

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的合成及其光催化性能

高二平, 王文中

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 是一种特殊的烧绿石结构复杂氧化物, 具有可见响应光催化性能, 其带隙约为 2.61 eV。采用水热法合成出棒状 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和颗粒组成的球形 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 光催化材料, 发现通过改变反应物的添加次序, 可以产生不同的成核形式, 从而导致产物的最终形貌不同。在可见光激发下, 以罗丹明 B 为目标降解物进行了产物光催化性能表征。由纳米颗粒组成的球形 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 表现出更强的光催化性能, 100 min 时降解率达 98%。通过光催化过程中的自由基淬灭反应, 发现 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 降解有机污染物的主要活性物种为超氧自由基和空穴。

关键词: $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; 可见光; 水热合成; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis and Visible-light Photocatalytic Activities of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

GAO Er-Ping, WANG Wen-Zhong

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ photocatalysts with rods and microspheres composed of particles were successfully synthesized *via* a facile hydrothermal route. Adding order change of the raw materials resulted in different forms of nucleation, thus affected the final morphology of the products. The as-prepared $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ was a special kind of complex oxide with pyrochlore structure, which possessed visible photocatalytic performance with the band gap of 2.61 eV. Photocatalytic activities of the products were evaluated by degradation of RhB under visible light. $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ exhibited high Photocatalytic activities with degradation rate of 98% within 100 min. Particularly, microsphere shaped $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ composed of particles possessed higher photocatalytic activities. Under condition of different free radicals quenchers, $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ were recognized as primary active species responsible for RhB degradation.

Key words: $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; visible light; hydrothermal synthesis; photocatalysis

半导体光催化由于其在环境和能源领域的应用前景引起了广泛的研究兴趣。近些年, 一系列含铋的光催化材料具有良好的可见光催化性能, 成为光催化的研究热点。虽然 Bi 很少用于 TiO_2 的掺杂, 但铋基氧化物如 BiVO_4 ^[1]、 Bi_2WO_6 ^[2]、 Bi_2MoO_6 ^[3]、 BiPO_4 ^[4]、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[5] 等不仅可利用可见光激发, 而且由于具有独特的晶体结构, 在光催化性能方面呈现出较高的活性。 Bi^{3+} 离子具有 $5\text{d}^{10}6\text{s}^26\text{p}^0$ 的电子构型,

$\text{Bi}6\text{s}$ 轨道与 $\text{O}2\text{p}$ 轨道相互作用导致较小的带隙和较分散的价带, 从而形成较轻的空穴有效质量, 有利于光生空穴的迁移^[6]。特别是 Bi(III) 氧化态的 6s 轨道与 6p 轨道杂化会形成立体化学活性的孤电子对, 而这种孤电子对往往与低对称性的晶体结构密切相关^[7-8]。这种孤电子对和低对称晶体结构对光催化氧化过程有重要影响。例如, 单斜的白钨矿 BiVO_4 比其他两种晶相表现出更高的光催化活性^[9-11]。此外,

收稿日期: 2014-05-05; 收到修改稿日期: 2014-06-22

基金项目: 973 项目(2013CB933203); 国家自然科学基金(51272269, 51272303)

973 Program (2013CB933203) and the National Natural Science Foundation of China (51272269, 51272303)

作者简介: 高二平(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: epgao@student.sic.ac.cn

通讯作者: 王文中, 研究员. E-mail: wzwang@mail.sic.ac.cn

Walsh 指出, ns^2 型阳离子与其它阳离子结合形成多元金属氧化物是作为下一代光催化材料所必需^[12]。因此, 铋基多元金属氧化物有望发展成高活性可见光响应光催化材料。

最近, 烧绿石结构的氧化物($A_2B_2O_7$)作为半导体光催化材料引起科研人员的关注^[5, 13-17]。理想的烧绿石结构含有两种不同的金属阳离子配位多面体, 由大的金属离子占据 A 位形成八面体配位, 而由较小的金属离子占据 B 位形成四面体配位, 两种配位多面体相互穿插构成 $A_2B_2O_7$ 的晶体结构^[18]。由于 A 位原子和 B 位原子半径比可以在一定范围内变化, 因此 $A_2B_2O_7$ 具有可调的光催化性能^[19]。其中, 锡基烧绿石材料更加特别, 因为它们在一些重要的氧化反应过程, 包括烃类的氧化和异丁烯的部分氧化, 都具有非常高的催化活性^[20]。Wang 等^[13, 15]报道了 $La_2Sn_2O_7$ 和 $Y_2Sn_2O_7$ 对降解甲基橙具有较高的光催化活性, 但由于带隙较大(>3 eV), 不能吸收可见光。因此, 为了增加可见光的利用, 需要通过在锡酸盐烧绿石结构中选择合适的 A 原子来杂化轨道和调节能带结构。

基于晶体结构和电子结构的考虑, 锡酸铋($Bi_2Sn_2O_7$)是锡酸盐烧绿石中的一个光活性成员, 能够满足上述要求。同时, 理论计算也表明 $Bi_2Sn_2O_7$ 可能是高效的可见光响应光催化材料。但相关研究报道比较少。Huang 等^[21]利用高温水热技术合成出纳米尺寸的 $Bi_2Sn_2O_7$, 认为其价带和导带均含有 s 轨道参与杂化, 有利于提高电子和空穴的迁移率, 从而提高光催化性能。本实验采用水热法合成了 $Bi_2Sn_2O_7$, 发现原料不同添加顺序会形成不同形貌的样品, 从而具有不同的光催化性能。此外, 利用添加捕获剂, 详细研究了 $Bi_2Sn_2O_7$ 光催化材料降解污染物的机制, 发现 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 是主要的氧化物种。

1 实验方法

1.1 $Bi_2Sn_2O_7$ 样品制备

实验中所用试剂均为化学纯, 由国药集团上海化学试剂公司生产, 并且没有经过后续的纯化处理。1 mmol $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 溶解在浓度为 1 mol/L 的 15 mL NaOH 溶液中, 1 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解在浓度为 1 mol/L 的 15 mL NaOH 溶液中。将 $SnCl_4$ 前驱液加入 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 前驱液中, 搅拌 20 min 后, 悬浮液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内胆水热釜中在 200°C 水热 16 h, 然后自然冷却至室温, 得到的淡黄色沉淀经

过离心, 去离子水以及无水乙醇洗涤后, 在 60°C 恒温干燥箱中干燥 12 h 得到棒状锡酸铋样品。

1 mmol $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 溶解在 10 mL 去离子水中, 得到澄清溶液; 1 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解在 10 mL 去离子水中, 出现浑浊, 超声均匀化。然后, $SnCl_4$ 溶液加入到 $Bi(NO_3)_3$ 溶液中, 加入一定量的 NaOH 溶液使整个溶液的 NaOH 浓度为 1 mol/L, 室温搅拌 20 min 后, 悬浮液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内胆水热釜中在 200°C 水热 16 h, 然后自然冷却至室温, 得到的淡黄色沉淀经过离心、去离子水以及无水乙醇洗涤后在 60°C 恒温干燥箱中干燥 12 h, 得到颗粒状锡酸铋样品。

1.2 样品表征

用 Rigaku D/Max-2250V X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 使用 Ni 过滤的 $Cu K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15418$ nm), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA, 扫描范围是 $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ 。扫描电镜(SEM)分析在型号为 JEOL JSM-6700F 的场发射扫描电镜上进行。采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见分光光度计测量实验中污染物溶液样品的吸光度以及光催化材料粉末的漫反射图谱(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)。在 Micromeritics ASAP210 上氮气 77 K 等温吸附测试样品的 BET 比表面积。

1.3 样品光催化性能测试

$Bi_2Sn_2O_7$ 样品的光催化活性通过在可见光照射下罗丹明 B (RhB) 的降解实验评价。作为一种典型的有机污染物, RhB 的特征吸收峰位于 553 nm 处。根据朗伯-比尔定律, RhB 的浓度与该特征吸收峰的强度成正比, 因此该特征吸收峰可以用于表征溶液中 RhB 的浓度, 进而表征 RhB 的降解量。实验所用光源为 500 W 氙灯(上海亚明照明技术有限公司)。为了得到纯可见光源, 采用 420 nm 的滤波片将波长小于 420 nm 的光波全部滤掉。

光催化降解实验的具体过程操作如下: 首先称量 0.1 g 光催化材料加入到 100 mL 浓度为 10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液中。该悬浮液在避光条件下磁力搅拌 1 h, 以确保光催化材料颗粒与 RhB 分子之间达到吸附平衡。接着, 将该悬浮液置于可见光的照射下并施加磁力搅拌。间隔一定的时间, 取出约 2 mL 的液体进行离心以便除掉光催化材料颗粒, 取上层清液, 利用紫外-可见分光光度计测量溶液中 RhB 的浓度。

为了研究 $Bi_2Sn_2O_7$ 材料的降解机制, 在降解过程中, 分别添加自由基和空穴的淬灭剂, 研究反应过程中的活性物种。异丙醇(IPA)作为羟基自由基 $\cdot OH$ 的淬灭剂, 对苯醌(BQ)作为超氧自由基 $\cdot O_2^-$

的淬灭剂, 而 EDTA 则作为空穴的捕获剂。实验过程与污染物降解过程类似, 只是在污染物降解的同时分别添加相应的淬灭剂, 观察其对光催化降解性能的抑制效果。

2 结果与讨论

2.1 物相与光学性能

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 有三种晶体结构的物相: 单斜的 α 相, 面心立方的 β 相和立方烧绿石的 γ 相, 其中热力学稳定相是 α - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ^[22]。采用水热方法在 200℃ 合成出的是 γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。颗粒和棒状锡酸铋样品的 XRD 图谱如图 1 所示, 所有衍射峰都与 γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (JCPDS 87-0284) 相对应, 没有发现 Bi_2O_3 和 SnO_2 等杂质峰, 说明样品的纯度较高。图 1 中颗粒锡酸铋的 XRD 衍射峰较棒状锡酸铋明显宽化, 说明合成的颗粒锡酸铋样品晶粒尺寸较小。

颗粒和棒状锡酸铋的光吸收性能通过紫外可见漫反射谱测定, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 在紫外光区具有强烈吸收, 并且延伸到部分可见光区, 其吸收边位于 460 nm 处, 这与样品呈亮黄色的现象一致。两个锡酸铋样品漫反射谱中陡峭的吸收边, 说明 γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品中的电子跃迁属于本征跃迁, 而不是杂质能级中电子的非本征跃迁。对于带隙半导体, 其光谱吸收与禁带宽度遵循如下关系:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{n/2}$$

其中, α : 吸收系数; h : 普朗克常数; ν : 光频率; E_g : 禁带宽度; A : 常数系数; 对于直接带隙半导体 $n=1$, 间接带隙半导体 $n=4$ 。根据文献报道, γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

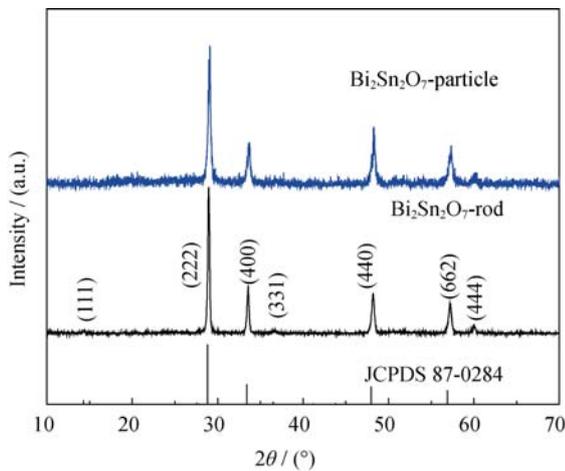


图 1 合成的颗粒锡酸铋和棒状锡酸铋样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of as-prepared $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -particle and $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -rod samples

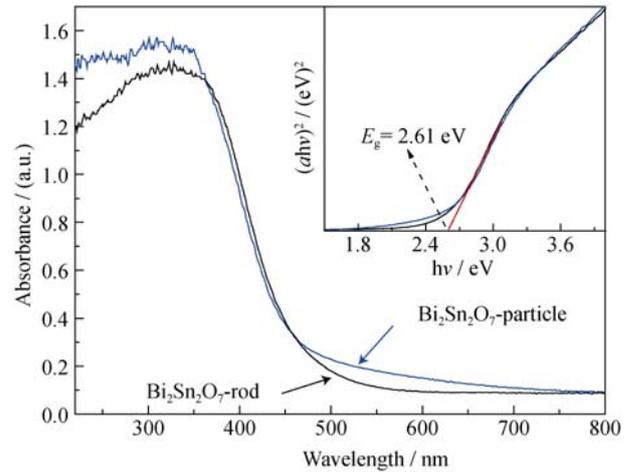


图 2 γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的紫外可见漫反射光谱
Fig. 2 UV-visible diffuse reflectance spectra of γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ products
Inset: plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$)

为直接带隙半导体^[22]。因此, 制备的 γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的带隙可以通过做 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线(图 2 插图)并作曲线在近吸收边位置的切线获得, γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的带隙值约为 2.61 eV, 小于理论报道的数值(2.74 eV)^[22]。

2.2 形貌与形成过程

γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 是在碱性条件下 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水热反应合成的, 但碱加入的顺序对产物的形貌产生了很大影响。如果先将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 NaOH 中再水热, 得到大尺寸棒状结构的锡酸铋形貌, 棒的尺寸在 2~5 μm , 如图 3(a, b)。如果将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 先溶解到去离子水中, 加入 NaOH 再水热, 则得到球形花状形貌的颗粒锡酸铋, 仔细观察发现每个微米球都是由约 40 nm 的颗粒组成的, 如图 3(c, d)所示。

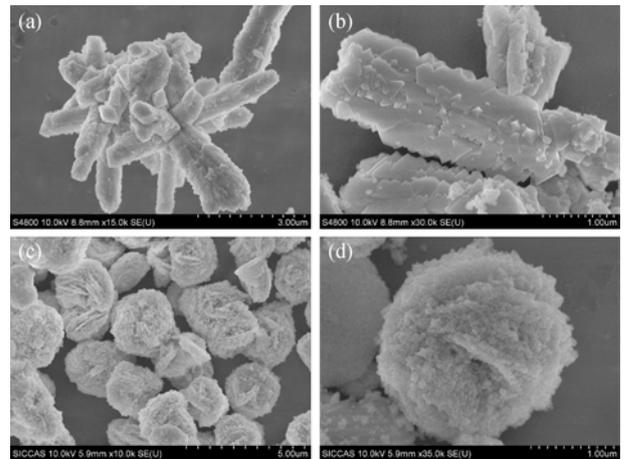
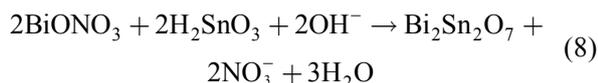
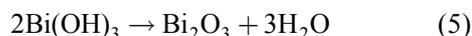


图 3 棒状锡酸铋样品(a, b)和颗粒锡酸铋样品(c, d)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -rod samples (a and b) and $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -particle samples (c and d)

在合成过程中, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 NaOH 溶液中时, 发生反应(1)会快速形成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 进而水解转化成非晶的 SnO_2 。同时 OH^- 与 Bi^{3+} 反应形成 $\text{Bi}(\text{OH})_3$, 再转化成 Bi_2O_3 沉淀(反应(3)(1))。在水热过程中, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 Bi_2O_3 作为成核中心, 与 SnO_2 反应获得大尺寸棒状结构(反应(6)(7))。而将原料先溶于去离子水的合成过程中, Sn^{4+} 和 Bi^{3+} 同时发生水解反应(2)和(4), 进而水解产物再发生反应(8)生成小颗粒组成的微米球。两种情况下可能发生的反应如下^[14, 15, 23]。



2.3 光催化性能与降解机制

水热合成的两种 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的光催化活性利用可见光照射下降解水中 RhB 表征。图 4 给出了可见光下 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品降解 RhB 的对比图, 从图中可以看到, 在不加任何光催化材料的情况下, RhB 的光解很慢, 基本可以忽略。当加入 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 做光催化材料时, 光照 100 min 后, 颗粒锡酸铋样品降解 RhB 达到 98% 以上, 而棒状锡酸铋样品降解 RhB 也达到 90%, 在可见光下 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 显示了较好的光催化性能。当在相同条件下采用 N 掺杂的 TiO_2 做光催化材

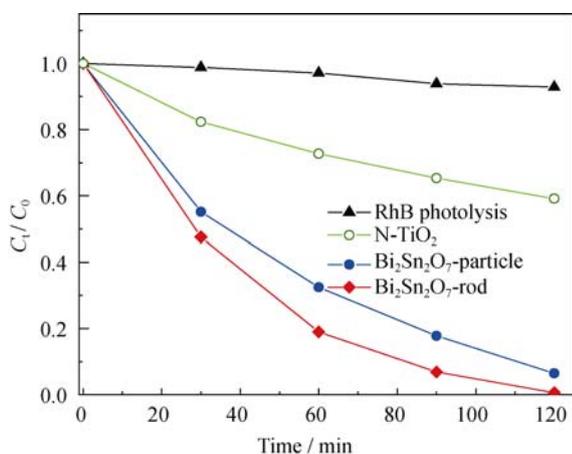


图 4 不同光催化材料作用下 RhB 的降解随光照时间的变化
Fig. 4 Photocatalytic degradation of RhB as a function of irradiation time by different photocatalysts

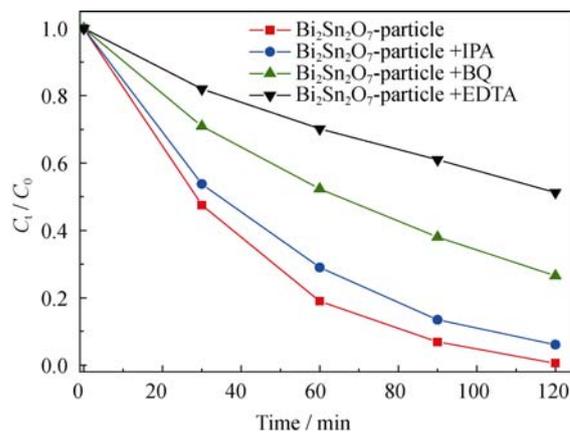


图 5 不同捕获剂对光催化降解 RhB 的影响
Fig. 5 Effect of different scavengers on the photocatalytic degradation of RhB

料时, 可见光照 2 h 后, 只有约 40% 的 RhB 被降解, 表明 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 在利用可见光催化方面比 N 掺杂 TiO_2 更有优势。颗粒锡酸铋的光催化性能比棒状锡酸铋样品更好, 可以归因于组成的颗粒锡酸铋的颗粒较小, 比表面积较大。颗粒锡酸铋的比表面积为 $70.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 而棒状锡酸铋则只有 $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

自由基机制是半导体降解有机污染物的主要机制, 因此研究 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的光催化降解机制有助于全面了解 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的特征, 为其他光催化材料的设计提供基础。研究光催化降解过程中的活性物种主要是通过添加各种自由基淬灭剂来实现的。由图 6 可知, 当加入异丙醇时, 颗粒锡酸铋降解 RhB 的光催化性能没有大的变化, 说明羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 不是主要活性物种。而当添加对苯醌时和 EDTA 时, 降解 RhB 的光催化性能发生明显的下降, 表明超氧自由

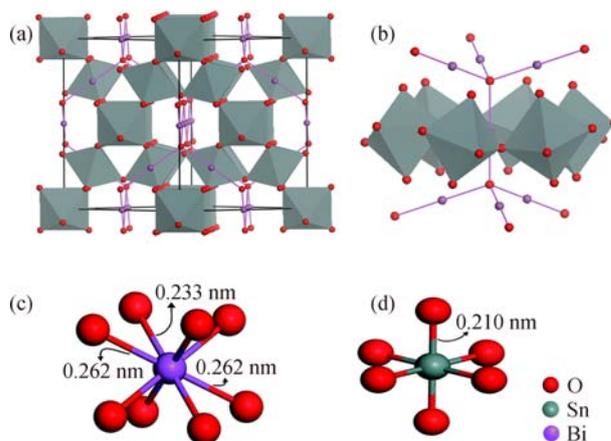


图 6 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶体结构示意图(a), Bi^{3+} 离子环境示意图(b), Bi 原子配位环境(c)和 Sn 原子配位环境(d)
Fig. 6 Schematic structure of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (a), diagrammatic representation of Bi^{3+} cation environments (b), coordination environment around Bi atom (c) and coordination environment around Sn atom (d)

基· O_2^- 和空穴是降解 RhB 的主要活性物种。因此, $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 在降解有机污染的过程中主要是通过超氧自由基· O_2^- 和空穴而实现的。

2.4 晶体结构与光催化

在 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 中, Sn 被认为采用它的高价态 IV ($4d^{10}5s^05p^0$), 而 Bi 采用 III 价态 ($5d^{10}6s^26p^0$)。Bi 孤电子对 $6s^2$ 的存在暗示了 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 在催化氧化过程中的重要性。在 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 中, Bi 相对 O 采取八配位 (2×0.233 和 6×0.262 nm); Sn 采取八面体对称的六配位 (6×0.210 nm)。因此, $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 常被描述成 SnO_6 八面体和 OBi_2 四面体两套氧化物亚晶格相互穿插的形式, 如图 6(a) 所示。在 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 结构中存在两种类型的 O 离子, 一种桥连 Bi 和 Sn 原子, 另一类只与 Bi 金属离子联系相关, 因此, 总的分子式也可写成 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_6\text{O}'$ 。Bi 和 O' 存在于 SnO_6 八面体网络的通道中, 如图 6(b) 所示。钨铜矿类型的 Sn_2O_6 由 SnO_6 八面体共顶点连接形成六圆环的三维网络结构。 $\text{Bi}_2\text{O}'$ 网格含有线性的 O'-Bi-O' 键, O' 形成四面体配位。 Bi^{3+} 存在六圆环内部, 与 O^{2-} 阴离子成键, 同时与垂直六圆环面的两个 O' 形成较短的键, 从而导致扭曲的八配位环境, 如图 6(c) 所示。这种扭曲可能与 Bi(III) 不对称的电子密度有关。扭曲的环境有利于 Bi6s 和 6p 态的耦合和填充的反键态的稳定。+2 价的 Sn 与 Bi(III) 类似, 会形成不对称的电子密度, 有很强的结构扭曲的趋势。在氧化催化过程中, Sn(IV) 被还原形成 Sn(II), 电子迁移到 Sn 上将填充 Sn5s- O2p 反键轨道。与 Bi 类似, 扭曲的配位环境会产生 Snp 态和反键轨道的额外相互作用。烧绿石结构中 Bi-O 层为 Sn-O 层提供扭曲的结构骨架, 这样的扭曲结构能量上有利于 Sn 原子的还原。这也是为什么包含 Bi 原子的烧绿石结构有助于催化活性。Bi6s 和 O2p 决定着价带顶, 而 Sn5s、O2p 和 Bi6p 决定着导带底。这主要是由于金属 Bi6s 和 O2p 相互作用的强度差异。此外, 在 SnO_6 八面体顶点连接的网格中, 共顶点连接的八面体网络有利于载流子的迁移。以上这些相互作用使得 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的可见光催化性能优于 N 掺杂的 TiO_2 。

3 结论

改变反应物的添加顺序, 水热合成出具有不同形貌特征的新型可见光响应光催化材料 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 其带隙约为 2.61 eV。反应物添加顺序不同, 其成核过程也不相同, 从而导致不同的形貌。可见光照射下 RhB 的降解实验表明 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 具有较高的光催化

活性。特别是由纳米颗粒组成的球状 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 表现出了更强的光催化性能。通过光催化过程中的自由基淬灭方式, 发现 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 降解有机污染物主要是通过超氧自由基和空穴来实现的。因此, $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 作为铋基光催化材料之一, 为铋基化材料的合成和性能研究提供了借鉴。

参考文献:

- [1] KUDO A, OMORI K, KATO H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121(49)**: 11459-11467.
- [2] ZHANG C, ZHU Y. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2005, **17(13)**: 3537-3545.
- [3] SHIMODAIRA Y, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(36)**: 17790-17797.
- [4] PAN C, ZHU Y. New type of BiPO_4 oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44(14)**: 5570-5574.
- [5] YAO W F, WANG H, XU X H, et al. Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **259(1)**: 29-33.
- [6] KUDO A, KATO H, TSUJI I. Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Chem. Lett.*, 2004, **33(12)**: 1534-1539.
- [7] STOLTZFUS M W, WOODWARD P M, SESHADRI R, et al. Structure and bonding in SnWO_4 , PbWO_4 , and BiVO_4 : lone pairs vs inert pairs. *Inorg. Chem.*, 2007, **46(10)**: 3839-3850.
- [8] WALSH A, WATSON G W, PAYNE D J, et al. A theoretical and experimental study of the distorted pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16(34)**: 3452-3458.
- [9] TOKUNAGA S, KATO H, KUDO A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chem. Mater.*, 2001, **13(12)**: 4624-4628.
- [10] KE D, PENG T, MA L, et al. Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of BiVO_4 and its photocatalytic O_2 evolution activity under visible light. *Inorg. Chem.*, 2009, **48(11)**: 4685-4691.
- [11] ZHANG X, AI Z, JIA F, et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO_4 with different crystalline phases. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **103(1)**: 162-167.
- [12] WALSH A, YAN Y, HUDA M N, et al. Band edge electronic structure of BiVO_4 : elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chem. Mater.*, 2009, **21(3)**: 547-551.

- [13] LI K, WANG H, YAN H. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **249(1/2)**: 65–70.
- [14] LI K, WANG Y, WANG H, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of layered $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanosheets. *Nanotechnology*, 2006, **17(19)**: 4863–4867.
- [15] ZENG J, WANG H, ZHANG Y, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocubes. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(32)**: 11879–11887.
- [16] ZHU X, ZHANG J, CHEN F. Study on visible light photocatalytic activity and mechanism of spherical $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nanoparticles prepared by low-power hydrothermal method. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2011, **102(1/2)**: 316–322.
- [17] KUDO A, KATO H, NAKAGAWA S. Water splitting into H_2 and O_2 on new $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Nb}$ and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: factors affecting the photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **104(3)**: 571–575.
- [18] HINOJOSA B B, NINO J C, ASTHAGIRI A. First-principles study of cubic Bi pyrochlores. *Phys. Rev. B*, 2008, **77(10)**: 104123.
- [19] MURUGESAN S, HUDA M N, YAN Y, *et al.* Band-engineered bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(23)**: 10598–10605.
- [20] MOENS L, RUIZ P, DELMON B, *et al.* A simplified partial ionic charge model to evaluate the role played by bismuth pyrostannate in multiphase catalysts for the selective oxidation of isobutene to methacrolein. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **249(2)**: 365–374.
- [21] WU J, HUANG F, LU X, *et al.* Improved visible-light photocatalysis of nano- $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ with dispersed s-bands. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(11)**: 3872–3876.
- [22] WALSH A, WATSON G W. Polymorphism in bismuth stannate: a first-principles study. *Chem. Mater.*, 2007, **19(21)**: 5158–5164.
- [23] ZHU H, JIN D, ZHU L, *et al.* A general hydrothermal route to synthesis of nanocrystalline lanthanide stannates: $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, La – Yb). *J. Alloys Compd.*, 2008, **464(1/2)**: 508–513.