

Cu 掺杂 BiVO₄ 微米片的水热合成和光催化性能

刘国聪^{1,2}, 金真¹, 张喜斌¹, 李险峰¹, 刘鸿¹

(1. 惠州学院 化学工程系, 惠州 516007; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O、NaVO₃ 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O 为原料并以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂通过水热法制备了 Cu/BiVO₄ 微米片晶体。采用 XRD、XPS、SEM、HRTEM、UV-Vis、比表面积测试等产品进行了表征。结果表明, 2.0 g CTAB 辅助水热法能够合成结晶度高且形貌规整的单斜白钨矿 Cu/BiVO₄ 微米片晶体, 其长度为 1.0~2.0 μm, 宽度为 0.5~2.0 μm, 厚度在 200~300 nm 内。相比 BiVO₄ 颗粒, 片状 Cu/BiVO₄ 样品的紫外-可见光吸收边发生了稍许红移, 具有较小的能带隙。光催化结果说明, 5.0wt%Cu/BiVO₄ 微米片表现出最好的光催化活性, 其速度常数 k 为 $5.89 \times 10^{-2}/\text{min}$, 可见光照射 10 mg/L 亚甲基蓝溶液 60 min 的光解率达 100%。

关键词: 水热法; Cu/BiVO₄; 微米片; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Cu-doped BiVO₄ Microsheets

LIU Guo-Cong^{1,2}, JING Zhen¹, ZHANG Xi-Bing¹, LI Xian-Feng¹, LIU Hong¹

(1. Department of Chemical Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China; 2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using Bi(NO₃)₃·5H₂O, NaVO₃ and Cu(NO₃)₂·3H₂O as raw materials, Cu-doped BiVO₄ microsheets were synthesized by ultrasonic-hydrothermal process with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as template. The as-prepared samples were investigated by XRD, XPS, SEM, HRTEM, UV-Vis and BET tests. The results reveal that uniform and well crystallized Cu/BiVO₄ microsheets in monoclinic crystal structure, with length of 1.0–2.0 μm, width of 0.5–2.0 μm and thickness of 200–300 nm, could be obtained *via* an ultrasonic-hydrothermal route assisted by 2.0 g CTAB. Compared with BiVO₄ particles, Cu/BiVO₄ nanosheets show a little red shift in the absorption band, resulting in a narrowed band gap (<2.4 eV). For 5.0wt% Cu/ BiVO₄ microsheet, its photodegradation rate constant K is $5.89 \times 10^{-2}/\text{min}$ and the best photocatalytic activity is found with a 100% degradation of methylene blue (MB) with 10 mg/L concentration under visible-light irradiation for 60 min.

Key words: hydrothermal method, Cu/BiVO₄; microsheets; photocatalysis

钒酸铋(BiVO₄)是一种具有可见光活性的催化剂, 它有三种晶体结构: 单斜白钨矿、四方锆石和四方白钨矿, 其中单斜相的可见光活性较好^[1-3]。常用水热法^[4-5]、固相法^[6]、超声化学法^[7]以及化学沉积法^[8-9]等合成单斜相 BiVO₄。BiVO₄ 的导带电位为

0 V, 光生载流子极易复合, 而且吸附反应物的性能较差, 可见光活性得不到充分的利用。为了有效分离其光生电子-空穴对, 增强吸附性能, 常用金属掺杂或金属氧化物负载来改善 BiVO₄ 晶体的可见光利用率。Yu 等^[10]采用超声-辐射法快速制备了对酸性

收稿日期: 2012-04-04; 收到修改稿日期: 2012-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51162026); 广东省高等学校人才引进项目([粤财教 2012]41 号); 惠州学院优秀人才资助项目 National Natural Science Foundation of China (51162026); Excellent Talent Foundation of Guangdong High Education ([2012]41); Project of Excellent Talent of Huizhou University

作者简介: 刘国聪(1969-), 男, 博士, 教授. E-mail: gcl_109@163.com

橙具有可见光催化活性的异质结 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 和 CuO/BiVO_4 复合材料; Kohtani 等^[11]合成的纳米 Ag 负载的 BiVO_4 对多环芳香烃和 4-烷基苯酚具有很高的可见光催化活性; Ge^[12]采用水热-浸渍法合成的 Pd/BiVO_4 复合材料对甲基橙表现出很强的光催化活性。

近年来的研究表明, BiVO_4 晶体光催化活性具有明显的尺寸和形貌效应^[13]。索静等^[14]以 P123 辅助水热合成尺寸小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的负载型 Cu/BiVO_4 锥形颗粒能有效去除甲苯; 陈渊等^[15]以 EDTA 为结构导向剂水热法制备了 BiVO_4 微米片。陈渊等^[16]采用 PVP 辅助水热合成的 BiVO_4 六角形微米棒光解浓度为 $10\ \text{mg/L}$ 亚甲基蓝溶液 2 h 时的降解率达到 99%; Yin 等^[17]以 CTAB 辅助水热制备的单斜晶系 BiVO_4 微米球能有效光解罗丹明溶液, 而陈渊等^[18]直接水热合成的 1.0wt% Cu/BiVO_4 微米球可见光照射 $10\ \text{mg/L}$ 亚甲基蓝溶液 60 min 后, 其光降解率由纯 BiVO_4 的 57.4% 提高到 97.8%。上述研究为过渡金属离子掺杂 BiVO_4 光催化剂的液相制备提供了借鉴, 但在钒酸铋晶体的形貌和尺寸控制上仍有待进一步探索。

本工作以 CTAB 作结构导向剂和形貌控制剂, 采用水热法制备了 Cu 掺杂 BiVO_4 微米片, 详细考察了 pH、铜盐含量、CTAB 含量对光催化剂结构和形貌的影响, 通过光降解亚甲基蓝溶液考察了样品的光催化活性, 并探讨 Cu 掺杂增强 BiVO_4 光催化活性的机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 偏钒酸钠(NaVO_3), 硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 亚甲基蓝, 无水乙醇等, 均为分析纯试剂。

仪器: AB204 型电子分析天平、DF-101S 型集热式磁力加热搅拌器、DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱、SHB-III 型循环水式多用真空泵、日本理学 Rigaku D/max 2500V/pc 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行物相分析, 工作电压 40 kV, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154178\ \text{nm}$), 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ 。Quanta 250 型扫描电镜(SEM)、日立 Hitachi S-4800 型扫描电镜(SEM)、日本 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(FETEM)测定样品的形貌和精细结构; 样品的元素存在形态采用 VG MultiLab 2000 型 X 射线光电

子能谱仪(XPS)测定, 工作条件: 单色 Al $K\alpha$, 功率 300 W, 能量分析器固定透过能为 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(BaSO_4 作为标准参比样品)。样品比表面积(BET)以美国 Quantachrome 公司的 Monosorb 直读式比表面分析仪测试。

1.2 Cu/BiVO_4 微米片的合成

将 $10\ \text{mmol}$ ($1.220\ \text{g}$) NaVO_3 溶于 $20\ \text{mL}$ $4\ \text{mol/L}$ NaOH 溶液中, 在超声处理过程中加入 $2.0\ \text{g}$ CTAB, 获得黄色混合液, 然后逐滴滴入溶有 $10\ \text{mmol}$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($4.8507\ \text{g}$) $5\ \text{mL}$ 的浓 HNO_3 (63%), 并加水稀释至 $25\ \text{mL}$, 同时加入 $0.62\ \text{g}$ (5.0wt%, Cu/BiVO_4) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 到上述混合液中, 再用 $2\ \text{mol/L}$ NaOH 调节混合溶液的 pH 值为 9.0, 继续超声处理 15 min 后将混合液转入 $100\ \text{mL}$ 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜并控制混合溶液体积为 $80\ \text{mL}$, 密封并于 180°C 下反应 24 h, 待反应釜自然冷却后, 除去上层液体, 真空抽滤且用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 在 80°C 下真空干燥 12 h, 用玛瑙研钵研碎, 获得 Cu 掺杂 BiVO_4 样品(Cu/BiVO_4)。保持其它条件不变, 调节单一合成条件(如 pH、铜盐含量、CTAB 含量)获得系列 Cu/BiVO_4 催化剂。

1.3 可见光催化活性测试

用 400 W 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进行, 试验过程如下: 取 $0.2\ \text{g}$ 的 Cu/BiVO_4 样品分散至 $100\ \text{mL}$ 浓度为 $10\ \text{mg/L}$ 亚甲基蓝水溶液(不调节溶液 pH)中, 得到悬浊液。光催化反应前, 将该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 $12\ \text{cm}$ 处光照并磁力搅拌。反应时间为 120 min, 每隔 30 min 用滴管取上层溶液 $5\ \text{mL}$, 在转速为 $3000\ \text{r/min}$ 下离心 $10\sim 20\ \text{min}$, 取上层清液用 UV-2550 紫外分光光度计在波长为 $664\ \text{nm}$ 处测定亚甲基蓝的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相结构、晶粒尺寸和元素形态分析

图 1(a)是 Cu 掺杂量为 5.0wt% 时, 不同 pH 值下所得水热产品的 XRD 图谱。图 1(a)显示, 所有样品在 (011)、(110)、(121)、(040)、(200)、(002)、(211)、(150)、(231)、(240)、(024)、(202)、(161)、(321) 和 (123) 晶面处出现了较强的衍射峰, 与 BiVO_4 的标准卡(JCPDS 14-0668)十分吻合, 属于单斜晶系的 $I_{2/b}$ 空间群, 没有发现任何不纯物相的存在, 说明样品

纯度较好。对比 BiVO₄ 谱, Cu-BiVO₄ 主峰位置(121) 由 28.75° 稍微移向了较高衍射角位置(28.98°), 说明 Cu-BiVO₄ 晶面距略小于纯 BiVO₄ 的晶面距。晶面距减小的主要原因是 Cu²⁺ 的半径(0.073 nm) 小于 Bi³⁺ 半径(0.096 nm), 当它取代 Bi³⁺ 进入 BiVO₄ 晶格而使 BiVO₄ 的晶胞参数变小(见表 1)。随着溶液 pH 值的增大, BiVO₄ 的 XRD 衍射峰的位置并没有变化, 强度相差也不大, 这说明超声-水热法制备的样品的物相结构和结晶程度不受 pH 的影响。

图 1(b) 是 pH 为 9 时, 不同铜含量掺杂的样品的 XRD 图谱。由图 1(b) 可知, 不同 Cu 掺杂量的光催化剂的衍射峰与纯 BiVO₄ 的衍射峰相似, 与 BiVO₄ 的标准卡(JCPDS 14-0668) 图谱一致, 并未出现 Cu 元素或其氧化物的特征峰。值得注意的是, 增加铜的掺杂量不改变样品的物相结构, 但随着 Cu 含量的增多, Cu/BiVO₄ 主峰位置(121) 稍稍移向衍射角较大的位置, 而且其主衍射峰的半峰宽略有增强,

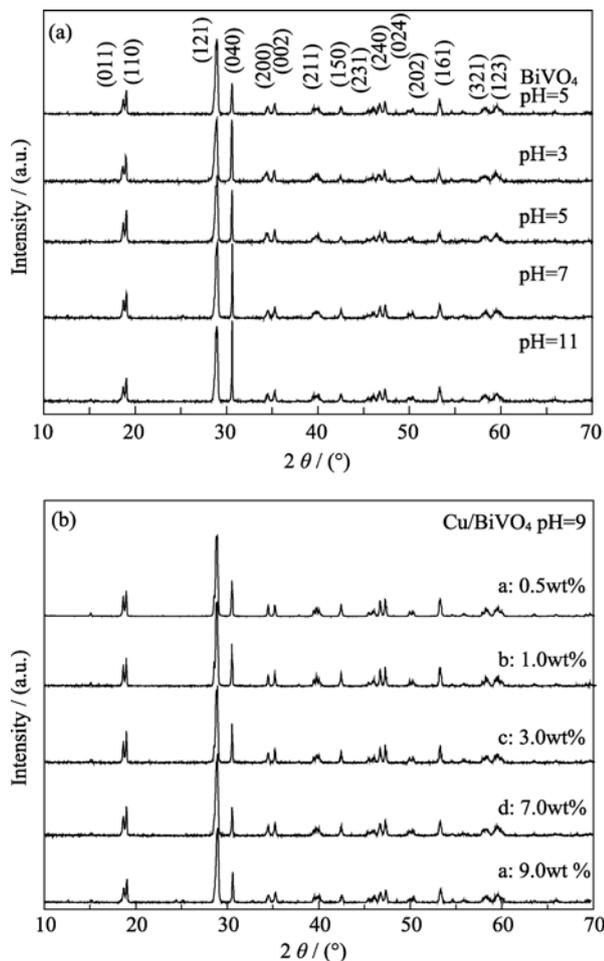


图 1 不同条件制备样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared under different conditions

(a) Different pH values (5wt% Cu); (b) Various Cu-doping concentrations

说明晶粒的尺寸略有减小。表 1 是根据 X 射线粉末衍射数据得到不同样品的晶胞参数。

图 2 是铜掺杂量为 5.0wt% 的 Cu/BiVO₄ 光催化剂的 X 射线光电子能谱图(XPS)。由全程谱(图 2(a)) 可知, 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 2(b)~(d) 分别为 5.0wt% Cu/BiVO₄ 中 Cu2p、Bi4f、V2p 的 XPS 高分辨谱。图 2(b) 显示, 结合能为 932.6 和 952.7 eV 的峰分别是 Cu2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 的两个芯级能谱峰, 前者 and 图中出现的一个 “shake-up” 峰是与 O 相联的 Cu²⁺ 的特征 XPS 峰, 后者是 Cu⁺ 存在的特征峰^[14,19], 这说明掺杂的 Cu 元素以两种价态出现在晶体中。Bi4f 的光电子峰是由两个肩峰组成, 其结合能分别为 159 和 164.3 eV, 这与晶格结构中 Bi³⁺ 的结合能吻合。图 2(d) 中 V2p 轨道的结合能为 516.3 eV 处出现的峰则说明 V 元素以五价形式存在于晶体中, 而图 2(d) 中插图是 O1s 的 XPS 图谱, 它在 525.5 和 529.7 eV 处出现两个明显的峰, 虽然稍不同于负二价 O 的结合能 528.4 eV 的单峰, 但依然是负二价 O 的特征峰, 只是 O 元素的环境因 Cu 元素掺杂而稍有改变, 导致其结合能稍有变化。

2.2 Cu/BiVO₄ 样品的微观形貌和形成机理

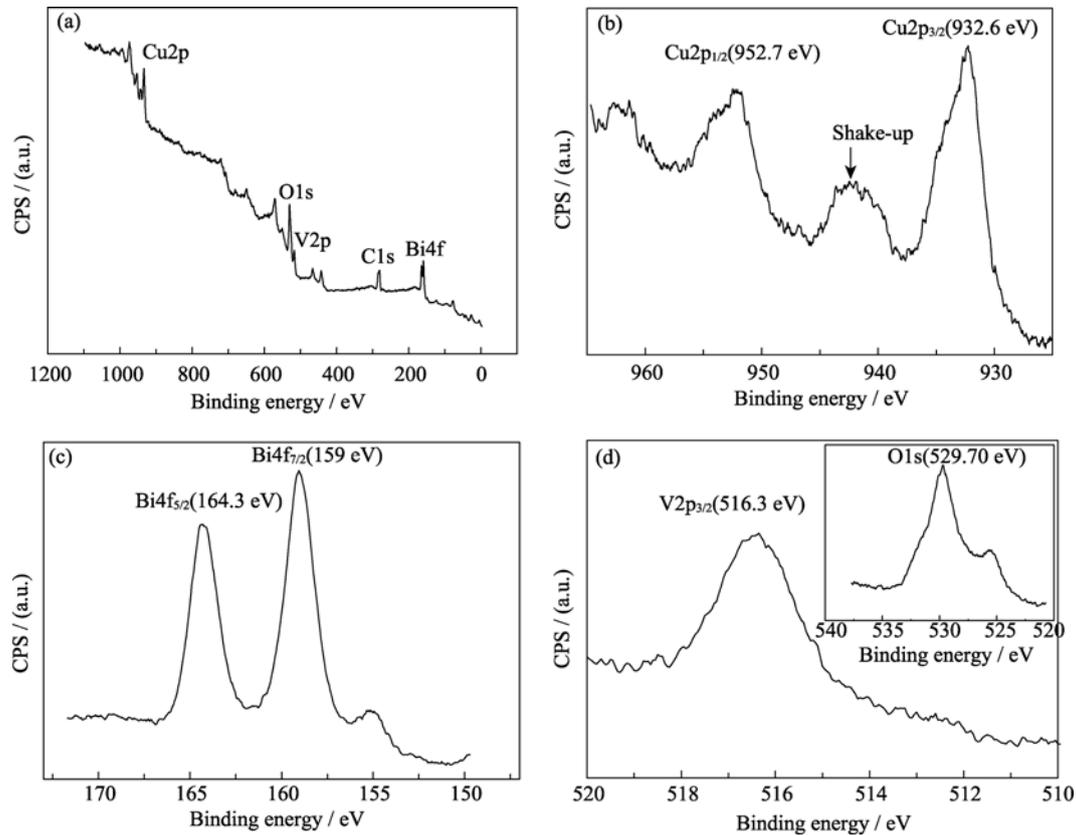
图 3 为 2.0 g CTAB 辅助水热合成的 5.0wt% Cu/BiVO₄ (a、b、c、d) 和未掺杂 BiVO₄ (e、f) 的微观形貌照片。由图 3(a)~(b) 和图 3(e) 可知, CTAB 辅助水热合成的产物为片状结构, 有一定的团聚现象, 多数粒子呈现出方形薄片形貌, 表面光滑, 其中长方形薄片长度为 1.0~2.0 μm, 宽约 0.5~1.0 μm, 而四方形片的宽度约 (1.0±0.2) μm, 两者的厚度约在 (200±50) nm 内。5.0wt% Cu/BiVO₄ 的高分辨透射照片(图 3(c))、选区电子衍射(图 3(d)) 和未掺杂样品的高分辨照片(图 3(e)) 充分证实了薄片产品是单斜结构的 BiVO₄ 单晶。其中 5.0wt% Cu/BiVO₄ 的 (002) 和 (200) 晶面的晶面间距分别为 0.256 和 0.260 nm, 略小于未掺杂单斜 BiVO₄ (002) 和 (200) 晶面的间距 (0.259、0.264 nm), 与样品的 XRD 测试结果比较吻合。

图 4(a~d) 是不同 CTAB 含量制备样品的 SEM 照片。由图 4 可知, 未加 CTAB(图 4a) 和添加 CTAB(图 4(b~d)) 的产品形貌差异很大, 前者产品颗粒类似球形, 尺寸分布不均匀, 团聚较为严重。而加入一定量的 CTAB 后, 所得样品均为薄片状结构, 其表面光滑、结晶度好而且产率高, 说明 CTAB 辅助的水热体系特别适合 BiVO₄ 微米片的生长。仔细观察发

表 1 不同铜掺杂量样品的晶胞参数和晶粒尺寸

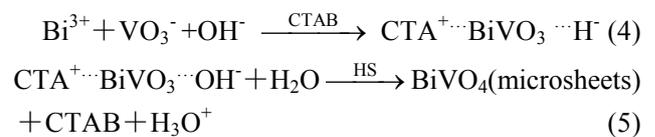
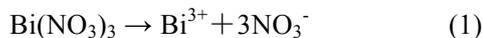
Table 1 Cell parameter and crystalline size of BiVO_4 with various doping contents of copper

Parameter	Doping content of copper						
	0	0.5wt%	1.0wt%	3.0wt%	5.0wt%	7.0wt%	9.0wt%
a_0/nm	0.5196	0.5195	0.5194	0.5192	0.5189	0.5197	0.5184
b_0/nm	0.5094	0.5094	0.5092	0.5190	0.5188	0.5185	0.5183
c_0/nm	1.1704	1.1701	0.1700	1.1699	1.1696	1.1693	1.1691
$\beta/(\circ)$	90.38	90.37	90.35	90.36	90.37	90.35	90.36

图 2 Cu/BiVO_4 (5.0wt%)的 XPS 图谱Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of Cu/BiVO_4 (5.0wt%)(a) survey spectrum; (e) $\text{Cu}2p$; (b) $\text{Bi}4f$; (c) $\text{V}2p$ (inset: $\text{O}1s$)

现,不同 CTAB 含量对产品颗粒的尺寸有一定程度的影响。当 CTAB 含量为 1.0 g 时(图 4(b)),样品颗粒是尺寸小于 $2\ \mu\text{m}$ 的均匀薄片,当 CTAB 含量超过 2.5 g 后(图 4(d)),样品虽然还是片状结构,但颗粒大小不均匀,许多片状尺寸大于 $2\ \mu\text{m}$,甚至超过 $4\ \mu\text{m}$ 。可见,水热体系中加入表面活性剂 CTAB 对微米片的形成起到关键作用,适量的 CTAB 有助于 BiVO_4 微米片尺寸均匀化。

通常, BiVO_4 颗粒的水热合成(HS)按照(1)、(2)和(3)的步骤完成,但加入 CTAB 后,其过程按照(1)、(2)、(4)和(5)步骤形成片状样品。



不添加 CTAB 时, Bi^{3+} 和 VO_3^- 结合成无定形 BiVO_3 颗粒,然后水热形成大量 BiVO_4 三维团簇,这些具有临界尺寸的团簇不断从过饱和溶液中析出而成为晶核,各向同性生长成类球形 BiVO_4 晶体(图 4(e)-I)。当添加少量阳离子表面活性剂 CTAB 后,CTAB 只会吸附到晶核表面,并不会形成胶团,但 CTAB 在 BiVO_4 晶核表面的吸附不是均质的,而是具有选择性。弱碱性溶液中(pH=9)较多的 OH^- 离子中 O 原子的孤对电子会与 BiVO_4 晶核的(010)晶面作用,使得这些晶面带负电荷,这些带负电荷的晶

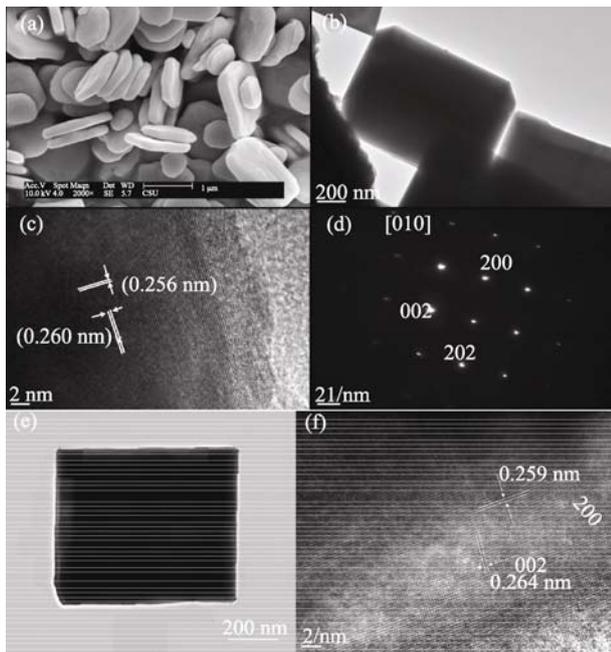


图 3 5.0wt%Cu/BiVO₄ 的 SEM(a)、TEM(b)、HRTEM(c)照片和 SAED(d)以及 BiVO₄ 的 TEM (e)和 HRTEM(f)照片
Fig. 3 SEM (a), TEM (b), HRTEM (c) images and SAED (d) patterns of Cu/BiVO₄ (5.0wt%), TEM (e) and HRTEM (f) images of BiVO₄

核通过静电吸引作用强烈地吸附许多 CTA⁺阳离子, 从而降低这个晶面的生长速度, 引起与这个晶面相互垂直的轴向受到压缩而实现二维生长, 最后获得 BiVO₄ 微米片(图 4(e)-II)。

2.3 Cu/BiVO₄ 微米片的紫外-漫反射光谱和比表面积分析

图 5(a)是 Cu/BiVO₄ 微米片的紫外-漫反射光谱图。BiVO₄ 和 Cu/BiVO₄ 微米片除了在紫外区间 (<380 nm)有很强的吸收外, 在 400~500 nm 的可见光区也表现出很好的吸收, 纯 BiVO₄ 在波长大于 500 nm 时的吸收强度明显变弱, 说明其吸收带边在 500 nm 附近, 而掺杂 Cu 后的紫外吸收边发生了一定程度的红移, 并且随着 Cu 掺杂量的增加, 红移程度加强, 这源于 Cu 离子中更多的 d 轨道电子跃迁至 BiVO₄ 的导带上。BiVO₄ 半导体材的光吸收边遵循如下公式:

$$ah\nu=A(h\nu-E_g) \quad (6)$$

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。依式(6)作光吸收系数 $(ah\nu)^2$

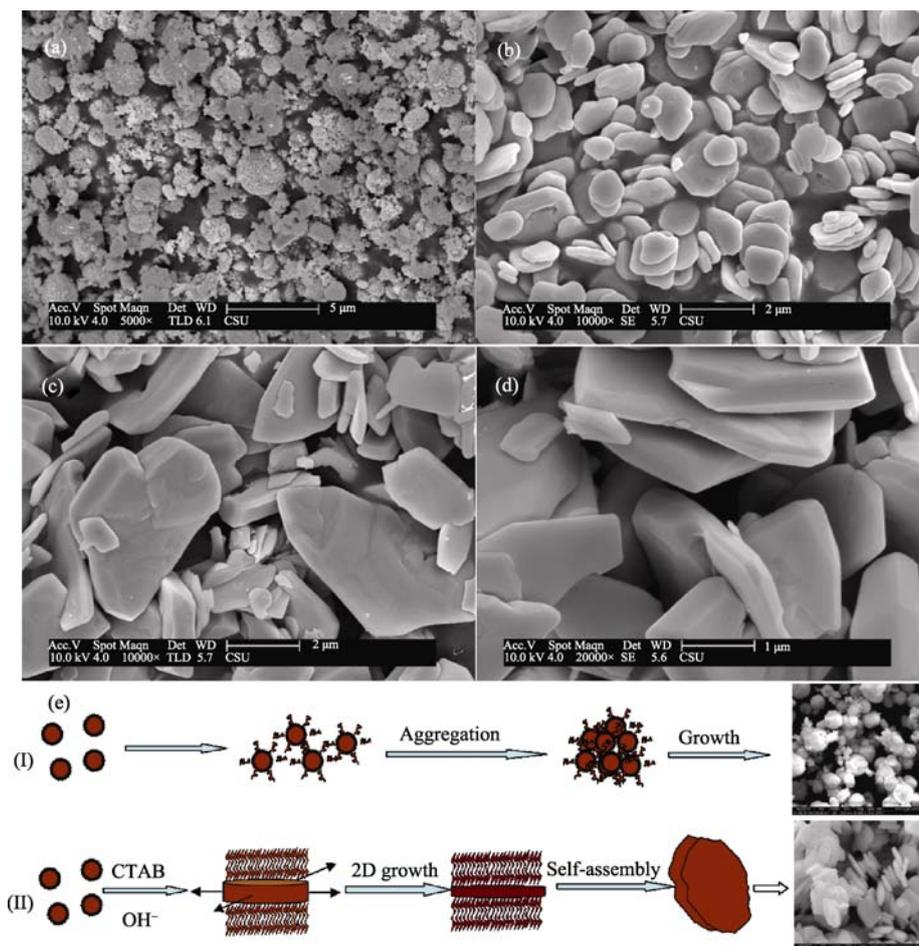


图 4 不同 CTAB 含量下样品的 SEM 照片(a, b, c, d)和形成机理(e)

Fig. 4 SEM images (a, b, c, d) and growth mechanism (e) of the samples synthesized with different CTAB contents (a) 0; (b) 1.0 g; (c) 2.5 g; (d) 3.0 g; pH=9, 5wt% Cu

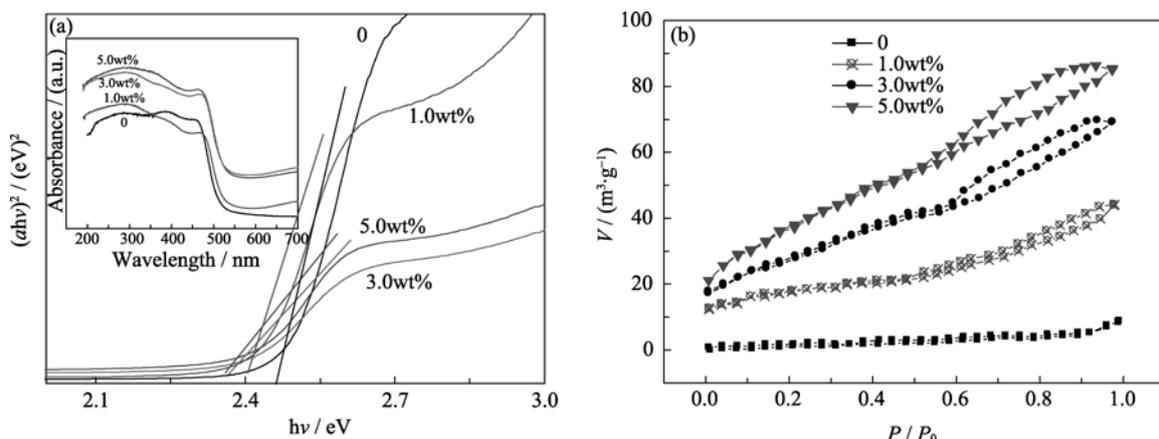


图 5 样品的紫外吸收光谱(a)和 N_2 吸附-解吸曲线(b)

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and N_2 adsorption-desorption isotherms (b) of the samples doped with different Cu concentrations

与能量($h\nu$)变化图, 再作切线, $ah\nu=0$ 所对应的切线值即为样品的直接禁带宽度。根据图 5(a)所示的关系图, 未掺杂 BiVO_4 微米片直接禁带宽度计算值为 2.49 eV, 含 Cu 量为 1.0wt%、3.0wt%、5.0wt% 的 Cu/BiVO_4 的直接禁带宽度分别为 2.42、2.39 和 2.36 eV。可见, 未经掺杂 BiVO_4 微米片的直接禁带宽度比单斜晶系白钨矿结构 BiVO_4 带隙(2.4 eV)要略大^[20], 这是纳米材料的量子尺寸效应所致。但是随着 Cu 掺杂量的增加, Cu/BiVO_4 微米片光吸收性能的影响逐步超过量子尺寸效应, 致使掺杂铜 3.0wt% 以上的 Cu/BiVO_4 微米片的直接禁带宽度均比单斜晶系白钨矿结构 BiVO_4 带隙略小。 Cu/BiVO_4 微米片光吸收边的红移是提高 BiVO_4 对可见光的吸收并改善其可见光催化活性的一个重要因素。

图 5(b)为 Cu/BiVO_4 微米片的 N_2 吸附-解吸曲线, 由图 5(b)可知, 未掺杂 BiVO_4 颗粒的 S_{BET} 仅为 $18.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 而用 2.0 g CTAB 辅助超声-水热合成的 Cu 掺杂量为 1.0wt%、3.0wt%、5.0wt% 的 Cu/BiVO_4 微米片的 S_{BET} 分别 22、33、 $41 \text{ m}^2/\text{g}$ 。显然, CTAB 辅助后纳米片的比表面积均大于未加 CTAB 的颗粒状样品, 而且随着 Cu 含量的增多, 其比表面积也呈正相关性, 其中掺杂 5.0 wt% Cu/BiVO_4 微米片具有较大的比表面积, 有利于吸附较多的有机物分子, 这也是可见光催化活性较高的一个重要因素。

2.4 Cu/BiVO_4 微米片的光催化性能分析

图 6 是亚甲基蓝溶液在纯 BiVO_4 和 Cu/BiVO_4 (5.0wt%) 光催化剂作用下随反应时间变化的吸收光谱曲线。图 6 显示, 用未掺杂 BiVO_4 催化剂作用时(插图), 随着 400 W 日光镝灯照射时间的增加, 亚甲基蓝溶液的褪色较为缓慢, 亚甲基蓝的最大吸收

波长稍微偏移; 但在 Cu/BiVO_4 (5.0wt%) 光催化剂作用下, 亚甲基蓝溶液的吸光度强度随着可见光降解时间的增加而不断下降, 其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, 而且亚甲基蓝的最大吸收波长发生了明显的偏移, 其最大吸收峰从 664 nm 蓝移到 580 nm 左右, 这种吸收波长的蓝移是因为可见光照射的亚甲基蓝发生了脱甲基化反应^[21]。

未掺杂 BiVO_4 和不同 Cu 掺杂量的 Cu/BiVO_4 光催化降解亚甲基蓝(MB)的活性结果如图 7 所示。

由图 7(a)可知, 甲基蓝原始溶液在可见光光照下 60 min 时的降解率仅为 6.0%, 说明其自身光降解活性弱, 而同样时间内未掺杂 BiVO_4 颗粒催化亚甲基蓝的可见光降解率达到 60.1%, 说明单斜结构 BiVO_4 具有一定的可见光活性。单斜 BiVO_4 掺杂 Cu

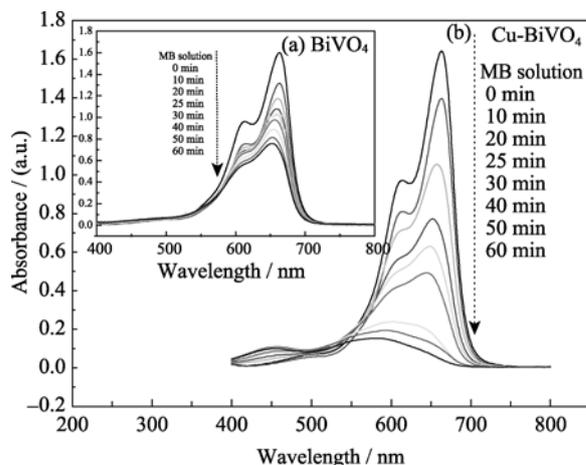


图 6 可见光下亚甲基蓝(MB)吸收光谱的变化
Fig. 6 Absorption spectral changes of MB under visible-light irradiation

(a) Pure BiVO_4 ; (b) Cu/BiVO_4 (5.0wt%)

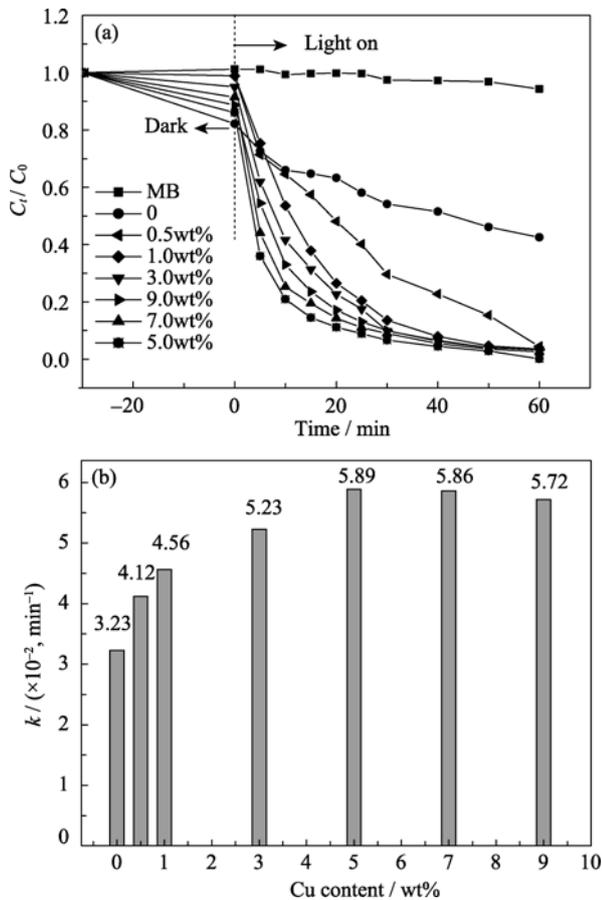
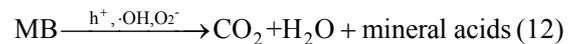
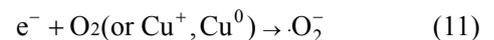
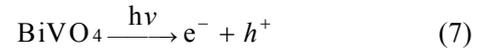


图7 Cu 掺杂量对 Cu/BiVO₄ 微米片光催化的影响
Fig. 7 Effects of Cu dopants in the Cu-BiVO₄ on MB degradation efficiency
(a) Photodegradation ratio; (b) Reaction rate constant k

后, 其光催化活性明显提高。当 Cu 的掺杂量为 0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%、5.0wt%、7.0wt%和 9.0wt% 时, 可见光照 15 min 后, 亚甲基蓝的光降解率分别达到 42.6%、62.1%、68.6%、85.6%、80.5%到 76.4%, 而光照 60 min 后光降解率均可达到 97.3%以上, 其中 5.0wt% Cu/BiVO₄ 微米片的光催化活性最强, 光降解速率最快, 与纯 BiVO₄ 相比, 其光降解率约提高 39.9%。随着光解过程的进行, 亚甲基蓝分子发生了脱甲基化, 吸收波长稍许蓝移, 其吸收曲线并未完全水平, 这仅是脱甲基化的产物的少许吸收, 该样品于 60 min 内完全光解了亚甲基蓝分子。随着 Cu 掺杂量增加时, Cu/BiVO₄ 催化剂的光催化活性并非完全呈现线性增大, 而是先逐步增强又呈现逐步降低趋势。

图 7(b) 中的速度常数是根据 $\ln(C_0/C_t) = kt$ 公式计算, 而 C_0 和 C_t 分别为原始亚甲基蓝溶液的浓度和紫外光照 t min 时的浓度。样品的光降解亚甲基蓝的速度常数 k 首先随着 Cu 掺杂量的增大而增大, 当 Cu 含量为 5.0wt% 时, k 达到最大值 $5.89 \times 10^{-2} / \text{min}$,

进一步增加 Cu 含量, k 值反而减小。一方面, 适量 Cu 掺杂致使 BiVO₄ 光吸收边产生稍许红移, 减小 BiVO₄ 的禁带宽度, 吸收更多的可见光, 产生更多的光生电子-空穴对, 掺杂离子也能作为电子的有效受体, 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; 其机理如下:



另一方面, 过量的 Cu 离子也可以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, 降低 BiVO₄ 的光催化活性^[14]。因此, Cu/BiVO₄ 催化剂的光催化活性并非完全随着掺杂 Cu 含量的增加而呈现线性增大, 铜的最佳掺杂量为 5.0wt%。

3 结论

1) 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O、NaVO₃ 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O 为原料, 0.2 g CTAB 为结构导向剂, 采用水热法合成了长度约为 1.0~2.0 μm, 宽度约 0.5~2.0 μm, 厚度约在 200~300 nm 内的形貌规整、结晶度高的单斜白钨矿 BiVO₄ 方形微米片晶体。该制备方法简单、方便, 不需要高温去除表面活性剂。

2) 掺杂 Cu 以 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 的形式存在于单斜 BiVO₄ 晶体中, 致使其晶胞参数和晶粒尺寸变小; Cu 离子的 d 轨道电子跃迁至 BiVO₄ 的导带上致使紫外吸收边稍许红移, Cu 掺杂量增加, 红移程度加强, 样品的 S_{BET} 增大。

3) 2.0 g CTAB 辅助 pH=9 的水热体系适合 Cu/BiVO₄ 微米片的生长, CTAB 在 BiVO₄ 晶核表面具有选择性吸附, 从而降低特定晶面的生长速度, 引起与该晶面相互垂直的轴向受到压缩而实现二维生长, 形成 Cu/BiVO₄ 微米片。

4) Cu/BiVO₄ 催化剂的光催化活性随着 Cu 掺杂含量的增加先增强再略有降低。5.0wt% Cu/BiVO₄ 微米片具有优良的光催化效果, 可见光照射 15 min 亚甲基蓝的降解率可达到 85.6%, 光照 60 min 可完全降解亚甲基蓝溶液, 其速度常数 k 达到最大值 $5.89 \times 10^{-2} / \text{min}$ 。

参考文献:

- [1] Scott S D, Richard J H, Kenneth S S. BiVO₄ as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113** (28):11980–11983.
- [2] LI Hai-Bing, LIU Guo-Cong, CHEN Shu-Gang, *et al.* Synthesis and characterization of monoclinic BiVO₄ nanorod sandnanoplates via microemulsion-mediated hydrothermal method. *Physica E*, 2011, **43**(7):1323–1328.
- [3] WANG Wen-Zhong, SHANG Meng, YIN Wen-Zong, *et al.* Recent progress on the bismuth containing complex oxide photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 11–18.
- [4] ZHANG Li, CHEN Dai Rong, JIAO Xiu Ling. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(6): 2668–2673.
- [5] FAN Hai-mei, WANG De-Jun, WANG Ling-ling, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO₄ with different morphologies: an efficient visible-light photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(17): 7758–7762.
- [6] LIU Ye, MA Jun-Feng, LIU Zhen-Sen, *et al.* Low-temperature synthesis of BiVO₄ crystallites in molten salt medium and their UV-Vis absorption. *Ceram. International*, 2010, **36**(7): 2073–2077.
- [7] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, *et al.* A sonochemical route to visible-light-driven high activity BiVO₄ photocatalyst. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **252**(1/2): 120–124.
- [8] YU Jiang-qiang, ZHANG Yan, Kudo A. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO₄ by ammonia co-precipitation process. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(2): 223–228.
- [9] 刘晶冰, 汪浩, 张慧明, 等(LIU Bing-bing, *et al.*). 化学溶沉积法制备高取向钒酸铋薄膜. 无机化学学报(Chin J. Inorg Chem), 2007, **23**(7): 1299–1302.
- [10] YU Chang-lim, YANG Kai, YU J C, *et al.* Fast fabrication of Co₃O₄ and CuO/BiVO₄ composite photocatalysts with high crystallinity and enhanced photocatalytic activity via ultrasound irradiation. *Journal of Alloys Compd.*, 2011, **509**(13): 4547–4552.
- [11] Kohtani S, Hiro J, Yamamoto N, *et al.* Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-n-alkylphenols under visible light irradiation. *Catal. Commun.*, 2005, **6**(3): 185–189.
- [12] Ge Lei. Novel Pd/BiVO₄ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **107**(2/3): 465–470.
- [13] Ren L, Jin L, Wang J B, *et al.* Template-free synthesis of BiVO₄ nanostructures: I. Nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic property for water splitting under visible light. *Nanotechnology*, 2009, **20**(11): 115603–1–9.
- [14] 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. 催化学报(Chinese Journal of Catalysis), 2009, **30**(4): 323–327.
- [15] 陈渊, 周科朝, 黄苏萍, 等. BiVO₄ 纳米片的水热合成及可见光催化性能. 中国有色金属学报, 2011, **21**(7): 1570–1579.
- [16] 陈渊, 刘国聪, 杨家添, 等 (CHEN Yuan, *et al.*). 可见光响应催化剂 BiVO₄ 六角形微米棒的水热合成. 无机化学学报(Chin J. Inorg Chem), 2011, **27**(6): 1059–1064.
- [17] 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. Hazard. Mater.*, 2010, **173**(1/2/3): 194–199.
- [18] CHEN Yuan, ZHOU Ke-Chao, HUANG Su-Ping, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped BiVO₄ photocatalysts prepared by hydrothermal method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 19–25.
- [19] 熊良斌, 冯杰, 胡安正, 等. 纳米 TiO₂/Cu₂O 复合物的可见光降解活性艳红和分解水制氢的机理. 中国有色金属学报, 2010, **20**(9):1737–1742.
- [20] Li G S, Zhang D Q, Jimmy C Y. Ordered mesoporous BiVO₄ through nanocasting: a superior visible light-driven photocatalyst. *Chem. Mater.* 2008, **20**(12): 3983–3992.
- [21] Zhang T, Oyama T, Aoshima A. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 2001, **140**(2): 163–172.