

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.02.021

化学溶液法制备 BiVO_4 纳米晶及其结构、 形貌及光谱性质研究

王捷琳, 廖蕊, 李园利, 潘小琴, 黄鹤燕, 郭宝刚, 刘海峰, 谢瑞士
(西南科技大学 材料科学与工程学院 分析测试中心, 绵阳 621010)

摘要: 采用安全、绿色、节能的化学溶液法合成了 BiVO_4 纳米晶. 通过改变反应体系的 pH 值, 来调控纳米晶生长的动力学因素, 探索不同结构、形貌和尺寸的纳米晶的形成机制及光谱性质的变化规律. 结果表明, 在酸性条件, 四方相 BiVO_4 为热稳定相. 但在弱碱条件, 由于热动力学, 反应趋向于形成单斜相 BiVO_4 . 在强碱条件, 单斜相 BiVO_4 的特征衍射峰强度降低. 在不同 pH 值条件下合成的 BiVO_4 纳米晶的晶粒尺寸均处于纳米量级. 在化学合成过程中, 体系的 pH 值对样品形貌的形成起着十分关键的作用. 由于 Bi^{3+} 离子的水解作用, 使其可以在不同的 pH 值条件下以不同的形式存在, 导致在合成 BiVO_4 过程中具有不同的合成路径, 进而使得在不同 pH 值条件下合成的 BiVO_4 样品具有不同的形貌特征. 采用 Raman 光谱研究了不同 BiVO_4 纳米晶的局部结构, 在 326 和 363 cm^{-1} 的峰对应于 VO_4^{3-} 四面体的反对称和对称弯曲振动, 在 712 和 828 cm^{-1} 的峰对应于 V-O 的对称和反对称拉伸振动. 不同 BiVO_4 纳米晶在紫外和可见光区均有明显吸收, 而其吸收边界的急剧下降推断是由于半导体的带间跃迁造成的. 不同晶相 BiVO_4 纳米晶的吸收带边有明显的不同, 表明随着晶相的改变, 样品内部电子结构发生了变化. 在 $\text{pH}=3$ 时合成的 BiVO_4 纳米晶的发光峰强度最低, 表明该复合催化剂的电子空穴复合效率最低, 暗示其光催化活性较高.

关键词: 化学溶液法; BiVO_4 ; 晶体结构; 光谱性质

中图分类号: O649.1; O433.4

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2020)02-0341-07

Structural, morphological and spectral properties of BiVO_4 nanocrystals fabricated by a chemical protocol

WANG Jie-Lin, LIAO Rui, LI Yuan-Li, PAN Xiao-Qin, HUANG He-Yan,
GUO Bao-Gang, LIU Hai-Feng, XIE Rui-Shi

(Analytical and Testing Center, School of Materials Science and Engineering,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: BiVO_4 nanocrystals were synthesized via a safe, green and energy-saving chemical protocol. The growth of the nanocrystals was regulated by changing the pH value of the reaction system. Furthermore, the formation mechanism and variation of spectral properties of the nanocrystals with different structures were explored. The results show that tetragonal BiVO_4 is a thermally stable phase in acidic

收稿日期: 2019-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51502249); 西南科技大学科研基金(17LZX543, 18LZX524); 西南科技大学大学生创新基金项目(CX18-014)

作者简介: 王捷琳(1997-), 女, 四川内江人, 本科生, 从事功能材料研究. E-mail: w-jl@foxmail.com

通讯作者: 谢瑞士. E-mail: rxie@foxmail.com

conditions. However, in weak alkaline conditions, the reaction tends to form monoclinic phase BiVO_4 due to thermodynamics. In the strong alkaline conditions, the diffraction peak intensity of monoclinic BiVO_4 decreases. All BiVO_4 nanocrystals synthesized at different pH values are in the nanoscale. In the process of chemical synthesis, the pH value of the system plays a key role in the formed morphology of the sample. Bi^{3+} ions can exist in different forms at different pH values by hydrolysis, resulting in the synthesis routes of BiVO_4 are different. And it makes BiVO_4 samples synthesized at different pH conditions showing different structures. Raman spectroscopy was used to study the local structure of different BiVO_4 nanocrystals. The peaks at 326 and 363 cm^{-1} are corresponded to the antisymmetric and symmetric bending vibrations of VO_4^{3-} tetrahedron, while the peaks at 712 and 828 cm^{-1} are corresponded to the symmetric and antisymmetric tensile vibrations of V-O, respectively. Different BiVO_4 nanocrystals have obvious absorption in the ultraviolet and visible regions, and the transition leads to the sharp decrease in the absorption boundary. The absorption band edge of BiVO_4 nanocrystals with different crystal phases are obviously different, indicating that the internal electronic structure of the sample changes obviously. When the pH value is 3, the intensity of the luminescent peak of BiVO_4 nanocrystal is the lowest, indicating that the material has the lowest electron-hole recombination efficiency, and suggesting that its photocatalytic activity is the highest.

Keywords: Chemical protocol; BiVO_4 ; Crystal structures; Spectral properties

1 引言

钒酸铋(BiVO_4)是一种安全无毒、着色力强的无机材料. 因其具有铁弹性^[1]和离子导电性^[2]等特性,在离子导体、固态燃料电池正极材料^[3]等领域有着广泛的应用前景^[4].

近年来,随着对环境污染问题的研究,光催化在水处理、污染物去除等方面受到了广泛的关注. BiVO_4 以其特有的光学特性活跃于光催化领域,在光降解有机污染物方面起着重要作用. 过去被使用的 TiO_2 因其禁带宽度大,只有一小部分能吸收利用太阳能. 而 BiVO_4 带隙窄,在可见光范围内均可吸收太阳能,对能源的利用率大大提高,能更好地将污染物进行催化降解. BiVO_4 的光催化性能与其晶型密切相关,包括三种晶型:单斜晶系白钨矿型、四方晶系白钨矿型和四方晶系锆石型^[5]. 已有文献报道 BiVO_4 的制备及性能研究^[6-7],但是深入细致地探索不同结构、形貌和尺寸的纳米晶的形成机制及光谱性质变化规律的研究极少.

目前已有多种 BiVO_4 的合成方法,常见的有溶胶-凝胶法^[8]、共沉淀法^[9]、水热合成法^[10]、火焰喷雾合成法^[11]、超声喷雾热解法^[12-13]、微波合成法^[13]、有机金属分解法^[14-15]等. 通过控制干燥温度^[9]以及加入溶剂的量等方法能制备出 BiVO_4 材料. 然而,许多制备方法需要复杂的设备或者额外的能量(如,电场、微波),不适宜纳米晶的宏量

制备.

本文采用安全、绿色、节能的化学溶液法合成了 BiVO_4 纳米晶. 通过改变反应体系的 pH 值,来调控纳米晶生长的动力学因素. 探索了不同结构、形貌和尺寸的纳米晶的形成机制及光谱性质的变化规律.

2 实验

2.1 试剂

硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%), 钒酸铵(NH_4VO_3 , 99%), 硝酸(HNO_3 , 99%), 氢氧化钠(NaOH , 96.0%), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.7%). 以上试剂均为分析纯.

2.2 BiVO_4 的制备

在 250 mL 三颈瓶中加入 100 mL 去离子水,加热至 30 $^\circ\text{C}$ 后恒温备用. 将 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 5 mL、4 mol/L HNO_3 溶液中,室温下搅拌至溶解;同时将 5 mmol NH_4VO_3 溶解于 80 $^\circ\text{C}$ 去离子水中,在恒温磁力搅拌下溶解为淡黄色透明溶液. 将两种溶液加入三颈瓶中,用 4 mol/L NaOH 溶液调节 pH. 通过控制 NaOH 用量使得混合溶液的 pH 分别为 1、3、5、7、9. 再将体系反应温度调节至 100 $^\circ\text{C}$,恒温反应 1 h. 反应结束后,将样品于室温下静置 24 h,倒掉上清液,用无水乙醇和去离子水清洗下层沉淀物. 最后将产物干燥后碾磨得粉末样品.

2.3 样品的表征

用 X 射线衍射仪(X'Pert PRO 型, 荷兰帕纳科公司)测试样品的 XRD 图谱; 用紫外可见漫反射分光光度计(Solid Spec-3700 型, 日本岛津公司)测试样品的吸收光谱; 用傅里叶红外光谱(Spectrum One 型, 美国 PE 仪器公司)和拉曼(InVia 型, 英国雷尼绍公司)测试样品的结构; 用场发射扫描电子显微镜(Ultra 55 型, 德国卡尔·蔡司公司)测试样品的形貌; 用荧光分光光度计(F-4600, 日本日立公司)测试样品的发光性质。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌分析

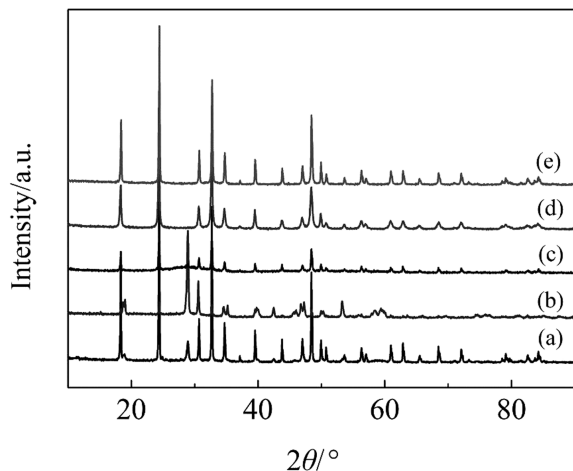
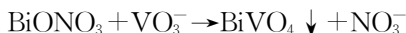
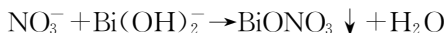
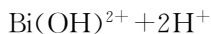
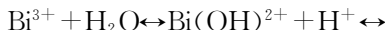


图 1 不同 pH 值下合成的 BiVO₄ 纳米晶的 XRD 图谱: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

Fig. 1 XRD patterns of BiVO₄ nanocrystals synthesized at different pH values: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

从图 1 可以看出, 在强酸体系中(pH=1)合成的 BiVO₄ 粉体, 在衍射角 $2\theta=24.376^\circ$ 出现最强峰, 对应四方相 BiVO₄ 的(200)晶面; 两个较强峰的衍射角 $2\theta=32.69^\circ$ 和 18.33° 分别对应四方相 BiVO₄ 的(112)晶面和(101)晶面, 这一结果与标准卡片 PDF # 14-0133 吻合。在弱酸体系中(pH=3、5)合成的 BiVO₄ 粉体, 在衍射角 $2\theta=28.92^\circ$ 出现的弱峰对应单斜相 BiVO₄ 的(121)晶面, 表明在弱酸性体系中合成的 BiVO₄ 为四方锆石型与单斜白钨矿型的 BiVO₄ 混和相。当反应体系处于碱性时(pH=7、9), 三强峰的衍射角 $2\theta=28.92^\circ$ 、 18.96° 、 30.53° 分别对应四方相 BiVO₄ 的(-121)、(011)、(040)晶面, 与标准卡片 PDF # 14-0688 一致, 说明合成的样品为四方相白钨矿结构的 BiVO₄。

推断可能反应方程如下:



在酸性条件, 四方相 BiVO₄ 为热稳定相。但在弱碱条件, 由于热动力学, 反应趋向于形成单斜相 BiVO₄。在强碱条件, 单斜相 BiVO₄ 的特征衍射峰强度降低。非常明显的是, 在强碱条件下具有良好结晶性和大晶粒的单斜相 BiVO₄ 不利于生长。可能是由于过量的氨源引起溶液中形成大量的氢氧根离子。一方面, 溶液中存在高浓度的氢氧根离子时, 钒酸铵与氢离子存在反应, 会生成微溶的钒酸胶体。因此, 钒在溶液中以钒酸根的形式存在。随后, 在反应后, 钒源以钒酸根的形式被消耗掉。另一方面, 溶液中存在高浓度的氢氧根离子时, 铋离子与氢氧根离子存在反应, 会生成氢氧化铋沉淀。然而, 氢氧化铋很容易形成聚阴离子型铋氧化合物沉淀。因而, 这种状况下, 溶液化学反应很难成功地生成 BiVO₄ 晶体。由于上述两个方面, 大量的铋源和钒源被消耗掉。

因此, pH 值对于产物的形成是一个非常重要的因素, 它会影响合成的 BiVO₄ 的结晶相。酸性条件, 利于形成四方相 BiVO₄。具有良好结晶性的单斜相 BiVO₄ 易于在近中性的条件下形成。而在强碱条件下, 单斜相 BiVO₄ 的结晶性明显降低, 甚至可能形成氢氧化铋化合物。

根据谢乐公式算出产物的晶粒尺寸大约在 10.80~23.20 nm 之间, 表明合成的样品处于纳米级尺度。随着 pH 的升高, 合成的 BiVO₄ 纳米晶的晶粒尺寸分别为 23.20、13.19、11.35、13.18 和 10.90 nm。

图 2 显示了不同 pH 值条件下合成的 BiVO₄ 纳米晶的 SEM 图像。由于形貌演变机理以及 pH 值在形貌控制过程中的影响十分复杂, 因此, 目前仍然很难揭示其具体的影响过程。此处根据 SEM 结果, 并结合 Ostwald 熟化机制, 对不同 pH 值条件下 BiVO₄ 样品的形貌形成机制进行了初步的分析和探讨, 如图 2 所示。在化学合成过程中, 体系的 pH 值对样品形貌的形成起着十分关键的作用。由于 Bi³⁺ 离子的水解作用, 其可以在不同的 pH 值条件下以不同的形式存在, 导致在合成 BiVO₄ 过程中具有不同的合成路径, 进而使得在不同 pH 值条件下合成的 BiVO₄ 样品具有不同的形貌结构。

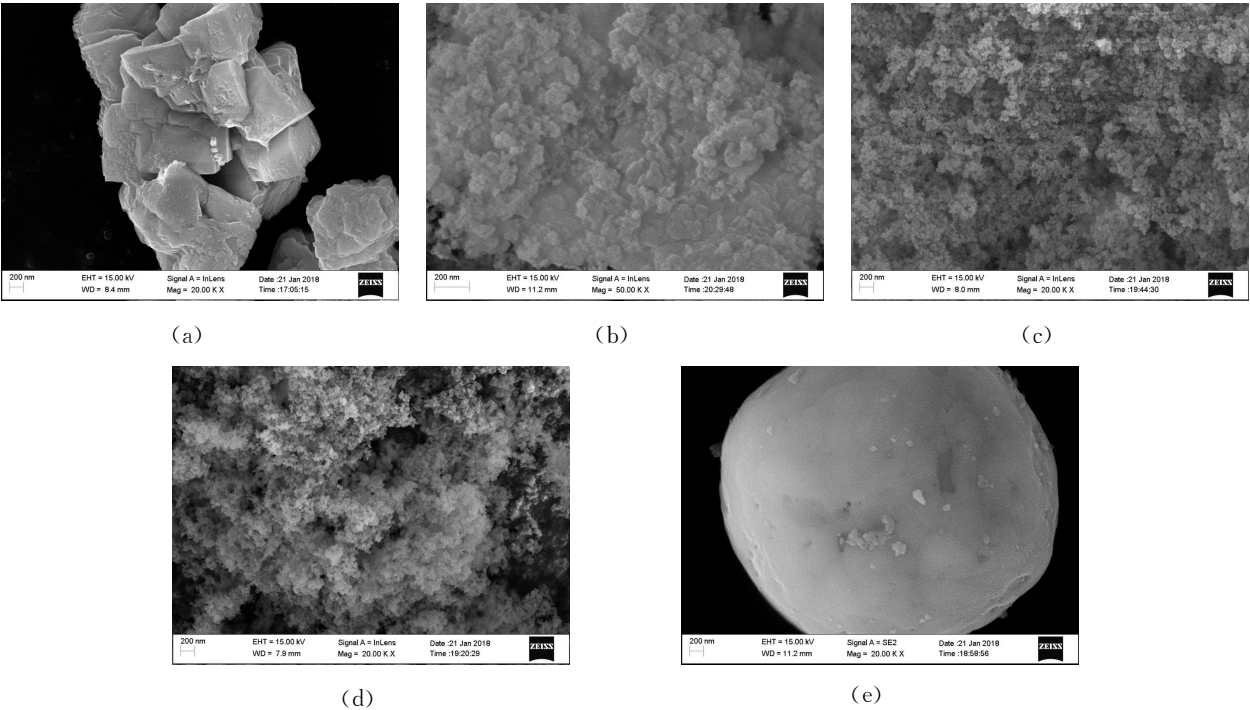


图 2 不同 pH 值下合成的 BiVO₄ 纳米晶的 SEM 图像: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9
Fig. 2 SEM images of BiVO₄ nanocrystals synthesized at different pH values: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

在强酸性环境下(pH = 1 和 3),溶液中的 H⁺ 离子浓度很高,能够有效抑制 Bi³⁺ 离子的水解,使得溶液中的 Bi³⁺ 离子是主要的存在形式. 此时,溶液中游离的 Bi³⁺ 离子与 VO₃⁻ 离子反应,生成 BiVO₄ 晶核,结晶,并快速生长成初始的 BiVO₄ 微晶. 形成的 BiVO₄ 微晶逐渐堆积形成 BiVO₄ 结构单元,最后这些 BiVO₄ 结构单元在 Ostwald 熟化机制的作用下,定向自组装成“砖头”状和“花生”状聚集体. 当溶液的 pH 值为弱酸性或中性(pH = 5 和 7)条件时,溶液中的 H⁺ 离子被大量消耗,Bi³⁺ 离子水解成 BiO⁺ 离子,降低许多晶面的生长速率,诱使晶体沿着不同晶面的轴方向生长,从而形成近球形的小颗粒 BiVO₄ 样品. 这些 BiVO₄ 颗粒在 Ostwald 熟化机制的作用下,定向自组装成“花菜”状聚集体. 当溶液的 pH 值为弱碱性(pH = 9)条件时,很容易生成 Bi(OH)₃ 沉淀,从而导致 BiVO₄ 晶核的形成和生长都依赖于化学溶液条件下 Bi(OH)₃ 沉淀的分解,降低晶体的生长速率,导致形成的 BiVO₄ 小颗粒聚集体生长为近球形的大颗粒.

3.2 EDX 分析

图 3 为合成的 BiVO₄ 纳米晶样品的典型的 EDX 光谱. 可以发现,图中出现了明显的 Bi、V、O 元素特征峰,说明成功合成了 BiVO₄.

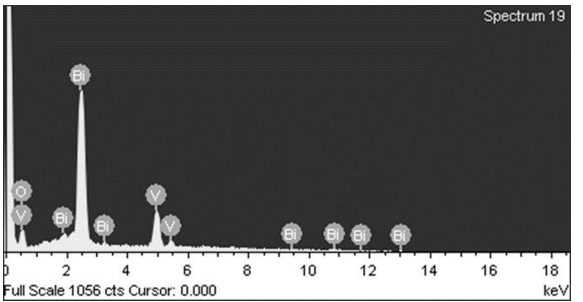


图 3 BiVO₄ 纳米晶的 EDX 光谱
Fig. 3 EDX spectrum of BiVO₄ nanocrystal

3.3 FT-IR 分析

利用 FT-IR 光谱研究了不同 pH 值下合成的 BiVO₄ 纳米晶的表面化学. 图 4 中有 5 个明显的吸收带,其中位于 640~850 cm⁻¹ 的 BiVO₄ 吸收带,是由于 Bi-O 和 VO₄³⁻ 四面体中 V-O 的伸缩和弯曲振动造成的. 在中性和弱碱性(pH=7 和 pH=9)体系中合成的 BiVO₄ 在这一吸收带有明显峰分化,分别是在 639 cm⁻¹ 处 Bi-O 的振动峰和 750 cm⁻¹ 处 V-O 的振动峰. 此外,在 3 431 和 1 626 cm⁻¹ 附近均出现宽的吸收峰,主要对应于 O-H 的伸缩振动带,可能是由于纳米晶样品表面物理吸附了空气中的水所致,1 400 cm⁻¹ 附近的峰是样品吸附了空气中的 CO₂ 而产生的.

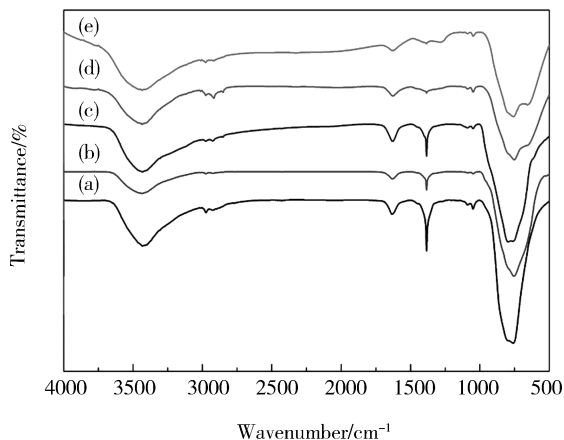


图 4 不同 pH 值下合成的 BiVO_4 纳米晶的 FT-IR 图谱: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

Fig. 4 FT-IR spectra of BiVO_4 nanocrystals synthesized at different pH values: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

3.4 Raman 分析

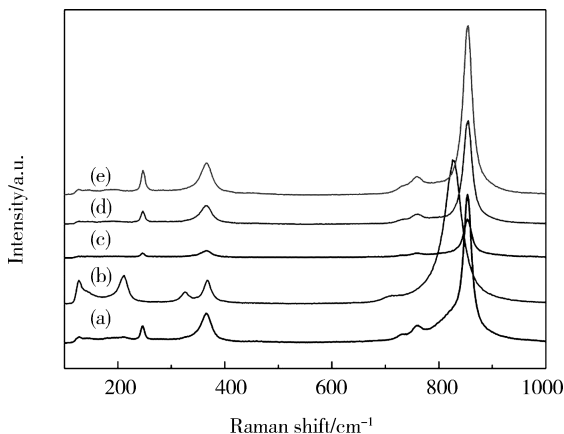


图 5 不同 pH 值下合成的 BiVO_4 纳米晶的 Raman 图谱: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

Fig. 5 Raman spectra of BiVO_4 nanocrystals synthesized at different pH values: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

采用 Raman 光谱研究了不同 pH 值下合成的 BiVO_4 纳米晶的局部结构. 从图 5 中可以发现, 在 127、211、326、327、712 和 828 cm^{-1} 均可观察到拉曼峰, 与单斜相 BiVO_4 结构的振动峰相吻合, 其中 326 和 363 cm^{-1} 对应于 VO_4^{3-} 四面体的反对称和对称弯曲振动, 712 和 828 cm^{-1} 对应于 V-O 的对称和反对称拉伸振动. 当 BiVO_4 由四方相和单斜相的两相混合结构转变为四方锆石型结构时, 单斜相 VO_4^{3-} 的振动双峰消失, 说明在四方相中

VO_4^{3-} 结构对称, 四个 V-O 键长相等; 而单斜相中的 VO_4^{3-} 结构不对称, 这时的 V-O 存在两种键长. 此外, 由于结构转变, V-O 的振动峰红移至 854 cm^{-1} .

3.5 UV-vis DRS 分析

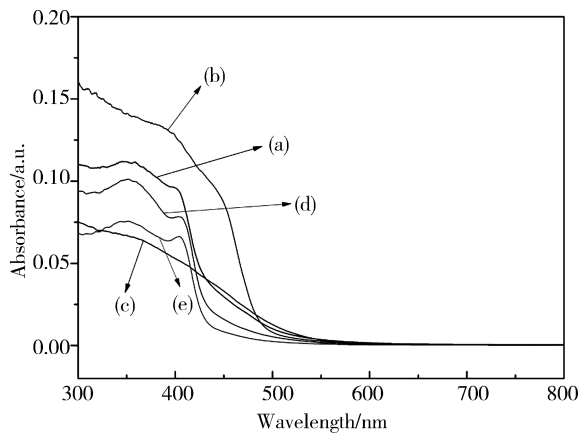


图 6 不同 pH 值下合成的 BiVO_4 纳米晶的 UV-vis DRS 光谱: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

Fig. 6 UV-vis DRS absorption spectra of BiVO_4 nanocrystals synthesized at different pH values: (a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9

图 6 是不同 pH 值下合成的 BiVO_4 纳米晶样品的 UV-vis DRS 光谱. 根据图谱可知, 不同 BiVO_4 纳米晶在紫外和可见光区均有明显吸收, 而其吸收边界的急剧下降推断是由于半导体的带间跃迁造成的. 不同晶相 BiVO_4 纳米晶的吸收带边有明显的不同, 随着样品晶相由混合相向四方相的转变, 吸收不断蓝移, 禁带宽度也有所改变. 这表明随着晶相的改变, 样品内部电子结构发生了变化. 利用 Tauc 公式计算了不同 BiVO_4 纳米晶的禁带宽度 (E_g), 分别为 2.90、2.91、2.82、2.89、2.92 eV. 显然, 通过改变反应参数, 如 pH 值, 可以调控产物的禁带宽度.

3.6 PL 分析

光致发光是研究半导体材料光学特性和电子结构的有效方法, 能够揭示半导体纳米材料的光生载流子(电子-空穴对)的分离与复合, 以及表面氧空位和表面缺陷等结构特性. 对于光催化材料而言, 光照射时催化剂的电子空穴分离效率是光催化活性的重要指标之一. 不同 pH 值条件下合成的 BiVO_4 纳米晶的 PL 光谱如图 7 所示. 从图 7 中可以看出, BiVO_4 纳米晶在 470 或 520 nm 附近有明显的发光峰, 说明在此处光生电子空穴较易复合.

在 $\text{pH}=3$ 时合成的 BiVO_4 纳米晶的发光峰强度最低,表明该复合催化剂的电子空穴复合效率最低,暗示其具有较高的光催化活性;在 $\text{pH}=9$ 时合成的 BiVO_4 纳米晶的发光峰强度最高,表明该复合催化剂的电子空穴复合效率最高。

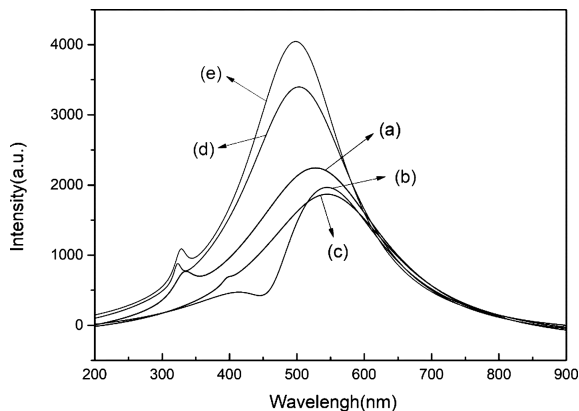


图 7 不同 pH 值下合成的 BiVO_4 纳米晶在 201nm 被激发的 PL 发射光谱: (a) $\text{pH}=1$; (b) $\text{pH}=3$; (c) $\text{pH}=5$; (d) $\text{pH}=7$; (e) $\text{pH}=9$

Fig. 7 PL emission spectra of BiVO_4 nanocrystals synthesized at different pH values: (a) $\text{pH}=1$; (b) $\text{pH}=3$; (c) $\text{pH}=5$; (d) $\text{pH}=7$; (e) $\text{pH}=9$

4 结 论

采用安全、绿色、节能的化学溶液法合成了 BiVO_4 纳米晶。通过改变反应体系的 pH 值,来调控纳米晶生长的动力学因素。在酸性条件,四方相 BiVO_4 为热稳定相。但在弱碱条件,由于热力学,反应趋向于形成单斜相 BiVO_4 。在强碱条件,单斜相 BiVO_4 的特征衍射峰强度降低。在不同 pH 值条件下合成的 BiVO_4 纳米晶的晶粒尺寸均处于纳米量级,大约在 10.80~23.20 nm 之间。在化学合成过程中,体系的 pH 值对样品形貌的形成起着十分关键的作用。由于 Bi^{3+} 离子的水解作用,使其可以在不同的 pH 值条件下以不同的形式存在,导致在合成 BiVO_4 过程中具有不同的合成路径,进而使得在不同 pH 值条件下合成的 BiVO_4 样品具有不同的形貌结构。Raman 光谱中,326 和 363 cm^{-1} 对应于 VO_4^{3-} 四面体的反对称和对称弯曲振动,712 和 828 cm^{-1} 对应于 V-O 的对称和反对称拉伸振动。不同 BiVO_4 纳米晶在紫外和可见光区均有明显吸收,而其吸收边界的急剧下降推断是由于半导体的带间跃迁造成的。不同晶相 BiVO_4 纳米晶的吸收带边有明显的不同,表明随着晶相的改变,

样品内部电子结构发生了变化。在 $\text{pH}=3$ 时合成的 BiVO_4 纳米晶的发光峰强度最低,表明该复合催化剂的电子空穴复合效率最低,暗示其具有较高的光催化活性。

参考文献:

- [1] Lim A R, Lee K H, Choh S H. Domain wall of ferroelastic BiVO_4 studied by transmission electron microscopy [J]. Solid State Comm, 1992, 83:185.
- [2] Hirota K, Komatsu G, Yamashita M, *et al.* Formation, characterization and sintering of alkoxy-derived bismuth vanadate [J]. Mater Res Bull, 1992, 27:823.
- [3] 万丽娟, 杨明. W 掺杂和电化学表面处理制备高光电化学性能的 BiVO_4 光阳极 [J]. 四川大学学报:自然科学版, 2018, 55: 571.
- [4] Park Y, Mcdonald K J, Choi K S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42: 2321.
- [5] 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]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 11459.
- [6] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A, *et al.* Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO_4 photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 46: 573.
- [7] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties [J]. Chem Mater, 2001, 13: 4624.
- [8] Zhou B, Zhao X, Liu H, *et al.* Synthesis of visible-light sensitive $M\text{-BiVO}_4$ ($M=\text{Ag}$, Co , and Ni) for the photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Sep Purif Technol, 2011, 77: 275.
- [9] Yu J Q, Zhang Y, Kudo A. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO_4 by ammonia co-precipitation process [J]. J Solid State Chem, 2009, 182: 223.
- [10] Fan H M, Wang D J, Wang L L, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO_4 with different morphologies: an efficient visible-light photocatalyst [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 7758.
- [11] Castillo N C, Heel A, Graule T, *et al.* Flame-as-

sisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO₄ with visible-light photocatalytic activity [J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 95: 335.

[12] Dunkle S S, Helmich R J, Suslick K S. BiVO₄ as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 11980.

[13] Li M T, Zhao L, Guo L J. Preparation and photoelectrochemical study of BiVO₄ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35: 7127.

[14] Galembeck A, Alves O L. BiVO₄ thin film preparation by metalorganic decomposition [J]. Thin Solid Films, 2000, 365: 90.

[15] Sayama K, Nomura A, Arai T, *et al.* Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment [J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 11352.

引用本文格式:

中 文: 王捷琳, 廖蕊, 李园利, 等. 化学溶液法制备 BiVO₄ 纳米晶及其结构、形貌及光谱性质研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 341.

英 文: Wang J L, Liao R, Li Y L, *et al.* Structural, morphological and spectral properties of BiVO₄ nanocrystals fabricated by a chemical protocol [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 341.