文章编号: 1001-3555(2015)04-0369-13

# Ag-BiVO<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及其 可见光光催化机理的研究

吴春红,方艳芬,赵 萍,杨 健,贾漫珂,黄应平\*

(1. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心(三峡大学),湖北 宜昌 443002;

2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学),湖北 宜昌 443002)

摘要: BiVO<sub>4</sub> 是一种优良的可见光光催化剂,但是低电荷分离效率和表面吸附性差能严重地制约了其光催化活性的提高.我们通过简单易行的一步水热法制备了银-钒酸铋复合光催化剂(Ag-BiVO<sub>4</sub>).通过 XRD、EDS、XPS、SEM、DRS、PL 和 BET 等手段对其结构和光化学性质进行了详细表征.结果表明,银以 Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 的形态存在于催化剂表面.在可见光照射下( $\lambda \ge 420$  nm),以染料罗丹明 B (Rhodamine B, RhB)和无色小分子水杨酸 (Salicylic acid, SA)为模型污染物,考察了 Ag-BiVO<sub>4</sub>和 BiVO<sub>4</sub>的光催化活性.结果表明:Ag 的引入能有效提高 BiVO<sub>4</sub>的可见光催化活性,当 Ag 掺杂量为 1.44%时,其光催化效率最高.吸附实验表明 Ag 的存在极大地加强了 RhB 在光催化剂表面的吸附.进一步实验表明 Ag<sub>2</sub>O 和 Ag 的相互协同作用使 Ag/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub> 可见光催化活性得到显著提高,其中 Ag<sub>2</sub>O 因与 BiVO<sub>4</sub> 形成 p-n 型异质结对其催化活性起到主导作用.

关键词: Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub>; p-n 型异质结复合物:光催化机理

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

钒酸铋(BiVO<sub>4</sub>)因其带隙窄,波长响应范围 宽<sup>[1-2]</sup>,已被证明是一种具有很好应用前景的光催 化剂<sup>[3]</sup>. BiVO<sub>4</sub> 主要有单斜白钨矿,四方锆石和四 方白钨矿3种晶型,其中单斜白钨矿相由于具有较 窄的带隙能(2.4 eV)<sup>[4-6]</sup>, 对紫外光和可见光都能 产生响应, 表现出较好的光催化活性<sup>[7]</sup>. 但是光生 空穴和电子对迁移和分离困难以及表面吸附性能差 严重地制约了其光催化活性的提高<sup>[8]</sup>.另外,其导 带电位低于氧的单电子还原反应电势<sup>[9]</sup>,故光生电 子不易被氧气捕获,导致电子和空穴对迁移困难, 可见光光电子产率低[10-13].在以前的研究中,为了 提高电荷分离效率和调节 BiVO4 和底物相互作用, 各种金属盐(例如, AgNO<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 和 HAuCl<sub>4</sub>) 作为助催化剂 负载在 BiVO<sub>4</sub> 表面可以改善它的光催化效率<sup>[14-20]</sup>. 其中, AgNO, 处理的 BiVO4 不论在光催化氧化分解 水还是在有机污染物的降解方面都表现出独特的活 性<sup>[21-23]</sup>.因此 AgNO, 作为一种助催化剂在 BiVO<sub>4</sub> 光催化剂制备中备受青睐.

目前国内外对 Ag 修饰的 BiVO4 光催化剂的制 备大都通过分步的方法进行:首先制备出纯度更高 的单斜白钨矿相 BiVO<sub>4</sub> 催化剂, 然后通过浸渍法等 将Ag纳米颗粒负载在BiVO4表面.另外,对Ag对 BiVO<sub>4</sub> 助催化作用的机理研究也不够<sup>[24-26]</sup>,大都笼 统地认为银的表面修饰是通过抑制光生电子空穴对 的复合来提高光催化活性的,对其中机理细节缺乏 深入研究. 我们采用一种简单易行的一步水热法制 备银-钒酸铋复合催化剂(Ag/Ag,O-BiVO<sub>4</sub>). 该方法 不但能够成功地将银物种引入 BiVO<sub>4</sub> 表面和体相, 并且可以通过 Ag 的表面定向作用很容易控制催化剂 的形貌和表面状态. 复合光催化剂对降解罗丹明 B (Rhodamine B, RhB)和无色小分子水杨酸(Salicylic acid, SA)表现出优良的可见光光催化活性.进一步 通过表面负载 Ag 及其氧化物的 BiVO<sub>4</sub> 活性比较、反 应过程产生的活性自由基以及光致发光等实验对 Ag 对 BiVO<sub>4</sub> 助催化作用机理进行了深入探讨.

\* 通讯联系人, 教授, 博士. E-mail: chem\_ctgu@126.com.

收稿日期: 2015-06-19;修回日期: 2015-07-25.

基金项目:国家自然科学基金(21377067,21207079,21177072);湖北省新世纪人才人选人员优先资助项目(201203);湖北省创新群体项目 (2015CFA021).

作者简介:吴春红(1987-),女,硕士生,主要从事环境光化学和污染生态学方面研究工作.

# 1 材料与方法

#### 1.1 主要试剂及仪器

试剂: RhB:  $5.0 \times 10^4$  mol/L 的水溶液; 五水硝 酸铋 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·  $5H_2O(AR)$ ; 偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) (AR); 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>); 氢氧化钠(AR); 浓硝酸 (AR); 无水乙醇(AR); 等其他试剂均为分析纯. 实验用水均为二次蒸馏水.

仪器: D/max2500 型射线衍射仪(Rigaku, 日本); XL30 扫描电子显微镜(Philips, 荷兰); UV-3010 型紫外可见分光光度计(Hitach, 日本); Lambda25 紫外可见分光光度计(PE, 美国); NEX-US 型 FTIR 傅立叶红外光谱仪(Thermo Electron, 美 国), Delta 320 pH 计(Mettler-Toledo, 上海有限公 司); MultiN/C2100 型 TOC 分析仪(Jena, 德国); XPA 系列光反应器(南京胥江机电厂); 均相反应 器(烟台松岭化工设备有限公司); 比表面孔径分析 仪(JW-BK112); 高效液相色谱仪(Waters 美国).

#### 1.2 Ag/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub>催化剂的一步法合成

将 10 mmol Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (4.8507 g) 加入 到5 mL 的浓硝酸中, 加水稀释至 20 mL 后超声 10 min 溶解形成 A 液; 将 10 mmol NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>超声溶解于 20 mL 2 mol/L 的 NaOH 中形成 B 液;将 A 液逐滴加 入至 B 液中持续搅拌 40 min, 形成 C 液, 并用 NaOH 和 HNO, 调节溶液的 pH 至 6.0~7.5 之间, 用注射 器缓慢注入不同浓度的 AgNO, 溶液 10 mL, 使 Ag 掺 杂 BiVO<sub>4</sub> 的量分别是 0, 0.71%, 1.44% 和 5.72% (原子百分比), 然后将混合液转入 100 mL 四氟乙烯 内衬的不锈钢水热反应釜并控制混合溶液的体积为 80 mL, 密封于 160 ℃下反应 12 h, 待反应釜自然冷 却后,将反应物用蒸馏水和无水乙醇分别清洗3次, 80 ℃真空干燥 12 h 后得到不同改性掺杂后的复合 型催化剂. 初始 BiVO4 和银掺杂量为 0, 0.71%, 1.44% 和 5.72% (原子百分比)的 BiVO4 样品依次记 为 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub>.

#### 1.3 光催化剂的表征

采用 X-射线衍射仪(XRD)对催化剂的晶相进 行分析;用扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的微 观结构和表面形貌;采用 BET 测定催化剂的比表面 积;以纯 BaSO4 作为参比样品,采用紫外可见吸收 光谱仪测定催化剂的可见光响应程度;通过 X 射线 能谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱(XPS)对催化 剂所含元素种类进行半定量分析;荧光光谱(PL) 来判断催化剂中电子-空穴的复合几率.

#### 1.4 光催化降解 RhB

光催化实验在 XPA 型光反应器中进行,可见 光光源为 500 W 的金卤灯,用滤波片滤掉波长小于 420 nm 的光,通过带有循环冷凝水的玻璃反应器冷 却,并开启电风扇,以保证整个光催化反应在 30 ℃左右的可见光( $\lambda \ge 420$  nm)条件下下进行.取 0.6 mL RhB 溶液(1.0×10<sup>-4</sup> mol/L)定容至 30 mL, 加入 30 mg 催化剂.反应液首先进行暗反应 60 min,使其达到吸附平衡后开始加光进行光催化 降解反应.每隔一定的时间取样,离心分离后,在 RhB 最大吸收波长处光( $\lambda = 554$  nm)测其吸光度, 并考察光催化反应机理.

#### 1.5 光催化降解无色小分子 SA

在 50 mL 的反应管中加入 4 mL SA (1×10<sup>-3</sup> mol/L), 定容到 40 mL, 并加入 40 mg 催化剂后放入 XPA 型光反应器中. 暗反应 60 min 达到吸附平衡后开启可见光( $\lambda \ge 420$  nm), 于不同的时间间隔取样,高速离心后取上清液后用高效液相色谱法检测 SA 的浓度. 所用的色谱条件为:流动相 45% 的甲醇和 55% 磷酸二氢钾(0.01 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH= 3.5), 固定相 C<sub>18</sub> 柱, 流速 0.7 mL/min, 柱温 30 ℃, 检测波长 278 nm.

## 2 结果分析与讨论

#### 2.1 样品的晶相与组成

对 Ag/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub> 样品进行 XRD 表征结果如 图1所示.由图可知样品有明显的衍射峰,通过使



Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

用 XRD 分析软件 jade5.0 对比标准卡发现,所制备 的样品衍射峰均与标准(JCPDS 14-0688, a=5.195, b=11.701, c=5.092, Z=4)单斜相白钨矿相 BiVO<sub>4</sub> 一致,结晶度高且形貌规整的单斜白钨矿 BiVO<sub>4</sub> 晶 体,属于单斜晶系的  $I_{2/a}$  空间群,无杂质相生成. 此外 Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub> 和 Sample<sub>0</sub> 的 XRD 谱图相比较,没有出现其它峰,表明 XRD 谱图中没有出现 Ag 及其化合物,这可能是由于掺 杂量过少,低于仪器的检出限所致.根据通过谢乐 (Scherrer)公式, D=Kλ/βcosθ(K 为 Scherrer 常数, 其值为0.89; D 为晶粒尺寸(nm); β 为积分半高宽 度, θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长, 为 0.154 056 nm)求得 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub> 的平均粒径分别为 37.25 nm、34.42 nm、32.45 nm、31.53 nm. 表明 Ag 的存在改变了催化剂的粒 径大小,随着 Ag 掺杂量的增加,催化剂粒径有变 小的趋势.

采用 XPS 进一步确定催化剂样品的化学成分, 如图 2 是 Sample<sub>0</sub> 和 Sample<sub>1.44</sub> 样品的 XPS 谱图, 结果表明,这两种样品均含有 Bi、C、N、V、O这



图 2 催化剂样品的剂的 XPS 图 Fig. 2 XPS spectra of Sample, and Sample, 44

5 种元素, Sample<sub>0</sub> 在 Bi 4*f*、V 2*p* 的结合能分别为 164.52 和 159.17、516.67 和 524.47,而 Sample<sub>1.44</sub> 在 Bi 4f、V 2*p* 的结合能分别是 164.47 和 159.22、 516.62 和 524.77.在上述两种催化剂中,Bi 的特 征峰分别是 Bi 4 $f_{7/2}$  和 Bi 4 $f_{5/2}$  两个自旋轨道分裂对 称强峰,证明了两种催化剂中的铋均以 Bi<sup>3+</sup>的存 在,V 的特征峰分别是 V 2*p*<sub>1/2</sub>和 V 2*p*<sub>3/2</sub>所对应的 峰,均以 V<sup>5+</sup>形式存在.由此表明,在 Sample<sub>0</sub> 和 Sample<sub>1.44</sub>催化剂中,Bi 和 V 两种元素的成键方式 均没有发生大的改变,只是对应的能谱出现了轻微 的变化.通过催化剂的 XPS 全图(a)和 Ag 的 XPS 能谱图(e)看出,Sample<sub>1.44</sub>催化剂出现了 Ag 的 3d 特征峰,其结合能分别为 367.47、368.02 和 374.37 eV,分析得出银在 BiVO<sub>4</sub> 催化剂中以单质 Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 两种形式存在.相应地,Ag 存在时 O 1s 的结合能发生了明显地变化由 529.82 和 531.72 eV 变为 529.87 和 532.02 eV,这进一步证明了催化剂 表面上 Ag<sub>2</sub>O 物种的存在,同时表明 Ag 改变了催化 剂的表面性质.

进一步采用扫描电镜配置的 EDS 对 Sample<sub>0</sub>和 Sample<sub>1.44</sub>样品进行了分析.图 3 中可以看到 Bi、 V、O元素的对应峰,图谱中均未出现 Ag,在 XPS 中,Ag 的 Atomic % 仅为 0.11%,这是 Ag 的原子百分比含量过低造成的.





图 3 催化剂样品的 EDS 图 Fig. 3 EDS spectra of Sample<sub>0</sub>(a) and Sample<sub>144</sub>(b)

#### 2.2 样品的形貌与形成过程

图 4 的 a、b、c、d 分别是 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、 Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub> 催化剂的 SEM 图. 从图可以 看出, Sample<sub>0</sub> 样品没有显示出特别规则的形貌, 粒子大小不一,而且能够看到明显的颗粒团聚现 象,随着 Ag 的加入,催化剂晶体分散性增大,形貌 逐渐变得规则. 说明 Ag 的加入促进了样品中晶粒 的生长,使其结晶度提高,表现出规则的截角四角 双锥形状(十面体). 为了进一步清晰催化剂晶体的生长过程,取 Sample<sub>1.44</sub> 在不同反应时间段(2h、5h、8h和 10h)的样品,它们的 SEM 图(图5)表明十面体样 品的成核过程包含3个反应阶段.首先是反应悬浮 液中的初生粒子定向自组装成高度有序的超结构, 形成一个个如花椰菜状的球体,如图 e;在自组装 过程中,遵循表面自由能最低的原则<sup>[19]</sup>,初生粒子 通过布朗运动和颗粒间的相互作用力定向聚集.接 着晶粒经过Osawald熟化过程不断生长,同时也促



图 4 催化剂样品的 SEM 图 Fig 4 SEM images of a: Sample<sub>0:</sub> b: Sample<sub>0.71</sub>; c:Sample<sub>1.44</sub> and d:Sample<sub>5.72</sub>

进花球不断扩大,形成一个个由具有一定几何形状 组合的球,此时粒子已初具形态,如图f;最后花蕾 般的粒子不断长大,形成具有严格几何形状的晶体 后,逐步从花椰菜的花枝花轴中脱落,并分散,形 成具有十面体形状的粒子,花椰菜状的球体最终被 破坏,如图 g 和 h.



图 5 Sa----mple<sub>1.44</sub> 样品的形成过程的 SEM 图 Fig 5 SEM images of formation process of Sample<sub>1.44</sub>

#### 2.3 催化剂的紫外可见漫反射光谱分析

催化剂的光响应范围和强度是影响光催化剂活性的一个重要因素<sup>[28-30]</sup>,而催化剂的对可见光的吸收主要是由于带隙跃迁所致<sup>[31]</sup>. Ag/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub>

样品的 UV-vis 吸收光谱见图 6. 曲线 a 显示的是 Sample<sub>0</sub> 从紫外区到大约 530 nm 左右都有不同的吸 收,图中曲线出现急剧下降,说明可见光的吸收不 是杂质的跃迁而是带隙能级跃迁所致. 随着Ag掺





杂量的增加,和 Sample<sub>0</sub>相比,样品的吸光阈值出 现一定的红移现象,在 530~600 nm 可见区光吸收 能力逐渐增强.密度泛函理论对电子结构进行计算 表明单斜相 BiVO<sub>4</sub> 的吸收带是由于电子从 Bi 6s 和 O 2p 所形成的杂化轨道(价带)向 V 3d 轨道(导带) 跃迁产生,杂化轨道的形成使价带范围变宽,带隙 能变小<sup>[32-33]</sup>.根据公式 Eg=hc/ $\lambda_g$ =1 240/ $\lambda_g$ (其中 Eg 和  $\lambda_g$  分别表示材料的带隙能 eV 和其漫反射边 延长线和 X 轴交点处的波长值).由图做切线得到 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub> 系列样 品的  $\lambda_g$  分别为 530、545、570 和 555 nm,其相应的 带隙能分别是 2.34、2.28、2.23 和 2.17 eV,与文 献报道的 BiVO<sub>4</sub> 禁带宽度基本相符<sup>[34]</sup>.吸收边的 红移,导致吸收带隙能变小,有利于对可见光的吸 收,光催化活性的提高.

#### 2.4 催化剂的荧光光谱(PL)分析

光致发光(PL) 谱是由自由载流子的再结合产 生的,因此 PL 荧光光谱广泛用来研究导体光生电 子-空穴的捕获、迁移和转化效率.图7显示所有样 品呈现出相似线形的 PL 光谱,这说明 Ag 修饰 Bi-VO<sub>4</sub> 没有引起新的发光现象,但是影响了 PL 光谱 的强度.随着 Ag 含量的增加,PL 光谱强度逐渐减 小,这说明 Ag 的加入很大程度的抑制了光生电子 空穴对的复合.金属 Ag 与 BiVO<sub>4</sub> 耦合在一起时, 由于 BiVO<sub>4</sub> 的费米能级高于金属 Ag,光生电子会 转移给金属 Ag<sup>[35]</sup>.因此,在一定的范围内,更低的 PL催化剂强度意味着更高的光催化活性,但是Ag



掺杂过量将会在 BiVO<sub>4</sub> 表面成簇,这会覆盖其活性 点位,催化活性可能会受到影响.

#### 2.5 催化剂的 BET 分析

考虑到催化剂的比表面积将对其吸附性、活性 有较大的影响. 通过比表面孔径分析仪测定了 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub> 样品的比表 面积分别为 4.0、3.1、2.7、5.7 m<sup>2</sup>/g.

#### 2.6 催化剂的光催化活性测试及 TOC 的测定

图 8 是 Ag/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub> 样品在(λ≥420 nm)的 可见光照射下降解罗丹明 B 溶液的降解动力学曲 线.曲线a表明RhB在可见光下不会发生自降解;



#### 图 8 光催化降解 RhB 动力学曲线

Fig. 8 Kinetic curves for degradation of RhB under visible light

A: Photodegradation ratio; B: Reaction rate constant k

a. Dark/RhB/Sample1.44; b. Light/RhB; c. Light/RhB/Sample0; d. Light/RhB/Sample0.71;

e. Light/RhB/Sample<sub>5.72</sub>; f. Light/RhB/Sample<sub>1.44</sub>[catal]=1.0 g/L, pH=6.94, [RhB]=1.0×10<sup>-5</sup> mol/L

在暗反应条件下 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、 Sample<sub>5.72</sub> 对罗丹明 B 分别吸附了 2.3%、5.7%、 17.4% 和 14.1%,但基本没有降解.这说明有效的 降解 RhB 需要提供光和催化剂,同时也确实证明 Ag 的存在提高了 BiVO<sub>4</sub> 的吸附性,加强了底物和 光催化剂之间的相互作用.加入催化剂在光照的条 件下,RhB 溶液的脱色率随着光催化反应时间的延 长而增大.反应 160 min, Sample<sub>0</sub> 对 RhB 的降解率 为 63.3%,说明单斜白钨矿 BiVO<sub>4</sub> 具有一定的可见 光催化活性.在相同的实验条件下,Sample<sub>0.71</sub>、 Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub> 对 RhB 的降解效率都有了很 大程度的提高,其中 Sample<sub>1.44</sub> 的光催化活性和吸 附性能都最好,光照 160 min 后对 RhB 的降解率接 近 100%,负载量过大时,催化效果反而下降.

通过总有机碳(TOC)跟踪测定 RhB 降解过程 中的的矿化率(图9),反应 25 h 无催化剂或者无光 条件下基本不发生矿化,Sample<sub>1.44</sub> 对 RhB 的矿化 率为 46.5%,Sample<sub>0</sub> 对 RhB 的矿化率为 28.2%.





#### 2.7 催化剂的循环反应

催化剂的稳定性和可循环利用性是衡量其是否 具有一定的科研价值和实际应用价值的中重要指 标.图 10 是光催化反应活性最好的 Sample<sub>1.44</sub> 催化 循环实验结果图,催化剂循环使用 4 次后,仍然保 持着良好的光催化活性,说明该催化剂的稳定 性好.

#### 2.8 光催化降解无色小分子 SA

为验证在可见光条件下,光催化反应对有机物





降解并非光敏化,选择无色分子 SA 研究其光催化 作用,结果见图 11. 在光照射 20 h 后, Sample<sub>1.44</sub> 和 Sample<sub>0</sub> 对 SA 的降解率分别为 55. 3. 0% 和 18%,对照实验中 SA 浓度基本不变,说明 SA 的光 解或者暗反应可以忽略. 由此进一步确定两种催化 剂本身在可见光激发下能降解有机污染物,且 Sample<sub>1.44</sub> 的光催化活性高于 Sample<sub>0</sub>.





Fig. 11 Kinetic curves for degradation of SA under visible light [catal]=1.0 g/L, [SA] =1.0×10<sup>-4</sup> mol/L (a) SA/Vis; (b) SA/Dark/Sample<sub>1.44</sub>; (c) SA/Vis/Sample<sub>0</sub>; (d) SA/Vis/Sample<sub>1.44</sub>

#### 2.9 光催化氧化机理探究

BET 数据显示 Sample<sub>1.44</sub> 的比表面积最小,说明比表面积不是促进其光催化活性和吸附性能的原因,Ag 的加入能提高 BiVO<sub>4</sub> 可见光催化活性有更

深层的机理.为了进一步阐明 Ag-BiVO<sub>4</sub> 复合催化 剂中究竟是 Ag 还是 Ag<sub>2</sub>O 的作用,我们通过分步法 合成了系列参比催化剂: (1)将水热法制备得到的 单斜相 BiVO<sub>4</sub>(d)在 AgNO<sub>3</sub> 中浸泡后,在 300 ℃条 件煅烧得到只负载氧化银的光催化剂 a (Ag<sub>2</sub>O-Bi-VO<sub>4</sub>); (2)将 BiVO<sub>4</sub> 加入到含甲醇的 AgNO<sub>3</sub> 溶液 中,通入 N<sub>2</sub> 除氧光照得到只负载金属银的光催化 剂 b (Ag<sup>0</sup>-BiVO<sub>4</sub>); (3)将 Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub> 加入少量的 AgNO<sub>3</sub> 和甲醇,通入 N<sub>2</sub> 除氧光照,得到 Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 共负载的光催化剂 c (Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub>).

图 12 是它们在可见光( $\lambda \ge 420$  nm)照射下光 催化降解罗丹明 B 的降解动力学曲线.可以看出 Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub>(k = 0.083 min<sup>-1</sup>)和 Ag<sup>0</sup>-BiVO<sub>4</sub>(k = 0.059min<sup>-1</sup>)的光催化活性均高于BiVO<sub>4</sub>本身(k = 0.059min<sup>-1</sup>)的光催化活性均高于BiVO<sub>4</sub>本身(k = 0.059min<sup>-1</sup>)





A: Photodegradation ratio; B: Reaction rate constant  $k \ [\text{ catal}\] = 1.0 \text{ g/L}, \ [\text{ RhB}\] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 



0.010 min<sup>-1</sup>),表明 Ag<sup>+</sup>物种(比如 Ag<sub>2</sub>O)和 Ag<sup>0</sup>都 能提高 BiVO<sub>4</sub>的光催化效率.更有意思的是,对于 Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 共负载的光催化剂(Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O-BiVO<sub>4</sub>) 的光催化活性(k=0.334 min<sup>-1</sup>)远远高于 Ag<sub>2</sub>O-Bi-VO<sub>4</sub>和 Ag<sup>0</sup>-BiVO<sub>4</sub>光催化剂,说明在这种复合催化 剂中,Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 起到了一个协同的助催化作用. 前面的表征实验已经证明本研究一步法所制备的 Ag-BiVO<sub>4</sub>复合光催化剂活性中银物种是以 Ag<sup>0</sup>和 Ag<sub>2</sub>O 的形式存在的,因此他们光催化活性的提高 应该归因于 Ag<sup>0</sup>和 Ag<sub>2</sub>O 的协同助催化作用.

在一般情况下,光催化反应的进行主要是活性 氧的贡献(ROS),例如・OH, 0,<sup>--</sup>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 在光 催化降解污染物过程中,活性物种是降解必不可少 的. ESR 是一种可以直接定量测定活性氧自由基的 现代分析技术,其原理是利用自旋捕集剂与自由基 反应生成相对稳定的自由基加合物,再对该加合物 进行测定,因此可用于测定反应过程中短寿命的氧 化活性物种<sup>[36-37]</sup>. 如图 13(a) 所示, 对于 Sample<sub>1.44</sub> 在暗反应条件下, 无明显的 ESR 信号. 在可见光照 射条件下,能够明显的看到强度比为1:2:2:1 的 DMPO-·OH 特征 4 重峰, 证明 Ag-BiVO<sub>4</sub> 在可 见光照射下可以氧化水产生·OH 自由基. 同时我 们也注意到, DMPO-·OH 加合物的信号在长时间 照射下会逐渐变弱,这可能是有机物分子竞争 ·OH 以及自由基加合物光催化损耗的结果. 但是 对 O<sub>2</sub> 一自由基的测量并没有观察到明显的 DMPO-0, 一信号峰(图 13(b)), 表明体系中没有 0, 一自 由基生成.因此在 Ag-BiVO<sub>4</sub> 光催化降解有机污染 物的体系中, · OH 是主要的活性物种.



图 13 DMPO- · OH 加合物(a)和 DMPO-O<sub>2</sub> <sup>--</sup>加合物(b)ESR 信号 Fig. 13 The ESR signals of DMPO- · OH adduct (a) and DMPO-O<sub>2</sub> <sup>--</sup> adduct (b) 为了进一步验证在反应体系中起主要作用的活 性物种,我们分别以 EDTA、异丙醇(IPA)和苯醌 (BQ)分别作为空穴(h<sup>+</sup>)、·OH 和 O<sub>2</sub><sup>--</sup>的竞争捕 获剂加入 RhB 溶液中进行降解实验,结果如图 14. RhB 的降解效率并没有明显受到 BQ 的影响,确证 了有机物降解过程中不涉及 O<sub>2</sub><sup>--</sup>.但在异丙醇 (IPA)和 EDTA 存在时, RhB 的降解明显受到抑制, 并且加入 IPA 比 EDTA 抑制作用更明显.这就进一 步证明了 Ag-BiVO<sub>4</sub> 光催化氧化降解体系中起主要 作用的是空穴(h<sup>+</sup>)及其氧化水产生的羟基自由基 (·OH).

鉴于上述的表征分析、光催化活性测试结果、 ESR 分析测试结果和捕获实验,可知 Ag 和 Ag<sub>2</sub>0 在 复合催化剂光催化过程中均起到了重要的作用,其 可能的光催化机理如图 15 所示.



图 14 自由基捕获实验 Fig. 14 Scavenging experiment of free radical [catal]=1.0 g/L, [RhB] =1.0×10<sup>-4</sup> mol/L, [EDTA] =1.0×10<sup>-3</sup> mol/L, [IPA] =1.0×10<sup>-3</sup> mol/L, [BQ] =1.0×10<sup>-3</sup> mol/L





首先  $Ag_2O$  是一种重要的 p 型窄带隙半导体 (p-type semiconductor, p-SC),其价带电位和导带 电位分别是-0.12 eV 和1.23 eV(vs. NHE)<sup>[38]</sup>, Bi-VO<sub>4</sub> 是一种典型的 n 型半导体(n- type semiconductor, n-SC),其价带和导带电位分别是 0.32 eV 和 2.78 eV(vs. NHE)<sup>[39]</sup>,根据  $Ag_2O$  和 BiVO<sub>4</sub> 的能带 结构相对位置能形成一种最有效的 p-n 异质结界 面,这种界面的热力学平衡态存在由 n 型半导体指 向 p 型半导体的内电场,在能级偏移的电势差作用 下,能同时将 p 型半导体激发的导带电子迁移到 n 型半导体的导带, n 型半导体的空穴转移到 p 型半导体的价带,且内电场的存在进一步促进了光生载流子延此方向的迁移和分离,此时的异质结界面接触类似于欧姆接触,电荷迁移的势垒小,光生电荷分离快<sup>[40]</sup>,这使得 Ag-BiVO<sub>4</sub> 无论直接氧化底物还 是氧化水产生羟基自由基方面都有大幅度提高,应该是它具有良好的可见光光催化能力的主要原因. 其次,在一步法水热合成 Ag-BiVO<sub>4</sub> 的过程中, AgNO<sub>3</sub>的存在改变了 BiVO<sub>4</sub> 的形貌和表面特性(图 1 和图 4 ) , 并且 Ag 物种在光催化剂表面的富集也改 变了 BiVO₄ 与底物的作用模式, 因此极大地促进了 底物在催化剂表面的吸附(图8);另一方面,我们 的自由基捕获实验表明空穴直接氧化在 RhB 的降 解过程中起到非常关键的作用(图 14).因此 Ag 物 种的存在能够加速空穴直接氧化底物的过程. 并且 Ag 可作为电子受体,光生电子能从 BiVO<sub>4</sub> 催化剂 转移到 Ag 粒子表面而延长电子和载流子的寿 命<sup>[41-46]</sup>, 金属 Ag 粒子也能够改变导带电子还原氧 气的途径, 使得氧气的还原有单电子过程生成超氧 自由基(E<sub>0,/0,-</sub>=-0.33 V vs NHE),转变为多电子 还原直接生成水的过程(E<sub>0,/H20</sub> = +1.23 V vs NHE)(图 13b),极大促进了 0, 捕获导带电子能 力,从而抑制空穴电子的复合,提高了光催化效 率. 另外, 金属 Ag 粒子也可能由于其表面等离子 共振效应产生局部电磁场,加快 BiVO4 催化剂的  $h_{VB+}$ 和  $e_{CB-}$ 的形成<sup>[47]</sup>.

然而,当 Ag 的掺杂量过大时(图 8),过量的 Ag 会包裹覆盖在 BiVO<sub>4</sub> 晶体表面,减少了 BiVO<sub>4</sub> 被光激发的活性位点,吸附能力下降,光催化活性 减弱;同时,过多的 Ag 也可能会成为光生电子和 空穴的复合中心,降低 BiVO<sub>4</sub> 光催化剂的催化活 性<sup>[48-49]</sup>.因此,构筑 p-n 型异质结光催化材料,将 是一种前景良好的新型光催化剂研制策略<sup>[43]</sup>.

### 3 结论

通过简单易行的水热法合成了 4 种 Ag-BiVO<sub>4</sub> 催化剂 Sample<sub>0</sub>、Sample<sub>0.71</sub>、Sample<sub>1.44</sub>、Sample<sub>5.72</sub>, 样品结晶度高,形貌规则;通过 XPS、XRD 等分析 得知掺杂的 Ag 以单质 Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 的形式存在于催 化剂表面; Ag-BiVO<sub>4</sub> 催化剂的光催化活性随着 Ag 掺杂含量的增加先增强后略有降低.掺杂量为 1.44%时,Sample<sub>1.44</sub> 光催化活性最高并阐述了其 机理;通过制备参比催化剂并对比了其光催化活性 发现在这种复合催化剂中,Ag 和 Ag<sub>2</sub>O 起到了一个 协同作用,Ag<sub>2</sub>O 因与 BiVO<sub>4</sub> 构建的 p-n 型异质结 作用起主导作用.通过 ESR 及捕获实验,证明该体 系光催化降解主要是羟基自由基(•OH)和空穴 (h<sup>+</sup>)的共同氧化作用.

#### 参考文献:

[1] a. Zhang D Q, Li G S, Lu Y F, et al. The development

of better photocatalysts through composition and structureenginering[J]. *Chem-An As J*, 2013, **8**(1): 26-40. b. Hu Lei(胡 蕾), Ye Zhi-xiang(叶芝祥), Lu Yuan-

gang(卢远刚), et al. Preparation of BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst and the photocatalytic degradation of sodium humate(BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂的制备及可见光降解腐殖酸) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(4): 377-384.

- [2] Tong H, Ouyang S X, Ye J H, et al. Nano-photicatalytic materials: possibilities and challenges [J]. Adv Mater, 2012, 24(2): 229-251.
- [3] Sun Y F, Qu B Y, Liu Q, et al. Highly efficient visiblelight-driven photocatalytic activities in synthetic ordered monoclinic BiVO<sub>4</sub> quantum tubes-graphene nanocomposites[J]. Nan, 2012, 4(12): 3761-3767.
- Li G Q, Bai Y, Zhang W F, et al. Difference in valence band top of BiVO<sub>4</sub> with different crystal structure [J]. Mater Chem Phys, 2012, 136(2/3): 930-934.
- [5] Xu L, Wei Y G., Guo Y N, et al. One-pot solvothermal preparation and enhanced photocatalytic activity of metallic silver and graphene co-doped BiVO<sub>4</sub> ternary systems
   [J]. Appl Surf Sci, 2015, 332: 682-693.
- [6] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. A sonochemical route to visible light-driven high-activity BiVO<sub>4</sub> photocatalyst[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 252(1/2): 120– 124.
- Kohtani Shigeru, Koshiko Masaya, Kudo Akihiko, et al. Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO<sub>4</sub> photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator[J]. Appl Catal B-Envir, 2003, 46(3): 573 – 586.
- [8] Kazuhiro Sayama, Atsushi Nomura, Takeo Arai, et al. Photoelectrochemical decomposition of water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on porous BiVO<sub>4</sub> thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(23):11352-11360.
- [9] Xu Y M(许宜铭). Photocatalytic degradation of environmental pollutants: the active species and reaction mechanism(环境污染物的光催化降解:活性物种与反应机 理)[J]. Pro Chem(化学进展), 2009, 21(2/3): 524-533.
- [10] Xu H, Li H M, Wu C D, et al. Preparation, characterization and photocatalytic actibity of transition metalloaded BiVO<sub>4</sub>[J]. Mater Sci Engin B, 2008, 147(1): 52-56.
- [11] Ge L. Novel Pd/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irra-

第4期

diation[J]. Mater Chem Phys, 2008, 107(2/3): 465-470.

- [12] Ke D N, Peng T Y, Ma L, et al. Photocatalytic water splitting for O<sub>2</sub> production under visible-light irradiation on BiVO<sub>4</sub> nanoparticles in different sacrificial reagent solutions[J]. Appl Catal A: Gener, 2008, 350(1): 111– 117.
- [13] Yin W Z, Wang W Z, Zhou L, et al. CTAB-assisted synthesis of monolinic BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye undervisible-light irradiation[J]. J Hazar Mater, 2010, **173**(1/3): 194-199.
- [14] Shigeru Kohtani, Misa Tomohiro, Kunihiro Tokumura, et al. Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO<sub>4</sub> photocatalysts
   [J]. Appl Catal B: Envir, 2005, 58(3/4): 265-272.
- [15] Gao X M, Fu F, Li W H. Photocatalytic degradation of phenol over Cu loading BiVO<sub>4</sub> metal composite oxides undervisiblelightirradiation [J]. Phys B: Conden Mat, 2013, 412: 26-31.
- [16] Chen Yuan(陈渊), Yang Jia-tian(杨家添), Zhou Kechao(周科朝). Hydrothermal synthesis of visible light driven Ni-BiVO<sub>4</sub> photocatalysts and its photocatalytic performance(可见光催化剂 Ni-BiVO<sub>4</sub> 的水热合成及其光 催化性能研究)[J]. J Syn Cry(人工晶体学报), 2013, 42(6): 1230-1246.
- [17] Jia Q X, Akihide Iwase, Akihiko Kudo. BiVO<sub>4</sub>-Ru/Sr-TiO<sub>3</sub>:Rh composite Z-schemephotocatalyst for solar water splitting[J]. Chem Sci, 2014, 45(25): 1513-1519.
- [18] Ge L. Novel Pd/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 107(2/3): 465– 470.
- [19] Ge Lei(戈 磊). Preparation and Characterization of novel visible light sensitive Pt/BiVO<sub>4</sub> photocatalysts(新型 Pt/BiVO<sub>4</sub> 可见光活性光催化剂的制备和表征)[J]. J Inorg Mate (无机材料学报), 2008, 23(3): 449-453.
- [20] Long M C, Jiang J J, Li Y. Effect of gold nanoparticles on the photocatalytic and photoelectrochemical performance of Au modified BiVO<sub>4</sub> [J]. Nano-Micro Lett, 2011, 3(3): 171-177.
- [21] Kazuhiro S, Atsushi N, Takeo A. Photoelectrochemical decomposition of water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on porous BiVO<sub>4</sub> thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(23): 11352-11360.
- $\left[\,22\,\right]~$  Zhu G Q , Que W X. Hydrothermal synthesis and charac-

terization of visible-light-driven dumbbell-like  $BiVO_4$  and  $Ag/BiVO_4$  photocatalysts [J]. J Clus Sci, 2013, 24(2): 531-547.

- [23] Zhang A P, Zhang J Z. Synthesis and characterization of Ag/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(10): 3224-3227.
- [24] Bian Z Y, Zhu Y Q, Wang H, et al. Visible-light driven degradation of ibuprofen using abundant metal-loaded Bi-VO<sub>4</sub> photocatalysts [J]. Chemosp, 2014, 117: 527 – 531.
- [25] Zhang X F, Zhang Y B, Xie Q, et al. Preparation of Ag doped BiVO<sub>4</sub> film and its enhanced photoelectrocatalytic (PEC) ability of phenol degradation under visible light
  [J]. J Hazard Mater, 2009, 167(1/3): 911-914.
- [26] Zhang Ai-pin(张爱平), Zhang Jin-zhi(张进治). Study on synthesis and photocatalytic activity of Cu、Ag、Au doped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts(Cu、Ag、Au 掺杂 BiVO<sub>4</sub> 可 见光催化剂的制备及性能研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2010, 24(1): 51-55.
- [27] Cheng Y, Wang Y S, Chen D Q, et al. Evolution of single crystalline dendrites from nanoparticles through oriented attachment [J]. J Phys Chem B, 2005, 109 (2): 794–798.
- [28] a. Buttler M A. Photoelectrolysis and phusical properties of the semiconduting edectrode WO<sub>2</sub>[J]. *J Appl Phys*, 1977, 48(5): 1914–1920.
  b. Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), Chen Shu(陈澍), et al. Preparation and photo-hydrogenation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Ni/Zn/Cr metal oxides catalyst(Ni/Zn/Cr 系复合金属氧化物的制备及其光催化还原二氧化碳性能研究)[J]. *J Mol Catal*(China)(分子催化), 2014, 28(3): 268–274.
  c. Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉) et al. Preparation of graphene-

Xiao-rong(赵小蓉), *et al.* Preparation of graphene-BiOBr composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2014, **28**(4): 367-375.

[29] a. Yu J Q, Kudo Akihiko. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO<sub>4</sub> [J]. Adv Func Mater, 2006, 16(16): 2163-2169.

> b. Li Xin-yu(李新玉), Fang Yan-fen(方艳芬), Xiong Shi-wei(熊世威), *et al.* Preparation of Fe dopped BiO-Br using different bromine source and visible-light photocatalytic activity(不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可 见光光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分

子催化), 2013, 27(6): 575-584.

c. Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), et al. Preparation of CdS-Pt/TiO<sub>2</sub> compositeandthe properties for splitting sea waterinto hydrogenunder visible light irradiation(复合光催化剂 CdS-Pt/TiO<sub>2</sub>制备及可见光光解海水制氢性能)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(5): 459-466.

- [30] Zhao W R, Wang Y, Yang Y, et al. Carbon spheres supported visible-ligth-driven CuO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties[J]. Appl Catal B: Envir, 2012, 115/116: 90-99.
- [31] Zhang C, Zhu Y F. Synthesis of square Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts
   [J]. Chem Mater, 2005, 17(13): 3537-3545.
- [32] Oshikiri Mitsutake, Boero Mauro, Ye J H, et al. Electronic structures of promising photocatalysts InMO<sub>4</sub> (M = V, Nb, Ta) and BiVO<sub>4</sub> for water decomposition in the visible wavelength region [J]. J Chem Phys, 2002, 117 (15): 7313-7318.
- [33] Xu L, Guo W, Guo Y N, et al. One-pot solvothermal preparation and enhanced photocatalytic activity of metallic silver and graphene co-doped BiVO<sub>4</sub> ternary systems [J]. Appl Surf Sci, 2015, 332: 682-693.
- [34] Kudo A, Omori k, Kato H. A Novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121 (49):11459 – 11467.
- [35] Zhang M Y, Shao C L, Li X H, et al. Carbon-modified BiVO<sub>4</sub> microtubes embedded with Ag nanoparticles have high photocatalytic activity under visible light [J]. Nanoscale, 2012, 4(23): 7501-7508.
- [36] Wang S L, Ma W H, Huang. Y P, et al. Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination [J]. Appl Catal B: Envir, 2014, 150/151(9): 380-388.
- [37] Zhang X F, Zhang Y B, Xie Q, et al. Preparation of Ag doped BiVO<sub>4</sub> film and its enhanced photoelectro catalytic (PEC) ability of phenol degradation under visible light
  [J]. J Hazard Mater, 2009, 167(1/3): 911914.
- [38] Xu Y, Schoonen M A A. The absolute energy positions of conduction and valence band of selected semiconducting minerals[J]. Amer Miner, 2000, 85 (3/4): 543-556.
- [39] Subramanian Balachandran, Natarajan Prakash, Kuppul-

ingam Thirumalai, et al. Facile construction of heterostructured  $BiVO_4$ -ZnO and its dual application of greater solar photocatalytic activity and self-cleaning property [J]. Ind & Engin Chem Res, Ind & Engin Chem Res, 2014, **53**: 8346–8356.

- [40] Cai Wei-min(蔡伟民), Long Ming-ce(龙明策). Photocatalytic purification and technology of photocatalytic materials(环境光催化材料与光催化净化技术)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press(上海:上海交通大学出版社), 1985, 2011.
- [41] Cao S W, Zhen Y, Can X, et al. Preparation of Au-Bi-VO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures as highly efficient visible-light photocatalysts [J]. ACS Appl Mater, Inter, 2012, 4(1): 418-423.
- [42] Chen Y F, Yue S T, Huang H. Construction of heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation
  [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6 (16): 14405 – 14414.
- [43] Bo Y, Wang C H, Xi H M, et al. Decorating hierarchical Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microspheres with uniformly dispersed ultrafine Ag nanoparticles by an in situ reduction process for enhanced visible light-induced photocatalysis [J]. Coll Surf A: Phys Engin Asp, 2013, 425: 99-107.
- [44] Hu X X, Hu C. Selective photocatalytic degradation of azodyes in NiO/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> suspension[J]. J Chem Technol Biotec, 2010, 85(11): 1522-1527.
- [45] Shigeru Kohtani, Misa Tomohiro, Kunihiro Tokumura, et al. Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydro-carbons over pure and Ag-loaded BiVO<sub>4</sub> photocatalysts
   [J]. Appl Catal B: Envir, 2005, 58(3/4): 265-272.
- [46] Shan L W, Mi J B, Dong L M, et al. Enhanced photocatalytic properties of silver oxide loaded bismuth vanadate[J]. Chin J Chem Engin, 2014, 22: 909-913.
- [47] David B Ingram, Phillip Christopher, Suljo Linic, et al. Predictive model for the design of plasmonic metal/semiconductor composite photocatalyst[J]. Acs Catal, 2011, 1(10): 1441-1447.
- [48] Lin X P, Xing J C, Huang F Q. Photocatalytic activities of heterojunction semiconductors Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>: a strategy for the design of efficient combined photocatalysts
  [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(49): 18288-18293.
- [49] Long M C, Cai W M. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of p-n heterojunction composties [M]. New York, Nova Publisher, 2009.

# Preparation of Ag-BiVO<sub>4</sub> Composite and Its Photocatalytic Oxidation Mechanism

WU Chun-hong, FANG Yan-fen, ZHAO Ping, YANG Jian, JIA Man-ke, HUANG Ying-ping\*

(1. Collaborative Innovation Center for Geo-Hazards and Eco-Environment in Three Gorges Area, Hubei province, China Three Gorges University, YiChang, 443002, China;

2. China Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, YiChang, 443002, China)

Abstract: It is reported that, as an excellent visible light photocatalyst, the photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub> was seriously restricted due to the low efficiency of charge separation and surface adsorption capacity. One step hydrothermal method was used to prepare Ag-BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst, which was detailedly characterized by X-ray diffraction(XRD), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning electron microscope(SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscope(DRS), photoluminescence(PL) and brunauer-emmett-teller(BET). The results showed that both Ag and Ag<sub>2</sub>O coexsit on the surface of BiVO<sub>4</sub>. The photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub> and Ag-BiVO<sub>4</sub> catalyst was evaluated by the degradation of Rhodamine B (RhB) and Salicylic acid (SA) under visible-light ( $\lambda \ge 420$  nm). It was illustrated that the optimal catalytst Ag-BiVO<sub>4</sub>(1.44% Ag doping amount) could significantly promote the visible-light photocatalytic performation. Adsorption experiments indicated the presence of Ag greatly strengthened the adsorption of RhB on the surface of the photocatalyst. Further experiments showed that the high-efficiently photocatalytic performance of Ag-BiVO<sub>4</sub> derived from the coordination of Ag<sub>2</sub>O and Ag, and Ag<sub>2</sub>O played an leading role due to the information of p-n heterojunction with BiVO<sub>4</sub>. Key words: Ag-BiVO<sub>4</sub>; p-n hetero-junction composites; photocatalysis mechanism

# 欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内 外公开发行的学术刊物.主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果.辟有学术论文、研究简报、 研究快报及进展评述等栏目.内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化 反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等.工业催化过程中均相催化 剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选 与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎.读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、 研究生、高等院校化学系和化工系师生.欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元.

本刊为国内外公开发行.中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06. 邮发代号: 54-69. E-mail 信 箱: FZCH@ licp. cas. cn 网址: www.jmcchina. org 通过兰州市邮局发行.亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部 邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088.