

Co-BiVO₄ 光催化剂的制备及其用于光催化氧化噻吩

高晓明¹, 付 峰¹, 武玉飞¹, 张理平¹, 李稳宏²

(1. 延安大学 化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000; 2. 西北大学 化工学院, 西安 710069)

摘 要: 采用水热法制备了掺杂型可见光催化剂 Co-BiVO₄, 用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射(DRS)和低温氮吸附等表征手段对其结构性质进行了表征. 结果显示, Co 的掺杂没有改变 BiVO₄ 的晶相, 在 pH=7 时制备的 Co-BiVO₄ 是单斜晶系白钨矿, 晶型较完整. 同时 Co 的掺杂延伸了 BiVO₄ 的可见光吸收范围, 吸收边带明显红移, 能隙禁带宽窄于纯 BiVO₄. 低温氮吸附表明 Co-BiVO₄ 催化剂(pH=7)的孔半径主要分布在 2.67 nm 附近. 在空气-有机溶剂体系中, 研究了 Co-BiVO₄ 氧化脱除 FCC 汽油中特征硫化物噻吩的效果. 实验结果表明, 催化剂加入量为 1.0 mg/L, 空气通气量为 150 mL/min, 氙灯光照 3.0 h, Co-BiVO₄(pH=7.0)对模拟汽油的脱硫率可达到 86%.

关 键 词: Co-BiVO₄; 光催化剂; 氧化脱硫; 噻吩

中图分类号: TQ032 **文献标识码:** A

Preparation of Co-BiVO₄ Photocatalyst and Its Application in the Photocatalytic Oxidative Thiophene

GAO Xiao-Ming¹, FU Feng¹, WU Yu-Fei¹, ZHANG Li-Ping¹, LI Wen-Hong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 2. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The Co-BiVO₄ photocatalyst was prepared by hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, UV-Vis absorption spectroscopy, and low-temperature N₂ adsorption. The characterized results indicate that highly crystalline monoclinic scheelite structure of Co-BiVO₄ is obtained at pH=7 and the Co dopant does not change the crystal phase of BiVO₄. The Co-BiVO₄ has a significant red-shift in the absorption band in the visible region, and its absorption intensity increases greatly for the doped catalyst compared with pure BiVO₄. Low-temperature N₂ adsorption result reveals that the pore size of the Cu-BiVO₄(pH=7) mostly distributes at 2.67 nm. The desulfurization ability of Co-BiVO₄ was researched by photocatalytic oxidation of thiophene in visible light. The results show that the Co-BiVO₄ photocatalysts exhibit higher photocatalytic activities for degradation of thiophene under visible light irradiation. When pH value is 7.0 and the hydrothermal synthesizing time is 8 h, the photocatalytic activities reach the maximum. Under the conditions of 150 mL/min air flow, 1.0 mg/L catalyst amount, and visible light irradiation for 3 h in 400 W xenon lamp light, the desulfurization rate by Co-BiVO₄ at 600 mg/L initial concentration increases to 86%.

Key words: Co-BiVO₄; photocatalyst; oxidation desulfurization; thiophene

收稿日期: 2011-12-22; 收到修改稿日期: 2012-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(21003103); 陕西省教育厅自然科学研究项目(09JZ25); 延安大学自然科学青年专项基金(YD2011-19)

National Natural Science Foundation of China (21003103); Natural Science Program of Education Department of Shanxi Province(09JZ25); Natural Science Foundation Program of Yaan University (YD2011-19)

作者简介: 高晓明(1979-), 男, 讲师, 博士研究生. E-mail: dawn1026@163.com

汽油中含硫化物燃烧生成的 SO_x 是环境污染的重要来源之一, 这些硫化物主要来自于催化裂化汽油中的有机硫化物^[1]. 人们采用了多种手段进行有机硫化物的脱除, 其中噻吩类化合物存在空间位阻效应, 性质稳定, 很难脱除^[2-3], 因此, 脱除噻吩类有机硫化物成为脱硫技术的开发重点. 目前, 光催化氧化技术异军突起, 其在脱硫方面表现出工艺条件温和、氧化产物为水溶性易分离的硫化物等特点, 成为当前环境治理领域最活跃的研究课题之一^[4-7]. 而该课题的技术关键是开发高效、节能、环保的光催化剂. 研究表明, 复合氧化物 BiVO_4 具有较窄能带隙, 呈现出良好的光催化活性^[8-12]. 但是, 由于 BiVO_4 光生电子空穴对复合率高, 而使其光催化效率有限^[13-15], 同时 BiVO_4 在光催化氧化过程中存在比表面积小、易凝聚、分离回收难等问题, 这些缺陷限制了 BiVO_4 的实际应用. 所以, 科研工作者采用多种手段对 BiVO_4 进行改性得到了较好的效果^[16-21]. Zhang 等^[15]采用水热法制备了 Au/BiVO_4 光催化剂, 研究表明, Au 的掺入能有效地抑制电子-空穴对的复合, 明显提高了对甲基橙溶液的降解效率. 陈渊等^[22]采用水热法制备了 Cu-BiVO_4 复合光催化剂, 结果表明 Cu 的掺杂使可见光吸收带发生红移, 吸收强度明显提高, 可见光催化降解亚甲基蓝的活性明显提高. 这些研究为水热法制备掺杂型 BiVO_4 光催化剂奠定了一定的基础, 但尚缺乏对制备条件与结构、形貌和性能之间关系的系统研究. 另外, 这些研究都是基于甲基橙、罗丹明和苯酚的降解为目的的, 将 BiVO_4 复合光催化剂应用于燃料油脱硫技术中还鲜有报道.

本工作以提高 BiVO_4 的光催化活性为目的, 采用水热法制备 Co 掺杂 BiVO_4 光催化剂, 考察制备条件对光催化剂结构性能的影响, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、紫外漫反射 (UV-Vis)、扫描电镜 (SEM)、孔径及比表面积分析等手段对催化剂进行表征分析, 并以模拟汽油的脱硫率为研究目标, 研究了光催化氧化工艺条件对 Co-BiVO_4 催化剂的脱硫性能的影响.

1 实验部分

1.1 Co-BiVO_4 催化剂的制备

称取 1 mol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mol NH_4VO_3 , 分别以十二烷基苯磺酸钠为分散剂, 溶解于 2 mol/L 硝酸和氢氧化钠中, 各磁力搅拌充分溶解后, 将两者混合, 磁力搅拌, 调节 pH 至恒定值. 向溶液中加入 1 mol 的乙酸钴, 磁力搅拌后置入水热

反应罐中, 180℃ 水热反应 8 h 后, 冷却至室温, 得到淡黄色沉淀, 用水和无水乙醇多次洗涤, 80℃ 下恒温干燥 4 h, 得到 Co-BiVO_4 催化剂样品.

1.2 Co-BiVO_4 催化剂的表征

Co-BiVO_4 催化剂的结构分析用日本 SHIMADZU 公司的 XRD-7000 型全自动 X 射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围为 20°~80°. Co-BiVO_4 催化剂的紫外-可见光漫反射吸收光谱用日本 SHIMADZU 公司的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定, BaSO_4 为参考, 测量范围为 200~800 nm. Co-BiVO_4 催化剂的形貌及微孔结构在日本 HITACHI 的 TM3000 上测定. 样品的元素存在形态采用英国 VG MultiLab2000 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定, 激发源 $\text{Al K}\alpha$. Co-BiVO_4 催化剂的等温线在北京金埃谱的 V-Sorb2800P 全自动比表面积及孔径分析仪上采用静态法测定.

1.3 汽油脱硫实验方法

用正辛烷作溶剂, 加入一定量的噻吩, 配成硫含量为 600 mg/L 的模拟汽油. 取 40 mL 的模拟汽油放入石英试管中, 加入定量的 Co-BiVO_4 催化剂, 通入空气, 选择可见光源氙灯, 在配有冷凝管、恒温搅拌的装置上反应一定时间, 冷却至室温, 加入适量乙腈溶剂, 静置分层, 取上层油样做含硫量分析, 以 WK-2D 型微库仑综合分析仪测定总含硫量.

2 结果与讨论

2.1 Co-BiVO_4 催化剂的 XRD 分析

不同 Co-BiVO_4 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示.

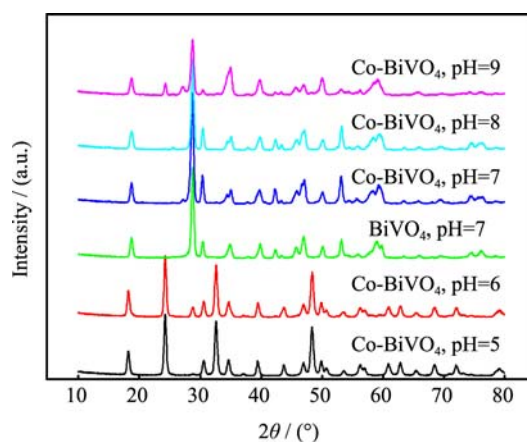


图 1 不同 pH 下合成的 Co-BiVO_4 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Co-BiVO_4 sample prepared with different pH values

由图 1 中可以看出, 当前驱物 pH 小于 7, 即 pH=5、6 时, 对比标准卡 JCPDS14-0133, BiVO₄ 为正方晶相, 特征衍射峰出现在 2θ 为 24.3722°、32.675°、48.4°; 尤其当 pH=6 时, 对比标准卡 JCPDS 14-0688, 在 2θ 为 28.933°, ($\bar{1}21$)晶面出现单斜晶相的特征衍射峰, 由此可知当前驱体 pH 为 6 时, 正方晶相会向单斜晶相发生转变. 随着前驱物 pH 的增大, $2\theta=28.933^\circ$, ($\bar{1}21$)晶面的 BiVO₄ 单斜晶相的特征衍射峰明显, 正方晶相特征峰已经完全消失, 当 pH=7 时, BiVO₄ 的单斜晶相特征峰的强度最强, 峰型比较尖锐, 可见在前驱体的 pH=7 下制备的 BiVO₄ 结晶性比较好, 晶型较完整. 当前驱物 pH 大于 7 时, BiVO₄ 的单斜晶相特征峰的强度逐渐减小, 峰型变宽, 晶型变差; 而当 pH=9 时, 在 $2\theta=25.405^\circ$, (111)晶面出现正交晶相的特征衍射峰, 由此可知当前驱体 pH 为 9 时, 单斜晶相会向正交晶相发生转变.

对比前驱物的 pH=7、8、9 制备的 Co-BiVO₄ 的 XRD 图谱与 pH=7 制备 BiVO₄ 的 XRD 图谱可以看出, 掺杂 Co 并没有改变 BiVO₄ 的晶体结构, 掺杂 Co 只分散在 BiVO₄ 光催化剂的表面, 没有取代光催化剂的骨架原子而进入晶格内部, 而在 XRD 图谱上没有 Co 的特征衍射峰, 这可能是由于掺杂 Co 分散得很均匀, 也可能是由于 Co 的掺杂量太少, 产生的 XRD 特征衍射强度很弱.

2.2 Co-BiVO₄ 催化剂的 UV-Vis DRS 分析

催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)如图 2 所示, 由图 2 可以看出, BiVO₄ 样品和 Co-BiVO₄ 样品均在紫外和可见光区有明显的吸收. 半导体材料的光催化活性主要取决于光催化剂的能带禁宽的大小, 能带禁宽越小, 半导体的吸收边界就越向长波区域移动, 即向可见光方向移动, 使其

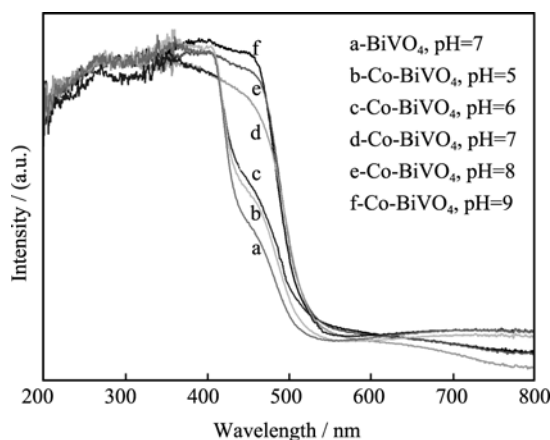


图 2 不同 pH 下合成的 Co-BiVO₄ 样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Co-BiVO₄ sample prepared with different pH values

可见光利用程度提高^[17]. 当掺杂了金属 Co 后, 相对纯的 BiVO₄, Co-BiVO₄ 催化剂的吸收边界出现了红移, 对可见光的利用率增强. 当采用可见光照射 Co-BiVO₄ 催化剂时, Co-BiVO₄ 催化剂表面的电子-空穴对的形成速率加快, 从而使得 Co-BiVO₄ 能表现出较高的光催化活性.

由半导体材料的吸收边界可估算各产物的能带禁宽, 估算公式为: $E_g=1240/\lambda_0$, 其中, E_g 表示半导体材料的能带禁宽(单位: eV), λ_0 表示半导体材料的吸收边界延长线与横轴交点处的波长值(单位: nm)^[21]. 如图 2 所示, 根据公式估算出前驱物 pH=7 时制得的 Co-BiVO₄ 的能带禁宽为 2.3 eV, 与波长小于 400 nm 的紫外光(3.1 eV)相比, Co-BiVO₄ 具有良好的可见光催化活性. 从图 2 也可以看出前驱体的 pH 不同, Co-BiVO₄ 催化剂表现出不同程度的红移现象, 这可能是由于不同 pH 下制得的催化剂的结晶度和粒径的差异导致红移的程度不同.

2.3 催化剂的形貌分析

图 3 为前驱体 pH 为 7 时, 不同水热时间下合成的 Co-BiVO₄ 催化剂的 SEM 照片. 由图 3 可以看出, 反应 2 h 时, 样品为无定型态粒子. 反应 4 h 后, 出现许多不规则形状的聚集态颗粒. 反应 6 h 后, 不规则形状的聚集态颗粒增多. 随着反应时间的延长, 到 8 h 时, 聚集态颗粒逐渐变得规则均一, 形成片状结构, 直径约为 1 μm . 水热反应 8 h 的样品片状结构的完整性和均匀性最好. 这种片状结构 Co-BiVO₄ 的形成是晶体成核过程与生长过程共同作用的结果^[22], 在动力学因素的影响下, 快速形成大量的 Co-BiVO₄ 的晶核. 随着反应时间的延长, 在热力学因素的影响下, 大量的 Co-BiVO₄ 晶核趋向于聚集在一起, 形成聚集态颗粒, 随后发生 Ostwald-

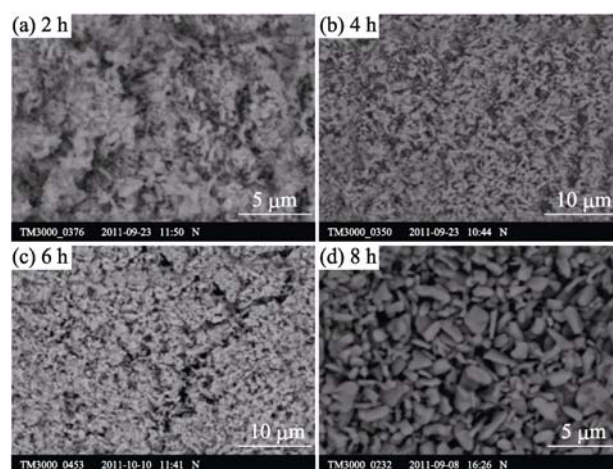


图 3 不同时间合成的 Co-BiVO₄ 样品(pH=7)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of Co-BiVO₄ sample (pH=7) hydrothermal synthesized for different time

Ripening 过程^[23], 这些小的聚集态颗粒自组装形成大的纳米片. 后续实验采用 Co-BiVO_4 均是反应 8 h 合成的.

2.4 Co-BiVO_4 催化剂的 XPS 分析

图 4 为 $\text{pH}=7$ 时合成的 Co-BiVO_4 的高分辨率 XPS 图谱. 如图所示, $\text{Co}(2\text{p}_{3/2})$ 和 $\text{Co}(2\text{p}_{1/2})$ 均为单峰, 结合能为 782 和 799 eV, 峰间距为 17 eV. 根据对掺杂元素 XPS 谱峰的位置和分裂情况分析^[24]可知, 掺杂 Co 元素应以其稳定氧化态形式(Co^{2+})存在于催化剂 Co-BiVO_4 中.

2.5 Co-BiVO_4 催化剂的孔径分析

图 5 为 Co-BiVO_4 催化剂($\text{pH}=7$)对氮气的吸附等温线. 由图 5 可以看出, Co-BiVO_4 催化剂($\text{pH}=7$)的等温线是 IV 型等温线, 低 p/p_0 区曲线凸向上, 在较高 p/p_0 区, 吸附质发生毛细管凝聚, 等温线迅速上升. 当所有孔均发生凝聚后, 吸附只在远小于内表面的外表面上发生, 曲线平坦. 由于发生毛细管

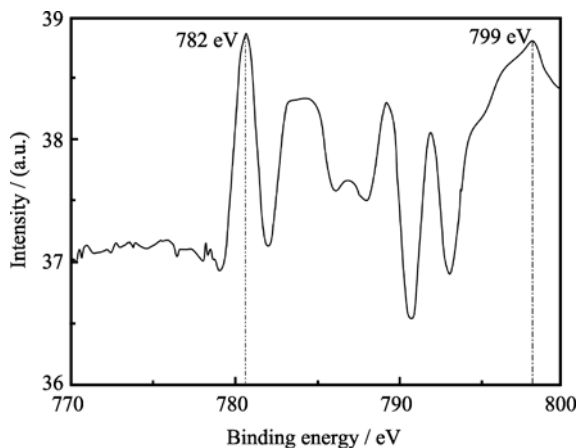


图 4 Co-BiVO_4 光催化剂($\text{pH}=7$)中 Co 的高分辨 XPS 图谱
Fig. 4 High-resolution XPS spectrum of Co species in the Co-BiVO_4 sample ($\text{pH}=7$)

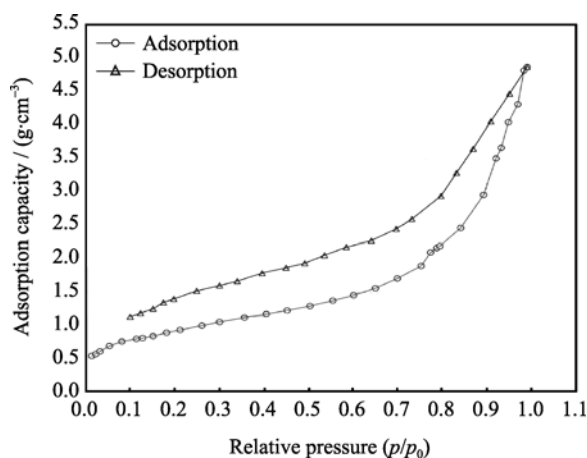


图 5 Co-BiVO_4 样品($\text{pH}=7$)对氮气的吸附等温线
Fig. 5 Nitrogen adsorption isotherm of Co-BiVO_4 sample ($\text{pH}=7$)

凝聚, 可观察到脱附等温线的滞后现象, 即在脱附时得到的等温线与吸附时得到的等温线不重合, 脱附等温线在吸附等温线的上方, 产生吸附滞后, 称滞后环, 这种吸附滞后现象与孔的形状及其大小有关. IV 型等温线是中孔固体最普遍出现的吸附行为, 多数工业催化剂都呈 IV 型等温线. 由图 5 还可以看出, 当 $p/p_0 > 0.7$ 时, 吸附量急剧增加, 吸附等温线陡然增加, 说明此时固体样中相对压力 p/p_0 大于 0.7 的孔发生吸附, 而且这种孔的数量占绝对优势(孔数量多, 吸附量才能大). 当相对压力 $p/p_0 = 0.7$ 时, 对应的孔半径 2.67 nm, 吸附膜厚度 0.85 nm, 实际孔直径 7.05 nm.

2.6 光催化氧化脱硫

2.6.1 不同 pH 合成的 Co-BiVO_4 催化剂的脱硫率

在模拟汽油中加入 1 mg/L Co-BiVO_4 催化剂, 空气通入量为 150 mL/min, 400W 氙灯下光照不同时间, 考察在不同 pH 值的前驱物制备 Co-BiVO_4 催化剂的脱硫率, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出随着时间的延长, 不同 Co-BiVO_4 催化剂对模拟汽油的脱硫率逐渐升高, 前 90 min 脱硫率增加的速度比较快, 后 90 min 脱硫率增加的速度比较平缓, 几乎都在 180 min 时脱硫过程完成. 当 $\text{pH}=4$ 时, Co-BiVO_4 催化剂为正方晶相, 光催化活性较低, 因而在 180 min 时脱硫率为 78%. 随着前驱物酸性的减弱, Co-BiVO_4 催化剂从正方晶相向单斜晶相转化, 催化剂的活性呈上升趋势, 当前驱物 pH 值达到中性时, Co-BiVO_4 催化剂的单斜晶相特征峰的强度最强, 峰型尖锐, 晶型良好, 比表面积大, 光催化活性达到最大值, 因此当前驱物 $\text{pH}=7$ 时, Co-BiVO_4 催化剂对噻吩的去除效果最佳, 在 180 min 时脱硫率可达到 86%. 随着前驱物碱性的增大, Co-BiVO_4 催

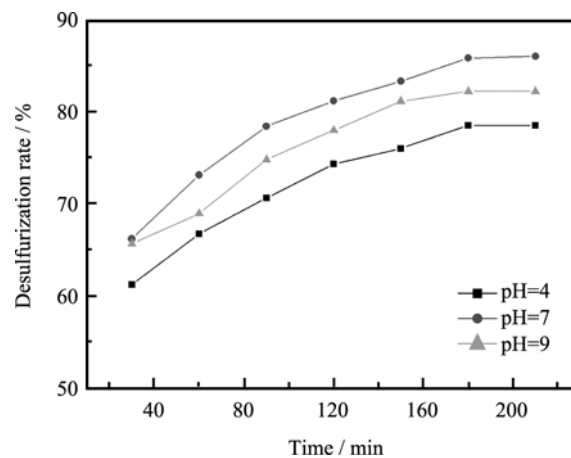


图 6 不同 pH 值前驱物合成的 Co-BiVO_4 催化剂的脱硫率
Fig. 6 Desulfurization rate of Co-BiVO_4 sample prepared under different pH values

化剂从单斜晶相向正交晶相转化, 催化剂的活性呈下降趋势, 当前驱物 pH=9 时, Co-BiVO₄ 催化剂对噻吩的去除率为 82%.

2.6.2 催化剂 Co-BiVO₄ 加入量对脱硫率的影响

在模拟汽油中通入 150 mL/min 的空气, 400 W 氙灯下光照不同时间, 考察 Co-BiVO₄(pH=7)催化剂加入量对脱硫率的影响, 如图 7 所示. 当催化剂的加入量为 1 mg/L 时, 脱硫率相对较高, 这是因为在光催化脱硫反应中催化剂的浓度对光催化氧化反应的自由基链反应有着至关重要的作用. 当催化剂用量过少时, 其活性中心较少, 催化性能较差. 当催化剂的加入量适宜时, 催化剂提供的活性中心位增多, 从而能够较大程度的吸收可见光和噻吩分子, 使光催化氧化反应具有较高的处理效果. 但是当催化剂用量过多时, 溶液的透光性能降低, 光的散射作用增强, 从而降低了反应体系对光的吸收, 使光催化脱硫率降低.

2.6.3 空气流量对脱硫率的影响

在模拟汽油中加入 1 mg/L 的 Co-BiVO₄ 催化剂 (pH=7.0), 400 W 氙灯下光照不同时间, 考察空气流量对脱硫率的影响, 如图 8 所示. 可以看出空气流量为 150 mL/min 时, 脱硫率最大. 在光催化氧化反应过程中, 空气中的氧分子吸附在 Co-BiVO₄ 催化剂表面, 同时 Co-BiVO₄ 在可见光的激发下产生光生电子空穴对, 光生电子与吸附在催化剂表面的氧分子反应生成超氧离子 O₂⁻[25-26], 抑制了光生电子空穴对的复合, 使得光生空穴能够容易的氧化模拟汽油中的噻吩. 其次, 噻吩在可见光的激发下产生电子, 这种电子与吸附在催化剂表面的 O₂ 反应生成羟基自由基·OH^[14], 羟基自由基·OH 是很强的氧化剂, 也能够氧化模拟汽油中的噻吩. 因此, 适当的氧

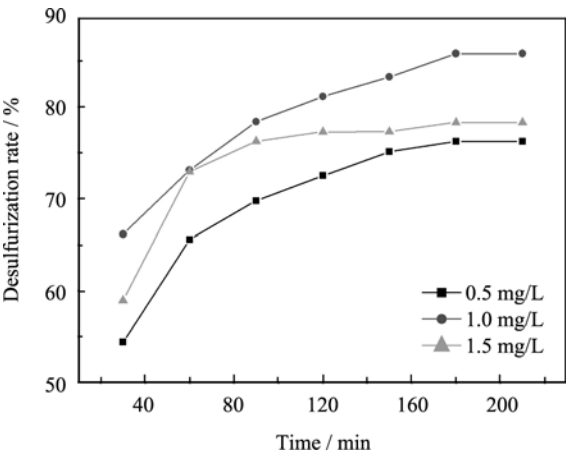


图 7 Co-BiVO₄ 催化剂(pH=7)的加入量对脱硫率的影响
Fig. 7 Effects of Co-BiVO₄ (pH=7) dosage on desulfurization rate

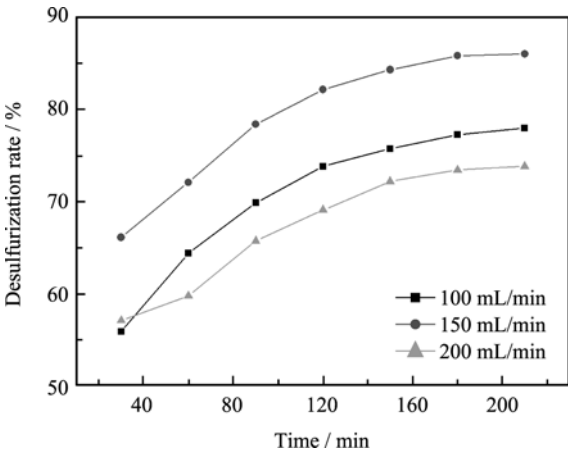


图 8 空气流量对 Co-BiVO₄ 催化剂(pH=7)脱硫率的影响
Fig. 8 Effects of air flow on desulfurization rate by Co-BiVO₄ (pH=7)

气含量可以促进脱硫过程的进行. 随着空气流量增加, 脱硫率下降, 这可能是因为空气流量较大时, 干扰了噻吩分子和氧分子在 Co-BiVO₄ 表面的吸附, 降低了光催化氧化反应概率; 同时随着氧化剂量的增大, 一定程度上会破坏噻吩从光激发态向基态转移的能量, 并且空气流量过大时, 会破坏激发态的形成, 反而抑制了光催化脱硫反应的进行.

2.6.4 催化剂的寿命与稳定性

将 1 mg/L 催化剂 Co-BiVO₄ 催化剂(pH=7.0), 在空气通入量为 150 mL/min, 400 W 氙灯光照 3 h 的条件下连续使用 3 次, 研究其寿命与稳定性, 结果见表 1. 实验结果发现, 连续使用 3 次后, 脱硫率仍在 85.5%, 表明此催化剂具有良好的使用寿命与稳定性.

表 1 Co-BiVO₄(pH=7)催化剂稳定性实验结果
Table 1 The result of the stability of Co-BiVO₄(pH=7.0)

Usage	1	2	3
Desulfurization rate/%	86.0	85.6	85.5

3 结论

1)采用水热合成法制备金属 Co 掺杂 BiVO₄ 催化剂, XRD 表征表明, 前驱物的 pH 为 7 时合成的 Co-BiVO₄ 催化剂结晶度较好, 晶型完整, 所含的缺陷较少; 紫外-可见漫反射光谱表明, Co-BiVO₄ 催化剂吸收边带明显红移, 能隙禁带宽窄于纯 BiVO₄.

2)光催化脱硫实验表明最佳工艺条件: 催化剂加入量为 1.0 mg/L, 空气流量为 150 mL/min, 400 W 氙灯光照 180 min, Co-BiVO₄(pH=7.0)对模拟汽油的

脱硫率可达到 86%。

参考文献:

- [1] CHEN Lan-Ju, GUO Shao-Hui, ZHAO Di-Shun. Oxidative desulfurization of thiophene in fluid catalytic cracking gasoline. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, **58**(3): 652–655.
- [2] Wang B, Zhu J P, Ma H Z. Desulfurization from thiophene by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **164**(1): 256–264.
- [3] ZHAO Di-Shun, LIU Cui-Wei, MA Si-Guo. Oxidation desulfurization from fluid catalytic cracking gasoline via photocatalysis. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, **27**(4): 692–696.
- [4] Robertson J, Bandoz T J. Removal of dibenzothiophene from tetradecane using catalytic photooxidation on TiO_2 /hectorite thin films layered catalyst. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **299**(1): 125–135.
- [5] Yasuhiro S, Takayuki H, Isao K. TiO_2 -mediated photocatalytic desulfurization process for light oils using an organic two-phase system. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2002, **35**(12): 489–492.
- [6] Na P, Zhao B L, Gu L Y, *et al.* Deep desulfurization of model gasoline over photoirradiated titanium-pillared montmorillonite. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, **70**(12): 1465–1470.
- [7] Yan X M, Mei P, Lei J H, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/ TiO_2 nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2009, **304** (1/2): 52–57.
- [8] WANG Wen-Zhong, SHANG Meng, YIN Wen-Zong, *et al.* Recent progress on the bismuth containing complex oxide photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 11–18.
- [9] GUO Jia, ZHU Yi, ZHANG Yuan-Ming, *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.
- [10] Yin W Z, Wang W Z, Zhou L, *et al.* CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO_4 photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **173**(1/2/3): 194–199.
- [11] Liu Y, Ma J F, Liu Z S, *et al.* Low-temperature synthesis of BiVO_4 crystallites in molten salt medium and their UV-Vis absorption. *Ceram. Int.*, 2010, **36**(7): 2073–2077.
- [12] GE Lei, ZHANG Xian-Hua. 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.
- [13] ZHANG Ai-Ping, ZHANG Jin-Zhi. Study on synthesis and photocatalytic activity of Cu, Ag, Au doped BiVO_4 photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 2010, **24**(1): 51–56.
- [14] Ge L. Novel visible-light-driven Pt/BiVO_4 photocatalyst for efficient degradation of methyl orange. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2008, **282**(1/2): 62–66.
- [15] Zhang A P, Zhang J Z. Characterization and photocatalytic properties of Au/BiVO_4 composites. *J. Alloy. Compd.*, 2010, **491**(1/2): 631–635.
- [16] Zhang X F, Quan X, Chen S, *et al.* Effect of Si doping on photoelectrocatalytic decomposition of phenol of BiVO_4 film under visible light. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**(1/2/3): 914–917.
- [17] Li L Z, Yan B. $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ submicrometer sphere composite: microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **476**(1/2): 624–628.
- [18] Liu Y Y, Wang Z Y, Huang B B, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants over basic bismuth (III) nitrate/ BiVO_4 composite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2010, **348**(1): 211–215.
- [19] Lee D K, Cho I S, Lee S, *et al.* Effects of carbon content on the photocatalytic activity of C/ BiVO_4 composites under visible light irradiation. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119**(1/2): 106–111.
- [20] Ji Tian-Hao, YANG Fang, ZHOU Jiao-Yan, *et al.* Visible-light responding $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(7): 1944–1950.
- [21] SUO Jing, LIU Li-Fen, YANG Feng-Lin. Preparation of supported Cu- BiVO_4 photocatalyst and its application in oxidative removal of toluene in air. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30**(4): 323–327.
- [22] CHEN Yuan, ZHOU Ke-Chao, HUANG Su-Ping, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped BiVO_4 photocatalysts prepared by hydrothermal method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 19–25.
- [23] Zhang C, Zhu Y F. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high activity visible light driven photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13): 3537–3545.
- [24] Zhou B, Zhao X, Liu H J, *et al.* Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO_4 (Co- BiVO_4) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **99** (1/2): 214–221.
- [25] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, **49**(1): 1–14.
- [26] Agustina T E, Ang H M, Vareek V K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photoch. Photobio. C*, 2005, **6**(4): 264–273.