

Bi_2GeO_5 纳米棒的制备及其光催化性能

郑文慧, 张立新, 童自强, 张倩, 倪昌辉

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:以硝酸铋和二氧化锗为原料、甘油和乙醇为溶剂,在不加表面活性剂条件下,通过液相反应和煅烧制备 Bi_2GeO_5 纳米棒,对其物相、形貌进行了表征,分析了其形成机理;以其为催化剂光催化降解罗丹明 B(RhB)。结果表明,所制备为纯 Bi_2GeO_5 材料,具有均一的棒状形貌和良好稳定的光催化活性。随 Bi_2GeO_5 浓度增加,其催化降解 RhB 效果先显著提高后降低, Bi_2GeO_5 浓度为 1.5 g/L、光照 150 min 时光降解率最高,达 90.4%。水热过程中铋离子与乙二醇形成的配合物自组装成纳米棒状结构,与溶液中游离的锗酸根离子发生离子置换反应,形成 Bi_2GeO_5 纳米棒材料。

关键词:液相反应; Bi_2GeO_5 ; 纳米棒; 光催化降解; 罗丹明 B

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2016)02-0336-05

1 前言

光催化技术具有室温深度反应、可直接利用太阳能驱动、对环境友好和无污染等优异特性,成为理想的治理环境污染和生产洁净能源的技术^[1,2]。

三元金属氧化物锗酸盐是一类结构非常独特的化合物,其骨架中的 Ge 可分别与 4, 5, 6 个氧原子结合,构成 GeO_4 四面体、 GeO_5 三角双锥和 GeO_6 八面体,通过在同一结晶框内结合不同多面体可得到大量具有多通道和大孔的新型结构^[3]。近年来,具有通道和管状结构、有利于载流子分离和电子传递的锗酸盐化合物如 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ ^[4-7], PbGeO_3 ^[8], Zn_2GeO_4 ^[4] 和 CuGeO_3 ^[9] 等在光催化分解水、转化 CO_2 和降解水中有机污染物方面备受关注。但有关纳米锗酸铋(BGO)材料制备的报道很少,目前 BGO 主要通过固相反应法在铂坩埚中对 Bi_2O_3 - GeO_2 体系进行自发结晶获得^[10-13]。这是因为 BGO 具有亚稳定性,一些杂质如 $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 会自发形成并稳定存在。在液相体系中制备材料条件温和,保护环境(所用溶剂绿色、无毒),且具有原料易得、产物粒子纯度高、分散性好、晶形好等优点,近年来广受青睐^[14]。

Bi_2GeO_5 作为一种重要的 BGO 材料,属于 Bi_2O_3 - GeO_2 体系(正交系, Cmc21 空间群), $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 层间被 GeO_4 四面体分开,具有较好的介电、铁电及光催化特性,尤其在光催化领域, Bi_2GeO_5 是一种无毒稳定的 n 型半导体材料,具有活性高、稳定性强、宽光谱响应等优点,受到广泛关注^[15]。目前 Bi_2GeO_5 材料在光催化方面的应用报道很少。Chen 等^[16]用不同浓度的表面活性剂 CTAB 制备带状、花状和两种形貌共存的 Bi_2GeO_5 材料,用其光催化降解有机染料甲基橙,两种形貌共存的

Bi_2GeO_5 的降解效率最高,紫外灯照射 140 min 后降解率达 99%; Li 等^[17]通过微波辅助水热法制备花状 Bi_2GeO_5 , 其上负载不同量 Ag 颗粒,掺杂 3% Ag 颗粒的 Bi_2GeO_5 复合材料催化降解罗丹明 B (RhB) 效果最好,紫外灯照射 15 min 后降解率达 94%,未掺 Ag 的 Bi_2GeO_5 催化降解 RhB 降解率为 33%; Chen 等^[18]通过调节 CTAB 浓度制备棒状 Bi_2GeO_5 , 用其催化降解甲基橙, 140 min 后降解率约为 90%。以上方法虽都在液相条件下制得纯 Bi_2GeO_5 光催化材料,但制备过程或有表面活性剂参与(软模板法)或实验条件较苛刻,且掺杂 Ag 提高了制作成本。Yan 等^[19]在未使用表面活性剂的情况下,通过水热法制备中空结构的 α -和 β - Bi_2O_3 球状光催化材料, β - Bi_2O_3 光催化降解 RhB, 可见光照射 240 min, 降解率达 83.3%。

本工作在不使用表面活性剂的温和条件下,采用水热法,于液相体系中利用铋离子与乙二醇形成的配合物自组装成纳米棒状结构,与溶液中游离的锗酸根离子发生离子置换反应,获得形貌均一的纯 Bi_2GeO_5 纳米棒材料,对其物相、形貌进行了表征,分析了 Bi_2GeO_5 纳米棒形成机理,考察了其光催化降解 RhB 的效果。

2 实验

2.1 材料与试剂

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心), GeO_2 (高纯,天津市光复精细化工研究所),甘油 $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]$, 分析纯,天津市光复科技发展有限公司], 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司), 浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯,洛阳市化学试剂厂),去离子水,以上试剂使用时未经任何处理。

收稿日期: 2015-11-18, 修回日期: 2016-01-11

作者简介: 郑文慧(1991-), 女, 陕西省榆林市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 张立新, 通信联系人, Tel: 13015341541, E-mail: zlxjhf@126.com.

2.2 实验设备及分析仪器

PL203 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司), DE-101S 磁力搅拌器、DW-3-60W 数显电动搅拌器、KQ-250B 超声清洗器、TG-16 离心机、DHG101-4 干燥箱均为予华仪器有限责任公司产品, D/Max RB 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), S-4800 扫描电镜(SEM, 日本 Hitachi 公司), JEM-1400 透射电镜(TEM, 日本 JEOL 公司), 1700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Perkin-Elmer 公司), ZCT-2000 差热-热重分析仪(北京精仪高科仪器有限公司), UV-2600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司), Phchem III 型光化学反应仪(北京纽比特公司)。光催化反应装置示意图见图 1。

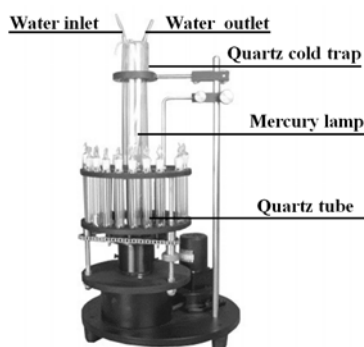


图1 光催化反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of photocatalytic apparatus

2.3 实验方法

2.3.1 Bi₂GeO₅ 纳米棒的制备

称取 1.940 g Bi(NO₃)₃·5H₂O, 加入甘油和乙醇(1:1, v/v)混合液中搅拌 40 min, 使铋盐完全溶解。加入 0.209 g GeO₂ 粉末, 边搅拌边加入浓氨水, 使体系 pH=9, 搅拌 30 min, 获得均一乳白色乳浊液。将混合液转入聚四氟乙烯为内衬的高压釜中, 在 180℃ 下反应 48 h, 冷却至室温。用去离子水和无水乙醇离心洗涤若干次, 待 pH=7 时将产物置于 60℃ 真空干燥箱中干燥 24 h。以 2℃/min 速率从室温升温至 500℃ 煅烧 2 h, 得 Bi₂GeO₅。

2.3.2 光催化性能测试

量取 10 mg/L RhB 溶液 50 mL 于 50 mL 石英管中,

加入不同量催化剂, 置于光化学反应仪中, 打开磁力搅拌使固液充分混合, 于黑暗处放置一段时间, 取 1 mL 混合液存放在玻璃小瓶中。将悬浮液在 500 W 汞灯下照射, 每隔 15 min 取样 1 次, 存放在小瓶中。取出的样品离心后取上清液, 用紫外-可见分光光度计测定 554 nm 处的吸光度。根据比尔琅勃定律 $C_t/C_0 = A_t/A_0$ 和光催化降解 RhB 动力学方程 $A_t + Kt = -\ln(C_t/C_0)$ 计算降解率, 其中, C_0 , C_t 为 RhB 溶液初始和 t 时刻浓度(g/L), A_0 , A_t 为 RhB 溶液初始和 t 时刻的吸光度, K 为反应速率常数 (min^{-1})。

催化剂循环稳定性分析: 收集每次使用后的光催化剂, 洗涤、干燥, 再次使用, 考察其催化效果。

2.3.3 分析检测方法

用 XRD 对样品进行物相分析, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 波长 0.15418 nm, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$; 用 SEM 观察样品的尺寸和微观形貌, 电压 4 kV, 真空度 10^{-5} Pa, 分辨率 1 nm。

3 结果与讨论

3.1 Bi₂GeO₅ 纳米棒的形成机理

根据投入的反应物的物化性质与产物的形貌综合分析, 提出 Bi₂GeO₅ 纳米棒的形成机理, 如图 2 所示。锆酸铋纳米棒的形成主要分两步: 先是铋盐在甘油中完全溶解, 甘油配位能力较强, 溶液中的 Bi³⁺ 与甘油结合形成相对稳定的 Bi(CH₂O-CHO-CH₂O)配合物, 水热反应过程中, 该配合物通过自组装慢慢聚集逐渐形成棒状聚集体^[19]; 随温度逐渐升高, 棒状聚集体进一步与锆酸根离子发生离子交换反应^[14], 经水热反应及煅烧, 最终生成 Bi₂GeO₅ 纳米棒。反应方程式如下:

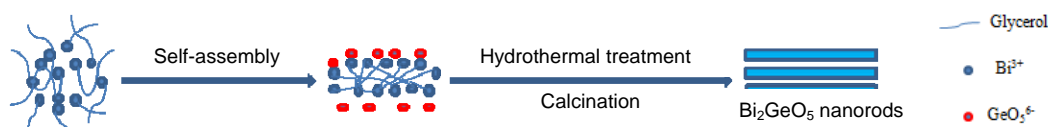
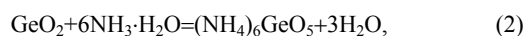
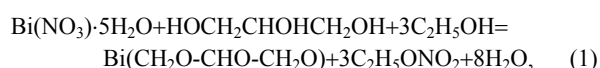


图2 Bi₂GeO₅ 纳米棒可能的形成机理

Fig.2 Possible formation mechanism of Bi₂GeO₅ nanorods

3.2 红外光谱及 XRD 分析

图 3 是 Bi₂GeO₅ 纳米棒及其前驱体的红外光谱, 前驱体中 3392, 2870, 1639, 1381 和 1095 cm⁻¹ 处分别为

C—O 伸缩振动峰、O—H 弯曲振动峰、C—H 伸缩振动峰、NO₃ 振动吸收峰及 O—H 伸缩振动峰; 1126~1056, 846, 616, 508 和 440 cm⁻¹ 处是 Bi—O—Bi 或 Bi—O 的特

征峰, 780 cm^{-1} 处为 GeO_4 四面体中 Ge—O 键振动峰^[11,12]. 煅烧后 Bi_2GeO_5 纳米棒中有机官能团的特征峰几乎全部消失, 表明煅烧后有机物被完全去除.

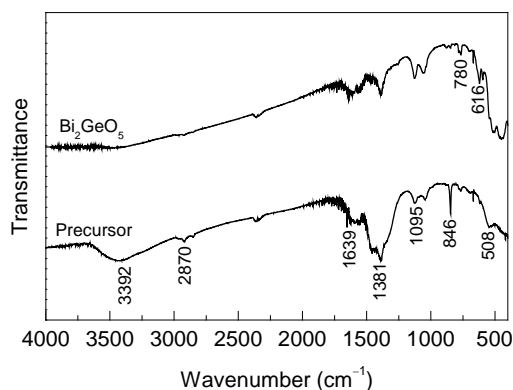


图3 Bi_2GeO_5 纳米棒及其前驱体的红外光谱
Fig.3 FT-IR spectra of Bi_2GeO_5 nanorods and their precursor

图4为 500°C 煅烧 2 h 所得 Bi_2GeO_5 纳米棒的 XRD 谱, 在 $2\theta=11.4^\circ, 23.7^\circ, 28.65^\circ, 32.6^\circ, 33.2^\circ, 33.95^\circ, 47.55^\circ, 59.05^\circ$ 和 68.55° 处出现明显的衍射峰, 与锆酸铋(JCPDS card No. 36-0289)的特征峰一致, 分别对应(200), (111),

(311), (020), (002), (600), (022), (332)及(713)晶面. 没有观察到其他衍射峰, 表明所制产物纯度很高, 无杂质.

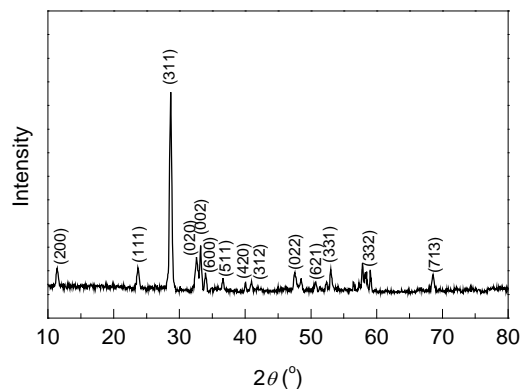


图4 Bi_2GeO_5 的 X 射线衍射谱
Fig.4 XRD pattern of Bi_2GeO_5 nanorods

3.3 产物形貌分析

图5是样品的 SEM 和 TEM 照片. 从图 5(a)可见, 产物皆呈棒状, 且直径均一、长短不同, 平均直径约为 12 nm, 长度为 $0.250\sim 2\text{ }\mu\text{m}$. 从图 5(b)可进一步看出 Bi_2GeO_5 为实心棒状结构, 直径和长度与图 5(a)中相符.

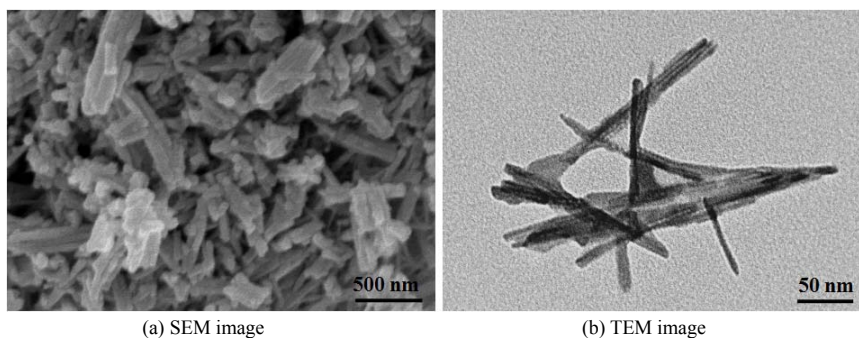


图5 Bi_2GeO_5 纳米棒的形貌
Fig.5 Morphology of Bi_2GeO_5 nanorods

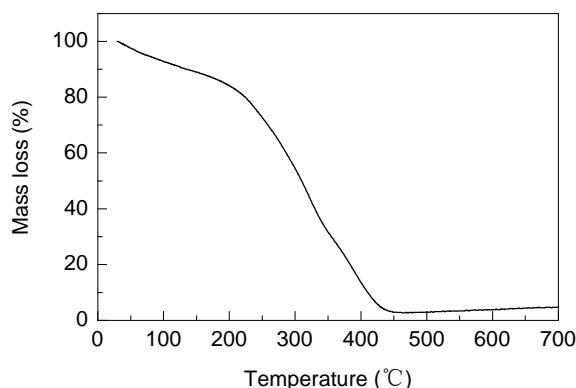


图6 Bi_2GeO_5 前驱体的热重曲线
Fig.6 TG curve of the precursor of Bi_2GeO_5

3.4 前驱体的热重分析

图6是 Bi_2GeO_5 前驱体的热重曲线, 可以看出,

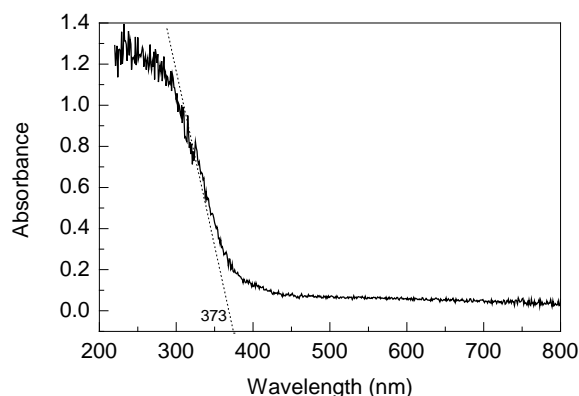


图7 Bi_2GeO_5 纳米棒的紫外-可见光谱
Fig.7 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of Bi_2GeO_5 nanorods

Bi_2GeO_5 前驱体失重分为 2 个阶段, $30\sim 200^\circ\text{C}$ 的失重主要是吸附的自由水分子和残留的有机溶剂挥发;

200~444 °C 失重速率加快, 为有机物分解. 高于 444 °C 失重趋于平缓, 表明有机物已被去除完全, 与红外光谱分析结果一致. 表明在 500 °C 下煅烧 2 h 非常适宜, 可确保有机物被完全去除.

3.5 Bi_2GeO_5 纳米棒的紫外-可见光光谱分析

半导体材料的光学性质与其能带结构有关, 是决定其光催化能力的关键因素. 产物的紫外-可见光漫反射光谱如图 7 所示. 从图可见, Bi_2GeO_5 纳米棒在紫外光 (波长 < 400 nm) 区域有强吸收峰, 表明在紫外光照射下, Bi_2GeO_5 纳米棒具有良好的光催化活性. 利用截线法得出吸收波长阈值 $\lambda_g = 373 \text{ nm}$, 再结合公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ [E_g 为禁带宽度 (eV)]^[20] 计算出 Bi_2GeO_5 纳米棒的禁带宽度约为 3.32 eV, 与文献^[16,18]报道值相近.

3.6 Bi_2GeO_5 纳米棒的光催化性能

3.6.1 光催化降解 RhB 的机理

理论上, 当入射光能量大于或禁带宽度高于半导体时, 半导体材料价带的电子会受激发跃迁至导带, 形成光生电子和空穴, 电子会迁移至半导体材料表面, 在表面处发生氧化-还原反应^[1]. Bi_2GeO_5 属于 n 型半导体, 本实验所制 Bi_2GeO_5 的禁带宽度为 3.32 eV, 当其被紫外光照射时, 受激发生成具强还原性的电子和具强氧化性的空穴. 光生电子迁移到 Bi_2GeO_5 纳米棒表面, 与表面上的水分子作用生成具有很强反应活性的 OH^\cdot ; 另外, O_2 作为电子受体形成具有超强氧化性的 O_2^\cdot , 将

RhB 降解为无毒的有机化合物^[20].

3.6.2 光催化降解 RhB 的性能

图 8 是不同浓度 Bi_2GeO_5 纳米棒催化紫外光降解 RhB 曲线、动力学曲线及催化剂的循环稳定性.

从图 8(a) 可见, 用不同浓度的 Bi_2GeO_5 纳米棒光催化剂对 50 mL 10 mg/L RhB 溶液光降解 150 min, 随催化剂浓度增加, 降解效率先提高后降低, 催化剂浓度为 0.5, 1.0, 1.5 g/L 时, 催化效果增幅明显, 光降解率分别为 39%, 61% 和 90.4%. 这是因为增加光催化剂浓度能提供更多反应活性位点, 光吸收增强, 因而能产生更多电子和空穴, 生成大量具有强氧化性的基团, 提高 RhB 降解速率. 当 Bi_2GeO_5 浓度升高到 2.0 g/L 时, 降解率降为 35%. 这是由于催化剂超出一定用量时, 对光产生散射作用, 不仅造成光降解效率降低, 也会造成催化剂浪费^[21]. 因此, 本实验最佳催化剂浓度为 1.5 g/L. 紫外光照 15 min, 浓度为 1.5 g/L 的 Bi_2GeO_5 纳米棒催化 RhB 的降解率为 34.3%, 略高于 Li 等^[17]通过微波辅助水热法所制未掺杂 Ag 的 Bi_2GeO_5 材料对 RhB 的光催化降解效率 (33%).

由图 8(b) 可以看出, $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间 t 均呈良好的线性关系, 符合一级反应动力学特征^[19,22].

图 8(c) 是催化剂浓度为 1.5 g/L 时 4 次循环催化降解 RhB 的效率. 催化剂 4 次循环使用后, RhB 降解率仍达 89.6%, 表明催化剂性能较稳定.

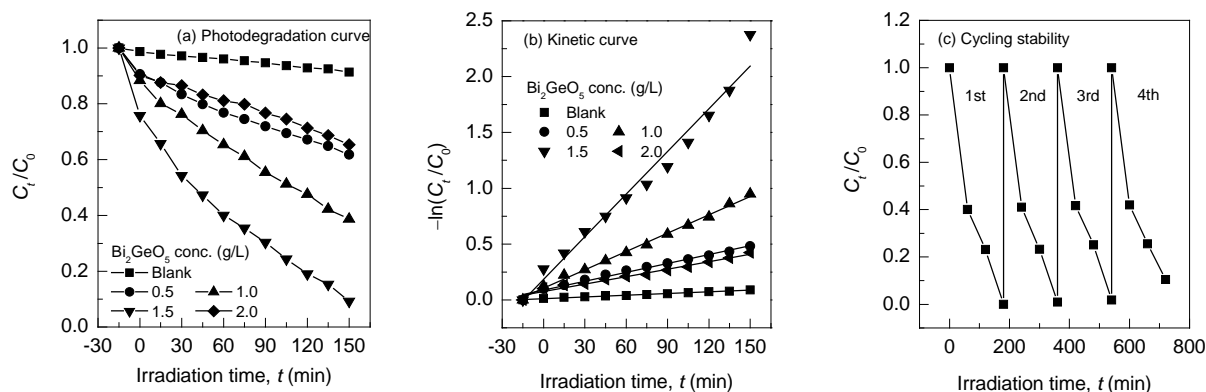


图 8 Bi_2GeO_5 纳米棒对 RhB 的光催化性能
Fig.8 Photocatalytic performance of Bi_2GeO_5 nanorods on RhB

4 结论

以硝酸铋和二氧化锗为原料、甘油和乙醇为溶剂, 在不加表面活性剂的情况下, 通过液相反应和煅烧制备纯 Bi_2GeO_5 纳米棒, 对其物相、形貌进行了表征, 考察了其光催化降解 RhB 的性能, 得到以下结论:

(1) Bi_2GeO_5 纳米棒的形成机理为: 在水热过程中, 铋离子与乙二醇形成的配合物自组装成纳米棒状结构,

再与溶液中游离的锗酸根离子发生离子置换反应, 形成 Bi_2GeO_5 纳米棒材料.

(2) 所制 Bi_2GeO_5 纳米棒结晶性好, 形貌均一, 平均直径约为 12 nm, 长度为 0.250~2 μm .

(3) 随 Bi_2GeO_5 纳米棒浓度增加, 其光催化降解 RhB 效率先显著提高后降低. Bi_2GeO_5 浓度为 1.5 g/L、光照射 150 min 时 RhB 降解率最高, 达 90.4%. Bi_2GeO_5 循环使用 4 次后, RhB 降解率仍达 89.6%, Bi_2GeO_5 具有很好

的光催化稳定性.

参考文献:

- [1] 闫世成, 罗文俊, 李朝升, 等. 新型光催化材料探索和研究进展 [J]. 中国材料进展, 2010, 29(1): 1-9.
- [2] Tian J, Sang Y L, Yu G W, et al. A Bi_2WO_6 -based Hybrid Photocatalyst with Broad Spectrum Photocatalytic Properties under UV, Visible, and Near-infrared Irradiation [J]. Adv. Mater., 2013, 25(36): 5075-5080.
- [3] 邹志刚, 赵进才, 付贤智, 等. 光催化太阳能转换及环境净化材料的现状和发展趋势 [J]. 功能材料, 2004, 35(增刊 1): 83-88.
- [4] Liu Q, Zhou Y, Tu W, et al. Solution-chemical Route to Generalized Synthesis of Metal Germanate Nanowires with Room-temperature, Light-driven Hydrogenation Activity of CO_2 into Renewable Hydrocarbon Fuels [J]. Inorg. Chem., 2014, 53(1): 359-364.
- [5] Liu Q, He G J. Controllable Hydrothermal Synthesis of $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ Nanostructures [J]. Adv. Mater. Phys. Chem., 2014, 4(7): 134-140.
- [6] Zhang L, Cao X F, Chen X T, et al. Fast Preparation and Growth Mechanism of Erythrocyte-like $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ Superstructures via a Microwave-hydrothermal Process [J]. Cryst. Eng. Commun., 2011, 13(7): 2464-2471.
- [7] 陈建琴, 黄建辉. $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒的水热法合成及其液相光催化性能 [J]. 催化学报, 2011, 32(10): 1624-1630.
- [8] Wang N, Ding J, Peng H R. Synthesis and Properties of PbGeO_3 Nanostructures [J]. Cryst. Res. Technol., 2010, 45(3): 316-320.
- [9] Pei L Z, Yang L J, Fan C G, et al. Large-scale Synthesis and Growth Conditions Dependence on the Formation of CuGeO_3 Nanowires [J]. Mater. Chem. Phys., 2011, 130(1/2): 104-112.
- [10] Rojas S S, De Souza J E, Andreeta M R B, et al. Influence of Ceria Addition on Thermal Properties and Local Structure of Bismuth Germanate Glasses [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2010, 356(52/54): 2942-2946.
- [11] Pascuta P, Pop L, Andreeta M R B, et al. The Local Structure of Bismuth Germanate Glasses and Glass Ceramics Doped with Europium Ions evidenced by FT-IR Spectroscopy [J]. Vib. Spectrosc., 2008, 48(2): 281-284.
- [12] Pengpat K, Holland D. Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Bismuth Germanate (Bi_2GeO_5) [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23(10): 1599-1607.
- [13] 施尔畏, 仲维卓. $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)微晶粒的水热法制备 [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(3): 360-364.
- [14] 张雷, 李兆乾, 陈学太. 金属锗酸盐微纳米材料的研究进展 [J]. 无机化学学报, 2012, 6(28): 1075-1083.
- [15] 刘琪. 锗酸盐纳米结构的制备及其 CO_2 光催化还原的研究 [D]. 南京: 南京大学, 2012. 9-10.
- [16] Chen R, Bi J H, Wu L, et al. Orthorhombic Bi_2GeO_5 Nanobelts: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties [J]. Cryst. Growth Des., 2009, 9(4): 1775-1779.
- [17] Li Z Q, Lin X S, Wang W J, et al. Fast Preparation of Bi_2GeO_5 Nanoflakes via a Microwave-hydrothermal Process and Enhanced Photocatalytic Activity after Loading with Ag Nanoparticles [J]. Mater. Res. Bull., 2012, 47(9): 2422-2427.
- [18] Chen R, Bi J H, Zhang L, et al. Photocatalytic Activities of Bi_2GeO_5 Nanorods Prepared by a Facile Hydrothermal Process [A]. Daghistani A I. The Tenth International Symposium on Heterogeneous Catalysis [C]. Kingdom of Saudi Arabia: King Abdulaziz University, 2008. 226.
- [19] Yan Y H, Zhou Z X, Cheng Y, et al. Template-free Fabrication of α - and β - Bi_2O_3 Hollow Spheres and Their Visible Light Photocatalytic Activity for Water Purification [J]. J. Alloys Compd., 2014, 605: 102-108.
- [20] Suresh R, Giribabu K, Manigandan R, et al. α - Fe_2O_3 Nanoflowers: Synthesis, Characterization, Electrochemical Sensing and Photocatalytic Property [J]. J. Iran. Chem. Soc., 2014, 11(3): 645-652.
- [21] 李娜, 张立新, 黄云杰, 等. 还原氧化石墨烯- TiO_2 纳米管复合光催化剂的制备及其对 CO_2 的光催化还原性能 [J]. 化工环保, 2015, 35(2): 199-203.
- [22] Zhang L, Zhang J, Jiu H, et al. Graphene-based Hollow TiO_2 Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for Removal of Pollutants [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2015, 86: 82-89.

Preparation of Bi_2GeO_5 Nanorods and Their Photocatalytic Properties

ZHENG Wen-hui, ZHANG Li-xin, TONG Zi-qiang, ZHANG Qian, NI Chang-hui

(College of Chemical Engineering and Environmental Sciences, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China)

Abstract: Pure Bi_2GeO_5 nanorods were prepared in a liquid phase reaction followed by calcination of the precursor with a mixture of glycerol and ethanol as solvent and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and GeO_2 as raw materials, and their phase and microstructure characterized. The prepared Bi_2GeO_5 nanorods were used in photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB). The result showed that the prepared Bi_2GeO_5 had a uniform rod shape and good stable photocatalytic activity. With the increase of concentration of Bi_2GeO_5 nanorods, their degradation effect firstly increased markedly, and then decreased. Their highest photodegradation rate reached 90.4% when their concentration was 1.5 g/L and the illumination time 150 min. Meanwhile, the formation mechanism of Bi_2GeO_5 nanorods was also analyzed as followed: in the hydrothermal process, first of all, the complexes with bismuth ions and ethylene glycol were self-assembly transformed into nanorod structure, and then the ion exchange reaction happened between the free germanium acid radical ions in the solution and the complexes with nanorod structure, and the Bi_2GeO_5 nanorods formed.

Key words: liquid phase reaction; Bi_2GeO_5 ; nanorods; photocatalytic degradation; Rhodamine B