

## 交错能带结构钕掺杂钒酸铋形貌与光催化性能调控

徐晶威<sup>1</sup>, 李 政<sup>2</sup>, 王泽普<sup>1</sup>, 于 涵<sup>1</sup>, 何 祺<sup>1</sup>,  
付 念<sup>3</sup>, 丁帮福<sup>1</sup>, 郑树凯<sup>1</sup>, 闫小兵<sup>1</sup>

(河北大学 1. 电子信息工程学院; 2. 建筑工程学院; 3. 物理科学与技术学院, 保定 071002)

**摘 要:** 为了研究混合相异质结对光催化的改性机理, 以五水硝酸铋、六水硝酸钕、偏钒酸钠为原料, 浓硝酸、氢氧化钠为调和剂, 水热合成不同浓度钕掺杂钒酸铋样品。X 射线衍射和拉曼峰位分析发现, 钒酸铋呈现钕浓度依赖的单斜到四方相转变。采用扫描电子显微镜表征发现, 这种相变给样品形貌带来巨大变化。小于 1at%钕掺杂单斜钒酸铋由不规则颗粒堆积而成, 大于 7at%钕掺杂四方相由类似球状或凹槽表面果仁状构成, 而中间混合相由微米长方体棒状组成。规则形貌导致所有掺杂样品光催化降解罗丹明 B 效率高无掺杂样品。高分辨透射电子显微镜和莫特-肖特基测试发现, 混合相中形成交错能带异质结, 进一步促进光生电子-空穴对分离并抑制其复合, 使得 4at%钕掺杂样品具有 99.4%降解效率。

**关 键 词:** 钒酸铋; 交错能带; 形貌; 光催化降解

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Morphology and Photocatalytic Performance Regulation of Nd<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub> with Staggered Band Structure

XU Jingwei<sup>1</sup>, LI Zheng<sup>2</sup>, WANG Zepu<sup>1</sup>, YU Han<sup>1</sup>, HE Qi<sup>1</sup>, FU Nian<sup>3</sup>,  
DING Bangfu<sup>1</sup>, ZHENG Shukai<sup>1</sup>, YAN Xiaobing<sup>1</sup>

(1. College of Electronic Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Hebei University, Baoding 071002, China; 3. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** To investigate the modification mechanism of mixed heterogeneous on photocatalysis, a series of Nd<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub> photo-catalysts with different Nd<sup>3+</sup> contents were synthesized through a facile hydrothermal reaction. The samples exhibit Nd<sup>3+</sup> content-dependent phase transition from monoclinic to tetragonal phase, as demonstrated by XRD and Raman analyses. SEM images show that the phase transition is accompanied by obvious morphology variation. Less than 1at% Nd<sup>3+</sup>-doped monocline BiVO<sub>4</sub> is composed of irregular particles, while more than 7at% Nd<sup>3+</sup> doping results in tetragonal phase BiVO<sub>4</sub> of sphere-like or kernel with groove surface. When Nd<sup>3+</sup> content is in the range of 1at%–7at%, the micron cuboid bars appear in the samples. More importantly, monoclinic and tetragonal phase is concomitant in the product and a heterogeneous junction with staggered band structure is

收稿日期: 2019-08-12; 收到修改稿日期: 2019-12-03

基金项目: 河北大学高层次人才基金(521000981118); 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2017008); 国家自然科学基金(61674050)

Talents of High Level Scientific Research Foundation (521000981118); Science and Technology Research Project of Hebei Colleges and Universities (ZD2017008); National Natural Science Foundation of China (61674050)

作者简介: 徐晶威(1995–), 男, 硕士研究生. E-mail: 770283584@qq.com

XU Jingwei (1995–), male, Master candidate. E-mail: 770283584@qq.com

通讯作者: 丁帮福, 讲师. E-mail: dbf1982@126.com; dingbangfu@gmail.com

DING Bangfu, lecturer. E-mail: dbf1982@126.com; dingbangfu@gmail.com

formed. The Rhodamine B degradation efficiencies of all  $\text{Nd}^{3+}$ -doped samples are higher than those of undoped samples due to the regular morphology after doping. The formed heterogeneous junction inhibits photo-generated electrons and holes recombination of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{BiVO}_4$ , inducing 99.4% catalytic efficiency in 4at%  $\text{Nd}^{3+}$ -doped sample. The novel morphology and the intrinsic mechanism of photocatalysis enhancement upon  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{BiVO}_4$  are obtained from the synthesis strategy and the energy band structure.

**Key words:**  $\text{BiVO}_4$ ; staggered energy band; morphology; photocatalytic degradation

钒酸铋是一种重要的半导体光催化材料, 通常用来降解罗丹明 B、亚甲基蓝、布洛芬等有机污染物<sup>[1-3]</sup>, 其结构主要有四方锆石相、四方白钨矿相以及单斜白钨矿相<sup>[4]</sup>。单斜和四方白钨矿相带隙为 2.40 和 2.39 eV, 小于四方锆石相的 2.90 eV, 因而一般认为上述两种结构钒酸铋的光催化性能优于后者<sup>[5]</sup>。合成纯相钒酸铋的方法主要有固相法、水热法、沉淀法和溶剂热法等<sup>[6-9]</sup>。另外, 通过离子掺杂、半导体复合、表面修饰等方法形成电子空穴陷阱、异质结、肖特基势垒阻止光生载流子复合, 增加催化过程所需电子空穴数目, 可以提高钒酸铋催化性能<sup>[10]</sup>。

离子掺杂是一种简单易行的方法, 例如钕掺杂可以增强钒酸铋紫外和可见光降解亚甲基蓝效率, 最佳钕掺杂浓度为 10at%<sup>[11]</sup>。钕掺杂导致相变发生, 并从能带角度解释混合相异质结对光催化的改性机理。陈睿智等<sup>[12]</sup>水热合成钕掺杂钒酸铋的研究发现, 钕掺杂引起单斜相向四方相转变, 并通过透射电子显微镜(TEM)表征解释了两相共存增强催化性能的机理。由于四方和单斜相导带边相差微小, 简单认为异质结促进载流子分离增强催化性能的机理解释比较牵强。基于以上研究现状, 本研究在 pH=4.1 条件下采用水热法制备纯相和钕掺杂钒酸铋, 研究不同浓度钕掺杂钒酸铋的晶体结构及其光催化性能, 并从能带角度提出空穴快速转移增强混合相光催化性能的机理解释。

## 1 实验方法

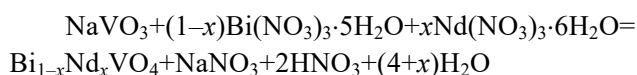
### 1.1 样品合成

首先利用分析天平称取 0.01 mol  $\text{NaVO}_3$  溶于 20 mL 去离子水中形成溶液 A, 按照表 1 所示化学计量比称量  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 去离子水中, 再在其中滴入 2 mL 浓硝酸, 常温下磁力搅拌 20 min 至充分溶解, 形成溶液 B。将溶液 A 和 B 混合并磁力搅拌, 并用一定浓度  $\text{NaOH}$  调节 pH 至 4.1 形成橘黄色悬浊液。将混合液倒入

表 1 制备不同浓度钕掺杂样品所需三种原料质量  
Table 1 Usage of three raw materials for the synthesis of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped samples with different contents of  $\text{Nd}^{3+}$

Raw material	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{NaVO}_3/\text{g}$
Pure	0	4.8507	1.2193
1at%	0.0438	4.8022	1.2193
2at%	0.0867	4.7537	1.2193
4at%	0.1753	4.6567	1.2193
7at%	0.3068	4.5111	1.2193
9at%	0.3945	4.4141	1.2193
15at%	0.6575	4.1230	1.2193
30at%	1.3150	3.3954	1.2193
50at%	2.1917	2.4253	1.2193
70at%	3.0684	1.4552	1.2193
100at%	4.3835	0	1.2193

100 mL 反应釜中, 并在 180 °C 干燥箱中反应 6 h, 倒掉上清液, 并用去离子水和无水乙醇对沉淀物分别离心洗涤三次, 最后在 80 °C 下干燥 24 h, 对所得样品进行研磨, 完成样品制备。相关化学反应方程式为



### 1.2 样品表征

利用 Tongda-3500 X 射线衍射仪对样品进行结构表征; 使用蔡司 Zeiss supra 55 型扫描电子显微镜观察样品微观形貌; 使用 JEOL 2100 F 型透射电镜拍摄样品晶格条纹; 利用 HORIBA HR Evolution 仪器对样品进行拉曼振动峰测试; 使用 PerkinElmer Lambda 950 紫外-可见光光度计对样品进行漫反射测试; 以甘汞电极和 0.1 mol/L 硫酸钠溶液作为参比电极与电解液体, 采用晨华 600e 电化学工作站测试样品的莫特-肖特基曲线。

### 1.3 光催化降解测试

称量 0.25 mg 罗丹明 B 溶于 50 mL 去离子水, 将此溶液作为污染物进行光催化降解实验。利用分析天平称量 50 mg 合成样品倒入其中, 在无光照条件下磁力搅拌 30 min, 完成暗反应使有机分子达到吸附脱附平衡, 取出一组溶液, 之后使用 250 W 汞灯

作为光源, 进行 90 min 光反应, 每隔 15 min 取出上清液, 用 TU1900 紫外分光光度计测其吸光度  $C$ 。

## 2 结果与讨论

杂质浓度强烈影响材料晶体结构<sup>[13]</sup>, 不同浓度钕掺杂样品 XRD 图谱如图 1 所示。未掺杂样品衍射峰位与 JCPDS-140688 衍射峰相匹配, 表明纯单斜相合成, 其晶格参数为  $a=0.5195$  nm、 $b=1.1701$  nm、 $c=0.5092$  nm、 $\beta=90.38^\circ$ 。掺杂 1at% 钕后, 样品在  $2\theta=24.7^\circ$  出现一个四方相弱峰 A, 而衍射峰位总体保持不变。在钕掺杂浓度从 2at% 增大到 7at% 的过程中, A 峰突然增强而 B 峰逐渐减弱, 样品从以单斜相为主体逐渐过渡到以四方相为主体。钕掺杂浓度继续增大到 9at% 时, 样品所有峰位与 JCPDS-831812 相匹配, 表明形成了纯四方相, 其晶格常数为  $a=b=0.7303$  nm、 $c=0.6584$  nm、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

通过第一性原理计算, 优化后的晶体参数分别为  $a=0.5146$  nm、 $b=1.1601$  nm、 $c=0.5099$  nm、 $\beta=90.16^\circ$  和  $a=b=0.7277$  nm、 $c=0.6473$  nm、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , 与实验值基本吻合。继续增大钕掺杂浓度, 发现样品始终为四方相, 表明钕掺杂引起相变只能在一定浓度范围内。优化后的超晶胞结构如图 1(c, d) 所示, 钕-氧形成四面体配位, 而铋-氧形成多面体配位。

根据晶体对称性以及 Wcykoff 原子坐标, 单斜相中钒和铋具有  $C_2$  对称性, 而两种氧原子拥有  $C_1$  对称性。四方相中钒和铋具有  $D_{2d}$  对称性而氧原子拥有  $C_4$  对称性。钕掺杂引起相变的主要原因是提高了晶格中原子位置对称性。表 2 显示纯相和 4at% 钕掺杂样品中各元素 XPS 峰位和原子百分比。

图 2 为三个典型样品的拉曼光谱。根据空间群-点群关联关系, 单斜和四方相钒酸铋拉曼和红外振动可以表示为: 单斜= $4A_g+3A_u+5B_g+4B_u$ , 四方= $3A_{1g}+3A_{2g}+3B_{1g}+4B_{2g}+3E_g+A_{1u}+2A_{2u}+B_{1u}+B_{2u}+2E_u$ 。拉曼活性振动分别为  $4A_g+5B_g$  和  $3A_{1g}+3B_{1g}+4B_{2g}+3E_g$ 。从图 2(a) 中看出, 峰位  $816.03$  和  $342.03$   $\text{cm}^{-1}$  对应单斜相中 V-O 对称伸缩和(非)对称弯曲振动( $B_g$ ) $A_g$  模式; 峰位  $196.52$  和  $117.28$   $\text{cm}^{-1}$  对应平移或转动振动模式<sup>[14]</sup>。在 9at% 钕掺杂四方相中, 单斜相振动峰消失, 峰位  $112.96$ 、 $245.51$ 、 $366.53$ 、 $762.72$ 、 $854.93$   $\text{cm}^{-1}$  对应四方相中 V-O 键和外振动模式, 具体来说  $854.93$  和  $366.53$   $\text{cm}^{-1}$  对应  $A_{1g}$  模式,  $762.72$   $\text{cm}^{-1}$  对应  $B_{1g}$  模式,  $245.51$   $\text{cm}^{-1}$  对应  $E_g$  模式,  $112.96$   $\text{cm}^{-1}$  对应外振动模式。在 4at% 钕样品中, 主要有四方相振动峰, 还有单斜相振动峰, 如  $210.93$   $\text{cm}^{-1}$  对应单斜相中的  $196.52$   $\text{cm}^{-1}$ 。综上可以看出 4at% 钕掺杂  $\text{BiVO}_4$  是由两种结构形成的异质结组成。

图 3 为 4at% 钕掺杂样品的高分辨 TEM 照片。

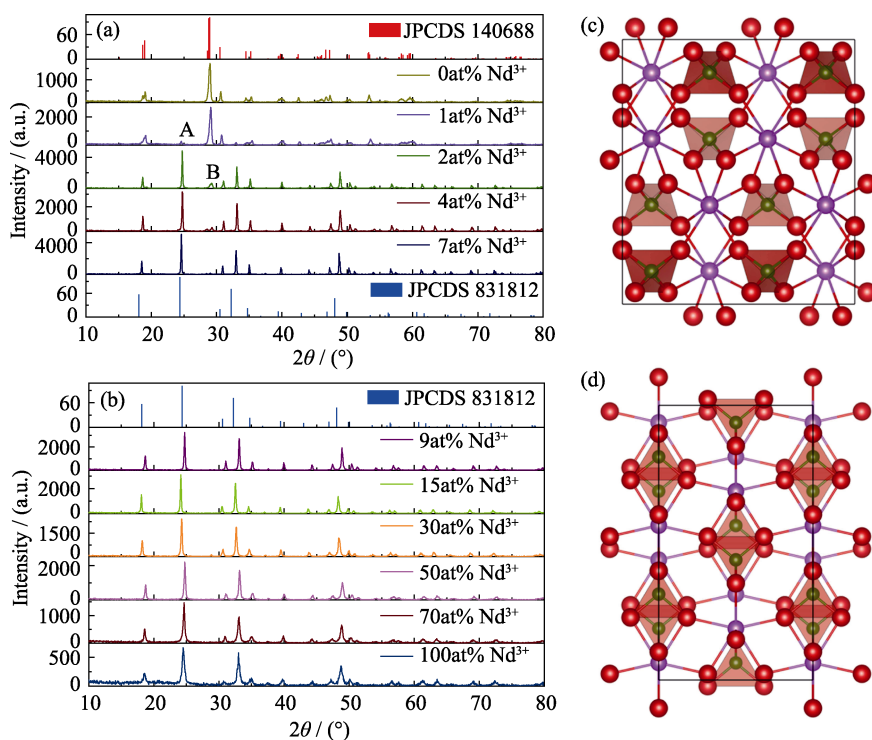


图 1 不同浓度钕掺杂样品的 XRD 图谱(a, b); 以及优化后单斜(c)和四方相(d)的超晶胞结构  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{BiVO}_4$  with different contents of  $\text{Nd}^{3+}$  and monoclinic and tetragonal standard patterns (a, b), supercell configurations of optimized monoclinic (c) and tetragonal (d)

表 2 纯相和 4at% 钕掺杂样品的 XPS 分析结果  
Table 2 XPS results of pure and 4at% Nd<sup>3+</sup>-doped samples

Element	Pure		Nd <sup>3+</sup> -doped	
	Peak	Percentage	Peak	Percentage
Nd3d	—	0	993.64	0.48
Bi4f	158.74	11.63	158.99	13.68
O1s	529.53	50.77	529.72	57.37
V2p	516.43	9.33	516.55	10.3

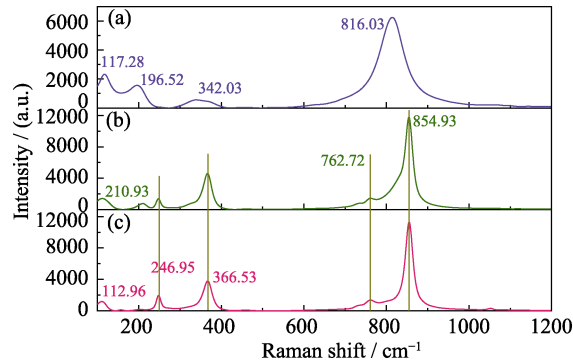


图 2 纯相(a)、4at%(b)、9at%(c)钕掺杂钒酸铋拉曼光谱  
Fig. 2 Raman spectra of pure phase (a), 4at% (b), and 9at% (c) Nd<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub>

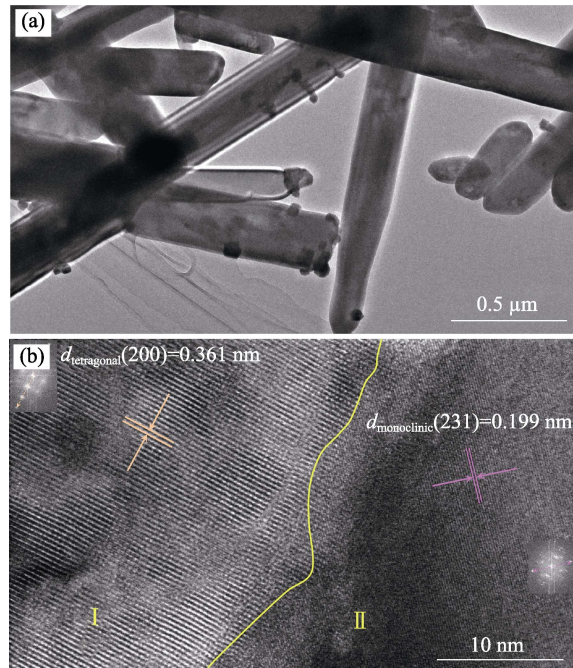


图 3 4at% 钕掺杂样品不同放大倍率的 TEM 照片(a, b), 插图  
为 I 和 II 区域傅里叶变换衍射斑点  
Fig. 3 TEM images of 4at% Nd<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub> with dif-  
ferent magnifications (a,b), where the inset in (b) represented  
the Fourier transform diffraction spots of I and II regions

从图 3(a)看出混合相呈长条状形貌。通过傅里叶变换得到 I 和 II 区晶格衍射斑点(图 3(b)插图), 测量其长度得到晶格面间距。通过对比 PDF2004 卡片可知, 0.361 nm 对应四方相(200)晶面间距, 0.199 nm 对应

单斜相(231)晶面间距, 从而可以确定 4at% 钕掺杂样品是由单斜和四方相构成的。图 3(b)黄色曲线为异质结分界面, 这种界面可能会增强光生载流子分离, 提高催化降解中氧化还原所需载流子的数目。

图 4 为典型样品 SEM 照片。纯相 BiVO<sub>4</sub> 是由短条状、片状以及小颗粒堆积而成, 导致结构蓬松, 其形貌类似硝酸铋和偏钒酸铵水热反应制备样品的形貌<sup>[15]</sup>。4at% 钕掺杂混合相是由规则长方体构成。当钕掺杂浓度增加到 9at% 时, 微观形貌呈小颗粒堆积而成球状结构。当钕掺杂浓度为 50at% 和 100at% 时, 球状结构变成不规则果仁状, 且表面有凹槽。根据 SEM 分析, 其生长机理是由于低浓度钕掺杂导致单斜钒酸铋的不规则颗粒逐渐变成规则长方体颗粒, 高浓度钕掺杂破坏长方体颗粒使其变小, 导致颗粒之间的集聚而形成球状和表面不光滑果仁状。因此钒酸铋形貌受贫钕和富钕环境的影响。

图 5 为自制光催化降解装置及其罗丹明 B 浓度随时间的变化曲线。光照 90 min 后, 单斜 BiVO<sub>4</sub> 催化效率达到 37.6%, 而所有钕掺杂样品最终催化效率都高于纯单斜相。4at% 钕掺杂样品具有 99.4% 的降解效率。继续增大钕掺杂浓度时, 催化性能减弱, 如 9at% 钕掺杂样品的降解效率为 85.4%。这种依赖浓度改变的催化性能主要因为: 从形貌上看, 纯相为各种形状颗粒堆积, 其反应活性表面积不均一导致催化效率低; 4at% 钕掺杂样品是由表面光滑的规则长方体构成, 且有六个暴露面, 这些特殊形貌促进光生电子和空穴分离, 增大与罗丹明 B 分子的接触面积; 而 9at% 钕掺杂样品的形貌变成球状, 其表面积增大, 但表面不光滑, 减弱了载流子的分离能力, 所以催化性能稍微降低。4at% 钕掺杂样品中的异质结进一步增强了载流子的分离。

为深入探讨异质结作用的物理机制, 实验测试了样品漫反射光谱和莫特-肖特基曲线, 如图 6 和图 7 所示。从图 6 可以看出, 纯相在 500 nm 以下拥有强的光吸收, 而钕掺杂样品吸收边减小到 450 nm, 在可见光和近红外区域呈现钕离子吸收, 如 592.6、751.9 和 808.2 nm。吸收峰是由基态 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 跃迁到高能激发态 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> 形成的。虽然吸收边蓝移减弱了光吸收能力, 但是钕离子的吸收进一步增加了光生载流子数目。通过 KM 公式拟合和截距提取, 样品的带隙分别为 2.60 和 2.90 eV, 由此说明带隙的大小并不是制约降解性能好坏的主要因素。

从图 7 可以看出, 单斜和四方相都为 n 型半导体, 在混合相中形成 n-n 型异质结<sup>[16]</sup>。单斜和四方相平带电位分别为 -0.66 和 -0.59 eV。根据平带电位



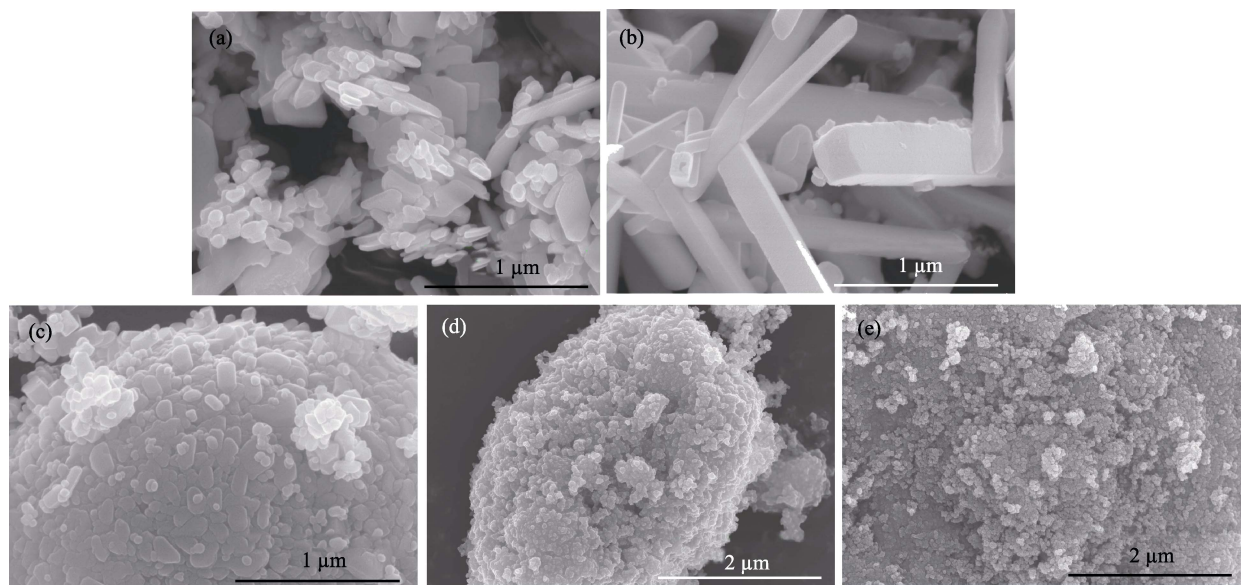


图 4 纯相(a)、4at% (b)、9at% (c)、50at% (d)和 100at% (e)钕掺杂钒酸铋的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM images of pure (a), 4at% (b), 9at% (c), 50at% (d), and 100at% (e)  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{BiVO}_4$

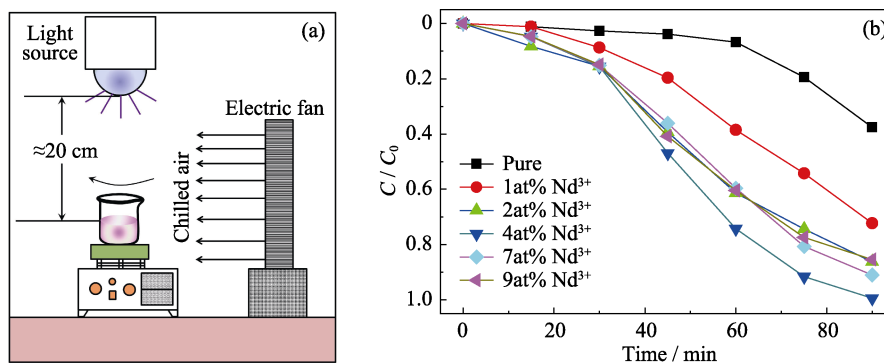


图 5 自制光催化降解实验装置(a)和样品光催化降解罗丹明 B 的效率曲线(b)  
Fig. 5 Schematic of self-made photocatalytic degradation experimental device (a) and photocatalytic degradation curves of Rhodamine B over the prepared samples (b)

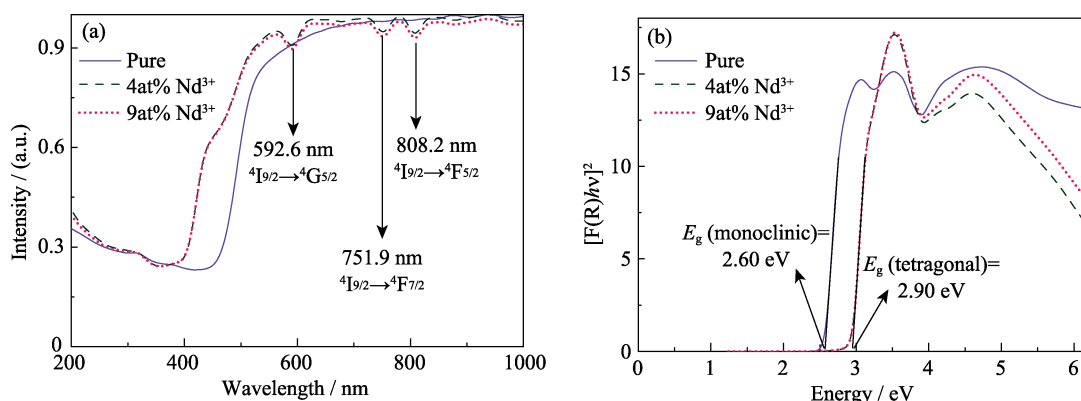


图 6 三个样品的漫反射光谱图(a)以及用 KM 公式拟合得到的带隙(b)  
Fig. 6 Diffuse reflectance spectra of three samples (a) and corresponding band gaps obtained by fitting KM formula (b)

和带隙值, 样品导带边和价带边位置如图 7(b)所示, 混合相形成交错能带结构。单斜相通过光吸收产生自由电子和空穴, 通过自身作用使得载流子分离进行有机分子降解, 但是有些载流子还会通过复合消

耗掉, 造成降解性能降低。引入钕离子后, 形成交错能带, 光吸收产生载流子, 通过能带交错进行传输, 促进其分离<sup>[17]</sup>。由于导带边位置能量相差微小, 电子从单斜相传递到四方相速度较弱, 但是价带边能

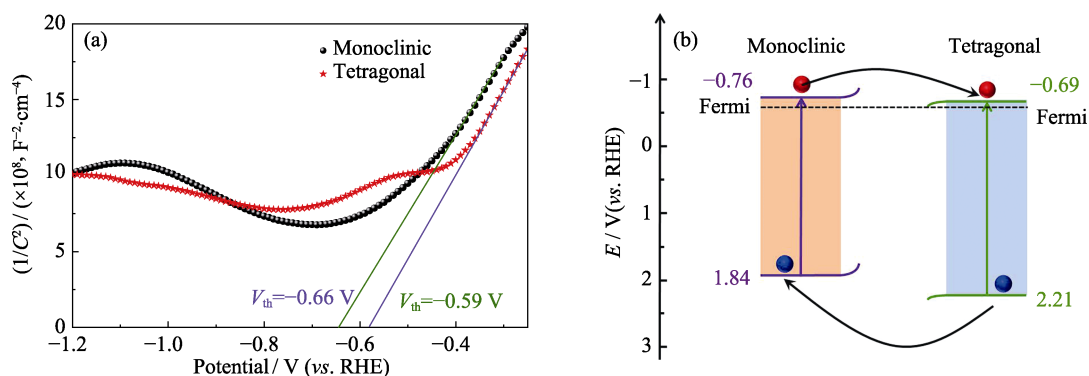


图 7 莫特肖特基曲线导出的平带电压(a)以及异质结能带结构图(b)

Fig. 7 Flat band voltage derived from Mott-Schottky curve (a) and energy band structure of heterojunction (b)

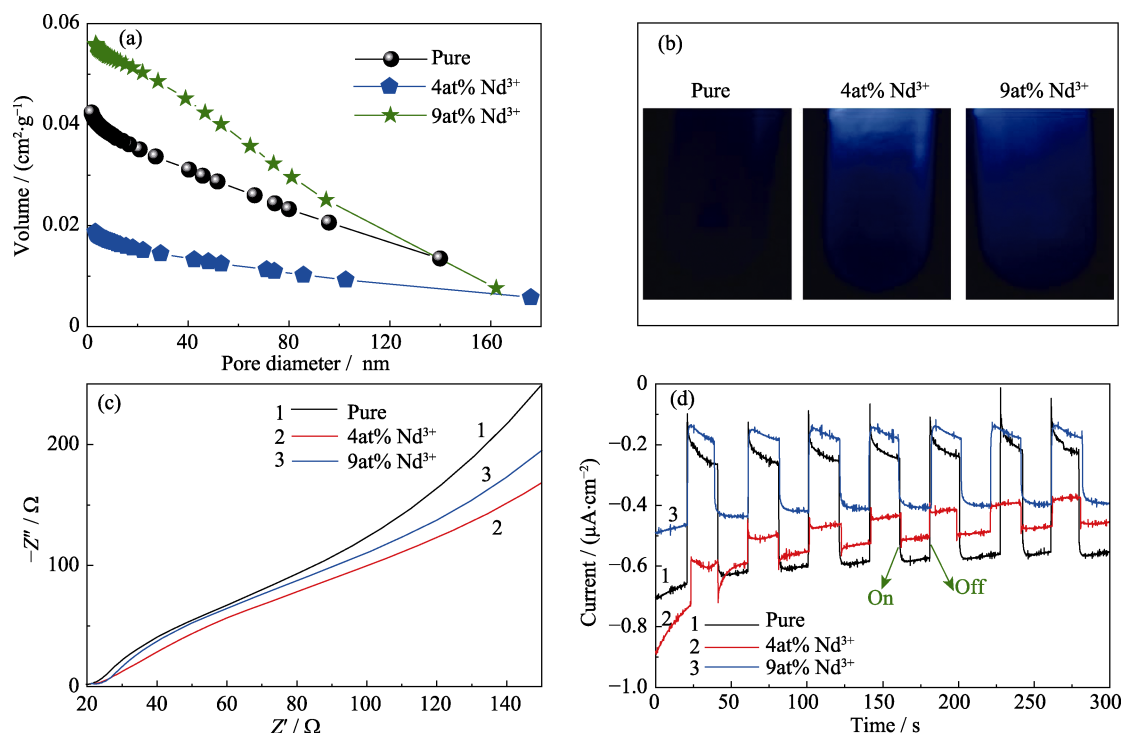


图 8 三个典型样品的粒径分布(a)、光致发光(b)、阻抗谱(c)和光电流(d)

Fig. 8 Pore distribution (a), photoluminescence (b), impedance spectra (c), and photocurrent (d) of three typical samples

量相差很大, 在光照条件下四方相中光生空穴从自身价带转移到单斜相价带上, 使得光生电子空穴被分离到两种不同晶相结构中。这种价带交错有效分离光生空穴对并抑制其复合, 从而使得 4at% 钕掺杂样品具有最高催化效率。而 9at% 钕掺杂四方相样品效率高于单斜相, 主要归因于球状形貌和钕离子增强光吸收。因此从形貌和能带角度可以解释钕掺杂为什么可以提高催化效率。

纯相、4at% 和 9at% 钕掺杂样品 BET 的比表面积分别为 8.7392、4.1479 和 6.7751  $\text{m}^2/\text{g}$ , 可以看出比表面积不是决定钕掺杂钒酸铋降解效率的关键因素。这三种样品粒径分布、光致发光、阻抗谱以及光电流测试结果如图 8 所示。从图 8(a)可以看出样

品几乎不含任何孔结构; 从图 8(b)可以看出, 所有样品几乎不发光; 而从图 8(c, d)可以看出, 样品阻抗和光电流与催化性能没有绝对关系, 即阻抗小和光电流大导致电子空穴扩散电阻小和光生载流子多, 从而改善催化性能。

### 3 结论

采用水热法合成不同浓度钕掺杂钒酸铋, XRD 和拉曼光谱表征发现, 在铋位引入钕离子后, 钒酸铋呈现浓度依赖的相变现象, 即从纯单斜相到混合相再到纯四方相转变。这种相变可能是由于钕离子掺杂提高晶格原子位置对称性引起的。高分辨透射

电子显微镜表征显示混合相中形成了异质结。SEM表征显示,样品由短条状、片状以及小颗粒堆积到规则长方体堆积,再到颗粒堆积形成球状结构,最后到表面凹槽果仁状。光催化降解罗丹明B催化实验表明所有掺杂样品的催化性能高于未掺杂单斜相样品。漫反射光谱分析表明钕掺杂导致吸收边蓝移和带隙增大,因此带隙大小不是决定光催化性能的主要因素。莫特-肖特基曲线分析表明单斜和四方相都属于n型半导体,且导带边能量相差很小,而价带边能量相差很大。

总之,钕掺杂提高催化性能的主要原因有三点:一是钕掺杂导致规则形貌,增大与有机分子接触面积;二是钕离子增强可见光吸收;三是交错能带结构促进电子空穴分离,增加降解所需的氧化还原自由载流子。上述三点的共同作用使得4at%掺杂样品具有最高的催化效率。

## 参考文献:

- [1] LIU L, WANG Y F, CUI W Q, *et al.* Preparation of BiVO<sub>4</sub> and photocatalytic degradation of RhB under visible light. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, **45**: 60–63.
- [2] LI J, FENG X J, SONG C F. Selective synthesis of bismuth vanadate with different crystalline phases and their photocatalytic activity. *New Chemical Materials*, 2018, **46**: 217–221.
- [3] GAO Y N. Photo-catalyst degradation of ibuprofen by TiO<sub>2</sub>-BiVO<sub>4</sub> composite. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, **51**: 88–92.
- [4] LI J, SONG C F, FENG Y J. Controllable synthesis and photocatalytic performance of BiVO<sub>4</sub> under visible-light irradiation. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**: 164–172.
- [5] LI Y, XIAO X Y, YE Z H. Facile fabrication of tetragonal scheelite (t-s) BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced photocatalytic performance. *Ceramics International*, 2018, **44**: 7067–7076.
- [6] DRAGOMIR M, ARCON I, GARDONIO S, *et al.* Phase relations and optoelectronic characteristics in the NdVO<sub>4</sub>-BiVO<sub>4</sub> system. *Acta Materialia*, 2013, **61**: 1126–1135.
- [7] ZENG C, HU Y M, ZHANG T R, *et al.* A core-satellite structured Z-scheme catalyst Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/BiVO<sub>4</sub> for highly efficient and stable photocatalytic water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 16932–16942.
- [8] ZHANG J Q, ZHANG Y, ZHU Y K, *et al.* Control synthesis of highly active BiVO<sub>4</sub> by urea co-precipitation and the mechanism for enhanced photocatalytic performance. *Imaging Science and Photochemistry*, 2015, **33**: 336–345.
- [9] LIANG M J, DENG N, XIANG X Y, *et al.* Bi/BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> composite catalysts: preparation and photocatalytic performance. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, **35**: 263–270.
- [10] TENG H H, QING L L, GAO Z, *et al.* Research progress in the modification of bismuth vanadate photocatalytic materials. *Liaoning Chemical Industry*, 2019, **48**: 328–331.
- [11] ZHU S W, LI Q G, HUTTULA M, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of BiVO<sub>4</sub> microspheres with mixed crystal phase and Sm<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*, 2017, **52**: 1679–1693.
- [12] CHEN R Z, WANG W X, JIANG D M, *et al.* Hydrothermal synthesis of Nd<sup>3+</sup>-doped heterojunction ms/tz-BiVO<sub>4</sub> and its enhanced photocatalytic performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, **117**: 28–35.
- [13] LIU T, TANG G Q, ZHAO C C, *et al.* Enhanced photocatalytic mechanism of the Nd-Er co-doped tetragonal BiVO<sub>4</sub> photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **213**: 87–96.
- [14] GUO M N, HE Q L, WANG A Y, *et al.* A novel, simple and green way to fabricate BiVO<sub>4</sub> with excellent photocatalytic activity and its methylene blue decomposition mechanism. *Catalysis*, 2016, **6**: 81–92.
- [15] RESSNIG D, KONTIC R, PARXKE G R. Morphology control of BiVO<sub>4</sub> photocatalysts: pH optimization vs. self-organization. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **135**: 457–466.
- [16] CAI X Y, ZHANG J Y, FUJITSUKA M, *et al.* Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybridized N-doped La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> two-dimensional layered composites as efficient visible-light-driven photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **202**: 191–198.
- [17] 李洪全. 钕、铟掺杂及g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合亚稳相氧化铋的制备与表征. 保定: 河北大学博士学位论文, 2019.