

Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合催化剂的制备及其光催化性能

梁梦君 邓楠 向心怡 梅英 杨志远 杨赞 杨水金*

(湖北师范大学化学化工学院, 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室, 黄石 435002)

摘要: 经由溶剂热反应、光辅助还原过程制备 Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 纳米复合光催化材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、N₂ 吸附-脱附等温线和光致发光(PL)等手段对该复合物进行表征。实验结果表明当金属 Bi 与 BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 的质量比值为 0.8, 可见光照射 30 min 时, Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合催化剂对罗丹明 B(RhB)的降解率可达 95.6%。此外, Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 对四环素(TC)的降解也表现出增强的光催化性能。Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合材料提升的光催化性能可能归因于金属 Bi 的表面等离子体共振(SPR)效应、拓宽的可见光吸收范围和增大的比表面积。此外, 提出了复合光催化剂可能的光催化机理。

关键词: Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁; SPR 效应; 光催化; 罗丹明 B; 四环素; 降解机理

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)02-0263-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.028

Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ Composite Catalysts: Preparation and Photocatalytic Performance

LIANG Meng-Jun DENG Nan XIANG Xin-Yi MEI Ying

YANG Zhi-Yuan YANG Yun YANG Shui-Jin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory of Pollutant
Analysis & Reuse Technology, Hubei Normal University, Huangshi, Hubei 435002, China)

Abstract: The Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ nanocomposite photocatalytic material was prepared by solvothermal reaction and photo-assisted reduction process. The composites were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), ultraviolet visible diffuse reflection spectra (UV-Vis DRS), nitrogen absorption-desorption isotherms and photoluminescence (PL) methods. The experimental results show that when the mass ratio of metal Bi to BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ is 0.8 and the visible light was irradiated for 30 min, the degradation rate of rhodamine B (RhB) could reach 95.6% over Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ composite catalysts. Besides, Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ also exhibited enhanced photocatalytic properties for the degradation of tetracycline (TC). The enhanced photocatalytic performance of Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ might be attributed to the surface plasmonic resonance (SPR) effect of metal Bi, the widened visible light absorption range and the increased specific surface area. In addition, the possible photocatalytic mechanism for composite photocatalysts was proposed.

Keywords: Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁; SPR effect; photocatalytic; rhodamine B; tetracycline; degradation mechanism

收稿日期: 2018-09-20。收修改稿日期: 2018-11-26。

国家自然科学基金(No.21171053)和湖北师范大学研究生创新研究基金会(No.20170108)资助。

*通信联系人。E-mail: yangshuijin@163.com

伴随着各国的经济、国防、工业等领域的高速发展,环境污染与生态毁坏已发展成为世界性的主题问题,人们对新的无污染清洁生产十分关心^[1]。近几年来,我国环境问题十分令人担忧,其中水污染问题格外严重^[2]。目前,废水的排放已经相当严重的影响了我国的经济、社会、环境的可持续发展^[3]。因此,科学工作者尝试了多种方法来处理污水,如化学氧化(chemical oxidation)法^[4]、生化(biochemical)法^[5]、物理吸附(physical suction)法^[6]等。但由于存在能量损耗大,操作复杂,许多污染物做不到彻底的无害化消除甚至容易产生二次污染等弊端,限制了其应用,因此,传统的治理模式已无法与当前的环境污染现状抗衡。近年来,许多工作者将目光移向了解决环境污染、开发新能源这两大问题。太阳能是一种源源不断的再生能源,具有清洁、资源丰富、无毒等优点。1972年 Honda 和 Fujishima^[7]研究发现单晶 TiO₂ 电极上能光电解水,这表明了半导体的非均相光催化技术的到来。而 Yang 等^[8]已成功利用 TiO₂ 对水中的有机染料等污染物进行光催化分解处理,从而加深了半导体在改善环境污染境况中的应用。

光催化技术直接利用太阳能这一自然界存在的光能,通过能量的转化,可产生具有氧化性相当强的活性物种,几乎可分解大量的有机或无机污染物^[9-11]。在应用于光催化降解有机染料或有机物的光催化剂中,铋系材料因在 6s 轨道上占据的 2 个孤电子具有特殊的惰性电子的效应,而成为潜在的具有可见光活性的光催化剂,例如 Bi₂NO₆ (N=W, Mo)^[12-13], BiYO₄ (Y=V, P)^[14-15]。其中,钒酸铋作为一种无有害重金属元素的亮黄色的无机物,在结构上,主要以 3 种晶格存在:四方白钨矿(s-t)、单斜白钨矿(s-m)、四方锆石(z-t)结构^[16]。一定条件时,钒酸铋的这 3 种结构可互相转化。Kudo 等^[17]的研究表明具有白钨矿结构(即单斜晶系)的 BiVO₄ 相对于四方锆石结构(斜方晶系)的 Bi₄V₂O₁₁ 催化活性较好。但 Bi₄V₂O₁₁ 也具有窄带半导体的优越性能,在可见光下可使染料等污染物降解,其电子是通过 O 的 2p 轨道向空的 V3d 轨道传输的^[18]。单斜钒酸铋 (BiVO₄) 的电子则是通过 Bi 的 6s 轨道或 Bi 的 6s 与 O 的 2p 组成的杂化轨道向空的 V3d 轨道传输的,在可见以及在紫外光区都有一定范围的吸收,可呈现圆盘状和多面体形状^[19]。单斜和斜方晶系的钒酸铋的电子传输方式有一定的差异,而且其光催化性质也存在差异,但二者可构造异质结加快载流子的迁移进而增强光催化降解活性。另外,为了能够更

大限度的提高钒酸铋在降解有机污染物方面的应用价值,采取非金属元素(如 C, N)掺杂、贵金属(如 Ag, Au)沉积^[20-23]的方法来对钒酸铋进行改性,进而改善钒酸铋的催化性能,这也是目前制备高活性和高度稳定性的钒酸铋光催化剂的研究热点。

通过简单的水热法成功制备了同时具有单斜 (BiVO₄) 和斜方 (Bi₄V₂O₁₁) 两种晶相的钒酸铋 (BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁) 纳米光催化剂,并通过光还原将金属 Bi 沉积在 BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 表面。与 BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ 相比, Bi/BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 复合纳米材料对于 RhB 均有增强的光催化活性。与此同时, Bi/BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 对于无色抗生素 TC 也有较强的光催化降解性能。此外, Bi/BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 复合光催化剂降解 RhB 的机理也被提出。

1 实验部分

1.1 实验步骤

1.1.1 钒酸铋(BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁)纳米材料的制备^[24]

将 0.485 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在装有 8 mL H₂O 和 2 mL 15 mol·L⁻¹ HNO₃ 的烧杯中形成 A 溶液,与此同时,将 0.117 g NH₄VO₃ 和 0.1 g 乙二醇四乙酸(EDTA) 超声分散在 10 mL 4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中得到 B 溶液。随后,将 B 溶液逐滴加入 A 溶液中,调节 pH 值至 11.5 后转移至 45 mL 反应釜中, 180 °C 保持 10 h,待冷却至室温后, H₂O 和 C₂H₅OH 各洗涤 3 次, 80 °C 真空干燥 10 h 得到产品。

1.1.2 光还原法制备 Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合光催化材料

称取 0.1 g BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 超声分散在 20 mL、含有一定量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 的乙二醇/水(体积比 1:1)中,以 300 W 的 Xe 灯为光源光照 1 h,再分别用 H₂O 和 C₂H₅OH 各洗涤 3 次, 60 °C 干燥 12 h, 得到 Bi/BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 复合光催化材料。通过控制 BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 的量保持一定,改变 Bi(NO₃)₃·5H₂O 在溶液中的含量,可以获得金属铋的负载量分别为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.4%(w/w) 的 Bi/BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 复合光催化材料,并分别记为 B-BVO0、B-BVO1、B-BVO2、B-BVO3、B-BVO4、B-BVO5、B-BVO6,即 B-BVOX(X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)。

1.2 材料的表征

用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(Cu Kα 辐射, λ=0.154 18 nm, 工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描范围 2θ=10°~80°)表征材料的晶相结构。采

用 Quanta 400F 型扫描电子显微镜 (加速电压为 10 kV)、FEI TF20 型透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)表征样品的形貌。X 射线光电子能谱在具有单色 Al $K\alpha$ X 射线的 Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi 系统上进行。用德国耶拿 SPECORD 50 PLUS 型分光光度计测得材料的紫外可见漫反射光谱。通过 ASAP2020 HD88 型的比表面积分析仪进行催化剂的 N₂ 吸附-脱附实验。用 F-4500 型荧光分光光度计测量催化剂的光致发光(PL)光谱。

1.3 光催化性能测试

在可见光照射下,在含有 RhB、TC 水溶液的光反应容器中进行光催化反应,取 50 mL 10 mg·L⁻¹ RhB 或 TC 液倒入光反应器中,称取 50 mg 光催化剂加入到上述溶液中,以 300 W 的 Xe 灯为光源,使用滤光片滤掉紫外光($\lambda < 420$ nm)。在光照前,暗处理搅拌 30 min 以使催化剂与待降解物达到吸附-解吸平衡,再打开灯源,在可见光条件下光催化降解 RhB 或 TC,实验全程保持室温。光源与反应液之间的距离保持约为 10 cm,每 10 min 取 3 mL 上层清液,高速离心以去除催化剂,再用 722S 型号的分光光度计进行吸光度的检测。

1.4 自由基捕获实验

为了进一步的探究该催化机理,在催化时加入不同的捕获剂乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、叔丁醇(TBA)和苯醌(BQ)分别捕获反应过程中产生的空穴(h⁺)、羟基自由基(·OH)和超氧自由基(·O₂⁻),以探究光催化降解过程中的活性物种。捕获剂捕获的活性物种如表 1 所示。并以不加入捕获剂的空白作为对比,分别考察此 3 种活性物种对该复合光催化剂的光催化降解效率的影响大小。

表 1 捕获实验试剂及相关试剂用量

Table 1 Capture experimental reagents and related dosages

Trapping agent	Concentration	Active specie
EDTA-2Na	10 mmol·L ⁻¹	h ⁺
TBA	10 mmol·L ⁻¹	·OH
BQ	10 mmol·L ⁻¹	·O ₂ ⁻

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XRD 分析

由图 1 可看出,B-BVO0 的特征衍射峰同时包含单斜相的 BiVO₄ 和斜方相的 Bi₄V₂O₁₁。其中 $2\theta =$

28.6°、31.8°、46.0°、48.4°、54.7°、55.3°和 59.1°的特征衍射峰分别属于 Bi₄V₂O₁₁(PDF No.42-0135)的(113)、(020)、(220)、(206)、(133)、(313)和(226)晶面,其他的特征衍射峰则基本属于单斜相的 BiVO₄ (PDF No.12-0293),这证明 2 种混合晶相钒酸铋的成功合成。当混合钒酸铋中引入金属 Bi 后,B-BVOX(X=1,2,3,4,5,6)的特征衍射峰基本与 B-BVO0 一致,没有发现金属 Bi 的特征衍射峰,这可能是金属 Bi 的含量较低导致的。

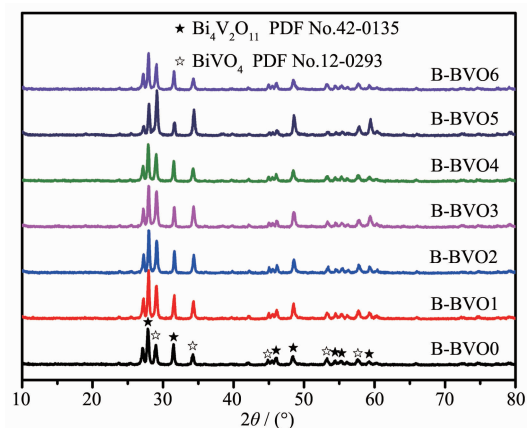


图 1 B-BVOX (X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of B-BVOX (X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)

2.2 SEM、TEM 和 HRTEM 图分析

如图为 B-BVO0 和 B-BVO4 的 SEM 图,从图 2 (a,c)可以看出 B-BVO0 和 B-BVO4 均为堆积的不规则的纳米片结构,图 2(b,d)的侧面图也表明 B-BVO0 和 B-BVO4 均呈纳米片形状且两者形貌基本相似。

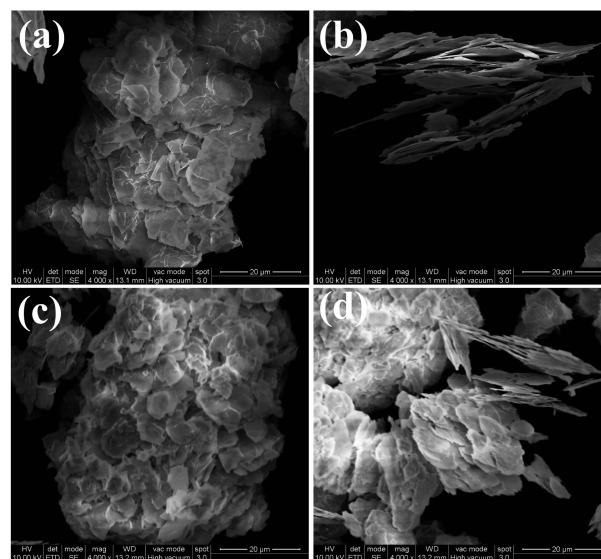


图 2 B-BVO0 (a, b)和 B-BVO4 (c, d)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of B-BVO0 (a, b) and B-BVO4(c, d)

由此可知,金属 Bi 的负载并不会对 BiVO_4 与 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 的形貌结构产生显著的影响。

图 3(a,b) 的 TEM 图表明 B-BVO4 为堆积的纳米片结构,与 SEM 的结果一致。图 3c 表明纳米片上较均匀的沉积了不规则的金属 Bi 纳米颗粒。为了进

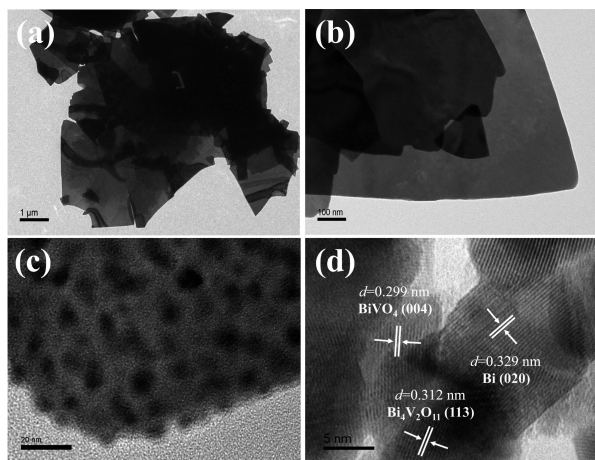


图 3 B-BVO4 的 TEM (a~c) 和 HRTEM (d) 图
Fig.3 TEM (a~c) and HRTEM (d) images of B-BVO4

一步证明 Bi/BiVO_4 与 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 的成功合成,对 B-BVO4 进行了 HRTEM 表征(图 3d)。B-BVO4 中晶格间距 0.299, 0.312 和 0.329 nm 分别归属于 BiVO_4 (PDF No.12-0293) 的 (004), $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (PDF No.42-0135) 的 (113) 和 Bi (PDF No.51-0765) 的 (020) 晶面。

2.3 XPS 分析

用 XPS 光谱来测定 B-BVO4 的元素组成和化学态,结果如图 4 所示。图 4a 为 B-BVO4 的全谱图,结果显示 B-BVO4 存在 Bi、V、O、C 四种元素。图 4b 为 $\text{Bi}4f$ 的高分辨 XPS 图谱,2 个强峰 158.6 和 164.1 eV 分别属于 Bi^{3+} 的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ ^[25], 2 个弱峰 157.3 和 162.6 eV 归属于金属 Bi^[26-27]。图 4c 为 $\text{V}2p$ 的高倍 XPS 图谱,图谱中在 516.4 和 523.9 eV 的峰分别属于 V^{5+} 的 $\text{V}2p_{1/2}$ 和 $\text{V}2p_{3/2}$ ^[28]。图 4d 为 $\text{O}1s$ 的高倍 XPS 图谱,图中位于 529.6 和 531.2 eV 的特征峰分别属于羟基和晶格氧^[29-30]。

2.4 UV-Vis DRS 光谱分析

如图 5a 的 UV-Vis DRS 光谱图所示,当金属 Bi 沉积在 BiVO_4 与 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 表面后,复合物的吸收边均

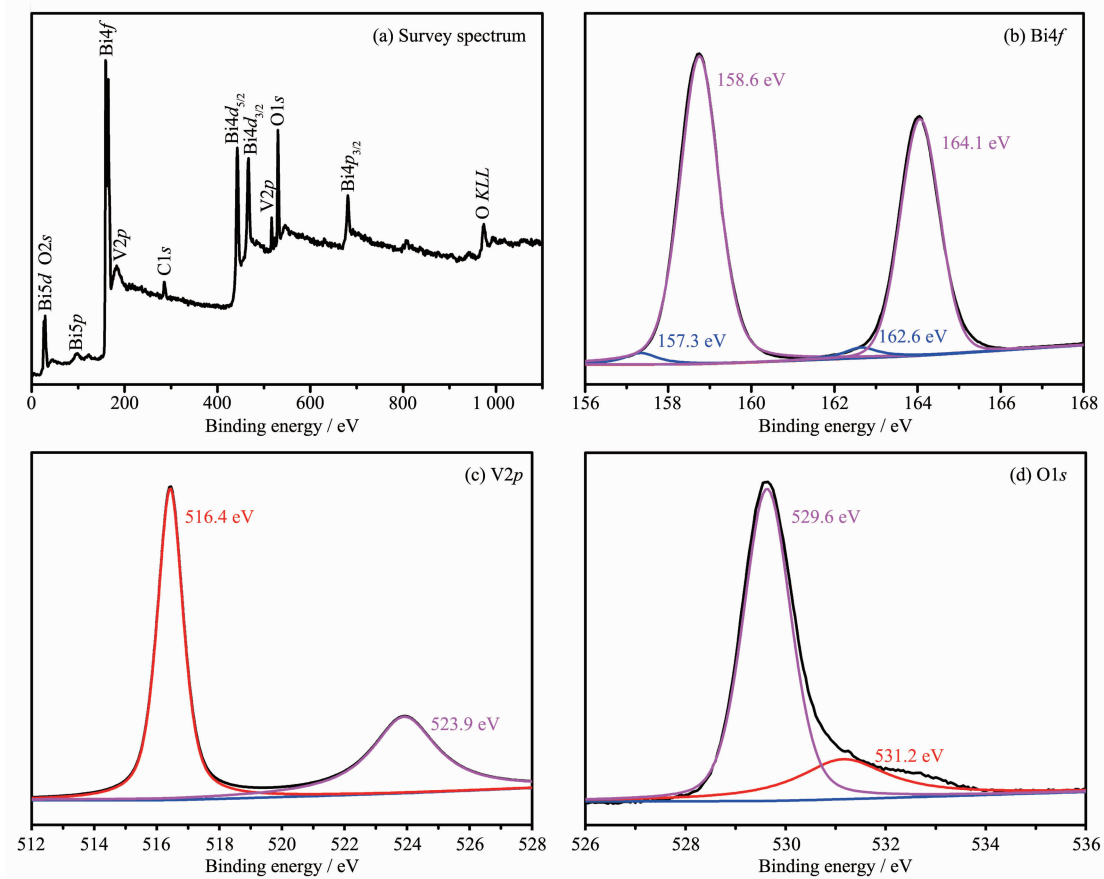
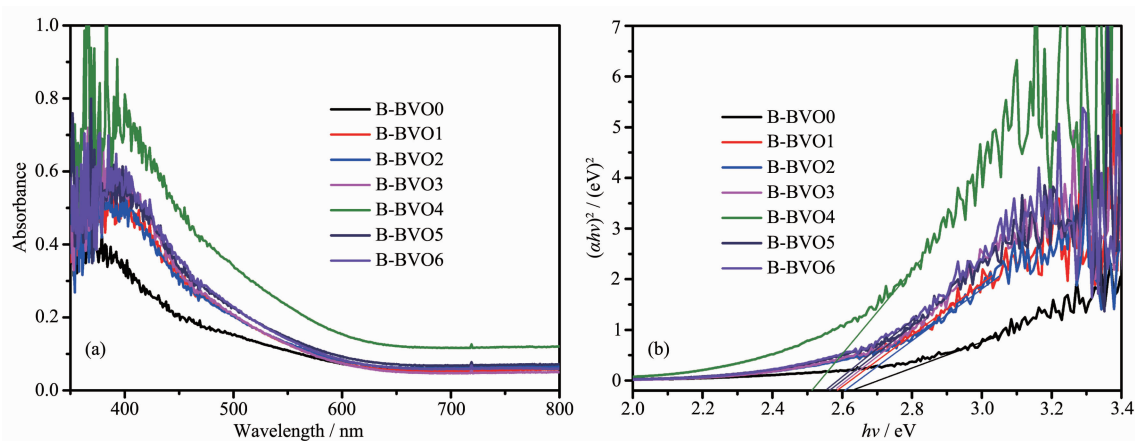


图 4 B-BVO4 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS of B-BVO4

图5 B-BVOX ($X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)的DRS图谱Fig.5 DRS spectra of B-BVOX ($X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

明显发生红移。这可能是半导体 BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 表面沉积金属 Bi 后光催化活性提高的原因之一。此外, 根据 Tauc plot 等式得到带隙图 (图 5b): $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中 α, h, ν 和 E_g 分别表示光吸收系数, 普朗克常数, 光子频率和带隙, A 为比例常数。由图作切线可得 B-BVO0、B-BVO1、B-BVO2、B-BVO3、B-BVO4、B-BVO5 和 B-BVO6 的带隙分别为 2.63、2.59、2.61、2.58、2.52、2.57 和 2.55 eV。由此证明金属 Bi 的引入能够缩短混合钒酸铋的带隙。

2.5 催化剂的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布

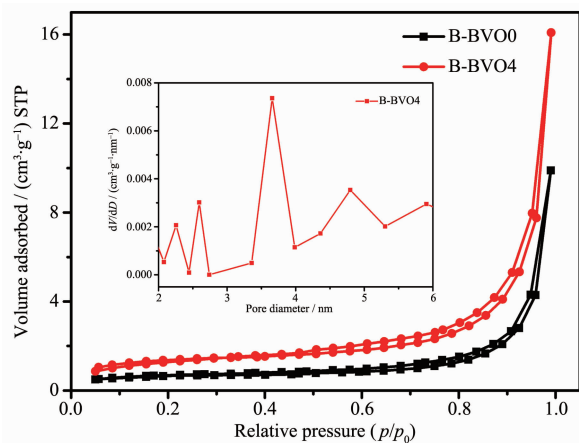
图 6 为 B-BVO0、B-BVO4 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和 B-BVO4 的孔径分布图。结果显示 B-BVO0 和 B-BVO4 均为 III 型等温线, 且插图表明 B-BVO4 具有介孔结构。B-BVO0 和 B-BVO4 的比表面积分

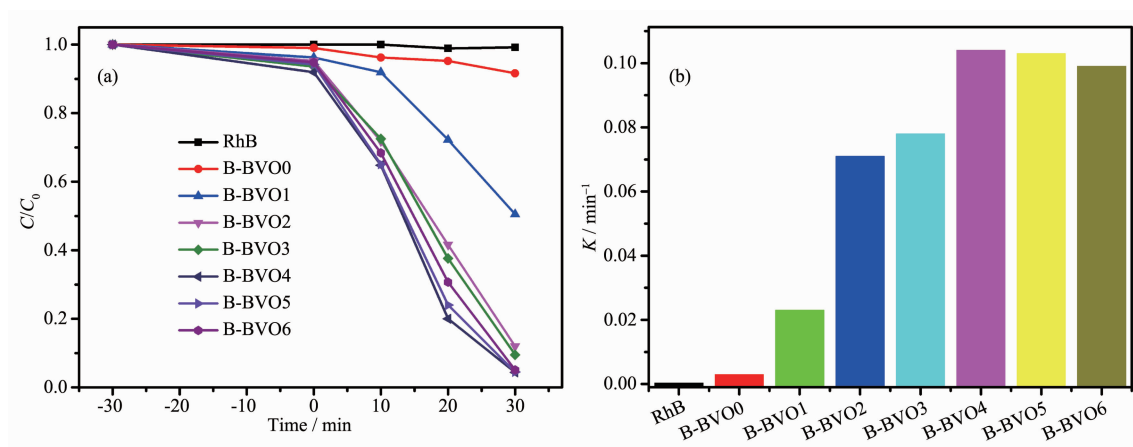
别为 2 和 5 m²·g⁻¹, B-BVO4 增大的比表面积可能是其活性增强的原因之一。

2.6 催化剂的光催化性能

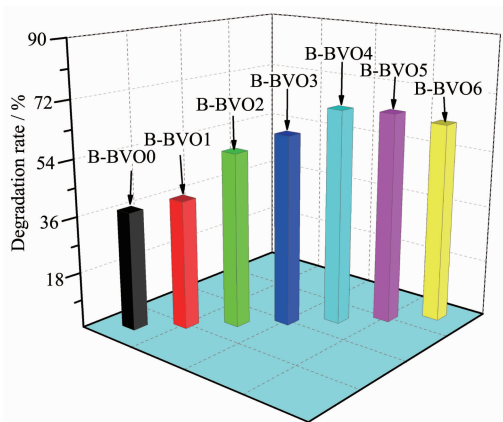
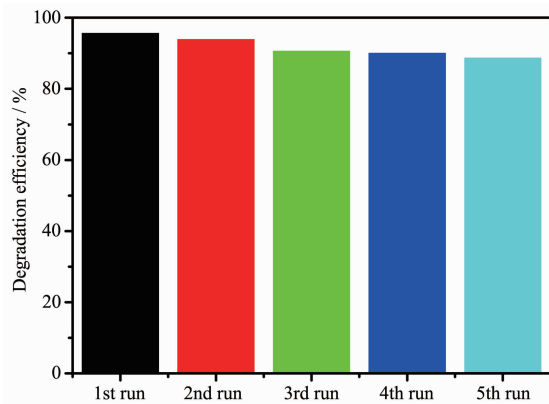
图 7 为 B-BVOX ($X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 对 RhB 脱色实验的活性比较, 并以不加催化剂的 RhB 自身降解作为对照。由图 7a 可知, RhB 的自降解可以忽略, 且 B-BVO0 在光照 30 min 后的降解率仅有 8.4%, 在其表面沉积金属 Bi 后, B-BVO1、B-BVO2、B-BVO3、B-BVO4、B-BVO5、B-BVO6 复合材料的脱色率均比混合钒酸铋要高, 分别为 49.5%、78.0%、90.5%、95.6%、95.5%、94.9%。由此可知, 当金属 Bi 的负载量为 0.8% 时, B-BVO4 材料的脱色率最高。但当金属 Bi 的负载量继续增加时, RhB 的脱色率反而下降, 这可能是过量金属 Bi 成为光生载流子的复合中心, 从而限制了其催化效果^[30]。与此同时, 各催化剂的速率常数的大小与降解速率相一致, 其中 B-BVO4 的速率常数最大。另外, 为了排除染料敏化的作用, 对 TC 进行了催化降解。如图 8 所示, B-BVO0 在光照 60 min 后只能降解 37.9% 的 TC, 引入金属 Bi 后, B-BVO1、B-BVO2、B-BVO3、B-BVO4、B-BVO5 和 B-BVO6 的降解率分别为 37.9%、41.1%、55.7%、60.8%、68.4%、67.0% 和 63.4%, 均比 BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 的光催化降解效果好。由此可知金属 Bi 的沉积有利于光催化活性的提高。金属 Bi 的引入促使催化剂对 RhB 和 TC 脱色效率增强的原因可能归因于金属 Bi 的 SPR 效应使得金属 Bi 与半导体 BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合后复合材料光生载流子的复合效率降低, 比表面积增大及光吸收范围增强。

光催化剂的稳定性对其实用性也有重要的意义。为了证明材料的稳定性, B-BVO4 进行了 5 次循

图6 B-BVO0、B-BVO4 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和 B-BVO4 的孔径分布图(插图)Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms of B-BVO0, B-BVO4 and the corresponding pore size distribution curves (inset) of B-BVO4

图 7 光催化降解 RhB (a)和相应的速率常数 k (b)Fig.7 Photocatalytic degradation of RhB (a) and corresponding rate constant k (b)

环实验,结果如图 9 所示。由图可知,B-BVO4 在经过 5 次循环之后光催化降解效率仍能达到 88.7%,说明催化剂的稳定性较好。

图 8 B-BVOX ($X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)光催化降解 TC 的降解率Fig.8 Degradation rate of TC over B-BVOX ($X=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)图 9 B-BVO4 在可见光下光催化降解 RhB 的循环实验
Fig.9 Cyclic experiments of B-BVO4 for degradation of RhB under visible light

2.7 光催化机理

为了更好地了解光催化反应过程中光生载流子的分离和迁移速率,测试了 B-BVO0 和 B-BVO4 的 PL。如图 10 显示,B-BVO0 和 B-BVO4 的荧光光谱在 362 nm 处检测,且 B-BVO4 的荧光强度低于 B-BVO0。结果表明,BiVO₄及Bi₄V₂O₁₁表面引入金属 Bi 后,促进了光生载流子的分离和迁移,进而导致更高的光催化活性。

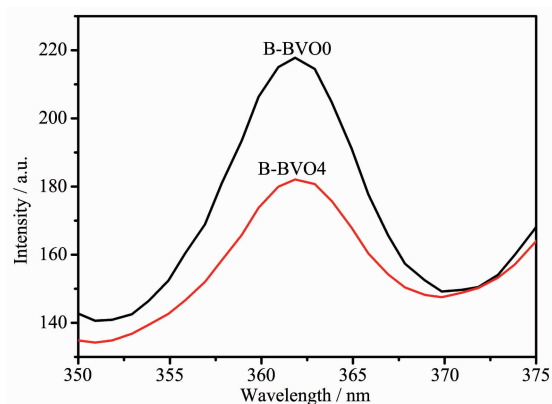


图 10 B-BVO0 和 B-BVO4 在激发波长为 254 nm 处的 PL 光谱

Fig.10 PL spectra of B-BVO0 and B-BVO4 at the excitation wavelength of 254 nm

图 11 为复合材料 B-BVO4 在可见光下对 RhB 溶液降解的捕获实验,并和未加捕获剂的空白实验作对比,以此证明光催化降解过程中参加反应的活性物种。如图所示,未加入捕获剂的降解速率常数为 0.103 min⁻¹,加入 EDTA-2Na 后,降解速率常数显著降低至 0.001 min⁻¹,说明 h⁺起着关键性作用。同样,加入捕获剂 TBA、BQ 后,降解速率常数分别减至 0.073、0.066 min⁻¹,说明·OH 和·O₂起到一定的作

用。由此可知,此催化降解反应进程中,起着决定性作用的活性物种是 h^+ 。

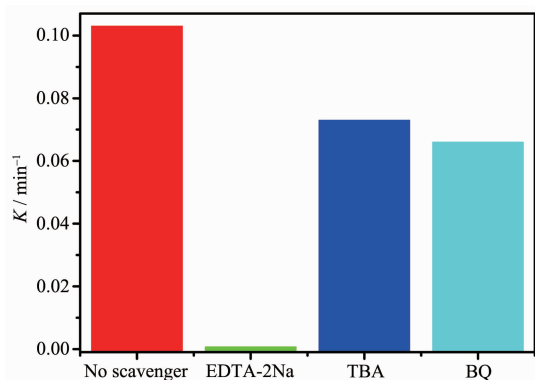


图 11 B-BVO4 光催化剂在可见光下降解 RhB 的捕获实验

Fig.11 Capture experiment of B-BVO4 photocatalyst for degradation of RhB under visible light irradiation

根据上述的实验结果和理论分析,提出了 Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 的光催化机理图(图 12)。BiVO₄ 和 Bi₄V₂O₁₁ 均能在可见光下被激发,且 BiVO₄ 和 Bi₄V₂O₁₁ 能够构造异质结促进光生载流子的分离和迁移^[31-32]。由于金属 Bi 可以作为电子陷阱,当 BiVO₄ & Bi₄V₂O₁₁ 中沉积金属 Bi 后,BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 导带(CB)上的电子被金属 Bi 捕获,有效地抑制光生 h^+ 和 e^- 的复合,进而提高 Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 的光催化降解效率。该催化过程的具体反应如下:

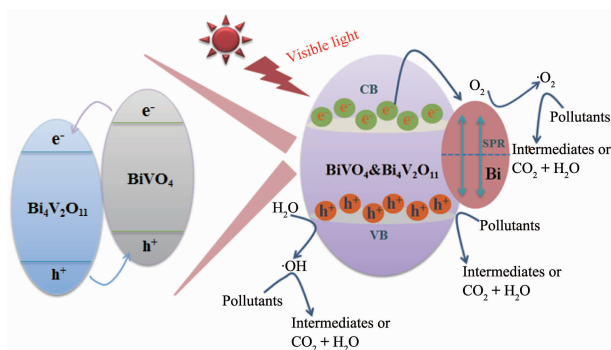


图 12 Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 催化剂的光催化机理图

Fig.12 Photocatalytic mechanism of Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ catalyst

3 结 论

采用溶剂热反应和光辅助还原法制备 Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 纳米复合光催化剂,在可见光照射下,Bi/BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合物与 BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 相比,对污染物 RhB 和 TC 均表现出增强的光催化性能。光催化活性的提高的原因一方面归因于金属 Bi 的等离子体效应促进光生载流子的迁移和分离;另一方面金属 Bi 的引入拓宽了光响应吸收范围和增大了比表面积。此外,经由捕获实验可知, h^+ 是光催化降解过程中起主要作用的活性物种, $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 具有一定的作用。该项工作充分利用金属 Bi 的 SPR 效应和 BiVO₄&Bi₄V₂O₁₁ 复合半导体的优越性能降解有色染料 RhB 和无色抗生素 TC,为设计具有高活性和稳定性的材料提供一种新的思路。

参考文献:

- [1] Xu X L, Xiao L B, Jia Y M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2018**, **11**:2198-2207
- [2] Zhang F, Zhang C L, Wang W N, et al. *ChemSusChem*, **2016**, **9**(12):1449-1454
- [3] Xu X L, Chen S J, Wu Z, et al. *Nano Energy*, **2018**, **50**:581-588
- [4] LI Dan-Dan(李丹丹), LIU Zhong-Qing(刘中清), LIU Xu(刘旭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(7):1343-1347
- [5] ZHANG Li(张利), WANG Wen-Lan(王文兰). *Industrial Water Treatment*(工业水处理), **2001**, **21**(2):35-37
- [6] SUN Tao(孙涛), GUO Yue(郭悦), LI Wen-Cui(李文翠), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, **28**(6):1432-1438
- [7] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [8] Yang Z Y, Shen G Y, He Y P, et al. *J. Porous Mater.*, **2016**, **23**:589-599
- [9] Zhang F, Zhang C L, Peng H Y, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2016**, **33**(5):248-253
- [10] Wang W N, Huang C X, Zhang C Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **224**:854-862
- [11] Zhang F, Wang W N, Cong H P, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2017**, **34**:1600222
- [12] Yang Z Y, Chen L, Yang Y, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **2017**, **32**(6):065008
- [13] Zheng Y, Zhou T F, Zhao X D, et al. *Adv. Mater.*, **2017**, **29**(26):1700396
- [14] Liang M J, Yang Z Y, Mei Y, et al. *Nano*, **2018**, **13**:1850028

- [15]Pan C S, Zhu Y F. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**(14):5570-5574
- [16]Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**(12):4624-4628
- [17]Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:11459-11467
- [18]Abrahams I, Bush A J, Krok F, et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(5):1213-1217
- [19]Lopes O F, Carvalho K T G, Nogueira A E, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**188**:87-97
- [20]CHEN Shi-Jie(陈世界), TANG Xiao-Jun(汤晓君), CHEN Qian(陈茜), et al. *Chin. J. Appl. Chem.*(应用化学), **2017**,**34**(8):936-945
- [21]Nolan N T, Synnott D W, Seery M K, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**211-212**:88-94
- [22]Feng B, Wu Z Y, Liu J S, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**206**:242-251
- [23]Tahir K, Ahmad A, Li B S, et al. *Mater. Lett.*, **2016**,**178**:56-59
- [24]Qiao L L, Zhu A Q, Liu W W, et al. *CrystEngComm*, **2018**,**20**:1116-1122
- [25]Yan P C, Xu L, Cheng X M, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2017**,**804**:64-71
- [26]Zhao Z W, Zhang W D, Sun Y J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**:11889-11898
- [27]Zou C T, Yang Z Y, Liang M J, et al. *Nano*, **2018**,**13**(11):1850127
- [28]Xu X F, Kou S F, Guo X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**(30):16257-16265
- [29]Dai W L, Hu X, Wang T Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**434**:481-491
- [30]Huang Y K, Kang S F, Yang Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**196**:89-99
- [31]Lv C D, Chen G, Sun J X, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**179**:54-60
- [32]Santos W S D, Rodriguez M, Afonso A S, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:31406-31415