

Tb 改性 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂的 制备及性能研究

刘景景, 张泽兰, 赵 伟

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 采用液相沉淀法制备了不同 Tb 含量的 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂, 利用 XRD、EDS 等对催化剂进行了表征。以罗丹明 B 为目标降解污染物, 采用单因素试验研究了 Tb 含量、光催化时间、催化剂用量、罗丹明 B 浓度等因素对样品光降解率的影响, 并采用正交试验确定出最优方案。结果表明, 纯钒酸铋为单斜晶型 BiVO_4 ; Tb 含量为 2%、4% 的样品是单斜 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 混合相; Tb 含量为 6% ~ 12% 的样品是单斜相 BiVO_4 /四方相 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 混合相, 这说明引入稀土 Tb 能够促使 BiVO_4 由单斜相转化为四方相。与纯 BiVO_4 相比, 所有含 Tb 的 BiVO_4 样品的光降解率显著提高, 且 Tb 元素的最佳含量(摩尔分数)为 10%。在罗丹明 B 浓度为 5 mg/L, 催化剂用量为 25 mg, 光催化时间为 2 h 时, 10% 样品的光降解率高达 100%, 其光催化性能提高的原因可归因于稀土 Tb 的电子捕获效应以及形成的单斜相 BiVO_4 /四方相 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 混相 p-n 异质结, 有效提高了光生载流子的分离与传输, 大大降低了电子-空穴对的复合, 在污染废水处理方面具有极大的潜力和应用价值。

关键词: BiVO_4 ; Tb; 光催化; 降解; 液相沉淀

中图分类号: TF841.3, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)04-0039-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.04.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Synthesis and properties of Tb modified $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ composite photocatalysts

Liu Jingjing, Zhang Zelan, Zhao Wei

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ composite photocatalysts with different contents of Tb were prepared by liquid phase precipitation method, and the catalysts were characterized by XRD and EDS. The photocatalytic performance of the photocatalysts was evaluated by degradation of rhodamine B under irradiation of the simulated sunlight. The effects of Tb content, photocatalytic time, catalyst dosage, rhodamine B concentration on the photodegradation efficiency of the samples were studied by single factor experiments, and the optimal scheme was determined by orthogonal tests. The results show that the pure BiVO_4 belongs to monoclinic phase, and the samples with Tb content of 2% and 4% are mixture of monoclinic $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ phases. The samples with Tb content of 6% ~ 12% are mixture of monoclinic BiVO_4 /tetragonal $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ phases. It indicates that the introduction of Tb can promote the transformation of BiVO_4 from monoclinic phase to tetragonal phase. Compared with that of the pure BiVO_4 , the photodegradation efficiency of all samples containing Tb is improved greatly, and the optimal molar fraction of Tb is 10%. At the rhodamine B concentration of 5 mg/L, the catalyst dosage of 25 mg, and the photocatalytic time of 2 h, the photodegradation efficiency of the sample with 10% Tb can reach

收稿日期: 2021-06-04

基金项目: 四川省大学生创新创业训练计划项目(其他); 攀枝花学院大学生创新创业训练计划项目(其他)。

作者简介: 刘景景(1986-), 女, 河南三门峡人, 讲师, 博士, 主要从事功能材料研究, Email: jingjingliu8610@163.com。

100%. The improved photocatalytic performance may be attributed to the electron capture effect of Tb and the formation of monoclinic BiVO_4 /tetragonal BiVO_4 / BiOCl miscible p-n heterostructures, which effectively improve the separation and transmission of photoinduced carriers and suppress the recombination of electron-hole pairs. It has great potential and application value in the treatment of polluted wastewater.

Key words: BiVO_4 , Tb, photocatalytic, degradation, liquid phase precipitation

0 引言

环境污染和能源短缺问题日益严峻, 钒酸铋(BiVO_4)因其具有良好的可见光催化活性, 被认为是一种非常有前景的太阳能驱动的光催化材料^[1-2]。钒酸铋主要有三种晶型, 其中单斜相 BiVO_4 由于较窄的能隙(约 2.4 eV)以及特殊的电子结构显示出更高的可见光催化活性^[3-4]。但由于纯 BiVO_4 的光生载流子极易快速复合, 其光催化效率较低, 限制了实际应用。过去的几十年中, 研究者主要通过元素掺杂、贵金属沉积以及半导体复合等方式^[5-10] 对 BiVO_4 进行改性, 以通过构筑复合材料促进光生电子-空穴的有效分离, 进而提高其光催化性能。

稀土元素由于具有独特的 4f 电子构型被认为是提高 BiVO_4 光催化活性的有效改性剂。目前, 文献报道的改性钒酸铋的稀土元素主要有 Gd ^[11-13], Eu ^[14-17], Nd ^[18-22], Ce ^[23-26], Sm ^[27-30] 等, 且制备方法以水热法居多, 而对于 Tb 元素改性钒酸铋光催化材料的研究相对较少^[31]。笔者通过采用简单的液相沉淀法制备出不同含量 Tb 改性的 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 光催化剂, 对所制备材料的结构和光催化性能进行了研究, 以期实现低成本获得高催化性能的钒酸铋基光催化材料。

1 试验部分

1.1 主要试剂

硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 偏钒酸铵(NH_4VO_3 , 分析纯), 三氯化铋(TbCl_3 , 分析纯), 浓硝酸(分析纯), 氢氧化钠(分析纯), 无水乙醇(分析纯), 罗丹明 B(分析纯), 均购自上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 钒酸铋光催化剂样品的制备

本试验以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 作为制备 BiVO_4 的主要原料, 以 TbCl_3 作为 Tb 源, 按照 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4VO_3 的摩尔比为 1 : 1, 各取 18 mmol, 分别溶解在 1 mol/L 的硝酸溶液(得到溶液 A)和 0.2 mol/L 的氢氧化钠溶液(得到溶液 B)中。

配制 0.36 mmol/mL TbCl_3 溶液(溶液 C)。将 A 溶液缓慢滴加到搅拌中的 B 溶液中, 滴加完后, 再将 C 溶液滴加到上述混合溶液中(加入量分别为 0、1、2、3、4、5、6 mL, 分别对应 Tb 摩尔含量为 0%、2%、4%、6%、8%、10%、12%), 持续搅拌 30 min, 用 NaOH 溶液调节 pH 至中性, 于 75 °C 恒温条件下反应 1 h, 冷却抽滤, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤 3 次以上, 于 110 °C 烘箱中干燥 3 h。再将样品在 500 °C 下煅烧 4 h, 冷却后用研钵研细, 即制得不同 Tb 含量的 BiVO_4 光催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射(D8, Bruker)对样品的结构进行分析, 衍射靶是 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.150\ 56\ \text{nm}$), 功率为 40 kV×50 mA, 采样宽度为 0.05°, 扫描角度(2θ)范围为 10°~90°, 测试在室温(25 °C)下进行; 采用扫描电子显微镜(含能谱仪)(TESCAN, 牛津仪器科技(上海)有限公司)对样品的元素成分分析; 采用紫外可见分光光度计(TU-1810, 北京普析通用仪器有限责任公司)测试光催化反应后罗丹明 B 溶液上层清液的吸光度, 计算光降解效率; 所有样品置于模拟太阳光下进行降解反应。

1.4 光催化测试

光催化性能通过降解罗丹明 B 溶液进行测试, 取适量催化剂置于 20 mL 罗丹明 B 溶液中, 在黑暗处搅拌 30 min, 以达到吸附/脱附平衡。将样品置于模拟太阳光下进行光降解, 光解结束后取出罗丹明 B 溶液, 离心分离后用紫外-可见分光光度计测定上层清液的吸光度, 并计算光降解率 D 。

$$D = (1 - C/C_0) \times 100\% = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

式中, C_0 为罗丹明 B 的初始浓度, mol/L; C 为光照反应 t 时间后的浓度, mol/L; A_0 为罗丹明 B 溶液的初始吸光度; A 为光照反应 t 时间后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是不同 Tb 含量改性的 BiVO_4 样品的 XRD 图谱。将此谱图分别与 BiVO_4 的单斜标准衍

射卡片 (JCPDS NO.14-0688) 以及四方标准衍射卡片 (JCPDS NO.14-0133) 对比,发现衍射峰匹配较好,纯 BiVO₄ 样品在 18.77、18.99、28.99、34.73、35.36、40.01、46.71、47.34、49.95、50.36、53.22、53.31、54.53、56.18、58.47 等角度出现典型的特征峰,而这些衍射峰为单斜晶型 BiVO₄ 的特征峰,说明所制备的纯 BiVO₄ 样品为单斜晶型。Tb 含量为 2% 和 4% 的样品除具有上述单斜晶型的特征衍射峰之外,还在 12.06、24.21、25.74、32.46、33.42、34.79、36.52、46.71、48.34、53.32、58.57 等角度出现氯氧化铋(BiOCl)的特征衍射峰,说明 Tb 含量为 2% 和 4% 的样品主要是单斜晶型 BiVO₄ 与 BiOCl 组成的混合相;而 Tb 含量为 6%、8%、10%、12% 的四个样品除具有单斜晶型 BiVO₄、BiOCl 特征峰外,还在 18.36、24.33、32.63、34.81、39.62、43.85、47.14、48.37、49.92 等角度出现四方晶型 BiVO₄ 的特征峰,说明这四个样品主要是单斜 BiVO₄、四方 BiVO₄ 和 BiOCl 的混合相。

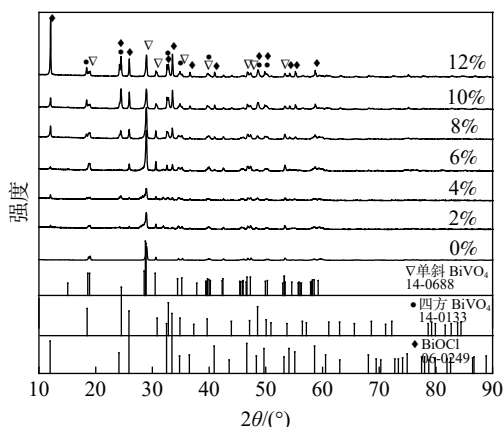


图1 不同 Tb 含量改性的 BiVO₄ 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of BiVO₄ samples with different Tb contents

以上结果表明,不同含量 Tb 元素的加入对钒酸铋的晶型结构有一定影响,随着 Tb 含量的增加,四方晶型 BiVO₄ 的比例逐渐提高,说明 Tb 含量的增加更加稳定了 BiVO₄ 的四方晶型结构。样品中 BiOCl 的存在是由于所用稀土 Tb 源为 TbCl₃,随着 Tb 元素含量的增加,产物中 BiOCl 的比例逐渐提高。BiOCl 作为一种 p 型半导体光催化剂,由于具有层状结构、优异的光和电磁性能等而表现出良好的光催化活性^[32]。因此,样品中 BiOCl 的存在可与 BiVO₄ 之间生成异质结构,有效促进光生电子-空穴对的分离,从而增强 BiVO₄ 的光催化活性^[32-33]。对

比 XRD 图谱,并未发现明显的 Tb 及其他形态化合物的衍射峰,分析原因可能是由于产物含量较低,不在 XRD 分析仪的检测范围之内^[34]。

为进一步确定所制备的样品中掺入了 Tb 元素,将 Tb 含量为 10% 的 BiVO₄ 样品通过 EDS 进行表征,如图 2 所示。从图 2 可以看出,样品中出现了明显的 Bi、V、O 元素特征峰,与 BiVO₄ 中的元素相对应。此外,还观察到了 Tb 元素的特征峰,证实了所制备的 BiVO₄ 样品中成功掺入 Tb 元素。在光谱图还发现了 C 与 Au 元素的特征峰,这是由于在测试时用于固定样品的胶带与镀金层所致,可忽略。

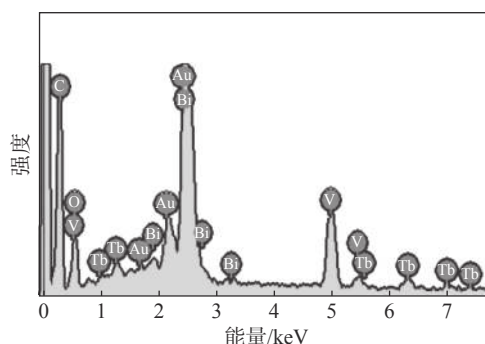


图2 10% Tb 含量的 BiVO₄ 样品的 EDS 谱
Fig. 2 EDS spectrum of BiVO₄ sample with 10% Tb

2.2 催化性能

2.2.1 单因素试验

为了探究 Tb 改性 BiVO₄ 样品的光催化降解效果,本试验将所有样品在模拟太阳光照射下,以罗丹明 B(RhB)染料为目标降解污染物,进行光催化性能测试。研究了 Tb 含量、光催化时间、催化剂用量、罗丹明 B 浓度对光降解率的影响。

1) Tb 含量对 BiVO₄ 样品光催化性能的影响

取 15 mg/L 罗丹明 B 溶液 20 mL,分别加入 Tb 含量(摩尔分数)为 0%、2%、4%、6%、8%、10%、12% 的 BiVO₄ 样品 20 mg,在模拟太阳光下经光催化反应 1 h 后,测定溶液的吸光度,并计算降解率。图 3 是不同 Tb 含量样品对 15 mg/L 罗丹明 B 溶液光催化 1 h 的降解率趋势。由图 3 可知,随 Tb 含量的增加,样品的光降解率呈现出先增大后降低的趋势,与纯钒酸铋相比,所有含铋 BiVO₄ 样品的光降解率显著提高。当 Tb 含量在 6% 以下时,其光降解率增加幅度较小,从 Tb 含量为 2% 的 27.20% 提高至 6% 的 54.54%,当 Tb 含量超过 6% 时,其光降解率迅速提升至 10% 的 93.72%,降解率达到最大值,进一步增加 Tb 含量,其降解率有所下降。以上结

果表明, Tb 元素的引入有助于提高钒酸铋的光催化性能, 且 Tb 含量的最佳值为 10%, 因此, 之后的单因素试验选取 Tb 含量为 10% 的样品作为研究对象。

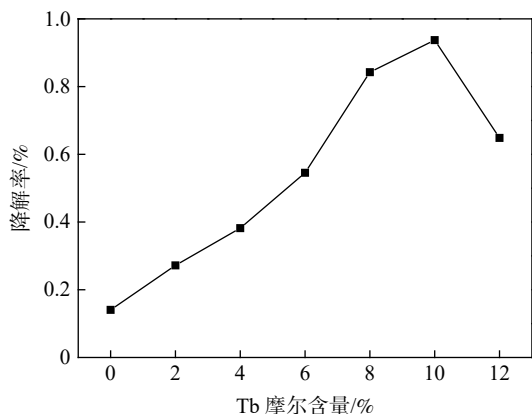


图3 不同 Tb 含量 BiVO_4 样品对 15 mg/L 罗丹明 B 溶液光催化 1 h 的降解率

Fig. 3 The photodegradation ratio of 15 mg/L rhodamine B solution by the BiVO_4 samples with different Tb contents for 1 h

2) 光催化时间对 BiVO_4 样品光催化性能的影响

以 Tb 含量为 10% 的样品为研究对象, 在罗丹明 B 浓度为 15 mg/L、催化剂用量为 20 mg 的条件下, 探究不同光催化时间对光降解率的影响, 试验结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着光催化反应时间的增加, 样品对罗丹明 B 的降解率呈现出先增加后平稳的趋势。其中光催化反应 0.5 h 时的降解率为 53.70%, 1.5 h 时的降解率提高至 98.05%, 继续延长反应时间至 2 h, 降解率提高较少, 优选反应时间为 1.5 h。

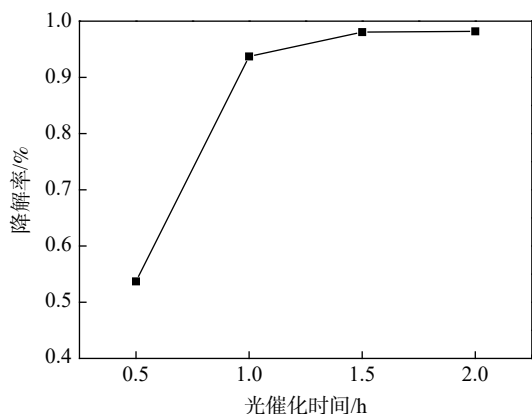


图4 Tb 含量为 10% 的样品对 15 mg/L 罗丹明 B 溶液在不同光催化时间的降解率

Fig. 4 The photodegradation ratio of 15 mg/L rhodamine B solution by the BiVO_4 samples with 10% Tb for different irradiation time

3) 催化剂用量对 BiVO_4 样品光催化性能的影响

在罗丹明 B 浓度为 15 mg/L、光催化时间为

1.5 h 的试验条件下, 进一步探究不同催化剂用量 (10、15、20、25 mg) 对光降解率的影响, 试验结果如图 5 所示。

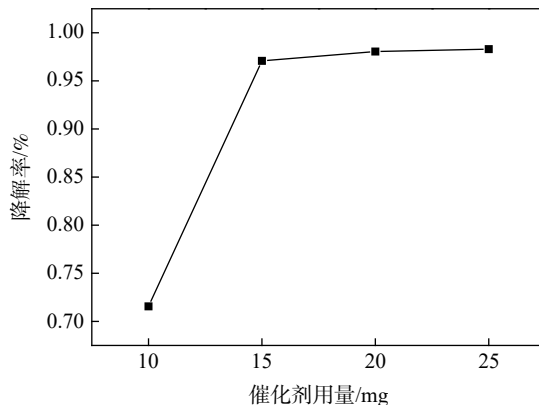


图5 不同用量的 Tb 含量为 10% 的样品对 15 mg/L 罗丹明 B 溶液光催化 1.5 h 的降解率

Fig. 5 The photodegradation ratio of 15 mg/L rhodamine B solution by different dosages of BiVO_4 with 10% Tb for 1.5 h

由图 5 可知, 随着催化剂用量的增加, 样品对罗丹明 B 的降解率也呈现出先增加后平稳的趋势。当催化剂用量为 10 mg 时, 对罗丹明 B 的降解率为 71.56%, 催化剂用量增加至 15 mg 时, 光催化效率大幅提升, 为 97.08%, 当催化剂用量增加至 20 mg 时, 光降解率可达 98.05%, 进一步增加催化剂用量, 催化效率变化甚微。优选催化剂用量为 20 mg。

4) 罗丹明 B 浓度对 BiVO_4 样品光催化性能的影响

在催化剂用量为 20 mg、光催化时间为 1.5 h 的试验条件下, 进一步探究罗丹明 B 浓度对光降解率的影响, 试验结果如图 6 所示。

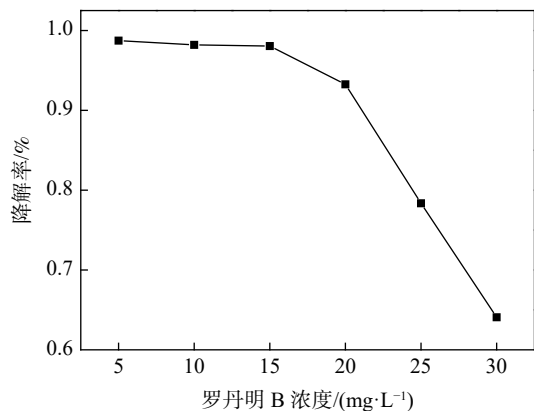


图6 Tb 含量为 10% 的样品对不同浓度罗丹明 B 溶液光催化 1.5 h 的降解率

Fig. 6 The photodegradation ratio of rhodamine B solutions with different concentrations by BiVO_4 sample with 10% Tb for 1.5 h

由图 6 可知, 样品对罗丹明 B 的降解率随溶液浓度的增大而逐渐降低。当罗丹明 B 浓度为 5 mg/L 时, 其光降解率可达 98.73%, 浓度在 5 ~ 20 mg/L 时, 其光降解率均在 93% 以上; 超过 20 mg/L 时, 其光降解率下降较快。表明该催化剂样品对 20 mg/L 以下的罗丹明 B 溶液具有较好的光催化效果。

2.2.2 正交试验

BiVO₄ 样品的光降解率作为试验过程的主要考察指标, 影响样品光催化性能的主要因素有罗丹明 B 浓度、催化剂用量、光催化时间等, 为探究各因素对考察指标影响的重要性, 采用 L₁₆(4⁵) 正交表对 Tb 含量为 10% 的样品进行了三因素四水平正交试

验, 确定的因素与水平如表 1 所示。其中罗丹明 B 浓度分别为 5、10、15、20 mg/L; 催化剂用量分别为 10、15、20、25 mg; 光催化时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0 h, 正交试验方案及结果见表 2。

表 1 正交试验因素及水平
Table 1 Orthogonal test factors and levels

水平	因素A: 罗丹明B 浓度/(mg·L ⁻¹)	因素B: 催化剂 用量/mg	因素C: 光催化 时间/h
1	5	15	2.0
2	10	20	1.5
3	15	10	1.0
4	20	25	0.5

表 2 L₁₆(4⁵) 正交试验方案及结果
Table 2 L₁₆(4⁵) orthogonal test schemes and results

试验号	因素A	因素B	空列	因素C	空列	降解率/%
1	1(5)	1(15)	1	1(2.0)	1	99.16
2	1(5)	2(20)	2	2(1.5)	2	98.73
3	1(5)	3(10)	3	3(1.0)	3	98.20
4	1(5)	4(25)	4	4(0.5)	4	97.03
5	2(10)	1(15)	2	3(1.0)	4	78.37
6	2(10)	2(20)	1	4(0.5)	3	69.03
7	2(10)	3(10)	4	1(2.0)	2	89.32
8	2(10)	4(25)	3	2(1.5)	1	99.32
9	3(15)	1(15)	3	4(0.5)	2	39.88
10	3(15)	2(20)	4	3(1.0)	1	93.72
11	3(15)	3(10)	1	2(1.5)	4	71.56
12	3(15)	4(25)	2	1(2.0)	3	99.07
13	4(20)	1(15)	4	2(1.5)	3	87.19
14	4(20)	2(20)	3	1(2.0)	4	96.63
15	4(20)	3(10)	2	4(0.5)	1	26.23
16	4(20)	4(25)	1	3(1.0)	2	74.85
k ₁	0.98	0.76	0.79	0.96	0.80	
k ₂	0.84	0.90	0.76	0.89	0.76	
k ₃	0.76	0.71	0.84	0.86	0.88	
k ₄	0.71	0.93	0.92	0.58	0.86	
R	0.27	0.21	0.16	0.38	0.13	

由极差分析可知, $R_C > R_A > R_B$, 因此三个因素从主到次的顺序为: 光催化时间, 罗丹明 B 浓度, 催化剂用量。对于优方案的确定, 考虑到试验指标光降解率值越大越好, 故应选取每个因素的 k 中最大的

值对应的水平。由于 A 因素列 $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$, B 因素列 $k_4 > k_2 > k_1 > k_3$, C 因素列 $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$, 因此, 优方案为 A₁B₄C₁, 即罗丹明 B 浓度 5 mg/L, 催化剂用量 25 mg, 光催化时间 2 h。该方案未出现在正交表中,

通过进一步试验验证,得到该条件下的光降解率高达 100%,这表明该催化剂样品在在污染废水处理方面具有极大的潜力和应用价值。

2.2.3 催化机理

根据不同 Tb 含量的样品对罗丹明 B 的光催化效率可知,所有含 Tb 样品的光催化性能均优于纯 BiVO_4 ,这说明稀土 Tb 元素对促进电子捕获和电子转移起着重要作用,有助于电子-空穴的分离^[15]。根据 XRD 分析结果可知,随着 Tb 含量的增加,样品中四方相钒酸铋和 BiOCl 的物相逐渐增多,最终形成了 Tb^{3+} 单斜 BiVO_4 /四方 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 混相 p-n 异质结体系,这些异质结的存在有效提高了光生载流子的分离与传输^[31-33],因此 Tb 含量为 8%~10% 的样品光催化效率明显优于其他低含量样品。其光催化机理可能为:当复合光催化剂受可见光辐射后, BiVO_4 被激发,从而生成光生电子和空穴,在内建电场的作用下,空穴转移至 BiOCl 的价带上,而价带上的电子则迁移至 BiVO_4 的导带上,实现了光生电荷的有效分离,降低了电子-空穴对的重合,并延长了载流子的寿命,从而使光催化活性显著提高。 BiOCl 价带上的空穴可直接氧化 RhB 分子,光生电子则被催化剂表面吸附的分子 O_2 所捕获,形成 $\cdot\text{O}_2^-$,从而实现对 RhB 的降解^[33]。但当 Tb 含量超过 10% 时,样品的光催化效率又有所下降,这可能是由于体系中形成了更多的 BiOCl ,而 BiOCl 的能隙较宽,约为 3.3 eV^[33],体系中更高含量的 BiOCl 将不

利于可见光的吸收,因此光催化效率呈下降趋势。

3 结论

通过简单的液相沉淀法制备了不同 Tb 含量的 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂,考察了样品在模拟太阳光照射下的光催化降解性能。结论如下:

1) XRD 分析结果表明,引入稀土 Tb 能够促使 BiVO_4 由单斜相转化为四方相。由于所用 Tb 源为 TbCl_3 ,随着 Tb 含量的增加,样品中 BiOCl 的比例逐渐提高。

2) 单因素试验结果表明,所有含 Tb 样品对罗丹明 B 的光降解率优于纯 BiVO_4 ,且 Tb 元素的最佳含量(摩尔分数)为 10%。光降解率随催化时间的延长以及催化剂用量的增加呈现出先增加后平稳的趋势,且随罗丹明 B 浓度的增加而降低。样品对 20 mg/L 以下的罗丹明 B 溶液具有较好的降解效果,降解率均在 93% 以上。

3) 正交试验结果表明,影响光降解率的三个因素从主到次为:光催化时间>罗丹明 B 浓度>催化剂用量。在罗丹明 B 浓度为 5 mg/L,催化剂用量为 25 mg,光催化时间为 2 h 时,10% 样品的光降解率高达 100%,其光催化性能提高的原因可归因于稀土 Tb 的电子捕获效应以及形成的单斜相 BiVO_4 /四方相 $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ 混相 p-n 异质结,有效提高了光生载流子的分离与传输,大大降低了电子-空穴对的复合。

参考文献

- [1] Kudo A, Ueda H K, Mikami I. Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 53(3-4): 229-230.
- [2] Monfort O, Plesch Gustav. Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: A short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 19362-19379.
- [3] 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[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(49): 11459-11467.
- [4] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4624-4628.
- [5] Zhu Z, Yang C X, Hwang Y T, et al. Fuel generation through photoreduction of CO_2 on novel Cu/BiVO_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 130: 110955.
- [6] Tayebi M, Lee B K. The effects of W/Mo-co-doped BiVO_4 photoanodes for improving photoelectrochemical water splitting performance[J]. *Catalysis Today*, 2021, 361: 183-190.
- [7] Wang L Y, Bian Z Y. Photocatalytic degradation of paracetamol on $\text{Pd}-\text{BiVO}_4$ under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*,

2020, 239: 124815.

- [8] Li Z L, Jin C Y, Wang M, *et al.* Novel rugby-like g-C₃N₄/BiVO₄ core/shell Z-scheme composites prepared via low-temperature hydrothermal method for enhanced photocatalytic performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 232: 115937.
- [9] Wang Y L, Yu D, Wang W, *et al.* Synthesizing Co₃O₄-BiVO₄/g-C₃N₄ heterojunction composites for superior photocatalytic redox activity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116562.
- [10] Wang Min, Zhu Tong, Lv Chunmei. BiVO₄ photocatalytic and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
(王敏, 朱彤, 吕春梅. 钒酸铋光催化剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.)
- [11] Xu H, Wu C D. Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare earth-loaded BiVO₄ catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256: 597–602.
- [12] Luo Y Y, Tan G Q, Dong G H, *et al.* A comprehensive investigation of tetragonal Gd-doped BiVO₄ with enhanced photocatalytic performance under sun-light[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 156–165.
- [13] Orona-Návar C, Levchuk I, Moreno-Andrés J, *et al.* Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and bacteria inactivation from urban wastewater effluents by UVA-LED photocatalysis with Gd³⁺ doped BiVO₄[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104540.
- [14] Zhang Aiping, Zhang Jinzhi. Synthesis and activities of Ln-doped BiVO₄(Ln=Eu, Gd and Er) photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(11): 2040–2047.
(张爱平, 张进治. Ln掺杂BiVO₄(Ln=Eu, Gd, Er)光催化剂的制备和活性研究[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(11): 2040–2047.)
- [15] Zhang A P, Zhang J Z. Effects of europium doping on the photocatalytic behavior of BiVO₄[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173: 265–272.
- [16] Pei Z Z, Jia H, Zhang Y L, *et al.* A one-pot hydrothermal synthesis of Eu/BiVO₄ enhanced visible-light-driven photocatalyst for degradation of tetracycline[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20: 3053–3059.
- [17] Liao Rui, Huang Heyan, Li Yuanli, *et al.* Preparation, crystal structure and spectral properties of bismuth vanadate nanocrystals doped with rare earth ions[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(5): 739–744.
(廖蕊, 黄鹤燕, 李园利, 等. 稀土离子掺杂钒酸铋纳米晶的制备、晶体结构特征及光谱性质[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 739–744.)
- [18] Luo Y Y, Tan G Q, Dong G H, *et al.* Effects of structure, morphology, and up-conversion on Nd-doped BiVO₄ system with high photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(2): 3259–3268.
- [19] Monfort O, Sfaelou S, Satrapinskyy L, *et al.* Comparative study between pristine and Nb-modified BiVO₄ films employed for photoelectrocatalytic production of H₂ by water splitting and for photocatalytic degradation of organic pollutants under simulated solar light[J]. *Catalysis Today*, 2017, 280: 51–57.
- [20] Wang Weixuan, Chen Ruizhi, Wu Ping, *et al.* Photocatalytic properties of Nd³⁺-doped heterojunction ms/tz-BiVO₄ under visible light[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(2): 75–78, 82.
(王伟玄, 陈睿智, 伍平, 等. Nd³⁺掺杂ms/tz-BiVO₄可见光催化性能研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(2): 75–78, 82.)
- [21] Chen R Z, Wang W X, Jiang D M, *et al.* Hydrothermal synthesis of Nd³⁺-doped heterojunction ms/tz-BiVO₄ and its enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 117: 28–35.
- [22] Xu Jingwei, Li Zheng, Wang Zepu, *et al.* Morphology and photocatalytic performance regulation of Nd³⁺-doped BiVO₄ with staggered band structure[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(7): 789–795.
(徐晶威, 李政, 王泽普, 等. 交错能带结构铈掺杂钒酸铋形貌与光催化性能调控[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(7): 789–795.)
- [23] Wetchakun N, Chaiwichain S, Inceesungvorn B, *et al.* BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(7): 3718–3723.
- [24] Xu J, Wang W Z, Wang J, *et al.* Controlled fabrication and enhanced photocatalytic performance of BiVO₄@CeO₂ hollow microspheres for the visible-light-driven degradation of rhodamine B[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 529–537.
- [25] Gu S N, Li W J, Wang F Z, *et al.* Synthesis of buckhorn-like BiVO₄ with a shell of CeO₂ nanodots: Effect of heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 170–171: 186–194.

- [26] Gu S N, Li W J, Wang F Z, *et al.* Substitution of $\text{Ce}^{(\text{III},\text{IV})}$ ions for Bi in BiVO_4 and its enhanced impact on visible light-driven photocatalytic activities[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6: 1870–1881.
- [27] Cao Baowei. Controllable synthesis and photocatalytic activities research of bismuth vanadate[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2014.
(曹保卫. 钒酸铋基半导体光催化剂的水热合成光催化性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.)
- [28] Luo Y Y, Tan G Q, Dong G H, *et al.* Structural transformation of Sm^{3+} doped BiVO_4 with high photocatalytic activity under simulated sun-light[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 505–511.
- [29] Zhu S W, Li Q G, Huttula M, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of BiVO_4 microspheres with mixed crystal phase and Sm^{3+} -doped BiVO_4 for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 1679–1693.
- [30] Gu S N, Li W J, Bian Y Z, *et al.* Highly-visible-light photocatalytic performance derived from a lanthanide self-redox cycle in $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ (Ln: Sm, Eu, Tb) redox heterojunction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(34): 19242–19251.
- [31] Wang Y, Liu F Y, Hu Y J, *et al.* Microwave synthesis and photocatalytic activity of Tb^{3+} doped BiVO_4 microcrystals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 483: 307–313.
- [32] Ma X M, Ma Z, Liao T, *et al.* Preparation of $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ heterojunction photocatalyst by in-situ transformation method for norfloxacin photocatalytic degradation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 68–74.
- [33] Song L J, Pang Y Y, Zheng Y J, *et al.* Design, preparation and enhanced photocatalytic activity of porous $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ microspheres via a coprecipitation-hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 375–382.
- [34] Liu Jingjing. Preparation and performance of manganese dioxide/bismuth vanadate composite photocatalysts[J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(4): 644–651.
(刘景景. 二氧化锰/钒酸铋复合光催化剂的制备及性能[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(4): 644–651.)

编辑 杨冬梅

攀钢加快推进钛合金型材开发

(8月18日消息)攀钢研究院钛金属技术研究所与嘉德精工精诚合作,日前顺利完成TC4钛合金辊弯成型试验,成功开发出某型梁结构件,并在“先进有色金属材料及应用技术”领域联合申报了四川省高新技术重点项目。

在国家对新一代高端材料的迫切需求下,新材料产业迎来了新的发展机遇,钛及钛合金材料和产品成为重点关注对象。攀钢作为国内钛资源开发龙头企业,把先进功能材料和先进产品开发放在首位。今年初,攀钢研究院在钛金属技术研究所专门成立项目组,着力开发钛合金型材产品。这种钛合金型材产品可广泛应用于航空、化工、核电、汽车等重点领域。其中的辊弯钛合金型材产品,可替代钢制铸件,用于重大装备结构支撑件的导轨、支撑梁等,能够有效实现轻量化,提高产品机动性和抗打击能力。

目前,项目组针对钛合金成型工艺技术难题,开发了钛合金专用热成型试验夹具,完成了热弯成型试验,得到了钛合金热成型相关关键工艺参数。结合有限元计算工具,项目组还完成了仿真与试验对标,为后续复杂工艺的开发和研制,提供了有利的试验保障条件和理论分析基础。

相关专家认为,采用辊弯成型工艺生产钛合金型材,将极大提高生产效率,对节能减排具有积极作用。

(郑帮智 供稿)