳米 TiO₂ 薄膜光催化降解亚甲基蓝. *环境科学与技术*, 2008, **31**(8): 26–30.
- [34] Wu C. Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems. *Chemosphere*, 2004, **57**(7): 601–608.