

BiVO₄ 纳米片的水热合成及可见光催化性能

陈渊^{1,2}, 周科朝², 黄苏萍², 李志友², 刘国聪^{1,3}

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

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 NH₄VO₃ 为原料, EDTA 为络合剂, 辅助水热法合成 BiVO₄ 方形纳米片; 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、拉曼光谱(Raman)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)、比表面分析(BET)等测试手段对产品进行表征和分析; 探讨 pH 值对 BiVO₄ 颗粒物相与形貌的影响。结果表明: EDTA 辅助水热法能够合成结晶良好单斜白钨矿 BiVO₄ 方形纳米片, 该 BiVO₄ 方形纳米片宽度约为 0.6~1.0 μm, 厚度约为 200~300 nm; 相比 m-BiVO₄ 颗粒, 该片状样品的紫外-可见光吸收边稍微发生红移, 其能带隙减小至 2.37 eV; 变化溶液 pH 值可制备出片状、方片状、方块状和砖块状 BiVO₄ 颗粒。这些 BiVO₄ 颗粒在可见光范围内都具有一定的光催化活性, 其中 BiVO₄ 方形纳米片对亚甲基蓝具有最强的可见光催化降解活性, 可见光照射 120 min 后浓度为 10mg·L⁻¹ 亚甲基蓝溶液的降解率可达到 100%。

关键词: BiVO₄; 水热法; EDTA; 光催化性能

中图分类号: O643

文献标志码: A

Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of BiVO₄ nanosheets

CHEN Yuan^{1,2}, ZHOU Ke-chao², HUANG Su-ping², LI Zhi-you², LIU Guo-cong^{1,3}

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

Abstract: Using Bi(NO₃)₃·5H₂O and NH₄VO₃ as raw materials, square BiVO₄ nanosheet were synthesized by hydrothermal method with ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) as chelating agent. The properties of the as-prepared samples were investigated by XRD, SEM, HRTEM, Raman, DRS and BET tests. The effect of pH on the phase and morphology of samples was studied. The results show that high crystallinity BiVO₄ nanosheet shapes with crystalline monoclinic structure, whose width varies in the range of 0.6–1.0 μm and length in the range of 200–300 nm, can be obtained via a hydrothermal route assisted by EDTA. Compared with m-BiVO₄ particle, the absorption band of the microrod assisted by 2.0 g EDTA presents a little red shift and its band gap is narrowed to 2.37 eV. The BiVO₄ samples with platelike, square shape, square massive, brick-shaped structure can be obtained by controlling the pH value in the synthesis process. These BiVO₄ samples have certain photocatalytic activity under the visible light irradiation. A much higher photocatalytic activity of the square nanosheet is found under visible light irradiation with a 100% degradation of methylene blue (MB) of 10 mg·L⁻¹ solution after visible light irradiation for 120 min.

Key words: BiVO₄; hydrothermal synthesis; EDTA; photocatalyst property

基金项目: 广西教育厅科研项目(200911LX368); 广西高校优秀人才资助项目(2009G033); 广西科学研究和开发项目(2010GXNSFB013018); 玉林师范学院重点科研项目(2010YJZD13)

收稿日期: 2010-12-30; 修订日期: 2011-03-11

通信作者: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-88836418; E-mail: zhoukechao@163.csu.edu.cn

由于半导体光催化剂 TiO₂ 对可见光的利用率低,人们用多种技术对 TiO₂ 纳米粒子进行掺杂或表面改性,以扩大其光谱响应范围和提高其光催化效率^[1-2]。但 TiO₂ 只对紫外光响应,限制了其实际应用。因此,研究工作者设计了许多复合金属氧化物作为可见光响应的新型光催化剂,如 Bi₂WO₆^[3]、InVO₄^[4]、AgAlO₂^[5]、CaIn₂O₄^[6]、BiVO₄^[7]等,它们均可在可见光的照射下催化分解有机物。其中 BiVO₄ 的响应光波长范围可达 500 nm 以上,由于其利用可见光效率高、催化分解水和有机物的能力强而受到广泛关注^[8-11]。BiVO₄ 的光催化性能与其物相结构、合成方法、晶粒尺寸以及颗粒形貌等因素密切相关^[12],采用一定的方法控制合成具有规则形貌、催化活性高的 BiVO₄ 是近年来研究工作的重点。研究报道^[13],BiVO₄ 主要以单斜白钨矿、四方锆石矿、四方白钨矿等 3 种晶型存在,其中单斜白钨矿相的能带隙较窄(约为 2.4 eV)而具有较高的可见光催化活性。采用固相反应法^[14]、超声法^[12]、水热法^[9]、化学共沉淀法^[15]、微乳液法^[16]、离子热合成法^[17]等合成技术均可制备出单斜晶相的 BiVO₄。水热法因能够制备出具有良好晶体结构、规则形貌的材料而广泛应用于材料的制备中^[18]。张爱平等^[19]选择不同比例的起始原料、反应温度、反应时间和 pH 值等,水热合成法制备出不同形貌和结构的 BiVO₄ 粉末,对甲基橙有较好的降解作用。KUDO 等^[20]以 CTAB 为模板剂经过水热反应合成出 BiVO₄ 纳米纤维;ZHANG 等^[21]以 SDBS 为模板剂,水热合成单斜白钨矿相 BiVO₄ 的二维纳米片,尺寸为 20~50 nm,对罗丹明 B 有较好的降解效果;DONG 等^[22]以 PEG4000 为模板,采用水热法制备了长径比不同的纳米棒,可以有效降解亚甲基蓝溶液。乙二胺四乙酸(EDTA)作为一种常用的配合剂,能与大多数金属离子形成稳定的配合物。在水热合成过程中加入 EDTA,可改变反应体系中的反应物浓度,从而影响晶粒的形态,为制备形貌新颖、高活性的氧化物材料提供了更多的选择机会^[23]。本文作者以硝酸铋和偏钒酸铵为原料,EDTA 为络合剂,采用改进水热法合成了单斜晶相的 BiVO₄ 纳米片,并研究了 BiVO₄ 纳米片的结构和形成机理;同时,探讨了合成过程中溶液 pH 值的改变对 BiVO₄ 颗粒结构性能的影响,并对其可见光催化活性进行了研究。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂如下:硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O, AR);

偏钒酸铵(NH₄VO₃, AR);乙二胺四乙酸(EDTA, AR);无水乙醇(AR);亚甲基蓝(MB, AR);去离子水。

主要设备和仪器如下: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;日本岛津 UV-2550 型紫外分光光度计。

1.2 样品制备

称取 10 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O(4.8507g)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 得到溶液 A;然后称取 10 mmol(1.169 8 g)NH₄VO₃ 溶于 20 mL 4 mol/L NaOH 溶液中,用玻璃棒搅拌均匀得到溶液 B;再将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中并继续搅拌,同时在搅拌溶解过程中滴加 2 mol/L NaOH 溶液调节混合溶液的 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 °C 下反应 24 h,待反应釜自然冷却后,除去上层液体,真空抽滤并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,即可得到 BiVO₄ 样品,记为 m-BiVO₄。保持其它条件不变,在溶液 B 中加入 2.0 g EDTA,并分别调节水热处理溶液的 pH 值为 3.0、5.0、7.0 和 11.0,得到不同形貌的 BiVO₄ 粉体。

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,工作电压为 40 kV, Cu 靶 K_α 辐射(λ=0.1541 78 nm),扫描范围为 2θ=10°~80°;由日立 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)观测样品的晶粒尺寸和形貌并确定产物的粒径大小和分布;拉曼光谱由英国雷尼绍 Invia 型拉曼光谱仪(Raman)测定;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);以美国 Quantachrome 公司的 Monosorb 直读式比表面分析仪测样品比表面积(BET)。

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,具体步骤如下:取 0.2 g 的 BiVO₄ 样品分散至 100 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 亚甲基蓝水溶液(不调节溶液 pH 值)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,使体系达到吸附平衡。然后将悬浊液放到距离光源 11 cm 处进行光照,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 3 000 r/min 下离心处理 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。

亚甲基蓝的降解可近似地看成一级反应。反应速率 r 的表达式如下:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

式中: r 是反应速率, c 是反应物的浓度, k 是反应速率常数, t 是反应时间。

根据化学反应动力学可知,该反应的反应物浓度和反应时间满足如下方程:

$$r = \ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (2)$$

式中: c_0 为反应物起始浓度, c_t 经过 t 时间反应后反应物的浓度。

2 结果与分析

2.1 样品的结构及形貌分析

图 1 所示为在 pH 值为 5.0 条件下反应 24h 所得 BiVO_4 样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出,两样品在 (020)、(011)、(110)、(121)、(040)、(200)、(002)、(211)、 $(\bar{1}12)$ 、(150)、(051)、(132)、(240)、(042)、(202)、 $(\bar{2}02)$ 、(161)、(251)、(170)、 $(\bar{3}21)$ 、(321)和(123)晶面处出现了较强的衍射峰,其它位置的衍射峰强度较弱,没有出现其他杂质相,说明样品的纯度较高。与 BiVO_4 的 XRD 标准卡(JCPDS No.14-0668)吻合,均属于单斜晶系白钨矿型结构,其晶胞参数为 $a=0.5195$ nm, $b=1.1701$ nm, $c=0.5092$ nm, $\beta=90.38^\circ$ 。由此可见,改进水热法制备的样品均具有较好的结晶度,但将其衍射谱与标准 XRD 谱及 m- BiVO_4 样品的对比可知,使用 EDTA 制备的样品的(040)晶面衍射峰强度最大,高于其它峰值,说明该样品沿(010)晶面择优生长。

用扫描电镜(SEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)观察在 pH 值为 5.0 条件下反应 24h 所得 BiVO_4 样品的基本形貌和微观结构,结果如图 2 所示。图 2(a)所示为改进水热法制备的纯 BiVO_4 样品。由图 2(a)可见,未添加 EDTA 时 BiVO_4 样品大多数是无规则形貌

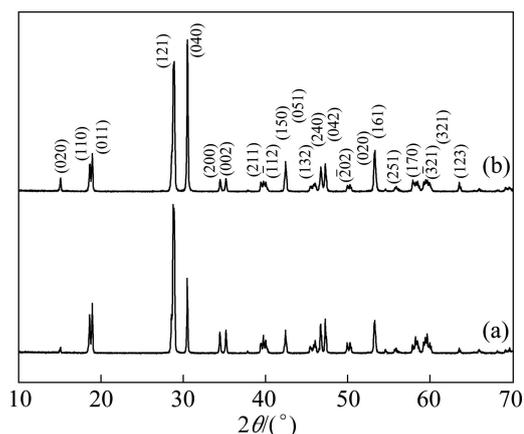


图 1 BiVO_4 粉体的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of BiVO_4 powders: (a) m- BiVO_4 ; (b) BiVO_4 nanosheets (pH=5)

的颗粒,分散性较差且易团聚,形状极不规整。图 2(b)~(f)所示为在 pH 5.0 条件下添加 EDTA 时制备的 BiVO_4 样品的 SEM、TEM、HRTEM 和 SAED 像。由图 2(b)和(c)可见, BiVO_4 样品呈现出规则四方薄片状形貌,表面光滑,部分粒子呈阶梯有序叠加,宽度约为 0.6~1.0 μm ,厚度约在 200~300 nm 之间,样品的分散性不太好,出现一定的团聚现象。图 2(d)所示为单个 BiVO_4 纳米片的透射电镜照片。从图 2(d)可以看出,薄片呈方形,厚度均一,这与扫描电镜观察的结果一致。高倍透射电镜照片(见图 2(e))和相应的选区电子衍射谱分析(见图 2(f))也证实纳米片为具有单斜结构的 BiVO_4 单晶。HRTEM 图中两组晶面间距分别为 0.255 和 0.260 nm,分别对应单斜的 BiVO_4 (002)和(200)晶面。由此可见,水热体系中的 EDTA 对四方 BiVO_4 纳米片的形成起关键作用。

在水热条件下,晶核的形成和生长是相互竞争和制约的过程,晶核的成核速率决定于质点的过饱和度即反应物的浓度,而晶核的生长速率取决于生长基元的扩散速率及其在晶体表面的转移与重排作用,扩散速率也与各质点的过饱和度以及浓度梯度等因素有关^[24]。EDTA 是一种具有六配位原子的螯合剂,在反应液中加入螯合剂 EDTA 时,能与 Bi^{3+} 形成 Bi-EDTA 螯合物,从而调节溶液中 Bi^{3+} 的浓度,控制 BiVO_4 的生长速度。另外,EDTA 的加入也直接影响到 BiVO_4 晶面的生长方向。由于单斜 BiVO_4 的(010)晶面的密度比(001)、(100)和(101)的晶面密度大,使晶体沿[010]方向的生长比[001]、[100]和[101]方向的慢,最终导致 BiVO_4 纳米片沿(010)晶面生长^[23]。同时,螯合剂与金属离子强烈的螯合作用影响了晶体表面上的吸附作

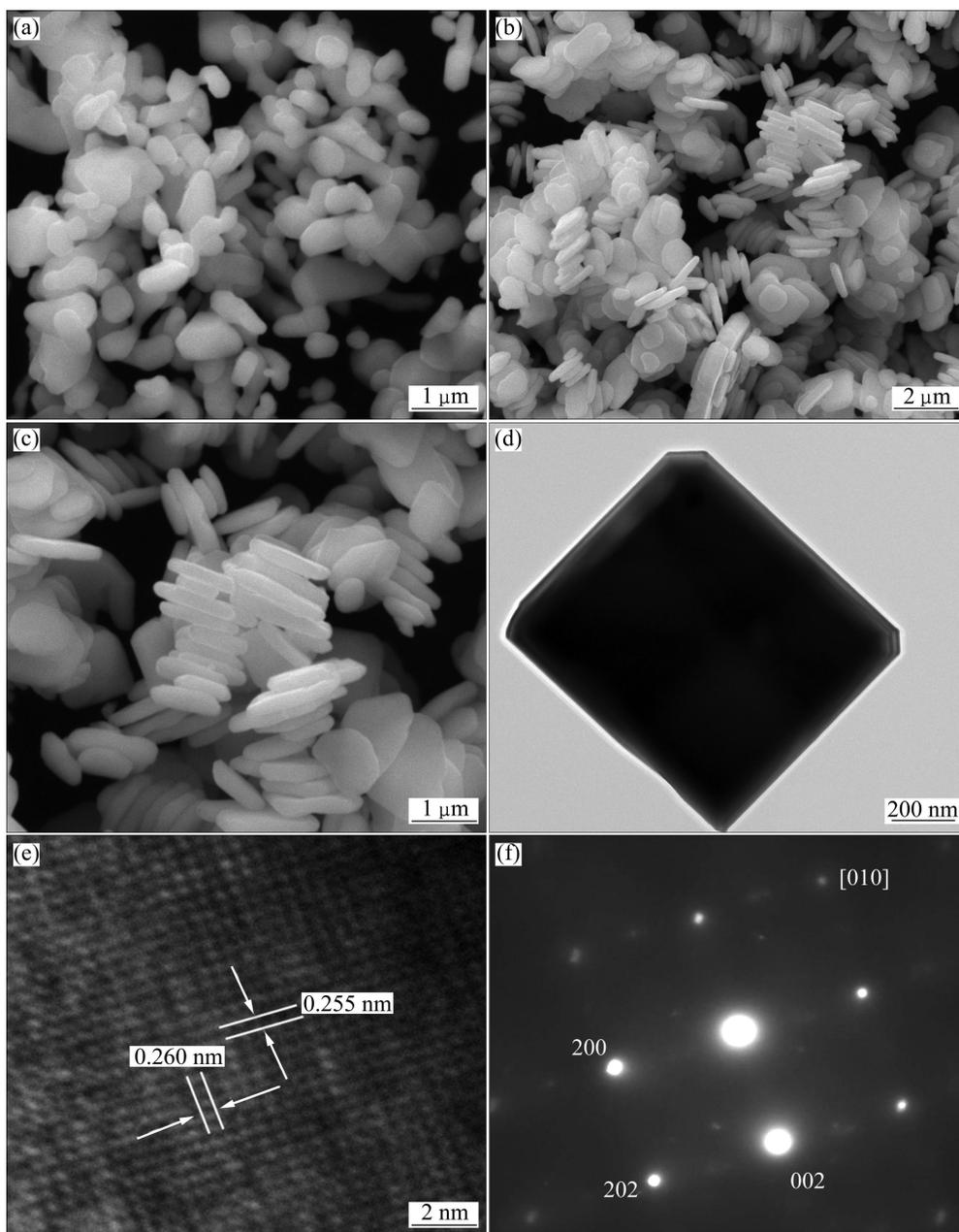


图 2 BiVO_4 粉体的 SEM 和 TEM 像及 SAED 谱

Fig.2 SEM and TEM images and SAED patterns of BiVO_4 powders: (a) SEM image of m- BiVO_4 ; (b), (c) SEM images of BiVO_4 nanosheet (pH=5.0); (d) TEM image of BiVO_4 nanosheet; (e) HRTEM image of BiVO_4 nanosheet; (f) SAED pattern recorded from white framed area indicated in Fig.2(d)

用, EDTA 更容易吸附在 BiVO_4 的(010)晶面上,使晶体沿[010]方向的生长形成方片状 BiVO_4 纳米晶。

2.2 样品的光谱分析

图 3 所示为 pH 值为 5.0 条件下制备的 m- BiVO_4 颗粒和纳米片的拉曼光谱。图 3 中的拉曼光谱也说明了改进水热法制备的 BiVO_4 属于单斜晶系白钨矿型结构。m- BiVO_4 颗粒在 210、324、367、708 和 827 cm^{-1}

处出现了单斜晶系 BiVO_4 的特征峰。其中 827 cm^{-1} 处的峰归属于 V—O 键的对称伸缩模(A_g), 而 708 cm^{-1} 处的拉曼弱峰是表征 V—O 反对称伸缩模(A_g), 367 和 324 cm^{-1} 处的峰分别是 VO_4 基团的 V—O 的对称弯曲模(A_g)和反对称弯曲模(B_g), 210 cm^{-1} 峰是 VO_4 基团中 V—O 键的自旋和频移产生的外模^[19]。 BiVO_4 方形纳米片也具有相似的拉曼峰, 区别在于 708 cm^{-1} 附近的 V—O 的反对称伸缩模移至 714 cm^{-1} 处, 表征 V—O

键的对称伸缩模在 827 cm^{-1} 处的峰强度有所下降。这可能是 EDTA 的加入导致颗粒的生长方向发生改变,在一定程度上使结构发生细微变化。

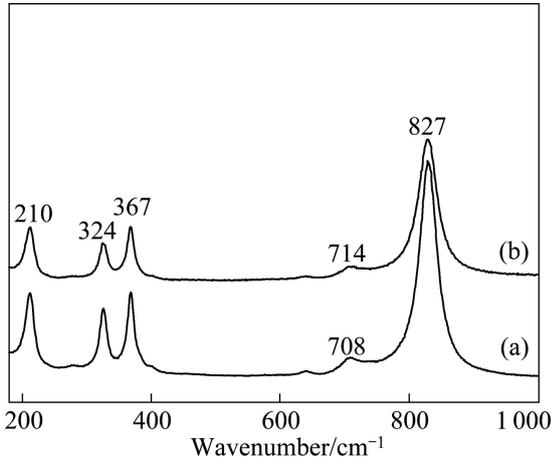


图3 BiVO₄ 粉体的 Raman 谱

Fig.3 Raman patterns of BiVO₄ powders: (a) m-BiVO₄; (b) BiVO₄ nanosheets

图4所示为 m-BiVO₄ 和在 pH 值为 5.0 条件下制备的 BiVO₄ 纳米片的紫外-可见漫反射光谱。从图4可以看出,两样品除了在紫外区间(<380 nm)有较强的吸收外,在可见光区域内也表现出很强的吸收,这表明样品具有很好的可见光区催化活性。相比 m-BiVO₄ 颗粒,2.0 g EDTA 辅助制备的纳米片的吸收边稍微红移,说明 BiVO₄ 纳米片具有较小的能带隙。作为一种半导体材料, BiVO₄ 和其它的半导体材料一样,其光吸收边遵循如下公式:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: 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。依据式(3)得出光吸收系数 $(ah\nu)^2$ 对能量 $(h\nu)$ 的关系曲线(见图4(b)),并对所得曲线做切线, $ah\nu=0$ 时对应的切线值即为样品的直接禁带宽度。由图4(b)可知,在 pH 值为 5.0 条件下制备的 m-BiVO₄ 颗粒和纳米片的直接禁带宽度分别为 2.46 和 2.37 eV。m-BiVO₄ 样品的直接禁带宽度较大,这是由纳米颗粒的量子尺寸效应所引起。因此,对可见光的利用来说,在 pH 值为 5.0 条件下合成的 BiVO₄ 纳米片比 m-BiVO₄ 纳米粒子更能有效吸收入射光的能量。

2.3 pH 值对 BiVO₄ 粉体结构、形貌和能带隙的影响

图5所示为在添加 2.0g EDTA 条件下,不同 pH 值时所得 BiVO₄ 粉体的 XRD 谱。从图5可以看出,

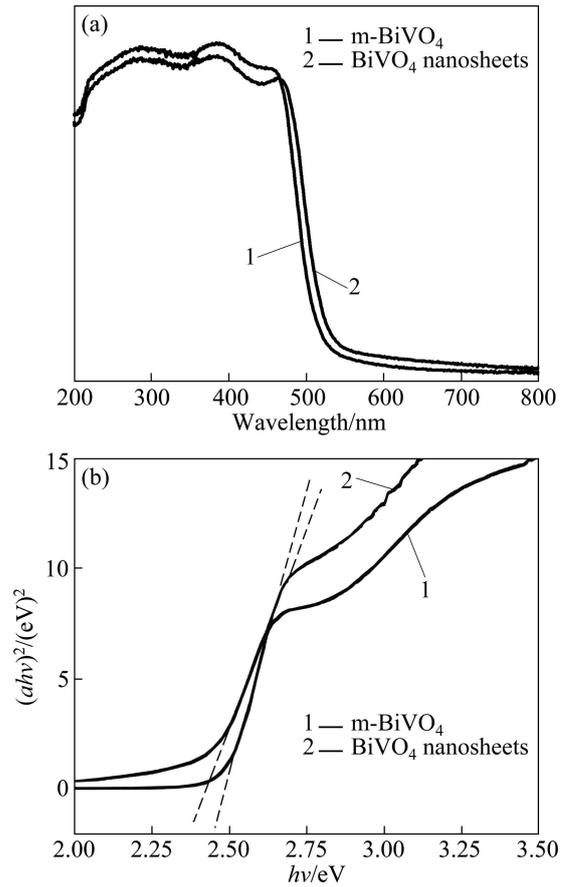


图4 m-BiVO₄ 和 pH 5.0 条件下制备的 BiVO₄ 纳米片的紫外-可见漫反射光谱及 $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig.4 UV-Vis patterns (a) of m-BiVO₄ and BiVO₄ powders prepared at pH 5.0 and $(ah\nu)^2-h\nu$ curves (b)

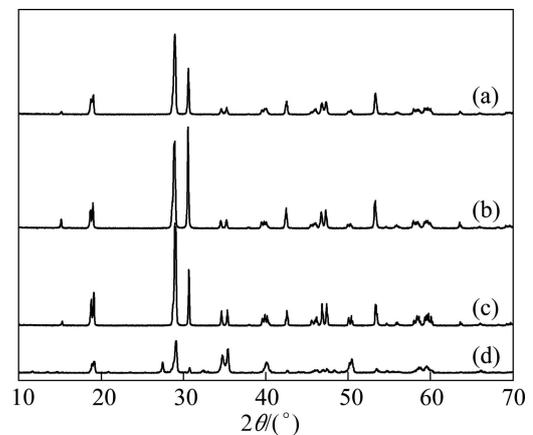


图5 不同 pH 条件下所得 BiVO₄ 粉体的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of BiVO₄ powders prepared at various pH values: (a) pH=3.0; (b) pH=5.0; (c) pH=7.0; (d) pH=11.0

在酸性和中性环境中,所得产物的物相没有发生任何变化,衍射峰均属于单斜 BiVO₄ 纯相,但当 pH=3.0

时, 产物衍射峰的强度相对较低, 表明产物的结晶度差。在碱性($\text{pH}=11.0$)条件下, 产物在 2θ 为 27.38° 时出现了 $\text{Bi}_2(\text{OH})(\text{VO}_4)$ 化合物的衍射峰(JCPDS No.50—1623), 这是由于部分 Bi^{3+} 在强碱性条件下优先与 OH^- 生成 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沉淀, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 与 VO_4^{3-} 结合生成了

$\text{Bi}_2(\text{OH})(\text{VO}_4)$, 从而出现了相应的物相。

不同 pH 值条件下制备的 BiVO_4 颗粒产物的扫描组织如图 6 所示。由图 6 可以看出, 不同 pH 值条件下得到的样品颗粒形貌有明显区别。当 $\text{pH}=3.0$ 时, 所得产物为部分片状结构, 但夹杂着不规则的 BiVO_4

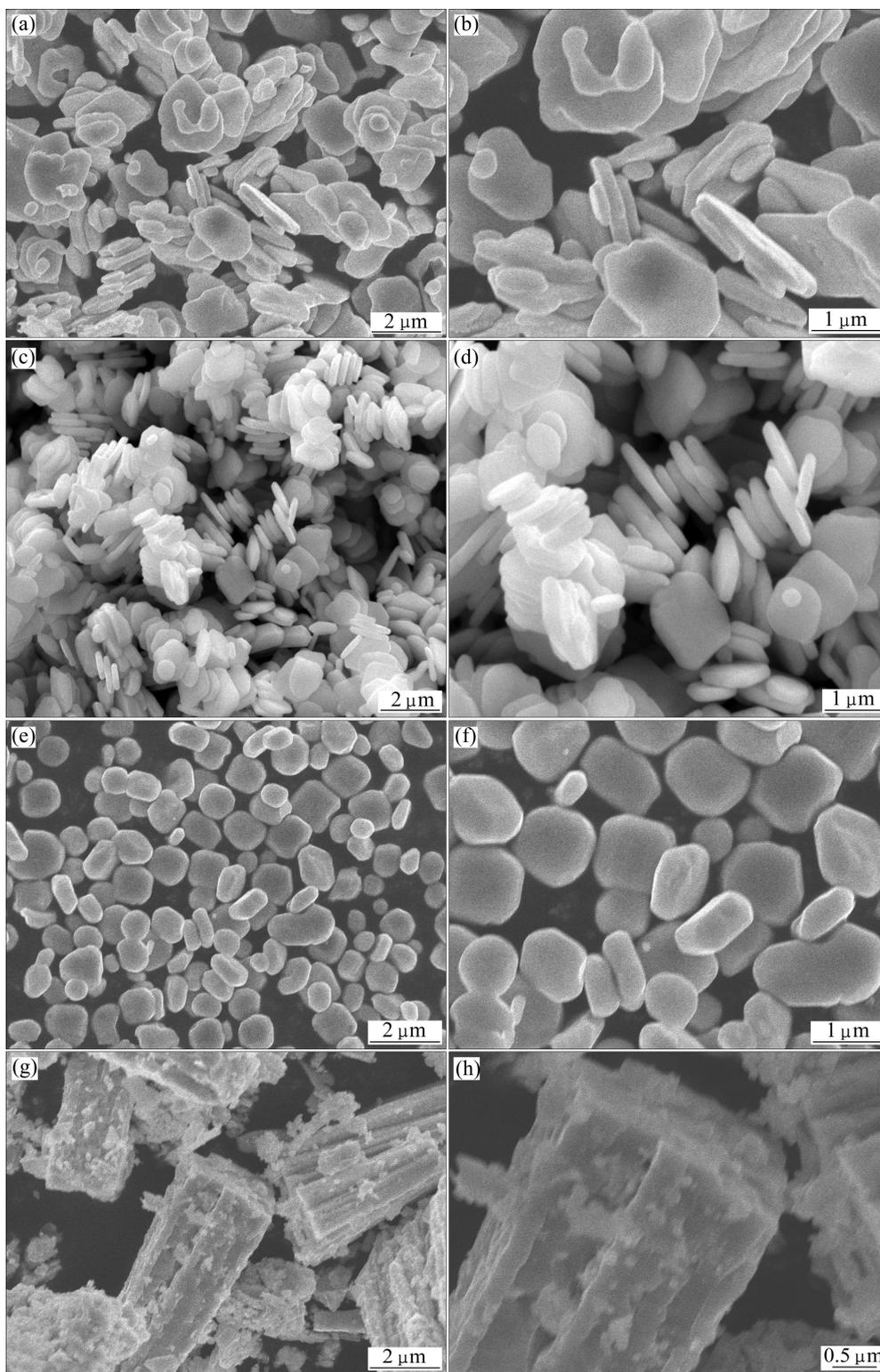


图 6 不同 pH 值条件下所得 BiVO_4 粉体的 SEM 像

Fig.6 SEM images of BiVO_4 powders prepared at various pH values: (a), (b) $\text{pH}=3.0$; (c), (d) $\text{pH}=5.0$; (e), (f) $\text{pH}=7.0$; (g), (h) $\text{pH}=11.0$

颗粒(见图 6(a))。如图 6(b)所示,部分片状结构 BiVO_4 的形貌不规整,尺寸分布不均匀,表明样品结晶度不够好,这与 XRD 的结果一致。当 $\text{pH}=5.0$ 时,产物结晶性好,不规则整片状 BiVO_4 颗粒发育形成良好的方形纳米片,且部分有序叠加。随着反应体系逐渐变为中性时,虽然产物都是单斜晶相 BiVO_4 ,但颗粒形貌却发生了较大变化。由图 6(c)和(d)可知,颗粒由方片状变为方块状,宽约为 400 nm,厚度约为 1 μm 。当体系变为碱性时($\text{pH}=11.0$),所得的 BiVO_4 颗粒不再是片状结构,而是由 BiVO_4 颗粒团聚而成的砖块状(见图 6(e))。该砖块状颗粒表面不平整,并附着少量的 BiVO_4 粉末。

这种现象可能是由于溶液的 pH 值改变了 EDTA 的络合能力而造成的。EDTA 在水溶液中以 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 这 7 种形式存在,含负电荷越多螯合能力最强,所形成的 EDTA- Bi^{3+} 越稳定。而 pH 值对 EDTA 的螯合能力有较大影响,在 pH 值较低时,主要以 H_2Y^{2-} 存在,与 Bi^{3+} 的结合能力相对较弱^[25]。当溶液的 pH 值小于 7 时,EDTA 与 Bi^{3+} 的结合能力减弱,结晶作用加剧,生成了大量细小的 BiVO_4 纳米晶,而后这些纳米晶结晶成为具有单晶结构的 BiVO_4 纳米片,这些尺寸很小的 BiVO_4 纳米片再进行自组装,形成具有方片状的单元。随着 pH 值的增大,EDTA 与 Bi^{3+} 的螯合能力增强,溶液中的 Bi^{3+} 浓度相对减少,从而减小了 BiVO_4 纳米片的生长速度,得到方块状的 BiVO_4 颗粒。在强碱性溶液中,生成大量 $\text{Bi}(\text{OH})_3$,且 OH^- 浓度较高,破坏了 EDTA 与 Bi^{3+} 的螯合能力,从而得到表面不平整的砖块状颗粒。

图 7 所示为在添加 2.0g EDTA 条件下,不同 pH 值时制备的 BiVO_4 粉体的紫外-可见漫反射光谱。从图 7 可以看出,在不同 pH 值条件下合成的样品在可见光区均有明显的吸收,吸收曲线呈典型的阶梯特征,按式(3)得出光吸收系数 $(ah\nu)^2$ 对能量 $(h\nu)$ 的关系曲线(见图 7(b)),可以估算出 pH 值为 3.0、5.0 和 7.0 时合成的 BiVO_4 样品的直接禁带宽度分别为 2.41、2.37 和 2.43 eV(由于 $\text{pH}=11.0$ 合成的样品非 BiVO_4 纯相,不适合以式(3)进行计算)。从以上数据可以看出,在 pH 值为 5.0 时合成的 BiVO_4 纳米片对可见光有更好的降解效果。

2.4 样品对亚甲基蓝溶液的光催化性能

图 8 所示为 BiVO_4 方形纳米片光催化过程中亚甲基蓝溶液的紫外-可见光谱随光解时间的变化曲线。

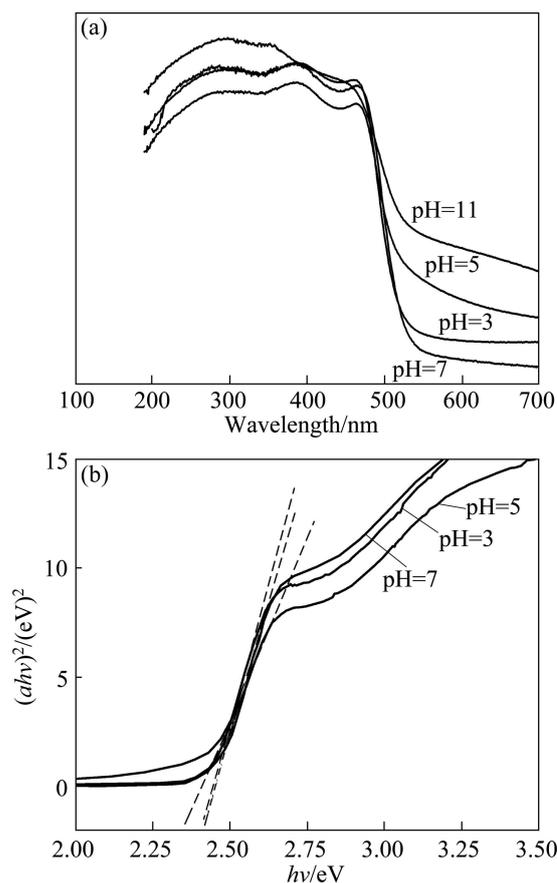


图 7 不同 pH 值条件下制备 BiVO_4 粉体的紫外-可见漫反射光谱图及 $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig.7 UV-Vis patterns (a) and $(ah\nu)^2-h\nu$ curves (b) of BiVO_4 powders prepared at various pH values

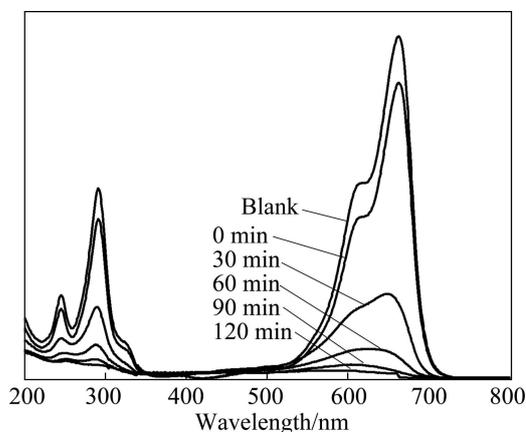
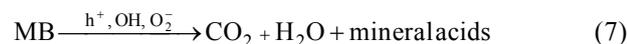


图 8 BiVO_4 纳米片光催化过程中亚甲基蓝溶液的紫外-可见光谱随光解时间的变化曲线

Fig.8 Changes of UV-Vis spectra of BiVO_4 nanosheet suspended MB solution as function of irradiation time

从图 8 可以看出,亚甲基蓝溶液在紫外和可见光区均有吸收峰(见图 8 中 Blank 曲线),位于 600~700 nm 处

的吸收峰归属于亚甲基蓝共轭 p 体系的吸收峰, 而接近 300 nm 的吸收峰是亚甲基蓝中芳香环的吸收峰^[26]。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, 说明亚甲基蓝溶液的浓度不断减小, 经过 120 min 光解后, 其紫外-可见吸收曲线变得十分平坦, 亚甲基蓝染料的特征吸收峰基本消失(见图 8 中 120 min 谱线), 而且没有任何新的吸收峰出现, 说明亚甲基蓝的分子结构已完全被破坏, 证明染料分子在光催化剂的作用下被完全降解。其可能的降解机理^[22]如下:



以 2.0g EDTA 为络合剂、水热温度为 180 °C、水热时间为 24 h、不同初始 pH 值条件下所制备的 BiVO₄ 对亚甲基蓝的可见光降解曲线如图 9 所示。为了比较, 在 pH 值为 5.0 条件下制备的 m-BiVO₄ 对亚甲基蓝的光催化曲线也在同一实验条件下获得。从图 9 可以看出, 在没有催化剂仅在可见光照射的条件下, 亚甲基蓝溶液比较稳定, 光照 120 min 后只有少部分的降解, 降解率为 13%左右。但在光催化剂 BiVO₄ 的存在下, 光照加快了染料的分解, 所制备的 BiVO₄ 样品在可见光下均表现出良好的光催化性能。但当 pH 值为 11.0 时制备的样品在可见光的照射下对亚甲基蓝的降解速度较慢, 在光照 120 min 后降解率只有 72%, 这可能与样品中含有大量的 Bi₂(OH)₃(VO₄)而降低了 BiVO₄ 的相对含量有关。当 pH 值为 3.0、5.0 和 7.0 时制备的 BiVO₄ 对甲基蓝的光降解速度和效率明显提高, 均高于 m-BiVO₄ 的。当可见光降解 30 min 时, pH 值分别为 3.0、5.0 和 7.0 时制备的样品降解率分别为 67%、80%和 56%, 而 m-BiVO₄ 颗粒的降解率仅为 45%。其中初始 pH 为 5.0 条件下所制备的方形纳米片具有最高的光催化效率, 在光照 120 min 时亚甲基蓝溶液几乎完全退色, 降解率达到 100%, 而相同条件下 m-BiVO₄ 颗粒的降解率仅为 77%。表明方形 BiVO₄ 纳米片对亚甲基蓝有显著的可见光催化降解作用。其它 pH 值条件下所制备的样品光催化效率也较好, 经 120 min 的可见光照射后, 初始 pH 值为 3.0 和 7.0 的条件下所制备的样品对亚甲基蓝的光降解率均可达 99%以上。

为了进一步了解不同 pH 值条件下制备样品光催化活性, 按 1.4 节中实验方法计算其对亚甲基蓝的光降解反应速率常数如图 10 所示。由图 10 可见, 初始

pH 值为 3.0、5.0、7.0 和 11.0 条件下所制备的 BiVO₄ 和 m-BiVO₄ 对亚甲基蓝的可见光降解反应速率常数分别为 0.024 31、0.033 35、0.018 23、0.008 95 和 0.010 71 min⁻¹。其中方形 BiVO₄ 纳米片对光降解反应速率常数为 m-BiVO₄ 的 3 倍多, 进一步说明其对亚甲基蓝的光催化活性明显高于 m-BiVO₄ 的。

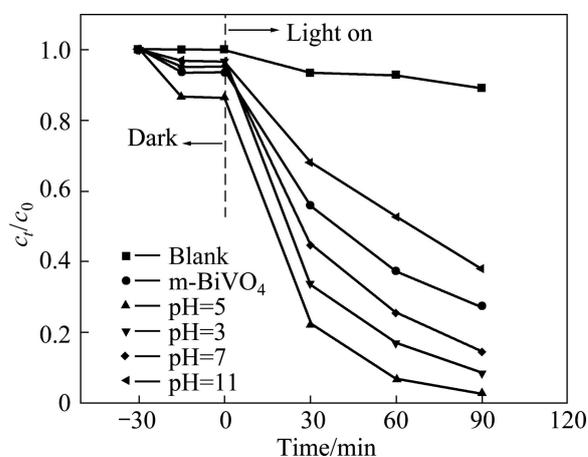


图 9 不同 pH 条件下制备 BiVO₄ 粉体及 m-BiVO₄ 的可见光催化性能

Fig.9 Photocatalytic activity of m-BiVO₄ and BiVO₄ powders prepared at various pH values

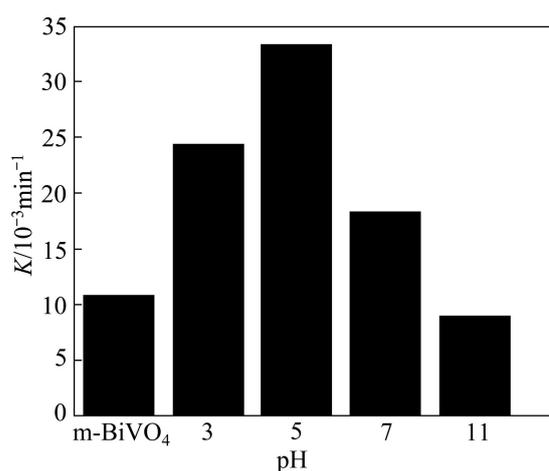


图 10 m-BiVO₄ 及不同 pH 值条件下制备 BiVO₄ 粉体对亚甲基溶液的光降解反应速率常数

Fig.10 Reaction rate constant K of m-BiVO₄ and BiVO₄ powders prepared at various pH values for photodegradation of MB

BiVO₄ 光催化剂的光催化活性主要受晶型、晶粒大小、形貌和比表面积等因素的影响。基于以上的催化活性测试可知, 初始 pH 值为 5.0 条件下所制备的 BiVO₄ 方形纳米片具有最高的光催化活性。这与 BiVO₄ 纳米片表面结构有关^[27]。同时, 由表 1 可以看

出, 片状结构的 BiVO_4 具有较大的比表面积, 当受到可见光照射时, 不仅可以增加催化底物与催化剂的接触几率, 还可以获得较大的光吸收。从 XRD 分析结果可知, 片状 BiVO_4 的晶化程度很高, 晶粒的晶格缺陷少, 电子和空穴的复合几率小。另外, BiVO_4 的光催化性能是 Bi-O 八面体的变形所造成的, 由于纳米片表面存在较大的表面张力, 因此, 纳米片中 BiVO_4 晶胞变形较大, 这也提高了片状结构 BiVO_4 的光催化活性^[28]。与 m- BiVO_4 样品相比初始 pH 值为 3.0 和 7.0 条件下制备的样品的分散性较好、晶化程度较高, 因而光催化活性较高。但 pH=11.0 条件下所得样品为砖块状, 这降低了样品的比表面积, 同时样品的晶化程度较低, 使得其光生电子和空穴的复合几率较大, 光催化活性降低。

表1 m- BiVO_4 和不同pH条件下制备的 BiVO_4 样品的BET比表面积

Table 1 BET surface areas of m- BiVO_4 and BiVO_4 powders prepared at different pH values

pH	3.0	5.0	7.0	11.0	m- BiVO_4
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	2.03	3.77	1.76	0.77	1.53

3 结论

1) 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料, EDTA 为络合剂, 采用辅助水热法合成了宽度约为 0.6~1.0 μm , 厚度约在 200~300 nm 内的形貌规整、结晶度高、沿(010)面生长的单斜白钨矿 BiVO_4 方形纳米片晶体。该制备方法简单、方便。

2) 络合剂 EDTA 对 BiVO_4 纳米片的择优生长起关键的促进作用。EDTA 的添加有利于制备 BiVO_4 纳米片, 通过调节溶液 pH 值的可对产物的形貌进行有效控制, 制备出片状、方片状、方块状和砖块状 BiVO_4 颗粒。络合剂 EDTA 分子与 Bi^{3+} 形成 Bi-EDTA 螯合物, 调节溶液中 Bi^{3+} 的浓度是方片状产品形成的关键因素。

3) BiVO_4 方形纳米片的能带隙约为 2.37eV, 具有良好的可见光催化活性。当浓度为 10mg/L 亚甲基蓝溶液用可见光照射 120 min 时, BiVO_4 方形纳米片的催化降解速度明显高于 m- BiVO_4 颗粒的, 对亚甲基蓝的降解率可达 100%, 而 m- BiVO_4 颗粒对亚甲基蓝的降解率仅为 77%。

REFERENCES

- [1] 熊良斌, 冯杰, 胡安正, 闫楠楠, 王辉. 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合物的可见光降解活性艳红和分解水制氢的机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1737-1742.
XIONG Liang-bin, FENG Jie, HU An-zheng, YAN Nan-nan, WANG Hui. Mechanisms of nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ composites for degradation of brilliant red X-3B and hydrogen production under visible light[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1737-1742.
- [2] 李爱昌, 王丽娜, 范红显. Ag 改性 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米薄膜及光催化降解甲基橙的性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 511-516.
LI Ai-chang, WANG Li-na, FAN Hong-xian. Silver modification of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ thin films and their photocatalytic activity for methyl orange[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 511-516.
- [3] SHANG M, WANG W Z, SUN S M, ZHOU L, ZHANG L. Bi_2WO_6 nanocrystals with high photocatalytic activities under visible light[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(28): 10407-10411.
- [4] YE J H, ZOU Z G, OSHIKIRI M, MATSUUSHITA A, SHIMODA M, IMAI M, SHISHIDO T. A novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO_4 active under visible light irradiation[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 356(3/4): 221-226.
- [5] OUYANG S X, LI Z S, OUYANG Z, YU T, YE J H, ZOU Z G. Correlation of crystal structures, electronic structures, and photocatalytic properties in a series of Ag-based oxides: AgAlO_2 , AgCrO_2 , and Ag_2CrO_4 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(8): 3134-3141.
- [6] GE L. Preparation of novel visible-light-driven $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CaIn}_2\text{O}_4$ composite photocatalyst by sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 44(3): 263-268.
- [7] LONG M, CAI W M, CAI J, ZHOU B, CHAI X, WU Y. Efficient photocatalytic degradation of phenol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(41): 20211-20216.
- [8] YU J Q, KUDO A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO_4 [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(16): 2163-2169.
- [9] YU J Q, KUDO A. Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate[J]. Chemistry Letters, 2005, 34(6): 850-851.
- [10] ZHANG L, CHEN D R, JIAO X L. Monoclinic structured BiVO_4 nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(6): 2668-2673.
- [11] ZHOU L, WANG W Z, ZHANG L, XU H L, ZHU W.

- Single-crystalline BiVO₄ microtubes with square GL OSS-sections: Microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13659–13664.
- [12] ZHOU L, WANG W Z, LIU S W, ZHANG L S, XU H L, ZHU W. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO₄ photocatalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2006, 252(1/2): 120–124.
- [13] KOHTANI S, KOSHIKO M, KUDO A, TOKUMURA K, ISHIGAKI Y, TORIBA A, HAYAKAWA K, NAKAGAKI R. Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 46:573–586.
- [14] LIM A R, CHOH S H, JANG M S. Prominent ferroelastic domain walls in BiVO₄ crystal [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1995, 7(15): 7309–7323.
- [15] 刘晶冰, 汪浩, 张慧明, 张文熊, 严辉. 化学沉积法制备高取向钒酸铋薄膜[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(7): 1299–1302. LIU Bing-jing, WANG Hao, ZHANG Hui-ming, ZHANG Wen-xiong, YAN Hui. Preparation of oriented BiVO₄ thin film by chemical bath deposition[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(7):1299–1302.
- [16] 戈磊, 张宪华. 微乳液法合成新型可见光催化剂 BiVO₄ 及光催化性能研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(3): 453–456. GE Lei, ZHANG Xian-hua. Synthesis of novel visible light driven BiVO₄ photocatalysts via microemulsion process and its photocatalytic performance[J]. *Chinese Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(3): 453–456.
- [17] 柳伟, 于亚芹, 曹立新. 纺锤形 BiVO₄ 微米管: 低温离子熔盐合成及光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(3): 279–384. LIU Wei, YU Ya-qin, CAO Li-xin. Spindle like BiVO₄ microtubes: Synthesis in deep eutectic solvent and photocatalytic properties[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(3): 279–384.
- [18] YOSHIMURA M, SOMIYA S. Hydrothermal synthesis of crystallized nanoparticles of rare earth-doped zirconia and hafnia [J]. *Mater Chem Phys*, 1999, 61: 1–8.
- [19] 张爱平, 张进治. 水热法制备不同形貌和结构的 BiVO₄ 粉末 [J]. *物理学报*, 2009, 58(4): 2336–2343. ZHANG Ai-ping, ZHANG Jin-zhi. Hydrothermal synthesis of BiVO₄ powder with different morphologies and structures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(4): 2336–2343.
- [20] YU J, KUDO A. Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate[J]. *Chem Lett*, 2005, 34(5): 850–851.
- [21] ZHANG L, CHEN D R, JIAO X J. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties[J]. *Phys Chem B*, 2006, 110(6): 2668–2673.
- [22] DONG F Q, WU Q S, MA J, MA J, CHEN Y. Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO₄ nanorods tuned by temperature[J]. *Phys Status Solidi A*, 2009, 206(1): 59–63.
- [23] SUN S M, WANG W Z, ZHOU L, ZHOU L, XU H L. Efficient methylene blue removal over hydrothermally synthesized starlike BiVO₄[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(4): 1735–1739.
- [24] 翟学良. 水热法制备四方相 BaTiO₃ 及其晶体相转化机理[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(4): 357–360. ZHAI Xue-liang. Hydrothermal synthesis and crystal lattice transformation mechanism of tetragonal BaTiO₃[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(4): 357–360.
- [25] CHEN H F, SUN K, TANG Z Y, LAW R V, CLARKSON B H. Synthesis of fluorapatite nanorods and nanowires by direct precipitation from solution[J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6: 1504–1508.
- [26] TANG J W, ZOU Z G, YI J, YE J H. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn₂O₄ under visible light irradiation[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 382(1/2): 175–179.
- [27] XI Guang-cheng, YE Jin-hua. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(11): 1893–1895.
- [28] ZHANG L, CHEN D R, JIAO X L. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(6): 2668–2673.

(编辑 龙怀中)