

可见光催化剂钒酸铋的可控合成及性能研究

李杰¹, 宋晨飞², 逢显娟²

(河南科技大学 1. 医学院; 2. 高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室, 洛阳 471023)

摘要: 采用微波水热法, 以 $\text{BiVO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料, 通过调控前驱液 pH 可控合成了不同晶体结构的可见光催化剂 BiVO_4 。利用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射(UV-Vis)、拉曼光谱(Raman)和场放射扫描电镜(SEM)等手段对所制备的样品进行了表征和分析, 探讨了不同晶体结构 BiVO_4 的形成机理; 同时以亚甲基蓝和一氧化氮为降解对象, 考察了样品的光催化性能。结果表明, 当前驱液 pH 为 3~5 时, 制备的 BiVO_4 为四方锆石结构(z-t), 形貌为微米球; 前驱液 pH 小于 2 或大于 7 时, 制备的 BiVO_4 为单斜白钨矿结构(s-m), 形貌为多面体。这可能是由于前驱液 pH 的变化, 致使前驱液中钒酸根离子和铋离子的存在形式发生了转变, 进而影响 BiVO_4 的形成历程, 使得 BiVO_4 样品的晶体结构、形貌、晶面裸露以及 VO_4 四面体等发生了改变。光催化试验结果表明, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 光催化活性优于 $\text{BiVO}_4(\text{s-t})$ 。当前驱液 pH 为 9 时, 制备的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品由于结晶度高、(040)晶面暴露率高和 VO_4 四面体畸变程度大, 表现出优异的光催化活性。

关键词: BiVO_4 ; 微波水热; 可控合成; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Controllable Synthesis and Photocatalytic Performance of BiVO_4 under Visible-light Irradiation

LI Jie¹, SONG Chen-Fei², PANG Xian-Juan²

(1. Medical College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Visible-light-driven photocatalyst BiVO_4 was synthesized *via* a facile microwave-hydrothermal method using $\text{BiVO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NH_4VO_3 as raw materials. Crystal structure of BiVO_4 photocatalyst could be selectively controlled to be tetragonal or monoclinic by simply adjusting the pH of the precursor solution. The prepared samples were characterized by XRD, UV-Vis, Raman, and SEM. The mechanism of BiVO_4 formation with different crystal structures was discussed. Meanwhile, the photocatalytic performances of the prepared sample were evaluated by degradation of methylene blue and photocatalytic oxidation of NO gas in air under visible light irradiation. The results showed that $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ microsphere was obtained when the precursor pH is 3-5, but when the pH is less than 2 or greater than 7, the as-prepared powders are $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ with polyhedron morphology. This may be due to the change of pH that could form transformation of vanadate and bismuth ion in the precursor solution, and then affect the formation process of BiVO_4 , resulting in the change of crystal structure, morphology, crystal surface, and VO_4 tetrahedron of $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$. The photocatalytic tests indicated that the activity of $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ was much better than that of $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$. The $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ sample prepared at pH 9 exhibits excellent visible-light photocatalytic ac-

收稿日期: 2018-06-07; 收到修改稿日期: 2018-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(U1404504); 河南省基础与前沿研究计划项目(162300410054)

National Nature Science Foundation of China (U1404504); The Project of the Department of Science and Technology of Henan Province (162300410054)

作者简介: 李杰(1982-), 男, 硕士, 实验师. E-mail: lijie@haust.edu.cn

tivity, because of its higher crystalline, preferentially exposed facts (040), and higher degree distortion of VO_4^{3-} tetrahedron.

Key words: BiVO_4 ; microwave hydrothermal; controllable synthesis; photocatalytic

钒酸铋(BiVO_4)是一种可见光催化材料,具有化学稳定性好、太阳光利用率高和无毒等特点,引起了广泛关注。 BiVO_4 主要有三种晶体结构,即四方锆石结构(z-t)、单斜白钨矿结构(s-m)和单斜四方结构(s-t),其中 BiVO_4 (z-t)属于低温相,经过 670~770 K 热处理会不可逆地转变为 BiVO_4 (s-m), BiVO_4 (s-t)和 BiVO_4 (s-m)可在 528 K 下互相转变。不同晶体结构的 BiVO_4 表现出不同的光催化性能,研究表明 BiVO_4 (s-m)中 Bi-O 多面体畸变程度高于 BiVO_4 (z-t),有利于光生电子-空穴对的产生与分离,显示出更高的可见光催化活性^[1]。因此,如何控制优化合成方法,实现不同晶体结构的可控制备,是当前研究 BiVO_4 可见光催化剂的一个重要方向。

目前可控合成不同晶体结构的 BiVO_4 的方法主要有液相法^[2]、微波法^[3]、沉淀法^[4]、水热法^[5-6]和微乳法^[7],但上述制备方法存在反应时间长,煅烧温度高,或者原材料和有机溶剂昂贵等不足。因此,有必要寻找一种简易快捷、条件温和的制备方法来自可控合成不同晶体结构的 BiVO_4 。

微波水热法采用微波进行加热,可以实现分子水平的加热和振动。并与水热法相结合,充分发挥了微波和水热的优势。该方法除了兼具传统水热法的优点外,还具有加热速度快、加热均匀、无滞后效应等特点,可以在短时间内快速高效地制备纯相且粒径完整的纳米材料,是纳米材料合成的一种新方法。目前,利用微波水热法已成功制备了 CdWO_4 ^[8]、 ZnO ^[9]、 $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ^[10]等多种具有光催化活性且形貌独特的纳米半导体光催化材料,但采用微波水热法可控合成不同晶体结构的 BiVO_4 还鲜见报道。为此,本工作采用微波水热法,通过调控前驱液的 pH,可控合成了不同晶体结构的 BiVO_4 ,初步探讨了不同晶体结构 BiVO_4 的形成进程,借助 XRD、SEM 和 UV-Vis DRS 等表征技术对样品进行了分析,并以亚甲基蓝(MB)和一氧化氮(NO)的降解性能评价分析了样品的光催化性能。

1 实验方法

1.1 主要试剂与仪器

试剂:五水硝酸铋、偏钒酸铵购于国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠、无水乙醇购于天津巴

斯夫分析试剂有限公司,所有试剂均为分析纯。实验用水均由 Milli-Q3 UV-R 超纯水系统制得。

仪器:电子分析天平(德国 Sartorius); Ethos TC 微波仪(意大利 Milestone Inc); D8 Advance X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker; Cu 靶 K_α 辐射 $\lambda=0.154$ nm,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 50^\circ$); JSM6700F 扫描电子显微镜(日本 JUL 公司); Escalab MK-II 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo-VG Scientific 公司); Cary 500 UV-Vis-NIR 分光光度计(美国 Varian 公司, BaSO_4 为标准参比样品); 5415D 高速离心机(德国 Eppendorf 公司); ASAP2020 全自动物理化学吸附仪(美国 Micromeritics 公司); NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司); In Via Reflex 激光拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司); 42I 型氮氧化物分析仪(美国 Thermo Environmental 公司)。

1.2 微波水热法制备钒酸铋

称取 5 mmol 硝酸铋溶于 35 mL 去离子水中,称取 5 mmol 的偏钒酸铵加热溶解于 35 mL 去离子水中;然后将偏钒酸铵水溶液滴加到硝酸铋溶液中,得到黄色前驱液,超声混合 45 min,然后继续磁力搅拌 30 min 后,用精密 pH 试纸检测前驱液 pH 约为 0.5,然后用 10 mol/L 的 NaOH 溶液调节前驱液 pH 为 1、2、3、5、6、7、9、11、13,最后将前驱液置于 100 mL 微波仪反应器中,在 180 °C 下微波水热反应 4 h。反应结束后,自然冷却至室温,离心,用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,80 °C 真空烘干,得到产物。

1.3 光催化性能测试

光催化装置示意图见图 1(a),以 1×10^{-5} mol/L 的亚甲基溶液(MB)为模拟污染物,在 100 mL 的反应器中加入 80 mL 的 MB 溶液和 80 mg 催化剂样品,磁力搅拌使之悬浮。采用 300 W 金属卤钨灯为可见光源,置于双层玻璃夹套(通冷凝水),灯距上液面 10 cm,使用滤光片和饱和乙酸铜溶液滤掉紫外光和波长大于 580 nm 的光,保证在 $400\text{ nm}<\lambda<580\text{ nm}$ 的可见光下进行光催化降解实验,透射光谱见图 1(b)。光催化降解过程中,先避光搅拌 3 h,使反应物在催化剂的表面建立吸附-脱附平衡,然后开启光源进行光催化反应,每隔 60 min 取样,10000 r/min 离心分离后,用紫外-可见分光光度计检测 MB 吸光度,通过吸光度计算 MB 的降解率。

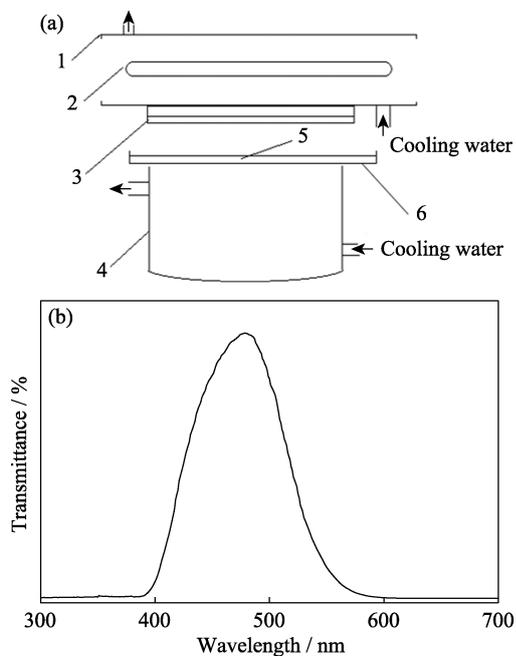


图 1 光催化反应装置示意图(a)和组合滤光片的透射光谱(b)
Fig. 1 Schematic reactor for visible light photocatalytic degradation (a) and transmittance of the combined light filters (b)
1: Cylindrical pyrex vessel; 2: Tungsten halogen lamp; 3: Cutoff filter; 4: Reactor; 5: Saturated cupric acetate solution; 6: Petri dish

在上述光催化性能测试的基础上,以 NO 为目标物进一步考察样品的光催化性能。光催化降解 NO 试验在敞口的不锈钢反应器中进行,容积为 4.5 L (30 cm×15 cm×10 cm),敞口部分用石英玻璃密封,上方 30 cm 处为 300 W 卤钨灯,400 和 800 nm 双滤光片使入射光波长在 400~800 nm 之间。称取 0.4 g 样品超声分散于 100 mL 去离子水中,超声分散 15 min 后,转移至两个玻璃皿中(直径 12 cm),60 °C 真空干燥,然后置于反应器中避光放置。两个质量控制器分别调控 NO 标准气体(5 mg/L, N₂ 平衡)和零空气的流速为 150 和 1.35 L/min,混合后气体中的 NO 浓度约为 500 μg/L。混合气通过反应器后,一部分排空,一部分进入 NO_x 分析仪(流速为 700 mL/min)检测 NO 浓度,每隔 1 min 检测一次。待吸附平衡后,打开光源,进行光催化降解实验。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 2 是不同 pH 条件下合成 BiVO₄ 样品的 XRD 图谱,从图中可以看出,前驱液的 pH 对钒酸铋的晶体结构有很大影响。如图所示,在强酸、中性和碱性条件下合成的样品在(110)、(011)、(121)、(040)、(200)、(002)、(141)、(211)、(051)、(060)、(240)和(042)晶面处出现了较强的衍射峰,与 BiVO₄ 标准卡

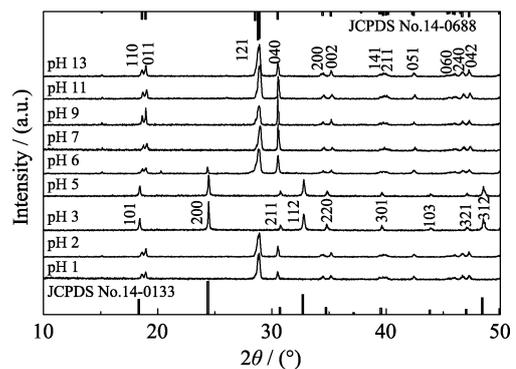
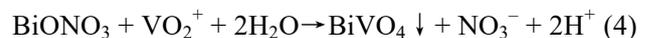
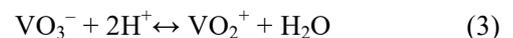
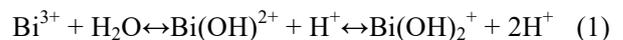


图 2 不同 pH 条件下制备的 BiVO₄ 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of BiVO₄ sample prepared at different pH

片 JCPDS 14-0688 相吻合,为单斜晶系结构的 BiVO₄。在中强酸条件下合成的样品在(101)、(200)、(211)、(112)、(220)、(301)、(103)、(321)和(312)晶面处出现了较强的衍射峰,与 BiVO₄ 标准卡片 JCPDS 14-0133 相吻合,为四方晶系结构的 BiVO₄。由上述结果可知,通过调控前驱液 pH 可控合成了不同晶体结构的 BiVO₄,这是由于 Bi³⁺和 VO₃⁻的存在形态与前驱液的 pH 密切相关。在强酸条件下(pH<2),Bi³⁺主要以微溶的 BiO⁺形态存在,VO₃⁻主要以 VO₂⁺的形式存在,BiVO₄ 的生成过程可能按以下反应式进行^[11]:



在强酸环境下,H⁺浓度高,抑制了铋离子的水解,有利于反应(1)向左进行,因此只有少量微溶的 BiONO₃ 生成,导致产物 BiVO₄ 的量较少,由于 BiVO₄(s-m)的稳定性要优于 BiVO₄(z-t),因此生成的 BiVO₄ 为单斜白钨矿结构。当前驱液的 pH 为中强酸时(pH 为 3~5),Bi³⁺仍以微溶的 BiO⁺形态存在,而 VO₃⁻聚合为 V₁₀O₂₈⁶⁻,在 BiVO₄ 的形成过程中,多聚钒酸盐分解成 VO₃⁻后与 BiONO₃ 反应生成 BiVO₄^[2],推测 BiVO₄ 的生成按以下反应式进行:



在反应过程中,由于 BiVO₄ 的生成,使得溶液中 VO₃⁻ 的浓度降低,为维持反应(5)的平衡,促使反应(5)向左进行。研究表明 BiVO₄(z-t)是 BiVO₄(s-m)生成过程中的中间产物,通过延长反应时间使 BiVO₄(z-t)转变为 BiVO₄(s-m)^[12],因此可能是由于微波水热反应时间不足,导致生成的 BiVO₄ 具有四方锆石结构。当前驱液 pH 为 6~7 时,钒离子主要以 VO₃⁻ 的形式存在,反应按照(1)、(2)和(6)进行反应^[13],

从图 3 可以看出, pH 为 6 时制备的样品主要为 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$, 同时还残留一些 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$; pH 为 7 时制备的样品为纯相 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 。pH 的升高促进 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 向 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 转变, 继续升高前驱液的 pH 至 9~13 时, Bi^{3+} 与 OH^- 反应形成难溶的 $\text{Bi}(\text{OH})_3$, VO_3^- 聚合为 $[\text{V}_2\text{O}_6\cdot\text{OH}]^{3-}$, BiVO_4 的形成可能按下式进行:



在碱性条件下, 由于 OH^- 的矿化能力较强, 会迫使生成的 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 以溶解-重结晶的方式^[14]转变为稳定的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 。

图 3 是不同 pH 条件下制备 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的局部图, 从图中可以看出, 随着 pH 升高, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的 (040) 与 (121) 晶面的衍射峰强度比值 (I_{040}/I_{121}) 呈先升高后降低的趋势, pH 为 9 时制备样品的 I_{040}/I_{121} 达到极大值, 且远大于标准卡片中 (040) 衍射峰的相对强度, 说明样品沿着 {010} 方向择优生长^[15]。由金属氧化物的酸碱表面性质可知, 前驱液 pH 的变化会使沉淀表面的质子浓度发生改变, 进而改变系统界面张力。pH 增大, 使得 (040) 晶面的表面自由能增加, 沿该晶面排布的规整性增强, 因此该晶面的衍射峰强度增大, 当 pH 为 9 时制备样品的 I_{040}/I_{121} 达到极大值。但是, 氢氧化钠具有平衡不同晶面生长速率, 减小晶面间表面自由能差异的作用, 因此, 当前驱液 pH 超过 9 后, 样品的 (040) 晶面衍射峰的相对强度逐渐减小^[16-17]。

2.2 钒酸铋样品的光学性质

光吸收是光催化反应过程的第一步, 也是影响材料光催化活性的重要因素之一。图 4 是不同 pH 条件下制备的 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的紫外-可见漫反射光谱图, 从图中可以看出, $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 和

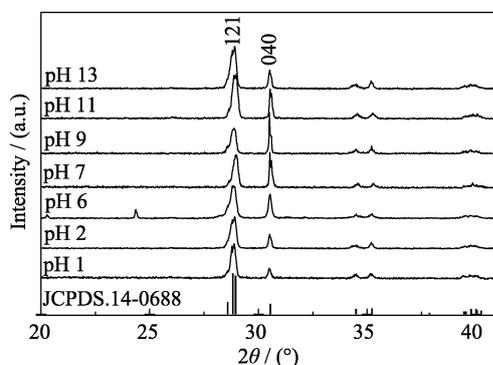


图 3 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的局部 XRD 图谱
Fig. 3 Local XRD patterns of $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ samples

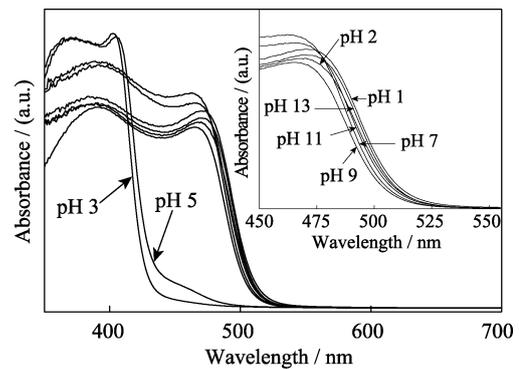


图 4 不同 pH 条件制备的纯相 BiVO_4 漫反射(DRS)谱图
Fig. 4 Diffuse reflectance spectra of BiVO_4 sample prepared at different pH

$\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 在可见光区有陡峭的吸收边, 说明样品在可见光区的吸收光谱带是由带隙跃迁引起的, 而不是由杂质能级跃迁引起的^[18-19]。前驱液 pH 为 1、2、7、9、11 和 13 时所制备的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品具有相似的吸收光谱, 利用外切法可得 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的吸收边分别为 513、510、507、505、508 和 511 nm (图 4 插图), 吸收边与 (040) 和 (121) 晶面的相对强度呈现一定的规律性, 相对强度越大, 吸收边越向短波长方向移动 (蓝移)。根据公式 $E_g = 1240/\lambda$, 估算出不同 pH 条件下制备的纯相 BiVO_4 的禁带宽度分别为: 2.42、2.43、2.88、2.83、2.45、2.46、2.44 和 2.43 eV, 与文献 [20] 报道基本一致。根据密度泛函理论对 BiVO_4 电子结构计算的结果可知, $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 的吸收带是电子从 $\text{O}2\text{p}$ 轨道 (价带) 向 $\text{V}3\text{d}$ 轨道 (导带) 跃迁产生的, 而 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的吸收带是电子从 $\text{Bi}6\text{s}$ 和 $\text{O}2\text{p}$ 所形成的杂化轨道 (价带) 向 $\text{V}3\text{d}$ 轨道 (导带) 跃迁产生的, 杂化轨道的形成使价带范围变宽, 禁带变小。因此, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的禁带宽度小于 $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 。纯相的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的禁带宽度存在细微的差别, 这可能是由于不同 pH 条件致使各样品间的电子结构存在细微差别^[17]。

2.3 钒酸铋样品的 FT-IR 和 Raman 分析

图 5 是不同 pH 条件下制备 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的红外光谱和拉曼光谱。由图 5(a) 可知, 样品在 $\sim 733 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的特征吸收峰, 对应于 VO_4 中 V-O 键的反对称伸缩振动, 随着 pH 升高, 先蓝移后红移, 说明钒原子周围的化学环境发生了改变。图 5(b) 是 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的拉曼谱图, 所有样品在 210 、 325 、 365 、 710 和 829 cm^{-1} 处出现了 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的特征峰^[21], 其中 210 cm^{-1} 峰是 VO_4 基团中 V-O 键的自旋和频移产生的外模, 该峰几乎不提供结构信息; 325 和 365 cm^{-1} 处的峰是 VO_4 基团中 V-O 的不对称伸缩振动模和弯曲振动模; 710 和 829 cm^{-1}

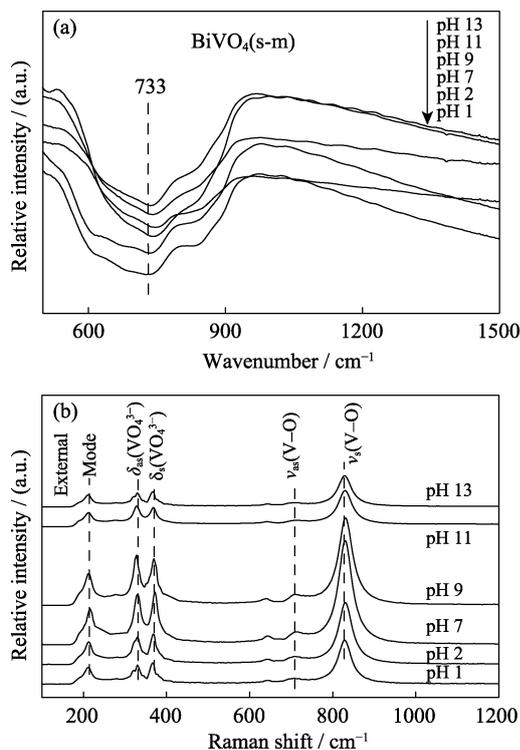


图 5 不同 pH 条件下制备的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的红外光谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 5 FT-IR (a) and Raman (b) spectra of $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ sample prepared at different pH

处的峰是 V-O 键的反对称伸缩模和对称伸缩模^[22]。根据拉曼频移和金属-氧原子的结构关系 $\nu(\text{cm}^{-1}) = 21 \cdot 349 \exp(-1.917 \cdot 6R)$ 和 $S_{(\text{V-O})} = \{0.291 \cdot 2 \ln(21, 349/\nu)\}^{-5.1}$ 计算 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 中的 V-O 键长和 V 的价态, 并利用高斯峰值函数对样品在 829 cm^{-1} 处的拉曼峰进行拟合, 计算半峰宽, 结果见表 1。

由表 1 的计算结果可知, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 中含有两种 V-O 键(R_1 和 R_2), 键长大约为 0.169 和 0.177 nm, 与文献报道相符。但随着 pH 升高, V-O 键的键长有细微差别, 呈先减小后增加的趋势。键长的变化说明在 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 晶粒生长过程中 VO_4 四面体发生了不同程度的畸变。根据反对称和对称伸缩模 V-O 键的拉曼频移, 得到 Pauling 价态的 V-O 键长 $S_{(\text{V-O})}$, 按照 $V(\text{价态}) = 3 \times S_1 + S_2$ 公式可计算出 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 中

V 原子的价态。由表 1 可知 VO_4 四面体中 V 原子的价态都略高于 +5 价, 这主要是由于 Bi^{3+} 的孤对电子偏移引起的, 根据文献报道, 计算的 V 原子价态越高, Bi^{3+} 中的偏移程度越大, 同时 VO_4 四面体的畸变程度就越高^[23]。半峰宽与晶体的结晶度和几何形貌有关, 半峰宽越大, 样品的结晶度越高, 几何形貌越规整^[13,24]。结合表 1 的计算结果, 前驱液 pH 为 9 时制备 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的 VO_4 四面体畸变程度最大, 结晶度最高、几何形貌最为规整。

2.4 钒酸铋样品的形貌和比表面积分析

图 6 是不同 pH 条件下制备的纯相 BiVO_4 的 SEM 照片, 从图中可以看出四方相和单斜相的 BiVO_4 在形貌上有很大的区别: $\text{BiVO}_4(\text{z-t})$ 主要由大小不一、表面粗糙的球形颗粒组成; $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 主要由表面光滑的多面体组成。对于 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$, 当 pH 为 1~2 时, 样品由诸多表面光滑的多面体团聚在一起组成, 随着 pH 升高, 样品的粒径呈现逐渐减小的趋势, 样品呈现表面光滑、大小较均匀、具有高晶面暴露度的多面体形貌。当 pH 为 9 时, 样品晶面暴露最为完全和完整; 继续升高 pH, 裸露的晶面开始遭到破坏; pH 为 13 时, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 转变为无规则的纳米颗粒, 这与 Raman 的分析结果一致。同时, 对 pH 为 9 时制备的样品进行高分辨电镜分析, 从图中可以看到清晰的晶格条纹, 测得晶面间距为 0.291 nm, 与 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 中的 (040) 晶面相吻合^[25], 与 XRD 的表征结果相一致。

比表面积是影响光催化剂活性的一个重要因素, 实验采用氮气低温吸附的方法测试了样品的比表面积, 分别为 0.10(pH 1)、0.13(pH 2)、0.07(pH 3)、0.83(pH 5)、0.46(pH 7)、0.72(pH 9)、0.65(pH 11)、0.80 m^2/g (pH 13)。从测试结果可以看出, 制备样品的比表面积都很小, 不会对样品的光催化性能产生显著影响。

2.5 钒酸铋样品的光电子能谱分析

在 BiVO_4 中, 铋和钒均为变价元素。采用光电子能谱(XPS)对 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品进行分析, 结果如图 7

表 1 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的拉曼峰位置及 V-O 键长和半峰宽

Table 1 Raman absorption band position and V-O bond length, FWHM in $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$

pH	$\nu_{\text{s(V-O)}}/\text{cm}^{-1}$	R_1/nm	$S_{1(\text{V-O})}$	$\nu_{\text{as(V-O)}}/\text{cm}^{-1}$	R_2/nm	$S_{2(\text{V-O})}$	Valence state of V	FWHM
1	828.57	0.17071	1.3264	708.40	0.17760	1.0431	5.0223	43.80
2	830.12	0.16934	1.3303	708.93	0.17757	1.0443	5.0352	44.71
7	830.83	0.16929	1.3320	710.53	0.17745	1.0478	5.0438	45.49
9	831.19	0.16927	1.3329	710.71	0.17744	1.0482	5.0469	45.93
11	829.76	0.16936	1.3294	709.64	0.17751	1.0459	5.0342	45.41
13	829.42	0.16938	1.3285	708.93	0.17757	1.0443	5.0298	44.04

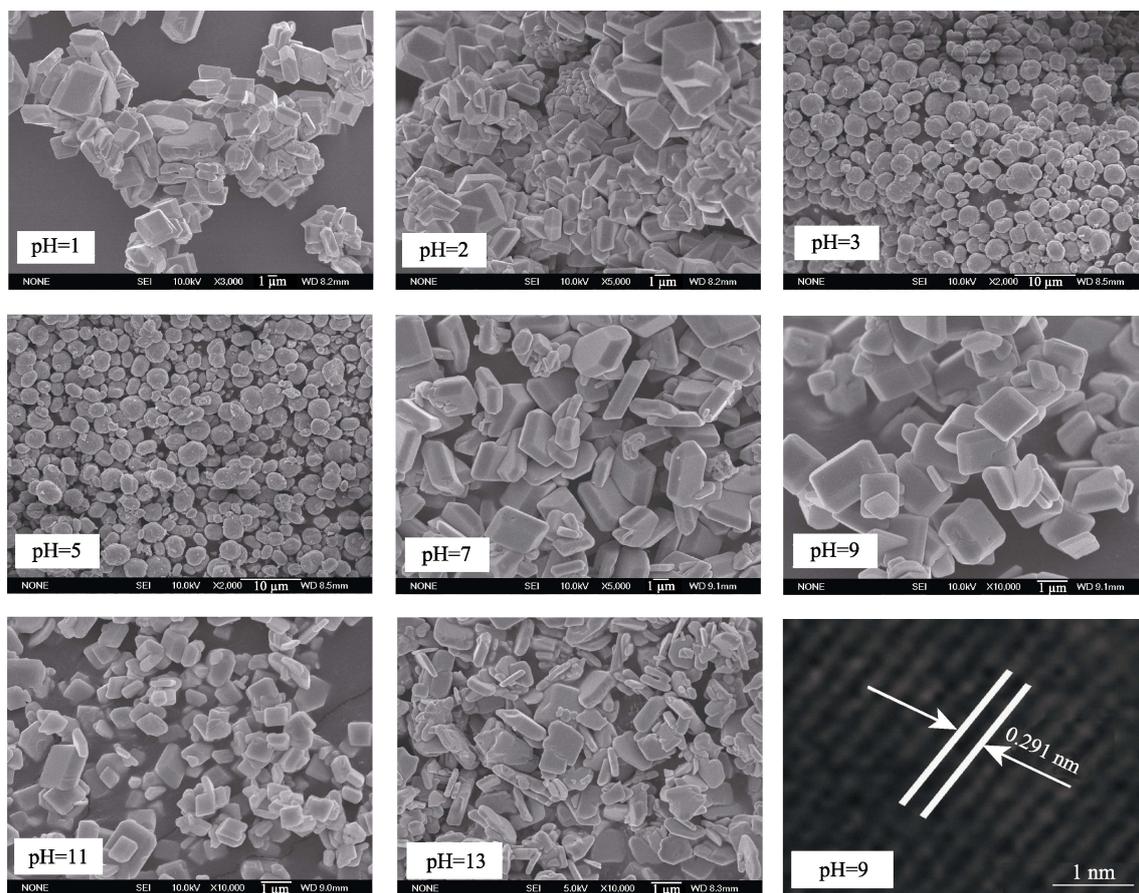


图 6 不同 pH 条件下制备的 BiVO_4 样品的 SEM 和 HRTEM(pH=9)照片

Fig. 6 SEM images of BiVO_4 sample prepared at different pH and HRTEM image of BiVO_4 (pH=9)

所示。图 7(a)是 V 离子的高分辨谱图, 图中 V_{2p} 由两个能谱峰组成, 结合能分别位于 516.5 和 524.4 eV 左右, 对应于 $V_{2p3/2}$ 和 $V_{2p1/2}$ 的自旋-轨道分裂峰, 图 7(b)是 Bi 离子的高分辨 XPS 谱图, 可以看出 Bi_{4f} 由两个峰组成, 结合能分别位于 158.8 和 164.1 eV 左右, 对应于 $\text{Bi}_{4f7/2}$ 和 $\text{Bi}_{4f5/2}$ 的自旋-轨道分裂峰, 上述结果说明样品中的 Bi 离子和 V 离子分别以 +3 价和 +5 价存在, 同时 V_{2p} 和 Bi_{4f} 的结合能随着 pH 增大, 逐渐向高结合能方向偏移, pH 为 9 时, 结合能达到极大值, 随后向低结合能方向偏移。这是由于随着 pH 升高, 样品中钒离子价态发生了变化, 从 Raman 的分析结果可知钒离子的价态表现为先升高后降低, 价态的变化使得钒离子的结合能先升高后降低。钒离子的价态与铋离子的孤对电子偏移程度呈正相关, 孤对电子的偏移使得铋离子周围电子云密度发生了改变, 偏移程度越大, 电子云密度就越小, 铋离子的结合能就越大, 反之亦然。因此, 铋离子的结合能先升高后降低。图 7(c)是 O_{1s} 的高分辨谱图, 结合能位于 529.6 eV 左右, 对应于 BiVO_4 (s-m) 中的晶格氧, 随着 pH 升高, O_{1s} 的结合能向高结合能方向移动, 这主要是由样品表面吸附氧含量增加引起的^[26]。

2.6 光催化性能分析

图 8 为 MB 在 BiVO_4 (s-m) (pH 9) 光催化剂作用下的光谱变化, 从图中可以看出, 在可见光照射下, MB 溶液的吸光度逐渐降低, 伴随着光催化反应的进行, MB 的最大吸收峰从 664 nm 逐渐向短波长方向移动。这主要是由于 MB 在光催化降解过程中发生了脱甲基现象, 分别以天青 B、天青 A 和天青 C 的形式存在^[27]。

图 9 是在不同 pH 条件制备样品的光催化活性曲线, 由图可知, 不加光催化剂, 仅在可见光照射下, MB 溶液无自降解现象。在催化剂存在的条件下, 进行光照, MB 溶液开始降解。从图中可知, BiVO_4 (s-m) 的光催化活性要优于 BiVO_4 (z-t), 这是由于 BiVO_4 (z-t) 的吸收带主要在紫外光区, 而 BiVO_4 (s-m) 除在紫外光区有吸收外, 在可见光区也有明显吸收带, 对可见光的利用率要优于 BiVO_4 (z-t)。另外, BiVO_4 (s-m) 中的 Bi-O 多面体畸变程度要高于 BiVO_4 (z-t) 中的 Bi-O 多面体, 这种畸变促进了光生电子和空穴对的产生与分离, 使得 BiVO_4 (s-m) 表现出较高的可见光催化活性^[28]。

对于相同晶体结构的 BiVO_4 (s-m), 其光催化活

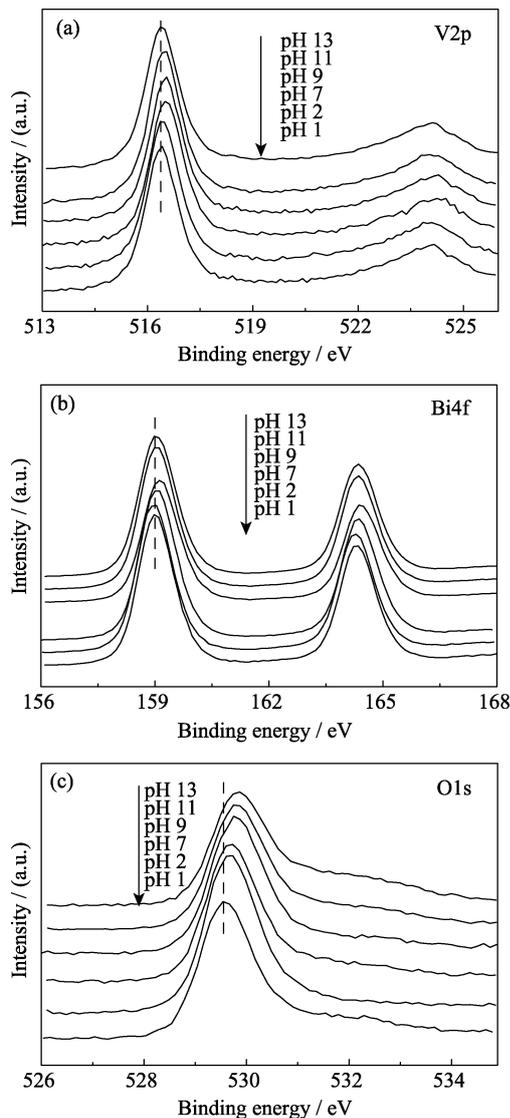


图 7 不同 pH 条件下 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的 XPS 能谱图
Fig. 7 XPS spectra for $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ samples prepared at different pH

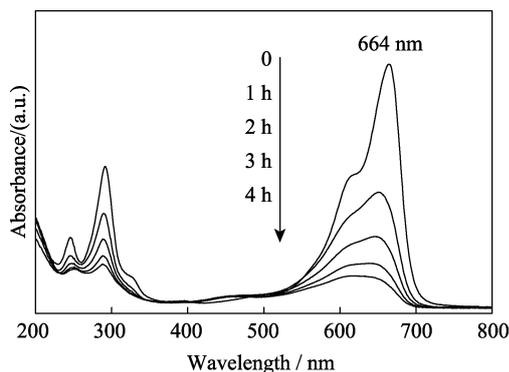


图 8 $\text{BiVO}_4(\text{pH } 9)$ 样品降解 MB 的紫外-可见吸收光谱随时间的变化
Fig. 8 Time-dependent UV-Vis absorption spectra of the MB solution in the presence of $\text{BiVO}_4(\text{pH } 9)$

性也表现出明显的差异性。从图 9 中可以看出, 随着前驱液 pH 的升高, $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的光催化活性先升

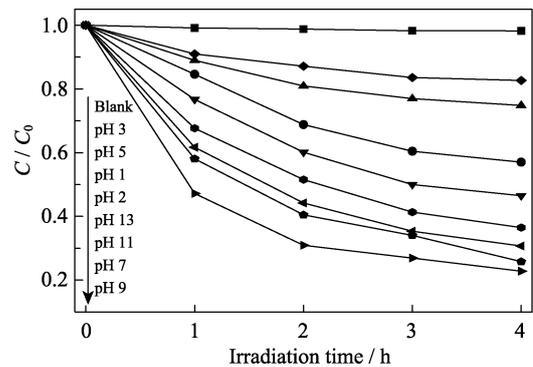


图 9 不同 pH 下合成 BiVO_4 样品的光催化性能
Fig. 9 Photocatalytic activity of BiVO_4 sample prepared at different pH

高后降低, pH 为 9 时制备样品的可见光催化活性最高。XRD 和 SEM 的表征结果显示, pH 为 9 时, 制备的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品结晶度最高, 晶粒生长最为规整, 可显著改善光生电子和空穴对分离效率和迁移速率, 使得光生电子和空穴能够快速地从体相跃迁到表面, 加快光催化反应进程^[29]。同时, DRS 的结果表明, pH 为 9 时制备样品的吸收边出现了明显的蓝移现象, 结合 FT-IR、Raman、SEM 的表征结果可知, 这种现象不是由量子尺寸效应造成的, 而是由于前驱液 pH 的不同导致 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 中的 V-O 四面体发生了不同程度的畸变^[21], pH 为 9 时制备样品的畸变程度最高, 促进了光生电子和空穴的分离, 提高了 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的光催化活性。此外, XRD、SEM、HRTEM 以及 Raman 的结果表明, pH 为 9 时制备的 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 样品的(040)晶面的裸露率最高, 晶面生长得最为完整, 研究表明(040)晶面是 $\text{BiVO}_4(\text{s-m})$ 的高活性晶面, 该晶面的裸露有利于光生电子和空穴的分离和迁移, 从而提高其光催化活性^[30-31]。

2.7 光催化剂稳定性试验

催化剂的稳定性是衡量其是否具有科研价值和实际应用价值的重要指标, 因此对 $\text{BiVO}_4(\text{pH } 9)$ 样品进行了稳定性试验。每次光催化活性试验结束后, 离心分离, 回收样品, 添加 MB 溶液, 再重新进行活性评价, 如此循环三次, 结果见图 10。通过吸光度计算, 三次 MB 的降解率分别为 84.6%、82.1% 和 80.6%。活性逐渐降低, 这是由于有机物吸附在催化剂表面, 导致活性中心减少, 使催化剂的活性降低。

为了进一步考察样品的光催化性能和拓展催化剂的应用范围, 将 $\text{BiVO}_4(\text{pH } 9)$ 应用于 NO 的光催化降解, 结果见图 11。由图可知在单独光照条件下, NO 的浓度没有发生变化, 能够稳定存在。在光照和催化剂共同存在的条件下, NO 的浓度迅速降低, 从

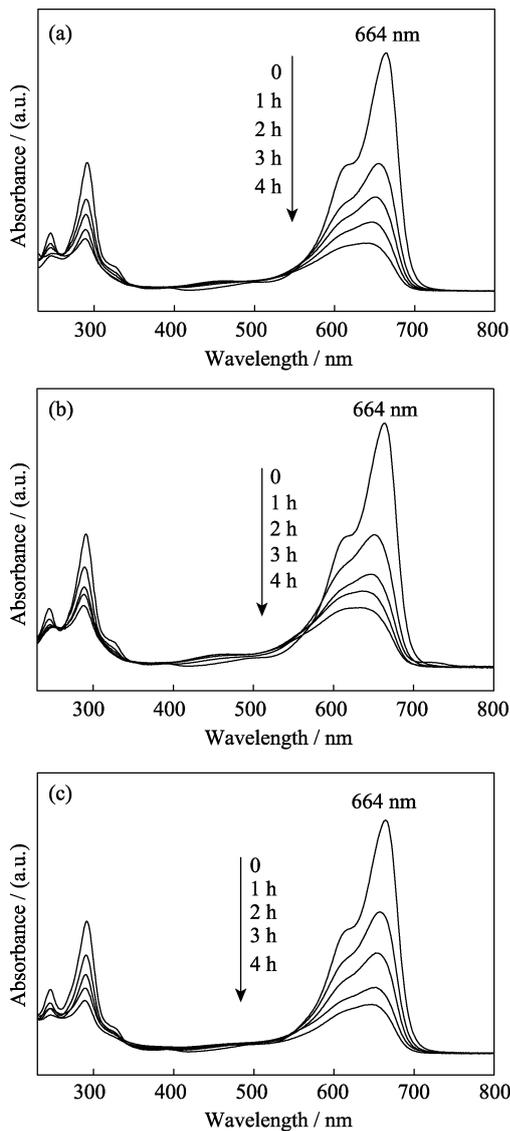


图10 BiVO_4 (pH 9) 光催化降解 MB 的稳定性
Fig. 10 Stability of BiVO_4 (pH 9) catalyst in the degradation of MB

图中可以看出 BiVO_4 (pH 9) 对 NO 的光催化降解率大约为 10%, 重复三次后, 催化剂没有出现明显的失活现象, 说明该催化剂具有一定的稳定性和可循环利用性。

3 结论

采用微波水热法, 快速可控合成了具有不同晶体结构和形貌的钒酸铋可见光催化剂。结果表明, 前驱液的 pH 对钒酸铋晶体结构和形貌均有很大的影响, 在 pH 小于 2 或 pH 大于 7 条件下, 制备的样品为单斜白钨矿结构, 微观形貌呈表面光滑的多面体; 在 pH 为 3~5 条件下制备的样品为四方锆石结构, 微观形貌呈大小不一的微米球。光催化活性实验表明, 单斜相结构的钒酸铋具有较高的光催化活性,

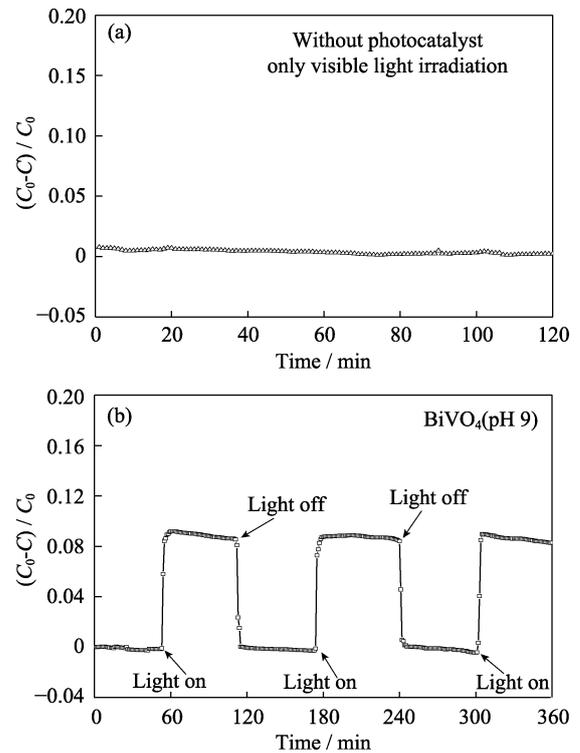


图11 BiVO_4 光催化降解的 NO 性能
Fig. 11 Photocatalytic performances of BiVO_4 for decomposing NO
(a) Blank; (b) BiVO_4 (pH 9)

其中 pH 为 9 时制备样品的光催化活性最佳, 其原因在于该样品的晶粒生长规整、(040)晶面裸露率高和 VO_4 四面体畸变程度大, 有效地促进了光生电子和空穴的分离和迁移, 提高了样品的光催化性能。稳定性实验表明, 催化剂重复使用三次后, 对亚甲基蓝和一氧化氮的降解率分别为 80% 和 10%, 未出现明显的衰减现象, 说明该方法制备的样品具有较好的光催化稳定性。

参考文献:

- [1] SHAN L W, MI J B, DONG L M, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of silver oxide loaded bismuth vanadate. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, **22**: 909-913.
- [2] 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. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**(49): 11459-11467.
- [3] PHU N D, HOANG L H, VU P K, *et al.* Control of crystal phase of BiVO_4 nanoparticles synthesized by microwave assisted method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27**(6): 6452-6456.
- [4] GAO S M, QIAO Q A, ZHAO P P, *et al.* Synthesis of different morphologies and structures of nano-sized BiVO_4 by precipitation method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(7): 1153-1157.
- [5] KE D N, PENG T Y, MA L, *et al.* Effects of hydrothermal tem-

- perature on the microstructures of BiVO_4 and its photocatalytic O_2 evolution activity under visible light. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48(11)**: 4685–4691.
- [6] GUO Y N, YANG X, MA F Y, *et al.* Additive-free controllable fabrication of bismuth vanadates and their photocatalytic activity toward dye degradation. *Applied Surface Science*, 2010, **256**: 2215–2222.
- [7] GE L, ZHANG X H. Synthesis of novel visible light driven BiVO_4 photocatalysts via microemulsion process and its photocatalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(3)**: 453–456.
- [8] HOU L R, LIAN L, ZHANG L H, *et al.* Microwave-assisted interfacial hydrothermal fabrication of hydrophobic CdWO_4 microspheres as a high-performance photocatalyst. *RSC Advances*, 2014, **4(5)**: 2374–2381.
- [9] BYZYNSKI G, PEREIRA A P, VOLANTI D P, *et al.* High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, **353**: 358–367.
- [10] YU X, ZHAO Z H, SUN D H, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sn_3O_4 nanosheet/rGO planar heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **227(5)**: 470–476.
- [11] PINGMUGANG K, NATTESTAD A, KANGWANSUPAMONKON A, *et al.* Phase-controlled microwave synthesis of pure monoclinic BiVO_4 nanoparticles for photocatalytic dye degradation. *Applied Materials Today*, 2015, **1**: 67–73.
- [12] ZHANG H M, LIU J B, WANG H, *et al.* Rapid microwave-assisted synthesis of phase controlled BiVO_4 nanocrystals and research on photocatalytic properties under visible light irradiation. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, **10**: 767–774.
- [13] ZHANG A P, ZHANG J Z, CUI N Y, *et al.* Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO_4 photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **304**: 28–32.
- [14] TOKUNAGA S, KATO H, KUDO A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chemistry of Materials*, 2001, **13(12)**: 4624–4628.
- [15] XI G C, YE J H. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties. *Chemical Communication*, 2010, **46**: 1893–1895.
- [16] FAN W L, SONG X Y, BU Y X, *et al.* Selective-control hydrothermal synthesis and formation mechanism of monazite-and zircon-type LaVO_4 nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(46)**: 23247–23254.
- [17] GUO J, ZHU Y, ZHANG Y M, *et al.* Hydrothermal synthesis and visible-light-photocatalytic properties of BiVO_4 with different structures and morphologies. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(1)**: 26–32.
- [18] KUDO A, TSUJI I, KATO H. $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ solid solution photocatalyst for H_2 evolution from aqueous solutions under visible light irradiation. *Chemical Communications*, 2002, **17**: 1958–1959.
- [19] LI G S, ZHANG D Q, YU J C. Ordered mesoporous BiVO_4 through nanocating: a superior visible light-driven photocatalyst. *Chemistry of Materials*, 2008, **20(12)**: 3983–3992.
- [20] JIANG H Y, MENG X, DAI H X, *et al.* High-performance porous spherical or octapod-like single-crystalline BiVO_4 photocatalysts for the removal of phenol and methylene blue under visible-light illumination. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **217-218**: 92–99.
- [21] YU J Q, KUDO A. Effects of structure variation on the photocatalytic performance of hydrothermal synthesized BiVO_4 . *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**: 2163–2169.
- [22] CHEN Y, ZHOU K C, HUANG S P, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of BiVO_4 nanosheets. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, **21(7)**: 1570–1579.
- [23] NIKAM S, JOSHI S. Irreversible phase transition in BiVO_4 nanostructures synthesized by a polyol method and enhancement in photo degradation of methylene blue. *RSC Advances*, 2016, **6**: 107463–107474.
- [24] ZHANG Y F, GONG H H, ZHANG Y, *et al.* The controllably synthesized octadecahedron- BiVO_4 with exposed {111} facets. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **6**: 107463–107474.
- [25] SHI W D, YAN Y, YAN X. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO_4 photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215-216**: 740–746.
- [26] OU M, NIE H Y, ZHONG Q, *et al.* Controllable synthesis of 3D BiVO_4 superstructure with visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase and mechanism analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17(43)**: 28809–28817.
- [27] PARK H, CHOI W. Photocatalytic reactivities of Nafion-coated TiO_2 for the degradation of charged organic compounds under UV or visible light. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109(23)**: 11667–11674.
- [28] DONG S Y, YU C F, LI Y K, *et al.* Controlled synthesis of T-shaped BiVO_4 and enhanced visible light responsive photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, **211**: 176–183.
- [29] CASTILLO N C, HEEL A, GRAULE T, *et al.* Flame-assisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO_4 with visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **95**: 335–347.
- [30] THALLURI S M, HUSSAIN M, RUSSO N, *et al.* Green-synthesized BiVO_4 oriented along {040} facets for visible-light-driven ethylene degradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**: 2640–2646.
- [31] LI C J, ZHANG P, LV R, *et al.* Selective deposition of Ag_3PO_4 on monoclinic $\text{BiVO}_4(040)$ for highly efficient photocatalysis. *Small*, 2013, **9(23)**: 3951–3956.