

$\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂的制备及光催化性能研究

李 灵^{1,2,3}, 黄应平^{2,3}, 张爱清⁴, 向森森^{1,2,3}, 杨 健^{1,2,3}, 贾漫珂^{1,2,3*}

(1. 三峡大学 生物与制药学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北 宜昌 443002;

3. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心(三峡大学), 湖北 宜昌 443002;

4. 催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室(中南民族大学), 湖北 武汉 430070)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料, 控制水溶液介质 pH 及反应时间, 采用水热合成法制备钒酸铋 (BiVO_4) 及其复合物 ($\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$)。利用 X-射线粉末衍射、扫描电子显微镜和紫外-可见漫反射吸收光谱等手段对制备的样品进行了物理表征, 结果表明, 在控制反应时间为 1 h, 介质 pH 值在 1.14 ~ 9.01 之间时, 制备的样品为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合物, 当 pH 值增加至 10.92 时为纯 BiVO_4 ; 控制介质 pH 为 7.17, 反应时间在 1 ~ 12 h 之间时得到 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂, 反应时间为 18 h 时为纯 BiVO_4 。在可见光 ($\lambda \geq 400$ nm) 照射下, 以有机染料罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 为底物, 研究不同条件制备的 BiVO_4 或者复合物为光催化剂的光催化特性, 发现 pH = 7.17, 水热反应 12 h 得到的催化剂 ($\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$) 光催化降解活性高于对照制备的纯 BiVO_4 。同时在可见光照射下, $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 亦可以有效降解无色小分子 2,4-二氯苯酚 (2,4-Dichlorophenol, 2,4-DCP), 说明氧化过程涉及到光催化过程。分析 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂对 RhB 光催化降解过程中活性物种, 表明在降解过程中主要涉及空穴和超氧化, $\text{O}_2 \cdot^-$ 起主要作用。

关键词: 水热合成法; 钒酸铋; 碱式硝酸铋; 光催化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

BiVO_4 是一种新型的钒氧簇合物, 由于其具有铁弹性、声光转换性、热致变色、离子导电等特性, 在气敏传感器、离子导电陶瓷以及无毒高性能无机颜料等方面具有重要的应用前景, 因此很早就受到各国学者的关注^[1-2]。作为一类新型的光催化剂, BiVO_4 具有可见光催化分解水和降解有机污染物的能力, 近年来受到了研究者的广泛关注。其晶体结构存在四方锆石型 ($z\text{-BiVO}_4$)、单斜白钨矿型 ($m\text{-BiVO}_4$) 和四方白钨矿型 ($t\text{-BiVO}_4$) 3 种, 其中以单斜白钨矿型的光催化活性最高^[3]。其禁带宽度为 2.4 eV, 很接近太阳光谱的中心 (2.6 eV), 响应波长范围可达 520 nm, 光选择性大, 更具有发展潜

力^[4]。Shigeru 等的实验表明, BiVO_4 在可见光下降解废水中烷基苯酚的能力高于 TiO_2 ^[5], 且 BiVO_4 纳米管在可见光的照射下能够抑制水中细菌再生, 在水消毒杀菌方面具有广阔的前景^[6]。

为提高 BiVO_4 催化剂光生电子迁移效率, 对铋系半导体催化剂性能调控方面做了很多研究, 其中半导体复合催化剂的合成是改善 BiVO_4 催化性能的一种重要方法^[7-8]。通过简单水热法制备的 $\text{BiVO}_4\text{-ZnO}$ 光催化剂在降解染料方面其光催化性能明显优于纯 BiVO_4 和 ZnO 催化剂^[9], 在水热法合成过程中, 部分样品原料 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 会反应生成碱式硝酸铋 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 这

收稿日期: 2016-07-04; **修回日期:** 2016-08-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (21407092, 21377067, 21577078, 21677086)、湖北省创新群体项目 (2015CFA021) 及国家水专项子课题 (No: 2012ZX07104-003-04)、催化材料科学湖北省暨国家民委教育部共建重点实验室开放基金 (CHCL14004) (This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21407092, 21377067, 21577078, 21677086), Hubei innovation group project (2015CFA021), the special S&T project on treatment and control of water pollution (No: 2012ZX07104-003-04), open Fund (CHCL14004) from Catalysis and Materials Science of Hubei Province and National Ethnic Affairs Commission and Education Ministry Key laboratory).

作者简介: 李 灵 (1991-), 女, 硕士生. E-mail: chem_ctgu@126.com (Li Ling (1991-), female. E-mail: chem_ctgu@126.com).

* 通讯联系人, E-mail: jiamanke@yeah.net.

些碱式硝酸铋本身是一种良好的光催化剂^[10-12]. 碱式硝酸铋修饰的钨酸铋得到的复合的产物,其光催化效果比钨酸铋的光催化效果有明显提升^[13]. 氧化锆修饰的碱式硝酸铋复合物在降解孔雀石绿时催化效果具有明显提升,而且可多次循环使用^[14].

材料的形貌结构对材料的性能有很大影响,不同制备条件下合成的钨酸铋的晶相不同,许多反应条件,如前体浓度,表面活性剂或模板的性质^[15-16],反应温度^[17]和时间^[18]对对纳米颗粒晶型^[19]、形貌^[20]、晶粒大小^[21]、比表面积^[22]等有明显影响^[23]. 特别是前体溶液的 pH 值对制备的 BiVO_4 的晶相和形态有重要影响^[24]. 目前为止,通过调节 pH 等反应条件已获得不同形态和不同光催化活性的钨酸铋^[25];通过水热法在不同 pH 条件下合成的 Cu-BiVO_4 异质结,其晶型、形态和光催化活性均与前体 pH 之间也具有一定的关系,不同 pH 值条件下合成的催化剂晶型、形貌和催化性能各不相同^[26].

我们采用水热合成法,以偏钨酸铵和硝酸铋为原料,通过控制反应介质 pH 值和反应时间制备得到了粒径均匀的 BiVO_4 催化剂和 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂,对其结构性能进行表征,并以 RhB、2,4-DCP 为目标化合物,对不同条件下制备的 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂和纯 BiVO_4 催化剂的光催化性能进行了比较研究^[27]. 同时对 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂降解 RhB 光催化机理进行了探索.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

扫描电子显微镜 (SEM) (Jeol, 日本); X 射线衍射仪 (XRD) (Rigaku, 日本); F-4500 荧光分光光度计 (Hitachi, 日本); Lambda25 紫外-可见分光光度计 (Perkin Elmer, 美国); U-3010 紫外分光光度计 (Hitachi, 日本); 高效液相色谱仪 (Waters, 美国); XPA 系列光反应器 (南京胥江机电厂); 均相反应器 (烟台松岭化工设备); 超声波清洗器 (KQ300-TDE 型); 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9035 型).

偏钨酸铵 (NH_4VO_3 , AR); 五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR); 硝酸 (HNO_3 , AR); 氢氧化钠 (NaOH , AR); 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR); 5.0×10^{-4} mol/L RhB 水溶液; 2,4-二氯苯酚 (2,4-

DCP, AR); 苯甲酸 (AR); 氯硝基四氮唑蓝 (NBT, AR); 异丙醇 (AR); 苯醌 (AR); EDTA (AR).

1.2 BiVO_4 及 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 的制备

将偏钨酸铵和硝酸铋以 1 : 2 ($n : n$) 比例同时加入到 60 mL 蒸馏水中,用硝酸和氢氧化钠溶液调节不同 pH 值,搅拌 0.5 h 后移至 100 mL 水热反应釜中,在 160 °C 下反应不同时间后,用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次,放入烘箱中 60 °C 条件下烘 4 h 备用. 水热法制备催化剂的过程涉及到很多影响因素,造成 BiVO_4 晶体生成不同的晶型晶貌,不同结晶度,进而造成其光催化性能不同,通过控制 BiVO_4 晶体生成的反应介质条件来控制不同晶相. 结合文献,我们主要从介质酸度 (pH) 和反应时间 (t) 等方面来讨论 BiVO_4 晶体合成的影响因子.

BiVO_4 光催化剂优化制备过程主要选择控制两个反应要素,水热反应介质 pH (1.14、3.17、4.87、7.17、9.01、10.92) 和水热反应时间 (1 h、4 h、12 h、18 h),在不同条件下制备得到 BiVO_4 及 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂.

1.3 催化剂表征

采用日本 D/max2500 型 X 射线衍射仪对样品进行测试,采用 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜 SEM (日本, Jeol) 对样品宏观形貌进行分析,在 SEM 分析中对样品表面进行了喷碳处理;在装有积分球附件的 Hitachi 的 3010 型 UV-Vis 紫外-可见漫反射分光光度计 (DRS UV-Vis) 上以 BaSO_4 片为参比测定样品光学性能,扫描范围 200 ~ 700 nm;

1.4 可见光催化剂 BiVO_4 的性能测试

采用可见光催化评价体系,以 500 W 金卤灯作为光源,配备相应的滤波片,用以滤掉金卤灯中的紫外线 ($\lambda \leq 420$ nm),得到准确的可见光催化反应结果. 取 30 mL 浓度为 1.67×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液于光反应管中,加入 30 mg 催化剂,搅拌 1.5 h 达到其吸附平衡后,放入光反应器中进行光催化反应,每隔一定时间取样约 2 mL 于 4 mL Ep 管 (ependorf 管,离心管) 中,8 000 r/min 离心 10 min,在 554 nm 下测定样品吸光度.

将 2,4-DCP (0.67×10^{-4} mol/L) 30 mL,加入催化剂 45 mg. 置于暗室搅拌以达到吸附解吸平衡,放入光反应器中进行光催化反应. 用高效液相色谱检测 2,4-DCP 的浓度. 色谱条件: 流动相 0.2% 甲酸: 甲醇 ($v : v$) 为 2 : 8,固定相 C_{18} 柱,柱温 30 °C,流速 0.8 mL/min,检测波长为 280 nm.

1.5 活性物种的测定

在 4 mL Ep 管中加入 0.8 mL 苯甲酸溶液(0.01 mol/L), 加入不同时间点所取的反应样品溶液 0.8 mL, 定容到 4 mL, 用 F-4500 荧光分光光度计在 $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ 在 350 ~ 512 nm 范围内扫描, 取 425 nm 处荧光强度为产生的 $\cdot\text{OH}$ 的相对含量.

取 40 mL 四氮唑蓝溶液($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)到光反应管中, 加入 30 mg 催化剂, 搅拌均匀计时进行反应, 达到吸附平衡后, 引入可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)进行光催化反应, 每隔一定时间取样 2.0 mL, 8 000 r/min 离心, 采用紫外可见分光光度计全波长扫描.

分别取 1 mL 浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的罗丹明 B (RhB) 于 4 根光反应管中, 各管分别加入 EDTA (1 mmol/L)、对苯醌(1 mmol/L)、异丙醇(1 mmol/L)以及蒸馏水配成 30 mL 溶液, 加入 30 mg BiVO_4 催化剂, 置于暗室搅拌 60 min 以达到吸附-解吸平

衡. 然后将光反应管放入光反应器中, 加入可见光光照($\lambda > 420 \text{ nm}$), 每隔一定时间间隔取 2 mL 反应液于 Ep 管中, 高速离心. 用紫外-可见分光光度计测定溶液在 554 nm 处的吸光度. 由 $A/A_0 \sim t$ 作图, 研究 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂在光催化过程中的降解机理.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同水热条件下合成的钒酸铋的晶相不同, 不同 pH 对纳米颗粒晶型、形貌、晶粒大小、比表面积等有重要影响. 控制反应时间为 1 h, 在不同 pH 条件下 (pH 为 1.14、3.17、4.87、7.17、9.01、10.92) 合成的 BiVO_4 及 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 催化剂的 XRD 图如图 1(A) 所示, 固定反应时间为 1 h 时, 在 pH 为 1.14、3.17、4.87、7.17、9.01 时, 在 2θ 为 10.316° 、 31.304° 、 47.627° 的衍射峰为非

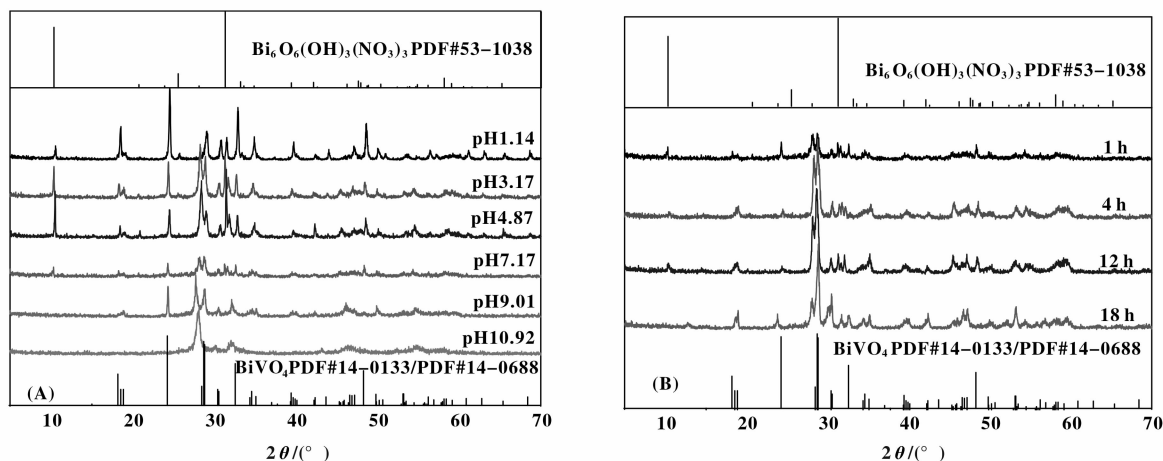


图 1 不同 pH(A) 和不同反应时间(B) 条件下产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of products under different pH (A) and reaction time (B)

线性晶体 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 的特征峰, 且在 18.32° 、 24.37° 、 32.68° 的衍射峰为四方相晶体的衍射峰, 在 2θ 为 28.947° 、 31.16° 的单斜相特征衍射峰, 说明在此条件下合成的为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂. 而 pH 为 10.92 时 2θ 只在 28.947° 和 31.16° 含单斜相特征衍射峰, 因此在此条件下合成的为纯 BiVO_4 . 可见, pH 对 BiVO_4 的晶相和组成有很大影响. 随着反应介质 pH 值得增大, 催化剂由 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂逐渐变为纯 BiVO_4 催化剂, 当反应介质 pH 小于 9.01 时合成产物为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$

复合催化剂, 当反应介质 pH 增加到 10.92 时生成纯 BiVO_4 .

图 1(B) 为不同水热时间下合成的 BiVO_4 及 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 催化剂的 XRD 图谱. 由图可知, 控制反应介质 pH 为 7.17, 当水热反应时间为 1 h, 4 h, 12 h 时在 2θ 为 10.316° 、 31.304° 、 47.627° 的衍射峰为非线性晶体 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 的特征峰, 且在 18.32° 、 24.37° 、 32.68° 的衍射峰为四方相晶体的衍射峰, 在 2θ 为 28.947° 、 31.16° 的单斜相特征衍射峰, 即产物为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂. 水热反应时间为

18 h 时, 2θ 在 18.32° 、 24.37° 、 32.68° 的衍射峰为四方晶相的衍射峰, 在 2θ 为 28.947° 、 31.16° 的单斜相特征衍射峰, 无非线性晶体 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$, 此时产物为纯 BiVO_4 . 可见, 反应时间对催化剂的组成有很大影响. 在 pH 值一定 (pH = 7.17) 时, 随反应时间的增加, 催化剂由 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂逐渐变为纯 BiVO_4 催化剂, 在反应时间为 1 h、4 h、12 h 时为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂, 当反应时间增加到 18 h 时, 生成纯 BiVO_4 催化剂.

2.2 SEM 分析

当反应介质 pH 分别为 1.14、3.17、4.87、7.17、9.01、10.92, 160°C 时, 分别反应 1 h, 制备的 BiVO_4 及 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 催化剂的 SEM 图如图 2 所示, 不同 pH 条件下合成的催化剂的结构形态各不相同. 在 pH 为 1.17 时制备的催化剂为球形和表面光滑的多面体. 随 pH 值的增大, 催化剂由颗粒多呈现均匀的球形到出现杆状和规则八面体状, pH 值为 10.92 时, 杆状和多面体状形态消失, 由大小均一的球状颗粒堆积而成的不规则形状.

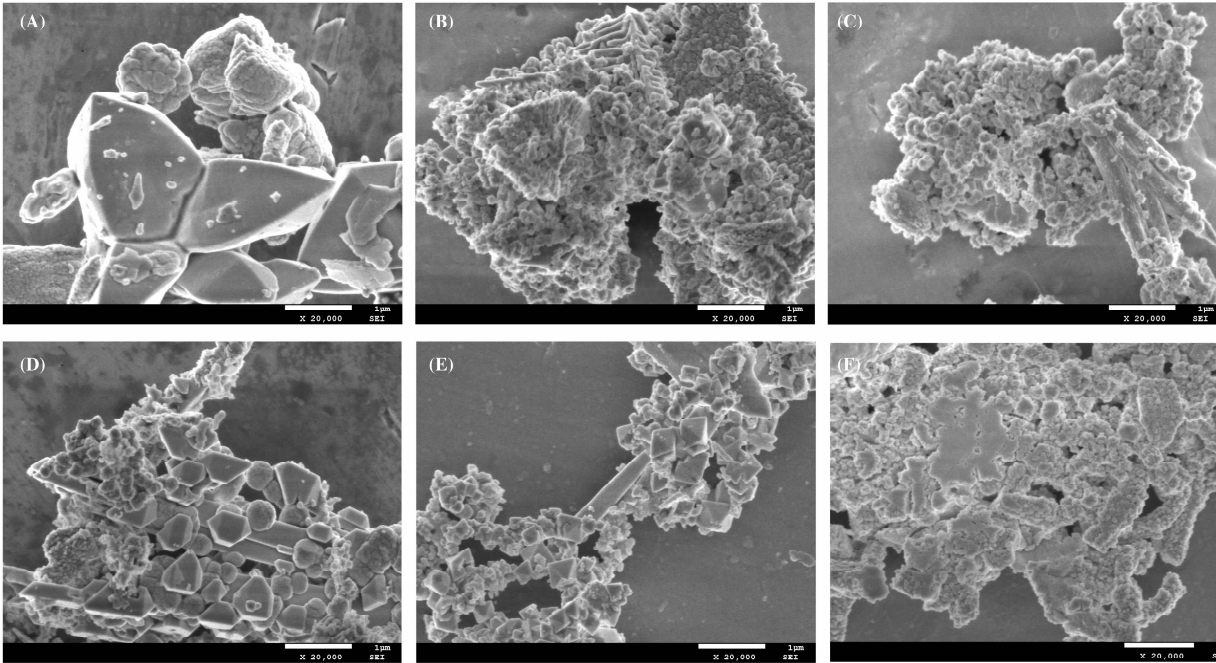


图 2 不同 pH 值条件下制备的催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of products at (A) pH=1.14, 160°C , 1 h; (B) pH=3.17, 160°C , 1 h;

(C) pH=4.87, 160°C , 1 h; (D) pH=7.17, 160°C , 1 h; (E) pH=9.01, 160°C , 1 h; (F) pH=10.92, 160°C , 1 h

当反应介质 pH 为 7.17, 反应温度为 160°C 时, 分别反应 1 h, 4 h, 12 h, 18 h 制备的 BiVO_4 及

$\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 催化剂 SEM 图如图 3 所示, 不同反应时间合成的催化剂的结构形态各不

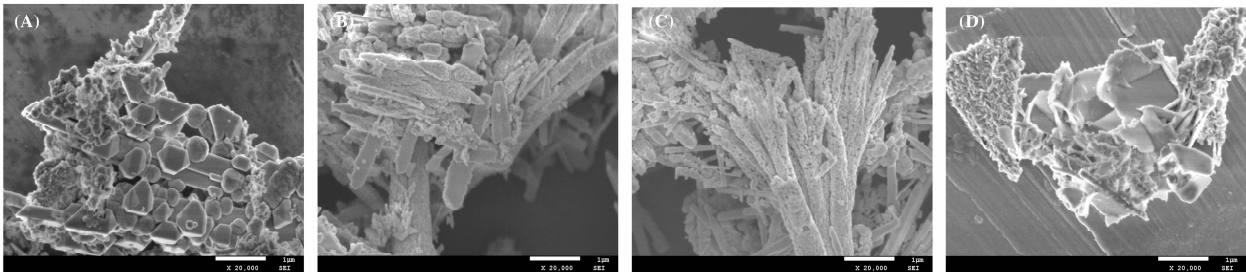


图 3 不同反应时间制备的 BiVO_4 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of products at (A) pH=7.17, 160°C , 1 h; (B) pH=7.17, 160°C , 4 h;

(C) pH=7.17, 160°C , 12 h; (D) pH=7.17, 160°C , 18 h

相同. 当固定反应介质 pH 为 7.17 时, 反应时间为 1 h 时, 为表面光滑的多面体和杆状及表面粗糙的颗粒组成, 随反应时间增长, 颗粒和多面体消失, 当反应时间为 12 h 时, 出现由均匀的细小颗粒组成细长条状形态后堆积成类似稻穗形态, 当反应时间继续增大为 18 h 时, 为不规则片状聚集的形态.

2.3 UV-vis DRS 分析

紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)已经广泛应用于光催化剂的研究, 它是检测半导体光催化剂光谱特征的有效手段. 图 4 是不同条件下制备的催化剂的 UV-Vis DRS 图谱(以 BaSO_4 片为参比, 扫描范

围 200 ~ 700 nm). E_g 表示禁带宽度, 反应了催化剂的可见光吸收能力, 根据图 4 所画曲线做出它的切线在 X 轴的截距即可求得禁带宽度 E_g . 可知在反应介质 pH 值为 4.87、7.17、9.01、10.92 时, 160 °C 反应 1 h 所制备的催化剂对应的禁带宽度分别为 2.06 eV、2.14 eV、2.26 eV、2.36 eV; 在反应介质 pH 值为 7.17, 160 °C 分别反应 1 h、4 h、12 h、18 h 所制备的催化剂对应的禁带宽度分别为 2.14 eV、2.17 eV、2.37 eV、2.44 eV. 由此可知, 当反应介质 pH 为 7.17 反应 12 h 时制备的复合光催化剂其禁带宽度较小, 最大吸收波长较大, 可见光利用率最高.

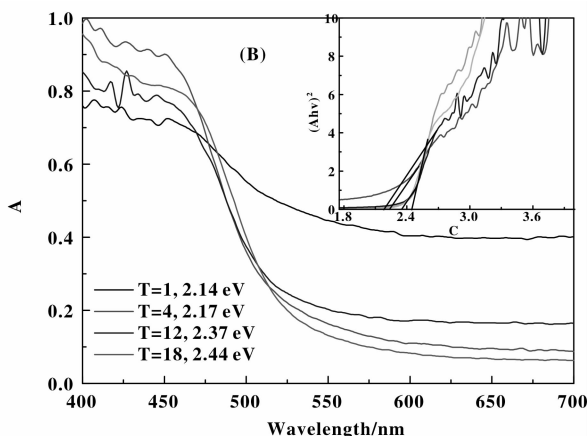
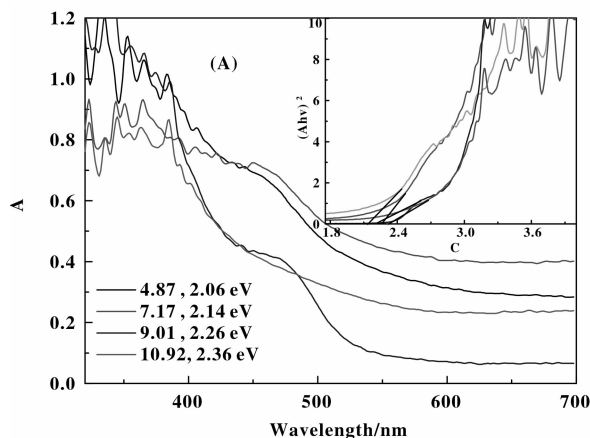


图 4 不同 pH 值下(A)和不同反应时间下(B)制备的 BiVO_4 的 UV-Vis 图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of BiVO_4 powders prepared under different pH values (A) and reaction time(B)

2.4 可见光光催化活性表征

2.4.1 不同因素对催化剂活性的影响 (1) 反应介质酸度(pH). 由图 5(A)可知, 反应介质酸度(pH)为 1.14 ~ 10.92 时制备出的催化剂, 对罗丹明 B 降解率先增大后减小; 其介质酸度(pH)为 7.17 时制备的 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂的降解率最高(93%); 反应介质 pH 增大至 10.92 时制备的纯 BiVO_4 催化剂的降解率明显降低, 只有 38%. 由此可知, $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂催化性能高于纯 BiVO_4 . 禁带宽度越小, 光降解效率越高. 由图 5(B)可知降解过程中 λ_{max} 发生蓝移, 由此可推断该降解过程大致为罗丹明 B 分子脱乙基变为罗丹明, 苯环的 B 带吸收(230 ~ 270 nm)逐渐消失, 说明深度氧化可使苯环断裂, 分子被破坏. 综合考虑, 当催化剂制备时间为 1 h 时, 催化剂制备的最佳反应介质酸度为 7.17, 此时合成的催化剂为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3$

(NO_3)₃ 复合催化剂.

(2) 反应时间(t). 如图 6(A)所示, 当反应介质 pH 值为 7.17 时, 反应时间在 1 ~ 18 h 时制备的催化剂中, 在其反应时间为 12 h 时制备的 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂的降解效果最佳可以达到 90%. 而反应时间为 18 h 时制备的纯 BiVO_4 的降解率只有 50%. 为了对比 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 与其他催化剂的催化活性, 制备了纯 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ ^[28], 而 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 的降解率只有 78%. 由此可知, $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂催化性能高于纯 BiVO_4 和 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$, 复合光催化剂活性提高的原因可能是因为 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 为属于非线性光学材料, 具有非对称中心, 有利于自身形成内电场^[29], 通过与 BiVO_4 形成复合物进一步推进电子和空穴分离, 从而提高其光催化活性. 由图 6(B)可知, 在反应过程中其 λ_{max} 发生蓝移. 由此可推断该降解过程大

致为罗丹明 B 分子脱乙基变为罗丹明, 苯环的 B 带吸收 (230 ~ 270 nm) 逐渐消失, 说明深度氧化可使苯环断裂, 分子被破坏. 综合考虑, 当反应介质 pH

值为 7.17 时, 催化剂制备的最佳反应时间为 12 h, 此时制备的催化剂为 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ 复合催化剂.

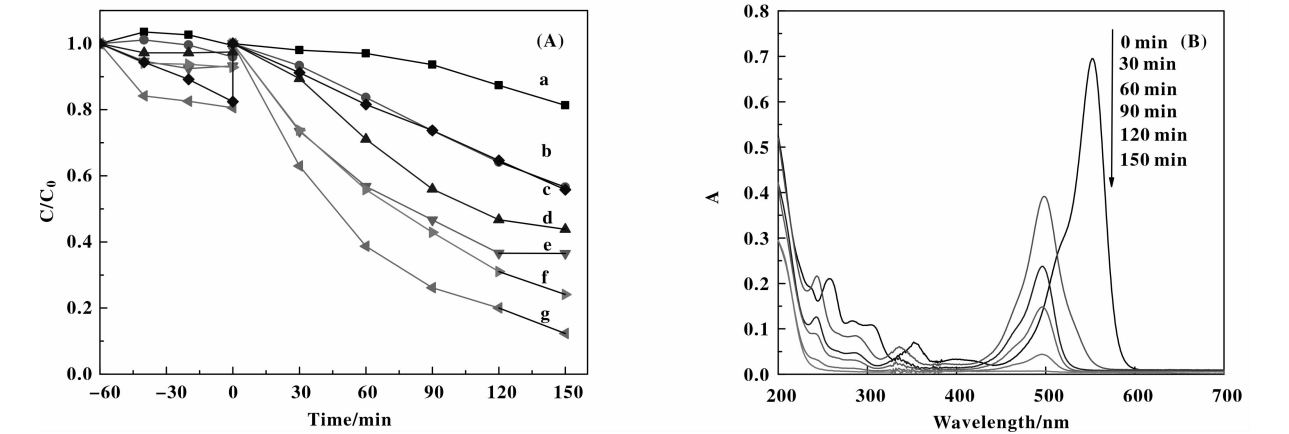


图 5 不同 pH 条件下合成的催化剂在可见光下降解 RhB 曲线 (A) 及 pH=7.17 条件下制备的催化剂光催化降解 RhB 随照射时间变化的紫外吸收光谱图 (B)

Fig. 5 Degradation of RhB over products obtained with different pH (A) and UV-Vis spectra of RhB during the degradation over pH 7.17 product (B)

a. light/RhB; b. light/RhB/pH 1.14; c. light/RhB/pH 10.92; d. light/RhB/pH 3.17; e. light/RhB/pH 4.87; f. light/RhB/pH 9.01; g. light/RhB/pH 7.17 [catal] = 1.0 g/L, [RhB] = 1.67×10⁻⁴ mol/L

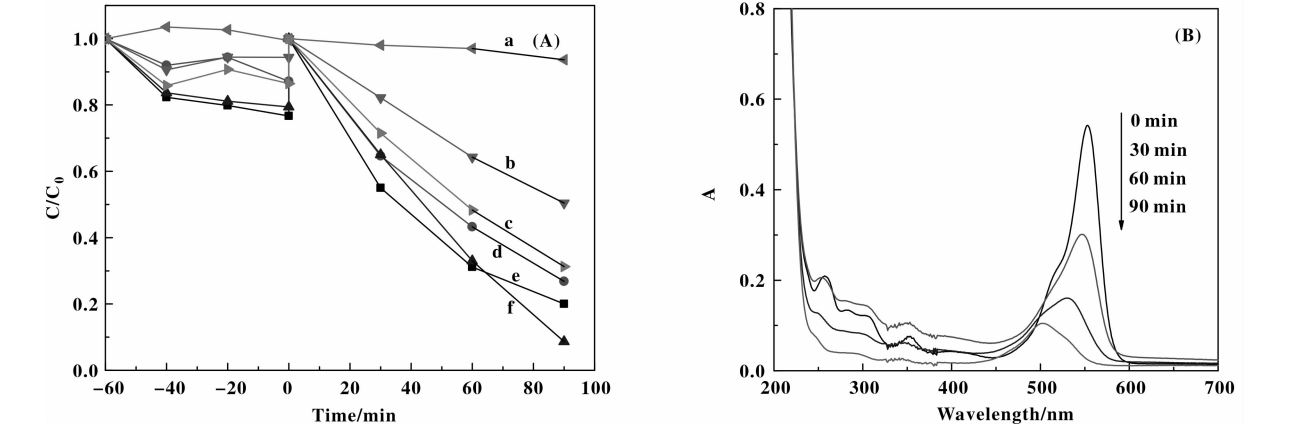


图 6 不同反应时间下合成的催化剂在可见光下降解 RhB 曲线 (A) 及反应 12h 制备的催化剂降解 RhB 随照射时间变化的紫外可见吸收光谱图 (B)

Fig. 6 Degradation of RhB over products obtained with different time (A) and UV-Vis spectra of RhB during the degradation over T12 product (B)

a. light/RhB; b. light/RhB/T18; c. Light/RhB/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ d. light/RhB/T4; e. light/RhB/T1; f. light/RhB/T12; [catal] = 1.0 g/L, [RhB] = 1.67×10⁻⁴ mol/L

2.4.2 DCP 光催化降解 为了探讨 BiVO₄ 催化剂的可见光活性, 确定实验中是催化剂被激发而不仅是染料敏化, 选择完全对可见光无吸收因而不会敏化的无色有机小分子 (2,4-DCP) 进行降解, 采用高效液相色谱法测量降解过程中的浓度变化, 结果见图 7. 在可见光照射下 ($\lambda \geq 420$ nm) BiVO₄、Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃

及 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ 催化剂降解 2,4-DCP. 可见光照射 9 h 后 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ 对 2,4-DCP 降解率达 93%, 其催化效果远高于纯 BiVO₄ 和 Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃. 而没有加入催化剂的污染物几乎没有降解, 说明该催化剂在可见光下激发, 而不仅是染料敏化.

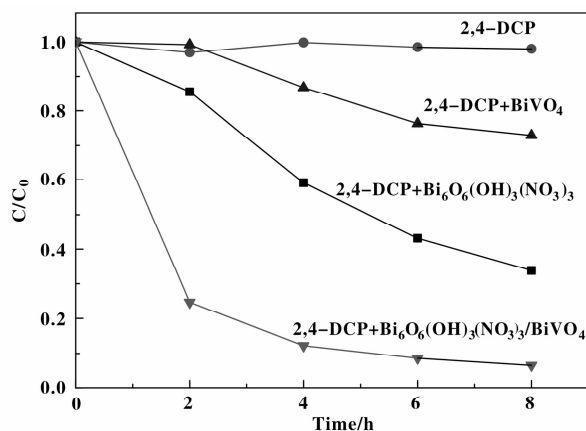


图7 2,4-DCP的降解曲线

Fig. 7 Degradation of 2,4-DCP over
BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ or BiVO₄

[catal] = 1.5 g/L; [2,4-DCP] = 0.33 × 10⁻⁴ mol/L

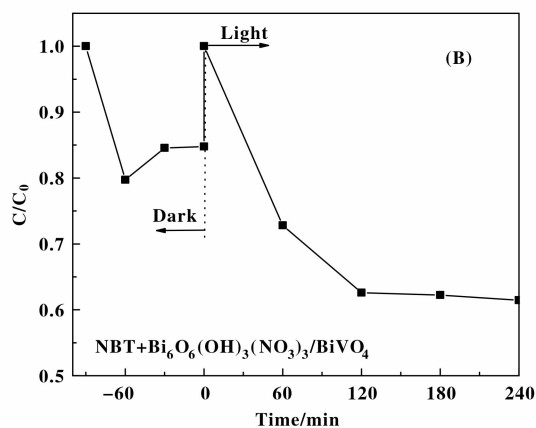
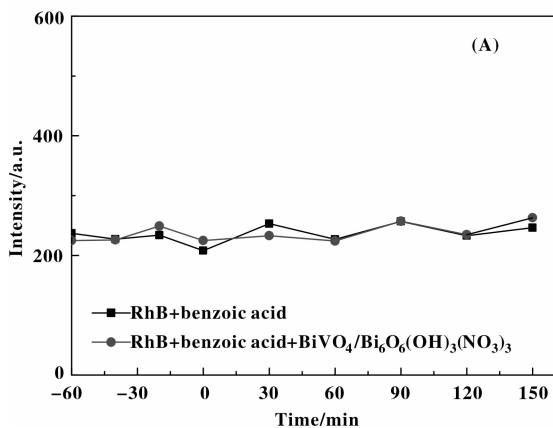
图8 ·OH的测定(A)和O₂·⁻的测定(B)

Fig. 8 Determination of ·OH and O₂·⁻

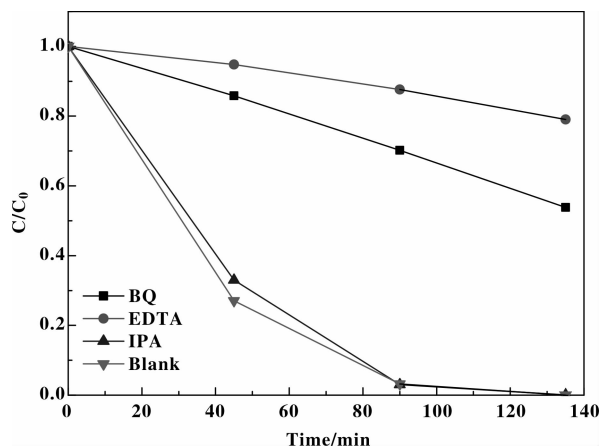


图9 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃在可见光下
降解RhB的主要活性物种捕获曲线

Fig. 9 Photocatalytic degradation of RhB over
BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃

in the presence of various scavengers

2.5 催化剂光催化机理探讨

·OH 具有高的氧化电位 (2.8 V), 光催化降解有机污染物主要在于产生强氧化物 ·OH. 运用化学发光法对光催化过程中 ·OH 浓度的测定^[30], 结果如图 8 (A) 所示, 在 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃-RhB 体系中, 随着反应的进行, ·OH 的含量基本不变, 与未加 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ 的体系 ·OH 的含量基本无差别, 证明反应过程中无 ·OH 的生成.

为了测定 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ 在可见光反应过程中是否有 O₂·⁻产生, 选用无色探针分子四氮唑蓝(NBT)捕获 O₂·⁻进行测定^[31], 图 8(B) 是钒酸铋在可见光下降解 NBT 随时间的变化, NBT 含量逐渐下降, 证明反应过程中有 O₂·⁻生成.

对降解过程中的活性物种进行了捕获实验, 由图 9 可知, EDTA 作为空穴的捕获剂大大减小了 RhB 的降解速率, 苯醌作为超氧自由基的捕获剂也很大程度的降低了反应速率. 异丙醇由于捕获催化剂空穴与吸附水所生成的羟基自由基^[32-34], RhB 的降解速率基本不变. 由此可知, RhB 在催化剂表面降解是主要通过空穴的直接氧化发生氧化降解, 其次通过不同途径产生的超氧自由基进行氧化.

3 结论

采用水热合成法在不同 pH 和反应时间条件下制备了不同形貌的钒酸铋 (BiVO₄) 及复合催化剂 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃. 在控制反应时间 1 h 时, 介质 pH 值在 1.14 ~ 9.01 之间, 制备样品为 BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃ 复合物, pH 值增加为 10.92 时为纯 BiVO₄; 控制介质 pH 为 7.17, 当反应

时间在 1 ~ 12 h 之间得到 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合光催化剂, 反应时间为 18 h 时为纯 BiVO_4 . 以 RhB 为目标污染物进行降解, 发现 pH 7.17 水热反应 12 h 得到的催化剂为 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 复合催化剂在降解 RhB 时其活性远高于 BiVO_4 . 该复合催化剂同时对无色小分子 2,4-DCP 也具有催化降解效果, 表明催化剂在反应中受到光激发, 并不仅是染料敏化作用. 通过对其降解机理的研究发现在降解过程中主要活性物种为 h^+ 和 $\text{O}_2 \cdot^-$.

参考文献:

- [1] Wu Chun-hong(吴春红), Huang Ying-ping(黄应平), Zhao Ping(赵萍), *et al.* Review on the preparation and photocatalytic application of BiVO_4 (钒酸铋催化剂的制备与其光催化性能研究进展) [J]. *Appl Chem Indus* (应用化工), 2015, **44**(11): 2100-2106.
- [2] Yu Ya-qin(于亚芹), Liu Wei(柳伟), Cao Li-xin(曹立新), *et al.* Isopropanol Induced Synthesis and Photocatalytic Properties of BiVO_4 Microtubes (异丙醇诱导合成 BiVO_4 微米管及其可见光光催化性能研究) [J]. 材料导报, 2010, **24**(3): 29-32.
- [3] Lu Y J, Shang H S, Shi F J, *et al.* Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m- BiVO_4 with different morphologies [J]. *J Phys Chem Sol*, 2015, **85**: 44-50.
- [4] Wu Chun-hong(吴春红), Fang Yan-fen(方艳芬), Huang Ying-ping(黄应平), *et al.* Preparation of Ag- BiVO_4 composite and its photocatalytic oxidation mechanism (Ag- BiVO_4 复合光催化剂的制备及其可见光光催化机理的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 369-381.
- [5] Shigeru K, Shigeki M, Akihiko K, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-n-Nonylphenol under irradiation from solar simulator; comparison between BiVO_4 and TiO_2 photocatalysts [J]. *Chem Lett*, 2002, **31**(7): 660-661.
- [6] Wang W J, Yu Y, An T C, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic inactivation of E. coli K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, **46**(8): 4599-4606.
- [7] Li W B, Zhang Y P, Bu Y Y, *et al.* One-pot synthesis of the $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$ heterojunction composite for enhanced photocatalytic performance [J]. *J Allo Comp*, 2016, **680**: 677-684.
- [8] Samira Y, Monireh F, Alireza Z M. Constructing $\text{BiVO}_4/\text{Graphene}/\text{TiO}_2$ nanocomposite photoanode for photoelectrochemical conversion applications [J]. *J Electroanal Chem*, 2016, **763**: 1-9.
- [9] Subramanian B, Natarajan P, Kuppulingam T, *et al.* Facile construction of heterostructured $\text{BiVO}_4\text{-ZnO}$ and Its dual application of greater solar photocatalytic activity and self-cleaning property [J]. *Ind Eng Res*, 2014, **53**(20): 8346-8356.
- [10] Henry N, Evain M, Deniard P, *et al.* [$\text{Bi}_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_{3.5}$] $_2(\text{NO}_3)_{11}$: a new anhydrous bismuth basic nitrate. Synthesis and structure determination from twinned crystals [J]. *J Sol State Chem*, 2003, **176**(1): 127-136.
- [11] Xie L Y, Wang J X, Hu Y H, *et al.* Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ nanosheets [J]. *Mater Chem Phys*, 2012, **136**(2): 309-312.
- [12] Yang Y X, Liang H Y, Zhu N, *et al.* New type of [$\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$] sheets photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenol [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(4): 701-707.
- [13] Cui Y, Yang L M, Zhang G Y, *et al.* Facile one-pot preparation of $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O-Bi}_2\text{WO}_6$ heterostructure with superior photocatalytic activity [J]. *Catal Commun*, 2015, **59**: 83-87.
- [14] Xie L Y, Wang J X, Hu Y H, *et al.* ZrO_2 -incorporated $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ with superior photocatalytic activity for degradation of malachite green [J]. *RSC Advan*, 2012, **2**: 9881-9886.
- [15] Zhang L S, Wang H L, Chen Z G, *et al.* Bi_2WO_6 micro/nano-structures: Synthesis, modification and visible-light-driven photocatalytic applications [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **106**: 1-13.
- [16] Chen L, Meng D W, Wu X L, *et al.* Shape-controlled synthesis of novel self-assembled BiVO_4 hierarchical structures with enhanced visible light photocatalytic performance [J]. *Mater Lett*, 2016, **176**: 143-146.
- [17] Zhun Z F, Zhang L, Li J Q, *et al.* Synthesis and photocatalytic behavior of BiVO_4 with decahedral structure [J]. *Ceram Inter*, 2013, **39**(7): 7461-7465.
- [18] Wu J, Duan F, Zheng Y, *et al.* Synthesis of Bi_2WO_6 nanoplate-built hierarchical nest-like structures with visible-light-introduced photocatalytic activity [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(34): 12866-12871.
- [19] Kanlaya P, Andrew N, Wiyong K, *et al.* Phase-controlled microwave synthesis of pure monoclinic BiVO_4

- nanoparticles for photocatalytic dye degradation[J]. *Appl Mater Today*, 2015, **1**(2): 67–73.
- [20] Li F, Yang C Y, Li Q G, *et al.* The pH-controlled morphology transition of BiVO₄ photocatalysts from microparticles to hollow microspheres [J]. *Mater Lett*, 2015, **145**: 52–55.
- [21] Dong S Y, Feng J L, Li Y K, *et al.* Shape-controlled synthesis of BiVO₄ hierarchical structures with unique nature-sunlight-driven photocatalytic activity [J]. *Appl Catal B; Environ*, 2014, **152/153**: 413–424.
- [22] Olivier M, Lucian-Cristian P, Stavroula S, *et al.* Photoelectrocatalytic hydrogen production by water splitting using BiVO₄ photoanodes [J]. *Chem Engineer J*, 2016, **286**: 91–97.
- [23] Dong S Y, Feng J L, Li Y K, *et al.* Shape-controlled synthesis of BiVO₄ hierarchical structures with unique natural-sunlight-driven photocatalytic activity [J]. *Appl Catal B; Environ*, 2014, **152/153**: 413–424.
- [24] Chen L, Wang J X, Meng D W, *et al.* The pH-controlled {040} facets orientation of BiVO₄ photocatalysts with different morphologies for enhanced visible light photocatalytic performance [J]. *Mater Lett*, 2016, **162**: 150–153.
- [25] Tan G Q, Zhang L L, Ren H J, *et al.* Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, **5**(11): 5186–5193.
- [26] Gao X M, Wang Z H, Fu F, *et al.* Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of Cu-doped BiVO₄ prepared via the hydrothermal method [J]. *Mater Sci Semico Proce*, 2015, **35**: 197–206.
- [27] Liu Li(刘利), Wang Ya-fei(王亚飞), Cui Wen-quan(崔文权), *et al.* Preparation of BiVO₄ and photocatalytic degradation of RhB under visible light (钒酸铋的制备及可见光降解罗丹明 B 的研究)[J]. *Inog Chem Indus*(无机盐工业), 2013, **45**(8): 60–62.
- [28] Yang Y X, Liang H Y, Zhu N, *et al.* New type of [Bi₆O₆(OH)₃](NO₃)₃ · 1.5H₂O sheets photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenol [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**: 701–707.
- [29] Huang H W, He Y, Li X W, *et al.* Bi₂O₂(OH)(NO₃) as a desirable [Bi₂O₂]²⁺ layered photocatalyst: Strong intrinsic polarity, rational band structure and {001} active facets co-beneficial for robust photooxidation capability[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(48): 24547–24556.
- [30] Yang Jing(杨静), Deng An-ping(邓安平), Huang Ying-ping(黄应平), *et al.* Low-temperature preparation of nanometer TiO₂ and photodegradation of toxic organic pollutants(纳米 TiO₂ 低温制备及光催化降解有毒有机污染物)[J]. *J Mol Catal*(分子催化), 2009, **23**(2): 178–184.
- [31] Su Y R, Ding C H, Dang Y L, *et al.* First hydrothermal synthesis of Bi₅O₇Br and its photocatalytic properties for molecular oxygen activation and RhB degradation [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **346**: 311–316.
- [32] Ju P, Wang P, Li B, *et al.* A novel calcined Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity [J]. *Chem Engineer J*, 2014, **236**: 430–437.
- [33] Sun J H, Yang H. A polyacrylamide gesl route to photocatalytically active BiVO₄ particles with monoclinic scheelite structure [J]. *Ceram Inter*, 2014, **40**(5): 6399–6404.
- [34] Hu Y, Li D Z, Wang H B, *et al.* Role of active oxygen species in the liquid-phase photocatalytic degradation of RhB using BiVO₄/TiO₂ heterostructure under visible light irradiation[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **408**: 172–178.

Synthesis and Visible-Light Photocatalysis Performance Research of $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ Composite Photocatalyst

LI Ling^{1,2,3}, HUANG Ying-ping^{2,3}, ZHANG Ai-qing⁴, XIANG Miao-miao^{1,2,3},
YANG Jiang^{1,2,3}, JIA Man-ke^{1,2,3*}

- (1. College of Biological and Pharmaceutical Sciences, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
- 2. China Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang, 443002, China;
- 3. Collaborative Innovation Center for Geo-Hazards and Eco-Environment in Three Gorges Area, Hubei province, China Three Gorges University, Yichang, 443002, China;
- 4. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan, 430070, China)

Abstract: BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ photocatalysts with different morphologies were synthesized hydrothermally by altering pH of the solution and reaction time. The samples' molecular structure and morphologies were characterized by XRD, UV-Vis DRS and SEM. Firstly, a series of solutions were prepared from pH 1.17 to 9.01 and heated by controlling the reaction time at 1h. Pure BiVO_4 was achieved at pH 10.92. Similarly, the reaction time was altered from 1 ~ 18 h by controlling the solution pH at 7.17 and pure BiVO_4 was achieved when the solution was heated for 18 h. Results reveal that the preparation conditions affect the morphology, composition and photocatalytic efficiency with $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ prepared by heating the solution for 12 h at pH 7.17 display an enhanced efficiency than BiVO_4 . The as-prepared samples show high photocatalytic activity for the degradation of RhB and 2,4-DCP during visible light irradiation. Appropriate radical and hole scavengers (h^+) reveal superoxide radicals($\text{O}_2^{\cdot -}$) and photogenerated holes are produced in the reaction system. Superoxide radical is the dominant active species for the photocatalytic degradation of RhB.

Key words: hydrothermal method; bismuth vanadate; bismuth basic nitrate; visible photocatalytic degradation