

含铋复合氧化物可见光催化材料研究进展

王文中, 尚 萌, 尹文宗, 任 佳, 周 林

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 光催化材料因可以利用太阳能净化环境, 受到广泛关注. 一些含铋复合氧化物半导体可直接被可见光激发, 更有效地利用太阳能, 实现有机污染物的矿化, 成为近期光催化材料研究领域的热点之一. 本文概述了 Bi_2WO_6 、 BiVO_4 和 Bi_2MoO_6 三种常见的含铋复合氧化物可见光催化材料体系的近期研究进展. 通过合成方法的优选、晶粒成核和生长的调节, 实现晶粒尺寸、形貌、结晶度等微结构的控制, 从而获得小尺寸、高表面积的光催化材料, 无论是在有机染料、苯酚和乙醛等多种模拟污染物的矿化, 还是抗菌等方面, 它们皆呈现出优秀的可见光催化性能. 通过进一步发展, 含铋复合氧化物有望实现在环境净化领域的应用.

关 键 词: 含铋复合氧化物; 光催化; 可见光; 环境净化; 综述

中图分类号: TB322

文献标识码: A

Recent Progress on the Bismuth Containing Complex Oxide Photocatalysts

WANG Wen-Zhong, SHANG Meng, YIN Wen-Zong, REN Jia, ZHOU Lin

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

Abstract: Photocatalysts could utilize solar energy to remedy environmental pollutions thus attract world wide attention. Some bismuth-containing complex oxides could be activated by visible light and mineralize organic pollutants. In this paper we reviewed recent progresses on the development of Bi_2WO_6 , BiVO_4 and Bi_2MoO_6 photocatalysts. By controlling the particle size, morphology, crystallinity and other microstructures *via* different methods, the photocatalytic activities in the degradation of organic dyes, colorless model pollutants such as phenol and acetaldehyde, and disinfection of these visible light induced photocatalysts were greatly enhanced. Through further development, bismuth-containing complex oxides are hopeful to be applied in the field of environmental remediation.

Key words: bismuth containing complex oxides; photocatalyst; visible light; environmental remediation; review

一系列含铋复合氧化物具有良好的可见光催化性能, 是一类新型光催化材料, 近年来发展成为光催化领域的一个研究热点, 所发表的相关 SCI 论文数逐年快速增长. 其中一个重要的原因在于, 从结构方面来看, 它们的价带(VB)不是仅由 $\text{O}2\text{p}$ 轨道构成, 而是由 $\text{Bi}6\text{s}$ 和 $\text{O}2\text{p}$ 轨道杂化而成, $\text{Bi}6\text{s}$ 轨道与 $\text{O}2\text{p}$ 轨道的强相互作用降低了其对称性, 从而产生相关的偶极子, 这些偶极子的产生与铁电、压电、非线性光学等性能密切相关^[1]. 对光催化作用而言, 这使其具有较高的氧化活性和电荷流动性^[2], 从而

使它们可能具有较高的光催化活性. 另外, 与掺杂的 TiO_2 不同的是, 含铋复合氧化物在可见光区有较陡峭的能带吸收边, 它们的可见光吸收产生于其本身的带间跃迁, 而非杂质能级的作用, 有效地避免了杂质所形成的复合中心而降低光催化效率. 同时含铋复合氧化物大都具有独特的层状结构, 使光催化反应主要在层间进行, 起着“二维”光催化的作用, 其光催化活性也会因层间的分子或离子的不同而改变, 是一类新型高效的多相光催化材料. 因此, 含铋复合氧化物光催化材料的研究, 为发展可见光催

收稿日期: 2011-08-26; 收到修改稿日期: 2011-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(50972155, 50732004); 973 项目(2010CB933503)

National Natural Science Foundation of China (50972155, 50732004); 973 Program (2010CB933503)

作者简介: 王文中(1970-), 男, 博士, 研究员. E-mail: wzwang@mail.sic.ac.cn

化消减有机污染物开辟了一条新的途径。

含铋复合氧化物光催化材料主要包括 Bi_2WO_6 、 BiVO_4 、 Bi_2MoO_6 、 Bi_2FeO_4 、 Bi_3NbO_7 、 Bi_2GeO_5 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 BiPO_4 、 BiOX ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 等, 其中 Bi_2WO_6 、 BiVO_4 和 Bi_2MoO_6 这三种含铋复合氧化物光催化材料由于具有较好的光催化活性, 针对它们的研究最为广泛, 下面主要概述这三种含铋复合氧化物光催化材料的近期研究进展。

1 Bi_2WO_6

钨酸铋(Bi_2WO_6), 是最简单的 Aurivillius 型氧化物之一^[3], 呈层状结构, 含有 WO_6 钙钛矿片层结构, 具有独特的铁电压电性能、催化性能和非线性电介质磁化系数等, 是一种研究比较多的含铋复合氧化物光催化材料。 Bi_2WO_6 的禁带宽度比 TiO_2 小, 在可见光区具有很强的光吸收性能。 近年来发现, Bi_2WO_6 具有可见光催化性能, 在可见光下光解水和降解有机污染物, 在太阳能的利用和光催化反应方面具有重要的发展前景: Kudo 等^[4]发现在 AgNO_3 的存在下 Bi_2WO_6 可见光分解水产生 O_2 。 Zou 等^[5]报道了 Bi_2WO_6 能在波长大于 440 nm 的可见光照射下有效地降解 CHCl_3 和 CH_3CHO 。

1.1 晶体结构及能带结构

基于密度泛函理论的计算^[6], Bi_2WO_6 的晶体结构和能带结构示意图如图 1 所示。 Bi_2WO_6 占据态可以分为 4 个轨道; 最低能带主要是 $\text{O}2s$ 轨道单独构成的。 占据态轨道的中间部分是由 $\text{Bi}6s$ 、 $\text{O}2p$ 、 $\text{W}5d$ 杂化轨道构成的。 最高占据态轨道, 即价带则是由 $\text{O}2p$ 和 $\text{Bi}6s$ 杂化轨道构成的。 导带底是由 $\text{W}5d$ 轨道构成的, 并包含少量的 $\text{Bi}6p$ 轨道。 根据理论计算, Bi_2WO_6 带隙约为 1.63 eV, 明显小于实际测量值, 这是 DFT 理论计算的特性, 与以前报道相吻合。 Bi_2WO_6 能带结构理论计算表明: 光激发后的电子是从 $\text{O}2p$ 和 $\text{Bi}6s$ 杂化轨道向 $\text{W}5d$ 轨道迁移

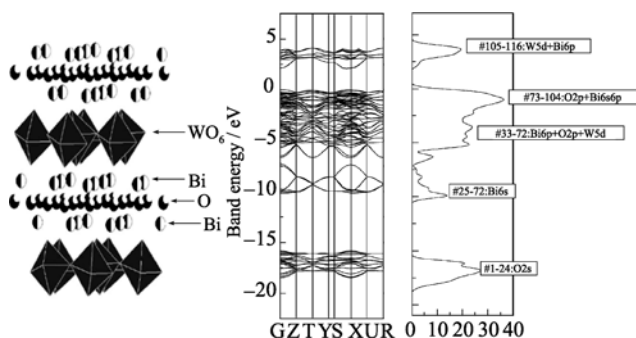


图 1 Bi_2WO_6 的晶体结构示意图和能带结构图^[6]

Fig. 1 Schematic structure of Bi_2WO_6 photocatalyst and energy band diagram of Bi_2WO_6 calculated by the DFT method^[6]

的; Bi_2WO_6 可见光的吸收是由于 $\text{Bi}6s$ 轨道与 $\text{O}2p$ 轨道杂化变窄而引起的。 这种杂化的能带结构使价带呈现出很大程度的发散, 增大光生空穴以及价带顶附近电子的活动性, 进而能够提高其光催化性能^[7]。

1.2 制备方法及其光催化性能

通常采用固相反应法制备 Bi_2WO_6 粉体。 近年来, 也有一些利用新的方法制备 Bi_2WO_6 粉体的报道, 如水热法和熔融的硼酸盐缓慢冷却工艺等。 谢立进^[8]采用硝酸铋和钨酸钠为原料, 以 NaNO_3 与 LiNO_3 的混合物为反应介质的一种简单、 便宜的低温熔盐法合成了 Bi_2WO_6 纳米晶光催化材料。 Zou 等^[5]制备的 Bi_2WO_6 带隙为 2.69 eV, 可以在可见光下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 有效降解 CHCl_3 。 Zhu 等^[9]以 Na_2WO_4 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为原料利用水热法制备了具有很大大比面积的 Bi_2WO_6 纳米片, 禁带宽度为 2.75 eV, 与体材料 (2.69 eV) 相比, 吸收边蓝移。 与 P25 相比, Bi_2WO_6 具有更快的降解速率。 而且, 在 5 次光催化循环实验后, Bi_2WO_6 仍保持高效的光催化活性。 电子自旋共振测试表明, 在光催化过程中 Bi_2WO_6 氧化有机物是空穴直接作用的结果。 对 Bi_2WO_6 进行修饰改性, 比如通过 C_{60} 沉积^[10]、F 掺杂^[11]提升了其光催化活性。 同时, 也有很多研究通过控制 Bi_2WO_6 的形貌^[12-15]来提高水处理的效果。 本课题组也在在这方面做了大量的研究工作^[16-21]。

Bi_2WO_6 的光催化活性利用可见光照射下降解水中罗丹明 B (RhB) 来表征。 RhB 是一种含 Cl、N-已基和羧基的有机大分子^[6], 在水溶液中光吸收峰位于 553 nm 附近。 对于 RhB 分子, 初始的降解过程一般由 a、b 位的 N-已基或者 c 位的羧基的脱去而引发^[22]。 RhB 在可见光条件下的光解非常弱, 基本上可以忽略不计^[23]。

1.2.1 水热合成 Bi_2WO_6 纳米片

采用柠檬酸铋铵为原料, 控制晶核的生长, 于 160°C 水热 24 h 制备出 Bi_2WO_6 ^[19]。 XRD 表明产物为正交相的 Bi_2WO_6 (JCPDS 39-0256, 图 2(A)), TEM 表明产物由 30 nm 左右的纳米片组成 (图 2(B))。 图 3(A) 给出了 Bi_2WO_6 样品的紫外-可见漫反射光谱图, 可以看出样品的吸收边延伸至整个可见光区。 结晶半导体带边位置的光吸收与带隙之间的方程式为 $\alpha h\nu = a(h\nu - E_g)^{n/2}$ ^[24], 其中 α 、 ν 、 E_g 分别代表吸收系数、光子频率和带隙, a 为常数。 直接带隙半导体的 $n=1$, 间接带隙半导体的 $n=4$ 。 Bi_2WO_6 样品的 n 值为 1, Bi_2WO_6 纳米片的带隙可以估算为 2.5 eV。

光催化的性能与颗粒尺寸以及比表面积密切相关

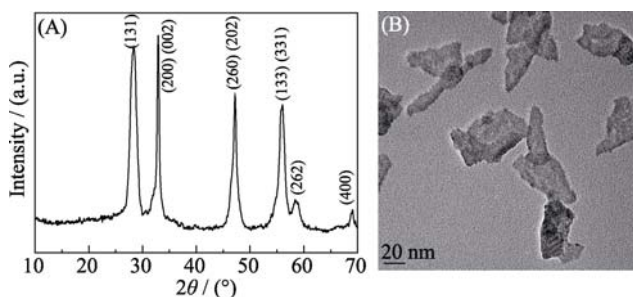


图 2 160℃水热 24 h 制备的 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱(A)和 TEM 照片(B)^[19]

Fig. 2 XRD pattern (A) and TEM image (B) of Bi_2WO_6 prepared by hydrothermal method at 160℃ for 24 h^[19]

关. 光生载流子扩散到表面的时间与颗粒尺寸之间的关系可用方程式表示^[25]: $\tau = r^2 / \pi^2 D$. 其中, τ 为时间, r 为粒径, π 为常数, D 为电子或空穴的扩散系数. 粒径越小, 光生电子和空穴从光催化材料体内扩散到表面的时间越短, 在光催化材料体内的复合几率减小, 到达表面的电子和空穴数增多. 此外, 随着粒径的减小, 比表面积也随之增加, 从而吸收更多的可见光, 增加反应活性位, 提高光催化效率. Bi_2WO_6 纳米片的比表面积约为 $51.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 远远高于(80~90 倍)固相法合成的 Bi_2WO_6 (约为 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$)^[5]. 与此相对应的是, 在波长大于 420 nm 的可见光照射(500 W, Xe 灯)40 min 后, RhB 被 Bi_2WO_6 纳米片完全降解(图 3(B)).

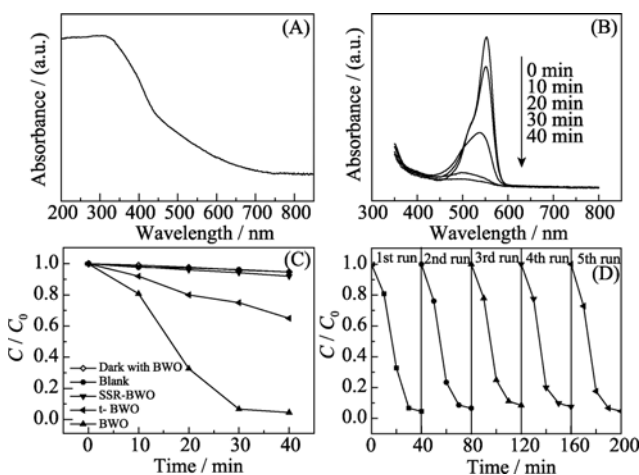


图 3 (A) Bi_2WO_6 的紫外-可见漫反射光谱; (B) RhB 水溶液的紫外-可见光降解; (C) 不同 Bi_2WO_6 的光催化性能对比(用于对比的钨酸铋分别采用固相法, 传统水热法, 柠檬酸铋铵为铋源水热法合成); (D) 可见光下光催化降解 RhB 的循环稳定性^[19]

Fig. 3 (A) UV-Vis diffuse reflectance spectra of the Bi_2WO_6 nanosheet; (B) Temporal change of UV-Vis spectrum of RhB aqueous solution; (C) Comparison of the photocatalytic activities of different Bi_2WO_6 and blank test (the Bi_2WO_6 used for comparison are prepared by solid-state reaction, traditional hydrothermal, and hydrothermal method using $\text{Bi}(\text{NH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ as Bi source, respectively); (D) Cycling runs in the photocatalytic degradation of RhB in the presence of Bi_2WO_6 nanosheet under visible-light^[19]

纳米片 Bi_2WO_6 的活性远远强于固相法合成的微米级 Bi_2WO_6 (8~10 倍, 图 3(C)). 除了使用 500 W 的氙灯来做光源, 还使用 8 W 节能灯做光源, 照射 60 min 后, RhB 光催化降解率也达到 95% 以上. 进行 5 次循环催化实验后, 发现 Bi_2WO_6 纳米片光催化材料具有高的稳定性, 没有发生光腐蚀(图 3(D)).

1.2.2 模板法制备 Bi_2WO_6 纳米笼

利用葡萄糖水热聚合制备出直径约为 600 nm 的胶体碳球(图 4A). 电位测试表明, 所合成的胶体碳球在室温乙二醇体系中表面带有负电荷($\text{pH}=7$, $\zeta=-32.0 \text{ mV}$). 利用碳球表面丰富的官能团, 以其为硬模板, 以乙二醇为溶剂和络合剂, 制备出的前驱物再经热处理去除碳球, 即可制备出直径约为 200~400 nm、厚度为 50 nm 左右、纯相的 Bi_2WO_6 (图 4B)^[26]. Bi_2WO_6 纳米笼的比表面积约为 $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 比固相法制备样品高出很多($0.6 \text{ m}^2/\text{g}$)^[5]. 高的比表面积不仅能够吸收更多的可见光, 接触更多的污染物分子, 而且还可以产生更多的催化活性位. Bi_2WO_6 纳米笼是由直径约为 70 nm 左右的纳米颗粒组装而成的, 有利于载流子的分离、传输并与吸附在其表面的有机分子作用; 在笼结构中有很多的孔洞, 有利于分子的传输, 使得它们快速到达壳壁表面的活性位^[16,20]; 此外, 这种笼结构也可以使太阳光在光催化材料内多次反射, 充分利用太阳能, 提升光催化活性^[27]. Bi_2WO_6 纳米笼样品在波长大于 420 nm

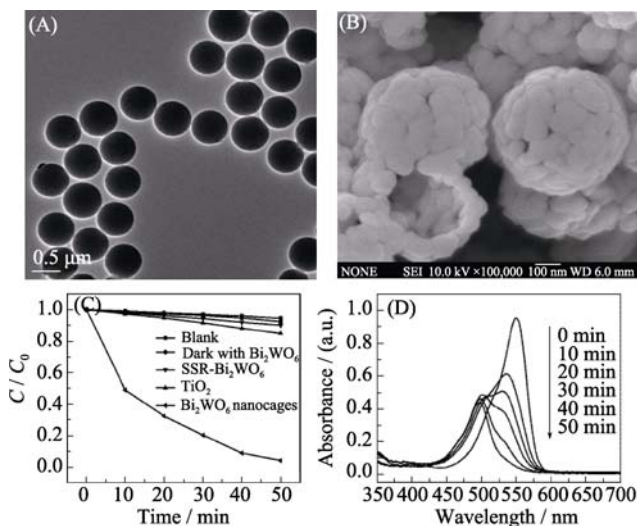


图 4 (A) 碳球的 TEM 照片; (B) Bi_2WO_6 纳米笼的 SEM 照片; (C) 光催化材料的活性对比; (D) RhB 的紫外-可见吸收光谱随光照时间的变化^[26]

Fig. 4 (A) TEM image of carbon spheres; (B) SEM image of Bi_2WO_6 nanocages; (C) The photo-degradation efficiencies of RhB as a function of irradiation time by different photocatalysts; (D) The temporal evolution of the spectra during the photodegradation of RhB mediated by the Bi_2WO_6 nanocages under visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$)^[26]

的可见光照射 50 min 后, 降解 RhB 的效率基本达到 100%, 远远高出固相法的样品以及 P25(10 倍, 图 4(C)). 纳米笼的优势不仅在于具有高的光催化活性, 并且还能在 15 min 内自然沉淀, 使其可以方便的回收利用.

图 4(D)给出了 RhB 的紫外-可见吸收光谱随光照时间的变化图, 可以看出 554 nm 处的特征吸收峰快速降低并逐渐蓝移到 500 nm 处, 溶液的颜色也从粉色逐渐转变为亮绿色, 说明 Bi_2WO_6 纳米笼具有较高的可见光催化活性. 溶液颜色的变化与文献报道的 RhB 的光降解的两种过程是一致的: 一种是去乙基过程; 一种是破坏共轭结构, 前者使吸收谱峰蓝移, 后者使吸收峰消失^[22,28].

1.2.3 静电纺丝技术制备 Bi_2WO_6 纳米纤维

静电纺丝技术常用来制备高分子微纳纤维. 本课题组将静电纺丝技术发展到了制备含铋复合氧化物光催化材料中. 所制备的纳米纤维, 经热处理去除 PVP 助剂后, Bi_2WO_6 纤维的直径约 170 nm, 由直径约 100 nm 的纳米颗粒组装而成(图 5(b))^[29]. 该样品在乙醛和氨氮等污染物的降解实验中表现出较高的光催化活性. 乙醛作为室内空气的模拟污染物, 不吸收光, 在降解过程中不存在光敏化, 因此可以避免光敏化带来的影响. 图 5(c)给出了可见光下降解乙醛时 CO_2 浓度随光照时间的变化曲线, 表明制备的纳米纤维布具有可见光催化活性^[30-31]. 并且, Bi_2WO_6 纳米纤维布的可见光催化活性比固相合成

的样品高出 10 倍, 比纳米颗粒高出 3 倍, 也比氮掺杂的 TiO_2 颗粒高出很多^[29]. 除了乙醛的矿化, 消减水中的氨氮含量也用来表征 Bi_2WO_6 纳米纤维布的光催化性能^[32-33]. 反应体系的 pH 值调到 10.8, 起始氨氮浓度为 10 mg/L, 用 Bi_2WO_6 纳米纤维布做光催化材料, 可见光下照射 6 h 后反应体系中氨氮浓度从 10 mg/L 降到 0.8 mg/L. 对比固相合成的 Bi_2WO_6 对氨氮的降解, 发现光照 6 h 后只有约 30% 的氨氮被降解, 而 Bi_2WO_6 纳米颗粒只降解了 53%(图 5(d)).

1.2.4 Bi_2WO_6 的光催化抗菌性能

采用菌落数统计来表征 Bi_2WO_6 在可见光下的光催化抗菌活性(图 6(A))^[34]. 对比实验表明所用光源和 Bi_2WO_6 在无光照下对 *E. coli* 的生长繁殖均无明显的影响. 当 Bi_2WO_6 的作用浓度为 0.5 mg/mL, 可见光照 2 h 后, 对 *E. coli* 的杀灭率达 95%(图 6(B)). 抗菌实验前的 *E. coli* 呈现出完整的细胞结构, 鞭毛结构清晰可见. 抗菌实验处理后的 *E. coli* 细胞结构被破坏, 不再完整, 鞭毛消失(图 6(C)). 说明 Bi_2WO_6 在可见光下具有良好的光催化抗菌活性. K^+ 外泄是微生物细胞膜遭到破坏的一个信号. 用 ICP-OES 测试表明, 在只有催化剂 Bi_2WO_6 存在时, 体系中 K^+ 的量基本保持不变. 在只有光照的情况下, 实验前后 K^+ 浓度有小幅度的上升. 然而, 经 Bi_2WO_6 光照后的体系中 K^+ 浓度明显地增加, 说明

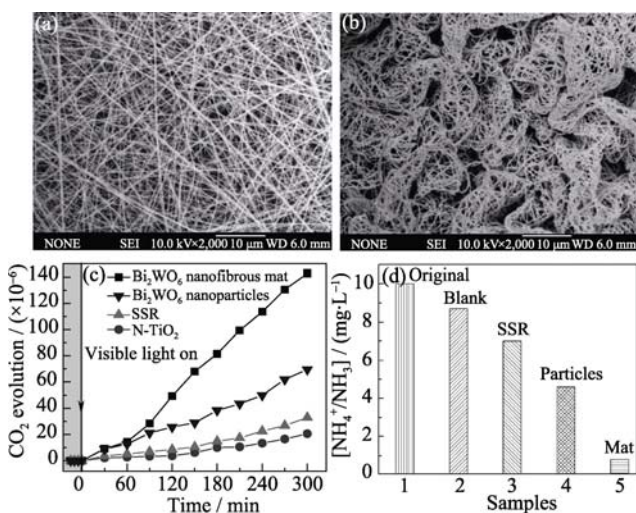


图 5 纳米纤维(a)热处理前和(b)热处理后的 SEM 照片; (c) 可见光下降解乙醛时 CO_2 浓度随光照时间的变化; (d) 降解水中氨氮的性能对比^[29]

Fig. 5 SEM images of Bi_2WO_6 nanofibers before calcination (a) and after calcinations (b); (c) photocatalytic degradation of CH_3CHO (1×10^{-4}) under visible-light ($\lambda > 420$ nm); (d) Comparison of the photocatalytic degradation of $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ by different samples^[29]

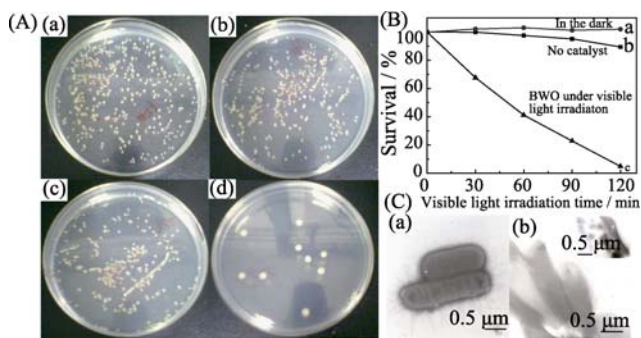


图 6 (A) Bi_2WO_6 光催化抗菌对比实验图片: (a)空白样; (b)仅光照; (c)仅有 Bi_2WO_6 ; (d) Bi_2WO_6 在光照下 2 h; (B) *E. coli* 的存活率: (a) Bi_2WO_6 在无光照时(0.5 mg/mL); (b)光照无催化材料; (c) Bi_2WO_6 (0.5 mg/mL)在可见光下; (C) *E. coli* 经 Bi_2WO_6 在光照下处理前后的 TEM 照片(a)处理前, (b)处理后^[34]

Fig. 6 (A) Images of colonies on an agar plates: (a) *E. coli* suspension before reaction; (b) *E. coli* suspension containing Bi_2WO_6 in the dark; (c) *E. coli* suspension without Bi_2WO_6 under visible light irradiation; (d) *E. coli* suspension containing Bi_2WO_6 under visible light irradiation. (B) Survival ratio of *E. coli* in aqueous dispersions: (a) Bi_2WO_6 in the dark; (b) No catalyst; and (c) Bi_2WO_6 under visible light irradiation. (C) TEM images of *E. coli* irradiated by visible light with Bi_2WO_6 : (a) *E. coli* before reaction; (b) *E. coli* treated for 2 h^[34]

E. coli 的细胞膜确实被 Bi_2WO_6 的光催化作用所破坏。

2 BiVO_4

2.1 晶体结构及能带结构

BiVO_4 有三种不同晶体结构的物相: 四方锆石相(tetragonal zircon, z-t 相)、四方白钨矿相(tetragonal scheelite, s-t 相)和单斜白钨矿相(monoclinic scheelite, m 相), 在 $397\sim 497^\circ\text{C}$ 时从 z-t 相到 m 相可发生不可逆转换, s-t 相和 m 相之间的可逆转变发生在 255°C 。其中, $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 的禁带宽度约为 2.9 eV ^[35], 是一种紫外光响应的半导体材料。而 $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 和 m- BiVO_4 的禁带宽度分别为 2.34 eV 和 2.41 eV ^[36], 这两种 BiVO_4 晶相都是可见光响应的光催化材料, 响应波段在 550 nm 以内, 位于可见光的中央部分, 从有效利用太阳光的角度来看, BiVO_4 是一种极具应用前景的材料。相比于 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$, $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 和 m- BiVO_4 光催化材料在可见光条件下具有良好的光催化性能, 这主要是由它们价带结构的差异决定的。在 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 的能带结构中(图 7(a))^[1], 其价带主要由 O2p 和 Bi6p 轨道杂化得到。这种杂化对价带顶的影响比较小, 从而导致禁带宽度并未减小, 而且价带电子轨道仍然具有很强的局域性。但在 $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ (图 7(b))和 m- BiVO_4 相中, 价带顶则是由 O2p、Bi6p 和 Bi6s 轨道杂化而成。Bi6s 轨道的参与使价带顶电子轨道离域性大大增强, 能带宽度得到极大地扩展, 从而显著减小了禁带的宽度, 并能够响应可见光。但相比而言, m- BiVO_4 价带顶 Bi6s 轨道的比例更高。这使得 m- BiVO_4 中光生空穴在价带内具有更高的迁移能力, 从而其光催化活性更高一些。此外, m- BiVO_4 中的 Bi-O 键发生了畸变, 这种畸变提高了光生电子和空穴的分离效率, 进而在一定程度上

提高了材料的光催化性能^[37]。在 BiVO_4 的三种晶型里, m- BiVO_4 的可见光催化活性最高, 这使其成为光催化材料合成领域的热门材料之一。

2.2 制备方法及光催化性能

自从 1998 年发现 BiVO_4 的可见光催化性能之后, BiVO_4 开始引起科学界的兴趣。随着环境污染和气候问题的日益严重, 对 BiVO_4 光催化降解污染物的研究增多。Kudo 等^[37]首先报道了具有白钨矿结构的 BiVO_4 在可见光照射下, 以硝酸银为牺牲剂时, 具有较高的光解水析氧活性。当水中存在电子接受体, 如 Ag^+ 或 Fe^{3+} 时, 导带上的光生电子将被它们消耗, 促进 O_2 的放出反应。此后, 他们通过 BiVO_4 和 TiO_2 降解壬基酚对比实验发现, 在太阳光作用下, BiVO_4 对壬基酚的降解作用强于 TiO_2 , BiVO_4 在太阳光下能高效的降解烷基酚类有机物。Kohtani 等^[38]在此基础上, 详细研究了 BiVO_4 在太阳光照射下对一系列烷基苯酚(壬基、辛基、庚基、戊基、丁基、丙基和乙基酚)的降解效果。发现降解速率随着烷基链的增长而变大, 而降解壬基酚的半反应时间比降解苯酚缩短了 87.5%。他们用气质联机仪(GC-MS)分析了壬基酚降解过程中中间体产生和最终产物的形成, 从机理上分析了壬基酚降解的过程。通过对 BiVO_4 进行 Ag 负载而提升了其在可见光下降解 4-烷基酚和多环芳烃的光催化活性^[39-40]。Ma 等^[41]合成了空心的 BiVO_4 并复合了 Bi_2O_3 , 研究表明, 在可见光照射下降解染料 RhB, 性能比单一的 BiVO_4 要好很多。Long 等^[42]研究了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 在可见光照射下, 对苯酚进行了光催化降解实验, 并对其光催化强化机理进行了讨论。Xie 等^[43]利用单斜晶型的 BiVO_4 , 在可见光照射下, 研究了同时光催化还原 Cr(VI)氧化苯酚反应。

2.2.1 超声化学法制备 BiVO_4 纳米晶

本课题组采用超声化学法制备了 BiVO_4 纳米晶(图 8A)^[44]。当反应时间为 30 min 时, 产物中含有单斜(JCPDS: 14-0688)和四方(JCPDS: 14-0133)两种晶型。随着超声时间的增加, 四方相 BiVO_4 的谱峰逐渐消失, 单斜相的衍射峰越来越明显。超声时间延长为 60 min 时, 四方相的衍射峰完全消失, 所有的衍射峰均可指标化为单斜相的 BiVO_4 (图 8(B))。所制备粉体的紫外-可见漫反射光谱看到纳米片比固相法合成样品在光谱上表现出明显的蓝移。样品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 550 nm 处(图 8(C))。图中陡峭的吸收边证明产物的可见光吸收是因为材料本身的带间跃迁^[9]。超声化学制备的 BiVO_4 纳米晶在 30 min 内的甲基橙

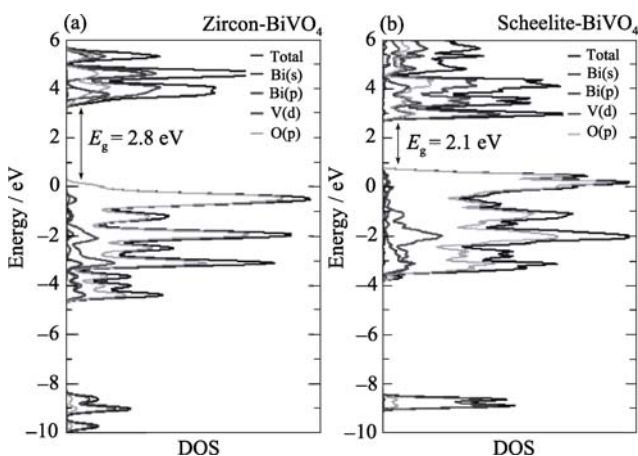


图 7 (a) $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 (b) $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 的能级图^[1]

Fig. 7 Total and partial density of states for the $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ (a) and $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ (b)^[1]

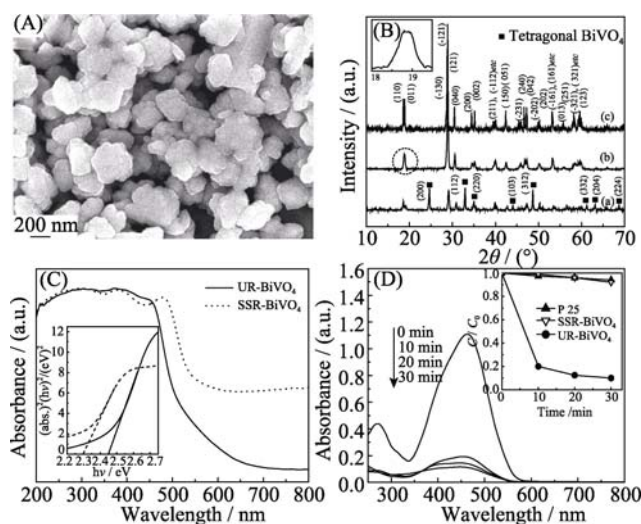


图 8 超声化学法制备的 BiVO_4 的 SEM 照片(A)和 XRD 图谱(B), 其中超声时间为(a)30 min; (b)60 min 和(c)固相反应制备的 BiVO_4 ; (C) 紫外-可见漫反射光谱, 插图为能带估算 $(\alpha h\nu) \cdot (h\nu)$ 曲线; (D) 超声、固相反应制备的 BiVO_4 和 P25 的可见光降解甲基橙的吸收光谱及活性对比(插图)^[44]

Fig. 8 SEM image (A) and XRD patterns (B) of UR- BiVO_4 when ultrasonic time was 30 min (a), 60 min (b) and by solid state reaction; (C) UV-Vis diffuse reflectance spectra of UR- BiVO_4 and SSR- BiVO_4 samples, Inset: plots of $(\alpha h\nu) \cdot (h\nu)$ versus photon energy ($h\nu$); (D) Changes of UV-Vis spectra of UR- BiVO_4 suspended MO solution as a function of irradiation time. Inset: MO concentration changes over UR- BiVO_4 , SSR- BiVO_4 and P25^[44]

降解率就达到了 90%, 大大高于固相反应制备的样品(降解率 8%)和 P25(降解率 6%)(图 8(D)).

2.2.2 锚定法制备 m- BiVO_4 空心球

利用葡萄糖在水热条件下缩聚合成出尺寸分布均匀的直径为 500~700 nm 的碳球, 以其作为硬模板, 采用锚定法合成了具有较高的可见光催化活性的 m- BiVO_4 空心球, 外径约为 700 nm, 壳层厚度约为 100~150 nm, BiVO_4 球壳是由粒径约 100~150 nm 的球形纳米颗粒组成(图 9(A))^[45]. m- BiVO_4 空心球

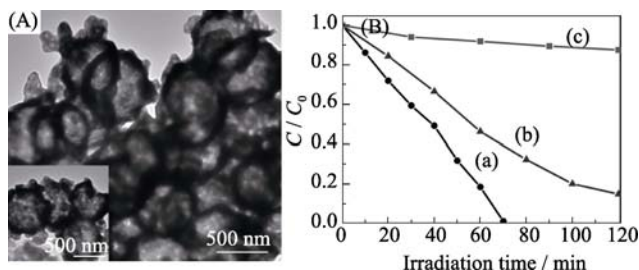


图 9 (A) m- BiVO_4 空心球的 TEM 照片; (B) 光催化降解 RhB 的性能比较: m- BiVO_4 空心球(a)、液相法制备的 BiVO_4 (b)和固相法制备的 BiVO_4 (c)^[45]

Fig. 9 (A) TEM of m- BiVO_4 hollow spheres; (B) Comparison of the photodegradation of RhB by HS-BVO (a), AM-BVO (b), and SSR-BVO (c) under visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$)^[45]

在光照 70 min 后就能够将 RhB 彻底降解. 相比之下, 采用常用液相法制备的 BiVO_4 在光照 2 h 后降解了 85% 的 RhB, 而采用固相法合成的 BiVO_4 在相同的时间里仅仅降解了 12.5% 的 RhB(图 9(B)). 在可见光条件下, m- BiVO_4 空心球的光催化效率大大高于另外两种 m- BiVO_4 光催化剂. 在降解无色的 CH_3CHO 气体时, 光照 6 h 后被 m- BiVO_4 空心球彻底降解为 CO_2 气体. 而光照同样长的时间之后, 液相法制备的 BiVO_4 降解了约 59% 的 CH_3CHO 气体, 固相法制备的仅降解了约 34% 的 CH_3CHO 气体.

3 Bi_2MoO_6

Bi_2MoO_6 与 Bi_2WO_6 结构类似, 带隙为 2.33~2.59 eV^[46]. Kudo 等^[47]报道了 Bi_2MoO_6 的光物理特性和可见光解水性能, 并系统地研究了其能带结构及结晶度对光催化性能的影响. Zhu 等^[48]在调节 pH 值和表面活性剂帮助下, 成功合成了纳米片和微米棒状 Bi_2MoO_6 光催化材料, 发现 pH 值对其性能有着很大的影响. Belver 等^[49]通过对 RhB 的降解比较了用 Pechini 方法制备得到的 Bi_2WO_6 和 Bi_2MoO_6 的光催化活性.

3.1 模板法制备 Bi_2MoO_6 空心球

苯酚的特征吸收峰位于 269 nm, 可以用来表征溶液中苯酚的浓度^[50]. 作为对比, 也采用固相反应合成了 Bi_2MoO_6 (SSR-BMO)^[47]. 以碳球为硬模板, 用水热法得到的 Bi_2MoO_6 (图 10(A)), 其比表面积为 4.24 m^2/g , 远远大于用固相反应法制得样品的比表面积 0.9 m^2/g , 因此表现出高的光催化活性^[51]. 图 10(B)给出了 Bi_2MoO_6 空心球和 SSR-BMO 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 条件下光催化降解苯酚时的情况. 苯酚在可见光照射下基本不存在光解, 在光照 8 h 后浓度基本没有变化. 相比之下, SSR-BMO 在光照 8 h 后降解了约 34% 的苯酚, 而对于 Bi_2MoO_6 空心球, 相同光照时间后的苯酚降解量达到了 90%(图 10(B)).

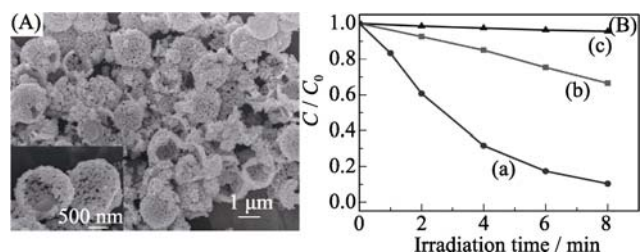


图 10 (A) Bi_2MoO_6 空心球的 SEM 照片; (B) 光催化降解苯酚的性能对比: HS-BMO(a), SSR-BMO(b), 光解(c)^[51]

Fig. 10 (A) SEM image of Bi_2MoO_6 hollow spheres; (B) Photocatalytic degradation of phenol over HS-BMO (a), SSR-BMO (b) and photolysis (c) under visible-light ($\lambda > 420 \text{ nm}$)^[51]

3.2 Bi₂MoO₆在蓝光LED下的光催化性能

Bi₂MoO₆的紫外-可见吸收光谱表明,Bi₂MoO₆的吸收边在510 nm左右,因此可以被蓝光LED(465~475 nm, 3W)激发.采用水热法合成出Bi₂MoO₆^[52],用蓝光LED照射1 h后,RhB基本被完全降解(图11(A)),而500 W Xe灯($\lambda > 420$ nm)需光照30 min,使用LED的能耗比Xe灯降低了80倍.即使是降解无光敏化的无色有机物苯酚,约8 h后可使苯酚完全矿化(图11(B)).Bi₂MoO₆在3 W蓝光LED灯光照下也可有效杀灭*E. coli*,6 h后对*E. coli*的抗菌率为90%以上(图11(C)).

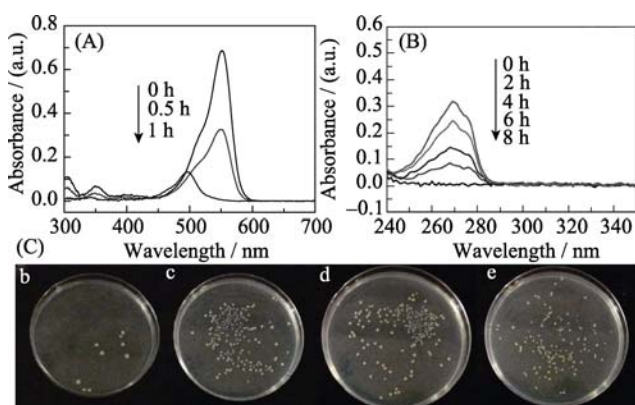


图11 Bi₂MoO₆在3 W蓝光LED光照下:(A) RhB的光降解;(B) 苯酚溶液的光降解;(C) 光催化抗菌:(b) Bi₂MoO₆在3W蓝光LED灯光照下6 h;(c)空白样;(d)只有Bi₂MoO₆;(e)只在3 W蓝光LED光照下^[52]

Fig. 11 Photodegradation of RhB (A), phenol (B) and disinfection (C), ((b) Bi₂MoO₆ under the irradiation for 6 h; (c) control; (d) Bi₂MoO₆ only; (e) 3W blue LED only) by Bi₂MoO₆ under 3W blue LED^[52]

4 展望

光催化材料在深度净化处理水和空气中有机污染物的领域具有广阔的发展潜力,越来越受到人们的重视.揭示影响光催化效率的内在因素,促进光生载流子的分离、减少其复合几率,研制新的材料体系、增加其表面的催化活性位、拓宽对太阳能的利用率、提高氧化能力,获得高效、稳定的光催化材料、实现光催化材料的负载,设计高效的光催化反应器等,是今后的努力方向.其中,含铋复合氧化物作为新发展起来的一类可见光催化材料,对其的认识尚处于初级阶段.经过进一步努力,有望发展成为一类重要的可见光催化材料,并在环境净化的应用领域发挥积极作用.

参考文献:

[1] Stoltzfus M W, Woodward P M, Seshadri R, *et al.* Structure and bonding in SnWO₄, PbWO₄, and BiVO₄: lone pairs vs inert pairs.

Inorg. Chem., 2007, **46**(10): 3839–3850.

- [2] 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.
- [3] Ricote J, Pardo L, Castro A, *et al.* Study of the process of mechanochemical activation to obtain aurivillius oxides with $n=1$. *J. Solid State Chem.*, 2001, **160**(1): 54–61.
- [4] Kudo A, Hiji S. H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi³⁺ with 6s² configuration and d⁰ transition metal ions. *Chem. Lett.*, 1999, **28**(10): 1103–1104.
- [5] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation. *Catal. Lett.*, 2004, **92**(1/2): 53–56.
- [6] Fu H B, Pan C S, Yao W Q, *et al.* Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(47): 22432–22439.
- [7] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi₂O₄ under visible-light irradiation. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2004, **43**(34): 4463–4466.
- [8] 谢立进. 铋系复合氧化物纳米晶光催化材料的制备及表征. 青岛: 中国海洋大学硕士论文, 2006.
- [9] Zhang C, Zhu Y F. Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13): 3537–3545.
- [10] Zhu S B, Xu T G, Fu H B, *et al.* Synergetic effect of Bi₂WO₆ photocatalyst with C₆₀ and enhanced photoactivity under visible irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(17): 6234–6239.
- [11] Fu H B, Zhang S C, Xu T G, *et al.* Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi₂WO₆ and distributions of the intermediate products. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(6): 2085–2091.
- [12] Tian G H, Chen Y J, Zhou W, *et al.* Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(3): 887–892.
- [13] Wu L, Bi J H, Li Z H, *et al.* Rapid preparation of Bi₂WO₆ photocatalyst with nanosheet morphology via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Catal. Today*, 2008, **131**(1-4): 15–20.
- [14] Chen Z, Qian L W, Zhu J, *et al.* Controlled synthesis of hierarchical Bi₂WO₆ microspheres with improved visible-light-driven photocatalytic activity. *Crystengcomm.*, 2010, **12**(7): 2100–2106.
- [15] Wang C Y, Zhang H, Li F, *et al.* Degradation and mineralization of bisphenol A by mesoporous Bi₂WO₆ under simulated solar light irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(17): 6843–6848.
- [16] Zhang L S, Wang W Z, Zhou L, *et al.* Bi₂WO₆ nano- and microstructures: shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities. *Small*, 2007, **3**(9): 1618–1625.
- [17] Gao E P, Wang W Z, Shang M, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi₂WO₆ composite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(7): 2887–2893.
- [18] Shang M, Wang W Z, Zhang L, *et al.* 3D Bi₂WO₆/TiO₂ hierarchical heterostructure: Controllable synthesis and enhanced visible photocatalytic degradation performances. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(13): 14727–14731.
- [19] Shang M, Wang W Z, Sun S M, *et al.* Bi₂WO₆ nanocrystals with high photocatalytic activities under visible light. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(28): 10407–10411.
- [20] Zhang L S, Wang W Z, Chen Z G, *et al.* Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(24): 2526–2532.
- [21] Zhang Z J, Wang W Z, Shang M, *et al.* Low-temperature combustion synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**(1/2/3): 1013–1018.

- [22] Zhao W, Chen C, Li X, *et al.* Photodegradation of sulforhodamine-B dye in platinized titania dispersions under visible light irradiation: influence of platinum as a functional co-catalyst. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(19): 5022–5028.
- [23] Zhao Y, Xie Y, Zhu X, *et al.* Surfactant-free synthesis of hyper-branched monoclinic bismuth vanadate and its applications in photocatalysis, gas sensing, and lithium-ion batteries. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**(5): 1601–1606.
- [24] Butler M A. Photoelectrolysis and physical-properties of semiconducting electrode WO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(5): 1914–1920.
- [25] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 49–68.
- [26] Shang M, Wang W Z, Xu H L. New Bi_2WO_6 Nanocages with high visible-light-driven photocatalytic activities prepared in refluxing EG. *Cryst. Growth & Design*, 2009, **9**(2): 991–996.
- [27] Li H X, Bian Z F, Zhu J, *et al.* Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(27): 8406–8407.
- [28] Chen C C, Zhao W, Li J, *et al.* Formation and identification of intermediates visible-light-assisted photodegradation sulforhodamine-B dye in aqueous TiO_2 dispersion. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(16): 3604–3611.
- [29] Shang M, Wang W Z, Ren J, *et al.* A practical visible-light-driven Bi_2WO_6 nanofibrous mat prepared by electrospinning. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(34): 6213–6218.
- [30] Amano F, Yamakata A, Nogami K, *et al.* Visible light responsive pristine metal oxide photocatalyst: Enhancement of activity by crystallization under hydrothermal treatment. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(52): 17650–17651.
- [31] Ohtani B. Preparing articles on photocatalysis-beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chem. Lett.*, 2008, **37**(3): 217–229.
- [32] Zhu X D, Castleberry S R, Nanny M A, *et al.* Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(10): 3784–3791.
- [33] Lo S L, Ou H H, Liao C H, *et al.* Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over microwave-induced titanate nanotubes. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(12): 4507–4512.
- [34] Ren J, Wang W Z, Zhang L, *et al.* Photocatalytic inactivation of bacteria by photocatalyst Bi_2WO_6 under visible light. *Catal. Commun.*, 2009, **10**(14): 1940–1943.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Kudo A, Ueda K, Kato H, *et al.* Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution. *Catal. Lett.*, 1998, **53**(3/4): 229–230.
- [38] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A. Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO_4 photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator. *Appl. Catal. B*, 2003, **46**(3): 573–586.
- [39] Kohtani S, Hiro J, Yamamoto N, *et al.* Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO_4 on the degradation of 4-n-alkylphenols under visible light irradiation. *Catal. Commun.*, 2005, **6**(3): 185–189.
- [40] Kohtani S, Tomohiro M, Tokumura K, *et al.* Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO_4 photocatalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2005, **58**(3/4): 265–272.
- [41] Guan M L, Ma D K, Hu S W, *et al.* From hollow olive-shaped BiVO_4 to n-p core-shell $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ microspheres: controlled synthesis and enhanced visible-light-responsive photocatalytic properties. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**(3): 800–805.
- [42] Long M C, Cai W M, Cai J, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of phenol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (41): 20211–20216.
- [43] Xie B P, Zhang H X, Cai P X, *et al.* Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO_4 under visible light irradiation. *Chemosphere*, 2006, **63**(6): 956–963.
- [44] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, *et al.* A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO_4 photocatalyst. *J. Molec. Catal. A-Chem.*, 2006, **252**(1/2): 120–124.
- [45] Yin W Z, Wang W Z, Shang M, *et al.* BiVO_4 hollow nanospheres: anchoring synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**(20/30): 4379–4384.
- [46] Xie H D, Shen D Z, Wang X Q, *et al.* Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of $\nu\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ nanoplates. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **110**(2/3): 332–336.
- [47] 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.
- [48] Zhang L W, Xu T G, Zhao X, *et al.* Controllable synthesis of Bi_2MoO_6 and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **98**(3/4): 138–146.
- [49] Belder C, Adan C, Fernandez-Garcia M. Photocatalytic behaviour of Bi_2MoO_6 polymetalates for rhodamine B degradation. *Catal. Today*, 2009, **143**(3/4): 274–281.
- [50] Andersson M, Osterlund L, Ljungstrom S, *et al.* Preparation of nanosize anatase and rutile TiO_2 by hydrothermal treatment of micro-emulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(41): 10674–10679.
- [51] Yin W Z, Wang W Z, Sun S M. Photocatalytic degradation of phenol over cage-like Bi_2MoO_6 hollow spheres under visible-light irradiation. *Catal. Commun.*, 2010, **11**(7): 647–650.
- [52] 任佳. 新型纳米可见光催化材料的合成及其环境净化性能研究. 中国科学院研究生院博士论文, 2011.

第一作者学术成就介绍:

王文中, 男, 博士, 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员, 中科院“百人计划”。主要从事以铋基复合氧化物为主的可见光催化材料的设计、合成、光催化机理及其在环境净化方面的应用等研究工作。在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 等 SCI 期刊上发表论文 90 篇, 被引用 2200 余次, h 因子 26, 申请发明专利 10 余项。曾获 2007、2008、2009、2011 年上海硅酸盐研究所优秀研究生指导教师, 2009 年中科院朱李月华优秀教师, 2009 年中科院优秀研究生指导教师, 2010 年中国科学院上海分院第二届杰出青年科技创新人才。