

# 溶胶-凝胶法制备 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{BiVO}_4$ 及其可见光光催化性能

王 敏<sup>1</sup>, 刘 琼<sup>1</sup>, 孙亚杰<sup>2</sup>, 车寅生<sup>1</sup>, 姜承志<sup>1</sup>

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 辽沈工业集团有限公司 沈阳 110116)

**摘 要:** 采用柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{BiVO}_4$  新型光催化剂, 通过 XPS、XRD、SEM、BET 和 UV-Vis 等手段对其进行表征和分析。并以甲基橙为模拟污染物, 考察了  $\text{BiVO}_4$  的可见光催化活性。结果表明,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂前后  $\text{BiVO}_4$  均为单斜白钨矿型, 无其他杂质相生成, 且由于掺杂  $\text{Eu}^{3+}$ , 晶体中  $\text{V}^{4+}$  和氧空缺增多。掺杂后样品光吸收性能发生红移, 但掺杂对其形貌和比表面积改变较小。 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂有效提高了  $\text{BiVO}_4$  的可见光催化活性, 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量为 0.2mol% 时,  $\text{BiVO}_4$  光催化效率最高, 50 min 内对甲基橙溶液的脱色率达 95%, 比纯  $\text{BiVO}_4$  提高了 62% 左右。

**关 键 词:** 钒酸铋; 光催化剂;  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂; 甲基橙

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Photocatalytic Property of $\text{Eu}/\text{BiVO}_4$ Photocatalyst by Citric Acid Sol-Gel Method

WANG Min<sup>1</sup>, LIU Qiong<sup>1</sup>, SUN Ya-Jie<sup>2</sup>, CHE Yin-Sheng<sup>1</sup>, JIANG Chen-Zhi<sup>1</sup>

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Liaoshen Industries Group Co.Ltd., Shenyang 110116, China)

**Abstract:**  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst was synthesized by complexing Sol-Gel method using citric acid as chelate, and characterized with X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), specific surface area (BET) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy(DRS). The photocatalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO) solution under visible light. It revealed that pure  $\text{BiVO}_4$  and all the  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples were monoclinic phase and no peaks of any other phases or impurities were detected. It was also found that doping  $\text{Eu}^{3+}$  increased the amount of  $\text{V}^{4+}$  and oxygen vacancies. In addition, the light absorption edges of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BiVO}_4$  had extended a red shift compared with that of pure  $\text{BiVO}_4$ . However,  $\text{Eu}^{3+}$  doping had little influence on morphology and specific surface area. The appropriate amount of  $\text{Eu}^{3+}$  doping could significantly increase the photocatalytic activity and the highest photocatalytic degradation rate was about 95% when the  $\text{Eu}^{3+}$  doping amount was 0.2%, which was more 62% than that of pure  $\text{BiVO}_4$  under 50 min visible light irradiation.

**Key words:**  $\text{BiVO}_4$ ; photocatalyst;  $\text{Eu}^{3+}$  doped; methyl orange solution

近年来,  $\text{BiVO}_4$  作为一类新型半导体光催化材料, 因其带隙较窄(约 2.4 eV), 波长响应范围扩展到 520 nm 左右, 光化学性能稳定, 氧化还原能力

强, 无毒、价廉等优点正在成为可见光光催化研究领域的热点<sup>[1-4]</sup>。研究报道  $\text{BiVO}_4$  主要有 3 种晶体结构, 包括四方晶系白钨矿型(高温相)、四方晶系

收稿日期: 2012-03-29; 收到修改稿日期: 2012-05-21

基金项目: 辽宁省教育厅项目(L2010471); 国家自然科学基金(21207093)

Programs of Education Bureau of Liaoning Province (L2010471); National Natural Science Foundation of China (21207093)

作者简介: 王 敏(1975-), 女, 副教授. E-mail: minwang62@msn.com

硅酸铈型和单斜晶系变形白钨矿型(褐钨铋矿型)。其中单晶白钨矿结构的单体  $\text{BiVO}_4$  光催化活性相对较高。但由于  $\text{BiVO}_4$  的导带边位于 0 V, 其光生电子不容易被空气中的氧气捕获而在催化剂表面积累, 增加了电子与空穴的复合几率, 致使在可见光下降解有机物的能力较差。如何在这种情况下快速捕获光激发电子, 抑制其与高能空穴的复合, 对提高此类光催化剂可见光催化降解污染物的效率至关重要。

为此, 研究者采取了多种手段对  $\text{BiVO}_4$  进行修饰与改性, 其中非金属和金属离子掺杂是常用手段。Zhang 等<sup>[5]</sup>采用改进的 MOD 法合成了 Si 掺杂  $\text{BiVO}_4$  薄膜, 它对苯酚的降解速率明显提高。索静等<sup>[6]</sup>通过水热法合成的  $\text{Cu-BiVO}_4$  可使可见光吸收带发生红移, 对气态甲苯的去除率达到 90%。Chatchai 等<sup>[7]</sup>采用旋转涂层的方法在 FTO 基底上制备的  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  薄膜, 它在可见光下的光电效率明显增强。Zhang 等<sup>[8]</sup>采用高温煅烧法合成的 Ag 负载  $\text{BiVO}_4$  薄膜, 它对苯酚的可见光催化效率和光电催化效率提高了 61% 和 40.5%。Zhou 等<sup>[9]</sup>制备的  $\text{Co-BiVO}_4$  光催化剂, 在 5 h 内对亚甲基蓝的脱色率达 85%, 较未掺杂前提高约 25%。张爱平等<sup>[10-11]</sup>采用水热合成法制备了币族金属(Cu、Ag 和 Au)和稀土金属 Ln(Ln=Eu、Gd、Er)掺杂的  $\text{BiVO}_4$  光催化剂, 结果显示, 这两类金属掺杂的  $\text{BiVO}_4$  光催化剂的可见光吸收范围有不同程度的红移, 对甲基橙的脱色率大大提高。

有研究表明, 掺杂同一种金属对光催化剂活性影响会因不同制备方法而存在差异<sup>[12-13]</sup>。因此, 本试验尝试以柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{BiVO}_4$  光催化剂, 试验中以甲基橙为模拟污染物, 考察掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{BiVO}_4$  可见光光催化活性的影响, 并通过 XPS、XRD、SEM、BET 和 UV-Vis 等手段对其物相、元素价态、表面形态和光吸收性能等进行表征分析, 讨论了可见光活性增强机理。

## 1 实验

### 1.1 光催化剂的制备

以偏钒酸( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )、硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铈( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ )、一水柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )为原料制备  $\text{Eu/BiVO}_4$  光催化剂, 试剂均为分析纯。

纯  $\text{BiVO}_4$  制备: 将 0.01 mol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 50 mL 稀硝酸中, 再将 0.02 mol 一水柠檬酸溶

于  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液中, 形成溶液 A。在加热 ( $80^\circ\text{C}$ ) 搅拌条件下, 将 0.01 mol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶于 50 mL 蒸馏水中, 再将 0.02 mol 一水柠檬酸溶于  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液中, 形成溶液 B。将 A 溶液加入到 B 溶液中形成溶液 C。持续加热 ( $80^\circ\text{C}$ ) 搅拌, 并且向其中加入氨水, 使溶液的 pH 值控制在 6.5~7.0 之间, 直到形成深蓝色溶胶, 然后将其前驱体置于  $80^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干, 最后在马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 5 h, 自然冷却取出后, 用玛瑙研钵后得到纯  $\text{BiVO}_4$  光催化剂。

$\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{BiVO}_4$  的制备: 其余步骤同纯  $\text{BiVO}_4$  制备, 只是按照  $n(\text{Eu}^{3+})/n(\text{Bi}^{3+})$  为 0.1%、0.2%、1.0% 和 2.0% 的比例, 加入不同含量的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液于上述 C 溶液中, 制备得到  $\text{Eu}^{3+}$  不同掺杂量的  $\text{BiVO}_4$  光催化剂。为表述方便, 将  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂摩尔比例为 0、0.1%、0.2%、1.0% 和 2.0% 时制备的  $\text{Eu}^{3+}/\text{BiVO}_4$  系列样品分别记为 BVO、0.1% Eu-BVO、0.2% Eu-BVO、1.0% Eu-BVO 和 2.0% Eu-BVO。

### 1.2 光催化剂的表征

采用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪(Cu  $\text{K}\alpha$  线, 40 kV, 100 mA,  $\lambda=0.15418$  nm)对催化剂的晶相进行分析; 用日本 Hitach S-3400N 扫描电子显微镜观察样品的微观结构和表面形貌。采用美国 Micromeritics 比表面积孔径分析仪(ASAPZOLOM)测定样品比表面积。紫外-可见漫反射(DRS)采用日本 Hitach 1800 紫外-可见吸收光谱仪, 积分球,  $\text{BaSO}_4$  为背底, 扫描速度为 200 nm/min。样品的表面组成和组成元素的结合能用美国 Thermofisher 公司 MULTILAB2000 X 射线光电子能谱仪上进行分析。分析条件为: 激发源为 Mg  $\text{K}\alpha$ , 光电子能量为 200 eV, 真空度为  $5.0 \times 10^{-8}$  Pa, 以污染碳(C1s,  $E_B=284.6$  eV)校正结合能值。

### 1.3 光催化活性测试

向 250 mL 烧杯中加入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液和 0.01 g 催化剂样品, 先避光磁力搅拌 30 min, 以建立吸附-脱附平衡及暗态反应平衡。磁力搅拌使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态。采用 250 W 卤钨灯为可见光源进行光催化降解试验, 灯距 16 cm, 且在光源下放置一片滤光光阑, 仅使  $\lambda>400$  nm 的可见光通过, 以保证光催化反应是在可见光下进行。在实验过程中不断磁力搅拌, 每隔 10 min 取样一次, 静置片刻, 取其上层清液用  $\phi 45$   $\mu\text{m}$  滤膜过滤后在紫外-可见分光光度仪上测其吸光度( $\lambda_{\text{max}}=467$  nm), 根据吸光度计算甲基橙的脱色率  $D\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 XPS 分析

图 1 是 0.20% Eu-BVO 样品的 Eu4d XPS 高分辨图, 由图可以看出, Eu4d 的结合能为 136.73 eV, 说明掺杂的 Eu 主要以 +3 价的形式存在<sup>[14]</sup>。图 2(a) 为掺杂前后样品中 Bi4f 的高分辨图, 可以看出, 掺杂前 Bi4f 谱在  $E_b=159.1$  和 164.4 eV 处出现两个明显的对称峰, 分别归属为  $\text{Bi}4f_{7/2}$  和  $\text{Bi}4f_{5/2}$ , 掺杂后 Bi4f 的  $E_b$  分别为 159.6 和 164.9 eV, 说明掺杂前后样品 Bi 均以 +3 形式存在<sup>[15]</sup>, 且掺杂前后 Bi4f 结合能变化较小, 掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{Bi}^{3+}$  的影响较小, 因此推测掺杂的 Eu 未与 Bi 相邻形成键。图 2(b,b') 为掺杂前后样品 V2p XPS 谱, 掺杂前  $E_b$  在 516.09 和

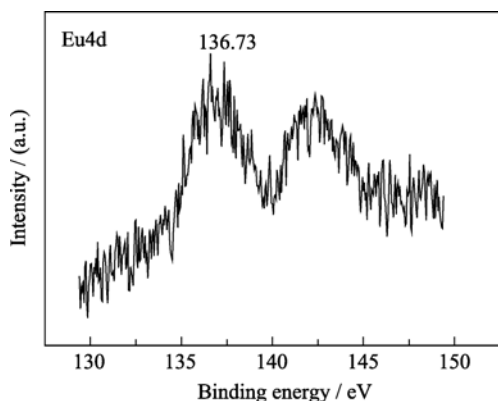


图 1 0.2% Eu-BVO 样品 Eu4d XPS 能谱图

Fig. 1 Eu4d XPS spectra of 0.2% Eu-BVO sample

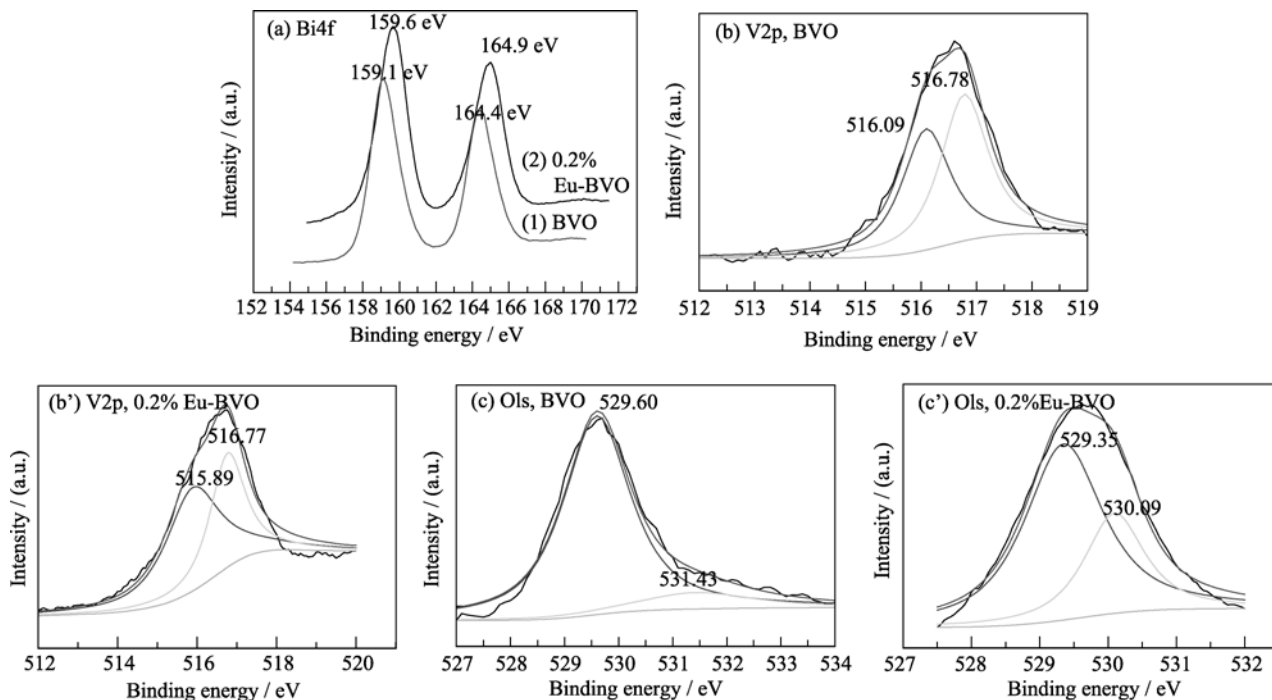


图 2 BVO 和 0.2% Eu-BVO 样品的 Bi4f、V2p 和 O1s 的 XPS 能谱图

Fig. 2 Bi4f (a), V2p (b,b'), and O1s (c,c') XPS spectra of BVO and 0.2% Eu-BVO samples

516.78 eV, 掺杂后  $E_b$  在 515.89 和 516.77 eV 出现 V2p 的不对称峰, 分别归属为  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$ 。通过 XSPeak 拟合, 算出  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  摩尔比由掺杂前 0.85 变为 1.43。这可能是由于  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{BiVO}_4$  晶格中部分  $\text{V}^{5+}$ , 形成了  $\text{V}-\text{O}-\text{Eu}$  键。为了弥补电荷不平衡,  $\text{V}^{5+}$  失去一个电子生成  $\text{V}^{4+}$ 。也有可能因为弥补电荷不平衡而形成氧缺陷。通过分析掺杂前后样品中 O1s (见图 2(c,c')) 知, 掺杂前样品 O1s 谱在  $E_b$  为 529.60 和 531.43 eV, 掺杂后  $E_b$  在 529.35 和 530.09 eV 出现两个不对称峰, 分别归属为样品的晶格氧 ( $\text{O}_{\text{latt}}$ ) 和表面吸附氧 ( $\text{O}_{\text{ads}}$ )<sup>[16]</sup>, 掺杂前后  $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$  摩尔比分别为 0.14 和 0.43, 说明由于掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  后样品中氧缺陷增多。XPS 分析结果表明, Eu 已掺入  $\text{BiVO}_4$  晶体中, 且在掺杂样品中生成了更多  $\text{V}^{4+}$  活性点位和氧缺陷, 这将有利于光催化剂活性的提高。

### 2.2 XRD 分析

不同掺杂量的钒酸铋系列样品在 500℃ 下煅烧 5 h, 对产物进行 XRD 物相表征, 结果见图 3。由图 3 可知, 掺杂前后样品的衍射峰均与标准单斜白钨矿型  $\text{BiVO}_4$  (JCPDS 83-1699) 相一致, 无杂质相生成。根据谢乐公式, 以晶面 (121) 计算出纯  $\text{BiVO}_4$  和不同掺杂量的  $\text{BiVO}_4$  的晶粒粒径分别为 49.52, 50.13、50.77、50.76 和 50.14 nm, 结果表明掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{BiVO}_4$  晶体粒径基本无影响。此外, XRD 图谱中没有出现 Eu 及其化合物, 这可能是由于掺杂量过

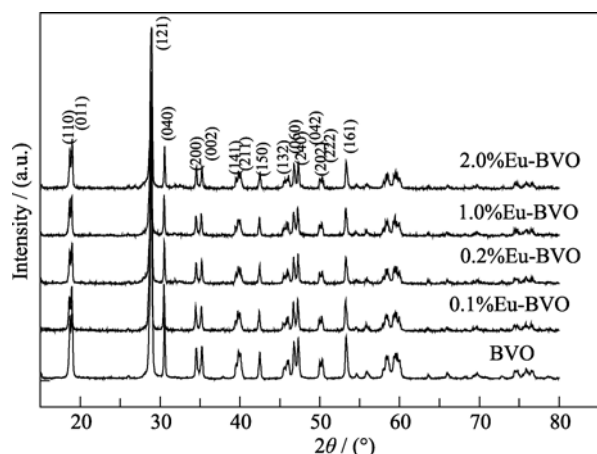


图 3 不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂量  $\text{BiVO}_4$  光催化剂的 XRD 图谱(500°C 煅烧 5 h)

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{BiVO}_4$  photocatalysts doped with different  $\text{Eu}^{2+}$  (calcined at 500°C for 5 h)

少, 低于仪器检测限; 也有可能是 Eu 及其化合物经

此温度煅烧尚未良好结晶而无相应特征峰出现。

### 2.3 样品 SEM 和 BET 分析

图 4 为 BVO 和 0.2% Eu-BVO 样品的 SEM 照片, 从图中可以看出, 纯  $\text{BiVO}_4$  在 500°C 下形成了颗粒状的结晶且其表面较为光滑, 并伴有团聚现象出现。但 Eu 掺杂后, 样品中有部分颗粒被细化, 且晶粒表面较粗糙, 这可能会使其比表面积增大。由 BET 测试结果表明, BVO、0.1% Eu-BVO、0.2% Eu-BVO、1.0% Eu-BVO 和 2.0% Eu-BVO 样品的比表面积分别为 2.09、2.91、3.95、3.32 和 3.04  $\text{m}^2/\text{g}$ , 说明掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  后, 样品比表面积有一定程度的提高。这可能有有利于光催化活性的提高。

### 2.4 样品 UV-Vis 吸收光谱分析

光催化剂在可见光区的吸收范围和强度是决定其可见光活性的重要因素之一。纯  $\text{BiVO}_4$  和  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{BiVO}_4$  系列样品的 UV-vis 吸收光谱见图 5。从图 5 可以看出, 曲线 a 显示纯  $\text{BiVO}_4$  从紫外到约 540 nm 附

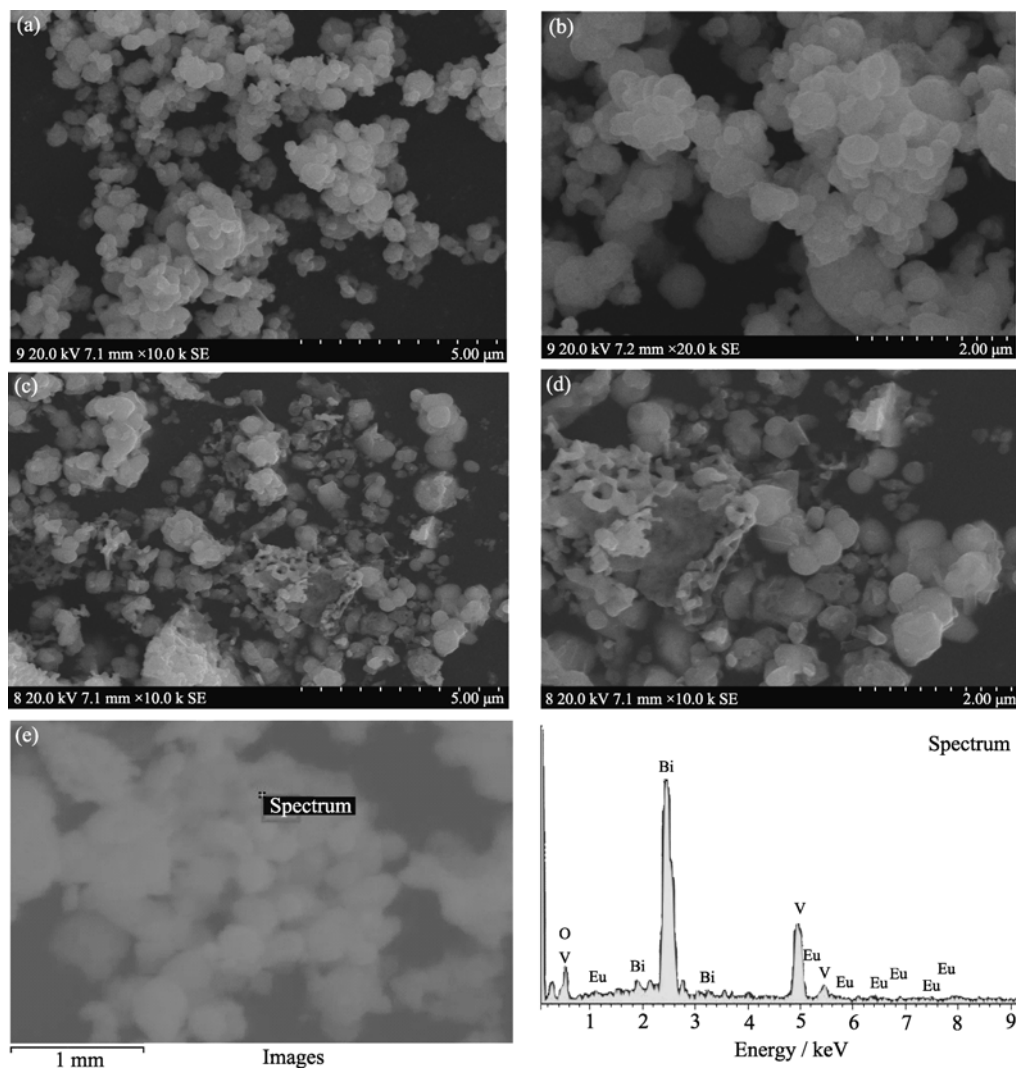


图 4 催化剂样品的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig. 4 SEM images of BVO (a, b); 0.2% Eu-BVO (c, d, e) and EDS spectrum of 0.2% Eu-BVO (f)

近对光线均有不同程度的吸收, 而吸收边的急剧下降说明此吸收应该由半导体的带间跃迁造成<sup>[16]</sup>。随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加, 样品的光吸收阈值相比纯  $\text{BiVO}_4$  有明显的红移。在整个 540~600 nm 可见区的光吸收能力逐渐增强。而当掺杂量达到 0.2% 时, 对可见光的吸收能力达到最强。根据公式  $E_g = 1240/\lambda_g$  (其中:  $E_g$  和  $\lambda_g$  分别表示材料的带隙 eV 和其漫反射边延长线与横轴交点处的波长值)。BVO、0.1% Eu-BVO、0.2% Eu-BVO、1.0% Eu-BVO 和 2.0% Eu-BVO 系列样品带隙分别为: 2.29、2.28、2.19、2.24 和 2.27 eV。

## 2.5 样品的光催化性能

图 6 为可见光照射下, 纯  $\text{BiVO}_4$  和不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的  $\text{BiVO}_4$  系列样品对甲基橙溶液脱色率曲线。为了便于比较, 同样条件下进行了空白样品的甲基橙降解脱色实验。从图 6 可以看出: 经光照 50 min 后, 空白样实验中甲基橙脱色率几乎没有变化, 其浓度保持不变, 说明可见光下甲基橙没有发生降解作用。未掺杂前  $\text{BiVO}_4$  光催化剂对甲基橙溶液的脱色率在 50 min 约 33%, 说明  $\text{BiVO}_4$  在可见光下对甲基橙溶液具有一定的光催化降解作用。而由图 6 可以看出, 掺杂不同量的  $\text{Eu}^{3+}$  离子后, 样品的活性均较掺杂前有了明显提高。掺杂量低于 0.2% 时, 随着掺杂量增加, 对甲基橙溶液的脱色率也逐渐增大。当掺杂量为 0.2% 时, 光照 50 min, 甲基橙溶液的脱色率约 95%, 较未掺杂前提高了 62% 左右。而继续增加  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量, 样品的光催化活性开始下降, 但均高于纯  $\text{BiVO}_4$  的催化效率。 $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂之所以能够提高光催化剂的活性, 首先可能由于掺杂后其

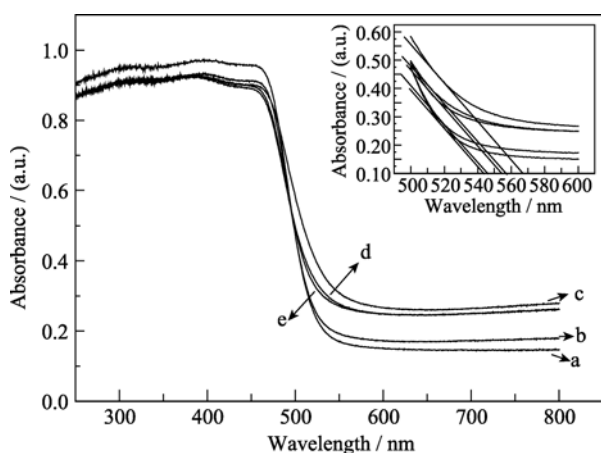


图 5 不同掺杂比例的  $\text{BiVO}_4$  光催化剂的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 5 UV-Vis diffuses reflectance spectra of different contents of  $\text{BiVO}_4$  catalysts

(a) BVO; (b) 0.1% Eu-BVO; (c) 0.2% Eu-BVO; (d) 1.0% Eu-BVO; (e) 2.0% Eu-BVO

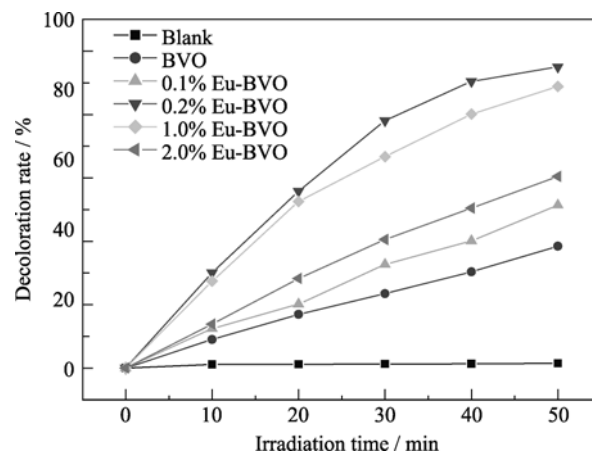


图 6 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量  $\text{BiVO}_4$  的光催化活性

Fig. 6 Photocatalytic activity of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{BiVO}_4$  with different amounts of  $\text{Eu}^{3+}$

表面形成的小颗粒增大了其比表面积, 因此增大了光催化剂对甲基橙溶液的初始暗吸附率, 实验过程中也验证了掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  后, 在暗态下对甲基橙溶液的吸附能力随着掺杂量的提高逐渐增大(掺杂前后样品对甲基橙溶液的初始暗吸附率分别为: 7.79%、11.88%、18.37%、13.56%和 12.52%)。适量的吸附能力提高有利于光催化效率的提高。因为光催化反应主要发生在光催化剂表面, 所以初始吸附能力的提高有利于光催化反应效率的提高<sup>[17]</sup>。第二, 根据 XPS 分析结果可知, 掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  进入  $\text{BiVO}_4$  晶体结构中, 为了弥补电荷不平衡而生成了更多的  $\text{V}^{4+}$  和氧缺陷。而氧缺陷是活性氧的吸附中心, 活性氧则进一步促进了光生电子和光生空穴的分离, 并加速光催化氧化反应, 从而使其光催化活性增强<sup>[18-19]</sup>。第三, 掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  容易得到一个电子变为  $\text{Eu}^{2+}$ , 在  $\text{BiVO}_4$  表面发生氧化还原反应, 从而起到了捕获光生电子的作用, 提高了光生空穴-电子对的分离效率, 在一定程度上起到了抑制光生空穴-电子对的作用, 提高样品的光催化活性。但当掺杂过量(>0.2%)时, 过量的  $\text{Eu}^{3+}$  覆盖在  $\text{BiVO}_4$  晶体上, 一方面减少了  $\text{BiVO}_4$  被光激发的活性中心, 导致催化活性降低, 另一方面过多的 Eu 有可能会成为光生空穴-电子对的复合中心, 从而降低催化剂的光催化活性<sup>[20]</sup>。所以  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂存在最佳量, 低于或高于此量均不能有效提高  $\text{BiVO}_4$  的光催化活性。

## 3 结论

1) 通过柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备了具有良好可见光活性的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{BiVO}_4$  光催化剂。掺杂

Eu<sup>3+</sup>后, 样品中 V<sup>4+</sup>和氧缺陷增多, 但未改变 BiVO<sub>4</sub> 的晶型。掺杂后样品晶粒尺寸稍变大, 但比表面积也增大, 可能是由于部分颗粒被细化。此外, Eu<sup>3+</sup>掺杂使得样品光吸收发生红移。

2) 掺杂 Eu<sup>3+</sup>能有效提高 BiVO<sub>4</sub> 光催化活性, 且存在最佳掺杂量。在最佳掺杂量 0.2% 时, 可见光照射 50 min, 对甲基橙的脱色率约 95%, 较未掺杂前提高了 62% 左右。

3) Eu<sup>3+</sup>掺杂提高 BiVO<sub>4</sub> 光催化活性的原因: 首先掺杂增大了其比表面积; 第二, 掺杂使样品中生成更多的 V<sup>4+</sup>和氧缺陷; 第三, Eu<sup>3+</sup>在 BiVO<sub>4</sub> 表面可作为光生电子的捕获阱, 限制了光生电子与光生空穴的复合, 从而有效提高了样品的光催化活性。

## 参考文献:

- [1] Li H B, Liu G C, Duan X C. Monoclinic BiVO<sub>4</sub> with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **115**(1): 9–13.
- [2] Zhang A P, Jiang J Z. Characterization of visible-light-driven BiVO<sub>4</sub> photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2009, **73**(2): 336–341.
- [3] Castillo N C., Ding L, Heel A, *et al.* On the photocatalytic degradation of phenol and dichloroacetate by BiVO<sub>4</sub>: the need of a sacrificial electron acceptor. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 2010, **216**(2/3): 221–227.
- [4] GUO Jia, ZHU Yi, ZHANG Yuan-Ming, *et al.* Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> with different structures and Morphologies. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 26–32.
- [5] Zhang X F, Quan X, Chen S, *et al.* Effect of Si doping on photoelectrocatalytic decomposition of phenol of BiVO<sub>4</sub> film under visible light. *J. Mater. Sci.*, 2010, **177**(1/2/3): 914–917.
- [6] SHUO Jing, LIU Lifeng, YANG Fenglin, *et al.* Preparation of supported Cu-BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its application in oxidative removal of toluene in air. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30**(4): 323–327.
- [7] Chatchai P, Murakami Y, Kishioka S Y, *et al.* Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite under visible light irradiation. *J. Electro. Chim.*, 2009, **54**(3): 1147–1152.
- [8] Zhang Xiufang, Zhang Yaobin, Quan Xie, *et al.* Preparation of Ag doped BiVO<sub>4</sub> film and its enhanced photoelectrocatalytic(PEC) ability of phenol degradation under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1/2/3): 911–914.
- [9] Zhou Bin, Zhao Xu, Liu Huijuan, *et al.* Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO<sub>4</sub> (Co-BiVO<sub>4</sub>) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, **99**(1/2): 214–221.
- [10] ZHANG Ai-Ping, ZHANG Jinzhi. Study on synthesis and photocatalytic activity of Cu, Ag, Au doped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 2010, **24**(1): 51–56.
- [11] ZHANG Ai-Ping, ZHANG Jin-Zhi. Synthesis and Activities of Ln-doped BiVO<sub>4</sub> (Ln=Eu, Gd, Er) photocatalysts. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25**(11): 2040–2047.
- [12] YIN Sheng, CAO Juan, XU Hui, *et al.* The photocatalytic activity of CuO/BiVO<sub>4</sub> composites under visible light. *Environmental Pollution and Control*, 2010, **32**(4): 20–24.
- [13] ZHANG Ai-Ping, ZHANG Jin-Zhi. Syntheses and activities of visible-light-driven Cu/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalysts. *J. Phys. Chem.*, 2010, **26**(5): 1337–1342.
- [14] 赵斯琴, 郭敏, 张梅. 等(Zhao Si-Qin, *et al.*). 非金属元素 S, N 与 Eu<sup>3+</sup>共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的水热法制备及其性能研究. 中国科学化学 (Scientia Sinica Chimica), 2011, **41**(11): 1699–1705.
- [15] CHEN Yuan, ZHOU Kechao, HUANG Suping, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts fabricated by hydrothermal method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 19–25.
- [16] Lei Ge. Synthesis and characterization of novel visible-light-driven Pd/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalysts. *Materials Letter*, 2008, **62**(6/7): 926–928.
- [17] GE Lei. Preparation and characterization of novel visible light sensitive Pt/BiVO<sub>4</sub> photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 449–453.
- [18] XIAO Qi, GAO Lan, ZHANG Xiang. Synthesis and characterization of highly visible-light active monoclinic mesoporous BiVO<sub>4</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(12): 1256–1260.
- [19] Periyat P, Baiju K V, Mukundan P, *et al.* High temperature stable mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst achieved by silica addition. *Appl. Catal., A: Gen.*, 2008, **349**(1/2): 13–19.
- [20] Zhang A P, Zhang J Z. Effects of europium doping on the photocatalytic behavior of BiVO<sub>4</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **173**(1/2/3): 265–272.