

多孔棒状 FeVO_4 的制备及可见光催化性能研究

蒋海燕¹, 夏云生², 李育珍³

(1. 青岛农业大学 化学与药学院, 青岛 266109; 2. 渤海大学 化学化工学院, 锦州 121013; 3. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4VO_3 为无机源, 氨水为 pH 调节剂, 采用水热法制备了多种形貌纯三斜相的多孔 FeVO_4 。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和紫外-可见漫反射光谱等技术表征了样品的物理性质。结果表明, 水热温度和反应液的 pH 对晶相结构和粒子形貌有较大的影响: 当水热温度为 180°C , 反应液的 pH 为 4.0 或 7.0 时, 可制得多孔三斜相 FeVO_4 纳米棒; 当水热温度为 120°C , 反应液的 pH 为 4.0 时制得的三斜相 FeVO_4 为片状结构; 而当水热温度为 180°C , 反应液的 pH 升至 10.0 或水热温度变为 240°C , 反应液的 pH 保持 4.0 不变时均制得含有少量 FeVO_4 的 Fe_2O_3 。在可见光照射光催化降解甲基橙的反应中, 具有最高比表面积($10.4 \text{ m}^2/\text{g}$)的多孔棒状 FeVO_4 光催化活性最高, 这是因为它具有最高的结晶度、比表面积和表面氧空位密度、多孔结构和最低的带隙能。

关键词: 多孔纳米棒; FeVO_4 ; 水热法; 光催化活性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Visible-light-driven Photocatalytic Performance of Porous Rod-like FeVO_4

JIANG Hai-Yan¹, XIA Yun-Sheng², LI Yu-Zhen³

(1. College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Pure triclinic porous FeVO_4 with multiple morphologies were fabricated by adopting hydrothermal strategy using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and NH_4VO_3 as inorganic source and NH_3 solution as pH adjuster. The samples were characterized by means of techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy. It was found that hydrothermal temperature and pH of the precursor solution exerted a great effect on the crystalline structure and the particle morphology of the product. Porous triclinic FeVO_4 nanorods were generated hydrothermally at 180°C and pH of 4 or 7, sheet-like FeVO_4 was obtained at pH 4.0 and hydrothermal temperature of 120°C . However, the mixture of Fe_2O_3 (in majority) and FeVO_4 (in minority) was prepared when pH of the precursor solution was raised to 10 at 180°C or the hydrothermal temperature was raised to 240°C at pH 4.0. Among the FeVO_4 samples, porous FeVO_4 nanorods with the highest surface area of $10.4 \text{ m}^2/\text{g}$ exhibited the best visible-light-driven photocatalytic performance for the degradation of MO. It is concluded that such

收稿日期: 2017-12-07; 收到修改稿日期: 2018-02-05

基金项目: 青岛农业大学博士启动基金(663/1113317); 山西省重点研发计划(一般)社会发展项目(201703D321009-5); 国家自然科学基金(21676028); 大学生创新创业项目(8003-02030381)

Scientific Research Foundation of Qingdao Agricultural University (663/1113317); Shanxi Provincial Key Research and Development Plan (general) Social Development Project (201703D321009-5); National Natural Science Foundation of China (21676028); College Students Innovations Special Project Funded by Taiyuan University of Technology (8003-02030381)

作者简介: 蒋海燕(1978-), 女, 博士研究生. E-mail: hyjiang@qau.edu.cn

通讯作者: 李育珍, 副教授. E-mail: liyuzhen123456@126.com

an excellent photocatalytic performance is attributed to its higher crystallinity, surface area, and surface oxygen vacancy density, porous structure, and lower bandgap energy.

Key words: porous nanorods; FeVO_4 ; hydrothermal method; photocatalytic performance

半导体光催化是一种高效降解有机污染物的方法。在众多半导体光催化剂中, TiO_2 因具有低毒性和高化学稳定性而应用最为广泛^[1-2]。但 TiO_2 禁带宽且只响应紫外光, 而紫外光仅占太阳光能的 4%~6%。因此, 研制新型可见光响应型光催化材料具有重要的意义。

作为一种新型非钛基半导体光催化剂, FeVO_4 因其适应反应液的 pH 范围较宽而被广泛应用于处理各种水体污染物^[3]。例如, Ozturk 等^[3]发现 FeVO_4 在可见光照射下光催化降解苯酚反应中表现出优良的光催化活性: 在 H_2O_2 的辅助下, 45 min 中内即可将浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液完全降解; 王敏等^[4]以 FeVO_4 为光催化剂催化降解 MO, 发现 FeVO_4 具有较高的可见光催化活性: 20 W 节能灯照射 100 min, 甲基橙降解率约为 82.3%; 饶志等^[5]研究发现: 在可见光照射下, FeVO_4 光催化剂可降解水中的 Orange II 或 2, 4-二氯苯酚。

FeVO_4 是一种 n 型半导体, 存在四种晶相结构^[6-7](即三斜型、正交型(I)、正交型(II)和单斜型), 其中, 仅三斜相 FeVO_4 能稳定存在。三斜相 FeVO_4 可采用固相法^[8]、超声波法^[9]、共沉淀法^[10-12]、熔盐法^[13]和水热法^[14-16]制备。其中, 水热法因具有简便、高效、反应参数可调变等优点而广泛应用于三斜相 FeVO_4 的合成。例如, Liu 等^[14]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 溶于 80°C 的水中, 并在 160°C 水热处理 5 h 制备了三斜相 FeVO_4 纳米棒。Yu 等^[15]以 NH_4VO_3 和 FeAc 为无机源, 以六亚甲基四胺为表面活性剂, 在 120°C 水热处理 24 h 制备了 FeVO_4 纳米粒子。而以 NH_4VO_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为初始原料, 在表面活性剂(十六烷基三甲基溴化胺、十二烷基硫酸钠或聚乙烯醇)的辅助下, 采用水热法可合成出棒状和蘑菇状三斜相 FeVO_4 ^[3]。

FeVO_4 是一种可见光响应型光催化剂, 低带隙能、高比表面积和孔结构有助于增强其光催化活性。为此, 本工作采用水热法, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为无机源, 合成了具有高比表面积的多孔三斜相 FeVO_4 纳米棒, 并在少量 H_2O_2 存在, 以可见光照射下催化降解甲基橙(MO)的反应考察样品的光催化活性。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用水热法并以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为无机源可合成多种形貌的 FeVO_4 光催化剂, 具体实验过程如下: 在搅拌条件下, 将 10 mmol 研磨好的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末和 10 mmol 研磨好的 NH_4VO_3 粉末溶于 50 mL 浓度为 2 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 以一定量的氨水(14wt%)分别调节该溶液的 pH 至 2、4、7 或 10, 接着将 80 mL 上述混合物(如果混合物的体积不足 80 mL, 加一定量的去离子水将其稀释至 80 mL)装入 100 mL 具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢自压釜中并分别在 120、180 或 240°C 水热处理 6 h, 将所得黄色粉末依次用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 并在 60°C 干燥 12 h; 最后, 将所得粉末置于马弗炉中, 在空气气氛下以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 450°C 并在该温度下保持 6 h 即可制得 FeVO_4 材料。将不同条件下制备的样品命名为 $\text{FeVO}_4\text{-}x\text{-}y$, 其中 x 代表水热温度; y 代表反应液的 pH。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker/AXS D8 Advance)测定 FeVO_4 的晶相结构, $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源, 波长为 0.15406 nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 35 mA, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 SDT Q600 型差热分析仪测定样品的 TGA-DSC 曲线, 空气气氛, 流量为 100 mL/min, 测量温度范围为室温至 800°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用比表面仪(Micromeritics ASAP 2020)测定样品的吸附-脱附等温线, 样品在 250°C 脱气 3 h, 采用 BET 法计算比表面积。采用扫描电子显微镜(SEM, Gemini Zeiss Supra 55)观察样品的形貌, 工作电压 10 kV。采用 JEOL JEM-2010 高分辨透射电镜测定样品的多孔结构和粒子形貌。采用 X 射线光电子能谱仪(Instruments for Research and Industry, USA)测定样品表面 Fe2p、V2p 和 O1s 的性质, $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$)作为激发源。测定前将样品在 20 mL/min 的 O_2 气氛下 400°C 处理 1 h, 待其在手套袋(研究和工业用装置, USA)冷却至室温后, 再在 He 气氛下将它转移至光谱仪中, 在分析室

分析该样品之前,先在制备室中抽气 0.5 h,用 284.6 eV 的 $\text{C}1\text{s}$ 作对比。采用紫外-可见光漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, UV-2450)测定样品的吸光性质,以 BaSO_4 作为参比。

1.3 光催化活性评价

在可见光照射下,以 MO 的降解反应来考察 FeVO_4 样品的光催化活性,反应装置为石英反应器(QO250, 北京畅拓科技有限公司)。光源为 300 W Xe 灯,以 400 nm 滤光片确保反应时光源为可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$),光源由上向下照射,与反应器垂直距离为 5 cm。将 0.1 g FeVO_4 样品和 0.3 mL H_2O_2 溶液(30wt%)加入到 100 mL MO 溶液中(MO 的初始浓度为 $C_0 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$),先在暗处超声 0.5 h 且磁力搅拌 1 h 以达到吸附脱附平衡。以循环冷却水保持反应液的温度为 25°C 。每隔 30 min 取 4~5 mL 悬浊液,经离心去除光催化剂后,用上面提到的 UV-Vis 仪测定此溶液的吸光度($\lambda = 464 \text{ nm}$)以确定 MO 浓度(C_t),以 C_t/C_0 比来评价样品的光催化降解效率。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构

图 1 为 FeVO_4 样品的 XRD 图谱。 FeVO_4 -180-4 和 FeVO_4 -180-7 样品的 XRD 衍射峰与标准谱图中的三斜相 FeVO_4 样品(JCPDS 38-1372)的衍射峰完全吻合,各衍射峰如图 1 的(a)曲线所示。而 FeVO_4 -180-10 样品的物相则主要为 Fe_2O_3 (JCPDS 85-0987),并含有少量的 FeVO_4 。结果表明,反应前驱液的 pH 对最终产物的晶相结构存在重要的影响,这与 Ozturk 等^[3]观察结果相一致。对比图 1(a)、(d)和(e)可发现, FeVO_4 -120-4 和 FeVO_4 -180-4 样品均为高纯

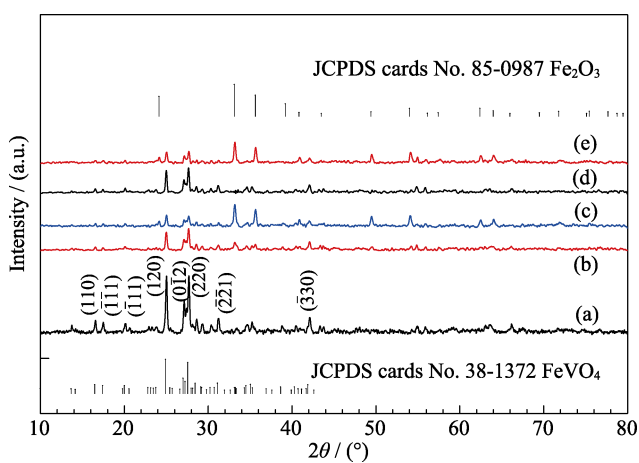


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

(a) FeVO_4 -180-4; (b) FeVO_4 -180-7; (c) FeVO_4 -180-10; (d) FeVO_4 -120-4; (e) FeVO_4 -240-4

度的三斜相的 FeVO_4 , 不含有其他杂质;而 FeVO_4 -240-4 样品的物相主要为 Fe_2O_3 , 并含有少量的 FeVO_4 。该结果表明水热温度也会影响样品的晶相结构。另外, FeVO_4 -120-4、 FeVO_4 -180-4 和 FeVO_4 -180-7 样品的 XRD 衍射峰强度存在差异,其中以 FeVO_4 -180-4 样品的衍射峰强度最大,表明该样品的结晶度最高。

图 2 为焙烧前 FeVO_4 -180-4 样品的 TGA/DSC 曲线,从图中可以看出,当温度由室温升至 161°C 时,样品的重量损失为 2.8wt%,并在 97°C 处有一个吸热峰,这是由样品表面吸附的水脱除所引起的^[14]。在 $161\sim 233^\circ\text{C}$ 和 $233\sim 436^\circ\text{C}$ 这两个温度范围内,样品又分别失重 1.6wt% 和 4.8wt%。而相对应地,在温度约为 204°C 和 308°C 处出现两个较宽的放热峰。这两个温度处的重量损失归属于 FeVO_4 水合物中水的脱除^[17]。而当温度升高至 436°C 以上时,未见明显的重量损失。由此可见,样品在 450°C 焙烧可形成 FeVO_4 晶体,前述 XRD 分析也证实了这一结果。

2.2 粒子形貌

图 3 和图 4 分别为 FeVO_4 样品的 SEM 照片和 TEM 照片,由图可知, FeVO_4 -180-4 样品由大量长度为 $0.7\sim 2.1 \mu\text{m}$, 平均直径约为 100 nm 的多孔纳米棒状粒子构成(图 3(a)和图 4(a))。每个粒子表面都随机分布着大量的大孔和介孔(直径为 $10\sim 100 \text{ nm}$)。虽然文献[3, 14]采用水热法也合成了类似形貌的棒状 FeVO_4 , 但其粒子表面却不存在大量的介孔和大孔结构。同样 FeVO_4 -180-7 样品仍为纳米棒状粒子,但其粒子较 FeVO_4 -180-4 样品更不均匀,且表面的孔结构也不如 FeVO_4 -180-4 样品丰富(图 3(b)和图 4(b))。而 FeVO_4 -120-4 样品的粒子形貌为片状结构(图 3(c)和图 4(c))。上述结果表明反应前驱液的 pH 和水热处理温度均对最终产物的粒子形貌和孔结构产生

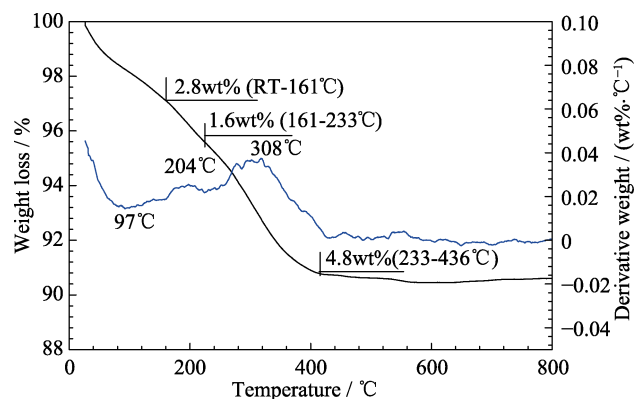
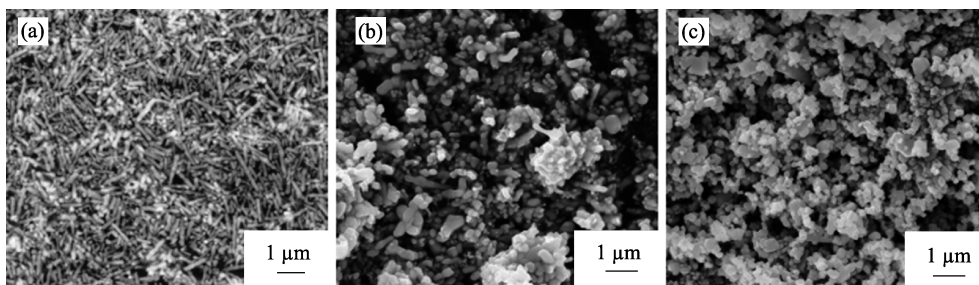
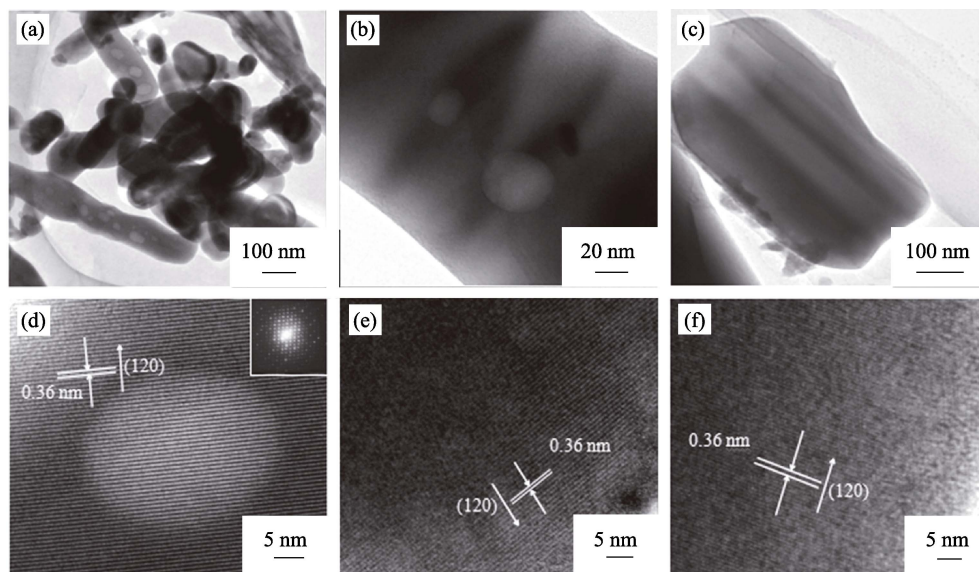


图 2 焙烧前 FeVO_4 -180-4 样品的 TGA/DSC 曲线

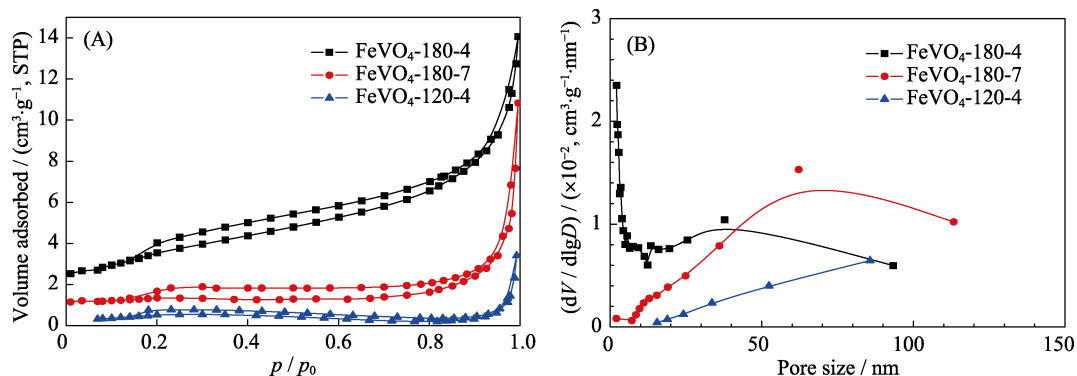
Fig. 2 TGA/DSC profile of the FeVO_4 -180-4 sample before calcinations

图 3 FeVO_4 样品的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of the FeVO_4 samples
(a) FeVO_4 -180-4; (b) FeVO_4 -180-7; (c) FeVO_4 -120-4图 4 FeVO_4 样品的 TEM 和 HRTEM 照片Fig. 4 TEM and HRTEM images of the FeVO_4 samples
(a) FeVO_4 -180-4; (b) FeVO_4 -180-7; (c) FeVO_4 -120-4

重要的影响。另外,从高分辨率 TEM 照片(图 4(d)~(f))可以观察到清晰的晶格条纹,从图上可测量出这三个 FeVO_4 样品的(120)晶面的晶面间距约为 0.36 nm,与标准 FeVO_4 样品(JCPDS PDF# 38-1372)的(120)晶面间距(0.3558 nm)相吻合。图 4(d)的插图存在大量的呈线性排列的亮点,表明 FeVO_4 -180-4 样品为三斜相 FeVO_4 单晶。

2.3 比表面积和孔径分布

图 5 为 FeVO_4 样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。从图 5(A)可以看出,三个 FeVO_4 样品的氮气吸附-脱附等温线为 III 型且具有 H3 型滞后环^[18],表明 FeVO_4 纳米或微米粒子聚集形成了狭缝状孔道。当相对压力 p/p_0 接近 1 时,吸附-脱附等温线未出现平台,说明这三个样品中均存在大孔,这

图 5 FeVO_4 样品的(A) N_2 吸附-脱附等温线和(B)孔径分布曲线Fig. 5 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) pore-size distributions of the FeVO_4 samples

与 SEM 和 TEM 测试结果相吻合。另外, FeVO_4 -180-4 样品和 FeVO_4 -180-7 样品在相对压力 p/p_0 为 0.2~0.8 之间还存在一个 H1 型滞后环^[19], 说明这两个样品中还含有介孔。图 5(B)为 FeVO_4 样品的孔径分布, 由图可知, 每个样品的孔径分布范围均较宽。 FeVO_4 -180-4 样品、 FeVO_4 -180-7 样品和 FeVO_4 -120-4 样品的比表面积分别为 10.4、4.7 和 2.2 m^2/g 。

2.4 金属氧化态、物种和表面组成

FeVO_4 样品的 $\text{Fe}2\text{p}$ 、 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱图如图 6 所示, 可以看出, FeVO_4 样品中 $\text{Fe}2\text{p}$ 谱在 $E_b = 711.1$ 和 725.2 eV 处出现的两个峰, 分别归属于 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$, 表明 FeVO_4 样品中的 Fe 物种均以 Fe^{3+} 的形式存在^[20]。采用高斯分布可将图 6(B)中的 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 峰拆分 $E_b = 515.8$ 和 516.9 eV 的两个峰,

分别归属于样品表面的 V^{4+} (占极少数) 和 V^{5+} (占绝大多数) 物种^[21]。计算结果表明, FeVO_4 -180-4、 FeVO_4 -180-7 和 FeVO_4 -120-4 样品中 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的摩尔比分别为 0.032、0.026 和 0.012。根据电中性原则, 这些样品中均含有氧空位且表面非计量氧量(δ)取决于样品表面的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的摩尔比。图 6(C)中的 $\text{O}1\text{s}$ 峰形状不对称, 可拟合分解为结合能分别为 530.3 和 532.7 eV 的两个对称峰, 分别是由 FeVO_4 样品表面的晶格氧(O_{latt})和吸附氧(O_{ads})引起^[22]。同样地, FeVO_4 -180-4、 FeVO_4 -180-7 和 FeVO_4 -120-4 样品中 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 的摩尔比分别为 0.263、0.212 和 0.141。从样品表面的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 和 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 的摩尔比可以看出, 相较于 FeVO_4 -180-7 样品和 FeVO_4 -120-4 样品而言, FeVO_4 -180-4 样品有更多的氧空位, 这有助于提高光催化剂的催化活性。

2.5 光吸收性质

FeVO_4 样品的 UV-Vis 漫反射光谱如图 7 中所示, 由图可以看出, 每个样品在紫外-可见光区均有强吸收, 说明 FeVO_4 样品对可见光有较好的响应。另外, 图 7(A)中每条吸收曲线在可见光范围内都较为陡峭, 说明样品对可见光的吸收是由带隙跃迁引起的^[23]。这些 FeVO_4 样品的带隙能(E_g)可利用公式

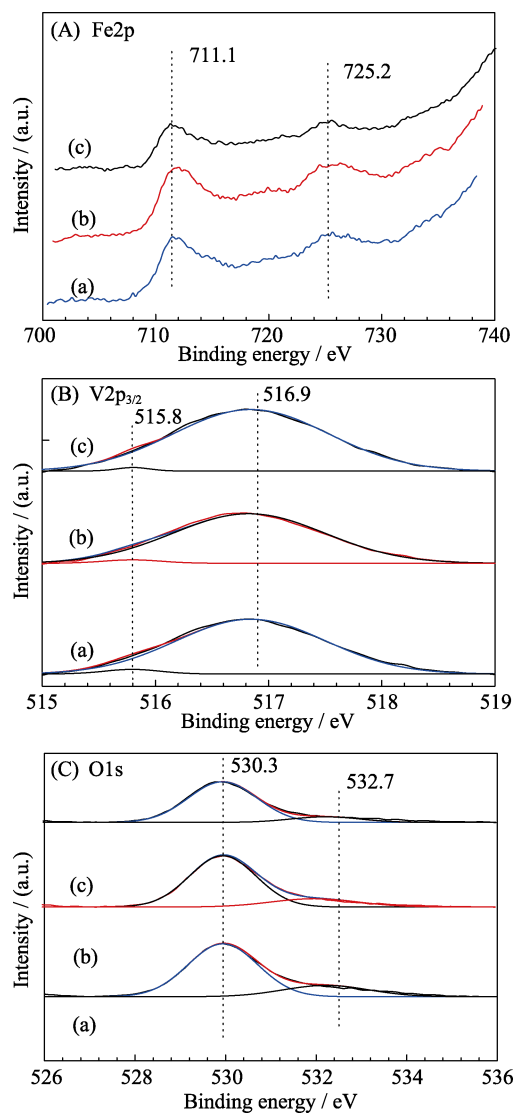


图 6 FeVO_4 样品的(A) $\text{Fe}2\text{p}$ 、(B) $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 、(C) $\text{O}1\text{s}$ XPS 谱图
Fig. 6 (A) $\text{Fe}2\text{p}$ 、(B) $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 、and (C) $\text{O}1\text{s}$ XPS spectra of the FeVO_4 samples
(a) FeVO_4 -180-4; (b) FeVO_4 -180-7; (c) FeVO_4 -120-4

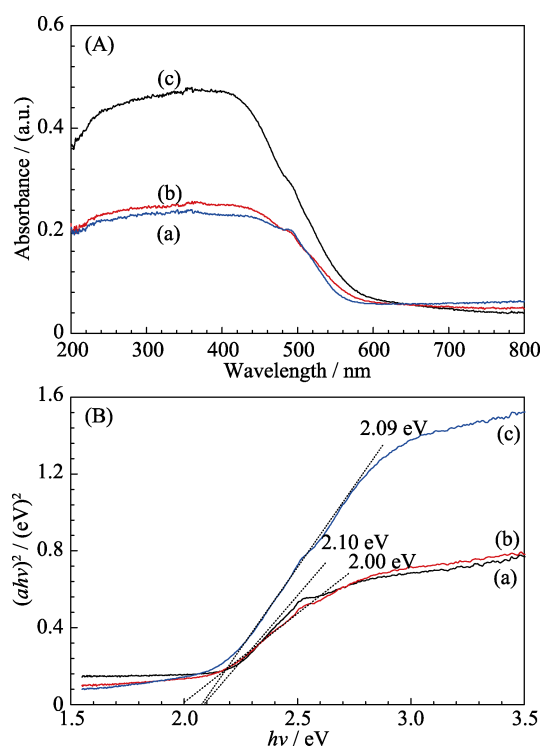


图 7 FeVO_4 样品的(A) 紫外-可见漫反射光谱和(B) $(ah\nu)^2$ 随 $h\nu$ 的变化曲线
Fig. 7 (A) UV-Vis diffuse reflectance spectra and (B) plots of the $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ of the FeVO_4 samples
(a) FeVO_4 -120-4; (b) FeVO_4 -180-4; (c) FeVO_4 -180-7

$(ah\nu)^2 = A(ah\nu - E_g)^n$ 进行计算, 式中 a 为吸收系数, $h\nu$ 为入射光子能量, A 为常数。对于 FeVO_4 而言, 半导体中的跃迁为直接跃迁, n 值为 1^[24]。因此, 带隙能 E_g 值可由 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图求得, 如图 7(B) 所示。由图 7 可见, FeVO_4 -180-4、 FeVO_4 -180-7 和 FeVO_4 -120-4 样品的带隙能分别为 2.00、2.09 和 2.10 eV, 与其他研究者报道的三斜相 FeVO_4 的带隙能相近^[9, 25]。在这三个样品中, 具有多孔结构和高比表面的 FeVO_4 -180-4 样品的带隙能最低, 表明它可能在可见光催化降解 MO 的反应中体现出优良的光催化活性。

2.6 光催化活性评价

图 8 为在可见光激发下, 少量的 H_2O_2 存在或缺乏的条件下 FeVO_4 样品的光催化活性。由图 8 可知, 在 MO 溶液中加入 H_2O_2 并直接光解, MO 的浓度基本不变; 而在不添加 H_2O_2 的条件下, 仅以 FeVO_4 -180-4 样品为催化剂, 在可见光照射 3 h 后, MO 的降解率仅约为 13%, 这可能是由于 FeVO_4 光催化剂表面的氧物种对光生电子的捕获能力较弱^[26]。然而, 当向 MO 溶液中加入少量 H_2O_2 后, 这些 FeVO_4 样品则显示出优良的光催化活性。这是因为 H_2O_2 是一种高效的电子清除剂, 在光催化反应过程中能生成具有强氧化性的 $\text{HO}\cdot$ 自由基, 有效抑制光生电子和空穴的复合, 从而显著提高 FeVO_4 样品的催化活性^[27]。从图 8 还可以看出, 在少量 H_2O_2 存在的条件下光照 3 h, 不同 FeVO_4 样品降解 MO 的催化活性按如下顺序排列: FeVO_4 -180-4(MO 转化率约为 90%) > FeVO_4 -180-7(MO 转化率约为 79%) > FeVO_4 -120-4(MO 转化率约为 68%)。显然, 多孔棒状的 FeVO_4 -180-4 样品的光催化活性最好。

光催化材料的晶相结构、形貌、比表面积和带隙能都对其光催化活性有重要的影响^[28], 其中,

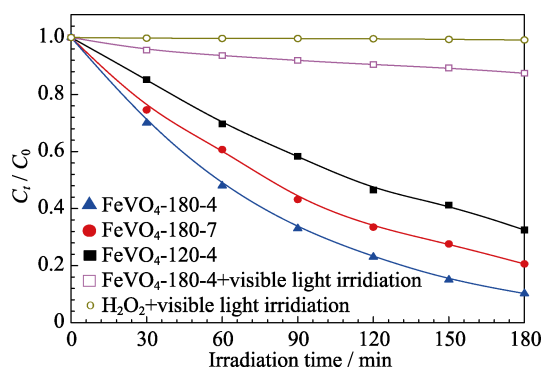


图 8 在可见光(≥ 400 nm)照射下光催化降解甲基橙溶液过程中甲基橙浓度与可见光照射时间的关系图

Fig. 8 MO concentration versus visible-light irradiation time for the degradation of MO aqueous solution under visible-light irradiation (≥ 400 nm)

FeVO_4 -180-4 样品的结晶度最高, 而较高的结晶度有助于光生电子和空穴的有效传导, 从而使其光催化性能更强。同时, FeVO_4 -180-4 样品有更高的比表面积($10.4 \text{ m}^2/\text{g}$)和更低的带隙能(2.00 eV)。而且, FeVO_4 -180-4 样品具有更高的氧空位密度(参见图 6), 这也有利于提高其光催化活性。另外, FeVO_4 -180-4 样品中存在的多孔结构也有助于反应物分子的吸附和扩散, 而且便于入射光能照射到更多催化剂表面, 从而提高光催化活性^[29]。

3 结论

通过采用水热法, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4VO_3 作为金属源, 以氨水调节反应液的 pH, 可合成出多种形貌三斜相 FeVO_4 。结果表明, 水热温度和反应液 pH 对晶相结构和粒子形貌影响较大: 在水热温度为 180°C , 反应液 pH 为 4.0 或 7.0 时, 制得多孔棒状 FeVO_4 ; 当水热温度为 120°C , 反应液的 pH 为 4.0 时可制得片状 FeVO_4 。制备的 FeVO_4 样品比表面积为 $2.2\sim 10.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 带隙能为 2.00~2.10 eV。而当水热温度为 180°C 、反应液的 pH 为 10.0 或水热温度为 240°C 、反应液的 pH 为 4.0 均制得含有少量 FeVO_4 的 Fe_2O_3 。其中, 在水热温度为 180°C , 反应液 pH 为 4 时制得的多孔棒状 FeVO_4 样品因具有最高的结晶度、比表面积和氧空位密度、最低的带隙能和多孔结构, 在可见光照射下催化降解 MO 反应中表现出最好的光催化活性。

参考文献:

- [1] WANG Y, HE Y M, LAI Q H, *et al.* Review of the progress in preparing nano TiO_2 : an important environmental engineering material. *J. Environ. Sci.*, 2014, **26**(11): 2139–2177.
- [2] WANG P, HUANG B B, QIN X Y, *et al.* Ag@AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(41): 7931–7933.
- [3] OZTURK B, SOYLU G S P. Synthesis of surfactant-assisted FeVO_4 nanostructure: characterization and photocatalytic degradation of phenol. *J. Mol. Catal. A*, 2015, **398**: 65–71.
- [4] WANG M, WANG L A, ZHANG W J. Synthesis of FeVO_4 novel visible light photocatalyst by liquid phase precipitation and photocatalytic property. *Mater. Rev.*, 2009, **23**(4): 24–27.
- [5] RAO Z, GU Y, HUANG C Y, *et al.* Photodegradation of toxic organic pollutants by FeVO_4 under visible-light irradiation. *Environ. Chem.*, 2013, **32**(4): 564–571.
- [6] ROBERTSON B, KOSTINER E. Crystal structure and Mössbauer effect investigation of FeVO_4 . *J. Solid State Chem.*, 1972, **4**(1): 29–37.
- [7] OKA Y, YAO T, YAMAMOTO N, *et al.* Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic properties of FeVO_4 -II. *J. Solid State Chem.*, 1996, **123**(1): 54–59.
- [8] SORESCU M, XU T H, BURNETT J D, *et al.* Role of mechano-

- chemical milling in FeVO_4 synthesis. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, **387**: 37–45.
- [9] DUTTA D P, RAMAKRISHNAN M, ROY M, *et al.* Effect of transition metal doping on the photocatalytic properties of FeVO_4 nanoparticles. *J. Photoch. Photobio. A*, 2017, **335**: 102–111.
- [10] NITHYA V D, PANDI K, LEE Y S, *et al.* Synthesis, characterization and electrochemical performances of nanocrystalline FeVO_4 as negative and LiCoPO_4 as positive electrode for asymmetric supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2015, **167**: 97–104.
- [11] NITHYA V D, KALAI SELVAN R, SANJEEVIRAJA C, *et al.* Synthesis and characterization of FeVO_4 nanoparticles. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**(10): 1654–1658.
- [12] DENG J H, JIANG J Y, ZHANG Y Y, *et al.* FeVO_4 as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II. *Appl. Catal. B*, 2008, **84**(3/4): 468–473.
- [13] HE Z Z, YAMAURA J I, UEDA Y. Flux growth and magnetic properties of FeVO_4 single crystals. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(9): 2346–2349.
- [14] LIU X L, CAO Y C, ZHENG H, *et al.* Synthesis and modification of FeVO_4 as novel anode for lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **394**: 183–189.
- [15] YAN N, XU Y, LI H J, *et al.* The preparation of FeVO_4 as a new sort of anode material for lithium ion batteries. *Mater. Lett.*, 2016, **165**: 223–226.
- [16] YU Y Z, JU P, ZHANG D, *et al.* Peroxidase-like activity of FeVO_4 nanobelts and its analytical application for optical detection of hydrogen peroxide. *Sensor. Actuat. B*, 2016, **233**: 162–172.
- [17] SI Y C, LIU G N, DENG C H, *et al.* Facile synthesis and electrochemical properties of amorphous FeVO_4 as cathode materials for lithium secondary batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **787**: 19–23.
- [18] HE F, CHEN G, YU Y G, *et al.* The sulfur-bubble template-mediated synthesis of uniform porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with superior photocatalytic performance. *Chem. Commun.*, 2015, **51**: 425–427.
- [19] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 3169–3183.
- [20] YANG W, TAN G Q, HUANG J, *et al.* Enhanced magnetic property and photocatalytic activity of UV-light responsive N-doped $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeVO}_4$ heterojunction. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(1): 1495–1503.
- [21] LIU W, LAI S Y, DAI H X, *et al.* Oxidative dehydrogenation of *n*-butane over mesoporous $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts. *Catal. Lett.*, 2007, **113**(3/4): 147–154.
- [22] KULKARNI G U, RAO C N R, Roberts M W. Nature of the oxygen species at Ni(110) and Ni(100) surfaces revealed by exposure to oxygen and oxygen-ammonia mixtures: evidence for the surface reactivity of O-type species. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 3310–3316.
- [23] ZHANG C, ZHU Y F. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13): 3537–3545.
- [24] ZHOU L, WANG W Z, LIU S W, *et al.* A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO_4 photocatalyst. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **252**(1/2): 120–124.
- [25] LI A T, CAO L Y, HUANG Y C, *et al.* Optical property of FeVO_4 crystallites synthesized by sonochemical method. *J. Synth. Cryst.*, 2012, **41**(5): 1227–1231.
- [26] CASTILLO N C, DING L, HEEL A, *et al.* On the photocatalytic degradation of phenol and dichloroacetate by BiVO_4 : the need of a sacrificial electron acceptor. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2010, **216**(2/3): 221–227.
- [27] SHANG M, WANG W Z, SUN S M, *et al.* Efficient visible light-induced photocatalytic degradation of contaminant by spindle-like $\text{PANI}/\text{BiVO}_4$. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(47): 20228–20233.
- [28] VALENTE J S, TZOMPANTZI F, PRINCE J, *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides. *Appl. Catal. B*, 2009, **90**(3/4): 330–338.
- [29] SUN M, LI D Z, ZHANG W J, *et al.* Photocatalyst $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6.8}$ with high photocatalytic activity toward benzene and dyes. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(33): 14916–14921.